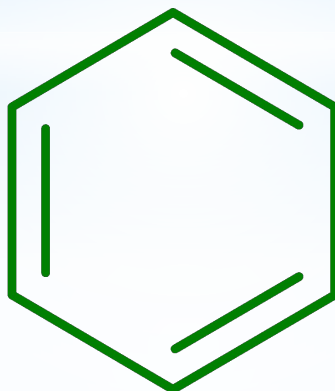


# \* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

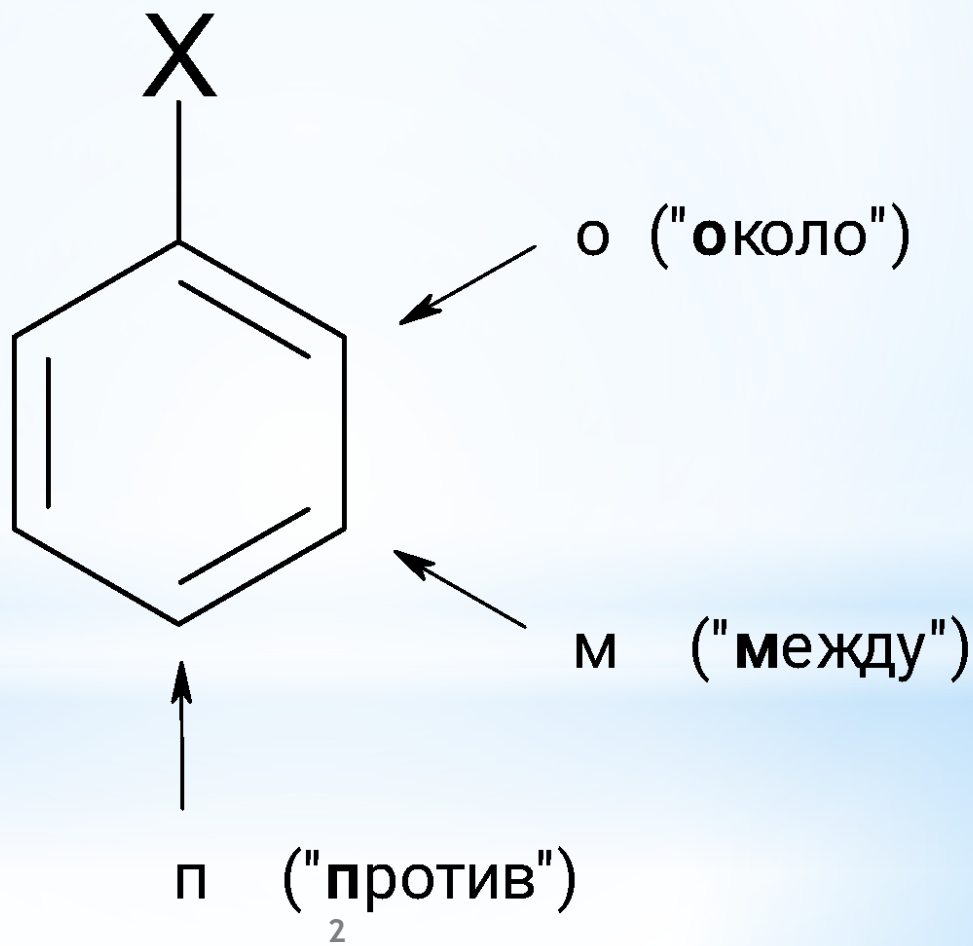
## Лекция 7

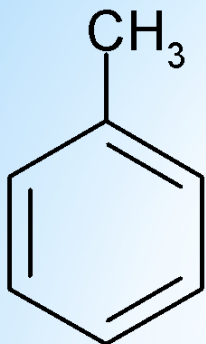
Арены - ароматические углеводороды



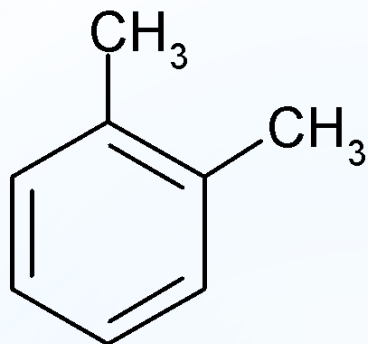
# \* АРЕНЫ (ароматические углеводороды)

## \* 1. Строение и номенклатура аренов

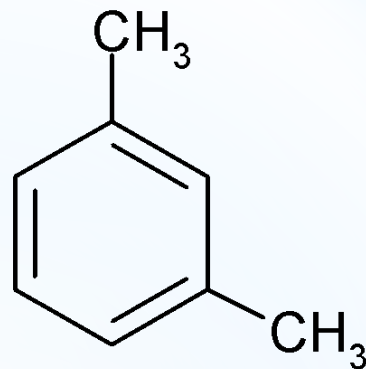




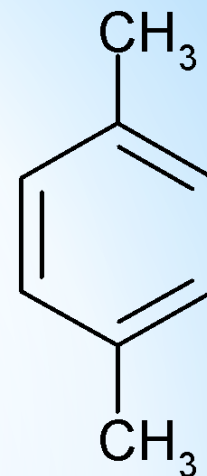
*толуол*



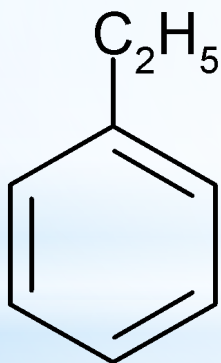
*о-ксилол*



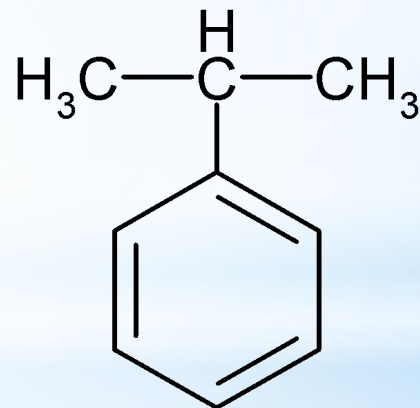
*м-ксилол*



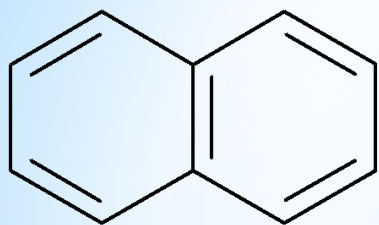
*п-ксилол*



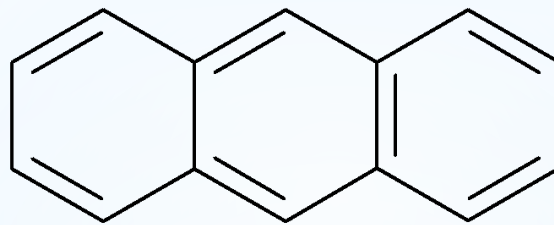
*этилбензол*



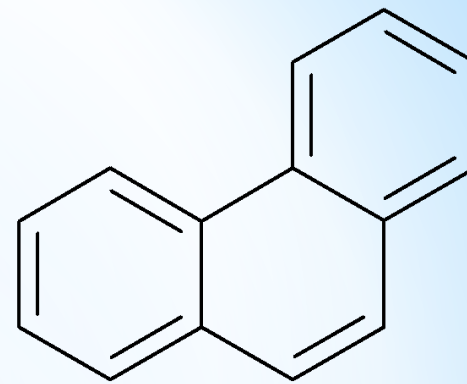
*изопропилбензол (кумол)*



*нафталин*

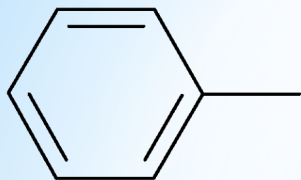


*антрацен*

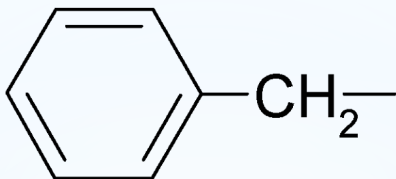


*фенантрен*

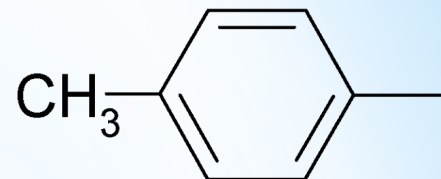
\* Ароматические радикалы имеют общее название "арил"



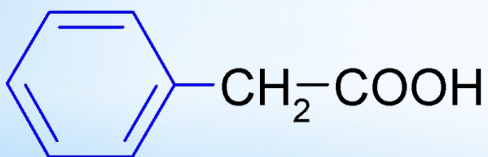
*фенил*



*бензил*

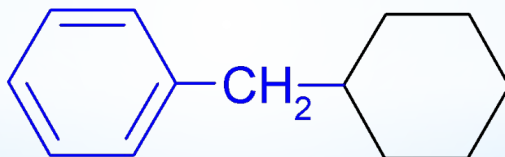


*p-толил*

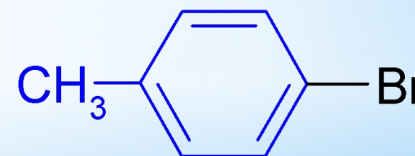


*фенилуксусная кислота*

*(метаболит фенилаланина)*



*бензилциклогексан*



*p-толилбромид*

## \* 2. Изомерия

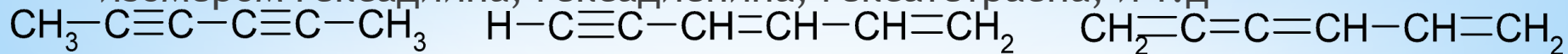
\* 3.1.1. Изомерия положения заместителей (например, о-, м- и п-ксилолы)

