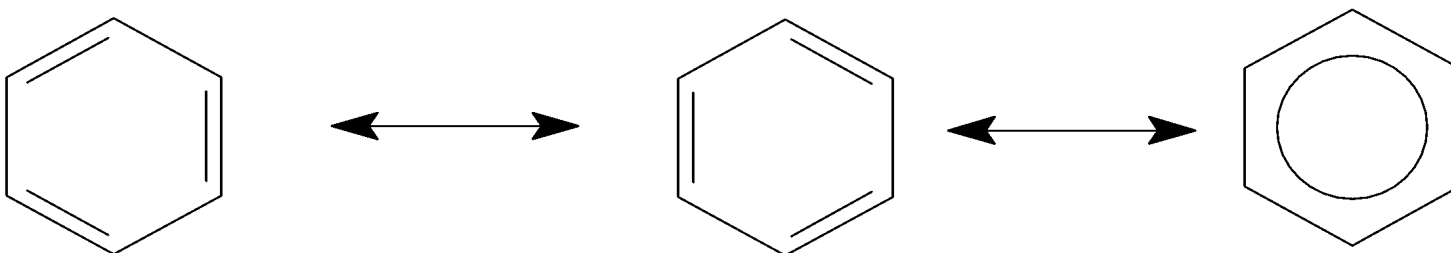


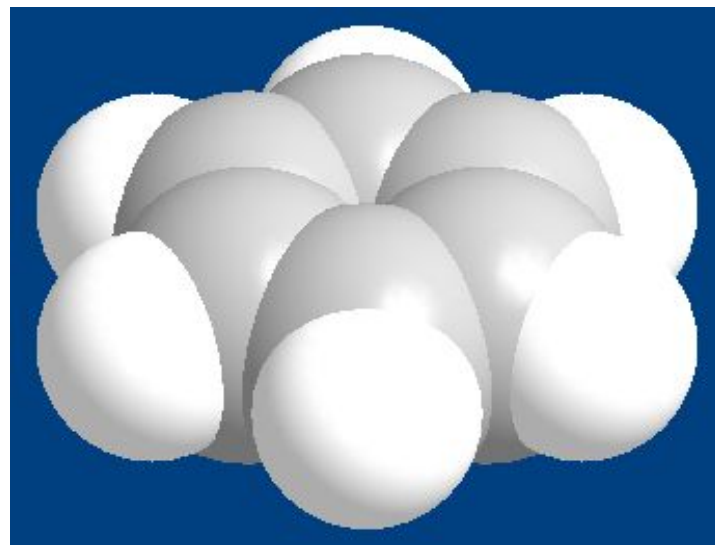
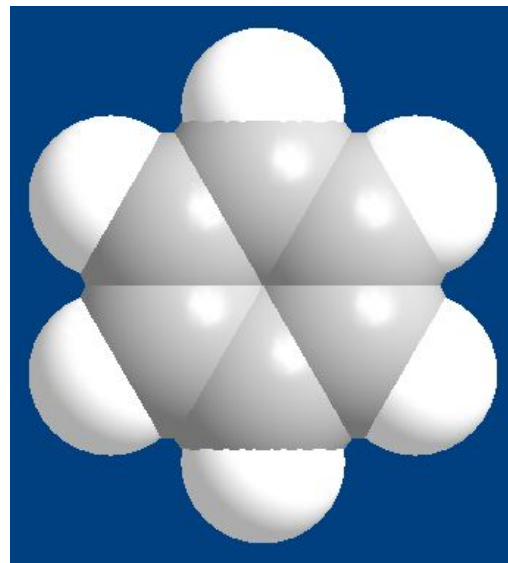
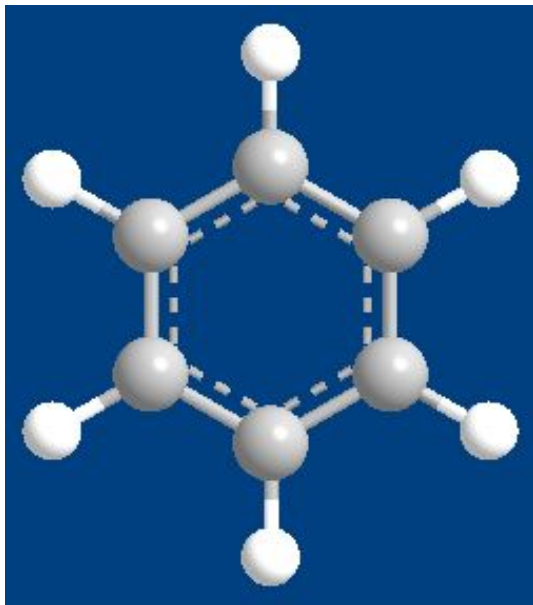
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (АРЕНЫ)

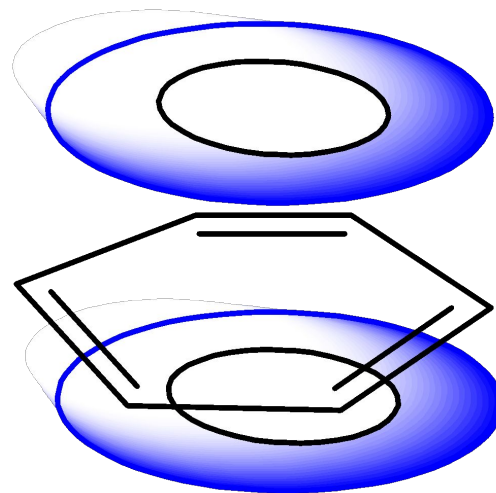
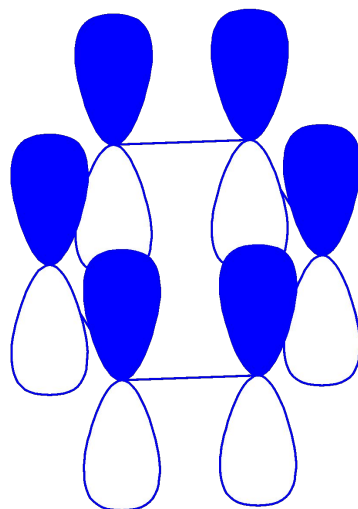
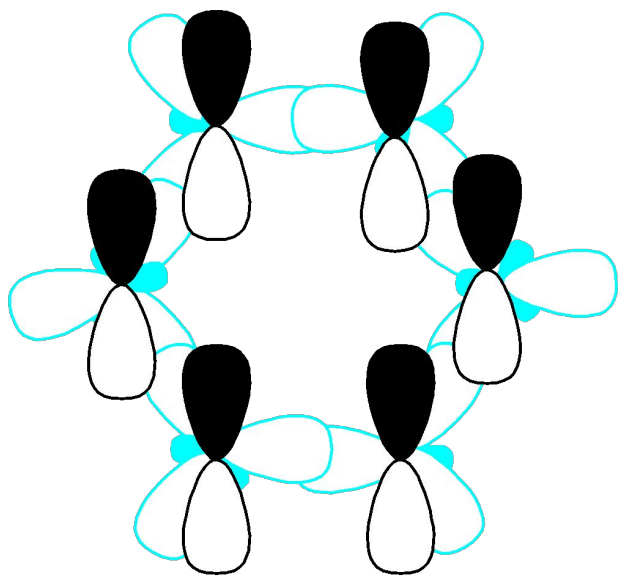
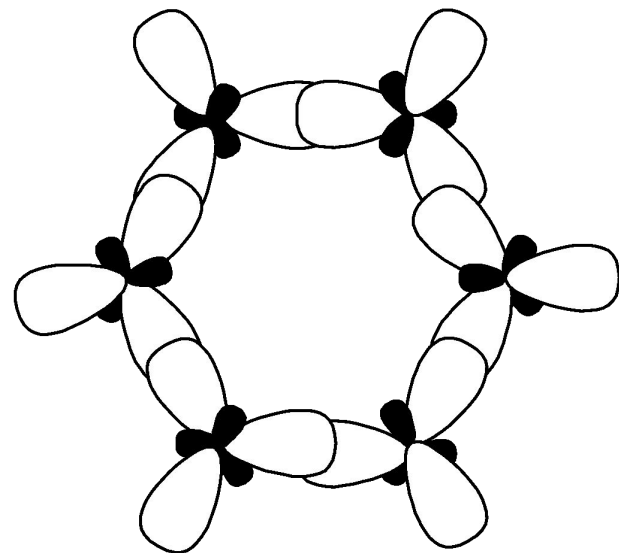
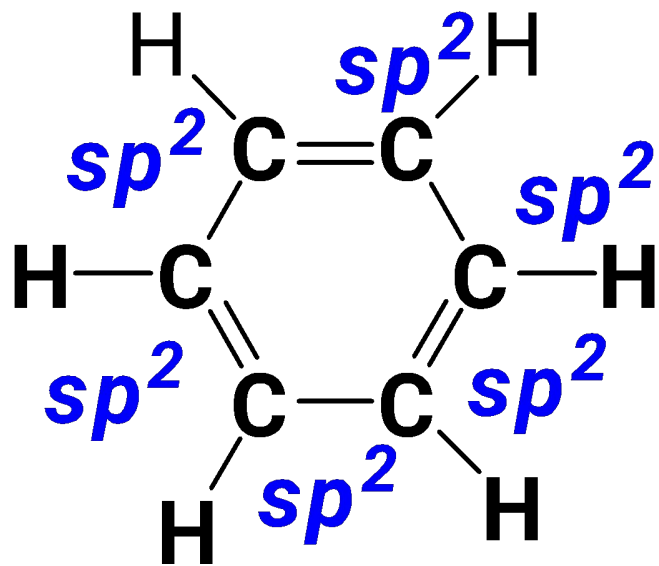
Соединения, которые содержат циклические сопряженные π -электронные системы, удовлетворяющие критериям ароматичности, принято называть **АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**. Первый их представитель – бензол C_6H_6 .



Электронное строение бензола (См. Учебник. С. 188-193).

БЕНЗОЛ





Ароматичность как особое химическое качество характерно не только для бензола. Существуют соединения, не относящиеся к ряду бензола, но обладающие ароматическими свойствами.

Э.Хюккель (1930 г.) сформулировал правило ароматичности:

- **Плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему $(4n+2)$ π -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (т.е. соединения содержащие 2, 6, 10, 14... π -электронов в цикле), являются ароматическими.**

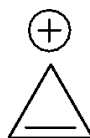
- Соединения, содержащие $4n$ π -электронов в такой сопряженной системе, являются антиароматическими.
- Соединения, в которых отсутствует система сопряженных двойных связей, называют неароматической.

Ароматические:

$$4n+2$$

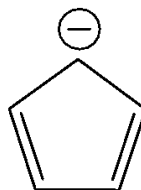
Число электронов,
участвующих в
сопряжении

$$n=0$$



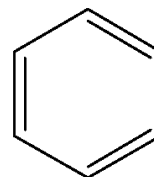
2

$$n=1$$



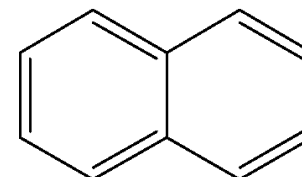
6

$$n=1$$



6

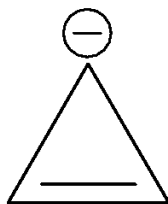
$$n=2$$



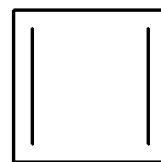
10

Антиароматические:

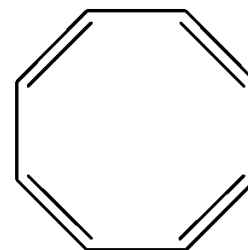
**Число электронов,
участвующих в
сопряжении**



4

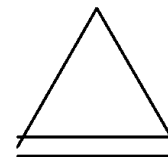
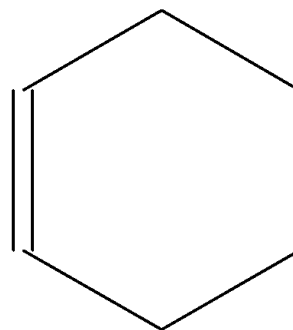
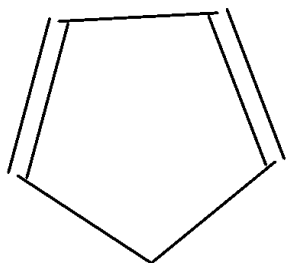
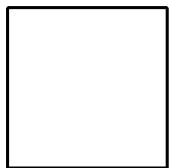


4



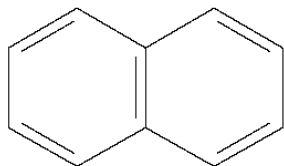
8

Неароматические:



Конденсированные арены

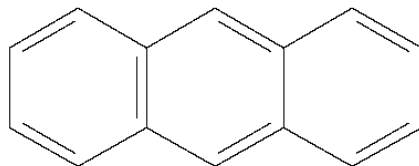
АЦЕНОВЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРЕНЫ



нафталин

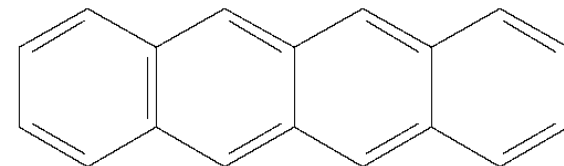
Энергия
сопряжения
(кДж/моль)

255



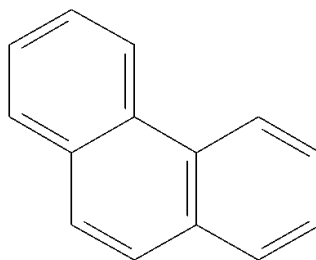
антрацен

347



тетрацен

АНГУЛЯРНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРЕНЬ

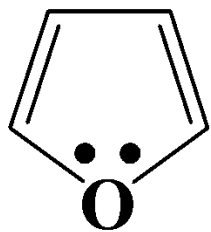


Энергия
сопряжения
(кДж/моль)

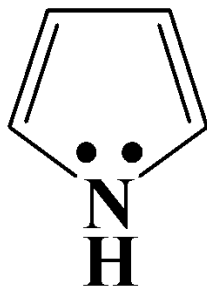
380

фенантрен

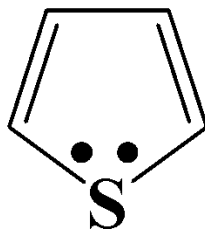
Гетероциклические соединения



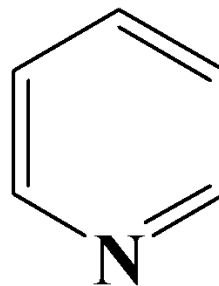
фуран



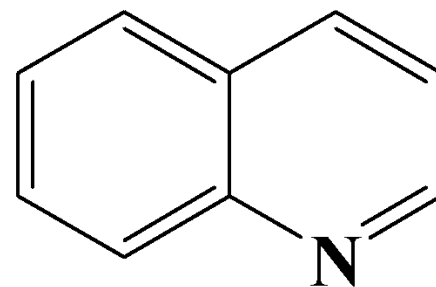
пиррол



тиофен

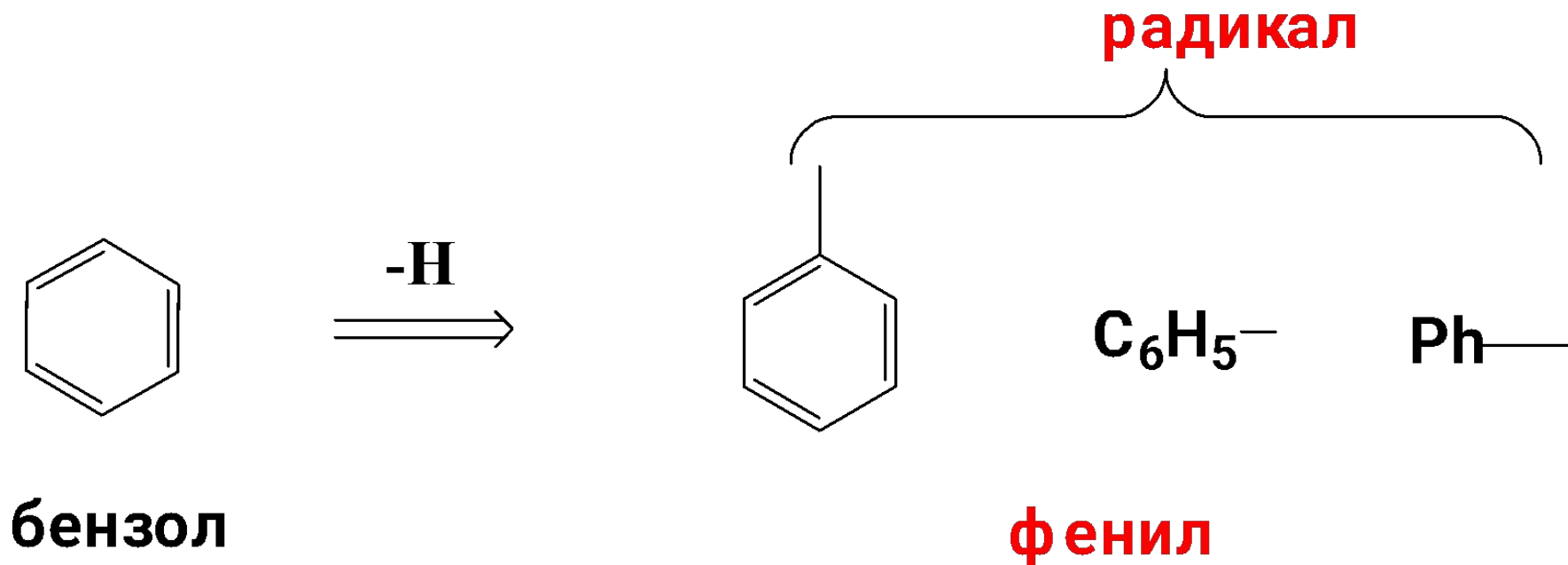


пиридин

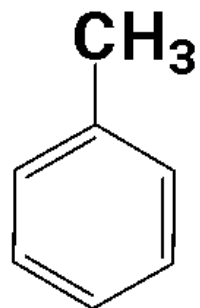


хинолин

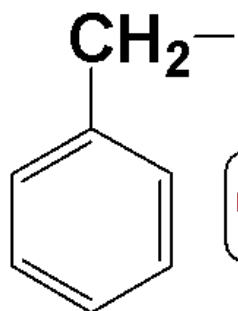
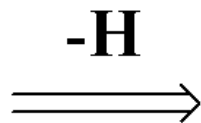
Изомерия и номенклатура аренов ряда бензола $C_n H_{2n-6}$, $n=6, 7, \dots$



