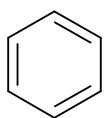


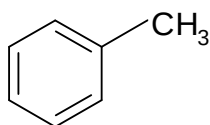
Реакционная способность ароматических углеводородов

Арены – это циклические углеводороды, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки и химические свойства.

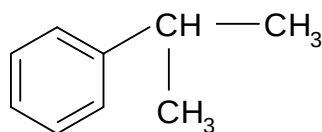
I. Моноядерные арены



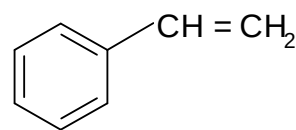
бензол



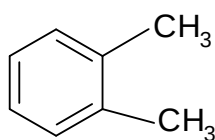
толуол



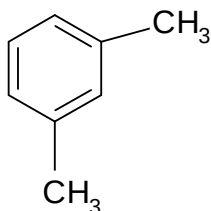
кумол (изопропилбензол)



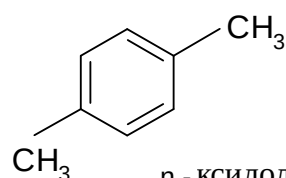
стирол (винилбензол)



о - ксилол

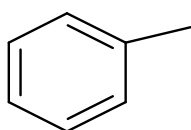


м- ксилол

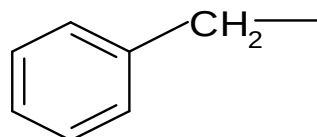


п - ксилол

Радикалы:

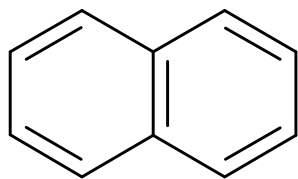


фенил

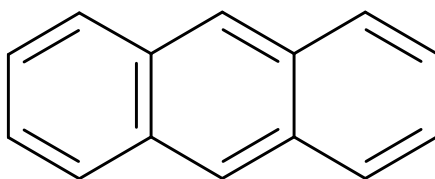


бензил

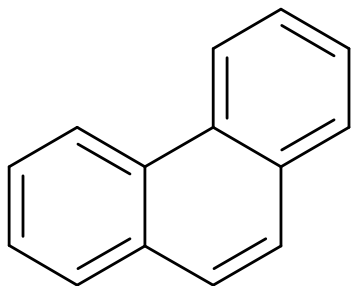
II. Многоядерные арены



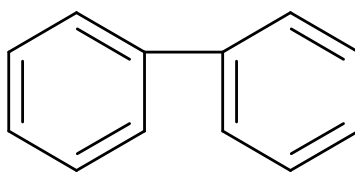
нафталин



антрацен



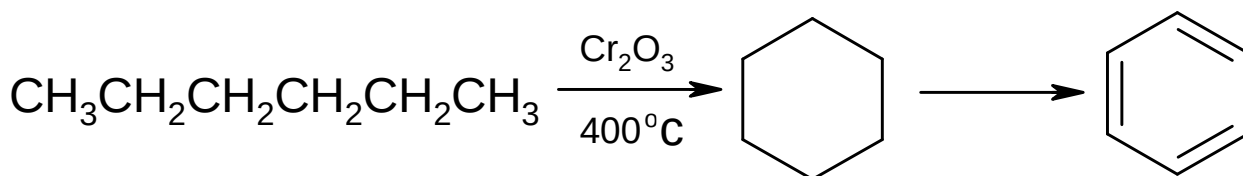
фенантрен



дифенил

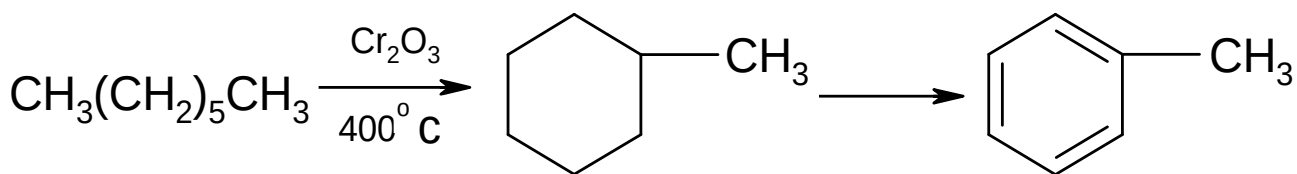
Способы получения

1. Переработка угля и нефти



гексанциклогексан

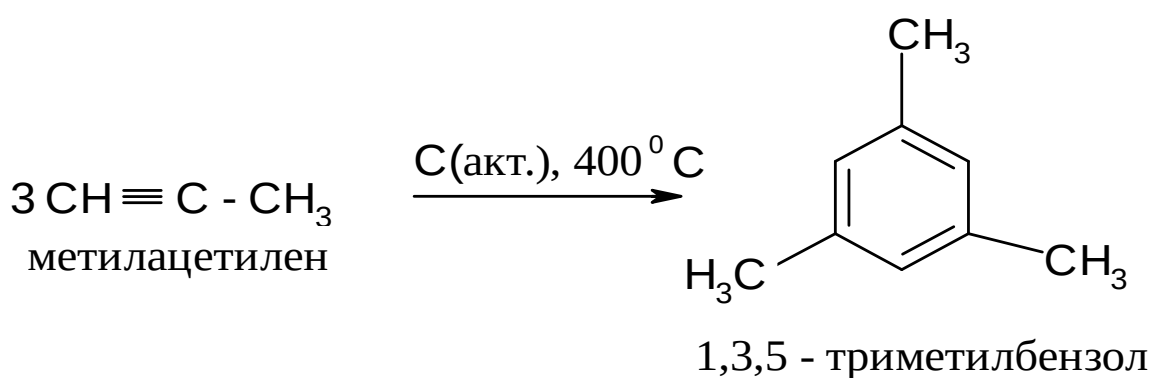
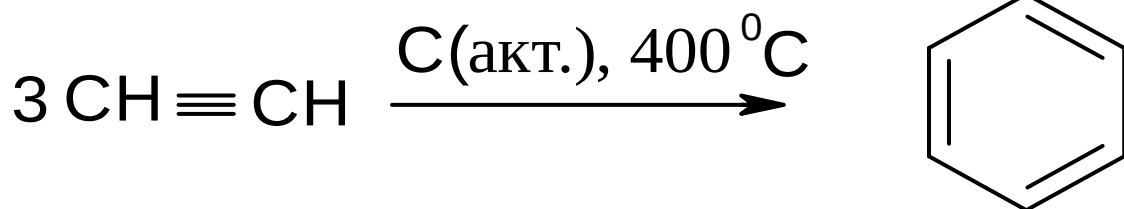
бензол



гептан

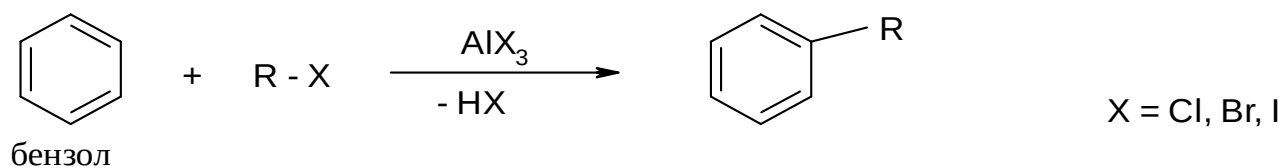
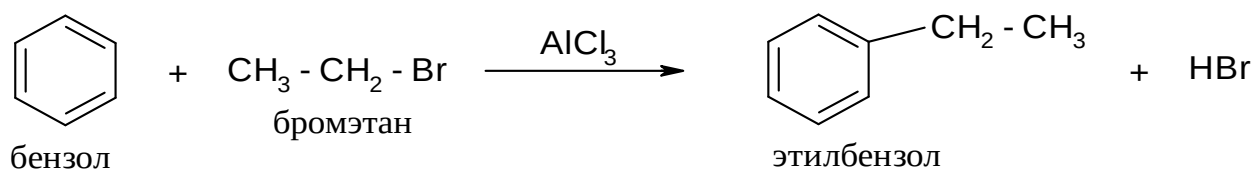
метилциклогексантилуол

2. Тримеризация ацетилена

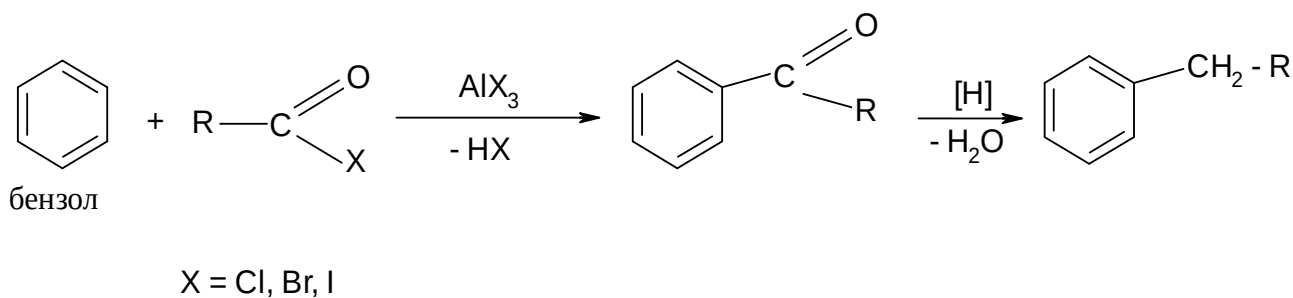
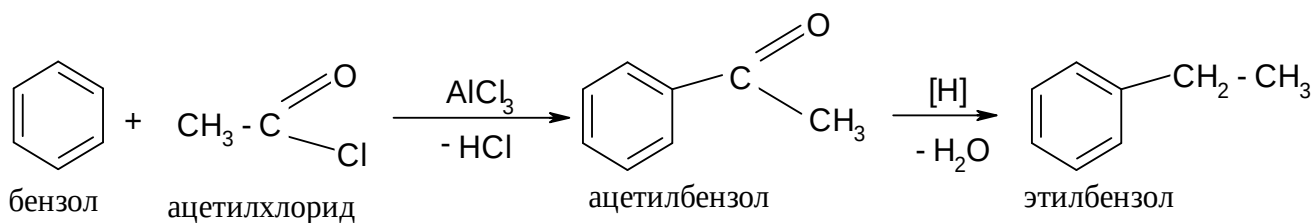


3. Получение гомологов бензола

а) алкилирование по
Фриделю-Крафтсу:



б) ацилирование по Фриделю-Крафтсу и восстановление:



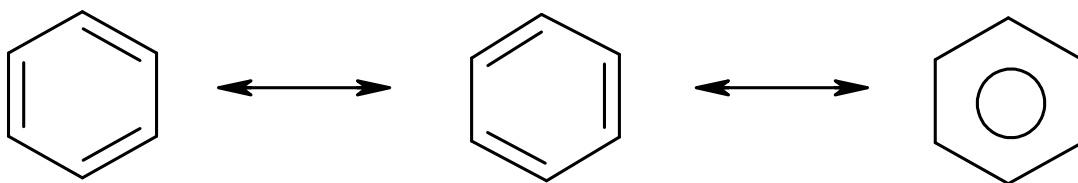
Физические свойства

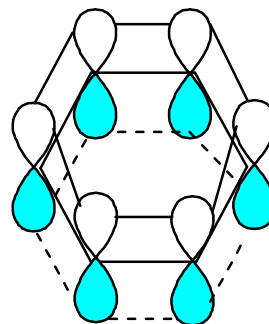
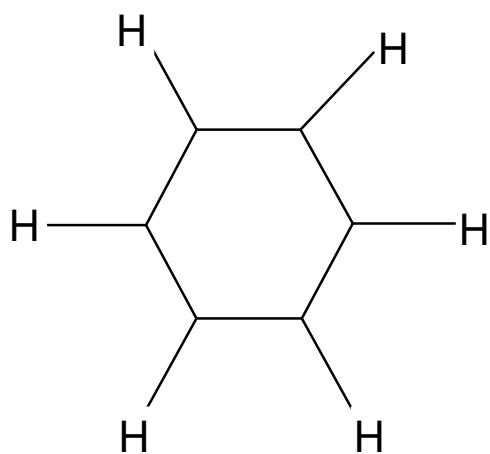
**Бензол – бесцветная
жидкость с характерным
запахом, легче воды,
в воде не растворим,
токсичен.**

**Толуол – жидкость без цвета,
с характерным запахом, в
воде не растворим, менее
токсичен, чем бензол.**

**Нафталин – бесцветные
пластинки с характерным
запахом, летучи**

Электронное строение





σ – скелет – облако

$$l_{C-C} = 0,140 \text{ нм}$$

$$E_{\text{сопряж}} = 150 \text{ кдж/моль}$$

Критерии ароматичности:

- 1. Наличие цикла в молекуле.**
- 2. Молекула должна быть плоской (sp^2 гибридизация)**
- 3. Сопряжение**

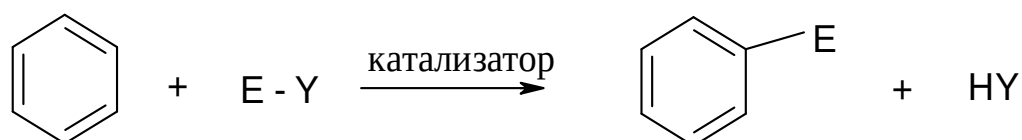
4. Общее делокализованное облако должно быть образовано

**$(4n + 2)$ электронами
(правило Хюккеля),
где $n = 1, 2, \dots$**

5. Выигрыш энергии.

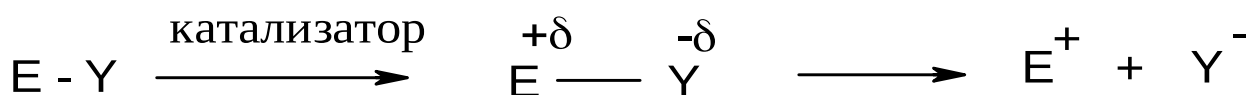
Химические свойства

I. Для бензола и его гомологов характерны реакции электрофильного замещения.

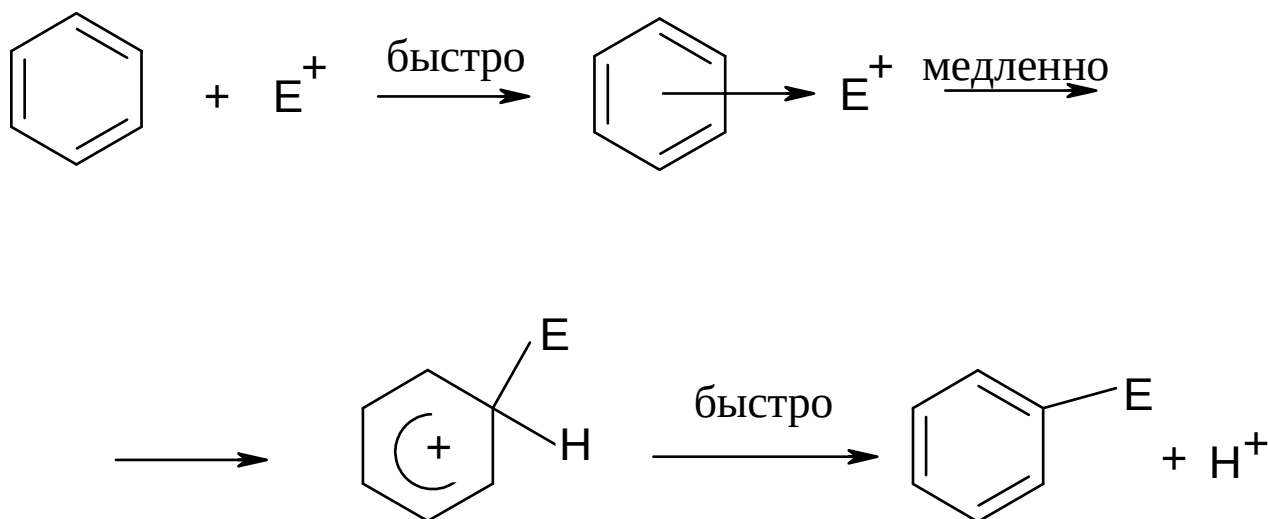


Механизм реакции:

1. Образование электрофильной частицы:

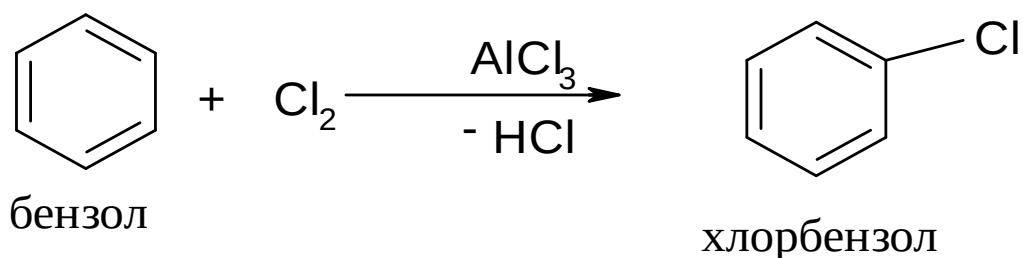


2. Образование π- и σ-комплексов:

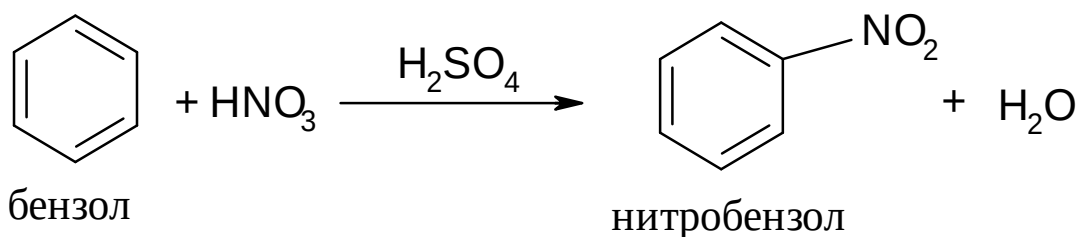


σ – комплекс

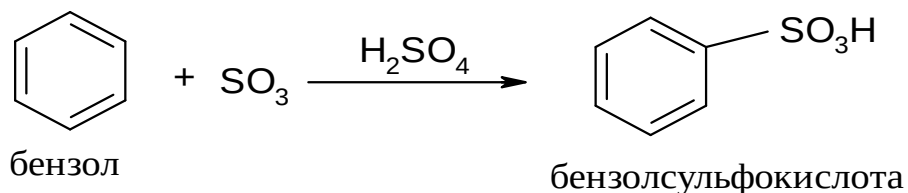
1. Галогенирование бензола:



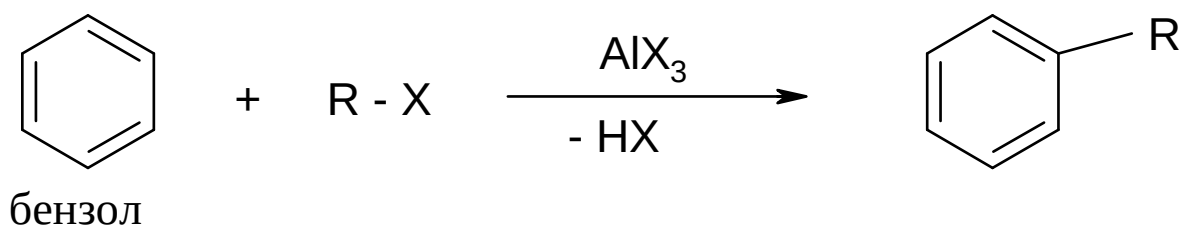
2. Нитрование



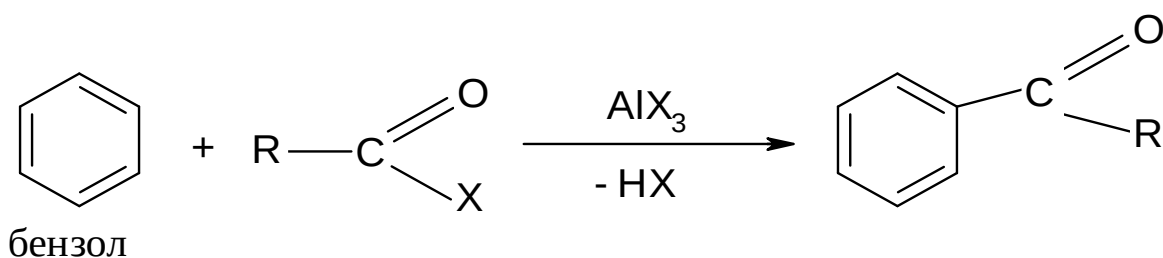
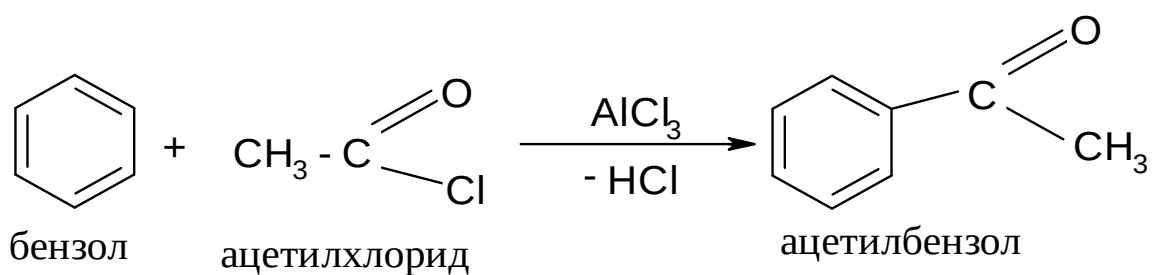
3. Сульфирование



4. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:



5. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу:



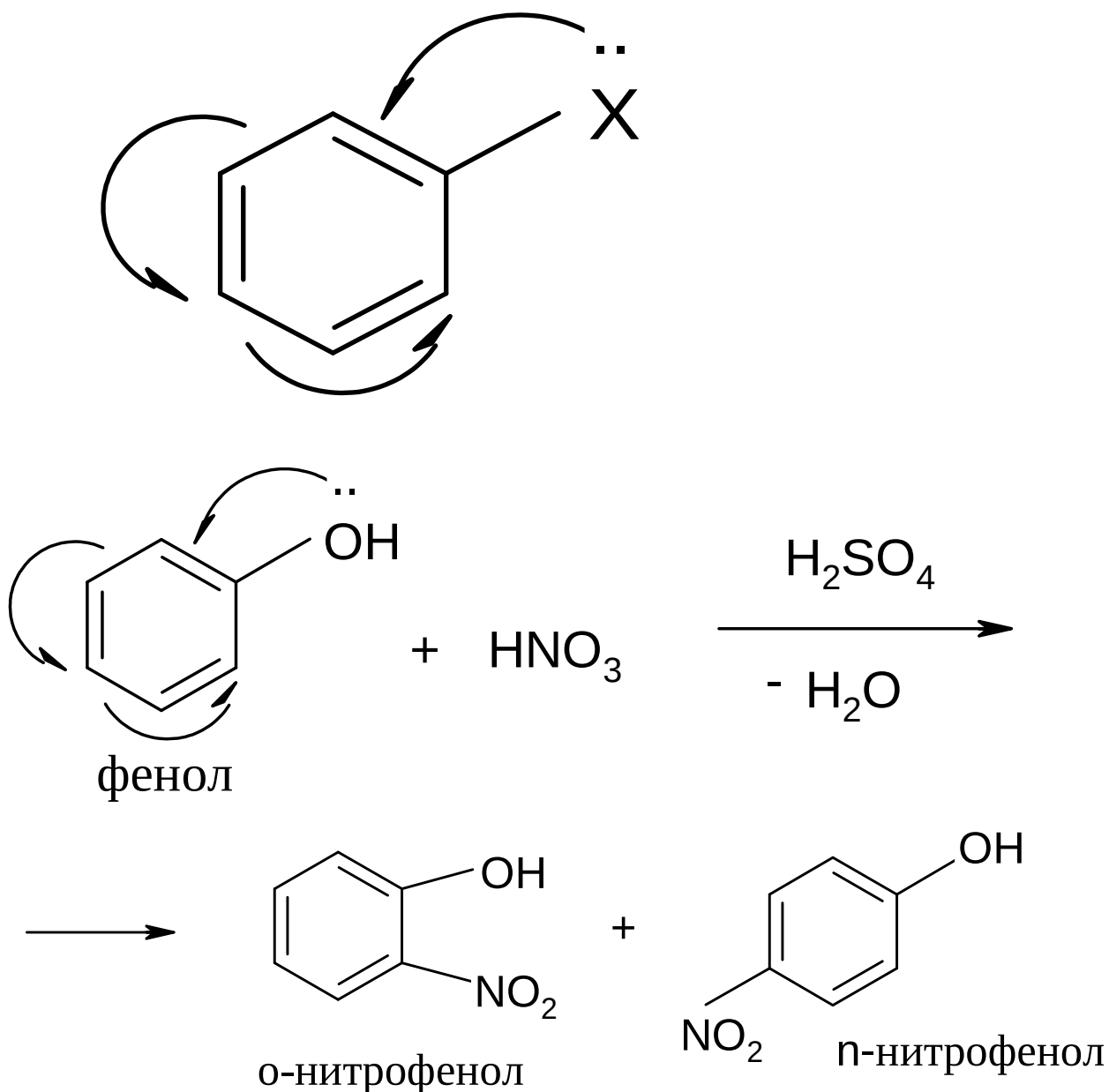
X = Cl, Br, I

II. Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце:

**1. ЭД - заместители
увеличивают электронную
плотность в бензольном
кольце, облегчают реакции
электрофильного замещения
и направляют новый
заместитель в орто- и пара-
положения**

(ориентанты I рода):

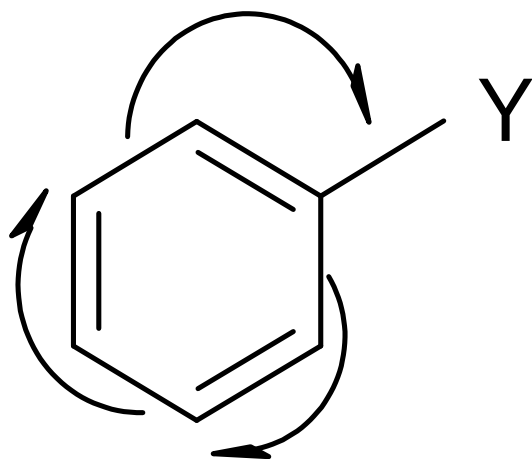
- CH₃ ; – CH₂R ;**
- CH = CH₂ ; – C₆H₅ ;**
- OH ; – OR, – NH₂ ;**
- F ; – Cl ; – Br ; – I**

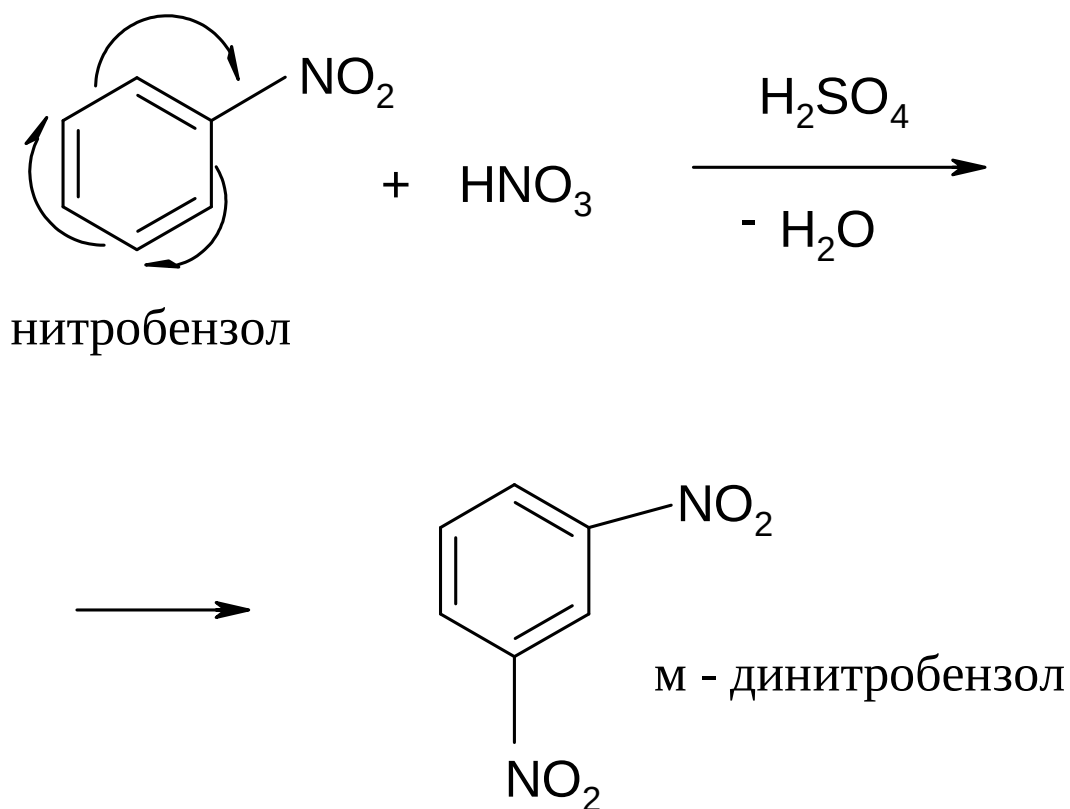


2. ЭА - заместители
уменьшают электронную
плотность в бензольном
кольце, замедляют реакции
электрофильного замещения

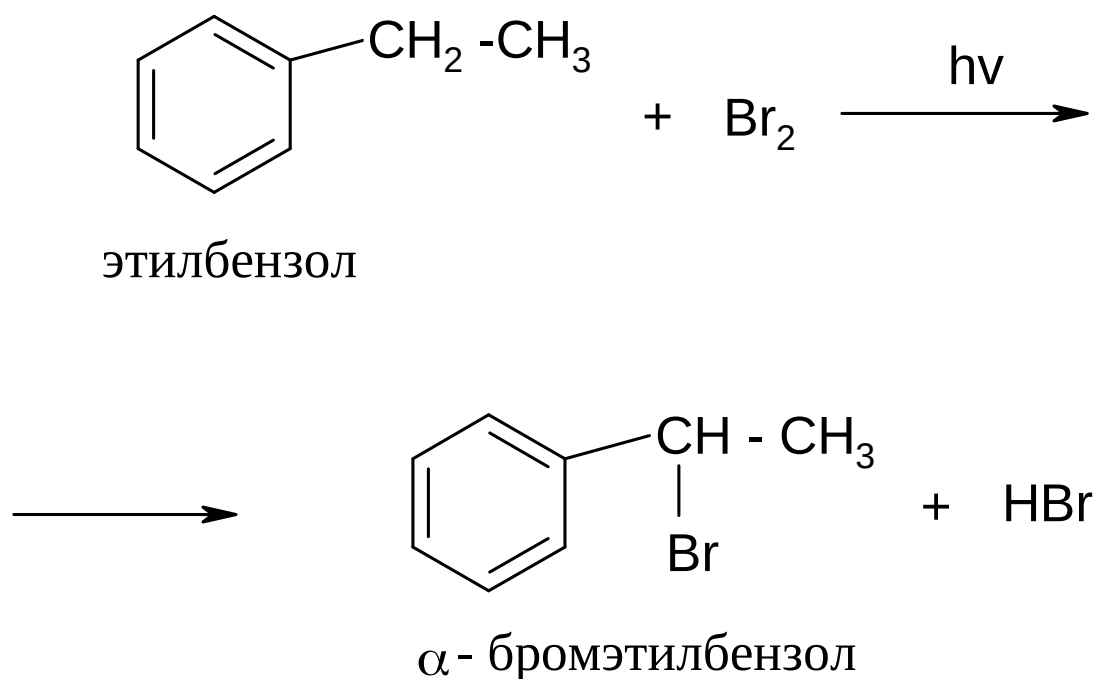
**и направляют новый
заместитель в мета-
положение (ориентанты II
рода):**

