**Ароматические углеводороды (5часов).**

***Планирование уроков:***

1. Строение, изомерия, физические и химические свойства, получение и применение аренов

2.Урок – семинар (повторение и закрепление знаний об аренах)

3.Гомологи бензола. Понятие о взаимном влиянии атомов в молекулах аренов

4. Семинарское занятие (повторение и закрепление знаний о гомологах бензола).

5. Зачёт по теме «Арены».

***Урок 1.***

**Тема.** Строение, изомерия, физические и химические свойства, получение и применение аренов.

***Цель:*** 1. Установить пространственное строение бензола, его физические и химические свойства, выяснить какие реакции лежат в основе получения бензола; дать понятие «ароматическая связь»

2.Закрепить и углубить понятие «сопряжение», «нелокализованная связь».

3.Продолжить формировать понятие о причинно-следственной взаимосвязи строения и свойств.

Методы обучения: беседа с учащимися, постановка пробле­мы, знакомство с методами научного познания, демонстраци­онный эксперимент.

Средства обучения: таблица «Строение бензола», портреты учёных, образец бензола, оборудование и реактивы для демон­страционного эксперимента, схемы и рисунки учебника.

**Формирование новых знаний.**

Термин «ароматический» возник исто­рически: ближайшие гомологи бензола имеют характерный за­пах. Раньше эти углеводороды получали из ароматных природных смол и бальзамов.Получил бензол в 1833 году при [сухой перегонке](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%83%D1%85%D0%B0%D1%8F_%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B3%D0%BE%D0%BD%D0%BA%D0%B0) [кальциевой](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D0%B9) [соли](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BE%D0%BB%D0%B8) бензойной кислоты  немецкий физик-химик Эйльгард Мичерлих. Именно после этого получения вещество стали называть бензолом.

Чтобы установить формулу бензола решим задачу. В 1825 году Майкл Фарадей открыл в светильном газе углеводород состава: углерода – 92,3%, а водорода – 7,7%. Плотность по воздуху равна 2,65. Установить формулу углеводорода.

А) Что можно сказать о строении этого углеводорода?

Б) Какая может быть структурная формула у этого вещества?

В) Формула говорит о том, что это вещество непредельного характера. Как можно это доказать?

***Опыты:*** *бензол + перманганат калия, бензол + хлорная или бромная вода. Реакции не происходят.*

Следовательно к непредельным его отнести нельзя. Но и к предельным он не относится, т. к. не соответствует формуле алканов.

Однако его состав СбН6 противоречил наблюдаемым свойствам:

Состав. Свойства:

Глубокая

непредельность С6Н6 (сравним с С6Н14) неактивен в реакциях

(инертен)

трудности с определением строения

***Проблема:*** какова структурная формула бензола?

10 лет учёные пытались ответить на этот вопрос. Известна история о том, что Ф. Кекуле представлял в своём воображении бензол в виде змеи из шести атомов углерода. Идея же о цикличности соединения пришла ему во сне, когда воображаемая змея укусила себя за хвост. По другой легенде Кекуле обратил внимание на клетку с обезьянами, которые цеплялись хвостами. Во сне ему приснилась формула бензола. 3. Предлагали различные формулы, но наиболее удачной была признана та, которую предложил Август Кекуле (Германия) в 1865 г.:



Существовали экспериментальные факты, которые под­тверждали правильность данной структуры, а были и те, которые противоречили ей:

|  |  |
| --- | --- |
| «За» | «Против» |
| 1. Поль Сабатье (1900)     + 3Н2 ; Ni  бензол циклогенсан | 1. Не обесцвечивает растворы КМп04 и Вг2, подобно веществам, имеющим двойные связи |
| 1. Н. Д. Зелинский (1912)   Pt; t0    + 3Н2 | 2. Реакции замещения протекают лучше, реакции присоединения — очень плохо. |
| 1. Тримизация. 1806год. Бертло в электрическом разряде из ацетилена получил бензол.   3С2Н2  ток  1822год Зелинский и Казанский получают бензол из ацетилена при пропускании его через активированный уголь, нагретый до 6500 С |  |

4. Объяснило эти противоречия электронное строение мо­лекулы бензола:

Стандарт Бензол:

плоская равносторонняя

СН3-СН3 шестиугольная молекула

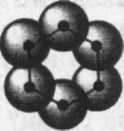
0,154 нм

валентный угол 120

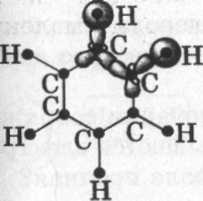
Н3С=СН3 sр2-гибридизация

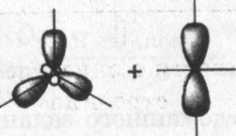
0,134нм 0,140 нм полное выравни­вание связей





sSp2-гибридизация





о-связи

все — в одной плоскости

вид сбоку вид сверху

л-связь (одна!); единая 6тг-элекгронная система; ё-плотность выравнивается — делокализуется. Сопряжен­ная 6-центровая связь — аромати­ческая связь, поэтому более точная формула бензола

Полное выравнивание (С-С) связей => неполярная мо­лекула; нет реакционных центров => низкая реакционная способность.

Л. Полинг предложил изображать формулу бензола в виде правильного шестиугольника со вписанной окружностью, что символизирует делокализацию электронной плотности по все­му бензольному кольцу:



В настоящее время общепринятыми и допустимыми обозна­чениями являются и формула Кекуле, и структура Полинга.

Физические свойства ученики выписывают из учебника.

Обращаем внимание

1. Бензол — жидкость, огнеопасная и токсичная, с характерным запахом. Неаккуратная и длительная работа с бензолом приводит к лейкемии (белокровию).
2. Аномально высокая температура плавления бензола связана с очень высокой симметрией его молекулы. Симметричные моле­кулы компактнее упакованы в кристаллической решётке и имеют более высокие температуры плавления. Содержание углерода в мо­лекуле бензола достаточно высоко — 92 % (такое же, как у ацети­лена), поэтому горит он коптящим пламенем.
3. Реакция гидрирования бензола, в отличие от алкенов, идёт при высокой температуре (180 °С).

1. Бензол так же, как бутадиен-1,3, является сопряжённой систе­мой. Обсуждая свойства сопряжённых диенов, мы ранее обратили внимание на тенденцию к выравниванию длин связей, повышенную термодинамическую стабильность в сравнении с диеновыми углеводородами с изолированными двойными связями, склонность сопряжённых диенов к реакциям **1,4**-присоединения. Полная дело-кализация л-электронов обеспечивает и молекуле бензола повы­шенную термодинамическую стабильность.

Вот почему реакция гидрирования бензола с образованием циклогексана идёт в жёстких условиях.

1. Главными для бензола являются реакции замещения, а не при­соединения.
2. Углеводороды, имеющие подобную электронную структуру, ста­ли называть ароматическими.

Немецким химиком Э. Хюккелем были сформулированы требования к ароматической системе (правило Хюккеля): пло­ская, циклическая, сопряжённая, полиеновая система, содер­жащая 4п + 2 (где п = О, 1, 2 и т. д.) делокализованных я-электрона. Бензол отвечает случаю: n=1.

Бензол — родоначальник гомологического ряда ароматиче­ских углеводородов (аренов) с общей формулой СлН2л-6.

Дизамещённые изомеры могут различаться взаимным распо­ложением заместителей в бензольном кольце. Для заместите­лей, расположенных в 1,2-положениях, используют приставку орто-, в 1,3—мета-, в 1,4— пара-.

Химиче­ские свойства ароматических углеводородов — следствие элек­тронной структуры их молекул. Полная делокализация л-электронной плотности обеспечивает бензолу повышенную термо­динамическую стабильность: он трудно вступает в реакции присоединения и достаточно легко — в реакции замещения. Как система, богатая л-электронной плотностью, бензол под­вергается атаке реагентами с дефицитом электронной плотно­сти — электрофилами. Таким образом, главные реакции — ре­акции электрофильного замещения. Рассматриваем наиболее типичные реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, алкилироваиие, сульфирование, ацилирование. Нитрование бензола (в отличие от нитрования алканов) проводят смесью концентрированных серной и азотной кислот (нитрующая смесь).

