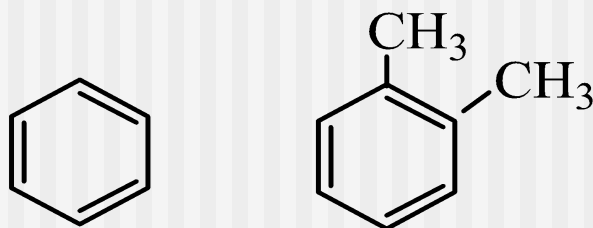


Ароматические углеводороды

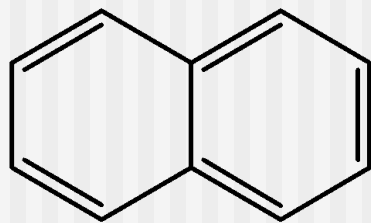
Циклические соединения, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах

По числу бензольных колец в молекуле
арены подразделяются :

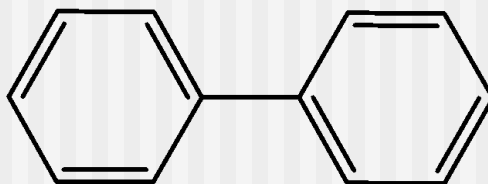
моноядерные



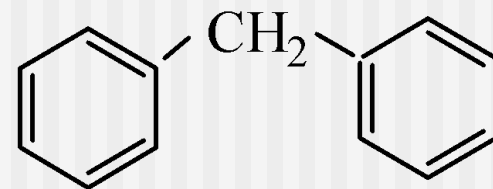
многоядерные



нафталин

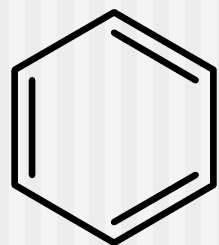


бифенил

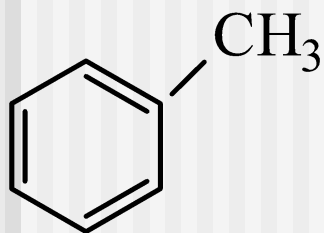


дифенилметан

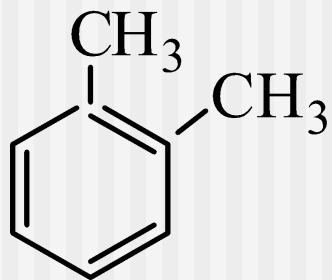
Номенклатура моноядерных аренов



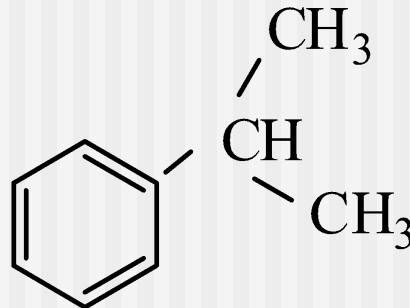
бензол



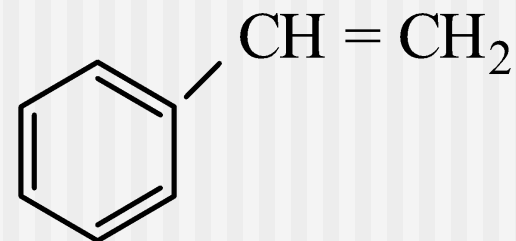
толуол



ксилол



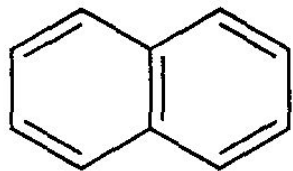
кумол



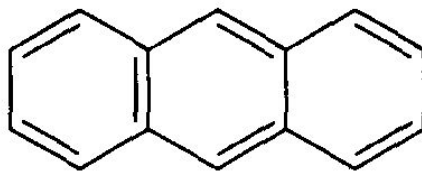
стирол

Номенклатура многоядерных аренов

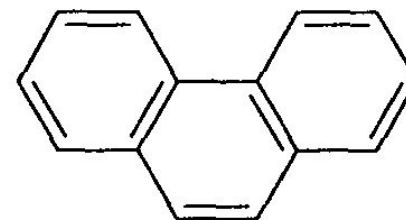
Конденсированные бензоидные углеводороды



нафталин

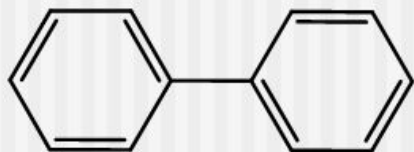


антрацен

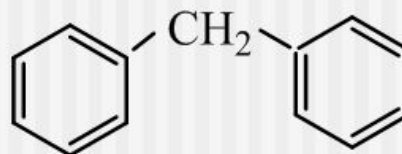


фенантрен

Неконденсированные бензоидные углеводороды



бифенил



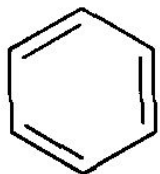
дифенилметан

Бензол

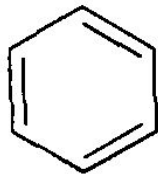
Э. Митчерлих , 1834 г



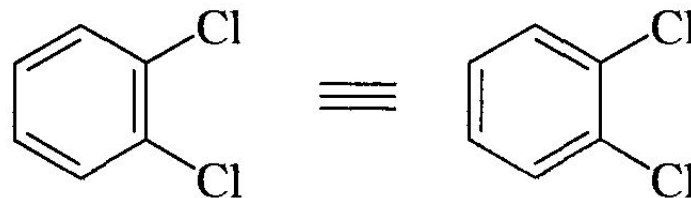
Кеккуле, 1865 г



1

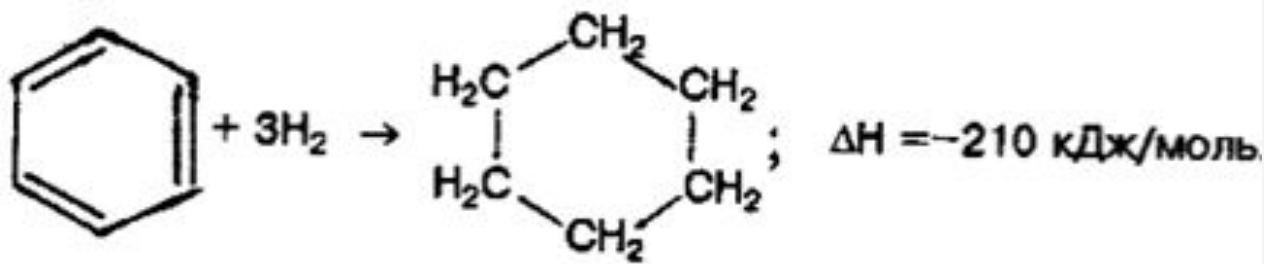
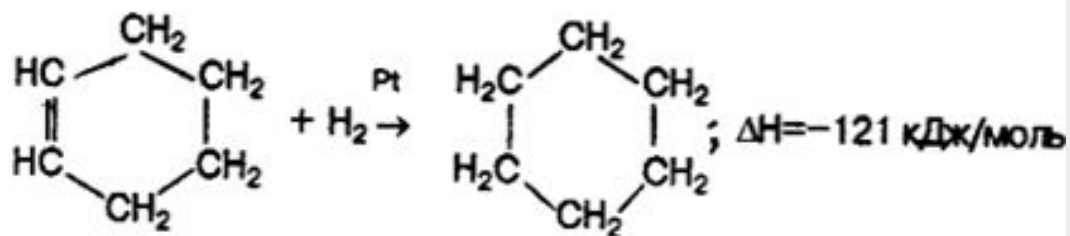


2



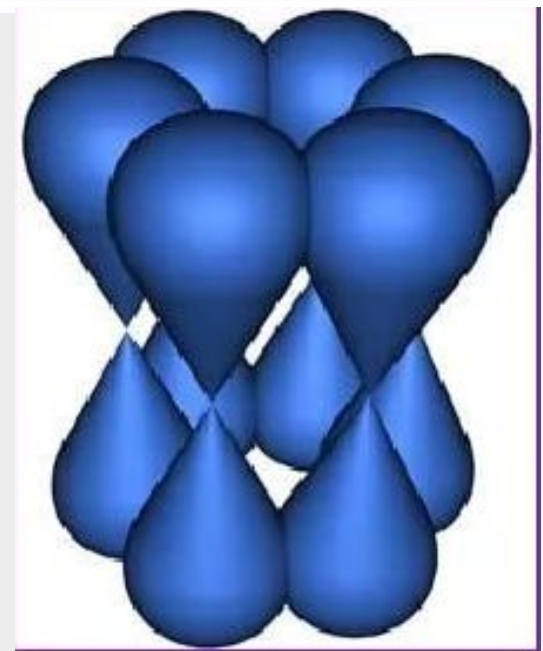
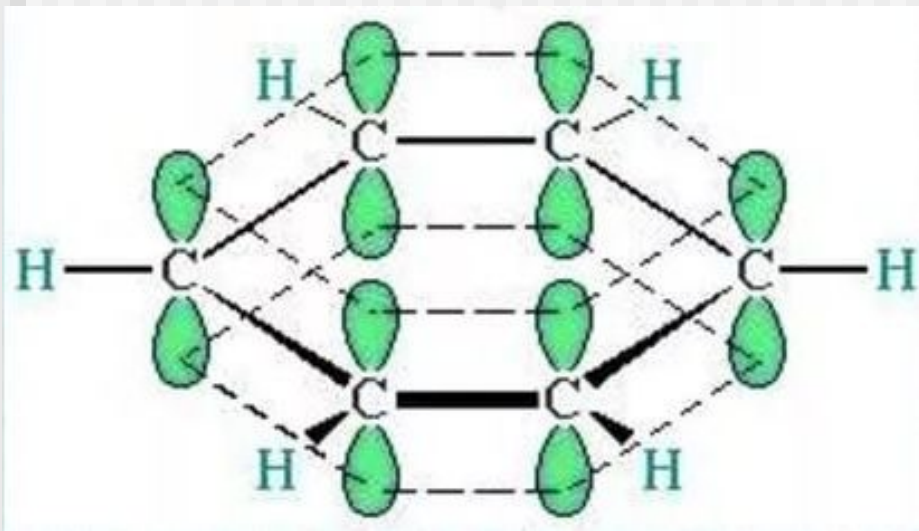
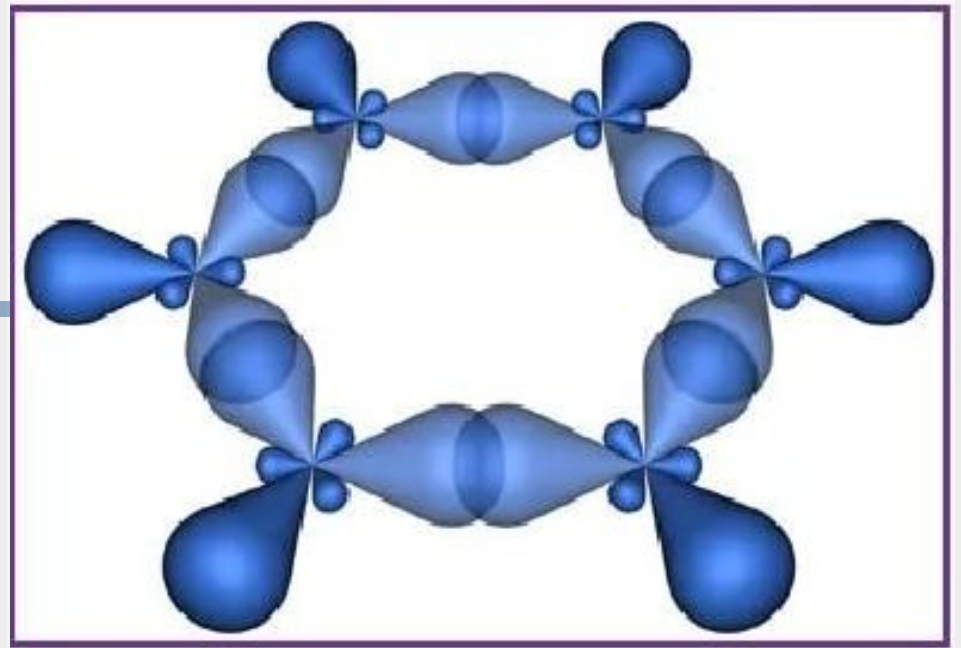
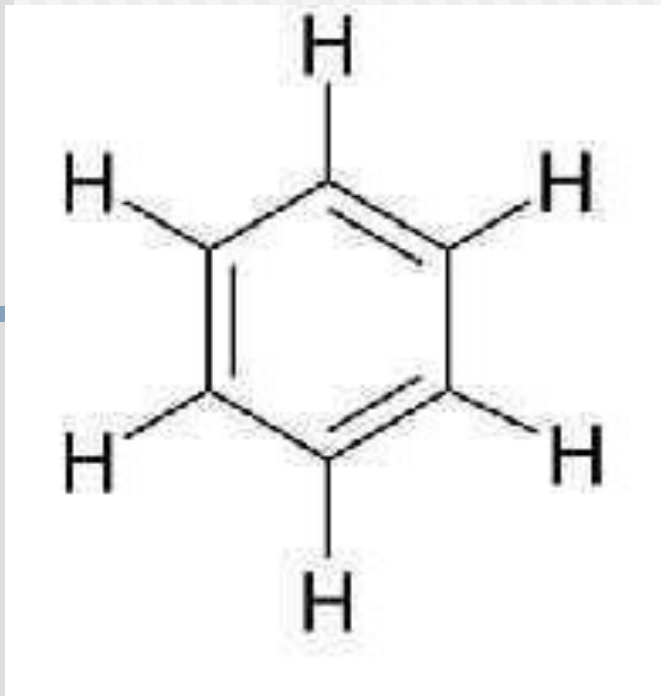
Ароматичность

