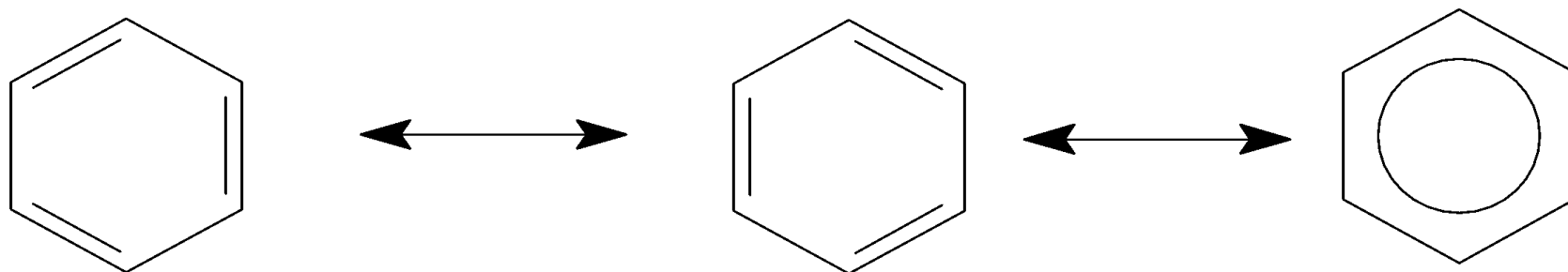


АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (АРЕНЫ)

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).

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

Правило ароматичности (правило Э.Хюккеля) :

Плоские циклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему с $(4n+2)$ π-электронами, где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$, являются ароматическими.

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

Ароматические: $(4n+2)$

$4n+2$

$n=0$

$n=1$

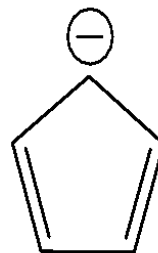
$n=1$

$n=2$

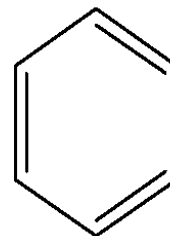
Число электронов,
участвующих в
сопряжении



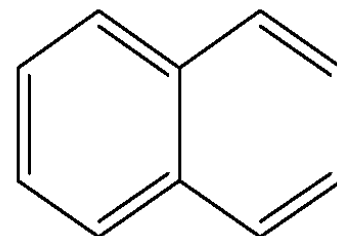
2



6



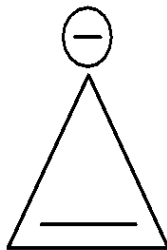
6



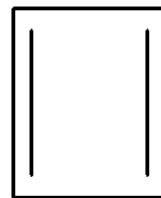
10

Антиароматические: $(4n)$

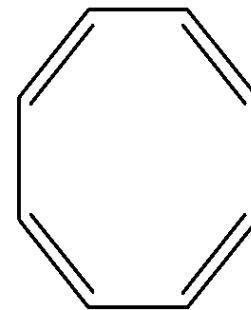
Число электронов,
участвующих в
сопряжении



4

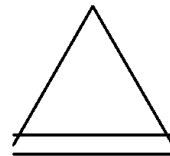
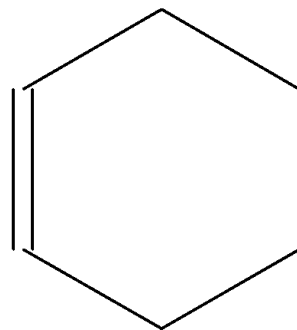
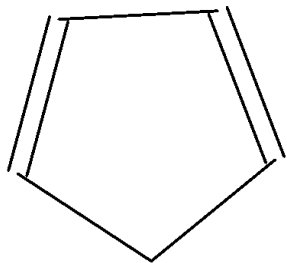
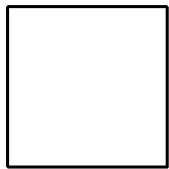


4



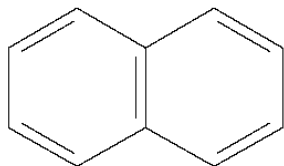
8

Неароматические:



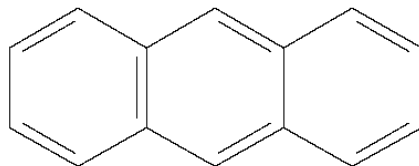
Конденсированные арены

АЦЕНОВЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРЕНЫ



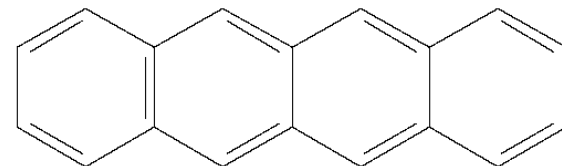
нафталин

255



антрацен

347



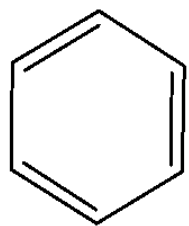
тетрацен

**Энергия
сопряжения
(кДж/моль)**

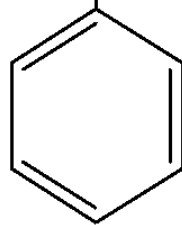
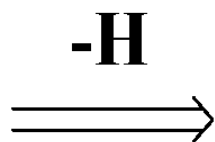
БЕНЗОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ

1. Изомерия и номенклатура аренов ряда бензола $C_n H_{2n-6}$, где $n = 6, 7...$

Названия **одновалентных радикалов:**



бензол

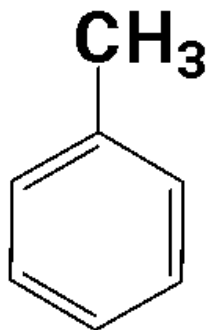


радикал

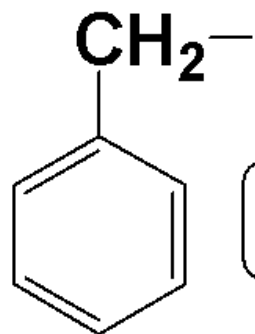
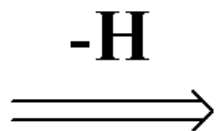


фенил

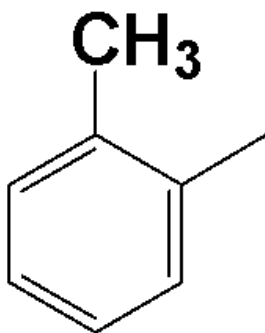
радикалы



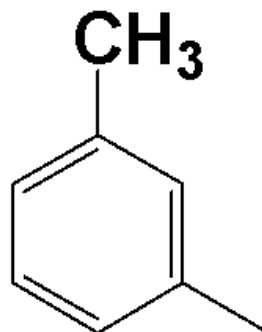
толуол



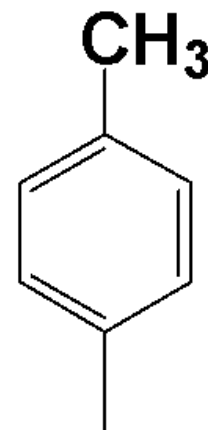
бензил



o-ТОЛИЛ



m-ТОЛИЛ

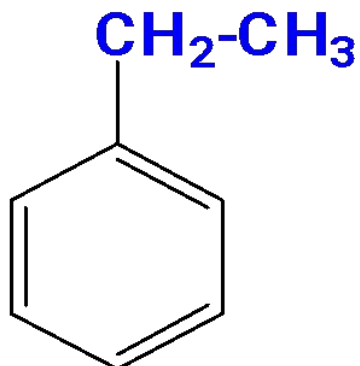


p-ТОЛИЛ

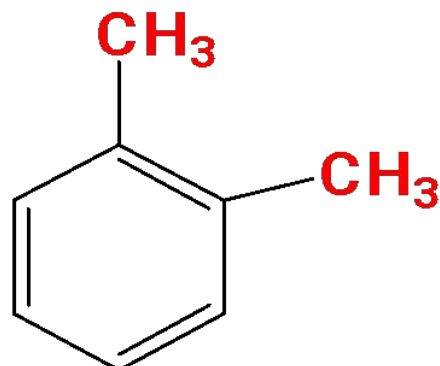


Изомерия аренов обусловлена:

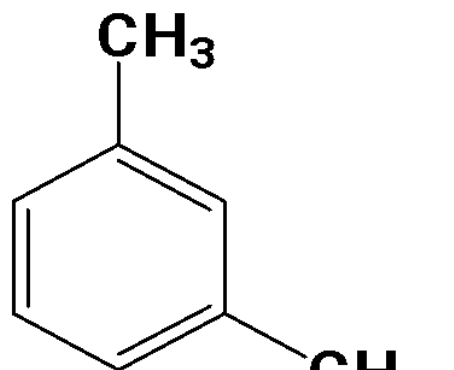
1. Положением заместителей в цикле



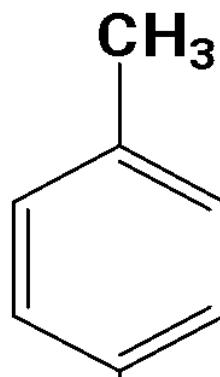
этилбензол



орт о-диметил-бензол

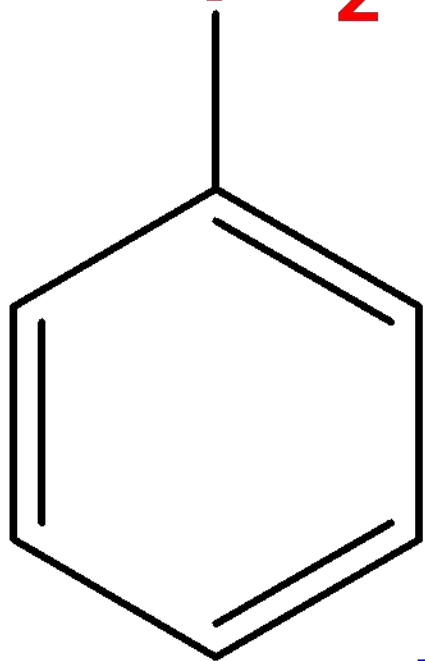


мет а-диметил-бензол

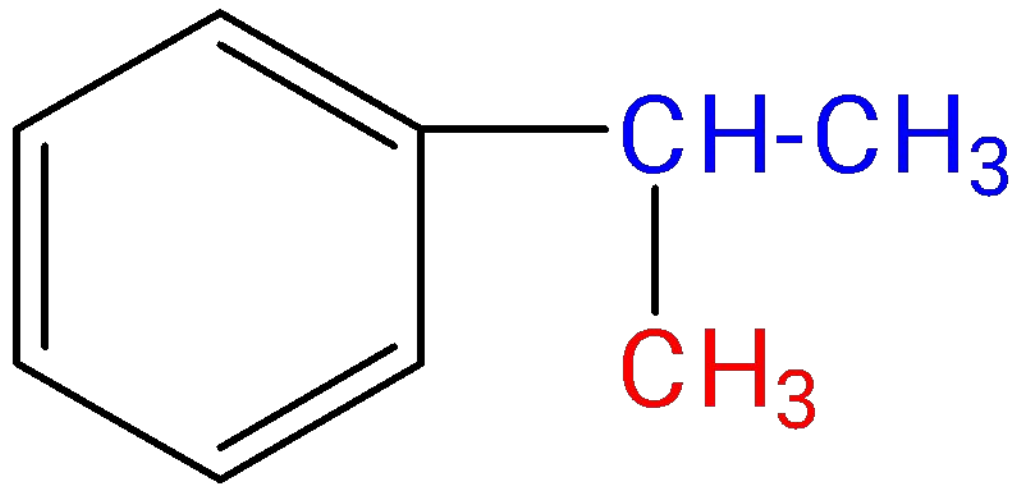


пара-диметил-бензол

2. Изомерией в боковой цепи:



пропилбензол



изопропилбензол

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

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

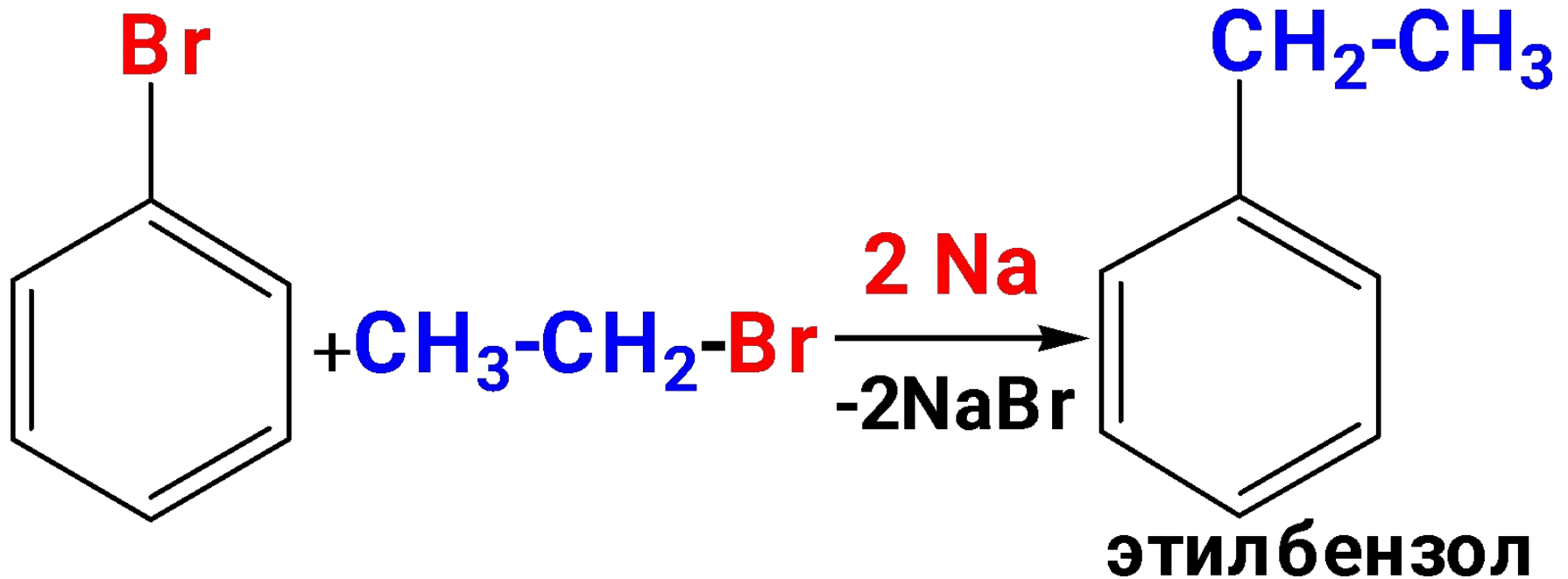
| <u>Продукт</u> | <u>Количество (кг)</u> |
|------------------------------|------------------------|
| <i>Каменноугольная смола</i> | 55 |
| <i>бензол</i> | 0,9 |
| <i>нафталина</i> | 2,3 |
| <i>толуол</i> | 0,2 |
| <i>ксилолы</i> | 0,045 |

Лабораторные

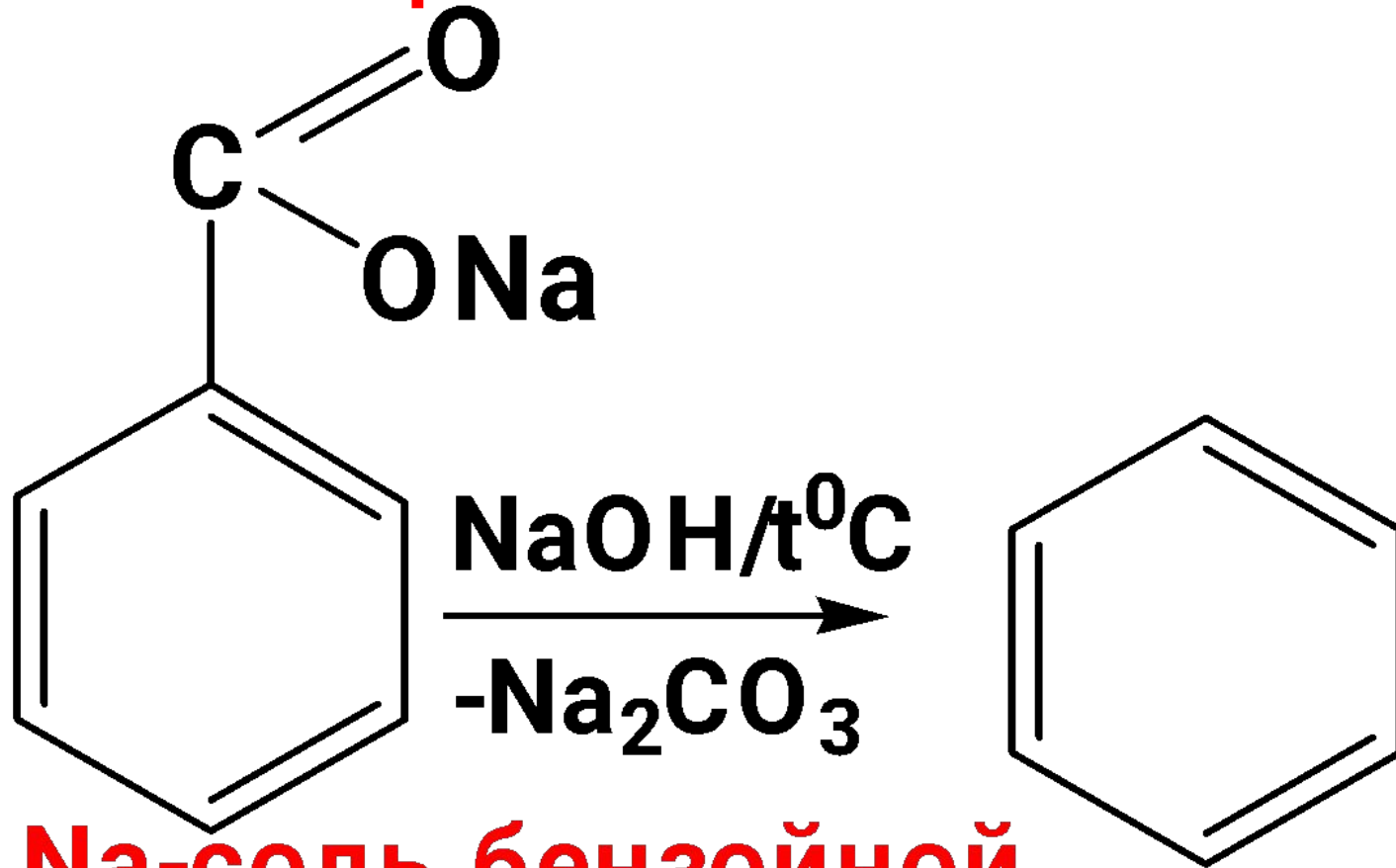
1. Тримеризация ацетилена (см. алкины)

2. Реакция Вюрца-Фиттига

Взаимодействие галогеналканов и арилгалогенидов



3. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочью

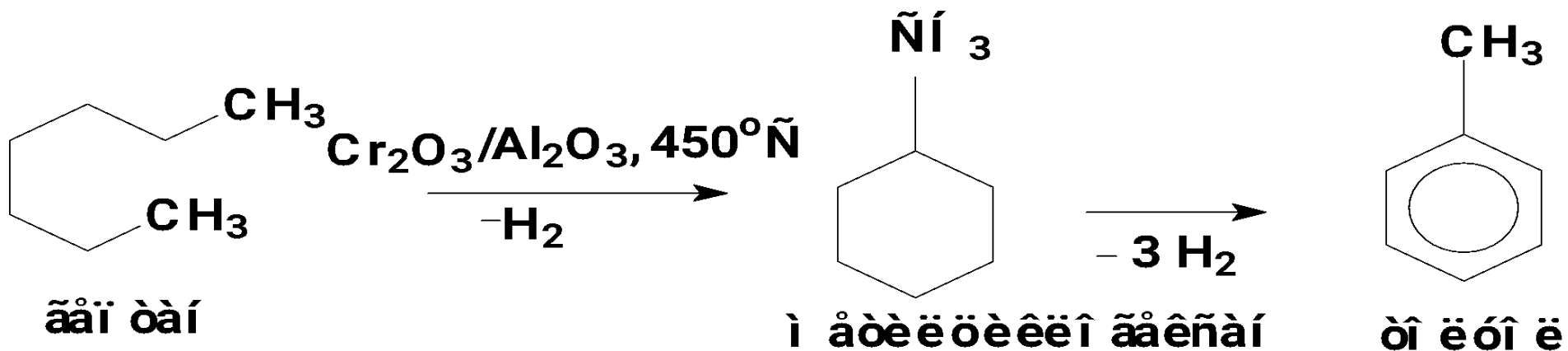


**Na-соль бензойной
кислоты**

Промышленные

1. Ароматизация нефти

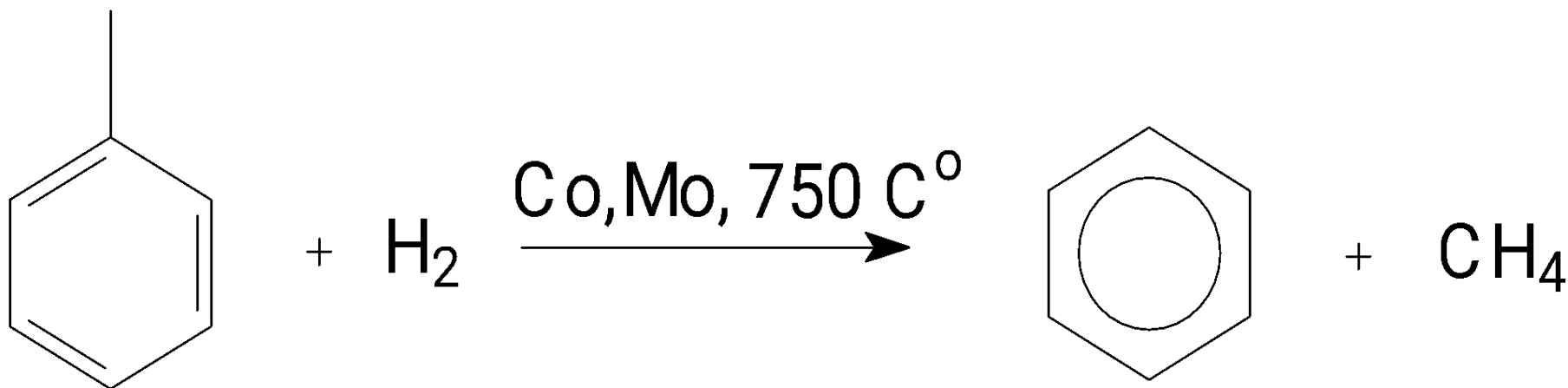
Нефть состоит в основном из алифатических и алициклических углеводородов, поэтому для получения аренов разработаны способы ароматизации нефти, которые включают процессы циклизации и дегидрирования, протекающие над специальными Кат.



