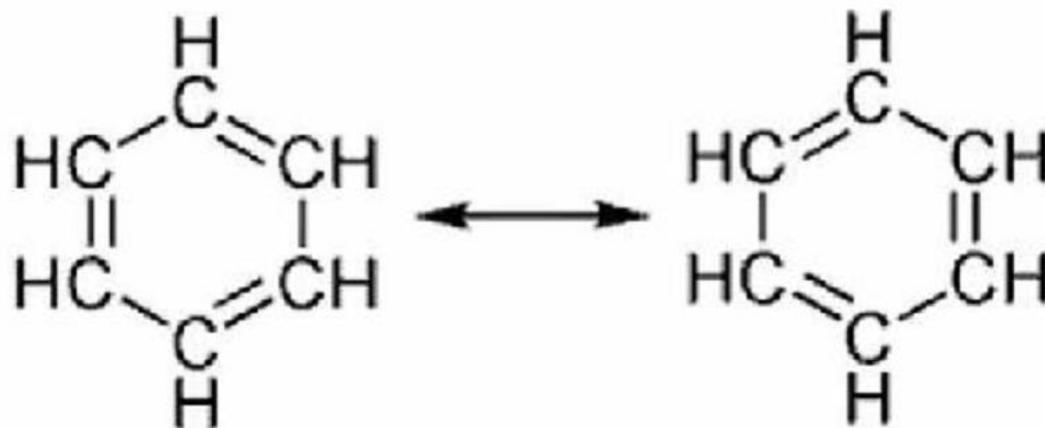


# Aromatics

# Introduction

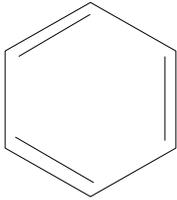
- Another category of organic compounds, and quite a large category at that, is one known as the aromatics.
- In each of these compounds, the common building block of the molecule is the benzene ring structure.



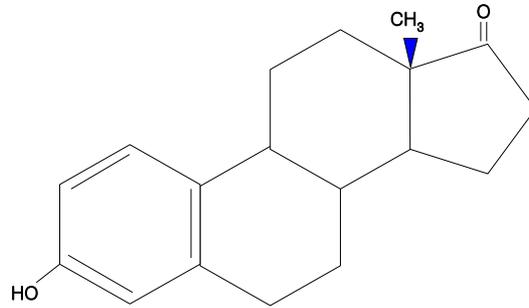
# Aromatic Compounds (방향족 화합물)

- 방향족(aromatic)이란 말은 처음에는 benzaldehyd, 톨루엔 및 벤젠 등과 같은 방향성 물질들을 나타내기 위하여 사용되었다.
  - 방향족 화합물은 대부분의 유기 화합물과는 화학적 성질이 다름
  - 오늘날 방향족이란 벤젠처럼 세 개의 이중결합으로 된 여섯 고리를 가지는 화합물 들을 말한다. (estrone, diazepam 등도 포함됨)

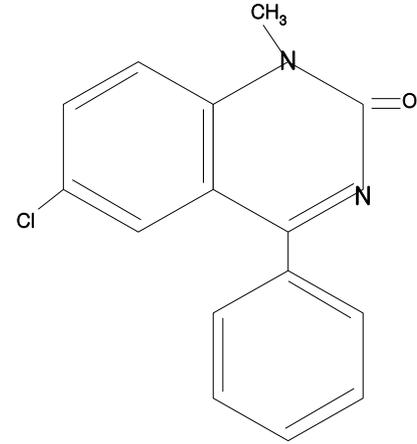
# Aromatic Compounds (방향족 화합물)



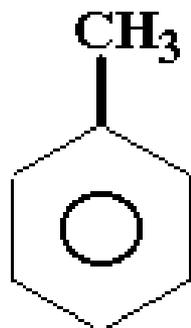
Benzene



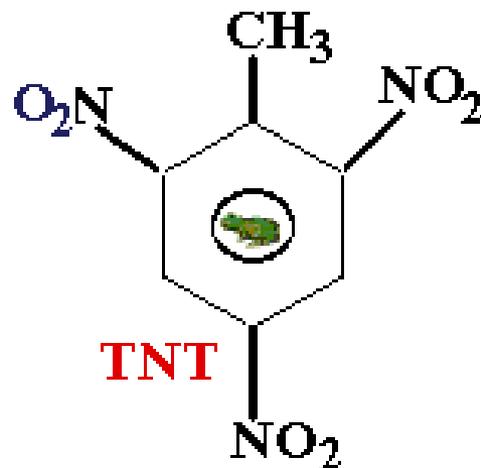
Estrone



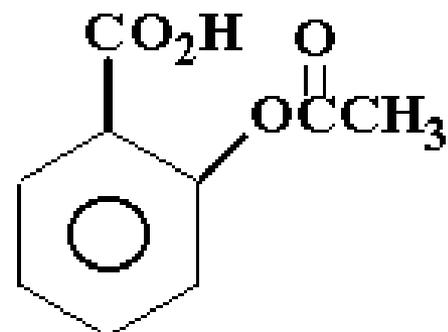
Diazepam



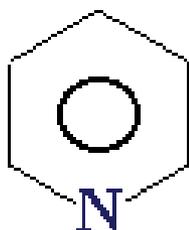
**toluene**



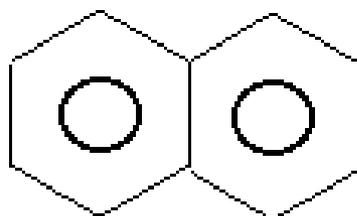
**TNT**



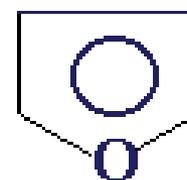
**aspirin**



**pyridine**

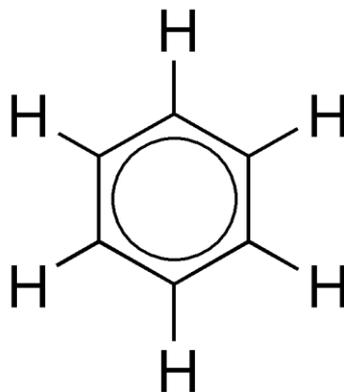
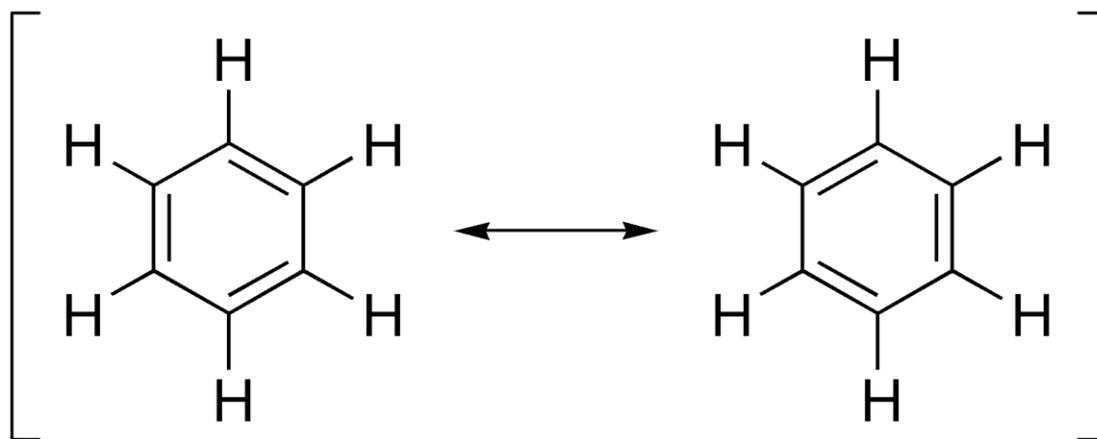


**naphhtalene**



**furan**

# Bonding and Resonance Structures for Benzene

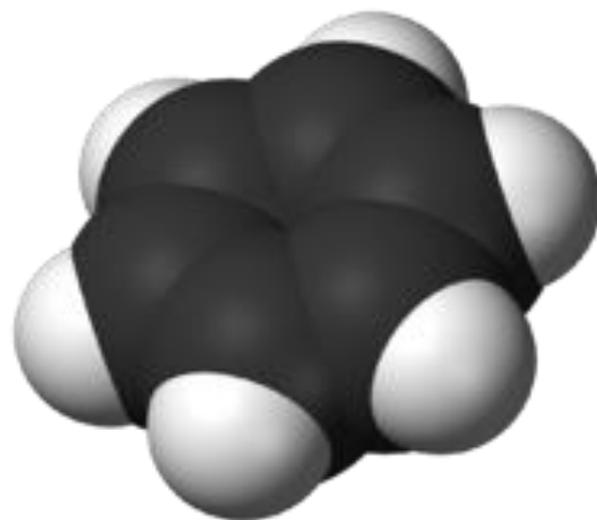
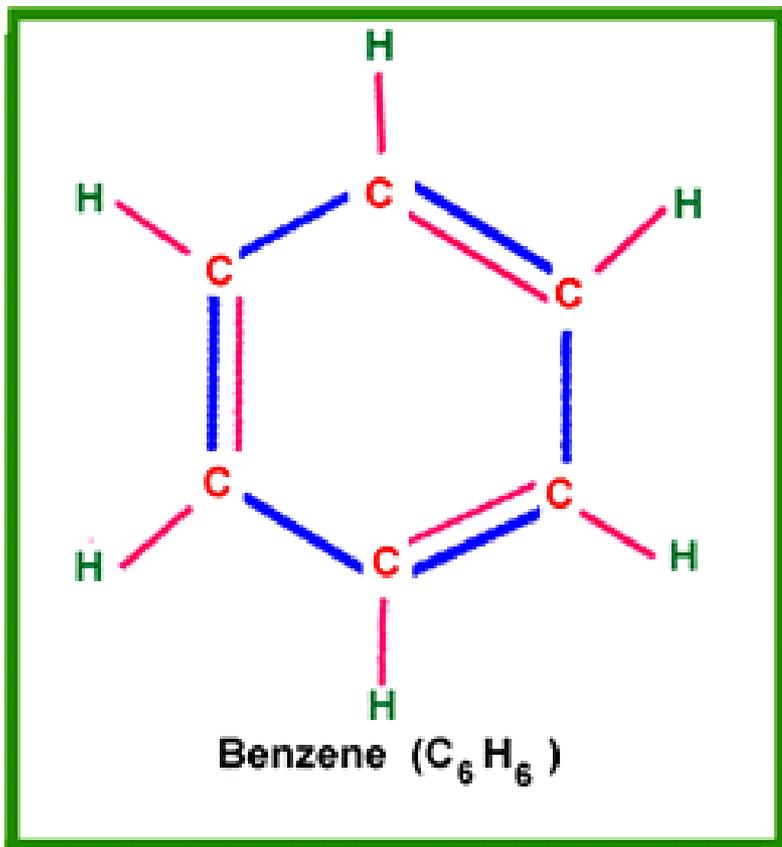


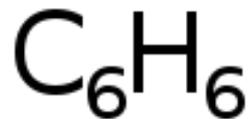
# Benzene

- The term aromatic means that a compound contains one or more benzene rings.
- A benzene ring is a structure that contains a ring represented by equivalent resonance structures.
- Benzene is an important compound in organic chemistry because of its properties and the vast number of compounds in which a benzene ring is an integral part of the structure.

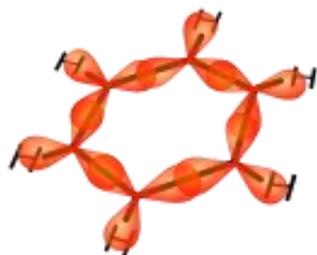
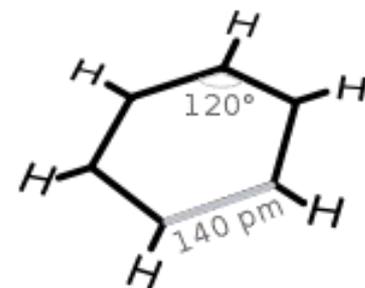
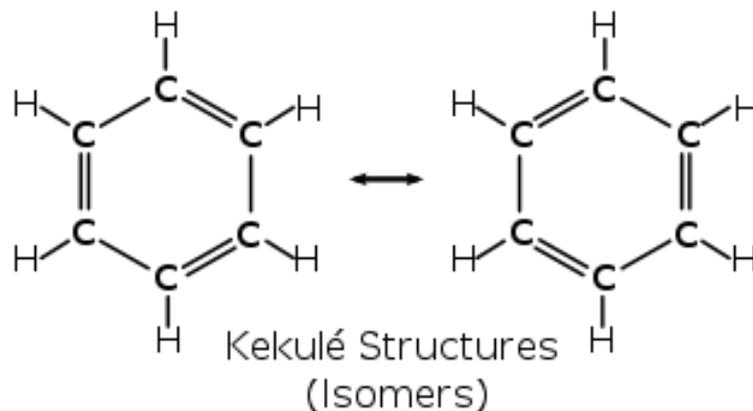
## Benzene (continued)

- Aromatic compounds are only slightly water-soluble and most are carcinogenic depending on exposure concentration and time.
- Benzene is a part of many compounds that are in our everyday lives.
- Aspirin is a common painkiller; saccharin is an artificial sweetener as is aspartame.
- Aspartame is commonly used in soft drinks and diet drinks.
- In each of these structures, the benzene ring is an integral part of the structure.

