

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

Ароматические углеводороды

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов
направлений 280101 – Безопасность жизнедеятельности в техносфере и
270100 – Строительство

НИЖНИЙ НОВГОРОД

ННГАСУ

2009

УДК 546 (075.8)

Ароматические углеводороды. Методические указания к выполнению лабораторных работ по органической химии. – Н. Новгород. Издание ННГАСУ, 2009 г.

Рассмотрены особенности строения, номенклатуры и реакционная способность, способы получения ароматических углеводородов. Приведен лабораторный эксперимент, связанный с изучением физических и химических свойств отдельных представителей этих классов.

Составители: О. М. Захарова,
И. И. Пестова,
И. А. Шубников,

Редактор: д. х. н., профессор В. А Яблоков;

© Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, 2009

1. Строение молекул

Согласно квантово-механическому правилу Хюккеля ароматической является только плоская циклическая молекула, содержащая делокализованную (равномерно распределенную по циклу) систему π -связей, включающих $(4n+2)$ p -электрона. Молекулы ароматических соединений характеризуются повышенной стабильностью, вместо реакций присоединения наиболее характерными для них являются процессы электрофильного замещения.

Бензол является родоначальником гомологического ряда аренов, общая формула которых C_nH_{2n-6} . Структурная формула молекулы бензола претерпела несколько исторических изменений по мере накопления информации о физико-химических свойствах этого соединения.

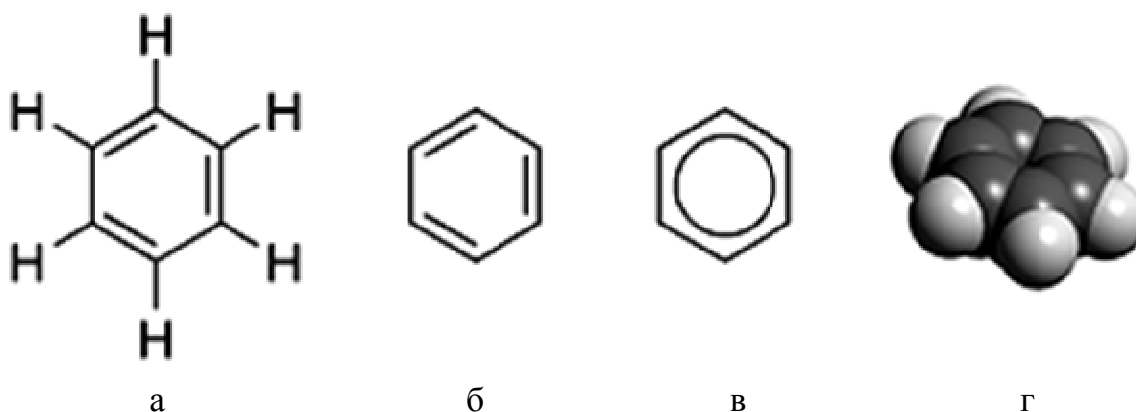
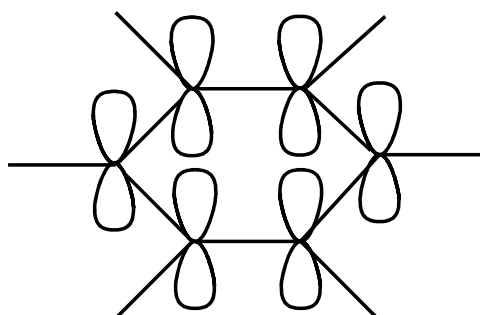


Рис. 1. Модели молекулы бензола.

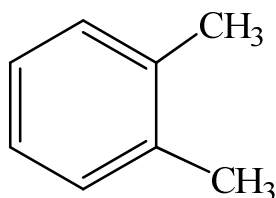
Первые две формулы (рис. 1 а, б), предложенные в 1865 г. Кекуле с чередованием одинарных и двойных связей, не объясняют устойчивости бензола к процессам присоединения. Третья формула (рис. 1 в) предложена Л. Полингом, в ней окружность, вписанная в шестиугольник, подчёркивает отсутствие фиксированных двойных связей и наличие единого π -электронного облака, охватывающего все шесть атомов углерода цикла.



