

Арены

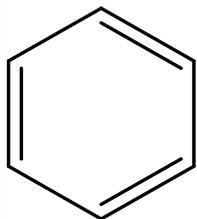
© Грищенко Т.Н., 2010

© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2010

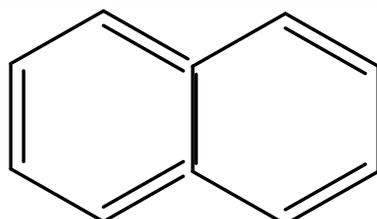
Ароматические углеводороды

- **Ароматический – душистый??**
- **Ароматические соединения – это бензол и вещества, напоминающие его по химическому поведению!**

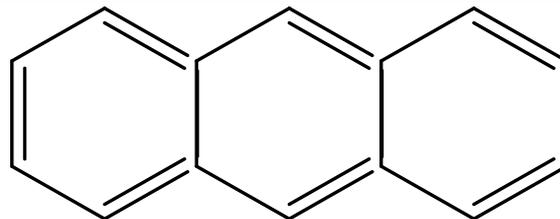
Бензоидные ароматические углеводороды



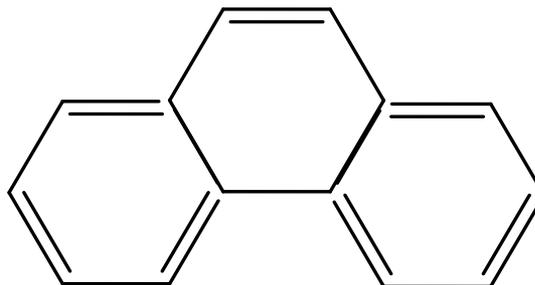
бензол



нафталин



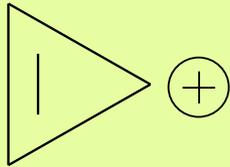
антрацен



фенантрен

Небензоидные ароматические углеводороды

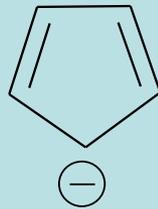
Циклопропенилий-катион



2 π e

Наличие ароматичности
не связано с присутствием
в структуре бензольного
кольца

Циклопентадиенильный-анион



6 π e

Циклогептатриенилий-катион



6 π e

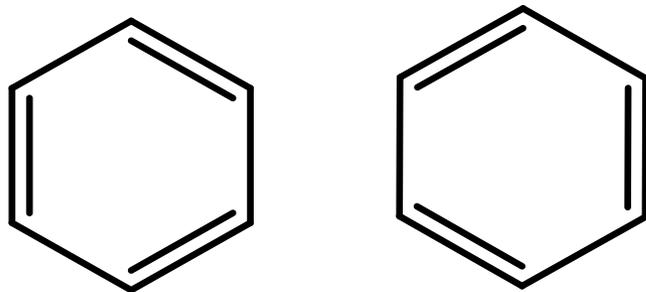
Электронное строение бензола

**Ароматичность –
что это такое?**

История вопроса



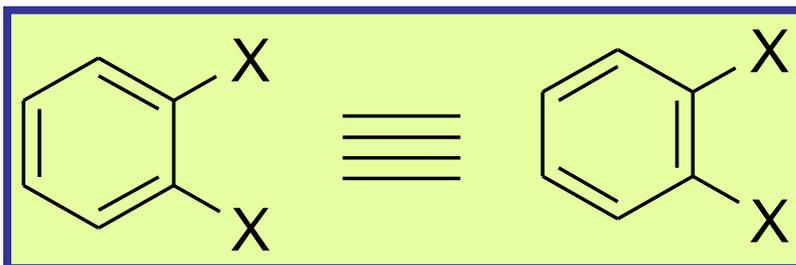
Структуры Кекуле:

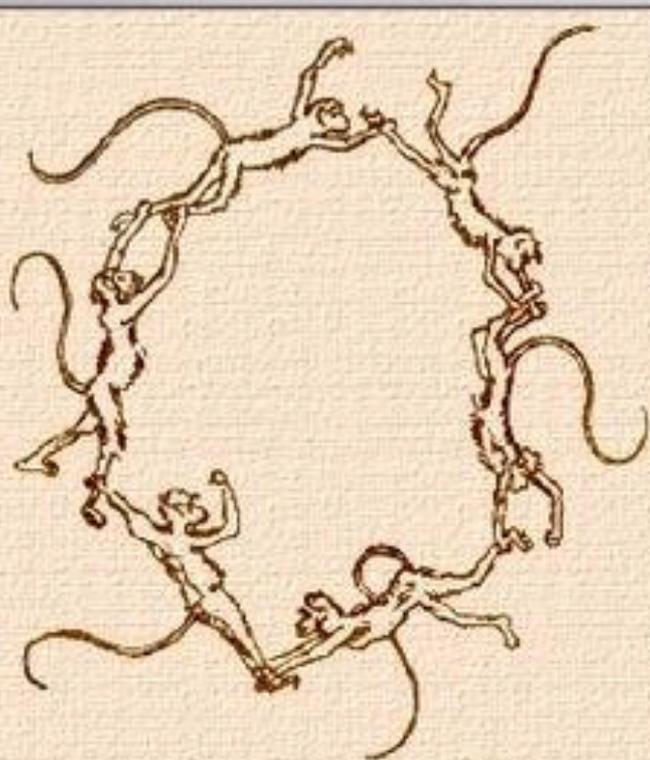


Формула Кекуле. Почему она не удовлетворяла химиков???

Формула Кекуле.

Почему она не удовлетворяла химиков???



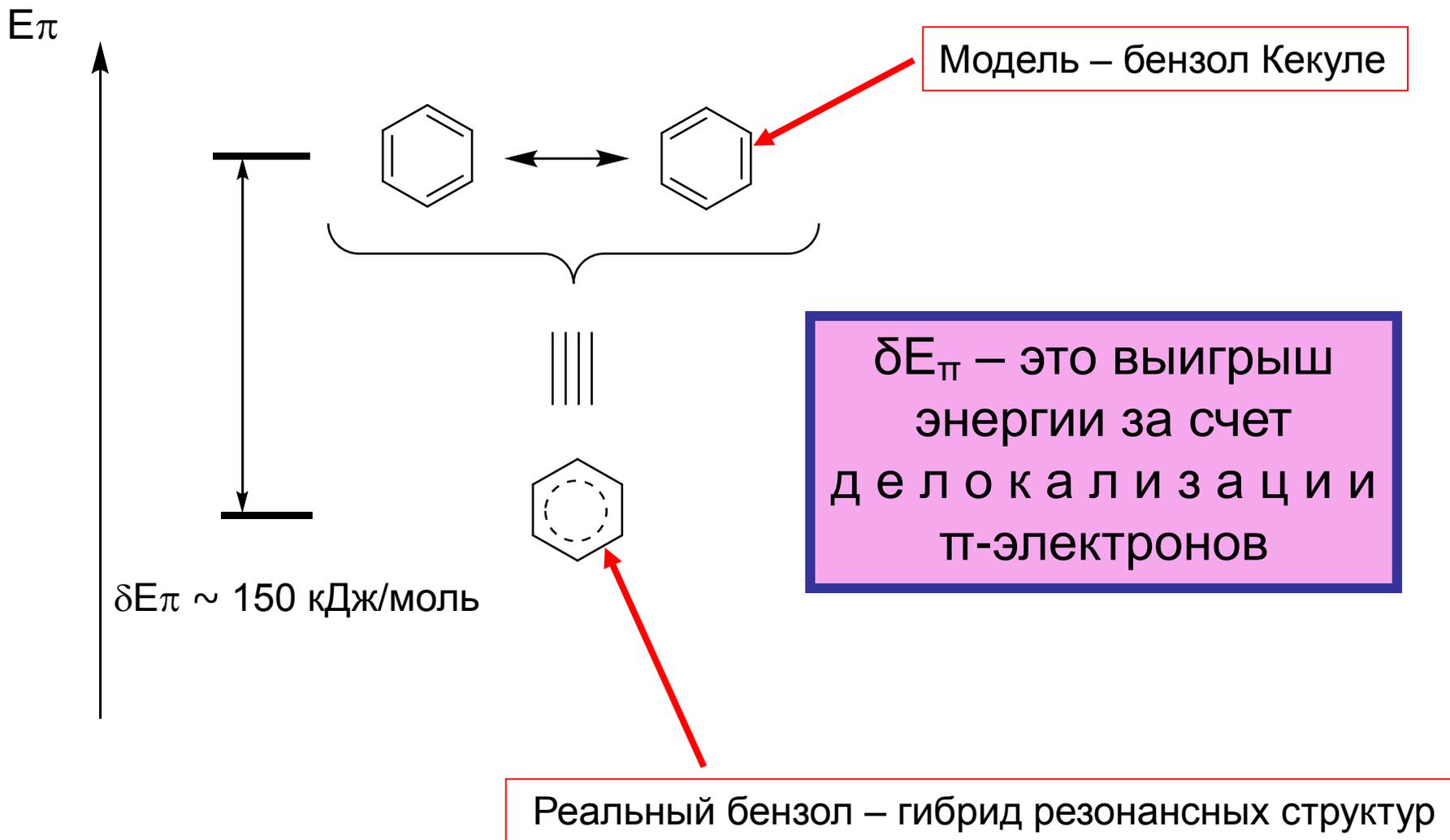


Шутливое изображение
бензольного кольца.

