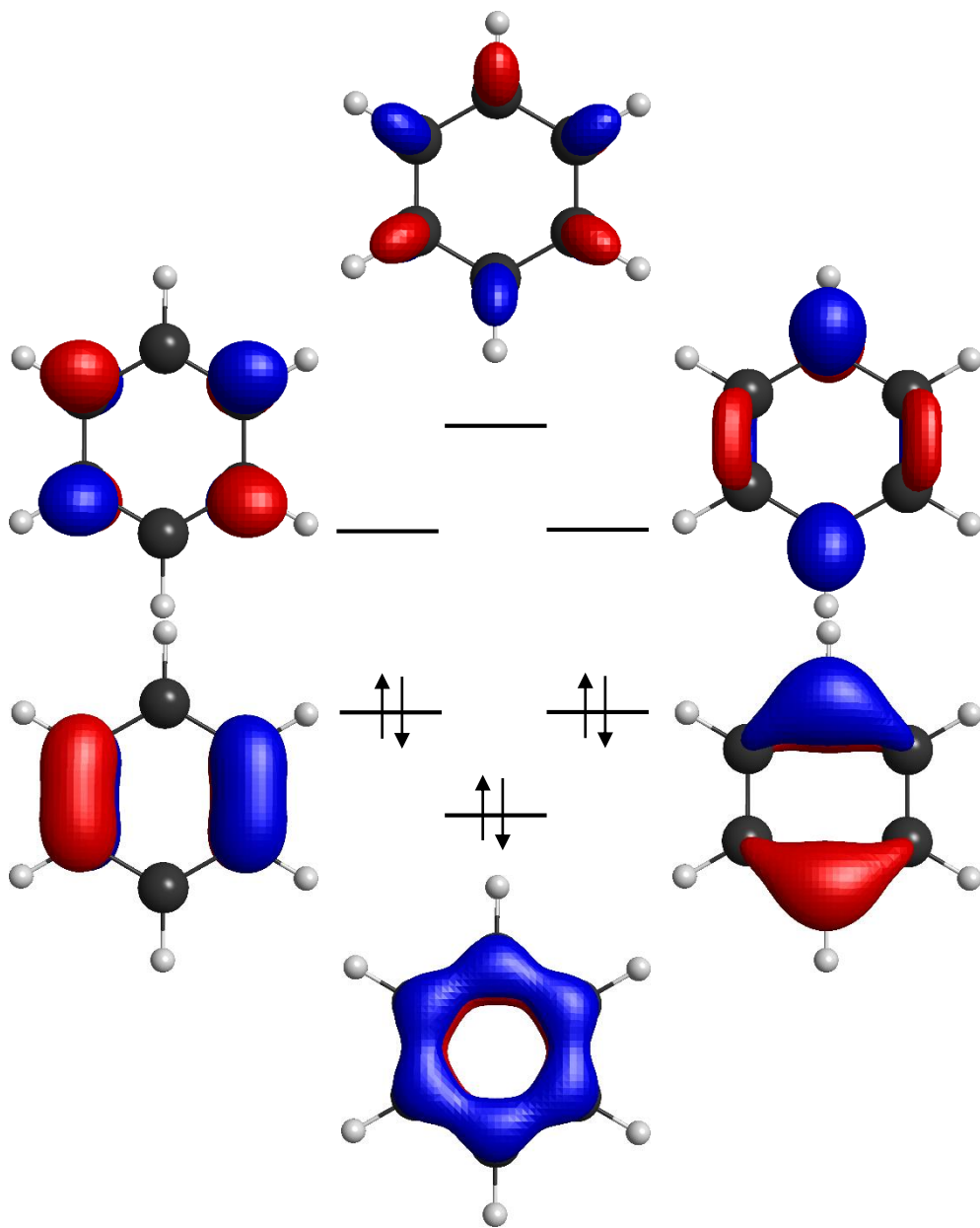


Ароматические соединения, электрофильное присоединение.

Козлов Максим Игоревич

Москва, 2020

Явление ароматичности



Ароматичность – свойство некоторых циклических сопряжённых молекул, обеспечивающее их повышенную стабильность благодаря делокализации π -электронной плотности.

Ароматические соединения по сравнению с неароматическими:

- более устойчивы к действию окислителей и нагреванию;
- склонны вступать в реакцию электрофильного замещения, а не присоединения;
- обладают повышенной термодинамической стабильностью, что отражается, например, в энтальпиях сгорания, гидрирования, образования;
- в спектрах ЯМР ароматические протоны имеют свои характеристические сигналы.

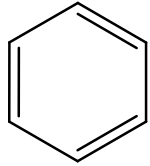
Критерии ароматичности

Правило Хюккеля:

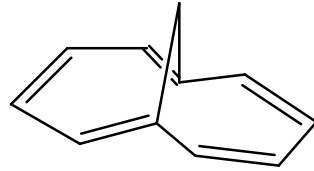
- молекула имеет циклическое строение;
- существует единая замкнутая сопряженная π -электронная система, охватывающая все атомы цикла;
- если число π -электронов, образующих сопряженную систему соответствует формуле $4n+2$, где n – натуральное число, то эта молекула ароматична;
- если число π -электронов, образующих сопряженную систему соответствует формуле $4n$, где n – натуральное число, то эта молекула антиароматична.

Антиароматичные соединения крайне неустойчивы, из-за этого их можно получить только в аргоновой матрице при пониженной температуре (циклобутadiен), либо соединения принимают неплоскую конформацию и перестают быть антиароматичными (циклооктатетраен).

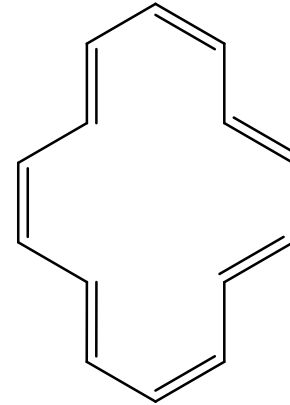
Аннулены



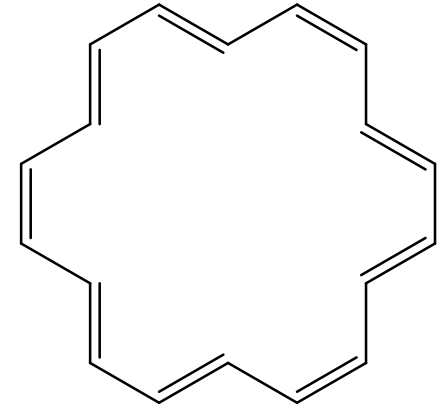
[6]-аннулен



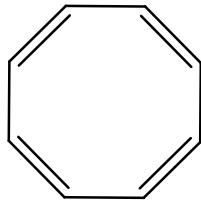
1,6-метано-[10]-аннулен



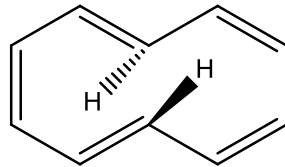
[14]-аннулен



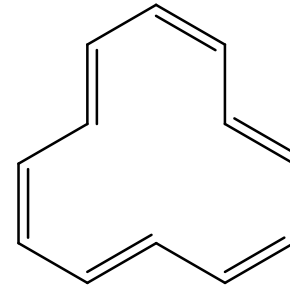
[18]-аннулен



[8]-аннулен



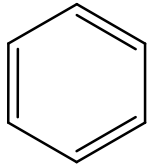
[10]-аннулен
(неплоский)



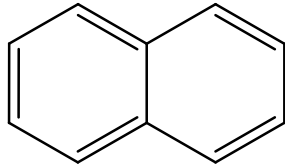
[12]-аннулен

[n]-аннулен – соединение, содержащее полностью сопряжённый цикл из n-атомов углерода.

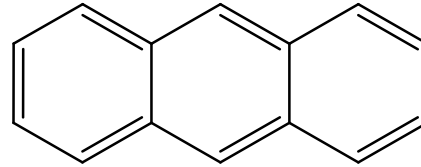
Конденсированные ароматические соединения



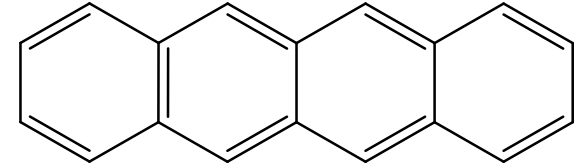
бензол



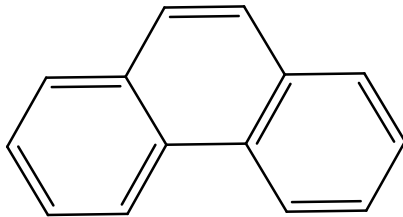
нафталин



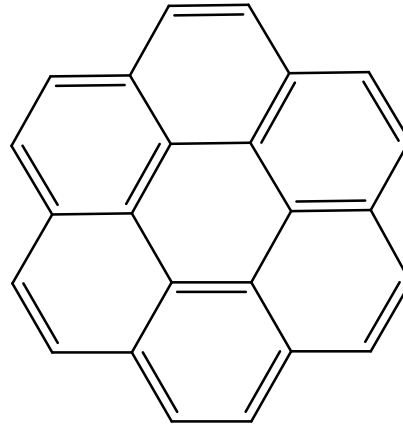
антрацен



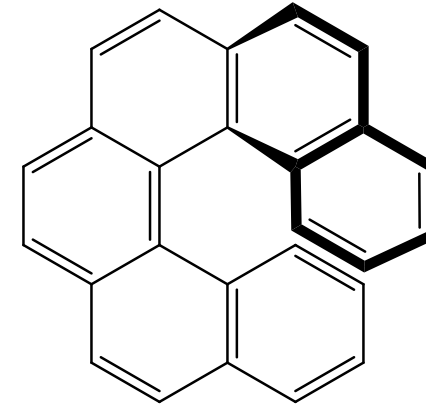
тетрацен



фенантрен



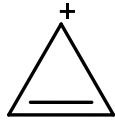
коронен



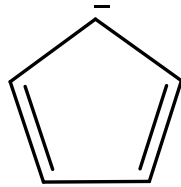
гексагелицен

Эффект ароматичности снижается с увеличением количества конденсированных колец.

