

# Ароматические соединения (арены)

Бензол

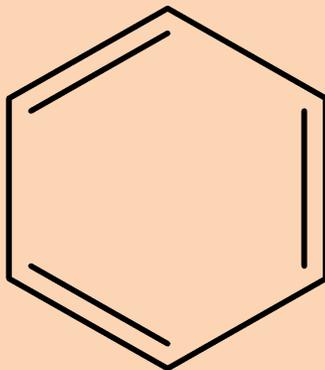


1825г. – М.Фарадей выделил из светильного газа

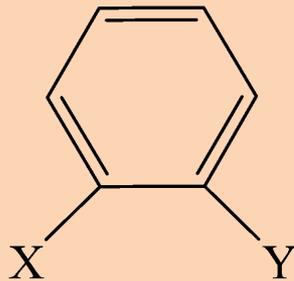
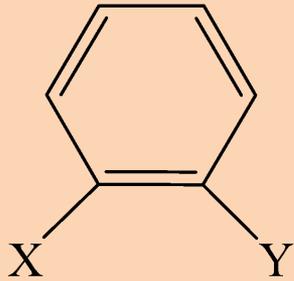
1834г. – Э. Митчерлих синтезировали и установил  
эмпирическую формулу  $(\text{CH})_x$



1865г. – А. Кекуле предложил формулу 1,3,5-  
циклогексатриена

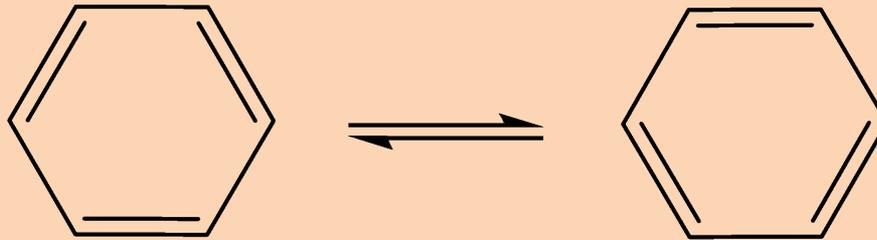


Но для о-изомеров должны быть два изомера:



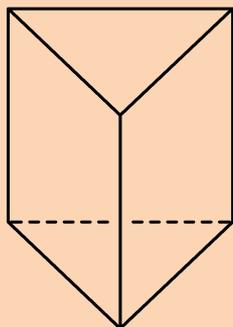
Только 1.

А. Кекуле: миграция = связей:

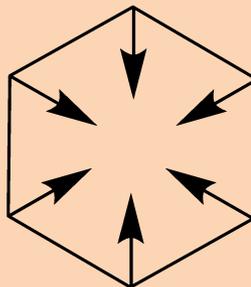


Но почему бензол инертен?

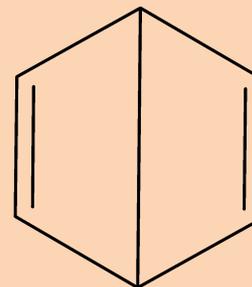
# Появились варианты структур:



Призма  
Ладенбург  
а

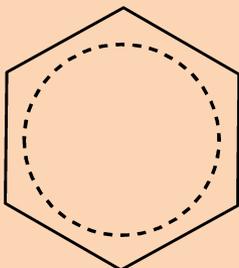


Центрически  
й  
бензол  
Клауса

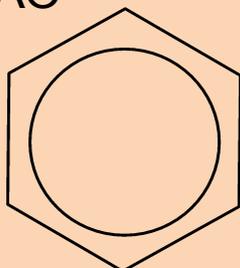


Бицикло  
[2.2.0]  
гексадиен 2,5  
(Дьюар)

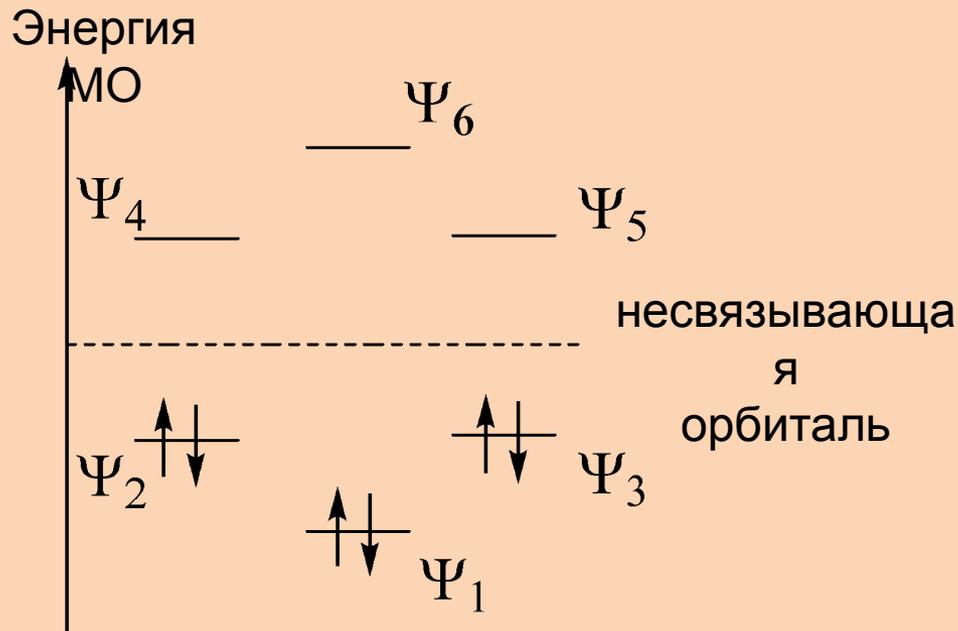
Современный подход – по теории МО  
ЛКАО



Робинсо  
н



Полин  
г



Все связывающие  
орбитали заняты, а  
разрыхляющие  
вакантны

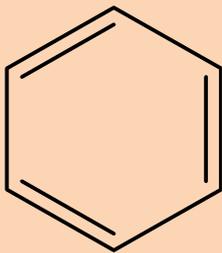
## Правило ароматичности Хюккеля (1930г.)

Ароматическими называются плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую систему  $(4n+2)$   $\pi$ -электронов, где  $n=0,1,2,3\dots$  (т.е. 2,6,10,14  $\pi$ -электронов в цикле).

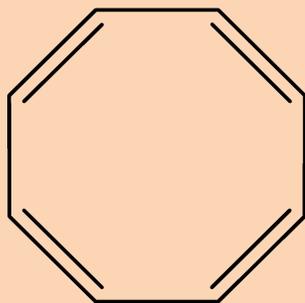
Соединения, содержащие  $4n$   $\pi$ -электронов в сопряженной циклической системе, называются антиароматическими.