\* 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

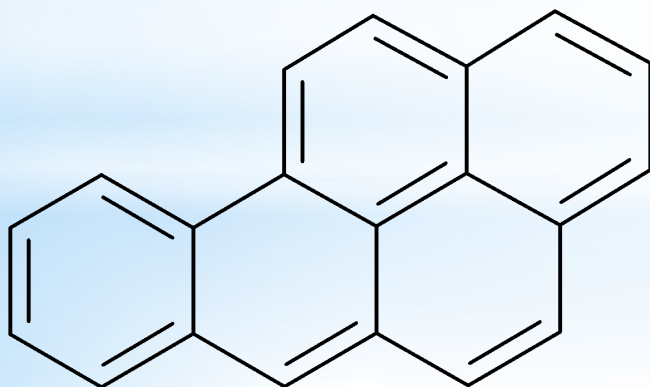


<http://www.made-in-china.com/showroom/msmh8868/product-detailaTUJqkEAmHn/China-Refined-Naphthalene.html>



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

[http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Hazard\\_T.svg&filetimestamp=20080222151422](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Hazard_T.svg&filetimestamp=20080222151422)

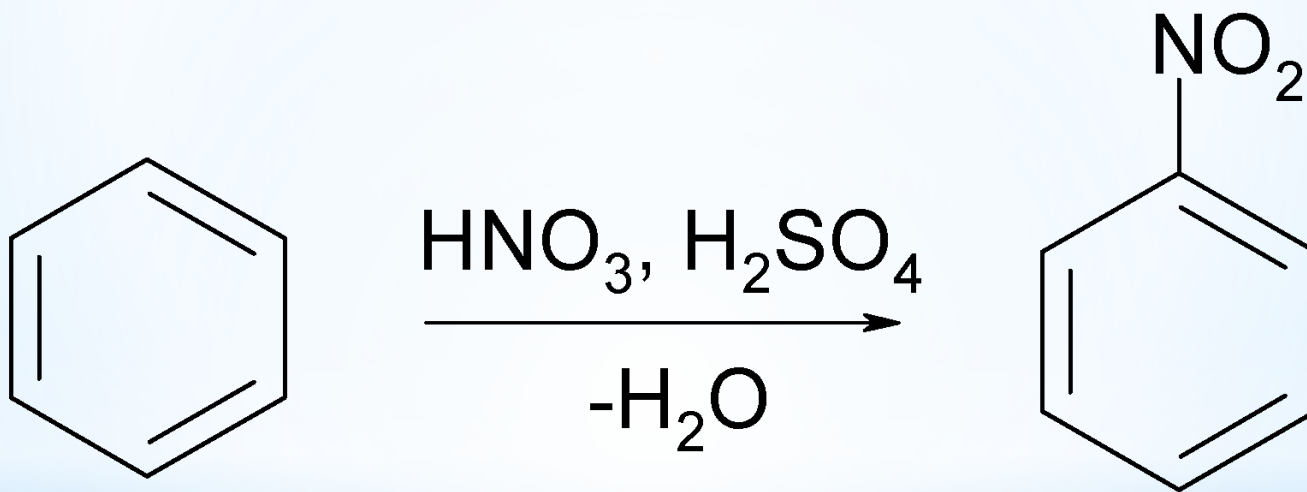


Бензопирен - мощный канцероген

## \* 4. Химические свойства

### \* 4.1. Реакции замещения в бензольном кольце

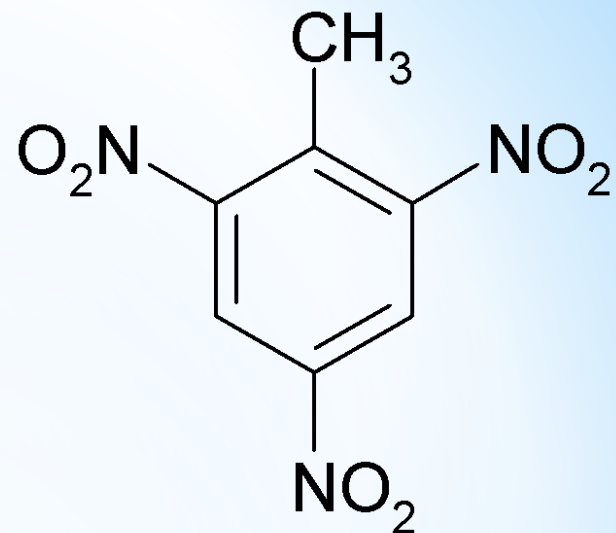
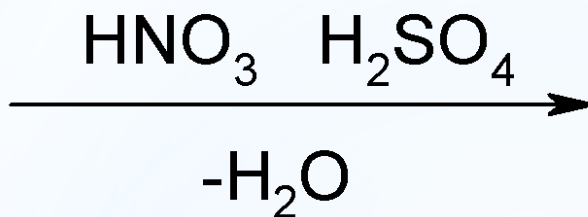
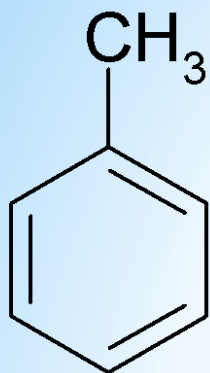
#### \* 4.1.1. Нитрование



*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/>

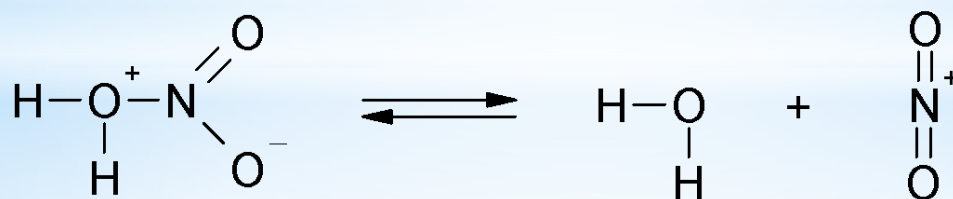
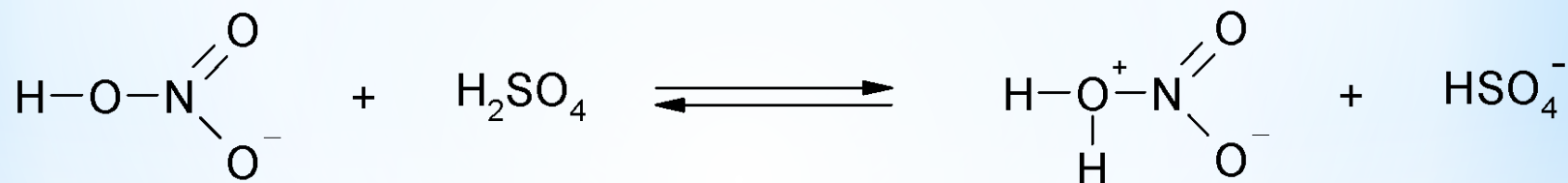
## \*Механизм реакции нитрования

Механизм электрофильного замещения укладывается в такую схему:

Субстрат  $\rightarrow$   $\pi$ -комплекс  $\rightarrow$   $\sigma$ -комплекс  $\rightarrow$   $\pi$ -комплекс  $\rightarrow$  продукт

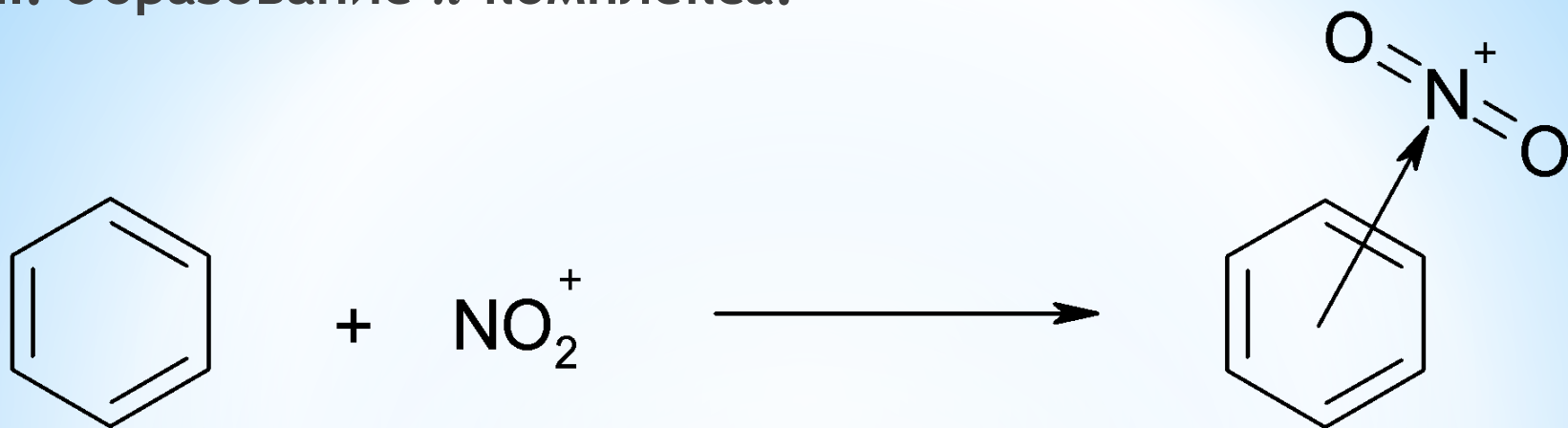
Но для начала необходимо генерировать электрфил!