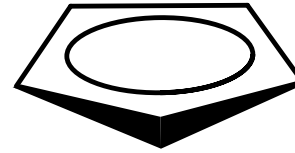
Ароматические ионы



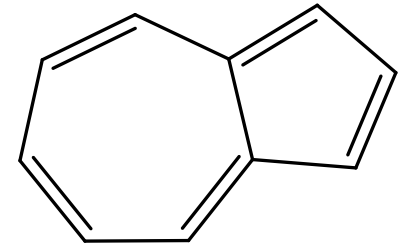
Циклопропенил



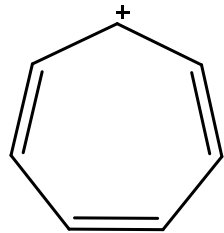
Циклопентадиенил



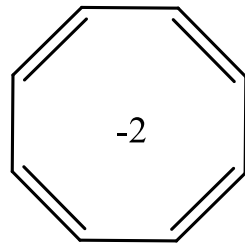
Fe



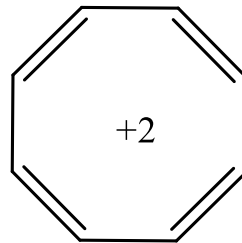
Азулен



Тропиллий



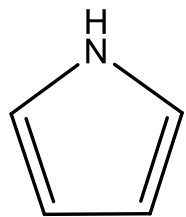
Дианион и дикатион циклооктатетраена



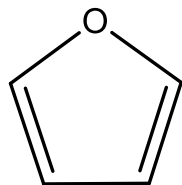
Ферроцен

Углерод, на котором локализован анион даёт в π -систему, два π -электрона, а в случае катиона – не даёт электроны, но пустая p-орбиталь обеспечивает сопряжение.

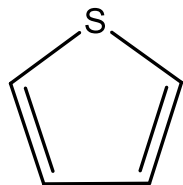
Гетероциклические ароматические соединения