Соединения, в которых отсутствует система сопряженных двойных связей, называют неароматическими.

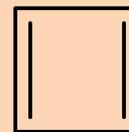
Моноциклические соединения, содержащие чередующиеся двойные и простые связи, называют аннулены (лат. – annulus – колечко).



[6]аннулен  
Циклогексатриен  
H  
Ароматичен  
6  $\pi$ -электронов



[8]аннулен  
Циклооктатриен  
H  
антиароматичен  
H  
8 $\pi$ -электронов



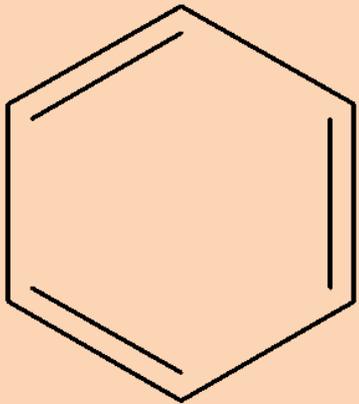
[4]аннулен  
Циклобутадие  
антиароматичен  
H  
4 $\pi$ -электрона

Ароматическими являются плоские моноциклические сопряженные полиены, которые имеют полную замкнутую оболочку и содержат электроны только на связывающих молекулярных орбиталях

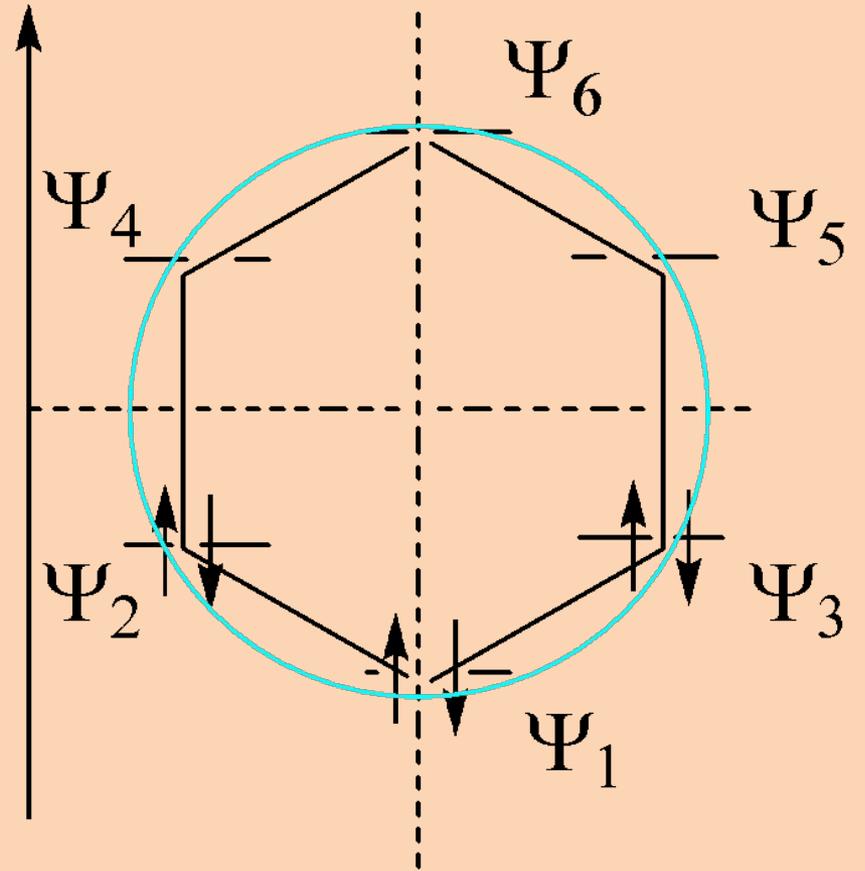
## Графический метод Фроста

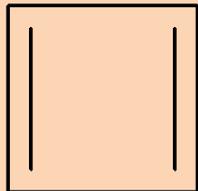
Систему представляют правильным многоугольником и вписывают в окружность таким образом, чтобы одна из вершин располагалась в точке пересечения вертикально проведенного диаметра с нижней частью круга.

Точки, в которых вершины многоугольника касаются круга, считаются уровнями молекулярных орбиталей, а вертикальный диаметр – координатой энергии, на которой горизонтальный диаметр обозначает несвязывающий уровень.

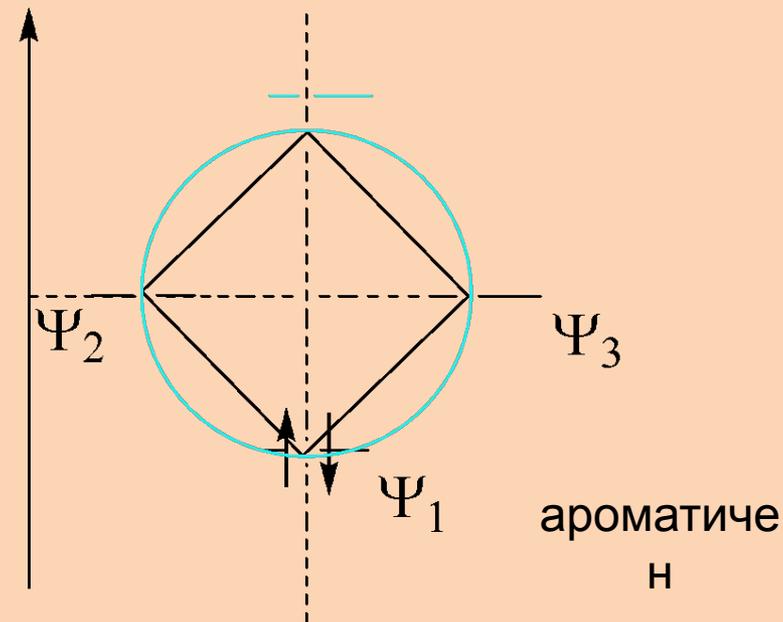
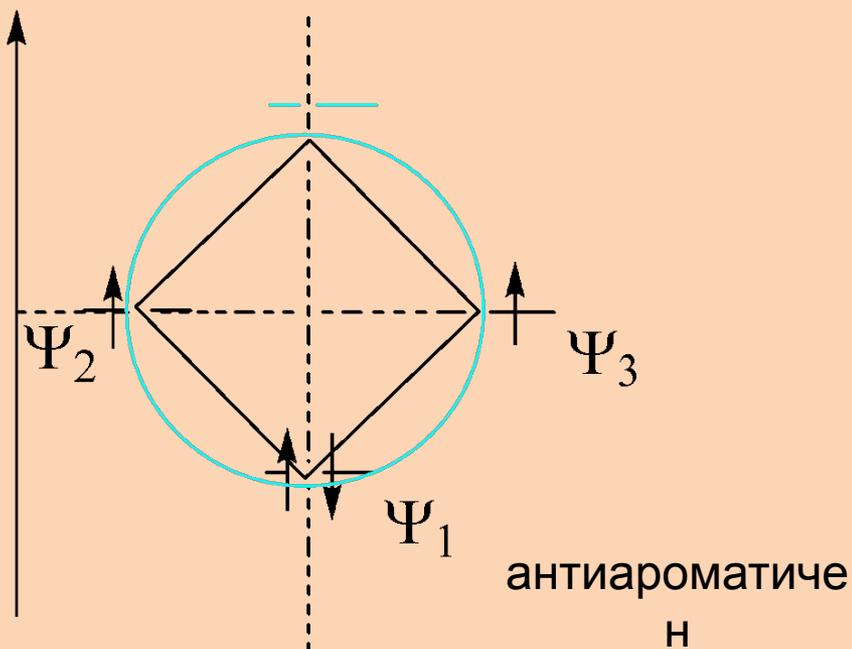
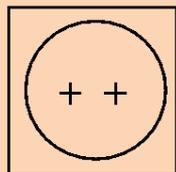
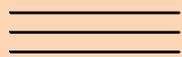
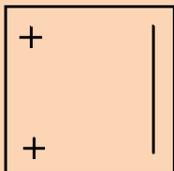


