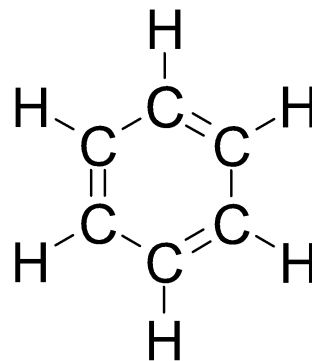
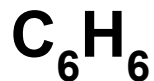
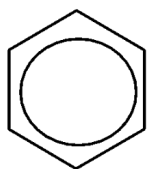
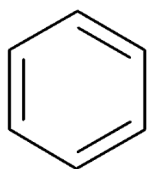


АРЕНЫ

М.Фарадей, 1825 г.

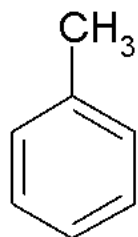


А.Кекуле, 1865 г.

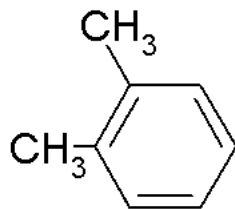


В соответствии с правилами IUPAC рекомендуется употреблять формулу с тремя двойными связями.

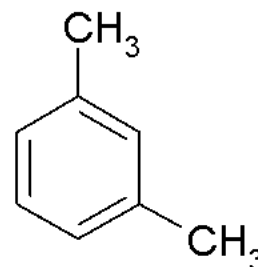
Номенклатура



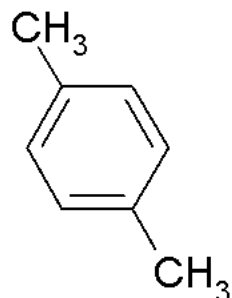
толуол
(метилбензол)



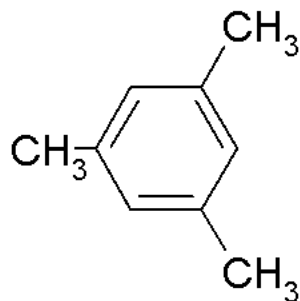
1,2-диметилбензол
(орт о-ксилол, о-ксилол)



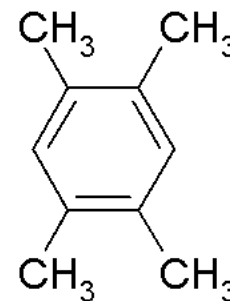
1,3-диметилбензол
(мет а-ксилол, м-ксилол)



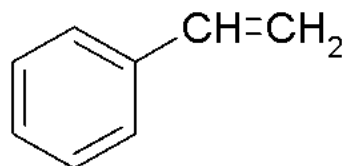
1,4-диметилбензол
(пара-ксилол, п-ксилол)



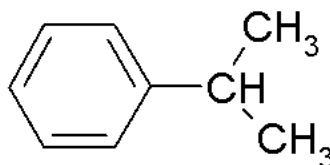
1,3,5-триметилбензол
(мезитилен)



1,2,4,5-тетраметилбензол
(дулол)

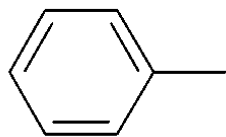


этилбензол,
стирол, фенилэтен

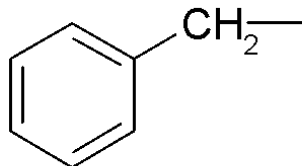


изо-пропилбензол

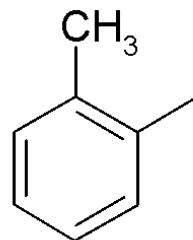
Одновалентные структурные радикалы (суффикс -ол на -ил).



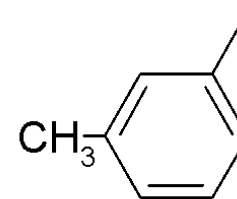
фенил



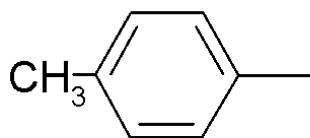
бензил



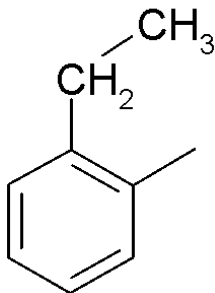
о-толил



м-толил

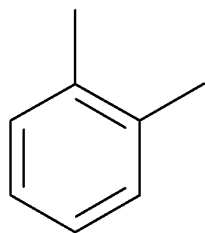


п-толил

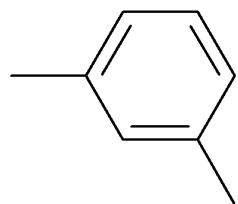


2-этилфенил

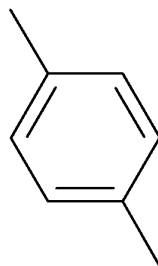
Двухвалентные структурные радикалы (суффикс -ол на -ен).



о-фенилен



м-фенилен

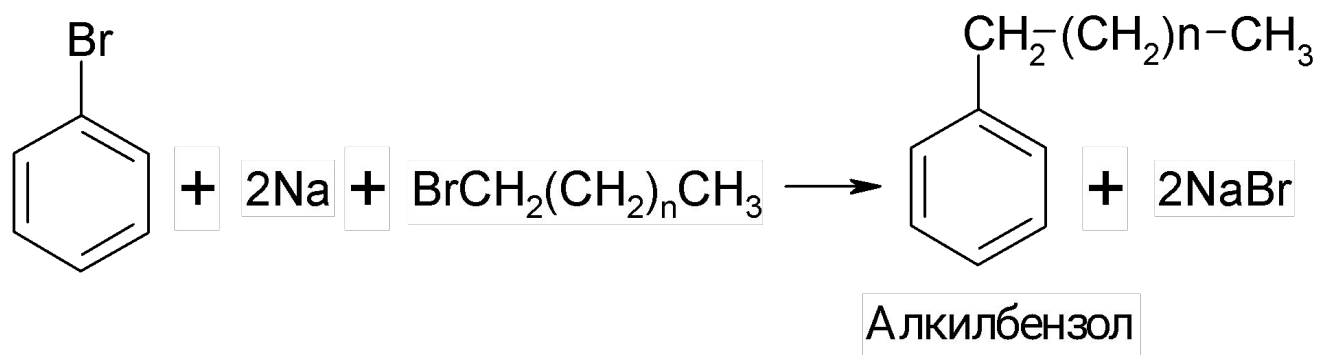


п-фенилен

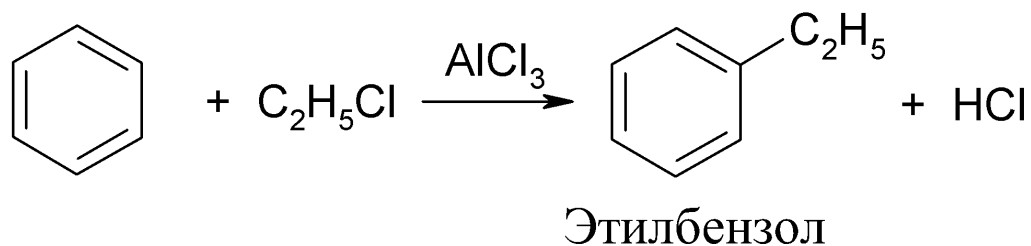
Природные источники нефть и каменный уголь

Способы получения

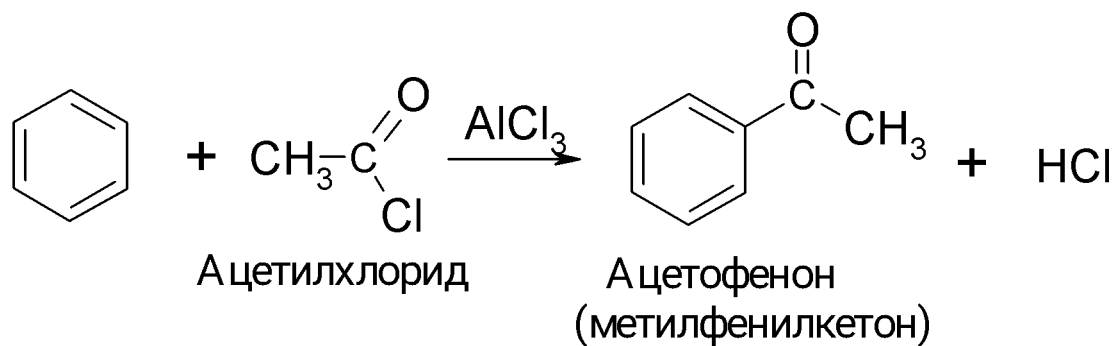
Реакция Вюрца-Фиттига.



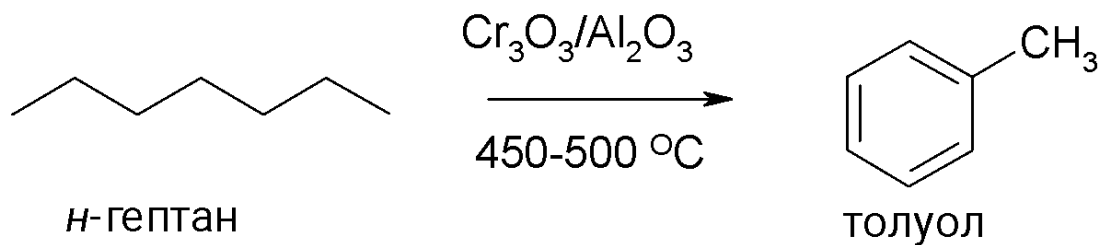
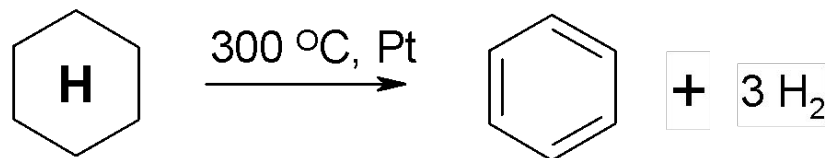
Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



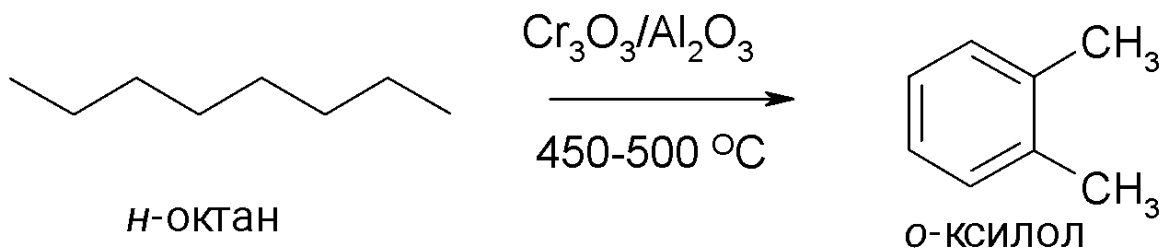
Ацилирование с последующим восстановлением



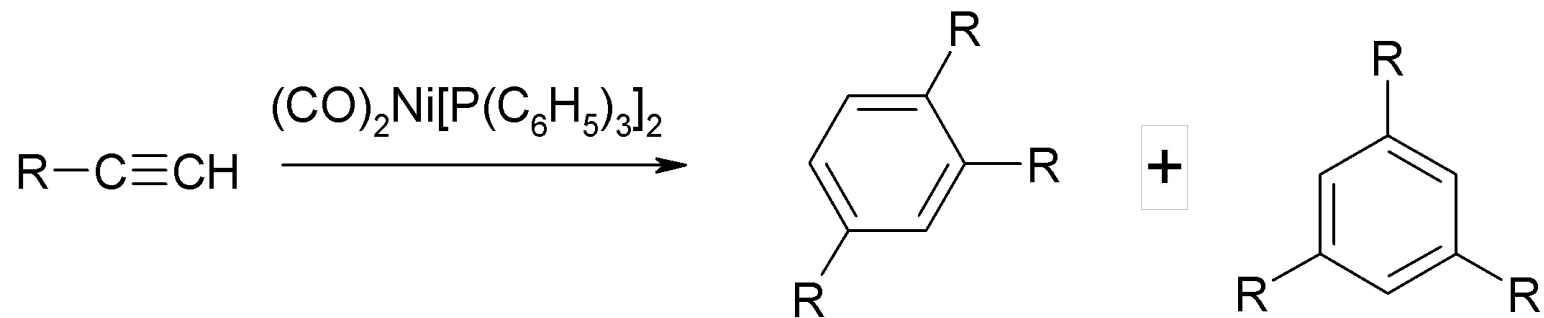
Дегидрирование. Дегидроциклизация.



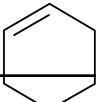
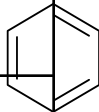
Ароматизация нефти.



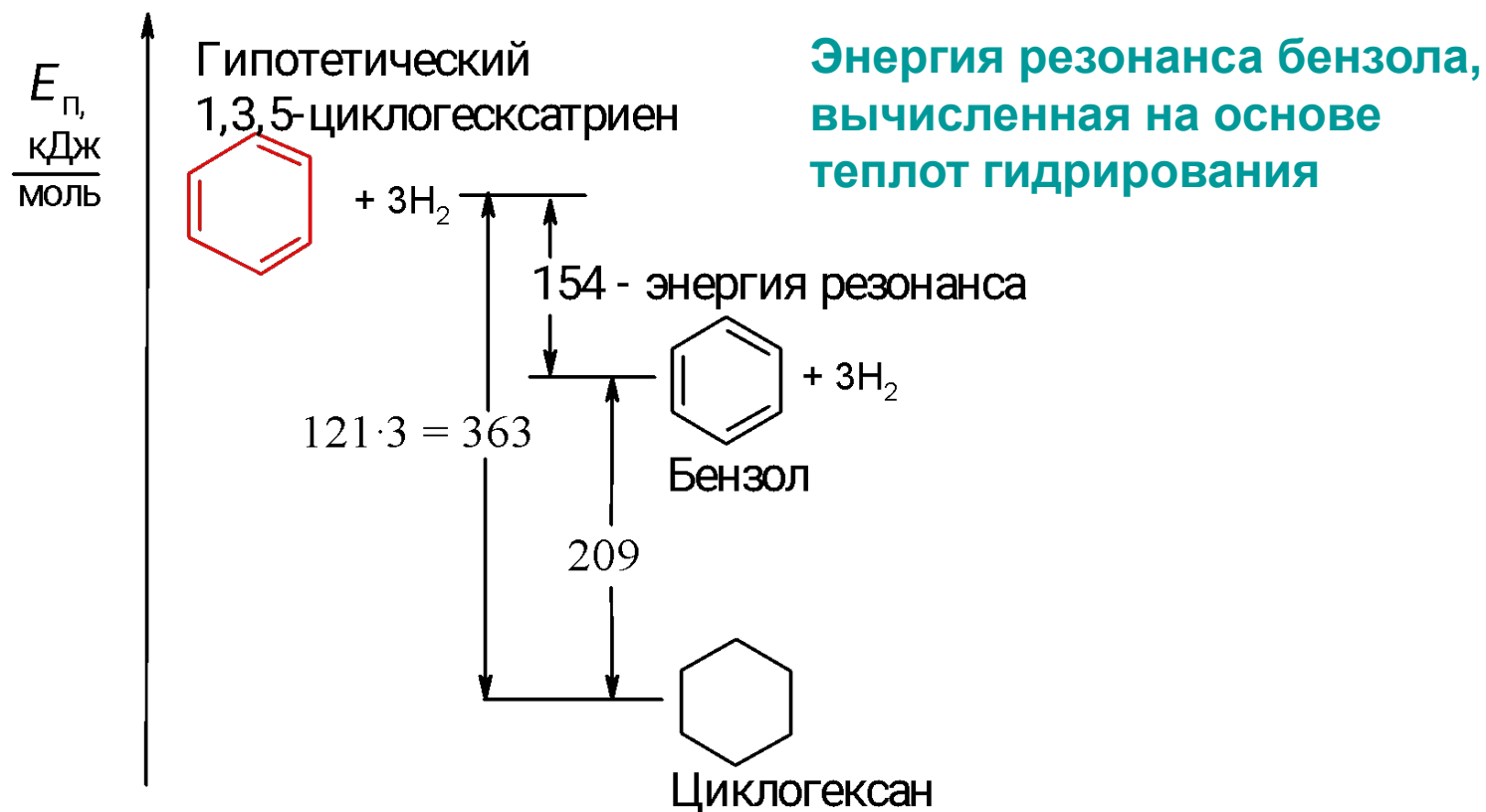
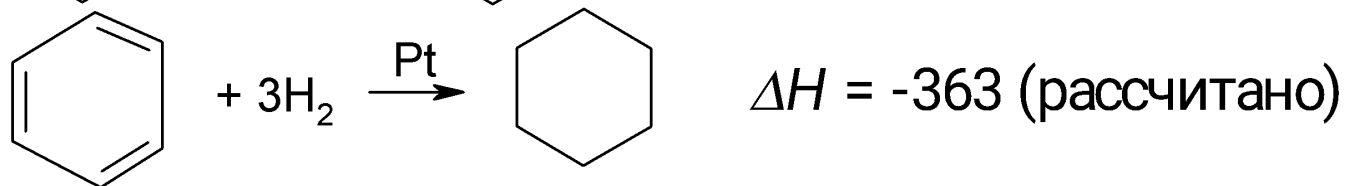
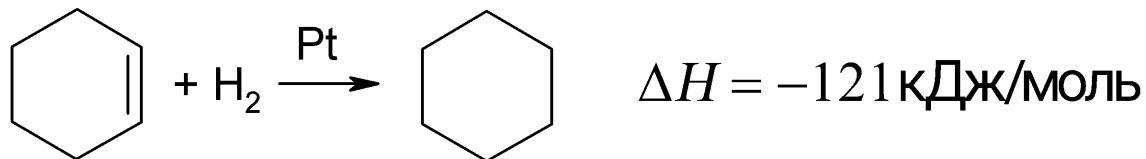
Циклотримеризация алкинов.



