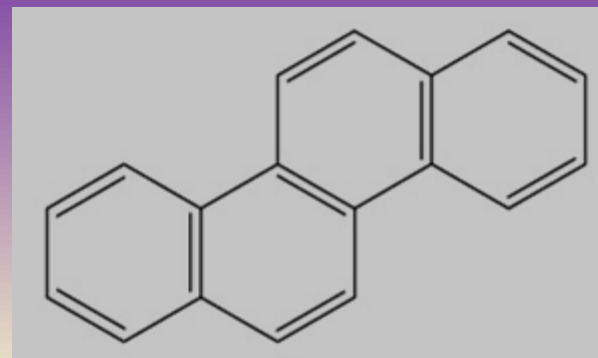
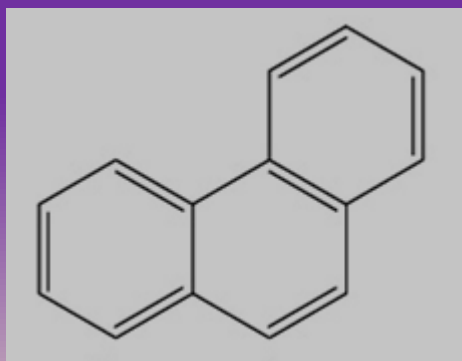
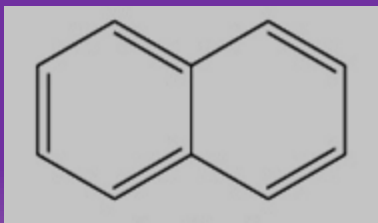
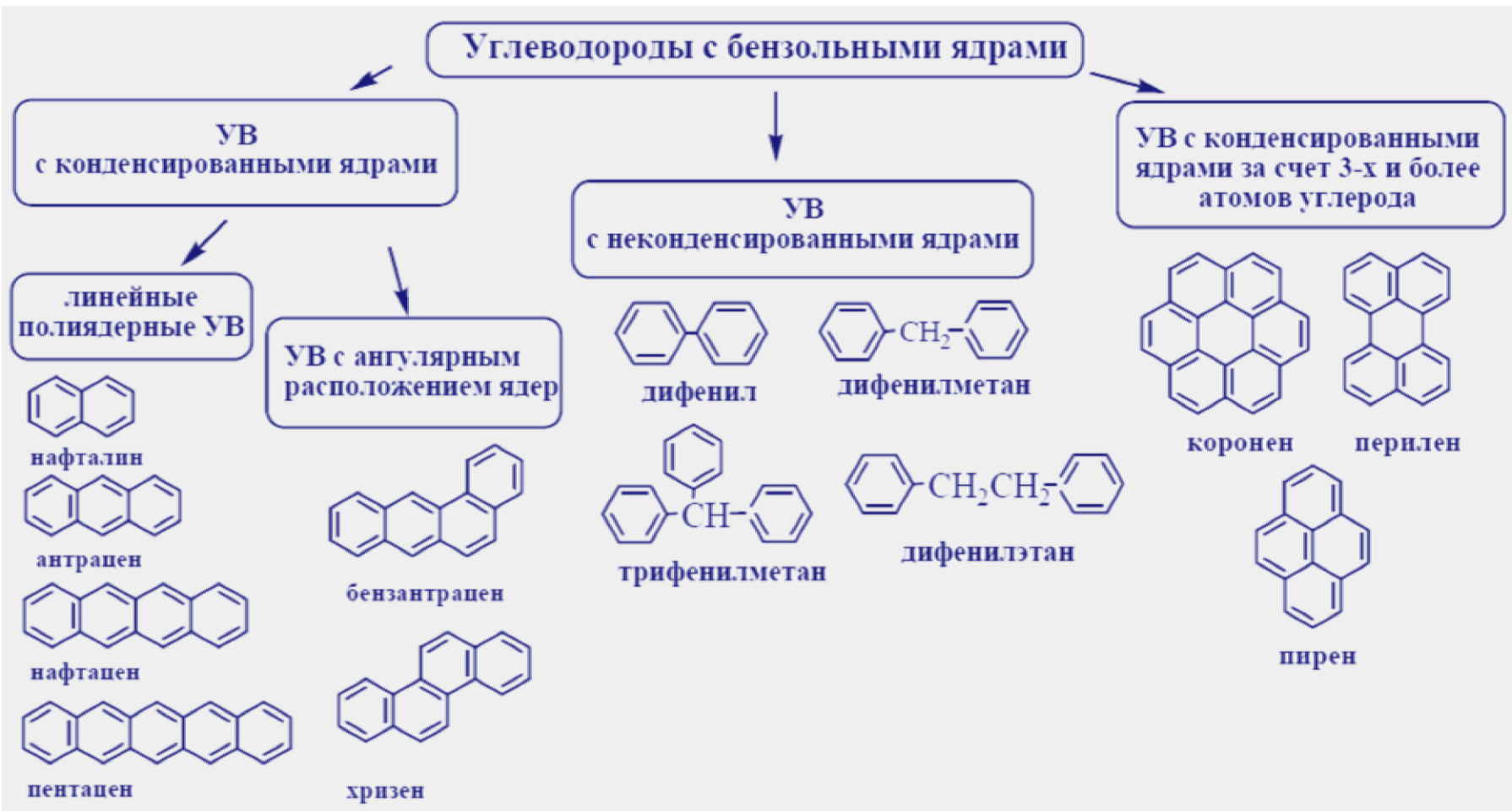


Органическая химия

Ароматические соединения - I часть



Ароматические углеводороды



История открытия ароматических углеводов



Впервые бензол описал немецкий химик Иоганн Глаубер, который получил это соединение в 1649 г. в результате перегонки каменно-угольной смолы. Но вещество не получило названия, состав его не был известен.



