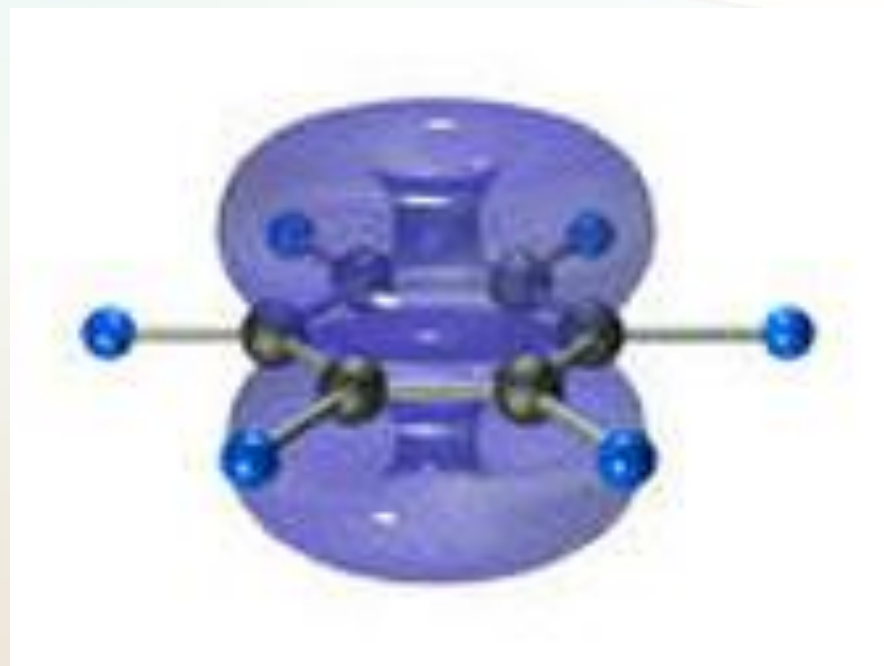
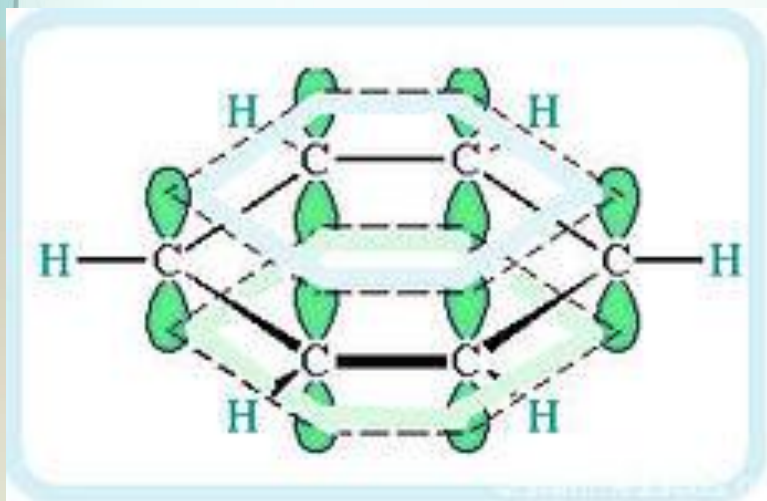
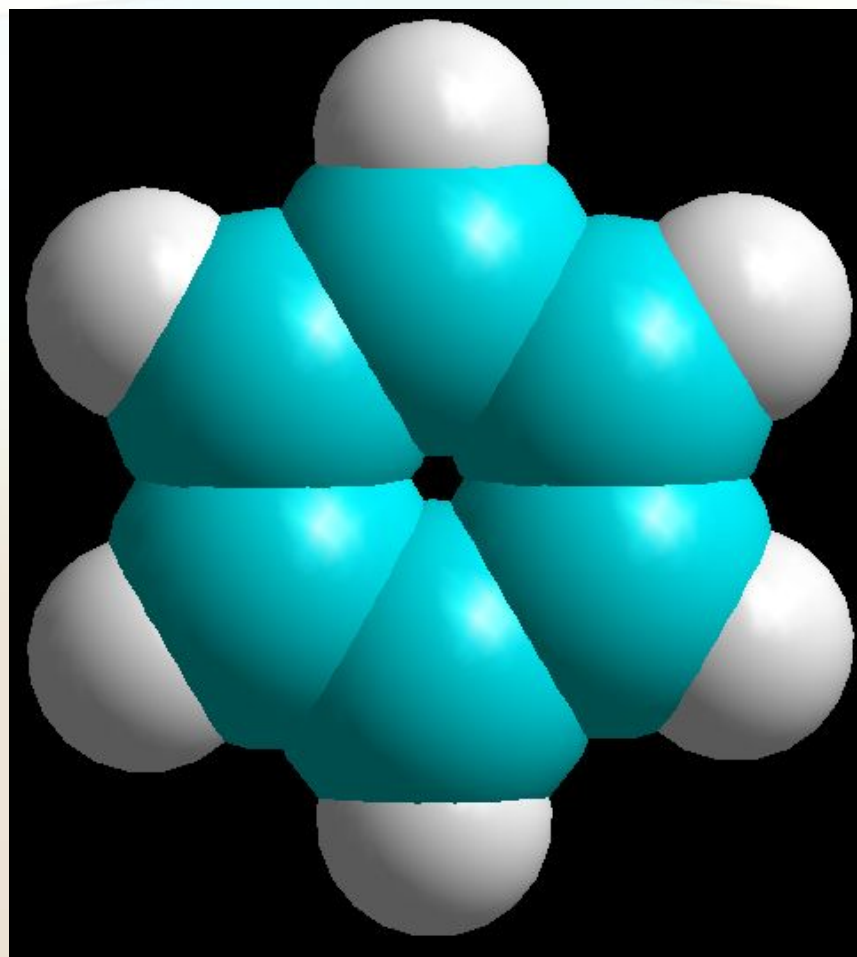


№6. Электрофильное замещение в ароматических соединениях.

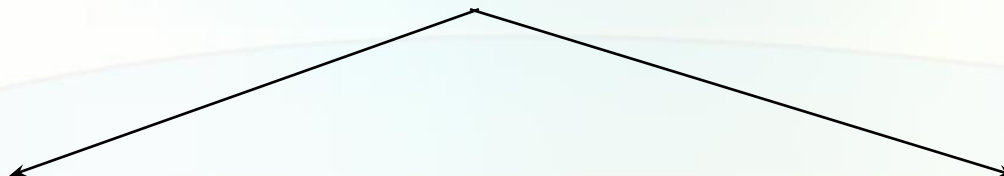


ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРЕНОВ (Ar).



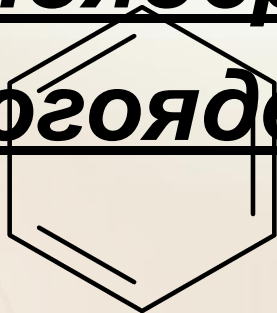
Ароматические углеводороды

(арены)

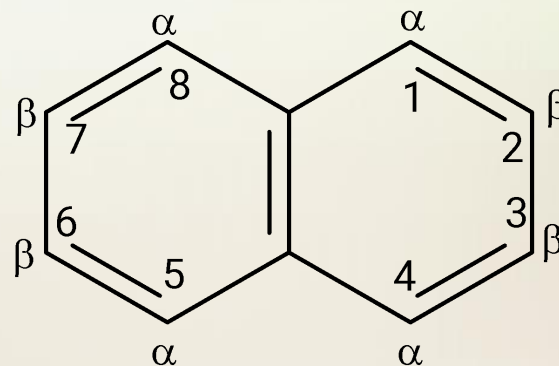


одноядерные

многоядерные



бензо
л



нафтали
н

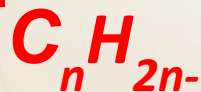
Ароматические углеводороды

карбоциклические

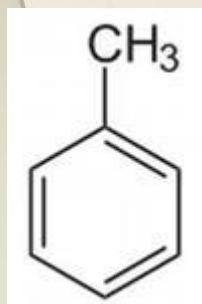
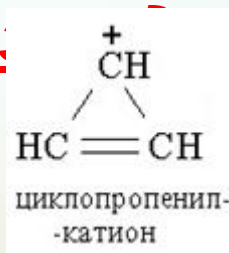
гетероциклические

бензоидн

ые

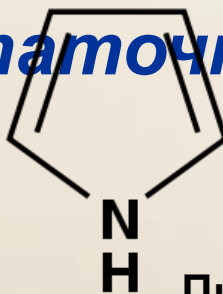


небен. ые



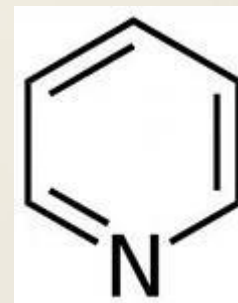
толуол

π-избыточные
недостаточные



Пиррол

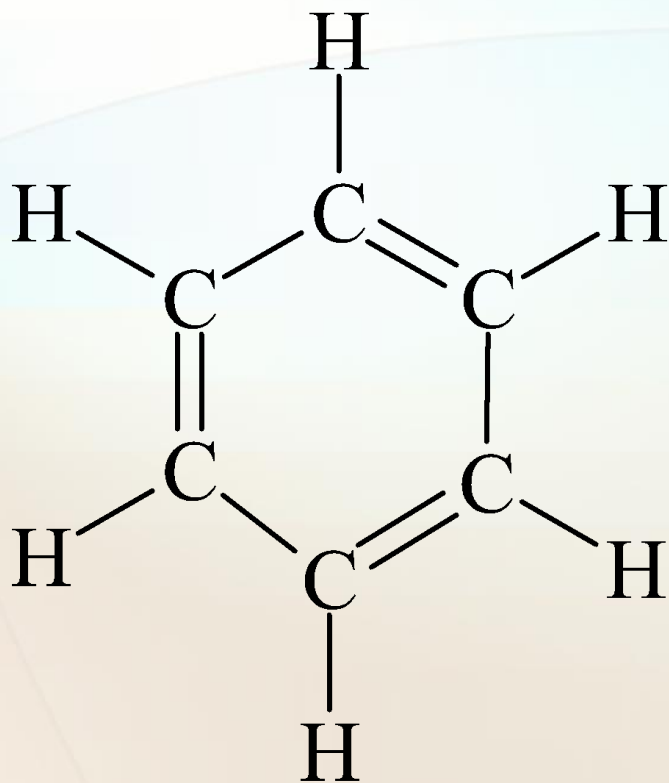
π-



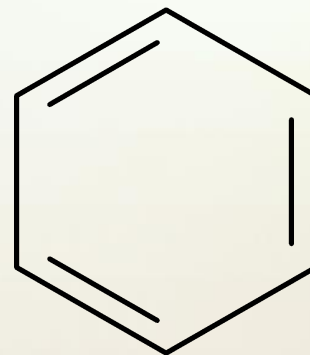
Пиридин

Одноядерные арены

Строение молекулы бензола

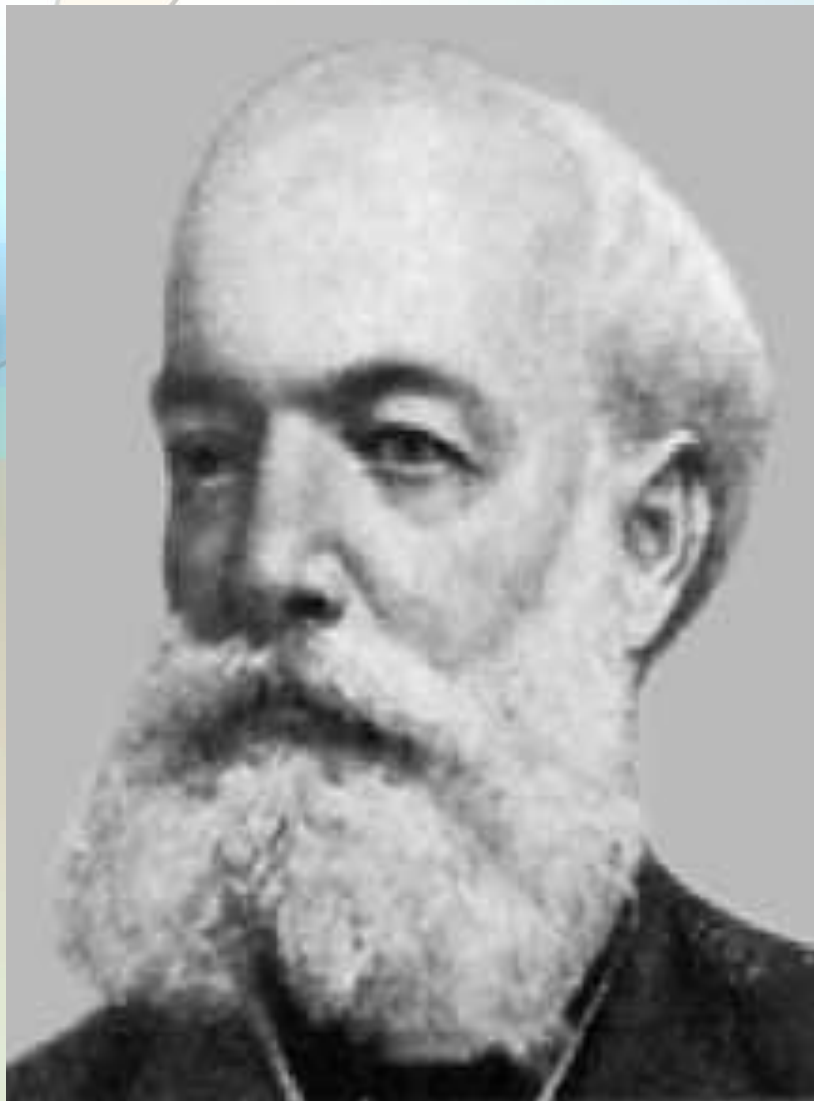


**А. Кекуле
(1865)**



Бензол (бензен) C_6H_6

Арены



***немецкий
химик-органик***

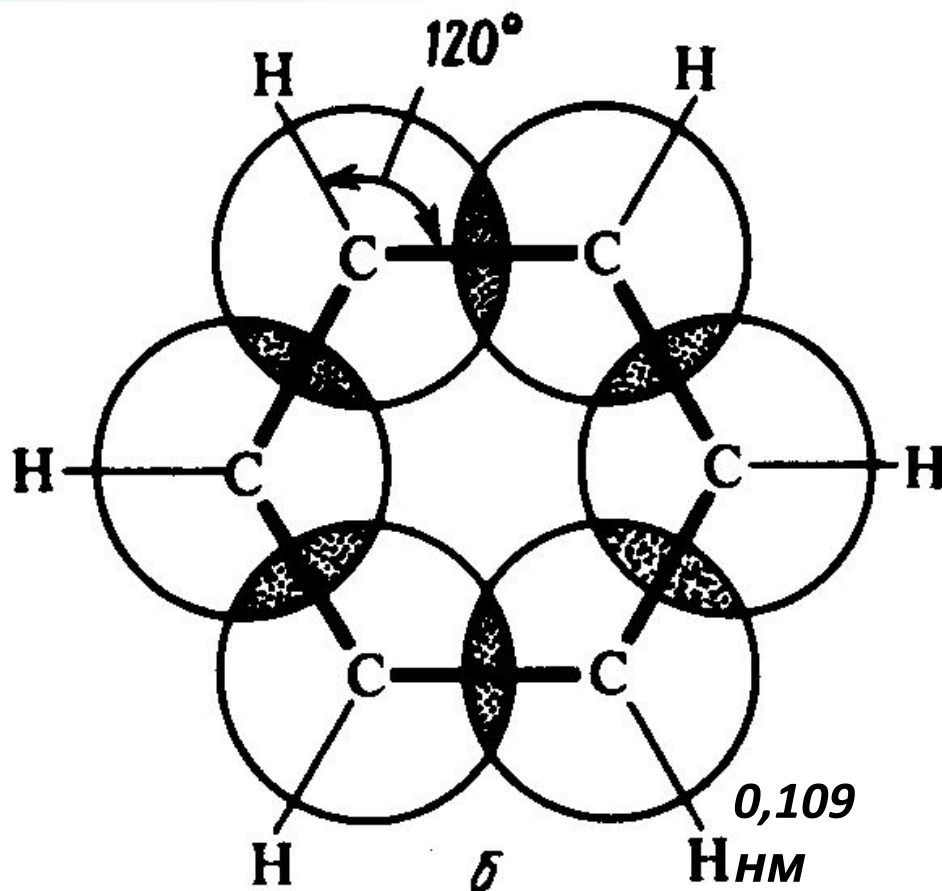
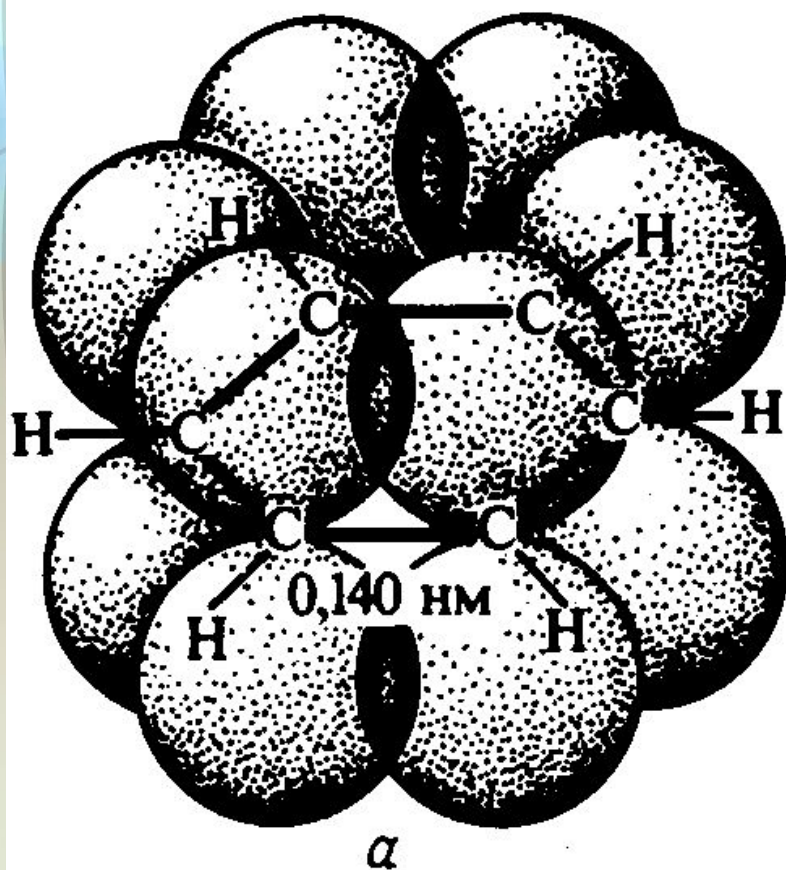
***иностраннный член-корреспондент
Петербургской АН (1887)***

Фридрих Август Кекуле
7 сентября 1829 г. – 13 июля 1896 г.

***нем. Friedrich August Kekulé von
Stradonitz***

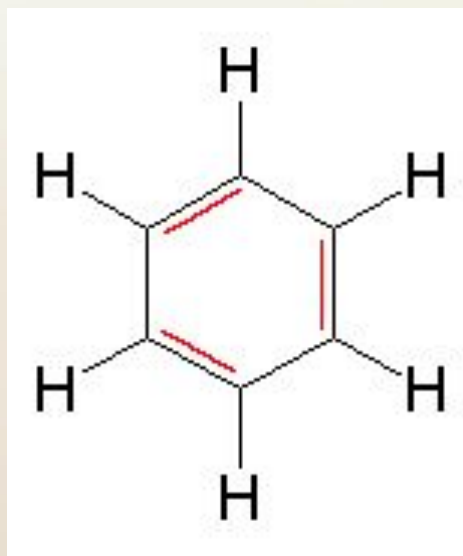
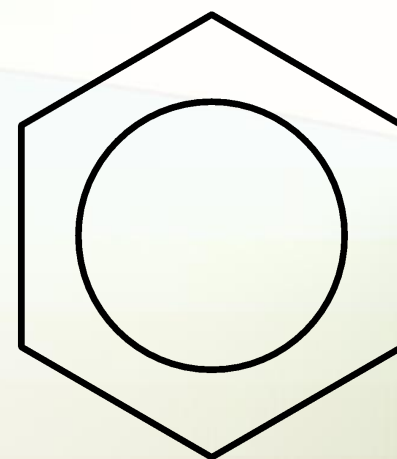
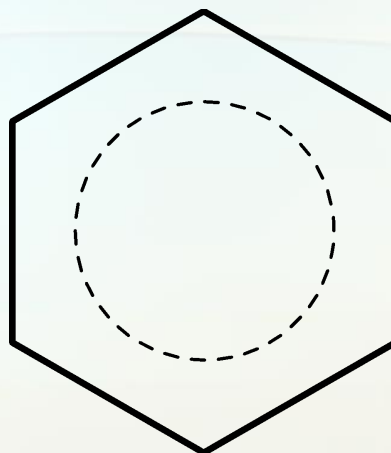
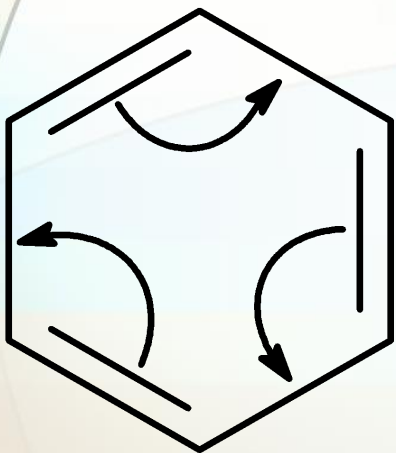
Арены

Строение молекулы бензола



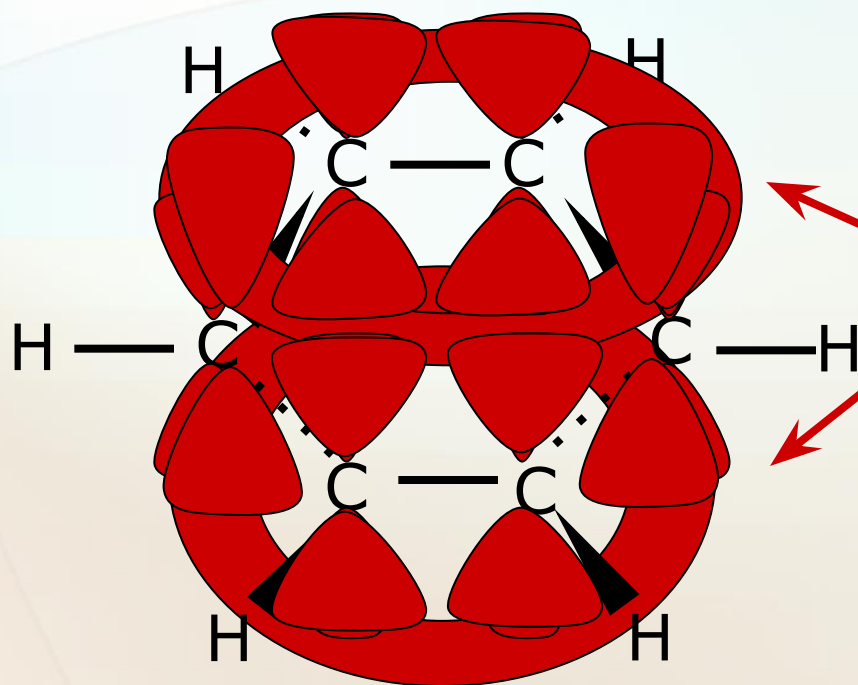
Арены

Строение молекулы бензола



Арены

Строение молекулы бензола



**6 электронов в
делокализованной
 π - СВЯЗИ**

Арены

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола

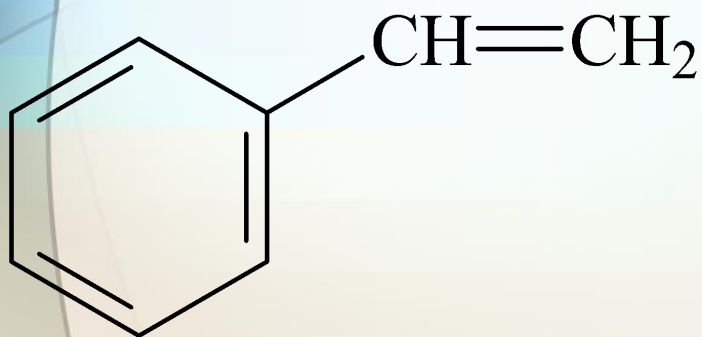


***Ароматичность -
значительное уменьшение
запаса внутренней энергии
молекулы (иона, радикала),
вызываемое
делокализацией её π -
электронов.***

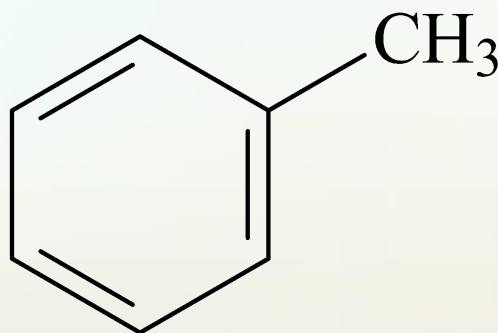
**Эрих Хюккель
1896-1980**

Арены

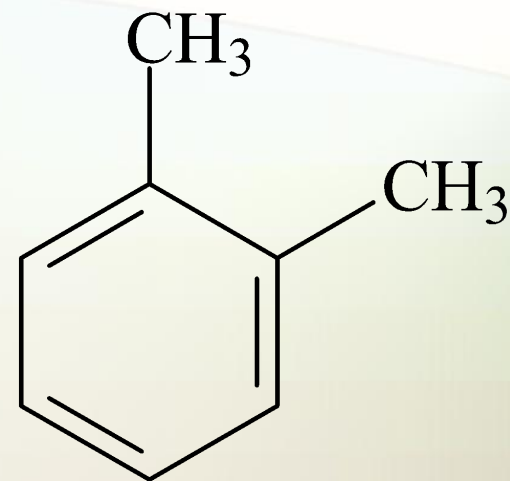
Номенклатура и изомерия



стирол
(винилбензол)



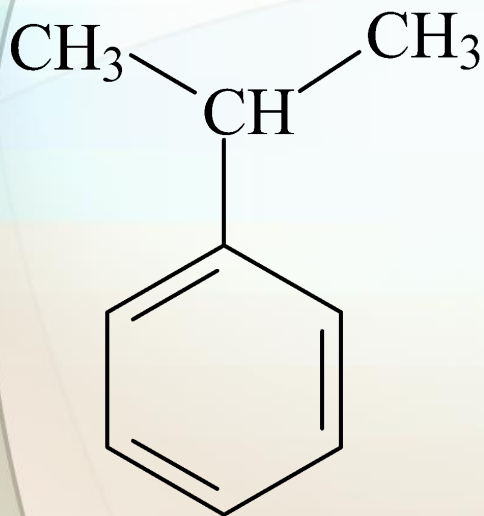
толуол
(метилбензол)



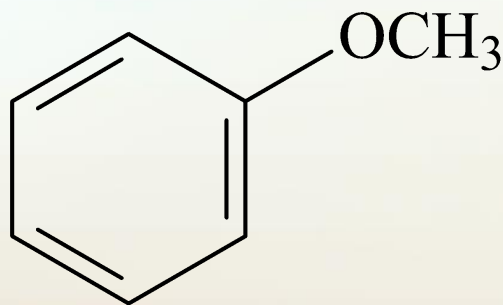
о-ксилол
(1,2-диметилбензол)

Арены

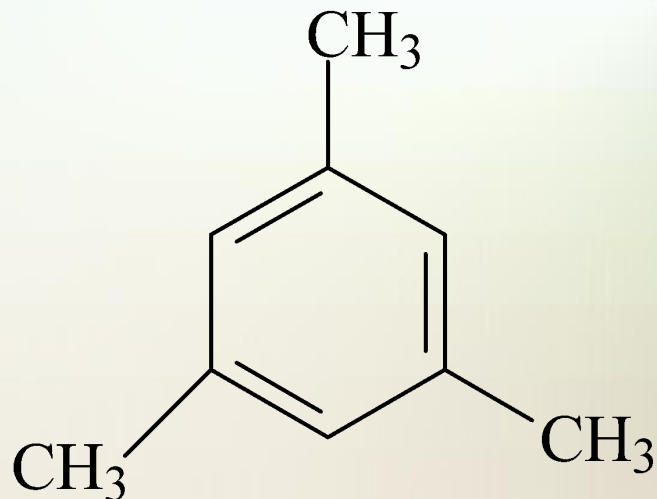
Номенклатура и изомерия



кумол
(изопропилбензол)



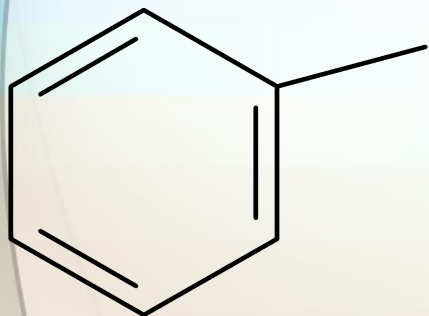
анизол
(метоксибензол)



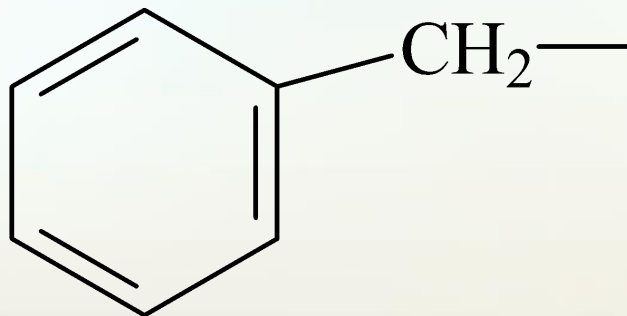
мезителен
(1,3,5-триметилбензол)

