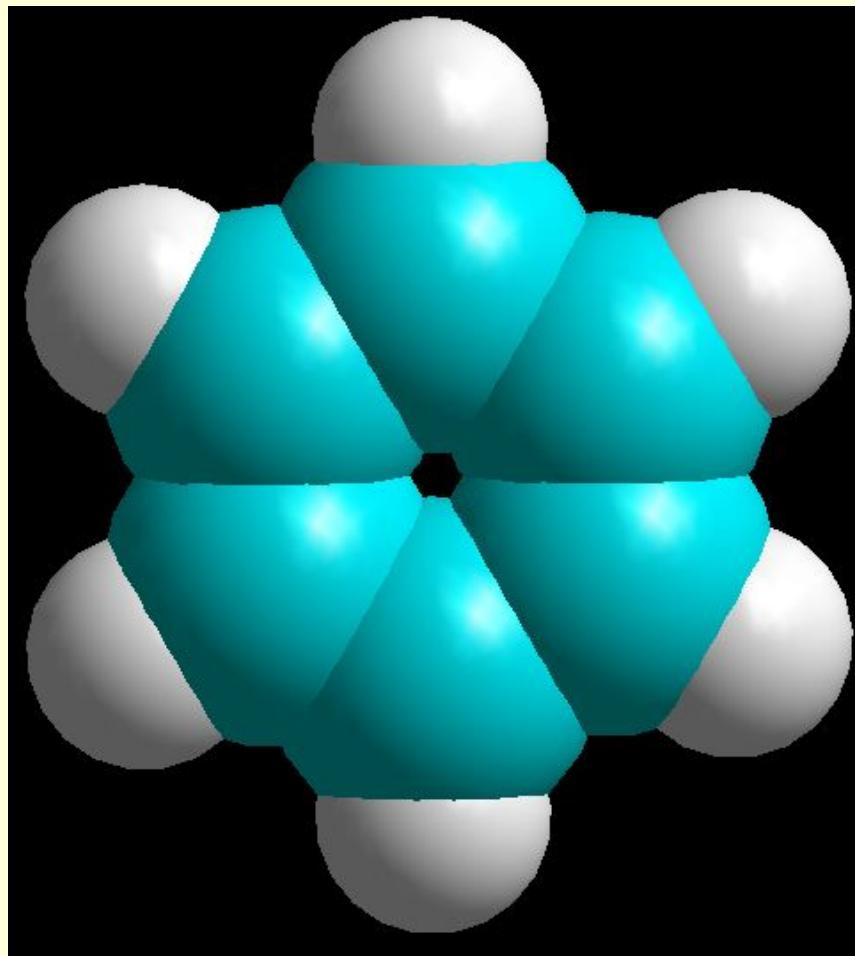


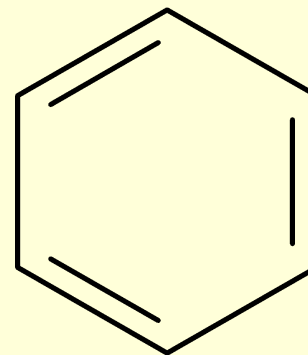
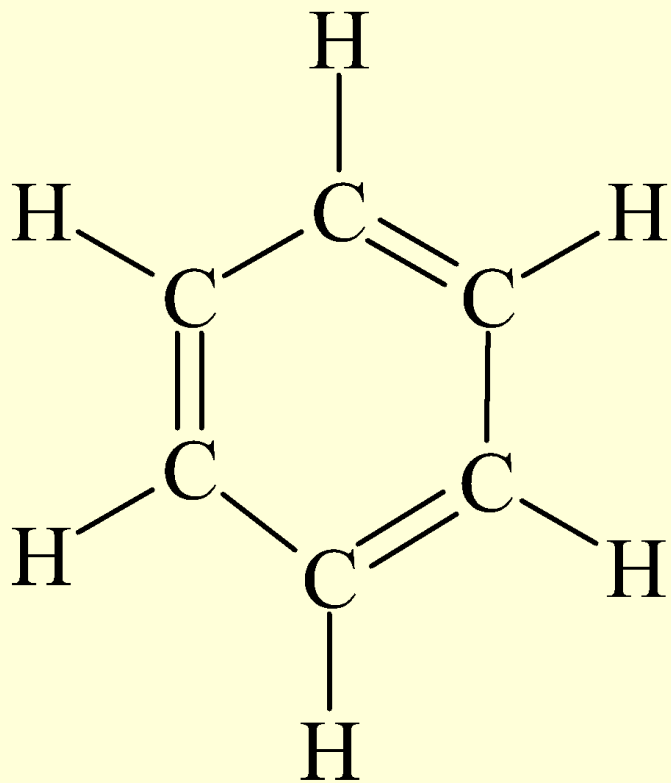
АРЕНЫ



АРЕНЫ

Ароматические соединения, или арены, —
большая группа соединений
карбоциклического ряда, молекулы которых
содержат устойчивую циклическую
группировку из шести атомов углерода
(бензольное кольцо), обладающую особыми
физическими и химическими свойствами.

АРЕНЫ



Бензол C_6H_6

АРЕНЫ

В современной химической литературе понятие “соединение ароматического ряда” означает сходство химических свойств соединения со свойствами бензола и не связаны с запахом соединений.

В соответствии с молекулярной формулой C_6H_6 бензол является ненасыщенным соединением и можно ожидать, что для него характерна тенденция вступать в типичные для алкенов реакции присоединения. Однако в условиях, в которых алкен быстро вступает в реакции присоединения, бензол не реагирует или реагирует медленно

АРЕНЫ

Сравнение химических свойств циклогексена и бензола

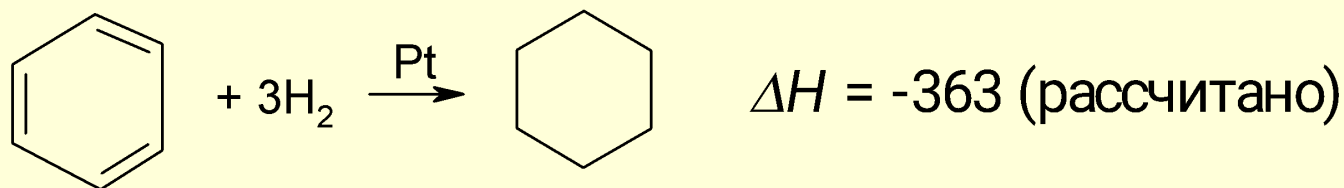
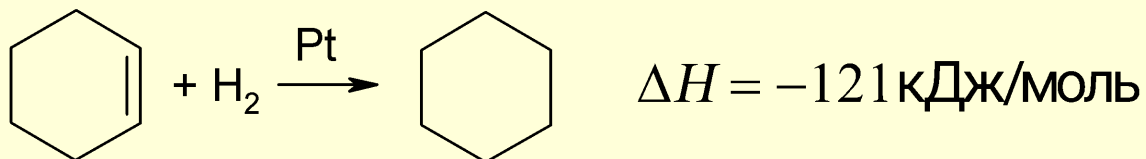
Реагент	Циклогексен	Бензол
	Результат взаимодействия	
KMnO₄ (разбавленный водный раствор)	Быстро окисляется	Не реагирует
Br₂ (CCl ₄ , в темноте)	Быстро присоединяет	Не реагирует
HBr	Быстро присоединяет	Не реагирует
H₂ (Ni)	Быстро гидрируется (25 °C; 0,14 МПа)	Медленно гидрируется (200 °C; 10,5 МПа)

АРЕНЫ

Бензол не вступает в реакции присоединения, в которых разрушилась бы π -электронная система бензольного кольца. Такая устойчивость называется *кинетической*. Она связана со значительной величиной энергии активации. Вместе с тем бензол достаточно легко вступает в реакции замещения. Образующиеся при этом продукты сохраняют специфическую структуру бензола

АРЕНЫ

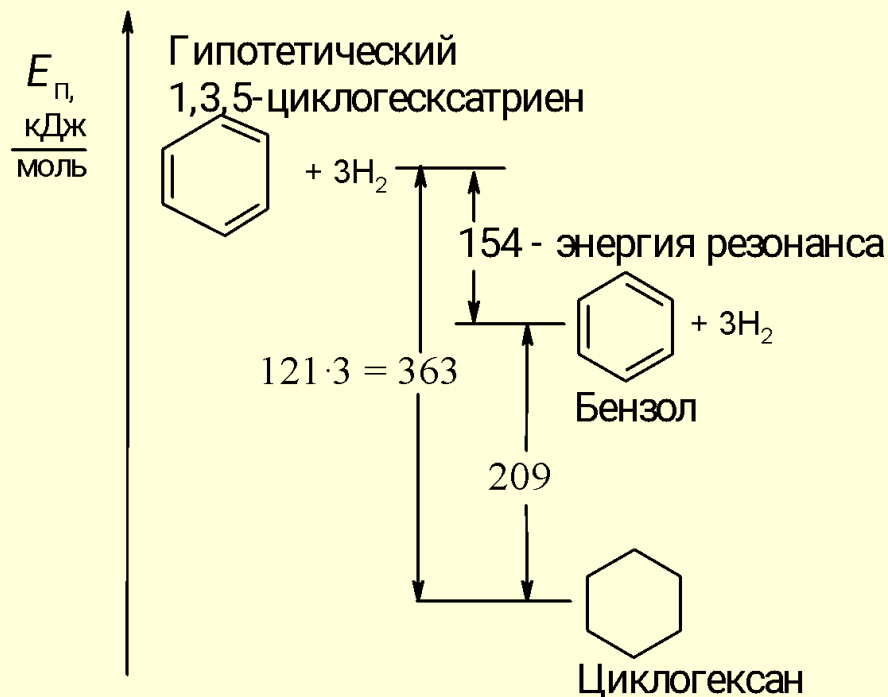
Вывод об устойчивости ароматической системы следует из сравнения теплот гидрирования одного моля 1,3,5-циклогексатриена, содержащего три независимые двойные и три простые связи. Можно ожидать, что теплота гидрирования 1,3,5-циклогексатриена будет равна утроенной теплоте гидрирования одного моля циклогексена: $121 \times 3 = 363$ кДж



Гипотетический
1,3,5-циклогексатриен

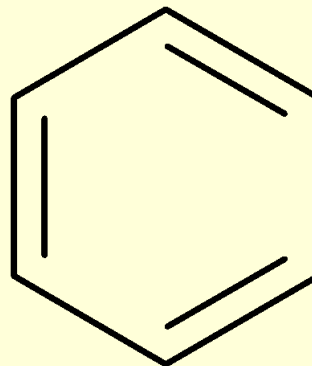
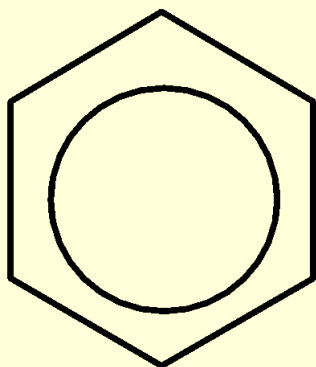
АРЕНЫ

Однако экспериментальная теплота гидрирования одного моля бензола составляет 209 кДж, что на 154 кДж меньше. Следовательно, бензол беднее энергией, чем гипотетический 1,3,5-циклогексатриен. Эта энергия называется *энергией резонанса*. Стабилизация за счет энергии резонанса является причиной *термодинамической устойчивости*



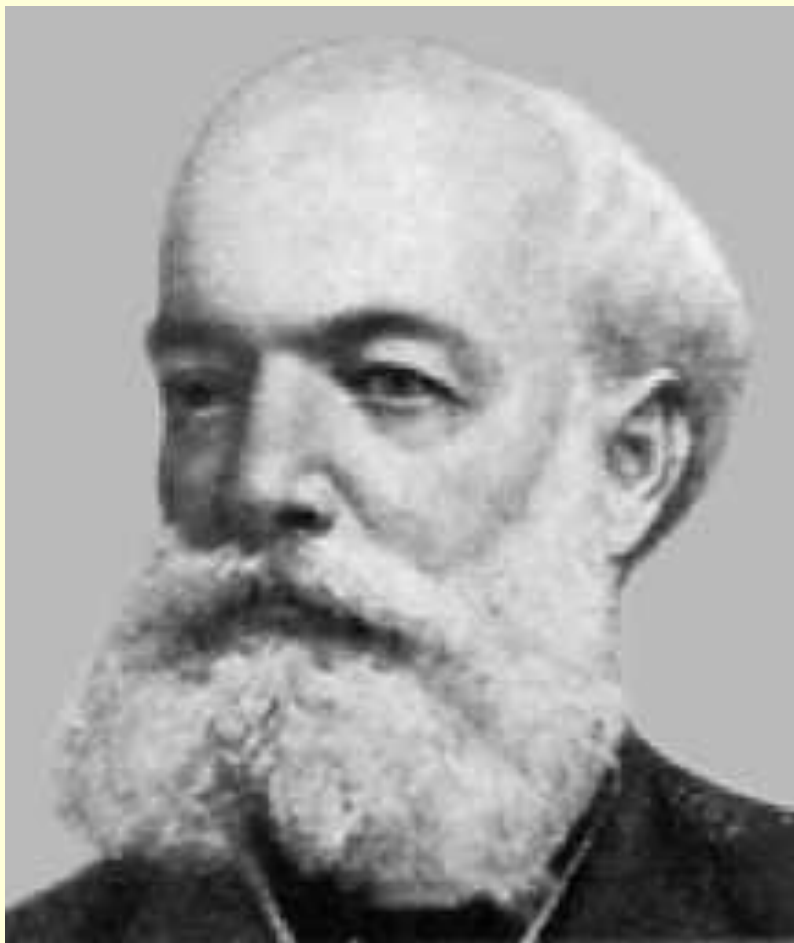
АРЕНЫ

В практике наиболее употребимы формула Полинга, выражающая полную делокализацию π -электронов в бензольном кольце, и формула Кекуле – содержит указание на сопряжение двойных связей в молекуле бензола и, кроме того, позволяет легко подсчитывать все валентные электроны бензола, которые могут затрагиваться в ходе химических реакций