Своё второе рождение бензол получил благодаря работам Фарадея.

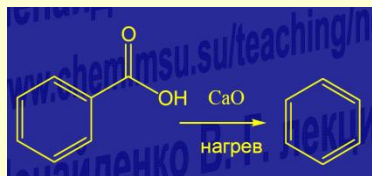
В начале XIX в. на улицах Лондона, Петербурга, Берлина – появилось газовое освещение. В специальных фонарях горел светильный газ, получаемый из китового и трескового жира. Газ хранился в баллонах под давлением 30 атм. Зимой в баллонах образовывался конденсат. В 1825 г. из жидкого конденсата светильного газа М.Фарадей выделил 3 г. углеводорода, имеющего состав



История открытия ароматических углеводородов



В 1833 году немецкий физико-химик Эйльгард Мичерлих получил бензол при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты (именно от этого и произошло название бензол)



Бензол

от араб. *ben* – аромат + *zoa* – сок +
лат. *ol[eum]* – масло

Ароматические углеводороды

Молекулярная формула бензола C_6H_6 , говорит о большой ненасыщенности бензола, соответствующей ненасыщенности ацетилена C_2H_2 .

В обычных условиях бензол не вступает в реакции присоединения, характерные для непредельных углеводородов: он не присоединяет галогенов, не обесцвечивает раствора $KMnO_4$.

Для бензола более характерны реакции замещения, вообще свойственные предельным углеводородам

замещение

присоединение

отщепление

перегруппировка

этерификация

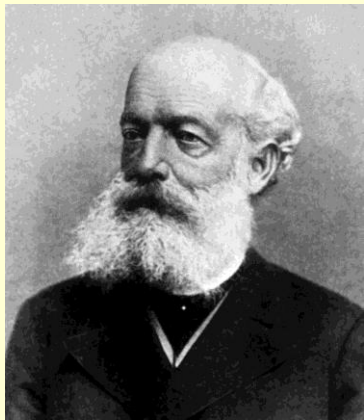
полимеризация

поликонденсация

окисление

восстановление

Структура ароматических углеводов



Фридрих Август Кекуле

Экспериментальные работы Кекуле относятся к органической химии. В 1854 он получил тиоуксусную, а в 1856 — гликолевую кислоту. В 1872 совместно с нидерландским химиком А. Франшимоном синтезировал трифенилметан и антрахинон. С целью проверки гипотезы о равноценности всех атомов водорода в бензоле он получил его галоген-, нитро-, amino- и карбоксипроизводные; занимался также исследованиями ненасыщенных кислот и синтетических красителей. Однако **основные работы Кекуле были посвящены теоретической химии; главной его заслугой стало создание теории валентности.**

Идея о том, что атом элемента способен к «насыщению», была высказана в 1853 Э. Франклендом при рассмотрении металлорганических соединений. Развивая эту идею, в 1854 Кекуле впервые высказал предположение о «двухосновности», или «двухатомности» серы и кислорода (с 1867 стал использовать термин «валентность»). В 1857 он предложил разделение элементов на три главные группы: одно-, двух- и трёхосновные, а углерод определил как четырёхосновный элемент (одновременно с Г. Кольбе). Основность (валентность) Кекуле считал фундаментальным свойством атома, таким же постоянным и неизменяемым, как и атомный вес.

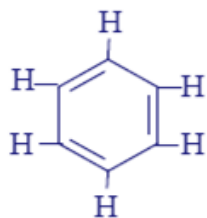
В 1858 Кекуле (одновременно с шотландским химиком А. Купером) указал на способность атомов углерода при насыщении своих «единиц сродства» образовывать цепи («катенация»). Это механическое учение о соединении атомов в цепи с образованием молекул легло в основу теории химического строения А. М. Бутлерова.

Структура ароматических углеводородов

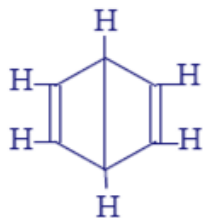


В 1865 Кекуле предложил циклическую структурную формулу бензола, имеющую вид правильного шестиугольника. Объединив представления о способности углерода к образованию цепей с учением о существовании кратных связей, он пришёл к идее чередования в бензольном кольце простых и двойных связей (незадолго до этого похожую формулу предложил И. Лошмидт). Несмотря на то, что эта формула сразу же была подвергнута критике, она довольно быстро привилась в науке и практике, поскольку открыла дорогу к установлению структуры многих циклических (ароматических) соединений.

