

## Ароматичность и антиароматичность

Своеобразными примерами соединений с делокализованными связями являются ароматические соединения. До середины XX века ароматическими назывались ненасыщенные соединения с особой устойчивостью, легче вступающие в реакции замещения, а не присоединения (в принципе, это определение справедливо и до сих пор).

В настоящее время (с развитием магнитных методов исследования органических веществ, например, ядерного магнитного резонанса) **ароматичность** можно охарактеризовать, как способность удерживать индуцированный кольцевой ток в молекуле при наложении внешнего магнитного поля. Ароматичность – это способность молекул некоторых соединений поддерживать индуцированных внешним магнитным полем круговой ток в молекуле, магнитное поле которого противодействует (ослабляет) внешнему магнитному полю.

В 30-е годы XX века немецкий химик-теоретик Хюккель сформулировал правило (называемое ныне правило Хюккеля), которое содержит четыре необходимых и достаточных условия:

**Ароматическими являются:**

- 1) плоские
- 2) циклические
- 3) системы сопряжения,
- 4) содержащие  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронов, где  $n = 0, 1, 2, 3$  и т.д.).

При выполнении этих условий система сопряжения сильно стабилизируется и соединение приобретает **ароматические** свойства.

К ароматическим соединениям относятся бензол и вещества, напоминающие его по своему химическому поведению. Бензолу присущи особые свойства, отличающие его от алифатических углеводородов, называемые ароматическими свойствами. Для непредельных алифатических углеводородов характерны реакции присоединения (присоединение

происходит по кратным связям) и свободнорадикального замещения в  $\alpha$ -положение к кратной связи, то для ароматических углеводородов характерна необычная стабильность и склонность вступать в ионные реакции электрофильного замещения, но не присоединения.

Некоторые вещества, строение которых существенно отличается от строения бензола, также обладают ароматическими свойствами.

Бензол представляет собой плоскую молекулу, в которой все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости. Это симметричная молекула, в которой атомы углерода находятся в вершинах правильного шестигранника, каждый угол связи равен  $120^\circ$  (рис. 1а).

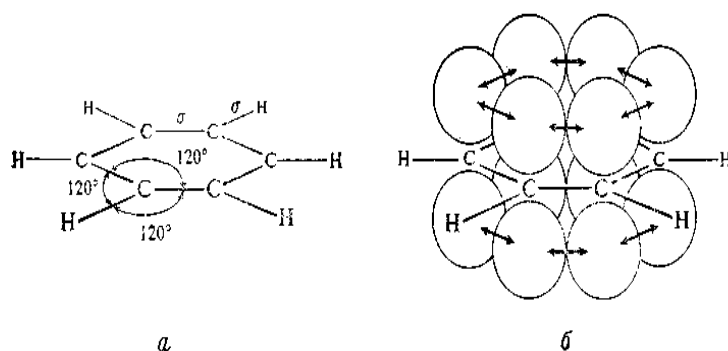


Рис. 1. Молекула бензола. *а* — представлены только  $\sigma$ -связи; *б* — перекрывание  $p$ -орбиталей, образующих  $\pi$ -связи.

Все атомы углерода в молекуле бензола находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Негибридизованные  $p$ -орбитали направлены перпендикулярно плоскости углеродного "скелета" молекулы, что обеспечивает их взаимное перекрывание (рис 1б). В результате перекрывания  $p$ -орбиталей образуются два непрерывных электронных облака, лежащих выше, плоскости атомов (рис. 2) — образуется делокализованная связь из шести  $\pi$ -электронов, связывающая шесть атомов углерода. Образовавшаяся шестиэлектронная шестицентровая связь обеспечивает стабильность молекулы, что и проявляется в химических свойствах бензола.

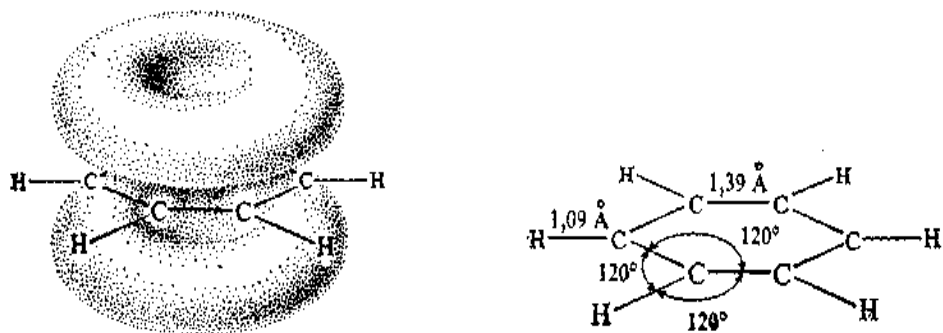
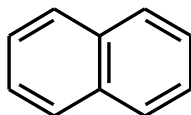


