

Министерство науки и высшего образования РФ ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии



Органическая химия

Лекция

Тема: Ароматические углеводороды. Арены.

τ

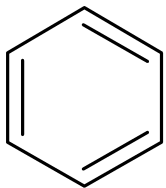
π

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н

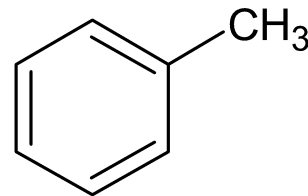
Классификация

- С одним ядром:

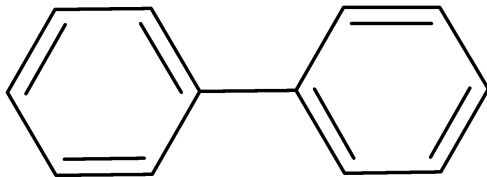
а) чисто ароматические:



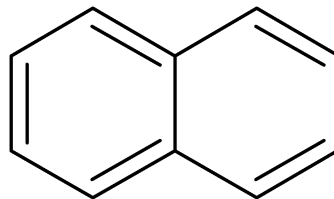
б) жирно-ароматические:



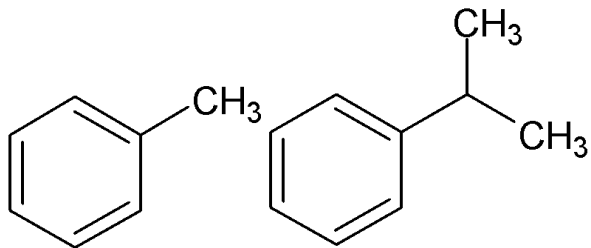
- Многоядерные:



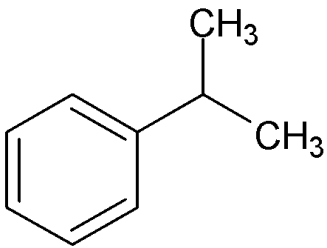
- С конденсированными ядрами:



Номенклатура

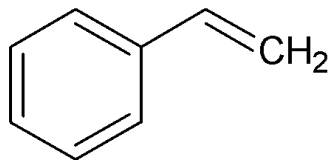


òïëóîë



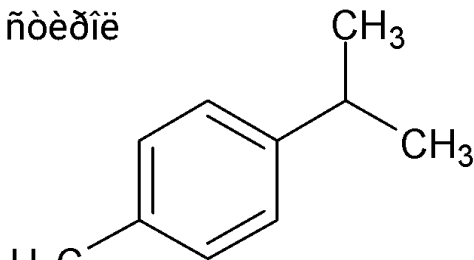
êóîïë

ÈÁĬ



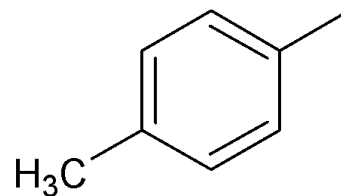
ñòèðîë

> 17 ì ëí . ò/ãĭ ä



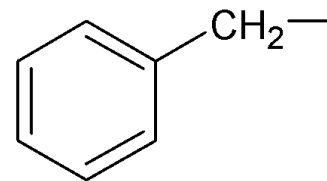
öèîë

4-ì àòèë-1-(2-ì ðĭ ĭ èë)áâĭ çĭ ë

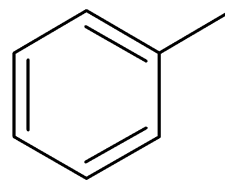


n-òĭëèè

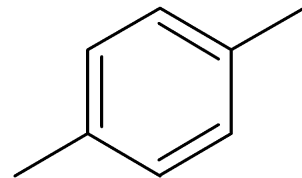
(ĭ -, ĭ -)



áâĭçèè

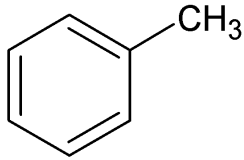


ôâĭëè

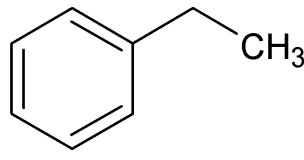


n-ôâĭëèâĭ

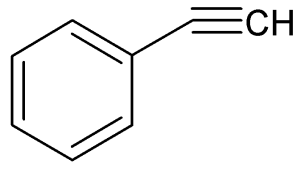
Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова бензол (корень):



толуол



этилбензол

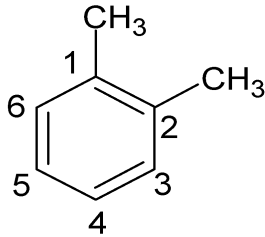


этинилбензол

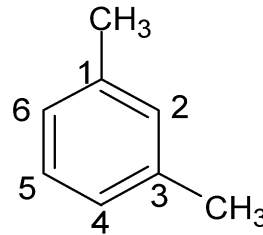
Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны.

Для дизамещенных бензолов $R-C_6H_4-R$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

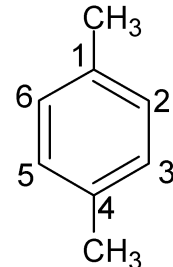
- **орто- (о-)** заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-;
- **мета- (м-)** заместители через один атом углерода (1,3-);
- **пара- (п-)** заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).



1,2-диметилбензол
(орто-)



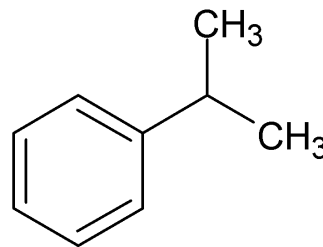
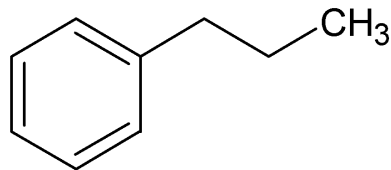
1,3-диметилбензол
(мета-)



1,4-диметилбензол
(пара-)

Изомерия

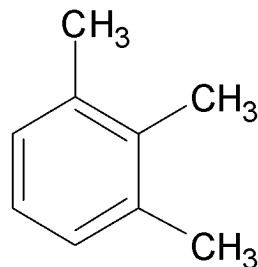
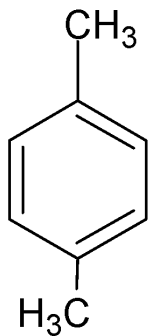
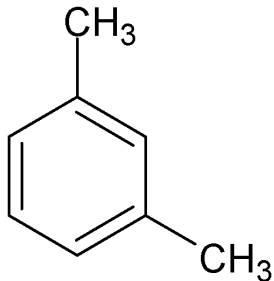
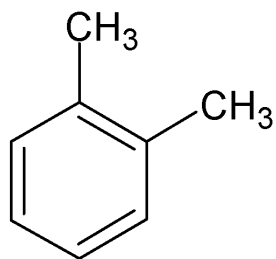
1. Изомерия боковой цепи



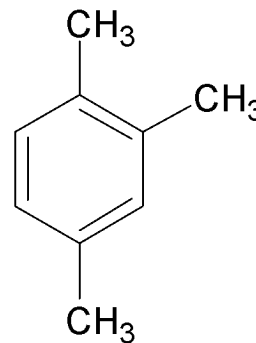
2. Изомерия, обусловленная наличием кольца

а) моно-, пента-, гексазамещенные - один изомер

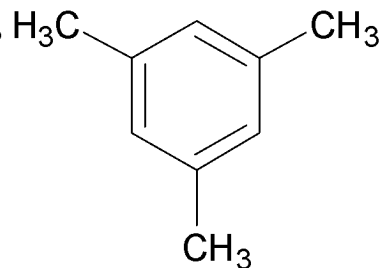
б) ди-, три- и тетра – три изомера



о-хл



м-хл

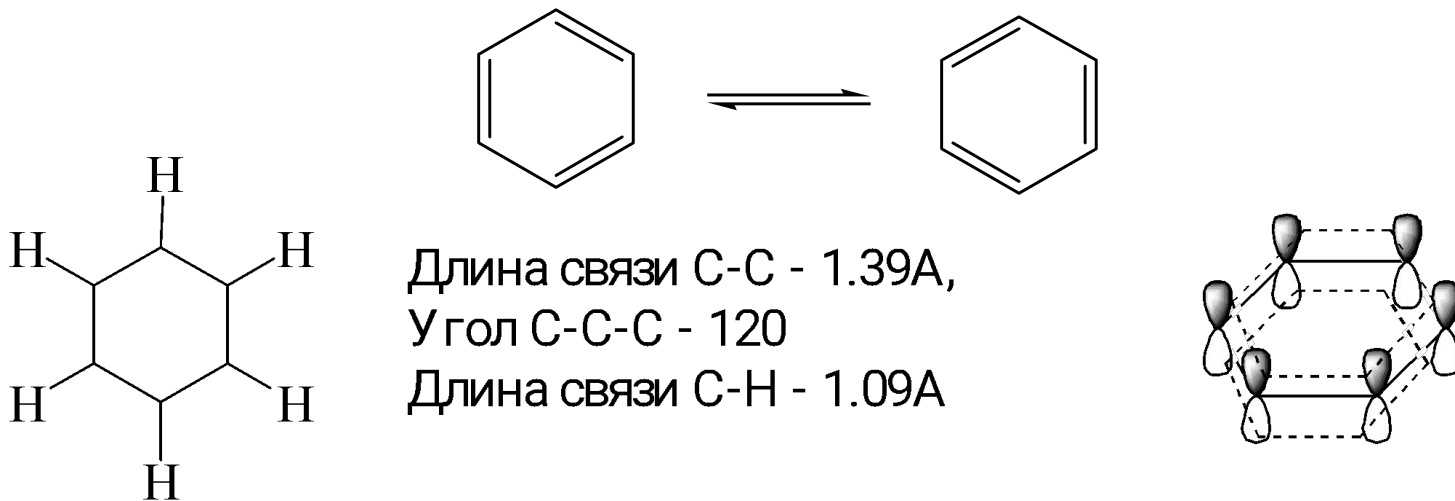


п-хл

Строение бензола

Первый представитель ароматических углеводородов - бензол известен с 1825 г. Впервые его выделил Фарадей из китового жира.