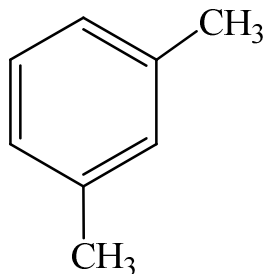
На рис. 1 г представлена пространственная модель молекулы бензола. Все атомы углерода в кольце находятся в sp^2 -гибридном состоянии, образуют между собой и с атомами водорода углы 120° , длины всех углерод-углеродных связей одинаковы и равны 0,140 нм. Шесть негибридных p -орбиталей располагаются перпендикулярно плоскости кольца, в равной степени перекрываются между собой и образуют единую π -систему, которая с трудом разрушается и является объектом атаки электрофильных реагентов.

2. Номенклатура

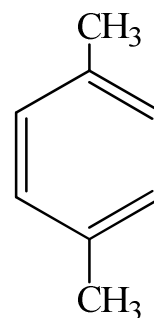
Многие гомологи бензола имеют тривиальные названия. Например: метилбензол – толуол, винилбензол – стирол, изопропилбензол – кумол и др. Для систематических названий атомы углерода бензольного кольца нумеруются от 1 до 6, начиная от одного из заместителей, и при помощи цифр в названии вещества указывают положения замещающих групп. При наличии двух заместителей пользуются приставками: если заместители расположены у соседних атомов углерода – *орто*-, через один – *мета*- и через два – *пара*-.



1,2-диметилбензол
орто-диметилбензол
о-диметилбензол
о-ксилол

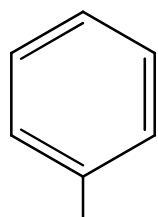


1,3-диметилбензол
мета-диметилбензол
м-диметилбензол
м-ксилол

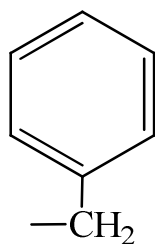


1,4-диметилбензол
пара-диметилбензол
п-диметилбензол
п-ксилол

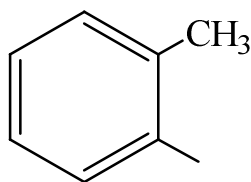
Ниже приводятся названия наиболее часто встречающихся ароматических углеводородных заместителей:



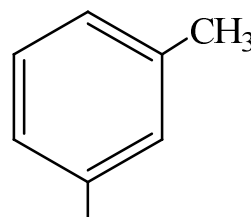
фенил



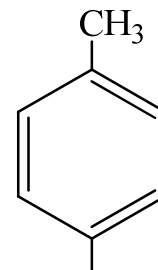
бензил



о-толил



м-толил



п-толил

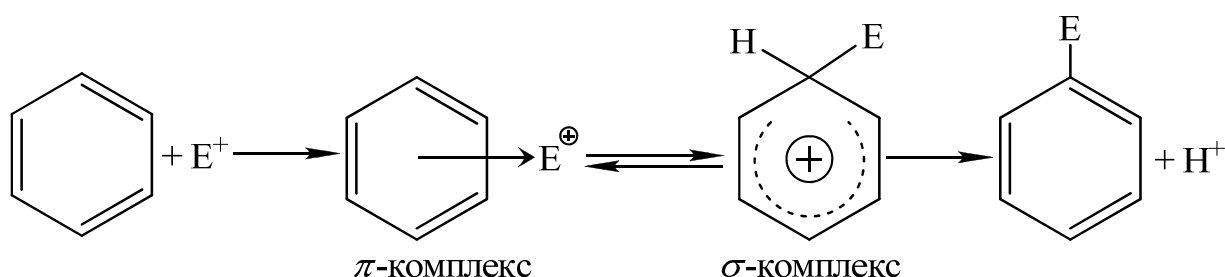
3. Физические свойства бензола и его гомологов

Бензол и его гомологи представляют собой бесцветные, сильно преломляющие свет жидкости. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. При этом сами являются растворителями для многих веществ. Легко воспламеняются и горят ярким, сильно коптящим пламенем. С воздухом образуют взрывоопасные смеси.

