

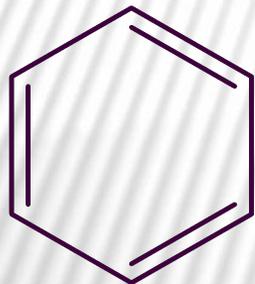
Ароматические углеводороды

Лекция №7

Арены – это циклические углеводороды, объединяемые понятием ароматичности.

Арены

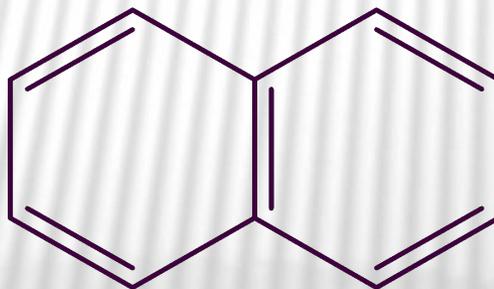
Моноядерные



бензол

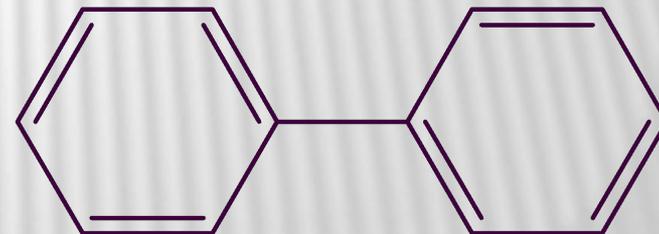
Многоядерные

Конденсированные



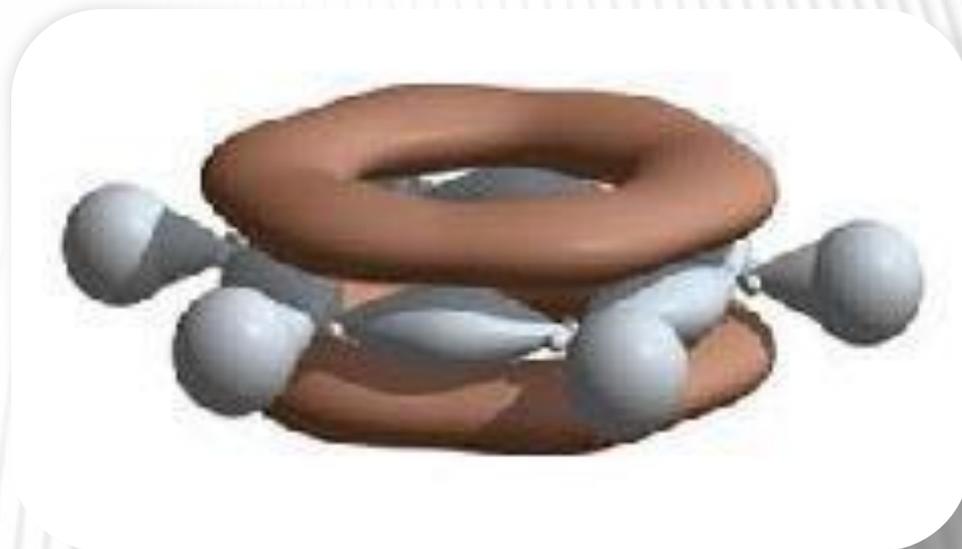
нафталин

Изолированные



бифенил

Химические свойства аренов

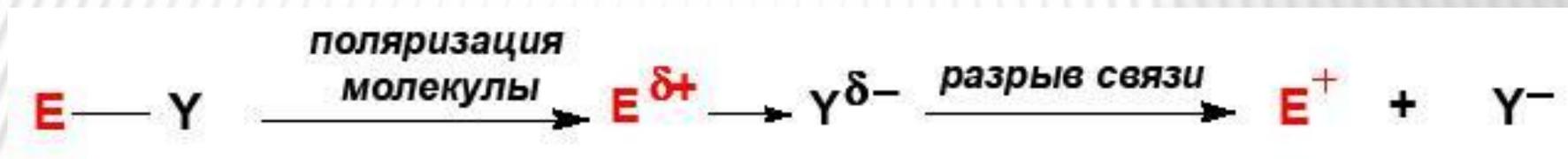


- ✓ Не характерны реакции электрофильного присоединения и окисления;
- ✓ Характерны реакции электрофильного замещения (S_EAr).

