



әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті
Химия және химиялық технология факультеті

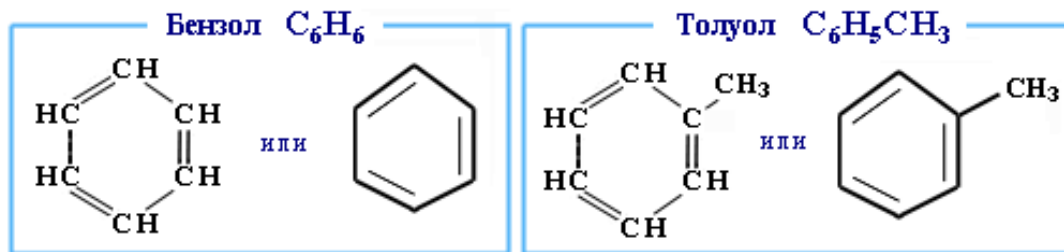
**Арендер. Ароматтылық: Хюккель ережесі.
Ароматты қатардағы электрофилді орын
басу реакциясының механизмі (S_E).**

Дәріскер: х.ғ.к., доцент
Дюсебаева Мөлдір Әкімжанқызы

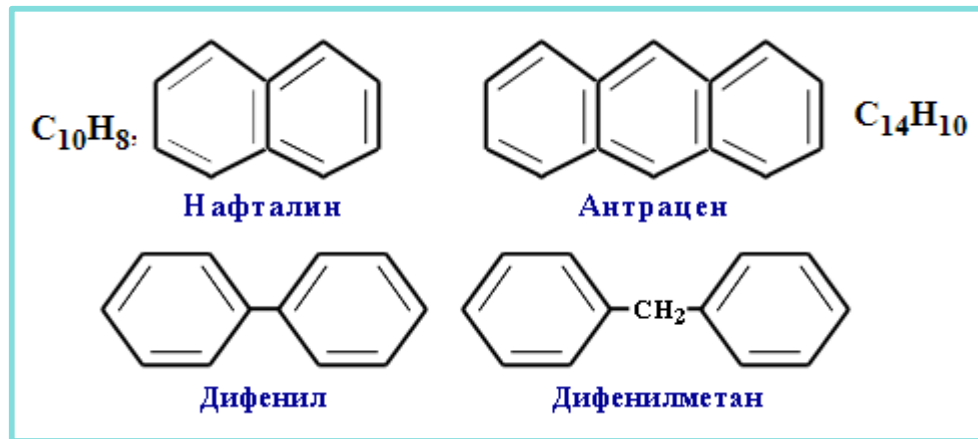
Ароматты көмірсутектер (арендер)

молекуларында 6 көміртек атомдардан тұратын бір немесе бірнеше циклі бар органикалық қосылыстар.

Моноядролы арендер:



Полиядролы арендер:

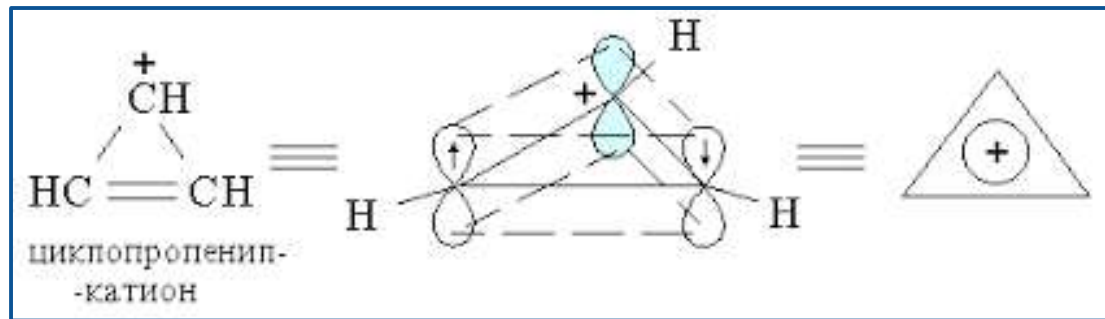


Ароматтылыққа қолданылатын критерийлер

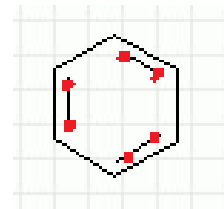
1. Молекула циклді құрылымға ие болады.
2. Барлық көміртек атомдары sp^2 -гибридтелген күйде болады және σ -байланыстар бір жазықтықта орналасады. Атомдардың бос p -орбиталдары сол жазықтыққа перпендикуляр орналасады.
3. Қосарлаған байланыстардың циклді жүйесінде π -электрондардың саны $4n+2$ болады (n -натуралды бүтін сандар 0,1,2,3...) - **Хюккель ережесі (1931 ж).**

