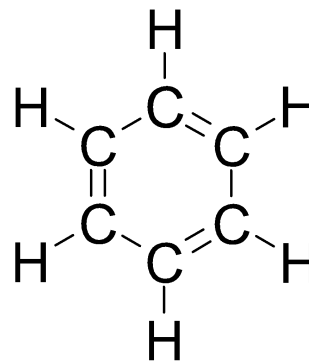
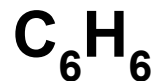
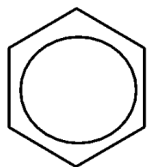
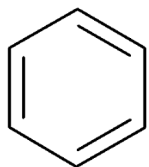


АРЕНЫ

М.Фарадей, 1825 г.

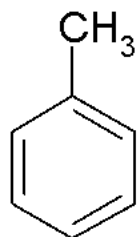


А.Кекуле, 1865 г.

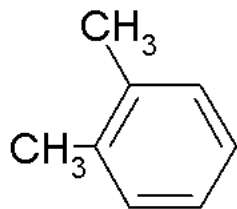


В соответствии с правилами IUPAC рекомендуется употреблять формулу с тремя двойными связями.

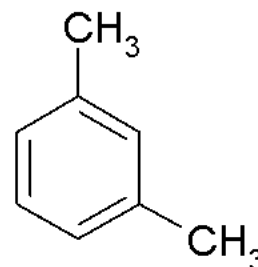
Номенклатура



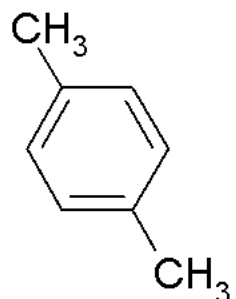
толуол
(метилбензол)



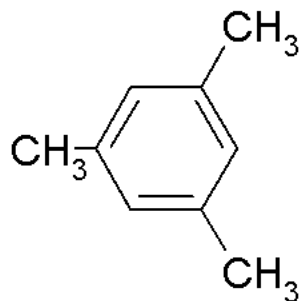
1,2-диметилбензол
(орт о-ксилол, о-ксилол)



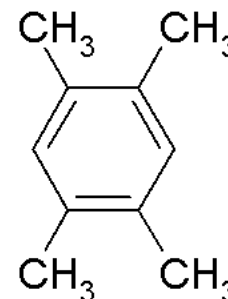
1,3-диметилбензол
(мет а-ксилол, м-ксилол)



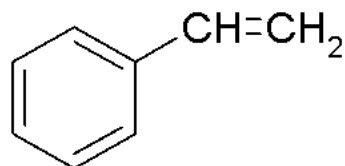
1,4-диметилбензол
(пара-ксилол, п-ксилол)



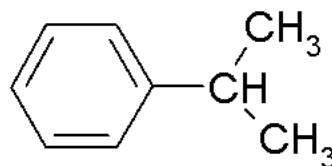
1,3,5-триметилбензол
(мезитилен)



1,2,4,5-тетраметилбензол
(дурил)

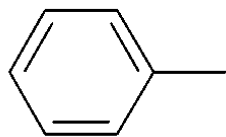


этиленбензол,
стирол, фенилэтен

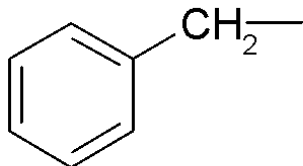


изо-пропилбензол

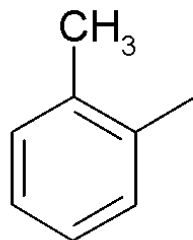
Одновалентные структурные радикалы (суффикс -ол на -ил).



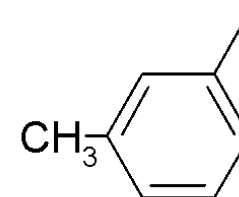
фенил



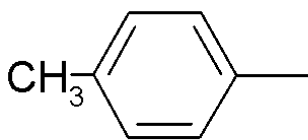
бензил



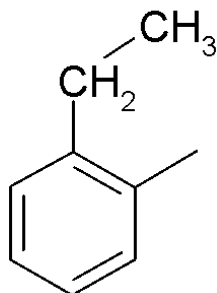
о-толил



м-толил

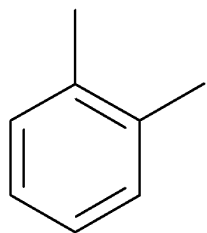


п-толил

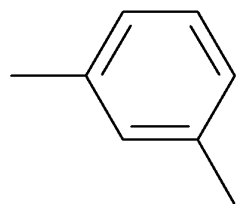


2-этилфенил

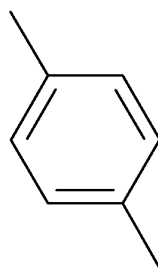
Двухвалентные структурные радикалы (суффикс -ол на -ен).



о-фенилен



м-фенилен

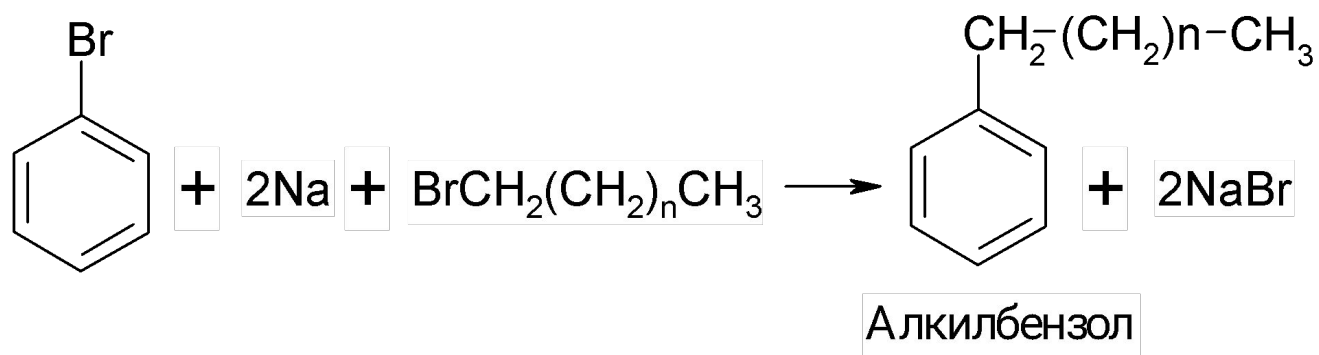


п-фенилен

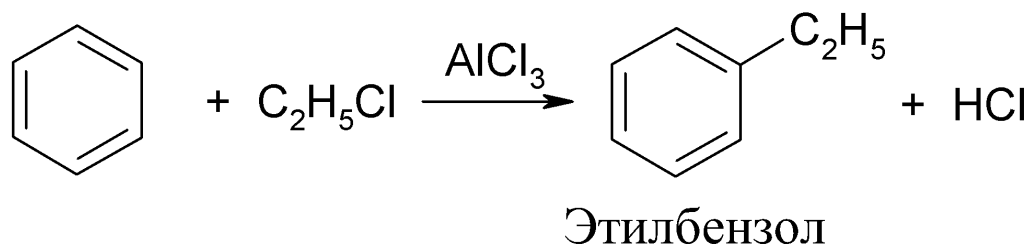
Природные источники нефть и каменный уголь

Способы получения

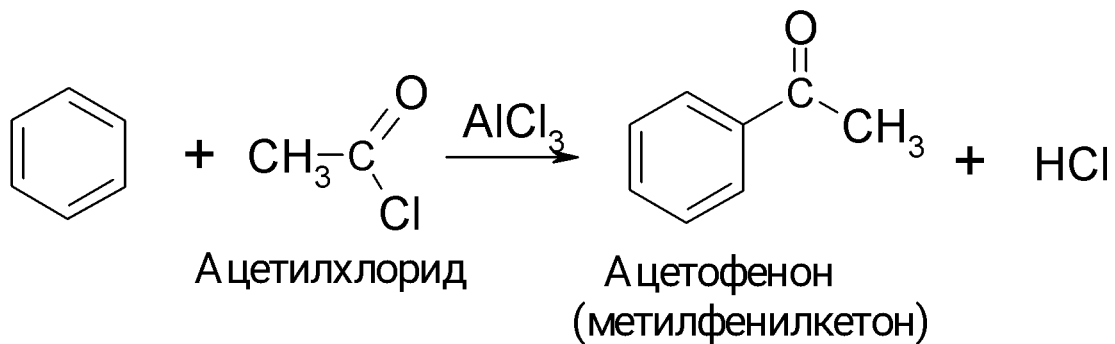
Реакция Вюрца-Фиттига.



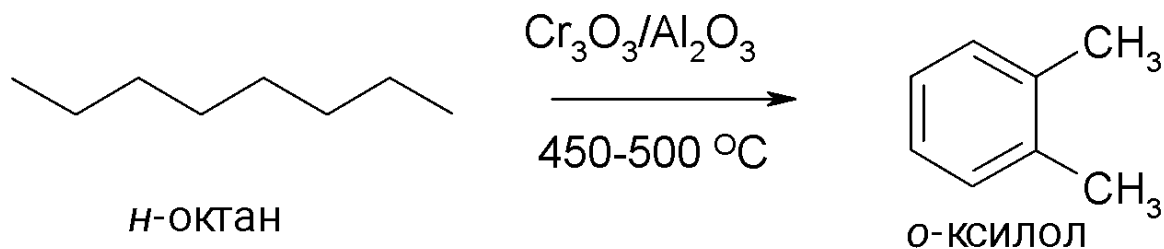
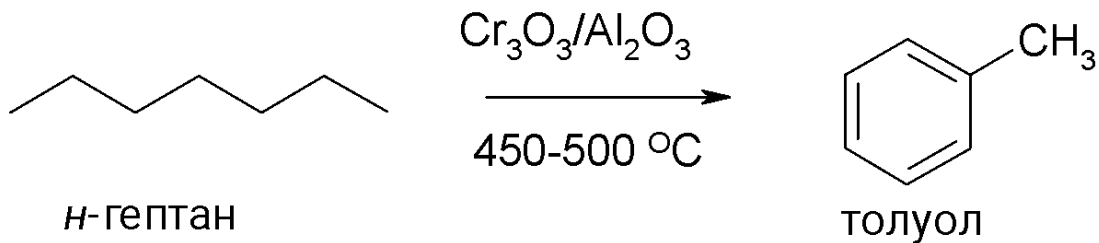
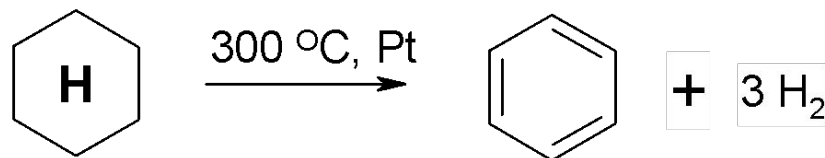
Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



Ацилирование с последующим восстановлением

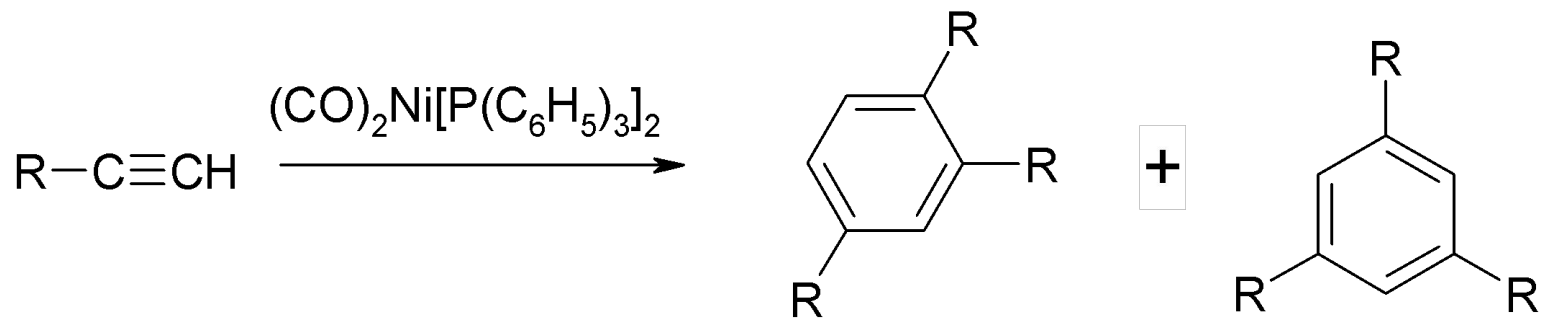


Дегидрирование. Дегидроциклизация.

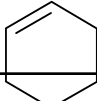
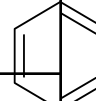


Ароматизация нефти.

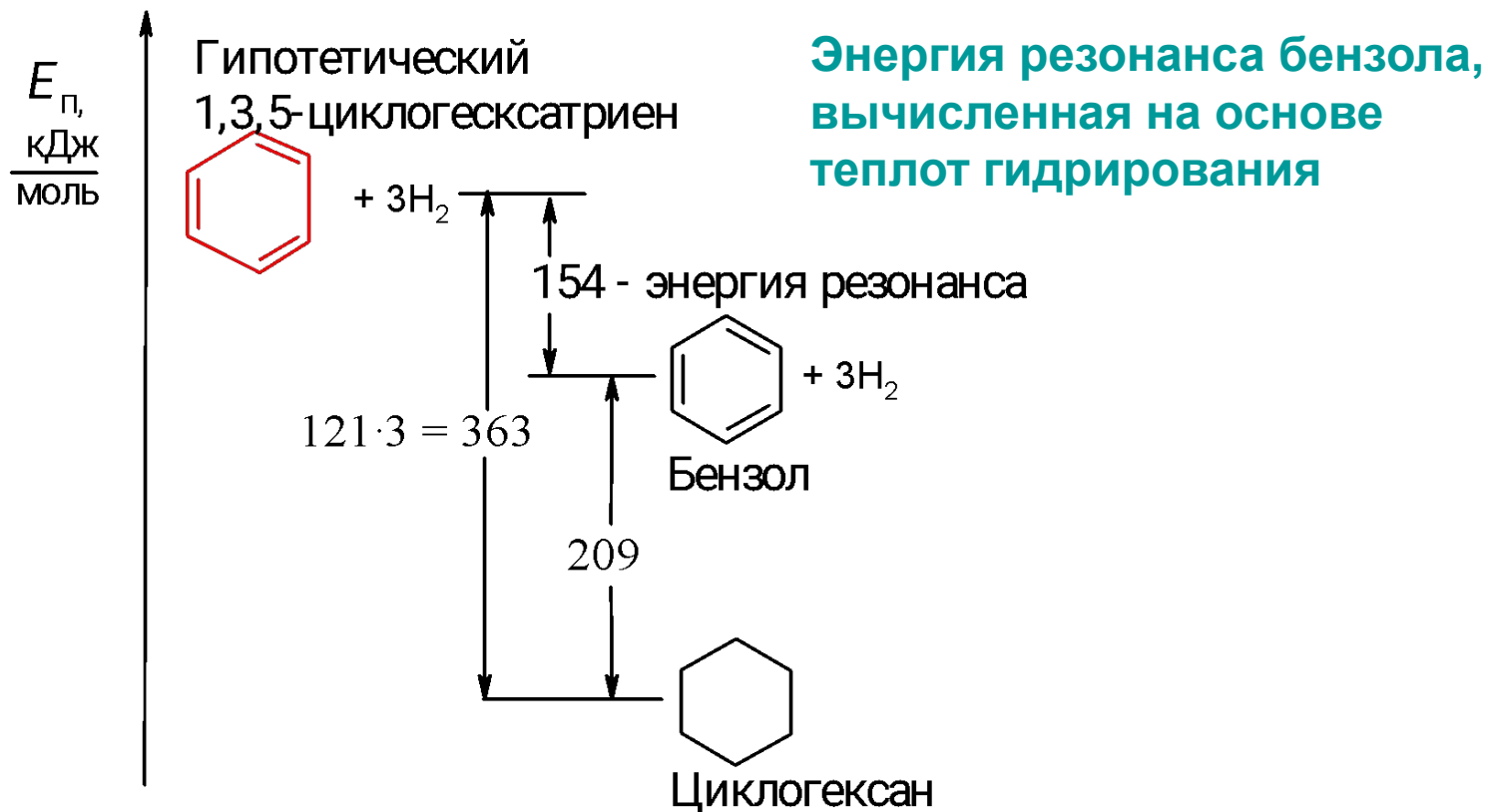
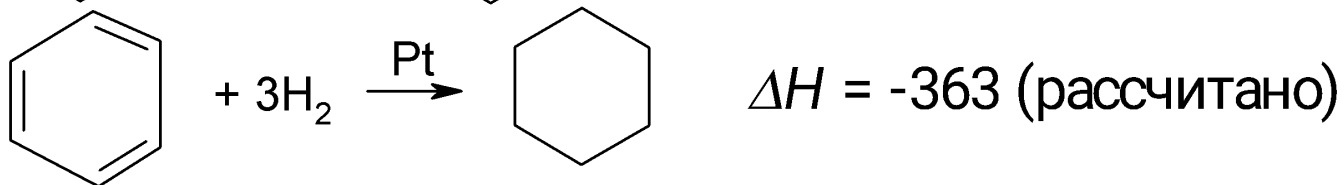
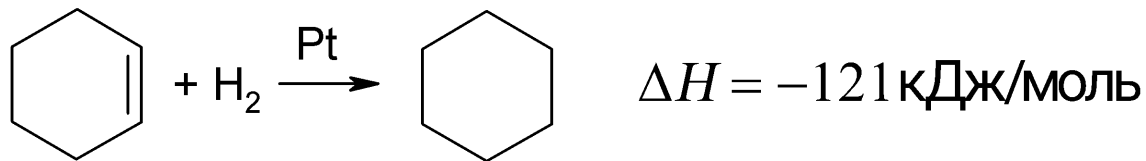
Циклотримеризация алкинов.



