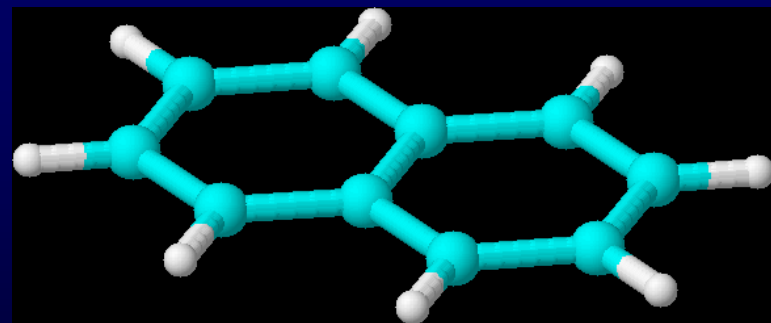
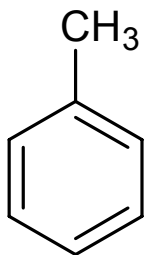


# БЕНЗОЛ

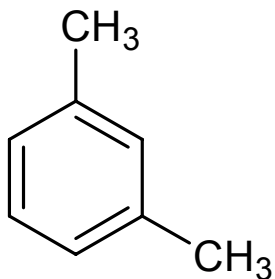
и его производные



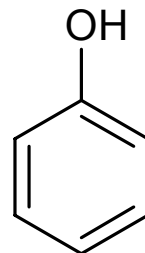
## Характерные представители



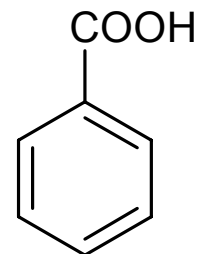
толуол



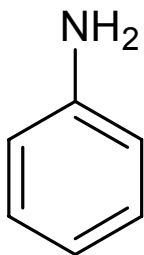
ксилол



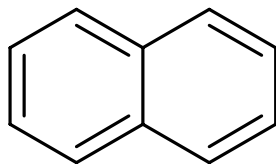
фенол



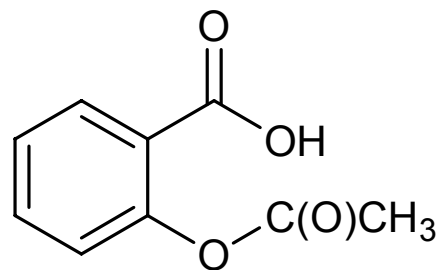
бензойная  
кислота



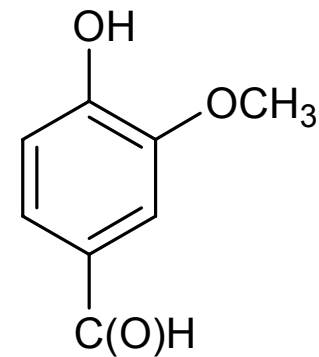
анилин



нафталин

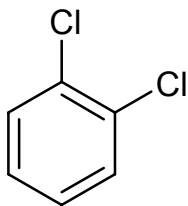


аспирин

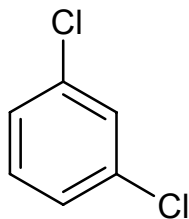


ванилин

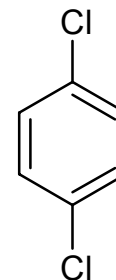
## Номенклатура производных бензола



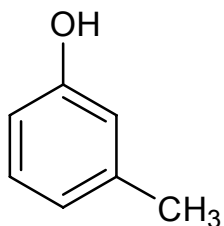
*орто*-дихлорбензол



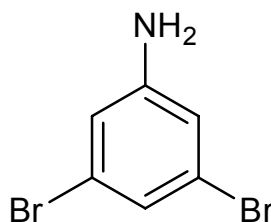
*мета*-дихлорбензол



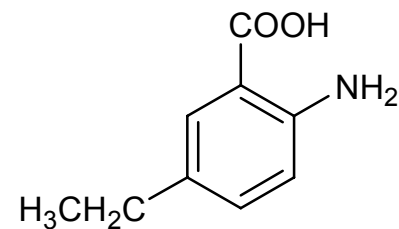
*пара*-дихлорбензол



3-метилфенол  
(*мета*-крезол)



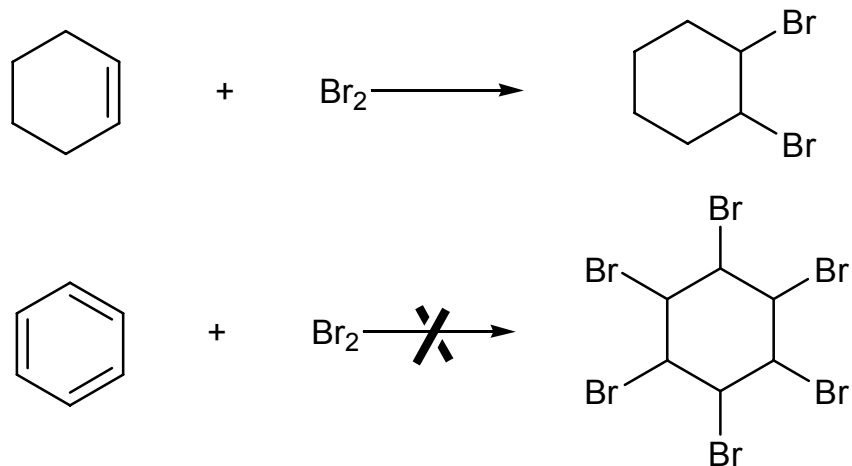
3,5-диброманилин



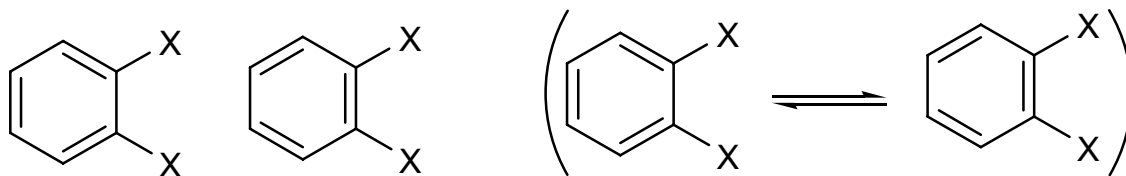
2-амино-5-этил-  
бензойная кислота

## Строение бензола Является ли бензол циклогексатриеном?

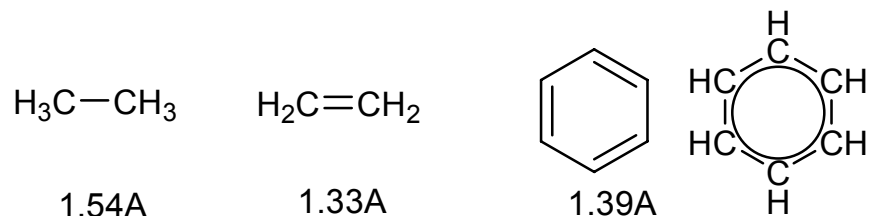
1. Бензол, будучи ненасыщенным соединением, не реагирует с бромом



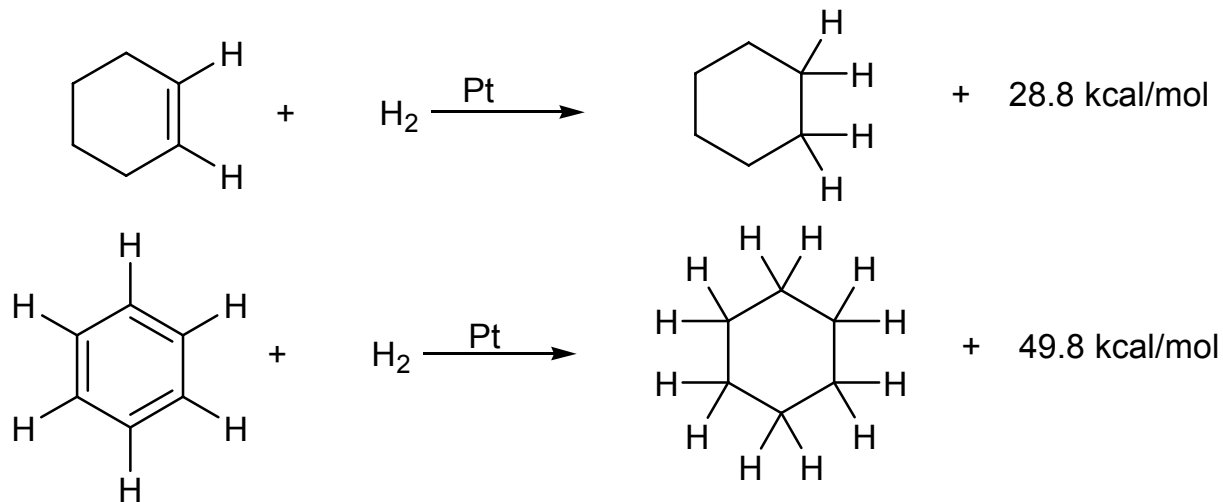
2. 1,2-дизамещенный бензол представляет собой одно соединение, а не два.



3. Все C-C связи в молекуле бензола эквивалентны

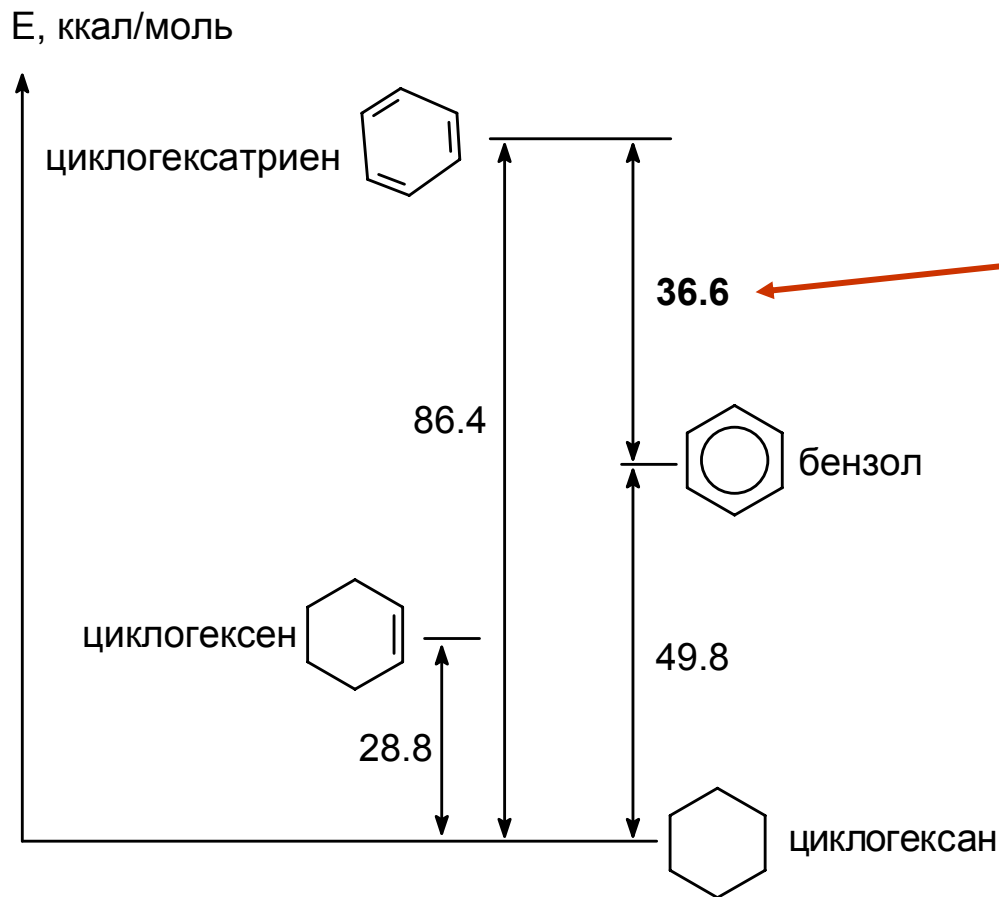


4. Термодинамика гидрирования бензола



Бензол устойчивее, чем гипотетический циклогексатриен на 36.6 (86.4-49.8) ккал/моль!

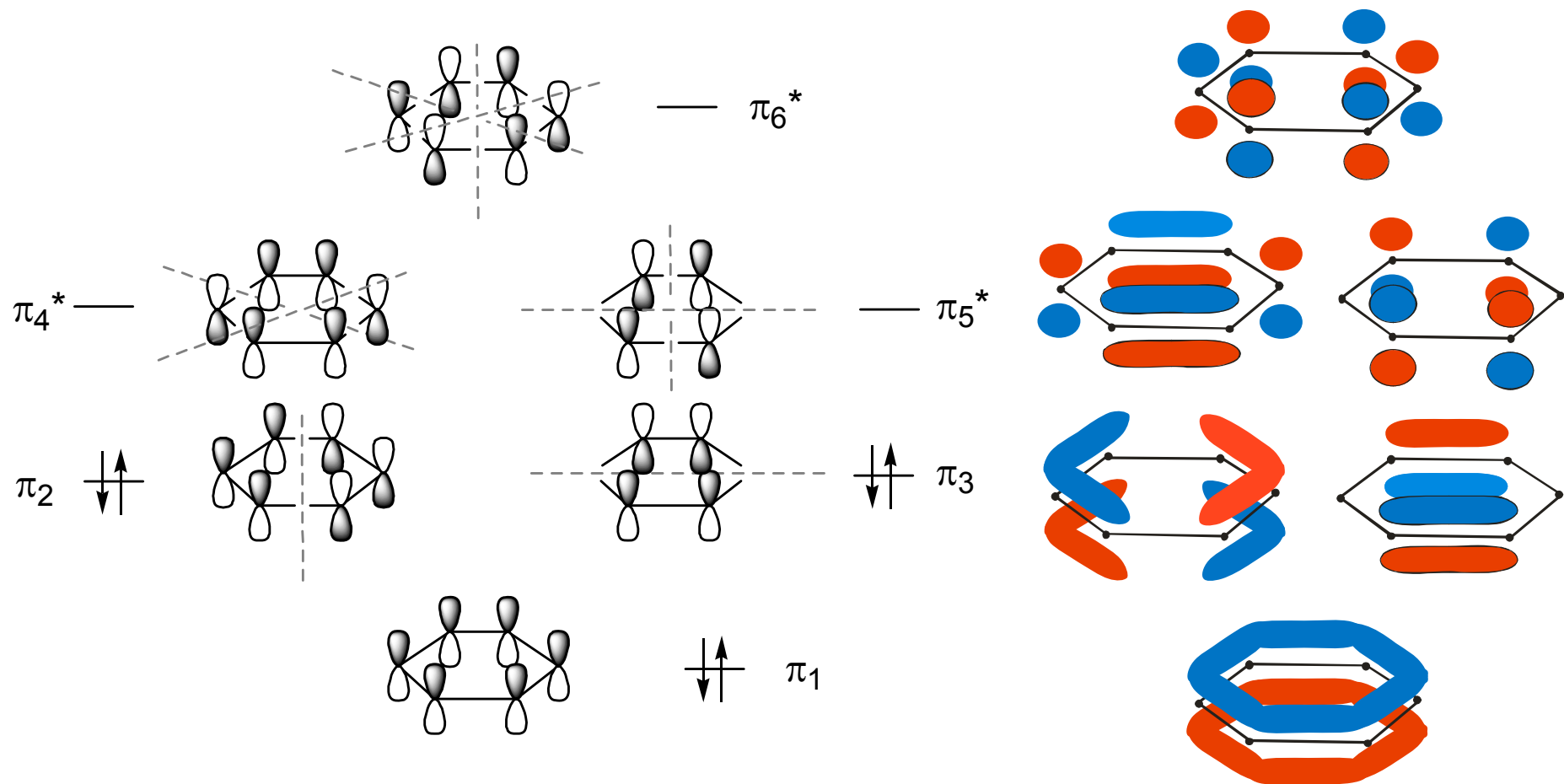
**Таким образом, бензол не является классическим циклогексатриеном!!!**



**Энергия резонанса** – энергия, которую теряет молекула вследствие делокализации ее  $\pi$ -электронов.

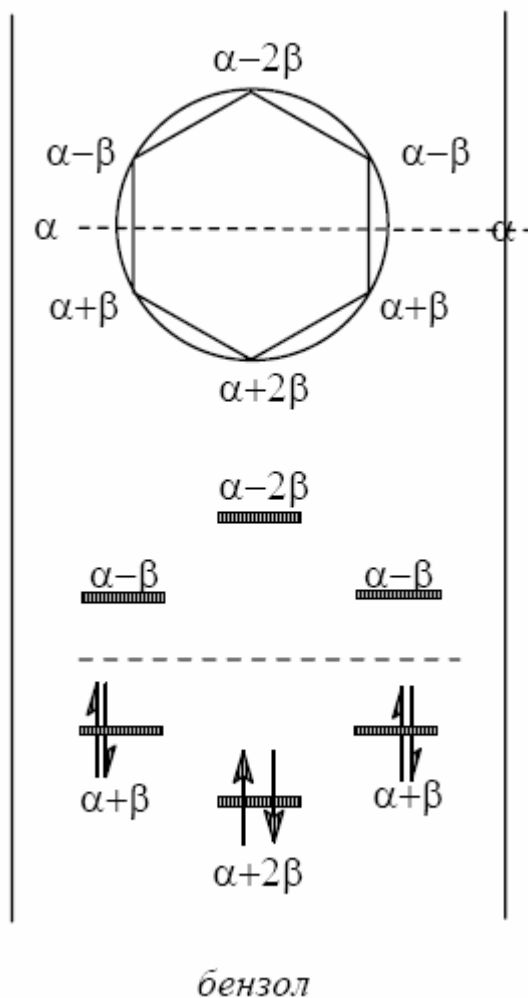
**Ароматичность** – значительное понижение энергии молекулы, вызываемое делокализацией ее  $\pi$ -электронов

# Симметрия молекулярных орбиталей бензола



## Энергия орбиталей бензола

Круг **Фроста**: диаграмма уровней энергии



$$E_j = \alpha + m_j \beta, \text{ где}$$

$E_j$  - энергия  $j$ -го уровня;

$\alpha$  - кулоновский интеграл

(принимается равным потенциалу ионизации электрона на  $p$ -орбитали свободном атоме);

$\beta$  - резонансный (обменный) интеграл

(характеризует энергию электронов в общем поле атомов, примерно равен  $-18$  ккал/моль);

Расчет энергии  $p$ -электронов для бензола:

$$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Расчет энергии  $p$ -электронов для циклогексатриена:

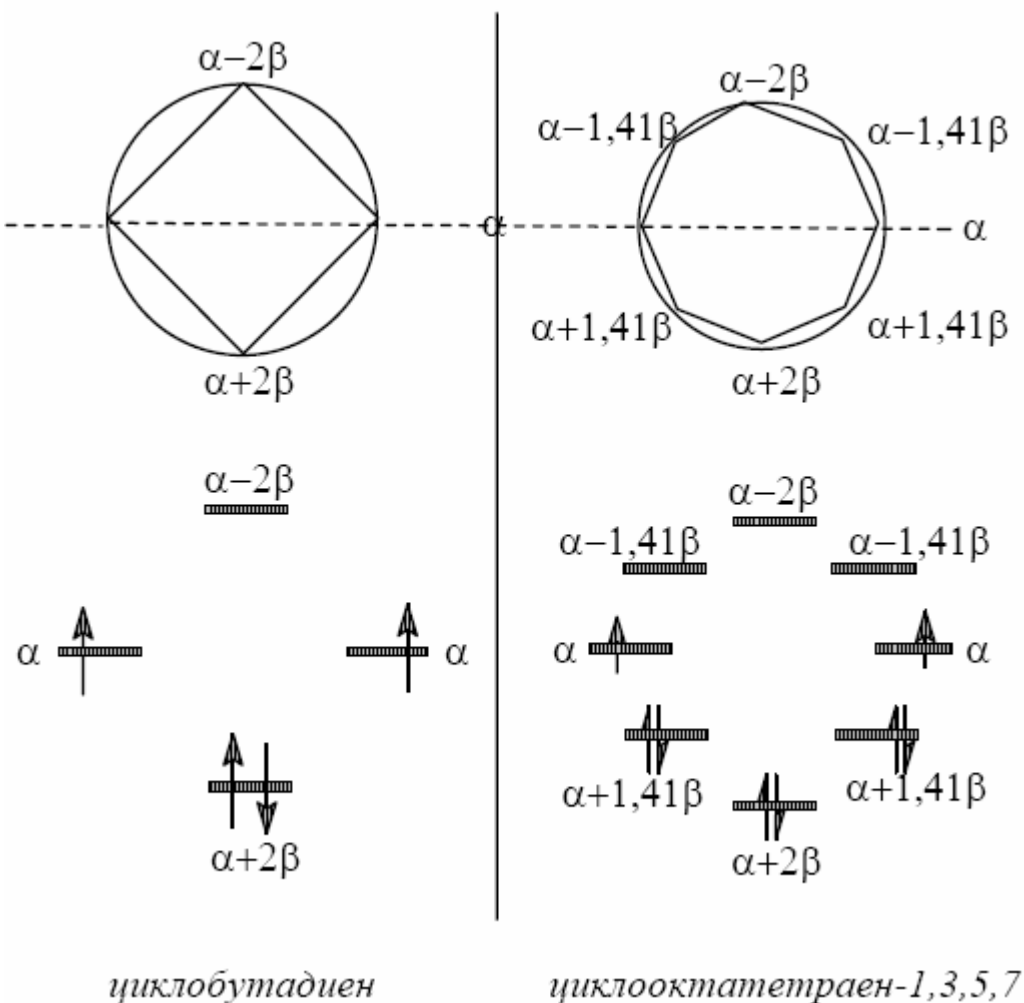
$$6(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$$

Выигрыш от делокализации:  $2\beta$  (36 ккал/моль)

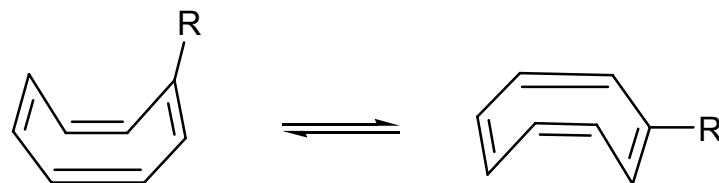


# Правило Хюккеля

Круг Фроста: диаграммы уровней энергии циклобутадиена и циклооктатетраена



Расчет энергии  $\pi$ -электронов для циклобутадиена:  
 $2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$ ,  
 то есть выигрыш от делокализации отсутствует.  
 Плоский циклооктатетраен – бирадикал.

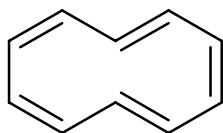


Реальный циклооктатетраен – не плоский

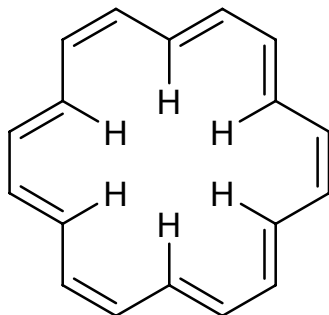
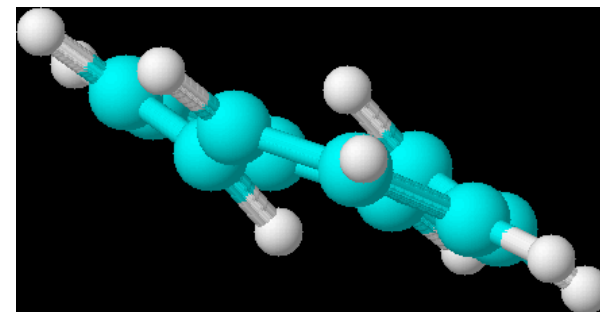
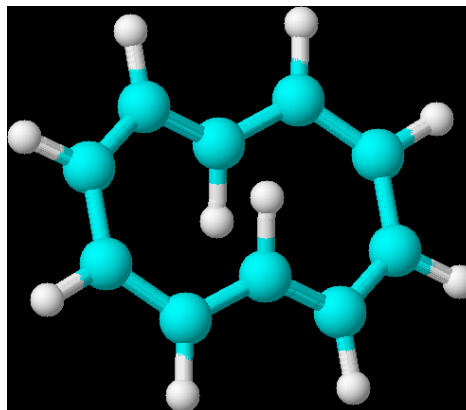
## Правило Хюккеля:

Плоские моноциклические сопряженные углеводороды будут ароматическими, если цикл содержит  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронов, где  $n = 1, 2, 3 \dots$

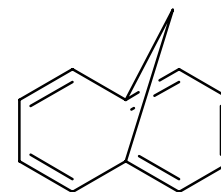
Аннулены (annulus – колечко) – моноциклические углеводороды с системой сопряженных двойных связей общей формулы  $(CH)_{2m}$ ,  $m > 5$ .



