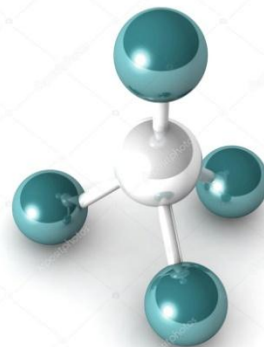




ЛЕКЦИЯ

«Арены. Понятие ароматичности. Правило Хюккля. Круг Фроста.»

***Лектор: доцент кафедры химии
Оренбургского государственного университета,
канд. хим. наук
Строганова Елена Алексеевна***



Арены – циклические углеводороды, содержащие фенильную группу в качестве функциональной и образующие гомологический ряд с общей брутто-формулой C_nH_{2n-6}

Классификация :

По количеству фенильных групп:

- Одноядерные (содержат 1 бензольное кольцо);
- Биядерные (содержат 2 бензольных кольца);
- Три-, тетра- и т.д.

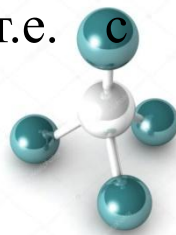
-По взаимному расположению фенильных групп в полиядерной ароматике:

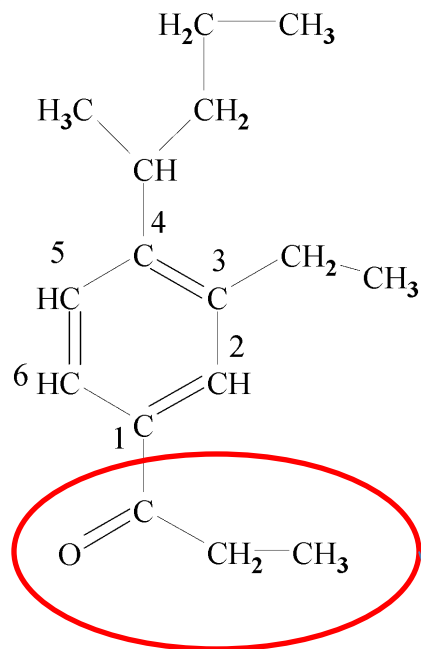
- Мостиковые (2 бензольных кольца через одну или несколько $-CH_2-$);
- Конденсированные (2 бензольных кольца имеют общую связь).

Номенклатура (для моноядерной ароматики):

1. Систематическая

Нумерация осуществляется по кольцу, начиная с атома углерода при старшем заместителе и в сторону ближайшего заместителя (т.е. с соблюдением правила наименьших локанотов).



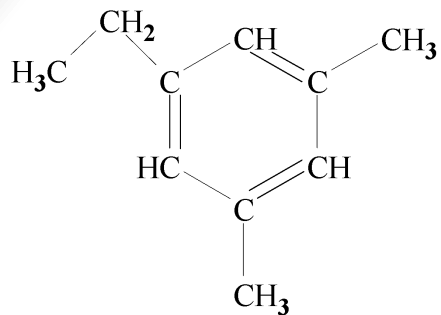


Пропаноил
л

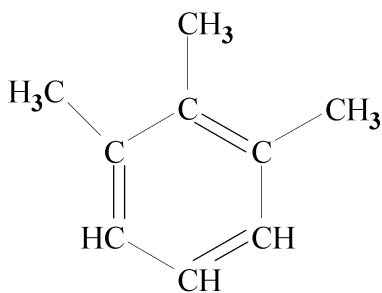
1-пропаноил –3-этил-4-втор-пентилбензол

2. Рациональная

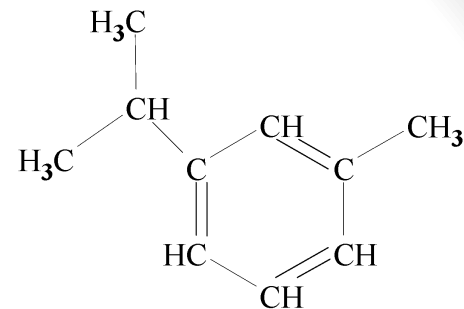
Указание положения заместителей дается с помощью начальных букв соответствующих позиций взаимного расположения («орто» – «о-»), «мета» – «м-», «пара» – «п-»). Если заместителя три – то в случае расположения по порядку в ряд к названию приписывают «рядовой», если через один – «симметричный», если взаимное расположение не по порядку – «Несимметричный».



