

Тема № 10

Ароматические углеводороды и их производные

Учебные вопросы:

- 1. Понятие ароматичности. Номенклатура. Изомерия.**
- 2. Способы получения. Физические и химические свойства. Механизм электрофильного замещения. Правила ориентации заместителей в бензольном ядре.**
- 3. Химические свойства и применение важнейших производных бензола. Полициклические ароматические углеводороды.**

Литература

1. Артеменко А. И. Органическая химия: Учебное пособие. – М.: Высш. шк., 2003. – С. 371-461.
2. Новоселова Е.В., Андреева Л.Н. Органическая химия, Ч. II: Учебное пособие. – Новогорск.: Изд-во АГЗ, 2004. – С. 4-85.

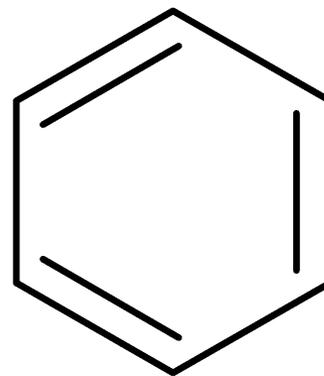
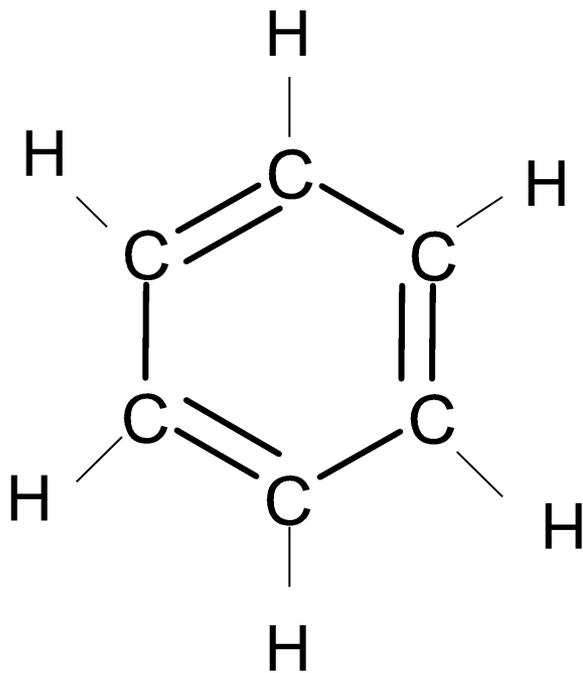
Ароматические соединения (или арены)

– это большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых *содержат устойчивую циклическую группировку, обладающую особыми физическими и химическими свойствами.*

Бензол (или бензен), соединение состава C_6H_6 – родоначальник обширного ряда углеводородов, которые называют *ароматическими.*

Бензол

Открыт в 1825 г. М. Фарадеем в светильном газе, из которого он выкристаллизовался при охлаждении. Строение молекулы бензола установлено в 1865 г. немецким химиком А. Кекуле:

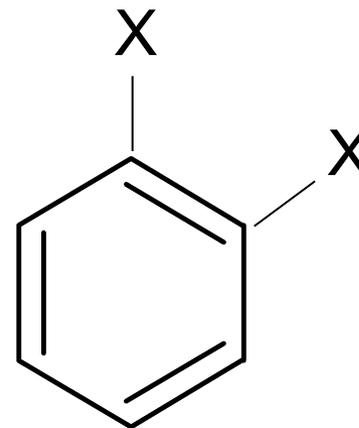
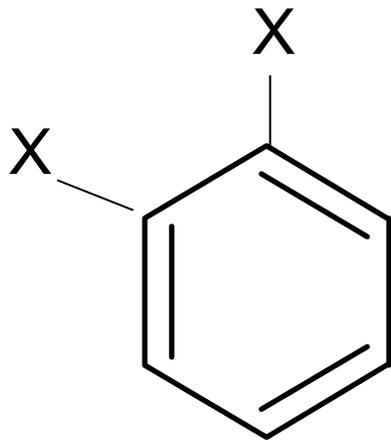


**Предложенная формула опиралась
на следующие факты:**

- а) бензол и его гомологи имеют общую формулу $C_n H_{2n-6}$, что обозначает наличие в бензоле 3х двойных связей;**
- б) в бензоле равноценны все атомы С, так же, как и Н.**

**В то же время эта формула не отвечала
на следующие вопросы:**

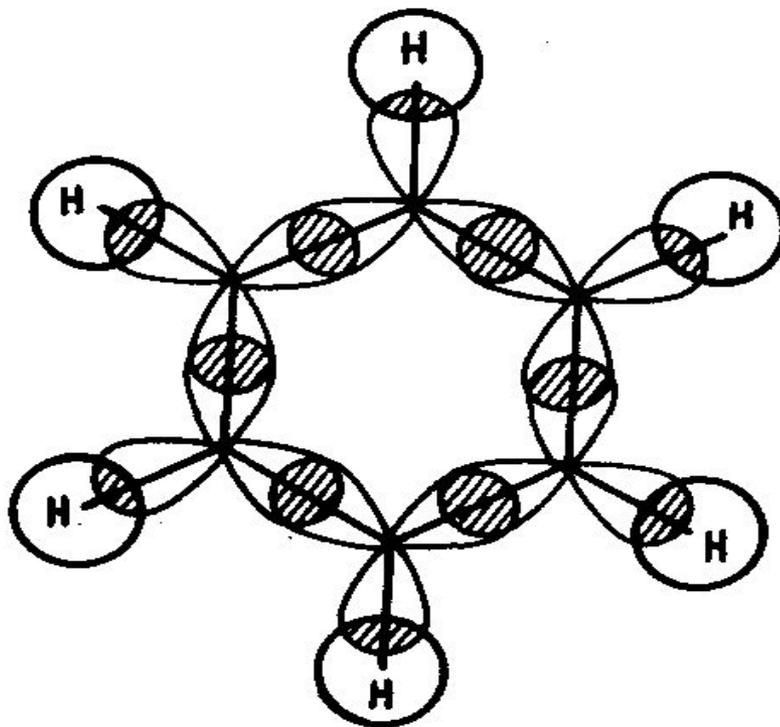
- а) почему бензол вступает преимущественно в реакции замещения, а не присоединения;**
- б) почему длины всех связей С - С в молекуле бензола одинаковы;**
- в) почему существует только один о - изомер дизамещенных бензола**