[10]-аннулен  
не ароматичен!

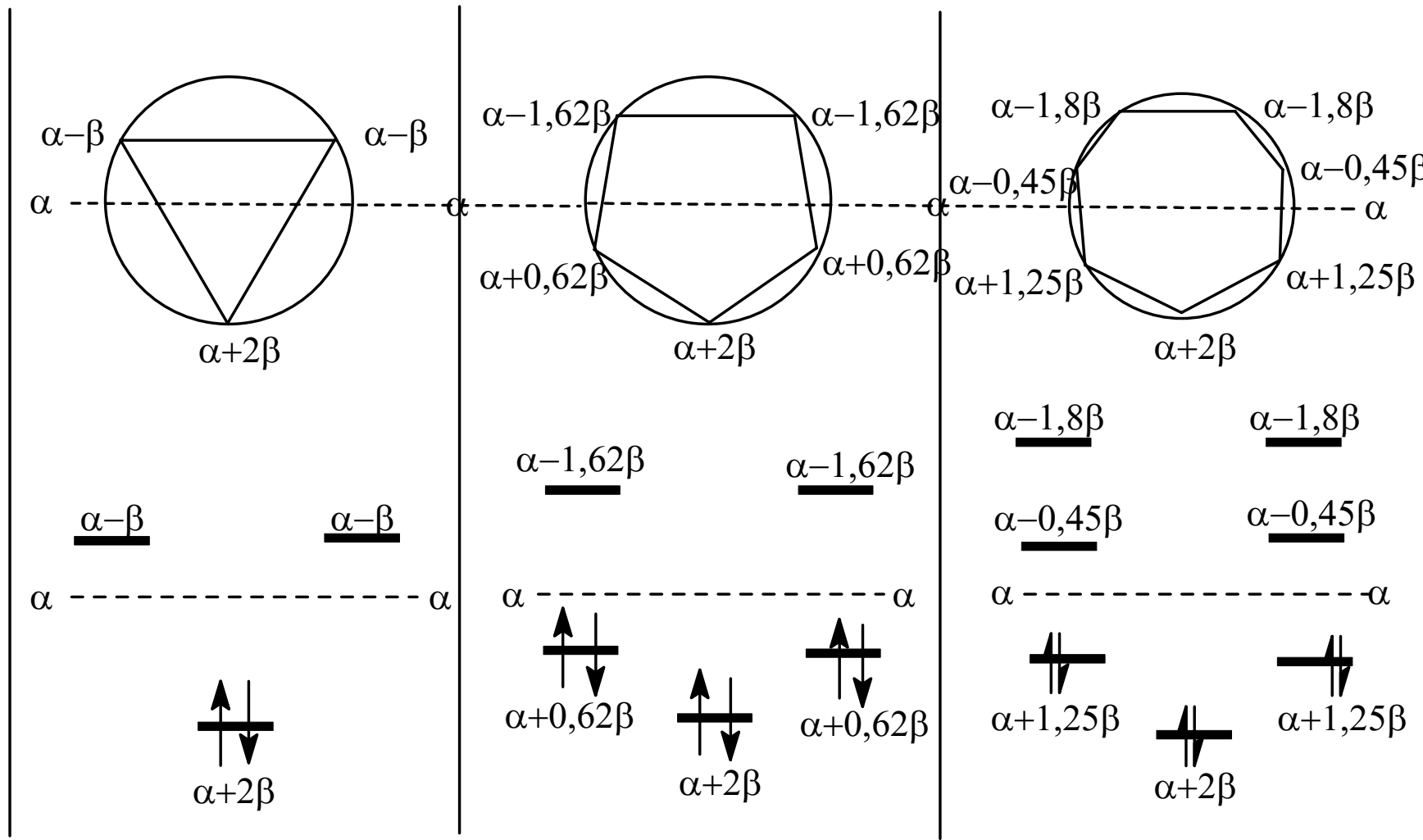


[18]-аннулен  
ароматичен



1,6-метаноциклодекапентаен  
ароматичен

Правило Хюккеля, применимо не только для циклических, полностью сопряженных полиенов, но и для плоских циклических ионов, содержащих, как и полиены,  $(4n+2)p$ -электронов.

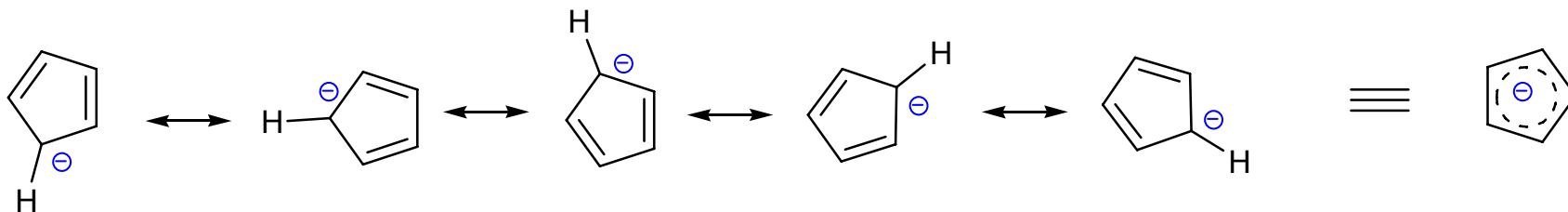
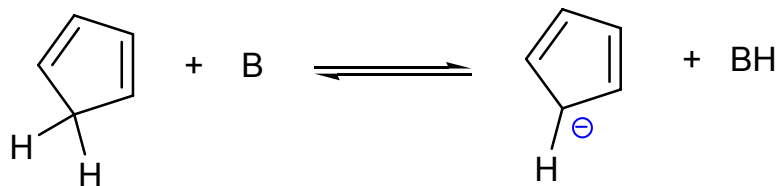


катион  
циклопропенилия

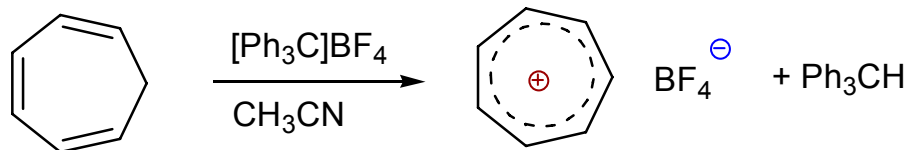
цикло-  
пентадиениланион

катион  
циклогептатриенилия

Вследствие того, что циклопентадиенил-анион является ароматическим, он легко образуется ( $pK_a \sim 18$ ):

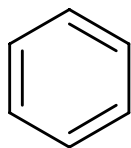


Катион циклогептатриенилия (тропилия) также легко генерируется:

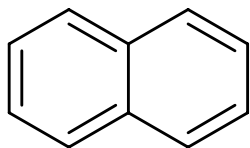


## Конденсированные ароматические соединения

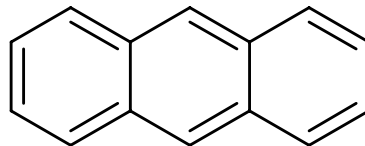
Конденсированные ароматические соединения и энергии резонанса (ккал/моль).



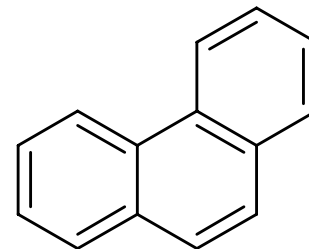
Бензол (37)



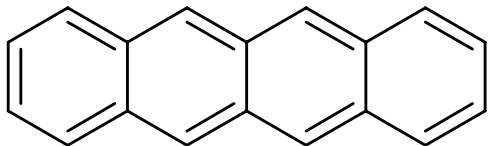
Нафталин (61)



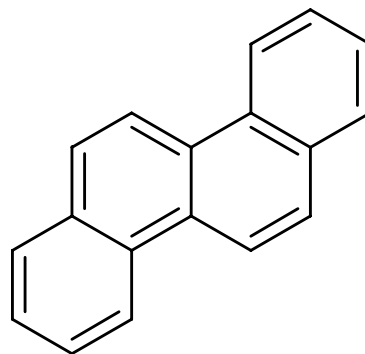
Антрацен (84)



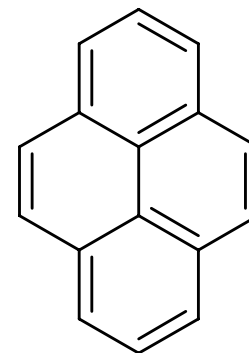
Фенантрен (92)



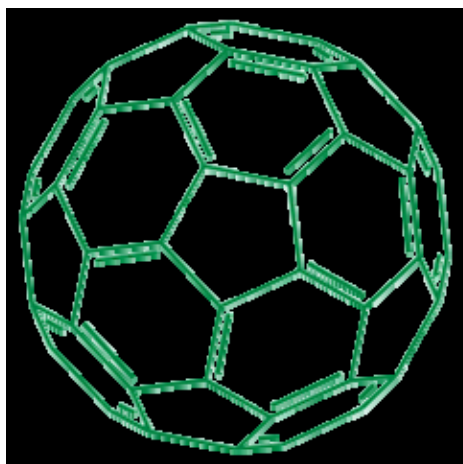
тетрацен



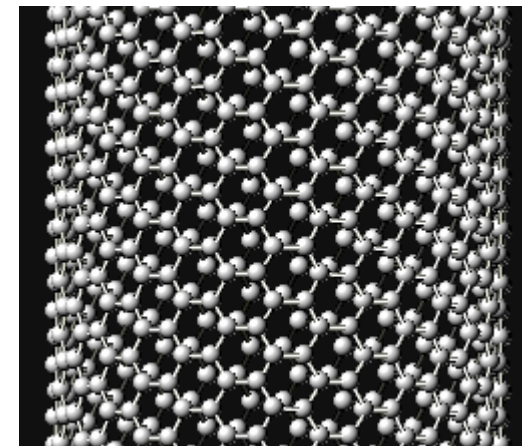
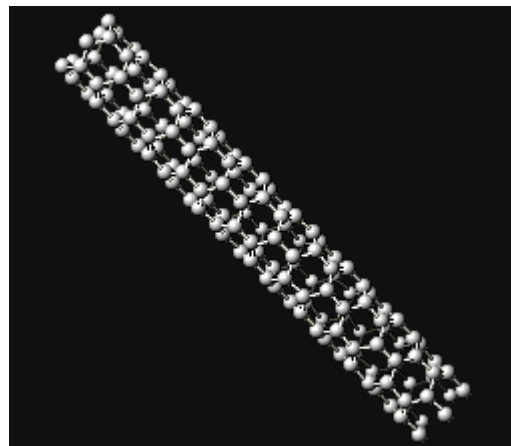
хризен



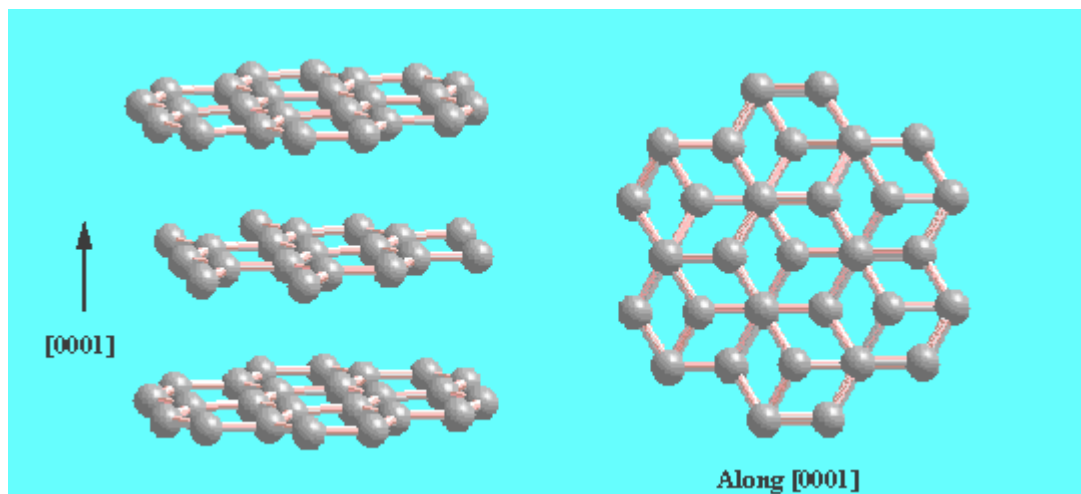
пирен



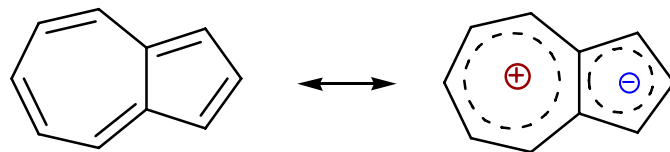
$C_{60}$ -фуллерен



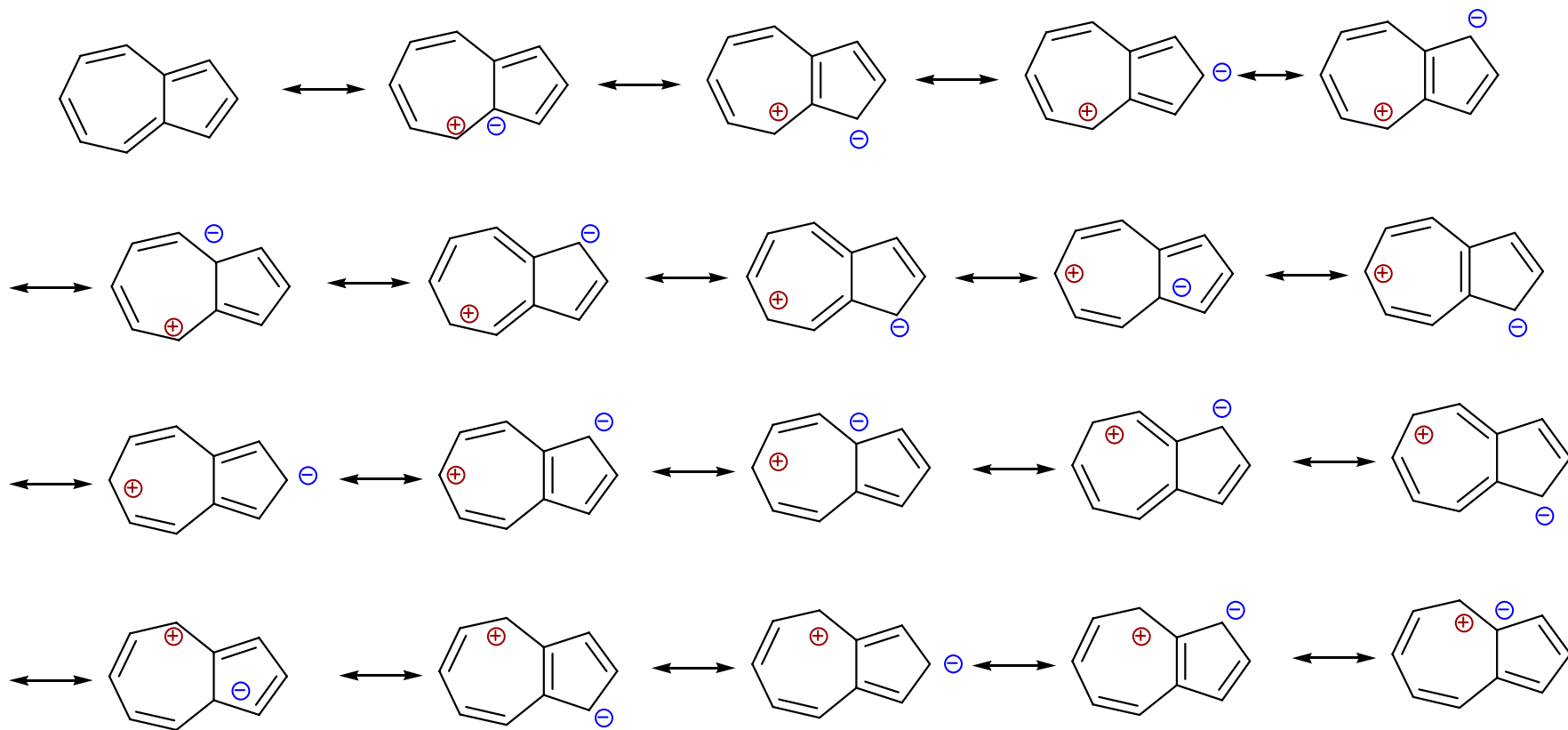
нанотрубки



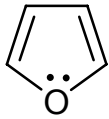
графит



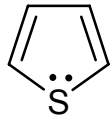
азулен



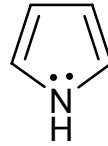
# Гетероциклические ароматические соединения



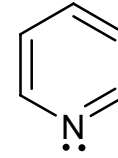
фуран



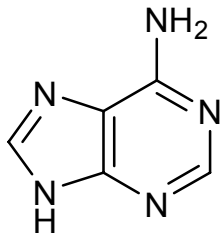
тиофен



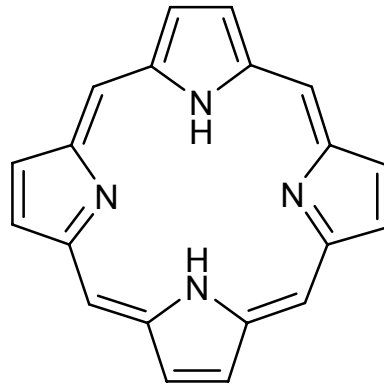
пиррол



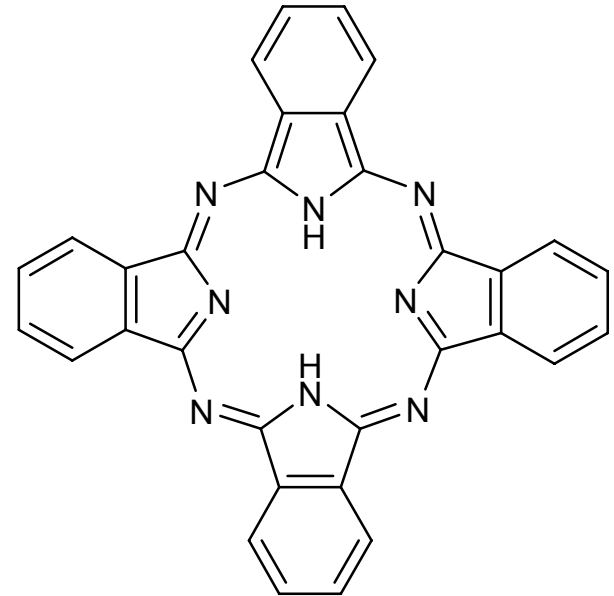
пиридин



аденин



порфирин



фталоцианин



## Электрофильное замещение в бензоле

Схема взаимодействия алкенов с электрофильными реагентами  
(электрофильное **присоединение**)

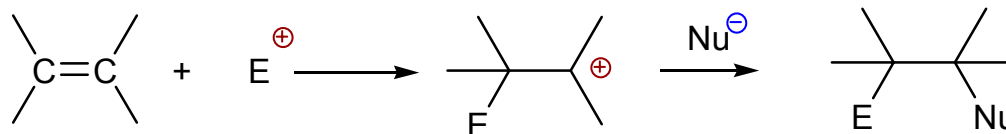
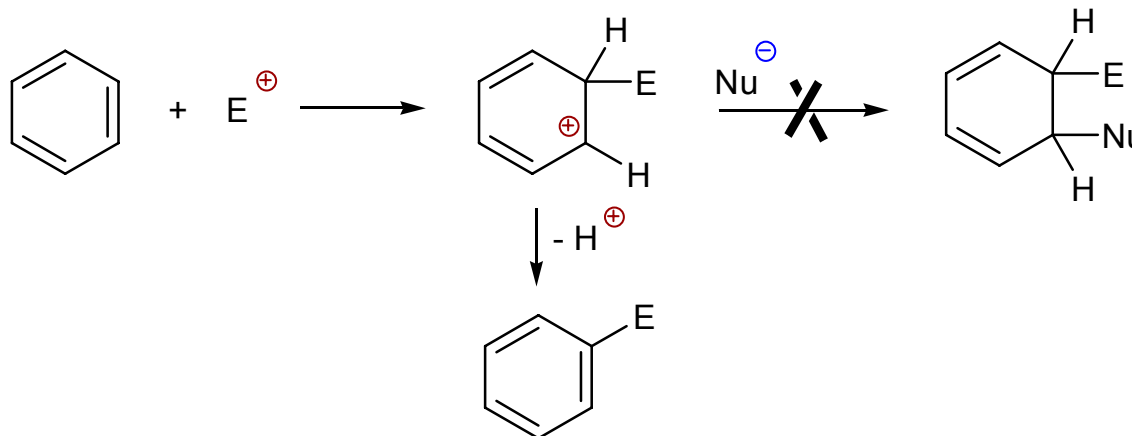
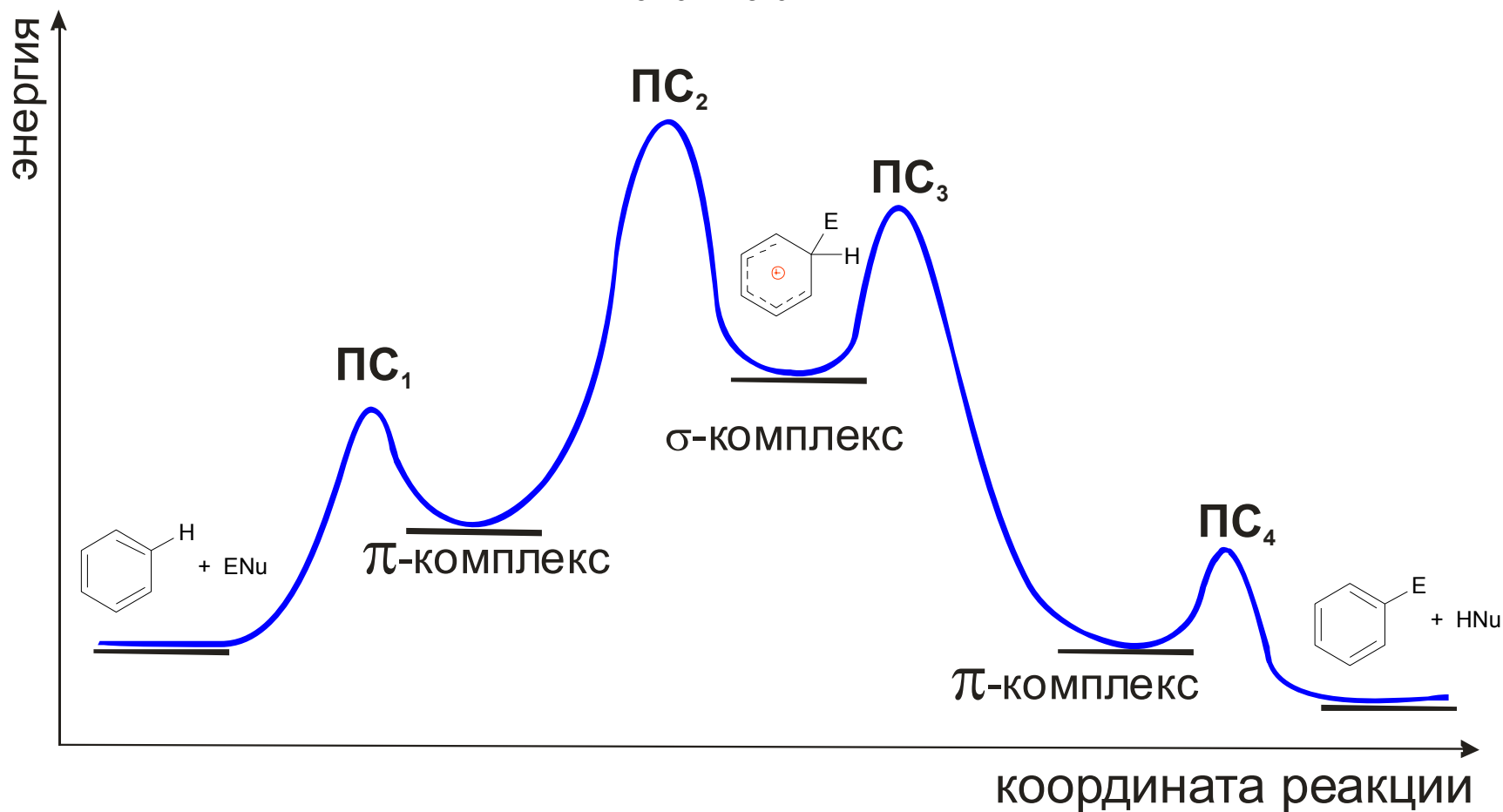
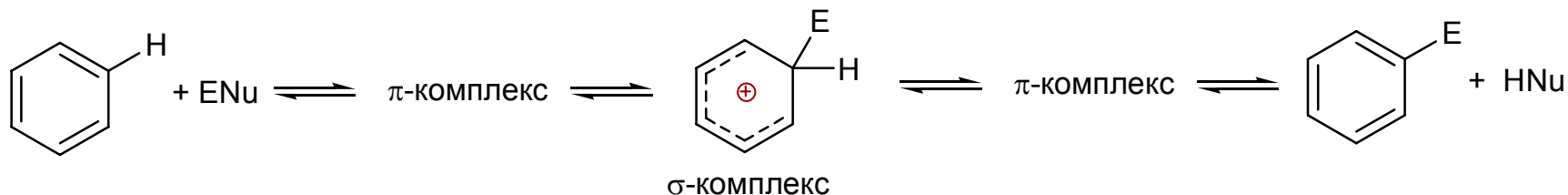