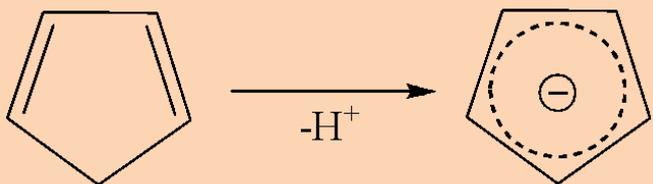
бензо  
л



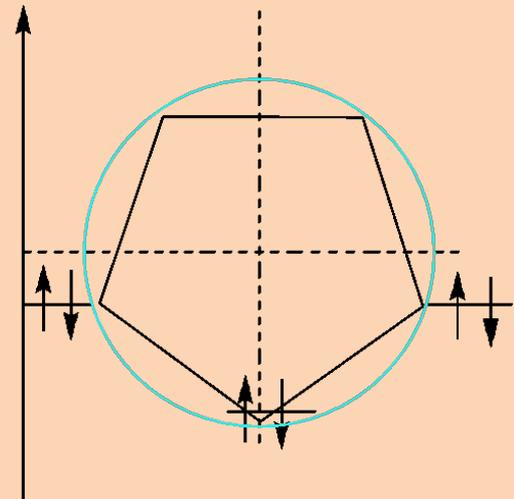
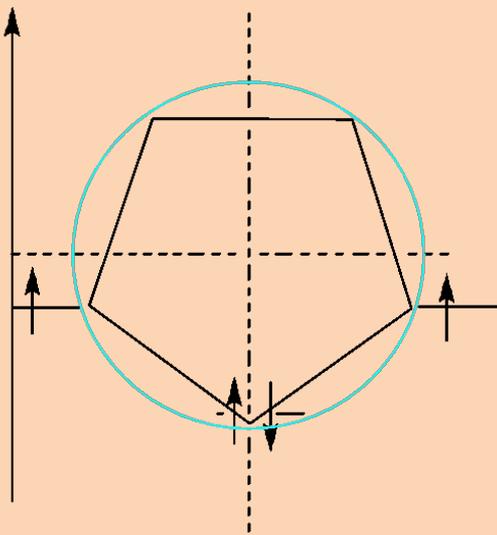


циклобутадие  
H

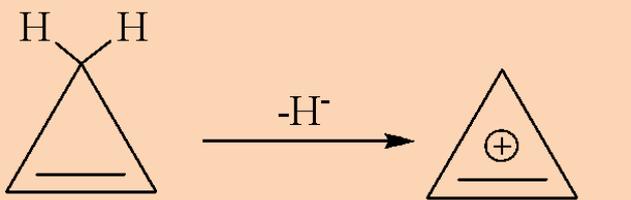




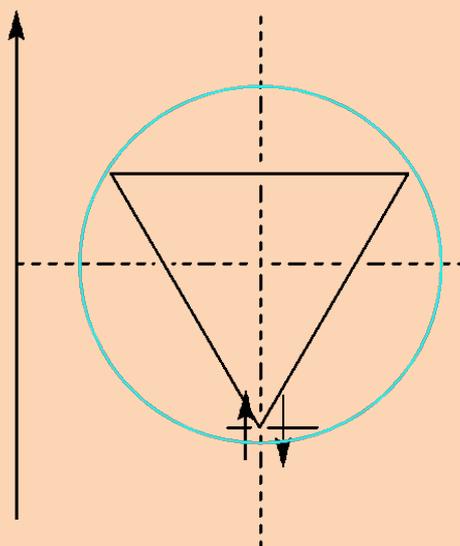
Циклопентадиен  
н  
(неароматичен)



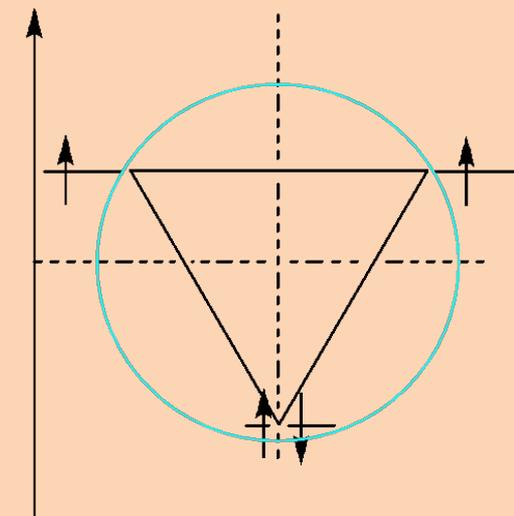
Анион  
циклопентадиена  
(ароматичен)