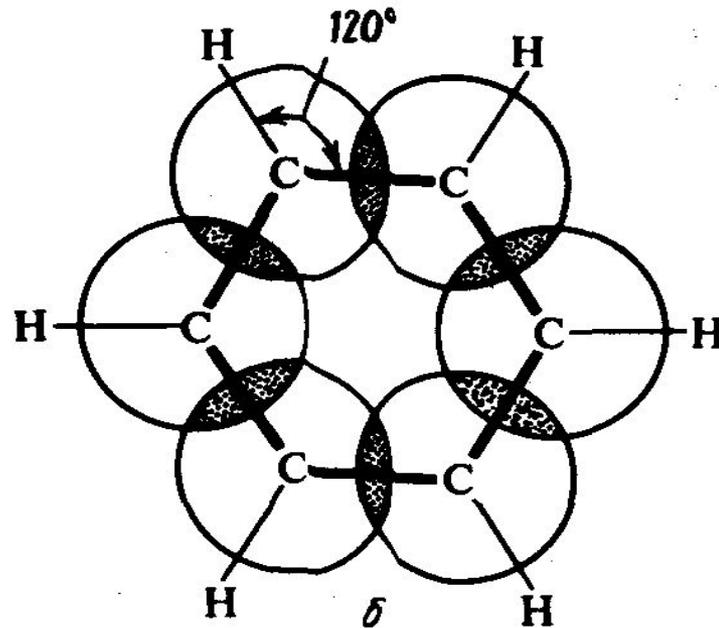
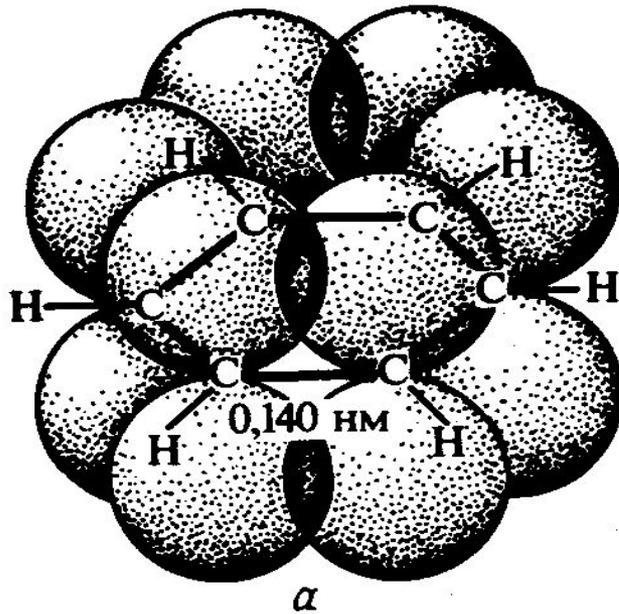
в) *почему существует только один **o** - изомер* дихаломещенного бензола.

Только в начале XX столетия
при использовании физических и расчетных методов
квантовой химии,
была установлена *структура молекулы бензола.*

Молекула бензола имеет строение **плоского правильного шестиугольника** с длиной сторон 0,140 нм. В одной плоскости с кольцом лежат и 6 связей С - Н, образующих с ребром шестиугольника угол, равный 120° . Атомы С в молекуле бензола находятся в состоянии **sp_2 – гибридизации и образуют по 3σ – связи** (с двумя атомами С и одним атомом Н).

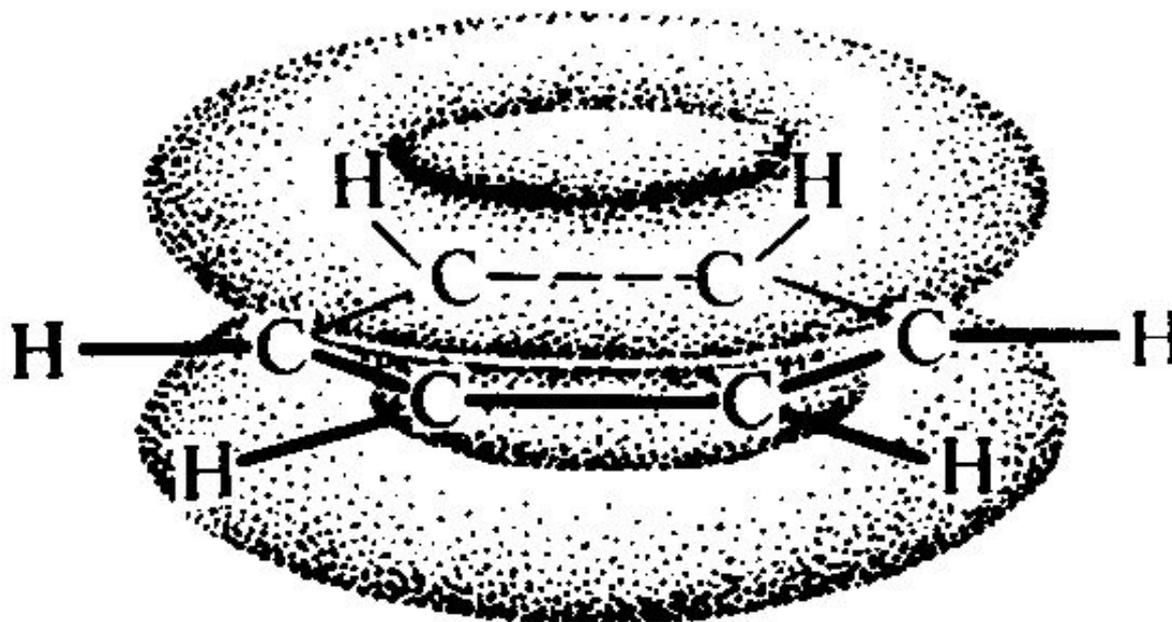


Четвертая негибризованная $2p$ – орбиталь атома С, ось которой перпендикулярна плоскости бензольного кольца, перекрывается с $2p$ – орбиталями двух соседних атомов С (справа и слева):

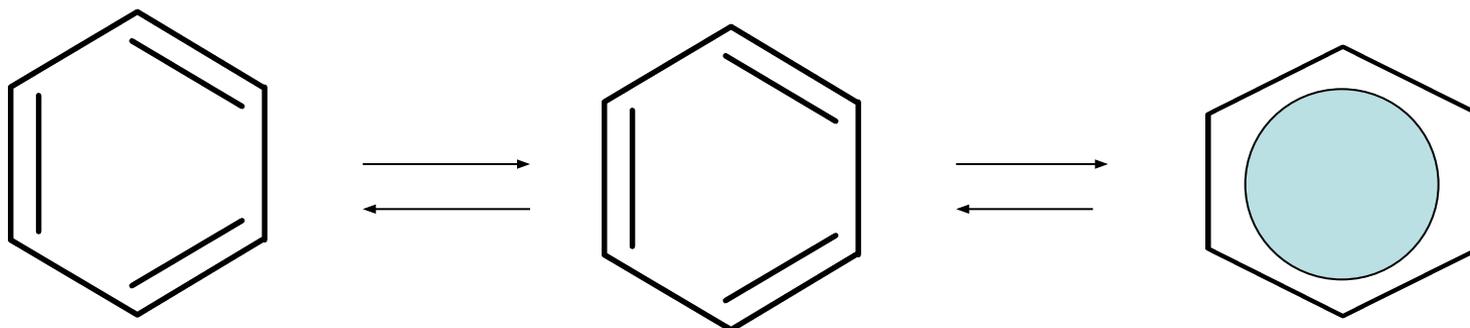


В результате образуется **единая замкнутая π – электронная система**

Две области **наибольшей π – электронной плотности** расположены по обе стороны кольца (в области всех δ – связей)



Таким образом, истинное строение бензола является **мезомерным** – промежуточным между крайними возможностями, изображаемыми формулами Кекуле:



Понятие «ароматичности»

Главная особенность ароматических углеводородов -
равномерное распределение
 π – электронной плотности в молекуле.

