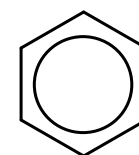
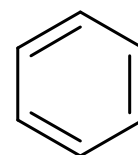
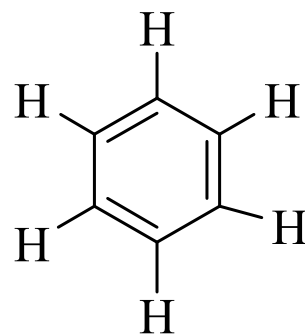
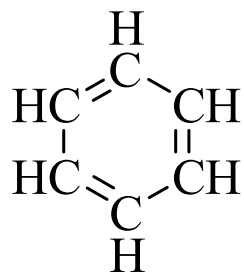
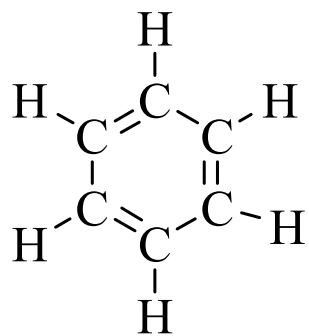


Производные бензола - арены

бензол C_6H_6



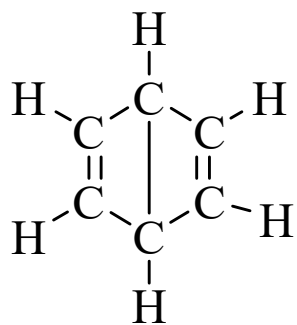
История открытия бензола и установления его строения

1825 г. – М. Фарадей открыл бензол в конденсате светильного газа

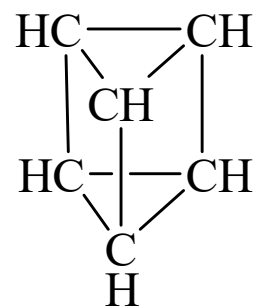
1834 г. – Э. Митчерлих установил эмпирическую формулу бензола
 C_nH_n

1845 г. – А. Гофман выделил бензол из каменноугольной смолы

1860-е гг. – выдвижение гипотез о строении бензола

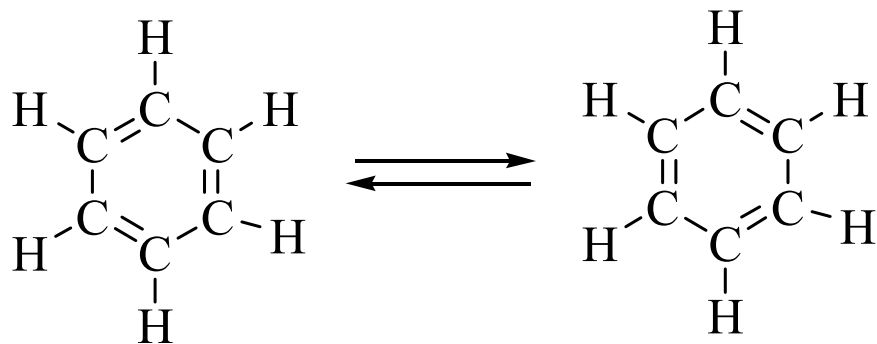


Дьюар (1867 г.)

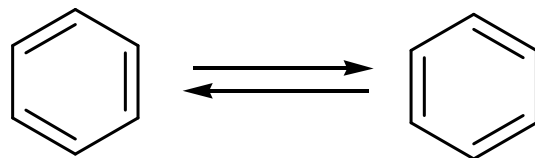


Ладенбург (1869 г.)

Структура бензола Кекуле (1865 г.)

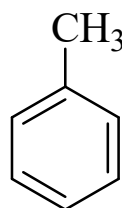


Фридрих Август Кекуле
(1829-1896), немецкий химик.

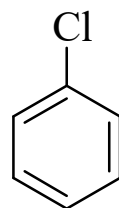


Бензол – правильный шестиугольник с
альтернирующими простыми и двойными связями

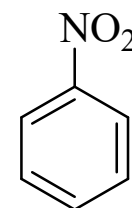
Номенклатура и изомерия аренов



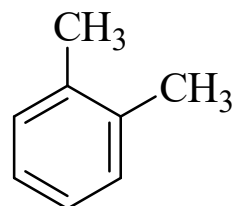
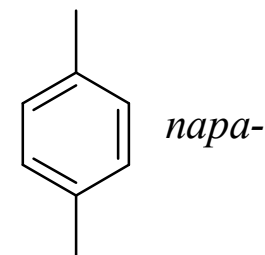
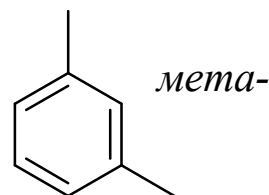
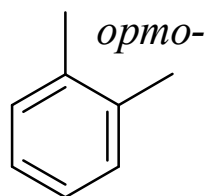
метилбензол
(толуол)



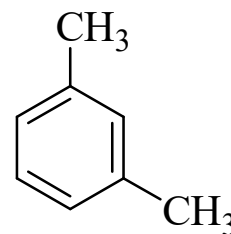
хлорбензол



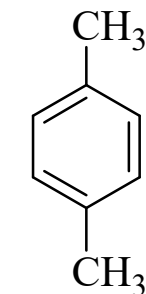
нитробензол



1,2-диметилбензол,
орто-диметилбензол,
орто-ксилол



1,3-диметилбензол,
мета-диметилбензол,
мета-ксилол



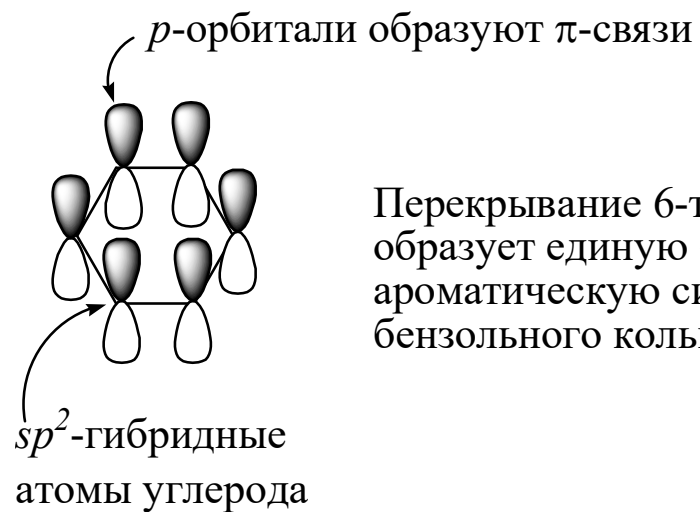
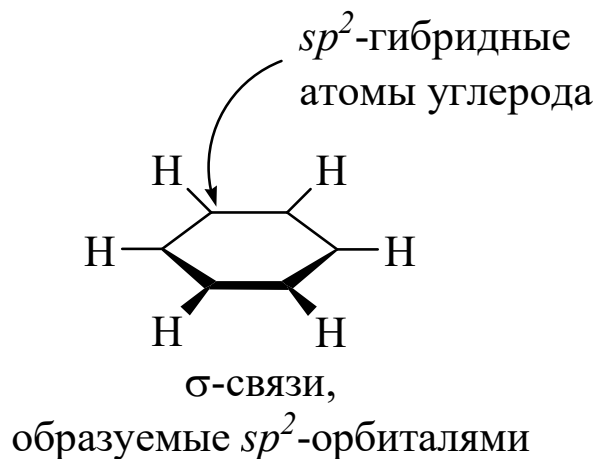
1,4-диметилбензол,
пара-диметилбензол,
пара-ксилол

Физические свойства аренов

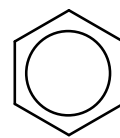
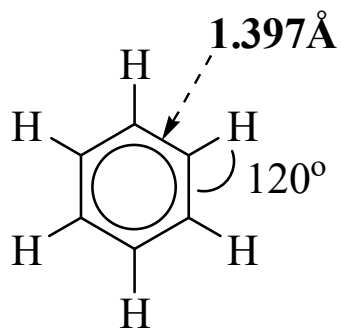
Арены – ароматические соединения – первоначально выделялись из ароматических масел, бальзамов, ладанов. Многие арены обладают специфическим, приятным запахом

Арен	Т.пл., °С	Т.кип., °С
бензол	5.5	80
толуол	-95	111
<i>орто</i> -ксилол	-25	144
<i>мета</i> -ксилол	-48	139
<i>пара</i> -ксилол	13	138

Электронное строение молекулы бензола

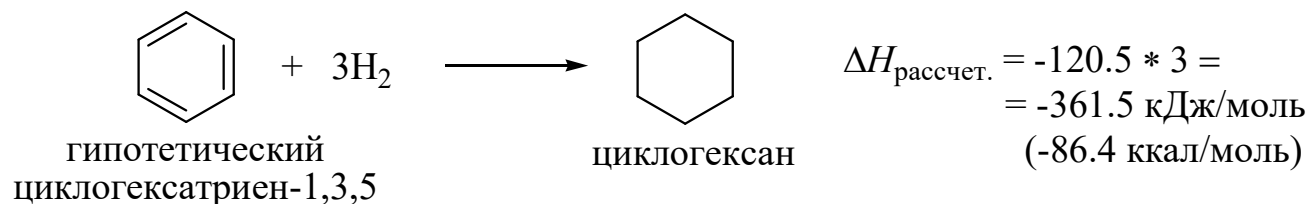


Перекрывание 6-ти p -орбиталей образует единую 6-ти π -электронную ароматическую систему бензольного кольца



Круг внутри шестиугольника бензола - это 6-ть π -электронов

Энергия сопряжения бензола



$$E_{\pi(\text{делок.})} = -208.4 - (-361.5) =$$

$$= 153.1 \text{ кДж/моль}$$

$$(36.6 \text{ ккал/моль})$$

Молекула бензола содержит на 36.6 ккал/моль энергии меньше, чем гипотетический циклогексатриен-1,3,5, т.е. бензол стабильнее на эту величину.

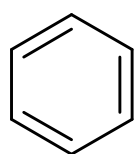
Это – энергия сопряжения (делокализации) π -электронов!

Правило ароматичности Хюккеля (1930 г.)

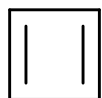
Циклические, плоские, сопряженные полиеновые системы являются **ароматическими**, если они содержат $(4n + 2)\pi$ электронов ($n = 0, 1, 2, 3$ и т.д.), т.е. 2, 6, 10, 14 и т.д. электронов.

Системы, содержащие $(4n)\pi$ электронов ($n = 0, 1, 2, 3$ и т.д.), т.е. 4, 8, 12 и т.д. электронов, являются **антиароматическими**.

Системы, не удовлетворяющие данным критериям, являются **неароматическими**.



