

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 20.08.2020 10:24:03
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

проректор по учебной работе

О. Г. Локтионова



06 2020 г

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология»

Курск 2020

УДК 547 (075.8)

Составитель: К. Ф. Янкив

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент Г.В. Бурых

Ароматические углеводороды: методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: К. Ф. Янкив, Курск, 2020, 17 с. Библиогр.: .. с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химических свойств ароматических углеводородов курса «Органическая химия» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать
Усл.печ.л. 0,99 Уч.-изд.л. 0,89
Бесплатно.

Формат 60x84 1/16
Тираж ... экз. Заказ.

Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Вопросы для самоконтроля	
2 Краткие теоретические сведения	4
3 Задания для самостоятельного решения.	6
Литература.	20

1. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Общая формула ароматических углеводородов.
2. Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура. Радикалы, их номенклатура.
3. Природные источники ароматических соединений.
4. Способы получения бензола и его гомологов.
5. Современные квантово-механические представления о строении ароматического ядра. Понятие ароматичности.
6. Химические свойства бензола и его гомологов, обусловленные строением ароматического ядра.
7. Правила замещения в ароматическом ряду.
8. Индуктивный и мезомерный эффекты заместителей

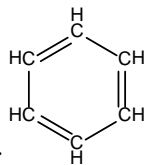
2 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

C_6H_6 - бензол был открыт Фарадеем в 1825 г., из светильного газа.

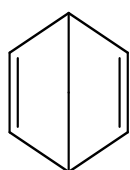
C_6H_6 - жидкость, т.кип. $-80,1\text{ }^\circ\text{C}$, ароматическое вещество, устойчивое к действию окислителей;

Характерные химические реакции это присоединение, но трудное и замещение, которое протекает легко.

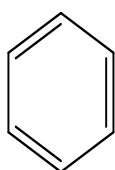
1865 г. Кекуле предложил циклическое строение



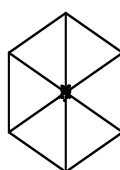
бензола:



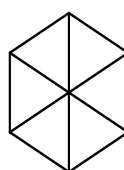
Дгоар



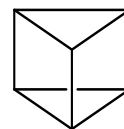
Тиле



Армстронг



Клаус

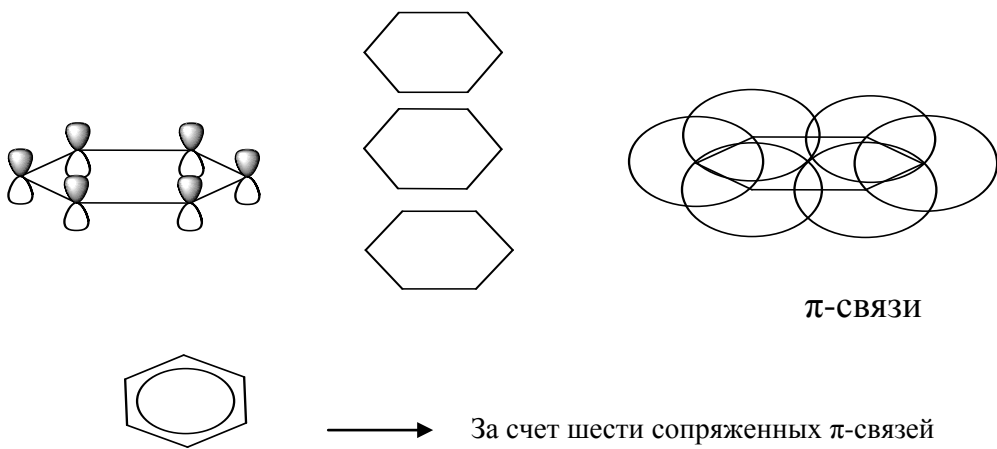
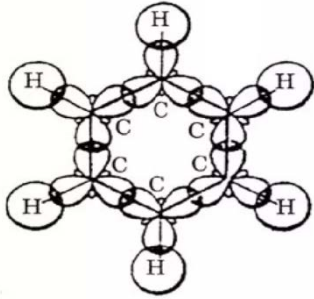


Лаунбург

По современным представлениям в молекуле C_6H_6 отсутствуют отдельные двойные связи.