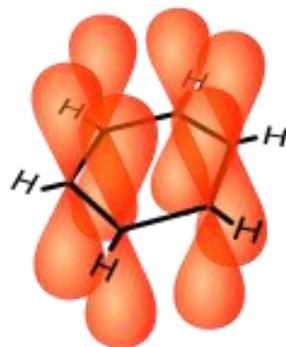




Benzene  
Molecular formula



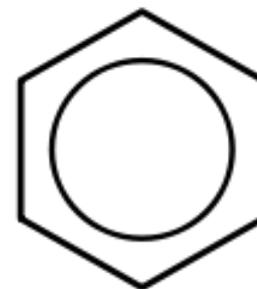
Sigma Bonds  
 $sp^2$  Hybridized orbitals



6  $p_z$  orbitals



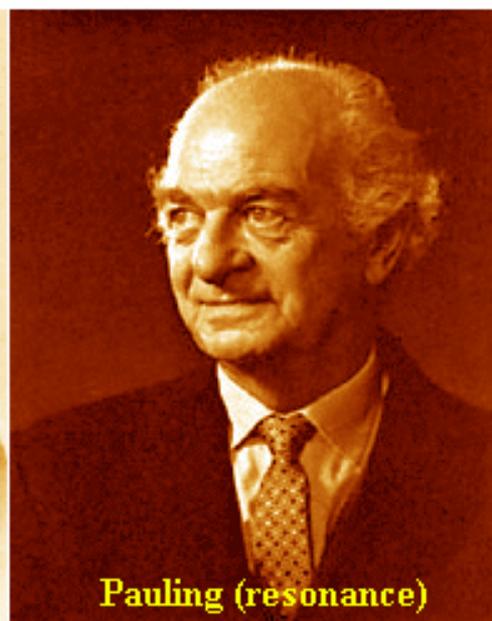
delocalized pi  
system



Benzene ring  
Simplified depiction

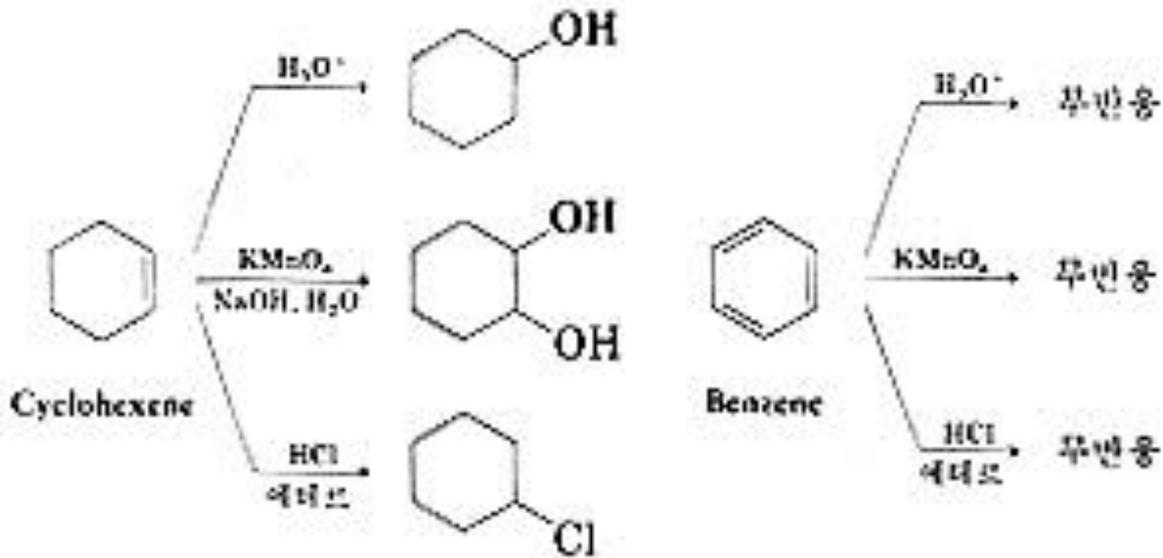
## 벤젠의 구조 : Kekule의 제의

- 벤젠은 탄소 원자로 된 고리로 되어 있으며 1,3,5-cyclohexatriene으로 쓸 수 있다고 제안하였다.
- 이러한 구조는 일치환 브롬 생성물만이 생기는 이유를 잘 설명하는데, 1,3,5-cyclohexatriene 에 있는 탄소 원자 여섯 개와 수소 원자 여섯 개는 모두 동등하기 때문이다.
- 이러한 제의는 일치환 벤젠 이성질체의 개수에 관해서는 정확히 설명하고 있지만, 왜 벤젠은 다른 알켄에 비해 반응성이 적으며, 브롬과 반응할 때 왜 첨가 생성물 대신 치환생성물 을 생산하는가에 대한 대답을 주지 못해서 당시의 화학자의 비판을 받았다.



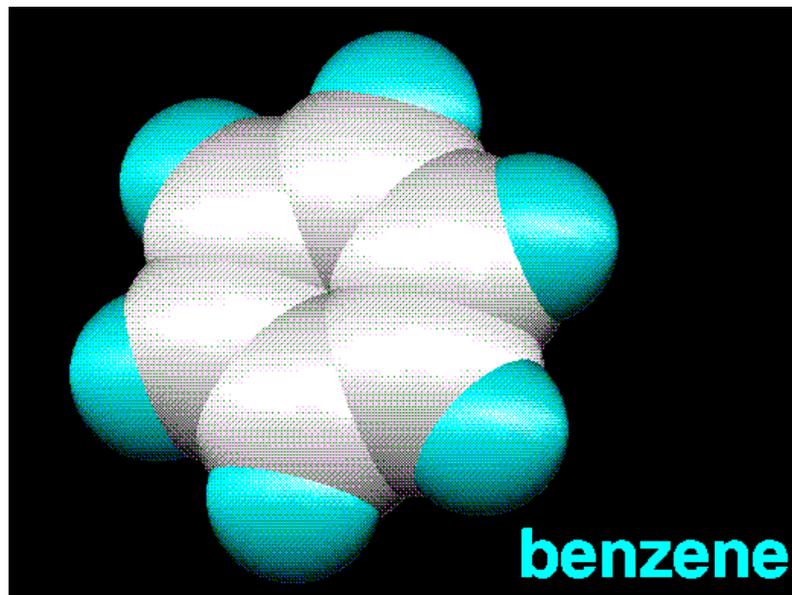
# 벤젠의 안정도

- 매우 안정적인 벤젠의 화학식  $C_6H_6$ 은 이중 결합이 존재하지만 알켄의 고유한 성질을 보이지 않는다.
- 벤젠은 친전자성 첨가반응을 하지 않는다.



## 벤젠의 안정도

- 벤젠에서는 모든 탄소-탄소 결합길이가 동일하며, 그 길이는 정상적인 단일 결합과 이중 결합의 중간이다.
  - 단일결합길이 :  $1.54 \text{ \AA}$ ,  
이중결합길이 :  $1.33 \text{ \AA}$ , 벤젠 :  $1.39 \text{ \AA}$



- 벤젠 분자의 cycle conjugation과 여섯 개의 동일한 탄소-탄소 결합을 특징적으로 나타낸 벤젠 오비탈을 보면 더욱 확실하게 확인할 수 있다.
- 벤젠은 평면으로 되어 있으며, 정육각형의 대칭을 이루는 분자이다.
- 모든 C-C-C 결합각은  $120^\circ$  이며 각 탄소원자는  $sp^2$ 로 혼성화 되어있고, 각 탄소는 6각 고리 평면에 수직인 p 오비탈 하나씩을 가지고 있다.
- 6개의 p 오비탈은 같기 때문에 어떤 특정 p 오비탈이 그와 인접한 p 오비탈 하나와 겹쳐서 전체적으로 세 개의 편재된  $\pi$ 결합을 이루는 것이 불가능하다.

- 양쪽의 p 오비탈과 똑같이 겹쳐 전체  $\pi$  전자가 고리 주위에 완벽하게 퍼져 있는 두 개의 도넛 형태의 구름으로 나타낼 수 있다.

