

# Лекция 13

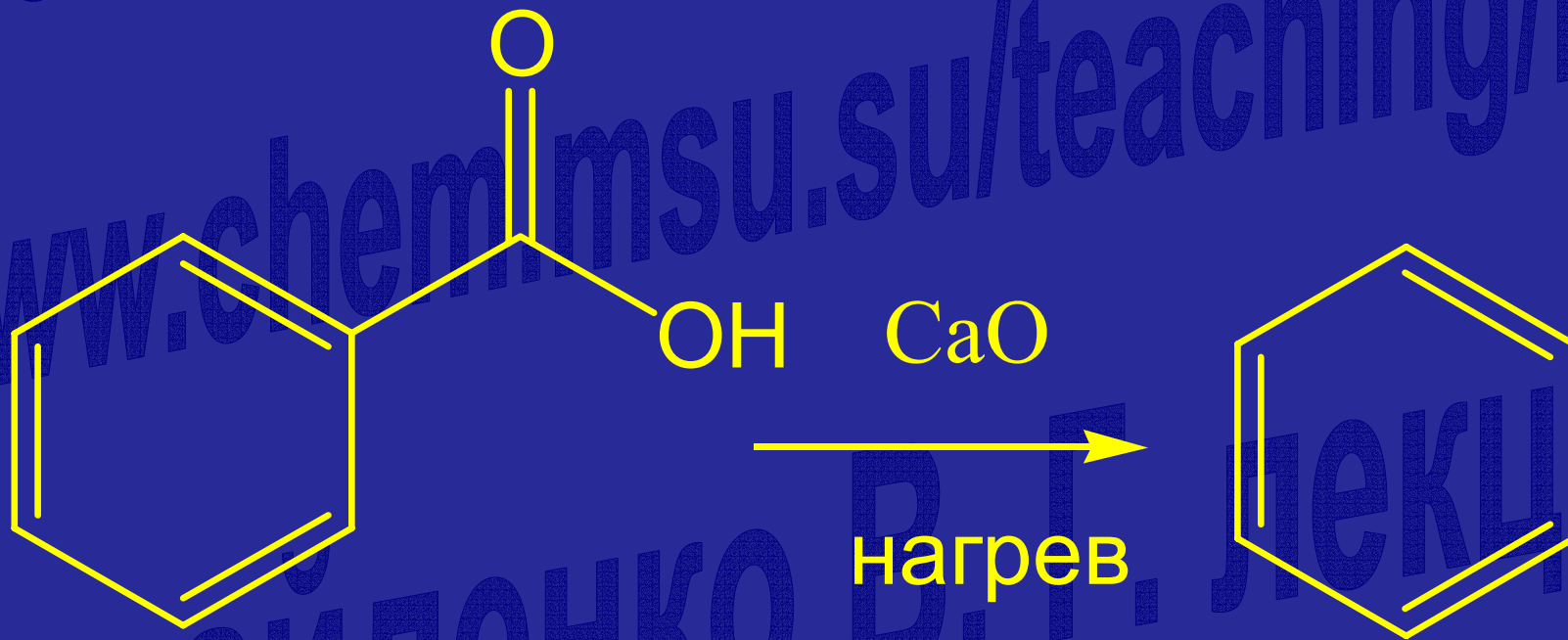
## Ароматические соединения.

### Ароматичность

- ◆ Frustra legit, qui non intellegit
- ◆ Напрасно читает тот,  
кто не понимает прочитанного

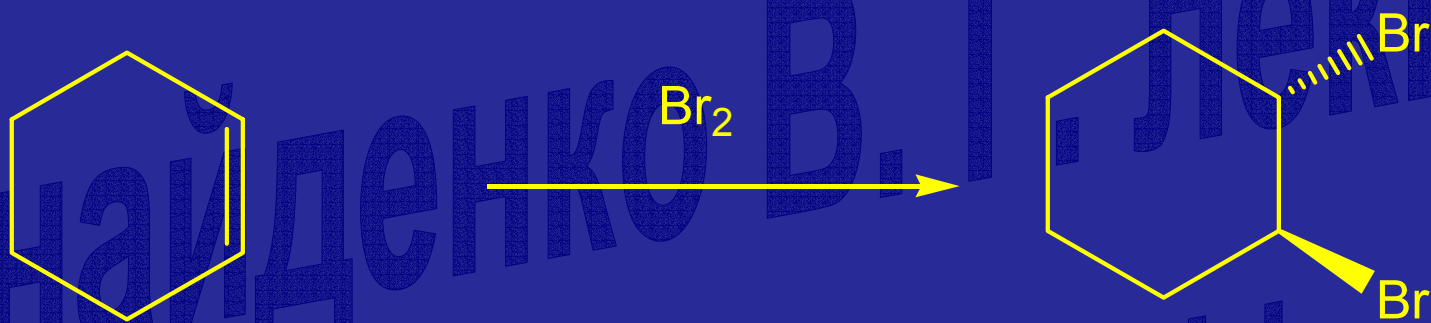
- ♦ Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига и другие реакции *кросс*-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера-Вольфа, реакция Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов, примеры синтеза ядра нафталина, антрацена, фенантрена.
- ♦ Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические.
- ♦ Круг Фроста. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Небензоидные ароматические системы - циклопропенильный катион, циклопентадиенильный анион, катион тропилия, дианион циклооктатетраена.
- ♦ Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин).
- ♦ Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия.
- ♦ Критерии ароматичности (магнитный, структурный, энергетические).

Открытие бензола 1825 г. М. Фарадей  
1834 г. Э. Митчерлих синтез

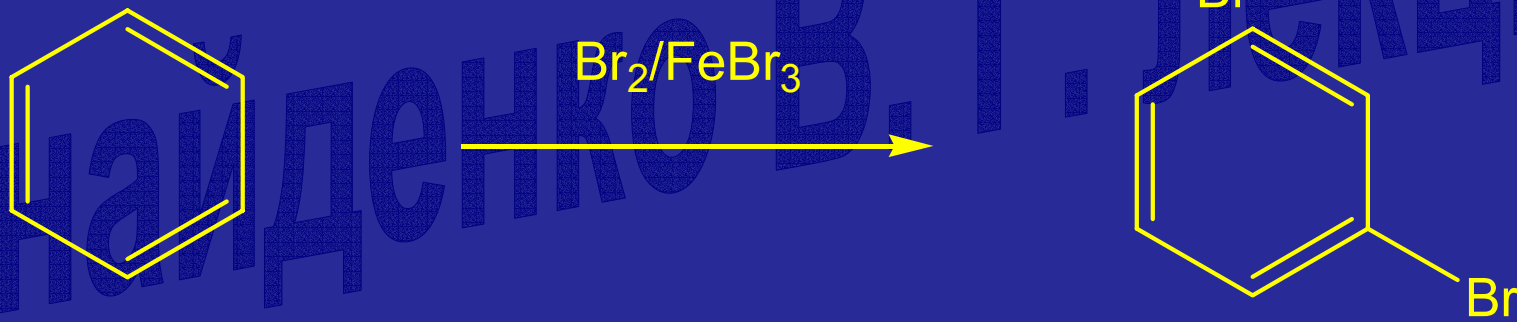
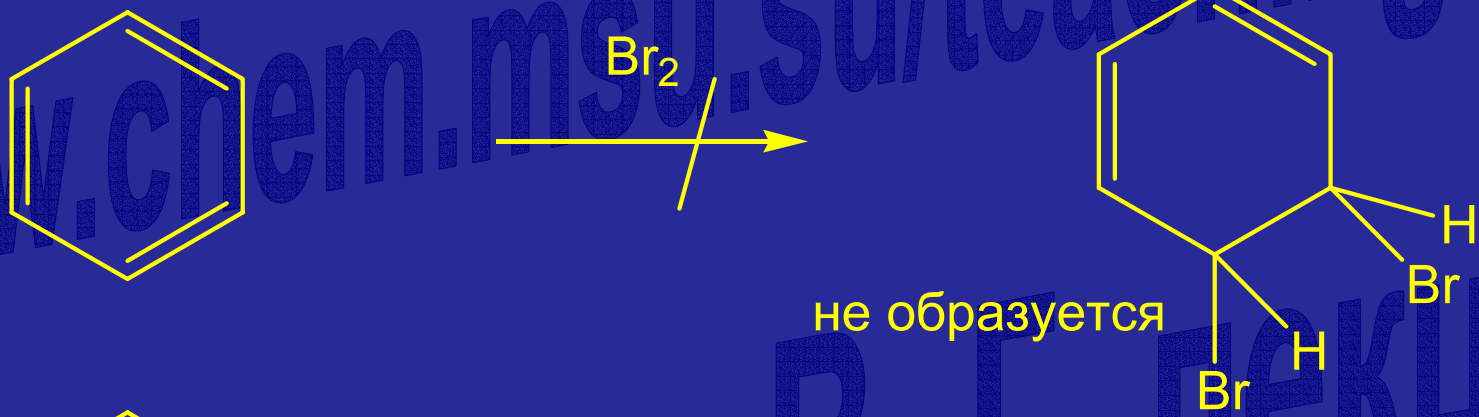