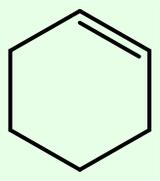
Пассивная теория химического строения предполагает, что атом углерода всегда связывает четыре атома одноатомного или два атома двухатомного элемента, что вообще сумма химических единиц элемента, связанных с атомом углерода, равна 4. Это приводит к выводу о том, что углерод четырехатомен (или четырехосновен)". Одновременно Кекуле и Купером развивались представления о цепьеобразной структуре углеродного скелета в органических молекулах.

В 1861 г. на собрании Общества немецких естествоиспытателей и врачей в Шпайере выступил с докладом Александр Михайлович Бутлеров. Он изложил свою теорию химического строения: "Все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию. ...В настоящее время лишь атомность составляет определенное и неизменное свойство элементов и может служить основанием общей теории. ...Химическая натура сложной частицы определяется натурой

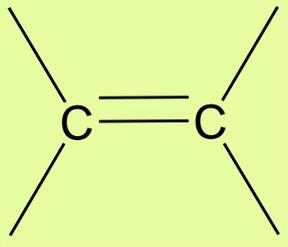
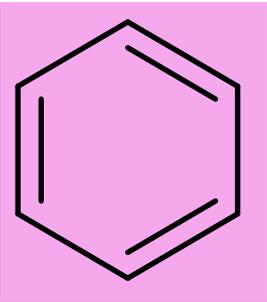
Что такое энергия делокализации?



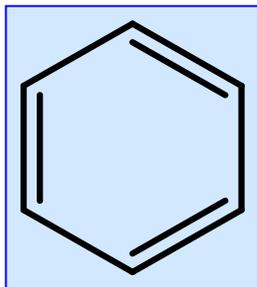
Теплоты гидрирования характеризуют устойчивость сопряженных соединений

Формула	ΔH гидр., кДж/моль	δE_{π} , кДж/моль
	119,8	
	208,5 (должно быть 359,4)	150,7
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	239,1 (должно быть 251,2)	12,1

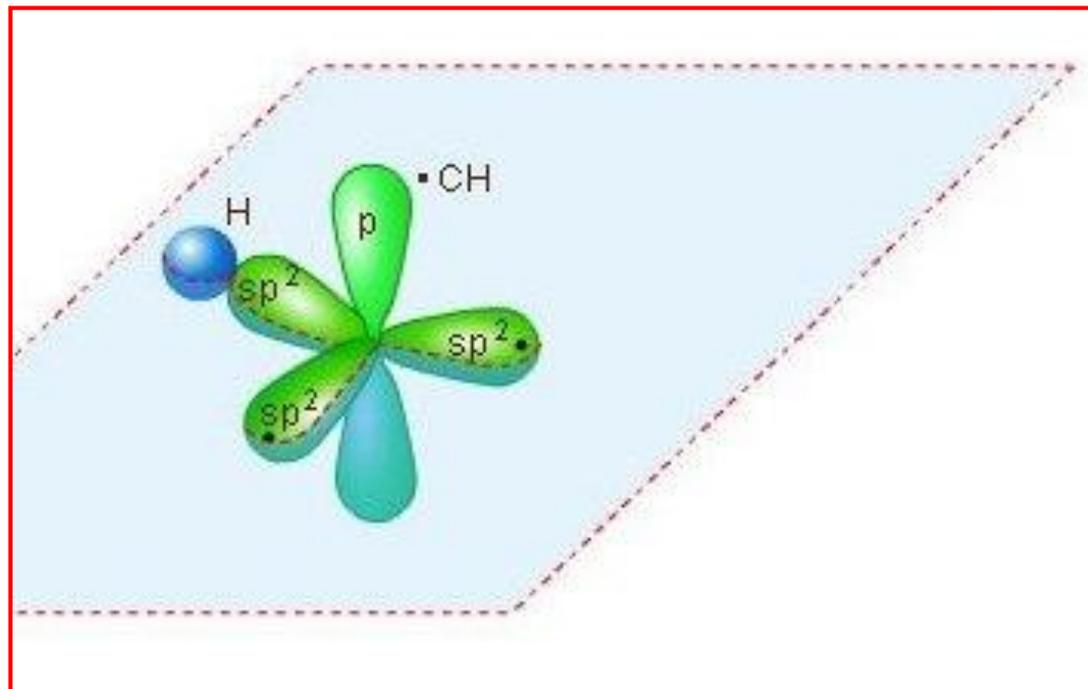
Характеристика связей в бензоле

	Порядок связи СС	Длина связи СС
	$P = 2$	0,134 нм
	$P = 1,7$	0,141 нм

Причина наблюдаемых явлений – особенности электронного строения бензола



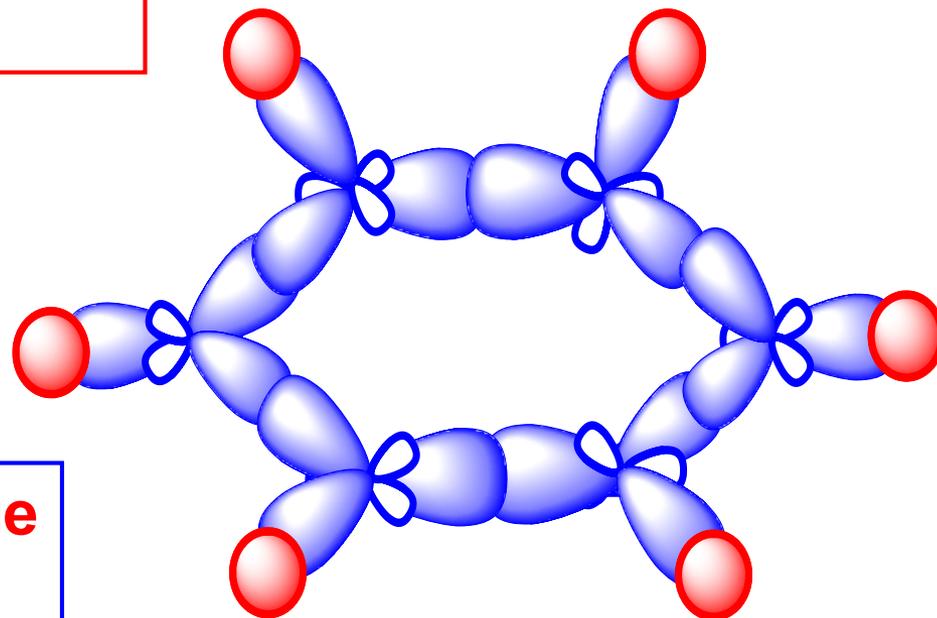
**sp^2 -гибридное
состояние атомов C**



Особенности электронного строения бензола

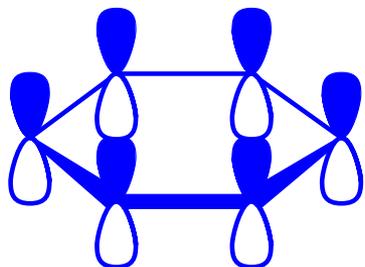
Гибридные орбитали углерода используются для образования σ -связей.

Все σ -связи и все атомы в молекуле бензола лежат в одной плоскости!



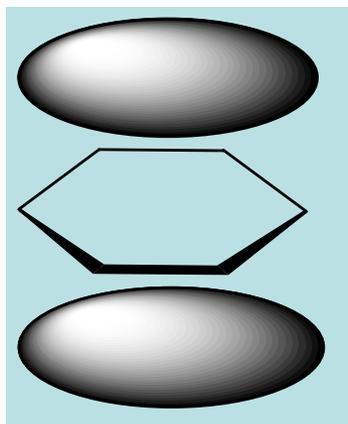
σ -связи бензола – обычные локализованные связи

В бензоле все π -электроны общие!