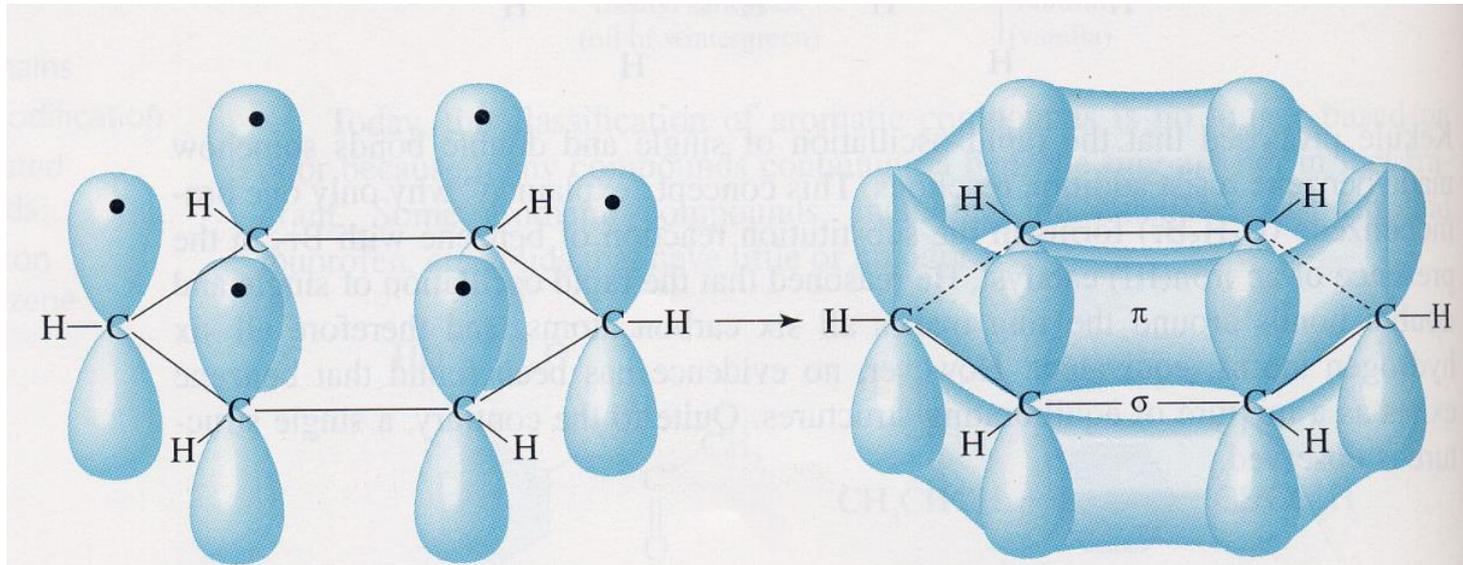
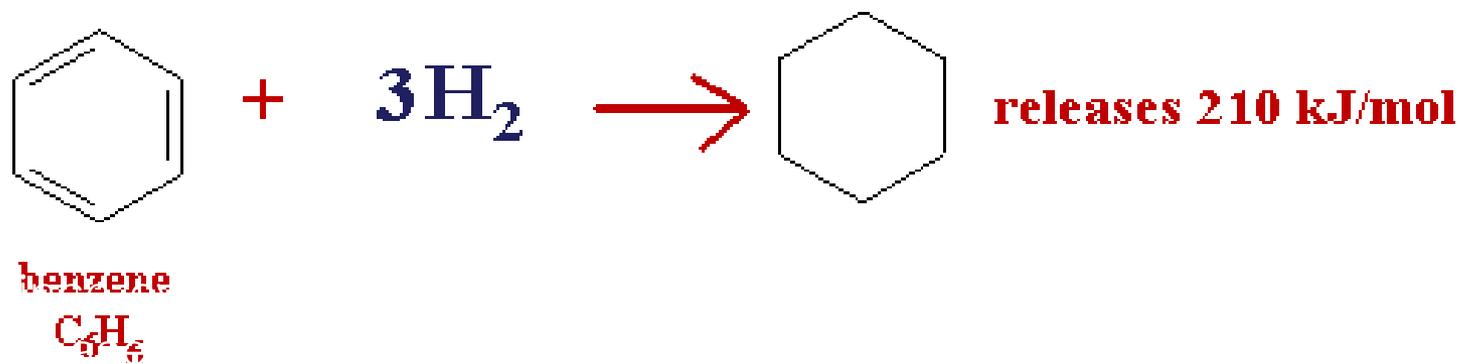
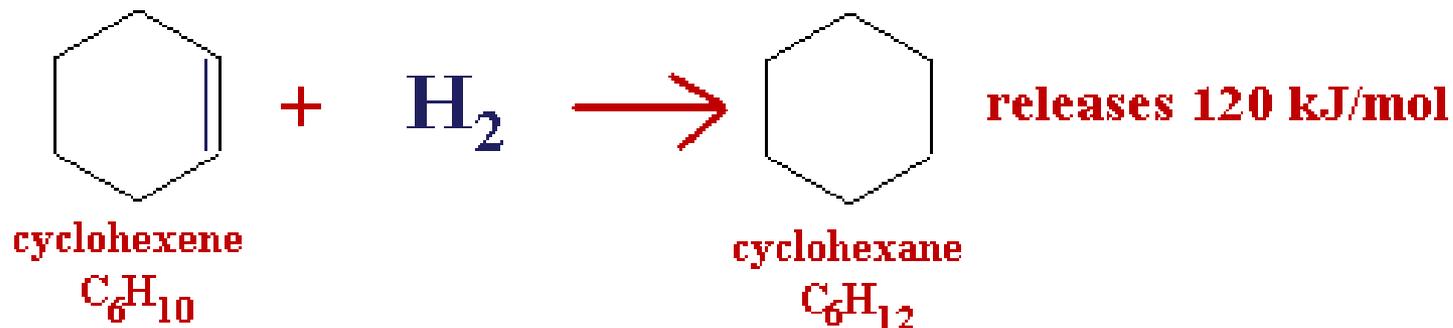
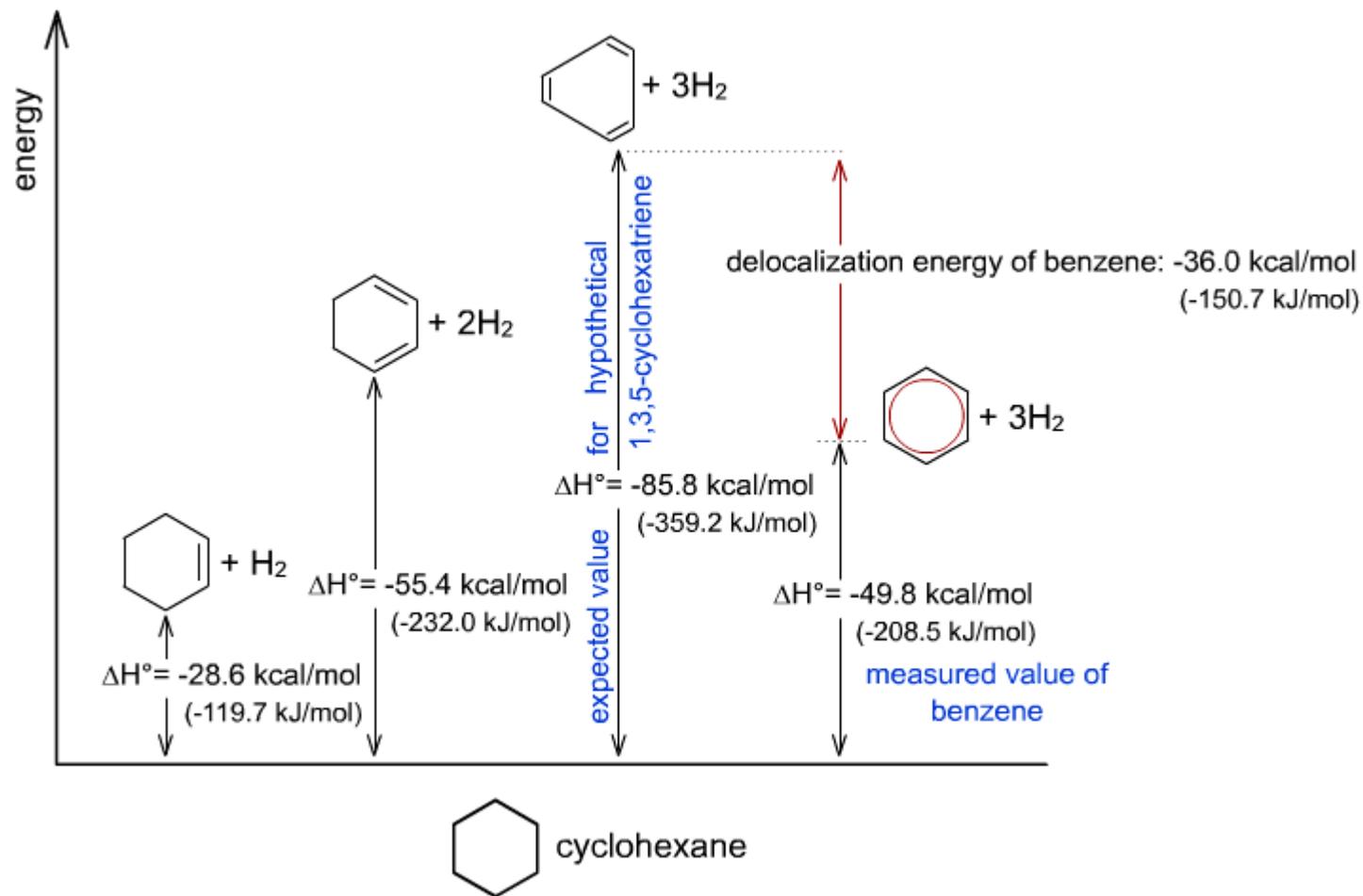
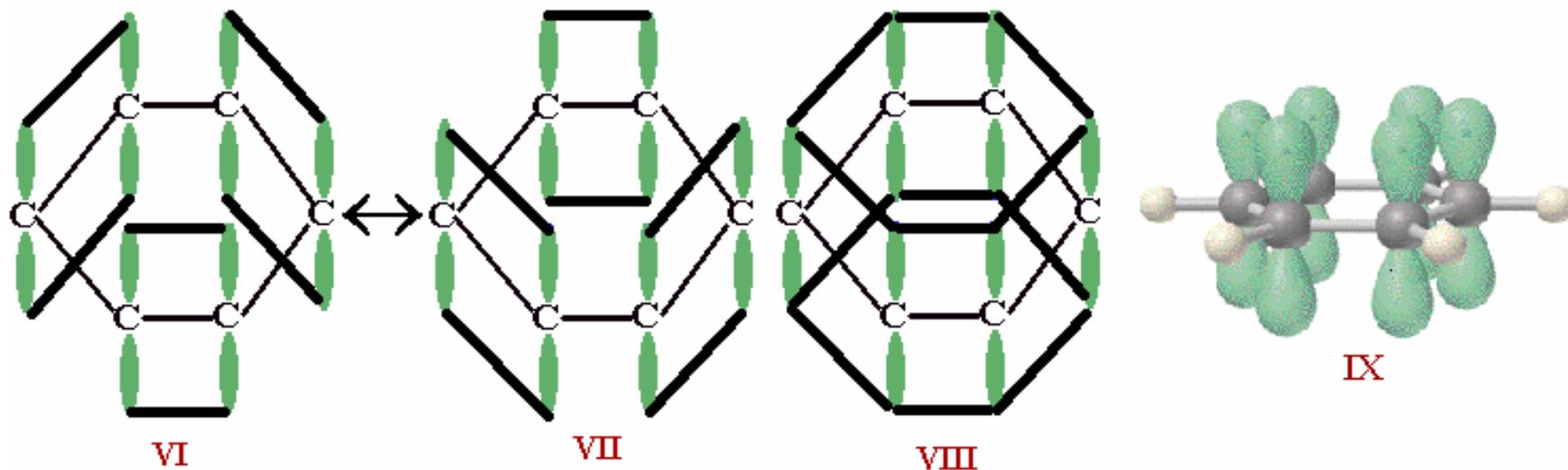


FIGURE 5.1  
**Bonding in the Benzene Ring**

The lines between the carbon atoms represent  $\sigma$  bonds of the benzene ring. In addition, each carbon atom has one  $2p$  orbital that contributes one electron to the  $\pi$  system. Overlap of the six  $2p$  orbitals that are maintained mutually parallel results in a delocalized system that distributes the electrons over the entire carbon framework.







This missing energy, called **resonance energy**, is attributed to **overlap** of p-orbitals.

## 벤젠의 구조 : 공명

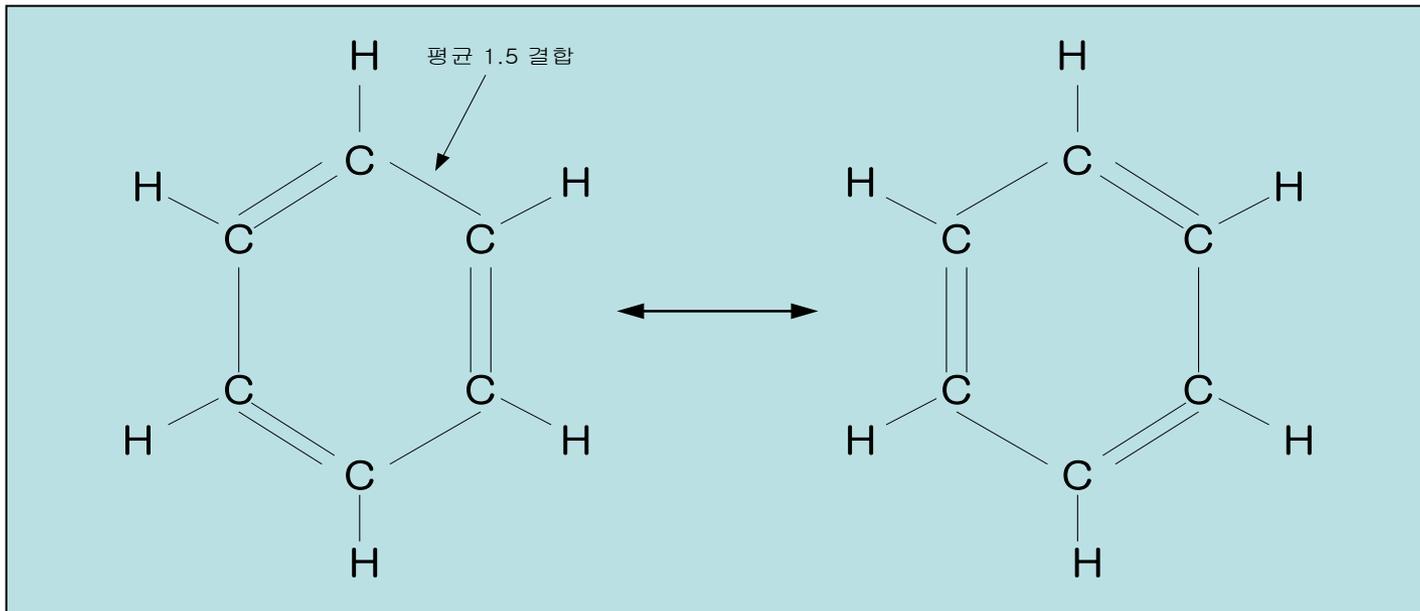
- 벤젠은 단일 선 결합으로 만족하게 나타낼 수 없다.

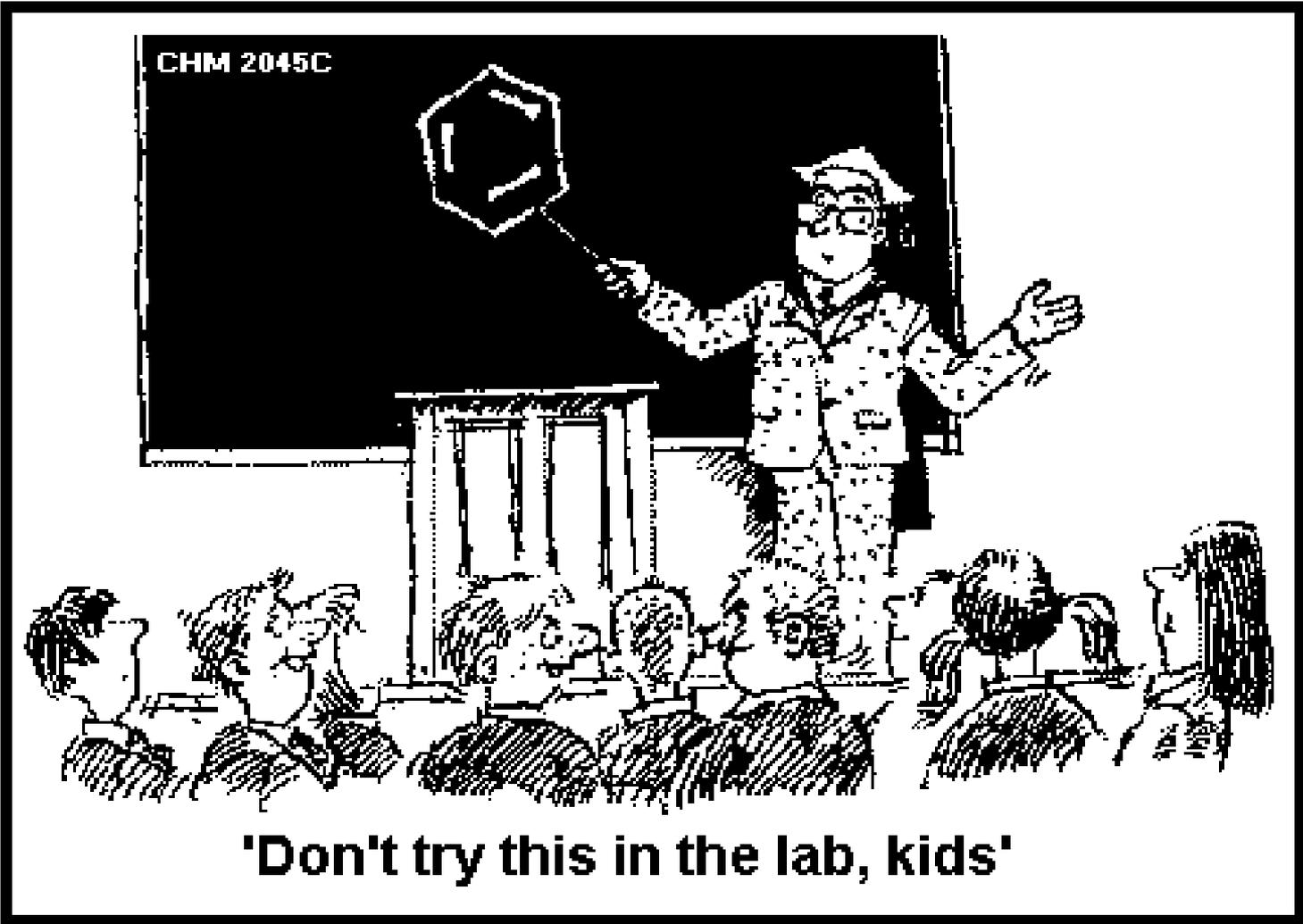
→ 두 개의 동등한 구조가 공명혼성을 이루고 있다는 것으로 표현 가능

→ 벤젠은 두 가지 극단적인 구조를 왔다 갔다 하는 것이 아니라 실제

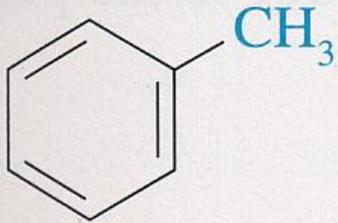
구조는 두 구조의 중간인 것으로 그리기가 불가능.

