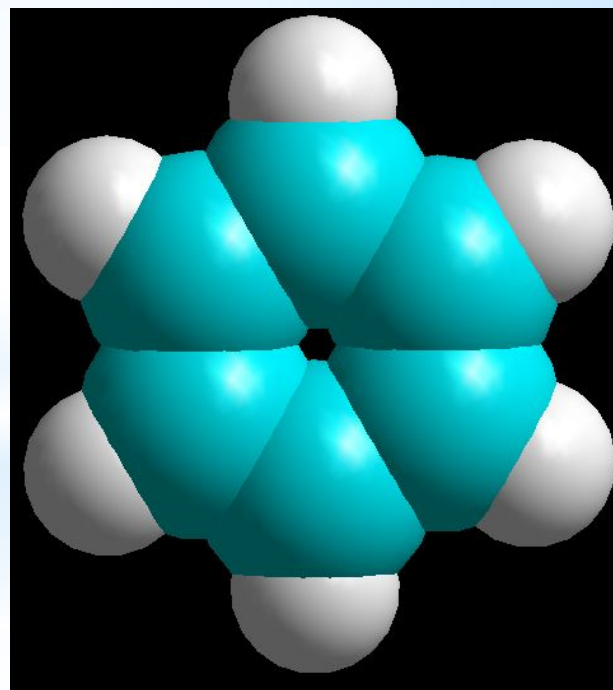
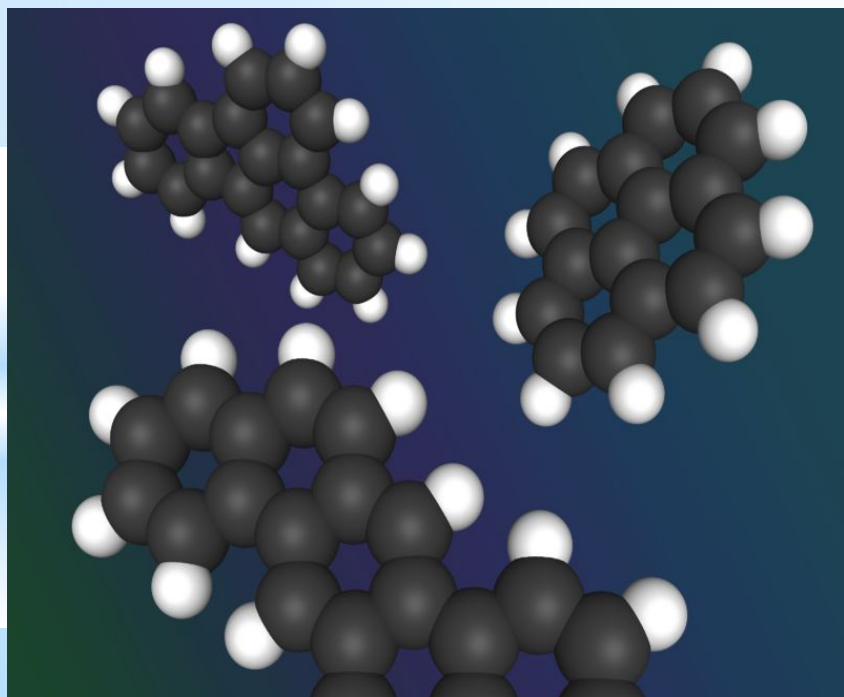


* Моноядерні арени



План лекції

1. Електронна будова бензолу. Ароматичні властивості. Загальні критерії ароматичності.
2. Номенклатура та ізомерія моноядерних аренів.
3. Способи отримання моноядерних аренів:
4. Фізичні й хімічні властивості:
 - реакції електрофільного заміщення (S_E). Механізми нітрування, сульфування
 - галогенування, алкілування, ацилювання. Роль каталізатора;
 - реакції приєднання та окислення ;
 - галогенування гомологів бензолу за участю бокового ланцюга.
4. Вплив замісників у бензольному кільці на напрям та швидкість реакцій електрофільного заміщення.
5. Узгоджена та неузгоджена орієнтація в дизаміщених бензолу.
6. Ідентифікація моноядерних аренів.

МОНОЯДЕРНІ АРЕНИ

СПОСОБИ ОТРИМАННЯ

БУДОВА МОЛЕКУЛ

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ

АРОМАТИЧНІСТЬ

Орієнтуюча дія замісників

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Реакції електрофільного заміщення

Нітрування

Сульфурвання

Галогенування

Алкілування

Ацилювання

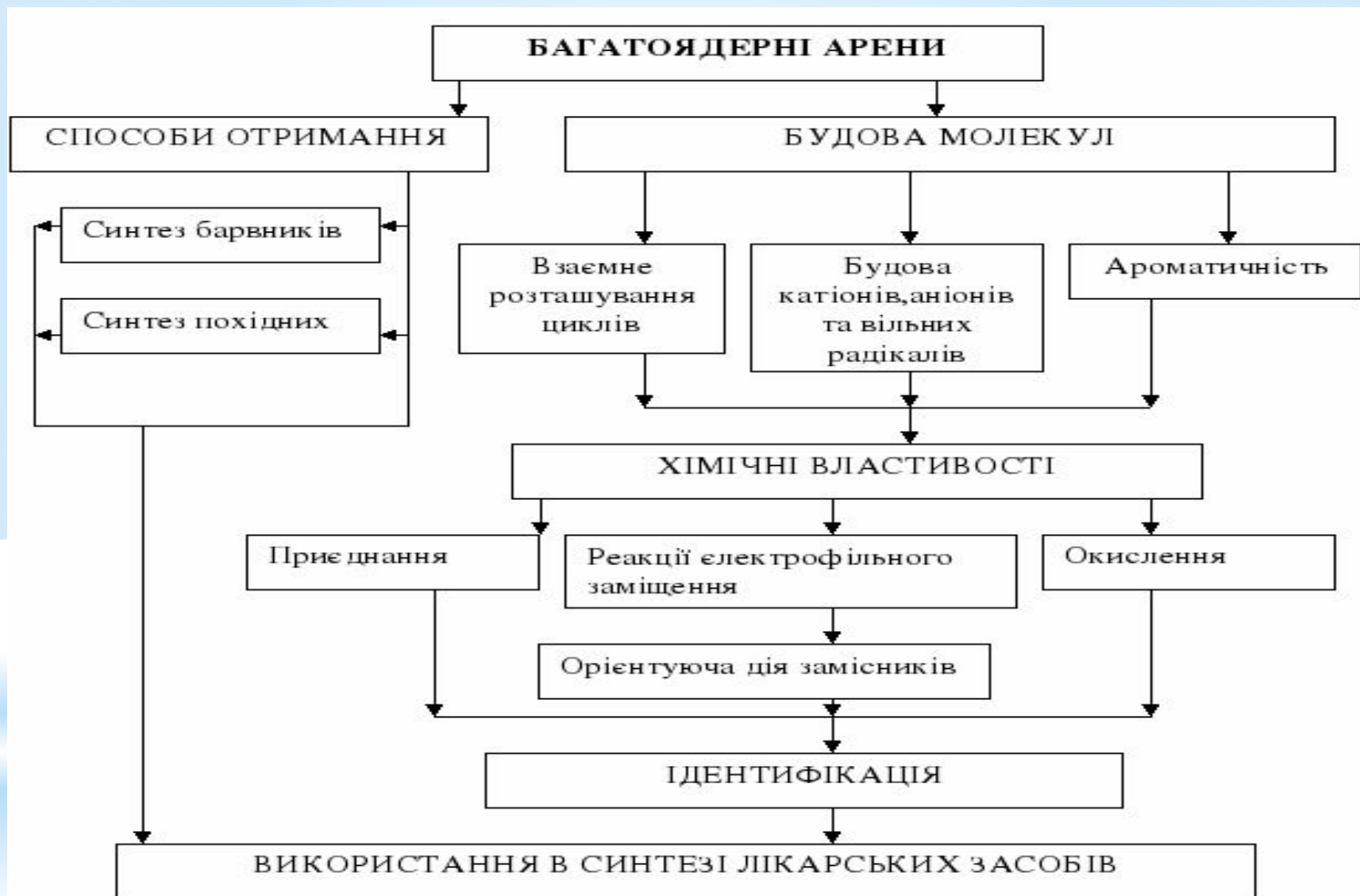
Відновлення

Окислення

Галогенування гомологів бензолу з участю бокового ланцюга

ІДЕНТИФІКАЦІЯ

ВИКОРИСТАННЯ МОНОЯДЕРНИХ АРЕНІВ В СИНТЕЗІ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ



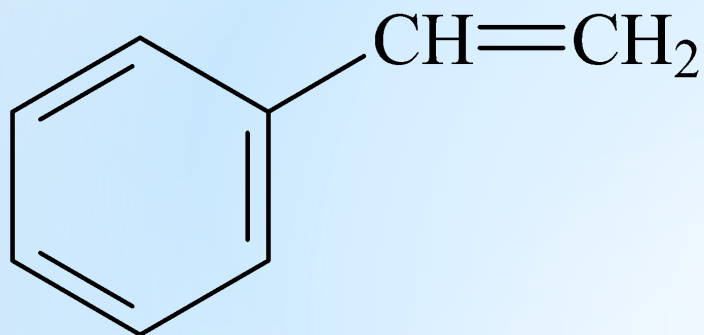
Вуглеводні: ароматичні

Назва класу вуглеводню	Загальна формула	Тип гібридизації атома Карбону	Особливості будови, закінчення в назві	Основний тип реакції
Арени	$C_n H_{2n-6}$	sp^2 , площинна, $\angle 120^\circ$	6 атомів С замкнуті в цикл, бл-ароматична система; - ен	S_E ; приєднання жорстке окислення

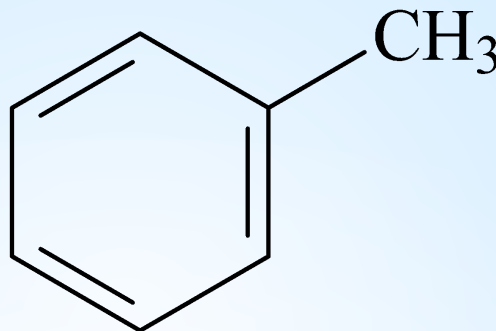
К ароматическим углеводородам относят соединения, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец.

Совокупность специфических свойств бензола, а именно высокая стабильность, инертность в реакциях присоединения и склонность к реакциям замещения, получила общее название «ароматичность», или «ароматические свойства».

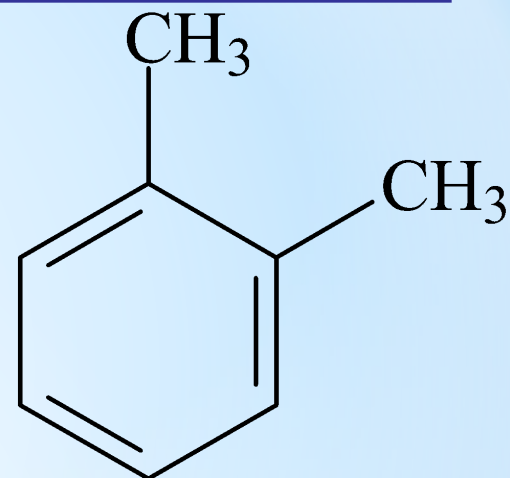
Вуглеводні: номенклатура та ізомерія



стирен
(вінілбензен)

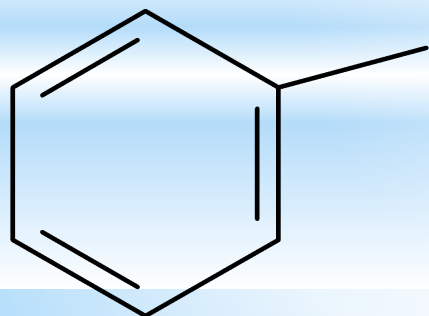


толуен
(метилбензен)

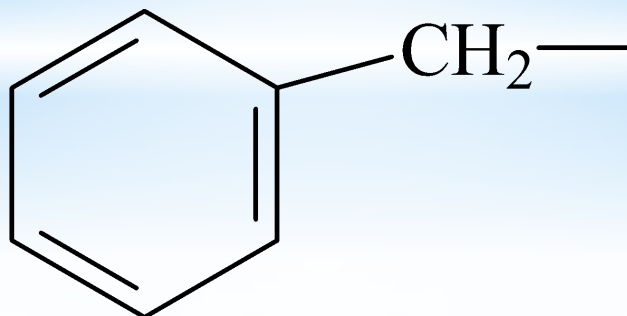


о-ксилен
(1,2-диметилбензен)

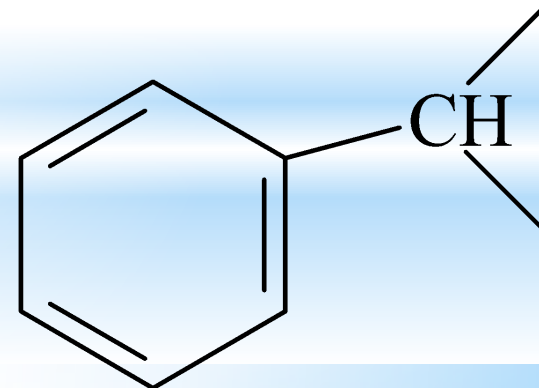
По заместительной номенклатуре IUPAC одноядерные арены рассматривают как продукты замещения бензола



