



## ĆWICZENIE 5

### Związki aromatyczne

Związki aromatyczne są związkami pierścieniowymi o płaskich cząsteczkach zawierających zgodnie z regułą Huckla ( $4n+2$ ) elektrony  $\pi$  ( $n=0,1,2,\dots$ ).

Przedstawicielem takich związków jest benzen o wzorze sumarycznym  $C_6H_6$ . Cząsteczka benzenu jest płaskim sześciobokiem umiarkowanym o kątach wewnętrznych  $120^\circ$ , w którym odległości między atomami węgla są identyczne, przy czym długość wiązania węgiel – węgiel jest krótsza niż długość wiązania C – C w związkach nasyconych i dłuższa niż odpowiednia długość C = C w alkenach.

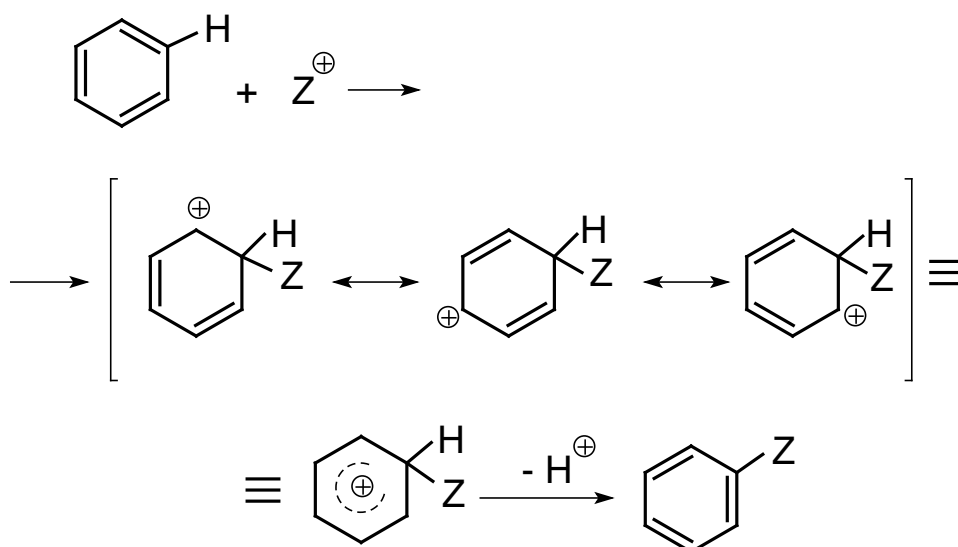
Wszystkie atomy węgla w benzenie mają hybrydyzację  $sp^2$ , zatem każdy z nich tworzy trzy wiązania typu  $\sigma$ ; dwa z sąsiednimi atomami węgla i jedno z atomem wodoru. Przy każdym atomie węgla pozostaje jednoelektronowy, niezhybrydowany orbital  $p_z$  prostopadły do płaszczyzny pierścienia. W cząsteczce jest więc sześć takich orbitali  $p_z$ , względem siebie równoległych, które wskutek wzajemnego bocznego oddziaływania tworzą, wspólny dla wszystkich atomów węgla, orbital zajęty przez sześć zdelokalizowanych elektronów, zwanych aromatycznym sekstetem elektronowym.

Pierścień benzenowy stabilizowany przez delokalizację elektronów typu  $\pi$ , charakteryzuje się niską energią wewnętrzną, a tym samym dużą trwałością. Z tego względu benzen i inne związki aromatyczne uczestniczą przede wszystkim w reakcjach, w których zostaje zachowany charakter aromatyczny związku. Do reakcji takich należy substytucja elektrofilowa ( $S_E$ ).

#### Reakcje substytucji elektrofilowej w pierścieniu benzenowym

Ogromna większość reakcji substytucji elektrofilowej  $S_E$  przebiega według wspólnego mechanizmu.