Гидродезметилирование:

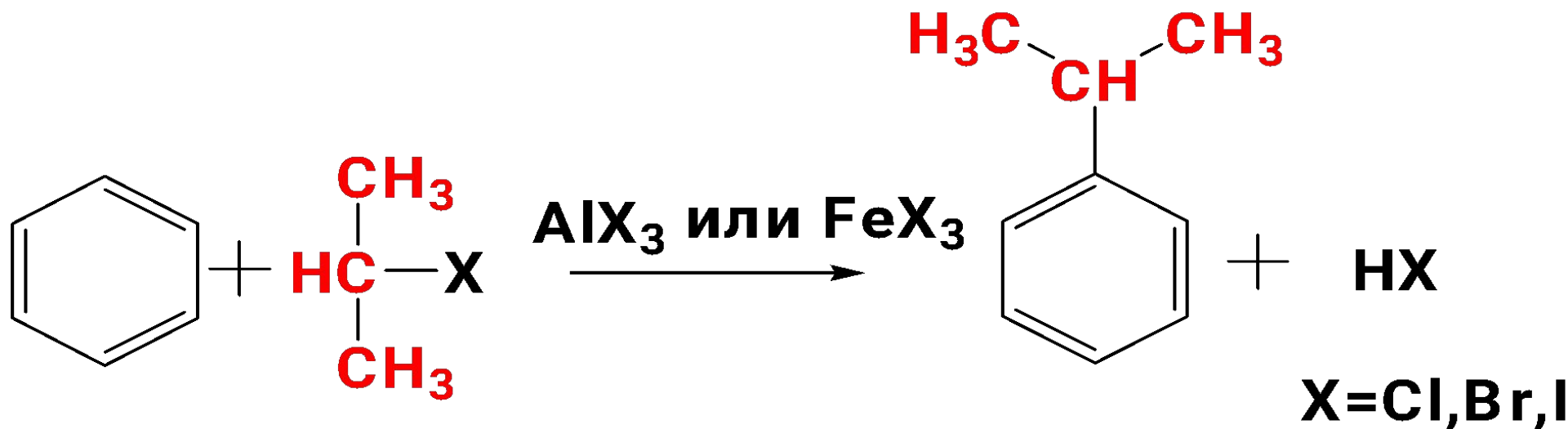
Потребность в бензоле больше, чем в толуоле, поэтому разработан процесс получения бензола из толуола –

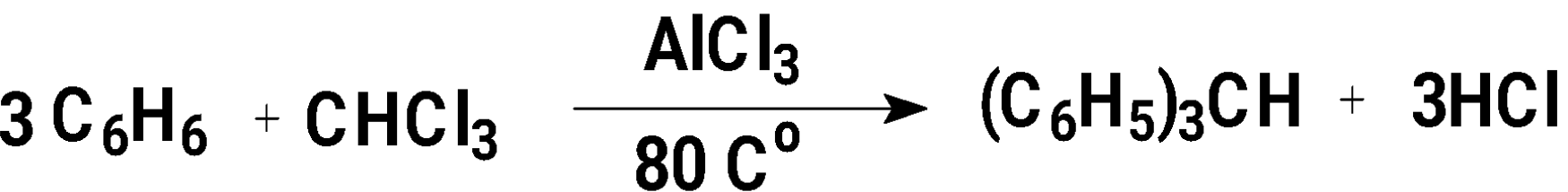
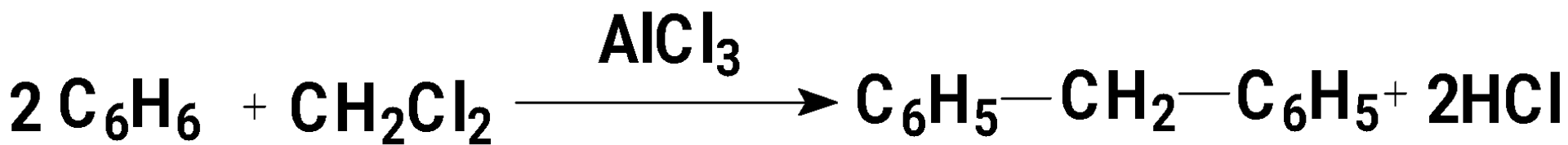
гидродезметилирование:



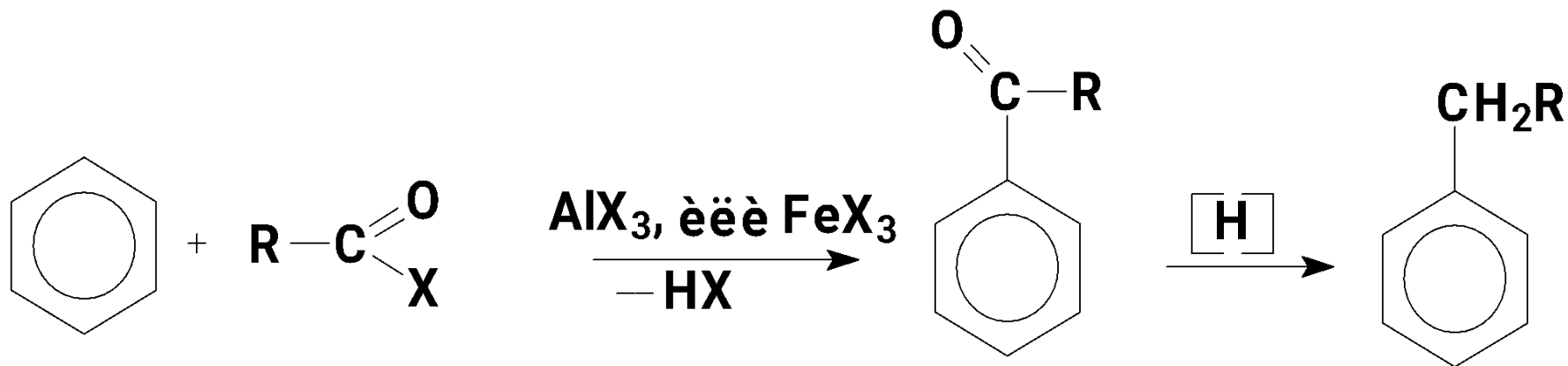
2. Получение алкилбензолов

2.1. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:





2.2. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу и восстановление:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для аренов характерны:

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

У аренов высокая степень ненасыщенности, но для аренов не характерны реакции присоединения, свойственные алкенам и алкинам.

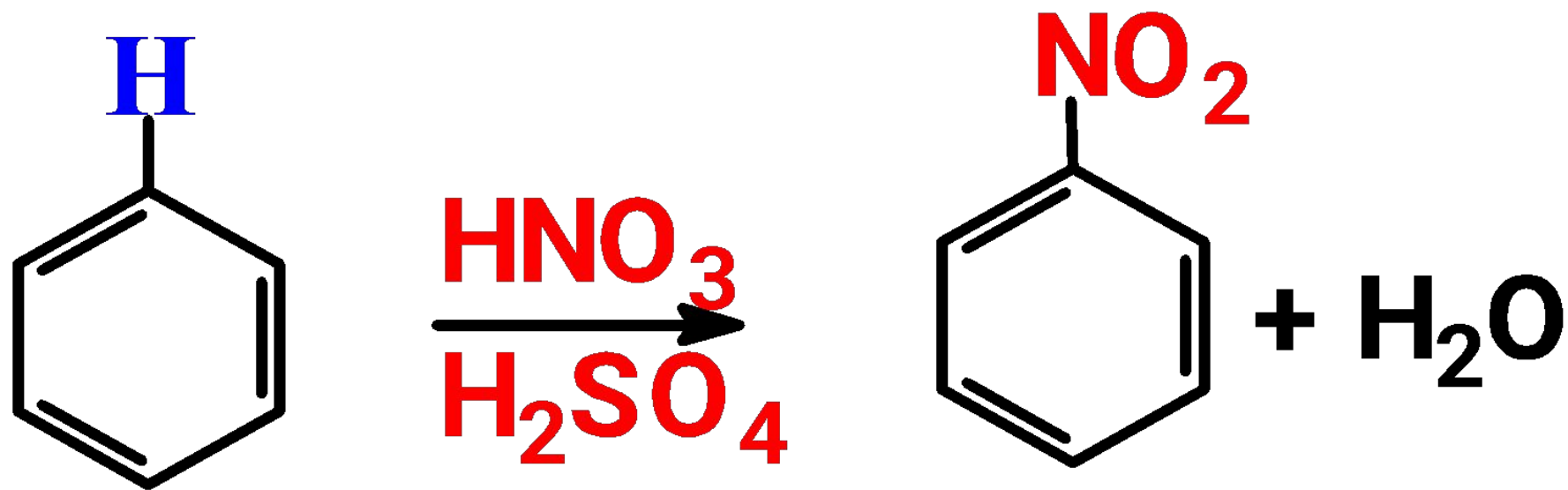
Бензол не реагирует с бромной водой, не реагирует с перманганатом калия в щелочной среде (реакция Вагнера).

Наличие высокой энергии сопряжения ароматической системы кольца обуславливает его устойчивость, поэтому арены вступают предпочтительно в реакции с сохранением ароматичности, т. е. реакции замещения.

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

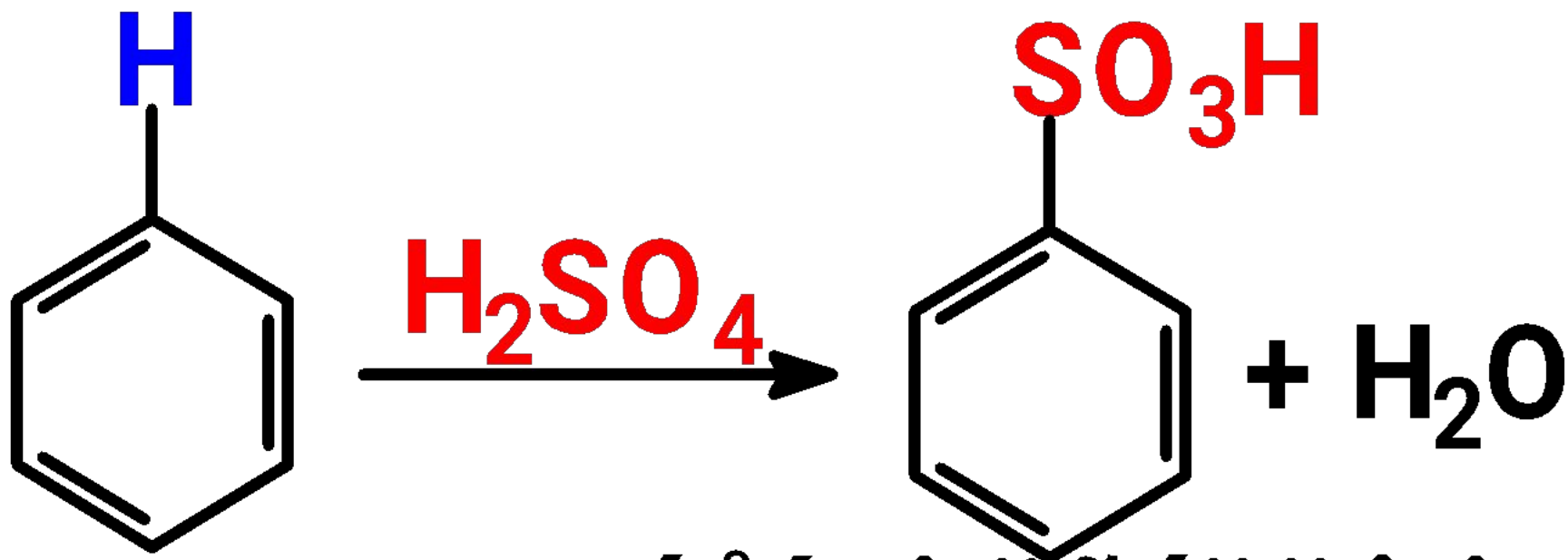
1. Реакции электрофильного замещения S_E – замещение атома водорода бензольного кольца на электрофил.

1) Нитрование



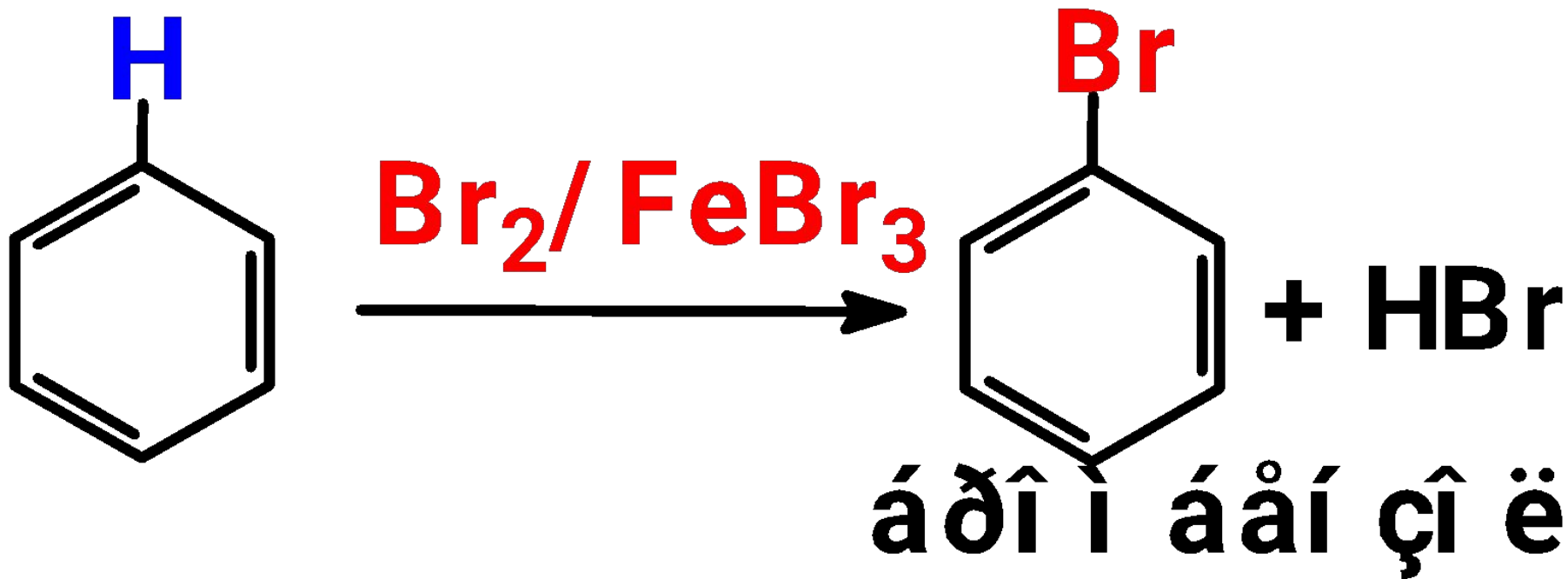
í èòöî ááí çî ë

2) Сульфирование

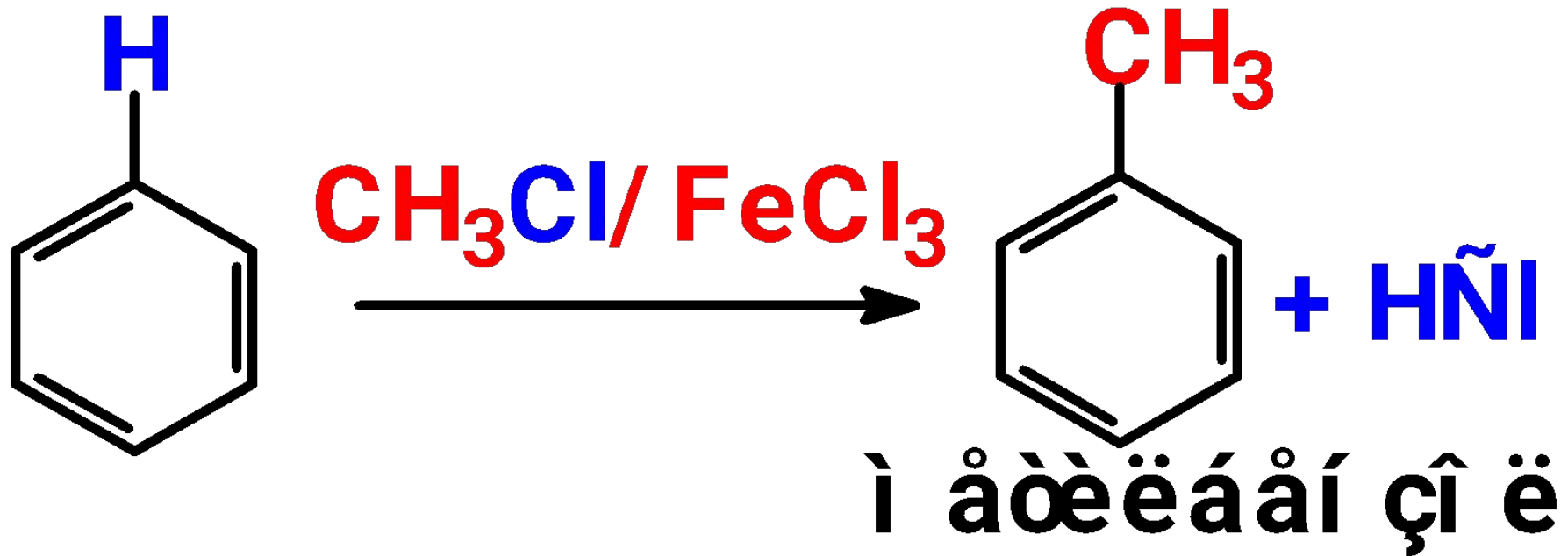


ááí çî ëñóëüô î -
êèñëî òà

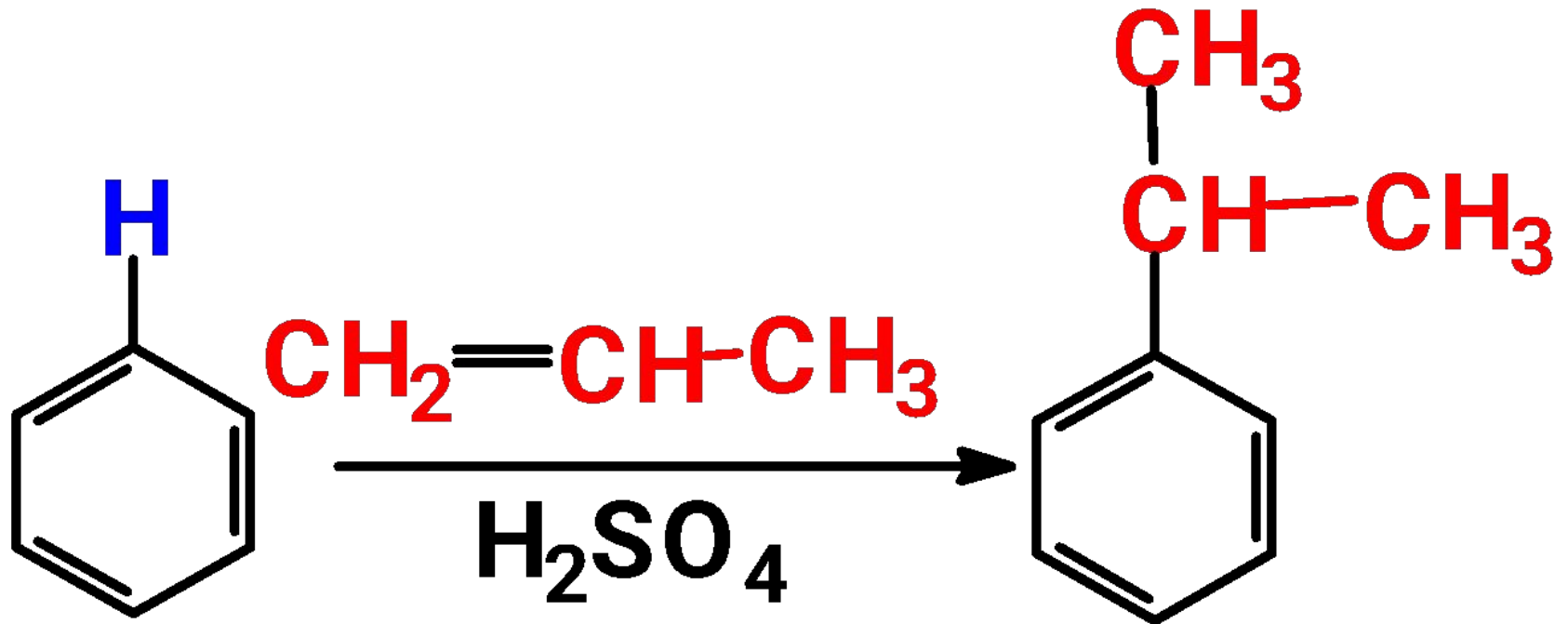
2) Галогенирование (бромирование, хлорирование)