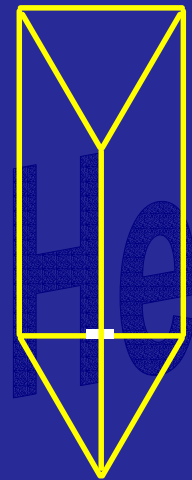


# Ароматические соединения



аддукт присоединения брома

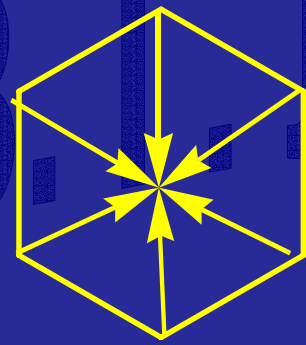




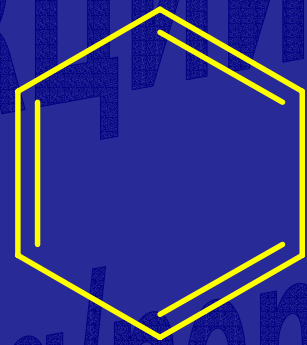
1869  
Ладенбург



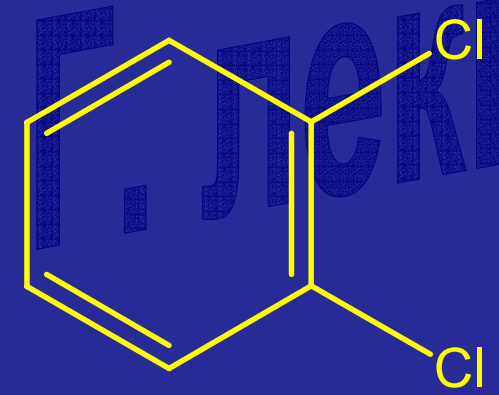
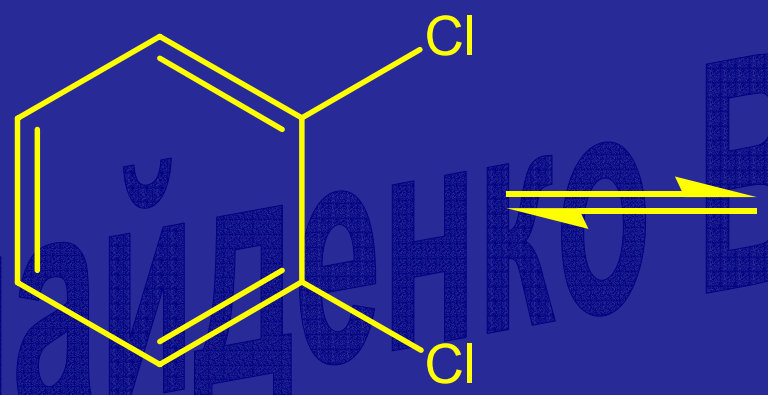
1867  
Дьюар

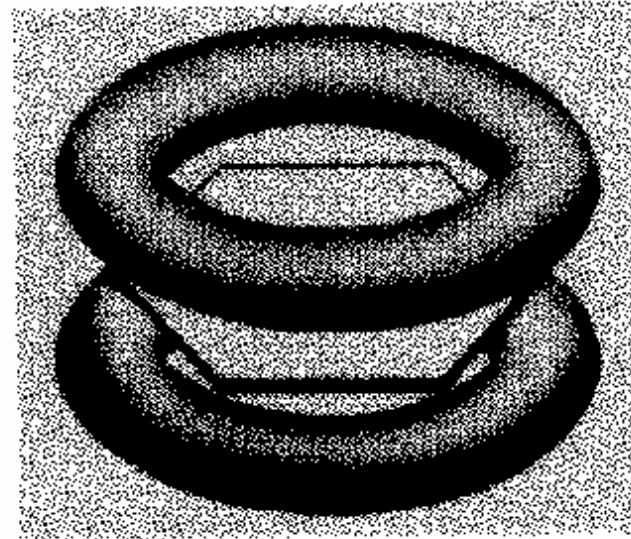
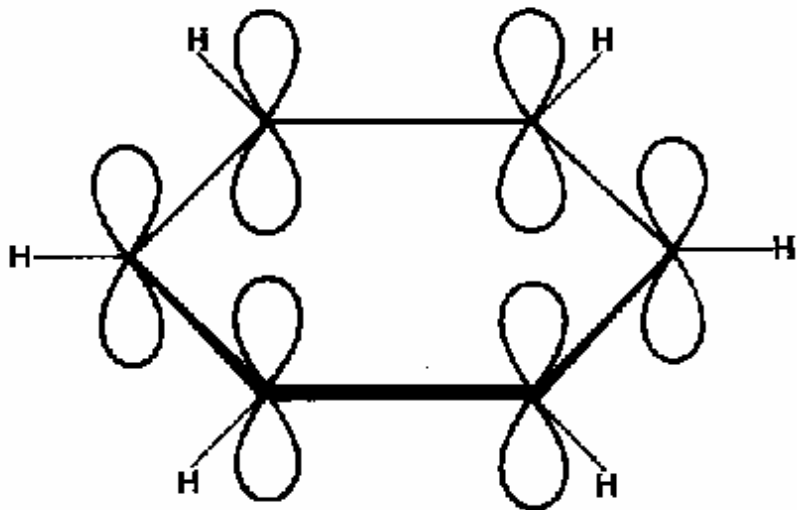


1887  
Клаус



1865  
Кекуле



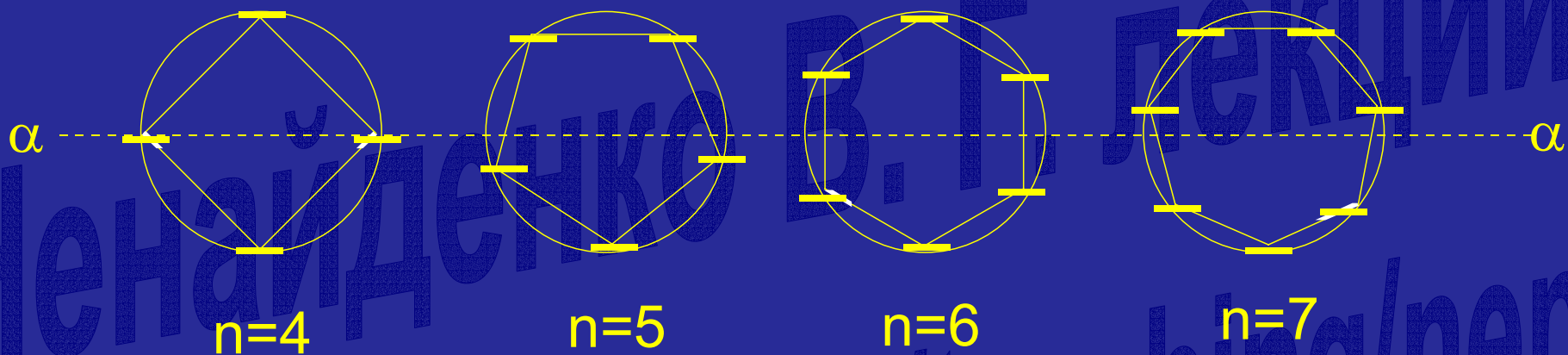


Аннулен-полностью сопряженный моноциклический полиен

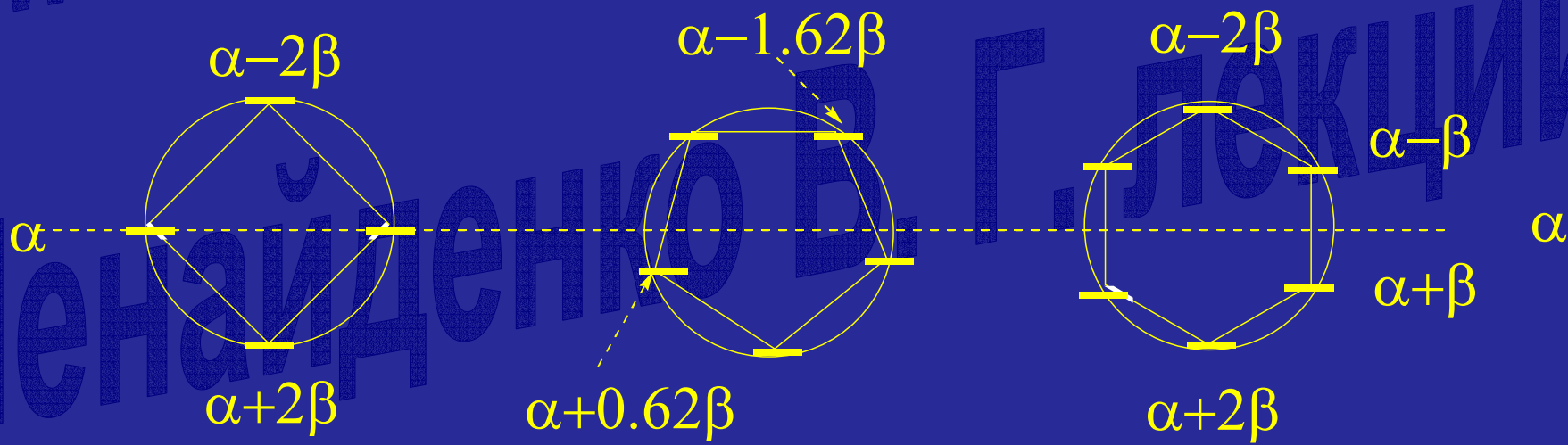
www.chem.msu.su/teaching  
Ненайденко В. Г. ЛЕКЦИИ