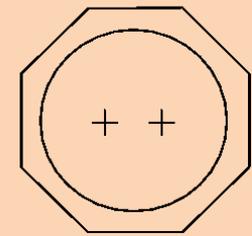
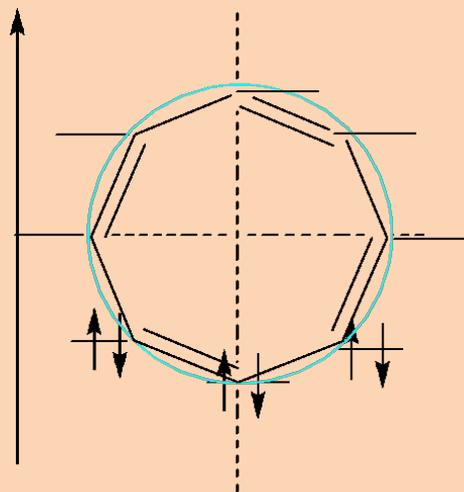
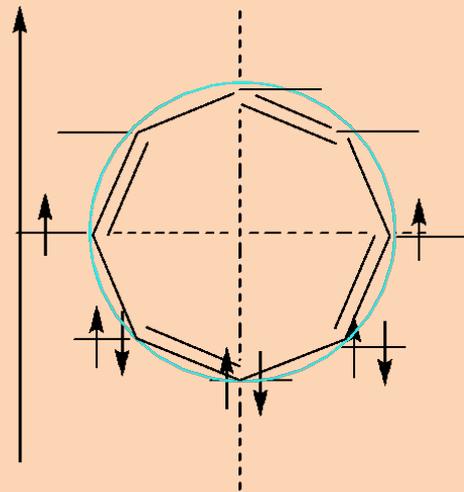
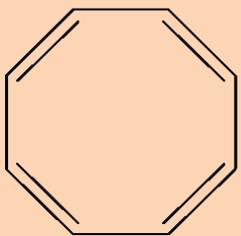
Циклопропен  
(неароматичен)  
ароматичен  
н



Катион  
циклопропенилия  
ароматичен

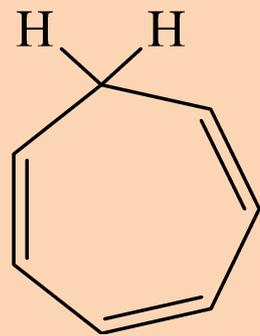


Анион  
циклопропенилия  
неароматичен



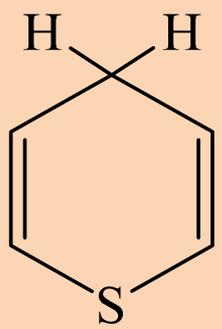
Д.  
3.

А )



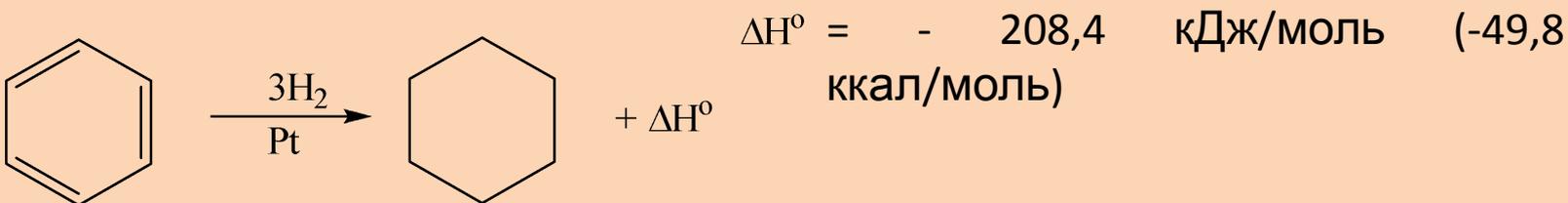
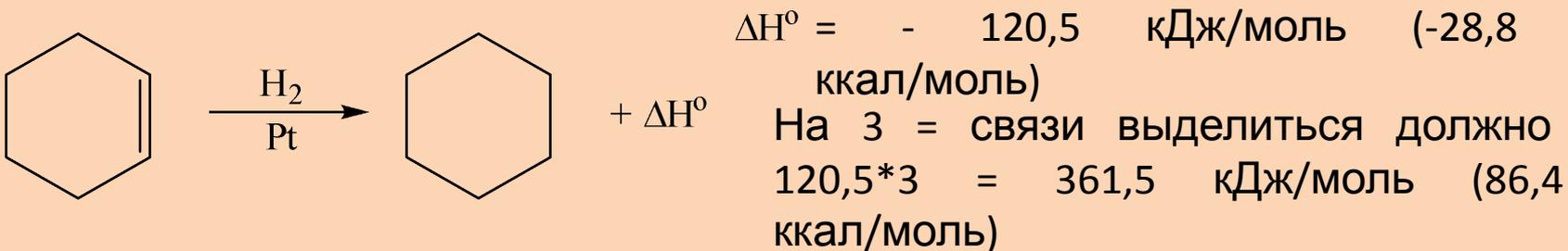
Циклогептатриен неароматичен – как сделать ароматическим

Б )



Тиопиран – как сделать ароматическим

Еще один термодинамический критерий ароматичности – выигрыш энергии за счет делокализации электронной плотности. Разность энергий ароматического и соответствующего соединения с локализованными связями называют эмпирической энергией резонанса или эмпирической энергией делокализации.

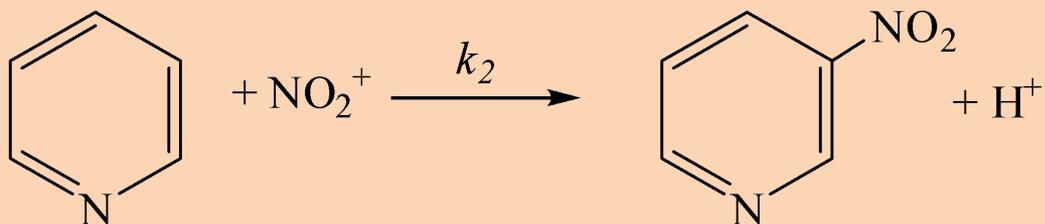
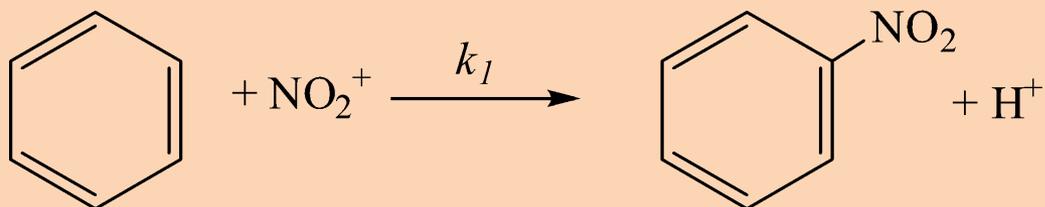


$E_{\text{делокализ.}} = 153,1 \text{ кДж/моль} \quad (-36,6 \text{ ккал/моль})$

Это энергия резонанса или энергия стабилизации.