АРЕНЫ

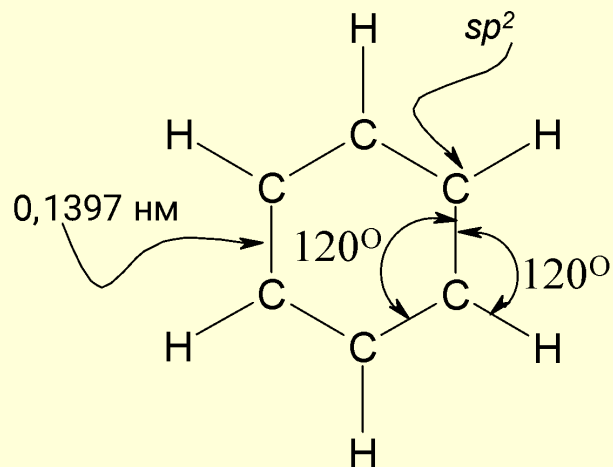
Строение молекулы бензола



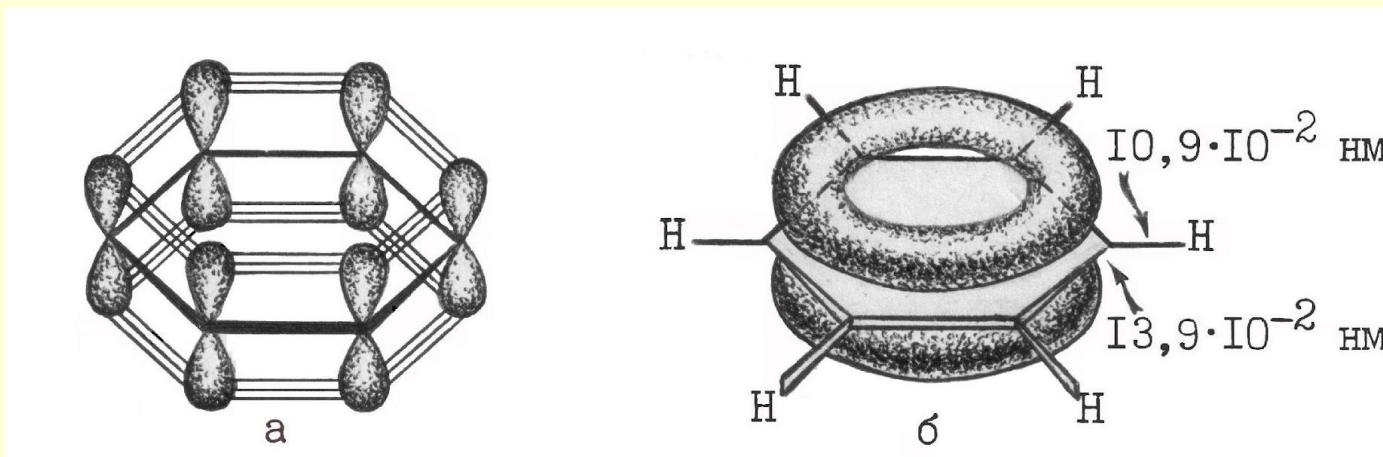
Фридрих Август Кекуле
7 сентября 1829 г. – 13 июля 1896 г.

АРЕНЫ

Строение молекулы бензола



$$l_{C-C} = 0,154 \text{ нм} \quad l_{C=C} = 0,132 \text{ нм}$$
$$l_{Csp^2-Csp^3} = 0,148 \text{ нм}$$



АРЕНЫ

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола

***Правило Хюккеля:* плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 1, 2, 3 \dots$ (т.е. соединения, содержащие 2, 6, 10, 14 π -электронов в цикле), являются ароматическими**

Э.Хюккель вывел правило (1931)

АРЕНЫ

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола

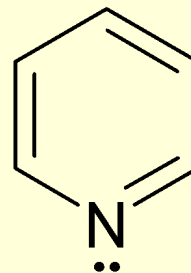
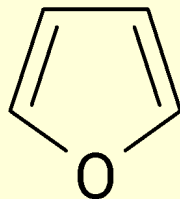
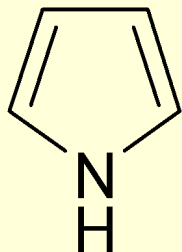
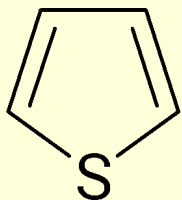


**Эрих Хюккель
1896-1980**

АРЕНЫ

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола

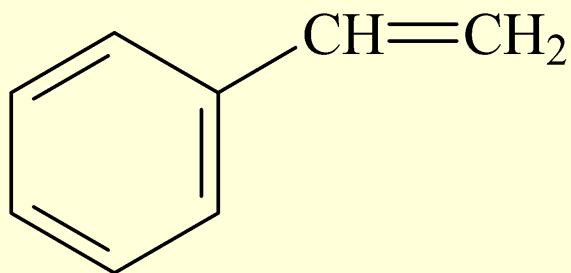
Ароматический характер имеют многочисленные гетероциклы



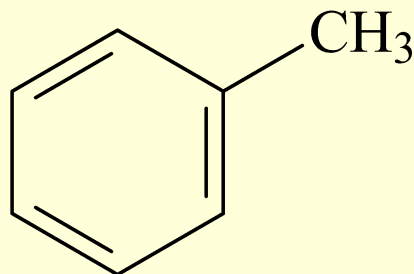
Ароматический характер усиливается при переходе от фурана к пирролу и далее к тиофену. В случае пиридина предполагается, что одна электронная пара остается вне цикла и не взаимодействует с ароматическим ядром

АРЕНЫ

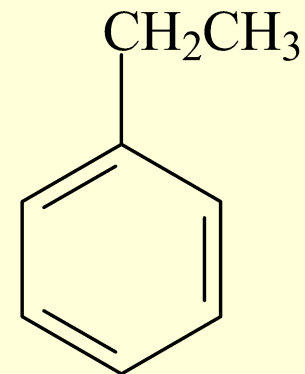
Номенклатура и изомерия



стирол
(винилбензол)



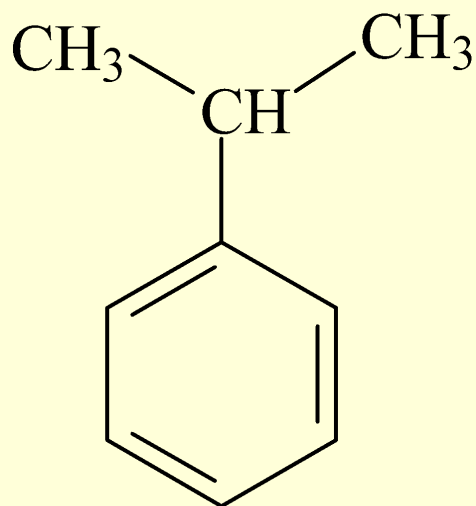
толуол
(метилбензол)



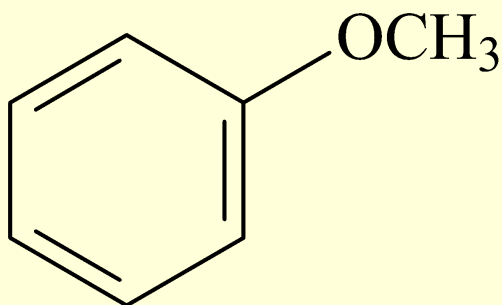
этилбензол

АРЕНЫ

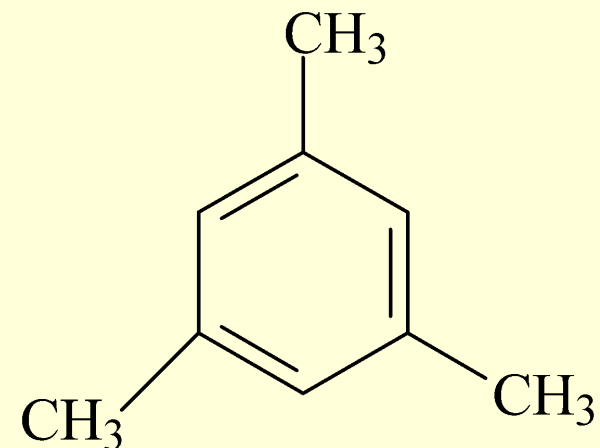
Номенклатура и изомерия



кумол
(изопропилбензол)



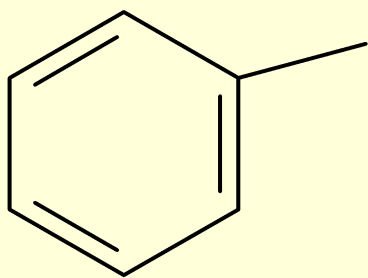
анизол
(метоксибензол)



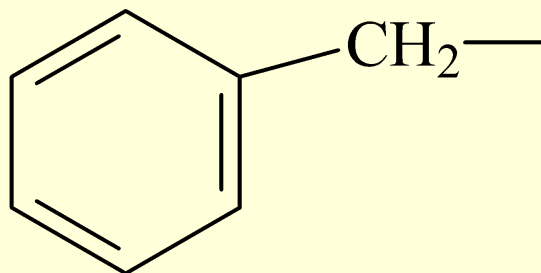
мезителен
(1,3,5-триметилбензол)

АРЕНЫ

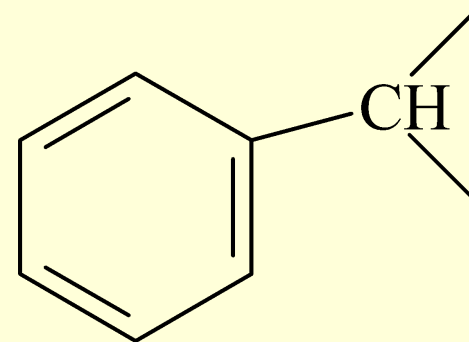
Номенклатура и изомерия



фенил



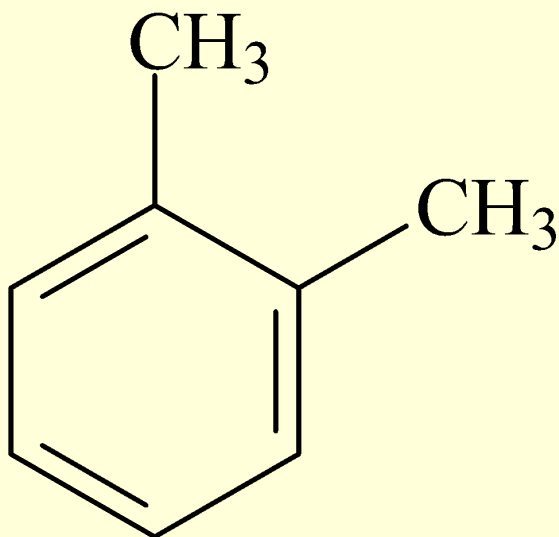
бензил



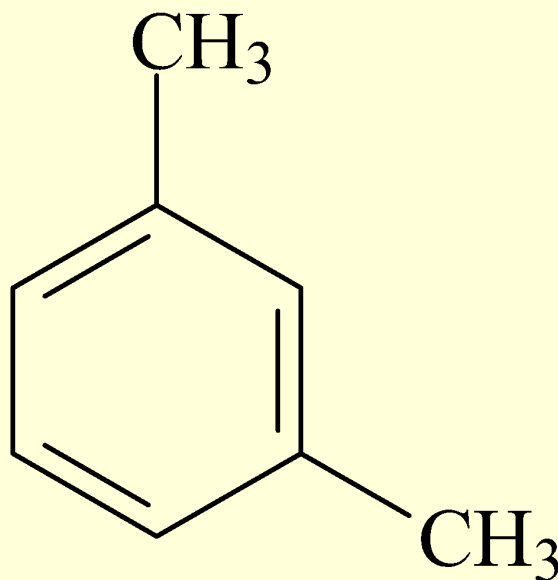
бензилиден

АРЕНЫ

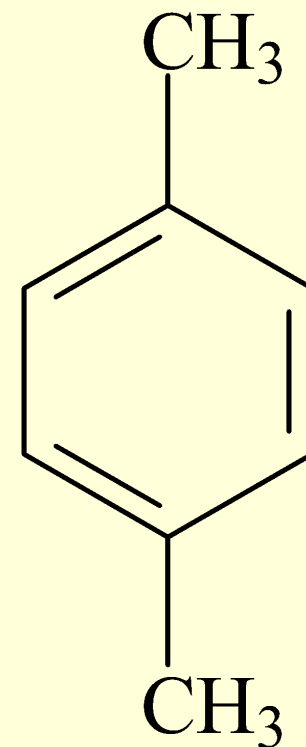
Номенклатура и изомерия



О-КСИЛОЛ
(1,2-диметилбензол)



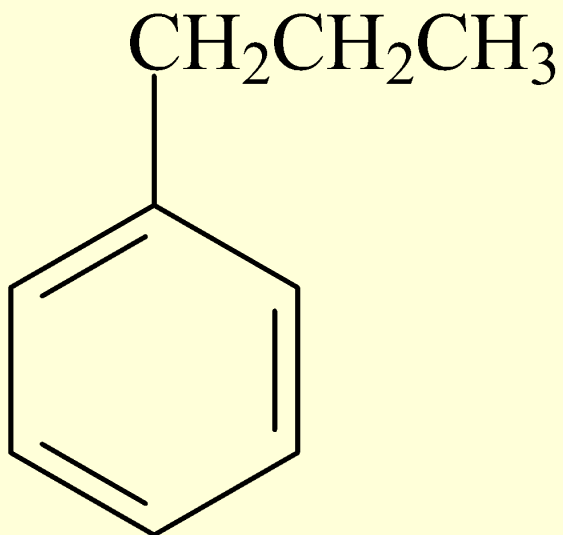
М-КСИЛОЛ
(1,3-диметилбензол)



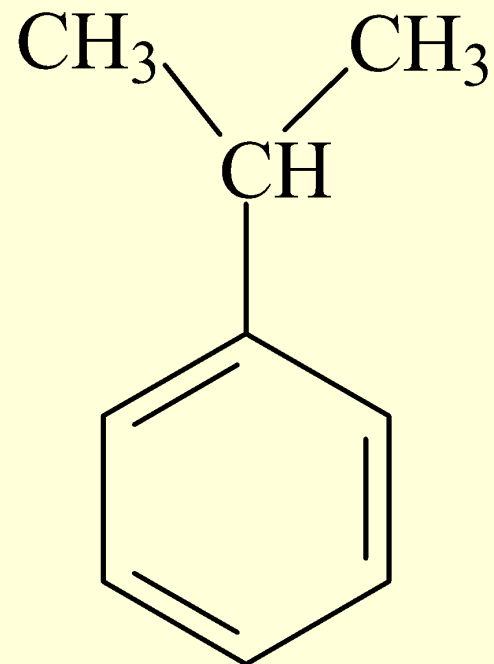
П-КСИЛОЛ
(1,4-диметилбензол)