4. Химические свойства

Реакции электрофильного замещения атома водорода в кольце.

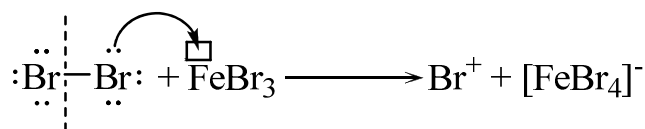
Реакции этого типа подчиняются общему уравнению:

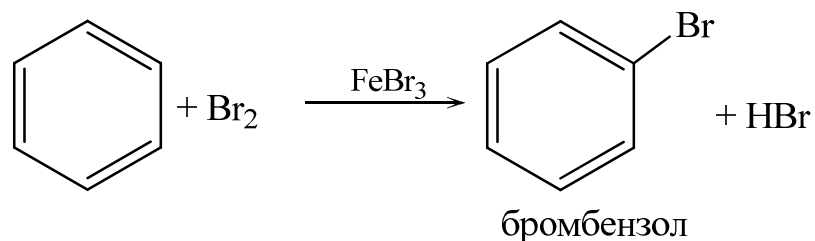


На первой стадии реакции в качестве промежуточного продукта образуется донорно-акцепторный π -комплекс, в котором ароматическая система бензольного кольца сохраняется. На второй стадии π -комплекс превращается в σ -комплекс, который стабилизируется, превращаясь в ароматическую систему, в результате отщепления протона. Чаще всего стадией, определяющей скорость реакции, является образование σ -комплекса.

Наиболее важными реакциями электрофильного замещения являются галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование и ацилирование.

Галогенирование (хлорирование, бромирование) осуществляется в присутствии катализатора, вызывающего поляризацию молекулы галогена с образованием электрофильной частицы, атакующей бензольную π -систему. Наиболее распространенным является случай акцептирования аниона, когда поляризация осуществляется действием галогенидов координационно ненасыщенных (имеющих пустые квантовые ячейки) элементов – обычно FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 .

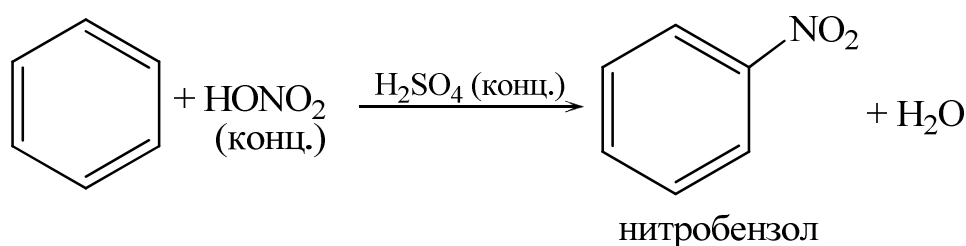




Нитрование бензола проводят смесью концентрированных серной и азотной кислот (нитрующей смесью). В смеси кислот устанавливается равновесие:

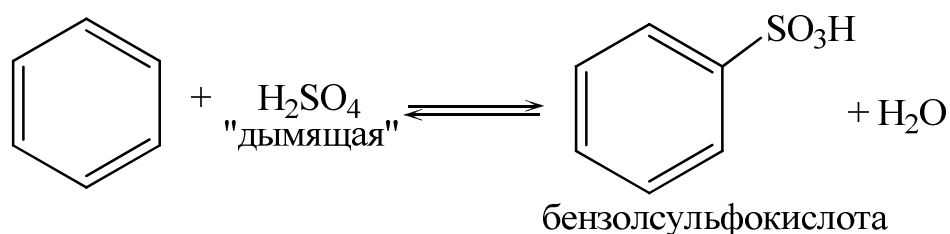


В качестве нитрующего агента выступает частица NO_2^+ .

