



Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Ароматические углеводороды (арены)

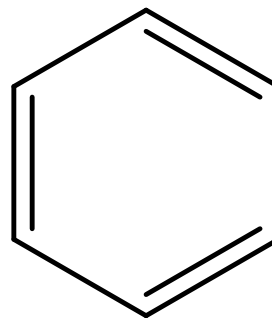
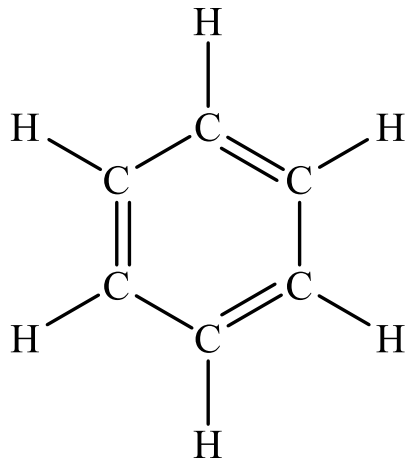
Арены

Ароматические соединения, или арены — большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую циклическую группировку из шести атомов углерода (бензольное кольцо), обладающую особыми физическими и химическими свойствами. Общая формула гомологов бензола:



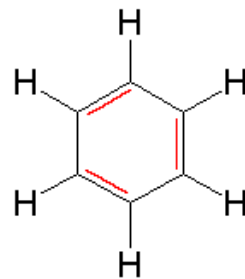
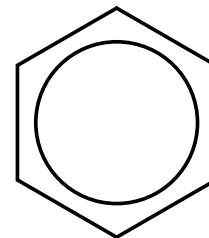
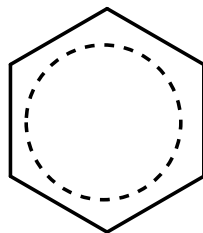
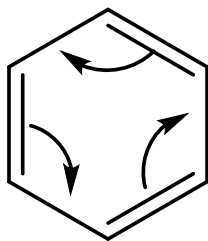
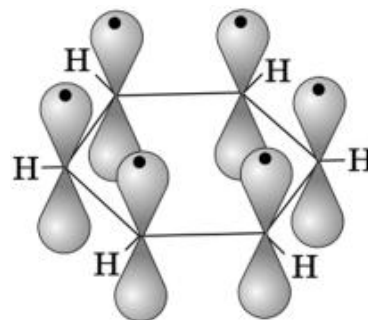
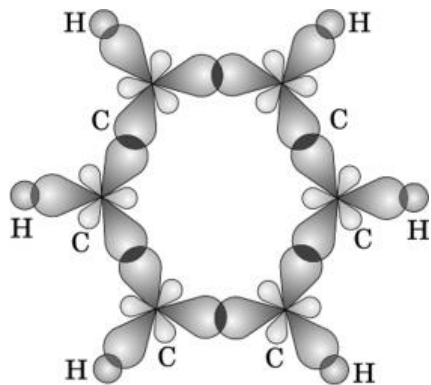
sp^2 -гибридизация

Строение молекулы бензола (А. Кекуле, 1865)



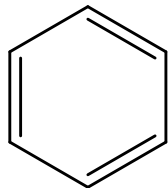
Бензол (бензен) C_6H_6

Строение молекулы бензола

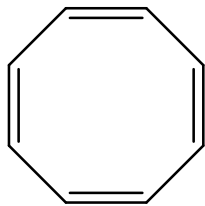


«Ароматичность» – совокупность особых аренов: высокая стабильность молекулы, повышенная инертность относительно непредельных углеводородов, склонность к реакциям замещения, а не присоединения. Ароматическими соединениями являются те, которые соответствуют критериям ароматичности таким как: плоское строение, замкнутая цепь сопряжения и выполнение правила Хюккеля:

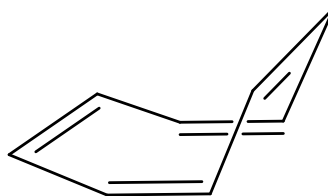
- 1. Молекула должна иметь $4n + 2$ электрона в сопряжённой системе p-орбиталей.**
- 2. Молекула должна иметь плоское строение.**
- 3. Молекула должна быть циклической (нелинейной).**
- 4. Молекула должна иметь непрерывную систему из p-орбиталей.**



Бензол удовлетворяет критериям ароматичности. Правило Хюккеля выполняется ($n = 1$, $4n + 2 = 6$, 6 π -электронов).