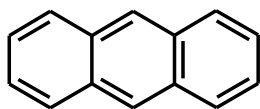
Рис. 2. Молекула бензола

Примером конденсированной ароматической системы с 10  $\pi$ -электронами является нафталин ( $n = 2$ ).

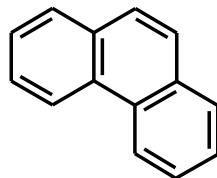


Нафталин

Антрацен представляет собою 14  $\pi$ -электронную ароматическую систему ( $n = 3$ ) линейного (линейного), а фенантрен – ангулярного (углового) строения

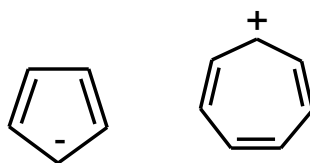


Антрацен



Фенантрен

Некоторые заряженные частицы (анионы и катионы) имеют ароматический характер и поэтому стабильны, например циклопентадиенил-анион или циклогептатриенилий(тропилий)-катион, содержащие по 6  $\pi$ -электронов.



Циклопентадиенилий анион      циклогептатриенилий (тропилий) катион

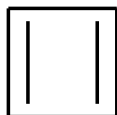
Хюккель сформулировал и другое правило, объясняющее неустойчивость некоторых соединений с циклической системой сопряжения

– так называемое **правило Мёбиуса** (названное им в честь немецкого математика XIX века Мёбиуса; вспомните знаменитую *ленту Мёбиуса*):

Антиароматическими являются:

- 1) **плоские**
- 2) **циклические**
- 3) **системы сопряжения,**
- 4) **содержащие 4  $n$   $\pi$ -электронов, где  $n = 1, 2, 3$  и т.д.).**

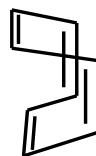
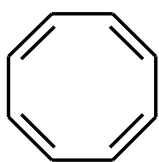
При выполнении этих условий циклическое сопряжение дестабилизирует молекулу. Классическим примером такой **антиароматической** системы является циклобутadiен.



Все попытки выделить это соединение в свободном состоянии оказались безуспешными. Например, обычная реакция дегидрогалогенирования бромциклобутена под действием спиртовой щёлочи приводит не к циклобутadiену, а к продукту его димеризации, который является обычным ненасыщенным соединением – бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диену:

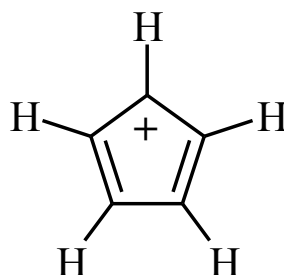
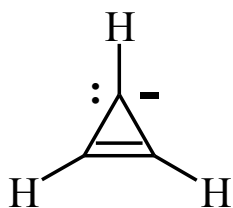


Антиароматический циклобутadiен возникает в ходе этой реакции как промежуточный продукт и "живёт" только 5 миллисекунд при 4 градусах Кельвина. Циклооктатетраен также **мог** быть примером антиароматической системы сопряжения, **если бы** его молекула была плоской.



Реальная молекула циклооктатетраена неплоская, правило Мёбиуса не выполняется – реальная молекула не удовлетворяет пункту 1 правила и, как следствие, всему правилу Мёбиуса. Циклооктатетраен проявляет свойства обычной ненасыщенной системы, по свойствам похож на этилен, для которого характерны реакции присоединения, а не замещения.

Также как и циклобутадиен чрезвычайно нестабильны антиароматические ионы типа циклопропенил-аниона и циклопентадиенил-катиона.

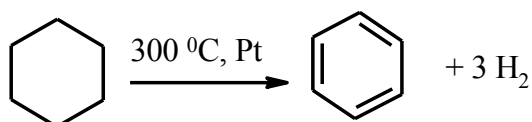


Такие частицы из-за наличия циклической 4  $\pi$ -электронной системы сопряжения настолько нестабильны, что не возникают в ходе реакций даже как интермедиаты.