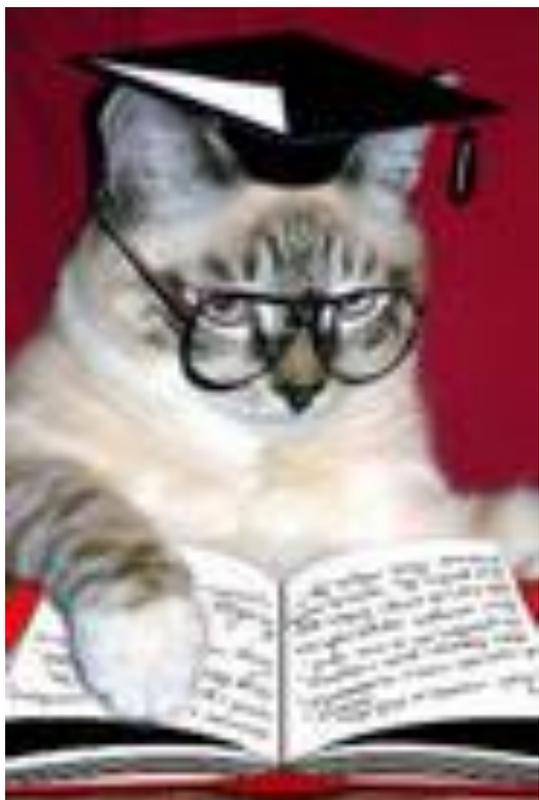
Негибридизованные **P**- орбитали образуют π -связи, причем каждая P- орбиталь в равной степени перекрывается с двумя соседними P- орбиталями!

В результате:



Молекула бензола стабилизирована за счет образования **единой циклической π -системы**, в которой все π -электроны общие.

Делокализованные π -связи!



Что такое ароматичность?

- Ароматичность – это свойство циклической сопряженной молекулы приобретать **аномальную стабильность** за счет образования замкнутой делокализованной π -электронной системы.

Структурные признаки ароматичности

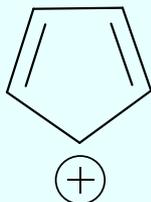
- **Ароматическими** считаются молекулы или ионы в которых:
 1. **Циклическая** структура.
 2. **Сопряженная** система по всему периметру цикла.
 3. Число π -электронов $N = 4n + 2$, где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$
(Критерий Хюккеля)
2, 6, 10, 14 ... π -электронов

Ароматичность и химические свойства

Ароматические соединения, несмотря на свой сильно ненасыщенный характер, предпочитают вступать в реакции замещения, в которых **устойчивая ароматическая структура** сохраняется.

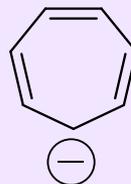
Антиароматичность – явление существования циклических, сопряженных по периметру цикла молекул (или ионов) с числом π -электронов $4n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$

Циклопентадиенильный-катион



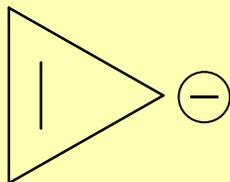
4 π e

Циклогептатриенильный-анион

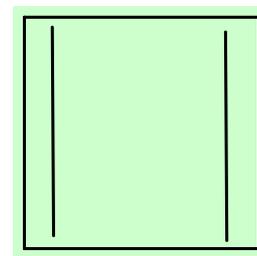


8 π e

Циклопропенильный-анион



4 π e

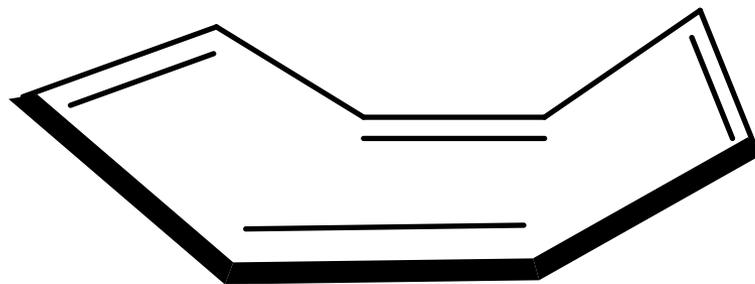


Циклобутadiен

4 π e

Неароматические – соединения циклической структуры с чередующимися простыми и кратными связями, но не имеющие сопряжения из-за неплоского строения.

Проявляют свойства обычных алкенов.



Циклооктатетраен

Химические свойства бензола

- **I. Реакции замещения (характерные реакции).**

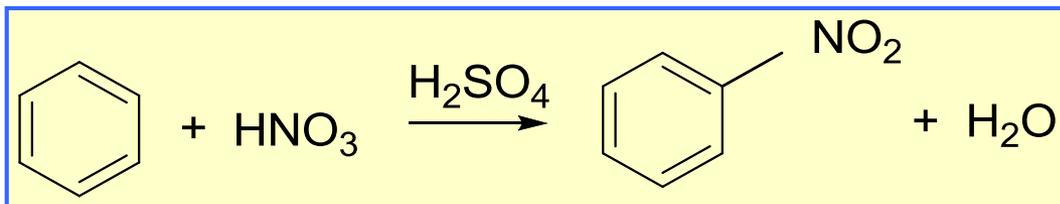
- Нитрование
- Сульфирование
- Хлорирование
- Бромирование
- Алкилирование
- Ацилирование.

- **II. Реакции, приводящие к неароматическим соединениям.**

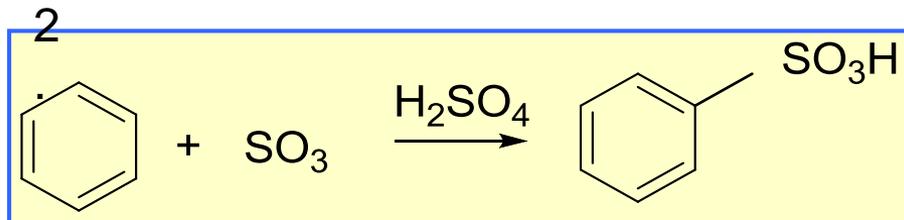
- Гидрирование
- Присоединение хлора
- Окисление
- Изомеризация.

Реакции замещения

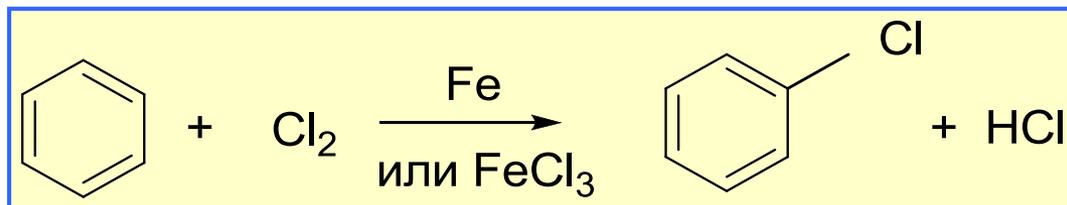
1. Нитрование. В реакции используют нитрующую смесь – смесь концентрированных азотной и серной кислот.



2. Сульфирование. Реагент – олеум.

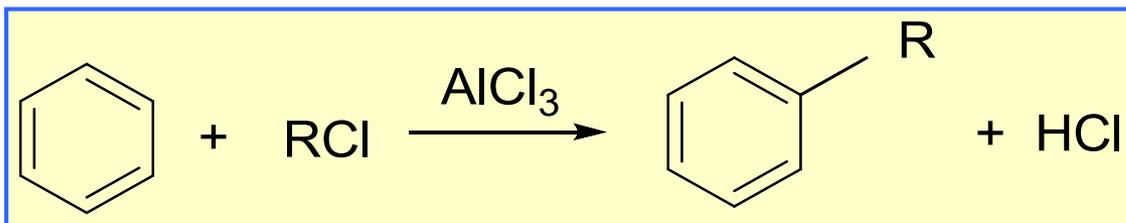


3. Хлорирование. Бромирование идет аналогично.

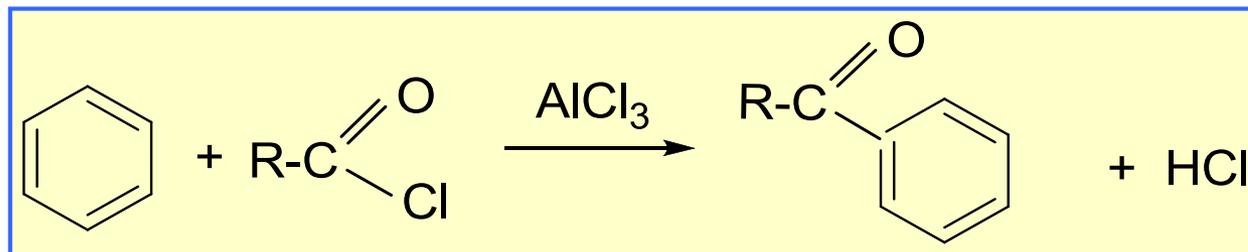


Реакции замещения

5. Алкилирование – введение R (алкил).



