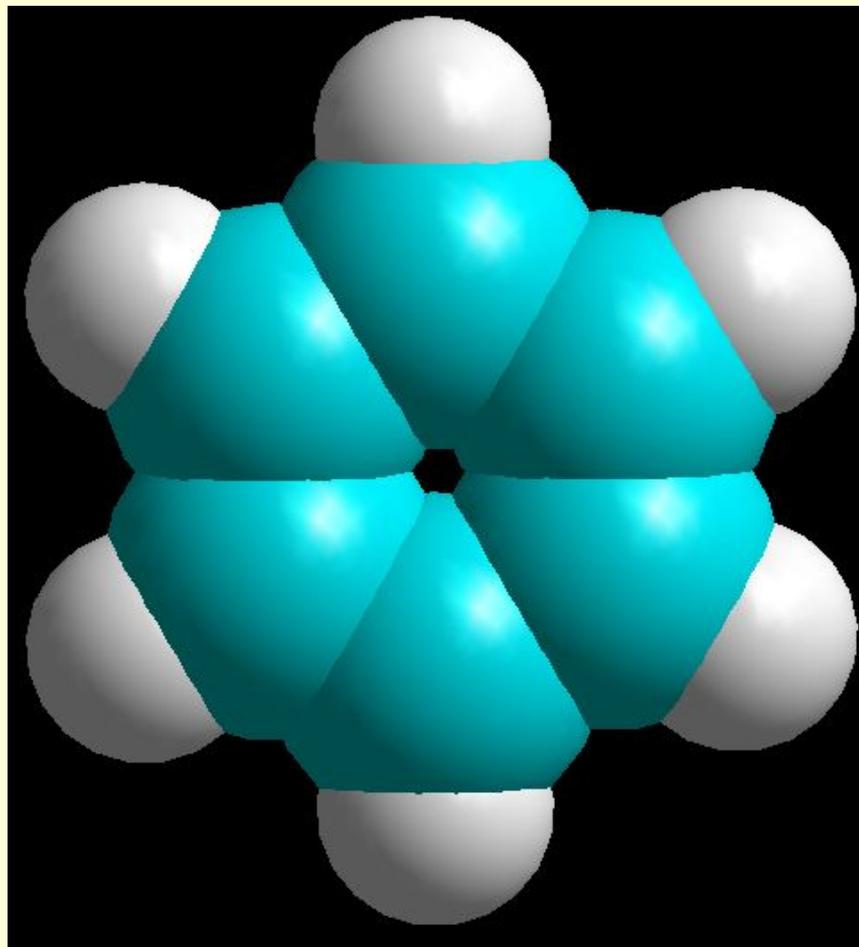


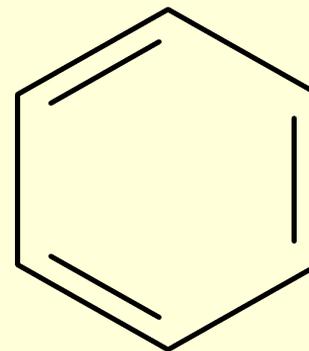
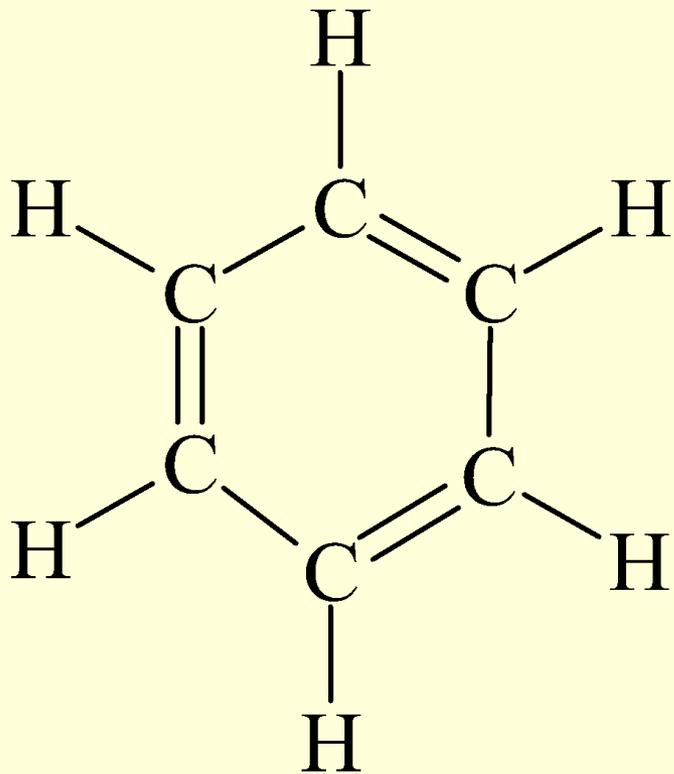
АРЕНЫ



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 C₆H₆

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

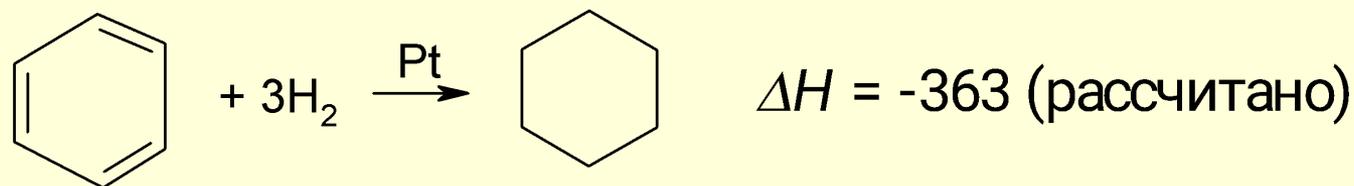
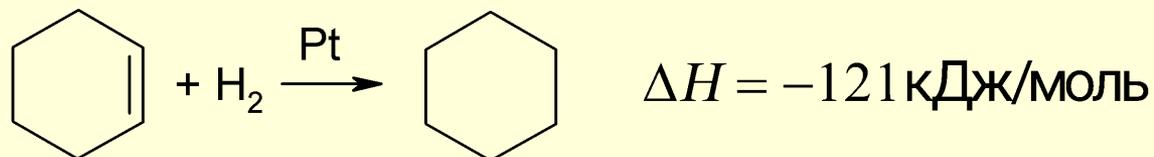
Реагент	Циклогексен	Бензол
	Результат взаимодействия	
KMnO₄ (разбавленный водный раствор)	Быстро окисляется	Не реагирует
Br₂ (CCl ₄ , в темноте)	Быстро присоединяет	Не реагирует
HBr	Быстро присоединяет	Не реагирует
H₂ (Ni)	Быстро гидрируется (25 °C; 0,14 МПа)	Медленно гидрируется (200 °C; 10,5 МПа)

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

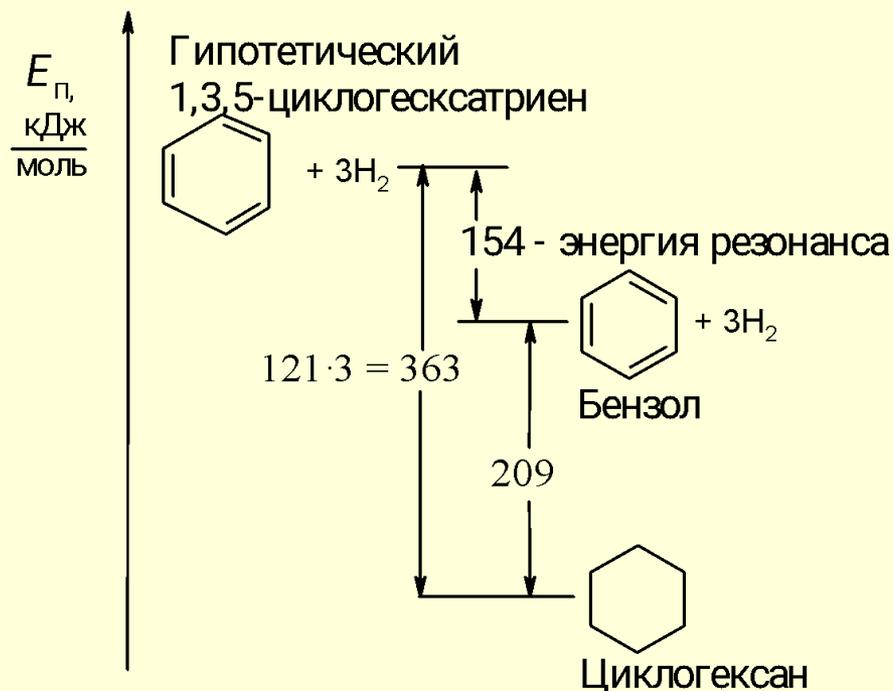
Вывод об устойчивости ароматической системы следует из сравнения теплот гидрирования одного моля 1,3,5-циклогексатриена, содержащего три независимые двойные и три простые связи. Можно ожидать, что теплота гидрирования 1,3,5-циклогексатриена будет равна утроенной теплоте гидрирования одного моля циклогексена: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



Гипотетический
1,3,5-циклогексатриен

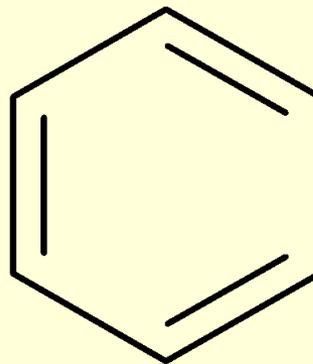
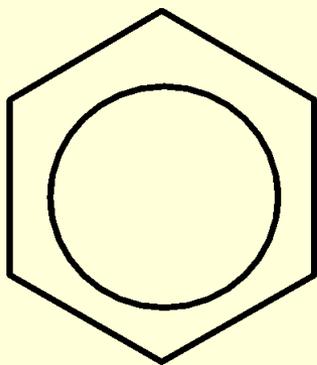
АРЕНЫ

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**



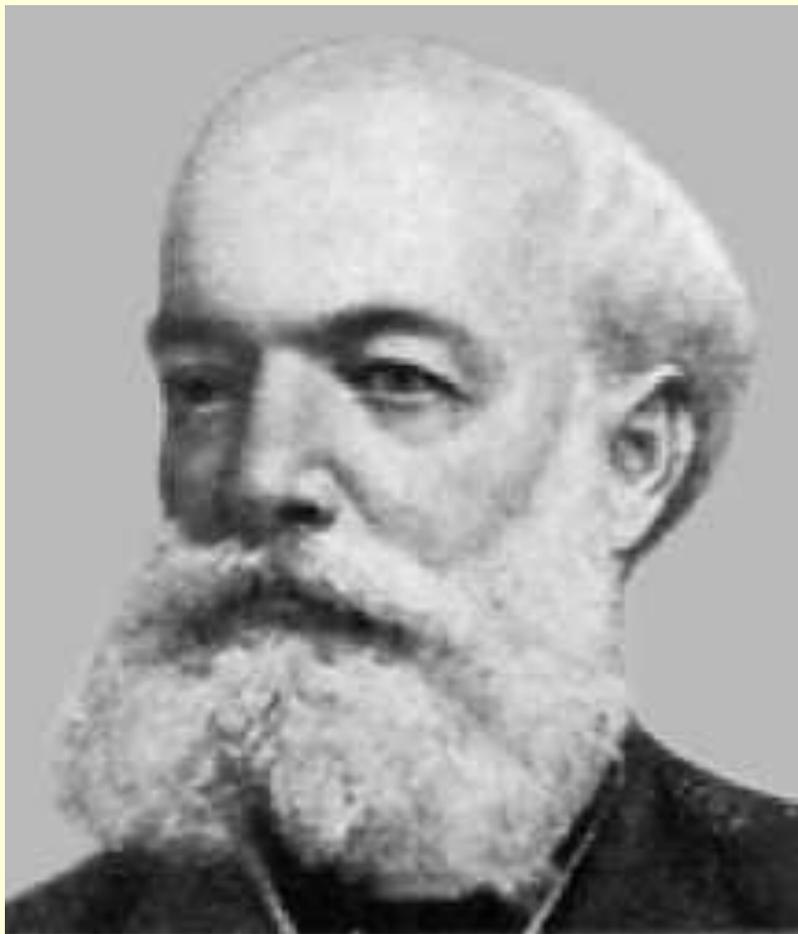
АРЕНЫ

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

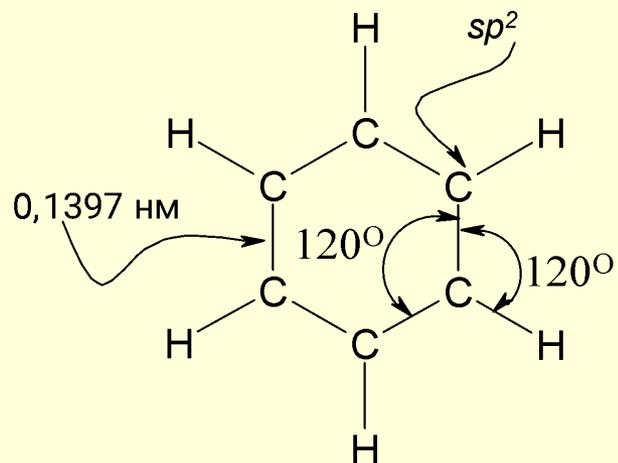
Строение молекулы бензола



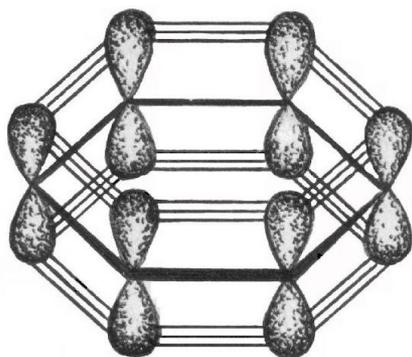
Фридрих Август Кекуле
7 сентября 1829 г. – 13 июля 1896 г.