**– NO_2 ; – SO_3H ; – $\text{C}(\text{O})\text{H}$; –
 COOH ; – COOR ; – CN**

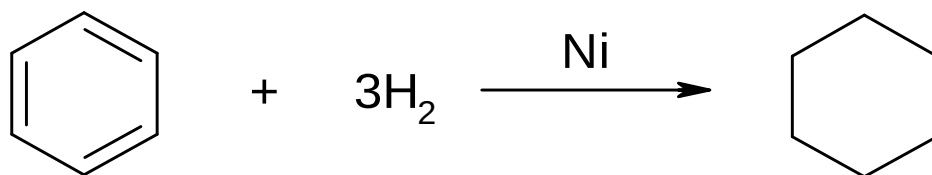




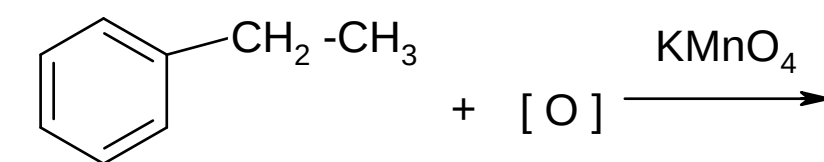
III. Реакции радикального замещения:



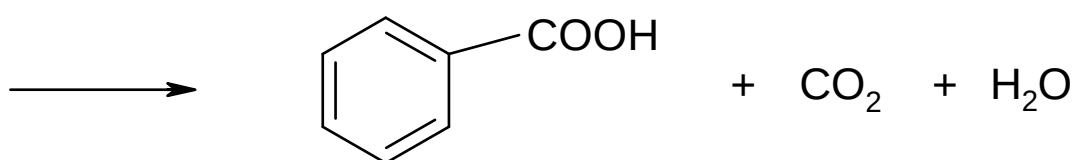
IV. Восстановление:



V. Окисление:

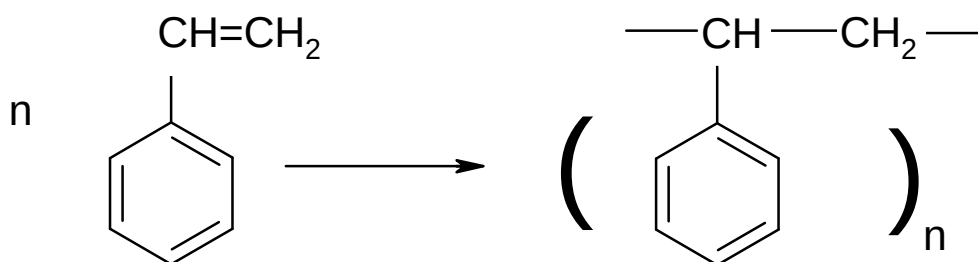


этилбензол



бензойная кислота

VI. Полимеризация

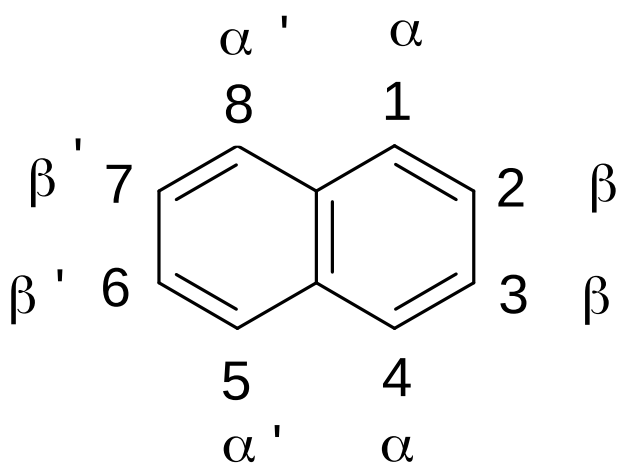


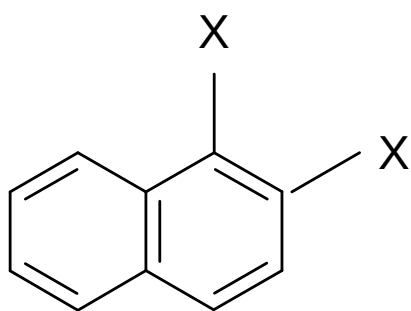
стирол

полистирол

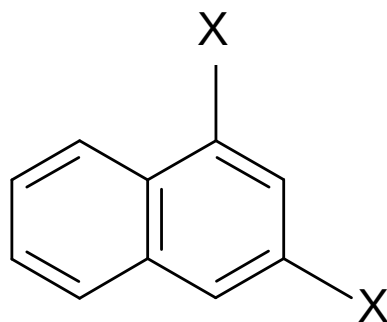
Конденсированные циклы

Нафталин (нафтален) – $C_{10}H_8$

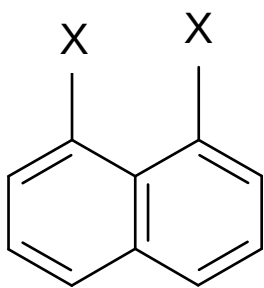




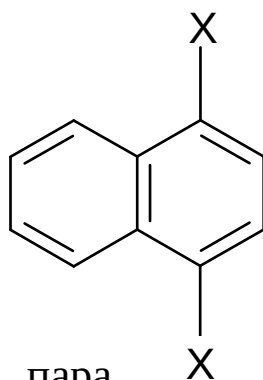
орто



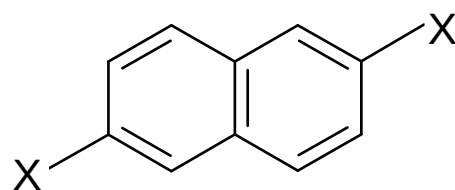
мета



пери



пара

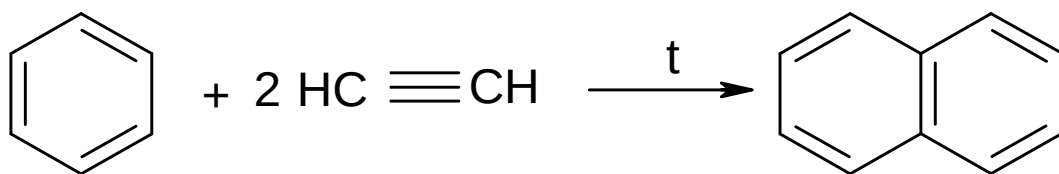


амфи

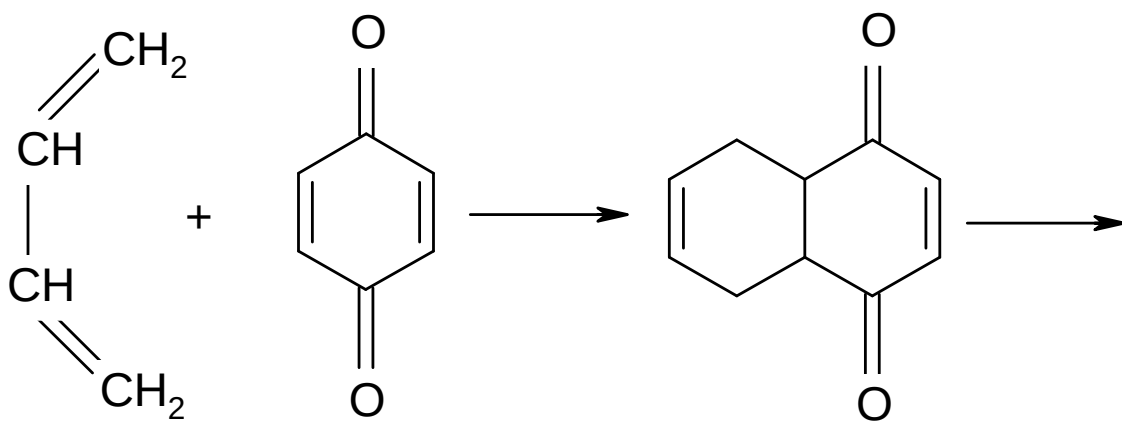
Получение

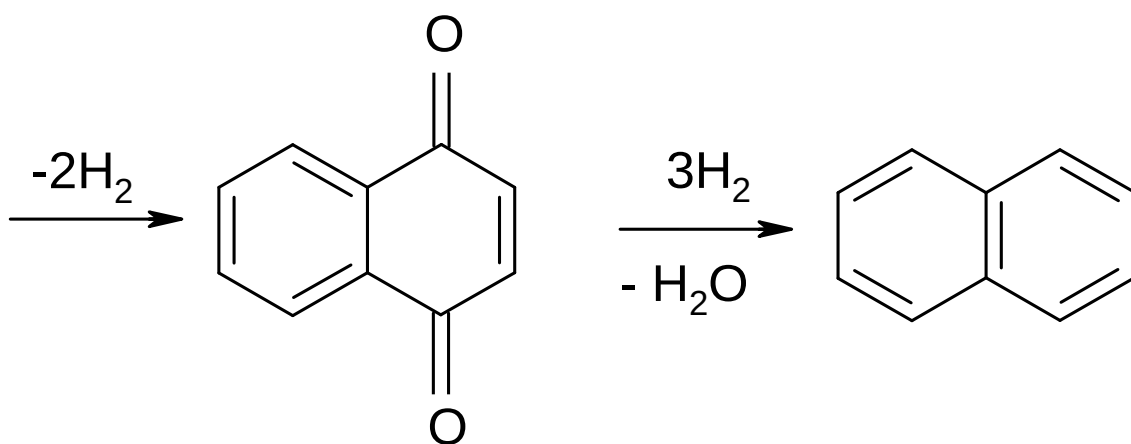
**1. Каменноугольная смола –
главный источник нафталина**

**2. Конденсация бензола с
ацетиленом**



3. Конденсация хинона с дивинилом





Физические свойства

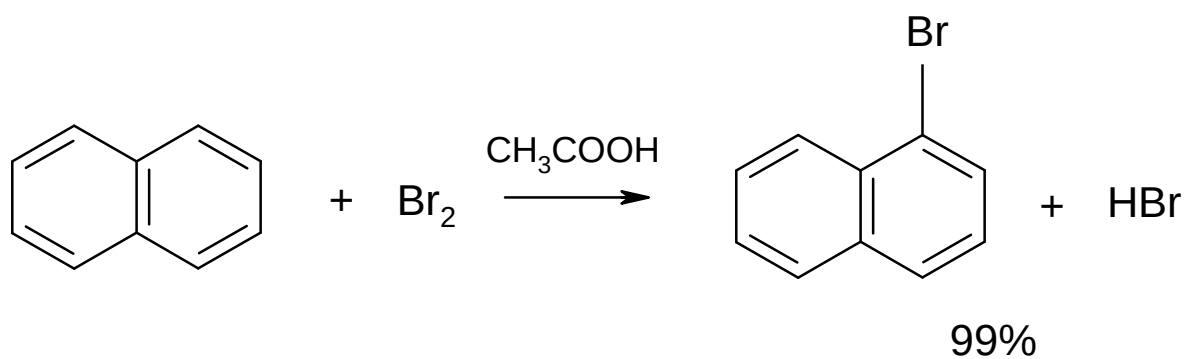
Нафталин и его гомологи – б/цв. кристаллические вещества с неприятным запахом. В H_2O не растворяются, растворимы в бензоле, хлороформе, эфире.