(Симм.) Диметилэтилбензол



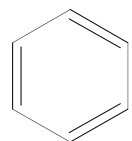
Рядовой триметилбензол



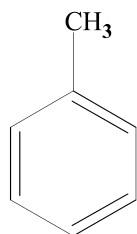
m-Изопропилметилбензол

Тривиальная

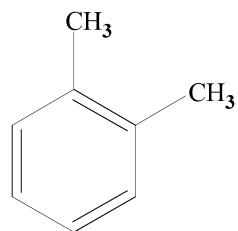
Названия собственные



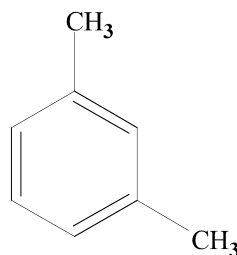
Бензо



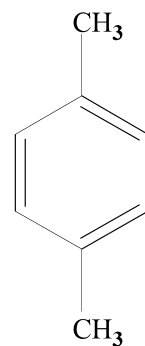
Толуо



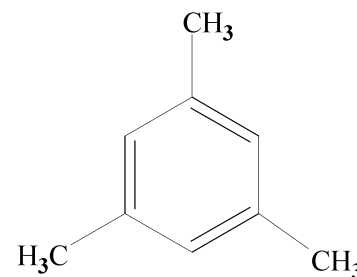
о-
Ксилол



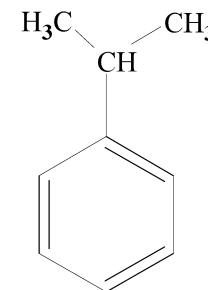
м-
Ксилол



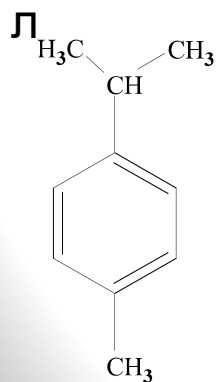
п-
Ксилол



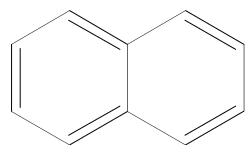
Мезитиле
н



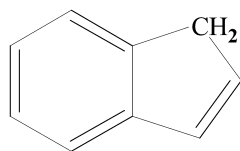
Кумо
л



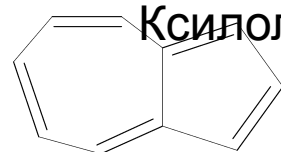
Цимо



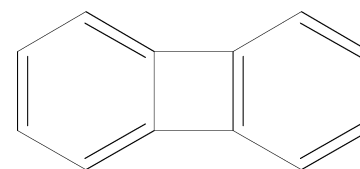
Нафтали
н



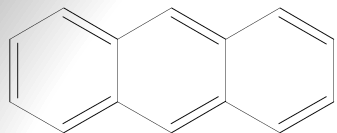
Инде
н



Азуле
н

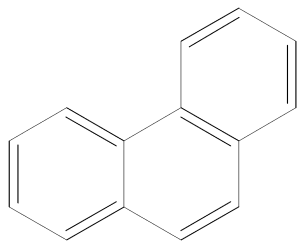


Бифениле
н



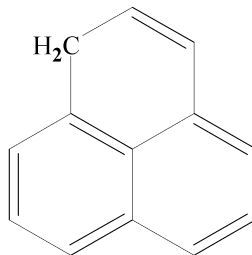
Антраце

H



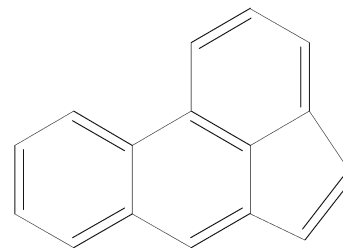