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



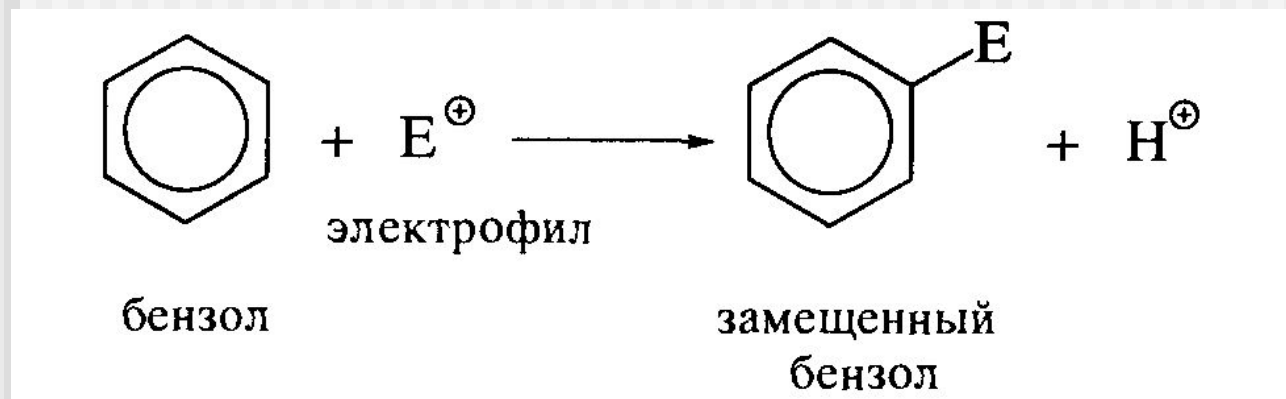
Соединение обладает **ароматичностью**, если оно имеет:

-
- 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)



Электрофильное замещение в ароматическом ряду:

Схема реакций электрофильного замещения:

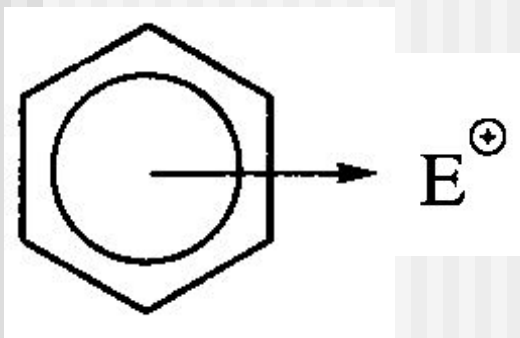


Механизм реакций электрофильного ароматического замещения:

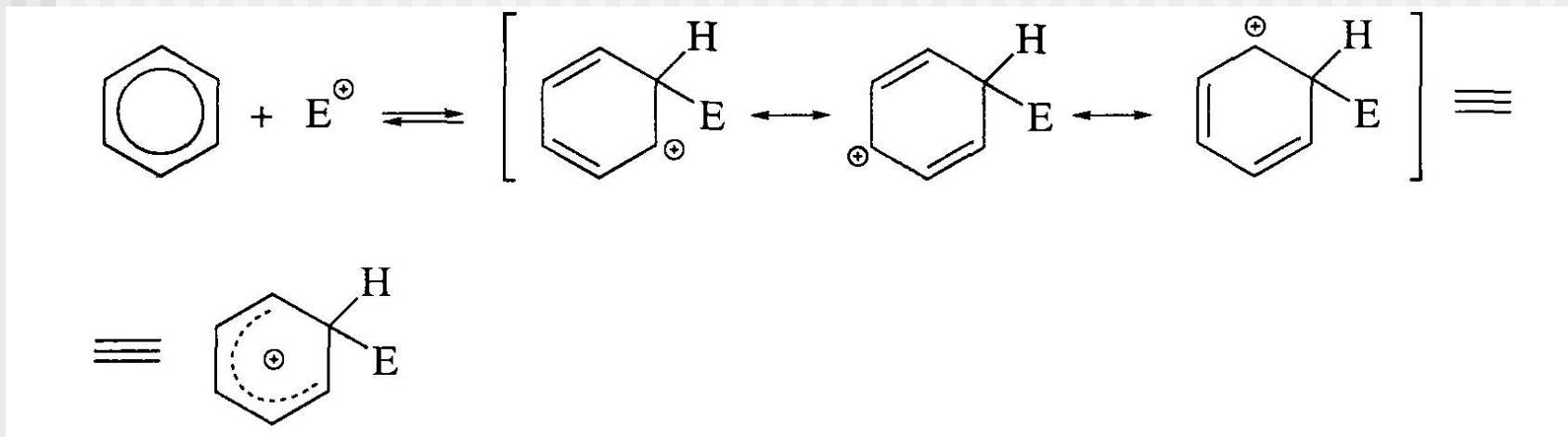
Стадия 1- образование электрофильного агента



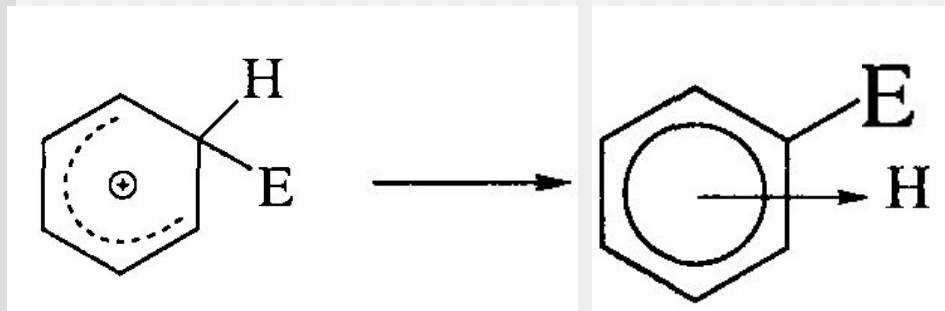
Стадия 2- образование π -комплекса 1



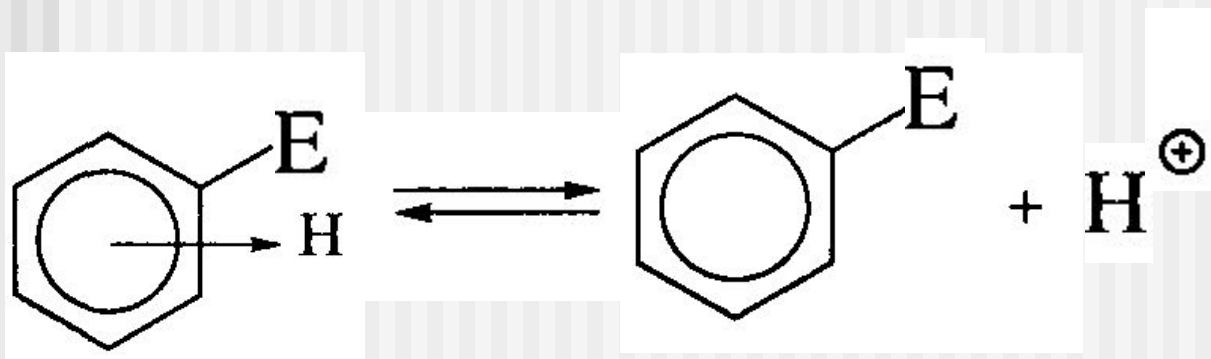
Стадия 3 - образование σ -комплекса (лимитирующая стадия)