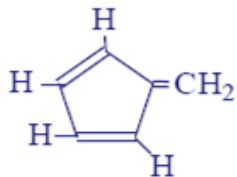
Для объяснения неспособности бензола присоединять галогенводороды Кекуле в 1872 году выдвинул осцилляционную гипотезу, согласно которой в бензоле простые и двойные связи постоянно меняются местами. В 1867 опубликовал статью о пространственном строении молекул, в которой предположил возможность тетраэдрического расположения валентностей атома углерода



(1)



(2)



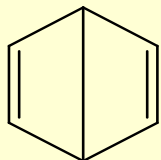
(3)



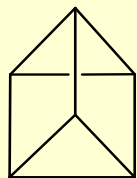
(4)



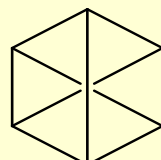
(5)



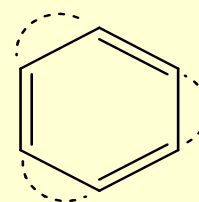
Дьюар, 1867



Ладенбург, 1869



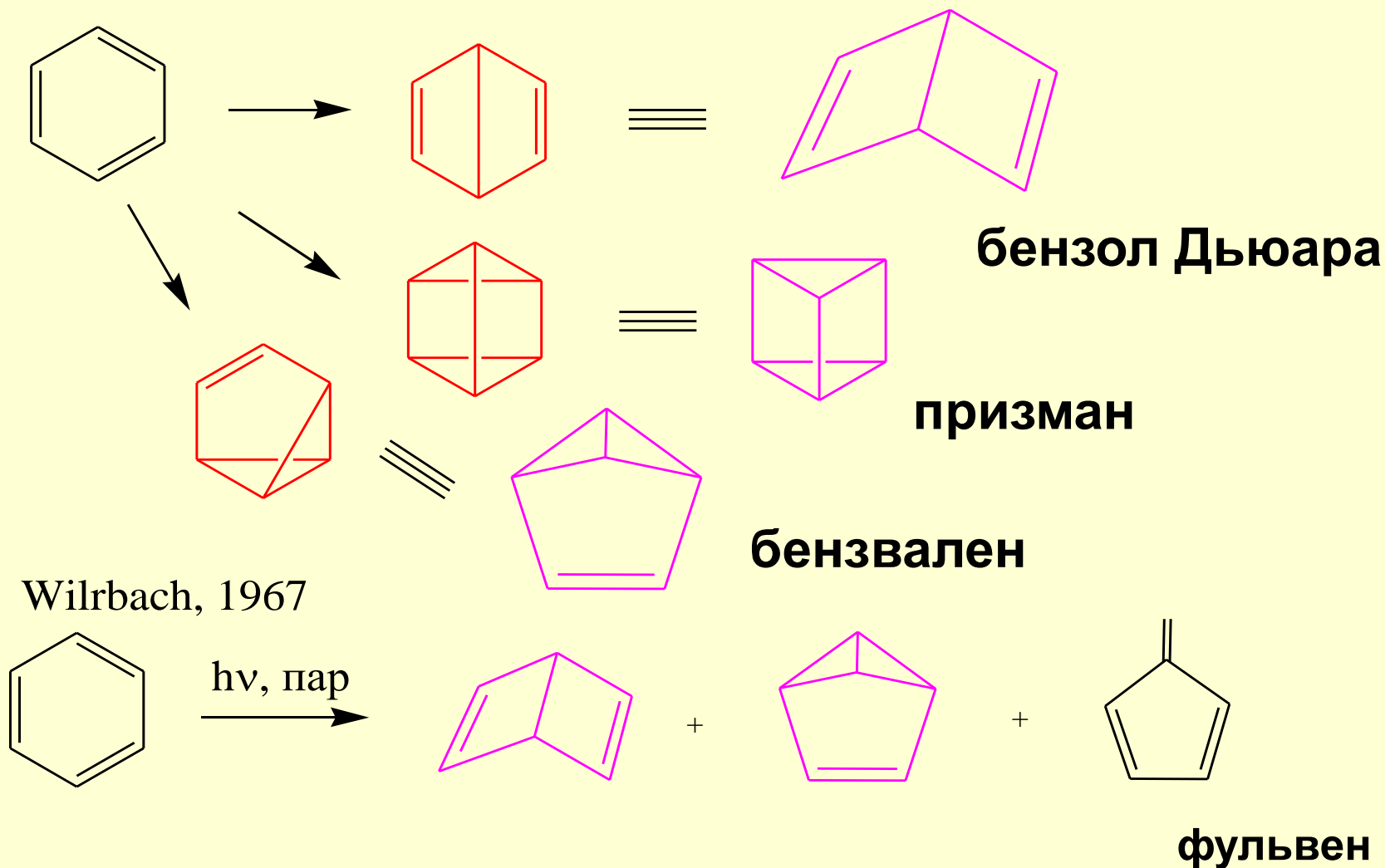
Клаус



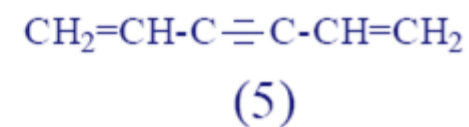
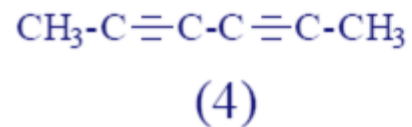
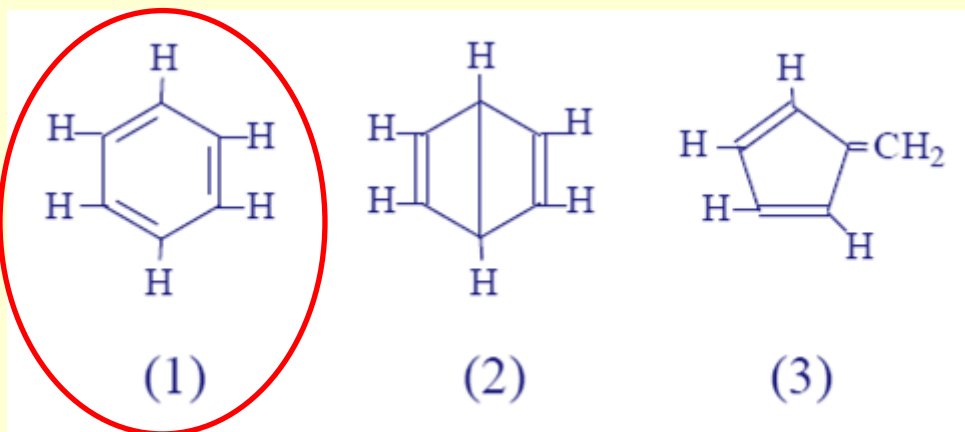
Тилле, 1899 г .

