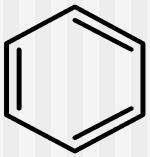
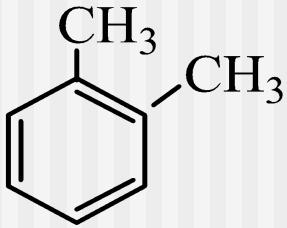
Ароматические углеводороды

Циклические соединения, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах

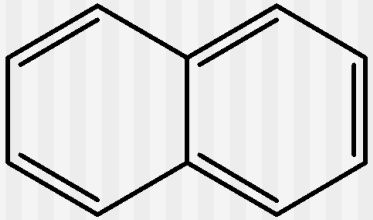
По числу бензольных колец в молекуле арены подразделяются :

моноядерные

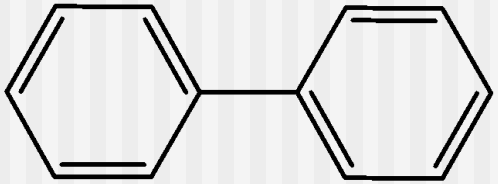




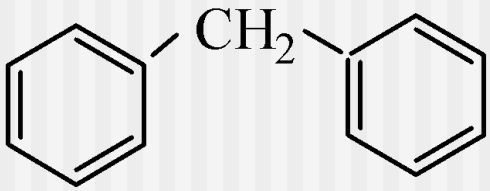
многоядерные



нафталин

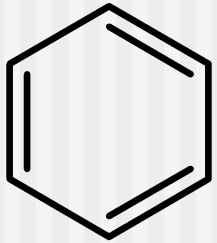


бифенил

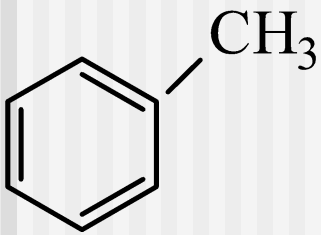


дифенилметан

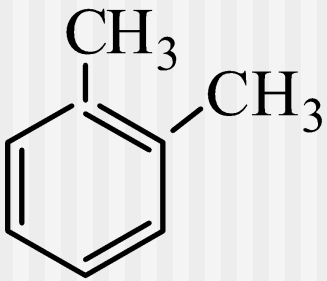
Номенклатура моноядерных аренов



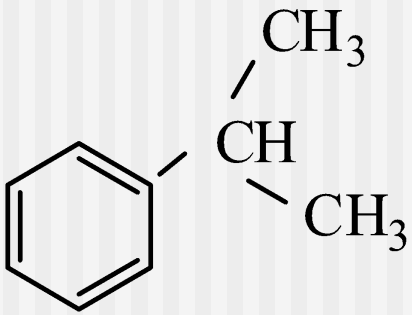
бензол



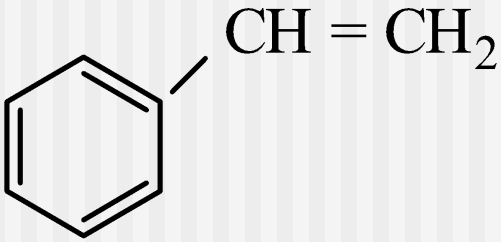
толуол



ксилол



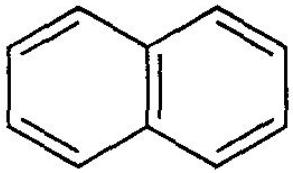
кумол



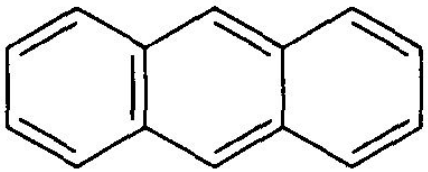
стирол

Номенклатура многоядерных аренов

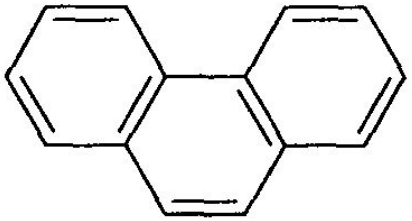
Конденсированные бензоидные углеводороды



нафталин

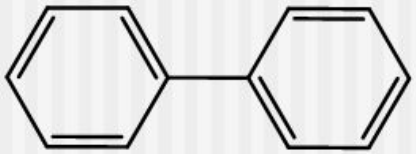


антрацен

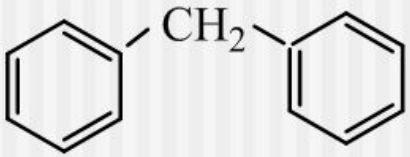


фенантрен

Неконденсированные бензоидные углеводороды



бифенил



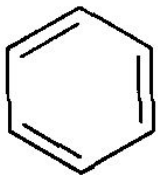
дифенилметан

Бензол

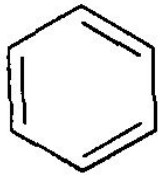
Э. Митчерлих , 1834 г

$$C_6H_5COOH + CaO \xrightarrow{t^o} C_6H_6 + CaCO_3$$

Кеккуле, 1865 г



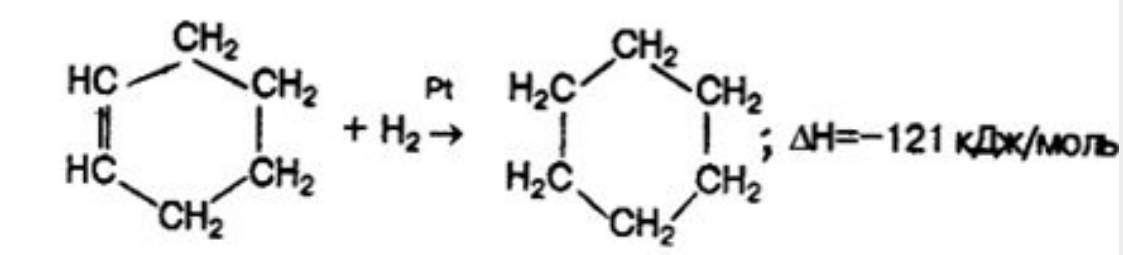
1

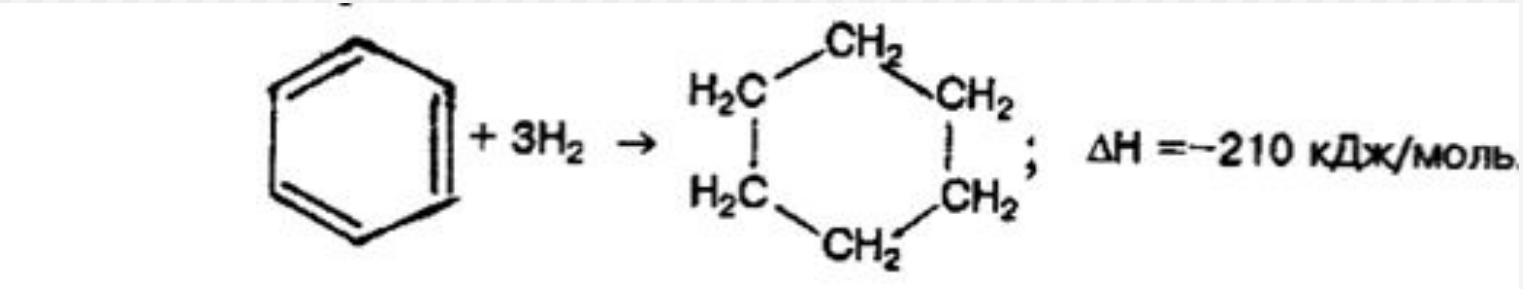


2

Ароматичность

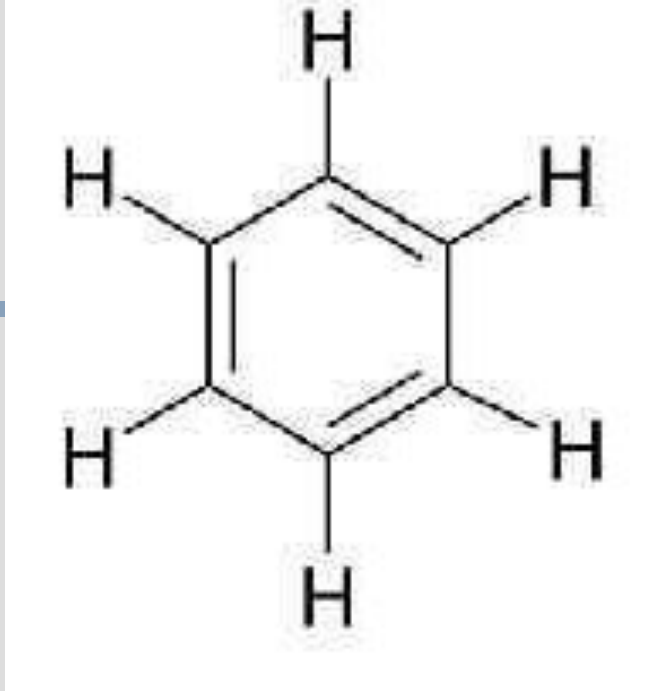
Особое свойство циклических соединений благодаря которому сопряженное кольцо кратных связей проявляет аномально высокую стабильность

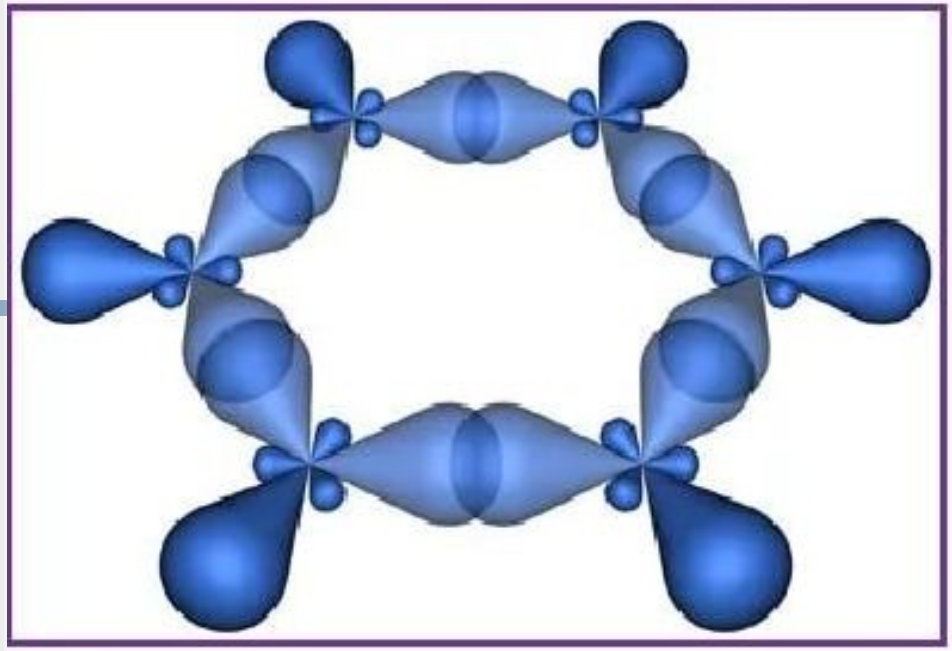


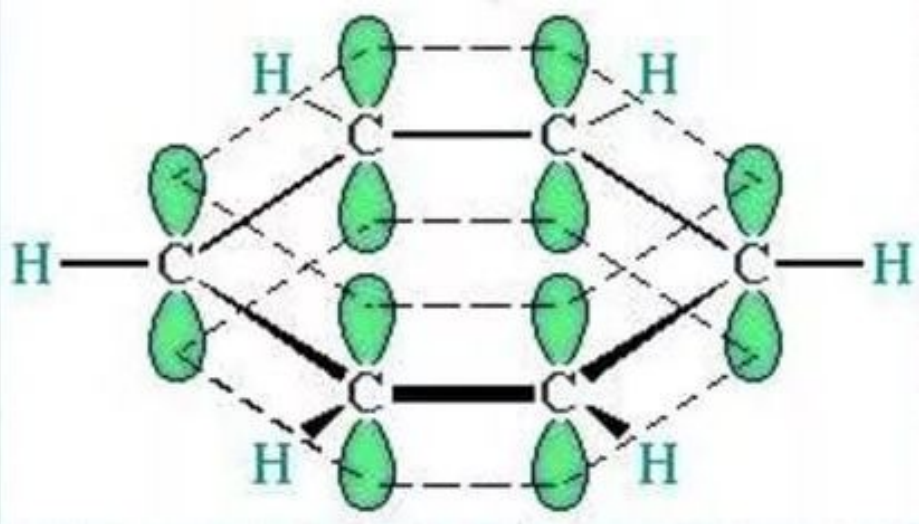


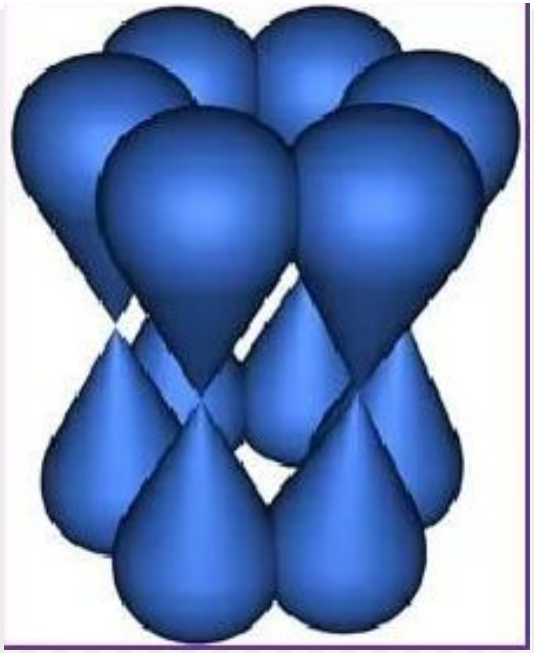
Соединение обладает **ароматичностью**, если оно имеет:

- плоский циклический σ-скелет
- сопряженную замкнутую π-электронную систему, охватывающую все атомы цикла;
- содержащую **4n + 2** электронов, где **n = 1, 2, 3** и т. д. (правило Хюккеля)


H
H
H
H
H
H

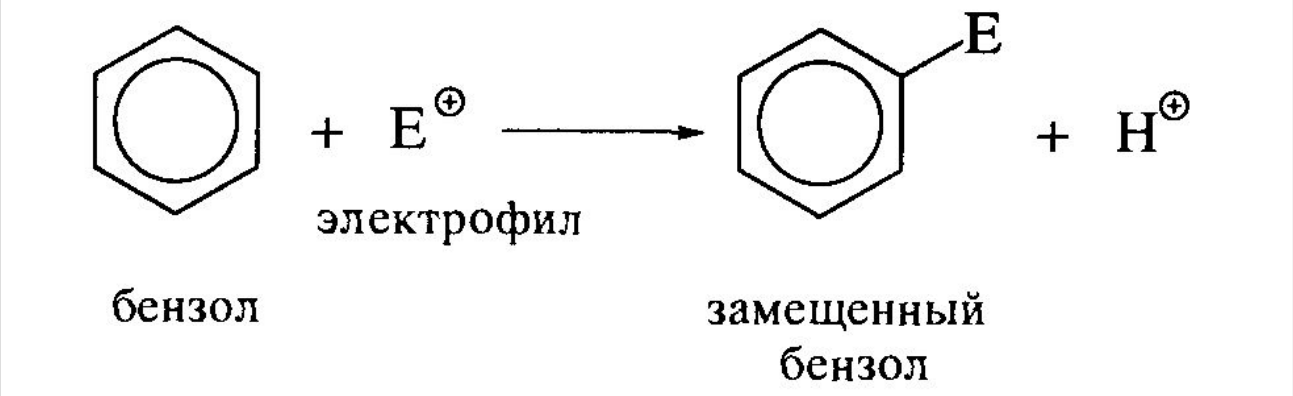



H
H
C
C
H
C
C
H
C
C
H
H



Электрофильное замещение в ароматическом ряду:

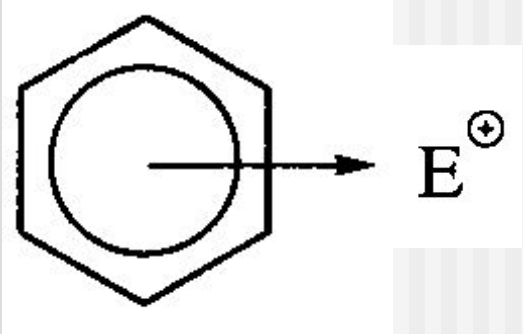
Схема реакций электрофильного замещения:



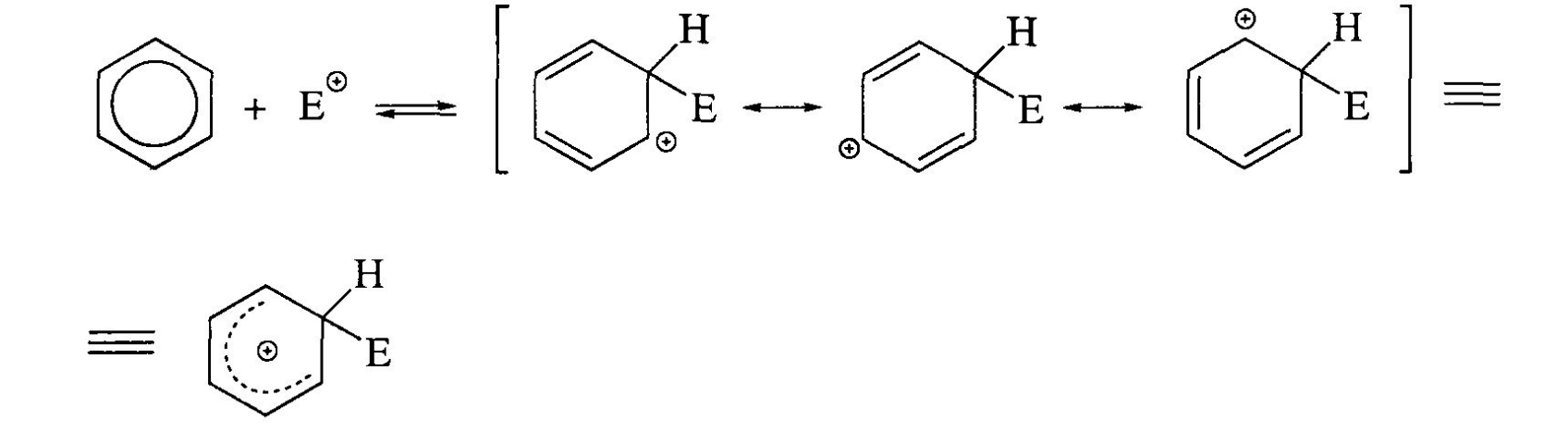
Механизм реакций электрофильного ароматического замещения:

Стадия 1- образование электрофильного агента

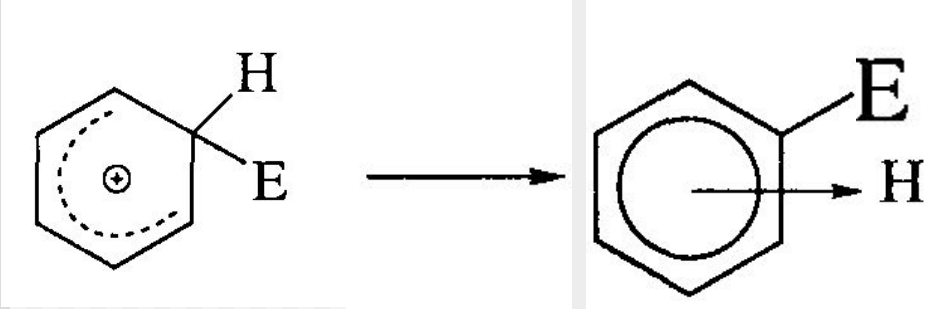
Стадия 2- образование π-комплекса 1



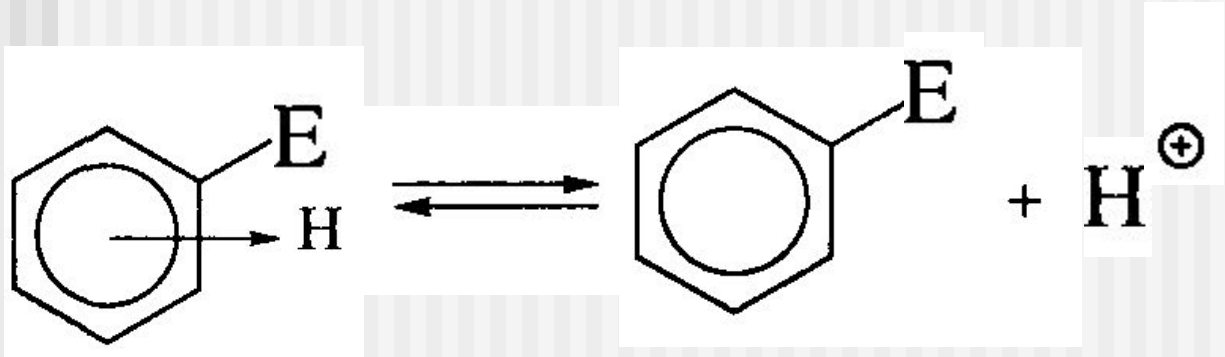
Стадия 3 - образование σ-комплекса (лимитирующая стадия)



Стадия 4 - перегруппировка σ-комплекса в π-комплекс 2

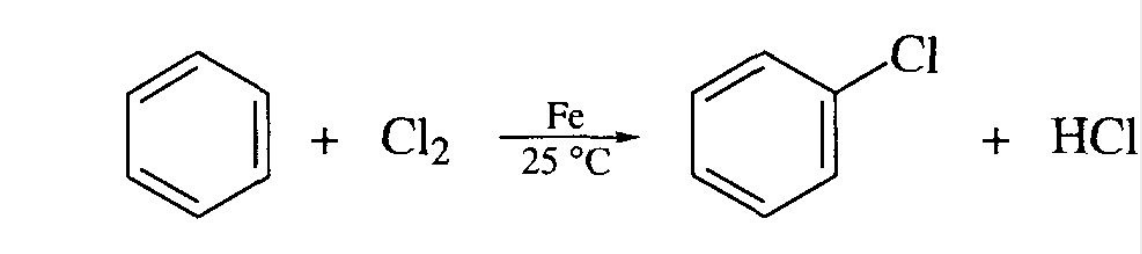


Стадия 5 – диссоциация π-комплекса 2 с образованием продукта замещения

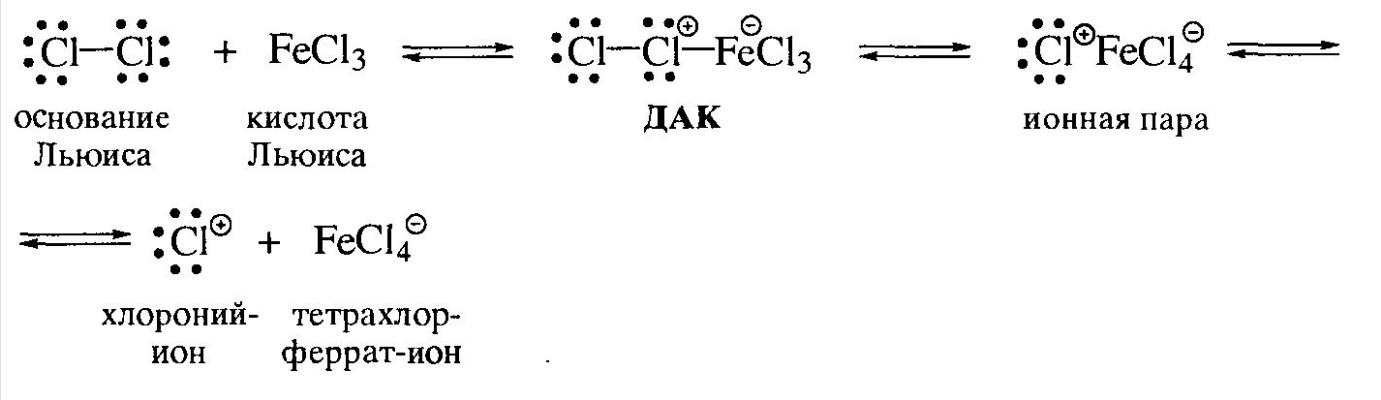


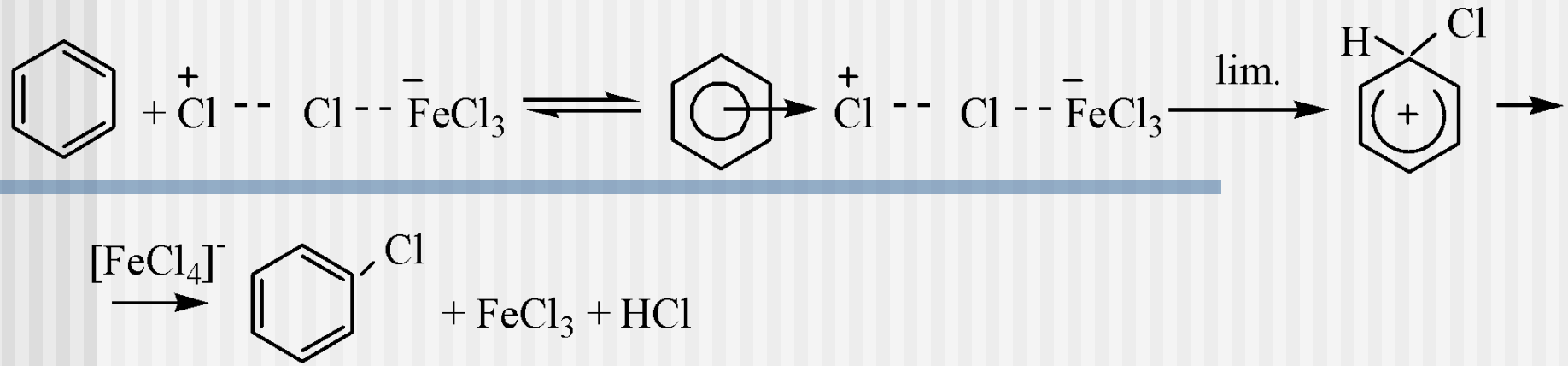
Реакции электрофильного ароматического замещения