$n=0$, онда π - \bar{e} -саны $4 \times 0 + 2 = 2$

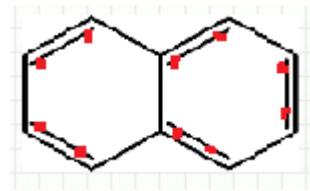
→ **циклопропенилий катион**



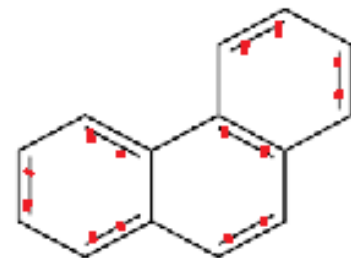
$n=1$, онда π - \bar{e} -саны $4 \times 1 + 2 = 6$ → **бензол**



$n=2$, онда π - \bar{e} -саны $4 \times 2 + 2 = 10$ → **нафталин**



$n=3$, онда π - \bar{e} -саны $4 \times 3 + 2 = 14$ → **фенантрен**



Ароматты қосылыстар



+

2



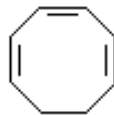
-

6



+

6

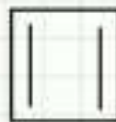


-

10

Ароматты емес қосылыстар

4π



4π



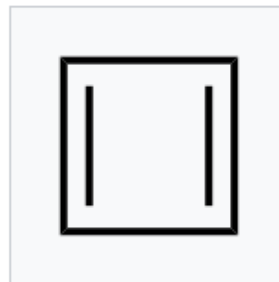
8π



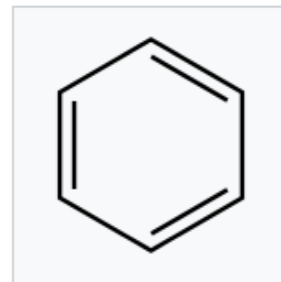
Аннулендер (лат. *annulus* – сақина) - қосарлаған қос байланыс жүйесі бар моноциклді көмірсутектер.

Егер аннуленде π - \bar{e} саны $4n+2$ -ге тең ж/е тегіс құрылымға ие болса, онда ол ароматты көмірсутектерге жатады.

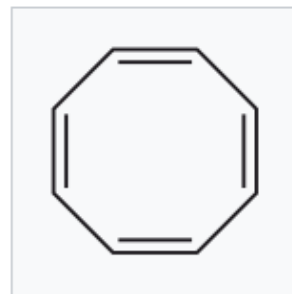
Егер аннуленде π - \bar{e} -дың саны $4n$ -ге тең ж/е тегіс құрылымға ие болса да, ол антиароматты болады.



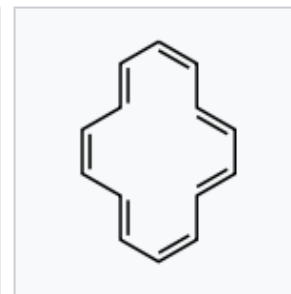
Циклобутадиен
([4]аннулен)



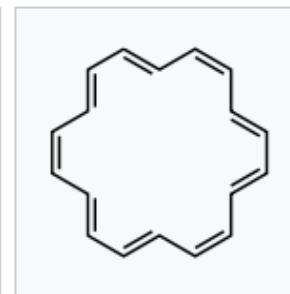
Бензол
([6]аннулен)



Циклооктатетраен
([8]аннулен)



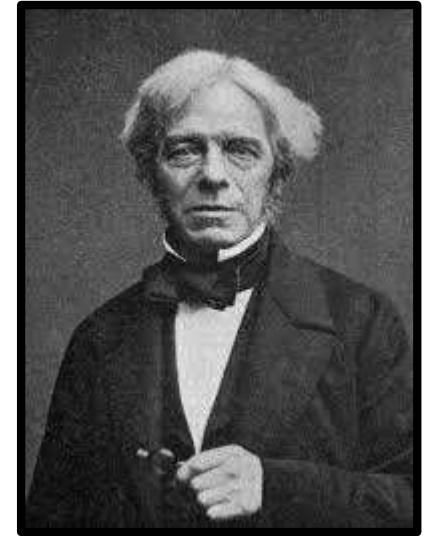
Циклотетрадекагептаен
([14]аннулен)



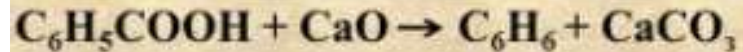
Циклооктадеканонаен
([18]аннулен)