Арены

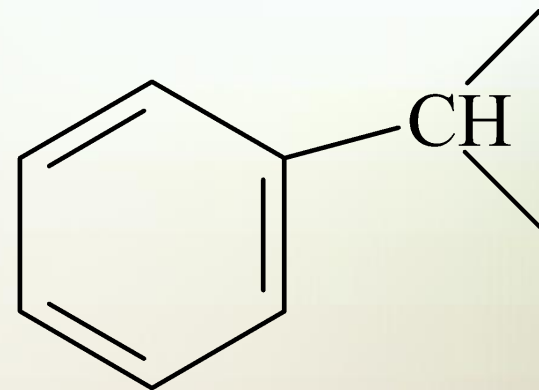
Номенклатура и изомерия



фенил

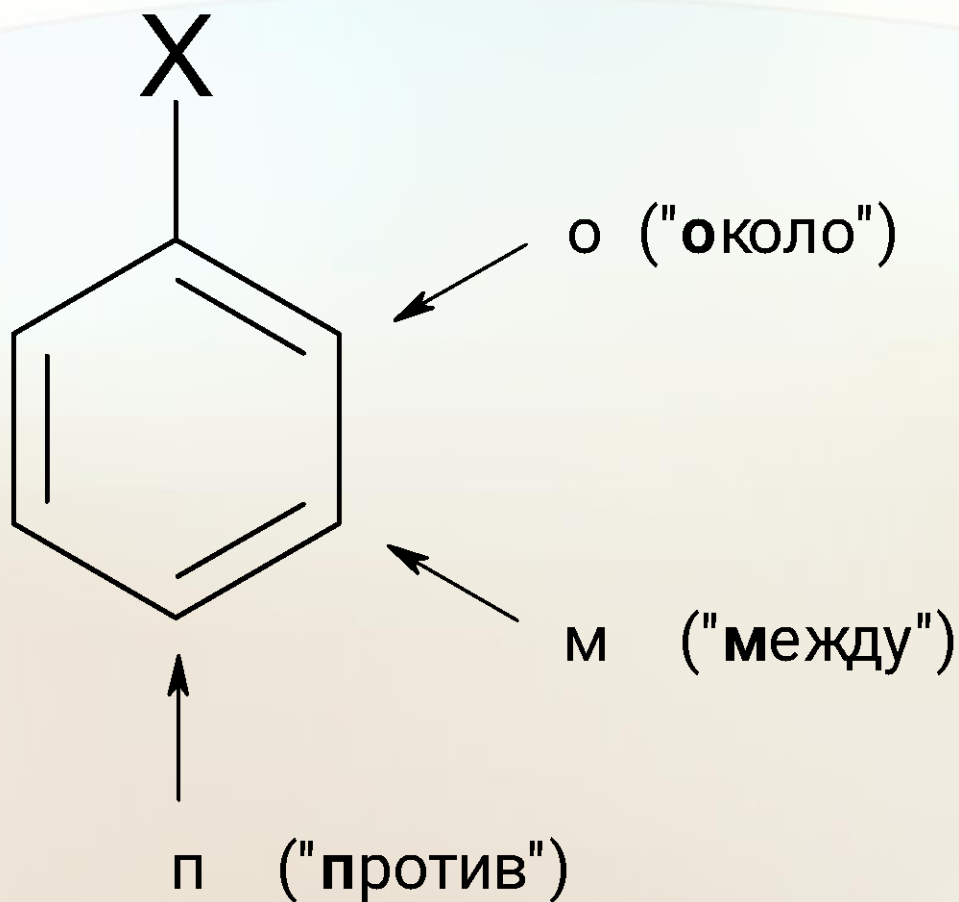


бензил

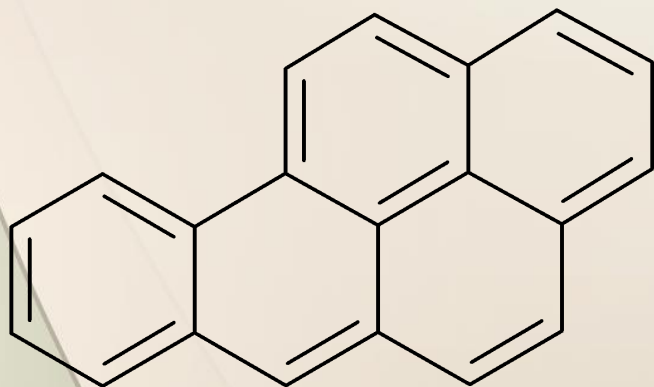


бензилиден

Строение и номенклатура аренов

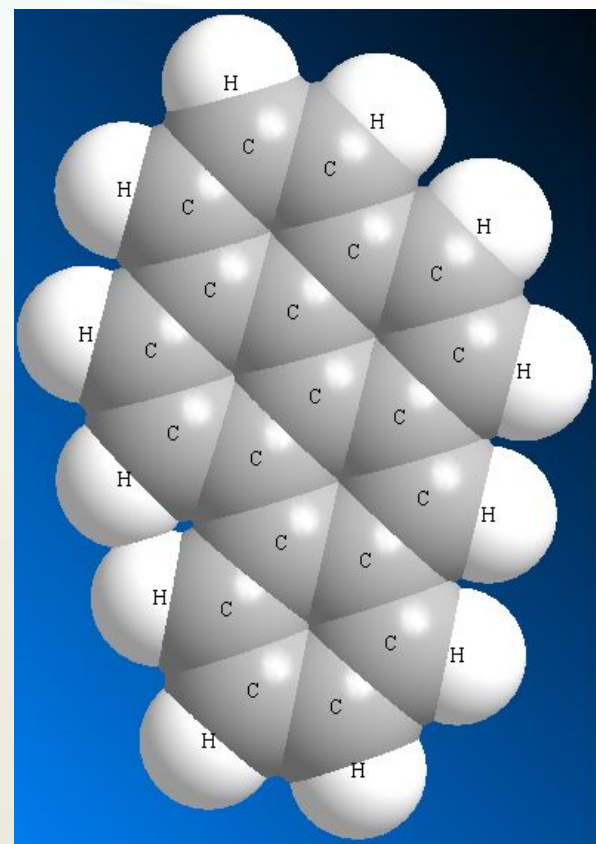
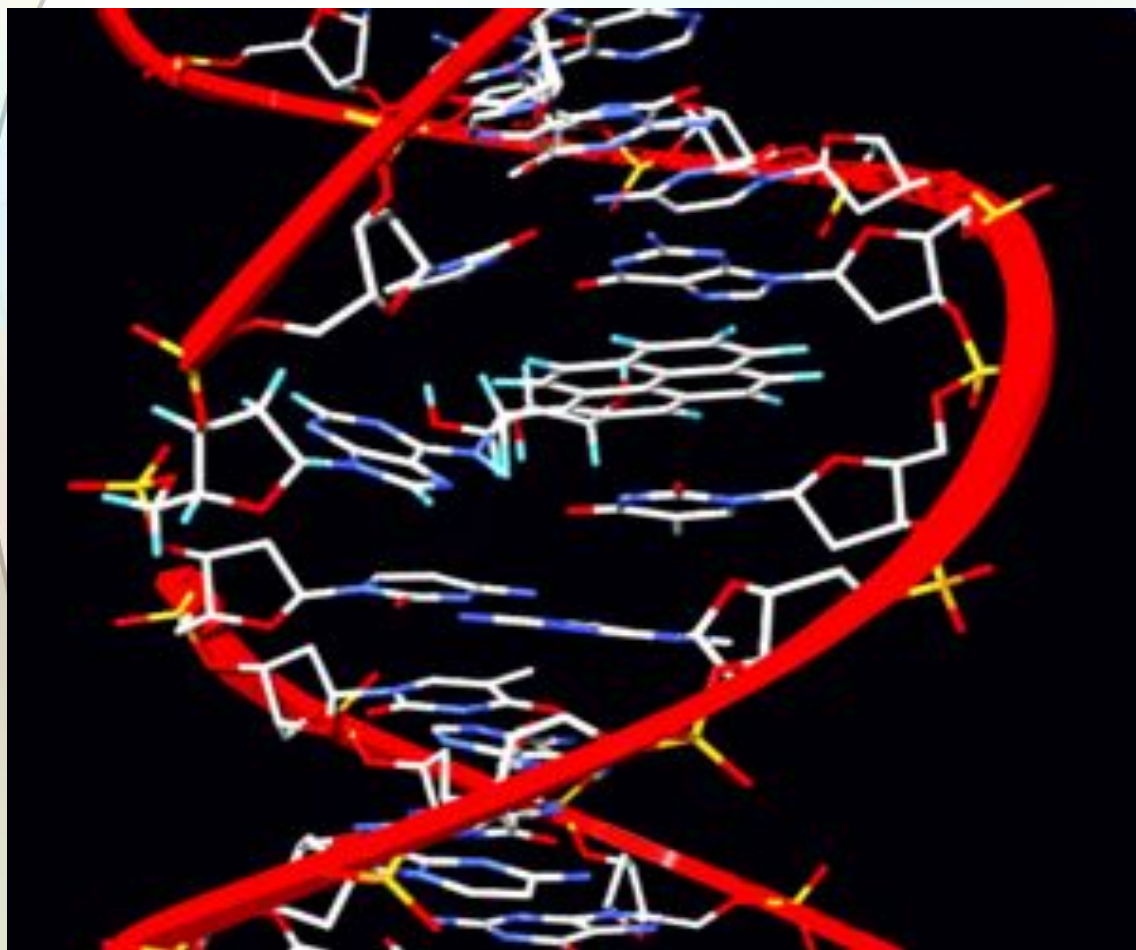


Физические и биологические свойства аренов.

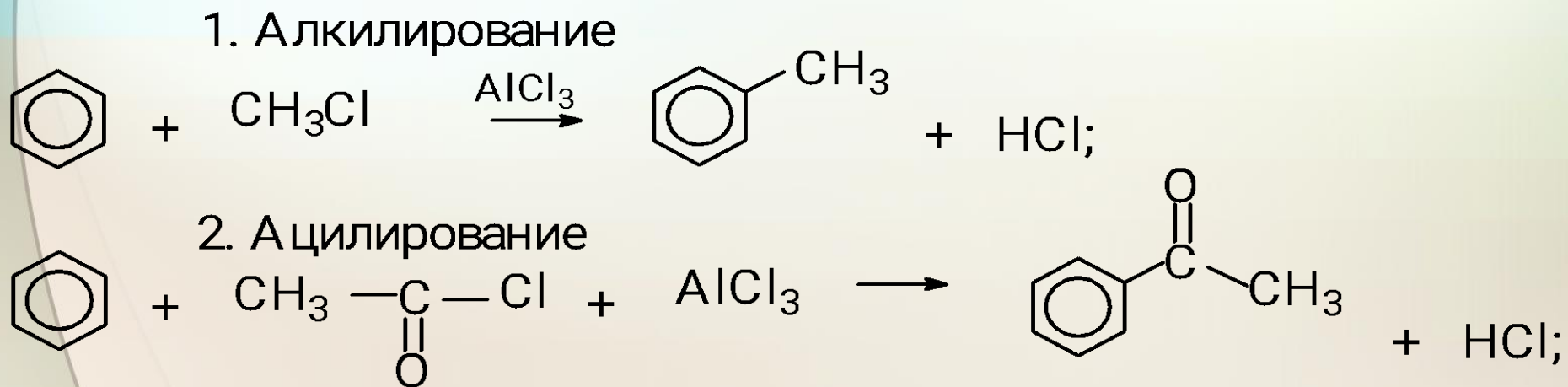


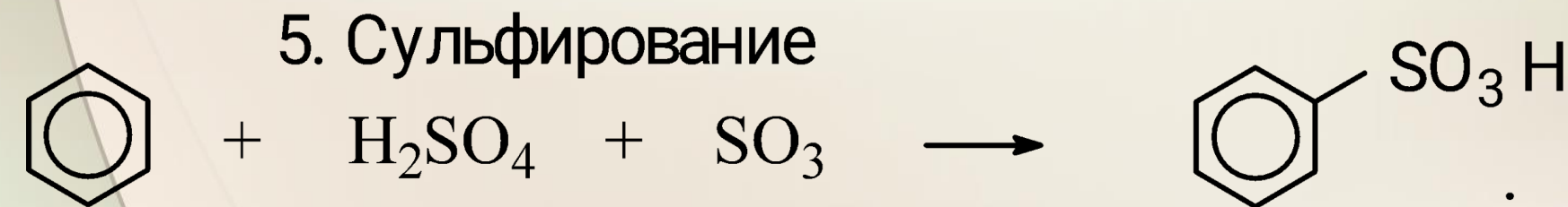
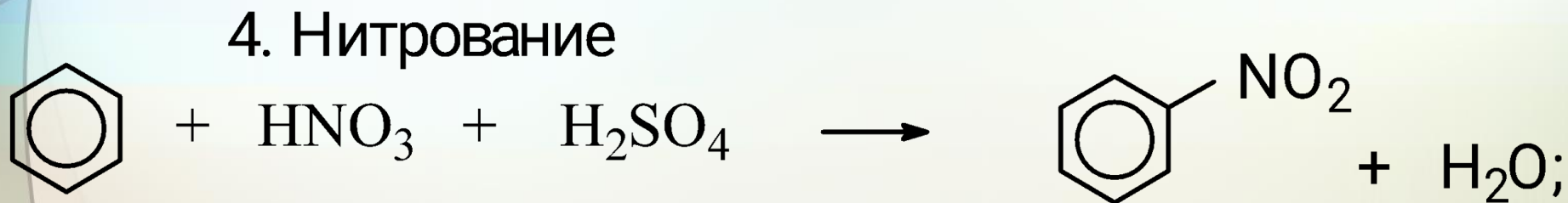
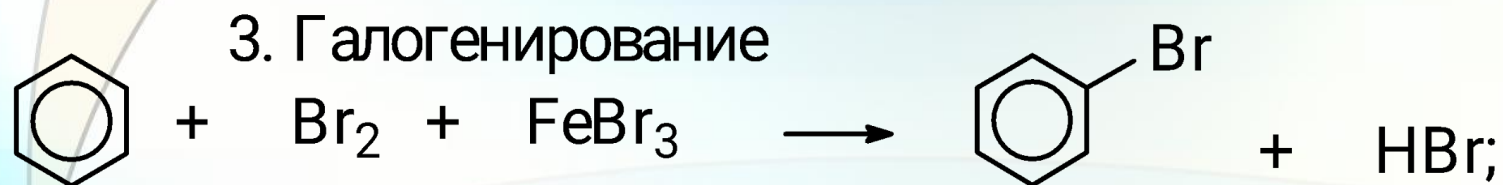
Бензпирен - мощный канцероген!

Химическая связь бензпирена с нуклеотидами молекул ДНК может приводить к тяжёлым видам пороков и уродств у новорождённых.



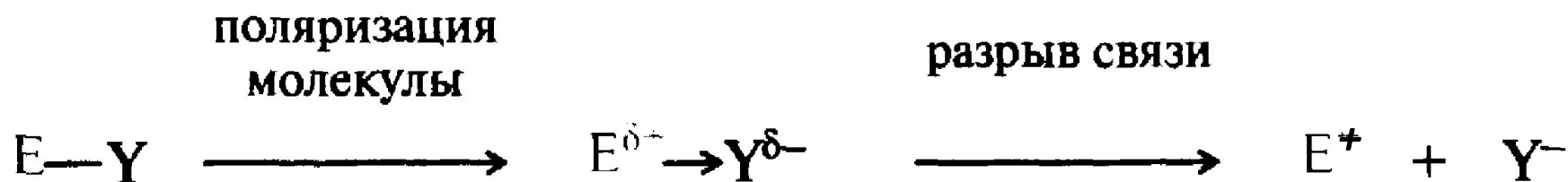
Реакции электрофильного замещения, S_E



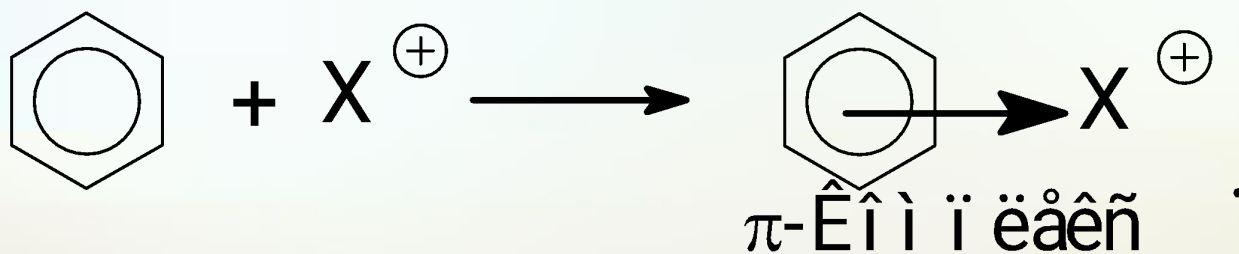


Механизм реакций электрофильного замещения.

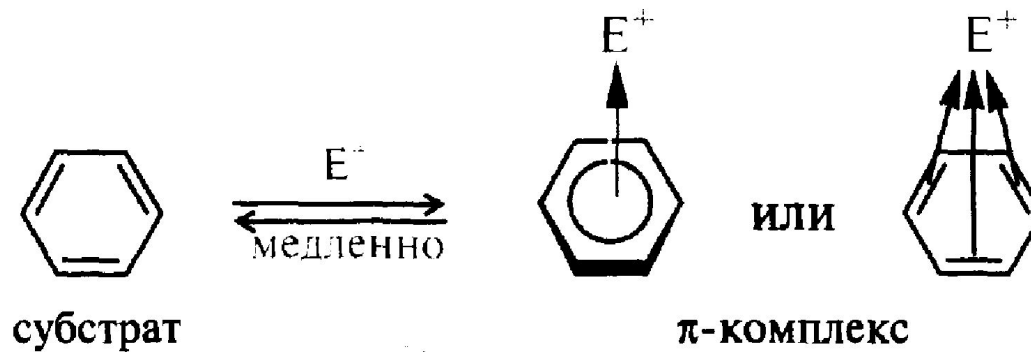
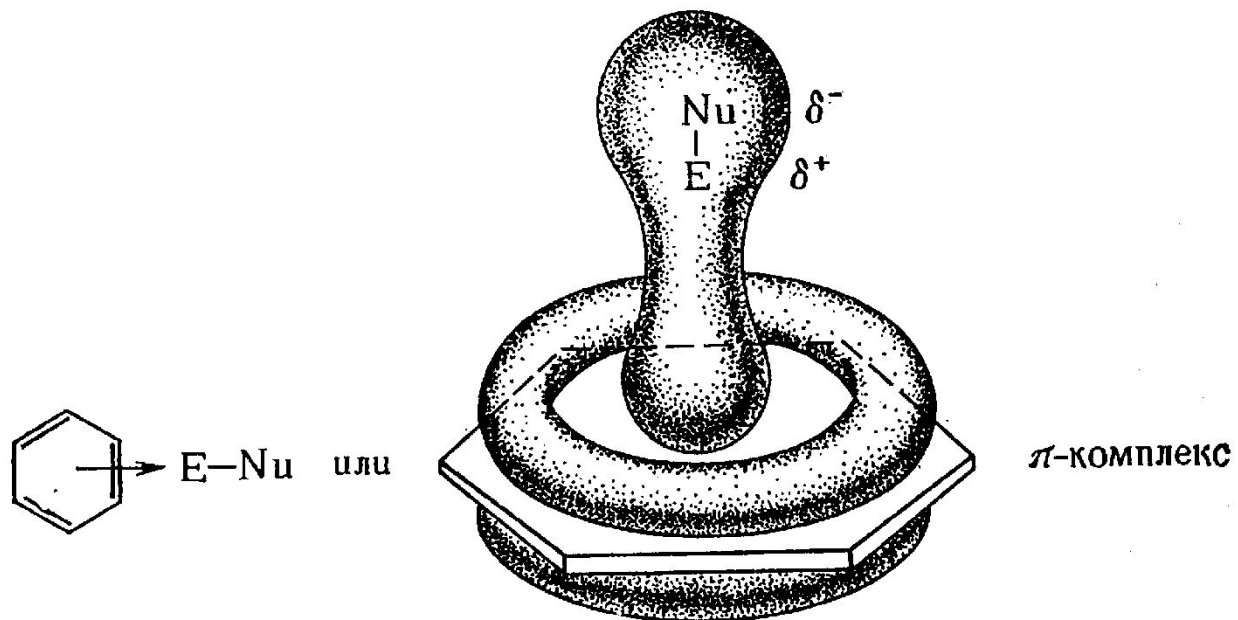
I. генерирование электрофильной частицы.



II. Образование π-комплекса



π-КОМПЛЕКС

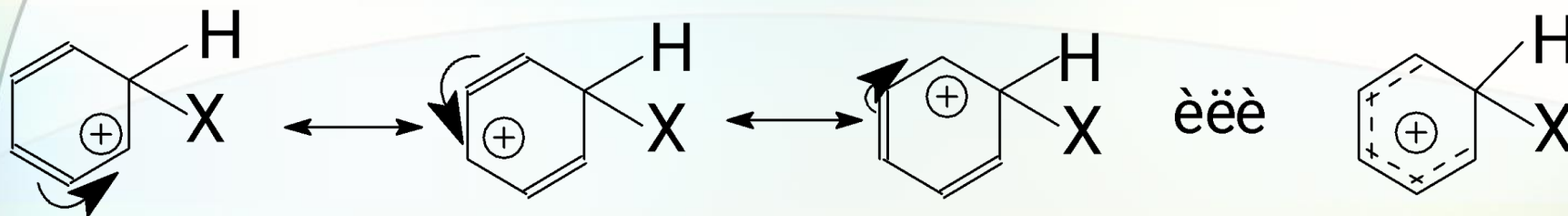


перегруппировка π -

В

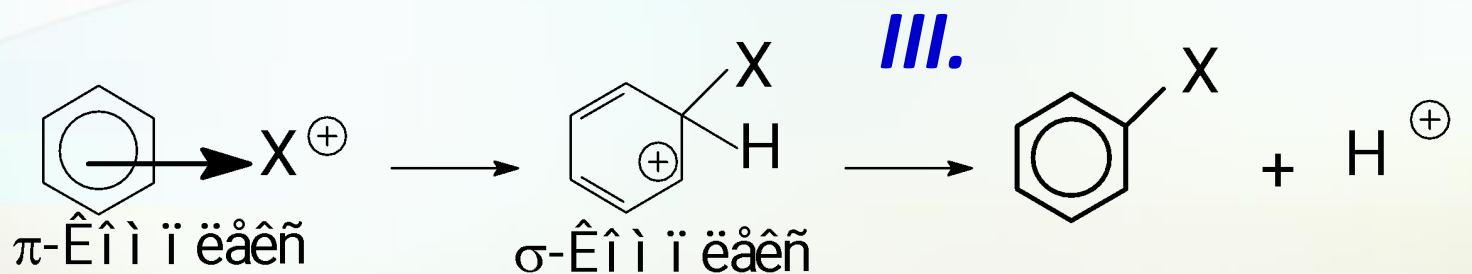
σ -комплекс

комплекса



*самая медленная
стадия*

III. Отщепление протона от σ -комплекса (реароматизация)

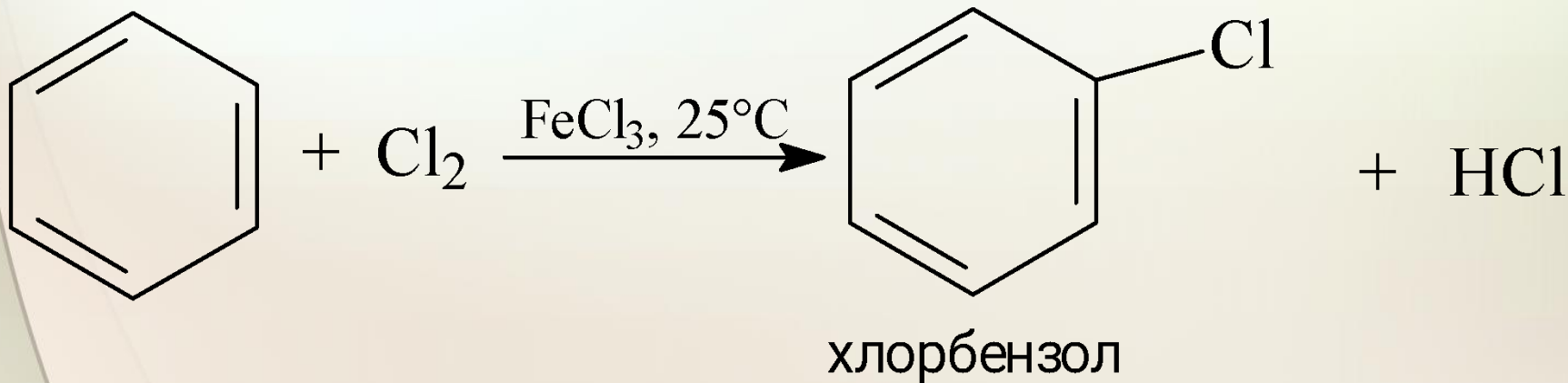


II.

Отщепление + присоединение =
замещение, S_E

Арены

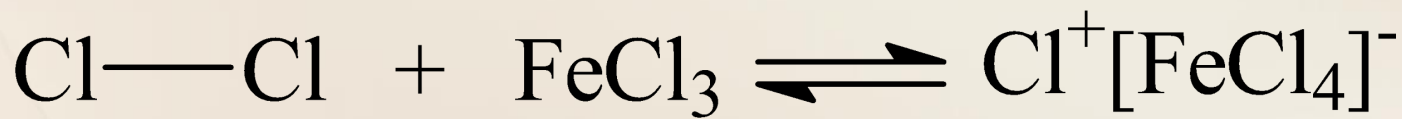
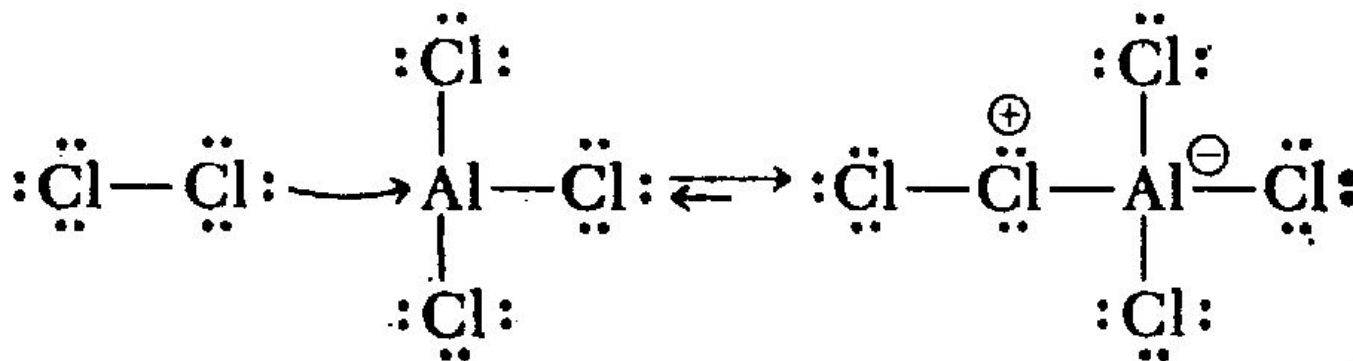
1. Галогенирование



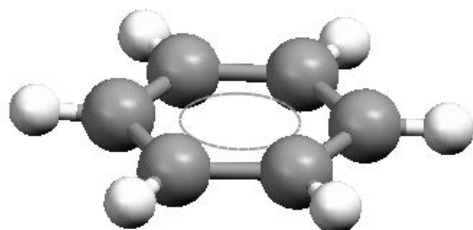
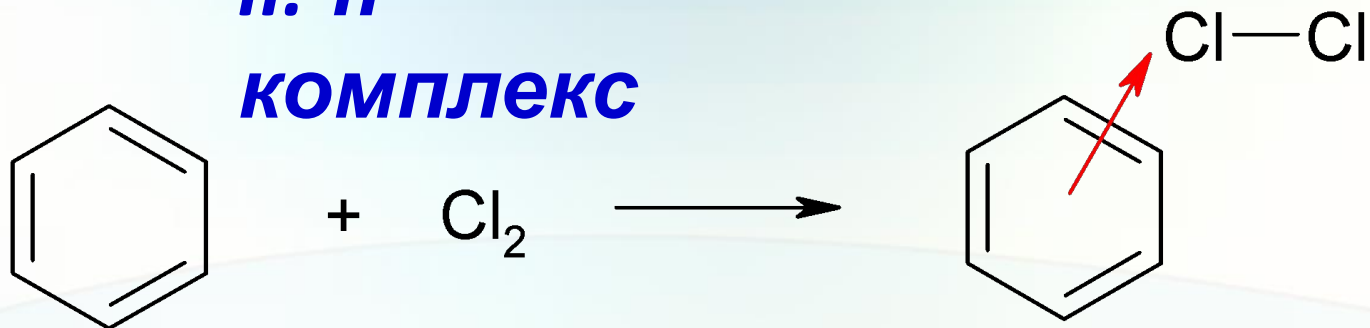
Арены

Химические свойства. Реакции замещения Галогенирование (Механизм)

I.