1. Галогенирование бензола

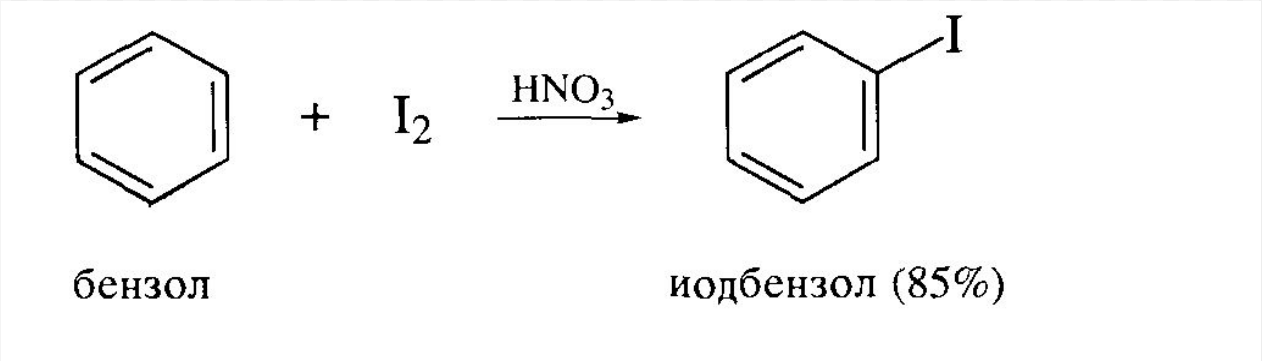


$$3\,Cl_2 + 2\,Fe \longrightarrow 2\,FeCl_3$$

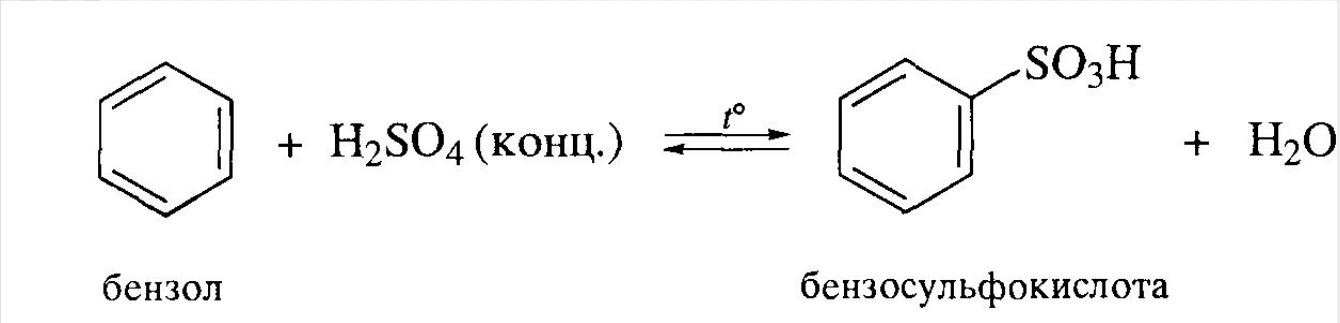


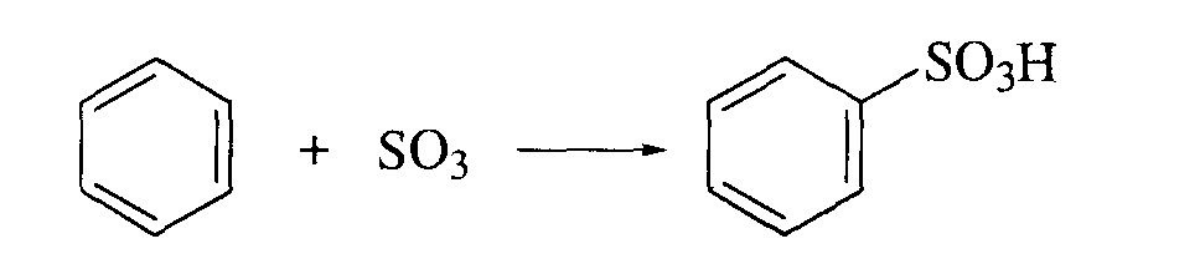


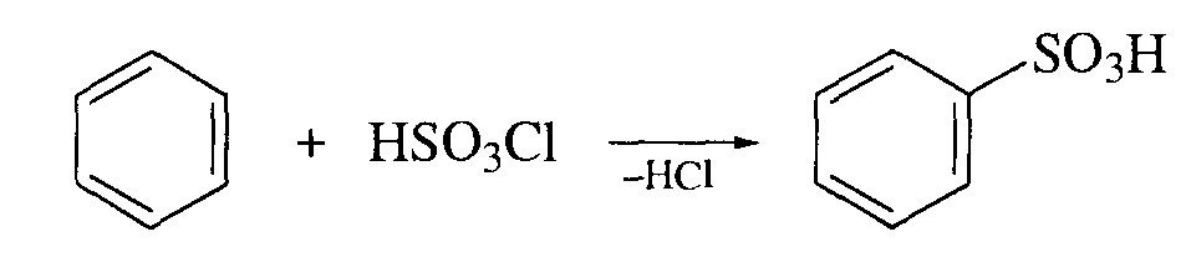
метод Тронова-Новикова (H_2O_2, HNO_3, HIO_3)



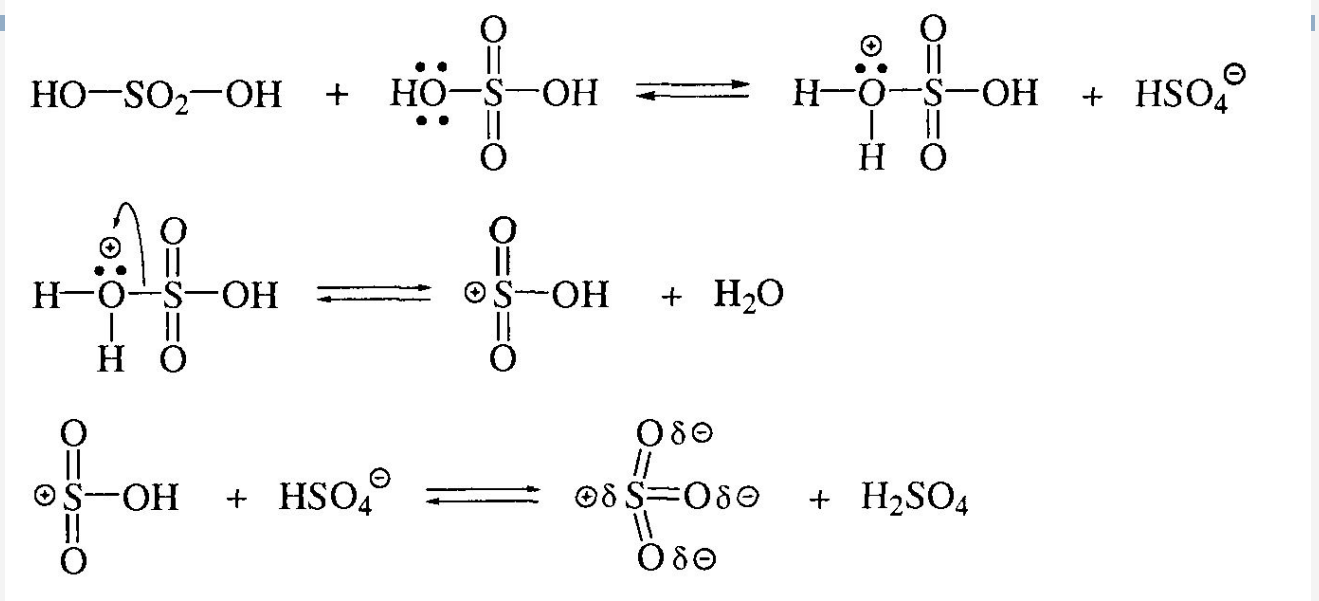
Сульфирование бензола

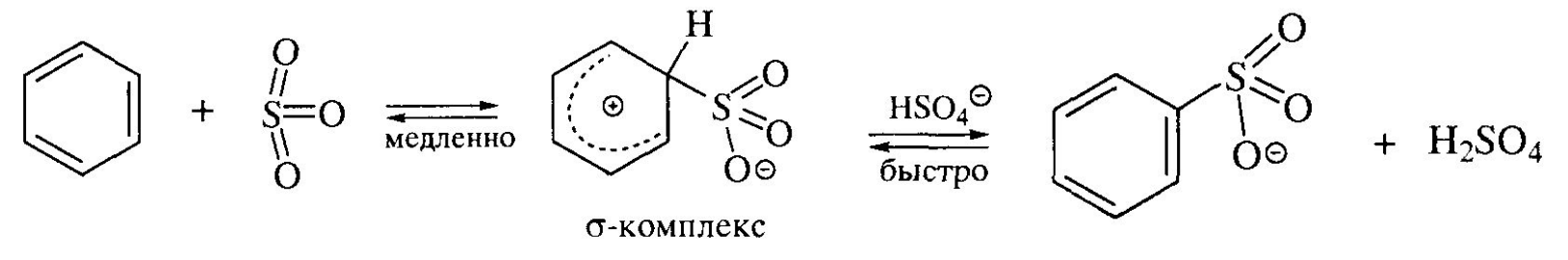




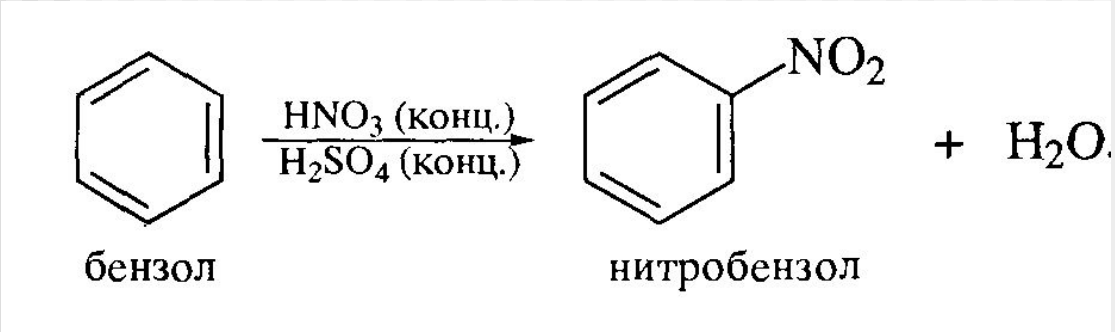


Стадия 1 – образование электрофильного реагента

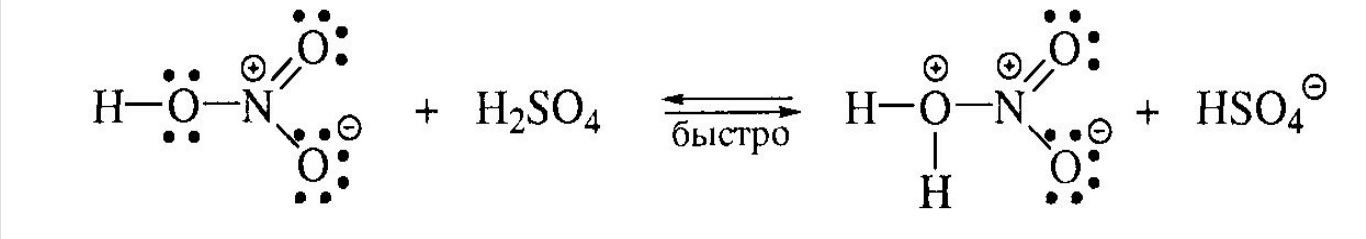


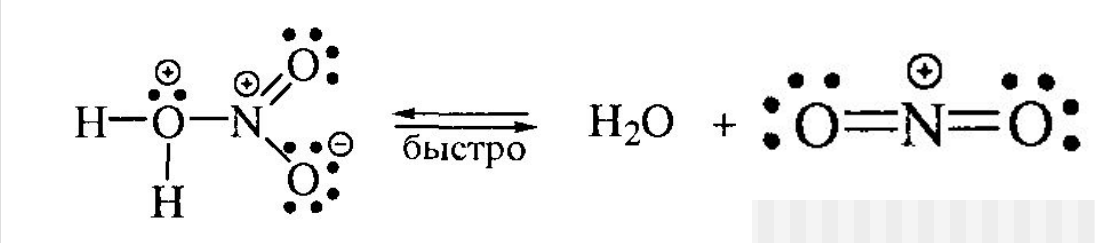


Нитрование бензола

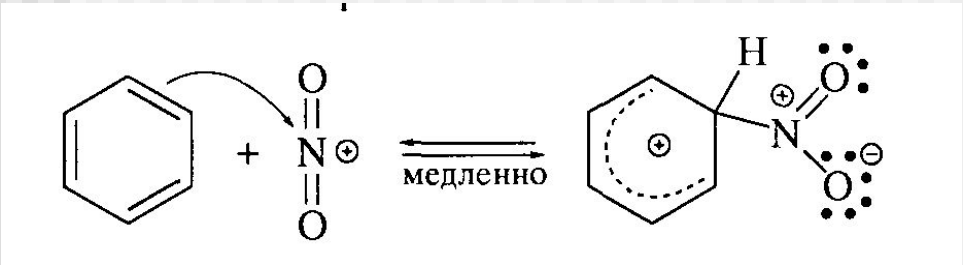


Стадия 1 – образование электрофильного реагента

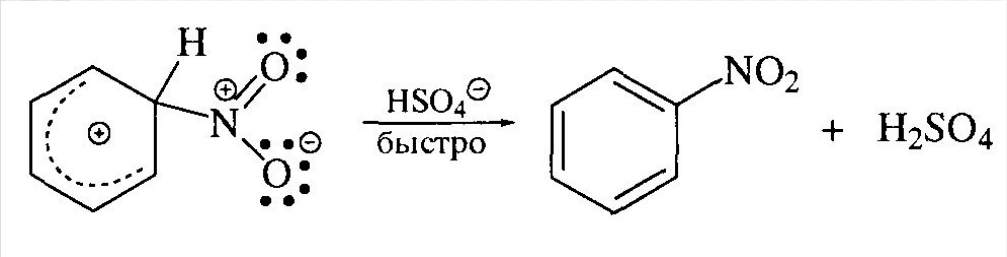




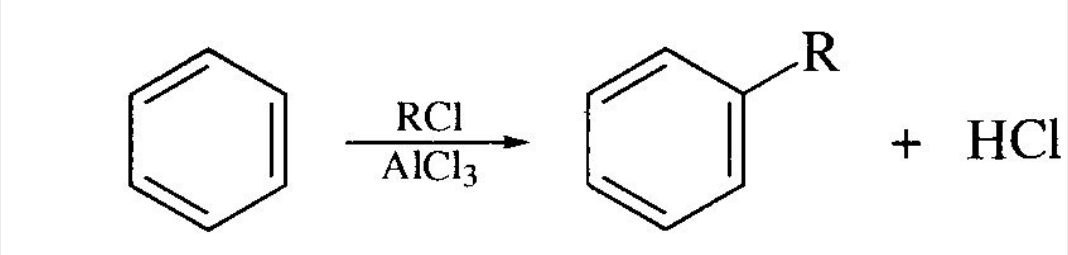
Стадия 2 - образование σ-комплекса (лимитирующая стадия)



