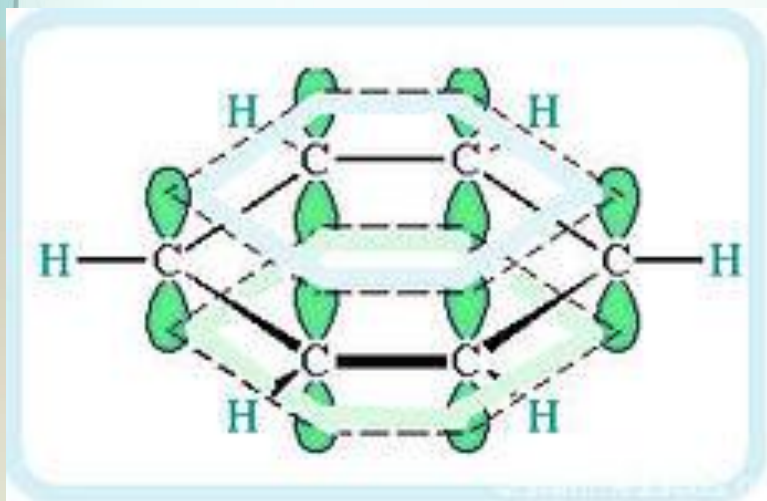
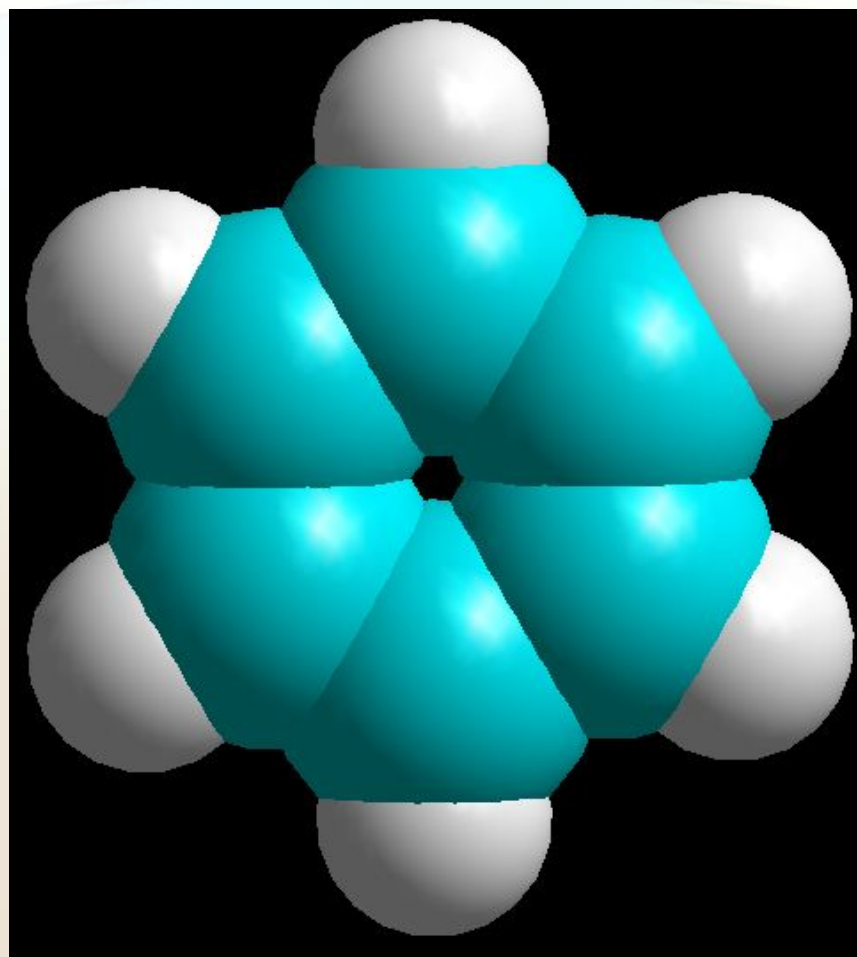


# №6. Электрофильное замещение в ароматических соединениях.

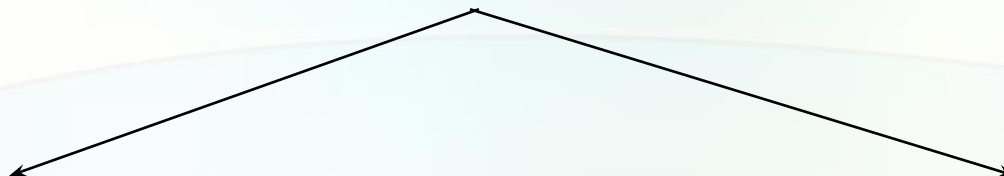


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРЕНОВ (Ar).



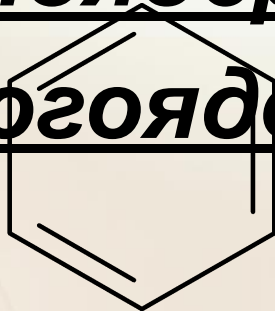
# Ароматические углеводороды

(арены)

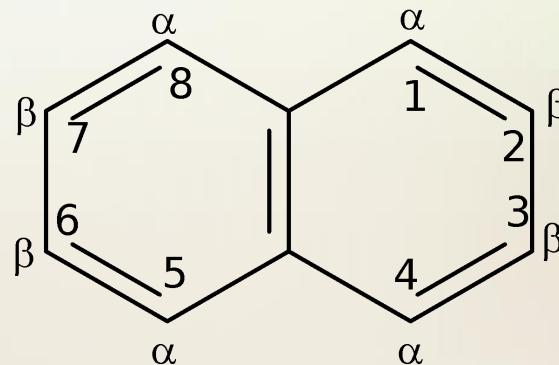


одноядерные

многоядерные



бензо  
л



нафтали  
н

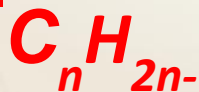
# Ароматические углеводороды

карбоциклические

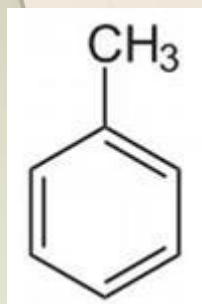
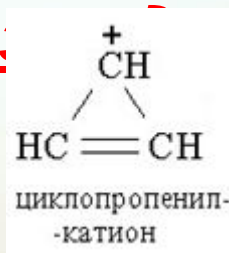
гетероциклические

бензоидн

ые

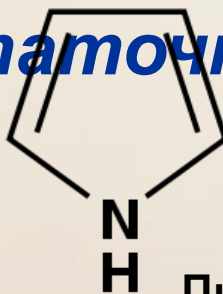


небен. ые



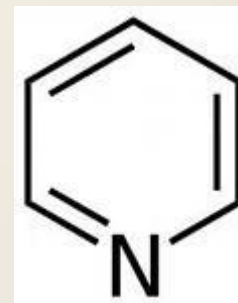
толуол

π-избыточные  
недостаточные



Пиррол

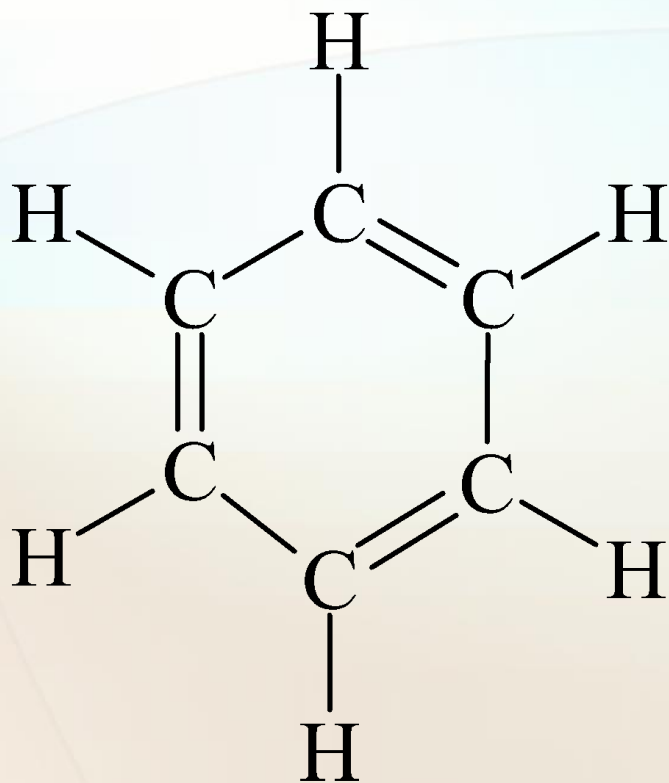
π-



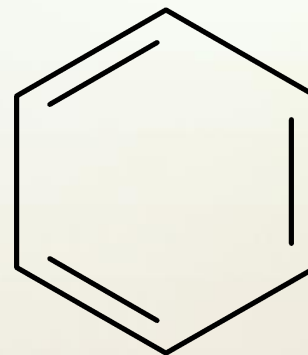
Пиридин

# Одноядерные арены

## Строение молекулы бензола



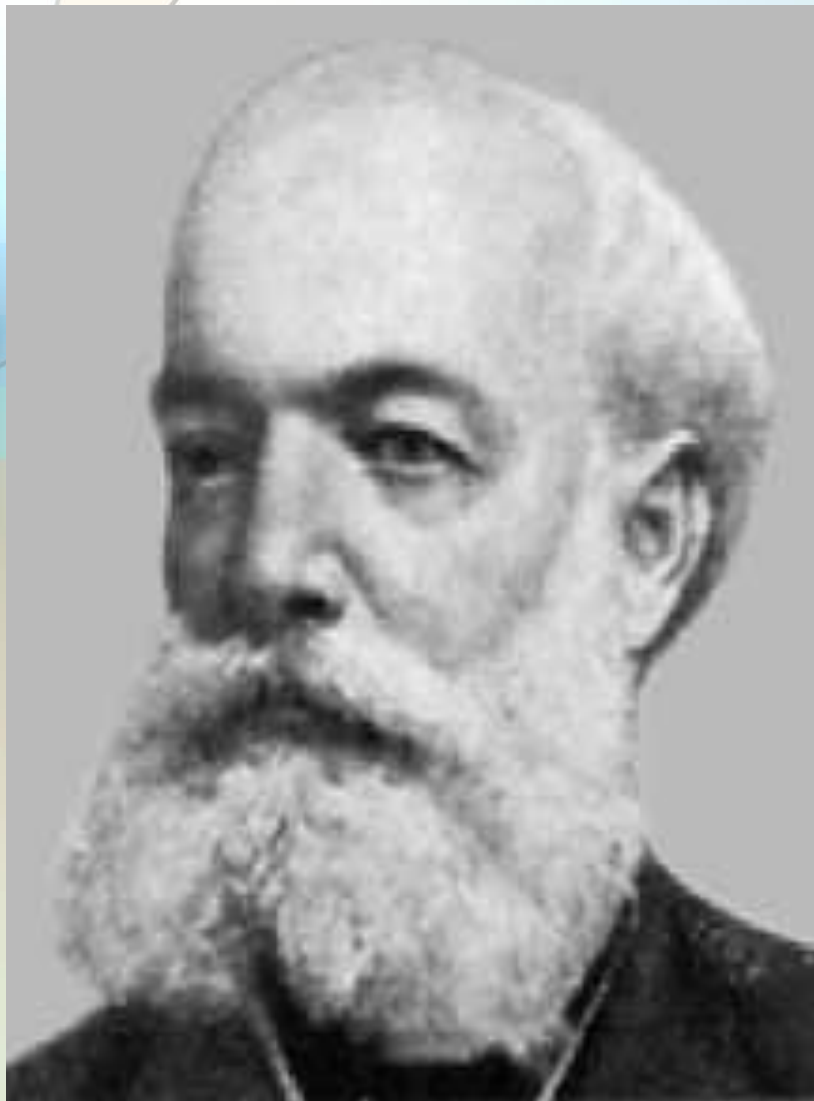
**А. Кекуле  
(1865)**



**Бензол (бензен)  $C_6H_6$**

# Арены

---



***немецкий  
химик-органик***

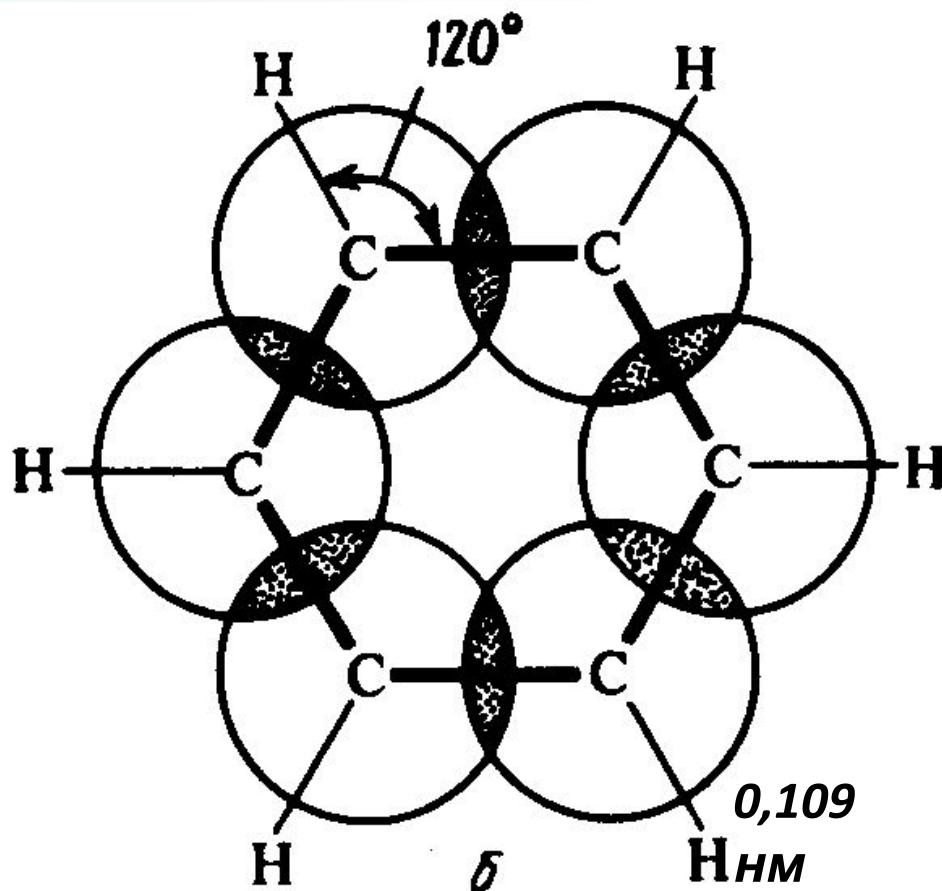
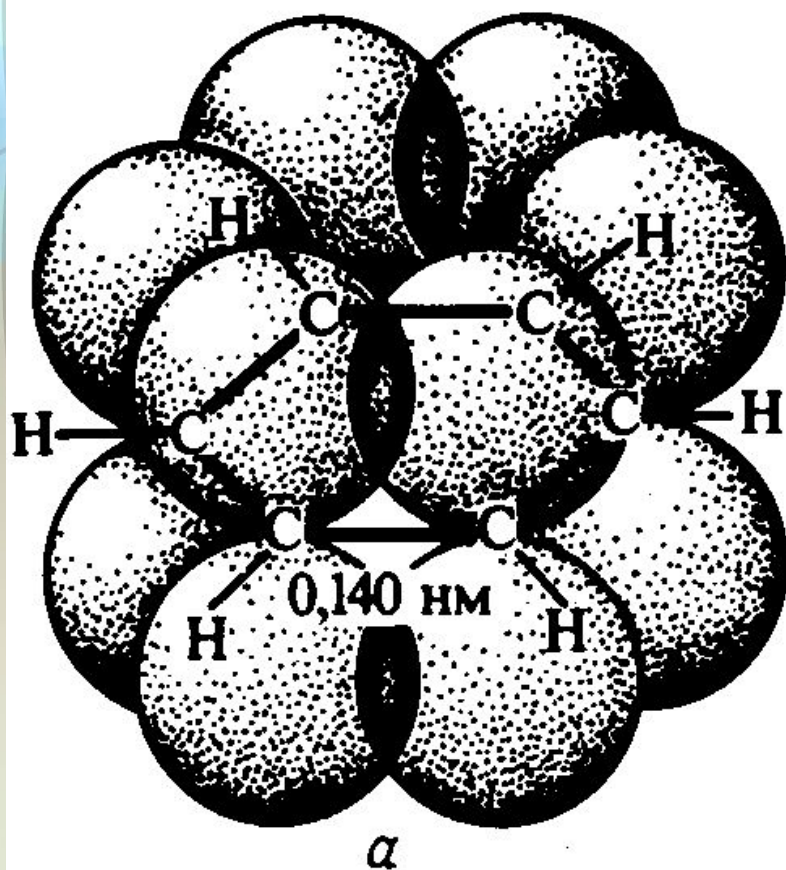
***иностраннный член-корреспондент  
Петербургской АН (1887)***

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

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

# Арены

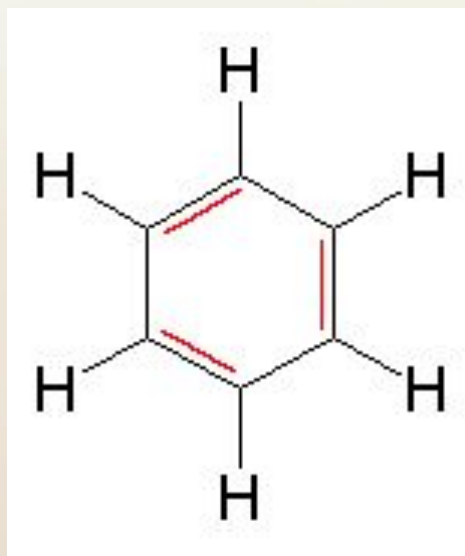
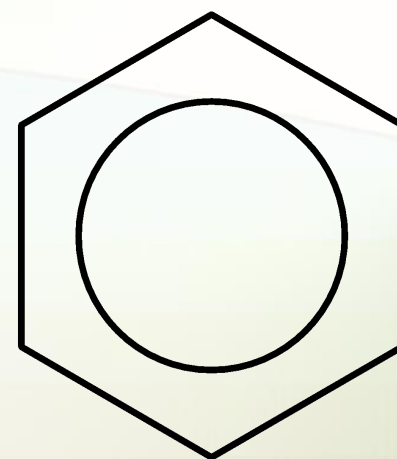
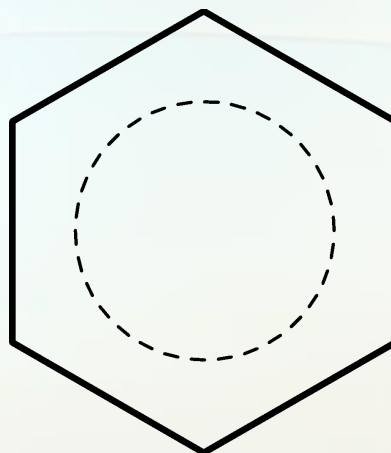
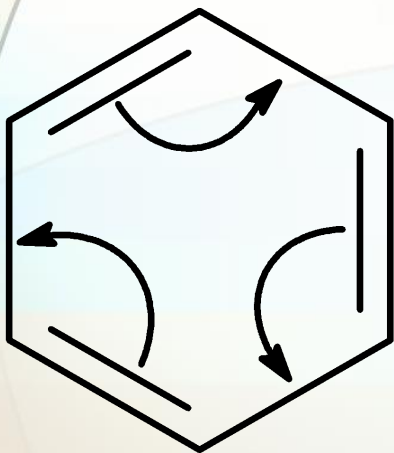
## Строение молекулы бензола





# Арены

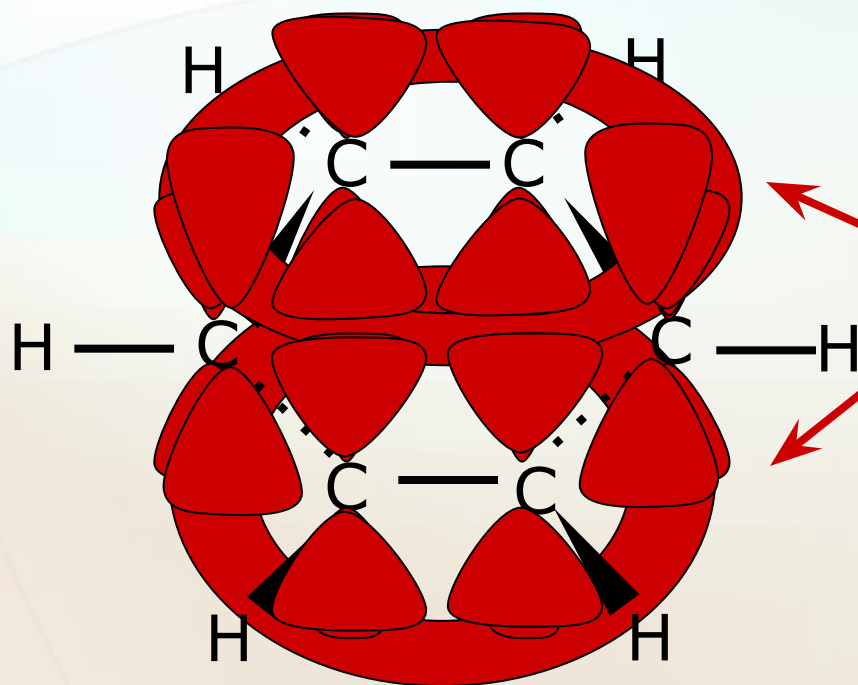
## Строение молекулы бензола





# Арены

## Строение молекулы бензола



**6 электронов в  
делокализованной  
 $\pi$  - СВЯЗИ**

# Арены

**«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола**

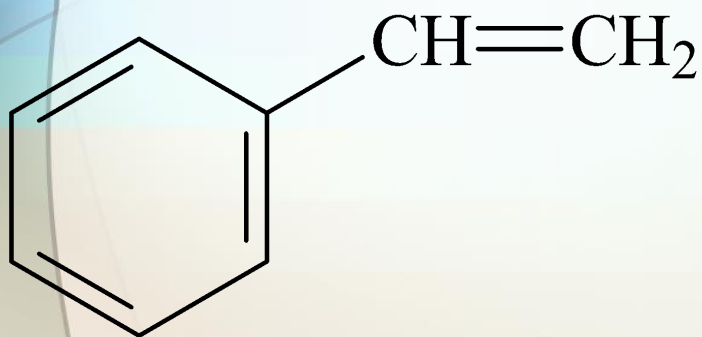


***Ароматичность -  
значительное уменьшение  
запаса внутренней энергии  
молекулы (иона, радикала),  
вызываемое  
делокализацией её  $\pi$ -  
электронов.***

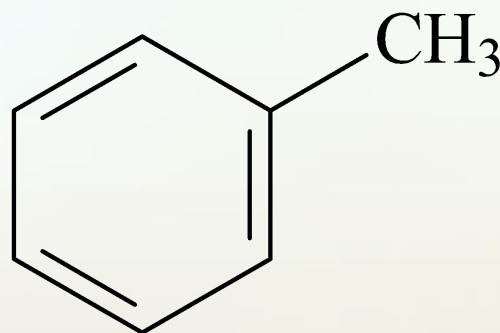
**Эрих Хюккель  
1896-1980**

# Арены

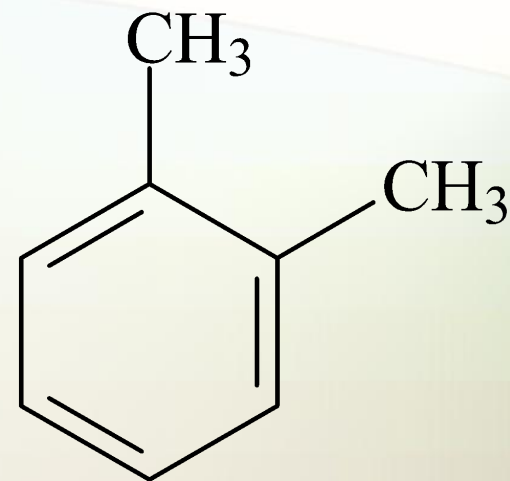
## Номенклатура и изомерия



**стирол**  
**(винилбензол)**



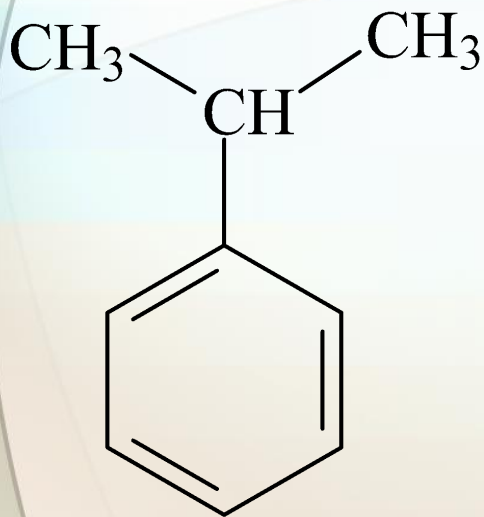
**толуол**  
**(метилбензол)**



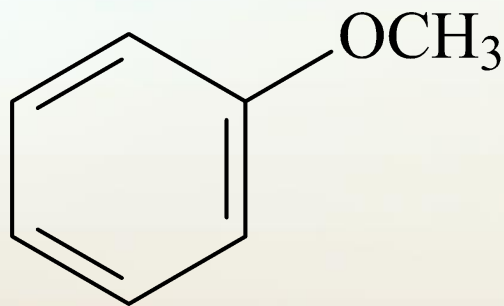
**о-ксилол**  
**(1,2-диметилбензол)**

# Арены

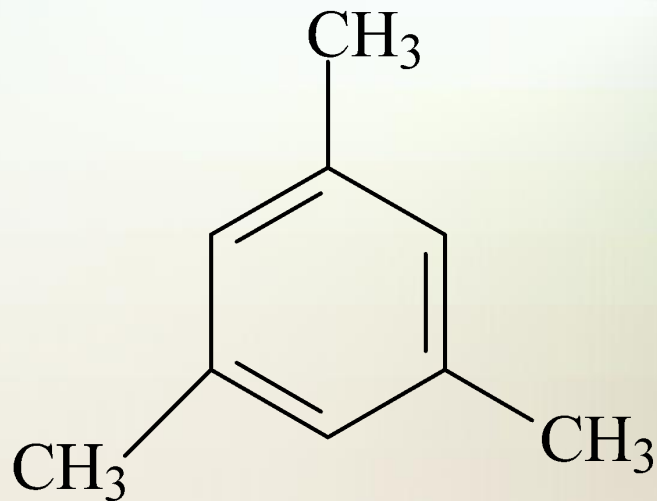
## Номенклатура и изомерия



**кумол**  
**(изопропилбензол)**



**анизол**  
**(метоксибензол)**



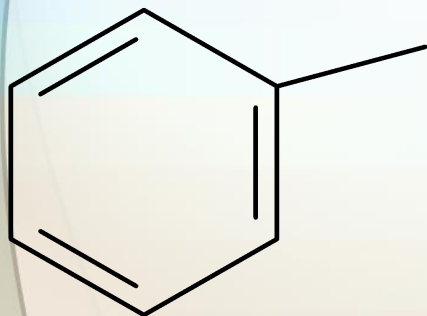
**мезителен**  
**(1,3,5-триметилбензол)**