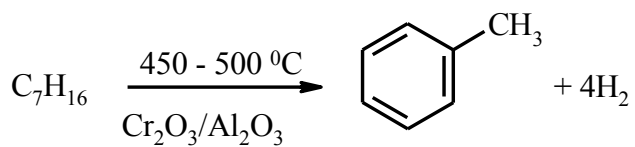
## РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ароматические углеводороды бензольного ряда получают из природных источников – каменного угля и нефти, а также синтетическими методами

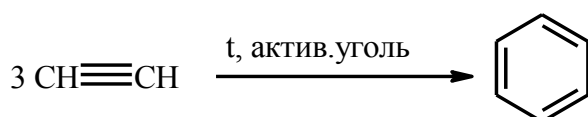
### 1. Дегидрирование цикланов



## 2. Дегидроциклизация алканов

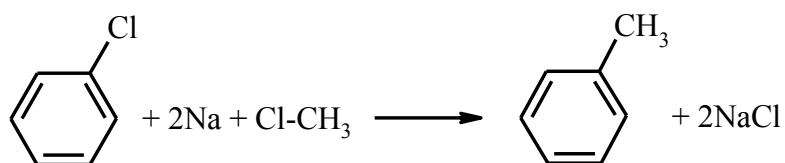


## 3. Циклотримеризация алкинов

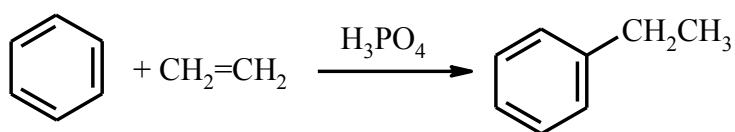


## 4. Алкилирование бензола

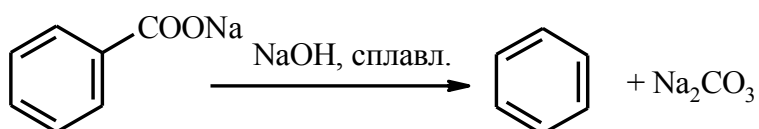
### а) реакция Фиттига – Вюрца



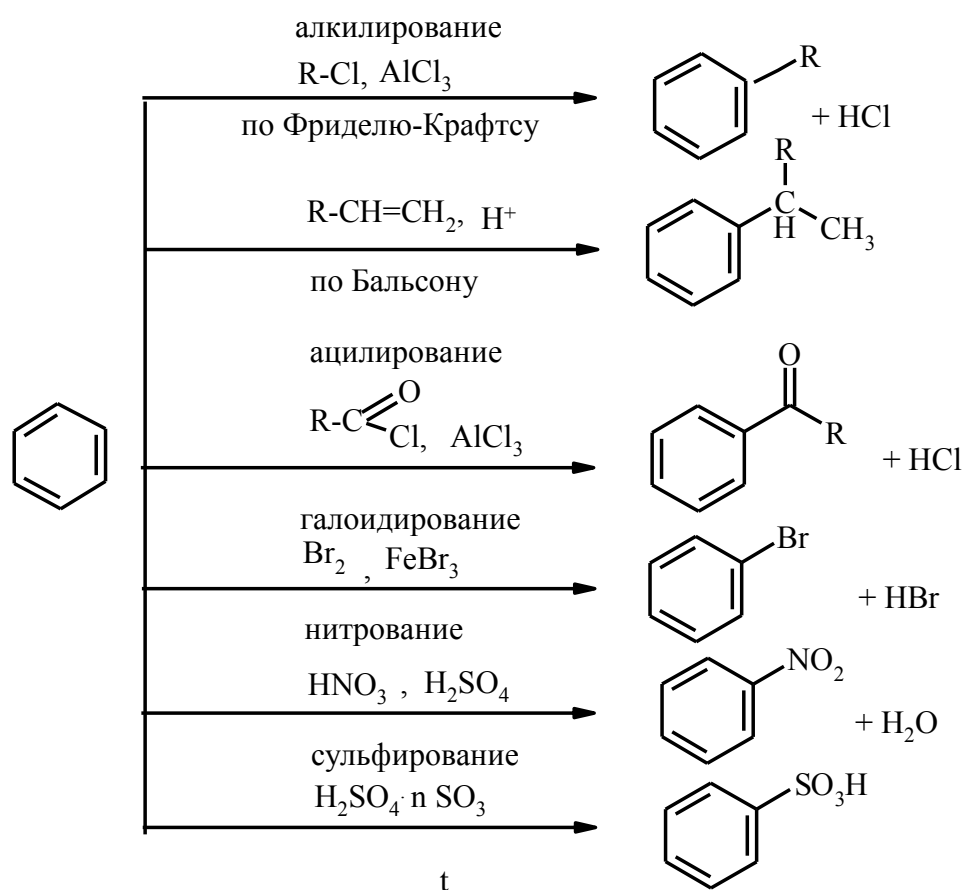
### б) реакция Бальсона



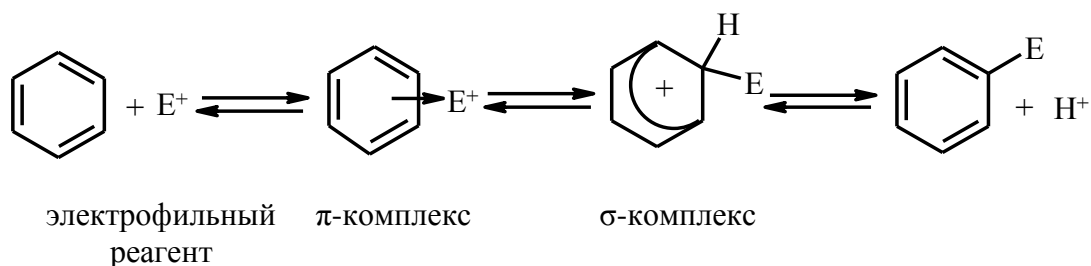