Бензолдың құрылысы

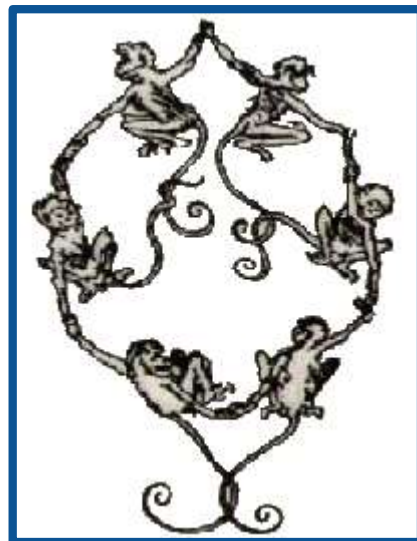
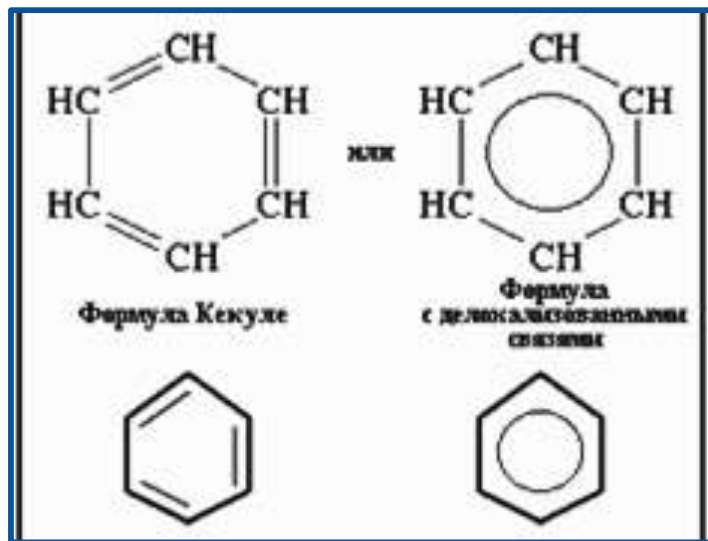
Бензолды алғаш рет 1825 жылы **Майкл Фарадей** жарық газын зерттеу барысында ашқан.



Эйлхард Митчерлих бензой қышқылы мен әктасты қыздыру арқылы бензолды синтездеді. Ол бензолдың химиялық формуласы C_6H_6 (бензен) екендігін тапты



Фридрих Август Кекуле 1865 ж. бензолдың циклді формуласын ұсынды. Кекуле бойынша бензол - қосарланған үш байланысы бар циклогексатриенді тұйық система:

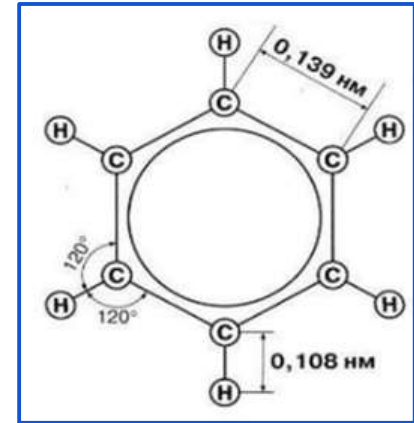
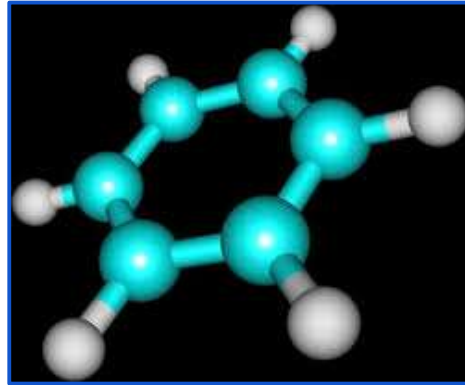
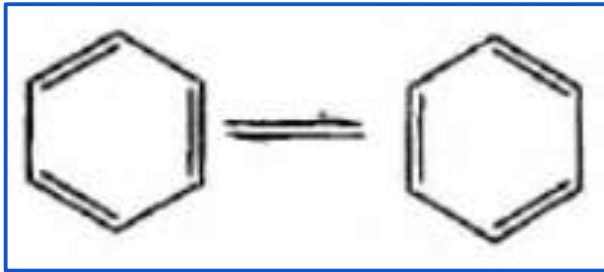


Кекуле формуласы бензолдың элементарлық құрамына сәйкес келгенімен, оның көптеген қасиеттерін сипаттай алмады.

