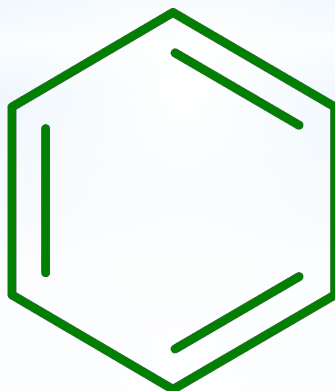


* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

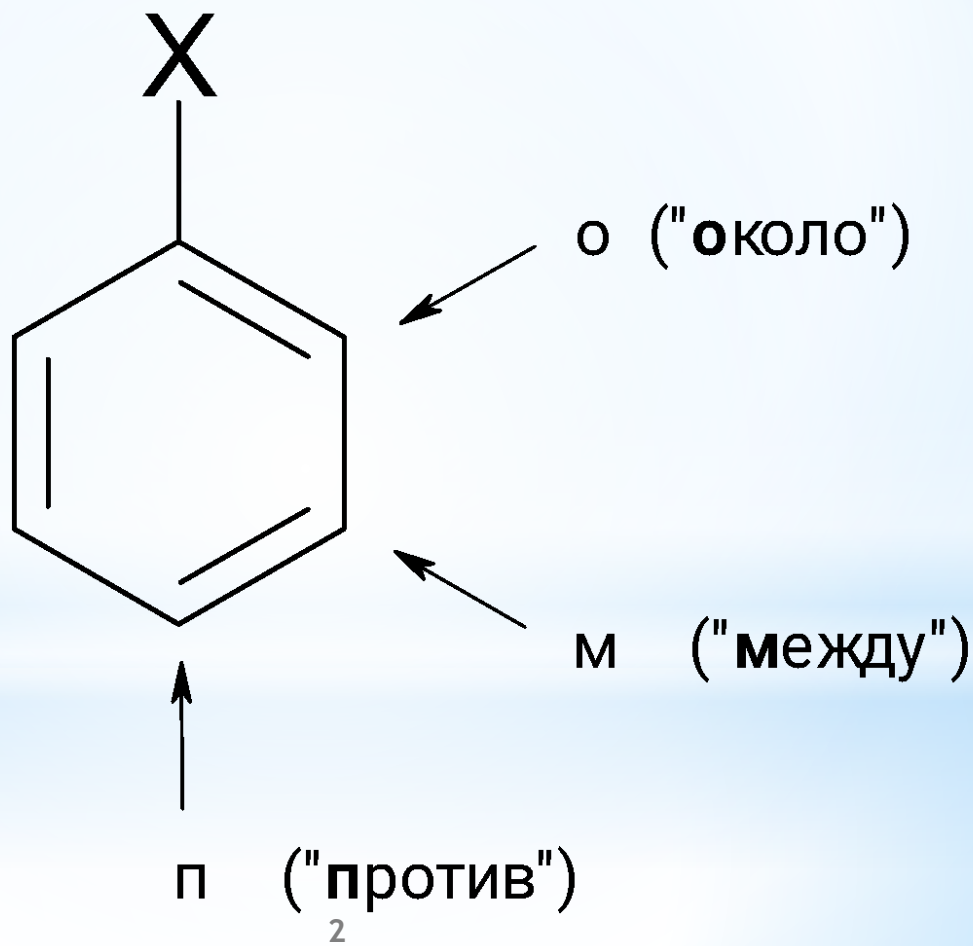
Лекция 7

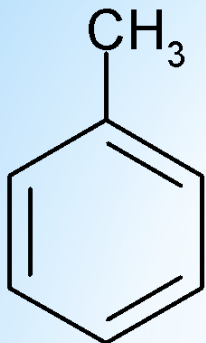
Арены - ароматические углеводороды



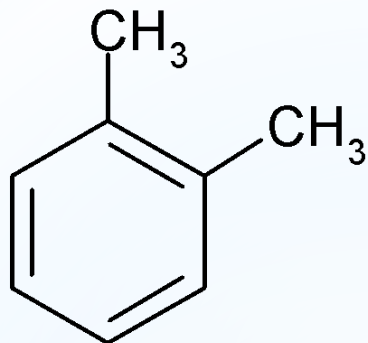
* АРЕНЫ (ароматические углеводороды)

* 1. Строение и номенклатура аренов

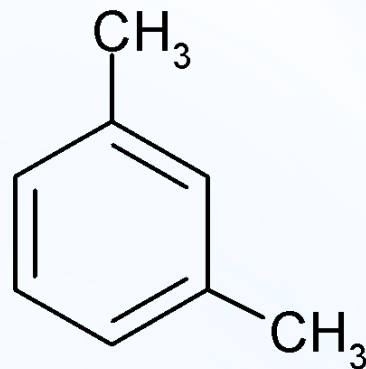




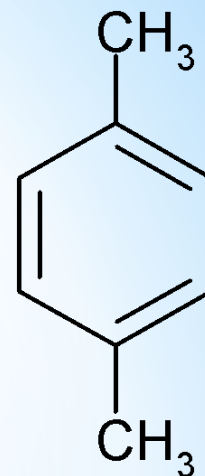
толуол



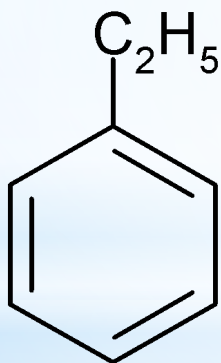
о-ксилол



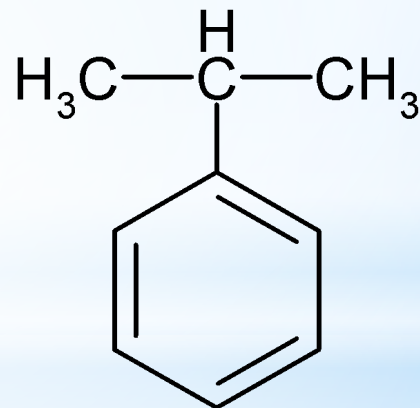
м-ксилол



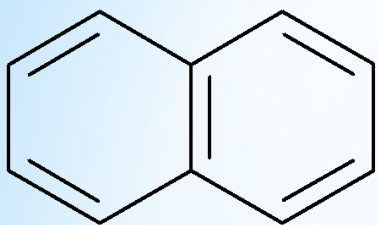
п-ксилол



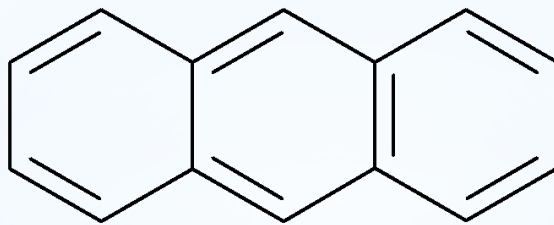
этилбензол



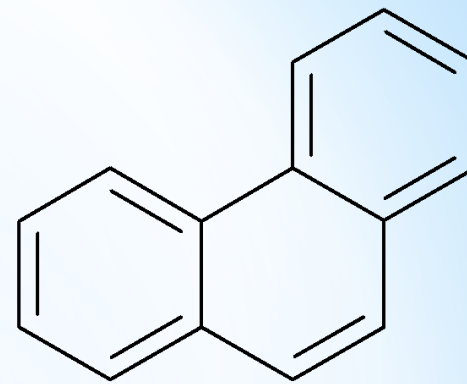
изопропилбензол (кумол)



нафталин

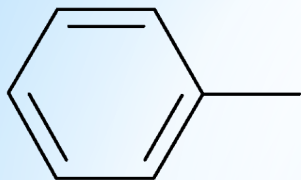


антрацен

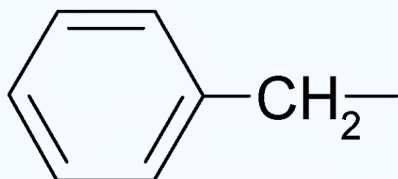


фенантрен

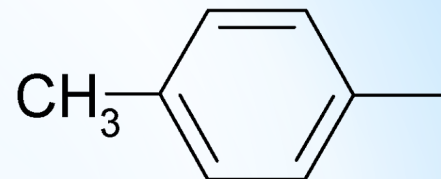
* Ароматические радикалы имеют общее название "арил"



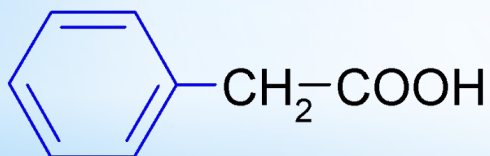
фенил



бензил

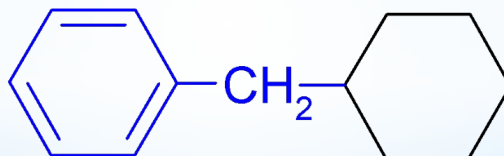


p-толил



фенилуксусная кислота

(метаболит фенилаланина)



бензилциклогексан



p-толилбромид

* 2. Изомерия

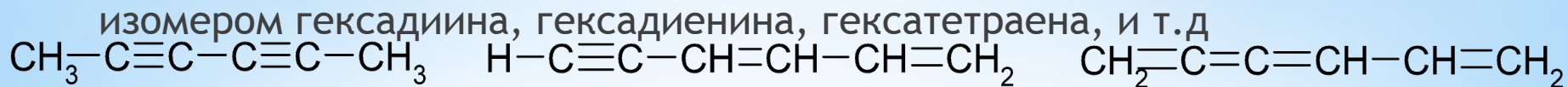
* 3.1.1. Изомерия положения заместителей (например, о-, м- и п-ксилолы)

* 3.1.2. Изомерия углеродного скелета алкильного заместителя, содержащего не менее 3-х атомов углерода. Например, пропилбензол и изопропилбензол.