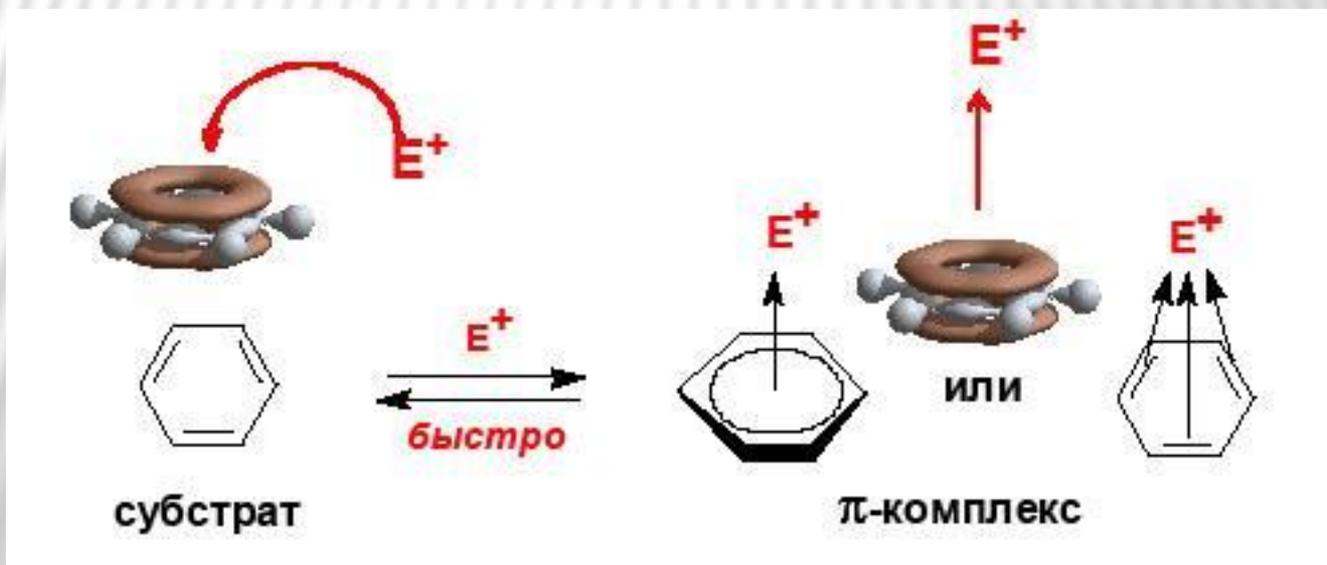
Электрофильное замещение

Механизм

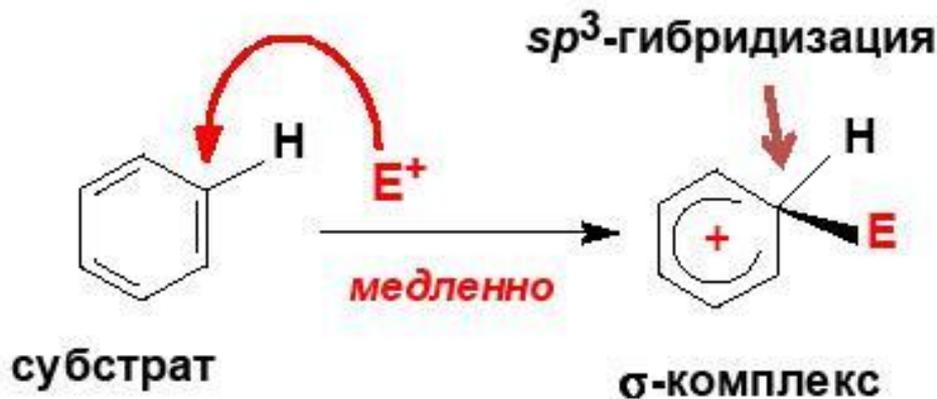
✓ Генерирование электрофильной частицы



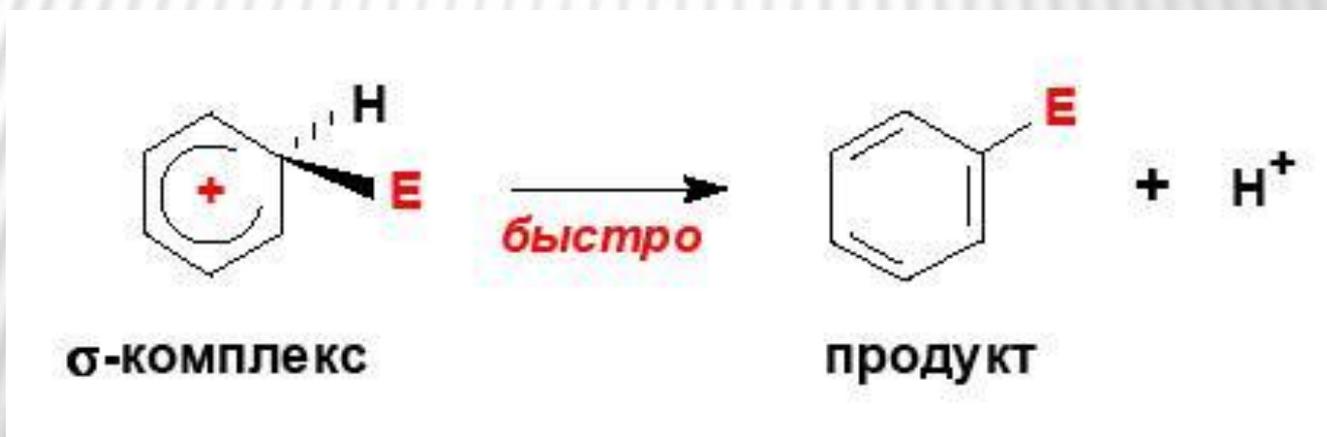
✓ Образование π -комплекса



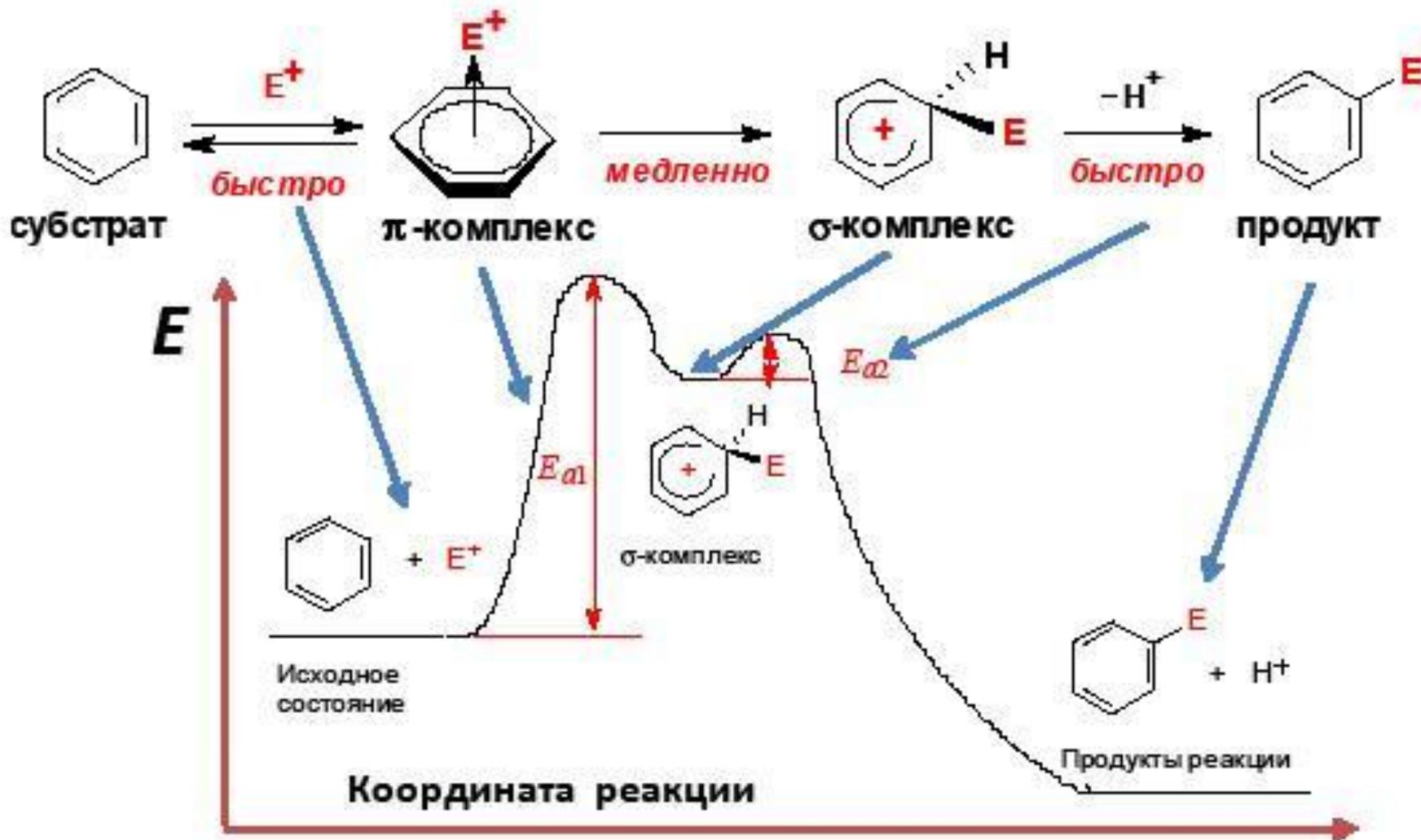
✓ Образование σ -комплекса (аренииевского иона)