АРЕНЫ

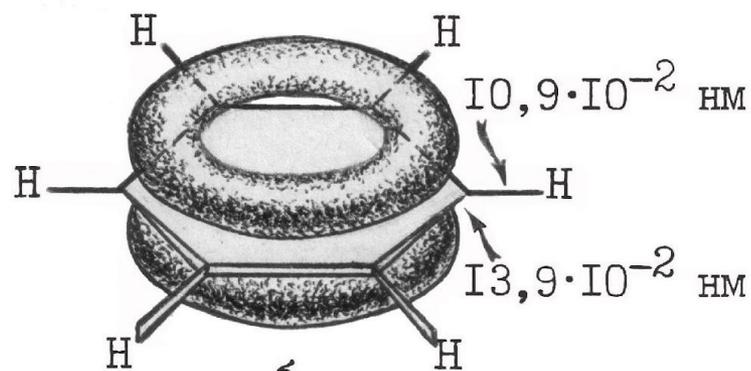
Строение молекулы бензола



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



а



б

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

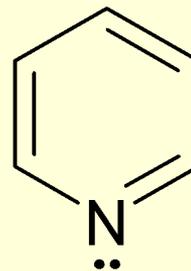
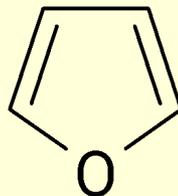
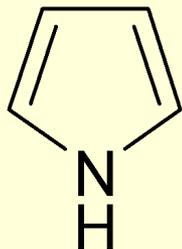
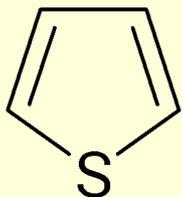


**Эрих Хюккель
1896-1980**

АРЕНЫ

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола

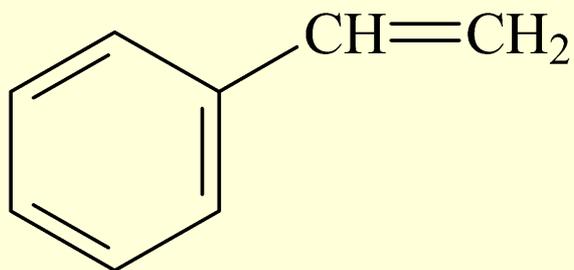
Ароматический характер имеют многочисленные гетероциклы



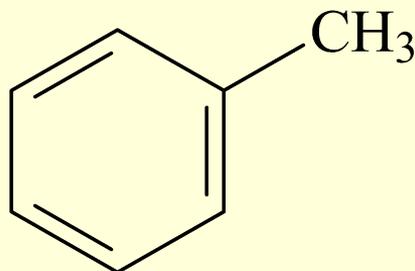
Ароматический характер усиливается при переходе от фурана к пирролу и далее к тиофену. В случае пиридина предполагается, что одна электронная пара остается вне цикла и не взаимодействует с ароматическим ядром

АРЕНЫ

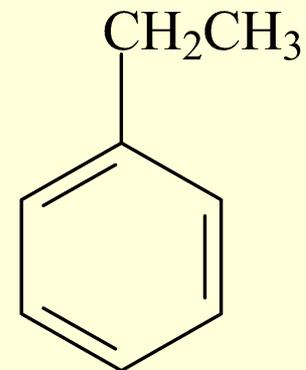
Номенклатура и изомерия



стирол
(винилбензол)



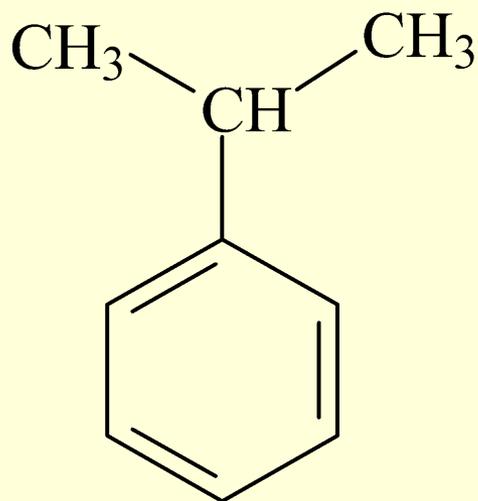
толуол
(метилбензол)



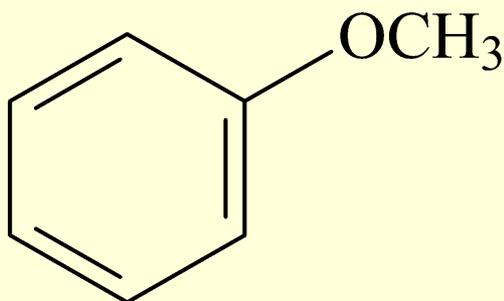
этилбензол

АРЕНЫ

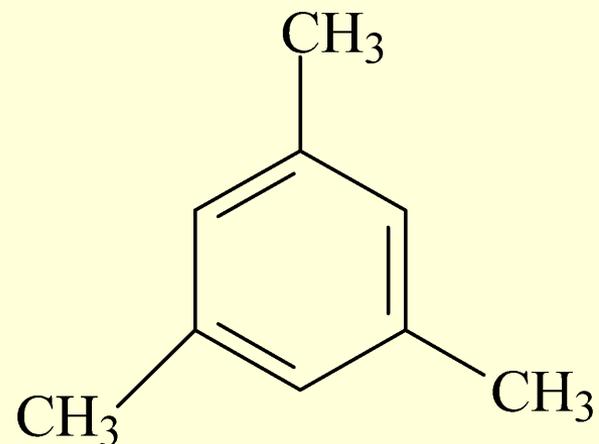
Номенклатура и изомерия



кумол
(изопропилбензол)



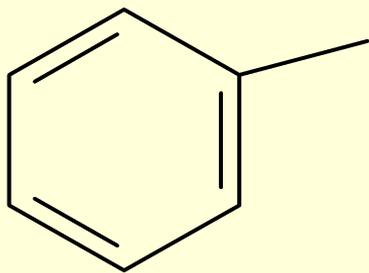
анизол
(метоксибензол)



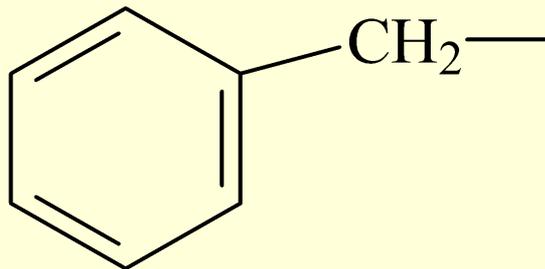
мезителен
(1,3,5-триметилбензол)

АРЕНЫ

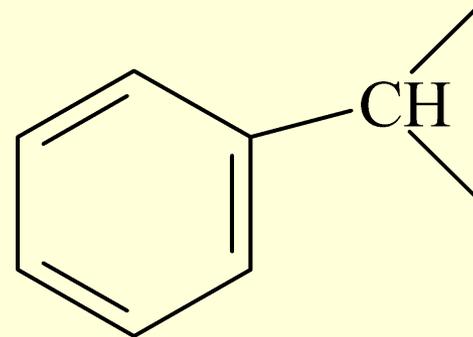
Номенклатура и изомерия



фенил



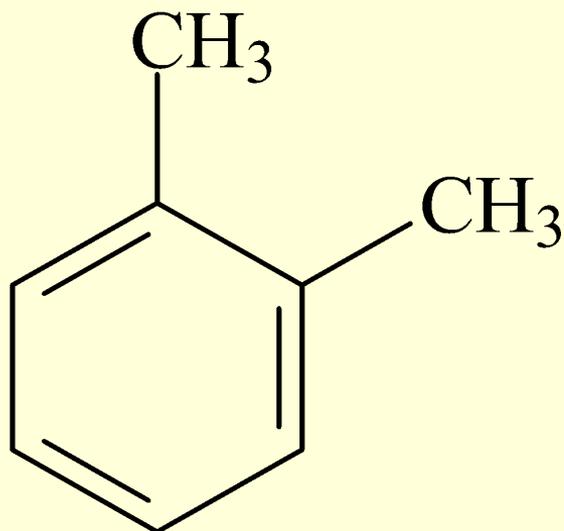
бензил



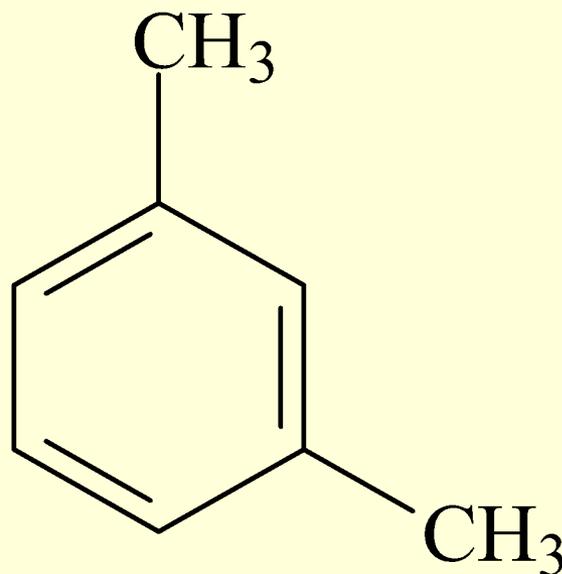
бензилиден

АРЕНЫ

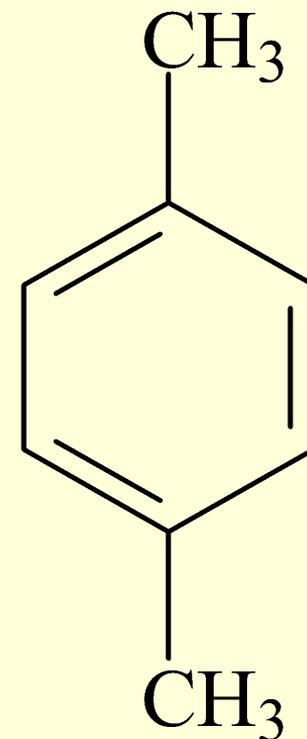
Номенклатура и изомерия



О-КСИЛОЛ
(1,2-диметилбензол)



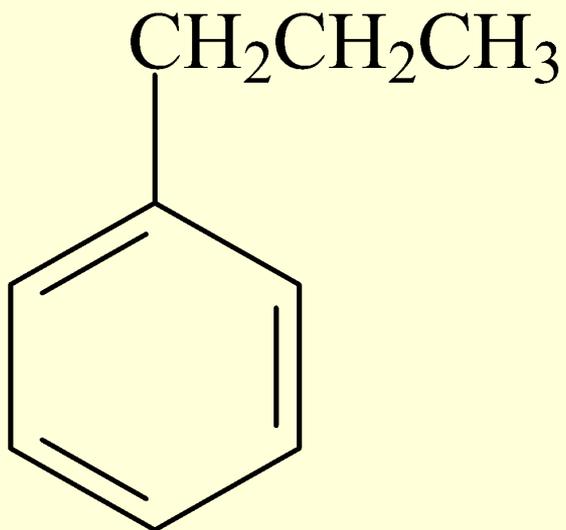
М-КСИЛОЛ
(1,3-диметилбензол)



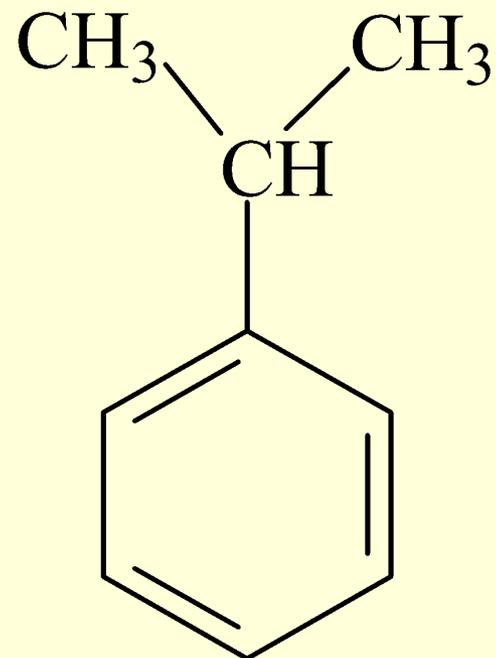
П-КСИЛОЛ
(1,4-диметилбензол)

АРЕНЫ

Номенклатура и изомерия



пропилбензол



изопропилбензол (кумол)