Фенантре

H



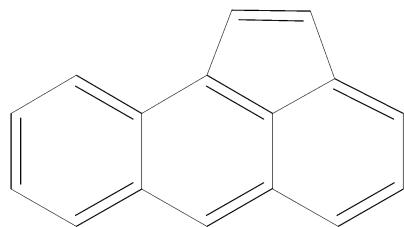
Фенале

H



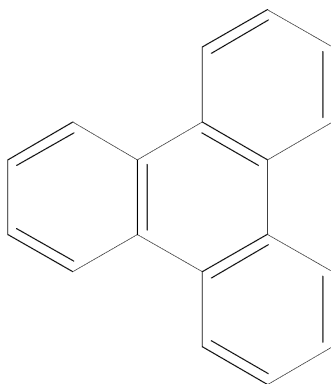
Ацефенантрил

ен



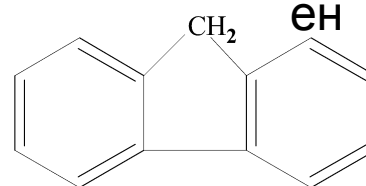
Ацеантриле

H



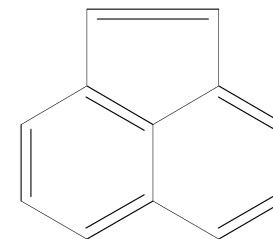
Трифенил

ен



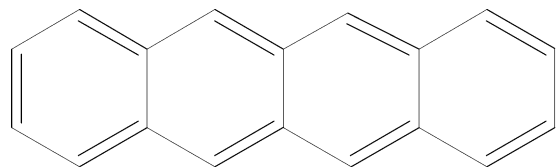
Флуоре

H



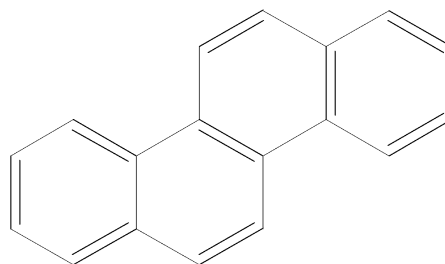
Аценафтил

ен



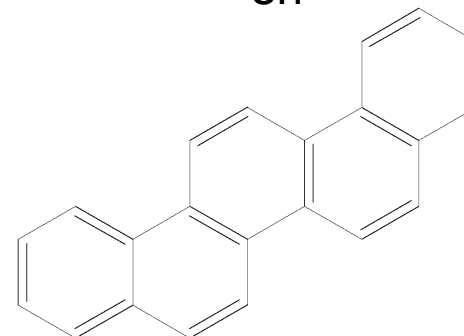
Нафтаце

H



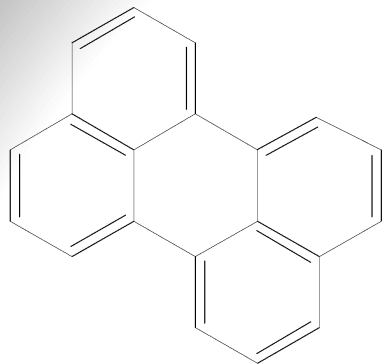
Хризе

H



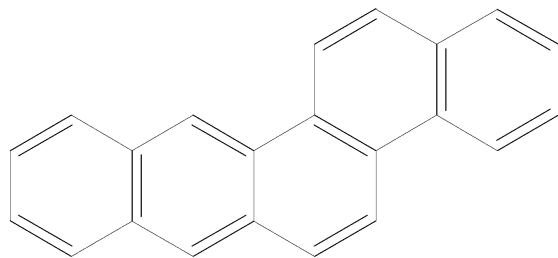
Пице

H

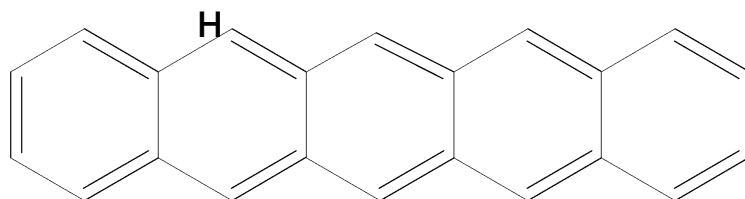


Периле

H

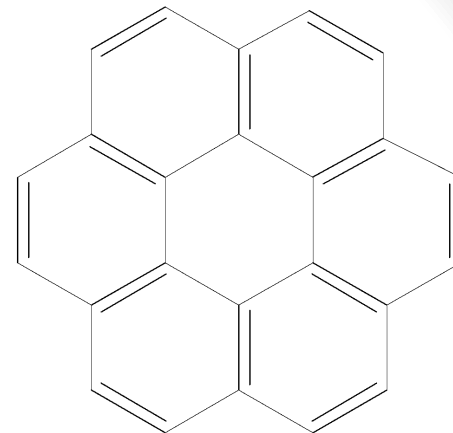


Пентафене



Пентаце

H



Короне

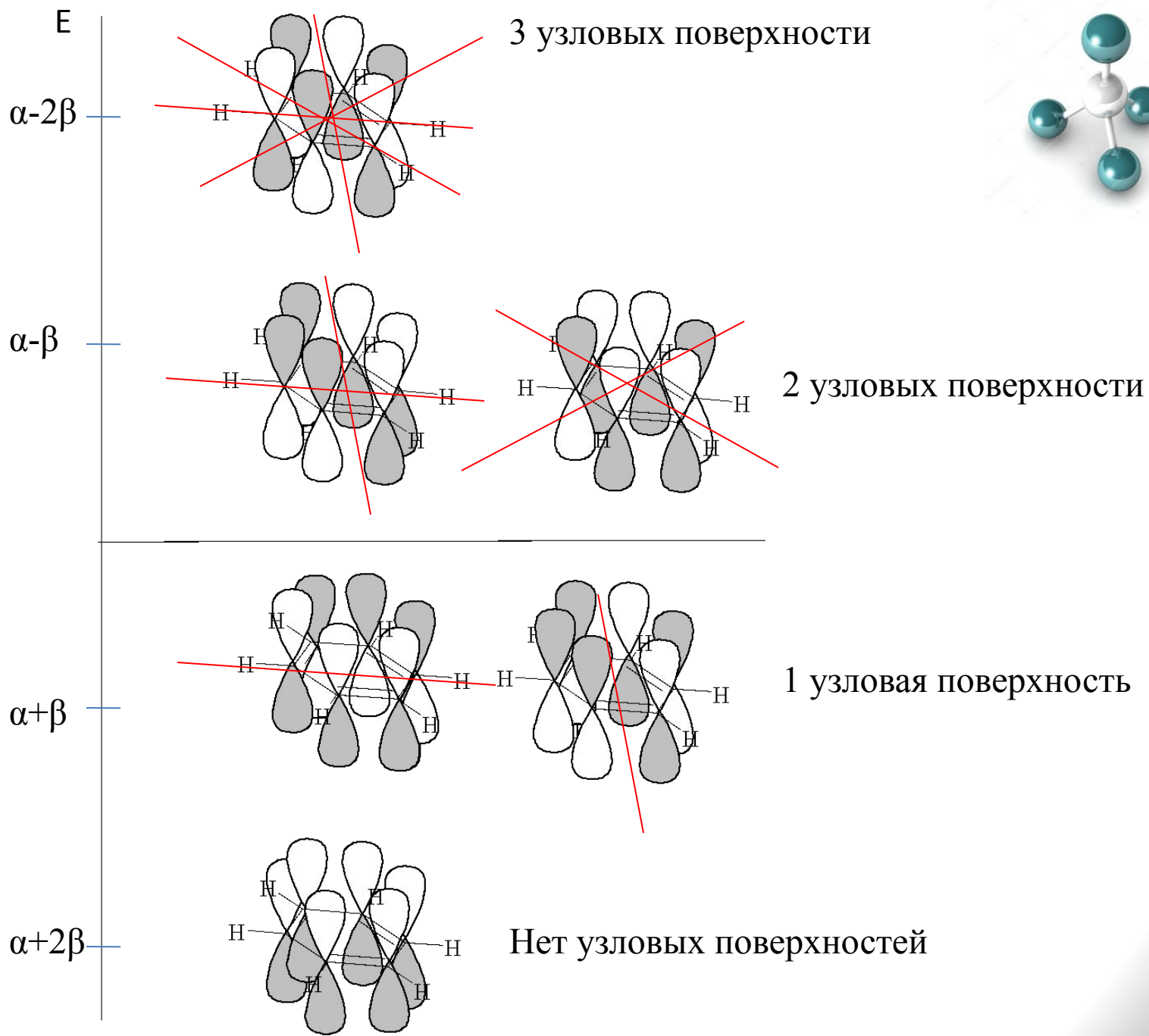
H

Физические свойства

Ароматические соединения — твёрдые или жидкие вещества, отличающиеся от алифатических и алициклических аналогов высокими показателями преломления (1,5-1,55) и поглощения в близкой УФ и видимой области спектра, а также относительно высокую плотность (880-900 кг/м³).