Реакции электрофильного замещения проходят в присутст­вии катализаторов — кислот Льюиса (FeCl3 FeBr3 А1С13 или протонных кислот, которые способствуют генерации электрофильных частиц (Х+):

Х2 + А1С13 -> Х+ + [AlCljXJ-

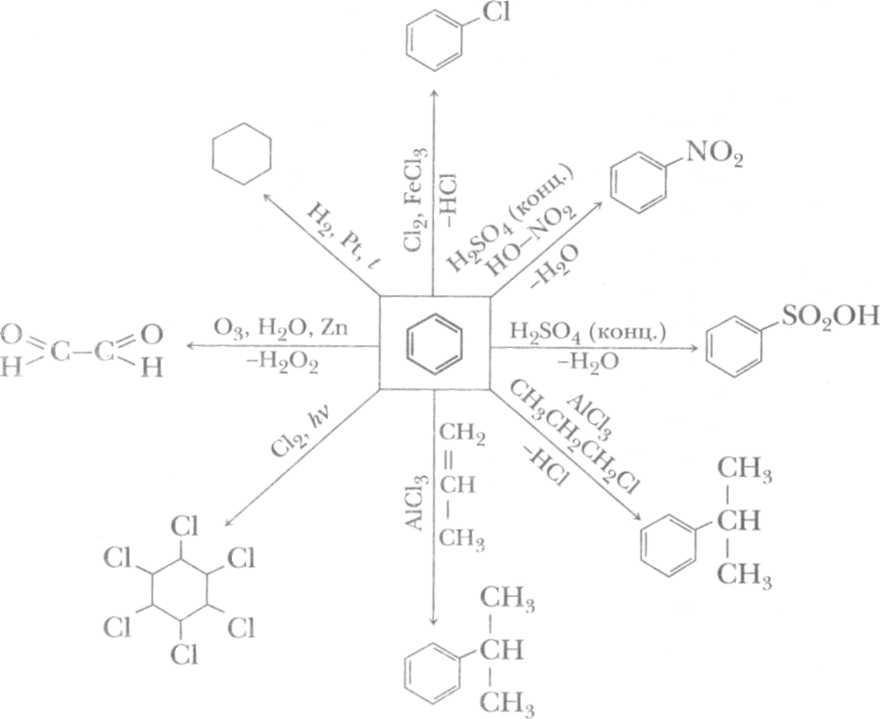
Кислоты Льюиса — акцепторы, а основания Льюиса — до­норы электронных пар.

Обращаем внимание

1. Реакция алкилирования м-алкилгалогенидами с числом угле­родных атомов в алкильном радикале большим двух сопровожда­ется изомеризацией промежуточно образующихся карбокатионов: менее стабильные превращаются в более стабильные. При взаимо­действии бензола с пропилхлоридом основным органическим про­дуктом будет изопропилбензол, а не пропилбензол.
2. Для алкилирования ароматических соединений можно исполь­зовать алкилгалогениды, алкены, спирты. Алкилироваиие спиртами и алкенами находит промышленное применение.

В отличие от других реакций электрофильного замещения реак­ция сульфирования является обратимой. В качестве ацилирующих агентов чаще всего используют ан­гидриды или галогенангидриды карбоновых кислот.

**Химические свойства бензола**

**ым**

Важнейшие природные источники ароматических углеводородов: камен­ный уголь (ароматические углеводороды являются продуктами коксования каменного угля), нефть и природный газ.

Промышленный способ получения ароматических углеводо­родов - каталитическое дегидрирование углеводородов нефти и ароматизация алканов

Принципы многих реакций, при которых может образоваться бен­зол и его гомологи: декарбоксилирование карбоновых кислот, сплавление соли карбоновой кислоты со щёлочью, алкилироваиие, тримеризация.

**Применение бензола(** выписывают самостоятельно). *Бензол* С6Н6 используется как исходный продукт для получения

различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола,

анилина, фенола, стирола и т.д., применяемых в производстве лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ.

**Т/б.** При непродолжительном вдыхании паров бензола не возникает немедленного отравления, поэтому до недавнего времени порядок работ с бензолом особо не регламентировался.В больших дозах бензол вызывает тошноту и головокружение, а в некоторых тяжёлых случаях отравление может повлечь смертельный исход. Первым признаком отравления бензолом нередко бывает эйфория. Пары бензола могут проникать через неповрежденную кожу. Жидкий бензол довольно сильно раздражает кожу. Если организм человека подвергается длительному воздействию бензола в малых количествах, последствия также могут быть очень серьёзными. В этом случае хроническое отравление бензолом может стать причиной лейкемии и анемии. Сильный канцероген.