АРЕНЫ

Химические свойства аренов

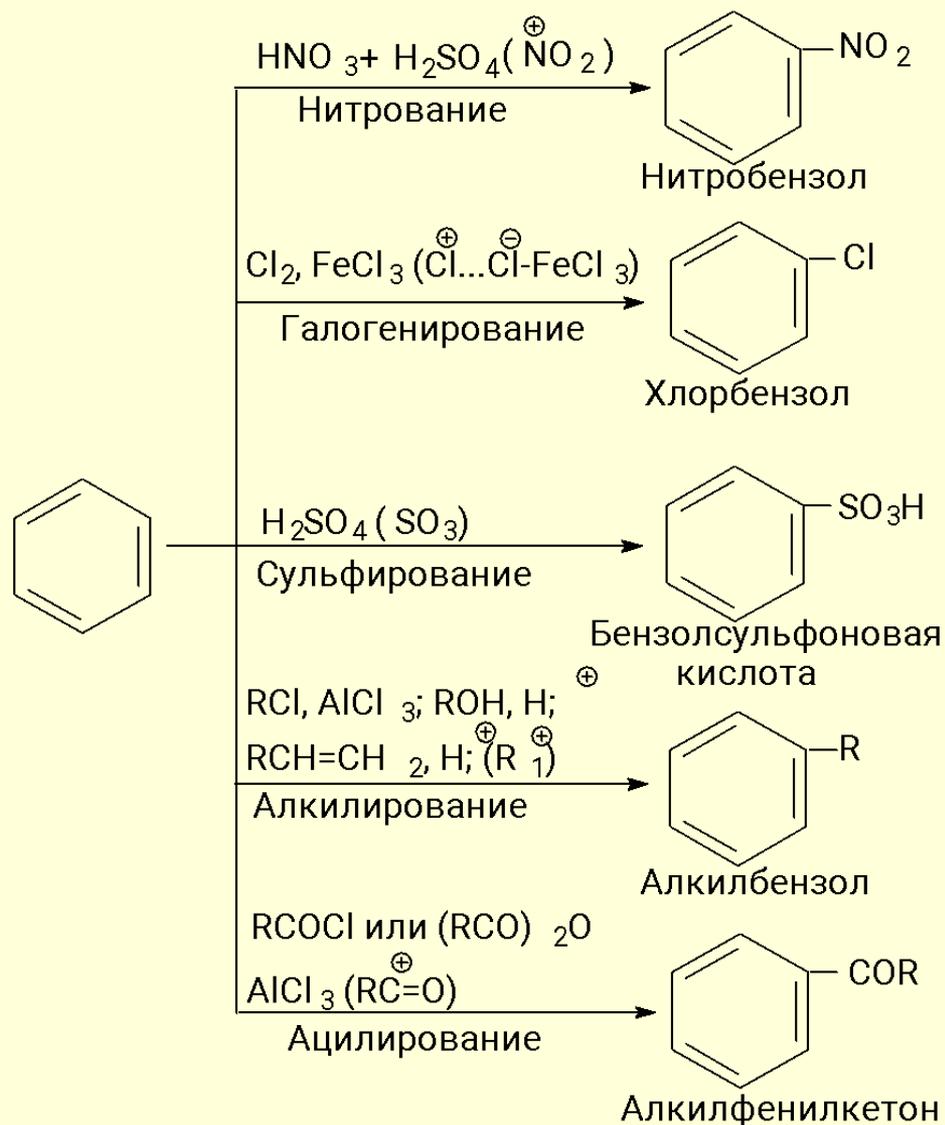
Электрофильное замещение в ароматическом ядре

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

Механизм S_EAr

АРЕНЫ

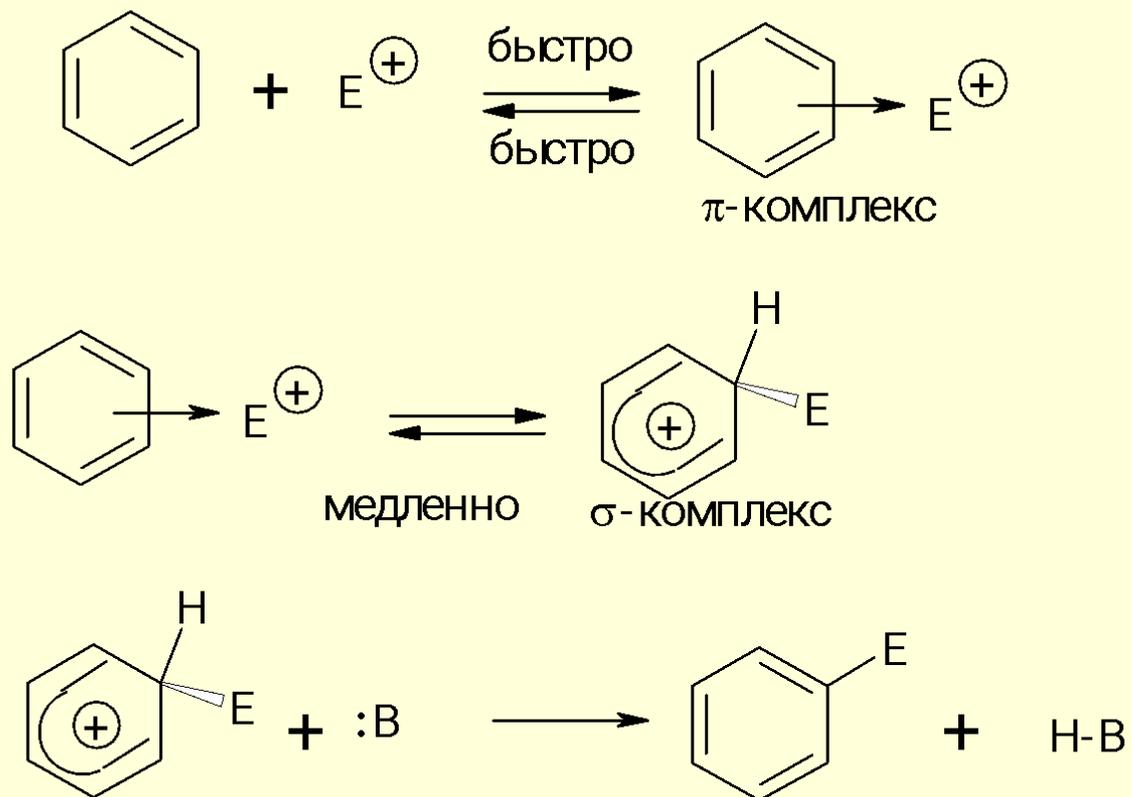
Электрофильное замещение в ароматическом ядре



АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

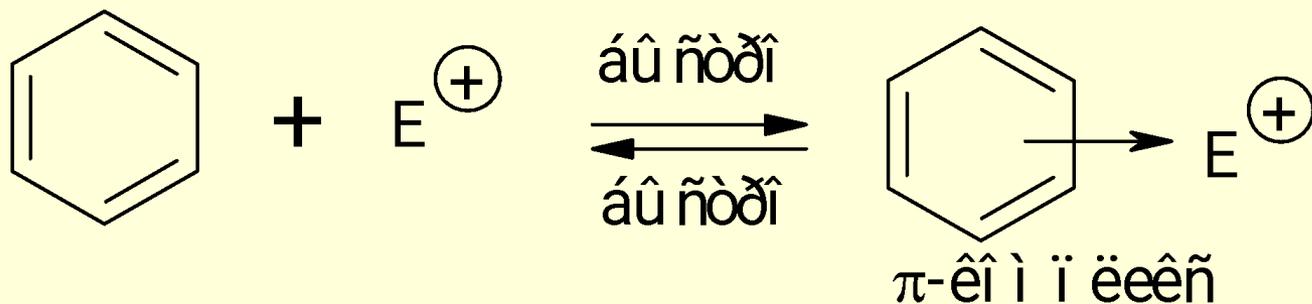
Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду представляют собой двухстадийный процесс присоединения-отщепления



АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

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

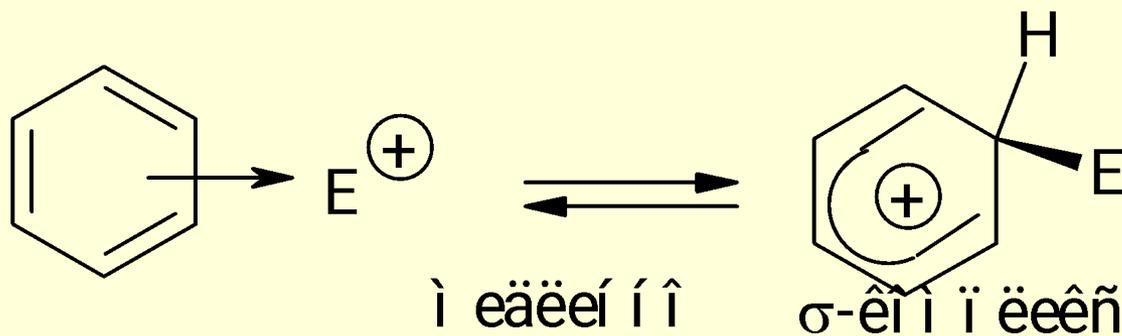


АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

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

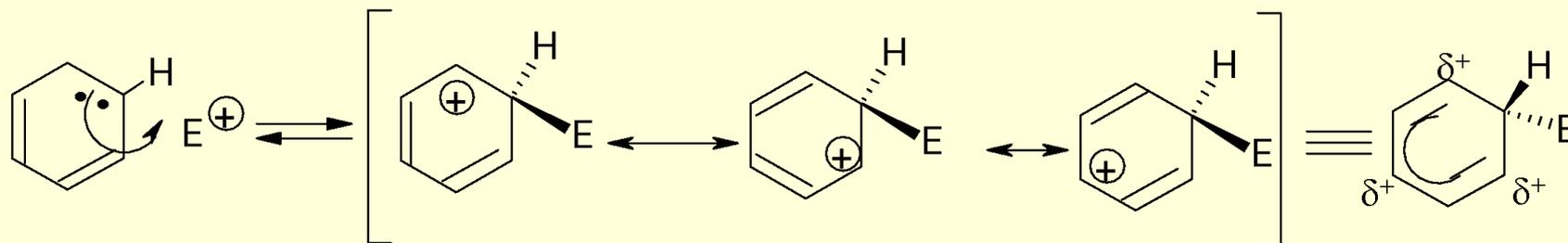
Атакуемый атом углерода переходит из sp^2 -гибридного состояния в sp^3 -гибридное состояние. При этом возникает карбокатион, называемый также σ -комплексом



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*-углеродным 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

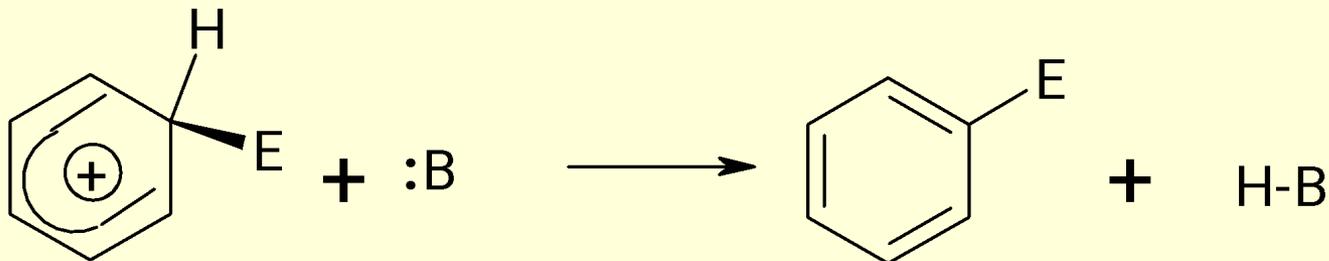
АРЕНЫ

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



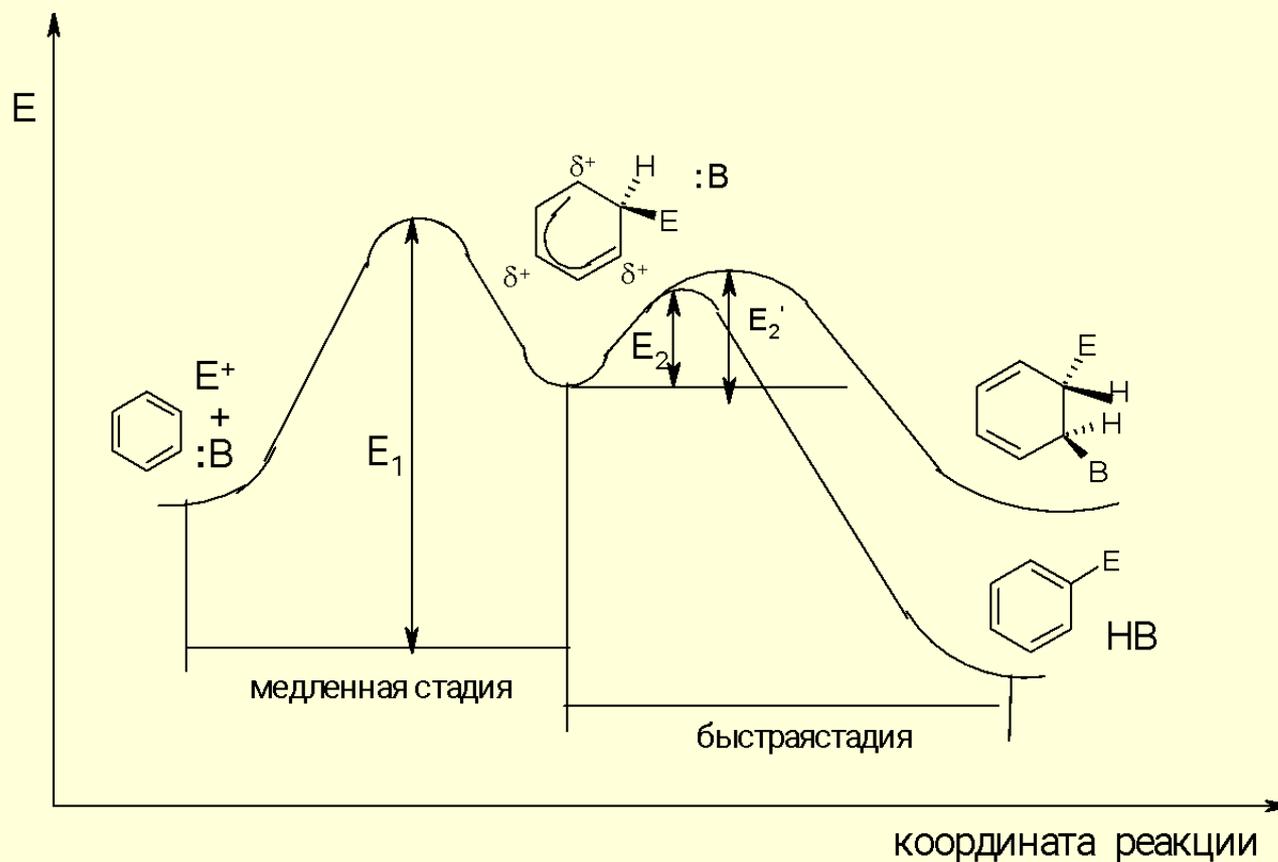
а отщепление протона от sp^3 -гибридизованного атома углерода сопряженным анионом электрофила