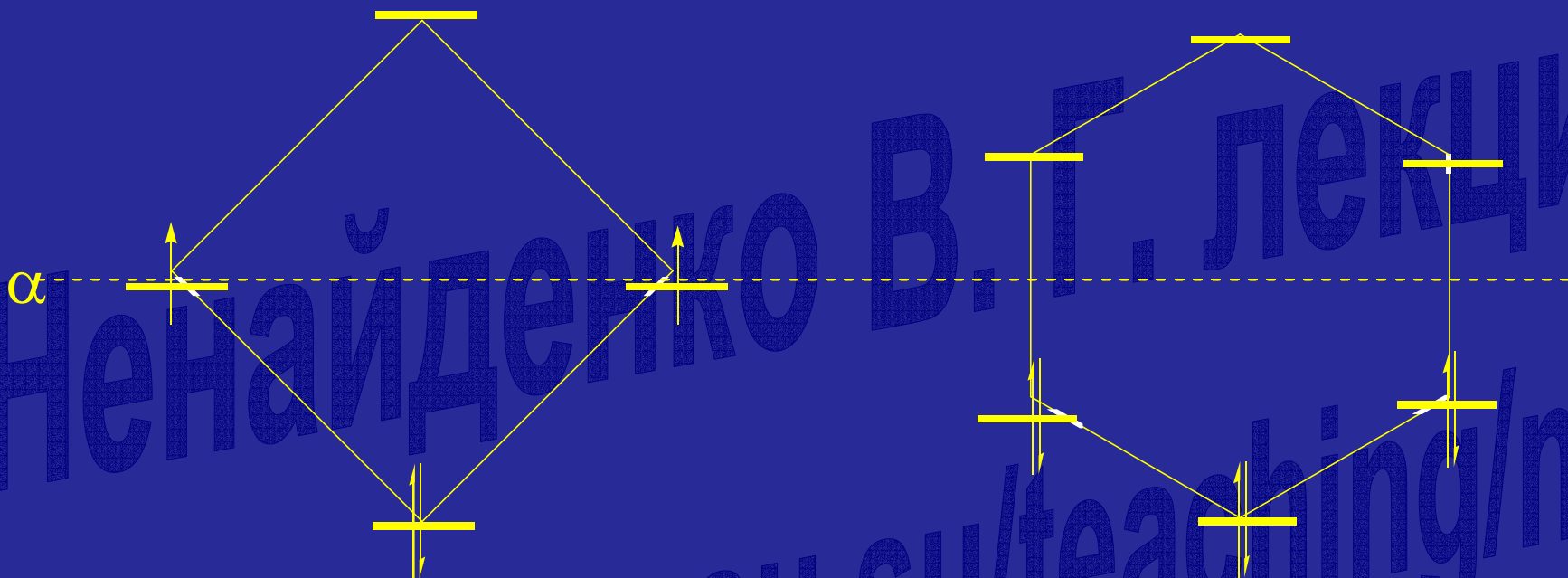


# Круг Фроста позволяет оценить ароматичность аннулена



Круг диаметром  $4\beta$  середина которого находится на уровне энергии  $\alpha$  задает уровни молекулярных орбиталей, как решение простой геометрической задачи. Размер аннулена соответствует числу вершин многоугольника, который вписывается в круг Фроста так, чтобы одна вершина находилась в нижней точке круга. Заполнение орбиталей производится с низу в вверх.





циклобутадиен

бензол

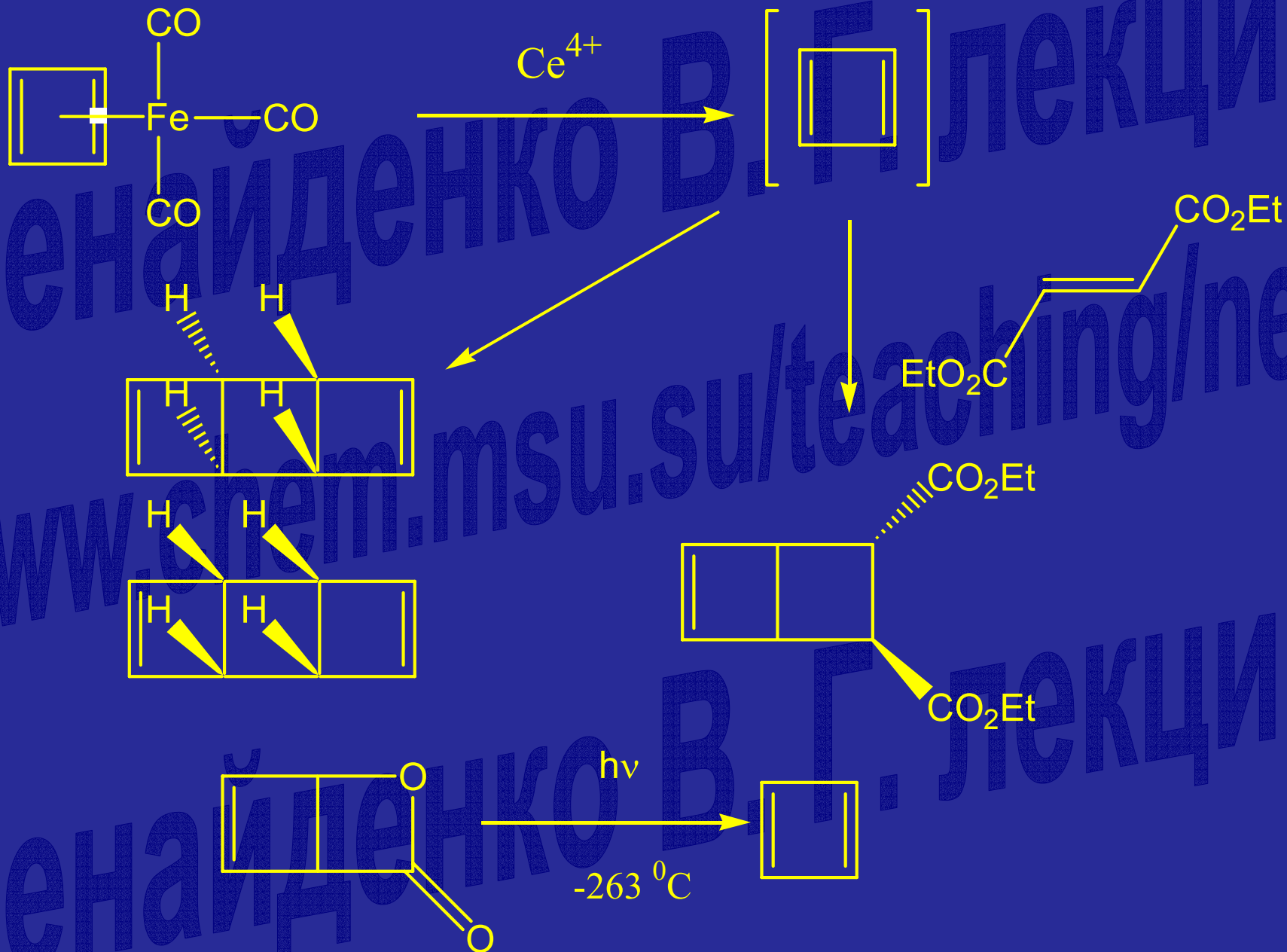
1930 г. Э. Хюккель сформулировал правило ароматичности

Плоские моноциклические соединения содержащие замкнутую сопряженную систему, состоящую из

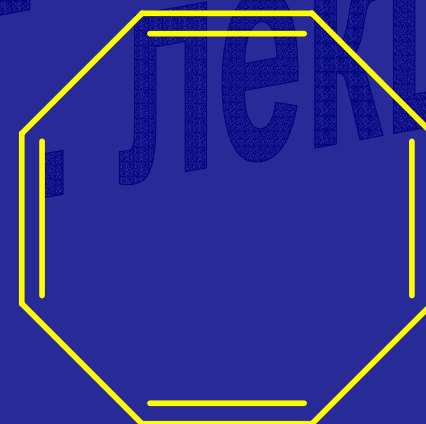
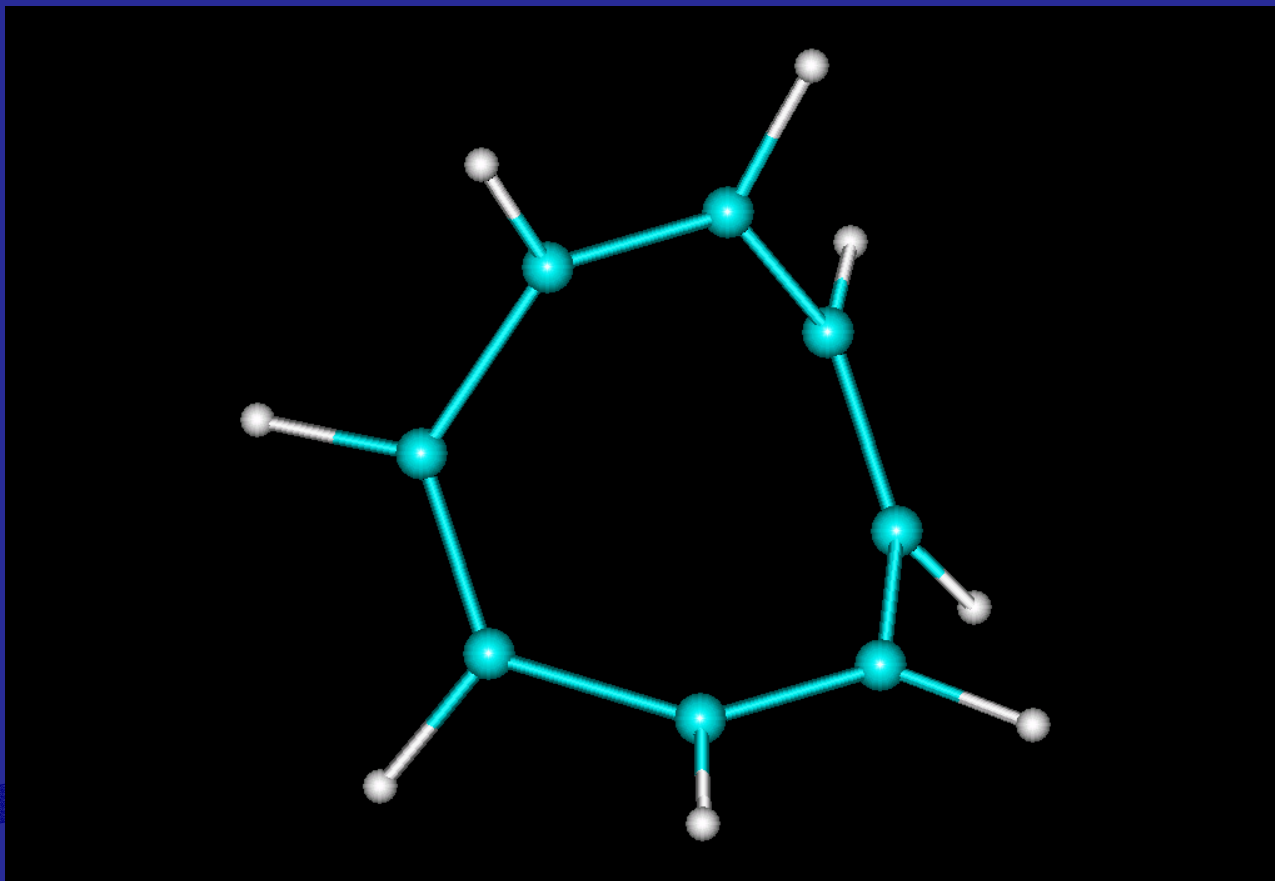
- $(4n+2)$   $\pi$  электронов являются ароматическими,
- $4n$   $\pi$  электронов – антиароматическими