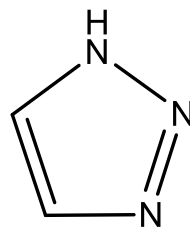
пиррол



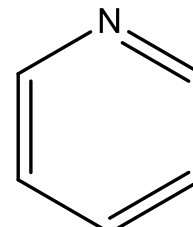
фуран



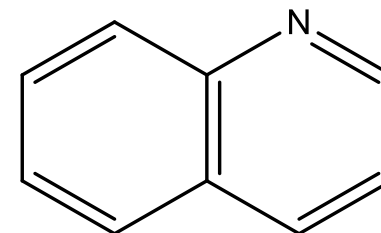
тиофен



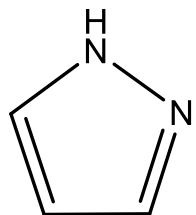
1,2,3-триазол



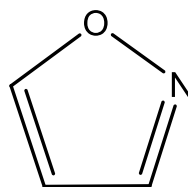
пиридин



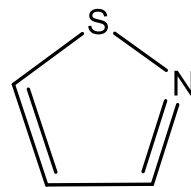
ХИНОЛИН



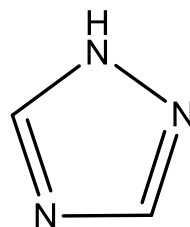
пиразол



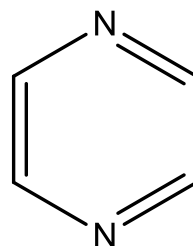
ИЗОКСАЗОЛ



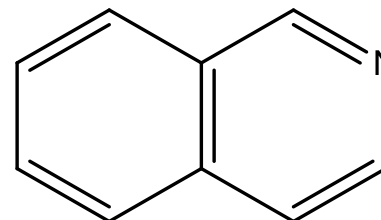
ИЗОТИАЗОЛ



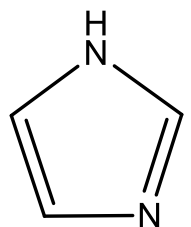
1,2,4-триазол



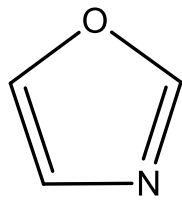
пиразин



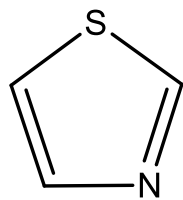
ИЗОХИНОЛИН



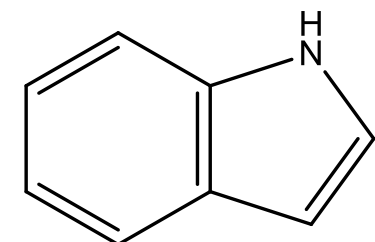
ИМИДАЗОЛ



ОКСАЗОЛ

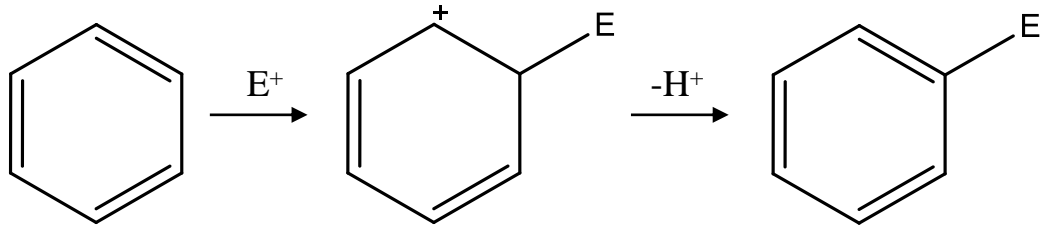


ТИАЗОЛ

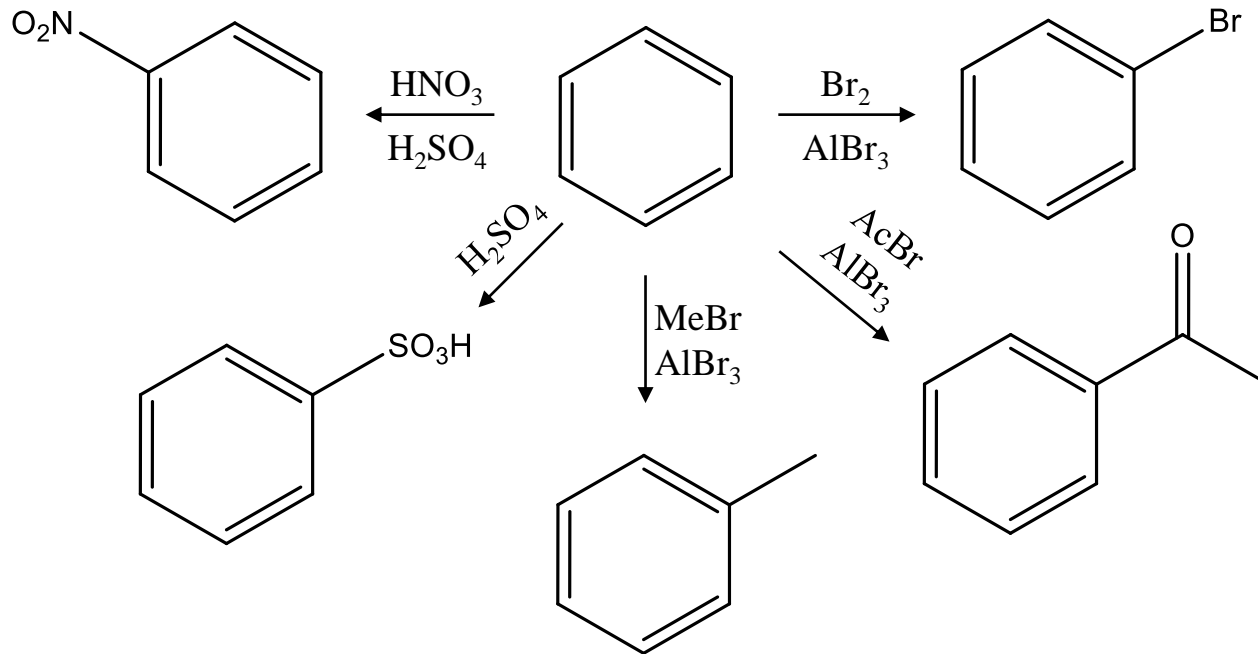


ИНДОЛ

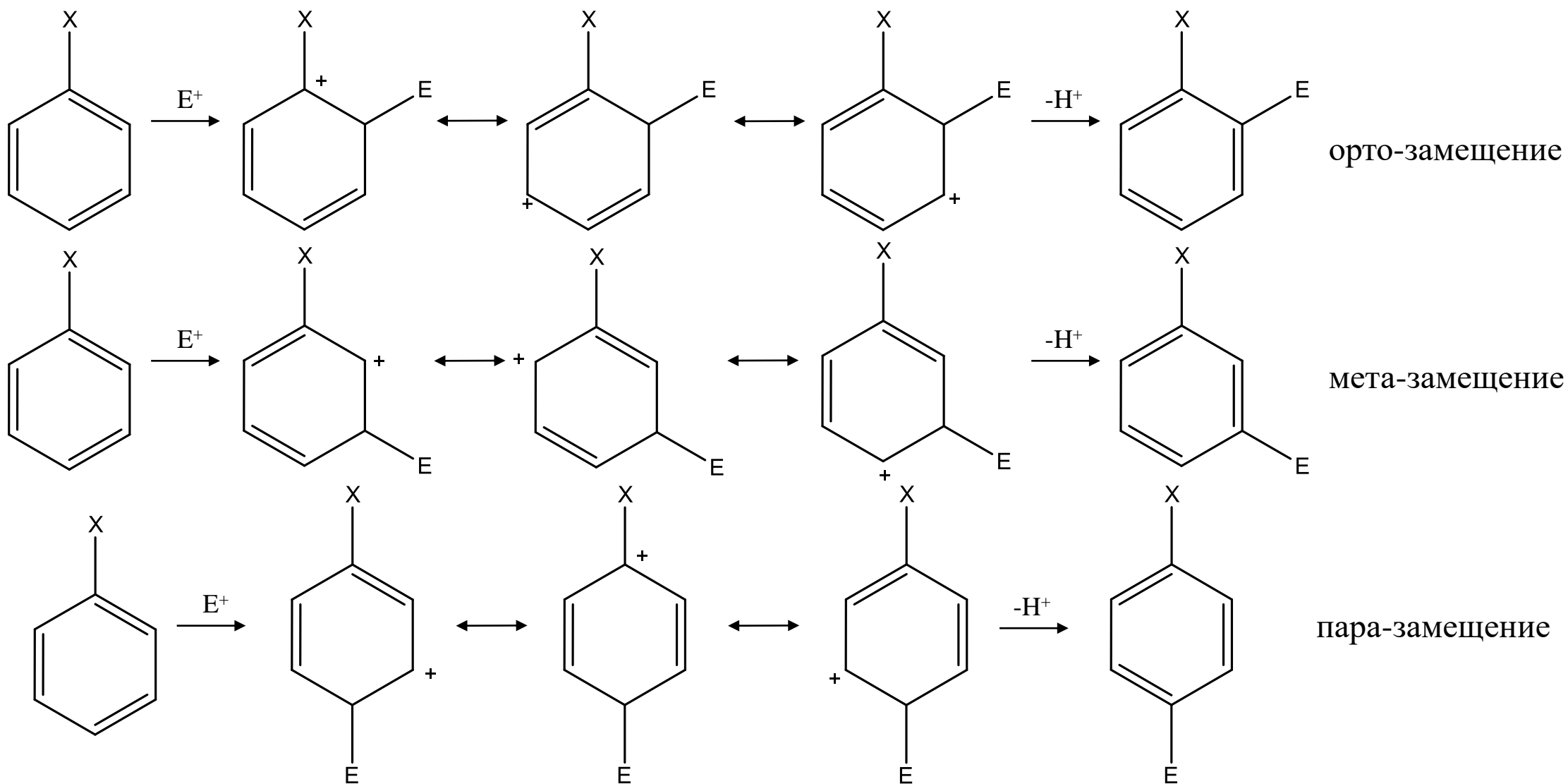
Электрофильное замещение



После образования карбокатиона происходит отщепление протона и образование ароматической системы.



Ориентация замещения



В случае наличия заместителей при орто- и пара-замещении карбокатион частично локализован рядом с заместителем, в случае мета-замещения – нет.

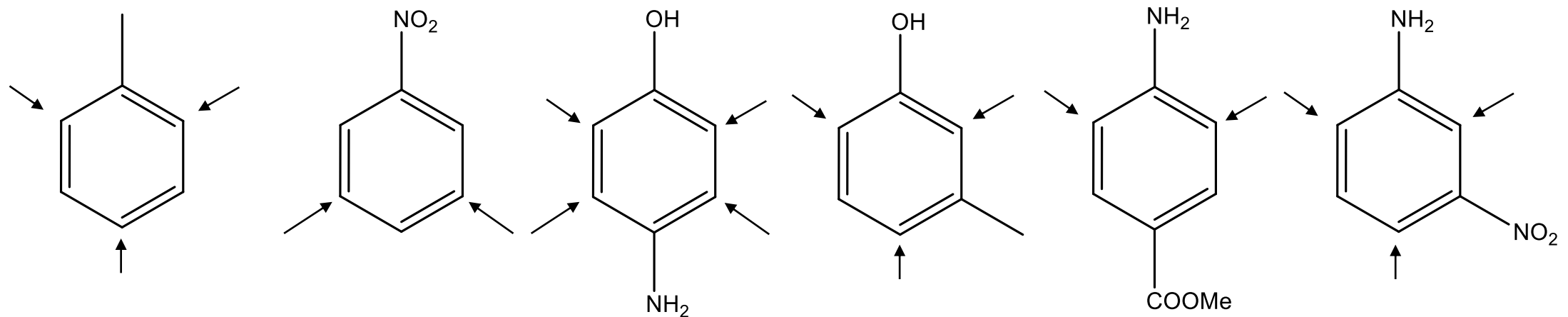
Ориентация замещения

Ориентанты I рода – доноры электронной плотности, направляют замещение в орто- и пара-положения и повышают скорость реакции. К ориентантам I рода относятся $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{SR}$, $-\text{R}$.

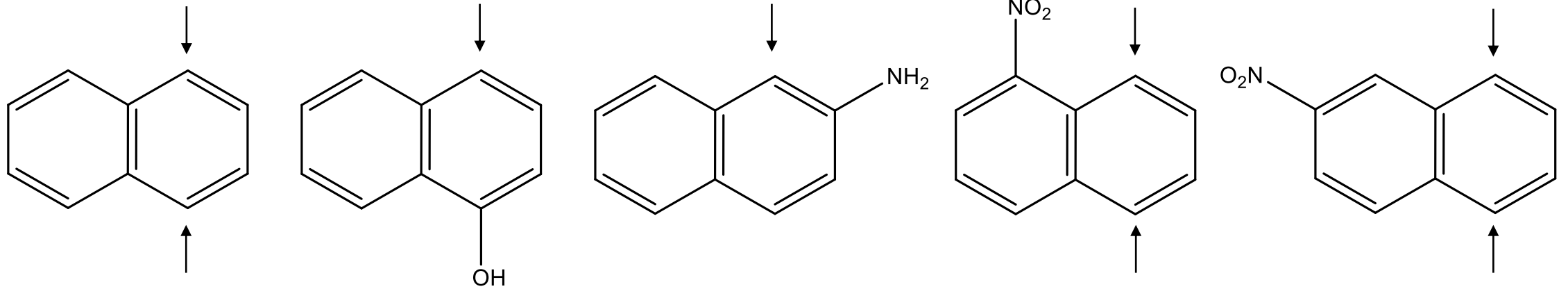
Ориентанты II рода – акцепторы электронной плотности, направляют замещение в мета-положение и понижают скорость реакции. К ориентантам II рода относятся $-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

Ориентанты III рода (иногда их включают в ориентанты I рода) – стабилизируют карбокатион за счёт +M-эффекта, но понижают электронную плотность из-за -I-эффекта, направляют замещение в орто- и пара-положения и понижают скорость реакции. К ориентантам III рода относятся галогены.

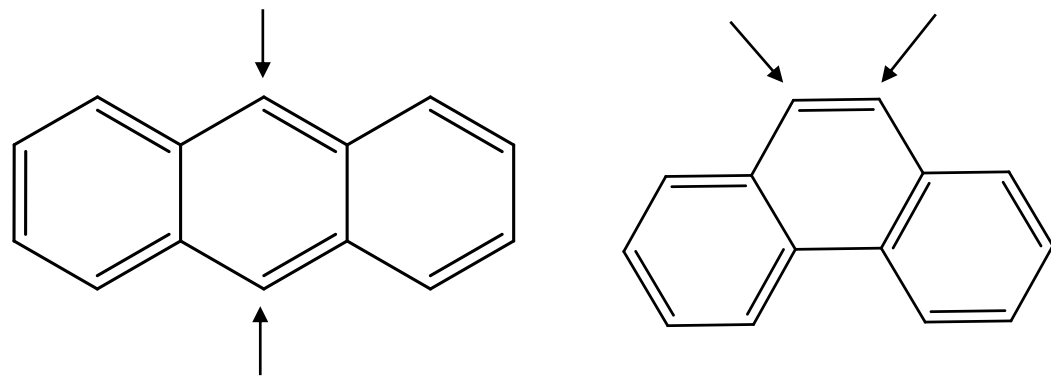
Если в молекуле есть несколько заместителей, которые противоречат друг другу, то в первую очередь следует обращать внимание на ориентанты I рода, затем на ориентанты III рода, затем II рода.