АРЕНЫ

Электрофильное замещение в ароматическом ядре

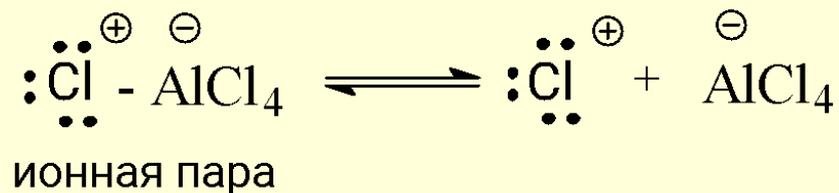
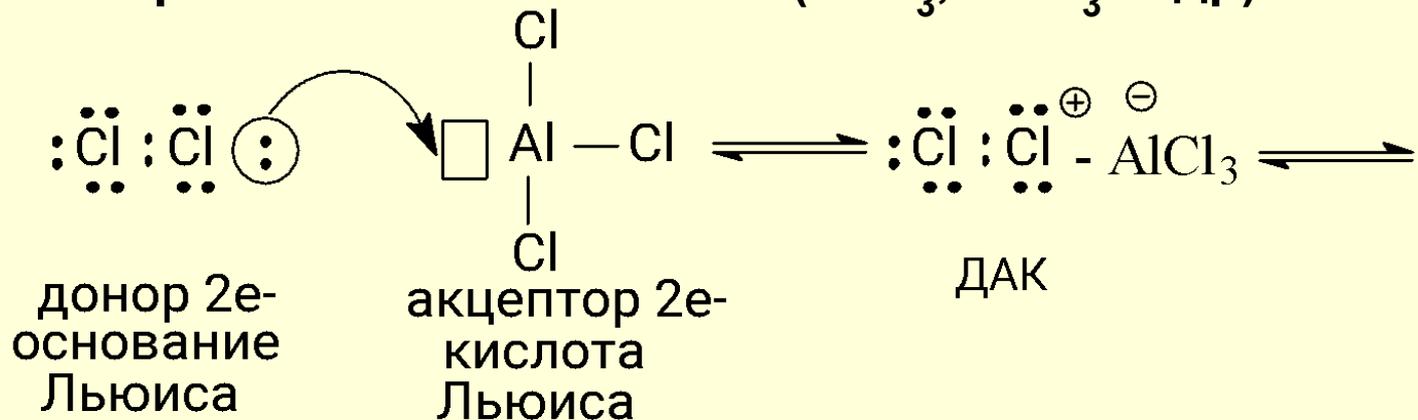
Это направление реакции имеет более низкую энергию активации ($E_2 < E_1$), так как сопровождается образованием более устойчивого шести- π -электронного секстета



АРЕНЫ

Галогенирование

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

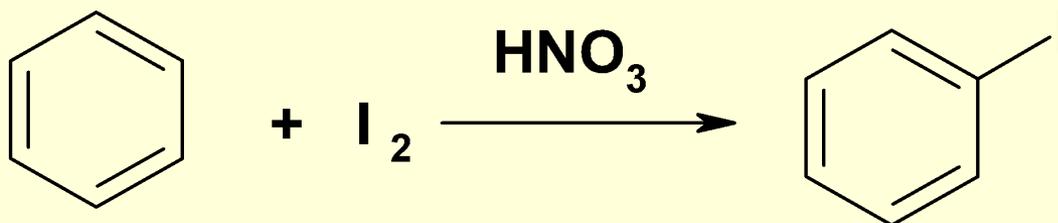


Комплексообразование с кислотой Льюиса ведет к появлению частичного или целого положительного заряда на одном из атомов в молекуле хлора

АРЕНЫ

Галогенирование

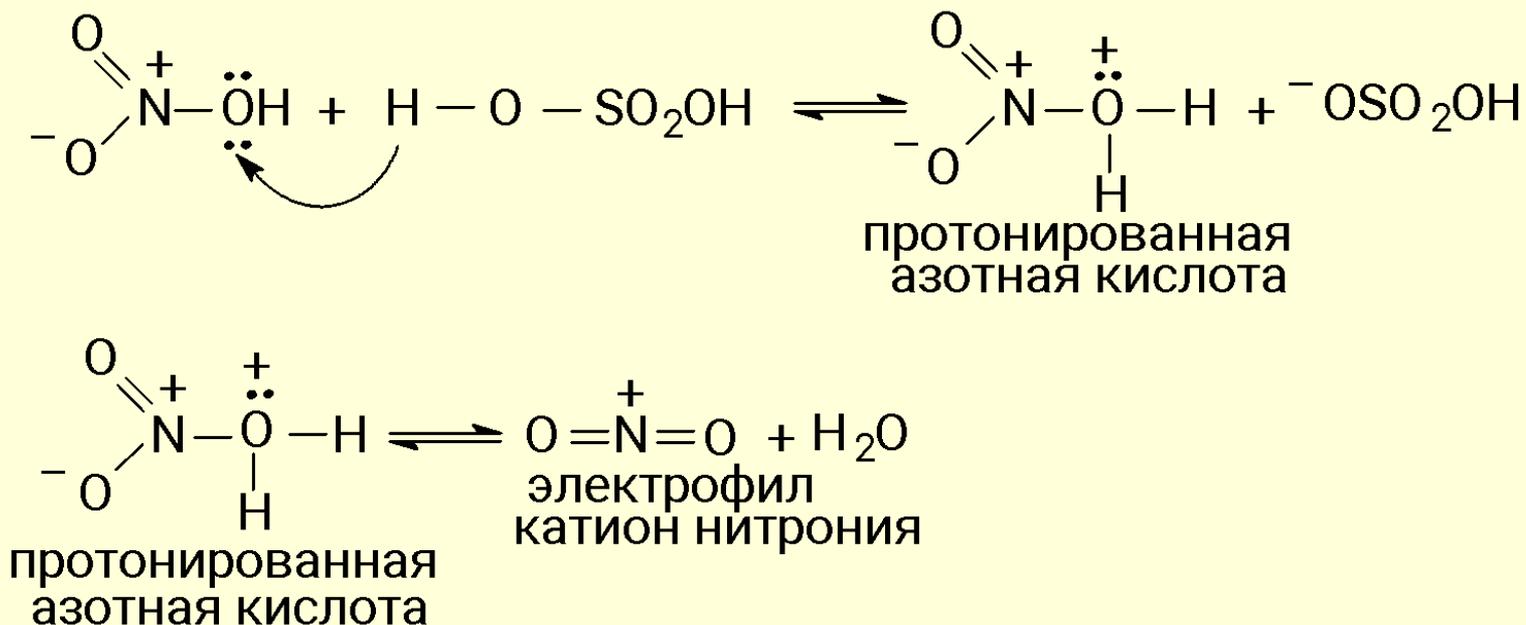
Прямое фторирование является исключительно активным процессом и трудным для контроля. Иодирование проводят в присутствии окислителя. В этих условиях генерируются иодоний-ионы, которые и выступают в качестве электрофильных агентов



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

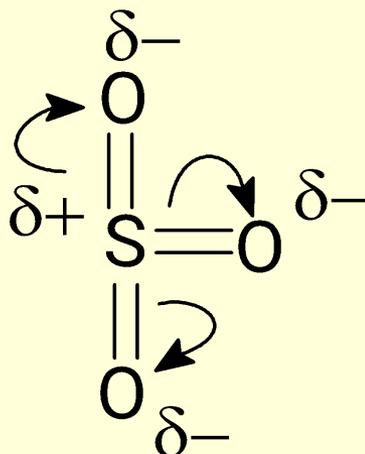


АРЕНЫ

Сульфирование

В реакции сульфирования в качестве сульфирующих 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

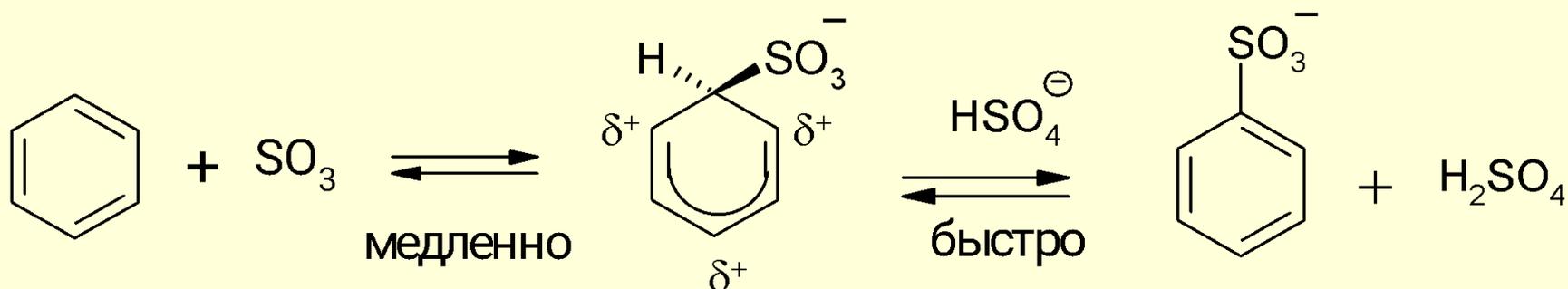
Атаку ароматического субстрата осуществляет атом серы, поскольку он сильно положительно поляризован, т.е. электронодефицитен



АРЕНЫ

Сульфирование

Механизм сульфирования может быть представлен следующим образом

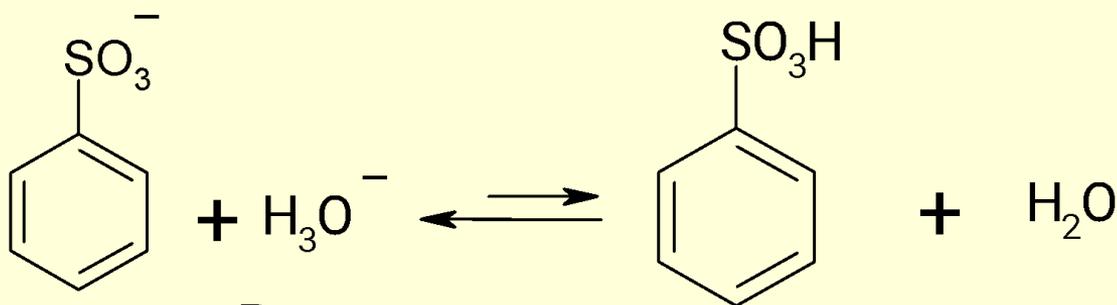


Электрофильный агент присоединяется к бензольному кольцу, давая промежуточный карбониевый ион. На стадии (3) происходит отрыв иона водорода от резонансно-стабилизированного продукта с образованием аниона бензолсульфокислоты