# Синтез и антиароматичность циклобутадиена

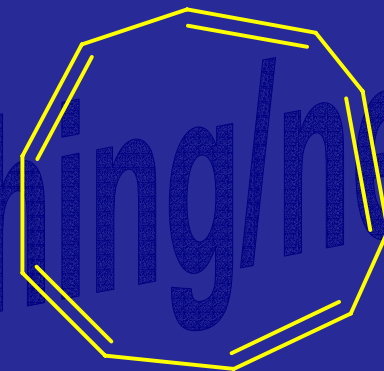
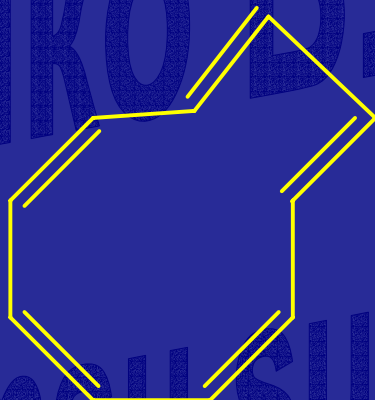


# Циклооктатетраен неароматичен – неплоская структура



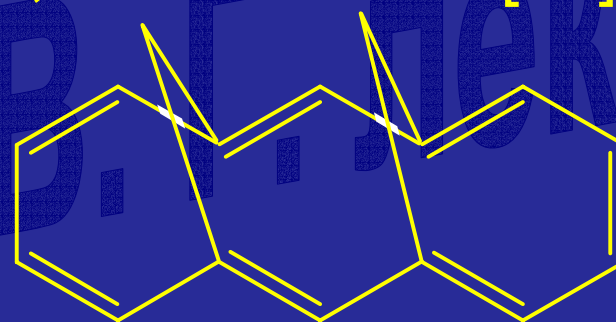
70%

# 10-аннулены



1,6-метано[10]-аннулен

1,6-8,13-бисметано[14]-аннулен

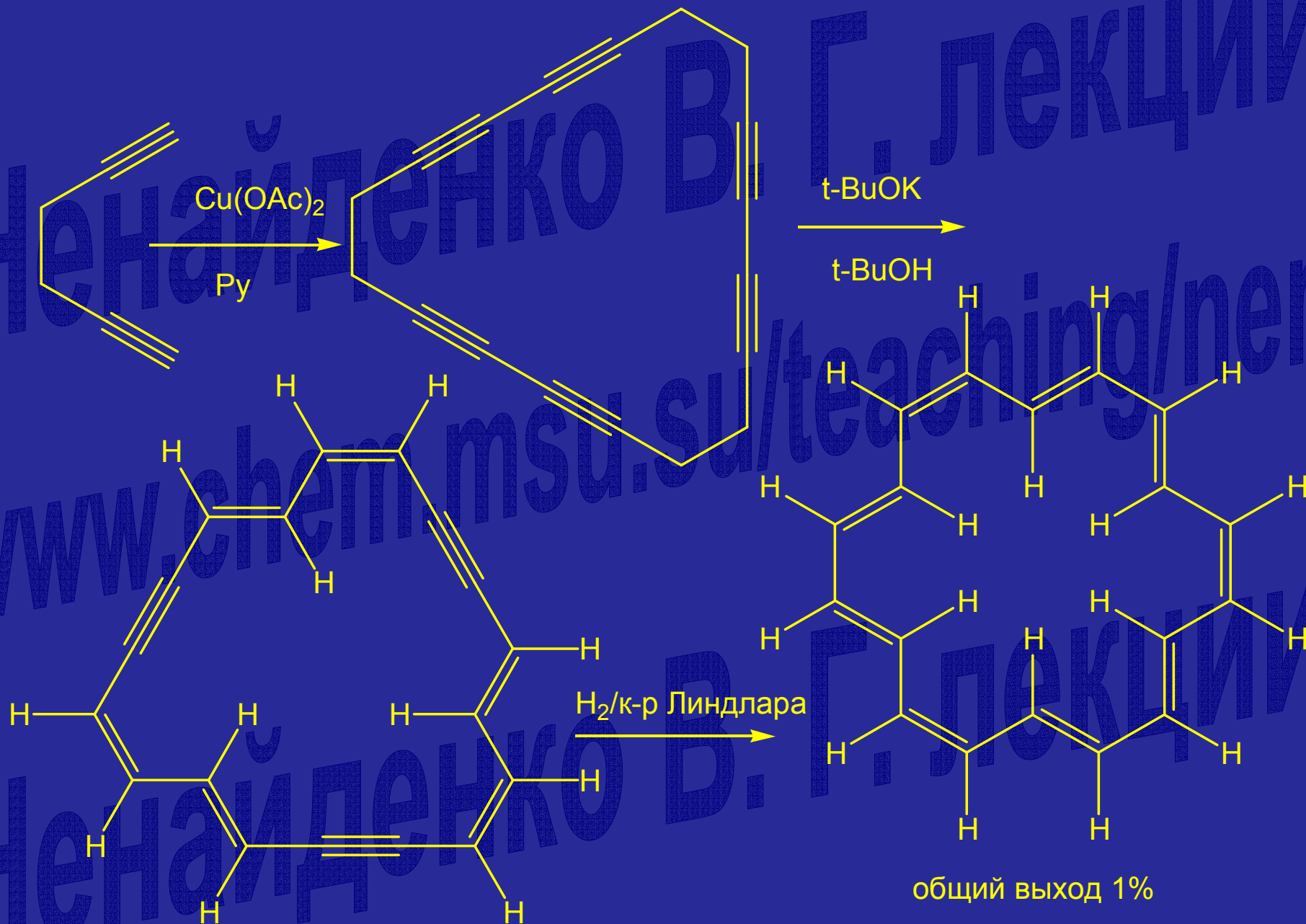




# Синтез 1,6-метано[10]-аннулена



# Синтез [18]-аннулена

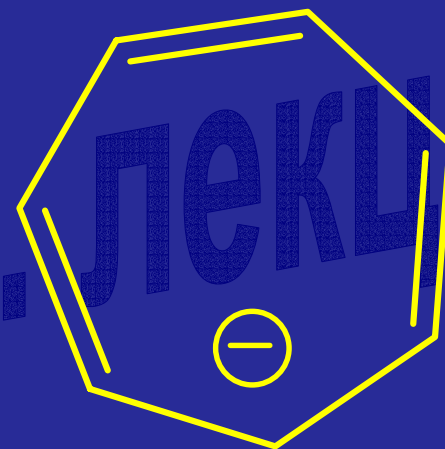
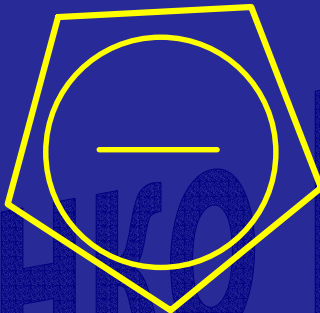
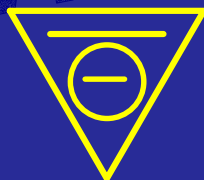
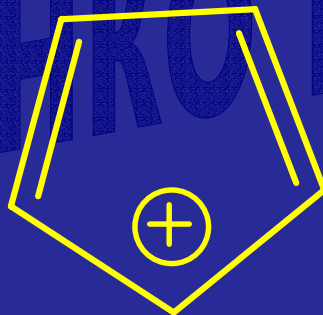
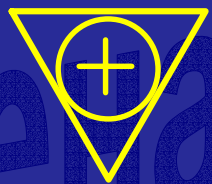