4) Алкилирование галогеналканами

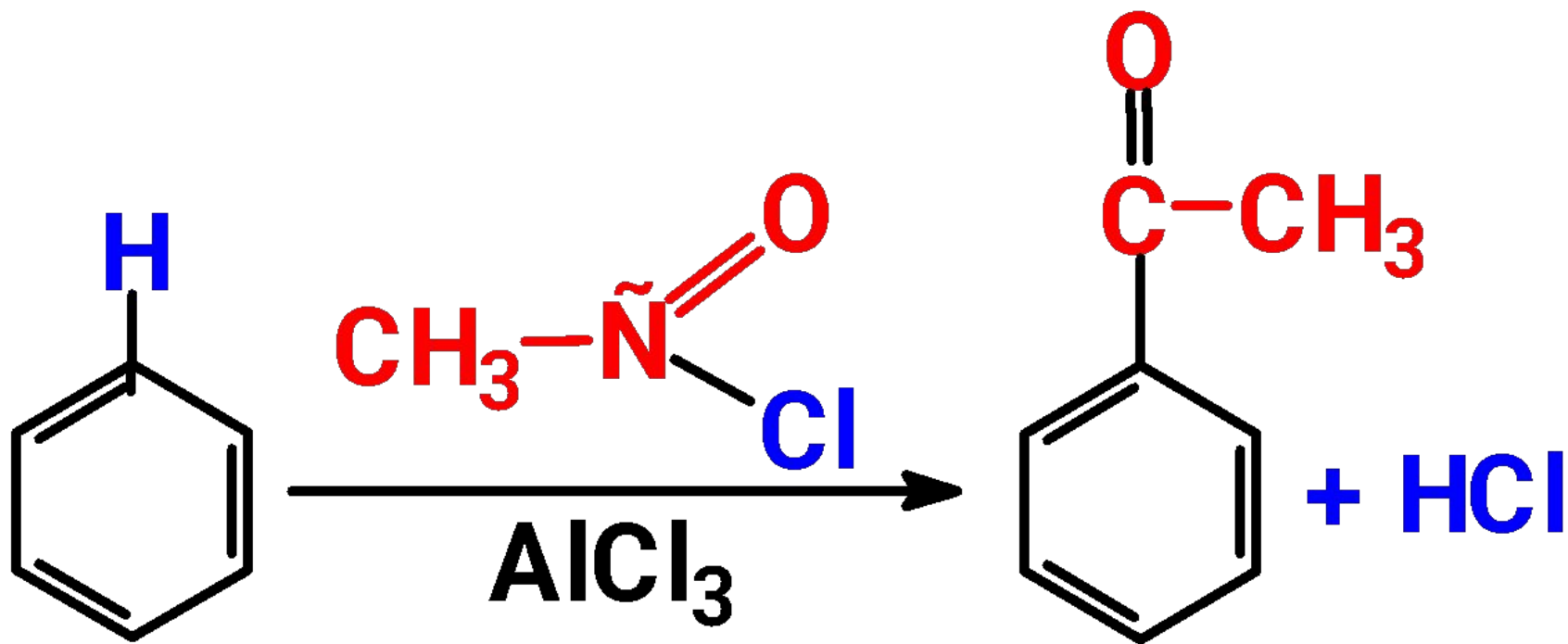


5) Алкилирование алкенами



èçî ï ðî ï èë-
áâí çî ë

6) Ацилирование



ì àòèëô áí èë-
êãä í

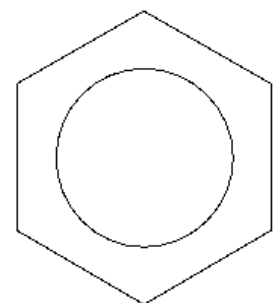
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_E).

(См. Учебник. С. 195-199).

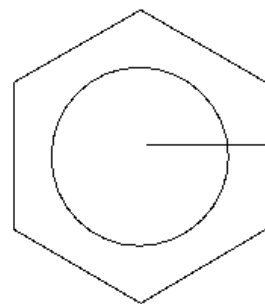
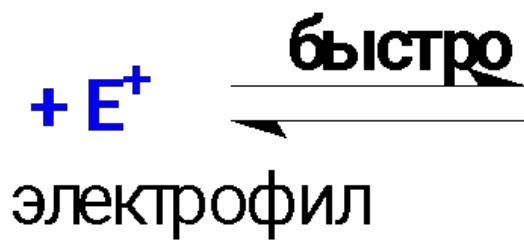
Стадии реакции:

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

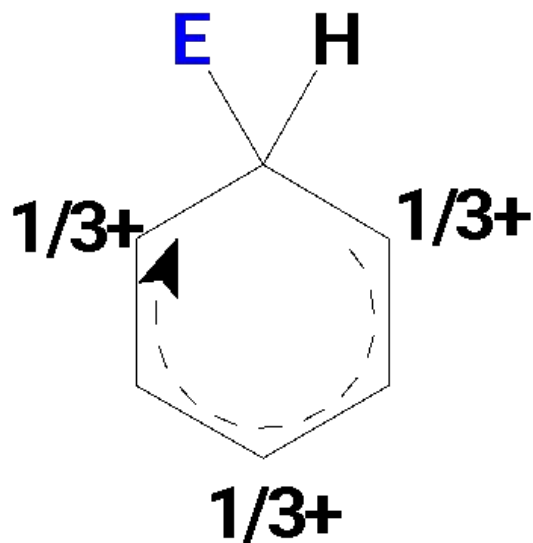
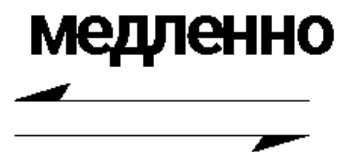
МЕХАНИЗМ (S_E).



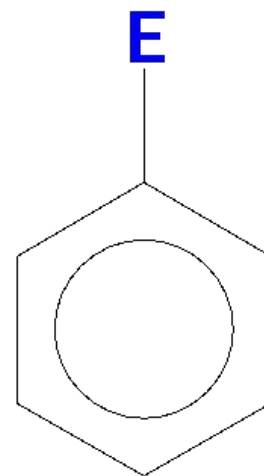
субстрат



пи-аддукт



сигма-аддукт



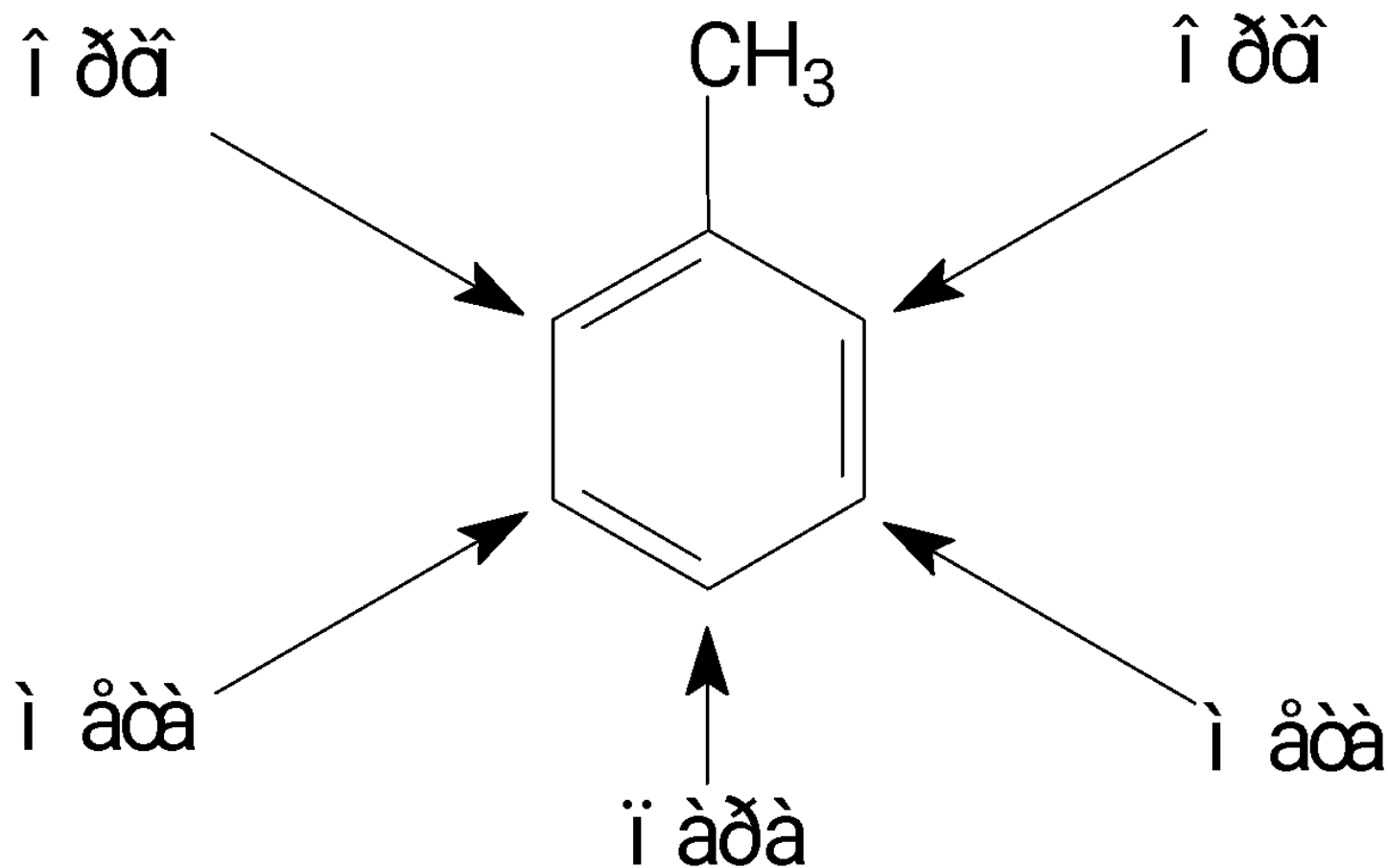
продукт
реакции

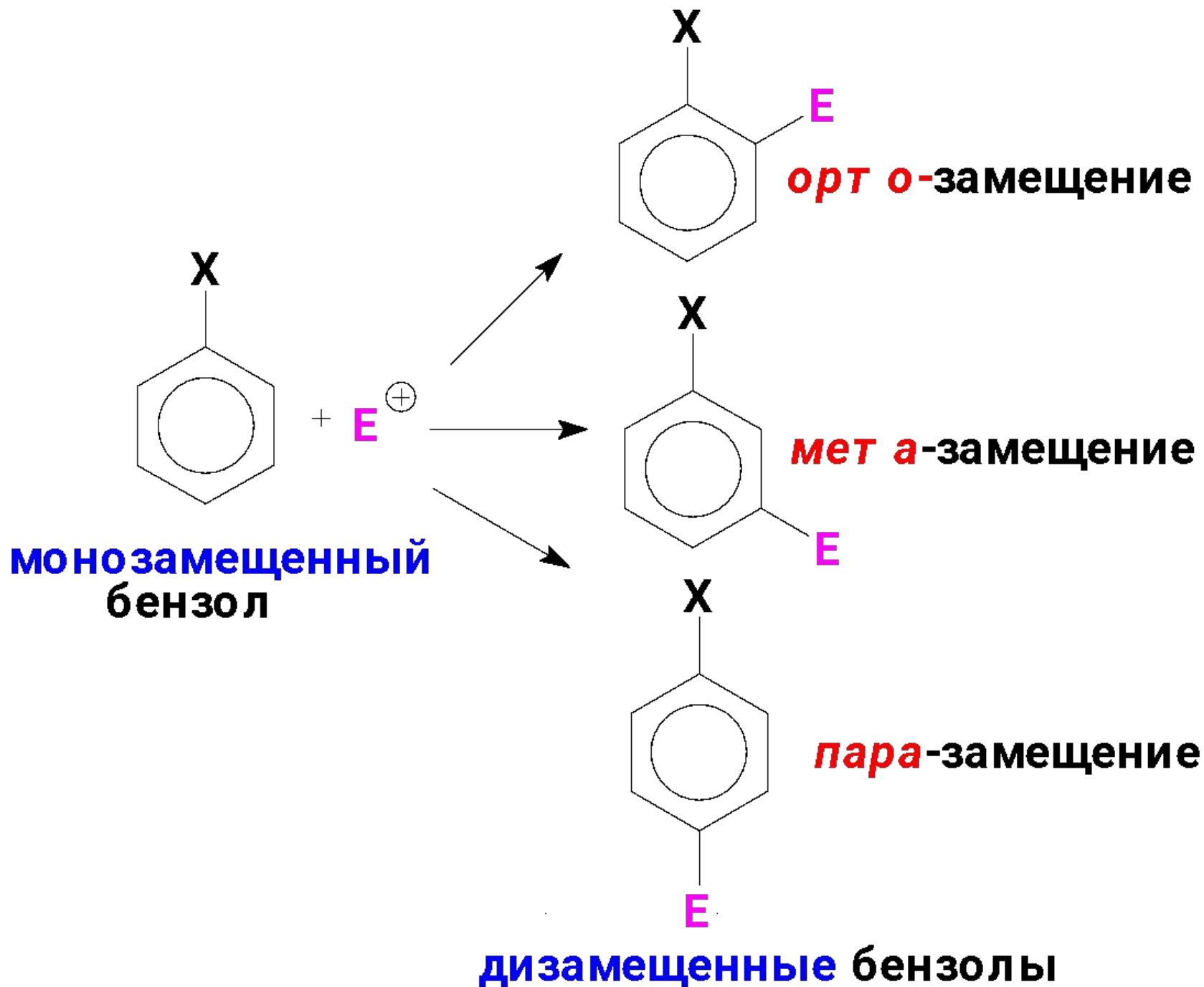
$+ H^+$

ЗАМЕСТИТЕЛИ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ S_E -реакций (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, то положения, остающиеся свободными, неравноценны.

У замещенного бензола – электрофил может атаковать: **орто-**, **мета-** или **пара-** положения, в зависимости от природы заместителей.





При рассмотрении таких реакций надо решить два важных вопроса:

1) Какие изомеры преимущественно образуются в результате замещения, т.е. каково ориентирующее влияние X?

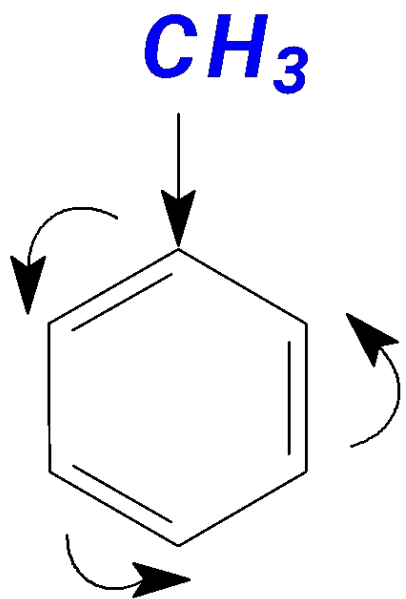
2) В каком случае выше скорость реакции: в бензоле C_6H_6 или в замещенном бензоле C_6H_5X , то есть какова относительная реакционная способность?

Правила ориентации в монозамещенных аренах

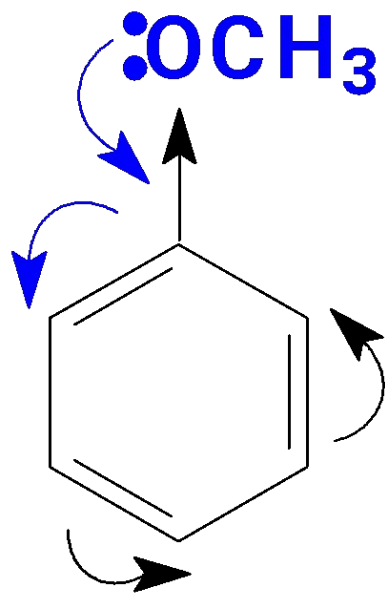
По влиянию на ориентацию в S_E реакциях все заместители делятся, на:
I рода (орто-, пара-ориентанты) и
II рода (мета-ориентанты), при этом заместители в бензольном кольце по отношению к реакциям S_E в бензоле могут выступать как активирующие или дезактивирующие.

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

Статический фактор отражает распределение электронной плотности в молекуле субстрата.

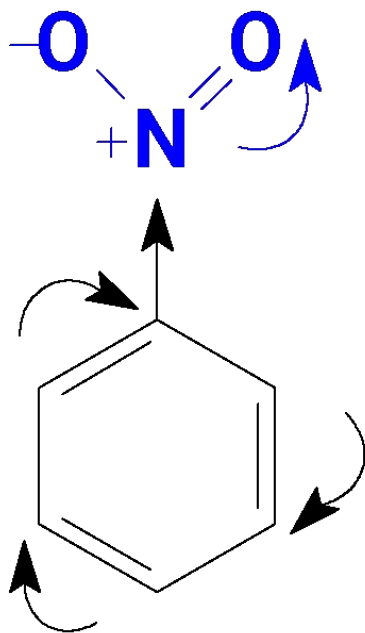


толуол

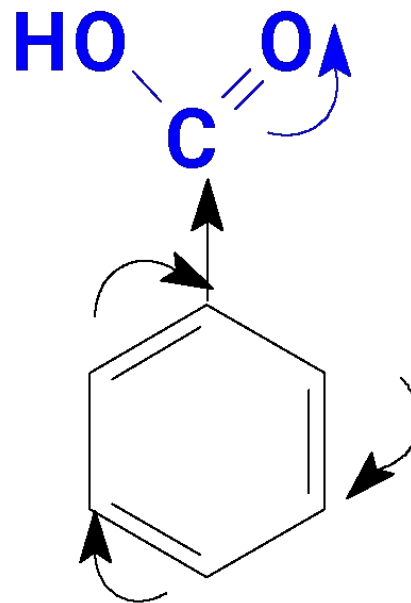


метоксибензол

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



нитробензол



бензойная кислота

- В нитробензоле и бензойной кислоте электроноакцепторные NO_2 и COOH группы (- I- и - M-эффекты) понижают электронную плотность кольца, причем **орто- и пара-положения дезактивируются больше, чем мета-положения.**

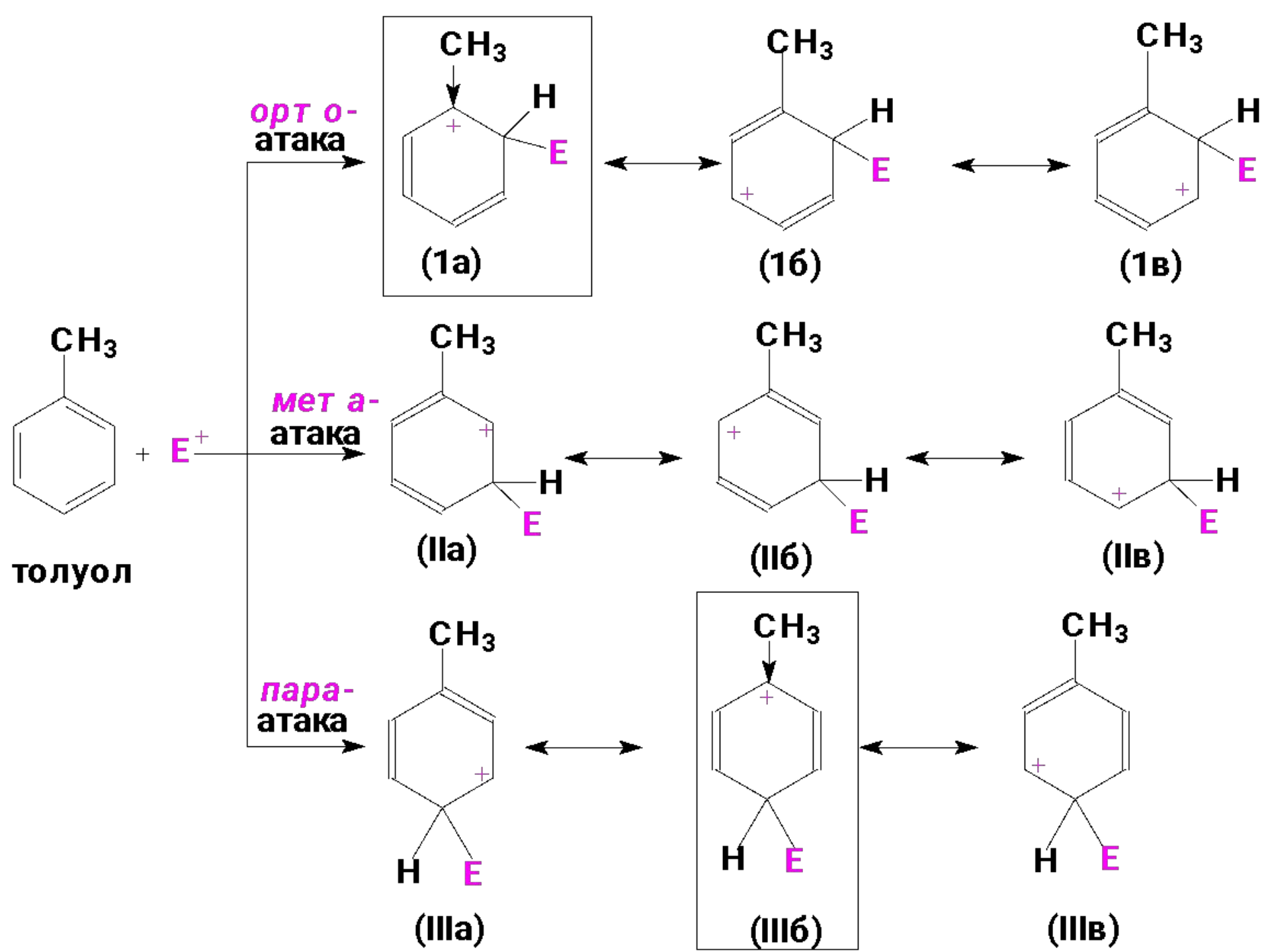
Динамический фактор, то есть стабилизирующее или дестабилизирующее влияние заместителя на образующиеся в ходе реакции аренониевые ионы, имеет важнейшее значение. Заместители оказывают различное влияние на энергию активации трех возможных переходных состояний.