# 벤젠의 구조 : 공명

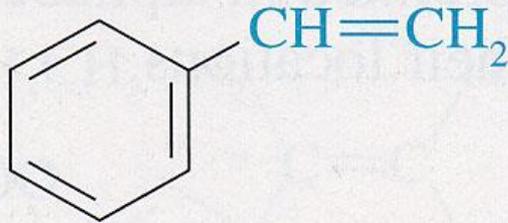




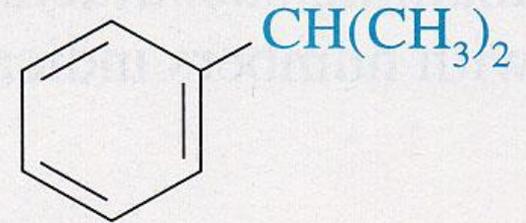
# 벤젠유도체 및 Nomenclature



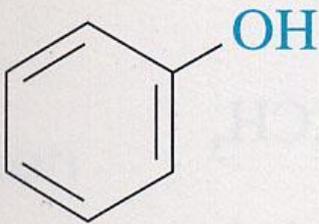
toluene



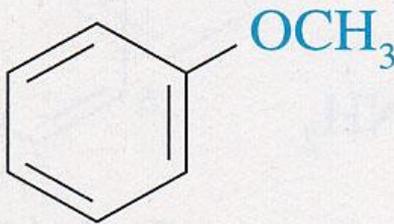
styrene



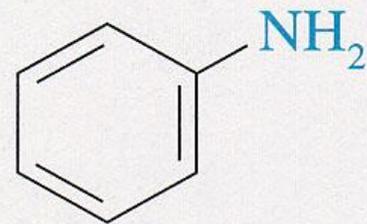
cumene



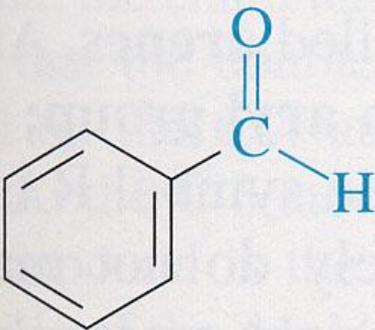
phenol



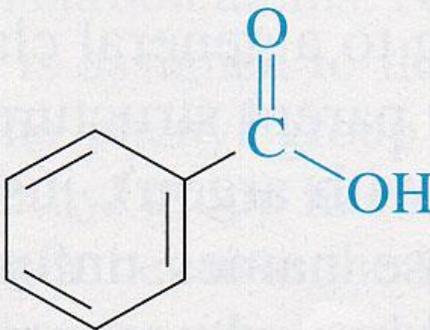
anisole



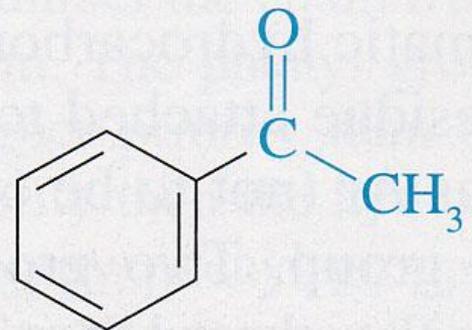
aniline



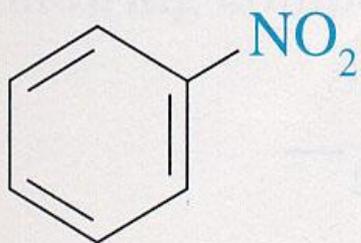
benzaldehyde



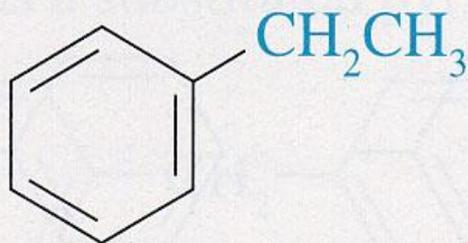
benzoic acid



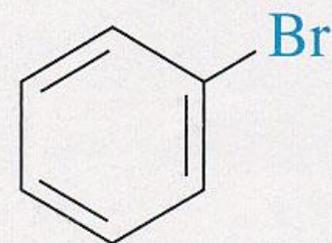
acetophenone



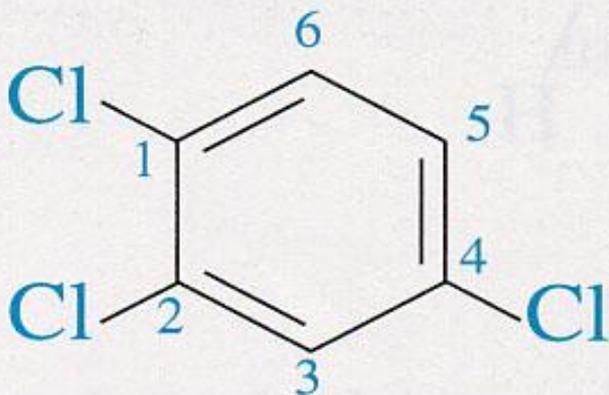
nitrobenzene



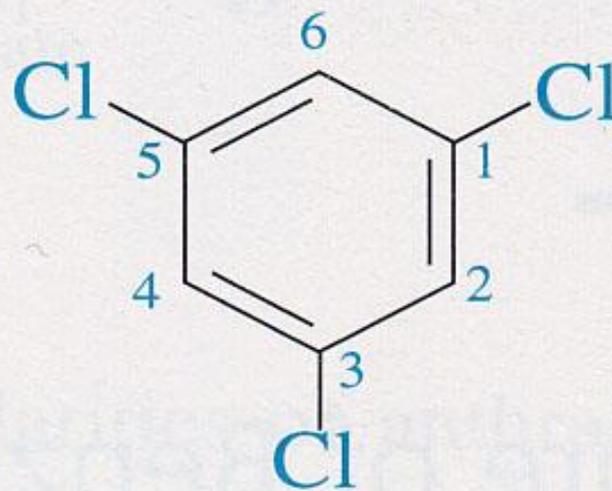
ethylbenzene



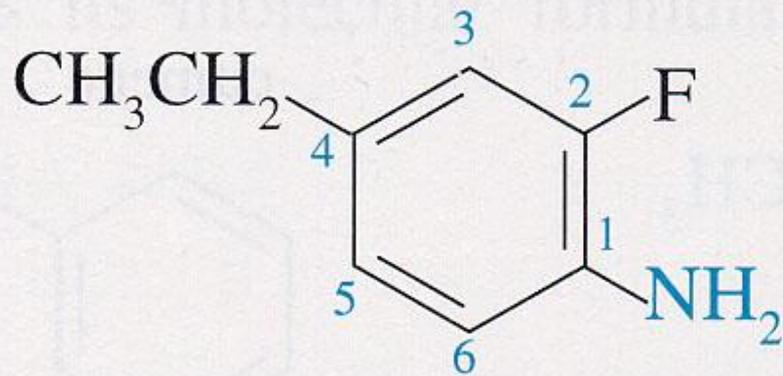
bromobenzene



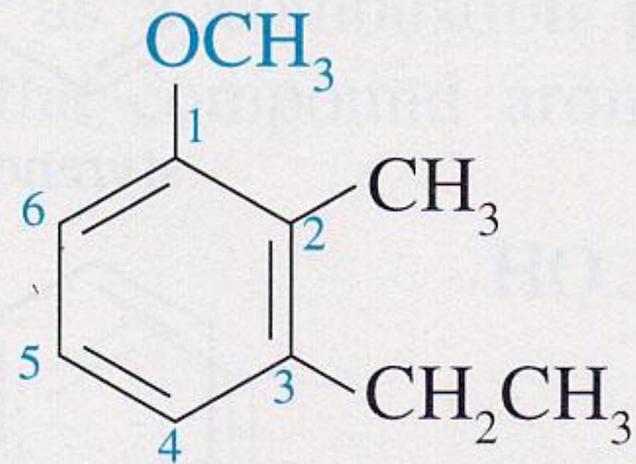
1,2,4-trichlorobenzene



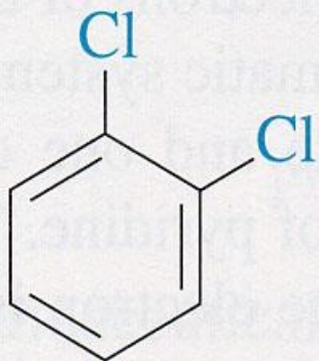
1,3,5-trichlorobenzene



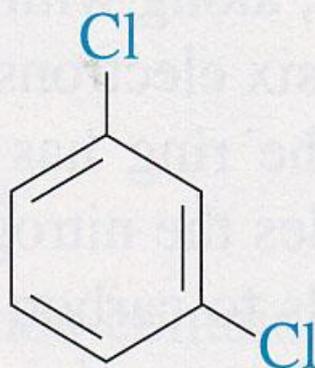
4-ethyl-2-fluoroaniline



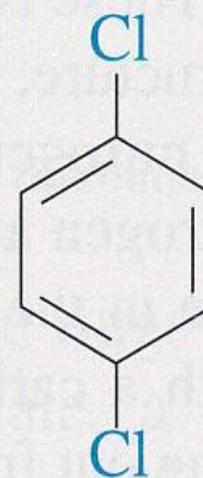
3-ethyl-2-methylanisole



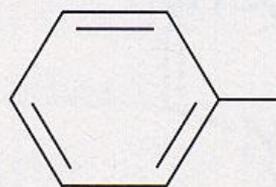
*o*-dichlorobenzene  
1,2-dichlorobenzene



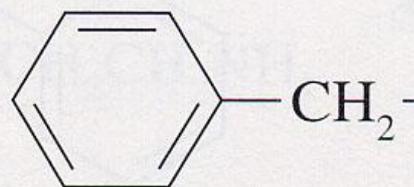
*m*-dichlorobenzene  
1,3-dichlorobenzene



*p*-dichlorobenzene  
1,4-dichlorobenzene



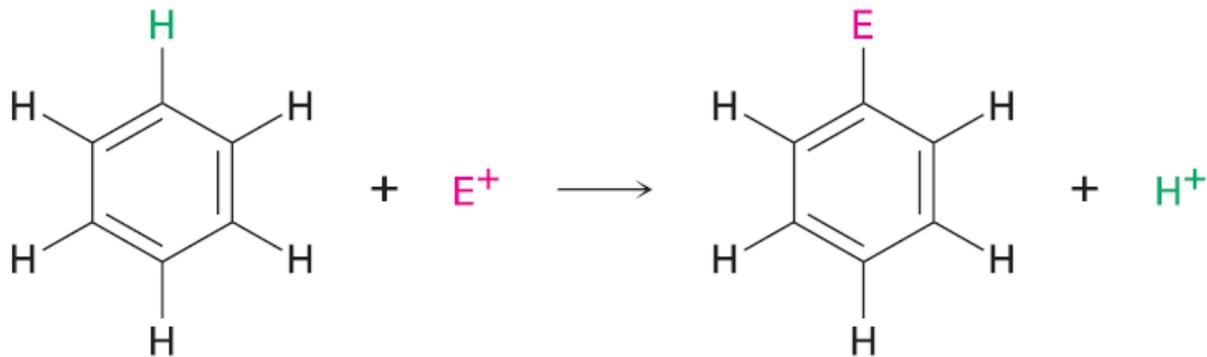
phenyl group



benzyl group

## 벤젠 화학 : 친전자성 방향족 치환반응

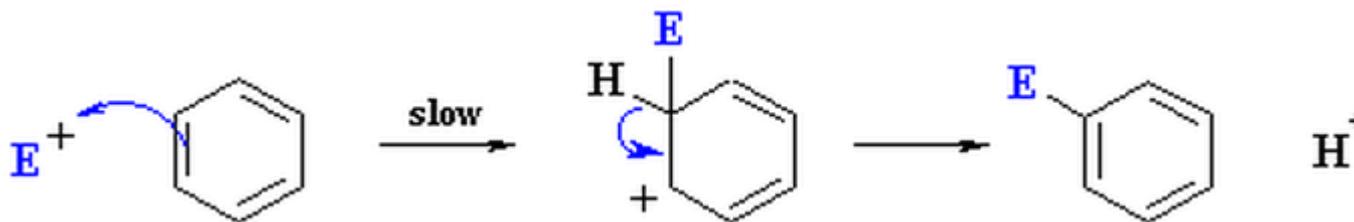
- 친전자성 방향족 치환반응 : 전자결핍 반응물이 방향족 고리와 반응하여 고리의 수소 하나와 치환된다.
- 이러한 친전자성 치환반응을 이용하여 여러가지 치환체를 방향족 고리에 붙일 수 있다.