***Урок 2.***

**Тема. Урок – семинар «Бензол и его свойства»**

***Цель:*** 1.На основе знаний, полученных на предыдущем уроке, расширить и углубить материал о строении и свойствах бензола, методах получения его в промышленности и в лаборатории, закрепить понятие «ароматичность».

2.Продолжать развивать знания о типах химических реакций органических веществ, о закономерностях протекания химических реакций на примере бензола.

3.

***Методы обучения:*** беседа с учащимися, обсуждение,сравнение, привле­чение дополнительной информации. решение тренировочных заданий с поиском оптимальных методов синтеза того или ино­го углеводорода.

Средства обучения: схемы превращений углеводородов, таблицы, тренировочные упражнения различного типа, к/ф «Бензол»

***Актуализация прежних знаний.(Графический диктант)***

***Выбрать утверждения, которые относятся к ароматическим углеводородам.***

1. *Валентности атомов углерода насыщены до предела атомами водорода*
2. *Между атомами углерода имеется только 1 сигма связь*
3. *Между атомами углерода имеются 3 пи связи*
4. *Между атомами углерода существует 6-электронная система.*
5. *Длина связи 0,12 нм*
6. *Длина связи 0,14 нм*
7. *Длина связи 0,154 нм*
8. *Характер связи между атомами углерода определяет только тип реакций замещения*
9. *Характер связи между атомами углерода определяет только тип реакций присоединения.*
10. *Характер связи между атомами углерода определяет тип реакций эамещения и присоединения.*
11. *Характерна реакция горения*
12. *Взаимодействует с бромом и перманганатом калия.*
13. *Взаимодействует с хлором, образуя монохлорпроизводное.*
14. *Взаимодействует с хлором, образуя гексахлорпроизводное.*
15. *Атомы углерода находятся в состоянии sp3 гибридизации*
16. *Атомы углерода находятся в состоянии sp2 гибридизации*
17. *Атомы углерода находятся в состоянии spгибридизации*
18. *Получают по реакции Вюрца*
19. *Получают по реакции полимеризации.*
20. *Получают из гексана.*
21. *Получают из циклогексана*

**Формирование новых понятий.**

***Задания делятся на 3 уровня.***

***Уровень А.***

1.Какое противоречие существует между структурной формулой бензола Кекуле и свойствами бензола? Как это противоречиеобъясняет теория строения веществ?

2.Сколько изомеров может иметь углеводород состава С8Н10?

3.Подумайте, каким образом хлорид железа IIIспособствует протеканию реакции между бензолом и бромом? Расщепляет ли он реагент с образованием его радикалов или ионов, или способствует поляризации реагента? Записать соответствующее уравнение реакции и ответ объяснить.

4.Осуществить превращение: бутан гексан циклогексан

Бензол гексахлоран.

5.При хлорировании 39 г бензола получилось 0,25 моля хлорбензола.Какой % составляет от теоретически возможного? (ответ 50%)

***Уровень В.***

1.Сравнить строение молекулы бутана и бензола. Что у них общего и в чём разница?

2. Как известно реакции могут быть как ионными, так и радикальными. Их результатом может быть отщепление, присоединение и замещение. Куда отнесёте реакцию между бензолом и бромом в присутствии хлорида железа III?

3. Выберете те вещества, из которых в результате одностадийного процесса может образоваться бензол: бутан, циклогексан. Этилен, ацетилен, гексан. Написать уравнения реакций.

4***.*** Осуществить превращение: метан ацетилен поливинилхлорид

Бензол нитробензол

5.Сколько г нитробензола образуется из 39г бензола и 39г азотной кислоты?

(ответ 161,5г)

***Уровень С***

***1*** **С какими из перечисленных ниже веществ реагирует бензол:**

а) водород, бром, вода, азот, азотная кислота, бромная вода;

б) кислород, хлорэтан, концентрированная серная кислота, пропан, хлор;

в) озон, метилиодид, оксид углерода (IV), соляная кислота, этилен,

ацетилхлорид;

г) хлороводород, иод, 1 -хлорпропан, 2-хлорпропан, раствор перманганата  
калия?

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия их осуществления.

2.В трех пробирках имеются три жидкости: бензол, гексан, гексен-1.

Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно уз­нать, где

какая жидкость находится.

***3.***. Используя метан, бром, железо, серную и азотную кислоты получите

мета- бромнитробензол.