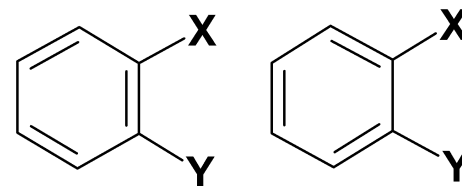
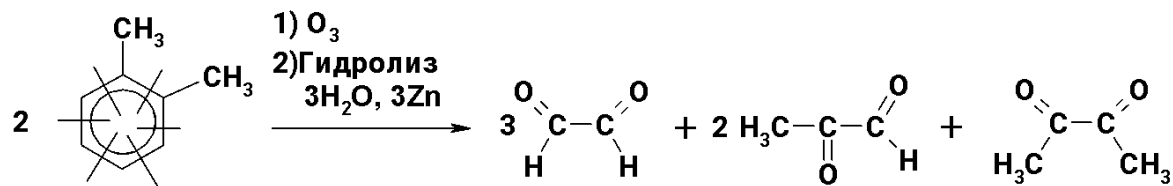
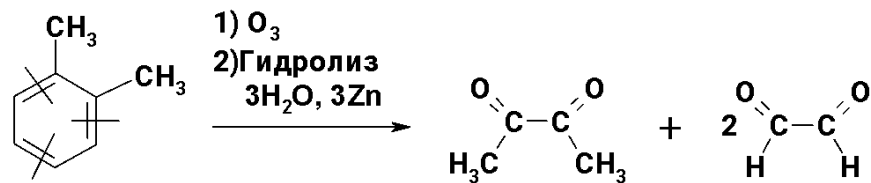
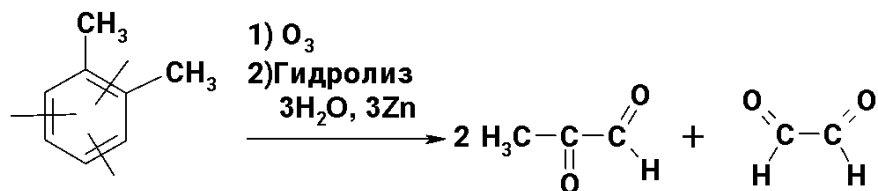
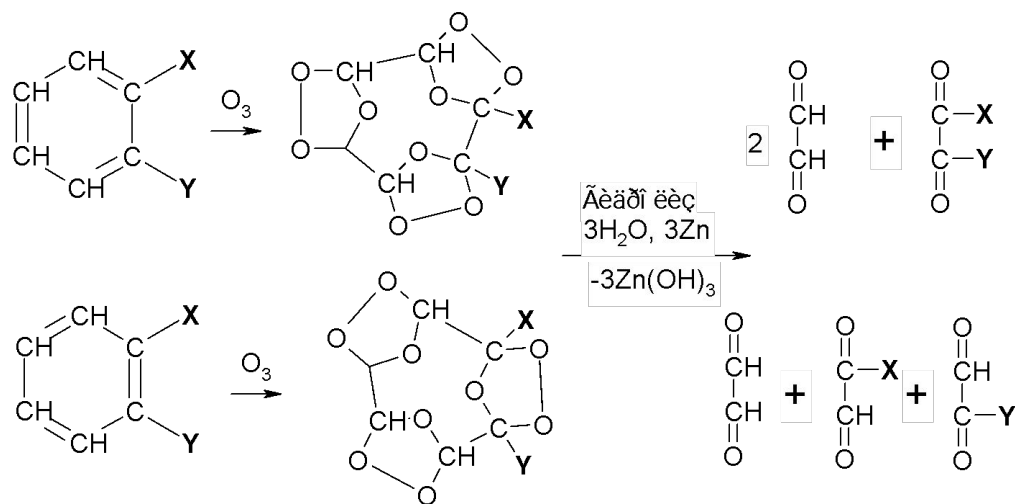
Сравнение химических свойств циклогексена и бензола

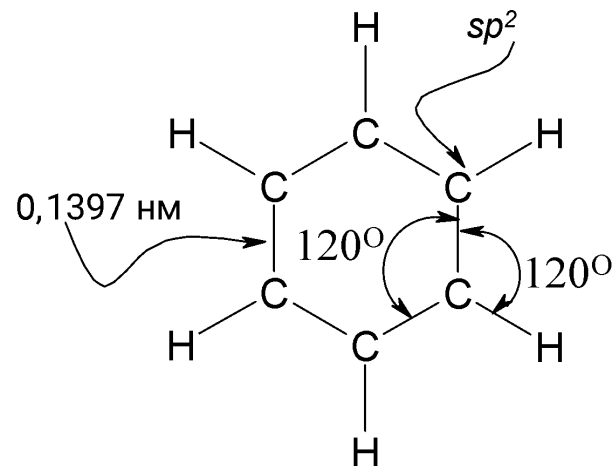
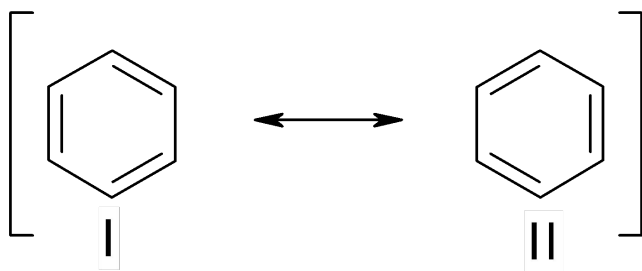
Реагент	Циклогексен	Бензол
		
	Результат взаимодействия	
KMnO₄ (разбавленный водный раствор)	Быстро окисляется	Не реагирует
Br₂ (CCl ₄ , в темноте)	Быстро присоединяет	Не реагирует
HBr	Быстро присоединяет	Не реагирует
H₂ (Ni)	Быстро гидрируется (25 °С; 0,14 МПа)	Медленно гидрируется (200 °С; 10,5 МПа)

Теплота гидрирования. Энергия резонанса



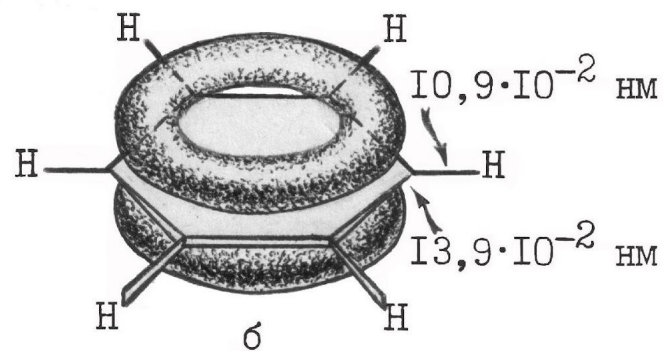
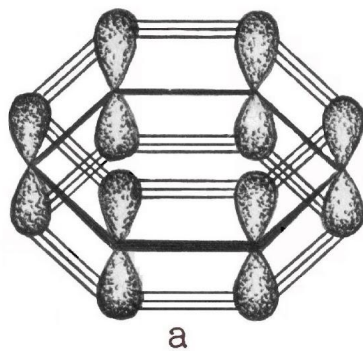
Строение бензола

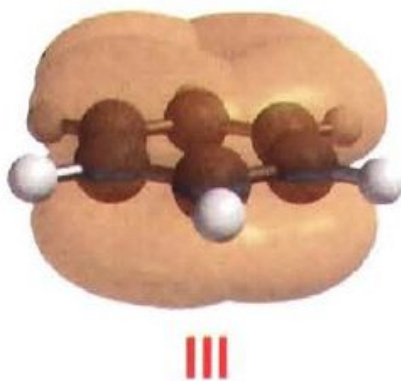
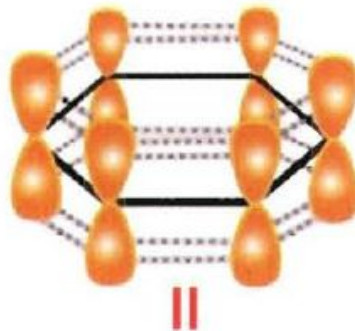
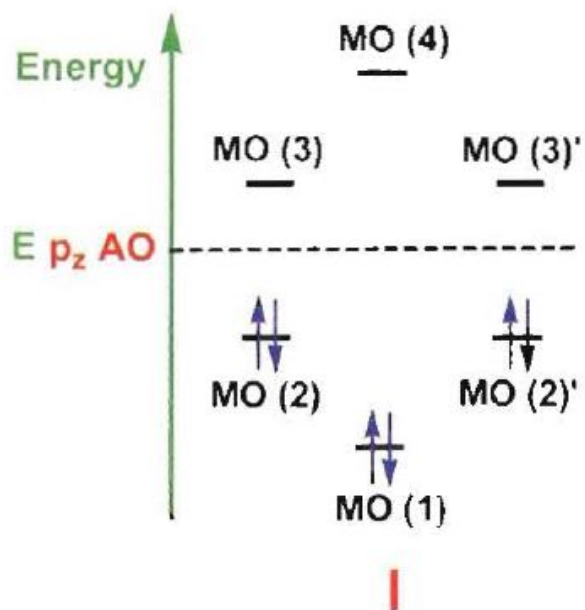
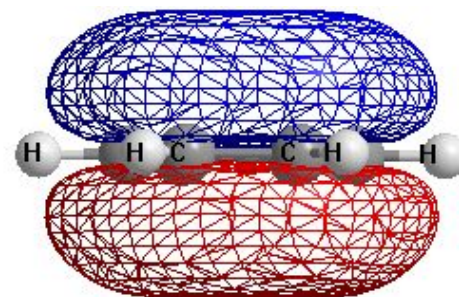
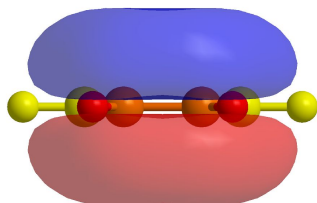
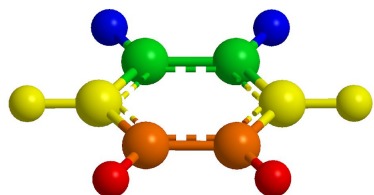




$$l_{C-C} = 0,154 \text{ HM} \quad l_{C=C} = 0,132 \text{ HM}$$

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





Ароматичность. Правило Хюккеля.

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

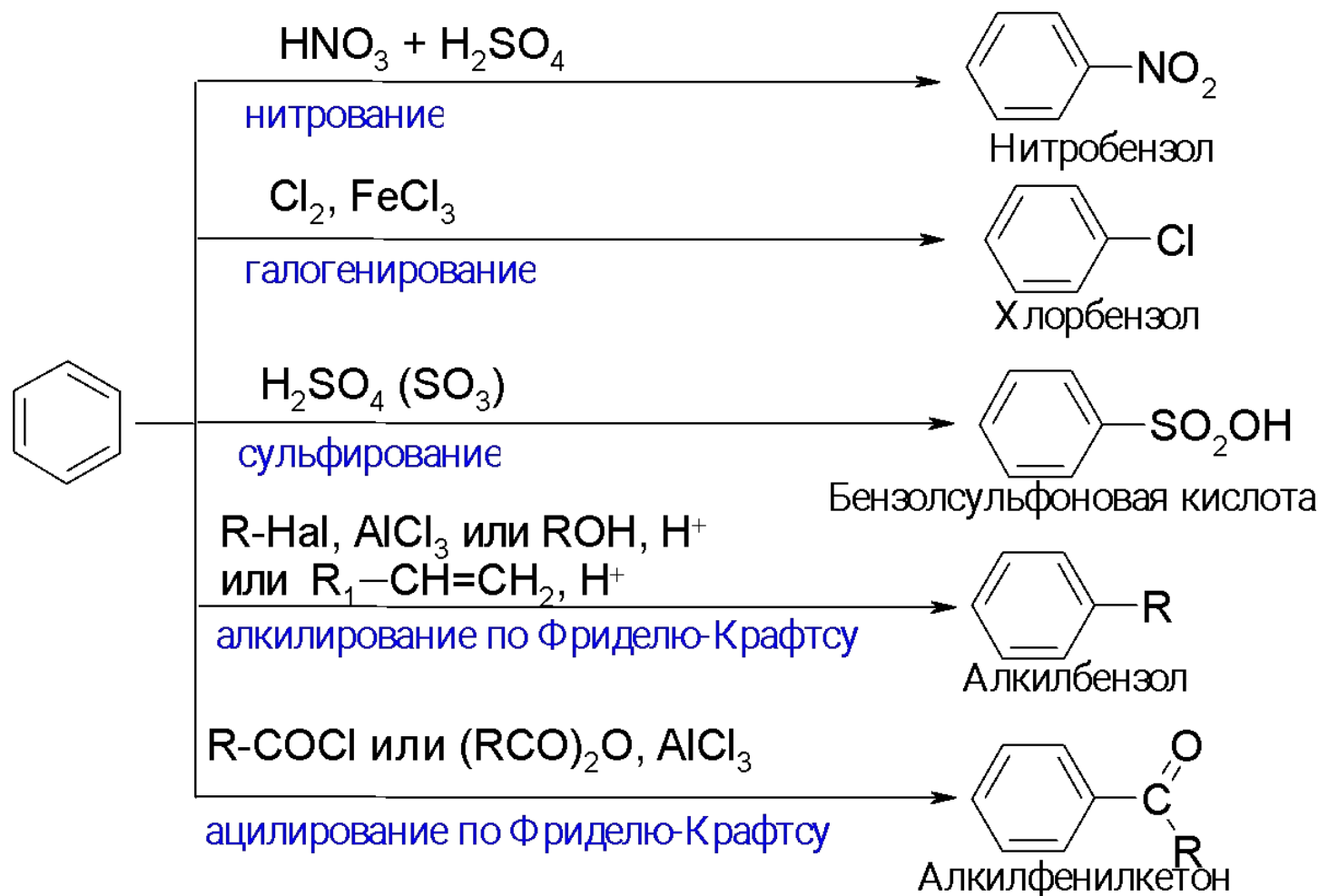
- 1. соединение включает в себя плоскую моно- или полициклическую структуру,*
- 2. каждый цикл в этой структуре содержит замкнутую систему делокализованных π -электронов,*
- 3. число π -электронов в цикле должно равняться $(4n+2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ (целое число).*

Теоретические и экспериментальные критерии ароматичности

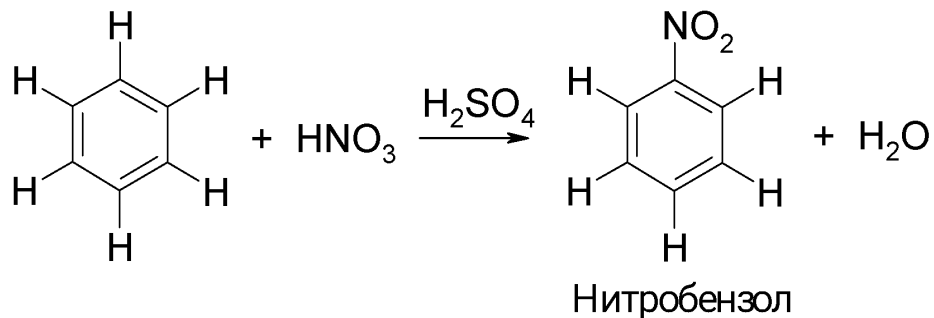
- 1. Термодинамические свойства:** дополнительная стабилизация (увеличение устойчивости) ароматических систем.
- 2. Структурные критерии:** замкнутая плоская система делокализованных (сопряженных) π -электронов.
- 3. Магнитные критерии:** смещение сигналов протонов ароматических соединений в ЯМР спектрах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

Химические свойства

Электрофильное замещение. Механизм S_EAr .



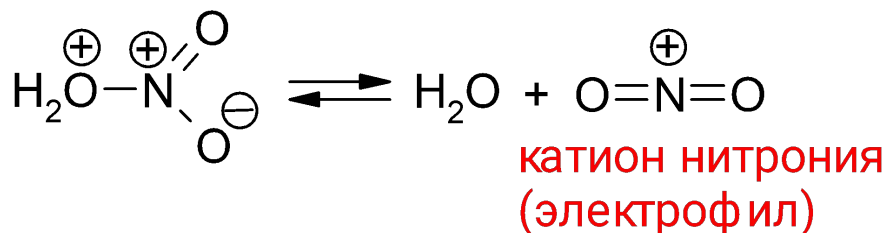
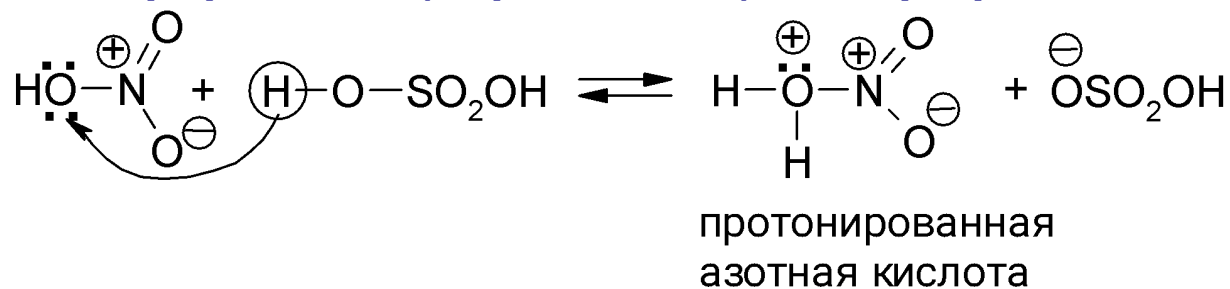
Нитрование



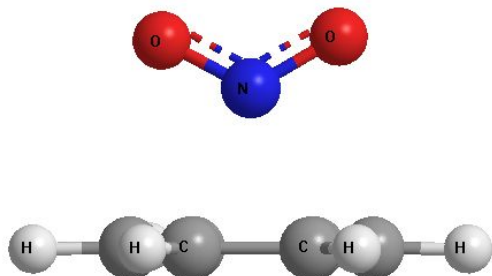
Нитрующие системы:
 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; конц. HNO_3 ;
 HNO_3 в растворителе (CH_3COOH ,
 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; CCl_4 и др.)

Механизм

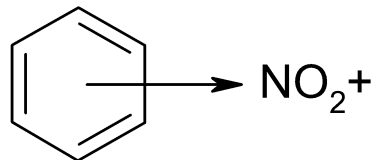
1. Генерирование (образование) электрофила.



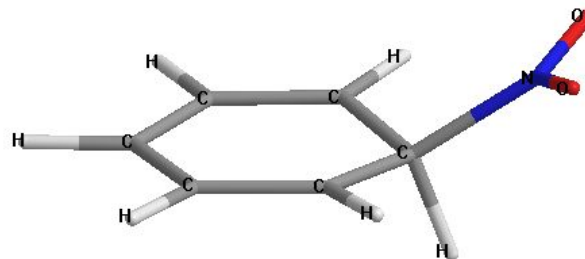
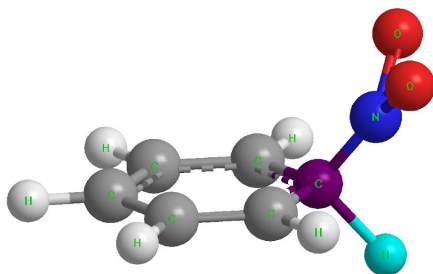
2. Образование π -комплекса



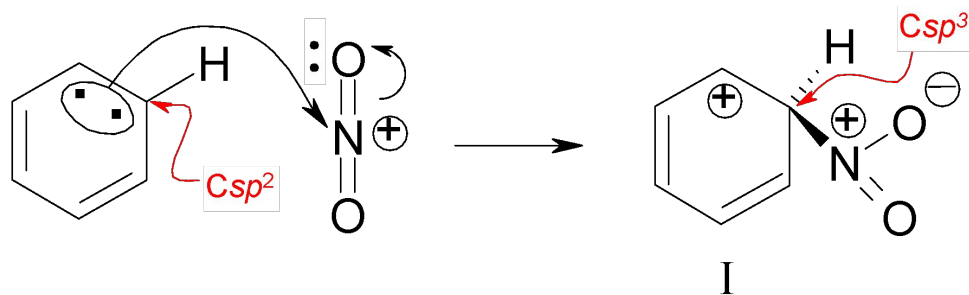
Электрофил взаимодействует с π -электронами ароматического кольца.