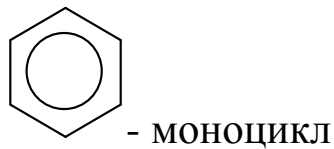
Все связи в C_6H_6 равноценны и длина связи равна $1,39\text{ \AA}$.

Характерна sp^2 -гибридизация. Негибридные орбитали атомов углерода образуют вместо отдельных двойных связей единую шестиэлектронную π -орбиталь. Образование такой орбитали энергетически выгодно и поэтому бензол является относительно инертным, а основной характерный тип реакции - замещения.

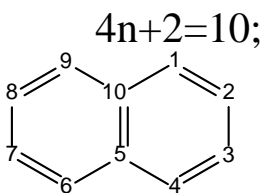


Любая плоская система моноциклическая больше, чем для двух циклов, будет ароматическая - правило Хюккеля: $(4n+2)$, где $n=0,1,2$

$n=1$, тогда $4*1+2=6$ - количество атомов углерода



$$n = \frac{10 - 2}{4}$$

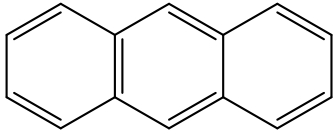


; $n=2$, тогда это бицикл:

нафталин

$$n = \frac{14 - 2}{4}$$

$$4n+2=14;$$

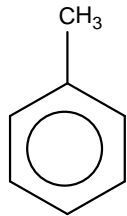


; $n=3$, тогда это трицикл:

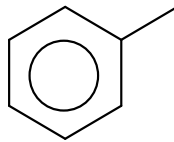
антрацит

Изомерия

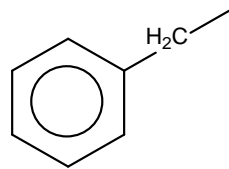
Для монозамещенных бензола:



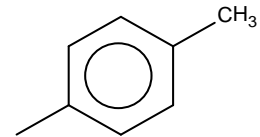
толуол
(метилбензол)



фенил

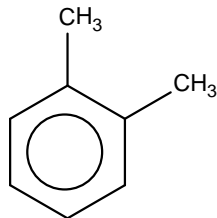


бензил

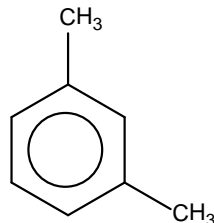


p-ТОЛИЛ

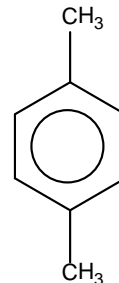
Для двузамещенных бензола:



o-
(ортоксилол)



m-
(метаксилол)



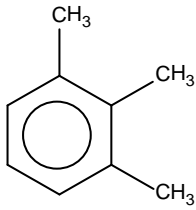
p-
(параксилол)

Орто - радикалы рядом;

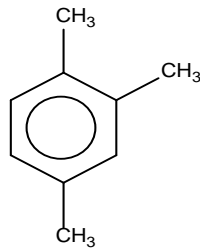
Мета - радикалы через один углеродный атом;

Пара - радикалы через два углеродных атома.

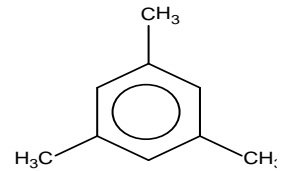
Для трехзамещенных бензола:



Рядовой
триметилбензол
(вициальный)

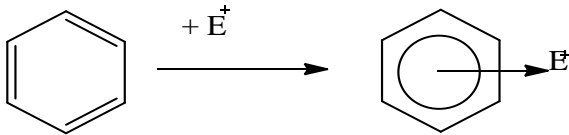
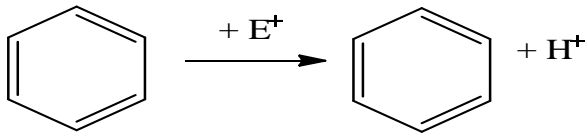