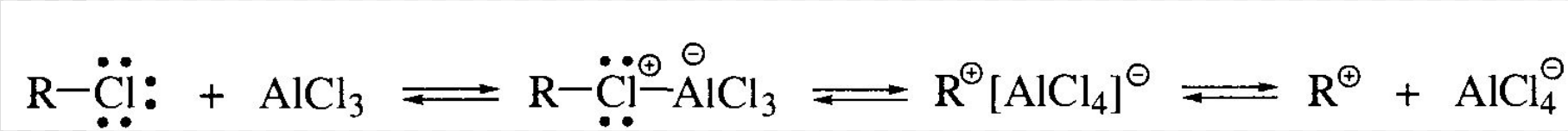
Стадия 3 – выброс протона с образованием продукта замещения

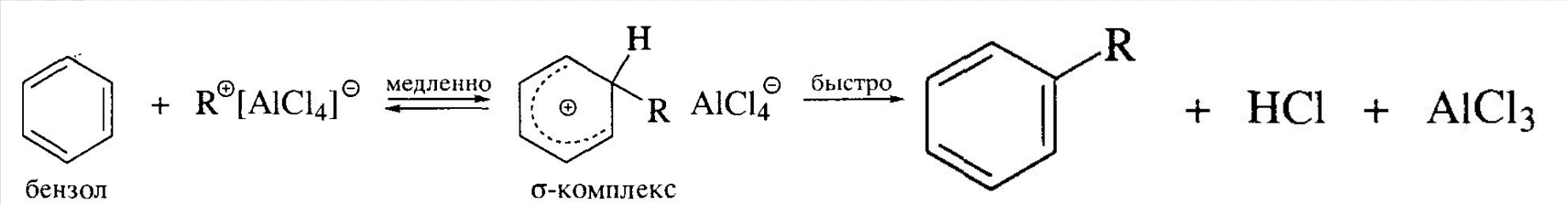


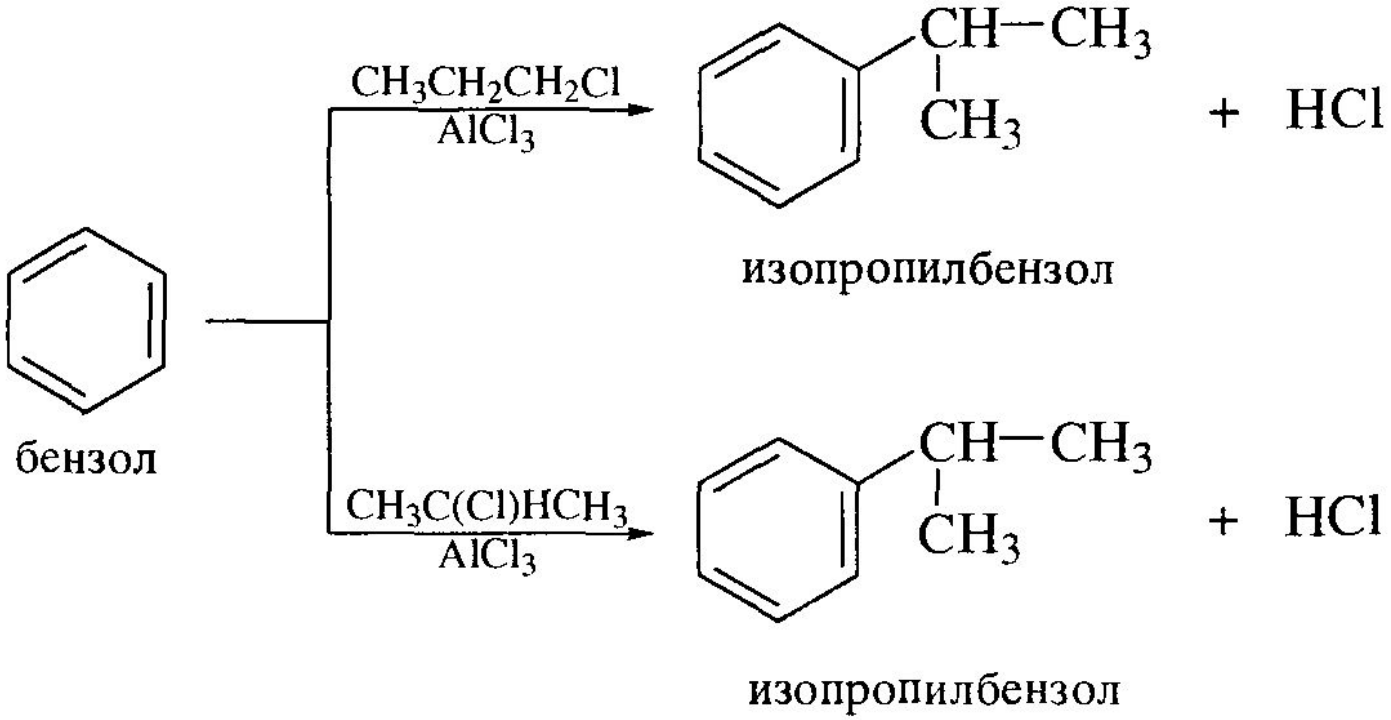
Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

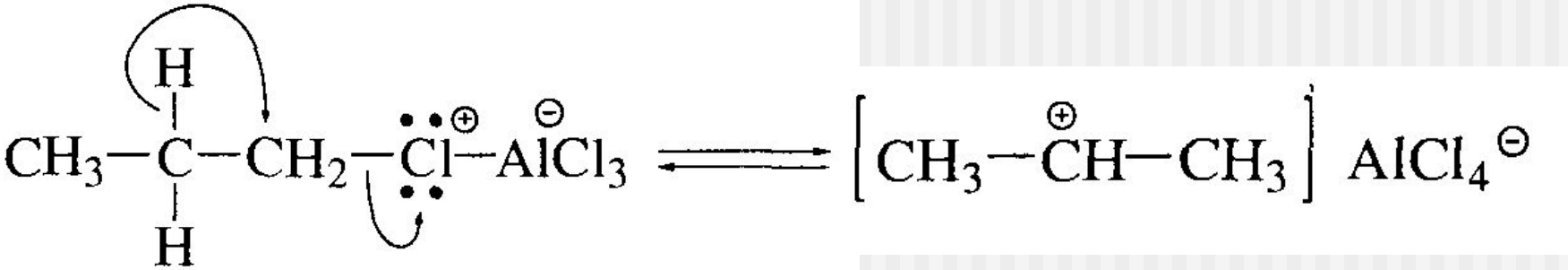


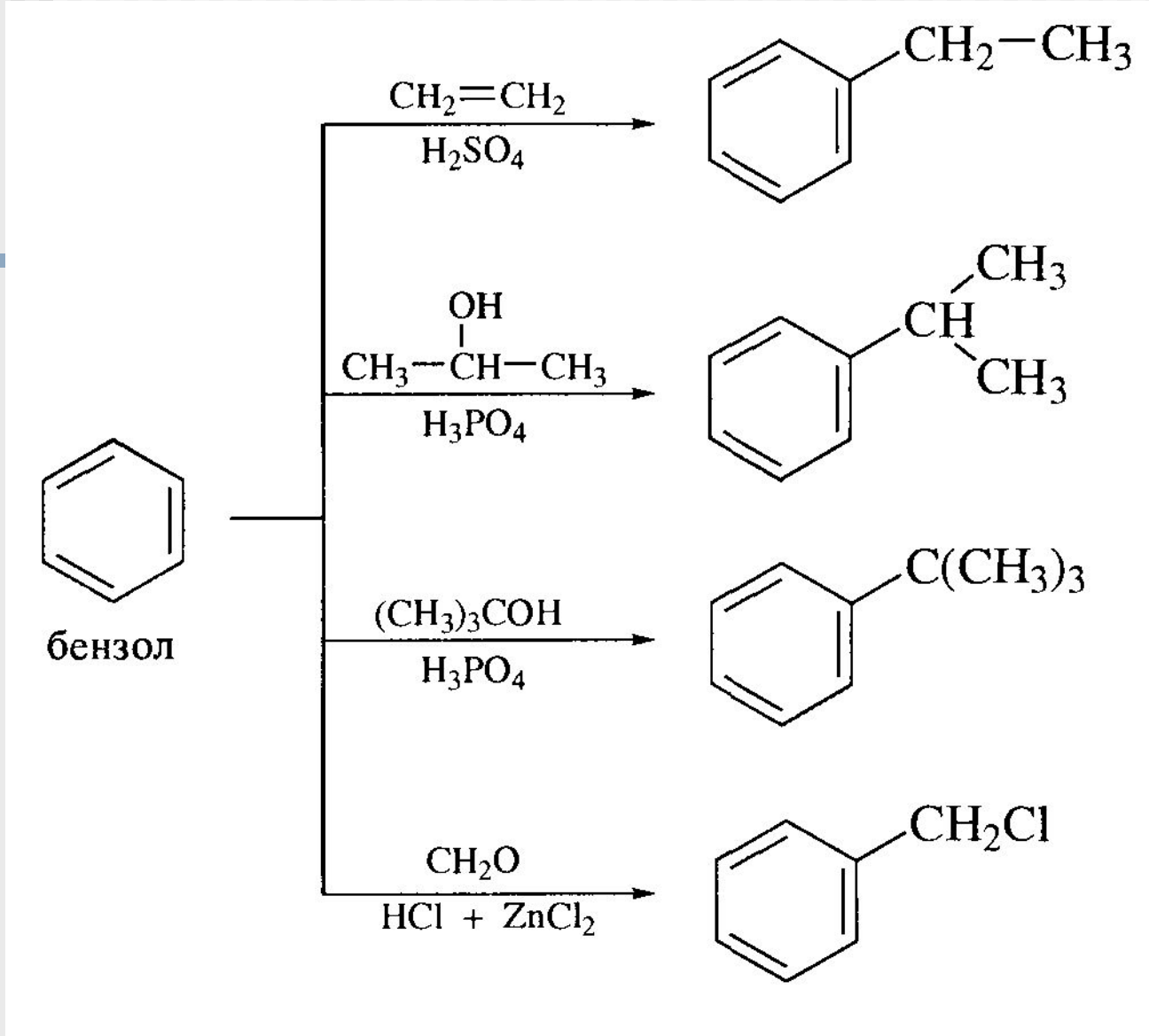
Стадия 1 – образование электрофильного реагента



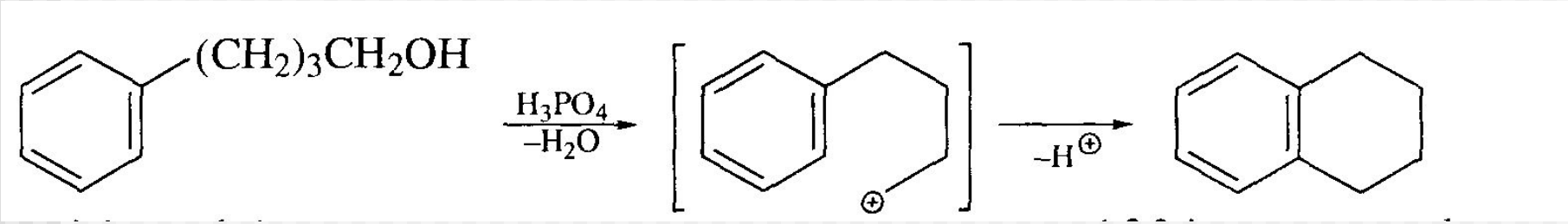



$CH_3CH_2CH_2Cl$
$AlCl_3$
$CH-CH_3$
CH_3
+ HCl
изопропилбензол
бензол
$CH_3C(Cl)HCH_3$
$AlCl_3$
$CH-CH_3$
CH_3
+ HCl
изопропилбензол


H
$CH_3-C-CH_2-Cl-AlCl_3$
H
$[CH_3-CH-CH_3]$ $AlCl_4^{\ominus}$

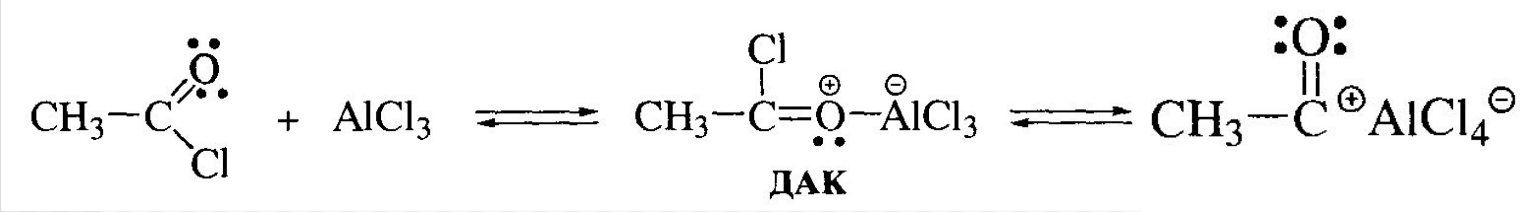

бензол
$CH_2{=}CH_2$
H_2SO_4
$CH_2{-}CH_3$
OH
$CH_3{-}CH{-}CH_3$
H_3PO_4
CH_3
CH
CH_3
$(CH_3)_3COH$
H_3PO_4
$C(CH_3)_3$
CH_2O
HCl + $ZnCl_2$
CH_2Cl