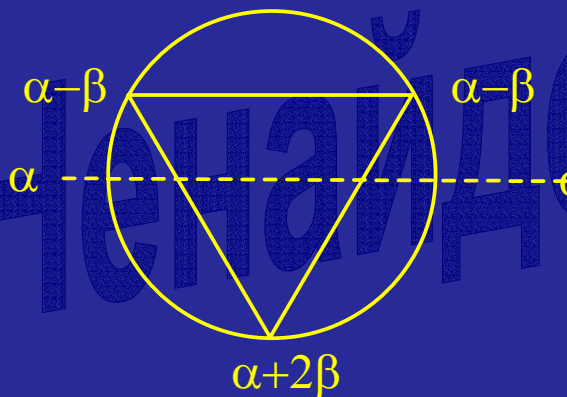
# Кекулен. Суперароматичность





# Ароматические (антиароматические) ионы





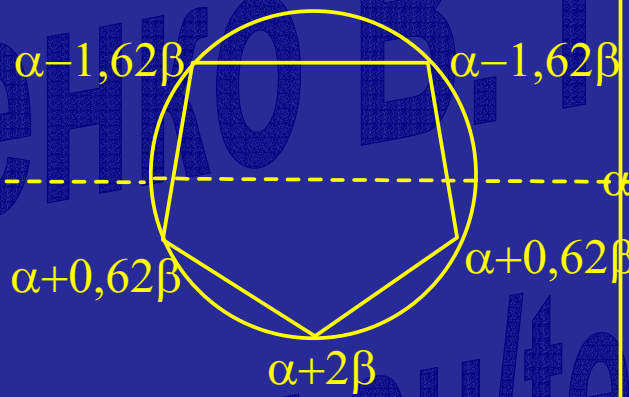
$\alpha - \beta$

$\alpha - \beta$



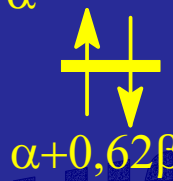
катион

циклопропенилия



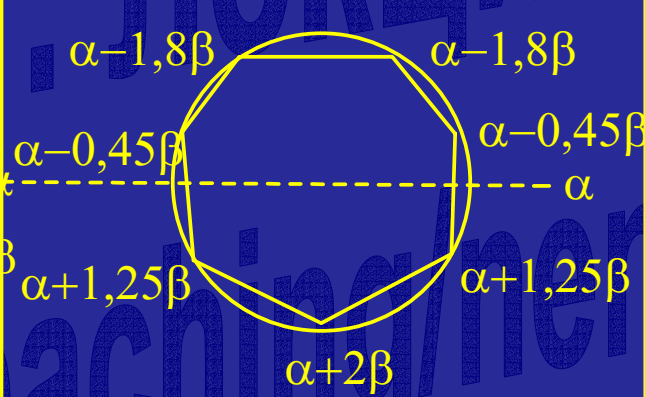
$\alpha - 1,62\beta$

$\alpha - 1,62\beta$



цикло-

пентадиениланион



$\alpha - 1,8\beta$

$\alpha - 1,8\beta$

$\alpha - 0,45\beta$

$\alpha - 0,45\beta$

$\alpha$

$\alpha$



$\alpha + 1,25\beta$

$\alpha + 1,25\beta$

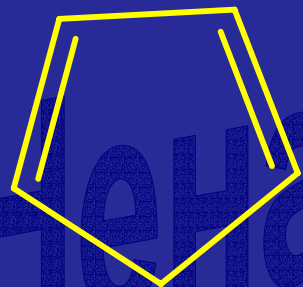


$\alpha + 2\beta$

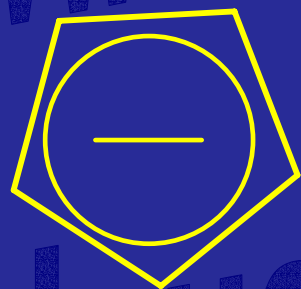
катион

циклопентатриенилия

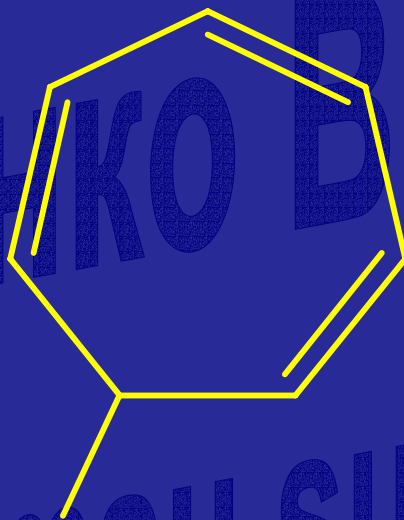
# Кислотность, как следствие ароматичности и антиароматичности