Дезактивирующие заместители дестабилизируют σ -аддукт и увеличивают энергию активации *lim*-стадии.

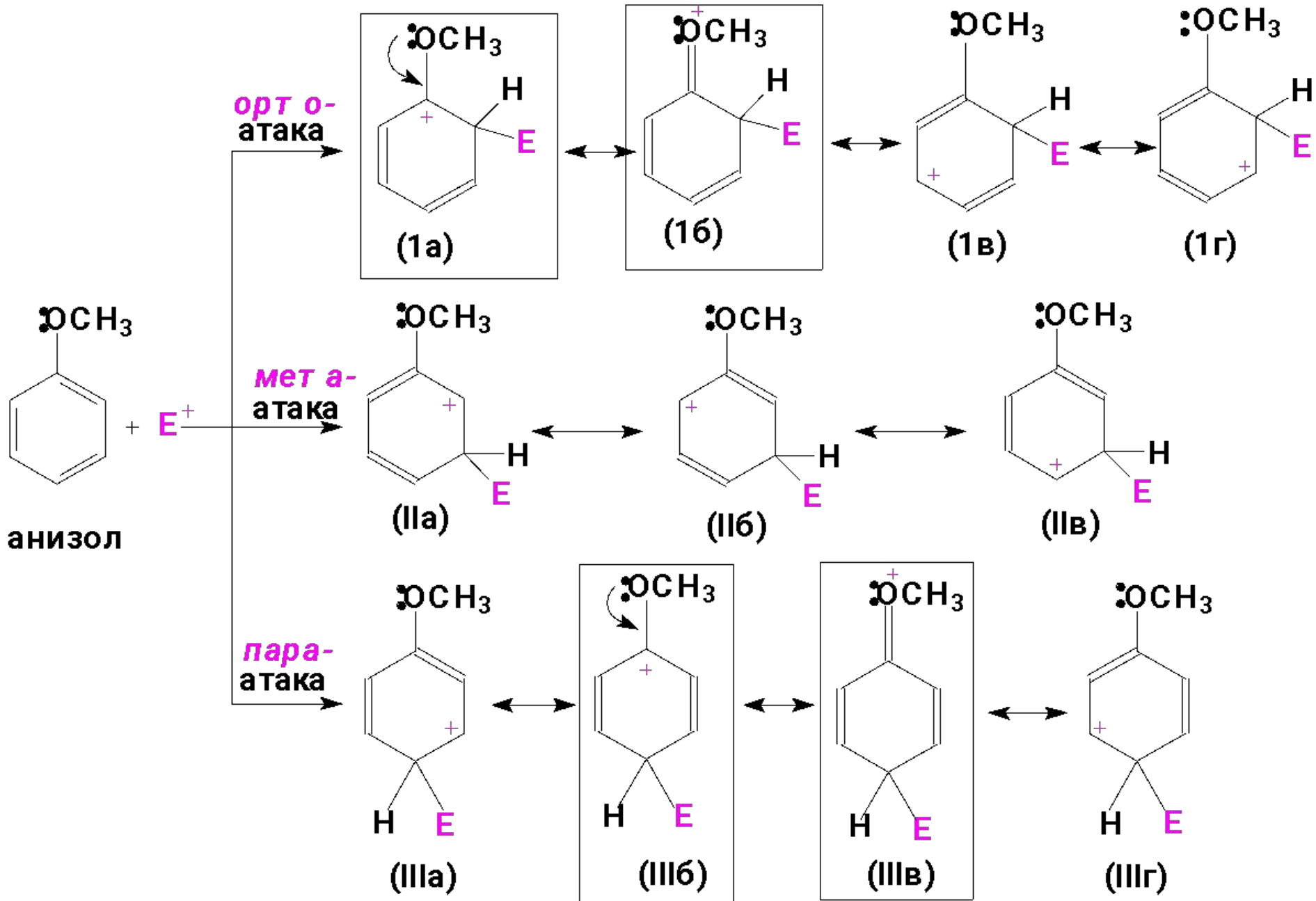
Активирующие бензольное кольцо группы, стабилизируют σ -аддукт, понижают его энергию и энергию активации образования σ -аддукта

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

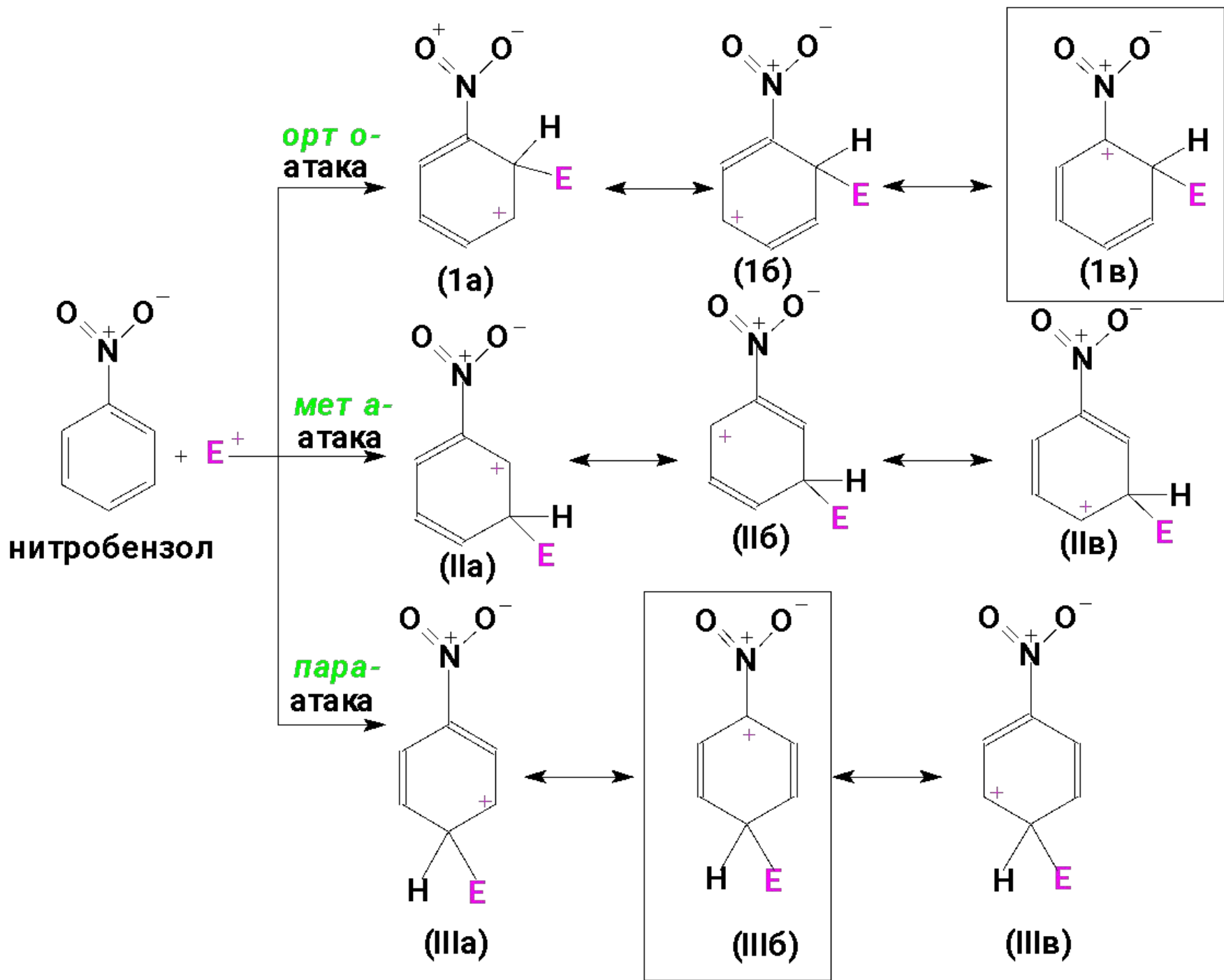
В структурах (1а) и (IIIб) + заряд заметно компенсируется



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

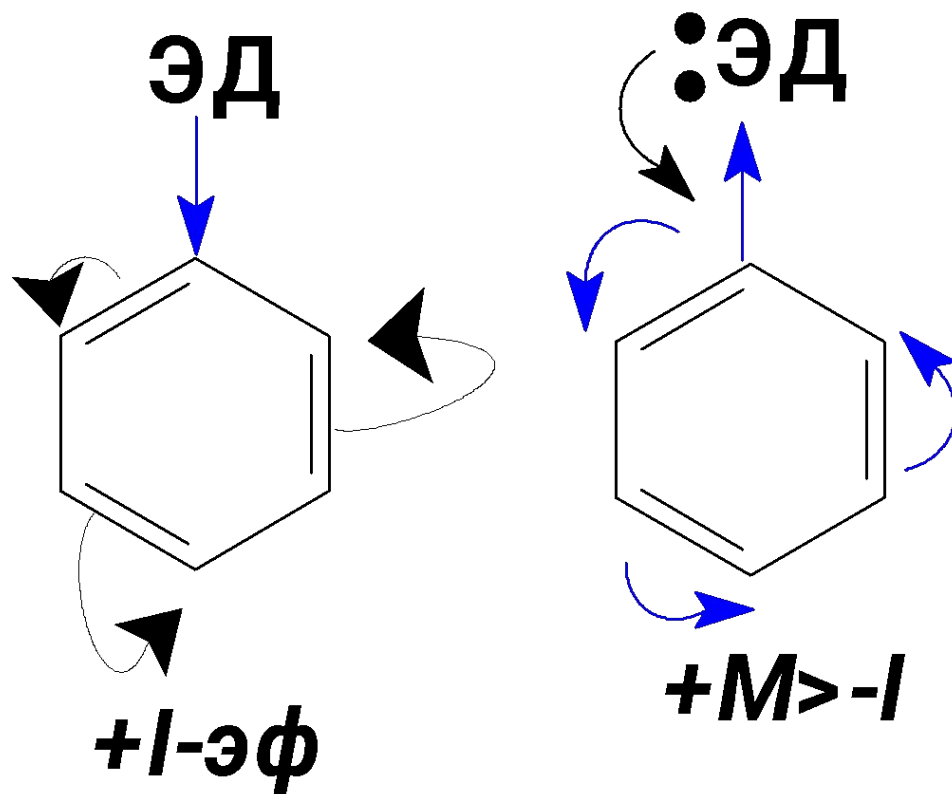


**ЭА заместители дестабилизируют все три
возможных σ -аддукта, но σ -аддукт,
возникающий при атаке в мета-положение,
дестабилизирован меньше.**



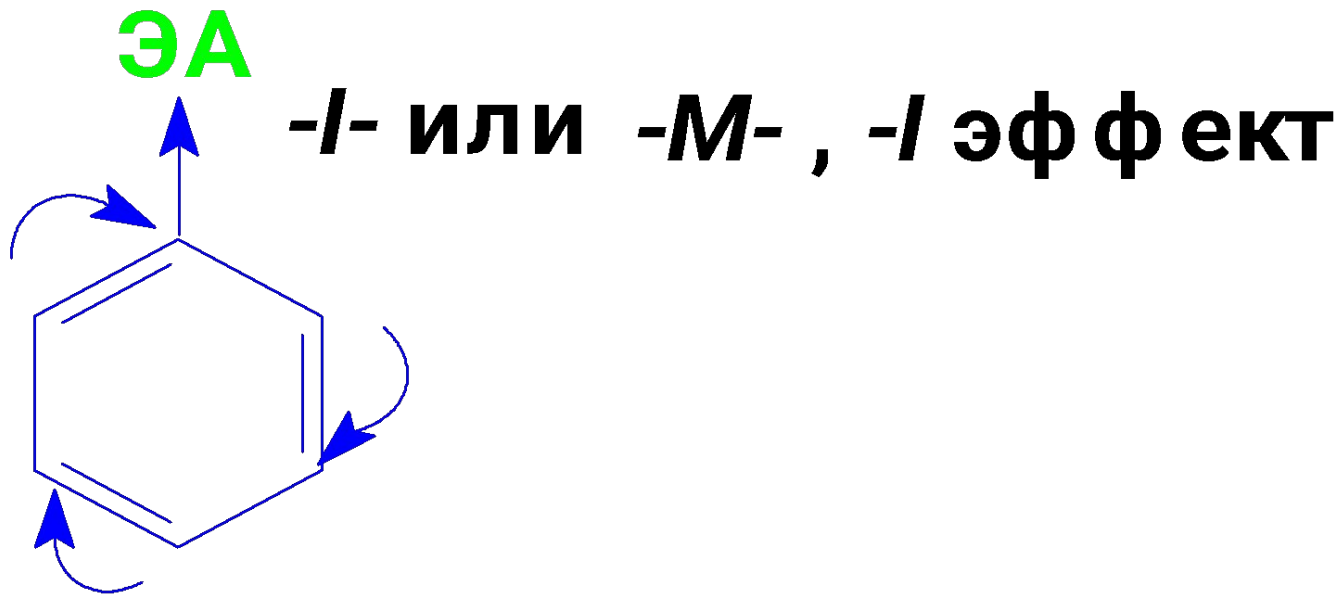
- По влиянию статических и динамических факторов на реакционную способность и ориентацию в реакциях электрофильного замещения все заместители можно разделить на следующие типы:

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



***ЭД заместители* – повышают электронную плотность кольца и увеличивают скорость реакции S_E – такие заместители называют активирующие.**

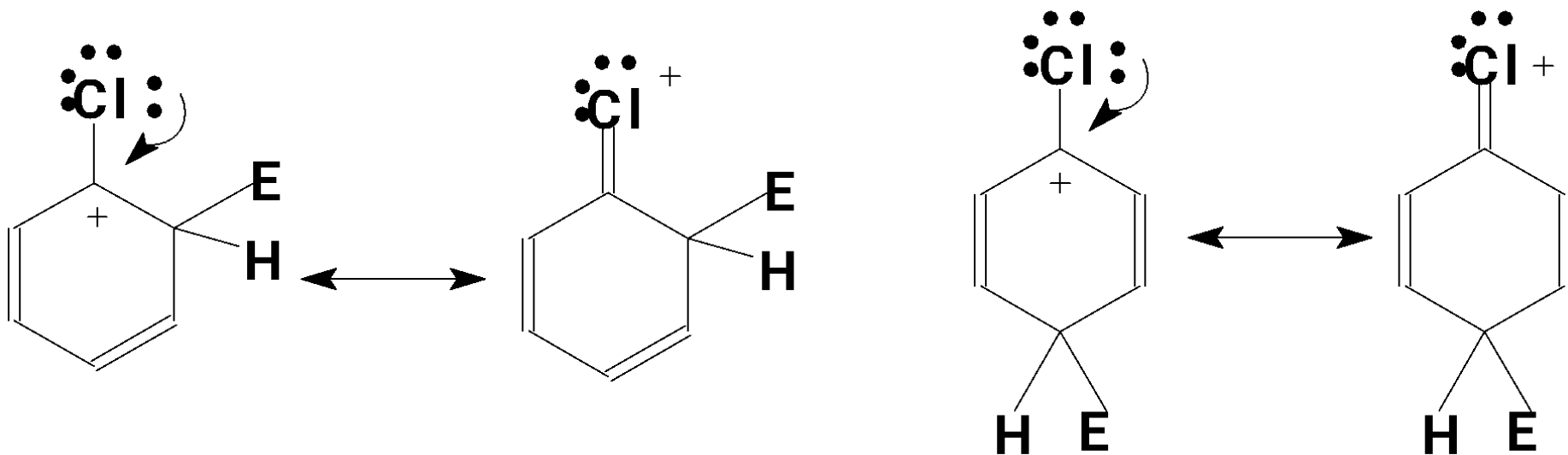
**ЗАМЕСТИТЕЛИ (ОРИЕНТАНТЫ) II рода –
электроноакцепторные, дезактивирующие
группы.**



ЭА заместители – понижают электронную плотность кольца и уменьшают скорость реакции электрофильного замещения – такие заместители называют **дезактивирующие**.

Исключение - 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 |
|--|-------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Заместители I рода: | | | орто- и пара- |
| -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH | +M >> -I | | |
| -O ⁻ | +M, +I | +++ | |
| -NHCOR, -OR | +M > -I | +++ | |
| -CH ₃ и другие алкильные группы | +I | ++ | |
| -C ₆ H ₅ , -CH=CH ₂ | +M > -I | | |
| -F, -Cl, -Br, -I | -I > +M | + | |
| | | + | |

| Заместители | Тип эффекта | Влияние на реакц. способность | Преобладающее ориентирующее действие |
|---|---|---|--------------------------------------|
| <p>Заместители II рода:</p> <p>-C≡N, -CHO, -COR,</p> <p>-COOH, -COOR, -SO₃H</p> <p>NR₃⁺, -CF₃, -CCl₃</p> <p>-NO₂, -N₂⁺</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> |

(См. Учебник. С. 204).