### I. Генерирование электрофила.

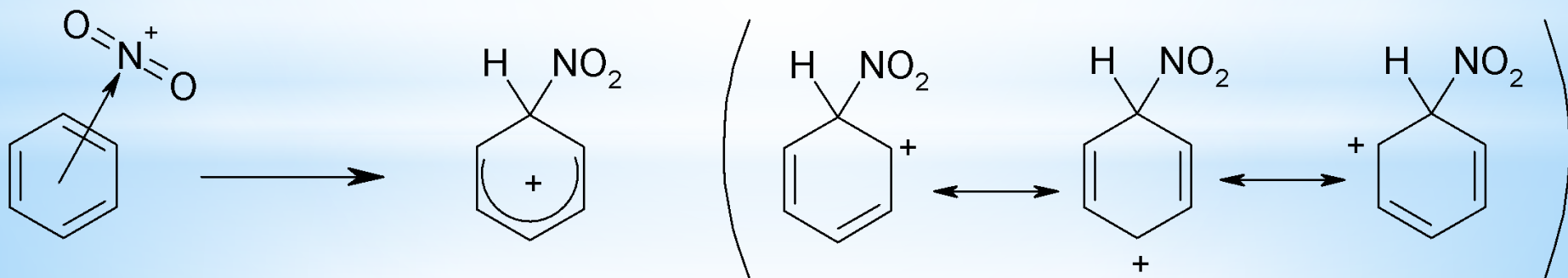


*нитроний катион*

## II. Образование $\pi$ -комплекса.



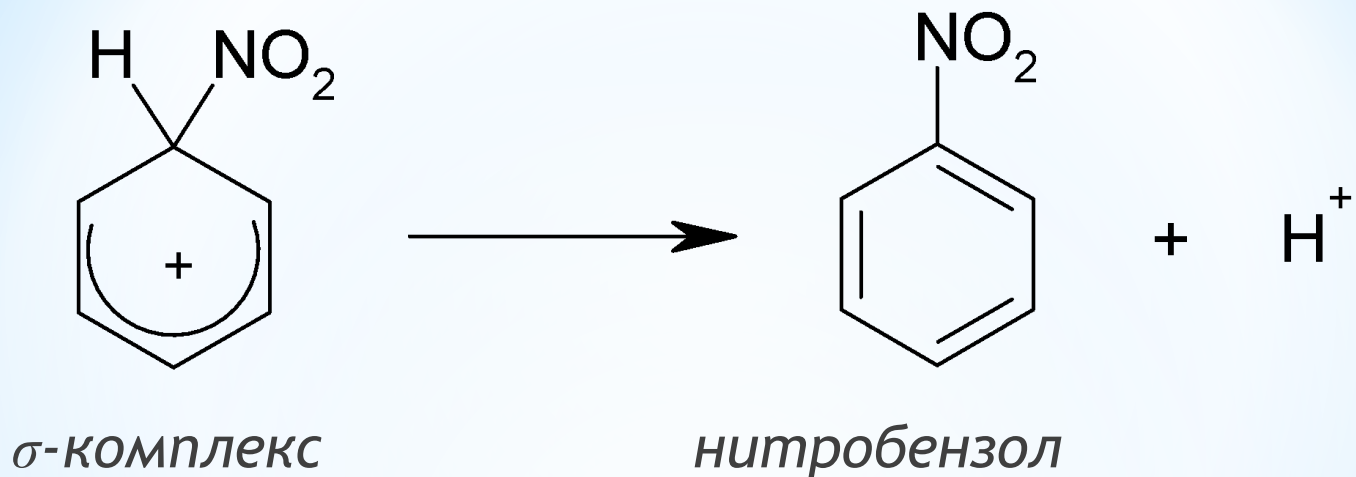
## III. Образование $\sigma$ -комплекса (комплекс Уиланда)



$\pi$ -КОМПЛЕКС

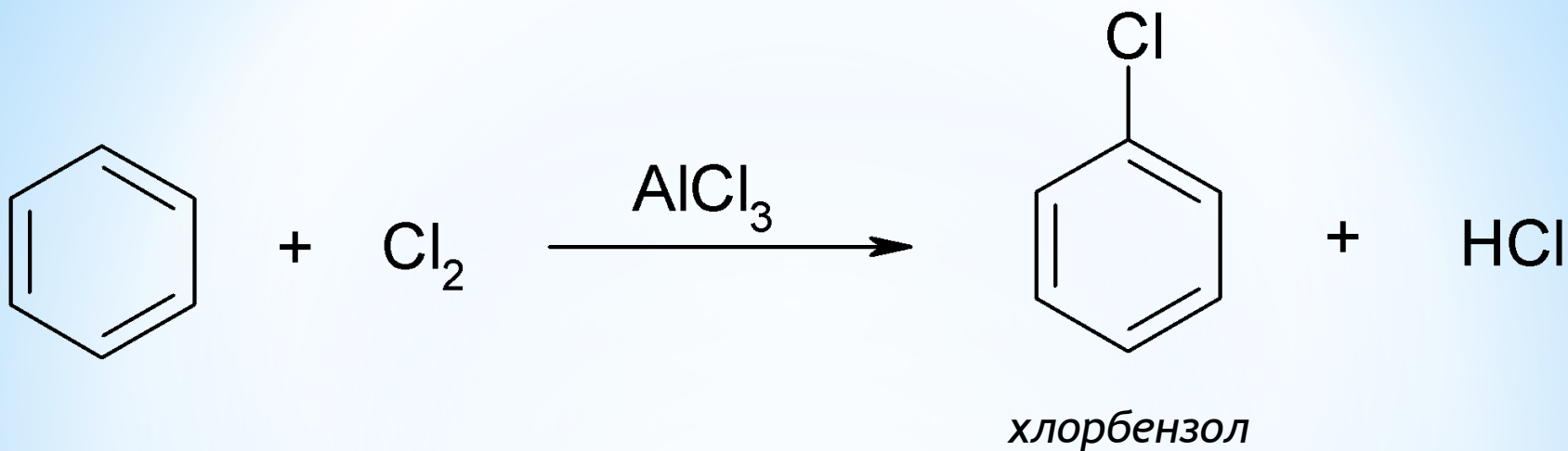
$\sigma$ -КОМПЛЕКС

## IV. Выброс протона



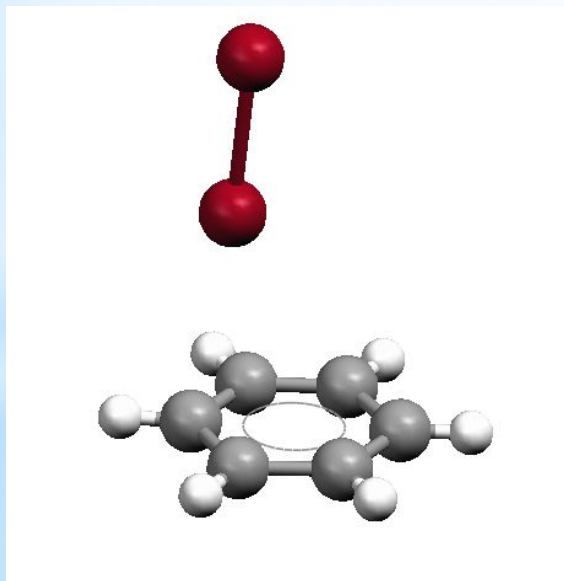
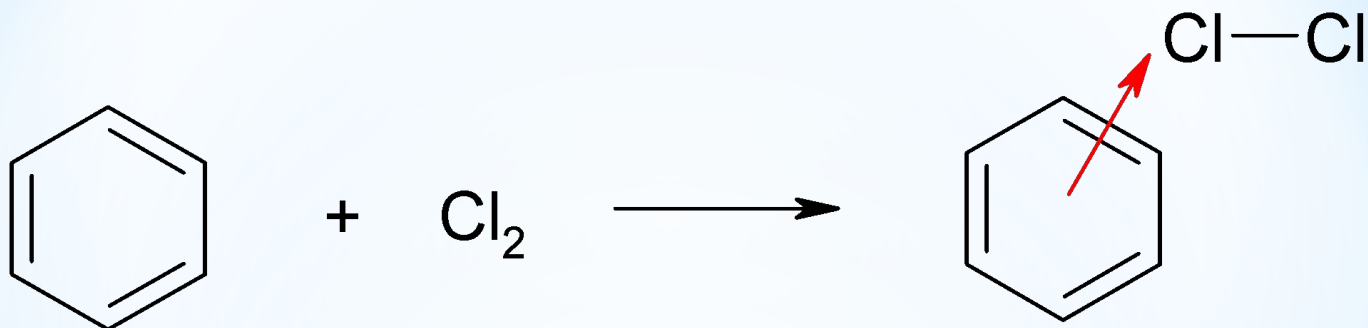
Протон присоединяется к гидросульфат-иону с регенерированием катализатора - серной кислоты

## \*5.1.2. Галогенирование



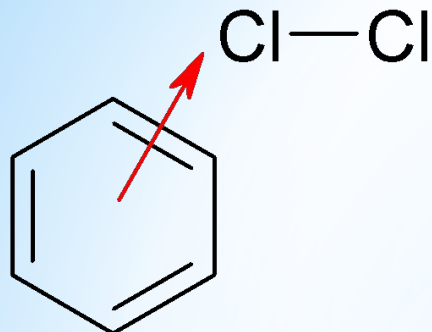
\* Механизм галогенирования.

\* I. Образование  $\pi$ -комплекса.

