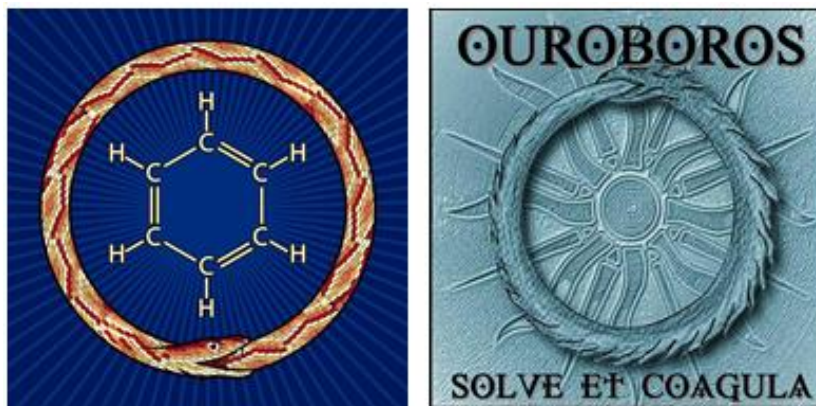


Ароматические соединения (арены)



Родовое название «ароматические соединения» было дано в начале 19 века группе органических веществ с приятным запахом. Однако вскоре этот термин стали применять к веществам, которые отличались от других (алифатических) соединений специфическими химическими свойствами. Больше всего интереса вызывал бензол, поэтому термин «ароматичность» ассоциируется именно с ним. Постепенно класс ароматических веществ расширился, и были определены их общие свойства.

Ароматические соединения (арены) – это циклические непредельные соединения с относительно высокой устойчивостью. Ароматические соединения имеют высокую степень ненасыщенности (выше, чем у алкенов и алкинов); например, общая формула бензола и его гомологов C_nH_{2n-6} (у алкенов C_nH_{2n} , у алкинов C_nH_{2n-2}). Однако в отличие от обычных непредельных соединений (алкенов, диенов, алкинов и др.), ароматические соединения гораздо более устойчивы и, несмотря на ненасыщенность, малореакционноспособны и при этом склонны к реакциям замещения, а не присоединения, что позволяет им сохранить ароматичность.

Поскольку существует путаница в причинно-следственных связях при описании ароматических систем, распишем подробно.

Ароматические соединения аномально устойчивы (по сравнению с неароматическими). Причины их аномальной устойчивости кроются в законах квантовой физики (оттуда же правило Хюккеля).

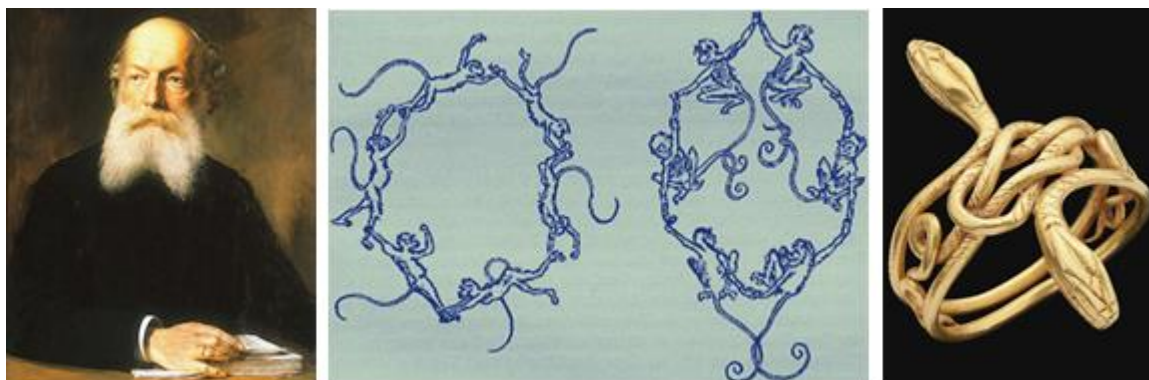
Необычные химические свойства ароматических соединений – невысокая реакционная способность и склонность к сохранению ароматичности – это следствия их аномальной устойчивости.

Бензол. История открытия

Бензол открыл в 1825 году знаменитый английский ученый-многостаночник Майкл Фарадей. С 1810-х в Лондоне для освещения улиц стали использовать светильный газ (продукт сухой перегонки каменного угля). Его хранили под давлением в сосудах, в которых образовывалась жидкость. Фарадей сумел выделить из этой жидкости бензол и определил его состав (C_nH_n). Свойства бензола резко контрастировали со свойствами другого вещества того же состава – ацетилен, открытого Эдмундом Деви в 1836 году. Если ацетилен – это химически активный газ, то бензол – химически инертная жидкость, а ведь состав у них одинаковый!

Инертность высоконасыщенного бензола была постоянной головной болью химиков 19 века. Только за 100 лет после его открытия было опубликовано около 1.300 посвященных ему работ. Сначала не могли понять, как выглядит молекула бензола; потом пытались объяснить его уникальные свойства.

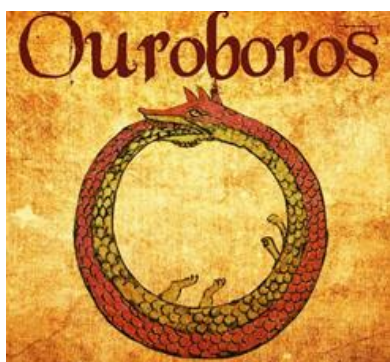
В 1833 году Мичерлих первым смог синтезировать бензол (сплавлением бензоата натрия с NaOH) и определить его молекулярную формулу (C_6H_6). А вот структуру бензола удалось установить лишь в 1865 году немецкому химику Фридриху Августу Кекуле.



Фридрих Август Кекуле фон Штрадониц и «макаки Кекуле»

По легенде, Кекуле выступал свидетелем в суде по делу об убийстве графини Герлиц. В качестве улики в деле фигурировало похищенное преступником кольцо графини в виде двух переплетенных змей, которое прочно застряло в сознании ученого. Однажды Кекуле притомился, работая над учебником. *«Я повернул кресло к камину и задремал. Перед моими глазами закружились атомы... Длинные цепи непрерывно двигались, свиваясь и развиваясь, словно змеи. Но что это? Одна из змей ухватила себя за хвост и закружилась передо мной, будто дразня. От произшедшей меня догадки я проснулся...»* Не теряя времени даром, Кекуле сцепил атомы углерода в 6-членное кольцо с чередующимися C=C и C–C связями. Так появилась структурная формула бензола.

Однако змея (**змей Уроборос – символ Алхимии**) подложила Кекуле свинью в виде макак. В середине 19 века химия все еще пыталась отмежеваться от алхимии. Лучшие умы Европы вели научные баталии о структуре бензола. И тут появляется некто с утверждением, что всеми ожидаемая химическая формула пришла к нему во сне, да еще и в виде кусающей собственный хвост змеи! Дохнуло затхлым запахом Средневековья. Опять Алхимия, мать ее!!! В итоге научном журнале *Chemische Berichte* появилась «пародия на сон Кекуле» – изображение двух бензольных колец из 6-ти макак каждое. Так символом бензола вместо Уробороса стали «**макаки Кекуле**».



Критерии ароматичности

Ацетилен (C_2H_2) и **бензол** (C_6H_6) имеют одинаковый состав ($C:H = 1:1$), то есть являются соединениями с высокой степенью ненасыщенности. При этом их химические свойства резко отличаются. **Ацетилен** – легковоспламеняющийся газ с высокой реакционной способностью, дающий качественные реакции на кратные связи (обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия). **Бензол** (хотя он и воспламеняется) – инертная жидкость; он служит популярным растворителем для химических реакций, не участвуя в них. Бензол не дает качественных реакций на кратные связи ни с бромной водой, ни с перманганатом калия. Более того, даже с чистым бромом бензол не реагирует (в отсутствие катализатора).

Почему же свойства двух высоконенасыщенных углеводородов одинакового состава так резко отличаются: **ацетилен** химически активен, а **бензол** инертен?

Для ответа на вопрос следует учесть, какие соединения обладают **высокой реакционной способностью**. Это соединения, содержащие **много внутренней энергии**. Они неустойчивы и стремятся избавиться от избытка энергии, превратившись в инертные устойчивые соединения.

Почему бензол инертен? Потому что его молекула устойчива и содержит мало внутренней энергии. За счет чего она аномально устойчива? Ответ на этот вопрос был дан только через 100 с лишним лет после открытия бензола с появлением новой науки – **квантовой физики**. Люди живут в макром мире, в котором действуют законы **классической физики**. Мир молекул живет по другим законам – по законам **квантовой физики**. Молекула бензола аномально устойчива (по сравнению с неароматическими веществами) по законам молекулярного мира.

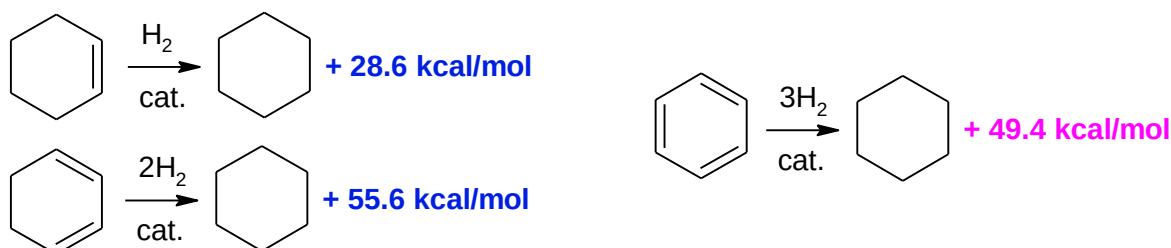
К сожалению, нет единой характеристики, позволяющей классифицировать соединение как ароматическое. Исторически первый признак, который определяется легче всего – это склонность к **реакциям замещения**, а не присоединения. Например, **бензол** (в отличие от этилена и ацетилен) не обесцвечивает бромную воду.

Об остальных характеристиках придется рассказать подробнее. Ароматичность молекул связана с их **термодинамической устойчивостью**, **эквивалентностью длин связей** и склонностью к **реакциям замещения**, а не присоединения.

Термодинамические свойства

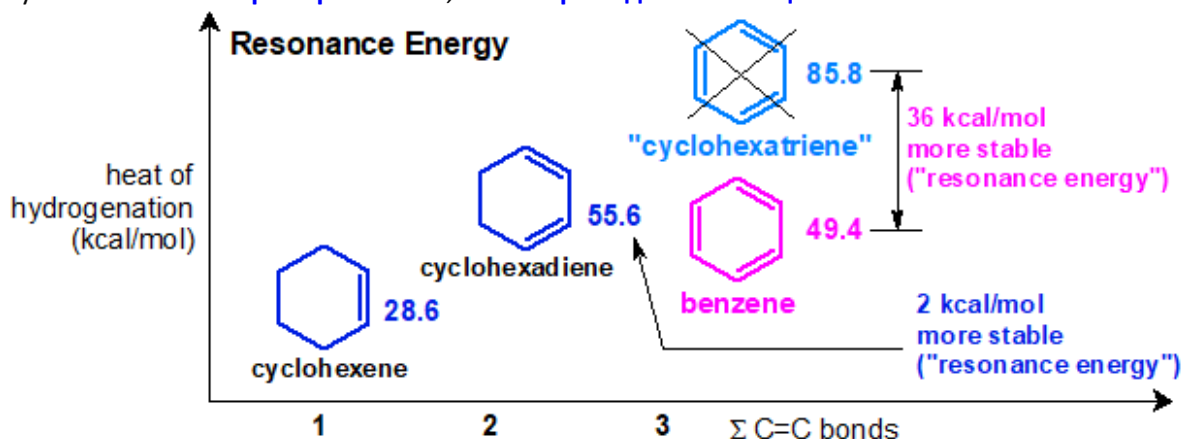
Есть старое и простое (но наименее корректное из существующих на сегодня) определение ароматичности. **Ароматичность** – это значительное **уменьшение внутренней энергии молекулы**, вызываемое **делокализацией ее π -электронов**. Если в циклической сопряженной системе **энергия π -электронов сопряженных C=C связей ниже**, чем сумма энергий изолированных C=C связей, соединение относят к **ароматическим** (если выше – то к **антиароматическим**).

Чтобы вычислить энергию π -электронов сопряженных C=C связей, надо сравнить тепловые эффекты реакций гидрогенирования (присоединения H_2 к C=C связям):



Поскольку при восстановлении в **циклогексене** одной C=C связи выделяется энергии 28,6 ккал/моль, то при восстановлении двух C=C связей в **циклогекса-1,3-диене** в теории должно выделиться $28,6 \times 2 = 57,2$ ккал/моль. Однако энергия π -электронов реального **1,3-циклогексадиена** (55,6 ккал/моль) на ~ 2 ккал/моль ниже ($28,6 \times 2 - 55,6 = 1,6$), то есть сопряжение приводит к выигрышу в энергии.

Энергия π -электронов в **бензоле** (49,4 ккал/моль) **ГОРАЗДО НИЖЕ**, чем в гипотетическом 1,3,5-циклогексатриене – на целых 36 ккал/моль ($28,6 \times 3 - 49,4 = 36,4$). Эта выигрыш в энергии получил название **энергии резонанса**, или **энергии делокализации бензола**:



Структурные особенности

Хорошим критерием для определения ароматичности является **эквивалентность длин связей в кольце**. Ароматические соединения – это **циклические сопряженные системы**, в которых все связи С–С в кольце эквивалентны. Однако данному критерию отвечают только простые сверхсимметричные частицы без гетероатомов – бензол и моноциклические ионы C_3^- – C_9^+ . Такую выровненность связей изображают **кружочком** внутри правильного многоугольника:



В неароматических соединениях наблюдается альтернирование длин связей (разная длина двойных и одинарных связей).

Теория молекулярных орбиталей Хюккеля. Круги Фроста



Слева – Эрих Хюккель (Erich Hückel, 1896-1980).