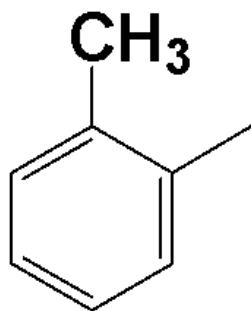
радикалы



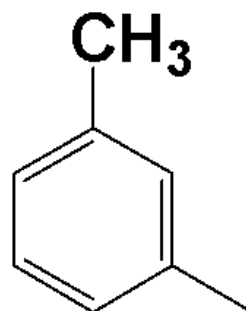
толуол



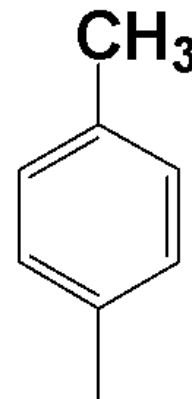
бензил



o-ТОЛИЛ



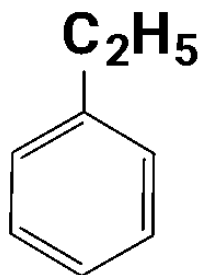
m-ТОЛИЛ



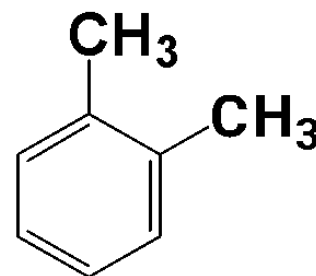
p-ТОЛИЛ



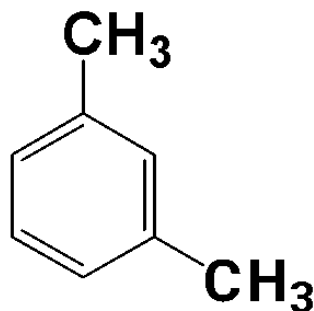
Изомеры C_8H_{10}



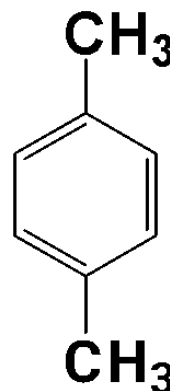
этилбензол



o-ксилол
1,2-диметилбензол

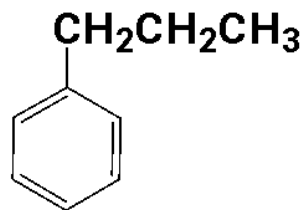


m-ксилол
1,3-диметилбензол

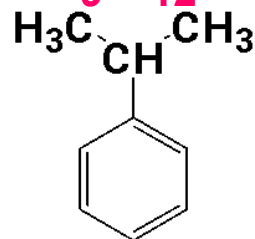


p-ксилол
1,4-диметилбензол

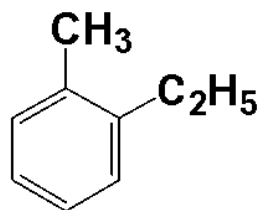
Изомеры C_9H_{12}



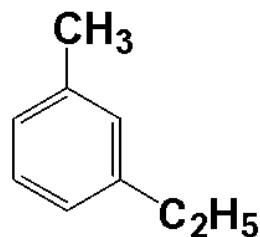
пропилбензол



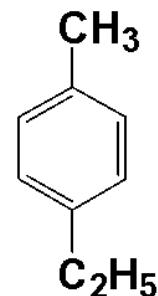
изопропилбензол
кумол



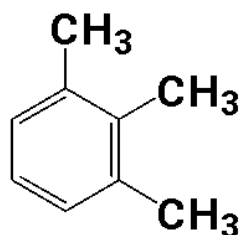
o-метилэтилбензол
2-этилтолуол



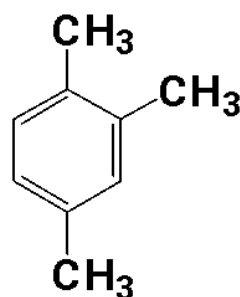
m-метилэтилбензол
3-этилтолуол



p-метилэтилбензол
4-этилтолуол



1,2,3-триметилбензол

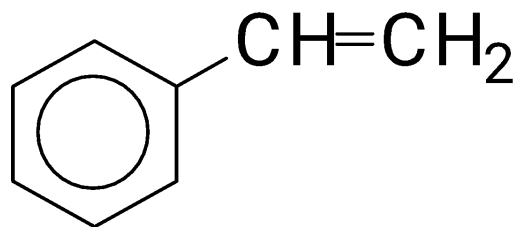


1,2,4-триметилбензол
псевдокумол

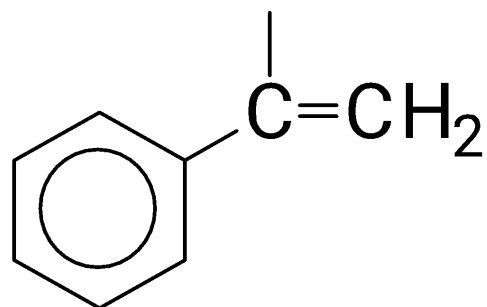


1,3,5-триметилбензол
мезитилен

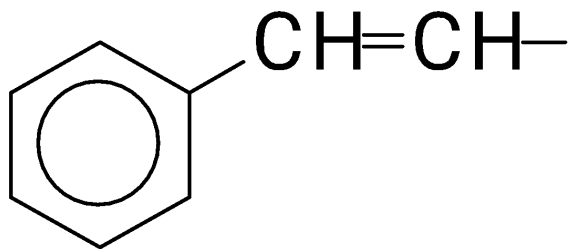
Ненасыщенные арены



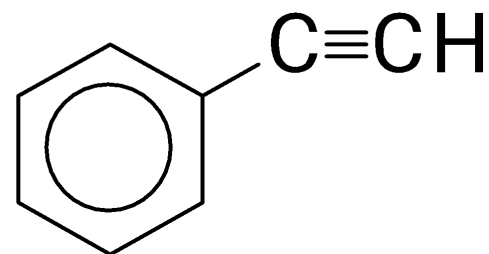
стирол
винилбензол



α-фенивинил



β-фенивинил



фенилацетилен

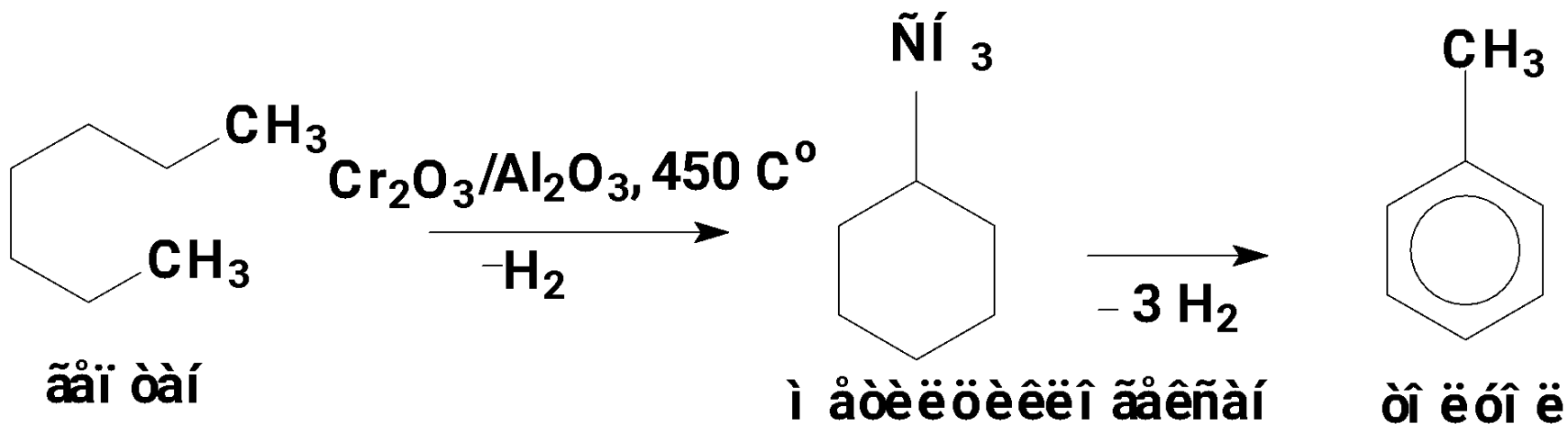
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

- Ряд промышленных способов основан на переработке угля и нефти.
- Из 1 т угля в процессе коксования получают:

<u>Продукт</u>	<u>Количество(кг)</u>
<i>Каменноугольной смолы</i>	55
<i>бензола</i>	0,9
<i>нафталина</i>	2,3
<i>толуола</i>	0,2
<i>ксилолов</i>	0,045

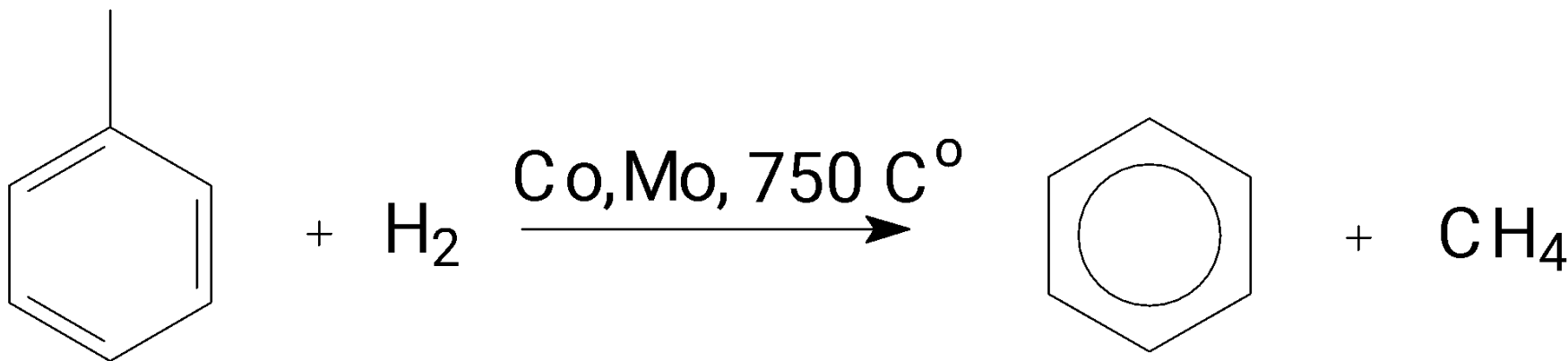
1. Ароматизация нефти

Нефть состоит в основном из алифатических и алициклических углеводородов, поэтому для получения аренов разработаны способы ароматизации нефти, которые включают процессы циклизации и дегидрирования, протекающие над специальными катализаторами.



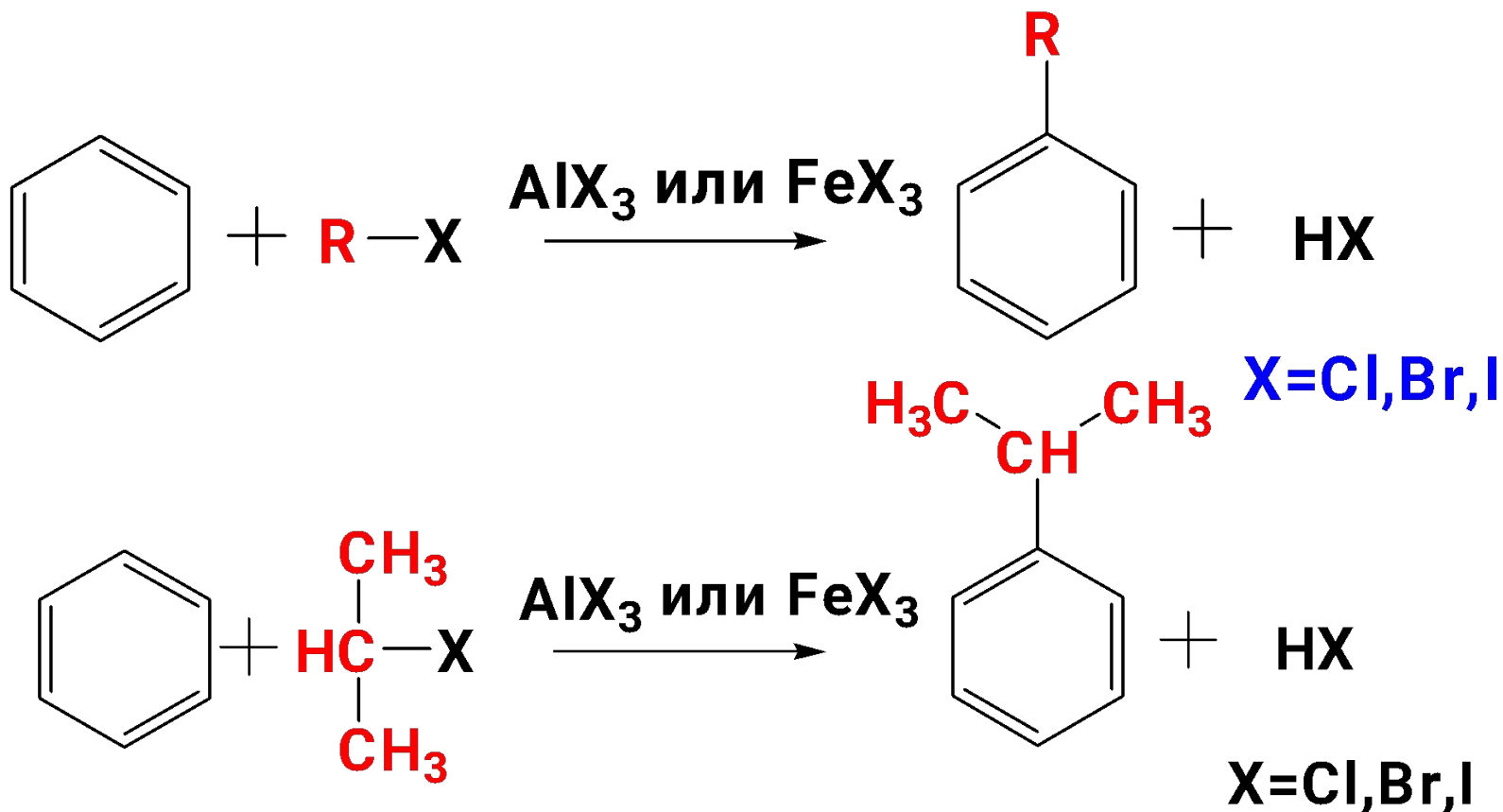
Гидродезметилирование :

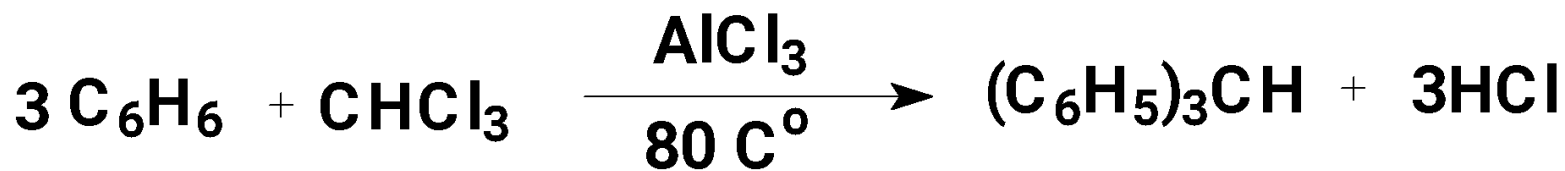
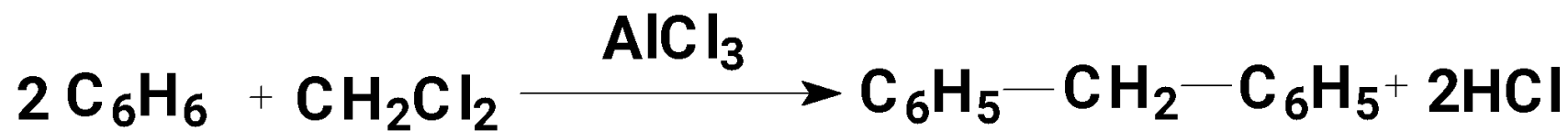
Потребность в бензоле больше, чем в толуоле, поэтому разработан процесс получения бензола из толуола – гидродезметилирование :



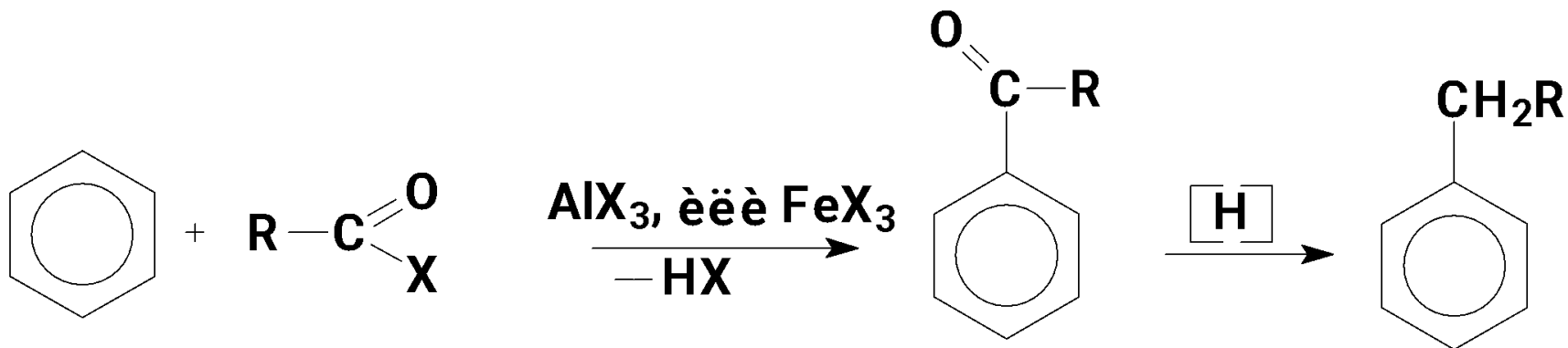
2. Получение алкилбензолов

2.1. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:

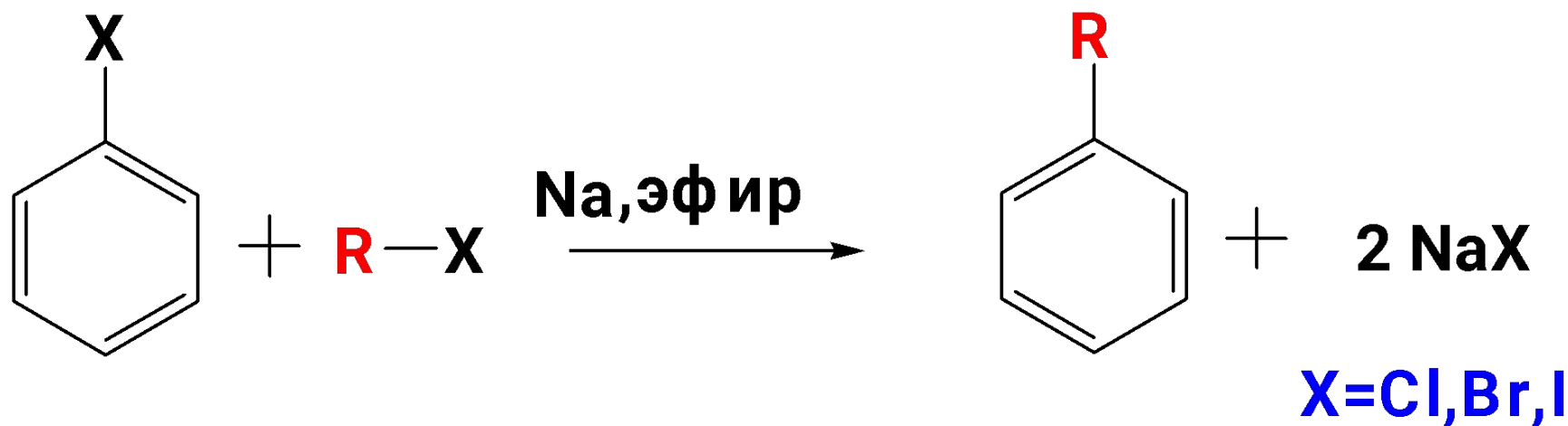




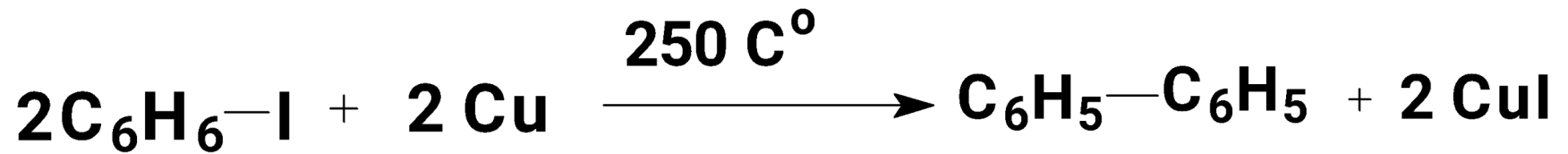
2.2. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу и восстановление:



2.3. Реакция Вюрца-Фиттига



2.4. Реакция Ульмана



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для аренов характерны:

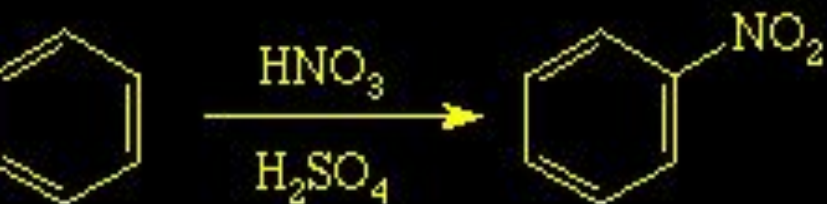
- Реакции электрофильного замещения (S_E).
- Реакции бензола с нарушением ароматической системы.
- Реакции боковых цепей в алкилбензолах.

- Несмотря на высокую степень ненасыщенности аренов, для них не характерны реакции присоединения, свойственные алкенам и алкинам.
- **Ненасыщенный характер бензола не выявляется с помощью обесцвечивания бромной воды или реакцией Вагнера.** Наличие высокой энергии сопряжения ароматической системы кольца обуславливает его устойчивость, поэтому арены вступают предпочтительно в реакции с сохранением ароматичности, т. е. реакции замещения.