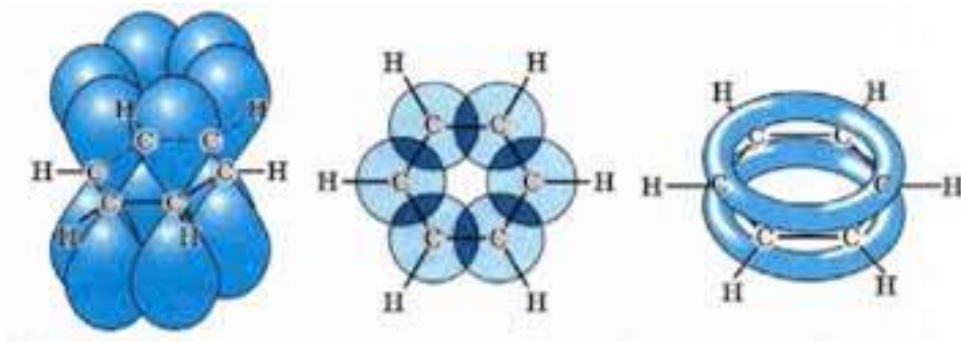
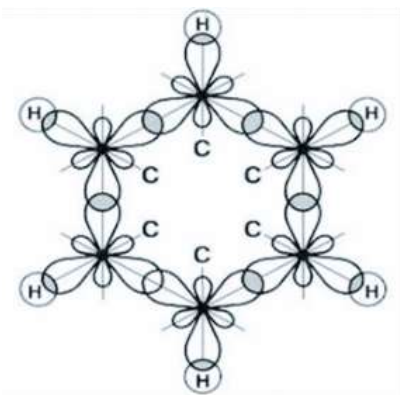
Мысалы:

1. Формула бойынша бензол өте қанықпаған көмірсутек, бірақ ол қосылу реакциясына түспейді, керісінше, орынбасу реакциясына жеңіл түседі.
2. Формула бензол сақинасының үлкен тұрақтылық көрсететінін толық түсіндіре алмады.
3. Молекуладағы алты көміртек атомдарының тең бағалы екеніне және C-C ара қашықтығының бірдей екеніне түсінік бере алмады.

Осындай қайшылықтардан шығу үшін Кекуле, бензол молекуласында бір орында тұрақты қалатын қос байланыстар жоқ, олар молекула бойында өздерінің орындарын өзгертіп отыруы мүмкін деген байланыстардың **“осцилляциялану”** (колебания) идеясын ұсынды:



Кәзіргі көзкарас бойынша бензол молекуласының құрылысы жазық алты бұрышты болады.



Бензол молекуласындағы көміртек атомдары sp^2 -гибридтену күйінде болады. Осы гибридті орбиталар C-C және C-H атомдары арасында **σ -байланыстар** түзеді.

Енді әрбір көміртек атомдарында гибридтенуге қатыспай қалған бір **$p-\bar{e}$** -нан бар. Осы әрбір көміртек атомының **$p-\bar{e}$** -ны көрші көміртек атомдарының **$p-\bar{e}$** -дарыменан қаптасып, молекуланың біртұтас тұрақты электрондық жүйесін түзеді. Демек, молекулада **тт-қосарлану** болады.

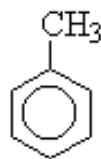
Молекуладағы алты көміртек атомдарының P-орбитальдарының біркелкі қаптасуының нәтижесінде жай және қос байланыстар теңесіп, молекулада әдеттегі жай және қос байланыстар жойылады.



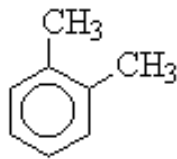
Гибридтенуге қатыспаған көміртек атомдарының р-бұлттарының қатысуымен π -электронды жүйенің түзілуі

Қосарланудың салдарынан болатын бензол сақинасындағы электрондық тығыздықтың біркелкі таралуы бензол сақинасының үлкен тұрақтылығын және басқа ерекше қасиеттерін түсіндірді.

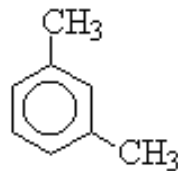
Номенклатура және изомерия



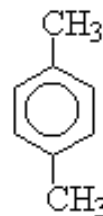
метилбензол
(толуол)



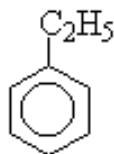
1,2-диметилбензол
(о-ксилол)



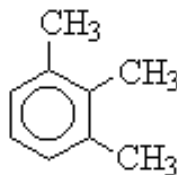
1,3-диметилбензол
(м-ксилол)



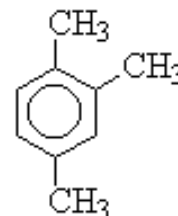
1,4-диметилбензол
(п-ксилол)