бензол
6 π -электронов
 $4n+2$ (при $n = 1$)
ароматический



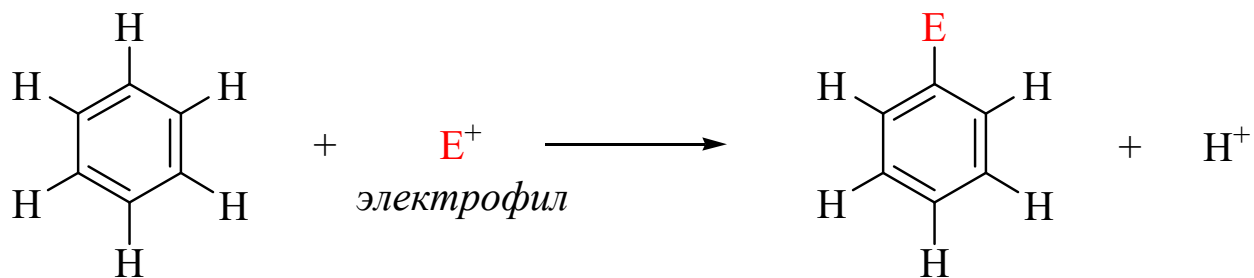
циклобутадиен
4 π -электрона
 $4n$ (при $n = 1$)
антиароматический



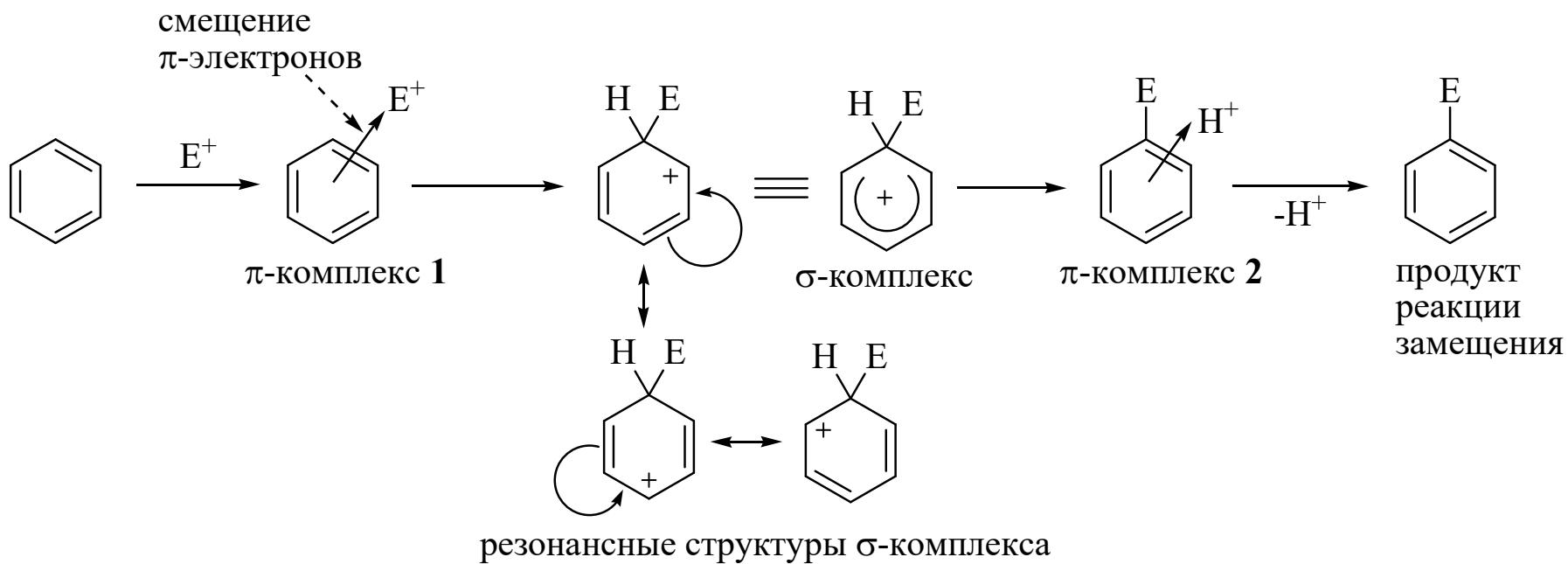
циклооктатетраен
8 π -электронов
неплоская система
неароматический

Ароматические системы являются очень стабильными и обладают особыми химическими и физическими свойствами!

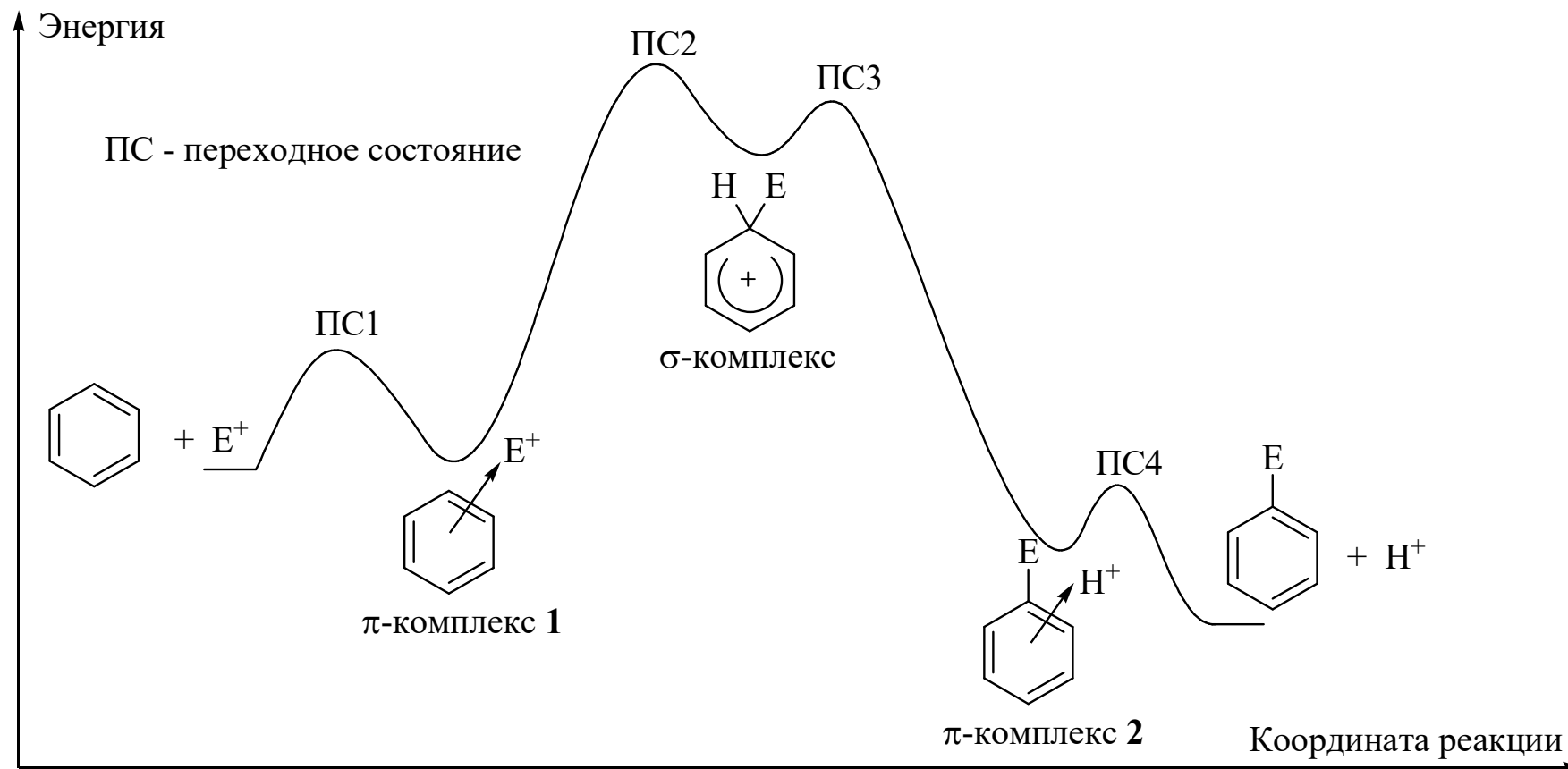
Реакции электрофильного ароматического замещения (S_EAr) бензола



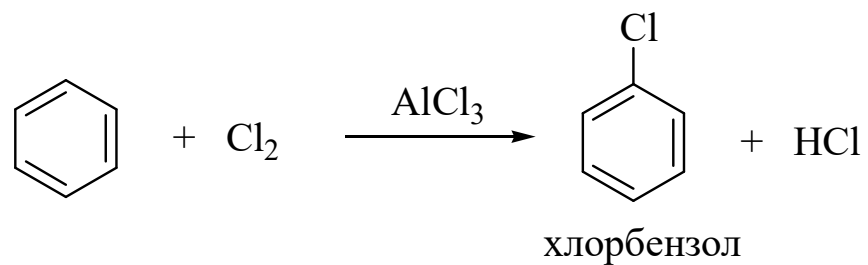
Обобщенный механизм реакции S_EAr



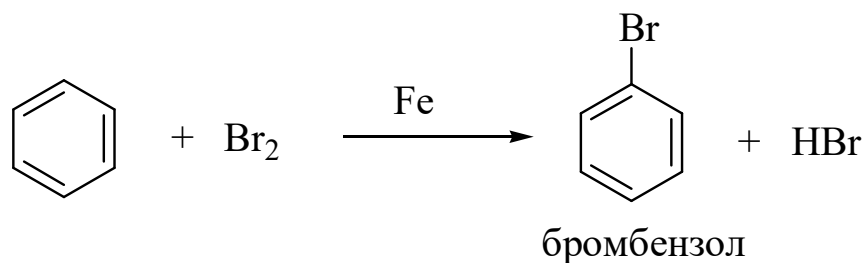
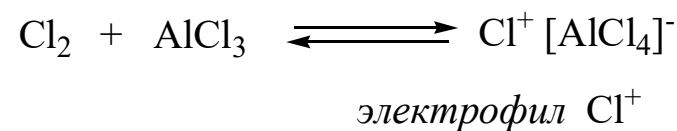
Энергетическая диаграмма реакции электрофильного ароматического замещения (S_EAr)



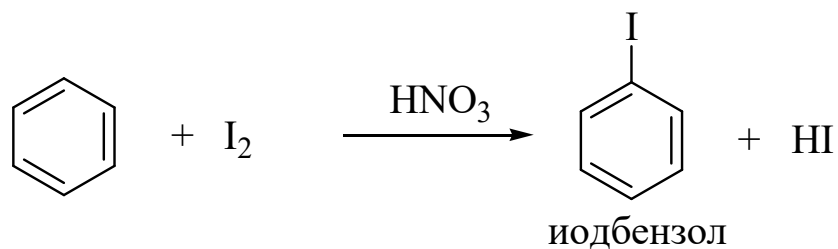
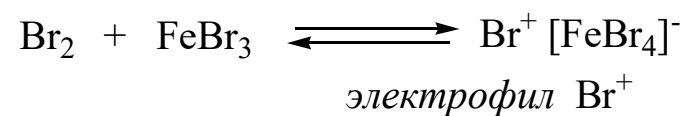
1. Галогенирование бензола