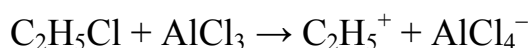


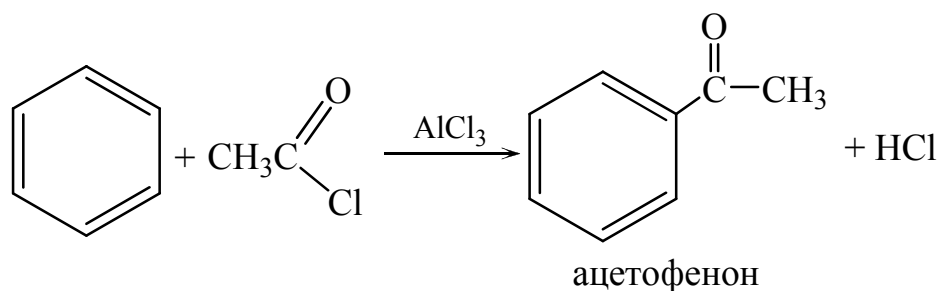
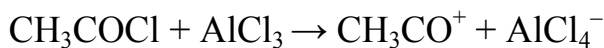
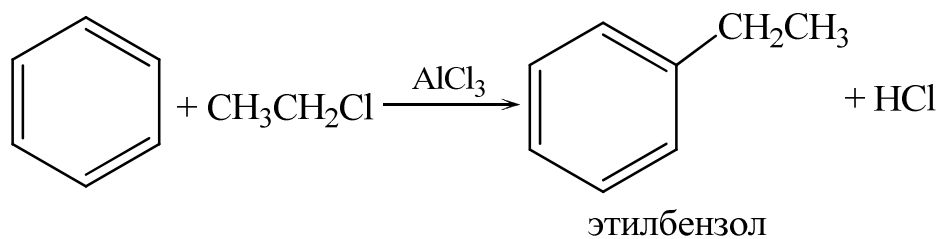
Образующийся нитробензол – тяжёлая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля.

Сульфирование бензола осуществляется нагреванием с концентрированной серной кислотой (лучше «дымящей», олеумом). Установлено, что сульфлирующей частицей является SO_3 . Данная реакция обратима.



Замещение атома водорода на алкильную или ацильную группу протекает в присутствии тех же катализаторов, что и галогенирование (FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3). Эти процессы носят названия алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу. В качестве алкилирующих агентов используются алкилгалогениды, а в качестве ацилирующих – галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот. В обоих случаях в присутствии кислот Льюиса образуются карбокатионы, играющие роль электрофила в реакциях замещения.





Реакции электрофильного замещения долгое время рассматривались в качестве признака ароматического характера различных соединений.

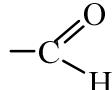
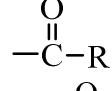
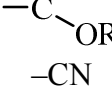
Влияние заместителей на реакционную способность и ориентацию при электрофильном замещении в ароматическом ряду. В реакциях электрофильного замещения с участием монозамещенного бензола электрофильная частица атакующая кольцо, направляется в определённое положение (*орто*-, *мета*- или *пара*-), а процесс может протекать быстрее или медленнее по сравнению с незамещённым бензолом. В зависимости от ориентирующего действия и способности активировать или дезактивировать бензольное кольцо различают заместители первого и второго рода.

Заместители первого рода активируют кольцо, облегчая электрофильное замещение, при этом заместитель направляется в *орто*- и *пара*-положения. К заместителям первого рода относятся атомы или группы атомов, проявляющие $+M$ - или $+I$ -эффекты.