# Арены

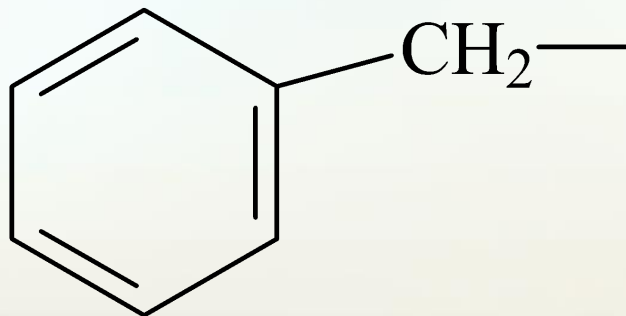
---

---

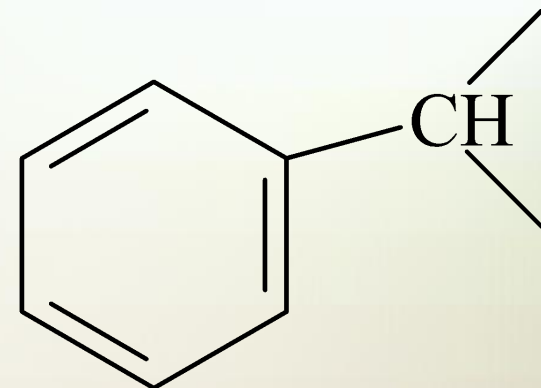
## Номенклатура и изомерия



**фенил**

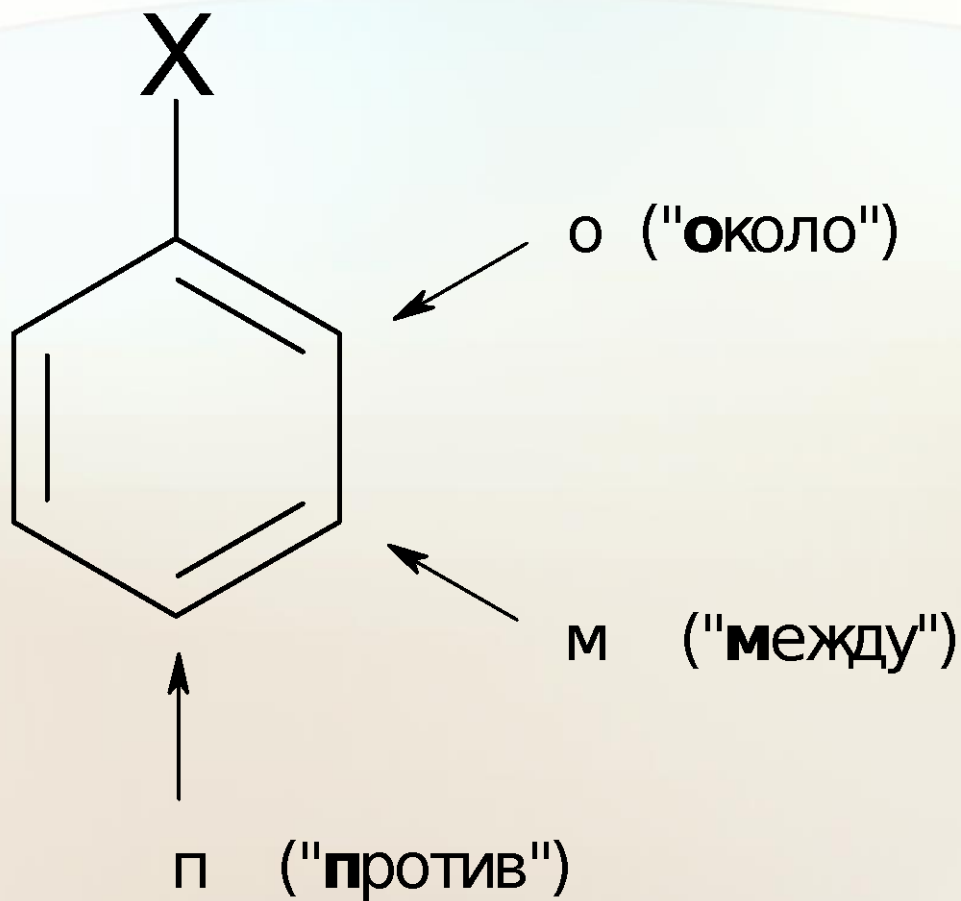


**бензил**

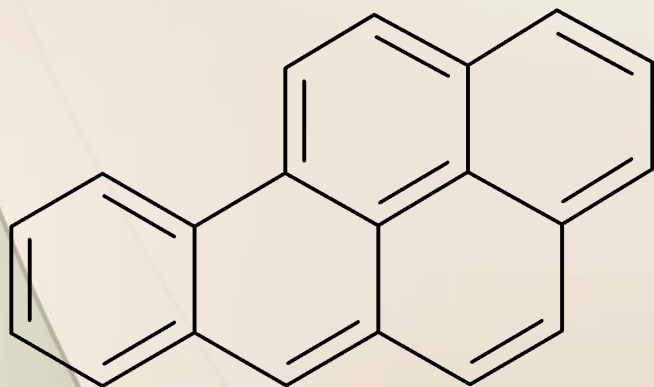


**бензилиден**

# Строение и номенклатура аренов



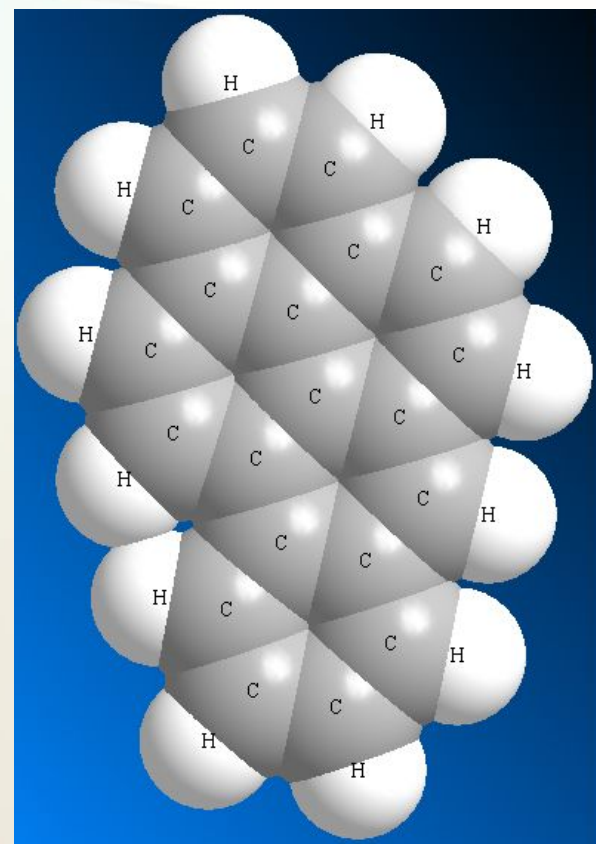
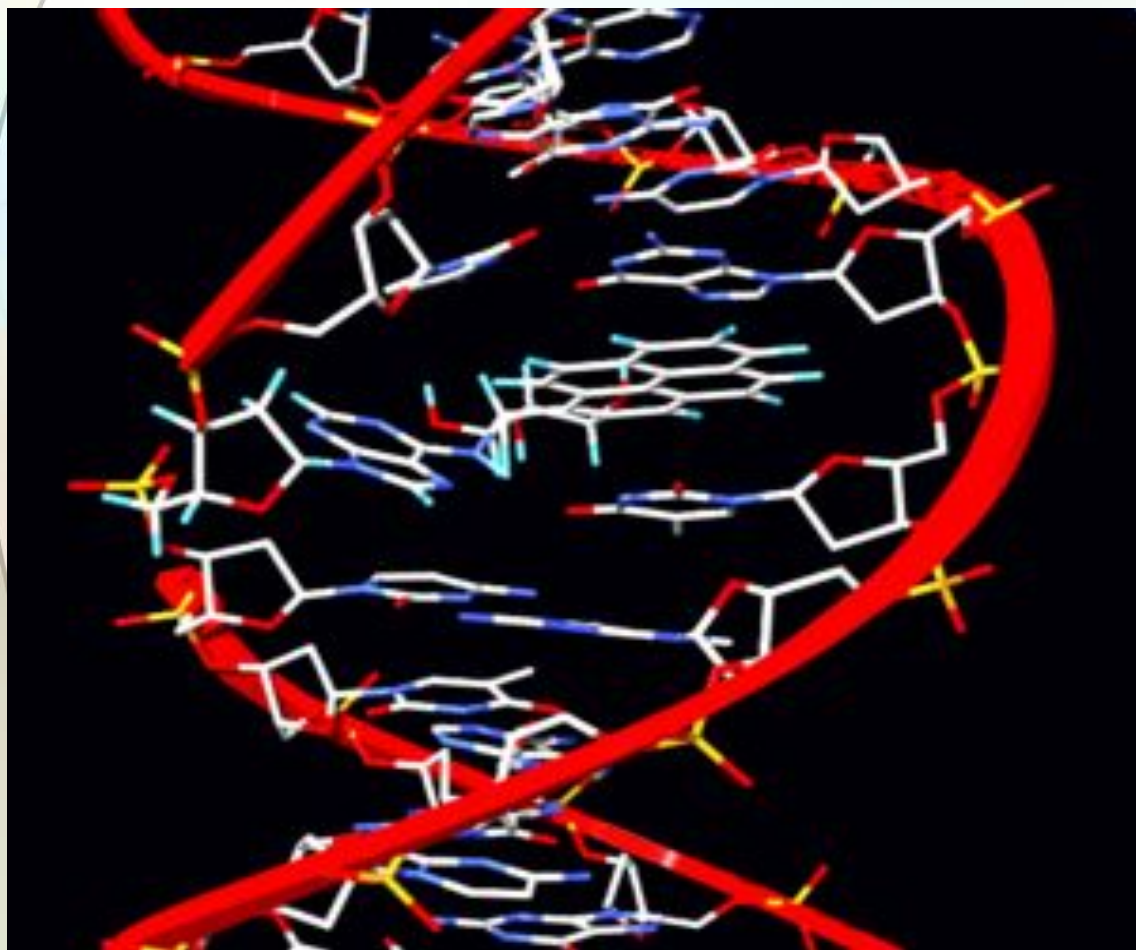
# Физические и биологические свойства аренов.



**Бензпирен - мощный канцероген!**

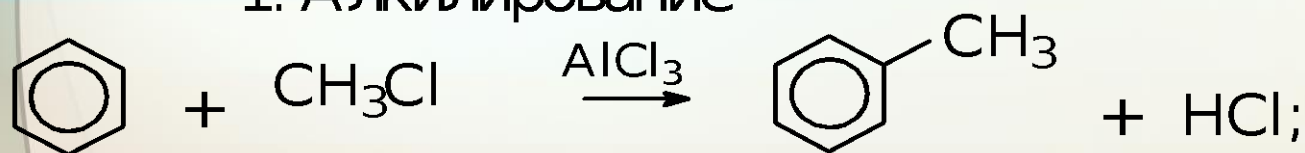


**Химическая связь бензпирена с нуклеотидами молекул ДНК может приводить к тяжёлым видам пороков и уродств у новорождённых.**

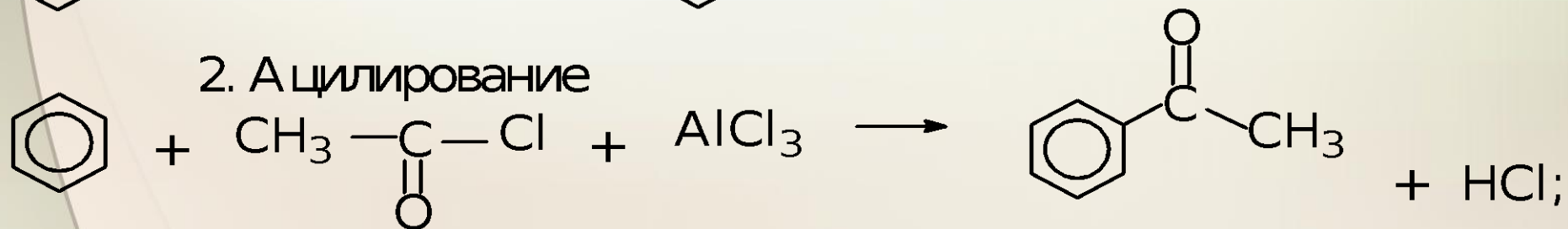


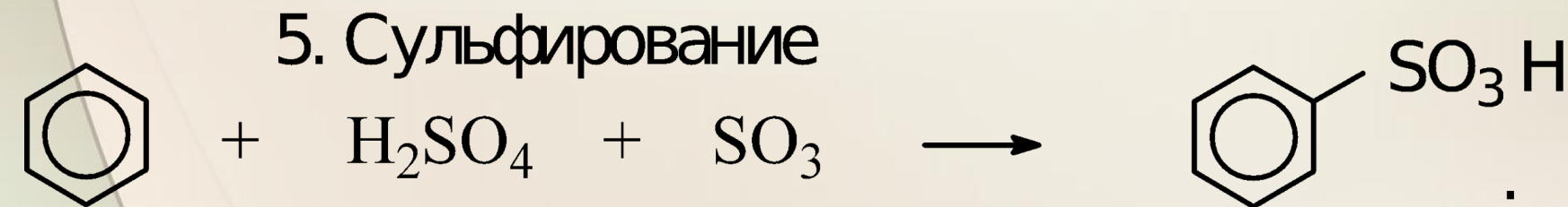
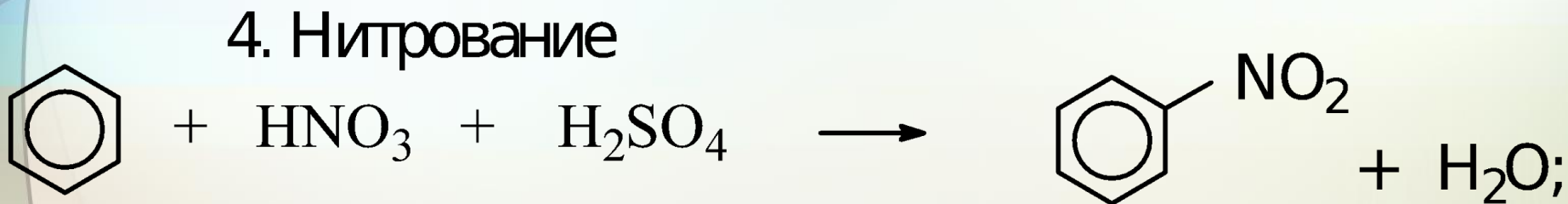
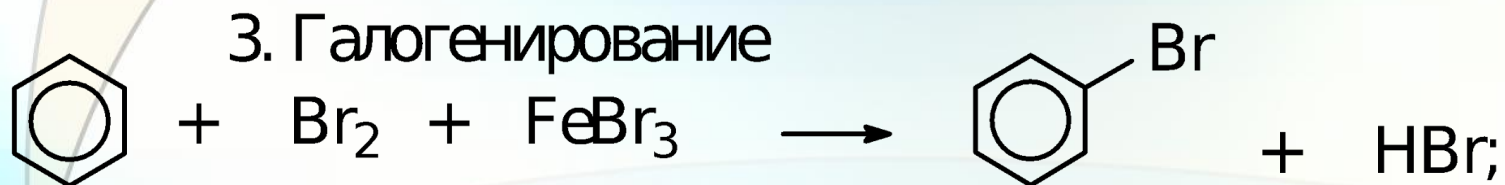
# Реакции электрофильного замещения, $S_E$

1. Алкилирование



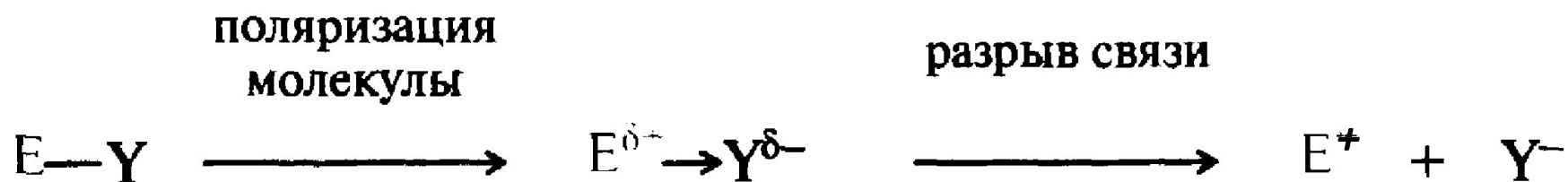
2. Ацилирование



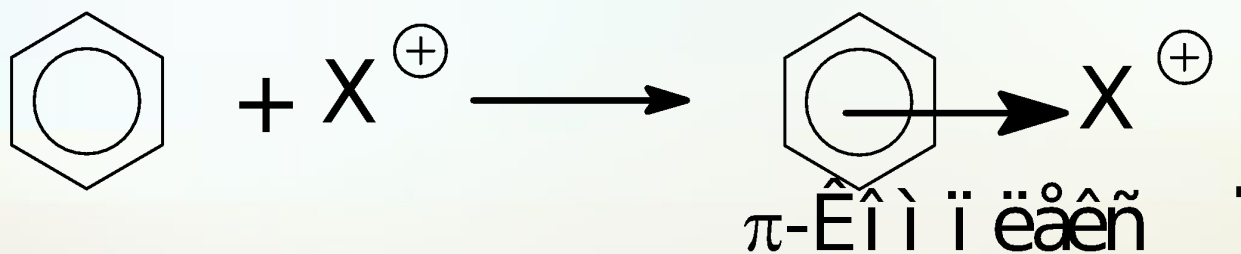


# Механизм реакций электрофильного замещения.

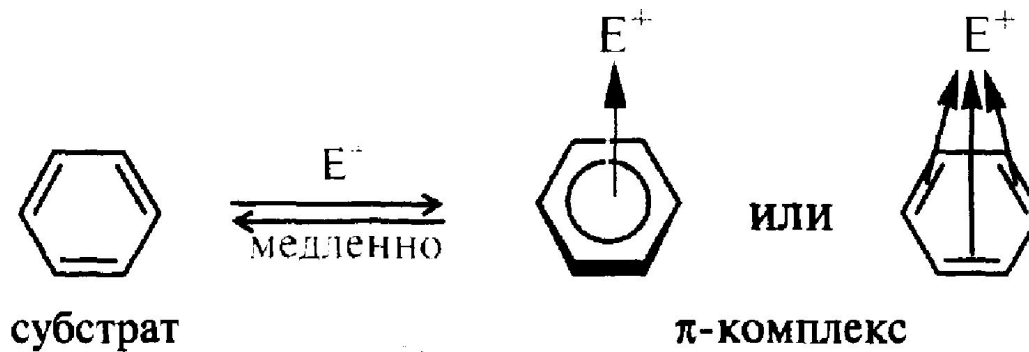
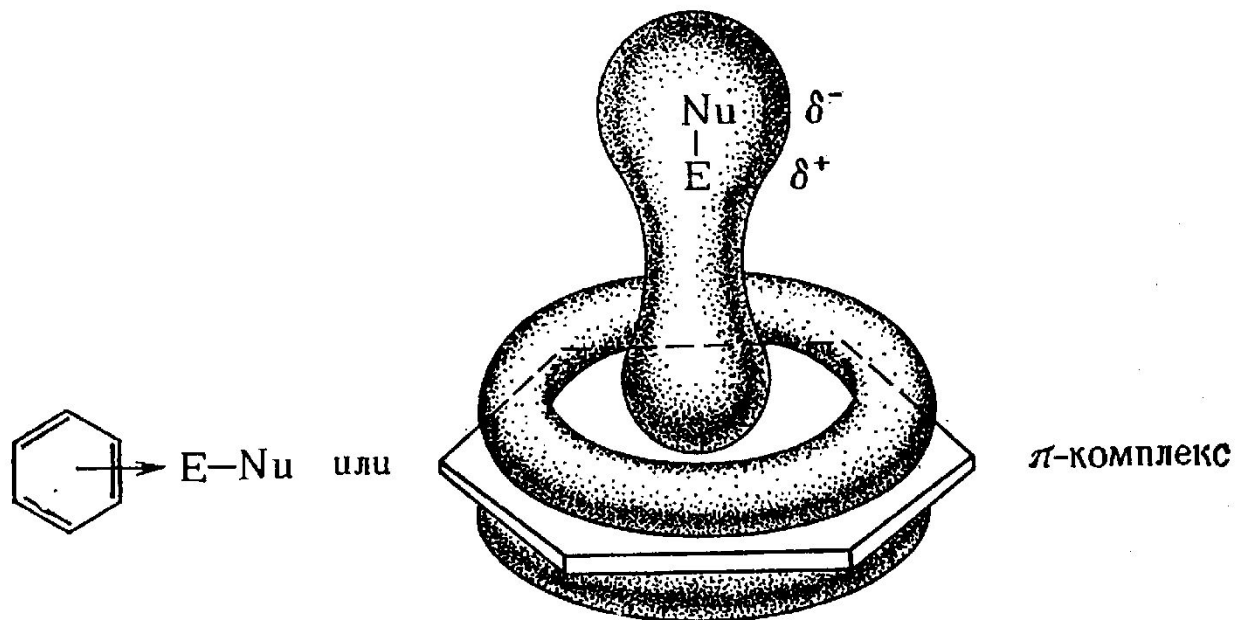
## I. генерирование электрофильной частицы.



## II. Образование π-комплекса



# π-КОМПЛЕКС

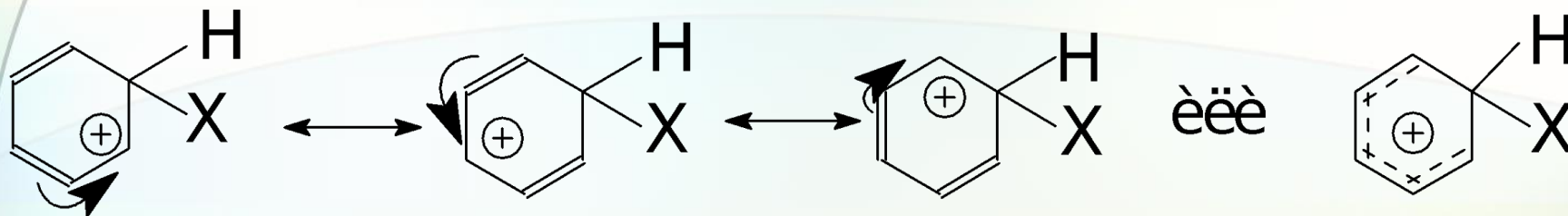


перегруппировка  $\pi$ -

В

**$\sigma$ -комплекс**

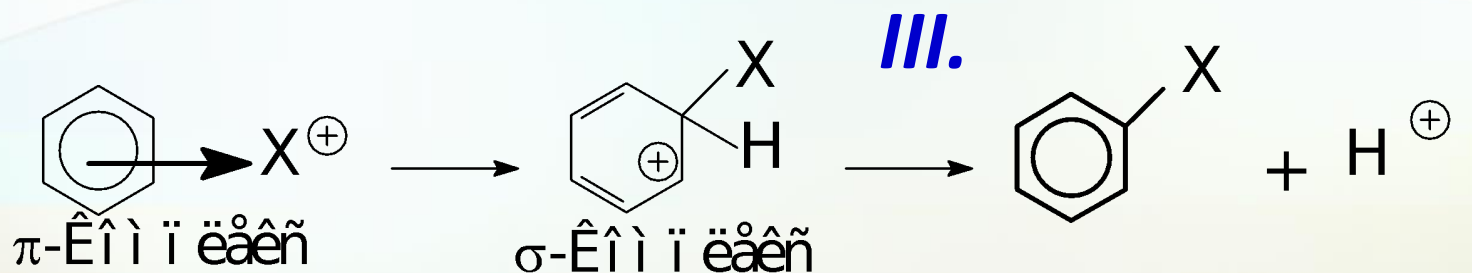
комплекса



*самая медленная  
стадия*



### III. Отщепление протона от $\sigma$ -комплекса (реароматизация)



II.

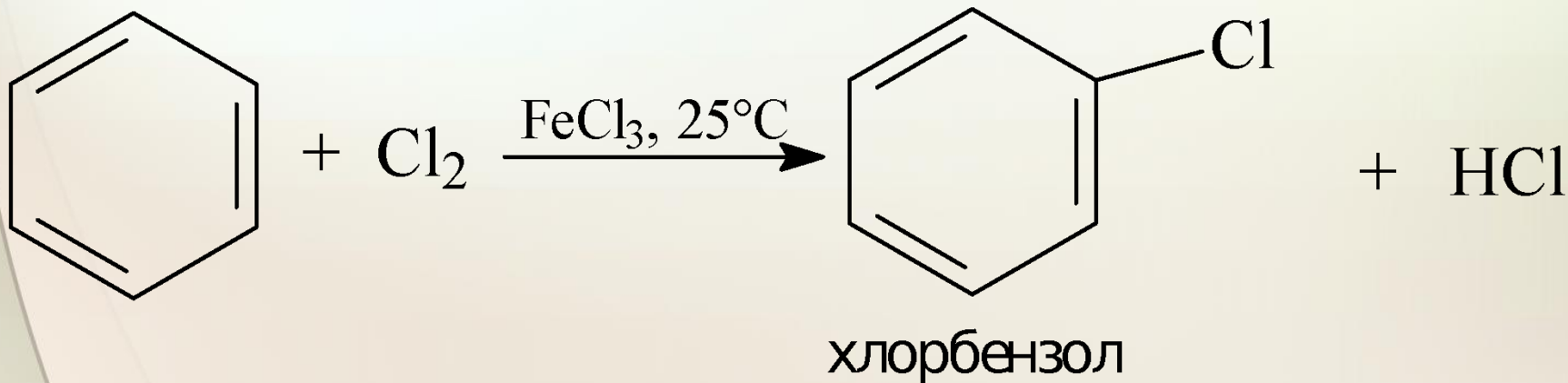
Отщепление + присоединение =  
замещение,  $S_E$

# Арены

---

---

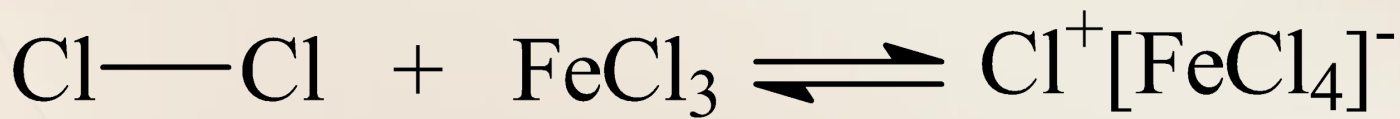
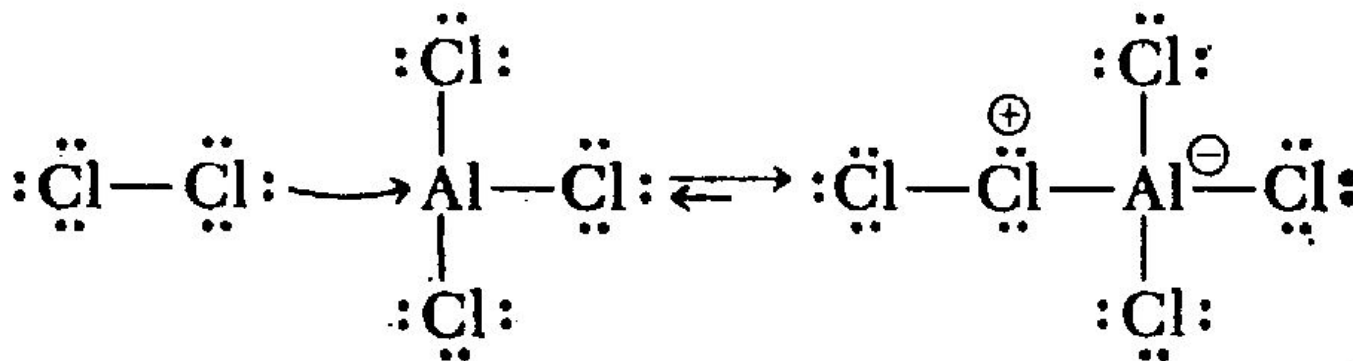
## 1. Галогенирование



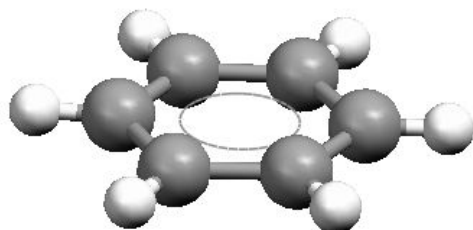
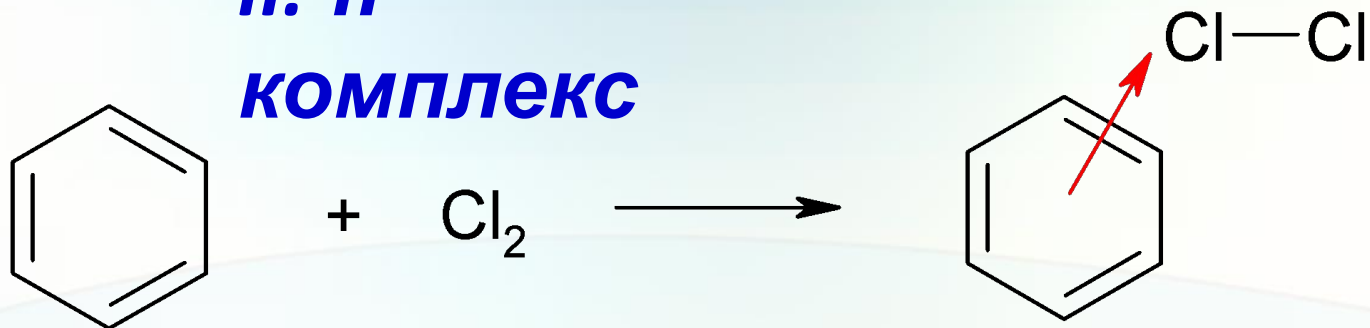
# Арены

## Химические свойства. Реакции замещения Галогенирование (Механизм)

I.