# Electrophilic Aromatic Substitution



1. formation of the new  $\sigma$  bond from a  $C=C$  in the arene nucleophile
2. removal of the proton by breaking the  $C-H$   $\sigma$  bond
3. reforming the  $C=C$  to restore the aromaticity



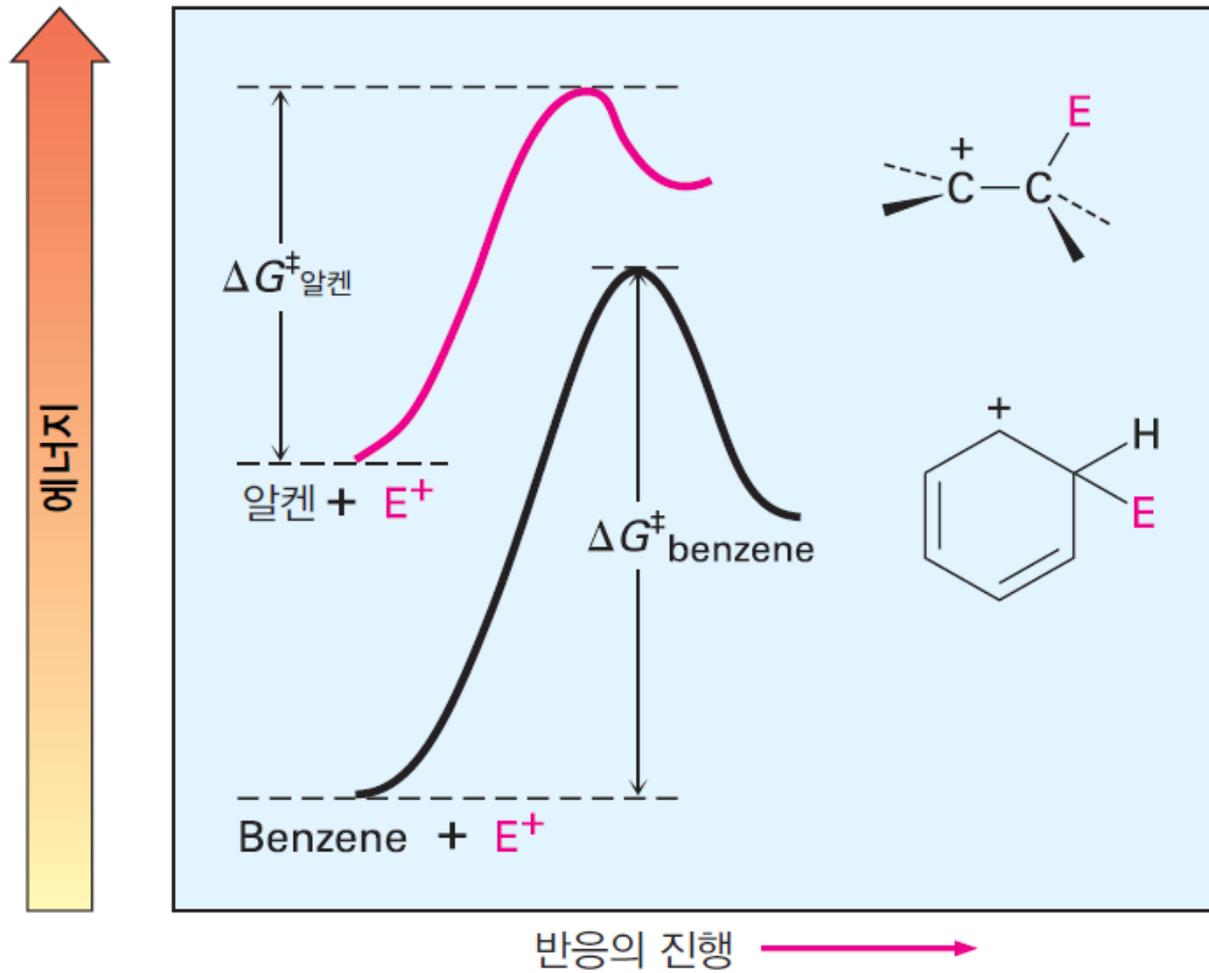
## - 친전자성 방향족 치환 반응

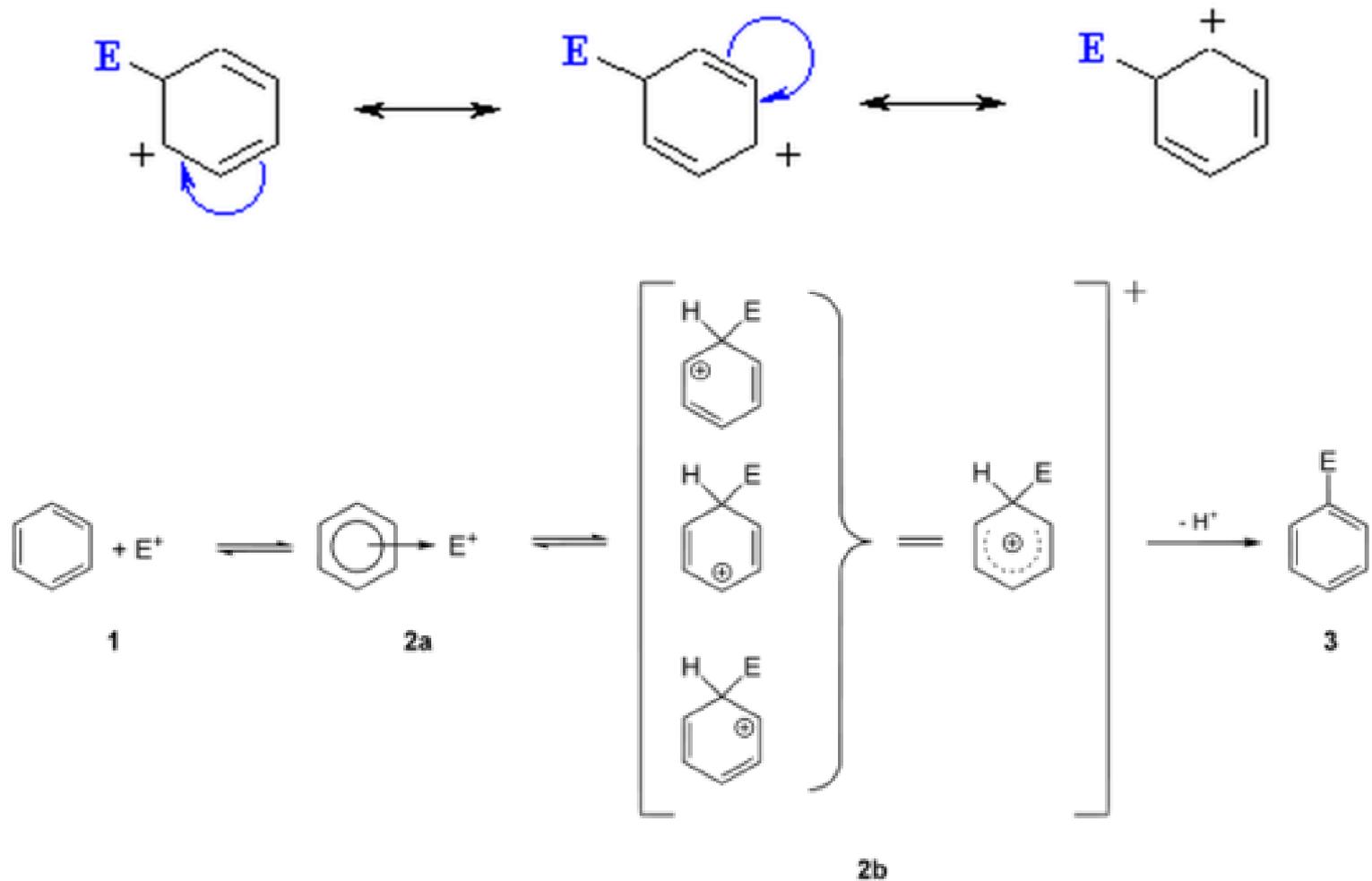
: 알켄의 친전자성 첨가 반응과 유사하지만 몇 가지 차이점이 있다.

(1) 방향족 고리는 알켄보다 친전자체에 대해 훨씬 반응성이 낮다.

; 친전자체의 벤젠과의 반응은 비교적 높은 활성화 에너지를 가지므로 반응이 늦다.

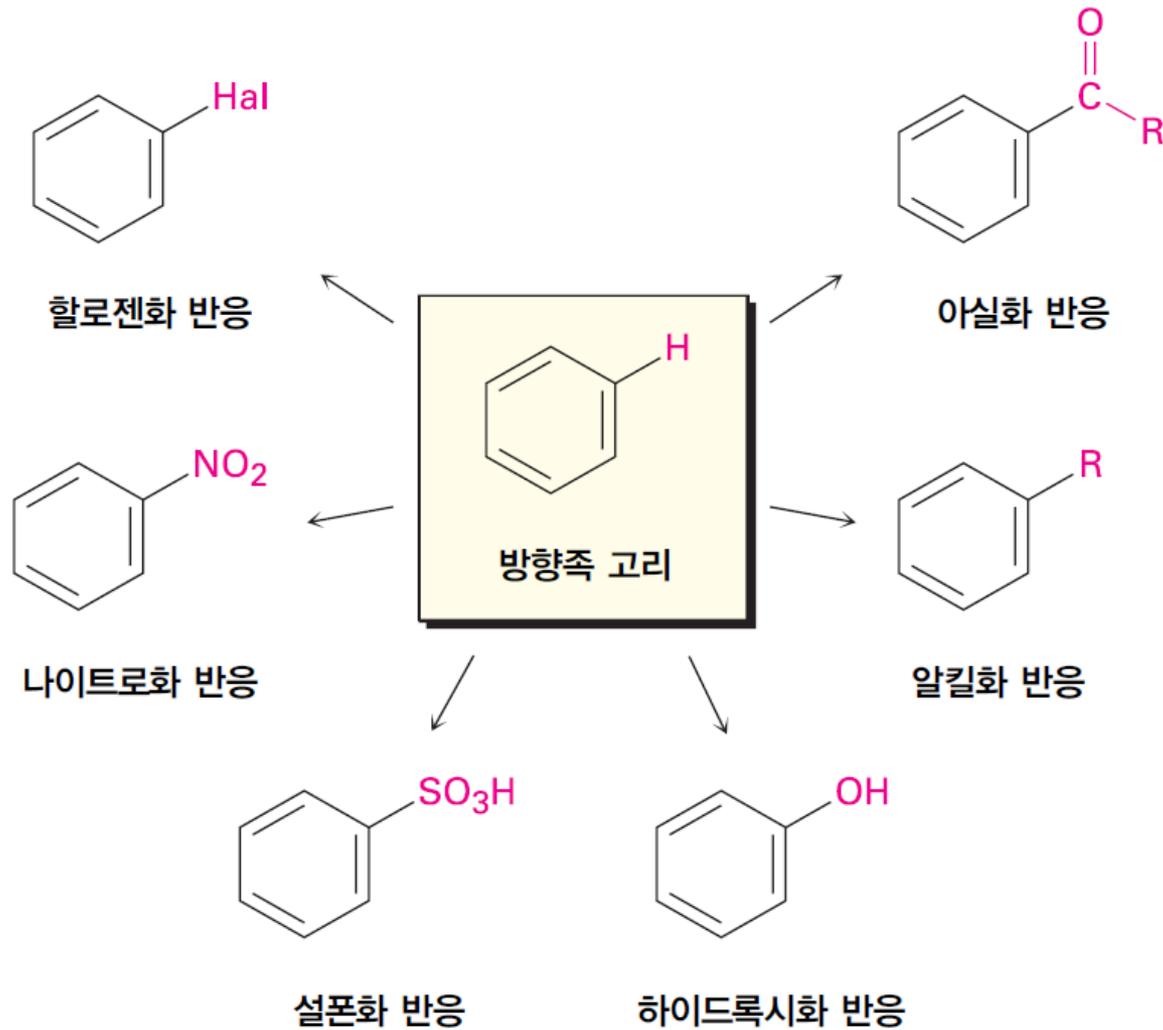
(2) 친전자체가 벤젠 고리에 첨가되어 카르보양이온 중간체가 형성된 후에 일어난다.