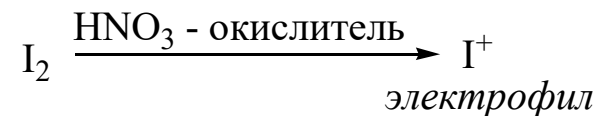
Генерирование электрофильной частицы



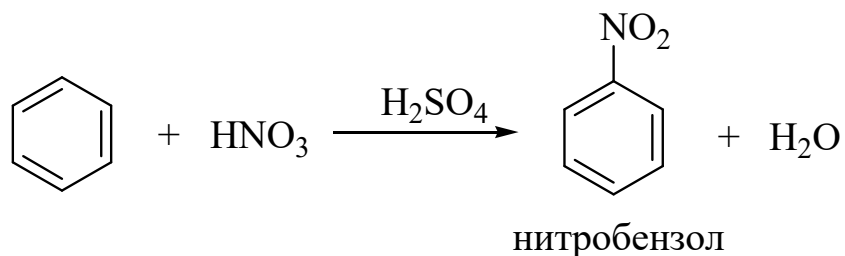
Генерирование электрофильной частицы



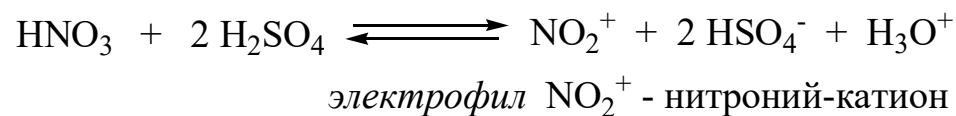
Генерирование электрофильной частицы



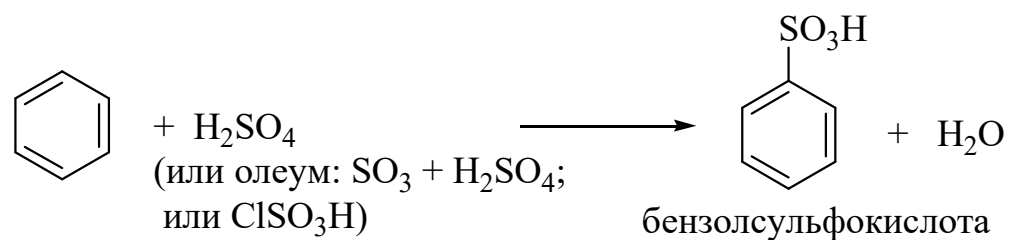
2. Нитрование бензола



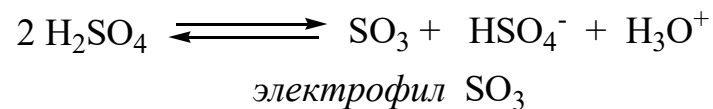
Генерирование электрофильной частицы



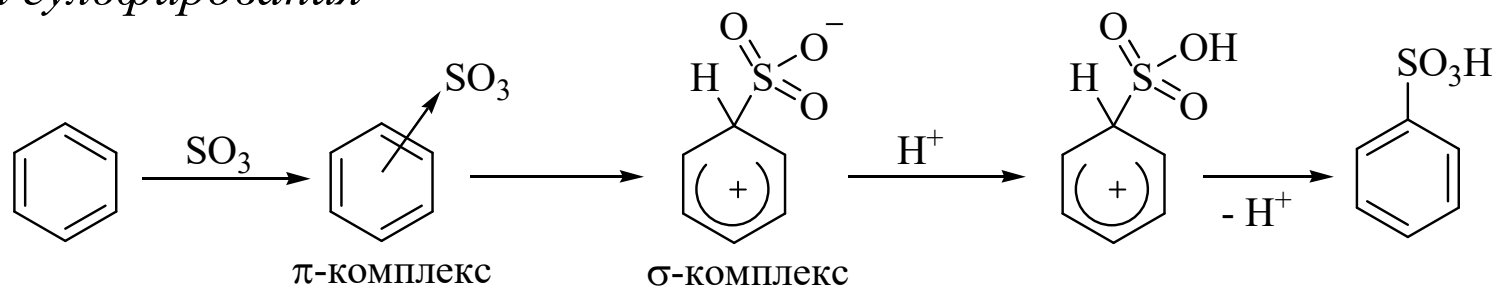
3. Сульфирование бензола



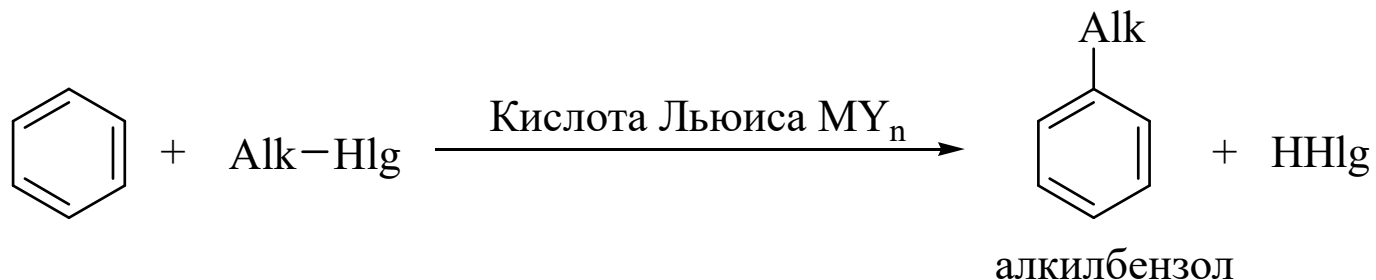
Генерирование электрофильной частицы



Механизм сульфирования



4. Алкилирование бензола по Фриделю-Крафтсу (1877 г.)



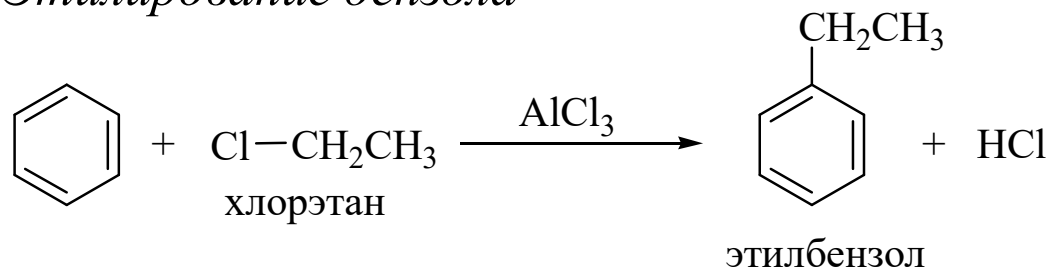
Alk - алкильная группа: CH₃, CH₃CH₂ и т.п. Hlg = F, Cl, Br, I

MY_n: AlCl₃, AlBr₃, FeCl₃, BF₃, SbCl₅, SbF₅, SnCl₄, ZnCl₂ и др.

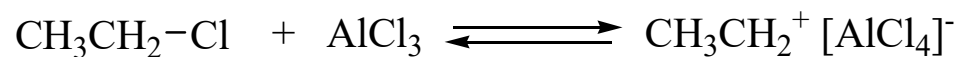


Шарль Фридель
(1832-1899),
французский химик

Этилирование бензола

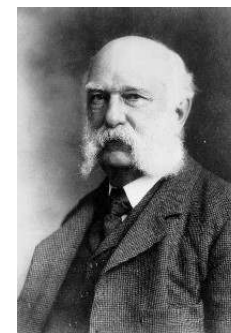


Генерирование электрофильной частицы



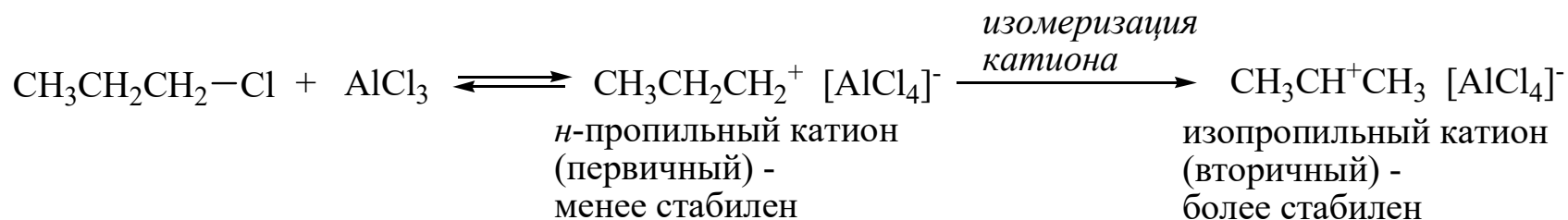
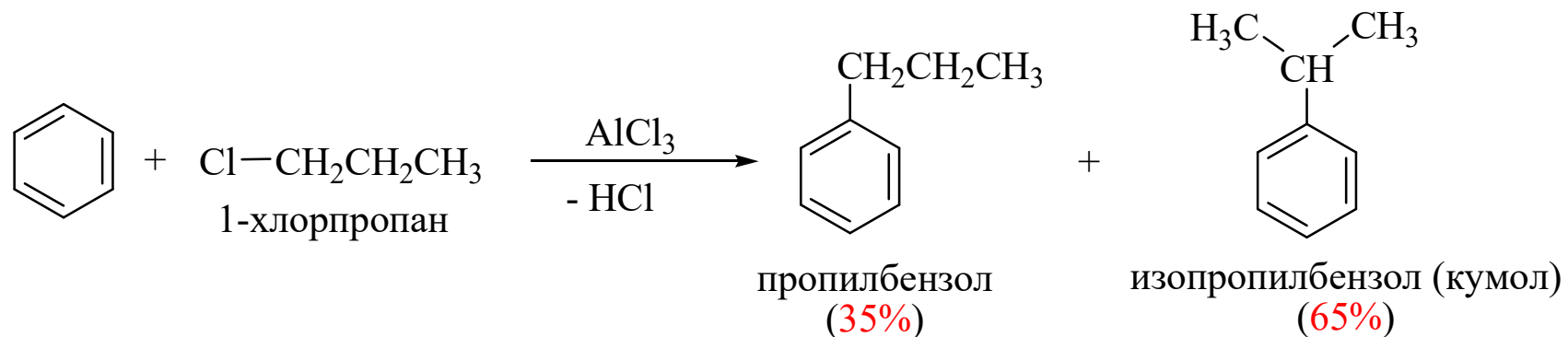
электрофил CH₃CH₂⁺ - этильный катион

Арены

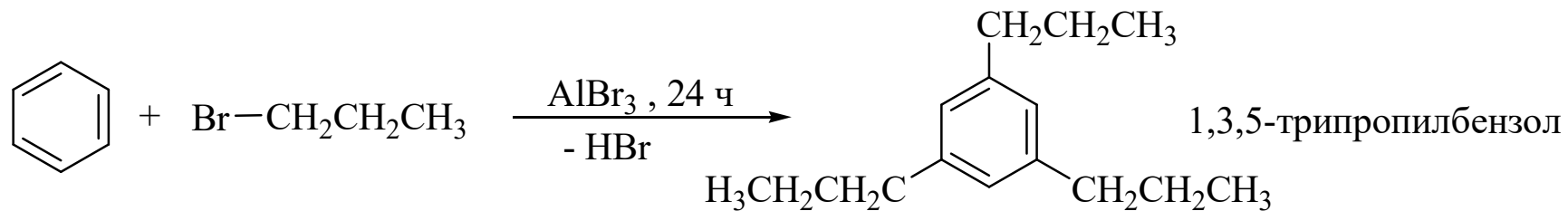


Джеймс Крафтс
(1839-1917),
американский химик

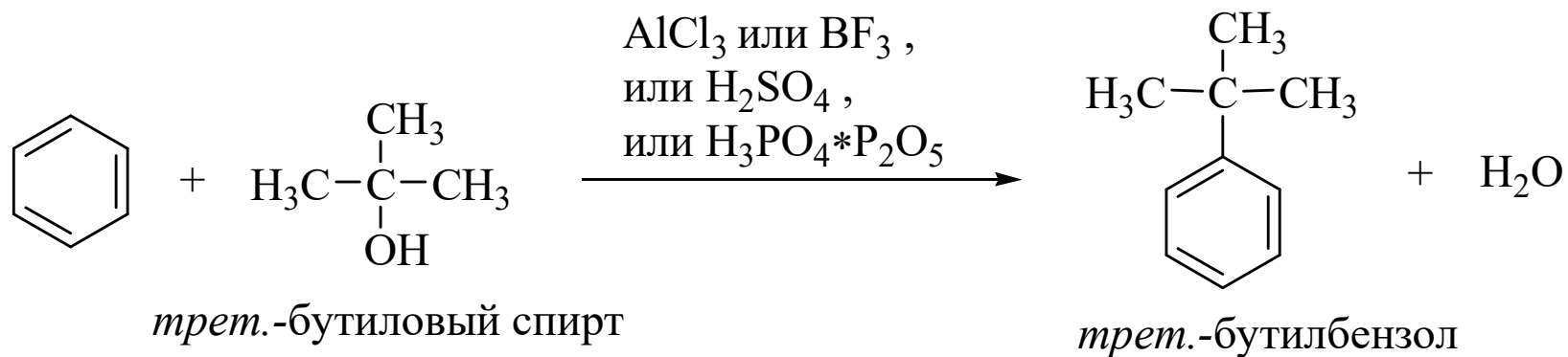
Изомеризация алкилирующего агента



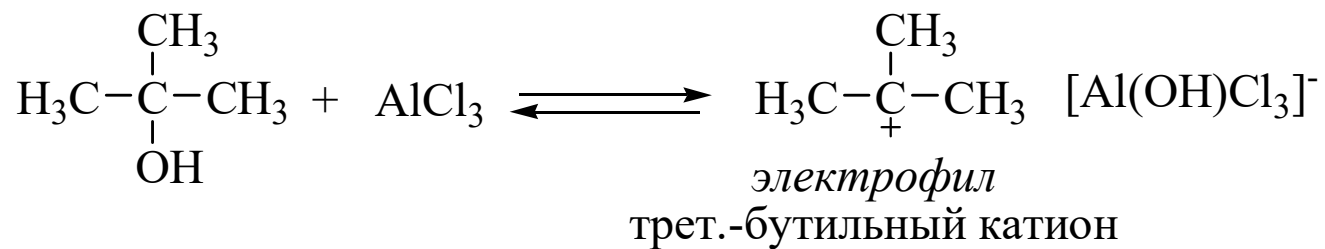
Полиалкилирование и миграция алкильных групп