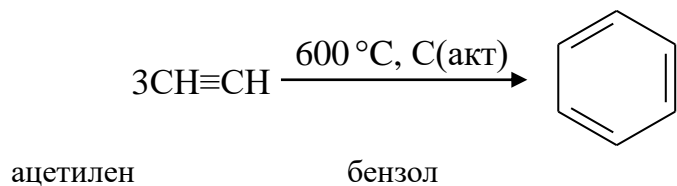


Циклооктатетраен не является ароматическим соединением, так как имеет неплоское строение и в его случае не выполняется правило Хюккеля.

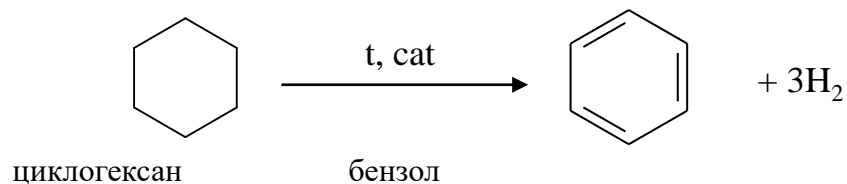


Методы получения бензола

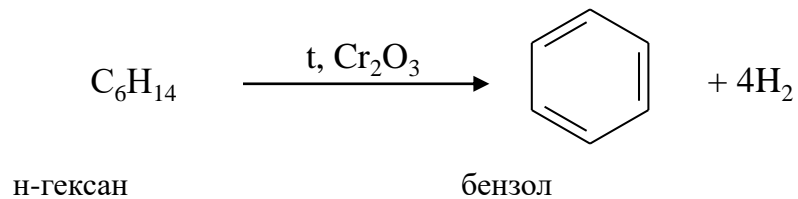
1. Тримеризация ацетилена (реакция Зелинского)



2. Дегидрирование циклогексана

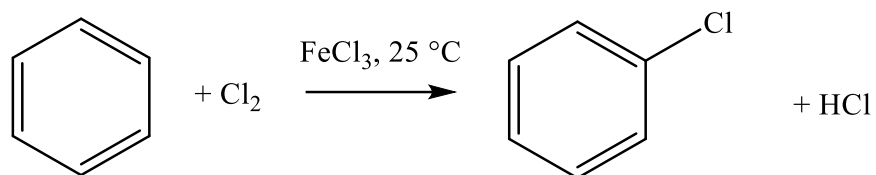


3. Ароматизация н-гексана в присутствии Cr_2O_3

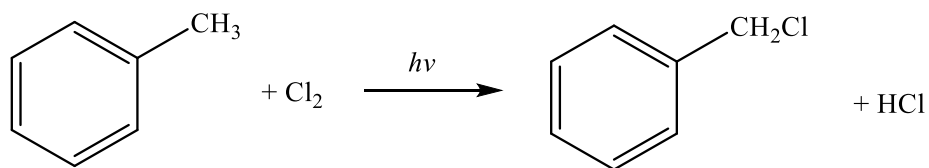


Химические свойства. Реакции замещения

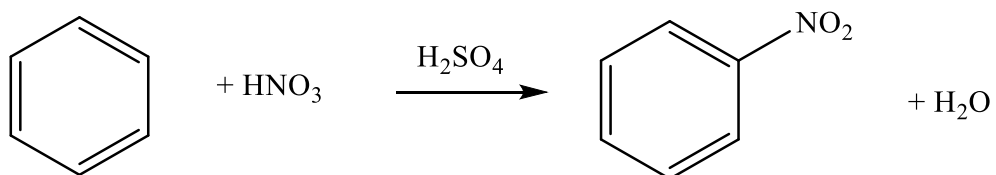
1. Галогенирование



2. Галогенирование (Радикальное замещение)