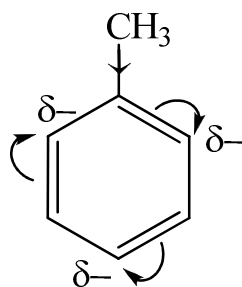
Исключительное положение в этом ряду занимают галогены, которые ориентируют заместитель в *орто*- и *пара*-положения благодаря $+M$ -эффекту, но дезактивируют бензольное кольцо и затрудняют замещение благодаря $-I$ -эффекту.

Заместители второго рода дезактивируют бензольное кольцо, затрудняют электрофильное замещение и направляют входящий заместитель в *мета*-положение. К заместителям второго рода относятся атомы или группы, обладающие $-I$ эффектом, но не проявляющие $+M$ эффекта.

Некоторые заместители и их влияние на бензольное кольцо

Заместители первого рода, <i>орто</i> - и <i>пара</i> -ориентанты	Заместители второго рода, <i>мета</i> -ориентанты
-F	-NO ₂
-Cl	-SO ₃ H
-Br	
-I	
-OH	
-OR	
-NH ₂	
-NR ₂	-CN
-SH	-CCl ₃
-R	

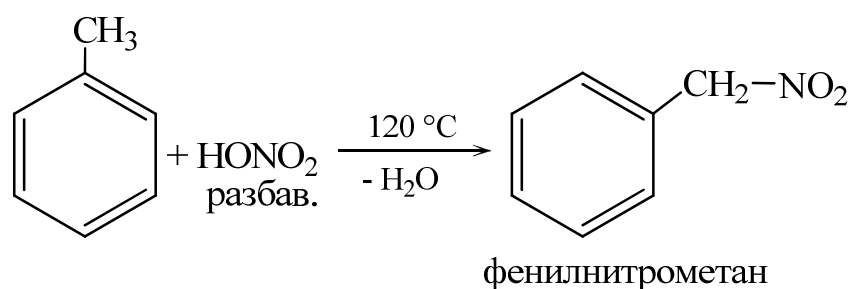
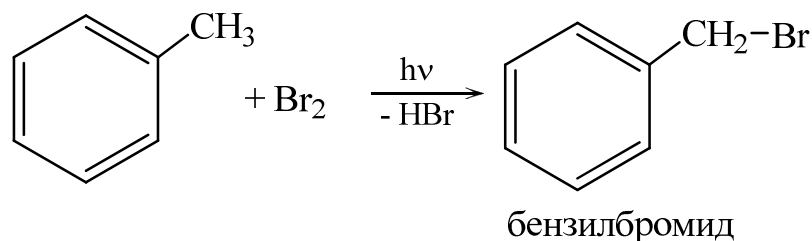
Примером влияния заместителя на реакционную способность молекулы является толуол – метилбензол. Атом углерода метильной группы, находясь в sp^3 -гибридном состоянии, менее электроотрицателен, чем sp^2 -гибридный атом углерода бензольного кольца. За счёт $+I$ -эффекта электронная плотность связи $H_3C-C_6H_5$ смещается с метильной группы к бензольному ядру, создавая в положениях 2,4,6 повышенную электронную плотность.



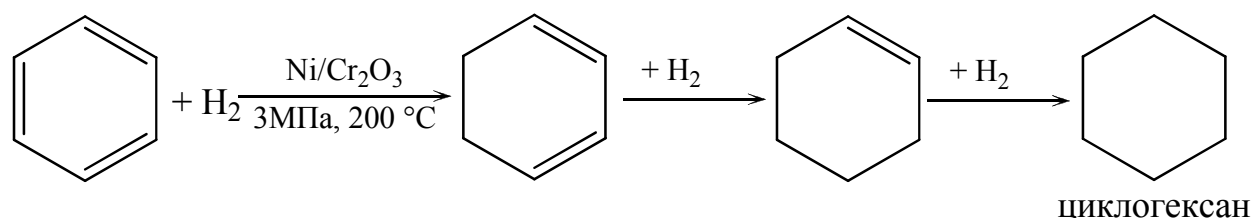
Поэтому толуол легче, чем бензол вступает в реакции электрофильного замещения. С другой стороны, бензольное ядро, стягивая электронную плотность с метильной группы, активирует её. Возможно окисление до бензойной кислоты действием раствора $KMnO_4$ при нагревании или замещение атомов водорода боковой цепи на свету по свободнорадикальному механизму.