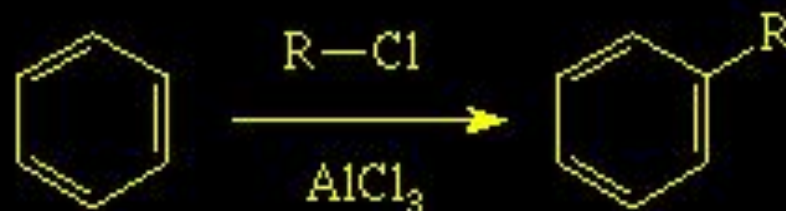
Основные реакции замещения:

Electrophilic Aromatic Substitution

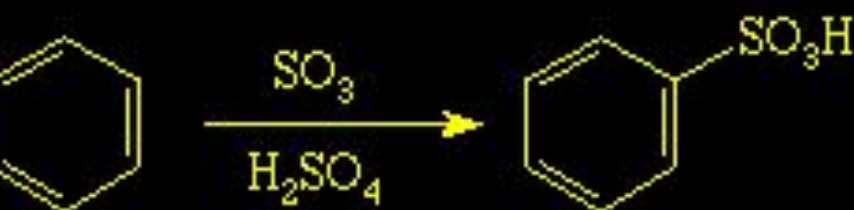
Нитрование



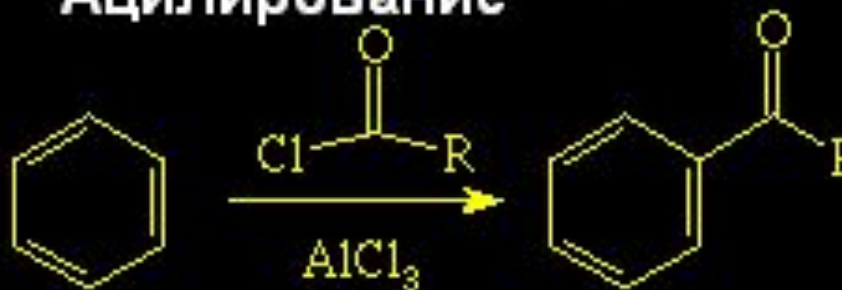
Алкилирование



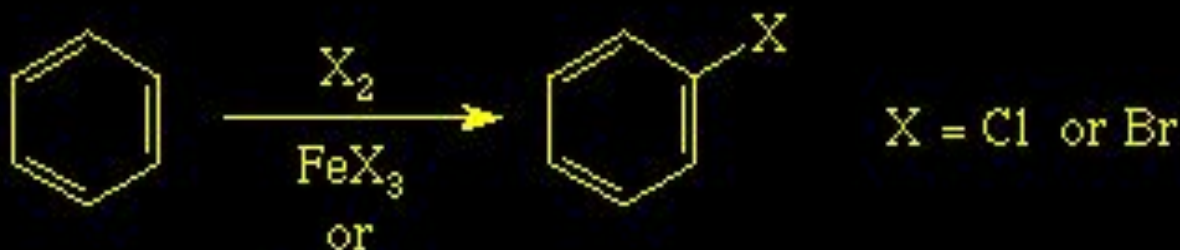
Сульфирование



Ацилирование



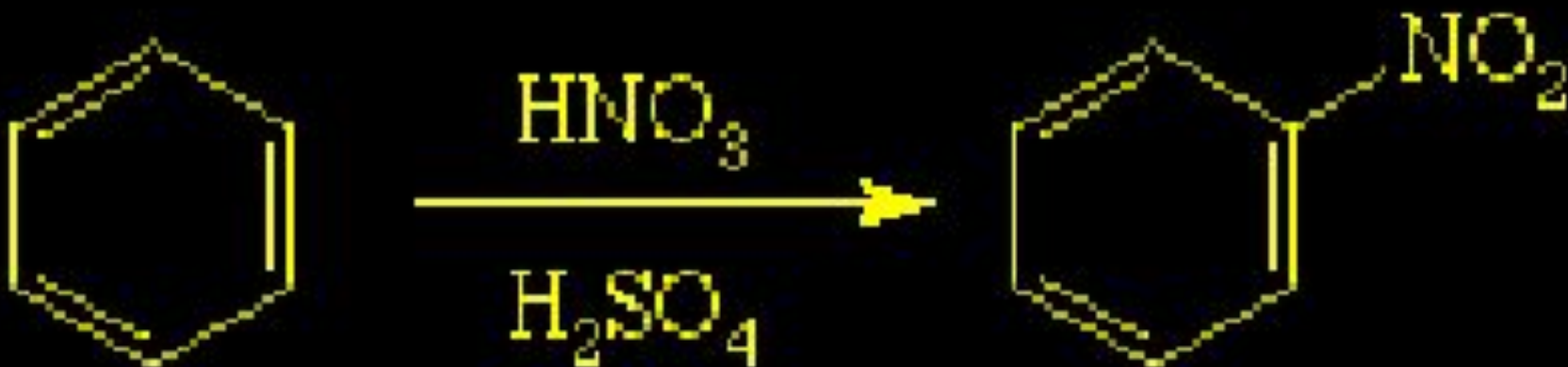
Галогенирование



- Реакции галогенирования, нитрования и сульфирования осуществляются почти со всеми ароматическими соединениями,
- алкилирования и ацилирования – только с соединениями, не содержащими электроноакцепторных заместителей в кольце.

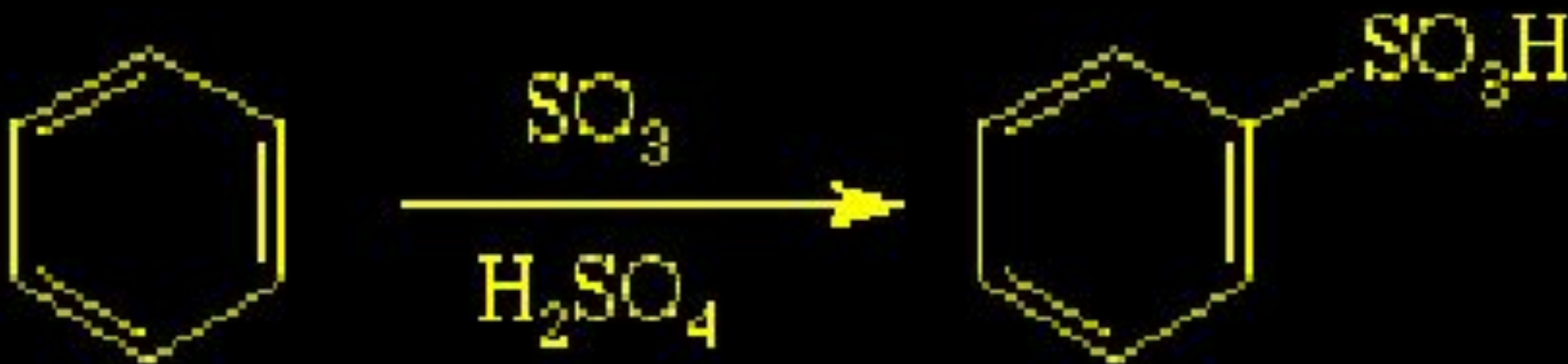
Основные реакции замещения:

Нитрование



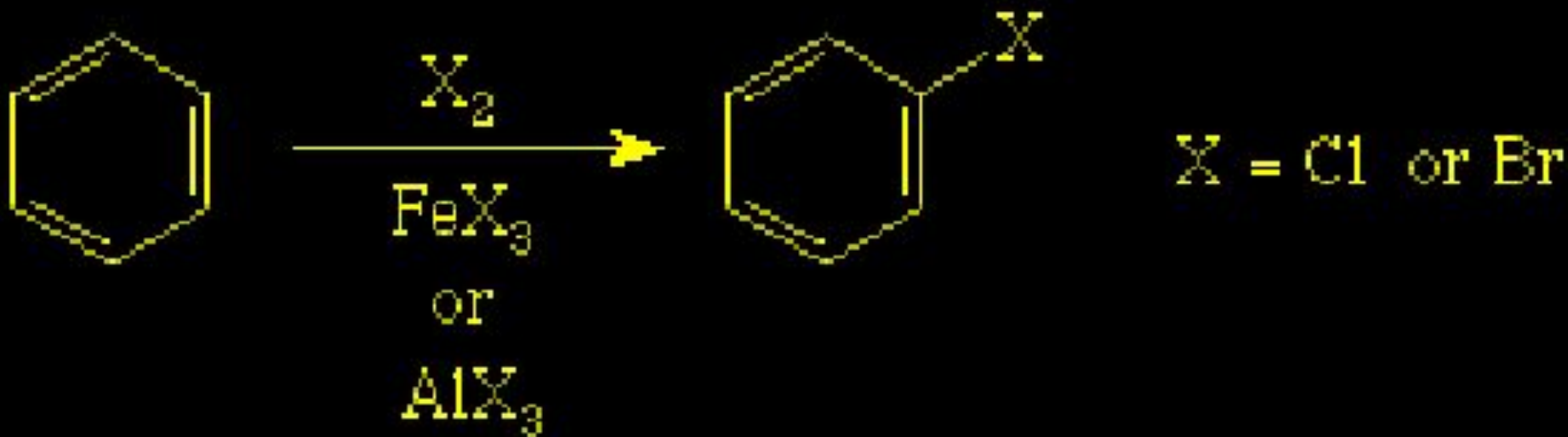
Основные реакции замещения:

Сульфирование



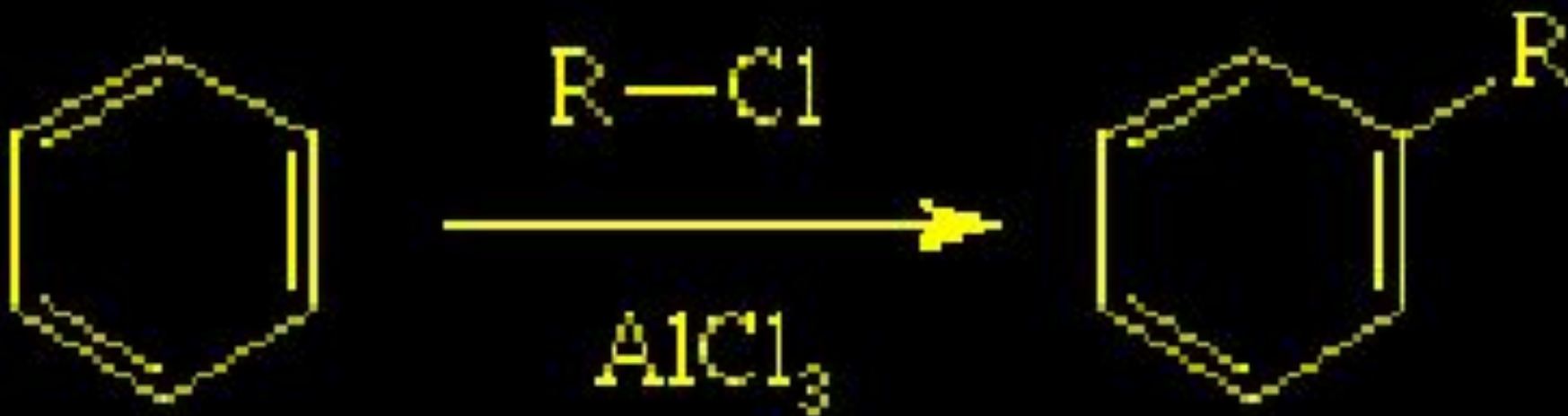
Основные реакции замещения:

Галогенирование



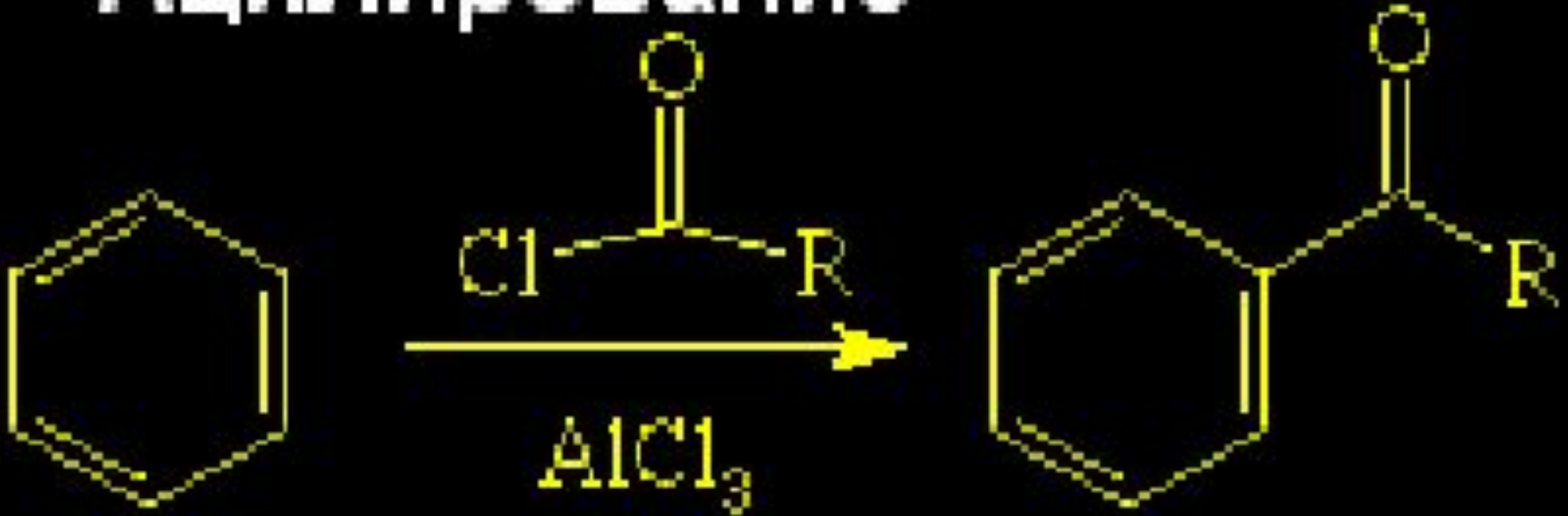
Основные реакции замещения:

Алкилирование



Основные реакции замещения:

Ацилирование



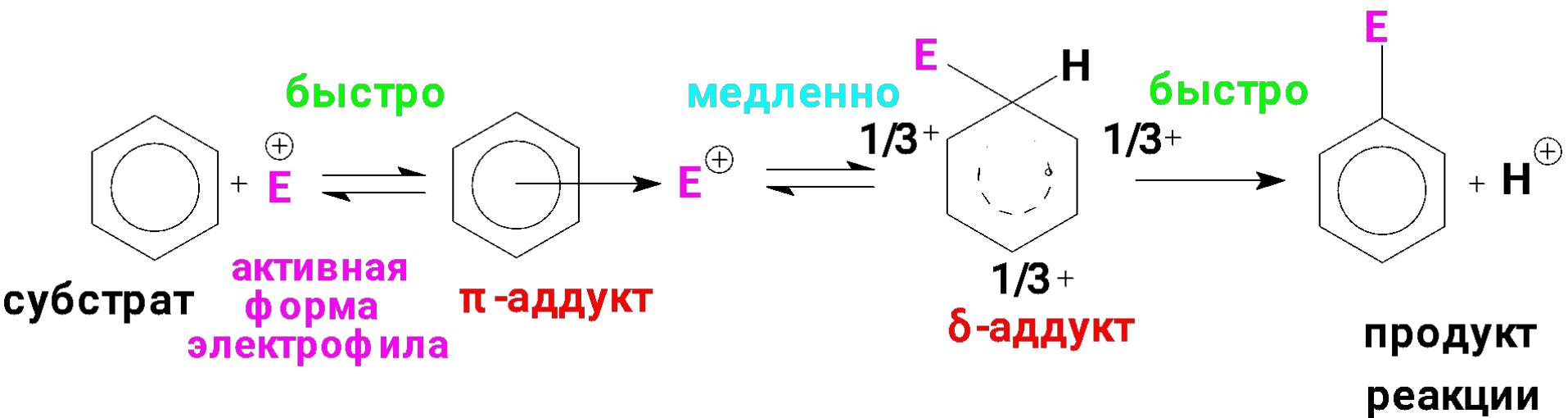
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_E).

(См. Учебник. С. 195-199).

Стадии реакции:

- 1. Активация реагента**
- 2. Стадия электрофильной атаки:**
 - а) образование π -аддукта;**
 - б) образование σ -аддукта.**
- 3. Стадия отщепления протона.**

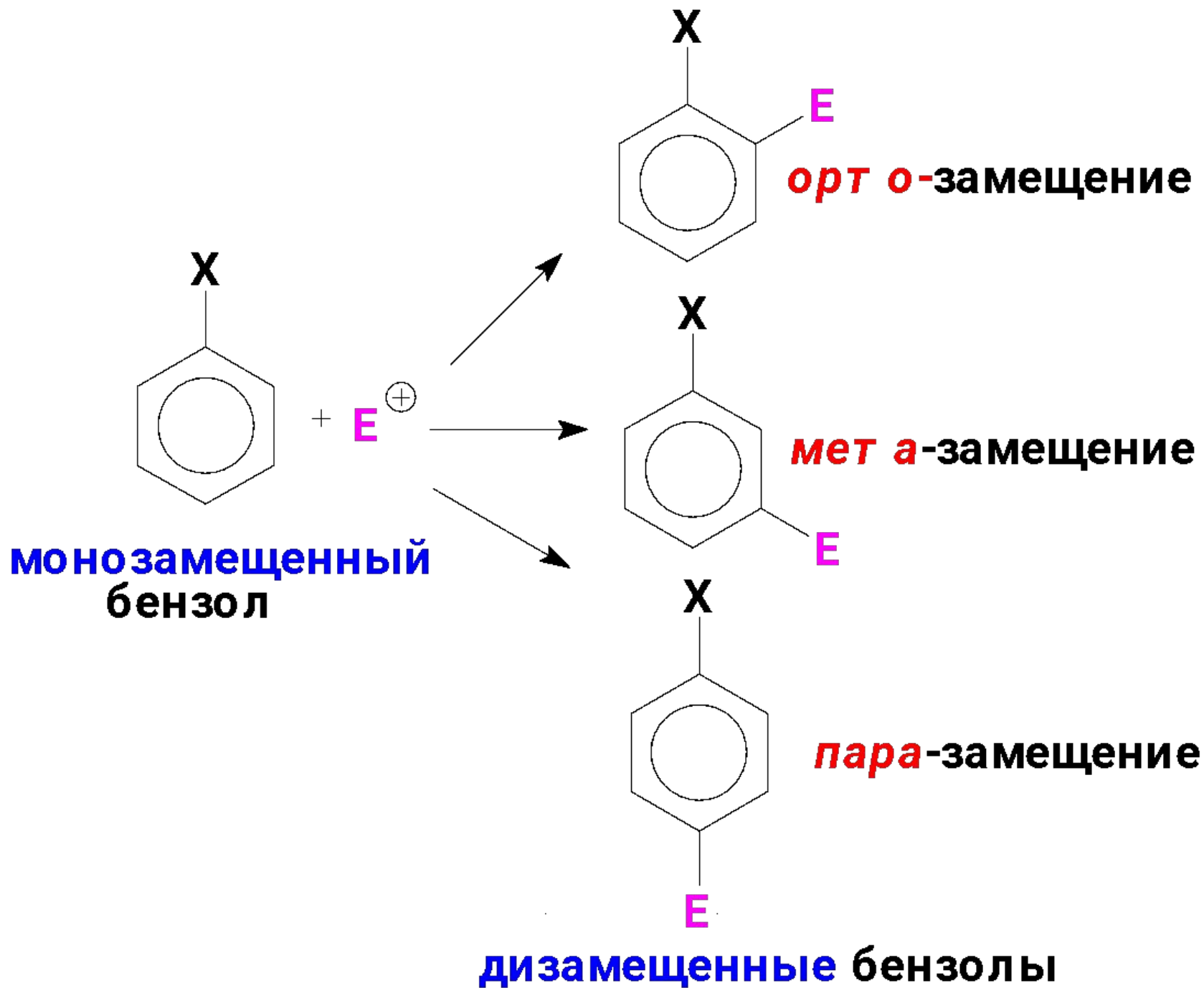
МЕХАНИЗМ (S_E).



ЗАМЕСТИТЕЛИ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ SE (См. Учебник. С. 199-206).

Заместители в бензольном кольце нарушают равномерность распределения π -электронного облака и оказывают влияние на его реакционную способность.

Если бензольное кольцо содержит заместитель X, то положения, остающиеся свободными, неравноценны. В общем случае замещение H в монозамещенных бензолах может протекать в трёх направлениях:



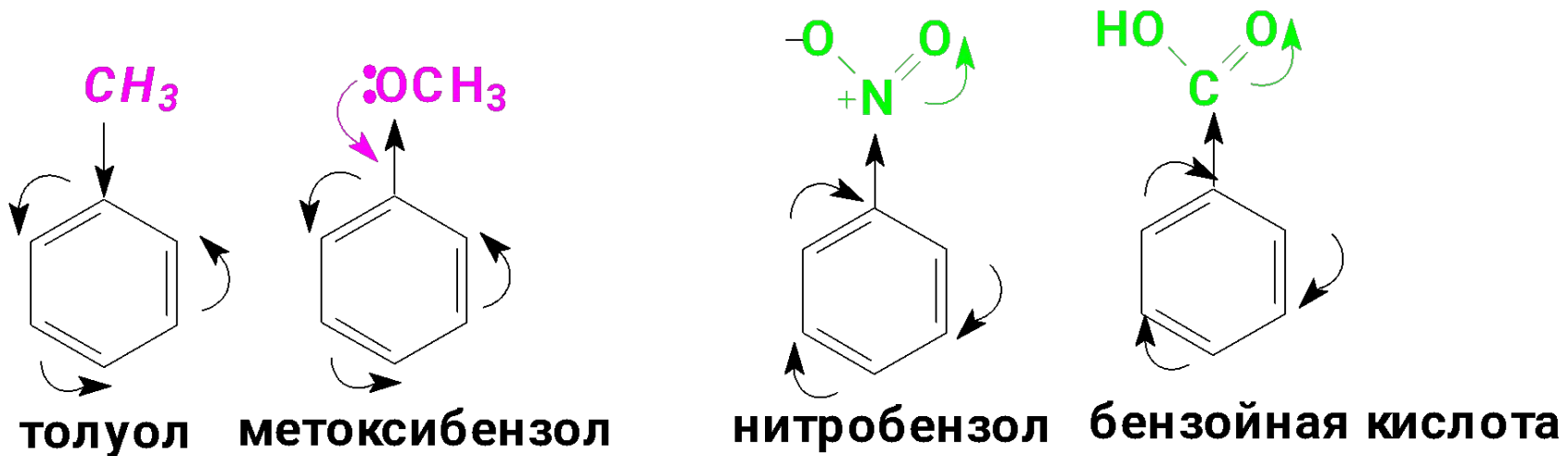
- При рассмотрении таких реакций надо решать два важных вопроса:
- Какие изомеры преимущественно образуются в результате замещения, т.е. каково ориентирующее влияние X?
- В каком случае выше скорость реакции: в бензоле C_6H_6 или в замещенном бензоле C_6H_5X , то есть какова относительная реакционная способность?