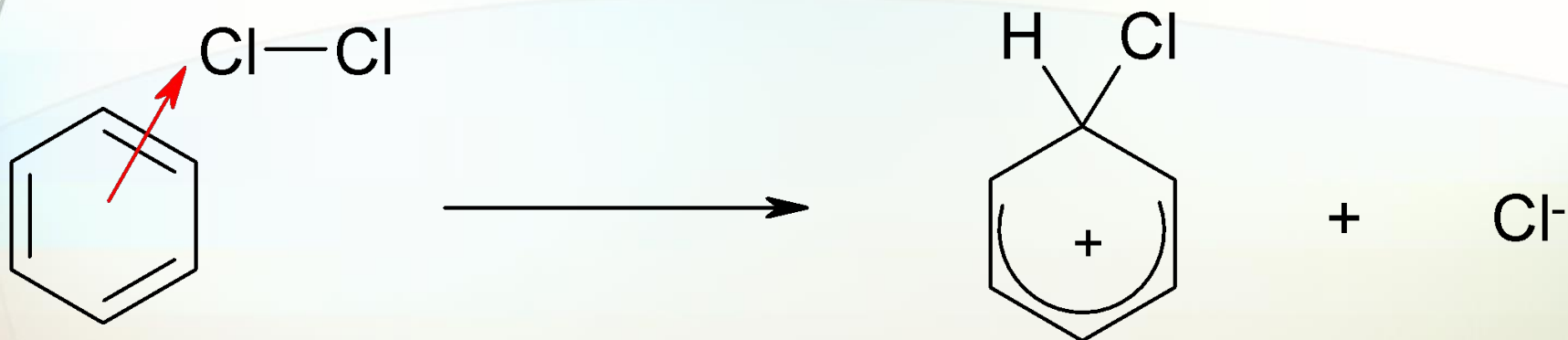


II. π - КОМПЛЕКС



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

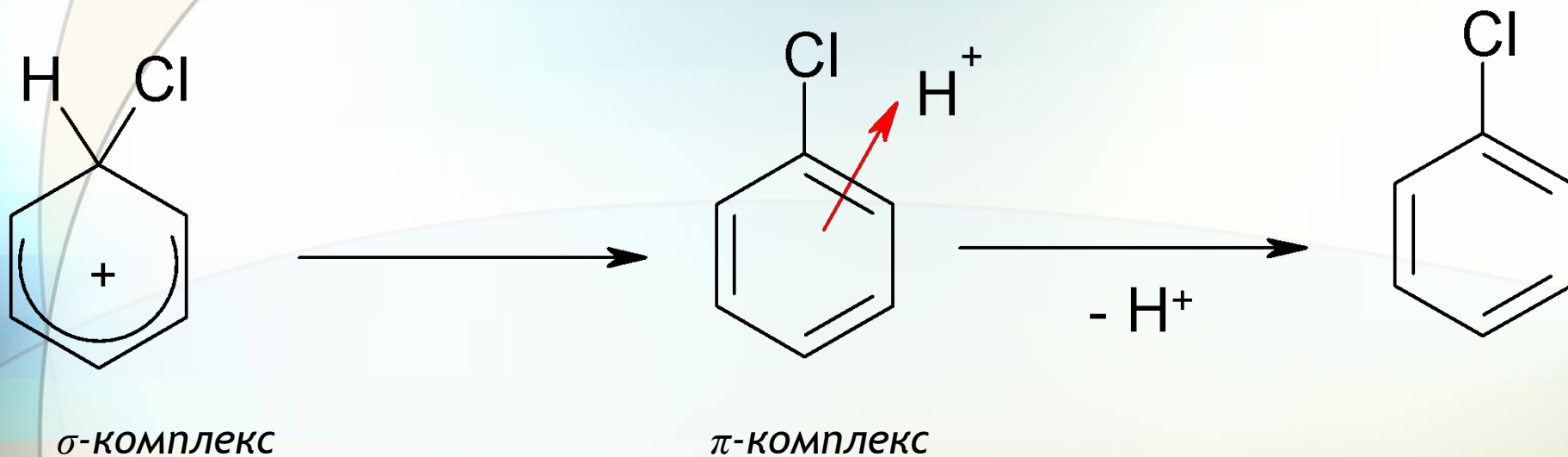
• II. Образование σ -комплекса



π -КОМПЛЕКС

σ -КОМПЛЕКС

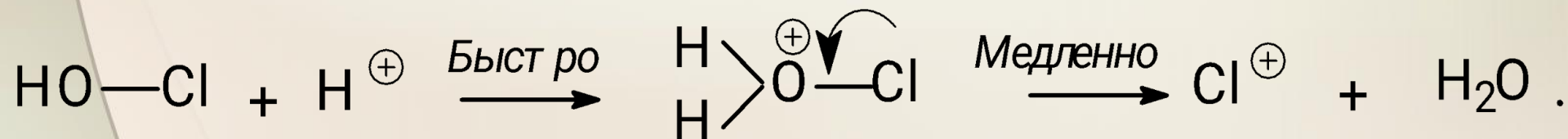
III. Выброс протона



IV. Регенерация катализатора



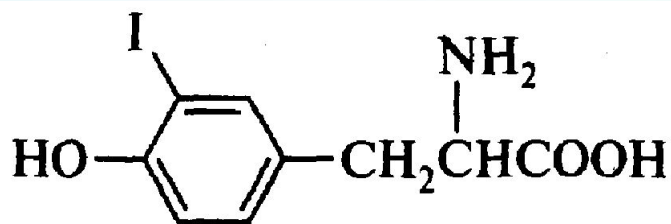
- Для хлорирования в лабораторных условиях используют
- смесь HOCl с кислотой (хлор – газ!):



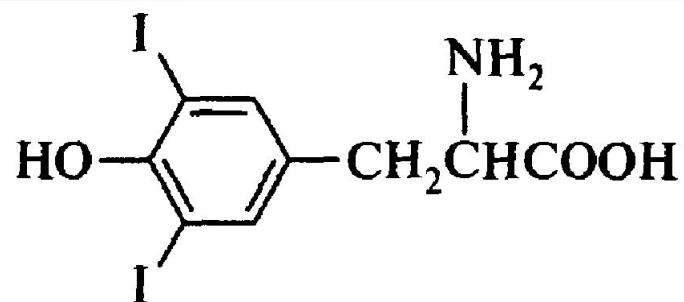
Хлорноватистая кислота



Галогенирование *in vivo*.



3-иодотирозин

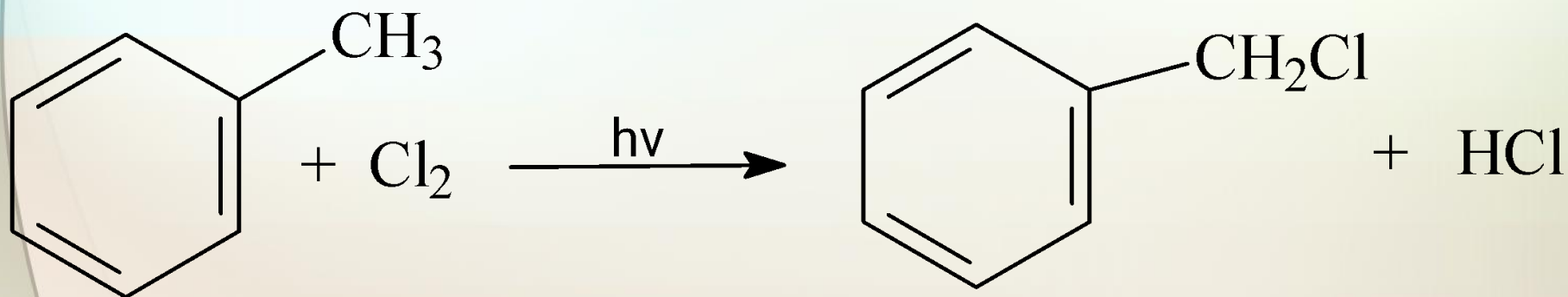


3,5-диiodотирозин

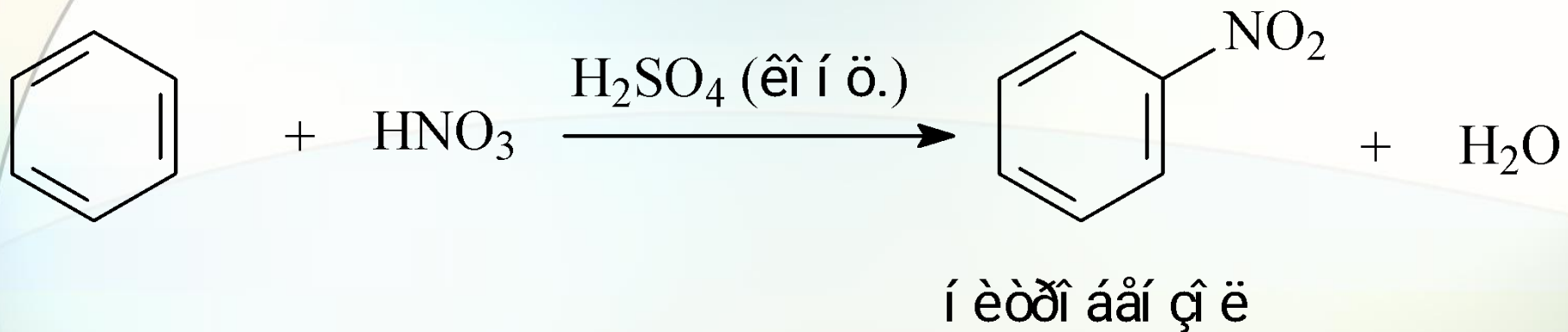
Йодсодержащие гормоны щитовидной железы

Арены

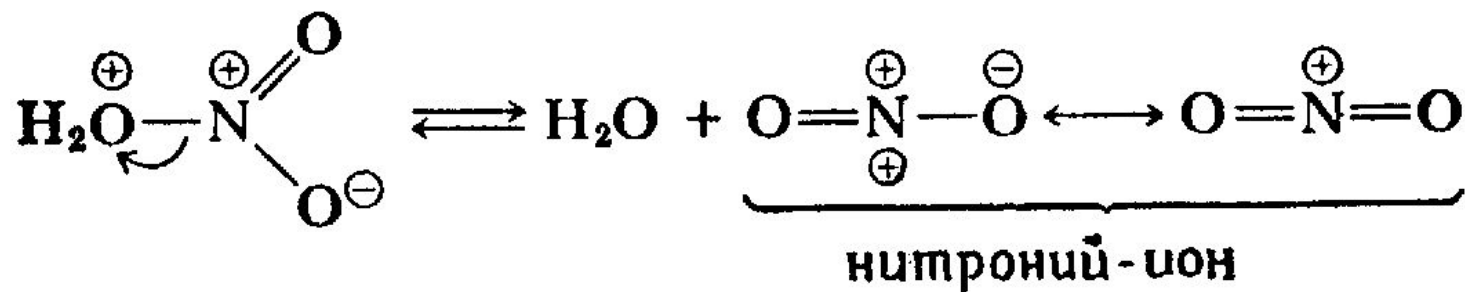
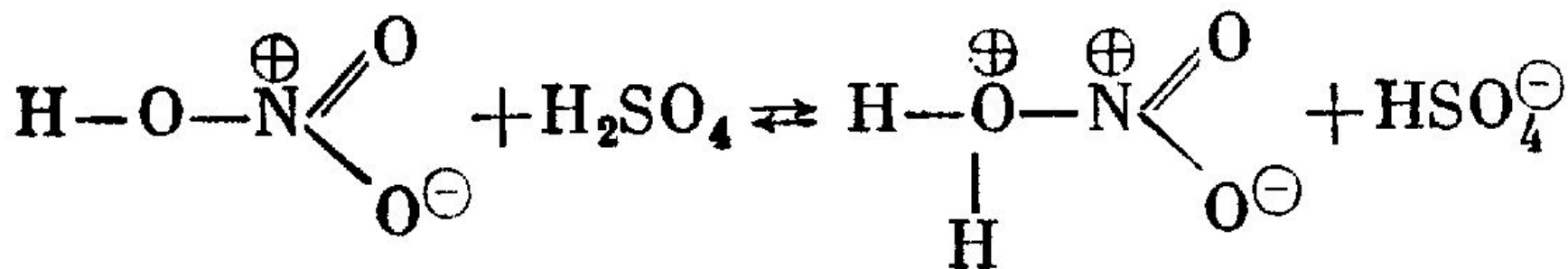
Галогенирование (Радикальное замещение)



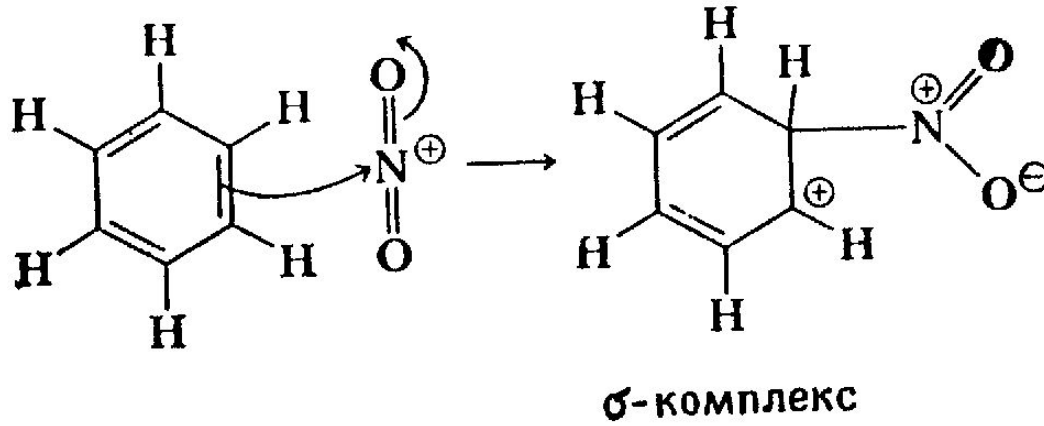
2. Нитрование



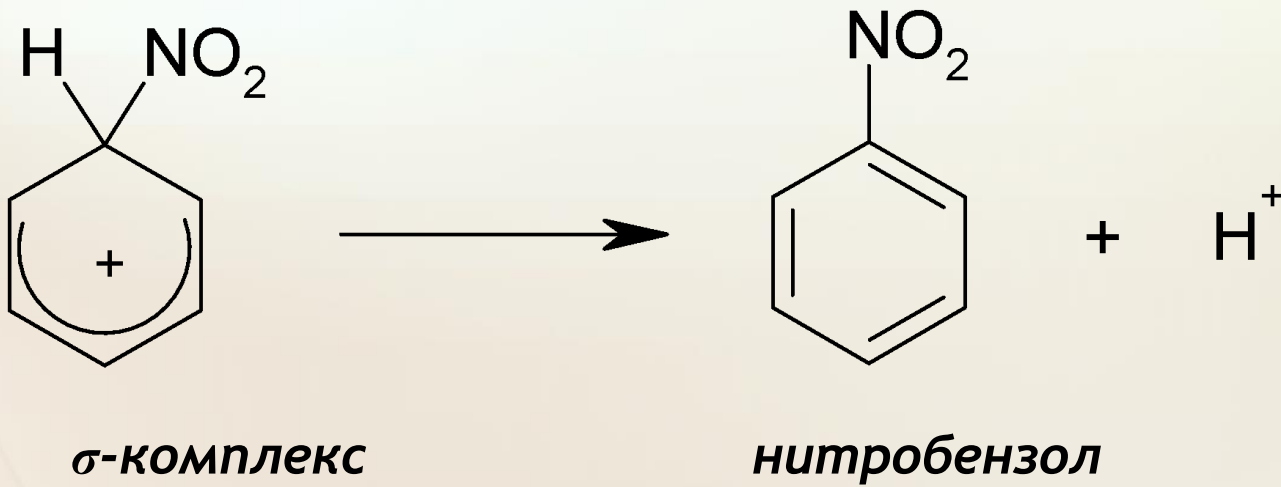
I. Генерирование электрофильной частицы.

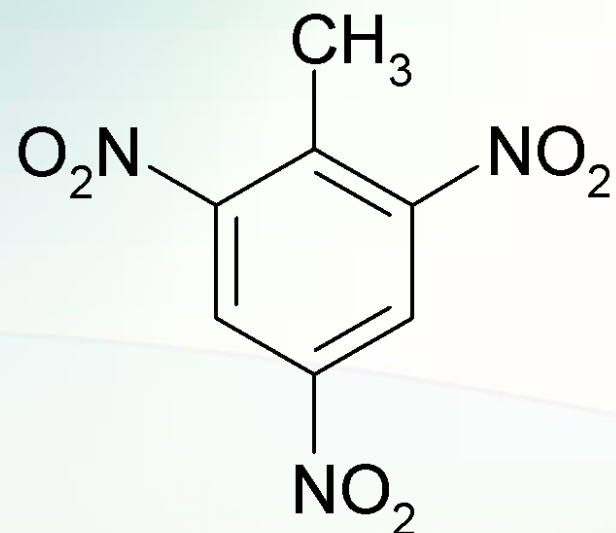
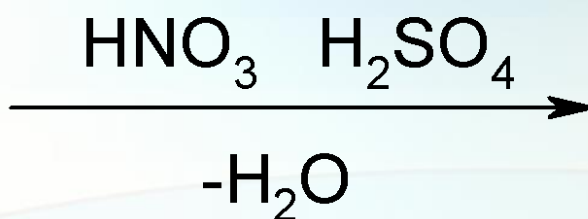
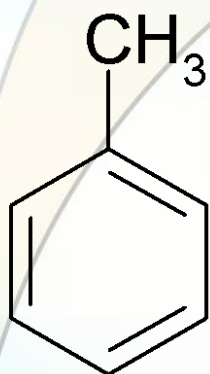


II.



III.





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

**антимикот
противогрибковые
препараты**

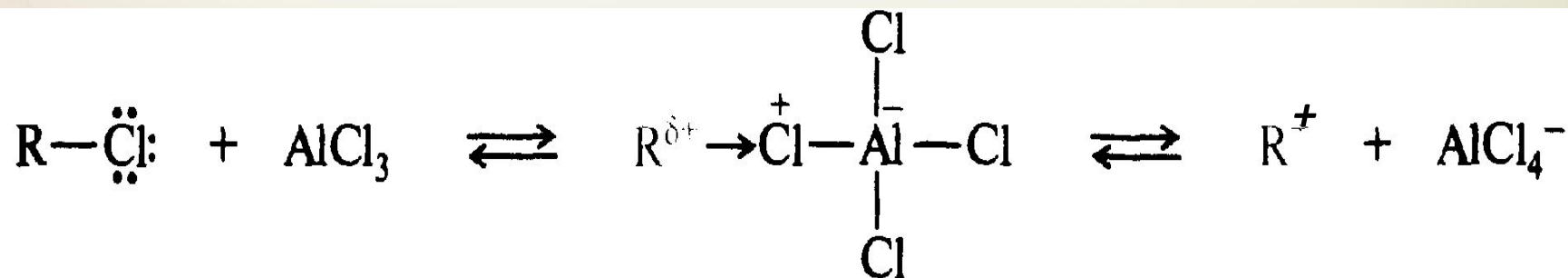


Тротиловый эквивалент используется для оценки энергии, выделяющейся при ядерных взрывах, подрывах химических взрывчатых устройств, падениях астероидов, взрывах вулканов.

3. Алкилирование по Фриделю - Крафтсу

1877-1878 гг.

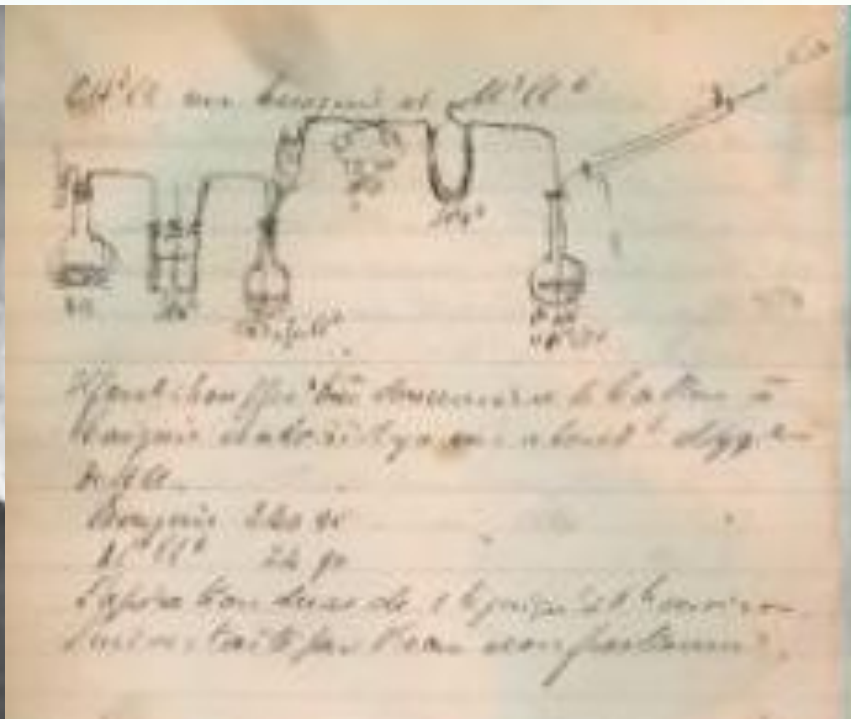
Алкилирование ароматических углеводородов) и их производных в присутствии безводного $AlCl_3$ и др. кислотных катализаторов - **получение алкилбензолов.**



Реакция Фриделя–Крафтса



**Крафтс (Crafts) Джеймс
Мейсон
(8.3.1839 — 20.6.1917, США)**



Страница из блокнота Фриделя

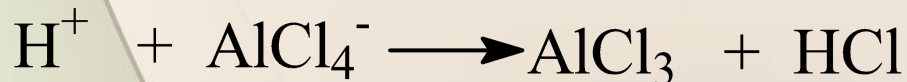
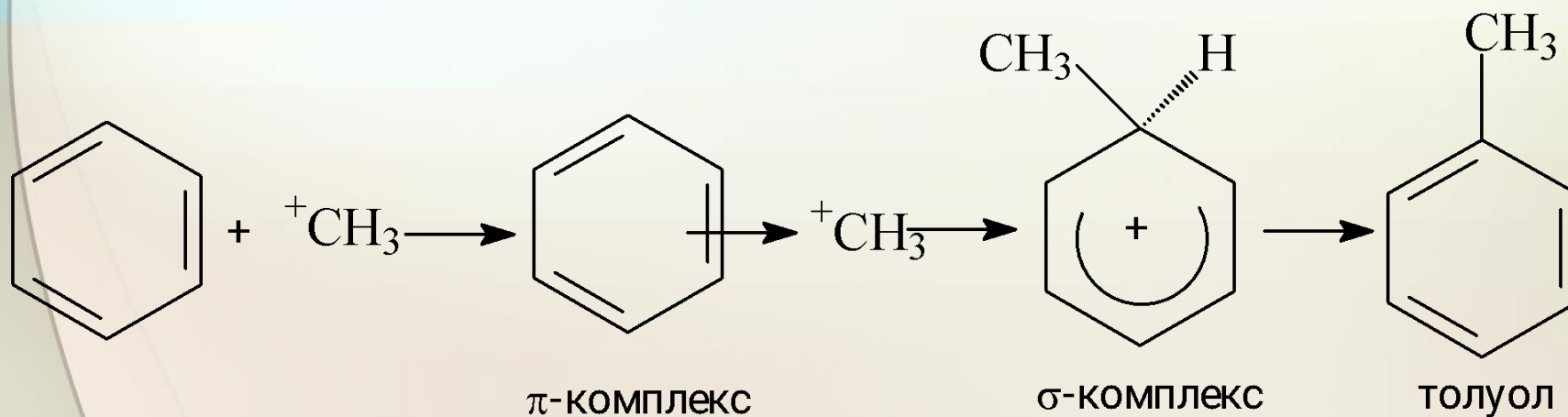


**Фридель (Friedel) Шарль
(12.3.1832 — 20.4.1899,
Франция)**

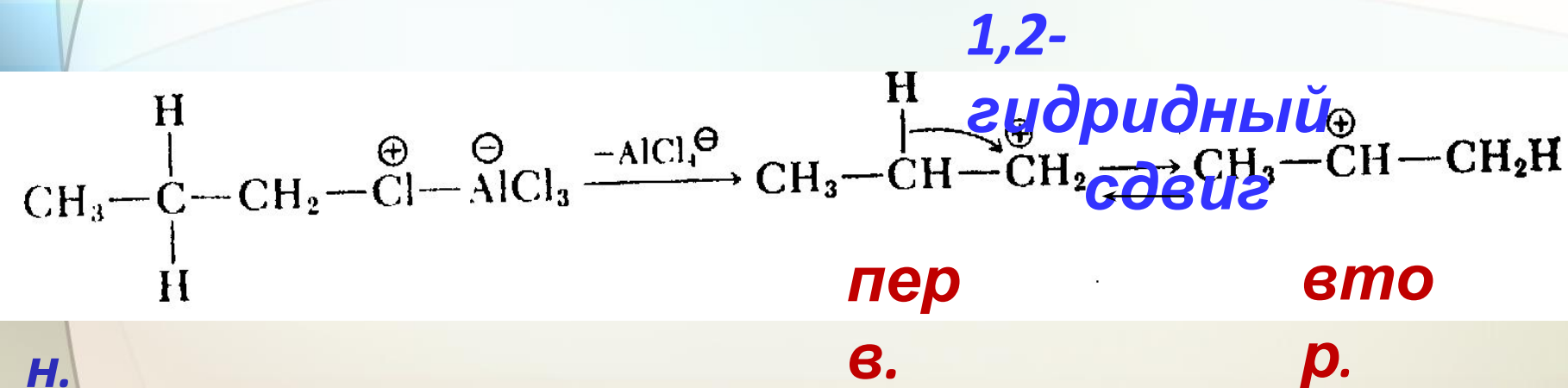
Арены

Химические свойства. Реакции замещения

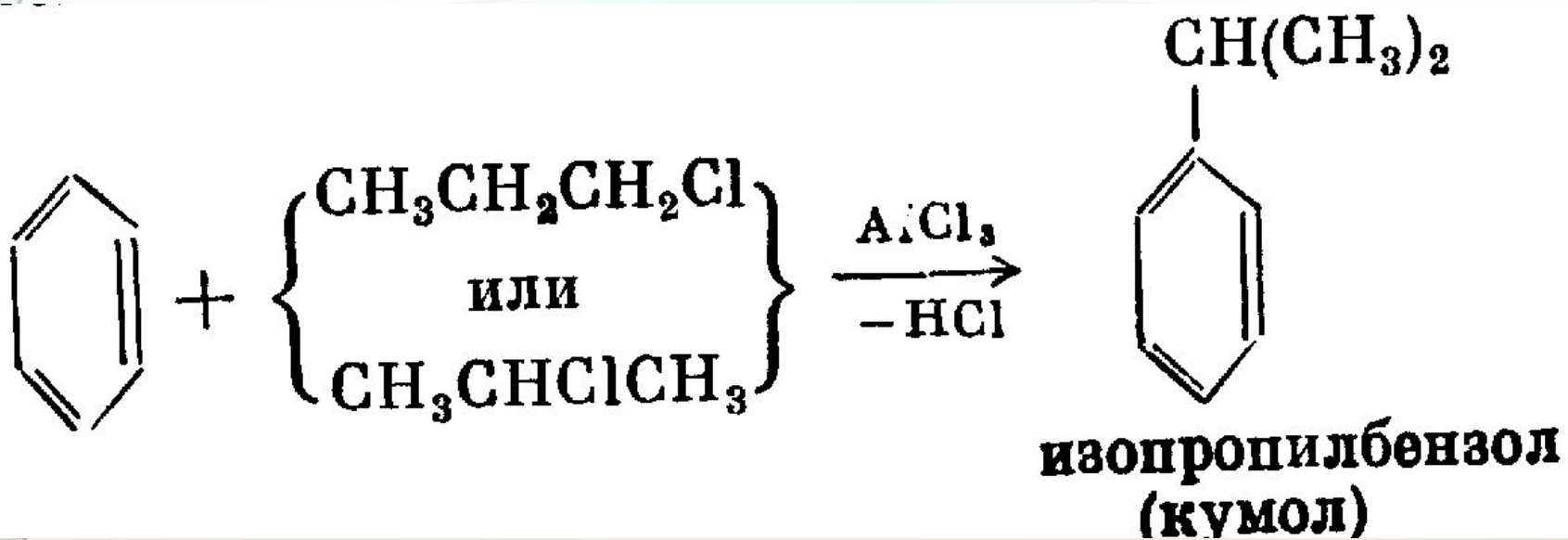
Алкилирование (механизм)



I. Перегруппировки катионов



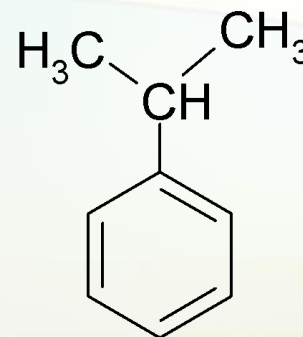
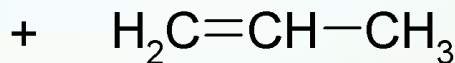
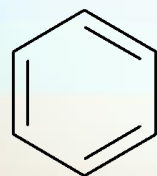
н.
пропилхлорид



Арены могут алкилироваться также под действием алкенов и спиртов в кислой среде:



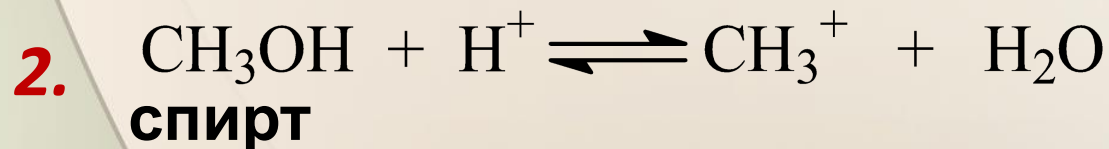
алкен



пропен

изопропилбензол (кумол)

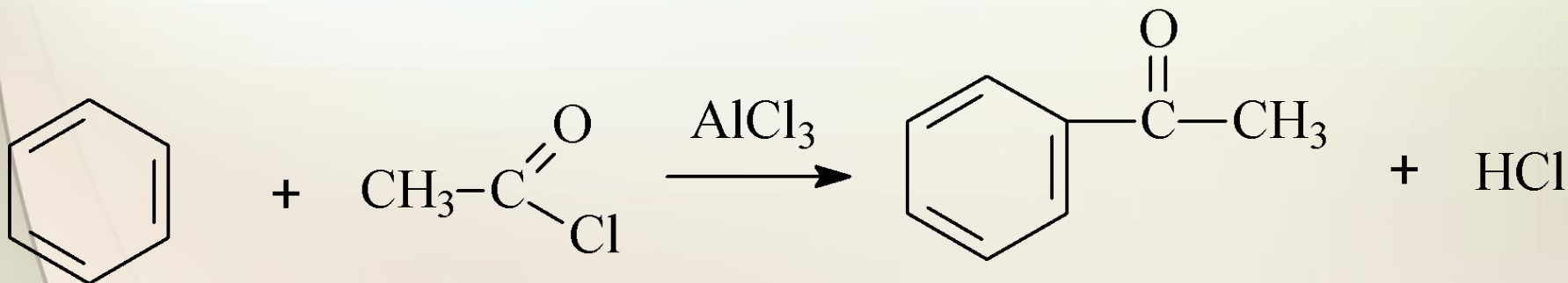
Кумол (изопропилбензол), бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}} 152,4\text{ }^\circ\text{C}$.
Применяется в промышленности для синтеза фенола и ацетона, а также как высокооктановая добавка к авиационным бензинам и как растворитель.