Несимметричный
триметилбензол

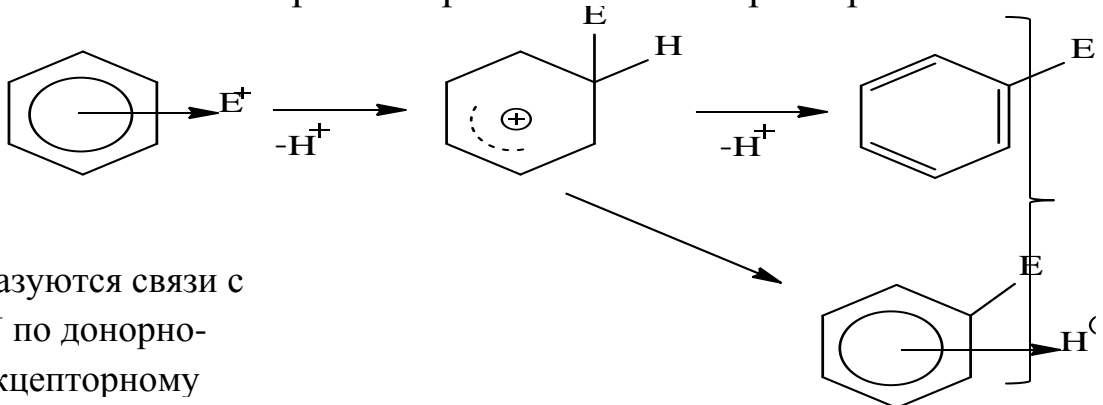


Симметричный
триметилбензо.

S_E - главный тип взаимодействия, образуется карбокатион.



π - комплекс сохраняет ароматический характер.



Образуются связи с
 E^+ по донорно-
акцепторному

Продукты замещения

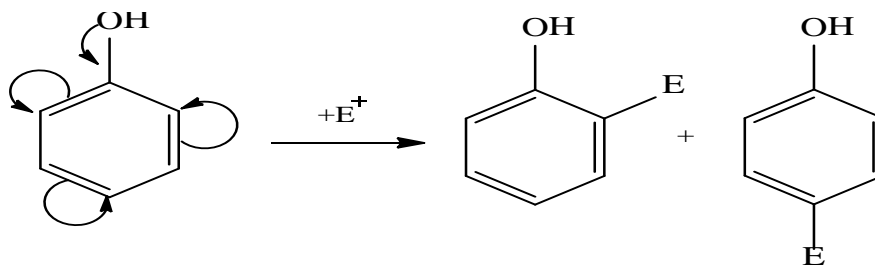
Введение заместителей в бензольное ядро происходит до перераспределения электронной плотности, ядро теряет симметрию в распределении электронов.

Все заместители делятся на 2 группы (2 рода):

первого рода (*o*- и *n*-ориентанты);

второго рода (*m*-ориентанты).

Сильные ориентанты первого рода – группы, которые имеют пары электронов и вступают в π -сопряжение, то есть имеют (+M) эффект (OH, OR, NH).



+M эффект проявляют атомы, имеющие неподеленные пары электронов: N, O, F, Cl, Br, I и отрицательные атомы O⁻.

-M эффектом обладают заместители, имеющие π-связи между атомами с различной электронной плотностью (C=O, C≡N, NO₂).

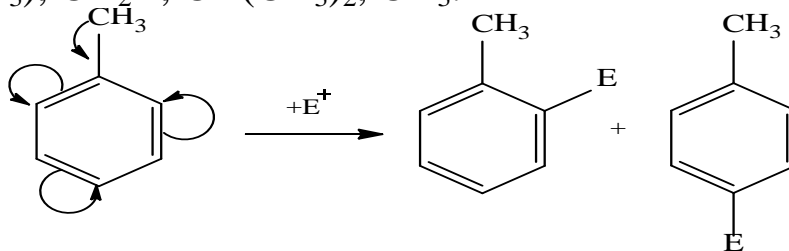
Группы, содержащие кратные связи между одинаковыми атомами (C=C, N≡N, C≡C) являются проводниками +M и -M эффектов).

-I эффектом обладают заместители с положительным или частичным положительным зарядом на ключевом атоме NR₃, C⁶⁺Hal₃ атомы с высокой электроотрицательностью (O, S, N).

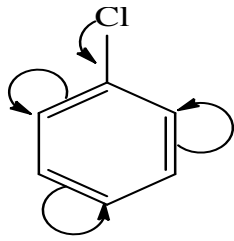
+I эффект проявляют алкильные группы.

Заместители	O ⁻	NR ₂ , NHR, NH ₂ , OH, OR	Alk	I, Br, Cl	NO ₂ , SO ₃ H, COR, CN, COOH
Ориентация	<i>o</i> - <i>p</i> -	<i>o</i> - <i>p</i> -	<i>o</i> - <i>p</i> -	<i>o</i> - <i>p</i> -	
Электронный эффект	+I +M	-I +M I<M	+I	-I +M I>M	-I -M

Слабые ориентанты первого рода – алкильные группы: C(CH₃), CH₂R, CH(CH₃)₂, CH₃.



