

Лекція №10

Тема: Ароматичні вуглеводні.

План

1. Класифікація. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи вивчення бензолу та його гомологів.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.
5. Механізм електрофільного заміщення в ароматичному ядрі.
6. Замісники першого та другого роду. Правило орієнтацій.

1. Першими представниками являються сполуки зі специфічним запахом – ароматичні вуглеводні.

Ароматичні вуглеводні – карбоциклічні сполуки, в молекулах яких присутнє специфічне угруповання атомів вуглецю, яке називається бензольним ядром.

Це угруповання атомів одержало таку назву від назви першого члена гомологічного ряду цих речовин – бензолу.

Загальна формула аренів: C_nH_{2n-6} . Арени, які є ненасиченими сполуками, на відміну від алкенів, легко вступають в реакцію заміщення.

Реакції приєднання за кратними зв'язками перебігають погано. Стійкі до дії окисників – хімічні критерії.

Фізичні критерії:

- зменшення або виграш енергії при утворенні циклічної системи з системи з відкритим ланцюгом атомів карбону з тією ж самою кількістю π -електронів.

Система спряжених кратних і одинарних зв'язків: $4n+2$, де $n = 0, 1, 2, \dots$

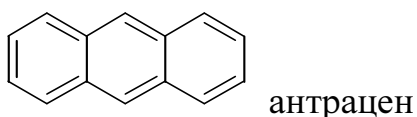
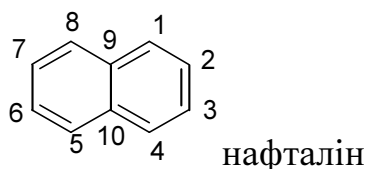
$4n+2$ – кількість узагальнених π -електронів. Правило Хюккеля.

Класифікація. В залежності від кількості бензольних кілець та характеру зв'язків між ними арени поділяють на:

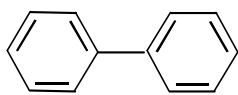
- 1) Моно ядерні ароматичні вуглеводні (C_6H_6 та його гомологи);
- 2) Багатоядерні.

Багатоядерні ароматичні вуглеводні в свою чергу поділяються на :

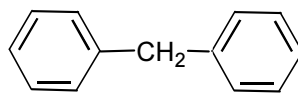
- а) ароматичні вуглеводні з конденсованими бензольними кільцями:



- б) ароматичні вуглеводні з неконденсованими бензольними кільцями:



дифеніл



дифенілметан

Бензол. Бензол вперше виділив у 1825 р. М. Фарадей з рідини, яка утворювалась із світильного газу. У 1865 р. А. Кекуле встановив будову бензолу у вигляді шестичленного циклу з трьома подвійними зв'язками; зв'язки рівноцінні.

Молекула бензолу являє собою правильний шестичленний цикл, у якому всі 6 атомів карбону і 6 атомів водню розміщені в одній площині і утворюють правильний шестикутник з кутом 120° . Довжини всіх С-С-зв'язків однакові – 0,14 нм і мають приблизно середнє значення між довжинами простого (0,154 нм) і подвійного (0,134 нм) вуглецевих зв'язків. Довжини всіх зв'язків Н-С також однакові – 0,108 нм. Бензол є неполярною сполукою. Його дипольний момент дорівнює нулю.

Молекула бензолу компланарна (всі атоми лежать в одній площині).

Делокалізація π -електронів призводить до вирівнювання зв'язків в бензольному кільці та виграшу енергії: $E = 150 \text{ кДж/моль}$ – енергія резонансу. В хімічному відношенні це призводить до значної стійкості до звичайних окислювачів: затруднене приєднання та досить легке заміщення.

Теорія будови органічної сполуки дозволяє мати одну сполуку C_6H_7 (або C_7H_8 , $C_6H_5-CH_3$ – толуол). Відповідно до будови органічних сполук бензол і толуол не мають ізомерів.