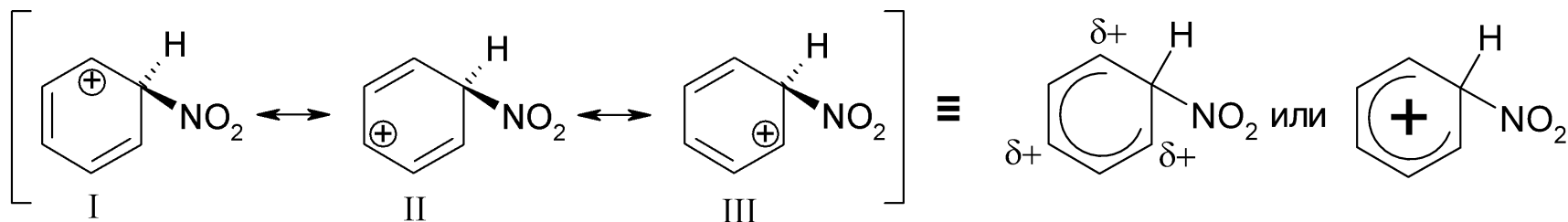
3. Образование σ -комплекса. Лимитирующая стадия.



Электрофил образует σ -связь с атомом углерода ароматического кольца

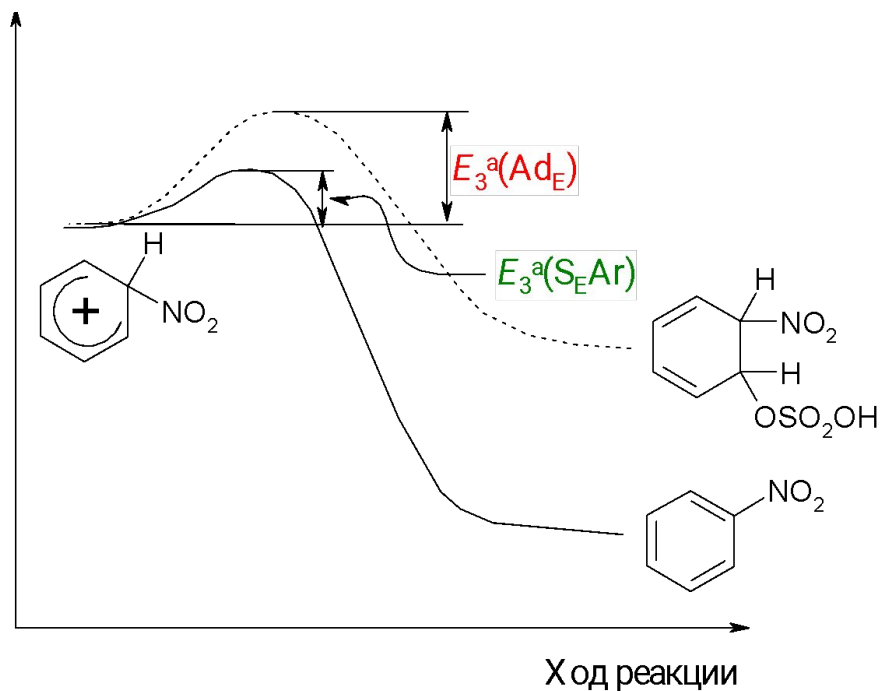
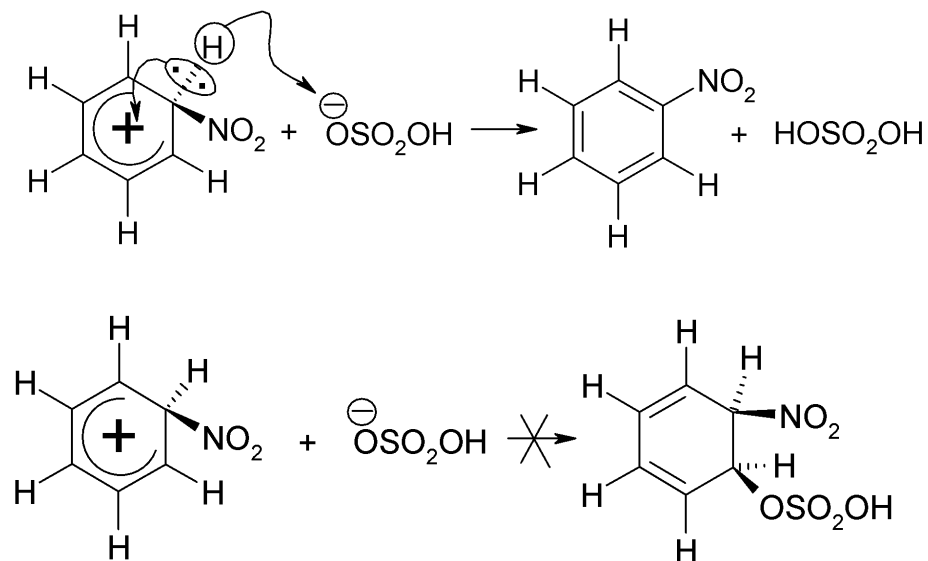


Строение σ -комплекса

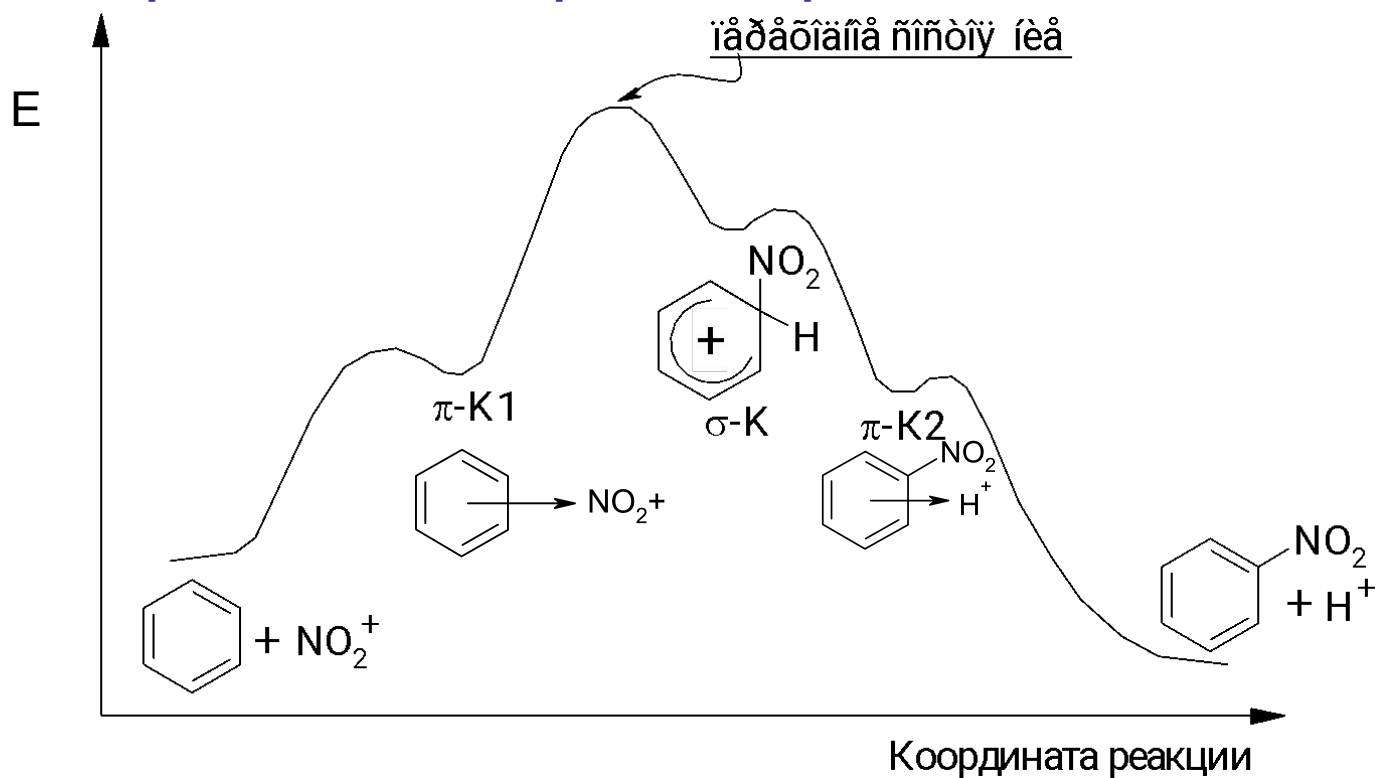


Энергия стабилизации 109 кДж/моль

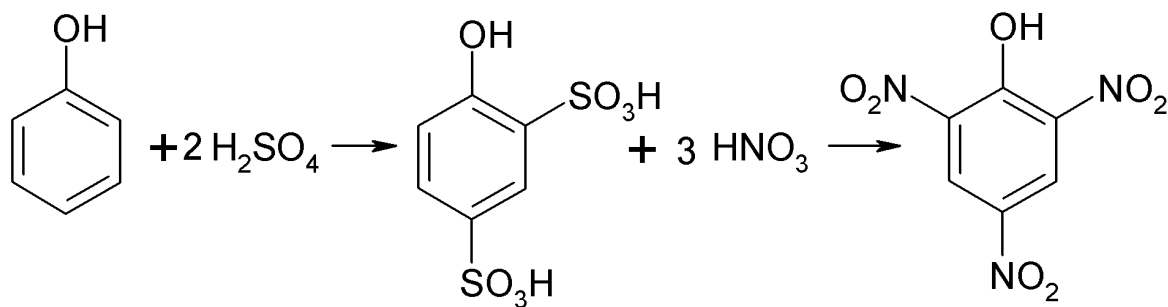
4. Стабилизация карбокатиона



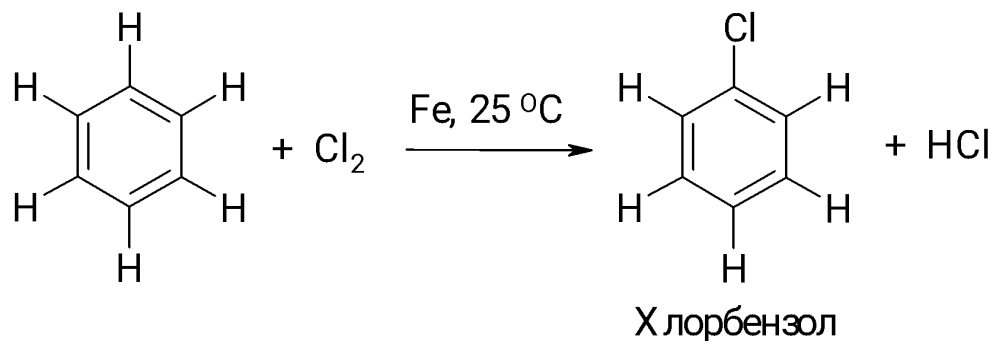
Энергетическая диаграмма нитрования бензола



Ипсо-нитрование



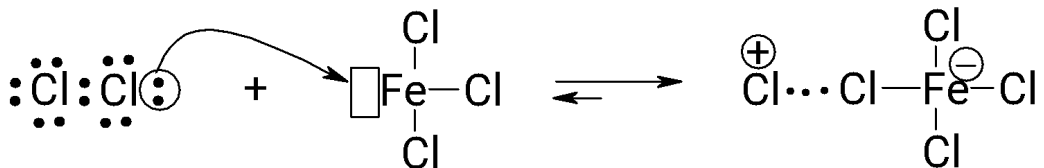
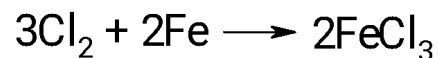
Галогенирование



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

Механизм $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$

1. Образование электрофила

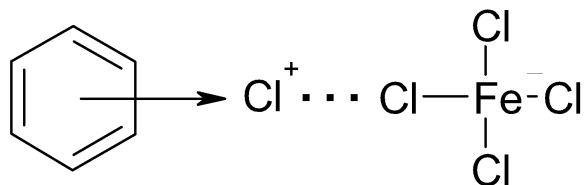


Основание,
подает элект-
ронную пару

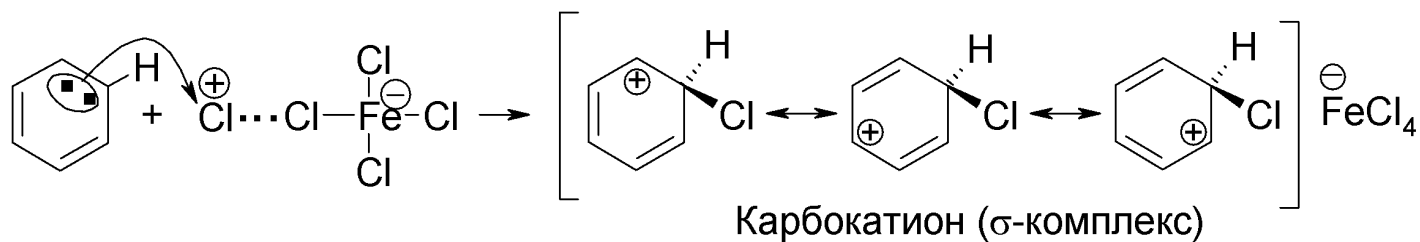
Кислота Льюиса,
принимает электрон-
ную пару на незаня-
тую орбиталь

Связь сильно
поляризована
ДАК

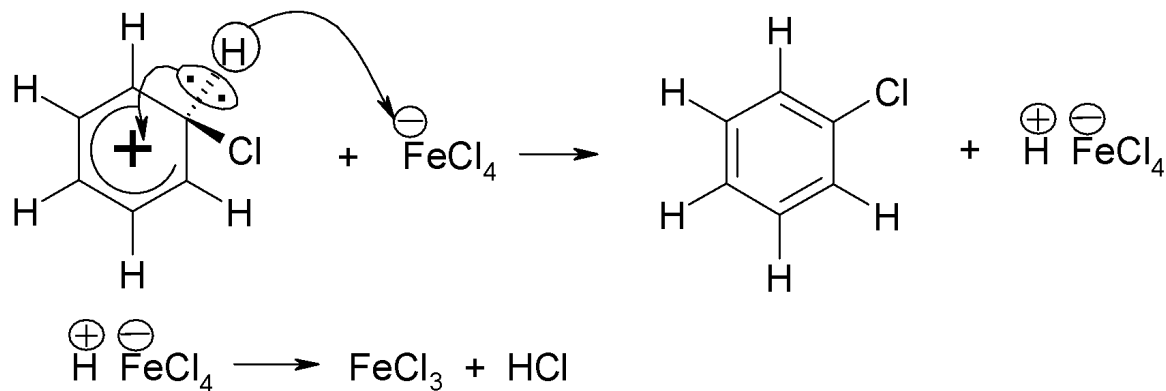
2. Образование π -комплекса



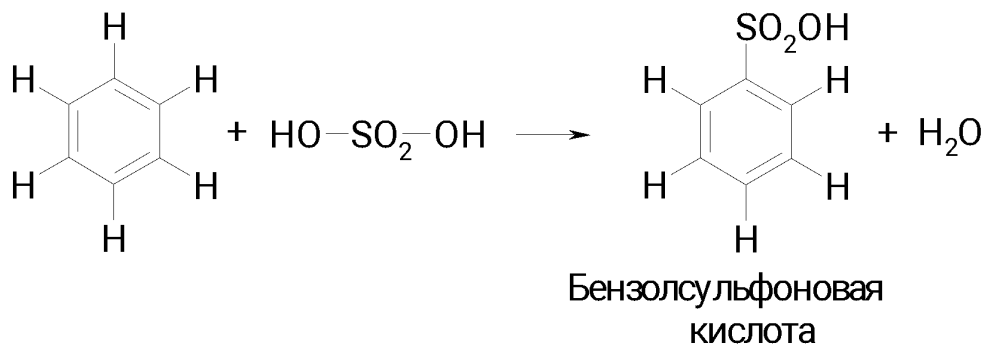
3. Образование σ -комплекса



4. Стабилизация σ -комплекса

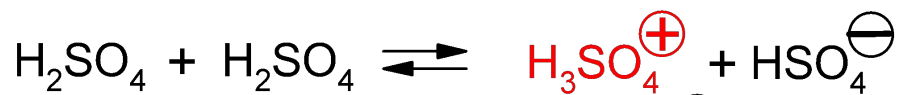


Сульфирование

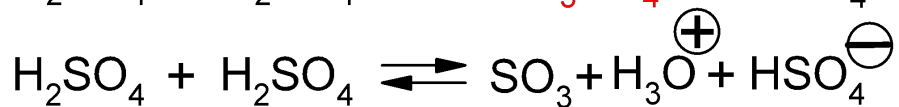


Сульфлирующие агенты:
концентрированная H_2SO_4 ;
олеум ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$),
комплекс SO_3 с пиридином или
диоксаном.

Механизм



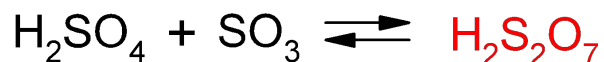
Концентрация < 80%.