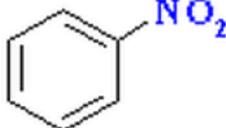
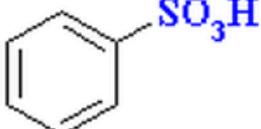
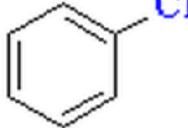
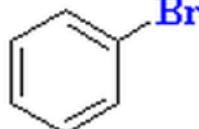
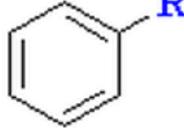
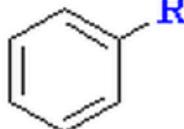
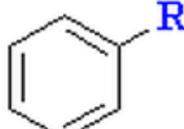




## Electrophilic aromatic substitution

# Reactions and Reagents

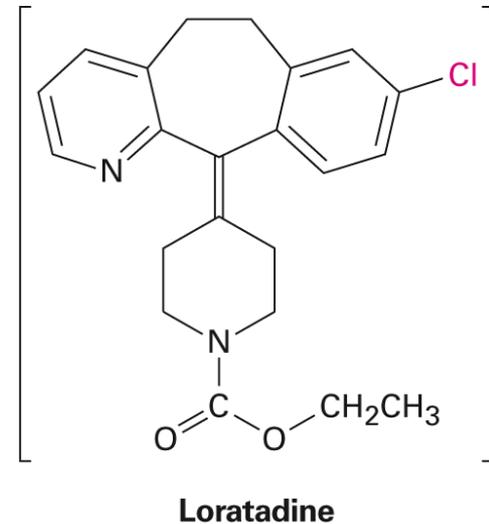
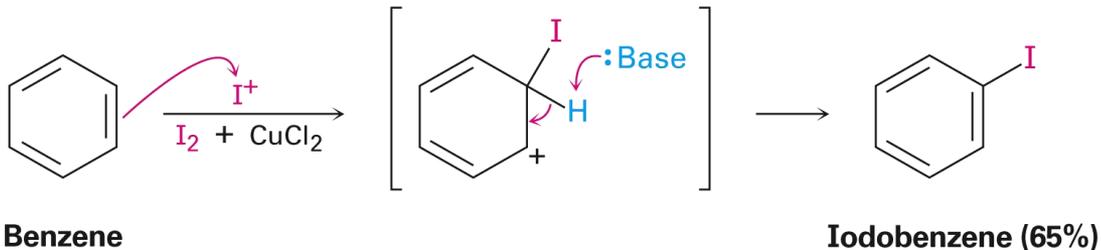
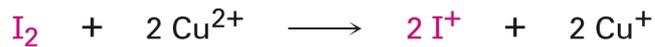
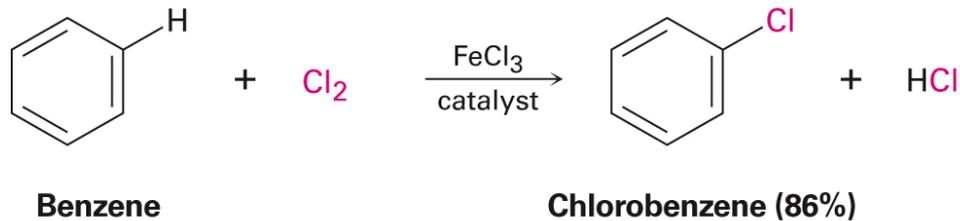


Reaction	Reagents	Electrophile	Product	Comments
<u>Nitration</u>	HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		E <sup>+</sup> formed by loss of water from nitric acid
<u>Sulfonation</u>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> or SO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>		Reversible (heat with aq. acid)
<u>Halogenation</u>	Cl <sub>2</sub> / Fe or FeCl <sub>3</sub>	Cl <sup>+</sup>		E <sup>+</sup> formed by Lewis acid removing Cl <sup>-</sup>
	Br <sub>2</sub> / Fe or FeBr <sub>3</sub>	Br <sup>+</sup>		E <sup>+</sup> formed by Lewis acid removing Br <sup>-</sup>
<u>Alkylation</u>	R-Cl / AlCl <sub>3</sub>	R <sup>+</sup>		E <sup>+</sup> formed by Lewis acid removing Cl <sup>-</sup>
	R-OH / H <sup>+</sup>	R <sup>+</sup>		E <sup>+</sup> formed by loss of water from alcohol
	C=C / H <sup>+</sup>	R <sup>+</sup>		E <sup>+</sup> formed by protonation of alkene

# 기타 친전자성 방향족 치환반응

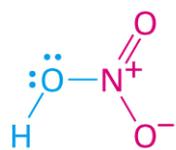
염소화 : chlorination

- 방향족 고리는  $\text{FeCl}_3$  촉매 존재 하에 염소와 반응하여 클로로벤젠을 만든다.
- 이 반응은 안정제인 Librium을 포함한 수많은 의약품을 합성하는데 이용된다.

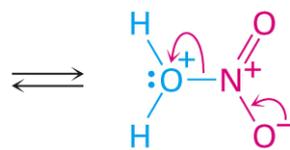


# 니트로화 : Aromatic Nitration

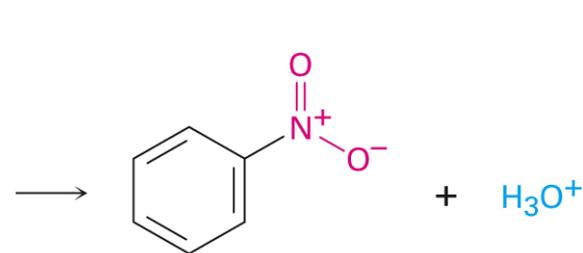
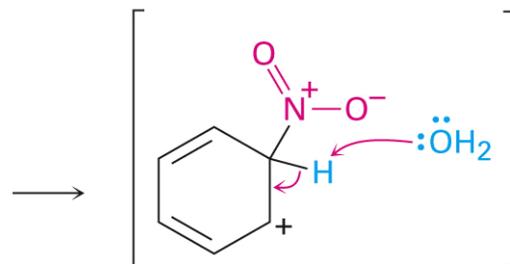
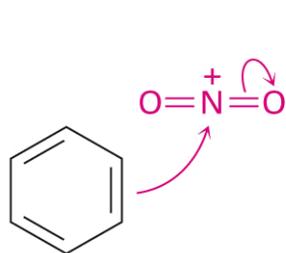
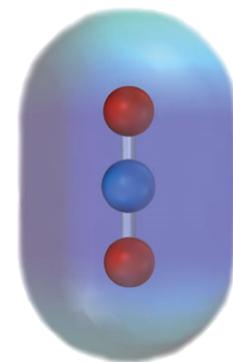
- 방향족 고리를 진한 질산과 황산의 혼합물로 처리하면 니트로화가 일어난다.
- 이 반응에서 친전자체는 니트로늄 이온,  $\text{NO}_2^+$ 으로  $\text{Br}^+$ 와 거의 마찬가지로 방법으로 벤젠과 반응한다.
- 방향족 고리의 니트로화는 TNT와 같은 폭발물질이나 염료 및 기타 수 많은 의약품을 합성하는데 주요 과정이 된다.



Nitric acid



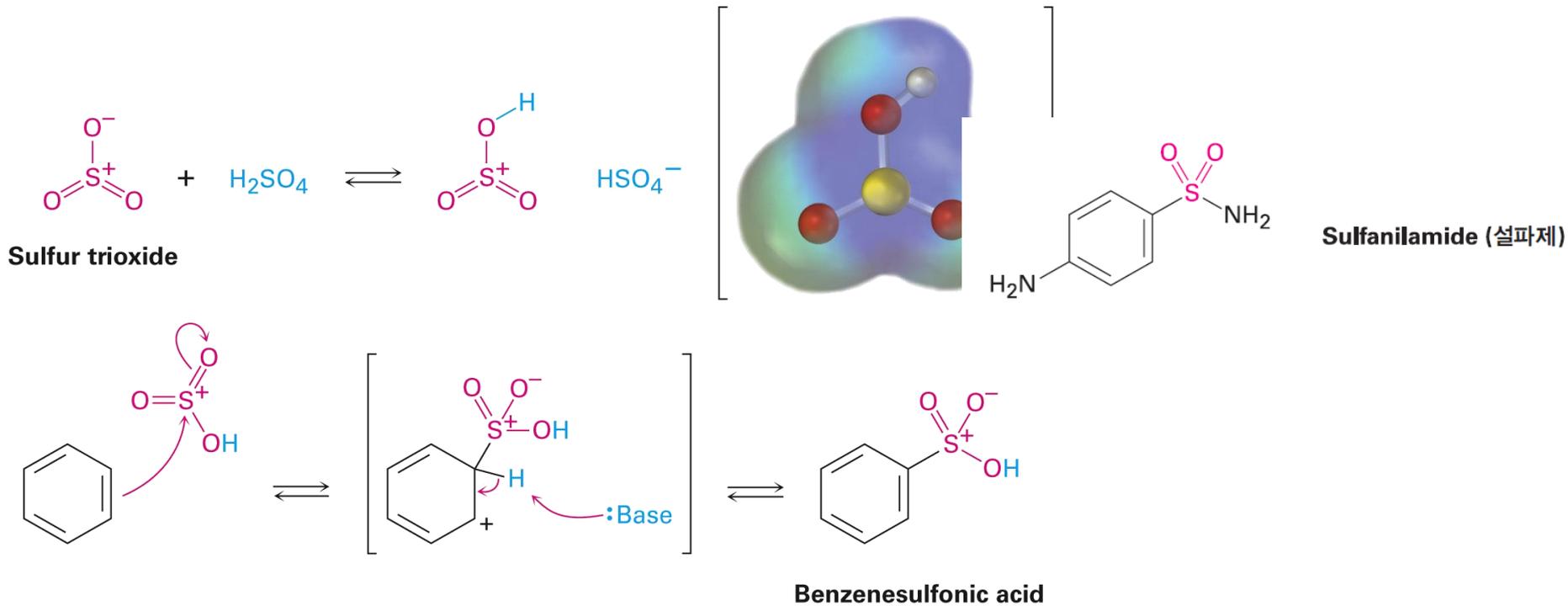
Nitronium ion

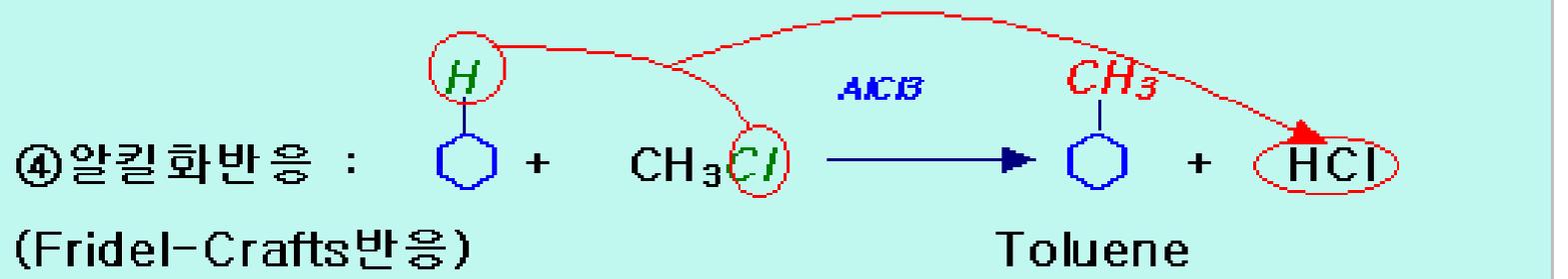
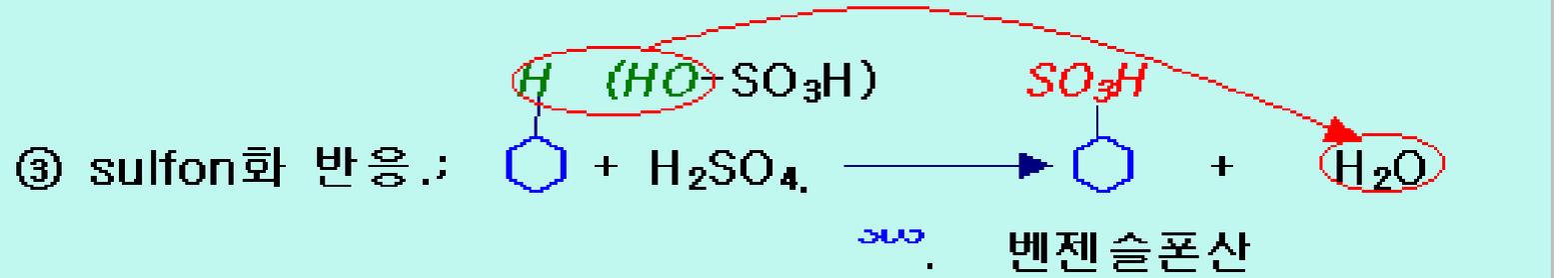
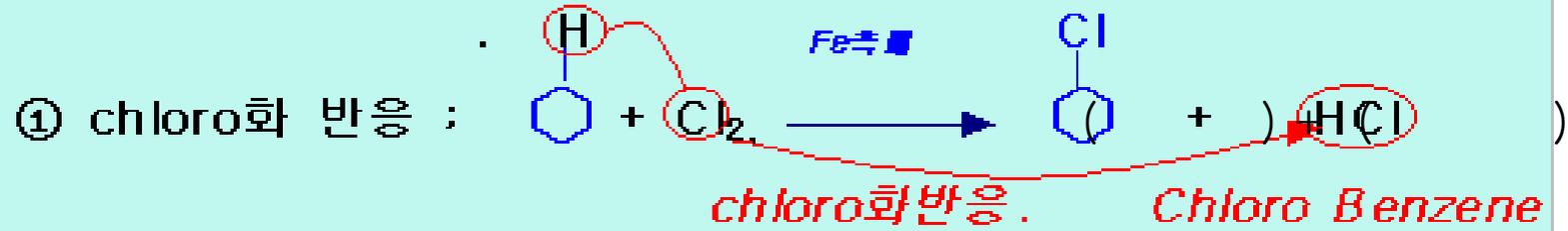


Nitrobenzene

# 설폰화 : Aromatic Sulfonation

- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 의 혼합물인 발연황산과 반응하면 설폰화가 된다.
- 친전자체는  $\text{HSO}_3^+$ 이며, 설폰화는 설파제와 같은 화합물을 만드는데 핵심 단계이다.