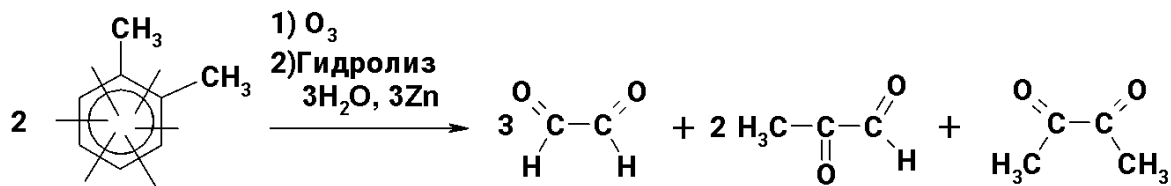
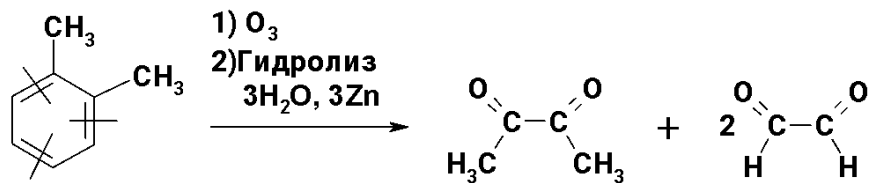
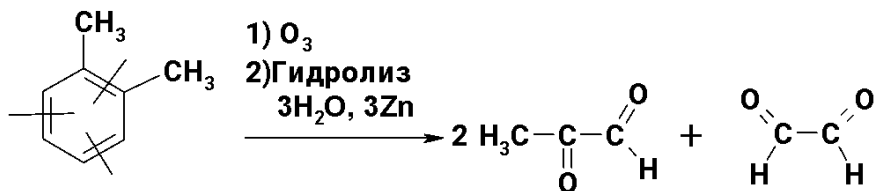
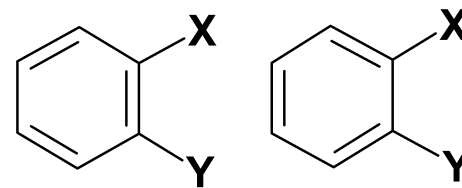
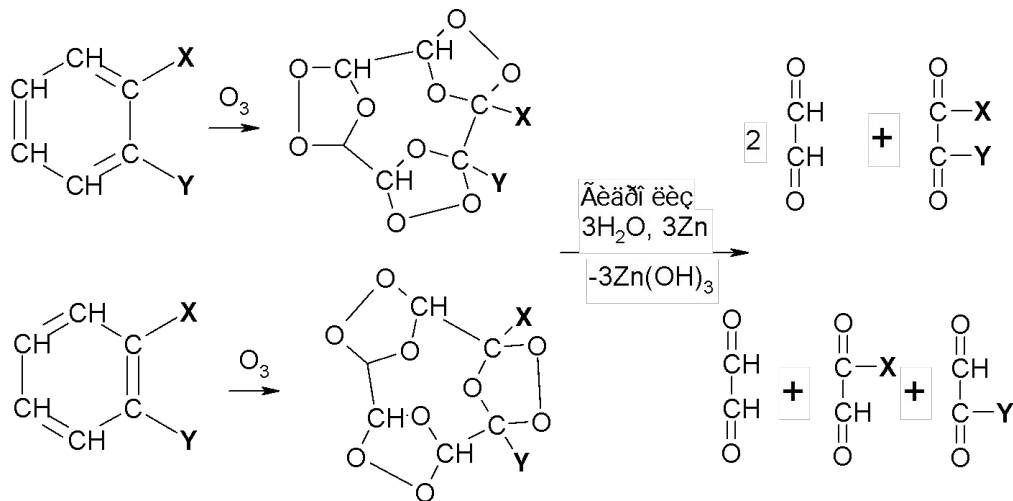
Сравнение химических свойств циклогексена и бензола

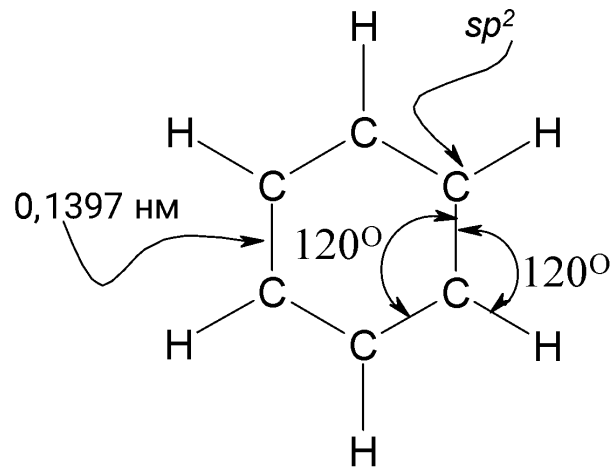
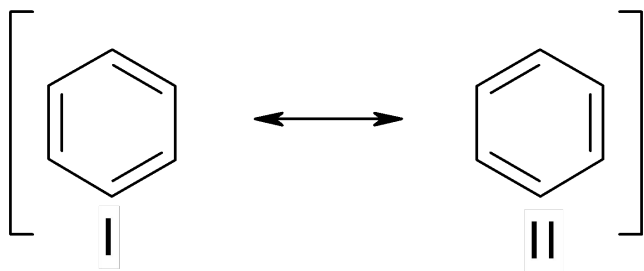
Реагент	Циклогексен 	Бензол 
	Результат взаимодействия	
KMnO₄ (разбавленный водный раствор)	Быстро окисляется	Не реагирует
Br₂ (CCl ₄ , в темноте)	Быстро присоединяет	Не реагирует
HBr	Быстро присоединяет	Не реагирует
H₂ (Ni)	Быстро гидрируется (25 °C; 0,14 МПа)	Медленно гидрируется (200 °C; 10,5 МПа)

Теплота гидрирования. Энергия резонанса



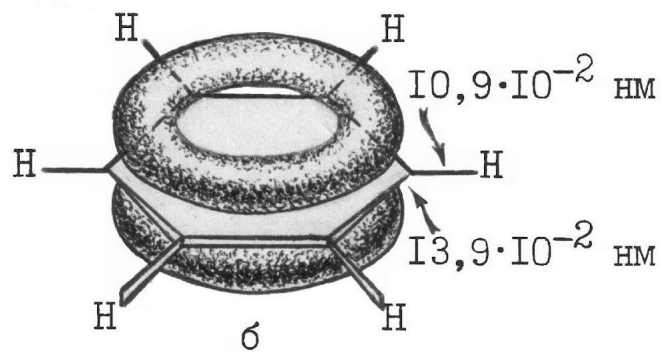
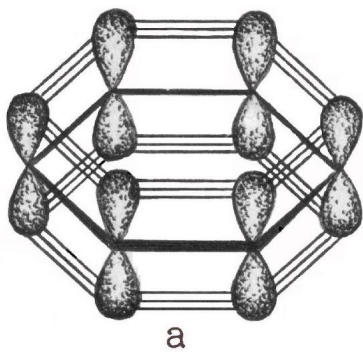
Строение бензола

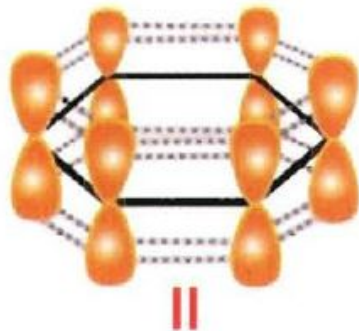
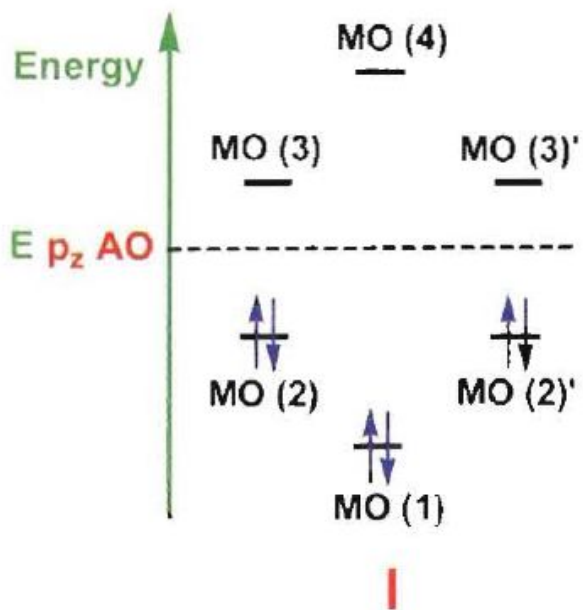
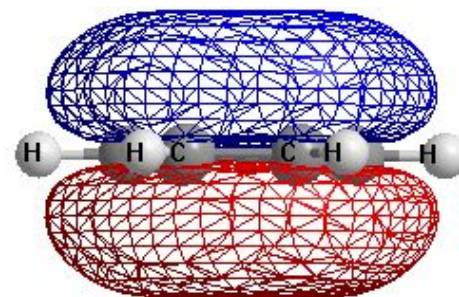
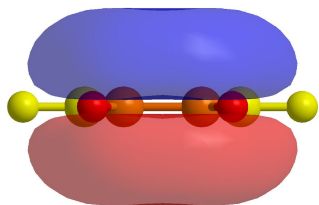
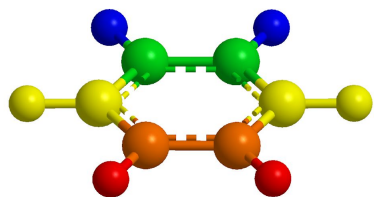




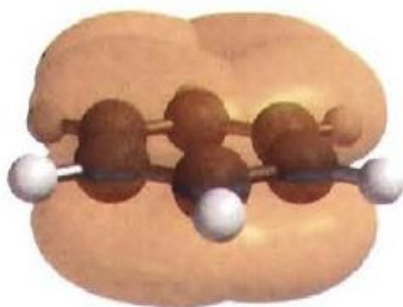
$$l_{C-C} = 0,154 \text{ HM} \quad l_{C=C} = 0,132 \text{ HM}$$

$$l_{Csp^2-Csp^3} = 0,148 \text{ HM}$$





II



III

Ароматичность. Правило Хюккеля.

Ароматическими свойствами обладает соединение, если его строение удовлетворяет следующим требованиям:

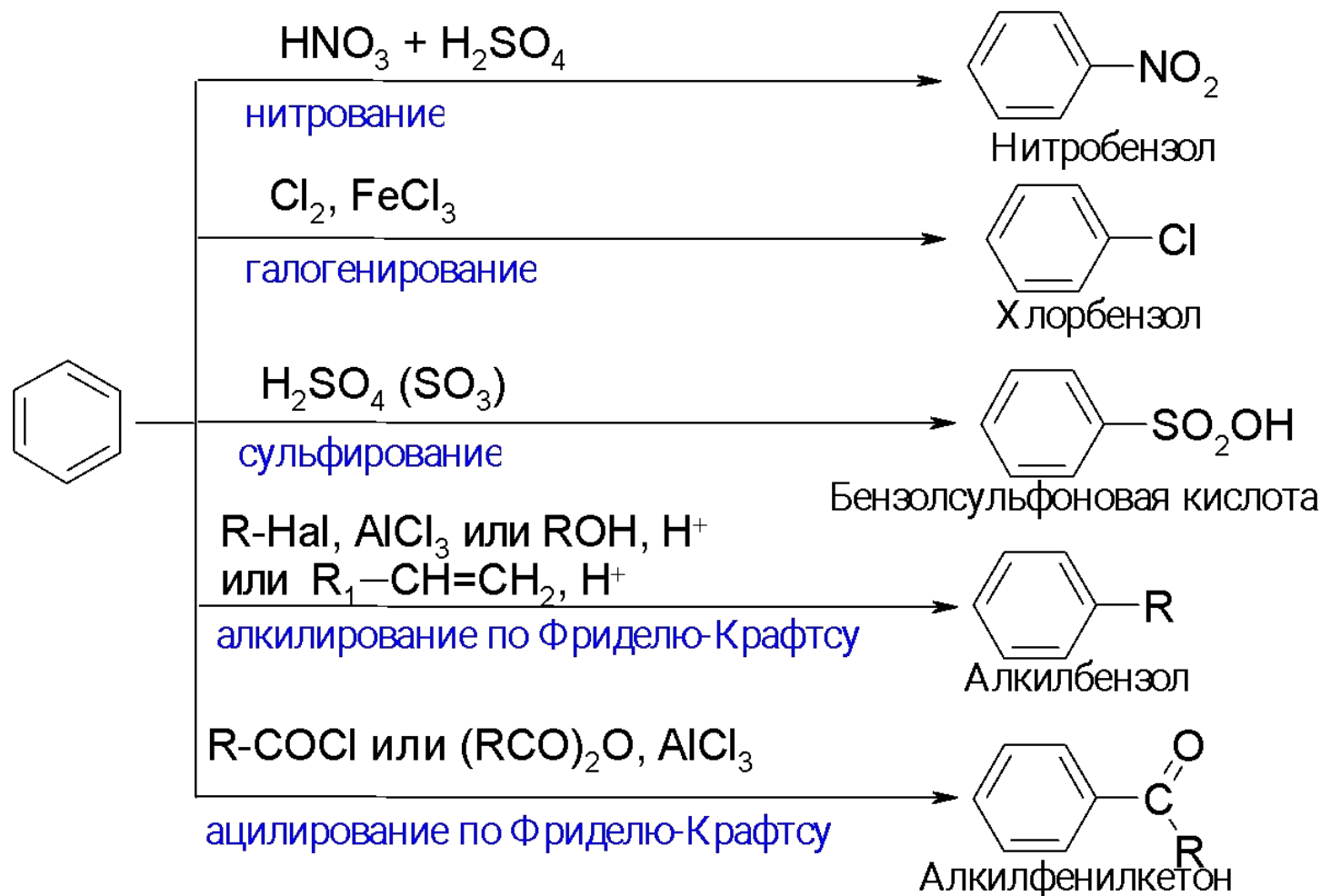
- 1. соединение включает в себя плоскую моно- или полициклическую структуру,*
- 2. каждый цикл в этой структуре содержит замкнутую систему делокализованных π -электронов,*
- 3. число π -электронов в цикле должно равняться $(4n+2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ (целое число).*

Теоретические и экспериментальные критерии ароматичности

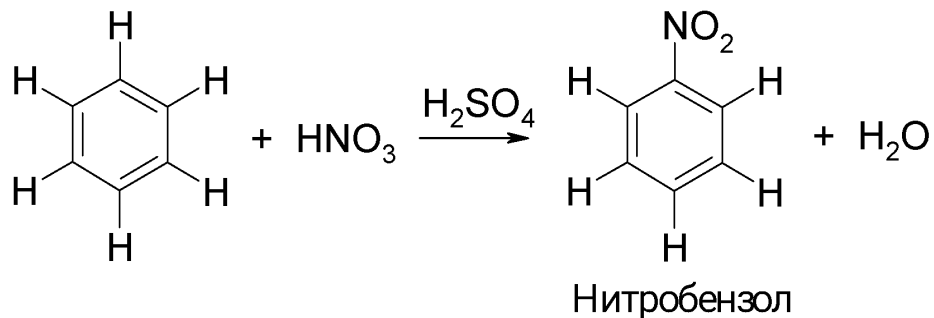
- 1. Термодинамические свойства: дополнительная стабилизация (увеличение устойчивости) ароматических систем.**
- 2. Структурные критерии: замкнутая плоская система делокализованных (сопряженных) π -электронов.**
- 3. Магнитные критерии: смещение сигналов протонов ароматических соединений в ЯМР спектрах в область слабого поля.**

Химические свойства

Электрофильное замещение. Механизм S_EAr .



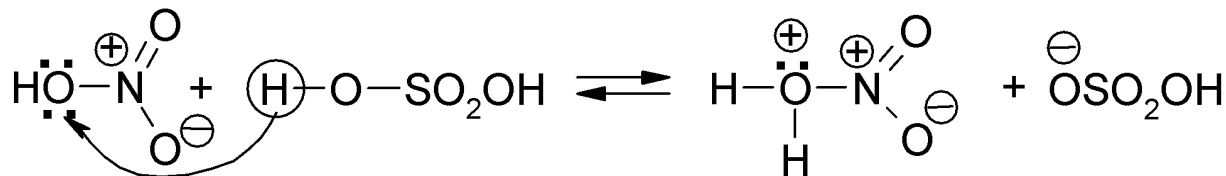
Нитрование



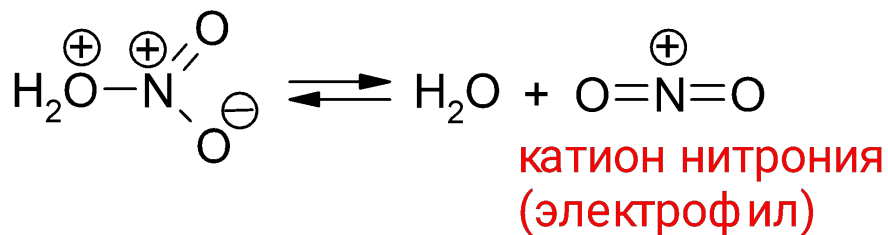
Нитрующие системы:
HNO3 + H2SO4; конц. HNO3;
HNO3 в растворителе (CH3COOH,
(CH3CO)2O; CCl4 и др.)

Механизм

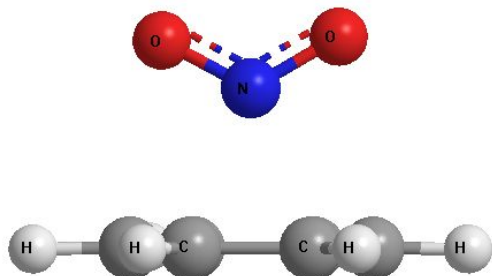
1. Генерирование (образование) электрофила.



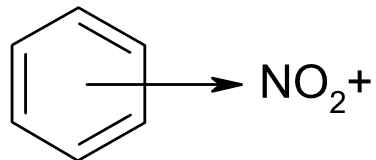
протонированная
азотная кислота



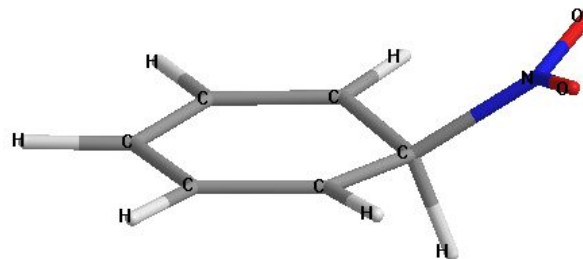
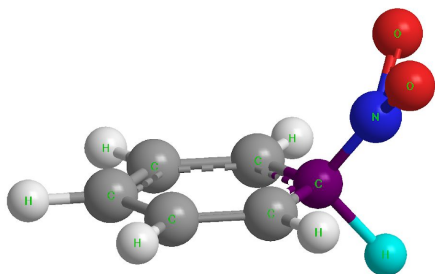
2. Образование π -комплекса



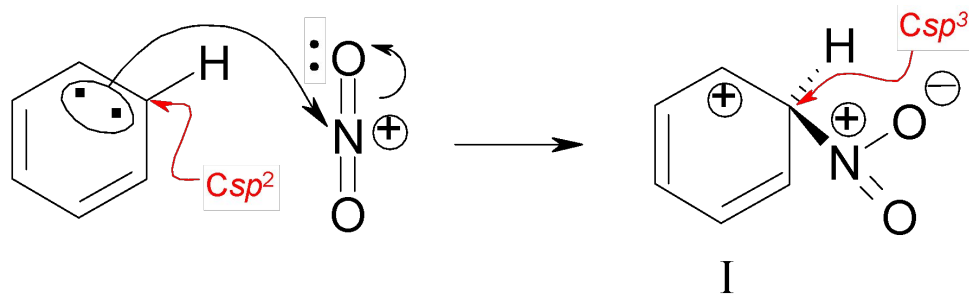
Электрофил взаимодействует с π -электронами ароматического кольца.