Немецкий химик – теоретик Э. Хюккель
вывел правило (1931 г.):

ароматическими могут быть

- 1) плоские циклические соединения,**
- 2) имеющие сопряженную систему π – электронов,**
- 3) если число этих электронов равно $4n + 2$**
(где $n=0, 1, 2, 3 \dots$).

(Это правило строго выполняется только
для моноциклических соединений.)

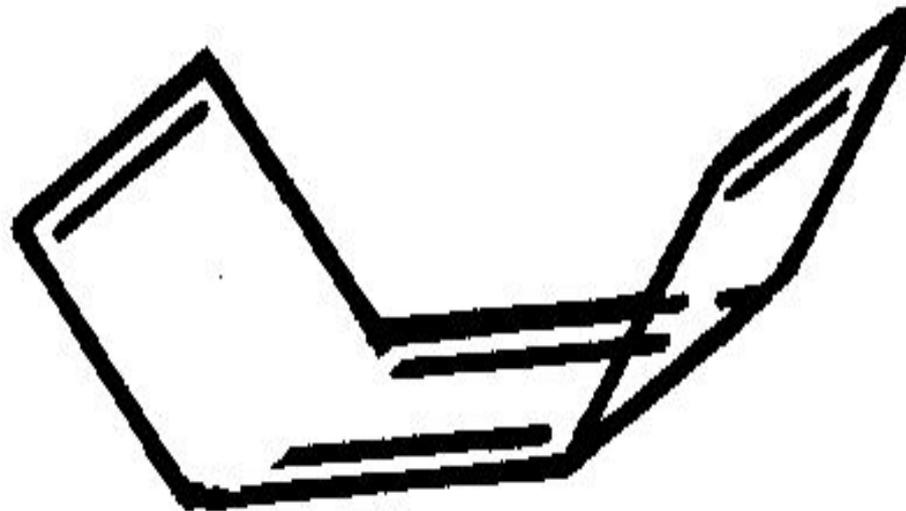
Молекулы ароматических соединений должны обязательно иметь *плоское строение*.

Если это условие не выполняется,

то **круговое сопряжение**

π – электронов нарушается,

как, например, в молекуле *циклооктатетраена*:

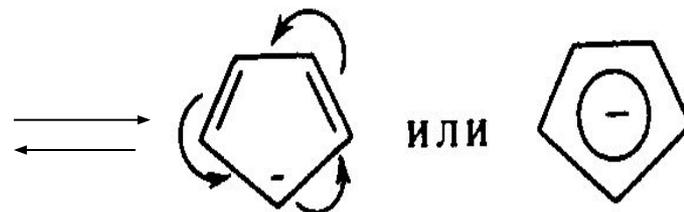
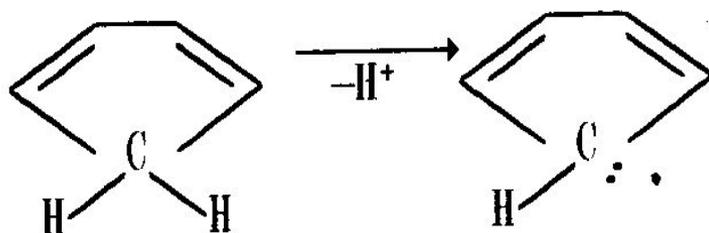


Примеры ароматических соединений



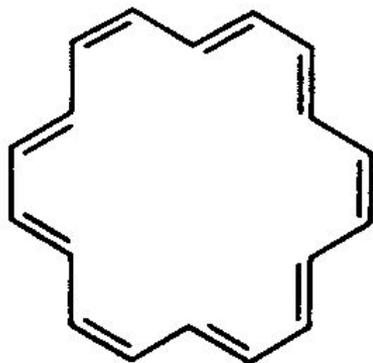
катион

циклопропенилия:



циклопентадиен

циклопентадиенильный анион

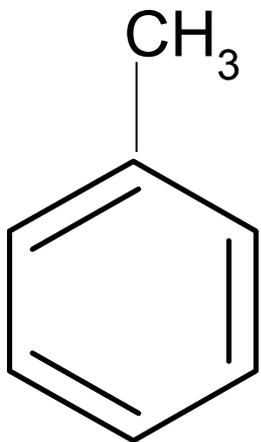


**аннулен (циклооктадеканонаен), -
ароматическая система,
содержащая 18 π – электронов.**

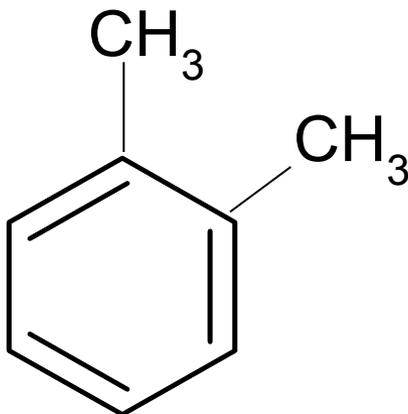
Номенклатура.

Общее систематическое название
ароматических углеводородов – **арены**.

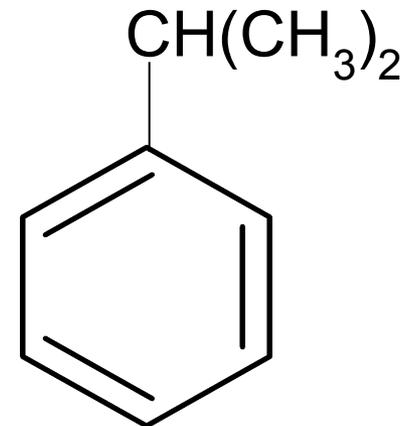
Наряду с систематическими широко используются
тривиальные названия:



Метилбензол – **толуол**



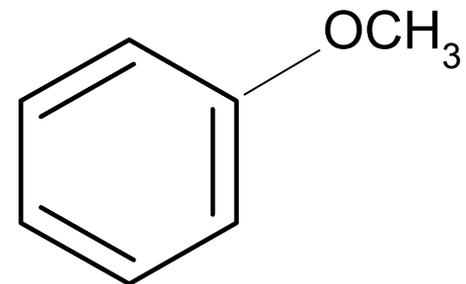
Орто – диметилбензол – **ксилол**



Изопропилбензол – **кумол**



Винилбензол – **стирол**



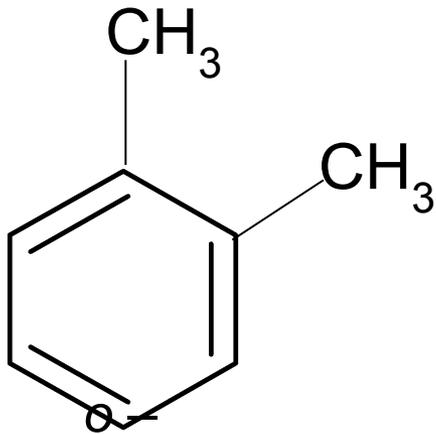
Метоксибензол – **анизол**

Изомерия

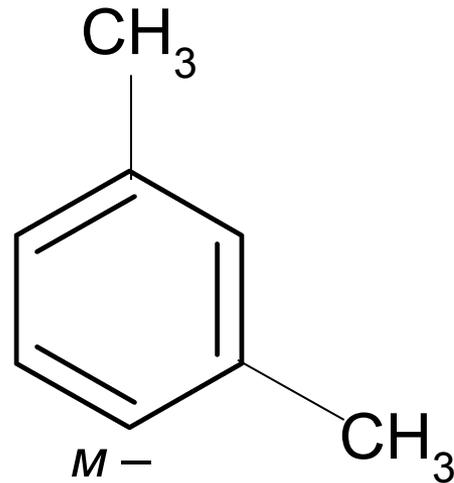
Общая формула гомологов бензола $C_n H_{2n-6}$

Все 6 атомов Н в молекуле бензола совершенно одинаковы.
Поэтому существует только один метилбензол – *толуол*:

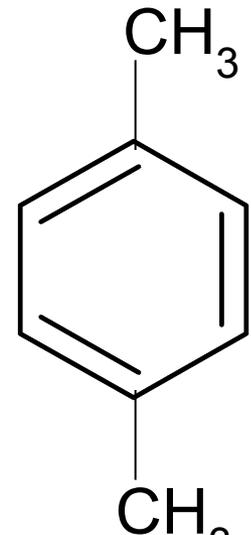
При замещении 2 атомов Н на группы $-CH_3$
образуются 3 изомера – *ксилолы*



диметилбензол
1,2 –
диметилбензол
(*o* – ксилол)



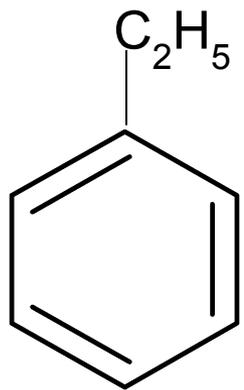
диметилбензол
1,3 –
диметилбензол
(*m* – ксилол)



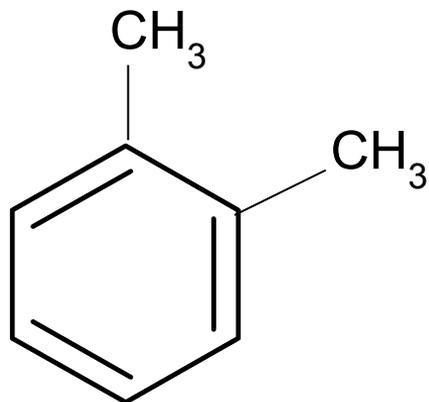
p – диметилбензол
1,4 – диметилбензол
(*p* – ксилол)

Изомеры могут отличаться природой и положением заместителей одновременно.

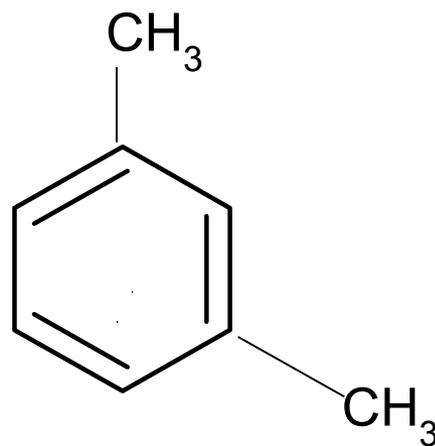
Арен состава C_8H_{10} может иметь 4 изомера:
1 этилбензол и 3 диметилбензола (*о*–, *м*– и *п* – изомеры):,



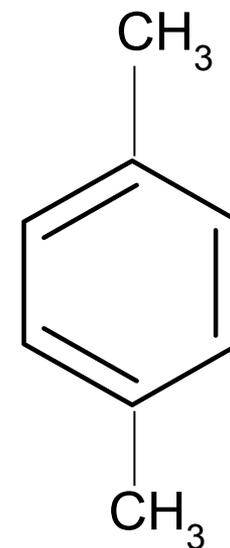
этилбензол



о – ксилол

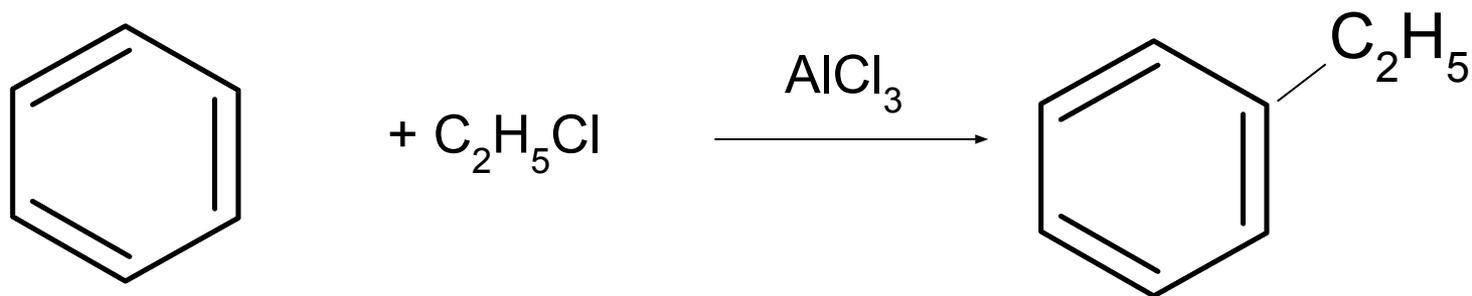


м – ксилол



п – ксилол

4) реакция Фриделя – Крафтса:



5) синтез из солей ароматических кислот:



бензоат натрия

Физические свойства.

Низшие члены гомологического ряда бензола – чаще

жидкости со

своеобразным запахом,

нерастворимые в воде, но хорошо - во многих органических растворителях.

Горят ярким коптящим пламенем.

С повышением молекулярной массы увеличивается

температура кипения (и плавления),

которая находится в зависимости от строения

ароматических углеводородов

Химические свойства.