Нафталин – ароматическое соединение, подчиняется всем критериям ароматичности:
плоский цикл,
общая система сопряжения образована 10e
($4n+2=4\cdot 2+2=10$)
π-Облако расположено менее симметрично, чем в бензоле.
Химические связи
неравноценны.

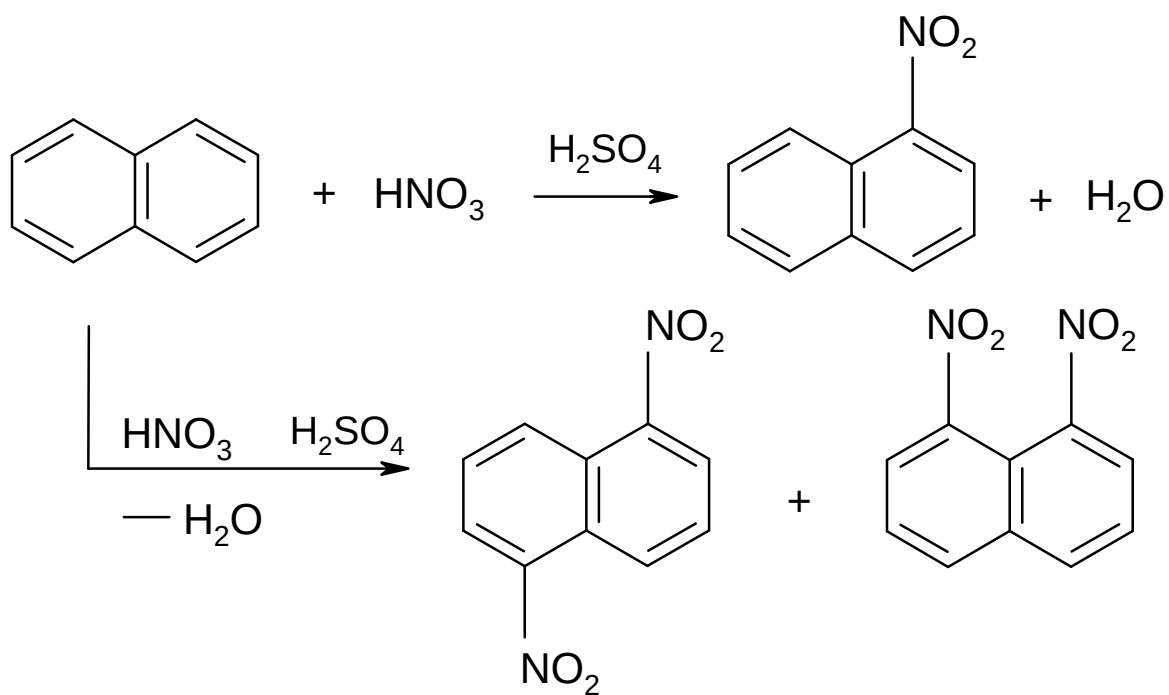
Химические свойства

I. Реакции замещения

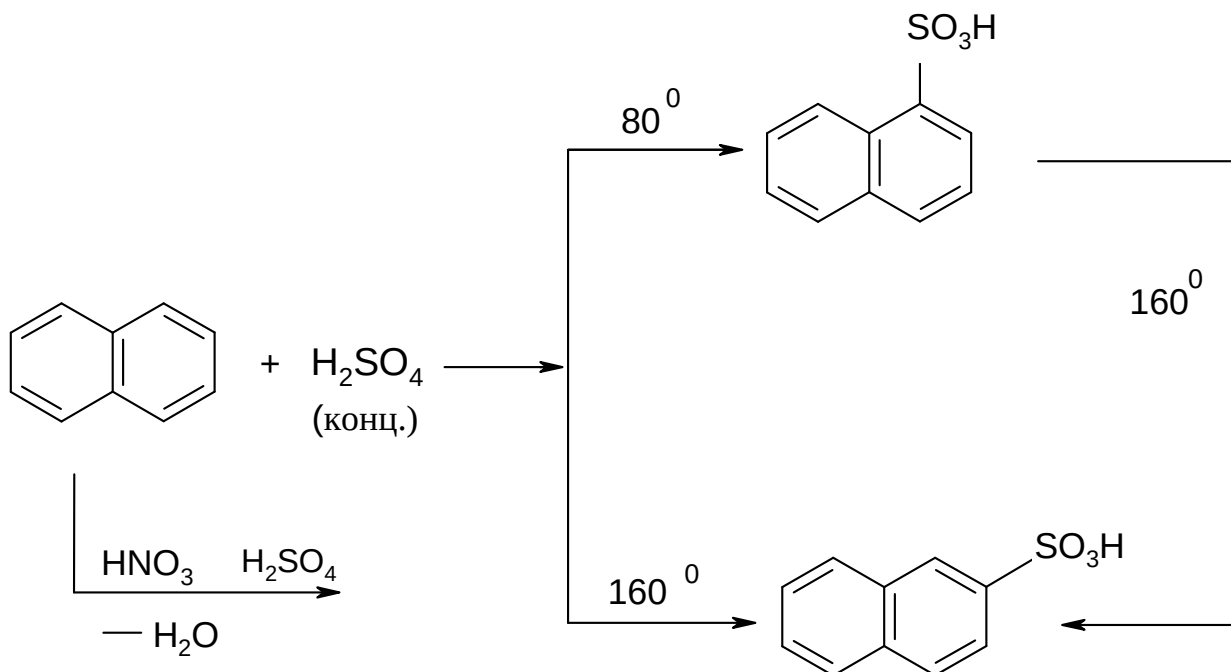
1) Галогенирование



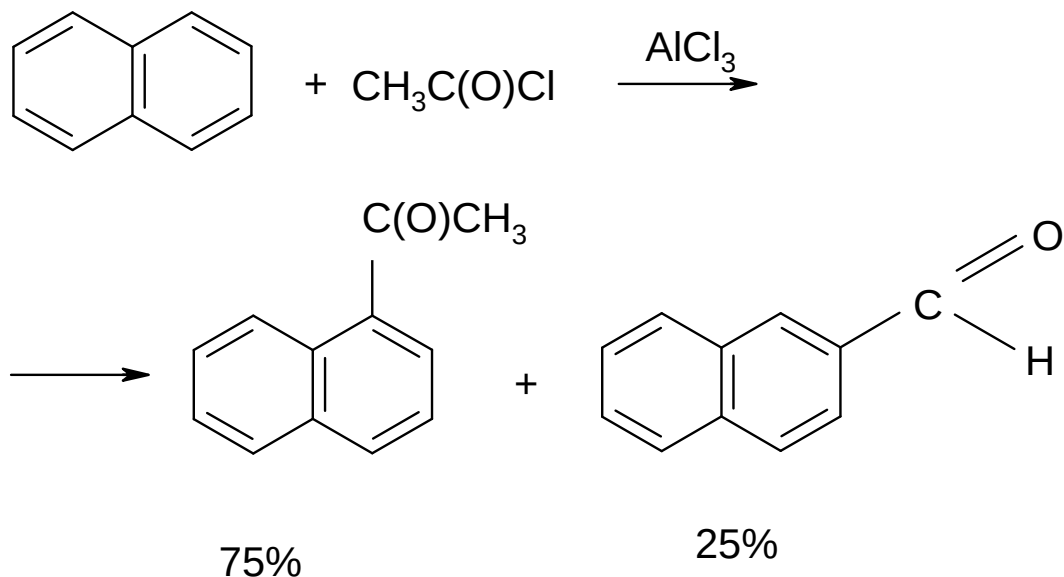
2) Нитрование



3) Сульфирование

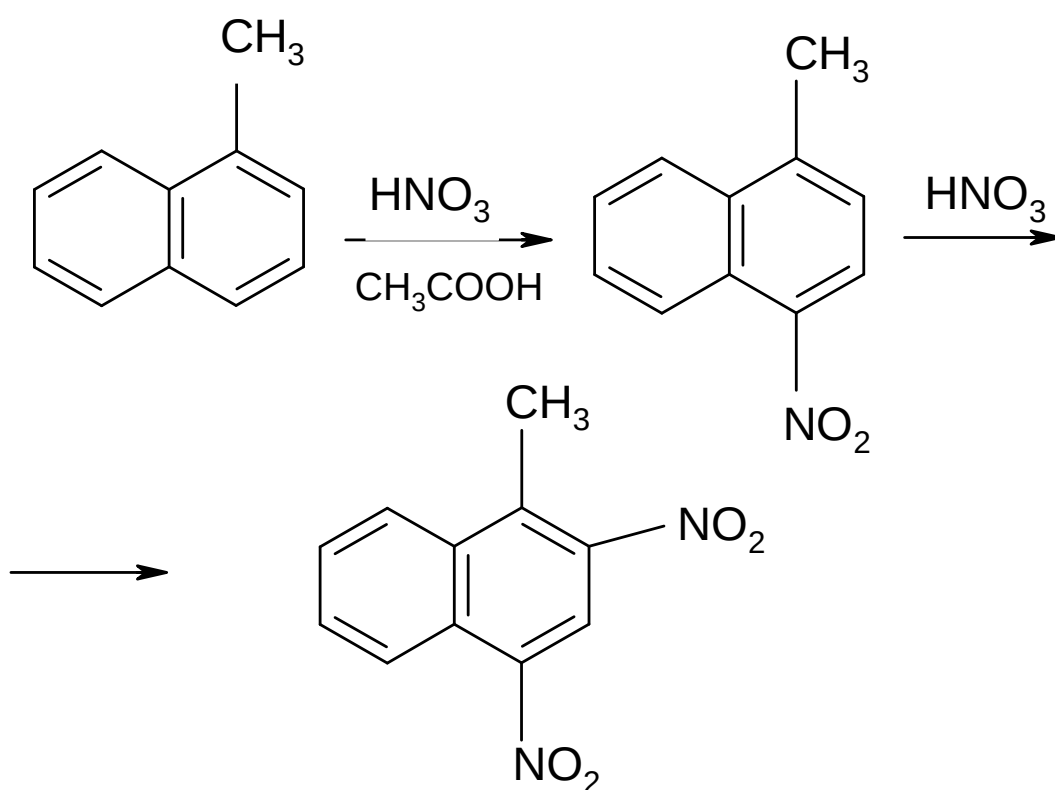


4) Ацилирование



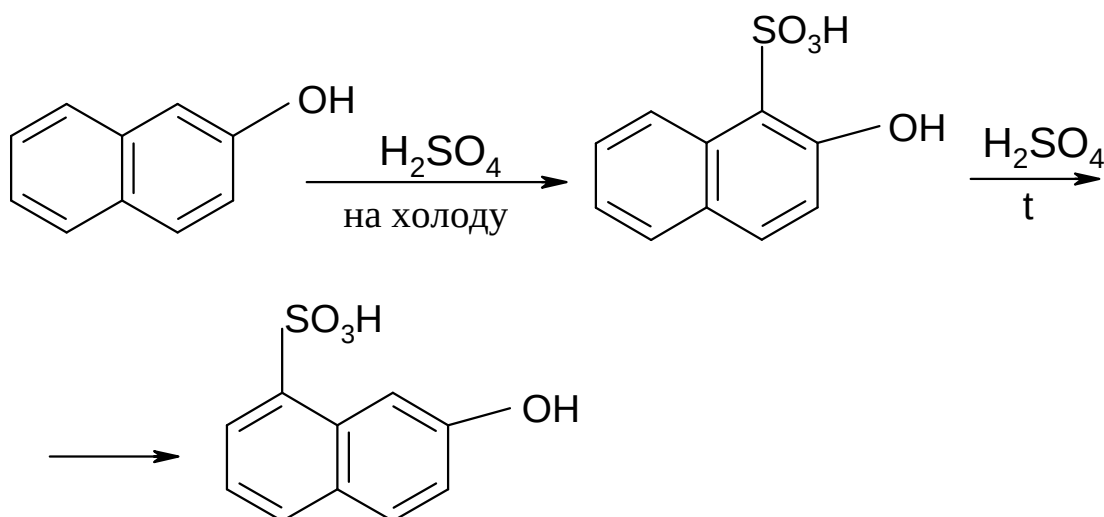
Правила ориентации в нафталиновом кольце:

1. Ориентанты I рода в α -положении направляют новый заместитель в β -положение



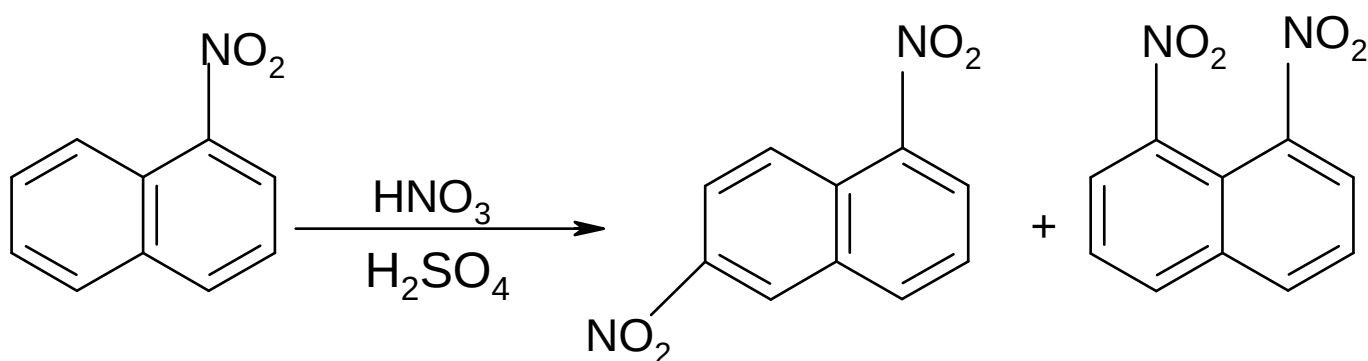
Ориентанты I рода в β -положении направляют новый заместитель в β -положение

α -положение



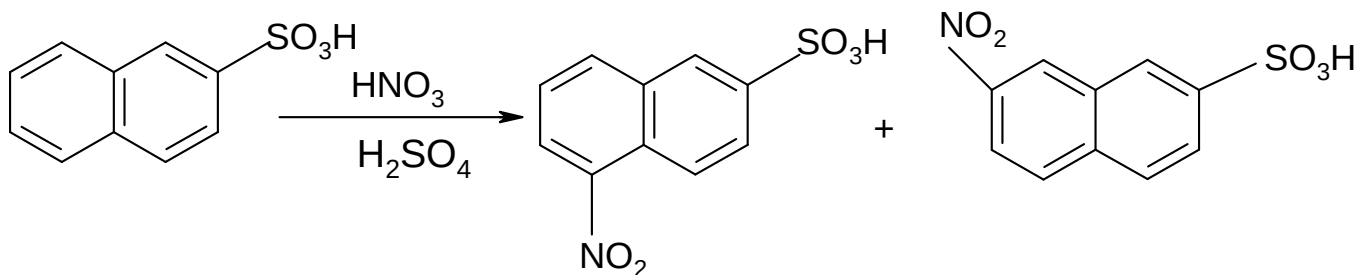
2. Ориентанты II рода

Заместитель в α -положении направляет **НОВЫЙ заместитель в **β ,8-положения****

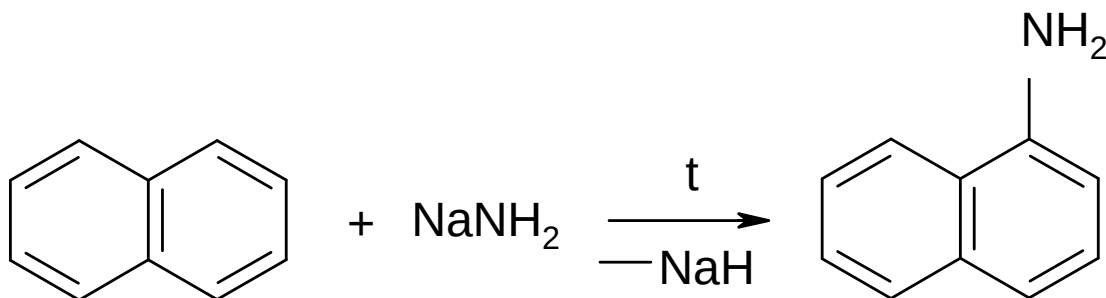


Заместитель в β -положении направляет **НОВЫЙ**

заместитель в 5 и 7-положения



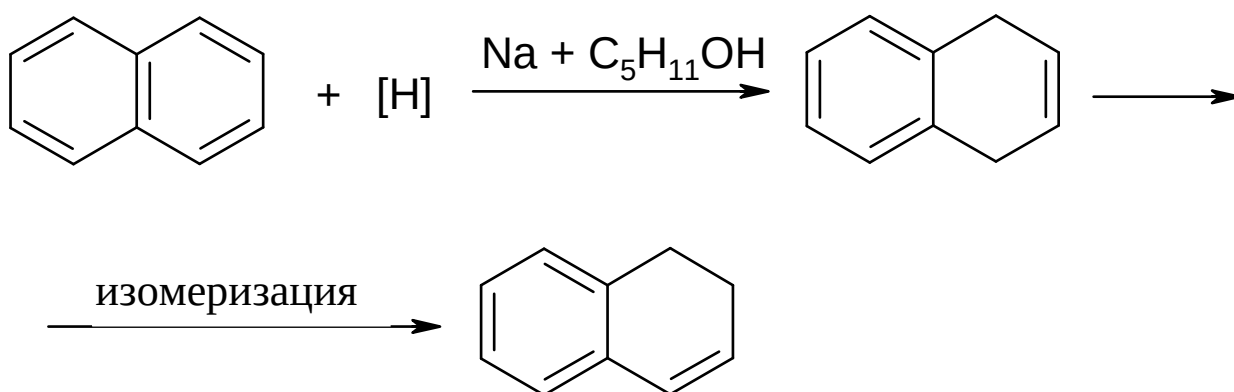
II. Реакции S_N протекают с трудом (небольшой выход)