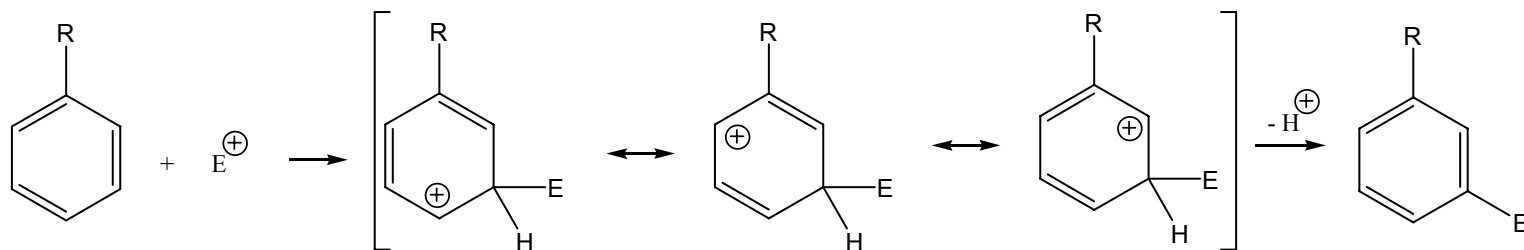
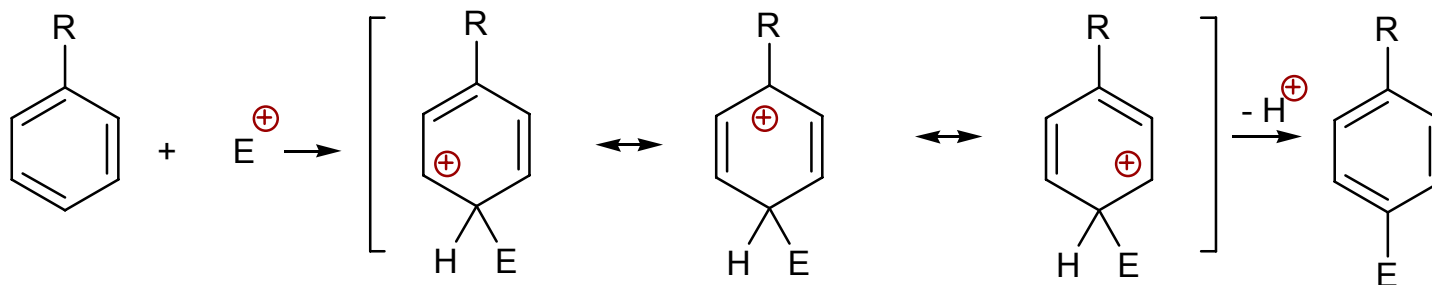
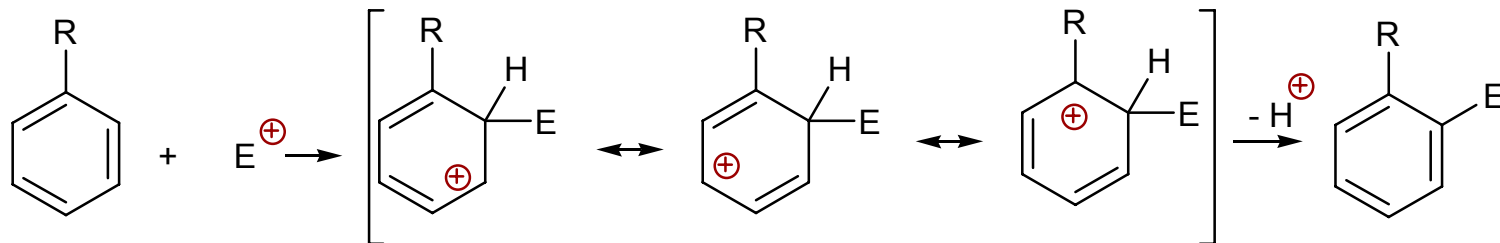
Схема взаимодействия бензола с электрофильными реагентами  
(электрофильное **замещение**)



Энергетический профиль реакции электрофильного замещения в бензоле



Электрофильное замещение у монозамещенного бензола



**Донорные** заместители **повышают** скорость электрофильного замещения по сравнению с бензолом и способствуют протеканию процесса в *орто*- и *пара*-положения, так как мало влияют на скорость процесса в *мета*-положение.

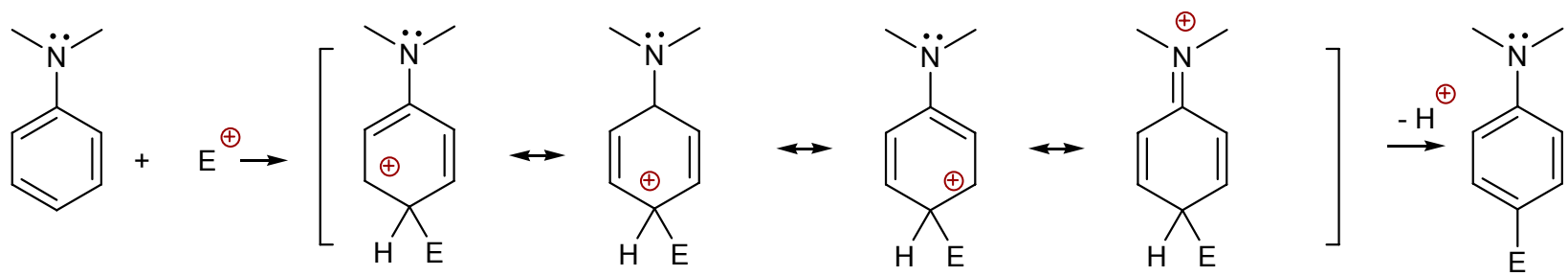
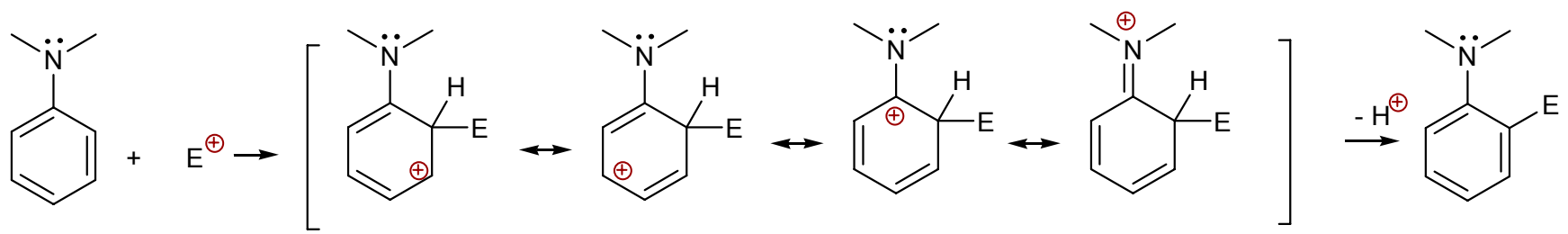
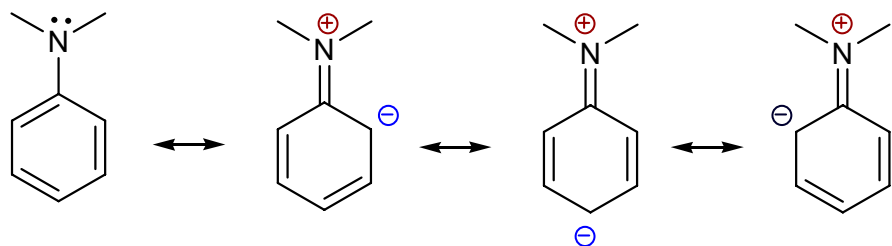
**Акцепторные** заместители **понижают** скорость электрофильного замещения в *орто*- и *пара*-положения по сравнению с бензолом и мало влияют на скорость процесса в *мета*-положение.

Донорные заместители – алкил, арил, OR, NR<sub>2</sub> и др. – **ориентанты 1 рода**.

Акцепторные заместители – NO<sub>2</sub>, C(O)R, CN, CF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H, F и др. – **ориентанты 2 рода**.

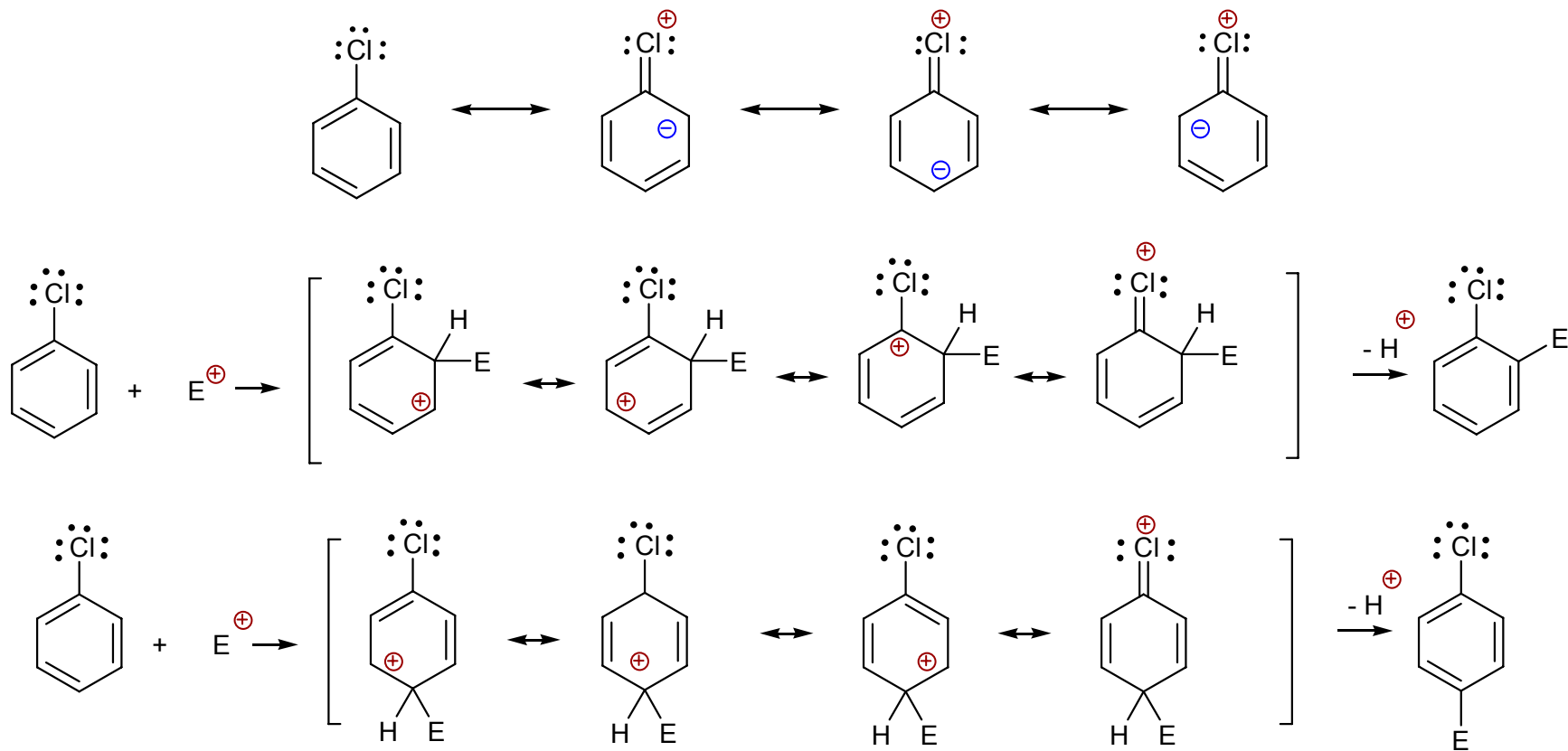
**Донорные** заместители могут влиять на реакционную способность бензольного кольца, проявляя **положительные индуктивный** и/или **мезомерный** эффекты.

И если влияние индуктивного эффекта удобно иллюстрировать с использованием резонансных формул  $\sigma$ -комплекса, мезомерный эффект «работает» как в исходном арене, так и в  $\sigma$ -комплексе (ниже – на примере N,N-диметиланилина):



**Галогены** являются ориентантами 1 рода. Проявление отрицательного индуктивного эффекта приводит к снижению скорости электрофильного замещения.

В то же время, проявление положительного мезомерного эффекта приводит к тому, что атака электрофила направлена в *орто*- и *пара*-положения:



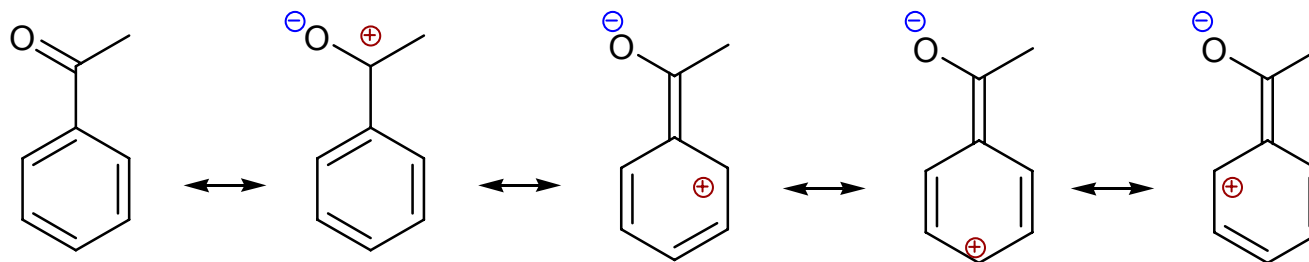
Фактически, критерием отнесения к ориентантам 1 рода является наличие **неподеленной электронной пары** при атоме, связанном с бензольным кольцом.

**Акцепторные** заместители в меньшей степени влияют на энергию *мета*-интермедиата, хотя скорость электрофильного замещения **меньше**, чем у незамещенного бензола.

Акцепторные заместители –  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C(O)R}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NR}_3^+$  и др. – **ориентанты 2 рода**.

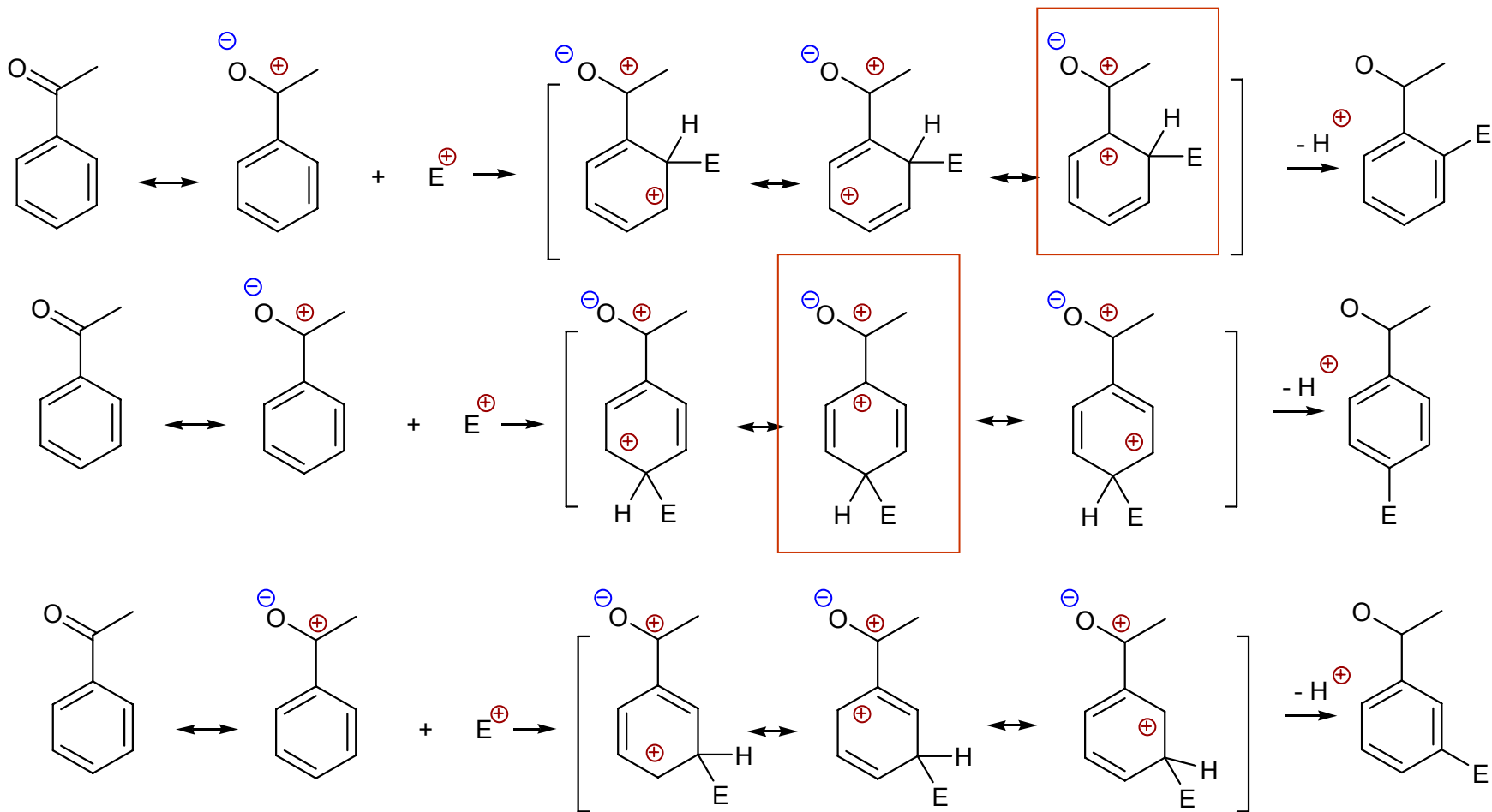
**Ориентанты 2 рода** влияют на реакционную способность бензольного кольца, проявляя **отрицательные индуктивный** и **мезомерный** эффекты.

-M – эффект в исходном замещенном бензоле (на примере ацетофенона):

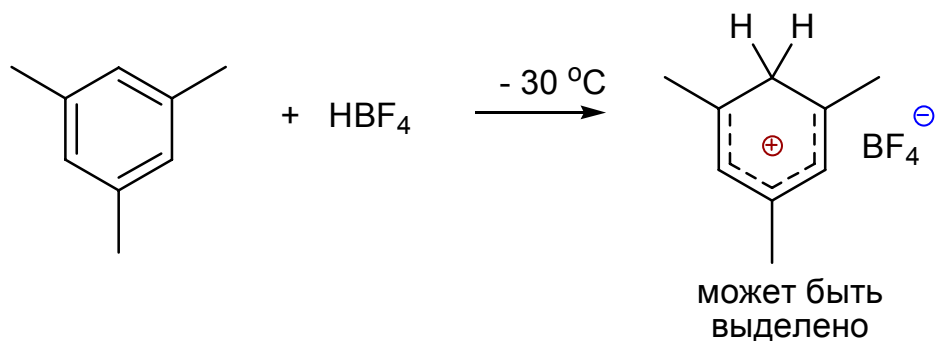
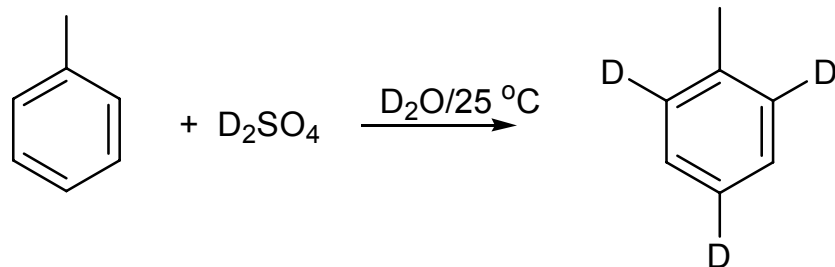
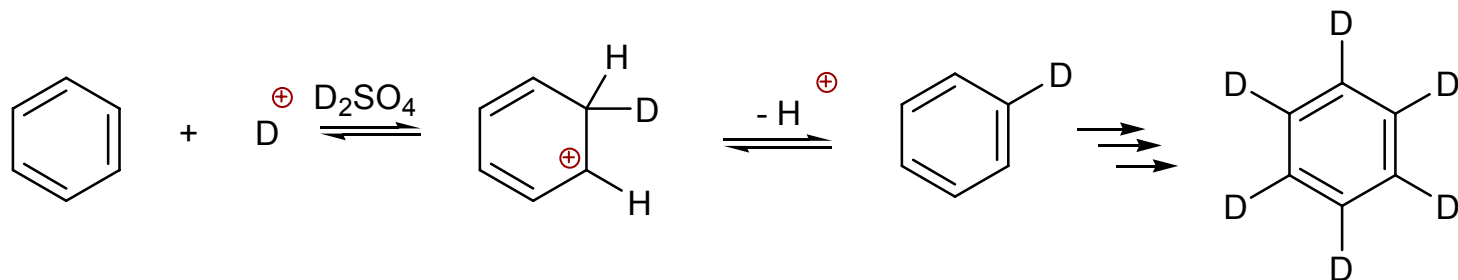


Из этой схемы видно, что электрофильная атака в *орто*- и *пара*-положения затруднительна.