Бензол и его простейшие гомологи в обычных условиях – токсичные жидкости с характерным запахом. Они плохо растворяются в воде, но хорошо в органических растворителях. Первые члены гомологического ряда бензола – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

По данным рентгеноструктурного анализа молекула бензола содержит эквивалентные С-С связи ($l = 1,397 \text{ \AA}$) и С-Н связи ($l = 1,09 \text{ \AA}$). Углы $\angle \text{ССС} = \angle \text{ССН} = 120^\circ$, что соответствует sp^2 -гибридному состоянию атомов углерода. Т.о. по шести связанным между собой σ -связями sp^2 -гибридным атомам углерода шесть негибридных р-орбиталей формируют единую сопряженную систему, состоящую формально из трех π -связей. 6 атомных р-орбиталей формируют 6 молекулярных орбиталей, энергию и симметрию которых можно представить следующим образом:

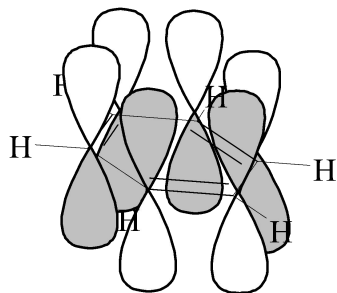


Энергетический критерий ароматичности (по Хюккелю)

Впервые подойти к проблеме ароматичности с т.з. теории МО удалось Хюккелю (1931) – его метод молекулярных орбиталей (МОХ) позволил соотнести геометрию циклической π -системы, заселенность МО и энергию с проявляемыми свойствами.

Хюккель: «..ароматической системой, т.е. системой, обладающей повышенной термодинамической стабильностью, может рассматриваться любая циклическая, полностью сопряженная система, имеющая плоское строение и содержащая $(4n+2)$, $n \in \mathbb{Z}$ π -электрона, расположенных только на связывающих МО замкнутой оболочки..»

При этом наоборот, крайняя термодинамическая неустойчивость характерна для подобных же систем, содержащих $4n$, $n \in \mathbb{Z}$ π -электрона. Такие частицы являются антиподами ароматическим и их принято называть «антиароматическими».