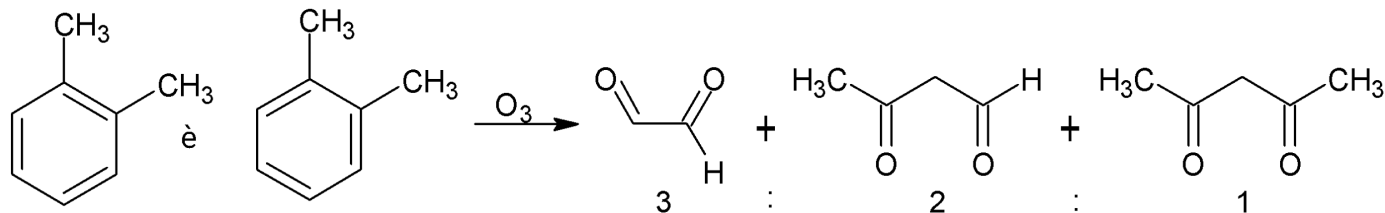
Впервые формулу бензола предложил Кекуле в 1865 г. Современная точка зрения на строение бензола: плоская молекула, атомы углерода которой находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и объединены в правильный шестиугольник.



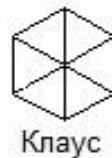
Негибридизованные p-орбитали располагаются перпендикулярно плоскости кольца и при боковом перекрывании образуют единую π -молекулярную орбиталь, расположенную над и под плоскостью цикла (сопряжение p-орбиталей).

Недостатки формулы Кекуле:

Различная длина связей C-C и C=C. Существование двух орто-замещённых изомеров:



Кекуле предполагал, что двойные связи могут «перетекать» по бензольному кольцу (осциллировать).

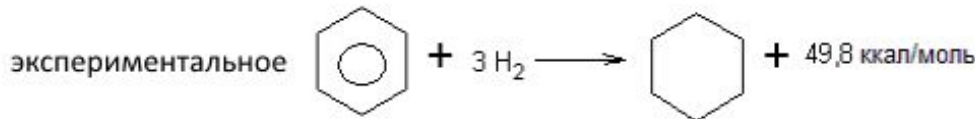
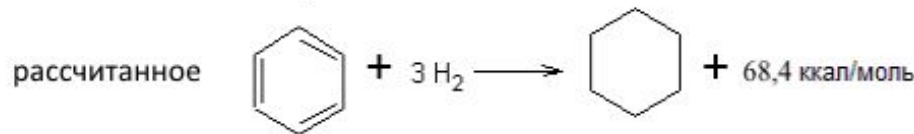
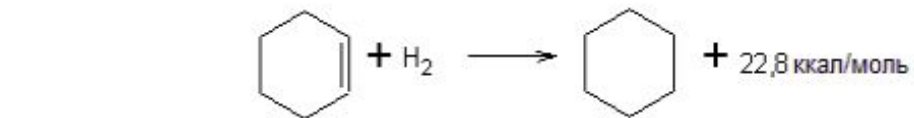


В настоящее время:

1. Бензол — плоская молекула с осью симметрии 6-го порядка.

2. Молекула бензола неполярна и в магнитном отношении симметрична.

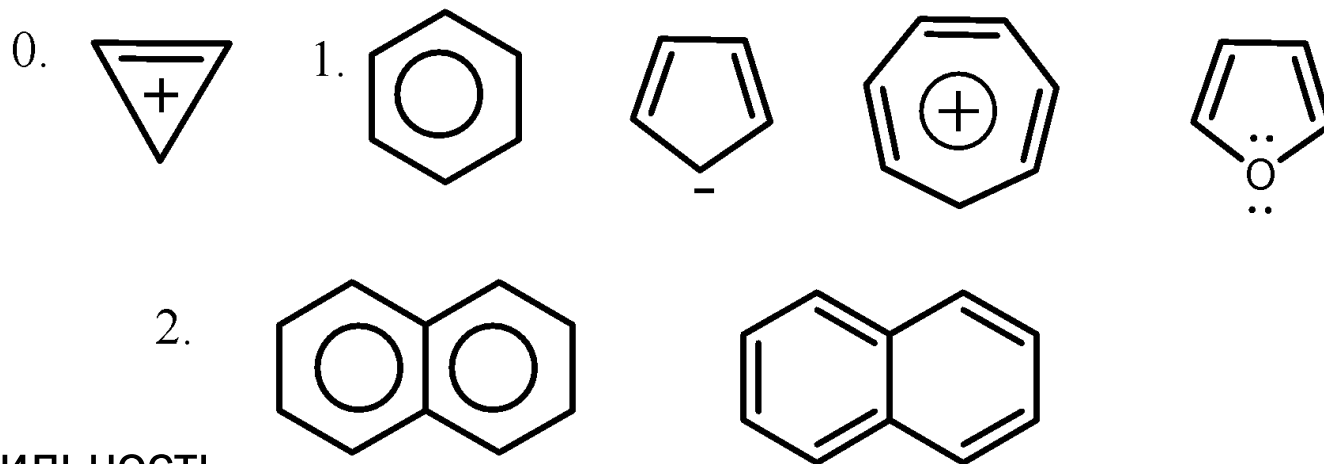
3. Бензол термически более устойчив, чем можно было полагать из формулы Кекуле.



Критерии ароматичности

1. Правило Хюккеля — плоские циклические соединения, содержащие замкнутую систему $(4n+2)$ π -электронов, являются ароматическими

$n=0,1,2,3$ и т. д.



2. Термическая стабильность

3. Планарность кольцевой системы

4. Сдвиг протонов в ЯМР в слабое поле (кольцевой ток)

Строение бензола

Энергия сопряжения 36,6 ккал/моль.

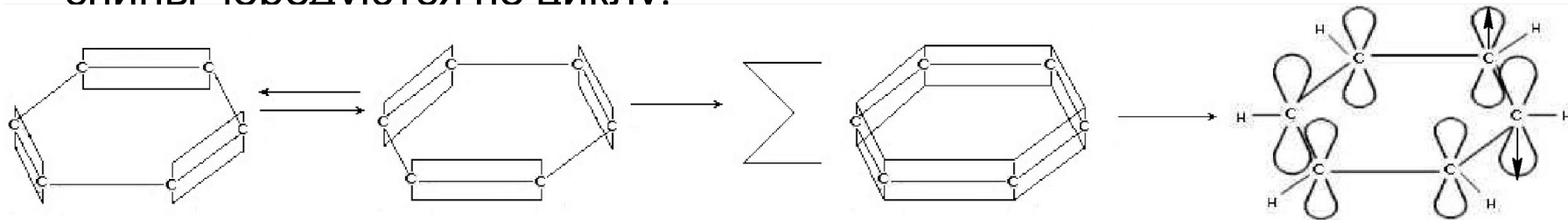
Все атомы С находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

Все длины связей одинаковы: $C-C - 1,39 \text{ \AA}$, $C-H - 1,09 \text{ \AA}$.

Негибридизованные p -электроны каждого атома углерода кольца принимают участие в образовании двух двойных связей.

Следовательно, использование формулы Кекуле носит условный характер.

Оси негибридных p_z -электронов перпендикулярны плоскости σ -связей, спины чередуются по циклу.



Способы получения

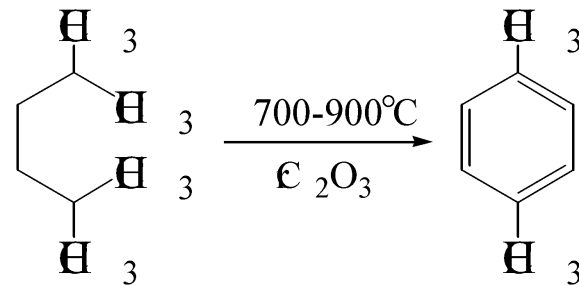
1. Из каменноугольной смолы: (уголь, 1000°C , без доступа воздуха, образуются:)

- а) светильный газ (300м^3 на тонну угля 3-4%), содержит бензол и его производные.
- б) надсмольная вода (NH_3).
- в) каменноугольная смола 3-3,5%.
- г) кокс 75%.