Действие галогенов на толуол в присутствии катализаторов $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$ приводит к более лёгкому, по сравнению с бензолом, замещению атомов водорода в кольце в орто- и пара-положения.

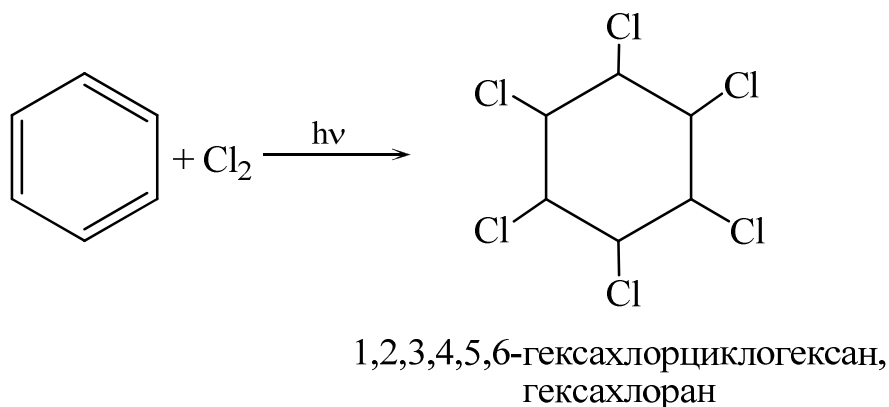
Свободнорадикальное замещение в боковой цепи. При действии на гомологи бензола галогенов на свету или при нагревании (без добавления катализаторов FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3) происходит реакция замещения водорода при α -атоме углерода боковой цепи.



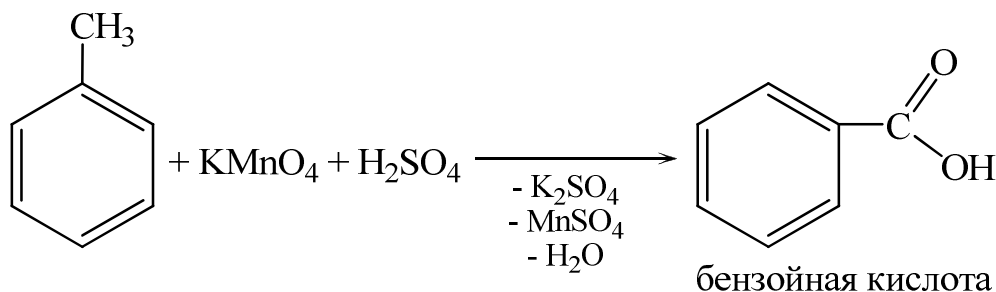
Реакции присоединения. Присоединение водорода к молекуле бензола (гидрирование) осуществляется в присутствии катализатора (Ni , Pd) при повышенной температуре и давлении. Причем присоединение первой молекулы водорода требует наибольших энергозатрат т. к. связано с нарушением ароматичности. Последующее присоединение протекает легче.



Присоединение хлора осуществляется под действием ультрафиолетового облучения или на ярком свету. Образуется гексахлорциклогексан.



Реакции окисления. Бензол устойчив к действию водных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. У гомологов бензола боковая цепь окисляется до карбоксильной группы, независимо от длины этой цепи образуется бензойная кислота.