Ізомерія гомологів і похідних бензолу зумовлена ізомерією радикалів (замісників), їх кількістю та положенням у бензольному ядрі.

Номенклатура:

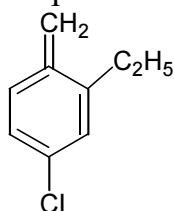
- 1) тривіальна (бензол, толуол, ізопропил-бензол-кумол);
- 2) ІЮПАК (бензол-бензен, толуол-метилбензен, орто-ксилол-1,2-диметилбензен).

Для багатозаміщених бензол нумерацію атомів карбону бензольного ядра починають від старшого замісника:

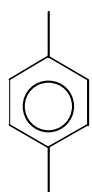


найбільш

старший



1-метил-2-етил-4-хлор-бензен



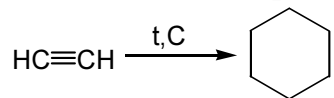
C_6H_5 -радикал-феніл

2. Методи добування:

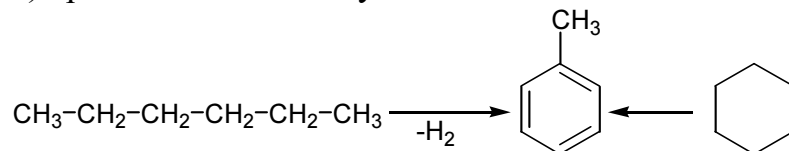
1) природних джерел: нафти, кам'яновугільної смоли;

2) синтетичні методи:

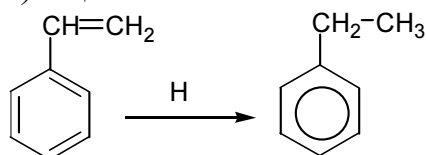
а) з ацетилену (тримеризація):



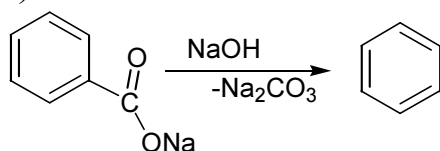
б) ароматизація алкану:



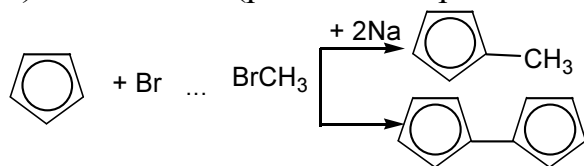
в) з циклоалканів:



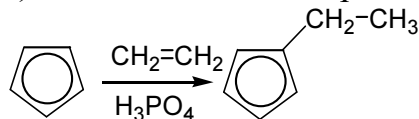
г) сплавлення солей:



д) з гомологів (реакція В'юрца-Фіттіга):



е) методом введення радикалу (реакція Фріделя-Крафтса):



е) ненасичені сполуки стирол отримують дегідрогенізацією етилбензолу над оксидом цинку (ZnO) при $t^0 = 600^0\text{C}$:

3. Фізичні властивості.

Перші члени гомологічного ряду бензолу – безбарвні рідини з характерним запахом. Відносна густина вище ніж у алканів та алкенів. Багатоядерні вуглеводні – тверді речовини (нафталін). За високого вмісту Карбону всі ацени горять кип'ячим полум'ям. Ацени нерозчинні у воді та добре розчинні в органічних розчинниках.

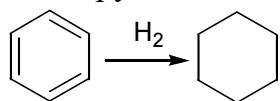
УФ-спектри: поглинають 180-300 нм. Інтенсивність цієї смуги невелика. ІЧ-спектри: 1600-1500 cm^{-1} ;

Деформаційні коливання СН-зв'язків: 3030 cm^{-1} ; у ПМР-спектрах хімічний зсув дорівнює 6,5-8 млн^{-1} .