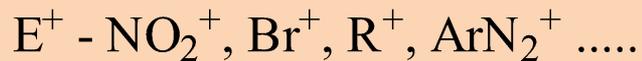
Кинетический критерий ароматичности – легкость (скорость) протекания электрофильного замещения ( $S_EAr$ )

Термодинамический и кинетический подходы не всегда совпадают:

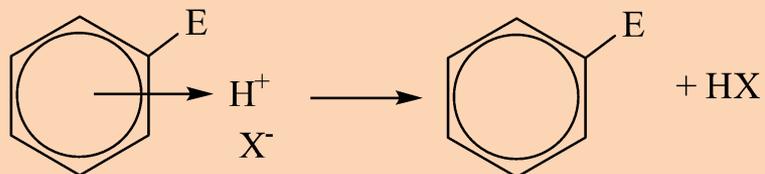
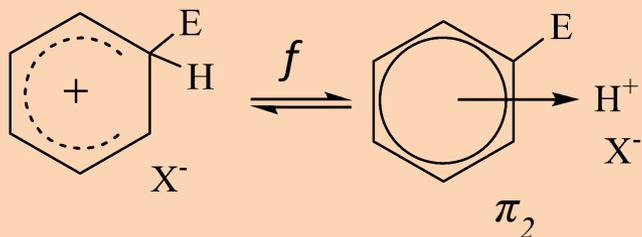
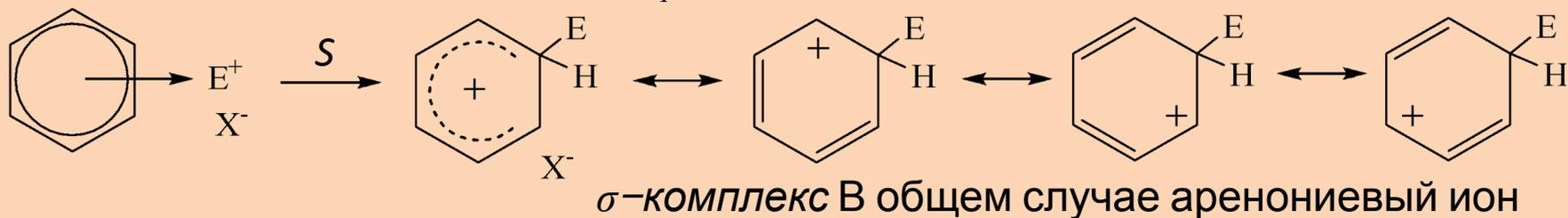
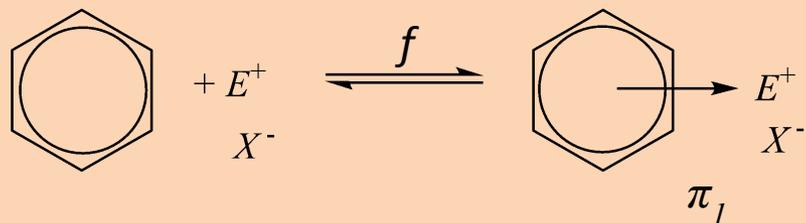


$k_1 \gg k_2$ , хотя энергия резонанса (термодинамический фактор) больше у пиридина

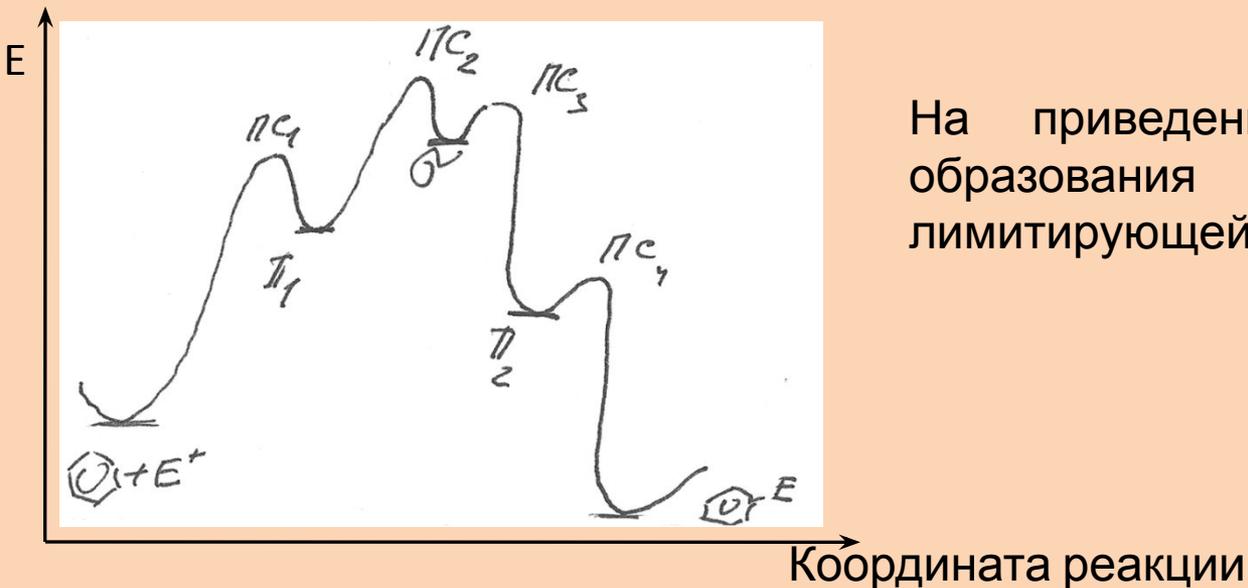
# Механизм



Механизм ступенчатый:



## Энергетическая диаграмма реакции:



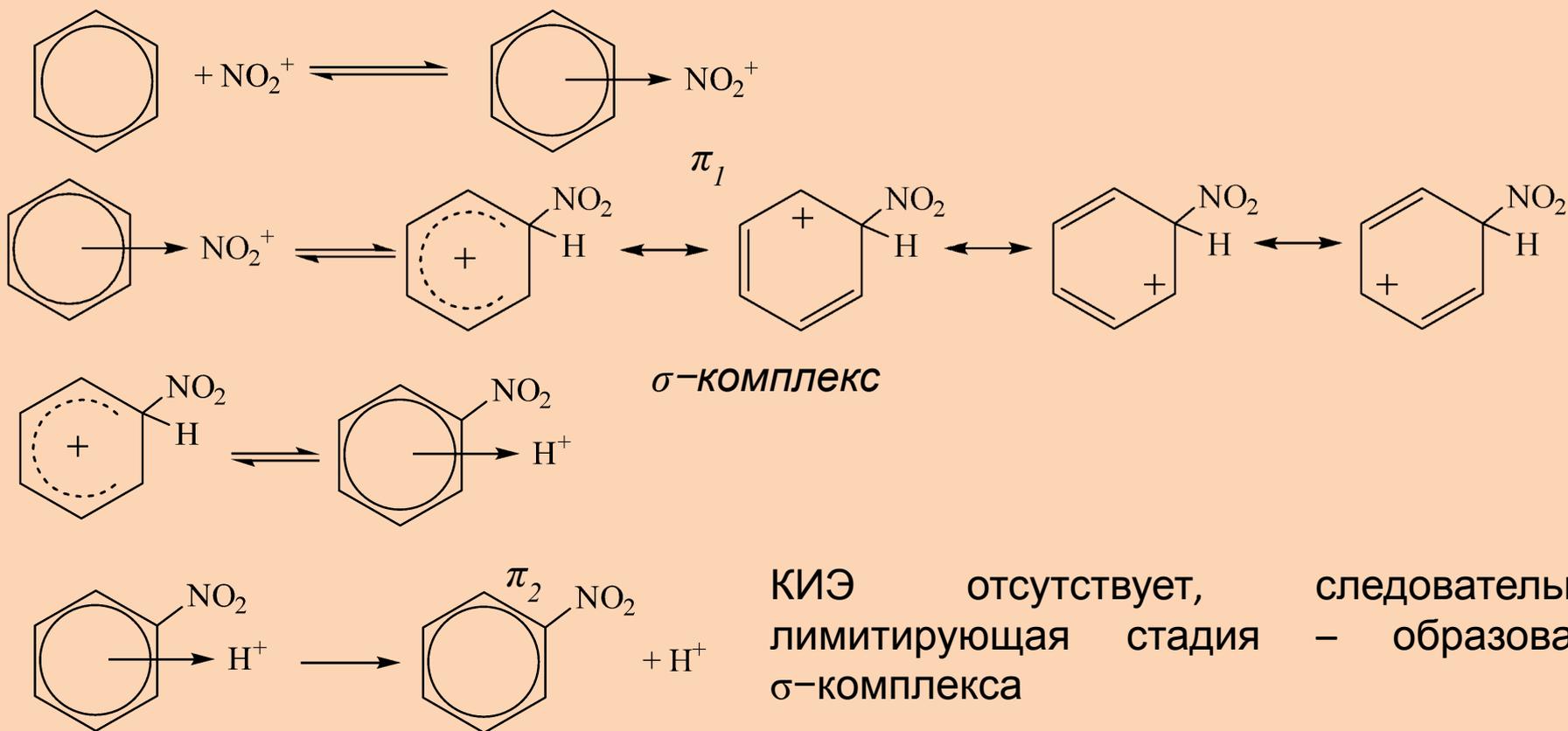
На приведенной диаграмме стадия образования  $\sigma$ -комплекса является лимитирующей

Для веществ, меченных дейтерием или тритием, сравнивают константы скоростей по отношению к обычным соединениям. Если  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 10-20$ , говорят о наличии кинетического изотопного эффекта (КИЭ).

КИЭ указывает на то, что стадия разрыва связи C-H влияет на скорость всей реакции, т.е. является лимитирующей.

# Нитрование бензола

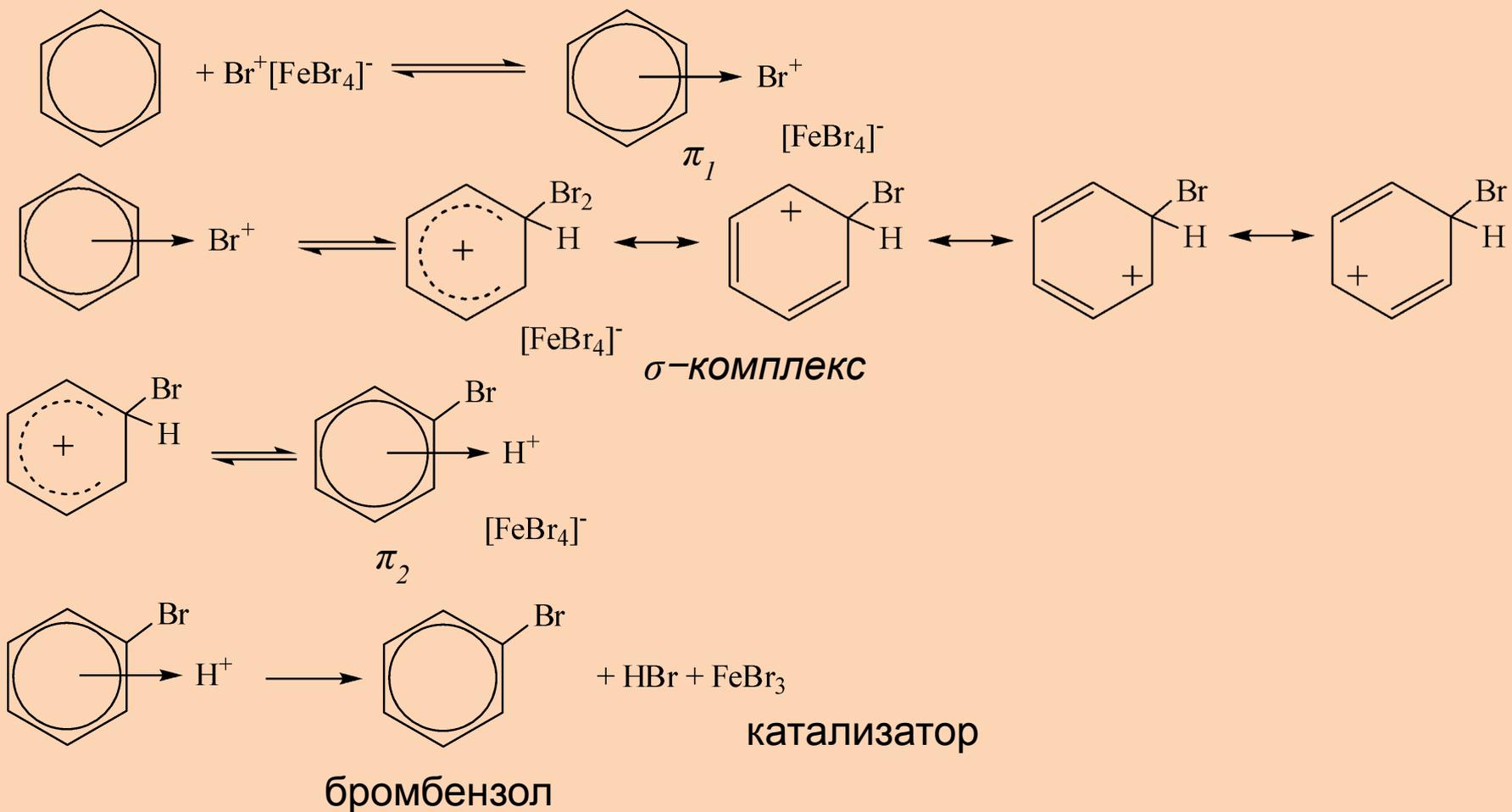
Необходимо генерировать активный электрофил – катион нитрония