* 3.1.3. Изомерия заместителей. Этилбензол и диметилбензолы имеют одинаковую молекулярную формулу: C_8H_{10}

* 3.1.4. Межклассовая изомерия. Арены изомерны большому количеству разнообразных классов органических соединений. Бензол является

изомером гексадиина, гексадиенина, гексатетраена, и т.д



*3. Физические и биологические свойства

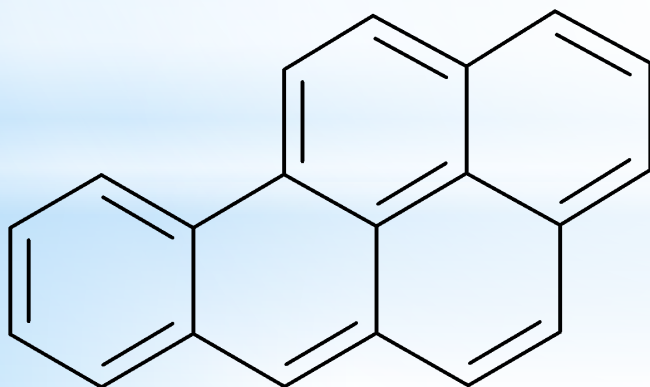


<http://www.made-in-china.com/showroom/msmh8868/product-detailaTUJqkEAmHn/China-Refined-Naphthalene.html>



<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/ru/9/9f/DSC00255.JPG>

http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Hazard_T.svg&filetimestamp=20080222151422

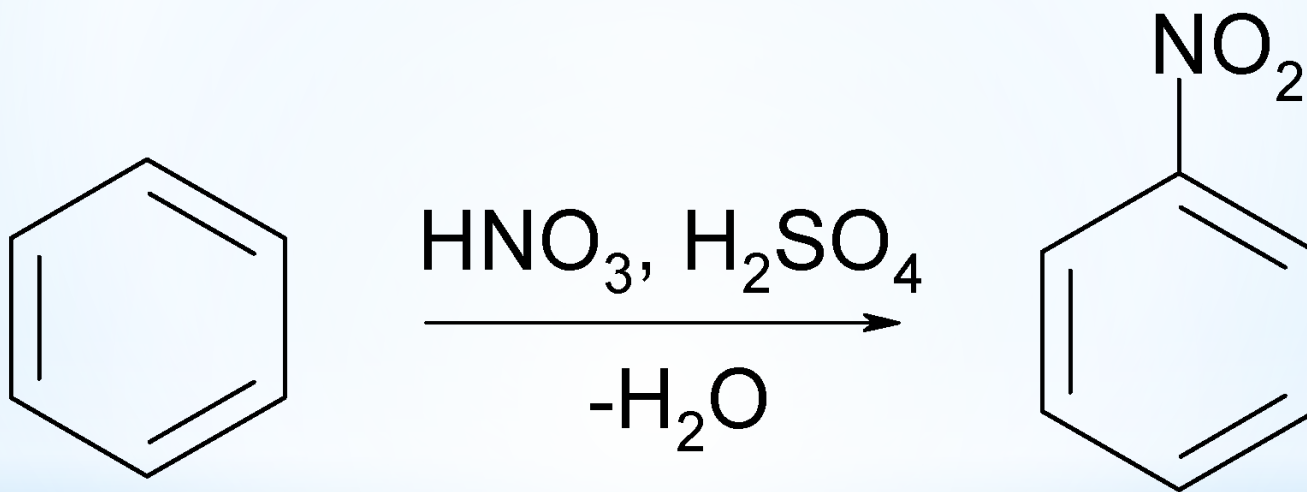


Бензопирен - мощный канцероген

* 4. Химические свойства

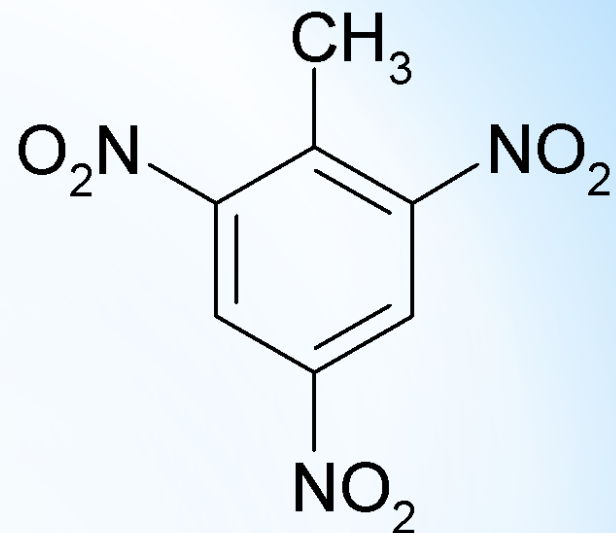
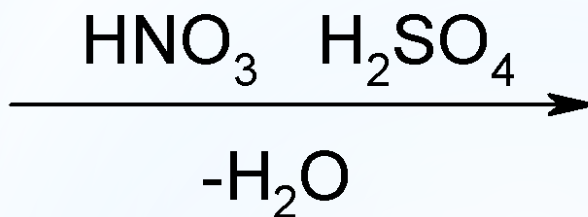
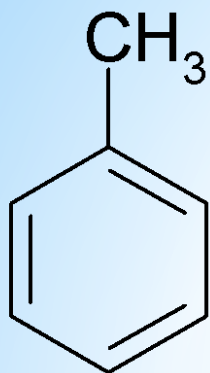
* 4.1. Реакции замещения в бензольном кольце

* 4.1.1. Нитрование



нитробензол

Нитробензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, желтоватая маслянистая жидкость с характерным миндальным запахом. Применяется для получения анилина, бензидина, в производстве красителей, как растворитель и окислитель.



2,4,6-тринитротолуол
(тротил, тол, ТНТ)

Тропиловый эквивалент используется для оценки энергии, выделяющейся при ядерных взрывах, подрывах химических взрывчатых устройств, падениях астероидов, взрывах вулканов.

“В "Домодедово" взорвали бомбу мощностью пять килограммов тротила”
<http://www.lenta.ru/news/2011/01/24/kilos/>

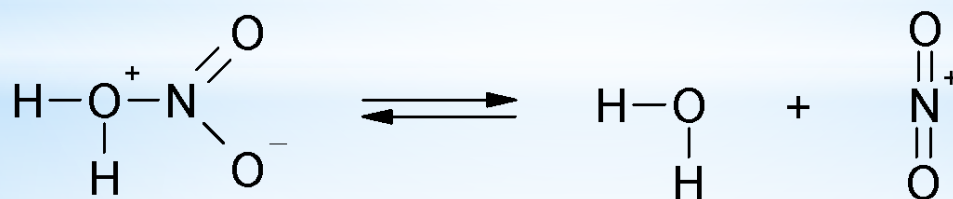
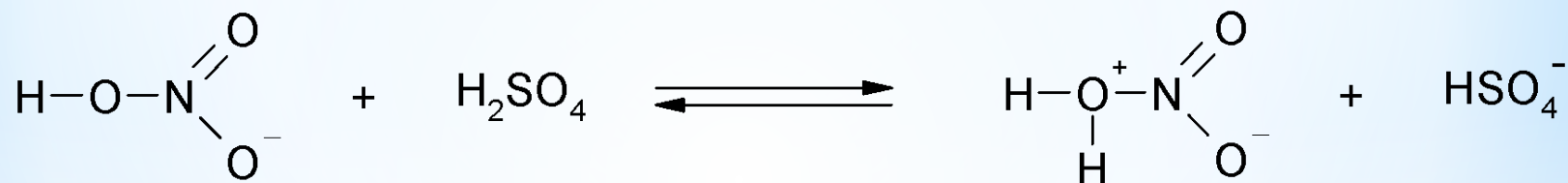
*Механизм реакции нитрования

Механизм электрофильного замещения укладывается в такую схему:

Субстрат \rightarrow π -комплекс \rightarrow σ -комплекс \rightarrow π -комплекс \rightarrow продукт

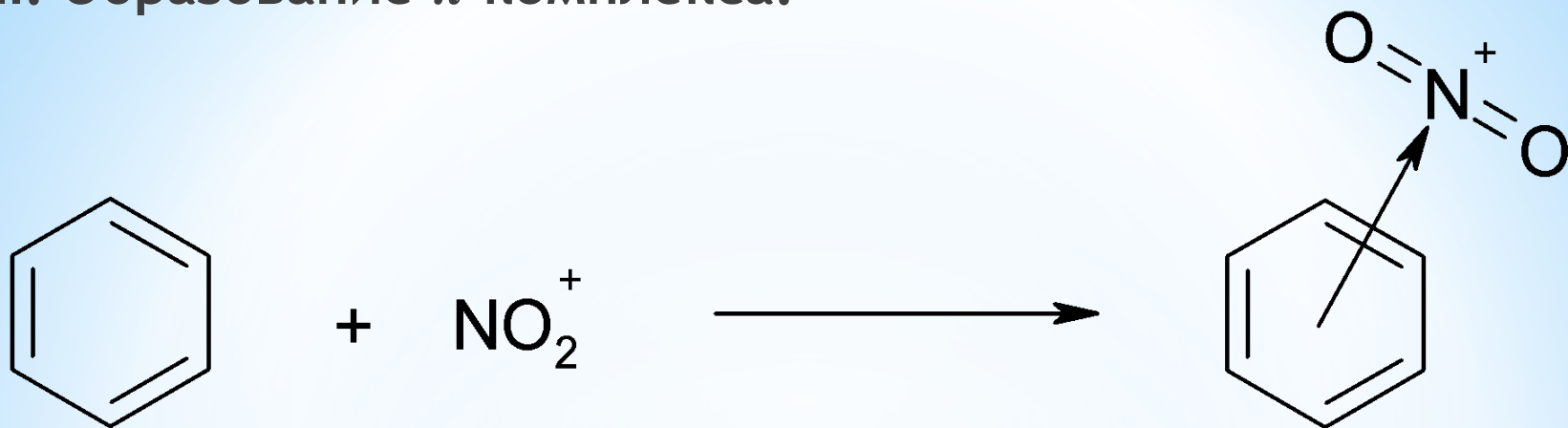
Но для начала необходимо генерировать электрфил!