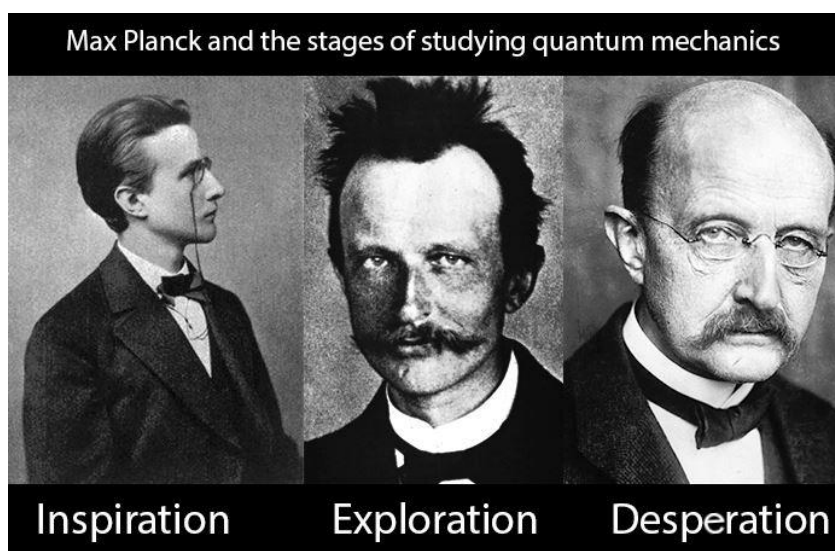
На месте снежинки должно быть фото Артура Фроста (но его найти не удалось)

Аномально устойчивыми/неустойчивыми – **ароматическими/антиароматическими** – молекулы становятся **по законам квантовой физики** (оттуда же правило Хюккеля).

Более глубокое проникновение в проблему ароматичности стало возможным в 1920-х благодаря развитию **квантовой физики**. Как известно, бензол и другие популярные ароматические системы (пиррол, фуран, пиридин и т.д.) содержат систему из 6-ти делокализованных π -электронов (**секстет π -электронов**). В 1931 году немецкий физик и химик Эрих Хюккель предложил объяснение устойчивости ароматического секстета на основе **метода молекулярных орбиталей** (ММО). В итоге были сформулированы знаменитые **4 необходимых и достаточных условия ароматичности**.

Позже к представлению об ароматичности были добавлены понятия об **антиароматичности** и **неароматичности**. В 1967 году Рональд Бреслоу ввел термин **антиароматичность** для описания ситуации, когда **делокализация π -электронов приводит к дестабилизации молекулы**. На основе правил Хюккеля были сформулированы критерии антиароматичности. Если **делокализация π -электронов не приводит ни к стабилизации, ни к дестабилизации молекулы**, соединение будет **неароматическим**.

Предупреждение. С квантовой физикой следует быть максимально осторожными. Погружение в нее необратимо расширяет сознание! Это вам не хи-хи-грибочки и волшебные таблеточки, а реально серьезные вещи:



Основоположник квантовой механики Макс Планк (1858-1947). Метаморфозы.

В 1931 году Эрих Хюккель предложил объяснение устойчивости ароматического секстета π -электронов с помощью метода молекулярных орбиталей (ММО). Этот подход называется **методом молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ)**.

В теории молекулярных орбиталей предполагается, что электроны в молекуле принадлежат не отдельным атомам, а всей молекуле. Уровни энергии, на которых располагаются электроны, называются **молекулярными орбиталями (МО)**. Каждая молекула имеет определенное количество МО, которые могут быть **свободными** или **занятыми**. Нахождение электронов на МО подчиняется следующим правилам:

- 1) заполнение орбиталей начинается с наиболее низкой по энергии МО;
- 2) на каждой орбитали могут находиться не более 2-х электронов;
- 3) два электрона на одной орбитали имеют противоположно направленные спины.

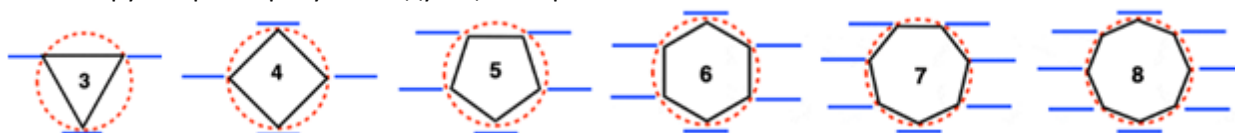
Молекулярные орбитали делятся на **связывающие**, **несвязывающие** и **антисвязывающие (разрыхляющие)**. Если заполнение орбитали энергетически выгодно (то есть при помещении электрона на орбиталь энергия молекулы **понижается**), такая МО называется **связывающей МО**. Если, наоборот, заполнение орбитали невыгодно (при помещении на нее электрона энергия молекулы **повышается**) – это **антисвязывающая МО**. Если при заполнении орбитали нет ни выигрыша, ни проигрыша в энергии – это **несвязывающая МО**:



Оценив характер заполненных МО, можно судить об устойчивости молекулы.

Поскольку метод Хюккеля слишком сложен и громоздок, в 1953 году американские химики Артур Фрост и Борис Мусулин предложили простой **мнемонический прием для оценки устойчивости молекул** (Mnemonic Device for Molecular Orbital Energies), получивший название **круг Фроста (Frost Circle)**. Этот метод оценки годится только для простых моноциклических систем.

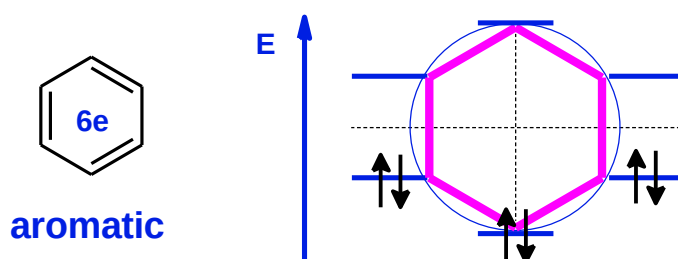
Круги Фроста рисуют следующим образом.



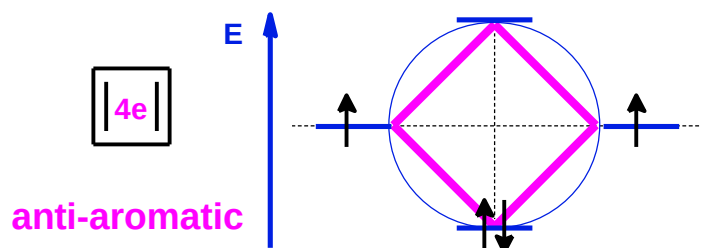
1. Ароматический цикл в виде соответствующего ему правильного многоугольника вписывают в круг, направив одной из вершин вниз.
2. По вертикали идет энергетическая шкала. Точки, в которых вершины многоугольника касаются круга, считают уровнями энергии молекулярных π -орбиталей. Горизонтальный диаметр обозначает несвязывающий уровень; орбитали, расположенные ниже диаметра – связывающие, расположенные выше диаметра – антисвязывающие.
3. Учитываются **только p -электроны, находящиеся на молекулярных π -орбиталях** (электроны σ -связей игнорируются). Электроны заполняют уровни начиная с самого нижнего (с учетом **правила Гунда**: заселение орбиталей одного энергетического подуровня начинается одиночными электронами с параллельными спинами).
4. **Наиболее выгодным будет такое состояние молекулы, в котором полностью заполнены все связывающие орбитали.**

Используем круг Фроста для оценки устойчивости молекулы **бензола** (6 π -электронов), **бутадиена** (4 π -электрона) и **октатетраена** (8 π -электронов).

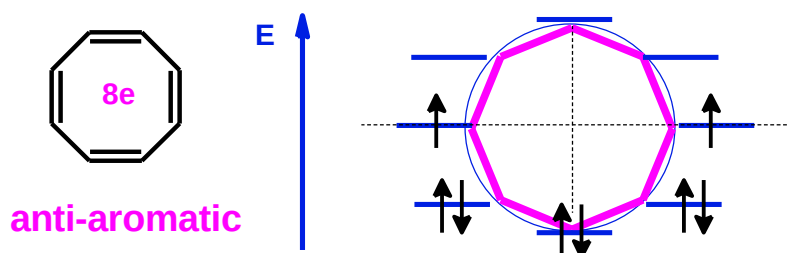
В молекуле **бензола** в основном электронном состоянии **все 6 π -электронов** располагаются попарно на 3-х связывающих орбиталях, а 3 антисвязывающие орбитали вакантны. Такая система устойчива:



В молекуле **циклобутадиена** 4 π -электрона; из них на связывающей орбитали могут быть расположены только 2 электрона, 2 других электрона должны оказаться (по **правилу Гунда**) по одному на обеих несвязывающих орбиталях. Таким образом, циклобутадиен должен представлять собой **бирадикал**, то есть быть неустойчивым, что и наблюдается на практике:



Если бы молекула **циклооктатетраена** была **ПЛОСКОЙ** (в реальности она неплоская, см. далее), то она тоже была бы неустойчивым антиароматическим бирадикалом:



Как видно из кругов Фроста, молекулы **циклобутадиена** и гипотетического плоского **циклооктатетраена** представляют собой **бирадикалы с двумя неспаренными электронами с параллельными спинами**. С точки зрения физики, это и есть **смысл антиароматичности** и причина перехода от диамагнетизма к парамагнетизму (см. далее).

Если рассмотреть круги Фроста для 3–8-членных систем, то можно заметить, что **3- и 4-членные системы** имеют по одной связывающей орбитали (на которой максимум $2e$), а **5-, 6-, 7- и 8-членные системы** – по три связывающие орбитали (максимум $3 * 2 = 6e$). Следовательно, повышенной устойчивостью 3- и 4-членные системы обладают при наличии **двух π -электронов**, а **5-, 6-, 7- и 8-членные системы** – при наличии **шести π -электронов** («**волшебного секстета**»).

Таким образом, теория Хюккеля с демонстрацией на кругах Фроста объясняет устойчивость ароматического секстета и обнаруживает **глубокое различие между электронными конфигурациями 6-ти π -электронных систем против 4-х и 8-ми π -электронных систем**.

P.S. Круги Фроста чем-то напоминают символы алхимии – это называется преемственность:



Правило Хюккеля

В итоге было сформулировано знаменитое правило Хюккеля – **четыре необходимых и достаточных условия ароматичности**.

Ароматическими (аномально устойчивыми) являются:

- 1) плоские
- 2) циклические
- 3) системы сопряжения,
- 4) содержащие **$(4n + 2)$ π -электронов** ($n = 0, 1, 2, 3...$).

Следует отметить, что правило Хюккеля применимо только к простым ароматическим системам. Уже для молекул с несколькими сопряженными кольцами критерии ароматичности не соблюдаются, так как делокализация π -электронной плотности в них может быть необычной.

Позже было добавлено понятие об **антиароматичности**, когда **делокализация π -электронов приводит к дестабилизации молекулы**. Для таких молекул на основе правил Хюккеля были сформулированы критерии антиароматичности.

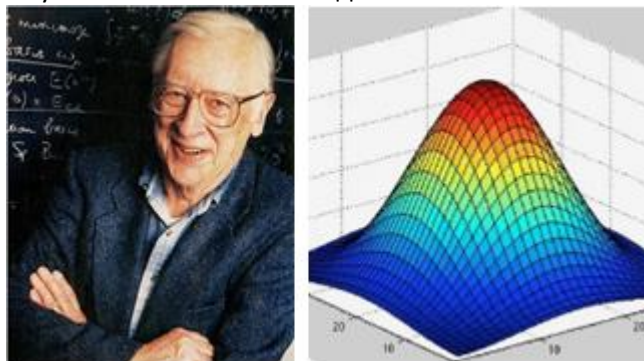
Антиароматическими (аномально неустойчивыми) являются:

- 1) плоские
- 2) циклические
- 3) системы сопряжения,
- 4) содержащие **$(4n)$ π -электронов** ($n = 1, 2, 3...$).

Неароматичностью называют отсутствие ароматичности и антиароматичности (отсутствие стабилизации или дестабилизации молекулы при сопряжении).

Магнитный критерий ароматичности

Следующим вклад в развитие теории ароматичности внес **Джон Попл** ((John Pople, 1925-2004) – создатель знаменитой квантово-химической программы **Gaussian**, лауреат Нобелевской премии-1998 за разработку вычислительных методов квантовой химии:



В 1950-х Попл предположил, что в ароматических молекулах при нахождении их во внешнем магнитном поле будут индуцироваться магнитные токи, величина которых зависит от степени делокализации π -электронов. Считается, что с этого времени и возник так называемый **магнитный критерий ароматичности**.

В настоящее время **магнитный критерий ароматичности является основным**. Он был сформулирован по мере развития спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). **Наиболее простым и надежным способом определения ароматичности соединения является оценка его спектров ^1H ЯМР, где будут характерные сигналы протонов в области слабого поля.**

Увы, здесь придется устроить ликбез по магнитным свойствам веществ. Те, кто отличают **диамагнетики** от **парамагнетиков** – вы просто молодцы и можете этот кусок текста пропустить.

Магнитные свойства вещества.

Ферромагнетики, диамагнетики и парамагнетики

Все вещества при помещении во внешнее магнитное поле намагничиваются. Намагничивание означает, что в результате воздействия внешнего магнитного поля **вещество** само стало **источником магнитного поля**. По отношению к действию магнитного поля (МП) вещества делятся на три класса: **ферромагнетики**, **парамагнетики** и **диамагнетики**. Это деление веществ на классы впервые произвел все тот же первооткрыватель бензола **Майкл Фарадей в 1848 году**. Давайте уже посмотрим на портрет этого уважаемого человека!