Системы, для которых не выполняется хотя бы одно условие ароматичности относятся к **НЕароматическим**.

Круг Фроста

Для приблизительной оценки принадлежности частицы к ароматическим/антиароматическим применяют графическую интерпретацию метода Хюккеля – «круг Фроста». Круг Фроста представляет собой окружность, каждая точка которой – энергия атомной орбитали циклической системы, формирующей ВЗМО. Энергия выражается в через математические операторы волновых функций: α – кулоновский интеграл (описывает взаимодействие «ядро-ядро»), β – резонансный интеграл (описывает взаимодействие «электрон-ядро»). Вертикальная диагональ пересекает окружность в двух точках: **верхней**, что соответствует энергии $\alpha - 2\beta$ и отвечает орбитали с **самым высоким значением энергии**, и **нижней**, что соответствует энергии $\alpha + 2\beta$ и отвечает орбитали с **самым низким значением энергии**.

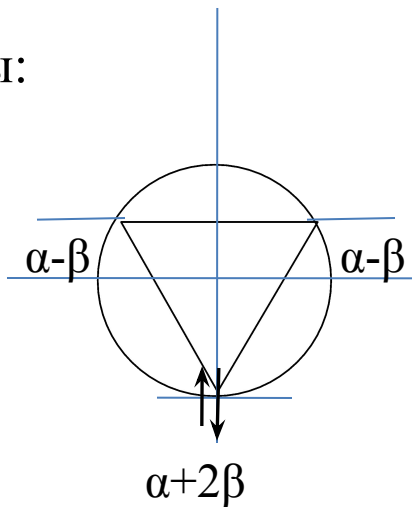
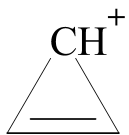
Горизонтальная диагональ пересекает окружность в точках с энергией α , что отвечает несвязывающим орбиталям.

Отнесение остальных точек окружности осуществляется путем дробного деления дуг с присвоением соответствующего дробного значения β -интеграла.

Чтобы оценить энергию циклической сопряженной π -системы необходимо представить частицу в виде правильного многоугольника (в соответствии с количеством атомов цикла), вписать этот многоугольник так, чтобы одна из вершин совпала с нижней точкой окружности, а затем определить энергии АО, соответствующих пересекаемым точкам окружности. Далее «заселить» полученные атомные орбитали единой системы электронами в соответствии с правилами Паули и Хунда и рассчитать суммарную энергию МО путем сложения энергий каждой АО, умноженных на количество заселяющих электронов.

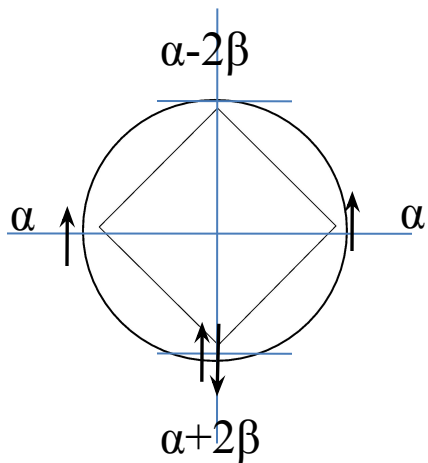
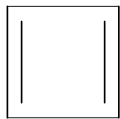
Если результирующая энергия, выраженная в α и β -интегралах, будет представлять собой суперпозицию, в которой β -операторов больше, то система является ароматической; если α -операторов больше (или равны) — антиароматической.

Примеры:



$$E = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta$$

$\alpha < \beta \Rightarrow$ ароматика



$$E = 2 \cdot (\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$$

$\alpha = \beta \Rightarrow$ антиароматика

Другие критерии ароматичности:

- 1) Структурный – ароматические частицы планарны (плоские), циклические, сопряженные.
- 2) Химический – ароматические соединения устойчивы к реакциям окисления и присоединения.
- 3) Магнитный – ароматические соединения – это замкнутые сверхпроводники, в которых при попадании во внешнее электромагнитное поле возникает диамагнитный кольцевой ток (для антиароматики – возникает парамагнитный кольцевой ток).
- 4) Спектральный – протонный резонанс в слабом магнитном поле (для антиароматики – в сильном поле).