Внутримолекулярное алкилирование по Фриделю-Крафтсу

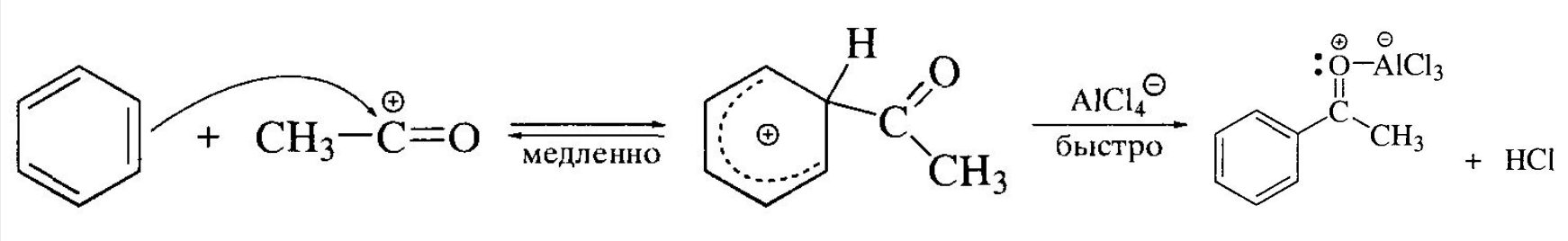


Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

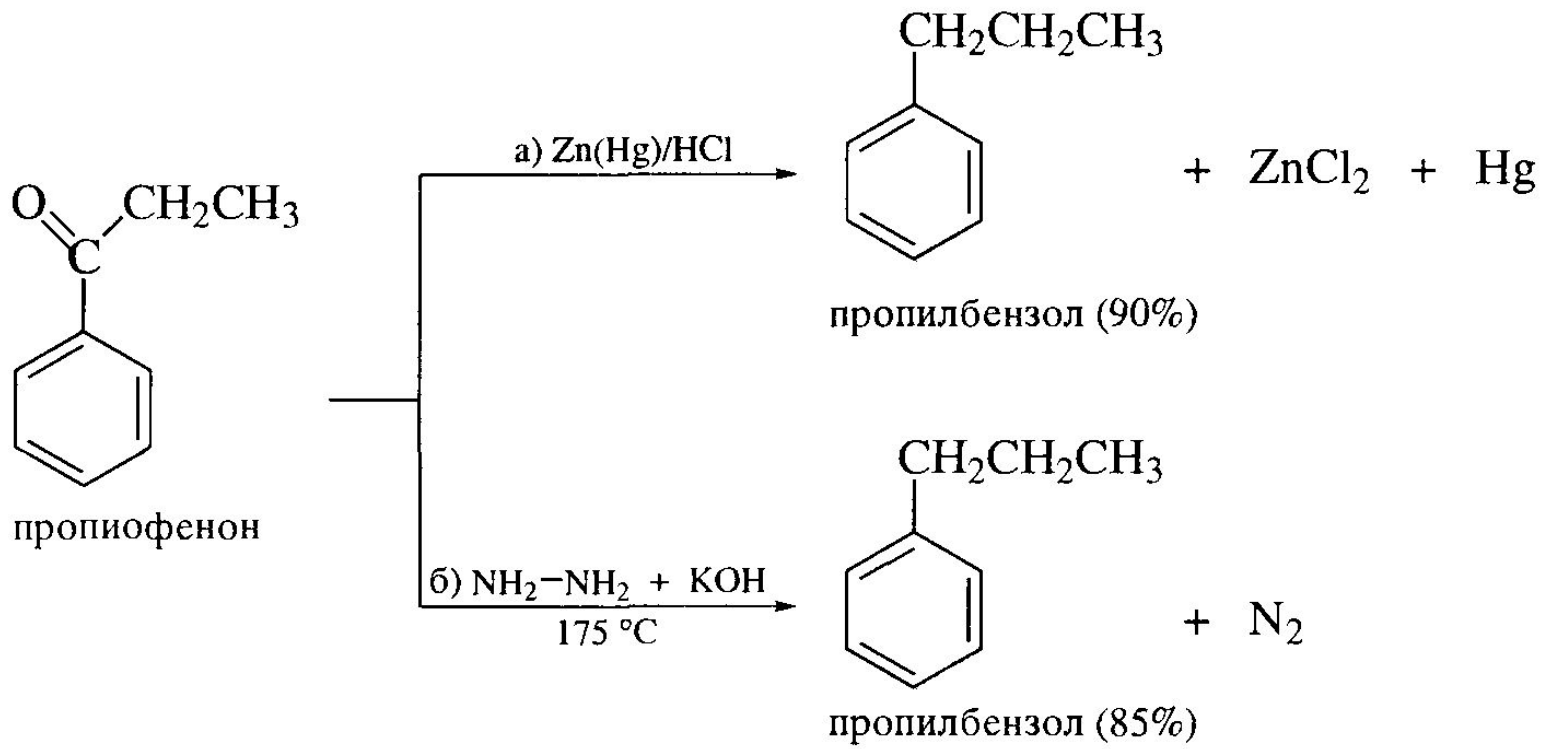
Стадия 1 – образование электрофильного реагента



Стадия 2 и 3



Восстановление алкил-ароматических кетонов



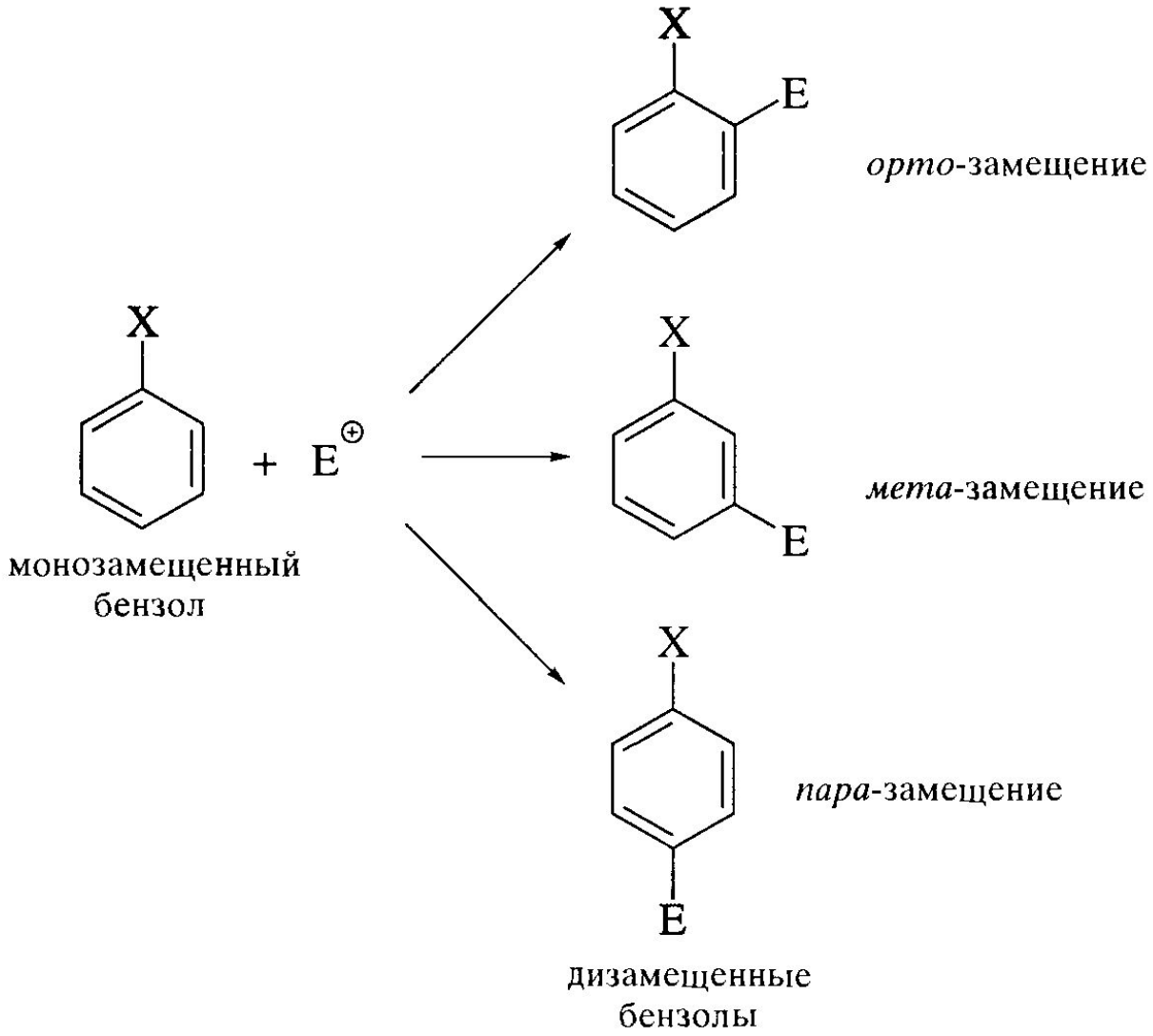
Синтез ароматических альдегидов реакция Гаттермана-Коха

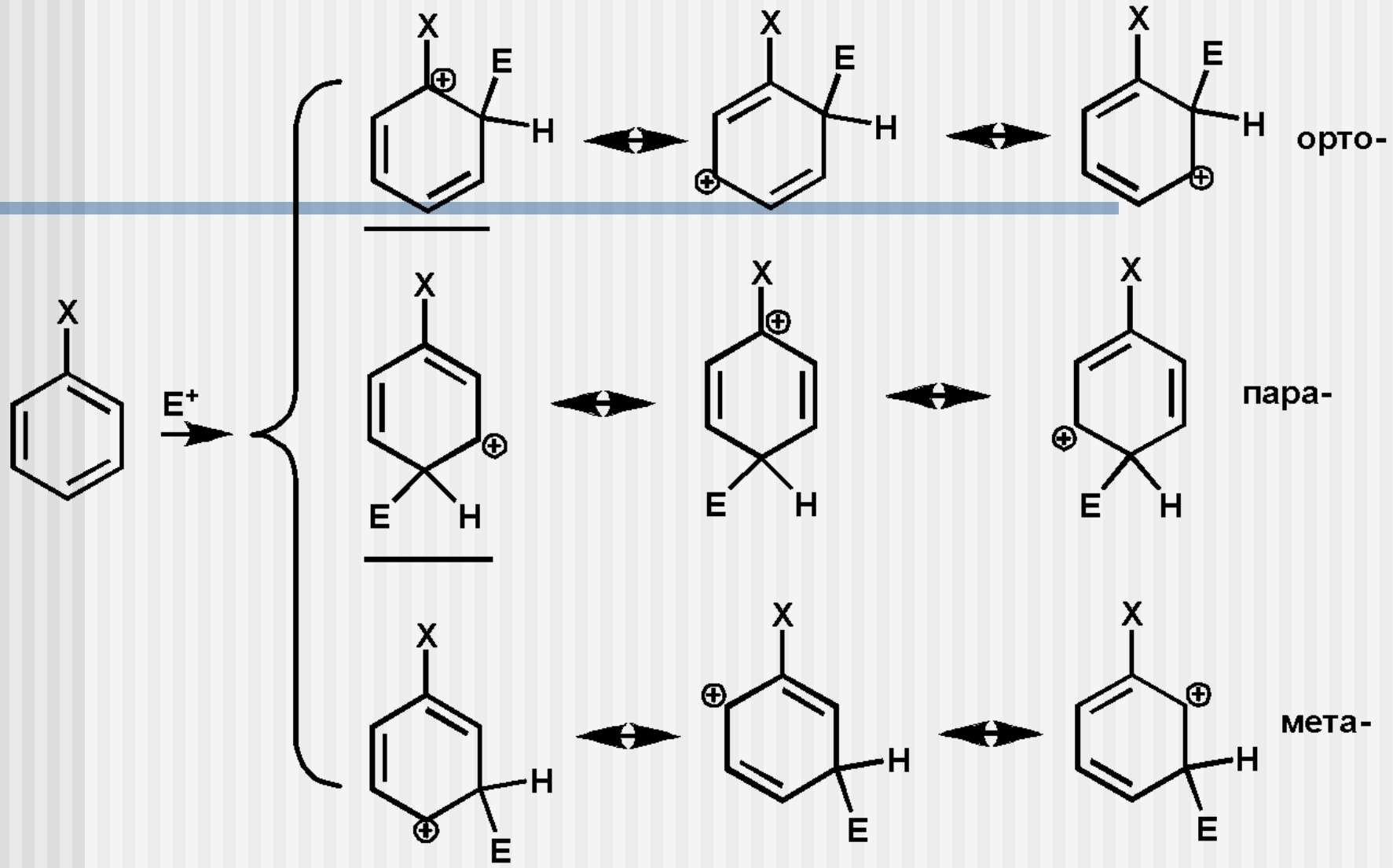
$$ArH + CO + HCl \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{AlCl_3} ArCHO$$