I. Генерирование электрофила.

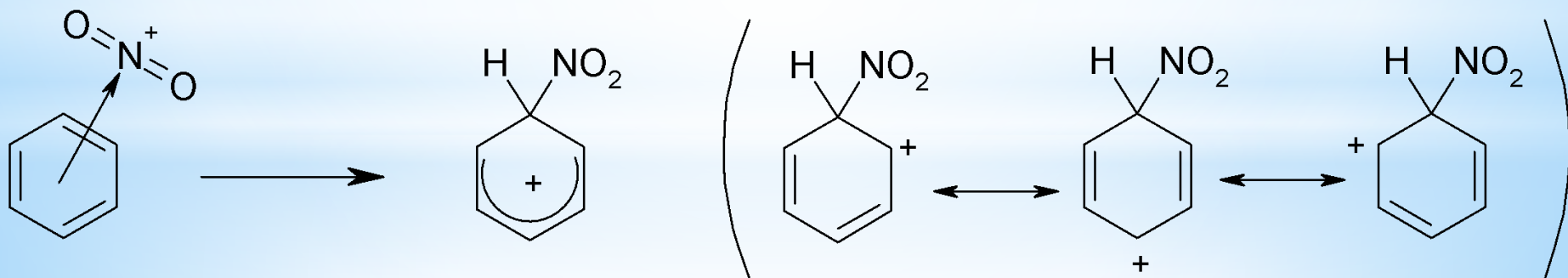


нитроний катион

II. Образование π -комплекса.



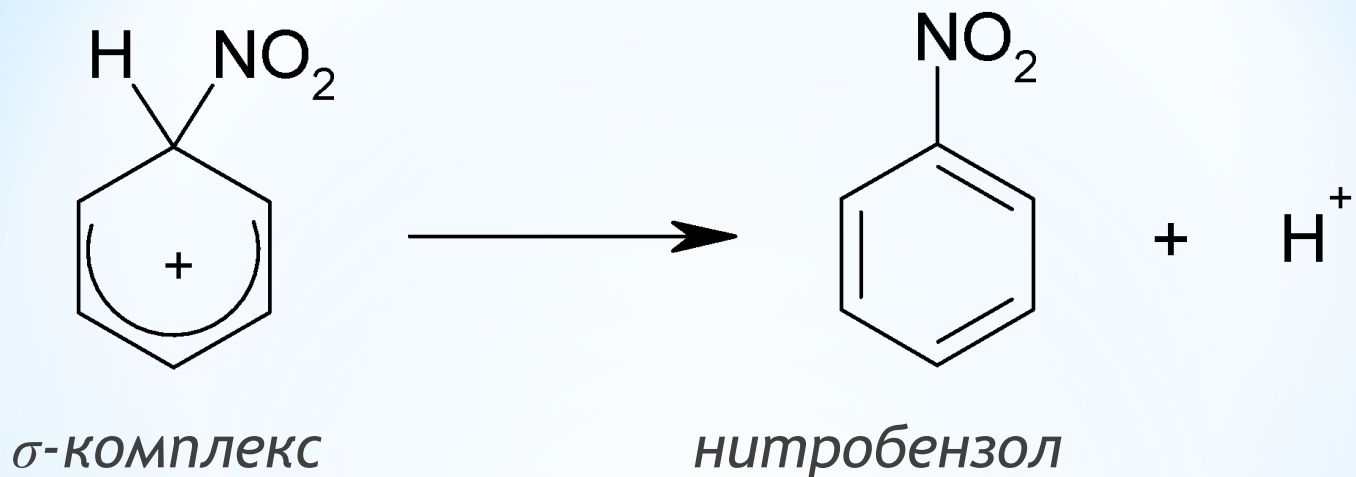
III. Образование σ -комплекса (комплекс Уиланда)



π -КОМПЛЕКС

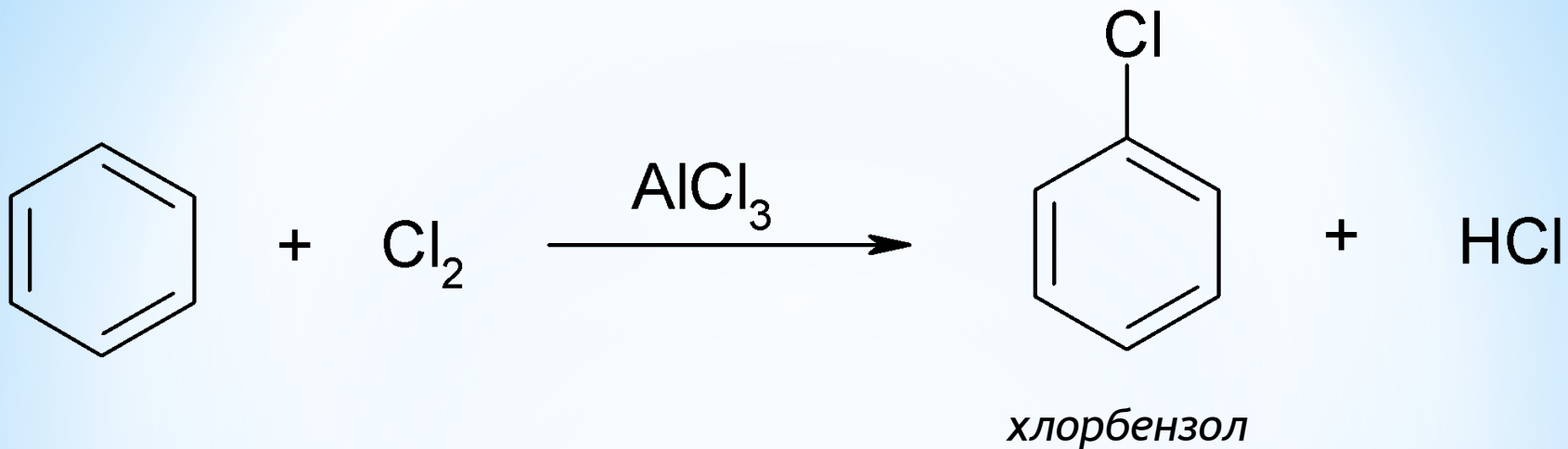
σ -КОМПЛЕКС

IV. Выброс протона



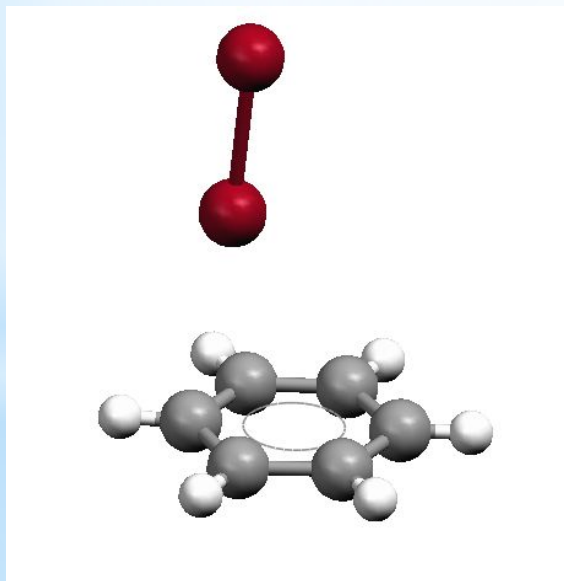
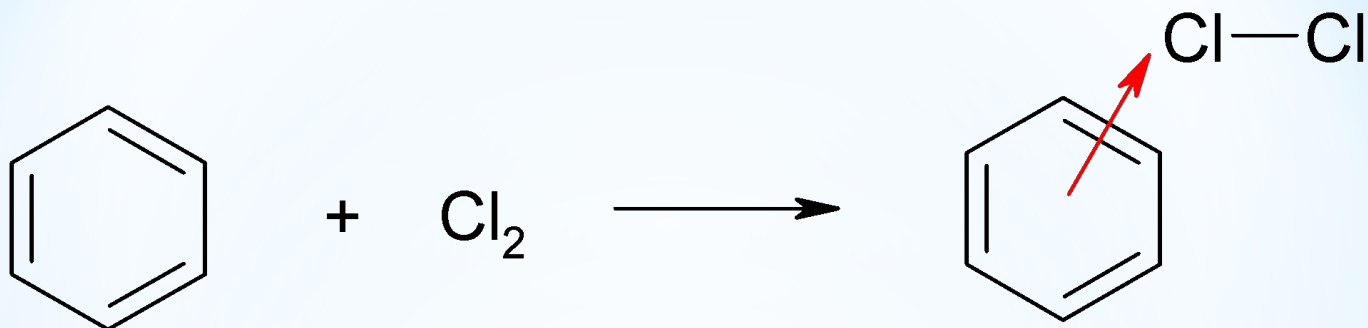
Протон присоединяется к гидросульфат-иону с регенерированием катализатора - серной кислоты

*5.1.2. Галогенирование



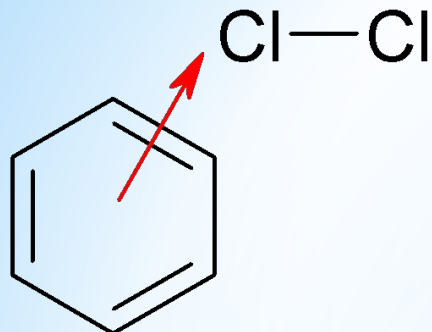
*Механизм галогенирования.