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

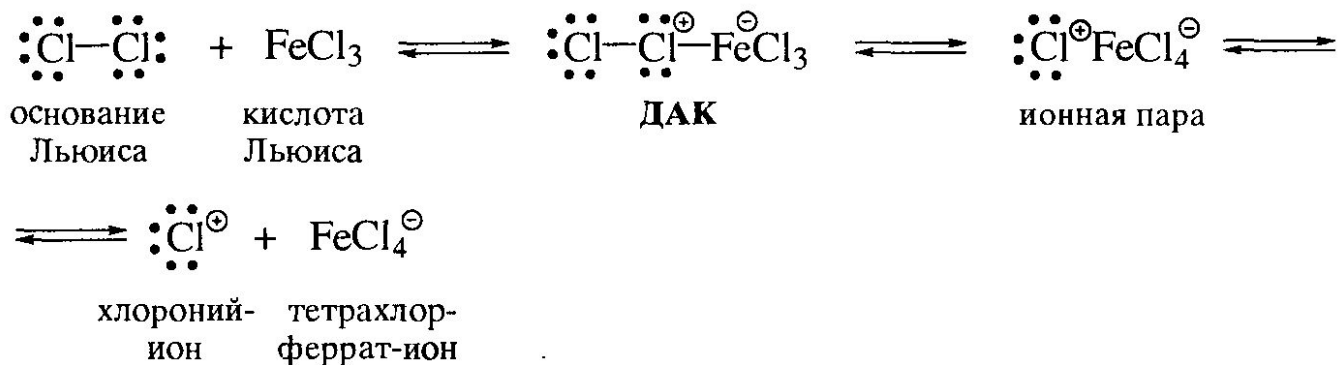
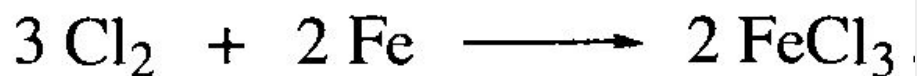
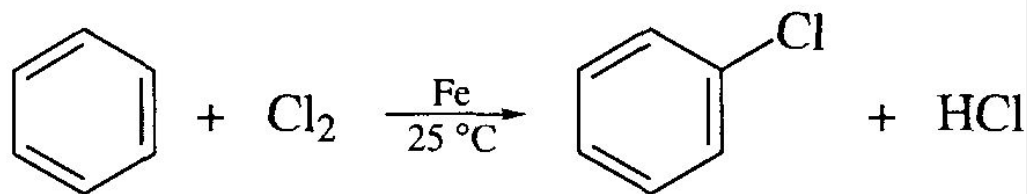


Стадия 5 – диссоциация π -комплекса 2 с образованием продукта замещения

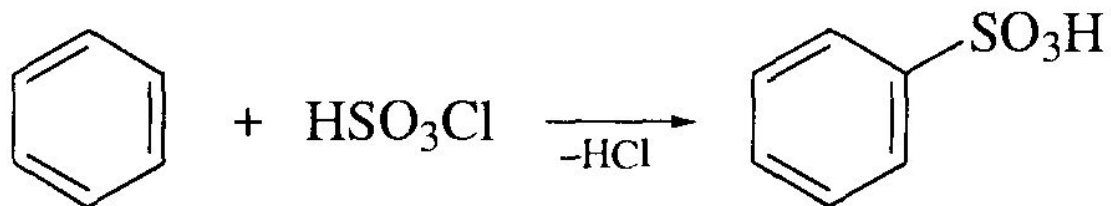
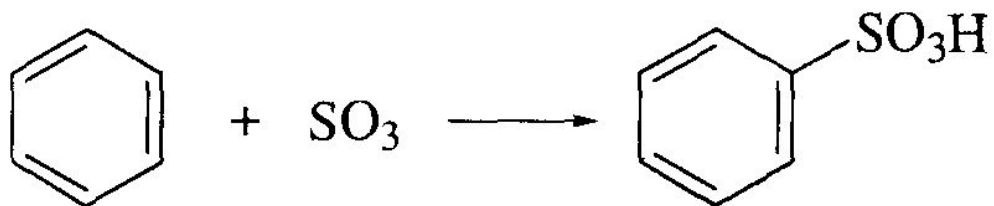
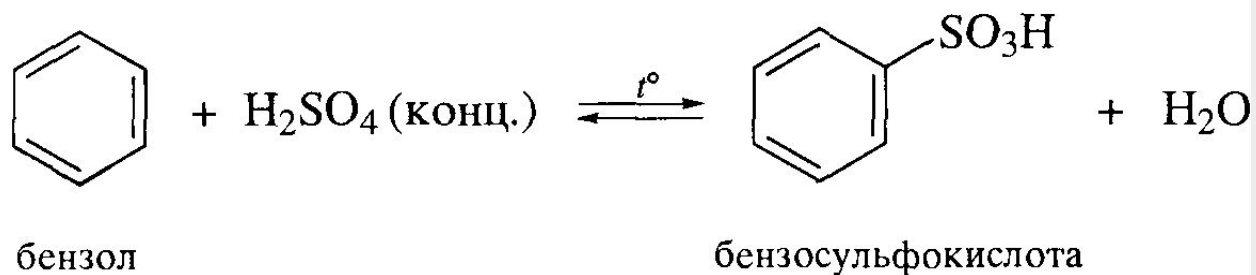


Реакции электрофильного ароматического замещения

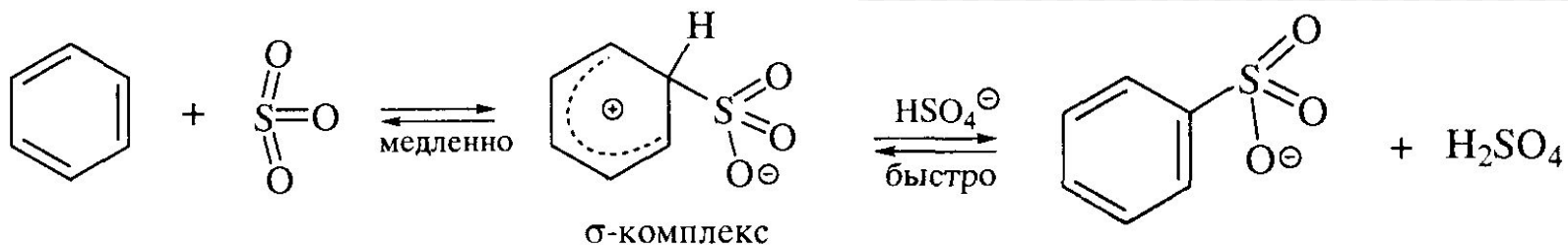
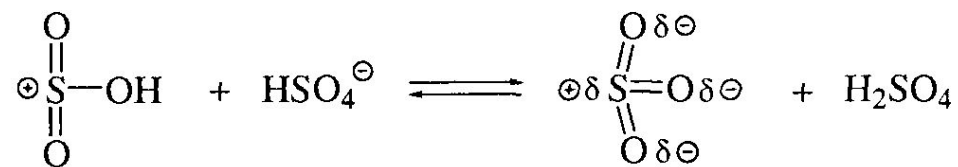
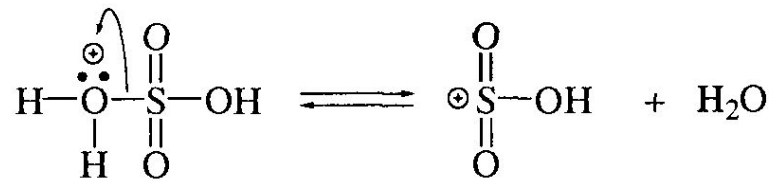
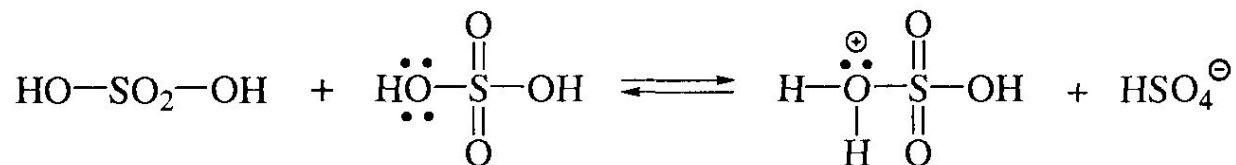
1. Галогенирование бензола



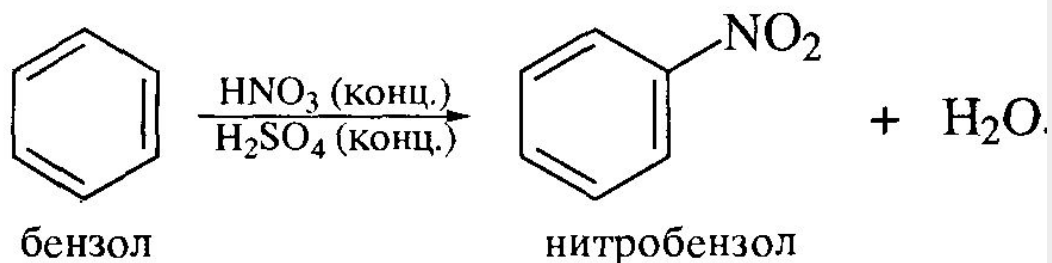
Сульфирование бензола



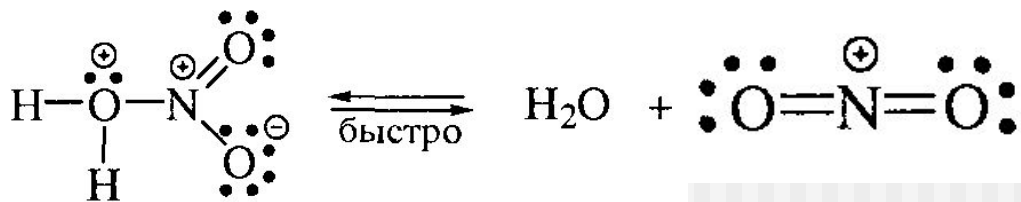
Стадия 1 – образование электрофильного реагента



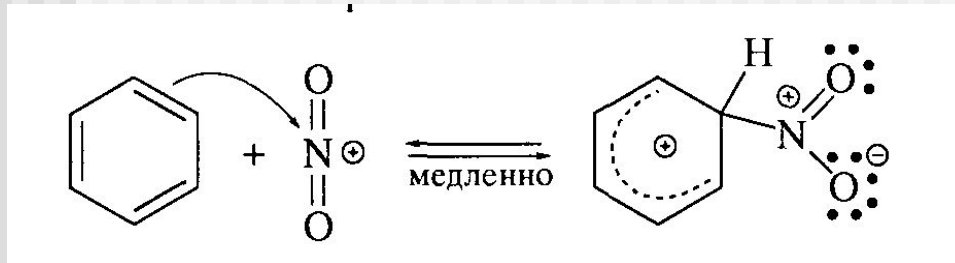
Нитрование бензола



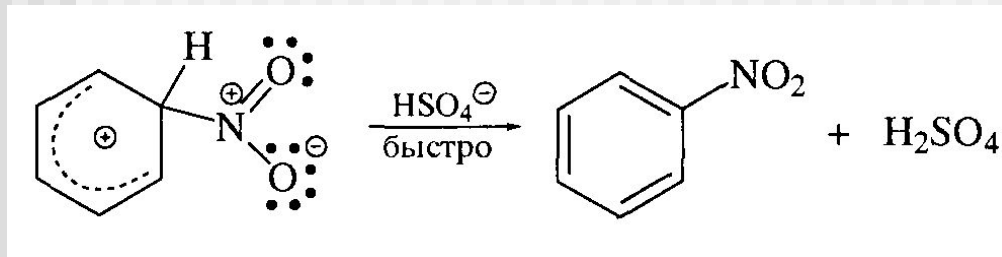
Стадия 1 – образование электрофильного реагента