- М-эффект в  $\sigma$ -комплексе:



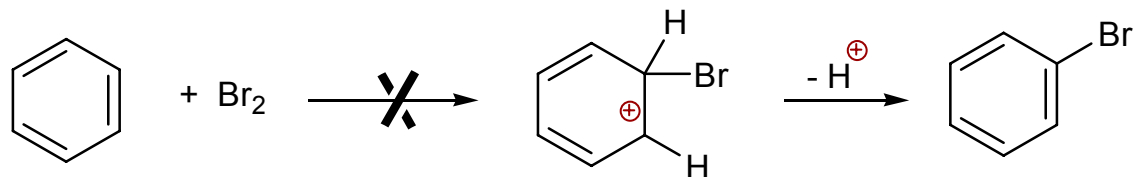
## 1. Обмен протона



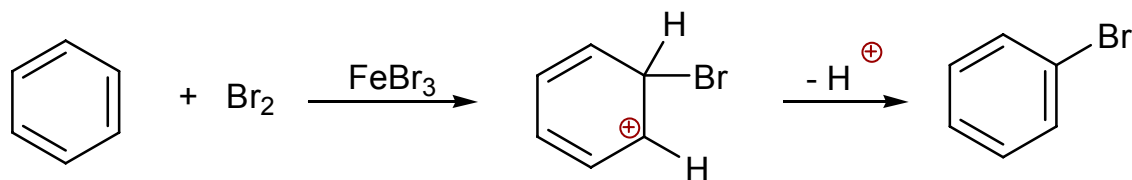


## 2. Галогенирование

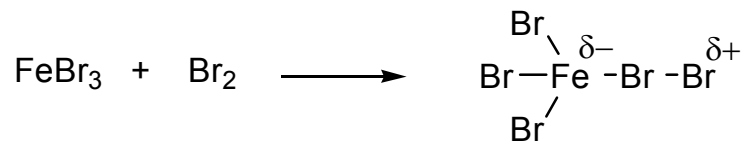
Взаимодействие бензола и брома не протекает с заметной скоростью:



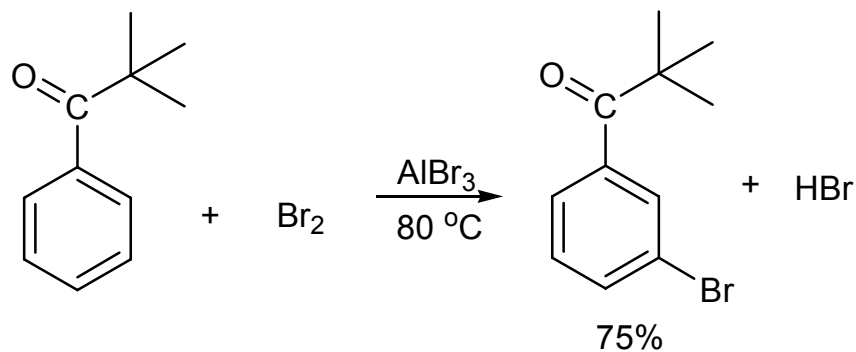
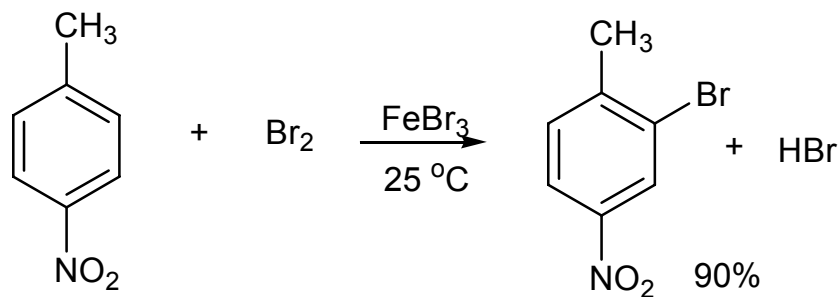
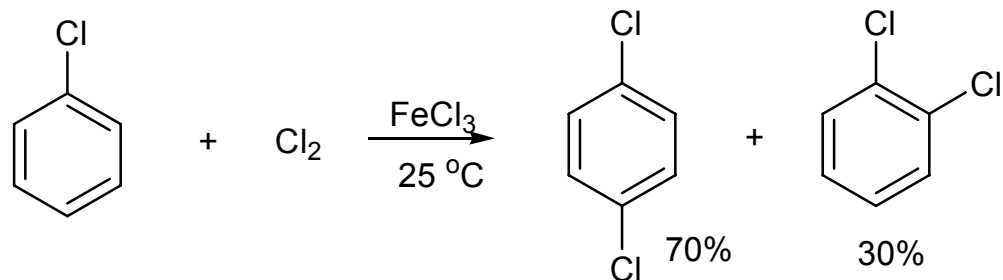
Реакция начинает идти только при добавлении  $\text{FeBr}_3$ :



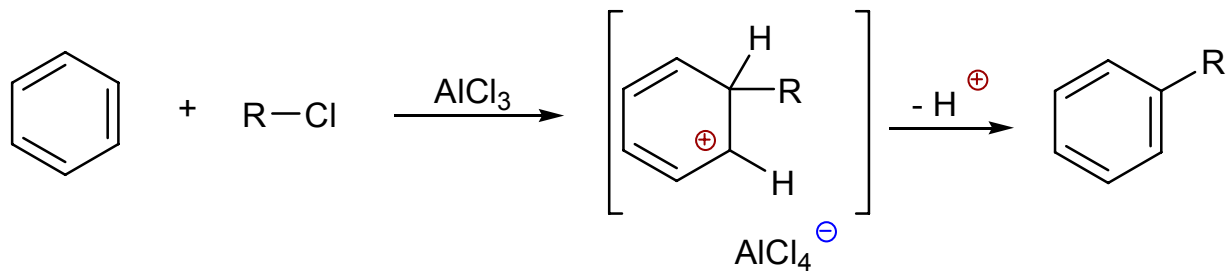
Вместо  $\text{FeBr}_3$  можно использовать другие кислоты Льюиса:  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и т.д. Смысл кислотного катализа состоит в поляризации молекулы брома:



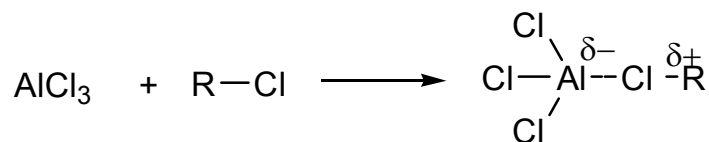
Примеры реакций галогенирования:



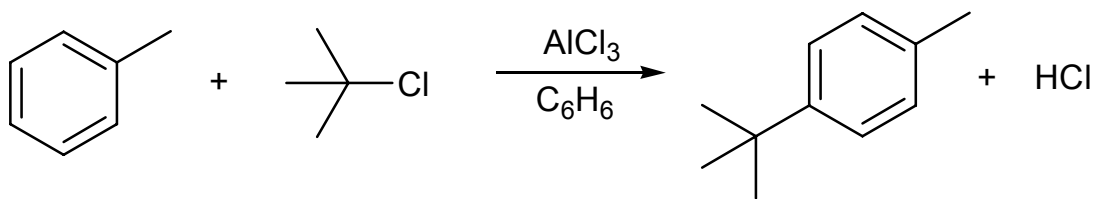
### 3. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)



Активация алкилгалогенида:



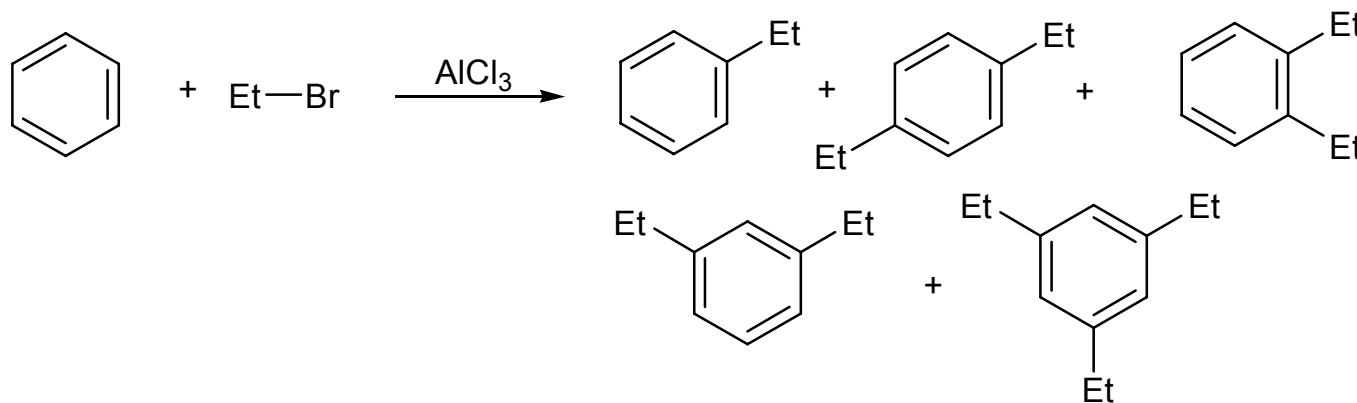
Пример:



## 3. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

Почему алкилирование ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу редко используют в синтетической практике?

Во-первых, продукты реакции обычно являются **более активными субстратами**, чем исходные вещества, следовательно, образуется много **продуктов ди-, триалкилирования** и т.д.

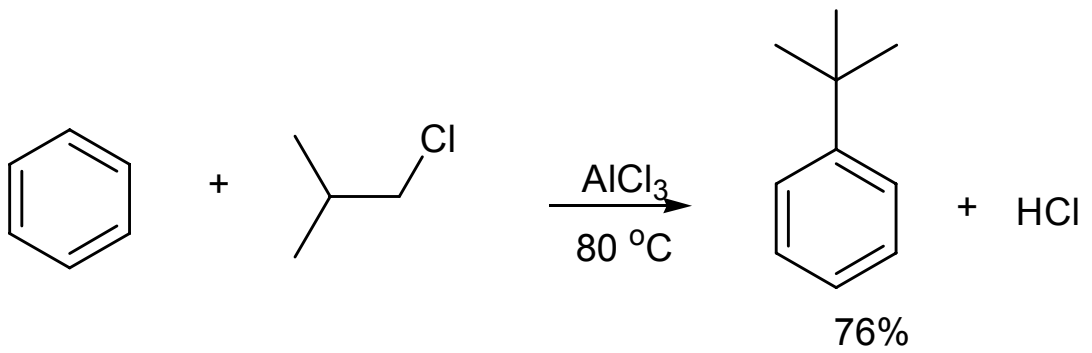
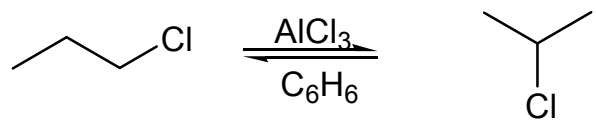
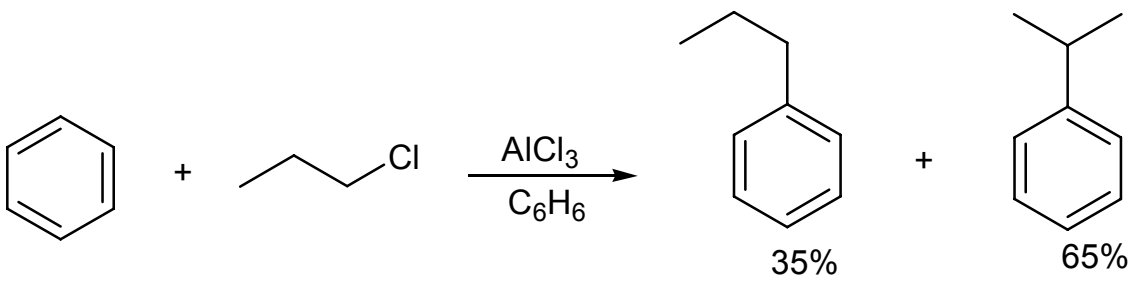


Продукты мета- алкилирования – **термодинамические** продукты реакции

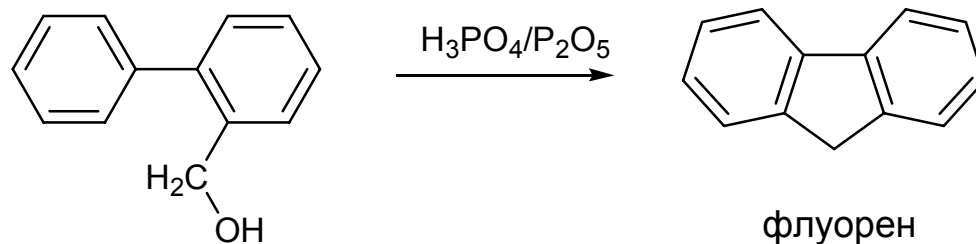
### 3. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

### Электрофильное замещение в бензоле

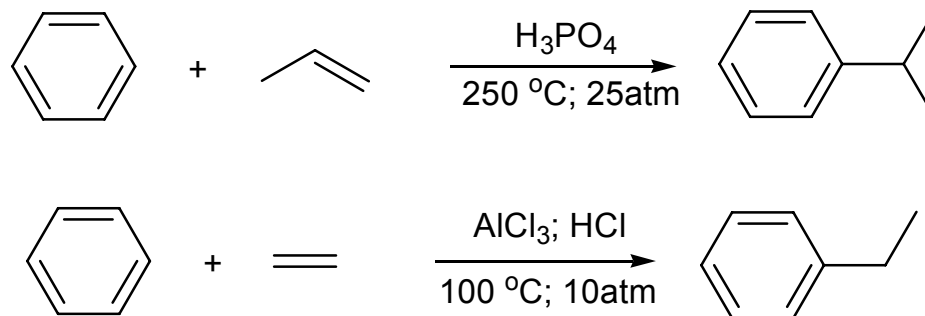
Во-вторых, алкилгалогенид в процессе реакции **склонен к изомеризации**:



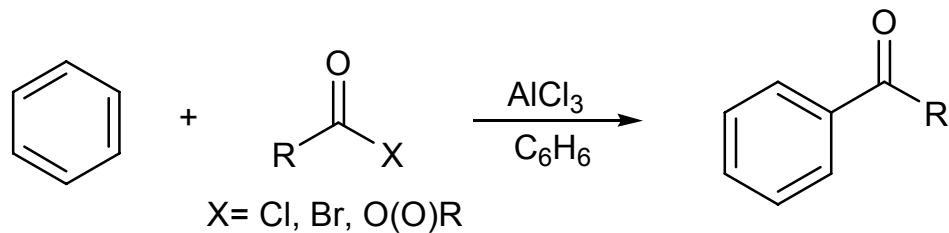
Для алкилирования бензола можно использовать спирты в присутствии кислот:



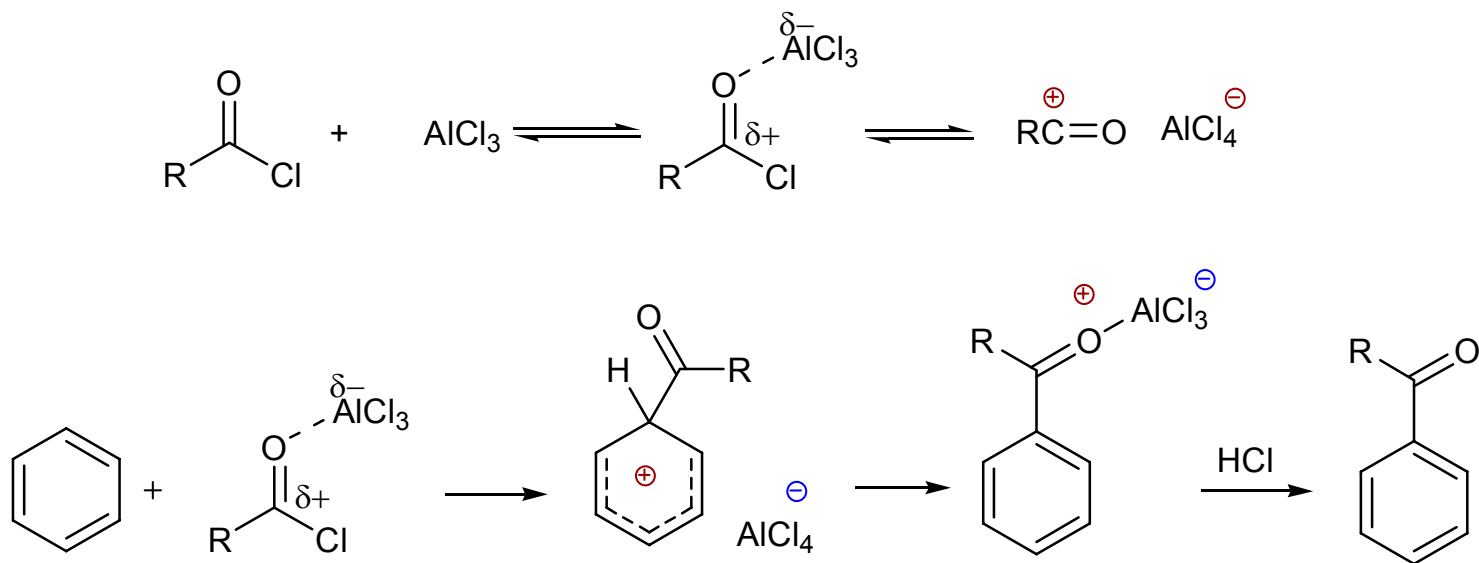
а также алкены в присутствии кислот:



## 4. Ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

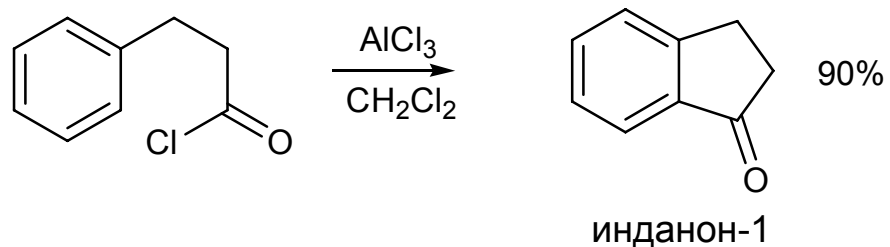
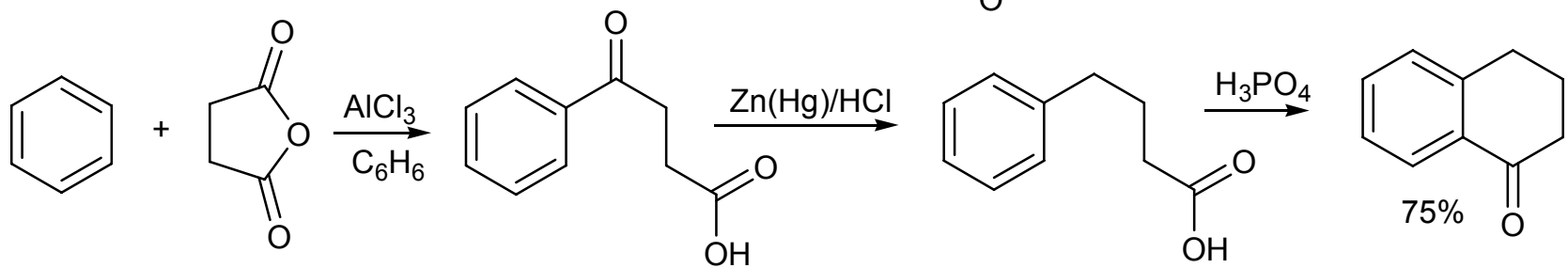
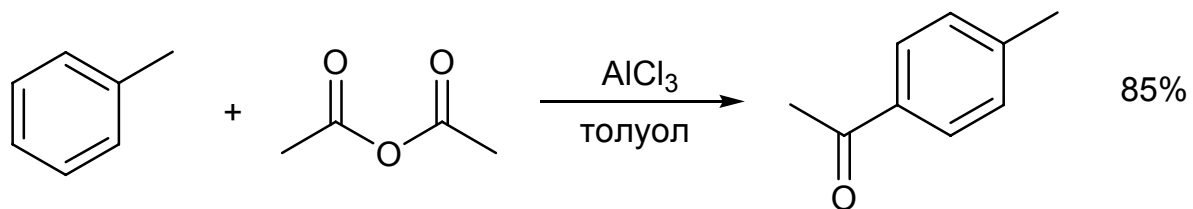
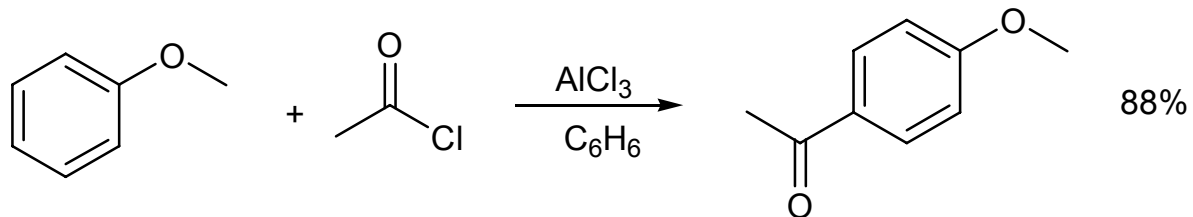


механизм для X = Cl



4. Ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

Примеры:

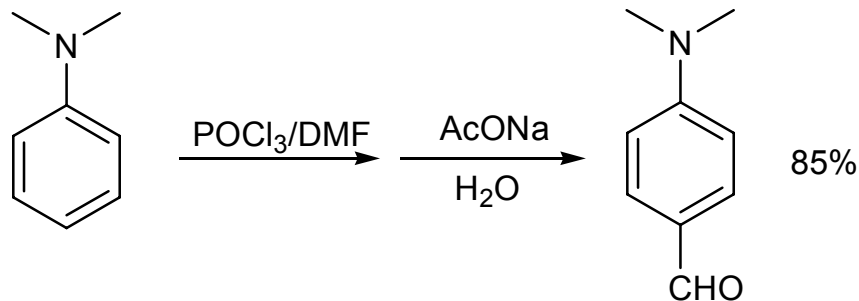


$\alpha$ -тетралон

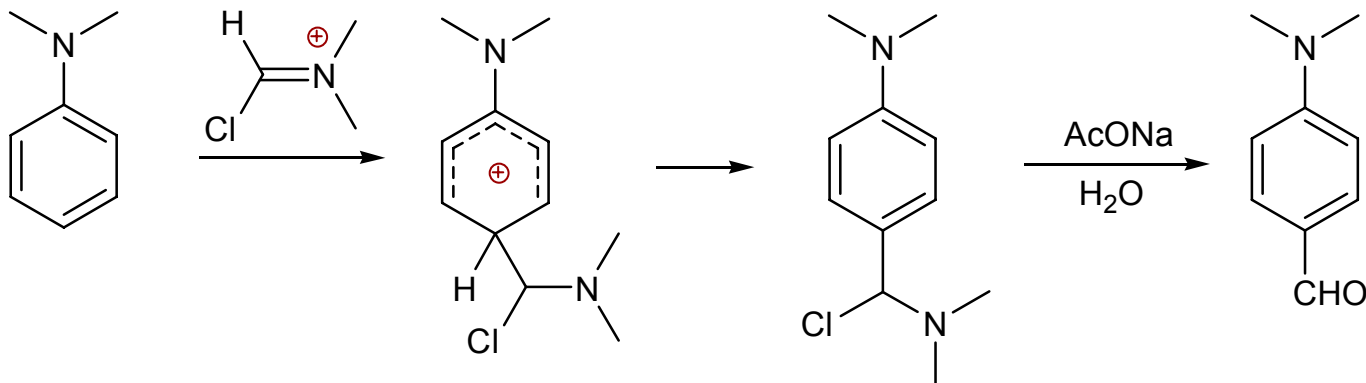
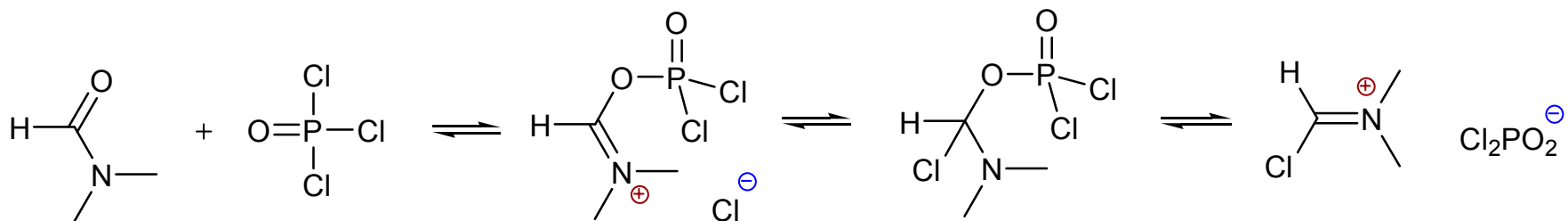
инданон-1



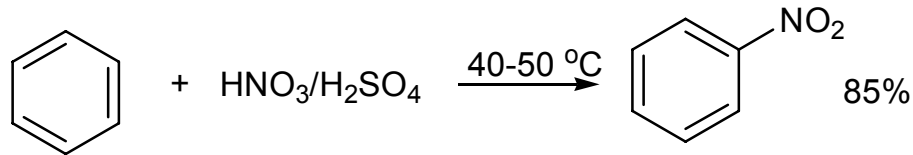
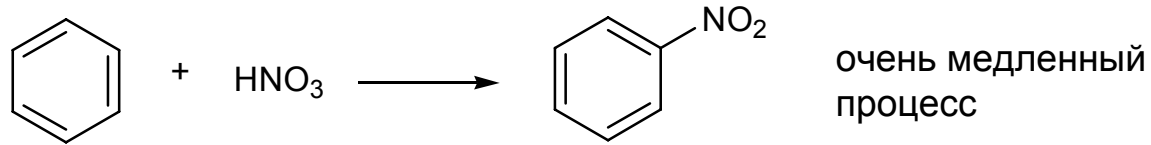
## 5. Формилирование по Вильсмейеру



механизм:

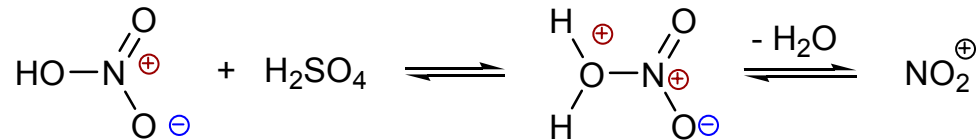


## 6. Нитрование

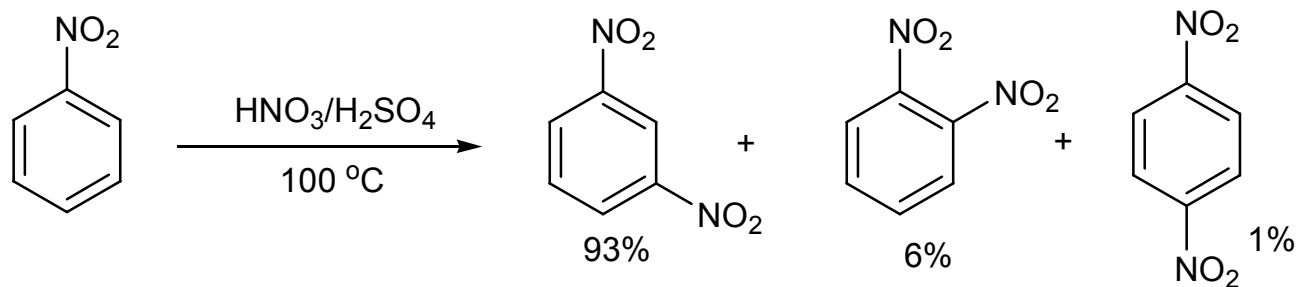


Смесь концентрированных азотной и серной кислот (1/2) называется **нитрующей смесью**