*I. Образование π -комплекса.

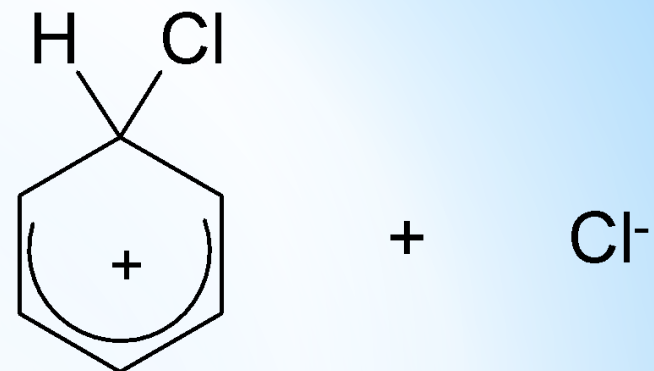
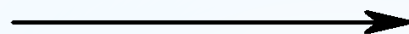


*A.V.Vasilyev, S.V.Lindeman, J.Kochi //
Chemical Communications, 2001, p. 909*

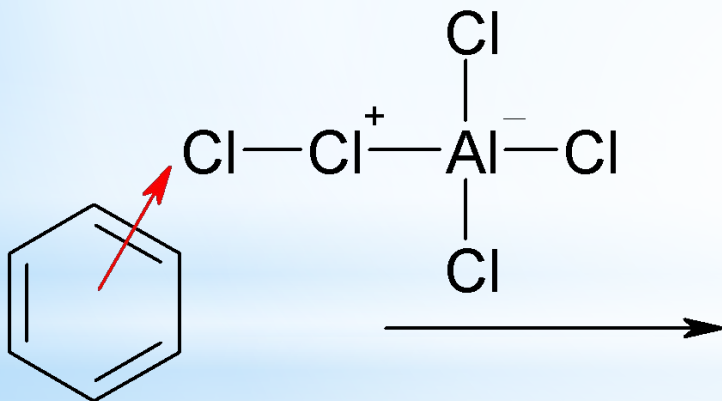
* II. Образование σ -комплекса



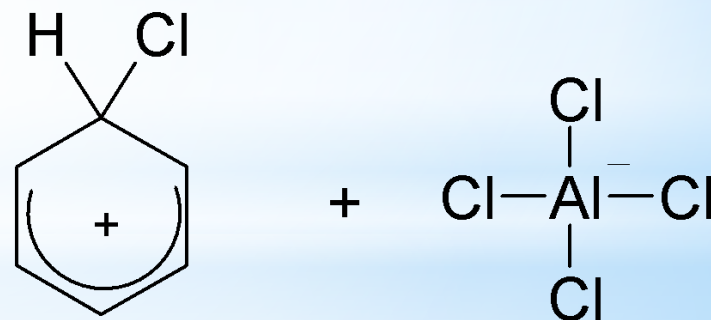
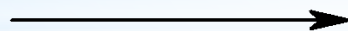
π -КОМПЛЕКС



