

Ароматичность

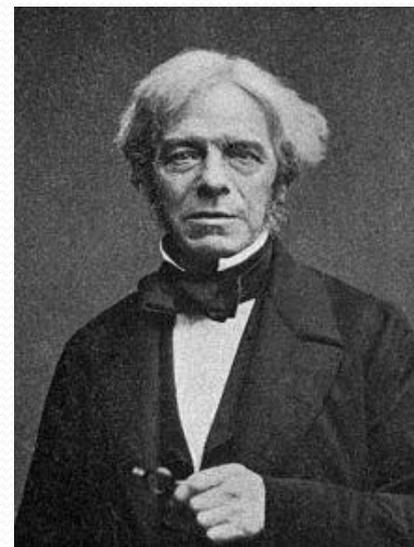
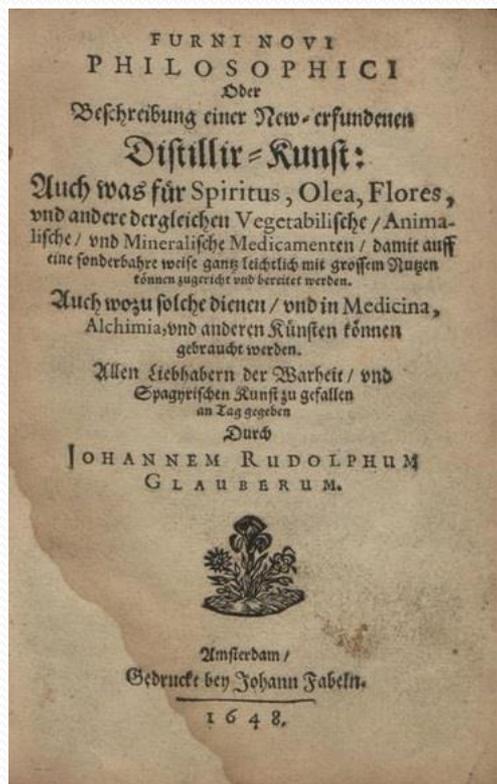
Сигеев Александр Сергеевич

СУНЦ МГУ

ИНЭОС РАН

Открытие бензола

1651. Иоганн Глаубер



1825. Майкл Фарадей

Бензол становится бензолом



Стиракс бензойный

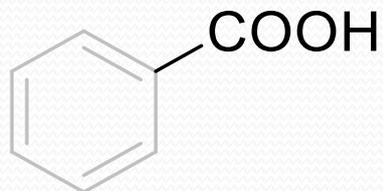


Бензоин (росный ладан)



Бензойная кислота

1833. Эйльхард Митчерлих



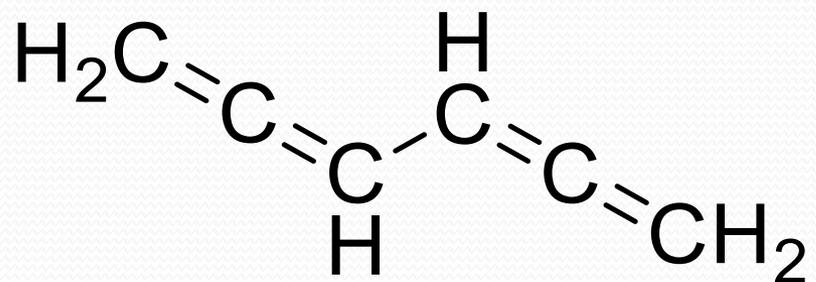
Бензол или фен? Наконец C_6H_6

1837. Огюст Лоран – каменноугольная смола. Фен – светоносный.

Фарадей – C_2H

Митчерлих, Лоран – $CH \rightarrow C_6H_6$

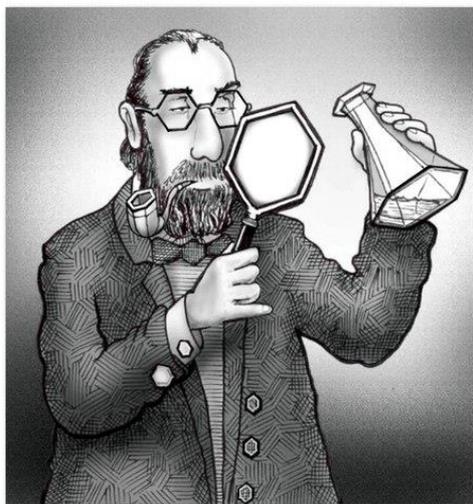
Как устроен бензол?



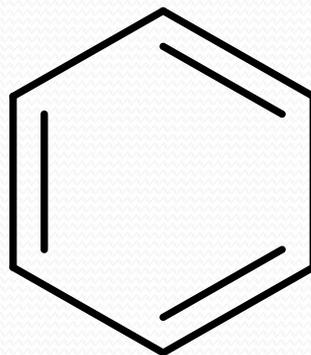
(Не)возможные структуры

1865. Фридрих Кекуле. Цикл!

GREAT EVENTS IN CHEMISTRY

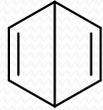
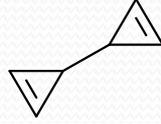


1865: Kekulé, moments before his brilliant insight into the structure of benzene.