6. Ацилирование – введение R-C=O (ацил).



Что общего у всех этих реакций замещения?

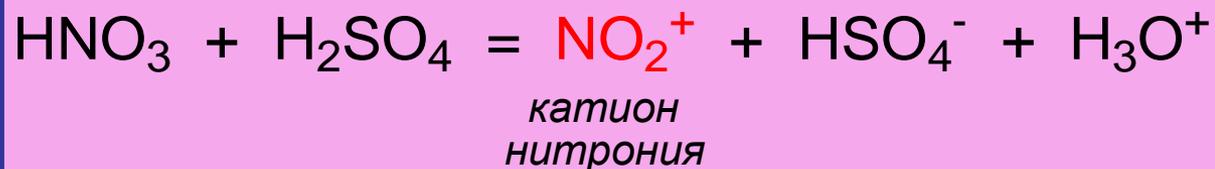
- 1. Сохранение устойчивой ароматической структуры.
- 2. Использование кислотных катализаторов:
 - минеральных кислот – H_2SO_4 , HNO_3
 - или кислот Льюиса – FeCl_3 , AlCl_3 .
- 3. Общий механизм – электрофильное ароматическое замещение.

Что такое электрофильный реагент? E^+

- Электрофильный- *любящий электроны*
- Электрофильным реагентом называется молекула, имеющая электронодефицитный атом (SO_3) или положительно заряженный ион –катион (Br^+ , CH_3^+ -карбокатион и др.)

Генерация электрофильных реагентов

Нитрование



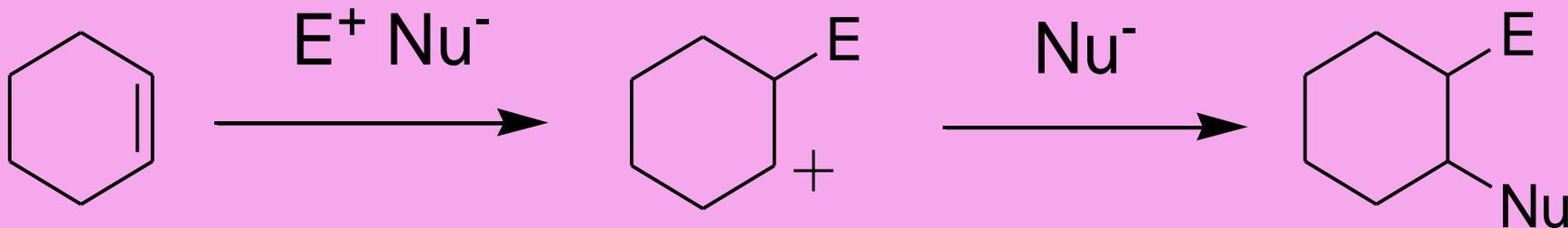
Хлорирование



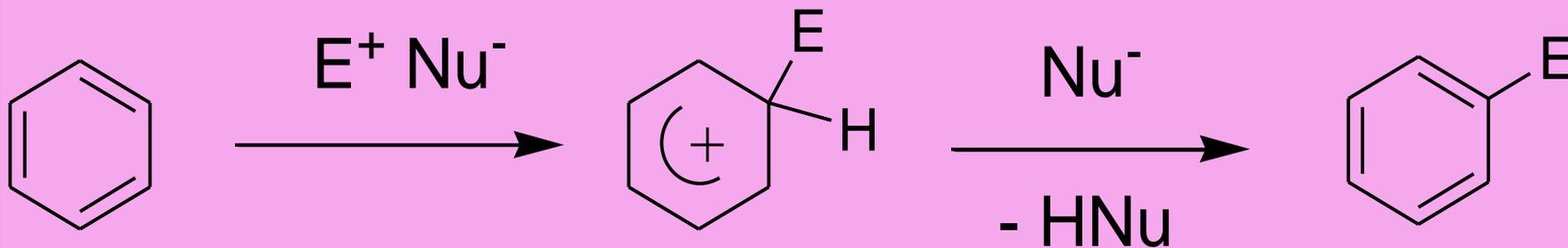
Алкилирование



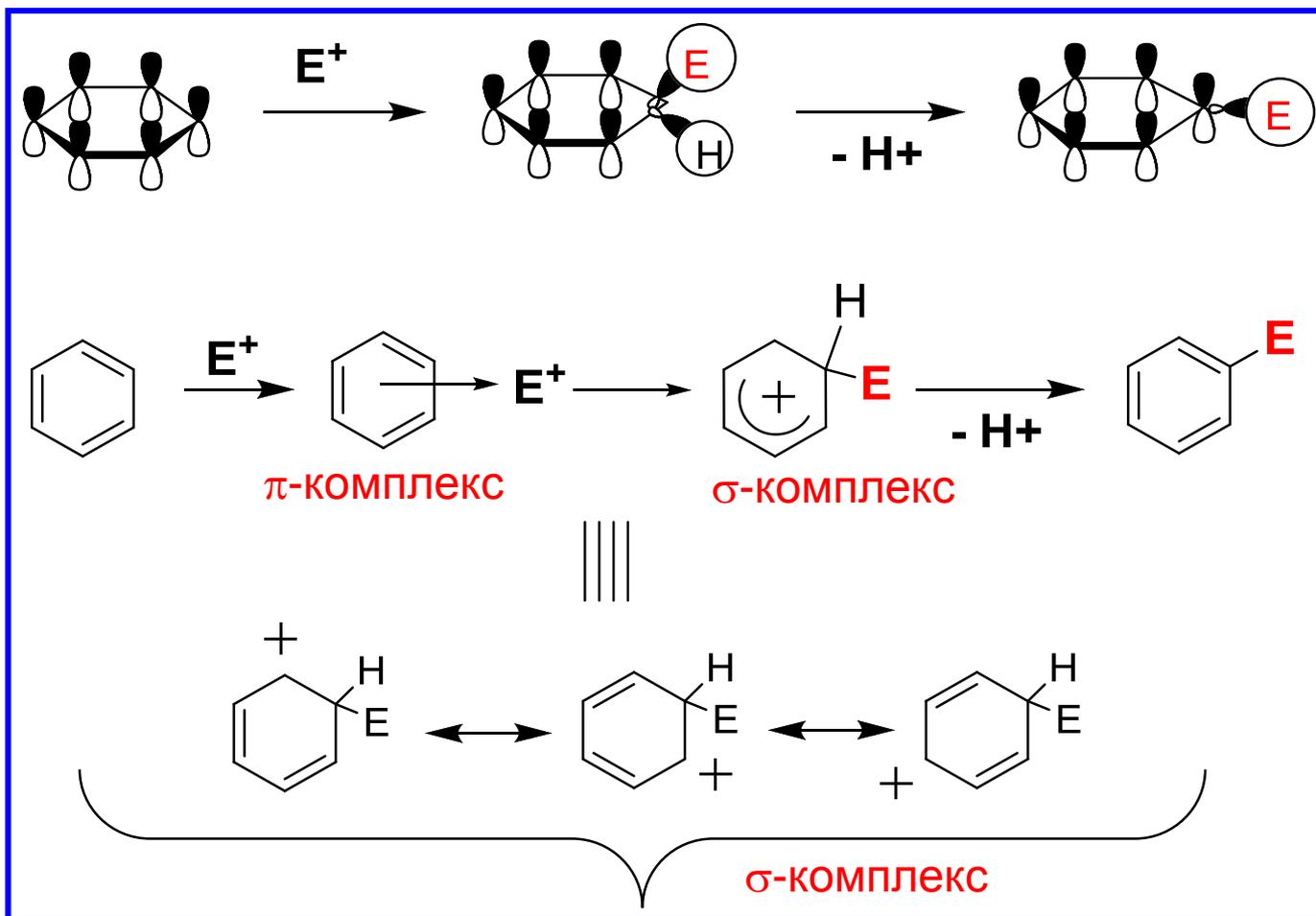
Почему бензол предпочитает замещение?