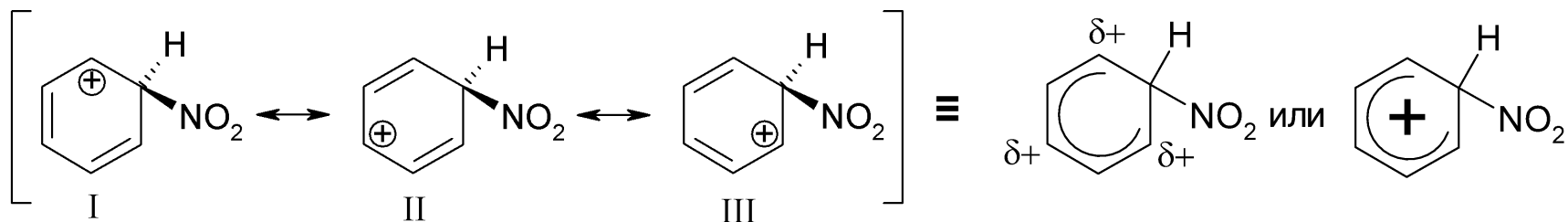
3. Образование σ -комплекса. Лимитирующая стадия.



Электрофил образует σ -связь с атомом углерода ароматического кольца

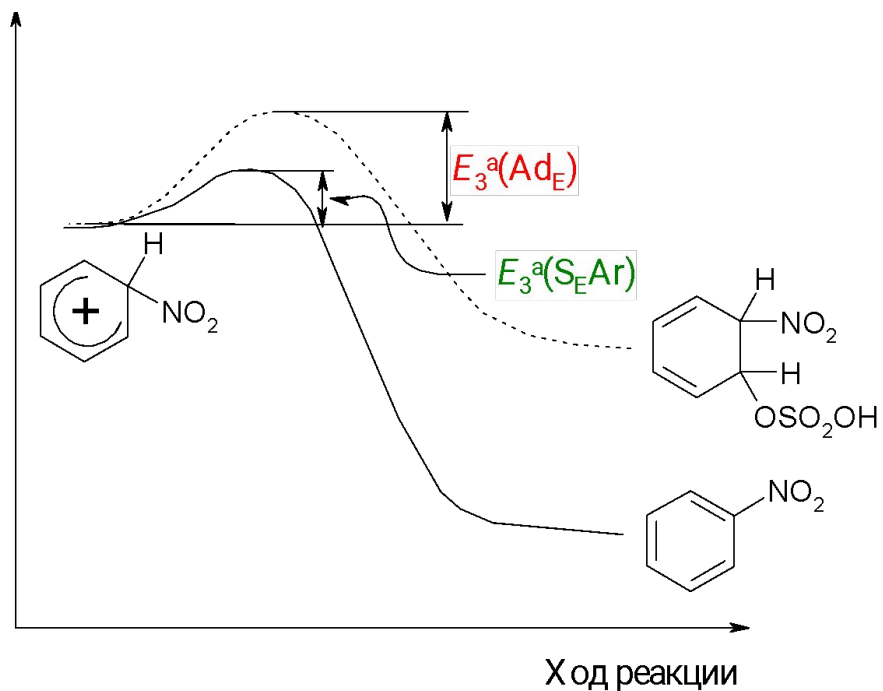
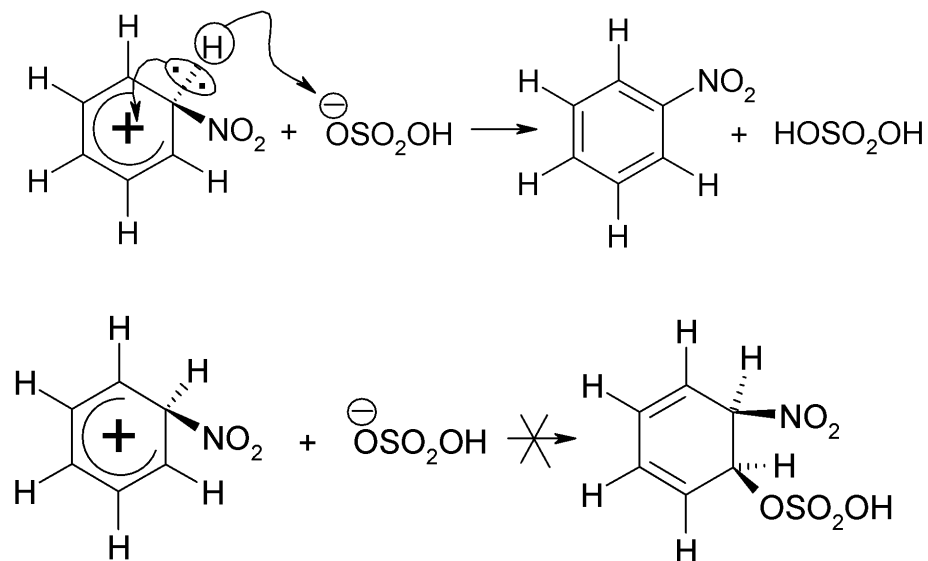


Строение σ -комплекса

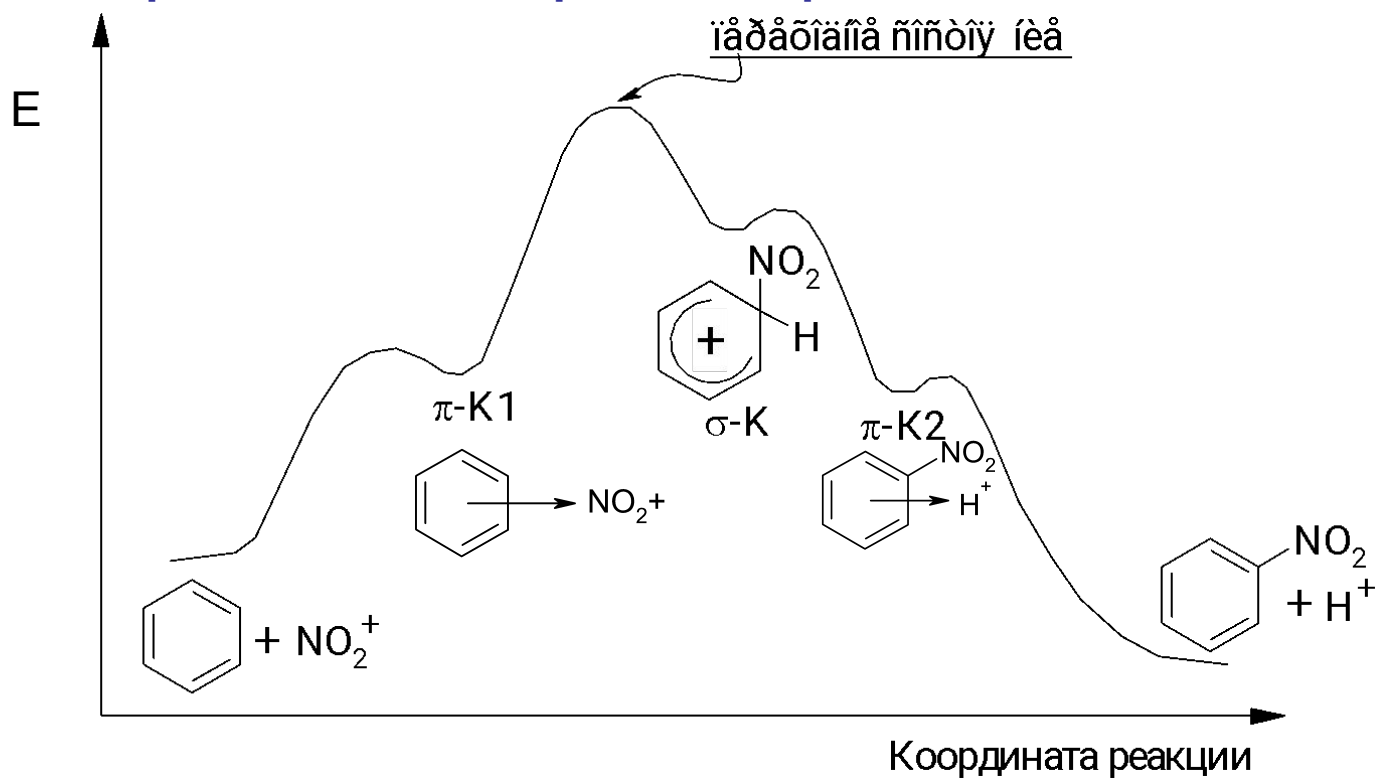


Энергия стабилизации 109 кДж/моль

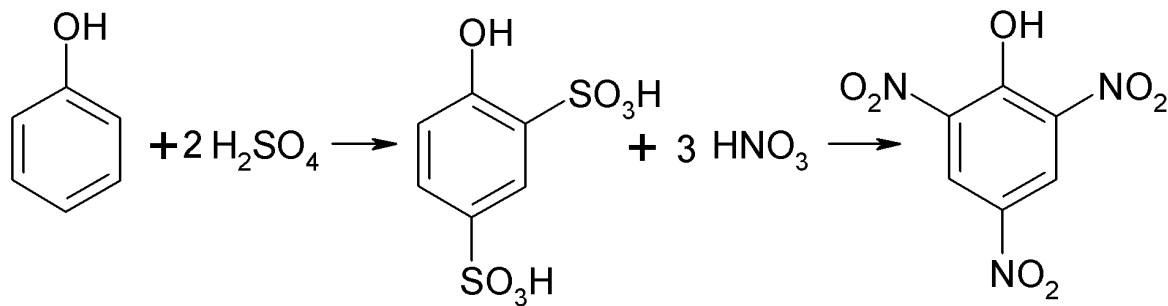
4. Стабилизация карбокатиона



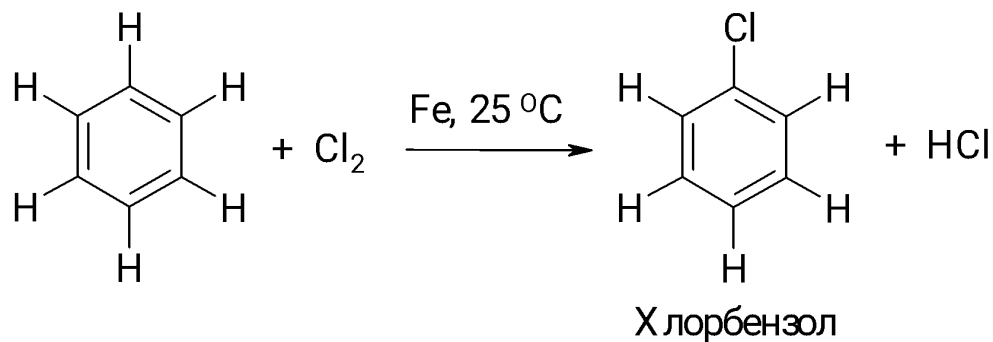
Энергетическая диаграмма нитрования бензола



Ипсо-нитрование



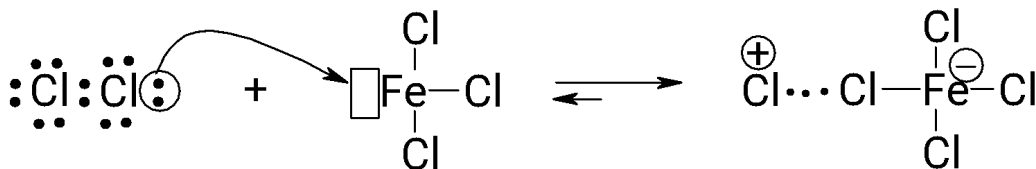
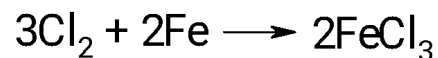
Галогенирование



Галогенирующие
реагенты: Cl_2 , Br_2
Катализаторы: кислоты
Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3)

Механизм S_EAr

1. Образование электрофила

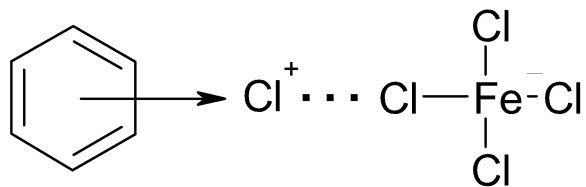


Основание,
подает элект-
ронную пару

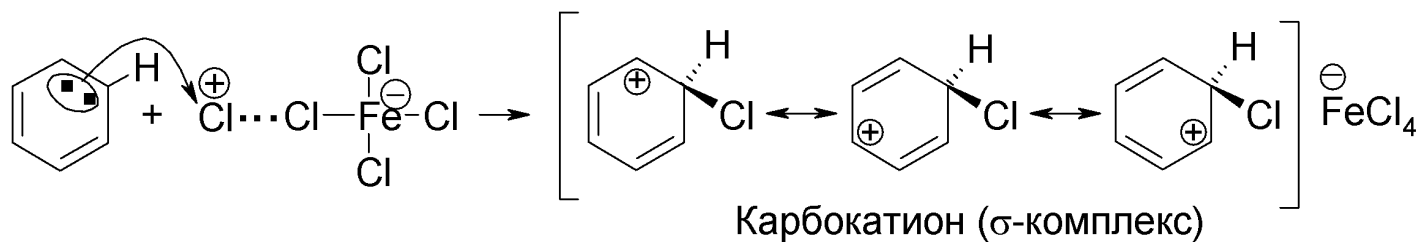
Кислота Льюиса,
принимает электрон-
ную пару на незаня-
тую орбиталь

Связь сильно
поляризована
ДАК

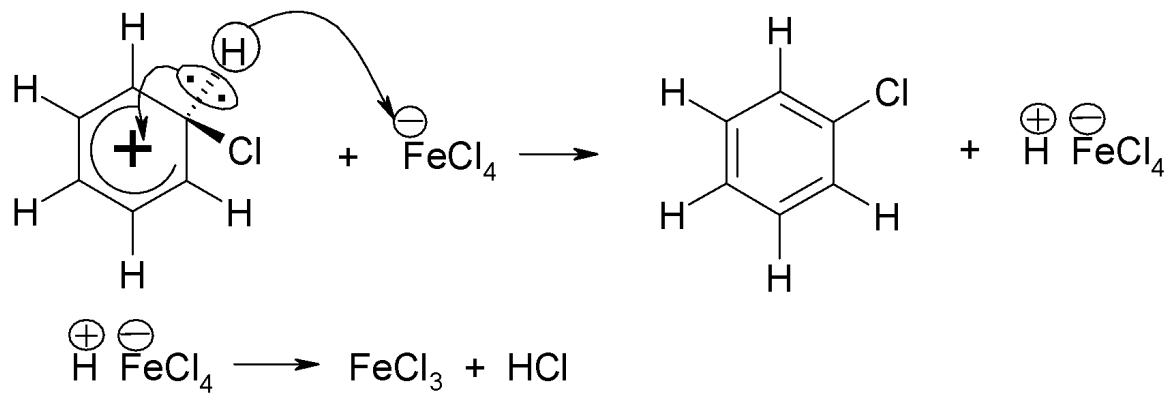
2. Образование π -комплекса



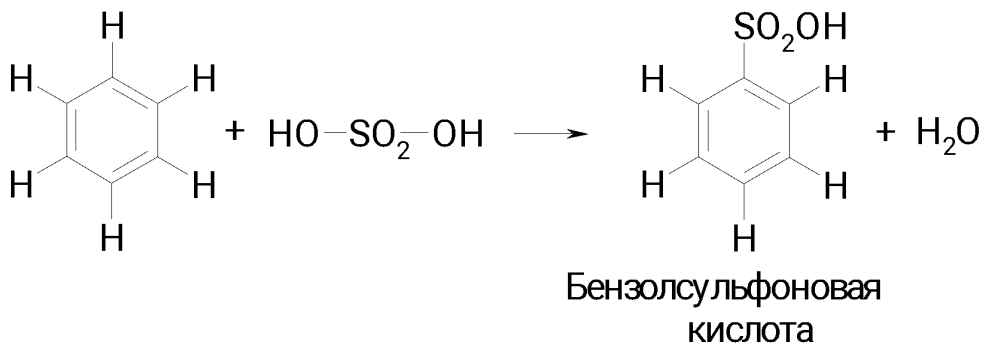
3. Образование σ -комплекса



4. Стабилизация σ -комплекса



Сульфирование

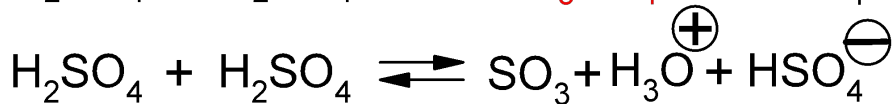


Сульфлирующие агенты:
концентрированная H_2SO_4 ;
олеум ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$),
комплекс SO_3 с пиридином или
диоксаном.

Механизм



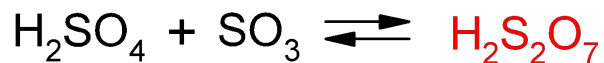
Концентрация < 80%.