Бензол. Структурные проблемы

- Активность
- Изомеры

Структура		Предложена	Автор	Синтезирована
	Бензол	1865	Кекуле	1825
	Бензол Дьюара	1867	Дьюар	1963
	призман	1869	Ланденбург	1973
	бензвален	1937		1999
	дициклопропен	1965		1989
	бензмебиустрипан	1965	Балабан	-

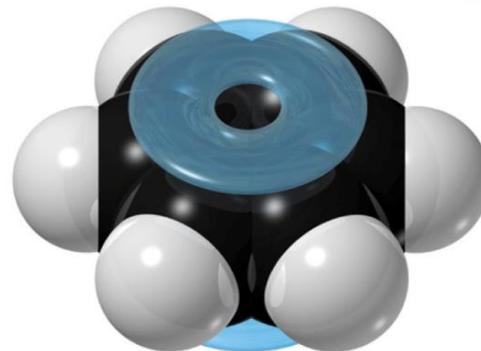
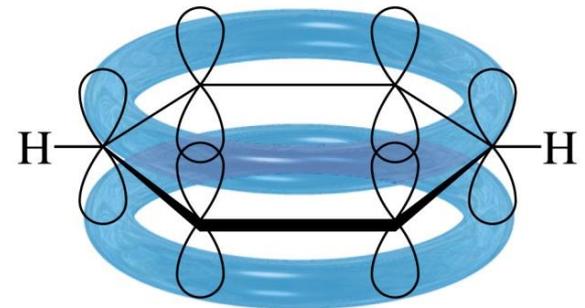
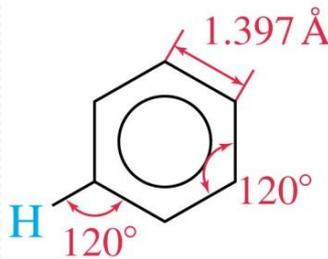
Так говорил Хюккель или (не)структуры

1931, Эрнест Хюккель

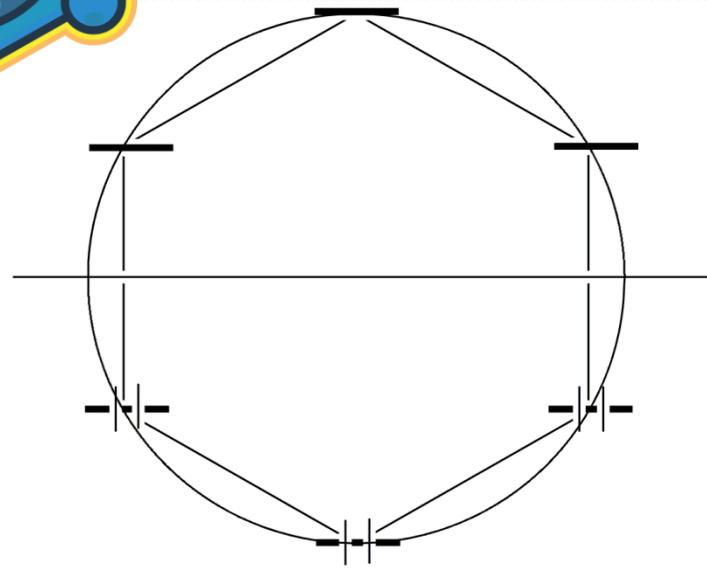
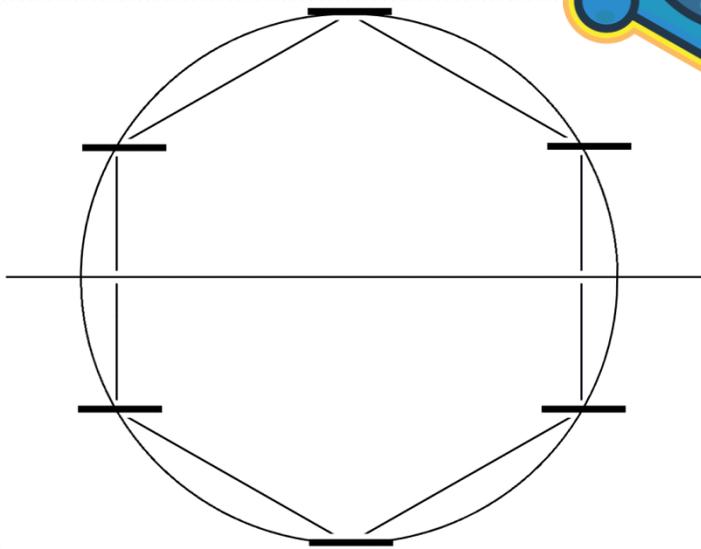
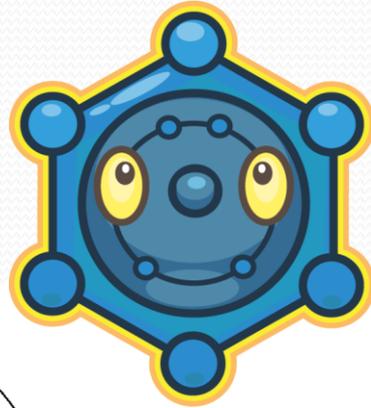
- Два типа орбиталей σ и π .
- Независимость π -электронов.
- Сопряженная π -система
- Ароматичность