✓ Образование конечного продукта

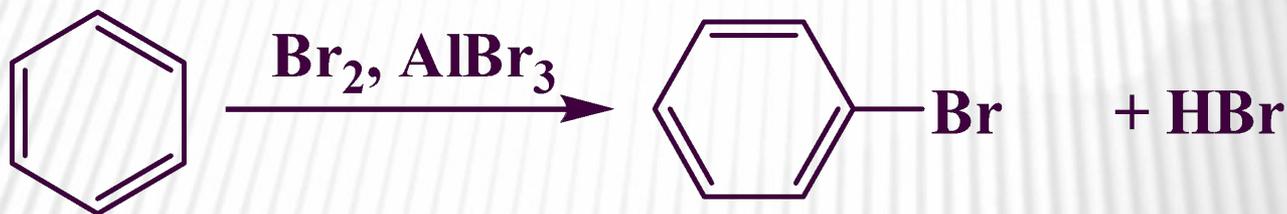


Энергетическая диаграмма процесса

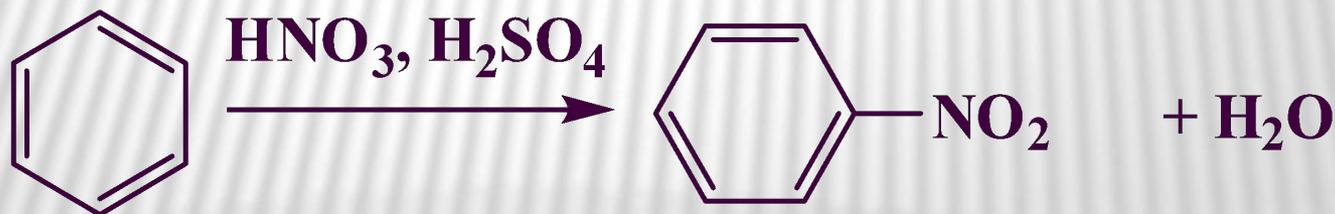


Примеры реакций электрофильного замещения

✓ Галогенирование



✓ Нитрование

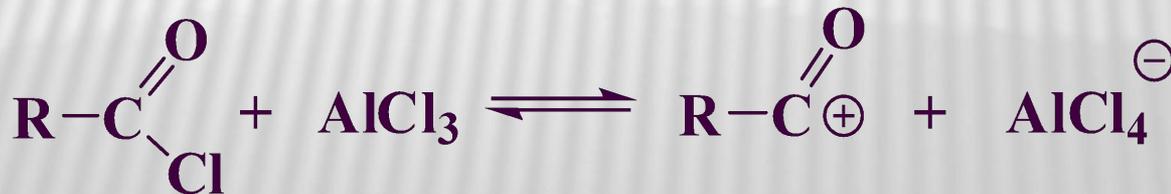
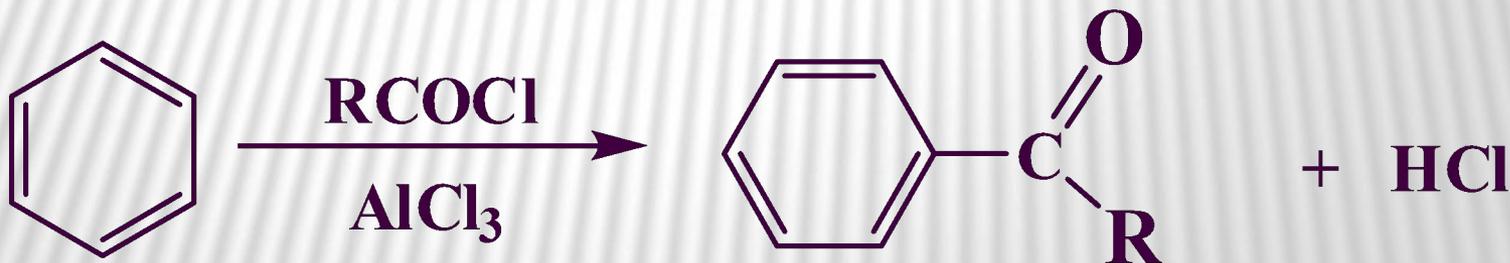