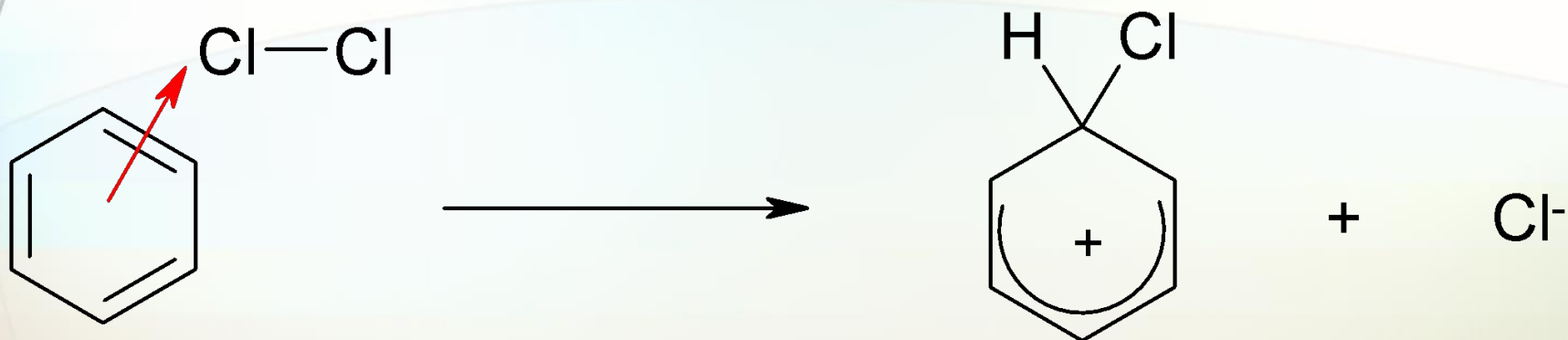


## II. π- КОМПЛЕКС



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

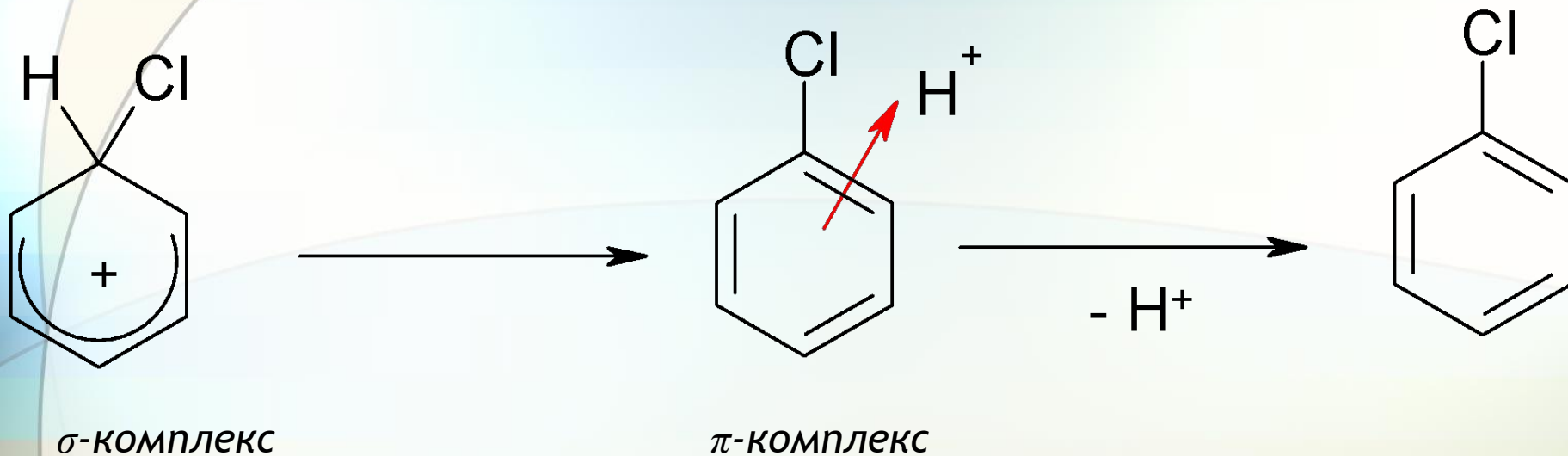
## • II. Образование $\sigma$ -комплекса



$\pi$ -КОМПЛЕКС

$\sigma$ -КОМПЛЕКС

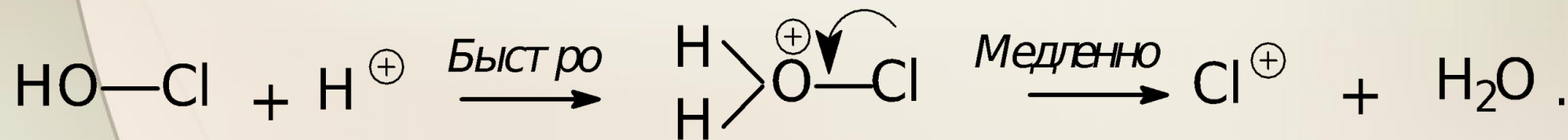
### III. Выброс протона



### IV. Регенерация катализатора



- Для хлорирования в лабораторных условиях используют
- смесь  $\text{HOCl}$  с кислотой (хлор – газ!):

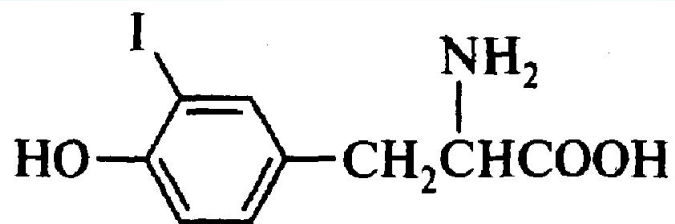


**Хлорноватистая кислота**

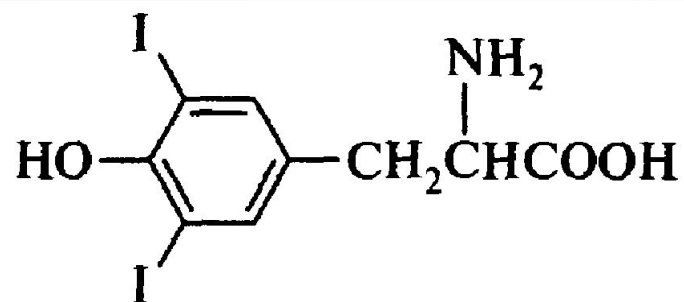




## Галогенирование *in vivo*.



3-иодотирозин



3,5-диiodотирозин

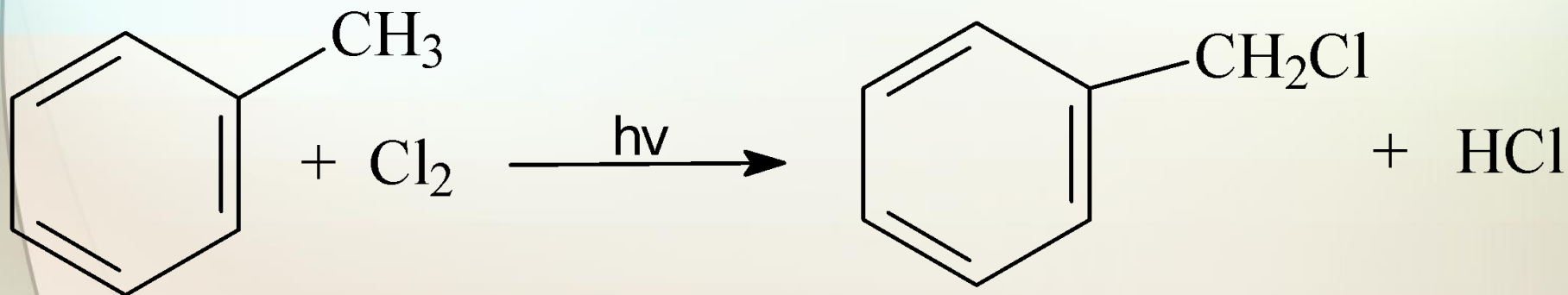
Йодсодержащие гормоны щитовидной железы

# Арены

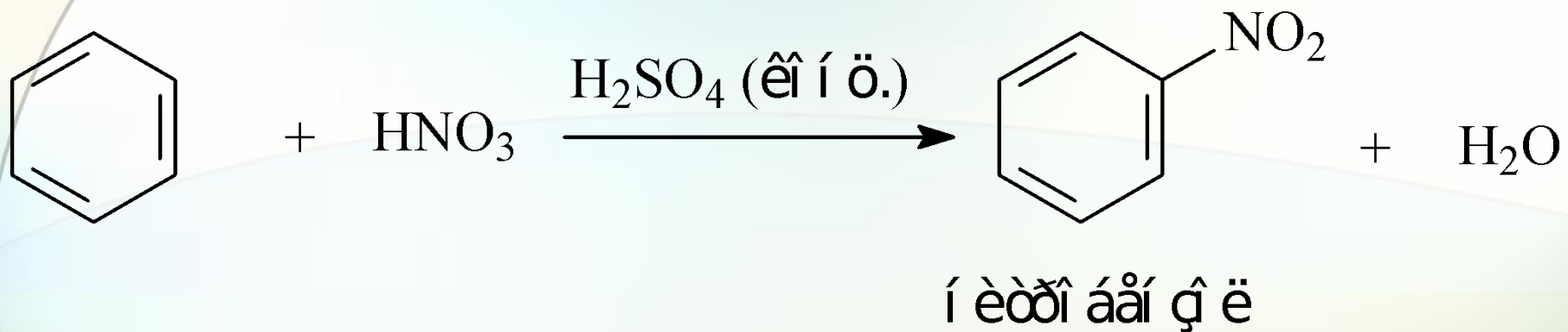
---

---

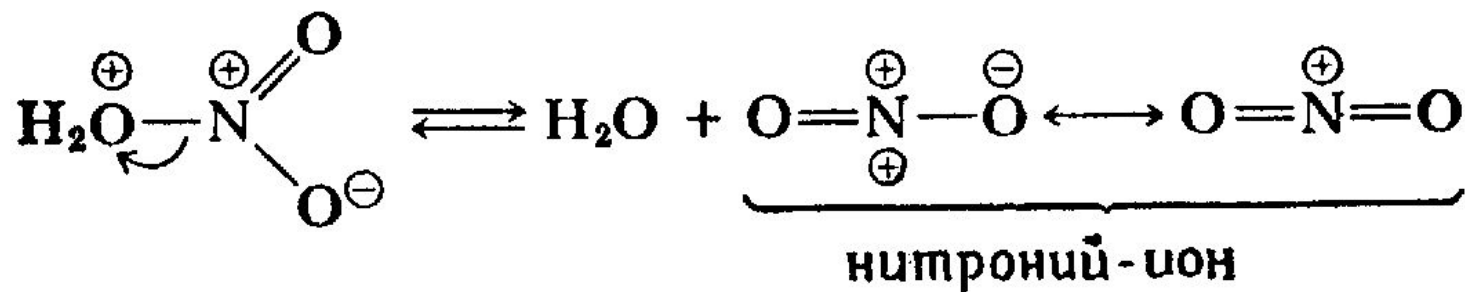
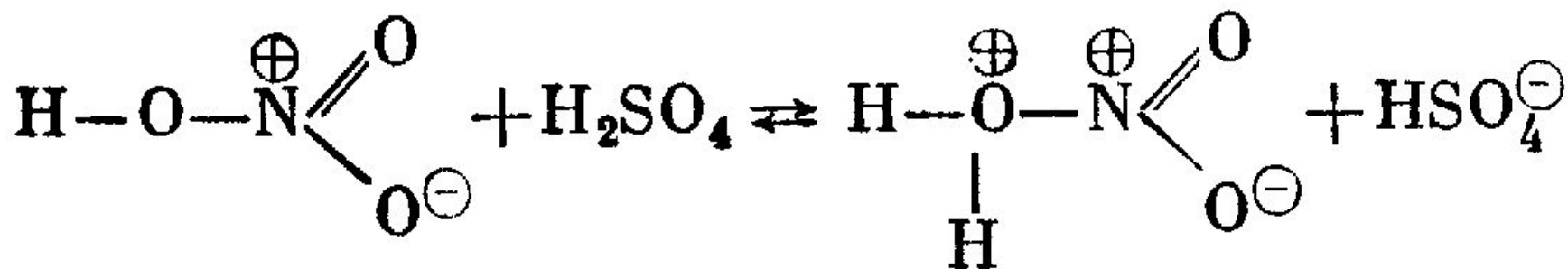
## Галогенирование (Радикальное замещение)



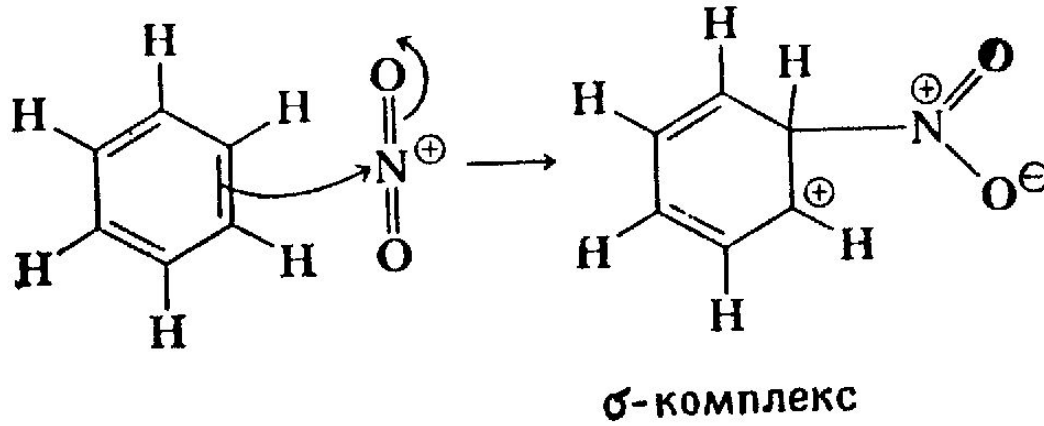
## 2. Нитрование



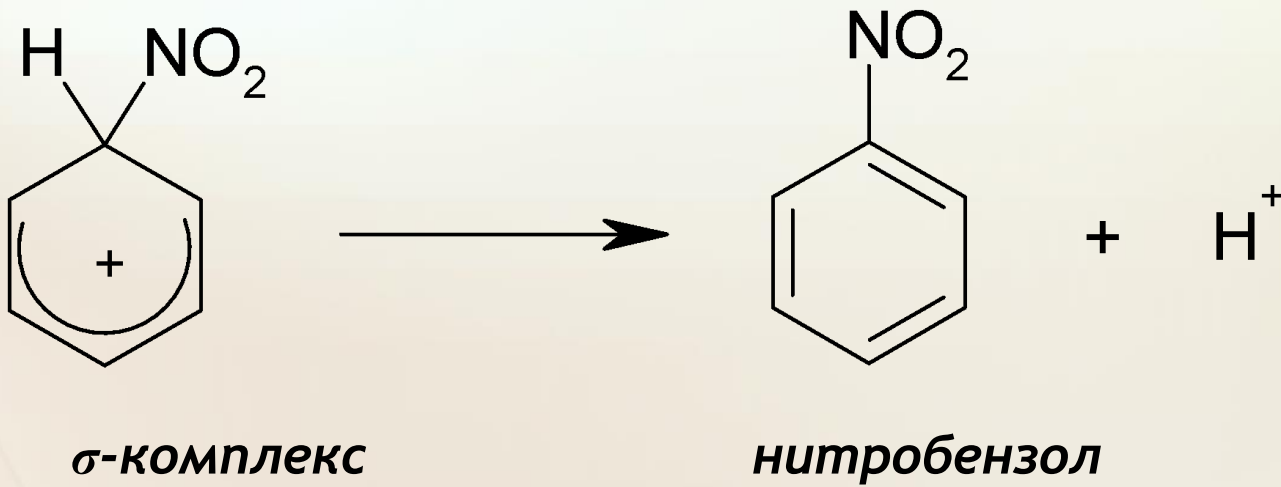
# I. Генерирование электрофильной частицы.

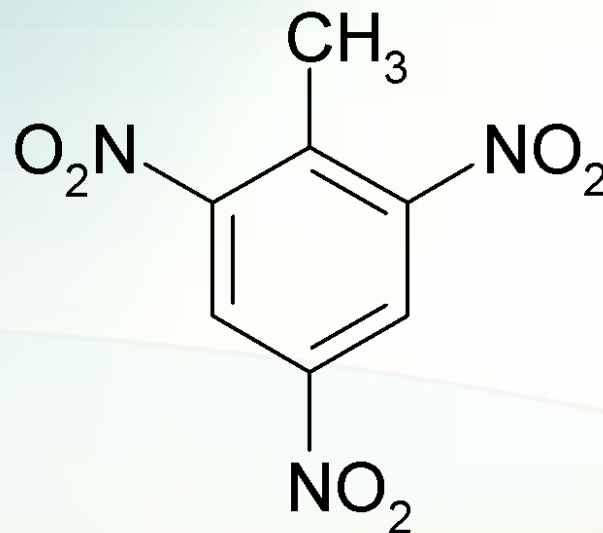
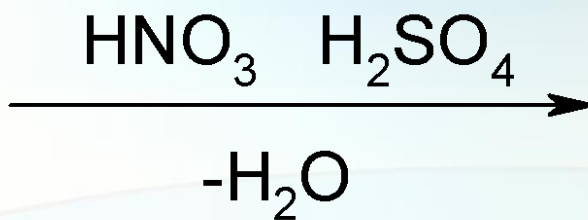
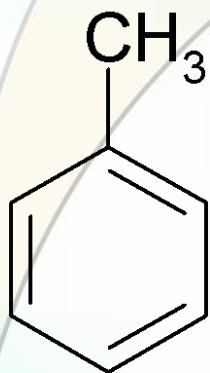


II.



III.





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

*антимикот  
противогрибковые  
препараты*

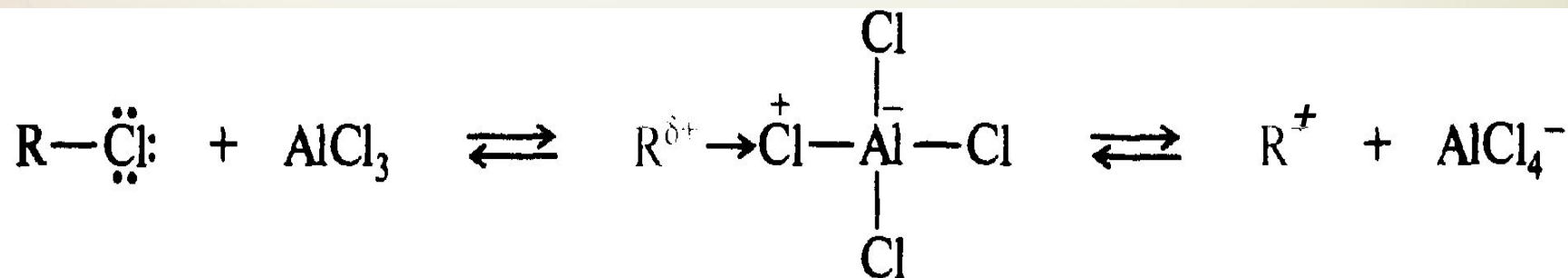


Тротиловый эквивалент используется для оценки энергии, выделяющейся при ядерных взрывах, подрывах химических взрывчатых устройств, падениях астероидов, взрывах вулканов.

### 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.**

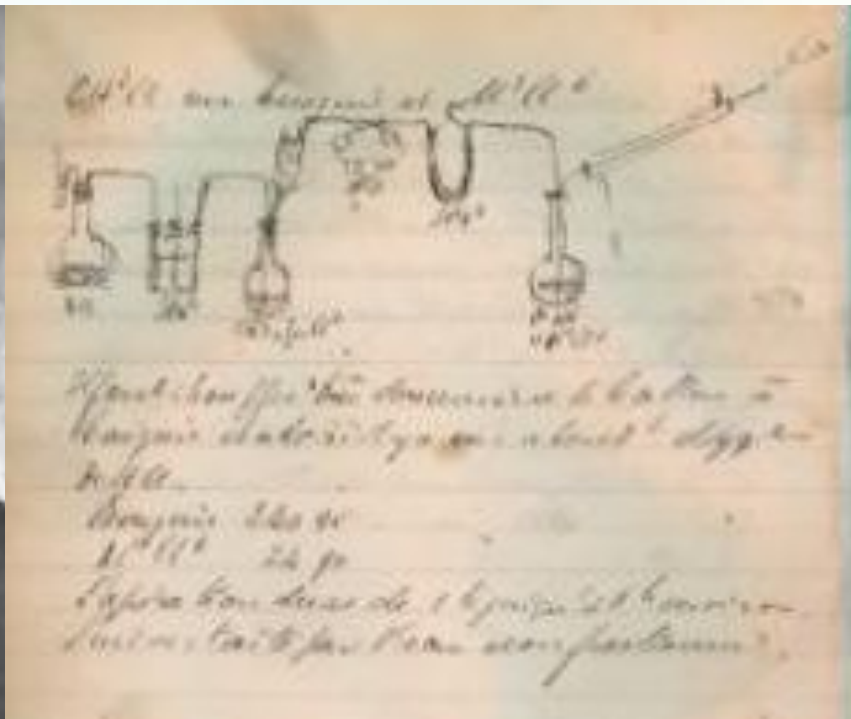




# Реакция Фриделя–Крафтса



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



**Страница из блокнота Фриделя**

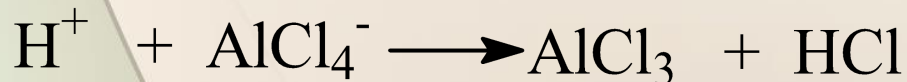
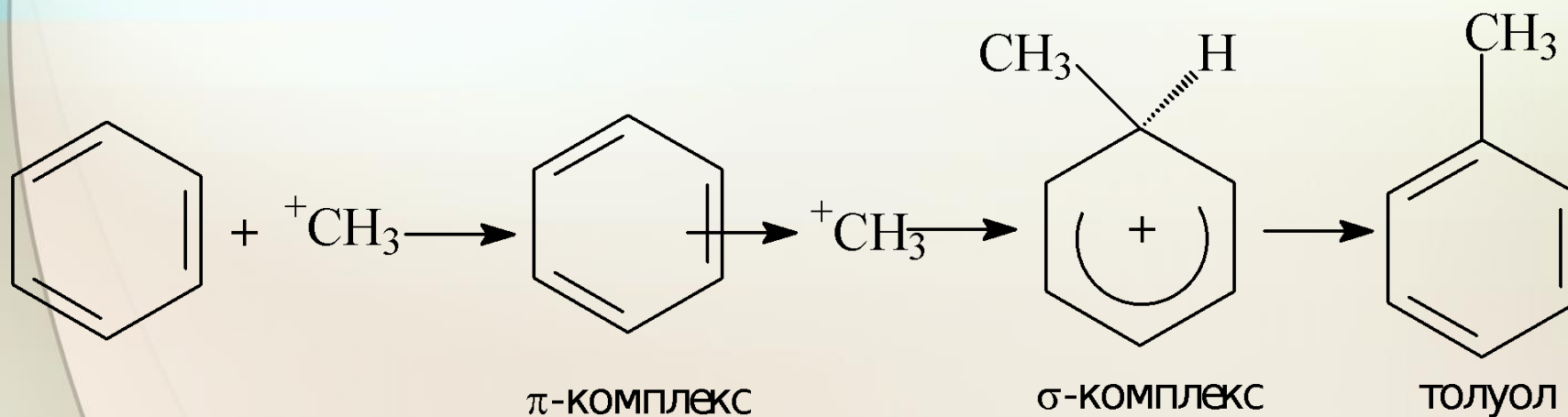


**Фридель (Friedel) Шарль  
(12.3.1832 — 20.4.1899,  
Франция)**

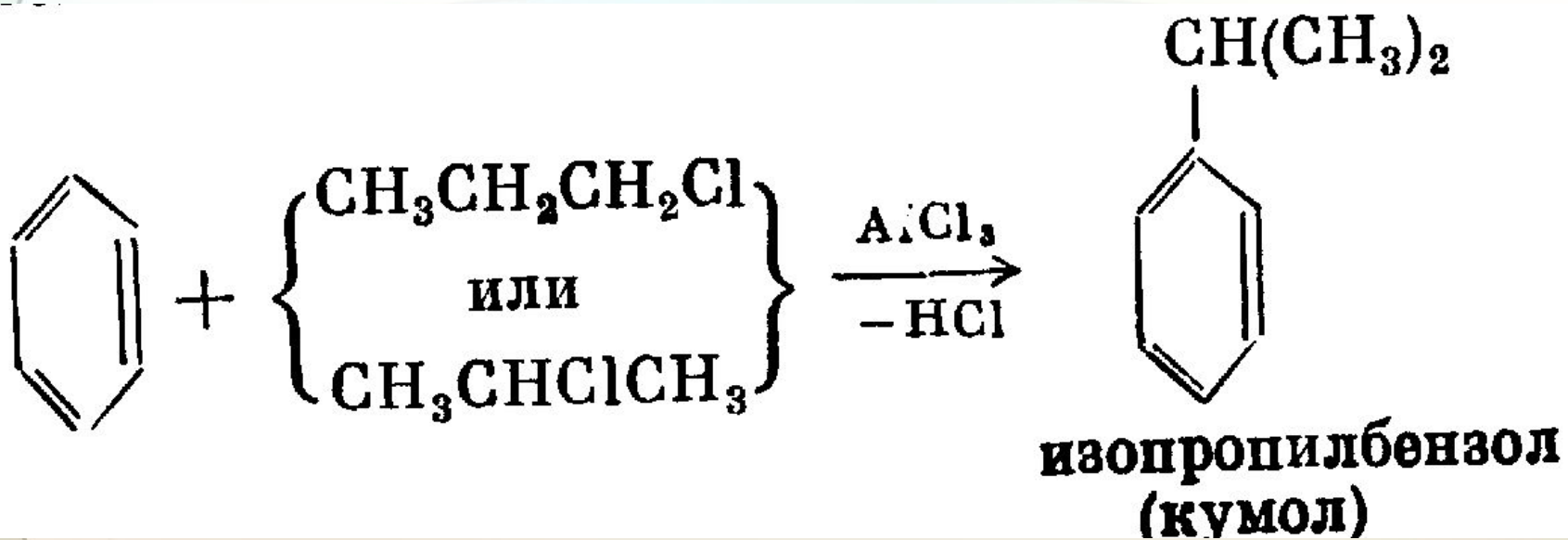
# Арены

## Химические свойства. Реакции замещения

### Алкилирование (механизм)



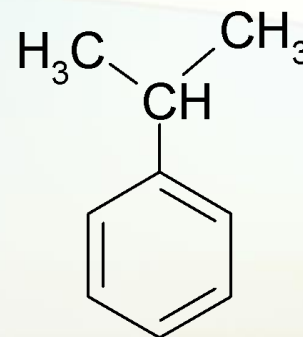
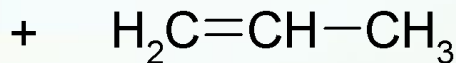
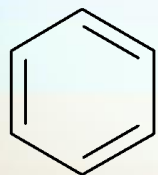




## Арены могут алкилироваться также под действием алкенов и спиртов в кислой среде:



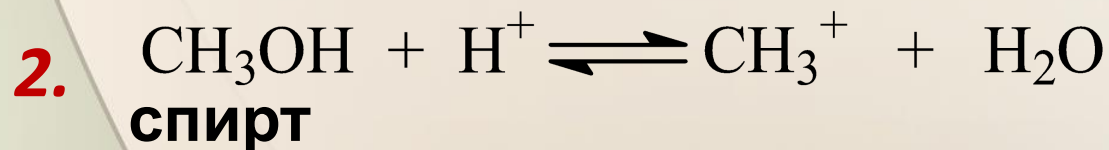
алкен



пропен

изопропилбензол (кумол)

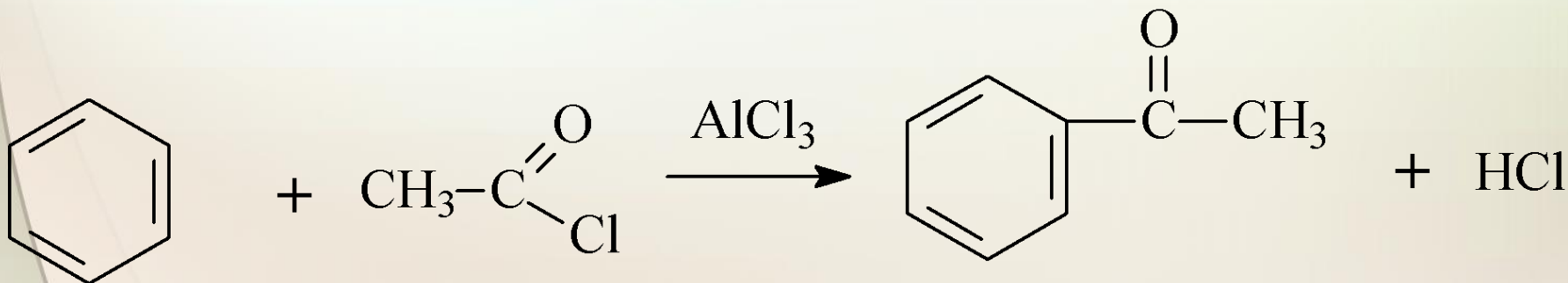
Кумол (изопропилбензол), бесцветная жидкость,  $t_{\text{кип}} 152,4 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
Применяется в промышленности для синтеза фенола и ацетона, а также как высокооктановая добавка к авиационным бензинам и как растворитель.