σ -КОМПЛЕКС

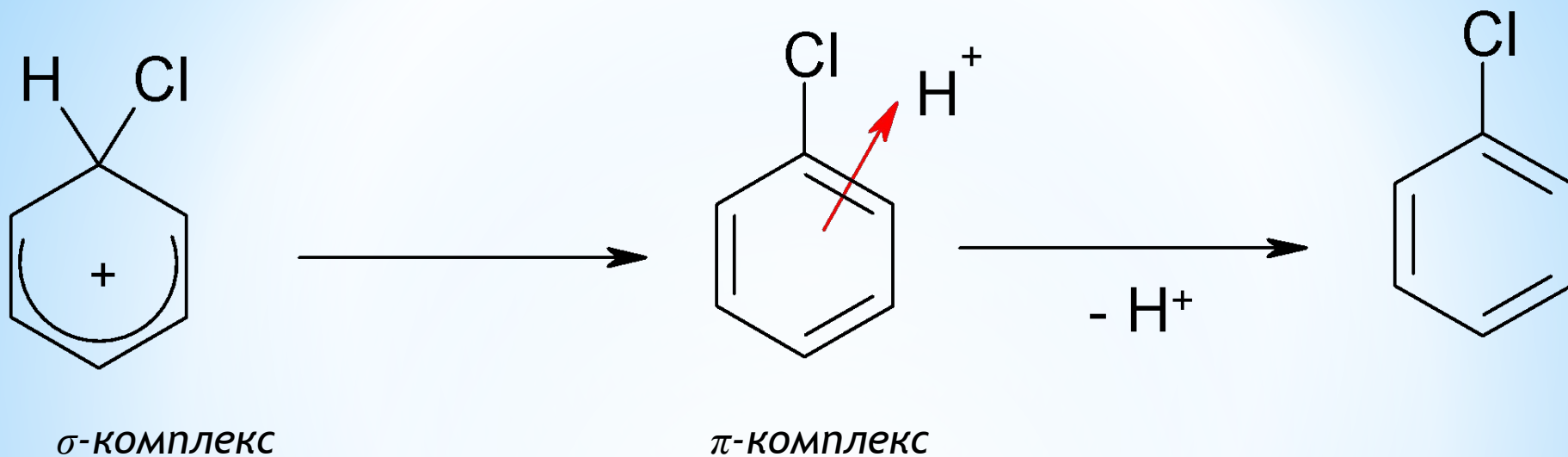


тройной комплекс



σ -комплекс тетрахлооралюминат-ион

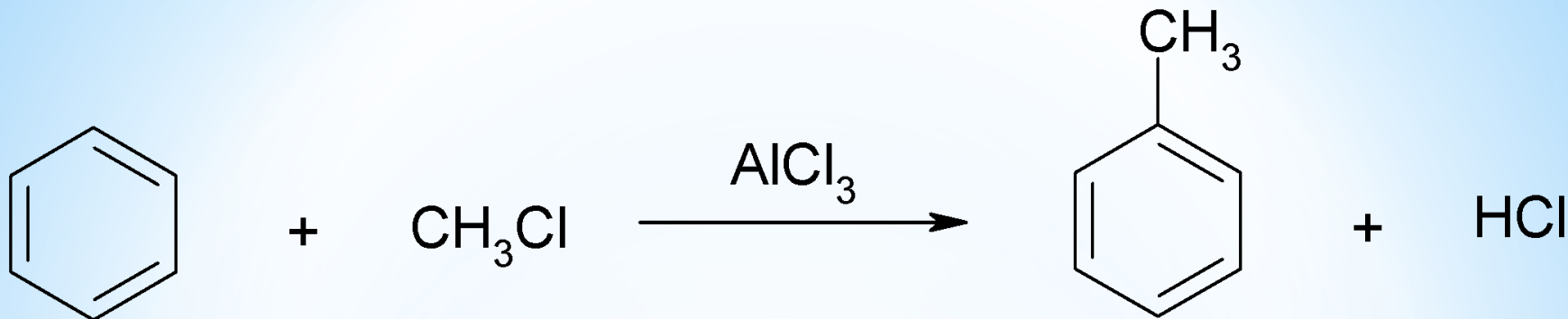
III. Выброс протона



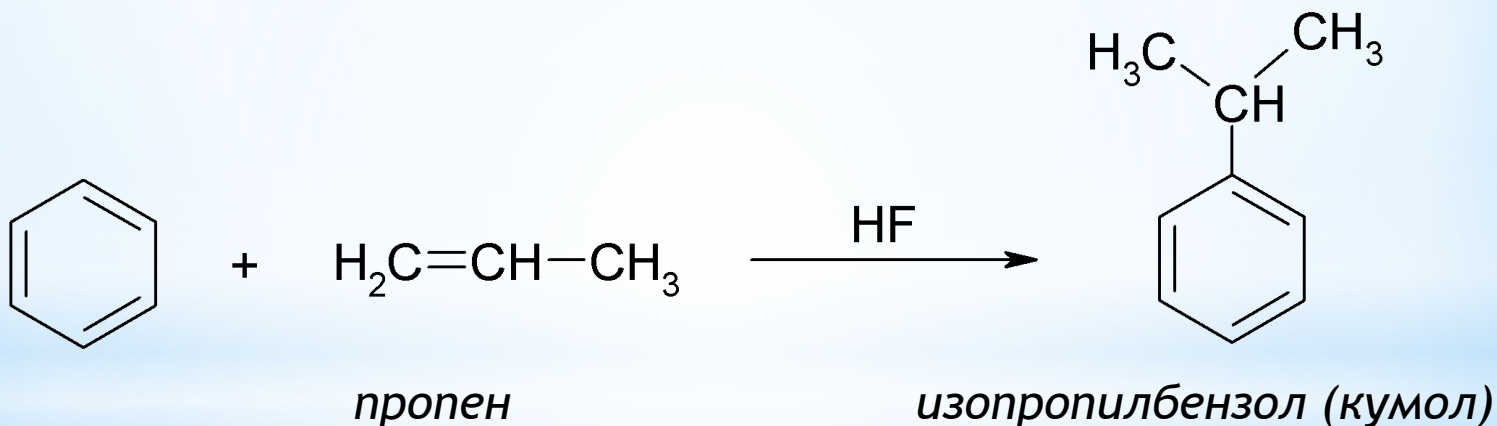
IV. Регенерация катализатора



5.1.3. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

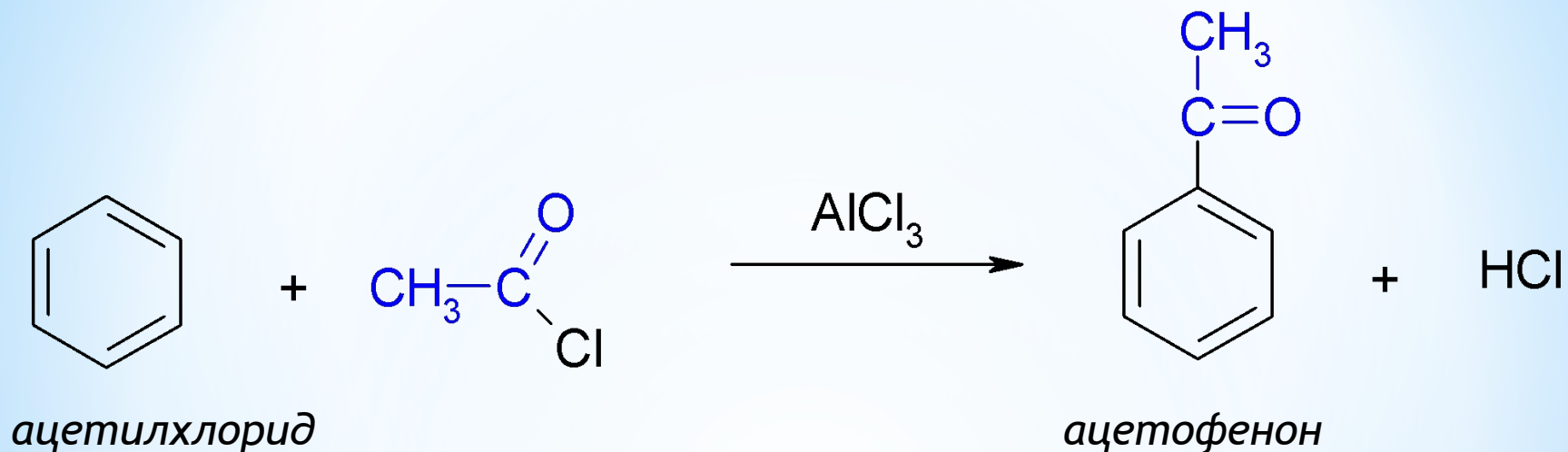


Арены могут алкилироваться также под действием алкенов:



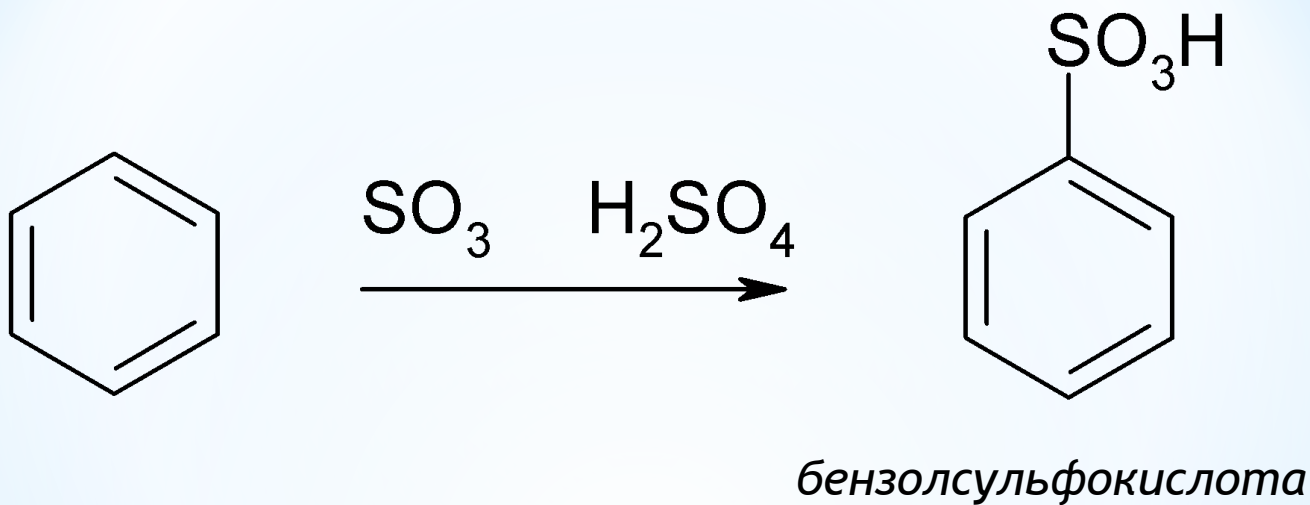
Кумол (изопропилбензол), бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}} 152,4^\circ\text{C}$. Применяется в промышленности для синтеза фенола и ацетона, а также как высокооктановая добавка к авиационным бензинам и как растворитель.

*5.1.3. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу



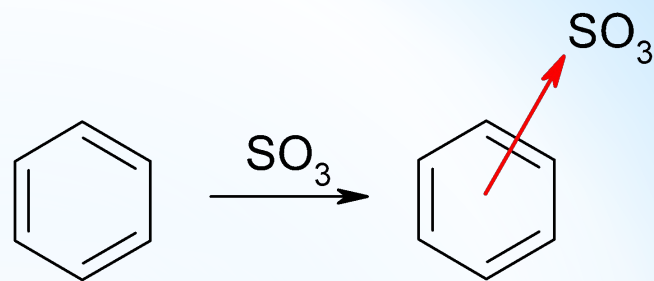
Ацетофенон (метилфенилкетон, ацетилбензол) - используется в производстве лекарственных препаратов и в качестве отдушки (запах черёмухи) в производстве мыла.

*5.1.4. Сульфирование

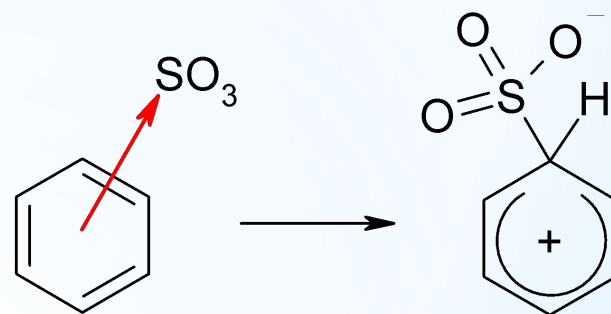


* Механизм сульфирования

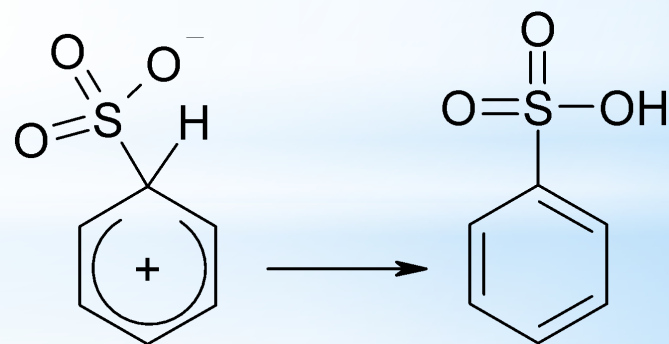
I. Образование π -комплекса



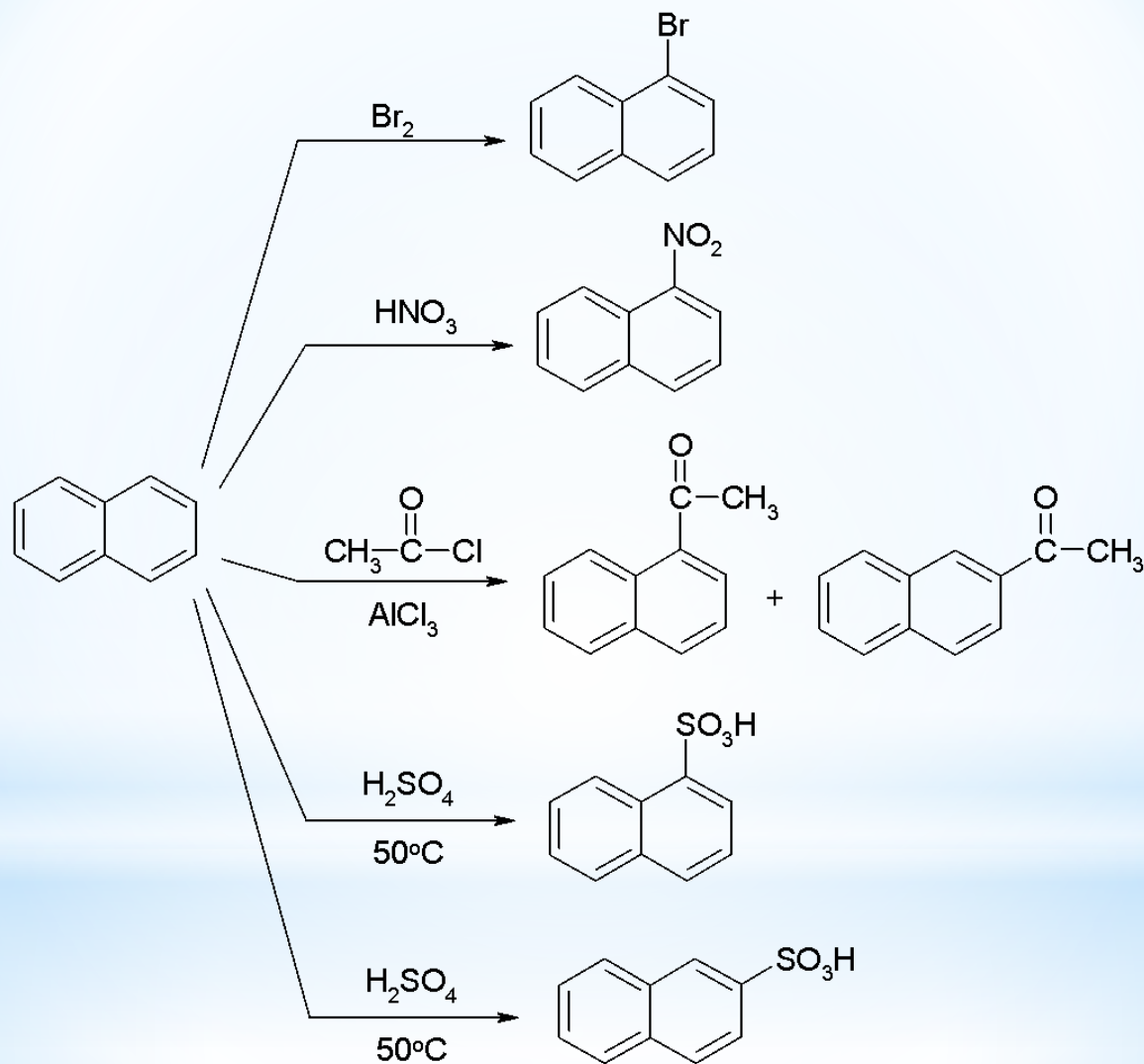
II. Превращение π -комплекса в σ -комплекс