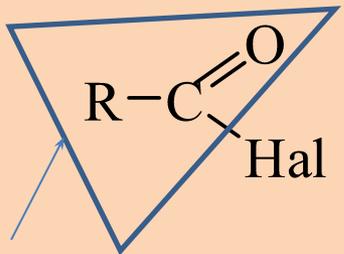
КИЭ отсутствует, следовательно лимитирующая стадия – образование  $\sigma$ -комплекса

# Галогенирование бензола

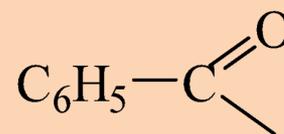
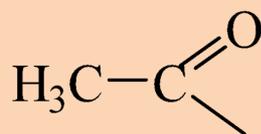
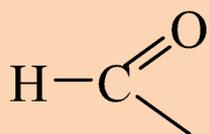
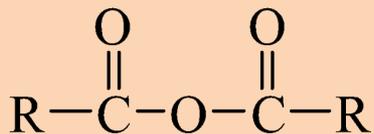
## Генерирование электрофильного реагента



# Ацилирование бензола



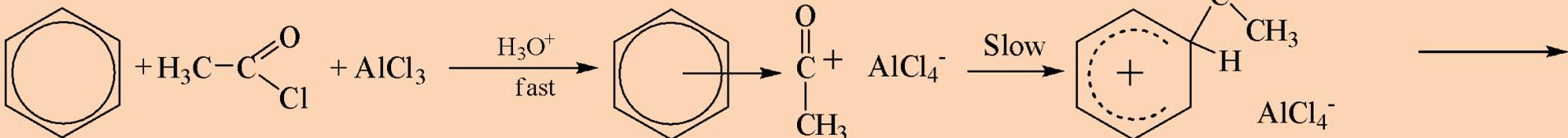
Галогенангидриды и ангидриды кислот – хорошие ацилирующие агенты



Формильная группа

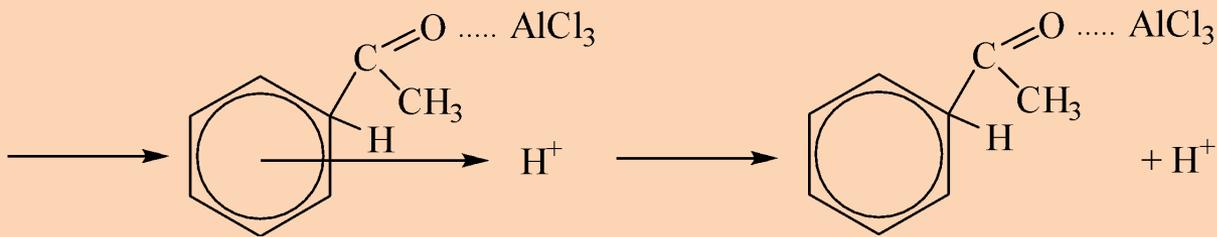
Ацетильная группа

Бензоильная группа



$\pi_1$

$\sigma$ -комплекс

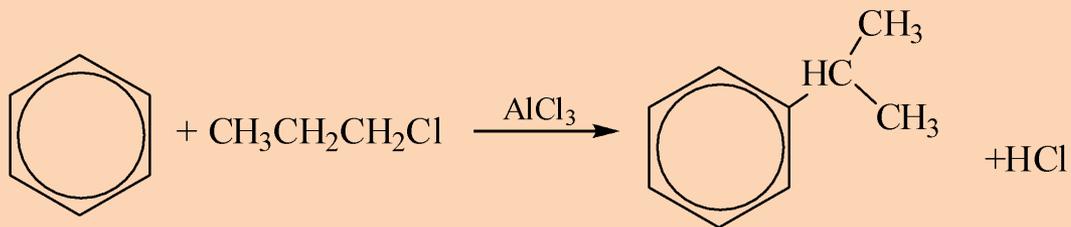
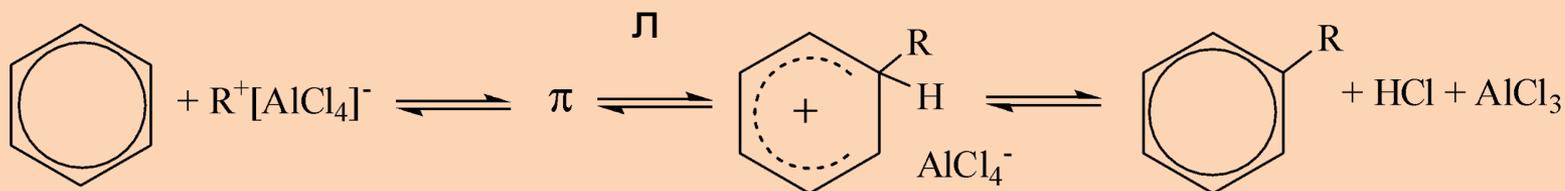
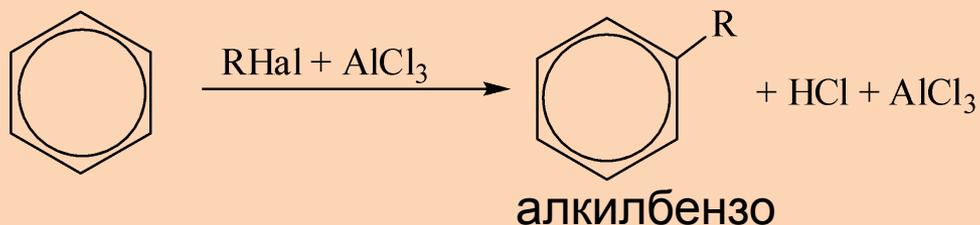
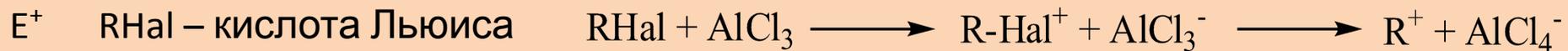