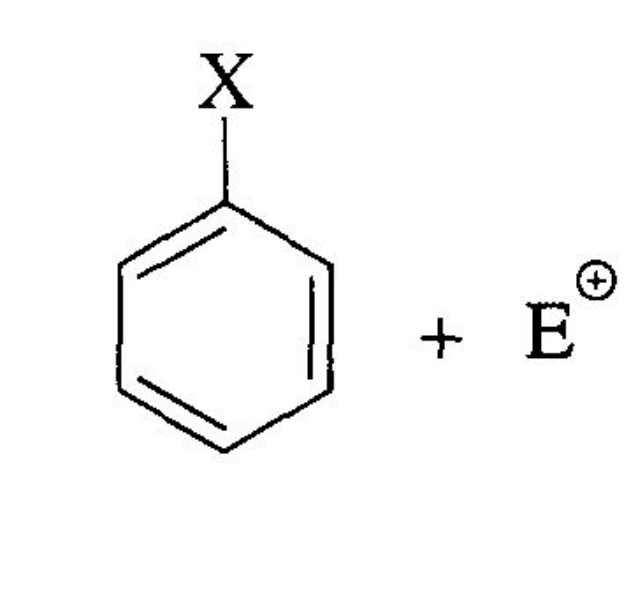
реакция Гаттермана-Адамса

$$ArH + Zn(CN)_2 \xrightarrow{HCl} Ar{-}CH{=}NH \xrightarrow{H_2O} ArCHO$$

Реакции производных бензола с электрофилами




X
E+
X
E
H
орто-
пара-
мета-



X	Выход изомерных нитросоединений, %			$k_{отн}$
	орто-	*мета-*	*пара-*	
CH_3	58	4	38	24
Cl	30	Следы	~70	0,033
NO_2	1	98	1	$\sim 10^{-7}$

Влияние заместителей на реакционную способность и ориентацию электрофильного замещения

Заместители I рода – электронодонорные, активирующие группы, *орто*- и *пара*-ориентанты:

$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$	+M>> -I	сильно активируют
$-OCH_3$, -OR, -NHCOR	+M> -I	умеренно активируют
$-CH_3$	+I	слабо активируют
$-C_6H_5$, $-CH=CH_2$	+M> -I	слабо активируют
- F, -Cl, -Br, -I	**- I> +M**	**слабо дезактивируют (ЭАЗ)**

Заместители II рода – электроноакцепторные, дезактивирующие группы, *мета*-ориентанты:

$-C \equiv N$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-SO_3H$	-I, -M	умеренно дезактивируют
$-CF_3$, CCl_3	-I	сильно дезактивируют
$-NO_2$	-I, -M	сильно дезактивируют

Выводы:

1. В случае электрофильной атаки в орто- и пара-положения положительный заряд оказывается на атоме углерода, связанном с имеющимся в кольце заместителе. При атаке в мета-положение заряд на этот атом углерода не попадает.

2. Донорные заместители стабилизируют сигма-комплексы, образующиеся в результате электрофильной атаки в орто- и пара-положения. Акцепторные заместители напротив – в наибольшей степени дестабилизируют сигма-комплексы, образующиеся в результате атаки в орто- и пара-положения.

3. Предпочтительными направлениями электрофильной атаки в случае донорно-замещенных производных бензола являются орто- и пара-. В случае акцеторного заместителя атака преимущественно происходит в мета-положение.

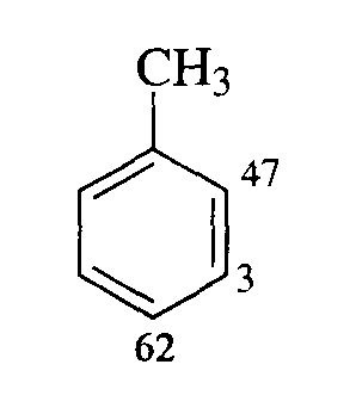
4. Донорные заместители повышают реакционную способность замещенных бензолов, акцепторные заместители – снижают.

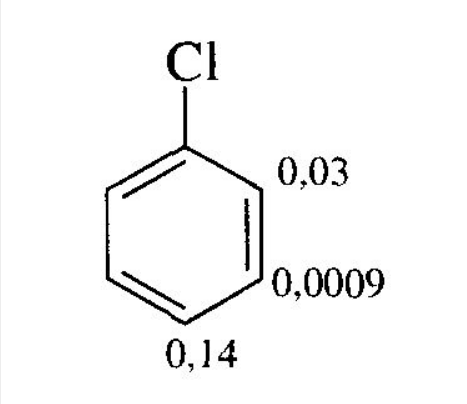
5. Донорные заместители – алкил (индуктивный эффект), фенил, гетероатомы, несущие неподеленную пару электронов (мезомерный эффект).

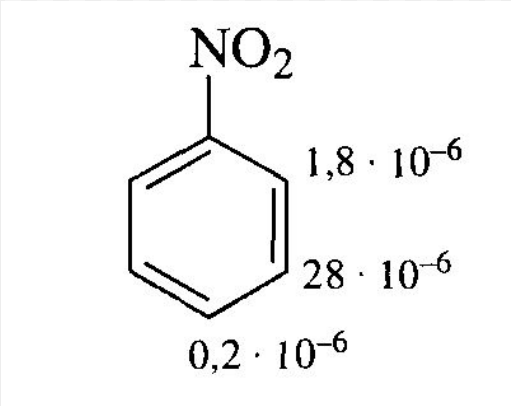
Факторы парциальных скоростей:

Определяет реакционную способность данного положения в замещенном бензоле C_6H_5X относительно любого положения в бензоле

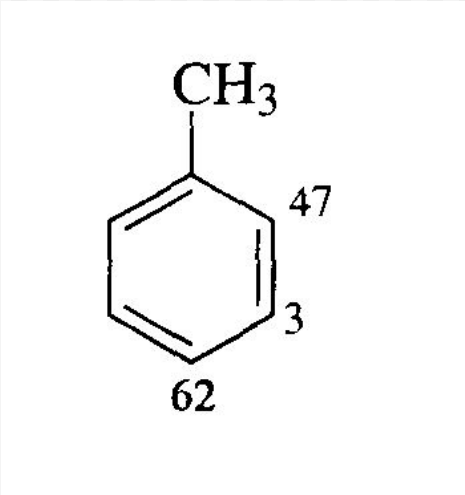
$$f_i = (\text{доля } i\text{-изомера}) \cdot \left(\frac{\text{число положений в бензоле}}{\text{число } i\text{-положений в } C_6H_5X} \right) \cdot k_{\text{отн}}^{C_6H_5X}$$

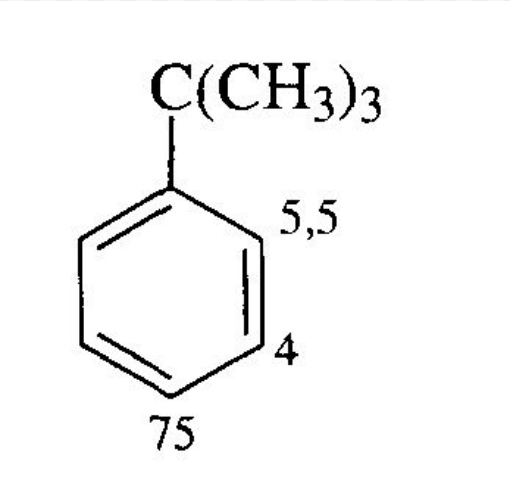






Пространственные эффекты:

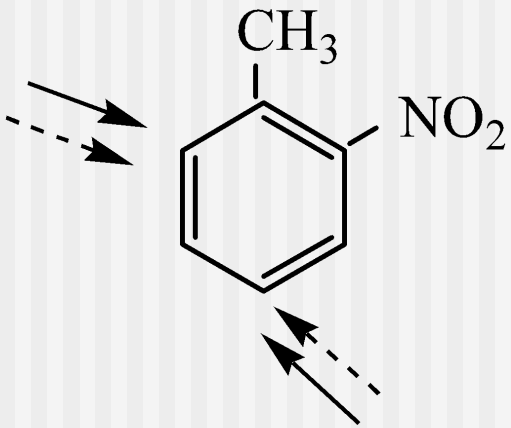




в любом замещенном бензоле атака в *орто*-положение будет затруднена в случае объемного заместителя (стерический фактор)

Правила ориентации в дизамещенных аренах:

Ориентирующее влияние заместителей **согласованное**, если заместители направляют электрофильный реагент в одни и те же положения кольца:



Несогласованная ориентация заместителей:

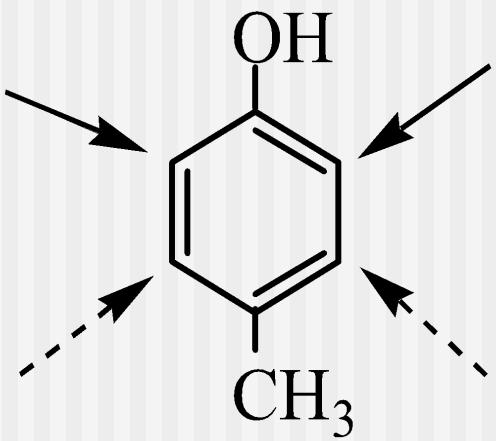
1. Орто-, пара-ориентанты доминируют над мета-ориентантами;

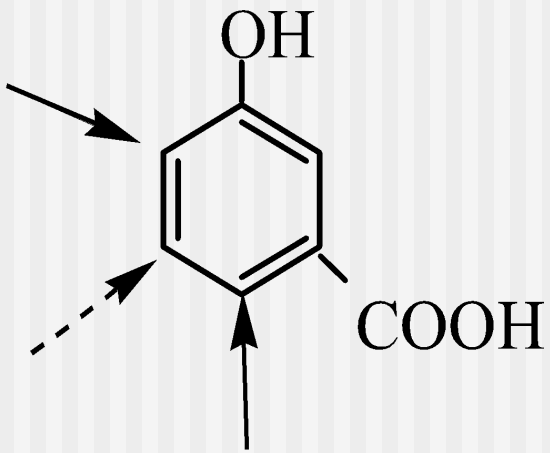
2. Все активирующие *орто*- и *пара*-ориентанты доминируют над галогенами;

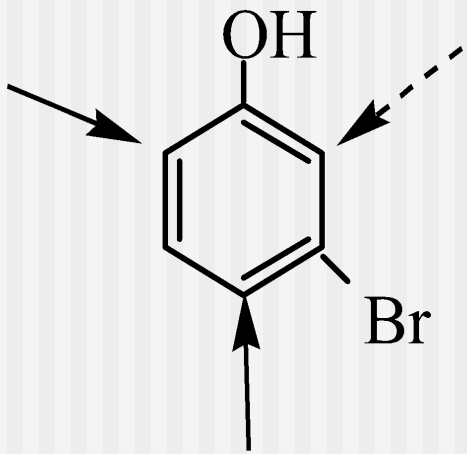
3. Сильно и умеренно активирующие *орто*- и *пара*-ориентанты доминируют над умеренно активирующими;

4. Атакующий электрфил, как правило, не замещает водород в кольце между двумя заместителями, находящимися в *мета* – положении относительно друг друга (стерические препятствия);

Примеры несогласованного ориентирования:







Реакции электрофильного замещения, которые могут протекать только с ароматическими субстратами, не менее реакционноспособными, чем хлорбензол:

1. Реакции **Фриделя-Крафтса** (алкилирование, ацилирование)

2. Реакции с карбокатионами, генерируемыми тем или иным способом

3. Реакции формилирования **(Гаттермана-Адамса и Гаттермана-Коха)**

Реакции нитрования, сульфирования, хлорирования и бромирования

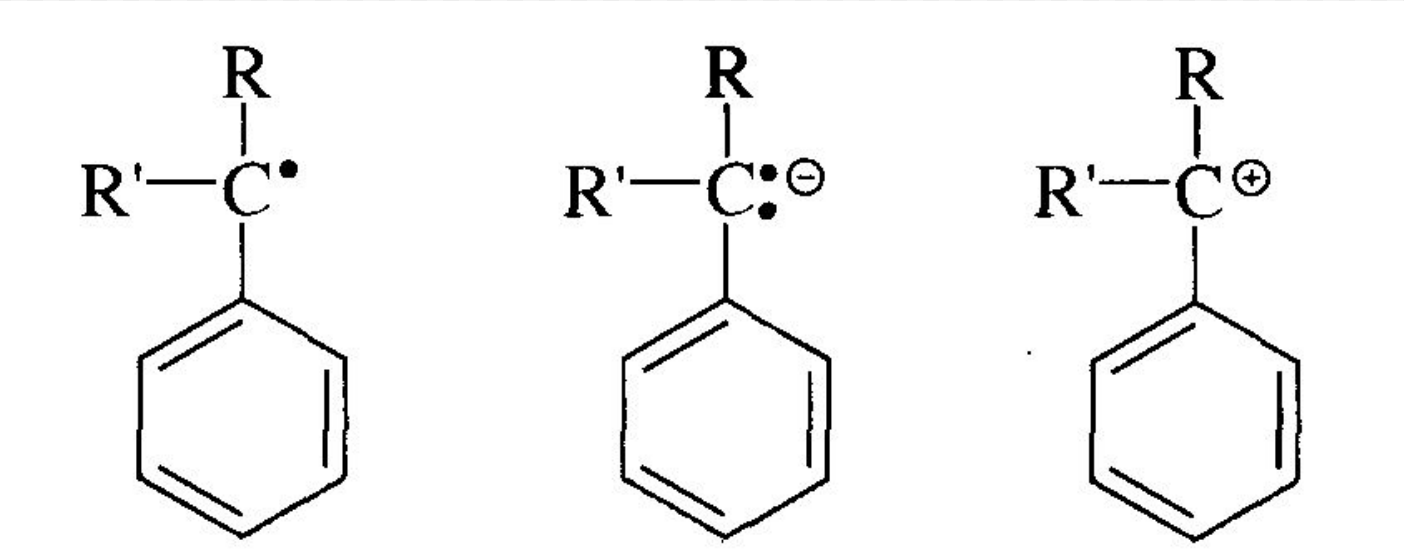
могут происходить с практически любыми ароматическими субстратами