**Równanie 1** (mechanizm reakcji skrypt str.143)



Atak odczynnika elektrofilowego  $Z^+$  na pierścień aromatyczny i jego oddziaływanie z chmurą elektronów  $\pi$  (kompleks  $\pi$ ) prowadzi do odciągnięcia pary elektronów z sekstetu elektronowego i wykorzystanie jej do wytworzenia wiązania  $\sigma$  między czynnikiem elektrofilowym, a atomem węgla pierścienia (kompleks  $\sigma$ ). Przyłączenie podstawnika  $Z$  powoduje zmianę hybrydyzacji atomu węgla z  $sp^2$  na  $sp^3$ , a powstały kompleks  $\sigma$  nie ma już charakteru aromatycznego, ma znacznie wyższą energię i rozproszony ładunek dodatni w pozycjach orto i para. W ostatnim etapie reakcji odszczepia się kation wodoru od atomu węgla o hybrydyzacji  $sp^3$  i odtwarza się stabilny układ aromatyczny.

Aktywność czynnika elektrofilowego oraz obecne w pierścieniu podstawniki decydują o przebiegu reakcji substytucji, wpływają na jej szybkość oraz na miejsce wprowadzenia kolejnego podstawnika.

Wiele reakcji wymaga zwiększenia aktywności czynnika elektrofilowego przez zastosowanie katalizatorów, np.: stężonego kwasu siarkowego(VI) lub kwasu Lewisa ( $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ).

### Reguła wpływu skierowującego

Podatność podstawionych związków aromatycznych na substytucję elektrofilową zależy w znacznym stopniu od rodzaju podstawnika. Niektóre z podstawników oddają elektrony do pierścienia, zwiększając gęstość ładunku ujemnego w pierścieniu i tym samym zwiększając szybkość substytucji elektrofilowej, inne wyciągają elektrony, obniżając szybkość reakcji. W obu przypadkach zachodzi zróżnicowanie atomów węgla pierścienia aromatycznego pod względem gęstości elektronowej, które stwarza uprzywilejowane pozycje dla nowego podstawnika i dlatego można wprowadzić podział podstawników na:

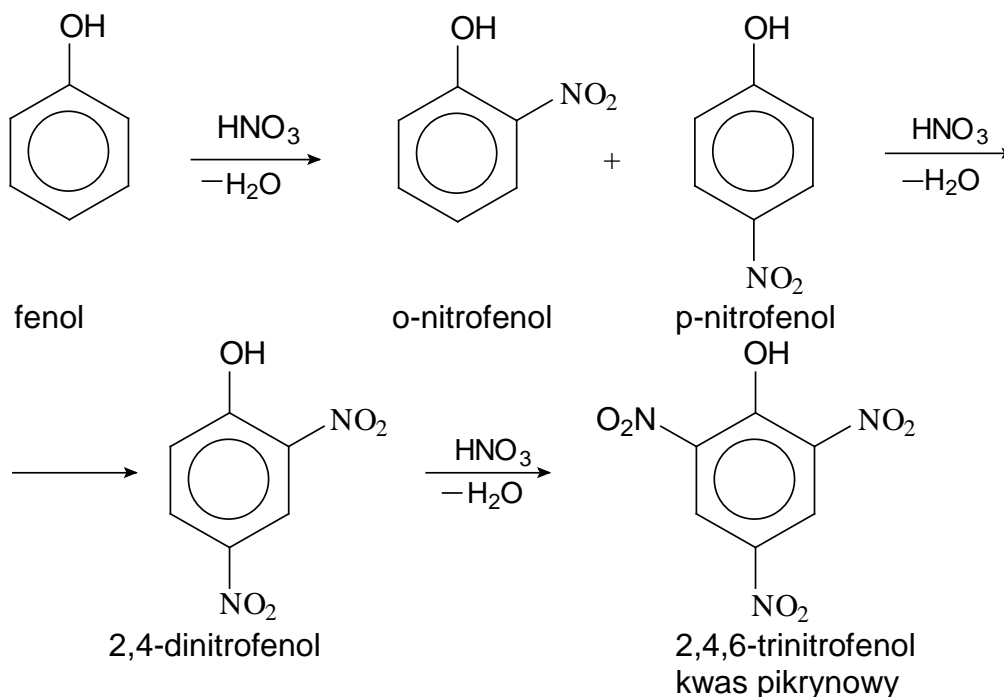
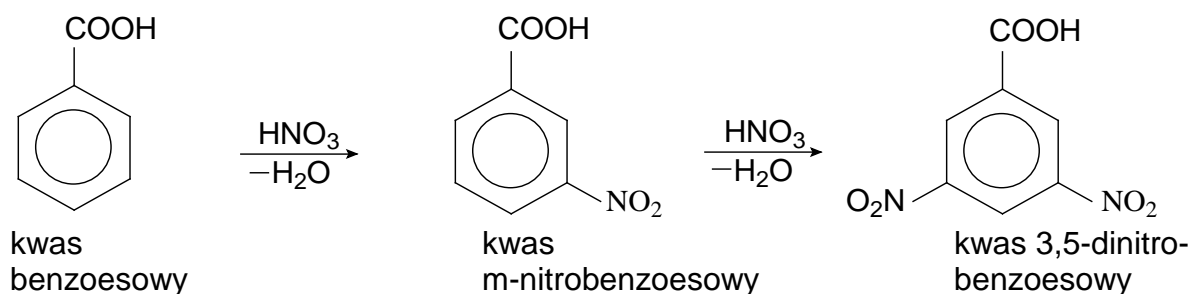
- aktywujące, orto i para kierujące ( $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-NH_2$ ,  $-R$ ,  $-Ar$ )
- dezaktywujące, meta kierujące ( $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$ ,  $-CHO$ ,  $-CN$ )
- dezaktywujące, orto i para kierujące ( $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ )



Do typowych reakcji substytucji elektrofilowej w związkach aromatycznych należą reakcje **nitrowania**, **sulfonowania** i **chlorowcowania**. W reakcjach tych w miejsce atomu wodoru połączonego z pierścieniem aromatycznym zostaje podstawiona, odpowiednio, grupa nitrowa  $-\text{NO}_2$ , grupa sulfonowa  $-\text{SO}_3\text{H}$  lub atom chlorowca tworząc nitrozwiązki, kwasy sulfonowe lub chlorowcopochodne związków aromatycznych.

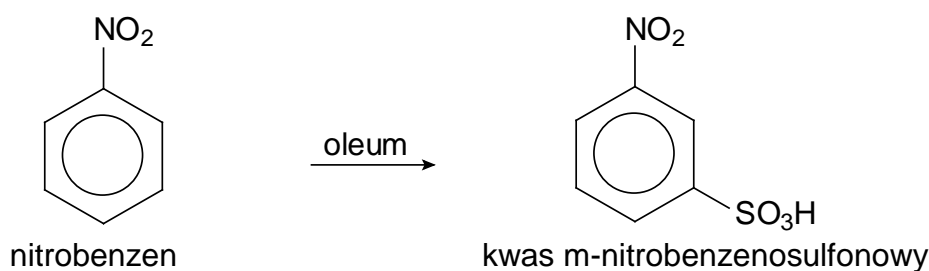
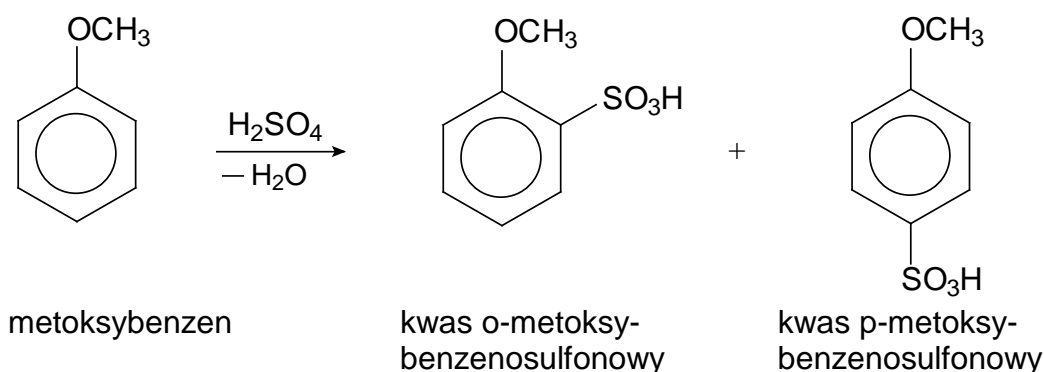
W reakcji nitrowania benzenu oraz jego pochodnych z postawnikiem dezaktywującym stosuje się tzw. mieszaninę nitrującą składającą się z stężonego kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu siarkowego(VI) w stosunku molowym 1:2. W przypadku pochodnych benzenu zawierających podstawniki aktywujące nitrowanie zachodzi łatwo i szybko działaniem stężonego lub nawet rozcieńczonego kwasu azotowego(V).