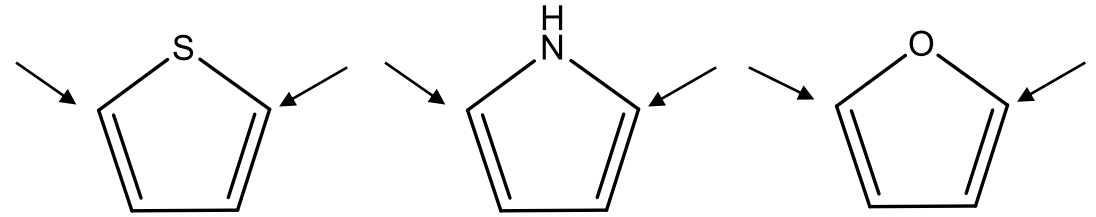
Ориентация замещения



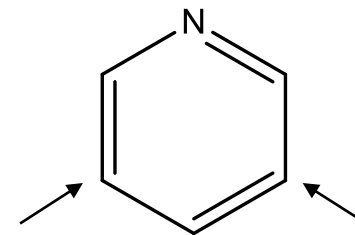
В нафталине замещение протекает в α -положение. При наличии активирующих заместителей замещение протекает в то же кольцо, при наличии дезактивирующих – в другое кольцо.



В антрацене и фенантрене самое реакционноспособное центральное кольцо.

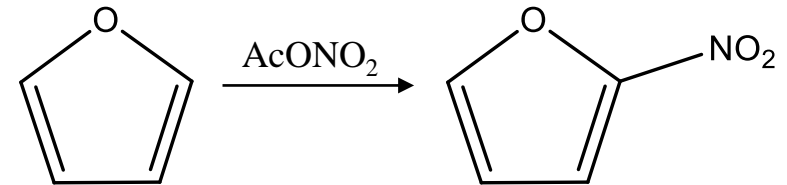
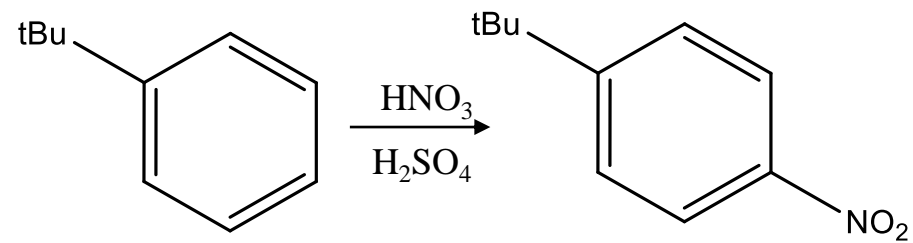
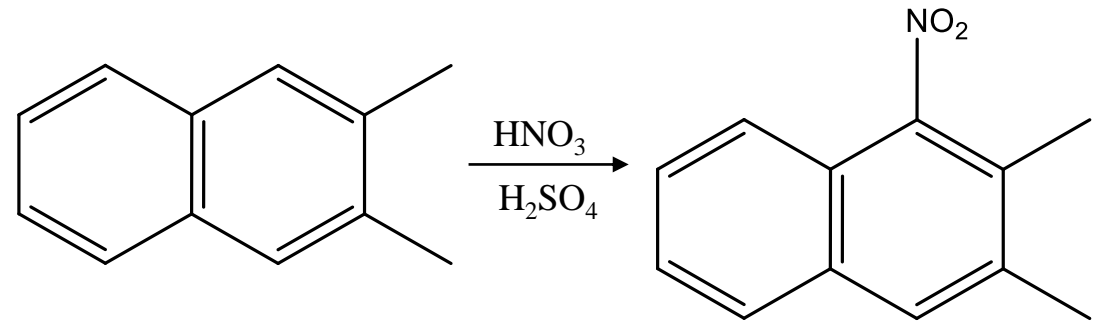
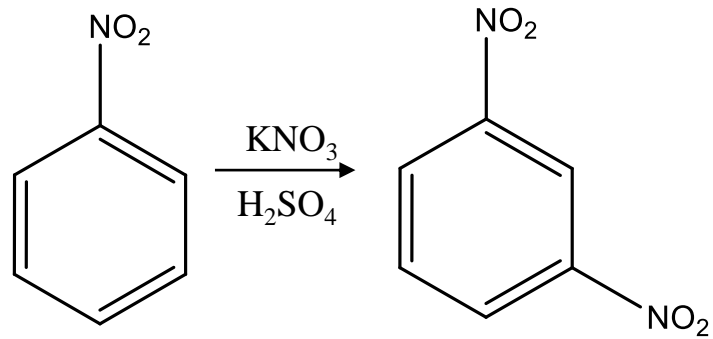
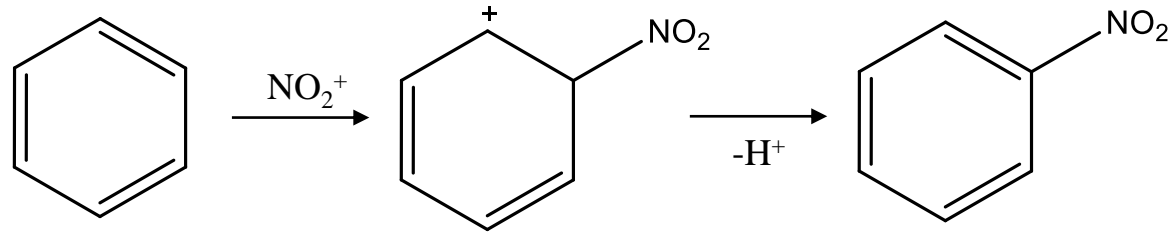


Пятичленные гетероциклы более реакционноспособны, чем бензол, так как электронная плотность выше.

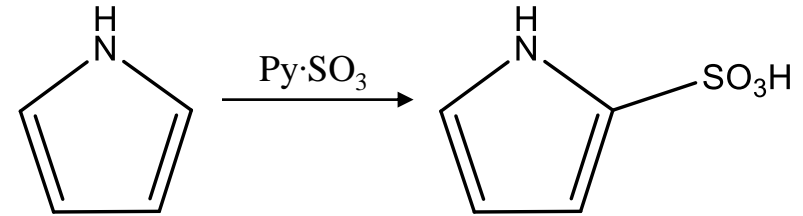
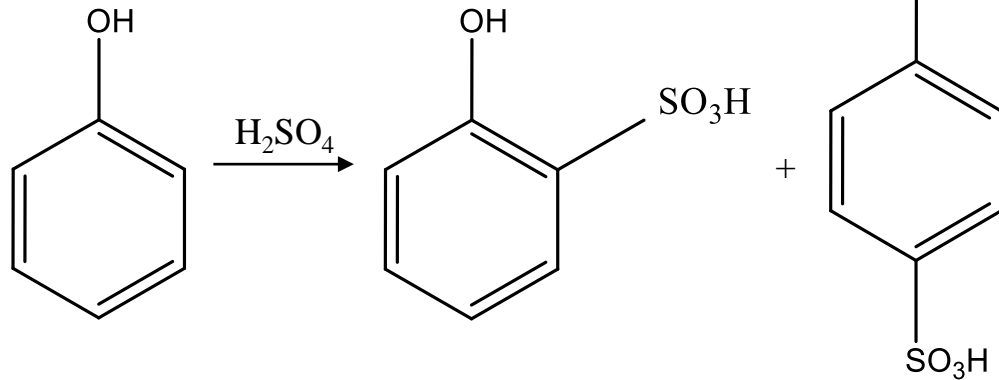
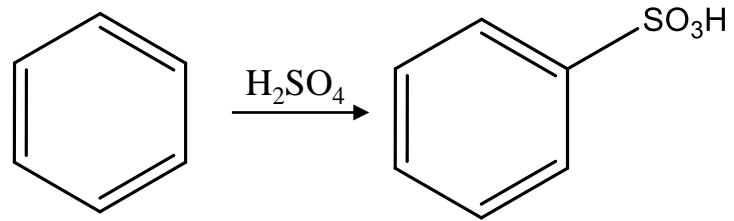


Азот пиридинового типа дезактивирует молекулу.