Примеры реакций электрофильного замещения

✓ Сульфирование

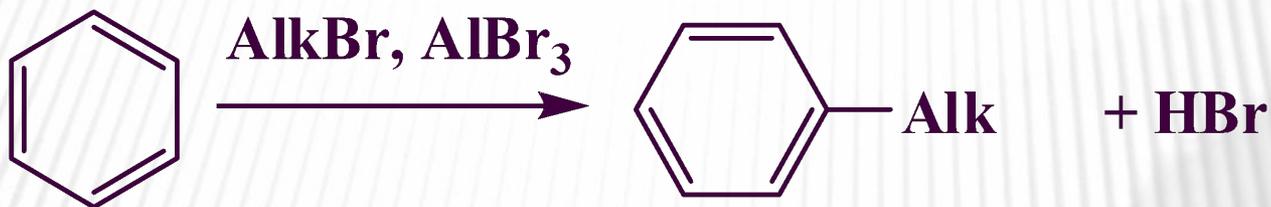


✓ Ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса)



✓ Алкилирование

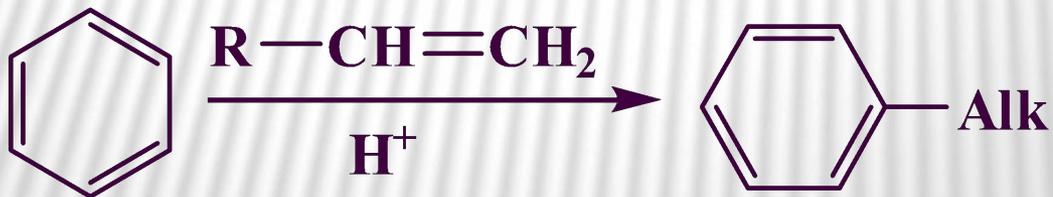
□ галогеналканами в присутствии кислот Льюиса (реакция Фриделя-Крафтса)



□ спиртами в кислой среде



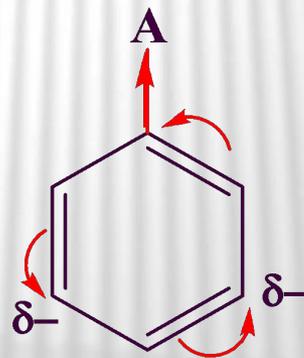
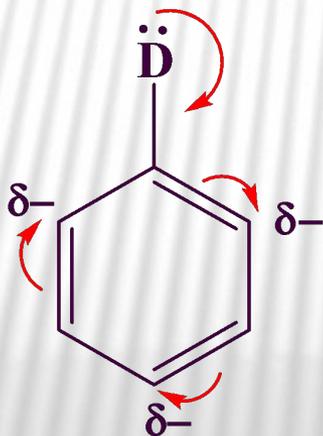
□ алкенами в кислой среде



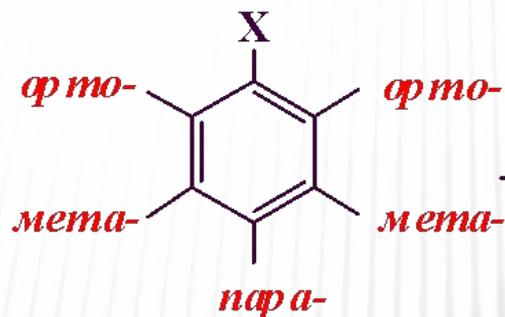
Реакции алкилирования сопровождаются перегруппировками промежуточно образующихся карбокатионов, поэтому позволяют получать только разветвленные алкилбензолы.

Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце

- ✓ Электронодонорные заместители повышают электронную плотность кольца и увеличивают скорость реакции электрофильного замещения (**активаторы**)
- ✓ Электроноакцепторные заместители понижают электронную плотность кольца и уменьшают скорость реакции электрофильного замещения (**дезактиваторы**)



Ориентанты I и II рода



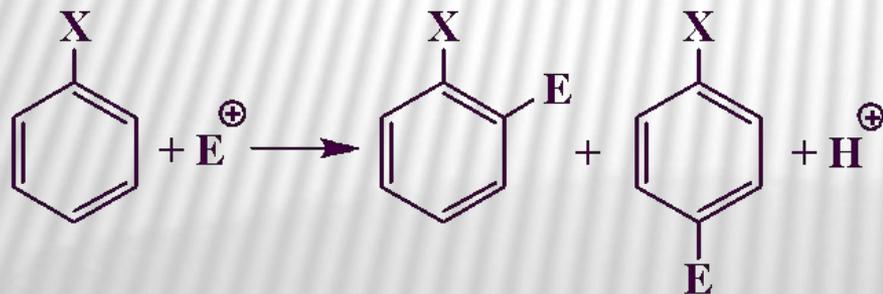
ОРИЕНТАНТЫ I РОДА
(направляют замещение в
орто- и пара-положения)

Активаторы

X = Alk, OH, NH₂, OR,
NHR, NR₂

Деактиваторы

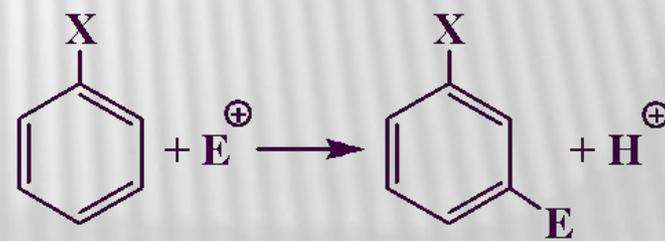
X = F, Cl, Br, I



ОРИЕНТАНТЫ II РОДА
(направляют замещение в
мета-положение)