III. Отщепление протона



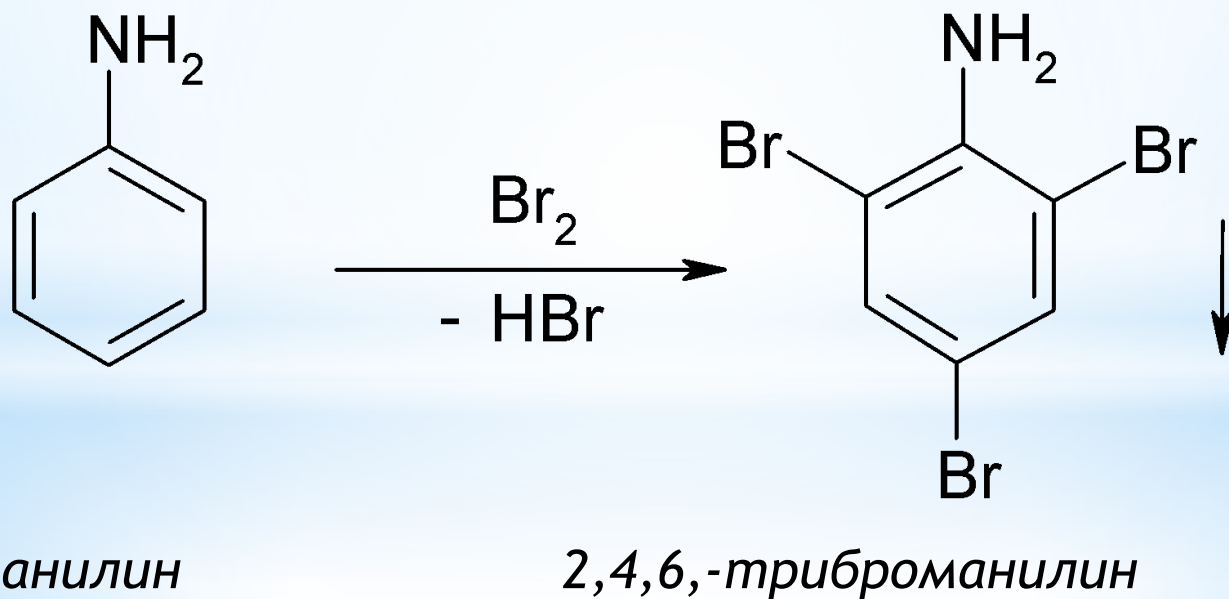
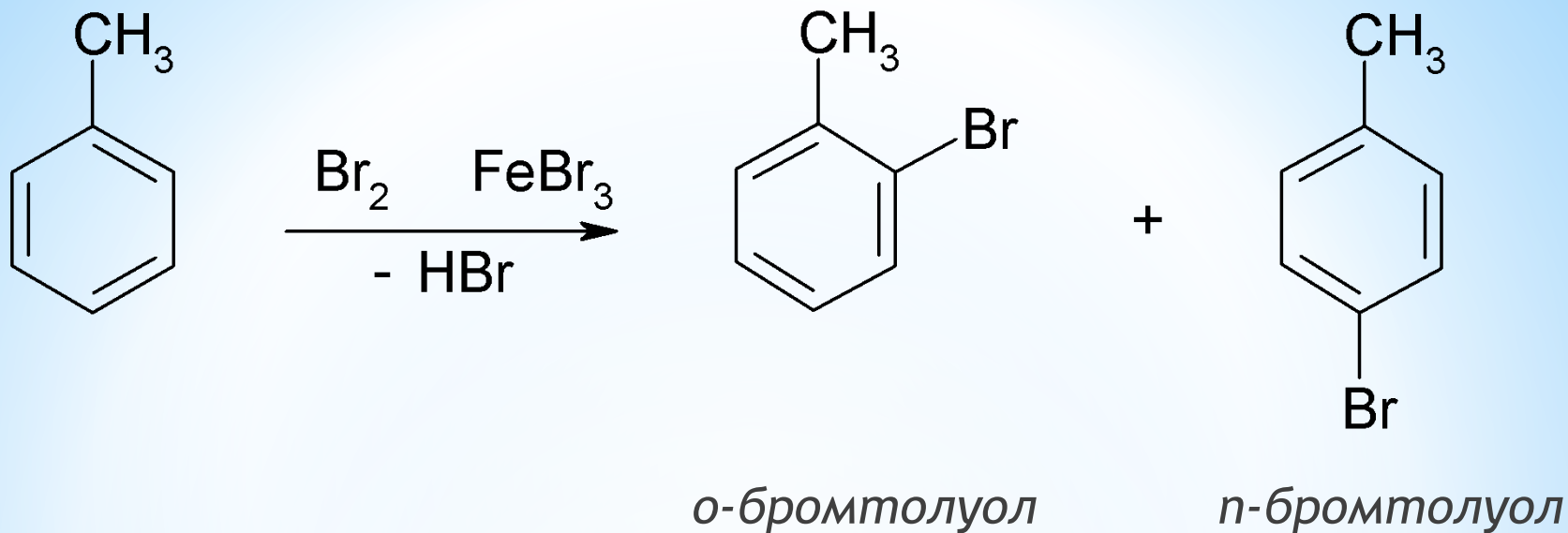
*5.1.5 .Электрофильное замещение в нафталине

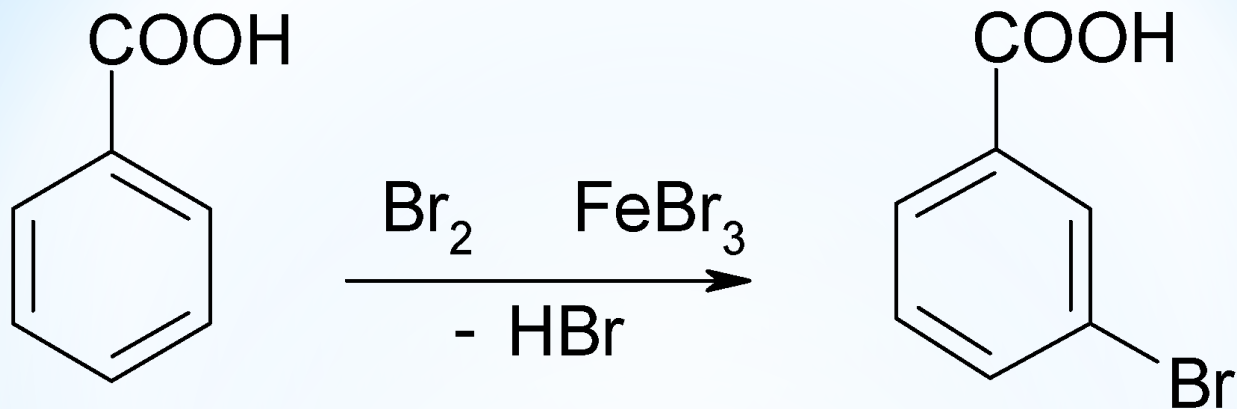


*5.1.6. Ориентирующее действие заместителя

* По ориентирующему и активирующему/дезактивирующему действию заместители можно разделить на 3 группы:

1. Заместители **первого** рода: направляют электрофильное замещение в орто и пара-положения и активируют реакцию - она протекает легче, чем с незамещённым бензолом. (алкильные группы, OH, NH₂, CH₃O,)
2. Заместители **второго** рода: направляют электрофильное замещение в мета-положения и дезактивируют реакцию - она протекает труднее, чем с незамещённым бензолом. (COOH, CHO, CONH₂, SO₃H, NO₂)
3. Галогены. Направляют электрофильное замещение в орто и пара-положения и дезактивируют реакцию (F, Cl, Br, I).