Структура ароматических углеводородов

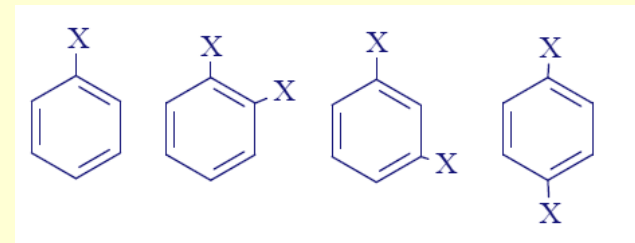
Валентные изомеры – изомеры, получаемые перестановкой π - и σ -связей в кольце первоначальной ароматической структуры



Структура ароматических углеводородов

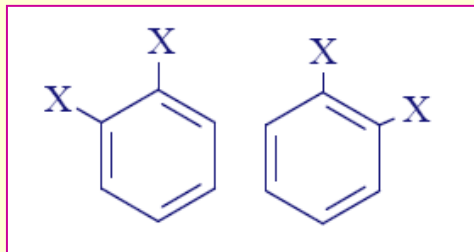


- при замещении одного атома водорода (при галогенировании или нитровании) бензол дает только одно монозамещенное производное
- Структуры 2, 3 и 5 - не удовлетворяют этому требованию**

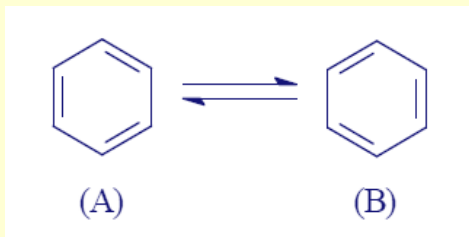


- бензол при введении двух заместителей в кольцо образует 3 изомерных продукта (структура 4 - 5 изомеров)

Структура ароматических углеводородов



из структуры (1) могут возникать два изомера с расположением заместителей в соседних положениях кольца (орто-положение)