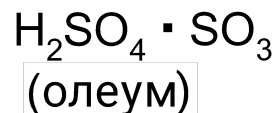
Электрофил $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$



Концентрация > 85%

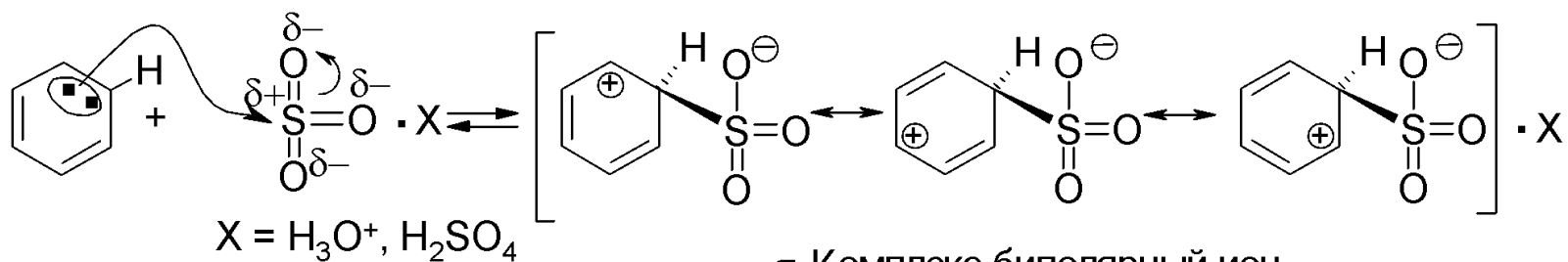


Электрофил $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$



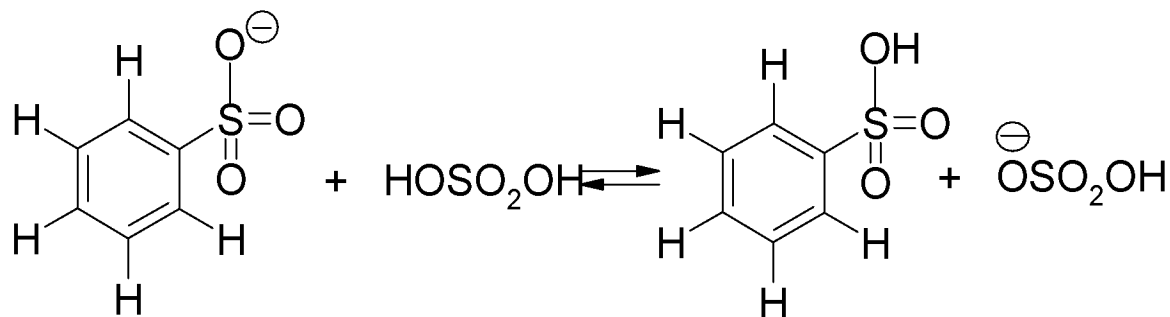
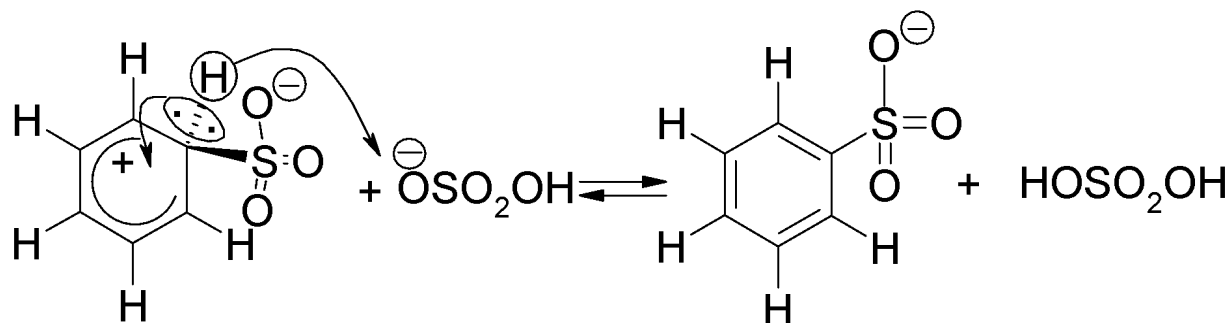
Электрофил SO_3

Образование σ -комплекса. Медленная стадия

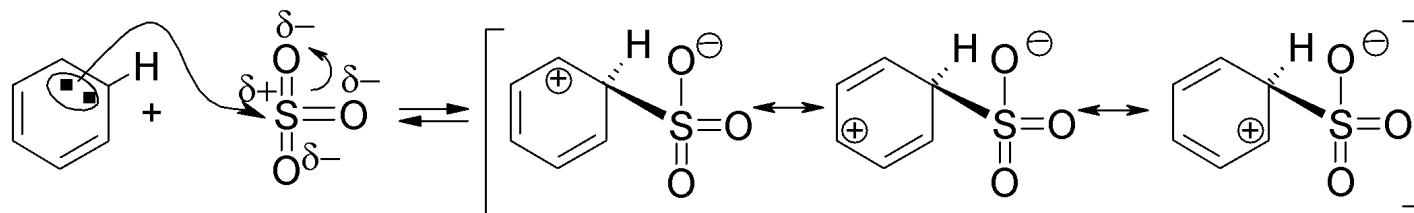


σ -Комплекс-биполярный ион
(заряды скомпенсированы,
повышенная устойчивость)

Стабилизация σ -комплекса

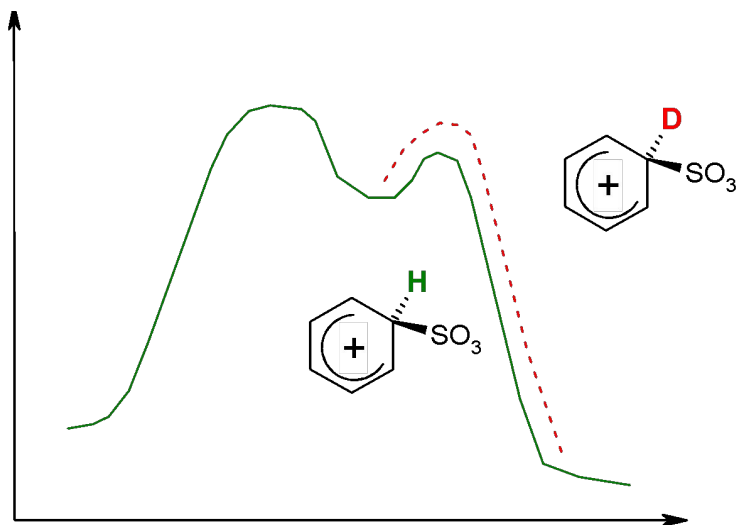
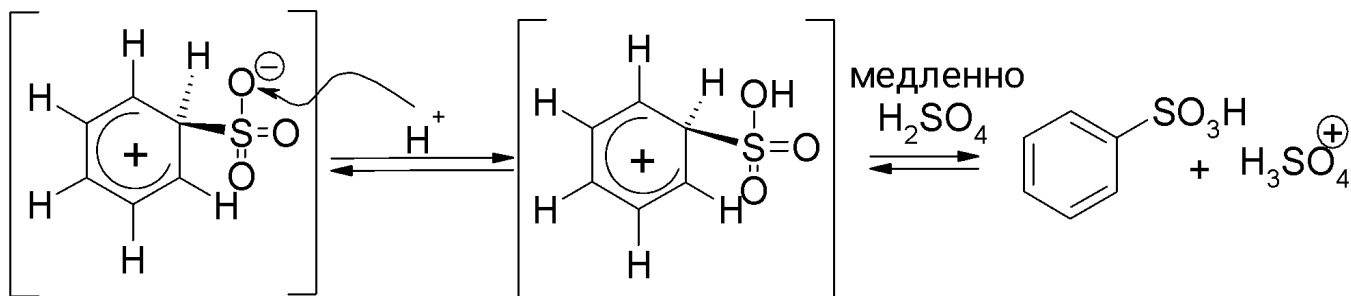


Образование σ -комплекса



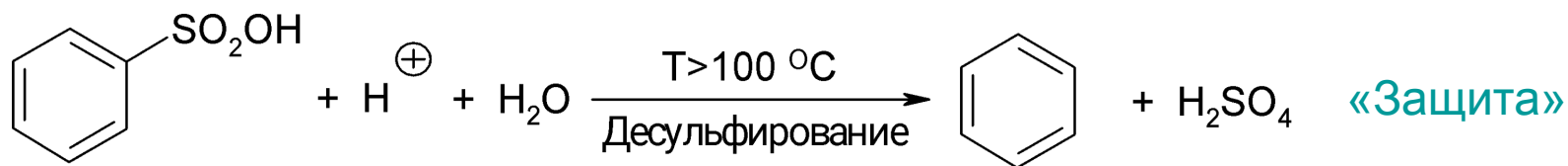
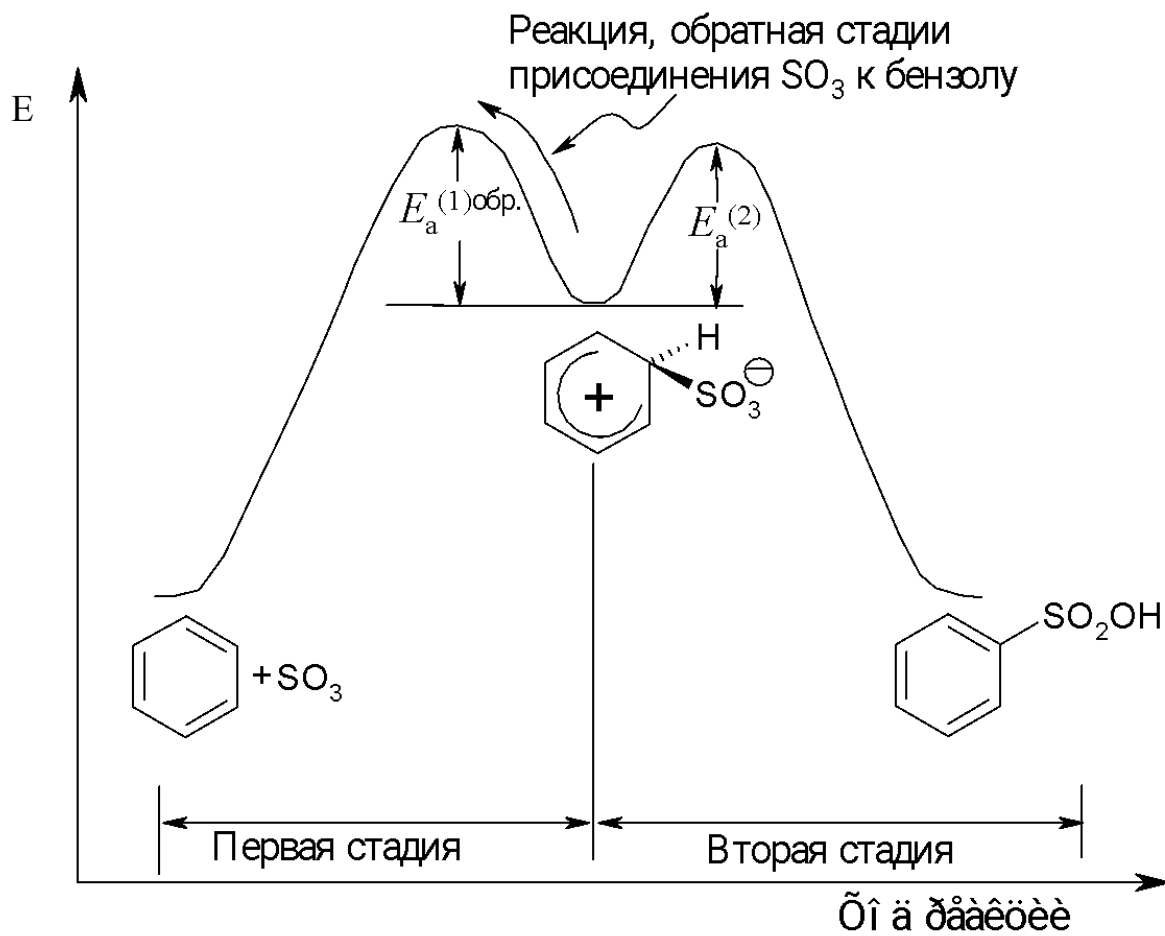
Карбокатион (σ -комплекс)

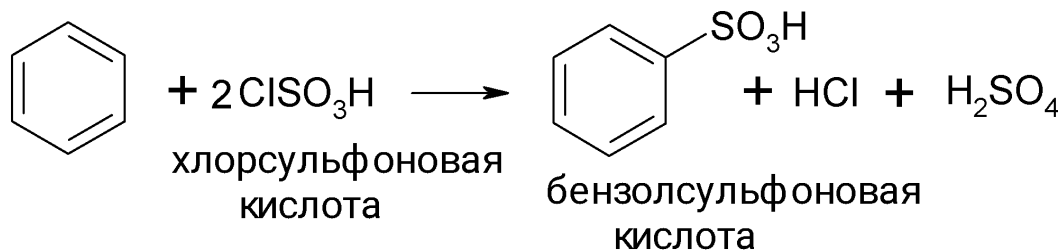
Стабилизация σ -комплекса. Лимитирующая стадия



Кинетический
изотопный
эффект $k_H/k_D=1,5-1,7$

Энергетическая диаграмма сульфирования бензола

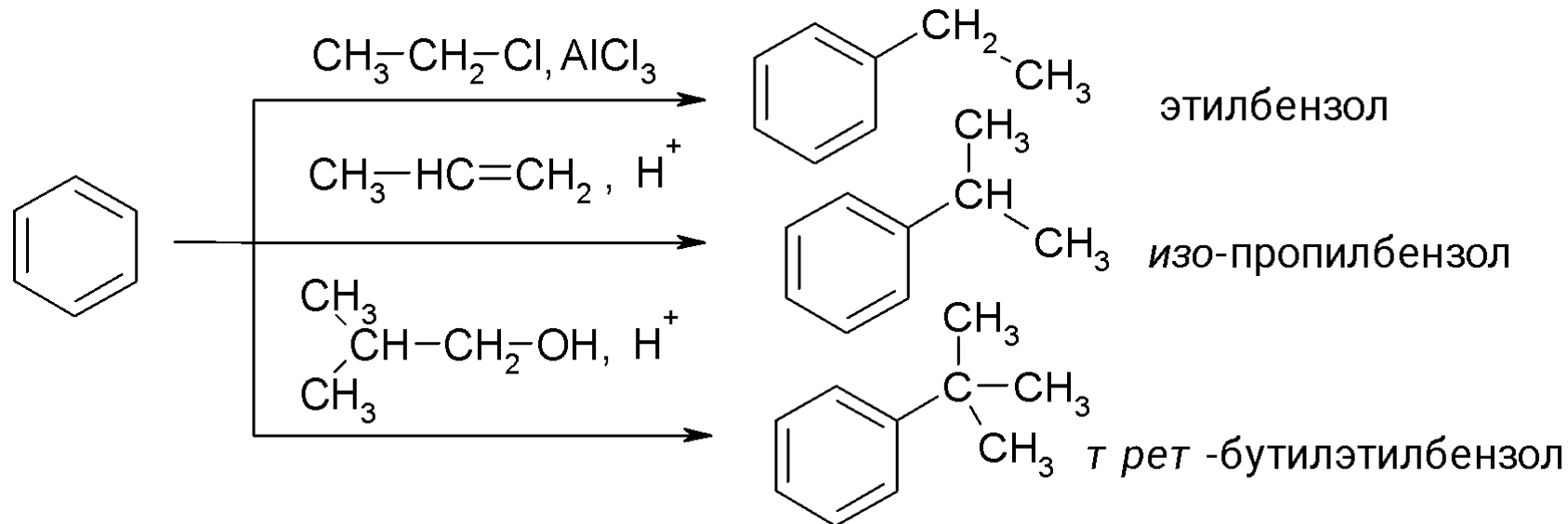




Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

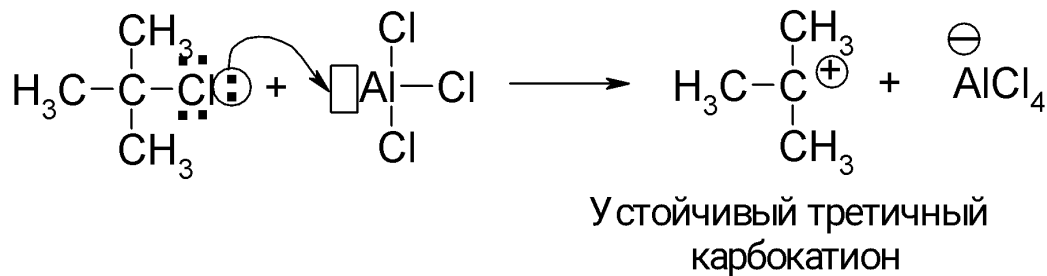
Алкилирующие агенты: галогеналканы, спирты, алкены.

Катализаторы: кислоты Льюиса (AlBr₃, AlCl₃, FeCl₃, SbCl₅, BF₃, ZnCl₂ и др.), кислоты Бренстеда (H₂SO₄, H₃PO₄ и др.)

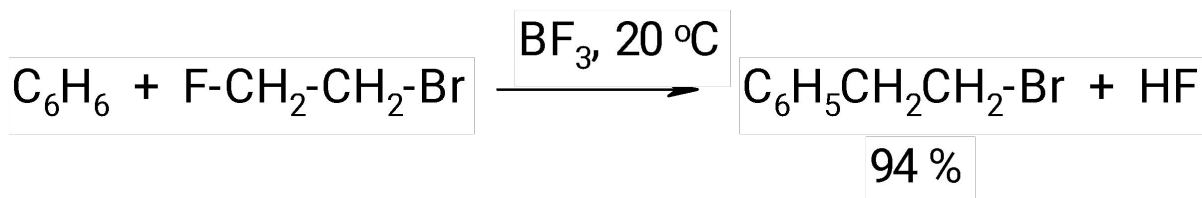


Механизм алкилирование галогеналканами $S_E Ar$.

Образование электрофила

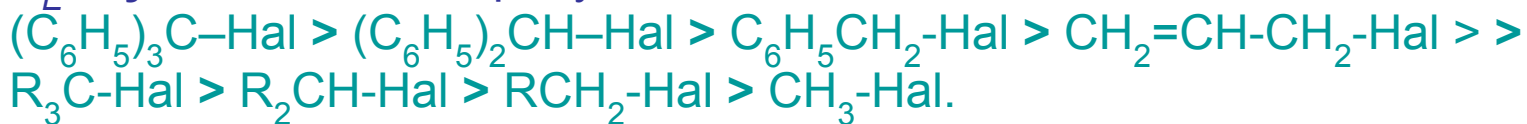


Активность алкилирующих агентов в реакции Фриделя-Крафтса уменьшается в ряду: $R - F > R - Cl > R - Br > R - I$

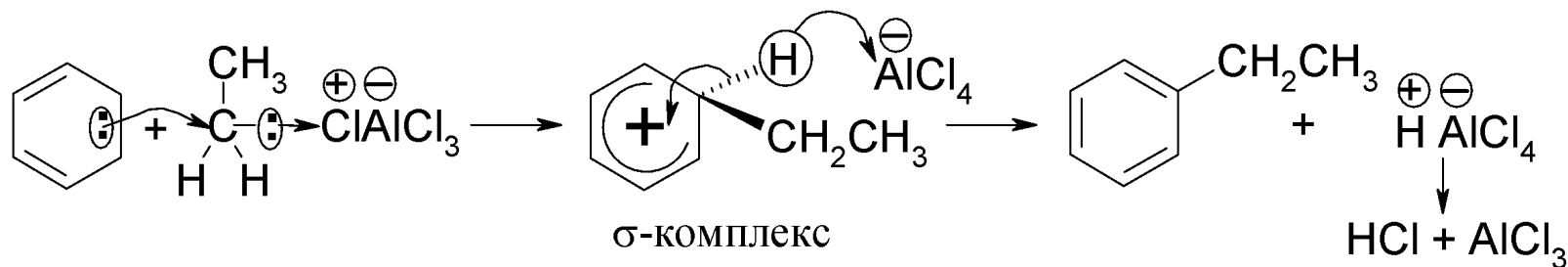


Реакционная способность галогенпроизводных в реакции алкилирования

S_{EAr} уменьшается в ряду:

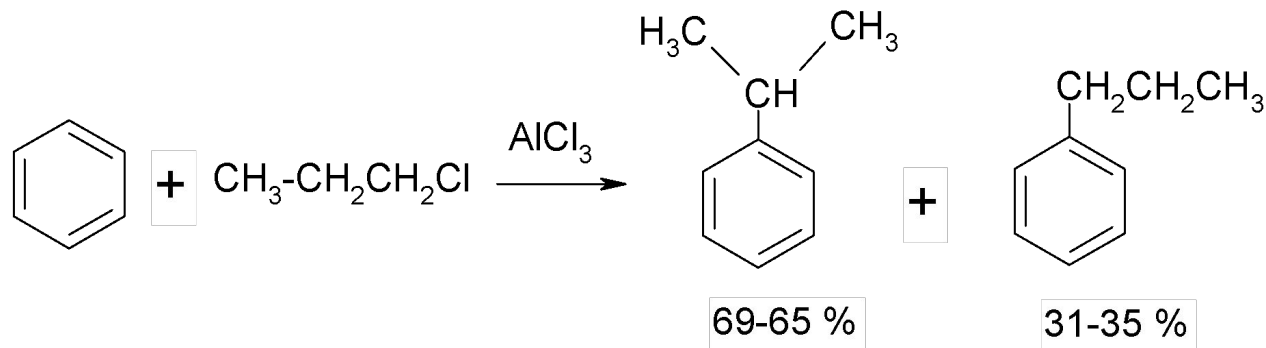


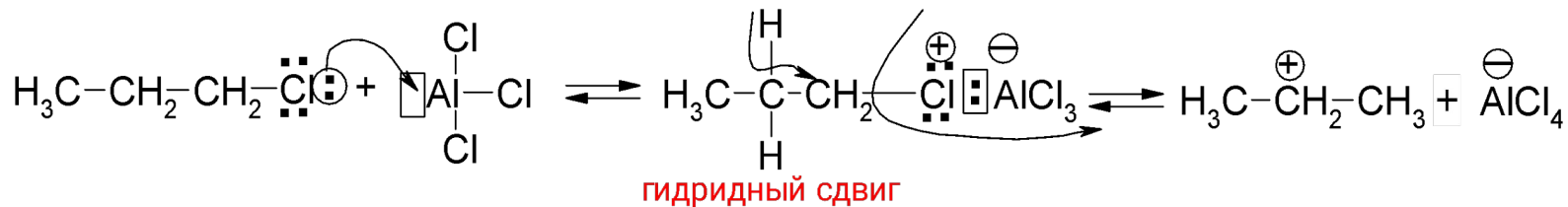
Образование и стабилизация σ -комплекса



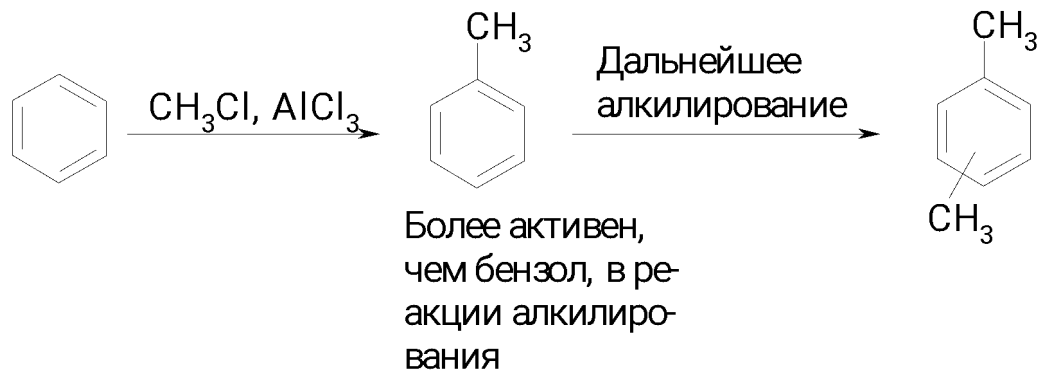
Недостатки реакции алкилирования

1. Изомеризация алкилирующего агента.