спирт

4. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

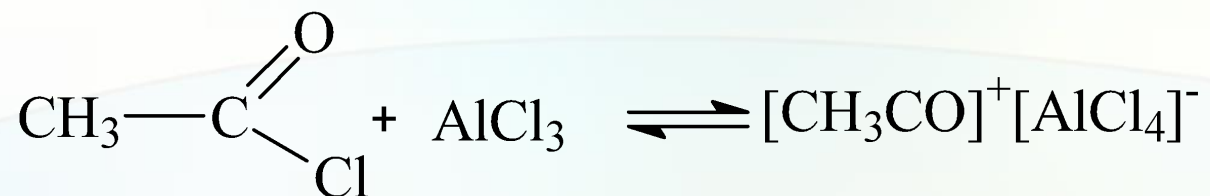
Ацилирование — введение в молекулу органического соединения ацильной группы – **получение кетонов ароматического ряда.**



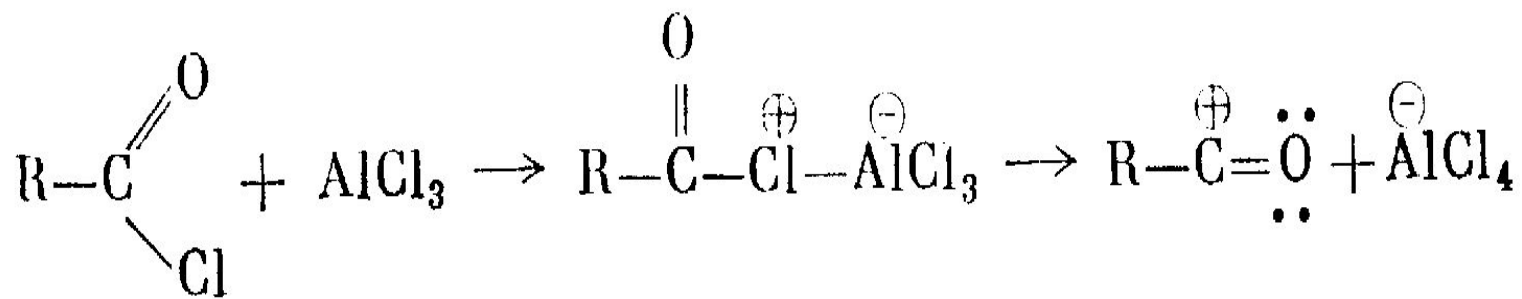
àöâòèëõëî ðèä ì âòèëôâí èëèâðí í

Ацилирование (Механизм)

Реакции замещения

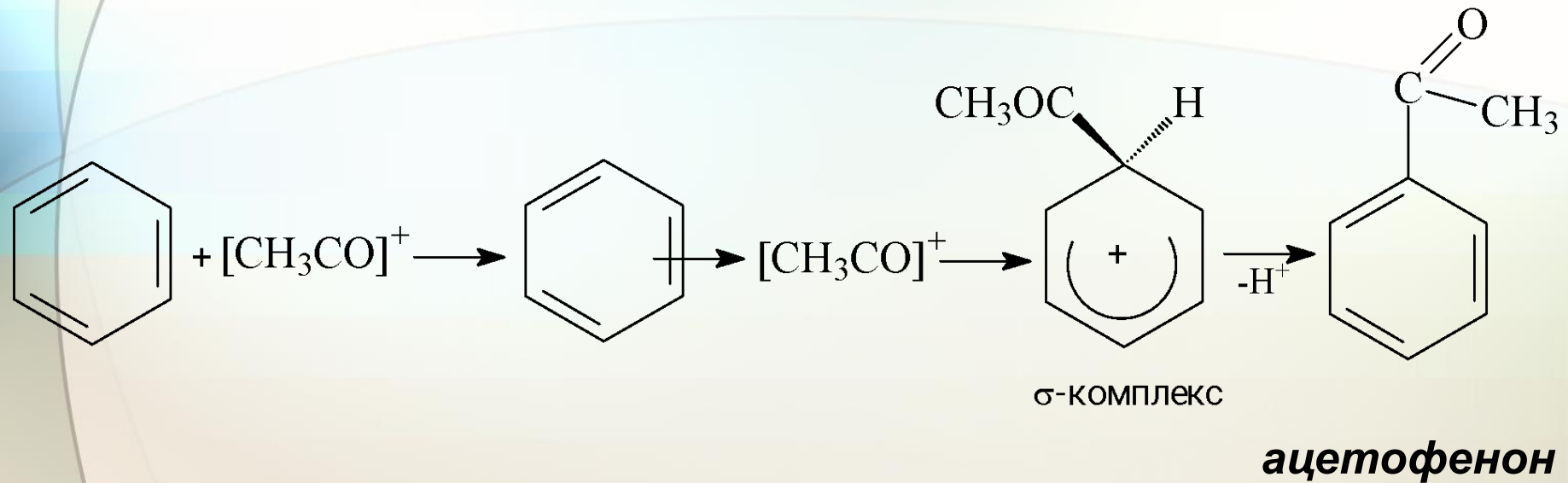


ацетилхлорид



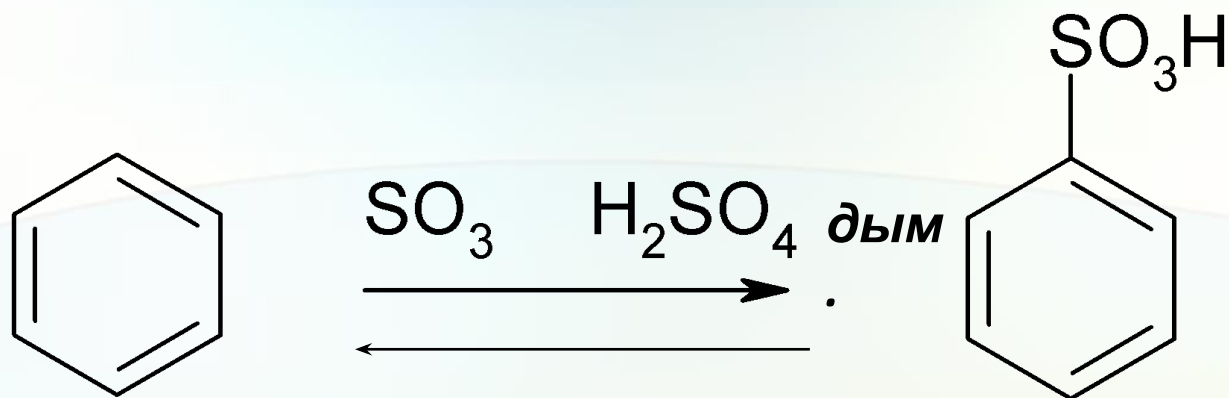
ацилий-катион

Ацилирование (Механизм)



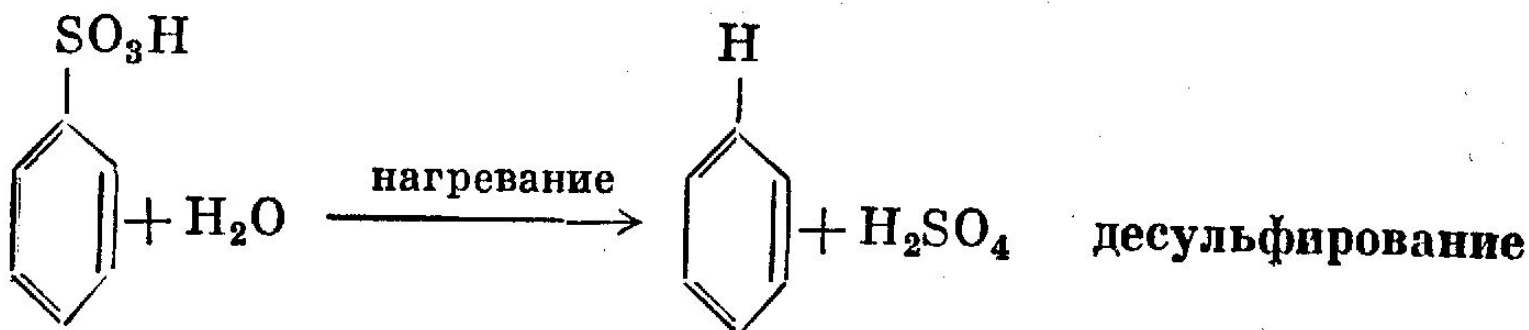
Ацетофенон (метилфенилкетон, ацетилбензол) – используется в производстве лекарственных препаратов и в качестве отдушки (запах черёмухи) в производстве мыла.

• 5. Сульфирование



бензолсульфокислота

Сульфирование бензола является *обратимой* реакцией.



В
промышленност
и

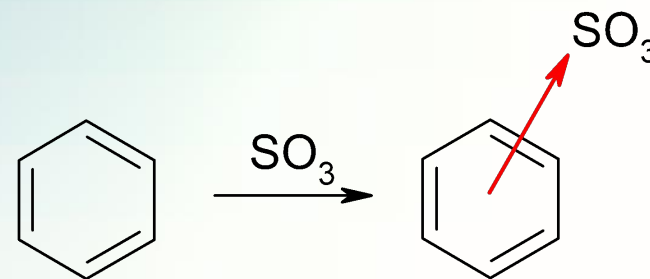


бензолсульфокислота

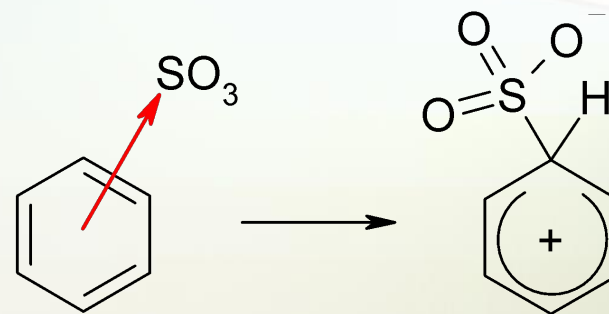
фено
л

• Механизм сульфирования

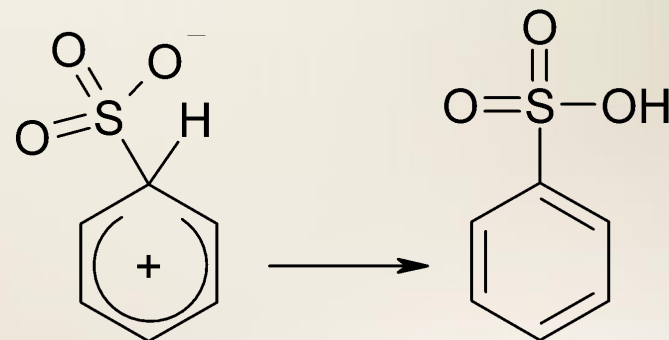
I. Образование π -комплекса



II. Превращение π -комплекса в σ -комплекс



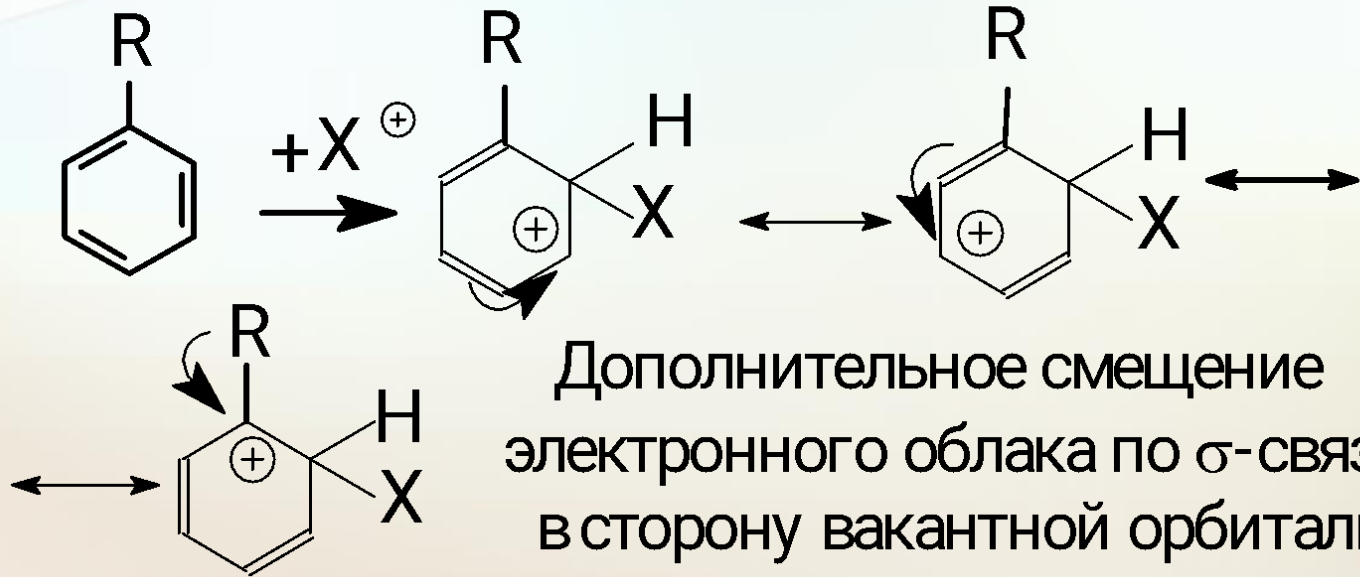
III. Отщепление протона



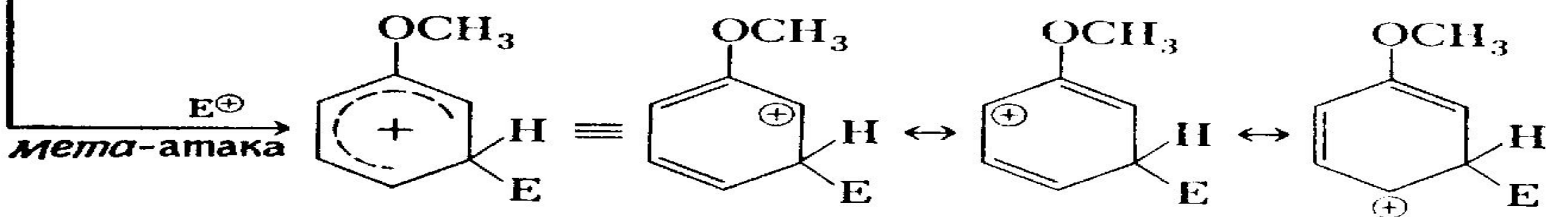
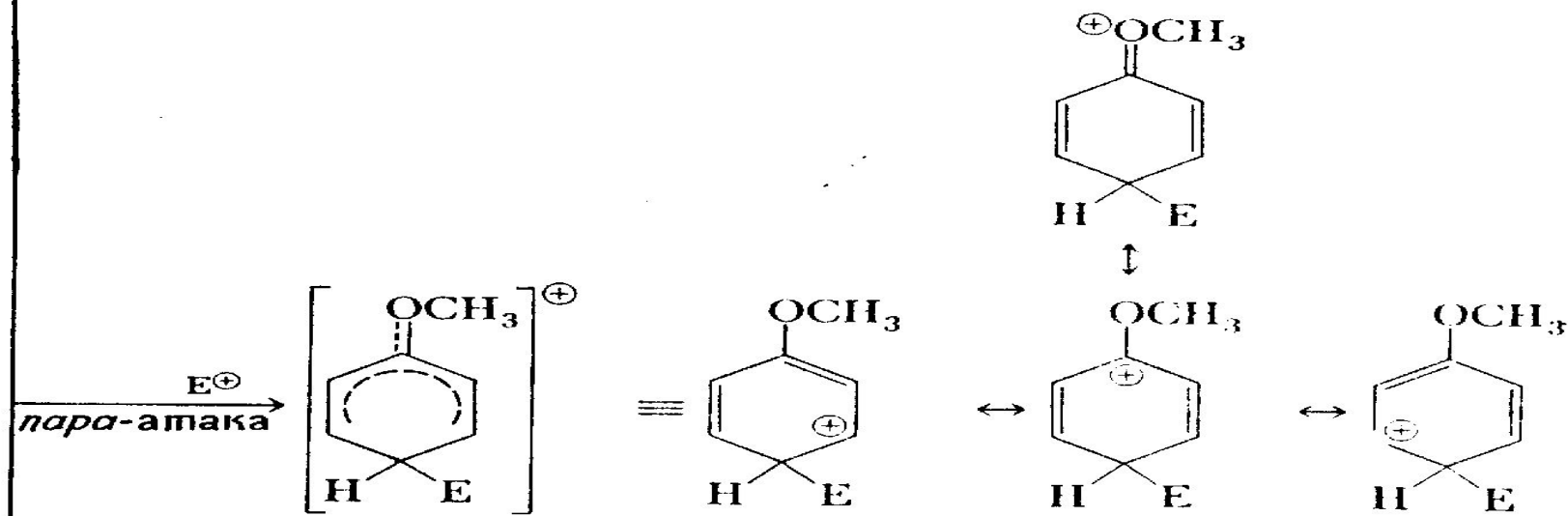
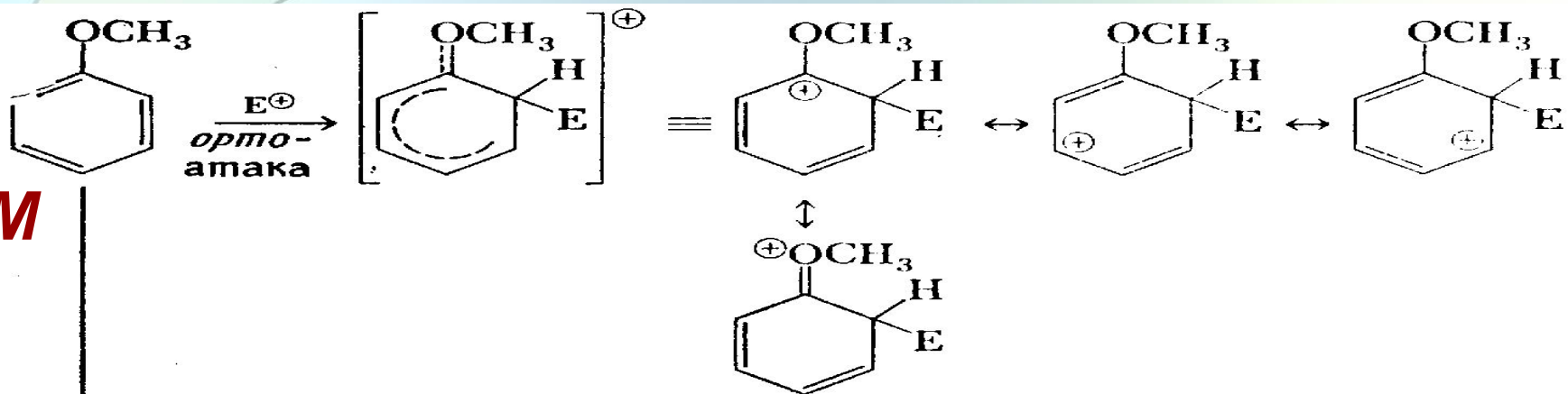
Влияние заместителей.

Электронодонорные заместители

- +I- Эффект (алкильные радикалы)



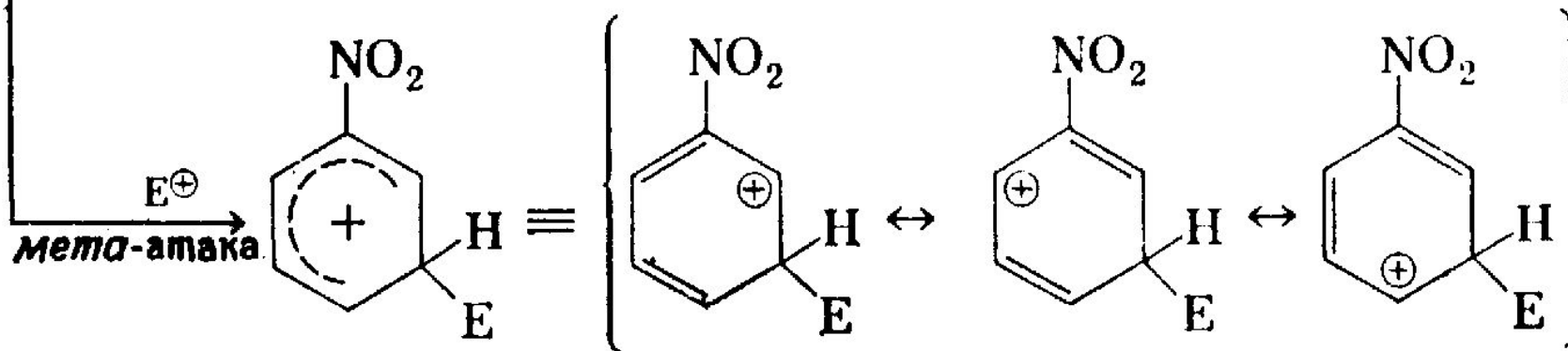
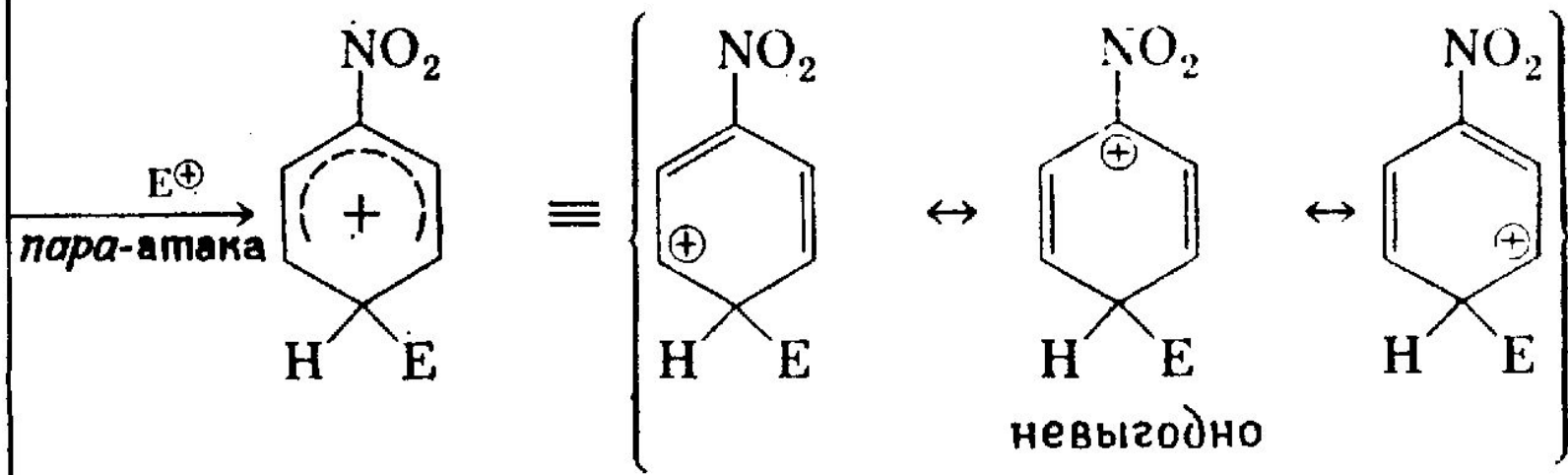
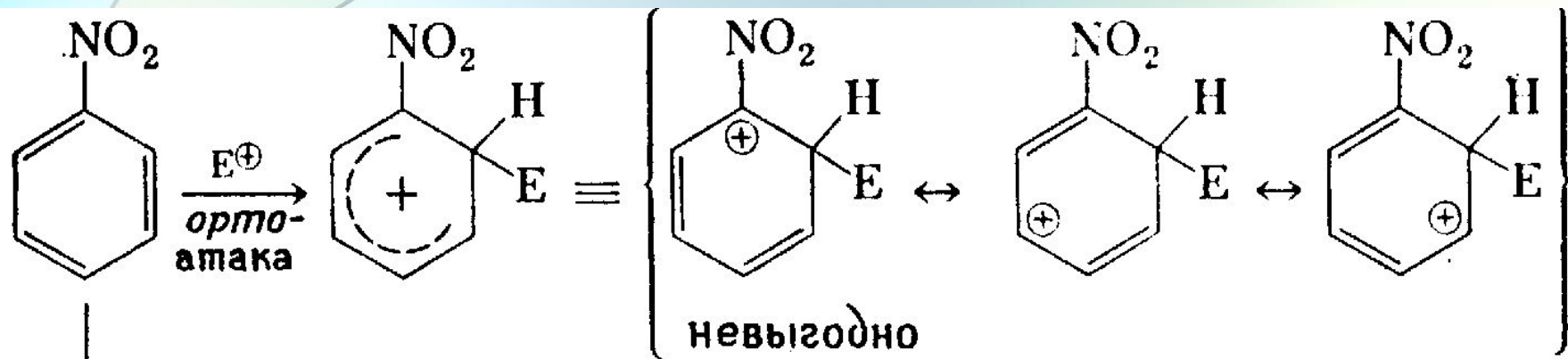
+M



Эффекты заместителей при электрофильном замещении

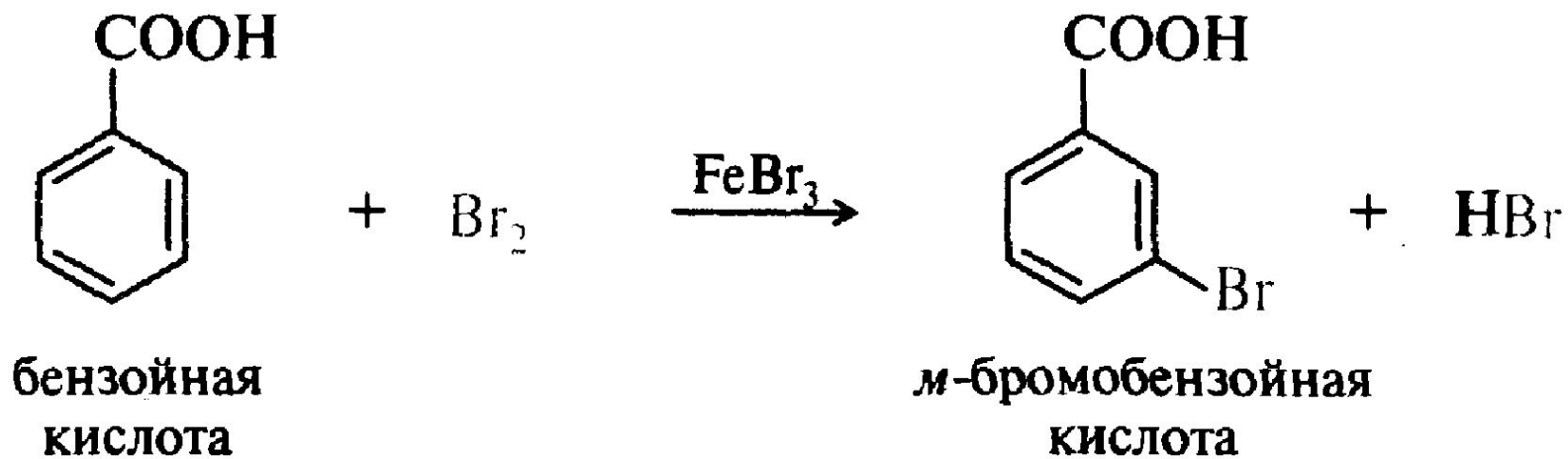
- 1. Заместители (ориентанты) первого рода (доноры):**
—OH, —OR, —OCOR, —SH, —SR, —NH₂, —NHR, —NR₂,
—NHC(=O)CH₃, —Alk, —C₆H₅,
Они **активируют** бензольное кольцо и ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения (**орто**- и **пара**-ориентанты).

Электроноакцепторные заместители



Эффекты заместителей при электрофильном замещении

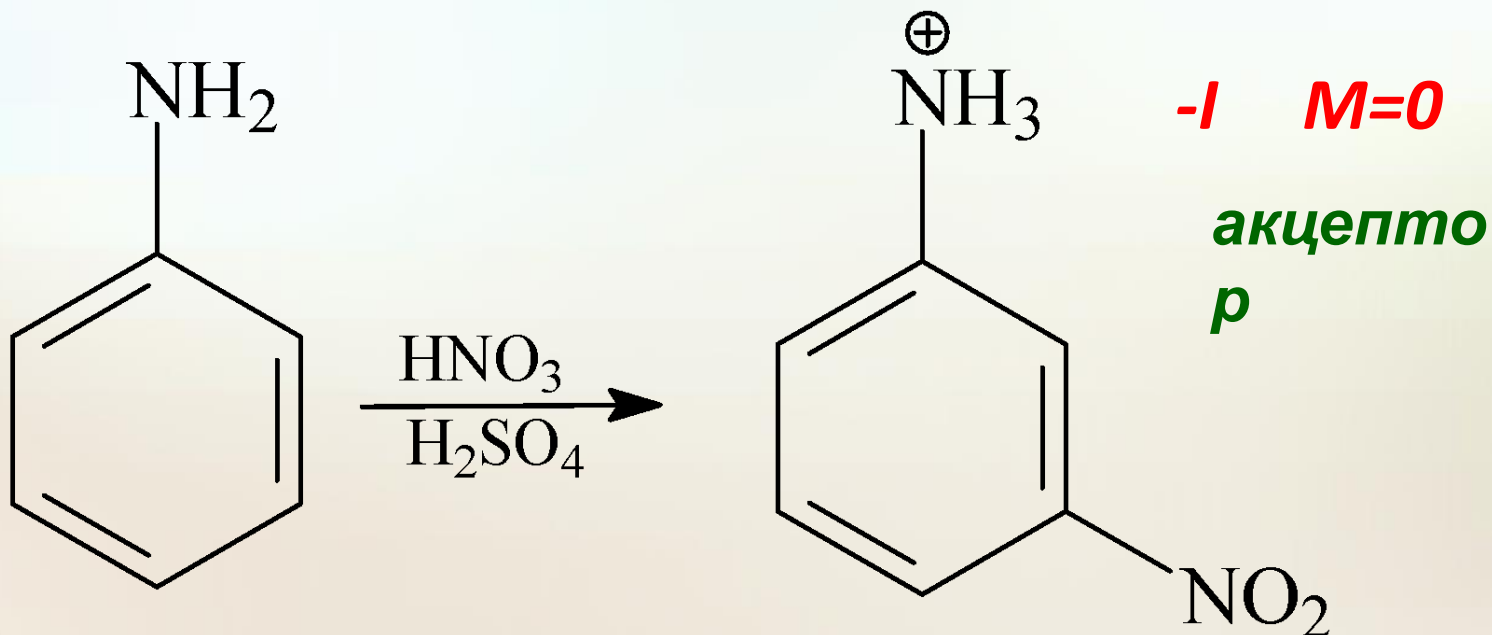
2. Заместители (ориентанты) второго рода (акцепторы):
—CN, —COOH, —SO₃H, —CHO, —COR, —COOR, —NO₂
дезактивируют бензольное кольцо и вновь входящий
заместитель ориентируют в мета-положение
(мета-ориентанты).