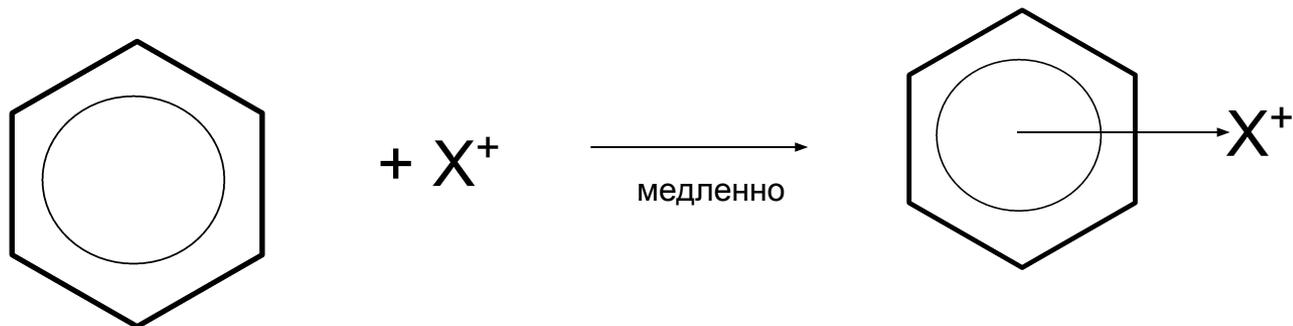
Для ароматических углеводородов наиболее характерны **реакции замещения**,
в меньшей степени –
реакции присоединения, протекающие в особых условиях,
а также - реакции окисления

Реакции электрофильного замещения (S_E).

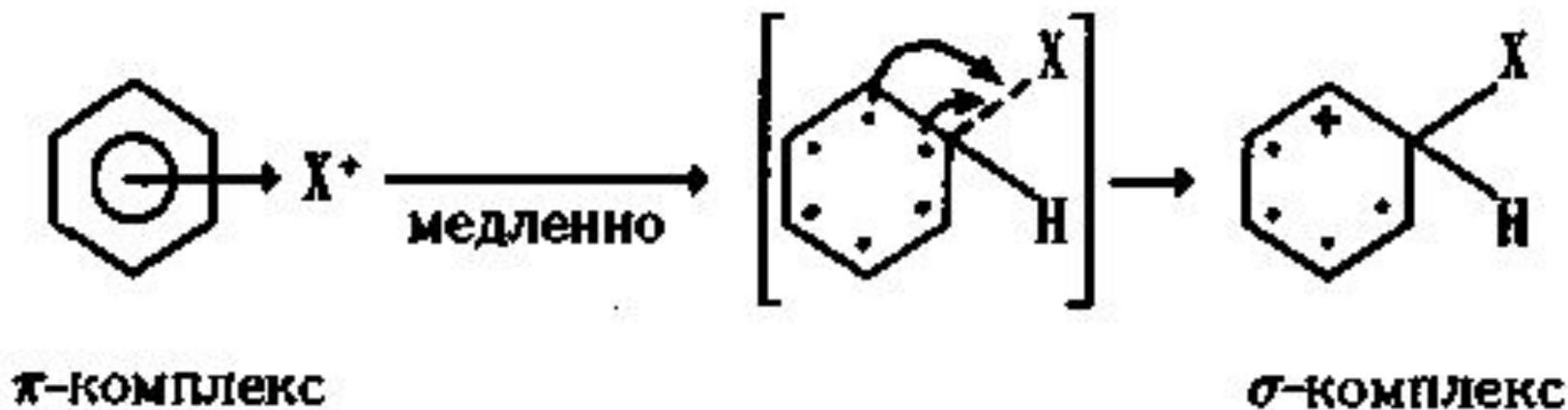
Подвижные π – электроны, экранирующие бензольное кольцо,
способны активно взаимодействовать
с атакующими электрофильными реагентами

Механизм реакции электрофильного замещения
в ароматическом ряду
носит в большинстве случаев *ионный* характер
и является *трехстадийным*.

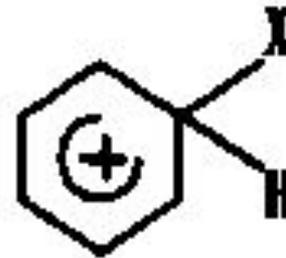
Первая стадия - образование π – комплекса



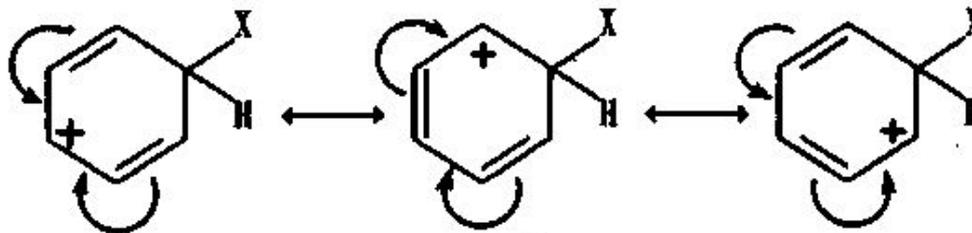
Вторая стадия - переход π – комплекса в σ – комплекс



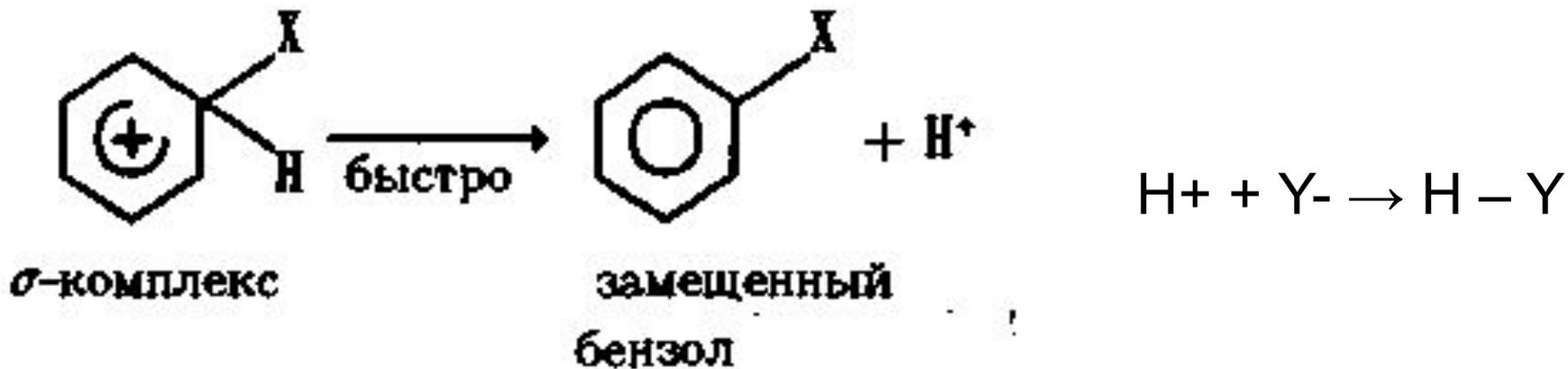
В общем виде σ – комплекс:



Или в виде пентадиенильного катиона:



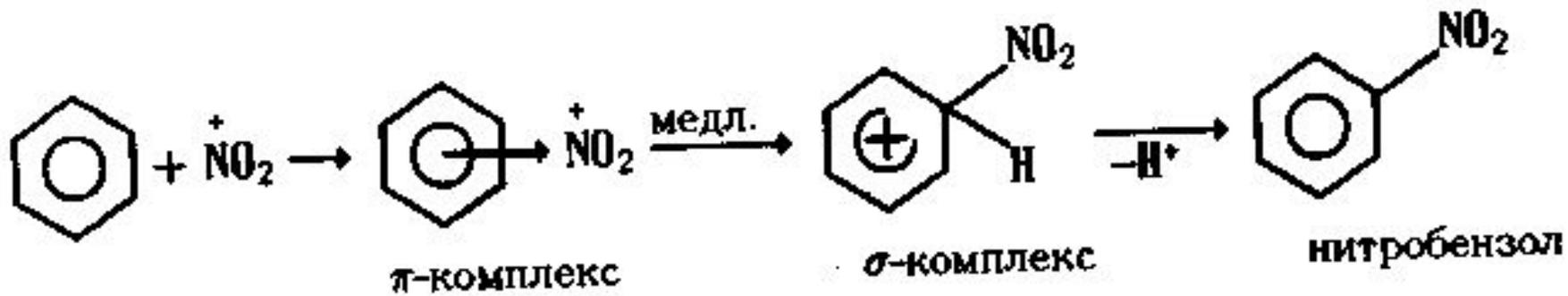
Третья стадия – быстрое отщепление протона (H^+)



Галогенирование

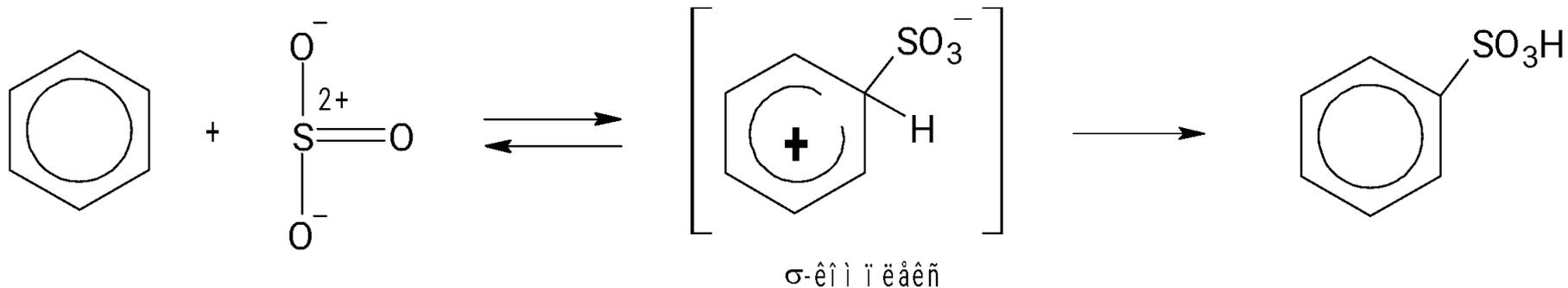
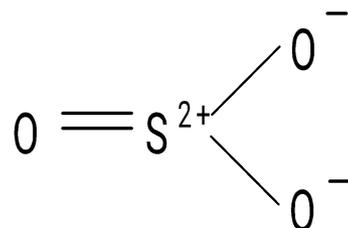


Нитрование



Сульфирование

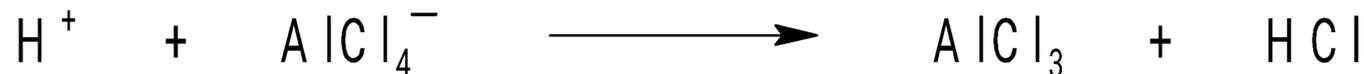
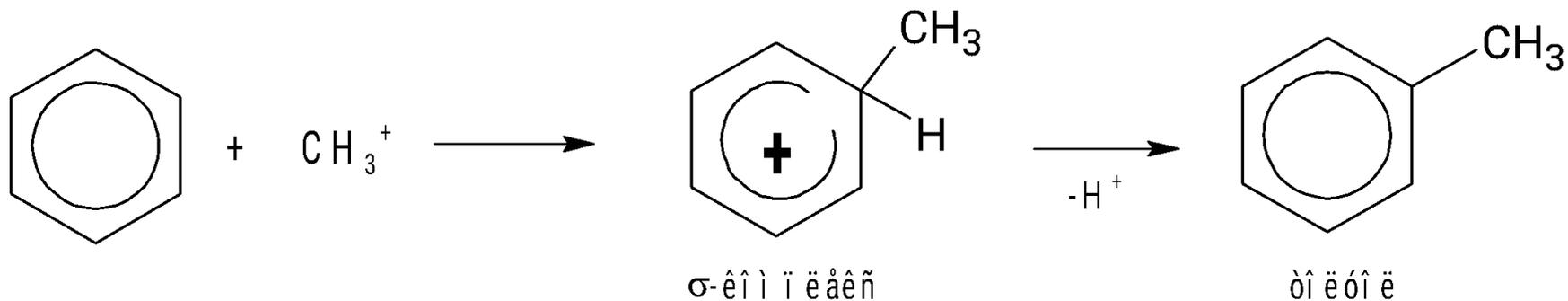
Активный электрофильный агент в реакции сульфирования - оксид серы (VI)



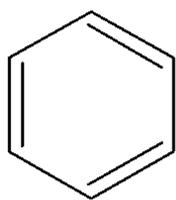
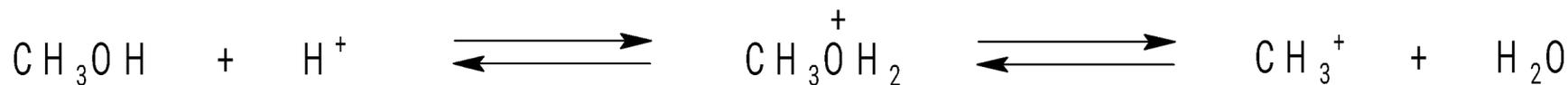
Бензолсульфокислота

Алкилирование и ацилирование (реакции Фриделя-Крафтса)

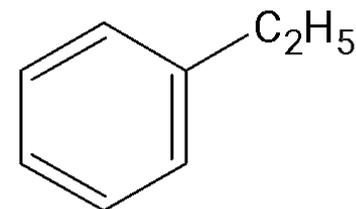
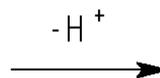
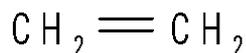
Катализатор – безводный AlCl_3



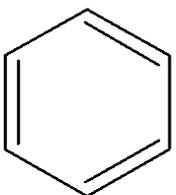
Вместо галогеналкилов в качестве алкилирующих средств применяют также непредельные углеводороды и спирты. В этом случае в качестве катализатора используют минеральные кислоты.