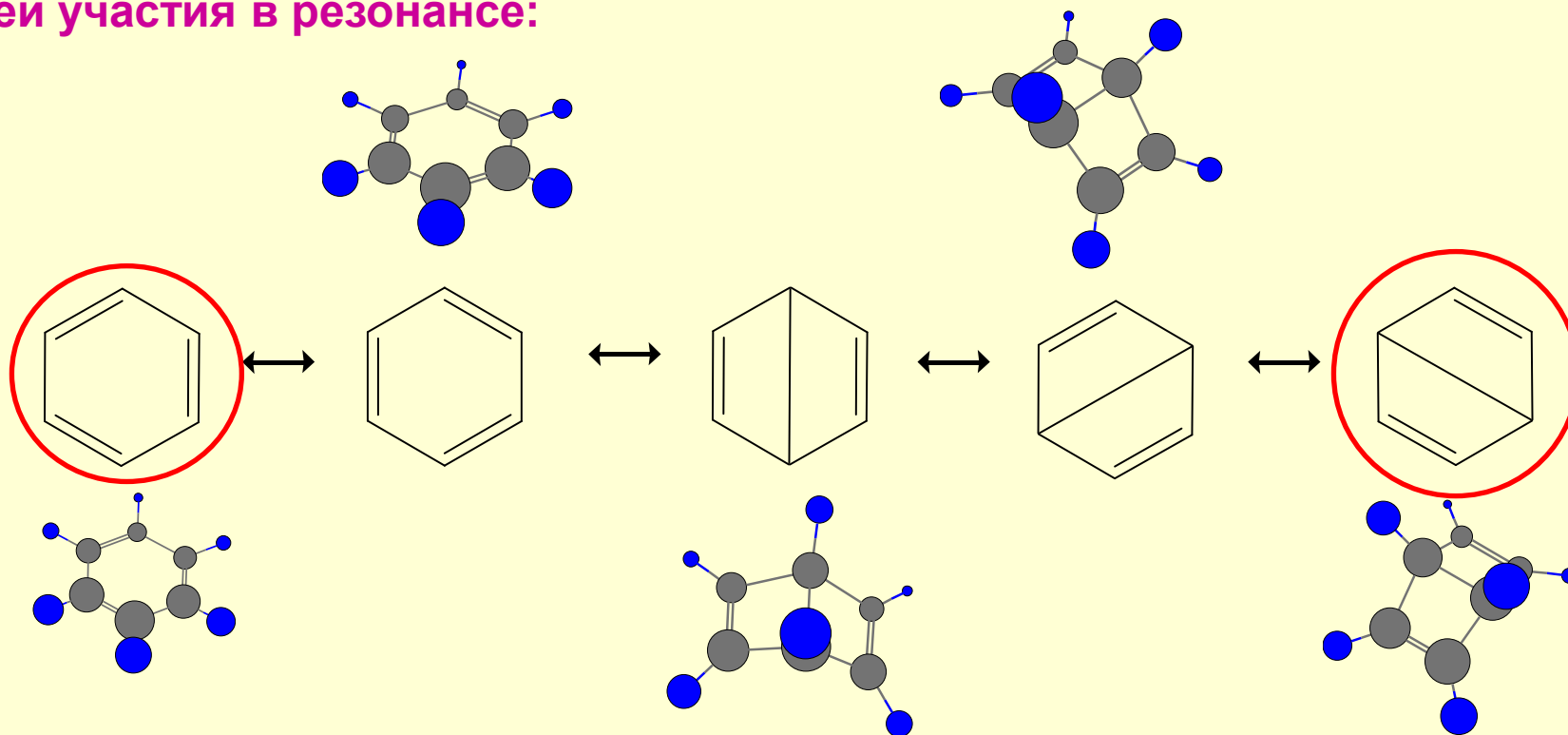


молекула бензола является не статическим образованием, а **динамической системой**, состоящей из двух сверх быстро превращающихся друг в друга идентичных молекул и отличающихся перестановкой связей в цикле

“резонансный гибрид”

Теория резонанса

При квантово-химическом расчете молекулы бензола по методу электронных пар учитываются пять резонансных структур молекулы бензола с различной долей участия в резонансе:

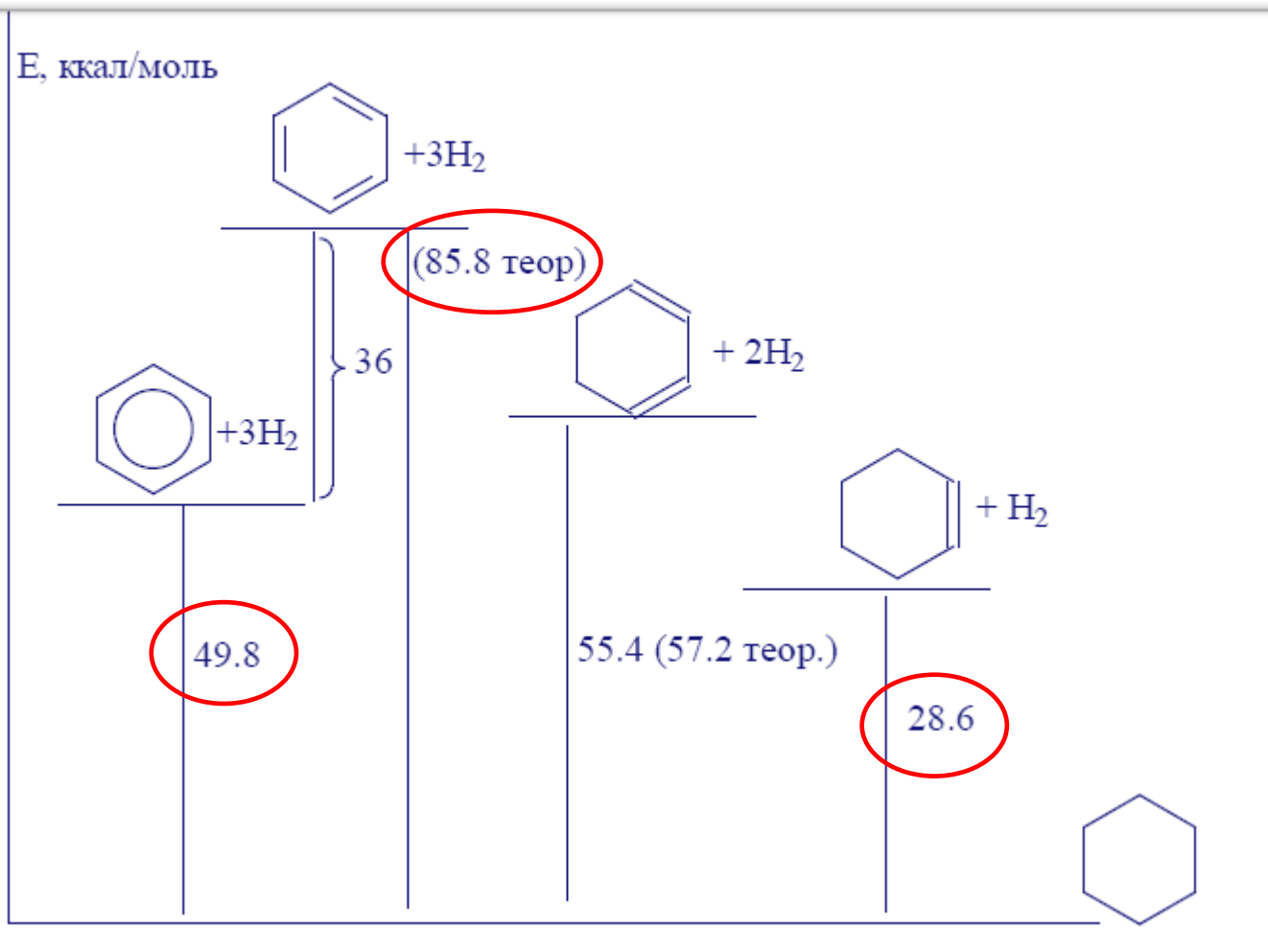


Из этих структур наибольшее значение имеют первые две граничные структуры

Реальный бензол, рассматриваемый как **резонансный гибрид**, устойчивее, чем бензол, соответствующий структуре Кекуле. На это указывают данные по теплотам гидрирования или сгорания бензола