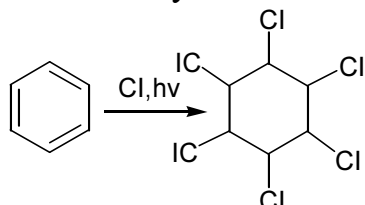
4. Хімічні властивості:

1. Реакції приєднання можливі для бензену:

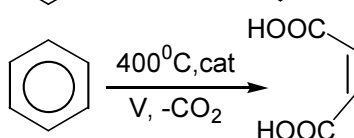
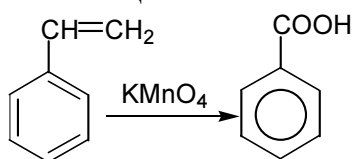
- гідрування:



- галогенування:

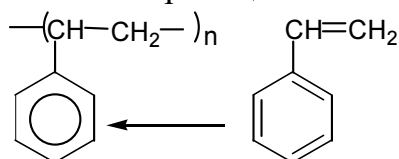


2. Реакції окислення:



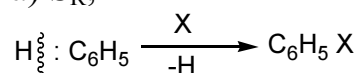
KMnO₄, HNO₃ при звичайних умовах на бензол не діють; при окисленні гомологів бензолу бензольне кільце не затрачується.

3. Полімеризація:

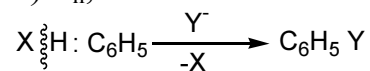


4. Заміщення (3 механізми):

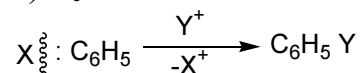
а) S_R;



б) S_N;



в) S_E.

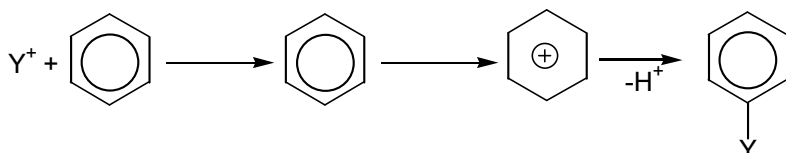
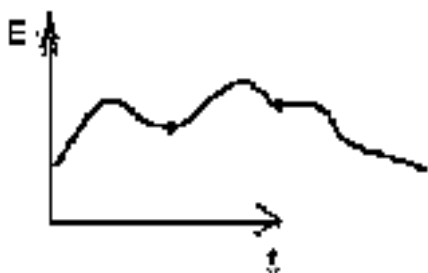


Найбільш характерна реакція електрофільного заміщення.

5. Механізм електрофільного заміщення в ароматичному ядрі:

відповідно сучасним уявленням відбувається у 2 стадії: це має відображення в кінетиці.

Відображення цього процесу:



В першій стадії в бензольному ядрі спостерігається повільне зближення електрофільної частинки з π -електронною орбітальною бензольного ядра. Дія частинки направлена перпендикулярно до площини бензольного кільця і спрямована на π -орбіталі.

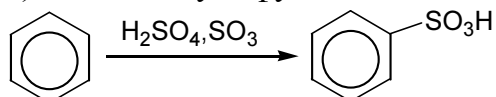
В результаті виникає донорно-акцепторний π -комплекс.

У другій стадії – повільне перетворення π -комплексу в нестійкий σ -комплекс, який являє собою карбонієвий катіон. σ -комплекс утворюється внаслідок приєднання електрофілу X^+ до одного з атомів вуглецю бензольного ядра.

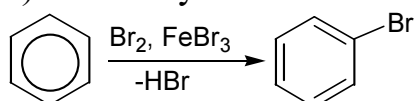
σ -комплекс – це нестійка сполука.

Реакція S_E2 закінчується відщепленням протона H^+ від sp^3 -гібридизованого атома вуглецю, при цьому утворюється бензольний цикл.