Используя карбид кальция, воду, серную и азотную кислоты, получите нитро-

бензол.

***4. Осуществить превращение:***

Н2, Pt, t Cl2, hv Na

г) Бензол >А \*В >С

5. Сколько г бензола образуется при тримизации ацетилена, полученного при взаимодействии 1 кг карбида кальция, содержащего 10% примесей

***Урок 3.***

**Тема. Гомологи бензола. Понятие о взаимном влиянии атомов в молекулах аренов.**

***Цель:*** 1.Установить строение гомологов бензола Их взаимосвязь, физические и химические свойства; рассмотреть на примере гомологов бензола взаимное влияние атомов в молекуле.

Методы обучения: . объяснение учителя, обсуждение, сопо­ставление (сравнительная характеристика свойств бензола и его гомологов), беседа с учащимися, демонстраци­онный эксперимент.

Средства обучения: таблица «Строение бензола», образецы гомологов бензола, оборудование и реактивы для демон­страционного эксперимента, схемы и рисунки учебника**.** схемы, модели бензола и го­мологов бензола.

**Формирование новых понятий.**

1. ***Бензол начинает гомологический ряд. Написать формулы гомологов бензола.***
2. ***Вывести общую формулу гомологов бензола.***
3. ***Назвать гомологи:***

***СН2СН3 СН3 СН3 СН3***

***   СН3 СН3***

***СН3  СН3***

***Физические свойства*** читают и выписявают самостоятельно

**Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или**

**нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные**

**радикалы (R):**

**С6Н5−R**  (алкилбензол), **R−С6Н4−R** (диалкилбензол) и т.д.

Общая формула гомологического ряда бензола **СnH2n-6** (**n** не менее 6).

***Номенклатура***. Широко используются тривиальные названия (толуол,

ксилол, кумол и т.п.). Систематические названия строят из названия

углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень):

**С6Н5−СH3 С6Н5−С2H5 С6Н5−С3H7**

*метилбензол этилбензол пропилбензол*

*(толуол)*

Если радикалов два или более, их положение указывается номерами

атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца

проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими.

Для дизамещенных бензолов **R−С6Н4−R** используется также и другой

способ построения названий, при котором положение заместителей

указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

*орто*- (*о*-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2;

*мета*- (*м*-) заместители через один атом углерода (1,3);

*пара*- (*п*-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4).

Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название "*арил*".

Из них наиболее распространены в номенклатуре органических

соединений два: **С6Н5−** *фенил* и **С6Н5−СH2−** *бензил*.

***Изомерия*** (структурная):

1) положения заместителей для *ди*-, *три*- и*тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы,;

2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов

углерода;

3) изомерия заместителей, начиная с С2Н5.

Например, молекулярной формуле **С8Н10** соответствует 4 изомера:

три ксилола **СH3−С6Н4−СH3** (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол **С6Н5−С2H5**.

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца

в алкилбензолах отсутствует.

***Химические свойства.***

По *химическим свойствам* арены отличаются от предельных и непредельных

углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного

кольца. Делокализация шести π-электронов в циклической системе понижает

энергию молекулы, что обусловливает повышенную устойчивость

(ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления,

которые ведут к нарушению ароматичности.

Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической

системы, а именно, *реакции замещения* атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной π-электронной плотности с двух сторон

плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо

является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке

электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений

наиболее типичны реакции *электрофильного замещения*.

Механизм электрофильного замещения обозначается символом **SЕ**

(по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение],

E – electrophil [электрофил]).

Другие реакции (присоединение, окисление) идут с трудом.

Рассмотрим реакции замкщения на примере толуола **С6Н5−СH3**.

Под влиянием метильной группы **СH3** (проявляющей +*I*-эффект) повышается

электронная плотность в бензольном кольце на атомах С2 ,С4 и С6. Это приводит к более легкому гетеролитическому разрыву соответствующих С-Н-связей и ускоряет реакции электрофильного замещения в кольце. Поэтому нитрование толуола происходит значительно активнее(даже без нагревания), чем бензола. При этом замещению подвергаются не один, а три атома водорода в положениях 2, 4 и 6, т.е. местах наибольшей электронной плотности.