Галогены: I, Br, Cl, F.

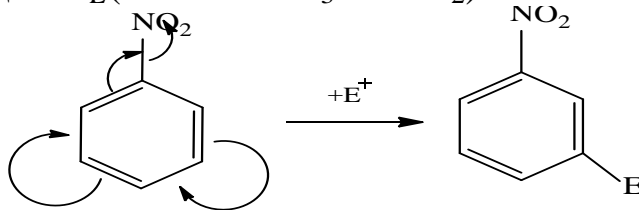


+M (π-p)

-I

+M < -I

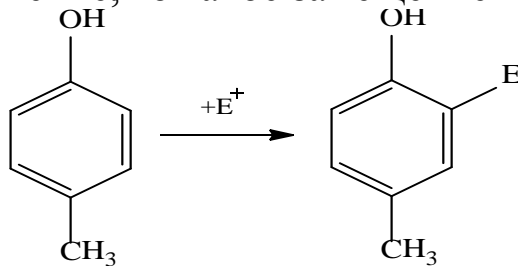
Ориентанты второго рода (мета-ориентанты): NR_3 , NO_2 , $\text{C}\equiv\text{N}$, SO_3H , CF_3 , $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$. Они ослабляют способность к реакции $\text{S}_\text{E}(\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2)$.



При наличии двух заместителей в ядре положение E^+ в ядре определяется правилами ориентации:

- 1) При наличии заместителей одного и того же рода, ориентацию определяет сильный
- 2) Разные роды – определяется по первому роду.

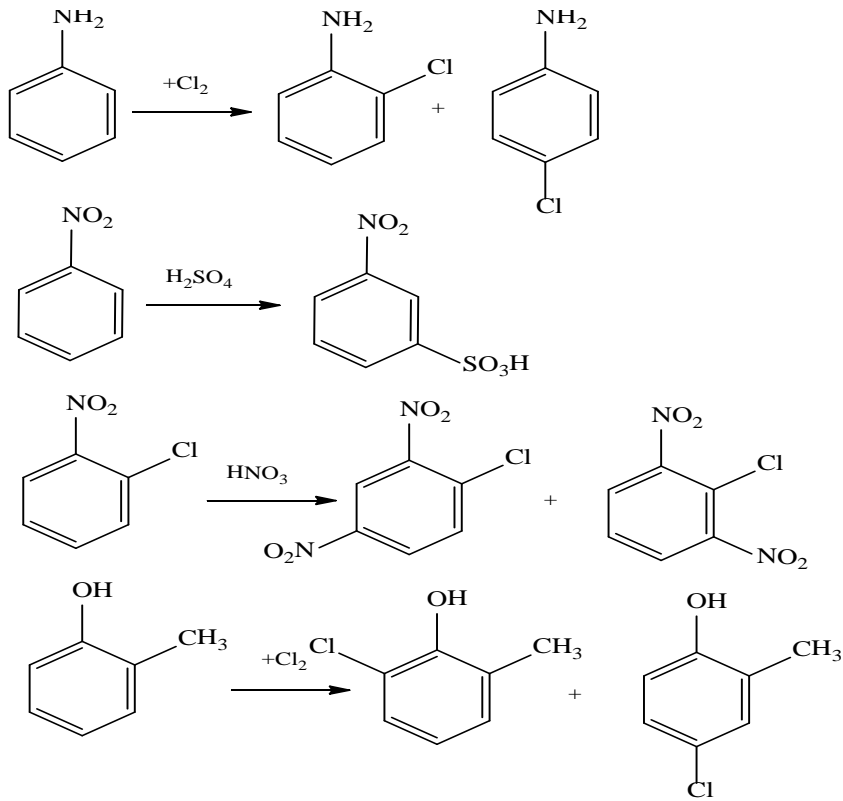
Если заместители ориентируют электрофил в одинаковое положение, то такое замещение называется согласованным.



Если не в одинаковое – ориентация несогласованная.