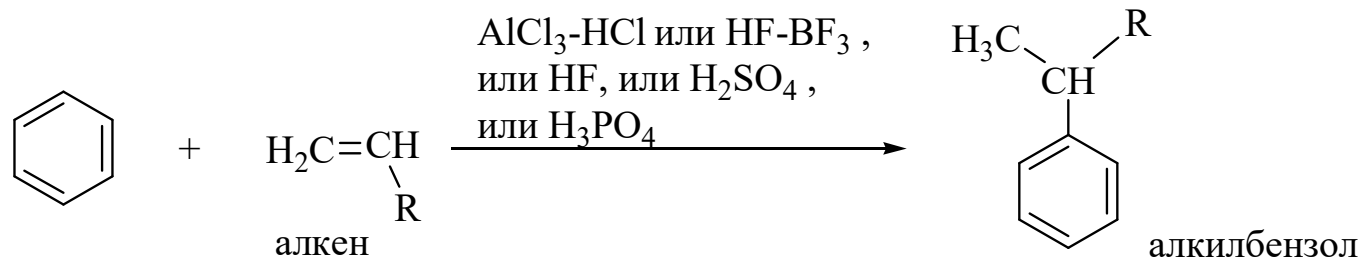
Алкилирование бензола спиртами



Генерирование электрофильной частицы



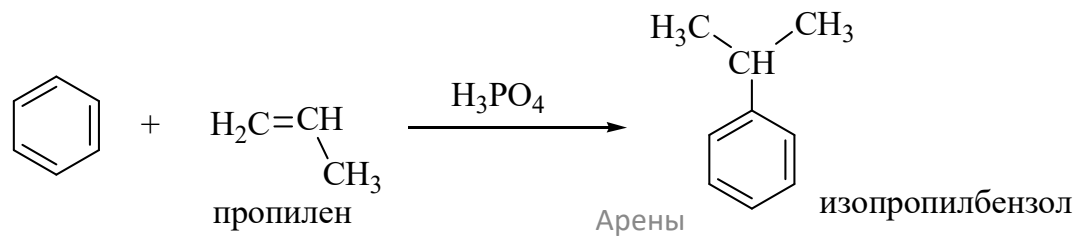
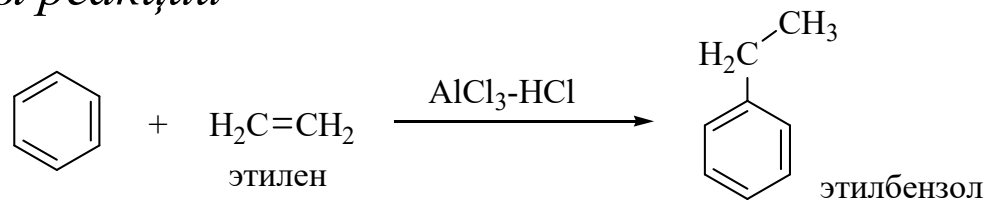
Алкилирование бензола алкенами



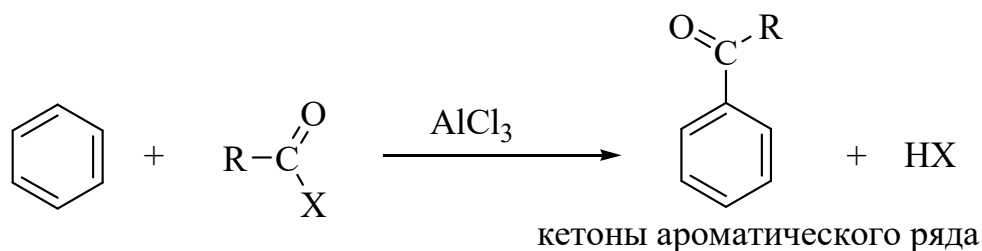
Механизм реакции



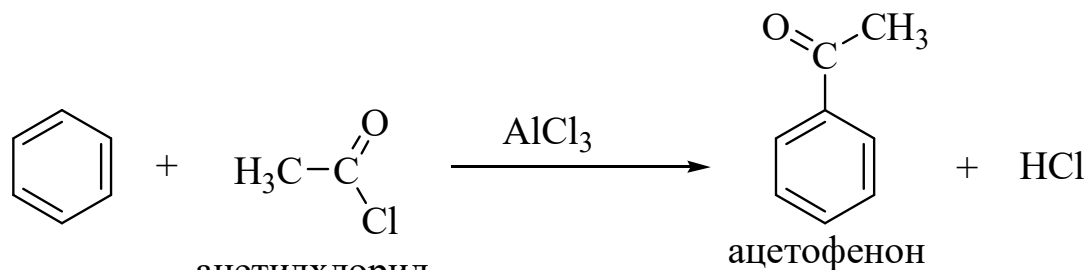
Примеры реакций



5. Ацилирование бензола по Фриделю-Крафтсу

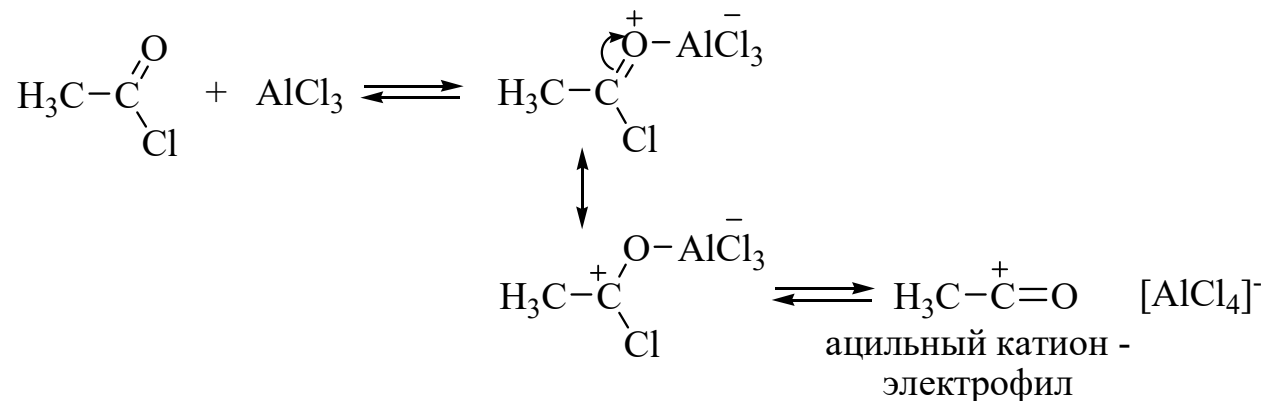


X = F, Cl, Br, I, OH, O-C(=O)-R

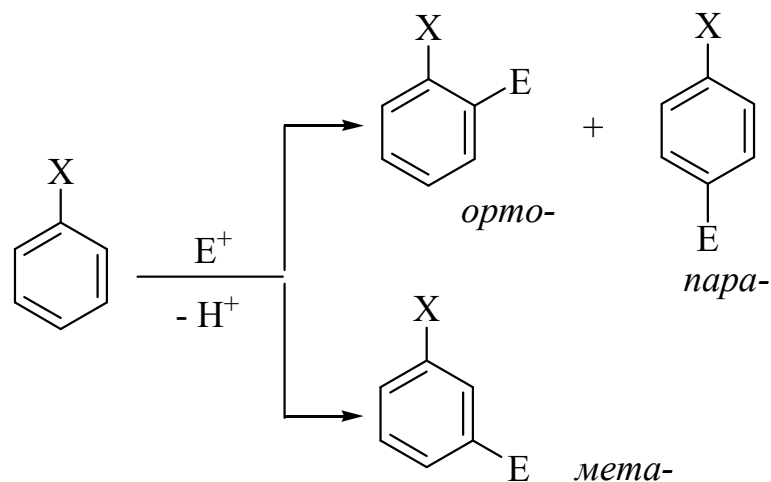


ацетилхлорид
(хлорангидрид
уксусной кислоты)

Генерирование электрофильной частицы

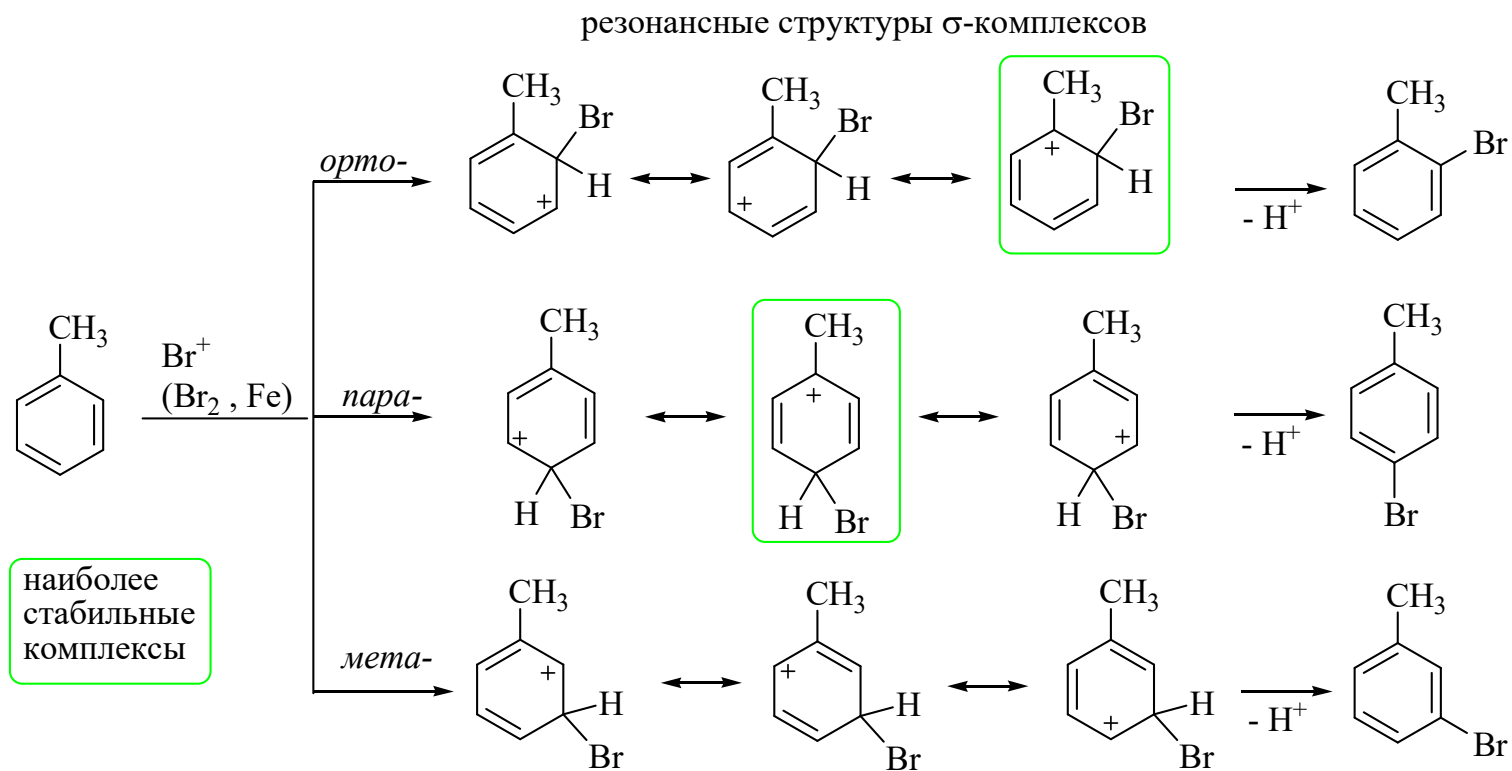
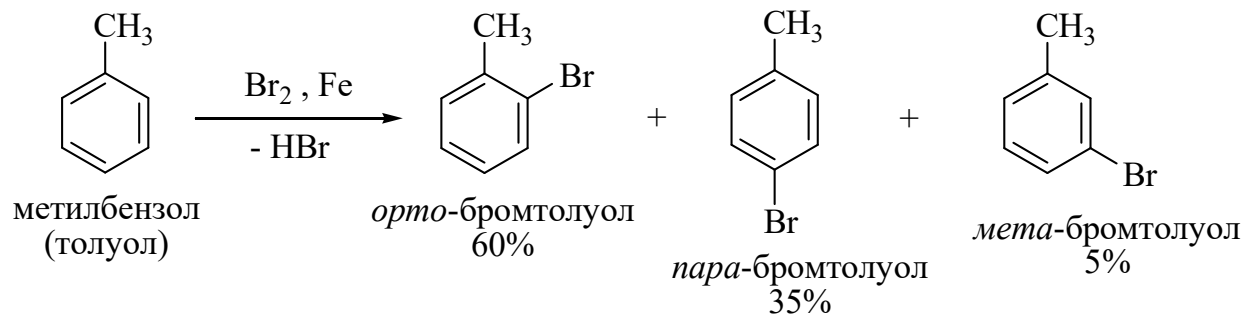