С другой стороны, бензольное кольцо влияет на ход реакции радикального

замещения атомов водорода в *боковой цепи* (в метильной группе) молекулы толуола:

**hν**

**С6Н5−СH3 + Cl2** ⎯→ **С6Н5−СH2Cl + HCl**

*толуол бензилхлорид*

Эта реакция идет легче, чем замещение в метане (и вообще, в алканах). Под влиянием бензольного кольца метильная группа **СH3** становится более активной в реакциях радикального замещения по сравнению с метаном **СH4** Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии реакции легко (при невысокой энергии активации) образуется стабильный радикал бензил **С6Н5−СH2•**, в котором неспаренный электрон делокализован за счет взаимодействия с π-электронной системой бензольного кольца. Кроме того, алкильная группа в гомологах бензола легче, чем в алканах подвергается окислению.

**Правила ориентации при электрофильном замещении** в бензольном кольце

основаны на взаимном влиянии атомов в молекуле. Если в незамещенном бензоле **С6Н6** электронная плотность в кольце распределена равномерно, то в замещенном бензоле **С6Н5Х** под влиянием заместителя Х происходит перераспределение электронов и возникают области повышенной и пониженной электронной плотности. Это оказывает влияние на легкость и направление реакций электрофильного замещения. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя.

**Заместители 1-го рода (орто-пара-ориентанты)** направляют последующее

замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. К ним относятся

**электронодонорные** группы (электронные эффекты групп указаны в скобках):

**-R** (+*I*), **-OH** (+*M*, -*I*), **-NH2** (+*M*, -*I*), **-Cl** (+*M*, -*I*), **-Br** (+*M*, -*I*).

Заместители 1-го рода (кроме галогенов), повышая электронную плотность в

бензольном кольце, увеличивают его активность в реакциях электрофильного

замещения по сравнению с незамещенным бензолом.

**Заместители 2-го рода (мета-ориентанты)** направляют последующее замещение

преимущественно в *мета*-положение.

К ним относятся **электроноакцепторные** группы: **-NO2** (-*M*, -*I*), **-COOH** (-*M*),

**-CH=O** (-*M)*, **-SO3H** (-*M*, -*I*), **-CCl3** (-*I*).

Все заместители 2-го рода, уменьшая электронную плотность в бензольном

кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения.

Таким образом, легкость электрофильного замещения для соединений

(приведенных в качестве примеров) уменьшается в ряду:

**толуол С6H5CH3 > бензол C6H6 > нитробензол C6H5NO2**.

**Реакции присоединения к аренам**

В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом.

**1. Гидрирование**

Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов:

t, p, Ni

**С6Н6 + 3H2** ⎯⎯→ **С6Н12**

*циклогексан*

Эта реакция является обратной образованию бензола при дегидрировании циклогексана .

**2. Радикальное хлорирование на свету**

В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола для получения "гексахлорана" (средство борьбы с вредными насекомыми):

**hν**

**С6Н6 + 3Cl2** ⎯⎯→ **С6Н6Cl6**

*гексахлорциклогексан*

*(гексахлоран)*

В случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в *боковой цепи*

**hν**

**С6Н5−СH3 + Cl2** ⎯→ **С6Н5−СH2Cl + HCl**

*толуол бензилхлорид*

3. Алкилирование бензола галогеналканами или алкенами

в присутствии безводного хлорида алюминия:

AlCl3

**C6H6 + C2H5Cl ⎯⎯→ C6H5−C2H5 + HCl**

*хлорэтан этилбензол*

При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с

непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол) **C6H5−CН=СН2**

(исходное вещество для получения ценного полимера *полистирола*).

Гомологи бензола, в частности толуол, окисляются раствором перманганата калия при нагревании. Окисление идёт по а-углеродному атому боковой цепи с образованием бензойной кислоты и соответствующей карбоновой кислоты, аромати­ческое кольцо при этом не затрагивается. В качестве подтверждения демонстрируем опыт «Взаимодействие толуола с раствором перманганата калия» и отмечаем признаки реакции.

Обсуждая результаты опыта, напоминаем, что если в реак­ции электрофильного замещения вступает гомолог бензола, то в таких реакциях первоначальное равномерное распреде­ление электронной плотности в бензольном кольце наруша­ется и меняется реакционная способность ароматического кольца.