Методы получения

1. Промышленные способы

1) Коксование каменного угля и каменно-угольной смолы:

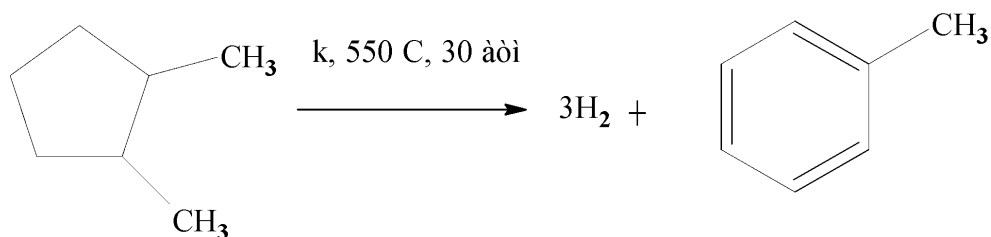
80-170 С – бензол, толуол, ксилолы, этилбензол;

170-250 С – нафталинЮ метилнафталин бифенил, фенол, крезолы;

270-360 – антраце5н, фенантрене, тетрацен, флуорен, гетероциклы.

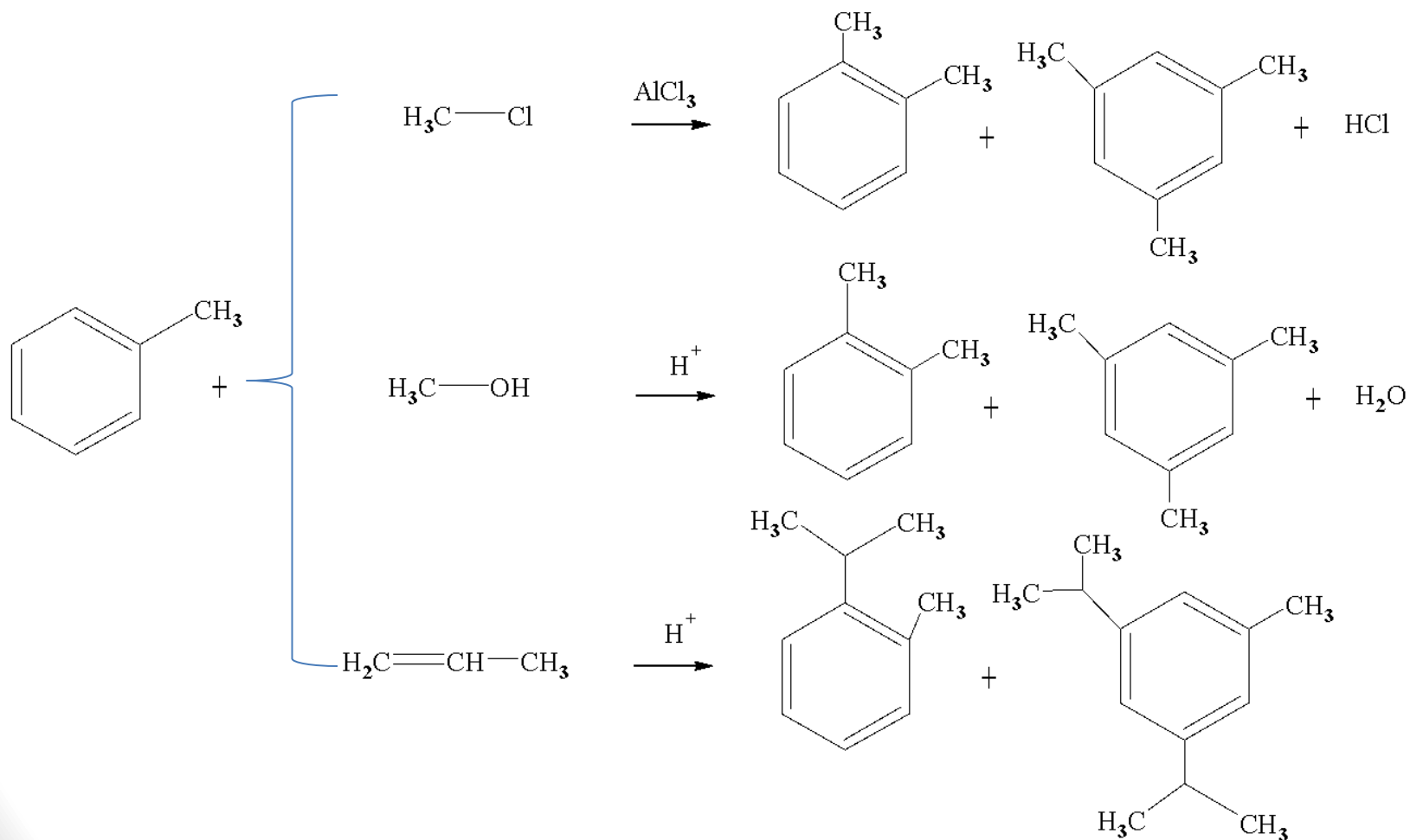
2) Риформинг нефти (каталитический крекинг на Pt (0,2 %)/цеолитных катализаторах , $t = 450-550$ С, $P \sim (1-4) \cdot 10^6$ Па).