Реакции электрофильного ароматического замещения (S_EAr) производных бензола. Правила ориентации заместителей

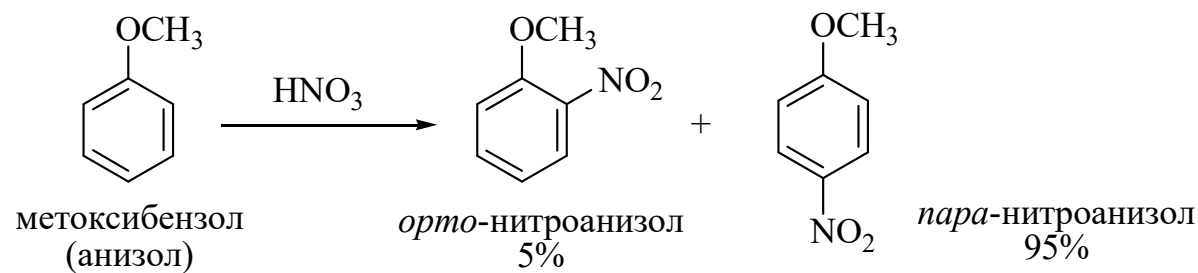


Группы X орто-, пара-ориентанты		Группы X мета-ориентанты
Активирующие ароматическое кольцо (реагируют легче и быстрее, чем бензол)	Деактивирующие ароматическое кольцо (реагируют труднее и дольше, чем бензол)	Деактивирующие ароматическое кольцо
Электронодоноры	Слабые электроноакцепторы	Сильные электроноакцепторы
-Alk (CH ₃ , CH ₂ CH ₃) -OH, -OAlk -NH ₂ , NHR, NR ₂ -NH-C(=O)-R -Ph (C ₆ H ₅)	-Hlg (F, Cl, Br, I) -CH ₂ Hlg -CH ₂ COOH -CH=CH-NO ₂	-NO ₂ -NR ₃ ⁺ -CN -C(=O)-R, -CHO -C(=O)OH, -C(=O)OR, -C(=O)X, -SO ₃ H, -SO ₂ R, -CF ₃

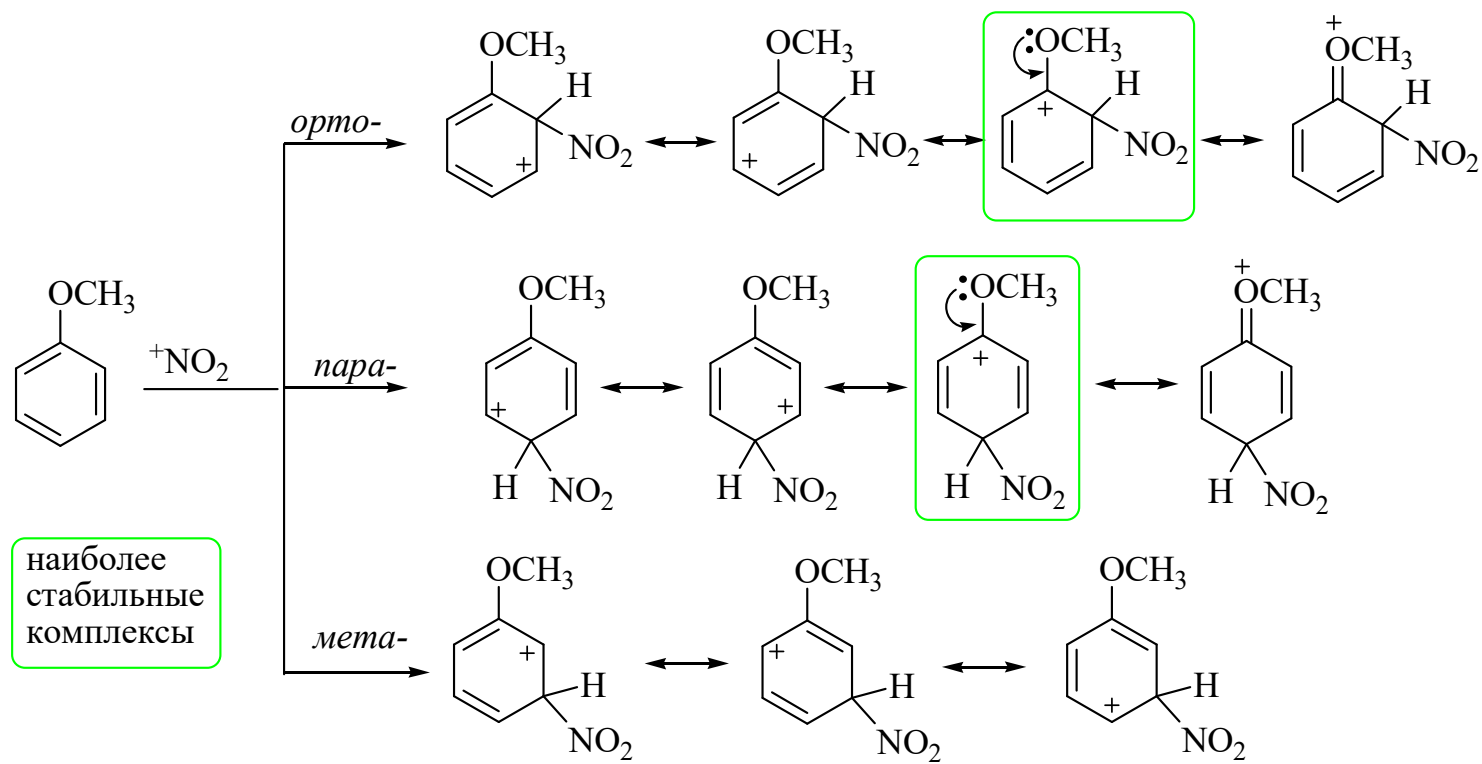
Бромирование толуола, пример *орто*-, *пара*-ориентации



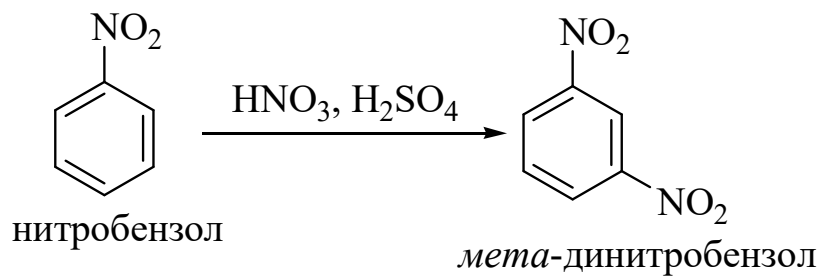
Нитрование анизола, пример *орто*-, *пара*-ориентации