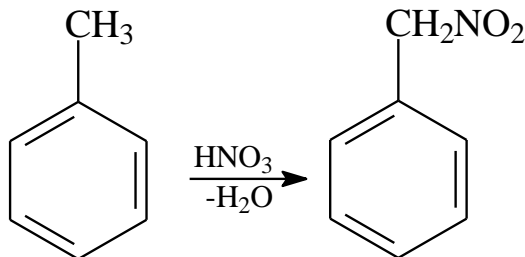


3. Нитрование



Химические свойства. Реакции замещения

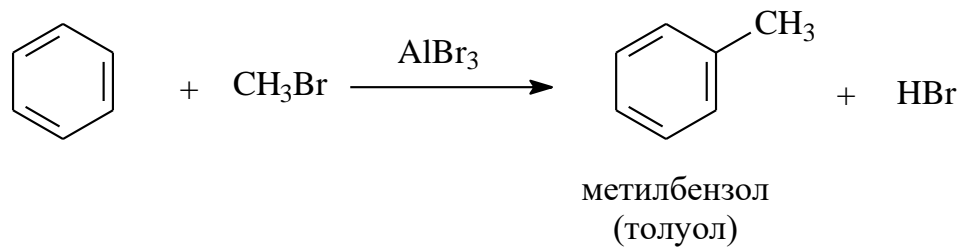
4. Нитрование (радикальный механизм). Реакция Коновалова



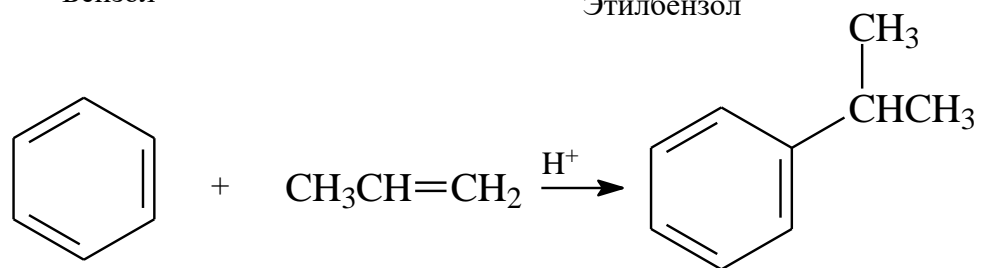
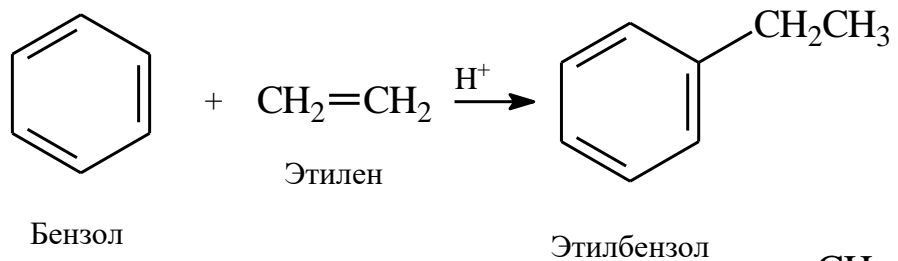
5. Алкилирование

Алкилирование — введение алкильной группы в молекулу органического соединения (например, в бензольное кольцо).

Реакция Фриделя — Крафтса



Химические свойства. Алкилирование



Химические свойства. Реакции замещения

Эффекты заместителей при электрофильном замещении

1. Заместители (ориентанты) первого рода:

Alk, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, (Hal)

Эти заместители смещают электронную плотность в сторону бензольного кольца, т.е. обладают электронодонорными свойствами. Они активируют бензольное кольцо (за исключением галогенов). Облегчая вхождение электрофильных реагентов в бензольное кольцо, они ориентируют новый заместитель в орто- и пара-положения. Такие заместители называют орто- и пара-ориентантами.