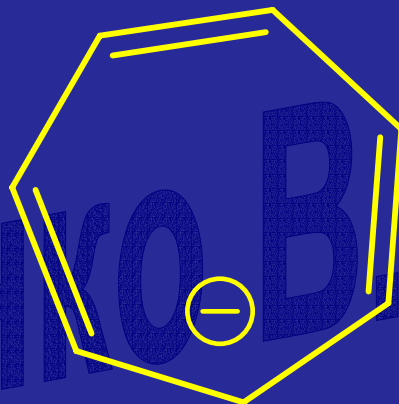
pKa 15.5



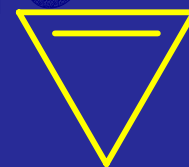
ароматичен



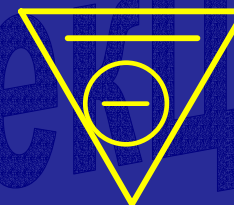
pKa 36



неароматичен

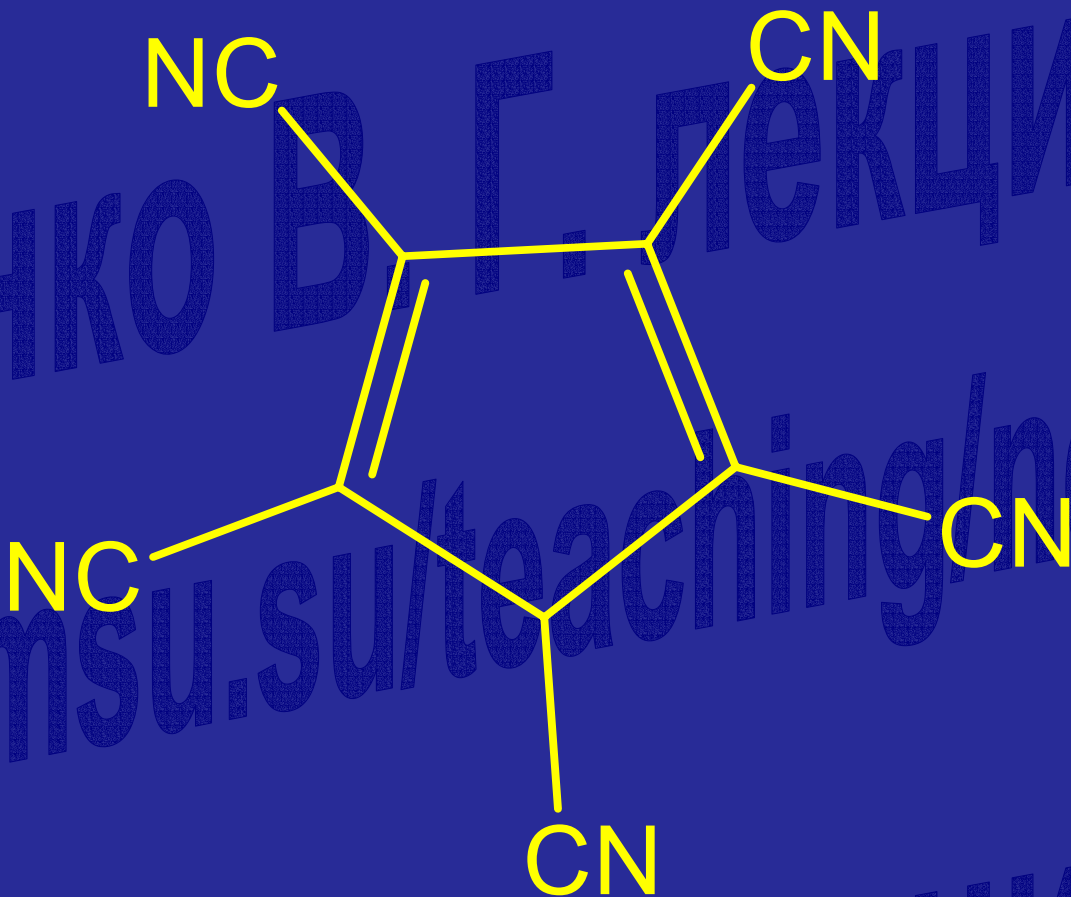


pKa 62



антиароматичен



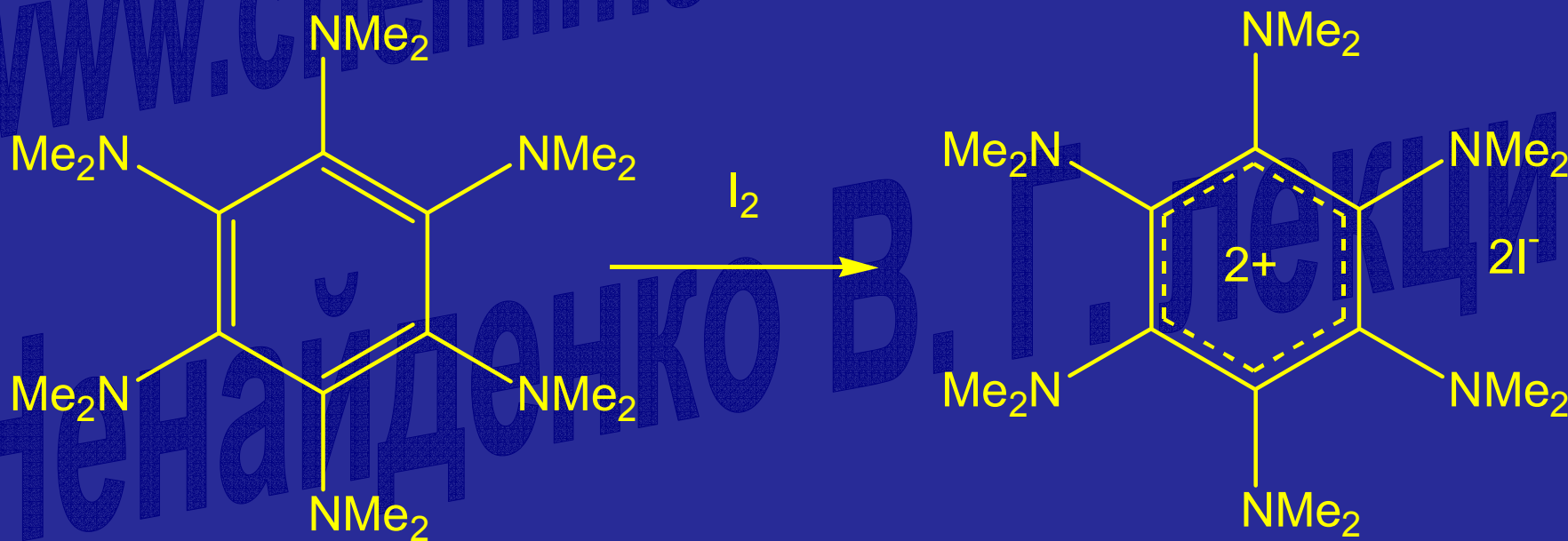
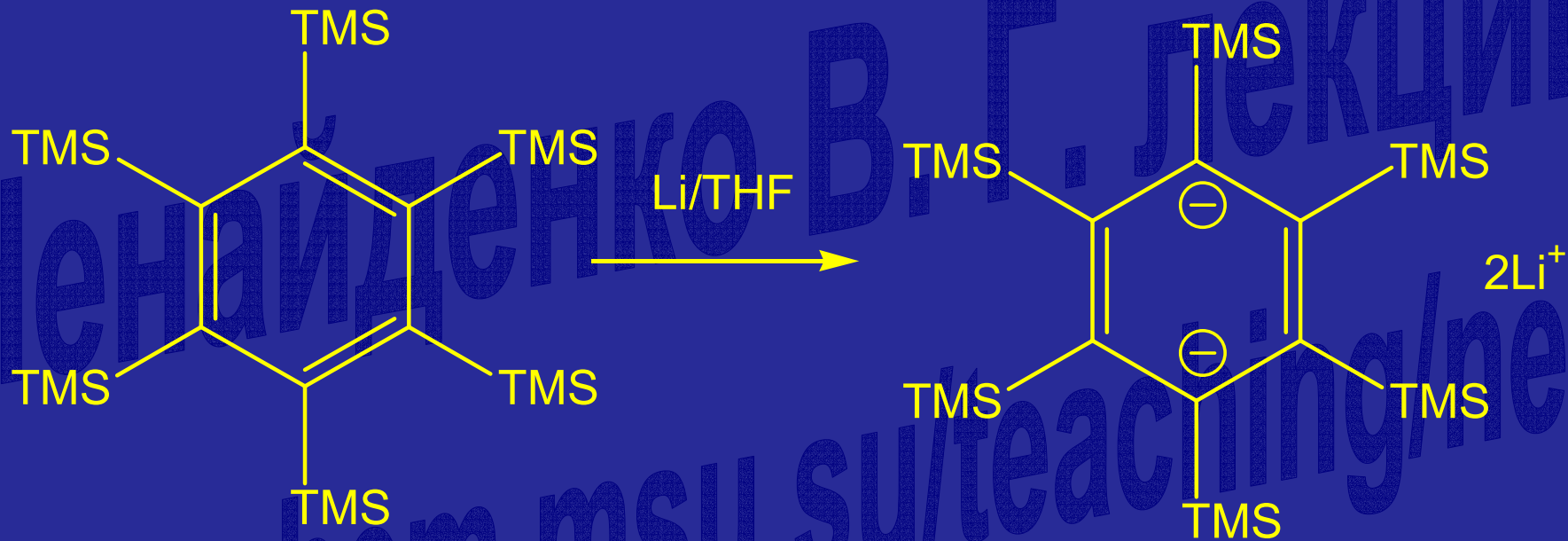


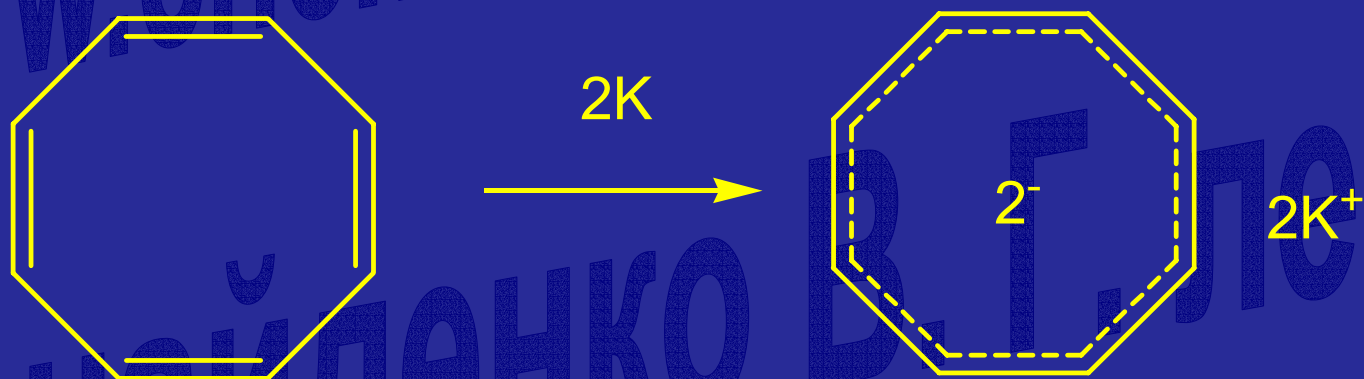
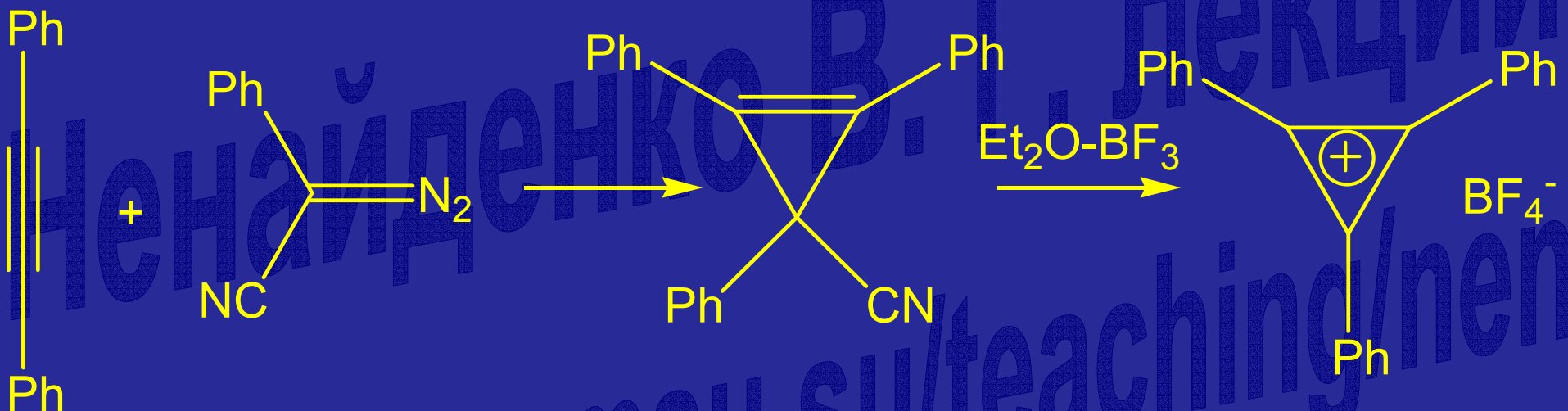
$pK_a$  15.5

$pK_a$  -11

сильнее  $HClO_4$   $pK_a$  -10

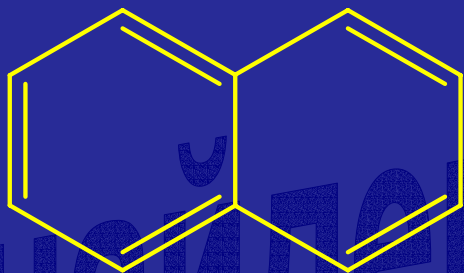
Чтобы не быть антиароматичными ионы становятся непланарными