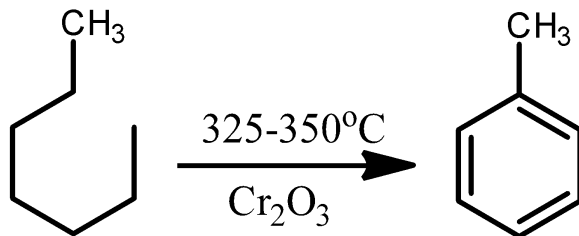
Разгонка каменноугольной смолы:

- I. Лёгкое (карболовое) масло $80-170^{\circ}\text{C}$ — бензол, толуол, ксилол.
- II. Среднее масло $170-230^{\circ}\text{C}$ — фенол, немного крезолов
- III. Креозотовое (тяжёлое) масло $230-270^{\circ}\text{C}$ - крезолы, нафталин.
- IV. Антраценовое (зелёное) масло - $270-340^{\circ}\text{C}$ - нафталин, антрацен и т. д.
- V. Остаток — пек.

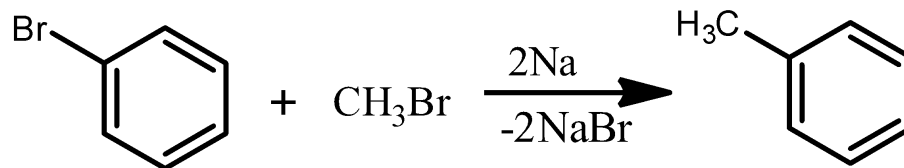
2. Из нефти а) прямая разгонка
 б) ароматизация 700-900°C



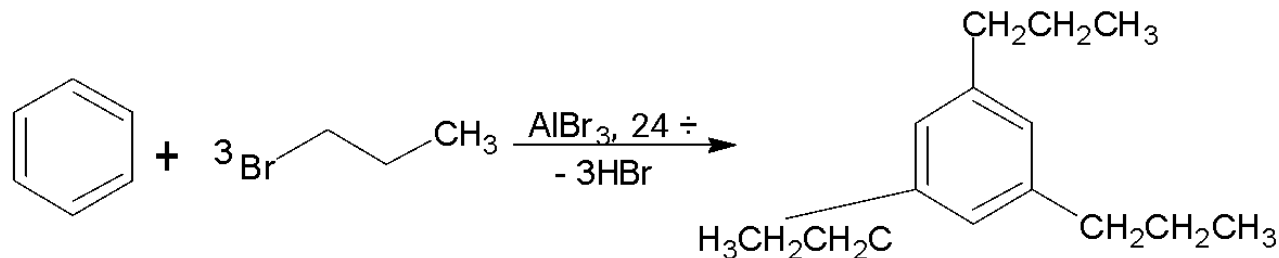
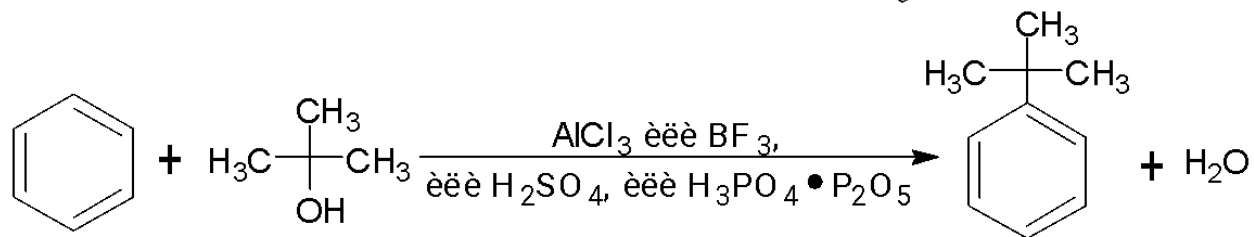
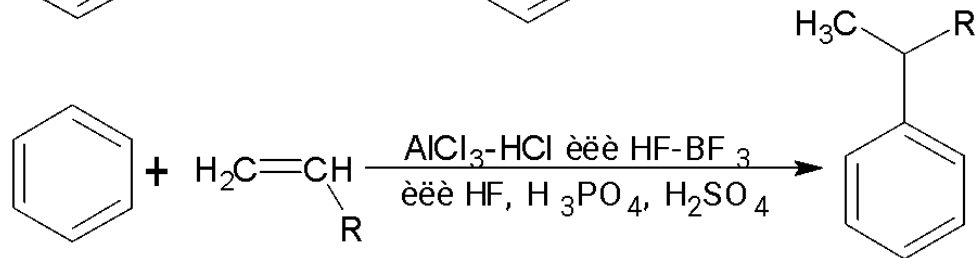
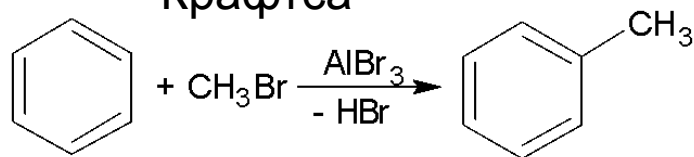
3. Дегидроциклизация:



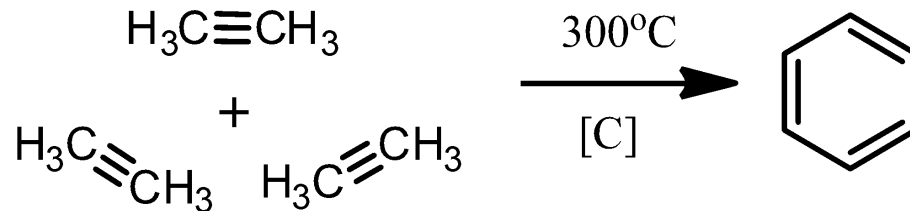
4. Реакция Вюрца-Фиттига:



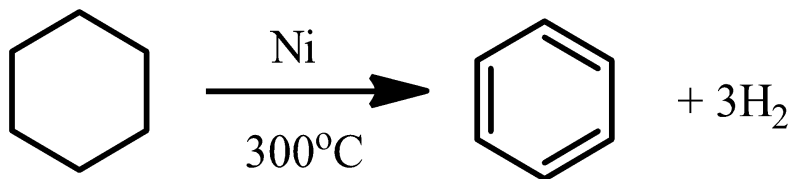
Реакция Фриделя-Крафтса



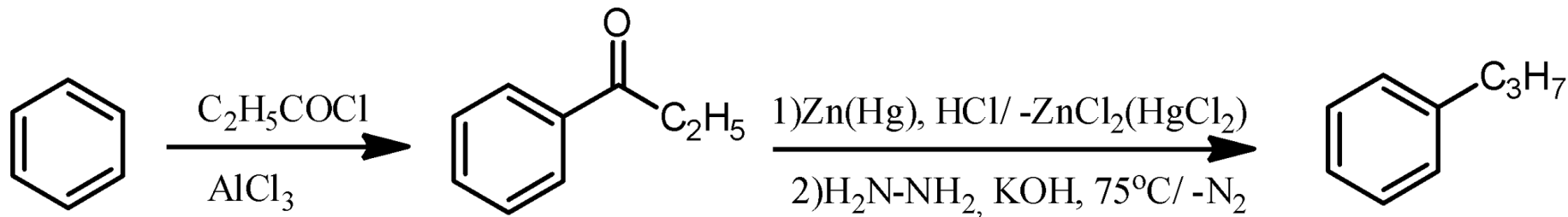
6. Реакция Зелинского:



7. Дегидрирование:



8. Восстановление по Клеменсену (1) и Кижнеру-Вольфу (2):



Физические свойства

Ароматические соединения - жидкости или твердые вещества, отличающиеся от своих алифатических и алициклических аналогов более высокими показателями преломления и поглощением в близкой УФ- или видимой области спектра

- $t_{\text{кип}} > t_{\text{кип}}$ алканов $t_{\text{кип}} \text{ пара} > t_{\text{кип}} \text{ орто}$

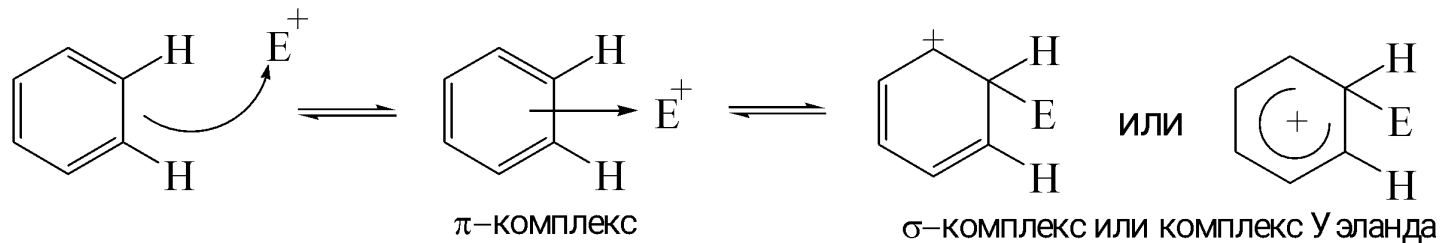
Ароматические соединения не растворяются в воде