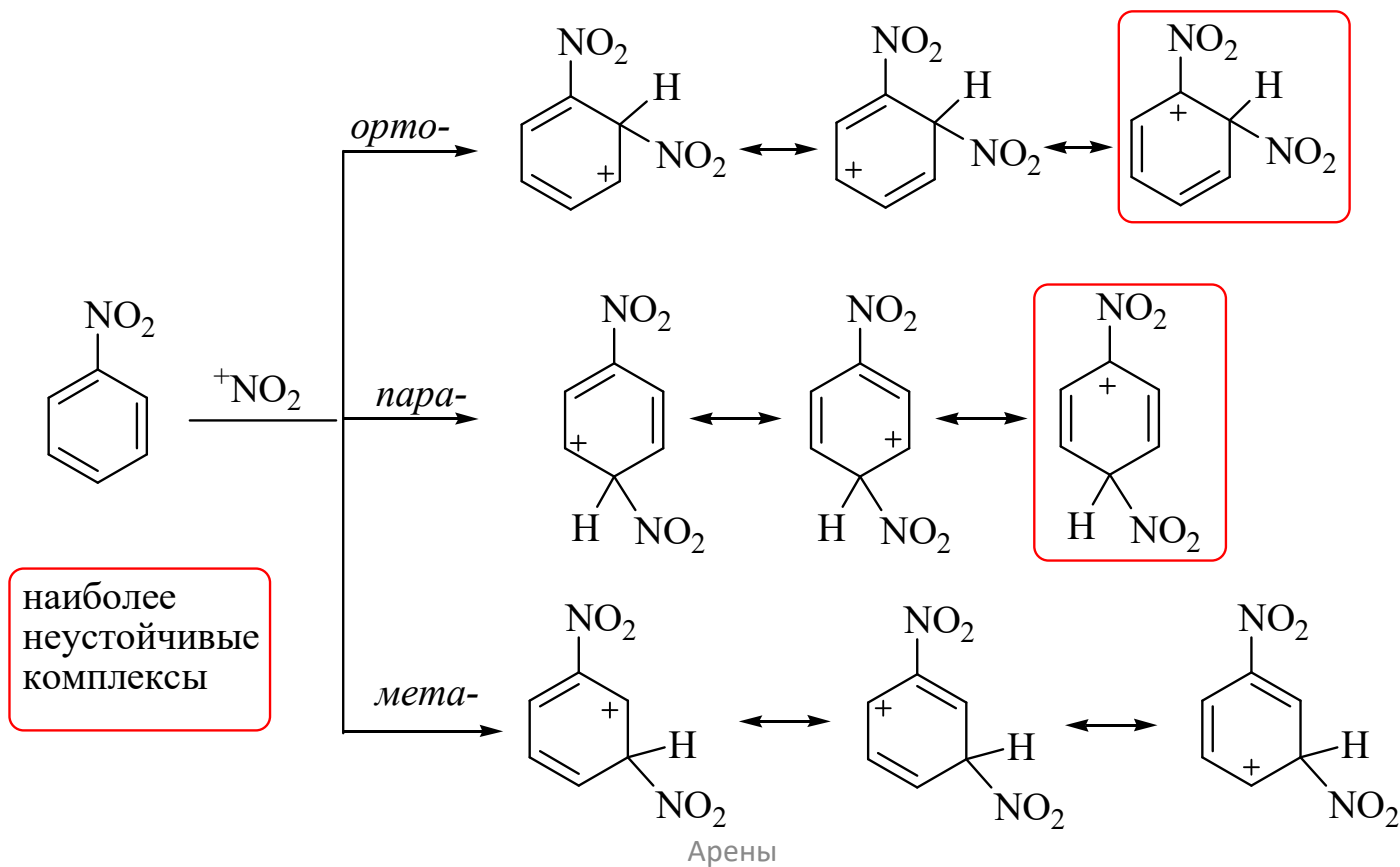
резонансные структуры σ -комплексов



Нитрование нитробензола, пример *мета*-ориентации

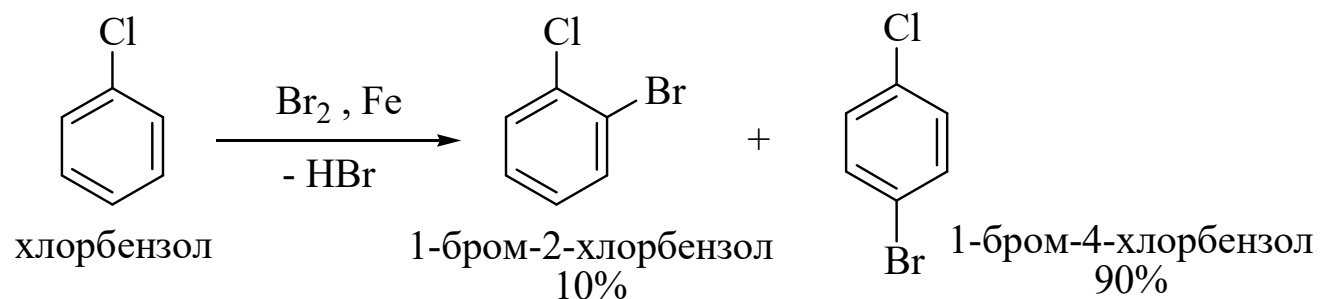


резонансные структуры σ -комплексов

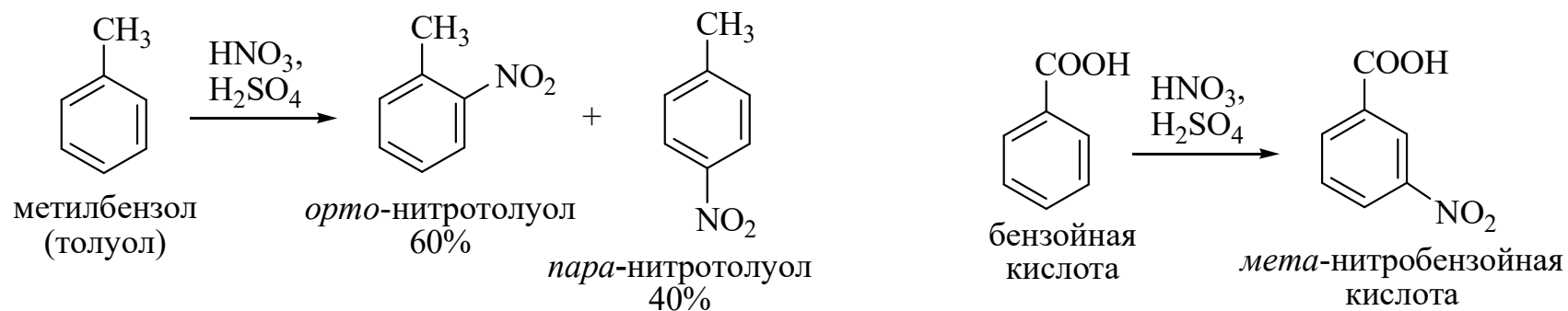


Примеры реакций электрофильного ароматического замещения производных бензола

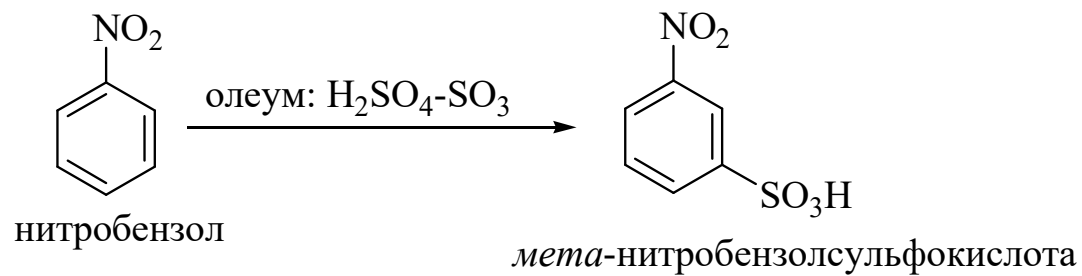
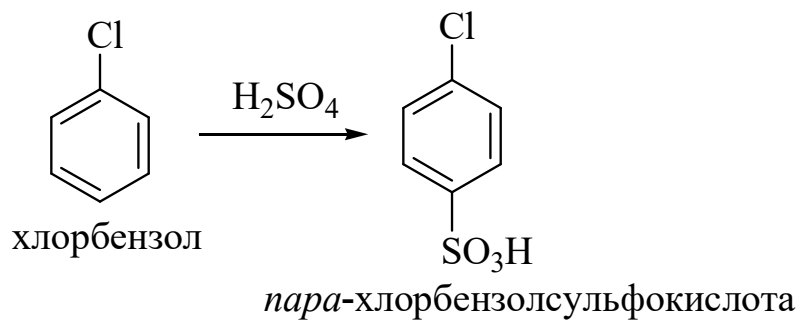
1. Галогенирование



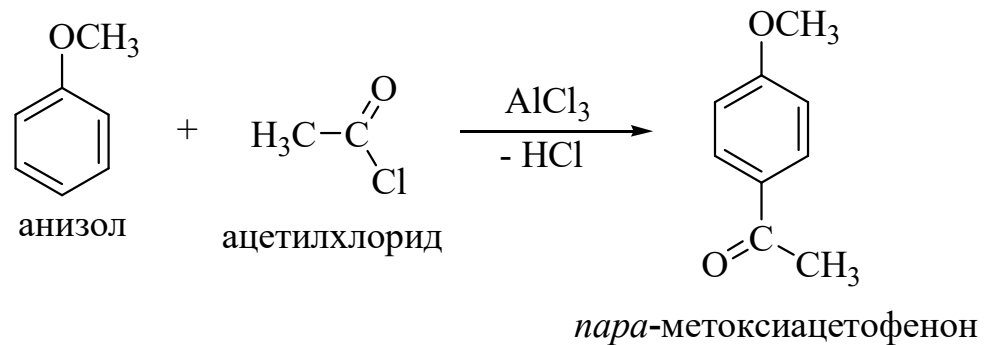
2. Нитрование



3. Сульфирование

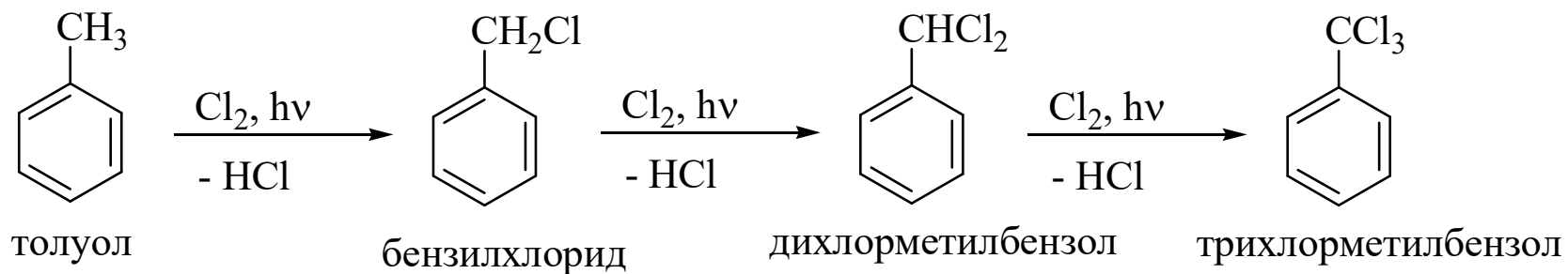


4. Ацилирование

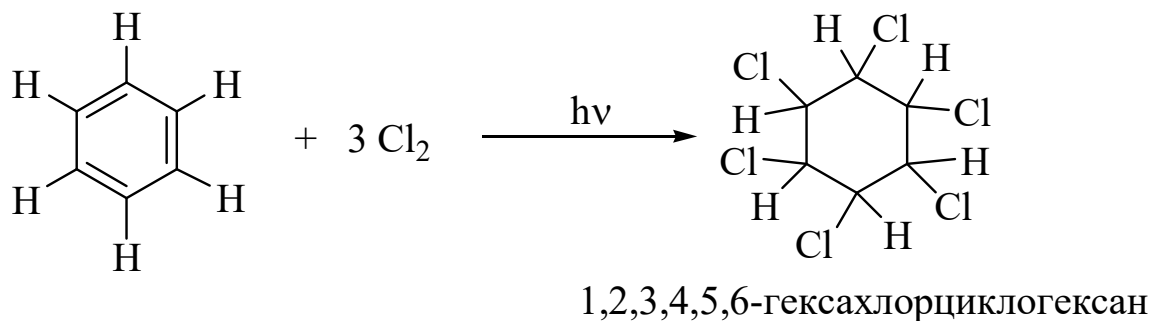


Другие отличные от S_EAr реакции аренов

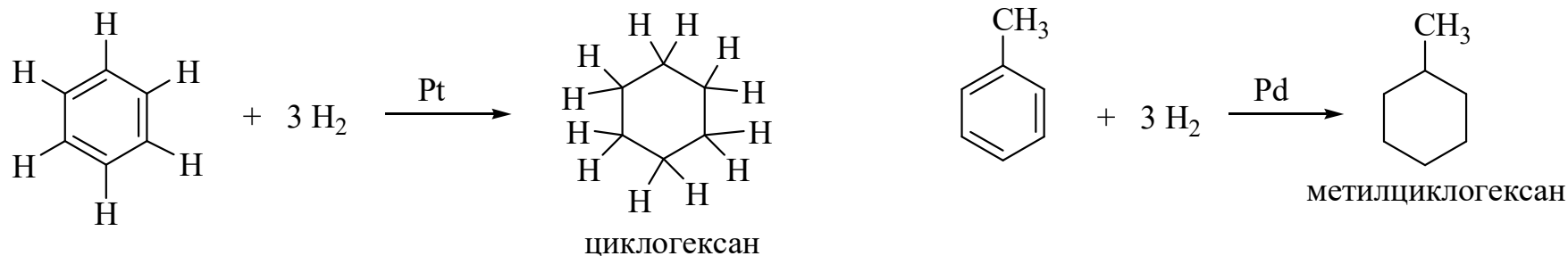
1. Свободно радикальное галогенирование боковой цепи



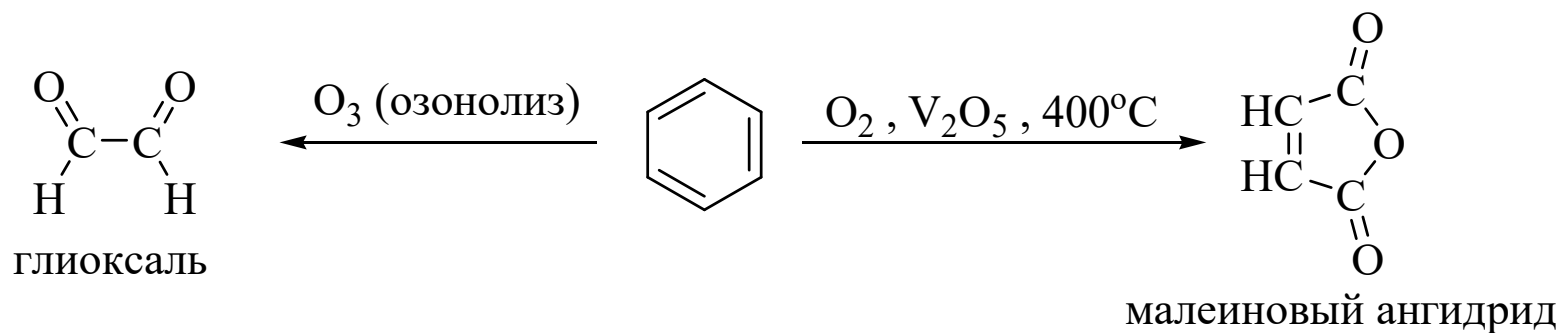
2. Свободно радикальное присоединение хлора к бензолу