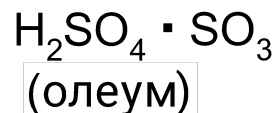
Электрофил $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$



Концентрация > 85%

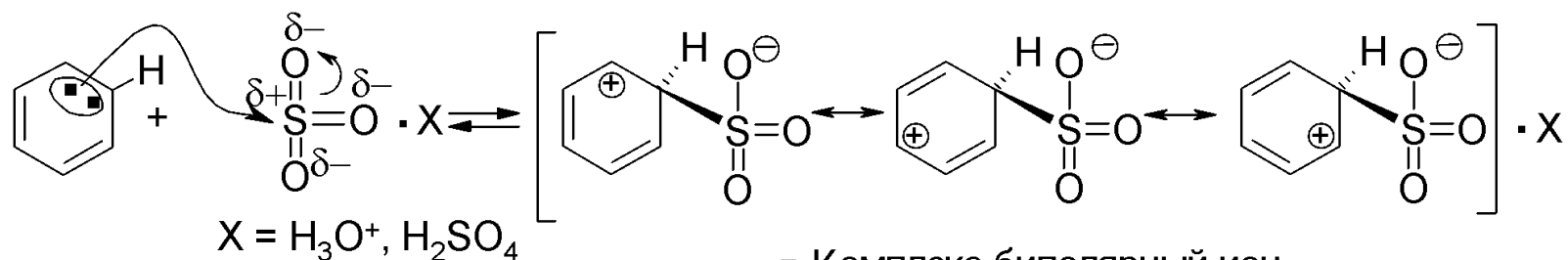


Электрофил $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$



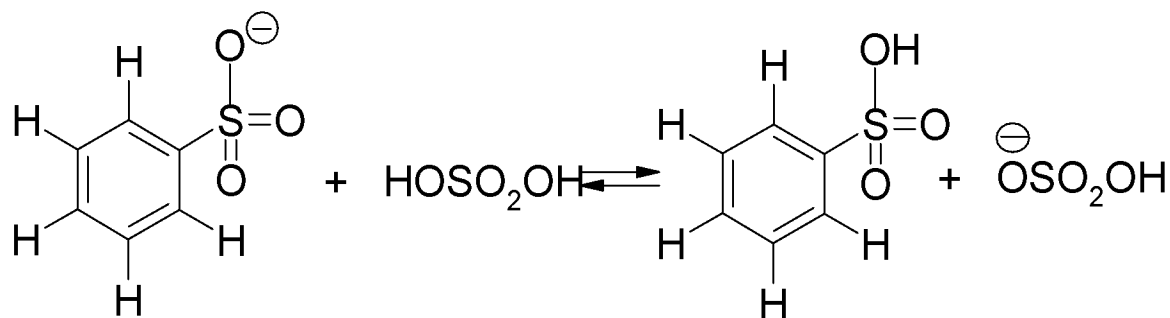
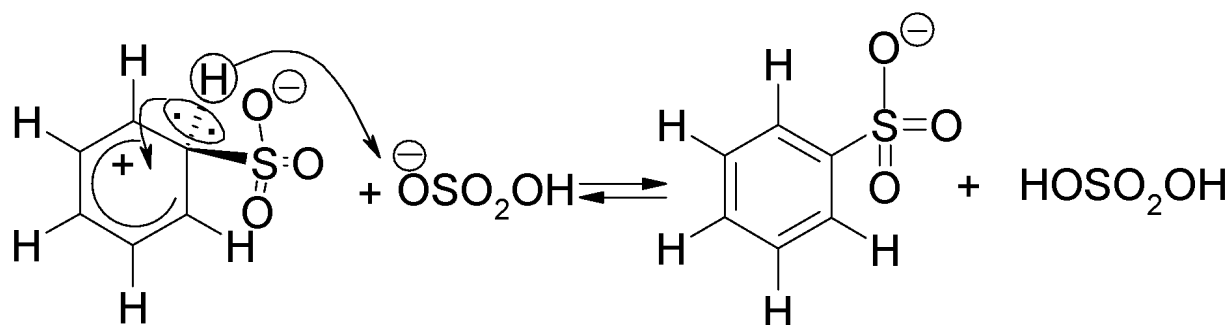
Электрофил SO_3

Образование σ -комплекса. Медленная стадия

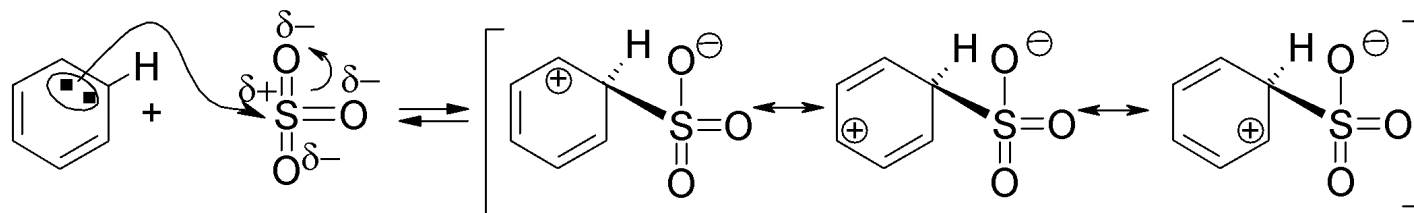


σ -Комплекс-биполярный ион
(заряды скомпенсированы,
повышенная устойчивость)

Стабилизация σ -комплекса

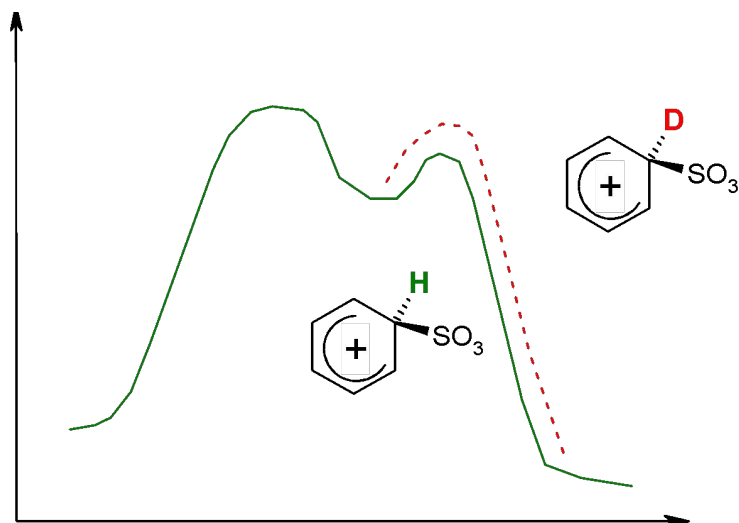
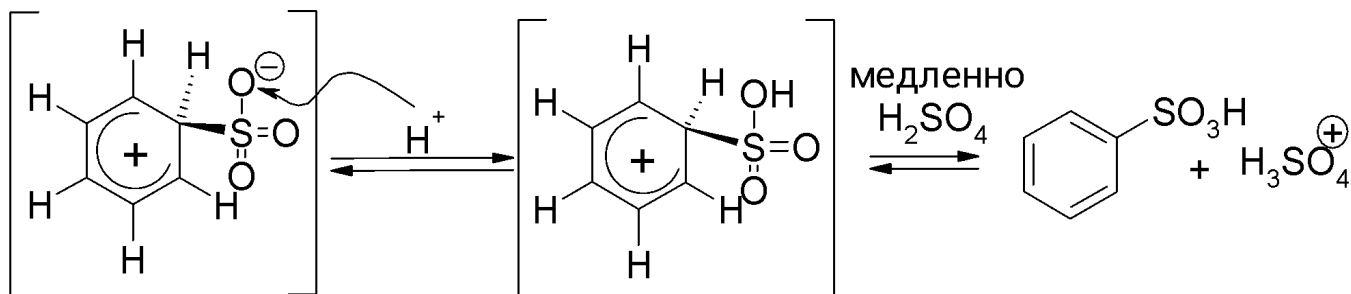


Образование σ -комплекса



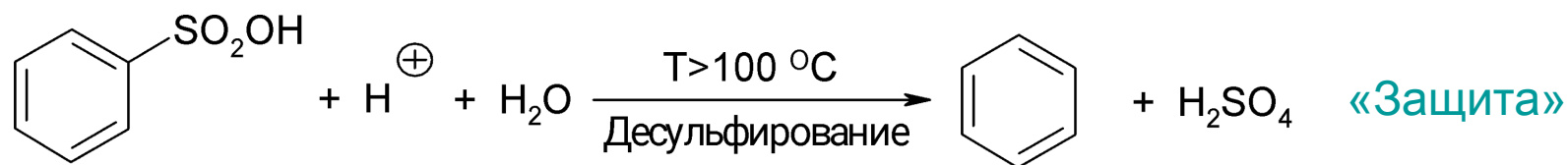
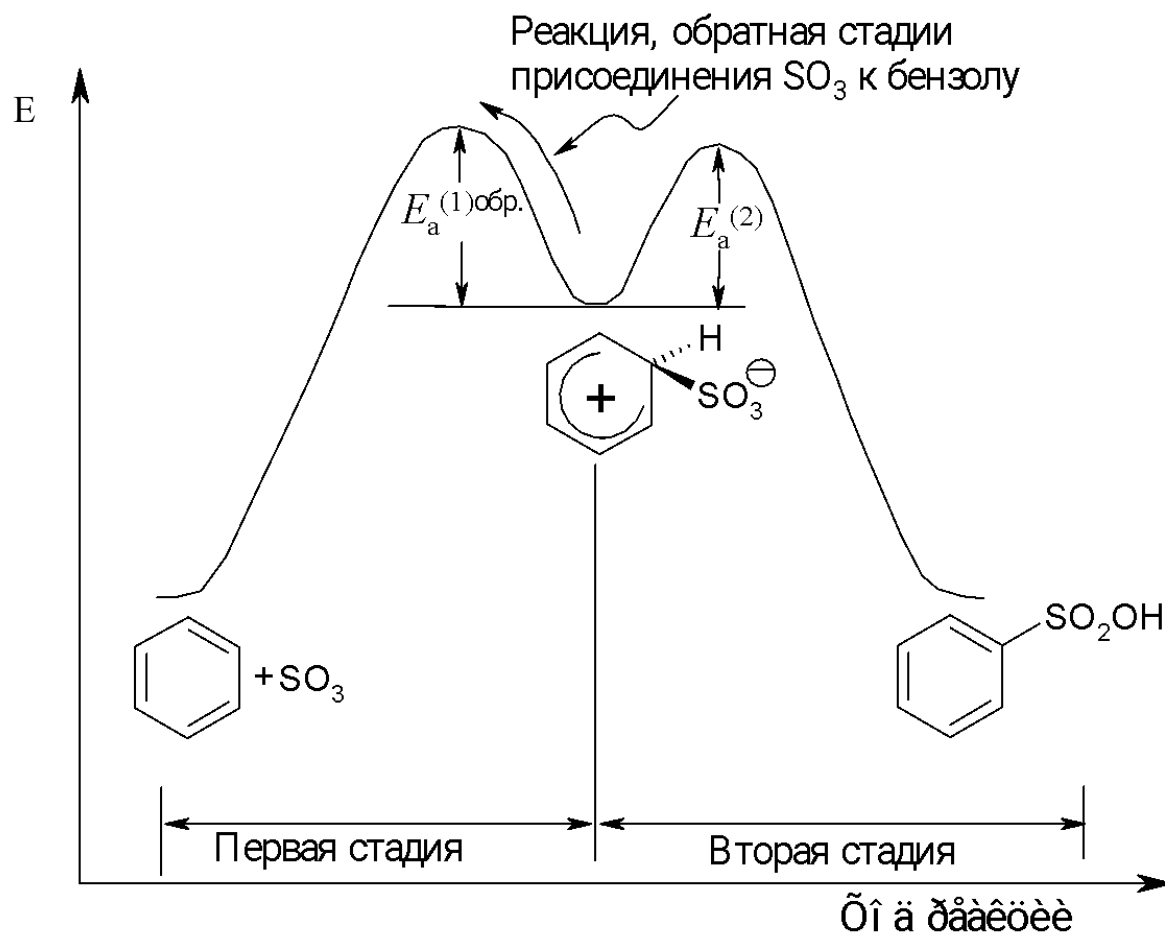
Карбокатион (σ -комплекс)

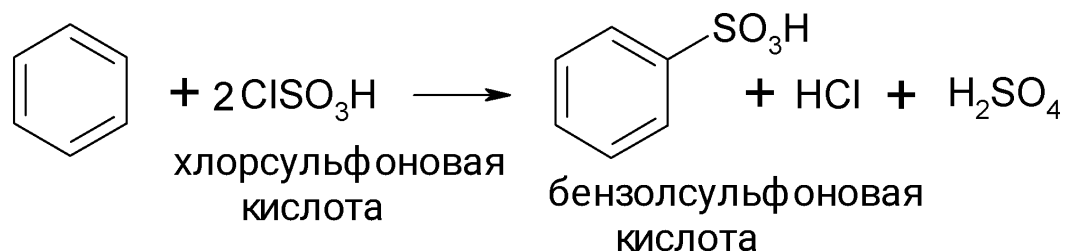
Стабилизация σ -комплекса. Лимитирующая стадия



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

Энергетическая диаграмма сульфирования бензола

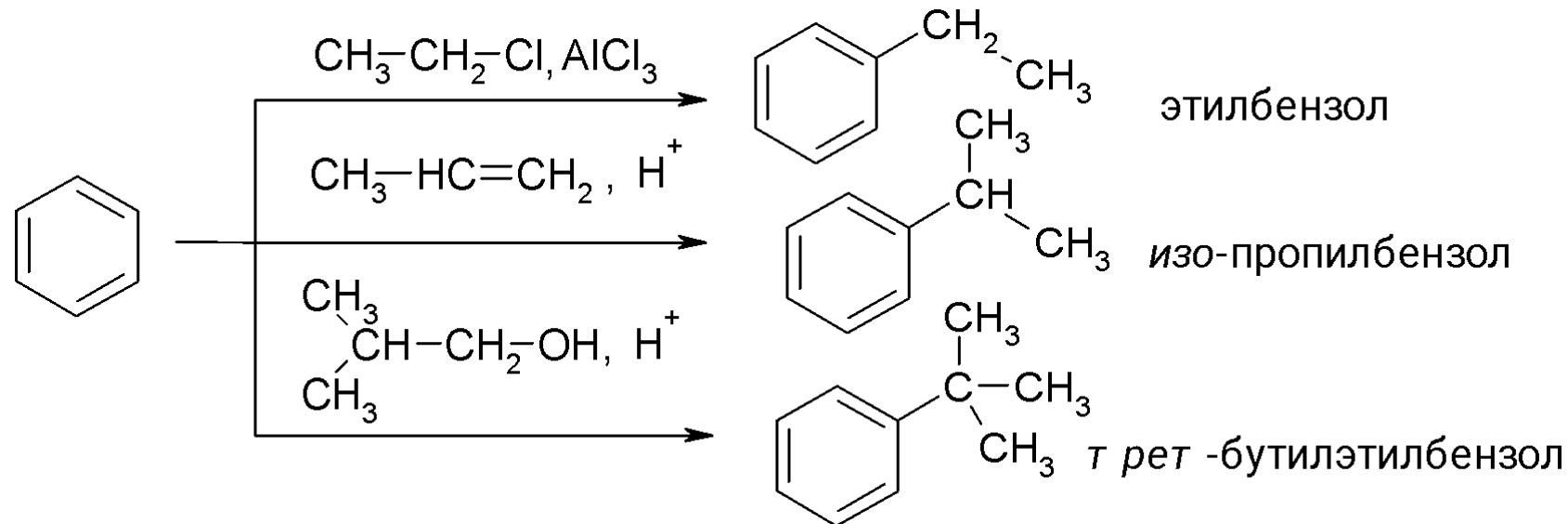




Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

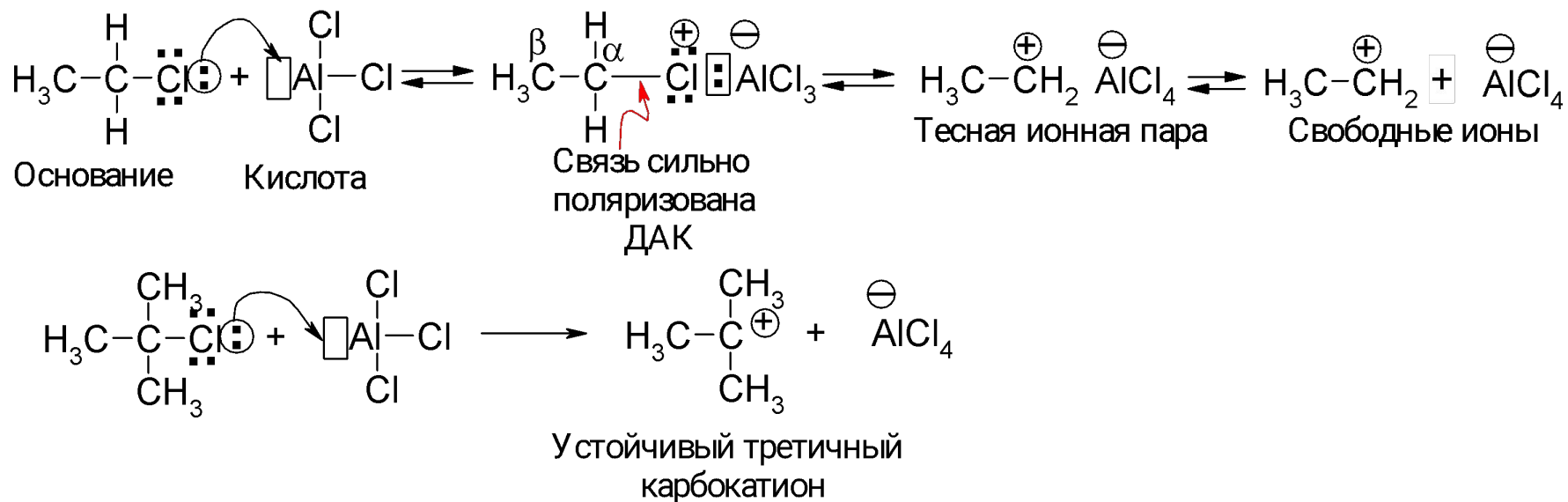
Алкилирующие агенты: галогеналканы, спирты, алкены.

Катализаторы: кислоты Льюиса (AlBr_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , BF_3 , ZnCl_2 и др.), кислоты Бренстеда (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.)

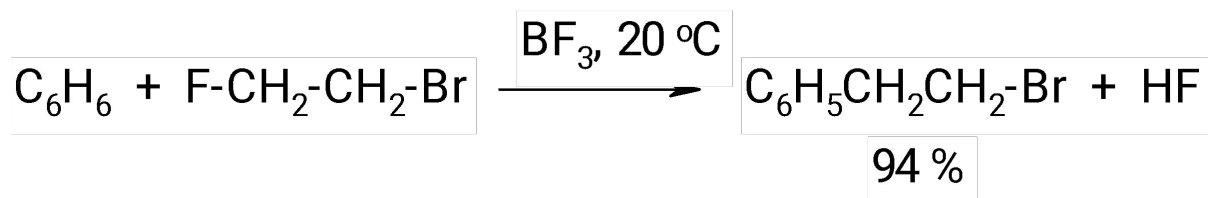


Механизм алкилирование галогеналканами $S_E Ar$.

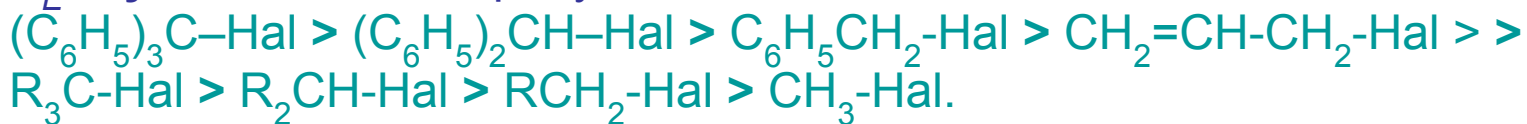
Образование электрофила



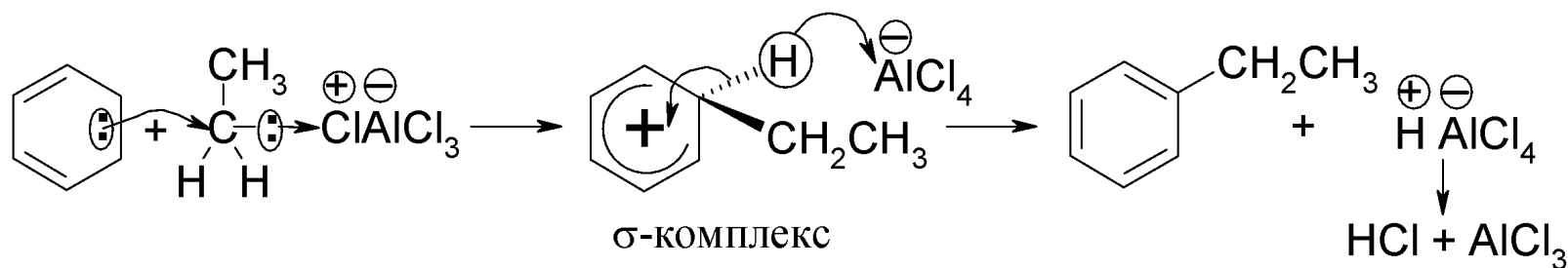
Активность алкилирующих агентов в реакции Фриделя-Крафтса уменьшается в ряду: $\text{R}-\text{F} > \text{R}-\text{Cl} > \text{R}-\text{Br} > \text{R}-\text{I}$



Реакционная способность галогенпроизводных в реакции алкилирования S_{EAr} уменьшается в ряду:

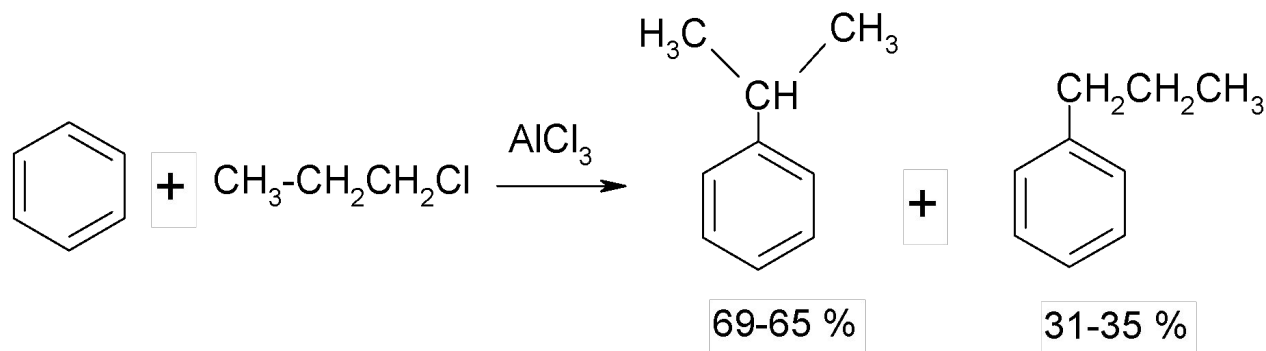


Образование и стабилизация σ -комплекса



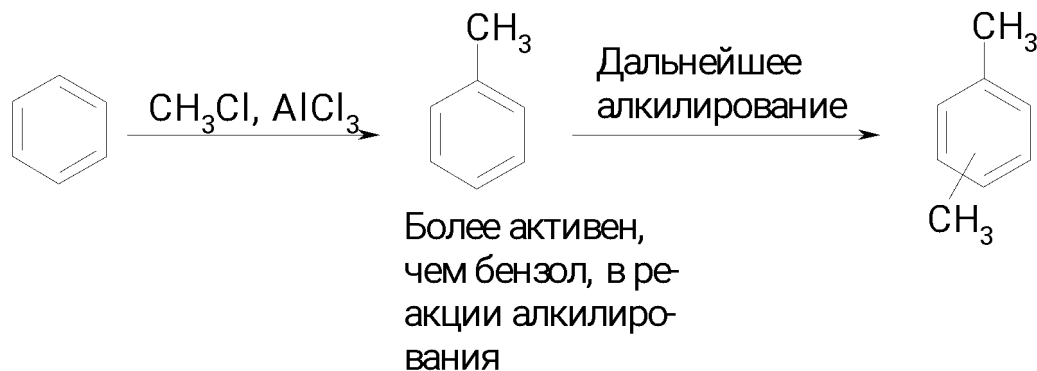
Недостатки реакции алкилирования

1. Изомеризация алкилирующего агента.