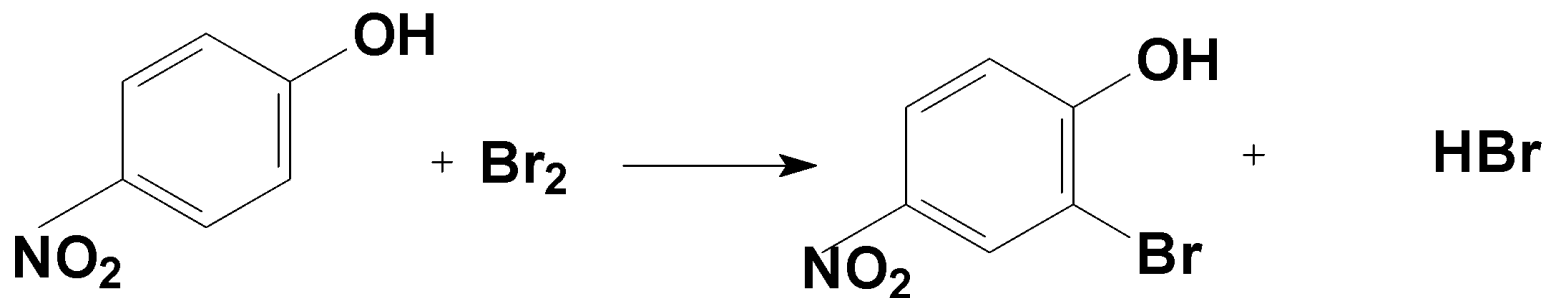
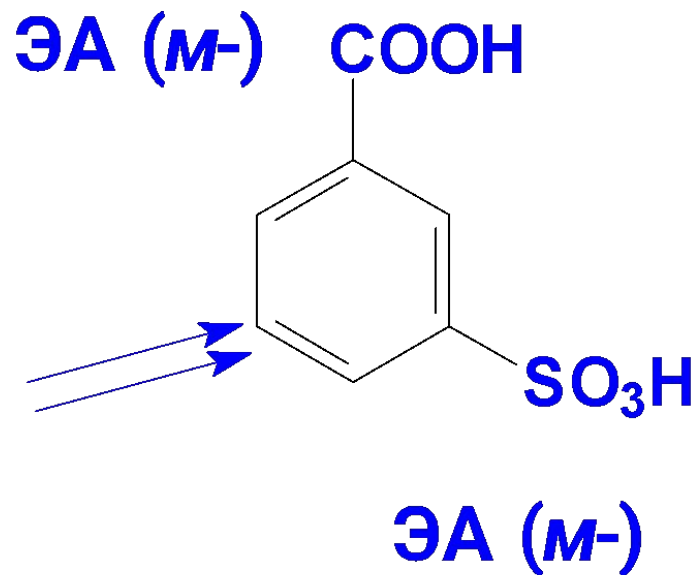
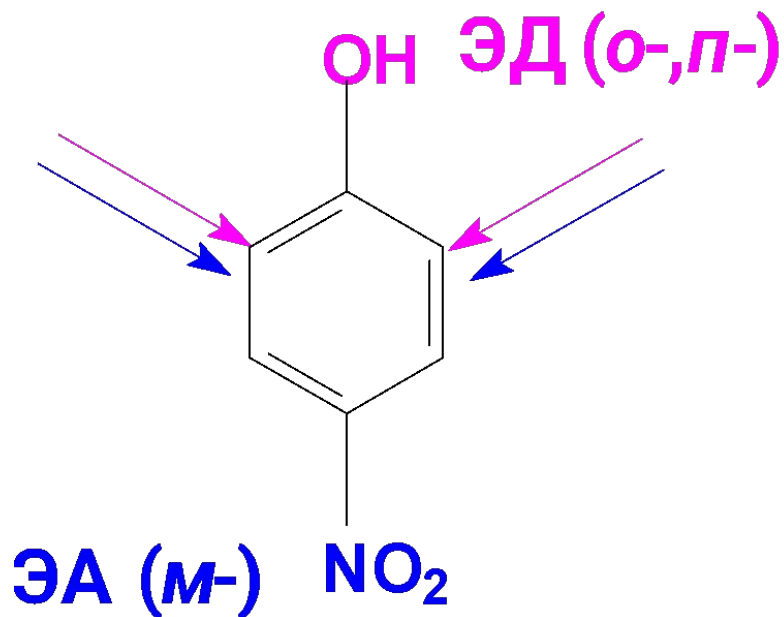
(+++) – активирует сильно, **(++)** –умеренно, **(+)** – слабо

(- - -) – дезактивирует сильно, **(- -)** –умеренно,**(-)** –слабо

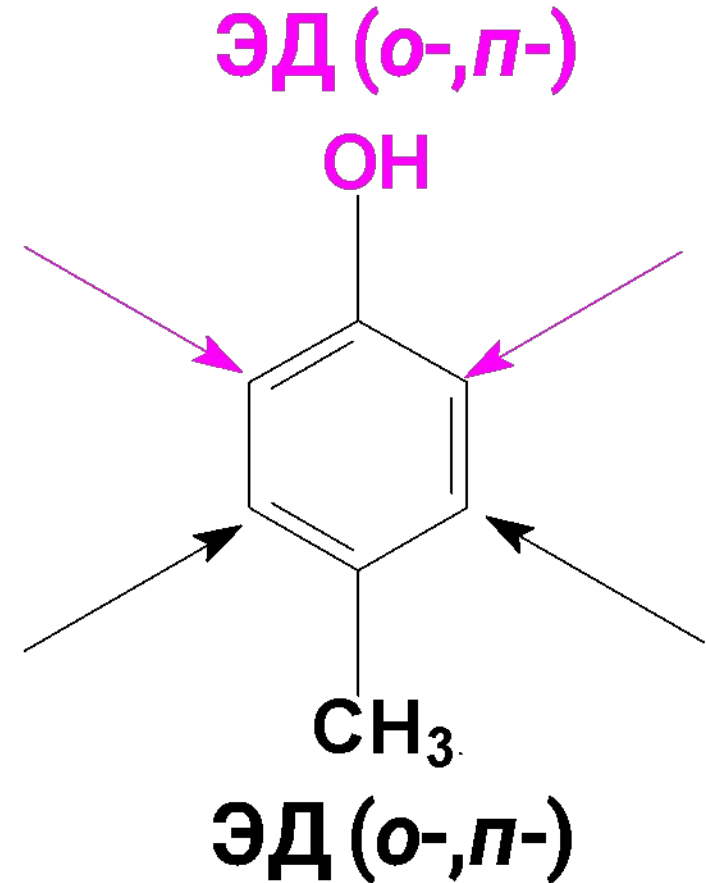
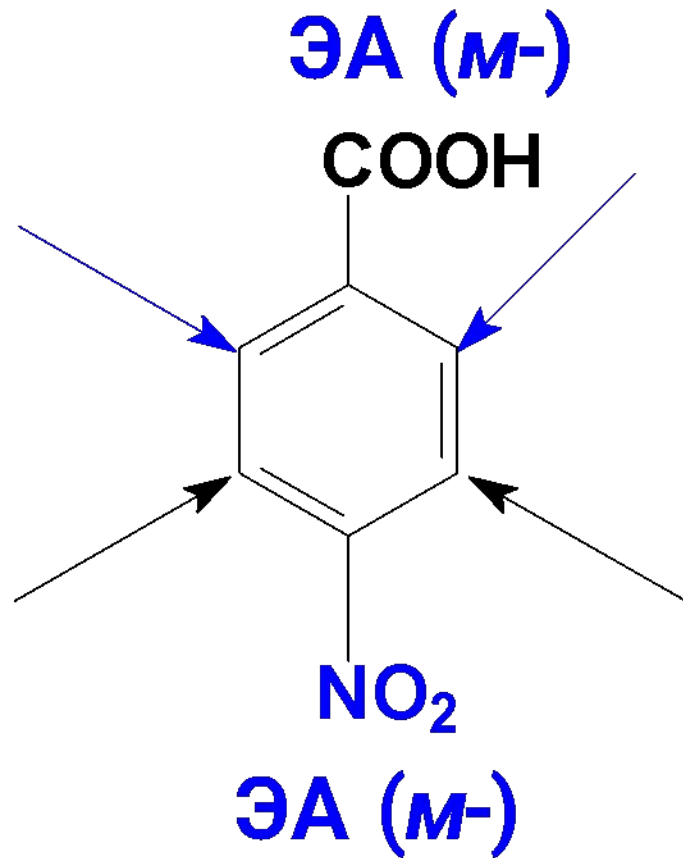
- Правила ориентации позволяют предсказать преимущественное направление реакции и преобладание того или иного изомера в продуктах реакции.
- Хотя в большинстве случаев содержатся все три продукта.
- Когда присутствует **заместитель 1 рода**, то из-за стерического фактора, как правило, образуется большее количество **пара-**, а не **орто-** изомера.

Правила ориентации в дизамещенных аренах

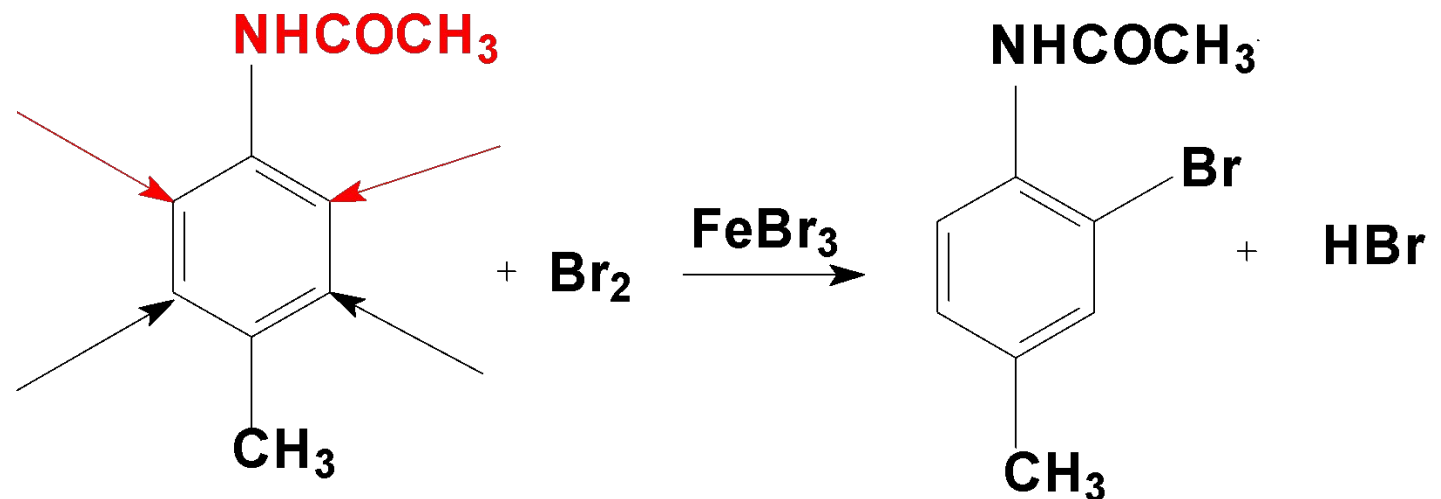
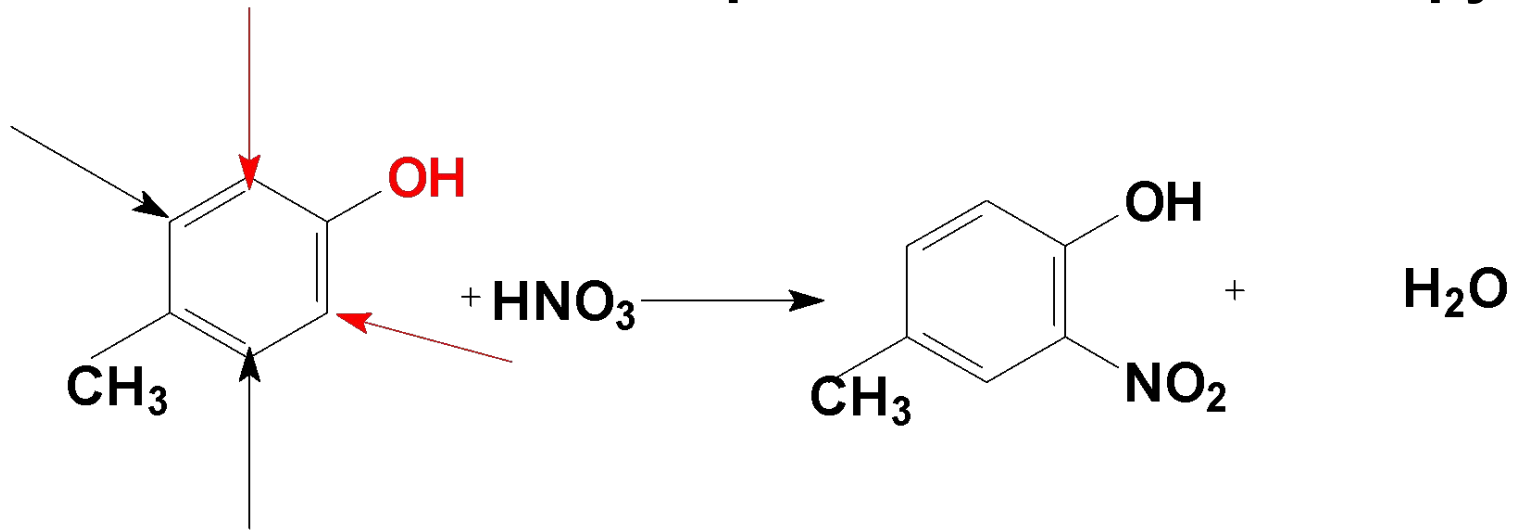
В дизамещенных производных бензола ориентирующее влияние заместителей будет **согласованным**, если заместители направляют электрофильный реагент в одни и те же положения кольца. Примеры согласованной ориентации:



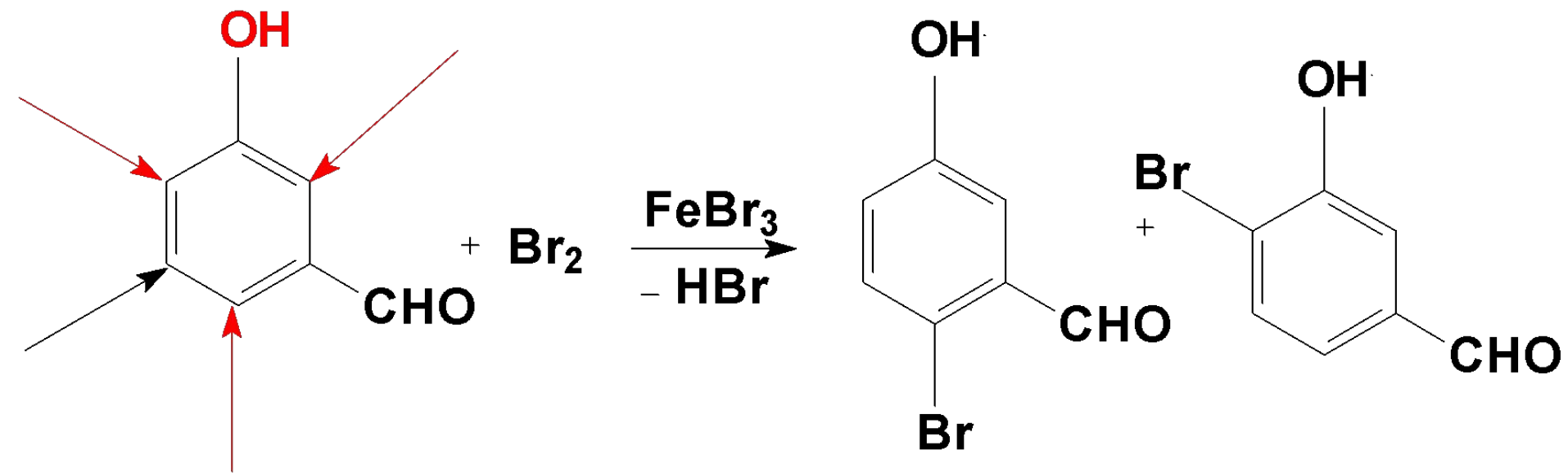
В случае несогласованной ориентации ориентирующее влияние одного заместителя не совпадает по направлению с влиянием другого заместителя:



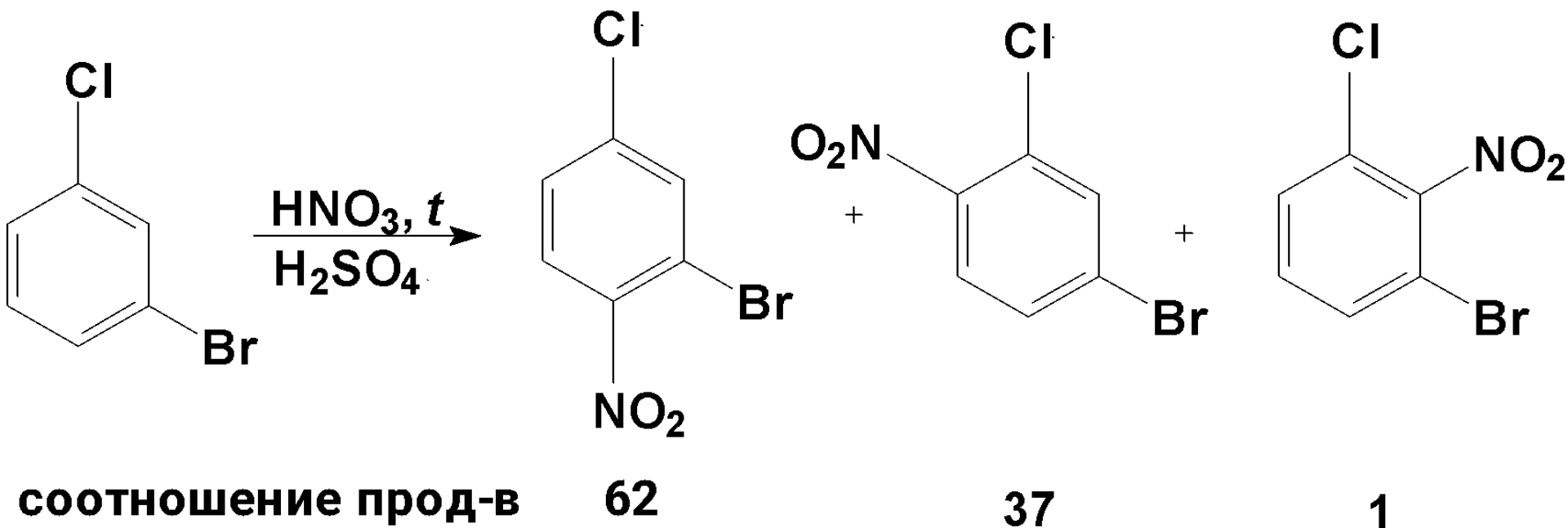
В этих случаях можно предсказать основное направление реакции руководствуясь следующими правилами:
– при наличии сильной и слабой активирующих групп, ориентация в основном определяется сильной группой:



при наличии активирующей и дезактивирующей групп, ориентация электрофильного реагента определяется 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 **kat** – кислот Льюиса:

безводных галогенидов Al ($AlCl_3$, $AlBr_3$),
Fe ($FeCl_3$, $FeBr_3$), Sn ($SnCl_4$) и Ti ($TiCl_4$).

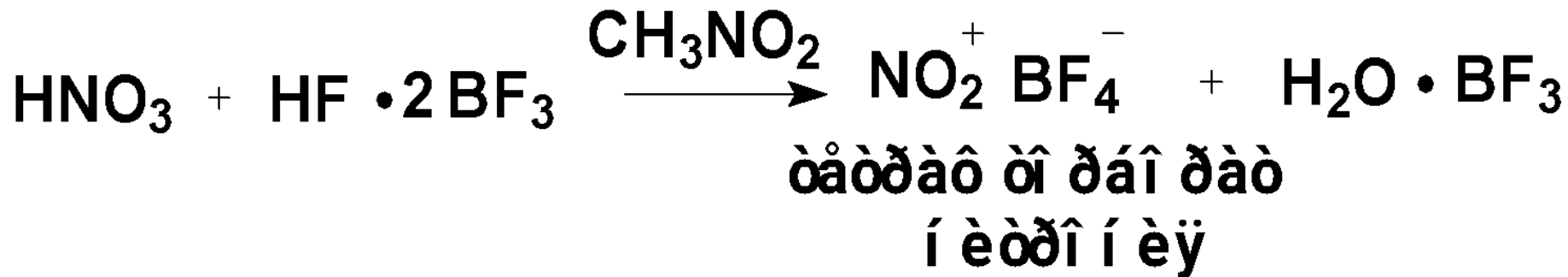
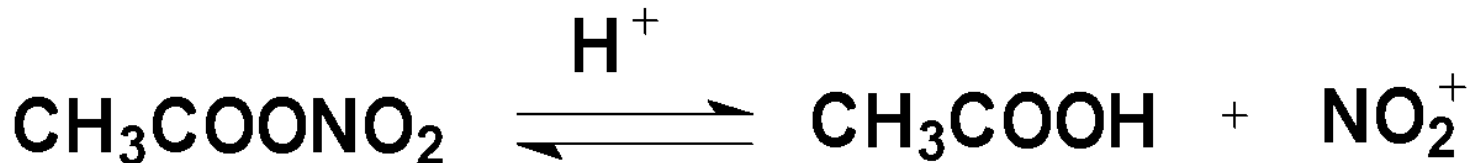
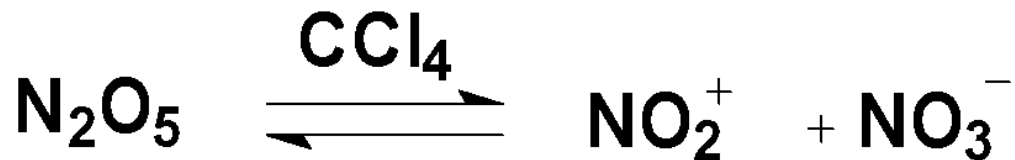
Прямое **фторирование** можно осуществить фтором (F_2 , разбавленным азотом) при $-70^\circ C$.

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

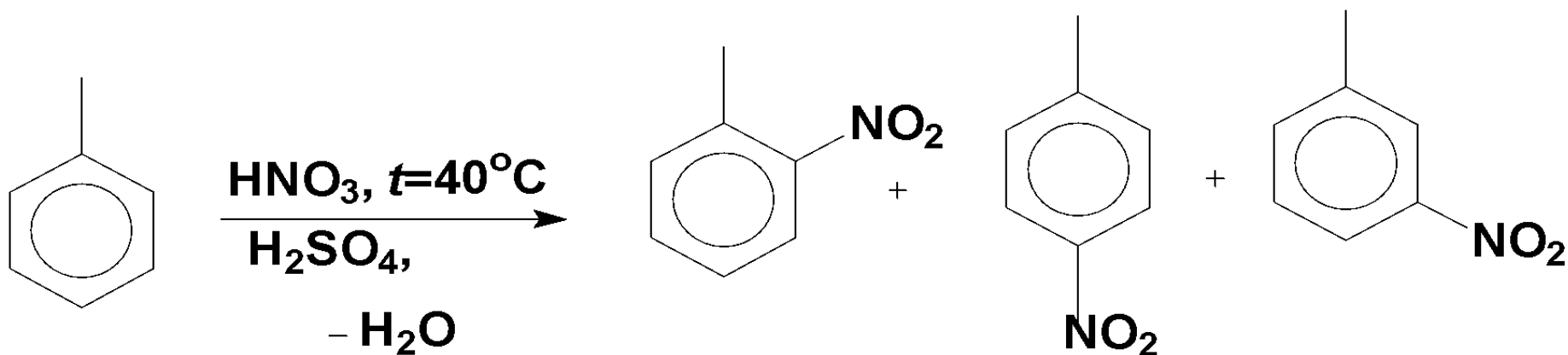
1.2. Нитрование.