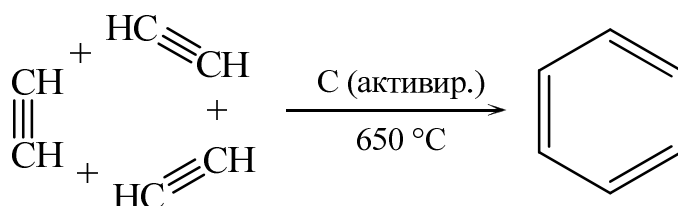
5. Получение аренов

Коксование каменного угля. Этот процесс исторически был первым и служил основным источником бензола до Второй мировой войны. В настоящее время, доля бензола, получаемого этим способом, менее 1 %. Следует добавить, что такой бензол содержит значительное количество тиофена, что делает его непригодным сырьем для ряда технологичных процессов.

Каталитический риформинг бензиновых фракций нефти. Этот процесс является основным источником бензола в США. В Западной Европе, России и Японии этим способом получают 40-60 % от общего количества. В процессе кроме бензола образуются толуол и ксилолы. Ввиду того что, толуол образуется в количествах превышающих спрос на него, он также частично перерабатывается в бензол или смесь бензола и ксилолов.

Пиролиз бензиновых и более тяжелых нефтяных фракций. До 50 % бензола производится этим методом. Наряду с бензолом образуются толуол и ксилолы. В некоторых случаях всю эту фракция направляют на стадию деалкилирования, где и толуол и ксилолы превращаются в бензол.

Еще один способ получения бензола открыл русский химик-органик Николай Дмитриевич Зелинский. При пропускании ацетилен над раскалённым до 600–650 °С активированным углём происходит его тримеризация и образуется бензол. Этот процесс получил название реакции Зелинского.



6. Применение ароматических углеводородов

Бензол широко применяется в промышленном органическом синтезе: стирола (алкилирование бензола этиленом с дальнейшим дегидрированием), кумола (алкилирование пропиленом), фенола (через гидроперекись кумила), капролактама.

Бензол служит исходным сырьем для производства красок, лекарств, взрывчатых веществ, пестицидов и т. д. Его применяют как растворитель и добавку к моторному топливу.

Толуол используют в основном как растворитель и как исходное вещество в синтезе 2,4,6-тринитротолуола (тротила).

Лабораторная работа
«Исследование свойств ароматических углеводородов»

Опыт №1. Бромирование бензола.

а) В пробирку налить 1 мл бензола, добавить 1 мл брома в CCl_4 . Пробирку заткнуть пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой и нагреть на водяной бане. Через 5 минут пробирку открыть и поднести к ней влажную индикаторную бумажку. Что происходит?

б) В пробирку налить 1 мл бензола, добавить 1 мл брома в CCl_4 и немного железных опилок. Пробирку заткнуть пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой и нагреть на водяной бане. Через некоторое время к концу газоотводной трубки поднести влажную индикаторную бумажку. Что происходит? Через 5–10 минут пробирку открыть и в реакционную смесь погрузить полоску фильтровальной бумаги, а затем вынуть и подсушить ее на воздухе. Отличается ли она по запаху от бензола?

в) В коническую колбу налейте 5 мл бензола и 2 мл брома в CCl_4 . Поставьте на источник света. Что происходит?

Опыт №2. Бромирование толуола.

а) В пробирку налить 1 мл толуола, добавить 1 мл брома в CCl_4 . Пробирку заткнуть пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой и нагреть на водяной бане 5–10 минут. Через некоторое время к концу газоотводной трубки поднести влажную индикаторную бумажку. Что происходит? Через 5–10 минут пробирку открыть и в реакционную смесь погрузить полоску фильтровальной бумаги, а затем вынуть и подсушить ее на воздухе. На бумаге останется продукт, раздражающий слизистую носа.