Ароматичность

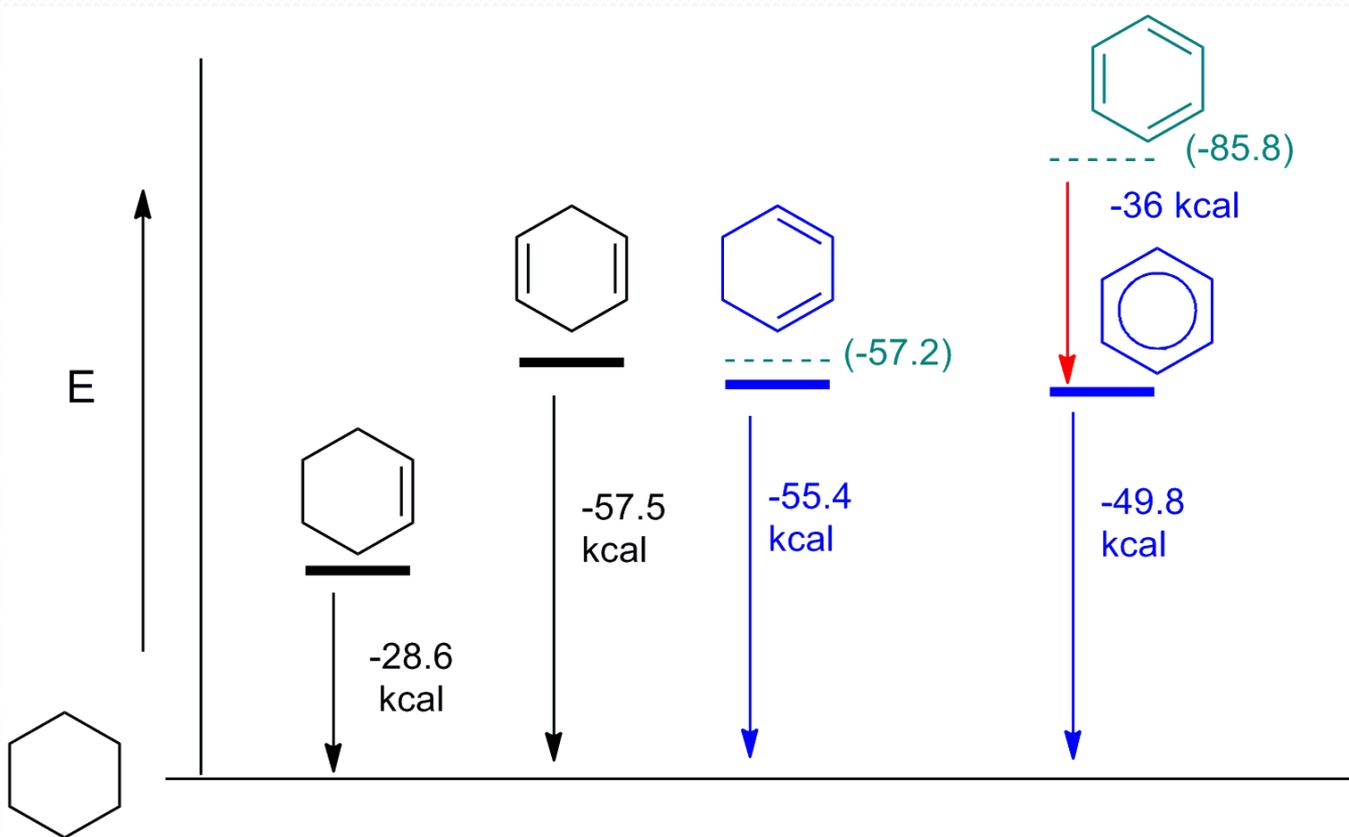
- Циклическая молекула
- Плоская молекула
- Альтернированные связи
- $4n+2$ π -электронов



Квантово-механическое обоснование. Круг Фроста

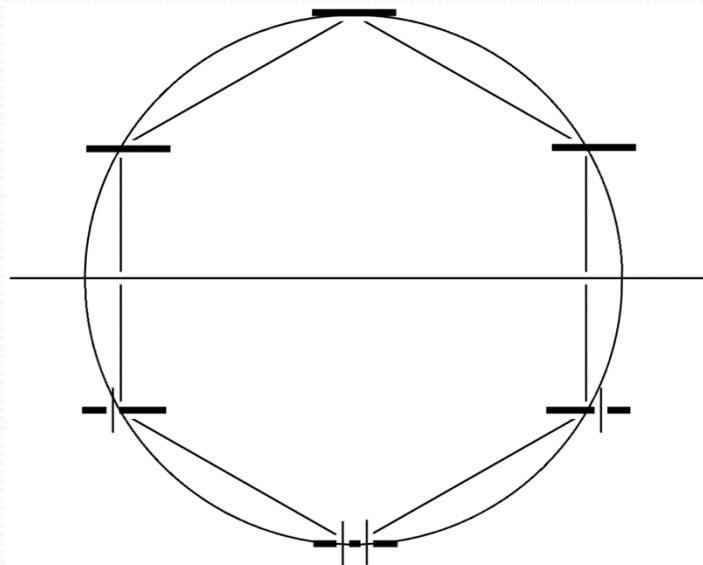
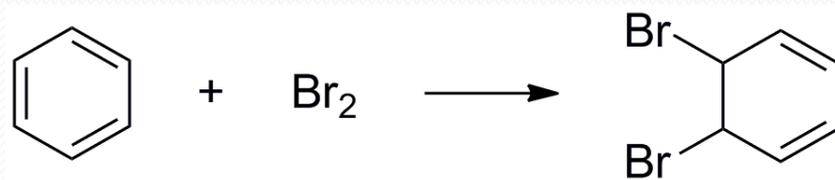