W zależności od rodzaju podstawnika, w pierwszym etapie nitrowania powstaje albo m-nitropochodna albo mieszanina o- i p-nitropochodnych, które mogą ulegać dalszemu nitrowaniu zgodnie z „regułą wpływu skierowującego”, dając odpowiednio: 3,5-dinitropochodne lub 2,4,6-trinitropochodne.

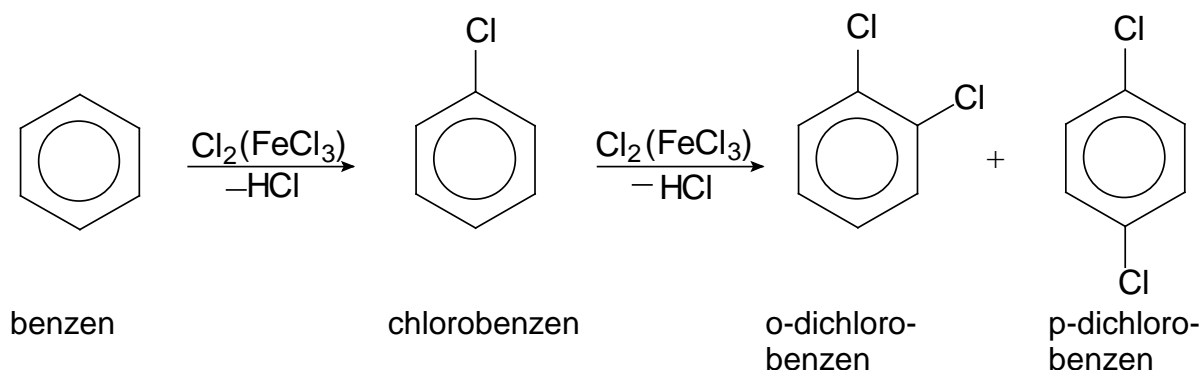


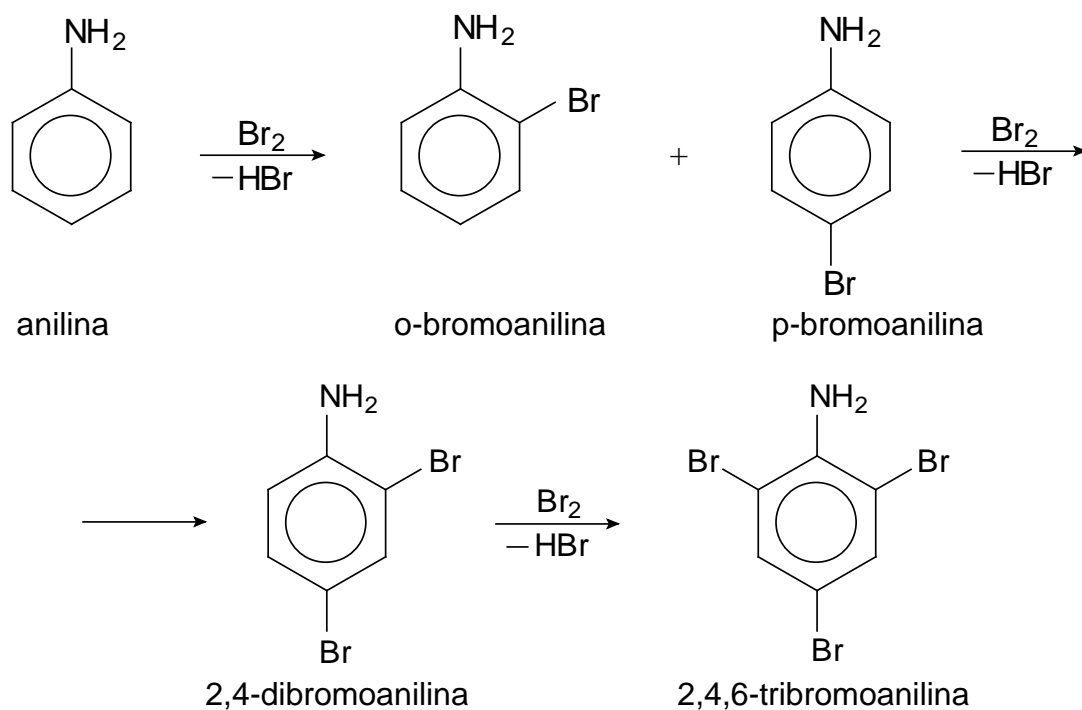


Sulfonowanie związków aromatycznych zachodzi pod wpływem stężonego lub dymiącego kwasu siarkowego zwanego oleum. Oleum jest roztworem tlenku siarki(VI) w stężonym kwasie siarkowym(VI).



Elektrofilowe podstawienie chlorowca w pierścieniu aromatycznym przeprowadza się działając bezpośrednio chlorowcem w obecności kwasów Lewisa. W przypadku chlorowcowania niektórych pochodnych benzenu zawierających podstawniki aktywujące, takie jak  $-NH_2$  czy  $-OH$ , chlorowcowanie wg mechanizmu  $S_E$  przebiega bardzo łatwo, bez udziału katalizatora.





Należy zauważyć, że chlorowcowanie benzenu lub jego alkilowych pochodnych np. toluenu może mieć zupełnie inny przebieg, jeżeli reakcja jest prowadzona na świetle i bez udziału katalizatora. W takich warunkach benzen ulega reakcji addycji rodnikowej  $A_R$ , w toluenie natomiast będzie przebiegać reakcja substytucji rodnikowej  $S_R$  podstawienia atomów wodoru chlorowcem w grupie metylowej.