спирт

## 4. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

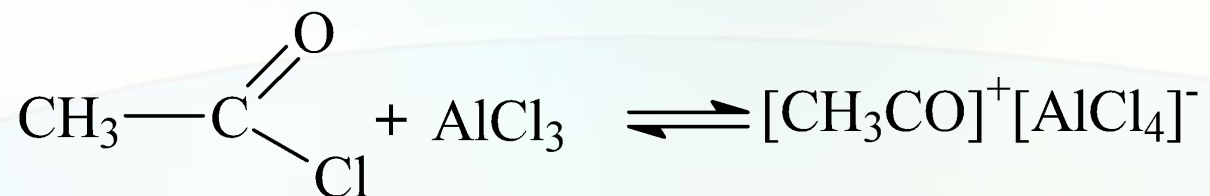
**Ацилирование** — введение в молекулу органического соединения ацильной группы – **получение кетонов ароматического ряда.**



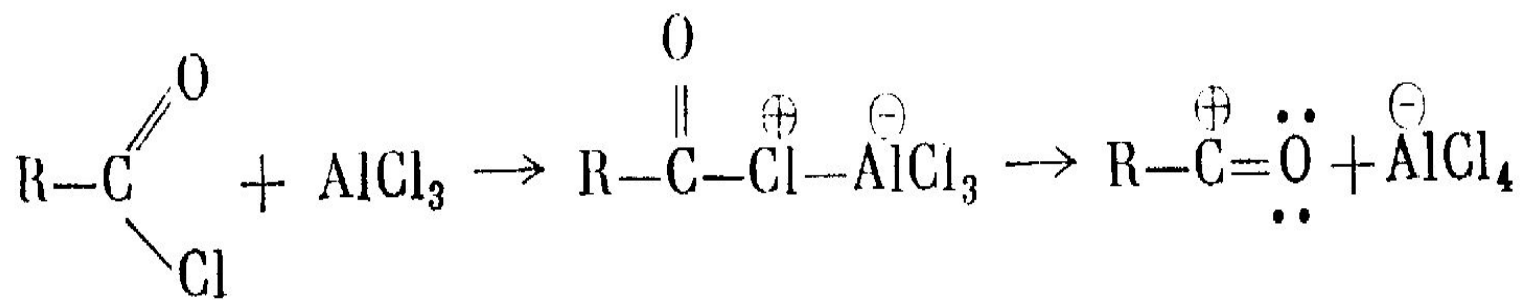
àöâòèëöëî ðèä ì àòèëôâí èëèâäí í

# Ацилирование (Механизм)

## Реакции замещения

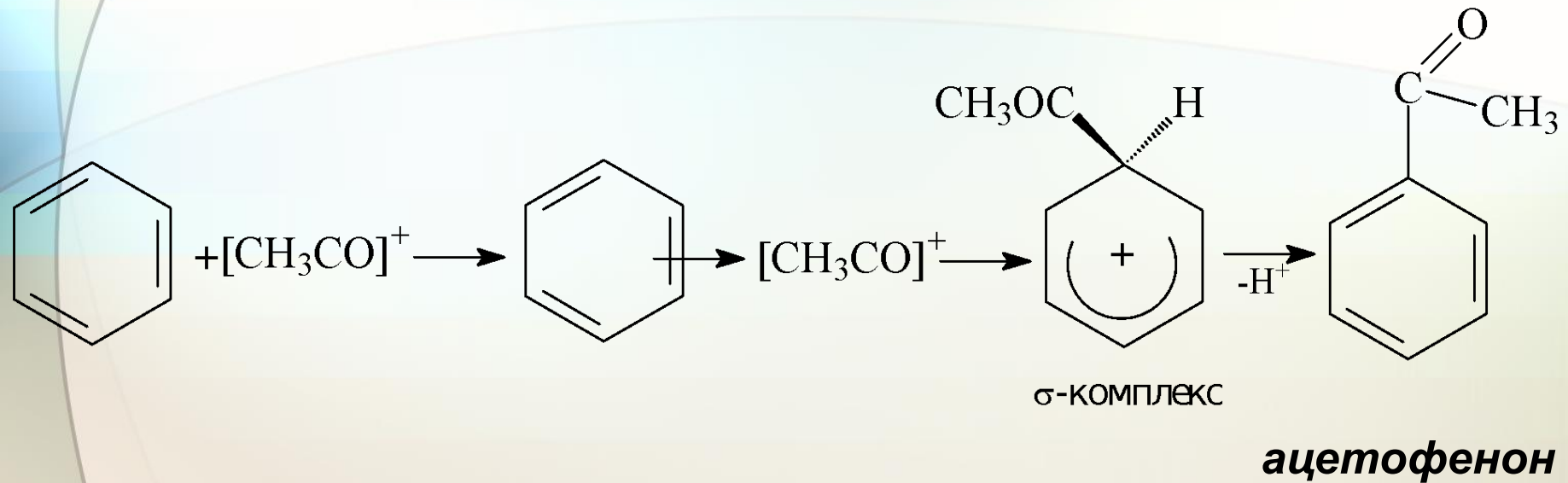


*ацетилхлорид*



*ацилий-катион*

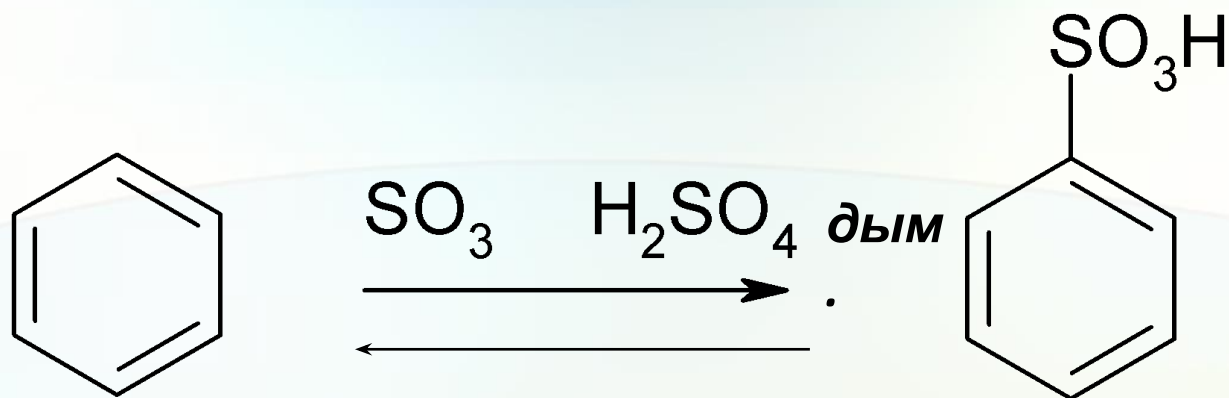
# Ацилирование (Механизм)



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

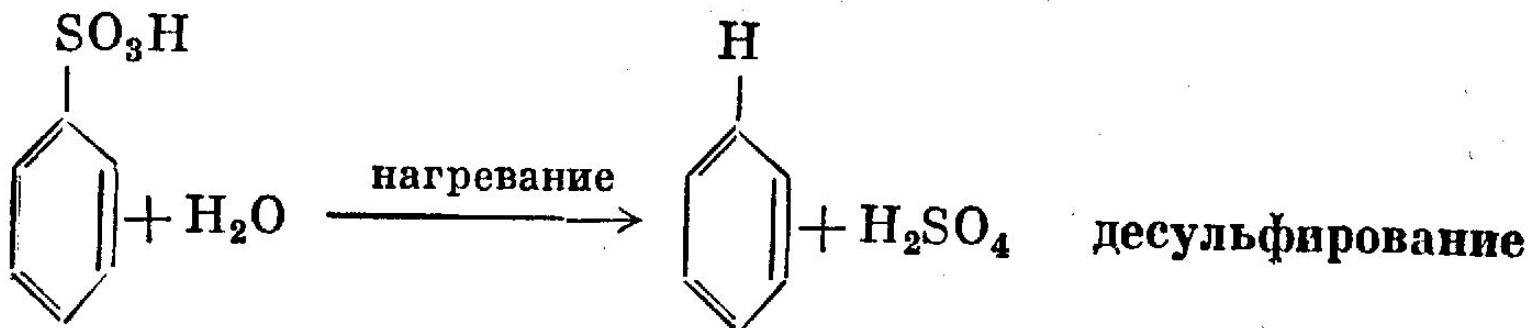


## • 5. Сульфирование



*бензолсульфокислота*

Сульфирование бензола является *обратимой* реакцией.



**В**  
**промышленности**

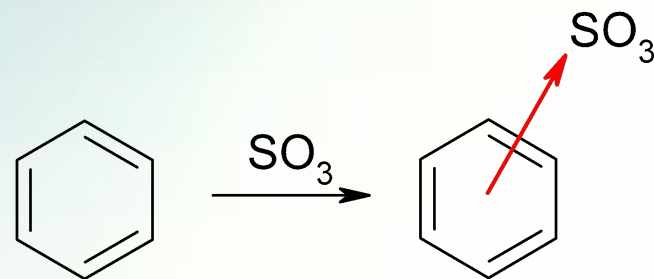


**бензолсульфокислота**

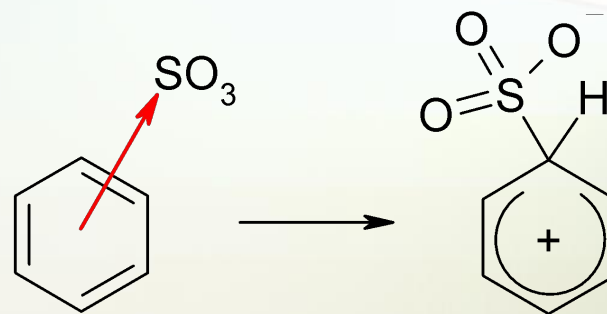
**фенол**

# • Механизм сульфирования

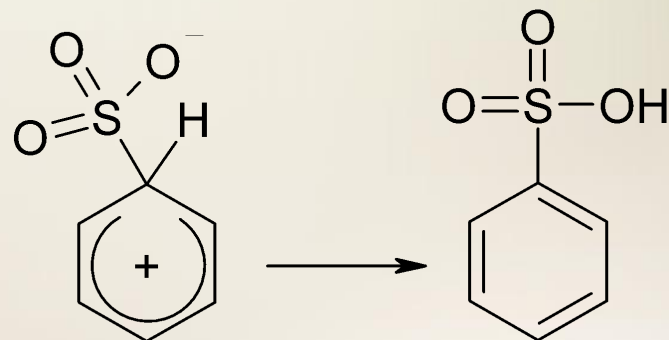
## I. Образование $\pi$ -комплекса



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



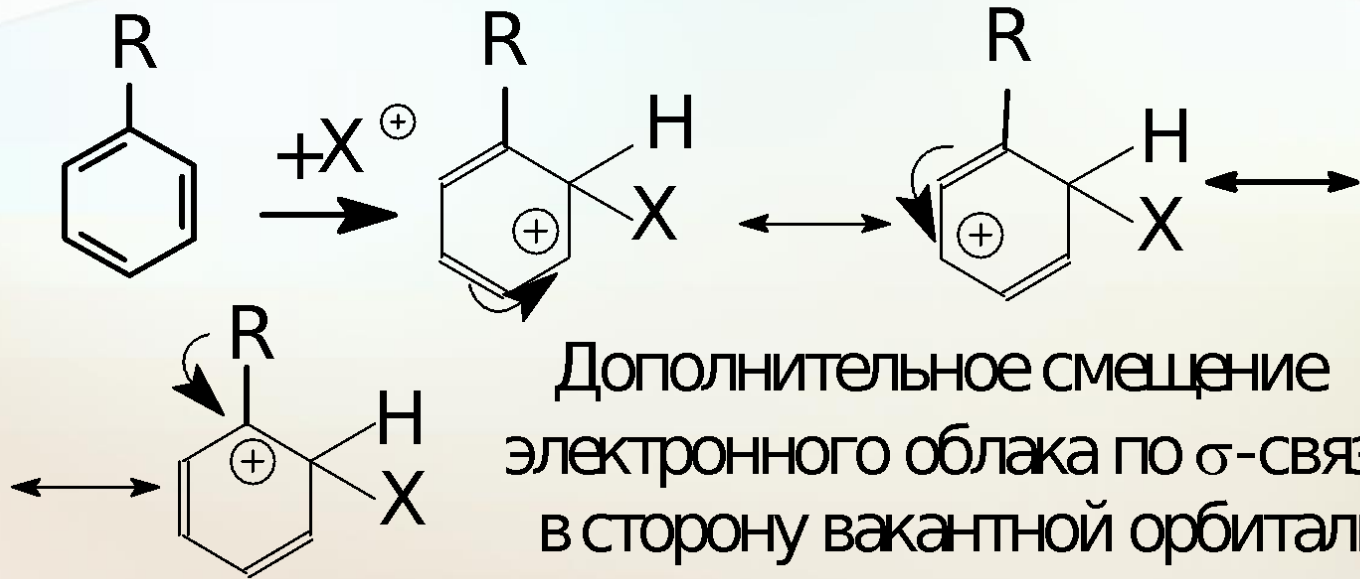
## III. Отщепление протона



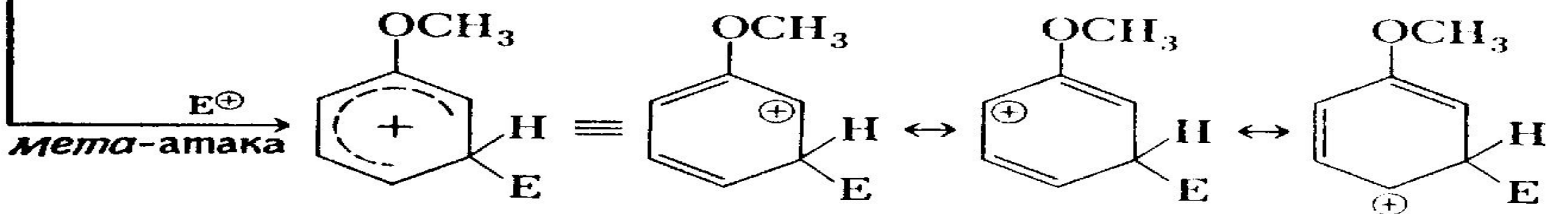
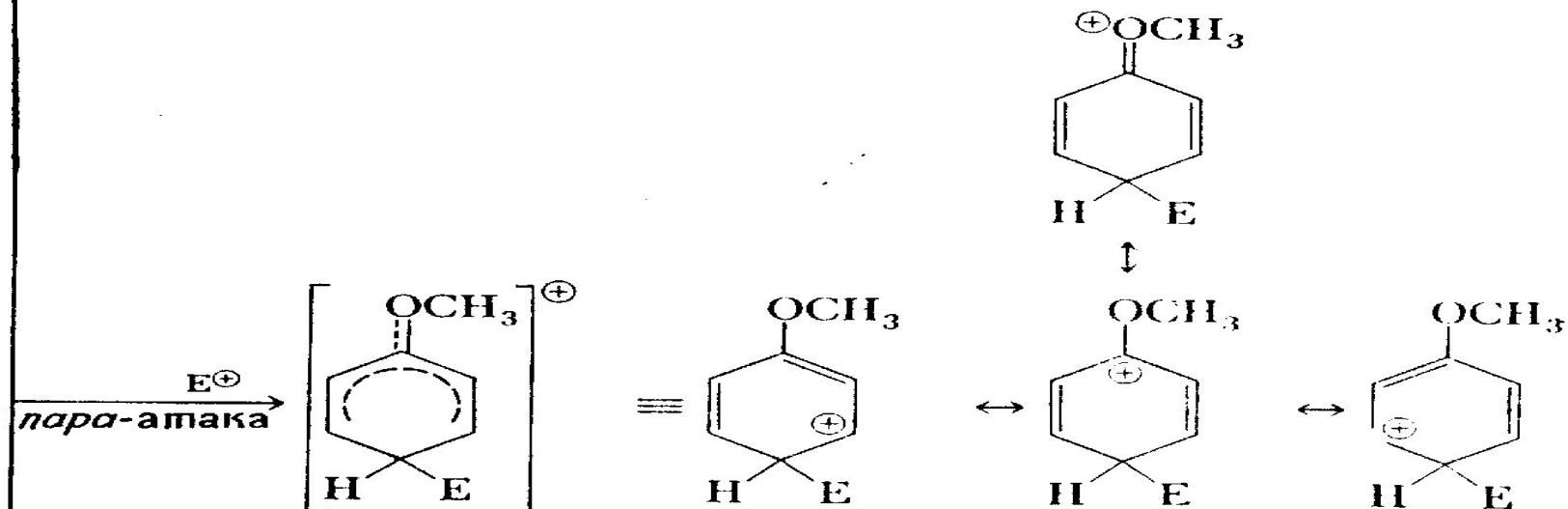
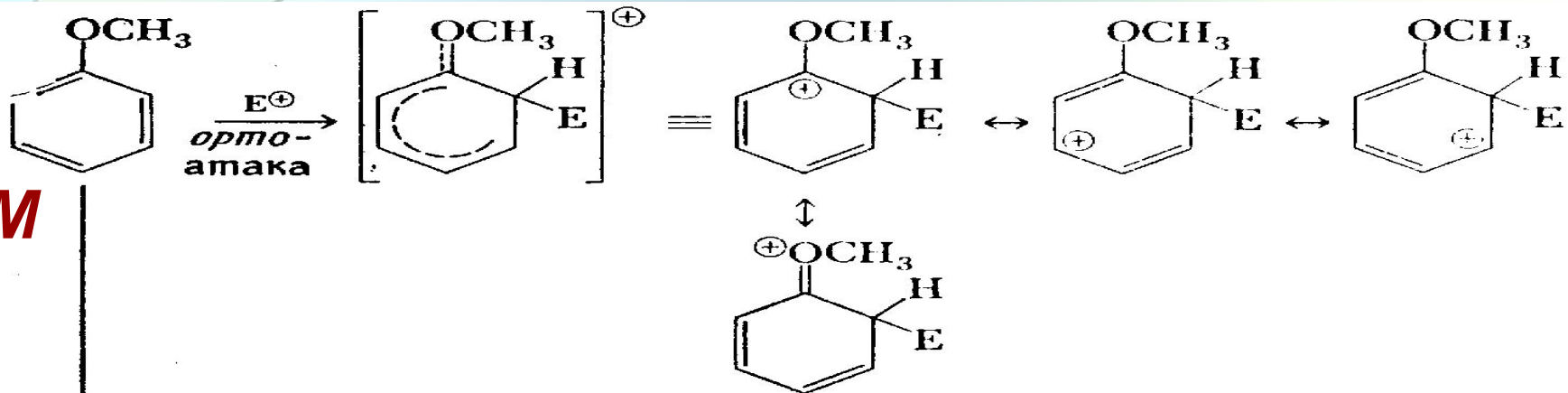
# Влияние заместителей.

## Электронодонорные заместители

- +I - Эффект (алкильные радикалы)

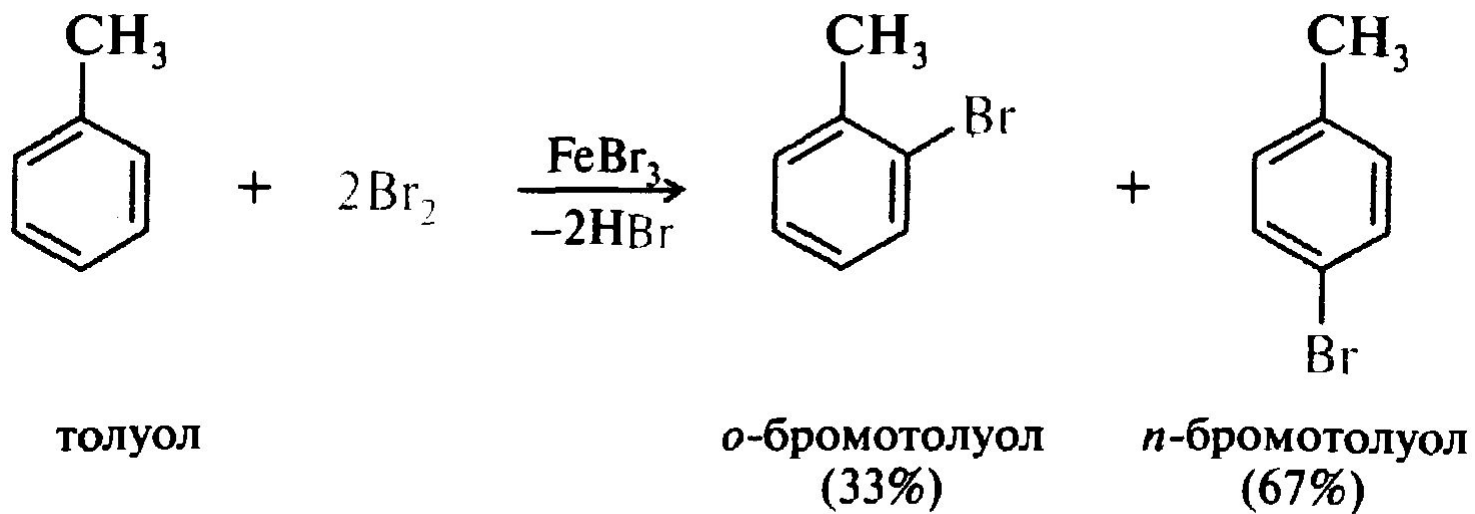


**+M**



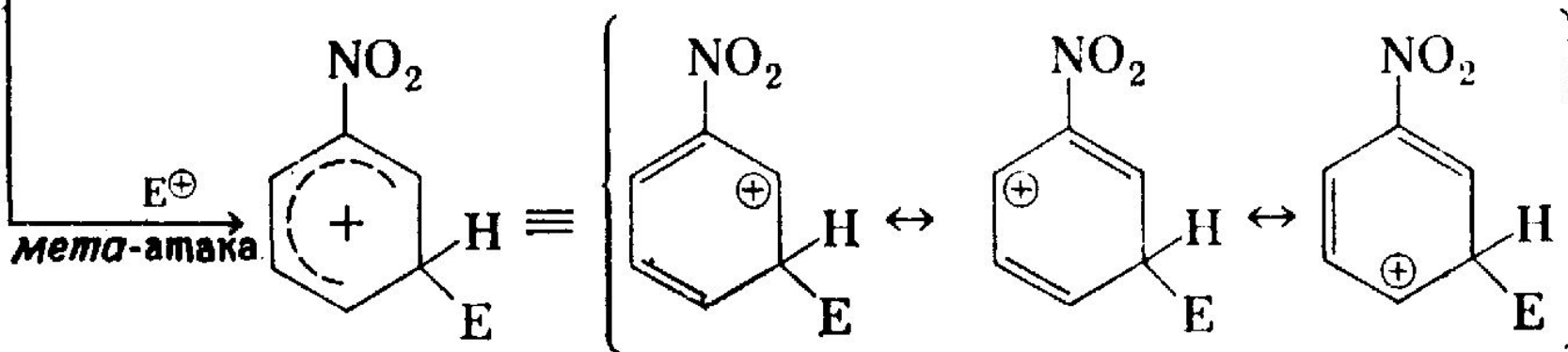
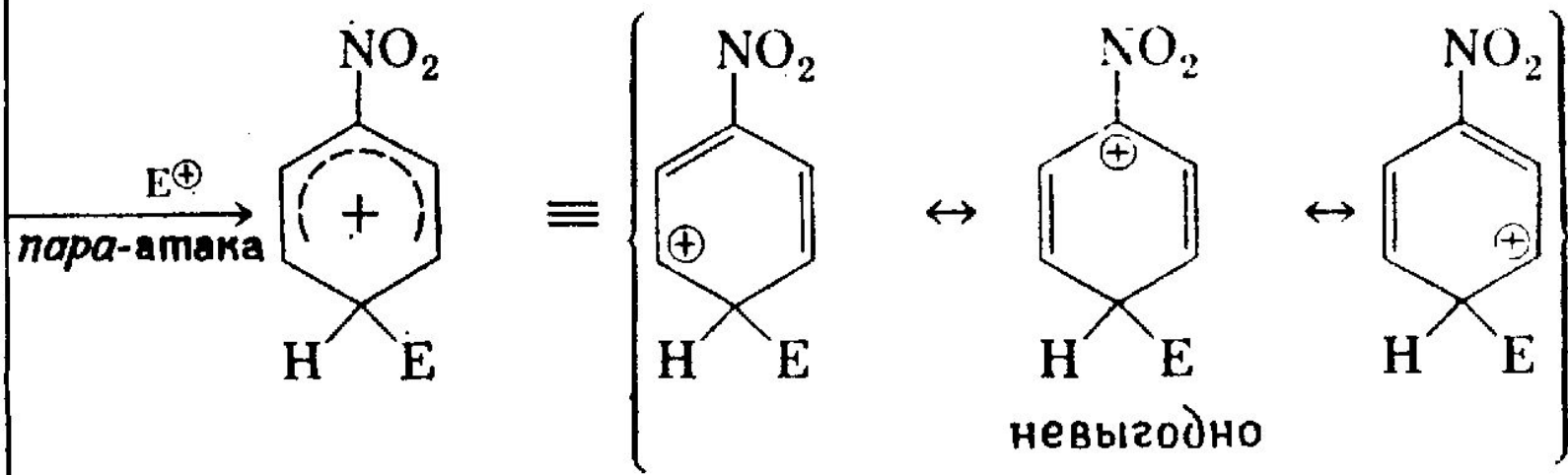
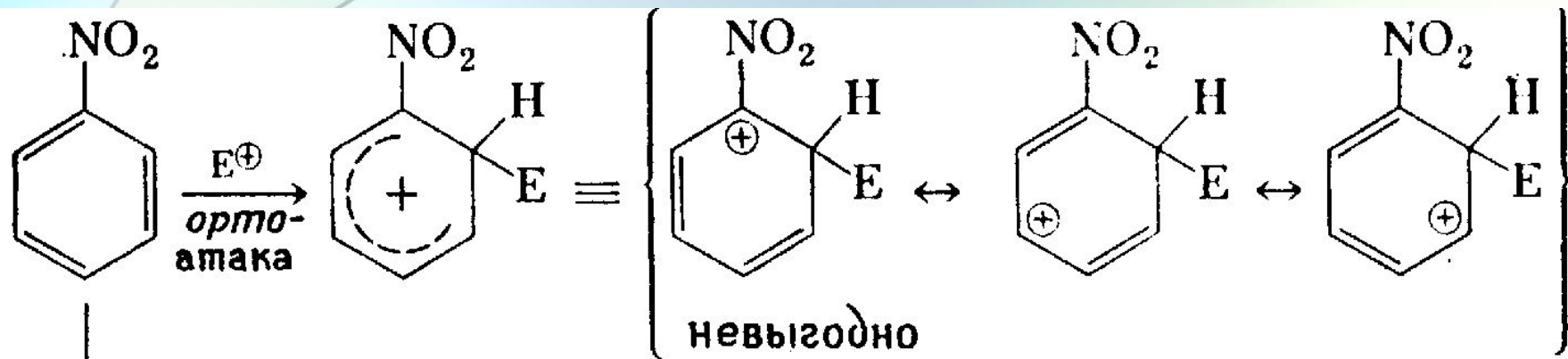
# Эффекты заместителей при электрофильном замещении

- 1. Заместители (ориентанты) первого рода (доноры):**  
—OH, —OR, —OCOR, —SH, —SR, —NH<sub>2</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub>,  
—NHC(=O)CH<sub>3</sub>, —Alk, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
Они **активируют** бензольное кольцо и ориентируют новый заместитель в *орто-* и *пара-*положения (***орто-*** и ***пара-*****ориентанты**).



# *Электроноакцепторные заместители*

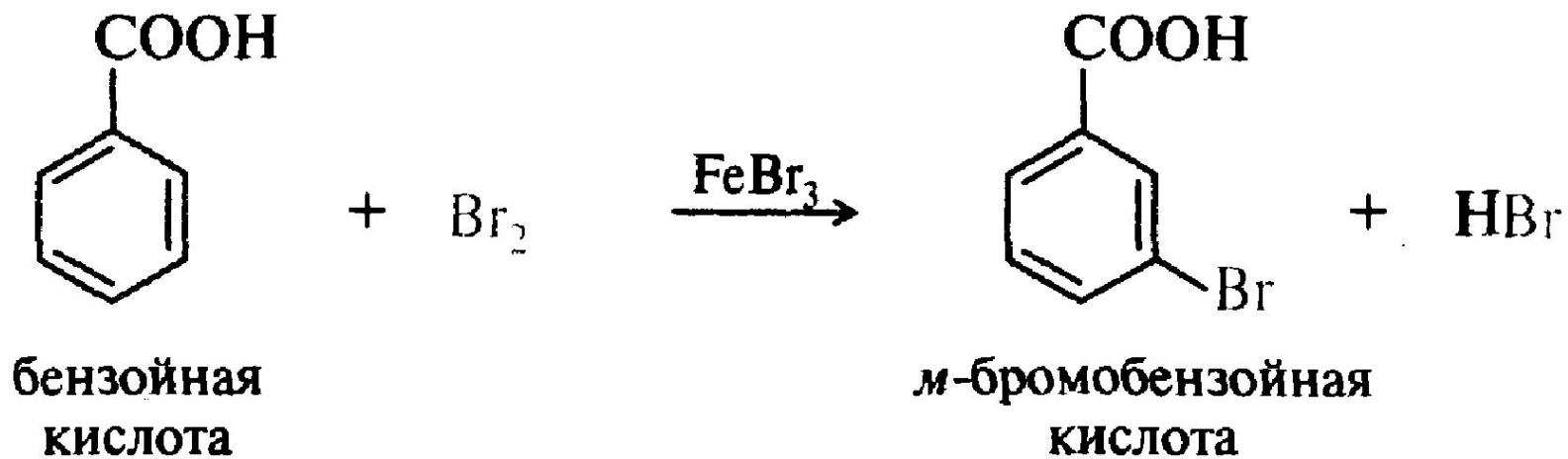




## Эффекты заместителей при электрофильном замещении

---

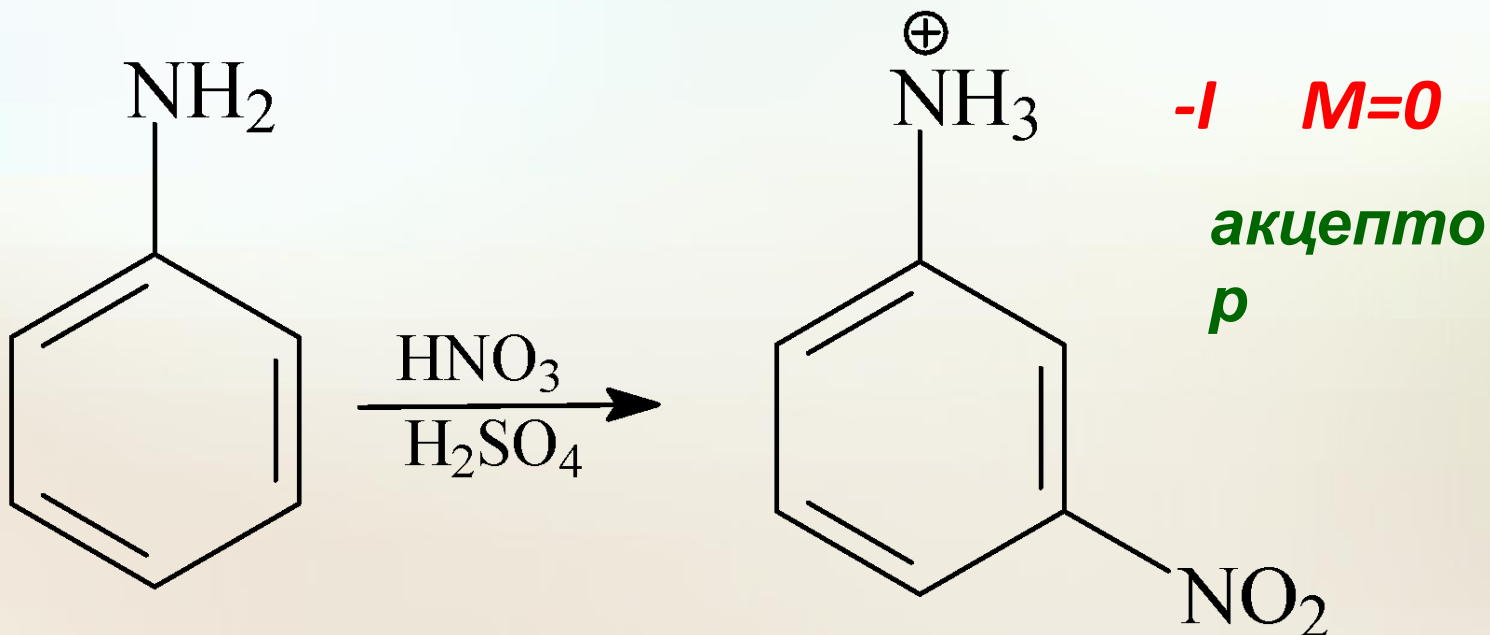
**2. Заместители (ориентанты) второго рода (акцепторы):**  
**—CN, —COOH, —SO<sub>3</sub>H, —CHO, —COR, —COOR, —NO<sub>2</sub>**  
**дезактивируют** бензольное кольцо и вновь входящий  
заместитель ориентируют в мета-положение  
**(мета-ориентанты).**