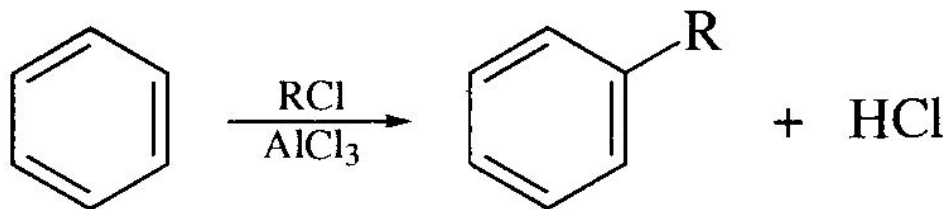
Стадия 2 - образование σ -комплекса (лимитирующая стадия)



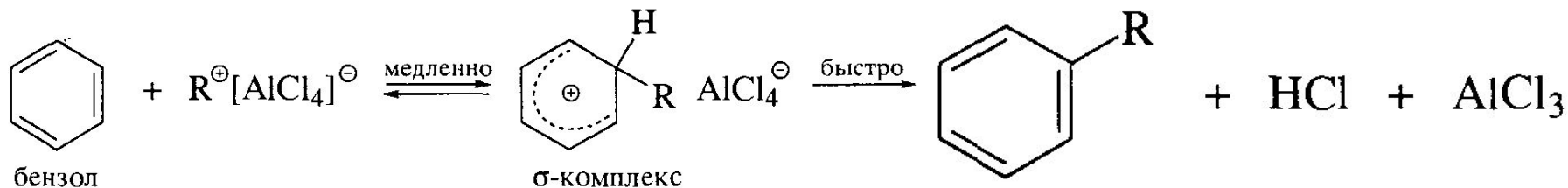
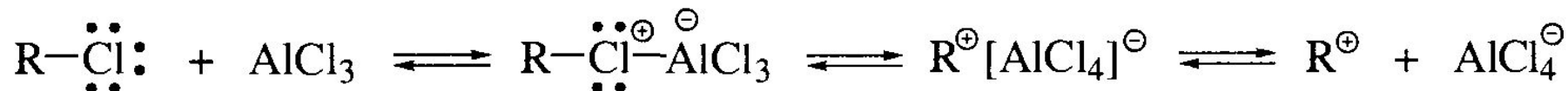
Стадия 3 – выброс протона с образованием продукта замещения

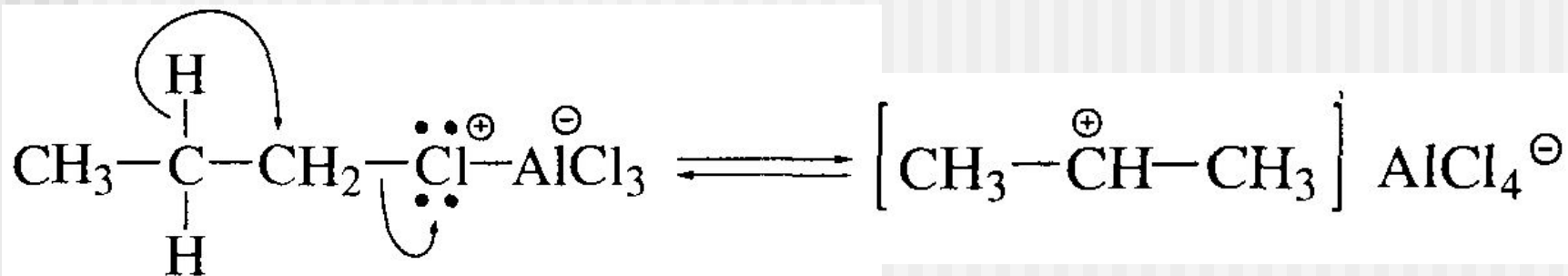
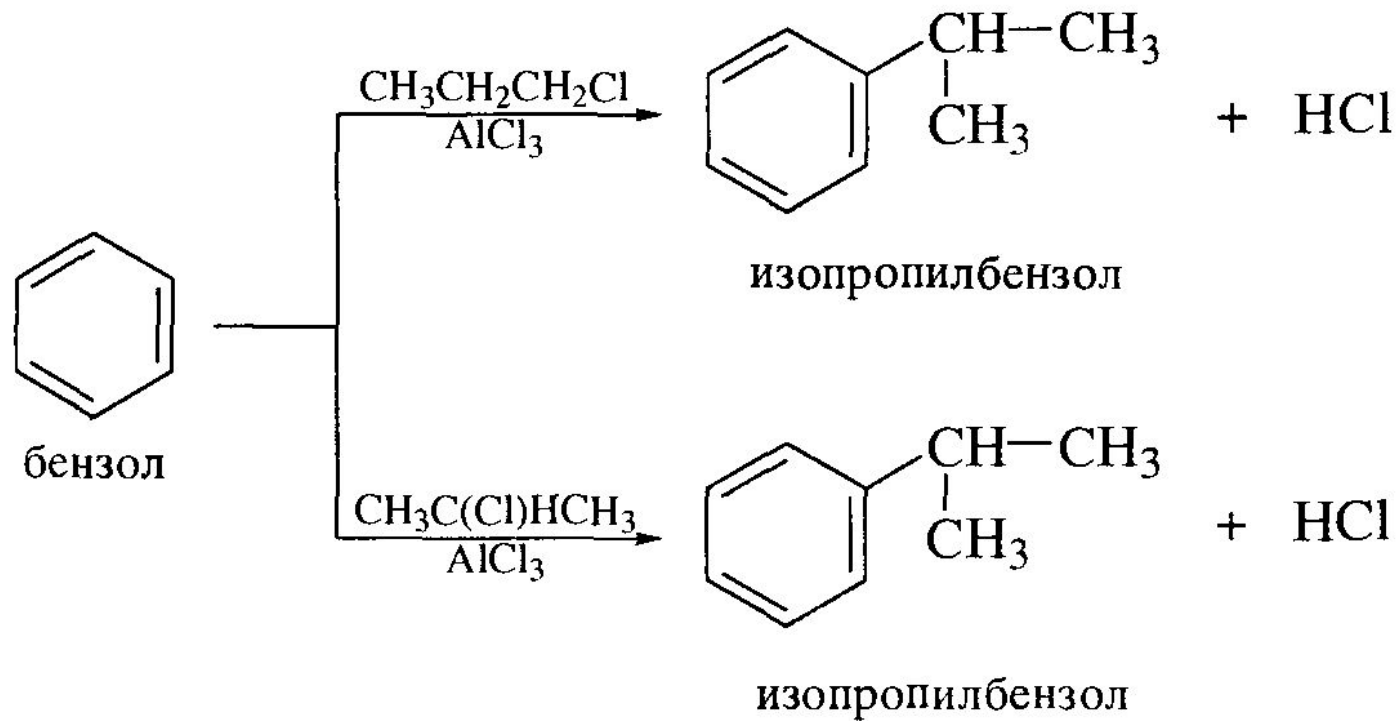


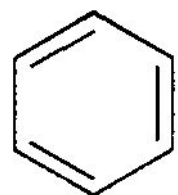
Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



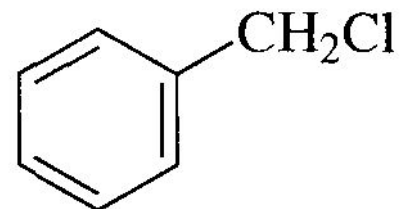
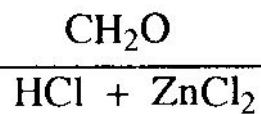
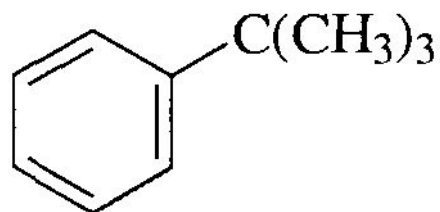
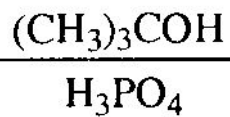
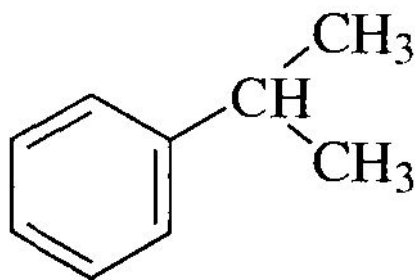
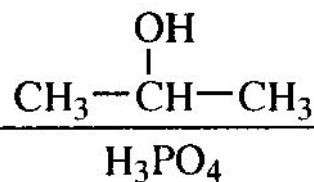
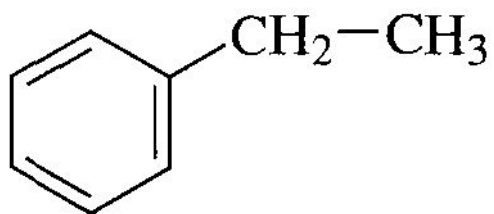
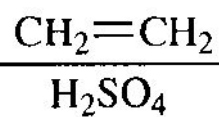
Стадия 1 – образование электрофильного реагента