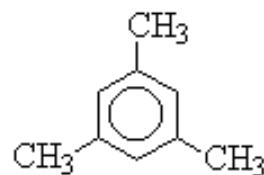
этилбензол



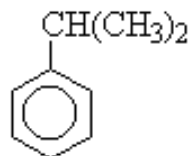
1,2,3-триметилбензол



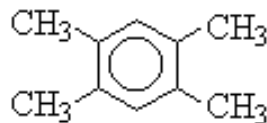
1,2,4-триметилбензол
(псевдокумол)



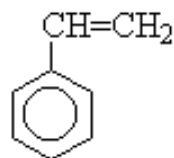
1,3,5-триметилбензол
(мезитилен)



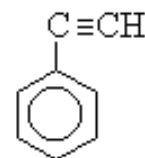
изопропилбензол
(кумол)



1,2,4,5-тетраметилбензол
(дурол)



винилбензол
(стирол)



этинилбензол
(фенилацетилен)

Ароматты қосылыстардағы электрофилді орынбасу реакциялары (SE)

Электрофил (E⁺) - сыртқы электрон қабатында бос орбиталі бар бөлшек.

Оң зарядталған иондар:



протон



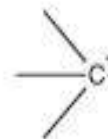
галоген-катионы



нитроил-катион

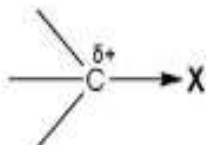


нитрозил-катион



карбокатион

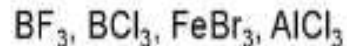
электрон жетіспейтін орталықтары бар бейтарап молекулалар