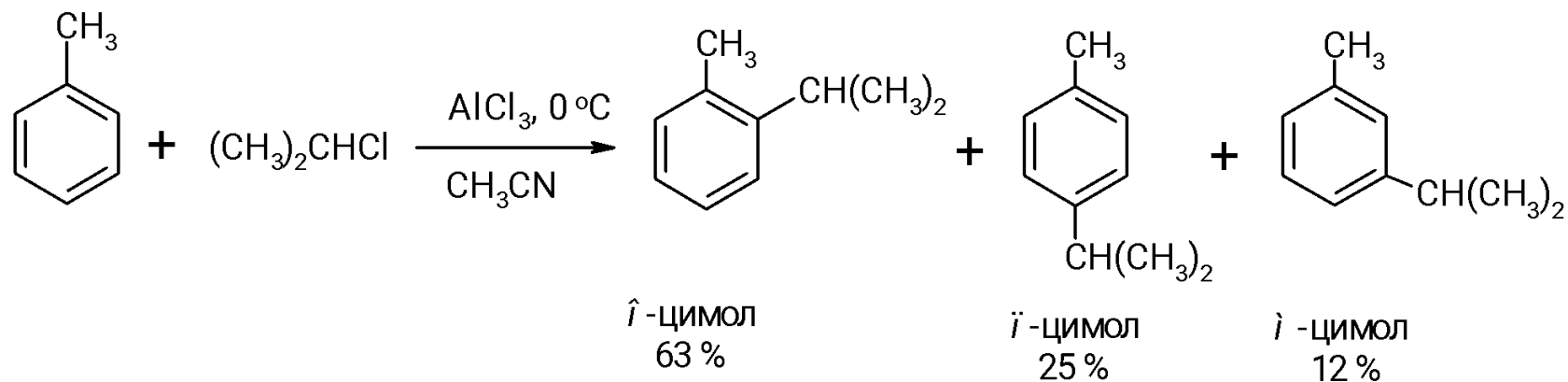




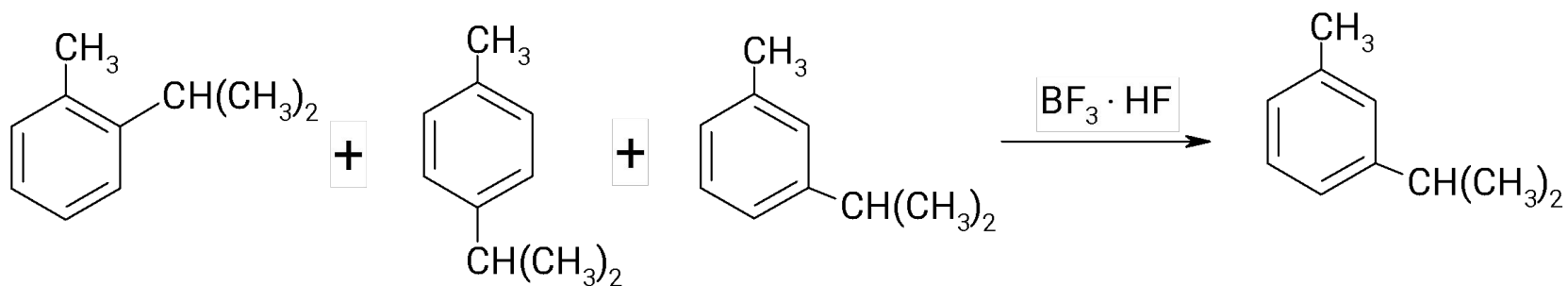
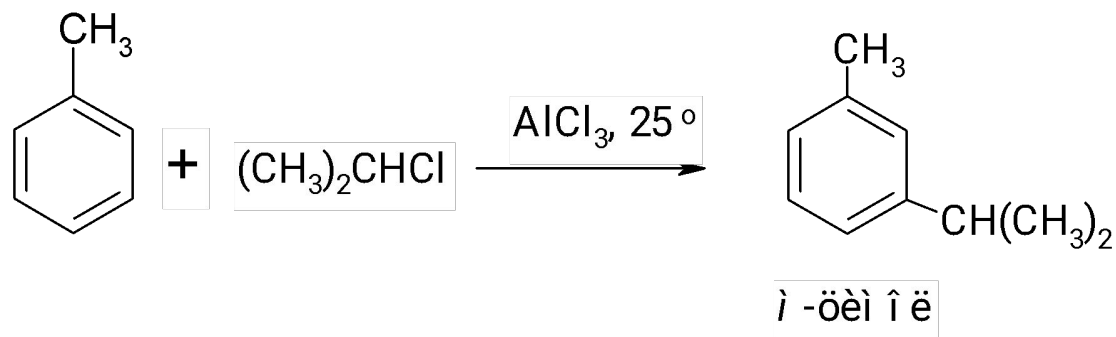
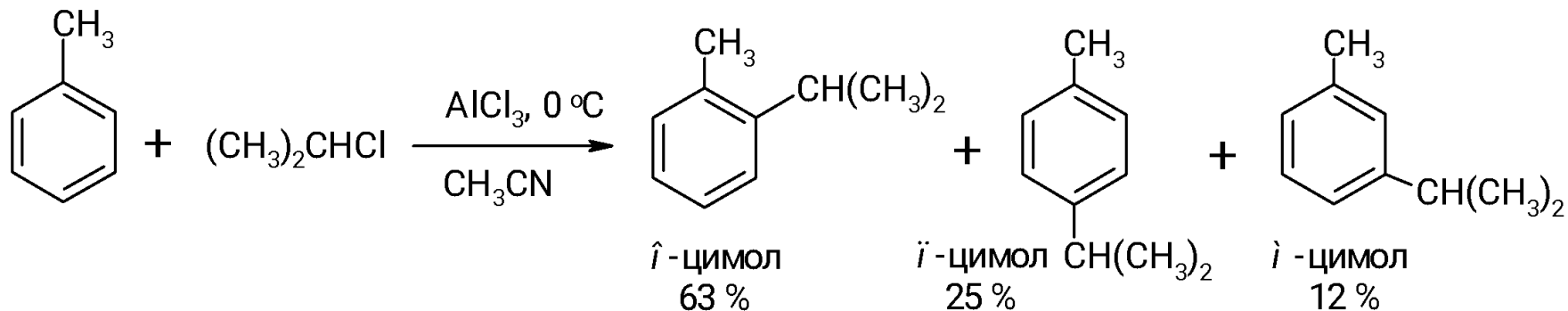
2. Полиалкилирование

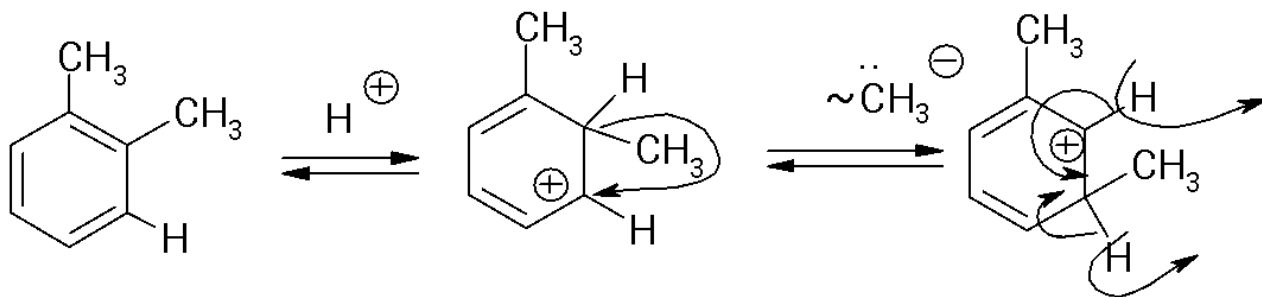
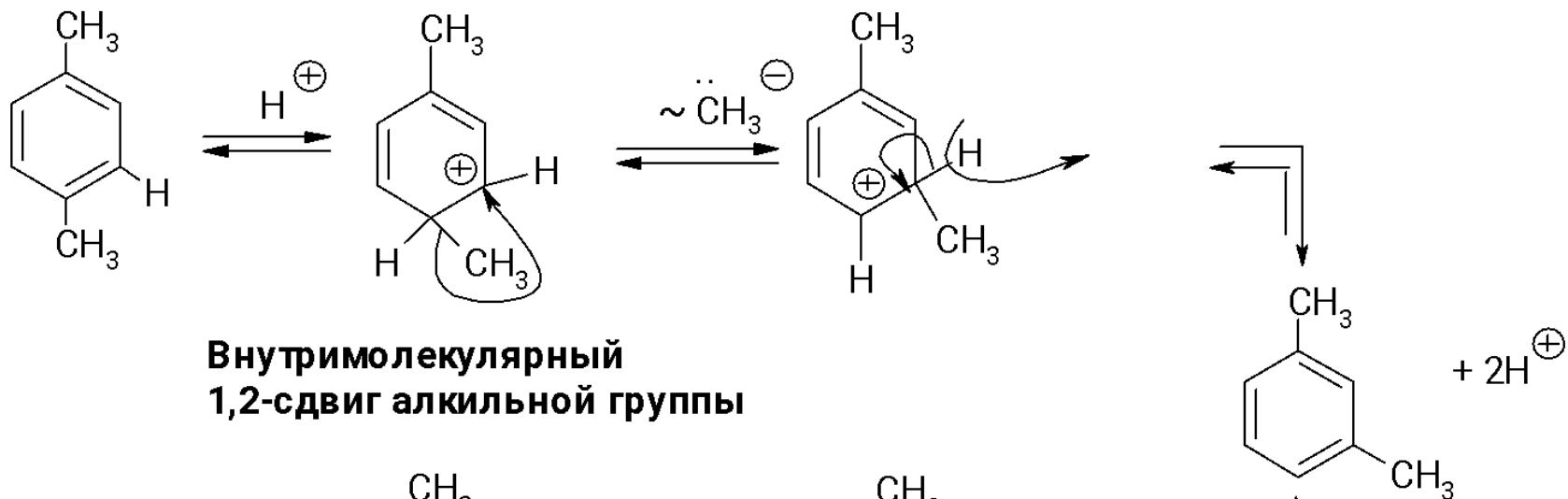
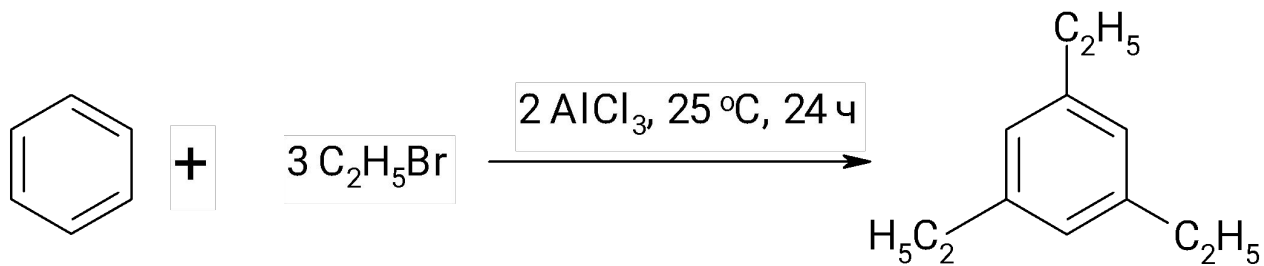


3. Изомеризация продуктов



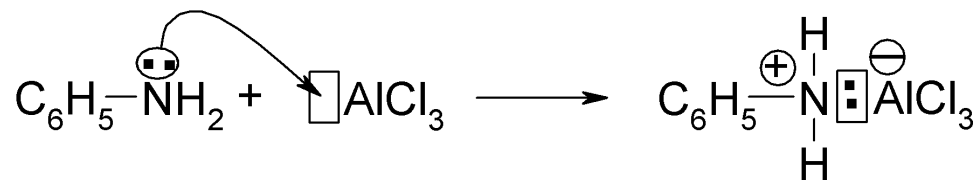
Алкилирование – обратимый, термодинамически контролируемый процесс.





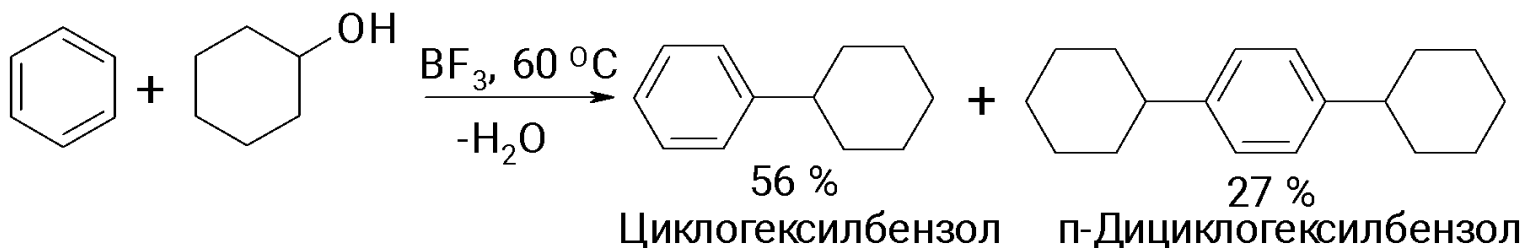
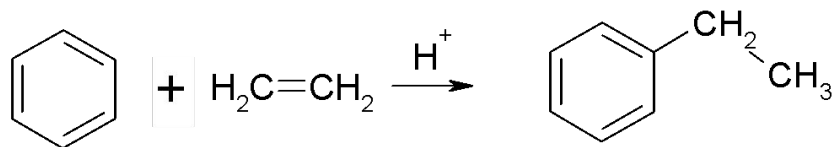
Ограничения алкилирования по Фриделю-Крафтсу связанные с группами, которые уже имеются в ароматическом кольце:

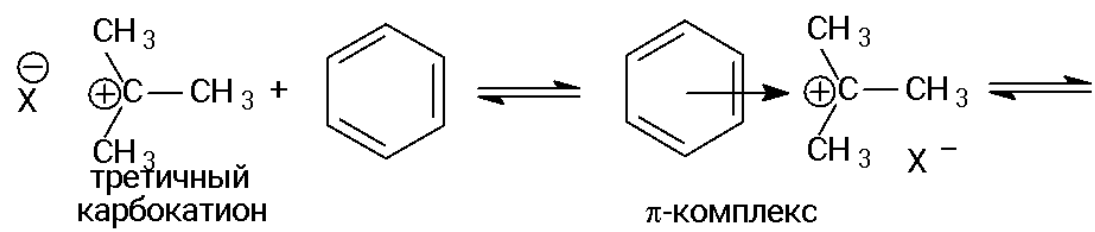
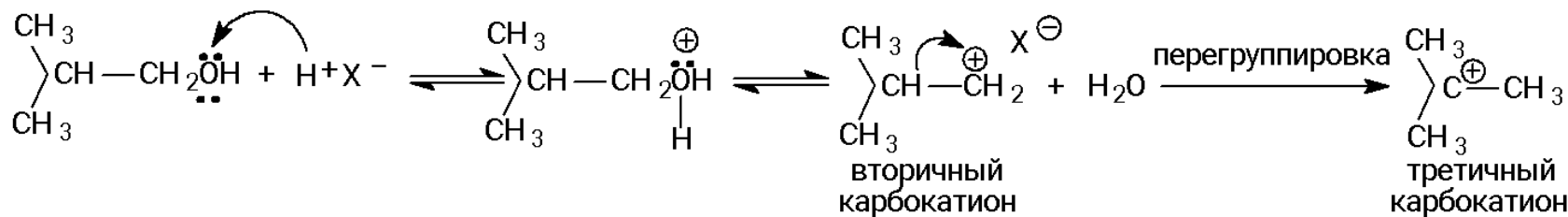
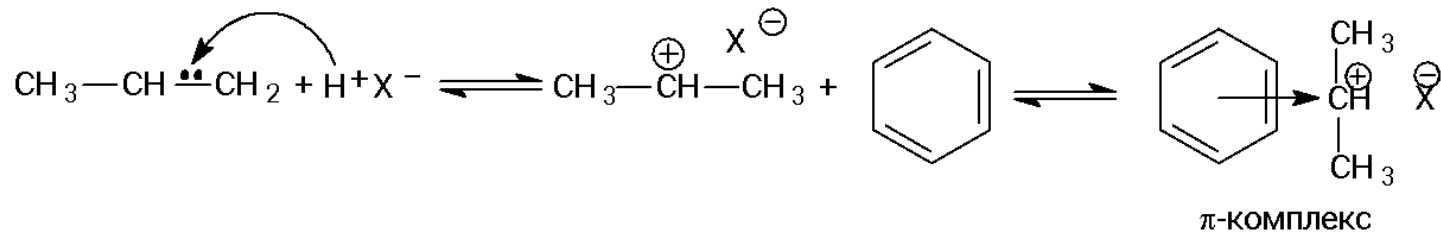
- 1) соединения, содержащие только электроноакцепторные группы (-NO₂, -COOH, -CHO, -CN) не алкилируются;
- 2) ароматические соединения с группами -NH₂, -NHR, -NR₂, -OH не вступают в реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу из-за связывания кислоты Льюиса основными группами с образованием межмолекулярного ДАК.