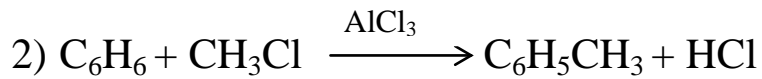
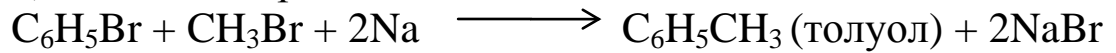
При наличии трех и более заместителей ориентацию определяет сильнейший.

Примеры:

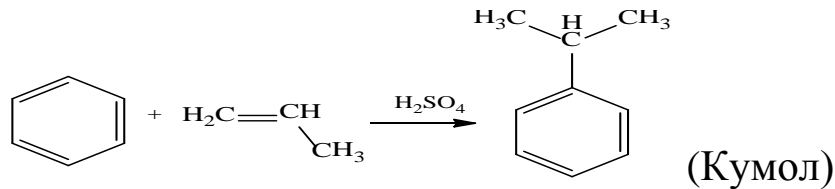


Способы получения

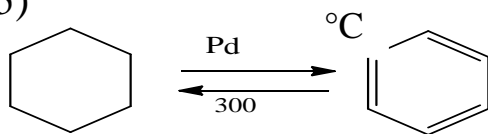
1) Реакция Вюрца:



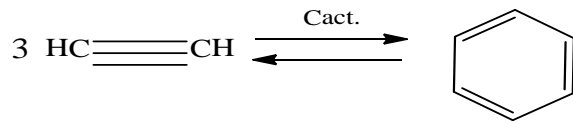
4)



5)

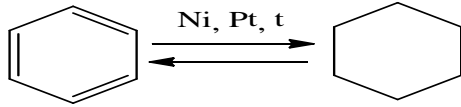


6)

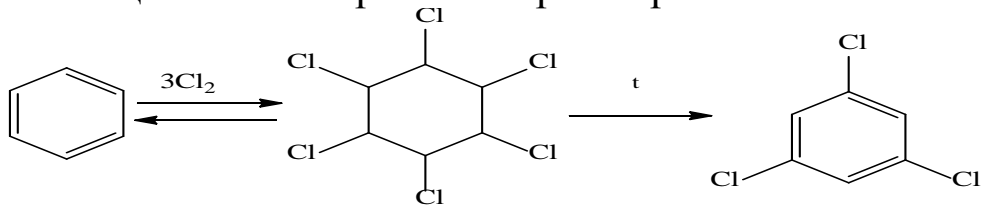


Химические свойства

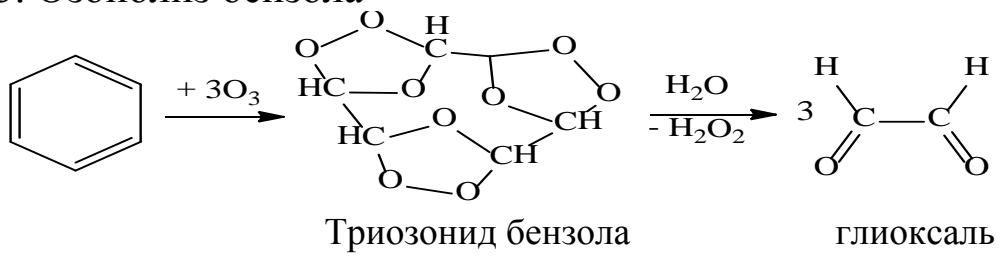
1. Реакция гидрирования



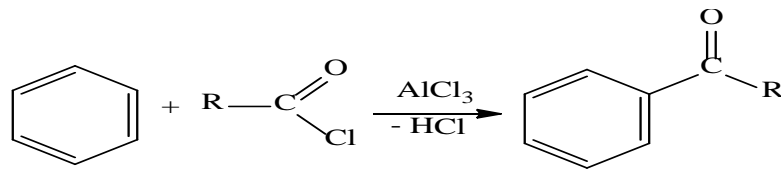
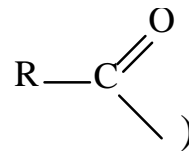
2. Реакция галогенирования при нагревании