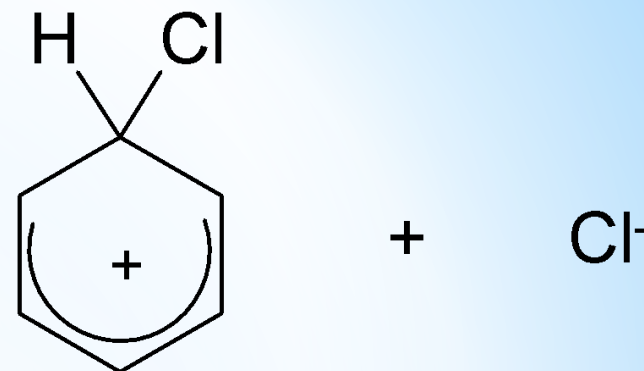
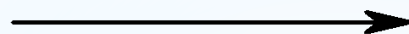


*A.V.Vasilyev, S.V.Lindeman, J.Kochi //  
Chemical Communications, 2001, p. 909*

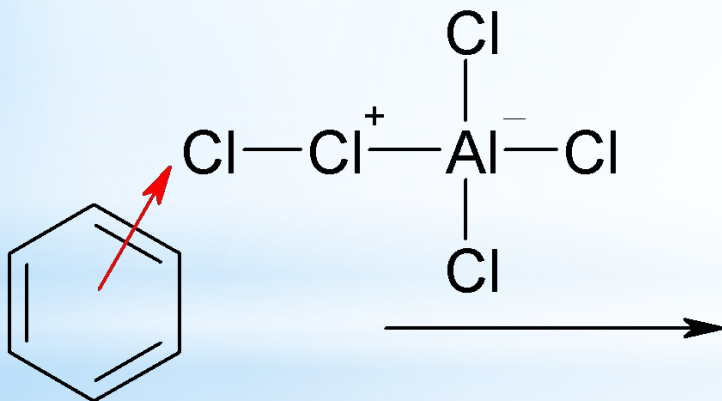
## \* II. Образование $\sigma$ -комплекса



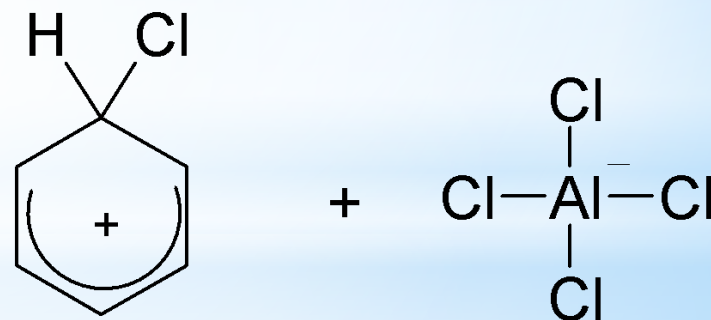
$\pi$ -КОМПЛЕКС



$\sigma$ -КОМПЛЕКС

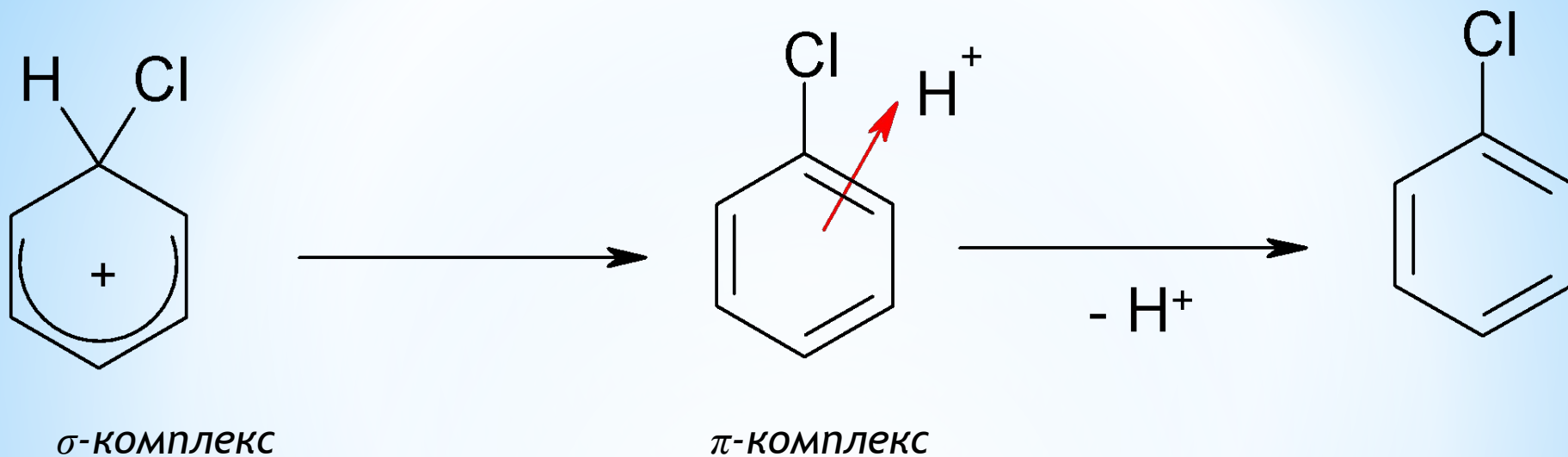


тройной комплекс



$\sigma$ -комплекс тетрахлооралюминат-ион

### III. Выброс протона

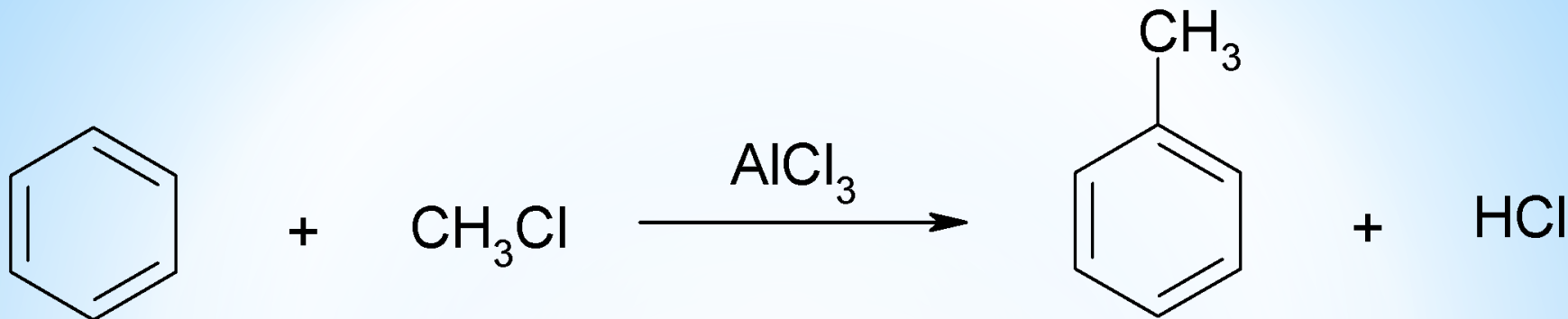


### IV. Регенерация катализатора

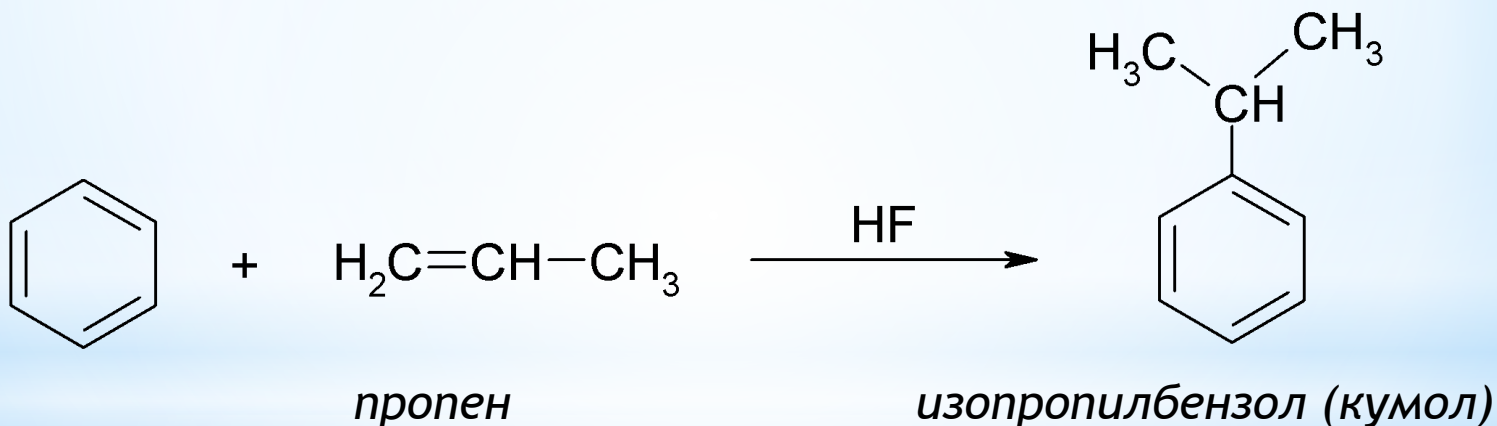




### 5.1.3. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

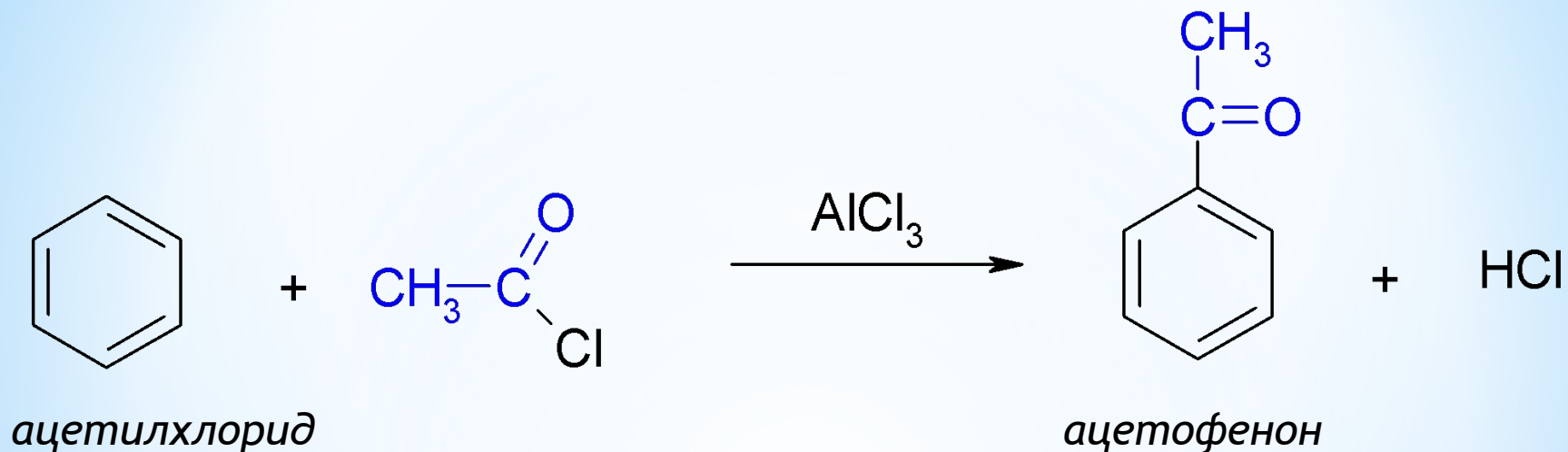


Арены могут алкилироваться также под действием алкенов:



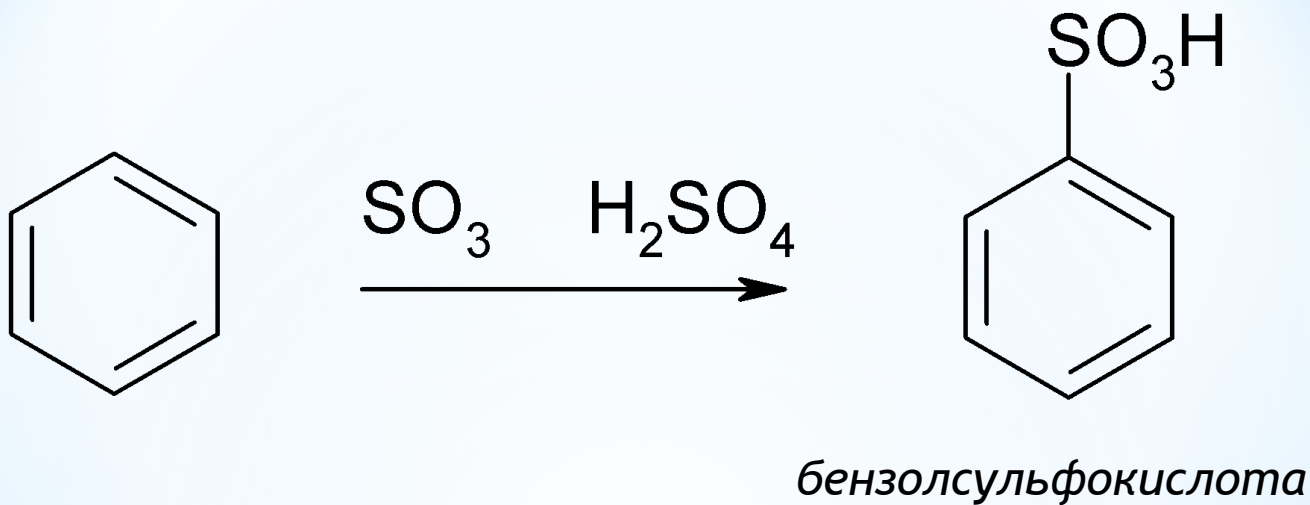
Кумол (изопропилбензол), бесцветная жидкость,  $t_{\text{кип}} 152,4^\circ\text{C}$ . Применяется в промышленности для синтеза фенола и ацетона, а также как высокооктановая добавка к авиационным бензинам и как растворитель.

### \*5.1.3. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу



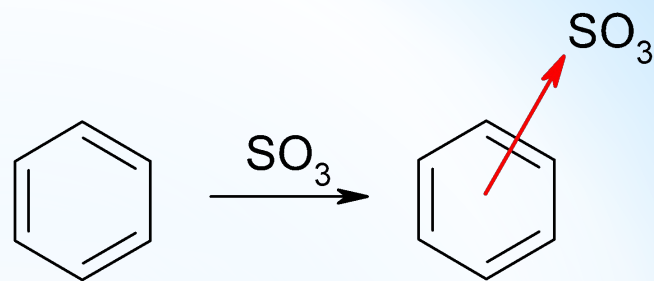
Ацетофенон (метилфенилкетон, ацетилбензол) - используется в производстве лекарственных препаратов и в качестве отдушки (запах черёмухи) в производстве мыла.

## \*5.1.4. Сульфирование

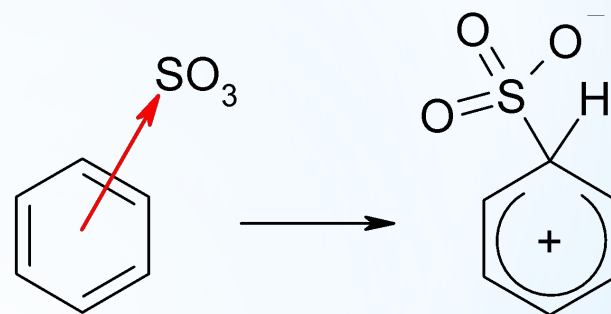


# \* Механизм сульфирования

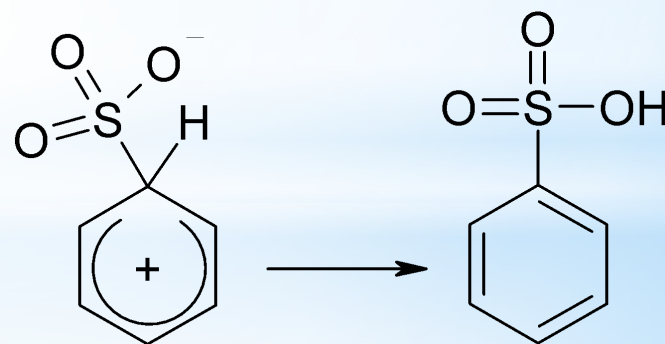
## I. Образование $\pi$ -комплекса



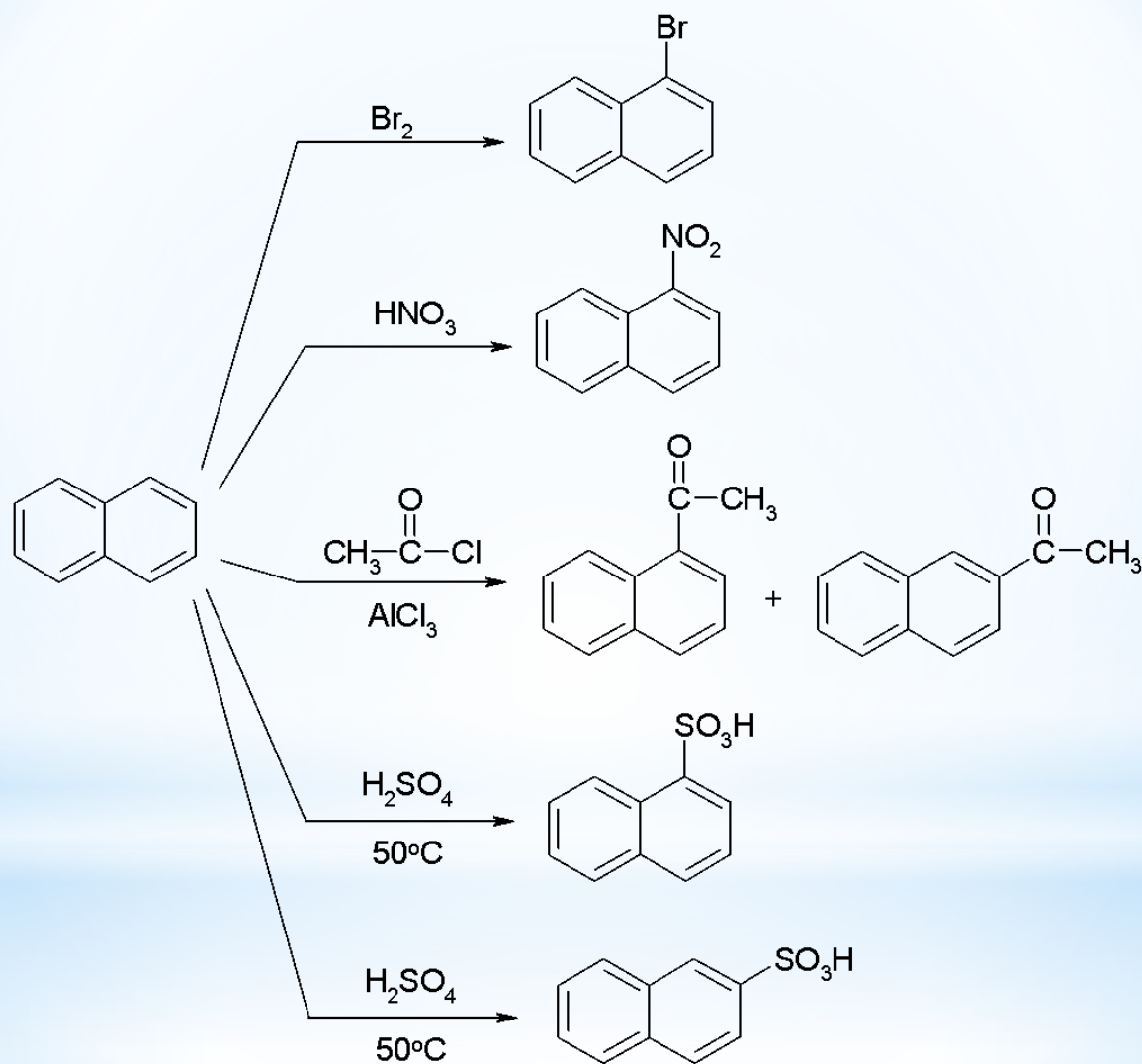
## II. Превращение $\pi$ -комплекса в $\sigma$ -комплекс