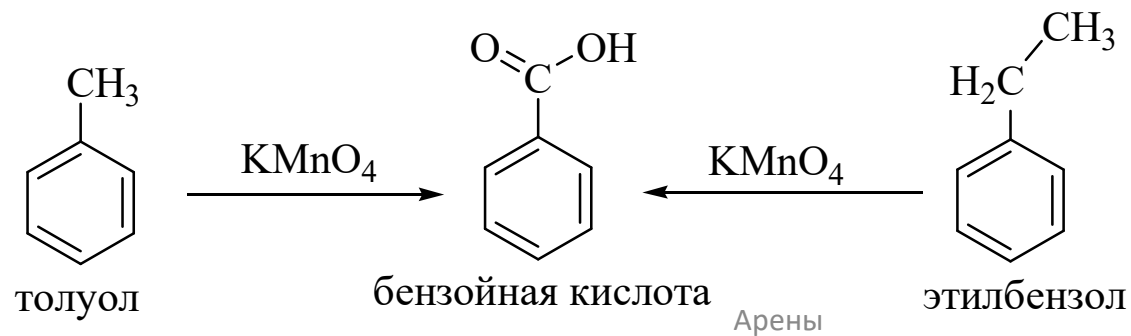
3. Гидрирование ароматического кольца



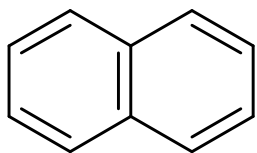
4. Окисление ароматического кольца



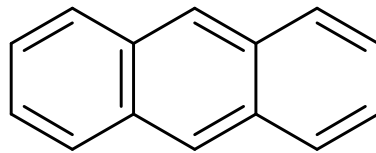
5. Окисление боковой цепи



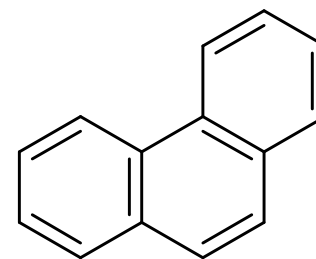
Конденсированные ароматические углеводороды



нафталин $C_{10}H_{18}$
(10 π -электронов)
т.пл. 80°C



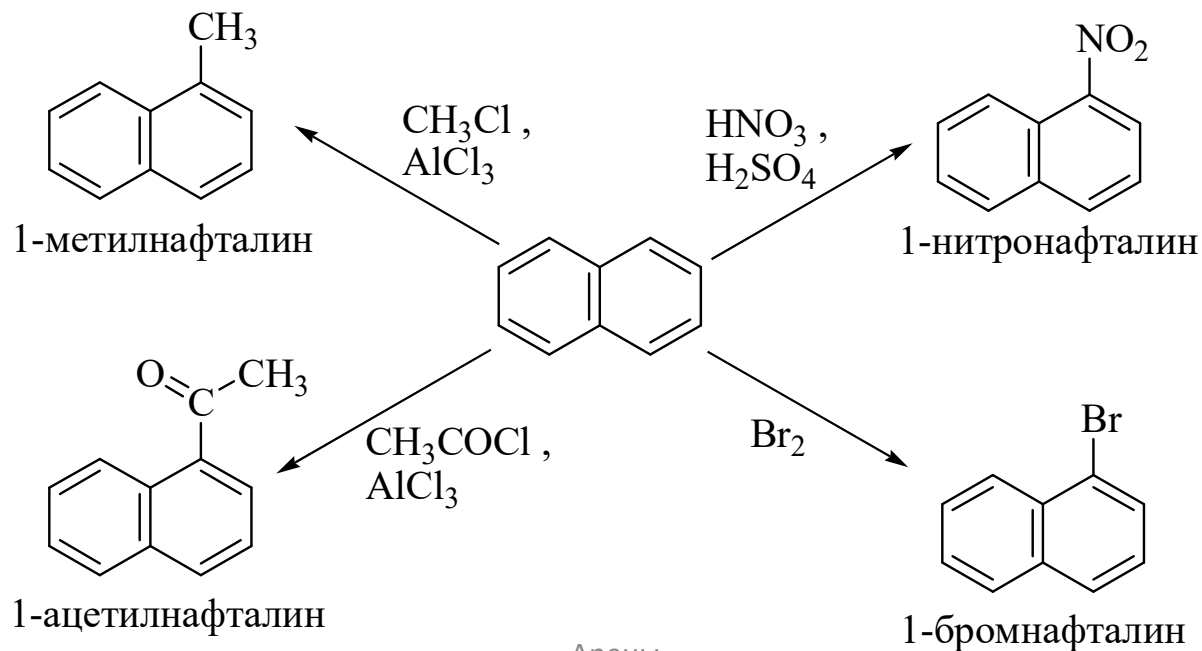
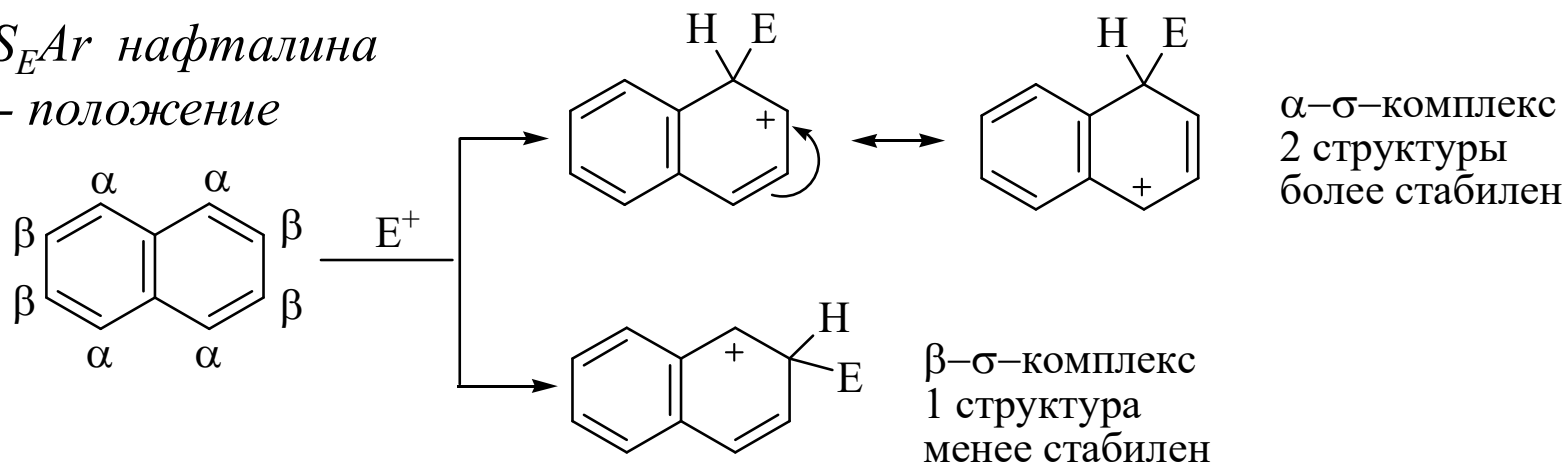
антрацен $C_{14}H_{10}$
(14 π -электронов)
т.пл. 214°C



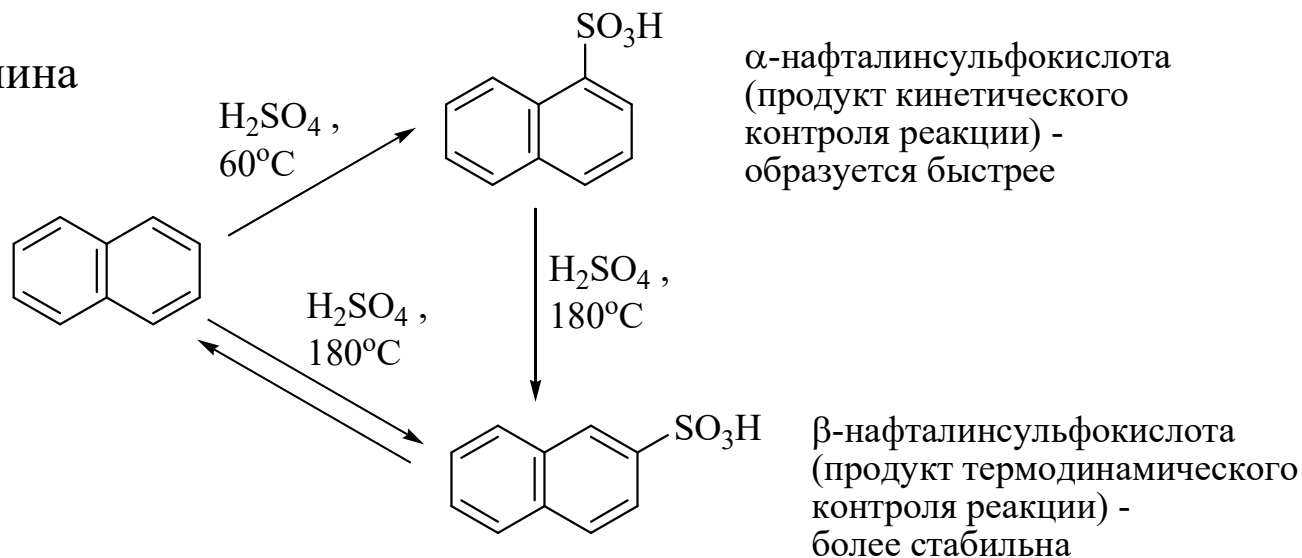
фенантрен $C_{14}H_{10}$
(14 π -электронов)
т.пл. 100°C

Реакции ароматического электрофильного замещения (S_EAr) нафталина

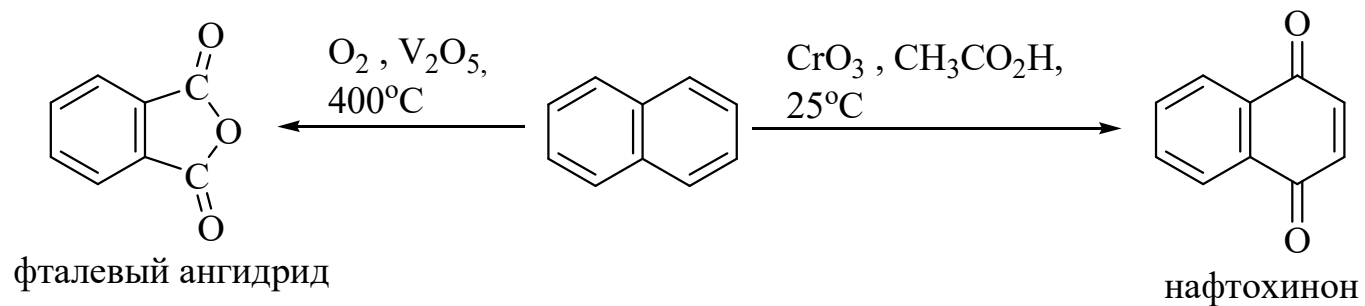
Реакции S_EAr нафталина
идут в α -положение