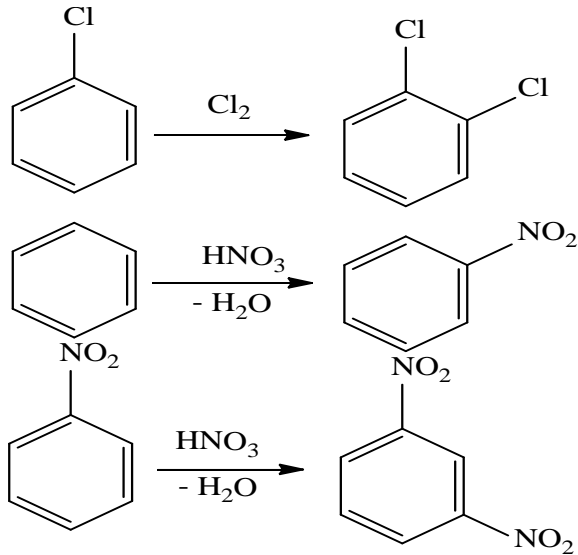
3. Озонолиз бензола



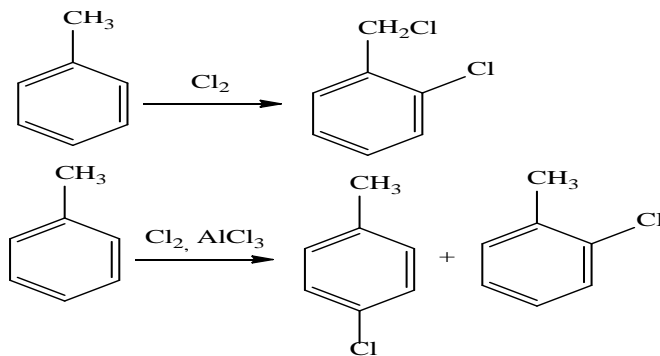
4. Реакция ацилирования (ацил



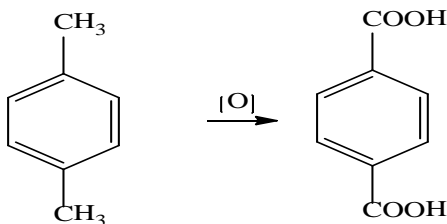
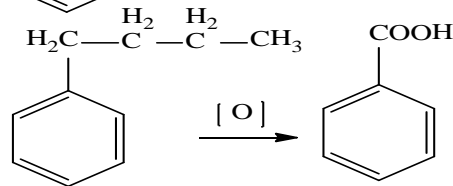
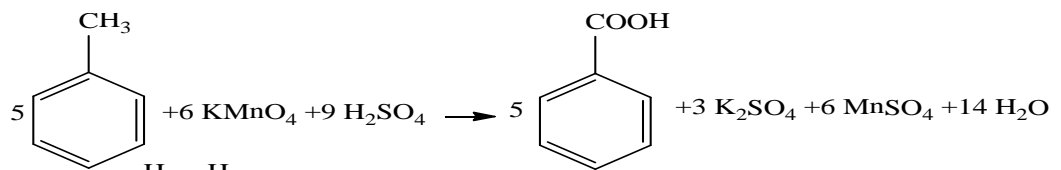
5. Реакции замещения



6. Реакции галогенирования гомологов бензола в разных условиях:



7. Окисление гомологов

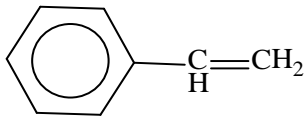


бензола

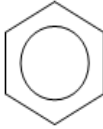
Индивидуальные задания по теме: «Ароматические углеводороды»

1. Назовите вещества по систематической и рациональной номенклатуре:

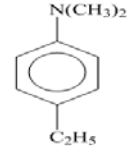
1)



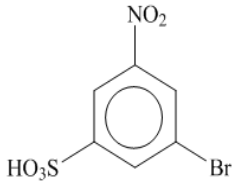
2)



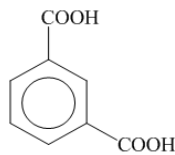
3)



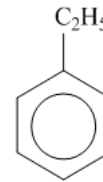
4)



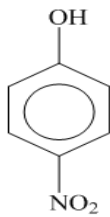
5)



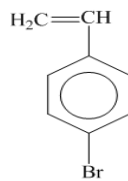
6)



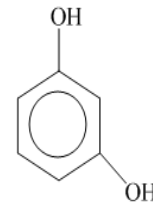
7)



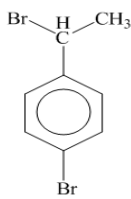
8)