X – группа с -I- и/или
-M-эффектом



Триоксид серы

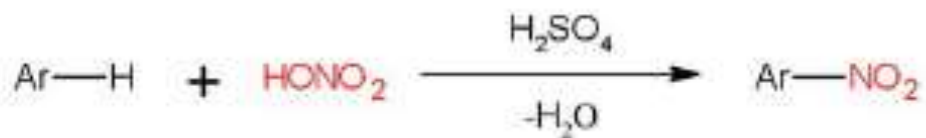


Кислоты Льюиса

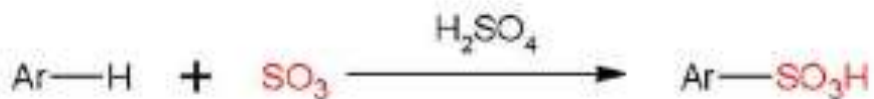
1. Галогендеу



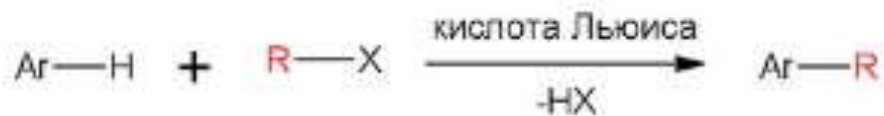
2. Нитрлеу



3. Сульфирлеу



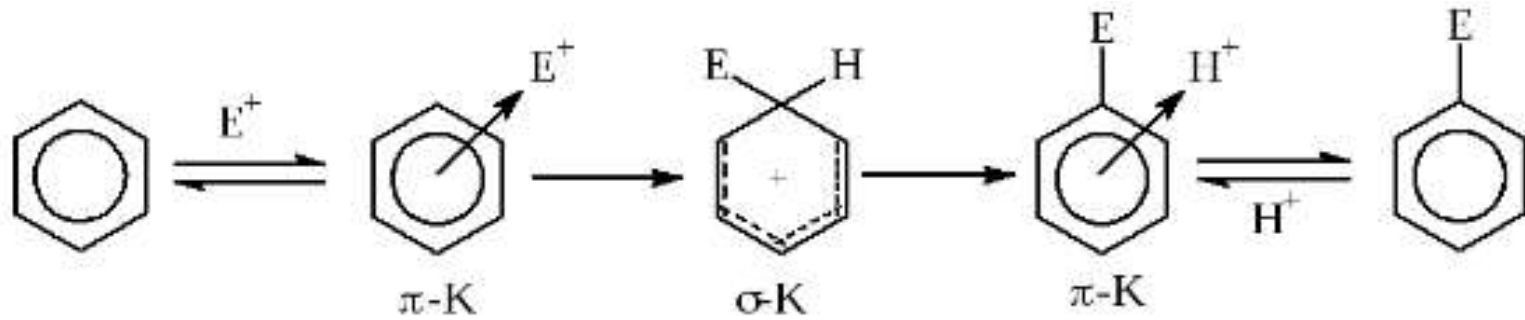
4. Алкилдеу



5. Ацилдеу

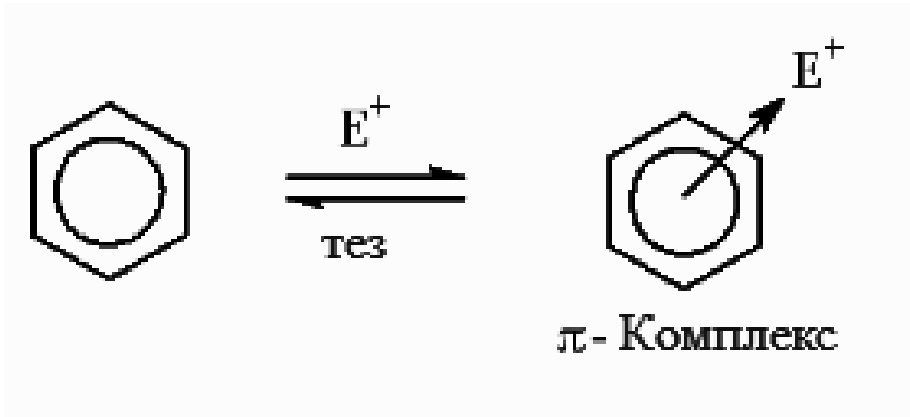


**Ароматты қосылыстардағы электрофилді орынбасу
реакциялардың жалпы механизмі.**

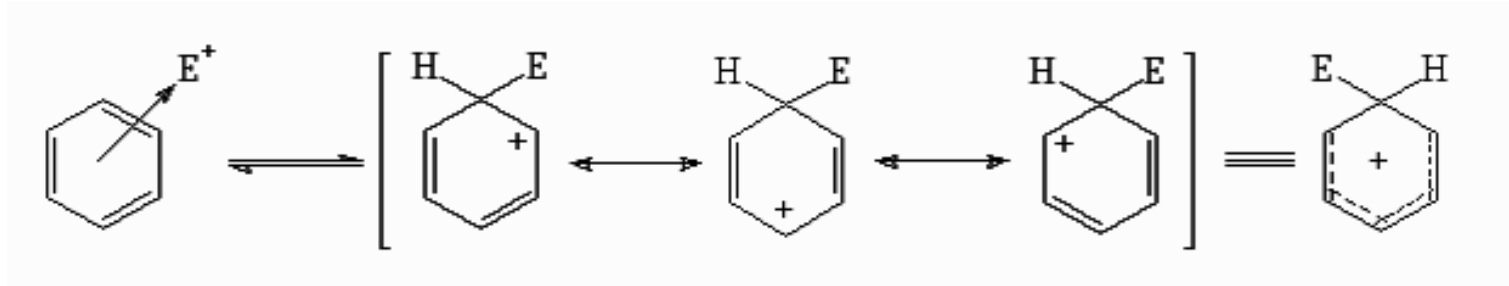


1 сатысы - π -Комплекстің түзілуі

Электрофил (E^+) бензол сақинасына шабуыл жасап π -комплекс түзеді. Бұл жағдайда E^+ сақинадағы барлық алты π - e^- -мен байланысады.



2 сатысы - σ -Комплекстің түзілуі

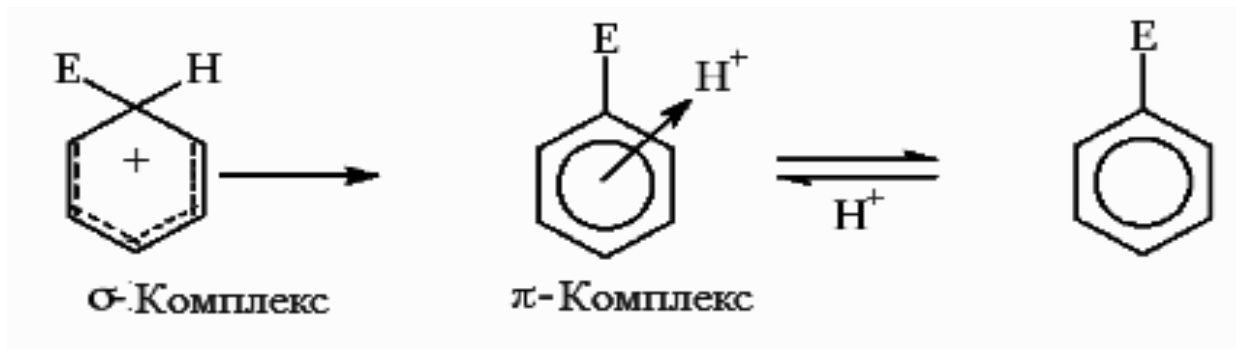


Бұл жағдайда E^+ алты π - e^- -ды жүйеден жаңа ковалентті σ -байланыс түзу үшін $2e^-$ бөліп алады. Қалған 4π - e^- сақинадағы бес көміртек атомдарының арасында таралады.