феніл



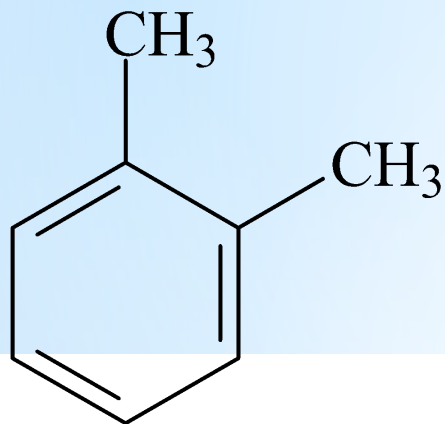
бензил



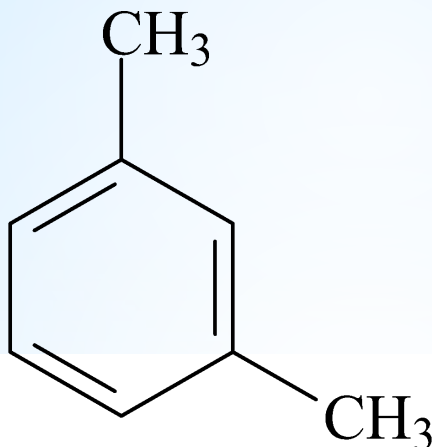
бензиліден

Вуглеводні: номенклатура та ізомерія

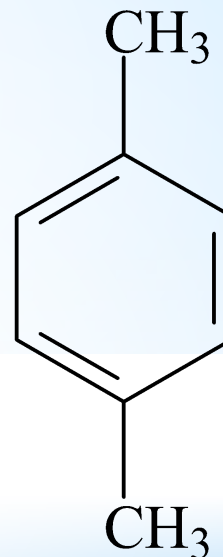
Ізомерія гомологов бензола обусловлена різним строєнням, положєнням и количеством заместитєлєй в бензольном кольцє



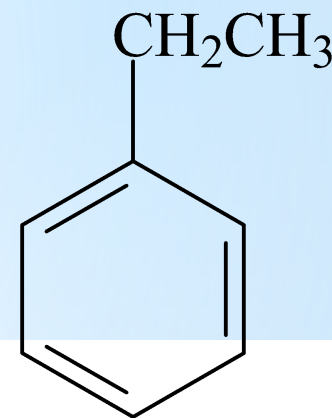
о-ксилен
(1,2-диметилбензен)



м-ксилен
(1,3-диметилбензен)



п-ксилен
(1,4-диметилбензен)

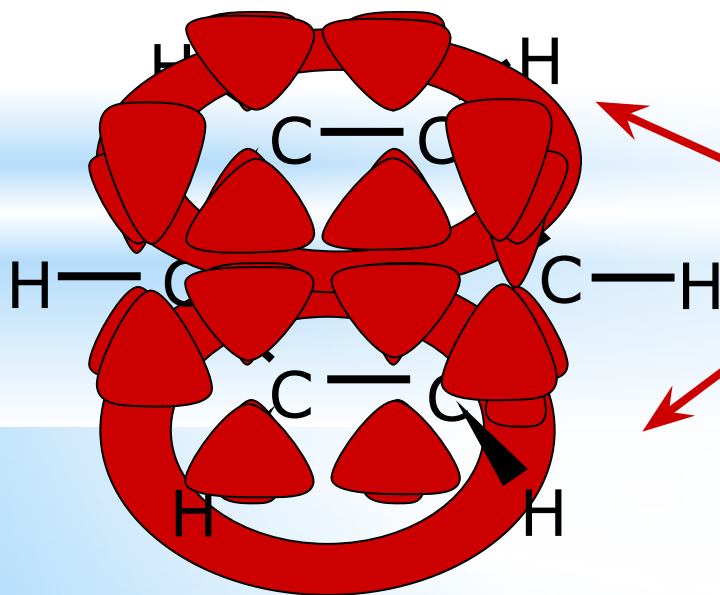
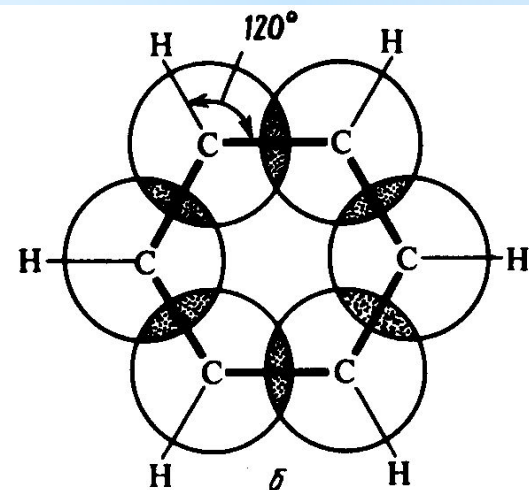
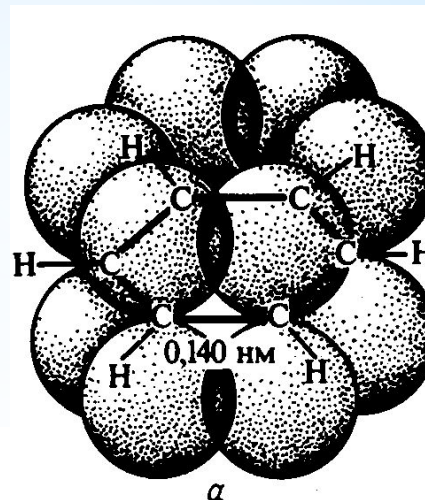
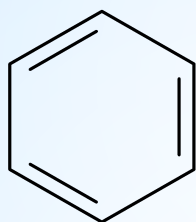
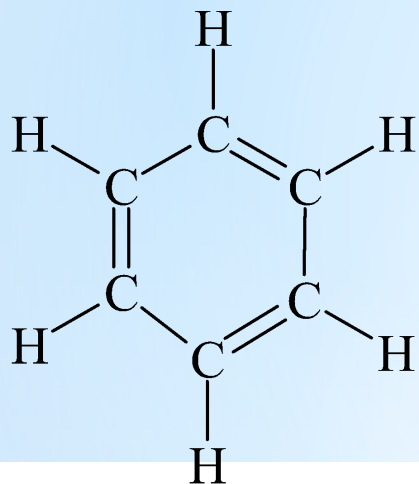


етилбензен

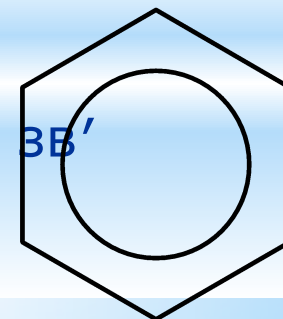
Вместє с тем для них характерна изомерия, связанная с разной структурой заместитєлєя

Вуглеводні: будова молекул

Арени



**6 електронів в
делокалізованому π зв'язку**

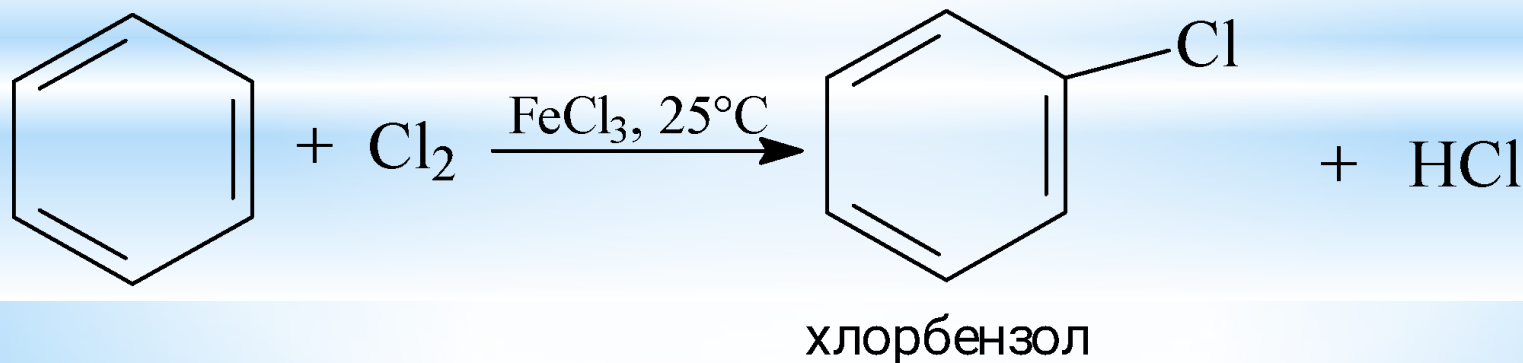


Хімічні властивості: арени

Согласно **правилу Хюккеля** критерием **ароматичности** органического соединения является наличие в его структуре плоского цикла, содержащего замкнутую сопряженную систему, включающую $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3$ и т. д.

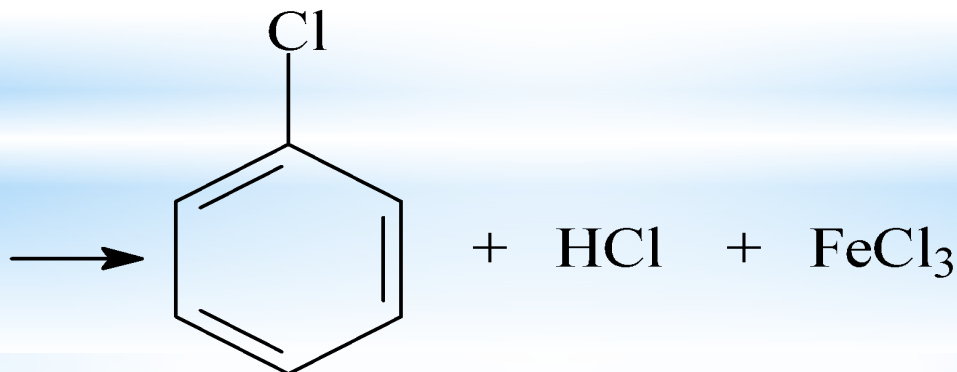
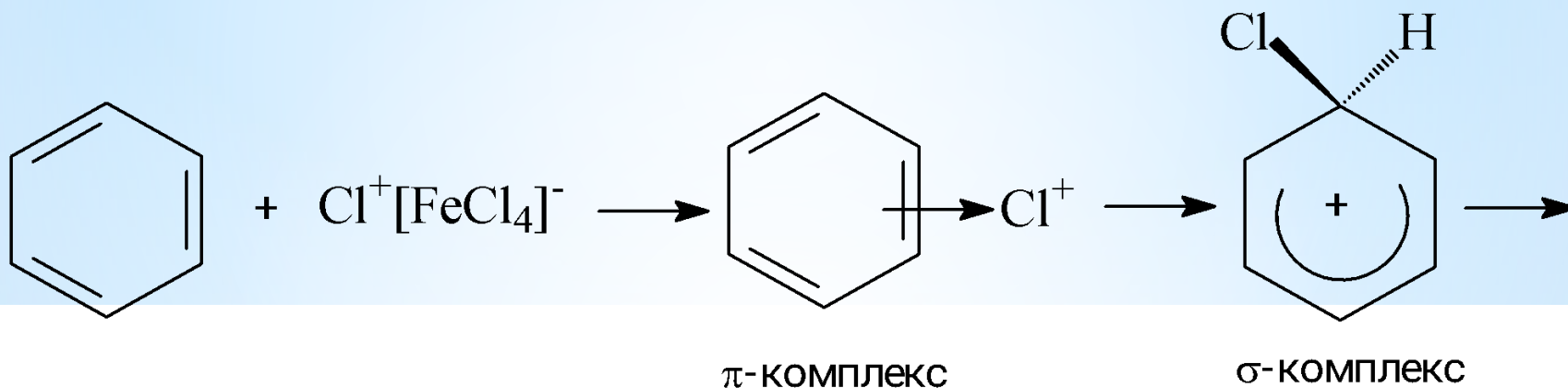
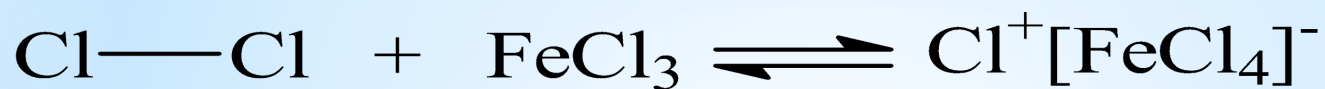
Електрофільне заміщення:

Галогенування



Хімічні властивості: арени

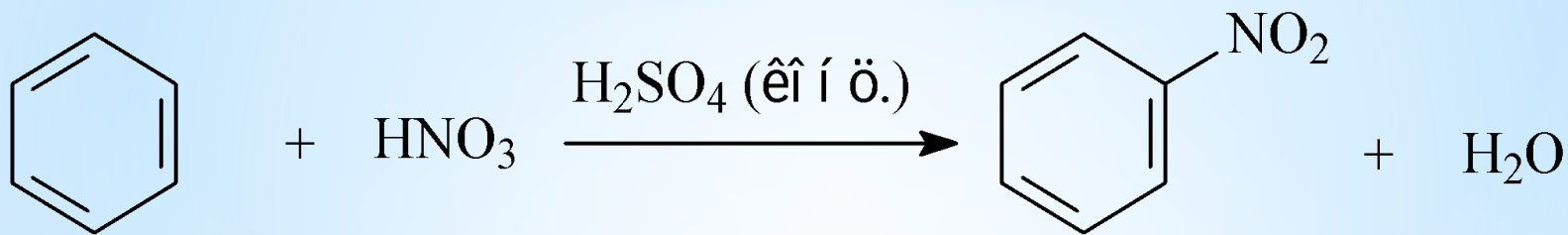
Галогенування (механізм):



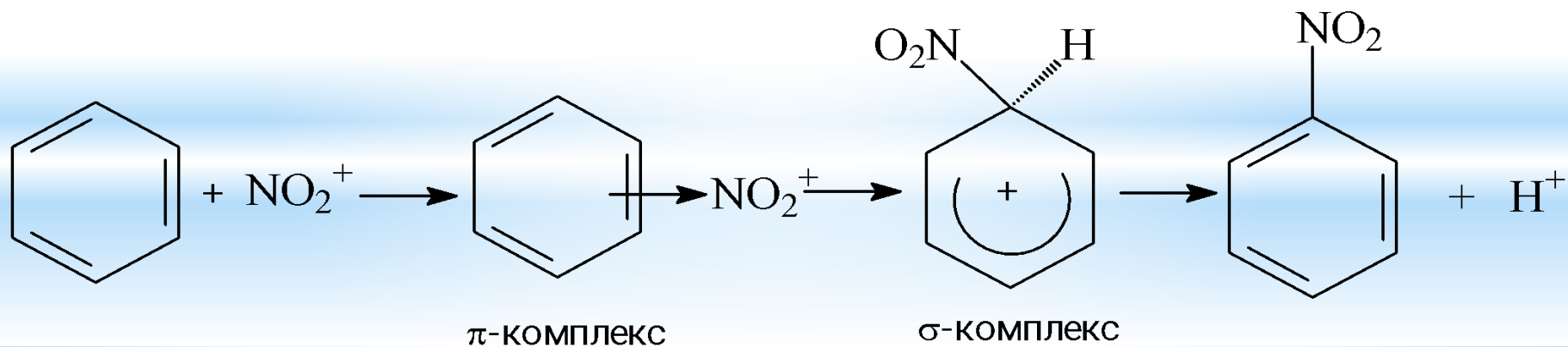
Хімічні властивості: арени

Нітрування

Нитрованиєм називають процес введення в молекулу органічного соединения нітрогрупи —NO₂.