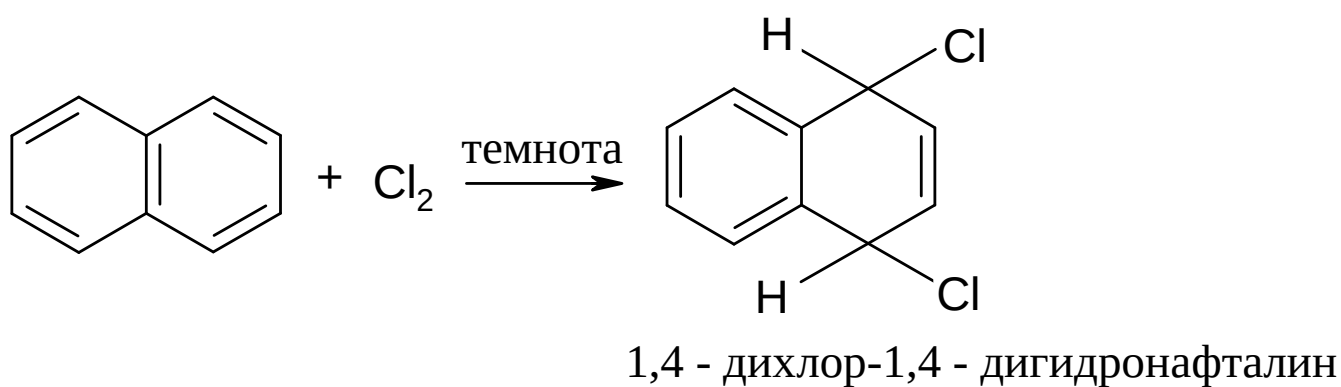
III. Реакции присоединения

1) Гидрирование

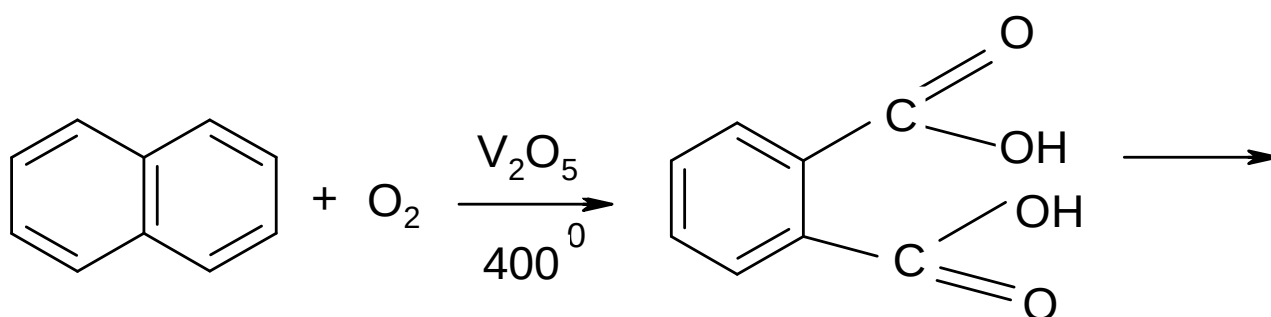


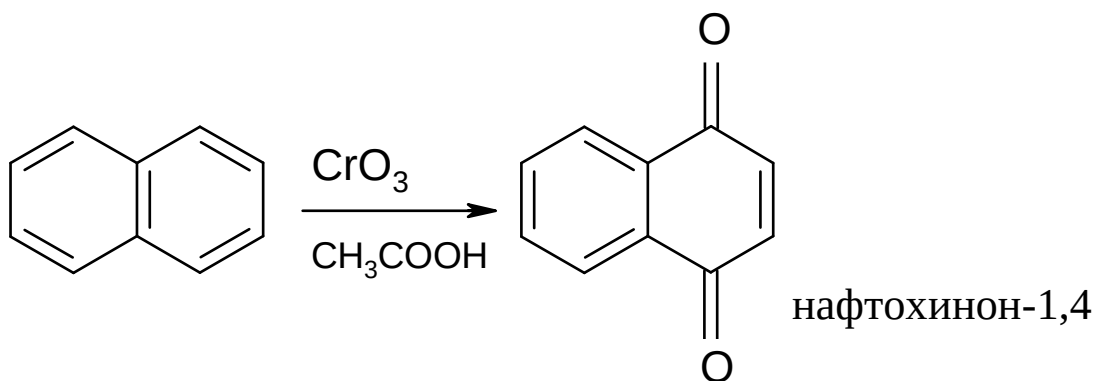
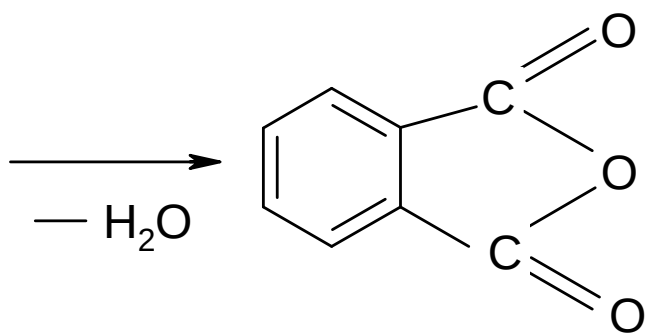


2) Галогенирование

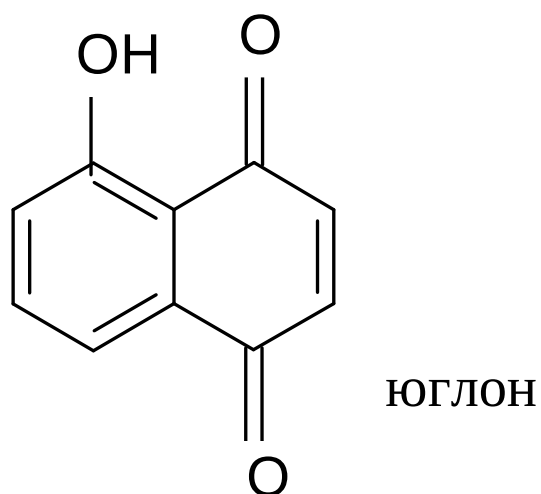


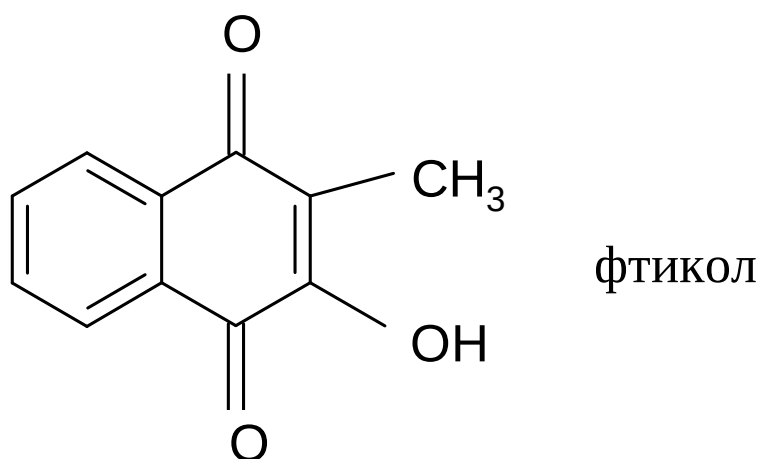
IV. Окисление





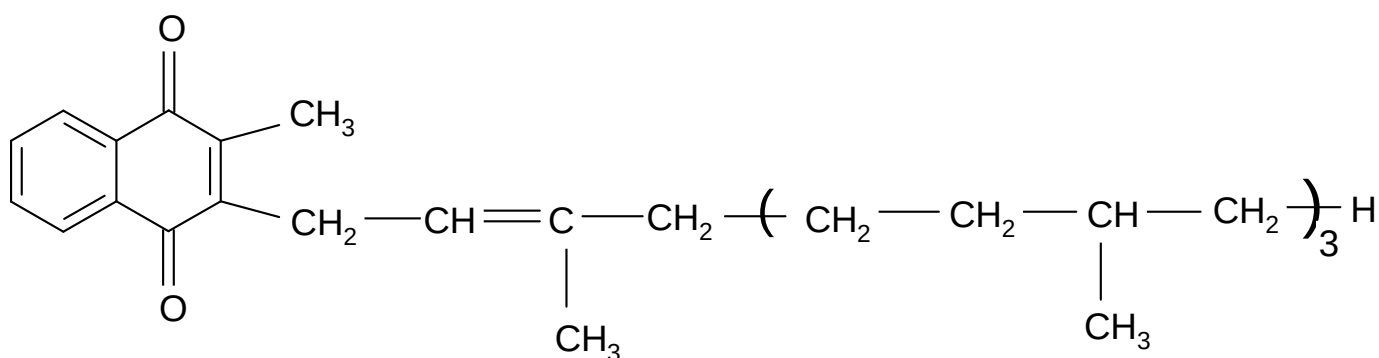
Производные нафтохинона:



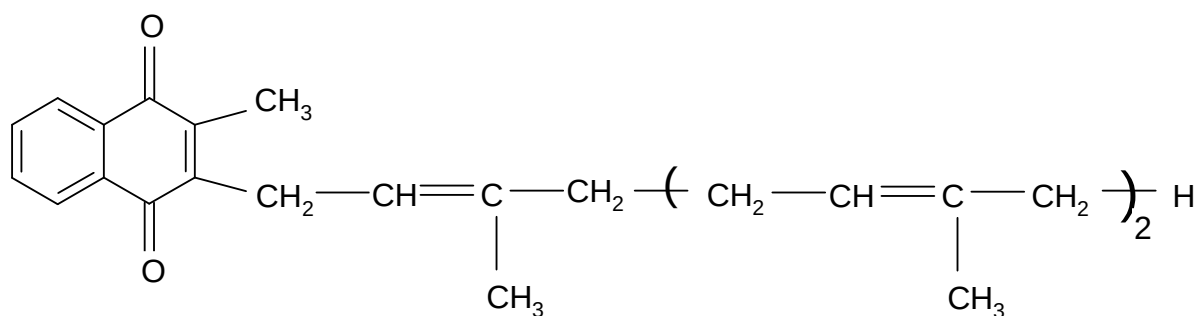


Витамины группы К

Витамин K_1 (филлохинон, фитохинон) - зеленые части растений

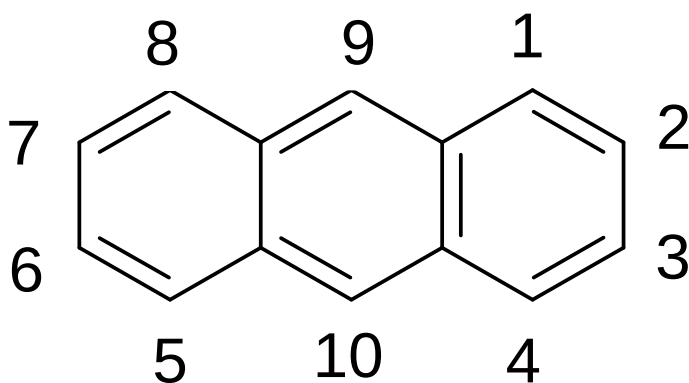


**Витамин K_2 (фарнохинон)
(бактерии, рыбы)**



Вит. K₁ и K₂ – кровоостанавливающее действие

АНТРАЦЕН



1, 4, 5, 8 – α-положение

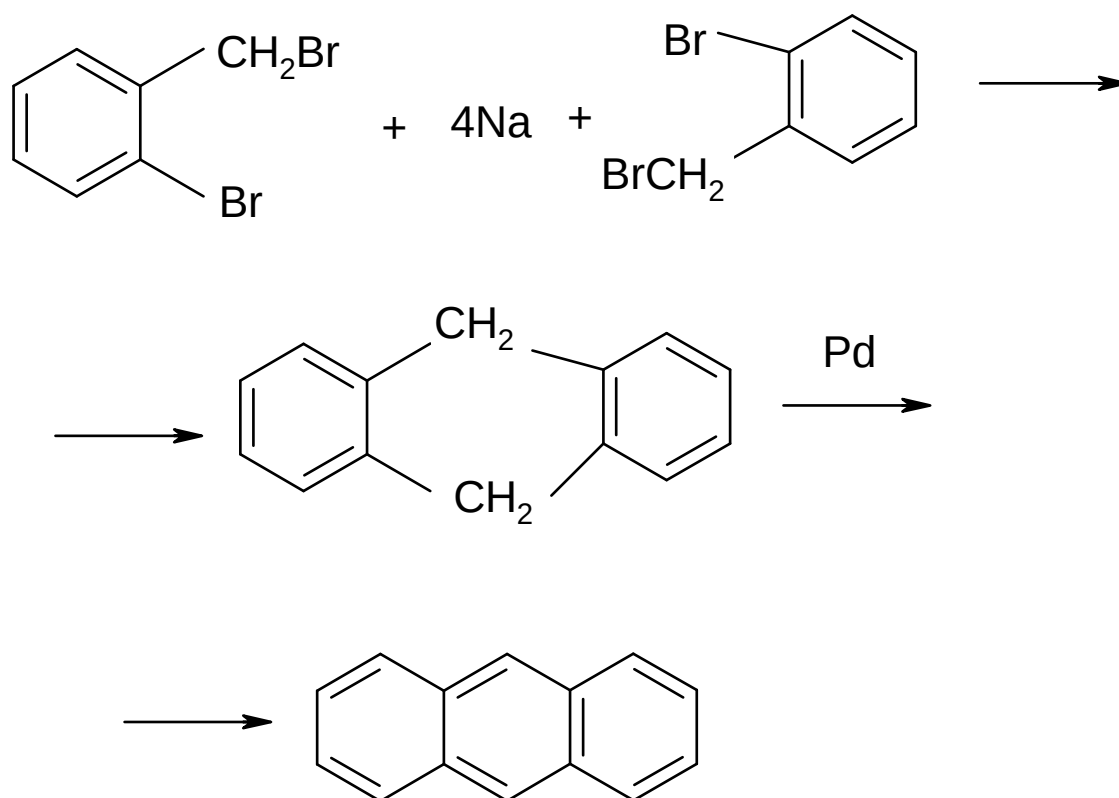
2, 3, 6, 7 – β-положение

9, 10 – мезо-положение

Получение:

1) Каменноугольная смола

2) Реакция Вюрца – Фиттига



Антрацен – б/цв. кристаллич.