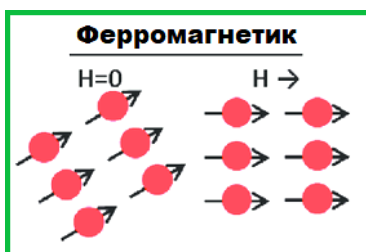
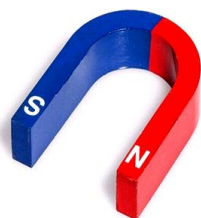
**MICHAEL FARADAY,
MAN OF SCIENCE**

Майкл Фарадей (1791–1867) – английский физик и химик, основоположник учения об электромагнитном поле. Его главное достижение – открытие электромагнитной индукции, лежащей в основе промышленного производства электричества.

Ферромагнетики – это **сильномагнитные вещества**; они способны **сильно намагничиваться** в магнитном поле (примеры: железо, никель, кобальт, сталь). Главной особенностью ферромагнетиков является **остаточный магнетизм**: будучи намагничены, ферромагнетик остается таковым даже после отключения источника внешнего магнитного поля.

Согласно закону Ампера, электрический ток производит (индуцирует) магнитное поле. Электрон, вращающийся вокруг атома, можно рассматривать как циклический электрический ток. Как следствие, каждый атом обладает собственным магнитным полем, которое представляет собой суперпозицию магнитных полей его электронов.

У многих атомов равное число электронов с разнонаправленными спинами вращается во всевозможных направлениях, и их магнитные поля взаимно гасятся. Однако в атомах некоторых элементов часть электронов производит магнитные поля, остающиеся некомпенсированными. Такие **атомы обладают собственным магнитным моментом** (являются мини-магнитами). Когда магнитные поля всех атомов оказываются одинаково направленными в кристалле, **вещество в целом создает вокруг себя сильное магнитное поле** – это и есть **ферромагнетики**. Ферромагнетиков существует очень мало.



Если намагниченный ферромагнетик нагреть до определенной температуры (она называется **точкой Кюри**), то он размагнитится, т.е. утратит свои ферромагнитные свойства.

Из ферромагнетиков получаются **постоянные магниты**. Обычно намагничивание ограничивается небольшим объемом вещества – доменом (от англ. *domain* – область). В обычном состоянии твердое железо не намагничено, поскольку при остывании выплавленного железа ниже точки Кюри в нем формируется множество доменов (мини-магнитов), в каждом из которых магнитное поле ориентировано по-своему. Однако при застывании железа в присутствии мощного магнитного поля домены выстраиваются упорядоченно, их магнитные поля взаимно усиливаются, и получается постоянный магнит.

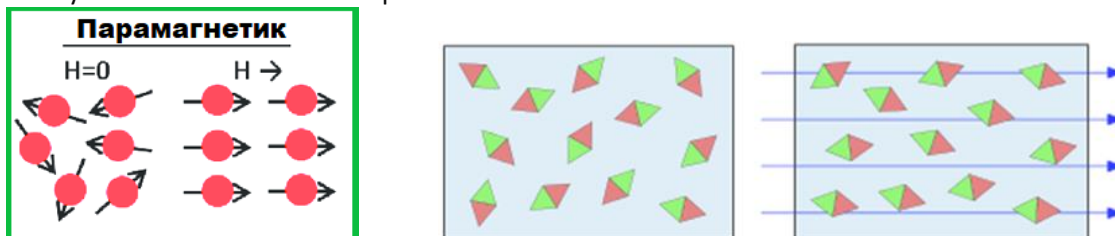
Парамагнетики и **диамагнетики** – это **слабوماгнитные вещества**, которые **сразу размагничиваются** после их удаления из внешнего магнитного поля. Чем они отличаются друг от друга? **Парамагнетики** усиливают внешнее магнитное поле и **втягиваются в него**. **Диамагнетики** ослабляют внешнее магнитное поле и **выталкиваются из него**:



Парамагнетики – это вещества, в которых **атомы обладают собственным магнитным моментом**, но **магнитные поля отдельных атомов** направлены случайным образом и **взаимно**

гасятся. Несмотря на наличие атомов-магнитов, внешнего магнитного поля у такого вещества нет. Однако при помещении парамагнетика между полюсами мощного магнита магнитные поля атомов ориентируются в направлении, совпадающем с направлением внешнего магнитного поля, и наблюдается эффект **усиления внешнего магнитного поля.**

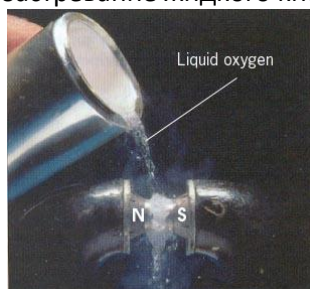
Парамагнетики намагничиваются по направлению намагничивающего поля и втягиваются в него. Если убрать внешнее магнитное поле, парамагнетик сразу размагничивается, поскольку его атомы вновь выстраиваются хаотично:



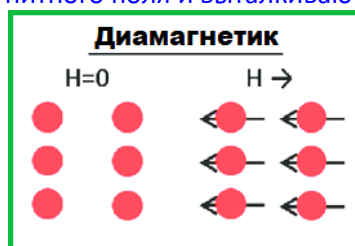
Парамагнетизм связан с **наличием неспаренных электронов.** Из-за своего спина неспаренные электроны имеют магнитный дипольный момент. Внешнее магнитное поле заставляет спины электронов выравниваться параллельно полю, вызывая притяжение.

Если у частицы (атома, иона или молекулы) есть неспаренные электроны, то частица **парамагнитна**; если все электроны в частице спарены, то частица **диамагнитна**. Парамагнетиками являются большинство **химических элементов** и некоторые **вещества** – O_2 , Al, W, Pt, NO, MnO, FeO, $FeCl_3$, эбонит.

Есть наглядный пример отличия парамагнетика от диамагнетика. **Жидкий кислород** (парамагнетик, его молекула представляет собой бирадикал $\cdot O-O\cdot$) при попадании в пространство между полюсами сильного магнита удерживается между ними. А вот **жидкий азот** (диамагнетик) так не делает. Ниже кадр из видео – застревание жидкого кислорода между полюсами магнита:



Диамагнетики – это вещества, атомы которых **не обладают собственным магнитным моментом.** В таких веществах при помещении во внешнее магнитное поле возникает магнетизм иной природы. Согласно 2-му закону электромагнитной индукции Фарадея, при увеличении потока магнитного поля, проходящего через токопроводящий контур, изменение электрического тока в контуре **противодействует** увеличению магнитного потока. Вследствие этого, если ввести в сильное магнитное поле вещество без собственных магнитных свойств, то его электроны изменят характер своего движения так, чтобы **создать собственное магнитное поле, направленное противоположно внешнему полю.** В результате **диамагнетики намагничиваются против приложенного к ним внешнего магнитного поля и выталкиваются из него.**



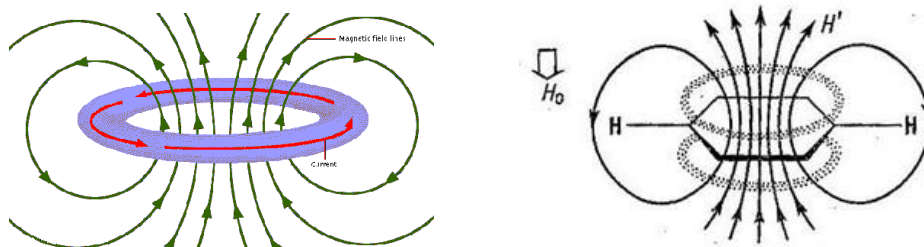
К диамагнетикам относятся **кварц, стекло, каменная соль, инертные газы, N_2 , H_2 , Si, P, Bi, Zn, Cu, Au, Ag.** На самом деле диамагнетизм всеобъемлющ: **все вещества в природе** –

диамагнетики; как исключение из правила встречаются **парамагнетики**, и совсем уж редко – **ферромагнетики**. Кстати, человек в магнитном поле ведет себя как диамагнетик.

Магнитные критерии ароматичности и антиароматичности

Ароматичность тесно связана с магнетизмом. Особенности поведения веществ в магнитном поле можно исследовать с помощью **спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР)**. Данный материал подробно изложен в конспектах по ЯМР, а здесь просто отметим, что спектроскопия ^1H ЯМР позволяет установить ароматичность и антиароматичность вещества по анализу его спектра.

При помещении в магнитное поле ароматическая молекула превращается в замкнутый **КОНТУР С ТОКОМ**. Внешнее магнитное поле (H_0) вызывает в такой молекуле движение электронного облака (электрический ток). Этот ток генерирует ответное магнитное поле (H'), направленное против внешнего магнитного поля. На рисунке **слева** – пример из физики: магнитное поле кругового тока; **справа** – магнитное поле молекулы бензола:

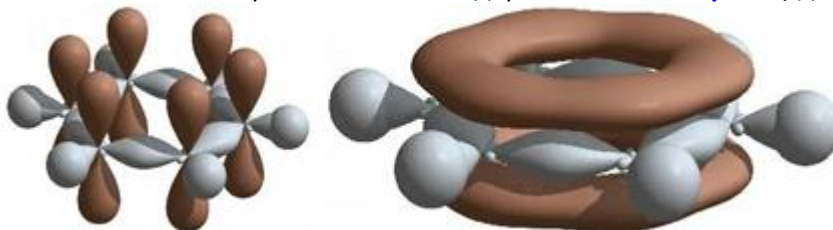


Для того, чтобы молекула в магнитном поле могла генерировать круговой ток (стать «замкнутым контуром с током»), она должна соответствовать ряду критериев:

1. Молекула должна быть **циклической** – нециклических ароматических соединений не бывает.
2. Каждый атом цикла должен иметь p -орбиталь, а все p -орбитали иметь возможность перекрываться – только тогда **π -электроны**, находящиеся p -орбиталях, могут **образовать общее замкнутое электронное облако** (именно так образуется «замкнутый контур»).
3. Молекула должна быть **плоской** – тогда все p -орбитали (они располагаются перпендикулярно плоскости ароматической системы) становятся параллельными и лучше перекрываются.

И, наконец, последнее правило, уже из квантовой физики (правило Хюккеля):

4. В ароматической системе π -электронное облако содержит **$4n+2$ электрона** (где $n = 0, 1, 2 \dots$).

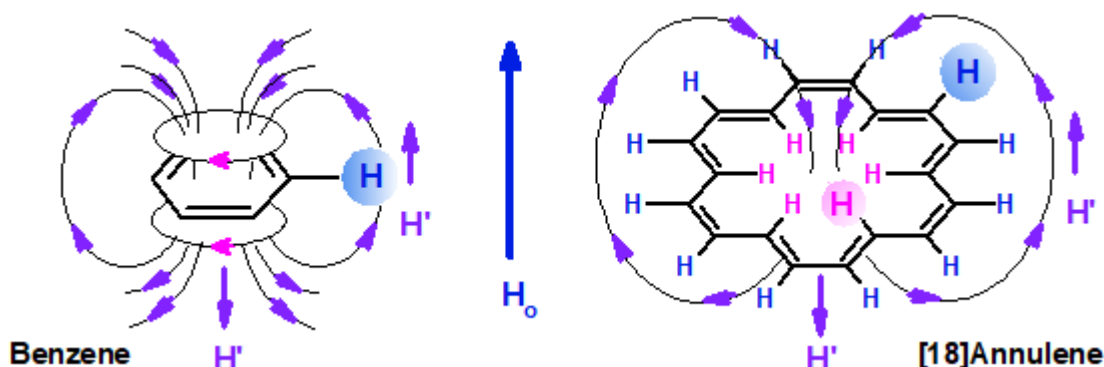


Главный критерий АРОМАТИЧНОСТИ – наличие у вещества **диамагнитного кольцевого тока** при помещении его во внешнее магнитное поле.

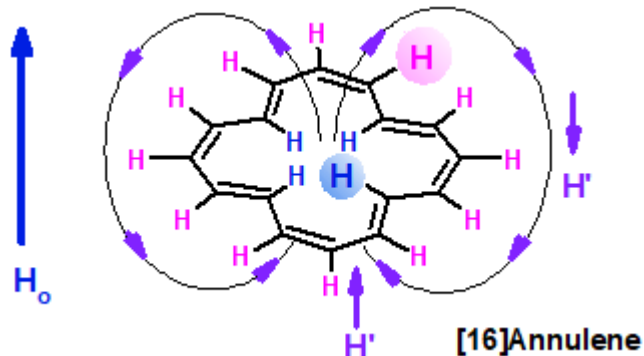
Когда молекула, имеющая замкнутую сопряженную π -электронную систему, попадает во внешнее магнитное поле напряженностью H_0 , то под влиянием магнитного поля π -электроны начинают циркулировать (то есть в π -электронном облаке индуцируются кольцевые токи). Эти токи в свою очередь генерируют магнитное поле H' , линии которого направлены перпендикулярно плоскости кольца. Магнитное поле H' не просто направлено противоположно внешнему магнитному полю H_0 , а является **анизотропным** (то есть оно разное в разных направлениях). **Индукцированное магнитное поле H' направлено против внешнего магнитного поля внутри кольца и усиливает поле H_0 снаружи кольца.**

В ароматических системах протоны, расположенные снаружи кольца, находятся в том месте, где внешнее (H_0) и индуцируемое (H') магнитные поля направлены одинаково (то есть индуцируемое поле усиливает внешнее поле), что отражается на положении сигналов протонов в

спектре ^1H ЯМР – они смещаются в область слабого поля. Протоны, расположенные внутри кольца, напротив, смещаются в область сильного поля:



Главный критерий АНТИАРОМАТИЧНОСТИ – наличие у вещества **парамагнитного кольцевого тока** из-за нахождения электронов в возбужденных электронных состояниях. В антиароматической системе циркуляция π -электронов происходит в противоположном направлении по сравнению с ароматической системой. В результате в спектре ^1H ЯМР наблюдается обратное расположение сигналов «внешних» и «внутренних» протонов: сигналы «внутренних» протонов находятся в слабом поле, а «внешних» протонов – в сильном поле:



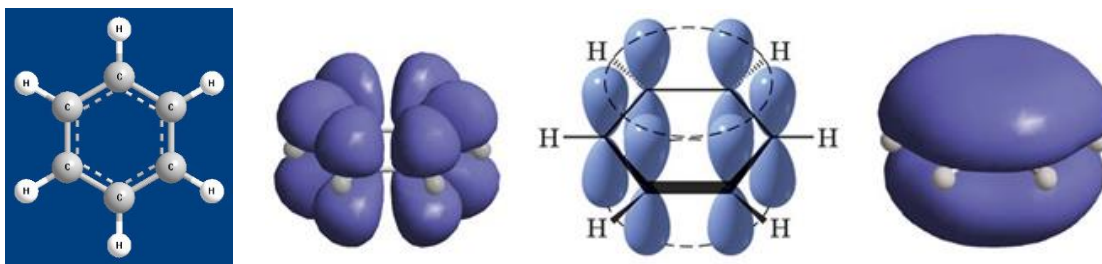
Подведем итоги. В настоящее время принят следующий критерий ароматичности, в котором главную роль играет магнитная часть. **Ароматичность** – это явление делокализации электронов в замкнутом контуре, приводящее к снижению энергии молекулы и ее необычным физико-химическим свойствам (выравнивание длин связей, необычная реакционная способность и характерные спектроскопические особенности).