**Обращаем внимание**

1. В молекулах гомологов бензола состояние гибридизации ато­мов углерода в ароматическом кольце — sp2, а в алкилыюм радика­ле — sp3.
2. Гомологи бензола можно рассматривать как производные бензо­ла, в молекуле которого атом водорода замещён на алкильную груп­пу, и как производные алканов, в молекулах которых один из ато­мов водорода замещён на фепильный радикал.

Таким образом, у гомологов бензола можно ожидать прояв­ление свойств ароматических углеводородов (реакции элект­рофильного замещения) и алканов (реакции радикального замещения).

Природа заместителя определяет дальнейшую ориентацию новой группы. Заместители, обладающие донорным эффектом, облегчают реакцию электрофильного замещения и ориентиру­ют дальнейшее замещение в орто- и пара-положения. Акцеп­торные заместители, наоборот, затрудняют дальнейшее заме­щение, дезактивируя ароматическое кольцо в реакциях элект­рофильного замещения. Объёмные заместители затрудняют атаку в орто-положения.

Характеризуем ориентанты I и II рода.

Донорный эффект гидрокси- (—ОН) и аминогруппы (—NH2) обусловлен р-к-сопряжением (+М-эффект): неподелённая элек­тронная пара атомов азота и кислорода вступает в сопряжение с л-электронной системой бензольного кольца (происходит обобществление электронов). При этом +М-эффект больше -/-эффекта.

***Урок 4.***

**Тема. Семинар «Гомологи бензола и их свойства»**

***Цель:1.*** Обобщить и закрепить знания учащихся, полученные на предыдущих уроках; 2.расширить знания о взаимном влиянии атомов в молекулах.

3.

Средства обучения: таблица «Строение бензола», оборудование и реактивы для демон­страционного эксперимента, схемы и рисунки учебника, карточки с графическим диктантом, презентация «Арены»

**Формирование новых понятий.**

1 Просмотр презенации «Арены»

2.Графический диктант. Какие из перечисленных утверждений можно отнести:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Этан | Этен | этин | бензол |
|  |  |  |  |

Проверяют друг удруга и выставляют оценки.

3 уровня заданий.

**Задание уровня А**

1.Охарактеризовать химические свойства толуола. Чем объяснить его сходство спредельными и непредельными углеводородами. Ответ подтвердить уравнениями реакций.

2.Углеводород (СН3)2 С6Н4 имеет изомеры.Составить формулы и дать им названия.

3.Определить из2 -х веществ бензол и гексен. Написать уравнения реакций.

4 Для нитрования 3 молей бензола используется 2 моля 94% азотной кислоты плотностью 1,5 г/мл. Достаточно ли кислоты для реакции?

**Задание уровня В.**

**1.**Привести примеры уравнений реакций , показывающие неравноценность сигма связей СН и ароматические 6-е пи связи в бензоле.

2. Углеводород имеет формулу С9 Н10.Написатьформулы всех возможных изомеров.

3. Распознать из 2-х предложенных веществ толуол и гексан. Дать обоснования записать уравнения реакций.

4. Наисать уравненияе реакции тримезации метилацетилена. Назвать полученное вещество.

5. При нитровании 117г бензола было получено 150г нитробензола. Каков выход продукта в % от теоретически возможного?

**Задание уровня С**

**1.**Какой объём ацетилена потребуется для получения бензола , из которого можно получить 184,5г нитробензола? (ОТВЕТ: 100,8г)

2. Используя бром, железо, серную и азотную кислоты, воду и карбид каль­ция получите орто- и пара-бромнитробензолы.

3.Всеми возможными способамиполучить этилбензол.

4. Циклогексан Pd, 300 °С А СН3С1, А1С13 В Вг2, FeBr3 D

Осуществить данное превращение. С

5. Составьте схему получения полистирола из ацетилена и любых неоргани­ческих реагентов. Напишите уравнения всех необходимых превращений, назовите образующиеся продукты реакций.