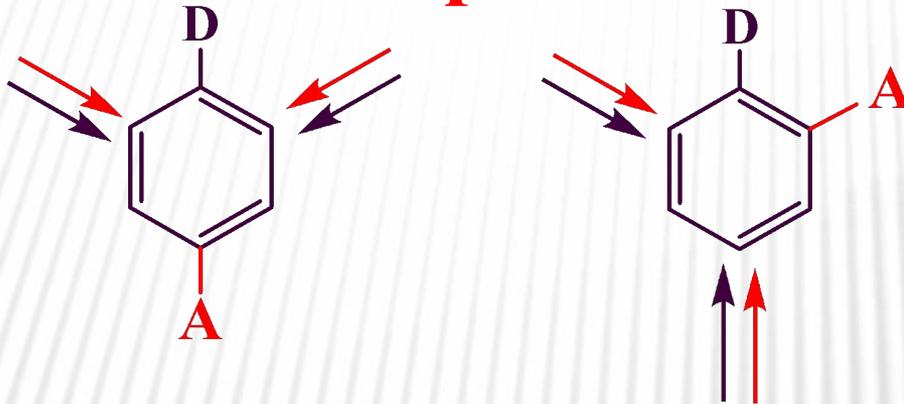
Деактиваторы

X = CHO, COOH, CN, NO₂,
SO₃H, CF₃, NR₃⁺

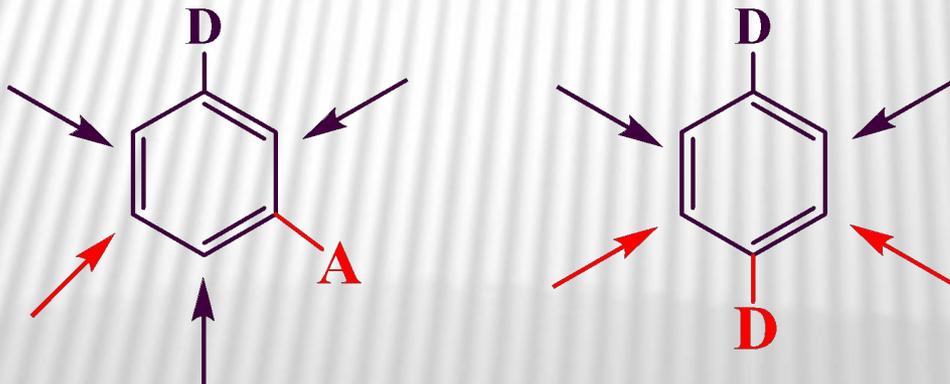


Правила ориентации в дизамещенных аренах

✓ Согласованная ориентация

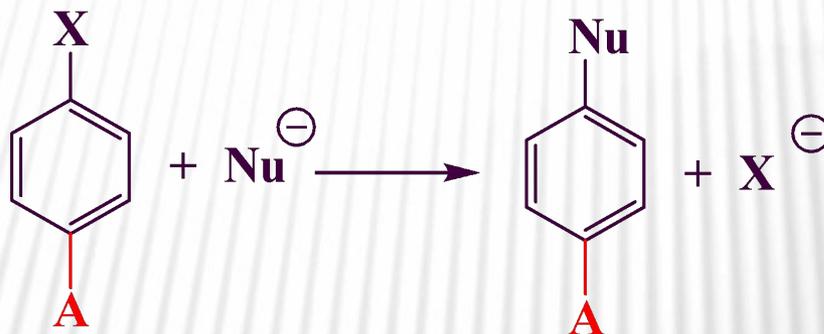


✓ Несогласованная ориентация

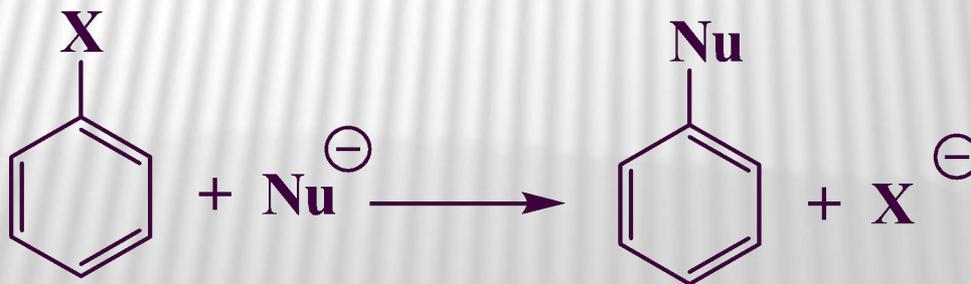


Нуклеофильное замещение