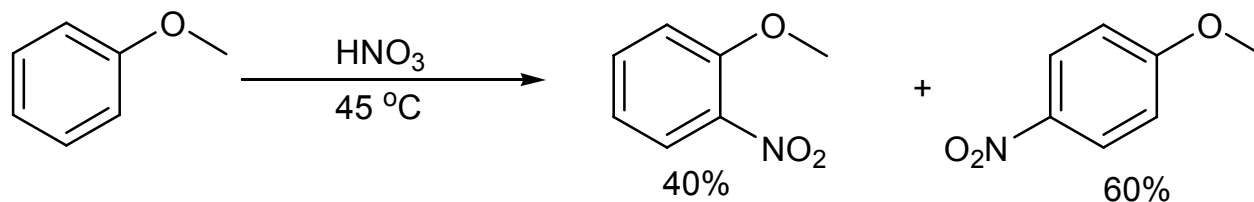
Нитрующим реагентом является катион нитрония, образующийся при взаимодействии азотной и серной кислот:



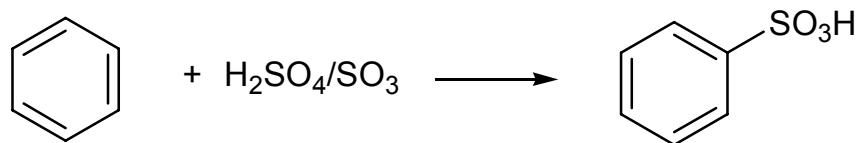
Производные бензола с акцепторными заместителями нитруют нитрующей смесью:



Производные бензола с электрондонорными заместителями нитруют азотной кислотой:

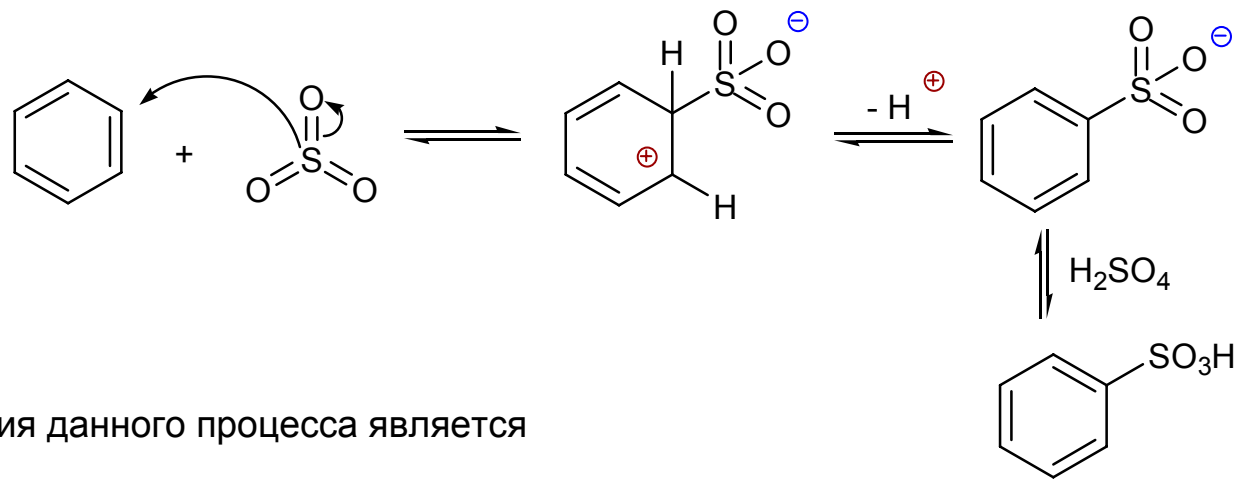


## 7. Сульфирование



Смесь серной кислоты и олеума называется «дымящая серная кислота»

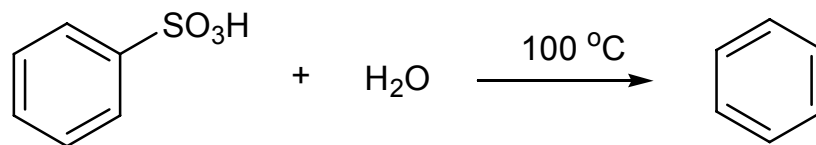
Механизм:



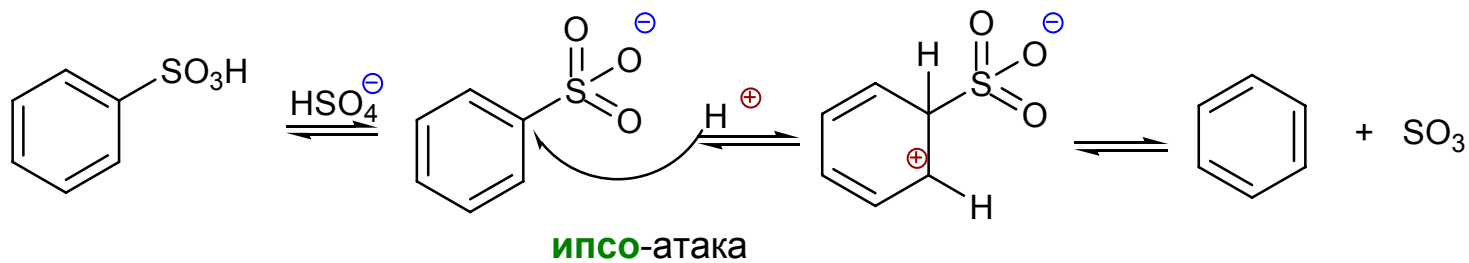
Каждая стадия данного процесса является обратимой!!!

бензолсульфо кислота

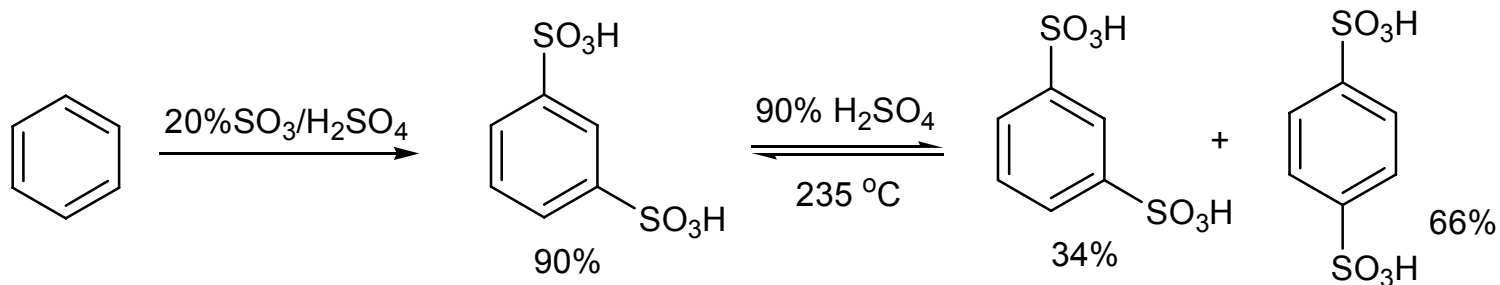
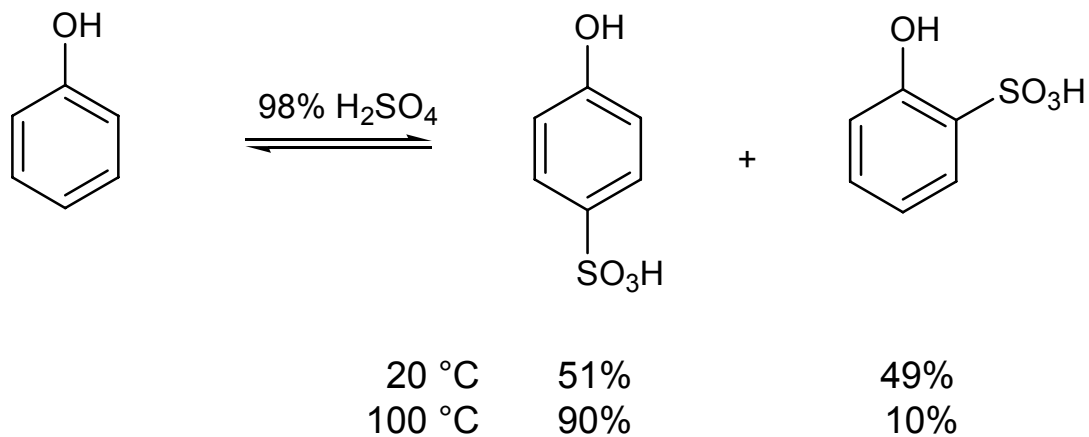
Десульфирование сульфокислоты:



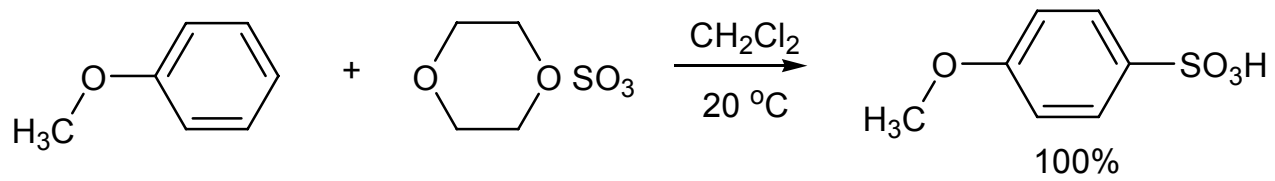
Механизм:



В зависимости от условий проведения реакций образуются преимущественно либо **термодинамические**, либо **кинетические** продукты:

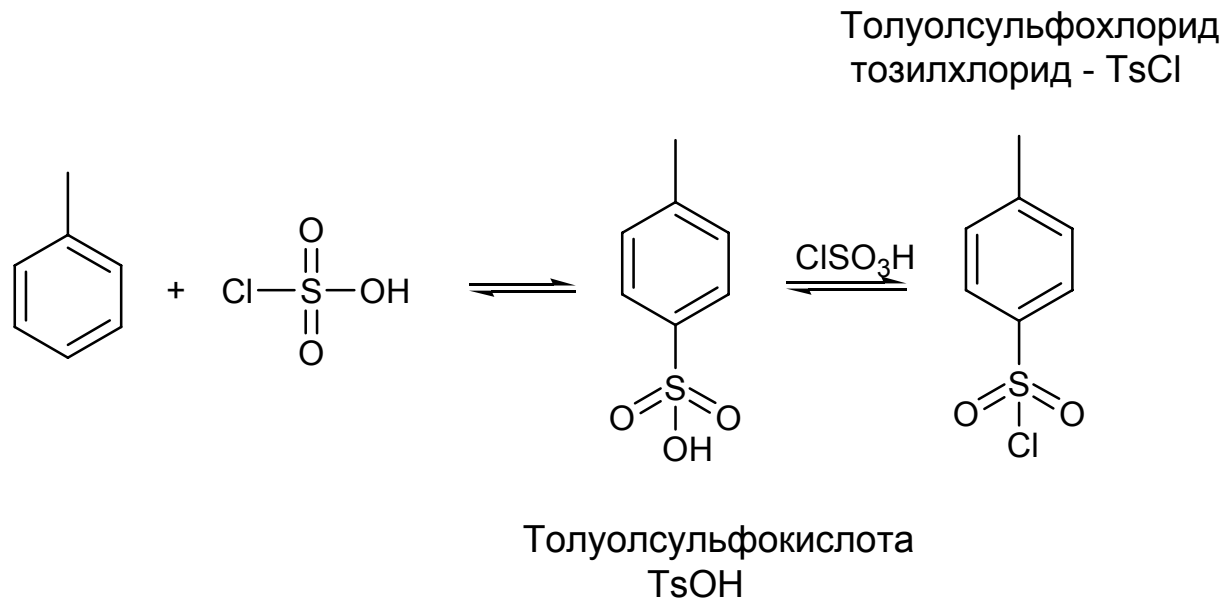


Активные арены можно сульфировать аддуктом SO<sub>3</sub> и диоксана:



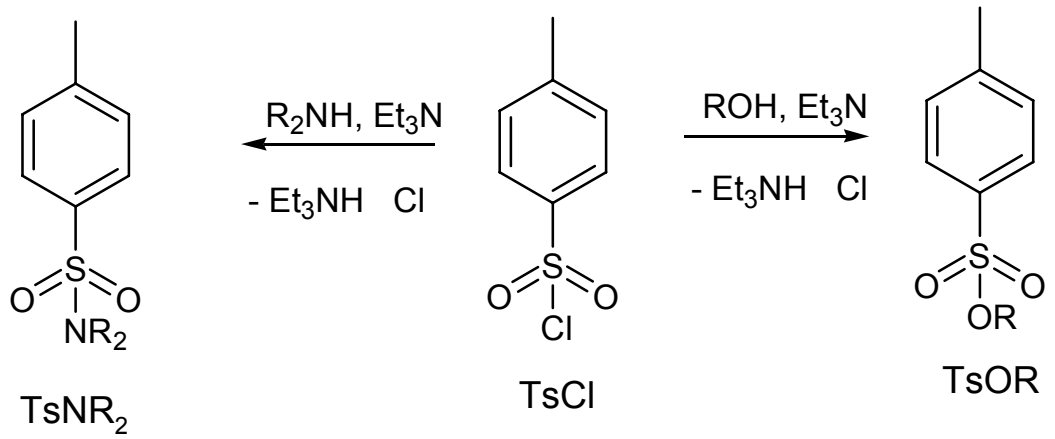
При взаимодействии ароматических соединений и хлорсульфоновой кислоты образуется сульфохлорид соответствующего арена.

Процесс носит название **сульфохлорирования**:



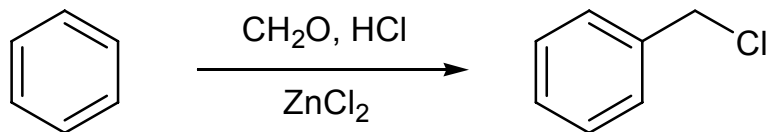


Хлорсульфонаты количественно в мягких условиях превращаются в эфиры и амиды арилсульфокислот:

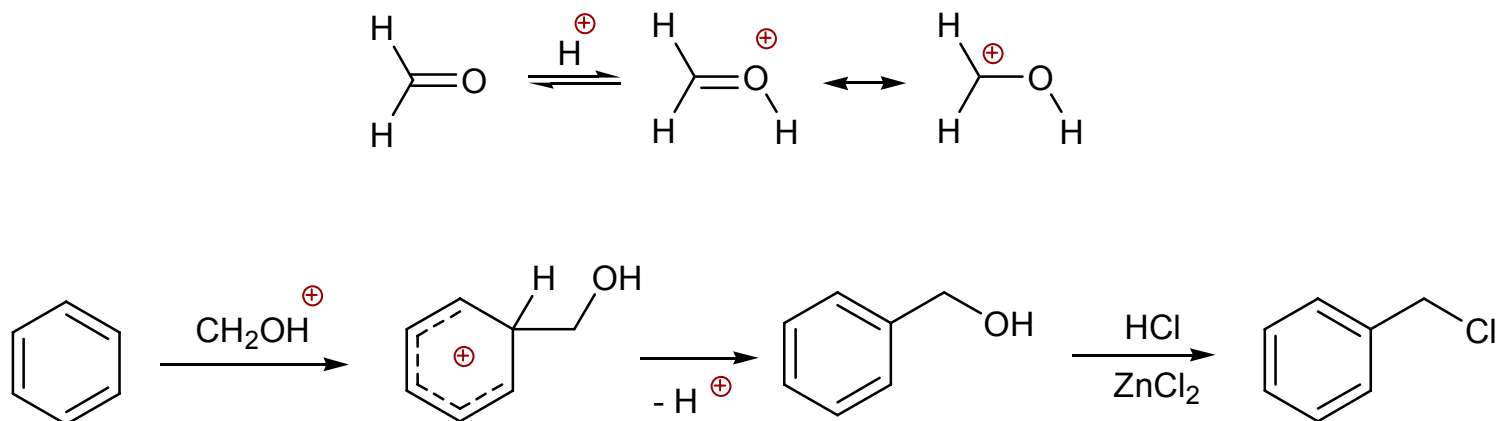


## 8. Хлорметилирование

Реакция **Блана**:



механизм:



## Электрофильное замещение в бензоле

### Повторение:

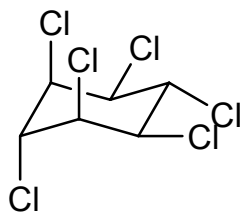
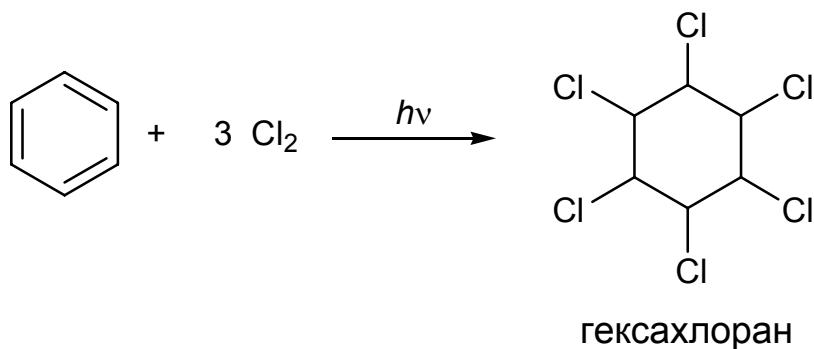
Влияние имеющихся в бензольном кольце заместителей на электрофильное замещение

<i>орто-, пара-ориентанты</i>	<i>мета-ориентанты</i>
Активирующие	Деактивирующие
-ОН	-CN
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	-COOH
-OR	-COOR
-NHC(O)R	-CHO, -COR
-алкил	-NO <sub>2</sub>
-арил	-NR <sub>3</sub>
Деактивирующие	-SO <sub>3</sub> H, -SO <sub>2</sub> OR
-галоген	

*Примечание:* заместители в левой колонке расположены в порядке понижения активирующей способности

# 1. Галогенирование

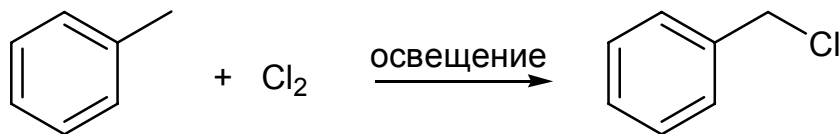
## Фотохимическое присоединение хлора



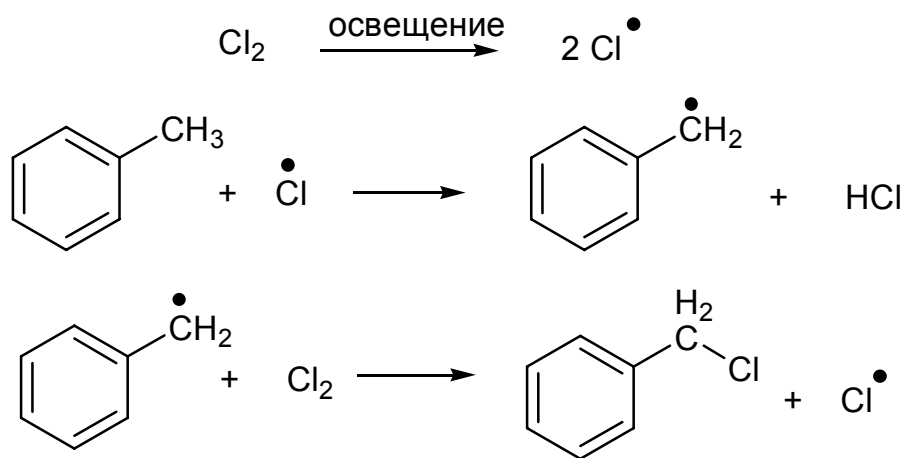
$\gamma$ -изомер (aaaaee) – линдан – инсектицид

## 1. Галогенирование

## Фотохимическое хлорирование в боковую цепь



механизм:



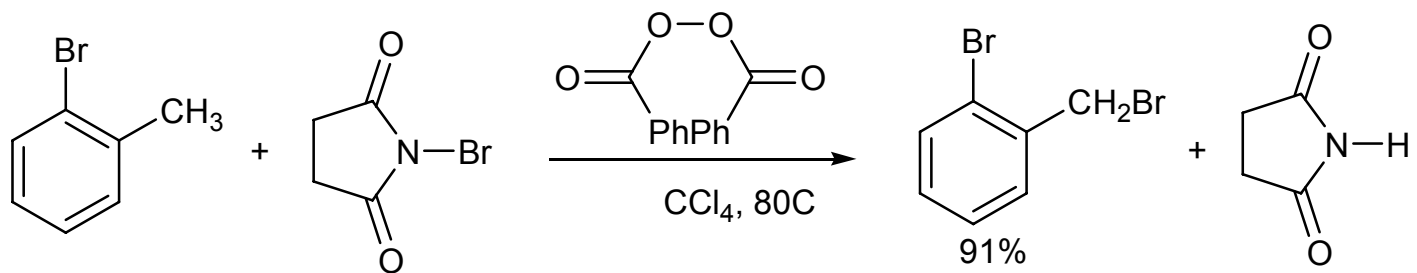
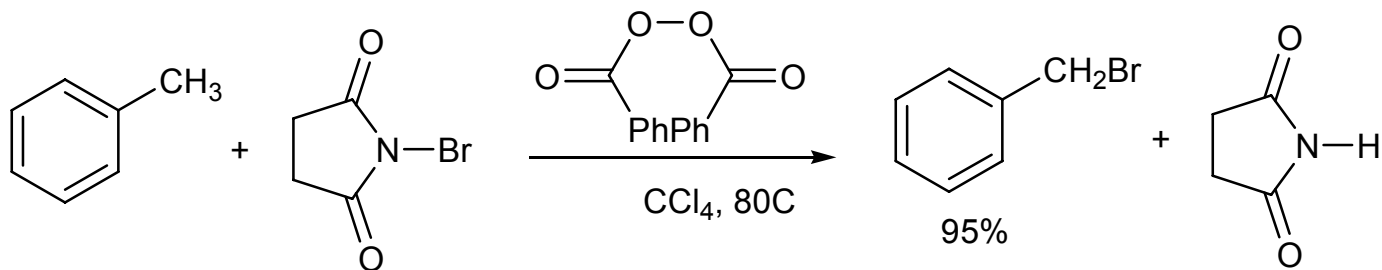
Энергия различных С-Н связей

PhCH <sub>2</sub> -H	87 ккал/моль
Алкил-Н	95 ккал/моль
Ph-Н	110 ккал/моль

(энтальпия взаимодействия бензола с хлор-радикалом – +7 ккал/моль)