***Урок 3.***

**Тема. Зачёт по теме «Арены».**

***Цель:1.*** Обобщить и закрепить знания учащихся, полученные на предыдущих уроках;

Методы обучения: беседа с учащимися

Средства обучения: таблица «Строение бензола», модели молекул, карточки с тестом, вопросами к зачёту,

**Вопросы к зачёту.**

1. Чем обусловлена ароматичность бензола?
2. Записать уравнения реакций, подтверждающие наличие у бензола свойств непредельных углеводородов.
3. Записать уравнения реакций, подтверждающие наличие у бензола свойств предельных углеводородов.
4. Чем по свойствам отличаются гомологи бензола от бензола?
5. Правила ориентации при электрофильном замещениив бензольном кольце
6. Какие реакции у аренов протекают легче: присоединения или замещения? Почему?
7. Рассмотрите строение молекулы бензола и толуола. В чём их сходство и различие? Легче или труднее будут вступать гомологи в реакции? Почему?
8. Какие реакции лежат в основе получения бензола и его гомологов? Напишите уравнения этих реакций.
9. Задача. Сколько бензола надо подвергнуть нитрованию для получения 52,5г нитробензола, если выход продукта 85% от теоретически возможного?
10. Следующие соединения подвергли бромированию с образованием монобромпроизводного:
11. а) мeтa-ксилол; б) орто-хлорнитробензол;
12. в) пара-нитротолуол; г) орто-метилбензойная кислота;
13. д) 2,6-динитротолуол; е) 2,4-диметилбензойная кислота.
14. Преимущественного образования каких продуктов реакции следует ожидать в каждом случае? Приведите их структурные формулы, назовите.
15. Составьте схемы реакции окисления подкисленным раствором перманганата калия боковых цепей следующих ароматических углеводородов:  
    а) толуола; б) орто- и пара-ксилолов;

в) этилбензола; г) кумола.

1. Составьте схему реакции полимеризации стирола.
2. Гомолог бензола имеет плотность паров по водороду, равную 46. Напишите его структурную формулу, укажите тривиальное название.
3. Ароматический углеводород обесцвечивает бромную воду, способен полимеризоваться, плотность его паров по воздуху составляет 3.586. Напишите струк­турную формулу углеводорода, укажите тривиальное название.
4. Углеводород состава C9H10 не обесцвечивает бромную воду, в присутст­вии катализатора (Fe) способен образовать только два монобромпроизводных. Напи­шите структурную формулу углеводорода и продуктов реакции его бромирования, дайте названия всем участвующим в реакции соединениям.

Некоторый углеводород горит на воздухе коптящим пламенем, не обес­цвечивает бромной воды, но взаимодействует с подкисленным раствором перманга-ната калия, образуя при этом двухосновную карбоновую кислоту. Приведите возмож­ные изомеры соединений, которые соответствуют указанным условиям, если извест­но, что плотность паров данного углеводорода по воздуху составляет 3.655.

Можно провести контрольную работу.

Билет № 1

1. Что такое «сопряженная система»? Чем объясняется ее устойчивость?
2. Составить «цепочку» превращений. Формулы веществ только структурные!

Br2(1моль)

С6Н6 — С6Н12 — С6Н6 — С6Н5-С2Н5 + Назвать все реакции и все вещества!

3. При нитровании 15,6 г бензола получено ровно 20 гнитробензола. Сколько % составляет этот выход от теоретически возможного?

Билет № 2

1. Каковы свойства толуола? Чем они объясняются?

+ 1 моль Вг2; катализатор

1. Этилбензол + 3 моль HNO3 Составить урав­нения, уточнить условия, назвать продукты, объяснить направление протекания реакций.
2. При тримеризации ацетилена получили 93,6 г бензола, что составляет 60 % от теоретического. Какой объем ацетилена был израсходован?

Билет № 3

1. Реакция СВ. Лебедева: уравнение, условия, значение.

+ CI2; свет

2. Бензол

+ С12; кат. FeCl3

Составить уравнения реакции, объяснить направление протекания, назвать продукты реакций.

1. Найдите массу трибромтолуола, полученного при действии 96 г Вг2 на 9,2 г толуола.

Билет № 4

1. Что такое «ароматическая связь»? Схема.

2. Составить уравнения реакций:



С2Н5

+ Br2 (1 моль);

+ HN03 (1 моль);

+ СН3С1 (1 моль);

+ ЗН2; t °

3.Какова масса циклогексана, полученного при реакции 15,6 г бензола и 20,2 л водорода?

Билет № 5

1. Какие практические факты доказывают правильность формулы Кекуле, а какие ее опровергают?
2. Составьте уравнения реакций:



С2Н5

+ Вг2 (3 моль)

+ HNO3 (3 моль)

+ СН3С1 (3 моль)

3. Найдите массу и объём хлора необходимого для получения 93 г гексахлорана .