Правила ориентации в монозамещенных аренах

- По влиянию на ориентацию в S_E реакциях все заместители делятся, на *орто-*, *пара-* и *мета-*ориентанты, при этом заместители в бензольном кольце по отношению к реакциям S_E в бензоле могут выступать как активирующие и дезактивирующие.

- Ориентирующее влияние заместителей обусловлено их электронными эффектами (**статический фактор**) и стабильностью промежуточно образующихся аренониевых ионов σ -аддуктов (**динамический фактор**).

Статический фактор отражает распределение электронной плотности в молекуле субстрата.

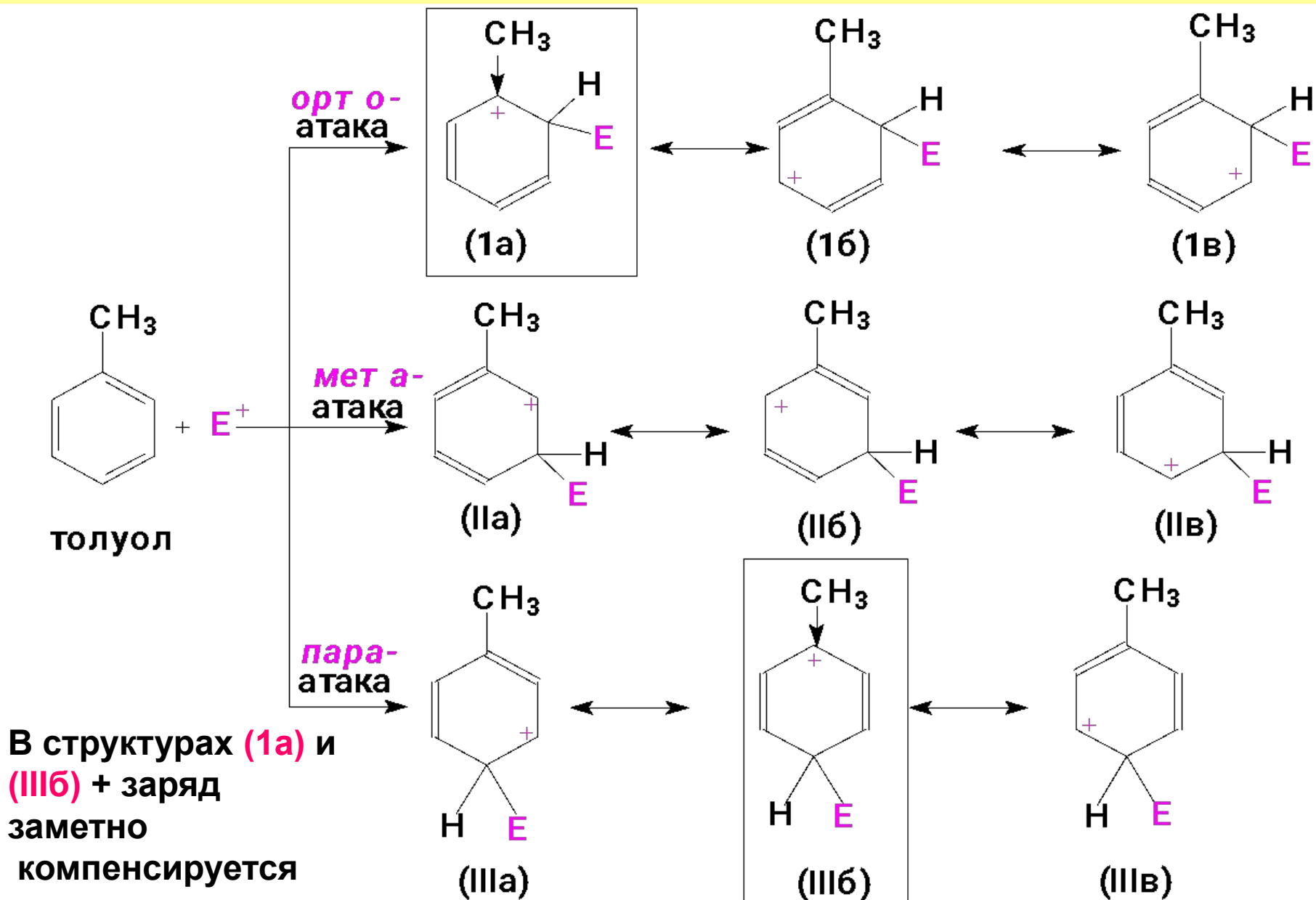


В толуоле или метоксибензоле CH_3 (+I-эффект) и OCH_3 (+M-эффект > -I-эффекта) повышают электронную плотность на всех атомах углерода кольца, но особенно в **орто- и пара-положениях, активируя** их больше, чем *мета*-положения.

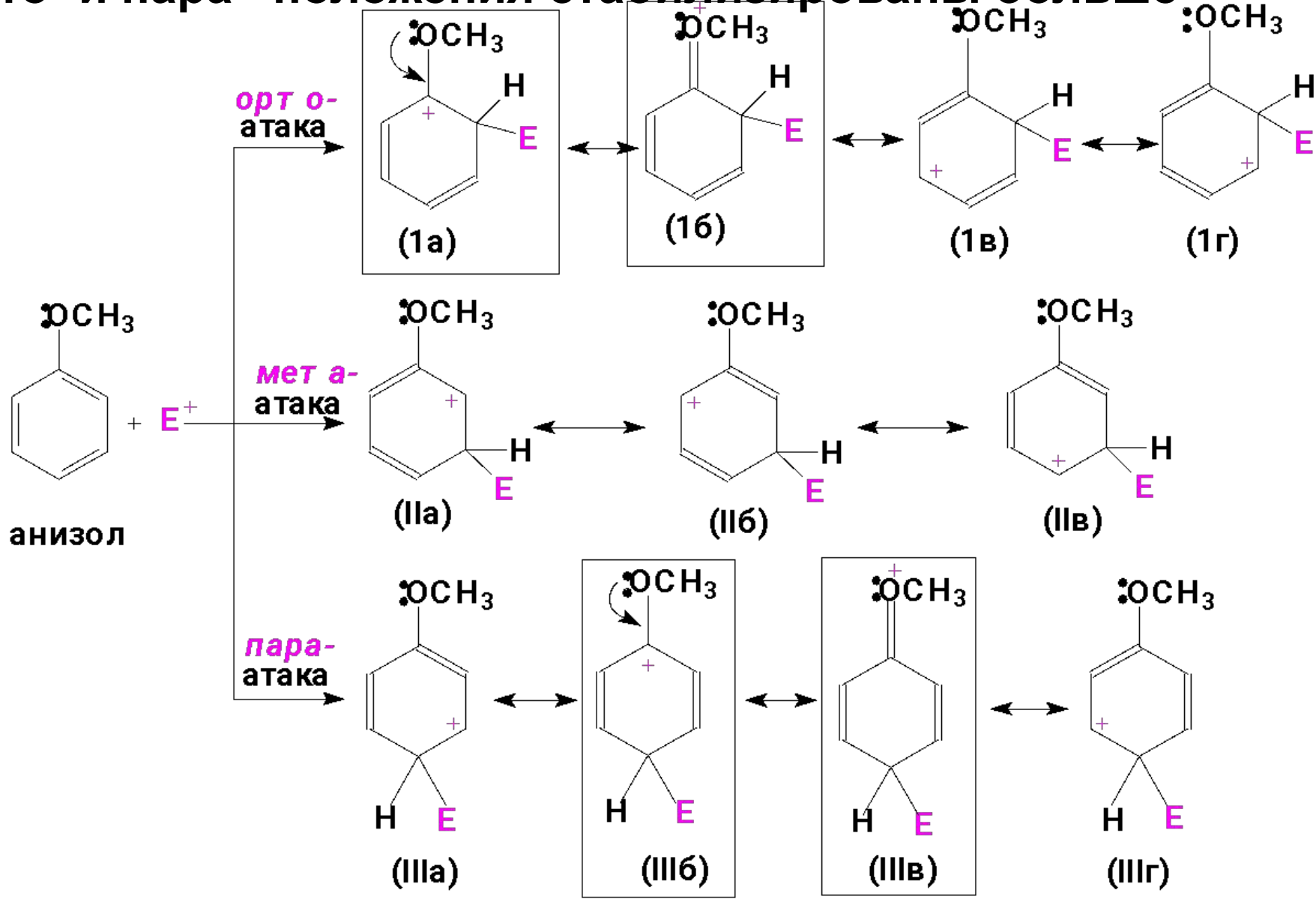
В нитробензоле и бензойной кислоте электроноакцепторные нитрогруппа и карбоксильная группа (-I- и -M-эффекты) понижают электронную плотность кольца, **причем орто- и пара-положения дезактивируются** больше, чем *мета*-положения.

Динамический фактор, то есть стабилизирующее или дестабилизирующее влияние заместителя на образующиеся в ходе реакции ареновые ионы, имеет важнейшее значение. Заместители оказывают различное влияние на энергию активации трех возможных переходных состояний. Дезактивирующие заместители дестабилизируют σ -аддукт и увеличивают энергию активации стадии, приводящей к его образованию. Группы, активирующие бензольное кольцо, стабилизируют σ -аддукт и снижают его энергию и энергию активации образования σ -аддукта

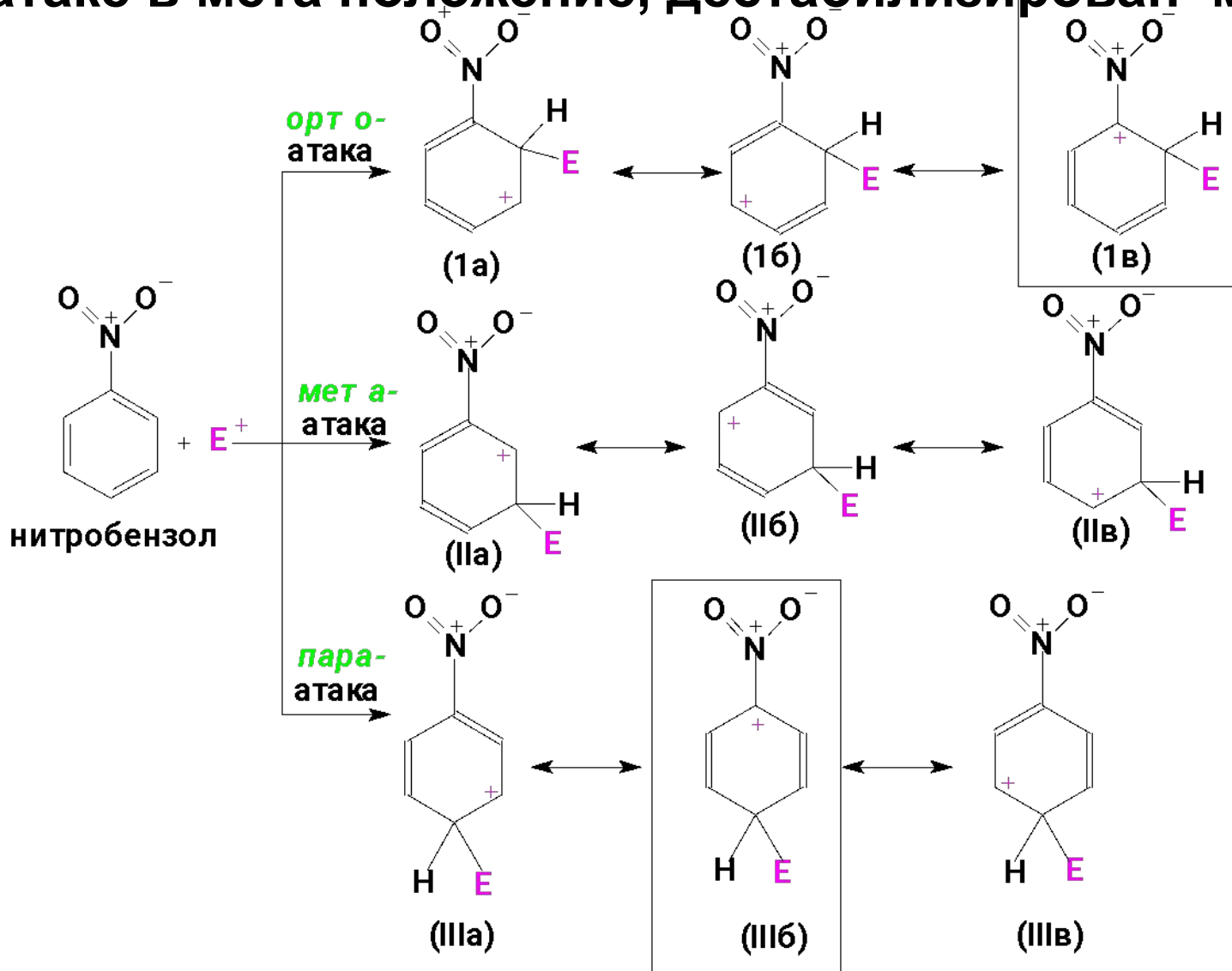
Граничные структуры σ -аддукта, вносящие вклад в его стабилизацию на примере толуола:



В анизоле интермедиаты, образующиеся при атаке в орто- и пара –положения стабилизированы больше

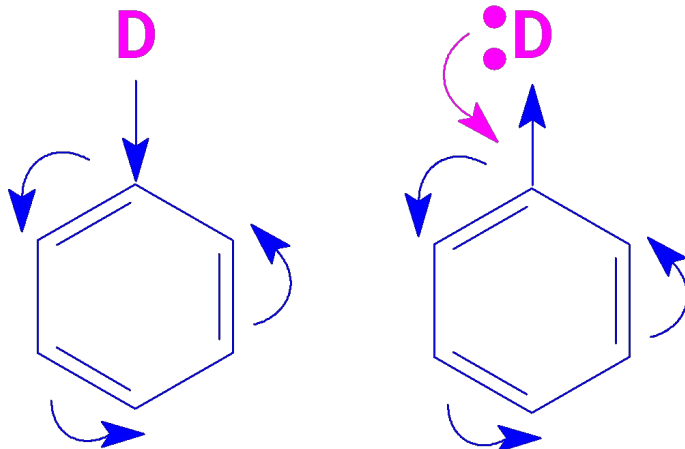


Электроноакцепторные заместители дестабилизируют все три возможных σ -аддукта, но σ -аддукт, возникающий при атаке в мета положении, дестабилизирован меньше.



- **По влиянию статических и динамических факторов на реакционную способность и ориентацию в реакциях электрофильного замещения заместители можно разделить на следующие типы:**

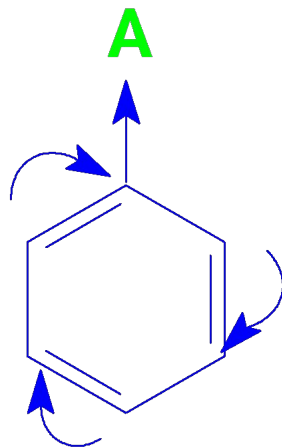
- **ЗАМЕСТИТЕЛИ (ОРИЕНТАНТЫ) I рода – электронодонорные, активирующие группы.**



+I- или +M- > -I эффект

- **Электронодонорные заместители (D) – повышают электронную плотность кольца и увеличивают скорость реакции электрофильного замещения – такие заместители называют активирующие.**

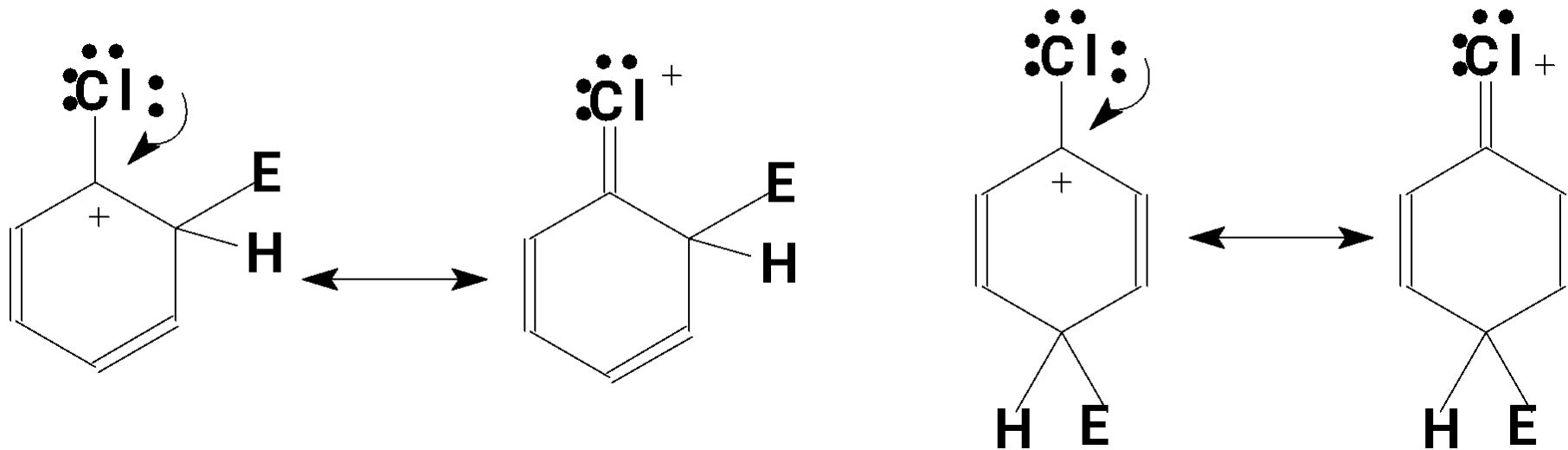
ЗАМЕСТИТЕЛИ (ОРИЕНТАНТЫ) II рода – электроноакцепторные, дезактивирующие группы.



***-I-* или *-M-* , *-I* эффект**

- ***Электроноакцепторные заместители (A) – понижают электронную плотность кольца и уменьшают скорость реакции электрофильного замещения – такие заместители называют дезактивирующие.***

- Исключение составляют галогены:** вследствие преобладания $-I$ -эффекта галогены **дезактивируют** кольцо, и уменьшают скорость реакции по сравнению с бензолом. Но **$+M$ -эффект оказывает стабилизирующее влияние на образующиеся σ -аддукты.**



ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И ОРИЕНТАЦИЮ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

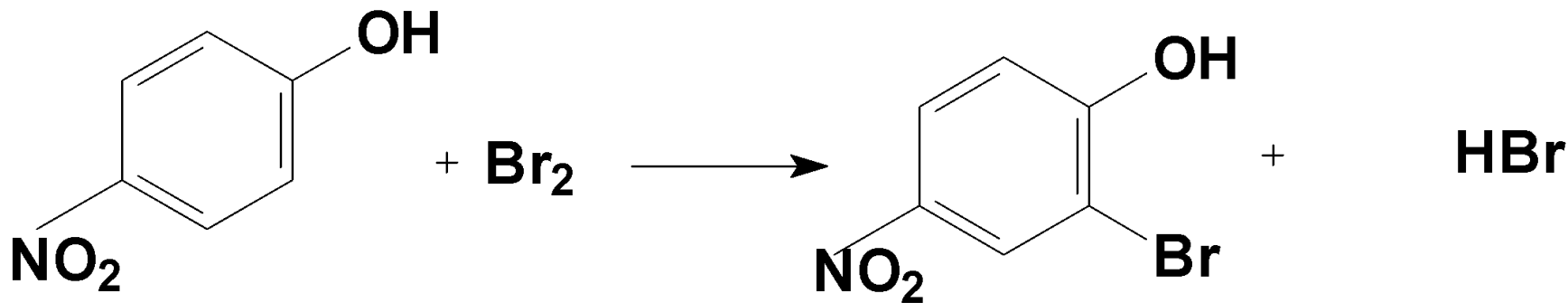
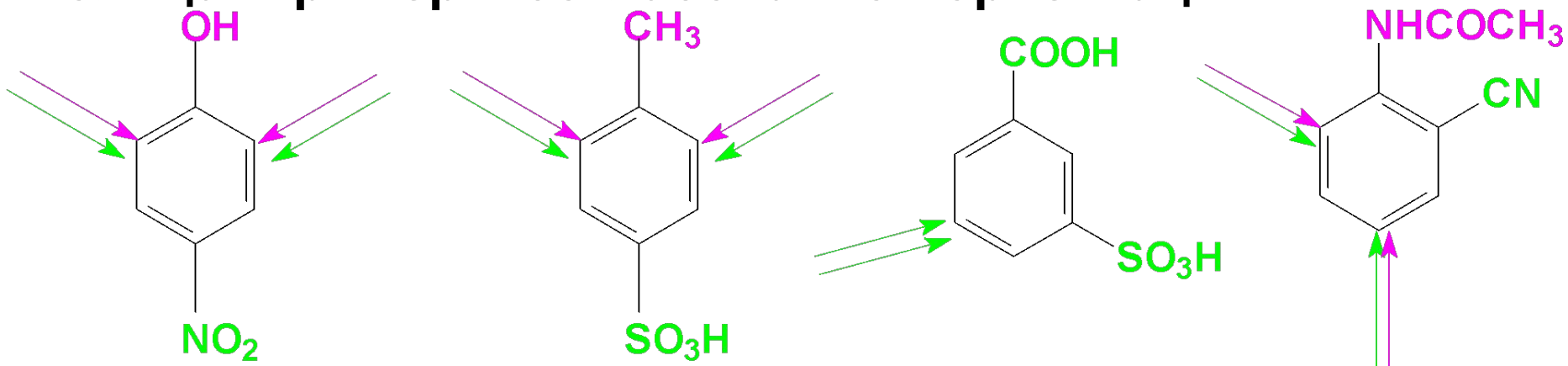
Заместители	Тип эффекта	Влияние на реакц. способность	Преобладающее ориентирующее действие
<p>Заместители I рода: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$ $-\text{O}^-$</p> <p>$-\text{NHCOR}$, $-\text{OR}$</p> <p>$-\text{CH}_3$ и другие алкильные группы</p> <p>$-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$</p>	<p>$+M \gg -I$</p> <p>$+M, +I$</p> <p>$+M > -I$</p> <p>$+I$</p> <p>$+M > -I$</p> <p>$-I > +M$</p>	<p>+++</p> <p>+++</p> <p>++</p> <p>+</p>	<p><i>орто- и пара-</i></p>