Арены

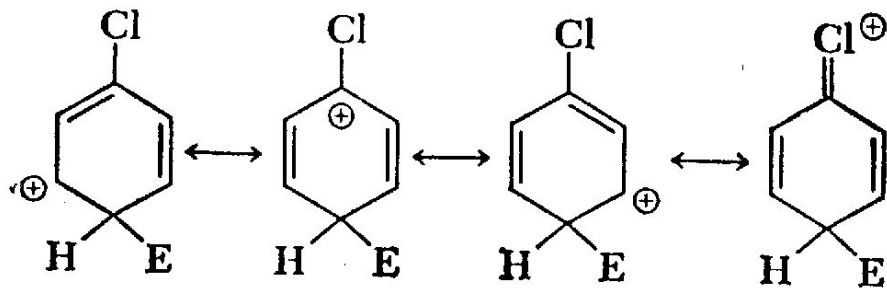
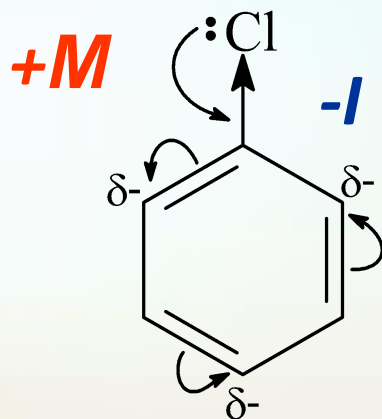
Химические свойства. Реакции замещения

Влияние заместителей на реакционную способность

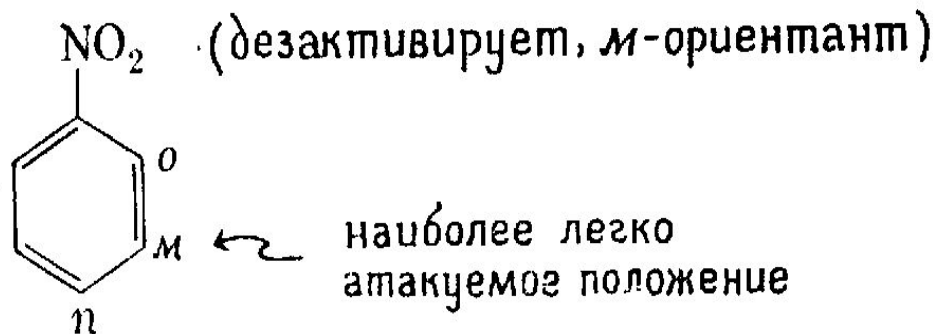


Ориентанты III

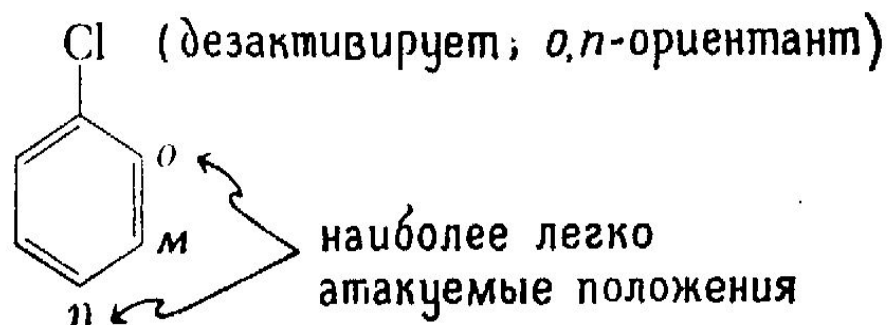
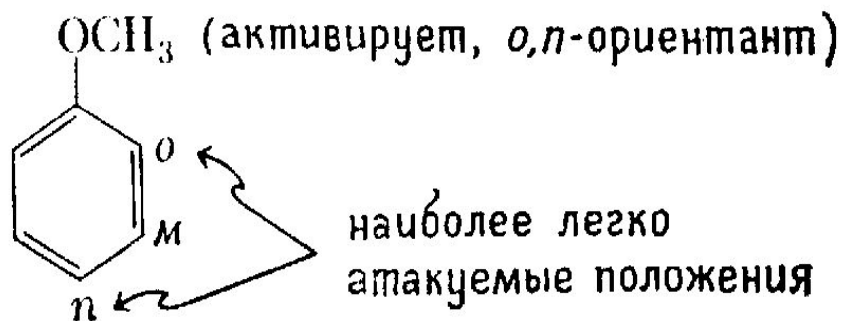
Галогены (F, Cl, Br, I) - направляют электрофильное замещение в орто и пара-положения и дезактивируют реакцию SE



активирующий резонансный эффект —Cl

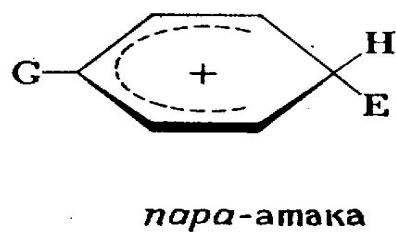
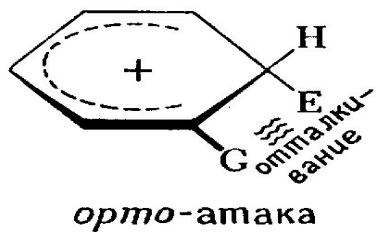
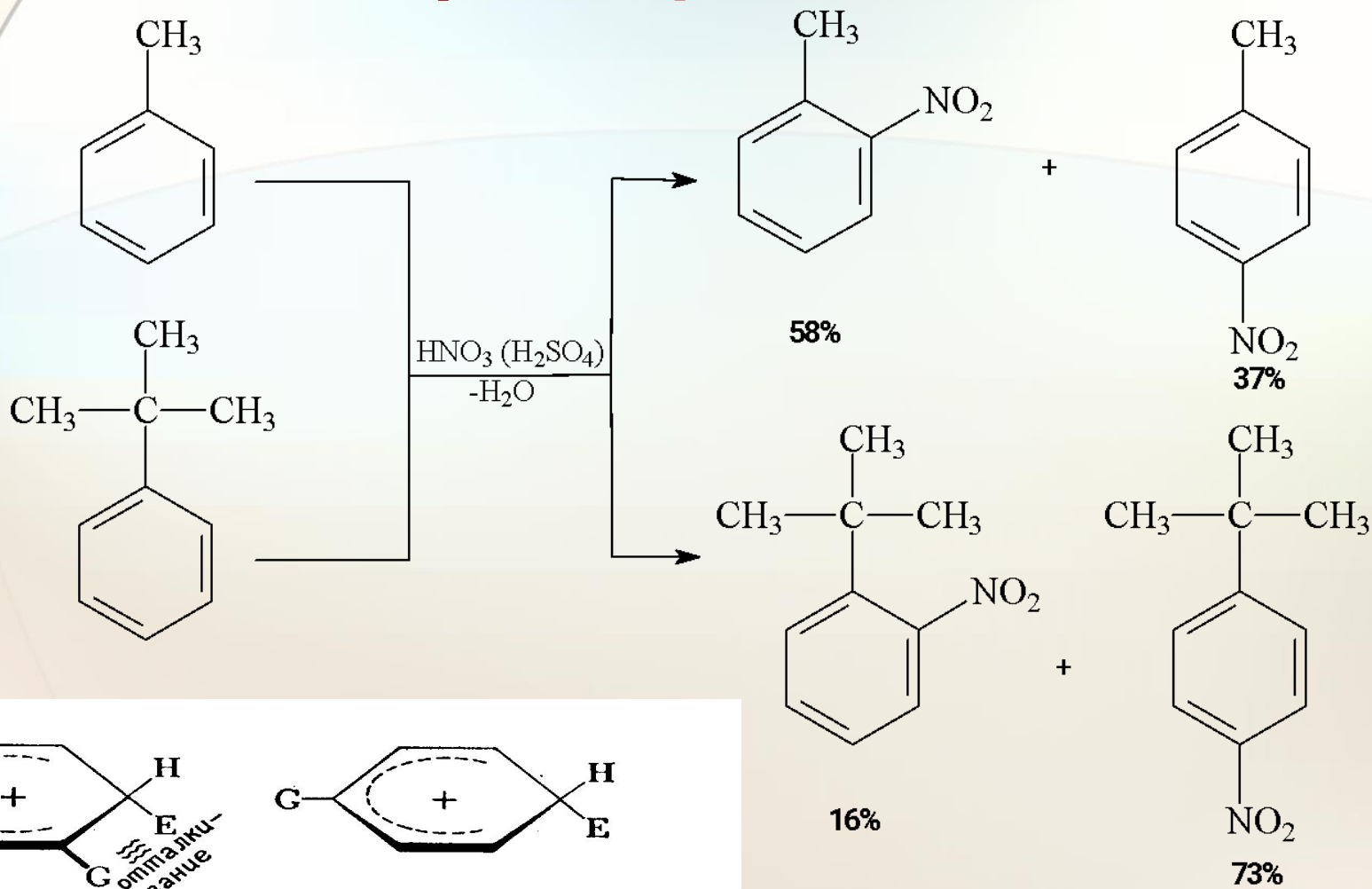


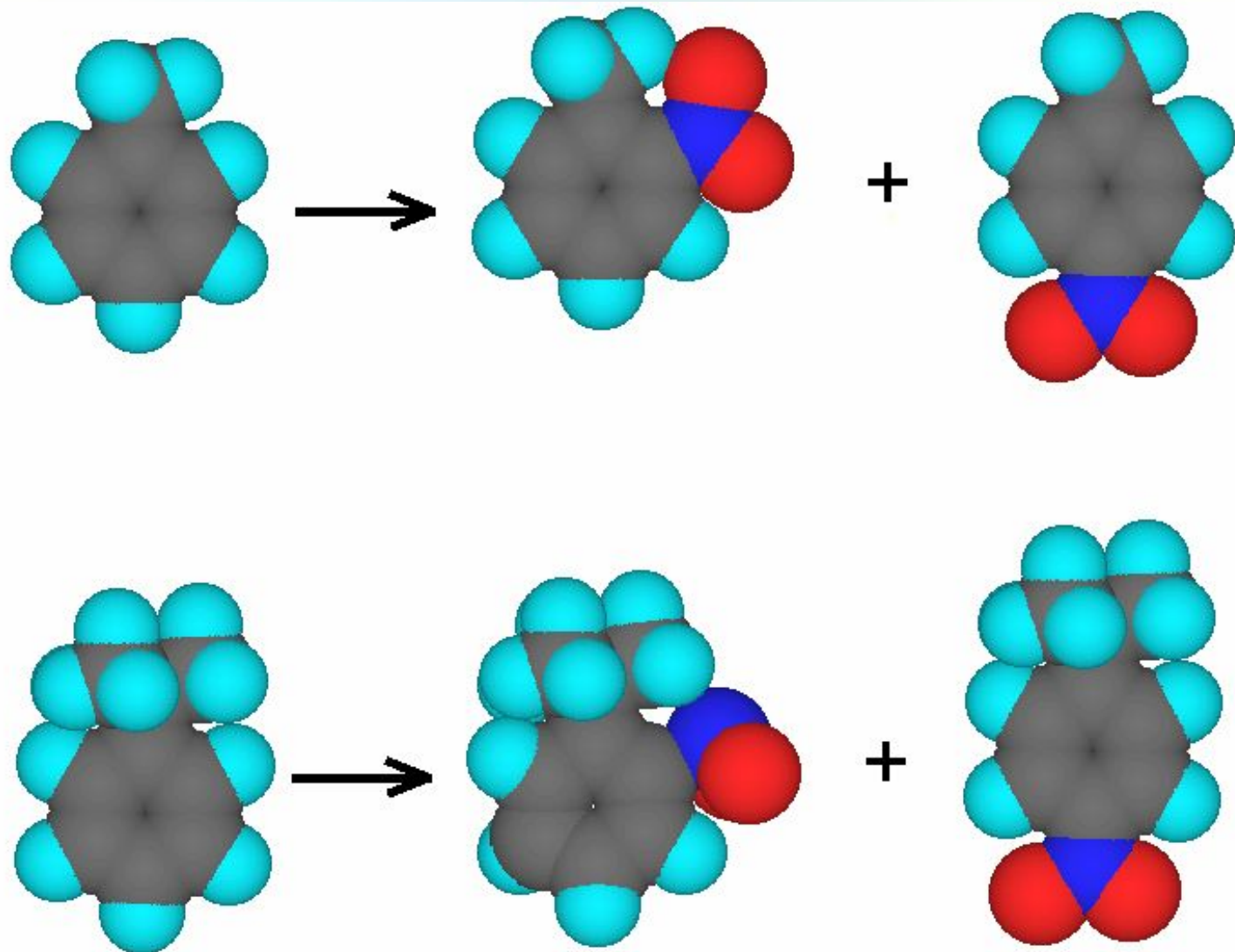
обычное поведение



необычное поведение

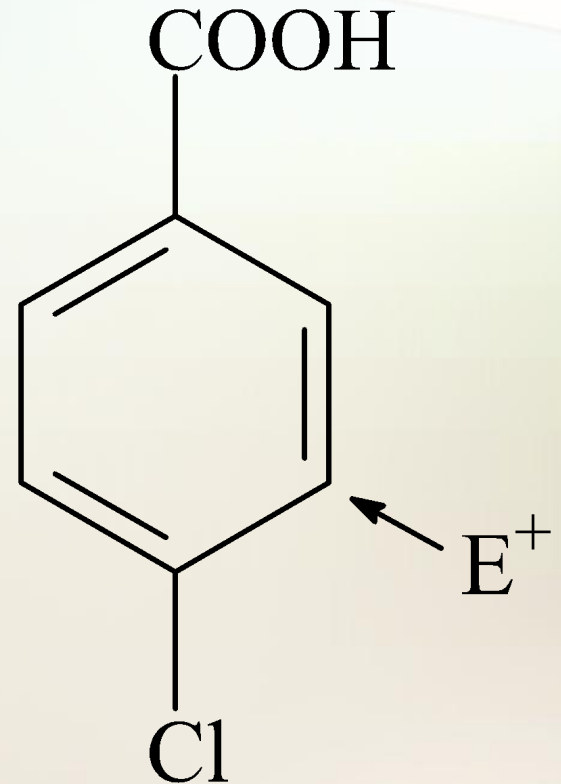
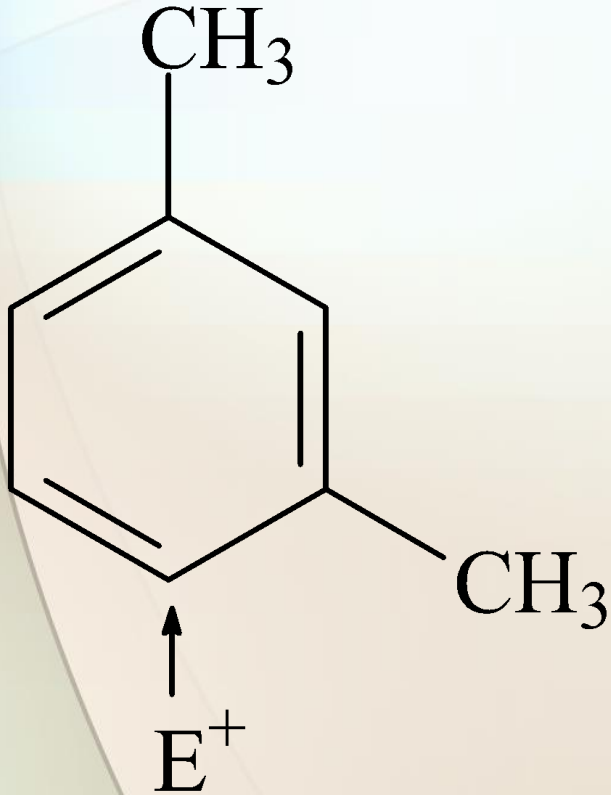
Стерические факторы



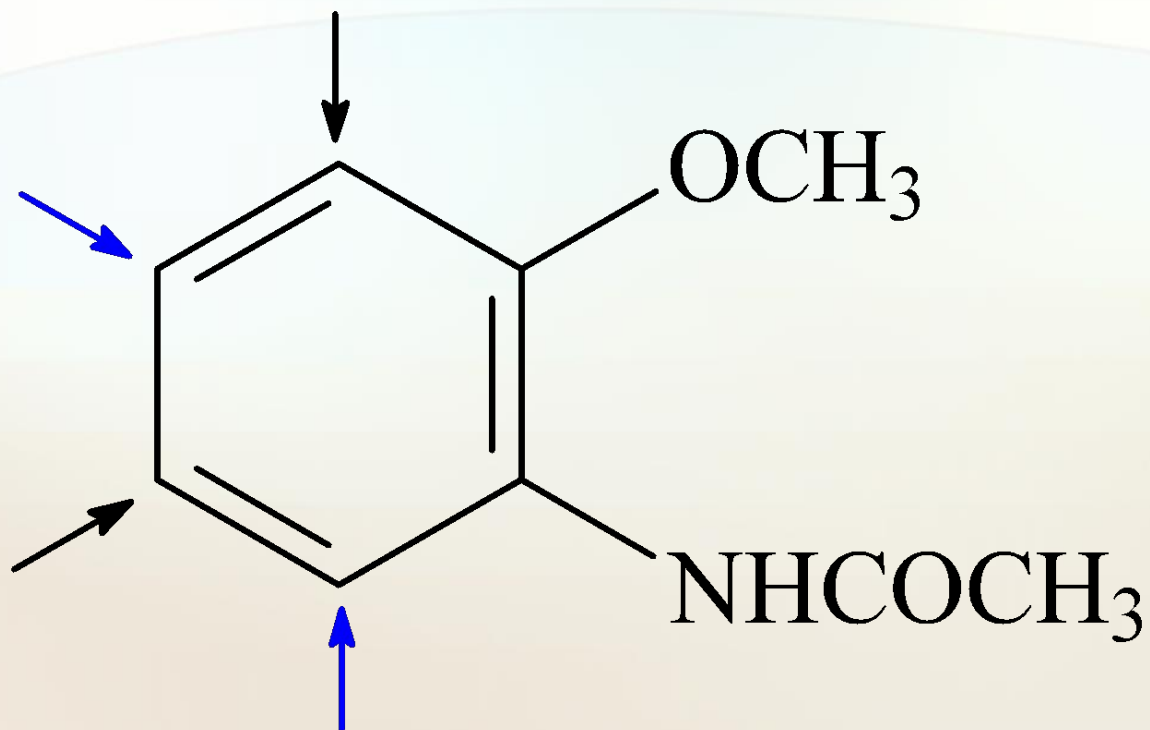


Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

Согласованная ориентация



Несогласованная ориентация



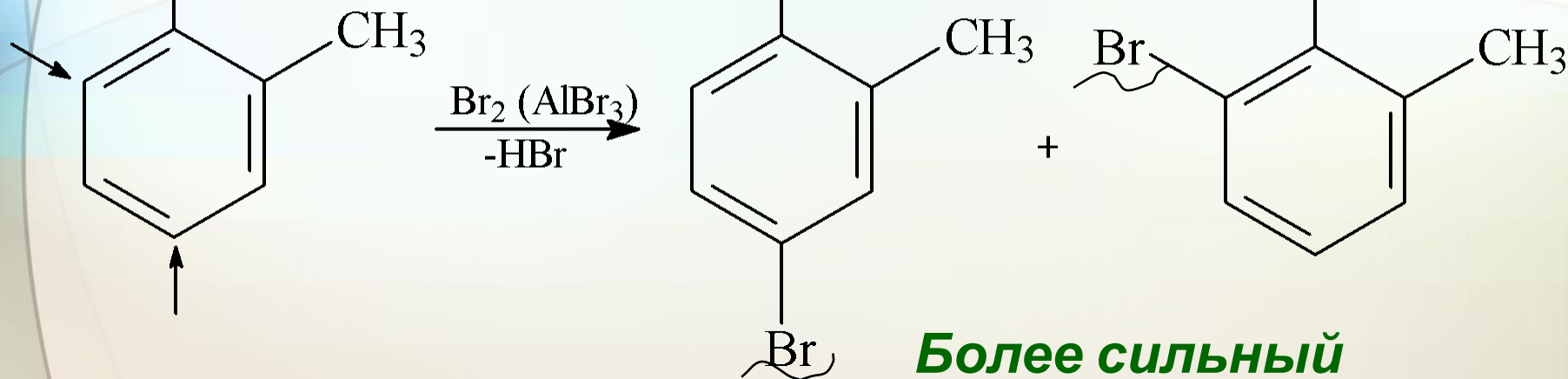
1. Если бензольное кольцо содержит две активирующие группы, то более сильный активатор контролирует вступление третьего заместителя.

2. Если бензольное кольцо содержит активатор и дезактиватор, то контролирует вступление третьего заместителя активирующая группа.

3. Стерически весьма маловероятно, чтобы в случае двух находящихся в *мета*-положении по отношению друг к другу заместителей независимо от их ориентирующего влияния вступающая группа разместилась между ними.

Несогласованная ориентация

1. Донор и донор

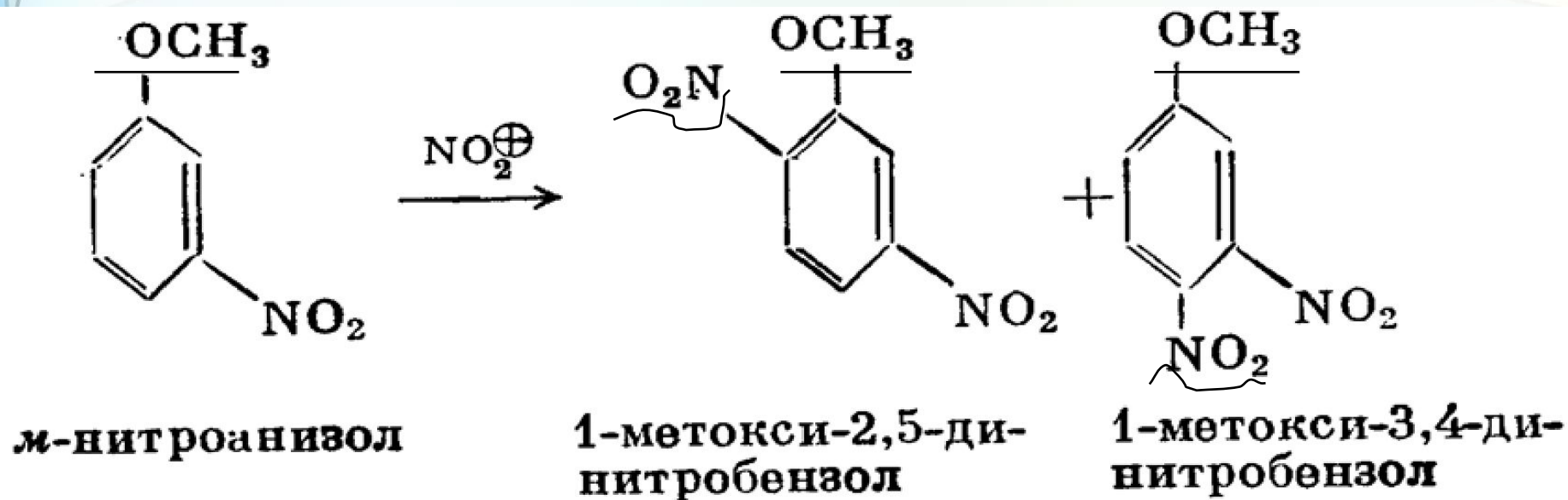


Более сильный донор
(орто- и пара-)

$-O^- > -NH_2 > -OR > -OH > -Alk$

Сила активации растёт

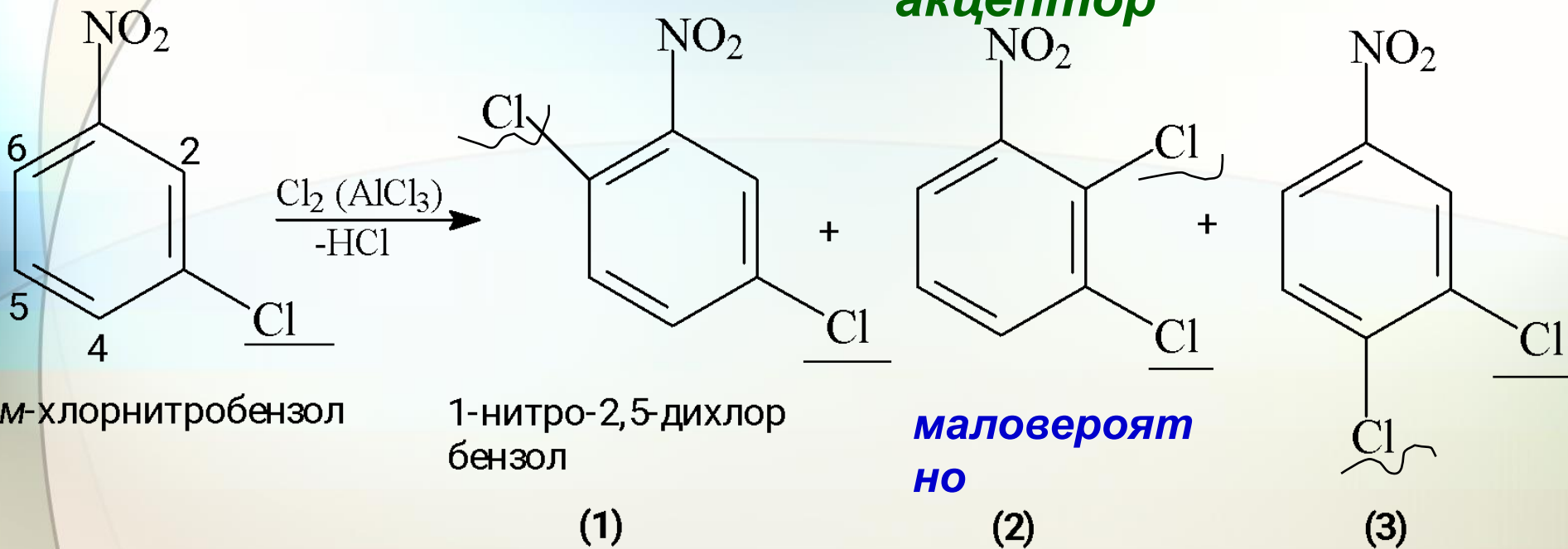
2. Донор и акцептор



донор (орто- и пара-)

3. Акцептор и акцептор

более слабый акцептор



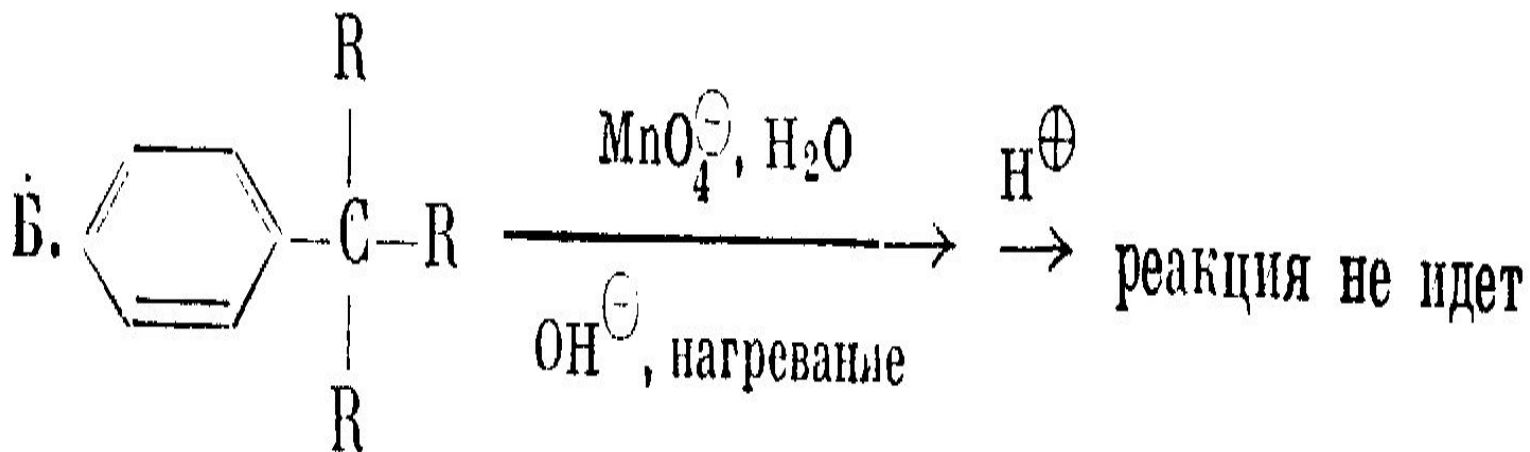
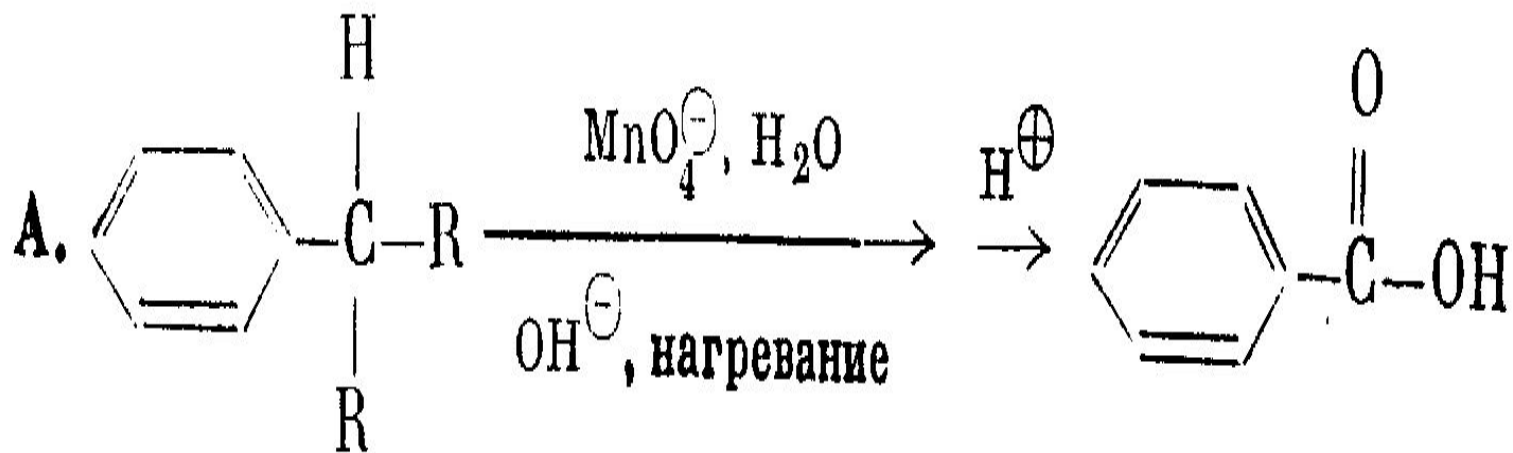
О-, П-ориентант