# Арены

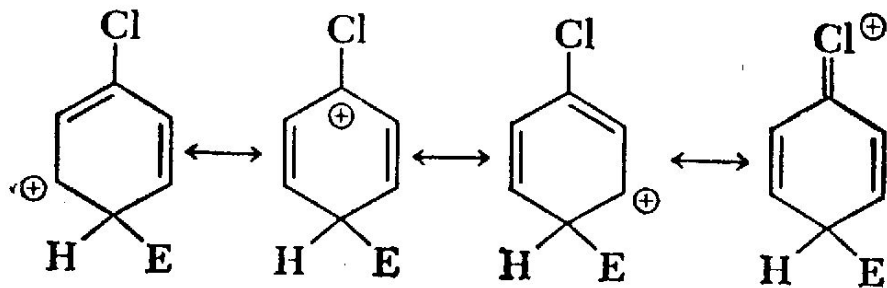
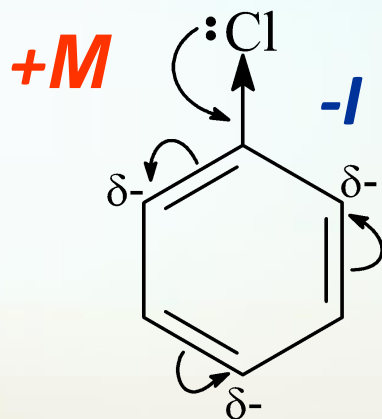
## Химические свойства. Реакции замещения

*Влияние заместителей на реакционную способность*

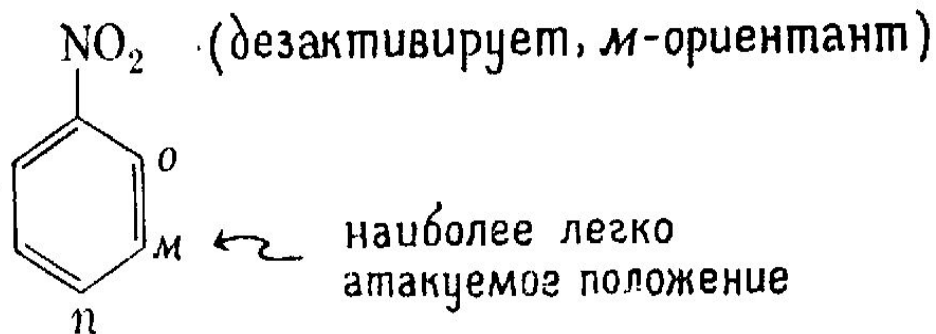


## Ориентанты III

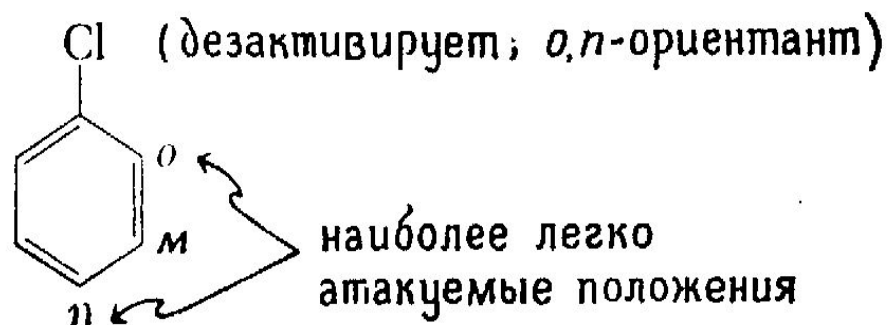
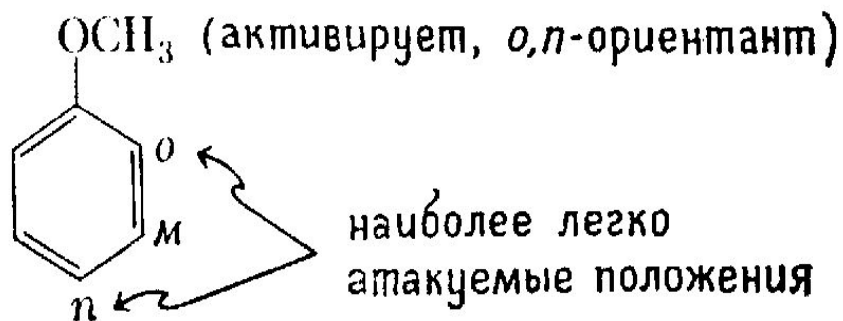
Галогены (F, Cl, Br, I) - направляют электрофильное замещение в орто и пара-положения и дезактивируют реакцию SE



активирующий резонансный эффект —Cl

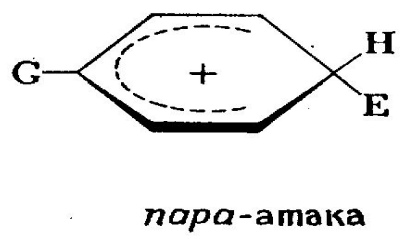
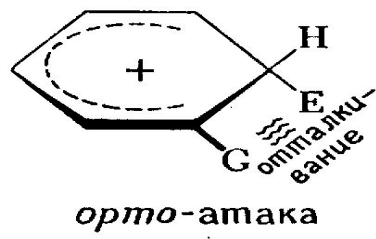
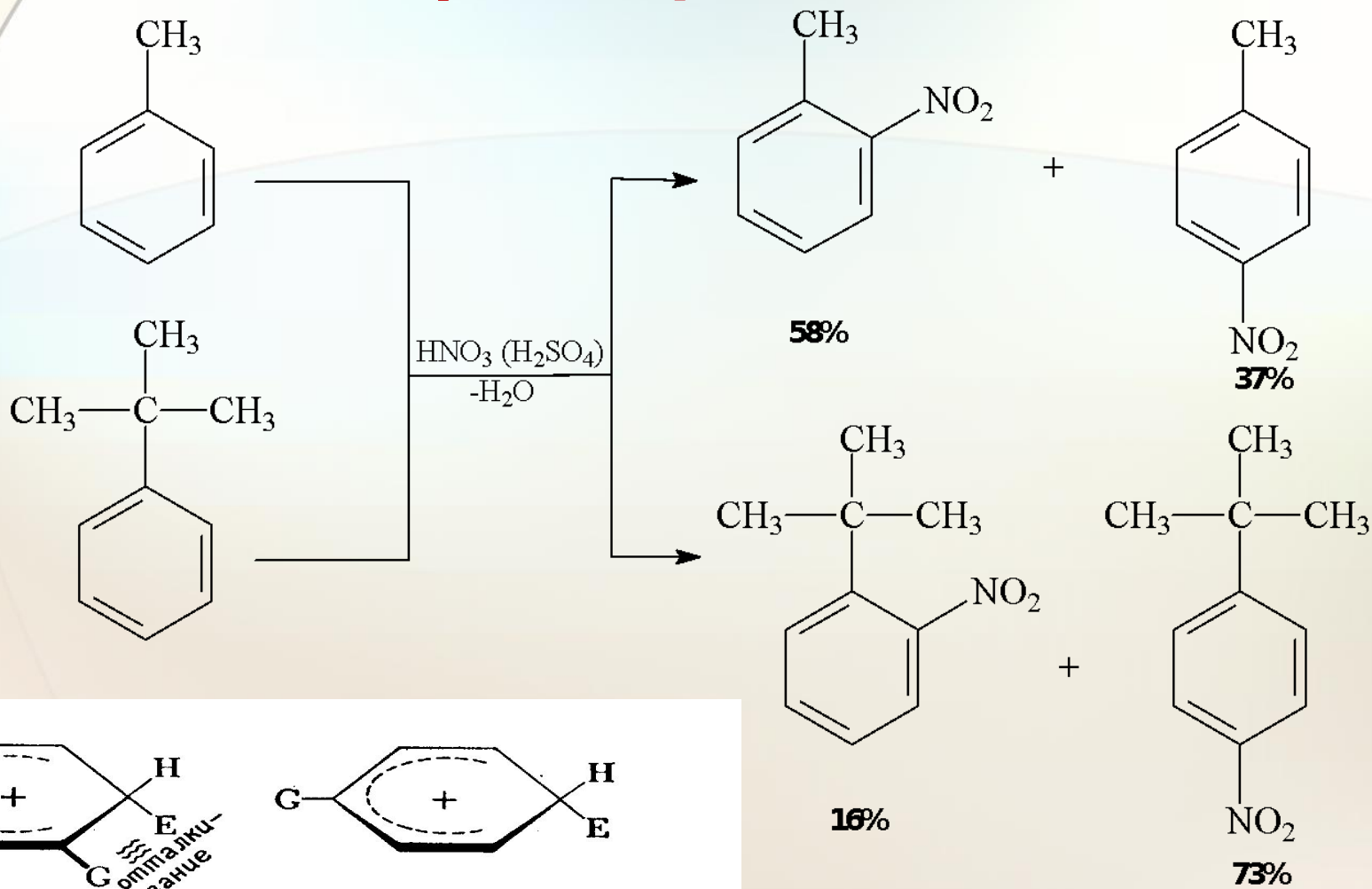


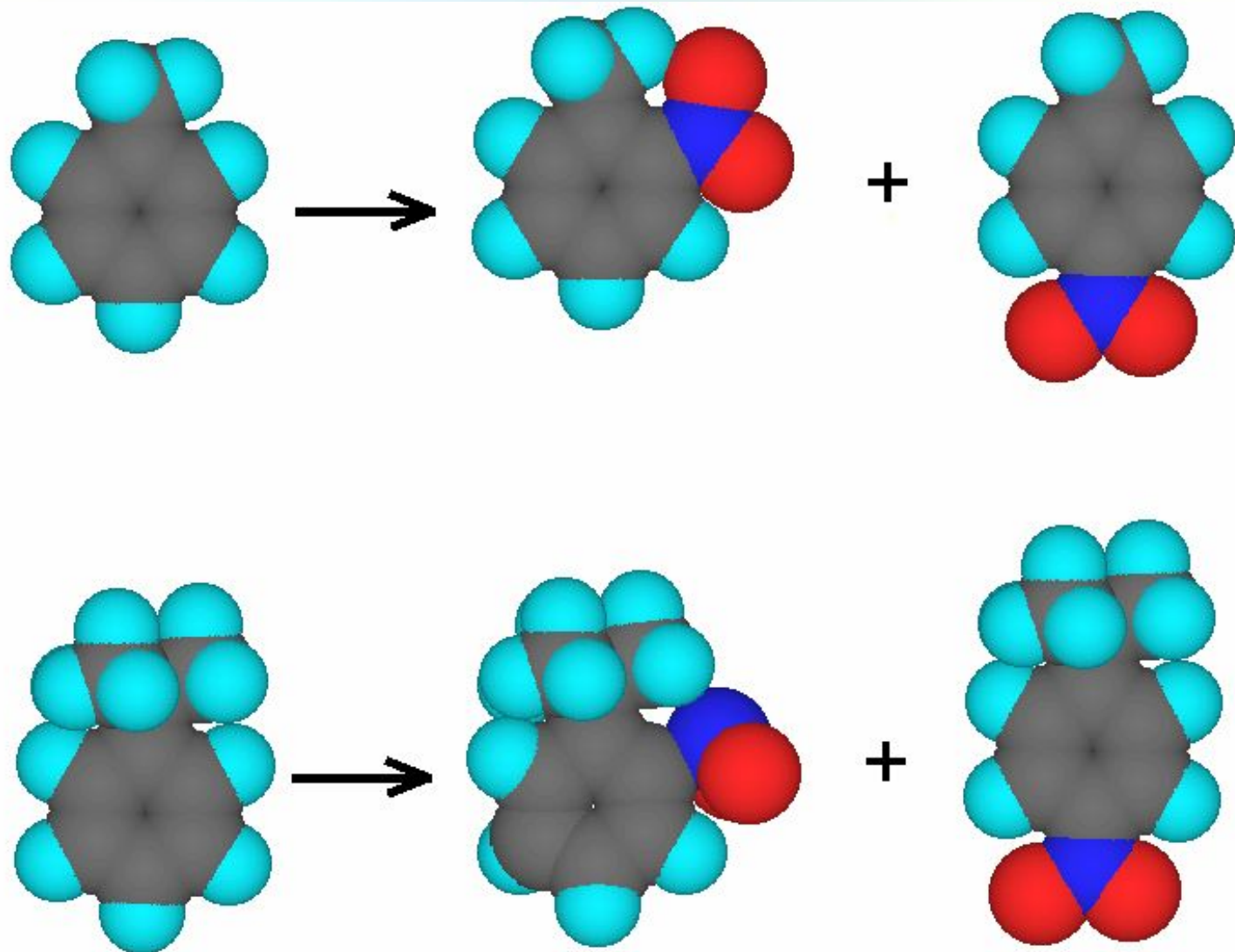
**обычное поведение**



**необычное поведение**

# Стерические факторы

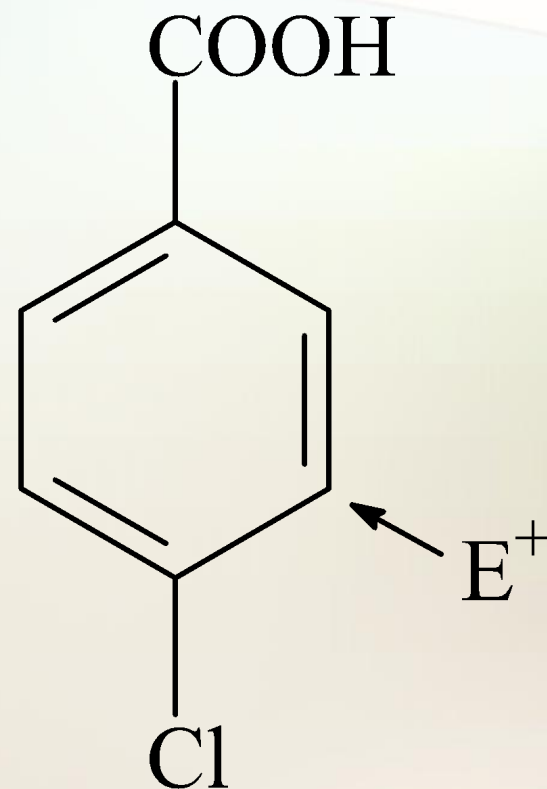
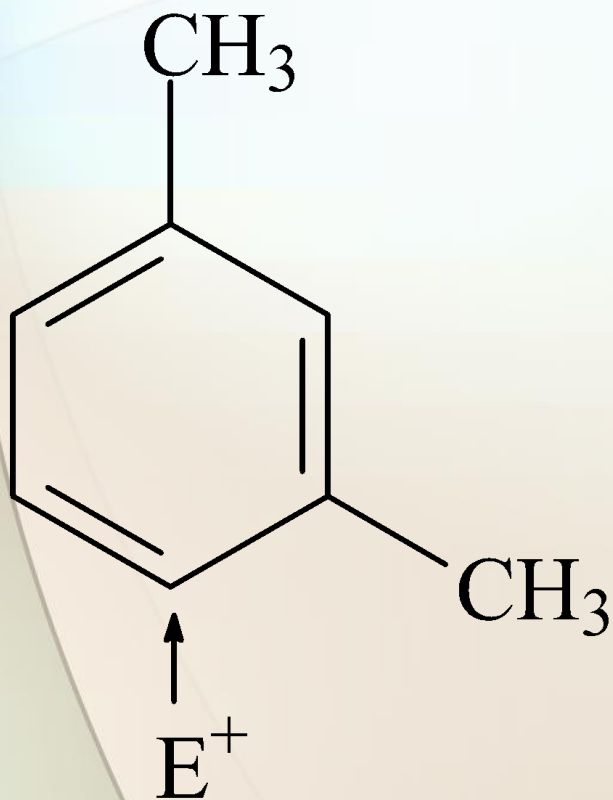






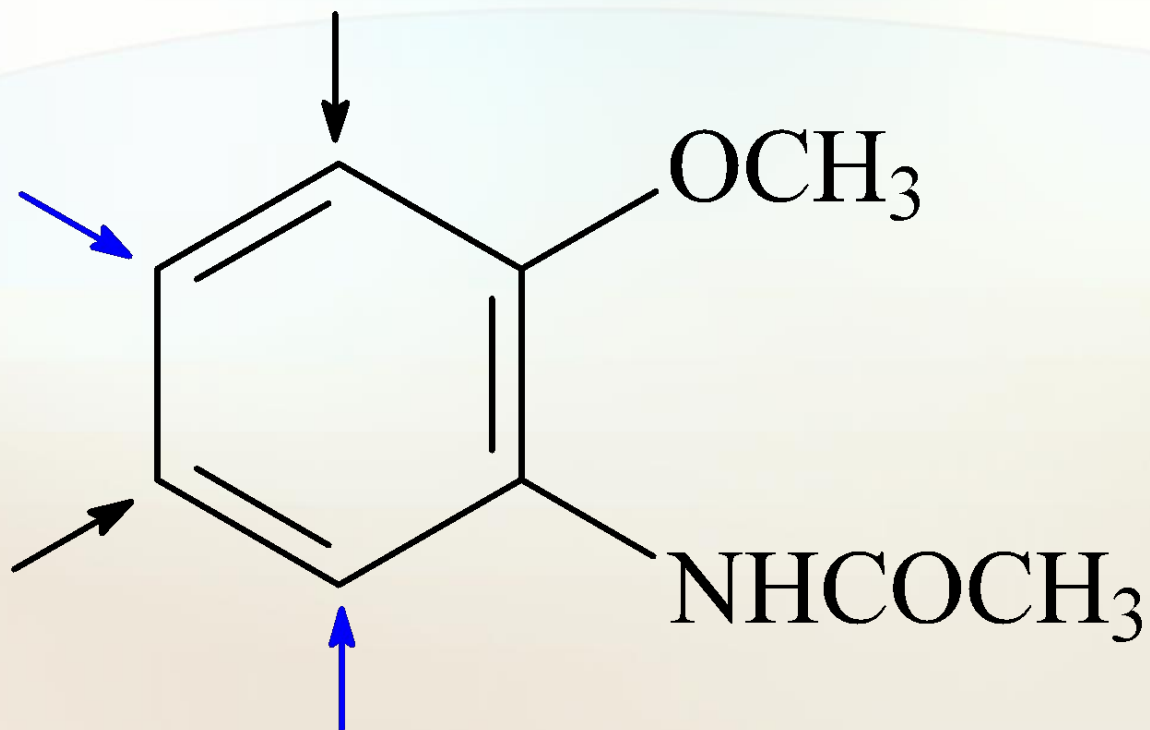
# Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

## Согласованная ориентация



## Несогласованная ориентация

---



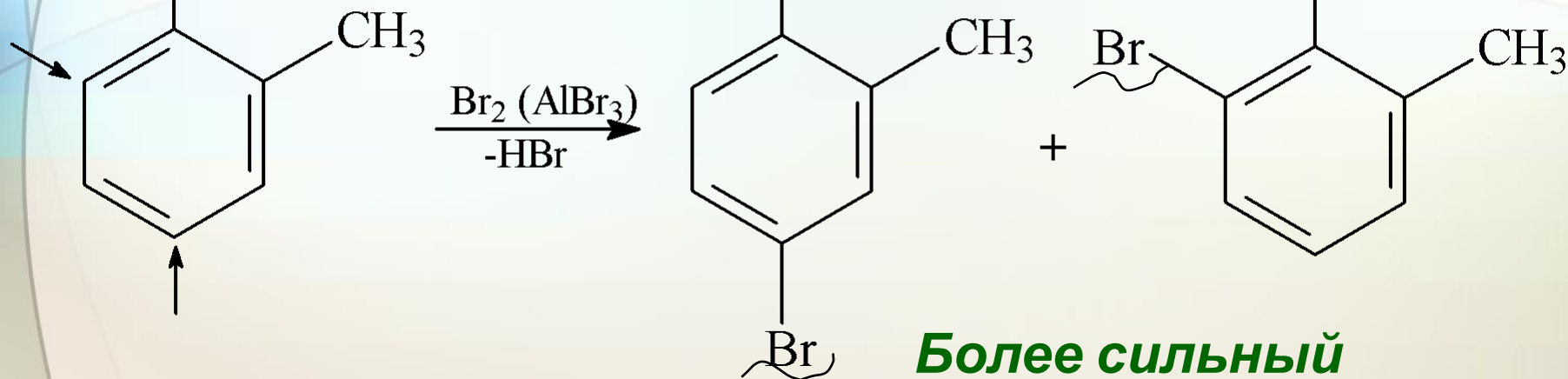
1. Если бензольное кольцо содержит две активирующие группы, то более сильный активатор контролирует вступление третьего заместителя.

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.

# Несо согласованная ориентация

## 1. Донор и донор

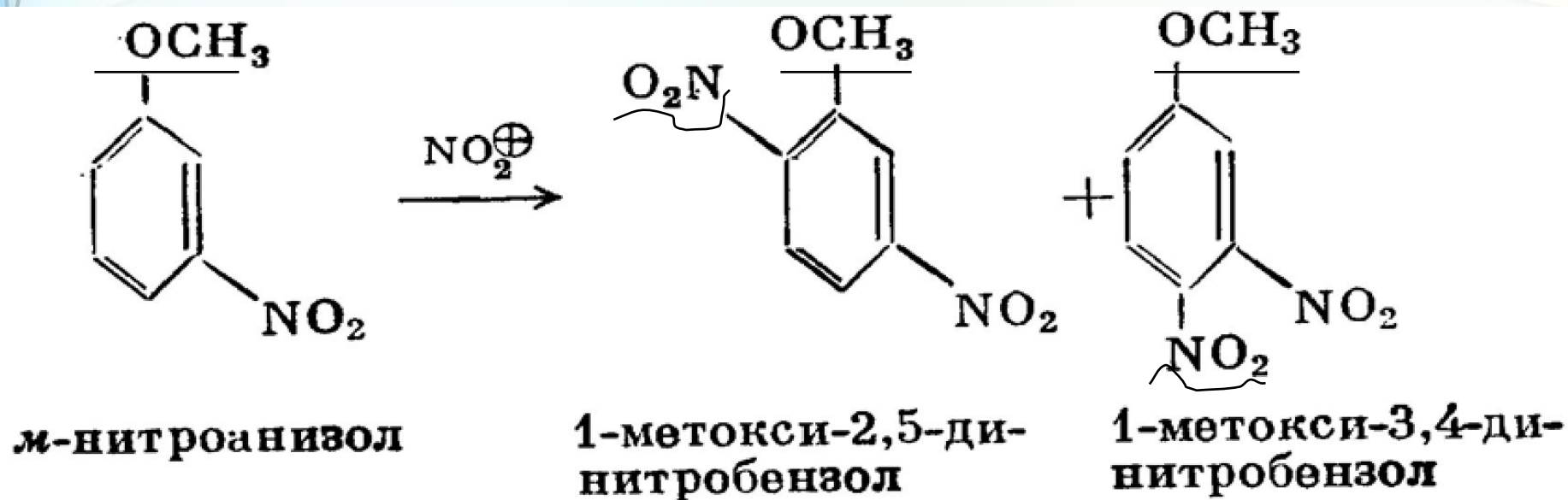


**Более сильный донор**  
(орто- и пара-)

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

**Сила активации растёт**

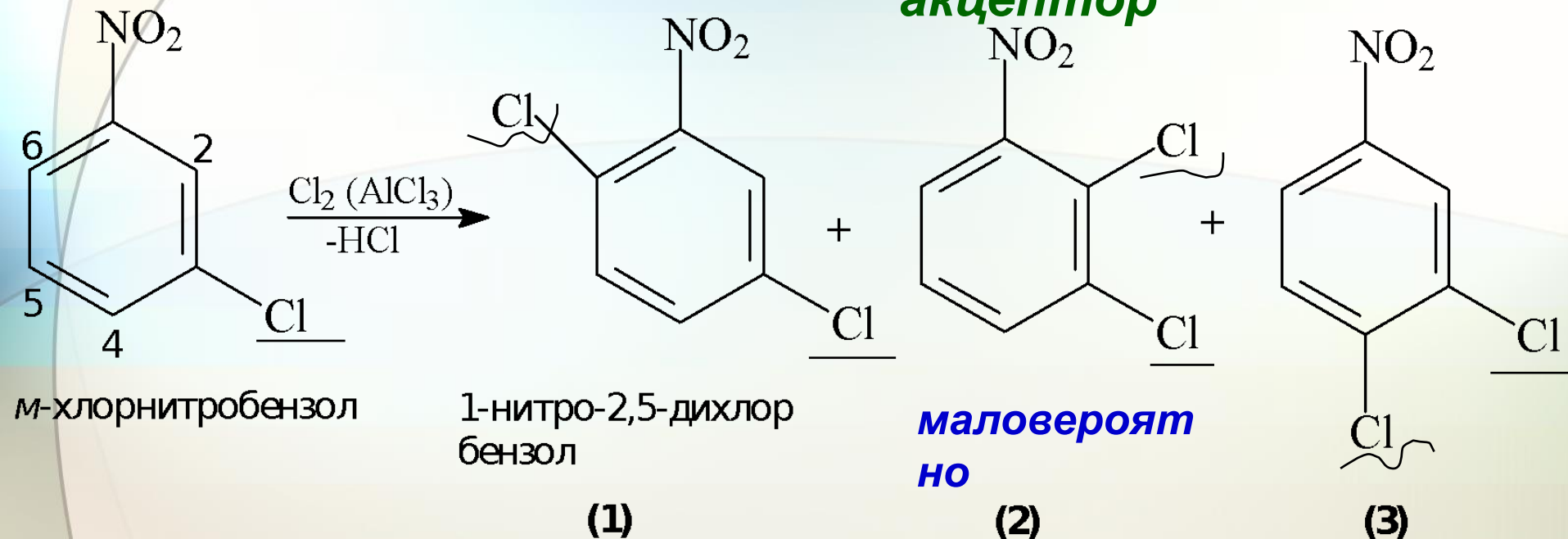
## 2. Донор и акцептор



**донор (орто- и пара-)**

### 3. Акцептор и акцептор

более слабый акцептор



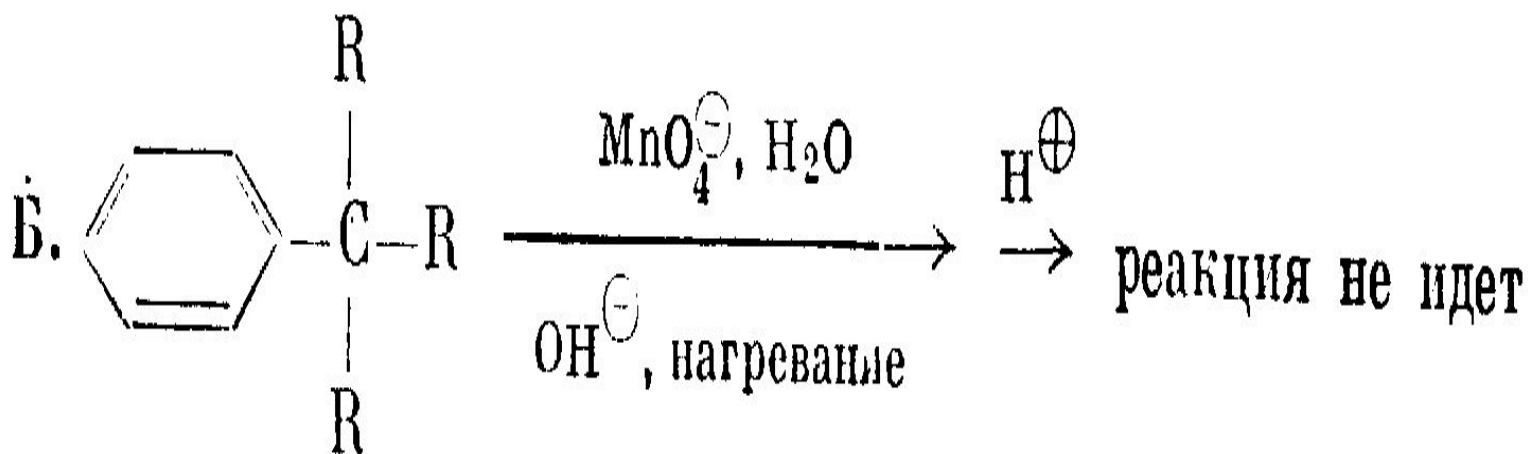
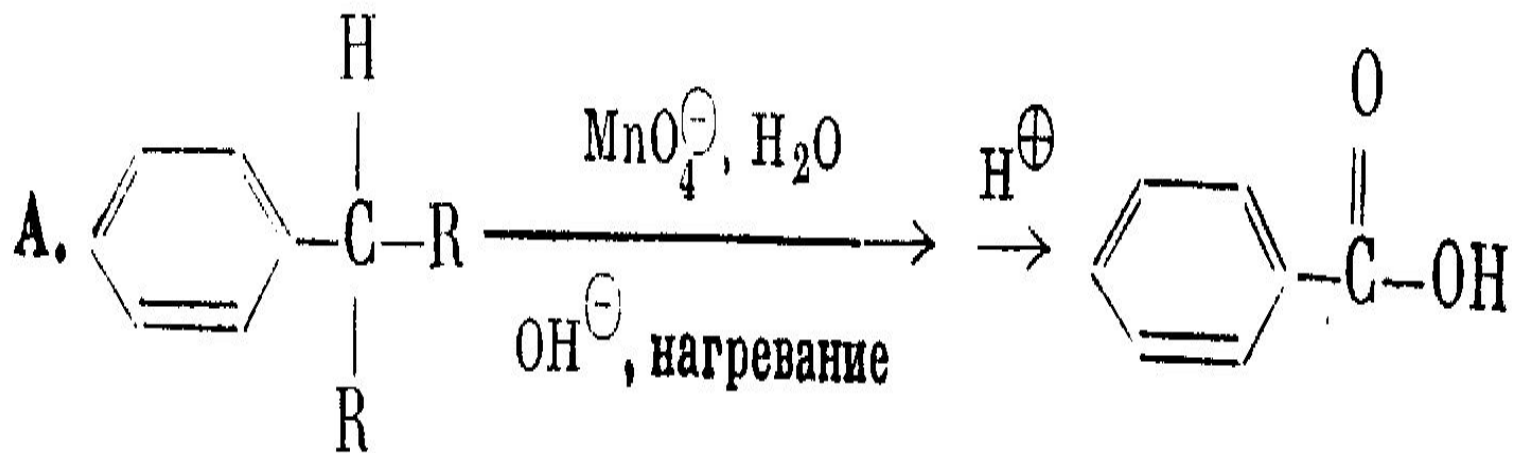
О-, П-ориентант