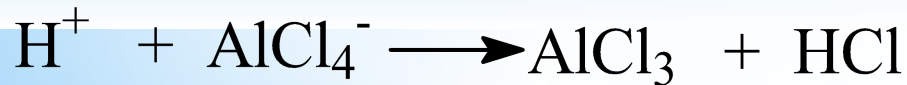
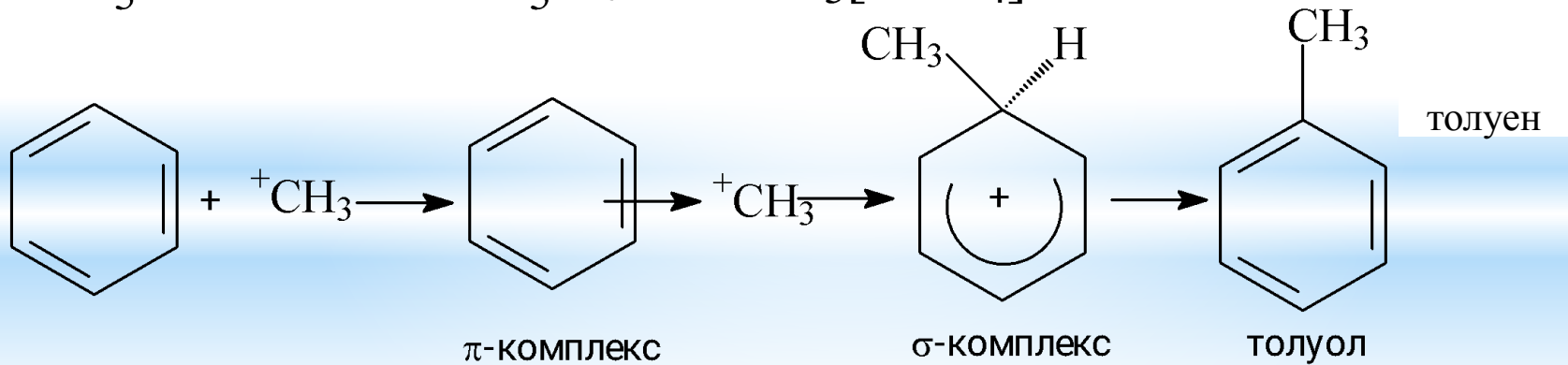
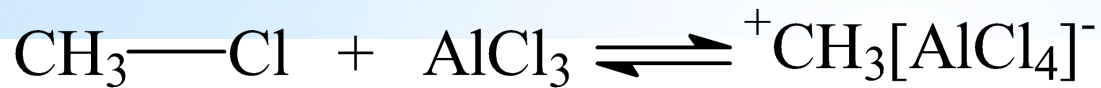
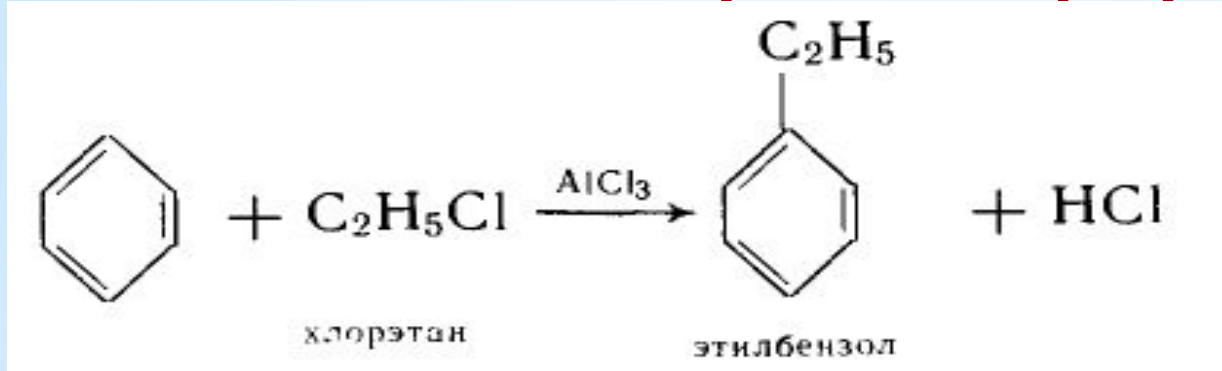


і єòðĩ ááí çĩ ë



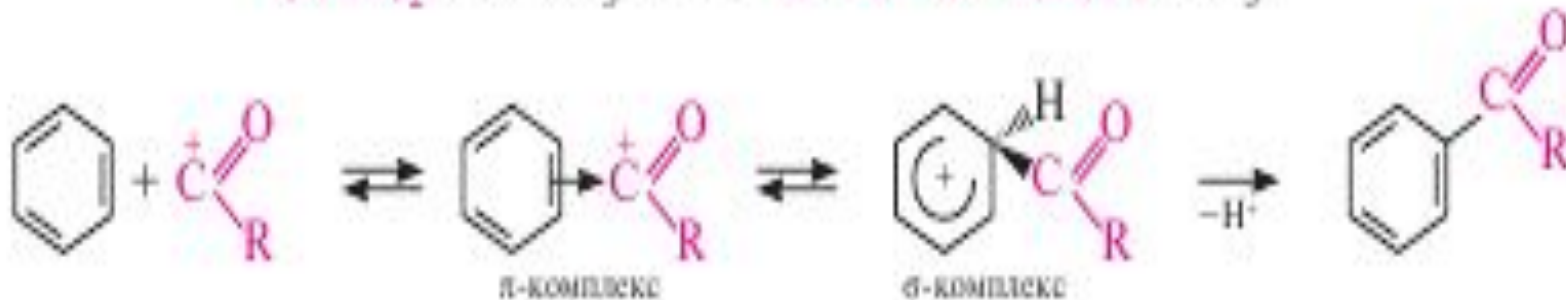
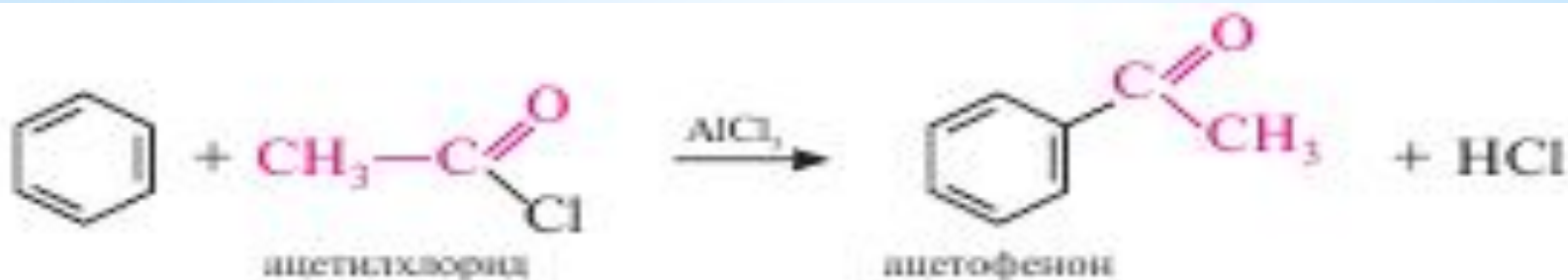
Механізм реакції електрофільного заміщення S_E

Алкілювання по Фріделю-Крафтсу



Ацилирование по Фриделю— Крафтсу.

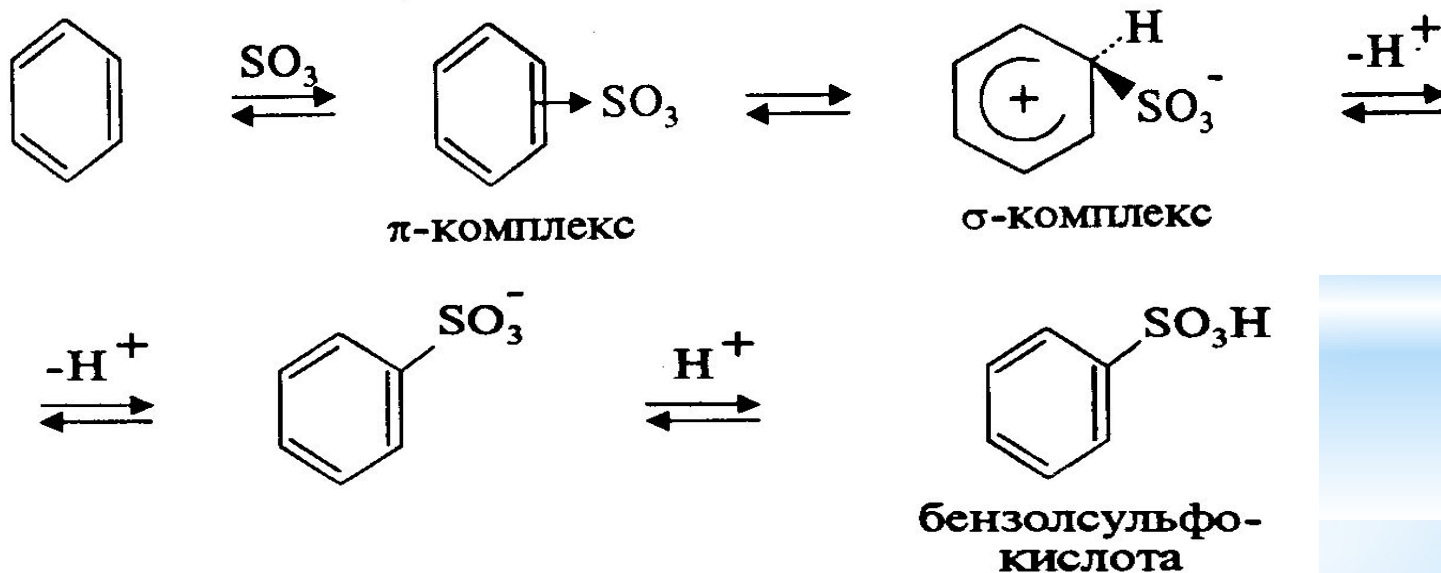
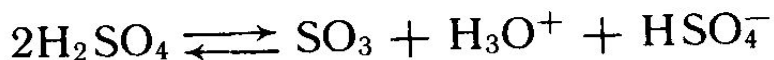
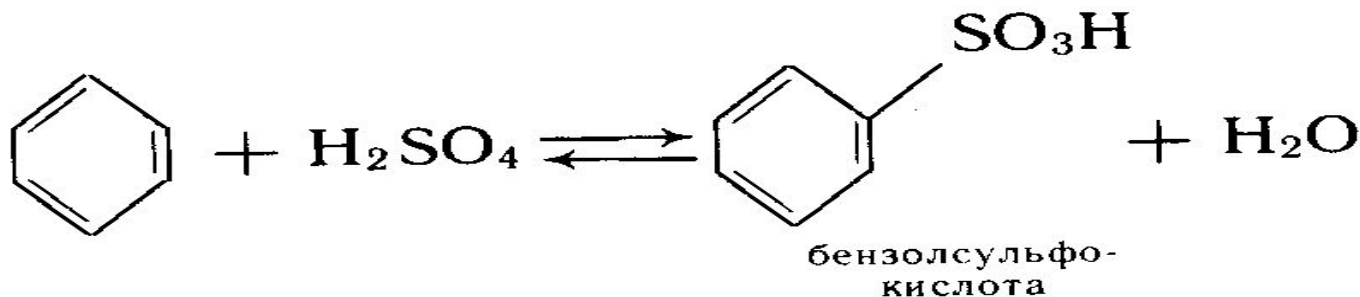
Ацилированием называют процесс введения в молекулу органического соединения ацильной группы



* Механізм реакції електрофільного заміщення S_E

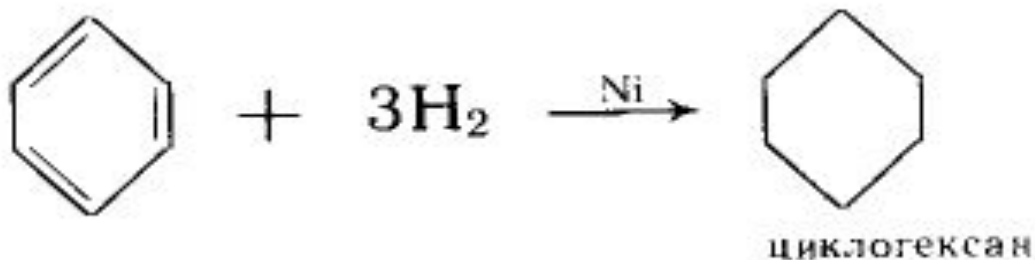
Сульфирование

Сульфированием называют процесс введения в молекулу органического соединения сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$.