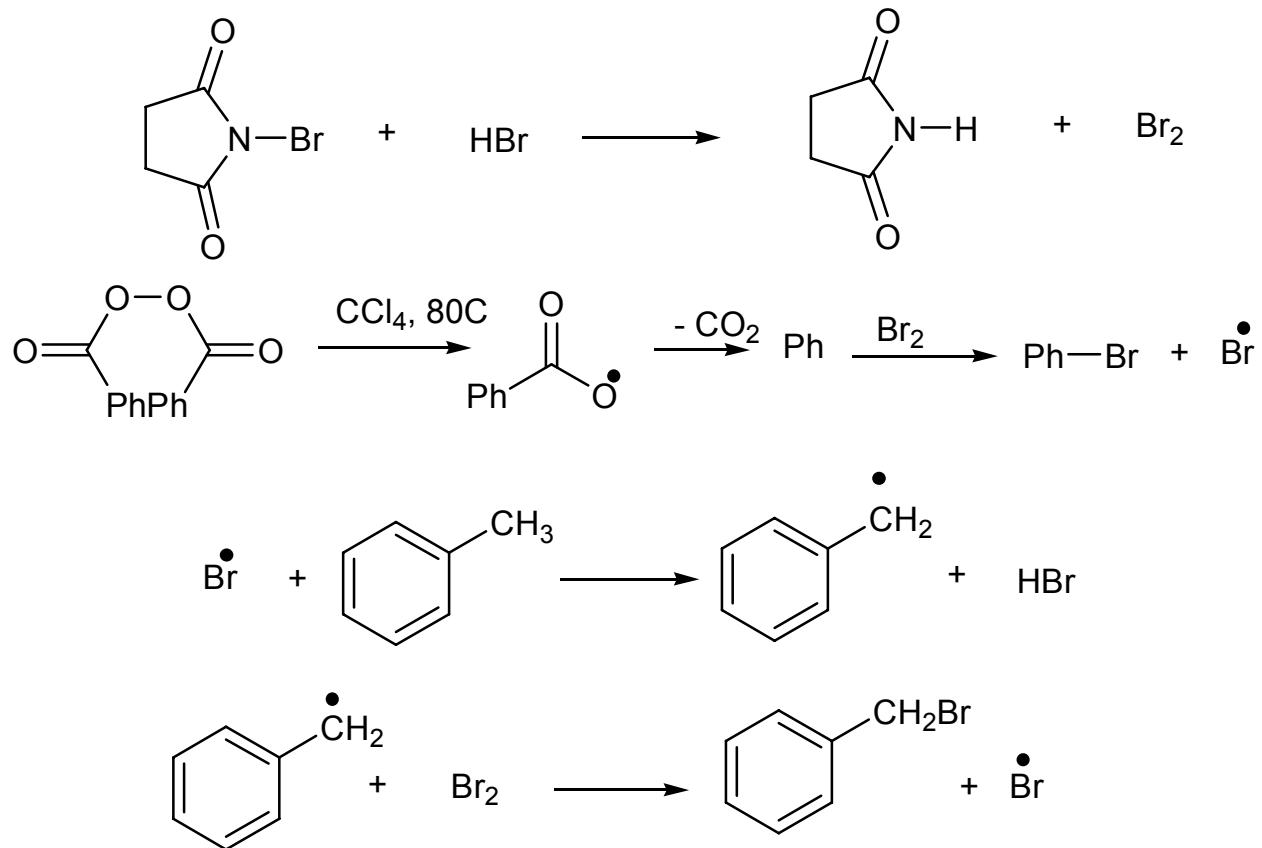
## 1. Галогенирование

## Бромирование по Волю-Циглеру



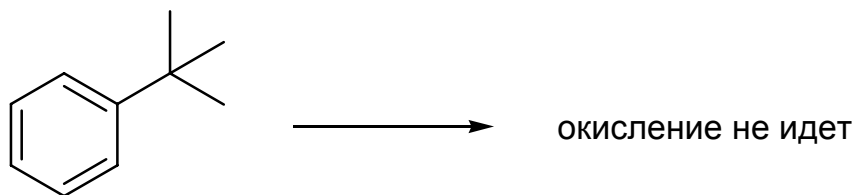
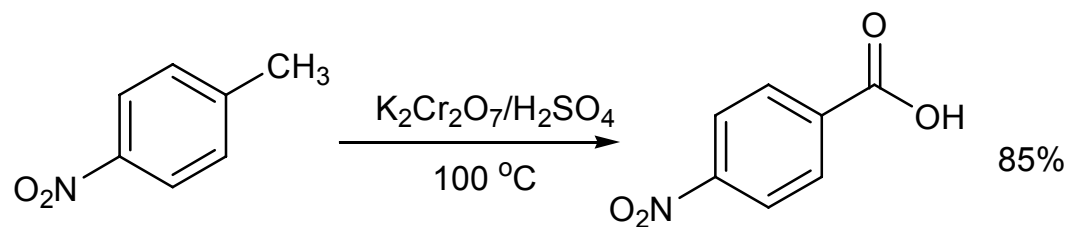
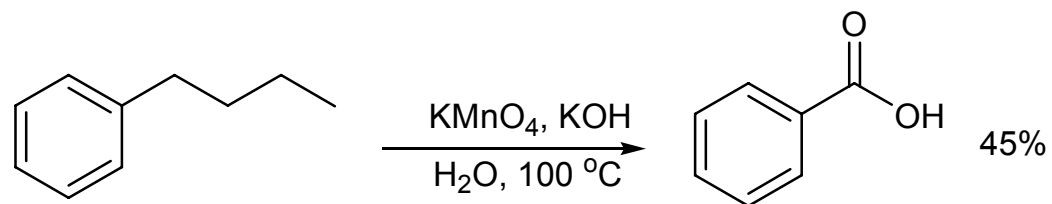
## 1. Галогенирование

Механизм:



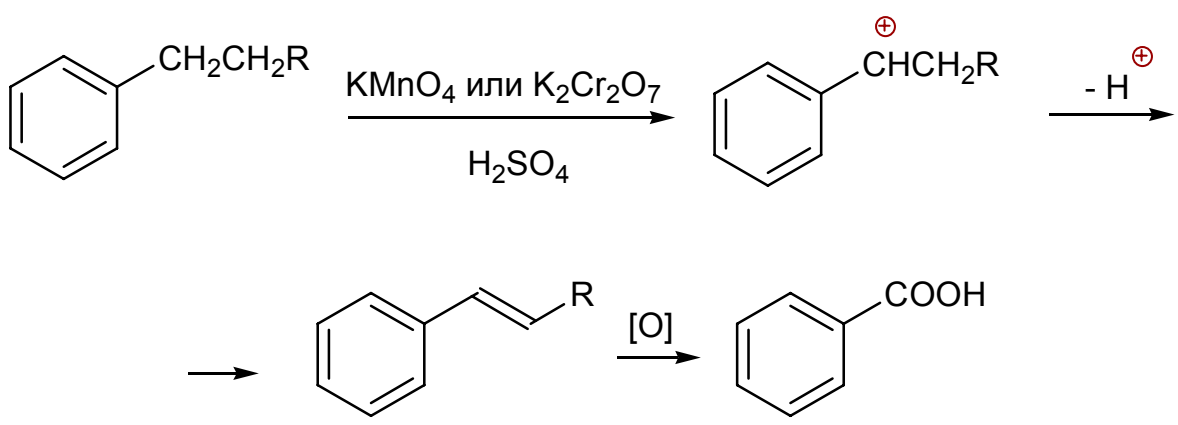
## 2. Окисление

Под действием сильных окислителей любые алкилбензолы (за исключением третичных) превращаются в соответствующие **бензойные кислоты**:

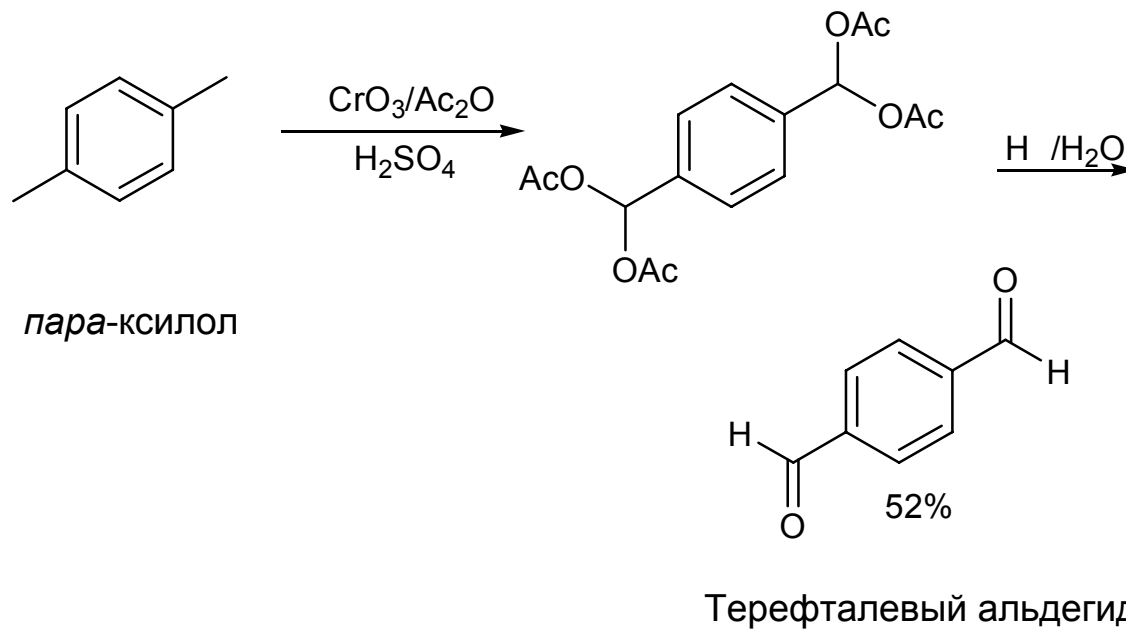




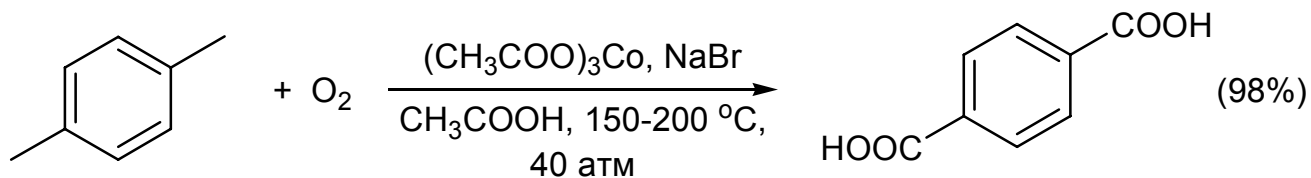
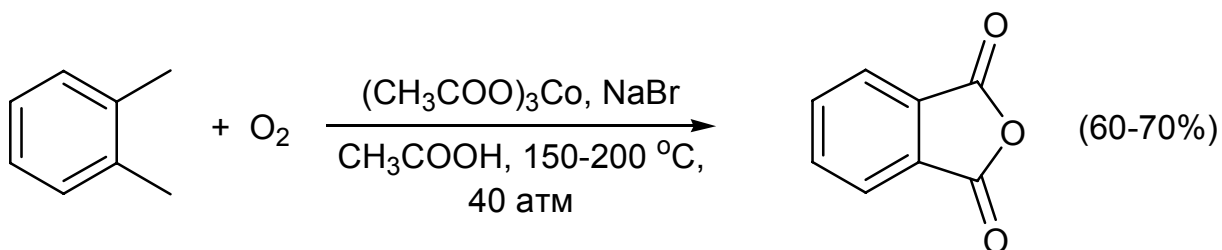
Механизм:



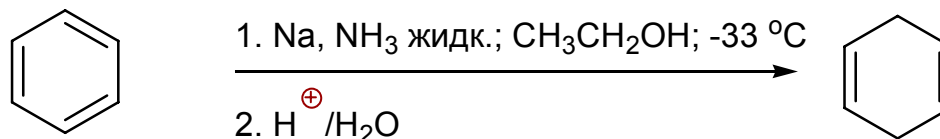
Мягкие окислители ( $\text{CrO}_3$  в уксусном ангидриде) способны окислять метилбензолы в соответствующие **альдегиды**:



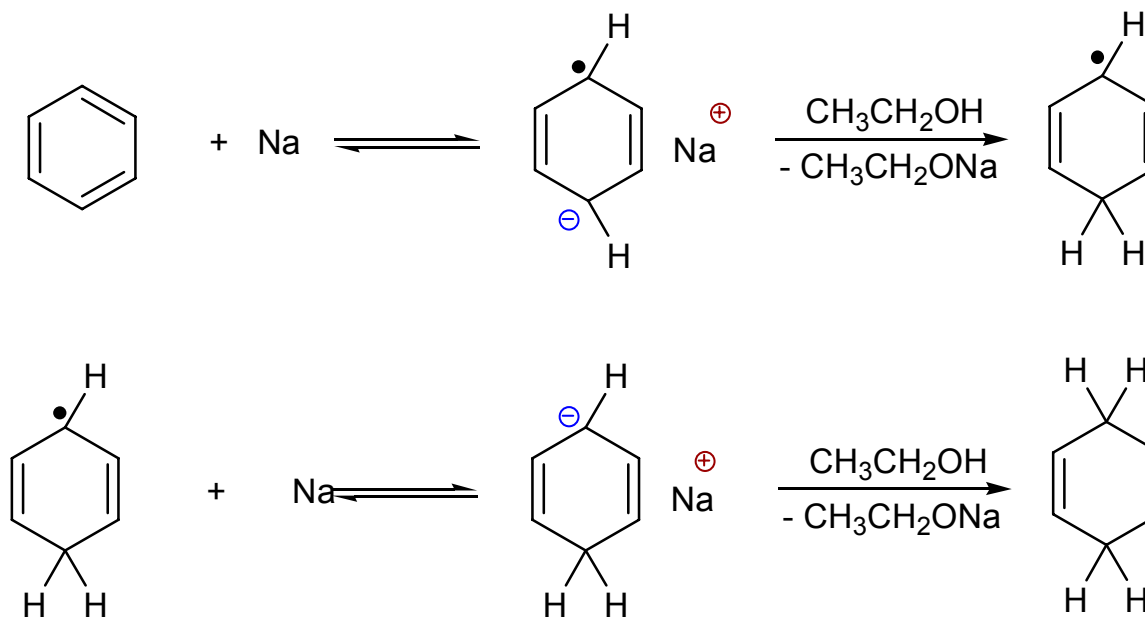
Каталитическое окисление кислородом очень широко используется в промышленности:



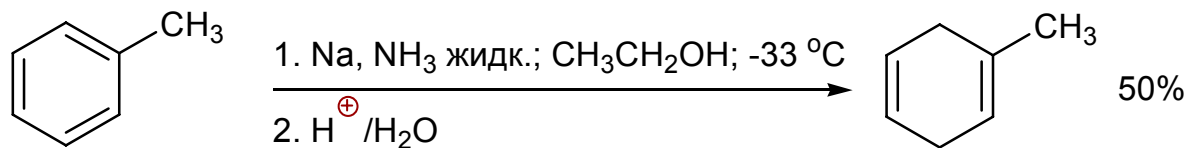
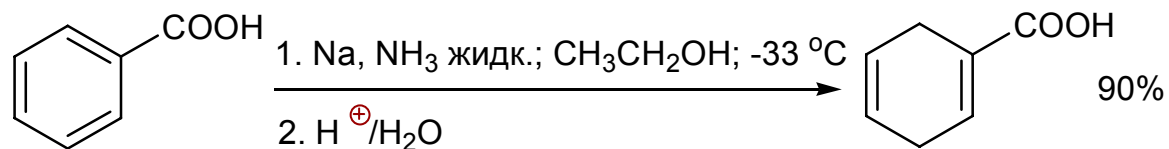
### 3. Реакция Берча



Механизм:



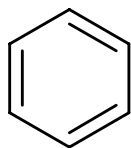
Примеры:



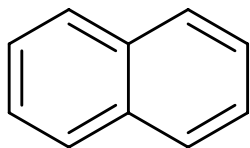
Акцепторный заместитель улучшает протекание реакции

## Конденсированные ароматические соединения

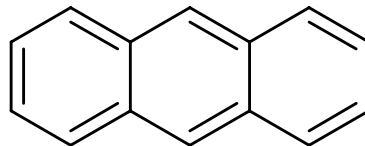
Конденсированные ароматические соединения и энергии резонанса (ккал/моль).



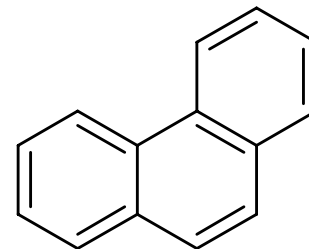
Бензол (37)



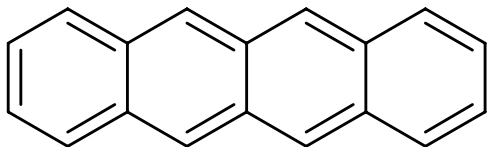
Нафталин (61)



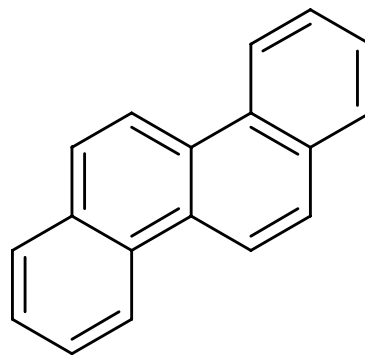
Антрацен (84)



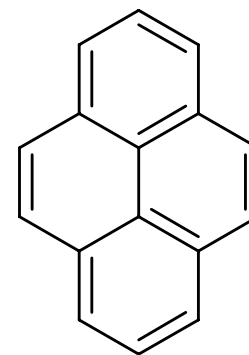
Фенантрен (92)



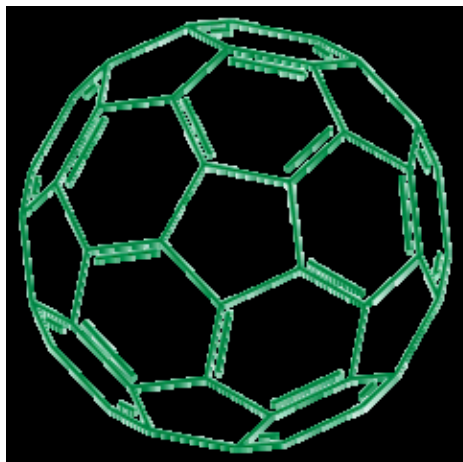
тетрацен



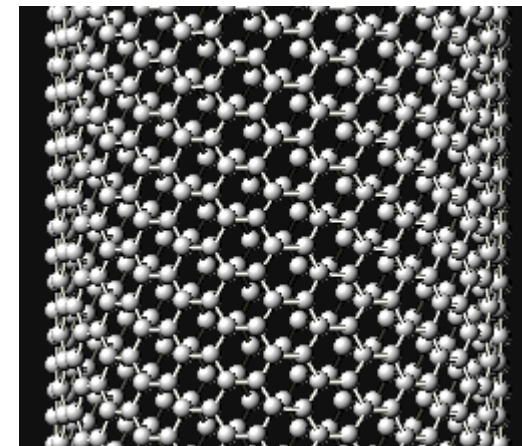
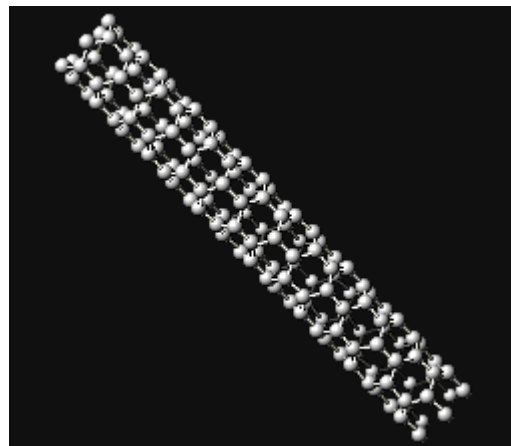
хризен



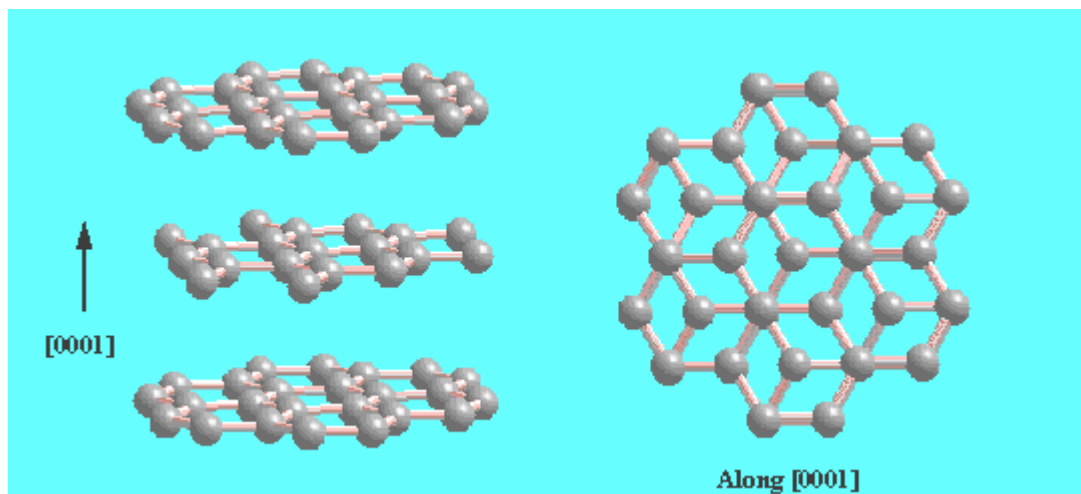
пирен



$C_{60}$ -фуллерен



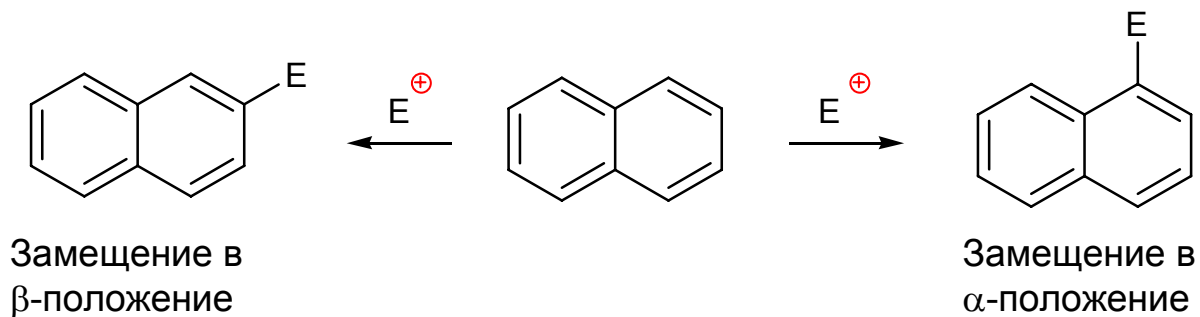
нанотрубки



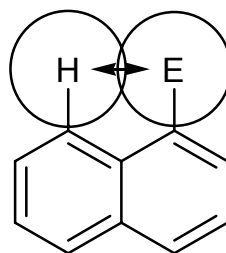
графит

## Электрофильное замещение в нафталине

Альтернативные возможности электрофильного замещения в нафталине

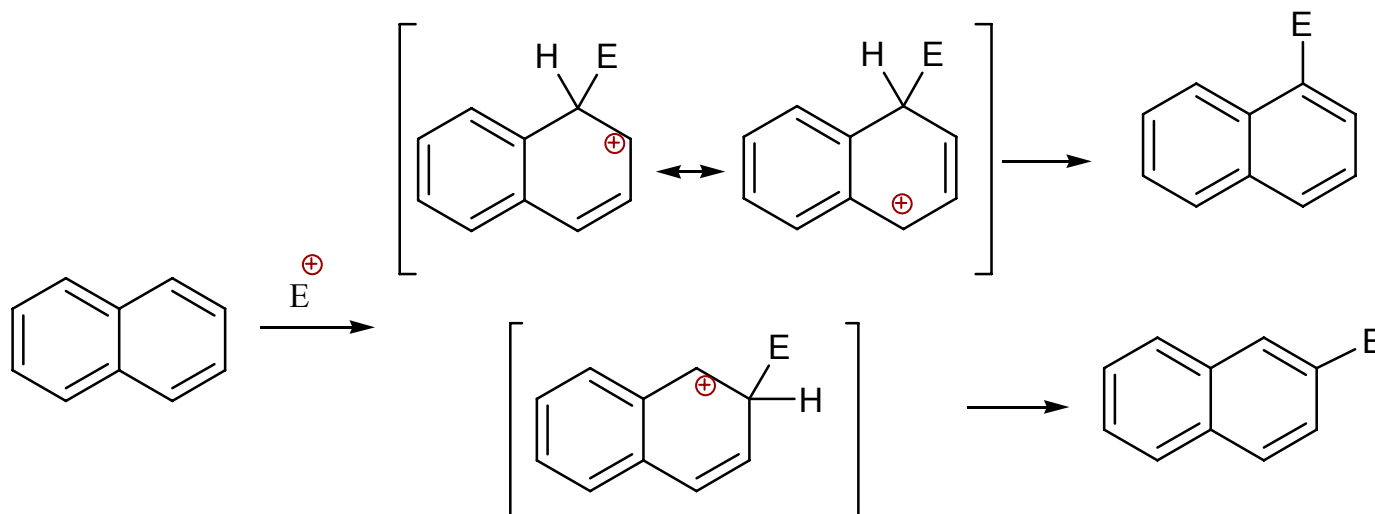


Термодинамически  $\alpha$ -изомер менее стабилен, чем  $\beta$ -изомер:



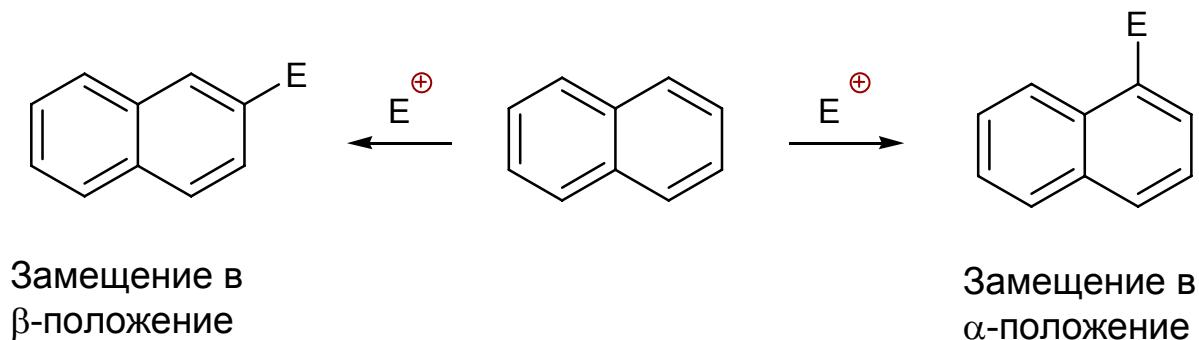


Кинетическая предпочтительность замещения определяется относительной стабильностью интермедиатов.