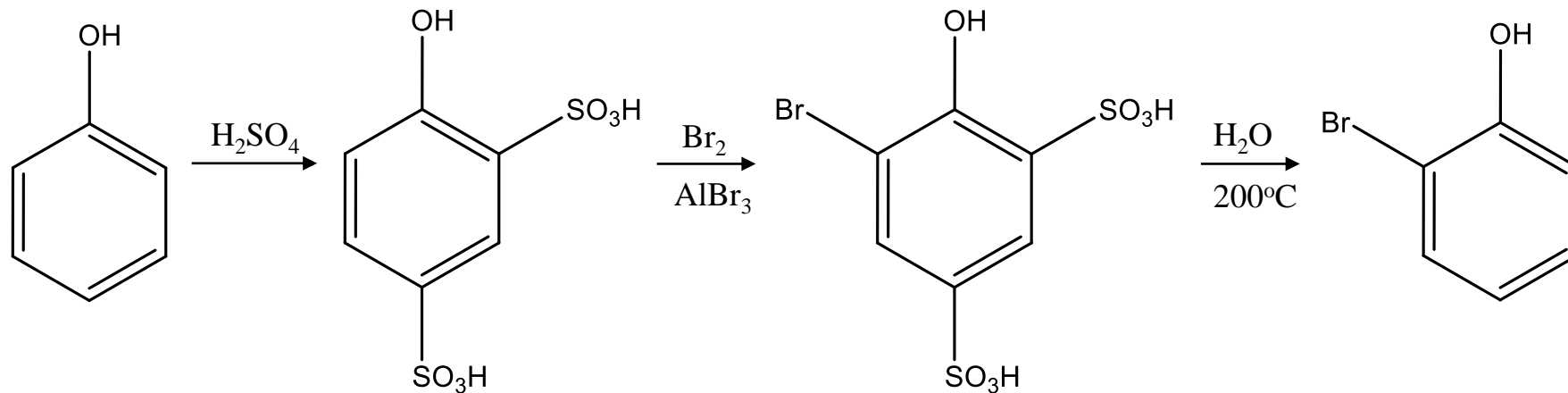
Нитрование



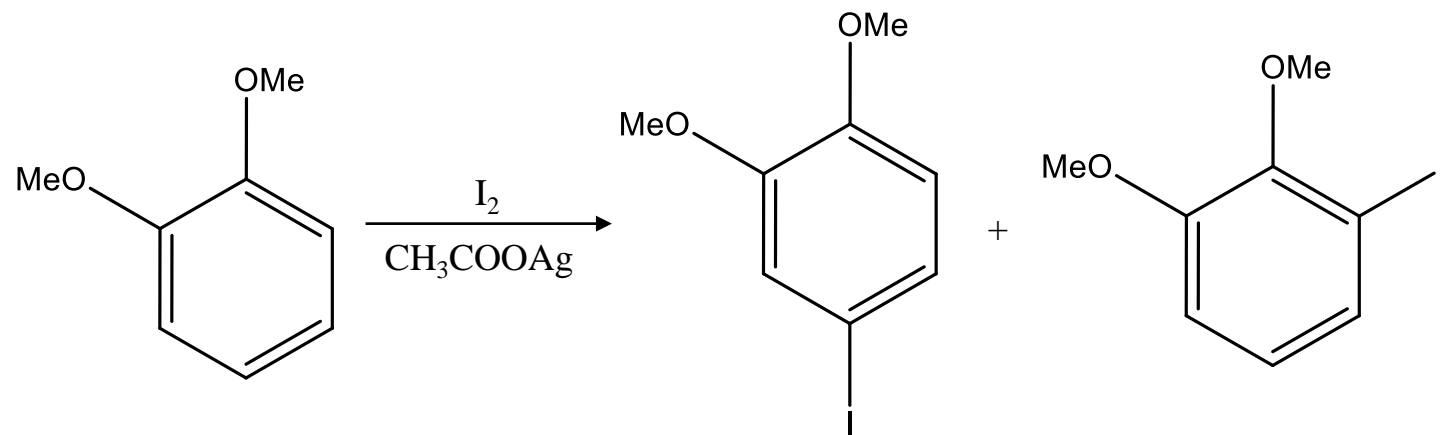
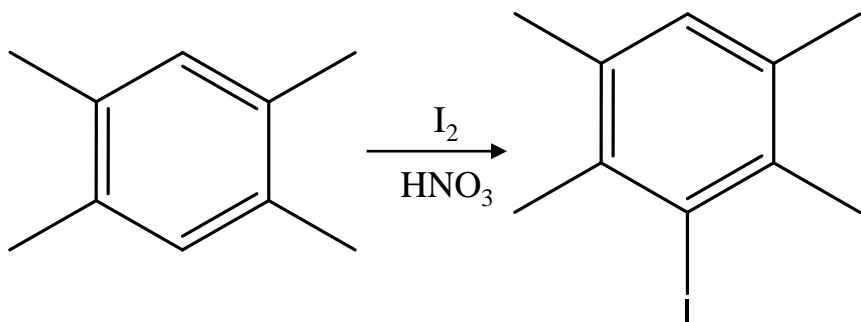
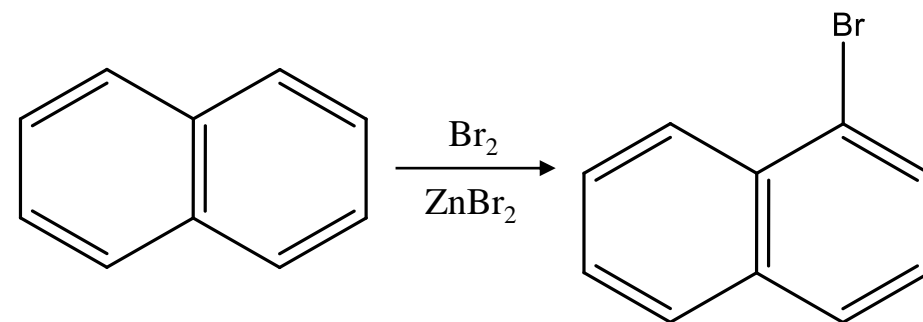
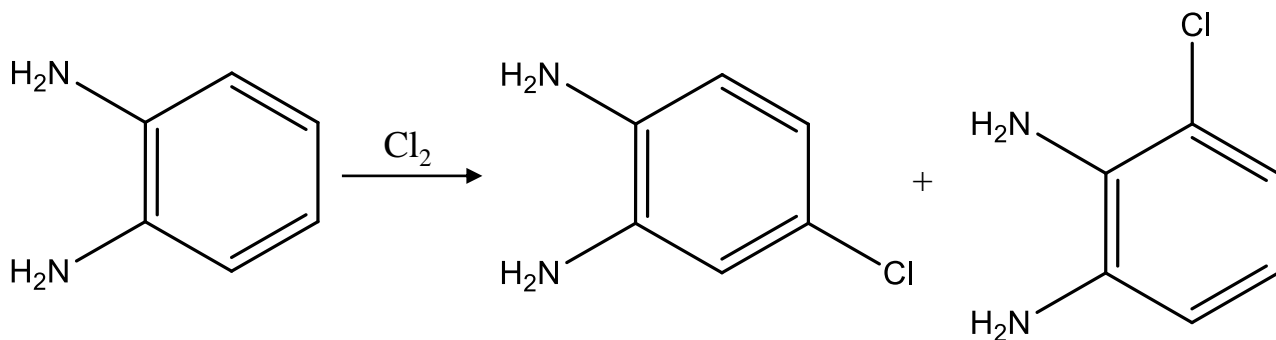
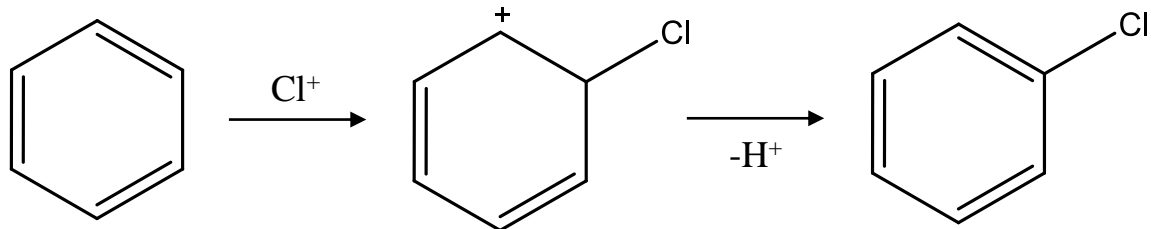
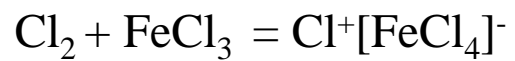
Сульфирование



Реакция сульфирования обратима. Сульфогруппы можно удалять действием водяного пара.