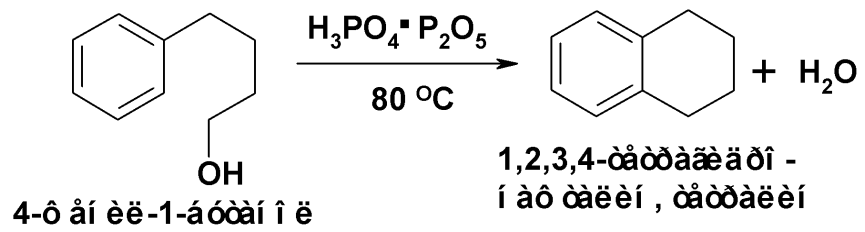
Соль аммония

Алкилирование алкенами и спиртами.





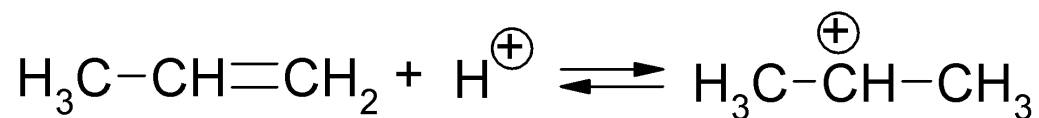
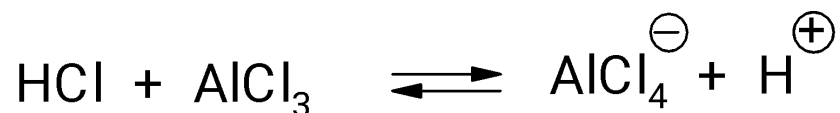
Внутримолекулярное алкилирование



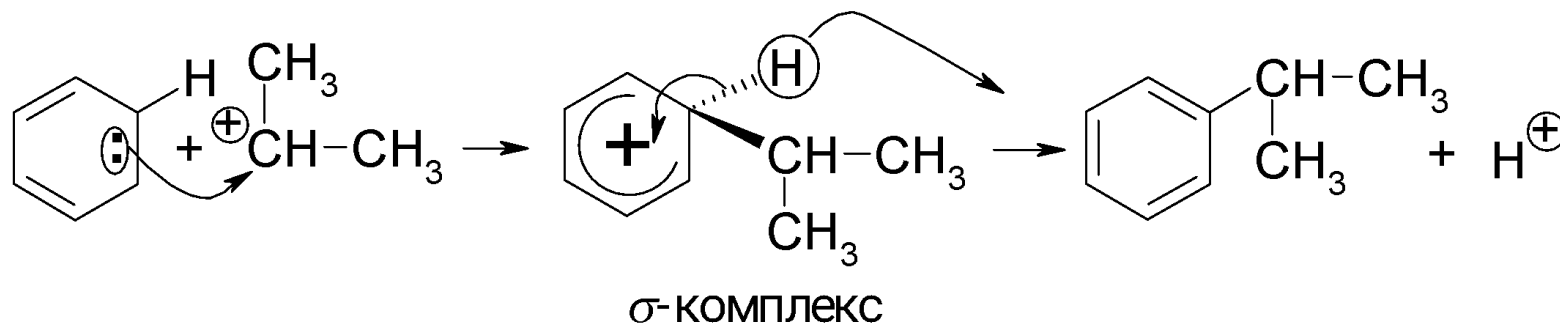
Алкилирование алкенами.

Катализаторы: $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$, $\text{HF}-\text{BF}_3$ или H_3PO_4 , HF .

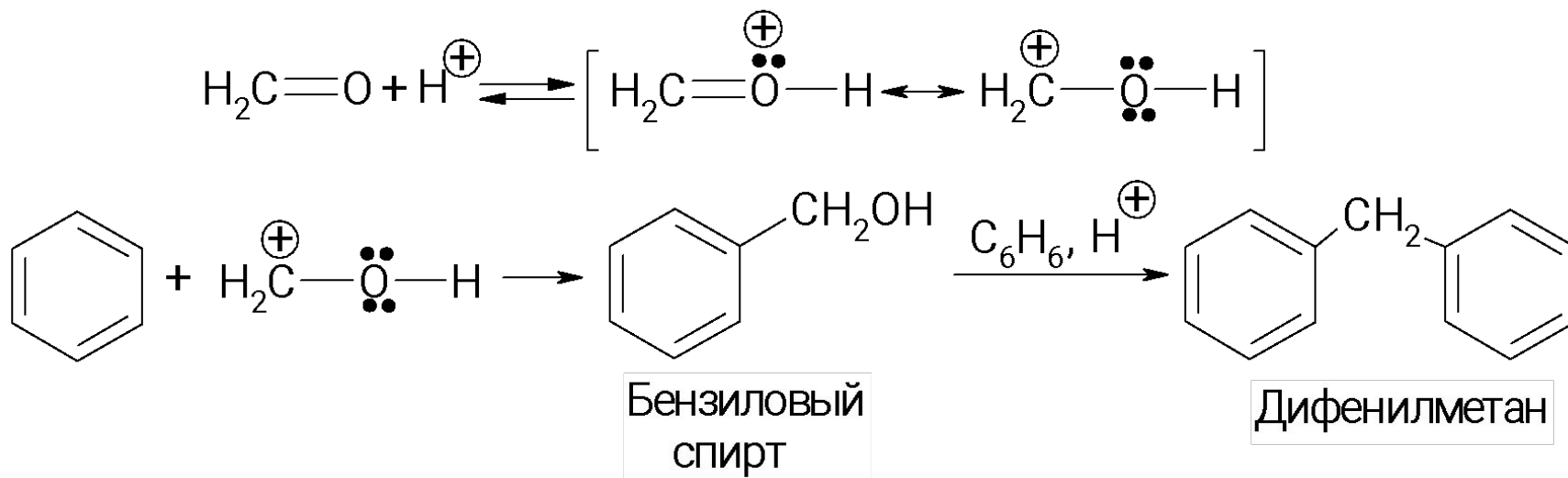
Образование алкилирующего агента – электрофила.



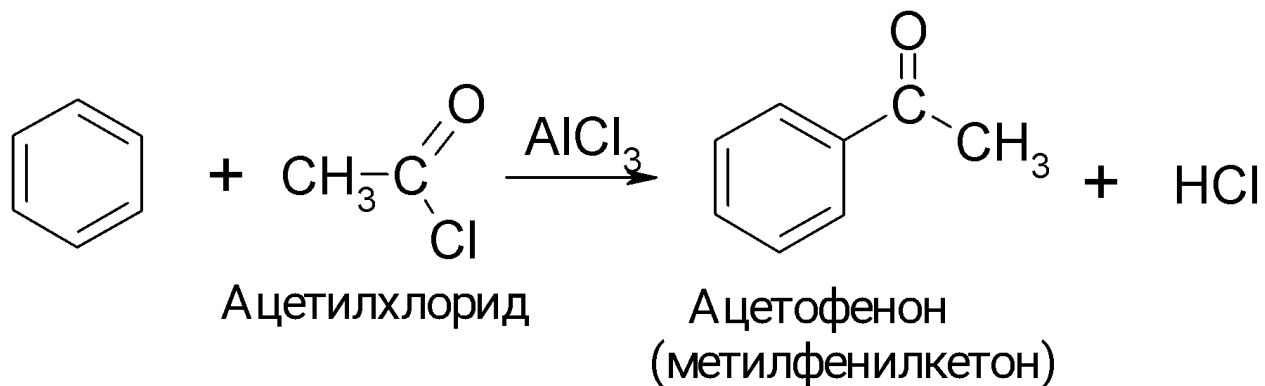
Образование σ -комплекса и его стабилизация



Алкилирование формальдегидом.

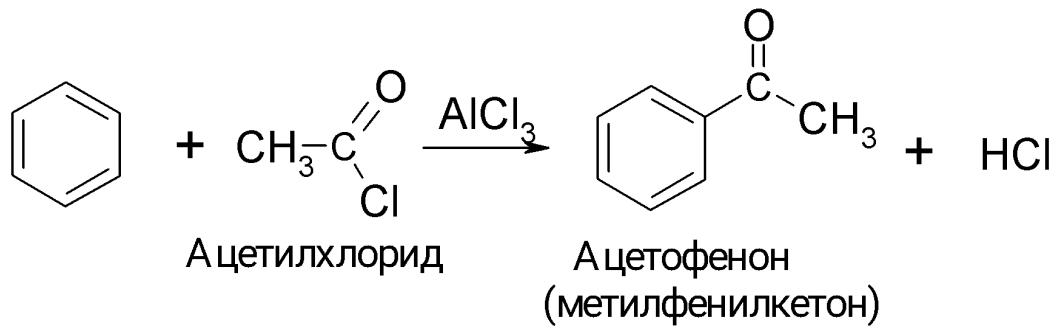


Ацилирование



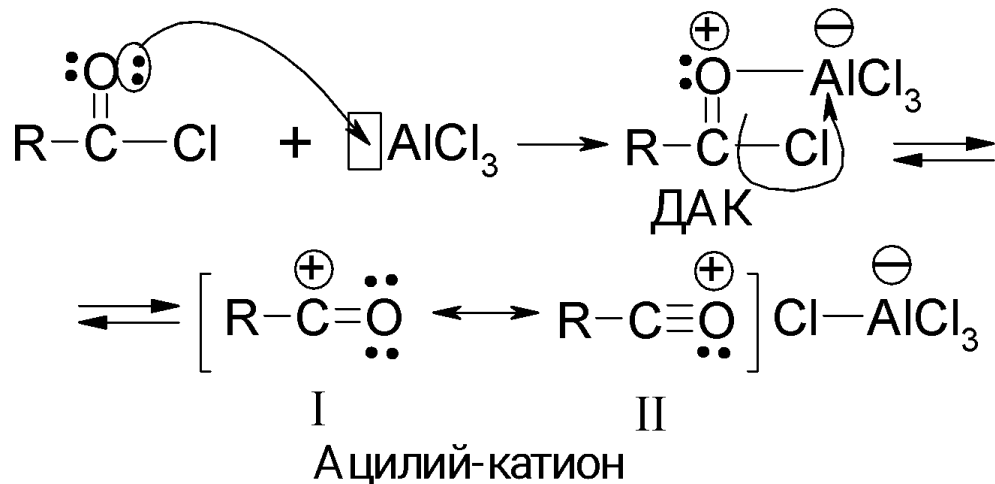
Ацилирующие агенты: ангидриды $(RCO)_2O$ и хлорангидриды $RCOCl$ карбоновых кислот.

Катализаторы: кислоты Льюиса ($AlCl_3$, $FeCl_3$)

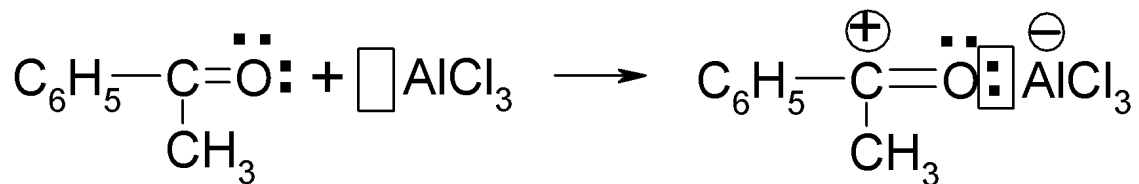
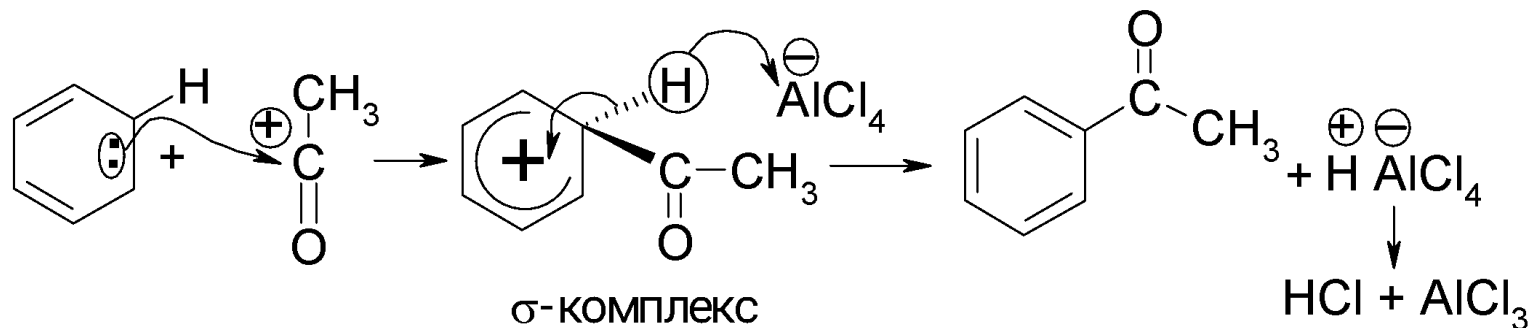


Механизм реакции

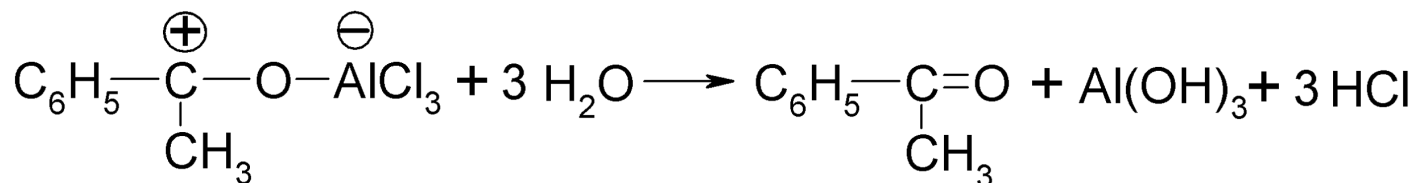
Ацилирующий агент – хлорангидрид.
Образование электрофила



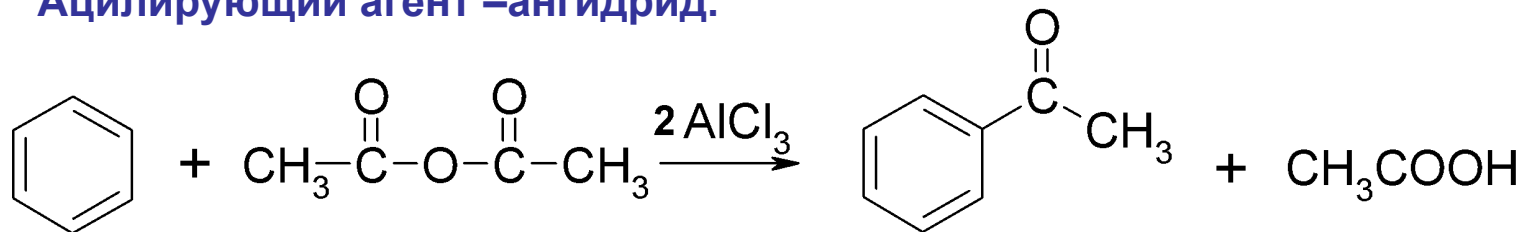
Образование σ -комплекса и его стабилизация



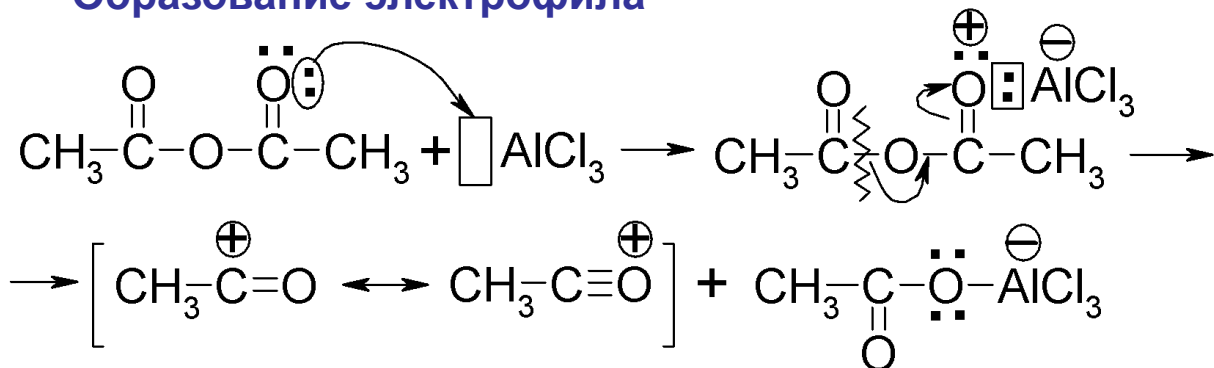
ДАК кетон -
хлорид алюминия



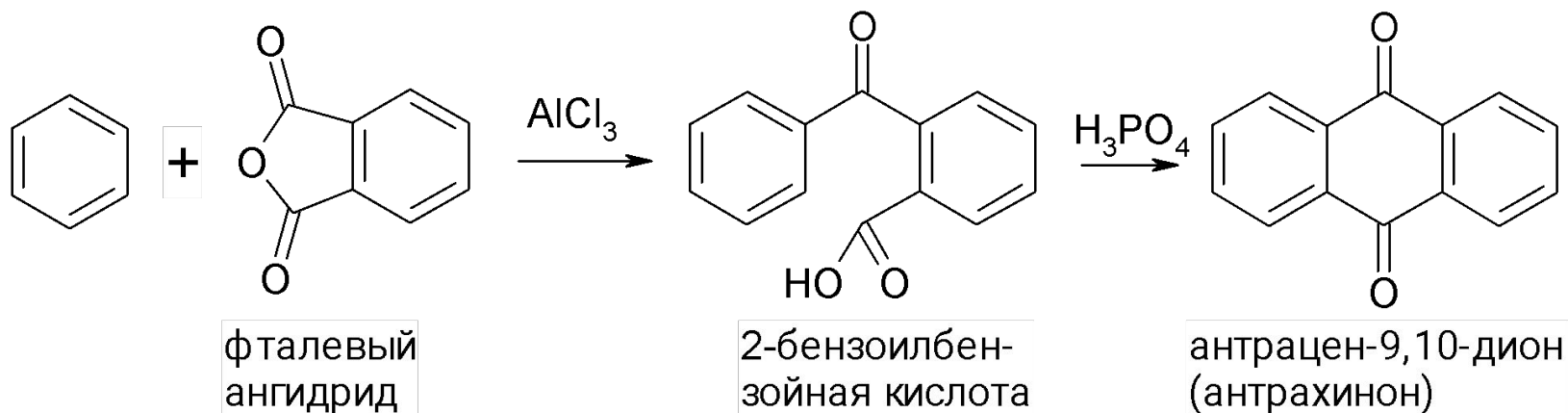
Ацилирующий агент –ангидрид.