Ароматичностью называют способность молекулы поддерживать индуцированный внешним магнитным полем диамагнитный круговой ток, магнитное поле которого противодействует внешнему магнитному полю. Ароматичность определяют с помощью магнитных методов исследования (ЯМР).

Строение ароматических молекул

Ароматические соединения обладают высокой степенью ненасыщенности. Общая формула бензола и его гомологов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

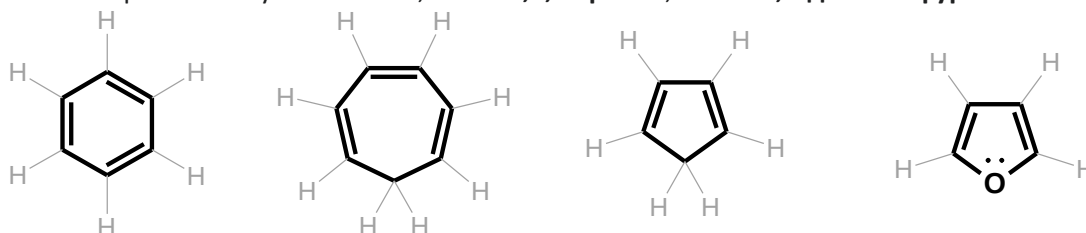
Бензол имеет состав C_6H_6 и представляет собой плоскую симметричную молекулу, в которой **12 атомов (6C и 6H) лежат в одной плоскости**; все связи C–C и все связи C–H одинаковы; атомы углерода в sp^2 -гибридизации, валентный угол 120° . Негибридные p -орбитали с 6-ю π -электронами ($n=1$ по правилу Хюккеля) расположены перпендикулярно плоскости молекулы; в результате их перекрывания образуются два непрерывных электронных облака, лежащих выше и ниже плоскости молекулы:



По правилу Хюккеля, **ароматическими** являются:

- 1) плоские
- 2) циклические
- 3) системы сопряжения,
- 4) содержащие **$(4n + 2)$ π -электронов** ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$).

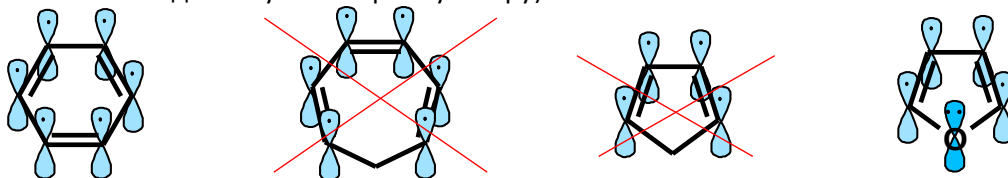
Рассмотрим молекулы **бензола**, **гепта-1,3,5-триена**, **пента-1,3-диена** и **фурана**:



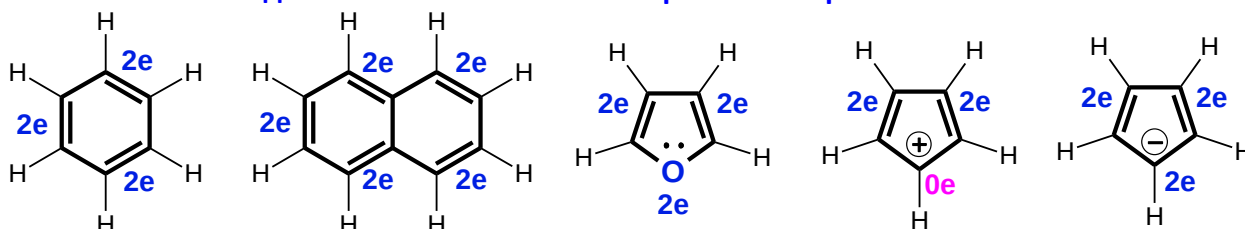
Бензол – ароматическая молекула (замкнутый контур с 6-ю π -электронами).

Гептатриен (6 π -электронов) и **пентадиен** (4 π -электрона) – неароматические молекулы, потому что у них контур с π -электронами не замкнут (в цикле есть атом углерода в sp^3 -гибридизации, у которого нет негибридной p -орбитали, и молекулы не могут превращаться в контур с круговым током).

Фуран – ароматическая молекула (все атомы в цикле имеют перекрывающиеся p -орбитали, образующие замкнутый контур с 6-ю π -электронами; при этом атом кислорода подает в этот секстет свою неподеленную электронную пару):

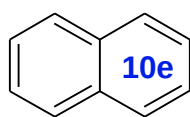


Как подсчитать количество π -электронов в сопряженной системе

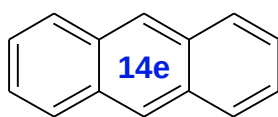


1. Каждая **черточка, изображающая π -связь** – это **ДВА электрона** (учитываем только π -связи).
 2. Гетероатом (N, O, S) может отдавать одну из своих неподеленных электронных пар (то есть **ДВА электрона**) для образования ароматического секстета.
 3. У **карбокатиона** на углероде заряд +1, на негибридной p -орбитали **НОЛЬ электронов**.
 4. У **карбаниона** на углероде заряд -1, на негибридной p -орбитали **ДВА электрона**.
- (Для полноты картины: у **радикала** заряд 0, на негибридной p -орбитали **ОДИН электрон**).

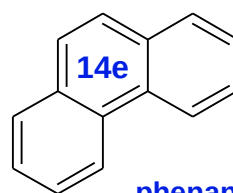
Ароматическими могут быть **полициклы** и **гетероциклы**. Так, **нафталин** – бициклическая ароматическая система с 10 π -электронами ($n = 2$), а **антрацен** и **фенантрен** – трициклические 14 π -электронные системы ($n = 3$) линейного (линейного) и углового (углового) строения:



naphthalene

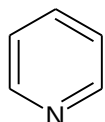


anthracene

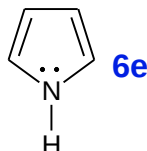


phenanthrene

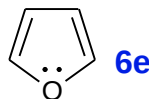
Наиболее известными моноциклическими **гетероциклами** являются 6-членный **пиридин** и 5-членные **пиррол**, **фуран** и **тиофен** (все содержат секстет π -электронов):



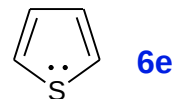
pyridine



pyrrole

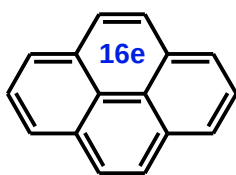


furan

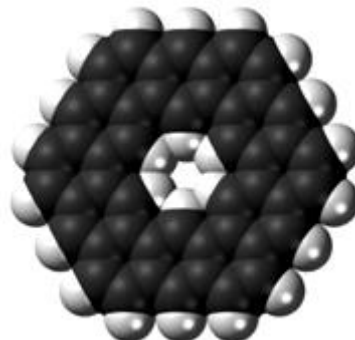
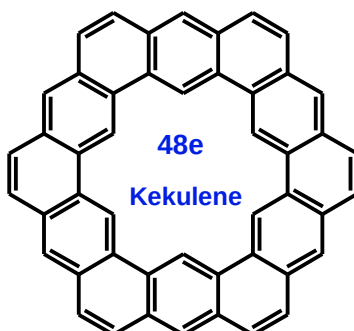


thiophene

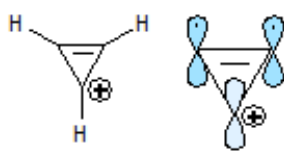
Следует отметить, что правило Хюккеля применимо только к простым ароматическим системам. Поскольку в макросистемах делокализация π -электронной плотности может быть необычной, то уже для молекул с несколькими сопряженными кольцами (таких как **пирен**) критерии ароматичности не соблюдаются. А ведь есть и гораздо более сложные ароматические системы – например, знаменитый **кекулен** в форме ожерелья, который был впервые синтезирован в 1978 году и назван в честь Августа Кекуле:



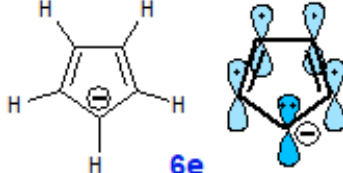
Pyrene



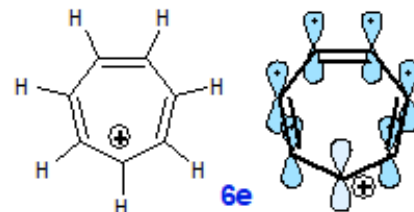
Ароматическими также могут быть заряженные частицы – **ионы** (**анионы** и **катионы**). Например, **циклопропенил-катион** содержит 2 π -электрона ($n = 0$), **циклопентадиенил-анион** и **тропилий-катион** (циклогептатриенил-катион) содержат по 6 π -электронов:



циклопропенил-катион



циклопентадиенил-анион

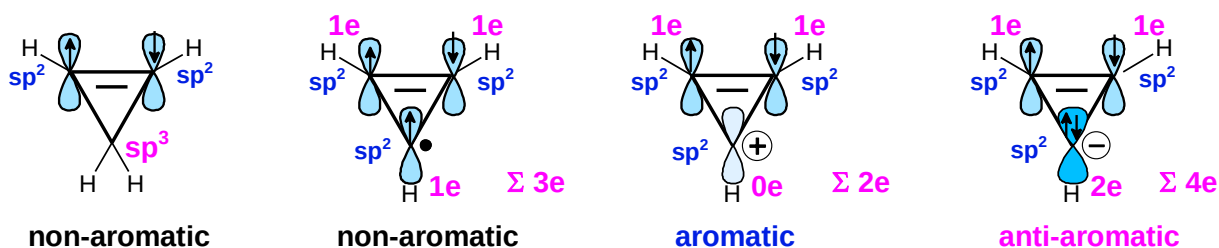


тропилий-катион

Исторически развитие концепции ароматичности проходило апробацию на малых циклах (**C₃** и **C₄**), поэтому разберем простейший вариант подробнее. Минимальный цикл содержит 3 атома углерода, а минимально возможное количество электронов в ароматической системе равно ДВУМ (правило Хюккеля: $4n+2$, $n=0$).

В **циклопропене** только два углерода из трех находятся в sp^2 -гибридизации и имеют p -орбитали (третий углерод находится в sp^3 -гибридизации). Чтобы циклопропеновое кольцо могло стать ароматической системой и поддерживать круговой ток, требуется наличие негибридной p -

орбитали у третьего углерода. Для смены гибридизации атома углерода с sp^3 на sp^2 его надо превратить в **радикал**, **катион** или **анион**. Рассмотрим все три случая:

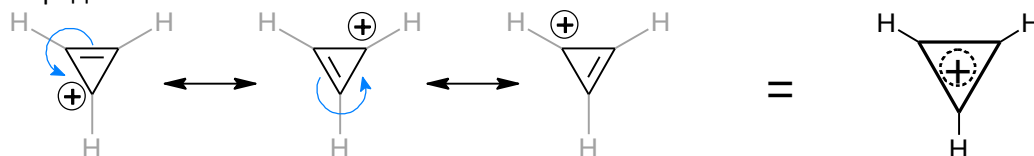


Циклопропенил-радикал – неароматическая система с 3-мя π -электронами (2 электрона C=C связи + 1 электрон на p -орбитали у третьего углерода).

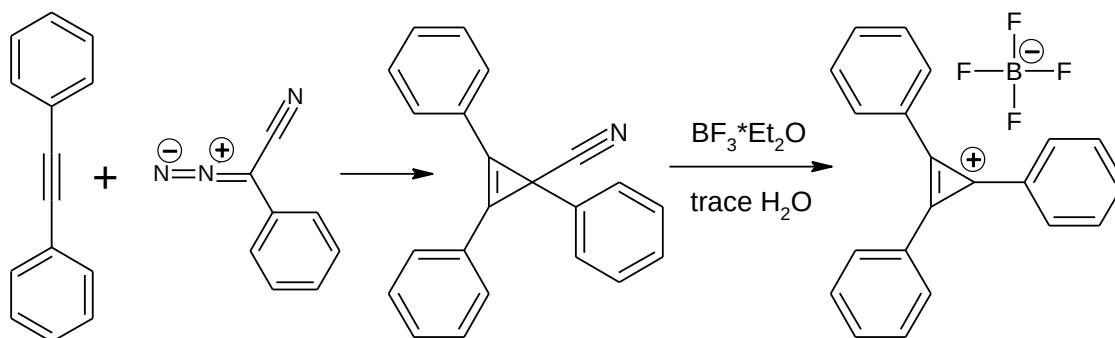
Циклопропенил-анион – антиароматическая система с 4-мя π -электронами (2 электрона C=C связи + 2 электрона на p -орбитали у третьего углерода).