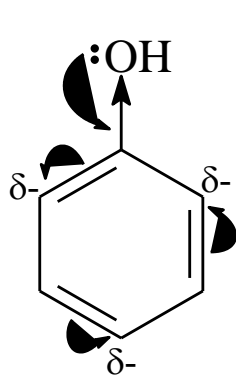
2. Заместители (ориентанты) второго рода:

$-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{CCl}_3$

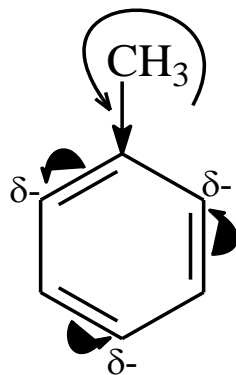
Эти заместители смещают электронную плотность от бензольного кольца, т.е. они обладают электроноакцепторными свойствами. Эти заместители дезактивируют бензольное кольцо, затрудняя вхождение электрофильных реагентов. При этом вновь входящий заместитель ориентируют в мета-положение. Такие заместители называют мета-ориентантами.

Эффекты заместителей при электрофильном замещении

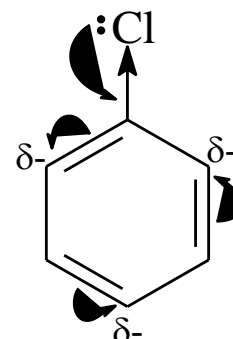
Ориентанты первого рода (электронодоноры, о- и п-положение)



фенол

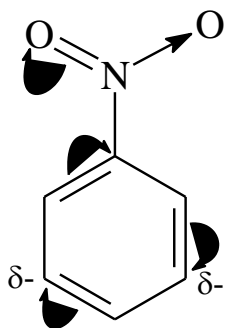


толуол

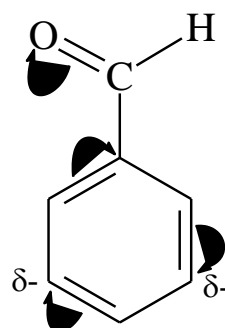


хлорбензол

Ориентанты второго рода (электронакцепторы, м-положение)

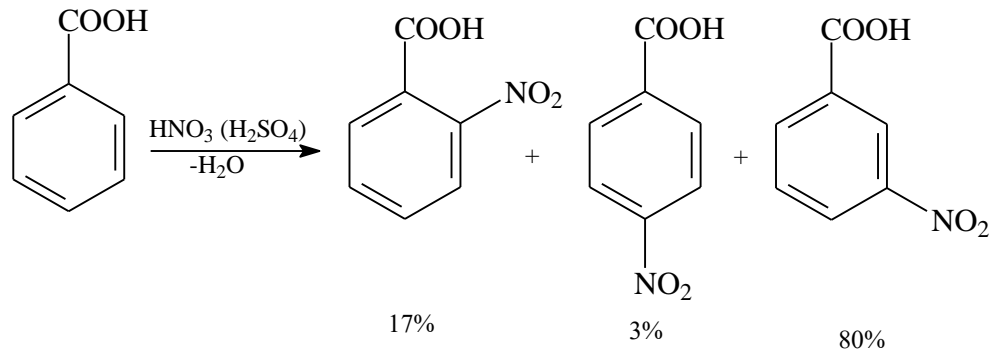
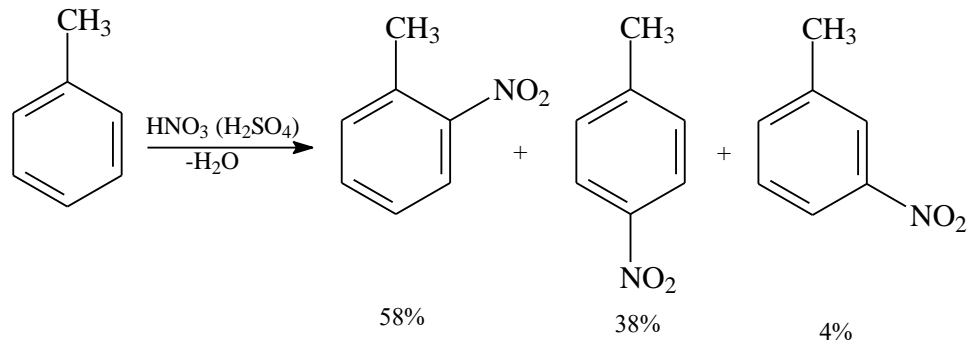