АРЕНЫ

Сульфирование

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

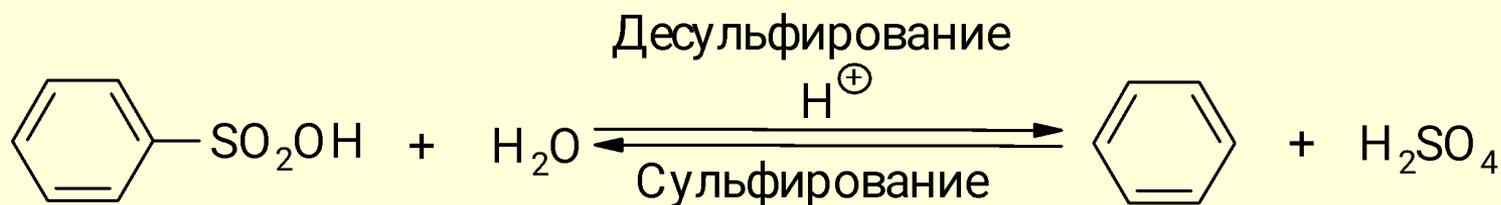


Равновесие сильно
сдвинуто влево

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

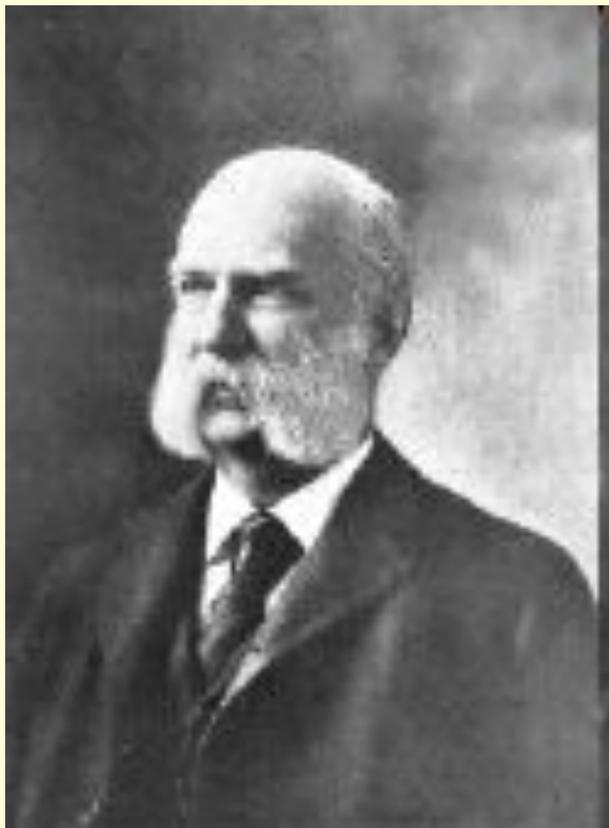
Алкилирование

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

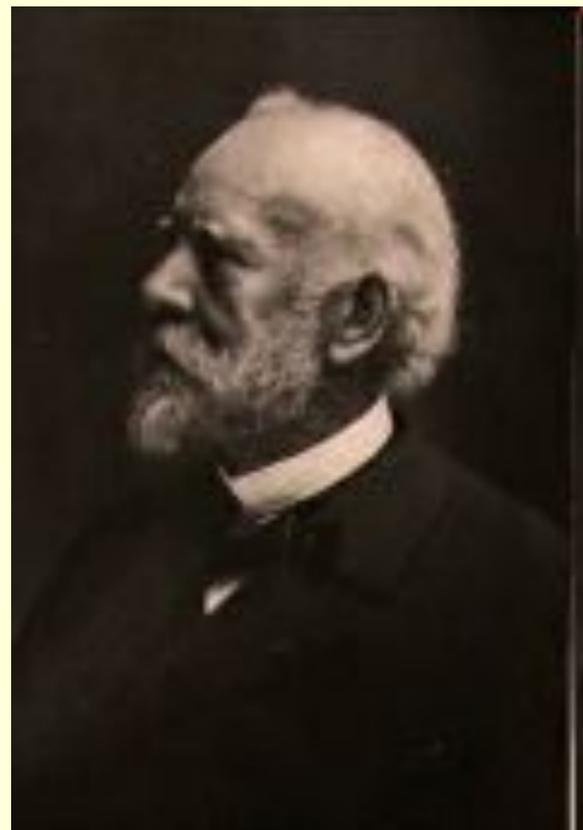
Реакция Фриделя—Крафтса

АРЕНЫ

Алкилирование



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

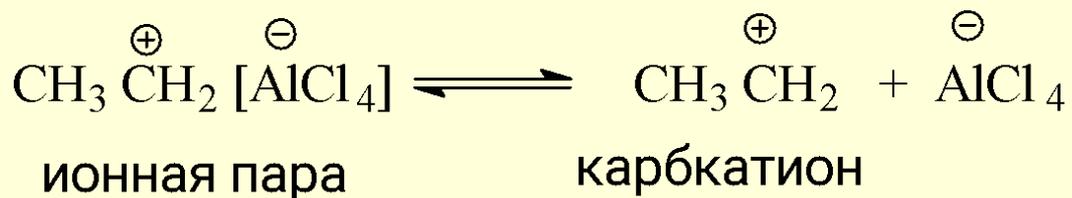
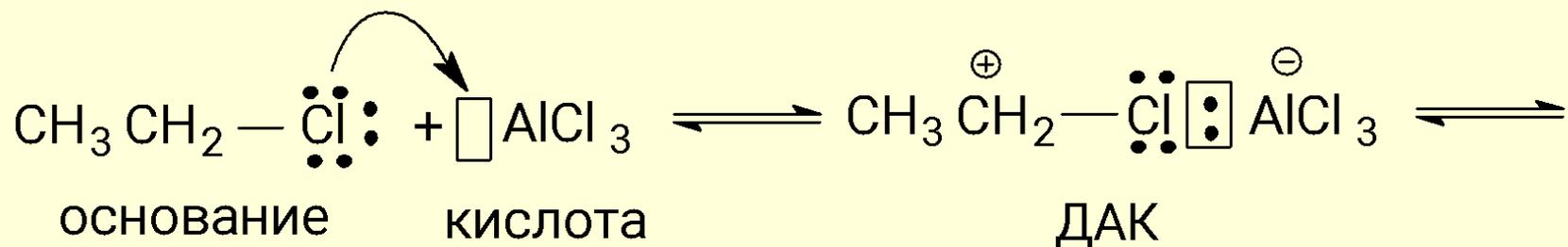


**Фридель (Friedel) Шарль
(12.3.1832 — 20.4.1899,
Франция)**

АРЕНЫ

Алкилирование

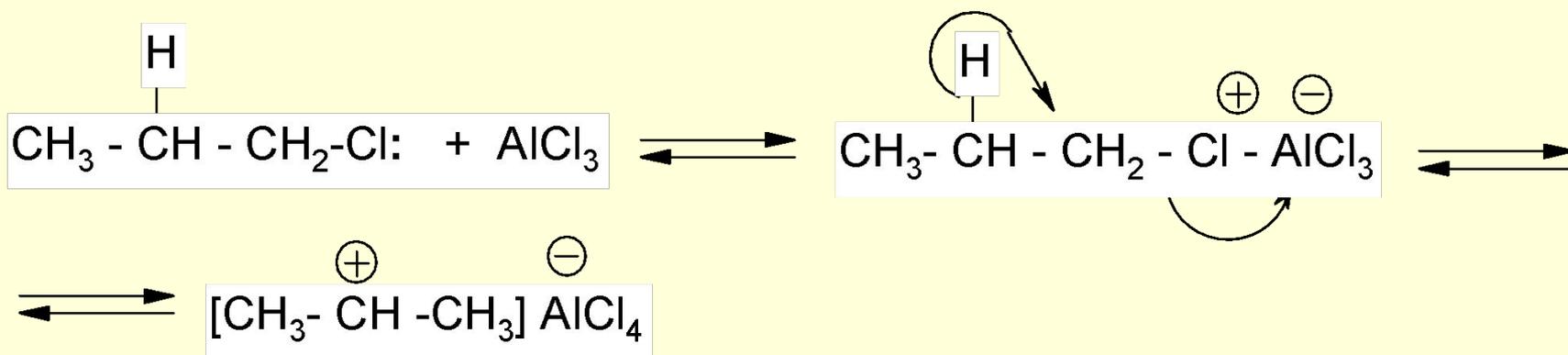
Алкилирование по Фриделю - Крафтсу состоит в реакции бензола с алкилгалогенидами (но не арилгалогенидами ArHal или винилгалогенидами $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) в присутствии хлорида алюминия. В этом случае электрофильный реагент образуется подобно тому, как это происходит в реакции галогенирования



АРЕНЫ

Алкилирование

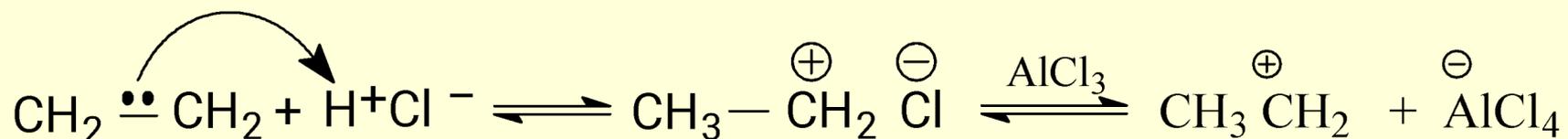
В более сложных первичных и вторичных галогеналканах первоначально образующийся карбокатион перегруппировывается в более устойчивый за счет миграции гидридиона или алкиланиона



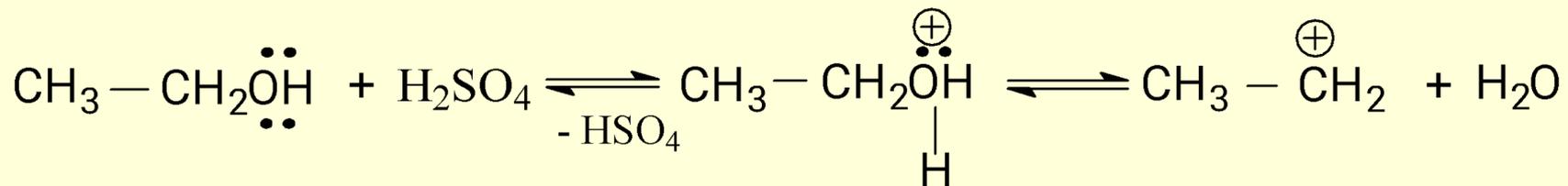
АРЕНЫ

Алкилирование

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



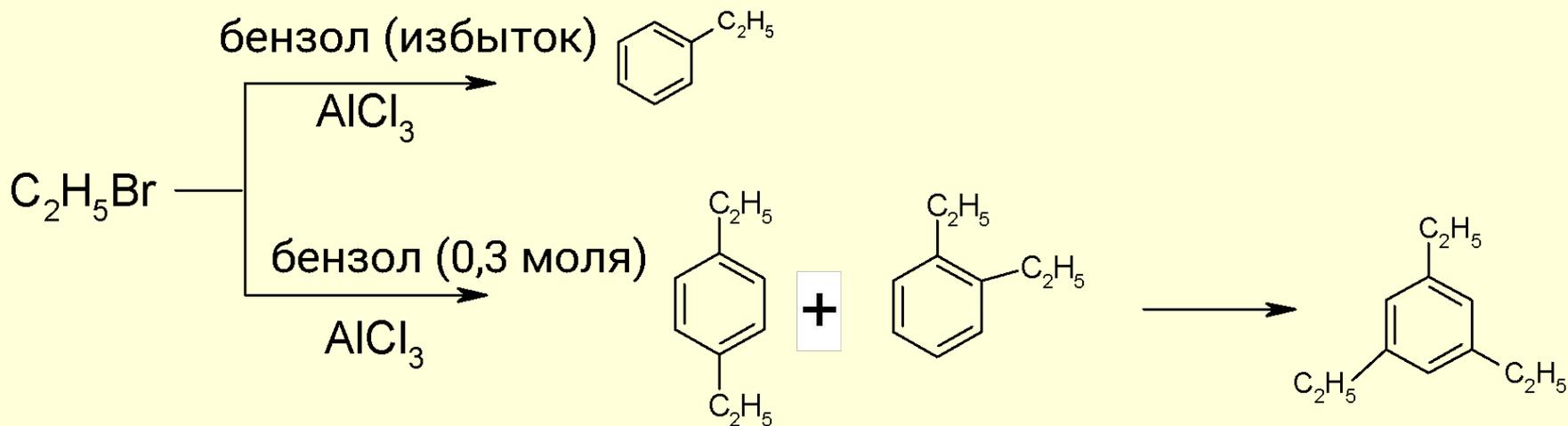
Алкилирование спиртами проводят в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4) или BF_3



АРЕНЫ

Алкилирование

Реакцию алкилирования трудно остановить на стадии монозамещения вследствие того, что введение одного алкильного заместителя приводит к активированию ядра по отношению к дальнейшему алкилированию. Поэтому для получения моноалкилбензолов необходимо использовать большой избыток бензола

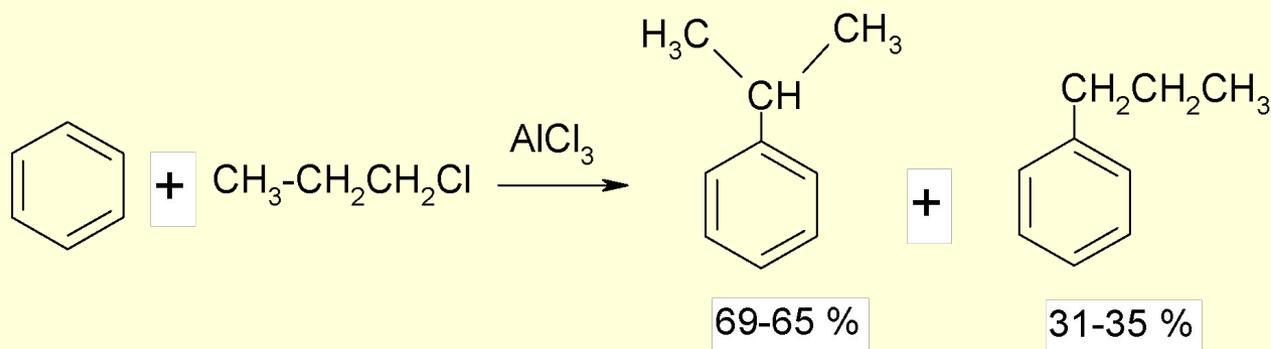


АРЕНЫ

Алкилирование

Недостатки реакции алкилирования

1. Изомеризация алкилирующего агента.