Циклопропенил-катион – простейшая небензоидная ароматическая система с 2-мя π -электронами (2 электрона C=C связи и 0 электронов на p -орбитали у третьего углерода).

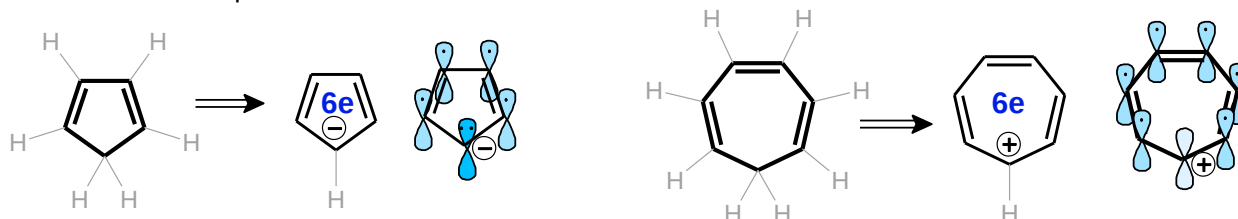
Ароматический **циклопропенил-катион** можно изобразить тремя резонансными структурами с зарядом «+» на каждом из трех атомов углерода или одной структурой с кружочком внутри и зарядом «+» в нем:



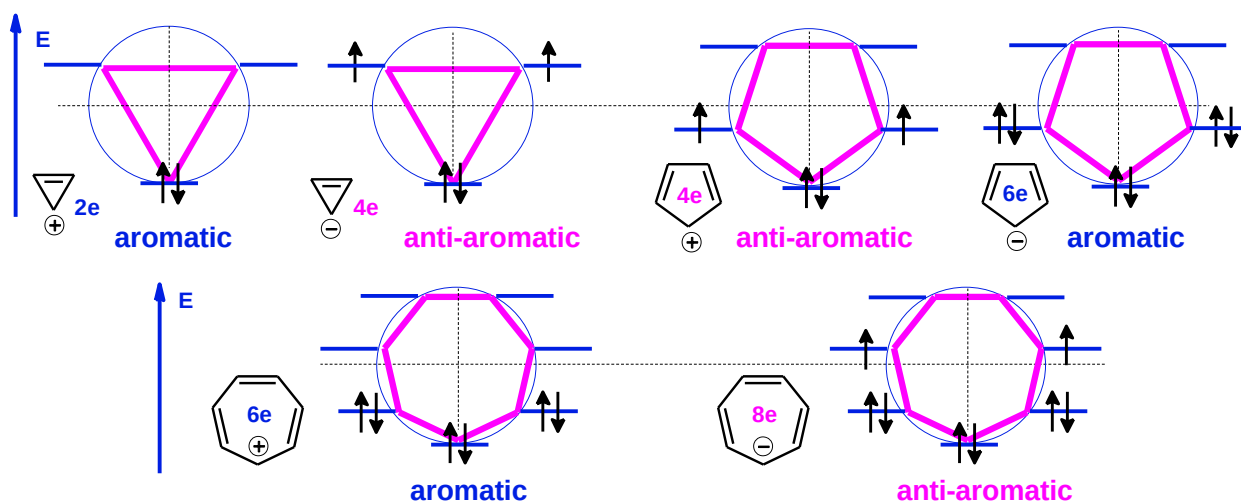
Первое реальное производное **циклопропенил-катиона** получил в 1957 году Рональд Бреслоу. **Тетрафторборат трифенилциклопропенания** был получен в две стадии из **фенилдиазоацетонитрила** и **дифенилацетилена** с последующей обработкой трифторидом бора:



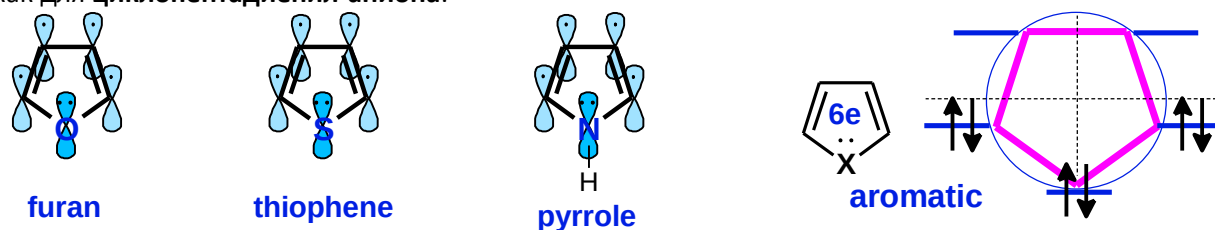
Для превращения в ароматические частицы **циклопентадиена** и **циклогептатриена** требуется, по аналогии с циклопропеном, превратить их соответственно в **анион** (**циклопентадиенил-анион**) и **катион** (**циклогептатриенил-катион**, он же **тропилий-катион**), оба с секстетом π -электронов:



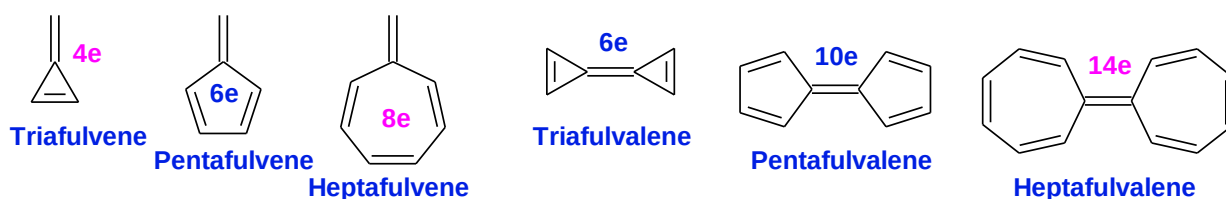
С помощью **кругов Фроста** можно оценить устойчивость катионов и анионов, образующихся из **циклопропена**, **циклопентадиена** и **циклогептатриена**:



В случае 5-членных **гетероциклов** (пиррола, фурана и тиафена) гетероатомы N, O и S имеют на *p*-орбиталях неподеленную электронную пару, которую они подают для образования ароматического секстета π -электронов. Круги Фроста для всех трех гетероциклов будут такими же, как для **циклопентадиенил-аниона**:



С критериями ароматичности всё не так просто даже для небольших частиц. Например, есть **фульвены** – моноциклические полностью сопряженные системы с экзоциклической (направленной из цикла) $C=C$ связью; родственные им **фульвалены** содержат два цикла, соединенных экзоциклической $C=C$ связью:



Пентафульвен и **триафульвален** являются изомерами бензола (C_6H_6), а **пентафульвален** – изомером нафталина ($C_{10}H_8$). Эти молекулы формально подпадают под правило Хюккеля – у них сопряженная система с 6-ю или 10-ю π -электронами. Возникает вопрос – это ароматические соединения или нет?

Нет, эти системы не являются ароматическими. Это полностью сопряженные, но не циклически сопряженные системы; «контура с током с $(4n + 2)$ π -электронами внутри» из них не получится – мешают экзоциклические $C=C$ связи.

Все **фульвены** – **неароматические** соединения. Это жидкие или твердые вещества, окрашенные в глубокие цвета от желтого до пурпурного. Они неустойчивы: **пентафульвен** (он же просто **фульвен**) в инертной атмосфере может храниться всего несколько дней. По химическим свойствам фульвены близки к полиенам – они легко полимеризуются и окисляются кислородом воздуха, могут вступать в реакции Дильса-Альдера в качестве диенов и диенофилов.

А вот симметричные **фульвалены** (с двумя одинаковыми кольцами) описываются как неустойчивые соединения с «**антиароматическим характером**».

Строение и свойства антиароматических соединений

По правилу «анти-Хюккеля», **антиароматическими** (аномально неустойчивыми) являются:

- 1) плоские
- 2) циклические
- 3) системы сопряжения,
- 4) содержащие **(4n) π-электронов** (n = 1, 2, 3...).

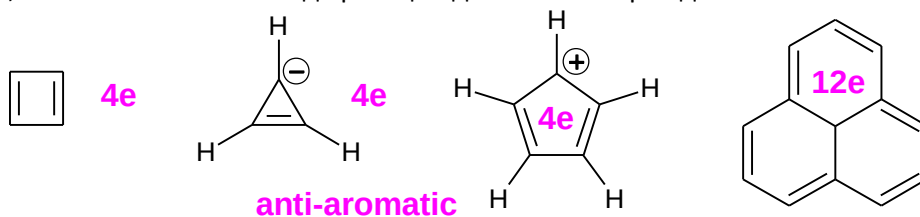
Неароматические соединения определяют по остаточному принципу – если молекула НЕ ароматическая и НЕ антиароматическая, то она неароматическая:

Aromatic	Anti-aromatic	Non-Aromatic
		
unusually stable	unusually unstable	everything else
* Cyclic	* Cyclic	
* Conjugated	* Conjugated	
* (4n + 2) π-electrons	* (4n) π-electrons	
* Flat	* Flat	

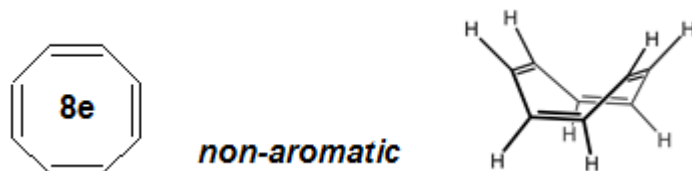
Антиароматические соединения обладают рядом характерных признаков:

1. Это чрезвычайно **неустойчивые** частицы. Большинство из них или не были получены, или наблюдались только в особых условиях, снижающих до минимума вероятность реакций (например, в высоком вакууме или при очень низких температурах в т.н. инертных матрицах, например, твердом инертном газе).
2. Невыгодность образования антиароматических частиц приводит к **невыгодности реакций с их участием**. Например, практически невозможно осуществить реакцию замещения или элиминирования с участием антиароматического карбокатиона в виде интермедиата.
3. Форма антиароматических частиц сильно **отклоняется от правильного многоугольника** – в таких циклах связи вновь становятся одинарными и двойными, тем самым **уменьшая степень сопряжения**. Например, молекула **циклобутадиена** вместо квадрата представляет собой вытянутый прямоугольник.
4. Антиароматические молекулы имеют **огромную реакционную способность** – так они уходят от невыгодной антиароматичности. Если замороженные в низкотемпературной матрице молекулы «оттаивают», то они моментально вступают между собой в реакцию (типа Дильса-Альдера).

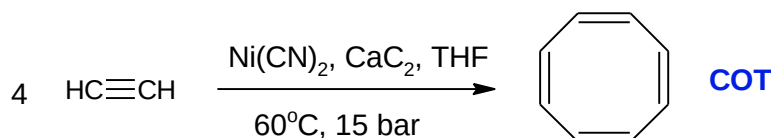
Примером антиароматической системы является **циклобутадиен** (4 π-электрона, n = 1). Все попытки выделить его в свободном состоянии провалились. Антиароматические ионы типа **циклопропенил-аниона** и **циклопентадиенил-катиона** (4 π-электрона, n = 1) также чрезвычайно нестабильны, они не возникают в ходе реакций даже как интермедиаты.



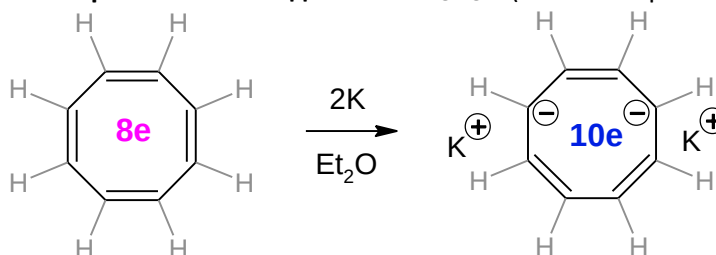
Поскольку быть антиароматической системой энергетически невыгодно, **циклы большого размера с $4n$ электронами превращаются из антиароматических в неароматические** – для этого они становятся неплоскими и нарушают сопряжение π -электронов. Так, молекула **циклооктатетраена** была бы антиароматической (8 π -электронов, $n = 2$), будь она плоской. Но реальный циклооктатетраен неплоский («бочкообразный»), поэтому он не антиароматический, а неароматический и проявляет свойства обычного полиена:



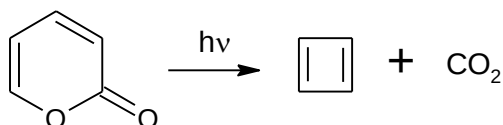
Синтезировать **циклооктатетраен (ЦОТ)** пытались долго и упорно; первым это удалось сделать в 1905 году Ричарду Вильштеттеру путем 17-стадийного синтеза. Вильштеттер показал, что ЦОТ в химическом отношении совершенно не похож на бензол и обладает свойствами полиненасыщенного соединения. В годы Второй мировой войны Вальтер Реппе в Германии разработал простой одностадийный синтез **ЦОТ** из **ацетилена**:



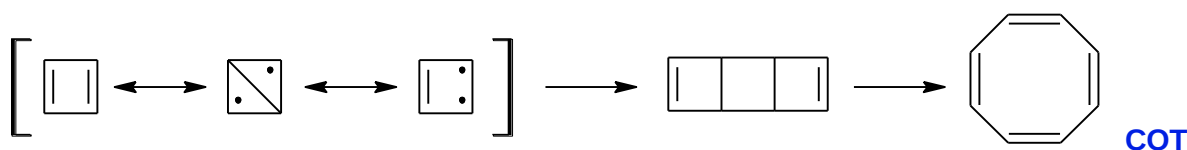
Стоит отметить, что неплоский неароматический ЦОТ легко вступает в реакцию с калием с образованием плоского и **ароматического дианиона $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$** (10 π -электронов, $n = 2$):



А вот многочисленные попытки получить **циклобутадиен** так и остались безуспешными. Лишь применение техники улавливания нестойких молекул в твердом аргоне (матрице) при 10 K позволило зафиксировать циклобутадиен и изучить его спектральные параметры:



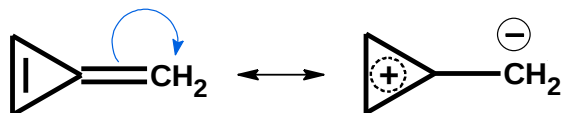
Циклобутадиен оказался запредельно неустойчивым – это следствие как его антиароматического характера, так и большого углового напряжения цикла. **Циклобутадиен** ведет себя как бирадикал; при повышении температуры до -150°C он медленно димеризуется в трициклический диен, который далее изомеризуется в **циклооктатетраен (ЦОТ)**:



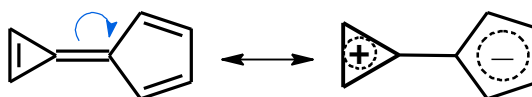
Следует отметить, что все углеводороды состава **C_4H_4** (**циклобутадиен, тетраэдран, триафульвен**) чрезвычайно неустойчивы и по энергии близки к бирадикалам:



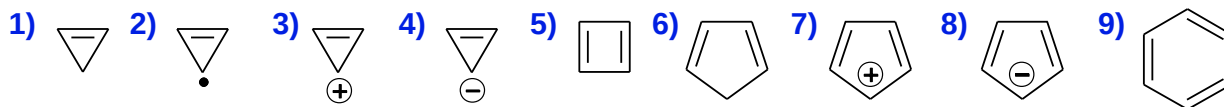
Из этих трех изомеров **триафульвен** (метиленциклопропен) обладает наименьшим угловым напряжением. Кроме того, триафульвен (в отличие от цикlobутадиена) стабилизирован взаимодействием π -электронов: в результате переноса электронной плотности из цикла на метиленовую группу образуется ароматическая структура с 2 π -электронами в цикле:



Производные триафульвена, содержащие при метиленовом атоме углерода электроноакцепторные заместители или циклопентадиенильную группу, оказались устойчивыми. **Триапентафульвален (калицен)** интересен тем, что в его молекуле происходит одновременное образование двух ароматических систем: 3-членного циклопропенилий-катиона и 5-членного циклопентадиенилий-аниона:

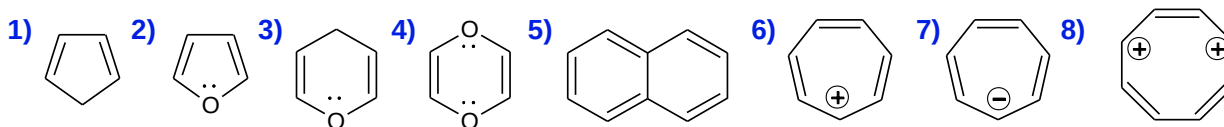


Задача 1. Какие из приведенных соединений являются ароматическими, неароматическими и антиароматическими?



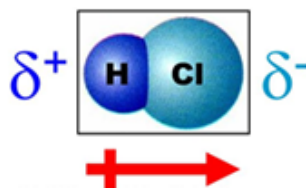
Ответ. Ароматические: **3** (2e), **8** (6e), **9** (6e);
 неароматические: **1**, **2** (3e), **6** (в **1** и **6** нет замкнутой системы из π -электронов);
 антиароматические: **4** (4e), **5** (4e), **7** (4e).

Задача 2. Какие из приведенных соединений являются ароматическими?

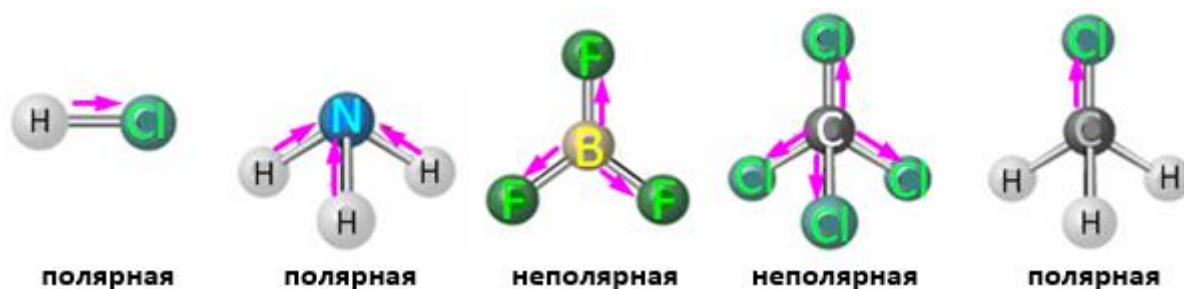


Ответ. Ароматические: **2** (6e), **5** (10e), **6** (6e), **8** (6e);
 неароматические: **1**, **3** (нет замкнутой системы из π -электронов);
 антиароматические: **4** (8e), **7** (8e).

Дипольный момент молекулы



Электронная плотность в молекулах смещена в сторону более электроотрицательных атомов; при этом молекулы могут превращаться в диполи. Мерой полярности молекулы служит её **дипольный момент** (μ). Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов всех ее связей и зависит от геометрической формы молекулы (так, пирамидальная молекула NH_3 полярная, а плоская молекула BF_3 – неполярная):

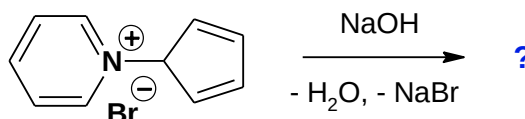


Задача 3. Какой из изомеров 1,2-дихлорэтена обладает дипольным моментом, а какой нет?

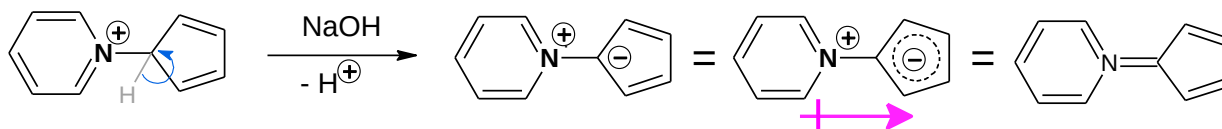


Ответ. Молекула (Z)-изомера – диполь, (E)-изомера – неполярная.

Задача 4. В результате реакции депротонирования образуется соединение, которое обладает аномально высоким дипольным моментом (13,5 D). Дайте объяснение этому факту:

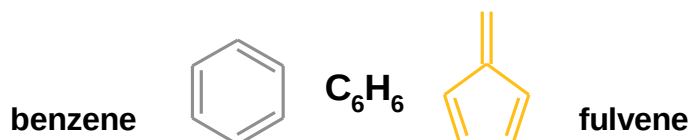


Ответ. Циклопентадиен проявляет свойства достаточно сильной CH -кислоты (pK_a 16,0), образуя при действии сильных оснований **ароматический циклопентадиенил-анион** с 6 π -электронами. Интересной особенностью циклопентадиенил-аниона является образование бетаинов – внутренних солей (т.н. **цвиттер-ионов**), в которых отрицательно заряженный 5-членный цикл непосредственно связан σ -связью с положительно заряженным гетероатомом N или P:

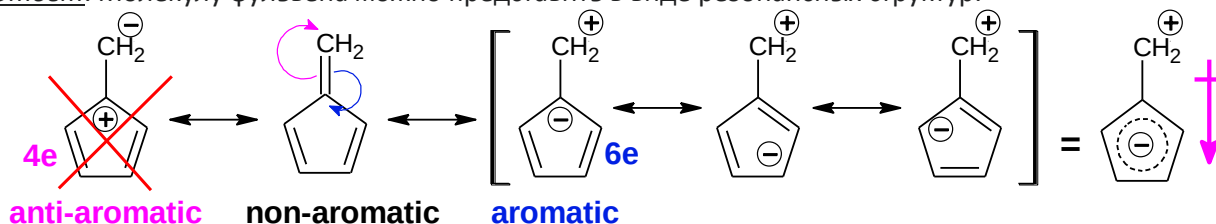


Цвиттер-ион (биполярный ион; нем. *Zwitter* – «гермафродит») – это молекула, которая содержит одновременно как положительно, так и отрицательно заряженные группы, являясь в целом электронейтральной. Из-за разделения зарядов цвиттер-ионы обладают высоким дипольным моментом.

Задача 5. Пентафульвен (он же просто фульвен) имеет состав C_6H_6 и является изомером бензола; он представляет собой желтую маслянистую жидкость и обладает значительным дипольным моментом (1,1 D). Объясните, почему фульвен обладает окраской и дипольным моментом, а бензол нет? Куда направлен дипольный момент фульвена?



Ответ. Молекулу фульвена можно представить в виде резонансных структур:

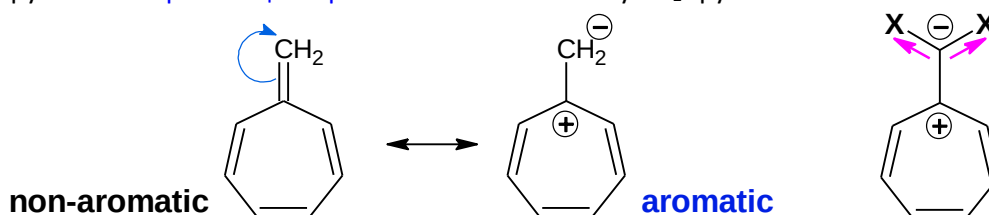


Наличие у фульвена дипольного момента и окраски обусловлено вкладом энергетически выгодной структуры с разделением зарядов (ароматической). Вклад этой структуры возрастает при замещении в метилиденовой ($=CH_2$) группе атомов водорода на **электронодонорные** группы.

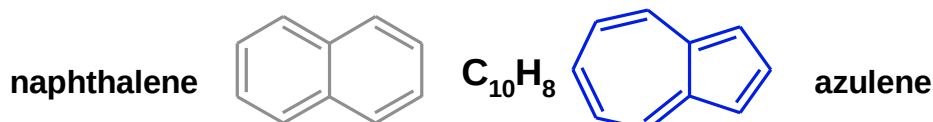
Задача 6. Незамещенный **гептафульвен** имеет состав C_8H_8 и является нестабильным. Как можно объяснить тот факт, что замена в экзоциклической группе $=CH_2$ атомов водорода на **электроноакцепторные** $C\equiv N$ группы приводит к стабильному соединению?



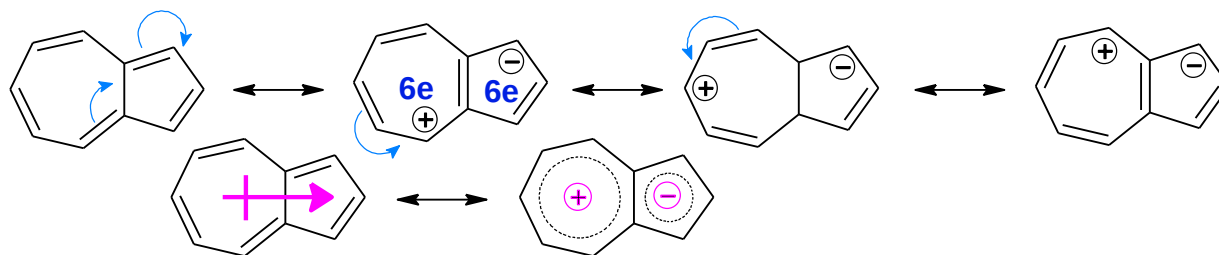
Ответ. В отличие от пентафульвена из предыдущей задачи, в **гептафульвене** энергетически выгодная структура содержит в кольце заряд «+», а на CH_2 группе заряд «-». Такая структура стабилизируется **электроноакцепторными** заместителями у CH_2 группы:



Задача 7. **Азулен** (состава $C_{10}H_8$) является изомером **нафталина**; он **ароматический**, обладает дипольным моментом 1,08 D и **окрашен в глубокий синий цвет**. Объясните (с помощью метода резонансных структур), почему азулен обладает окраской и дипольным моментом, а нафталин нет. Покажите стрелкой направление дипольного момента азулена.



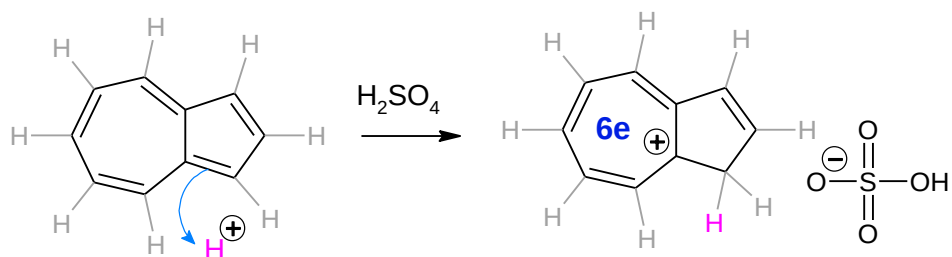
Ответ. Электронная плотность в бициклической системе **азулена** перераспределяется так, что оба цикла по отдельности становятся ароматическими: 5-членное кольцо – цикlopентадиенил-анионом, а 7-членное – тропилий-катионом (оба содержат по 6 π -электронов). Отрицательным концом диполя является 5-членный цикл, положительным – 7-членный цикл:



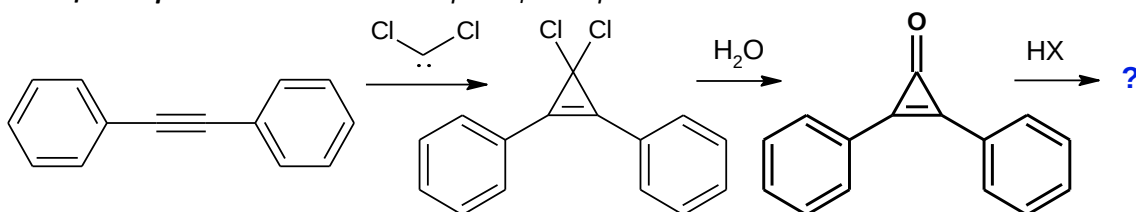
Производные азулена содержатся в эфирных маслах *ромашки аптечной*, *эвкалипта*, *полыни*, с чем связывают противовоспалительное действие этих растений.