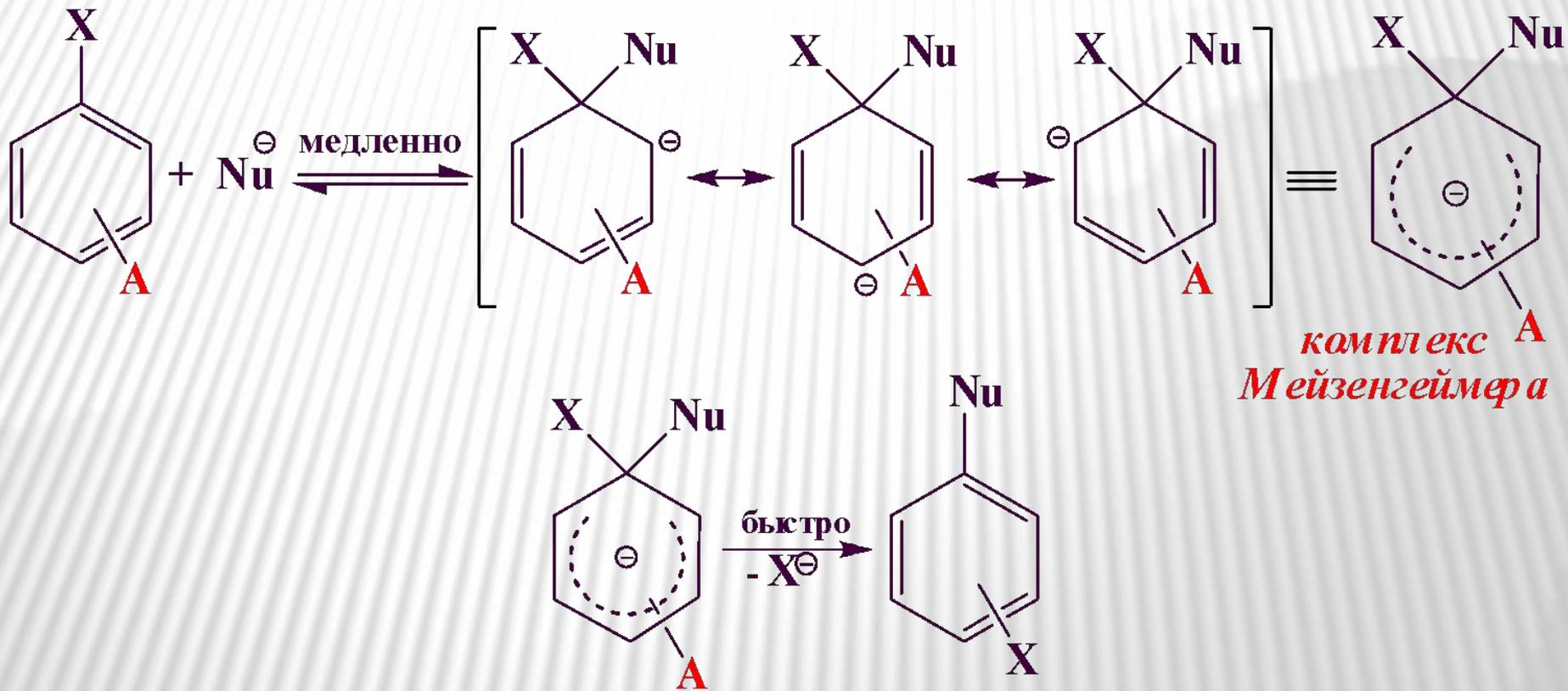
- ✓ Для аренов, содержащих активирующие электроноакцепторные группы, наиболее предпочтителен механизм присоединения-отщепления (S_NAr).



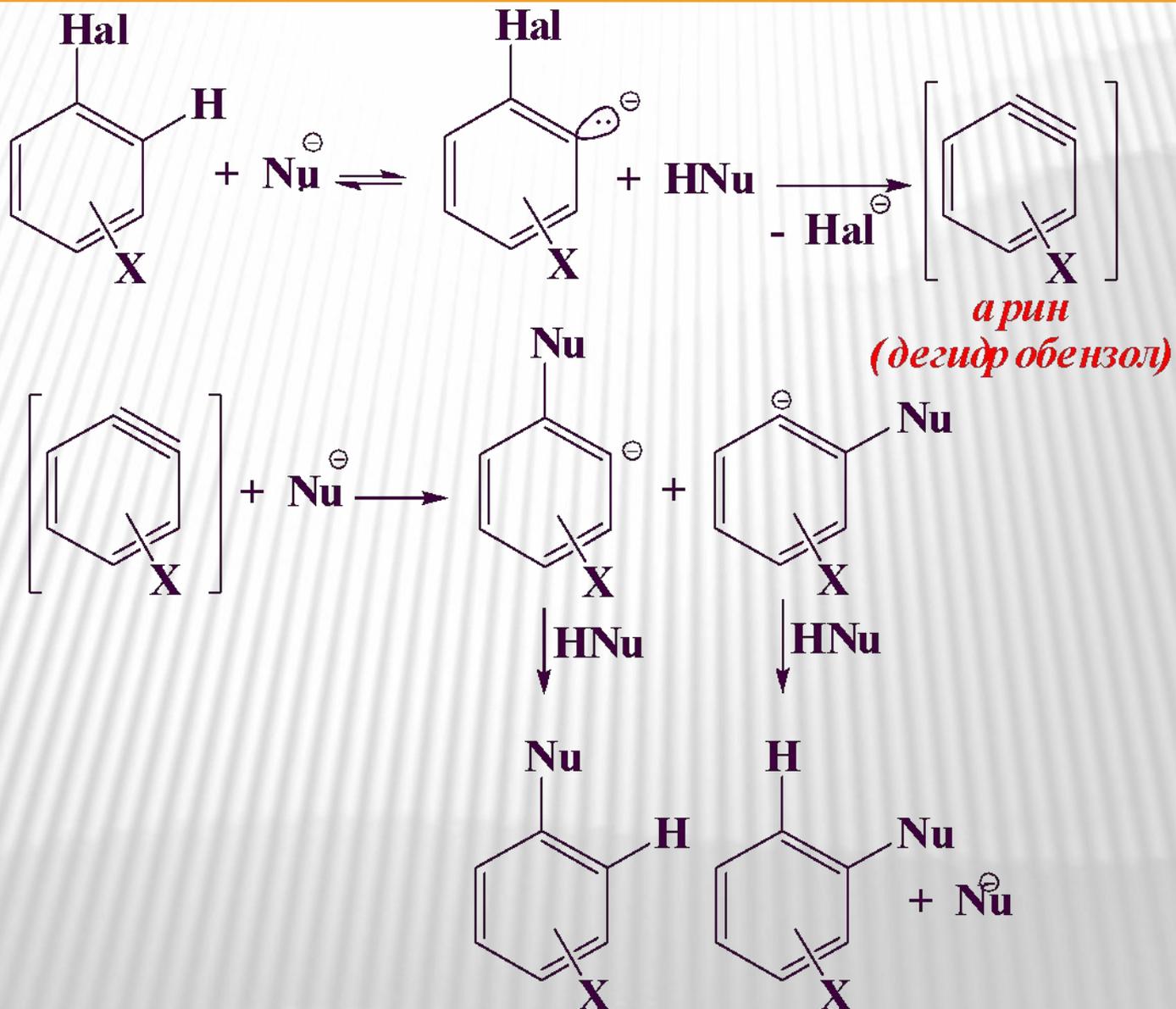
- ✓ Для аренов, у которых отсутствуют электроноакцепторные группы, реализуется механизм отщепления-присоединения.