Заместители	Тип эффекта	Влияние на реакц. способность	Преобладающее ориентирующее действие
<p>Заместители II рода:</p> <p>$-\text{C}\equiv\text{N}, -\text{CHO}, -\text{COR},$</p> <p>$-\text{COOH}, -\text{COOR}, -\text{SO}_3\text{H}-$</p> <p>$\text{NR}_3^+, -\text{CF}_3, -\text{CCl}_3-$</p> <p>$\text{NO}_2, -\text{N}_2^+$</p>	<p>$-I, -M$</p> <p>$-I, -M$</p> <p>$-I$</p> <p>$-I, -M$</p>	<p>--</p> <p>--</p> <p>---</p>	<p>мета-</p>
<p>(См. Учебник. С. 204).</p>			
<p>(+++) – активирует сильно, (++) –умеренно, (+) – слабо (- - -) – дезактивирует сильно, (- -) –умеренно, (-) –слабо</p>			

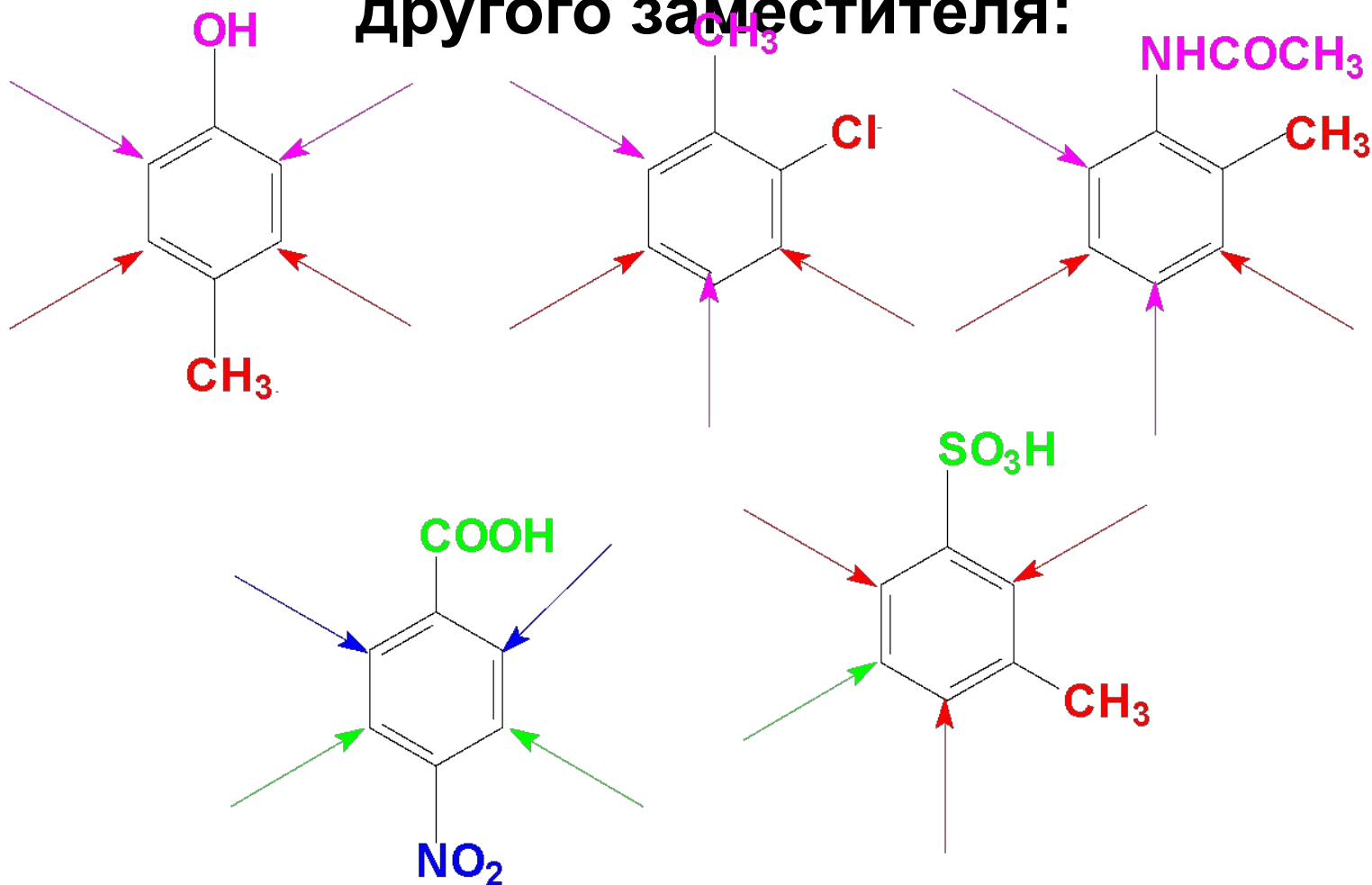
- **Правила ориентации позволяют предсказать преимущественное направление реакции и преобладание того или иного изомера в продуктах реакции. В большинстве случаев содержатся все три. Когда присутствует заместитель 1 рода, чаще образуется большее количество пара-изомера из-за стерического фактора.**

Правила ориентации в дизамещенных аренах

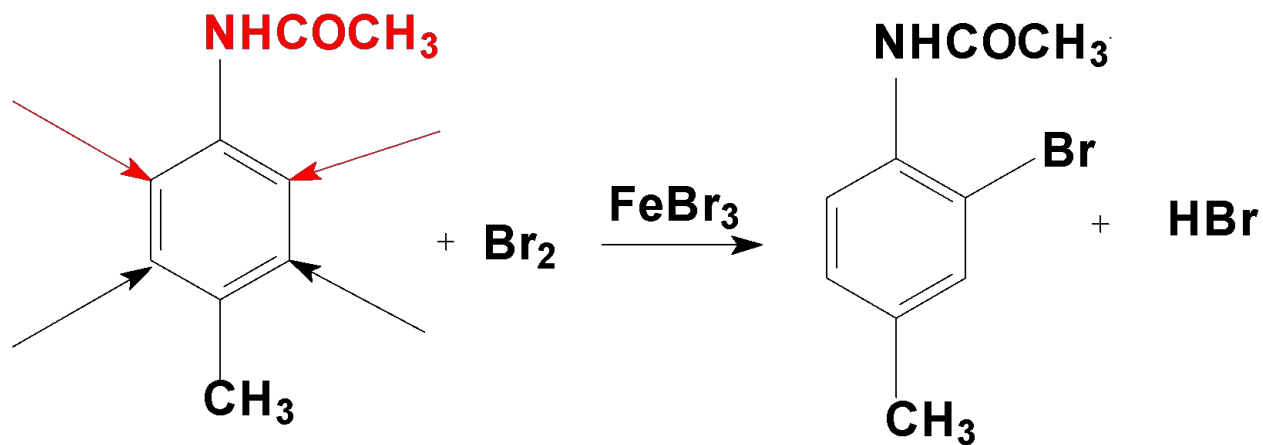
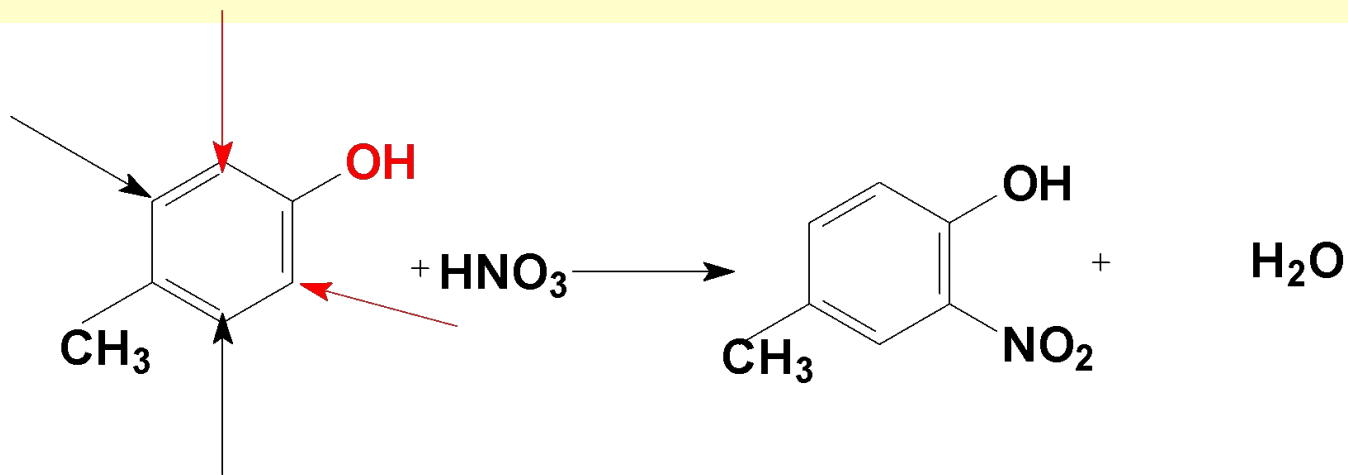
- В дизамещенных производных бензола ориентирующее влияние заместителей будет **согласованным**, если заместители направляют электрофильный реагент в одни и те же положения кольца. Примеры согласованной ориентации:



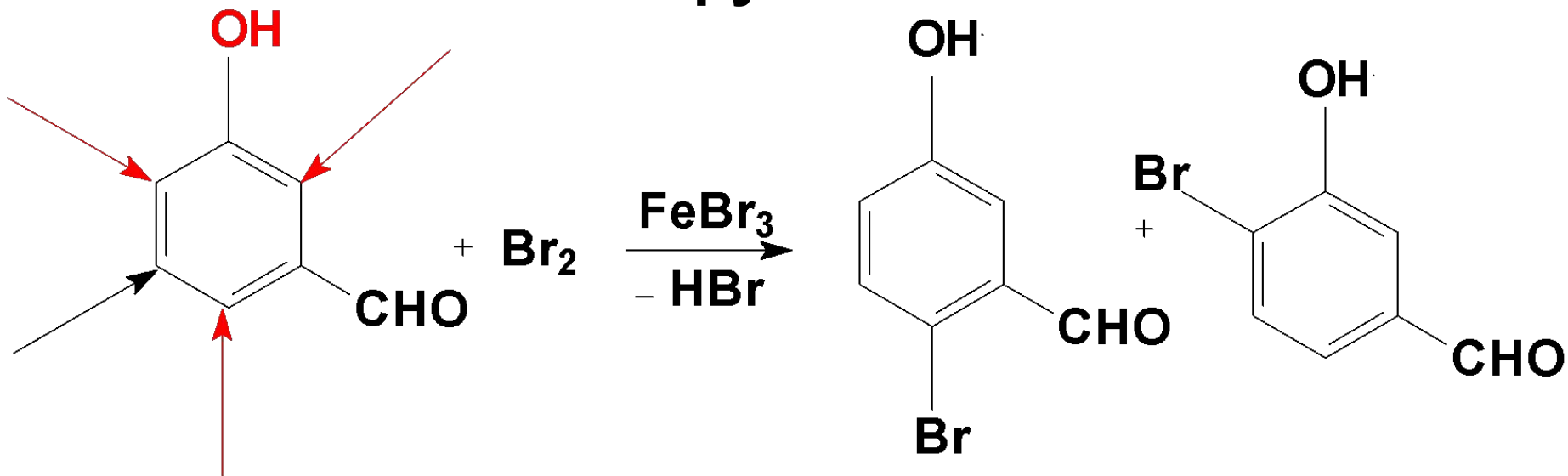
В случае несогласованной ориентации ориентирующее влияние одного заместителя не совпадает по направлению с влиянием другого заместителя:



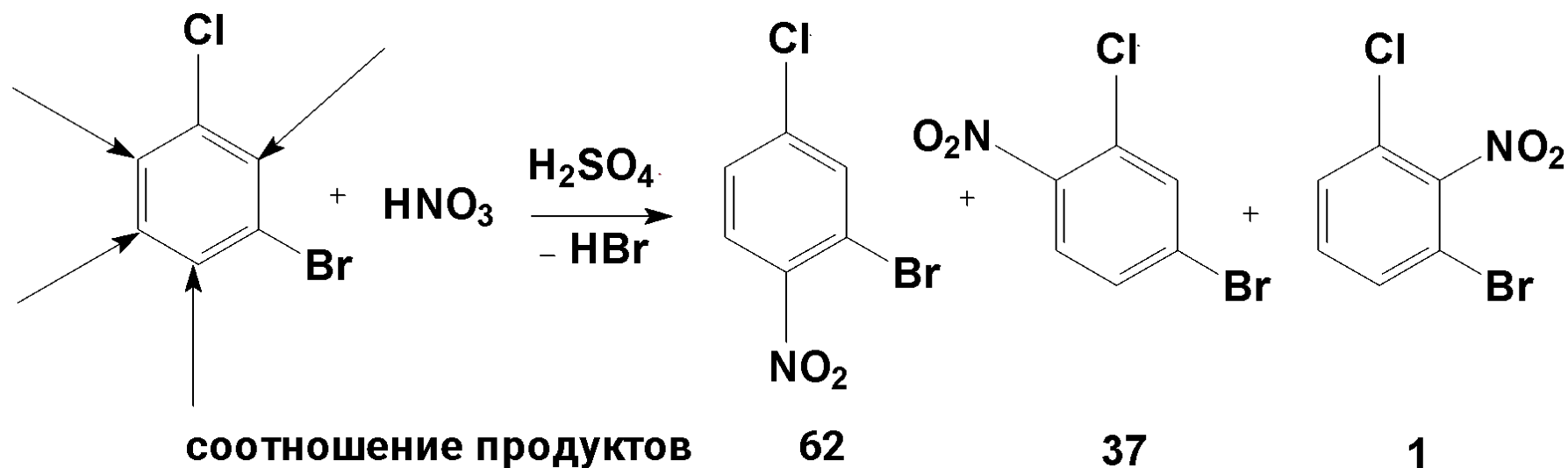
В этих случаях можно предсказать основное направление реакции руководствуясь следующими правилами:
– при наличии сильной и слабой активирующих групп, ориентация в основном определяется сильной группой



— при наличии активирующей и дезактивирующей групп, ориентация электрофильного реагента определяется главным образом в основном активирующей группой:



- Атакующий электрофил, как правило, не замещает Н в кольце между двумя заместителями, находящимися в *мета*-положении относительно друг друга (даже если это следует из согласованной ориентации). Атаку электрофила затрудняют стерические препятствия, что особенно важно при наличии объемных заместителей.



Важнейшие реакции S_E

– 1.1. Галогенирование.

Бензол реагирует с Cl_2 и Br_2 в присутствии Kt : безводных галогенидов Al ($AlCl_3$, $AlBr_3$) Fe ($FeCl_3$, $FeBr_3$), Sn ($SnCl_4$) и Ti ($TiCl_4$).

Другие галогенирующие агенты: $Cl-Cl < AgClO_4$; хлорноватистая и бромноватистая кислоты в кислой среде $HOBr$, $HClO$.

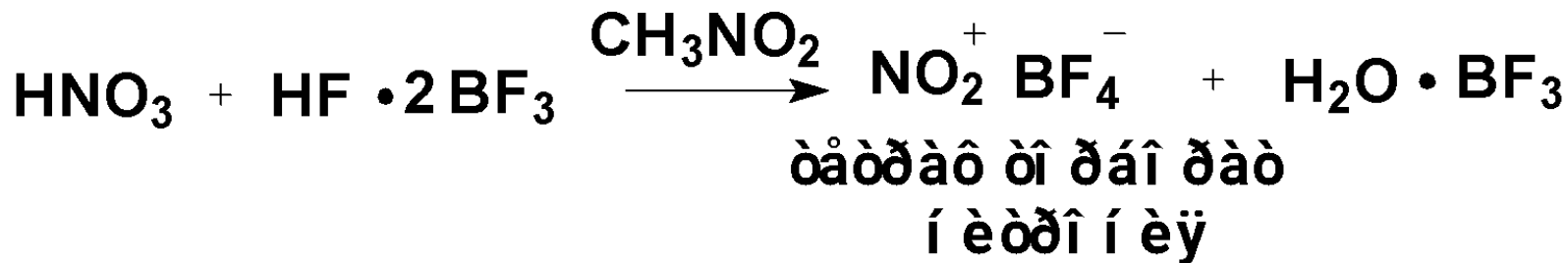
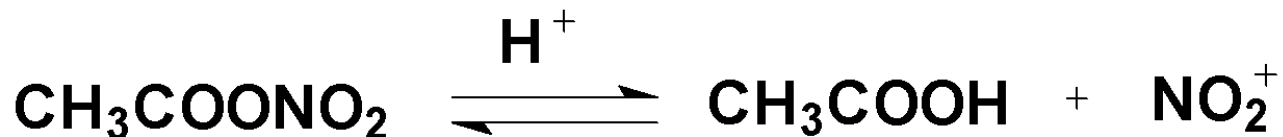
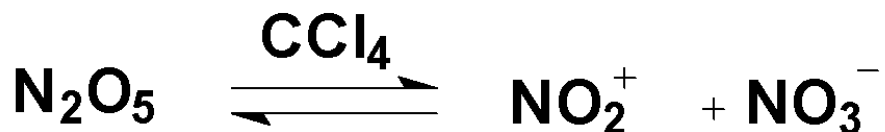
Прямое **фторирование** можно осуществить F_2 (разбавленным азотом) при $-70^\circ C$.

В реакциях I_2 реагирует только с активными аренами – анилин, фенол в щелочной среде. Для **иодирования** других аренов используют $I-Cl$ или $I_2/AgClO_4$.

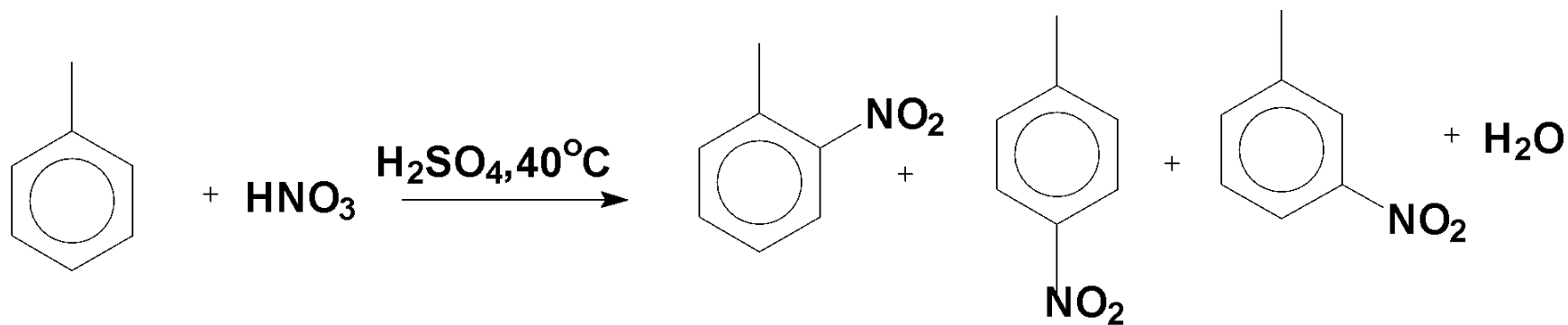
1.2. Нитрование.

Бензол нитруется нитрующей смесью – HNO₃/H₂SO₄.