мета-



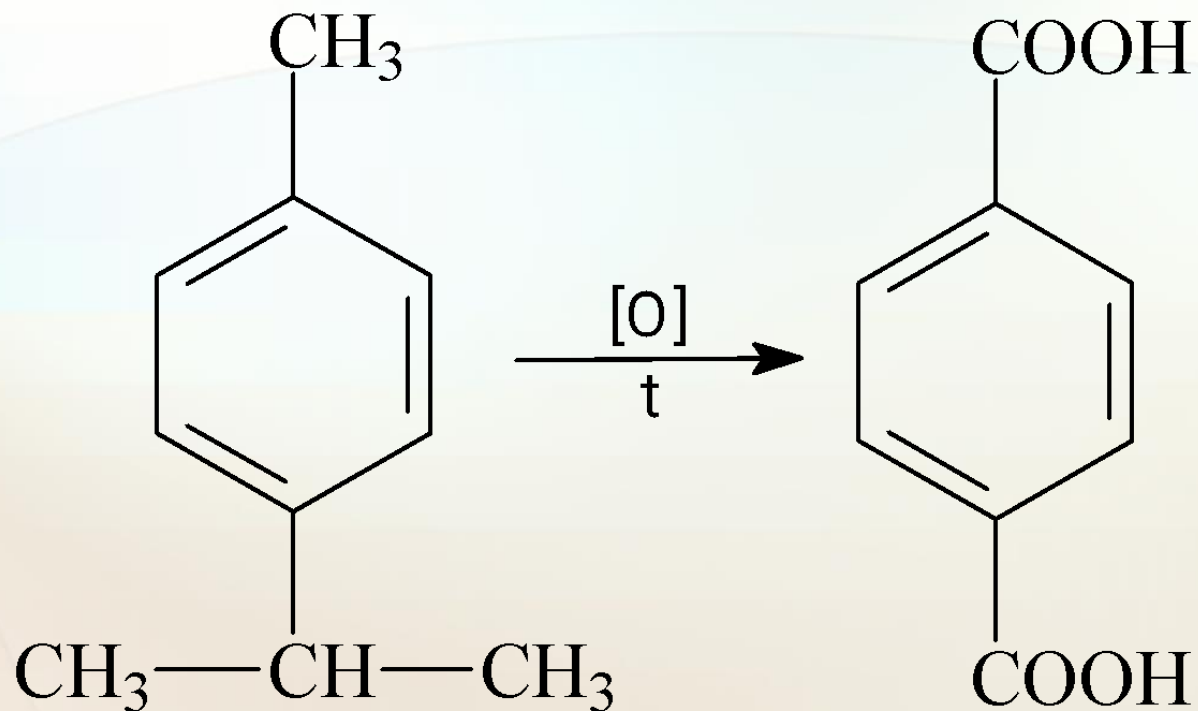
Сила дезактивации растёт

Окисление боковой цепи



Арены

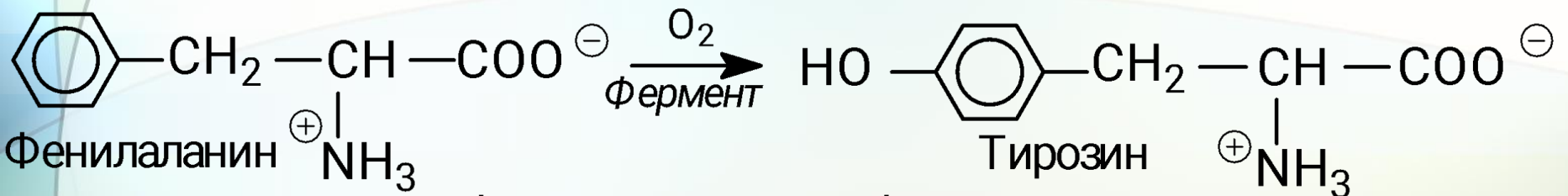
Химические свойства. Окисление



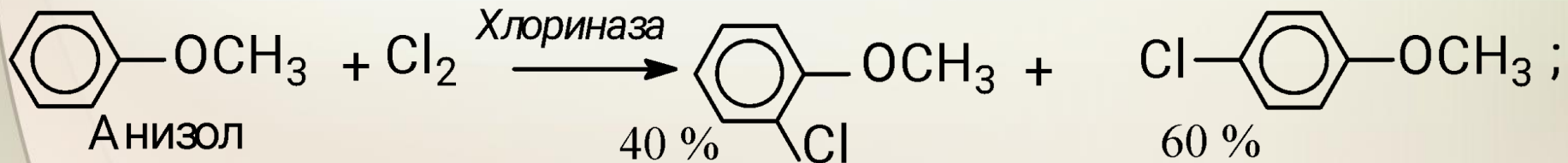
п-метилизопропил-
бензол (цимол)

терефталевая
кислота

Реакции S_E в ароматическом кольце могут протекать и при участии ферментов:

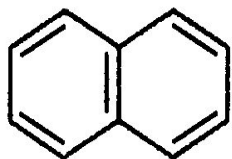


Недостаточность фермента вызывает фенилкетонурию.



Такое же соотношение изомеров, как в реакции с Cl₂/FeCl₃

Многоядерные ароматические соединения

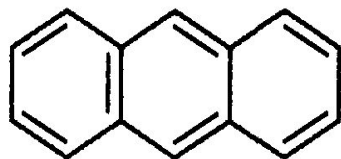


нафталин

10 π -электронов

($n = 2$)

(энергия сопряжения
225 кДж/моль)

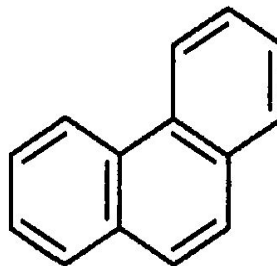


антрацен

14 π -электронов

($n = 3$)

(энергия сопряжения
351 кДж/моль)

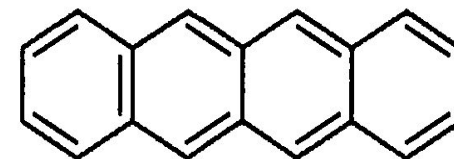


фенантрен

14 π -электронов

($n = 3$)

(энергия сопряжения
384 кДж/моль)



нафтацен (тетрацен)

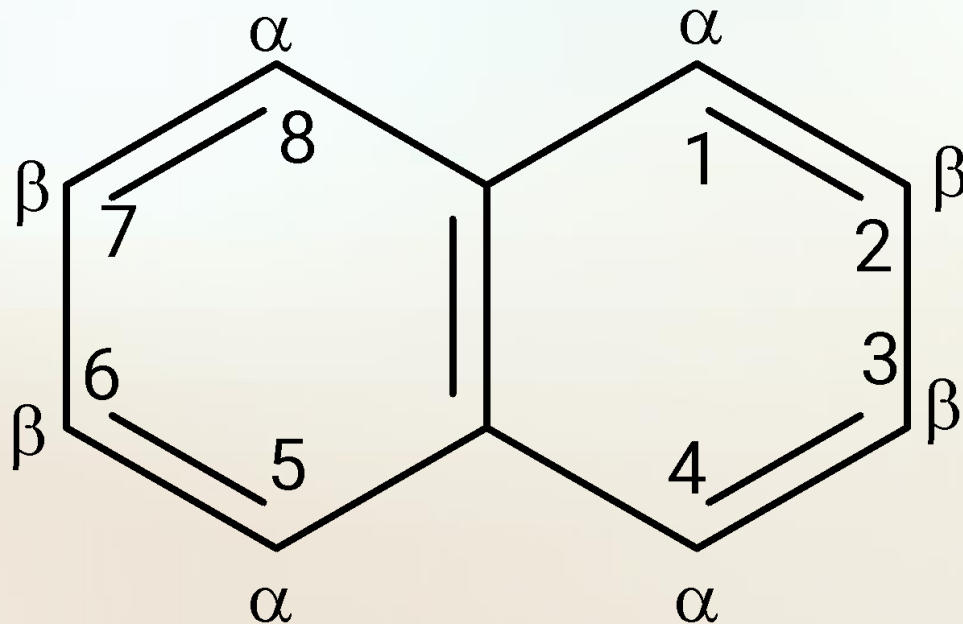
18 π -электронов

($n = 4$)

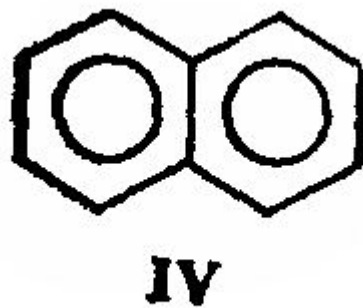
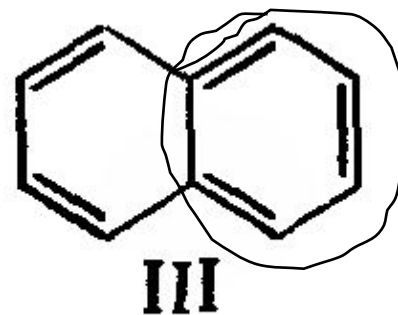
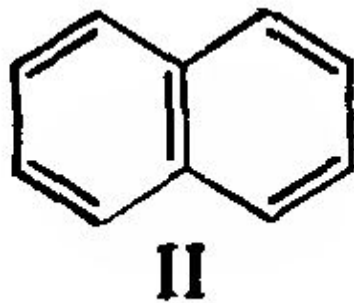
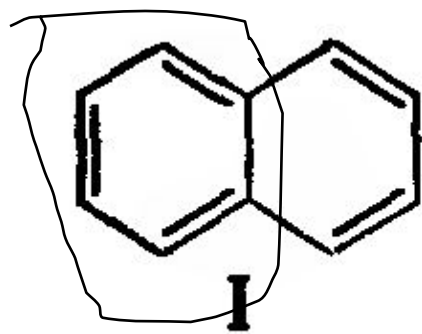
Соединения с конденсированными бензольными ядрами

Многоядерные ароматические соединения

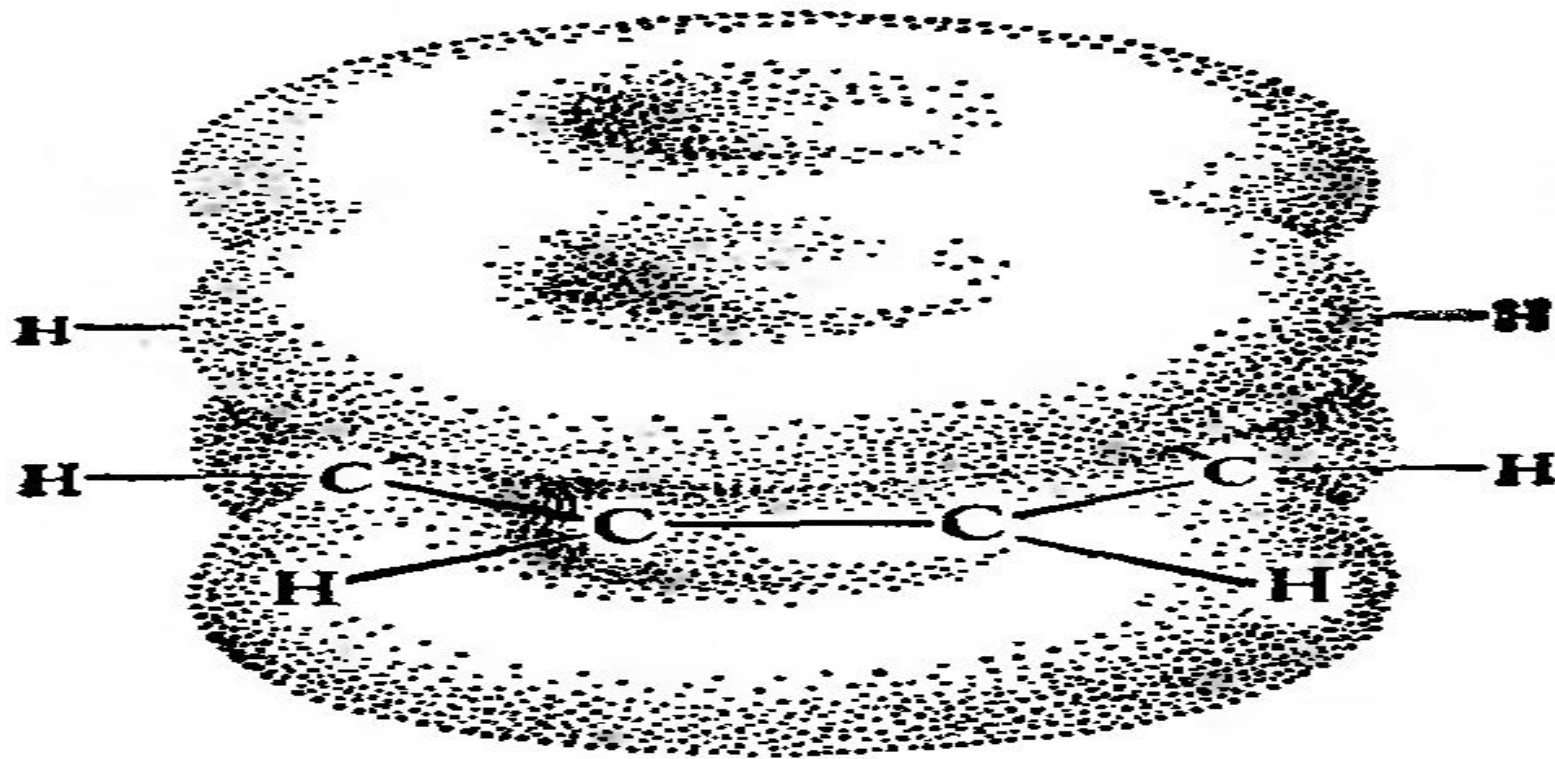
Соединения с конденсированными бензольными ядрами



нафталин

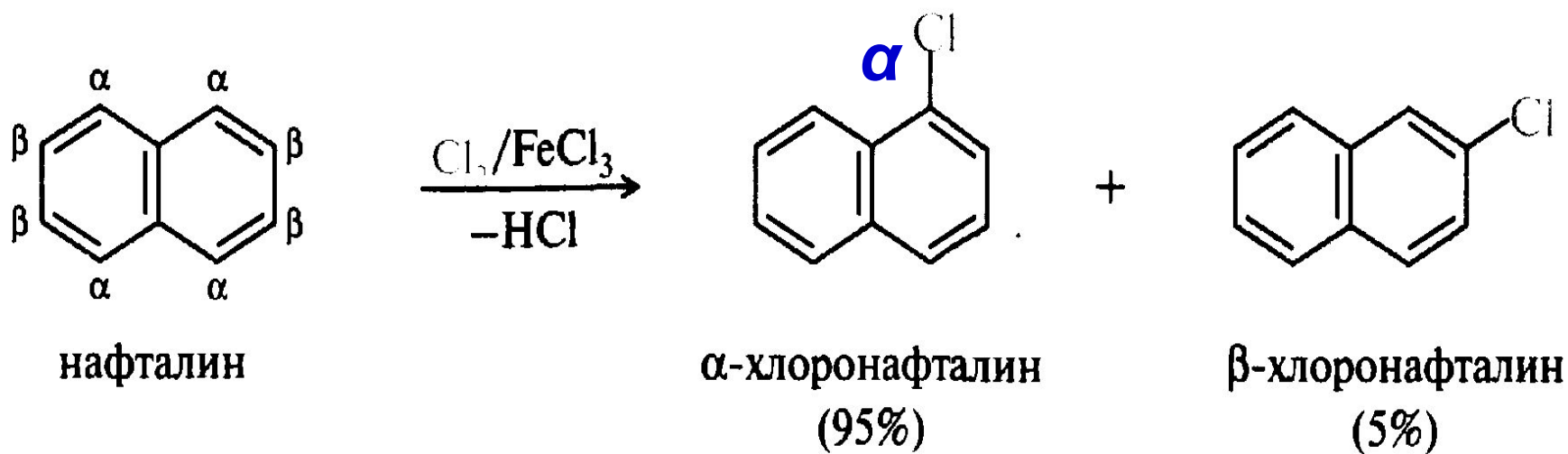


Нафталин



**Рис. 35.1. Молекула нафталина.
л-Облака расположены выше и
ниже плоскости колец.**

Электрофильное замещение в конденсированных аренах.



**Нафталин более р/с, чем
бензол**

Сульфирование нафталина

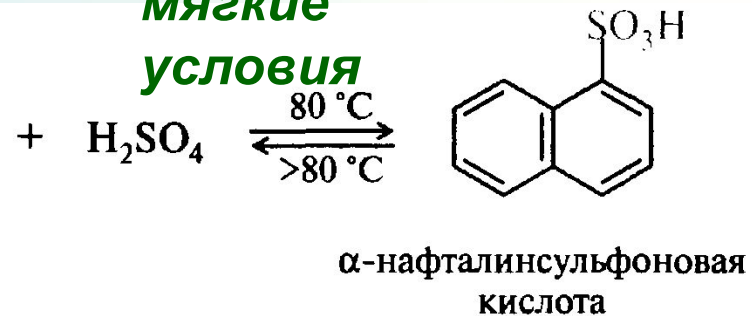
жесткие

условия,

длительно

мягкие

условия



термодинамический

контроль

Более ТД

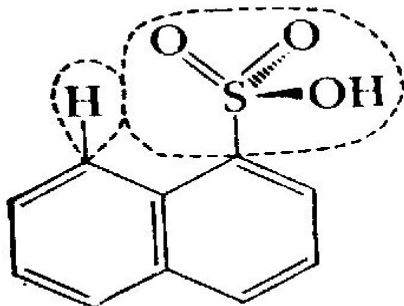
стаб.

Кинетический

контроль

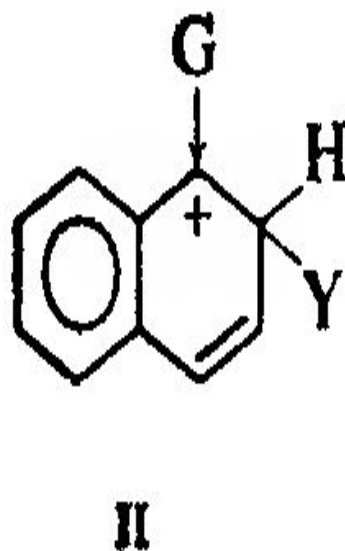
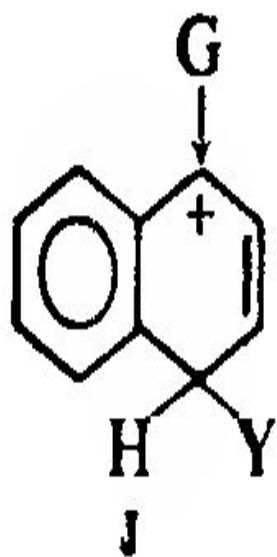
V образования

наиб.

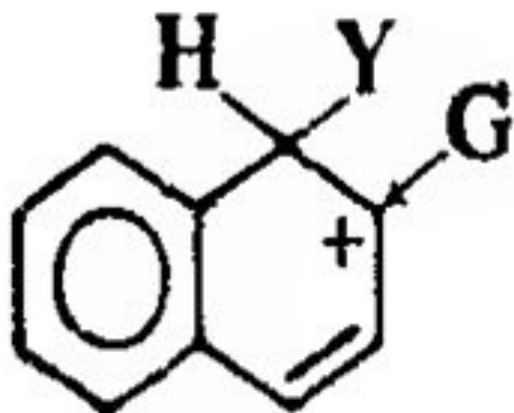


дестабилизирующее взаимодействие в молекуле 1-нафталинсульфоной кислоты

35.9. Ориентация электрофильного замещения в нафталине



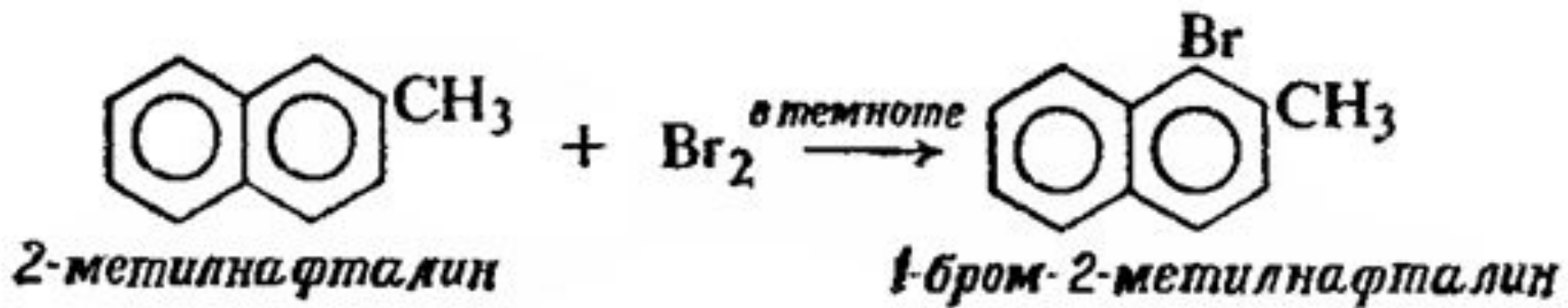
**G-электронодонорный
заместитель: находясь
в положении 1 направляет
атаку в положение 4 или 2**



III

более устойчива:
ароматический
секстет сохраняется

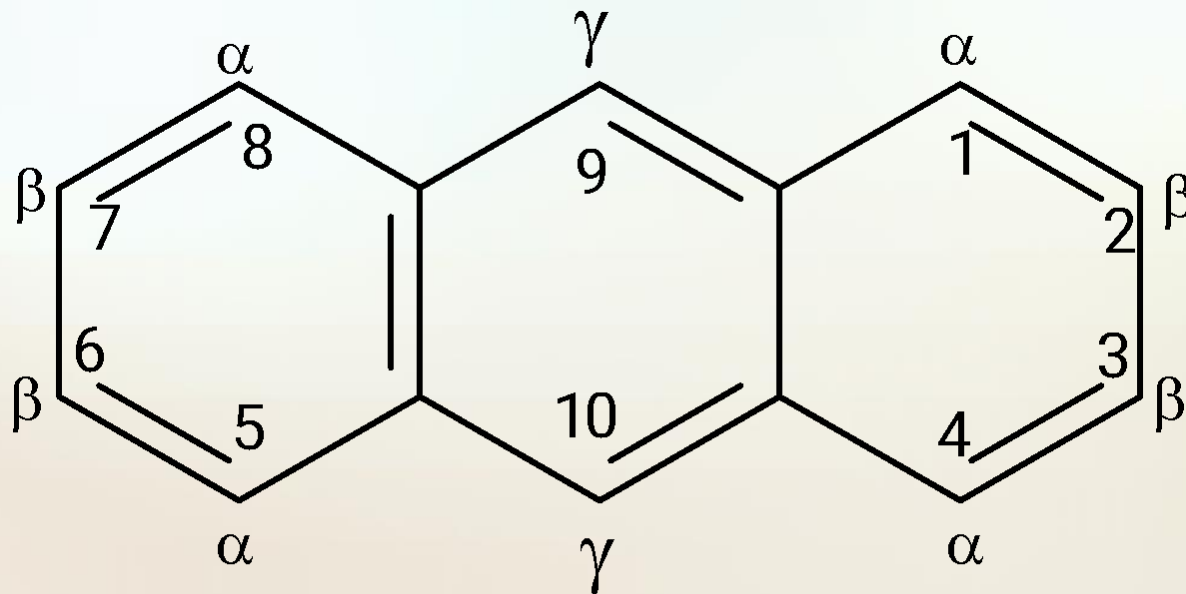
**G-электронодонорный
заместитель:
находясь в положении 2,
направляет атаку
в положение 1**



Арены

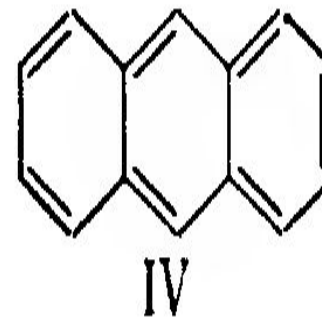
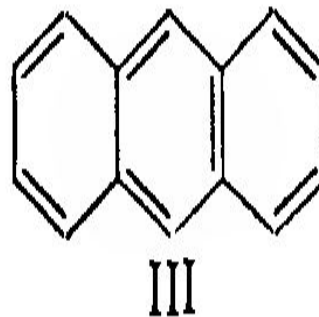
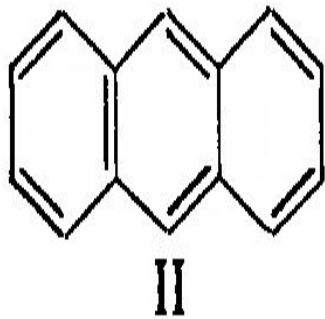
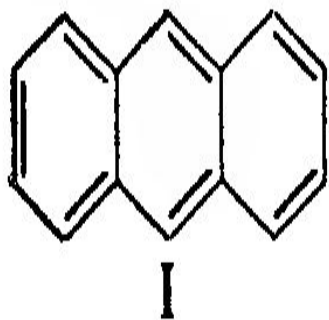
Многоядерные ароматические соединения

Соединения с конденсированными бензольными ядрами



антрацен

Антрацен



Арены

Многоядерные ароматические соединения

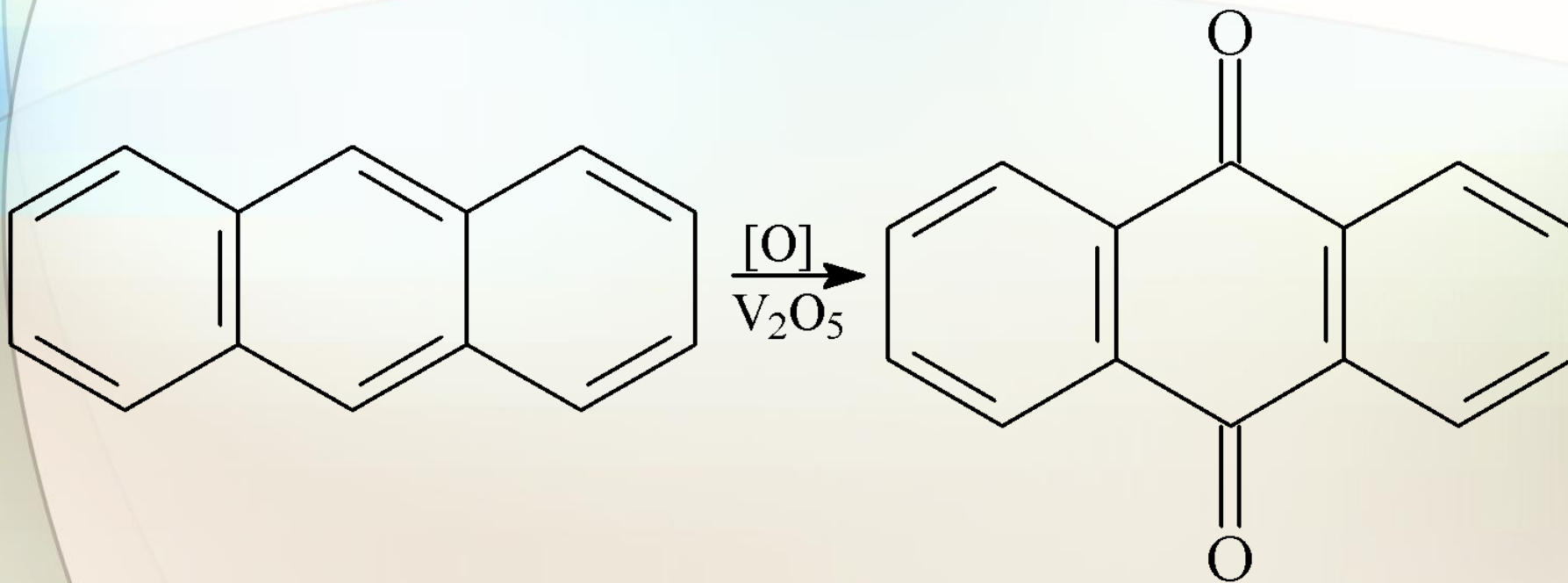
Соединения с конденсированными бензольными ядрами