## III. Отщепление протона



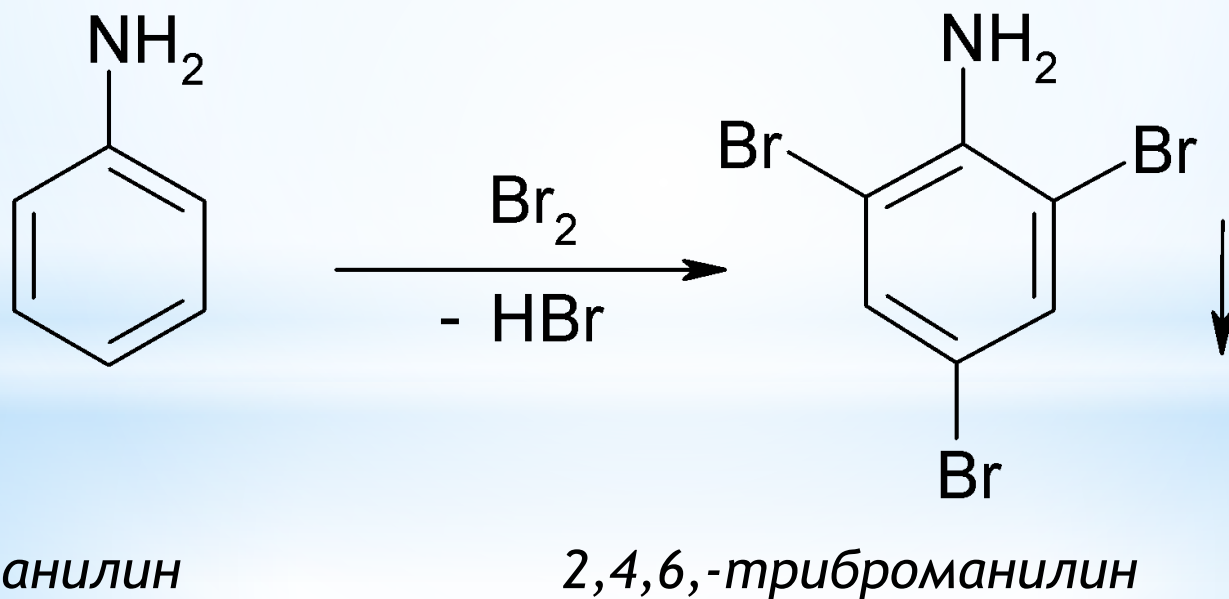
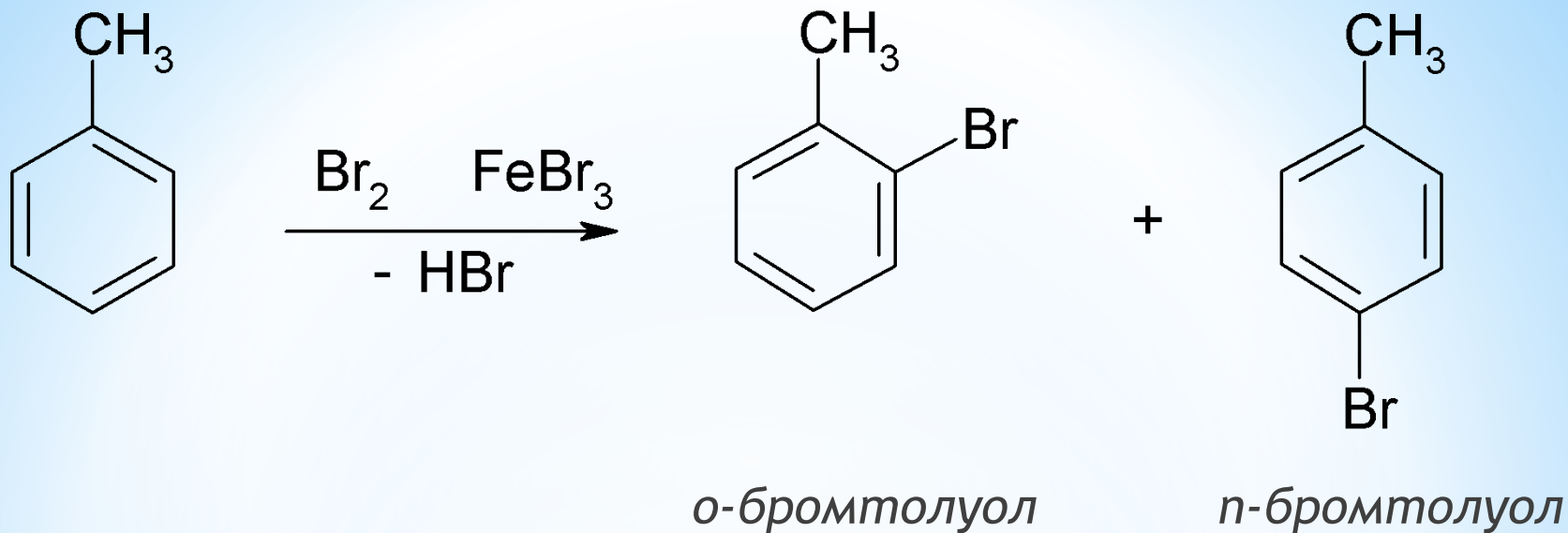
## \*5.1.5 .Электрофильное замещение в нафталине

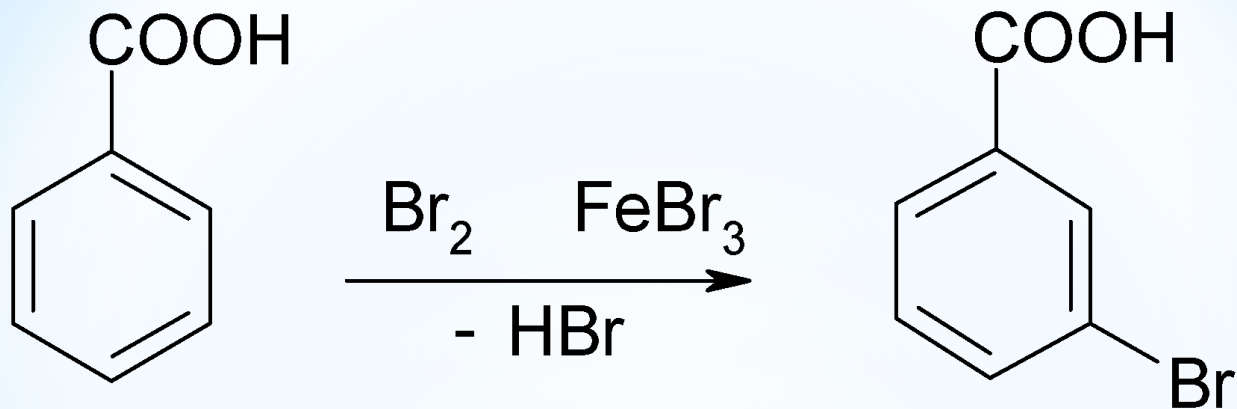


## \*5.1.6. Ориентирующее действие заместителя

\* 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, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O,)
2. Заместители **второго** рода: направляют электрофильное замещение в мета-положения и дезактивируют реакцию - она протекает труднее, чем с незамещённым бензолом. (COOH, CHO, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>)
3. Галогены. Направляют электрофильное замещение в орто и пара-положения и дезактивируют реакцию (F, Cl, Br, I).