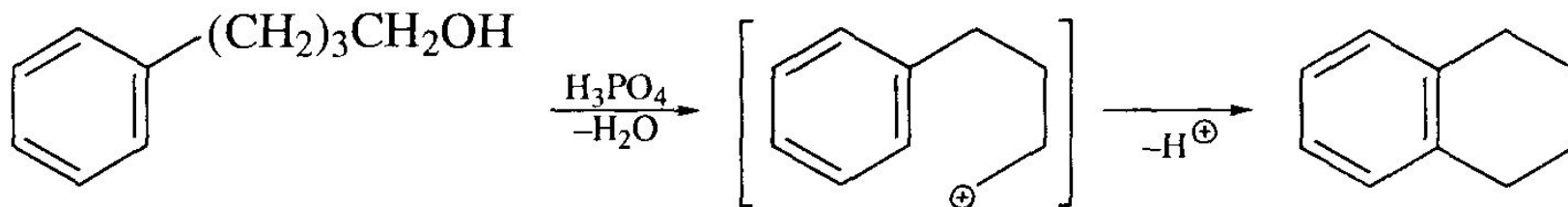




бензол

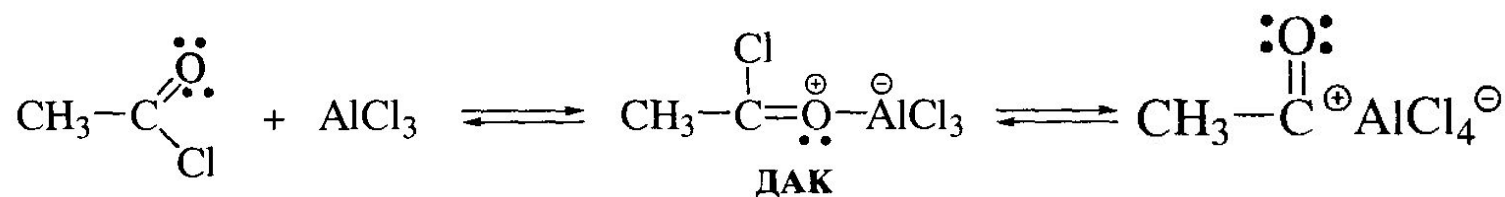


Внутримолекулярное алкилирование по Фриделю-Крафтсу

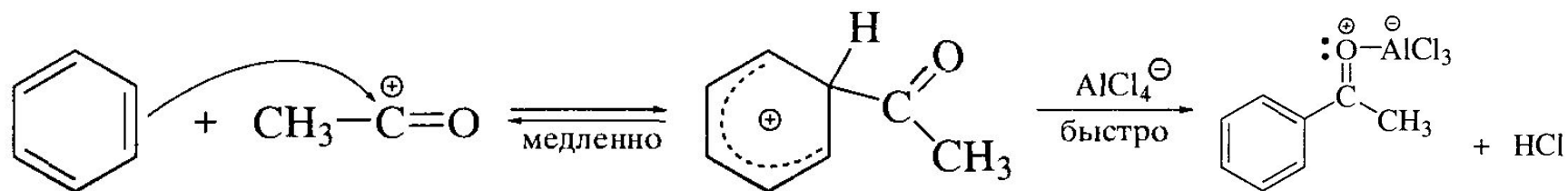


Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

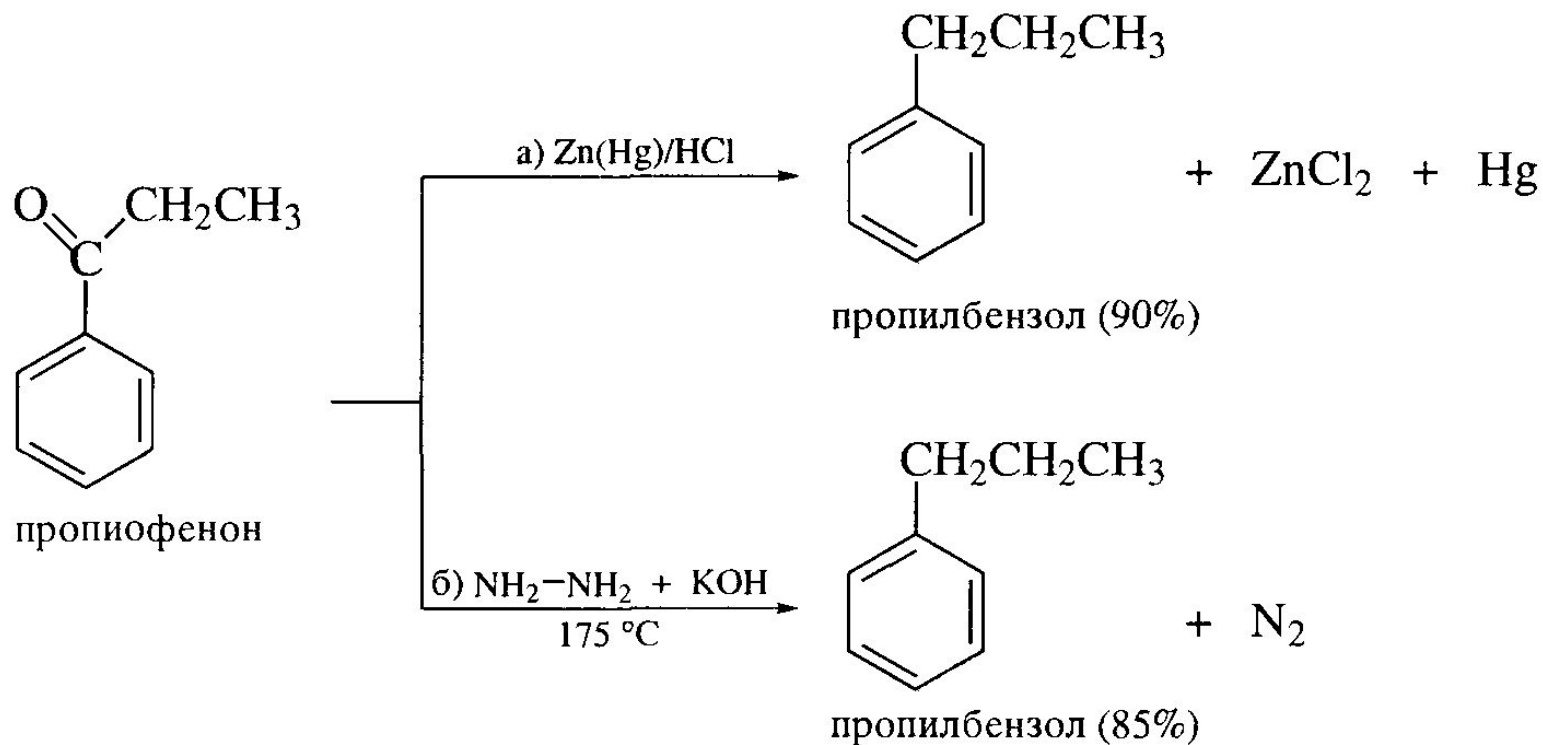
Стадия 1 – образование электрофильного реагента



Стадия 2 и 3



Восстановление алкил-ароматических кетонов



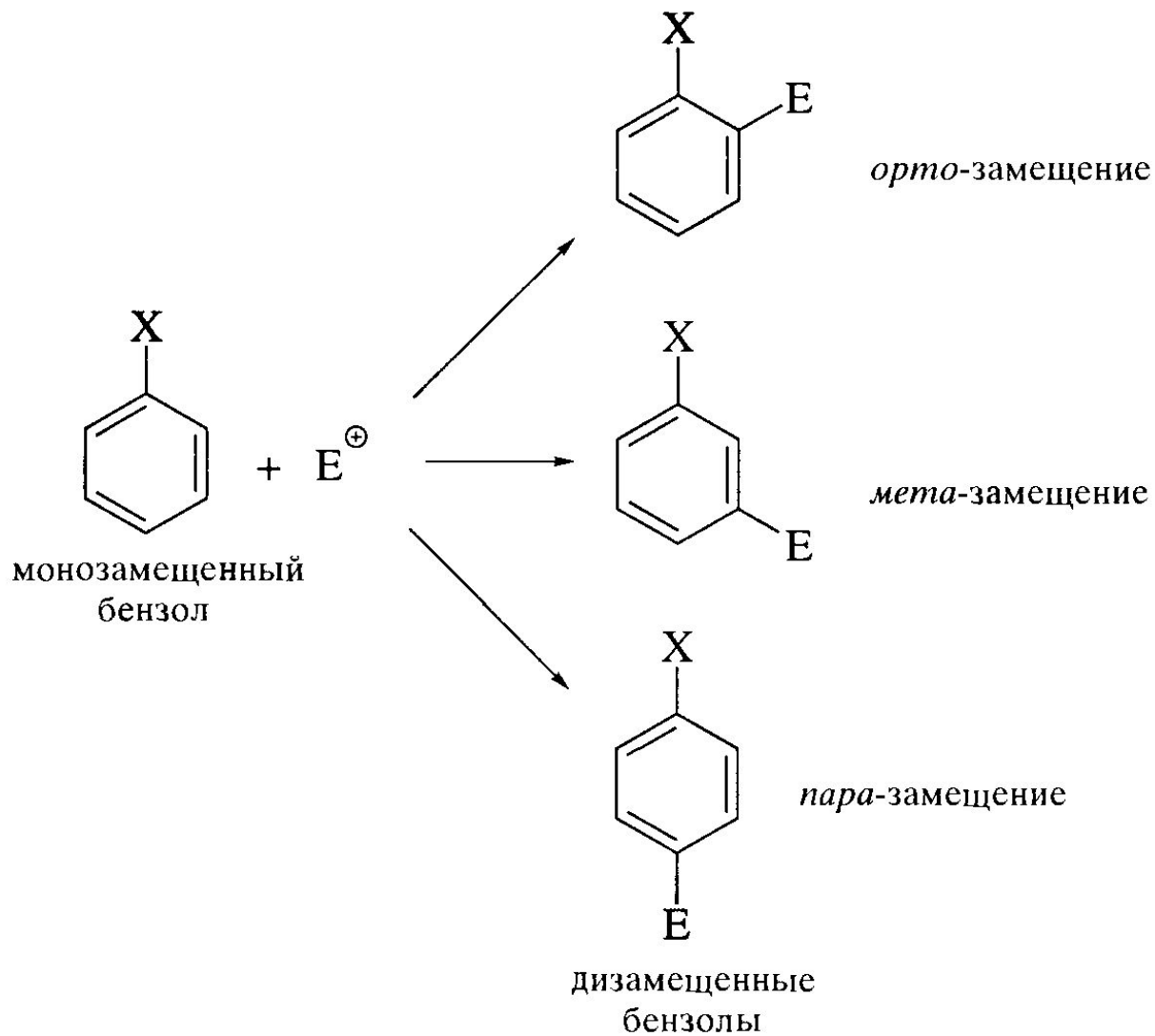
Синтез ароматических альдегидов реакция Гаттермана-Коха