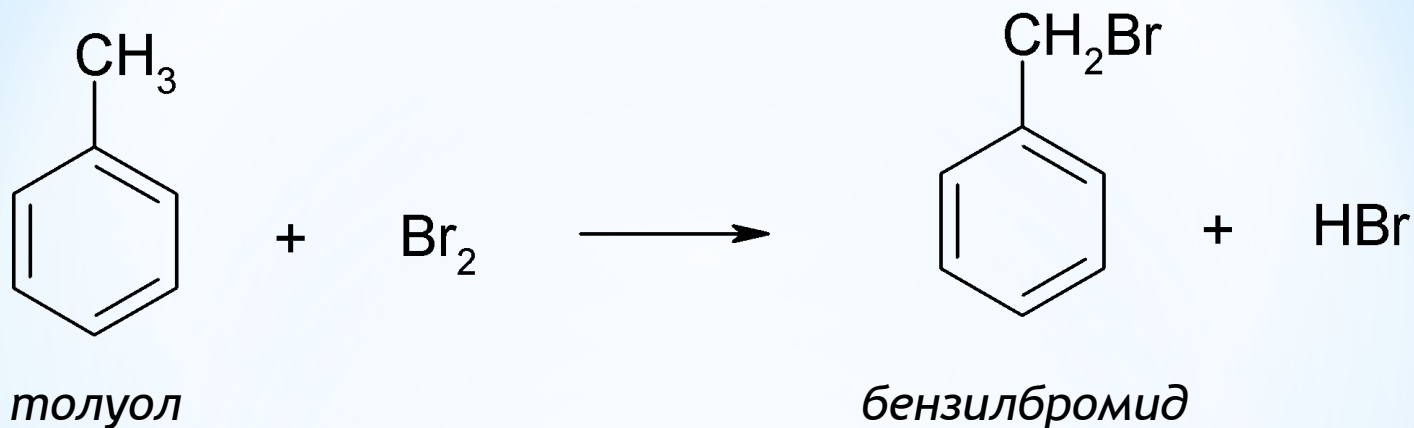




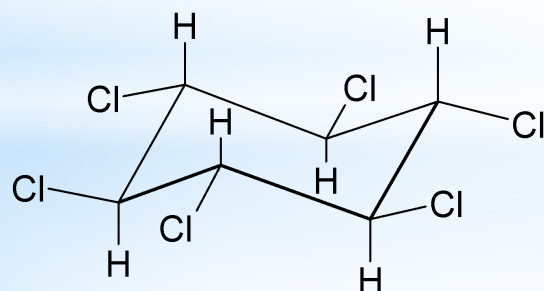
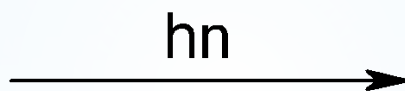
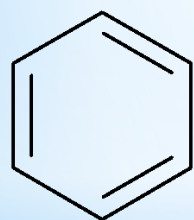
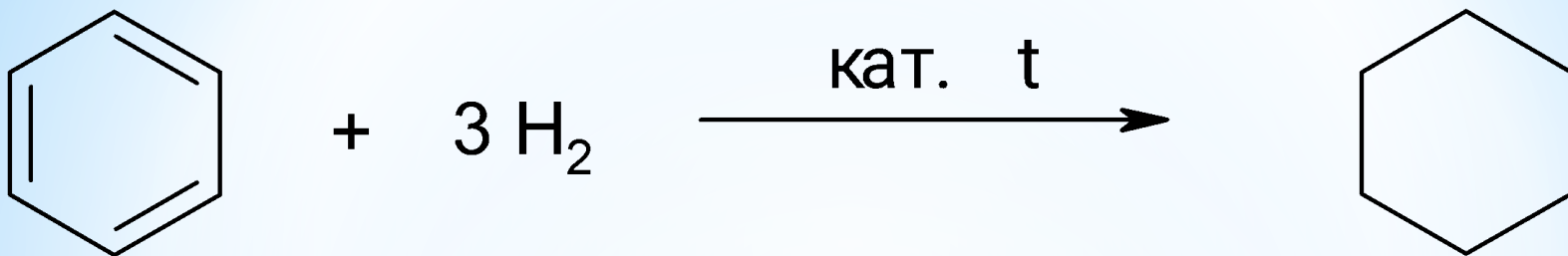
бензойная кислота

м-бромбензойная кислота

*5.2. Реакции замещения в алкильном заместителе

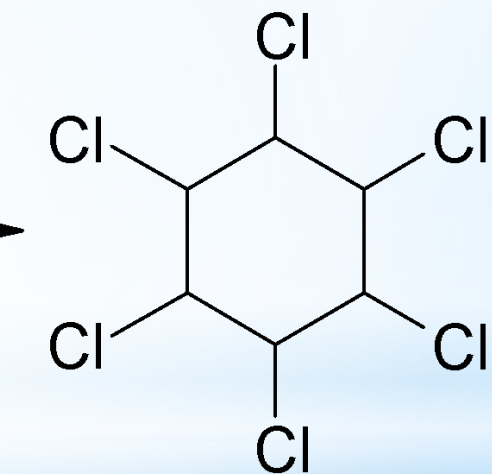


*5.3. Реакции присоединения



Структура γ -изомера - линдана

26

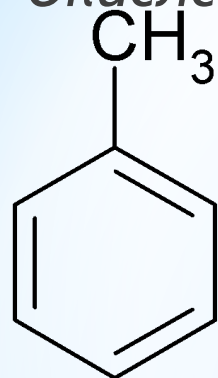


1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан
(гексахлоран)

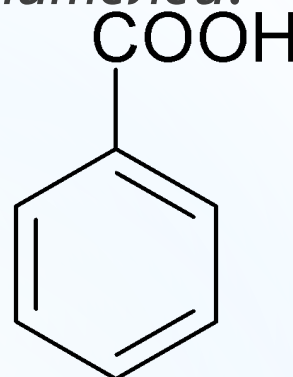
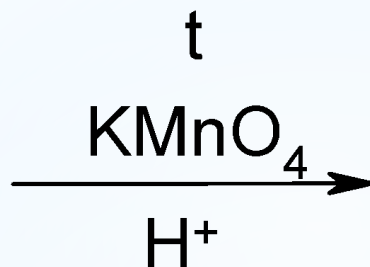
14.05.2011

*5.4. Реакции окисления аренов

*5.4.1. Окисление алкильных заместителей.

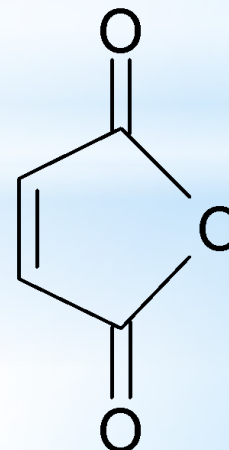
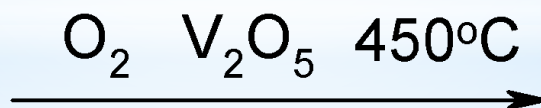
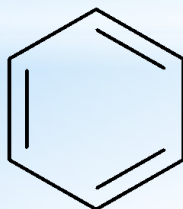


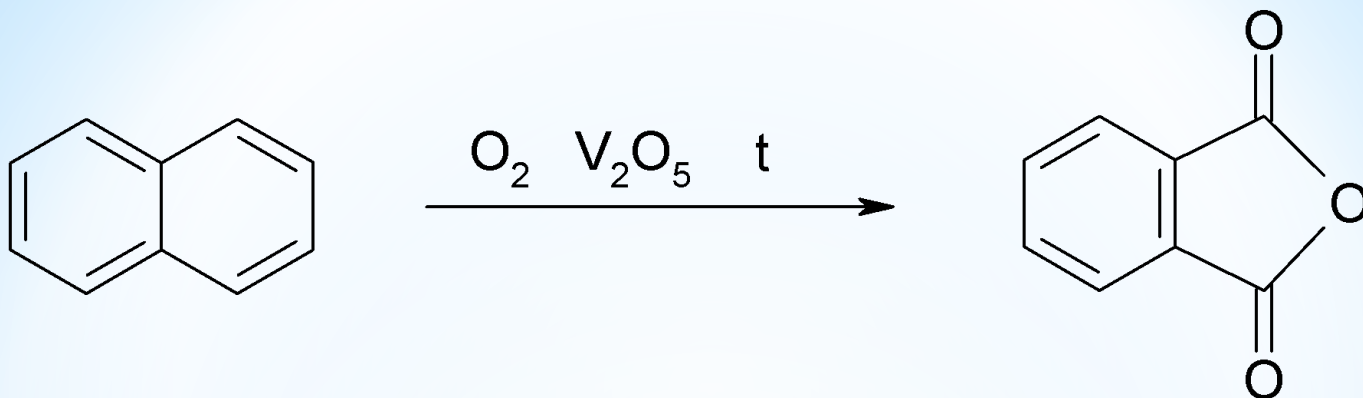
толуол



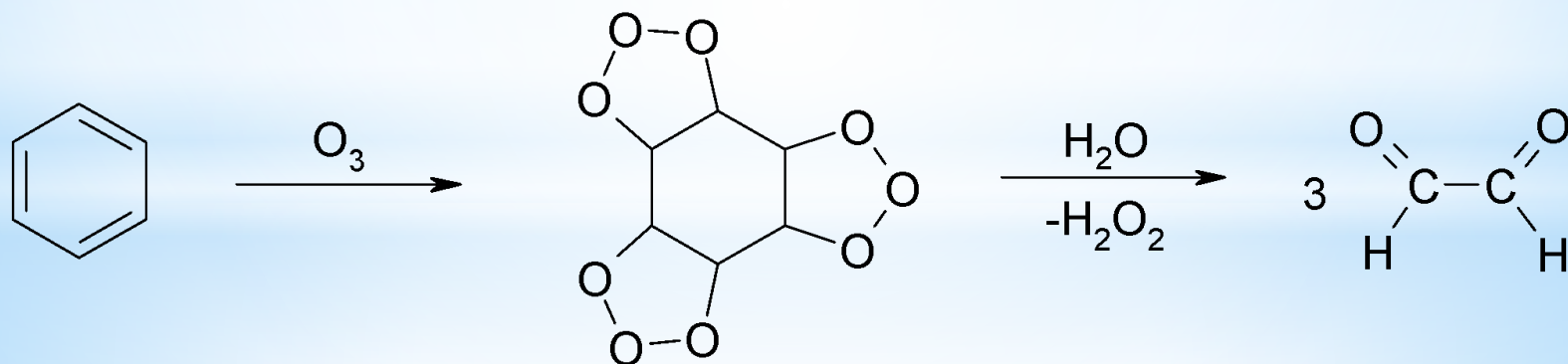
бензойная кислота

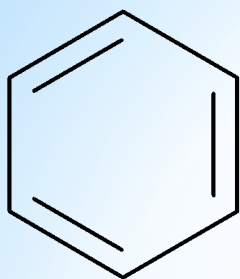
*5.4.2. Окисление ароматического кольца.