В качестве других источников нитроил катиона используют оксид азота (I), ацетилнитрат, тетрафторборат нитрония:



Алкилбензолы более реакционноспособны, чем бензол:

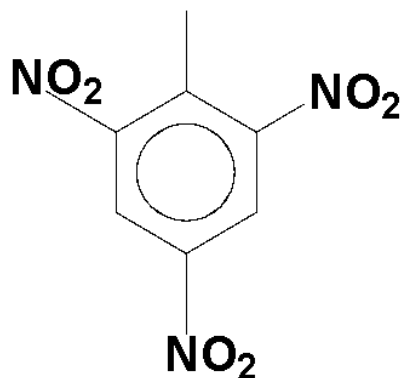
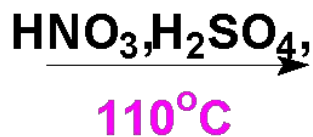
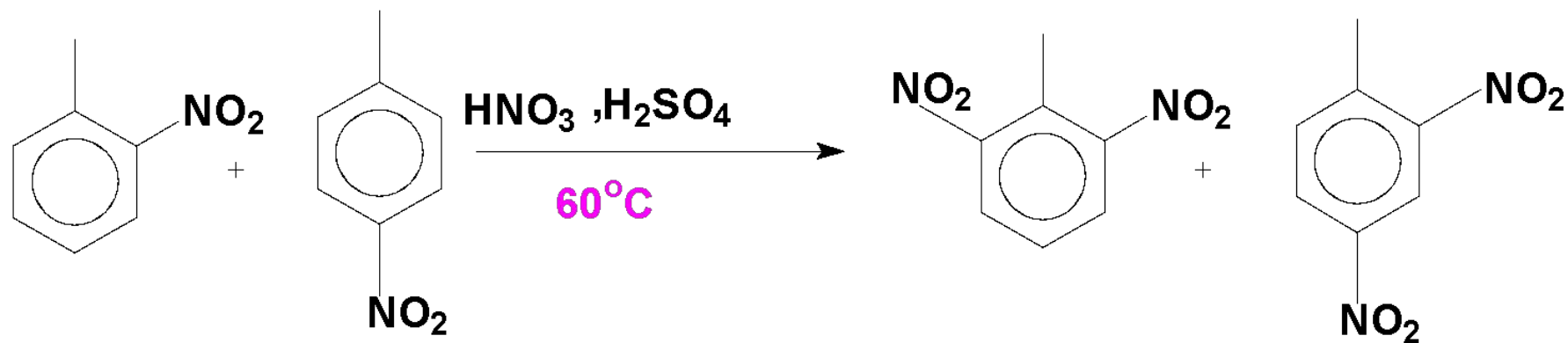


Соотношение продуктов

58

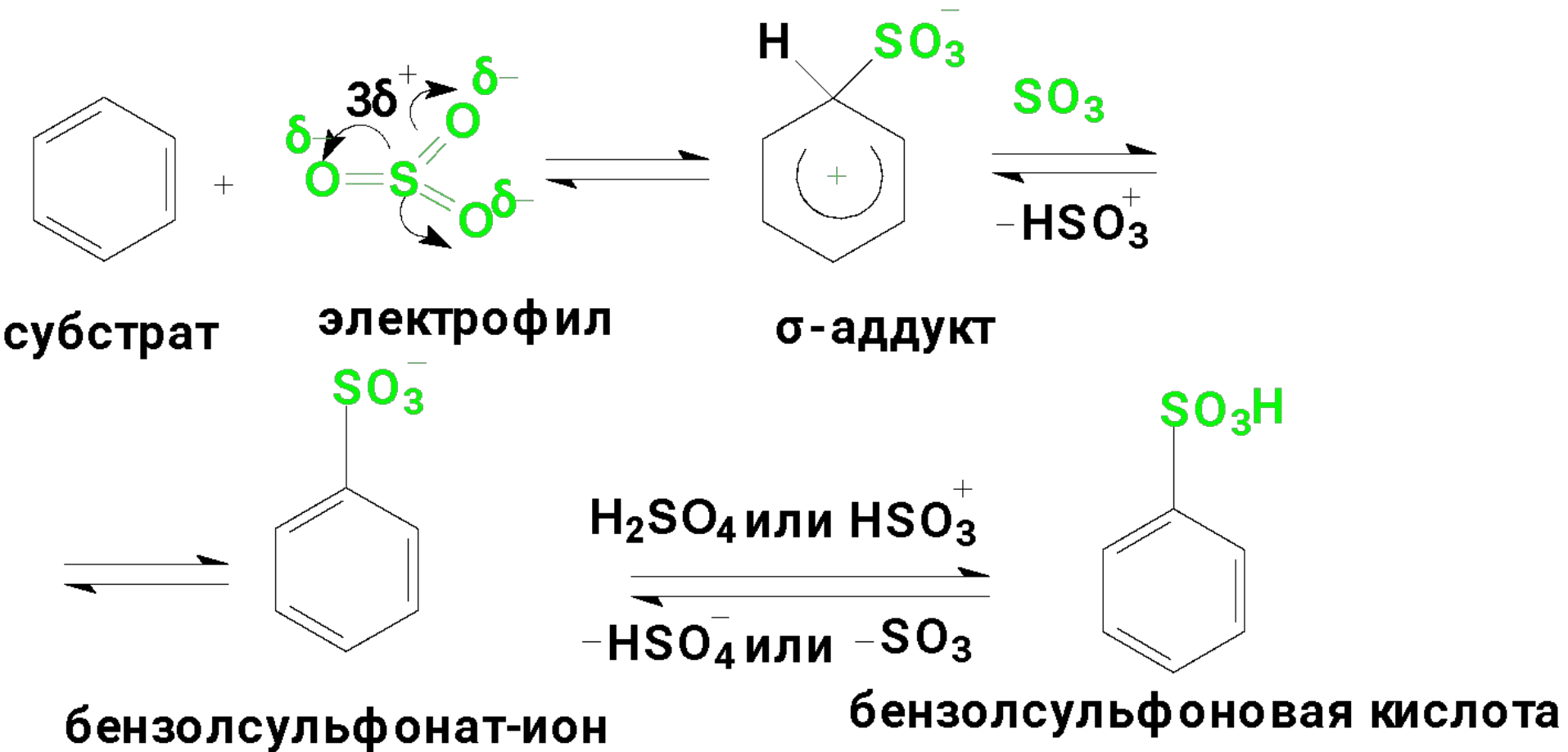
38

4

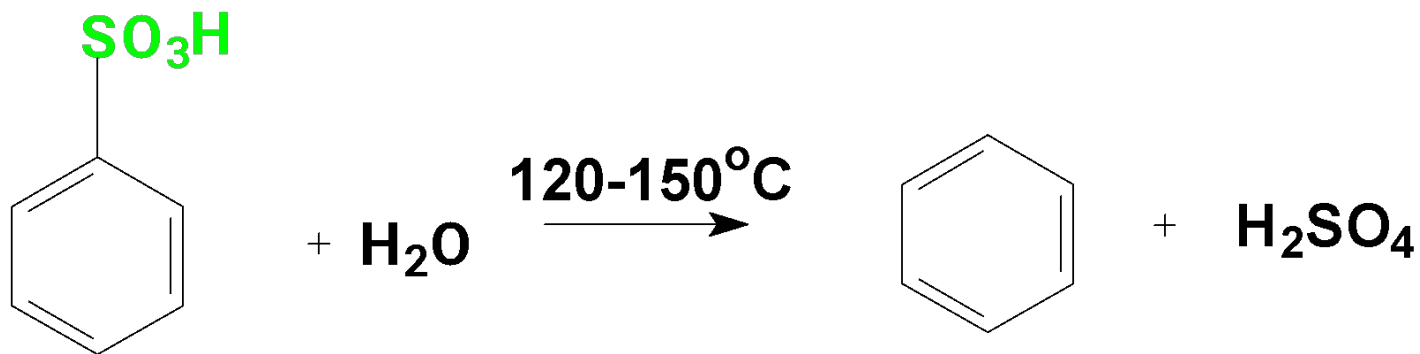


1.3. Сульфирование

Сульфирующие агенты – конц. серная кислота и олеум с различным содержанием серы (VI).

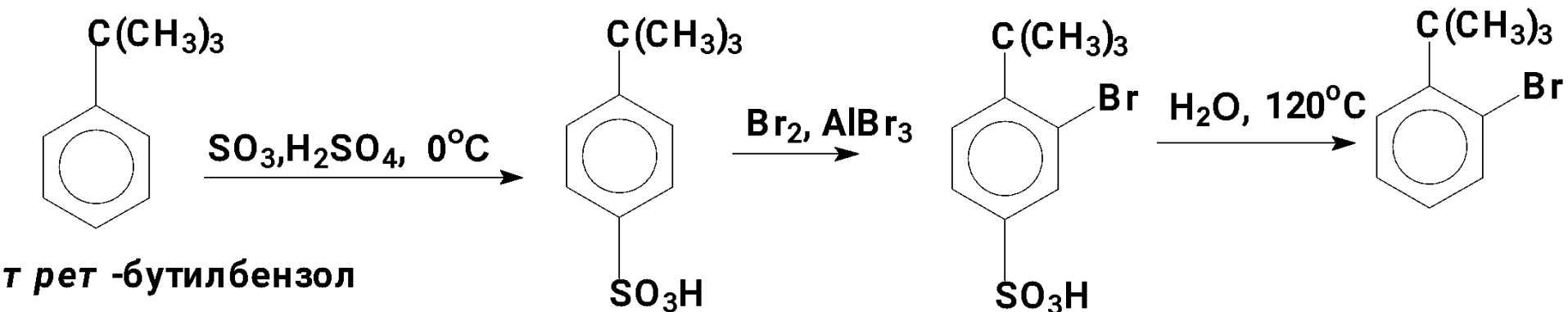


Каждая стадия сульфирования обратима и в целом весь процесс тоже обратимый. При обработке бензолсульфоновой кислоты перегретым водяным паром происходит обратная реакция – десульфирование:

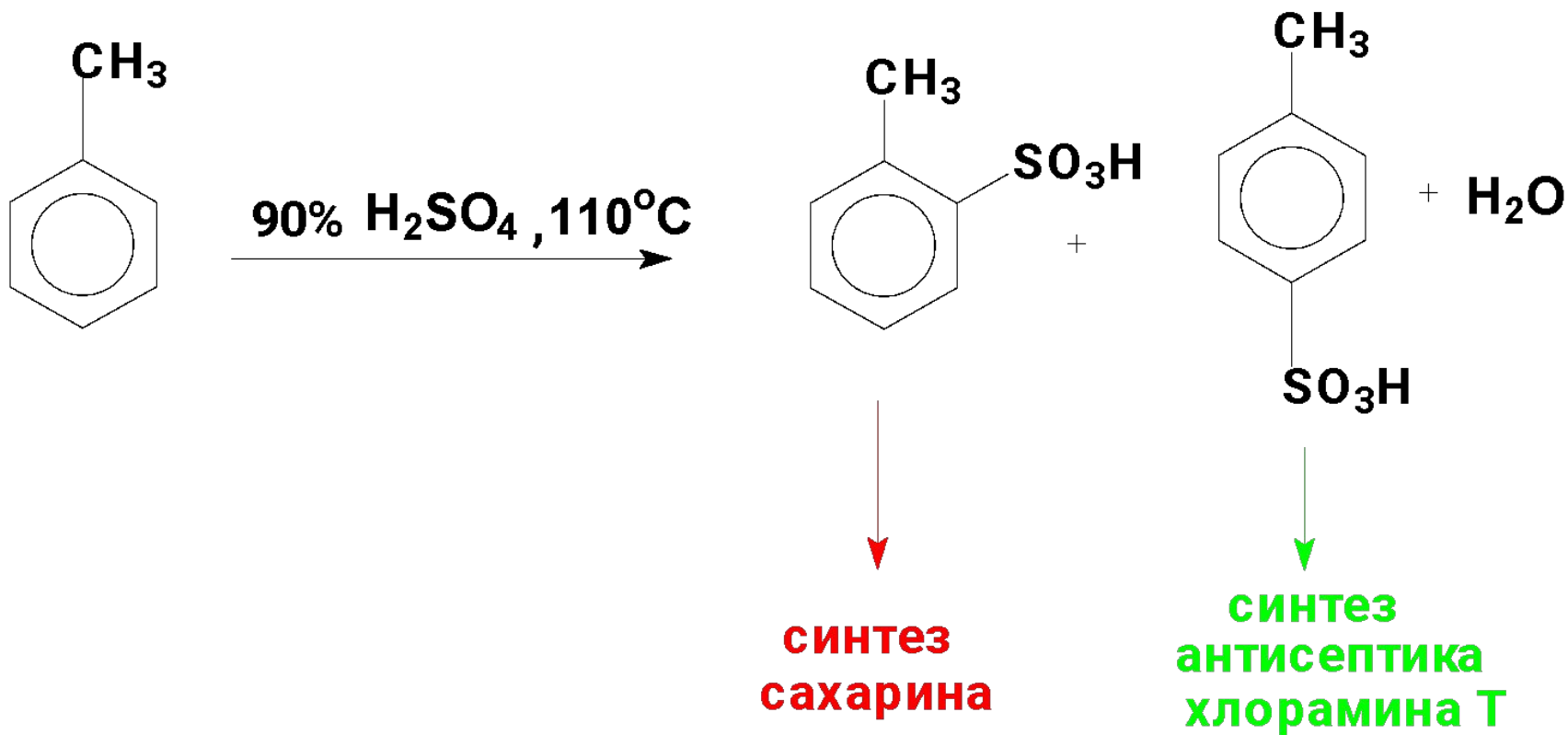


бензолсульфоновая кислота

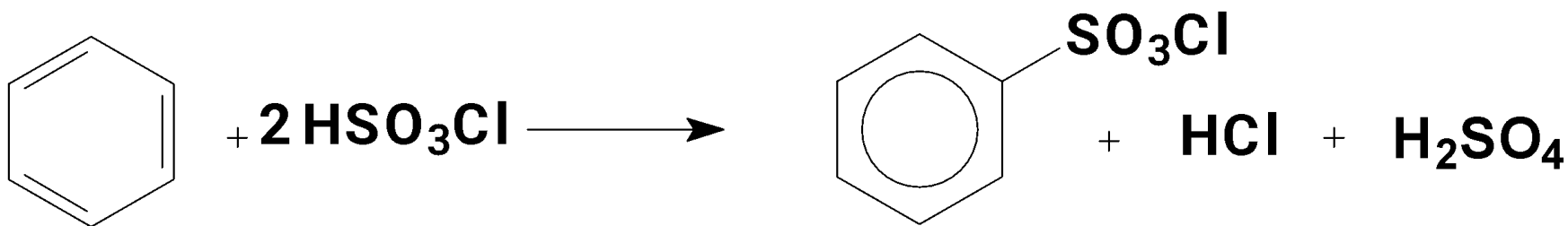
Обратимость реакции сульфирования используется для временного блокирования – «защиты» -какого-либо положения кольца, например, при синтезе *орто*-замещенных алкилбензолов.



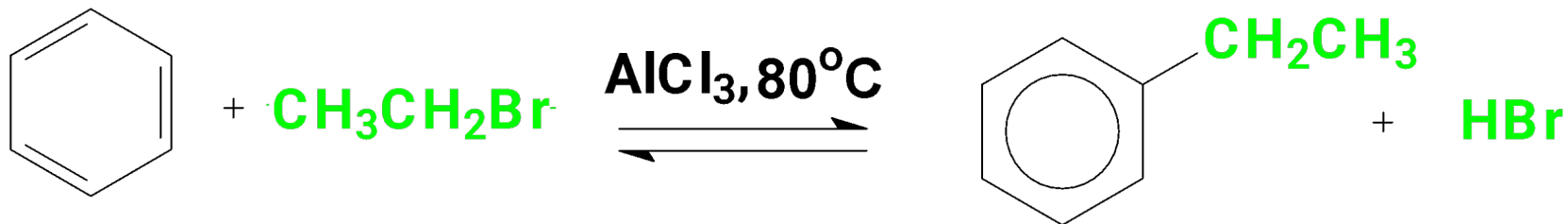
При сульфировании толуола образуется смесь *о*- и *п*-толуолсульфоновых кислот с небольшим количеством *мета*-изомера в соотношении 15:80:5.



Для получения сульфопроизводных используется
также реакция *сульfoxлорирования*

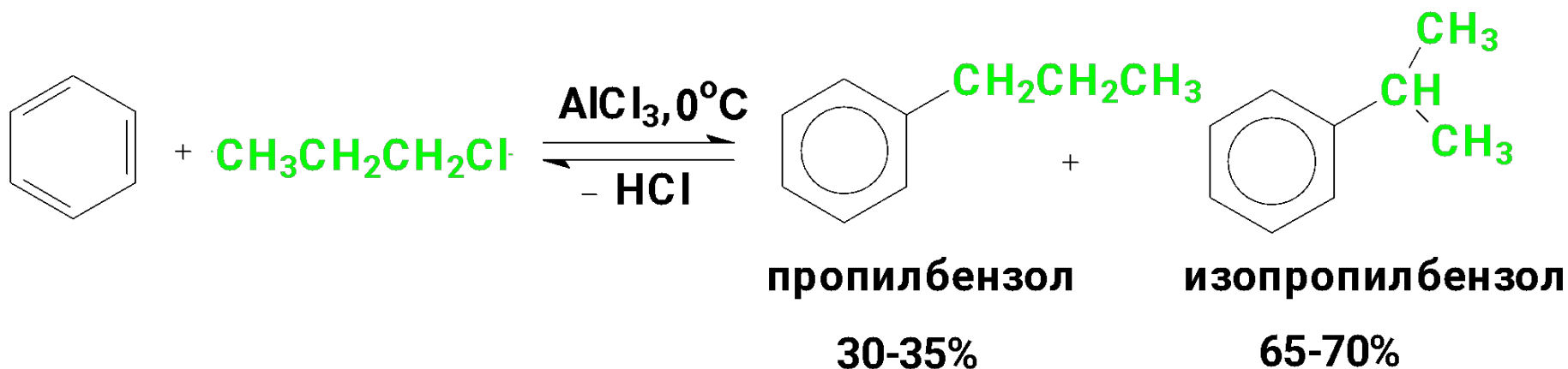


1.4. Алкилирование

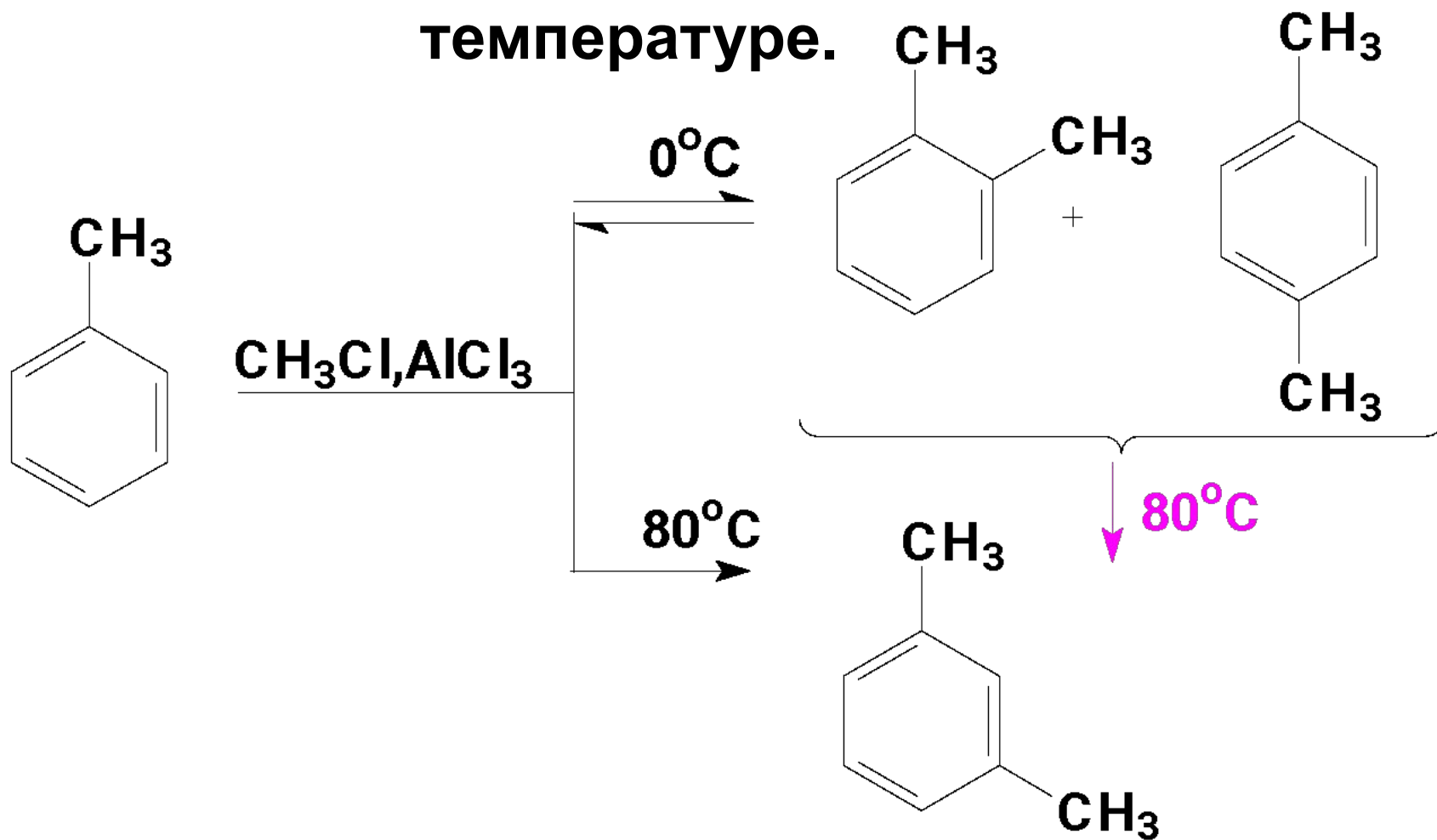


Имеет ряд ограничений:

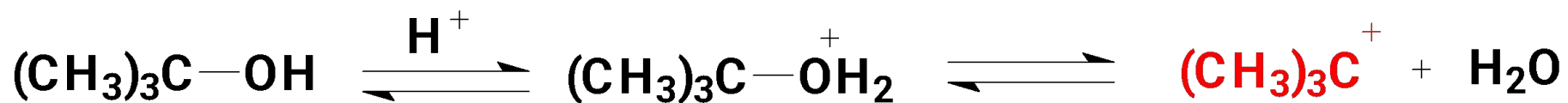
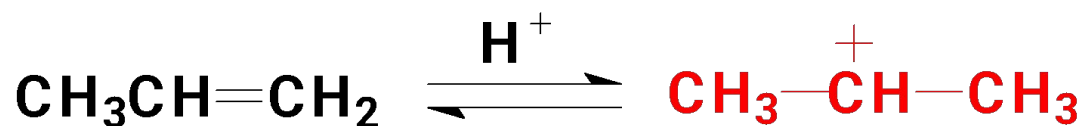
- реакция обратима и наряду с алкилированием идет дезалкилирование;
- соединения с электроноакцепторными заместителями, дезактивирующими кольцо в эту реакцию не вступают;
- тенденция алкилирующего агента перегруппировываться в более стабильный карбокатион:



Алкилирующие реагенты действуют менее избирательно, чем другие электрофилы, особенно при высокой температуре.