Образование электрофила

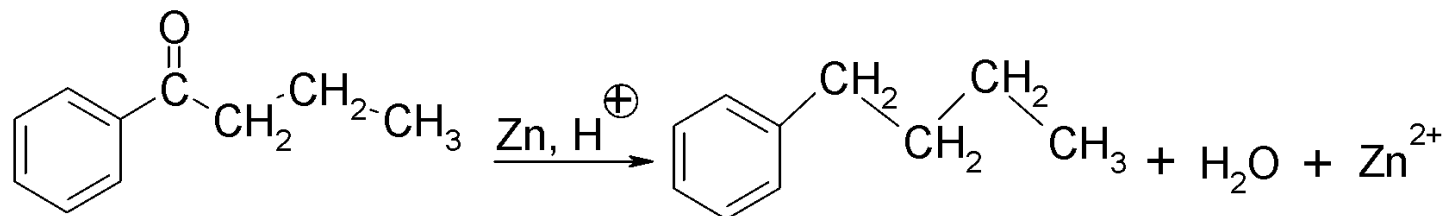
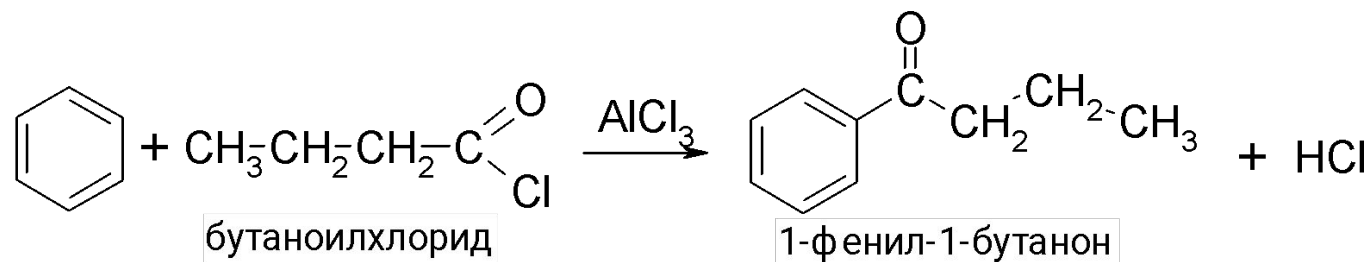


Внутримолекулярное ацилирование

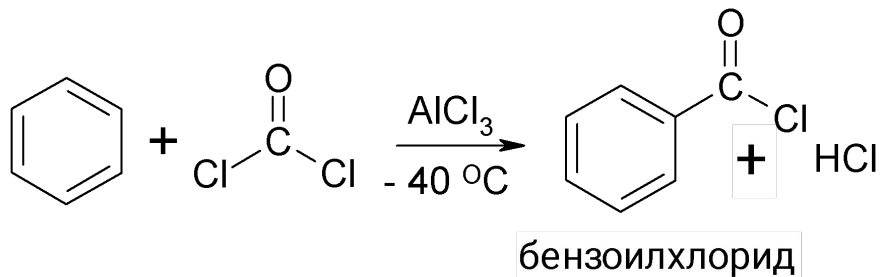


Преимущества ацилирования по Фриделю-Крафтсу:

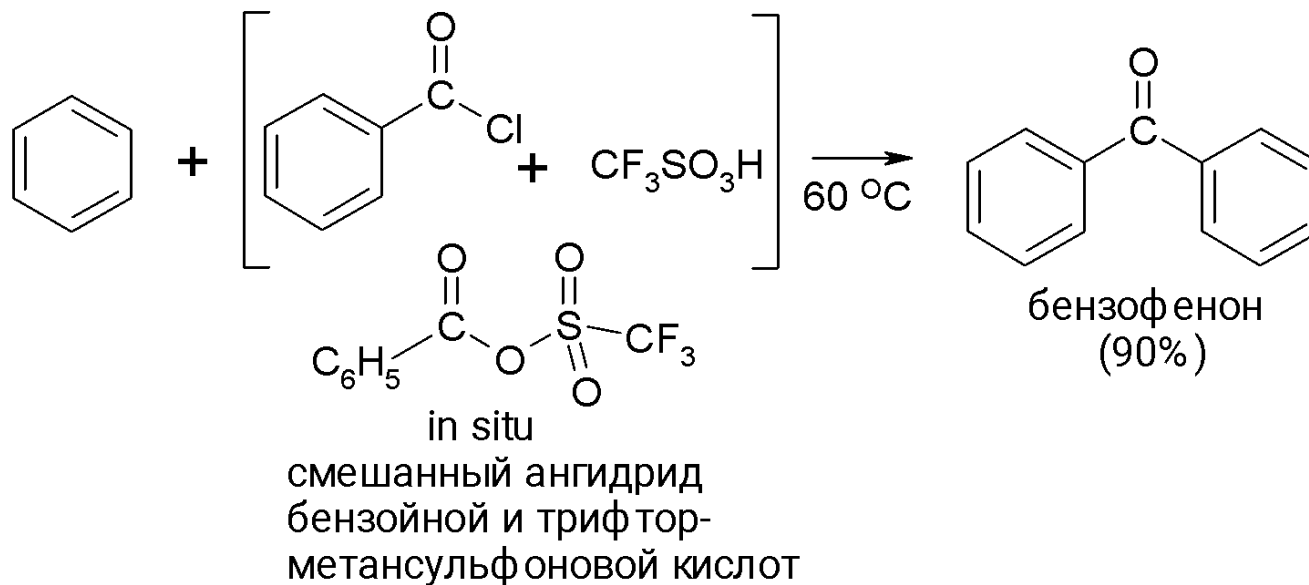
1. При ацилировании вводится только одна ацильная группа, поскольку ароматические кетоны не вступают в дальнейшую реакцию ацилирования (так же, как и другие арены, содержащие сильные электроноакцепторные группы).
2. Еще одним преимуществом этой реакции является отсутствие перегруппировок в ацилирующем агенте.
3. Кроме того, для ацилирования не характерны реакции изомеризации продуктов.



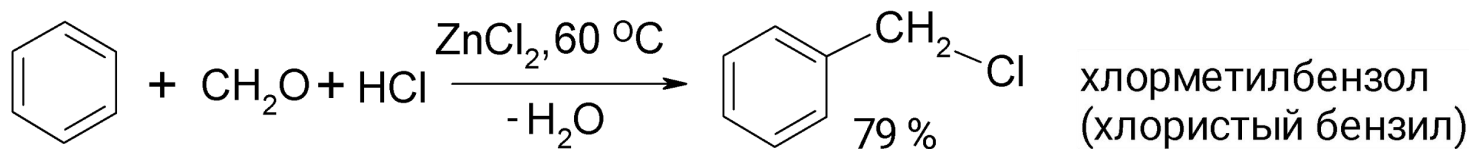
Ацилирование фосгеном



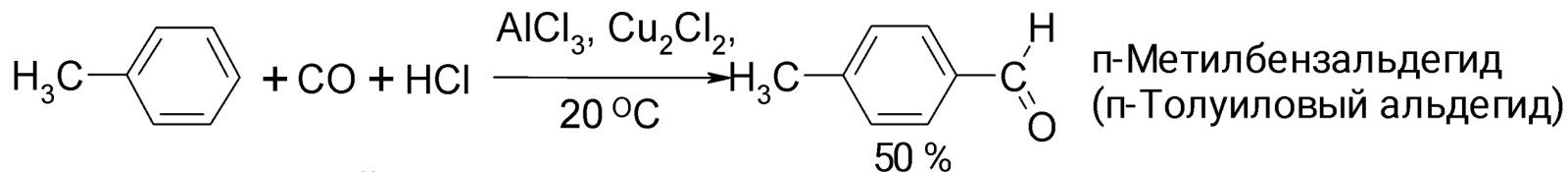
Ацилирование смешанными ангидридами



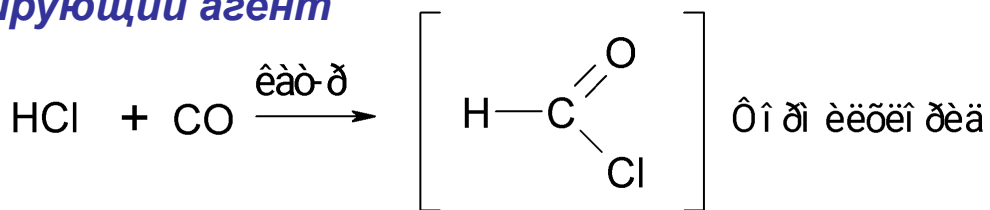
Хлорметилирование



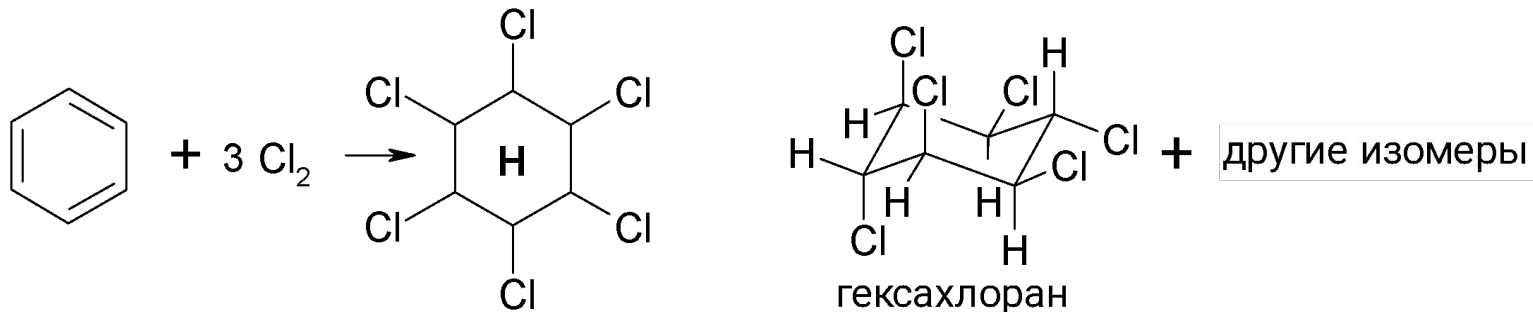
Формилирование (реакция Гаттермана-Коха)



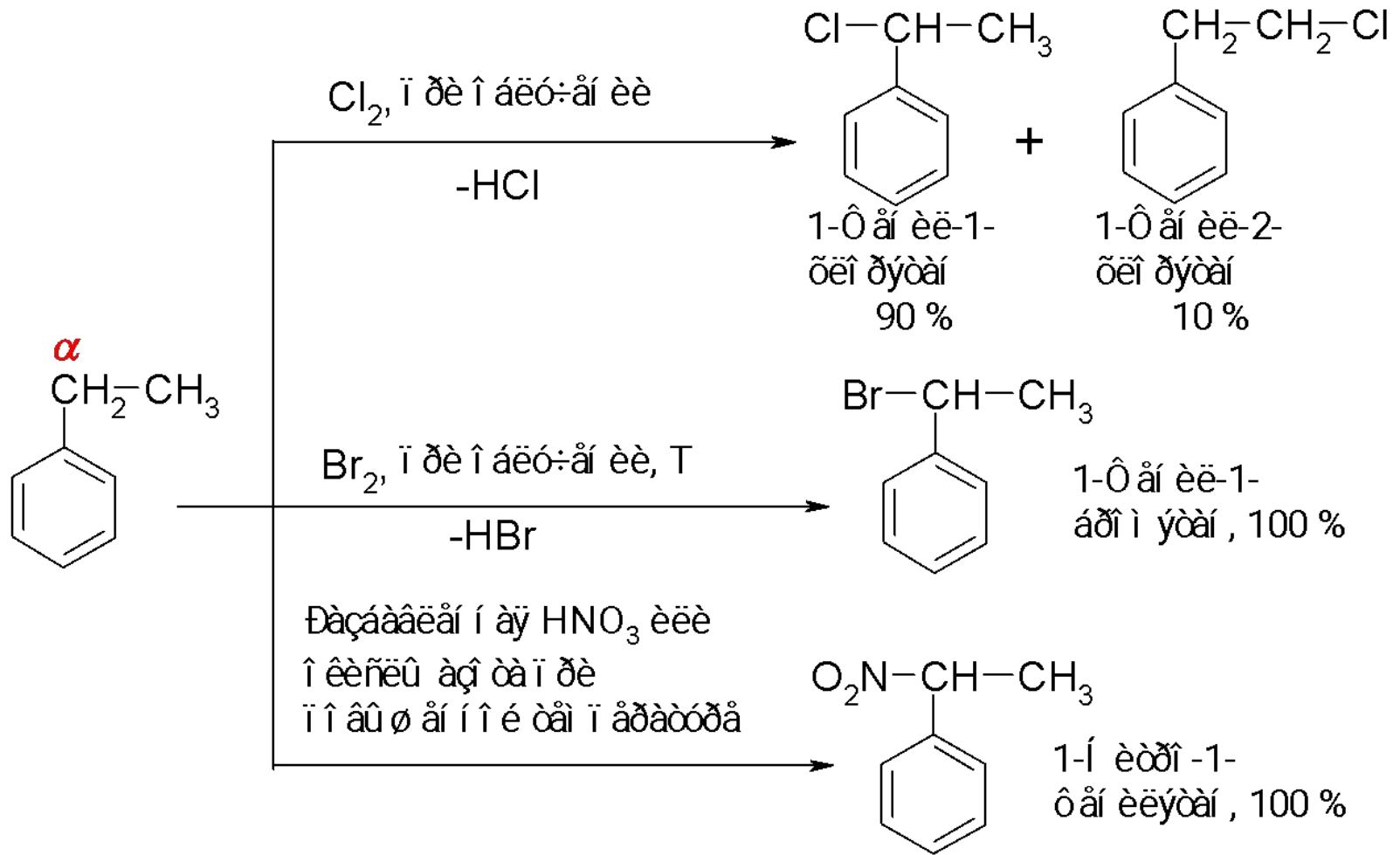
Ацилирующий агент

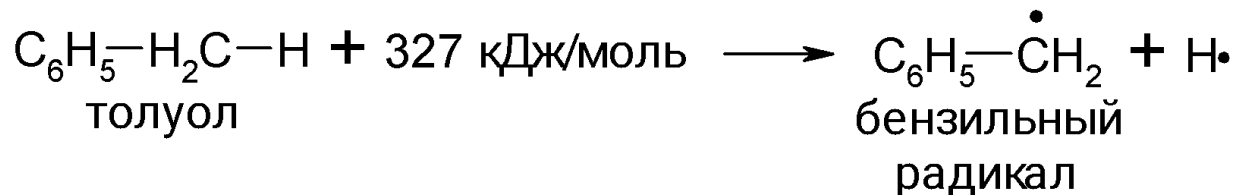
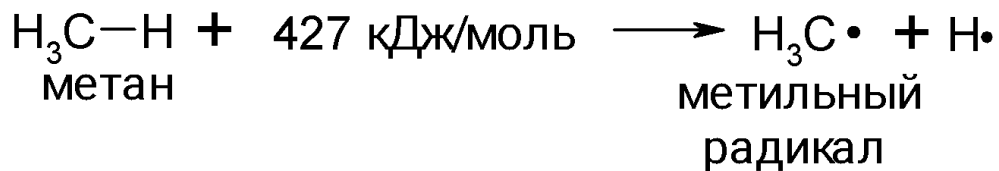


Радикальное присоединение хлора

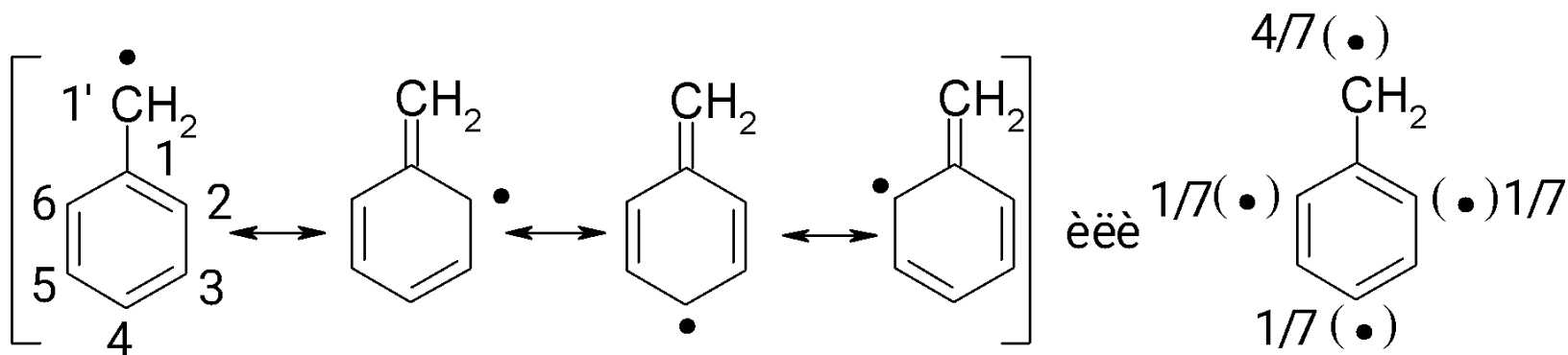


Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов. Механизм S_R'





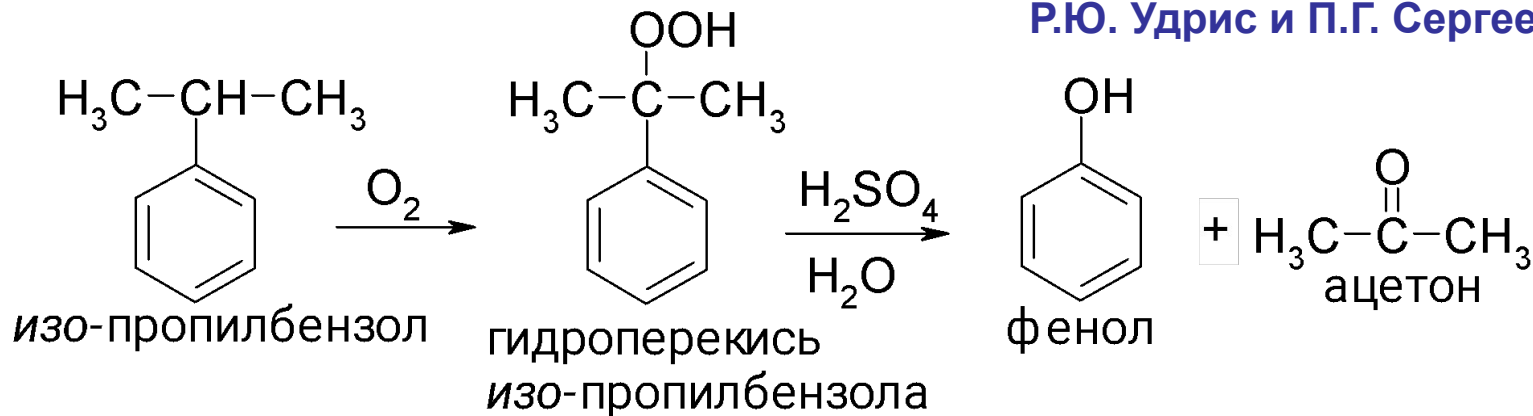
Энергия стабилизации свободного радикала бензила
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\cdot = 100 \text{ кДж/моль}$.