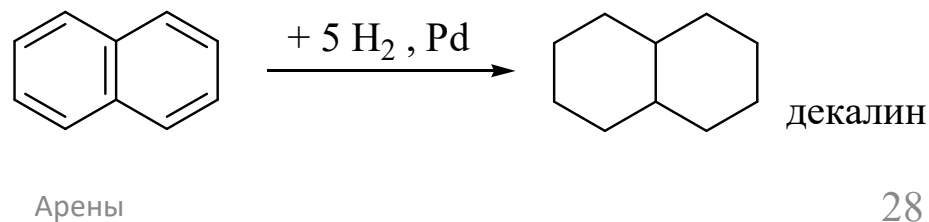
Сульфирование нафталина



Окисление нафталина

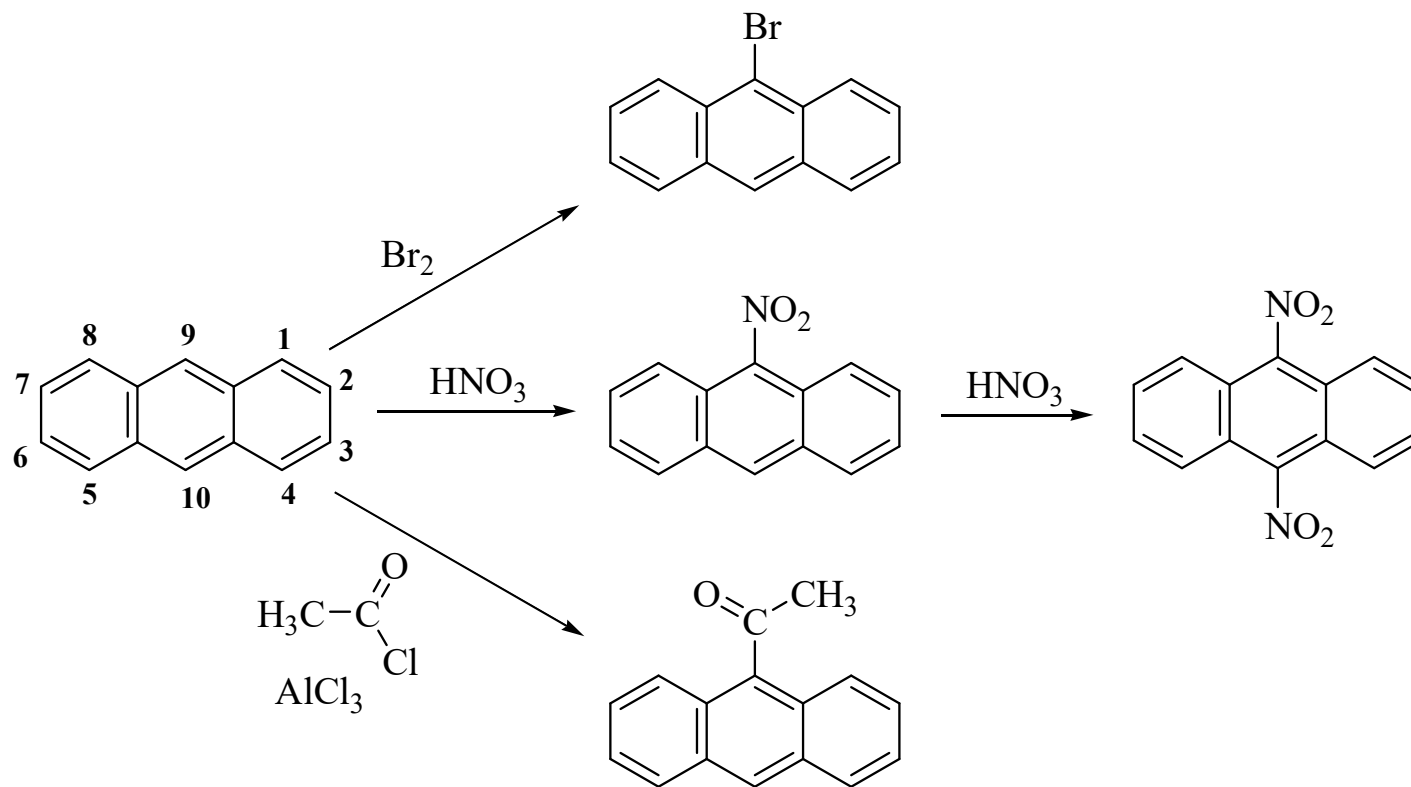


Восстановление нафталина



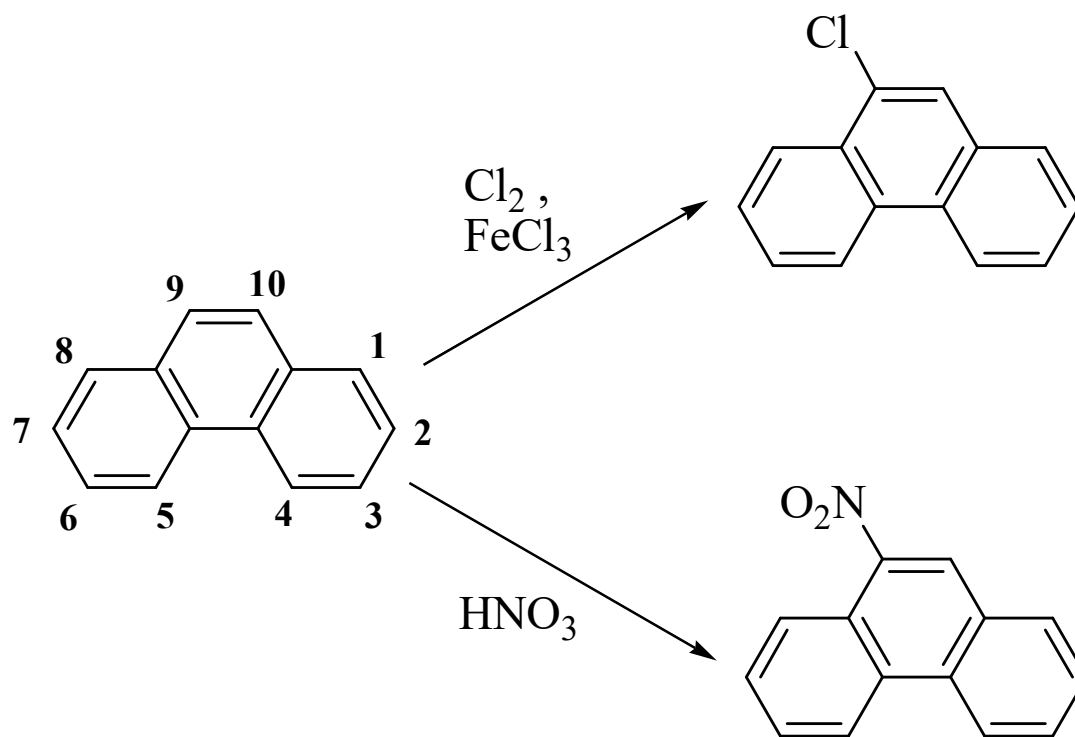
Реакции ароматического электрофильного замещения (S_EAr) антрацена

Реакции S_EAr антрацена идут в 9- и 10-положения

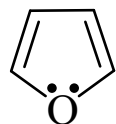


Реакции ароматического электрофильного замещения (S_EAr) фенантрена

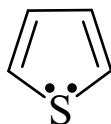
Реакции S_EAr фенантрена идут в 9- и 10-положения



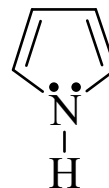
Гетероароматические соединения



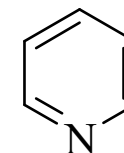
фуран
(6 π -электронов)



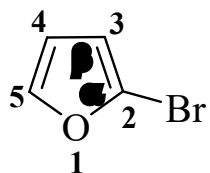
тиофен
(6 π -электронов)



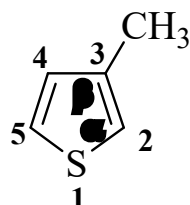
пиррол
(6 π -электронов)



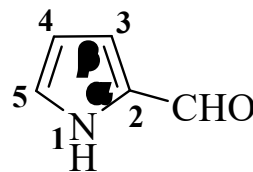
пиридин
(6 π -электронов)



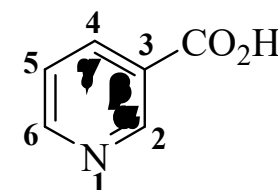
2-бромфуран
(α -бромфуран)



3-метилтиофен
(β -метилтиофен)



пиррол-2-карбальдегид
(α -пирролкарбальдегид)



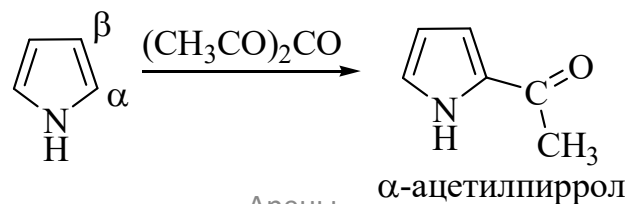
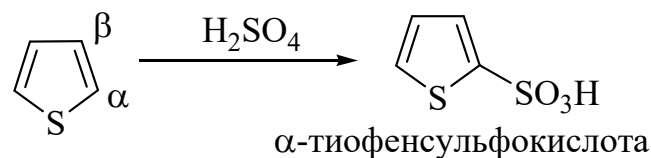
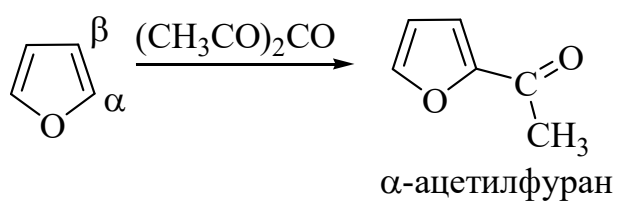
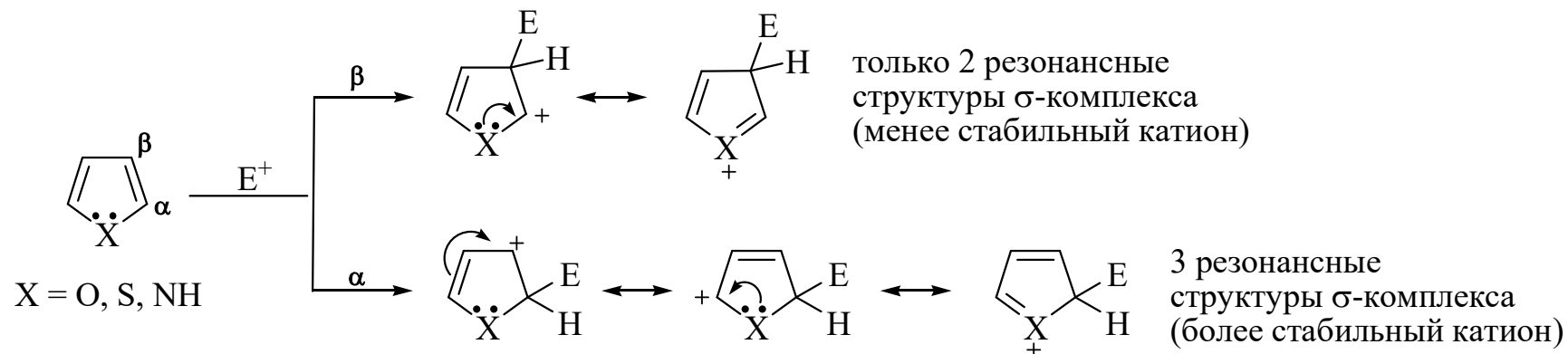
пиридин-2-карбоновая кислота
(β -пиридинкарбоновая кислота)

Физические свойства гетероаренов

Гетероарен	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Фуран	-85.6	31.3
Тиофен	-38.2	84
Пиррол	-23	129
Пиридин	-41,6	115

Реакции электрофильного ароматического замещения (S_EAr) гетероароматических соединений

Реакции S_EAr фурана, пиррола и тиюфена идут в α -положение.



Арены

Реакции S_EAr пиридина идут в β -положение.