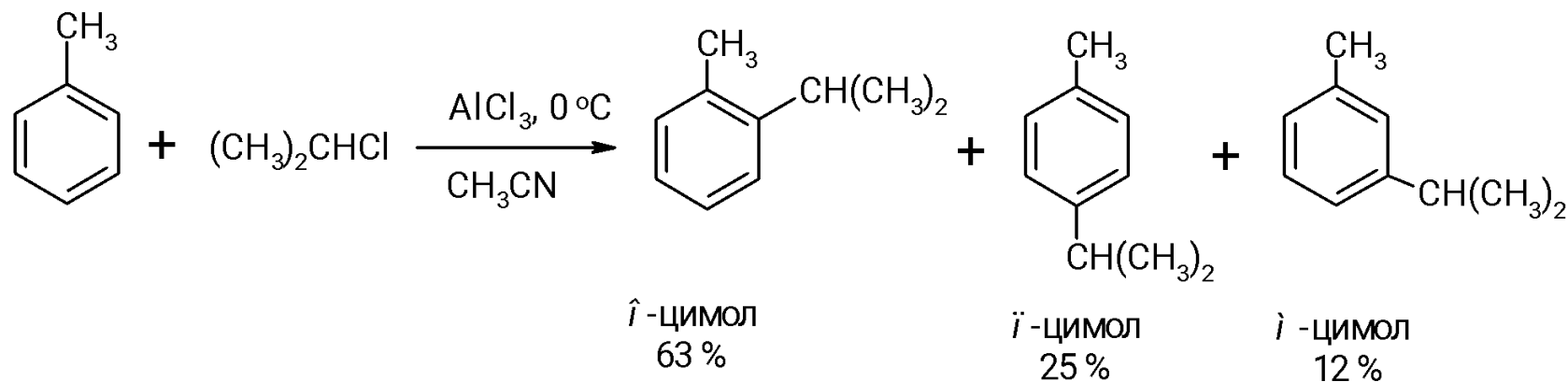




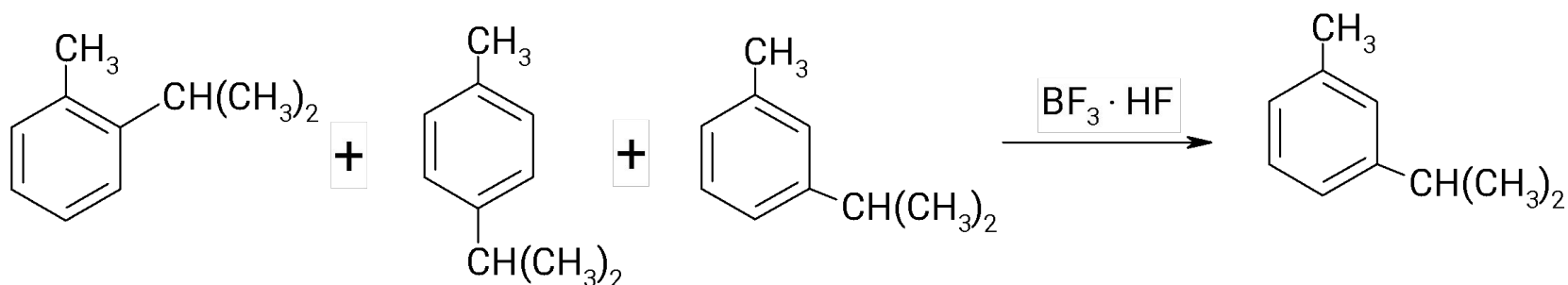
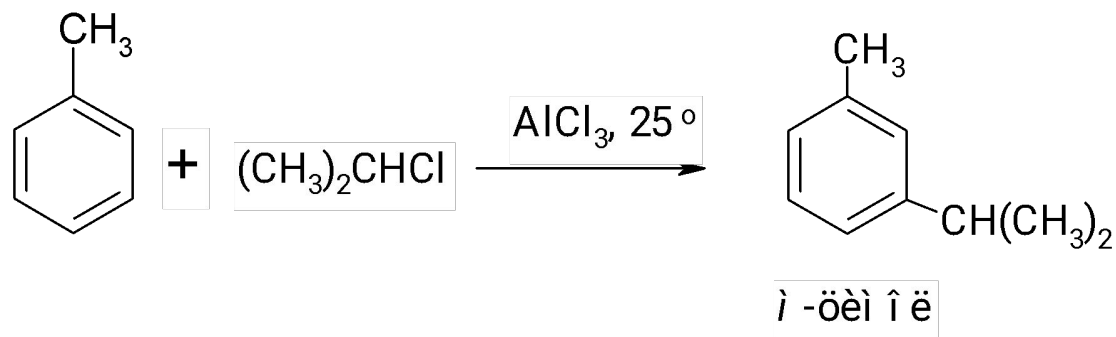
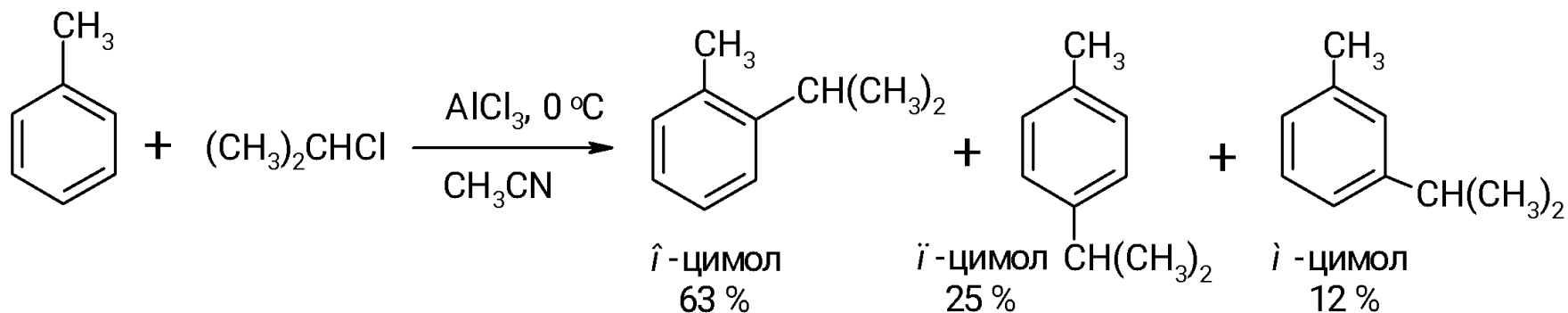
2. Полиалкилирование

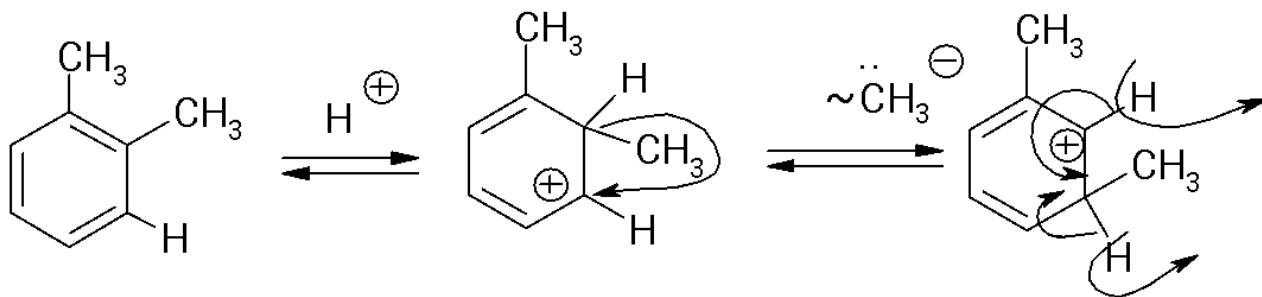
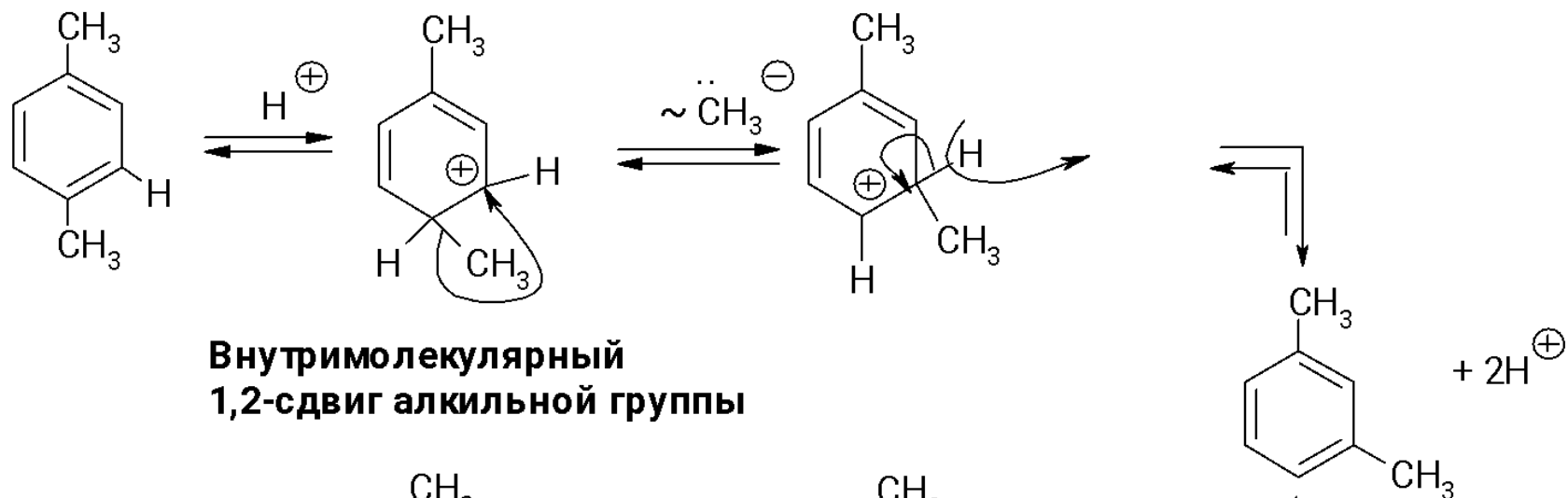
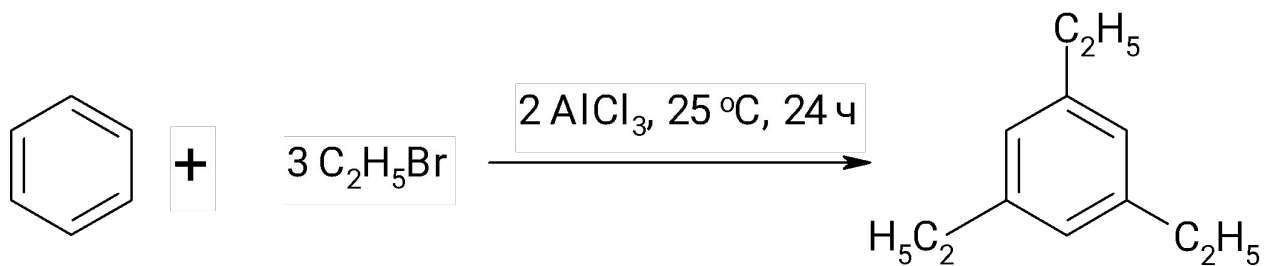


3. Изомеризация продуктов



Алкилирование – обратимый, термодинамически контролируемый процесс.

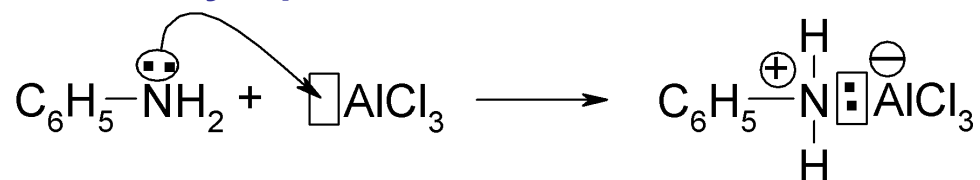




Ограничения алкилирования по Фриделю-Крафтсу связанные с группами, которые уже имеются в ароматическом кольце:

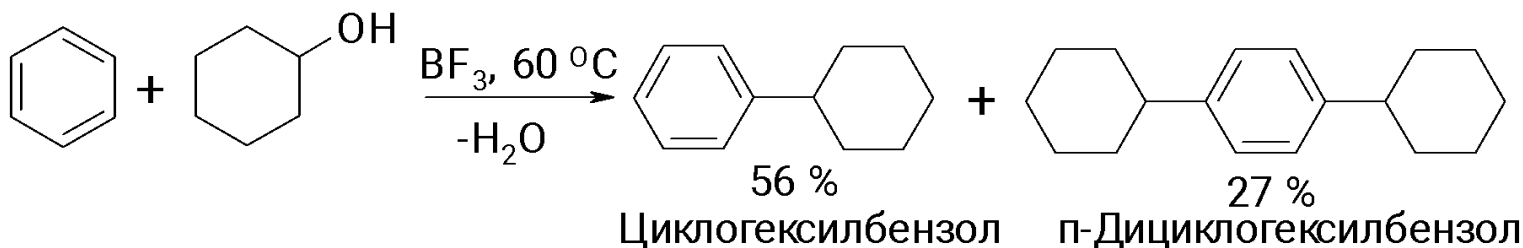
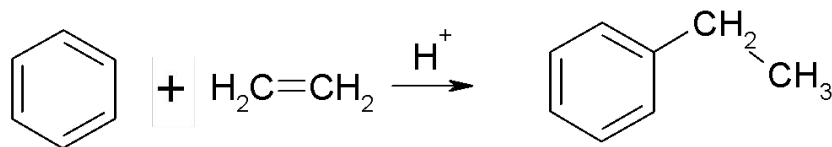
1) соединения, содержащие только электроноакцепторные группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$) не алкилируются;

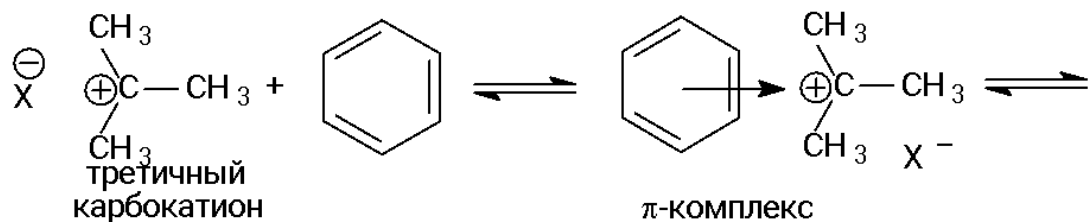
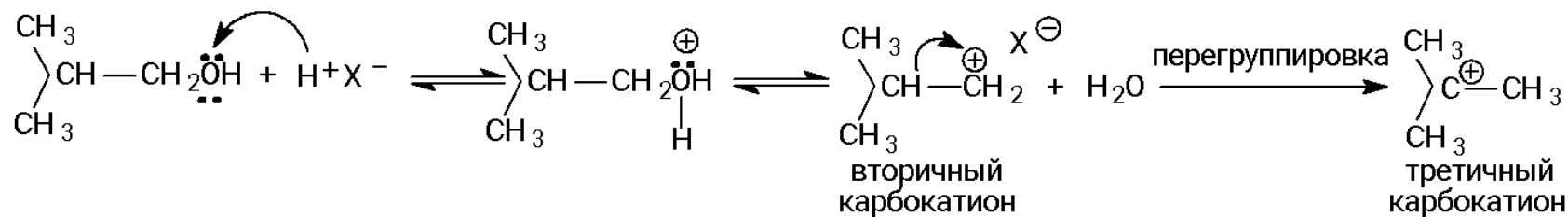
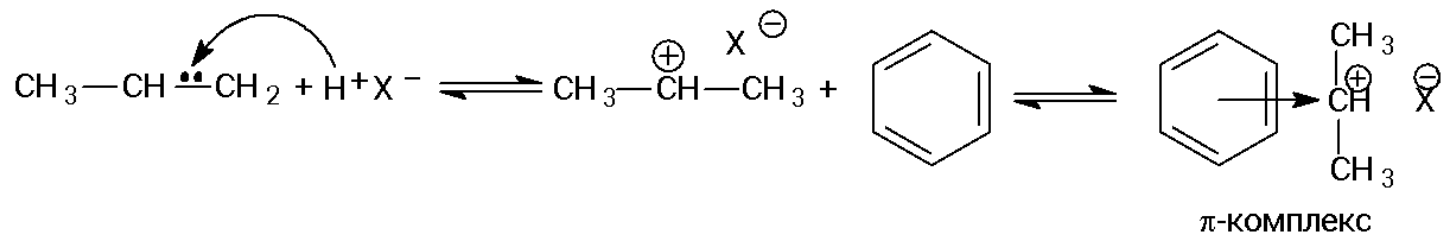
2) ароматические соединения с группами $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$ не вступают в реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу из-за связывания кислоты Льюиса основными группами с образованием межмолекулярного ДАК.