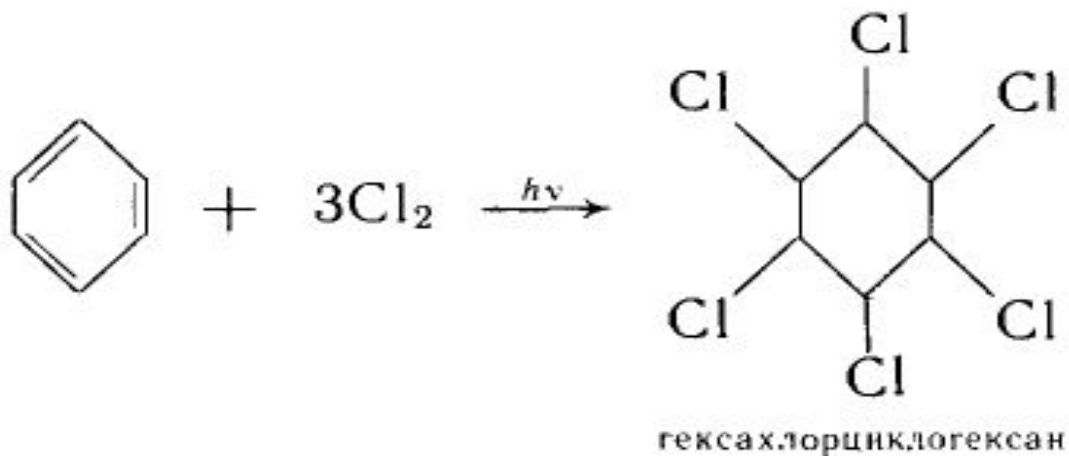


*Реакции присоединения

Гидрирование

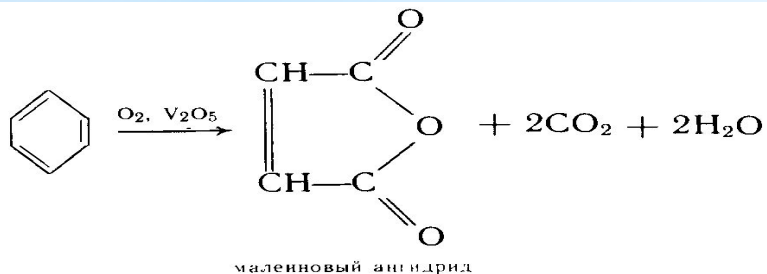


Хлорирование



* Реакции окисления

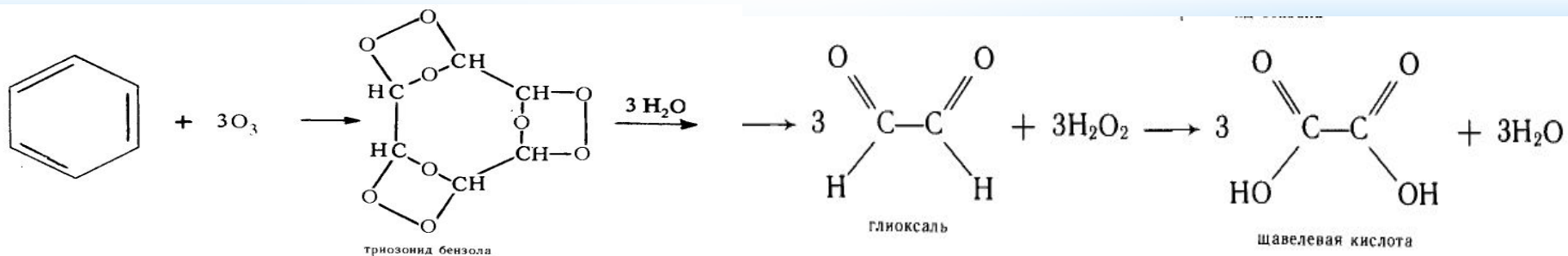
Окисление бензольного цикла



Окисление гомологов бензола



Озонирование



Правила орієнтації – замісники I роду

Замісники (орієнтанти) I роду – орто- і пара-положення:

Активуючі, електронодонорні властивості – пришвидшують реакцію S_E :

A) $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$

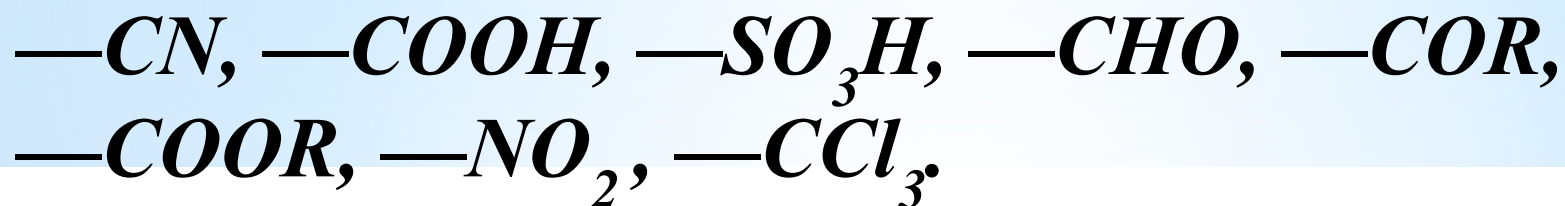
B) $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ та інші алкільні радикали;

Дезактивуючі, електроноакцепторні властивості – сповільнюють реакцію S_E :

C) $-\text{Hal}$ ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$)

Правила орієнтації – замісники II роду

Замісники (орієнтанти) II роду – замісники мета-положення:

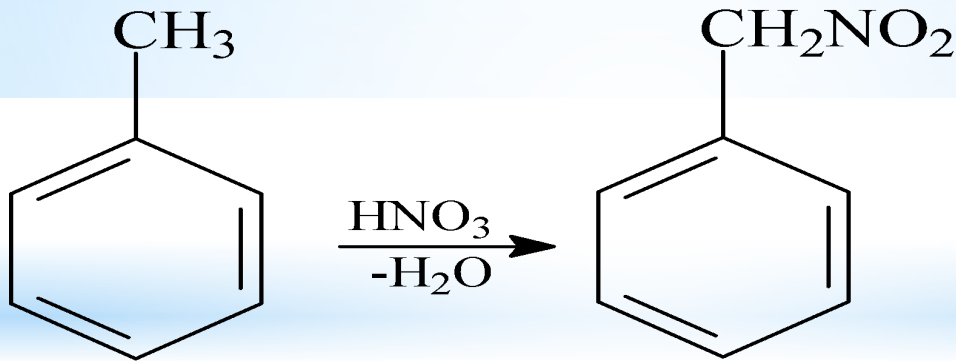


Заместители II рода уменьшают электронную плотность в бензольном кольце и снижают скорость реакции электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом.

Хімічні властивості гомологів бензену

Нітрування (радикальний механізм)

Реакція Коновалова

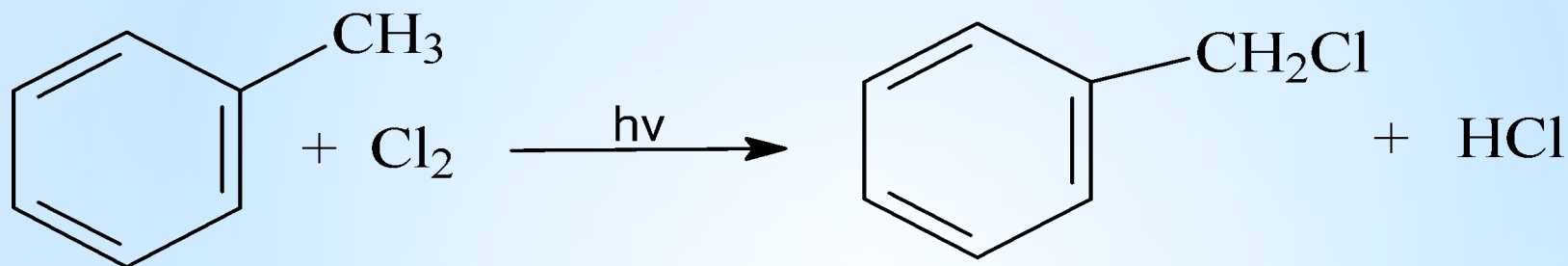


метилбензол

1- фенил-1-нитрометан

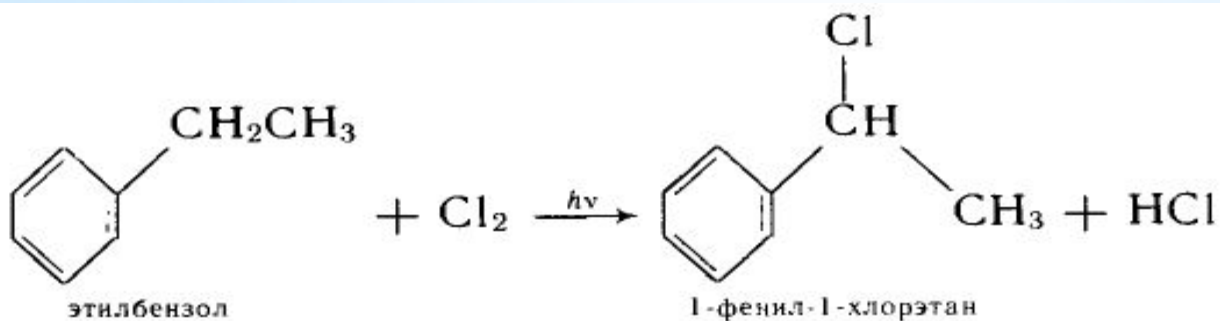
Хімічні властивості гомологів бензену

Галогенування (радикальне заміщення)



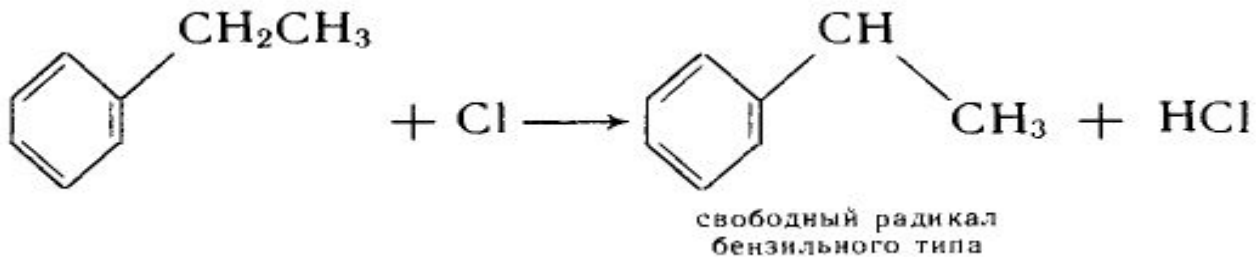
метилбензол

1-феніл-1 -хлорметан



етилбензол

1-феніл-1-хлоретан



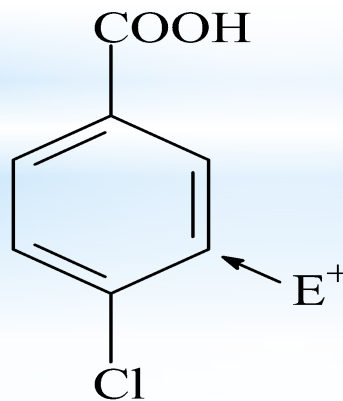
свободный радикал
бензильного типа

Узгоджена та неузгоджена орієнтація

При **согласованной ориентации** оба имеющихся заместителя направляют новую группу в одни и те же положения бензольного кольца.

Согласованная ориентация характерна для дизамещенных бензола, в которых:

- заместители находятся в мета-положении относительно друг друга и принадлежат к ориентантам одного и того же рода (предпочтительные места вхождения нового заместителя указаны стрелками)
- заместители находятся в орто- или пара-положении по отношению друг к другу, но один из них является заместителем I рода, а второй — заместителем II рода.



Узгоджена
орієнтація

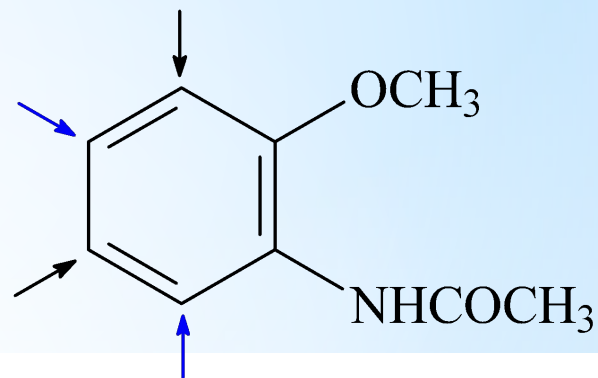
Узгоджена та неузгоджена орієнтація

При несогласованной ориентации один из заместителей направляет новую группу в одни, а другой — в иные положения бензольного кольца.

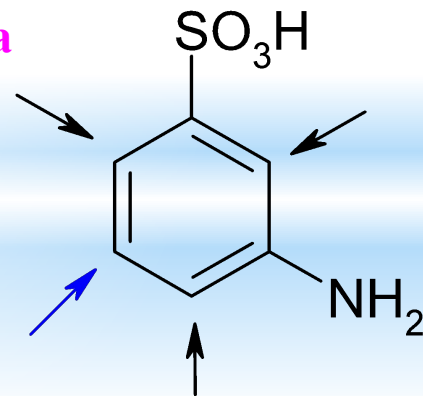
1. Если один из заместителей является заместителем I рода, то преимущественное направление замещения определяет именно он:

2. Если оба заместителя являются заместителями I рода, то преимущественное направление замещения определяется более сильным электронодонорным заместителем.