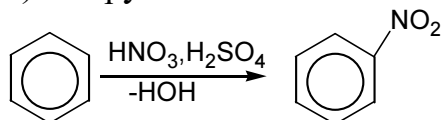
1) Реакція сульфування:



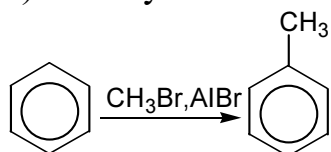
2) Галогенування:



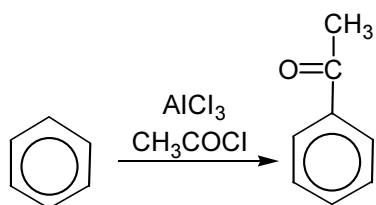
3) Нітрування:



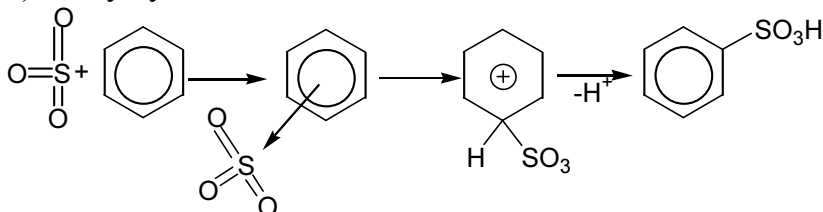
4) Алкілювання:



5) Ацилювання:



6) Оліуму:



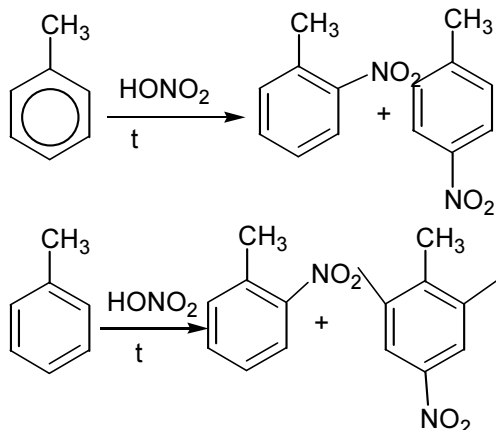
сульфобензол

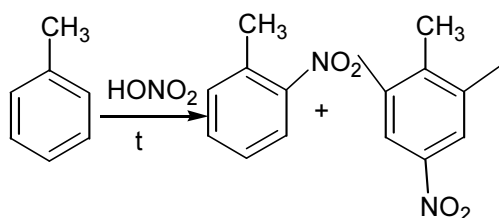
6. Замісники першого та другого роду. Правило орієнтації:

молекула бензолу є симетричною. В ній всі атоми карбону рівноцінні. При утворенні σ -комплексу з однаковою ймовірністю може бути атакованим кожний з атомів карбону. По іншому йде заміщення, коли є замісник. Якщо в бензольному кільці є один замісник, то інший замісник вступає в певне положення по відношенню до першого замісника. Заміщення відбувається за правилом орієнтацій: місце вступу замісника визначається характером вже присутнього в ядрі замісника; природного діючого агента; умовами проведення реакції.

Замісники в бензольному ядрі можна поділити на 2 групи:

- 1) замісники першого роду: електронно-донорні замісники, які мають позитивний індукційний ефект (^+I) та мезомерний (^+M). До них належать такі групи атомів: $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OR$, $-SH$, $-OH$, а також галогени: $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$ (R -вуглеводневий радикал). Замісники першого роду збільшують електронну густину бензольного ядра і поляризують його так, що на атомах вуглецю в орто- і пара-положеннях виникають часткові заряди δ^- . Якщо вже є один замісник першого роду, то другий вводиться легше;
- 2) замісники другого роду: електронно-акцепторні, володіють негативним індукційним (I^-) та мезомерним (M^-) ефектами. До замісників другого роду належать: $-SO_3H$, $-NO_2$, $-CHO$, $-COOH$, $-SOOR$, $-SN$, $-NH_3$, $-NR_3$.





Реакції замісників другого роду відбуваються більш повільніше. Замісник другого роду вводиться гірше, це пов'язано з механізмом реакцій електронного заміщення (S_E).

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991