мета-



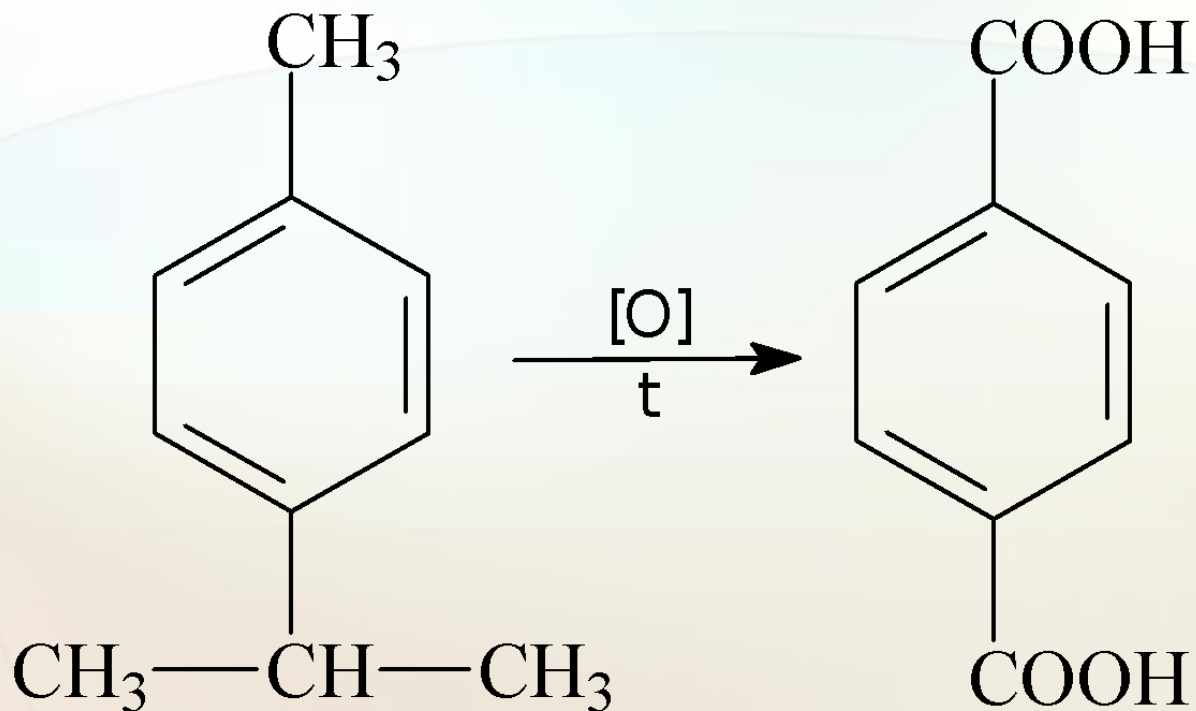
Сила дезактивации растёт

# Окисление боковой цепи



# Арены

## Химические свойства. Окисление

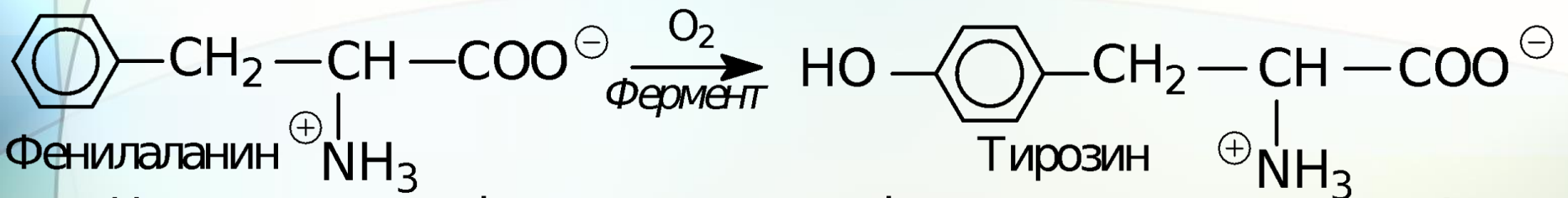


п-метилизопропил-  
бензол (цимол)

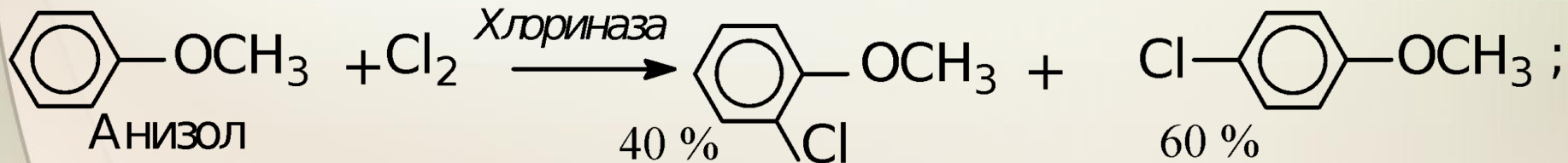
терефталевая  
кислота



# Реакции S<sub>E</sub> в ароматическом кольце могут протекать и при участии ферментов:

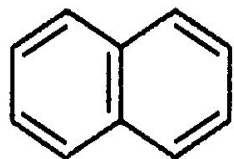


Недостаточность фермента вызывает фенилкетонурию.



Такое же соотношение изомеров, как в реакции с Cl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>

# Многоядерные ароматические соединения

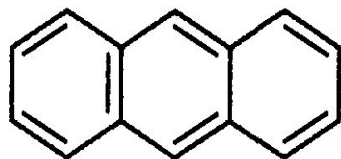


нафталин

10  $\pi$ -электронов

( $n = 2$ )

(энергия сопряжения  
225 кДж/моль)

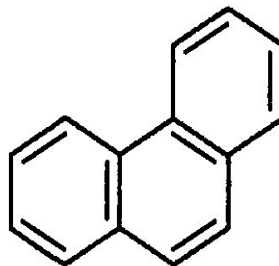


антрацен

14  $\pi$ -электронов

( $n = 3$ )

(энергия сопряжения  
351 кДж/моль)

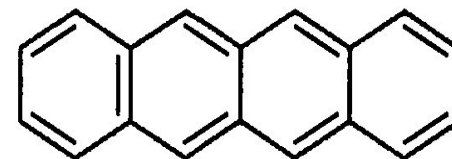


фенантрен

14  $\pi$ -электронов

( $n = 3$ )

(энергия сопряжения  
384 кДж/моль)



нафтацен (тетрацен)

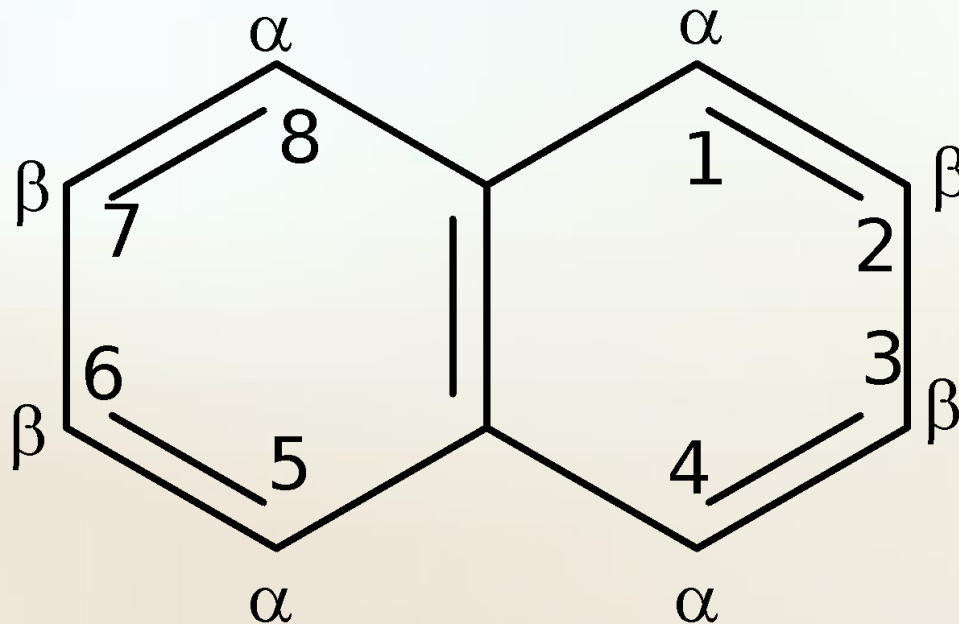
18  $\pi$ -электронов

( $n = 4$ )

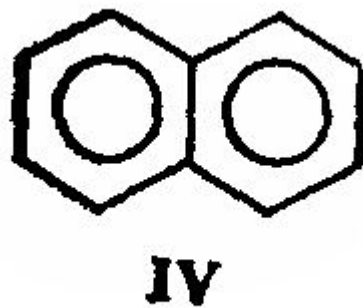
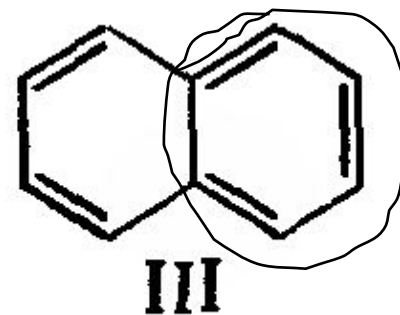
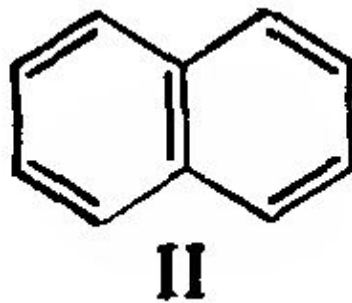
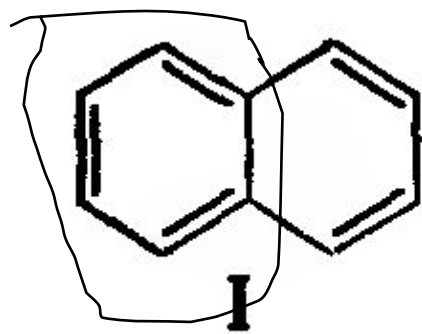
**Соединения с конденсированными бензольными ядрами**

# Многоядерные ароматические соединения

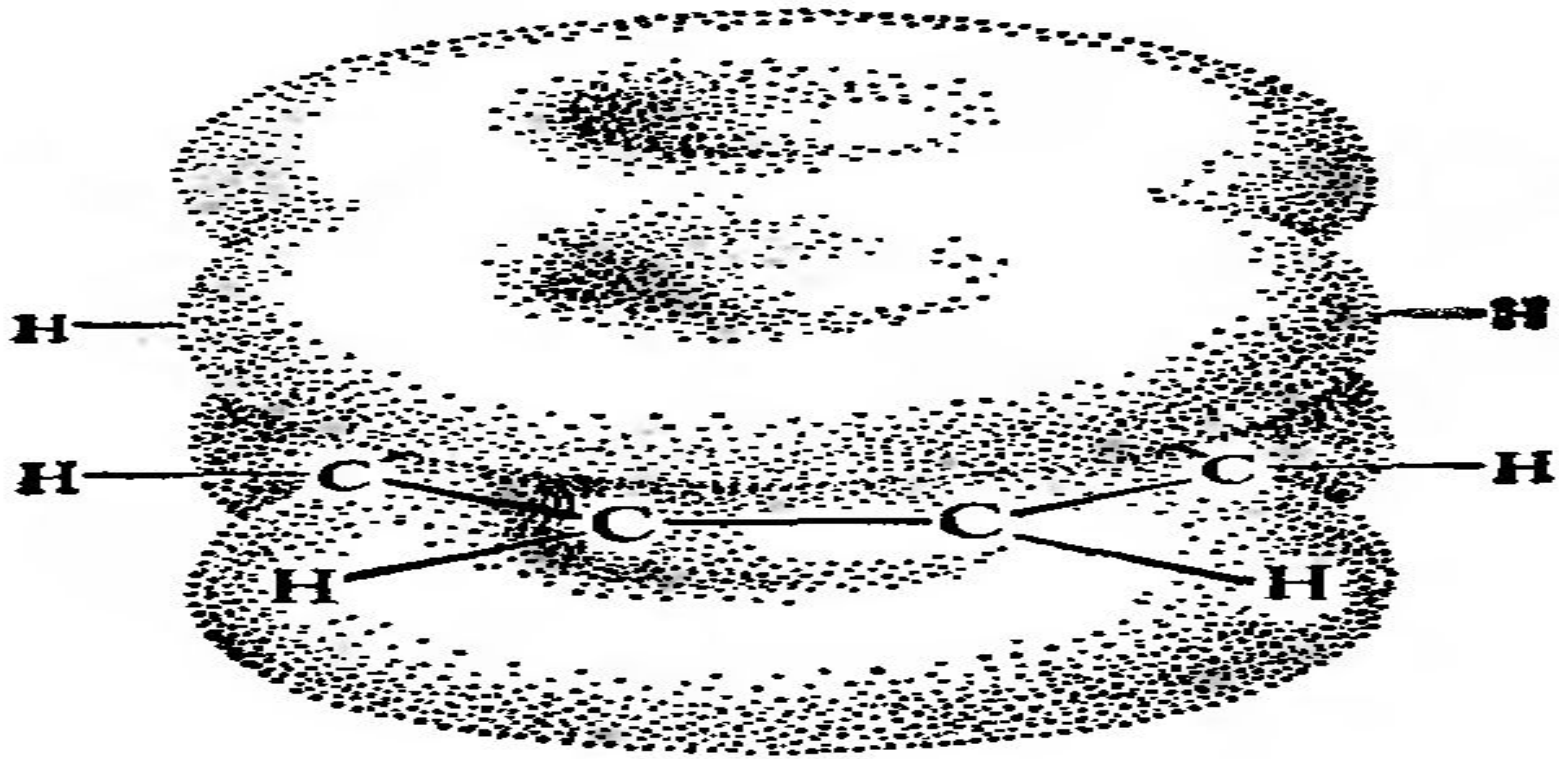
**Соединения с конденсированными бензольными ядрами**



**нафталин**

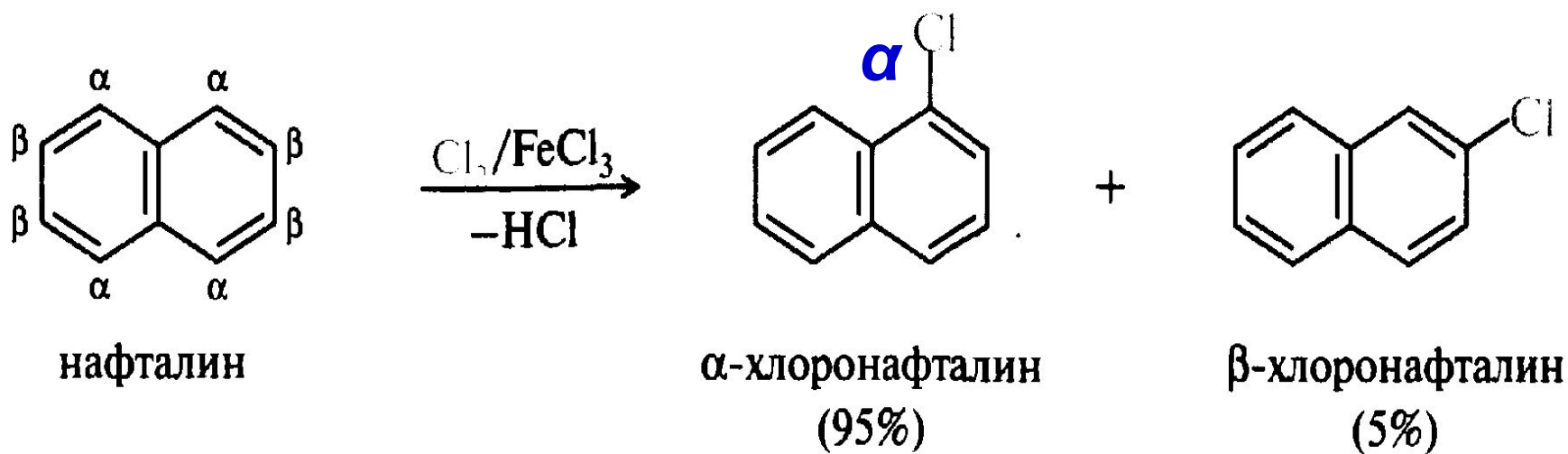


# Нафталин



**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

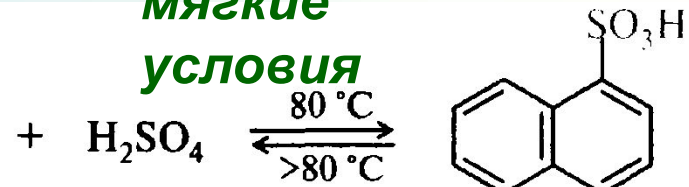
*жесткие*

*условия,*

*длительно*

*мягкие*

*условия*



β-нафталинсульфоная кислота

нафталин

α-нафталинсульфоная кислота

*термодинамический*

*контроль*

*Более ТД*

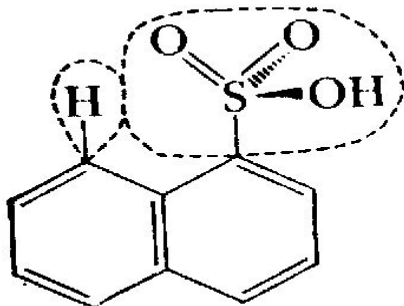
*стаб.*

*Кинетический*

*контроль*

*В образования*

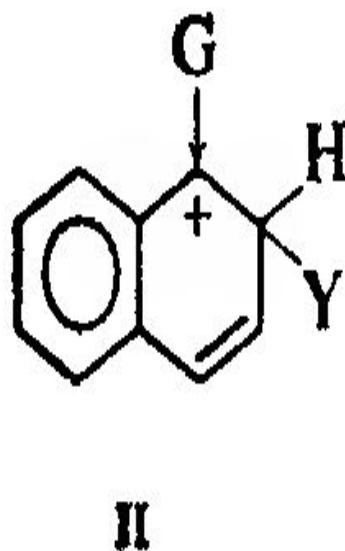
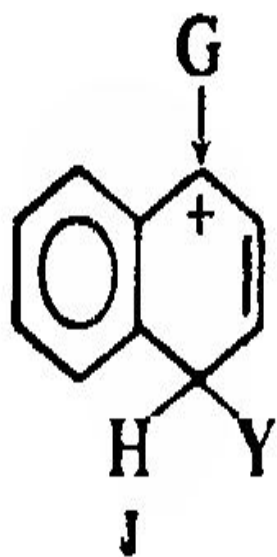
*наиб.*



дестабилизирующее взаимодействие в молекуле 1-нафталинсульфоной кислоты

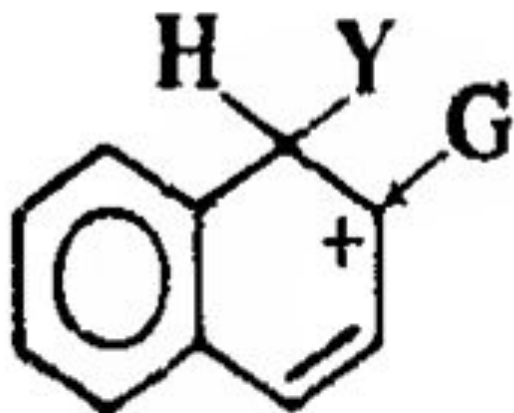


## 35.9. Ориентация электрофильного замещения в нафталине



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

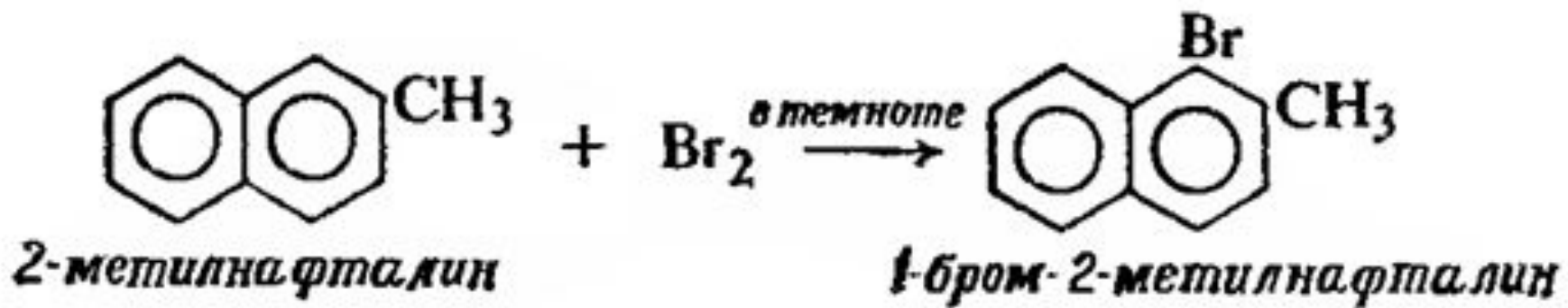




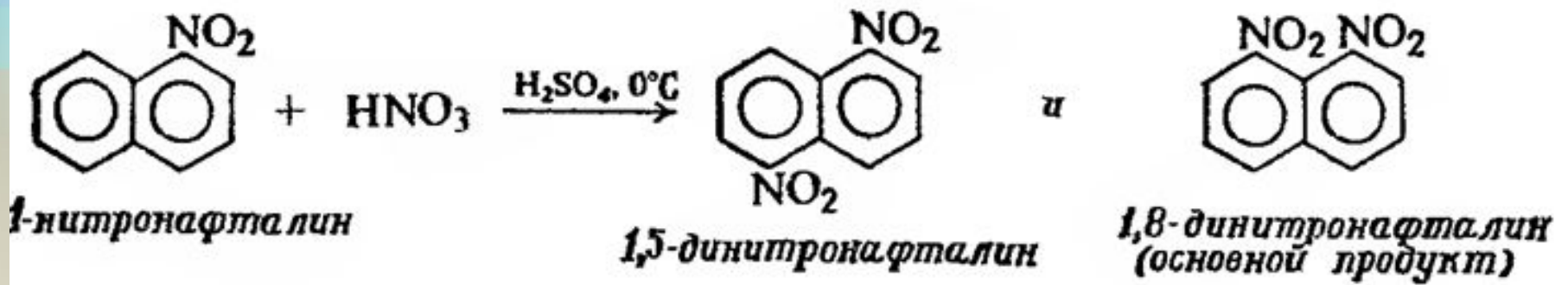
III

более устойчива:  
ароматический  
секстет сохраняется

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



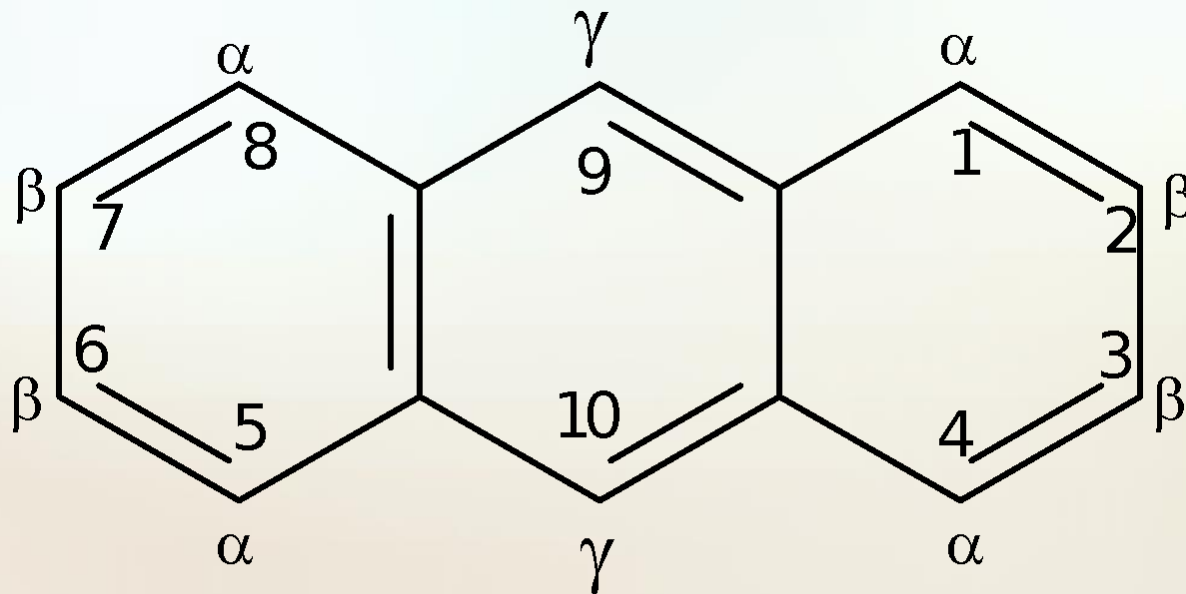
**G -  
электронакцептор**



# Арены

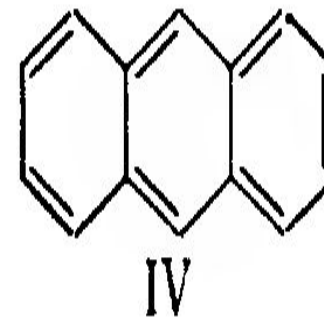
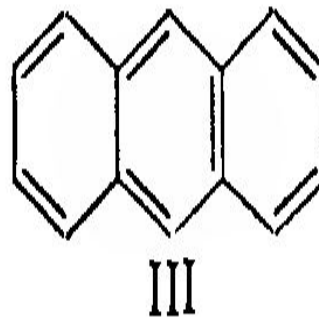
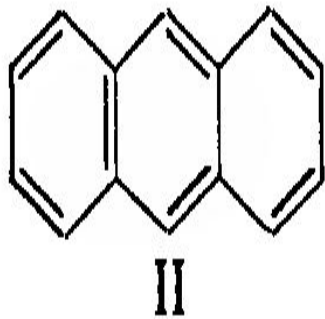
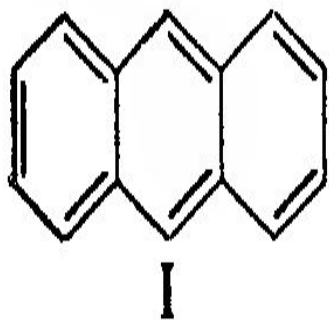
## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*



антрацен

# Антрацен



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

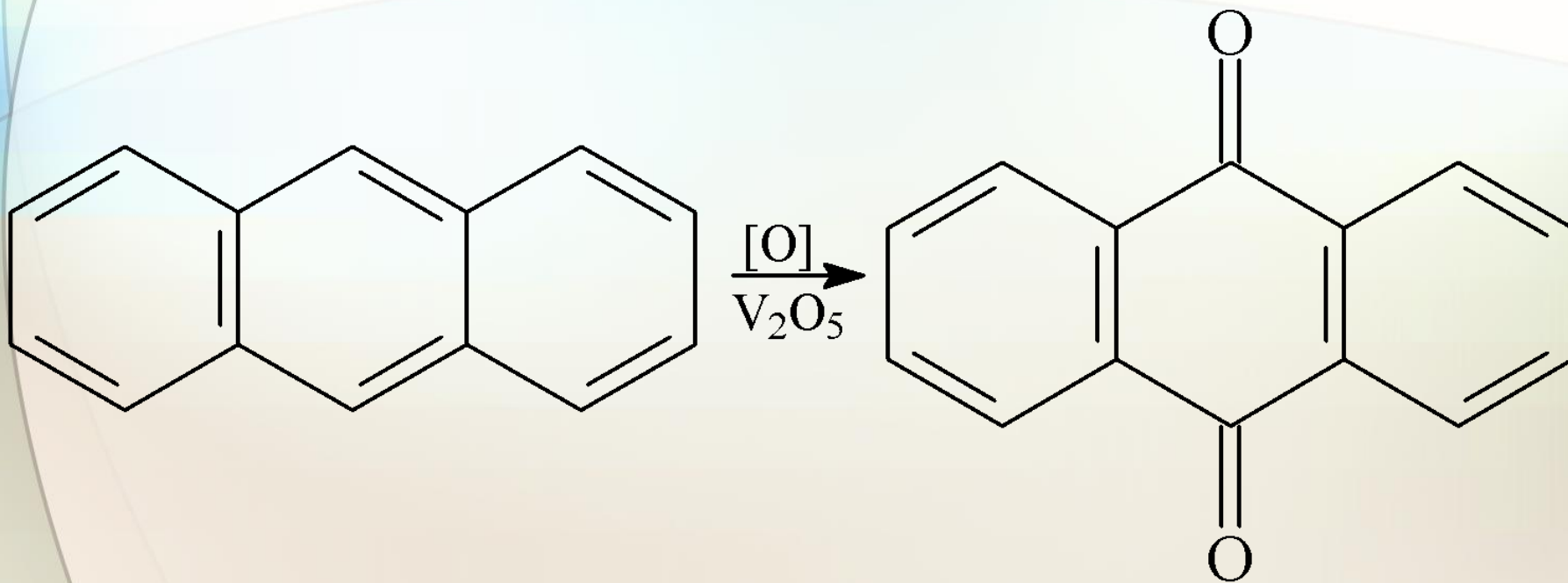
*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*