## 5. Декарбоксилирование карбоновых кислот



**Для аренов характерны реакции электрофильного замещения:**



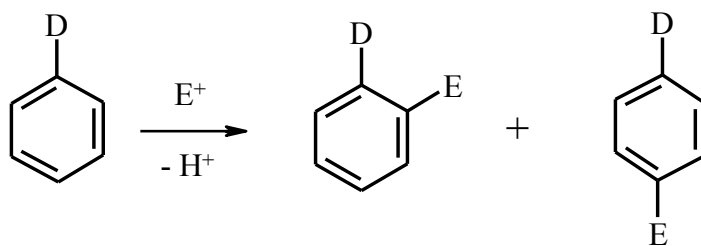
Все перечисленные реакции в ядро идут по механизму S<sub>E</sub>:



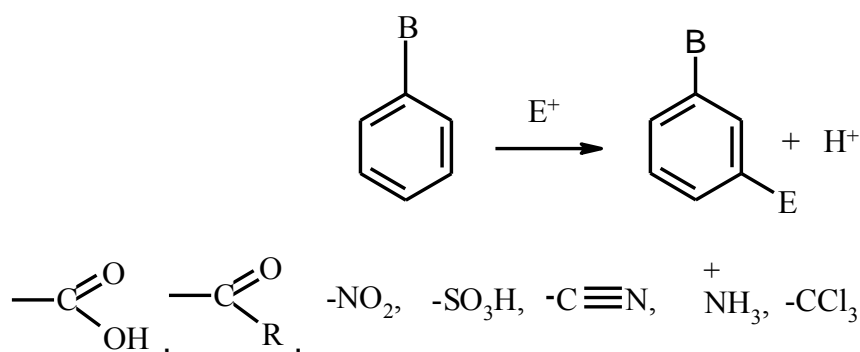
При наличии заместителя в бензольном кольце скорость и направление реакции электрофильного замещения зависит от природы заместителя.

1. Заместители электронодоноры (D) ориентируют входящий заместитель в реакции S<sub>E</sub> преимущественно в **орто-** и **пара-** положения.

-CH <sub>3</sub> ,	-CH <sub>2</sub> -R,	-CH = CH <sub>2</sub> ,	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	активируют ядро
-OH,	-OR,	-NH <sub>2</sub> ,	-NHR, -NR <sub>2</sub>	