АРЕНЫ

Номенклатура и изомерия



пропилбензол



изопропилбензол (кумол)

АРЕНЫ

Химические свойства аренов

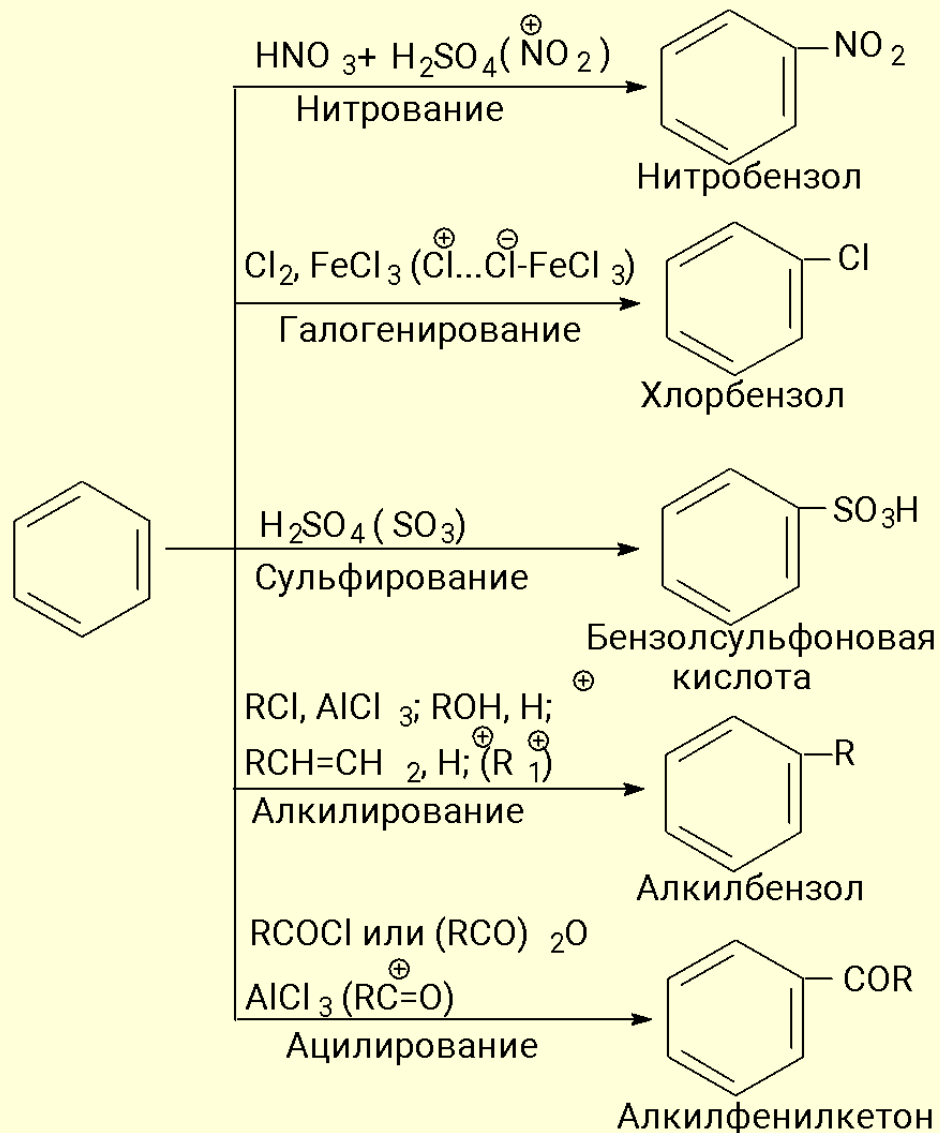
Электрофильное замещение в ароматическом ядре

Для бензола характерны реакции замещения атома водорода ароматического ядра, в которых сохраняется устойчивая шести π-электронная ароматическая система

Механизм S_EAr

АРЕНЫ

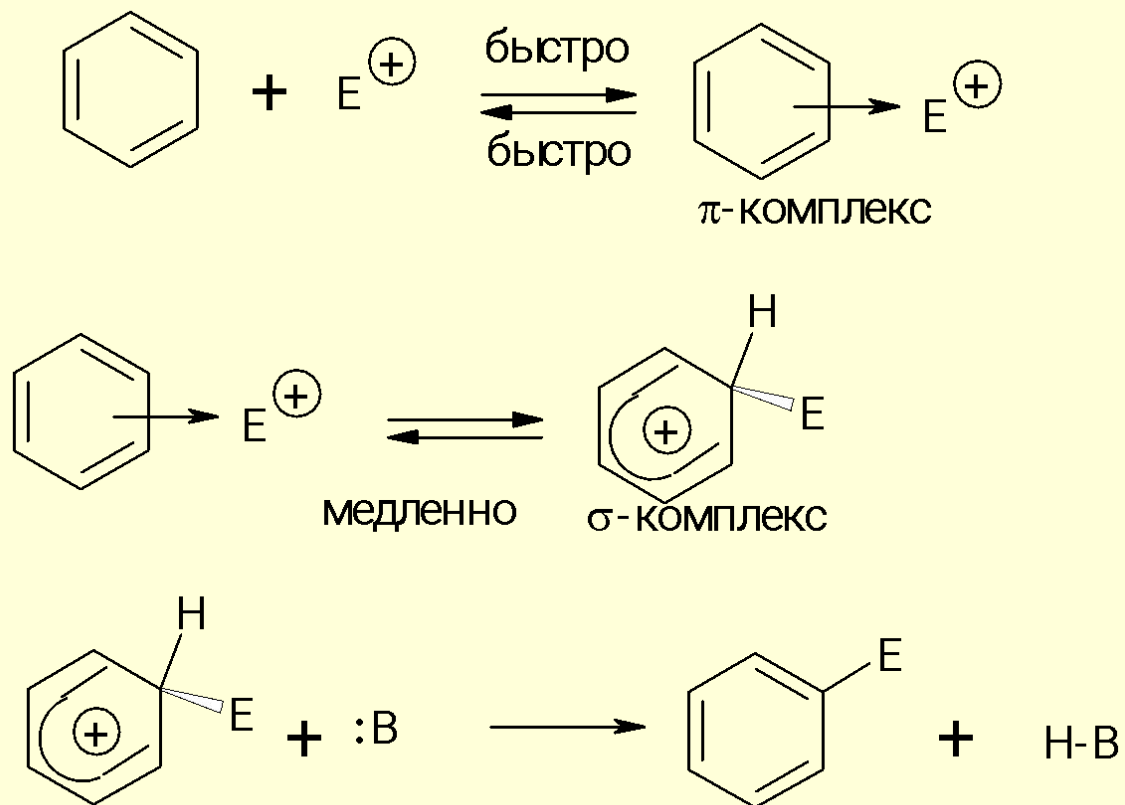
Электрофильное замещение в ароматическом ядре



АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

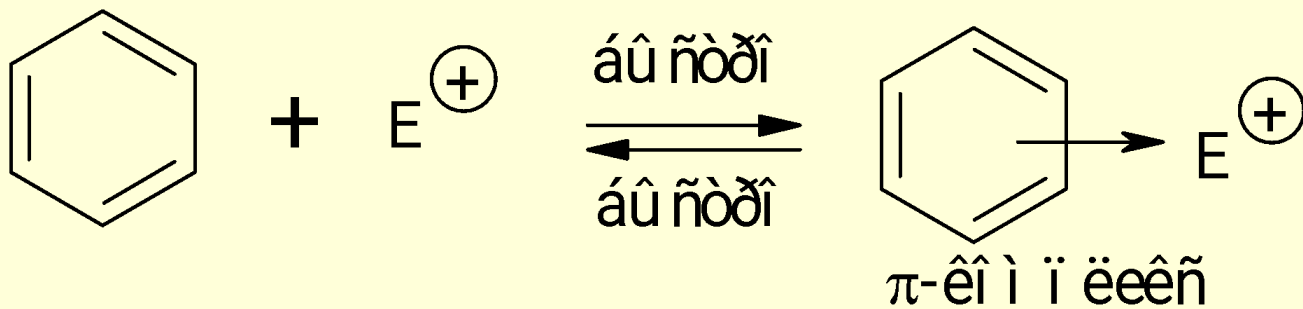
Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду представляют собой двухстадийный процесс присоединения-отщепления



АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

Положительно заряженный электрофильный реагент или электрофил атакует доступное π -электронное облако бензола, вытягивая из него пару электронов.

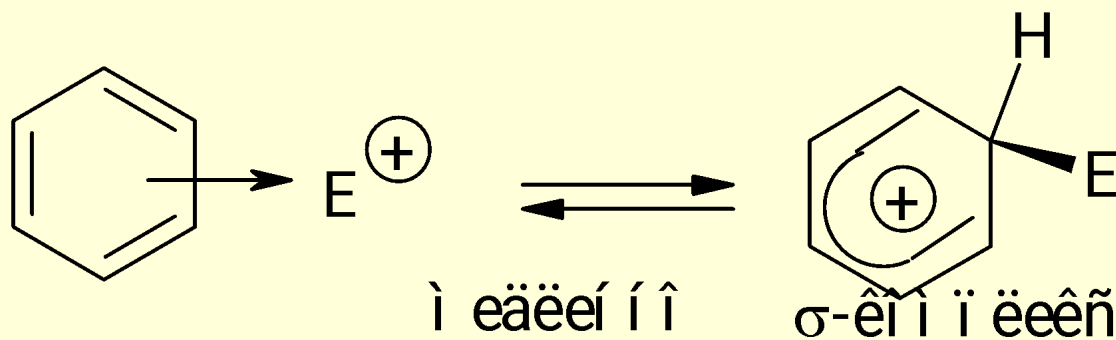


АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

За счет этой пары электронов и происходит присоединение электрофила к атому углерода с образованием σ -связи.

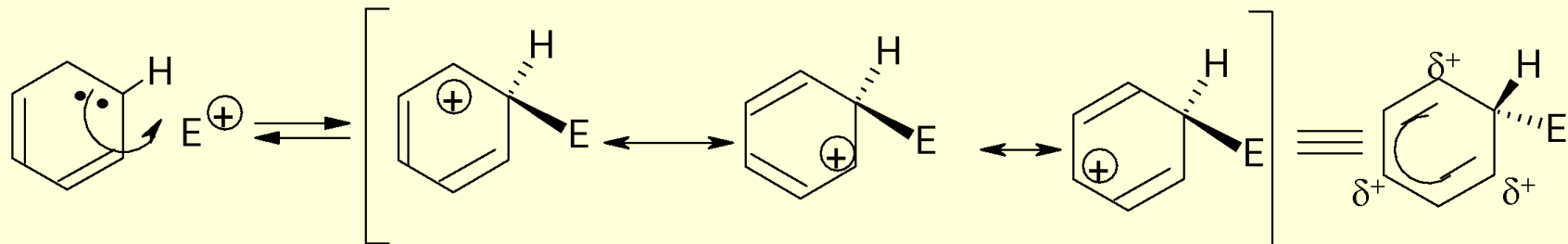
Атакуемый атом углерода переходит из sp^2 -гибридного состояния в sp^3 -гибридное состояние. При этом возникает карбокатион, называемый также σ -комплексом



АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

Строение карбокатиона должно быть изображено гибридом трех граничных структур, которые отличаются только распределением электронов

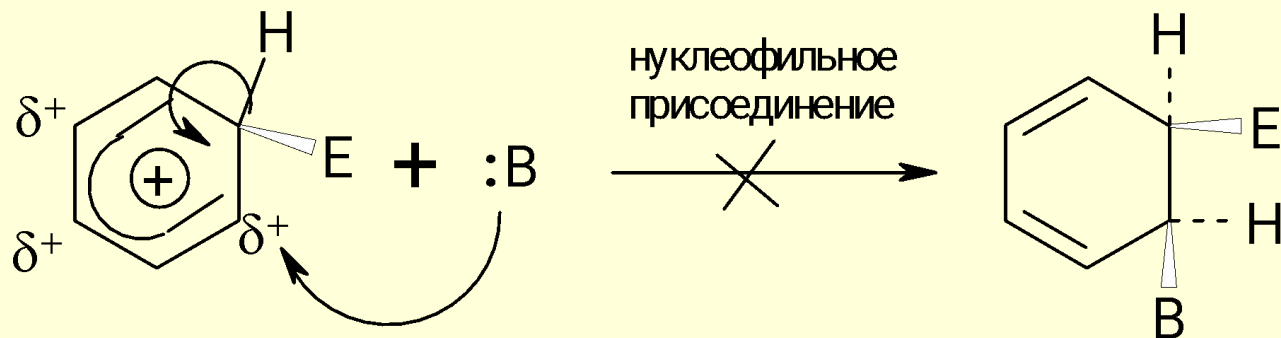


Четыре π -электрона распределены между пятью атомами углерода, находящимися в sp^2 -гибридном состоянии, положительный заряд не локализован на одном атоме углерода, а распределен между двумя *орто*-углеродными и одним *пара*-углеродными атомами относительно sp^3 -гибридизованного атома углерода. Распределение положительного заряда между несколькими атомами углерода делает карбокатион более устойчивым, именно благодаря такой стабилизации возможно образование карбокатиона из очень устойчивой молекулы бензола

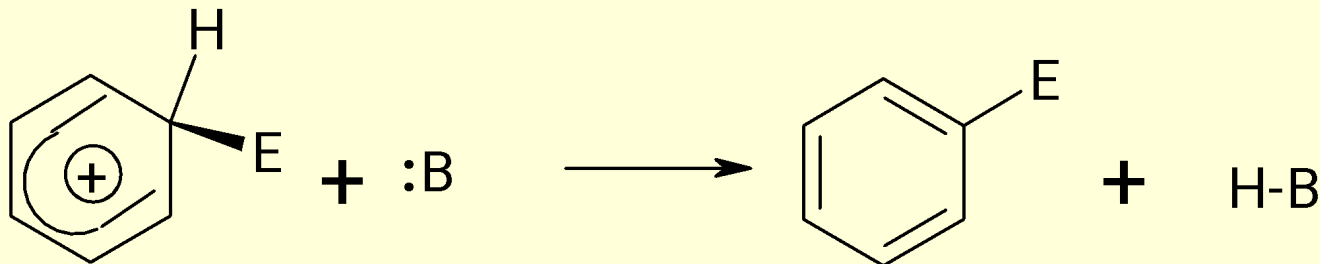
АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