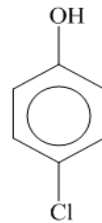
9)



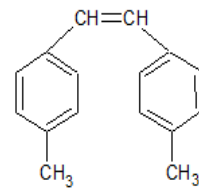
10)



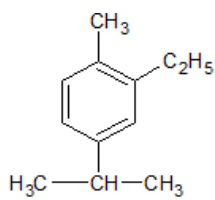
11)



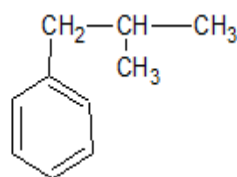
12)



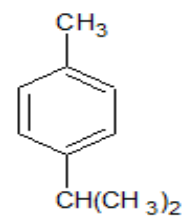
13)



14)



15)



2. Постройте структурную формулу вещества по названию:

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1) этилбензол; | 2) 1,3- диметилбензол (м-ксилол); |
| 3) изопропилбензол (кумол); | 4) 1,3,5-триметилбензол; |
| 5) винилбензол (стирол); | 6) фенилацетилен; |
| 7) транс-дифенилэтилен; | 8) толуол; |
| 9) нафталин; | 10) дифенил; |
| 11) бензальдегид; | 12) анилин; |
| 13) о-аминобензойная кислота; | 14) орто-бромтолуол; |

3. Предложите способы получения веществ:

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. Толуол | 9. Фенол |
| 2. Стирол | 10. Пара-хлорбензол |
| 3. Ксилол | 11. Анилин |
| 4. Кумол | 12. Фенил-метанол |
| 5. Бензойную кислоту | 13. Изофталевую кислоту |
| 6. Нитробензол | 14. Мета-ксилол |
| 7. Фенил-аллиловый спирт | 15. 4-аминотолуол |
| 8. 1,3,5-триметилбензол | |

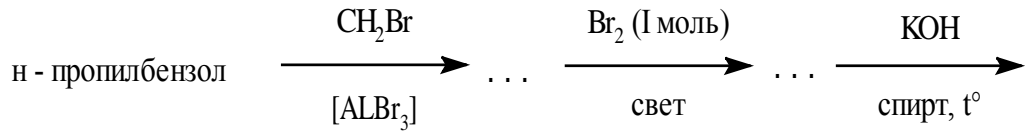
4. Предложите схему синтеза веществ:

1. этилбензола из этилциклогексан
1. этилбензола из бензола
1. этилбензола из бромбензола
2. этилбензола из метилфенилкетона (ацетофенона)
3. стирола из этилбензола
4. стирола из ацетофенона
5. стирола из метилфенилкарбинола
6. бензойную кислоту из бензола
7. бензойную кислоту из толуола
8. фенол из анилина
9. фенол из хлорбензола
10. бензол из ацетилен
11. фенол из бензола
12. бензол из бензойной кислоты

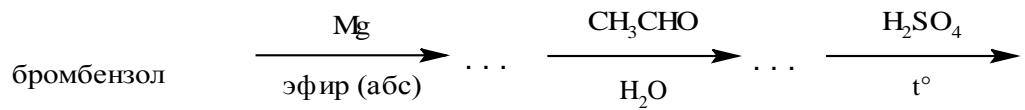
13. бензол из циклогексана

5. Закончите схемы превращения веществ:

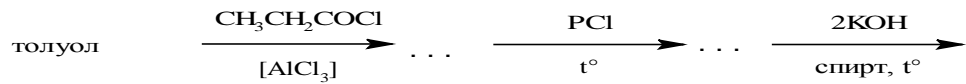
1.



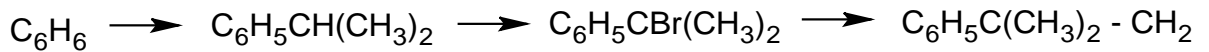
2



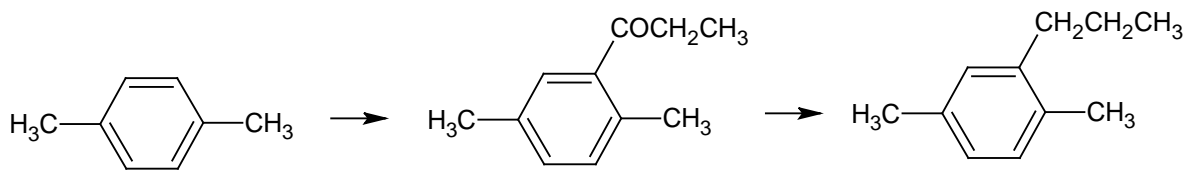
3.