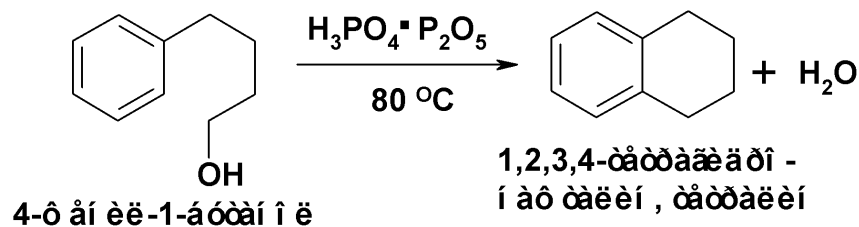
Соль аммония

Алкилирование алкенами и спиртами.





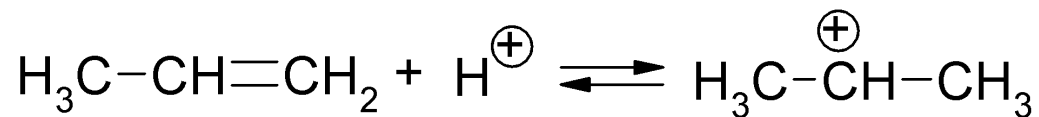
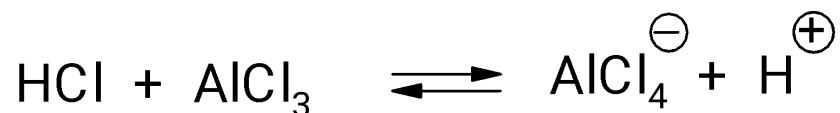
Внутримолекулярное алкилирование



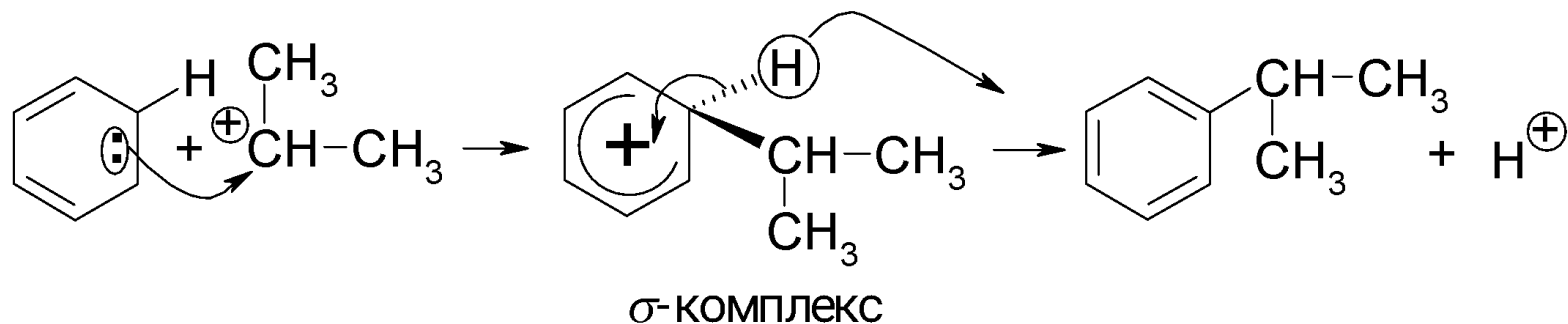
Алкилирование алкенами.

Катализаторы: HCl-AlCl_3 , HF-BF_3 или H_3PO_4 , HF .

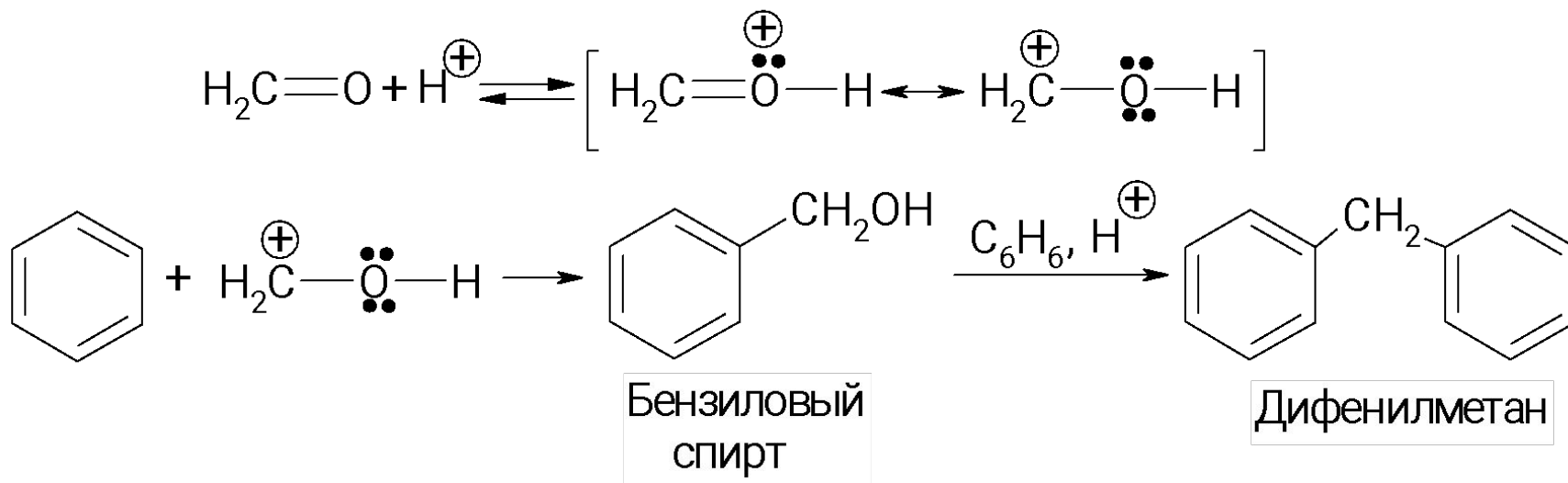
Образование алкилирующего агента – электрофила.



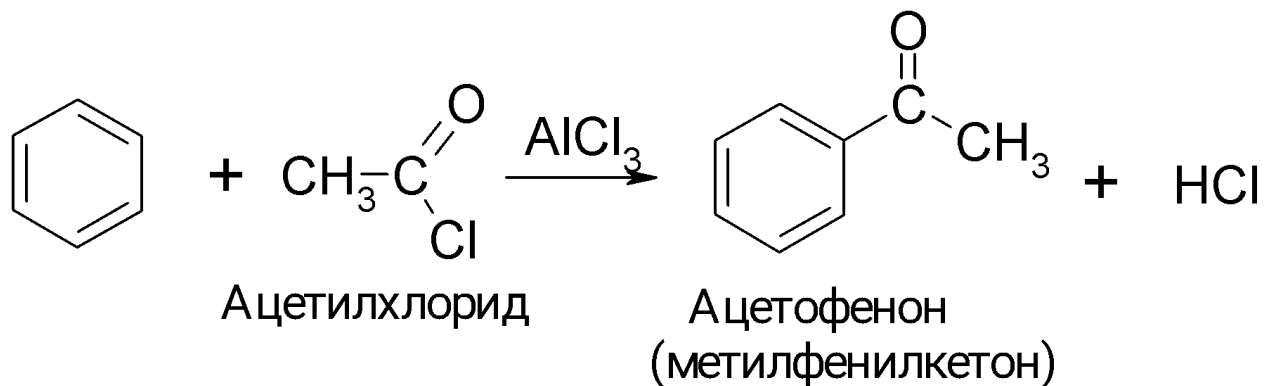
Образование σ -комплекса и его стабилизация



Алкилирование формальдегидом.

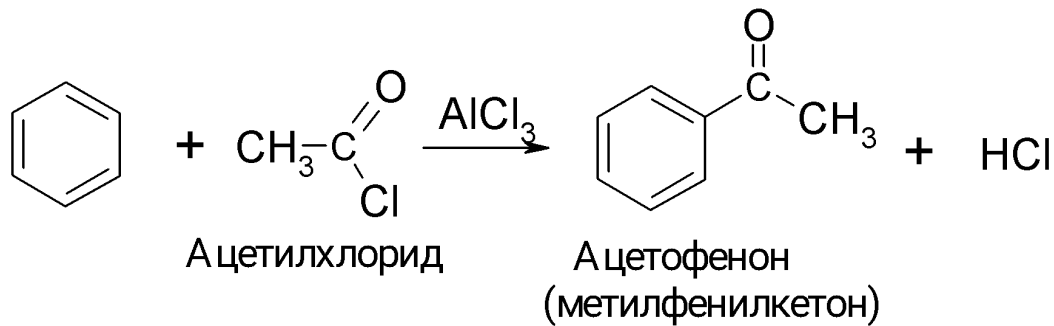


Ацилирование



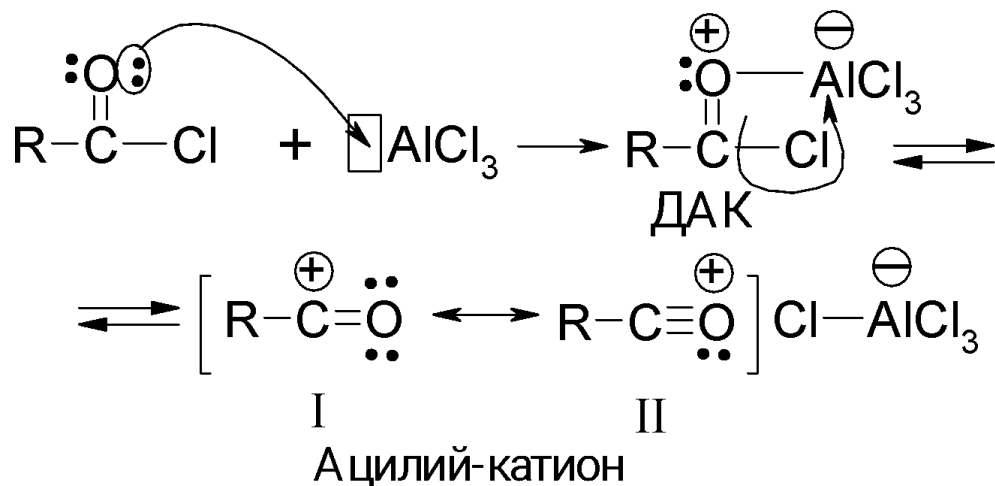
Ацилирующие агенты: ангидриды $(\text{RCO})_2\text{O}$ и хлорангидриды RCOCl карбоновых кислот.

Катализаторы: кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3)

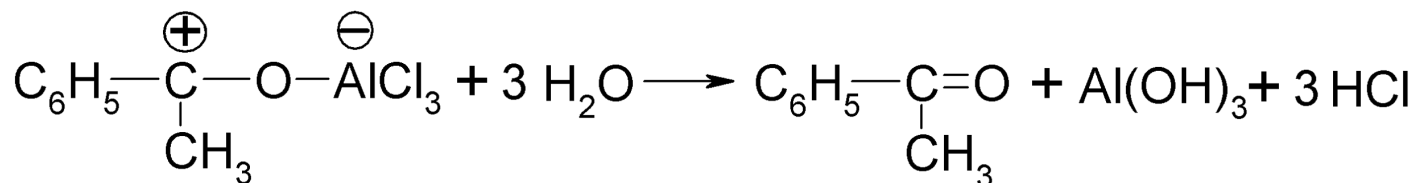
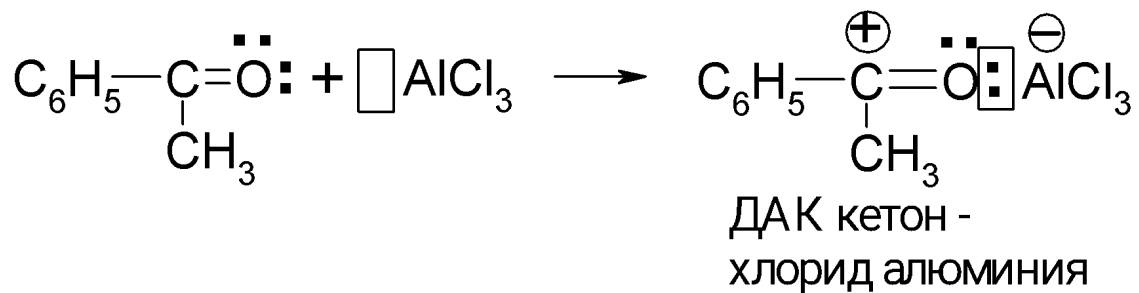
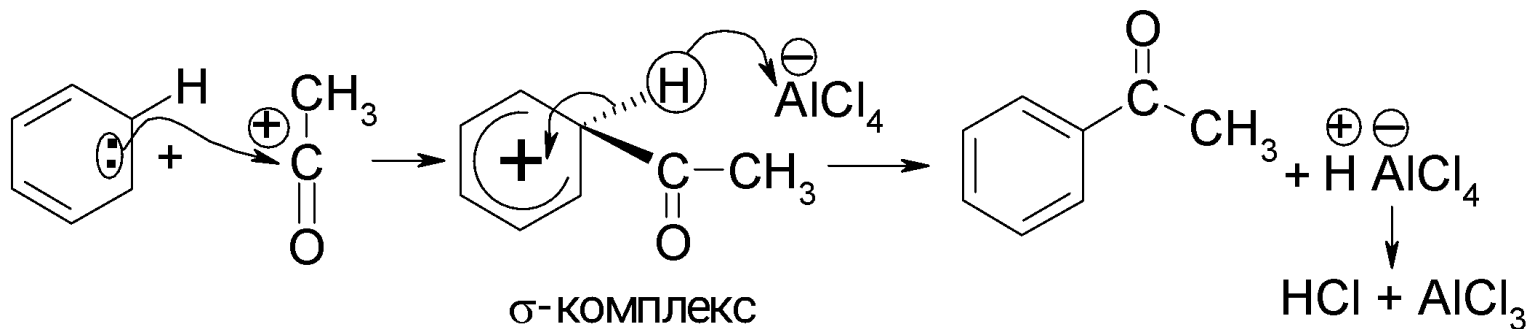


Механизм реакции

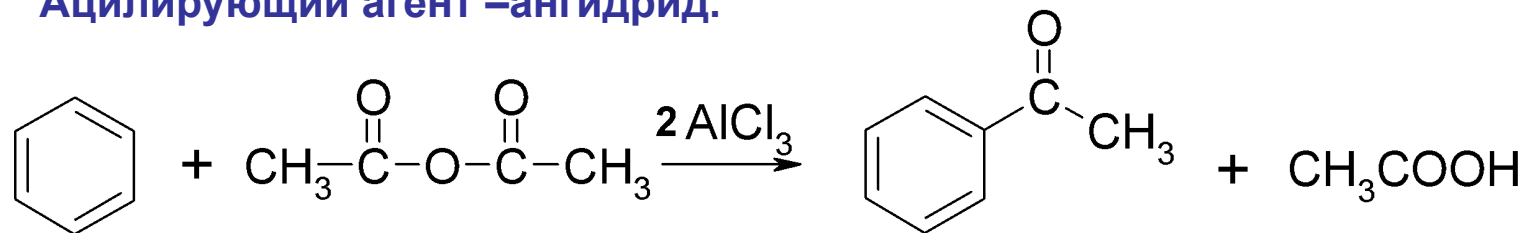
Ацилирующий агент – хлорангидрид.
Образование электрофила



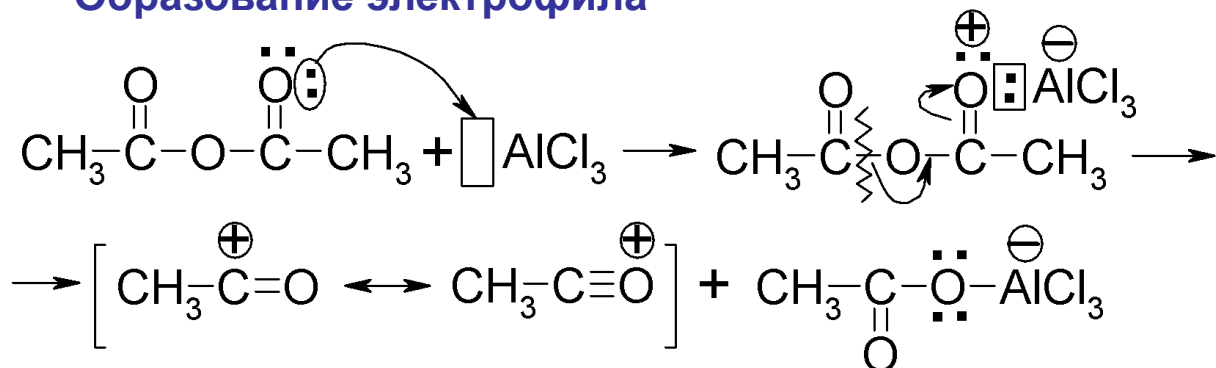
Образование σ -комплекса и его стабилизация



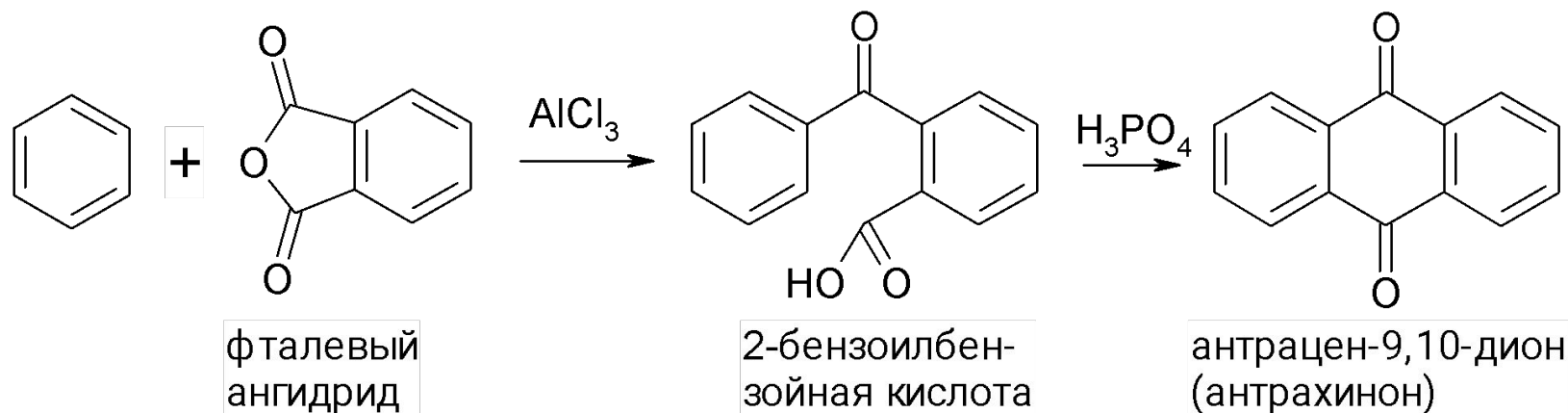
Ацилирующий агент –ангидрид.



Образование электрофила

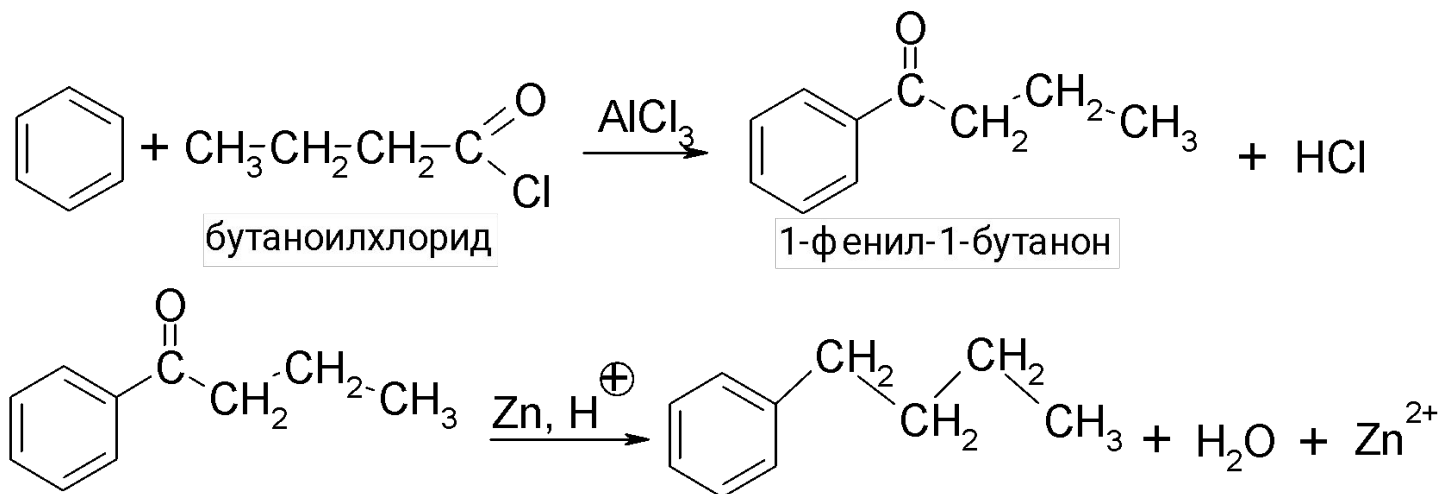


Внутримолекулярное ацилирование

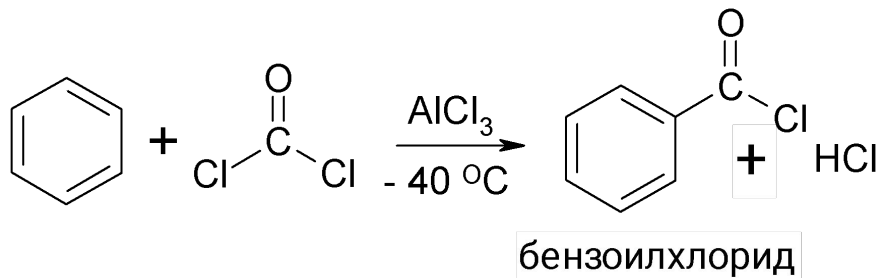


Преимущества ацилирования по Фриделю-Крафтсу:

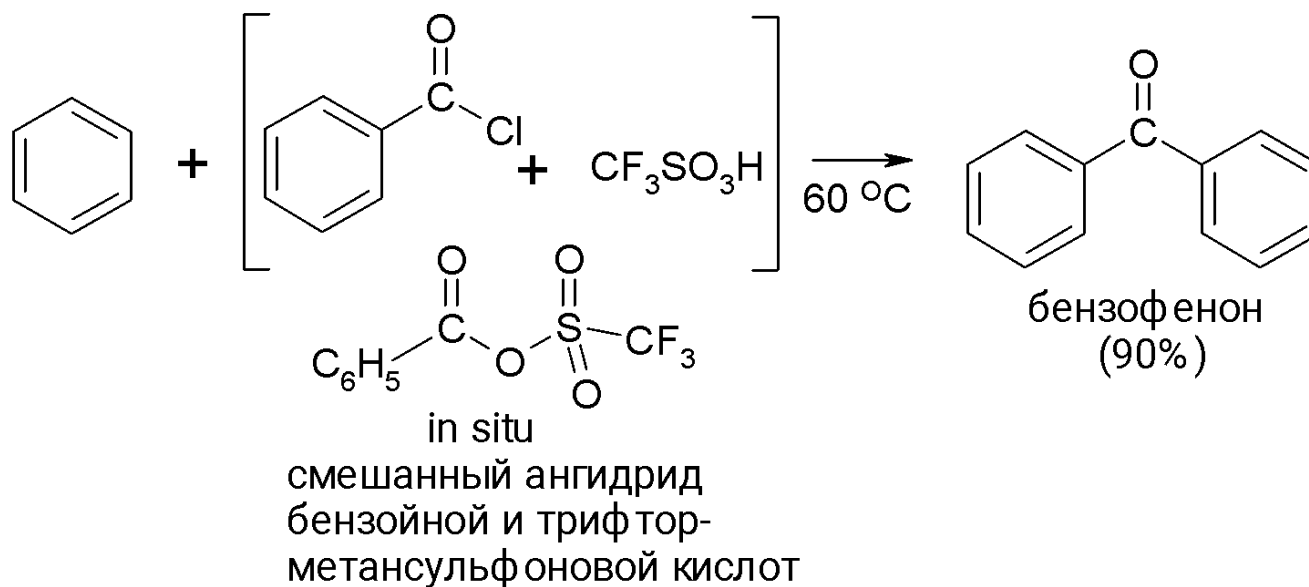
1. При ацилировании вводится только одна ацильная группа, поскольку ароматические кетоны не вступают в дальнейшую реакцию ацилирования (так же, как и другие арены, содержащие сильные электроноакцепторные группы).
2. Еще одним преимуществом этой реакции является отсутствие перегруппировок в ацилирующем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



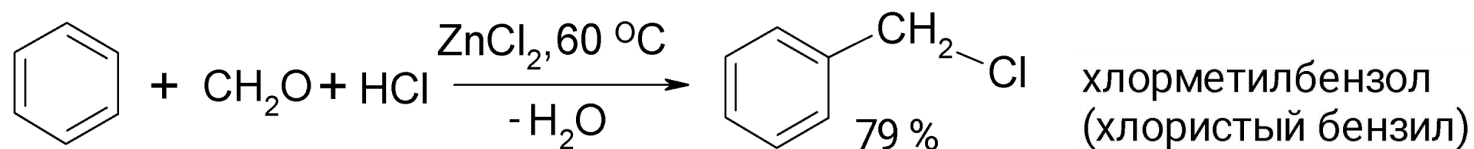
Ацилирование фосгеном



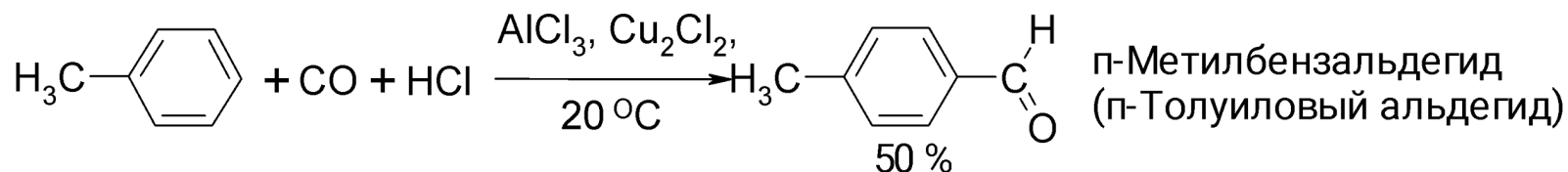
Ацилирование смешанными ангидридами



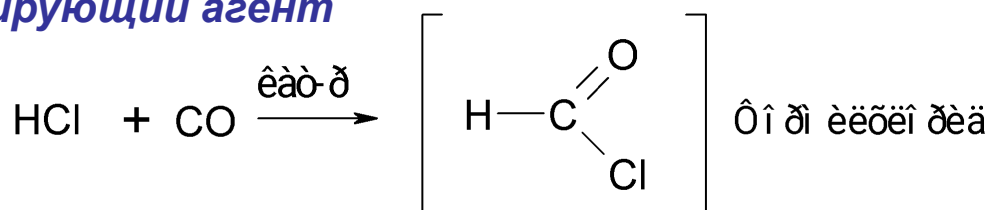
Хлорметилирование



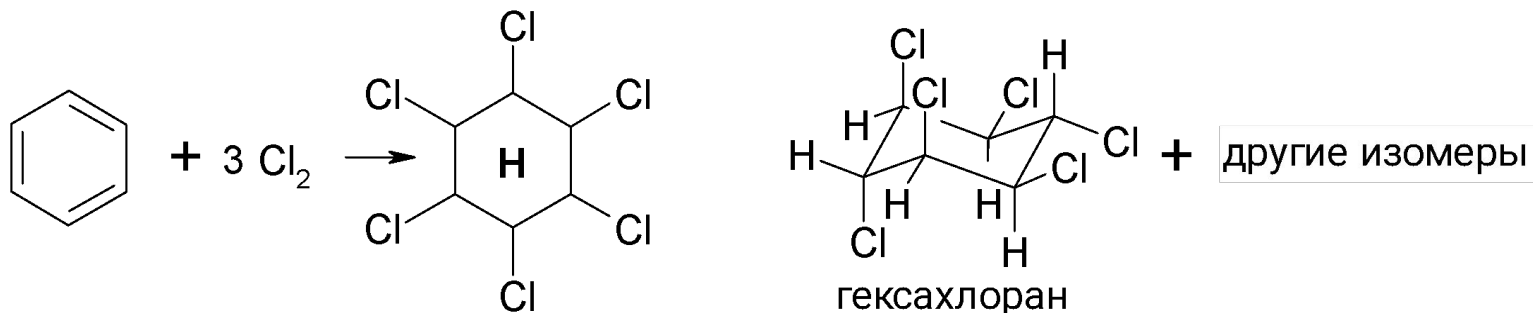
Формилирование (реакция Гаттермана-Коха)



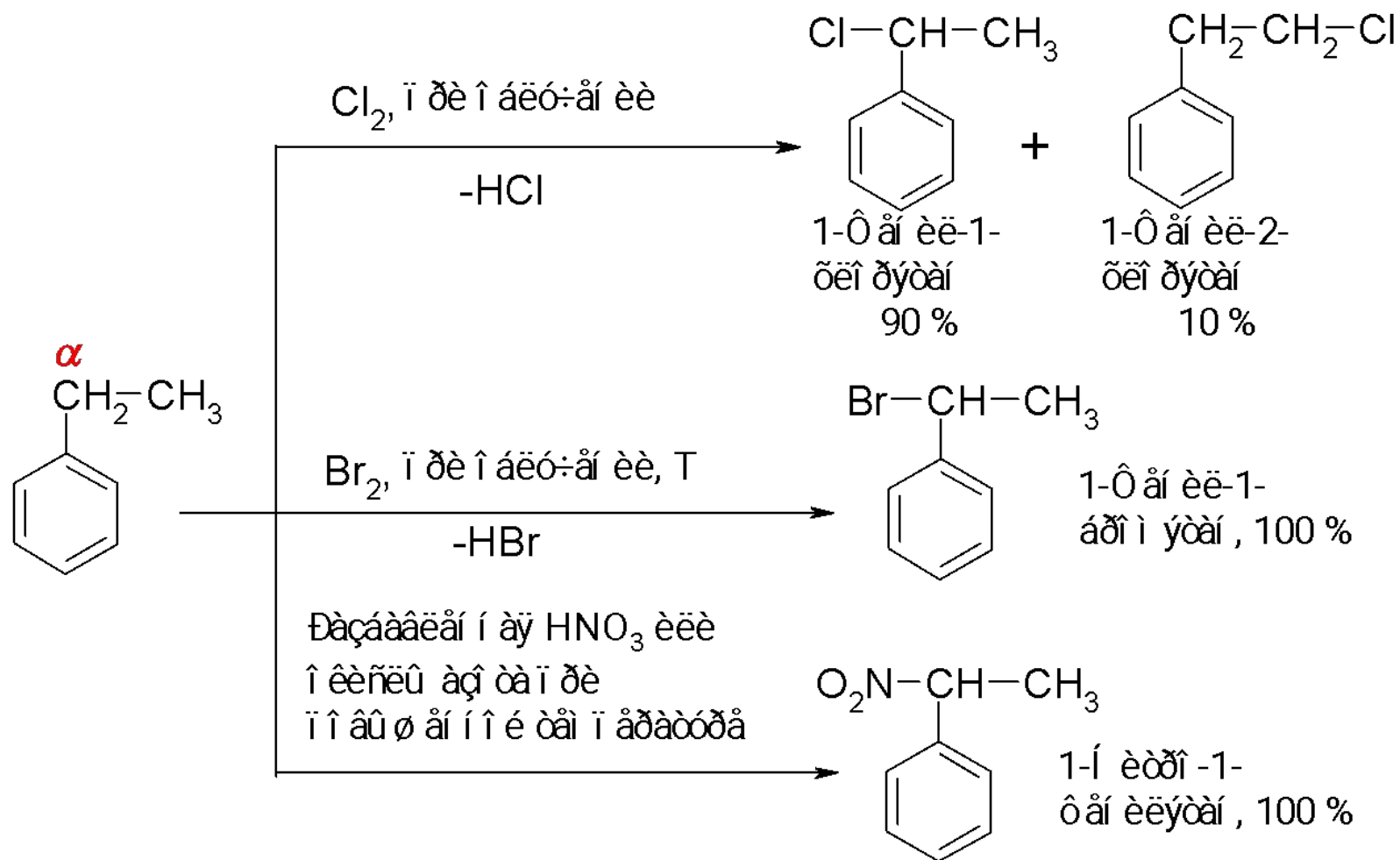
Ацилирующий агент

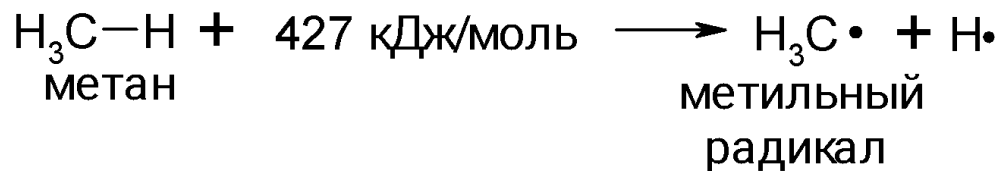


Радикальное присоединение хлора

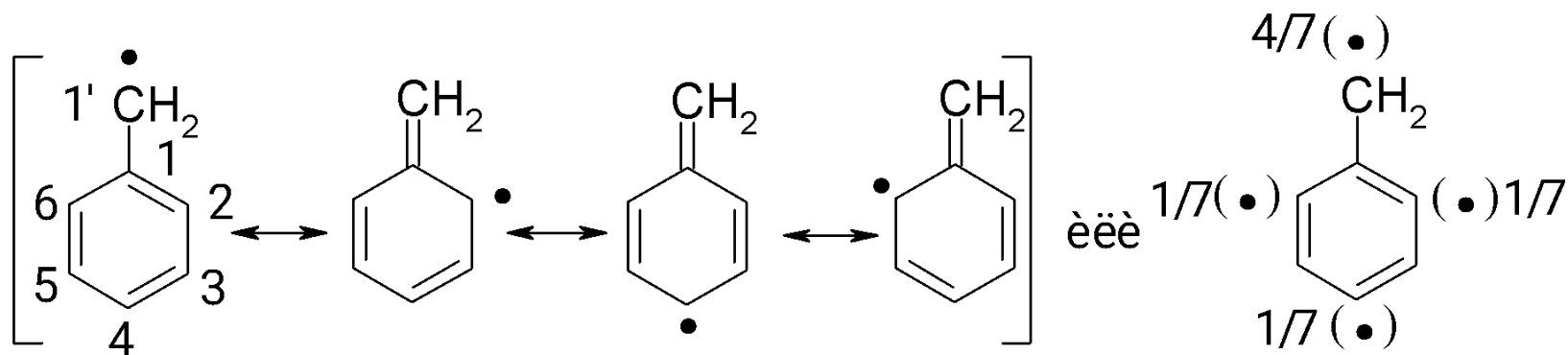


Свободнорадикальное замещение в боковой цепи аренов. Механизм S_R .





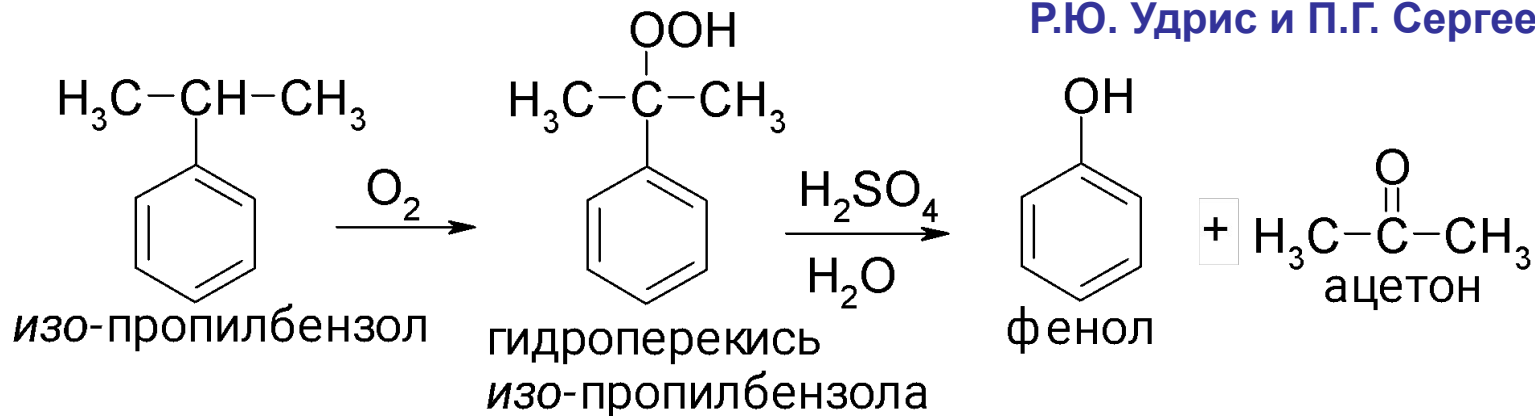
Энергия стабилизации свободного радикала бензила
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\cdot = 100 \text{ кДж/моль.}$