Первая стадия электрофильного замещения в ароматическом ядре подобна первой стадии электрофильного присоединения к алкенам. Но на второй быстрой стадии реакции происходит не присоединение нуклеофила, как в реакции электрофильного присоединения алкенов



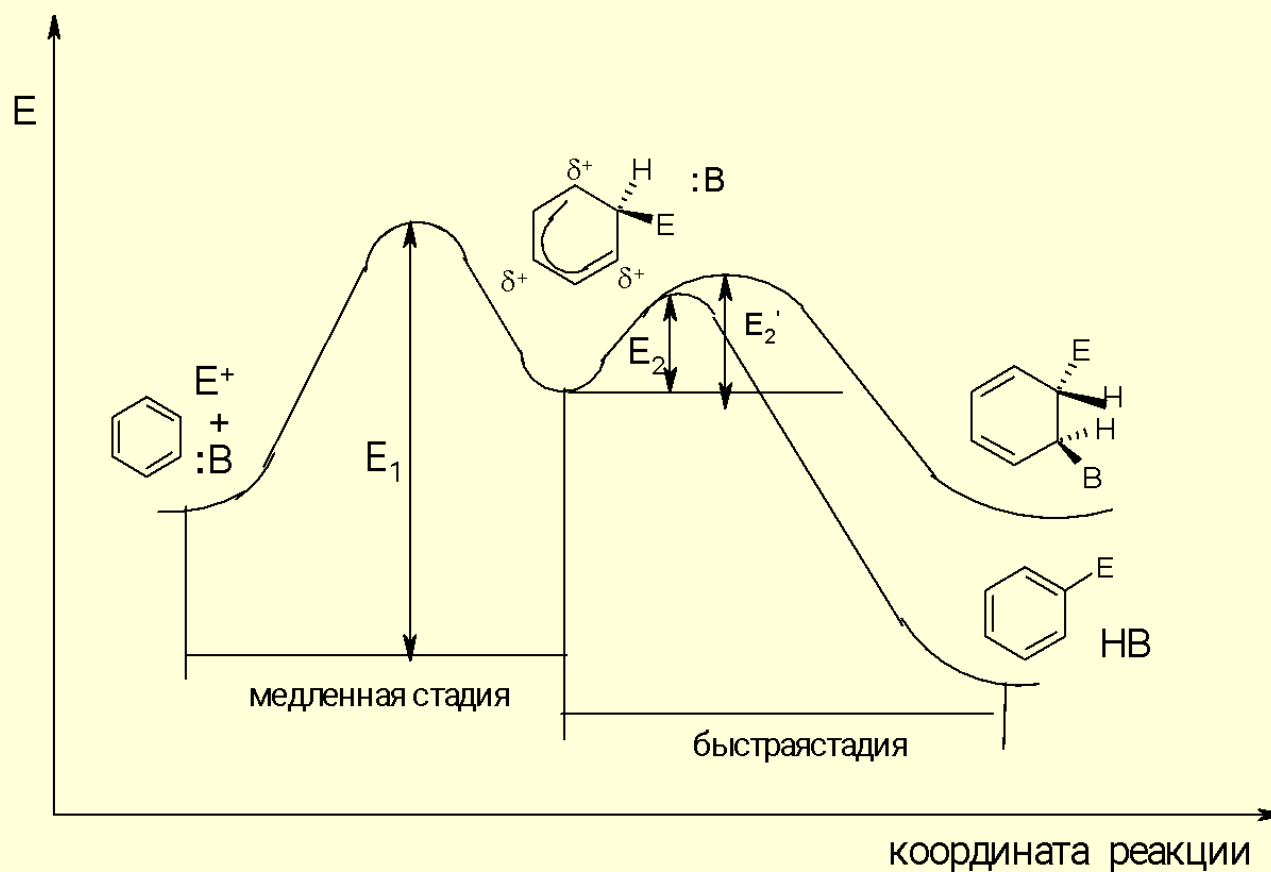
а отщепление протона от sp^3 -гибридизованного атома углерода сопряженным анионом электрофила



АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

Это направление реакции имеет более низкую энергию активации ($E_2 < E_1$), так как сопровождается образованием более устойчивого шести- π -электронного секстета



АРЕНЫ

Галогенирование

При галогенировании электрофил образуется в реакции галогена с катализатором - кислотой Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 и др)

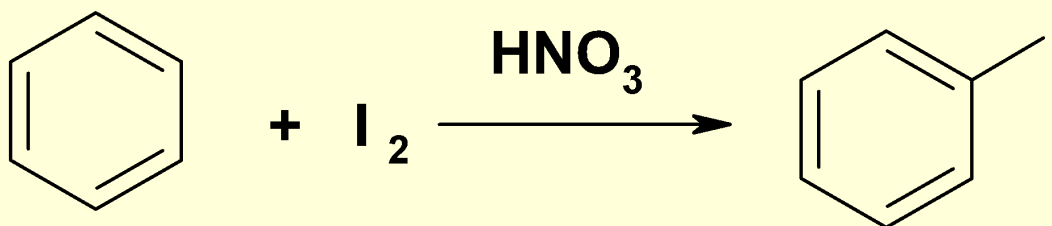


Комплексообразование с кислотой Льюиса ведет к появлению частичного или целого положительного заряда на одном из атомов в молекуле хлора

АРЕНЫ

Галогенирование

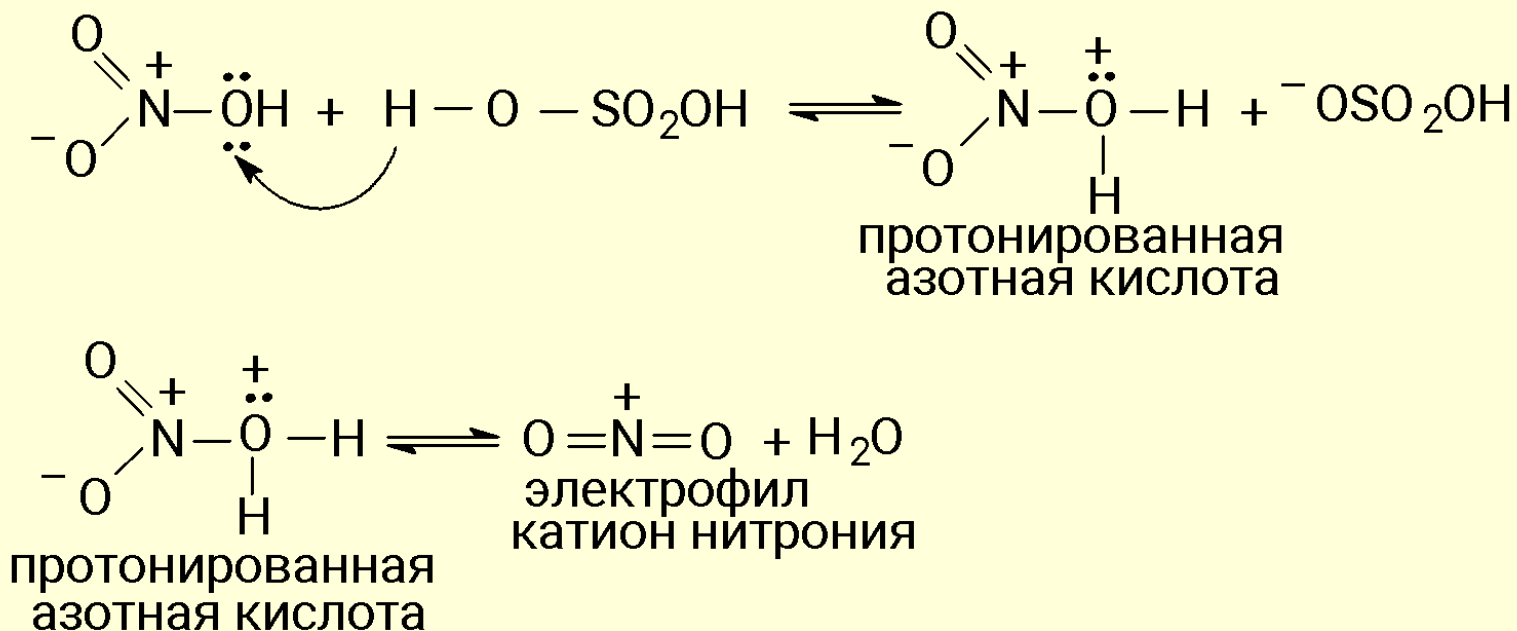
Прямое фторирование является исключительно активным процессом и трудным для контроля. Иодирование проводят в присутствии окислителя. В этих условиях генерируются иодоний-ионы, которые и выступают в качестве электрофильных агентов



АРЕНЫ

Нитрование

Нитрование проводится нитрующей смесью - смесью азотной и серной кислот. Образование электрофильной реагента - нитроний-катиона NO_2^+ - происходит в реакции между азотной и серной кислотами

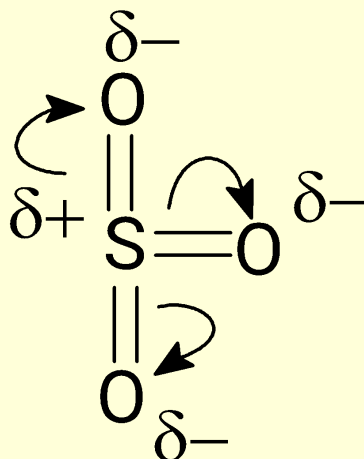


АРЕНЫ

Сульфирование

В реакции сульфирования в качестве сульфорирующих реагентов чаще всего применяют концентрированную серную кислоту, олеум (дымящая серная кислота – раствор SO_3 в H_2SO_4), свободный триоксид серы SO_3 , а также хлорсульфоновую кислоту HSO_3Cl

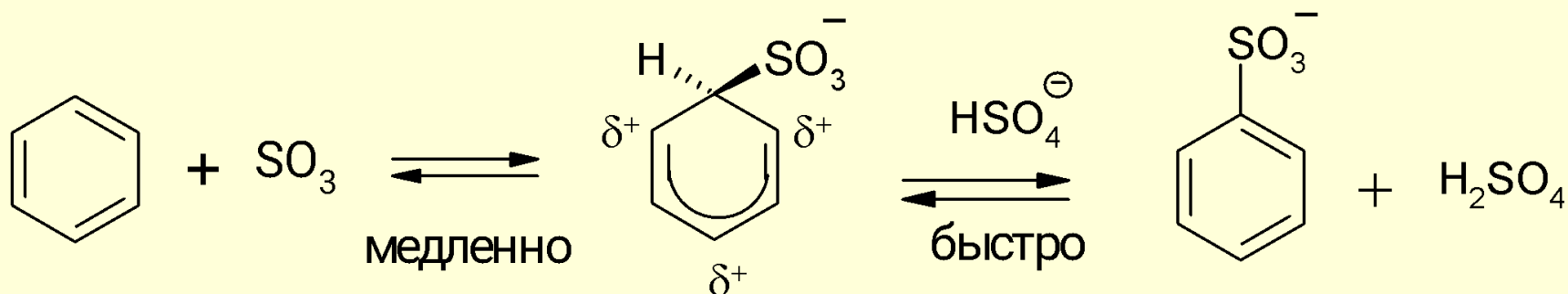
Атаку ароматического субстрата осуществляет атом серы, поскольку он сильно положительно поляризован, т.е. электронодефицитен



АРЕНЫ

Сульфирование

Механизм сульфирования может быть представлен следующим образом

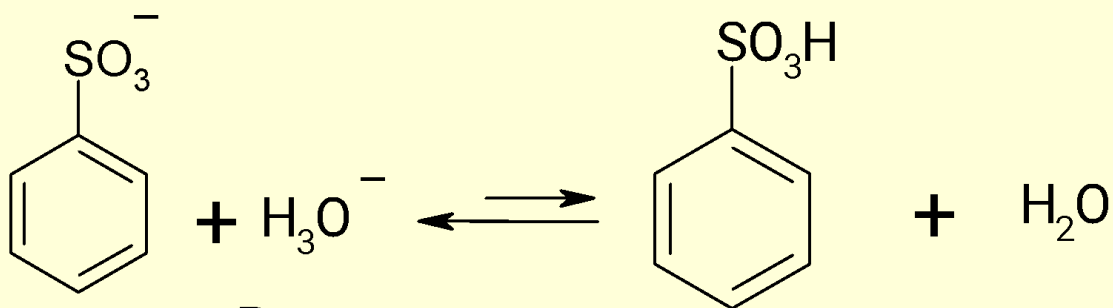


Электрофильный агент присоединяется к бензольному кольцу, давая промежуточный карбониевый ион. На стадии (3) происходит отрыв иона водорода от резонансно-стабилизированного продукта с образованием аниона бензолсульфокислоты

АРЕНЫ

Сульфирование

Поскольку последняя является сильной кислотой, то она сильно диссоциирована (стадия 4)

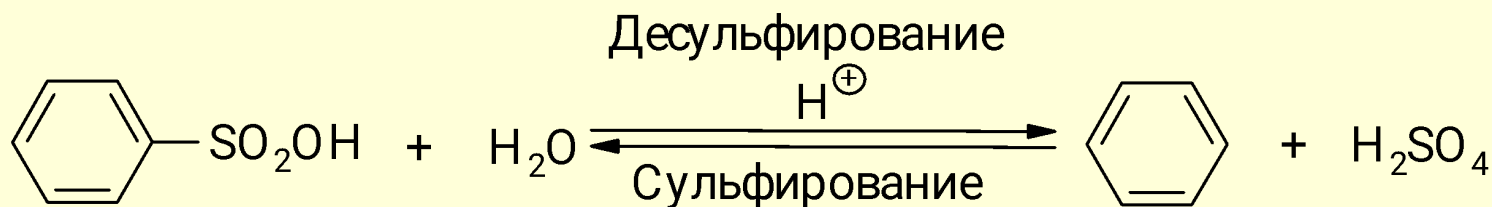


Равновесие сильно
сдвинуто влево

АРЕНЫ

Сульфирование

Практическое значение имеет обратимость реакции сульфирования: при нагревании ароматической сульфоновой кислоты при температуре 100-175 °С с раствором сильной минеральной кислоты происходит отщепление сульфогруппы