По силе ориентирующего влияния заместители I рода можно расположить в следующий ряд:

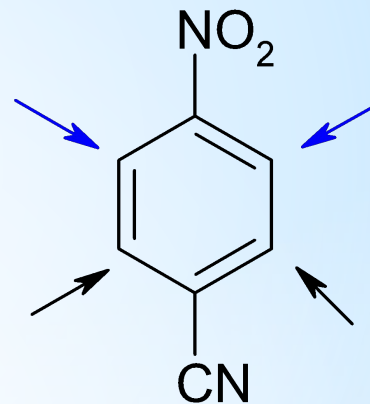


Неузгоджена орієнтація



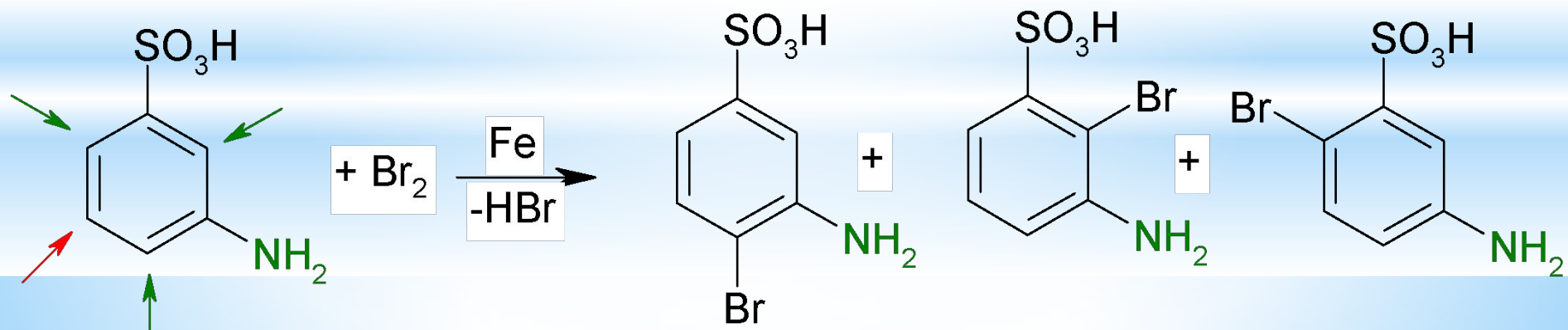
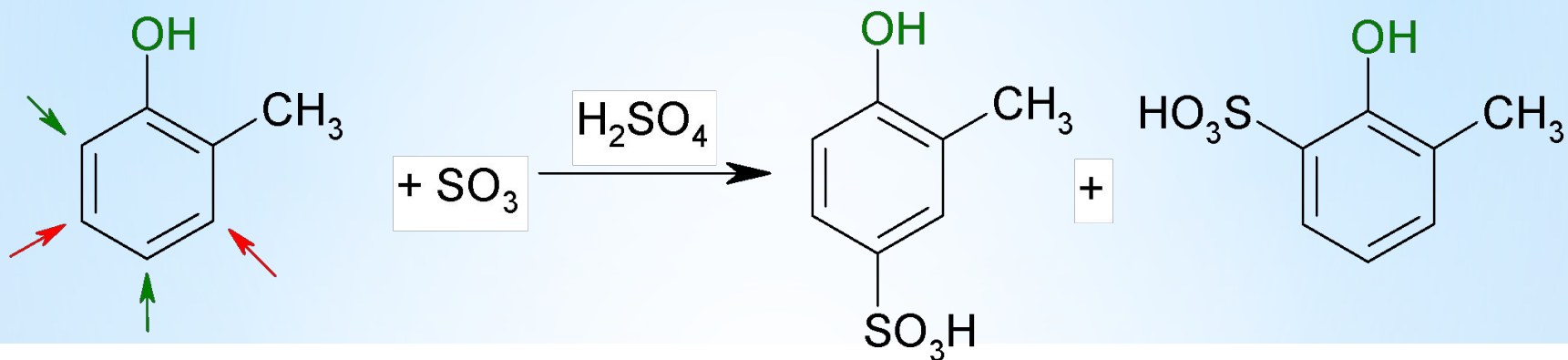
Узгоджена та неузгоджена орієнтація

3. Если оба заместителя являются заместителями II рода, электрофильное замещение осуществляется с большим трудом, а преимущественное место вхождения третьего заместителя определяется более сильным ориентантом. По силе ориентирующего влияния в реакциях SE заместители II рода можно расположить в следующий ряд:
—COOH > —SO₃H > —CN > —NO₂

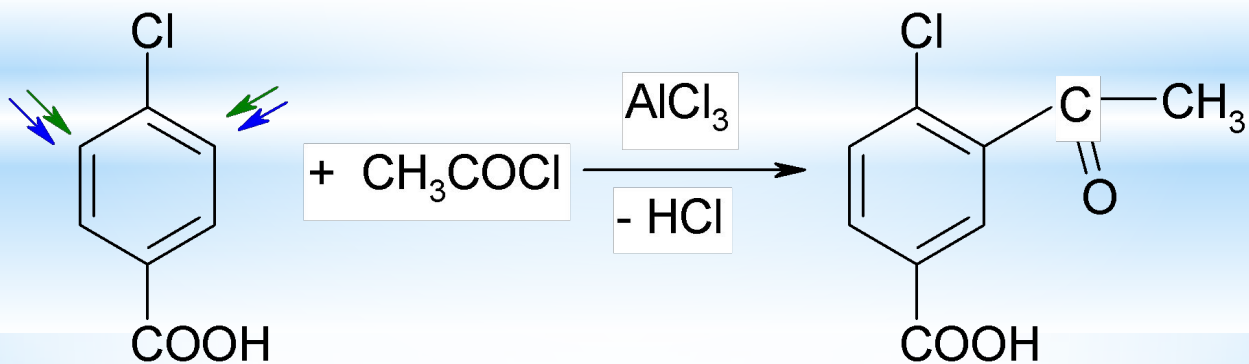
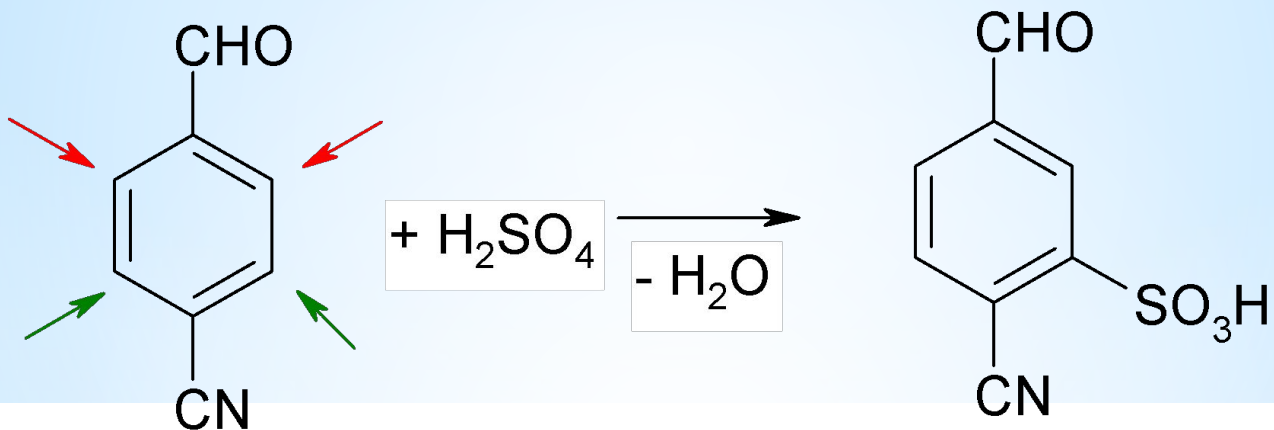


Неузгоджена
орієнтація

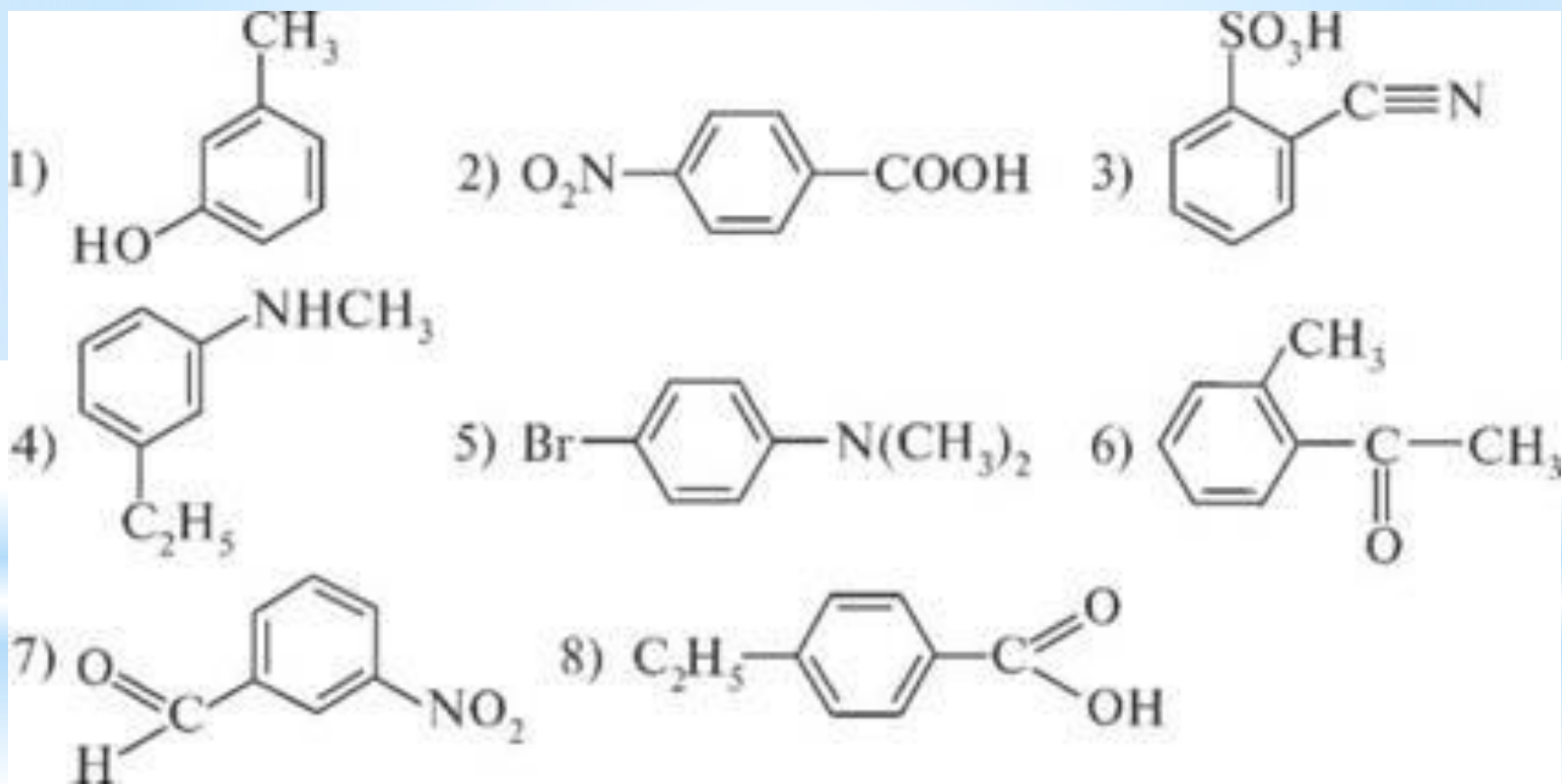
Правила орієнтації в бензеновому ядрі

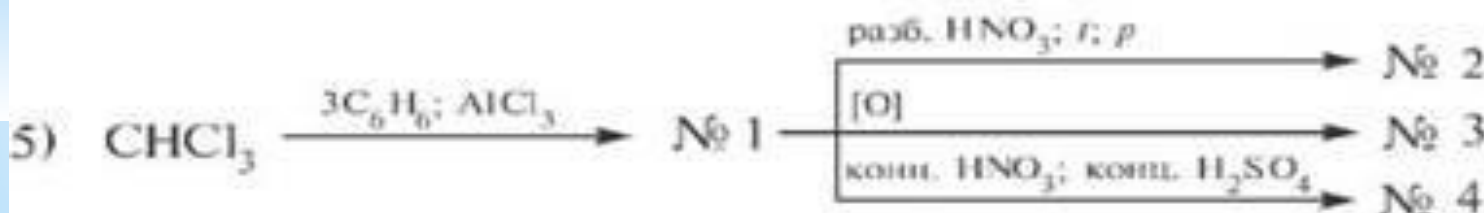
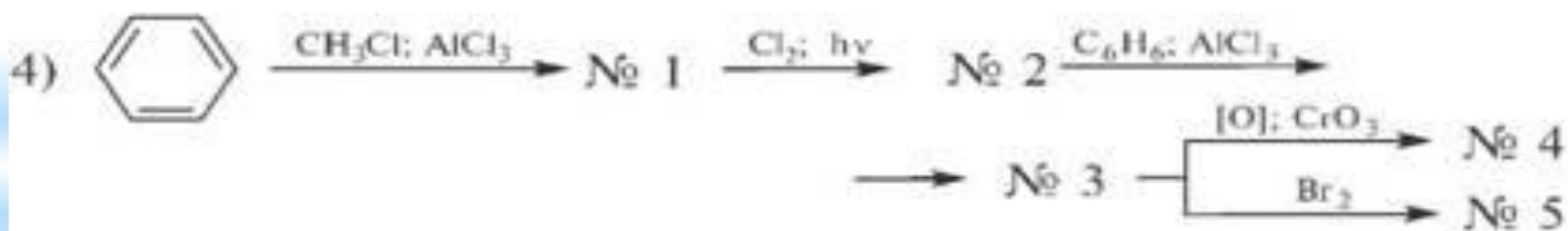
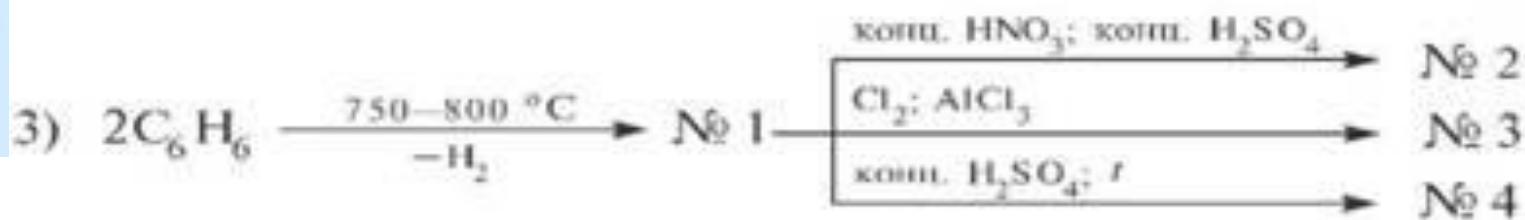
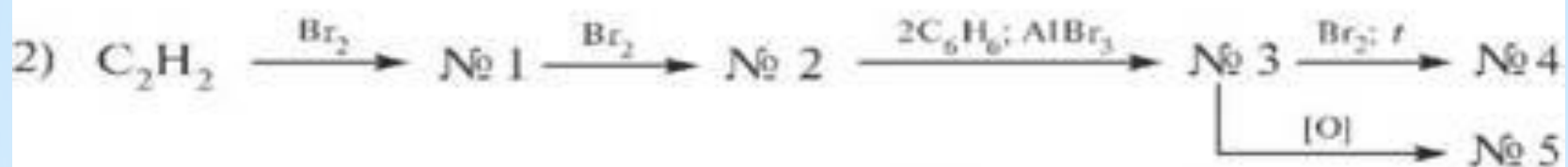
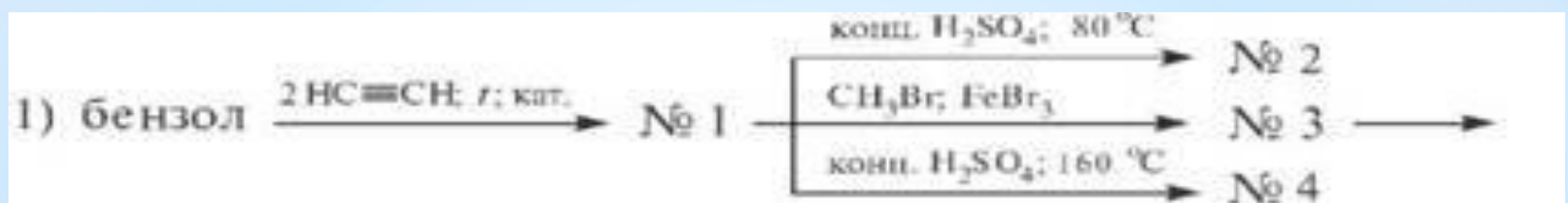