Бензол нитруется нитрующей смесью – HNO_3 (конц) / H_2SO_4 (конц) 60°C .

В качестве других источников нитроний-катиона используют оксид азота (V), ацетилнитрат, тетрафторборат нитрония:



Алкилбензолы более реакционноспособны, чем бензол:

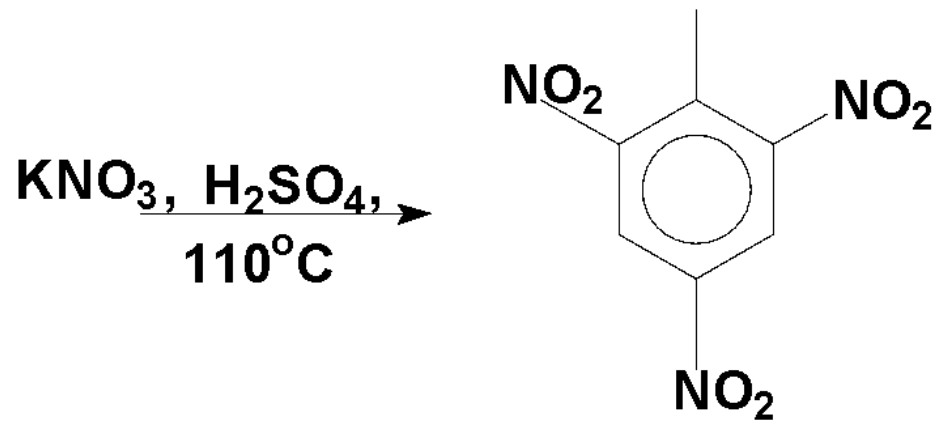
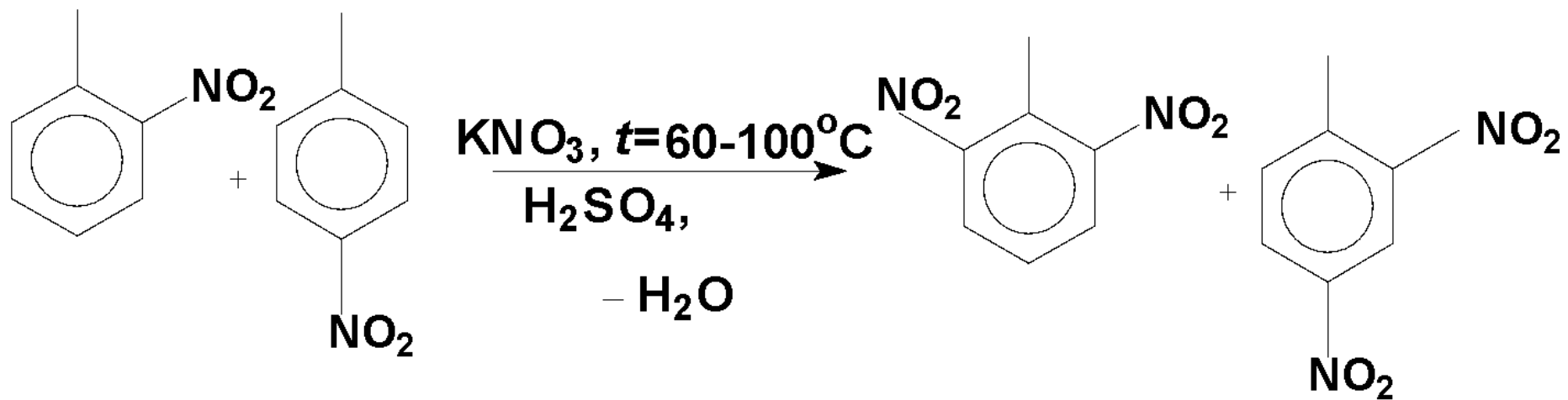


Соотношение продуктов, %

58

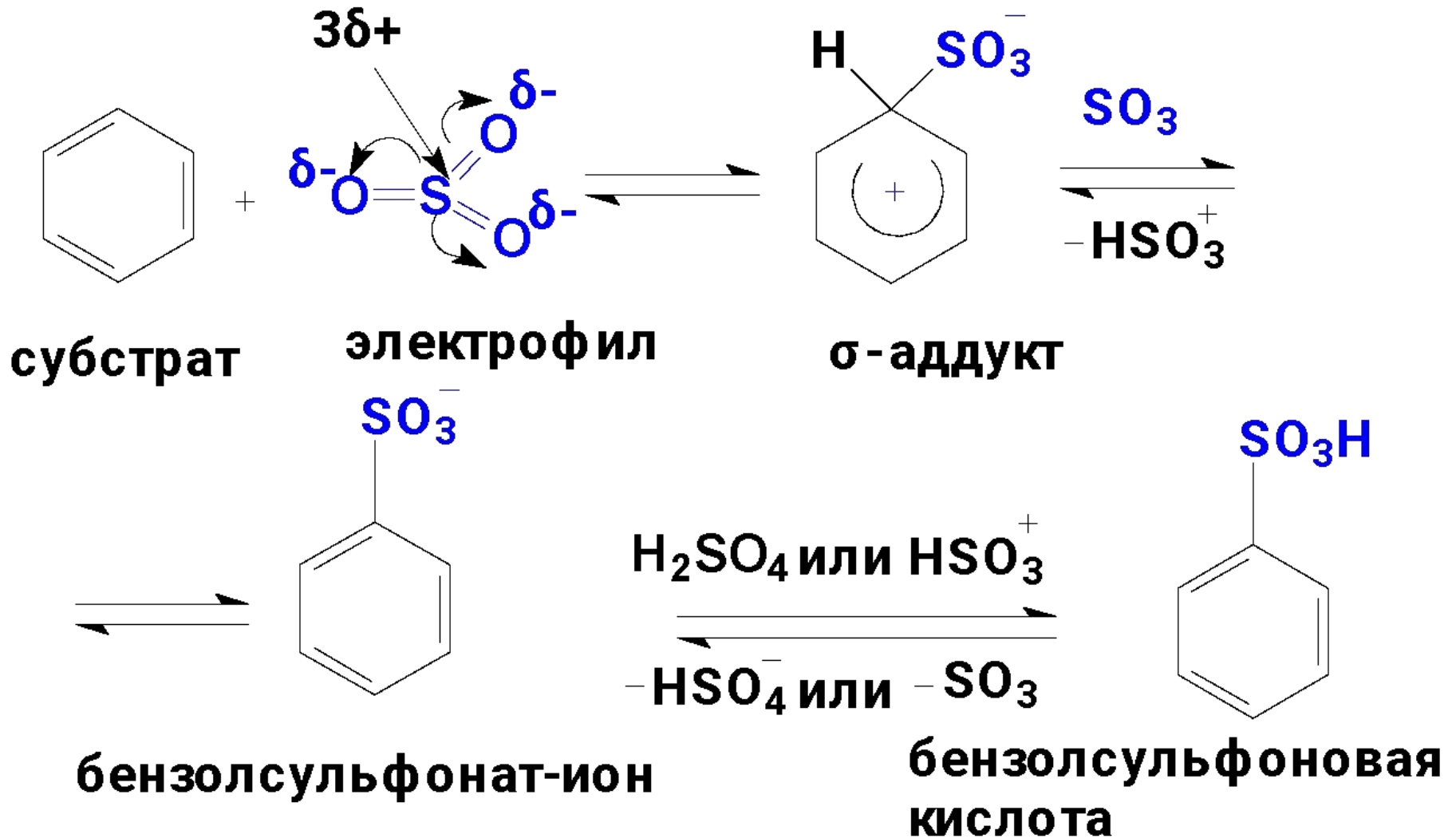
38

4

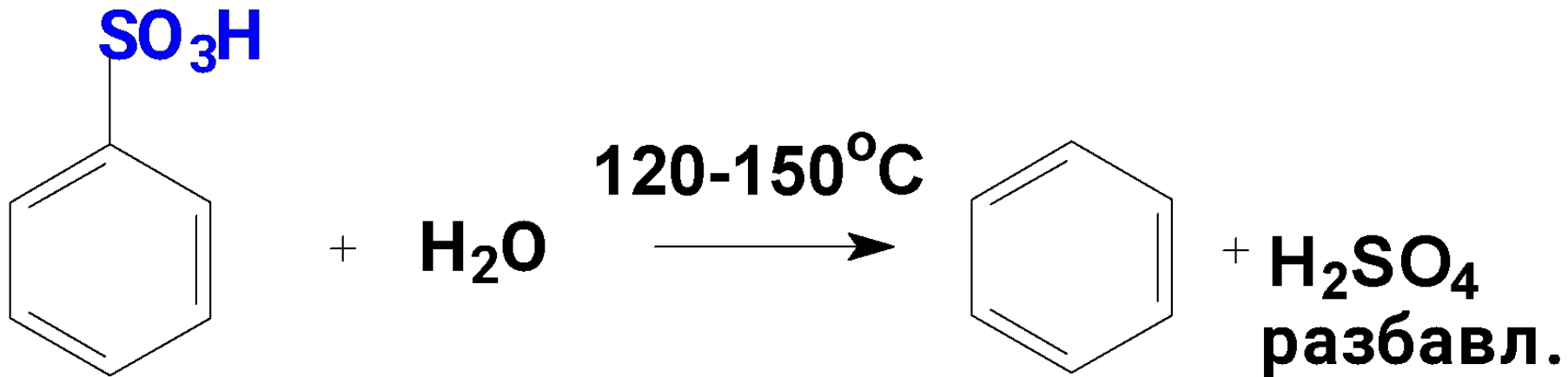


1.3. Сульфирование

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

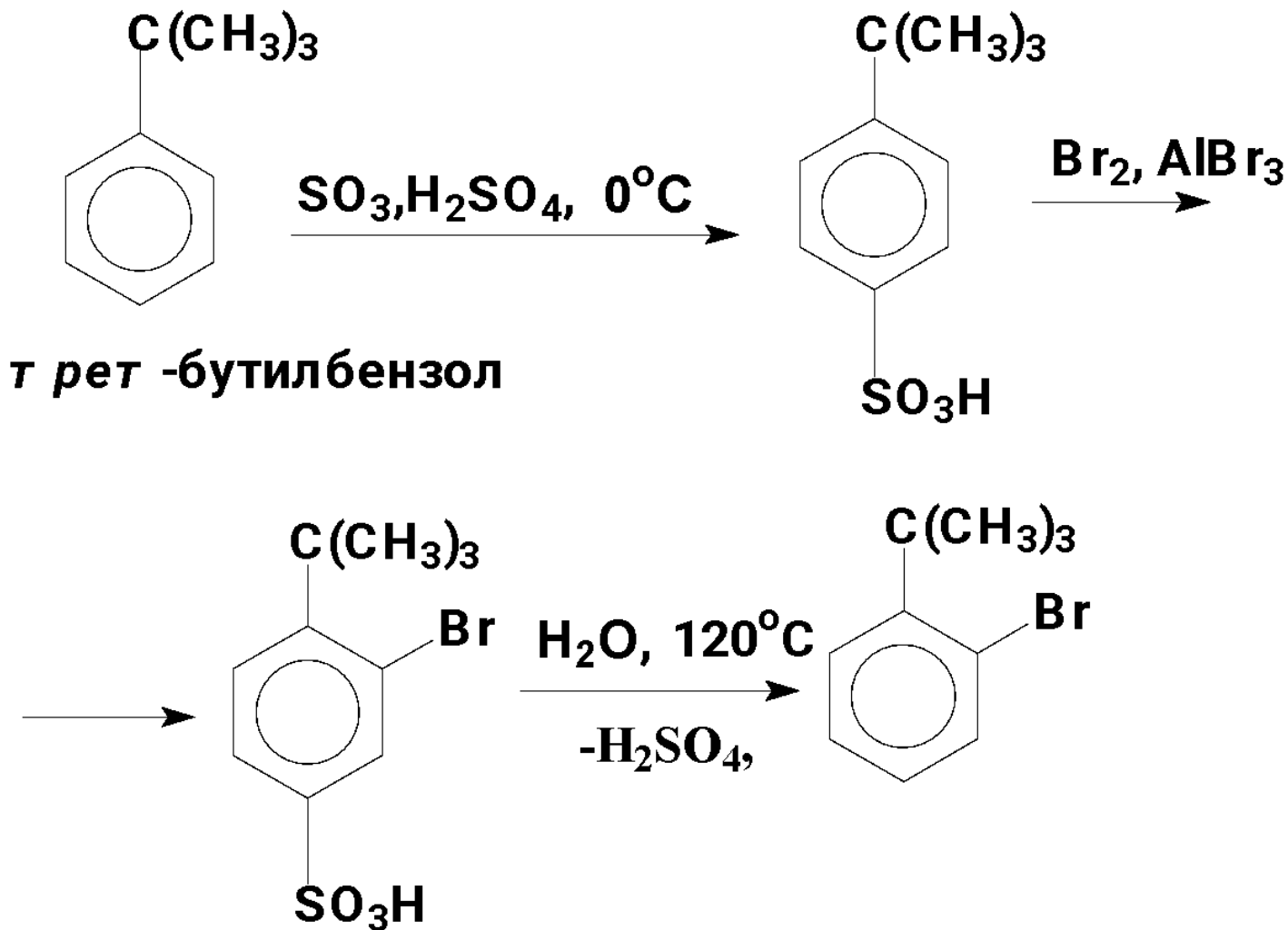


Каждая стадия сульфирования обратима и в целом весь процесс тоже обратимый. При обработке бензолсульфоновой кислоты перегретым водяным паром происходит обратная реакция – десульфирование:

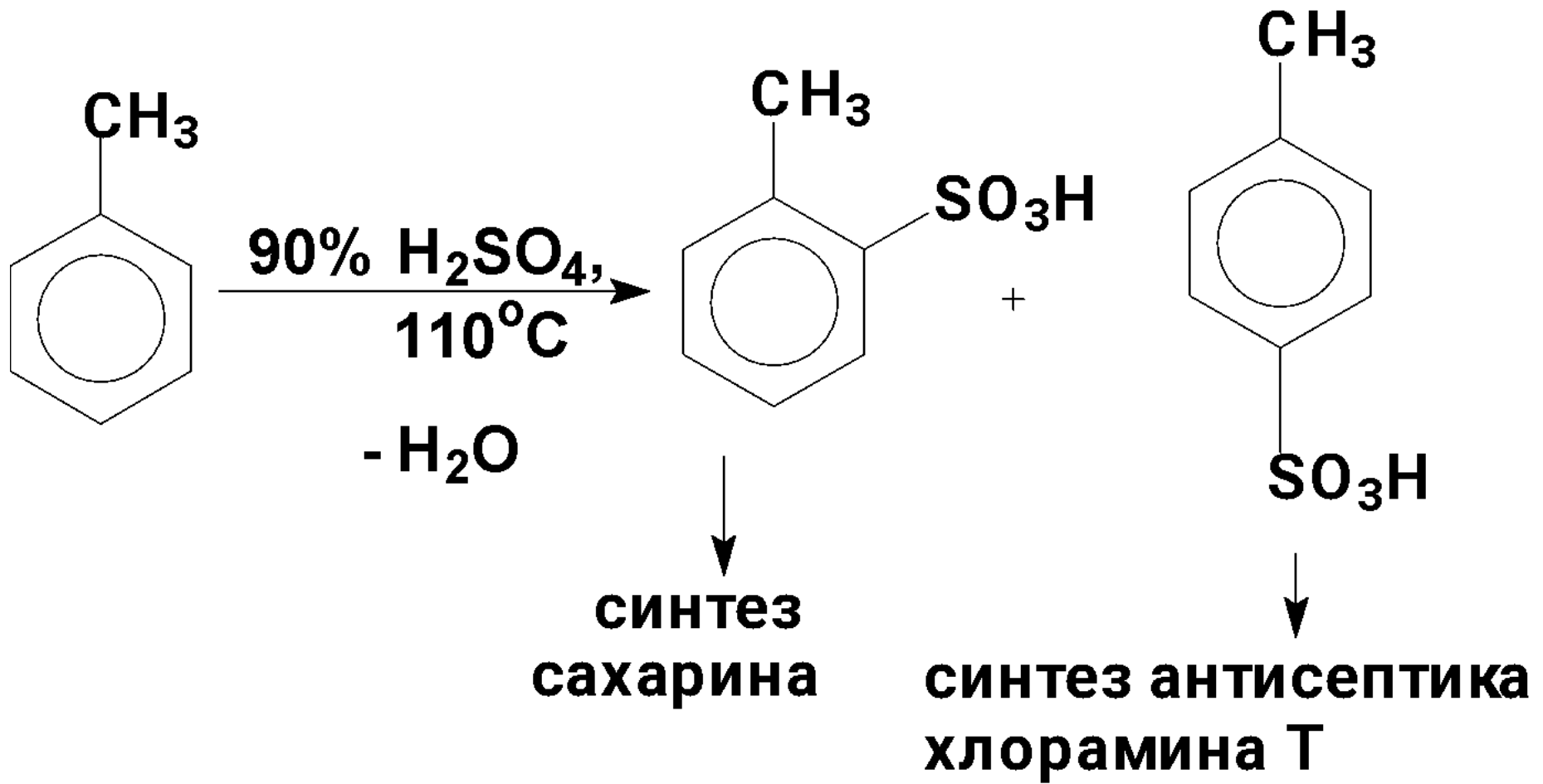


**бензолсульфоновая
кислота**

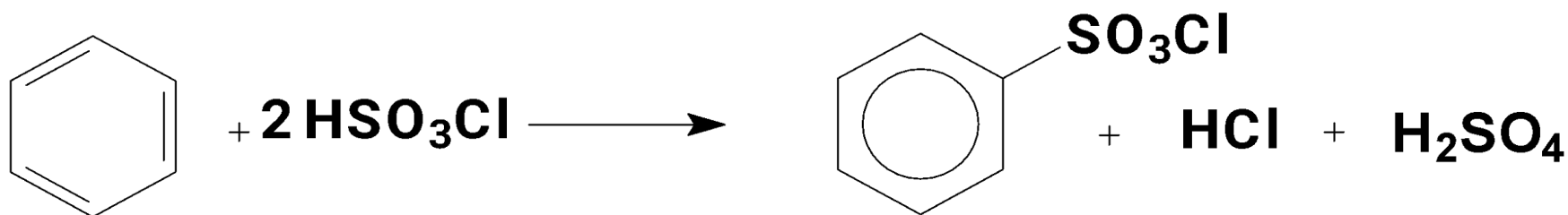
Обратимость реакции сульфирования используется для временного блокирования –«защиты» какого-либо положения кольца, например, при синтезе орто-замещенных алкилбензолов.



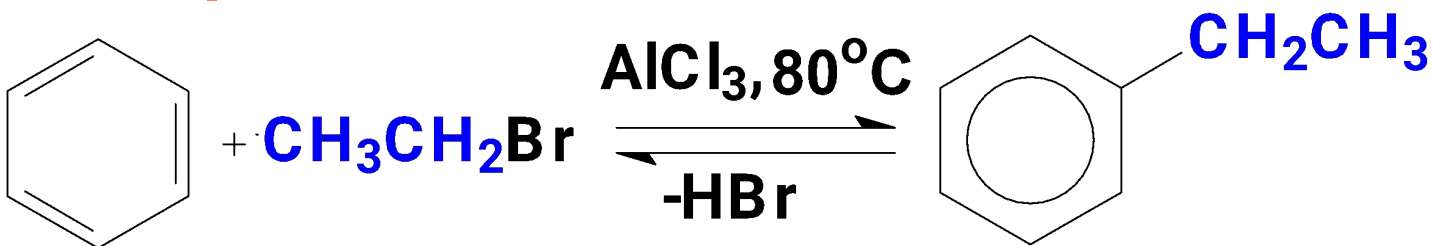
При сульфировании толуола образуется смесь *о*- и *п*-толуолсульфоновых кислот с небольшим количеством *мета*-изомера в соотношении 15:80:5.