$\pi_2$

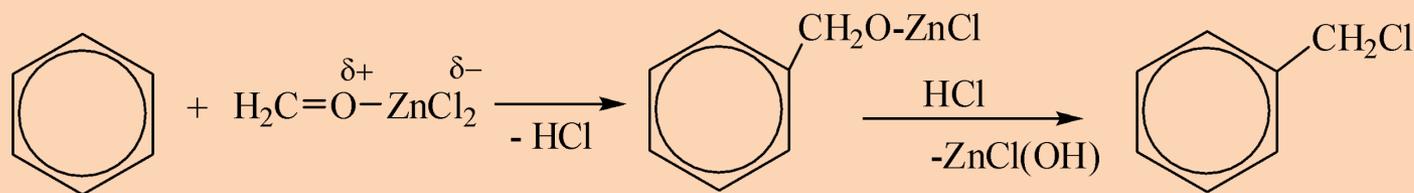
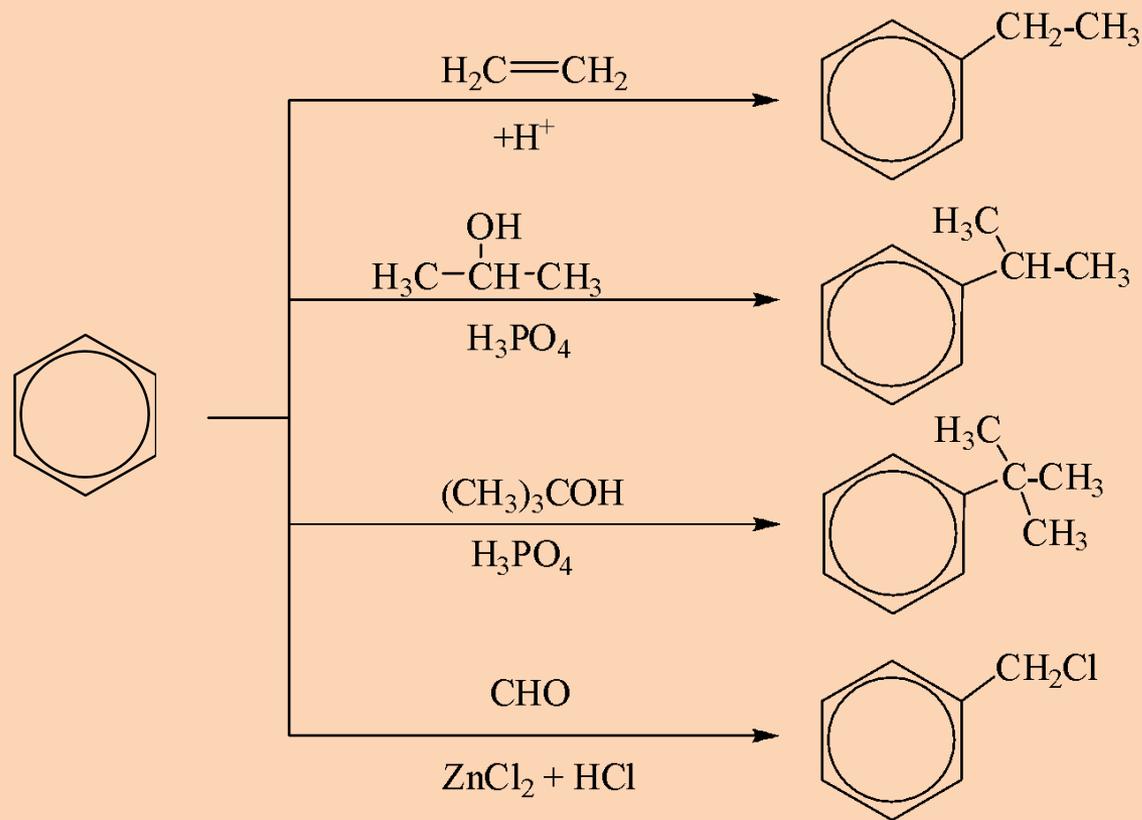
Ацетофенон  
(метилфенилкетон)

$AlCl_3$  Расходуется за счет комплексообразования с ацетофеноном, настоящий регенерирующийся катализатор  $HClO_4$

# Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

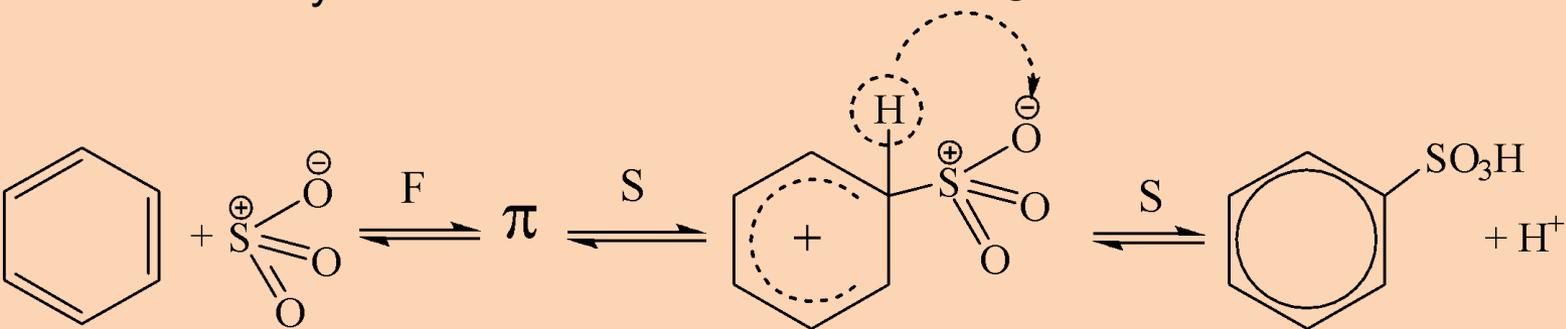
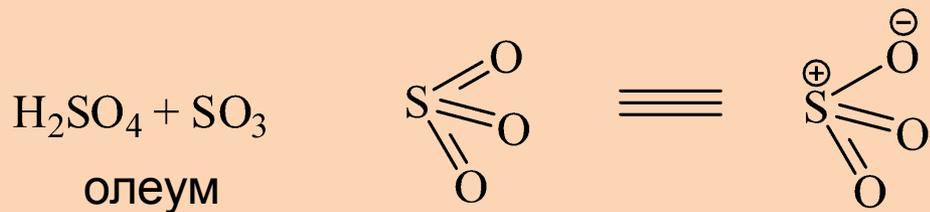


Алкилирование по Фриделю-Крафтсу можно проводить другими реагентами, способными образовывать карбокатионы



# Сульфирование бензола

Генерирование электрофильного реагента



Реакция сульфирования имеет КИЭ = 6-8.  $\sigma$ -комплекс стабилен (есть + и -, т.е. биполярный ион), стадия отщепления (переноса протона) также медленная.