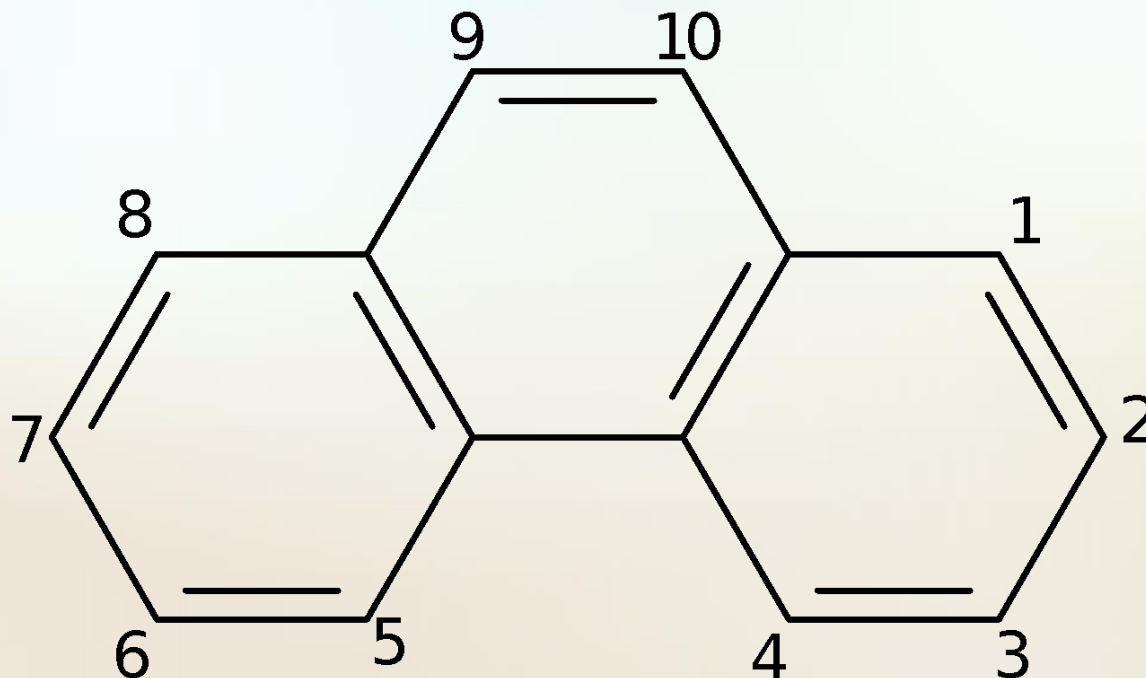


антрахинон

# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*



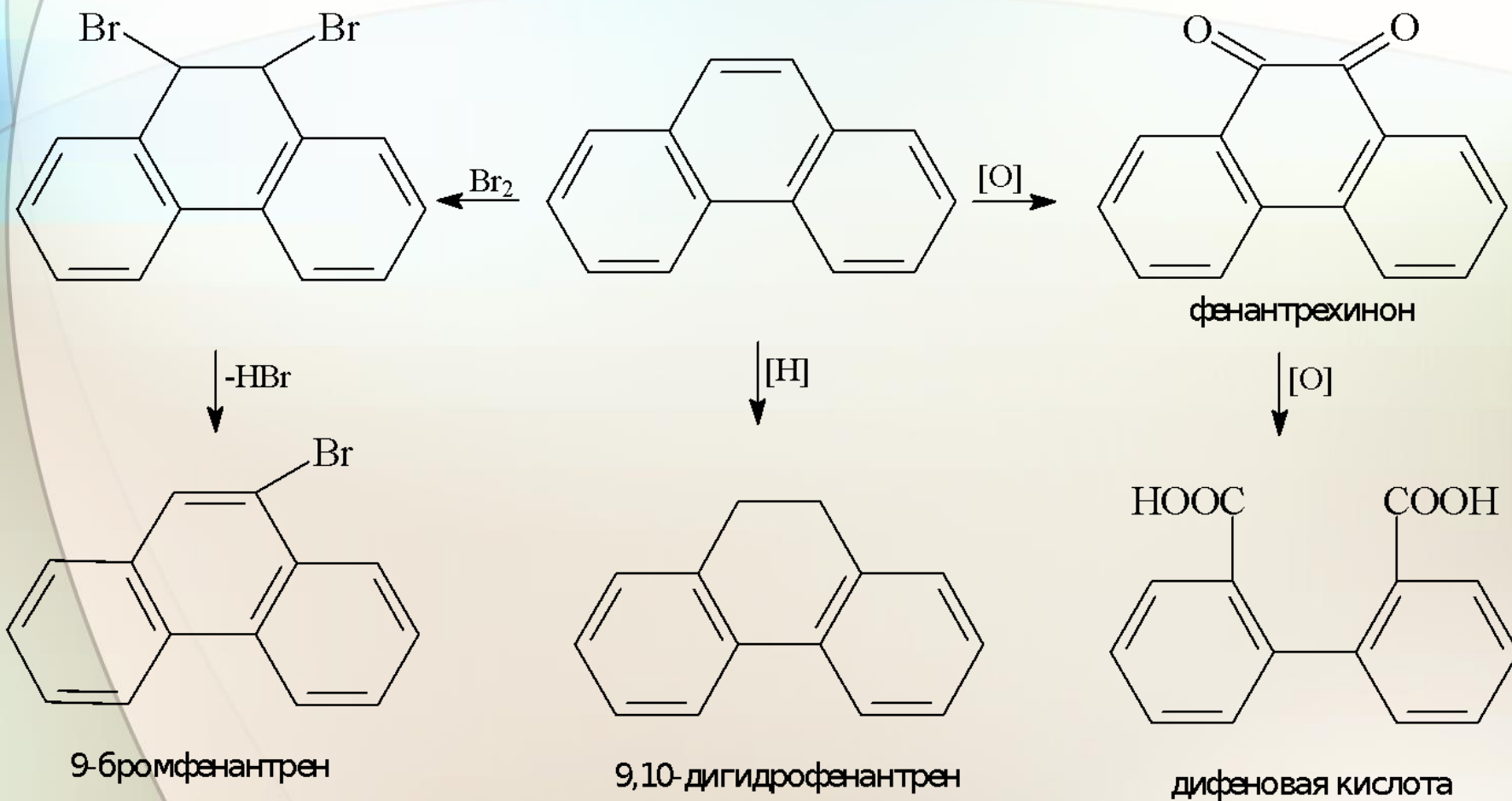
фенантрен



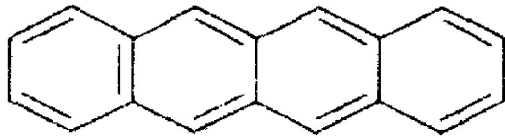
# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

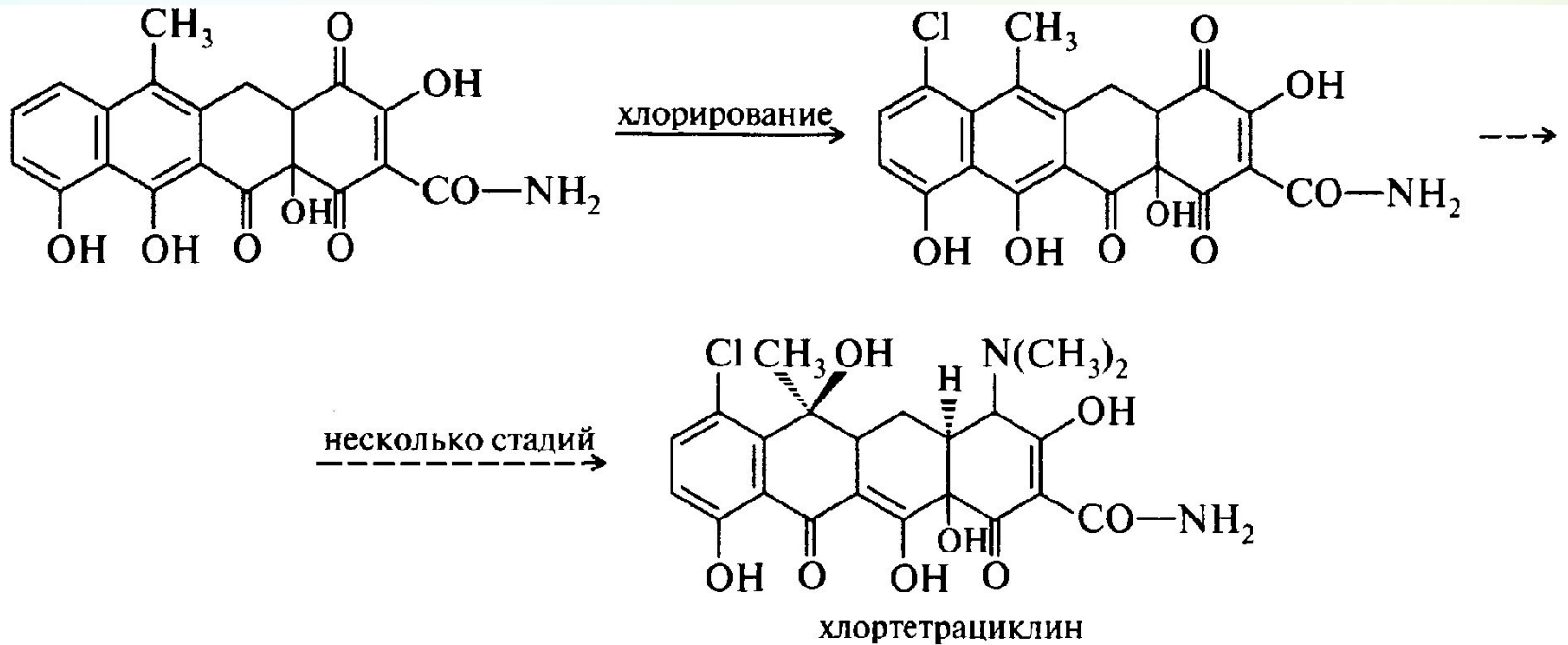
*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*



# Биосинтез антибиотика тетрациклина



нафтацен (тетрацен)



### 6.3.3. Электрофильное замещение в ароматических гетероциклических соединениях

## $\pi$ -избыточные

## системы

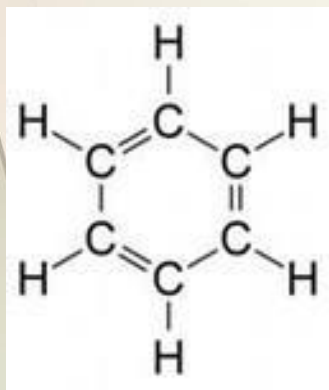
Значения энергии ароматизации

Бензол 150 кДж/моль

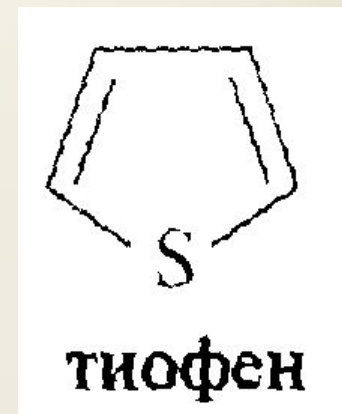
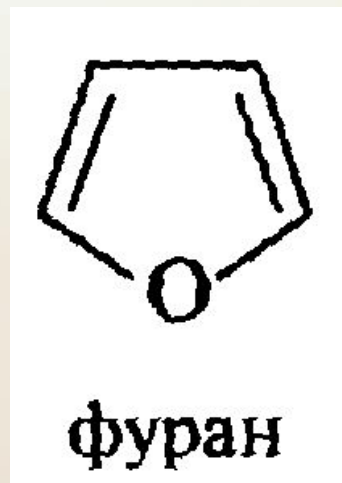
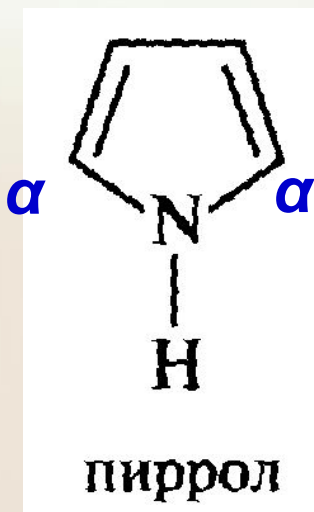
Пиррол 110 кДж/моль

Тиофен 120 кДж/моль

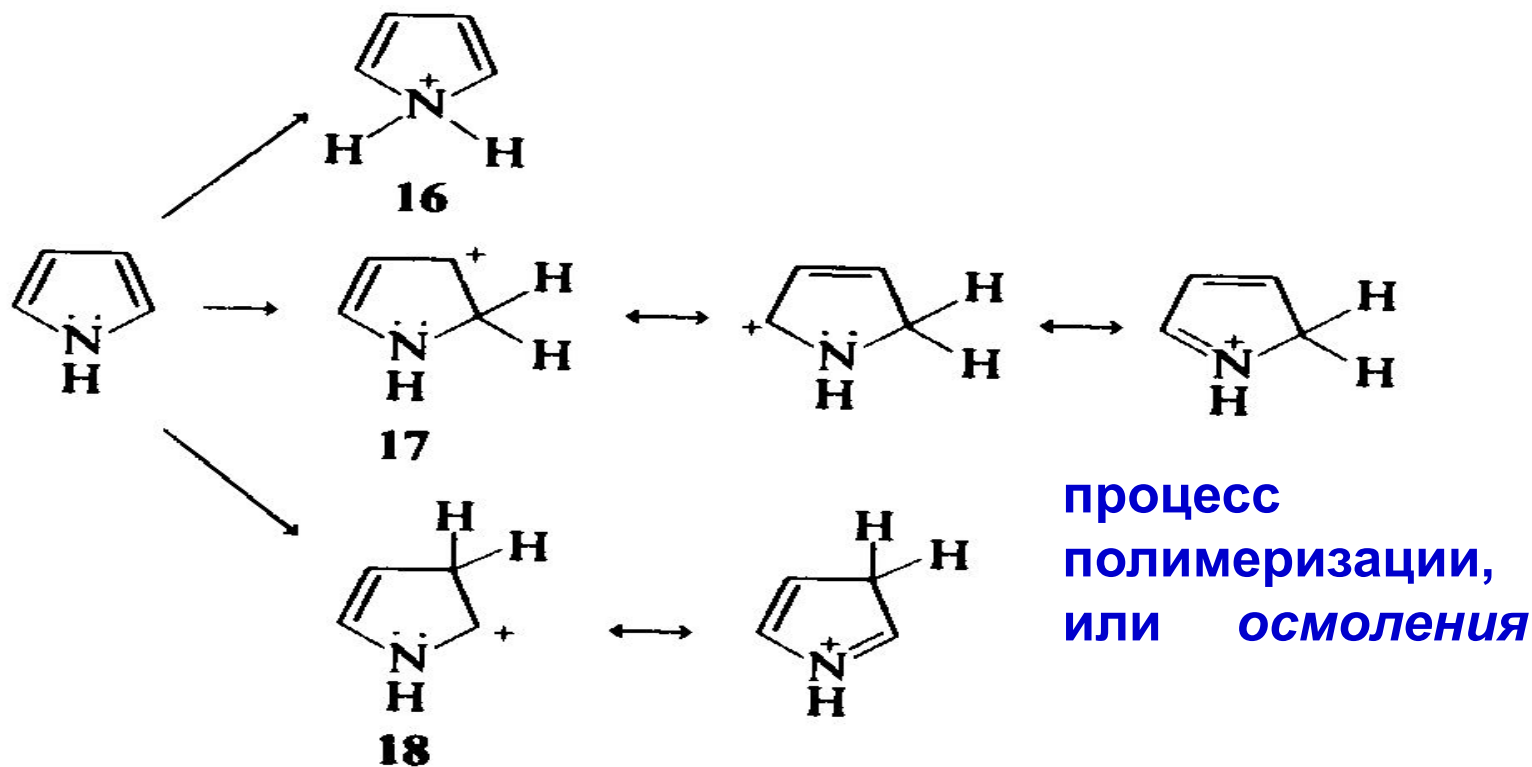
Фуран 80 кДж/моль



Бензол

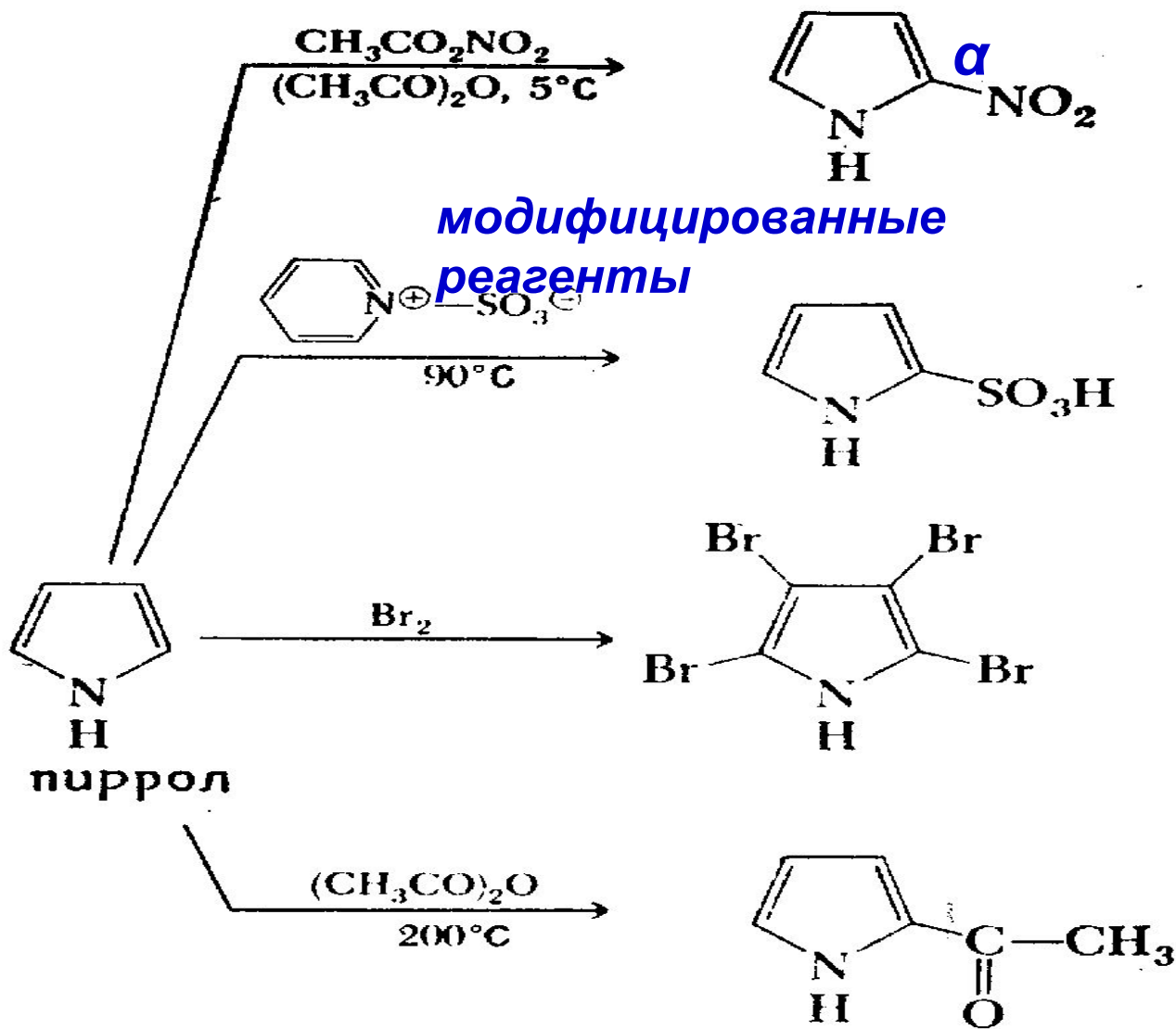


# Ацидофобность – нестабильность в сильноокислой среде (пиррол и фуран).

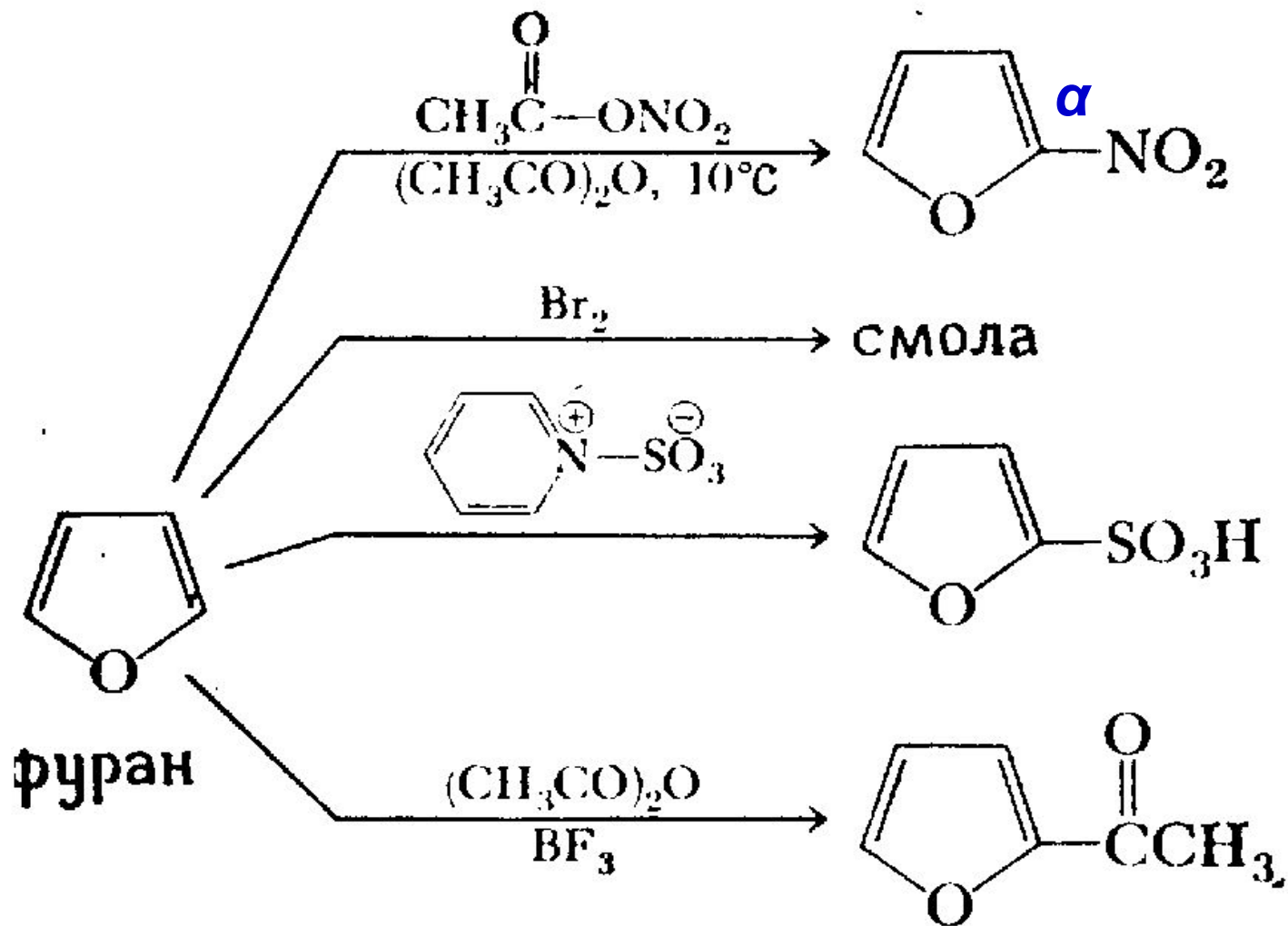


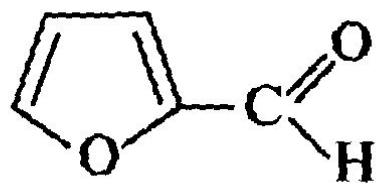
Интермедиаы, образующиеся при протонировании пиррола.

# Реакции S<sub>E</sub> для пиррола:

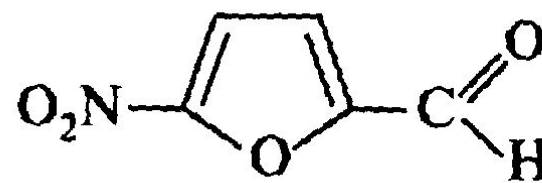
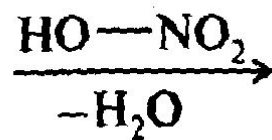


• Реакции  $S_E$  для фурана:





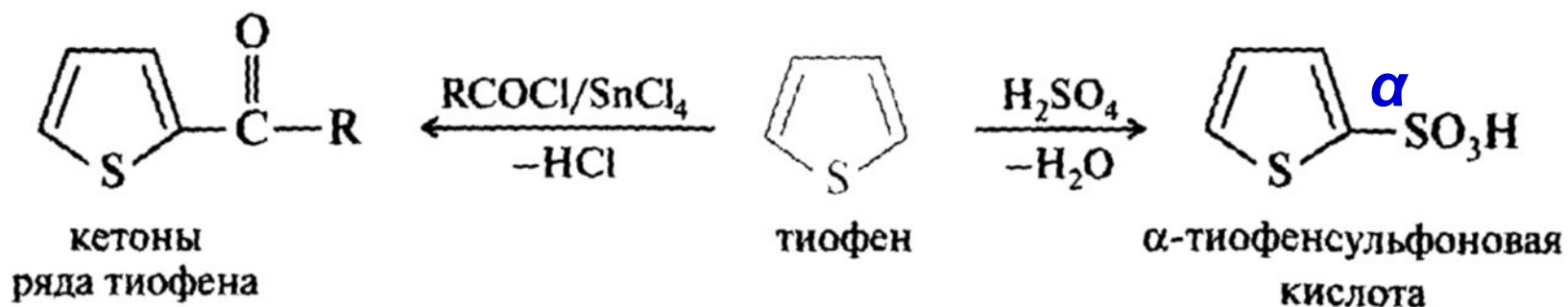
фурфурол  
(фуран-2-карбальдегид)



5-нитрофурфурол

исходное соединение для синтеза бактерицидных средств.

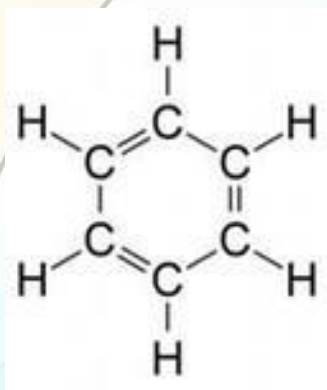
# Реакции $S_E$ для *тиофена*:



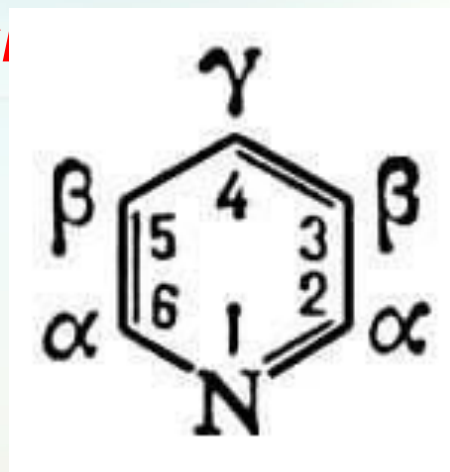


# Пиридин

***π-недостаточная  
система***

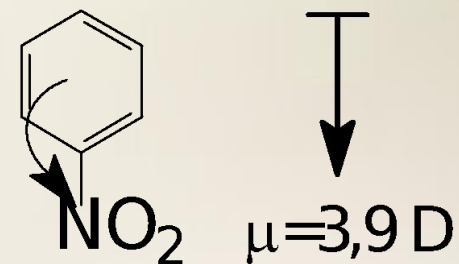
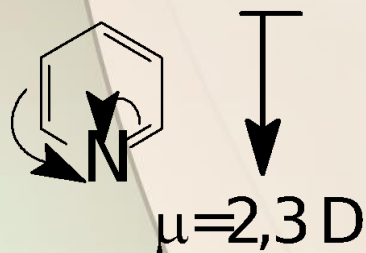


Бензол

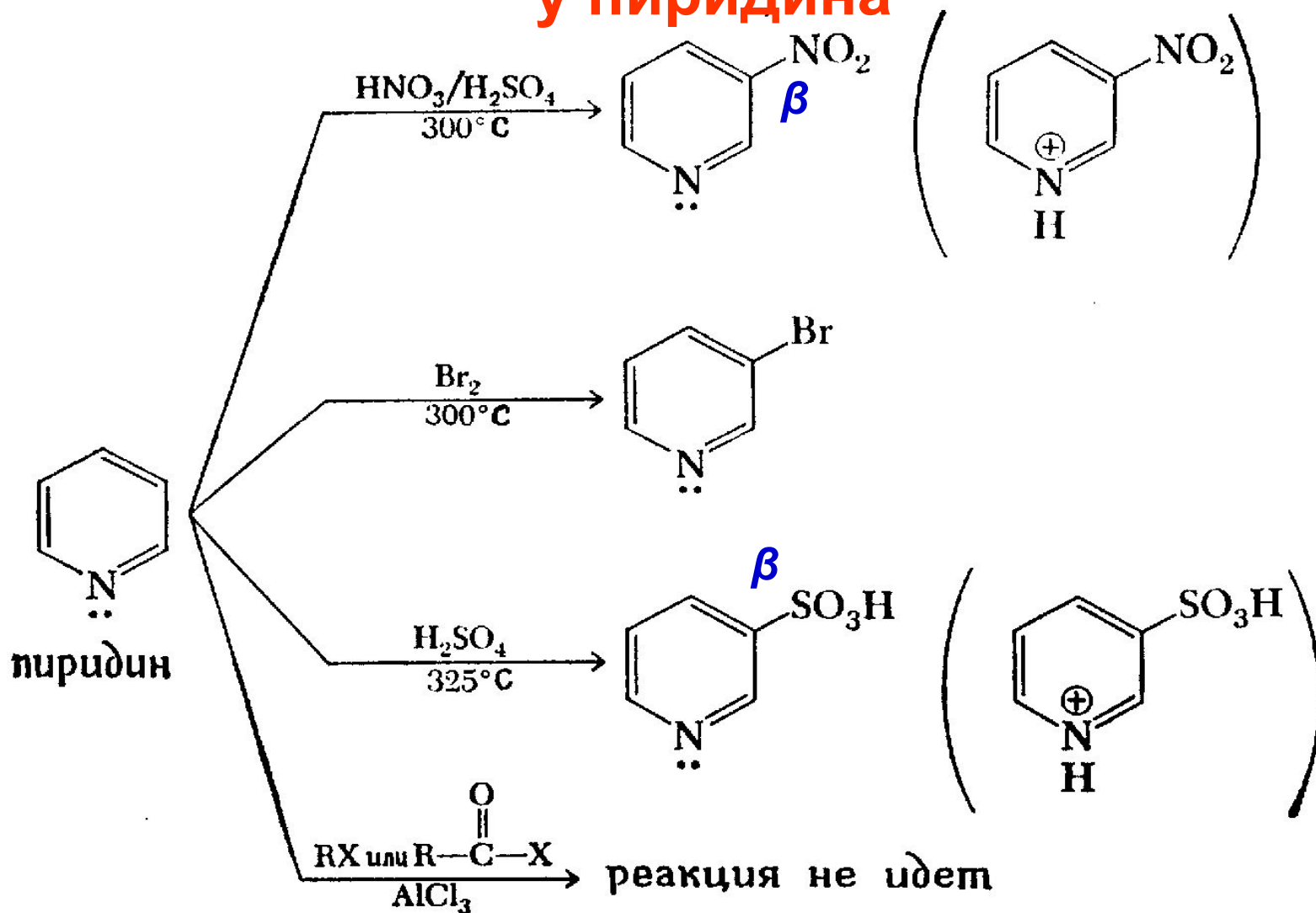


(pKa ≈ 5).