Промежуточная частица -
карбокатион

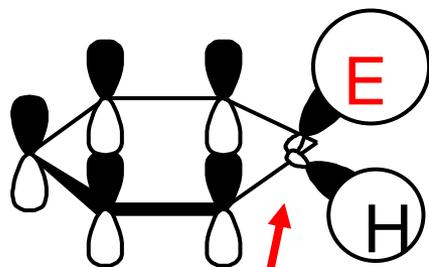


Механизм ароматического электрофильного замещения

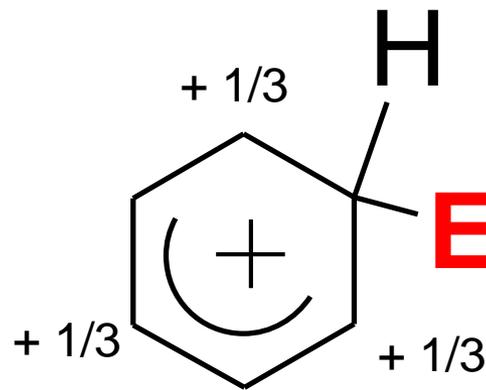


Строение σ - комплекса

4 π -электрона делокализованы на пяти атомах углерода



SP³ – атом углерода (геминальный узел)

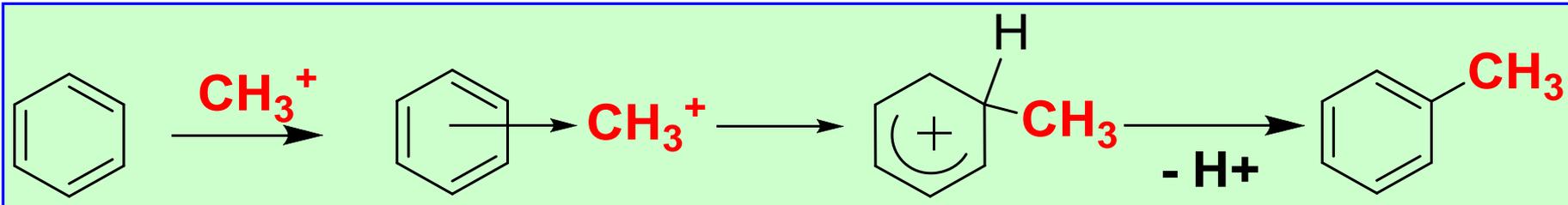
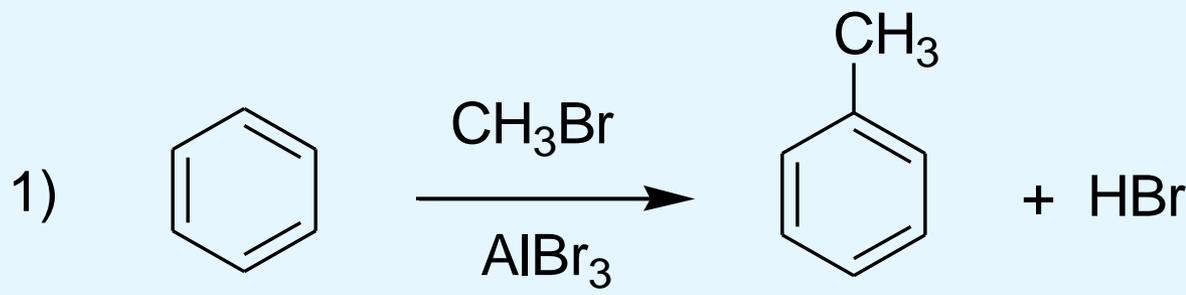


Положительный заряд делокализован по пяти атомам кольца, но преимущественно - по *орто*- и *пара*-положениям σ -комплекса

Закономерности электрофильного замещения

- Реакция происходит через образование π -комплекса и σ -комплекса.
- Образование σ -комплекса –самая медленная (лимитирующая) стадия реакции.
- Положительный заряд в σ -комплексе делокализован.
- Стабилизация σ -комплекса (при введении электронодонорных заместителей) облегчает реакцию электрофильного замещения.

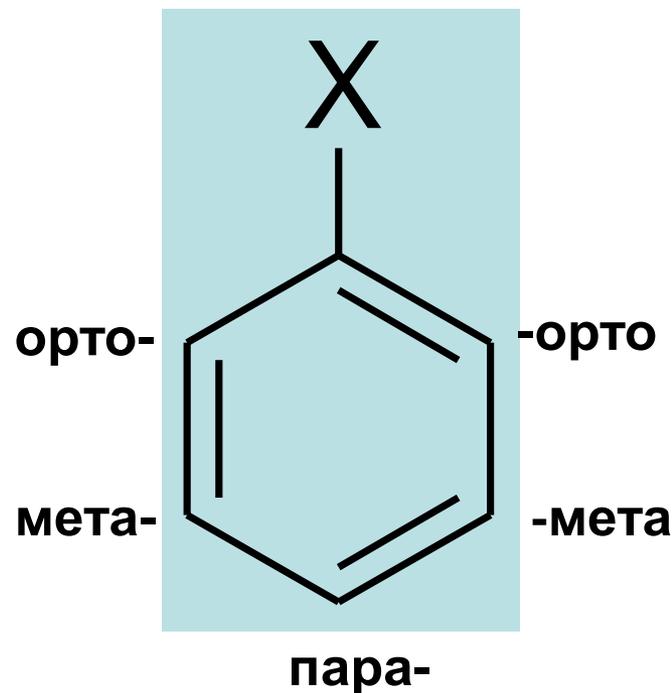
Пример



Влияние заместителей на скорость реакции и ориентацию замещения

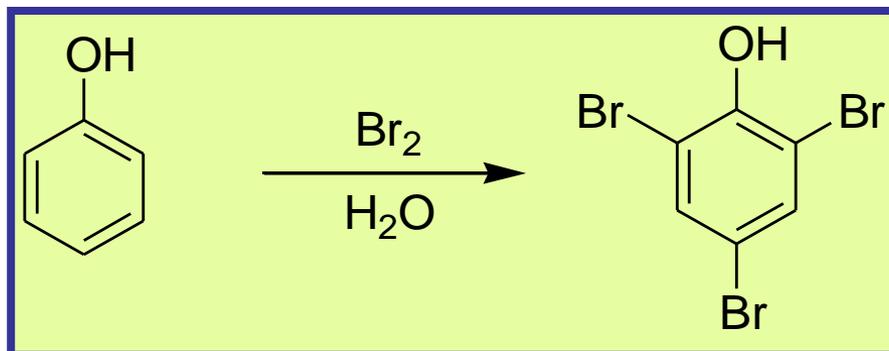
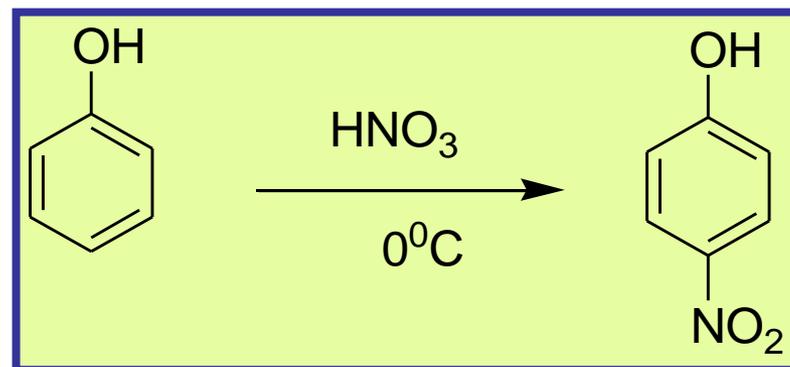
Присутствие заместителя в кольце:

1. Изменяет реакционную способность;
2. Определяет направление электрофильной атаки.



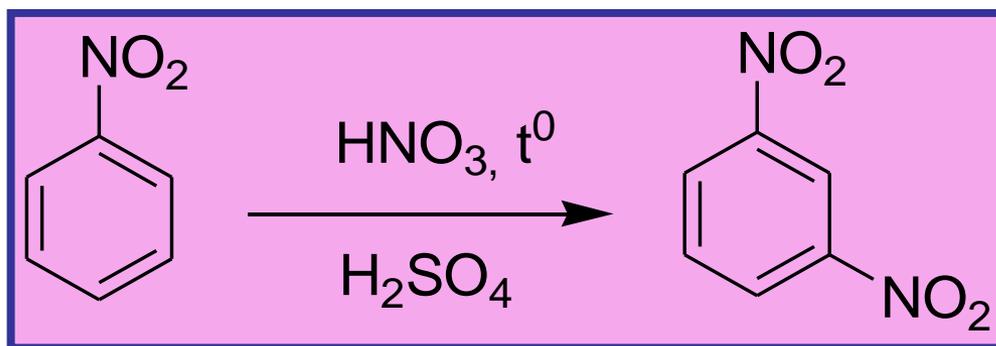
Влияние заместителей на реакционную способность

- **Электронодонорные** заместители повышают реакционную способность, это - **активаторы**