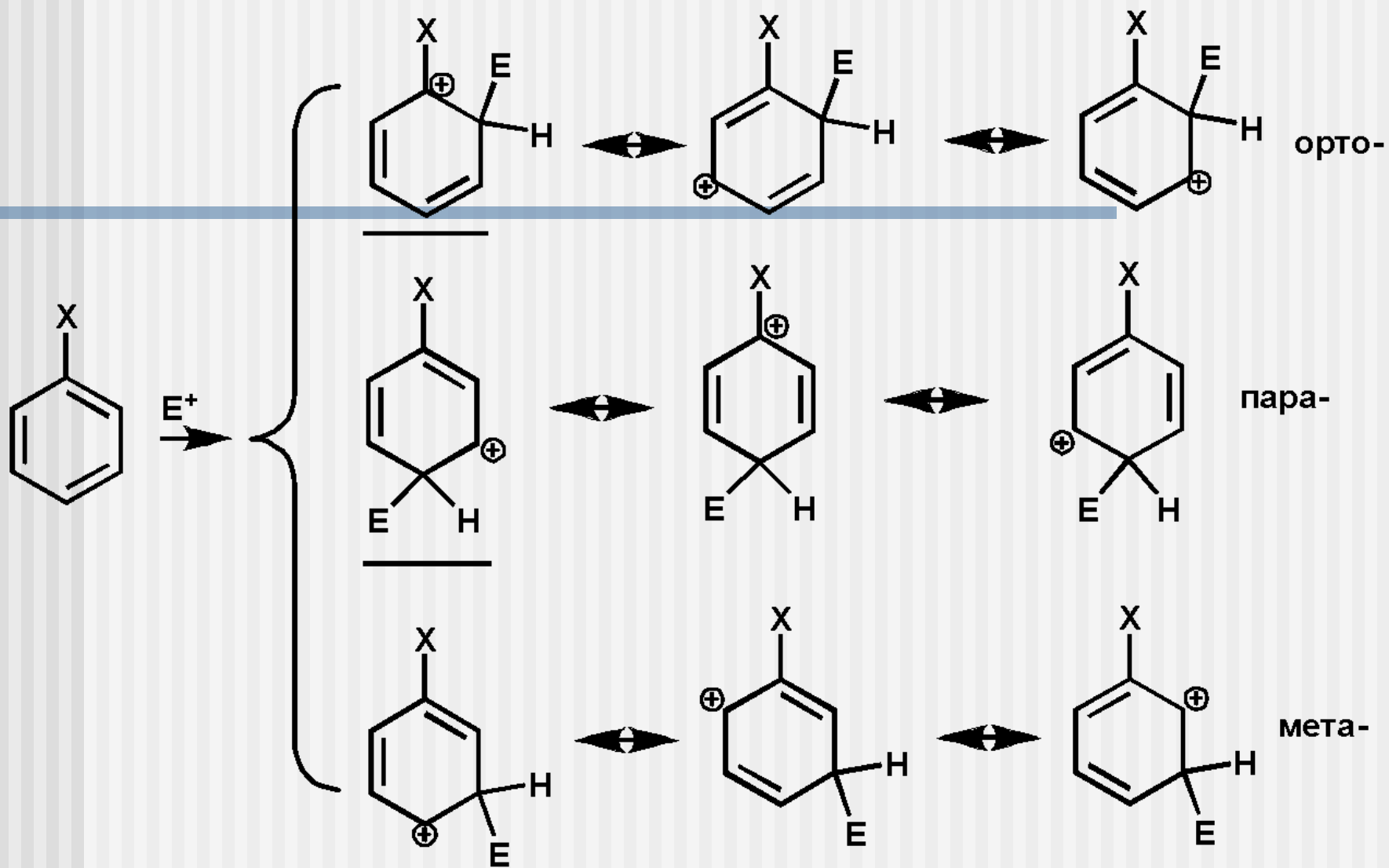


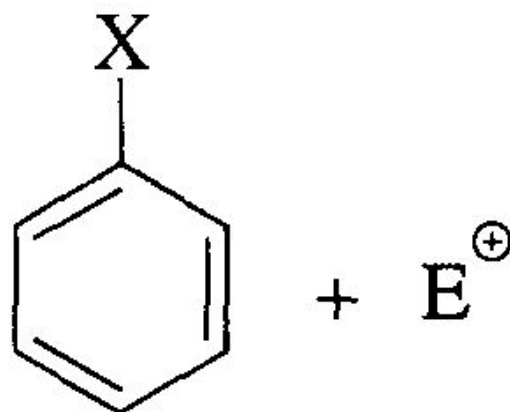
реакция Гаттермана-Адамса



Реакции производных бензола с электрофилами







X	Выход изомерных нитросоединений, %			$k_{отн}$
	<i>орто-</i>	<i>мета-</i>	<i>пара-</i>	
CH ₃	58	4	38	24
Cl	30	Следы	~70	0,033
NO ₂	1	98	1	~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 ₆ H 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, -I, -M умеренно дезактивируют

-COOR, -SO₃H

-CF₃, CCl₃

-I сильно дезактивируют

-NO₂

-I, -M сильно дезактивируют

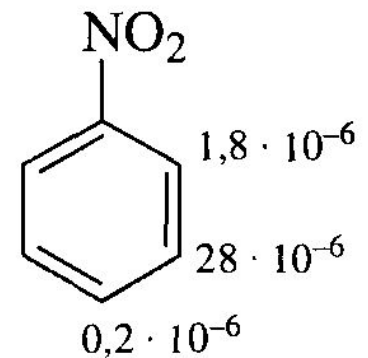
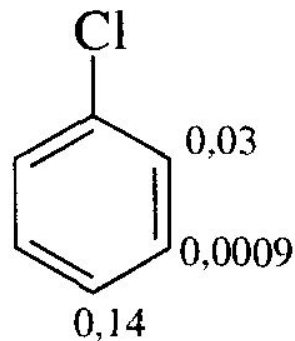
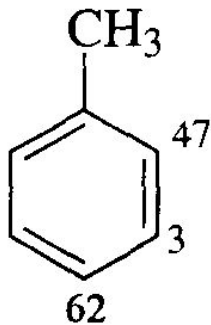
Выводы:

1. В случае электрофильной атаки в орто- и пара-положения положительный заряд оказывается на атоме углерода, связанном с имеющимся в кольце заместителем. 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 акцепторного 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).

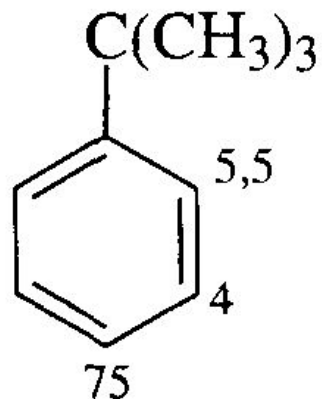
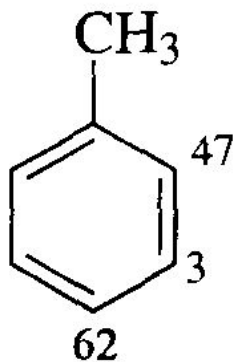
Факторы парциальных скоростей:

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

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



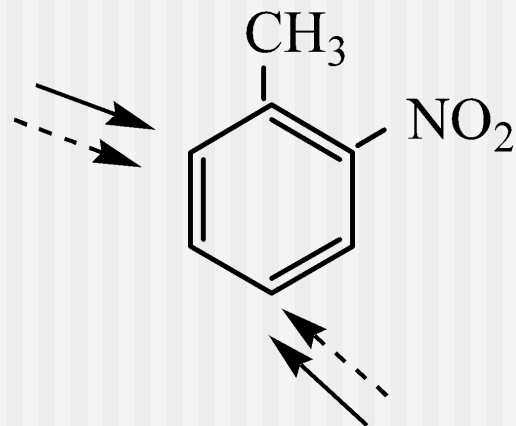
Пространственные эффекты:



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

Правила ориентации в дизамещенных аренах:

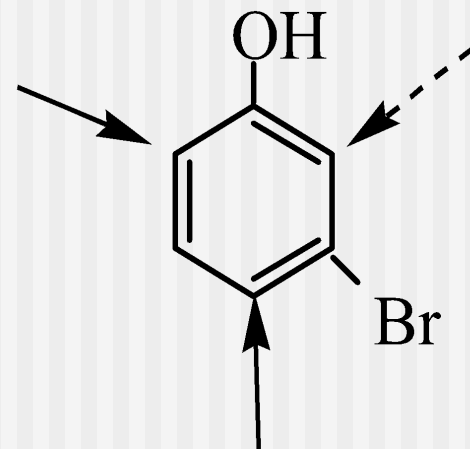
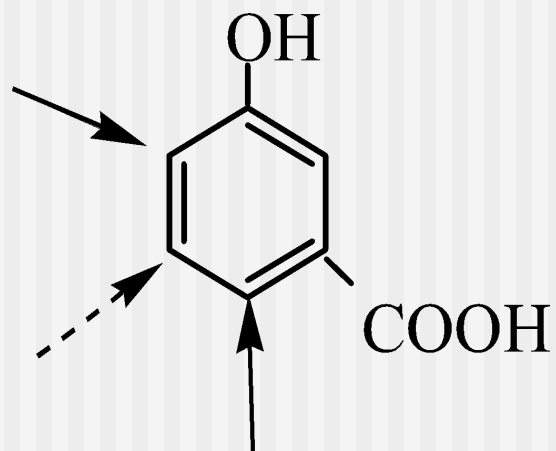
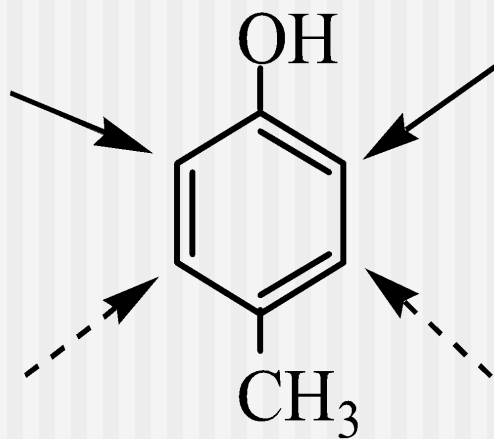
Ориентирующее влияние заместителей **согласованное**, если заместители направляют электрофильный реагент в одни и те же положения кольца:



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:

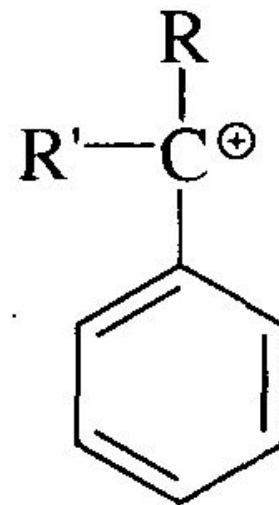
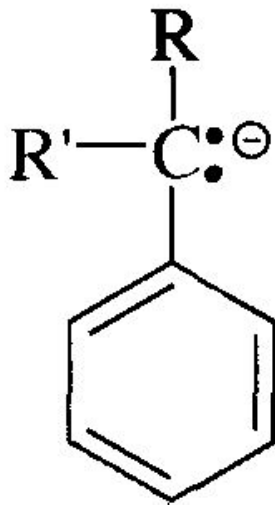
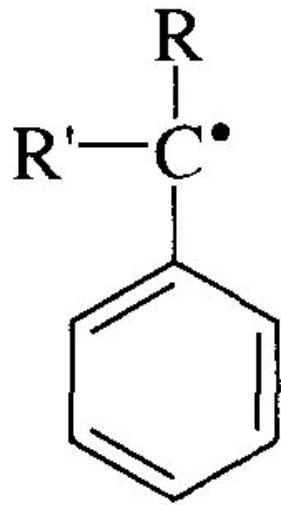
1. Реакции **Фриделя-Крафтса** (алкилирование, ацилирование)
2. Реакции с карбокатионами, генерируемыми тем или иным способом
3. Реакции формилирования (**Гаттермана-Адамса** и **Гаттермана-Коха**)

Реакции нитрования, сульфирования, хлорирования и бромирования могут происходить с практически любыми ароматическими субстратами