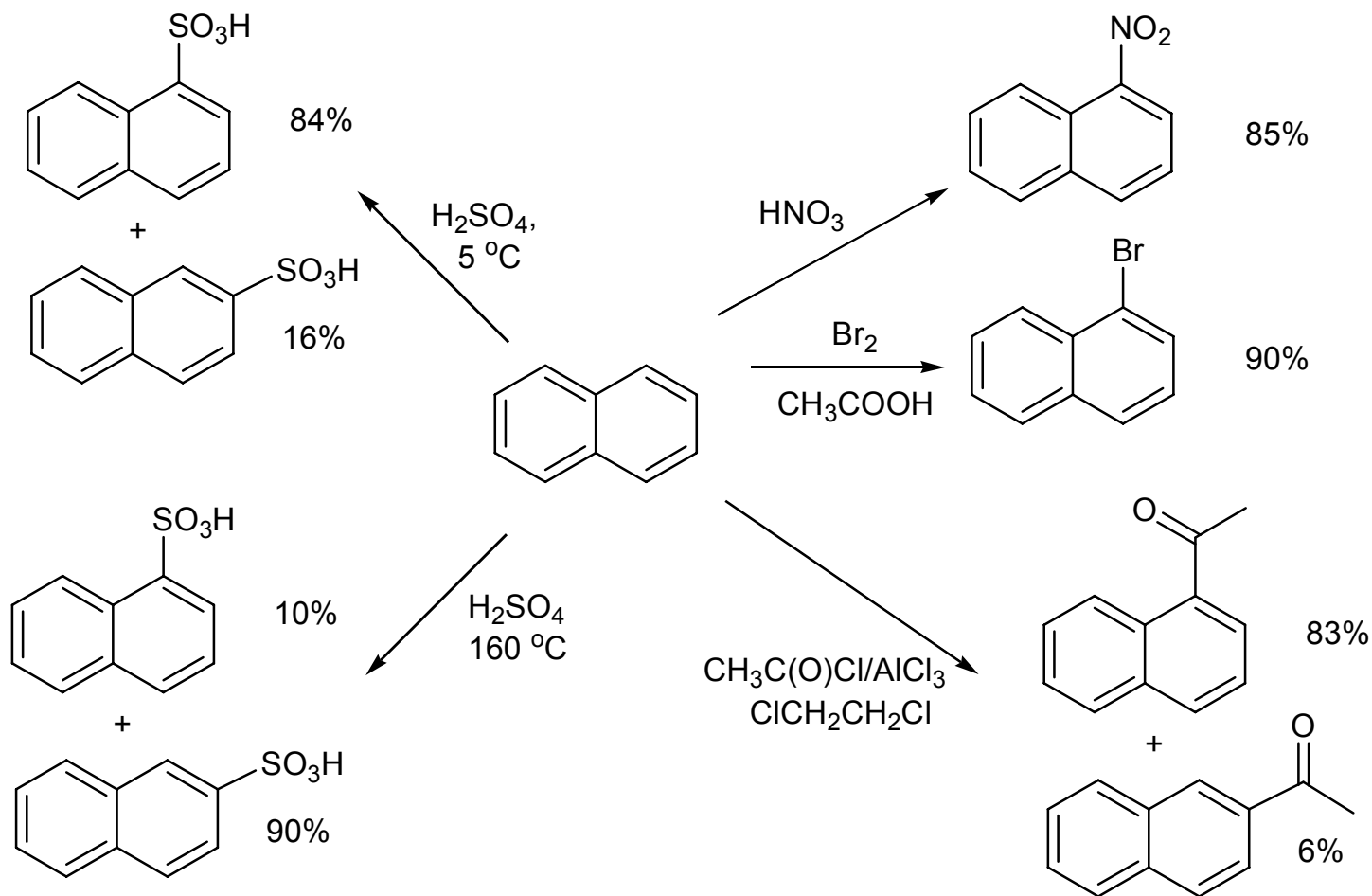


Для интермедиата  $\alpha$ -замещения можно написать 2 резонансные формы, в которых сохраняется система сопряженных связей во втором кольце нафталина, а для интермедиата  $\beta$ -замещения – только одну, поэтому энергия интермедиата  $\alpha$ -замещения ниже, чем энергия интермедиата  $\beta$ -замещения, следовательно, скорость замещения в  $\alpha$ -положение выше, чем скорость замещения в  $\beta$ -положение.

## Обобщение

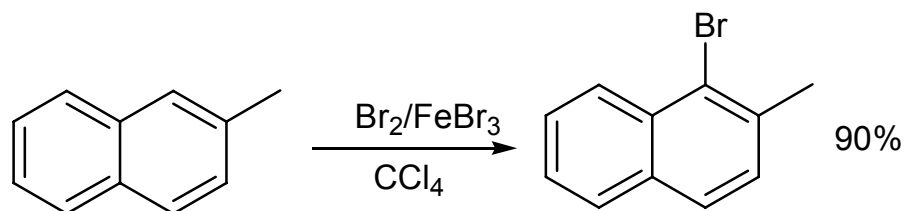


1. **Термодинамически** замещение в  $\beta$ -положение более выгодно, чем замещение в  $\alpha$ -положение
  2. **Кинетически** замещение в  $\alpha$ -положение более выгодно, чем замещение в  $\beta$ -положение
- Большинство реакций электрофильного замещения не являются обратимыми, то есть протекают с кинетическим контролем, следовательно, обычно нафталин вступает в реакции электрофильного замещения с образованием продукта  $\alpha$ -замещения.
  - При сульфировании нафталина удастся получить как кинетический ( $\alpha$ -), так и термодинамический ( $\beta$ -) продукты реакции.

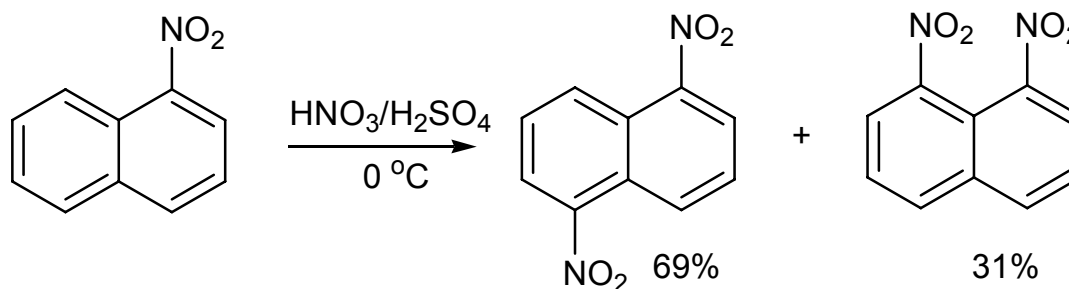


## Электрофильное замещение у монозамещенных нафталинов

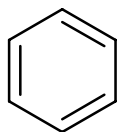
Если нафталин содержит **донорный** заместитель (ориентант 1 рода), реакция идет в **замещенное** кольцо:



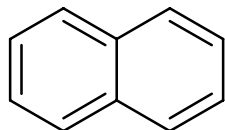
Если нафталин содержит **акцепторный** заместитель (ориентант 2 рода), реакция идет в **незамещенное** кольцо:



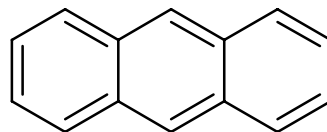
## Электрофильное замещение у антрацена и фенантрена



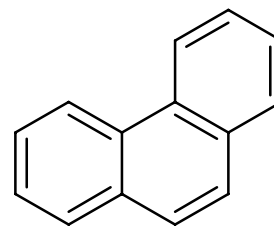
Бензол (37)



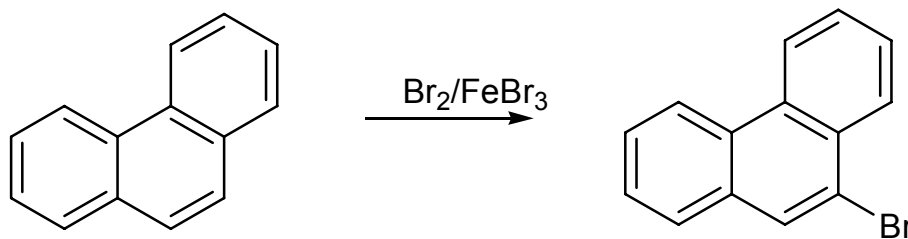
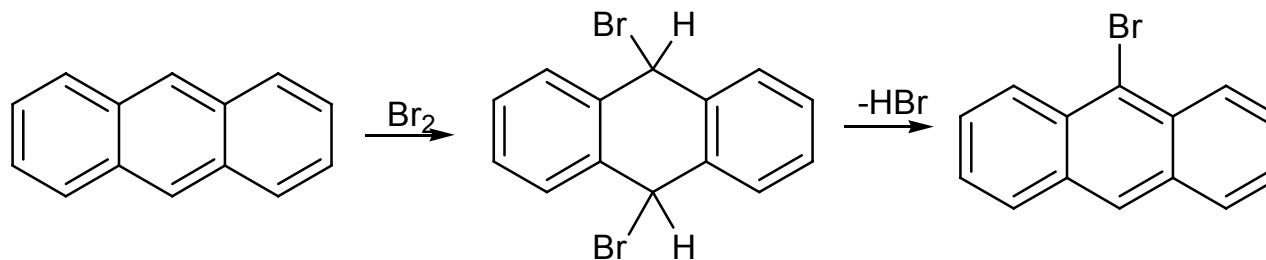
Нафталин (61)



Антрацен (84)

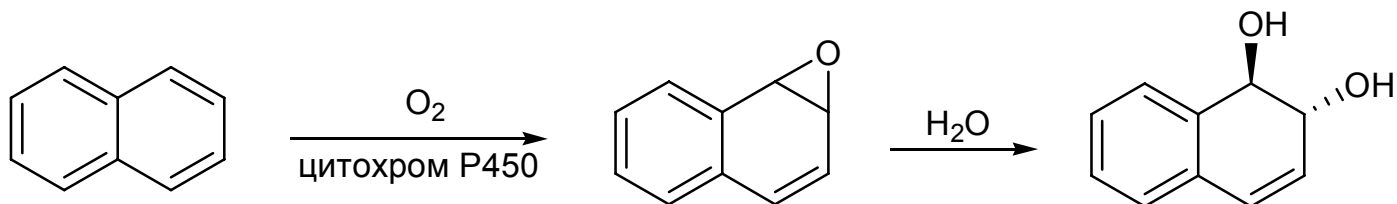


Фенантрен (92)

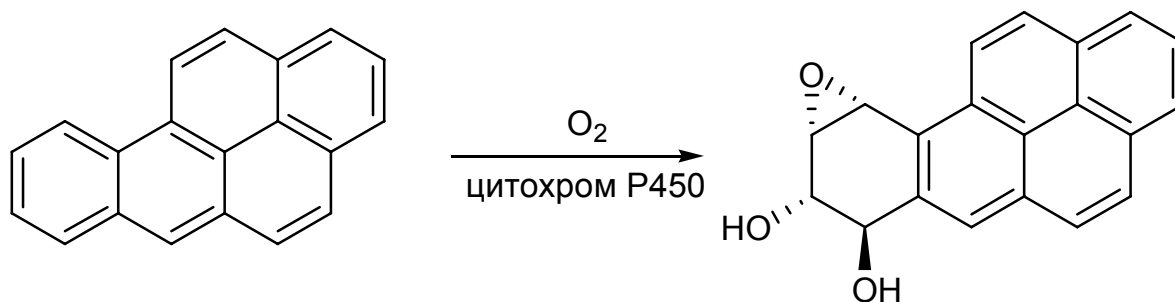


## Окисление конденсированных углеводородов: эпоксицирование

Конденсированные углеводороды способны эпоксицироваться перекисями, либо кислородом в присутствии катализатора:



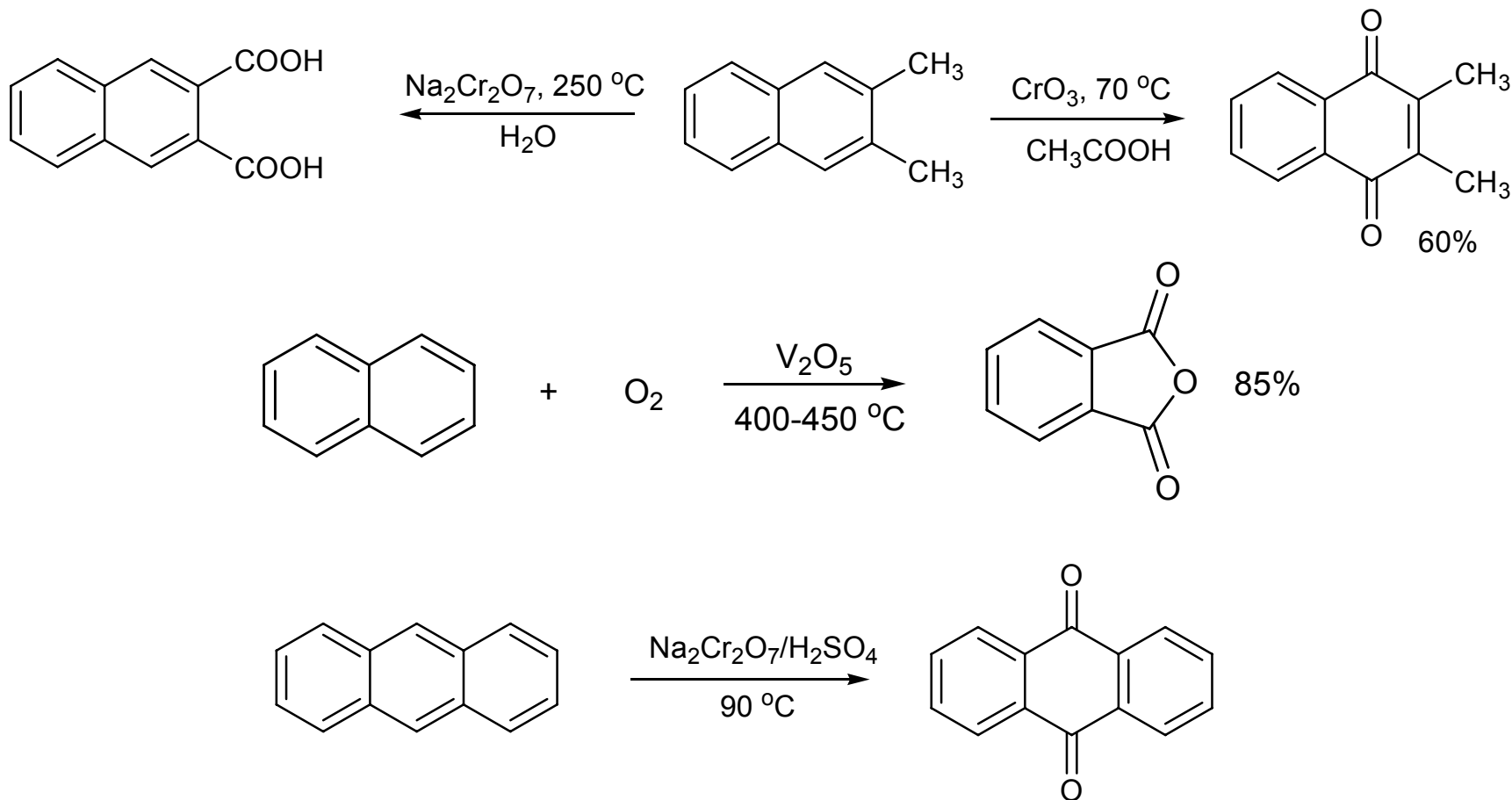
Эпоксицирование бензпирена приводит к (+)-7*R*,8*S*-дигидрокси-9*S*,10*R*-эпокси-7,8,9,10-тетрагидробензо[а]пирену



Он интеркалирует в ДНК и модифицирует его за счет реакции с гуанином, что приводит к мутации. Поэтому бензопирен и все конденсированные углеводороды – мутагены.

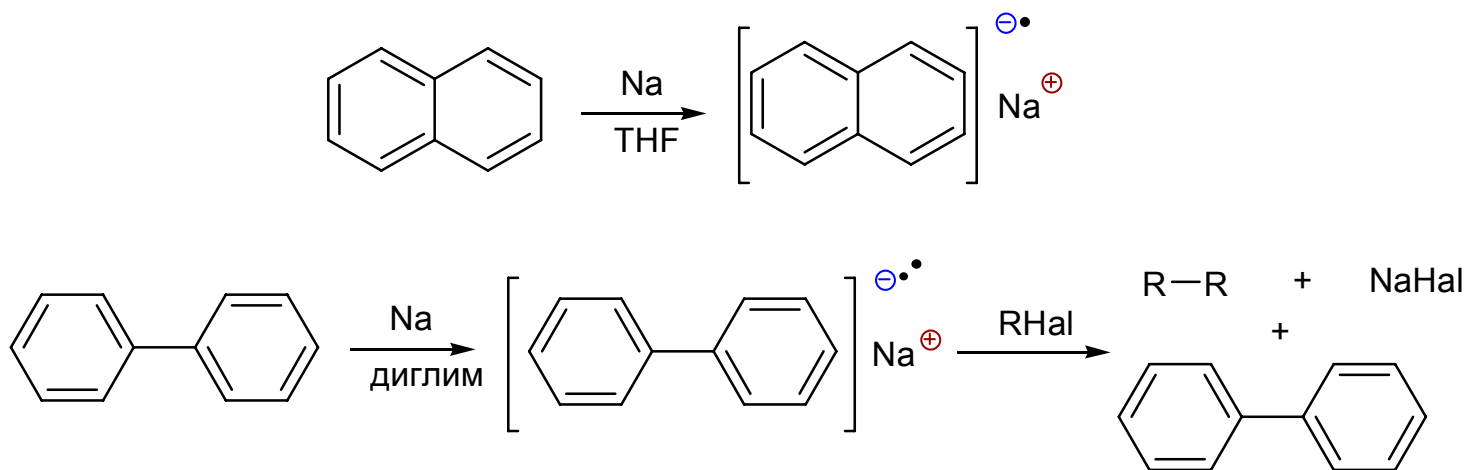
## Жесткое окисление конденсированных углеводородов

Конденсированные углеводороды при жестком окислении превращаются либо в хиноны, либо подвергаются деструкции:



## Восстановление конденсированных углеводородов

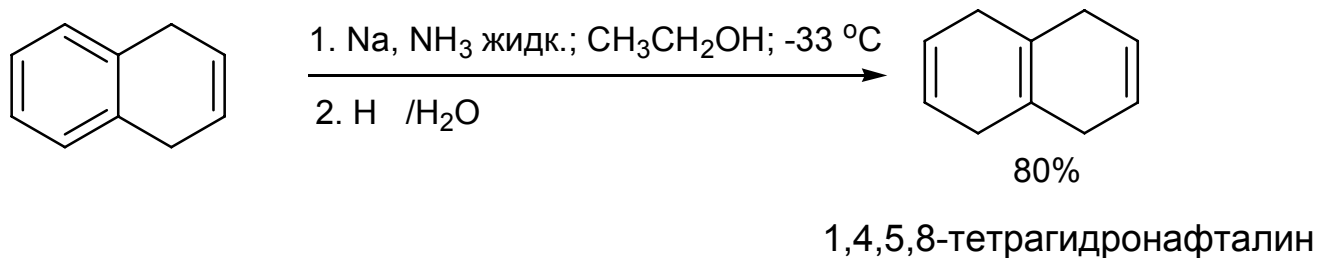
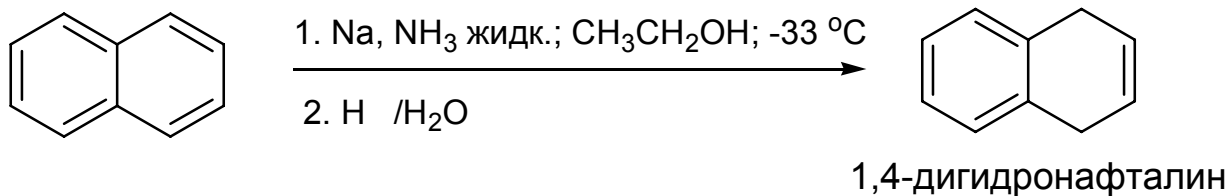
Полициклические углеводороды и даже бифенил образуют стабильные анион-радикалы при обработке щелочным металлом в эфирном растворителе:



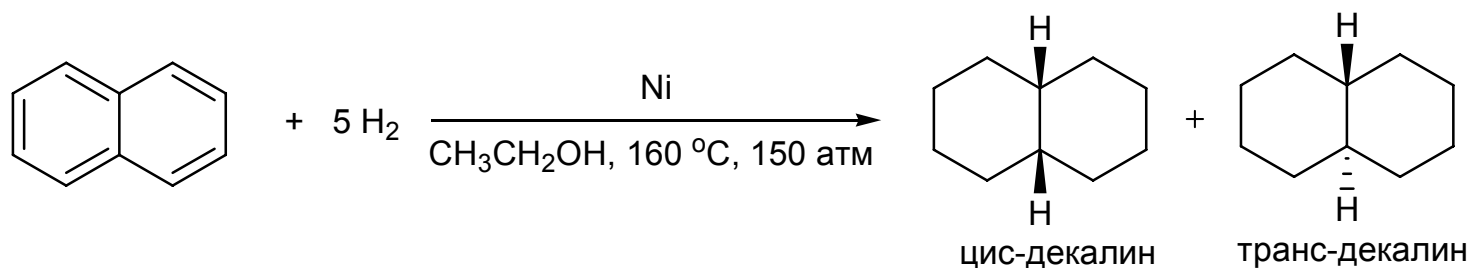
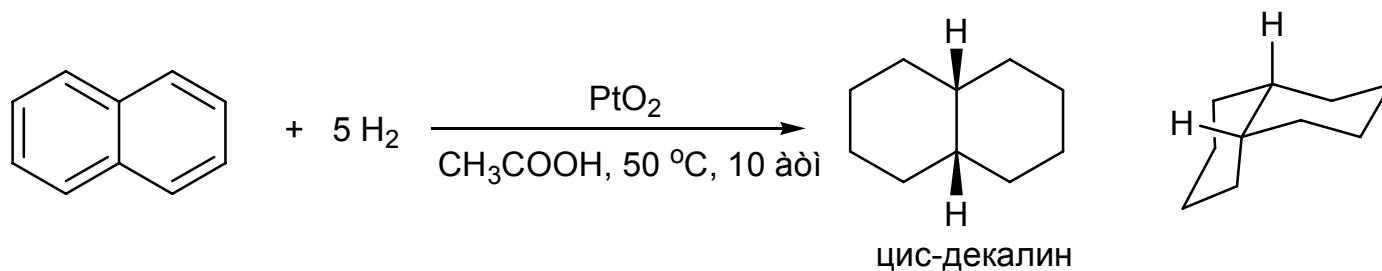
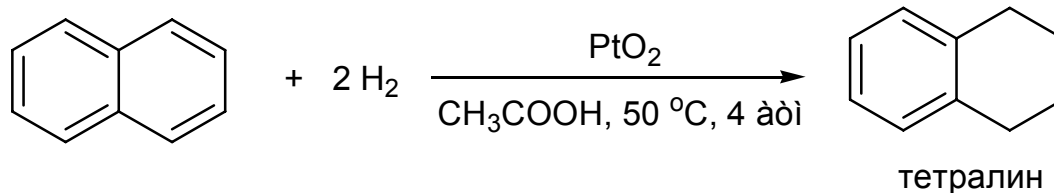
Подобные анион-радикалы являются сильными восстановителями, а бифенилнатрий используется для анализа галоген-содержащих примесей в нефти.