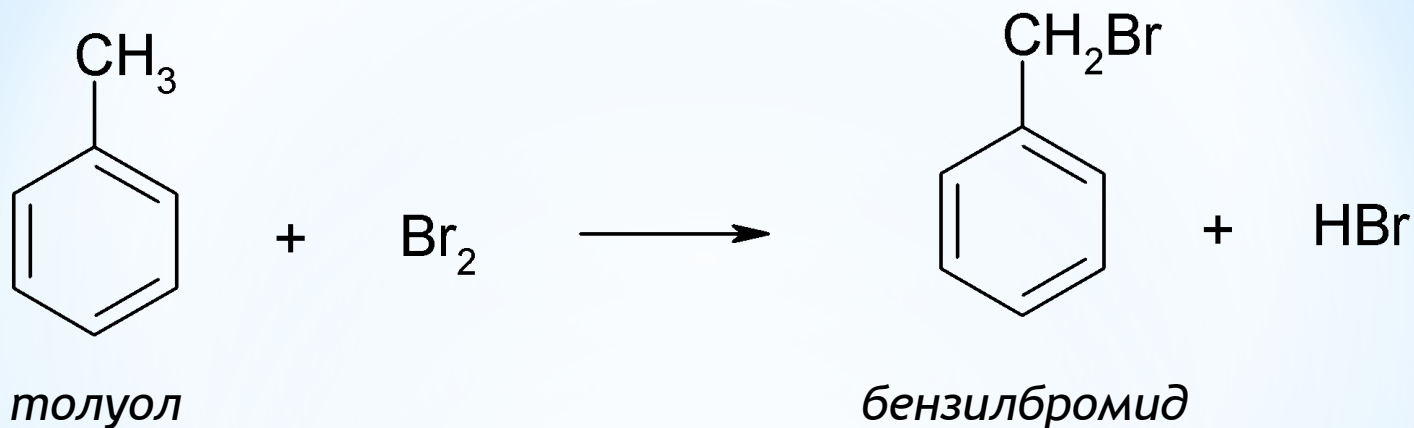


*бензойная кислота*

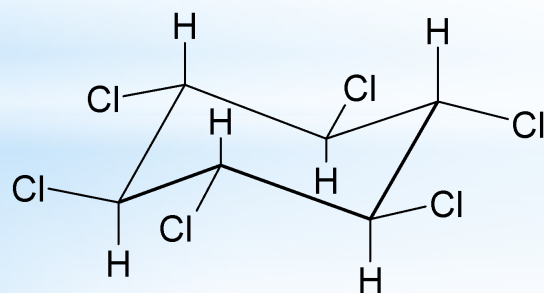
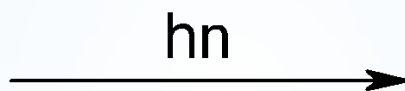
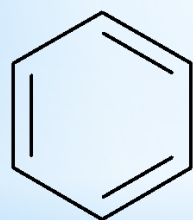
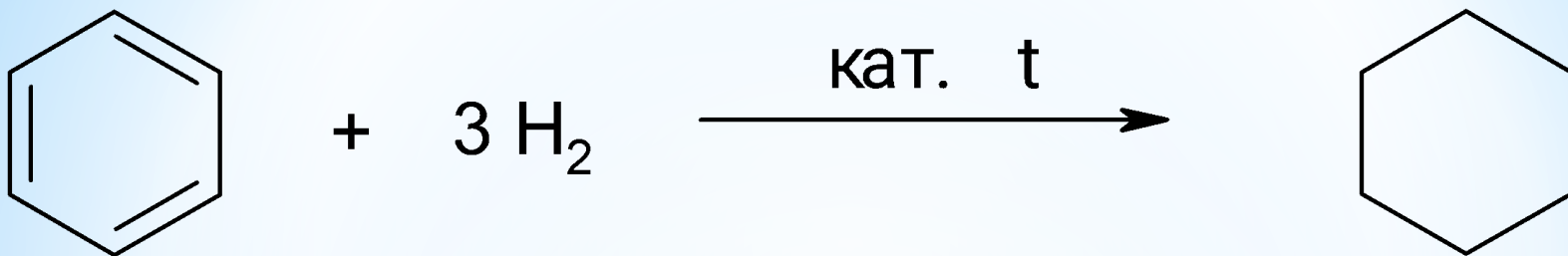
*м-бромбензойная кислота*



## \*5.2. Реакции замещения в алкильном заместителе

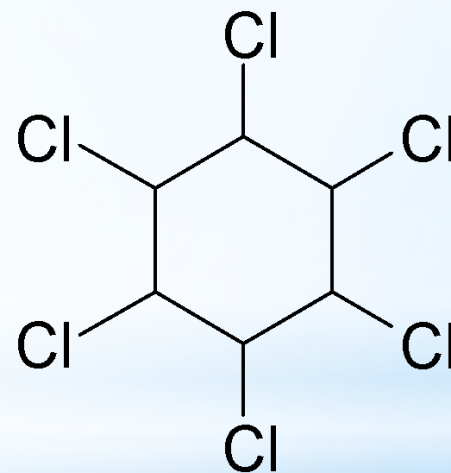


## \*5.3. Реакции присоединения



Структура  $\gamma$ -изомера - линдана

26

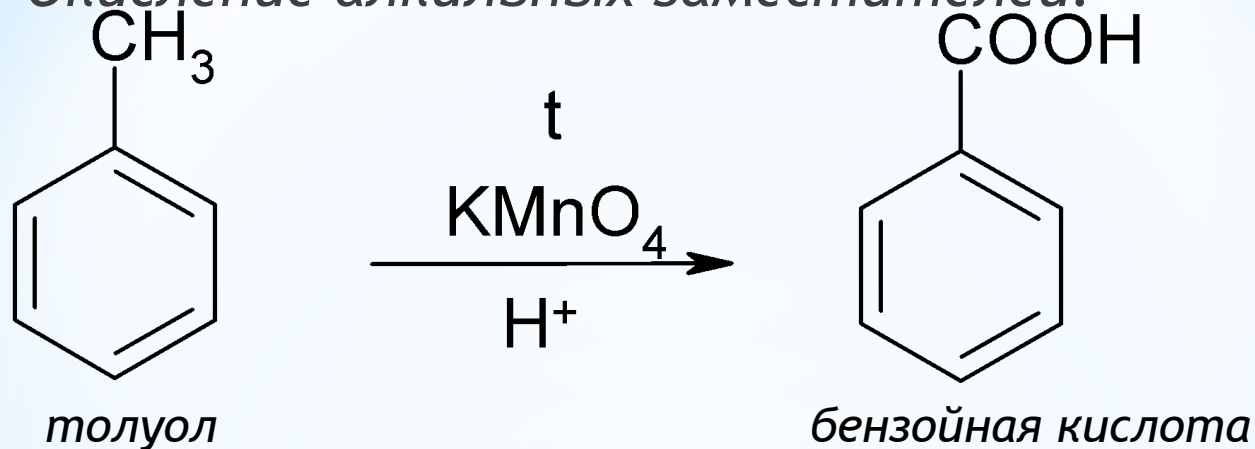


1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан  
(гексахлоран)

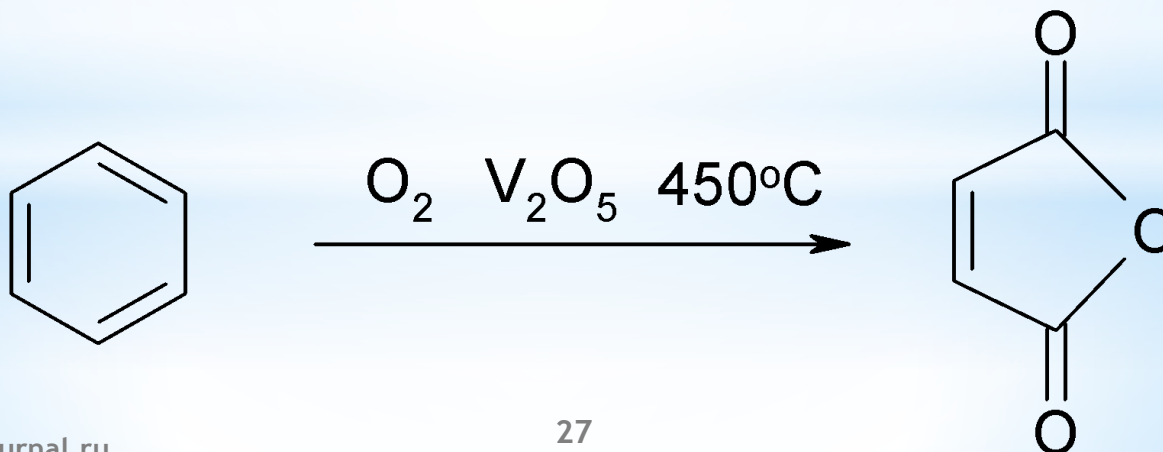
14.05.2011

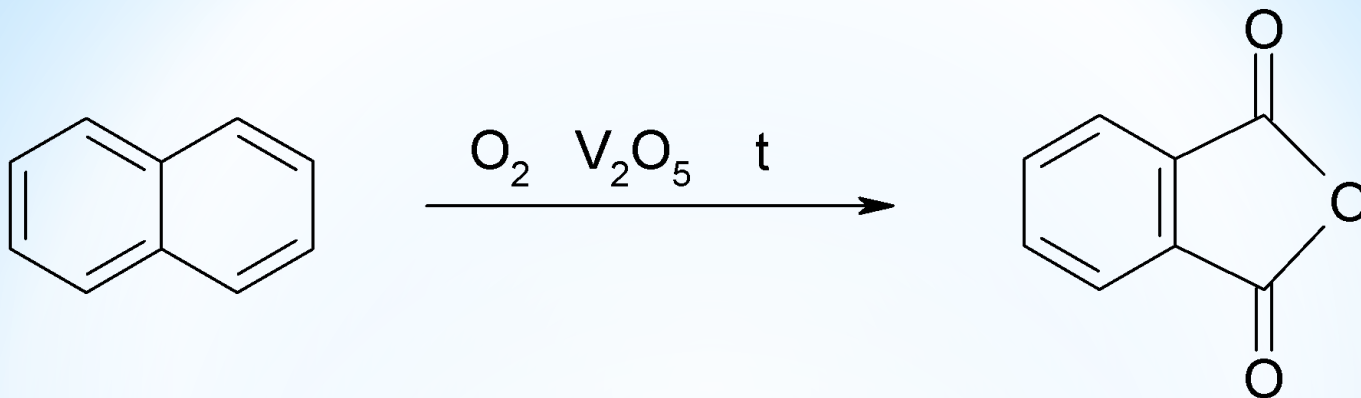
## \*5.4. Реакции окисления аренов

### \*5.4.1. Окисление алкильных заместителей.

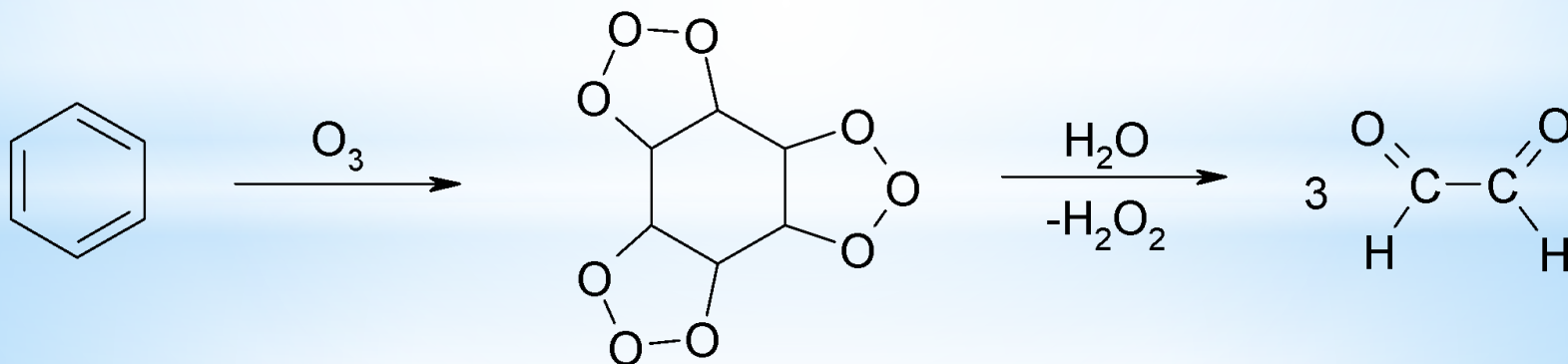


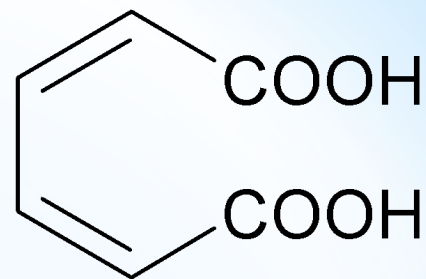
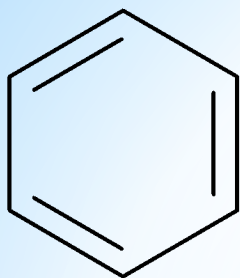
### \*5.4.2. Окисление ароматического кольца.