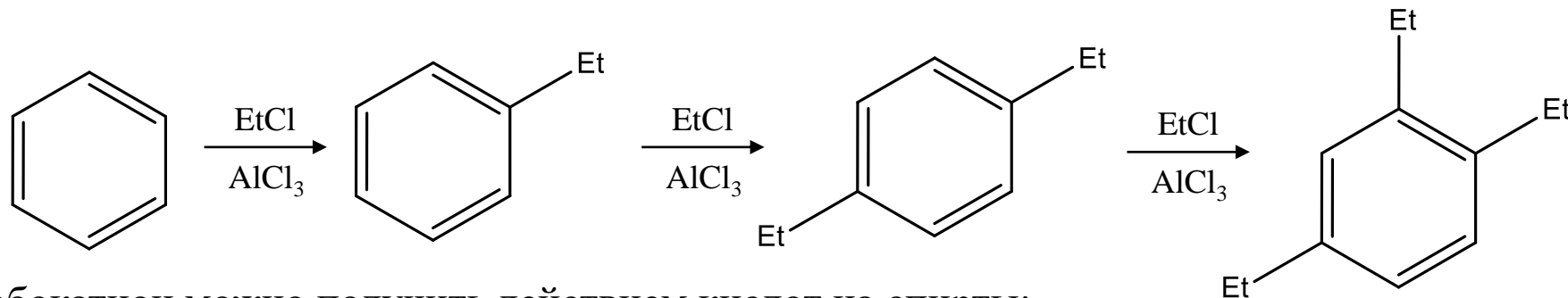


Галогенирование

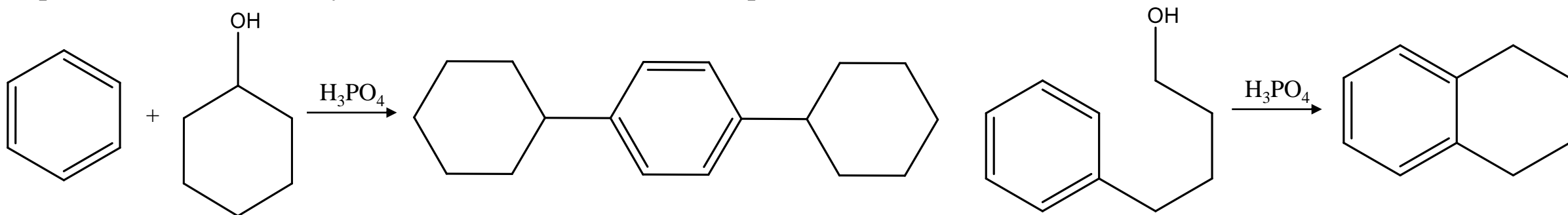


Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

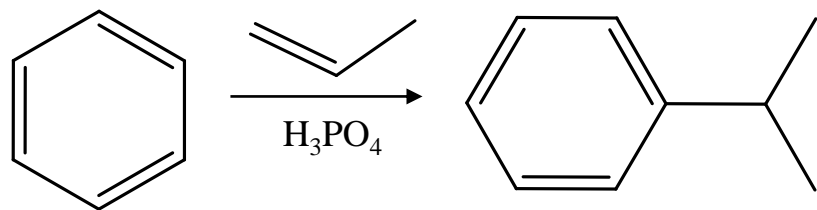
Для алкилирования ароматических соединений необходимо сгенерировать карбокатион. Его можно получить из галогеналканов действием кислоты Льюиса:



Карбокатион можно получить действием кислот на спирты:



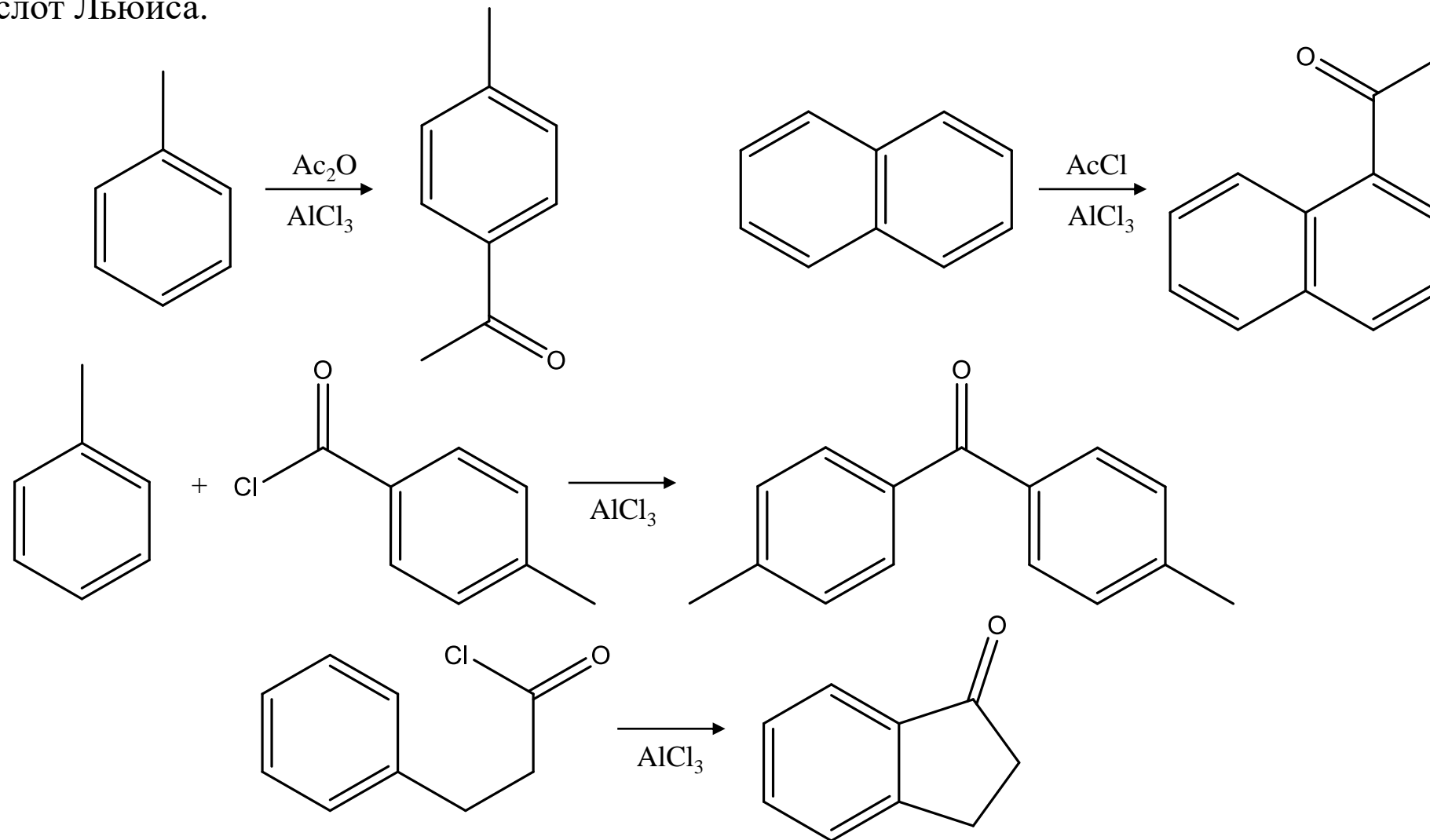
Карбокатион можно получить действием кислот на алкены:



Поскольку алкильные группы активируют ароматическое ядро, обычно происходит полиалкилирование.

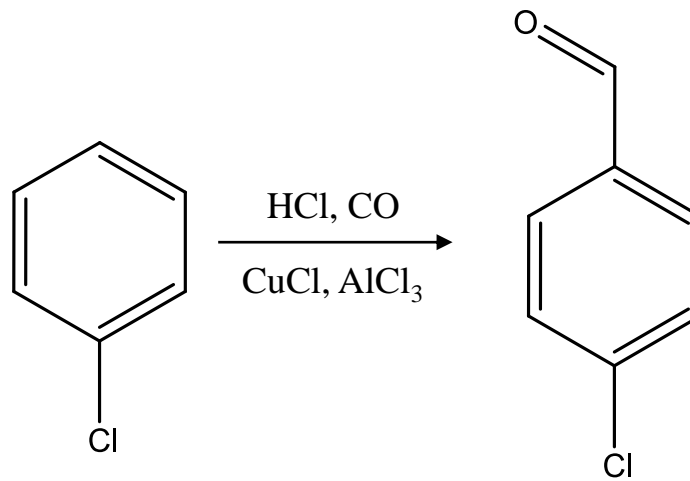
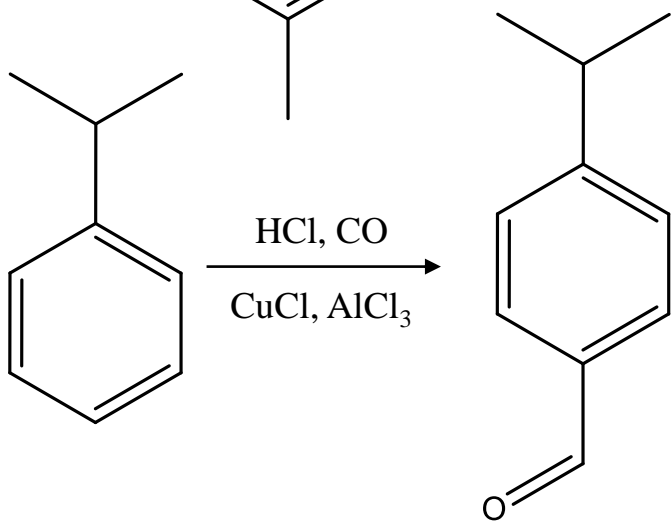
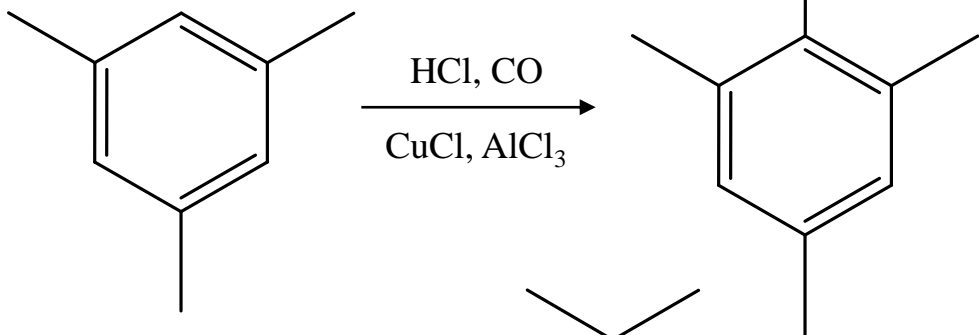
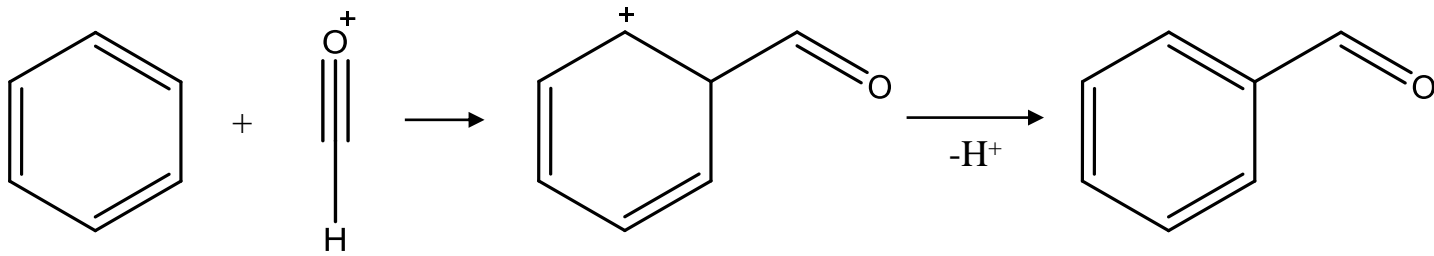
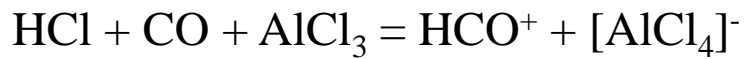
Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