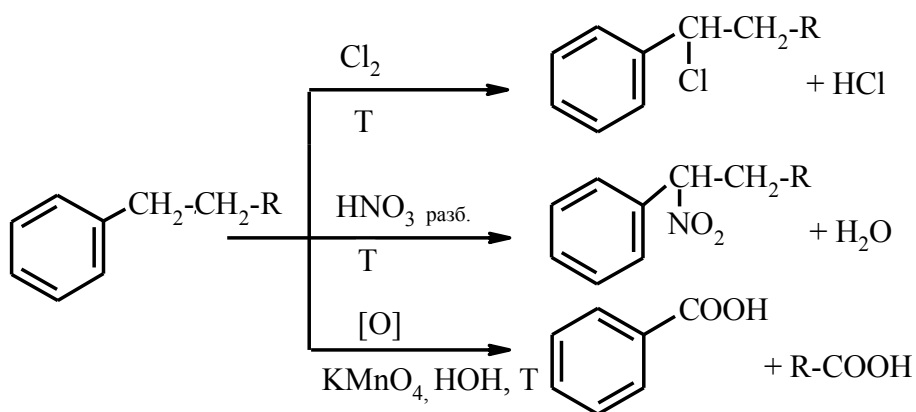


2. Заместители электроноакцепторы (А) ориентируют входящий заместитель в реакции  $S_E$  преимущественно в **мета-положение**, замедляют реакции (пассивируют ядро):



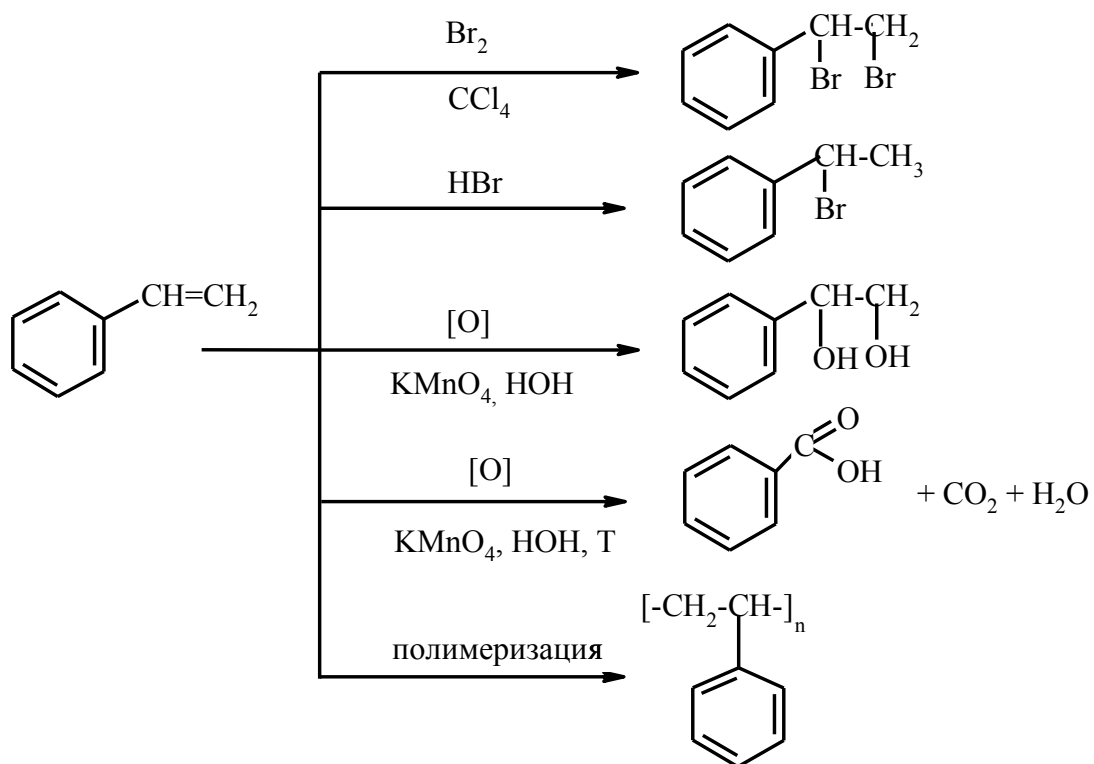
3. Галогены, имеющие  $-I$  и  $+M$  эффекты, замедляют реакции, но ориентируют введение электрофильной частицы в **орто- и пара-положения**

Для алкилбензолов характерны реакции замещения в  $\alpha$ -звене, которые идут по радикальному механизму ( $S_R$ ), а также реакции окисления:



При наличии в боковой цепи арена кратной связи за счет нее идут реакции электрофильного присоединения ( $A_E$ ), окисления, полимеризации:





При наличии в бензольном кольце тройной связи, кроме реакций  $S_E$  протекают реакции, характерные для алкинов.