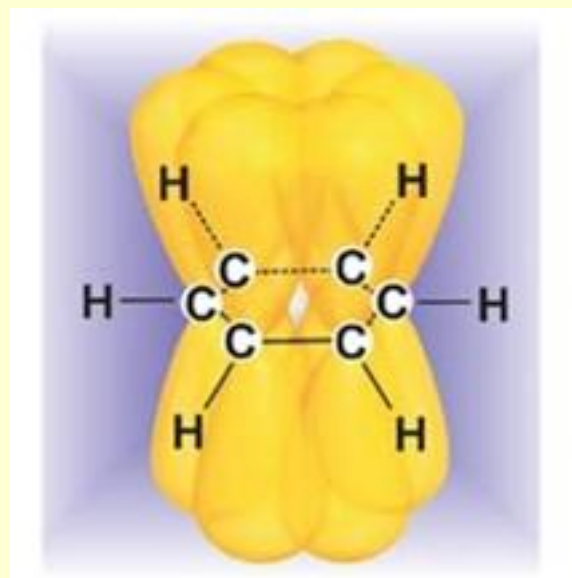
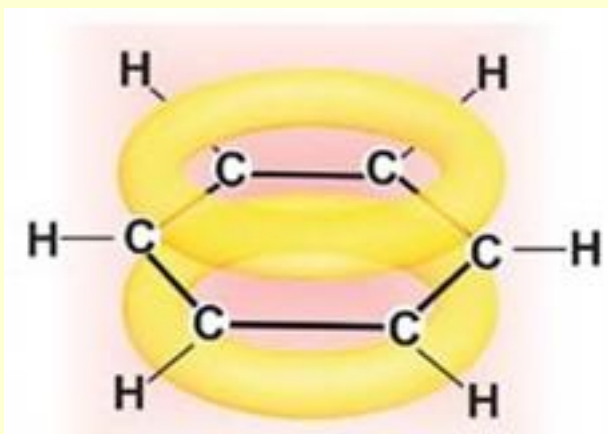
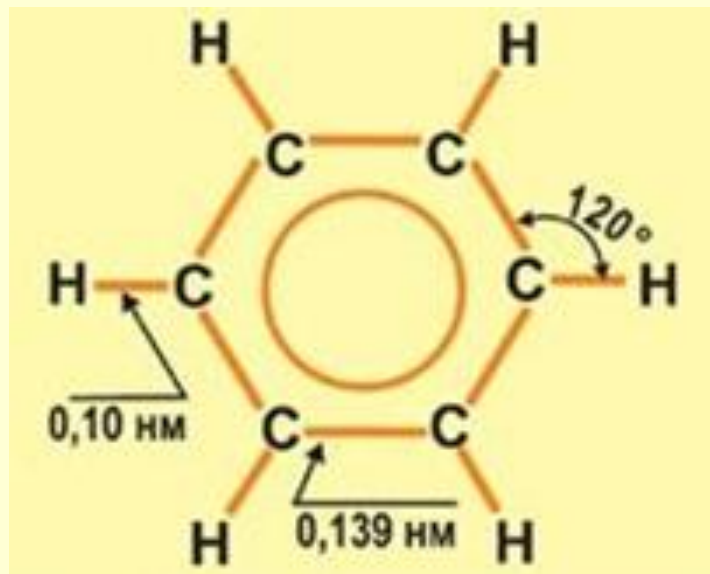
Теория резонанса

Энергии делокализации электронов в молекуле бензола



Строение бензола

Шаростержневая модель



Критерии ароматичности

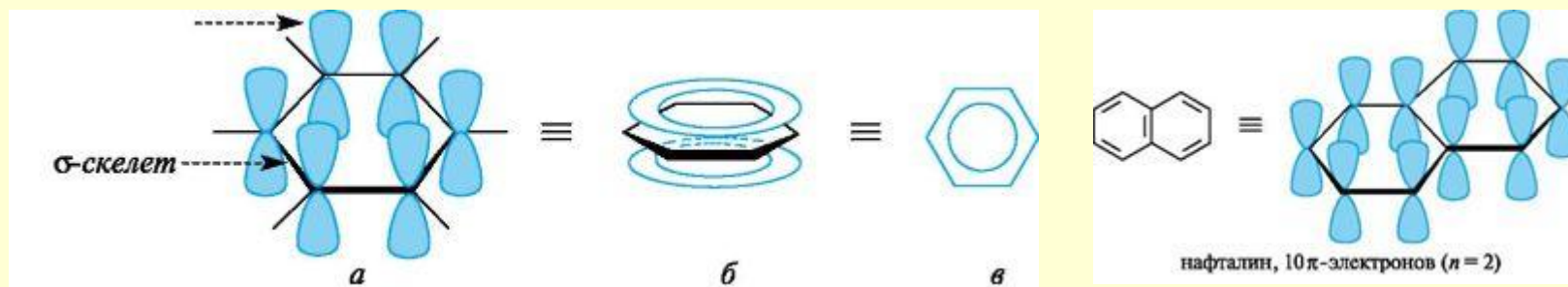


Ароматичность - особое свойство некоторых химических соединений, благодаря которому сопряженное кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность; большую чем та, которую можно было характеризующим совокупность структурных и энергетических свойств некоторых циклических молекул, содержащих систему сопряженных двойных связей.