Ацилий-катионы генерируют их хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот действием сильных кислот или кислот Льюиса.

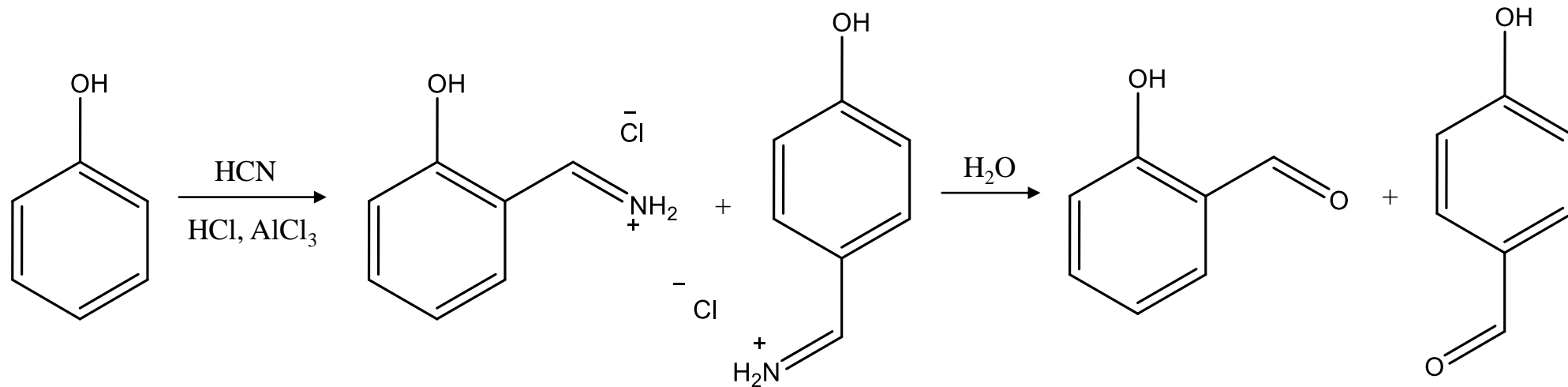


Ацилирование преимущественно протекает в пара-положение.

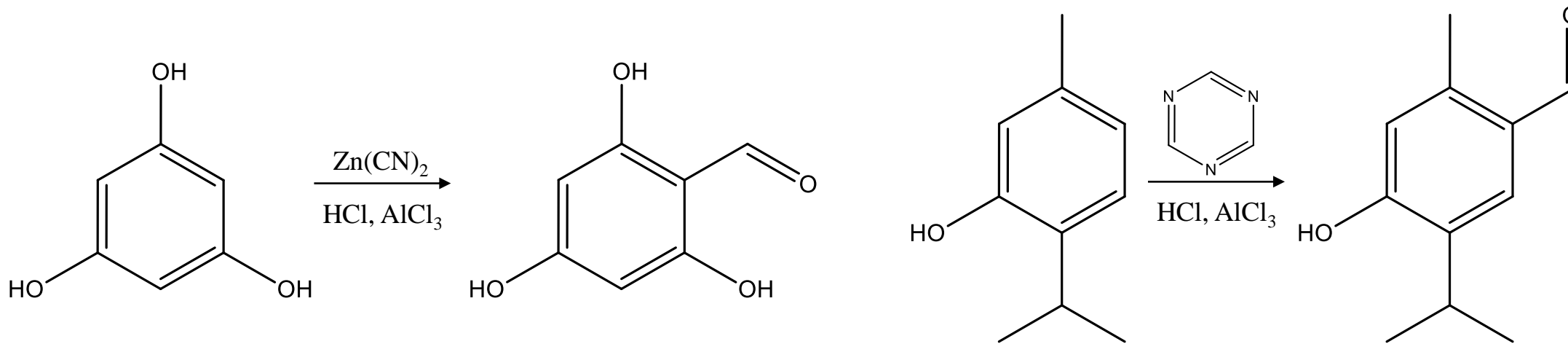
Формилирование по Гаттерману-Коху



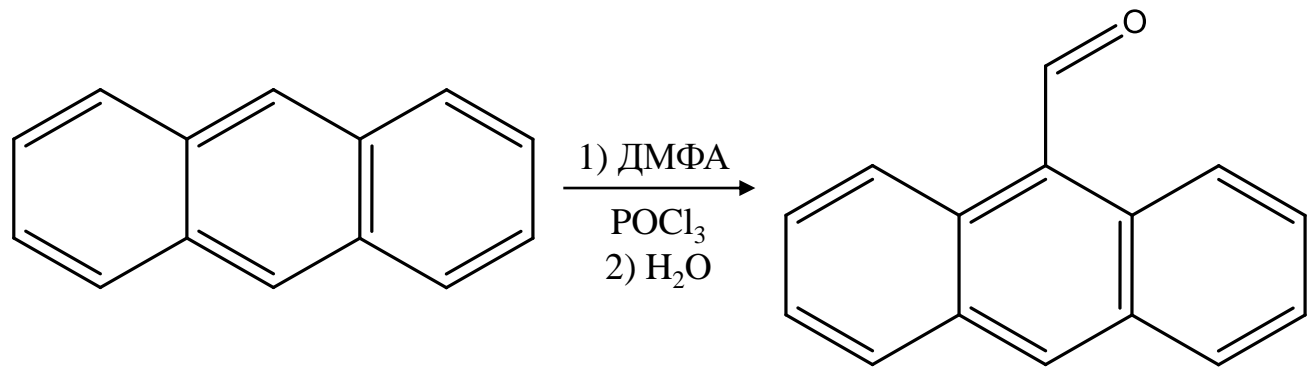
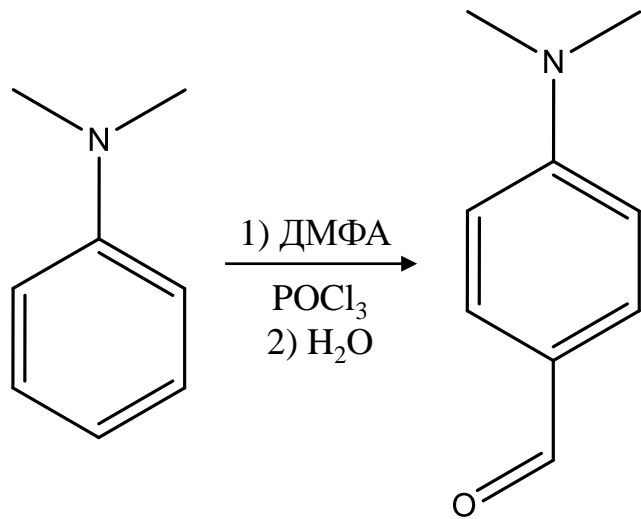
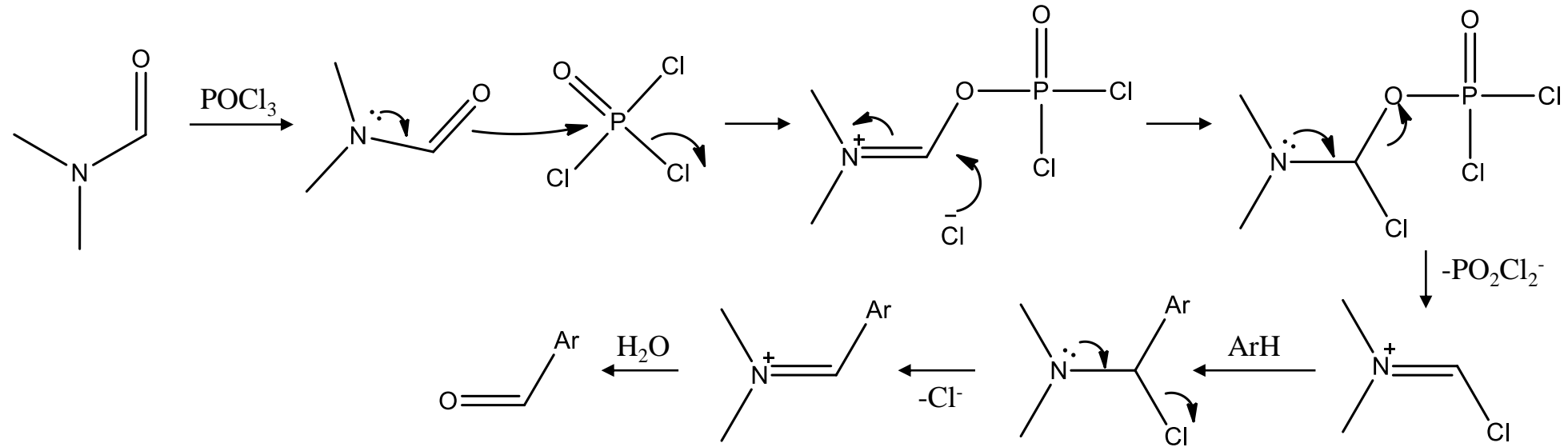
Формилирование по Гаттерману-Адамсу