Задача 8. Азулен ($C_{10}H_8$) взаимодействует с 1 молекулой серной кислоты с образованием кристаллической соли состава $[C_{10}H_9]^+HSO_4^-$. Предложите ее структурную формулу.

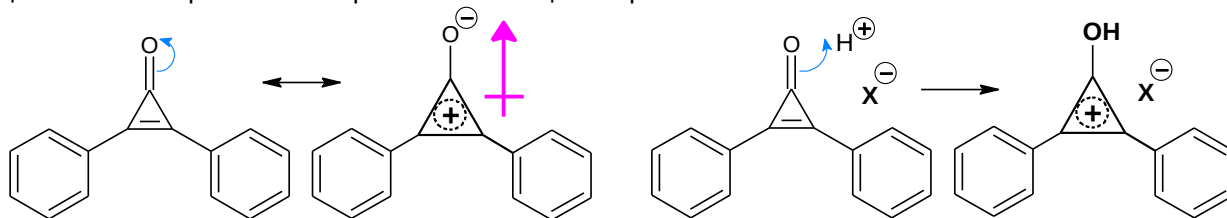
Ответ. В молекуле азулена под действием кислоты 7-членное кольцо превращается в ароматический тропилий-катион:



Задача 9. Кетон **дифенилциклопропенон** (полученный из дифенилацетилена и дихлоркарбена с последующим гидролизом) обладает уникальными свойствами. Несмотря на большую энергию напряжения, он распадается на CO и дифенилацетилен только при нагревании выше температуры плавления ($> 120^\circ\text{C}$). Дипольный момент этого кетона (6,5 D) почти вдвое выше, чем у кетонов алифатического ряда. Кроме того, минеральные кислоты реагируют с кетоном с образованием устойчивых солей. Объясните причину особенных свойств **дифенилциклопропенона** и напишите реакцию образования соли.

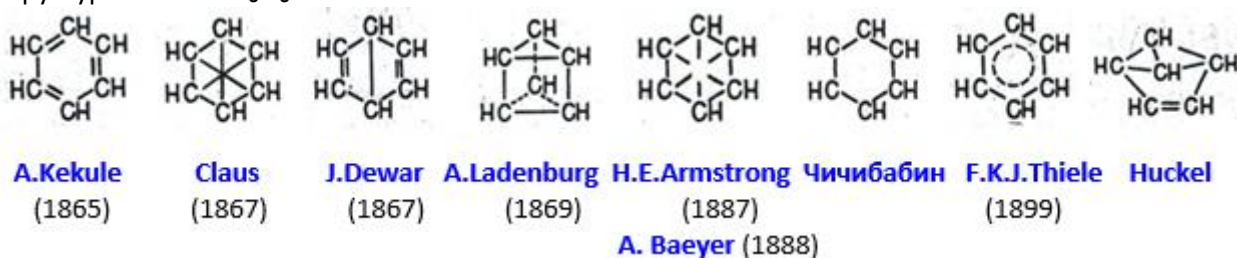


Ответ. Причиной особых свойств дифенилциклопропенона является стремление 3-членного цикла в нем образовывать ароматический циклопропенилий-катион:



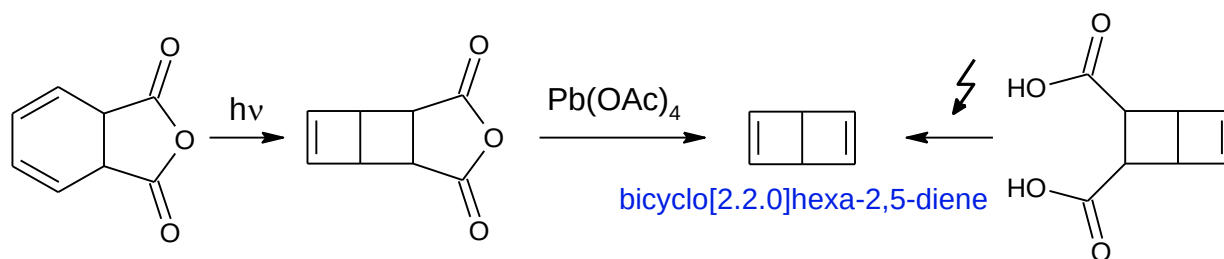
Альтернативные структурные формулы бензола

Помимо формулы Кекуле, для бензола в 19 веке были предложены альтернативные структуры состава C_6H_6 :

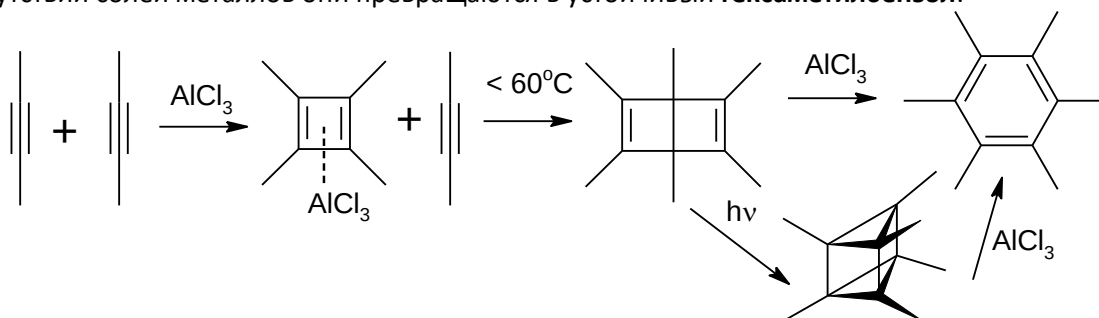


Все структуры на первый взгляд выглядят одинаково странно, и все они в течение сотни лет рассматривались исключительно как плод воображения химиков. Тем не менее три структуры – **бензол Дьюара**, **бензол Ладенбурга (призман)** и **бензол Хюккеля (бензвален)** – оказались реальными изомерами бензола и были синтезированы в 1963-73 годах (правда, некоторые в виде замещенных производных).

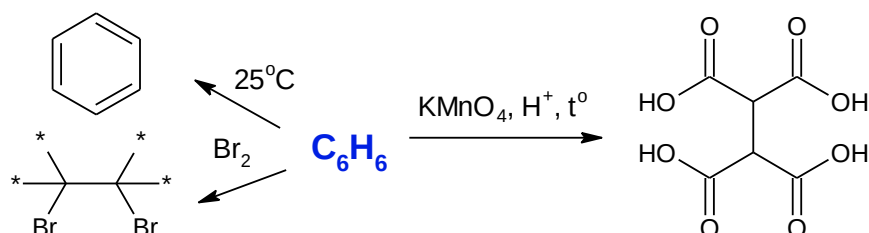
Все изомеры бензола лишены ароматических свойств. Первый неплоский валентный изомер бензола – **бензол Дьюара** – был получен в 1963 году в результате окислительного декарбоксилирования ангидрида бицикло[2.2.0]гекс-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, а также электролитическим декарбоксилированием этой же кислоты по Кольбе:



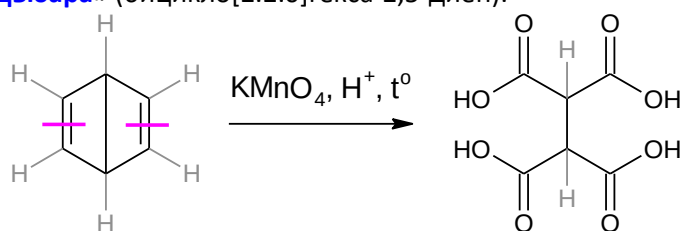
Гексаметилзамещенный бензол Дьюара образуется при тримеризации **бутина-2** в присутствии AlCl_3 при температуре $< 60^\circ\text{C}$. Фотолиз этого бензола Дьюара дает **гексаметилпризман**. Полученные углеводороды очень лабильны; при нагревании $> 60^\circ\text{C}$ в присутствии солей металлов они превращаются в устойчивый **гексаметилбензол**:



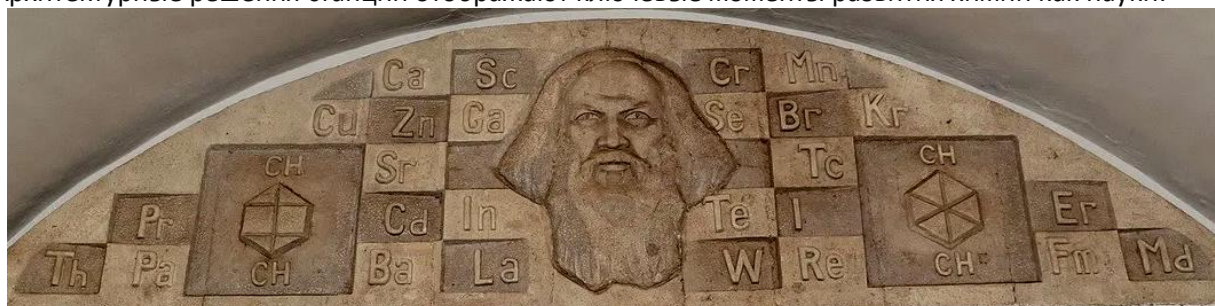
Задача 10. Какое строение имеет **изомер бензола** состава C_6H_6 , который мгновенно обесцвечивает бромную воду, при окислении KMnO_4 превращается в 1,1,2,2-этантетракарбовую кислоту и уже при комнатной t° медленно изомеризуется в бензол?



Ответ. Это «**бензол Дьюара**» (бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен):



Это странно, но изображение формул **бензола Ладенбурга** и **Клауса** можно увидеть на панно «**Сон Дмитрия Ивановича Менделеева**» в вестибюле **станции метро «Менделеевская»** в Москве (1988, арх. Н. Алешина, худ. Л. Кремнева). Оформление станции посвящено теме «Химия», поскольку рядом располагается РХТУ – Российский химико-технологический университет им. Менделеева («Менделеевка», чьи сотрудники и предложили свои идеи для оформления). Архитектурные решения станции отображают ключевые моменты развития химии как науки.



На первый взгляд станция выглядит уныло, но если приглядеться... Платформу украшают **светильники** в виде **кристаллической решетки**. На путевой стене расположены не абстрактные кракозяблы (как может показаться несведущему человеку), а **изображения деформационной электронной плотности молекул и графики зависимости энергии от координаты реакции**.

В самом конце платформы (в торце) и находится пресловутое панно «Сон Менделеева», на котором запечатлён крайне драматичный эпизод из истории химии: споры о структуре бензола. Слева – версия Ладенбурга (1869), справа – Клауса (1867), и обе они неправильные. Вопрос «**А причем здесь спящий Менделеев?!**» деликатно опустим (художника обидеть может каждый).

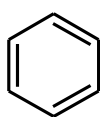


– Знаете, почему так много людей ездят на дорогах машинах?
– Потому что на автобусе и в метро нельзя ездить в долг.

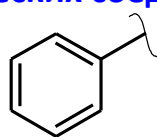


Изображения деформационной электронной плотности молекул и графики зависимости энергии от координаты реакции (где кто, попробуйте угадать)

Номенклатура ароматических соединений



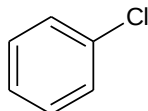
benzene



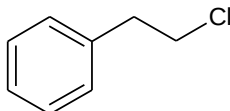
phenyl (Ph)

Здесь все сложно. Для ароматических соединений принято общее название «**арены**», чтобы отличить их, например, от олефинов.

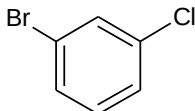
Самые простые замещенные бензолы называют как «**бензол**» (**benzene**) с перечислением заместителей (старшинство заместителей определяется алфавитом):



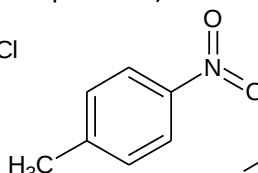
chlorobenzene



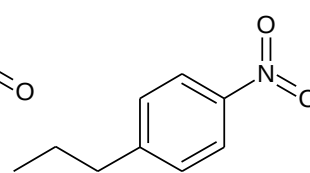
(2-chloroethyl)benzene



1-bromo-3-chlorobenzene



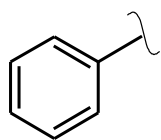
1-methyl-4-nitrobenzene



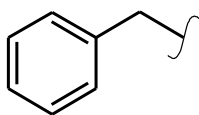
1-nitro-4-propylbenzene

Если **бензольный фрагмент** выступает как **заместитель -C₆H₅**, то он носит название **фенил** (**phenyl, Ph**). Одновалентные ароматические радикалы имеют общее название «**арил**» (**aryl, Ar**).