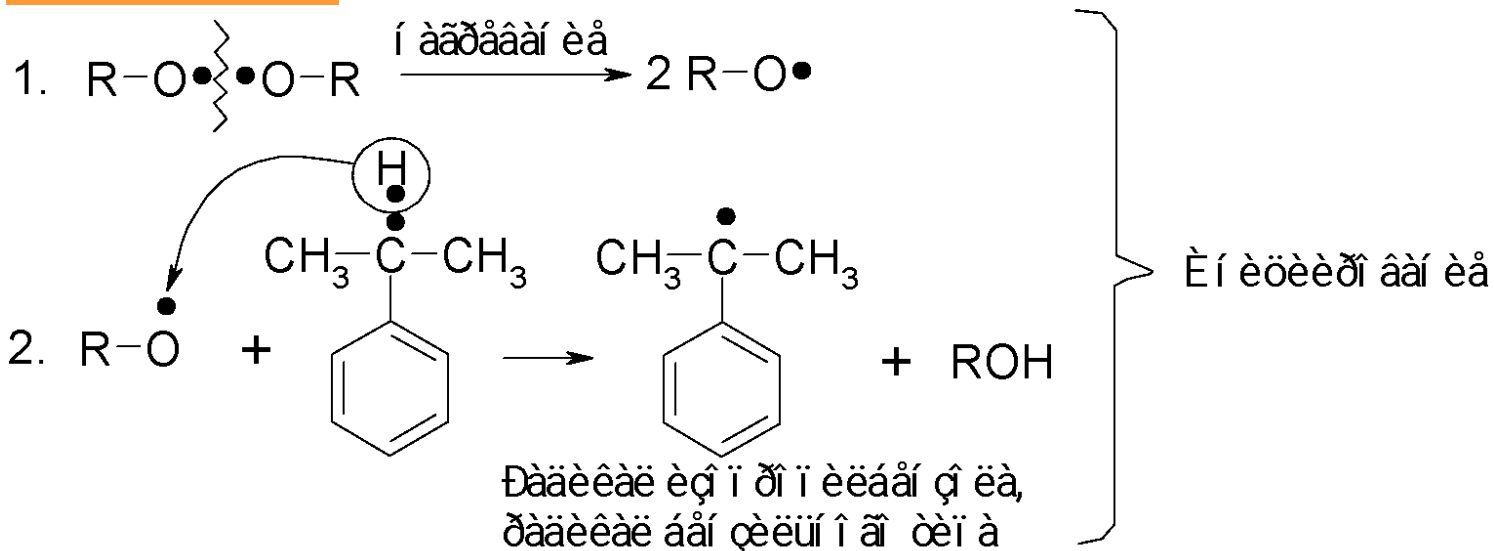
Реакции окисления

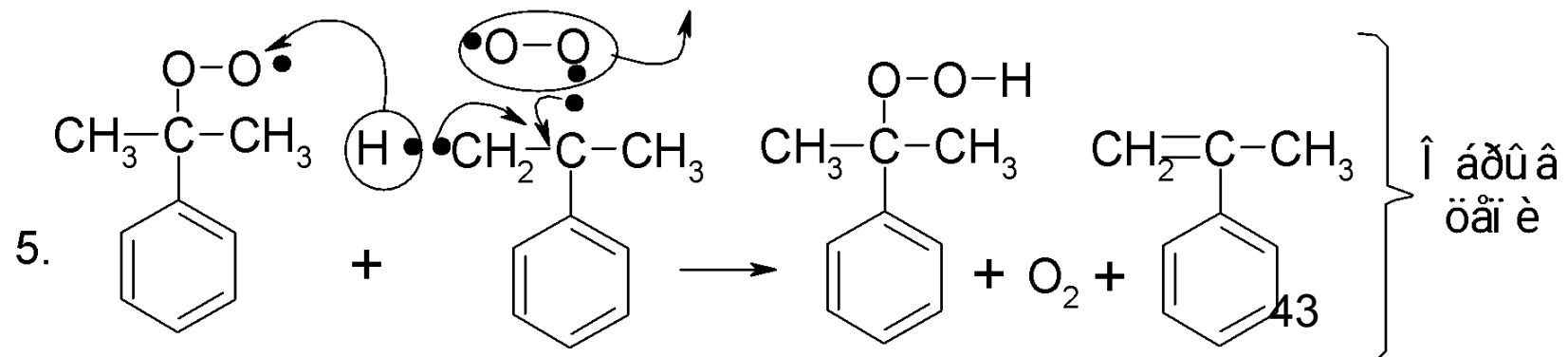
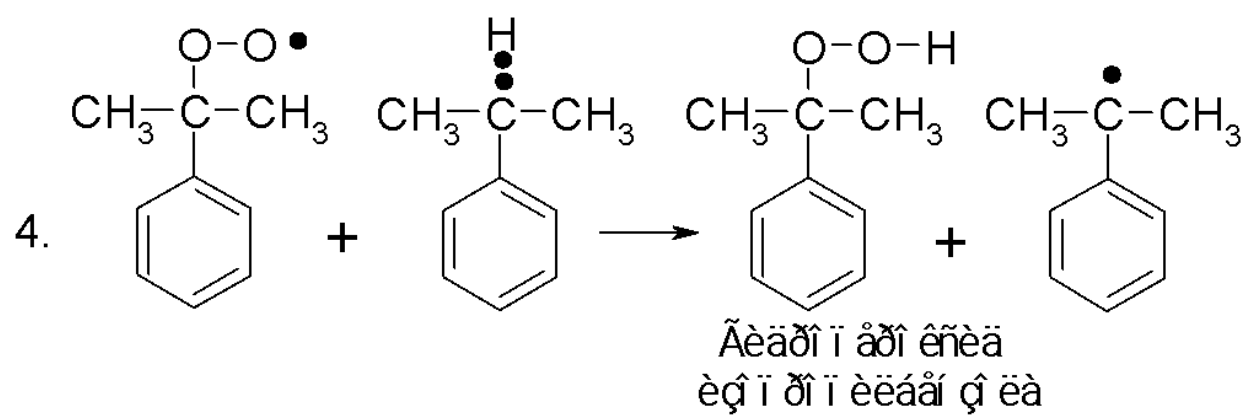
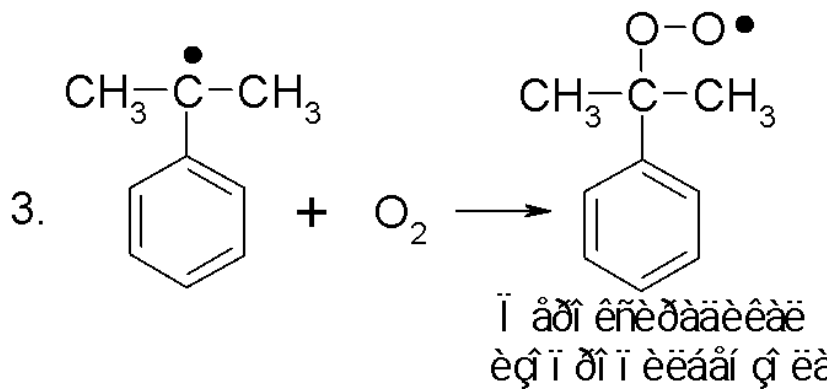
Окисление молекулярным кислородом. Процесс Удриса-Сергеева.

Р.Ю. Удрис и П.Г. Сергеев (1942 г.).



Механизм S_R

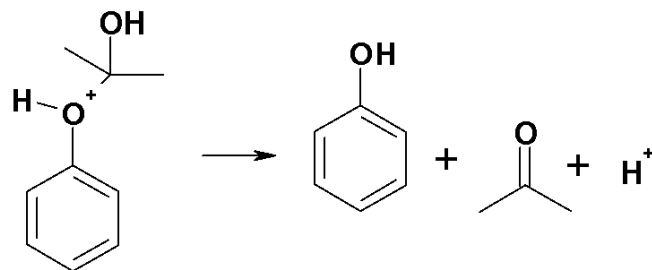
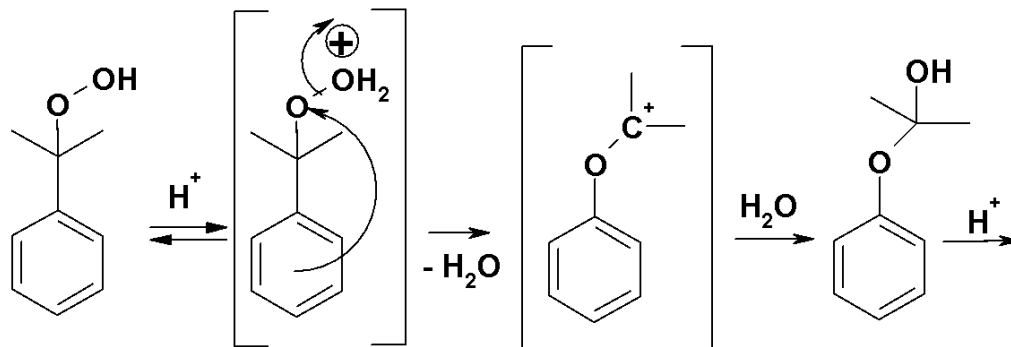




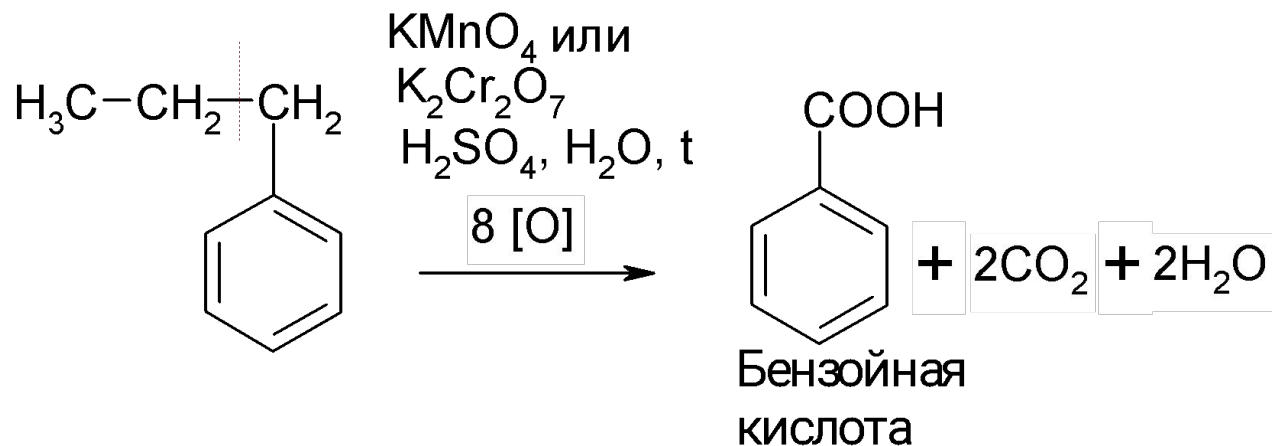
Đã được hình thành gốc peroxide

Đã được hình thành gốc peroxide

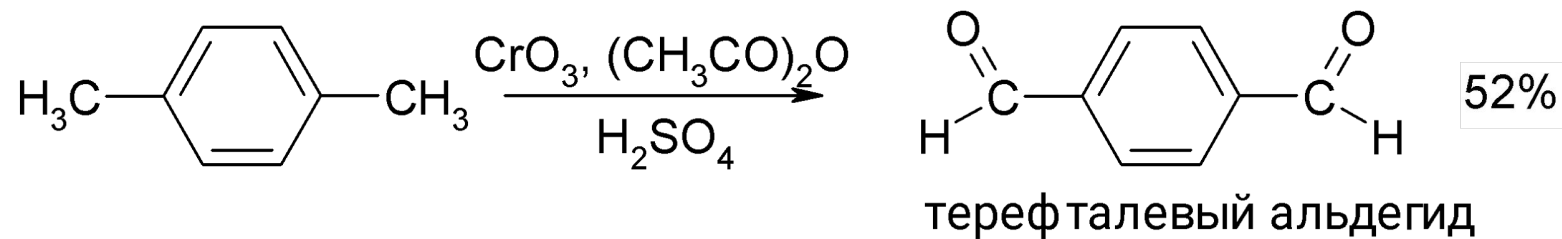
Механизм разложения гидроперикиси *изо*-пропилбензола



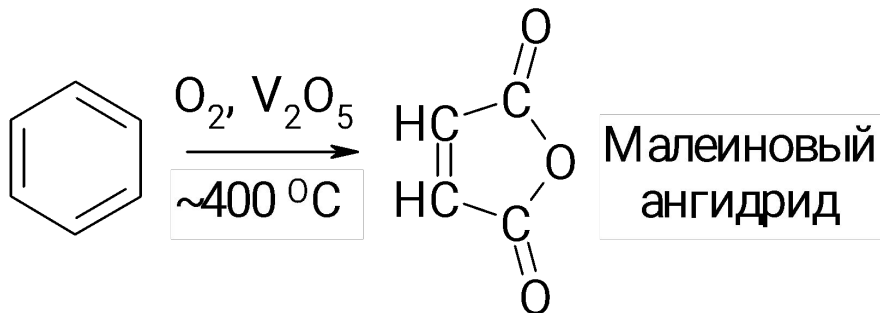
Окисление алкилбензолов в жестких условиях



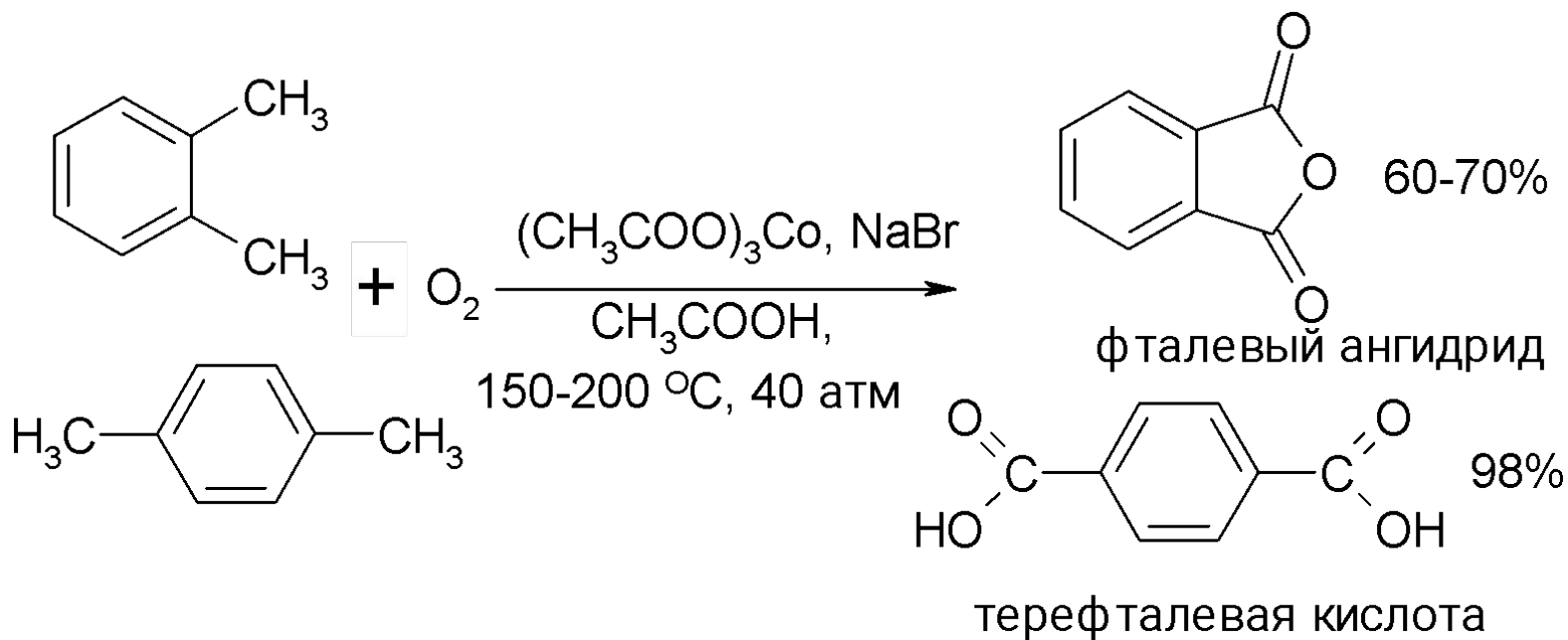
Окисление алкиларенов до альдегидов.



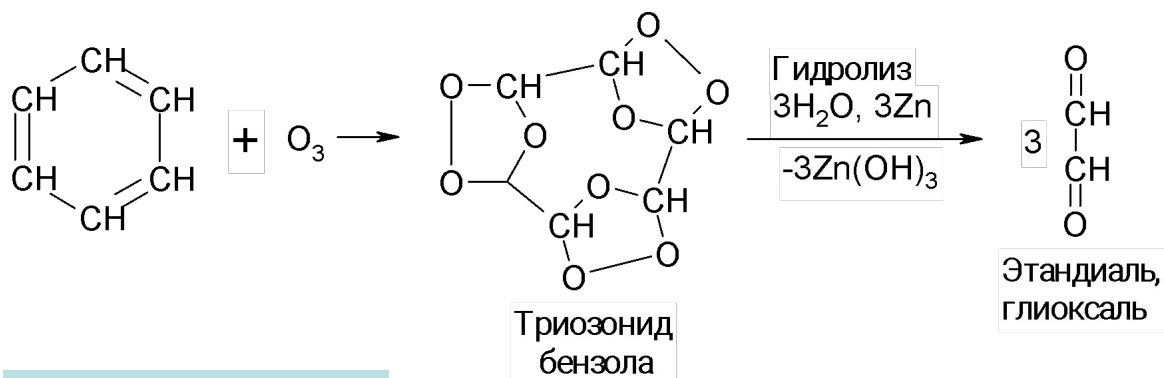
Окисление бензола молекулярным кислородом



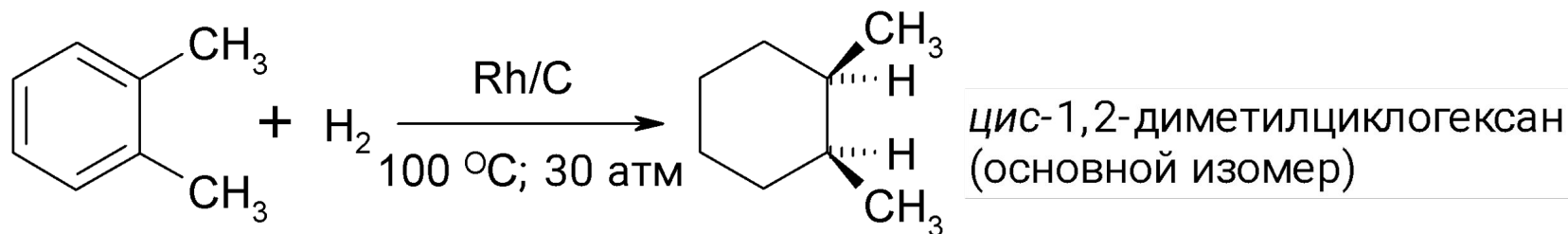
Прямое окисление алкиларенов



Озонолиз



Гидрирование



Восстановление аренов Na в жидком аммиаке. *А.Бёрч, 1944 г.*