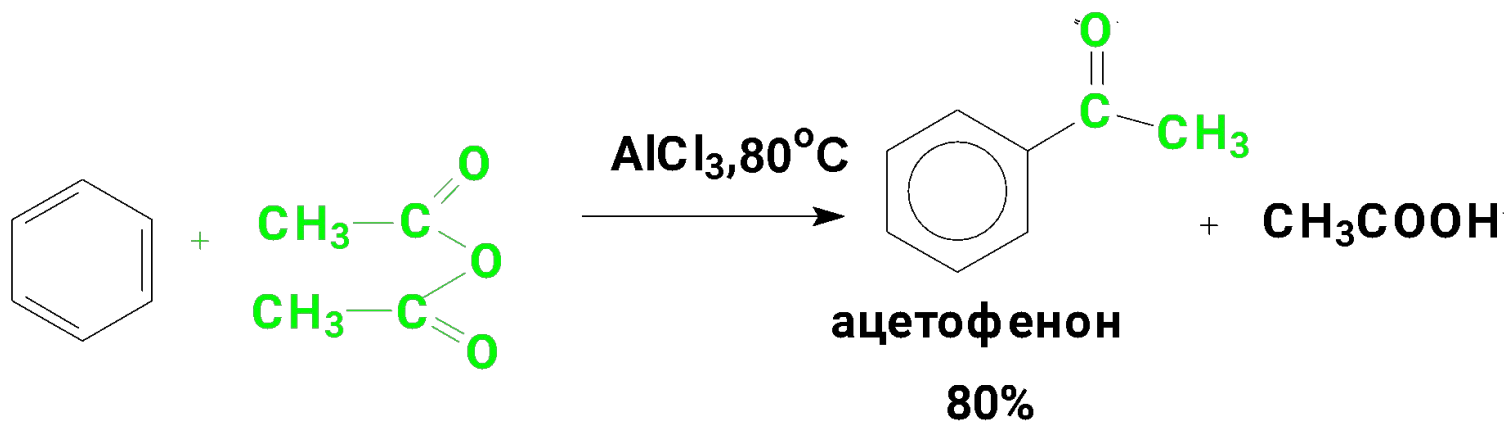
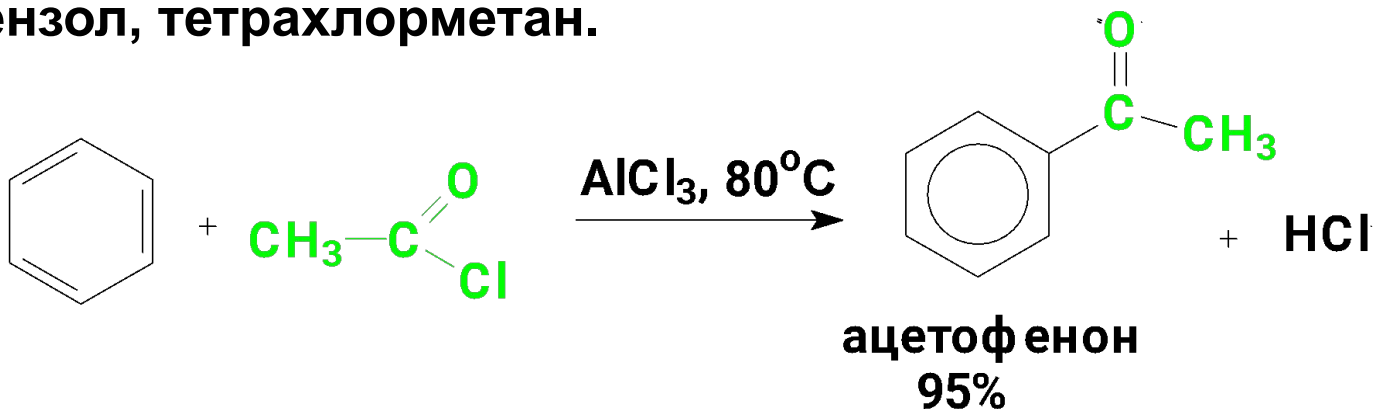


Кроме галогеналканов алкилирующими реагентами могут быть алкены и спирты, электрофилами в этих случаях являются также карбокатионы:

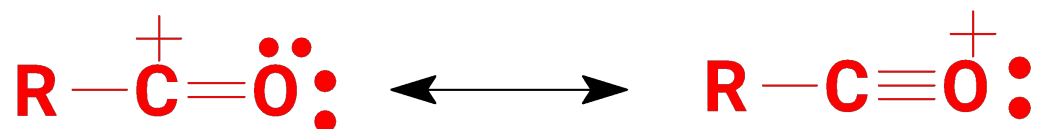


1.5. Ацилирование

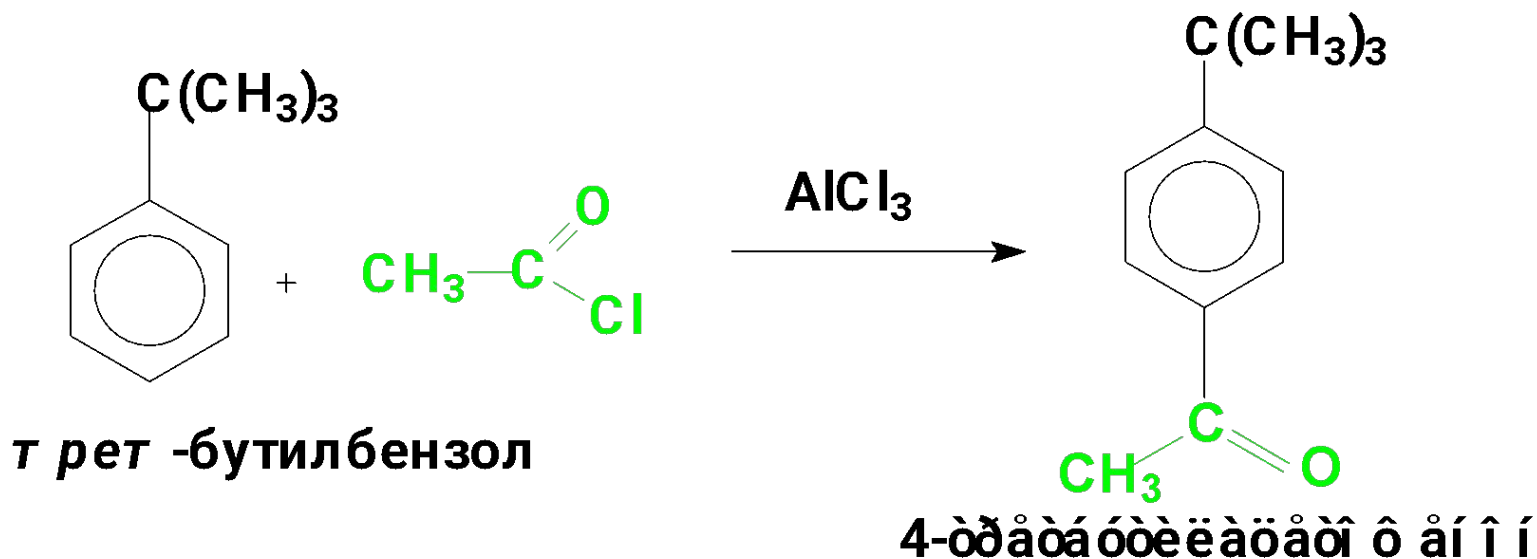
Ацилирование – метод синтеза ароматических кетонов. В качестве ацилирующих агентов используют хлорангидриды RCOCl или ангидриды кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$, катализатора - кислоты Льюиса, растворителя - малополярные орг. растворители – сероуглерод, нитробензол, тетрахлорметан.



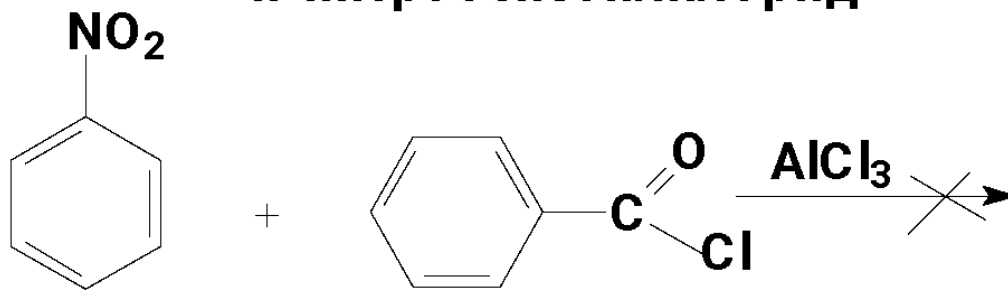
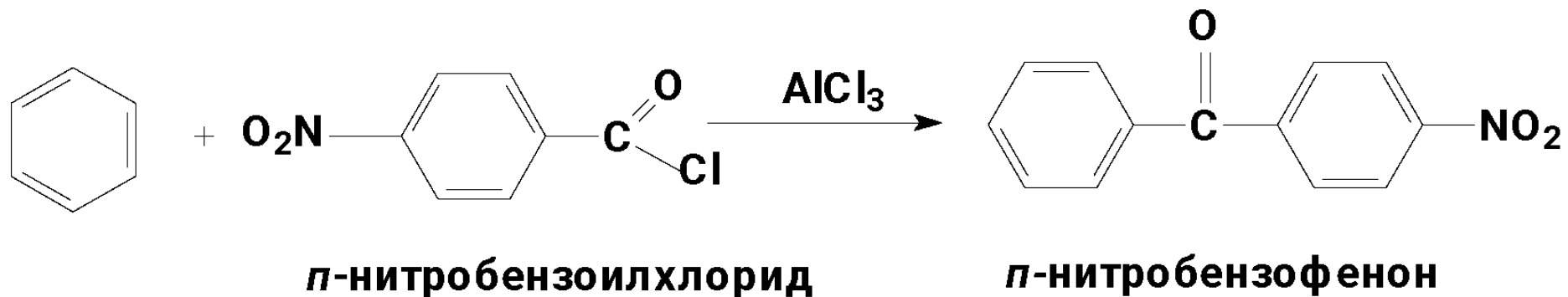
Электрофильными частицами являются ацилиевые ионы, которые значительно устойчивее карбокатионов, так как в их стабилизацию вносит вклад структура с тройной связью:



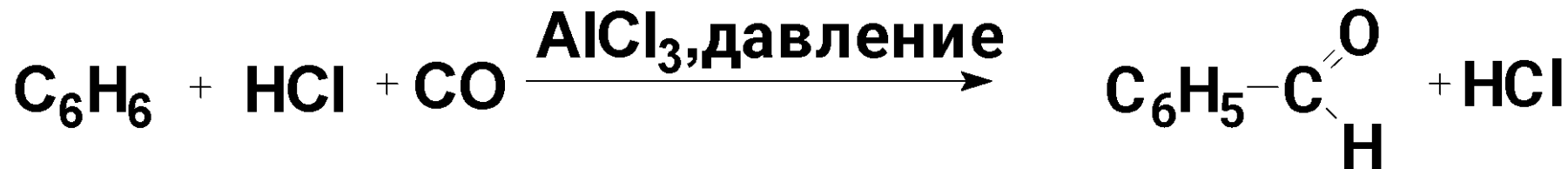
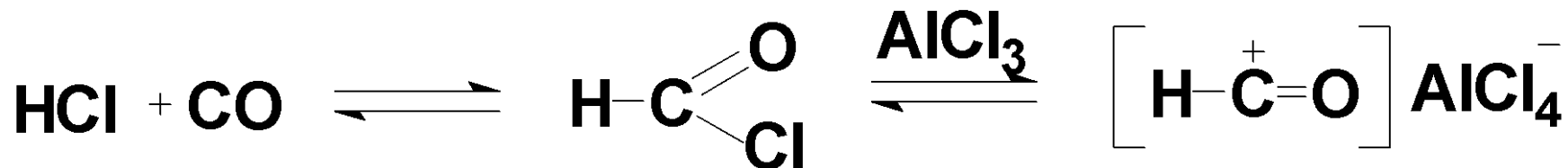
Ацилирование чувствительно к объему заместителя и протекает преимущественно в пара-положение.



Ацилированию подвергаются только активные арены.



Введение в ароматическое кольцо альдегидной группы : реакция формилирования по Гаттерману-Коху

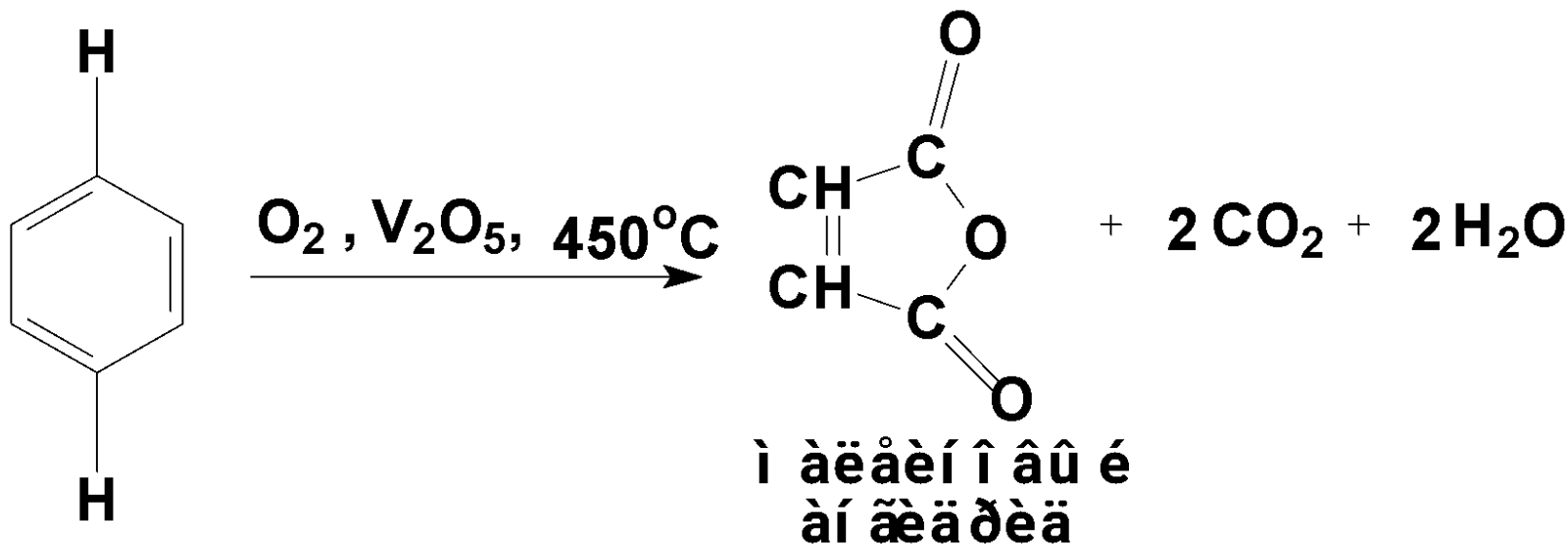


3. Реакции бензола с нарушением ароматической системы.

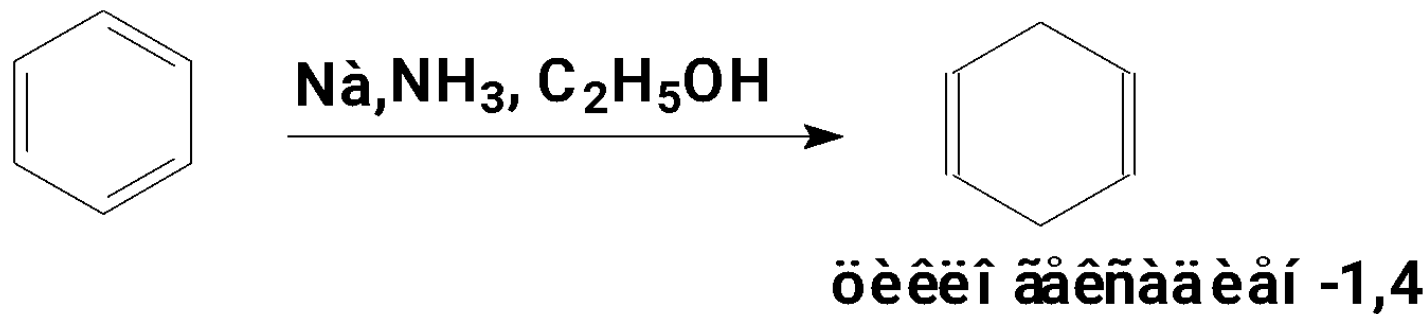
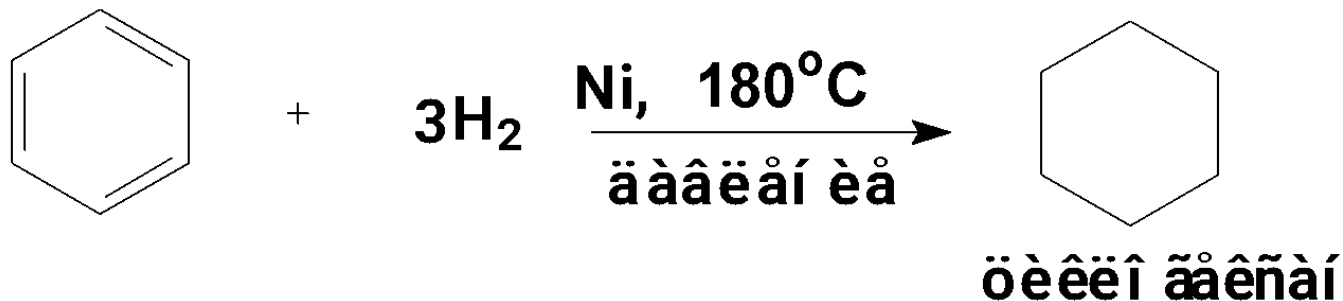
3.1. Окисление

По отношению к действию окислителей бензол сходен с алканами. На него не действуют конц. HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде.

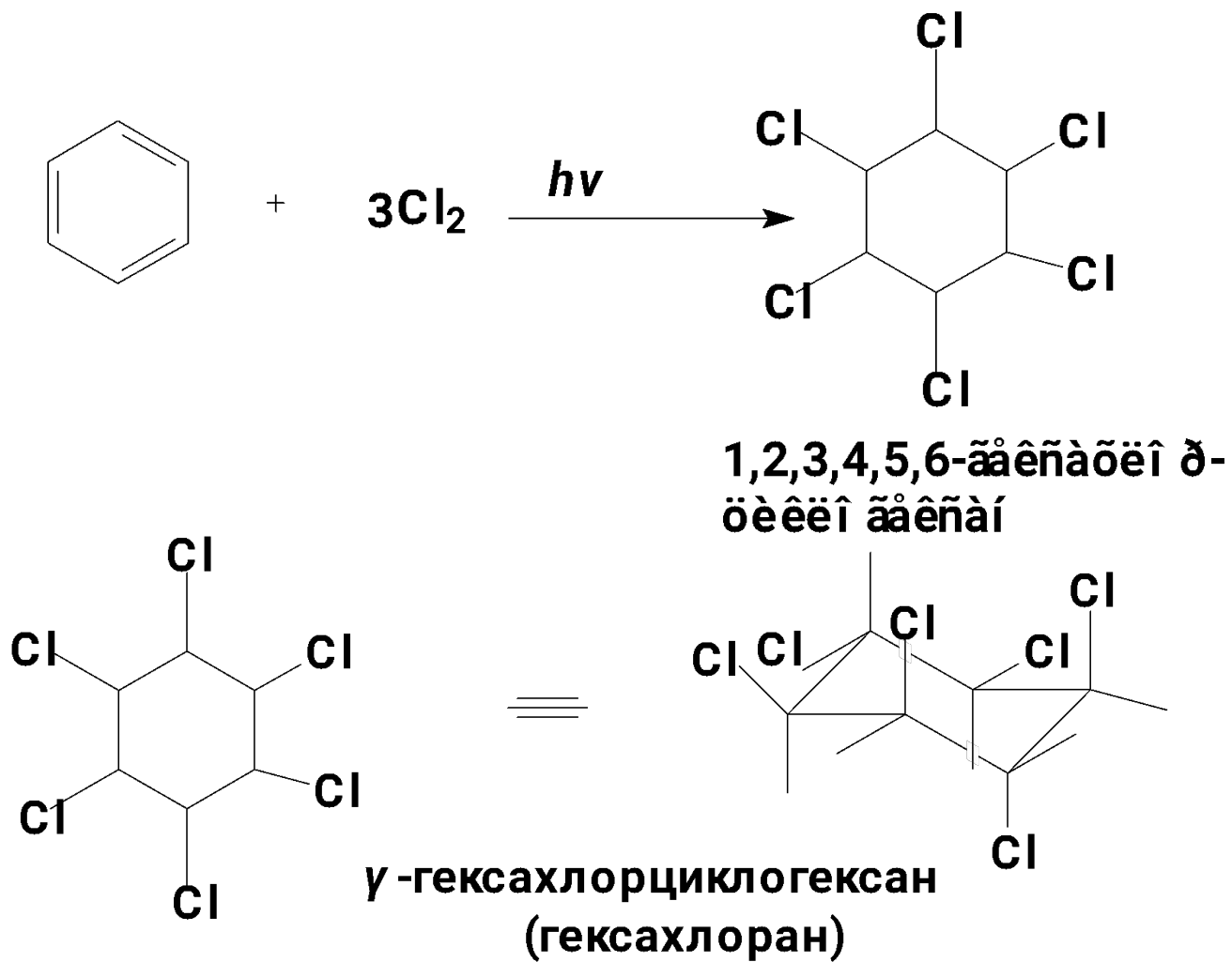
Бензол окисляется O_2 в присутствии V_2O_5 :



3.2.Присоединение: а) гидрирование



б) Присоединение хлора



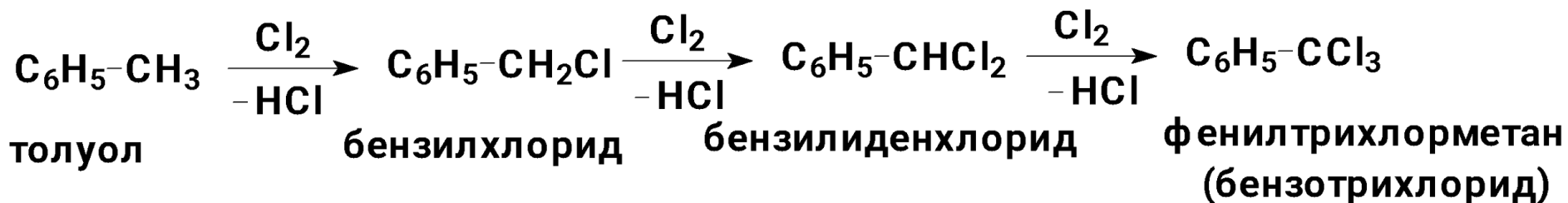
Гексахлоран использовался ранее в качестве инсектицида. Это сильный пищевой и дыхательный яд (10^{-12} г – смертельная доза для мух). Инсектицидным действием обладает 1 из 9 стереоизомеров гексахлорциклогексана.