В процессе риформинга протекают процессы: - дегидрирования;
- дегидроизомеризации;
- дегидроциклизации.

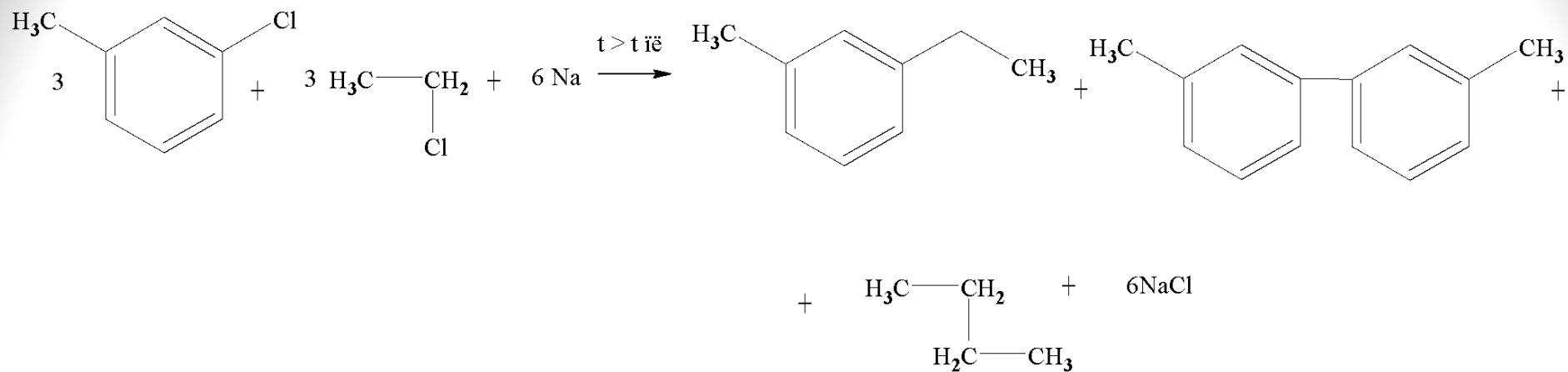


2. Лабораторные способы

1) Алкилирование по Фриделю-Крафтсу-Густавсону



2) Получение по Вюрцу-Фиттигу



3) Ароматизация алкинов