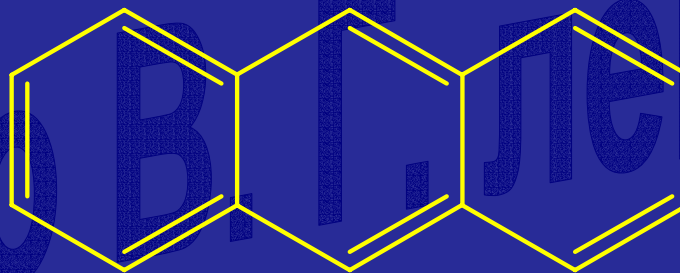




# Полиарены – конденсированные арены



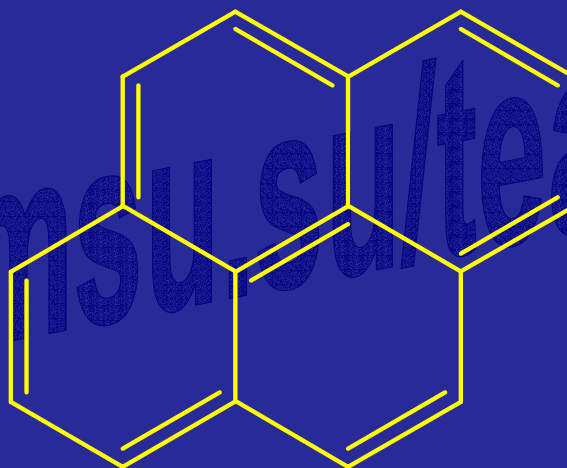
нафталин



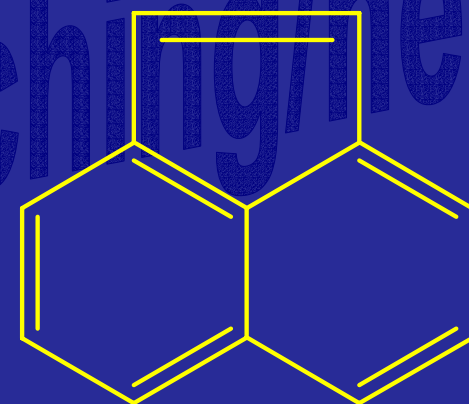
антрацен



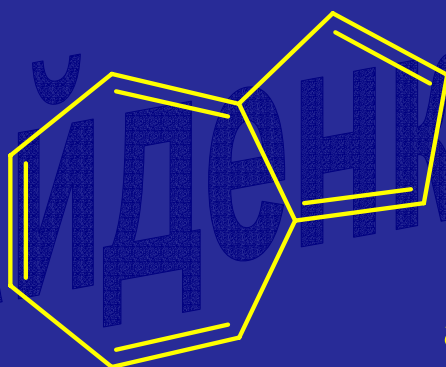
фенантрен



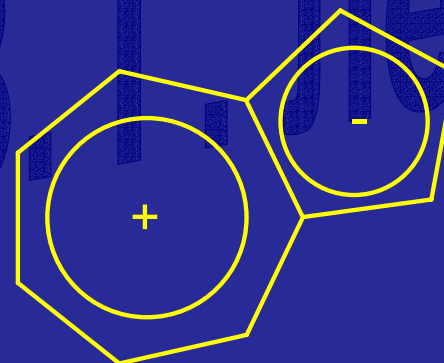
пирен



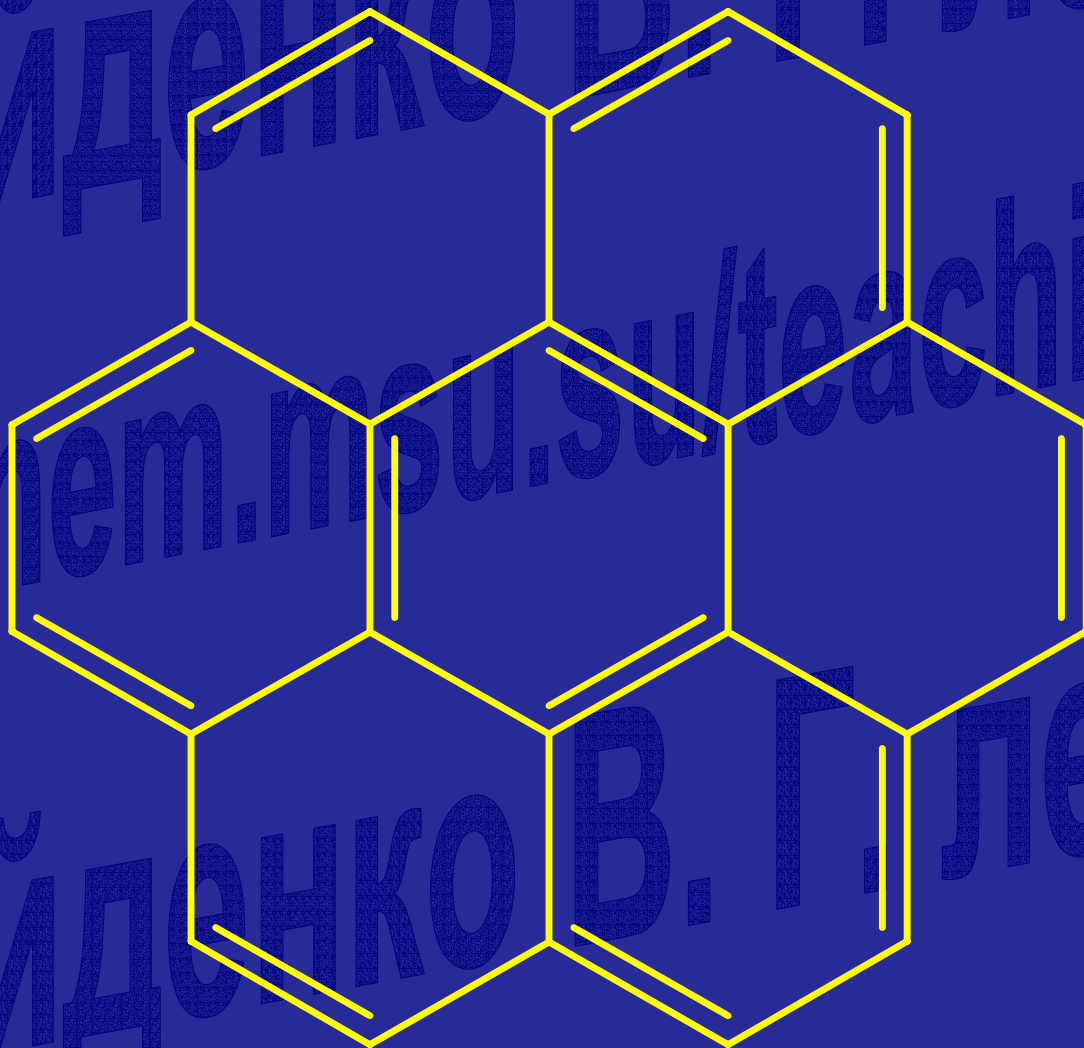
аценафтилен



азулен



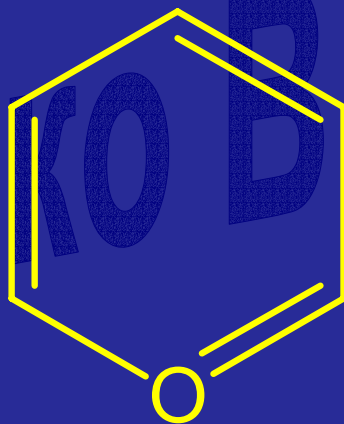
коронен



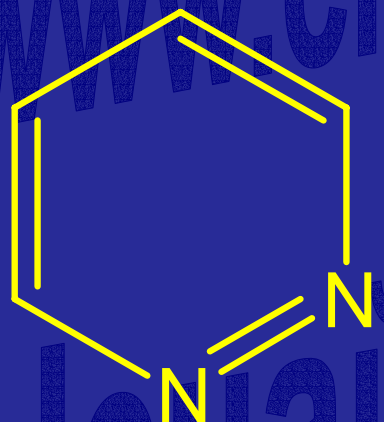
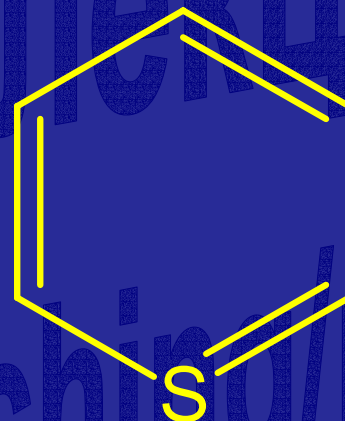
# Гетарены