Термин **«ароматичность»** был предложен потому, что первые представители этого класса веществ обладали приятным запахом

На основании квантовомеханических расчетов установлено, что для образования таких стабильных молекул **плоская циклическая система** должна содержать **$(4n + 2)$ π -электронов**, где $n = 1, 2, 3$ и т. д. (правило Хюккеля, 1931).

Критерии ароматичности

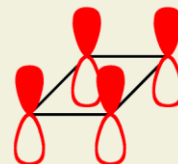


- 1) наличие **плоского σ -скелета**, состоящего из sp^2 -гибридизованных атомов
- 2) делокализация электронов, приводящая к образованию единого π -электрон-ного облака, охватывающего все атомы **цикла (циклов)**
- 3) соответствие правилу Э. Хюккеля, т.е. электронное облако должно насчитывать **$4n+2$ π -электронов**, где $n = 1,2,3,4\dots$ (обычно цифра указывает на количество циклов в молекуле)
- 4) Система, содержащая **$4n$ электронов** является **антиароматичной** (в упрощенном понимании это обозначает избыток энергии в молекуле, неравенство длин связей, низкая стабильность - склонность к реакциям присоединения)
- 5) высокая степень термодинамической устойчивости (высокая энергия сопряжения).

Ароматические соединения

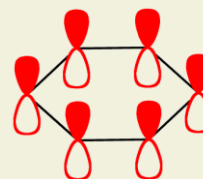
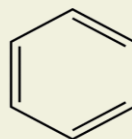
$$4n + 2$$

циклобутадиен



4 e

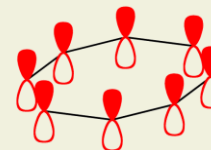
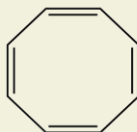
бензол