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

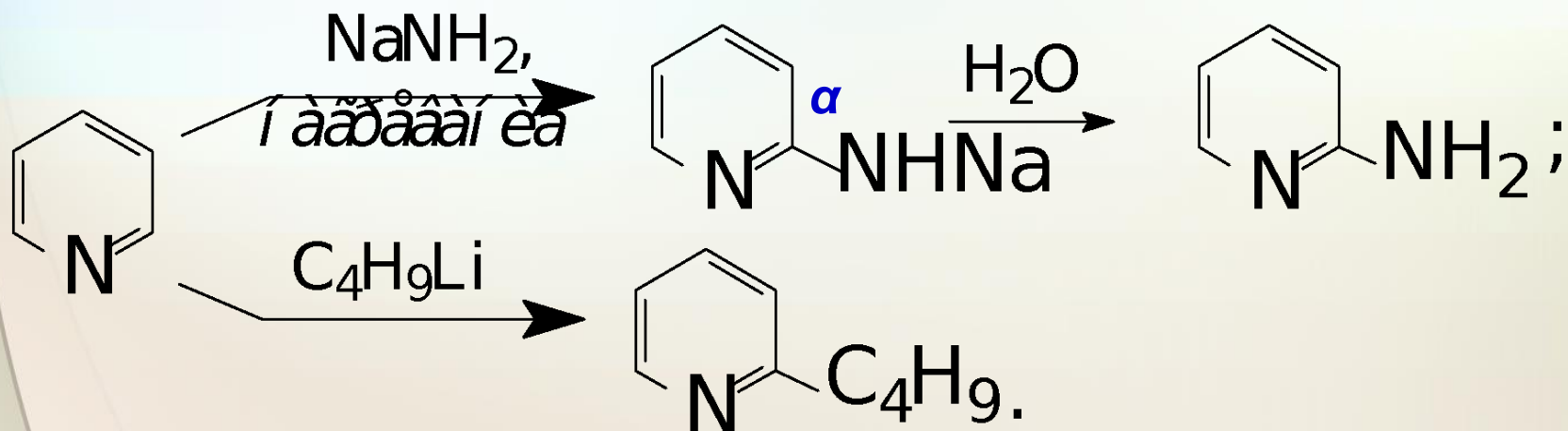


# Реакции электрофильного замещения $S_E$ у пиридина



# Реакции нуклеофильного замещения, $S_N$ у пиридина

- Реакция Чичибабина



**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**

# Арены

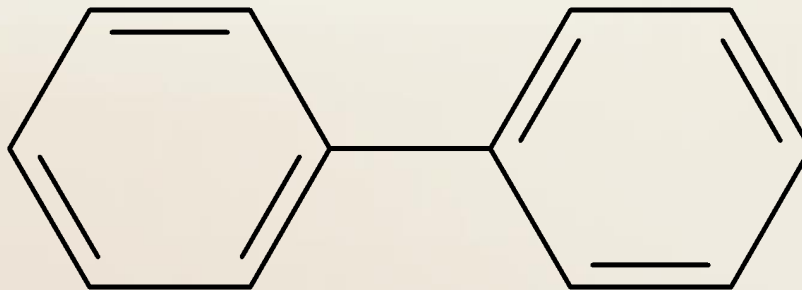
---

---

## Многоядерные ароматические соединения

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

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*

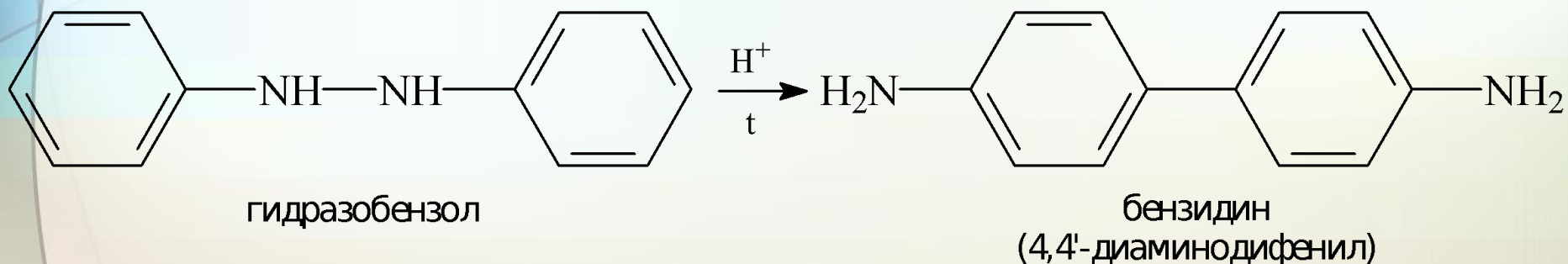


дифенил

# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

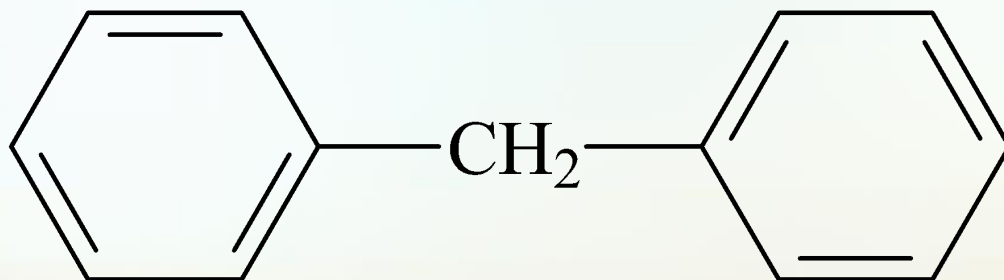
*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



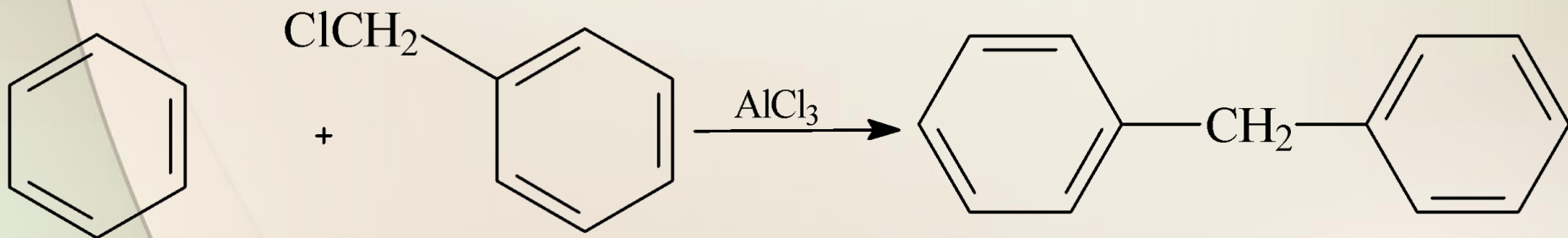
# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



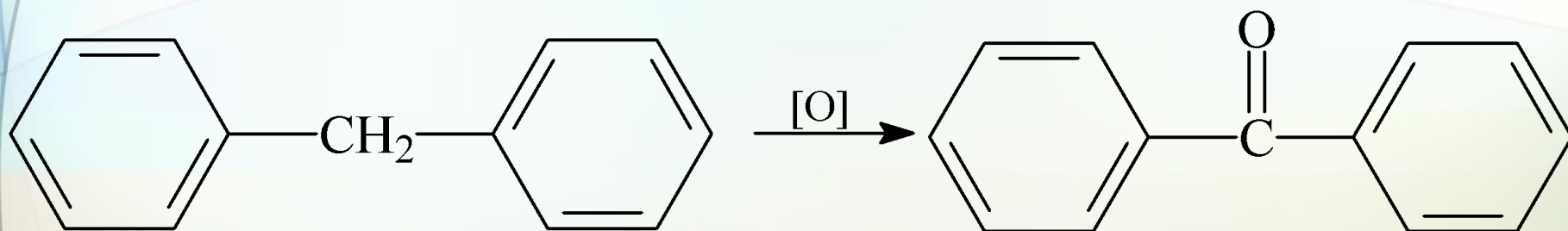
**дифенилметан**



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



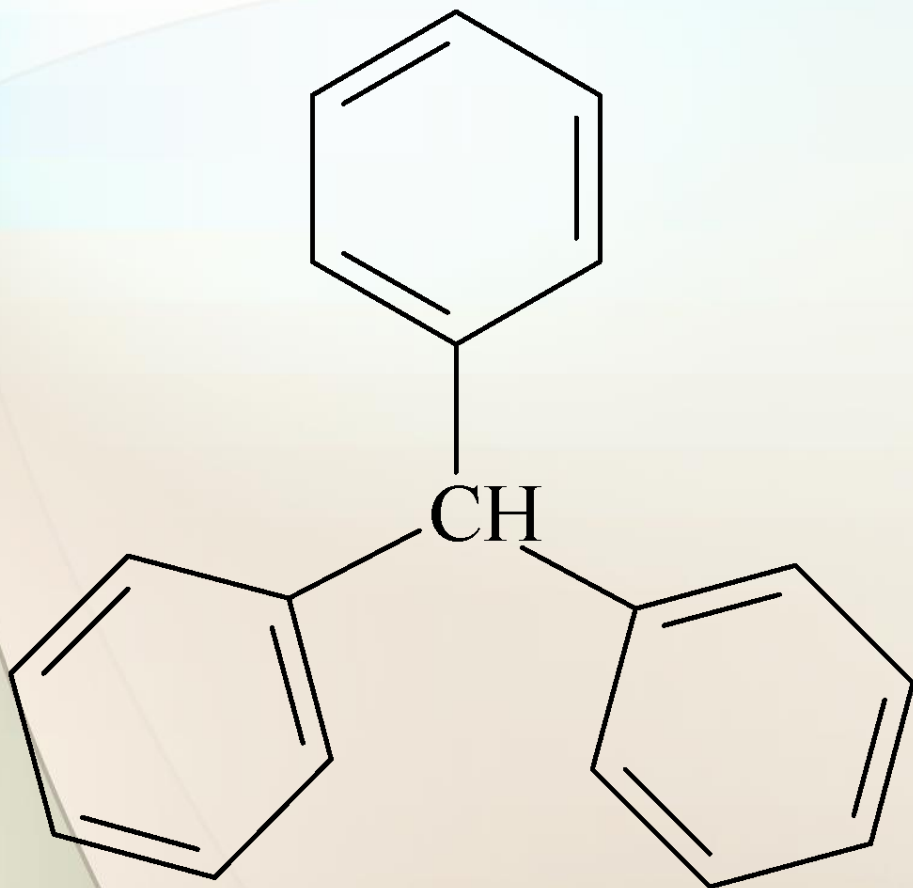
**бензофенон**



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*

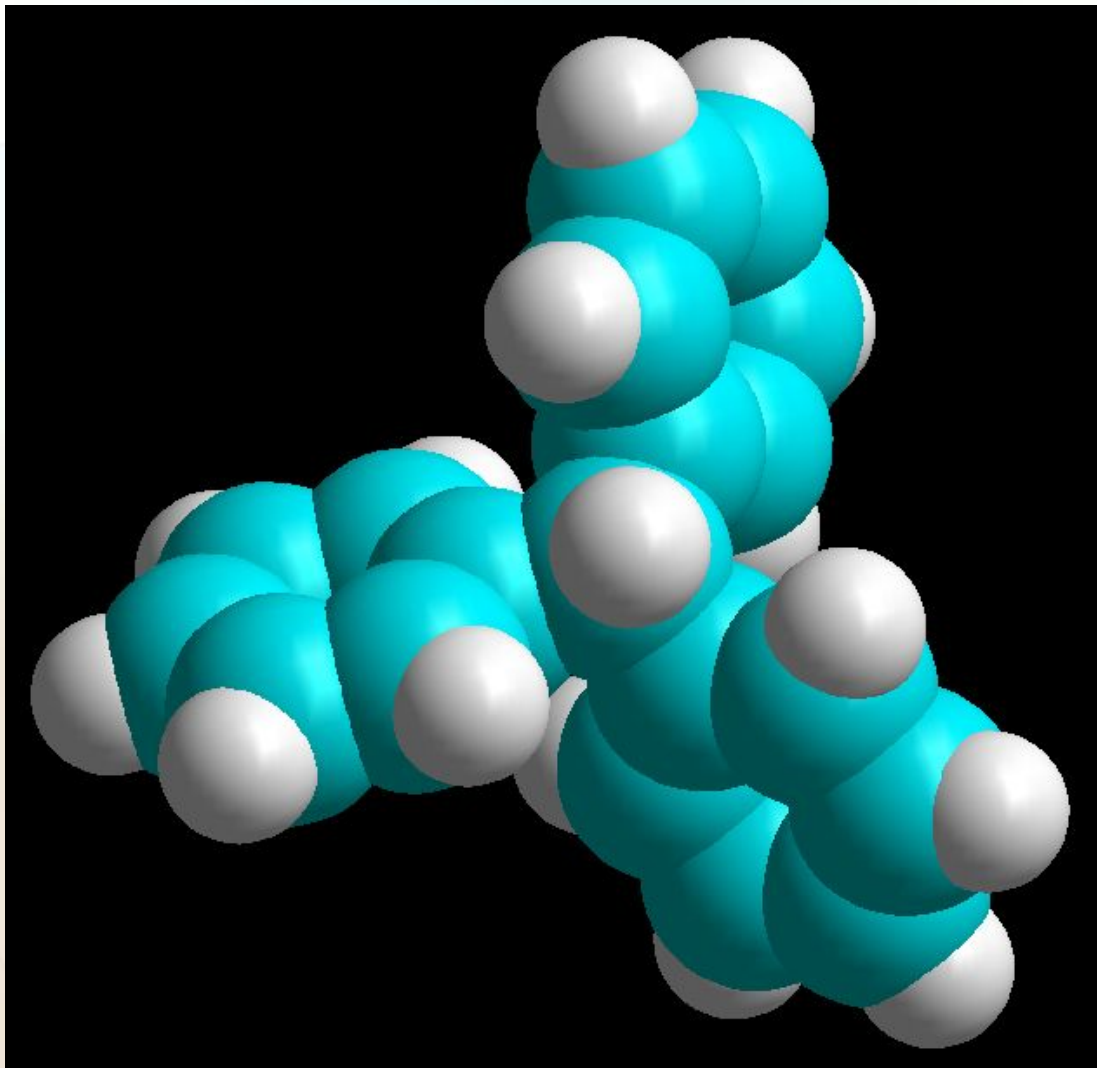


Трифенилметан

# Арены

---

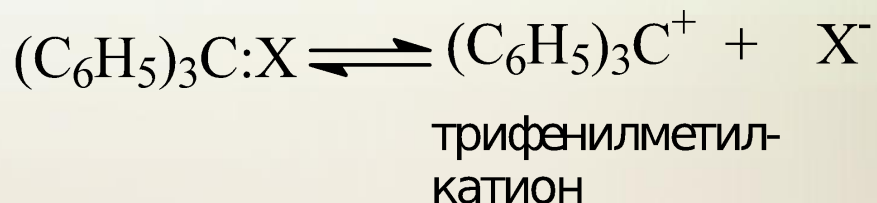
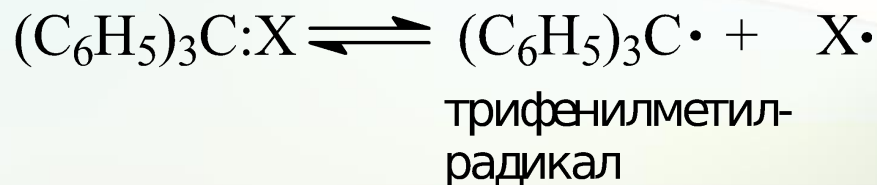
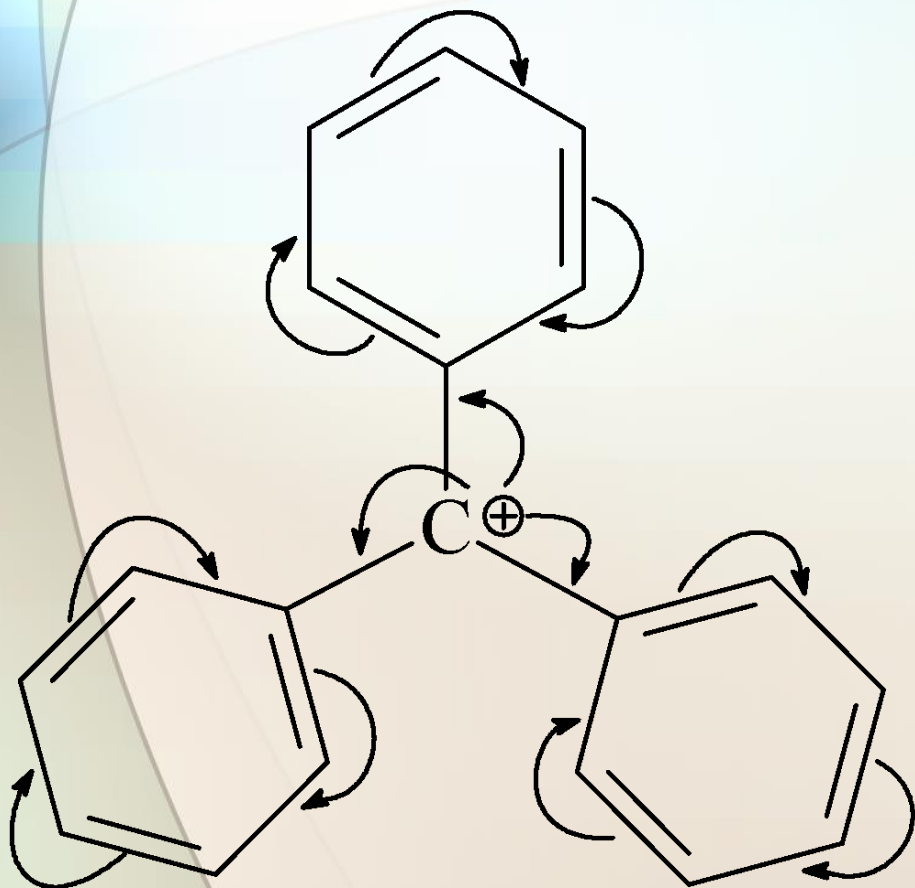
## Многоядерные ароматические соединения



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

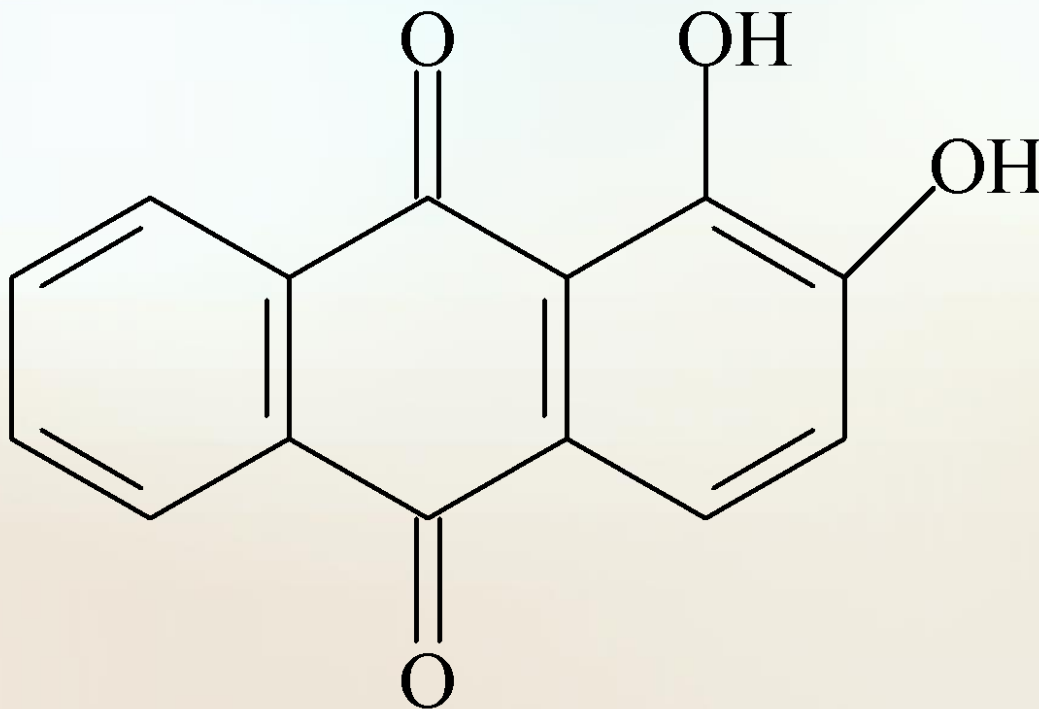
*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*



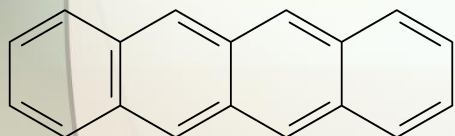
ализарин

# Арены

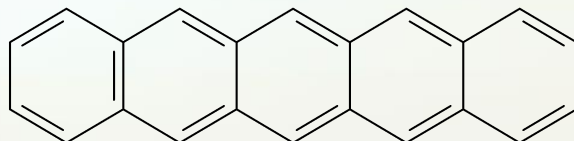
## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*

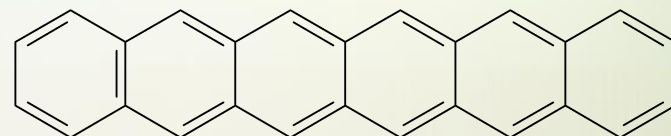
а) Линейно конденсированные циклы:



**тетрацен**



**пентацен**



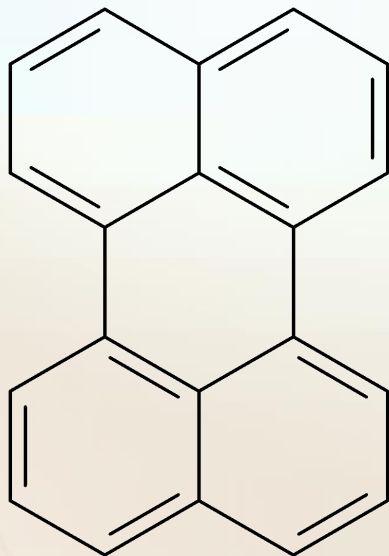
**гексацен**

# Арены

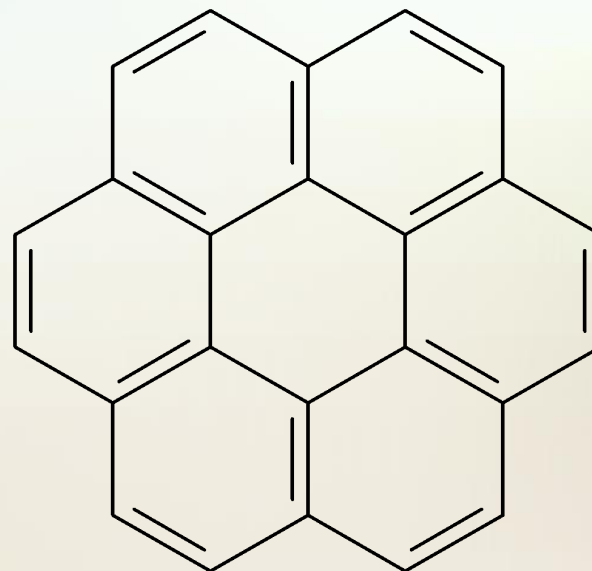
## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*

а) Ангулярно конденсированные циклы:



**перилен**



**коронен**

# Арены

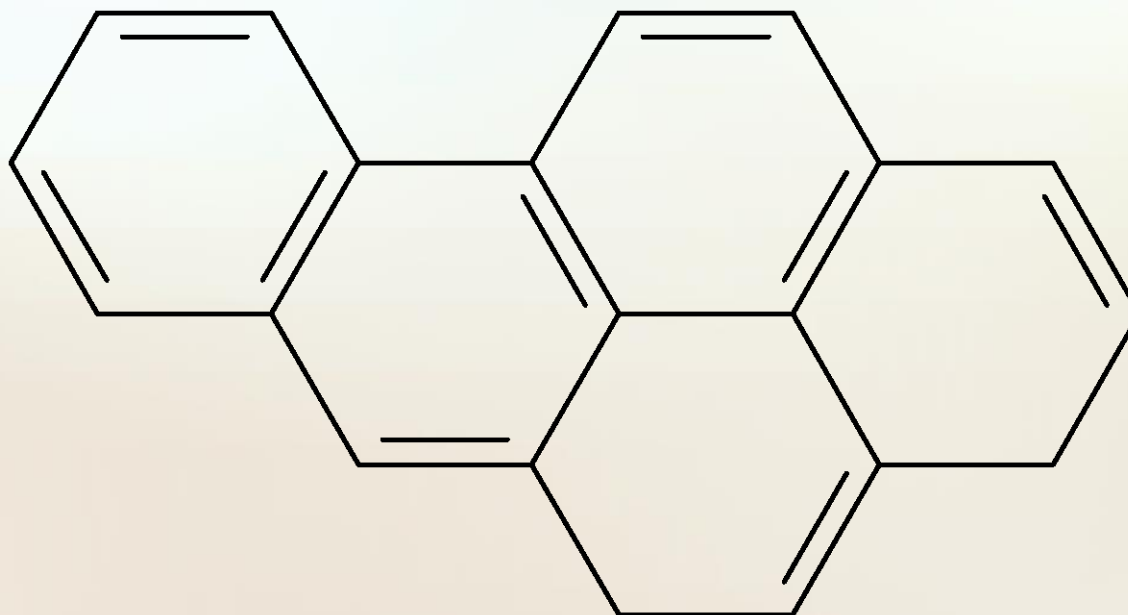
---

---

## Многоядерные ароматические соединения

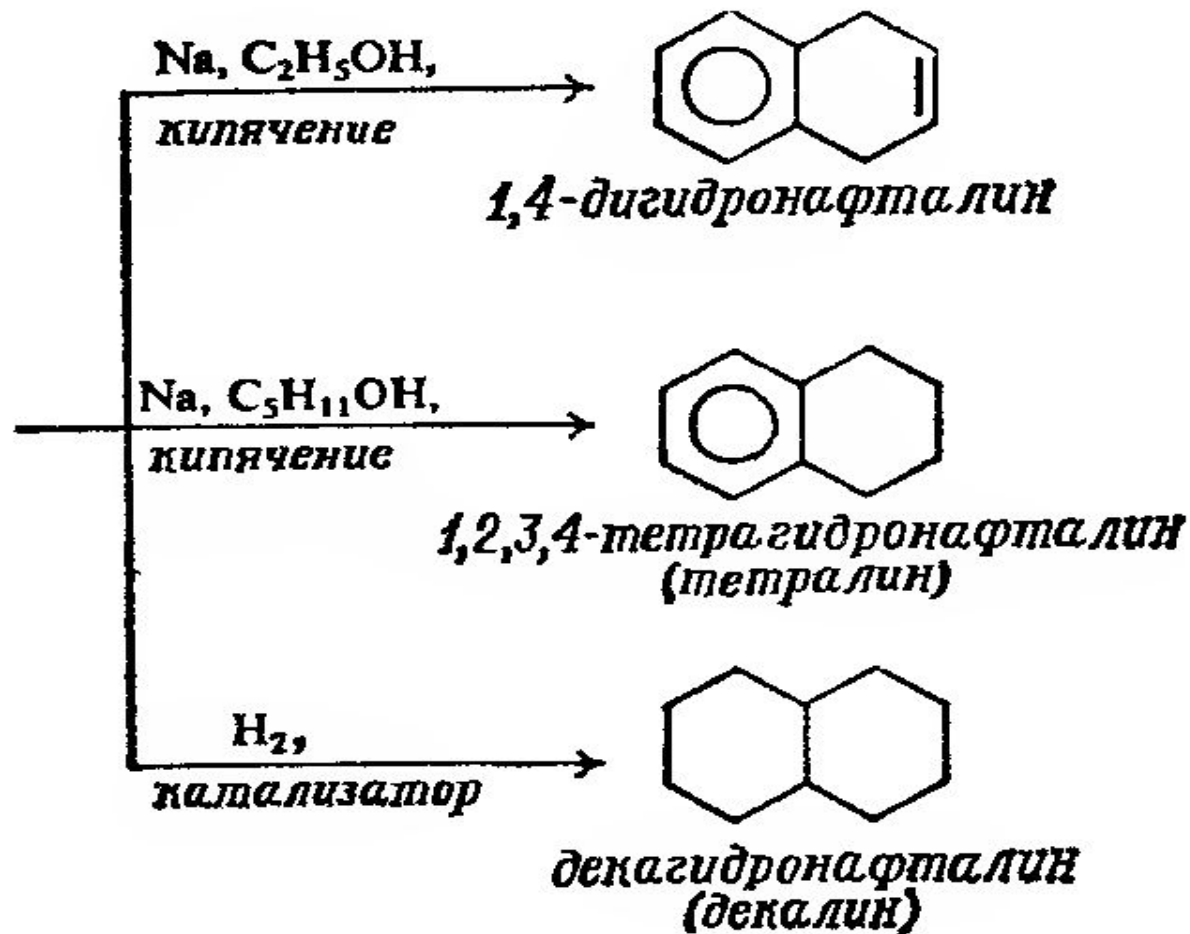
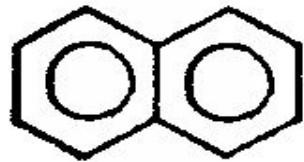
*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*

а) Ангулярно конденсированные циклы:



1,2-бензпирен

# Восстановление





# Ацилирование нафталина по Фриделю-Крафтсу