Правила орієнтації в бензеновому ядрі



Вкажіть місця заміщення в сполуках

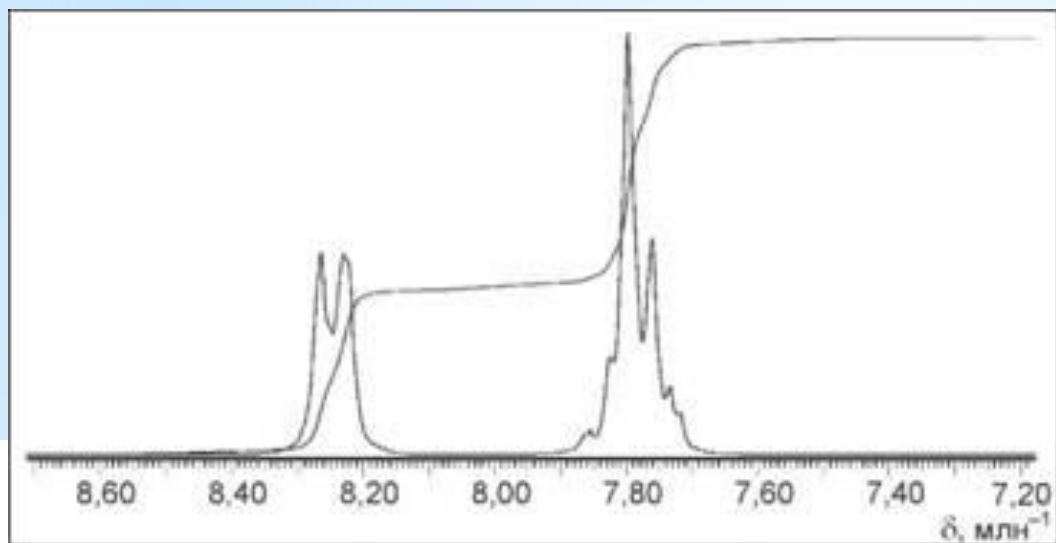




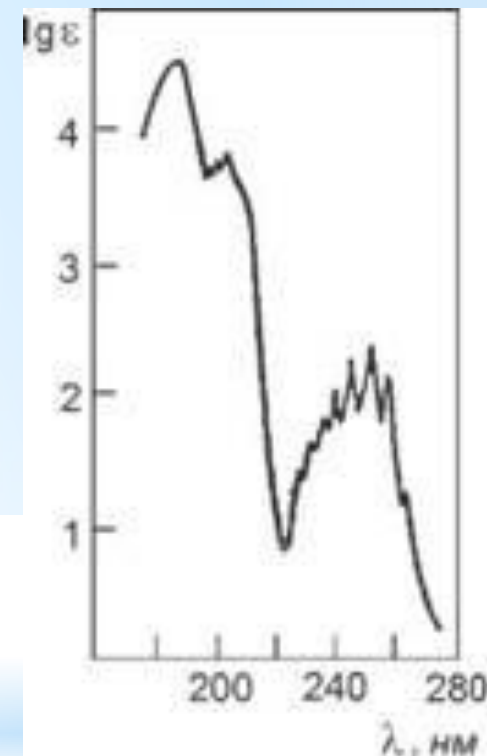


** Дякую за увагу!*

Фізико-хімічні методи ідентифікації

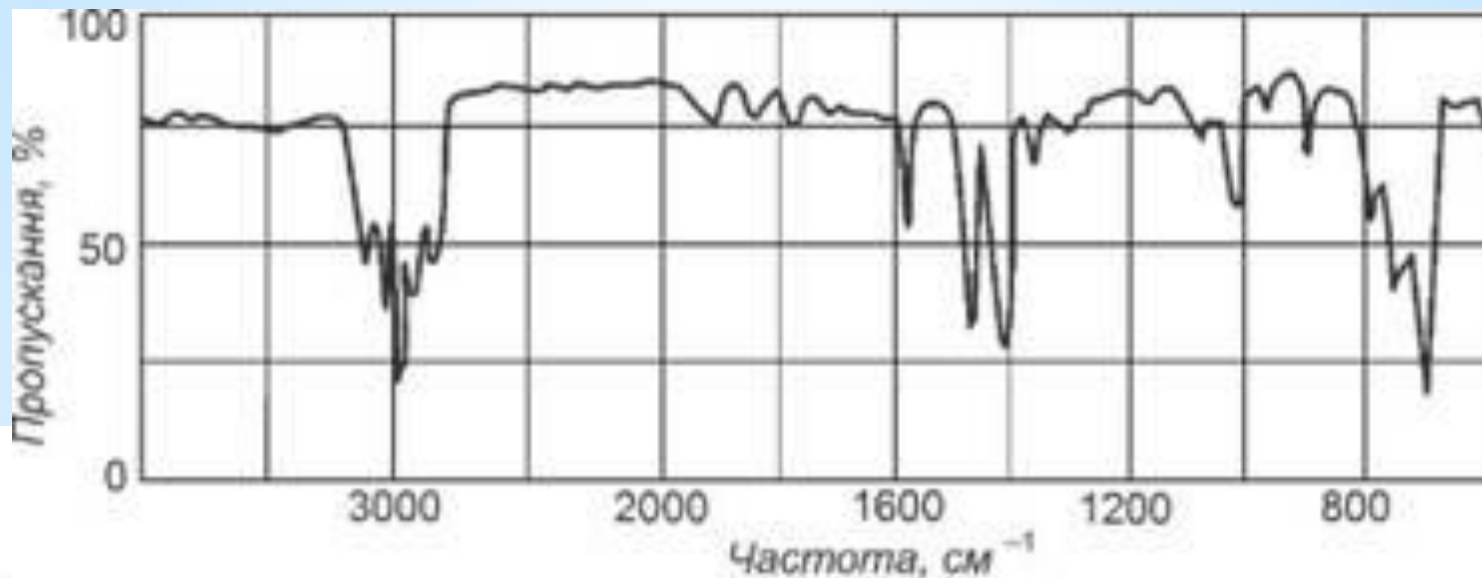


ПМР-спектр
нітробензену



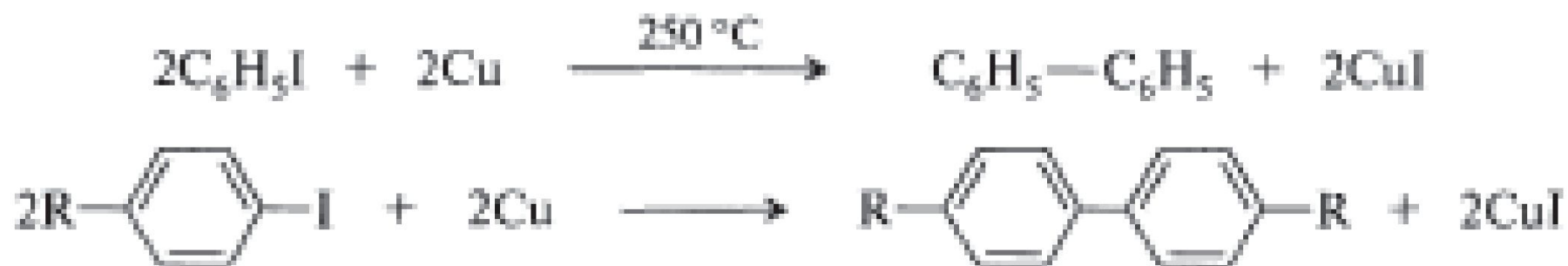
УФ-спектр
бензену

Фізико-хімічні методи ідентифікації

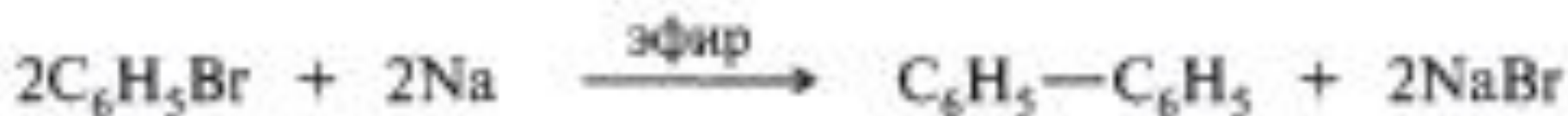


ІЧ-спектр
етилбензену

Реакція Ульмана



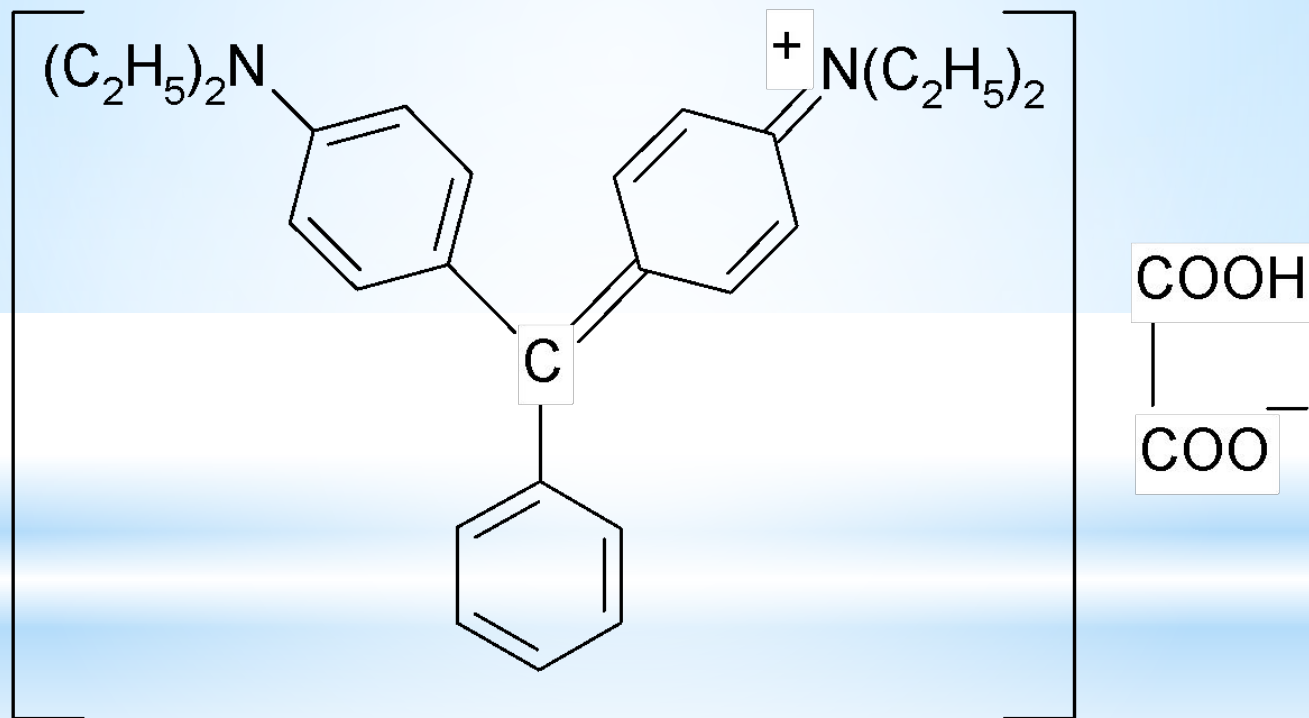
Реакція В'юрца-Фіттіга



Одержання диметил-трифенілметану

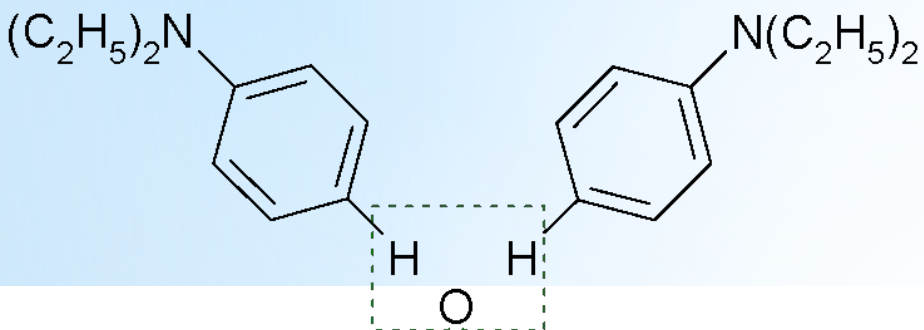


Барвники трифенілметанового ряду.