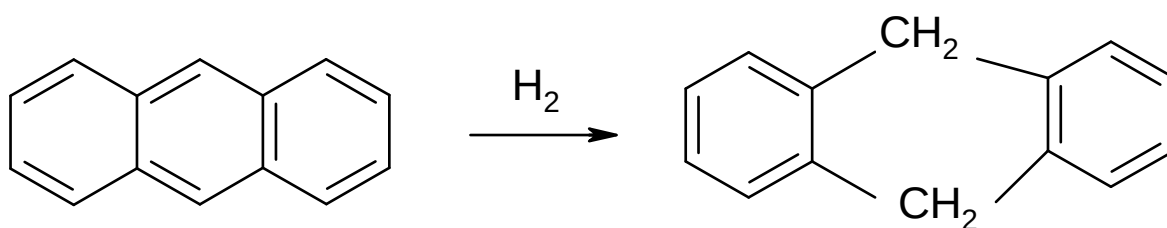
в-во, мало растворим во

**многих орган. растворителях,
обладает фиолетовой
флуоресценцией.**

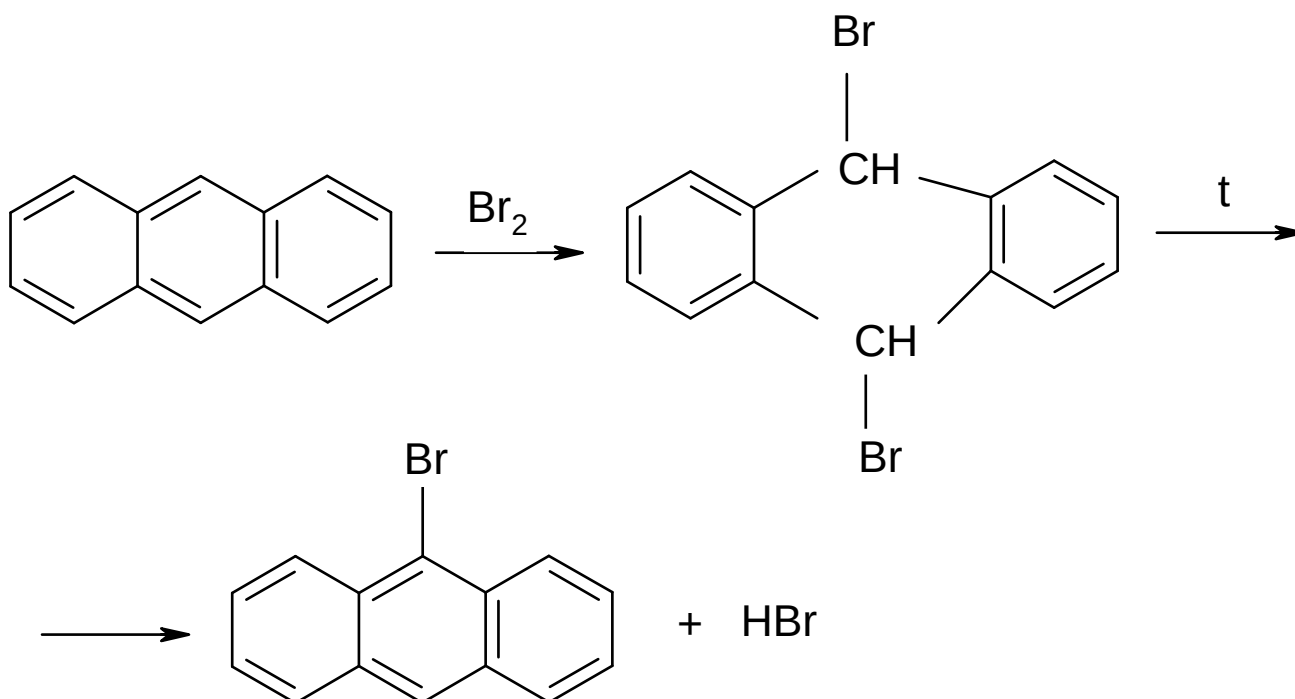
**Ароматическая система,
характерна большая
непредельность, чем у
нафталина, наиболее
активны 9 и 10 положения**

Химические свойства

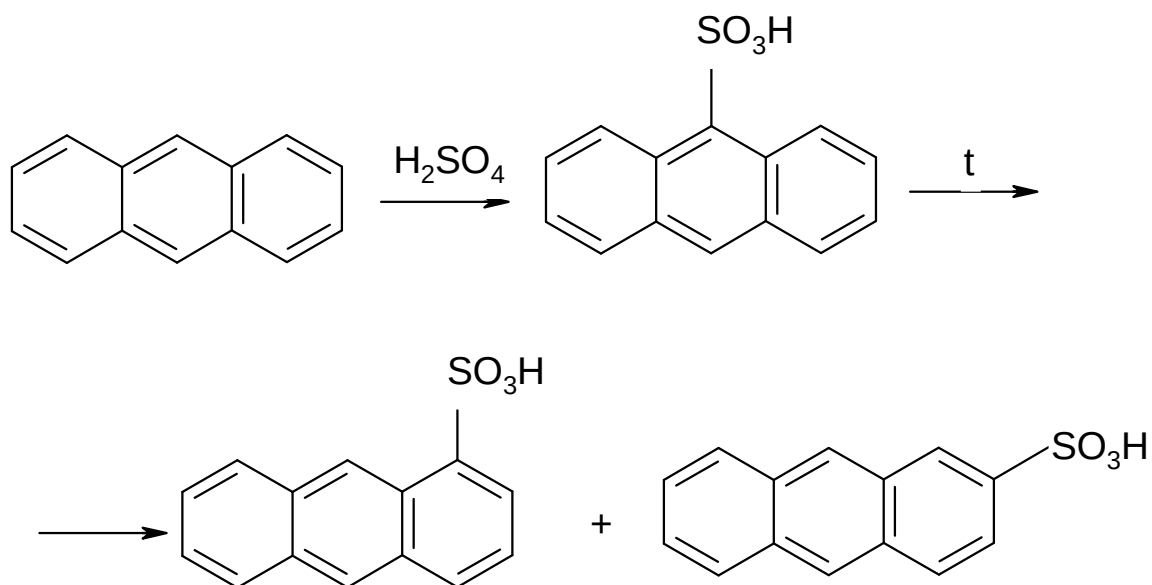
1) гидрирование



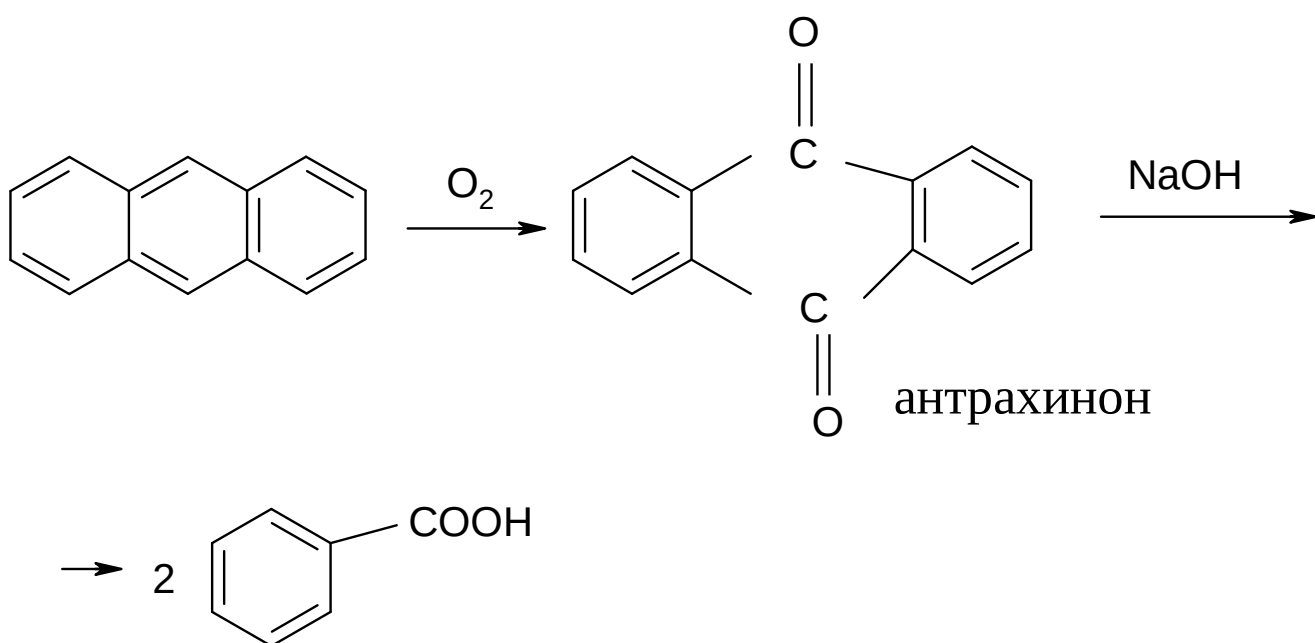
2) галогенирование



3) сульфирование



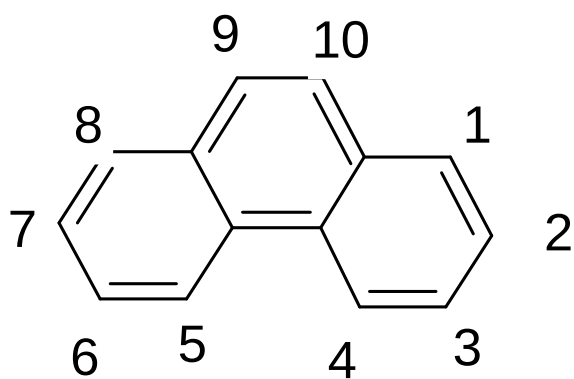
4) окисление



Производные антрахинона – пигменты растений, грибов, лишайников, насекомых.

Применяются в производстве красителей.

ФЕНАНТРЕН



Ангулярный изомер антрацена

Кристаллическое вещество, $T_{пл}=90^{\circ}\text{C}$, получают из каменноугольной смолы.

Входит в состав природных веществ – стероидов, гормонов, алкалоидов.