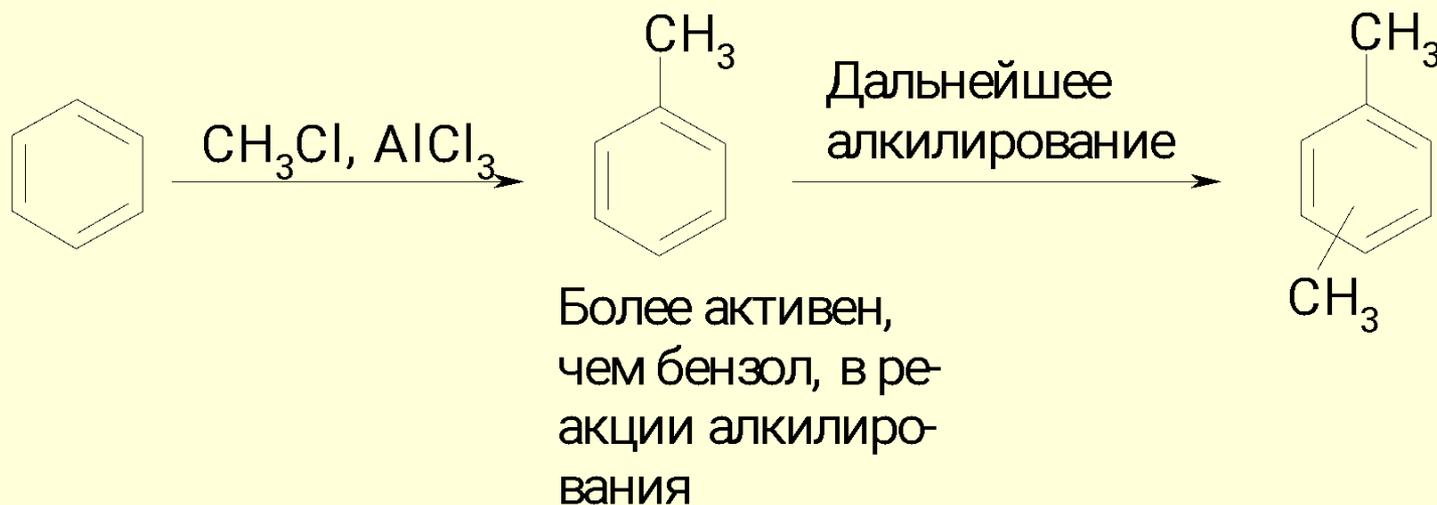


АРЕНЫ

Алкилирование

Недостатки реакции алкилирования

2. Полиалкилирование

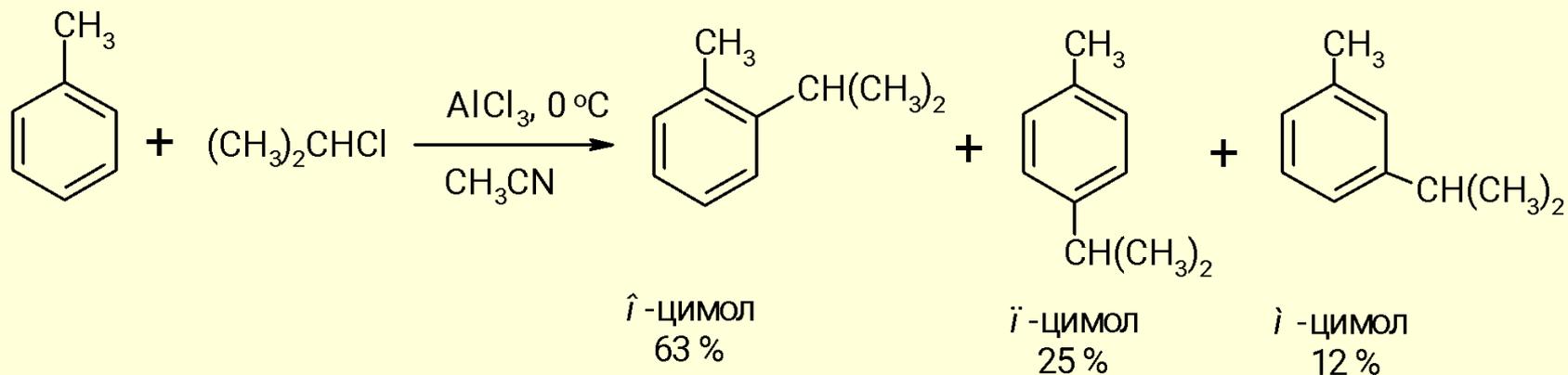


АРЕНЫ

Алкилирование

Недостатки реакции алкилирования

3. Диспропорционирование продуктов



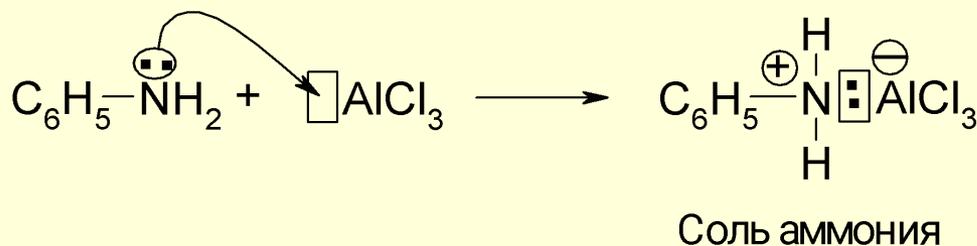
Алкилирование – обратимый, термодинамически контролируемый процесс.

АРЕНЫ

Алкилирование

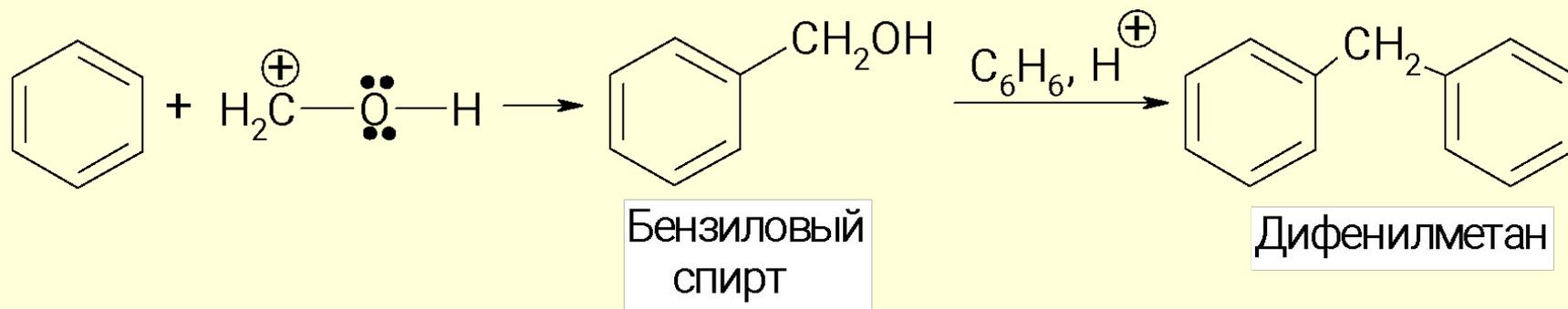
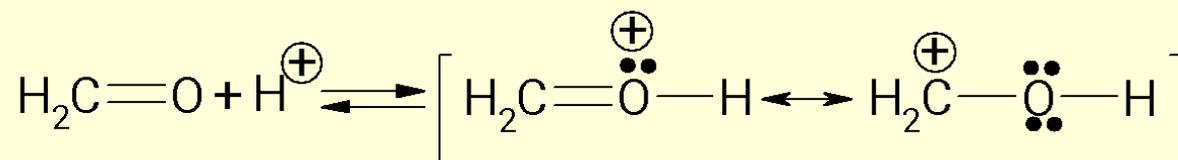
Ограничения алкилирования по Фриделю-Крафтсу связанные с группами, которые уже имеются в ароматическом кольце:

- 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

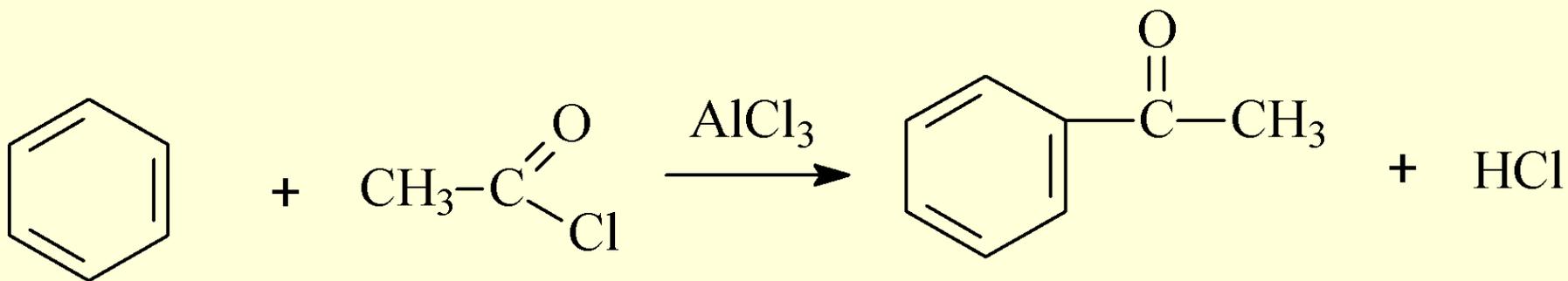
Алкилирование формальдегидом.



АРЕНЫ

Ацилирование

Ацилирование — введение в молекулу органического соединения ацильной группы



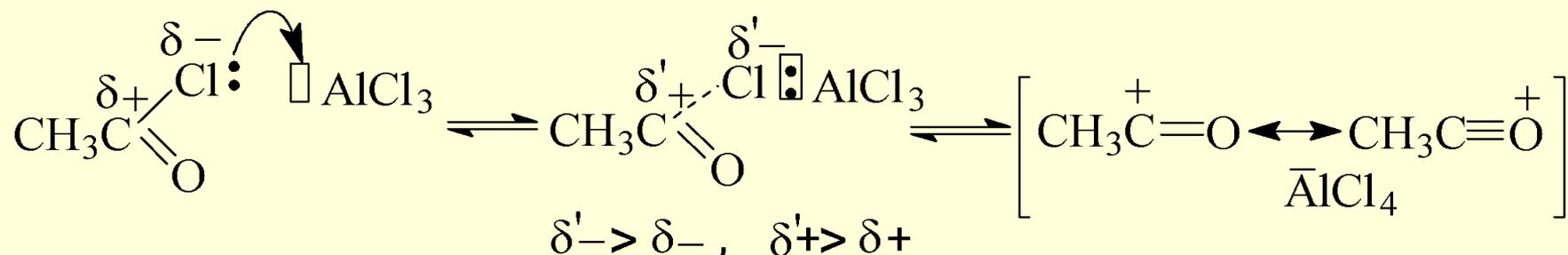
àöâòèëõëî ðèä ì àòèëôáí èëéâðî í

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

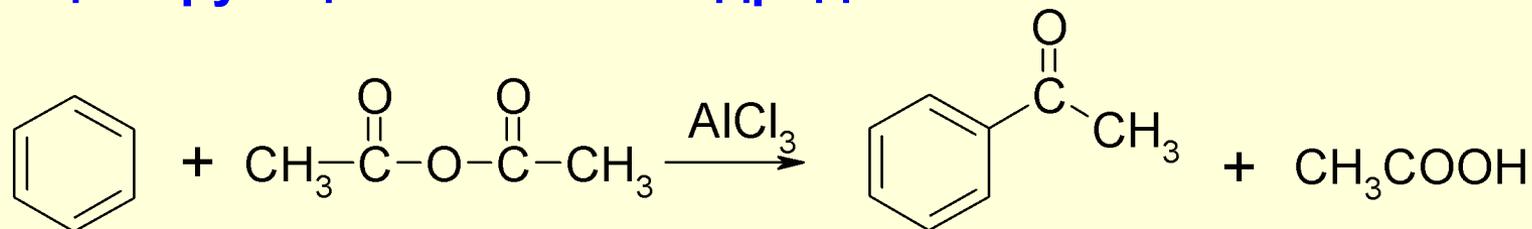
В реакции алкилирования и ацилирования не вступают соединения, содержащие только электроноакцепторные группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$).

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

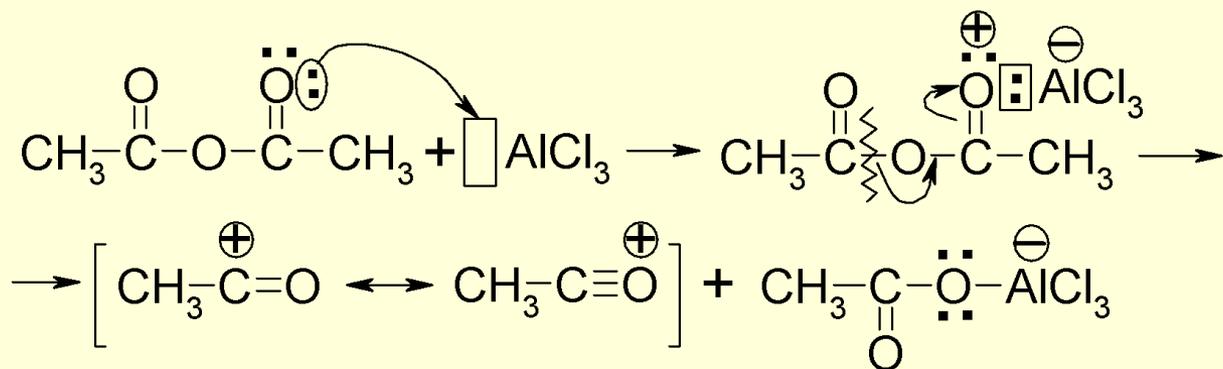
АРЕНЫ

Ацилирование

Ацилирующий агент – ангидрид.



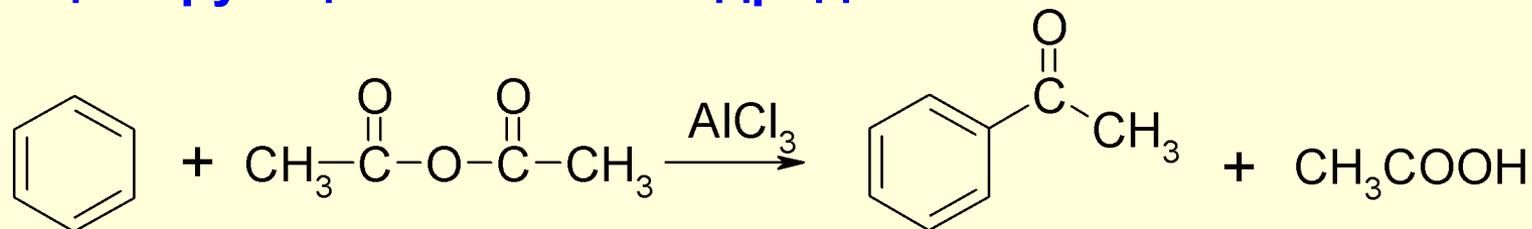
Образование электрофила



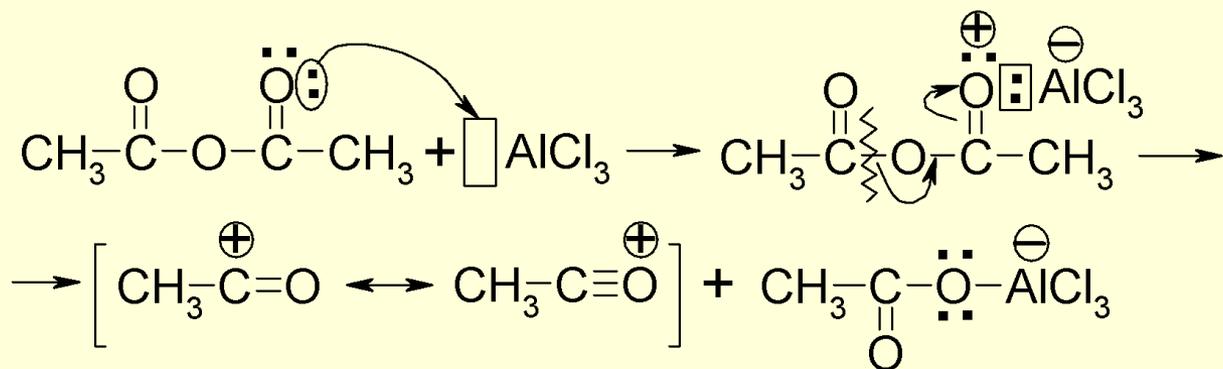
АРЕНЫ

Ацилирование

Ацилирующий агент – ангидрид.