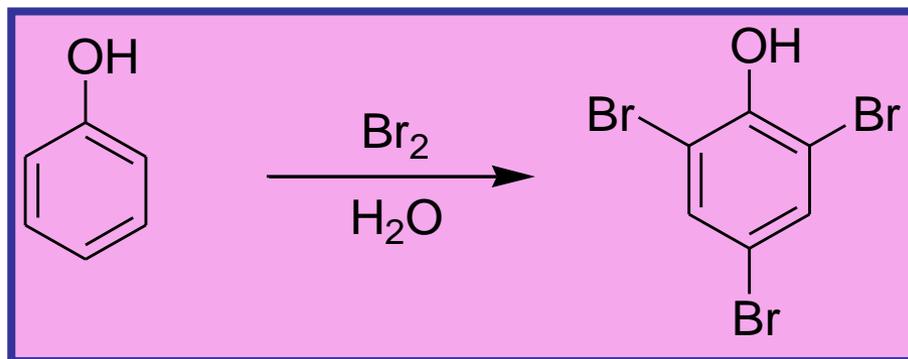


Влияние на реакционную способность

- **Электроноакцепторные** заместители понижают реакционную способность, это – **дезактиваторы**



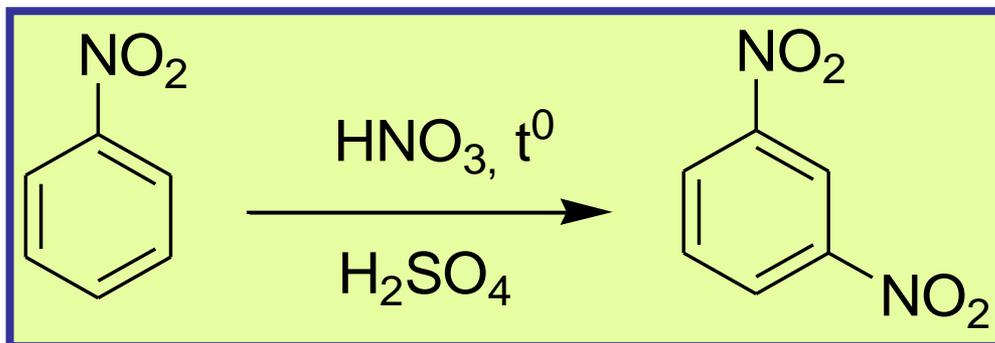
Классификация заместителей



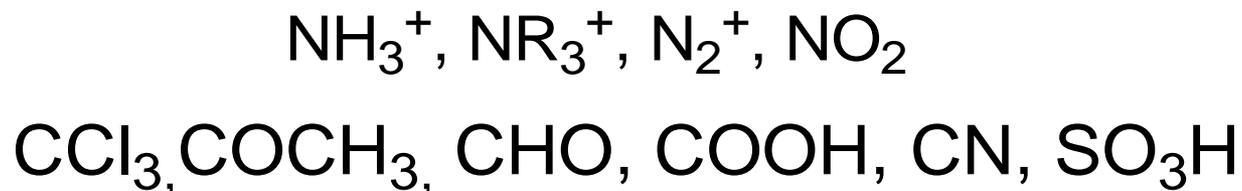
Электронодоноры – **активаторы**,
орто-, *пара*-ориентанты:



Классификация заместителей

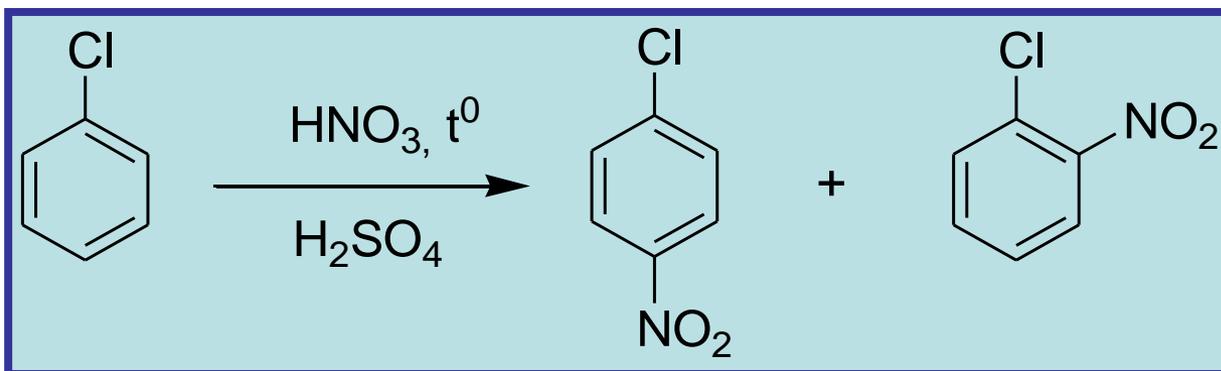


**Электроноакцепторы- дезактиваторы,
мета-ориентанты:**

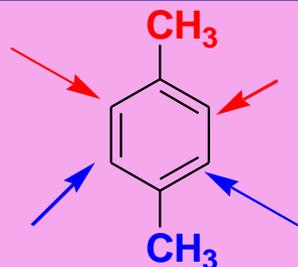


Внимание – галогены!!

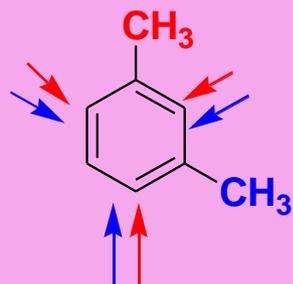
- Галогены понижают реакционную способность, но!!!
- Галогены являются *орто*-, *пара*-ориентантами.



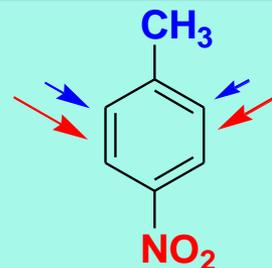
Ориентация согласованная и несогласованная



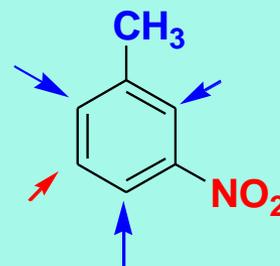
несогласованная
ориентация



согласованная
ориентация



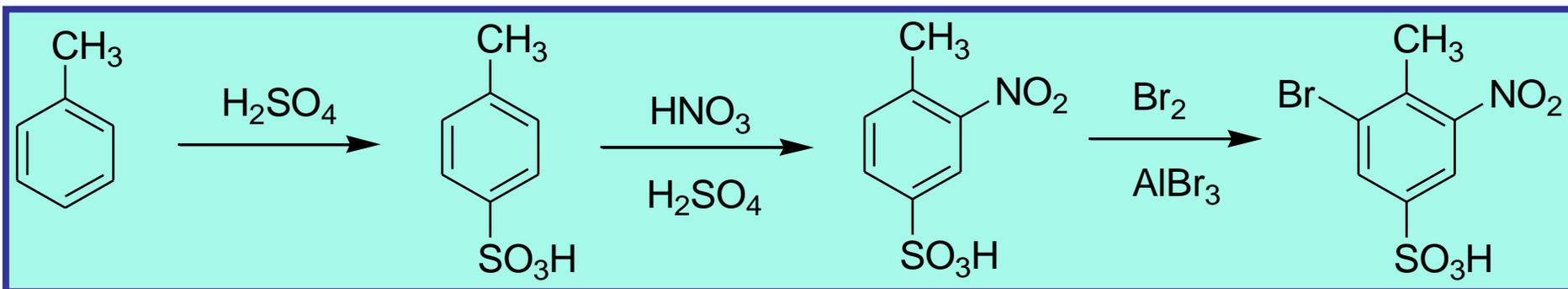
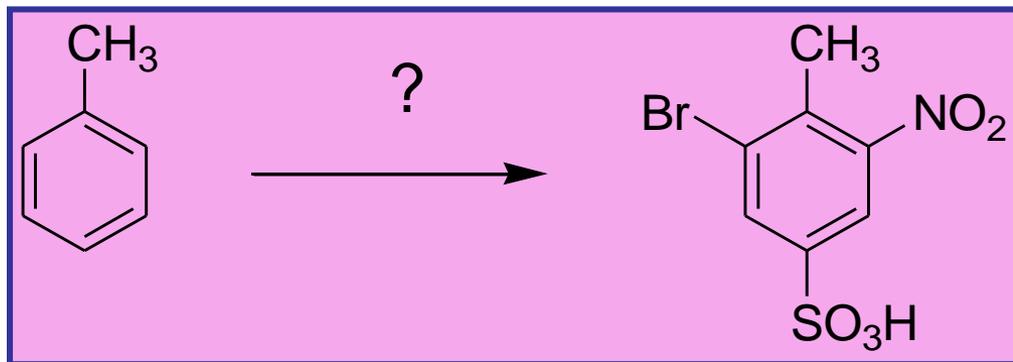
согласованная
ориентация



несогласованная
ориентация

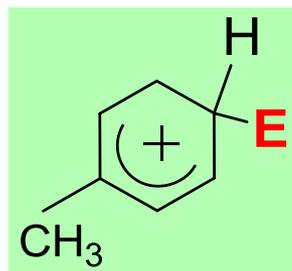
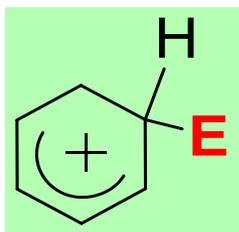
При несогласованной ориентации заместителей место вступления третьего заместителя определяет **электронодонор** или **более сильный ориентант**.