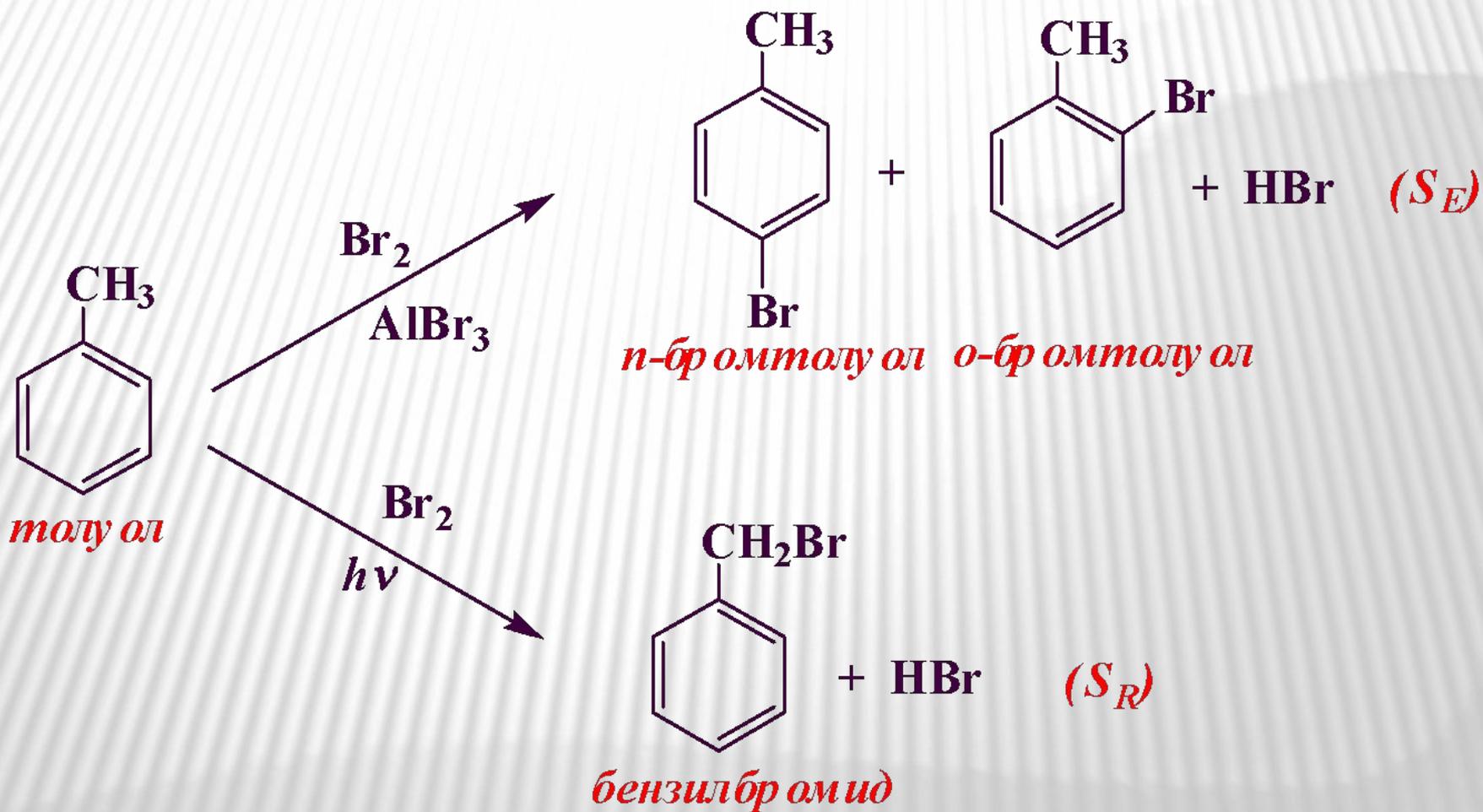
Присоединение-отщепление



Отщепление-присоединение

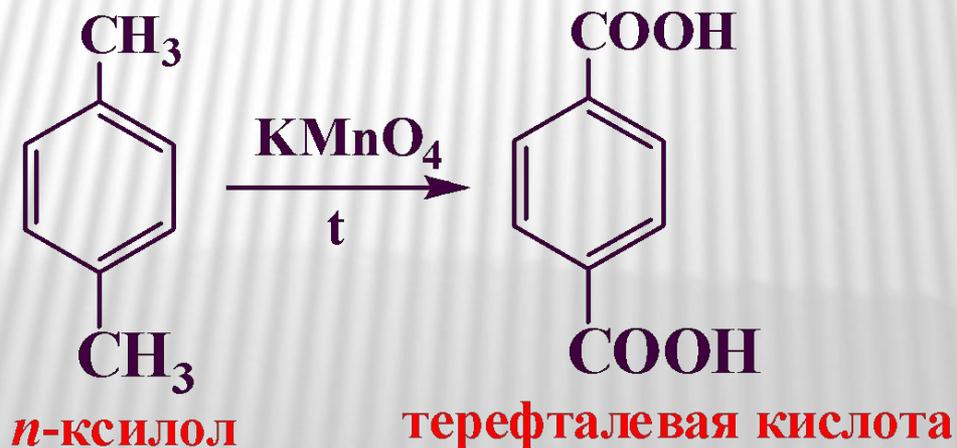
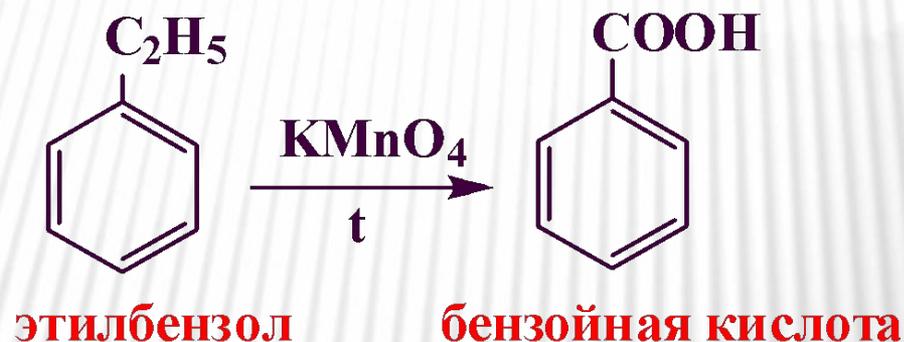