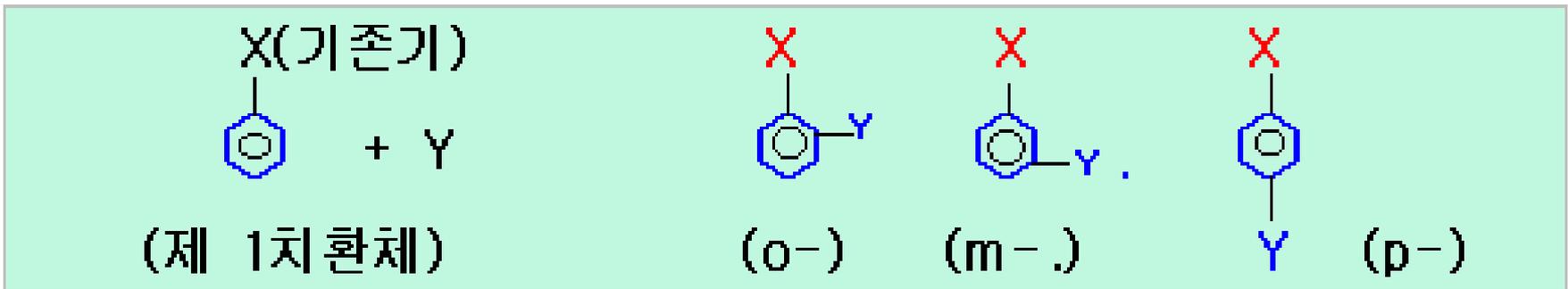
## 친전자성 방향족 치환반응에서의 반응성

- 벤젠에 친전자성 치환반응이 일어나면 오직 하나의 일치환 생성물만이 생긴다.
- 그러나 이미 치환기가 있는 고리에 친전자성 치환반응이 일어나면, 방향족 고리에 있던 치환기는 두 가지 효과를 가진다.

- ① 치환기는 방향족 고리의 반응성에 영향을 준다.
  - 어떤 치환기는 반응성을 벤젠보다 증가시키고, 어떤 것은 반응성을 떨어뜨린다.

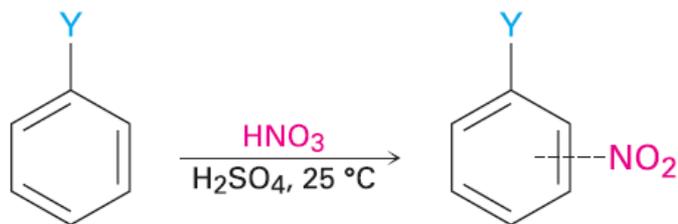
- ② 치환기는 반응의 배향(orientation)에 영향을 주어 세 개의 이치환 생성물이 가능하다.
- 오르토(ortho), 메타(meta), 파라(para) 생성물이 벤젠 고리의 기존 치환기 특성에 따라 2차 치환의 분배율이 결정되어 생성된다.

Benzene의 제1치환체(X)에 제2치환체(Y)가 치환될 때 Ortho(O-), Meta(M-), Para(P-)의 3가지 이성체가 생긴다.



# <친전자성 방향족 치환반응에서의 활성화와 활성화 감소기>

표 16.1 치환된 benzene에서 니트로화 반응의 지향성



생성물 (%)

생성물 (%)

오쏘

메타

파라

오쏘

메타

파라

## 메타- 지향성 활성화감소기

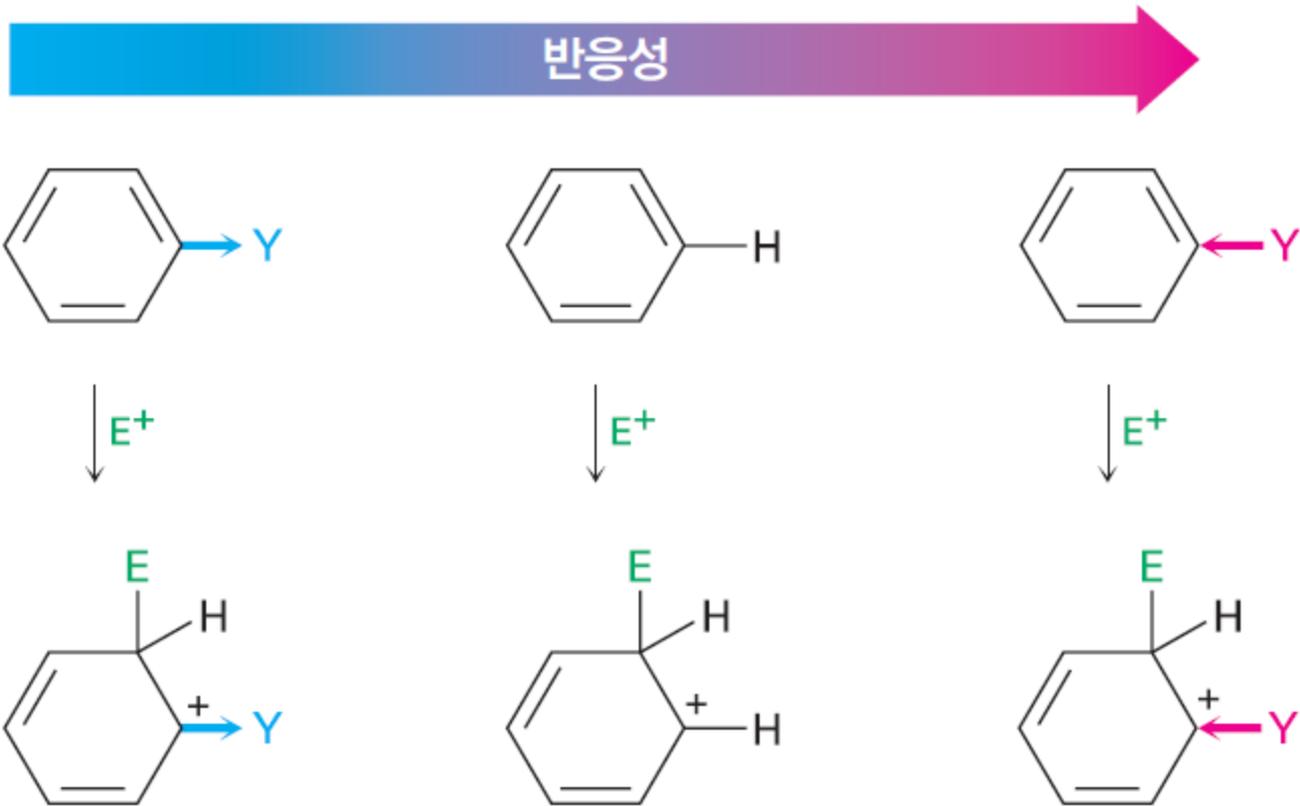
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	87	11
-NO <sub>2</sub>	7	91	2
-CO <sub>2</sub> H	22	76	2
-CN	17	81	2
-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28	66	6
-COCH <sub>3</sub>	26	72	2
-CHO	19	72	9

## 오쏘- 및 파라-지향성 활성화감소기

-F	13	1	86
-Cl	35	1	64
-Br	43	1	56
-I	45	1	54

## 오쏘- 및 파라-지향성 활성화기

-CH <sub>3</sub>	63	3	34
-OH	50	0	50
-NHCOCH <sub>3</sub>	19	2	79



Y는 전자를 끌어당긴다; 탄소 양이온 중간체는 덜 안정화되고 고리는 덜 반응적이다.

Y는 전자를 밀어준다; 탄소 양이온 중간체는 더 안정화되고 고리는 더 반응적이다.

# 공명과 유발효과

- 하나의 치환기는 유발효과나 공명효과를 통하여 방향족 고리에 전자를 주든가 끌든가 한다.

① 유발효과(inductive effect) : 원자 본래의 전기 음성도, 결합극성에 기인한다. 이 효과는  $\sigma$  결합을 통하여 전자를 주거나 끌어당겨 작용한다.

② 공명효과(resonance effect) : 치환기의 한 오비탈이 방향족 고리의 p 오비탈과 겹침으로써 전자를  $\pi$ 결합을 통하여 주거나 또는 끌어당기는 작용을 말한다.

- 공명에 의해 활성 감소 효과를 가지는 치환기는  $-X=Y$ 라는 일반식을 가지는데 Y 원자는 X 원자보다 전기 음성도가 크다

- 히드록시 및 아미노기 같은 치환기는 고리에  $\pi$  전자를 주는 공명 효과를 통해 고리를 활성화시킨다.

# 치환된 방향족 고리에 있어서의 배향성

- 하나의 치환기는 방향족 고리의 반응성에 영향을 미치는 외에도 친전자성 치환반응에 있어서 그 위치까지 결정한다.

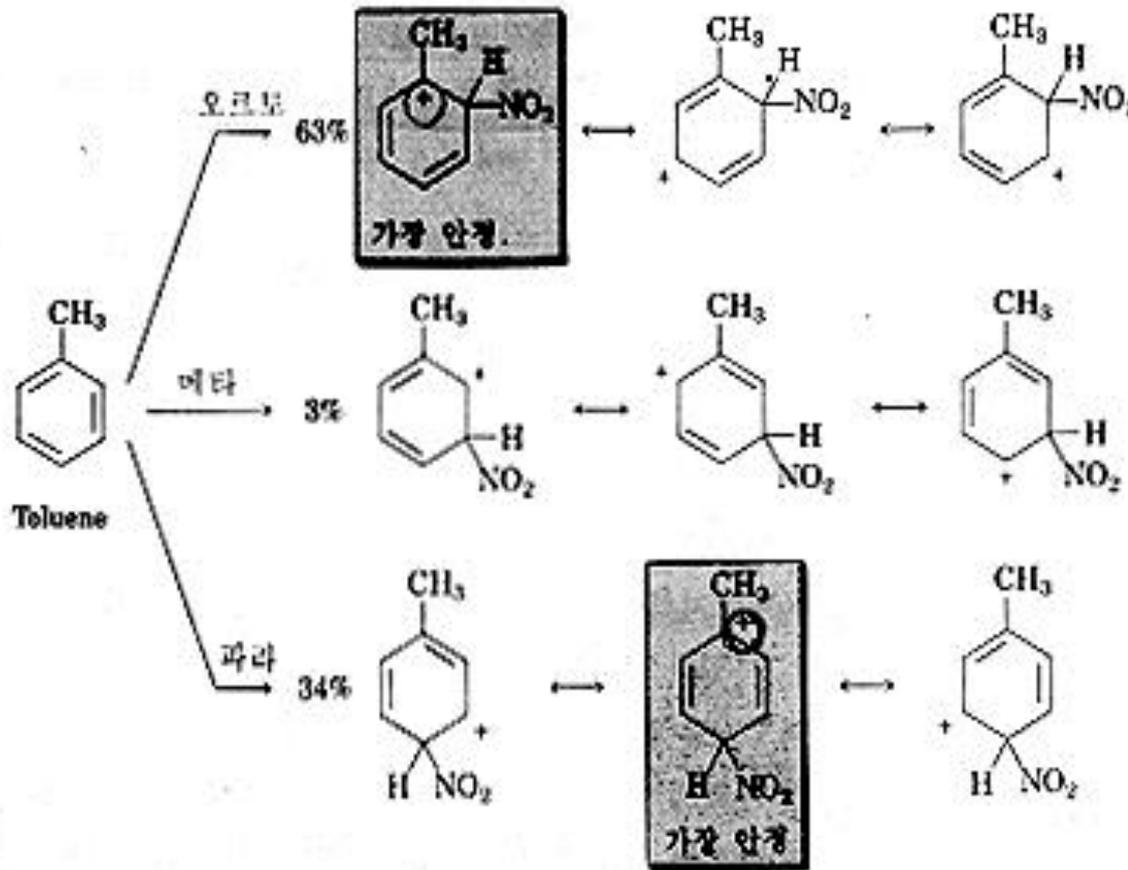
## <배향성에 따른 치환기의 분류>

오르토 및 파라 배향성의 활성화기	오르토 및 파라 배향의 활성 감소기	메타 배향의 활성 감소기
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HR}, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $-\ddot{\text{O}}\text{H}, -\ddot{\text{O}}\text{R}$ $-\text{CH}_3$ (alkyl) 	$-\ddot{\text{F}}:$ $-\ddot{\text{Cl}}:$ $-\ddot{\text{Br}}:$ $-\ddot{\text{I}}:$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH}, -\text{C}-\text{OR} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{NO}_2$ $-\ddot{\text{N}}\text{R}_3$

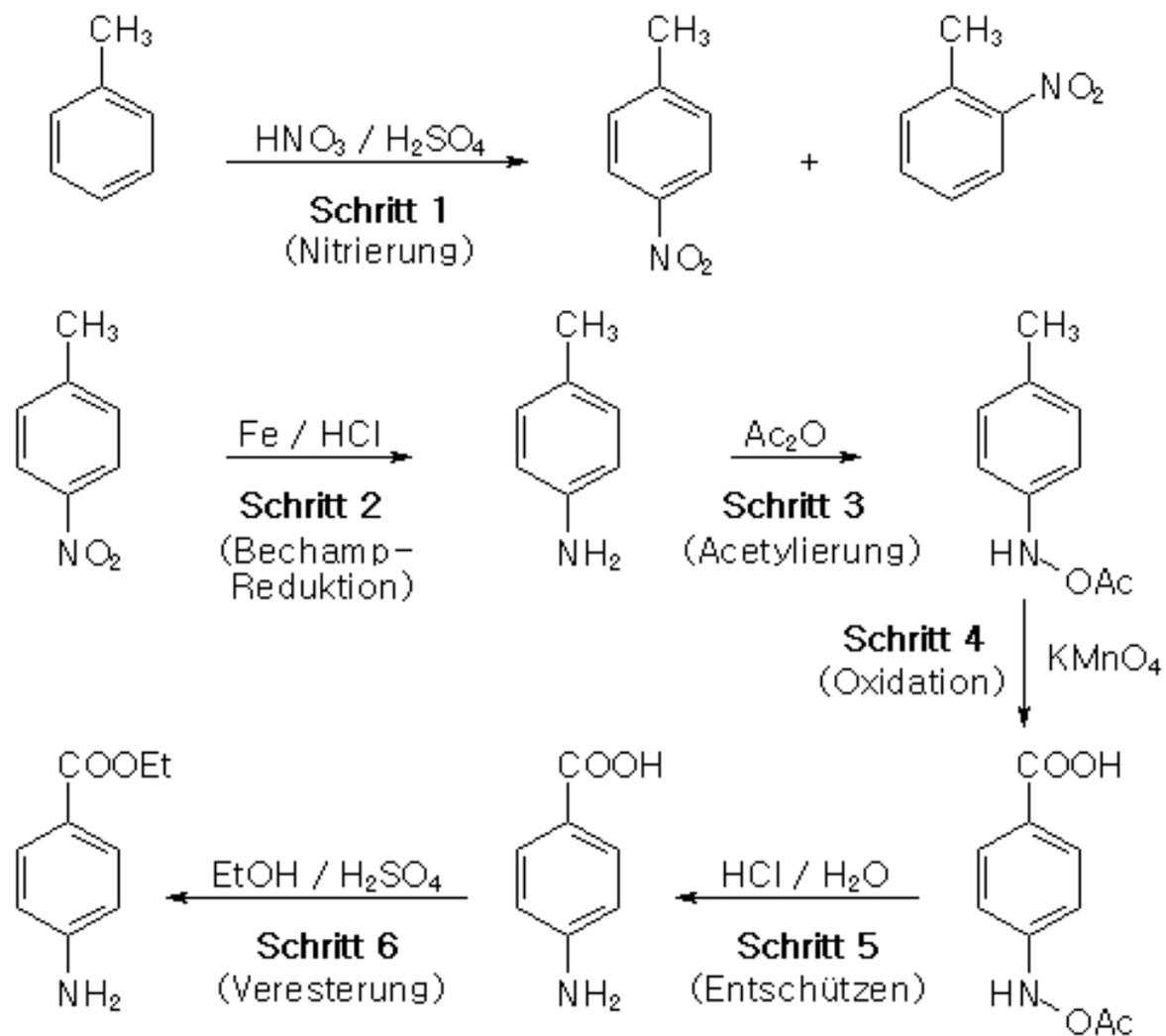
- 오르토, 파라 배향성기는 활성을 증가하거나 감소시키는 것이 있지만, 메타 배향기는 일률적으로 감소시키는 것들이다.

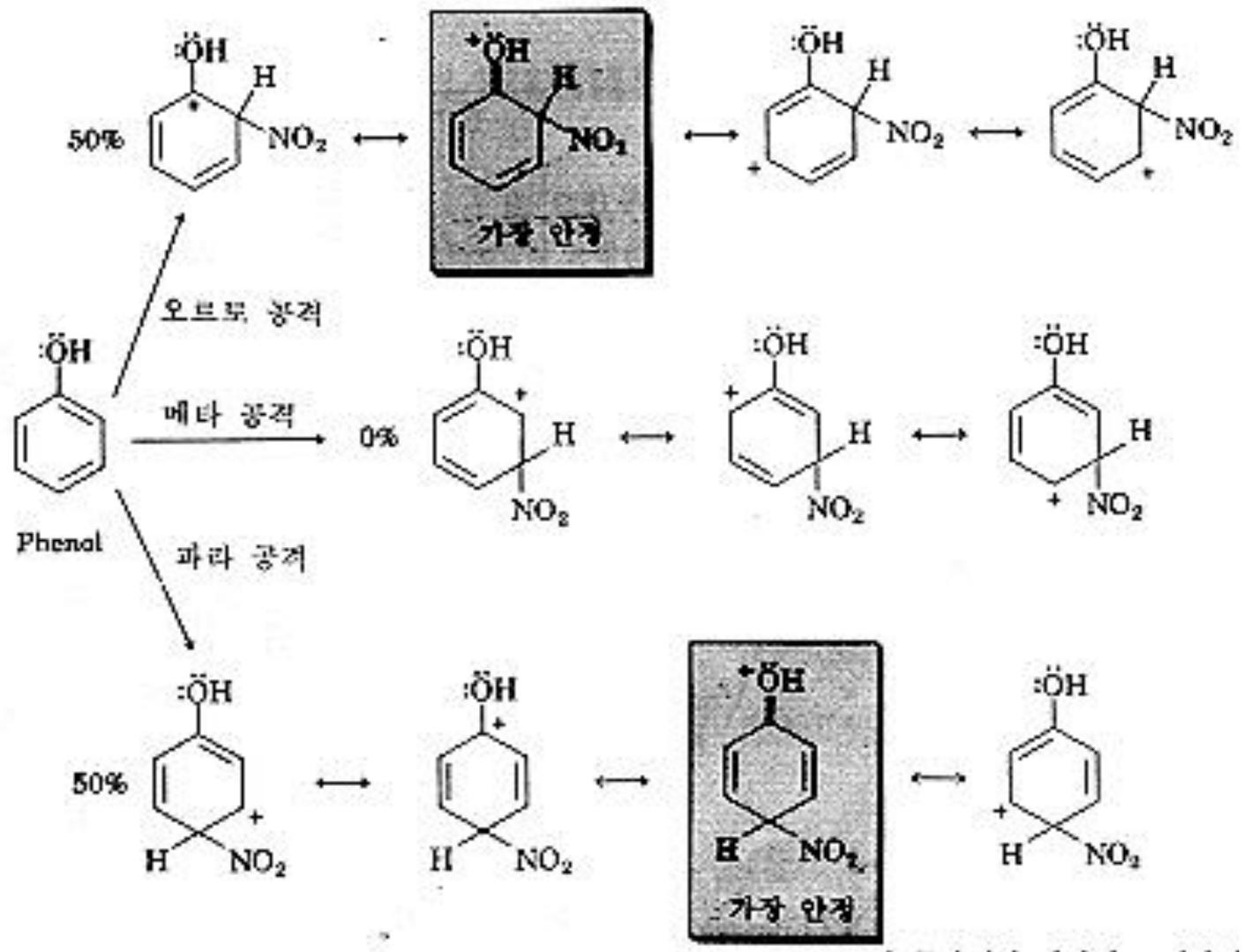
# 오르토 및 파라 배향기

- 오르토나 파라 위치를 공격하면 양전하가 메틸기를 가진 탄소에 있게 되고, 그렇게 되면 메틸기의 전자 주기 유발효과를 통하여 안정화되기 때문에 오르토 및 파라 중간체는 메타 보다 안정되어 있다.

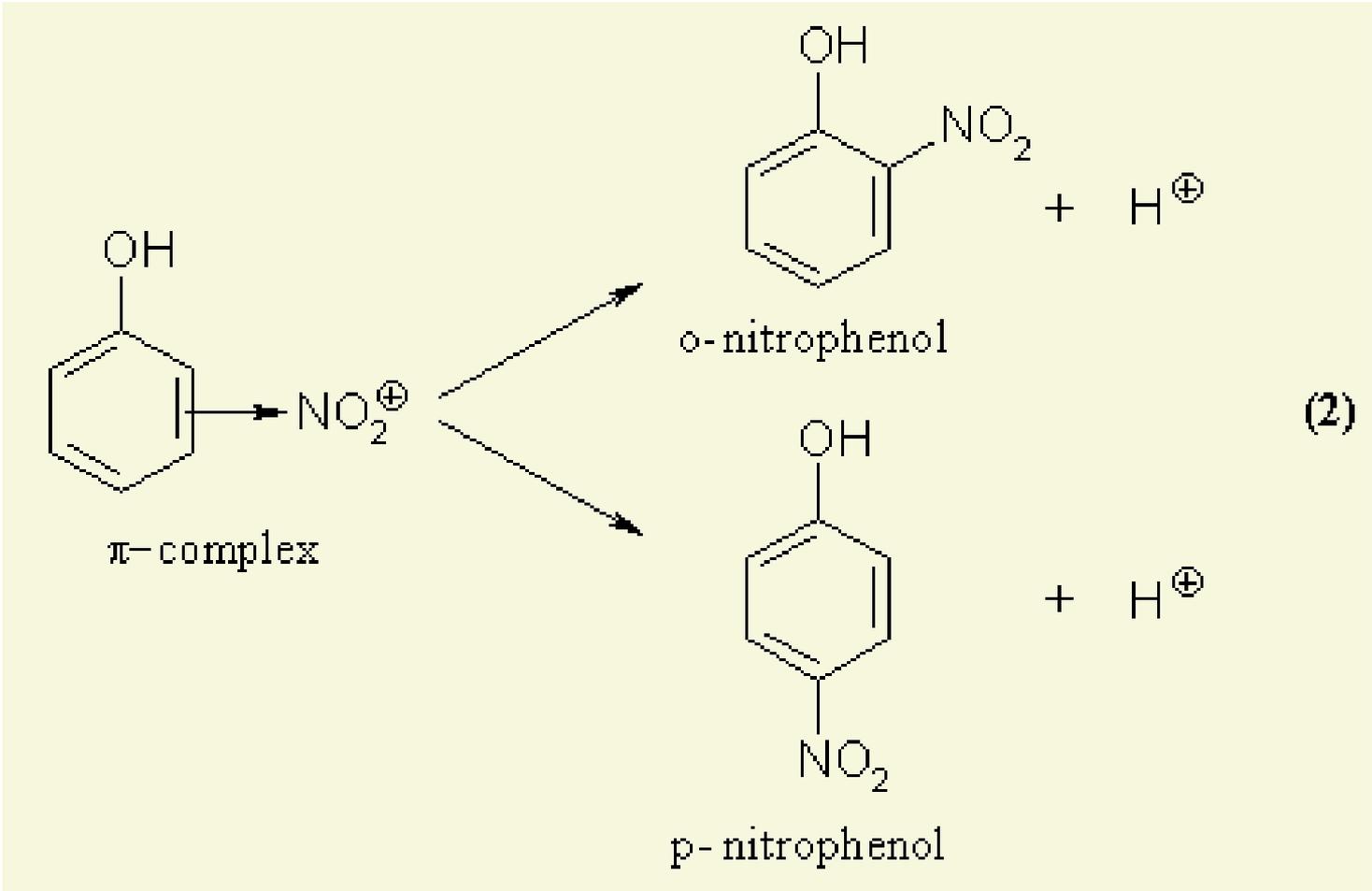


<톨루엔의 니트로화에 있어서의 카르보 양이온들>

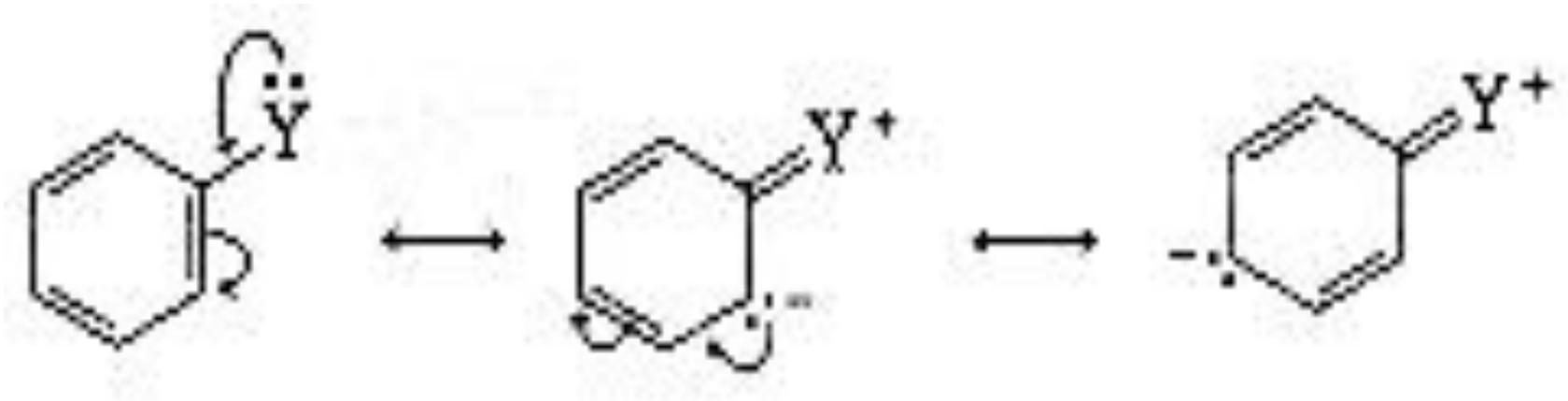




<페놀의 니트로화에서의 중간체들>



일반적으로 어느 치환기가 비결합 전자쌍을 가진 원자를 직접 방향족 고리에 결합하고 있으면 전자주기 공명효과를 가지기 때문에 오르토 및 파라 배향성이 된다.



- 다음의 그림에 나타난 benzaldehyde의 염소화 반응을 살펴 보면, 세 개의 가능한 중간체 중 오르토나 파라 위치에 반응하여 생긴 카르보 양이온은 덜 안정되어 있다.
- 이들 중간체에서 는 불리한 공명 형태가 되는데 양전하가 활성화 감소기인 알데히드가 직접 붙어 있는 탄소 에 있게 된다.
- 여기서 카르보닐기의 양으로 전하된 탄소와 반발작용이 있기 때문에 불리하게 된다. 따라서 메타 중간체가 가장 유리하게 된다.