3.3. Реакции боковых цепей в алкилбензолах.

а) Галогенирования (Учебник. Стр. 214-215).

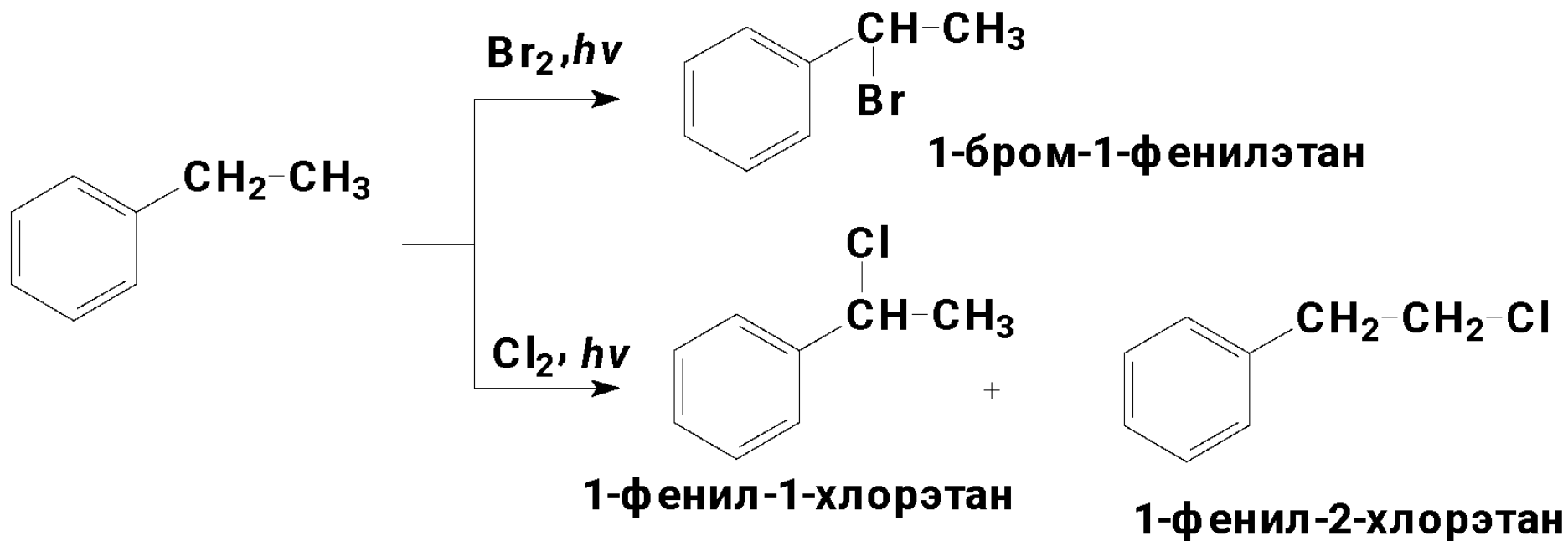
Алкилбензолы вступают в реакции радикального хлорирования и бромирования боковой цепи.

Для инициирования образования радикальных частиц используется освещение ультрафиолетовым светом (фотолиз) или высокие температуры -450-500оС (термолиз).

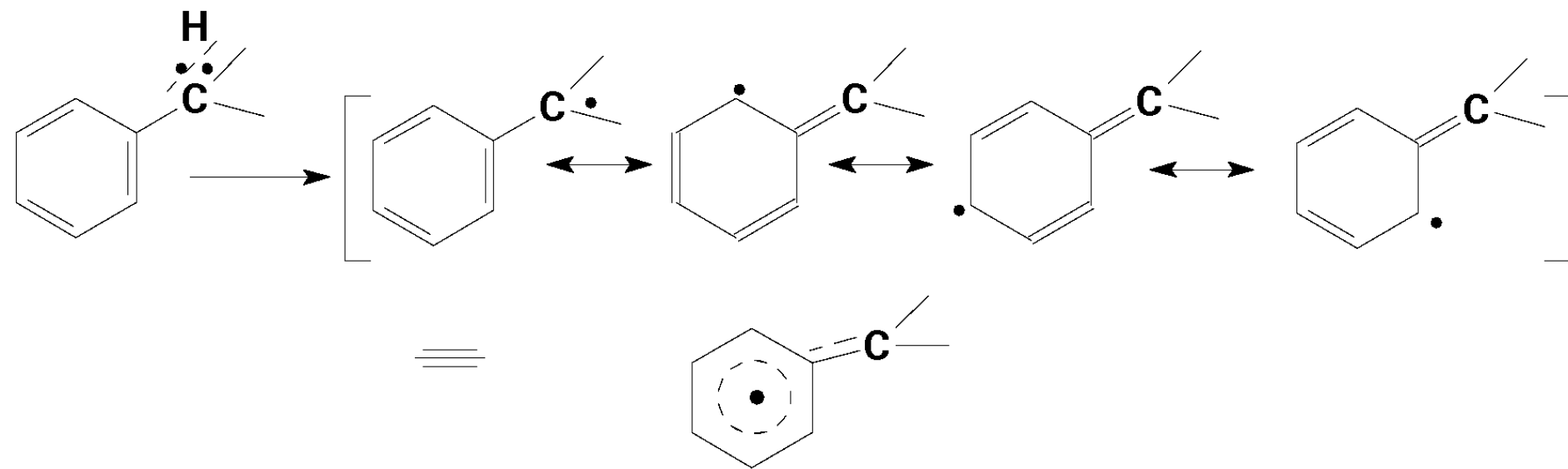


При бромировании толуола возможно замещение не более 2 атомов водорода в боковой цепи.

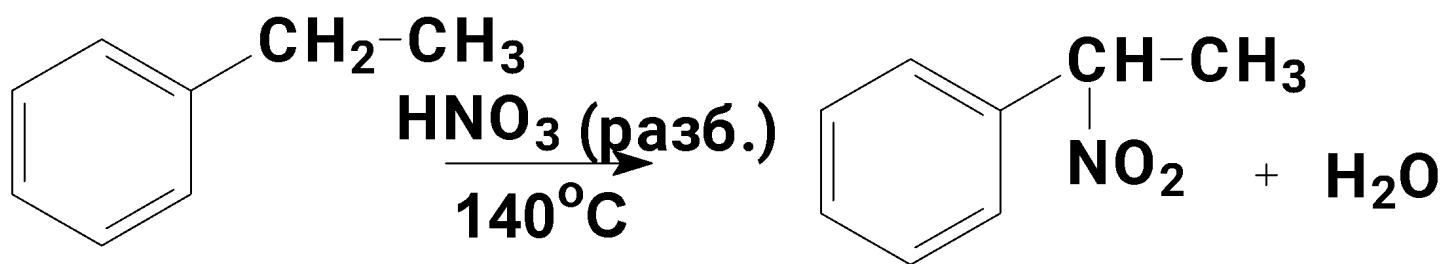
В алкилбензолах с более сложной боковой цепью бромирование идет исключительно, а хлорирование предпочтительно с замещением атома Н у атома С, непосредственно связанного с бензольным кольцом – «бензильных» водородов.



Скорость замещения бензильного Н в 3,3 выше, чем у третичного атома углерода в алканах. Это объясняется более низкой энергией связи (С-Н бензильной 314 кДж/моль, С-Н третичного 376 кДж/моль), и более высокой стабильностью бензильного радикала.

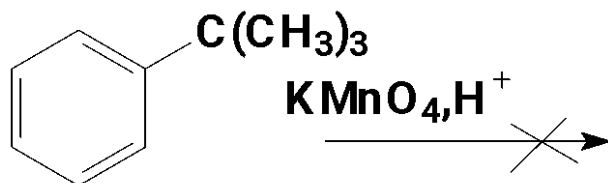
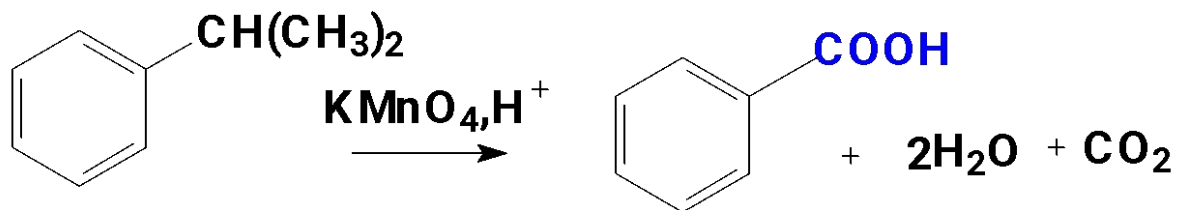
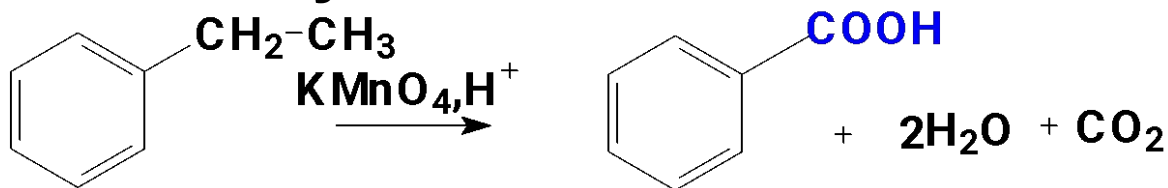


Нитрование по Коновалову (Учебник. Стр. 216.).

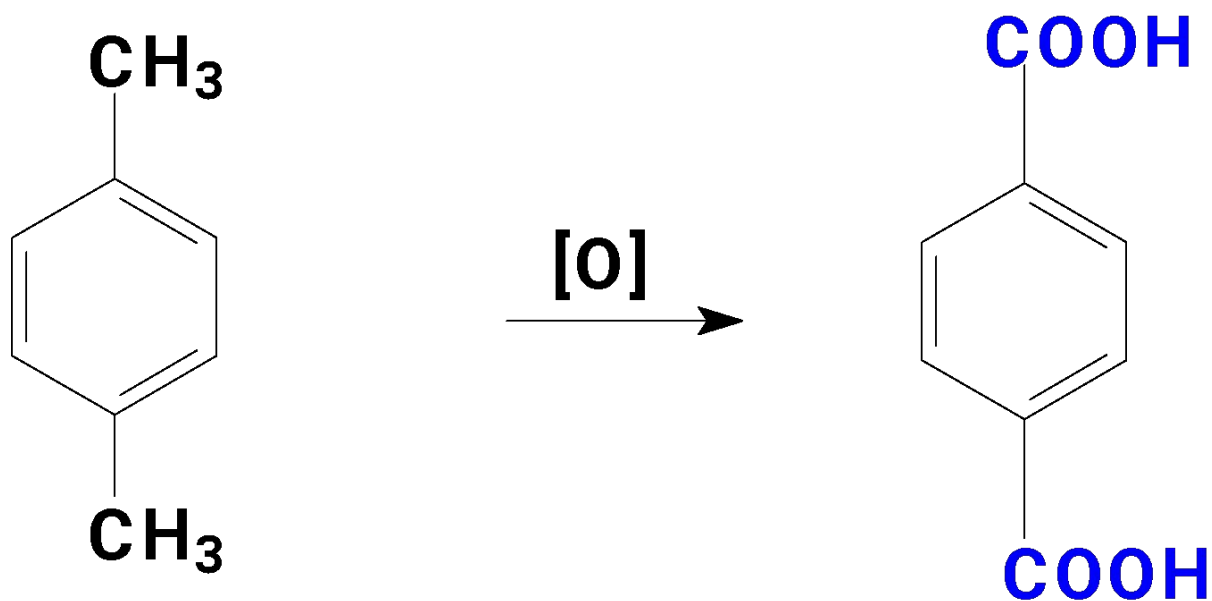


в) Окисление (Учебник. Стр. 216.).

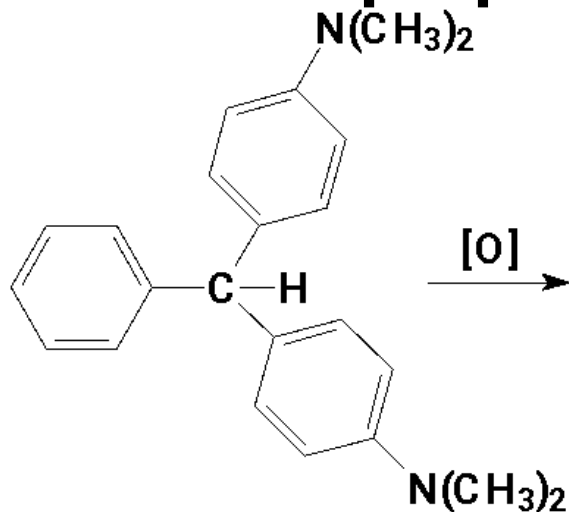
Алкилбензолы, в которых с бензольным кольцом связана перв- или втор- алкильная группы окисляются ($\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Независимо от длины и разветвленности боковой цепи окислению всегда подвергается α -углеродный атом. Третичные алкильные группы, у которых нет α -H практически не окисляются в этих условиях.



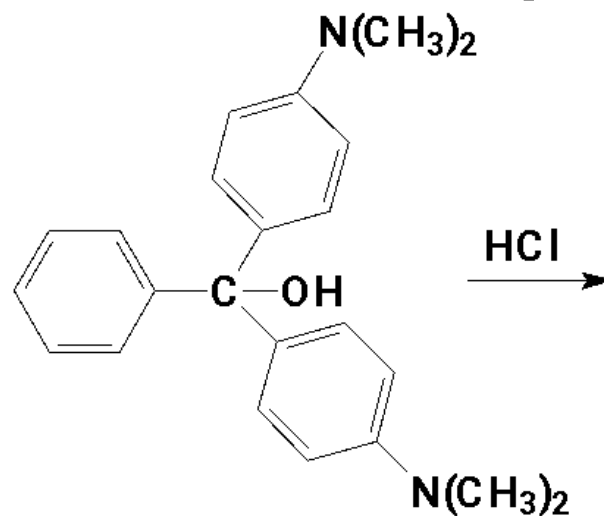
Из *p*-ксилола окислением ежегодно получают приблизительно 5млн. т терефталевой кислоты:



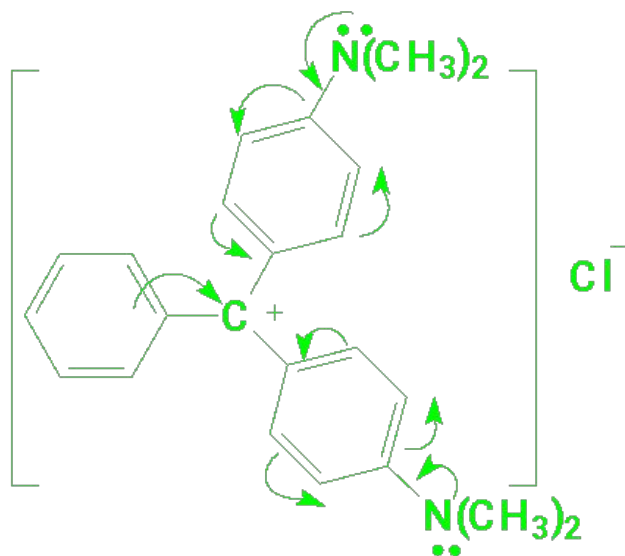
Красители трифенилметанового ряда



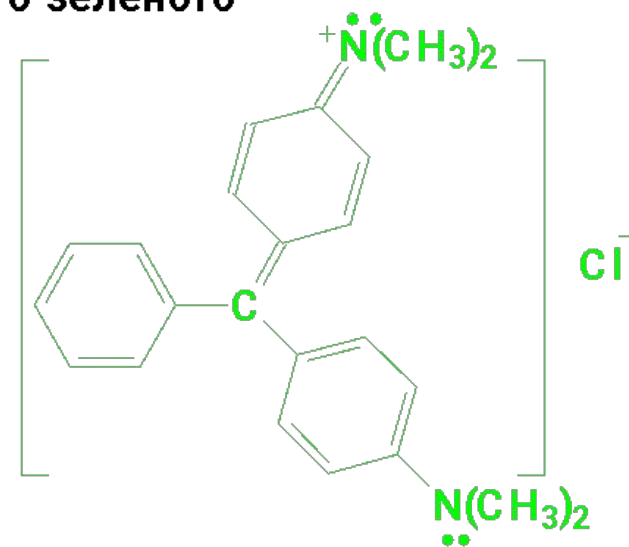
лейкооснование
малахитового зеленого



карбинольное основание
малахитового зеленого

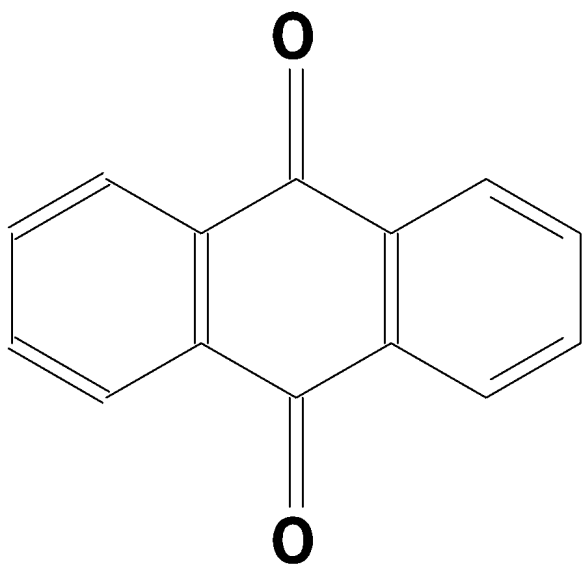


малахитовый зеленый

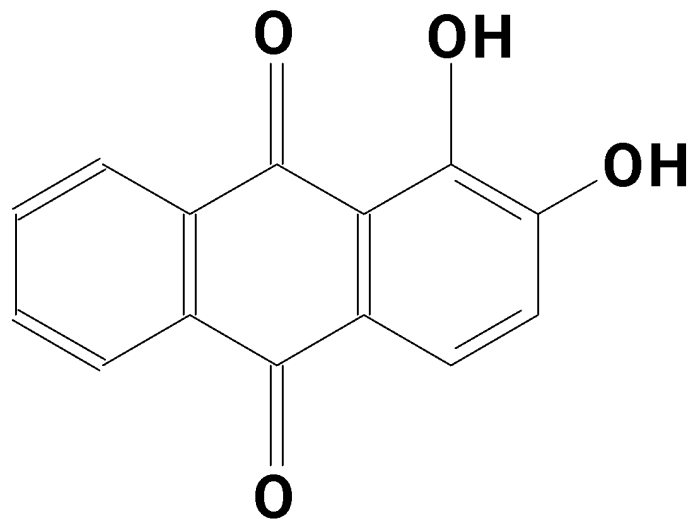


хиноидная структура
малахитового зеленого

Красители антрахинонового ряда



антрахинон



Ализарин –красное твердое вещество, образующее в щелочах раствора синего цвета. С гидроксидами некоторых металлов – железа, алюминия, хрома, меди образует окрашенные комплексные соединения