Энергия сопряжения

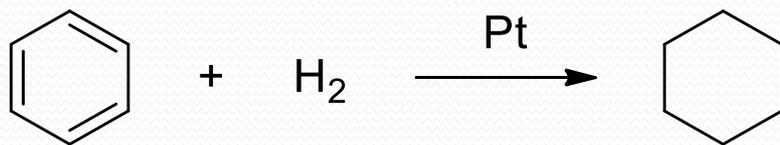
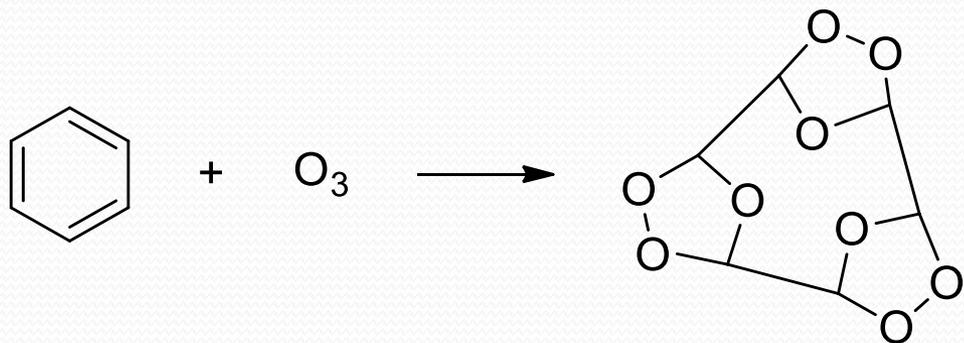
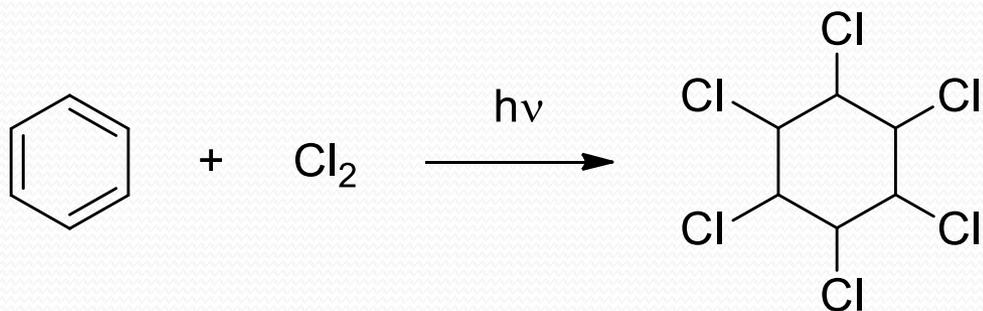


Термодинамический критерий

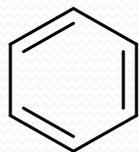
- Реакционная способность определяется суммарным балансом энергий.



Присоединение.