- **σ -Комплекс ароматтылық қасиеті жоқ тұрақсыз карбокатион.**
- σ -Комплекстің алты көміртек атомдары әр түрлі валенттік күйде болады: біреуі - қаныққан sp^3 -гибридті күйде, ал қалған бесеуі — sp^2 -гибридті күйде болады. Қаныққан көміртектегі орынбасушы E және сутек атомы сақина жазықтығына перпендикуляр жазықтықта жатады.

3 сатысы - Реакция өнімінің түзілуі

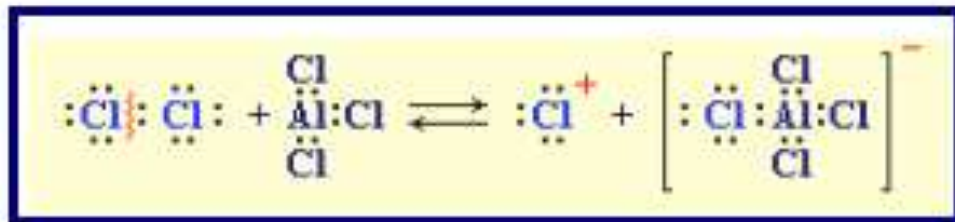
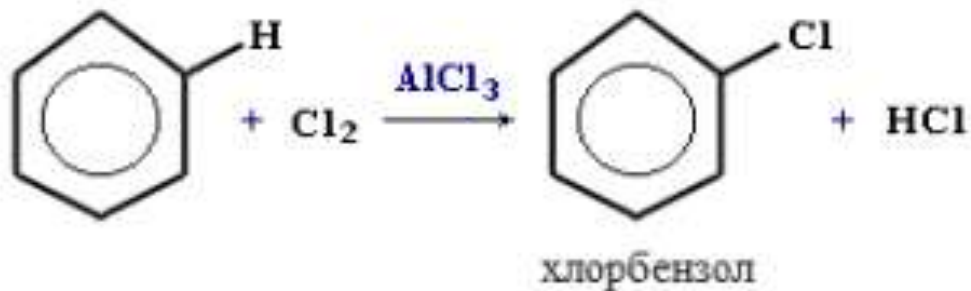
σ -Комплекс протонды бөліп жіберіп, тұрақты реакция өнімін, яғни бензол туындысын түзеді.



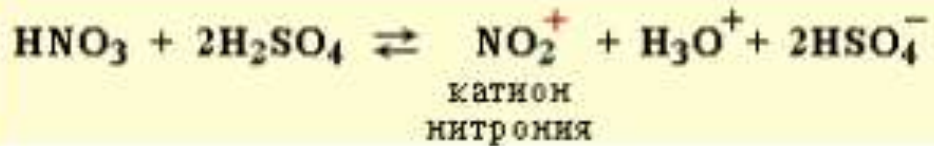
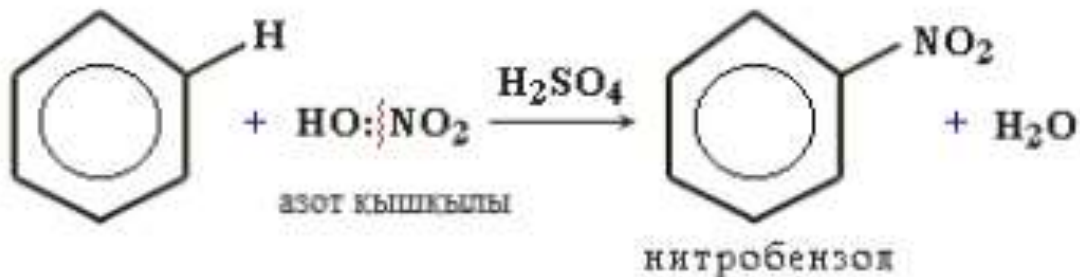
Бұл жағдайда көміртек атомы sp^3 -күйден sp^2 -күйге ауысып, қайтадан ароматтылық қасиетке ие болады, яғни молекула 6 π - e^- -нды жүйеге өтеді.

Бөлініп шыққан протон реакцияға қатысқан анионмен қосылып, қосымша өнім түзеді: $H^+ + Y^- \rightarrow HY$

1. Галогендену катализаторлар қатысында $\text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{FeCl}_3$ (**Льюис қышқылдары**) жүреді.