## Реакция Берча для нафталина

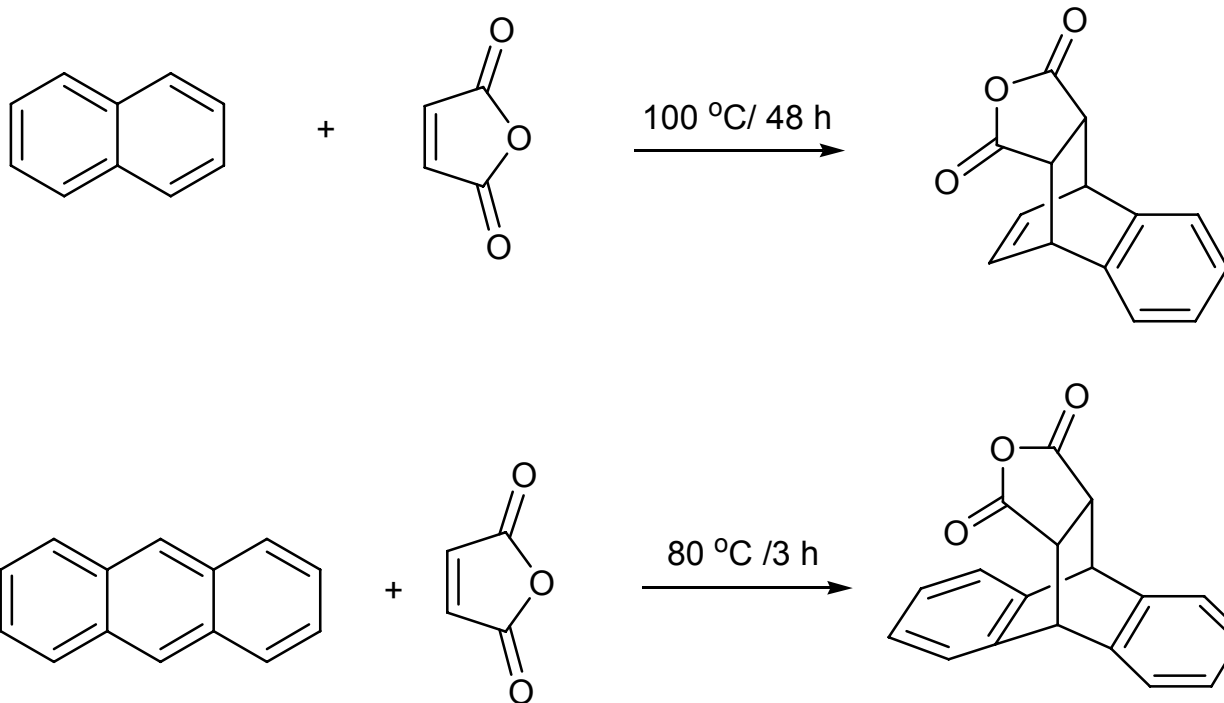


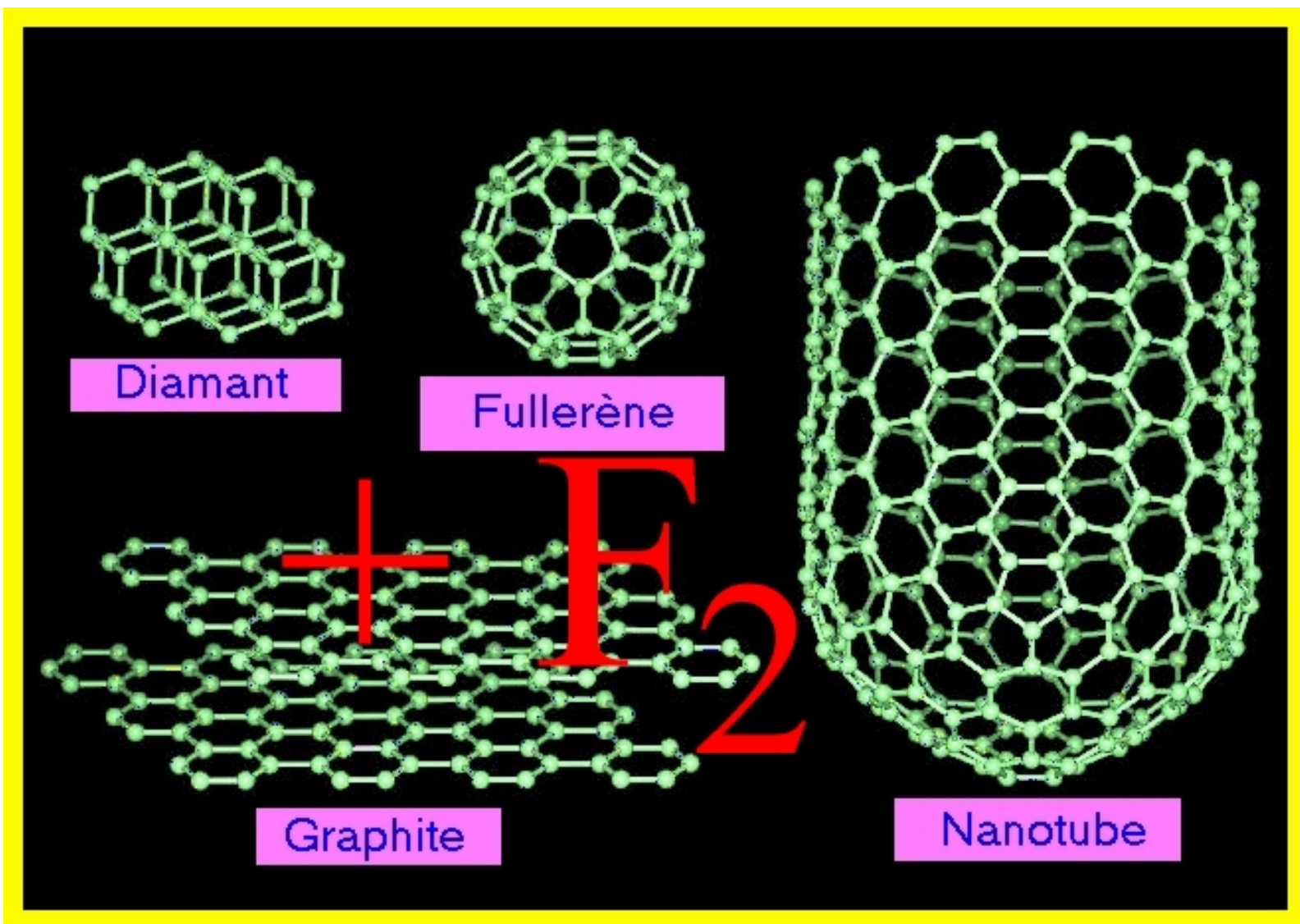
## Гидрирование нафталина



## Реакция Дильса-Альдера для нафталина и антрацена

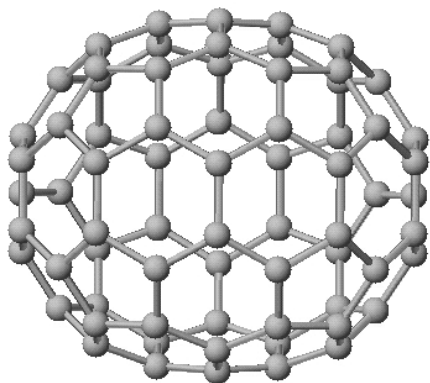
Антрацен и даже нафталин способны выступать как диены в реакции Дильса-Альдера:



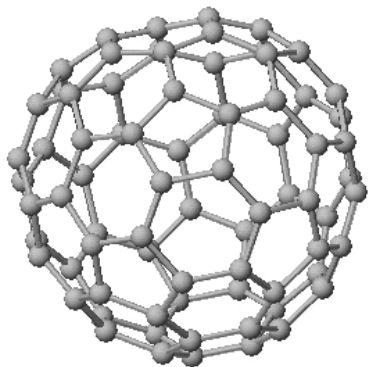


# Фуллерены

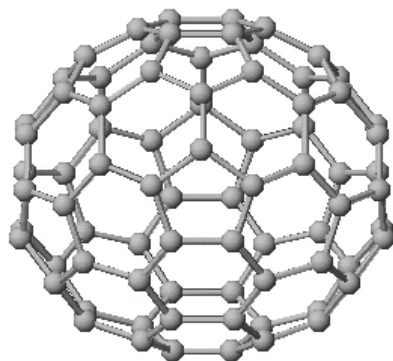
Разнообразие фуллеренов



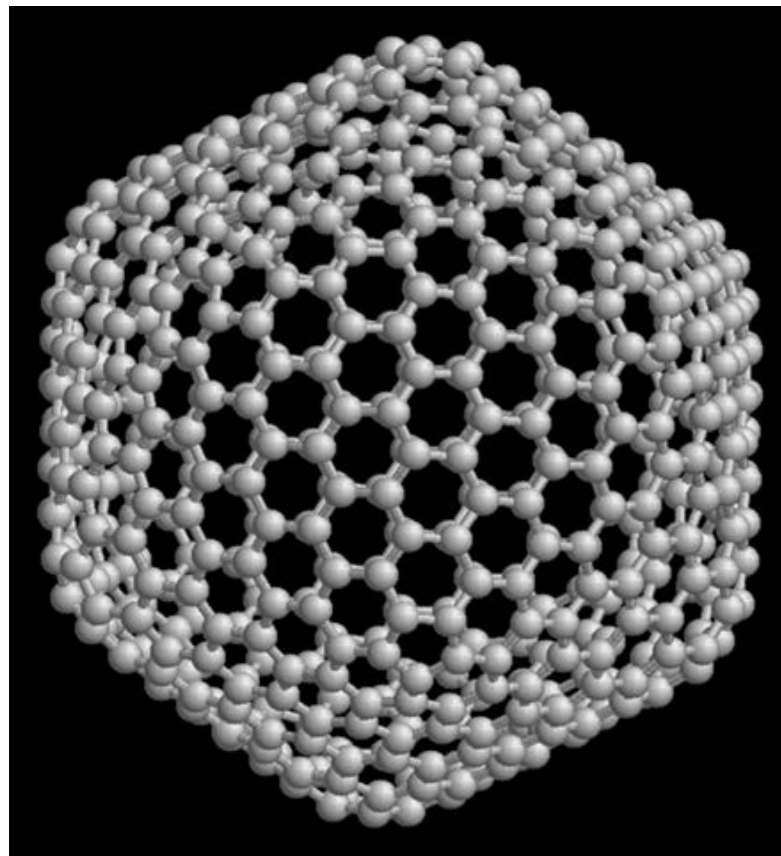
**C70**



**C76**

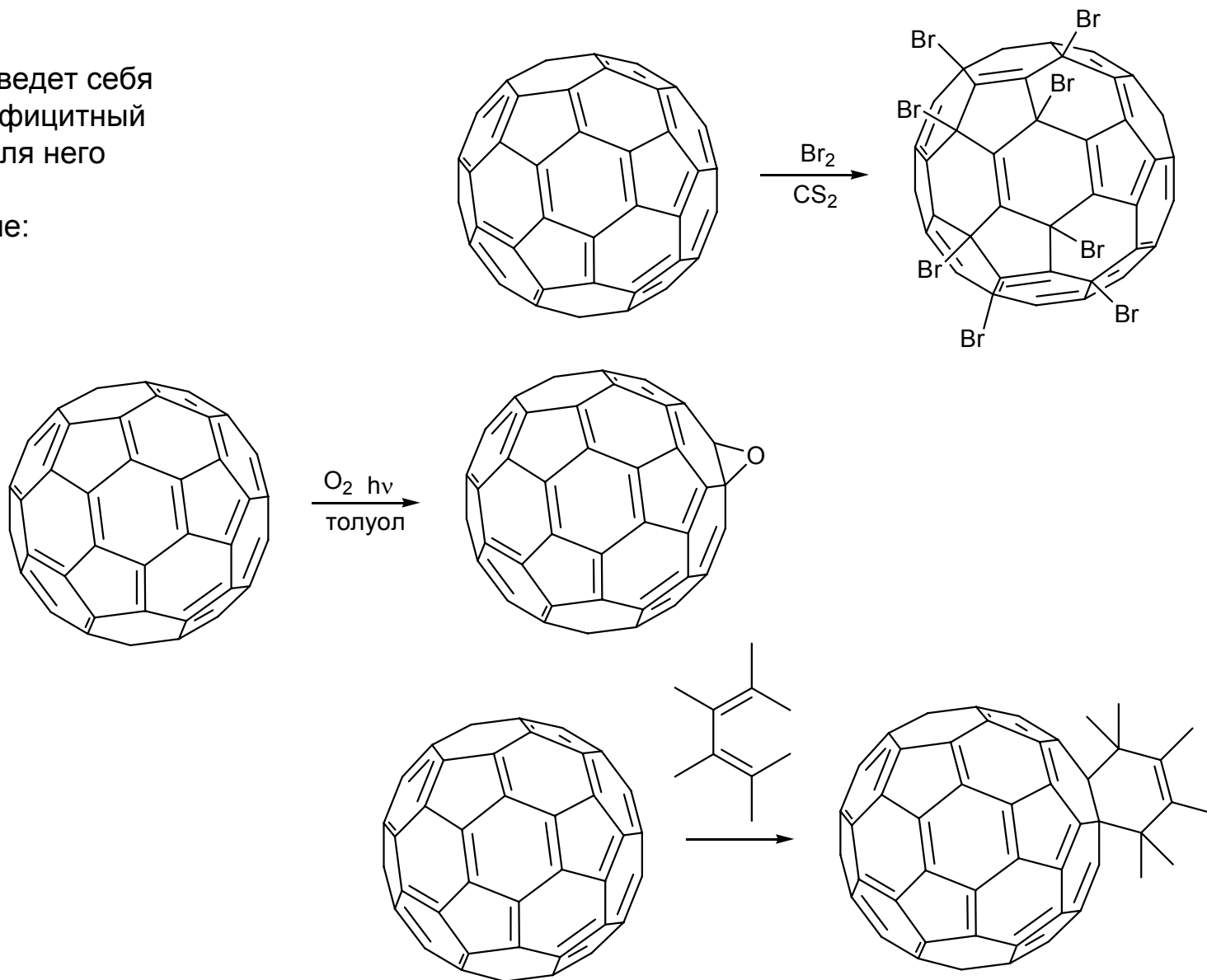


**C78**

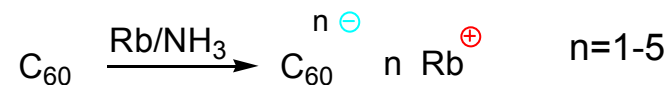


**C540**

[60]-фуллерен ведет себя как электрондефицитный полиолефин. Для него характерны  
- присоединение:

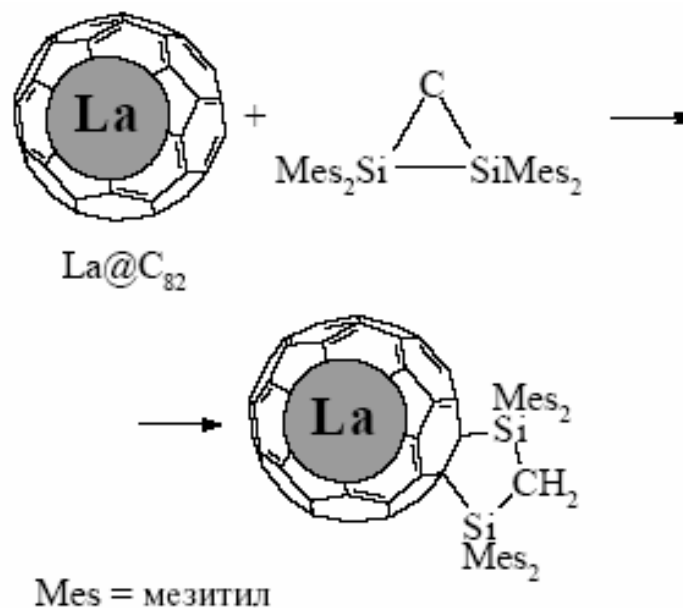


- ВОССТАНОВЛЕНИЕ:



$K_3C_{60}$  – сверхпроводник при  $T > 19.3K$

- удается получить эндоэдральные комплексы (дуговой синтез) и показать, что их реакционная способность зависит от наличия металла в составе:

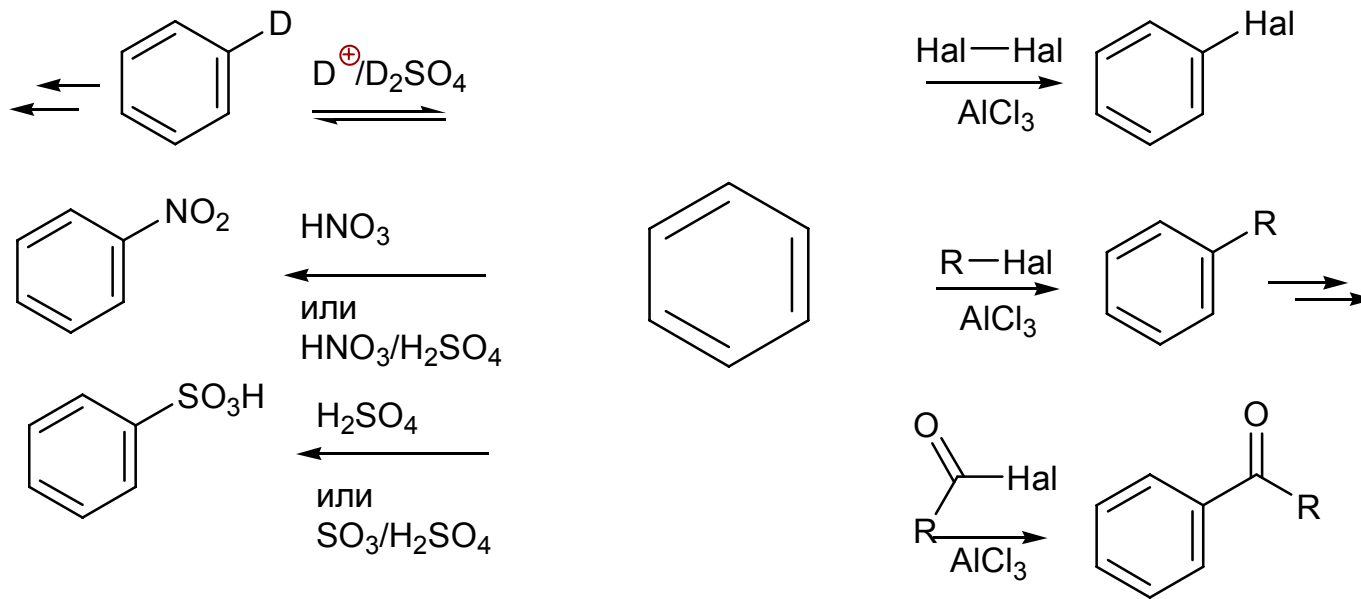


## Заключение

### 1. Ароматичность, ее критерии

Для плоского, сопряженного цикла:  $4n + 2$  – критерий ароматичности

### 2. Электрофильное замещение



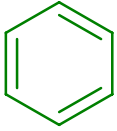
### 3. Ориентанты: 1 рода – донорные заместители; 2 рода – акцепторные заместители

### 4. Конденсированные системы

### 5. Другие реакции: в боковую цепь, окисление, восстановление



## Отдельные представители

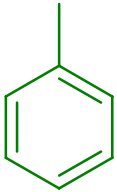


**Бензол** – бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл.  $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  , т. кип.  $80.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Впервые описан Глаубером (1649, выделен при перегонке каменноугольной смолы). Как индивидуальное соединение открыт в 1825 г. Фарадеем (выделен из светильного газа). В 1833 году получен Митчеллихом при сухой перегонке бензоата кальция (отсюда и название).

Получают в процессе каталитического риформинга ( $470\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) нефтяной фракции, выкипающей при  $62\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также из жидких продуктов пиролиза при производстве пропилена и этилена. Мировое производство – порядка 40 млн. т.

Используется в качестве исходного соединения для получения этилбензола (и стирола), кумола (и фенола), циклогексана, анилина, малеинового ангидрида, в качестве растворителя.



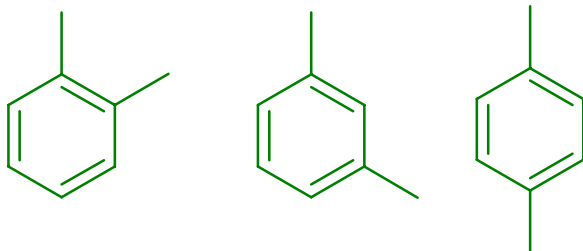
**Толуол** – бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл.  $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$  , т. кип.  $110,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  .

Открыт в 1825 г. Фарадеем.

Получают в процессе каталитического риформинга бензиновой фракции нефти.

Используется в качестве исходного соединения для получения бензола (каталитические деалкилирование и диспропорционирование), бензойной кислоты, бензилхлорида, тринитротолуола; в качестве растворителя.

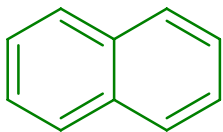
**Ксилолы** – бесцветные жидкости. Существует 3 изомерных ксилола. Физические свойства:



т. пл.	- 25.2	-47.9	13.3
т. кип.	144.4	139.1	138.4

Получают в процессе каталитического риформинга бензиновой фракции нефти, диспропорционированием полуола.

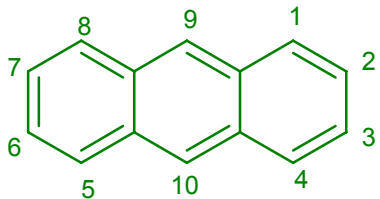
Применение: получение фталевых кислот, фталодинитрилов, в качестве растворителей.



**Нафталин** – бесцветные кристаллы с характерным запахом; т. пл. 80,29 °С (с возг.), т. кип. 218 °С.

Выделяют из каменноугольной смолы (содержит около 10%), из продуктов риформинга нефтяных фракций.

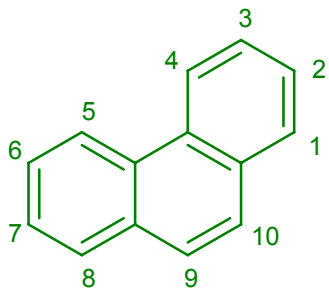
Используется в качестве исходного соединения для получения фталевого ангидрида, декалина, тетралина, нафтолов, нафтиламинов и других соединений, в производстве азокрасителей, пластификаторов, разбавителей, ПАВ, лекарств; для борьбы с молью.



**Антрацен** – бесцветные кристаллы; т. пл. 216 °С, т. кип. 342 °С.

Выделяют из каменноугольной смолы.

Используется в производстве антрахирина.

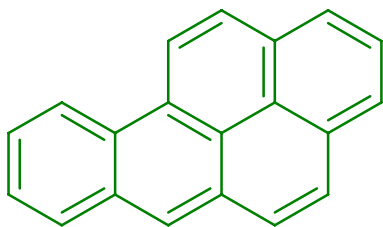


**Фенантрен** – бесцветные кристаллы; т. пл. 101 °С, т. кип. 340 °С.

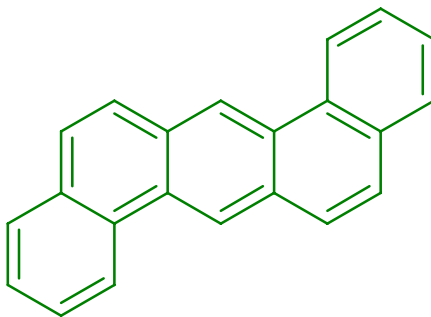
Выделяют из каменноугольной смолы.

Используется в качестве стабилизатора бездымного пороха.

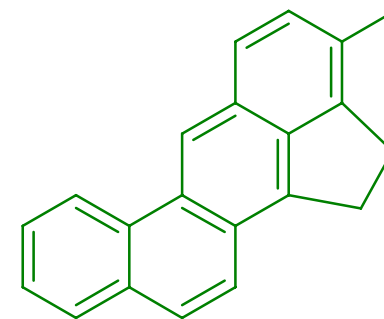
### Конденсированные ароматические углеводороды - канцерогены



бенз[а]пирен



дибенз[а,h]антрацен



метилхолантрен

## Программа

- Номенклатура и изомерия ароматических углеводородов ряда бензола. Способы получения.
- Понятие об ароматичности. Правило Хюккеля. Энергия стабилизации ароматических систем. Небензоидные ароматические системы. Полициклические (многоядерные) ароматические системы (дифенил, нафталин, антрацен, фенантрен). Графит, фуллерен, нанотрубки.
- Химические свойства: нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса), сульфирование. Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре. Реакционная способность замещенных ароматических соединений. Ориентация вступления новой группы при наличии заместителя в бензольном кольце. Ориентанты I и II рода. Согласованная и несогласованная ориентация.
- Радикальное и нуклеофильное замещение в ароматическом кольце.
- Реакции бензольного кольца с нарушением ароматической системы связей (гидрирование, хлорирование с образованием гексахлорана).
- Реакции алкилбензолов с участием боковых цепей. Окисление алкилбензолов до бензойных кислот. Галогенирование боковых цепей алкилбензолов.

## Программа

- Нафталин. Направление реакций электрофильного замещения.
- Электрофильное замещение в антраcene и фенантрене.

### 5

- Хлорметилирование. Механизм реакции Блана.
- Формилирование по Вильсмейеру. Механизм реакции.
- Реакция Берча в ряду бензола и нафталина. Механизм.
- Сульфирование ароматических соединений. Механизм реакции и его специфика.
- Окисление конденсированных ароматических углеводородов.