Желательно! На каждой стадии синтеза ориентация д.б. **согласованной**



Причина явлений ориентации

- На лимитирующей стадии электрофильного ароматического замещения образуется σ -комплекс.
- Чем устойчивее эта частица, тем быстрее протекает реакция.
- **Электронодонорные заместители стабилизируют катионный σ -комплекс, поэтому ускоряют реакцию.**



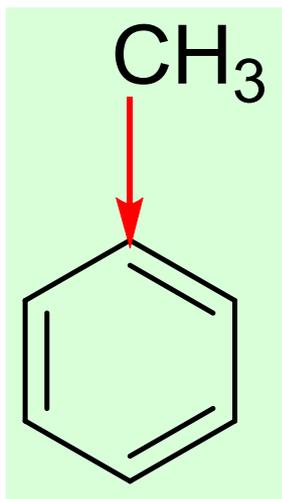
Более устойчивая частица. Поэтому толуол в 25 раз активнее бензола в реакции нитрования.

Действие заместителей
проявляется в виде:

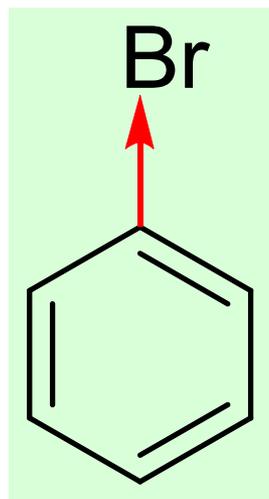
1. **электронных** эффектов;
2. **стерических** эффектов.

Электронные эффекты

I. Индуктивный эффект – смещение электронной плотности по σ -связям к более электроотрицательному атому.



+I - эффект



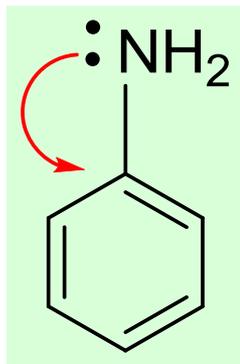
-I - эффект

+I : Na, Li, Mg, CH₃, C₂H₅, C₃H₇ и т.п.

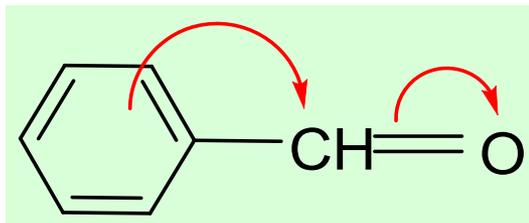
-I : OH, NH₂, NO₂, SO₃H, F, Cl, Br и др.

Электронные эффекты

II. Мезомерный (эффект сопряжения) –
смещение электронов по сопряженной
системе π -связей.



+M - эффект

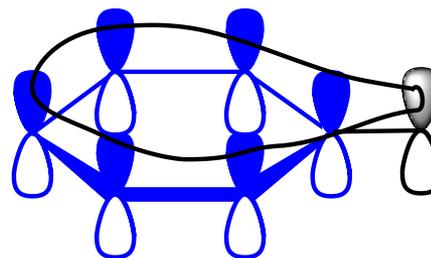
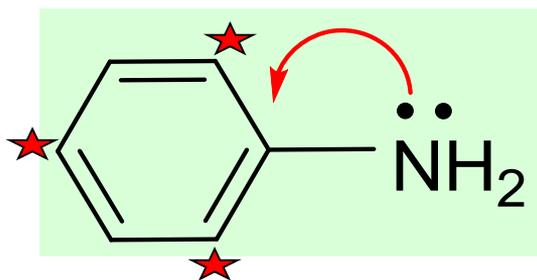


-M - эффект

+M : NR_2 , NH_2 , OH , OR , NR_2 , Cl , Br , F и т.п.

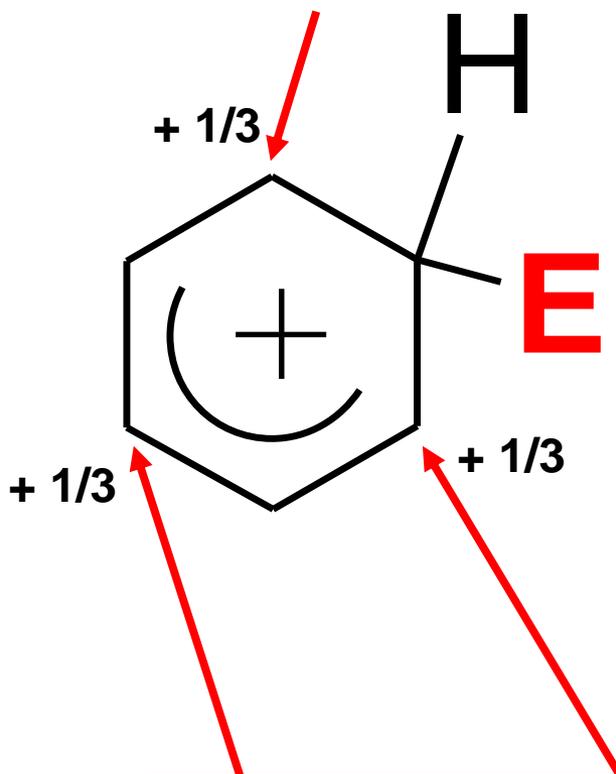
-M : NO_2 , SO_3H , COOH , CONH_2 , COR , CN и т.п.

Электронодонорные заместители **увеличивают** электронную плотность в ароматическом кольце, особенно – в *орто*- и *пара*-положениях



p, π -сопряжение

Ориентация замещения

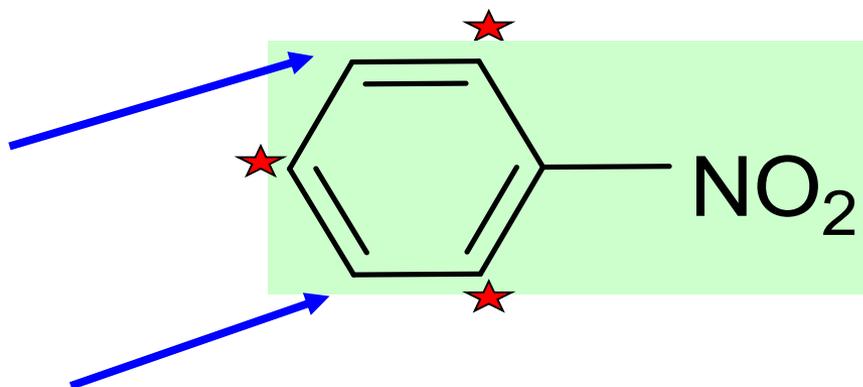


Расположение электронодонорных заместителей в *орто*- и *пара*-положениях повышает стабильность σ -комплекса.

Эти заместители являются *орто*-, *пара*-ориентантами

Выгодное расположение электронодонора

Электроакцепторные заместители **уменьшают** электронную плотность в ароматическом кольце, особенно – в *орто*- и *пара*-положениях

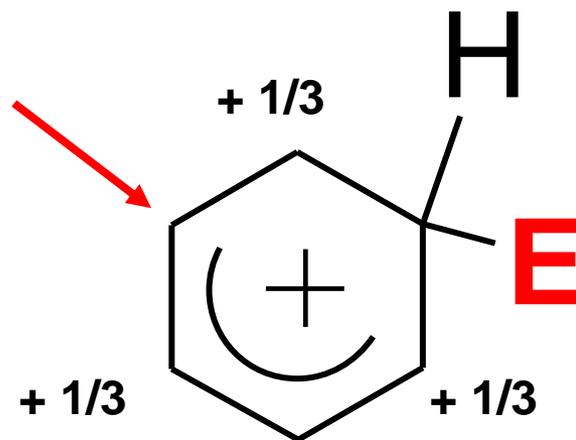


Атака электрофила происходит в *мета*-положения кольца.