$d = 0,85-0,89$

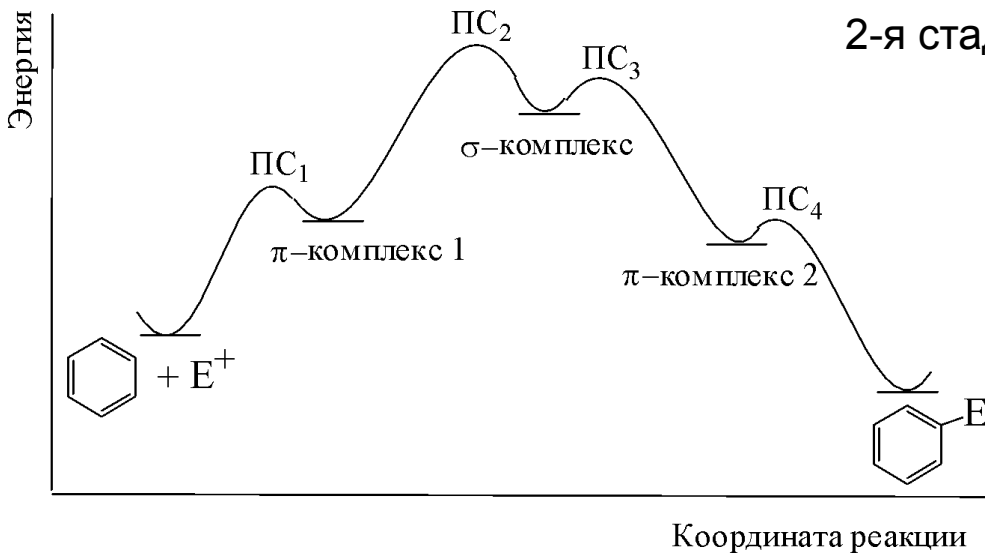
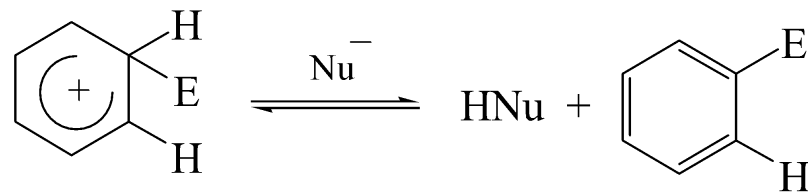
Химические свойства

1.1. Электрофильное замещение

1-я стадия – атака электрофилом, образование π -комплекса и σ -комплекса:



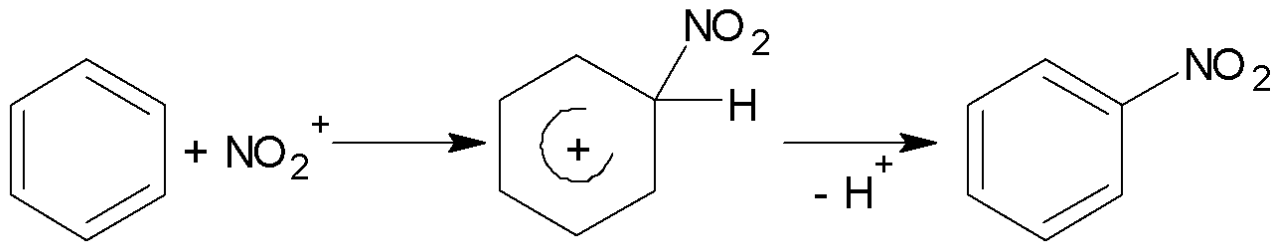
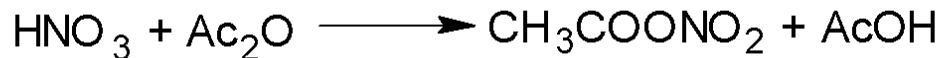
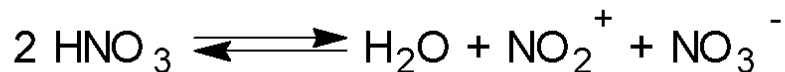
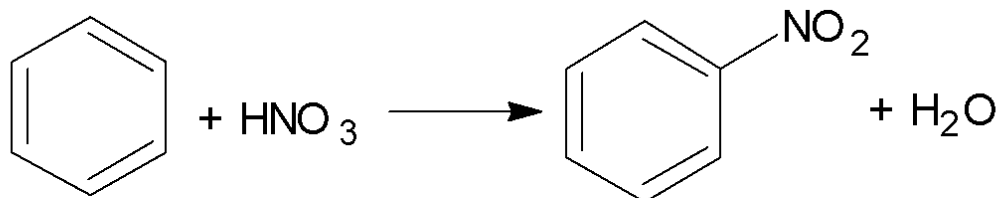
2-я стадия – стабилизация σ -комплекса:



Электрофильное замещение

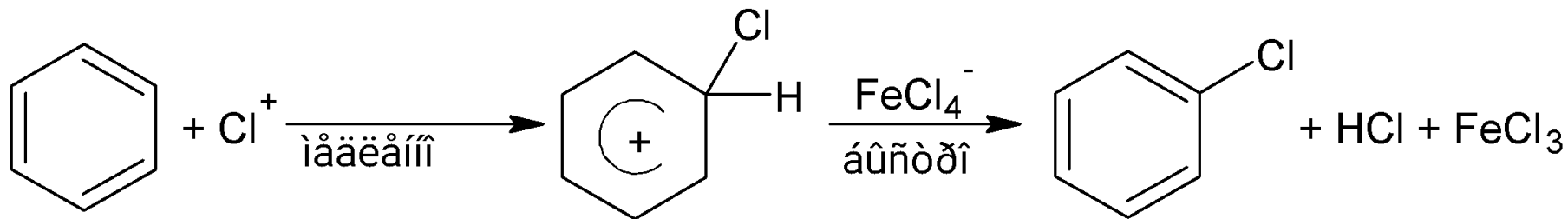
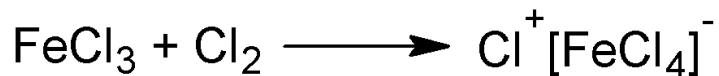
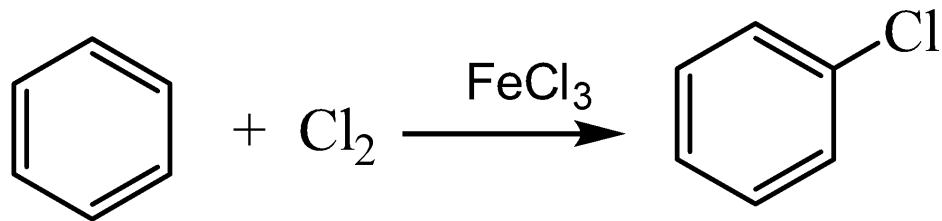
Нитрование.

Нитрующие агенты: HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{HNO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$



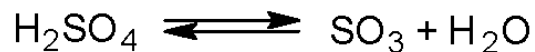
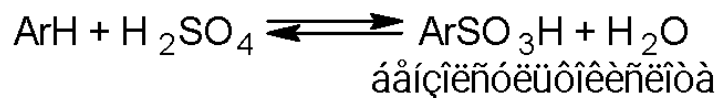
Электрофильное замещение

Галогенирование:

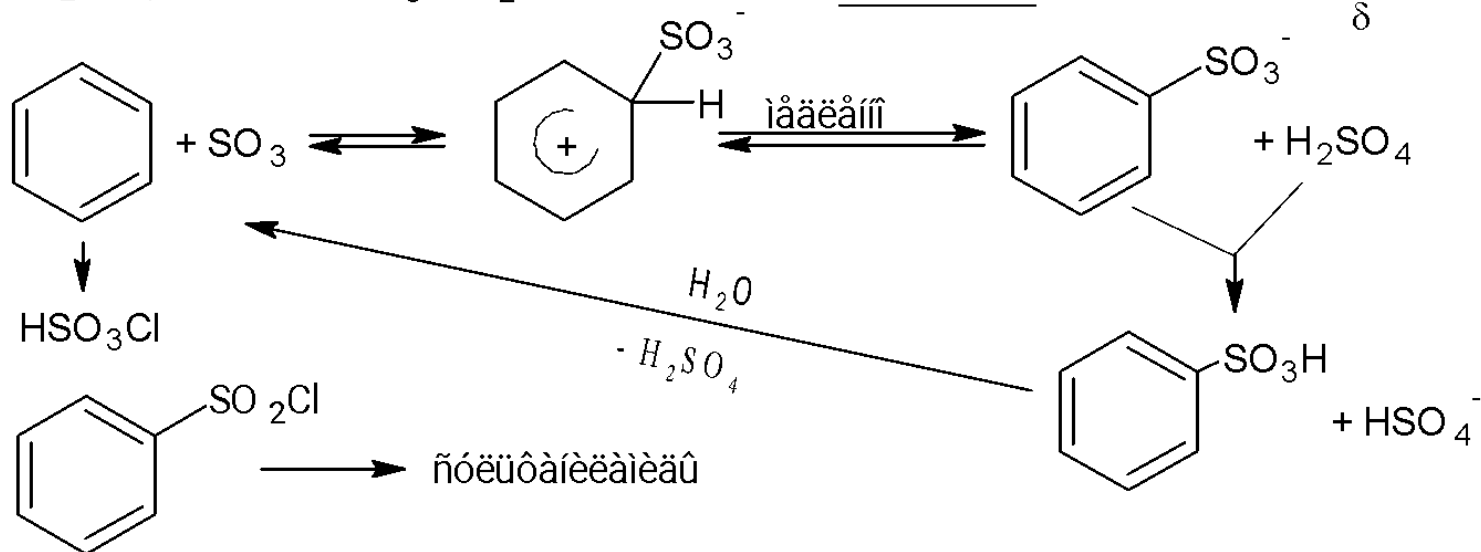
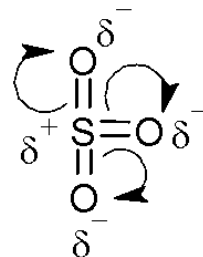