нитробензол

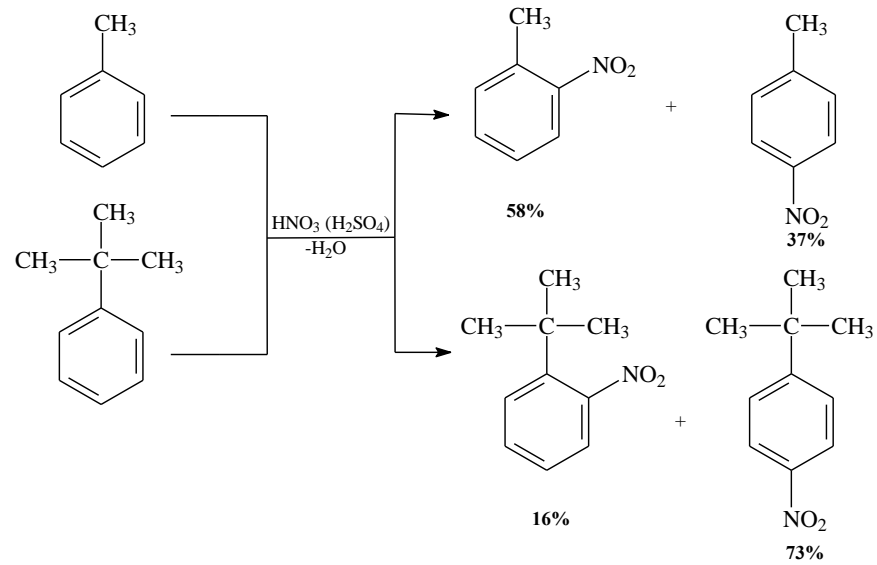
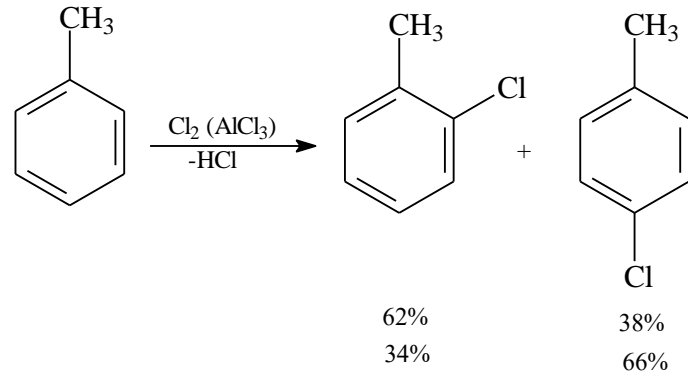