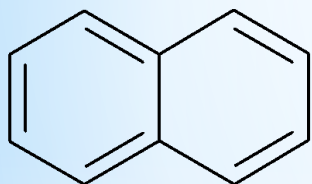


Фталевый ангидрид, бесцветные кристаллы,  $t_{пл} 130,8\text{ }^\circ\text{C}$  (с возгонкой). Сырье в производстве глифталевых алкидных смол, пластификаторов, красителей - индиго, фенолфталеина, флуоресцеиновых и родаминовых красителей.

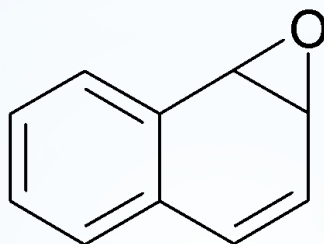
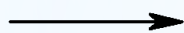




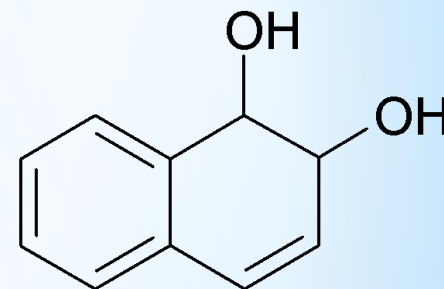
*муконовая кислота*



*нафталин*

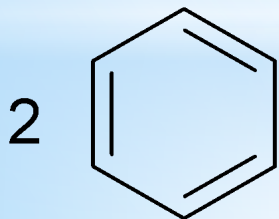


*1,2-эпоксид нафталина*

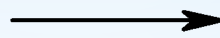


*1,2-дигидро-*

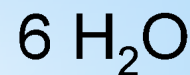
*нафталиндиол-1,2*



+



+

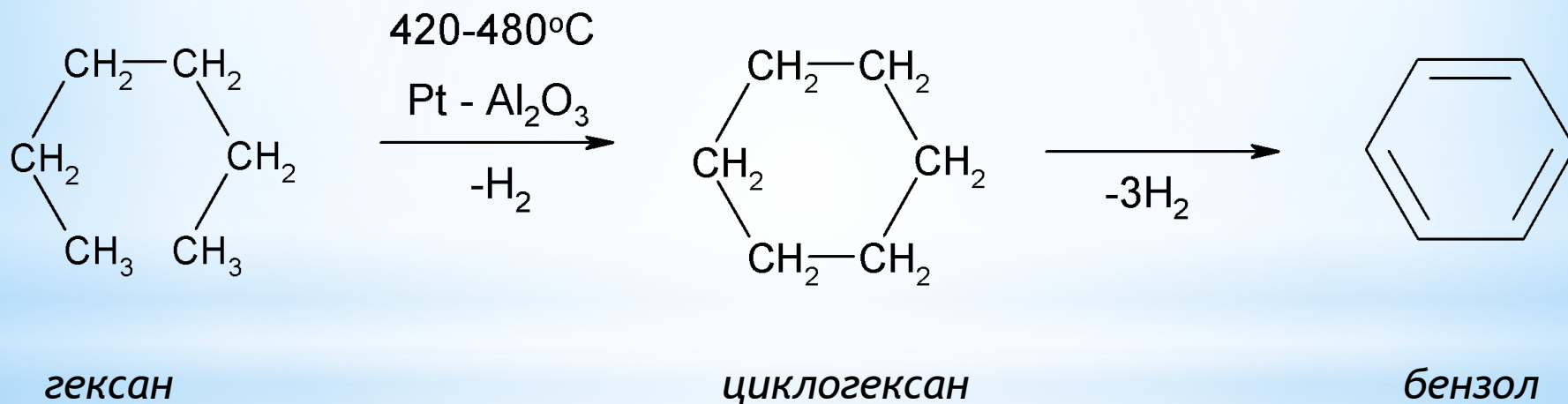


## \* 6. Получение ароматических углеводородов

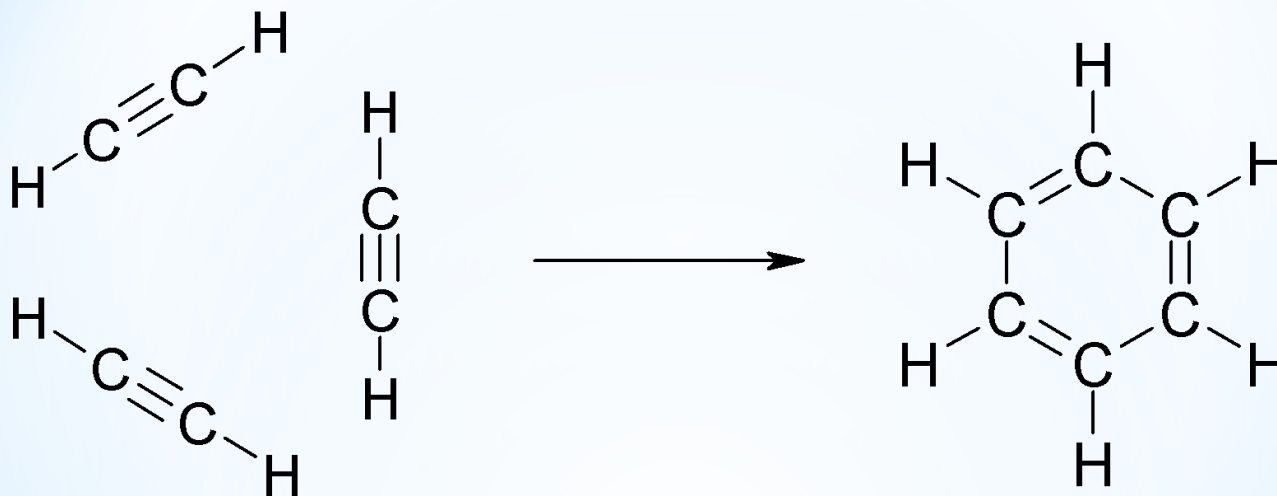
\* 6.1. Каменноугольная смола

\* 6.2. Нефть

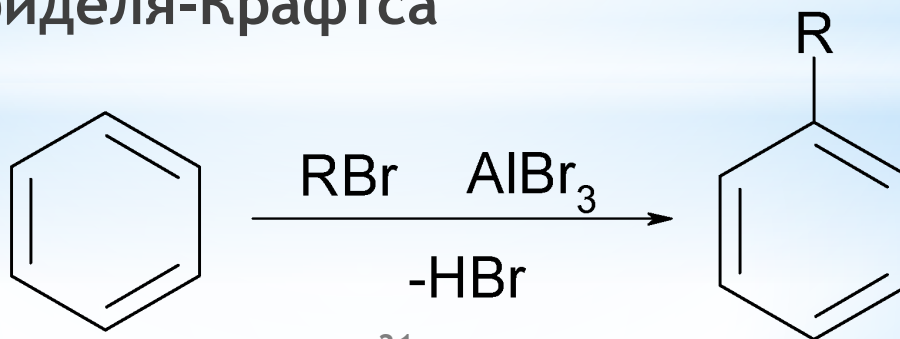
\* 6.3. Платформинг

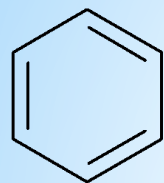


## \*6.4. Тримеризация алкинов (Бертло)

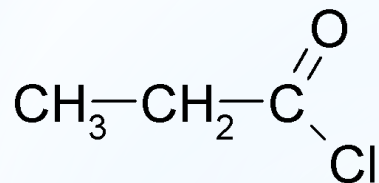


## \*6.5. Реакции Фриделя-Крафтса

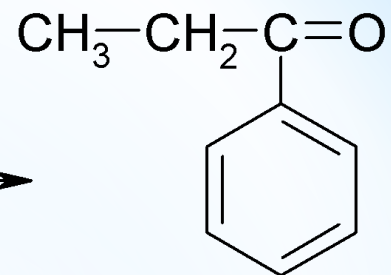
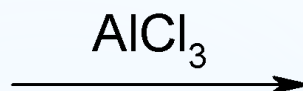




+



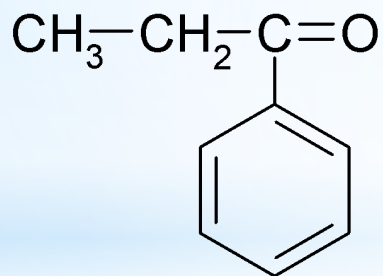
*пропаноилхлорид*



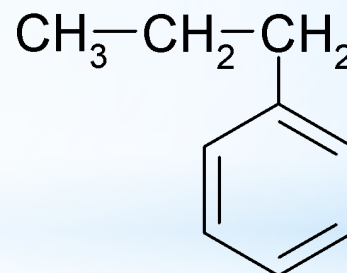
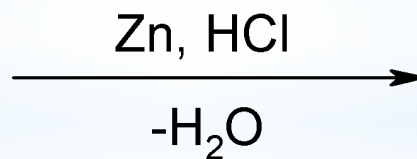
*этилфенилкетон*

+

HCl



*этилфенилкетон*



*пропилбензол*



**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**