Электрофильное замещение

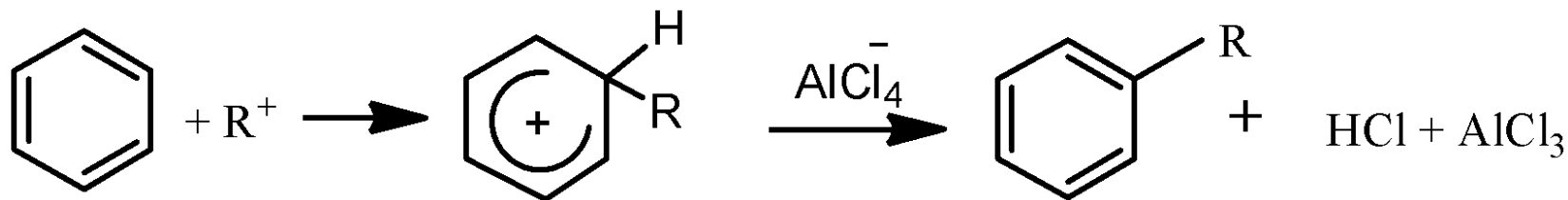
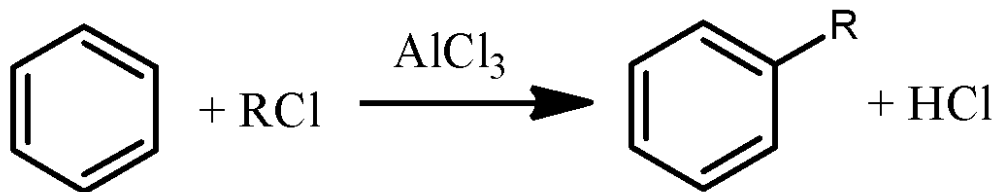
- Сульфирование:
- часто применяется серная кислота, содержащая SO_3 (олеум).



механизм



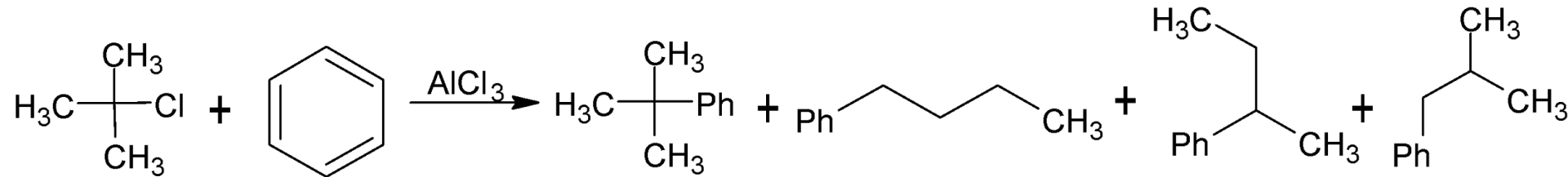
Алкилирование по Фриделю – Крафтсу



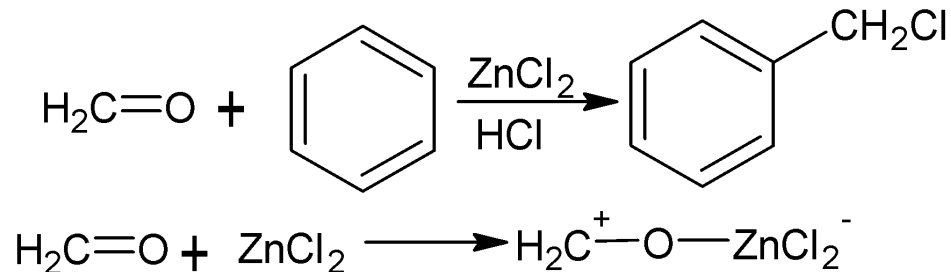
- Активность кислот Льюиса: $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{BF}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{ZnCl}_2$
- Активность R-Hal: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$
- $\text{PhCH}_2\text{X} > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X} > \text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$

Алкилирование по Фриделю – Крафтсу

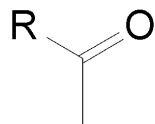
- Полиалкилирование и изомеризация алкильного радикала
- R^+ - изомерия алкильного остатка:



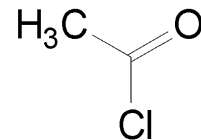
- Хлорметилирование



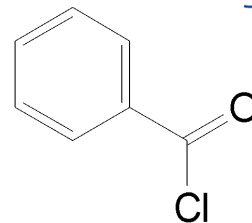
Ацилирование по Фриделю-Крафтсу:



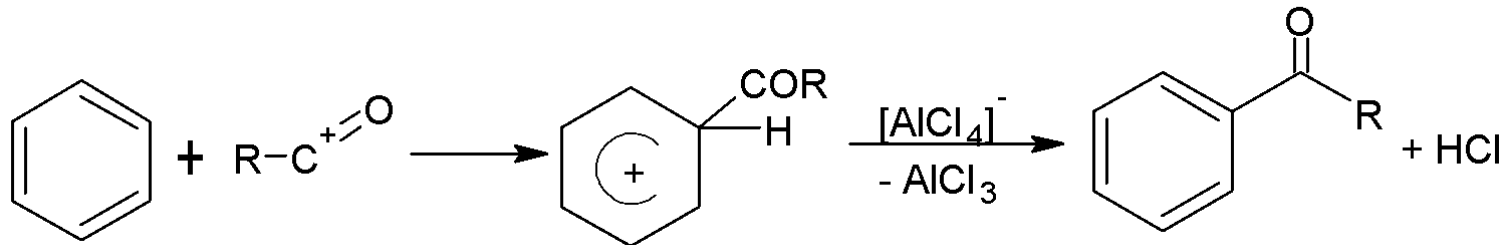
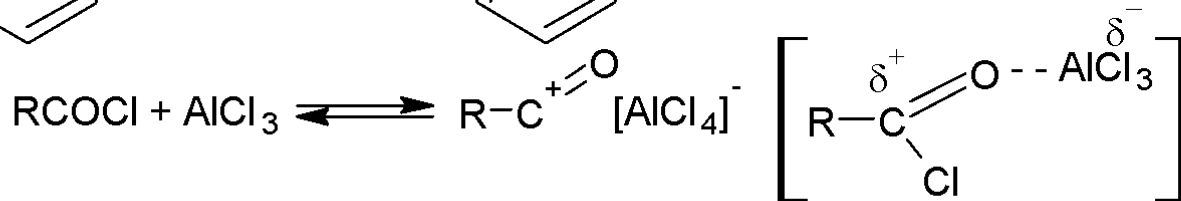
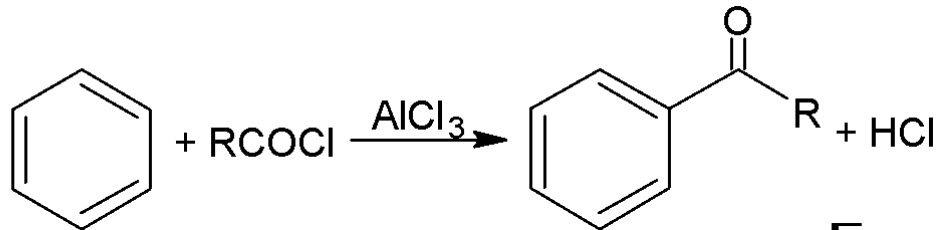
ацил