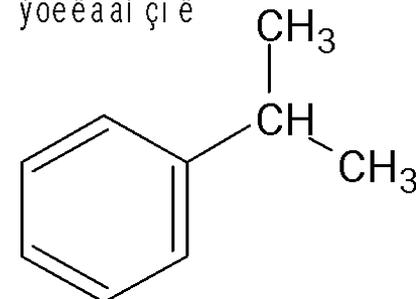
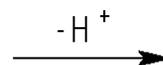
+



ýòèèááí çí ë

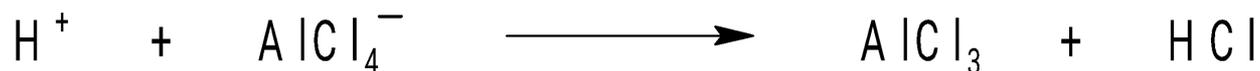
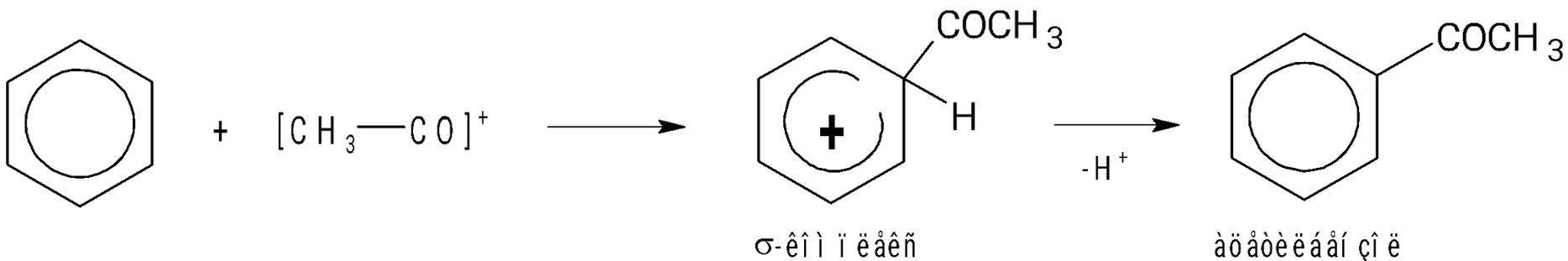
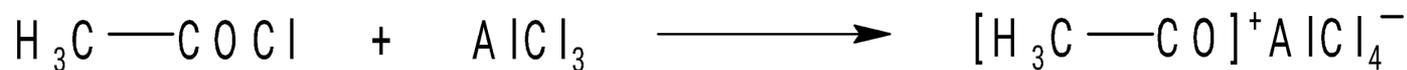


+



èçí î ðí î èèááí çí ë
(êóí î ë)

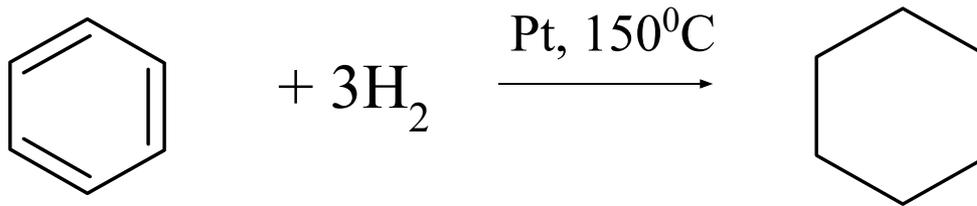
Ацилирование – введение в молекулу органического соединения ацильной группы.



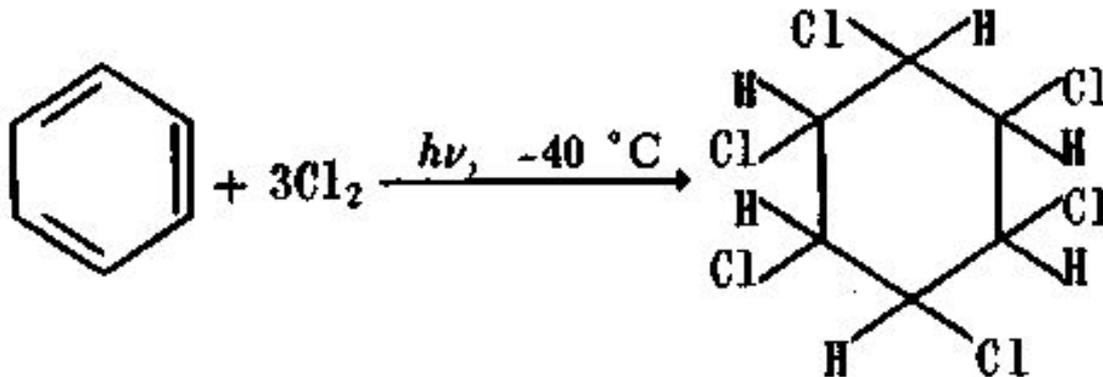
Реакции присоединения.

Эти реакции *не характерны* для бензола, поэтому они протекают только в особых условиях (высокая температура, облучение ультрафиолетовым светом, катализатор)

1) гидрирование бензола с образованием циклогексана

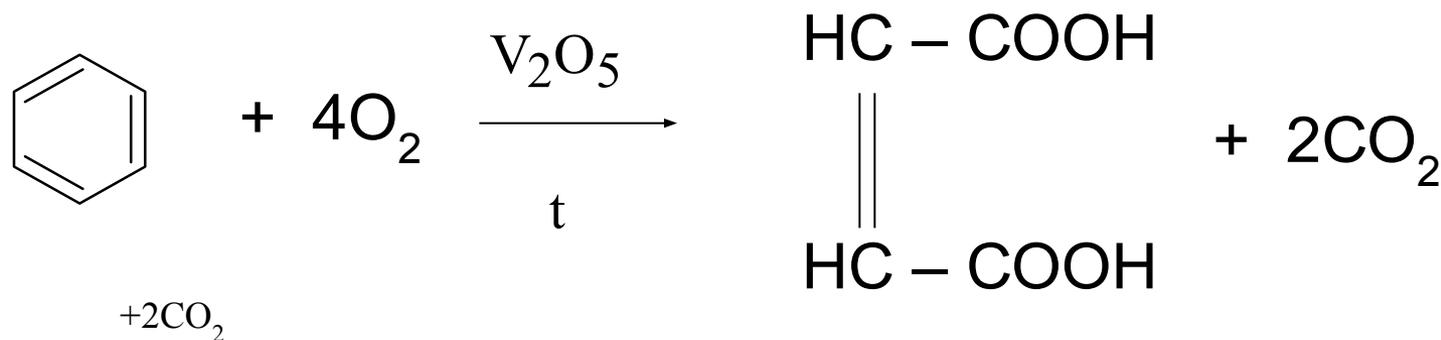


2) Хлорирование бензола с образованием гексахлорциклогексана (гексахлорана):