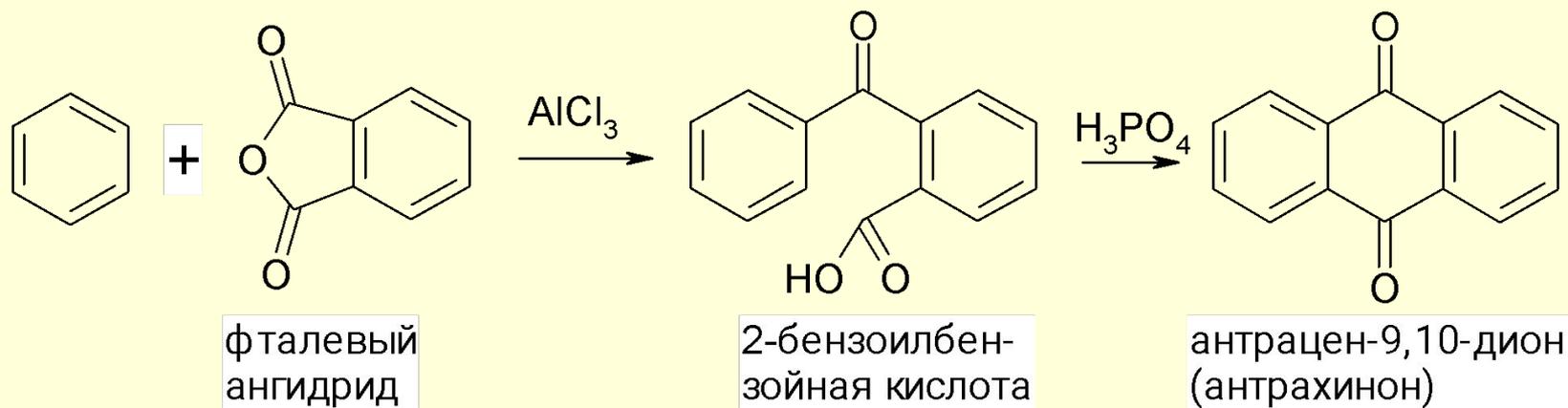
Образование электрофила



АРЕНЫ

Ацилирование

Внутримолекулярное ацилирование



АРЕНЫ

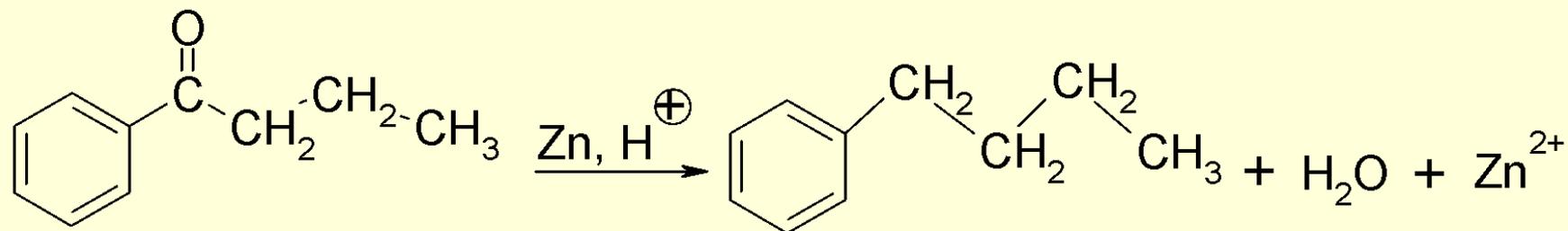
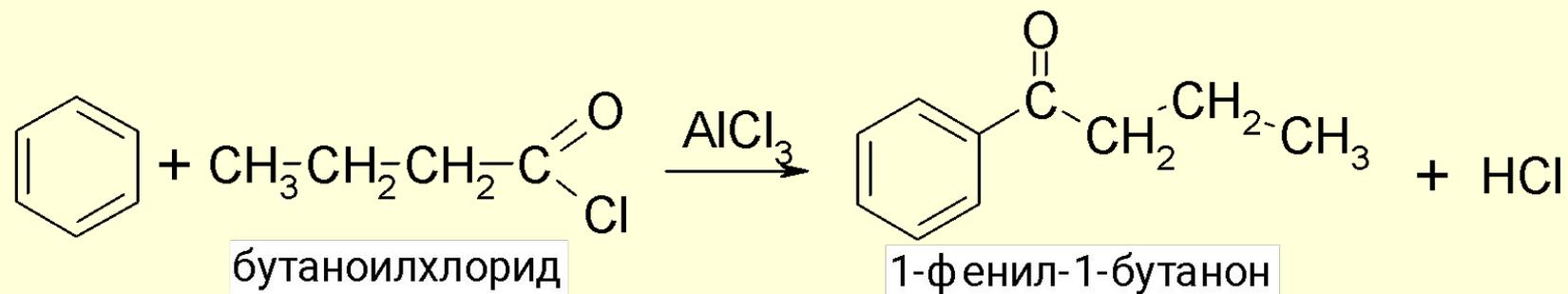
Ацилирование

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.*

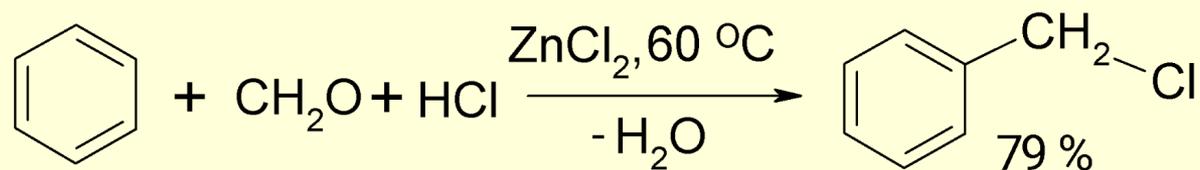
АРЕНЫ

Ацилирование



АРЕНЫ

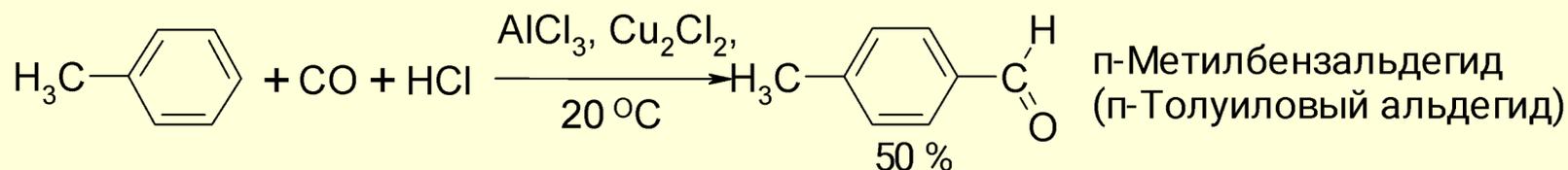
Хлорметилирование



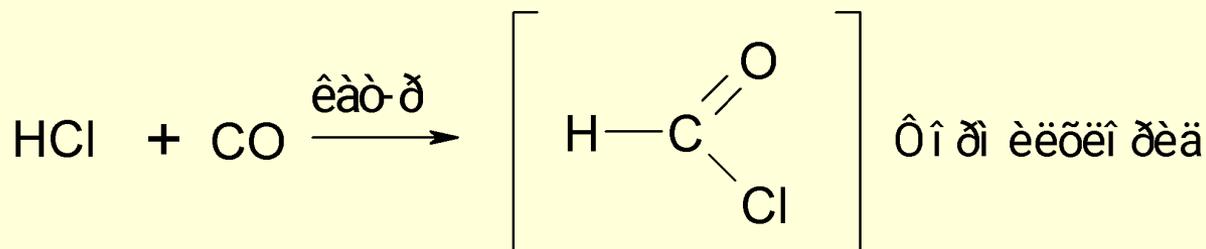
хлорметилбензол
(хлористый бензил)

АРЕНЫ

Формилирование (реакция Гаттермана-Коха)



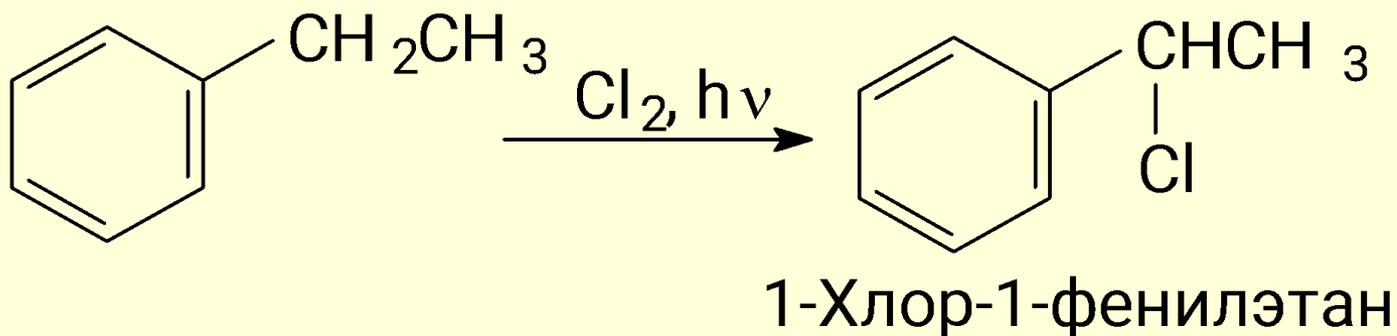
Ацилирующий агент



АРЕНЫ

Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов

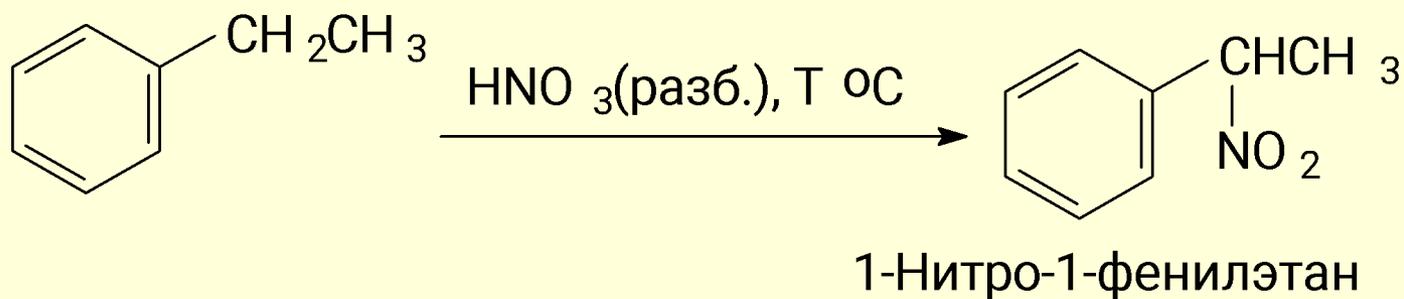
Для бензола не характерно свободнорадикальное замещение, так как он не содержит sp^3 -гибридного углерода. Реакции свободнорадикального замещения аренов: галогенирование, нитрование происходят в боковой цепи (алкильной группе)