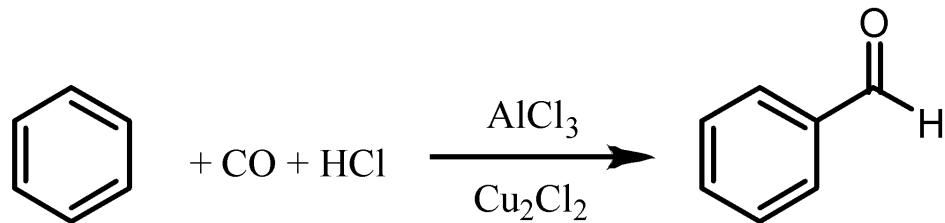
ацетилхлорид



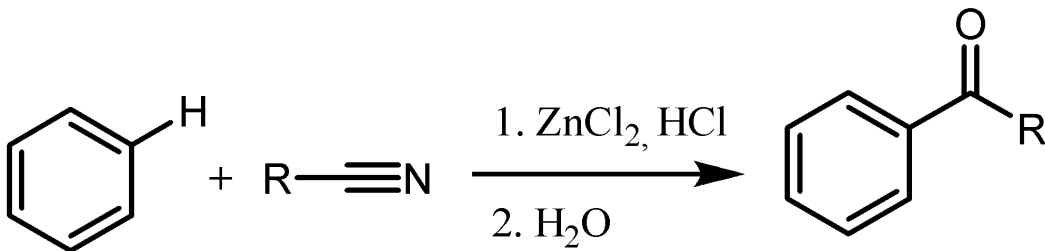
бензоилхлорид



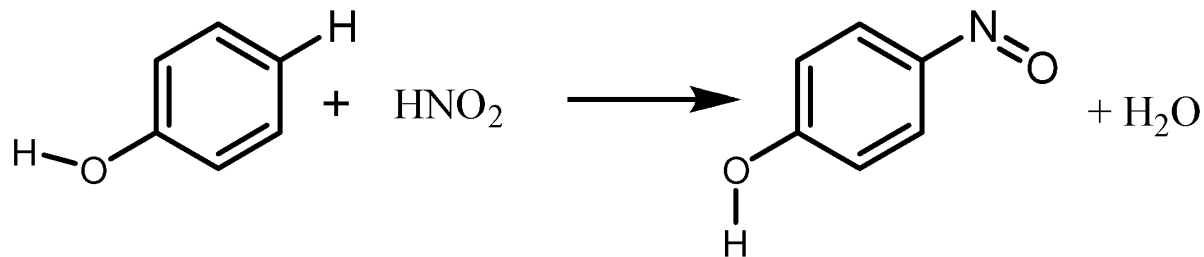
Реакция Гаттермана-Коха:



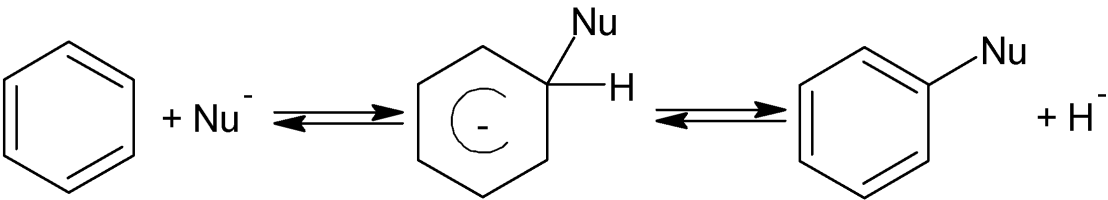
Реакция Губена-Гёша:



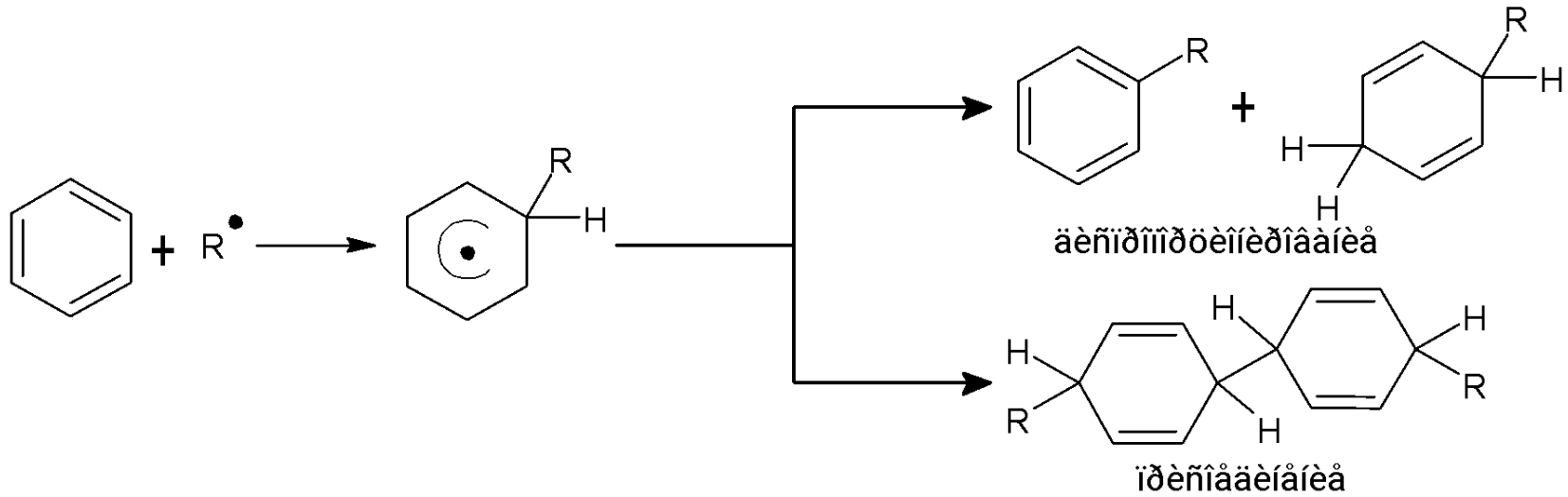
Нитрозирование



1.2. Нуклеофильное замещение - не характерно:



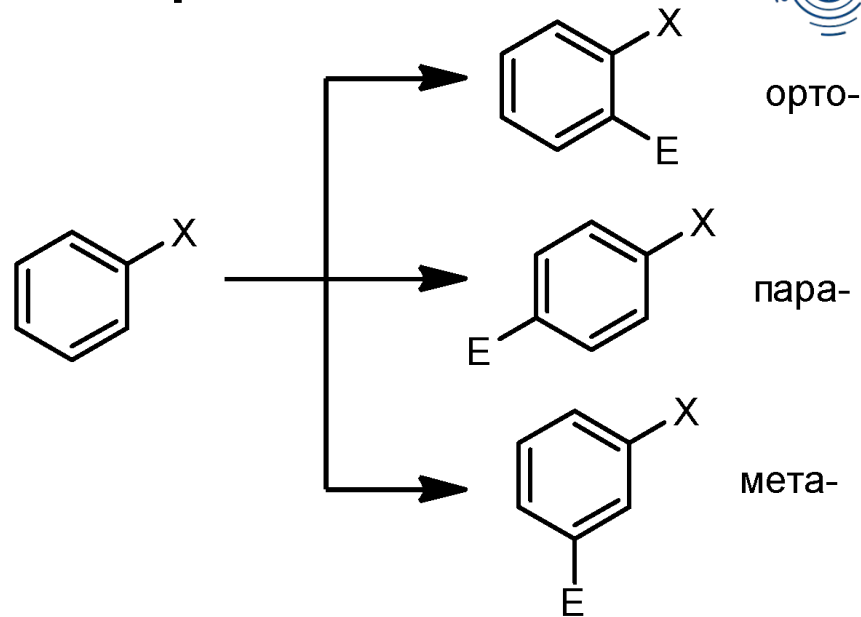
1.3. Радикальное замещение - не характерно, нет селективности:



Ориентация

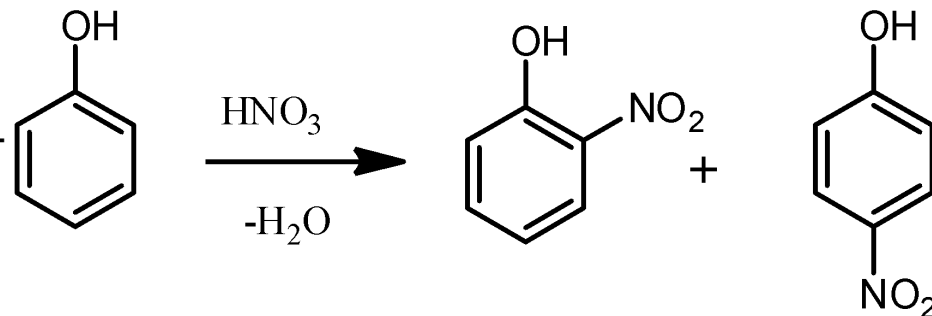
В бензоле все атомы С одинаковы.
Но если уже есть заместитель,
то возможны варианты:

Определяется энергией
образования
 σ -комплекса. Зависит от
заместителя.

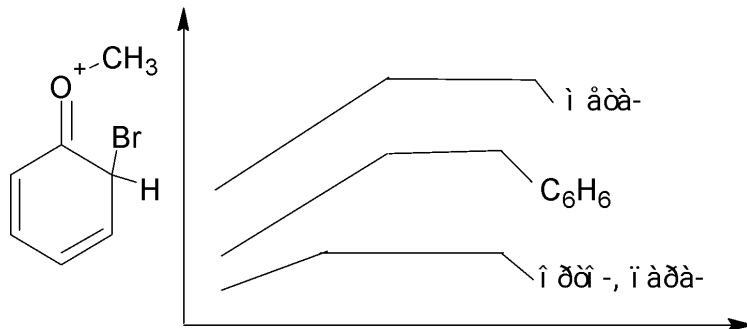


Электронодонорные заместители
увеличивают электронную плотность в
бензольном кольце и облегчают атаку
электрофилом, замещение происходит
в о- и п-положения.