Реакции боковых цепей в алкилбензолах



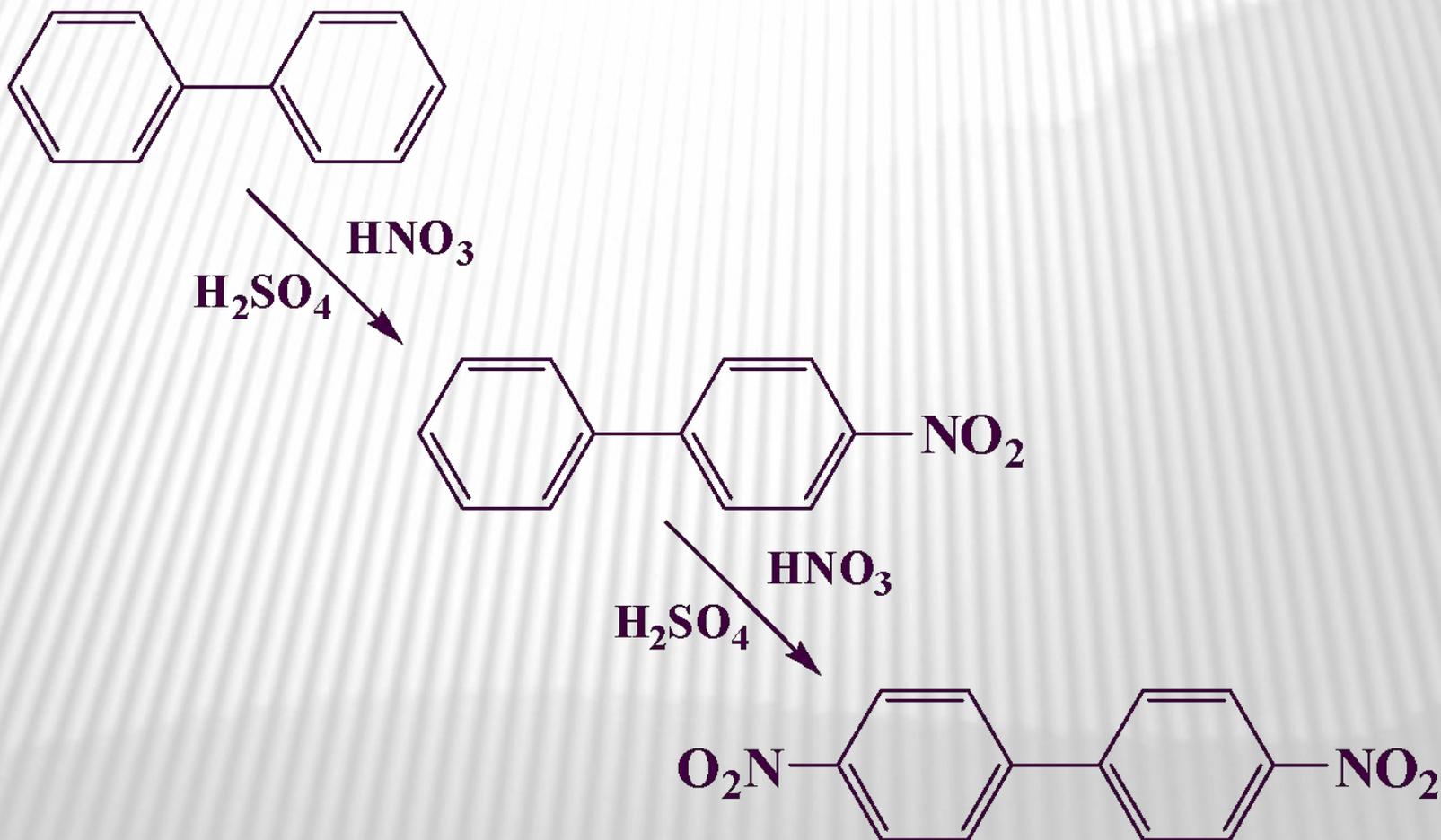
Окисление боковых цепей алкилбензолов

Алкилбензолы, независимо от длины алкильной цепи, окисляются сильными окислителями до соответствующих бензолкарбоновых кислот.

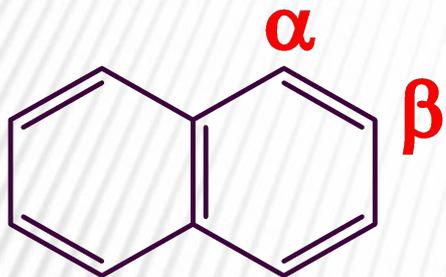


Электрофильное замещение в бифениле

Электрофилы атакуют бензольные кольца бифенила преимущественно в *пара*-положения.



Электрофильное замещение в нафталине



Электрофильное замещение в α -положение нафталина более предпочтительно.