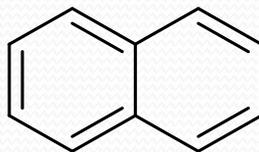


Нетипичная ароматичность. Около бензола



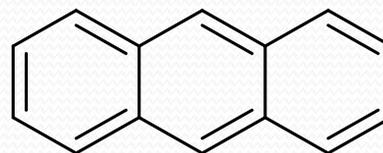
бензол

6 π -e



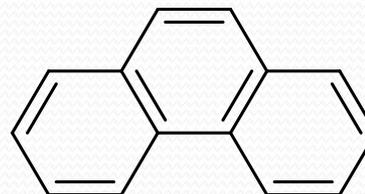
нафталин

10 π -e

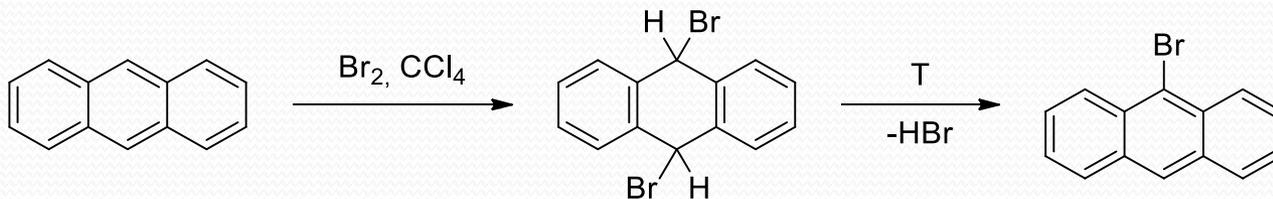


антрацен

14 π -e



фенантрен





Куда ведет Фрост

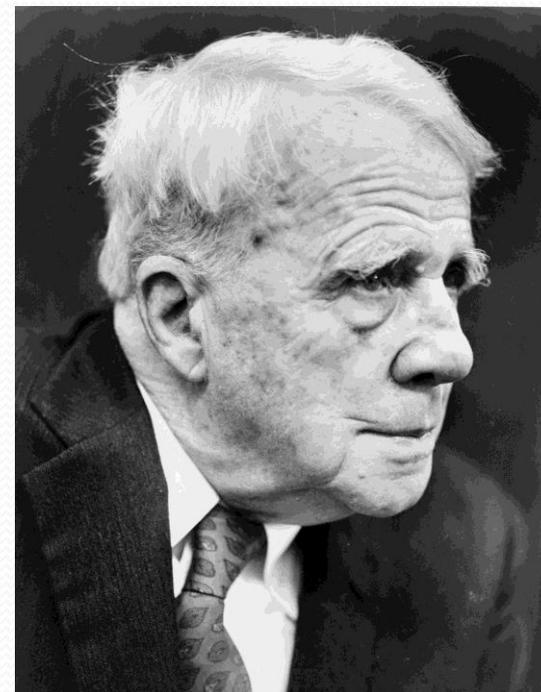
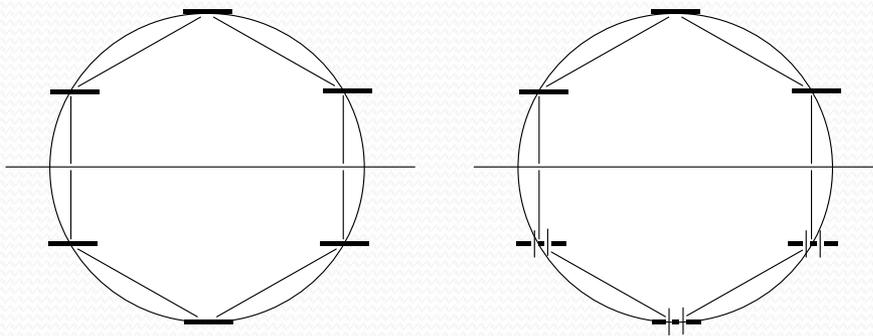
Можно ли включить ароматичность?

Критерии ароматичности.

- Замкнутый цикл
- Плоская молекула
- Чередующиеся двойные и одинарные связи
- $4n+2$ π -электронов

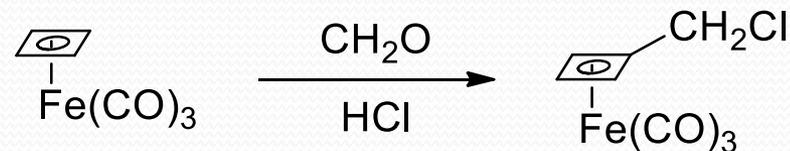
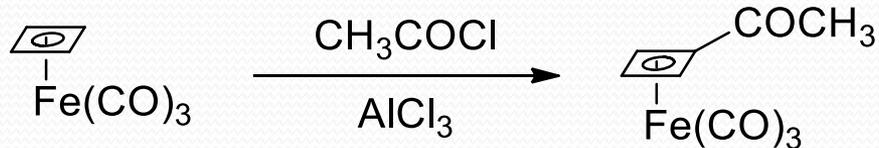
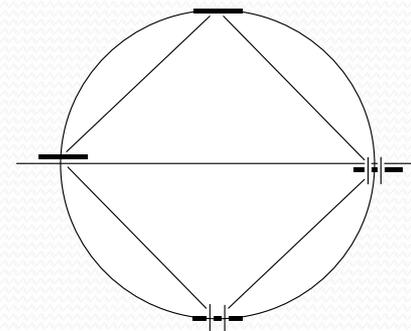
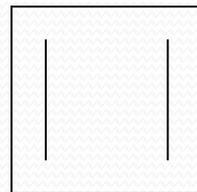
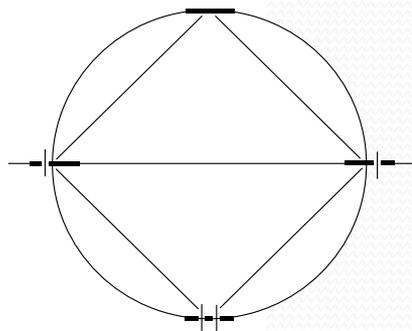
Ибо так учил Хюккель

Круг Фроста

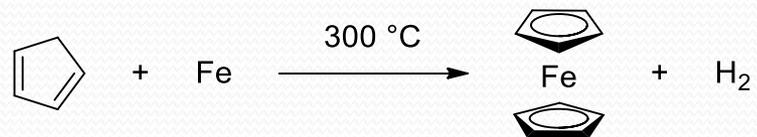
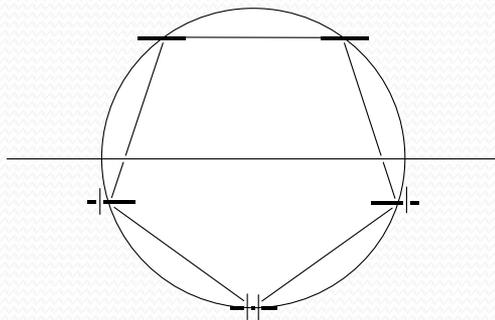


Роберт Фрост

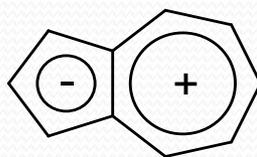
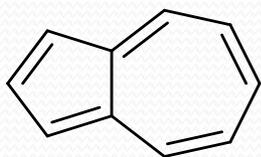
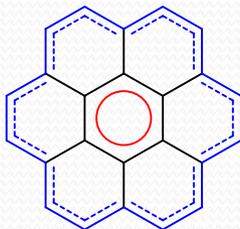
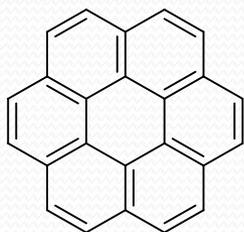
Я хочу сыграть с вами в одну игру