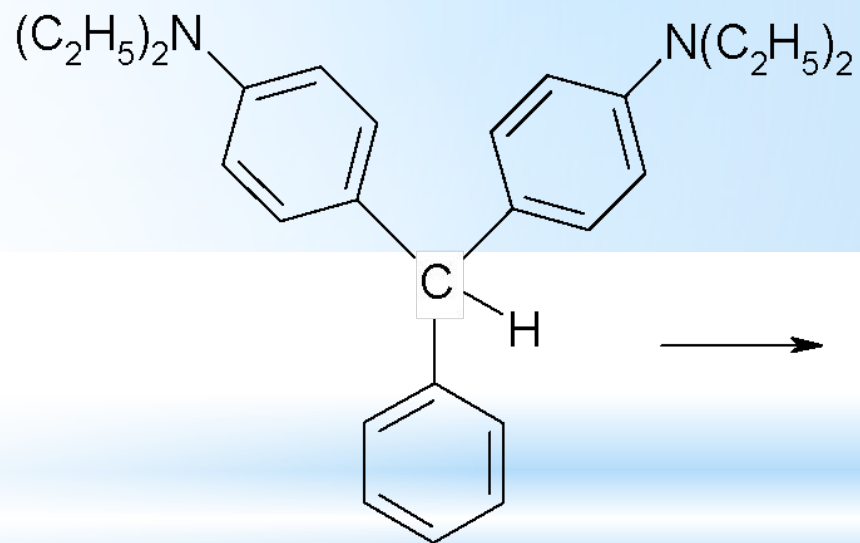
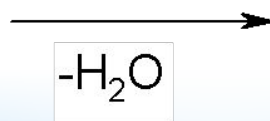


Брильянтовий зелений
(хіноїдна структура)

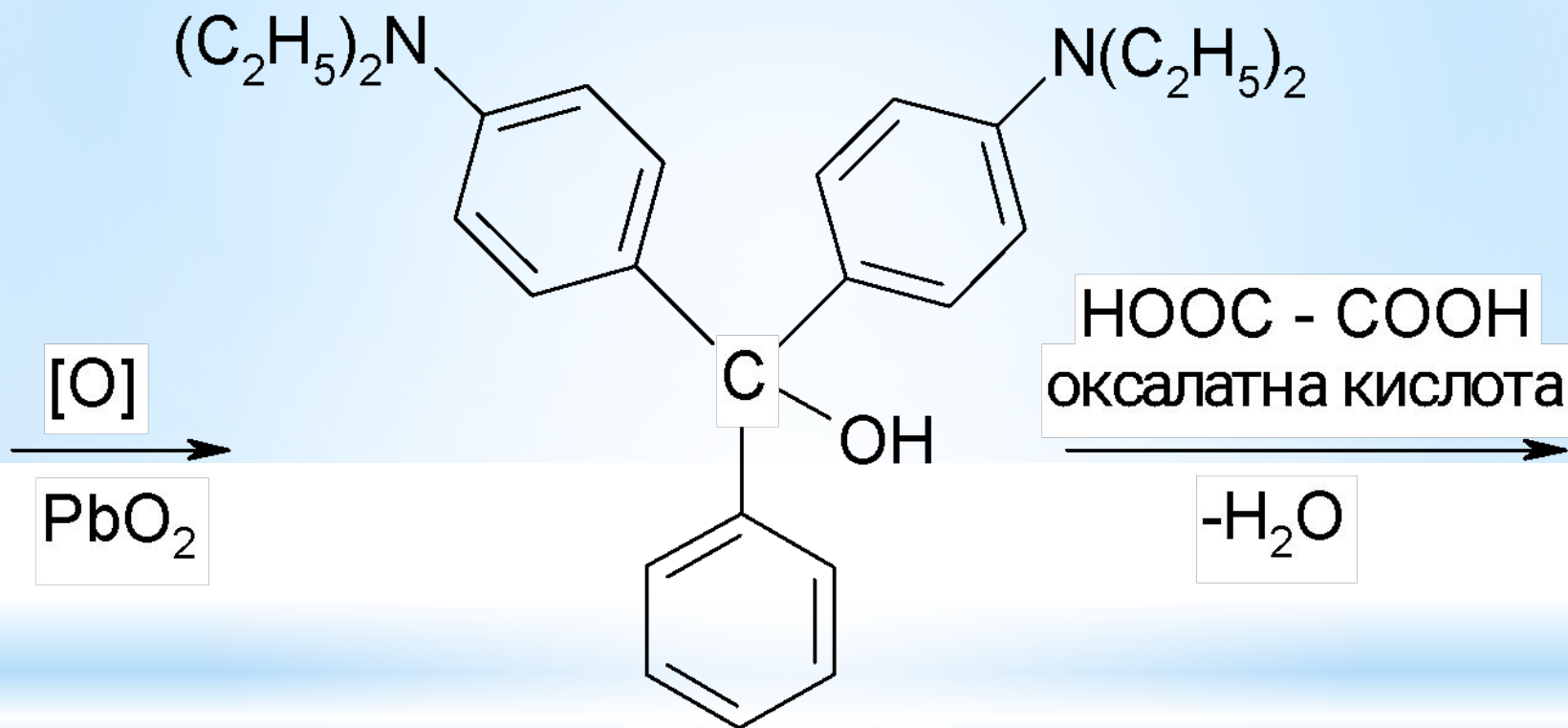
N,N-діетиланілін



бензальдегід

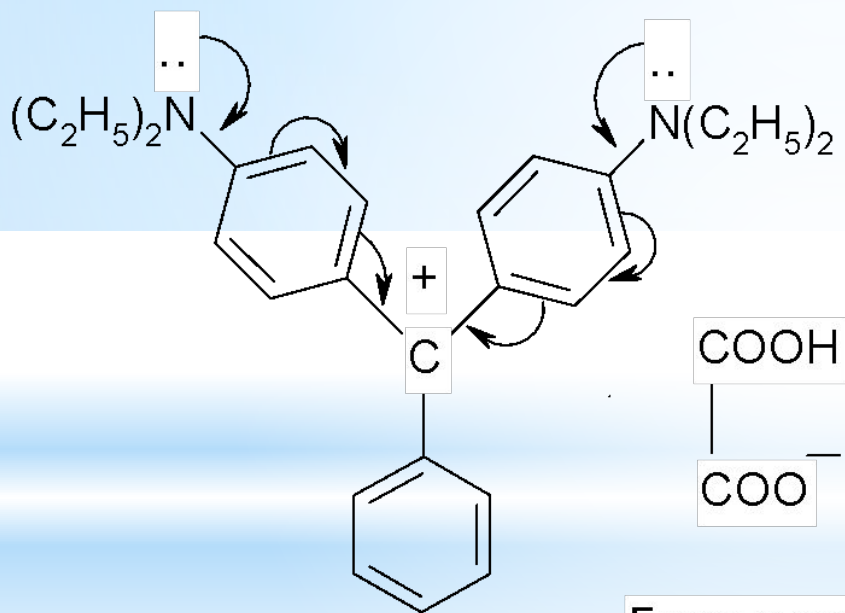


лейкооснова
брильянтового зеленого

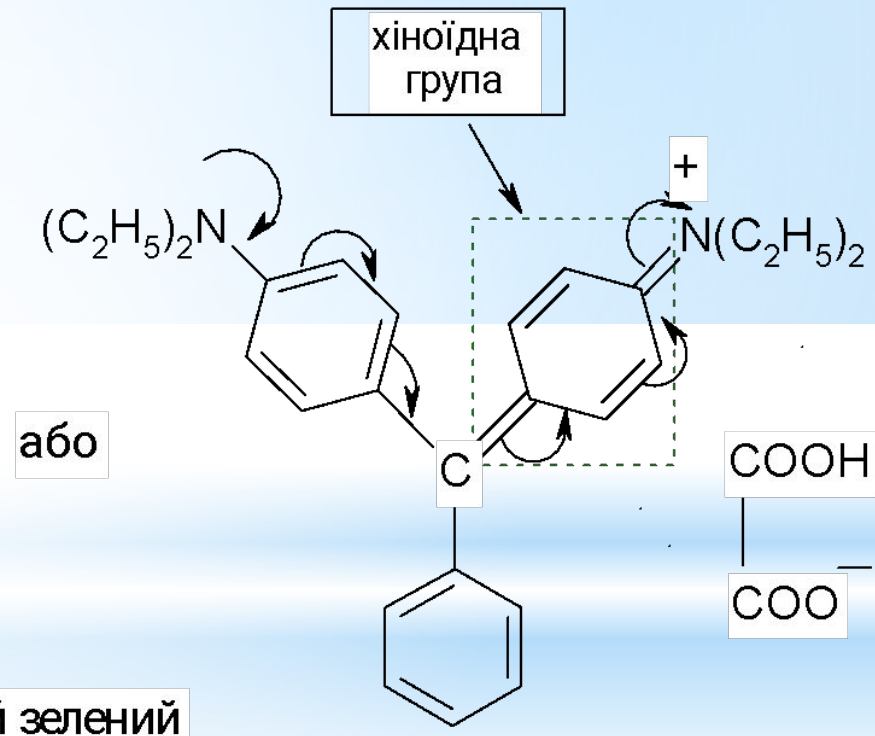


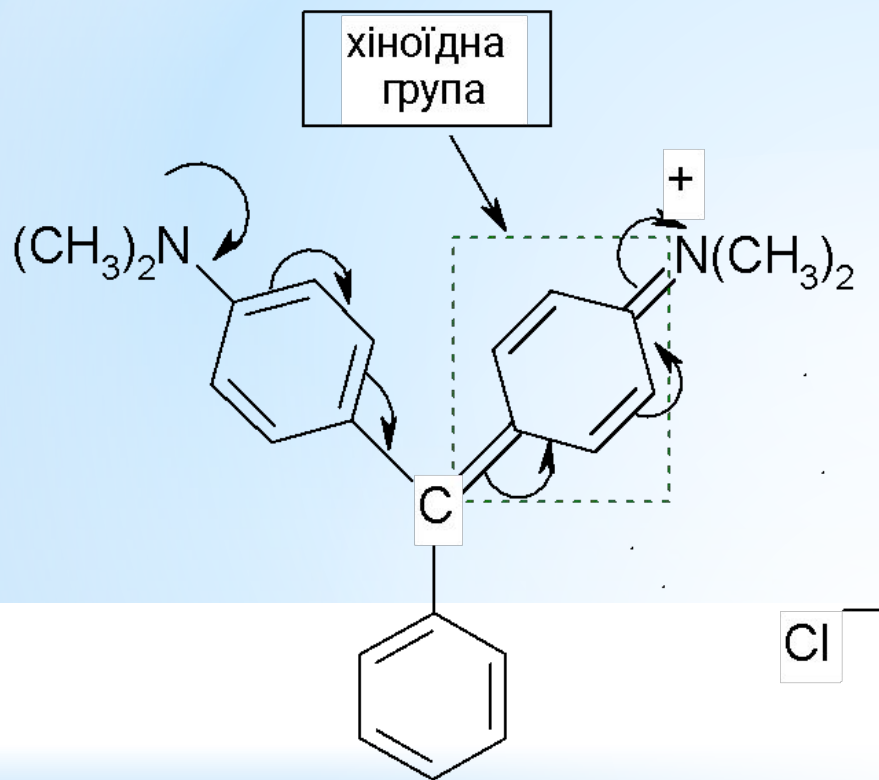
карбінольна основа
брильянтового зеленого