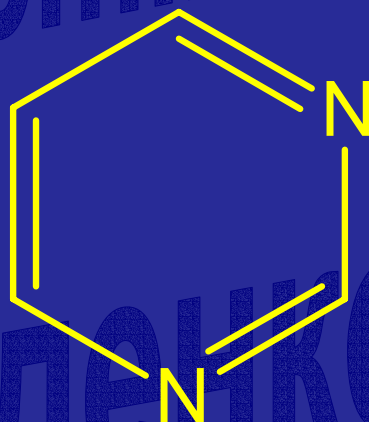
пиридин



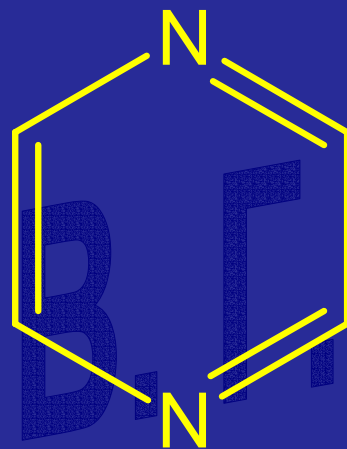
соли пирилия и тиопирилия



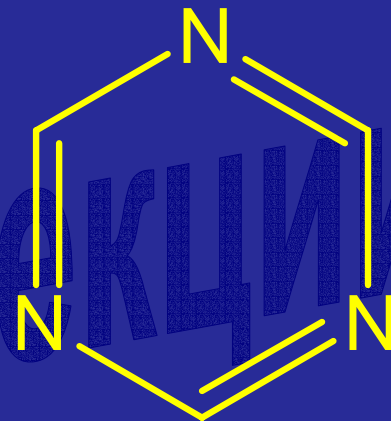
пиридазин



пиримидин

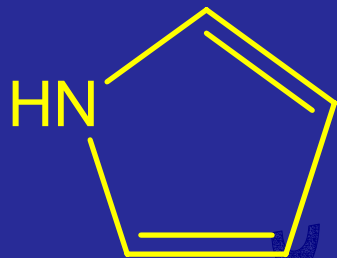


пирозин

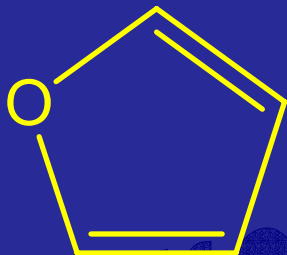


триазин

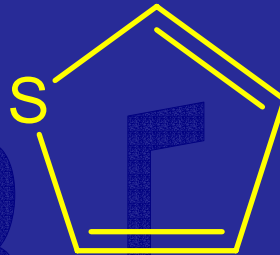




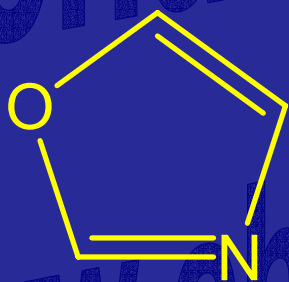
пиррол



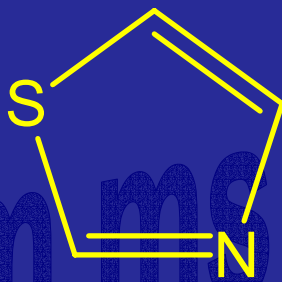
фуран



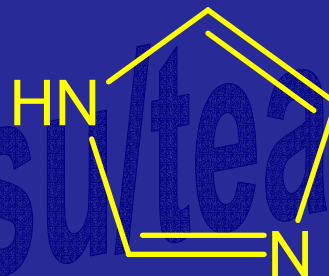
тиофен



оксазол



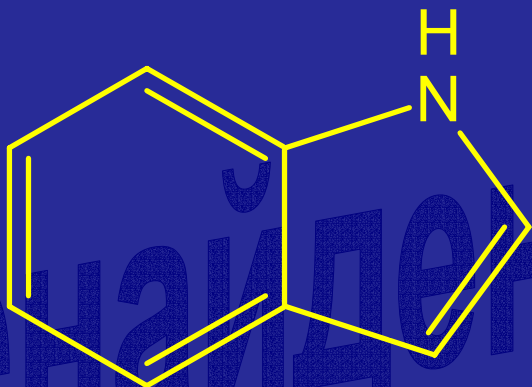
тиазол



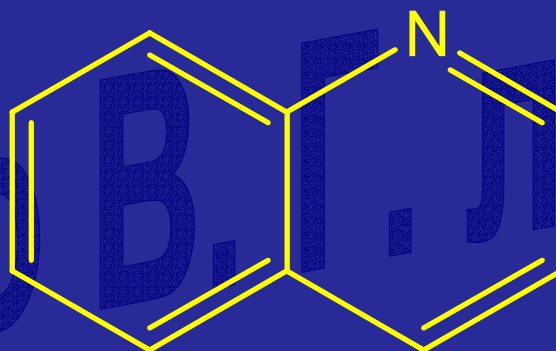
имидазол



пиразол



индол



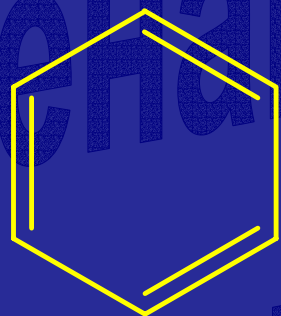
хинолин

# Критерии ароматичности

- ◆ Структурный
- ◆ Магнитный
- ◆ Энергетические
- ◆ Расчетные

# Структурный критерий

в ароматических соединениях минимально альтернирование длин связей



1.40 Å

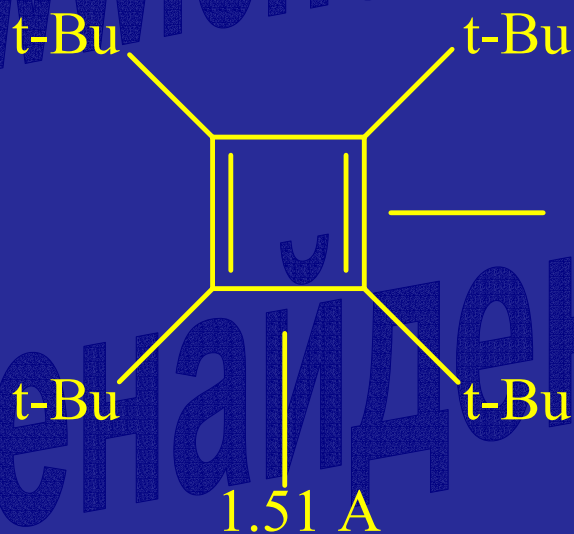


1.42 Å

1.37 Å

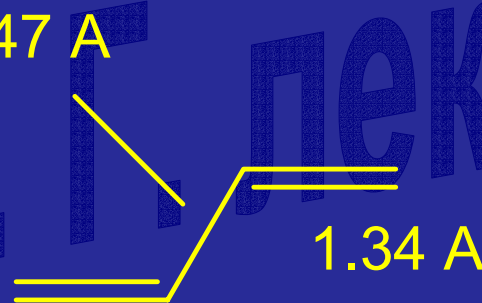
1.40 Å

0.133 nm



1.38 Å

1.51 Å

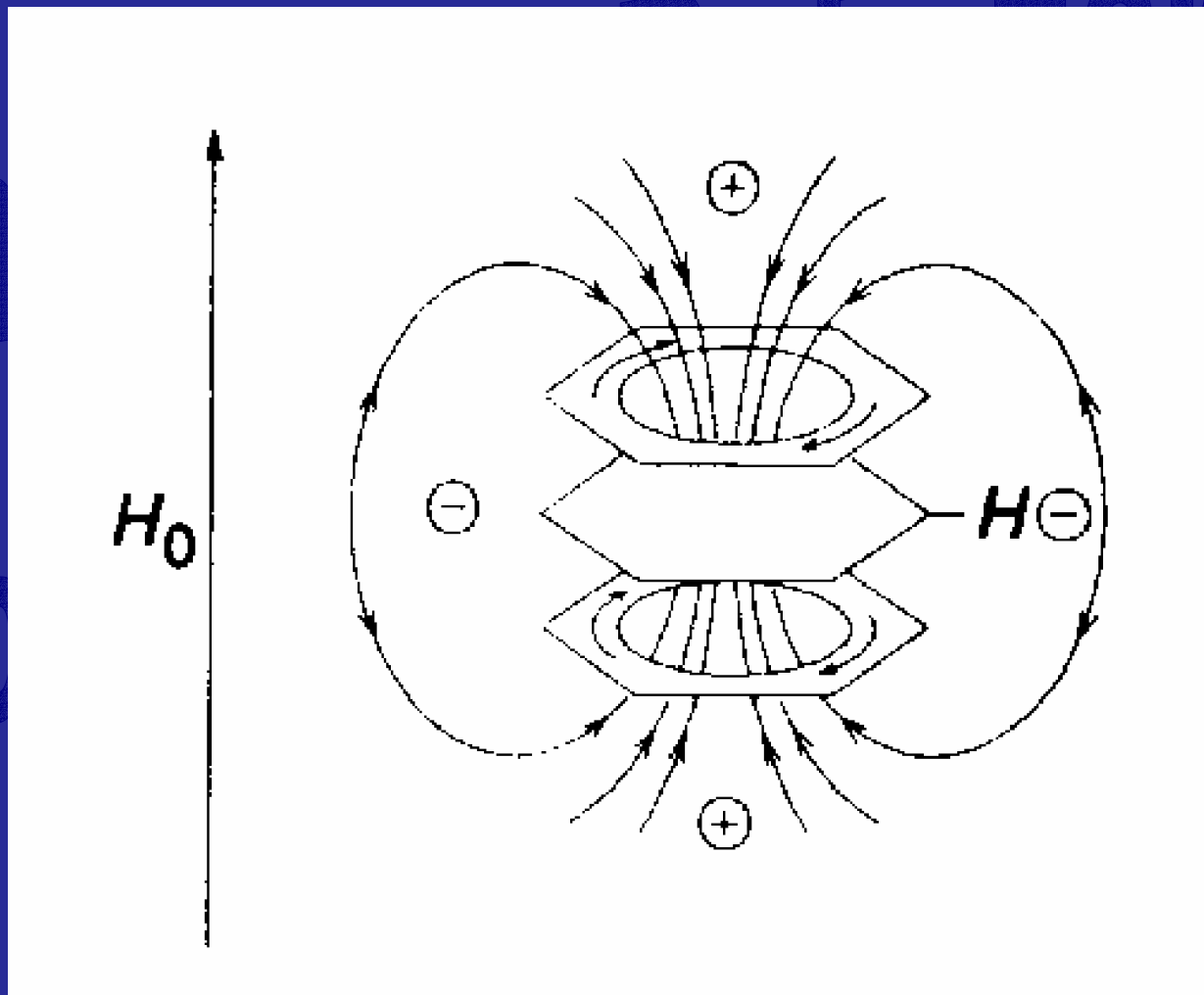


1.47 Å

1.34 Å



# Магнитный критерий



В спектре ПМР внешние протоны сдвинуты в более слабое поле (относительно олефиновых протонов), внутренние в более сильное

# Химические сдвиги, $\delta$ протонов в спектрах ЯМР $^1\text{H}$

[M]	Химический сдвиг, м. д.		[M]	Химический сдвиг, м. д.	
	Внешних протонов	Внутренних протонов		Внешних протонов	Внутренних протонов

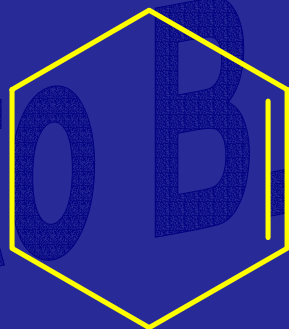
## Ароматические системы

[14]	7,6	0
[18]	9,28	-2,99
[22]	8,50...9,65	-0,4...-1,2
[12] <sup>2-</sup>	6,23; 6,98	-4,6
[16] <sup>2-</sup>	7,45; 8,83	-8,17

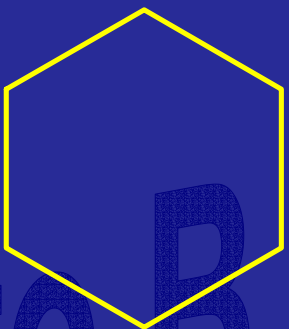
## Антиароматические системы

[12]	5,91	7,86
[16]	5,40	10,43
[20]	4,1...6,6	10,9...13,9
[24]	4,73	11,2...12,9
[18] <sup>2-</sup>	-1,13	28,1; 29,5

# Энергетический критерий



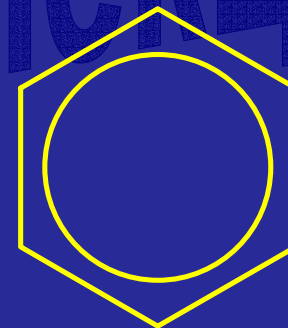
-28.6 ккал/моль  $\text{H}_2/\text{Pt}$



-49.8 ккал/моль



$3 \cdot -28.6$  ккал/моль  
расчет = -86.4 ккал/моль







# Квантово-химические (расчетные) методы

Арен	ЭД на один $\pi$ -электрон ( $\beta$ )	ЭДОЭ, эВ Энергия делокализации одноэлектронная	ЭДНОЭ, эВ Энергия делокализации новая одноэлектронная
бензол	0,333	0,145	0,065
нафталин	0,368	0,132	0,055
антрацен	0,380	0,114	0,047
циклобутадиен	0,000	-0,193	-0,268

# Получение аренов. Каталитический риформинг