Для получения сульфопроизводных
используется также реакция
сульfoxлорирования

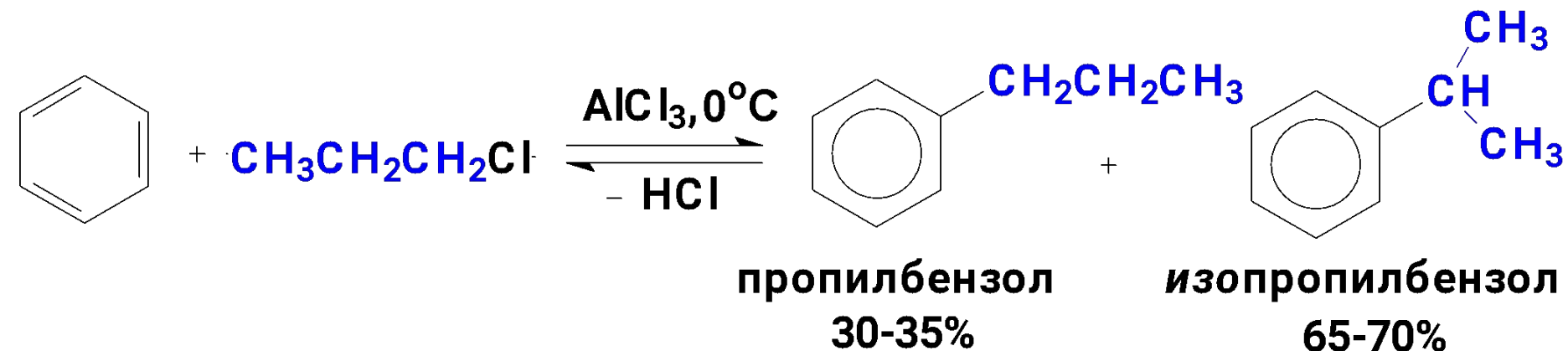


1.4. Алкилирование

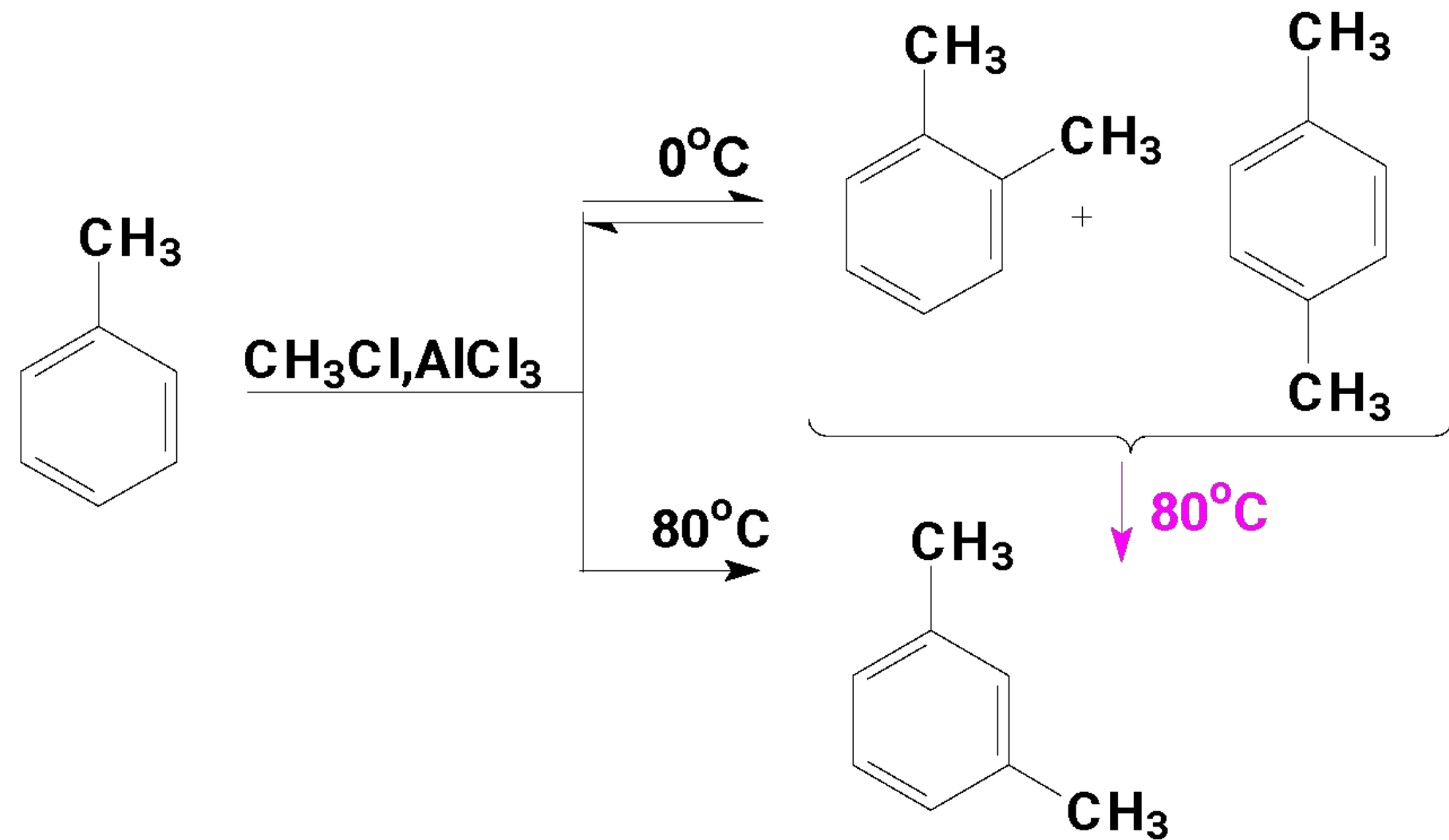


Имеет ряд ограничений:

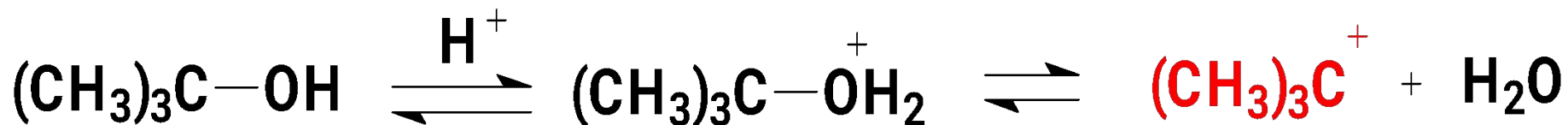
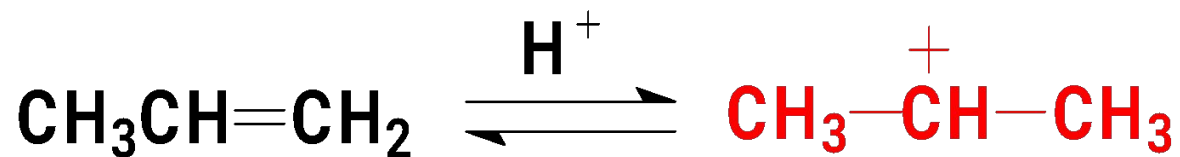
- реакция обратима и наряду с алкилированием идет **дезалкилирование**;
- соединения с **ЭА** заместителями, дезактивирующими кольцо в эту реакцию **не вступают**;
- радикал алкилирующего агента **перегруппировывается** в разветленный, отвечающий более стабильному карбокатиону:



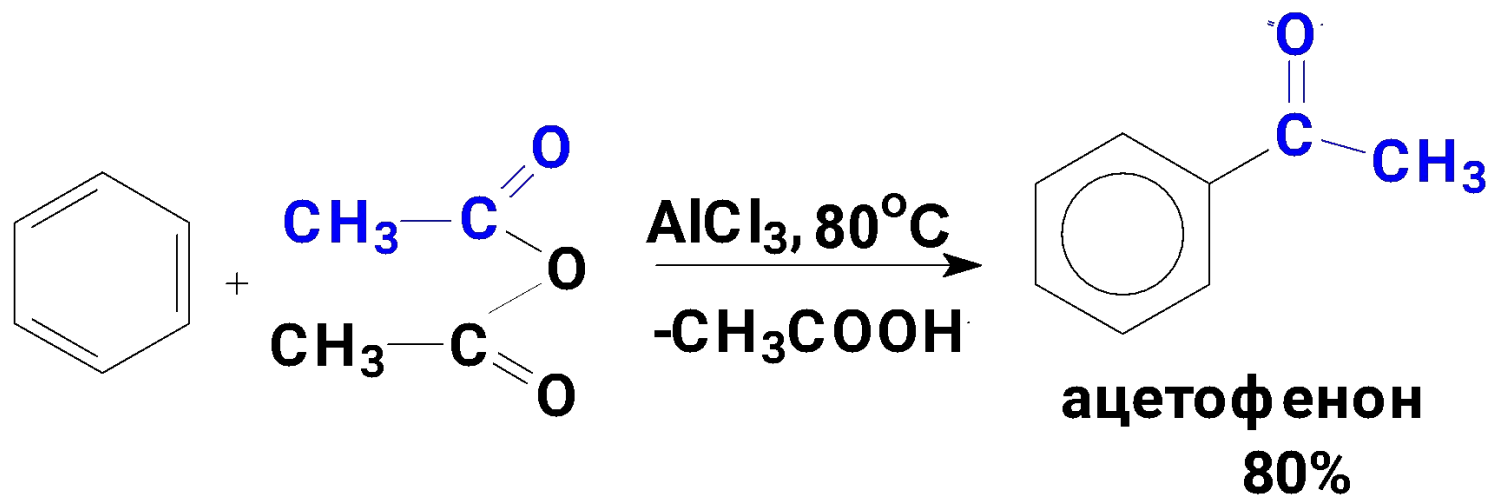
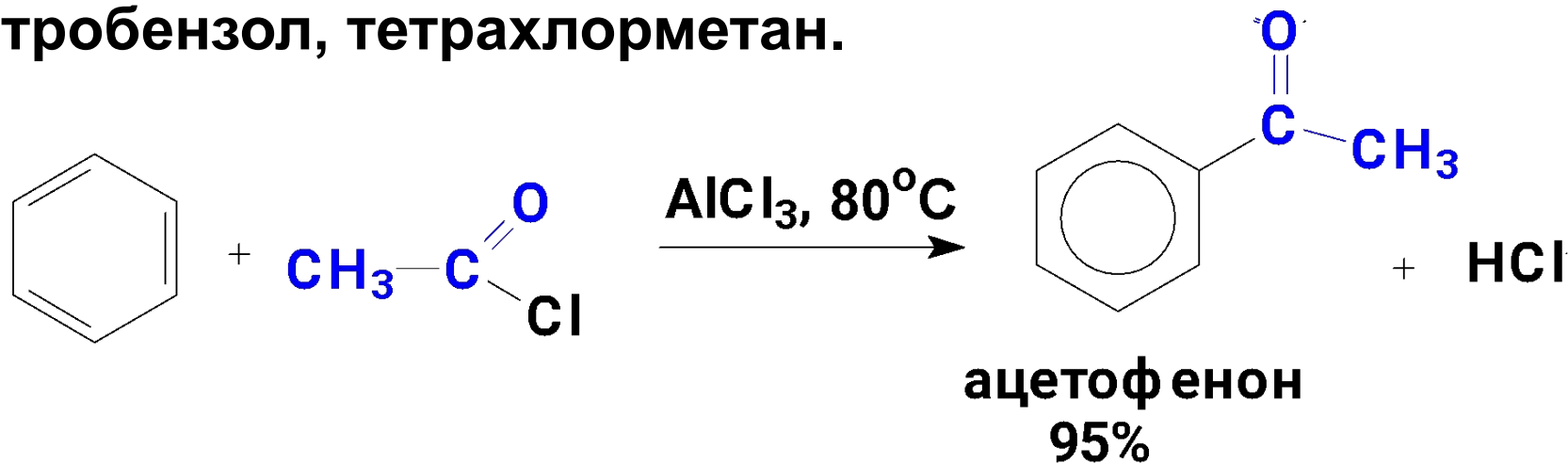
Алкилирующие реагенты действуют **менее избирательно**, чем другие электрофилы, особенно при высокой температуре.



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



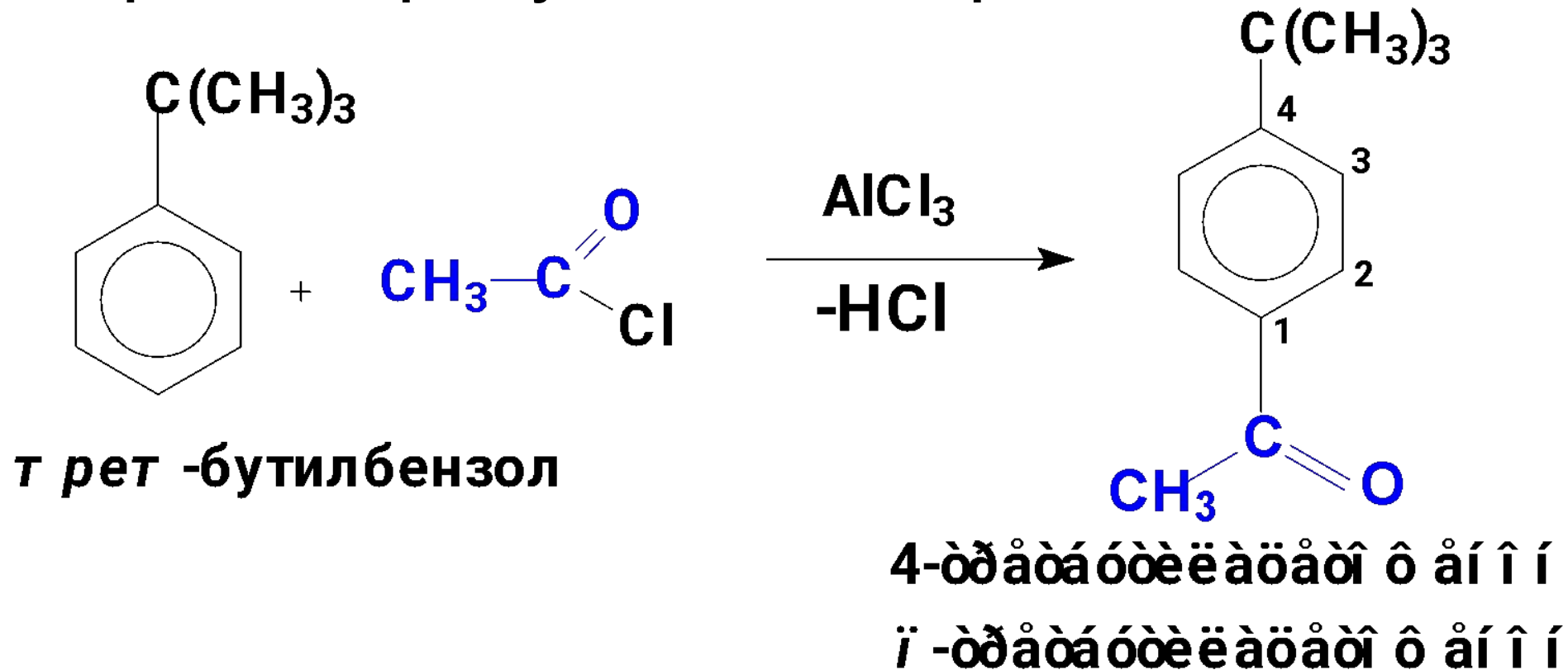
1.5. Ацилирование – метод синтеза ароматических кетонов. В качестве ацилирующих агентов используют хлорангидриды RCOCl или ангидриды кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$, катализатора - кислоты Льюиса, растворителя - малополярные орг. растворители – сероуглерод, нитробензол, тетрахлорметан.



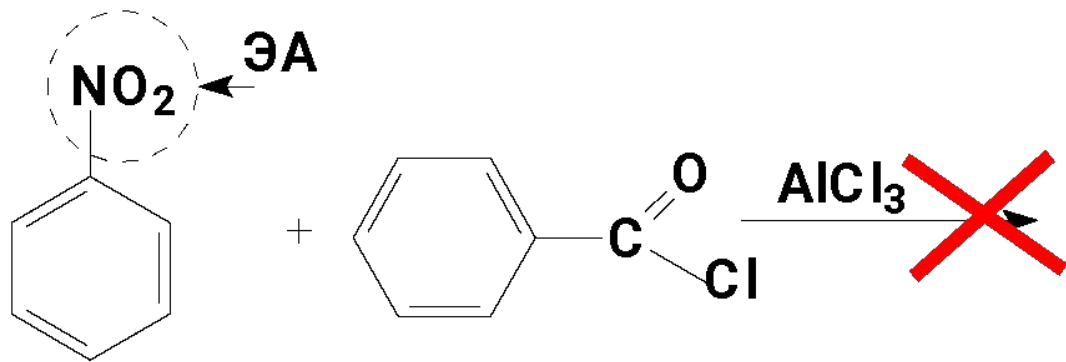
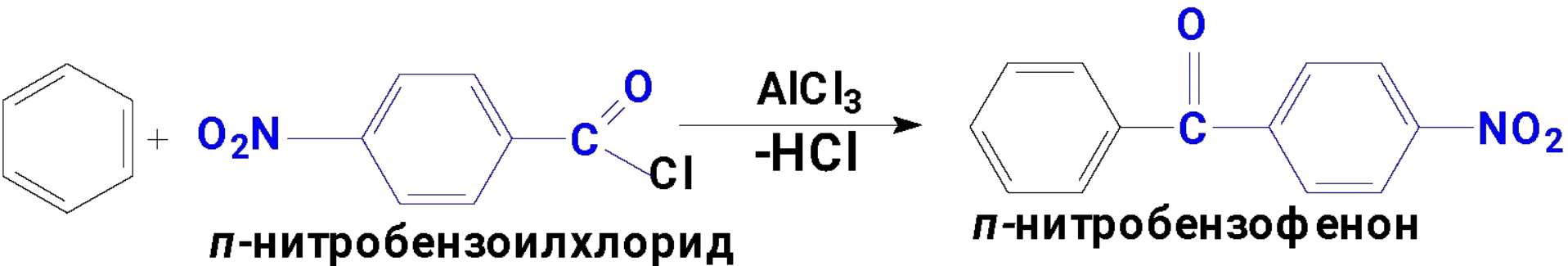
Электрофильными частицами являются ацилиевые ионы, которые значительно устойчивее карбокатионов, так как в их стабилизацию вносит вклад структура с тройной связью:

$$R-\overset{+}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow R-C\equiv\overset{+}{O}:$$

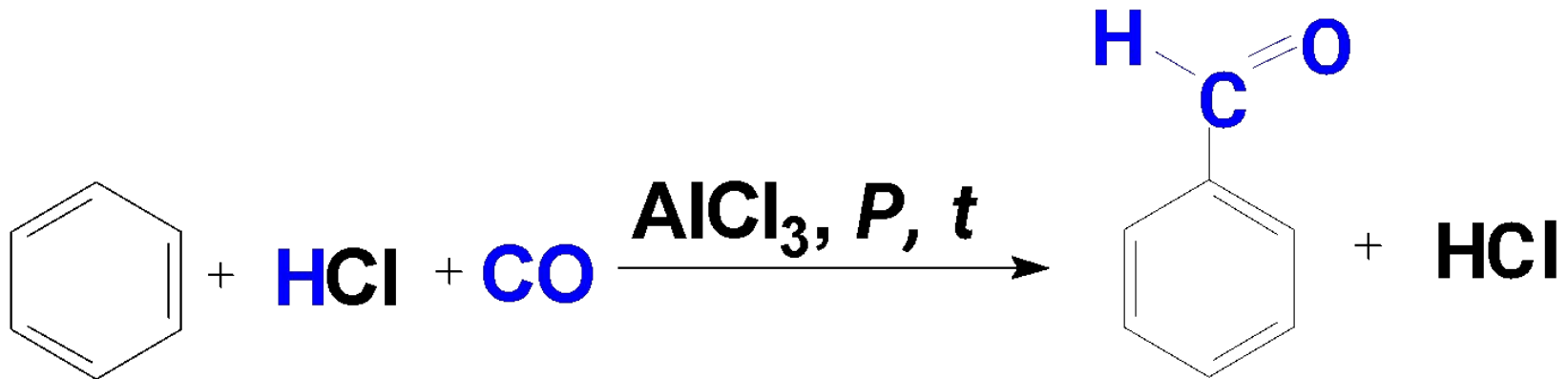
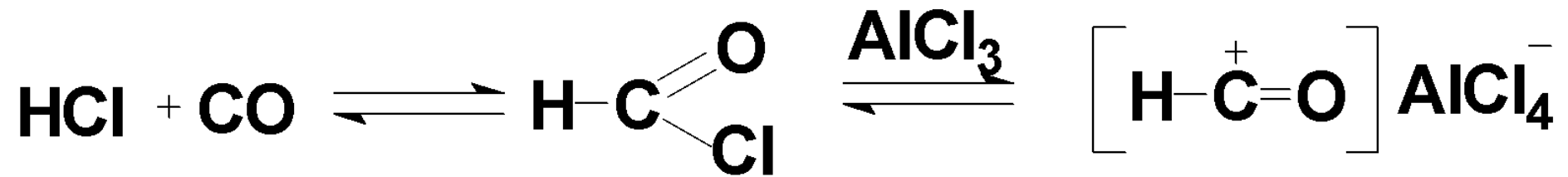
Ацилирование чувствительно к объему заместителя и протекает преимущественно в пара-положение.



Ацилированию подвергаются только **активные** арены (без ЭА-групп).