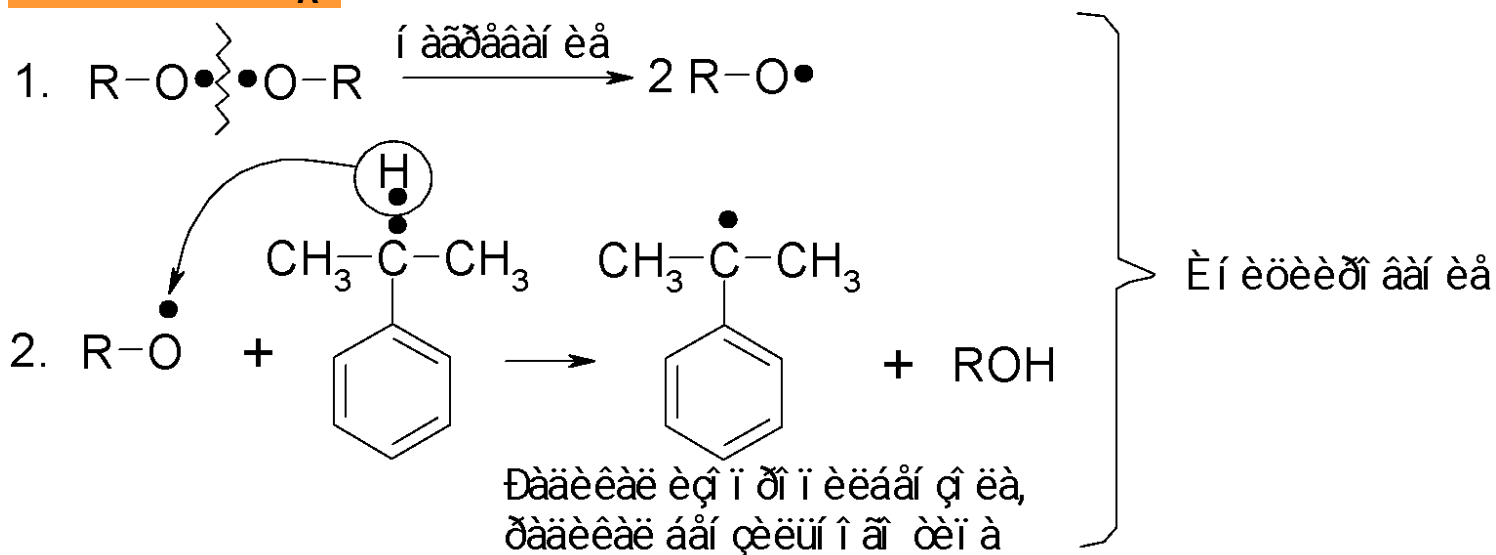
Реакции окисления

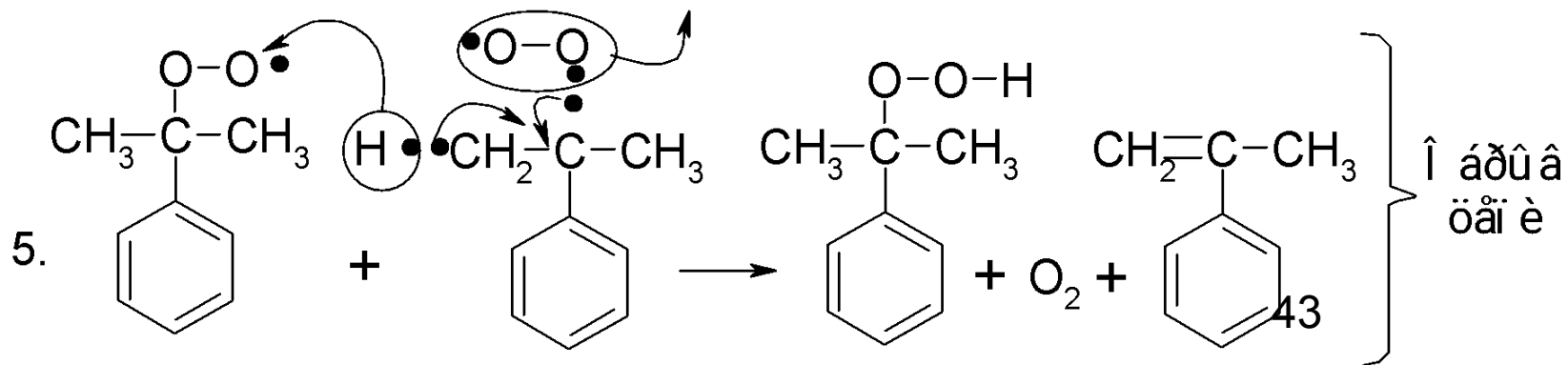
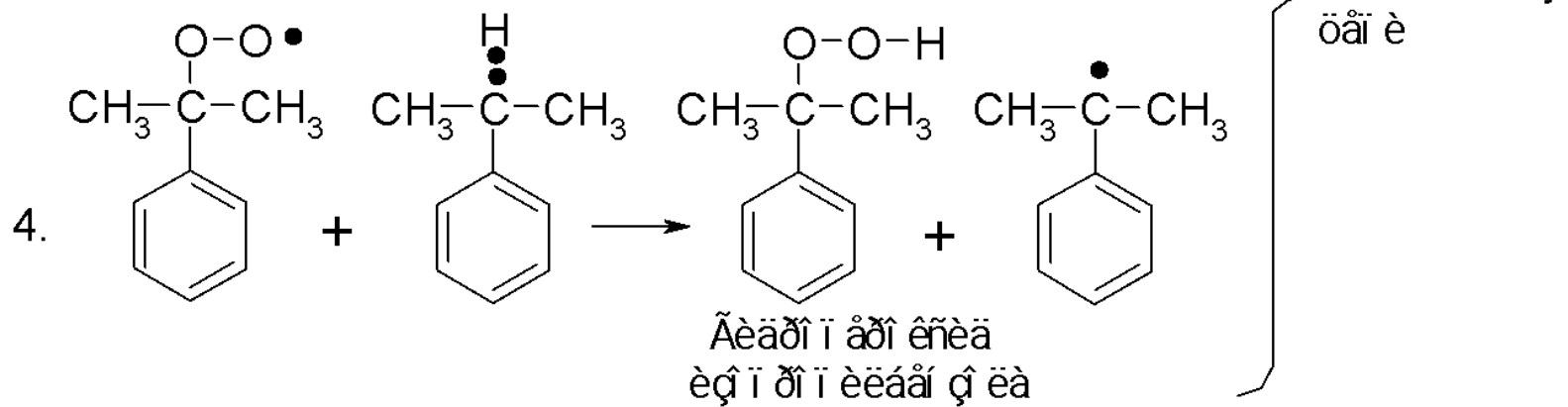
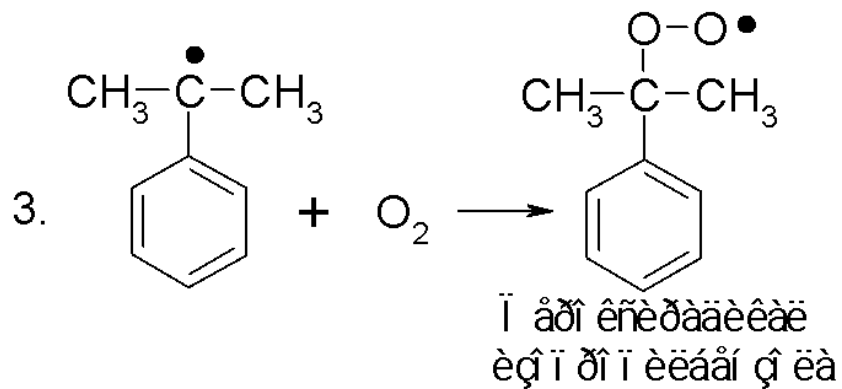
Окисление молекулярным кислородом. Процесс Удриса-Сергеева.

Р.Ю. Удрис и П.Г. Сергеев (1942 г.).

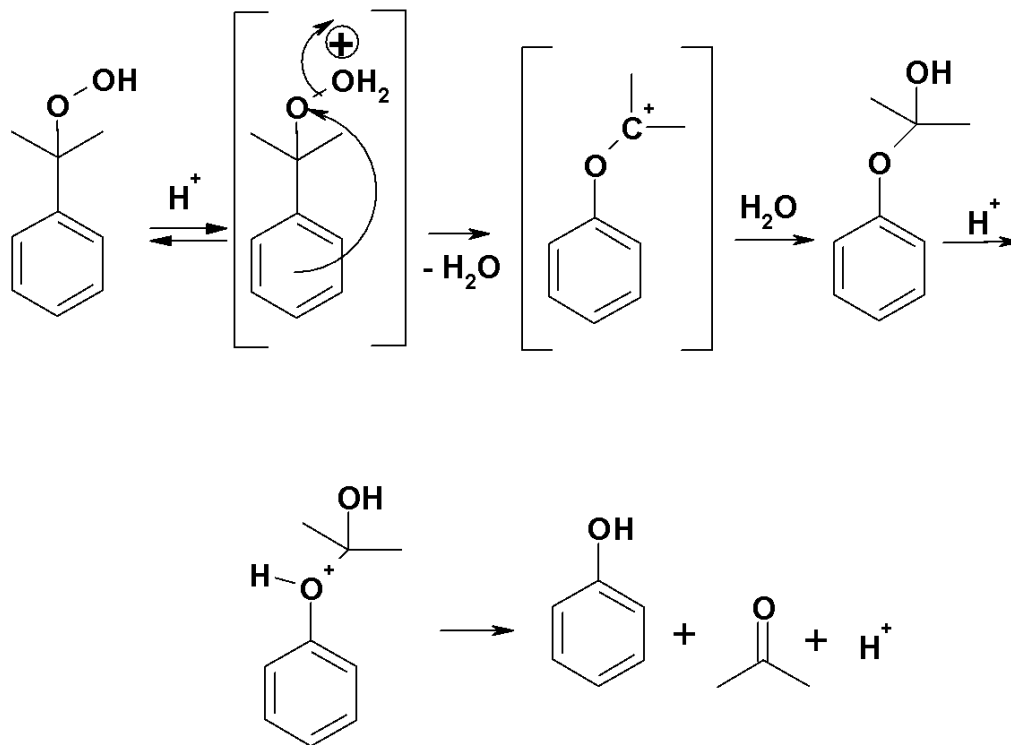


Механизм S_R

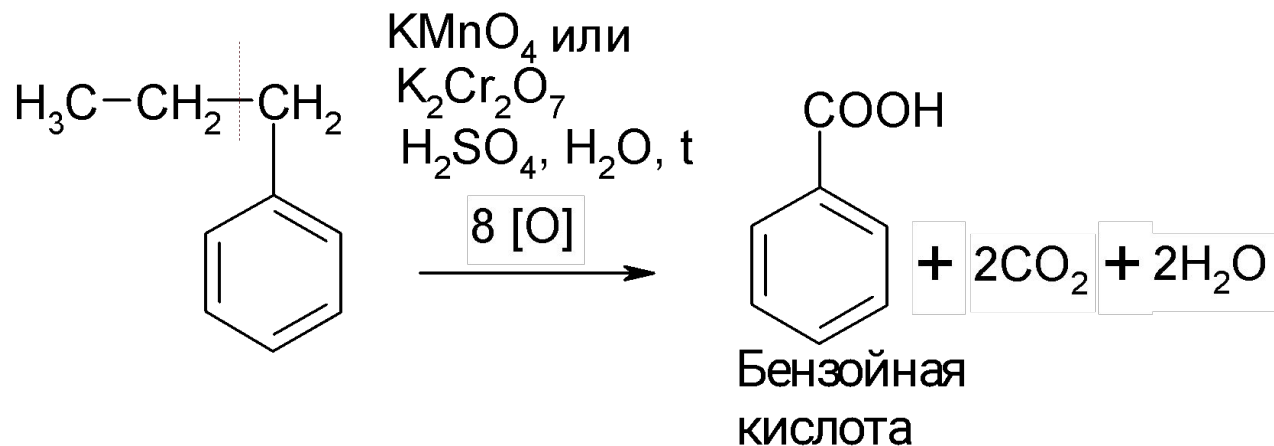




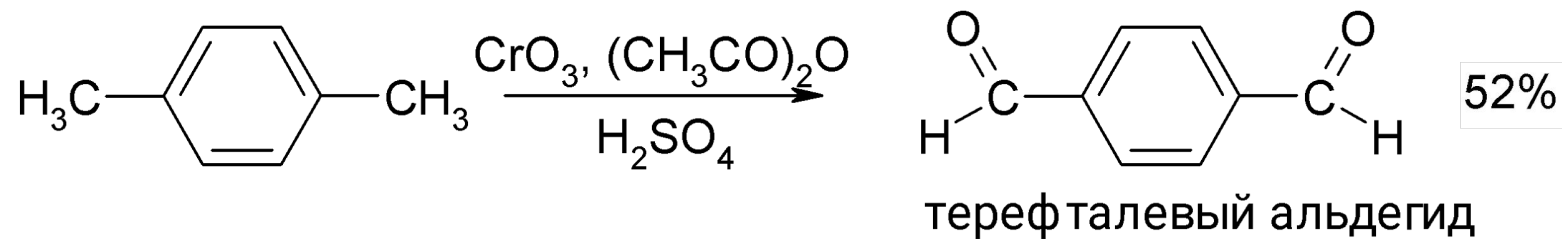
Механизм разложения гидроперикиси *изо*-пропилбензола



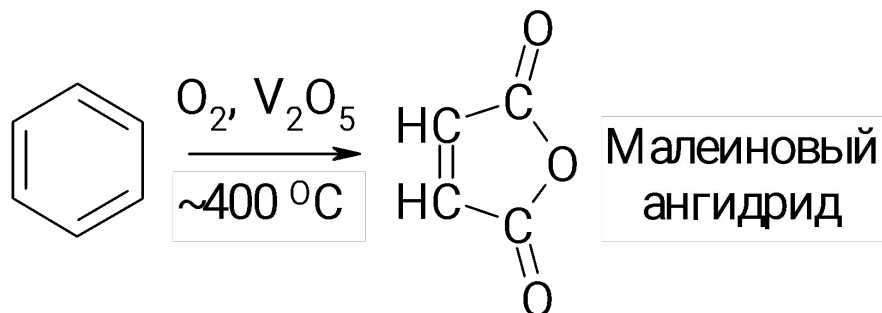
Окисление алкилбензолов в жестких условиях



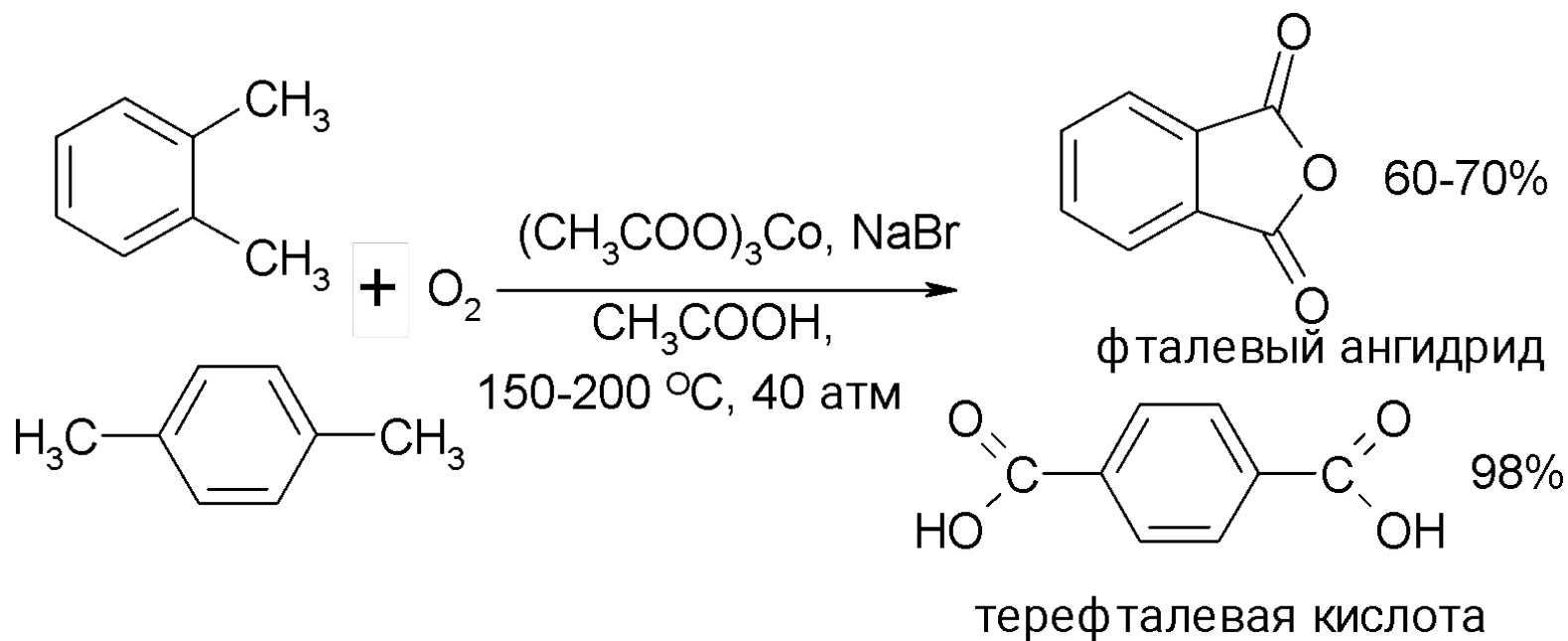
Окисление алкиларенов до альдегидов.



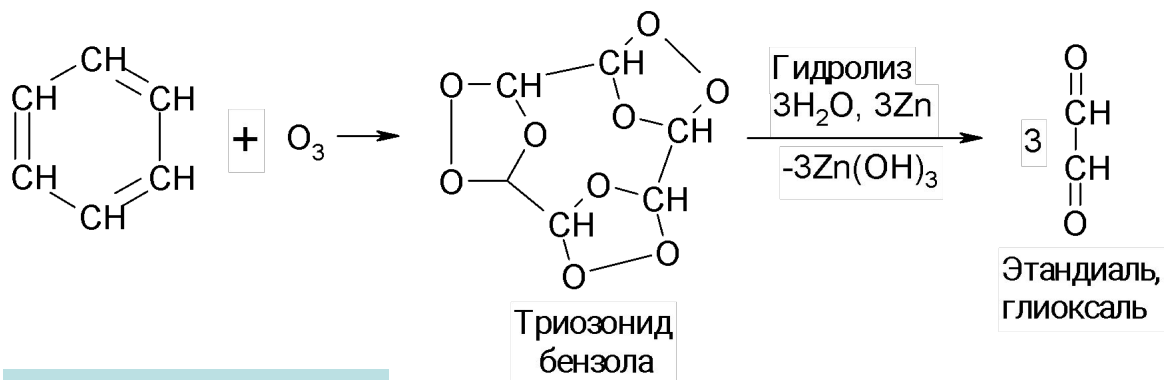
Окисление бензола молекулярным кислородом



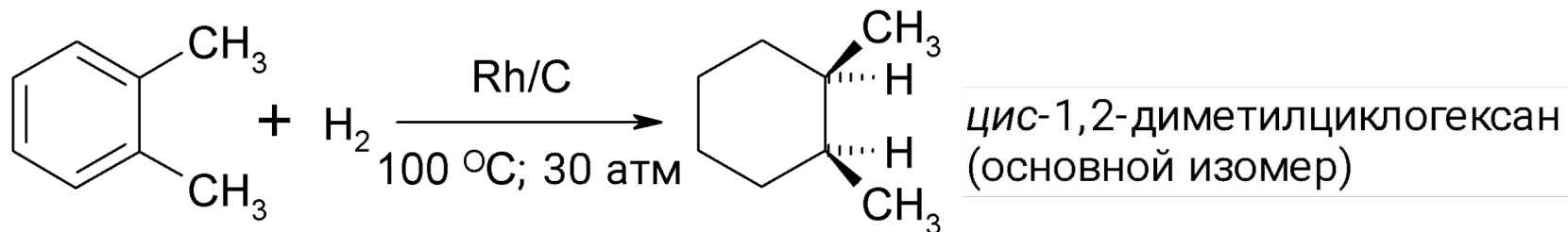
Прямое окисление алкиларенов



Озонолиз



Гидрирование



Восстановление аренов Na в жидком аммиаке.

А.Бёрч, 1944 г.