б) В пробирку налить 1 мл толуола, добавить 1 мл брома в CCl_4 и немного железных опилок. Пробирку заткнуть пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой и нагреть на водяной бане. Через некоторое время к концу газоотводной трубки поднести влажную индикаторную бумажку. Что происходит? Через 5–10 минут пробирку открыть и в реакционную смесь погрузить полоску фильтровальной бумаги, а затем вынуть и подсушить ее на воздухе. На бумаге останется продукт, отличающийся по запаху от толуола, но не раздражающий слизистую носа.

Опыт №3. Нитрование бензола.

В пробирке смешайте 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной серной кислоты. Полученную нитрующую смесь охладите и к ней, при постоянном охлаждении и осторожном встряхивании, добавьте 2 мл бензола. Пробирку заткните пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой и нагрейте на водяной бане 5–10 минут. Затем реакционную смесь вылейте в стакан с водой. На дне стакана соберутся тяжелые капли желтого цвета, имеющие запах горького миндаля.

Опыт №4. Окисление ароматических углеводородов.

В пробирку налейте 1 мл раствора перманганата калия и 1 мл разбавленной серной кислоты. Затем добавьте толуол. Пробирку заткните пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой и нагрейте на водяной бане. Что происходит?

Контрольные вопросы.

1. Какие химические свойства бензола аналогичны свойствам предельных углеводородов, а какие – свойствам непредельных углеводородов?
2. Какого типа реагенты атакуют бензольное кольцо в реакциях замещения? Укажите, какие реагенты используют при:
 - а) нитровании бензола;
 - б) алкилировании бензола;
 - в) ацилировании бензола;
 - г) бромировании бензола.
3. Каковы продукты взаимодействия бензола и толуола:
 - а) с хлорметаном в присутствии AlCl_3 ;
 - б) с ацетилхлоридом в присутствии FeCl_3 ;
 - в) со смесью концентрированных серной и азотной кислот.
4. Как можно получить из бензола и толуола:
 - а) 2-хлортолуол;
 - б) хлорметилбензол?
5. Перечислите реакции толуола типичные и для бензола, и такие, в которые бензол не вступает.
6. Гомолог бензола массой 5,3 г сожгли, получив 8,96 л углекислого газа (н. у.). Определите формулу углеводорода. Напишите формулы возможных изомеров и назовите их.
7. В присутствии AlBr_3 15,6 г бензола обработали 64 г брома. Какие соединения образуются, если весь бром вступит в реакцию?

Литература

1. Березин Б. Д., Березин Д. Б. Курс современной органической химии / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М.: Высш. шк., 2001. – 768 с.
2. Иванов В. Г., Гева О. Н., Гаверова Ю. Г. Сборник задач и упражнений по органической химии / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М.: Академия, 2007. – 320 с.
3. Ким А. М. Органическая химия: Учеб. пособие / А. М. Ким. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Марч. Дж. Органическая химия / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – 381 с.
5. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 2 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 623 с.
6. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. / А. Терней. – М.: Мир, 1981. – 678 с.
7. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. В. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. В. Бауков. – М.: Дрофа, 2008. – 542 с.
8. Шабаров Ю. С. Органическая химия: В 2-х кн.: Учебник для вузов / Ю. С. Шабаров. – М.: Химия, 1994. 848 с.
9. Эткинс П. Молекулы / П. Эткинс. – М.: Мир, 1991. – 1991. – 500 с.

Захарова Ольга Михайловна

Пестова Ирина Ивановна

Шубников Игорь Александрович

Ароматические углеводороды.

Методические указания к выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов направлений 280101-Безопасность жизнедеятельности в техносфере и 270100 – Строительство

Подписано к печати.

Бумага газетная. Печать трафаретная.

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. _____

Уч.изд. л. _____ Тираж 200 экз. _____ Заказ

Полиграфический центр НГАСУ. 603600, Н.Новгород, Ильинская, 65.