### Doświadczenie 1. Otrzymywanie 2,4,6 – tribromofenolu

#### Sprzęt

Kolba trój szyjna 1000 cm<sup>3</sup> szlif  
Menzurka 50 cm<sup>3</sup>  
Wkrapłacz 100 cm<sup>3</sup>  
Termometr O-100°C  
Lejek  
Mieszadło mechaniczne  
Łaźnia chłodząca  
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

#### Odczynniki:

Fenol  
Nasycony wodny roztwór bromu  
Lód

UWAGA : Ćwiczenie należy wykonywać pod digestorium.

Kolbę trój szyjną umieszcza się w łaźni chłodzącej wypełnionej lodem i wprowadza do niej 0,75 g fenolu i 35 cm<sup>3</sup> wody. W bocznych szyjach umieszcza się wkrapłacz i termometr, a środkową wprowadza się końcówkę mieszadła. Po uruchomieniu mieszadła, gdy temperatura roztworu opadnie poniżej 10°C, napelnia się wkrapłacz



---

nasyconym wodnym roztworem bromu. Wodę bromową dozuje się z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła  $10^0\text{ C}$ . Po około godzinie roztwór nad osadem przyjmuje zabarwienie żółte, co oznacza zakończenie reakcji. Osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa wodą destylowaną, suszy kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność procesu.