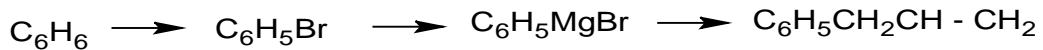
4.



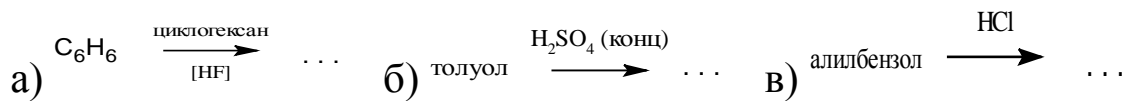
5.



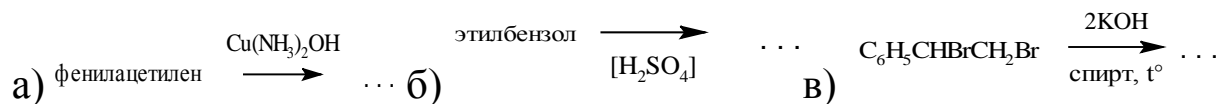
6.



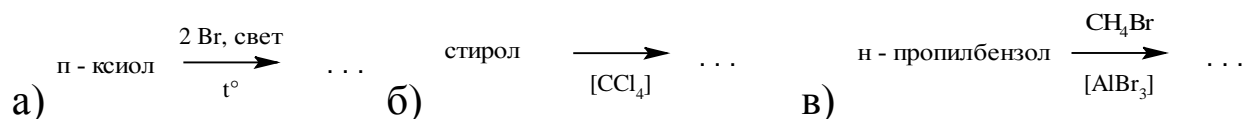
7.



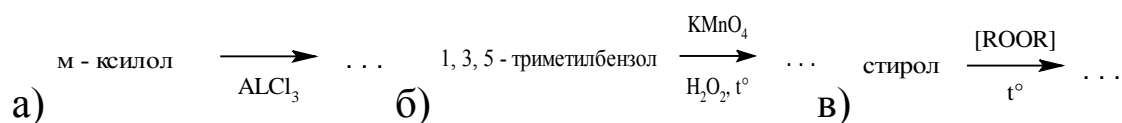
8.



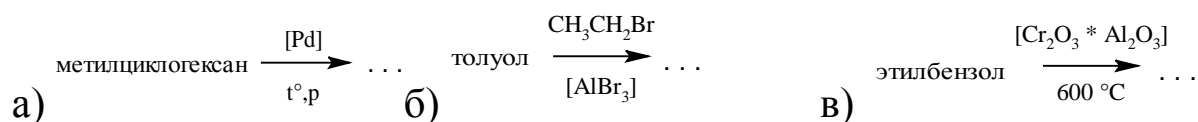
9.



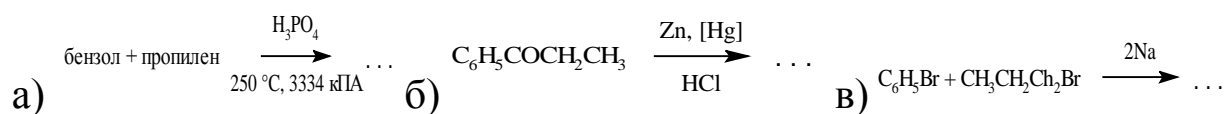
10.



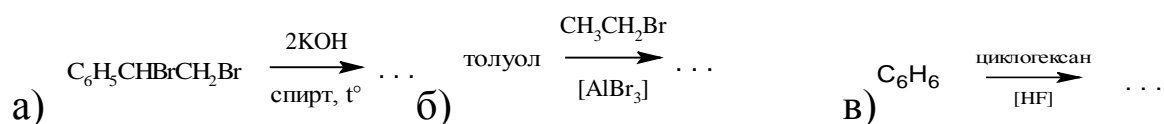
11.



12.



13.



Литература

2. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.1. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 368 с.

3. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.

4. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.

5. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.:

Химия: КолосС, 2008. – 543с.

6. СильверстейнР. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание /СильверстейнР., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 560 с.

7. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.