бензальдегид

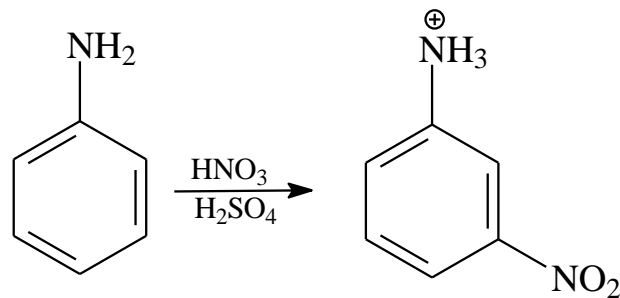
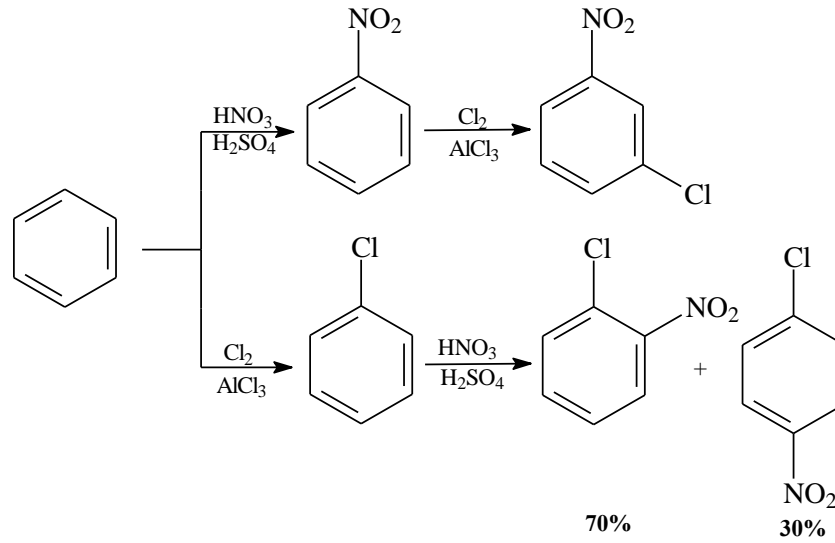
Химические свойства. Реакции замещения
Влияние заместителей на реакционную способность



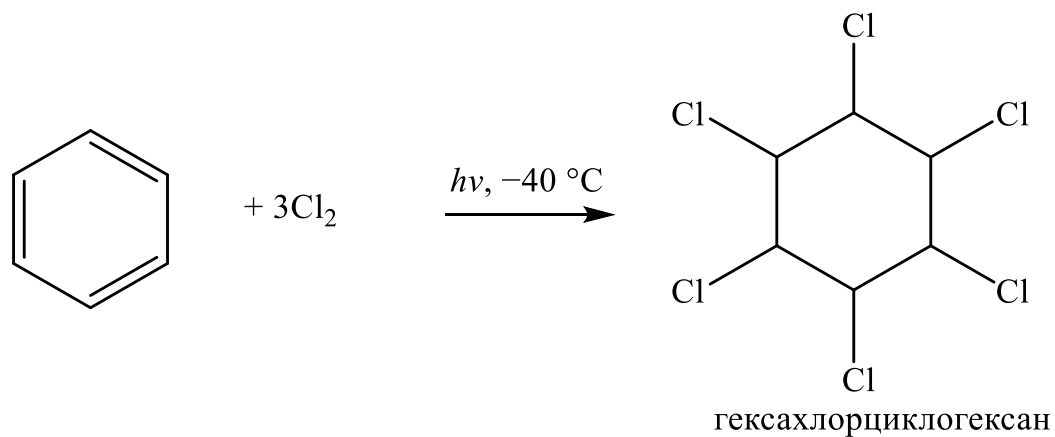
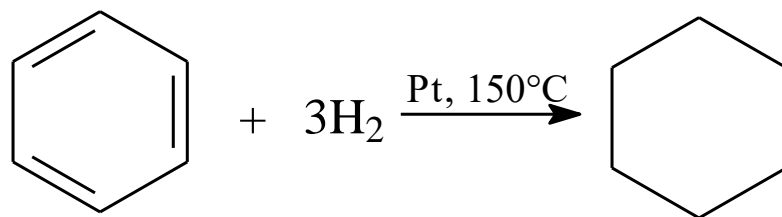
Химические свойства. Реакции замещения
Влияние заместителей на реакционную способность



Химические свойства. Реакции замещения
Влияние заместителей на реакционную способность



Химические свойства. Реакции присоединения



Химические свойства. Реакции окисления