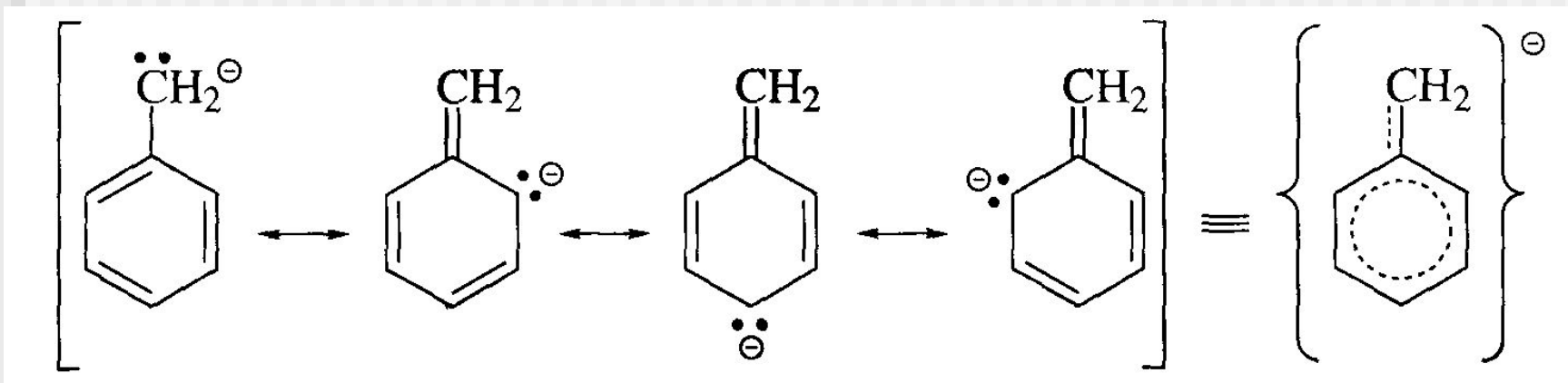
Вывод:

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)

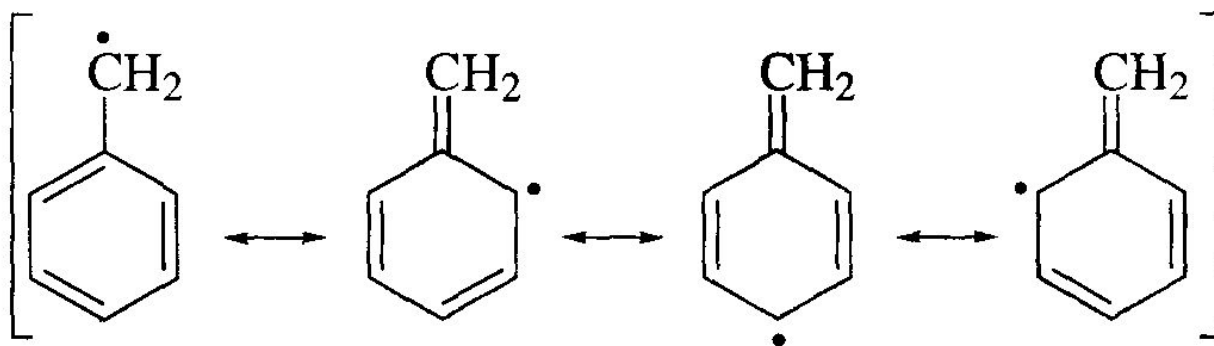
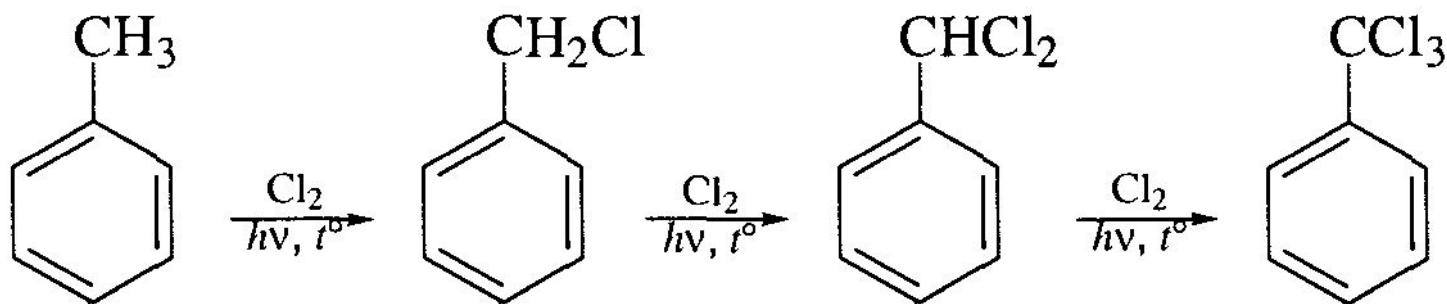
Алкилбензолы



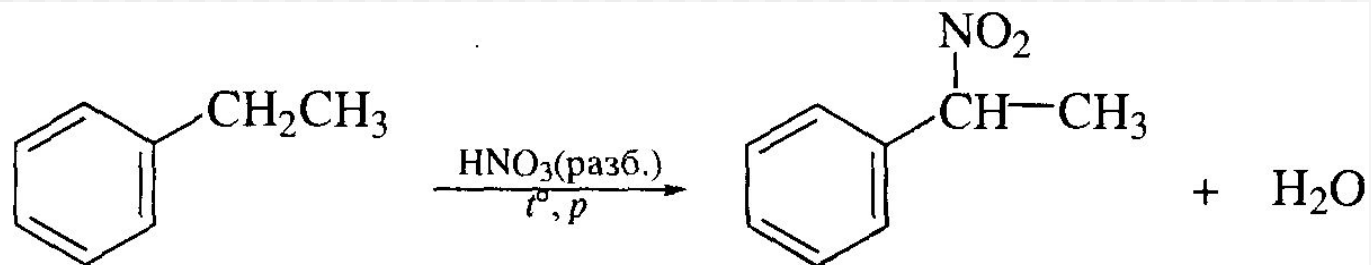
Кислотность



Радикальные реакции Галогенирование

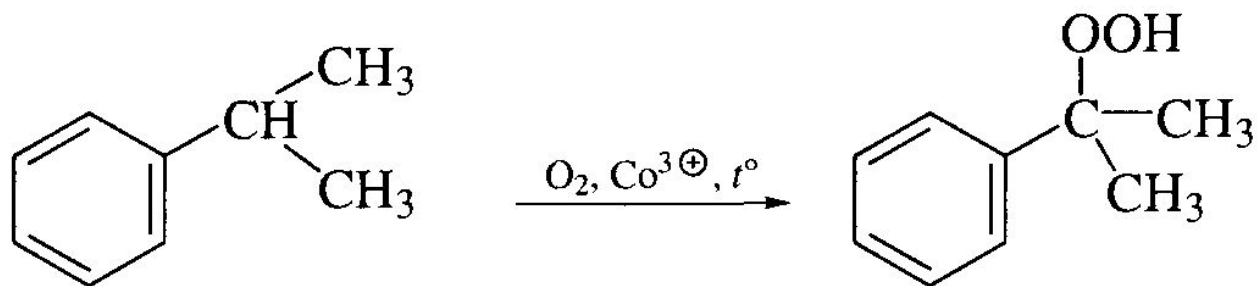


Нитрование

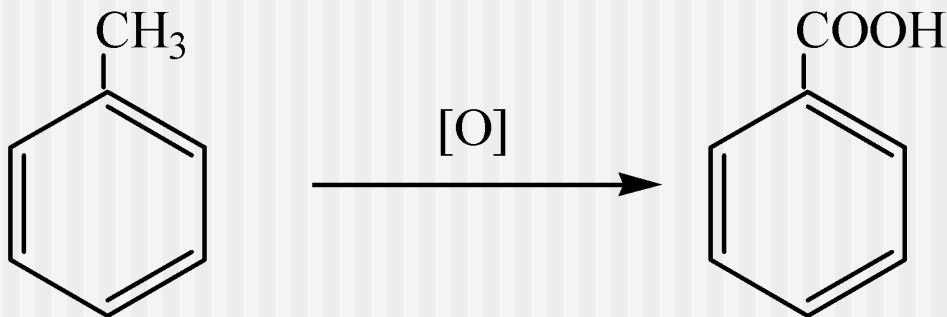


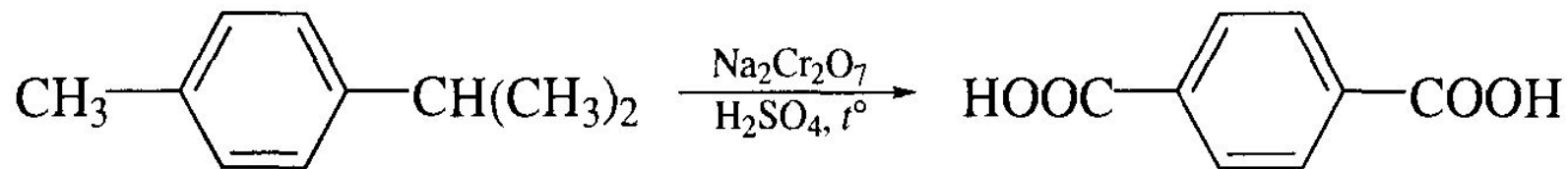
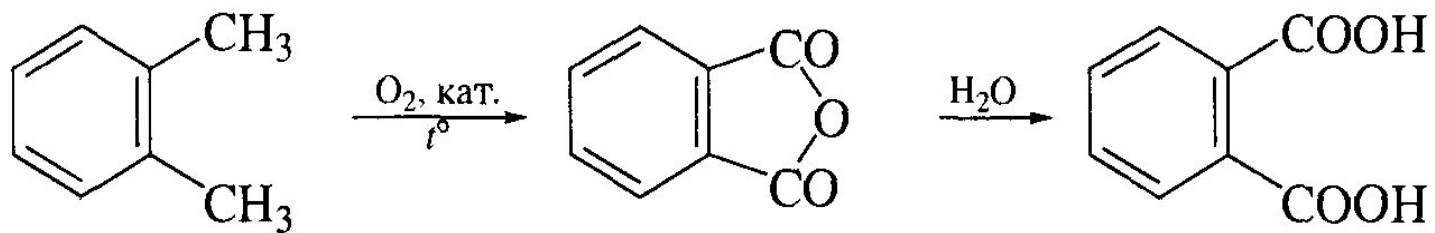
Окисление алкилбензолов и бензола

Мягкое окисление (радикальная реакция):

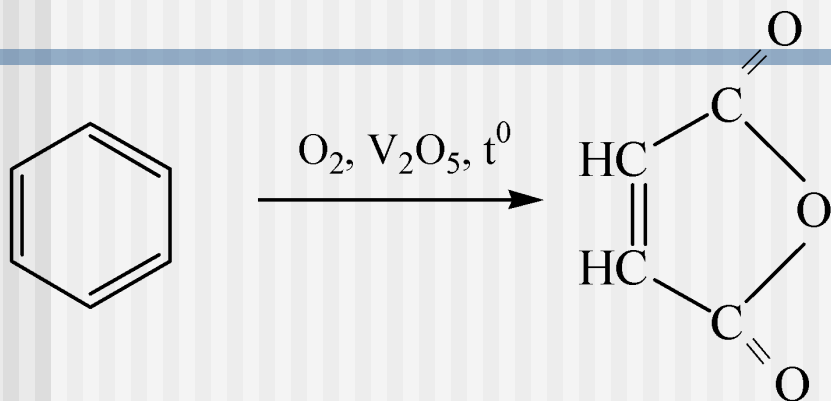


Жесткое окисление:

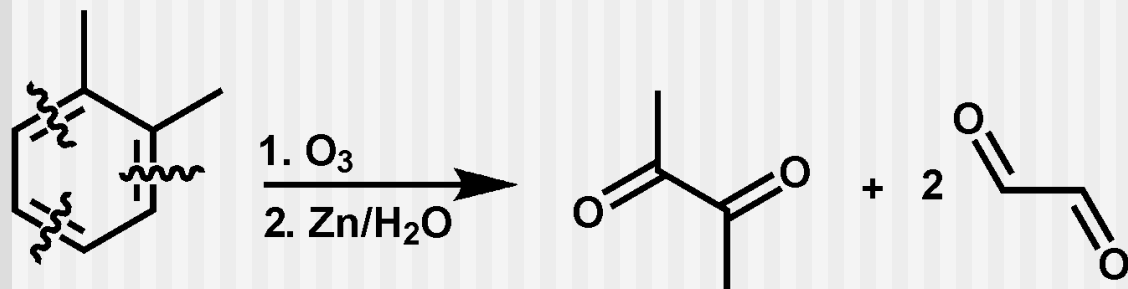
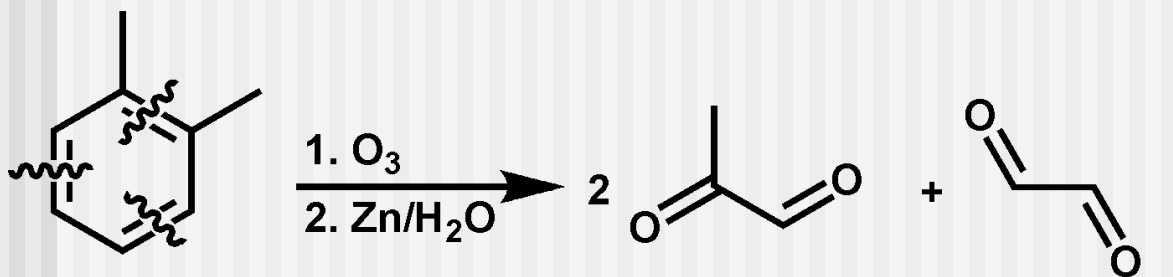




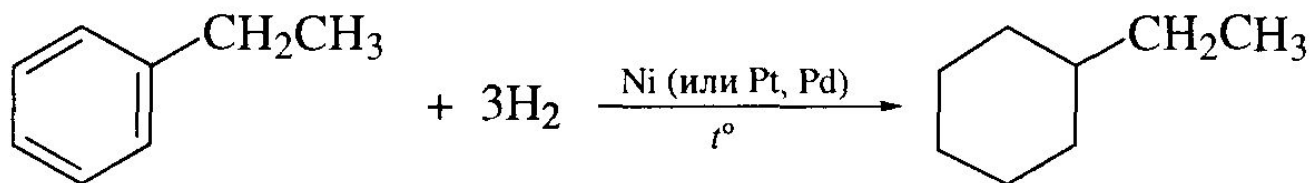
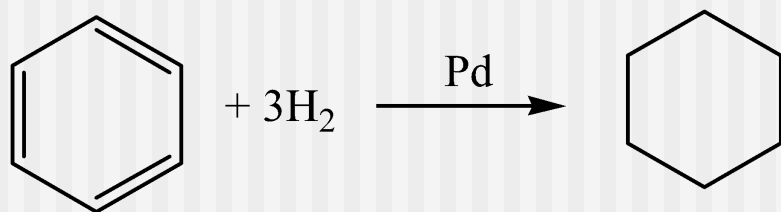
Окисление бензола



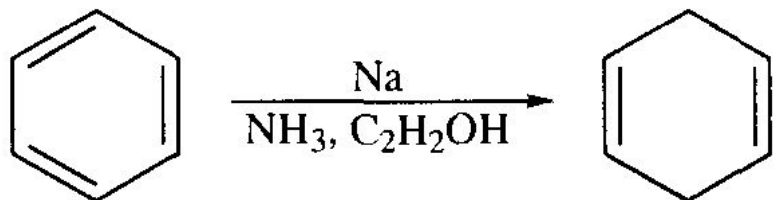
Озонирование



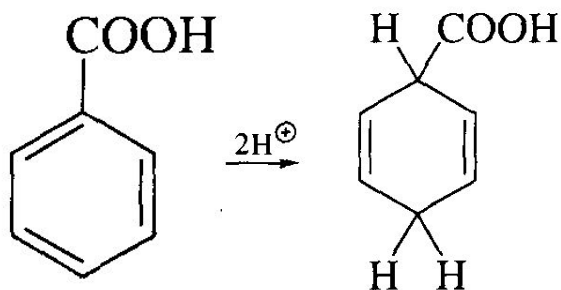
Реакции восстановления



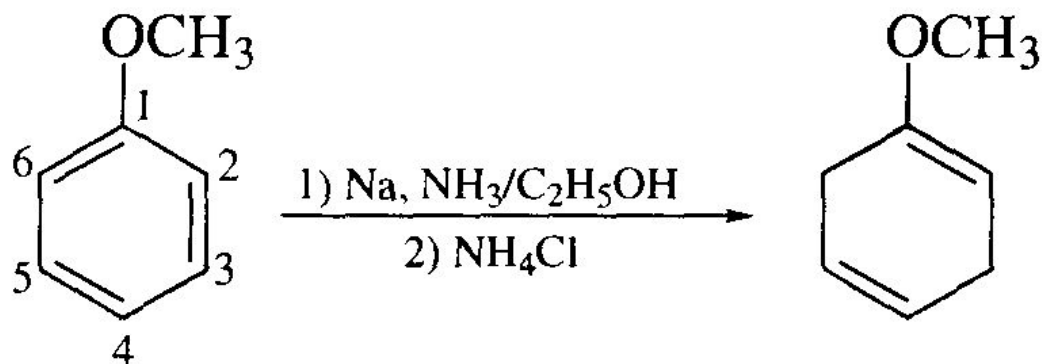
Восстановление по Берчу



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

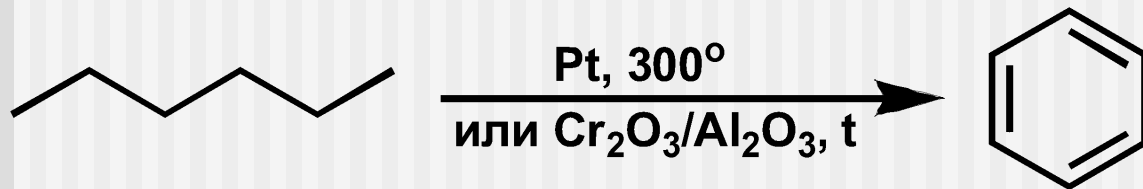


Производные бензола содержащие ЭДЗ
присоединяют протон в 2 и 5 или 3 и 6 положение:

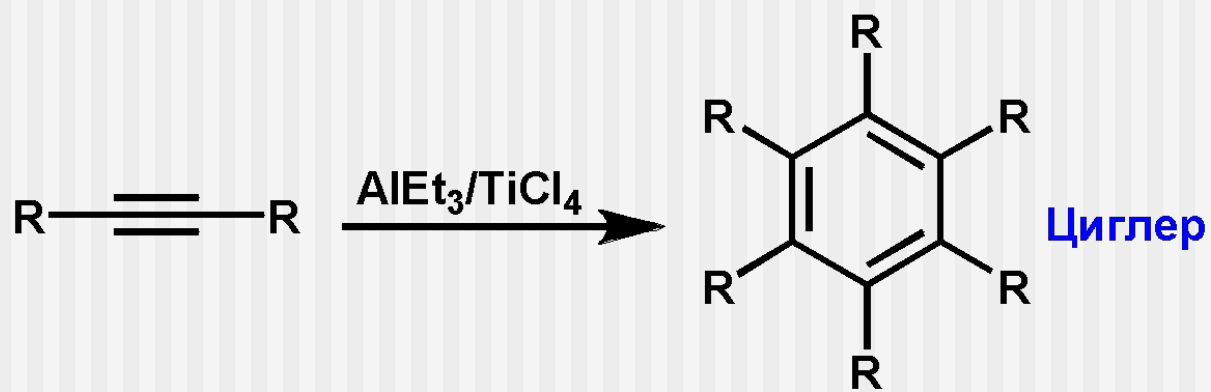
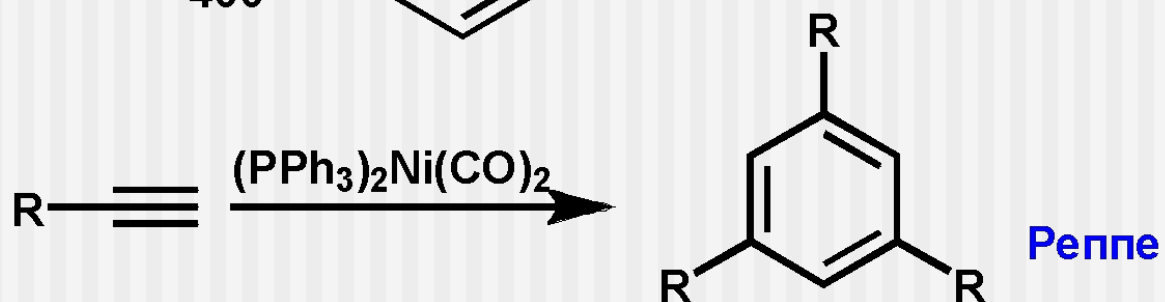
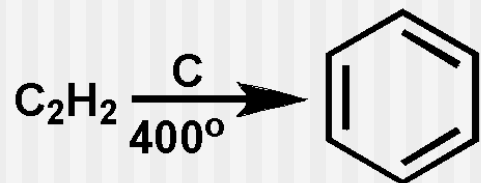


Получение бензола и его алкилпроизводных:

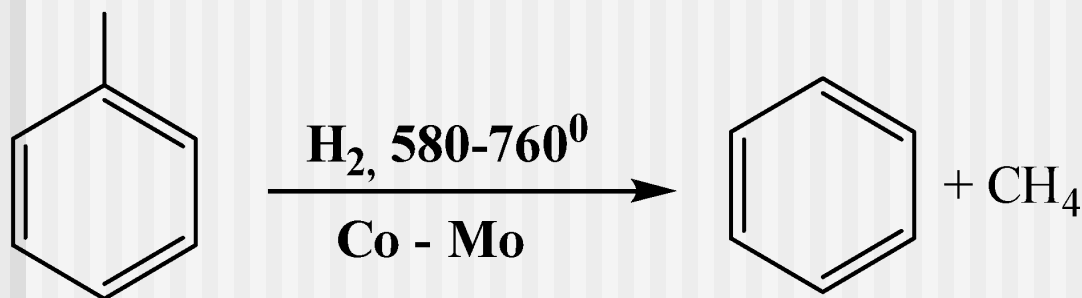
1. Выделение из каменноугольной смолы после коксования угля
2. Прямая перегонка нефти или крекинг нефти (нефтепродуктов)



3. Синтез из алкинов



4. Гидродезалкилирование



5. Алкилирование

6. Реакция Вюрца-Фиттига