6 e

$n = 1$

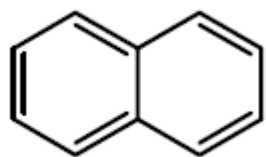
циклооктатетраен



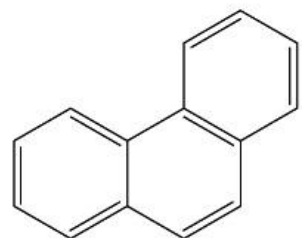
8 e

Ароматические соединения

$$4n + 2$$

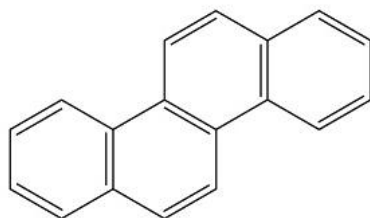


10 e n = 2



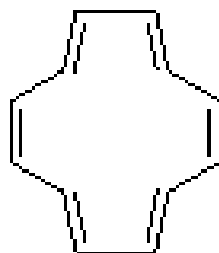
Фенантрен

14 e n = 3



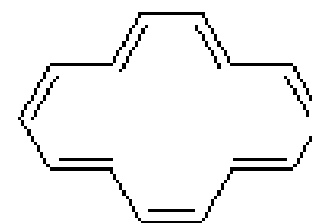
Хризен

18 e n = 4



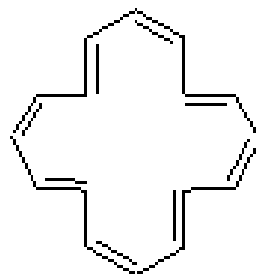
[12]аннулен

12 e



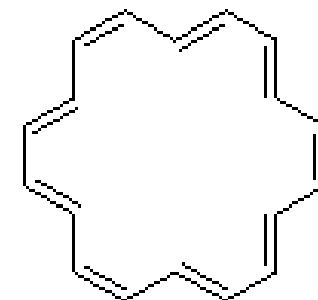
[14]аннулен

14 e n = 3



[16]аннулен

16 e



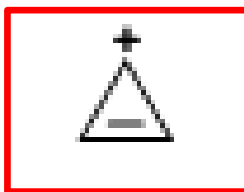
[18]аннулен

18 e n = 4

Ароматические соединения

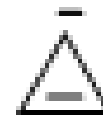


Циклопропен



Циклопропенильный катион

($4n+2$) π -электронов



Циклопропенильный анион

($4n$) π -электронов

Циклопропен - неароматическое соединение

Циклопропенильный катион обладает ароматичностью

Циклопропенильный анион обладает антиароматичностью

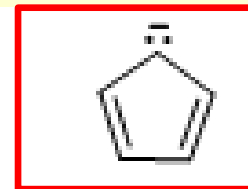
Ароматические соединения



Циклопентадиен

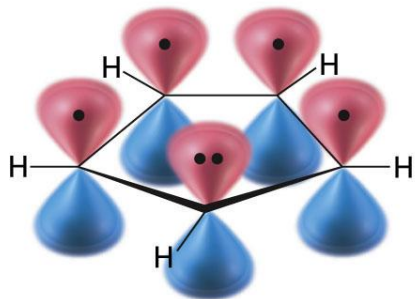


Циклопентадиенильный катион



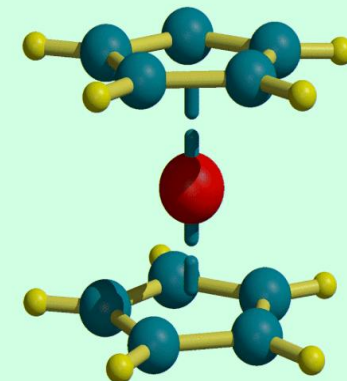
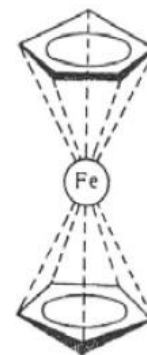
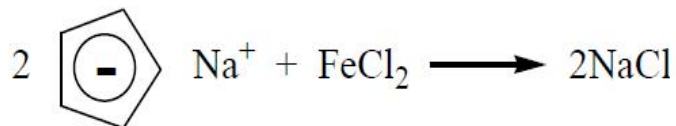
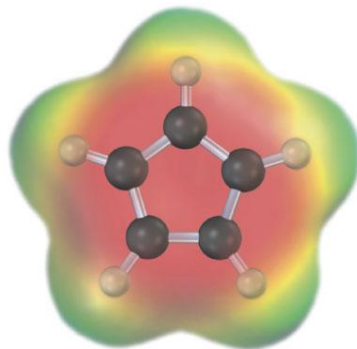
6 e

Циклопентадиенильный анион

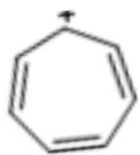


Aromatic cyclopentadienyl anion
with six π electrons

© 2007 Thomson Higher Education

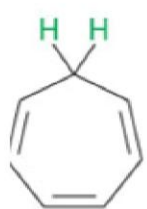
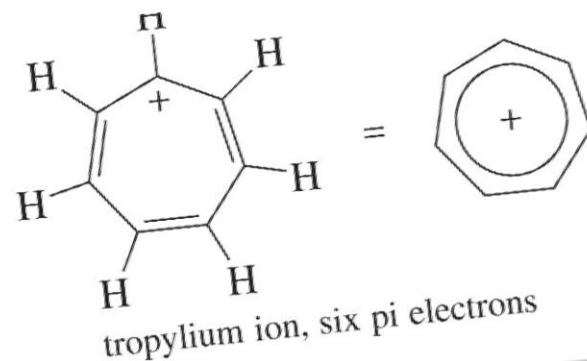
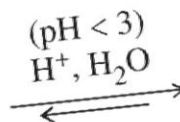
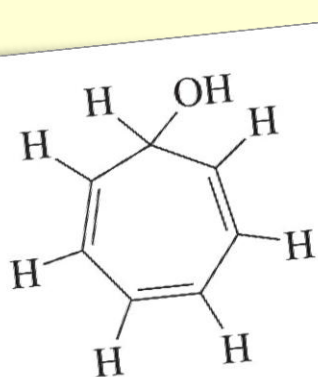


Ароматические соединения

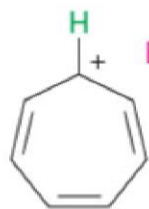


6 e

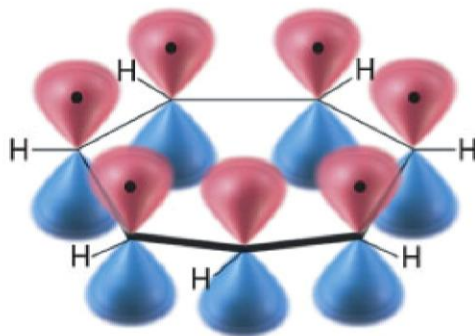
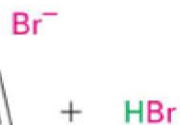
Циклогепта-
триенильный катион



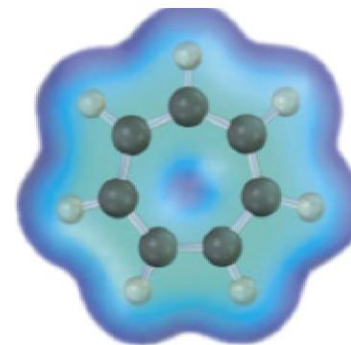
cyclohepta-
triene



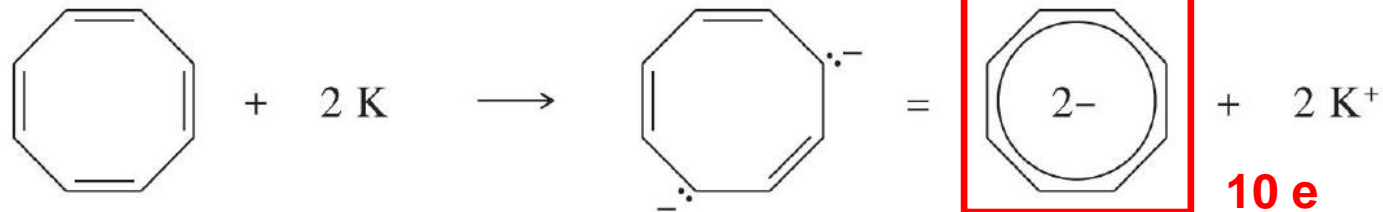
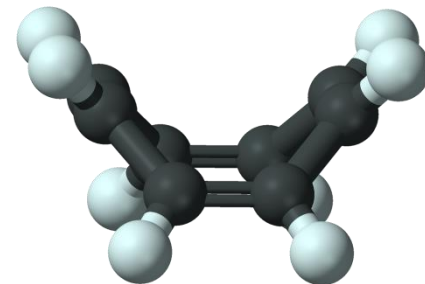
Cyclohepta-
trienylium
bromide



Cycloheptatrienyl cation
six π electrons



Ароматические соединения



Циклооктатетраен

Урацен