Ориентация замещения

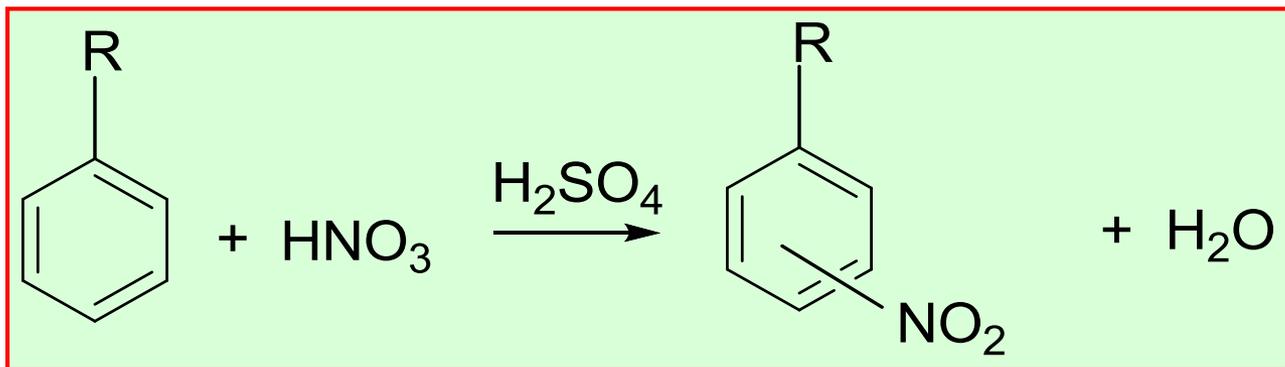
- Наименьшее «зло» электроноакцепторные заместители приносят, находясь в *мета*-положении.

Эти заместители являются *мета*-ориентантами

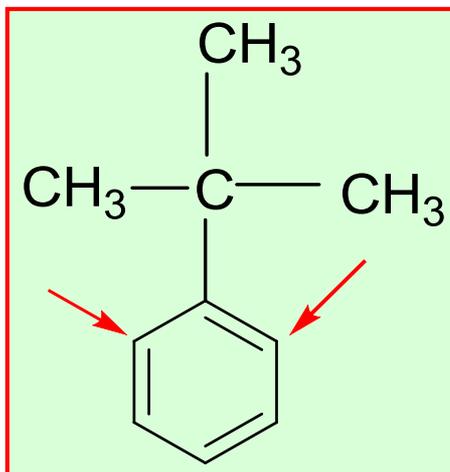


Выгодное расположение электроноакцептора

Стерические эффекты заместителей



**Атака в *орто*-положения
сильно затруднена**

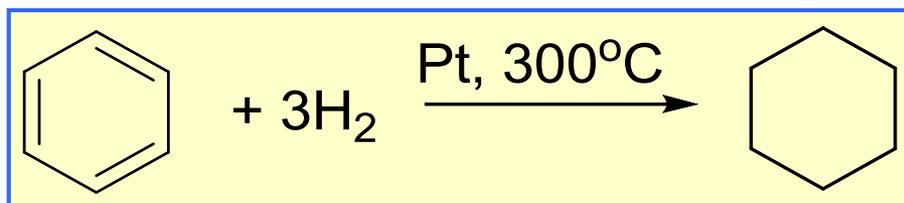


Стерические эффекты заместителей

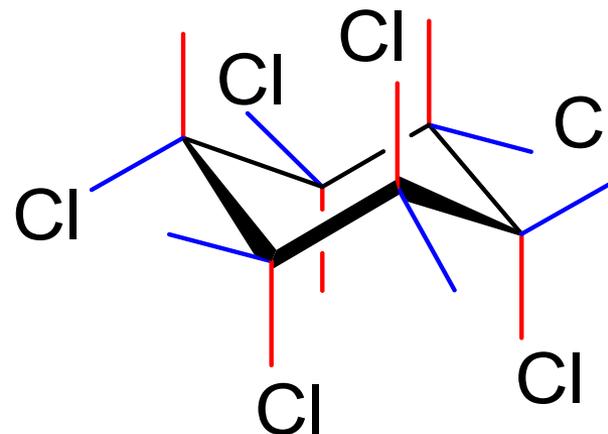
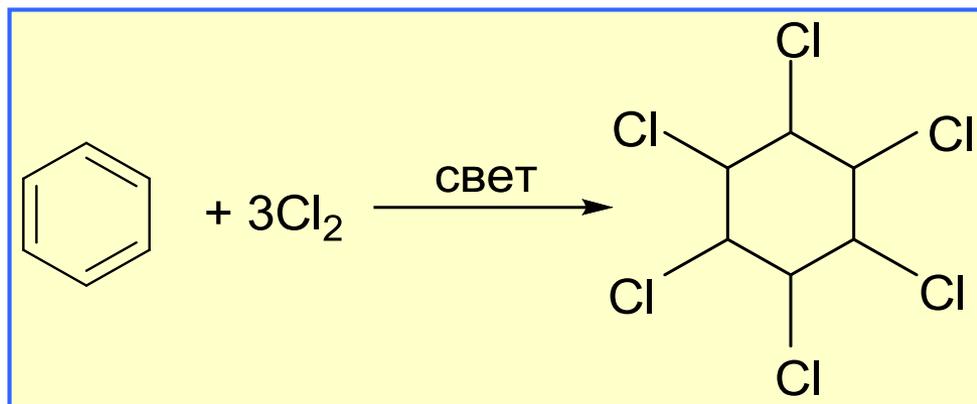
R	% нитросоединения		
	<i>орто-</i>	<i>пара-</i>	<i>мета-</i>
CH ₃ -	61,4	37,0	1,6
CH ₃ -CH ₂ -	45,9	50,8	3,3
(CH ₃) ₂ CH-	28,0	65,7	4,5
(CH ₃) ₃ C-	10,0	83,2	6,8

Реакции, приводящие к неароматическим соединениям

1. Гидрирование.



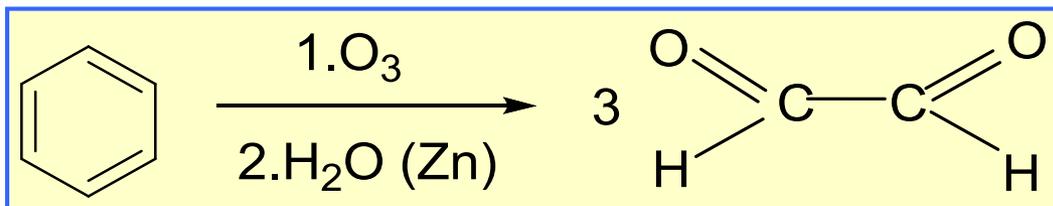
2. Хлорирование на свету.



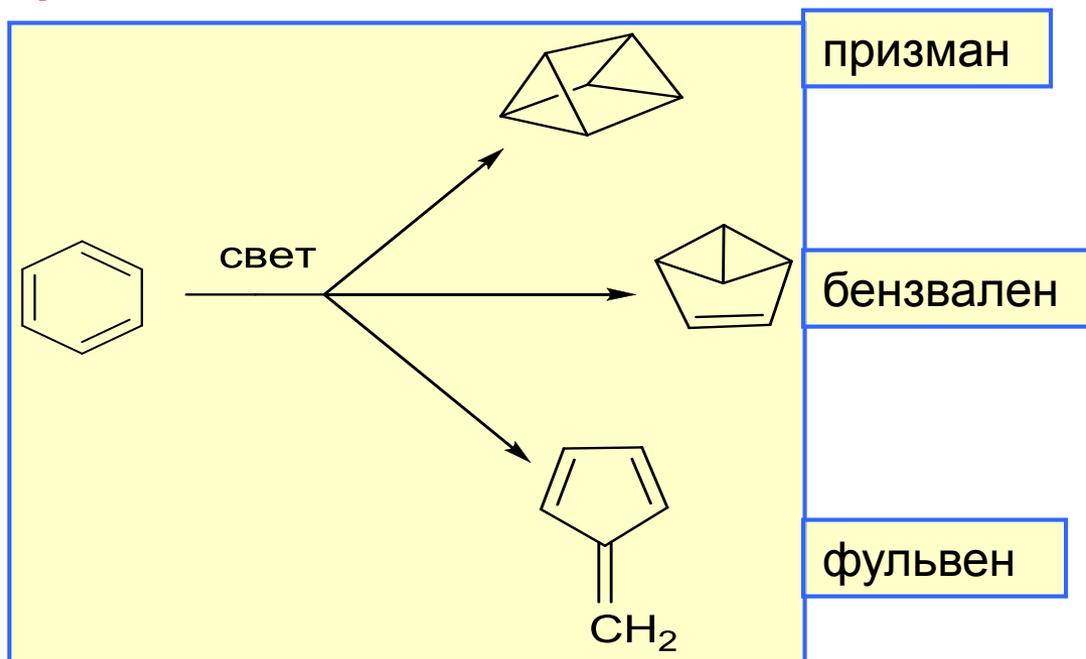
Гексахлорциклогексан – смесь из 8 геометрических изомеров. Один из них – **αααααα** – обладает высокой инсектицидной активностью.

Реакции, приводящие к неароматическим соединениям

3. Озонолиз.



4. Изомеризация.





Источник: <http://images.yandex.ru>