Механизм S_R

АРЕНЫ

Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов



Механизм S_R

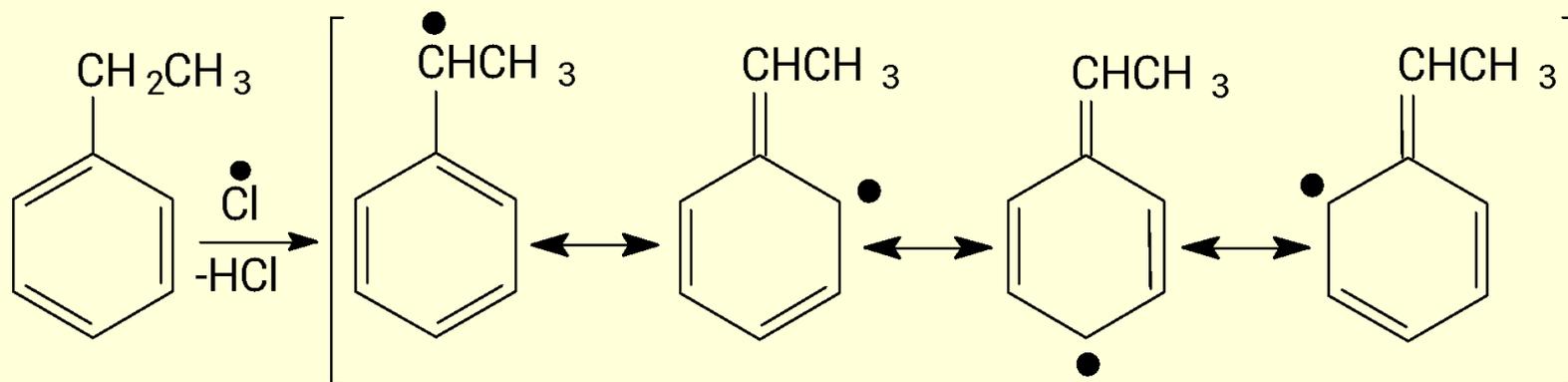
АРЕНЫ

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

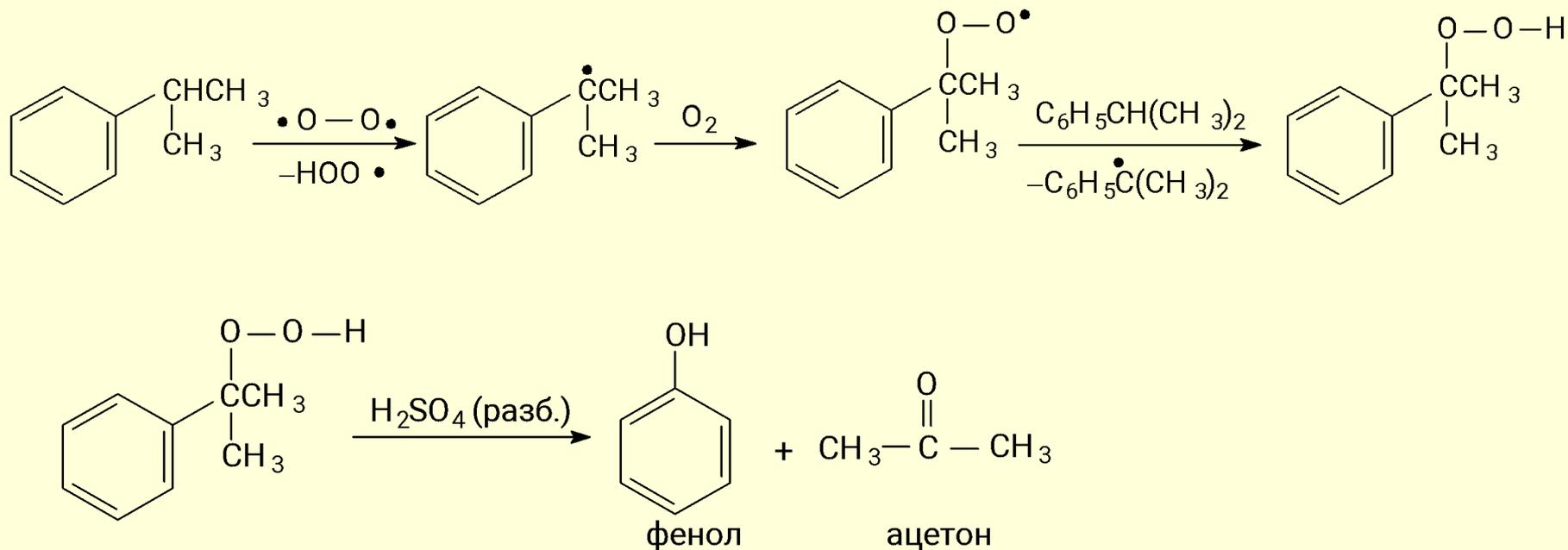


АРЕНЫ

Реакции окисления

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

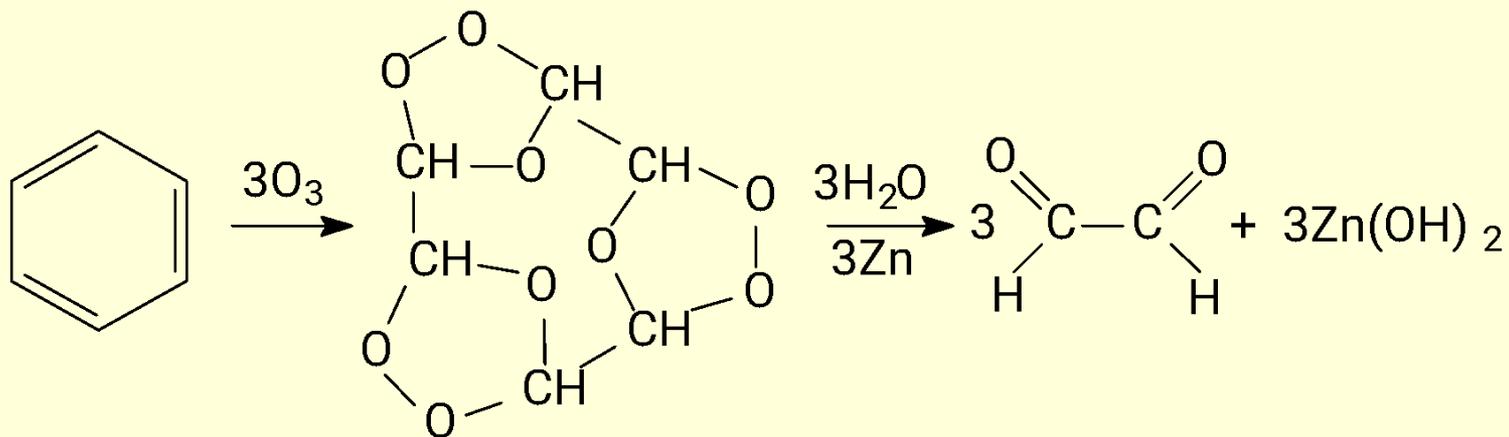
Молекулярный кислород при температуре около 100 °С окисляет изопропилбензол по радикальноцепному механизму



АРЕНЫ

Реакции окисления

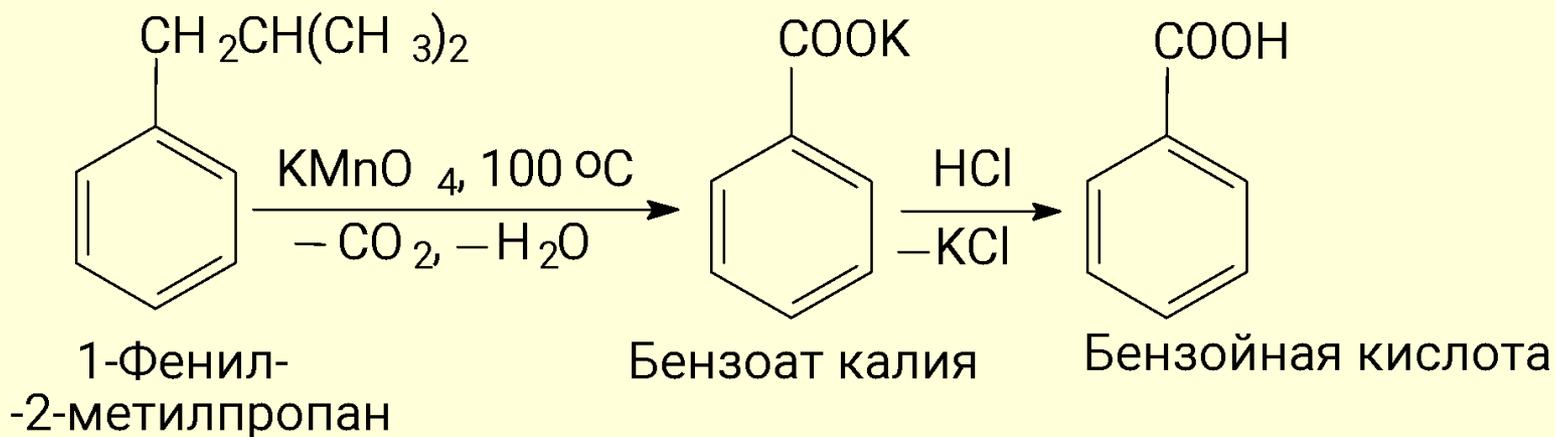
Озон действует на ароматическое ядро так же, как на углеводороды с двойными связями



АРЕНЫ

Реакции окисления

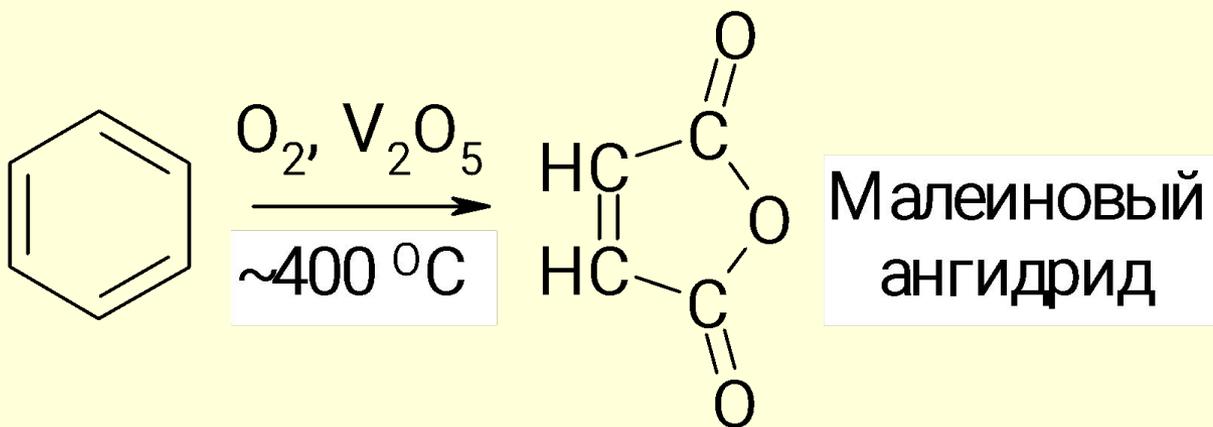
Сильные неорганические окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) окисляют боковые цепи алкилароматических соединений до карбоксильных групп, связанных непосредственно с ароматическим кольцом



АРЕНЫ

Реакции окисления

Окисление бензола молекулярным кислородом

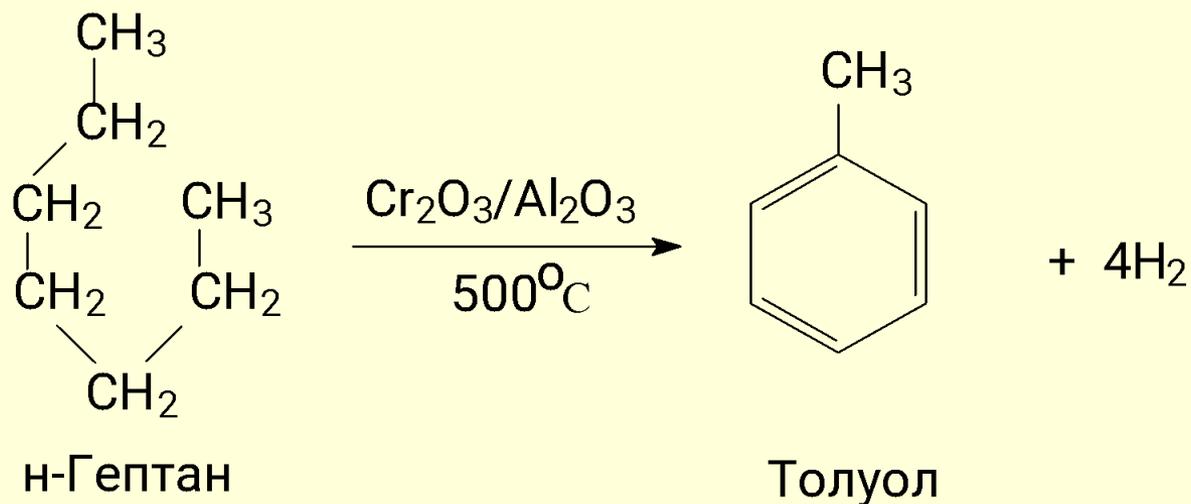


АРЕНЫ

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

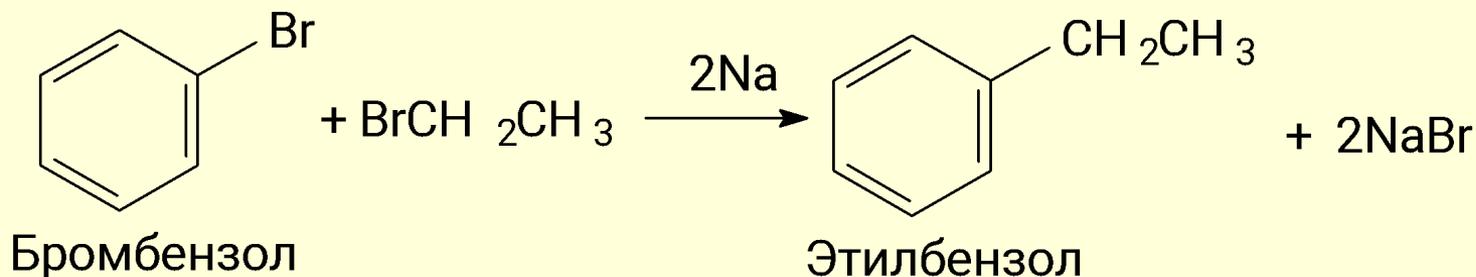


АРЕНЫ

Методы синтеза аренов

2. Реакция Вюрца – Фиттига

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

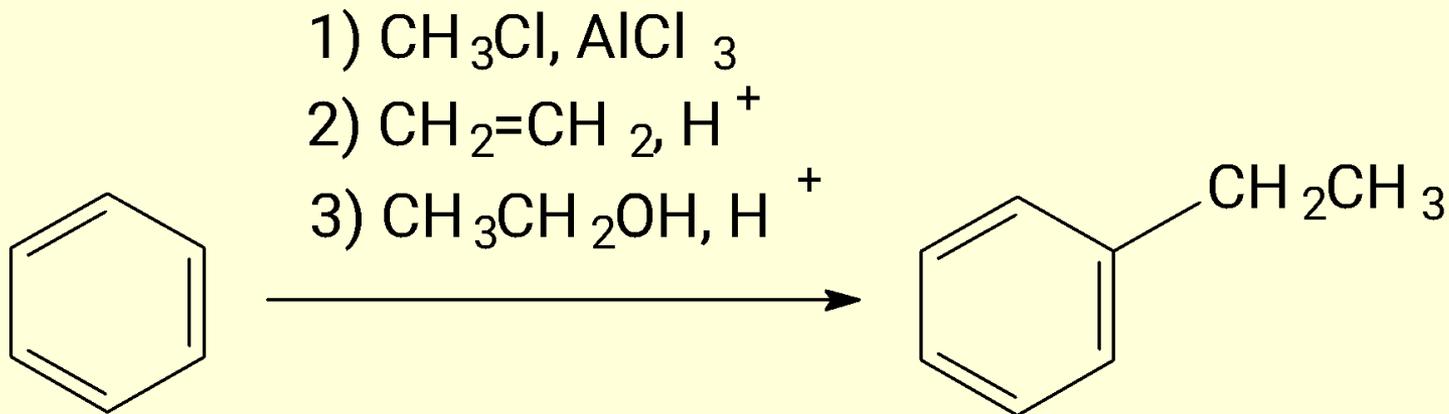


АРЕНЫ

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