Реакции проходят быстрее, чем в
случае незамененного бензола



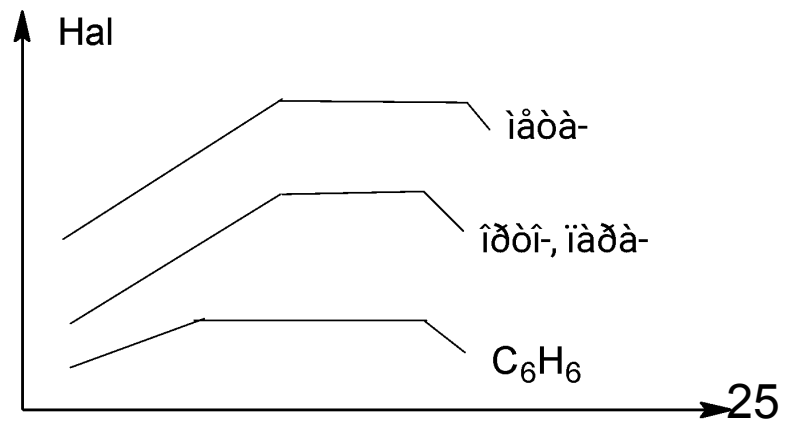
По селективности ориентации:



Активация орто- и пара- положения:

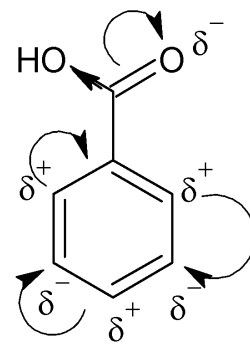
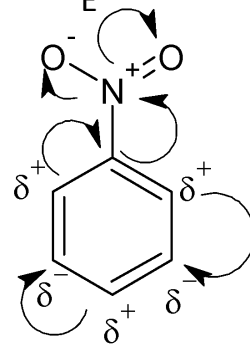
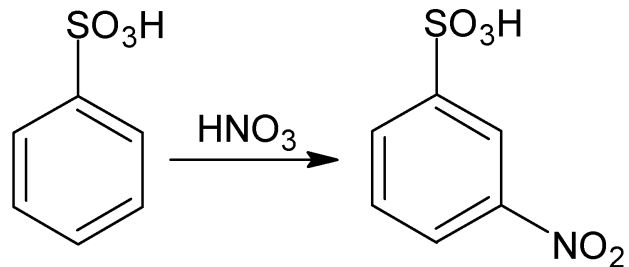


По скорости реакции: Cl, Br, I, F ориентируют в орто- и пара-положения, но уменьшают скорость реакции (дезактивируют), так как: $-I > +M$.

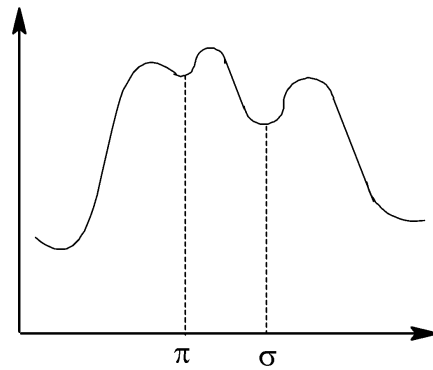
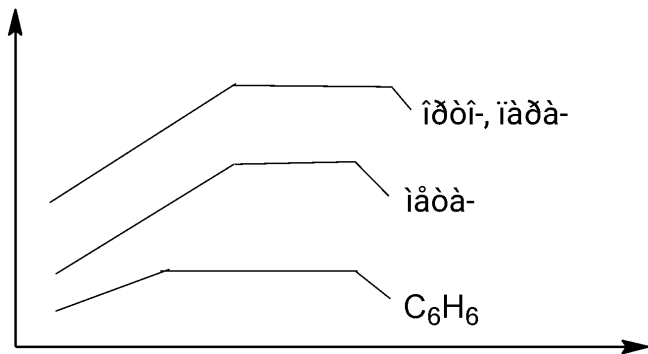
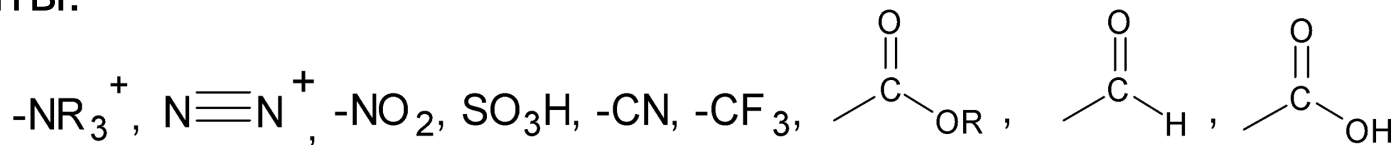


Электроакцепторные заместители

ориентируют в мета-положение и снижают скорость S_E .



Мета-ориентанты:



Влияние заместителей в бензольном ядре на электрофильное замещение

Орто-, пара - ориентанты

Активируют ароматическое кольцо

-OH, -OR

-NH₂, -NHR, -NR₂

-NHCOR

Алкил

Арил

Дезактивируют

F, Cl, Br, I

Мета-ориентанты

Дезактивируют ароматическое
кольцо

-CN

-COOH

-COOR

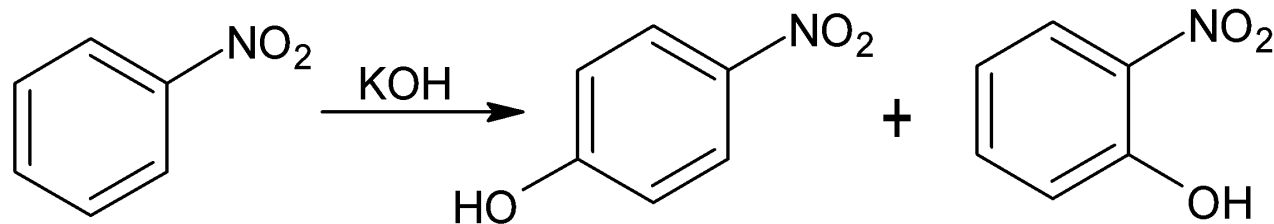
-CHO

-NO₂

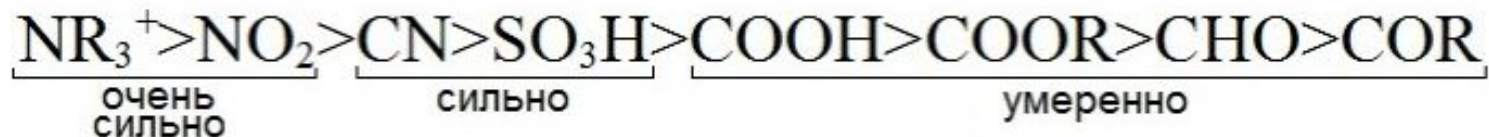
-⁺NR₃

-SO₃H, -SO₂OR

Но в реакциях S_N акцепторы активируют ядро и направляют в орто- и пара-положения:



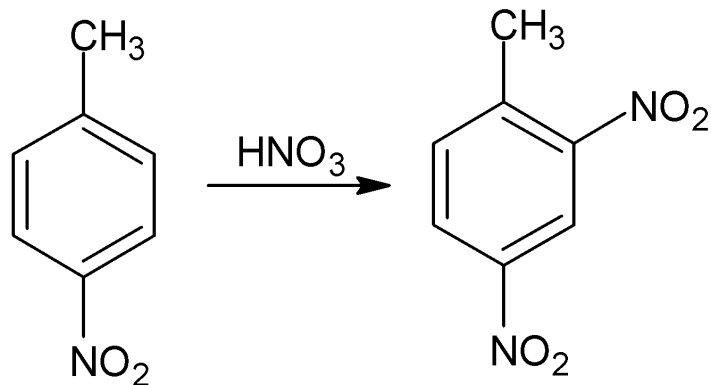
Ориентация в мета-положение:



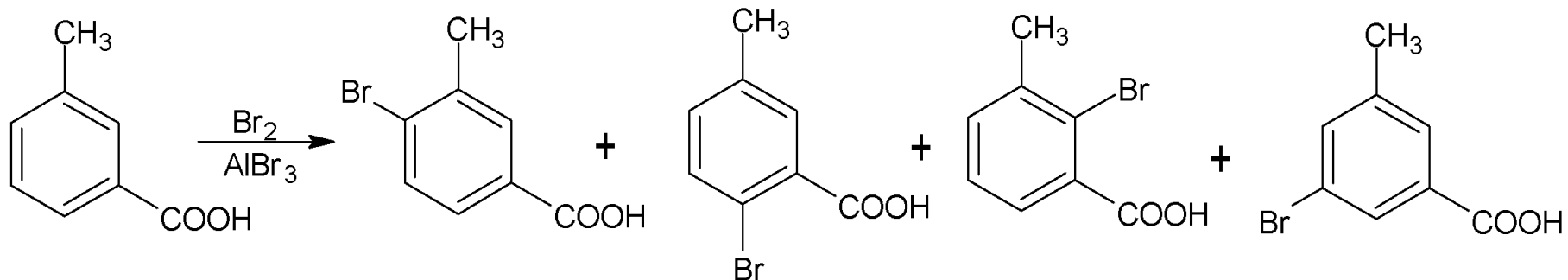
Также CHCl_2 , CH_2NO_2 , CCl_3 , CF_3 – ориентируют в м-положение.