Гидролиз ароматических сульфоновых кислот является кислотнo-катализируемой реакцией электрофильного замещения, обратной по отношению к процессу сульфирования, что определяет их протекание через одинаковые переходные состояния

АРЕНЫ

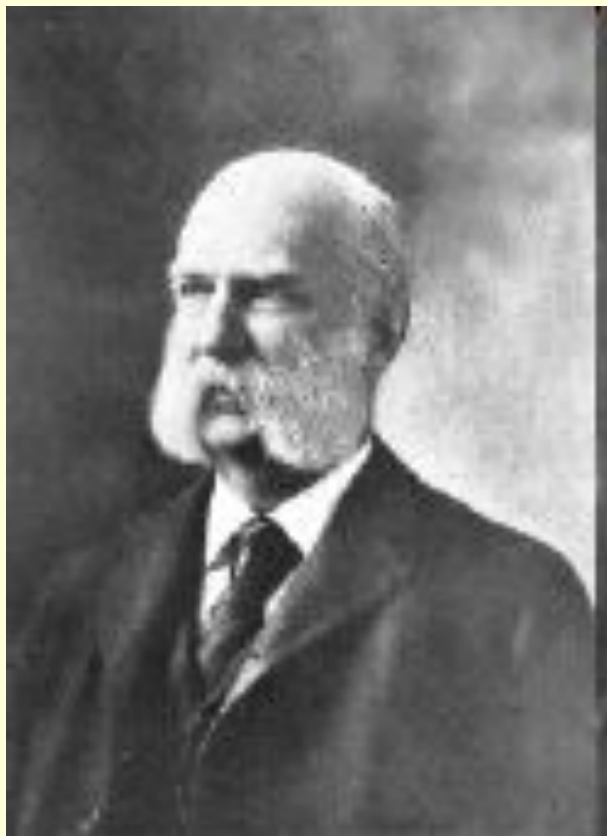
Алкилирование

Алкилирование — введение алкильной группы в молекулу органического соединения (например, в бензольное кольцо).

Реакция Фриделя—Крафтса

АРЕНЫ

Алкилирование



**Крафтс (Crafts) Джеймс
Мейсон
(8.3.1839 — 20.6.1917, США)**

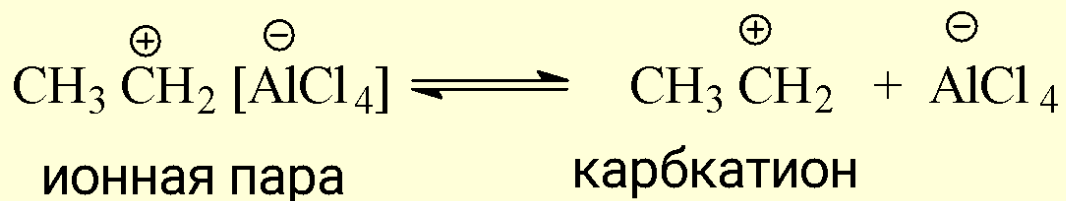
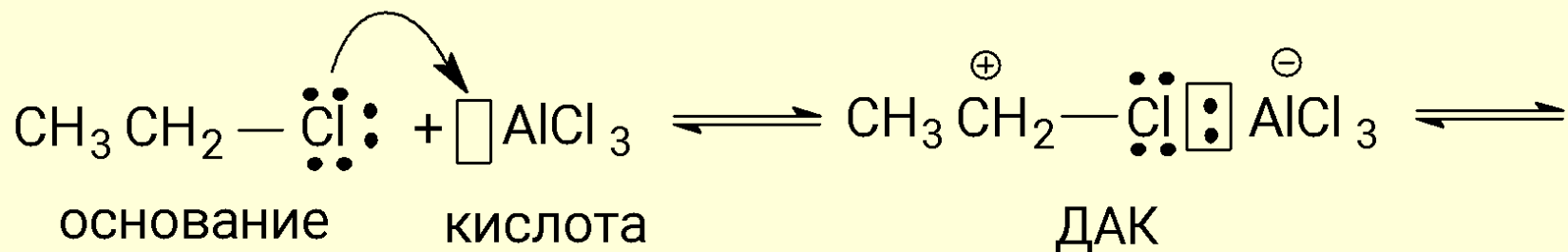


**Фридель (Friedel) Шарль
(12.3.1832 — 20.4.1899,
Франция)**

АРЕНЫ

Алкилирование

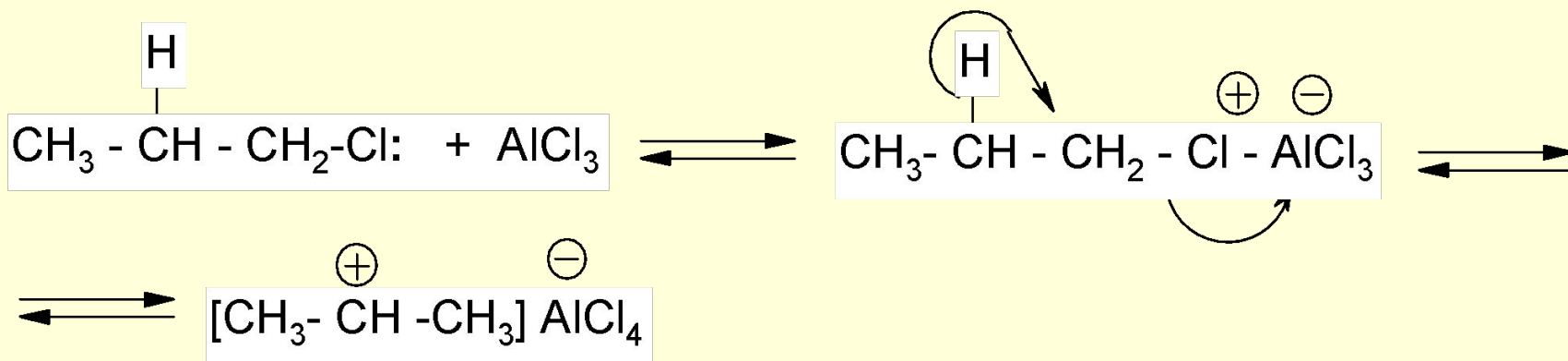
Алкилирование по Фриделю - Крафтсу состоит в реакции бензола с алкилгалогенидами (но не арилгалогенидами ArHal или винилгалогенидами $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) в присутствии хлорида алюминия. В этом случае электрофильный реагент образуется подобно тому, как это происходит в реакции галогенирования



АРЕНЫ

Алкилирование

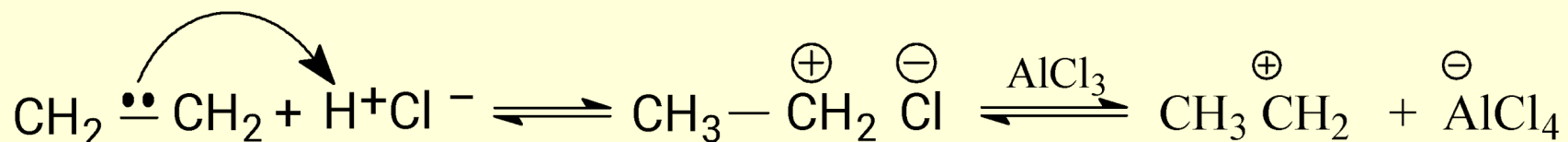
В более сложных первичных и вторичных галогеналканах первоначально образующийся карбокатион перегруппировывается в более устойчивый за счет миграции гидридиона или алкиланиона



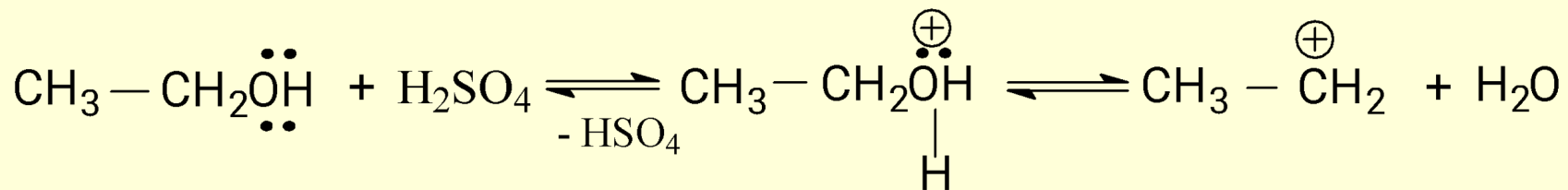
АРЕНЫ

Алкилирование

При применении алкенов как алкилирующих агентов в качестве катализатора применяют смеси $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$ и $\text{HF} + \text{BF}_3$



Алкилирование спиртами проводят в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4) или BF_3

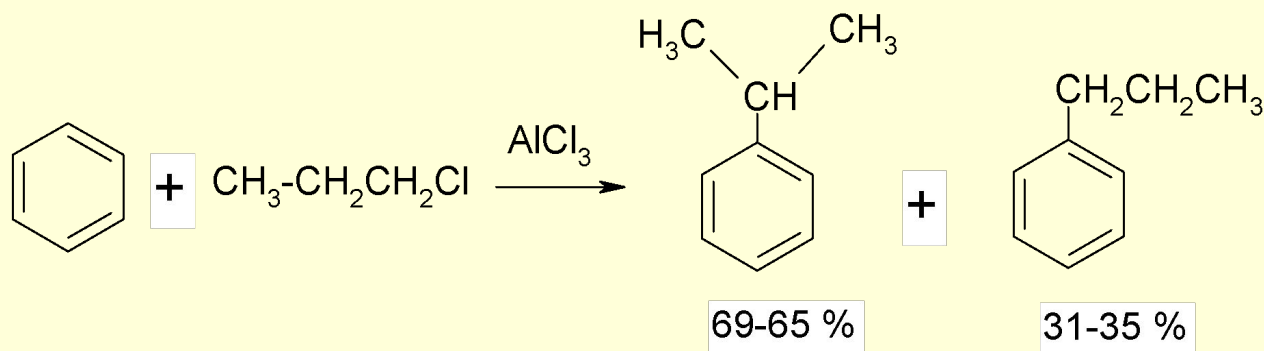


АРЕНЫ

Алкилирование

Недостатки реакции алкилирования

1. Изомеризация алкилирующего агента.

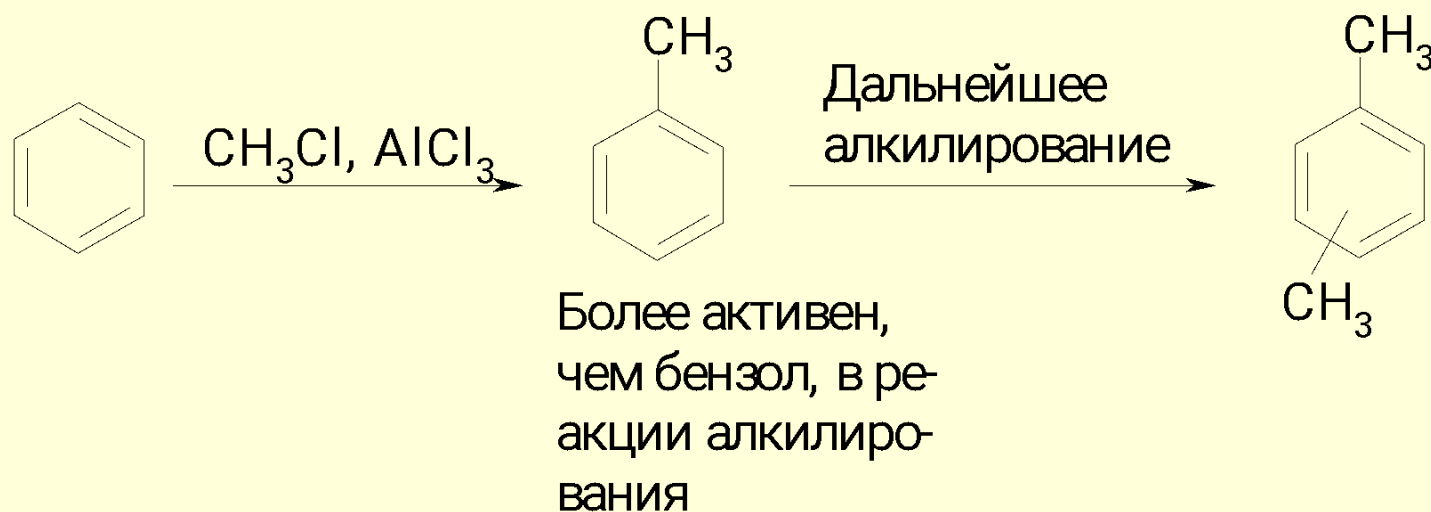


АРЕНЫ

Алкилирование

Недостатки реакции алкилирования

2. Полиалкилирование

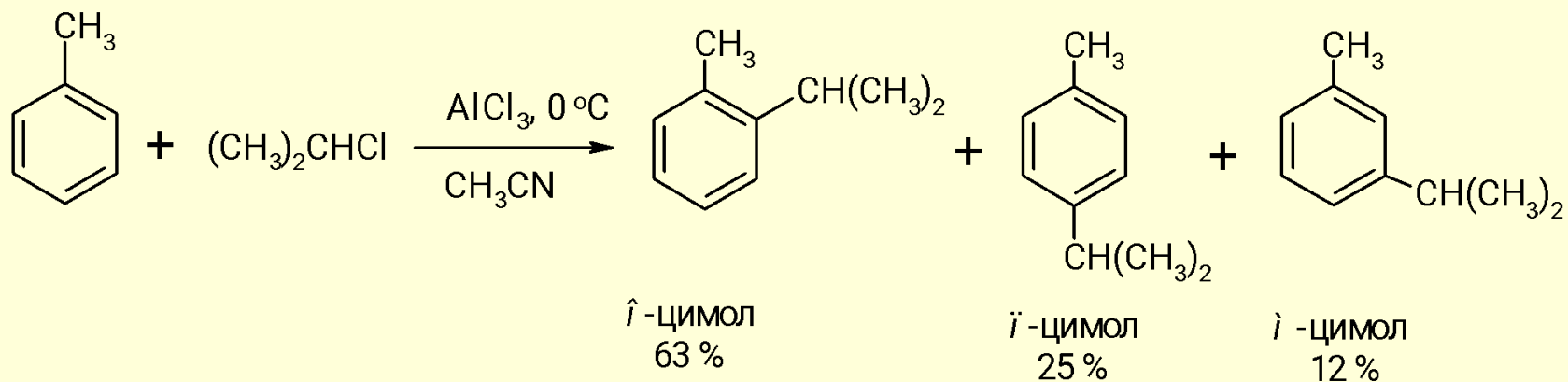


АРЕНЫ

Алкилирование

Недостатки реакции алкилирования

3. Диспропорционирование продуктов



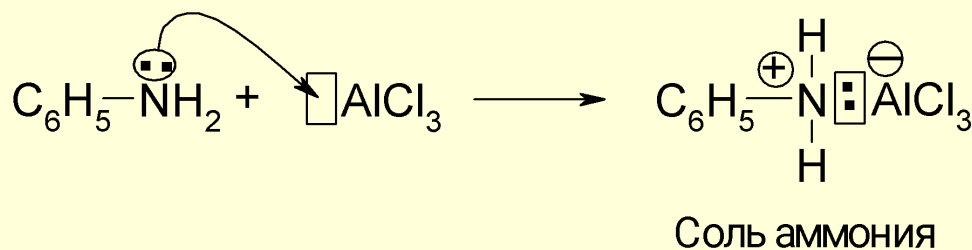
Алкилирование – обратимый, термодинамически контролируемый процесс.

АРЕНЫ

Алкилирование

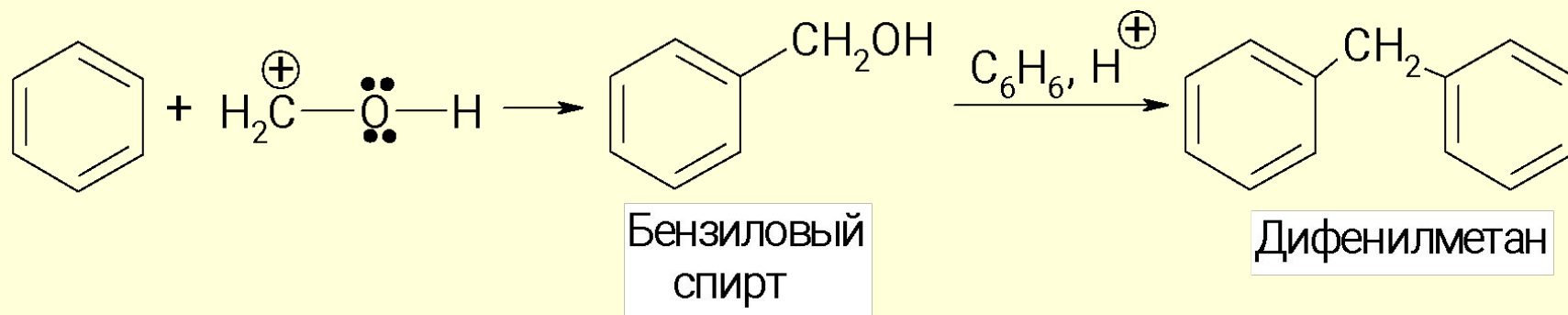
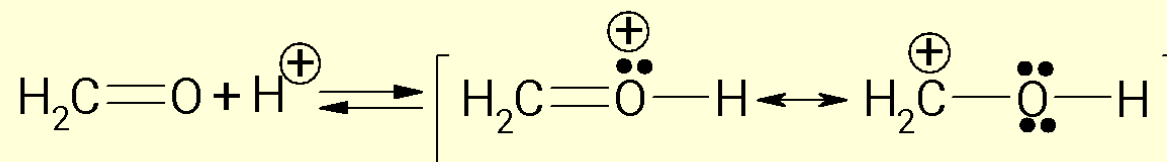
Ограничения алкилирования по Фриделю-Крафтсу связанные с группами, которые уже имеются в ароматическом кольце:

- 1) соединения, содержащие только электроноакцепторные группы (-NO₂, -COOH, -CHO, -CN) не алкилируются;
- 2) ароматические соединения с группами -NH₂, -NHR, -NR₂, -OH не вступают в реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу из-за связывания кислоты Льюиса основными группами с образованием межмолекулярного ДАК.



АРЕНЫ

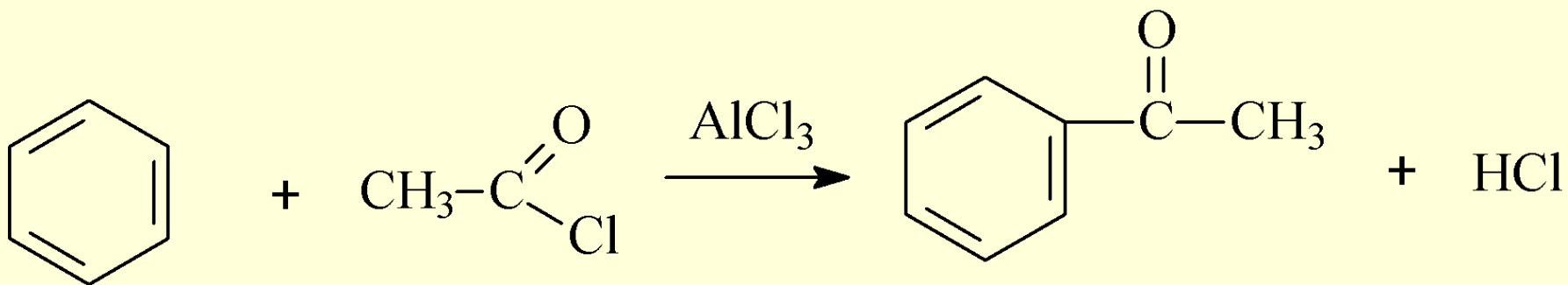
Алкилирование формальдегидом.



АРЕНЫ

Ацилирование

Ацилирование — введение в молекулу органического соединения ацильной группы



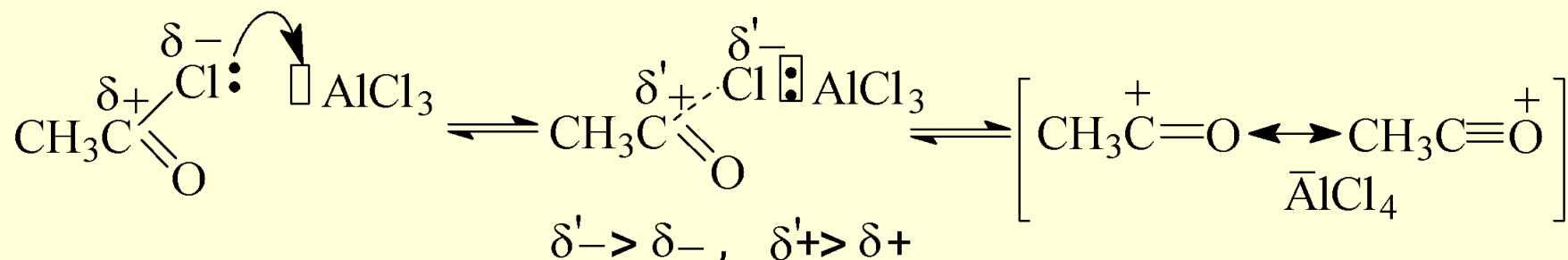
àöâòèëõëî ðèä ì àòèëôáí èëéâðî í

В качестве ацилирующих агентов используют ацилгалогениды и ангидриды карбоновых кислот

АРЕНЫ

Ацилирование

В качестве ацилирующих агентов используют ацилгалогениды и ангидриды карбоновых кислот



В реакцию ацилирования необходимо вводить эквимолекулярное количество катализатора, так как хлорид алюминия выводится из реакционной среды, давая устойчивое соединение с образующимся продуктом

АРЕНЫ

Ацилирование

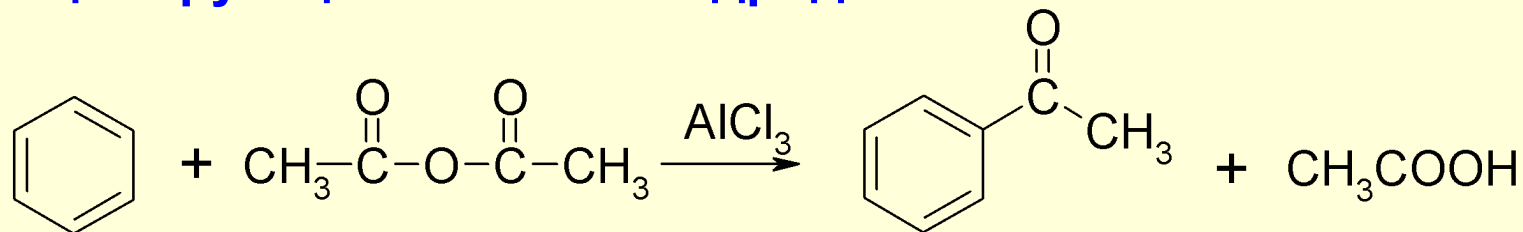
В реакции алкилирования и ацилирования не вступают соединения, содержащие только электроноакцепторные группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$).

Ароматические кольца с группами ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) не вступают в реакцию Фриделя-Крафтса из-за связывания кислоты Льюиса с основаниями

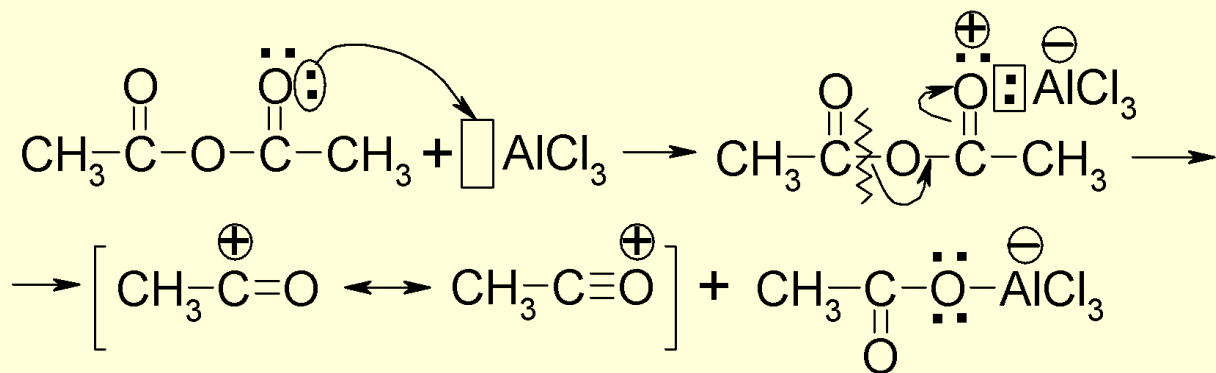
АРЕНЫ

Ацилирование

Ацилирующий агент – ангидрид.



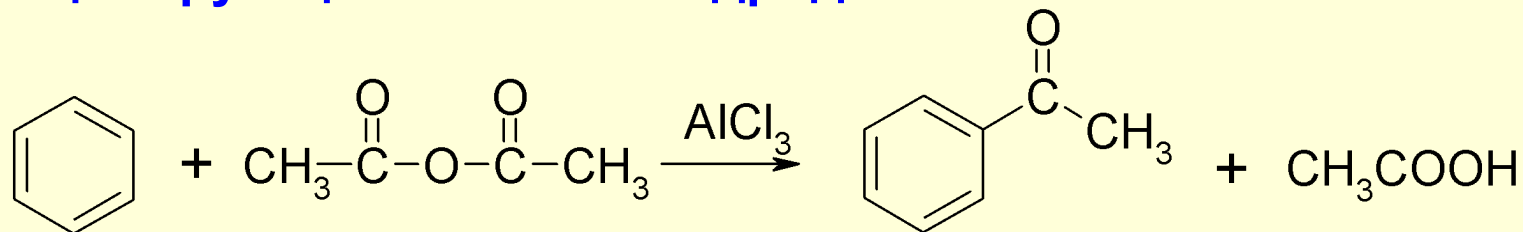
Образование электрофила



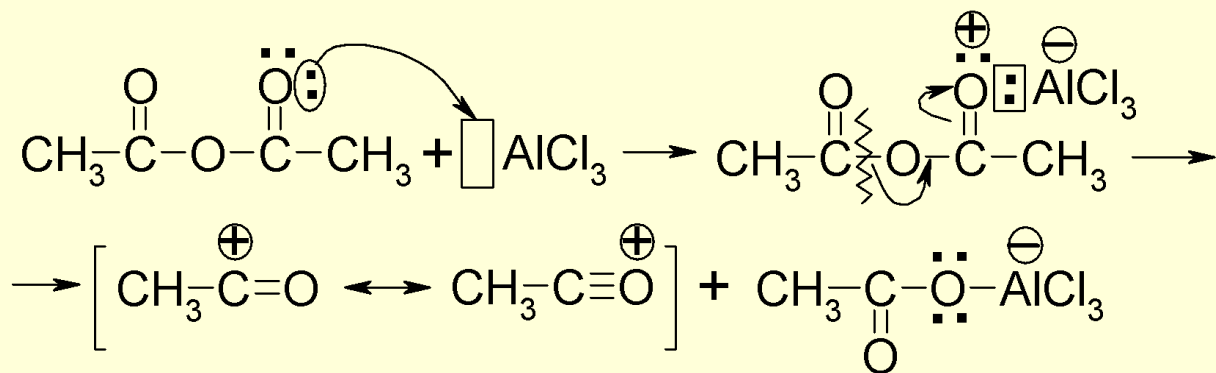
АРЕНЫ

Ацилирование

Ацилирующий агент – ангидрид.



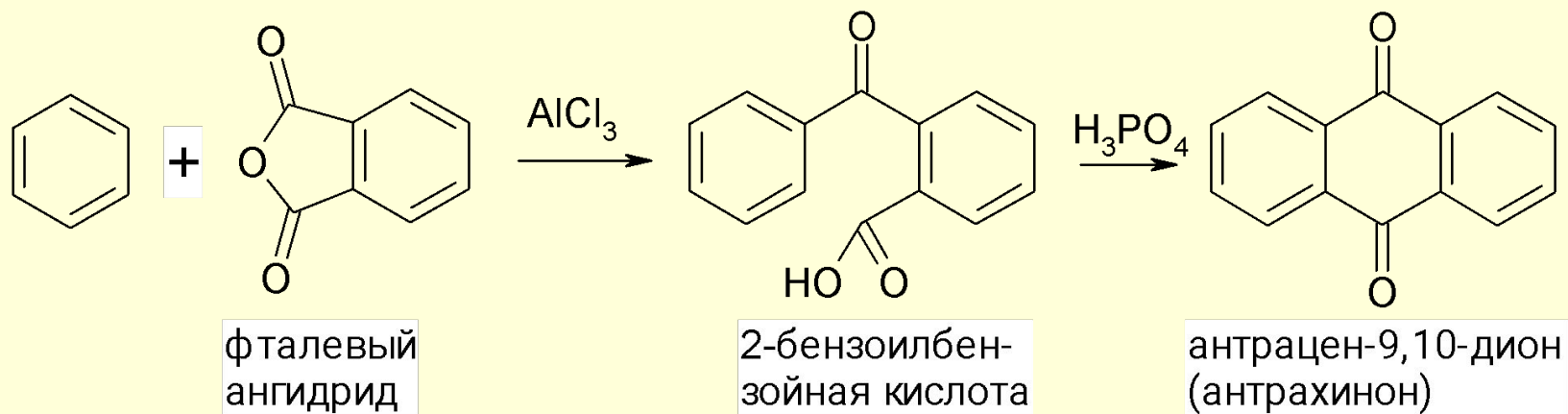
Образование электрофила



АРЕНЫ

Ацилирование

Внутримолекулярное ацилирование



АРЕНЫ

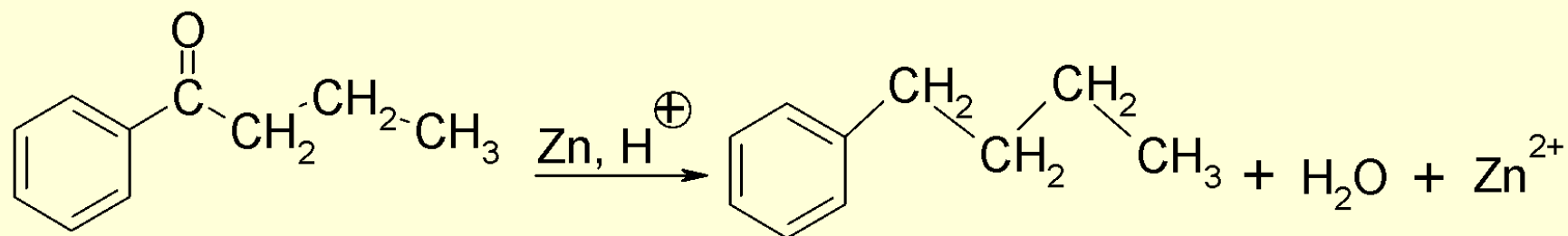
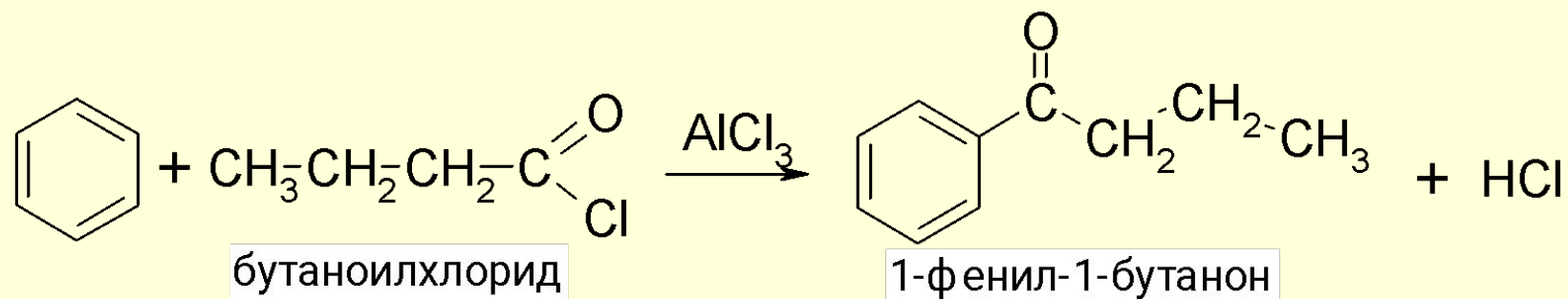
Ацилирование

Преимущества ацилирования по Фриделю-Крафтсу:

- 1. При ацилировании вводится только одна ацильная группа, поскольку ароматические кетоны не вступают в дальнейшую реакцию ацилирования (так же, как и другие арены, содержащие сильные электроноакцепторные группы).*
- 2. Еще одним преимуществом этой реакции является отсутствие перегруппировок в ацилирующем агенте.*
- 3. Кроме того, для ацилирования не характерны реакции диспропорционирования продуктов.*

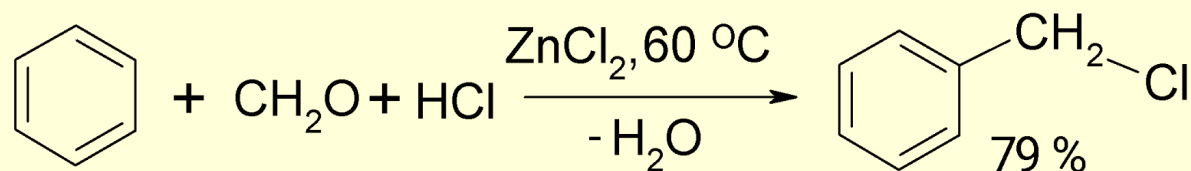
АРЕНЫ

Ацилирование



АРЕНЫ

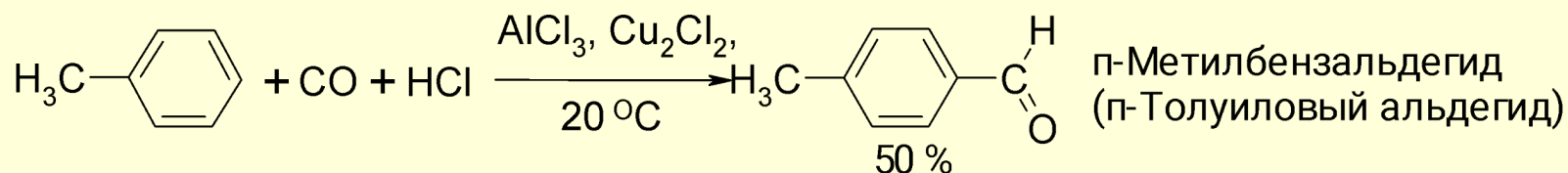
Хлорметилирование



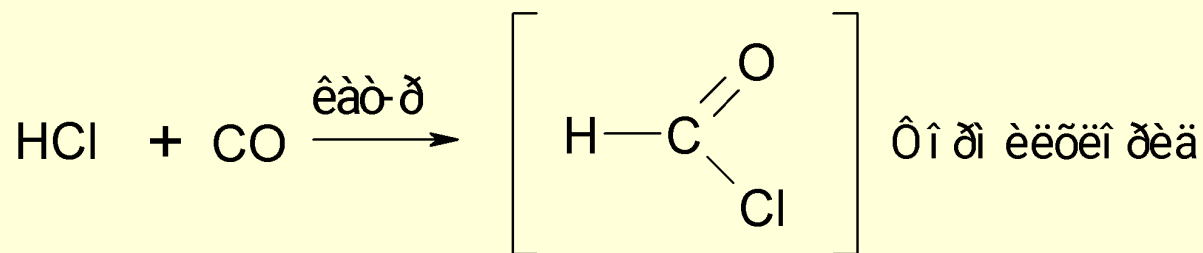
хлорметилбензол
(хлористый бензил)

АРЕНЫ

Формилирование (реакция Гаттермана-Коха)



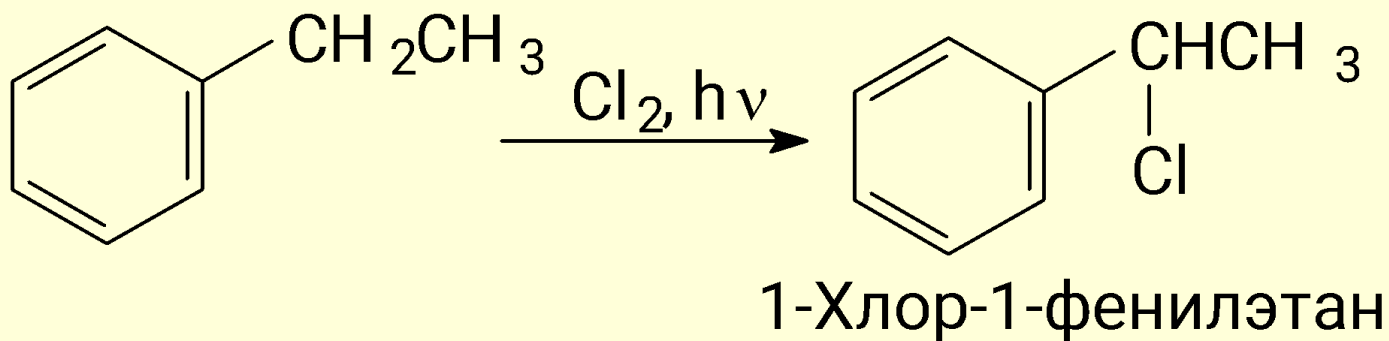
Ацилирующий агент



АРЕНЫ

Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов

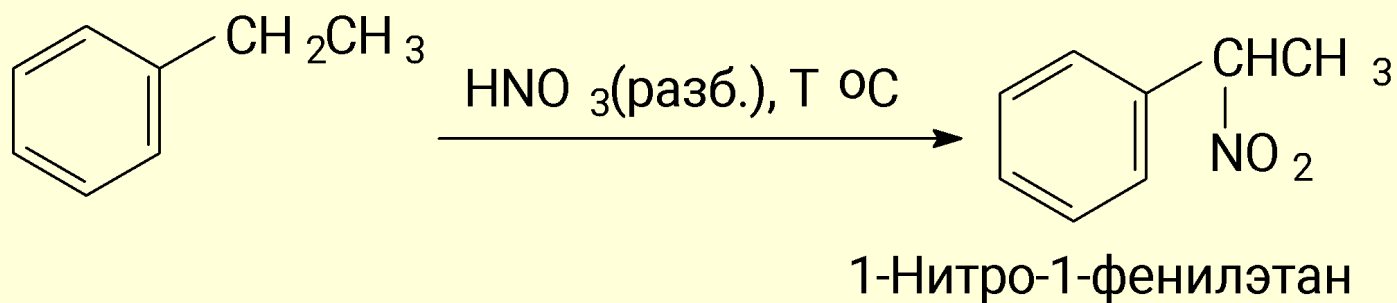
Для бензола не характерно свободнорадикальное замещение, так как он не содержит sp^3 -гибридного углерода. Реакции свободнорадикального замещения аренов: галогенирование, нитрование происходят в боковой цепи (алкильной группе)



Механизм S_R

АРЕНЫ

Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов



Механизм S_R

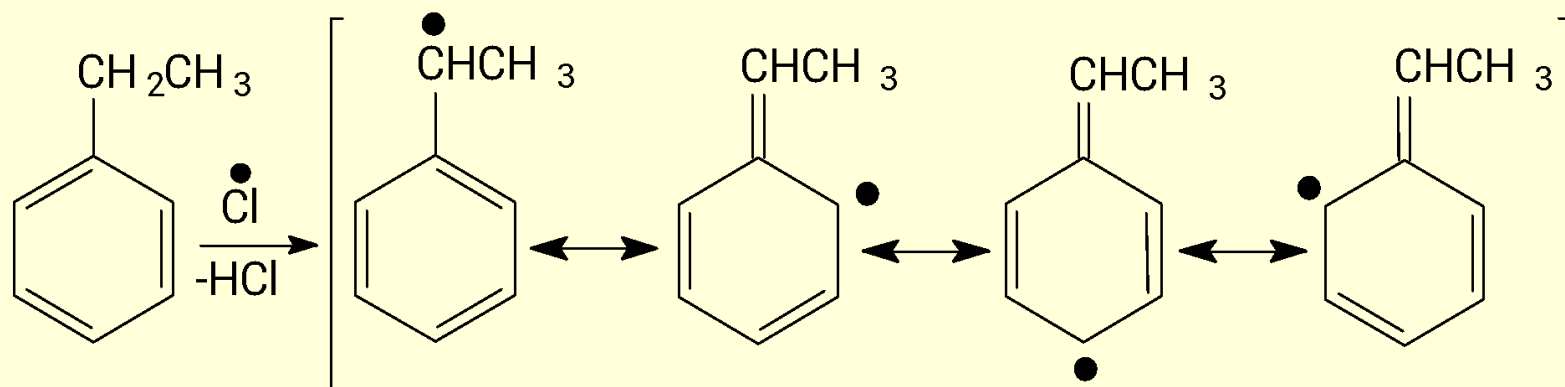
АРЕНЫ

Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов

Избирательность в этих реакциях объясняется высокой устойчивостью соответствующих алкилароматических радикалов. В этих радикалах имеется возможность распределения спиновой плотности неспаренного электрона между α -углеродным атомом боковой цепи и *одним пара-* и двумя *орто-*углеродными атомами ароматического кольца

АРЕНЫ

Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов

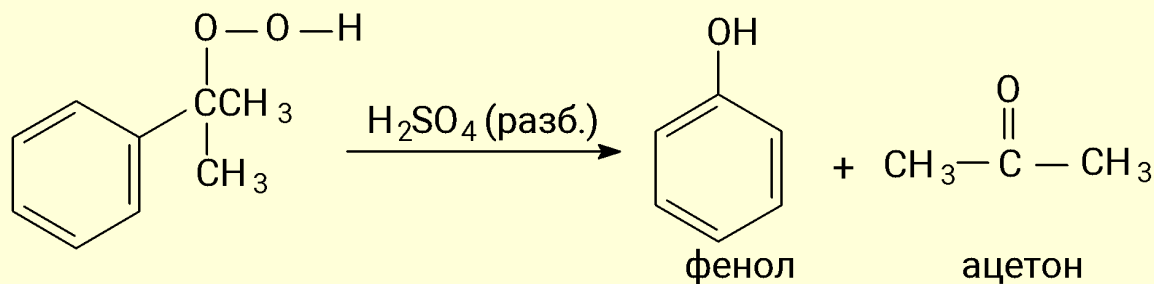
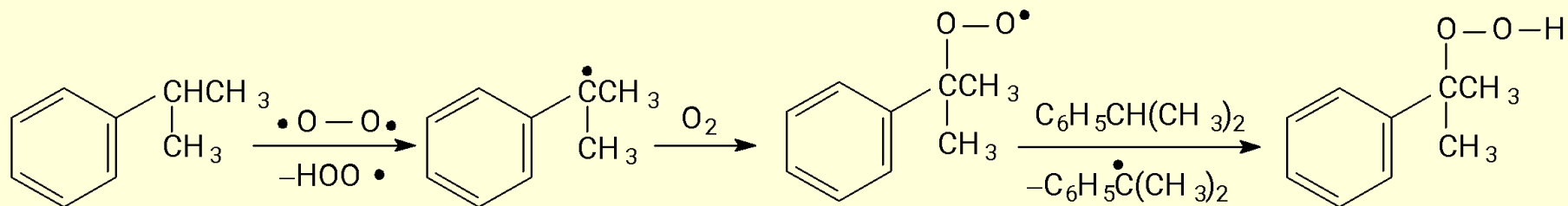


АРЕНЫ

Реакции окисления

Реакции окисления в зависимости от условий и природы окислителя могут протекать по-разному.