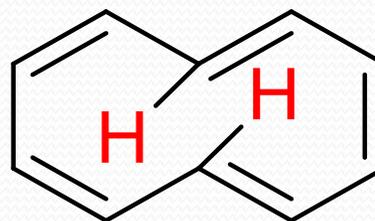
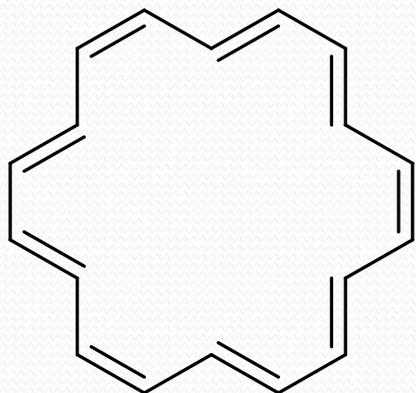
А теперь циклопентадиен



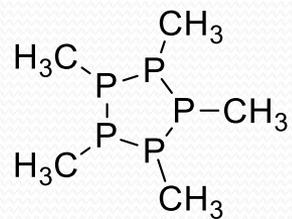
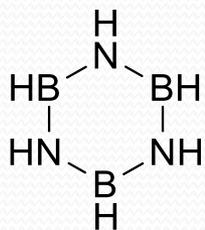
Сколько может быть ароматичности?



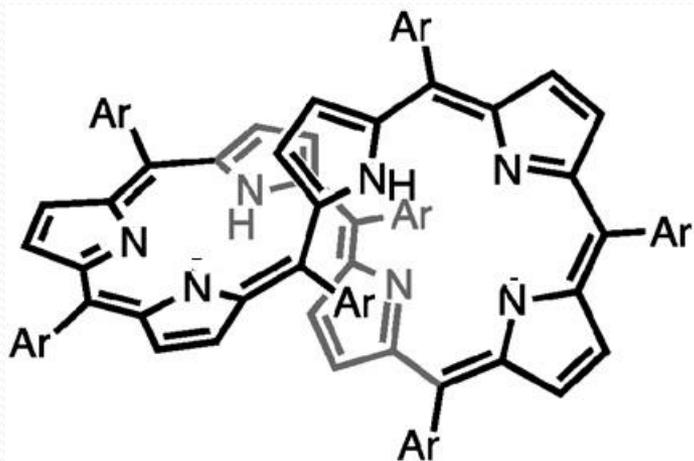
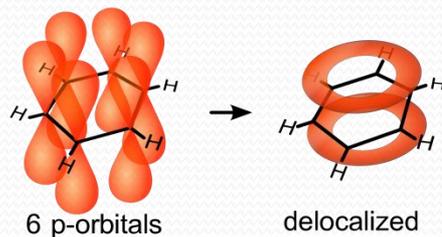
Удержатъ листъ за уголок



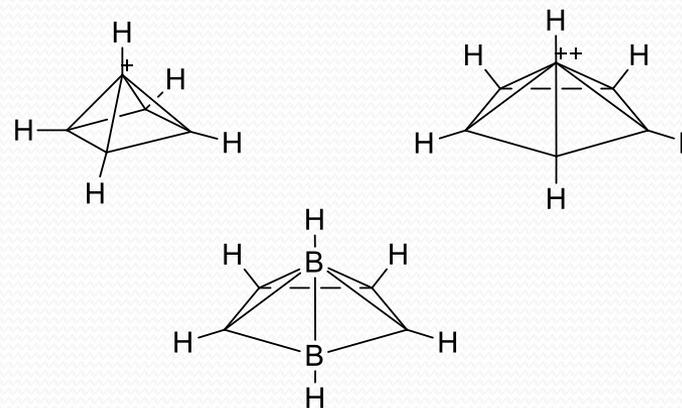
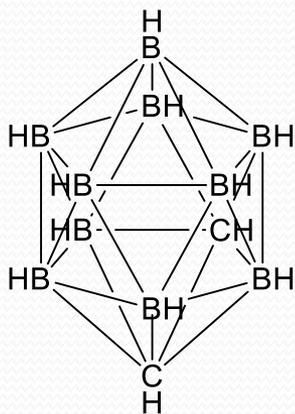
Все страньше и страньше



«И познаете истину, и истина сведет вас с ума»



А я сошла с ума... Какая досада. Или объемная ароматичность



нидо-карборан

Черте что и сбоку ароматика

Металлическая и δ -ароматичность

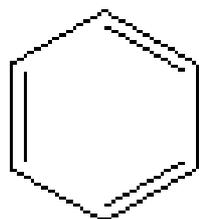
Na_2Al_4 , Na_2Ga_4

W_3O_9^- , Mo_3O_9^-

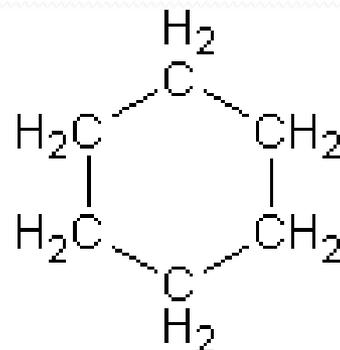
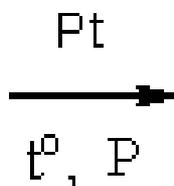
Химические свойства бензола



Реакции присоединения

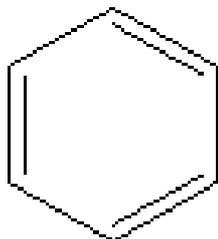


+

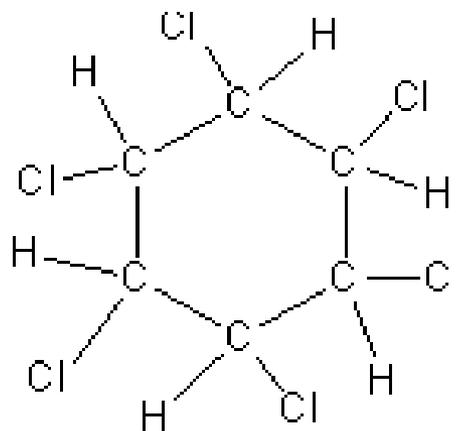
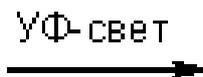


бензол

циклогексан

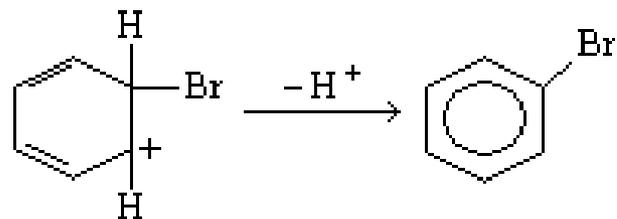
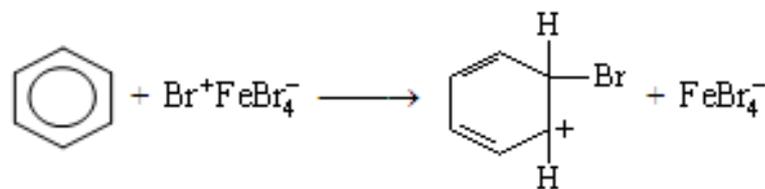
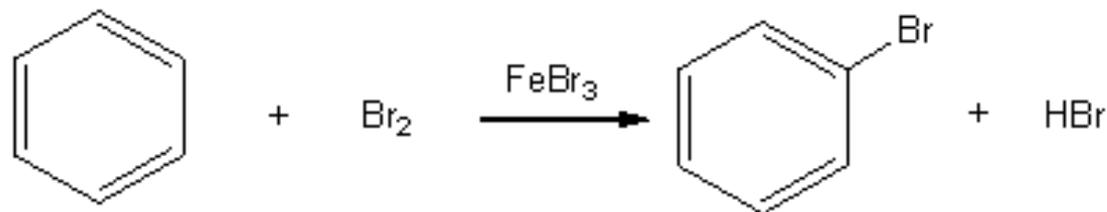


+

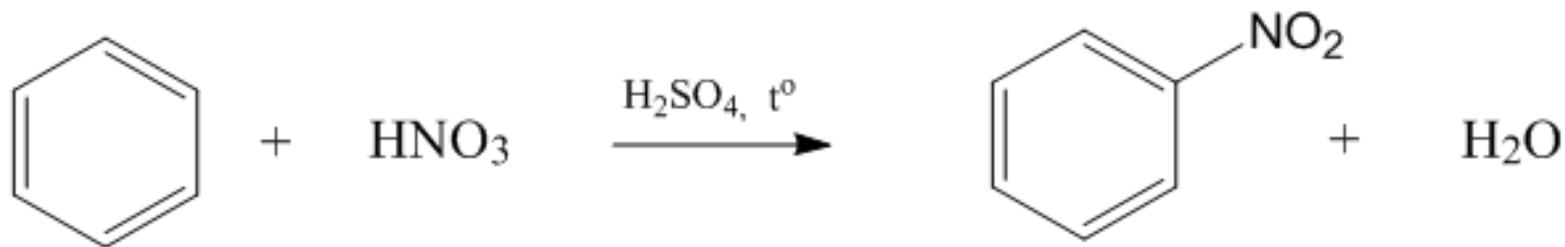
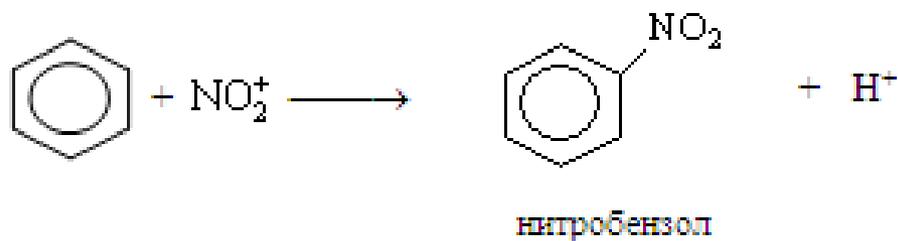


Реакции электрофильного замещения

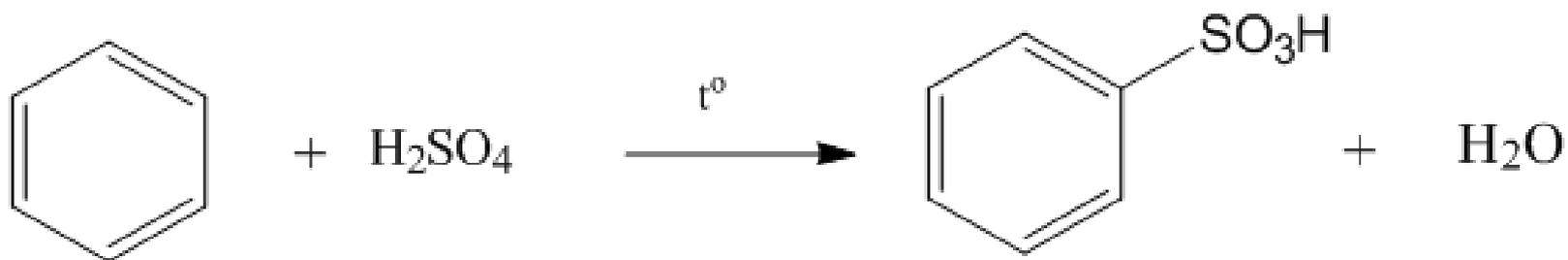
Галогенирование



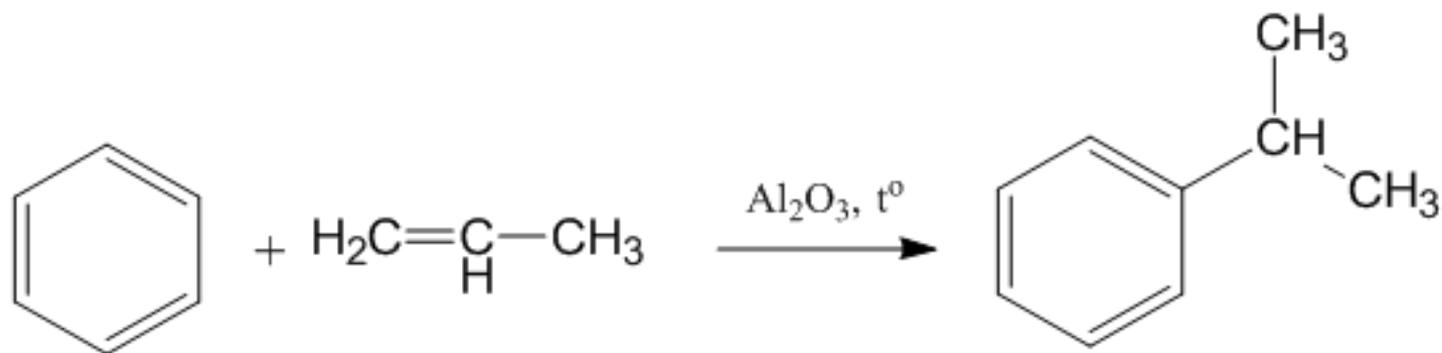
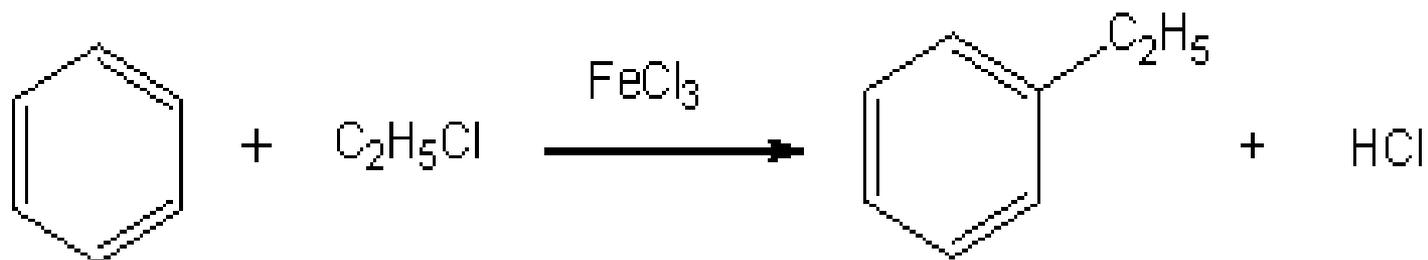
Нитрование



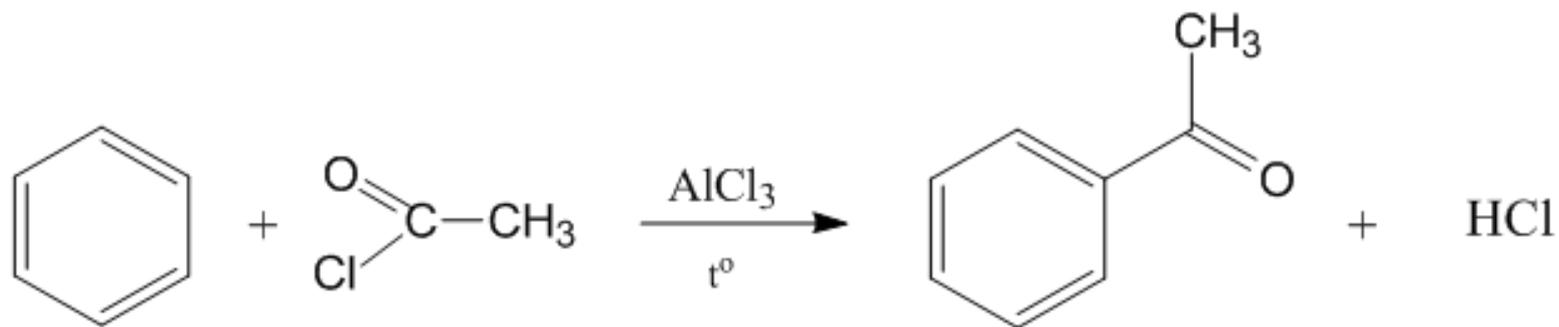
Сульфирование



Алкилирование



Ацилирование





Орбитали бензола