4,4' - біс - (діетиламіно)трифенілкарбінол

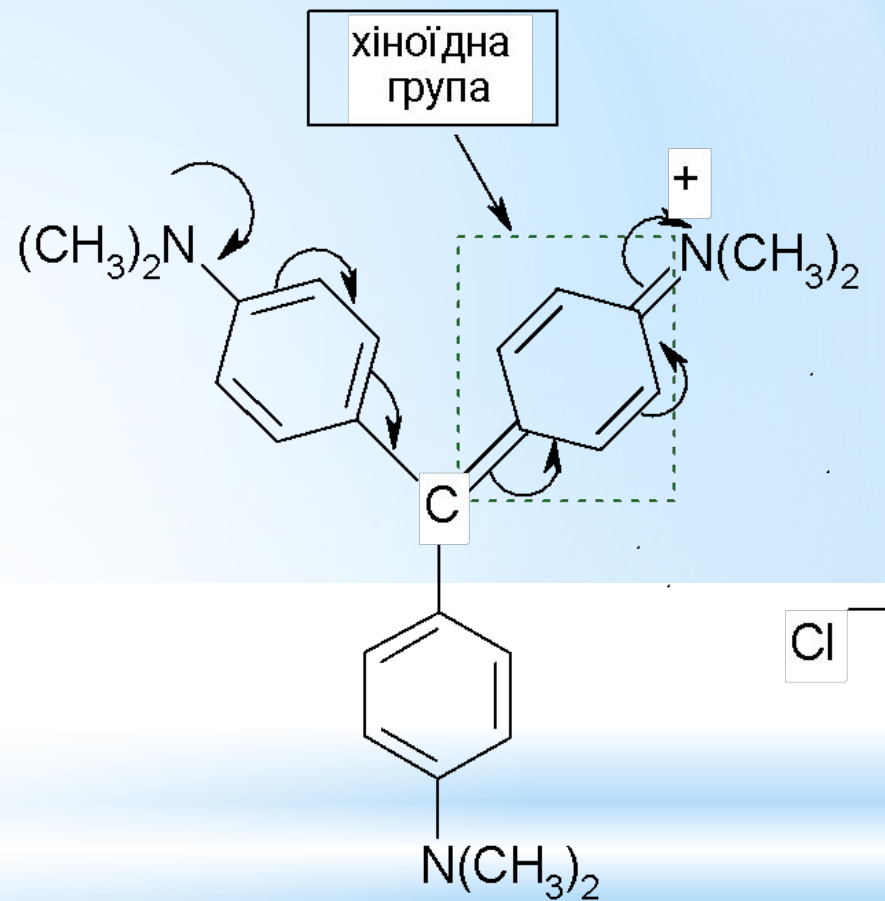


Брильянтовий зелений

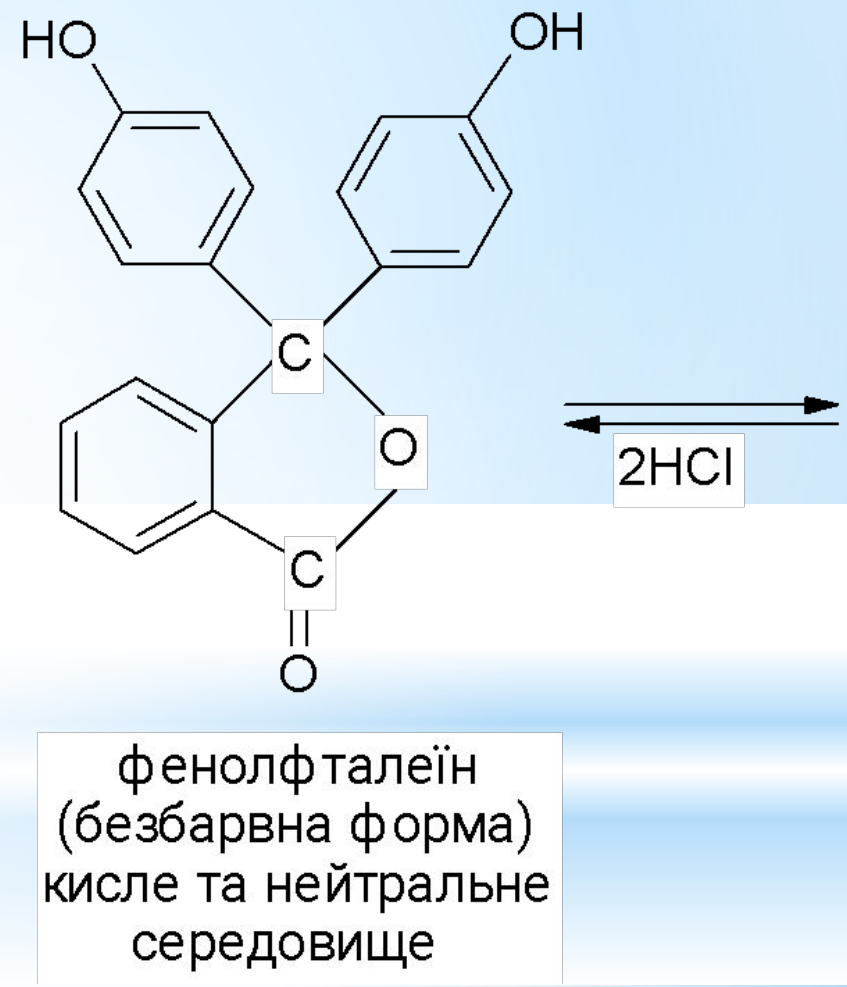
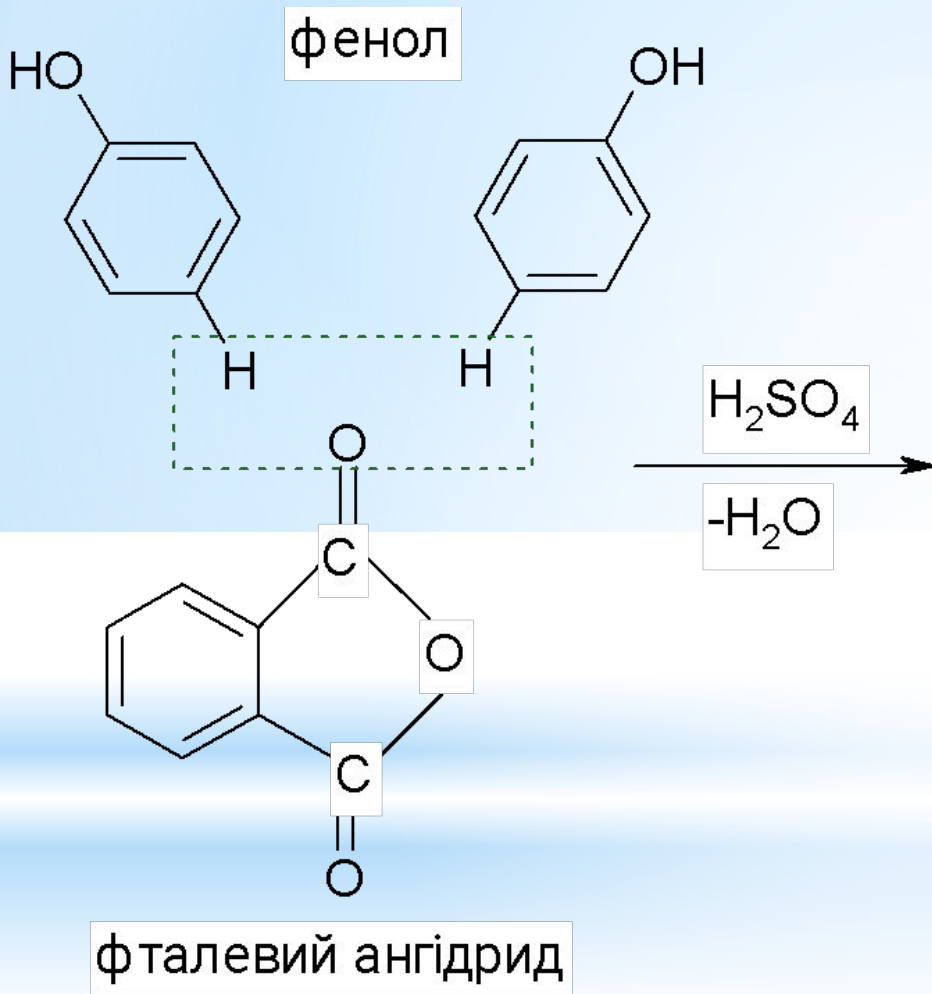


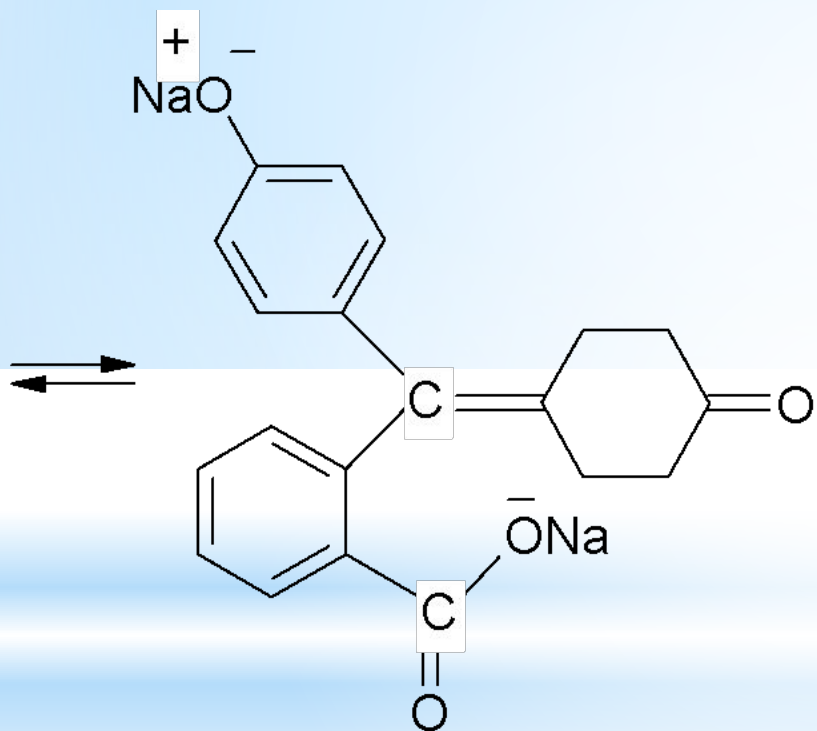


Малахітовий зелений



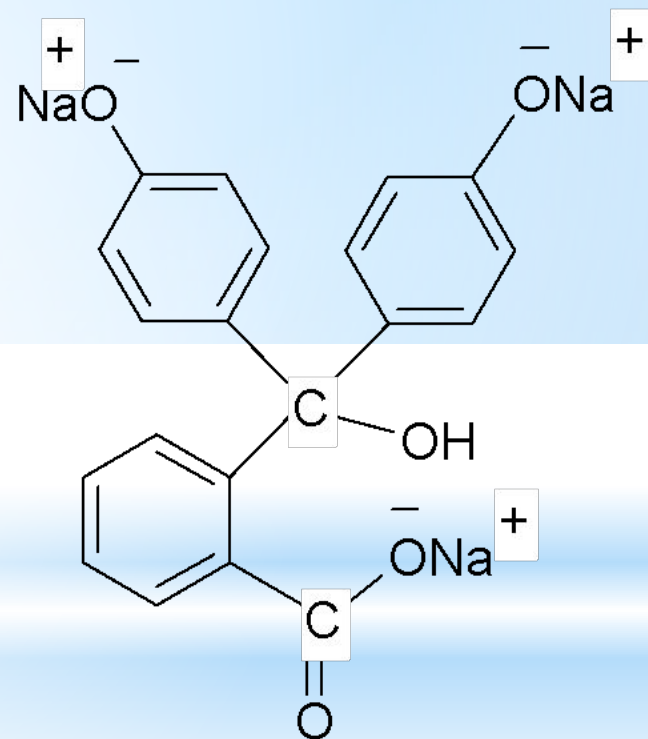
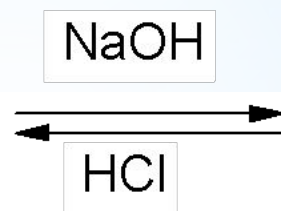
Кристалічний фіолетовий





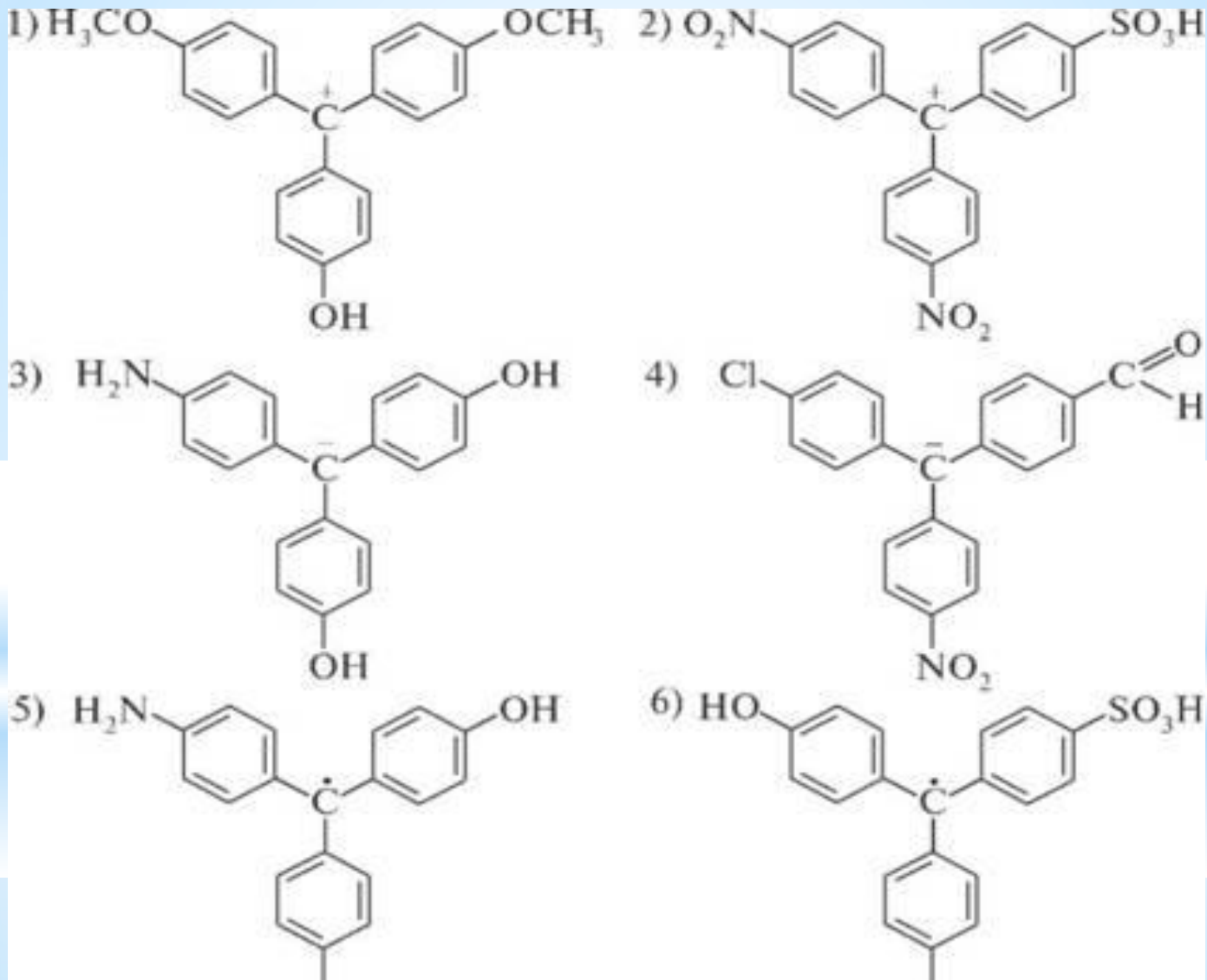
фенолфталеїн

(форма з малиново-червоним забарвленням)
лужне середовище (pH = 8,2 - 10,0)



безбарвна форма
pH > 12

Вкажіть катіон, аніон та радикал трифенілметанового ряду. Поясніть причину їх високої стійкості. Назвіть сполуки і вкажіть, як впливають замісники на їх стабільність





** Дякую за увагу!*