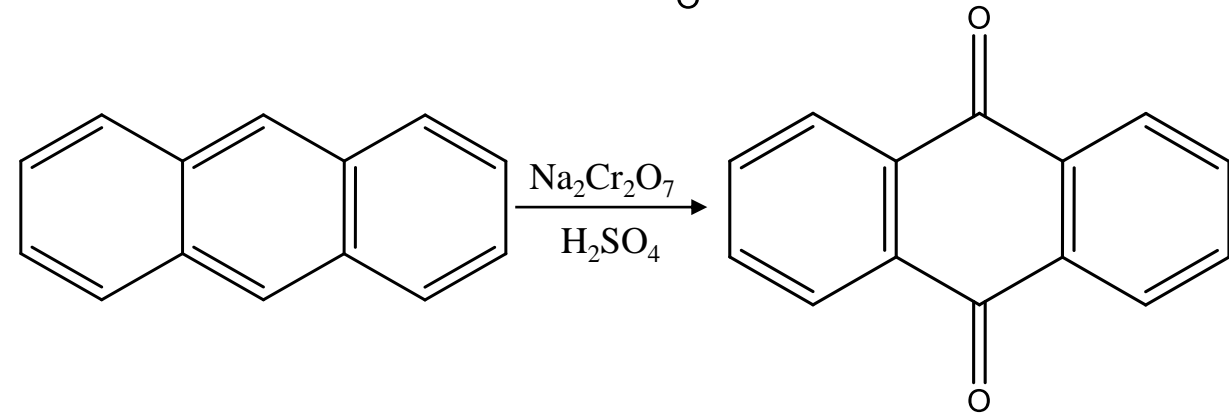
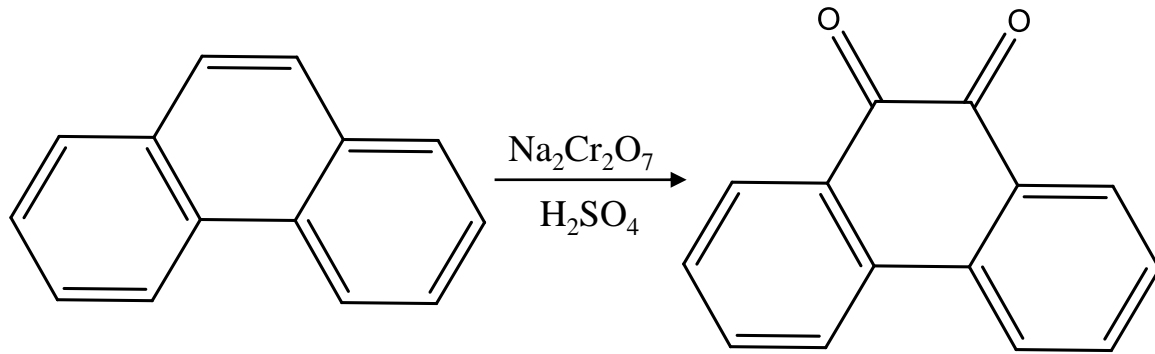
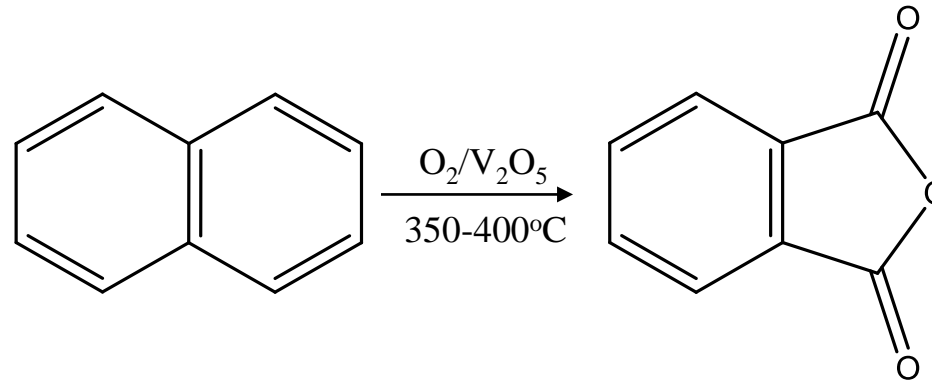
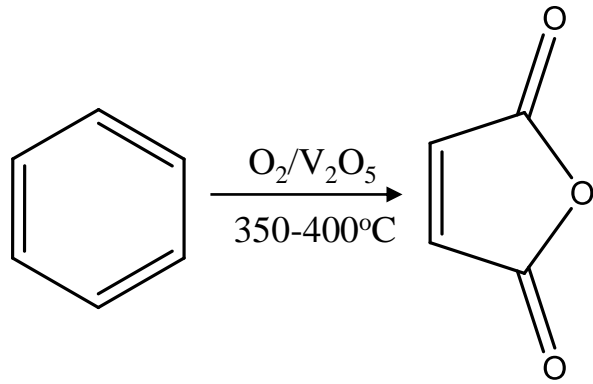
Вместо синильной кислоты можно использовать цианид цинка или 1,3,5-триазин.



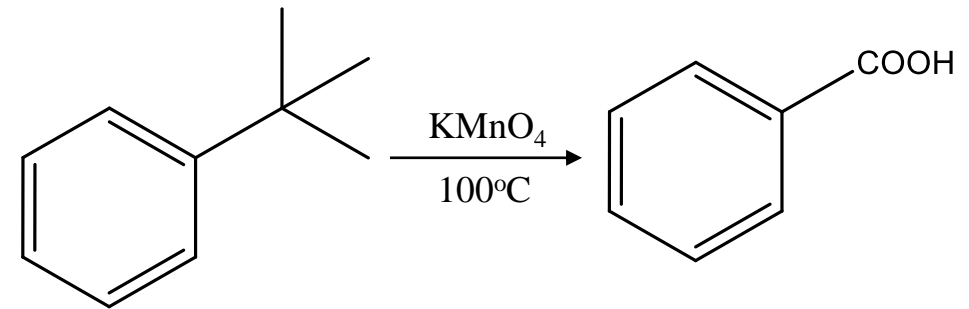
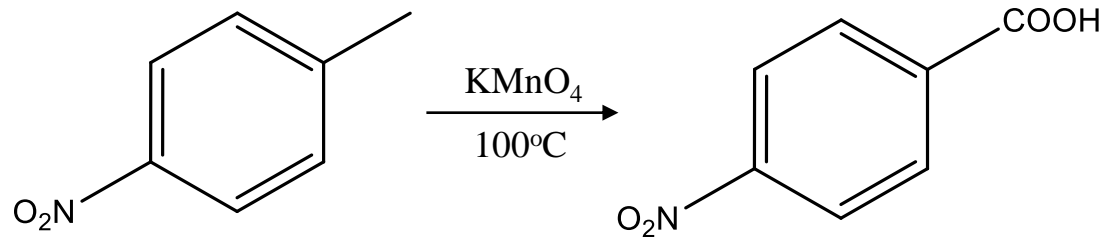
Формилирование по Вильсмейеру-Хааку



Окисление аренов



Окисление боковой цепи



Восстановление по Бёрчу