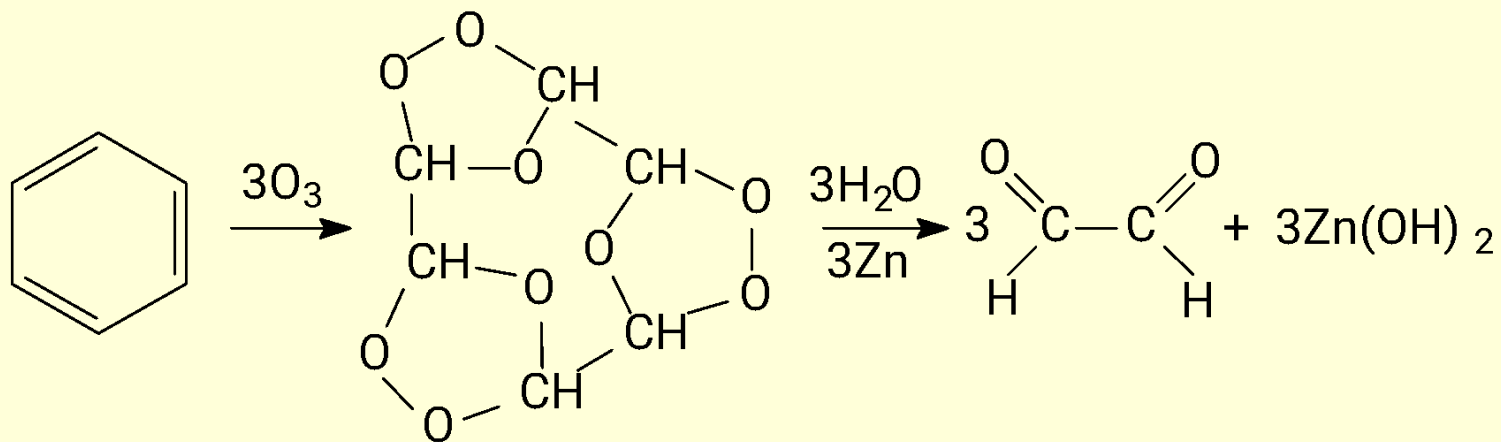
Молекулярный кислород при температуре около 100 °С окисляет изопропилбензол по радикальноцепному механизму



АРЕНЫ

Реакции окисления

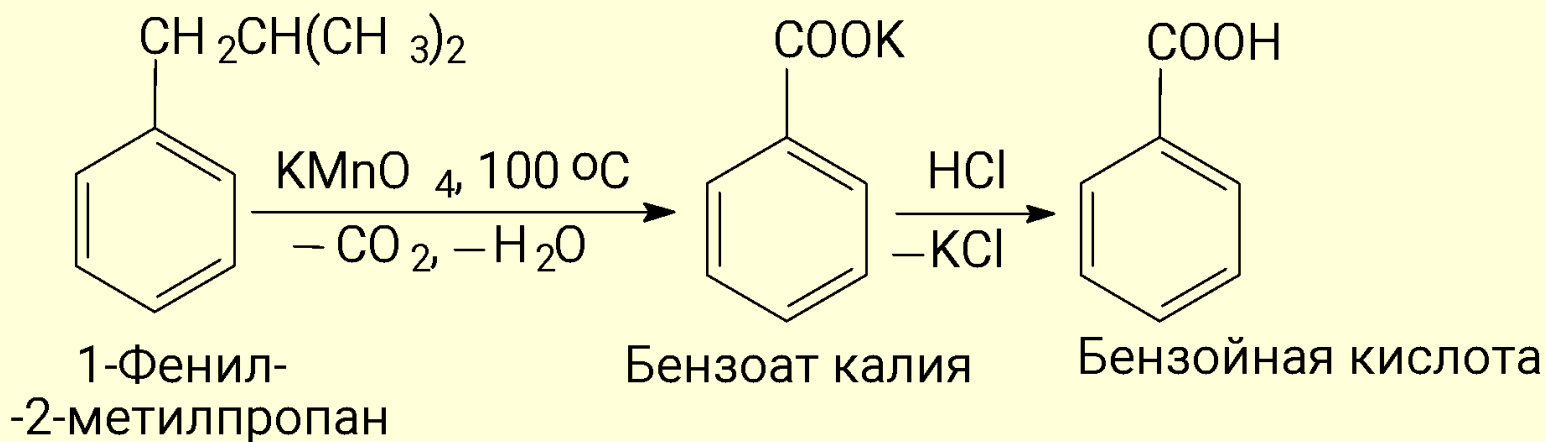
Озон действует на ароматическое ядро так же, как на углеводороды с двойными связями



АРЕНЫ

Реакции окисления

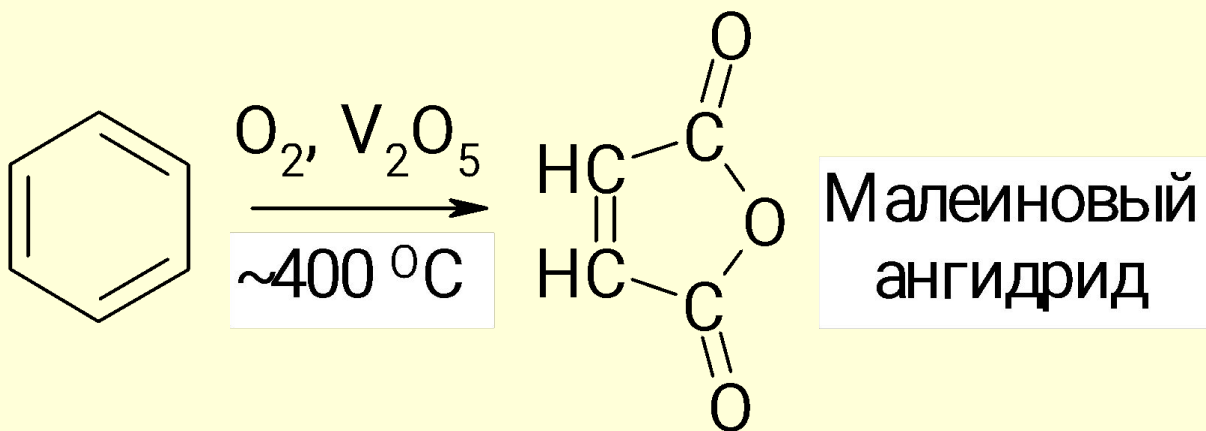
Сильные неорганические окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + H_2SO_4) окисляют боковые цепи алкилароматических соединений до карбоксильных групп, связанных непосредственно с ароматическим кольцом



АРЕНЫ

Реакции окисления

Окисление бензола молекулярным кислородом

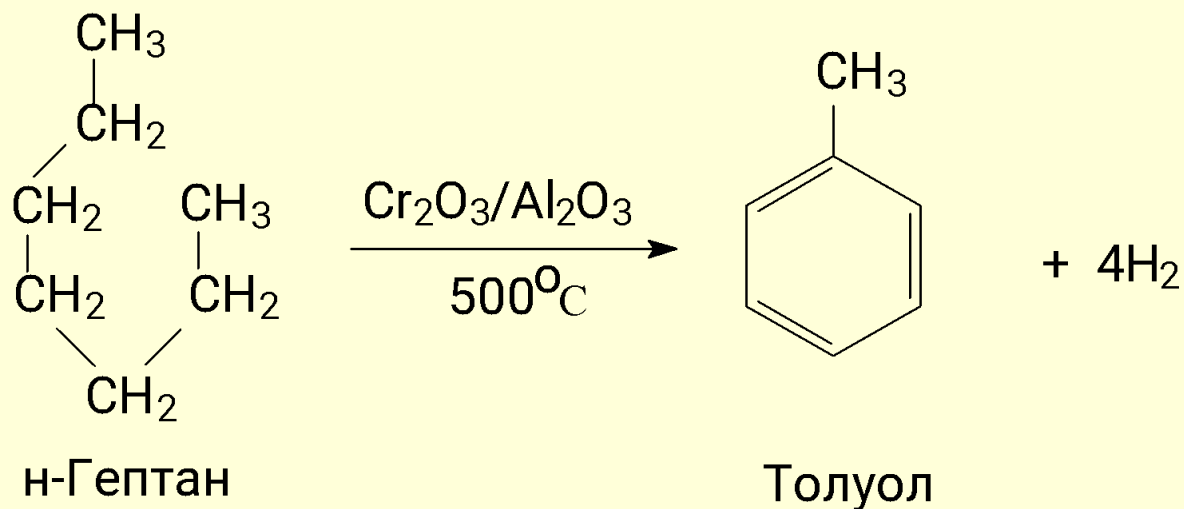


АРЕНЫ

Методы синтеза аренов

1. Ароматизация алканов

Процесс превращения алканов в арены называется дегидроциклизацией, т.к. одновременно включает в себя две реакции: замыкание в цикл линейного углеводорода и отщепление водорода

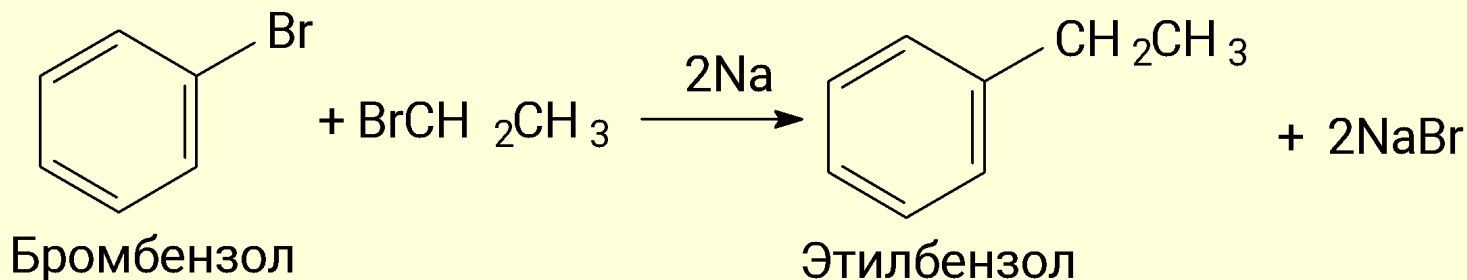


АРЕНЫ

Методы синтеза аренов

2. Реакция Вюрца – Фиттига

При взаимодействии галогенаренов с галогеналканами (предпочтительно использовать бромпроизводные) образуются алкилбензолы

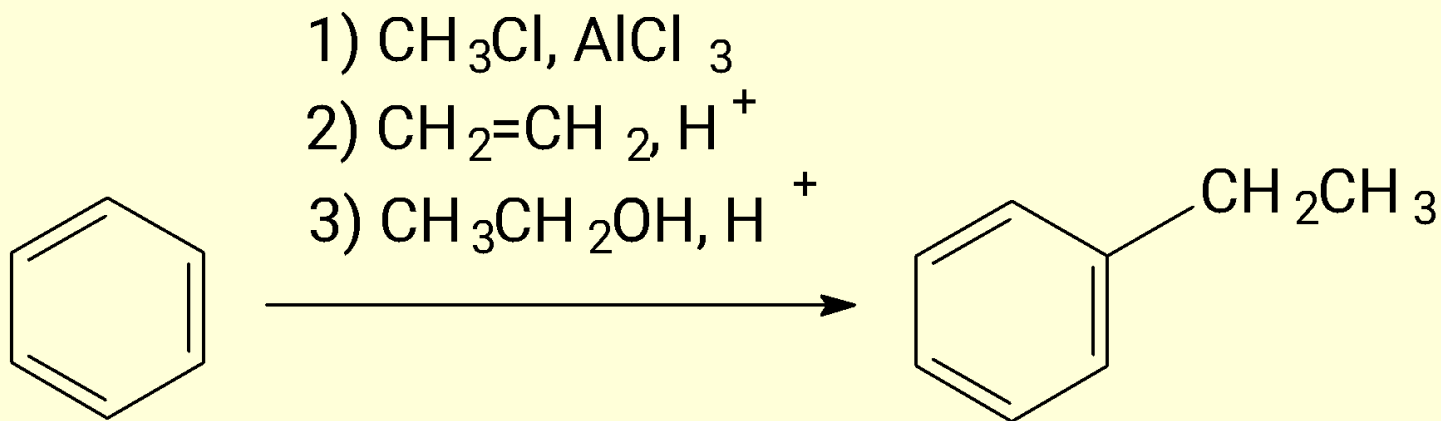


АРЕНЫ

Методы синтеза аренов

3. Алкилирование бензола

При действии на бензол алкилирующих агентов (галогеналканов, алкенов, спиртов) в присутствии кислот Льюиса, а также сильных кислот образуется алкилбензол



АРЕНЫ

Методы синтеза аренов

4. Гидрирование кислородсодержащих соединений ароматического ряда