Арены

Многоядерные ароматические соединения

Соединения с конденсированными бензольными ядрами

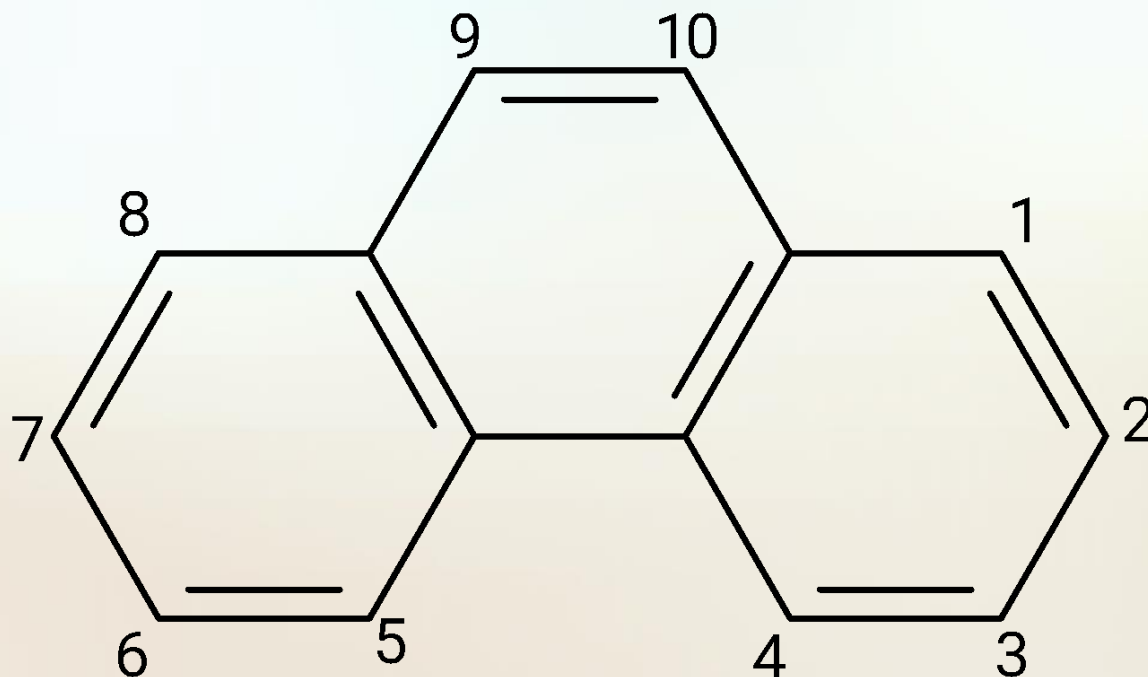


антрахинон

Арены

Многоядерные ароматические соединения

Соединения с конденсированными бензольными ядрами

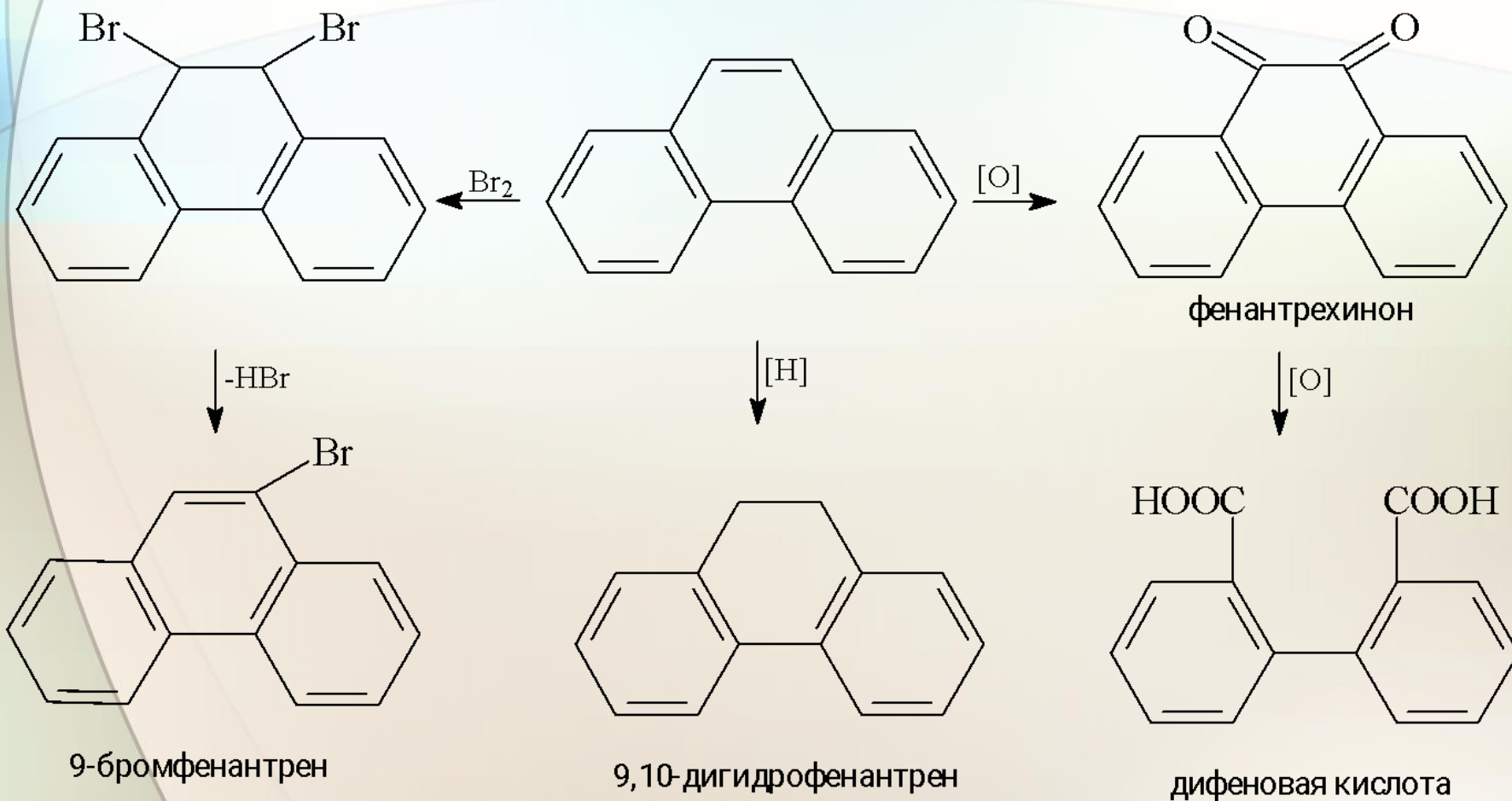


фенантрен

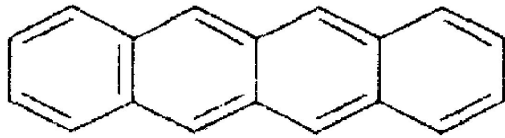
Арены

Многоядерные ароматические соединения

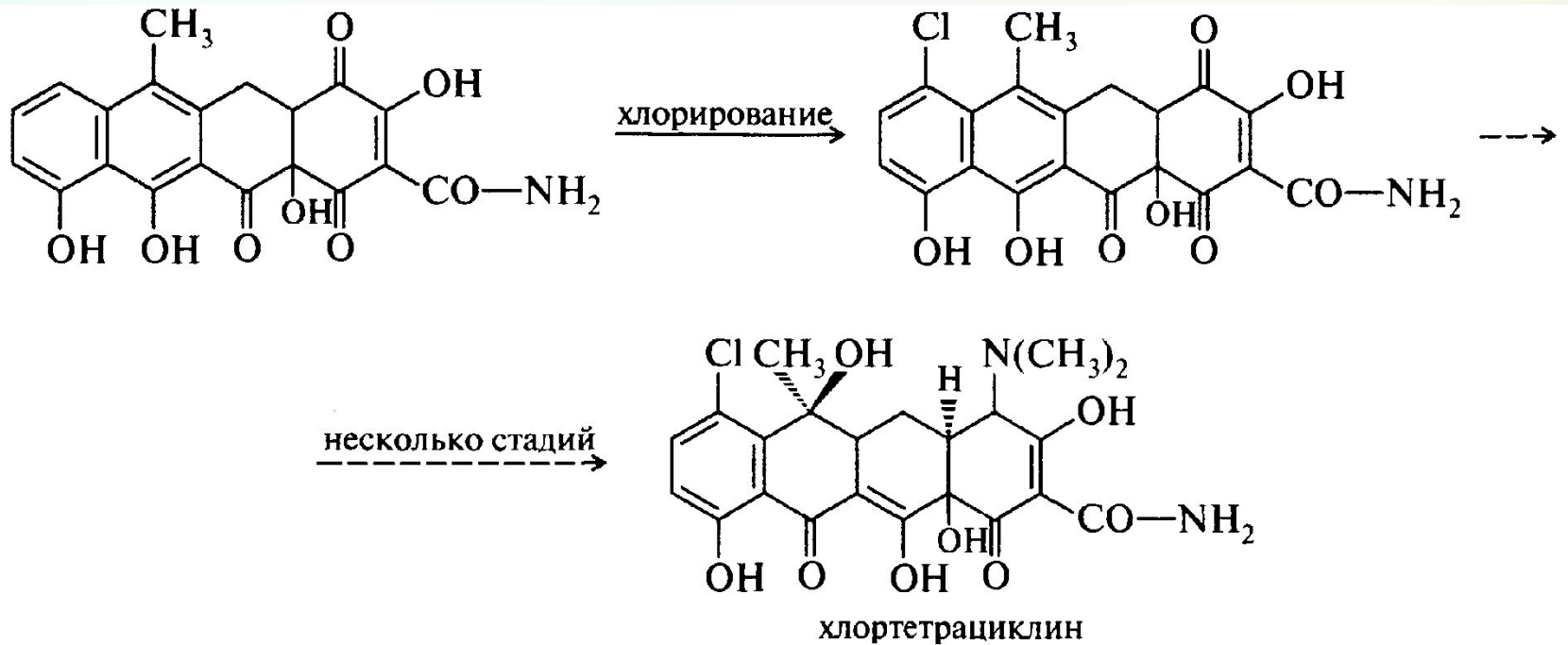
Соединения с конденсированными бензольными ядрами



Биосинтез антибиотика тетрациклина



нафтацен (тетрацен)



6.3.3. Электрофильное замещение в ароматических гетероциклических соединениях

π -избыточные

системы

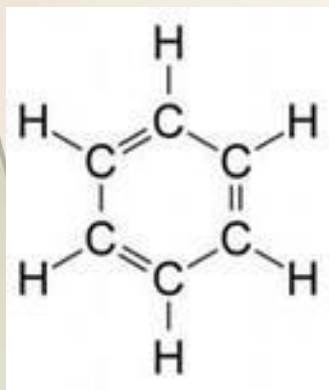
Значения энергии ароматизации

Бензол 150 кДж/моль

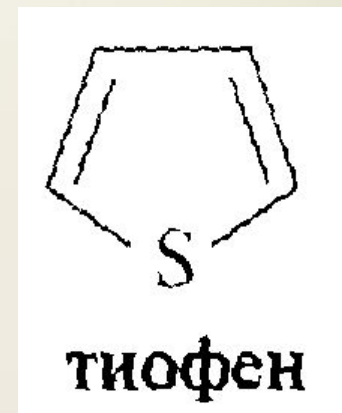
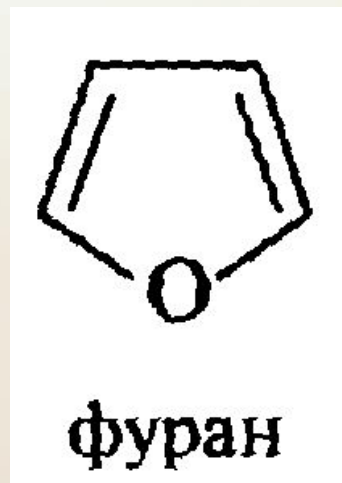
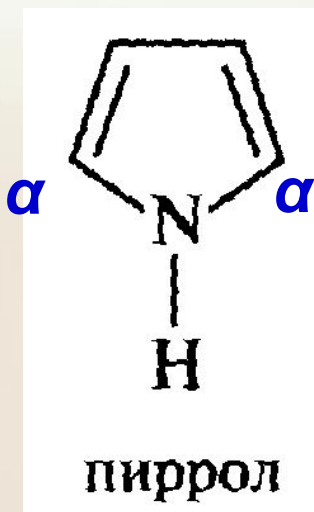
Пиррол 110 кДж/моль

Тиофен 120 кДж/моль

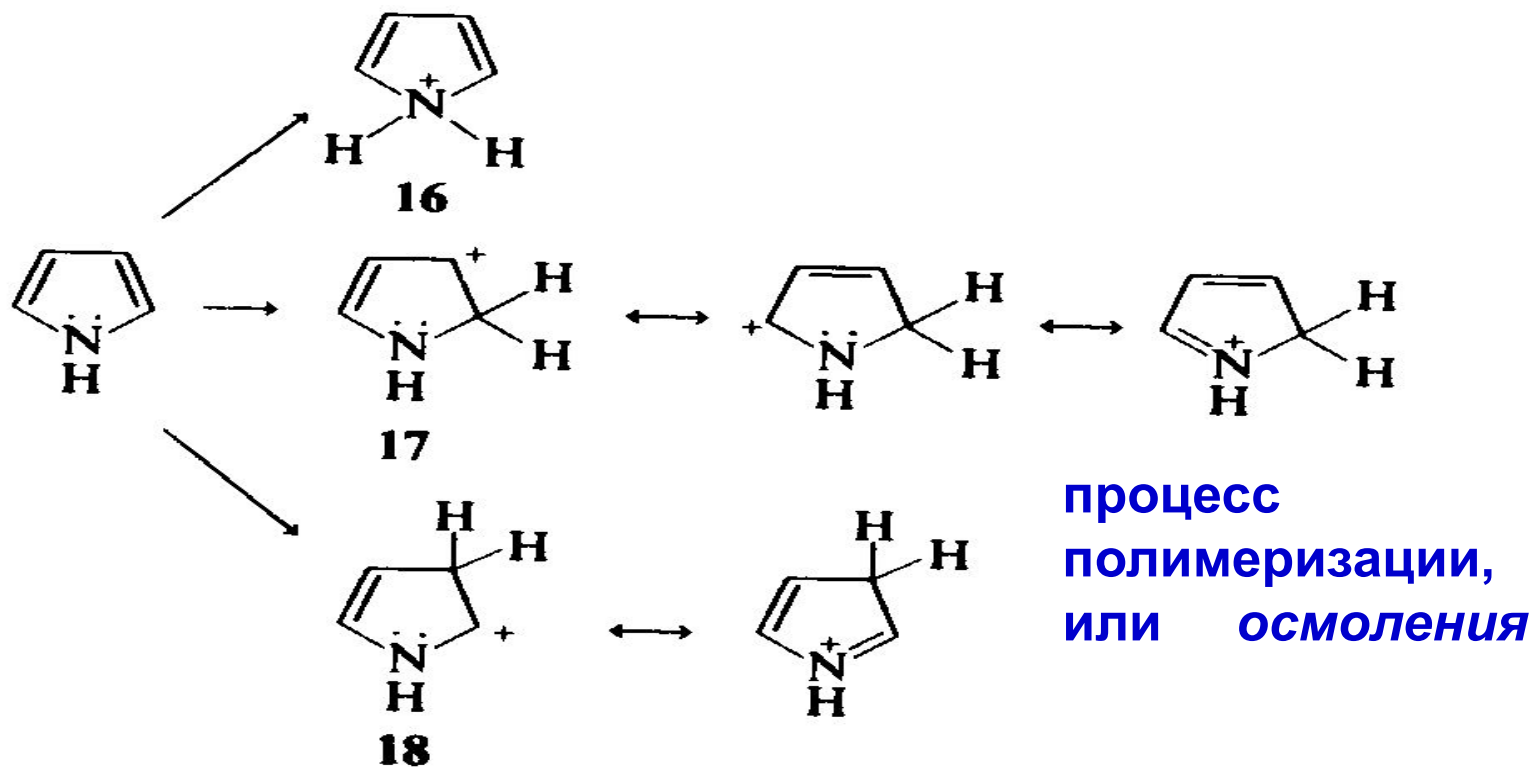
Фуран 80 кДж/моль



Бензол

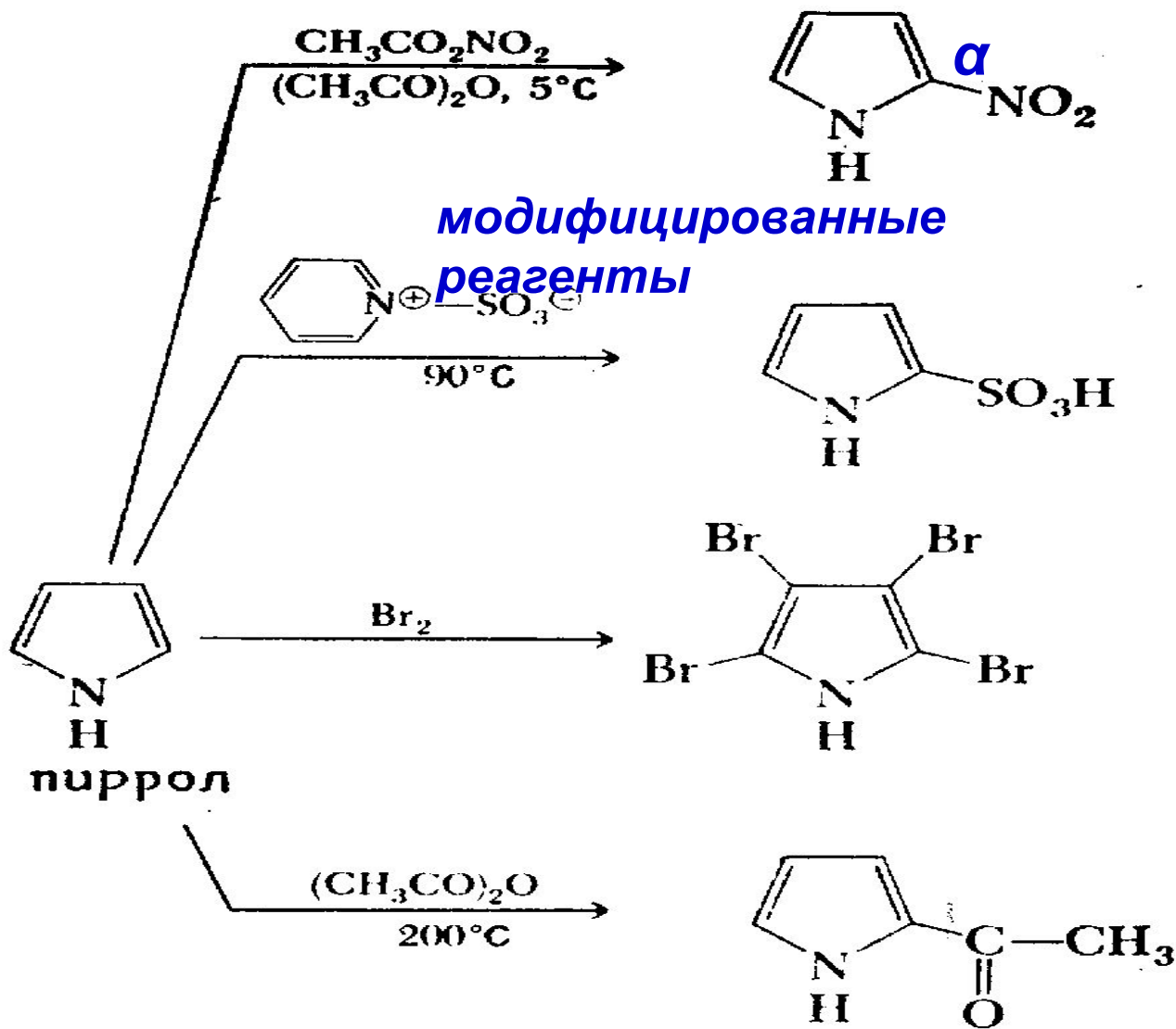


Ацидофобность – нестабильность в сильноокислой среде (пиррол и фуран).

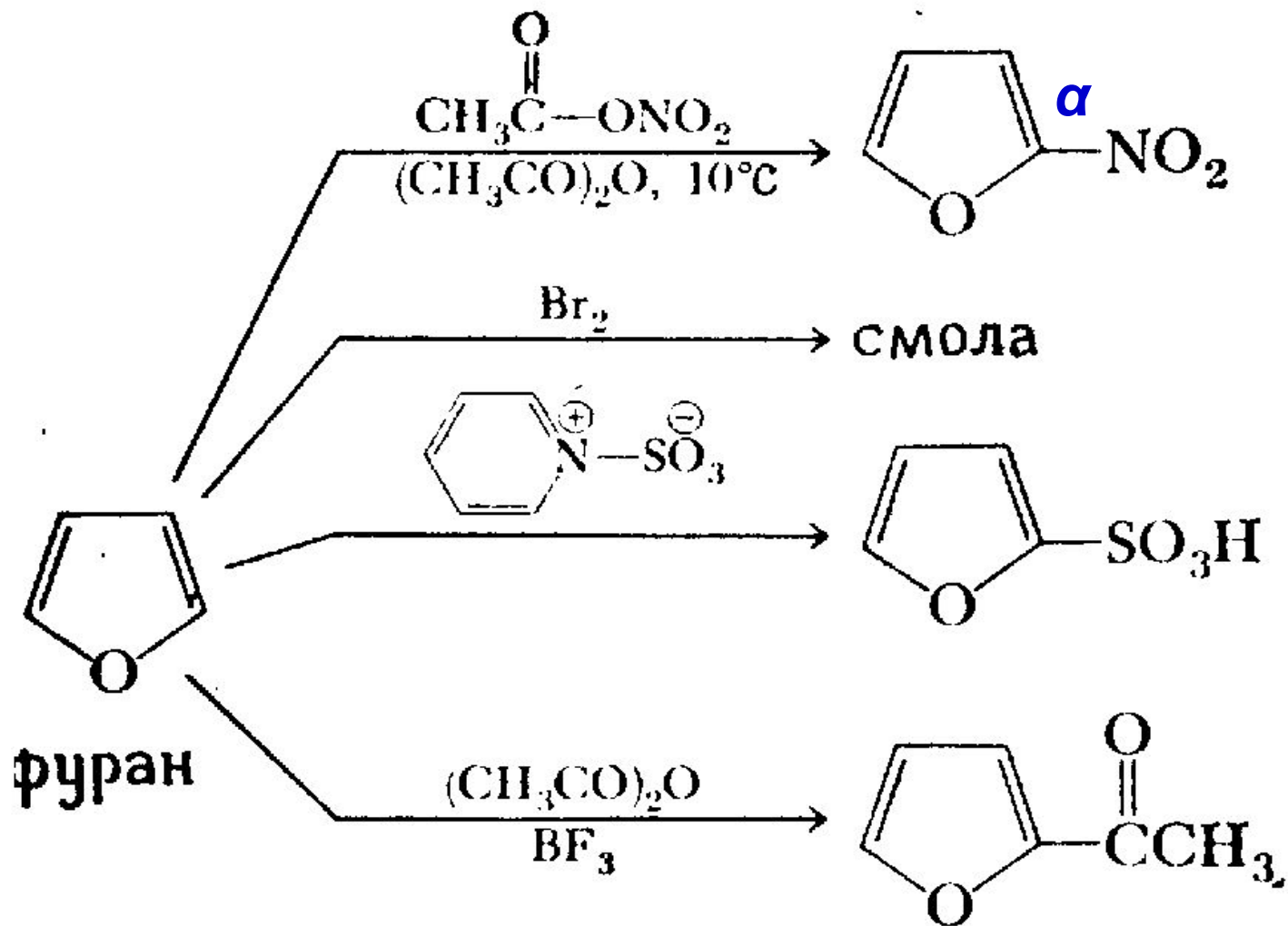


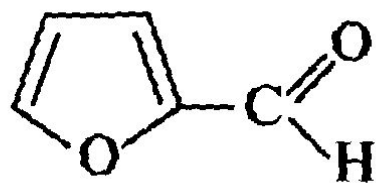
Интермедиаы, образующиеся при протонировании пиррола.

Реакции S_E для пиррола:

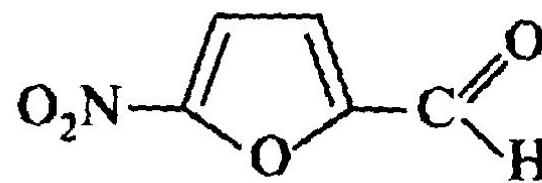
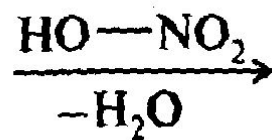


• Реакции S_E для фурана:





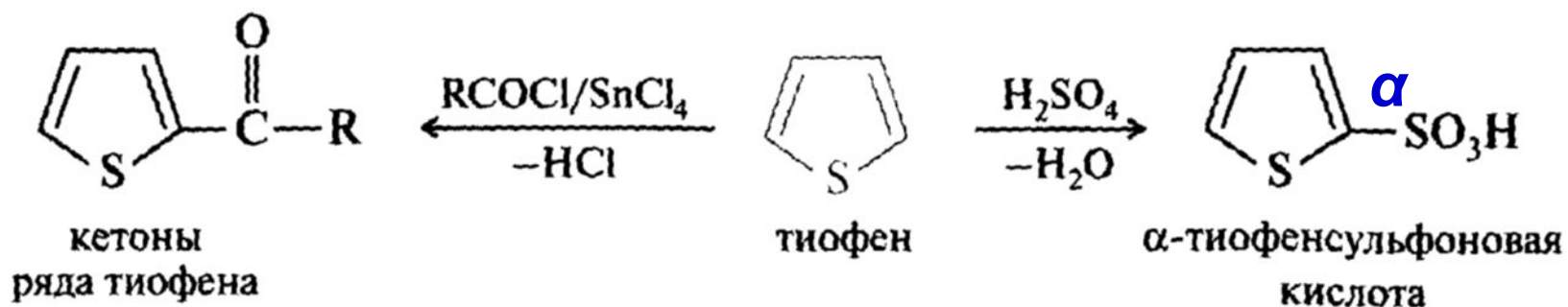
фурфурол
(фуран-2-карбальдегид)



5-нитрофурфурол

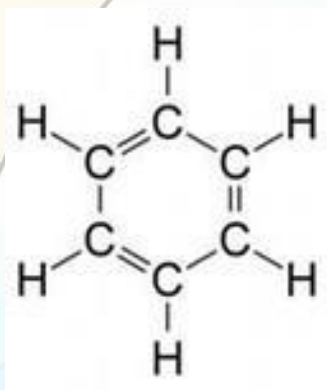
исходное соединение для синтеза бактерицидных средств.

Реакции S_E для тиофена:

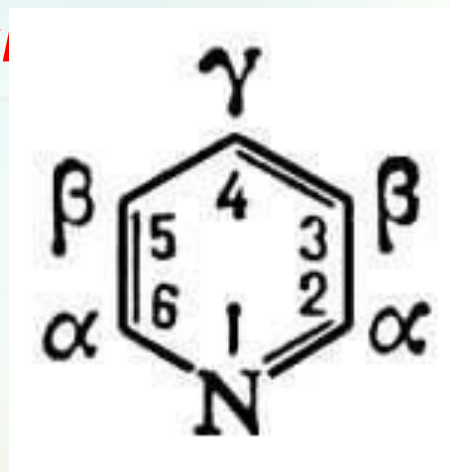


Пиридин

***π-недостаточная
система***

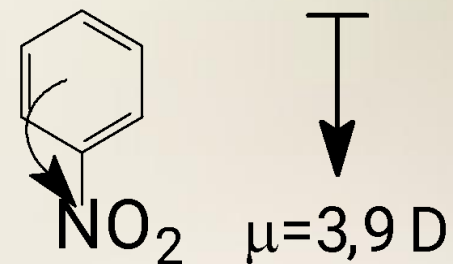
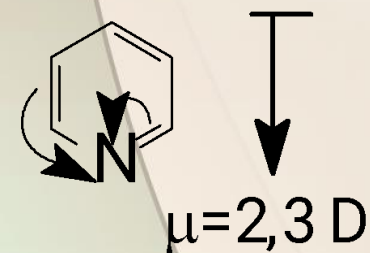


Бензол

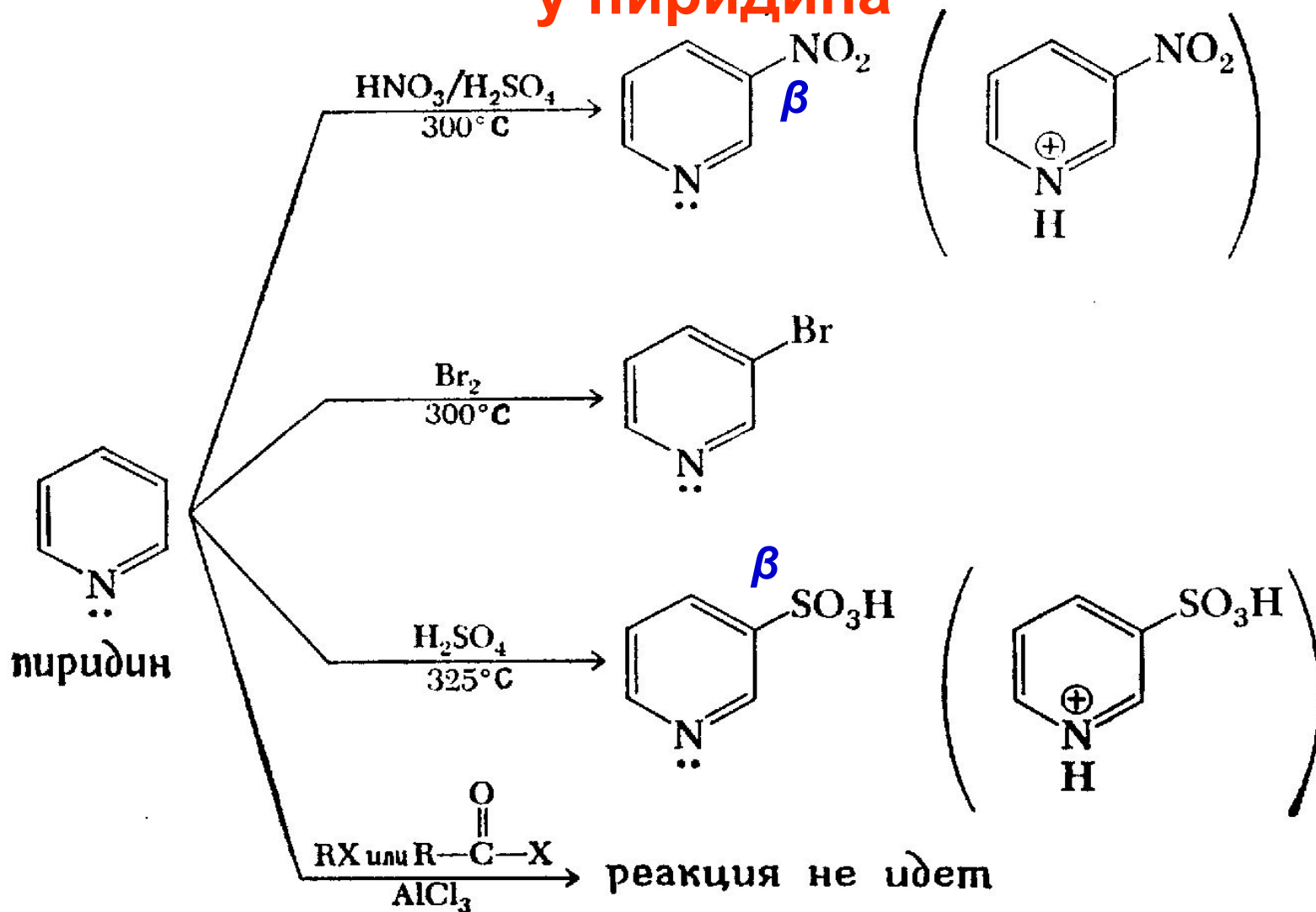


($pK_a \approx 5$).

Смещение электронного облака приводит к появлению дипольного момента, сравнимого с дипольным моментом нитробензола.

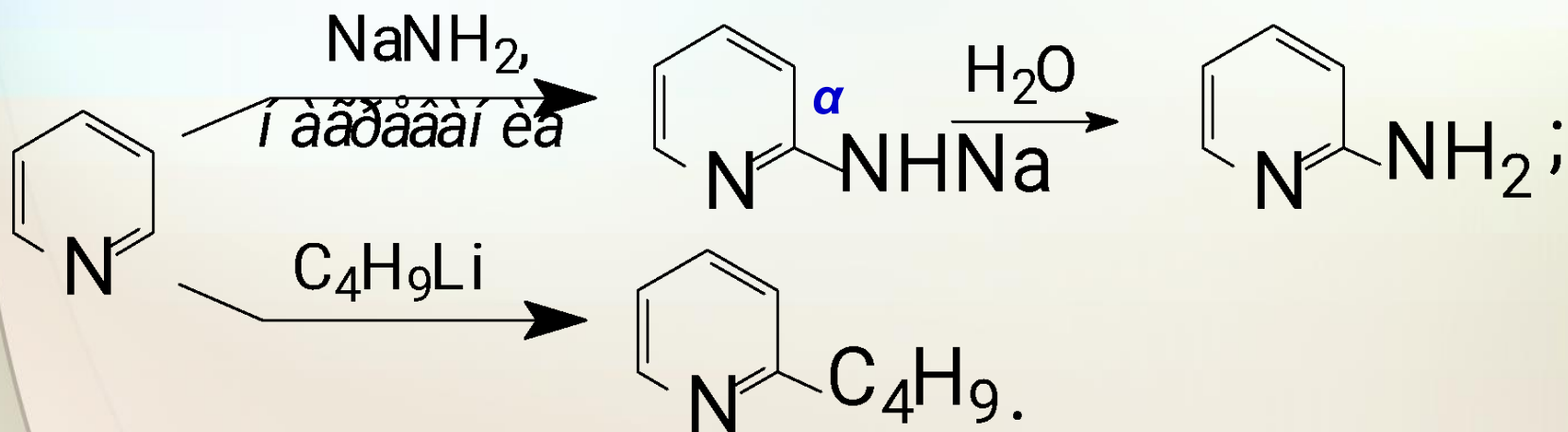


Реакции электрофильного замещения S_E у пиридина



Реакции нуклеофильного замещения, S_N у пиридина

Реакция Чичибабина



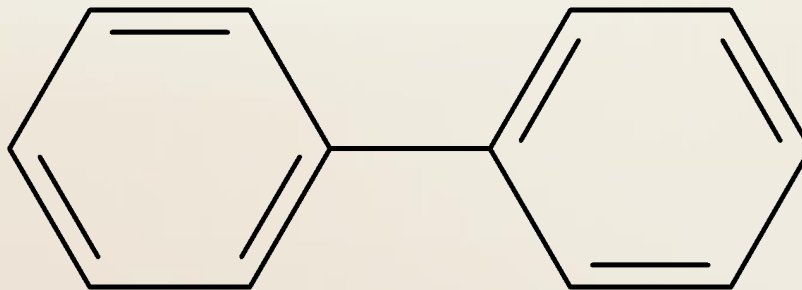
**Спасибо
за
Ваше внимание!**

Арены

Многоядерные ароматические соединения

Ароматические соединения, содержащие в своих молекулах несколько бензольных ядер, называют **многоядерными**.

Соединения с неконденсированными бензольными ядрами

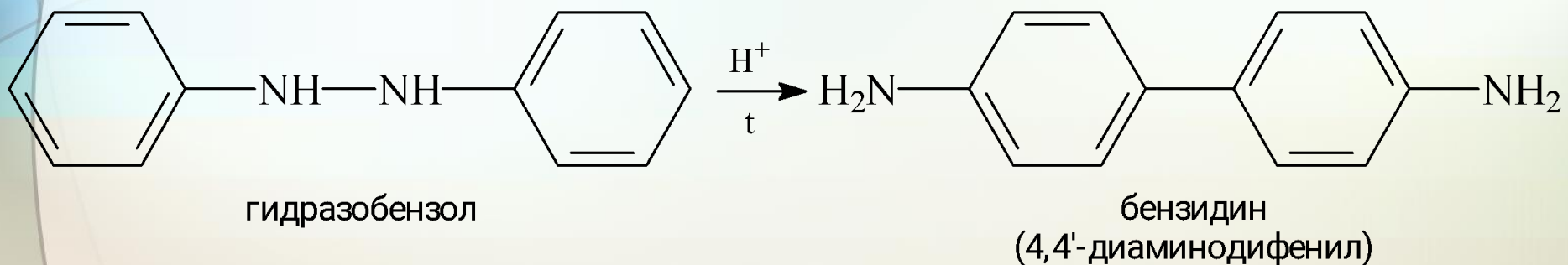


дифенил

Арены

Многоядерные ароматические соединения

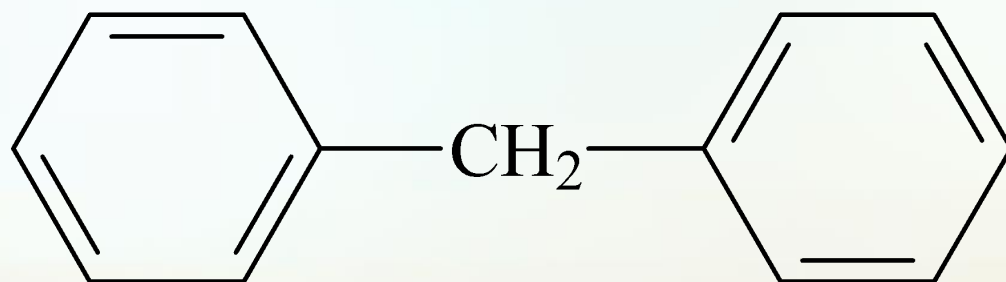
Соединения с неконденсированными бензольными ядрами



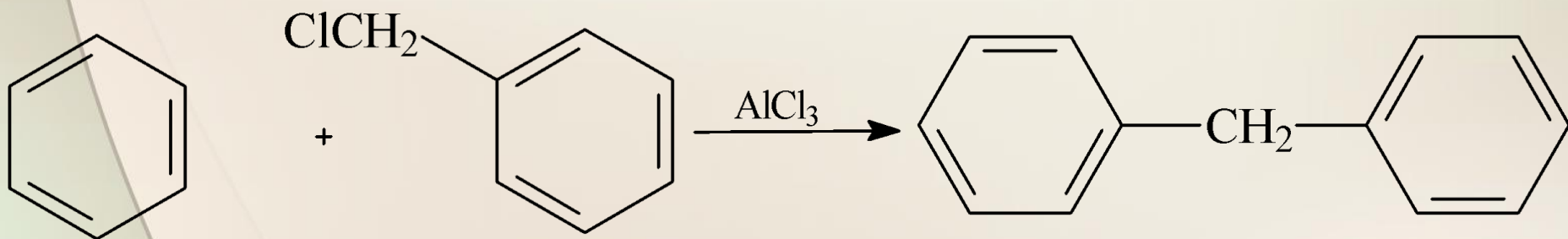
Арены

Многоядерные ароматические соединения

Соединения с неконденсированными бензольными ядрами



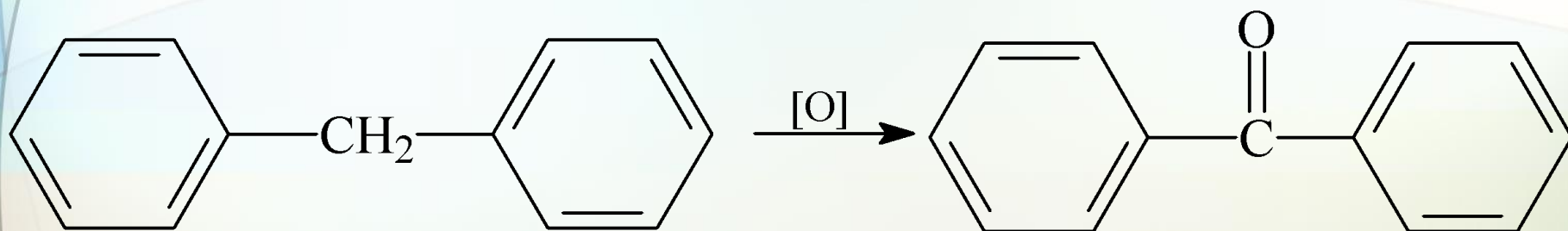
дифенилметан



Арены

Многоядерные ароматические соединения

Соединения с неконденсированными бензольными ядрами

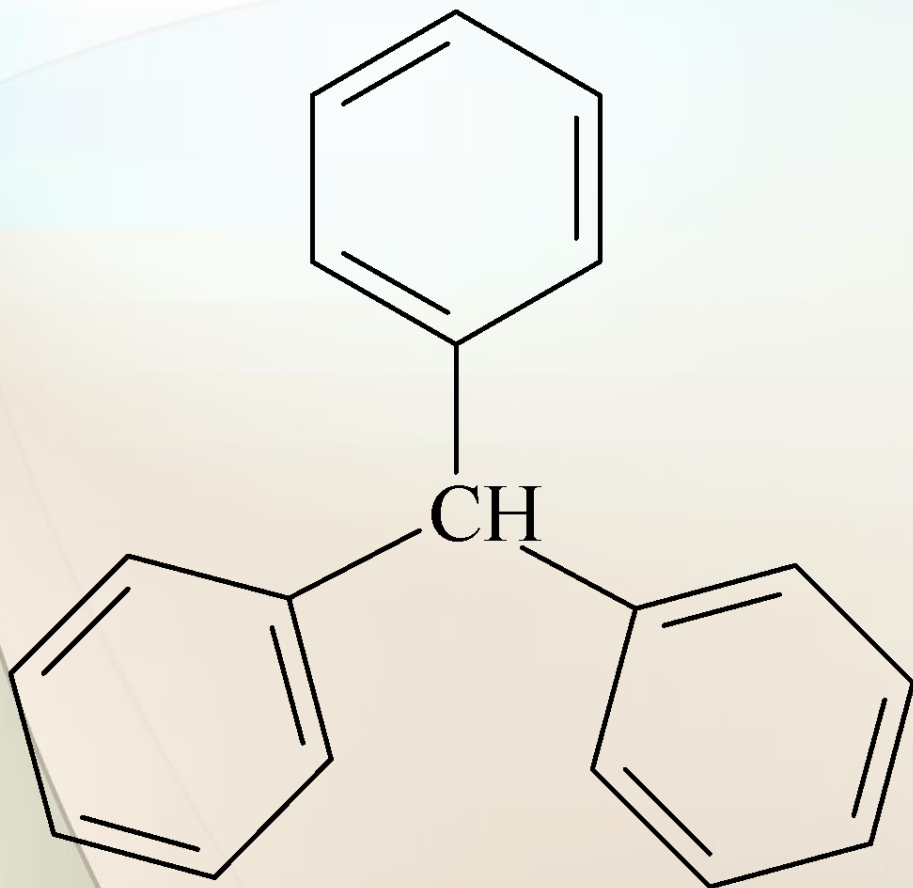


бензофенон

Арены

Многоядерные ароматические соединения

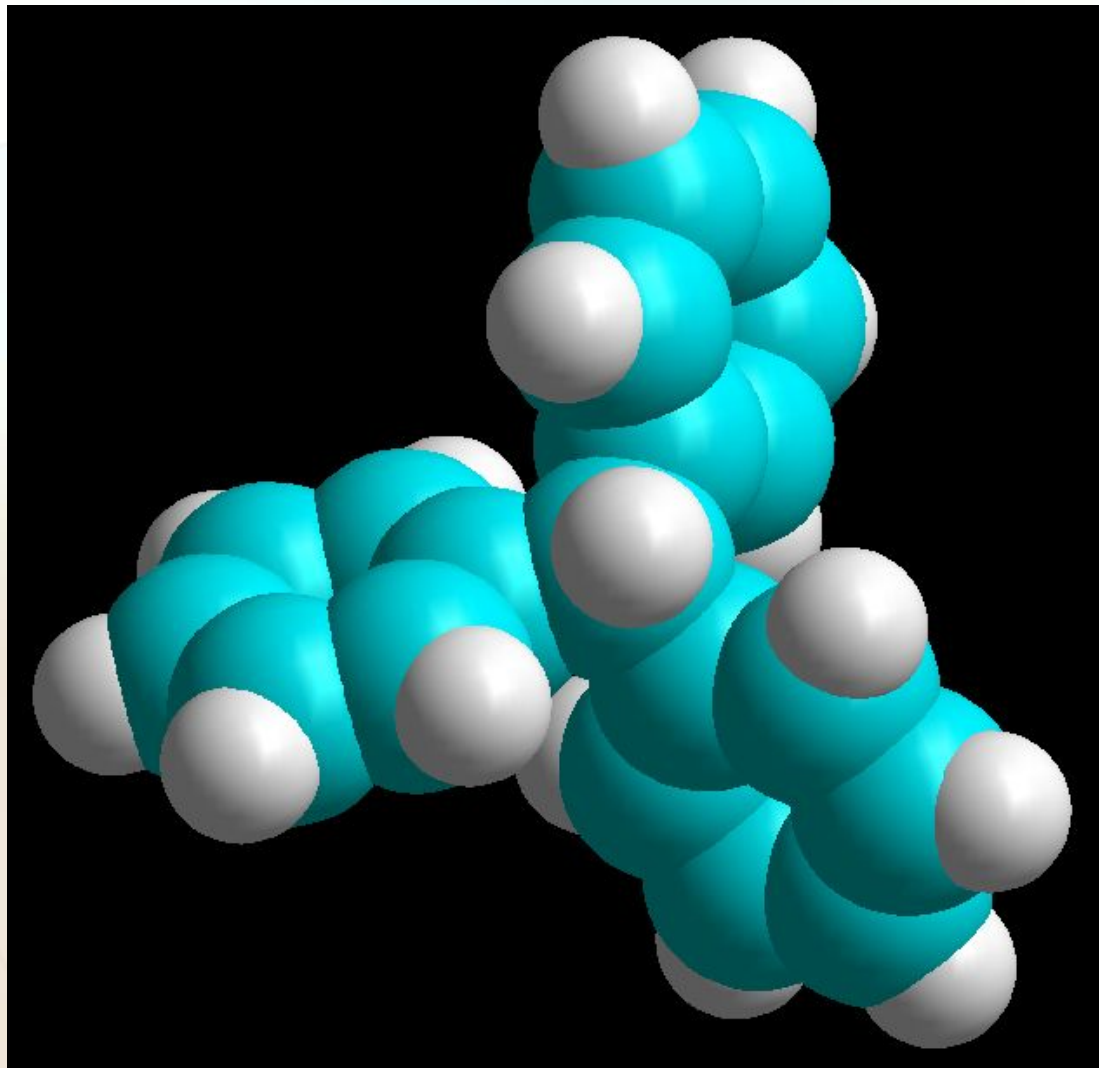
Соединения с неконденсированными бензольными ядрами



Трифенилметан

Арены

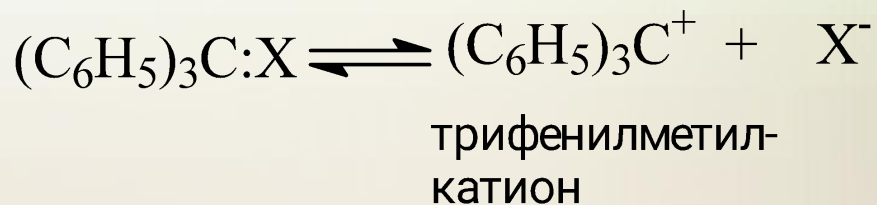
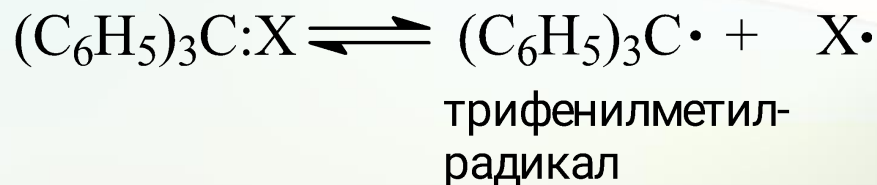
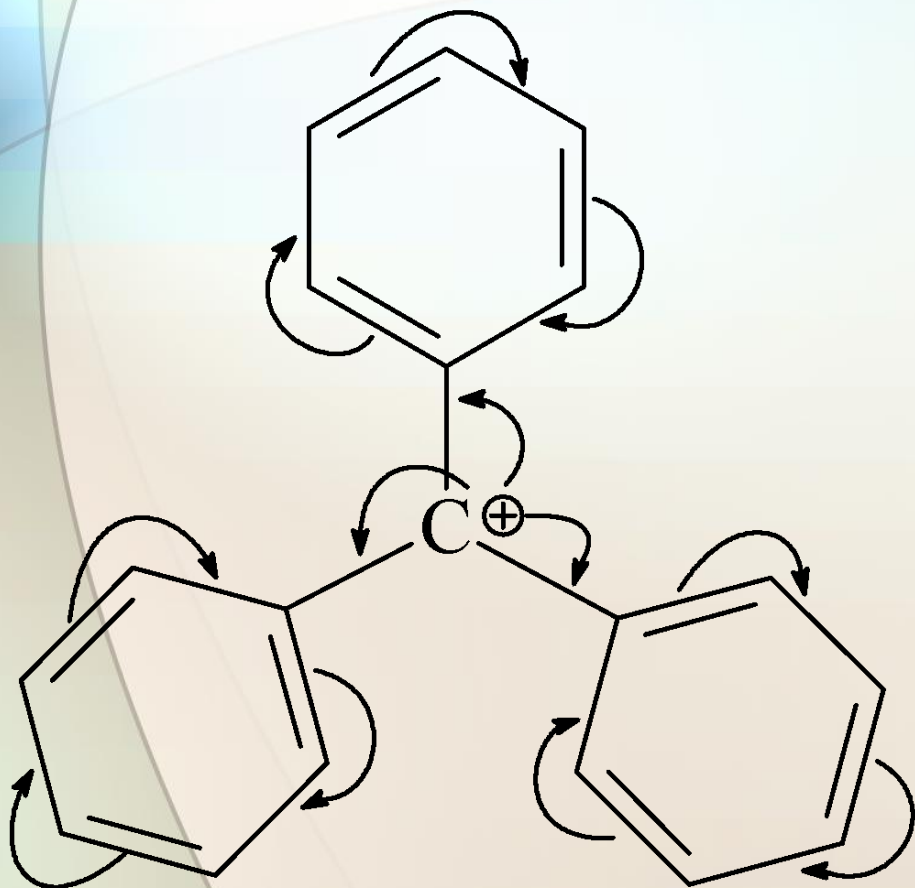
Многоядерные ароматические соединения



Арены

Многоядерные ароматические соединения

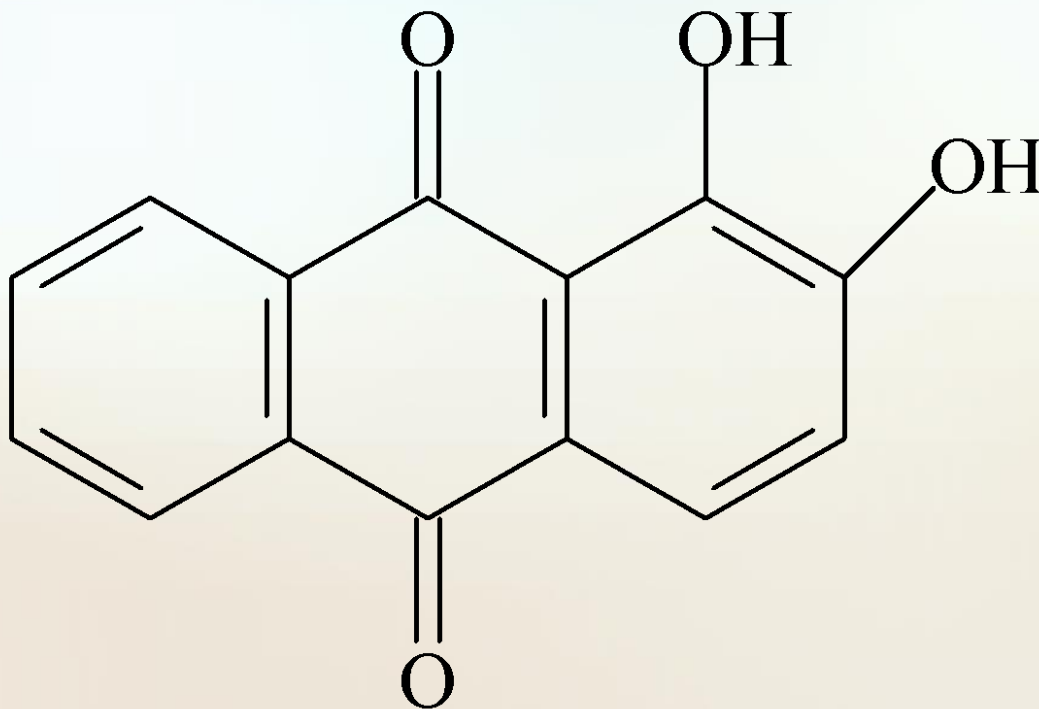
Соединения с неконденсированными бензольными ядрами



Арены

Многоядерные ароматические соединения

Соединения с конденсированными бензольными ядрами



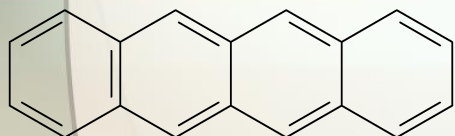
ализарин

Арены

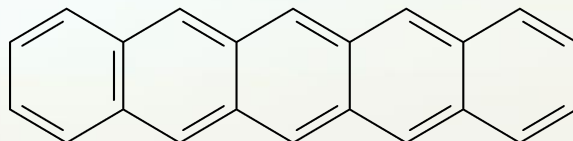
Многоядерные ароматические соединения

Соединения с конденсированными бензольными ядрами

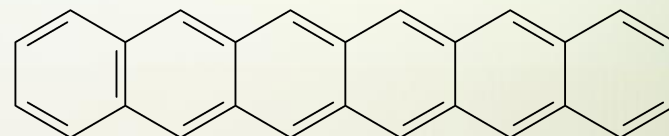
а) Линейно конденсированные циклы:



тетрацен



пентацен



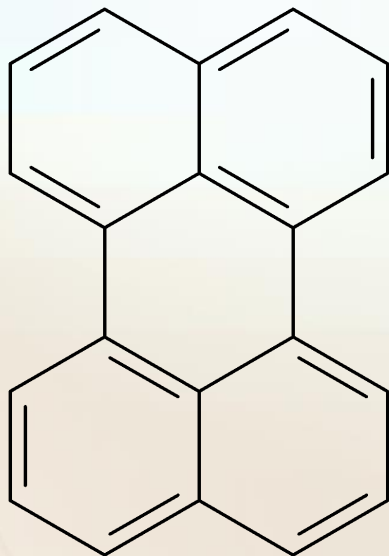
гексацен

Арены

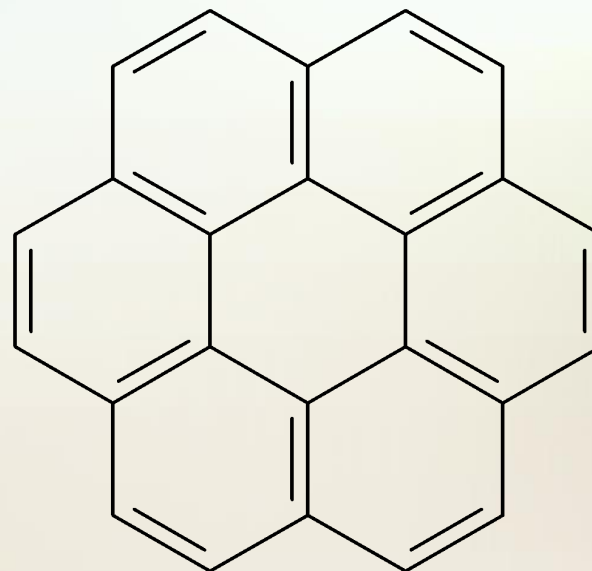
Многоядерные ароматические соединения

Соединения с конденсированными бензольными ядрами

а) Ангулярно конденсированные циклы:



перилен



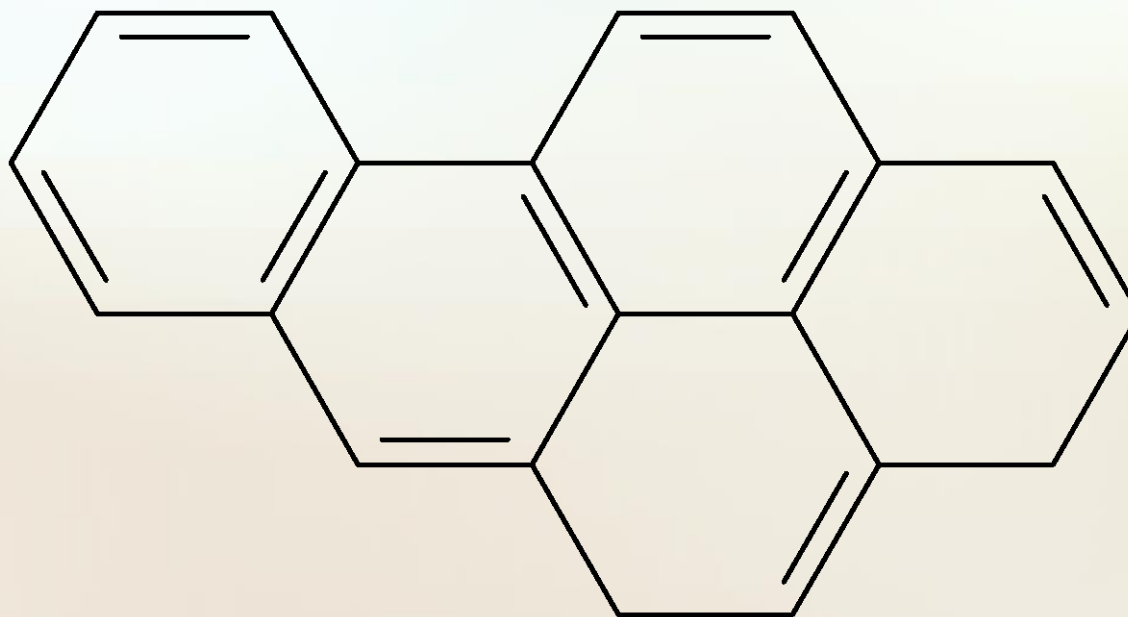
коронен

Арены

Многоядерные ароматические соединения

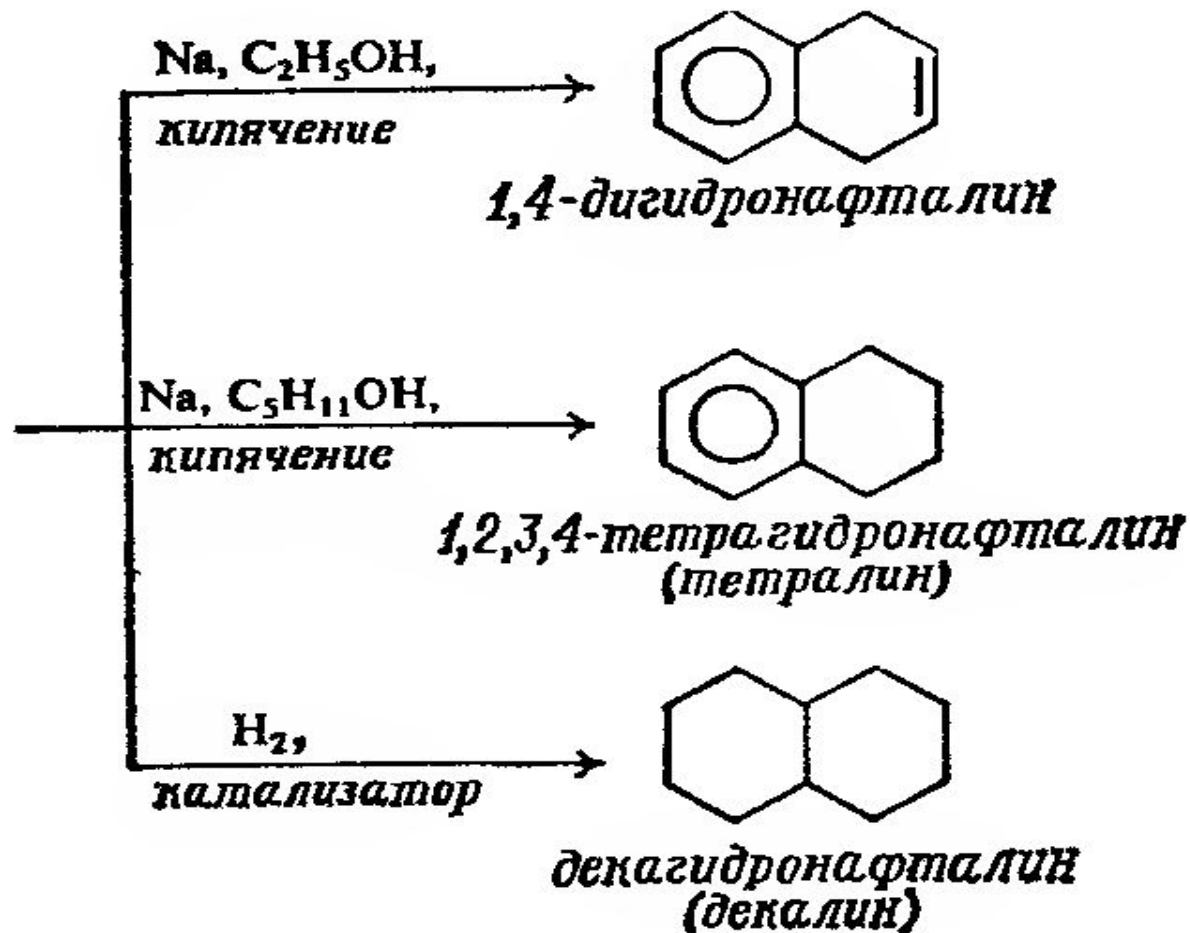
Соединения с конденсированными бензольными ядрами

а) Ангулярно конденсированные циклы:



1,2-бензпирен

Восстановление



Ацилирование нафталина по Фриделю-Крафтсу