Вывод:

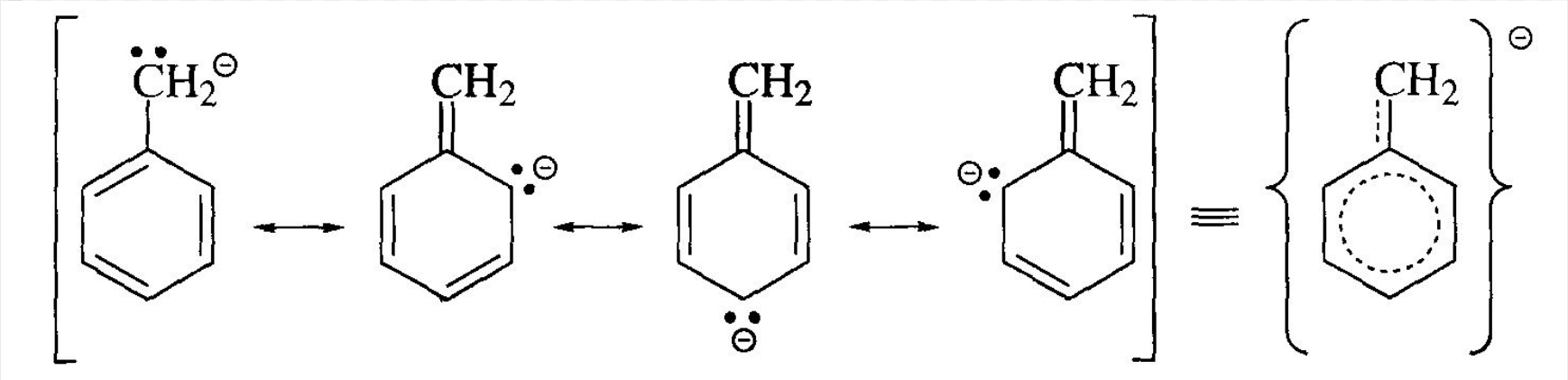
1. Практически сложно провести селективно реакцию алкилирования (реакционная способность продукта выше, чем у исходного бензола)

2. Реакции ацилирования и формилирования могут приводить только к продуктам монозамещения (реакционная способность продукта гораздо ниже, чем у исходного бензола)

Алкилбензолы

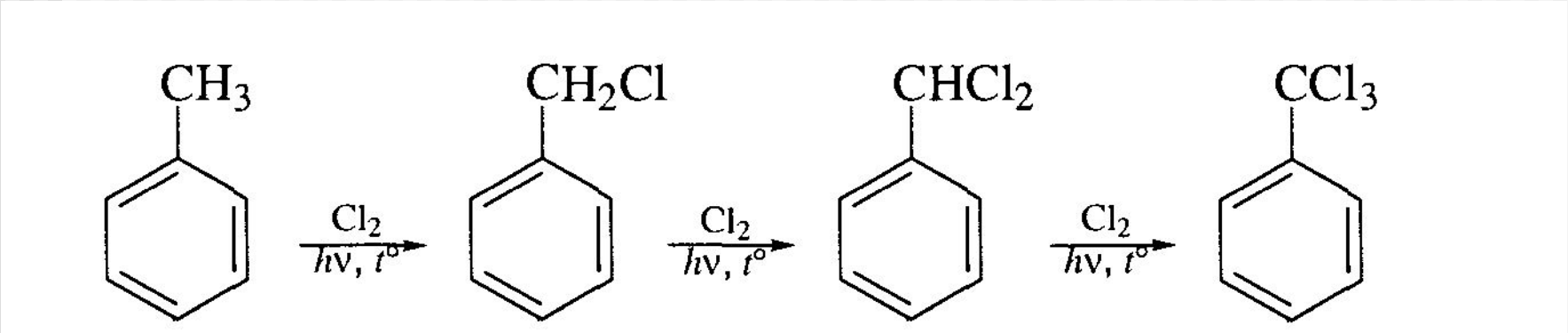


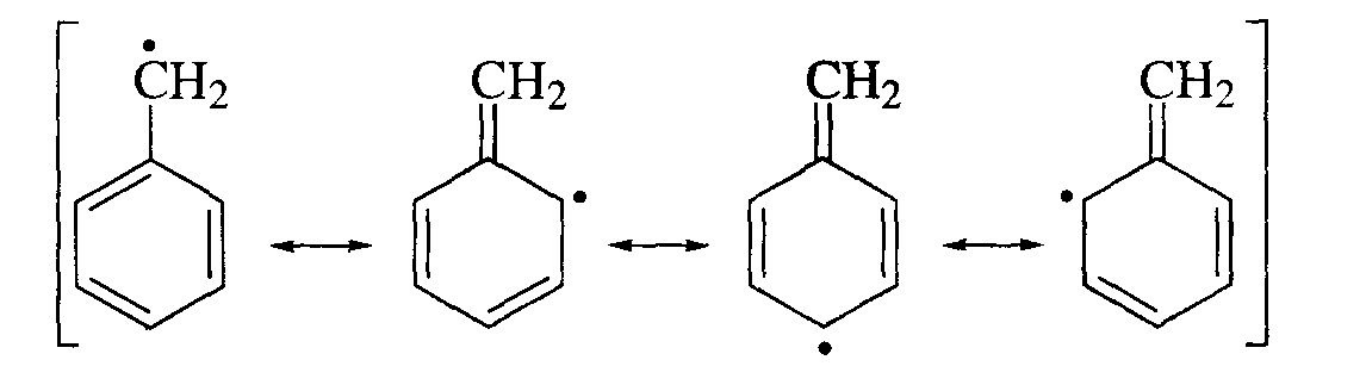
Кислотность



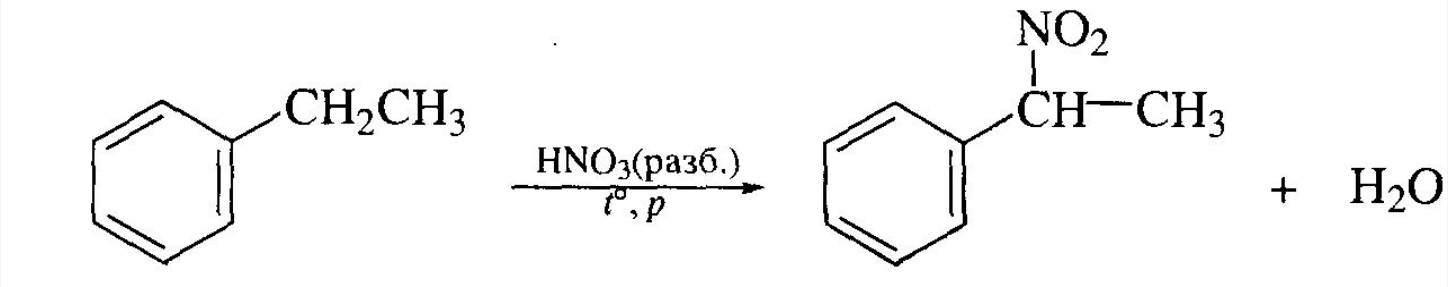
$$(C_6H_5)_2CH_2 + NaNH_2 \rightleftharpoons (C_6H_5)_2\overset{\ominus}{C}HNa^{\oplus} + NH_3$$

Радикальные реакции
Галогенирование



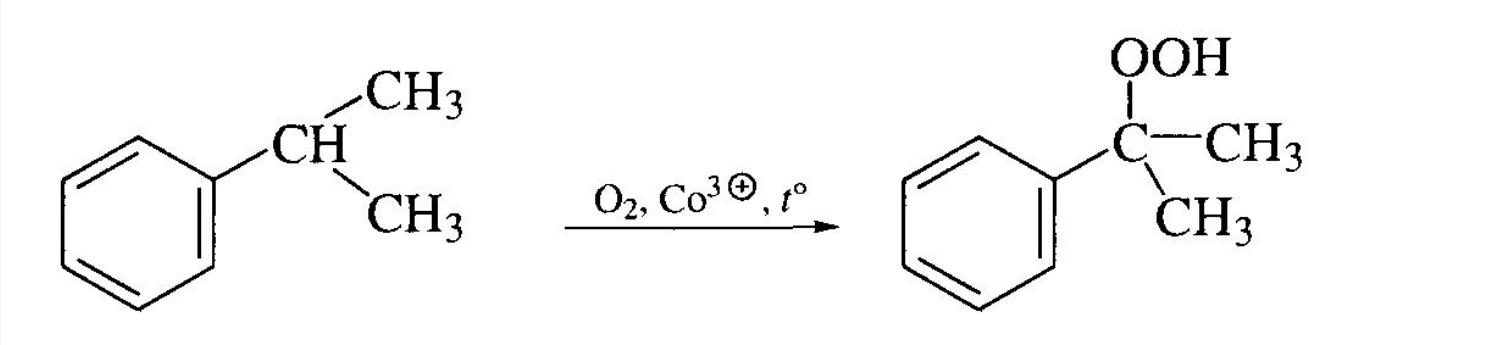


Нитрование

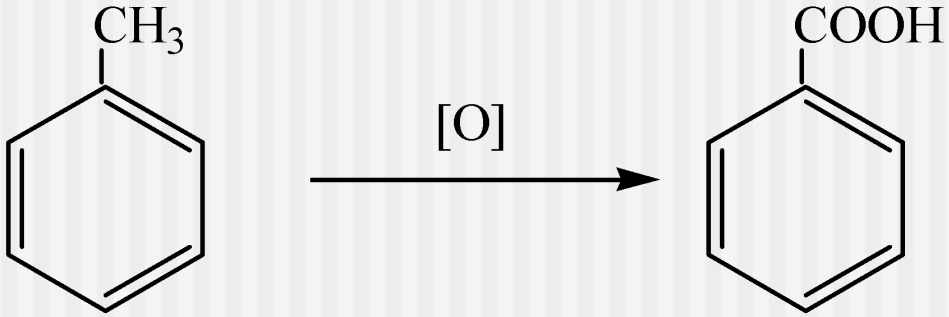


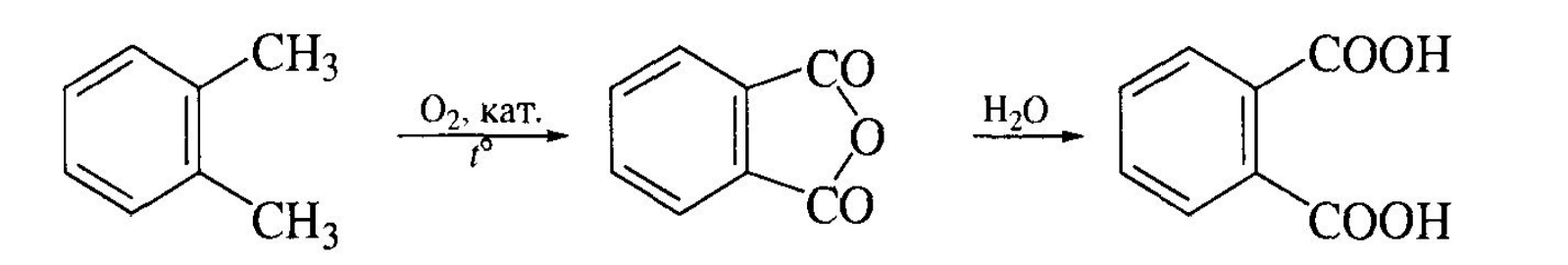
Окисление алкилбензолов и бензола

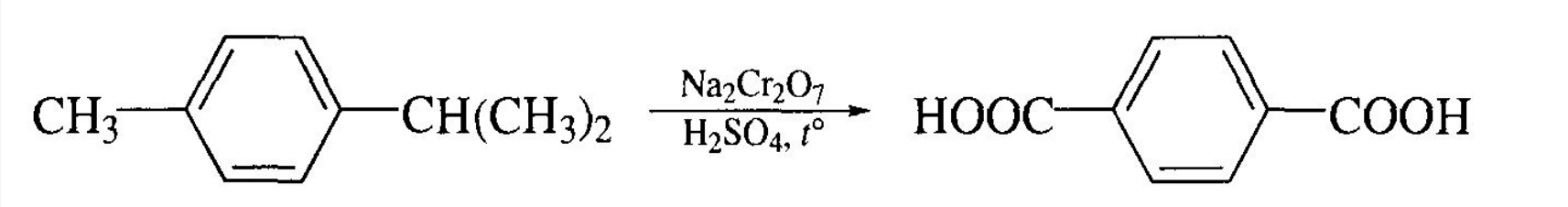
Мягкое окисление (радикальная реакция):



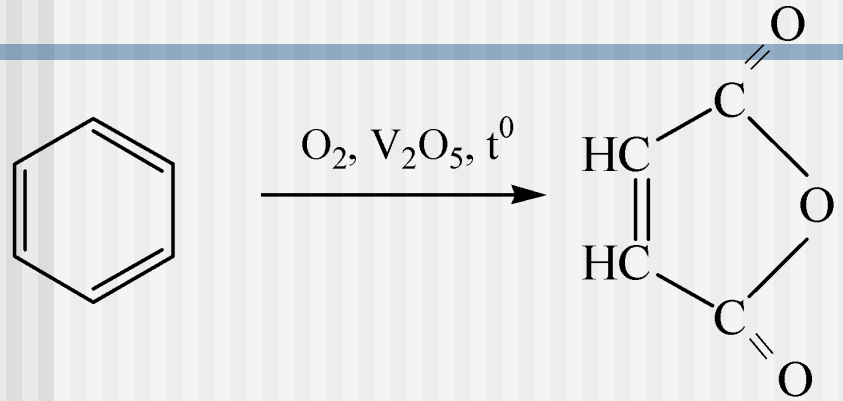
Жесткое окисление:



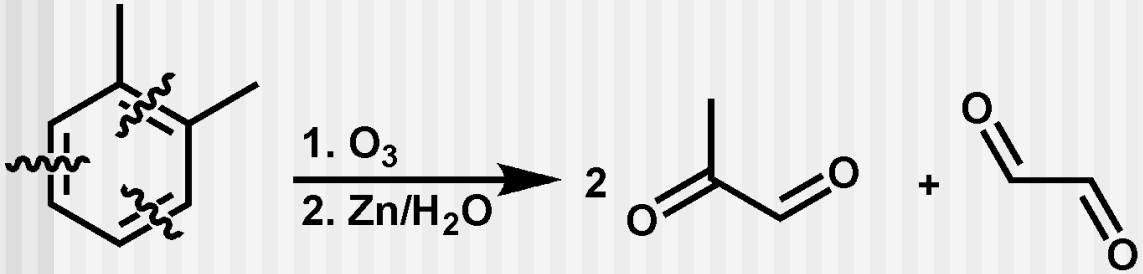

CH3
CH3
O2, кат.
t°
CO
O
CO
H2O
COOH
COOH

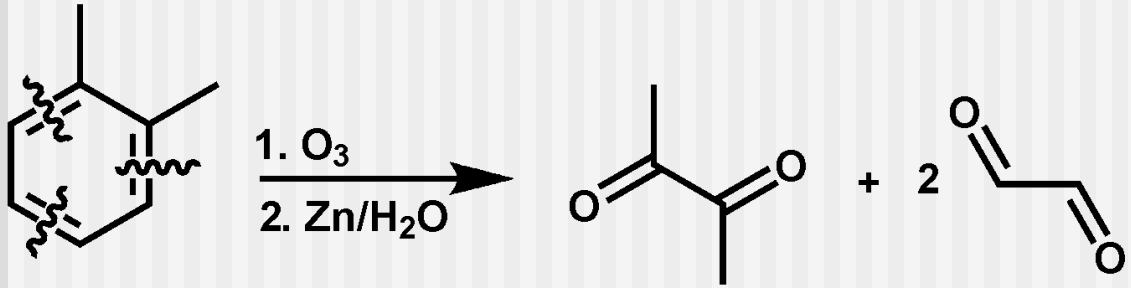

CH3
CH(CH3)2
Na2Cr2O7
H2SO4, t°
HOOC
COOH

Окисление бензола

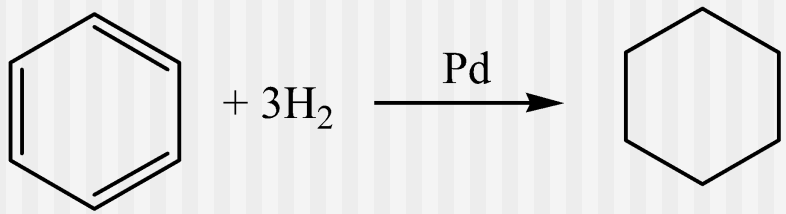


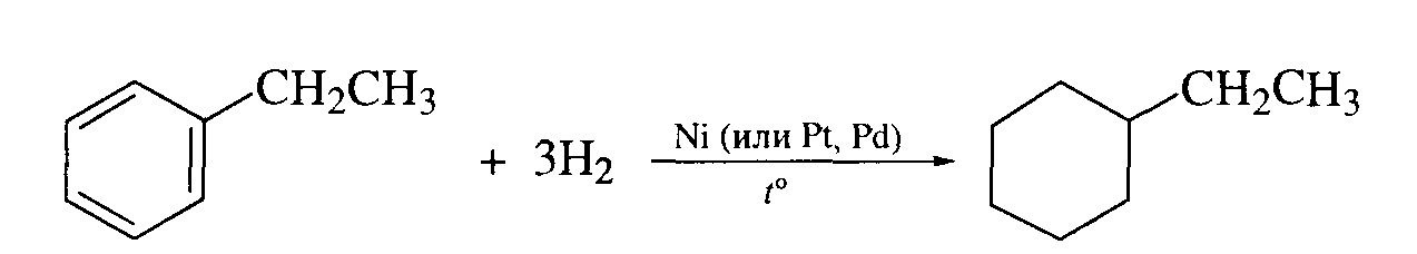
Озонирование



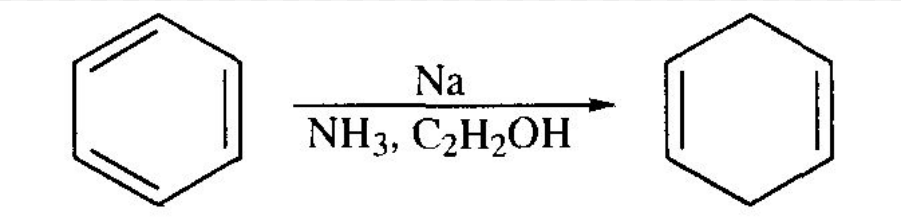


Реакции восстановления

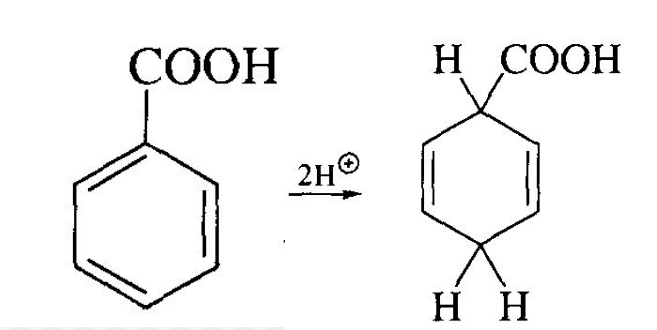




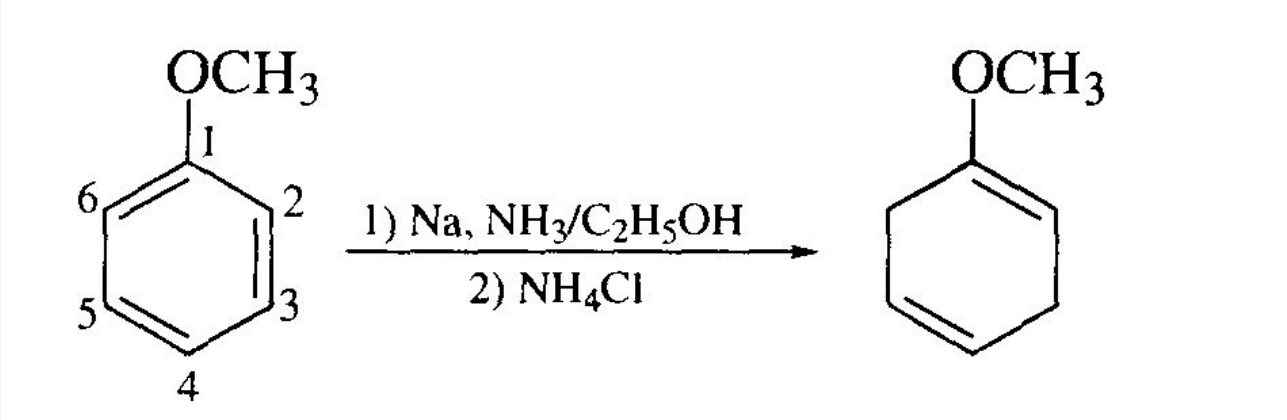
Восстановление по Берчу



Производные бензола содержащие ЭАЗ присоединяют протон в 1 и 4 положение:



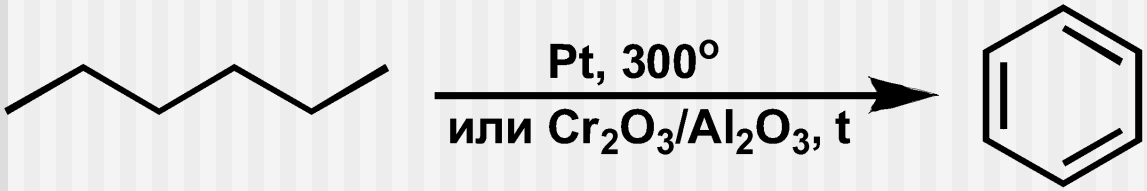
Производные бензола содержащие ЭДЗ присоединяют протон в 2 и 5 или 3 и 6 положение:



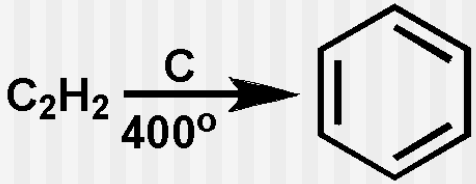
Получение бензола и его алкилпроизводных:

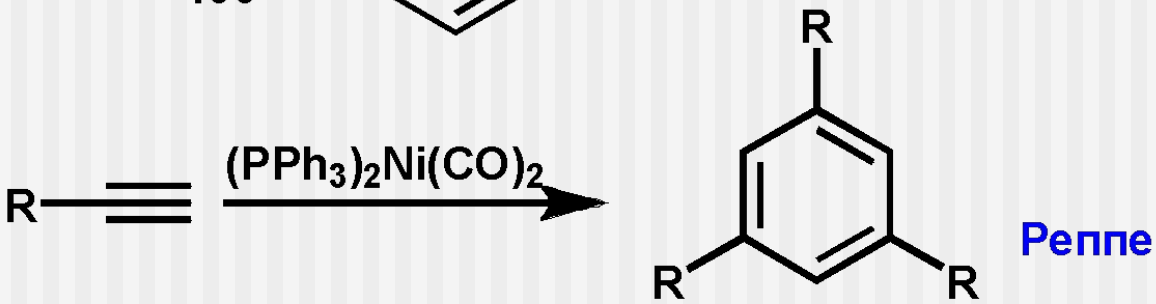
1. Выделение из каменноугольной смолы после коксования угля

2. Прямая перегонка нефти или крекинг нефти (нефтепродуктов)

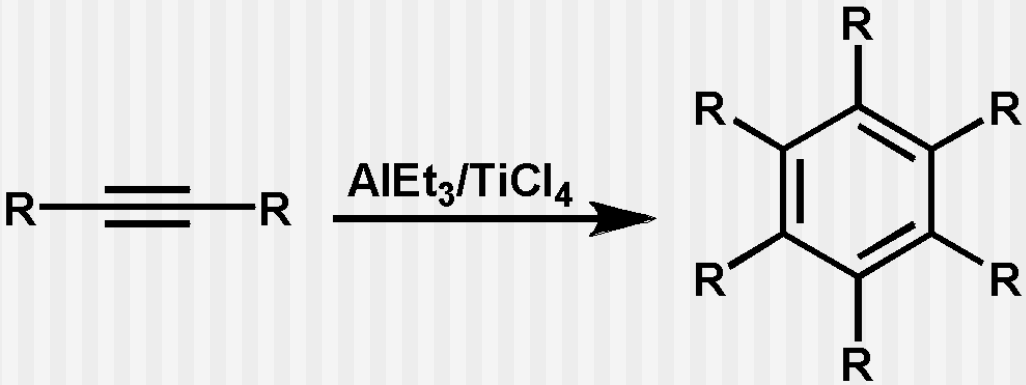


3. Синтез из алкинов



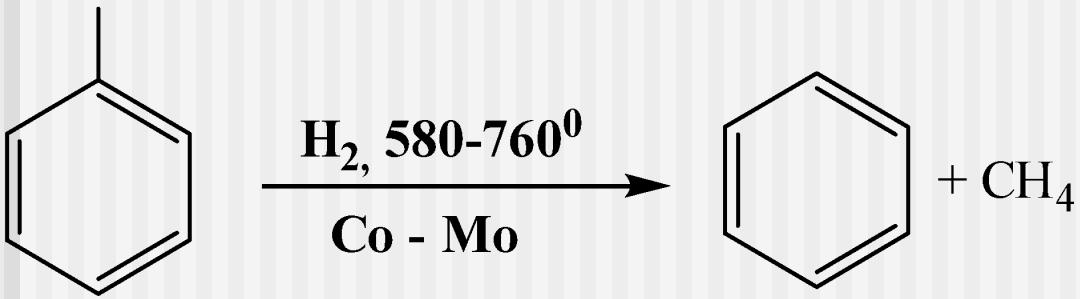


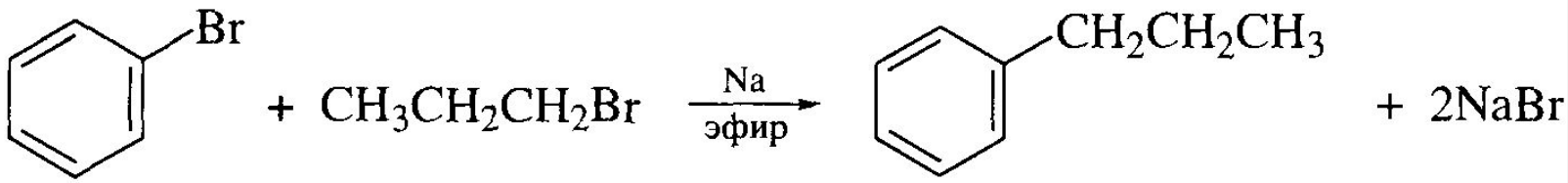
Реппе



Циглер

4. Гидродезалкилирование



5. Алкилирование

6. Реакция Вюрца-Фиттига