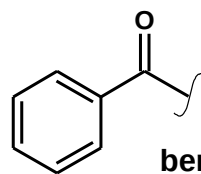
Заместитель **PhCH₂-** называют **бензил**, а остаток бензойной кислоты **PhC(=O)-** **бензоил**:



phenyl (Ph)

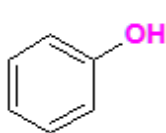


benzyl (Bn)

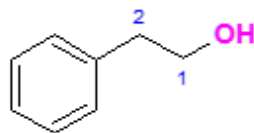


benzoyl (Bz)

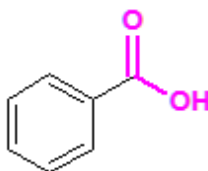
Если в молекуле, содержащей бензольное кольцо и неароматическую часть, есть функциональная группа (ОН, С=О, СООН и т.д.), то первым делом надо смотреть, где находится эта группа. Если **функциональная группа** находится в **бензольном кольце**, то главным будет бензольное кольцо. Если **функциональная группа** находится в **неароматической части**, то главной будет неароматическая часть:



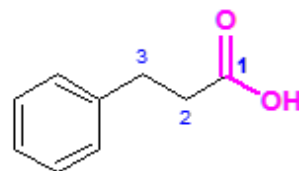
фенол



2-фенилэтанол

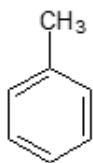


бензойная кислота

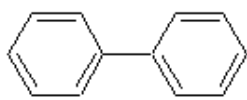


3-фенилпропановая кислота

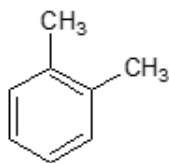
В правилах IUPAC учтен тот факт, что **тривиальные названия ароматических соединений** **чрезвычайно распространены в химической литературе**, поэтому признано нецелесообразным заменять их систематическими названиями. Так, для **метилбензола** сохранилось название **толуол**, для **фенилбензола** – **бифенил**, для **диметилбензолов** – **ксилолы**, для **1,3,5-триметилбензола** – **мезитилен**; для **винилбензола** – **стирол**:



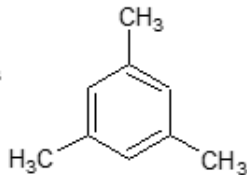
толуол



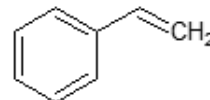
бифенил



орто-ксилол

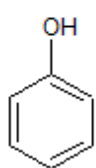


мезитилен

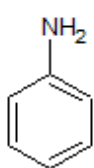


стирол

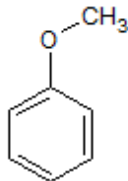
Наиболее часто используются тривиальные названия следующих производных бензола: **фенол** (гидроксибензол), **анилин** (аминобензол), **анизол** (метоксибензол), **крезолы** (гидрокси(метил)бензолы, или **метилфенолы**), **бензойная кислота**, **бензолсульфокислота**:



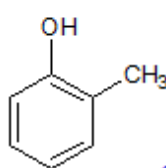
фенол



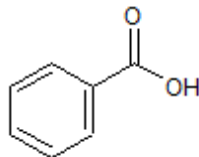
анилин



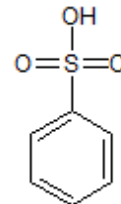
анизол



орто-крезол

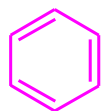


бензойная кислота

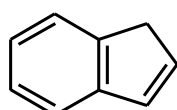


бензолсульфокислота

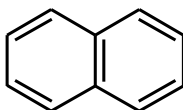
По-английски название бензола (**benzene**) оканчивается на **-ENE**. Английские названия полициклических углеводородов, как правило, тоже оканчиваются на **-ENE** (в русском варианте будет **-ЕН**). К ним относятся **инден**, **нафталин**, **азулен**, **фенантрен**, **антрацен**, **пирен**:



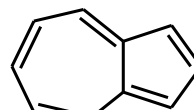
benzene



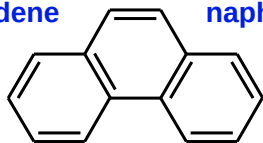
indene



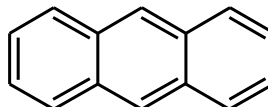
naphthalene



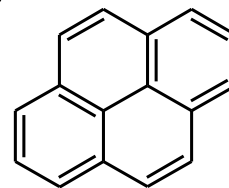
azulene



phenanthrene

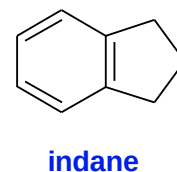
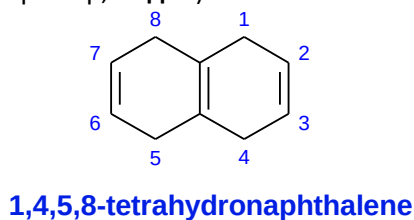
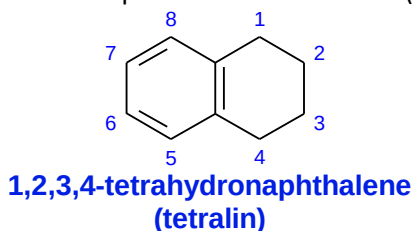


anthracene

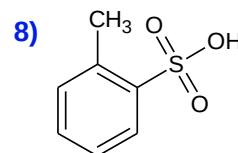
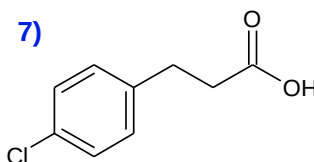
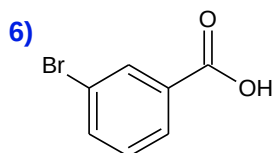
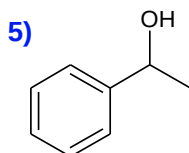
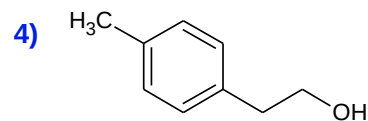
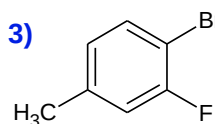
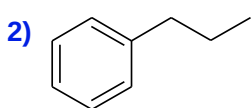
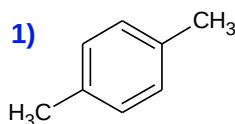


pyrene

Названия **гидрированных аналогов аренов** образуются добавлением к названию исходного арена префикса, указывающего число и место присоединенных водородов (например, **1,2,3,4-тетрагидронафталин** и **1,4,5,8-тетрагидронафталин**). Для некоторых соединений сохраняются тривиальные названия (например, **индан**):



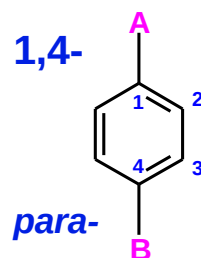
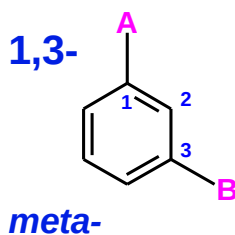
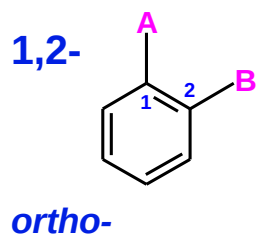
Задача 11. Назовите следующие соединения по IUPAC:



Ответ. 1) 1,4-диметилбензол; 2) пропилбензол; 3) 1-бром-2-фтор-4-метилбензол; 4) 2-(4-метилфенил)этанол; 5) 1-фенилэтанол; 6) 3-бромбензойная кислота; 7) 3-(4-хлорфенил)пропановая кислота; 8) 2-метилбензолсульфокислота.

Изомеры орто-, мета-, пара-

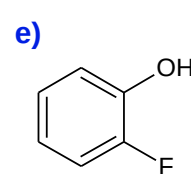
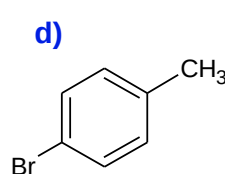
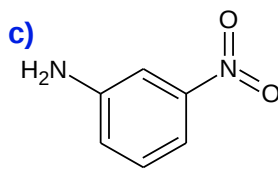
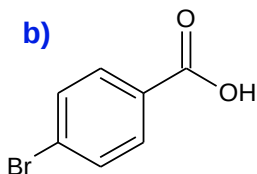
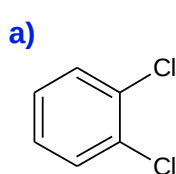
Если в бензольном кольце имеется **два заместителя**, то есть **три варианта их взаимного расположения**. Для их обозначения используются приставки **орто-** (*ortho-*, **o-**, 1,2-), **мета-** (*meta-*, **m-**, 1,3-) и **пара-** (*para-*, **p-**, 1,4-). Названия пришли из древнегреческого: **орто** от орθός – *прямой*; **мета** от μετά – *после, через, между*; **пара** от παρά – *против, возле, мимо*.



Задача 12. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) орто-дихлорбензол; б) пара-бромбензойная кислота; в) мета-нитроанилин; д) пара-бромтолуол; е) орто-фторфенол.

Ответ.



Задача 13. 1) Напишите структурные формулы всех производных бензола состава **C₉H₁₂**.

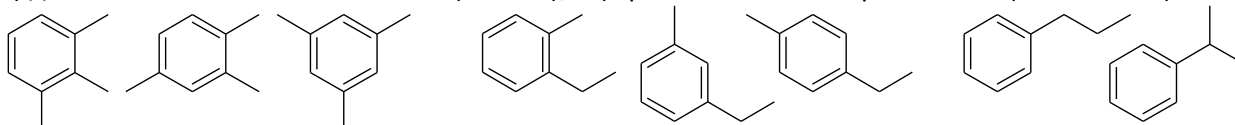
2) Какие из этих изомеров могут иметь одно, два, три и четыре монобромпроизводных, замещенных в кольцо?

Ответ. Это задача на симметричность молекул замещенных бензолов.

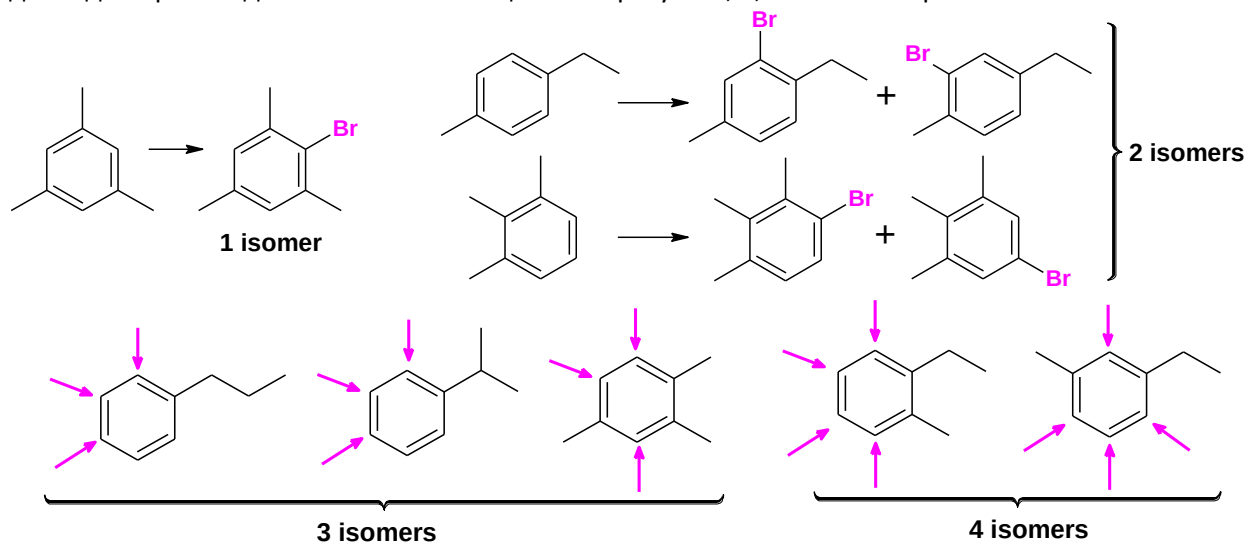
В бензольном кольце 6 атомов углерода, то есть в соединении состава C_9H_{12} на бензольное кольцо приходится 6С, и на все заместители – 3С ($6 + 3 = 9$).

Варианты: а) один заместитель в кольце из 3-х атомов С – т.е. пропил или изопропил;

б) два заместителя – метил и этил ($1C + 2C$); в) три заместителя – три метила ($1C + 1C + 1C$):

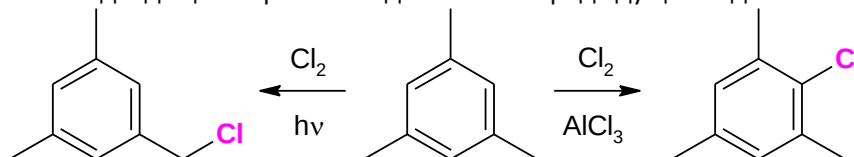


2) Если в кольцо каждого из соединений ввести один атом брома, то только 1,3,5-триметилбензол даст одно производное. Остальные вещества образуют 2, 3, или 4 изомера:



Задача 14. Какое строение имеет углеводород состава C_9H_{12} , образующий только по одному продукту монохлорирования как в ароматическое кольцо, так и в боковую цепь?

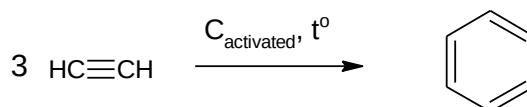
Ответ. Надо найти подходящий вариант соединения из предыдущей задачи:



Получение ароматических углеводородов

В настоящее время главным источником ароматических углеводородов является **нефть** (раньше это был **каменный уголь**). В основе промышленного получения ароматических углеводородов из нефти лежат реакции **дегидрирования циклоалканов** и **дегидроциклизации алканов** (алканы и циклоалканы – компоненты нефти). Данные процессы получили название **каталитического риформинга нефти**. В качестве катализатора обычно используют **платину**, нанесенную на окись алюминия, из-за чего сам процесс часто называют **платформингом**.

Бензол можно синтезировать тримеризацией ацетилена по реакции **Зелинского**:



Токсичность ароматических соединений



Сериал «Доктор Хаус» сезон 1 эпизод 11 «Детоксикация» (Detox) – отравление нафталином.

Эпизод явно снимали люди, выросшие на культовом ужастике «Кладбище домашних животных»

Многие ароматические соединения токсичны и канцерогенны (например, бензол, толуол, нафталин). В эпизоде «Detox» знаменитого [сериала «Доктор Хаус»](#) феерично и с душой показано отравление юноши-студента **нафталином**. Рекомендуем.

Ароматические соединения имеют свойство накапливаться в организме. Поскольку их молекулы неполярны, то в соответствии с принципом *«подобное растворяется в подобном»* они хорошо растворяются в жирах и плохо – в воде. Поэтому в организме человека ароматические соединения **накапливаются в жировой ткани**. При голодании жировые клетки начинают сжигаться, и накопленные в них вещества попадают в кровь, вызывая отравление.

Этот шикарный эпизод явно снимали люди, выросшие на [культовом ужастике «Кладбище домашних животных» \(1989\)](#). Сам ужастик омерзителен, но метафора в нем – бесподобна.