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



áâí çàèüäãèä

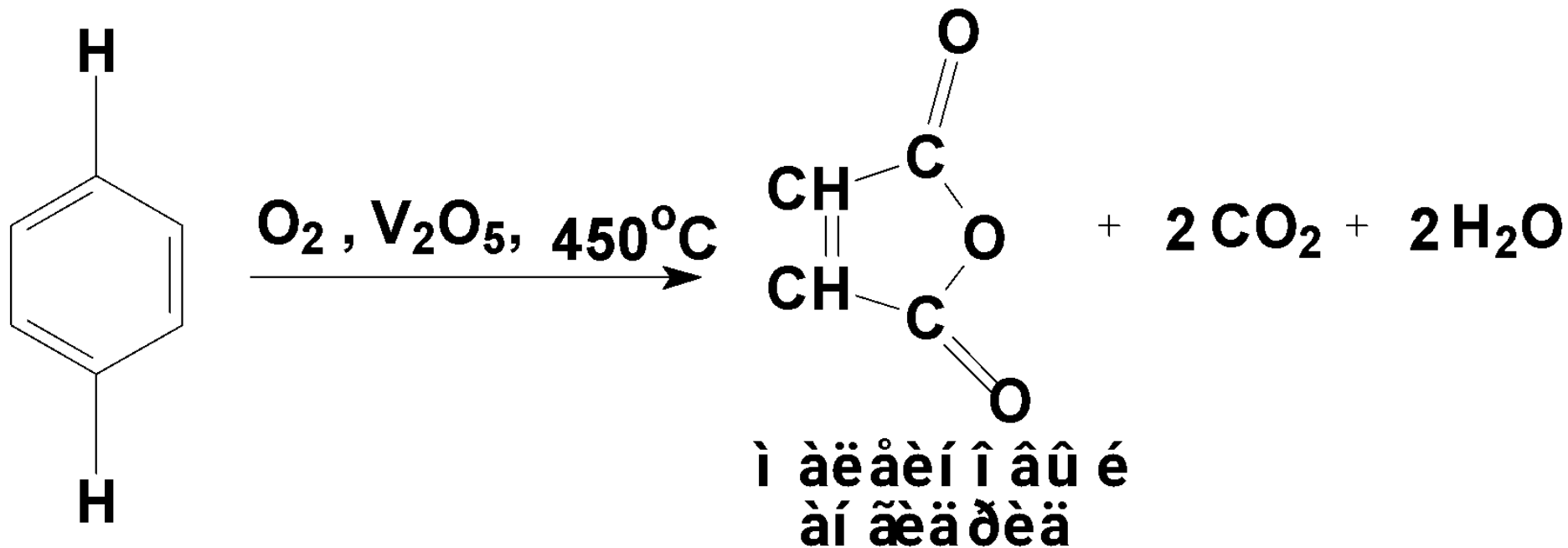
3. Реакции бензола с нарушением ароматической системы.

3.1. Окисление.

По отношению к действию

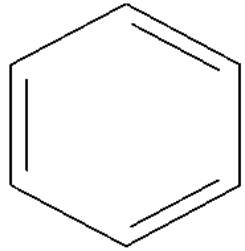
окислителей бензол сходен с алканами. На него не действуют конц. HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде.

Но бензол окисляется O_2 в присутствии V_2O_5 :

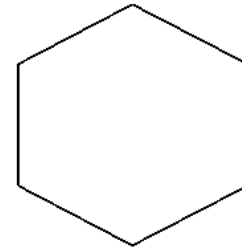
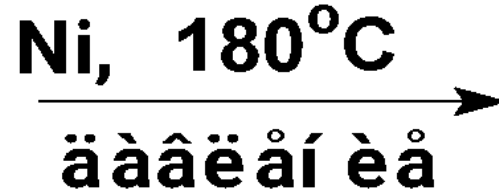


3.2. Присоединение:

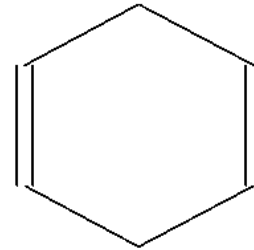
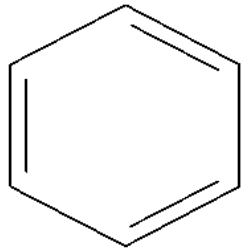
а) гидрирование



+

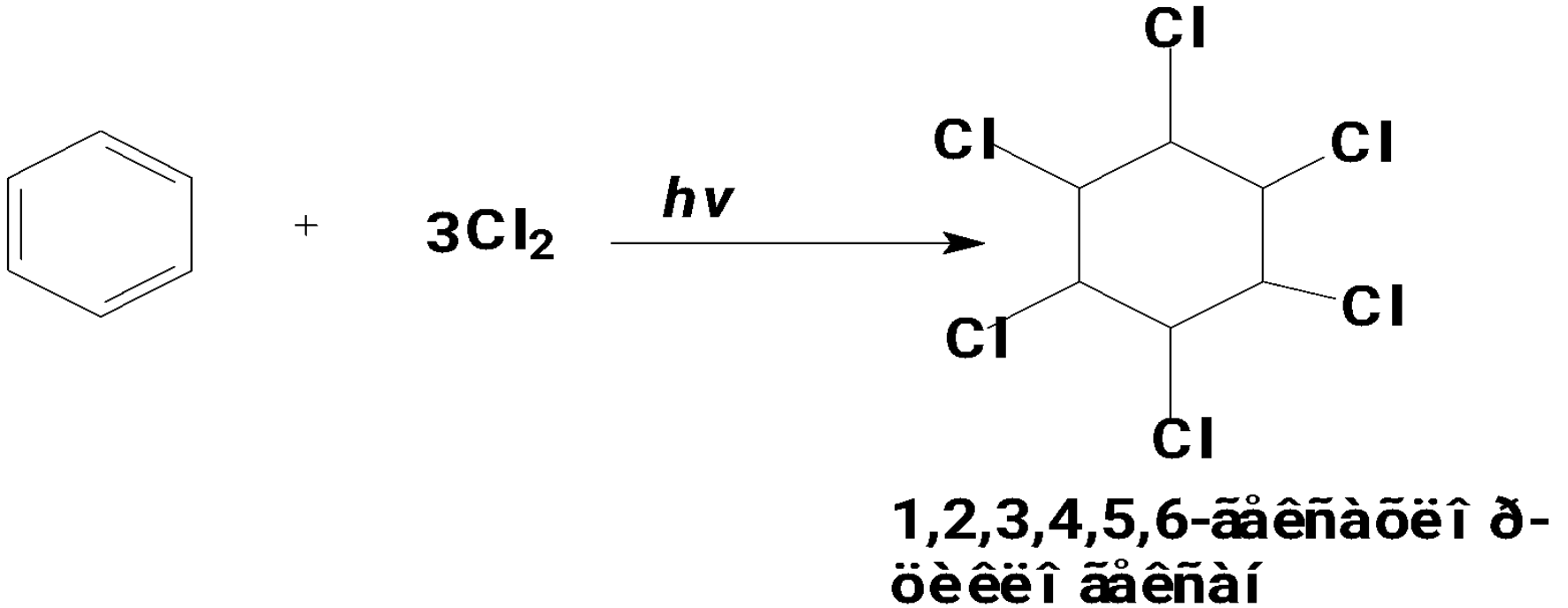


циклогексан



циклогексан-1,4-диен

б) Присоединение хлора

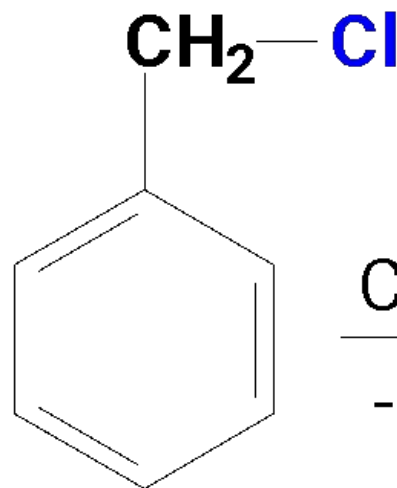
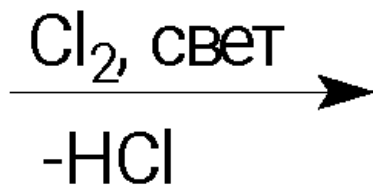
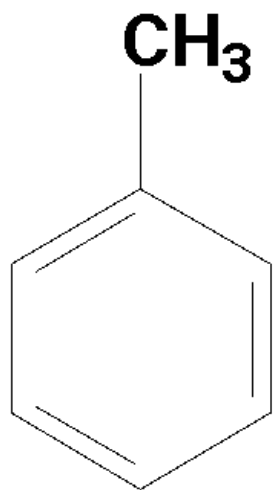


Гексахлорциклогексан имеет 9 стереоизомеров. Инсектицидным действием обладает 1 из них – гексахлоран. Это сильный пищевой и дыхательный яд – запрещен (10^{-12} г – смертельная доза для мух).

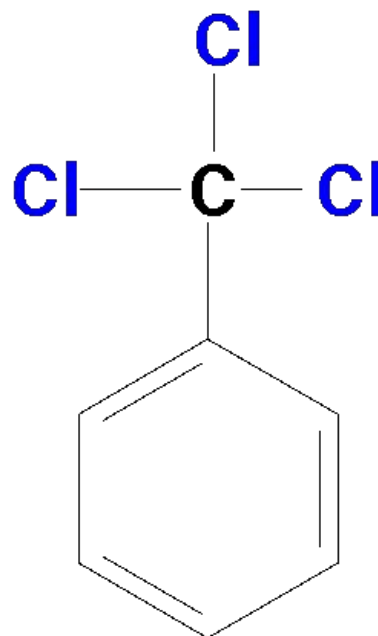
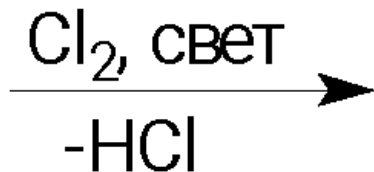
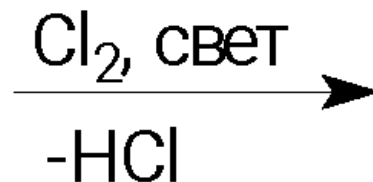
3.3. Реакции боковых цепей в алкилбензолах

а) Галогенирование. Алкилбензолы вступают в реакции радикального хлорирования и бромирования боковой цепи. Для инициирования образования радикальных частиц используется освещение ультрафиолетовым светом (фотолиз) или высокие температуры - 450-500°C (термолиз).

При бромировании толуола возможно замещение не более **двух** H-атомов в боковой цепи.



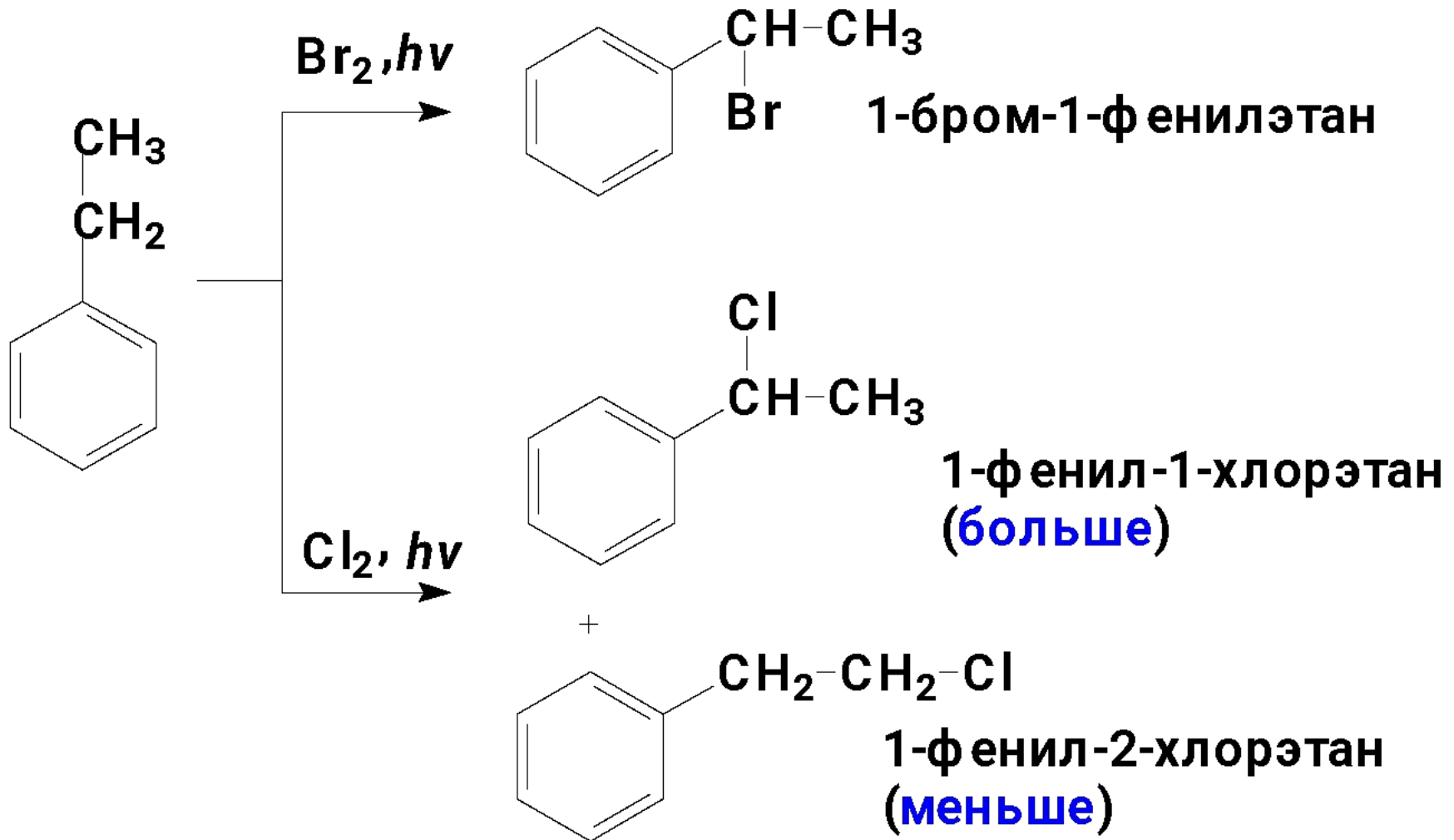
бензилхлорид



бензотрихлорид

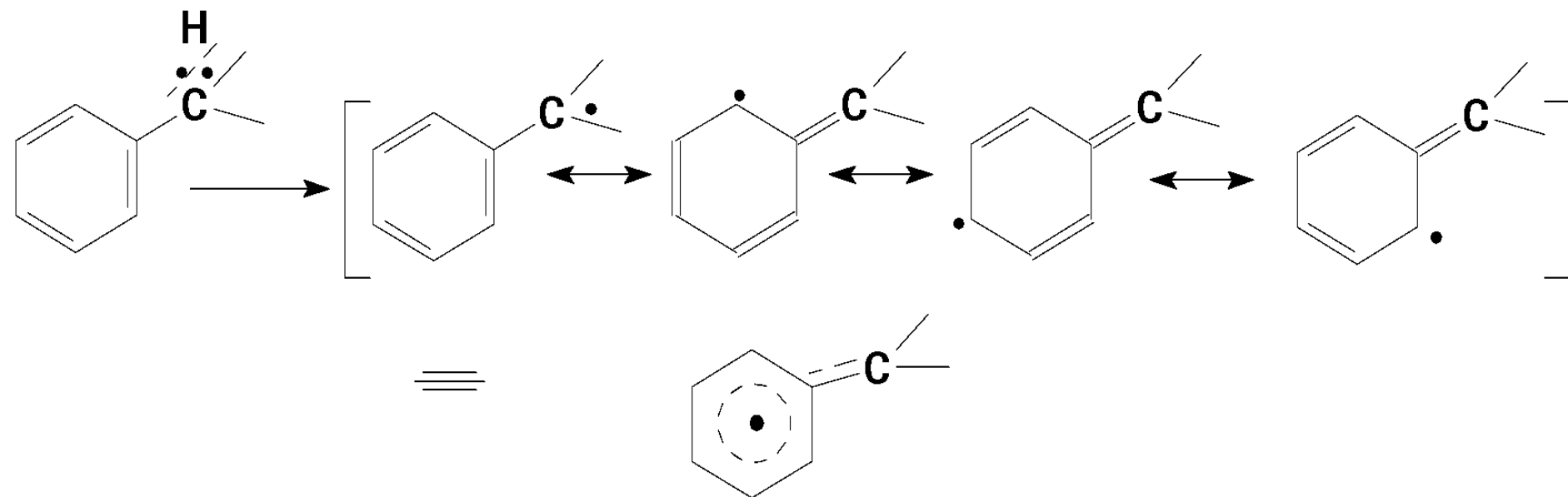
бензилиденхлорид

В алкилбензолах с более сложной боковой цепью **бромирование** идет **исключительно в бензильное положение**, а **хлорирование** - **предпочтительно в бензильное положение**.

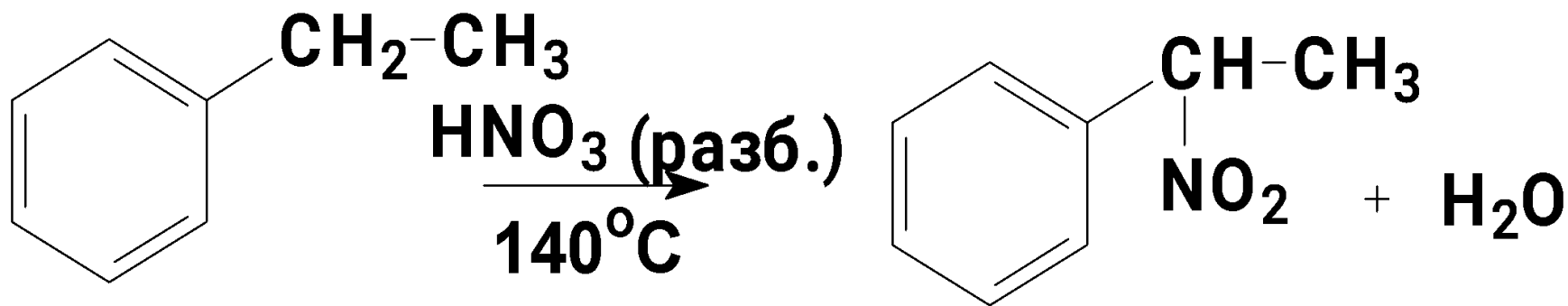


Скорость замещения бензильного Н

в 3,3 раза выше, чем у третичного С-атома 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.

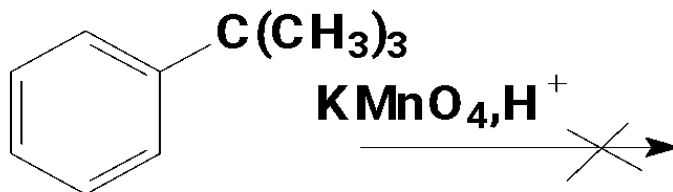
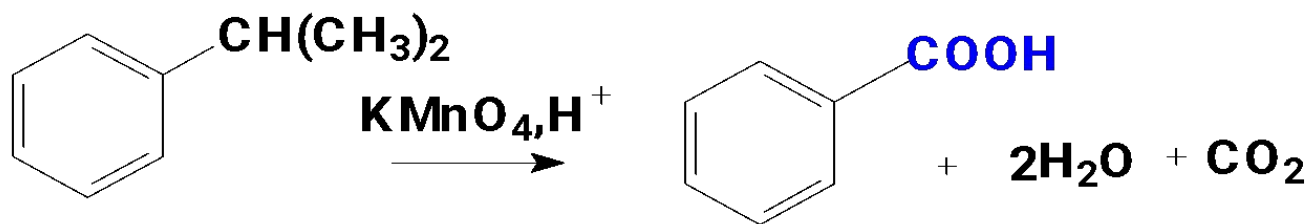
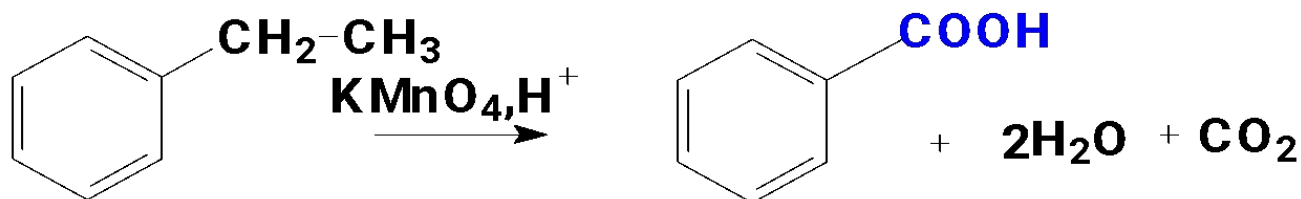


б) Нитрование по Коновалову (Учебник. Стр. 216.).



в) Окисление (Учебник. Стр. 216.).

Алкилбензолы, у которых с бензольным кольцом связана перв- или втор- алкильная группы, окисляются (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 5 млн. т терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты :