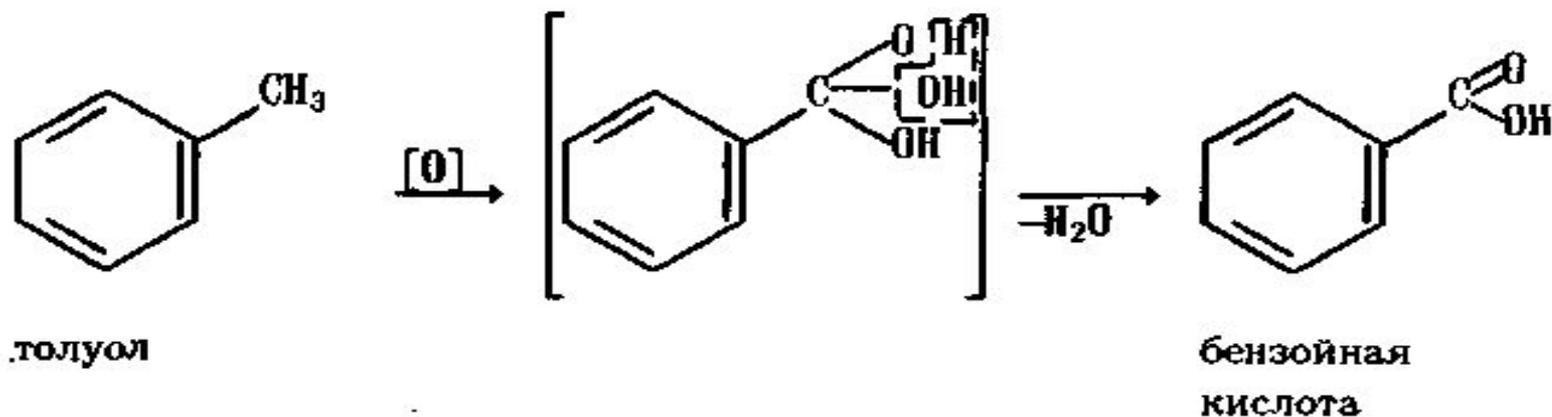


Реакции окисления.

Бензол окисляется только при воздействии сильных окислителей (например, кислорода воздуха при высокой температуре в присутствии V_2O_5):



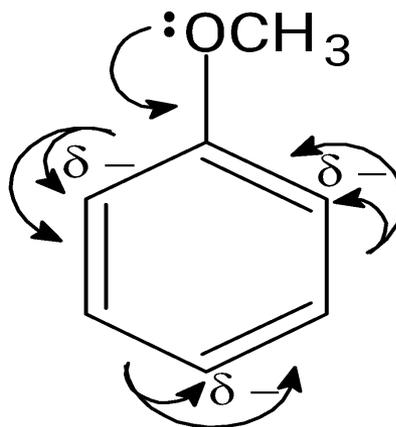
Гомологи бензола окисляются легко:



Эффекты заместителей при электрофильном замещении

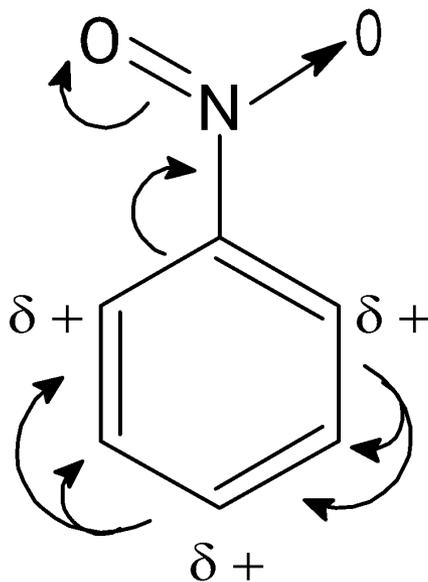
Ориентирующее влияние заместителей

1. Заместители первого рода
(активирующие орто-, пара- ориентанты) :
-OH, -OR, -OCOR, -SH, -NH₂, -NHR.



2. Заместители (дезактивирующие второго рода (дезактивирующие *мета*-ориентанты) :

$-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{NO}_2$.

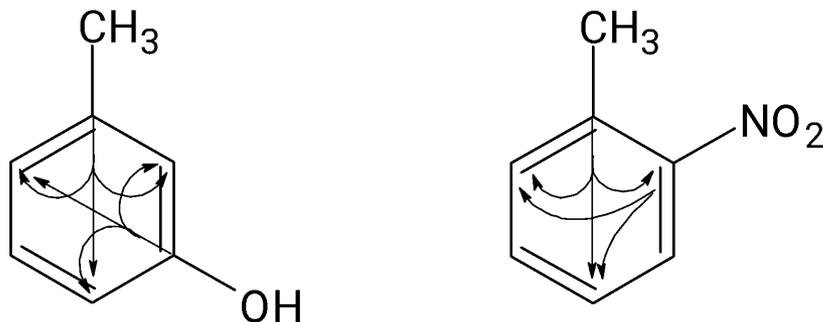


3. Заместители третьего рода (дезактивирующие *орто*-, *пара*-ориентанты)

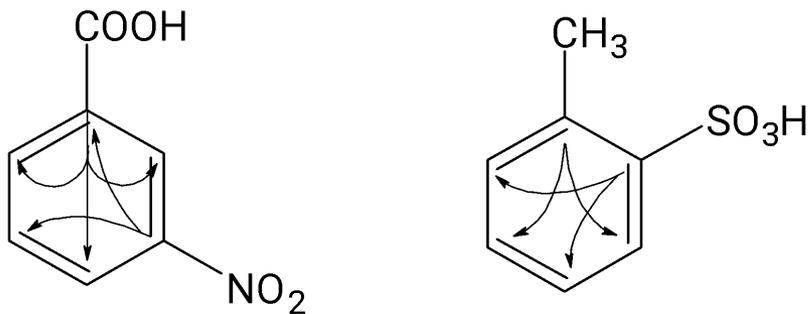
– (галогены).

Согласованная и несогласованная ориентация.

Согласованная ориентация - в случае, если 2 заместителя одного рода находятся в *мета*-положении друг к другу (или разного рода – в *орто*- или *пара*-положениях):



Если 2 заместителя одного рода находятся в *орто*- или *пара*-положении друг к другу (или разного рода – в *мета*-положении), то происходит **несогласованная ориентация**:



Влияние заместителей, находящихся в ядре, на электрофильное замещение

Активирующие (<i>o</i> - и <i>p</i> - ориентанты)	Деактивирующие (<i>m</i> - ориентанты)	Деактивирующие (<i>o</i> - и <i>p</i> - ориентанты)
-OH	-CN	Галогены
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-COOH	
-OR	-COOR	
-NHCOR	-CHO	
-Акрил	-COR	
-Арил	-NO ₂	
	-SO ₃ H	
	-SO ₂ OR	