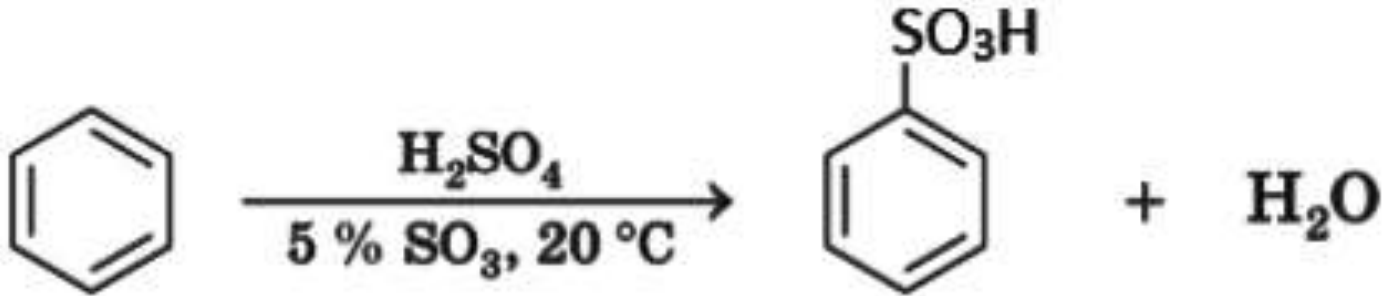


2. Нитрлену азот және күкірт қышқылдарының қоспасы (нитрлеуші қоспа) арқылы жүреді.

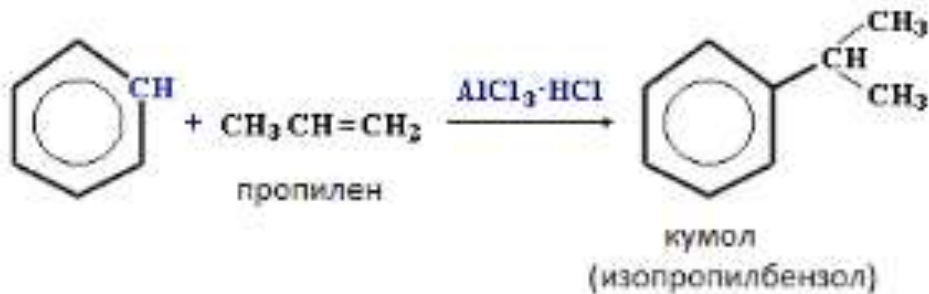
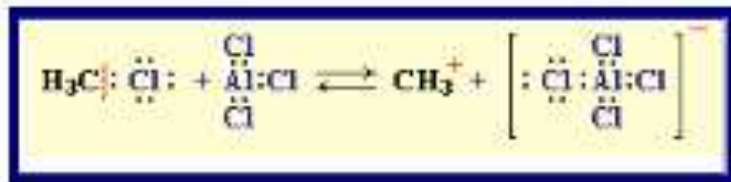


http://orgchem.ru/chem2/flash/SE_nitr.html - интерактивті анимация

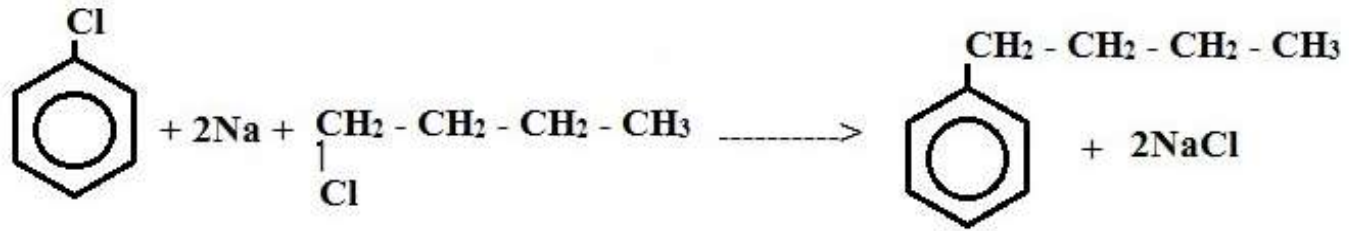
3. Сульфирлену - концентрлі күкірт қышқылы н/се олеум арқылы жүреді нәтижесінде аренсульфоқышқылдар түзеді.



4. Алкилдену (Фридель-Крафтс бойынша) - бензол ж/е оның гомологтары Льюис қышқылдар қатысында галогеналкандармен немесе алкендермен әрекеттесіп, алкилтуындылар түзеді.



Алкилдену (Вюрц-Фиттинг бойынша)



5. Ацилдену (Фридель-Крафтс бойынша) - ацилхлоридтер RCOCl н/е карбон қышқылдарының ангидридтері $(\text{RCO})_2\text{O}$ арқылы жүреді, нәтижесінде арилкетондар түзеді.