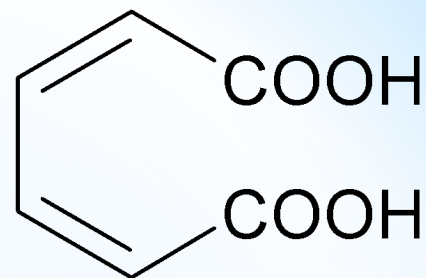


Фталевый ангидрид, бесцветные кристаллы, тпл 130,8 °С (с возгонкой). Сырье в производстве глифталевых алкидных смол, пластификаторов, красителей - индиго, фенолфталеина, флуоресцеиновых и родаминовых красителей.

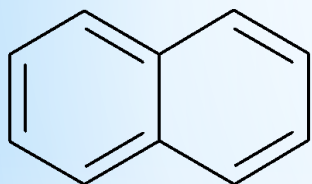




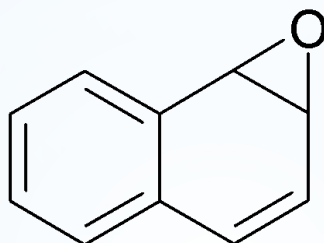
In vivo



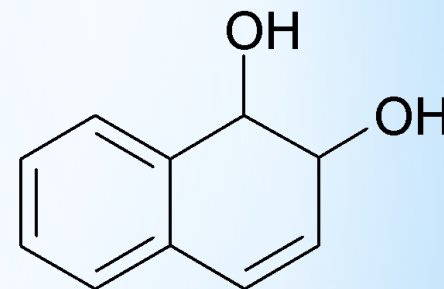
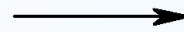
муконовая кислота



нафталин

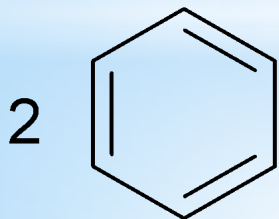


1,2-эпоксид нафталина

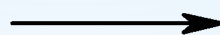


1,2-дигидро-

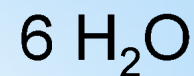
нафталиндиол-1,2



+



+

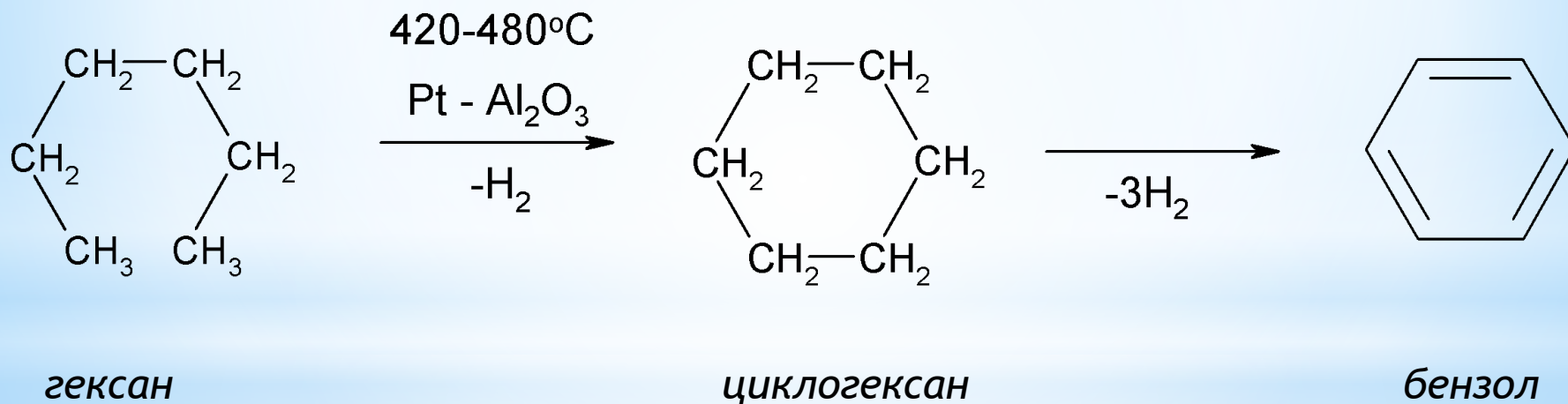


* 6. Получение ароматических углеводородов

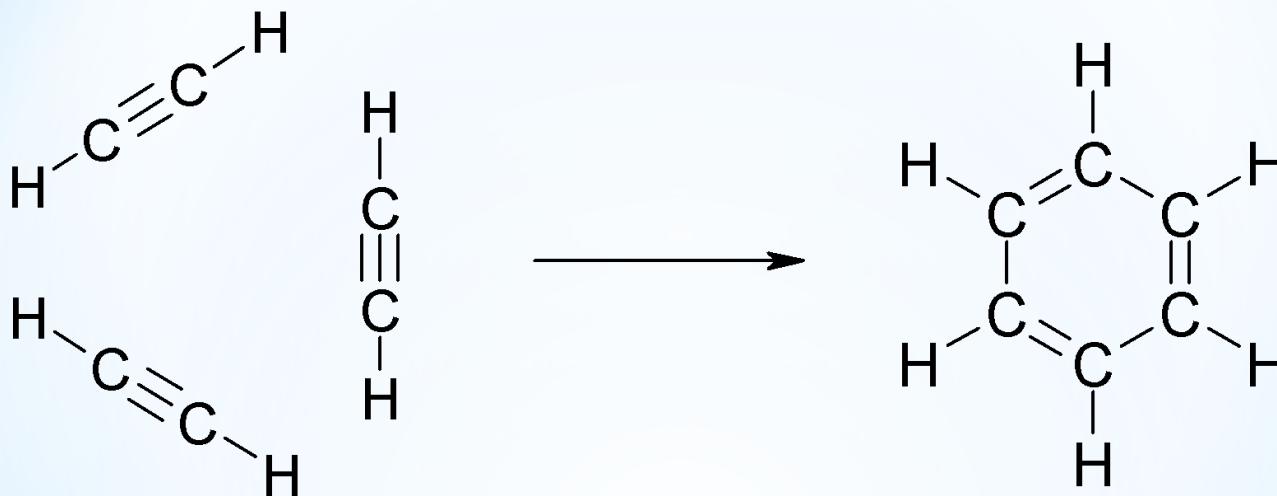
* 6.1. Каменноугольная смола

* 6.2. Нефть

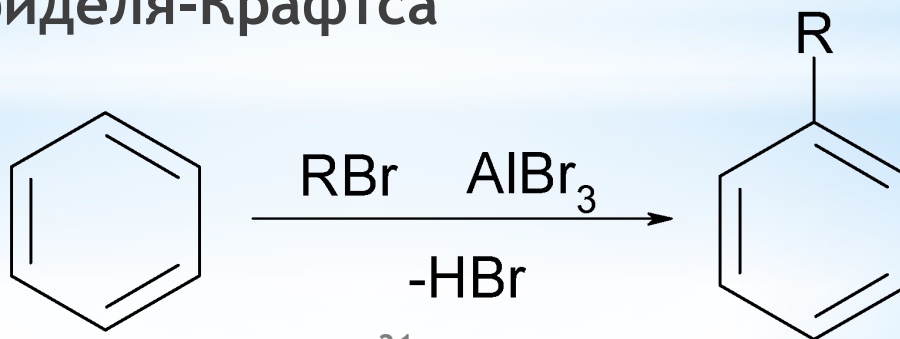
* 6.3. Платформинг

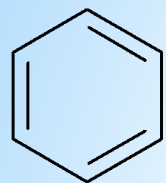


*6.4. Тримеризация алкинов (Бертло)

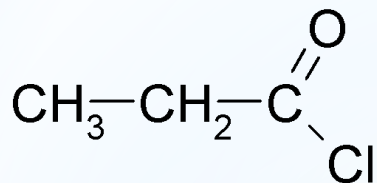


*6.5. Реакции Фриделя-Крафтса

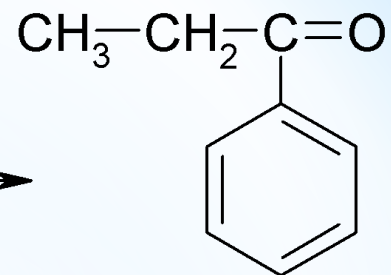
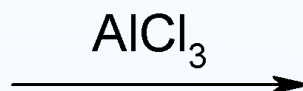




+



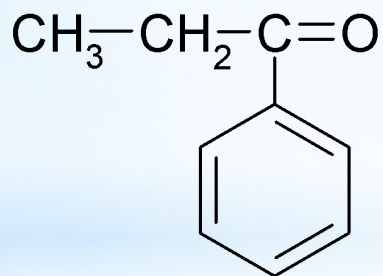
пропаноилхлорид



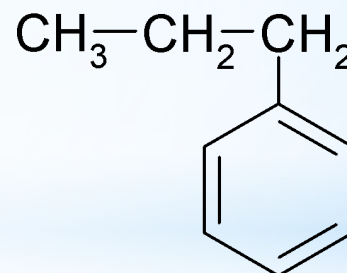
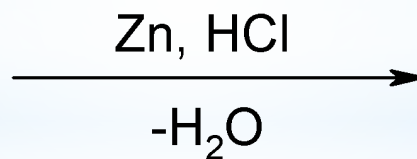
этилфенилкетон

+

HCl



этилфенилкетон



пропилбензол

**Спасибо
за
Ваше внимание!**