Ориентация при наличии двух заместителей

- Согласованная

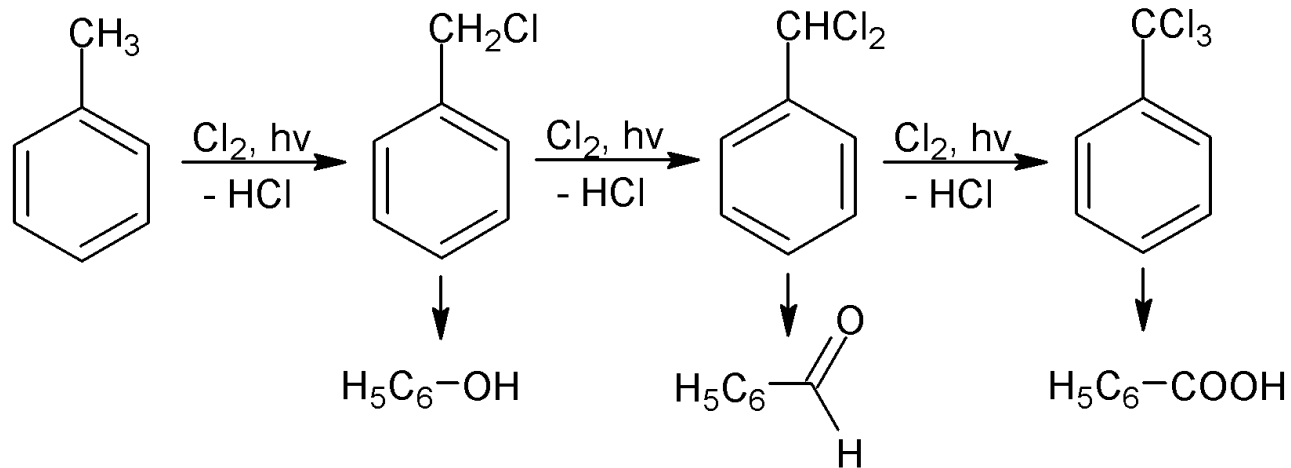


- Несогласованная

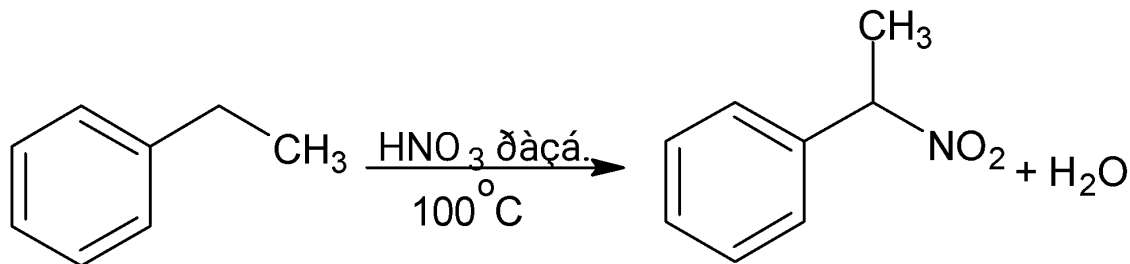


Радикальное замещение

- Галогенирование

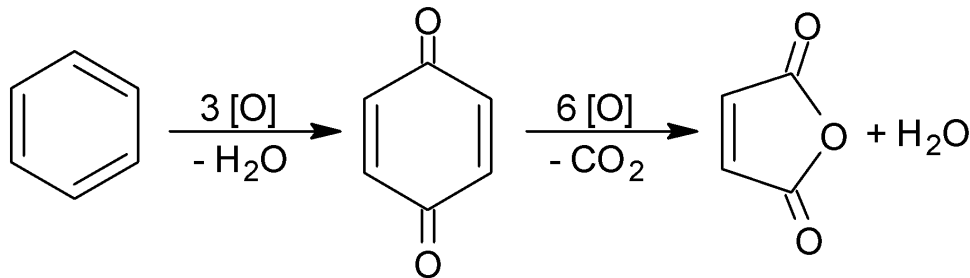
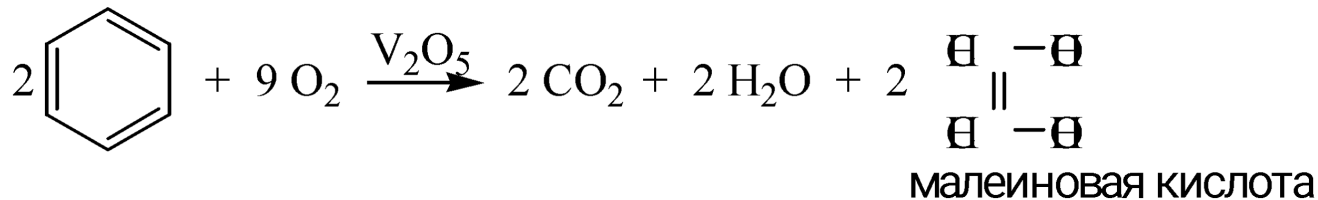


- Нитрование

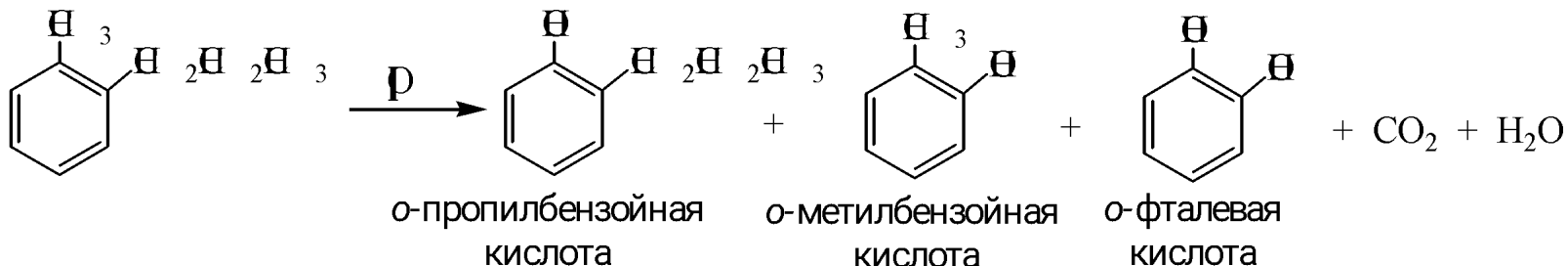
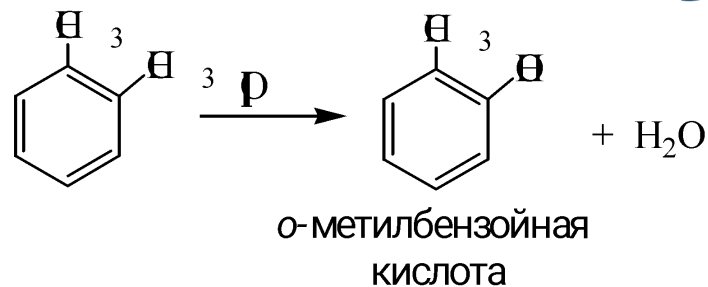
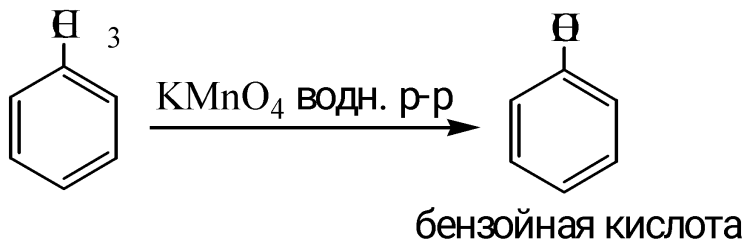


Реакции окисления

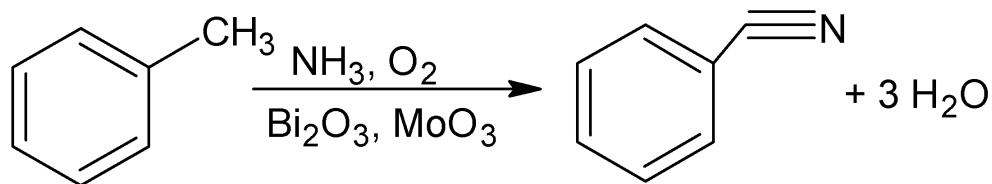
1. Бензольное кольцо в обычных условиях с трудом окисляется в присутствии пятиоксида ванадия V_2O_5 :



2. Окисление алкилпроизводных бензола идет с образованием карбоновых кислот:

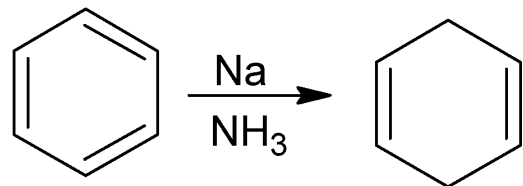
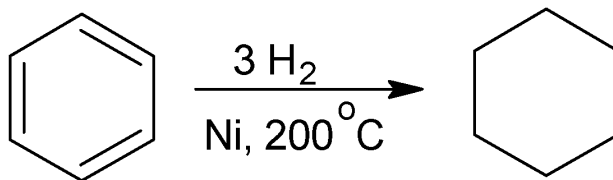


- Окислительный аммонолиз



Присоединение

- Восстановление



1,4-циклогексадиен

- Присоединение хлора:

