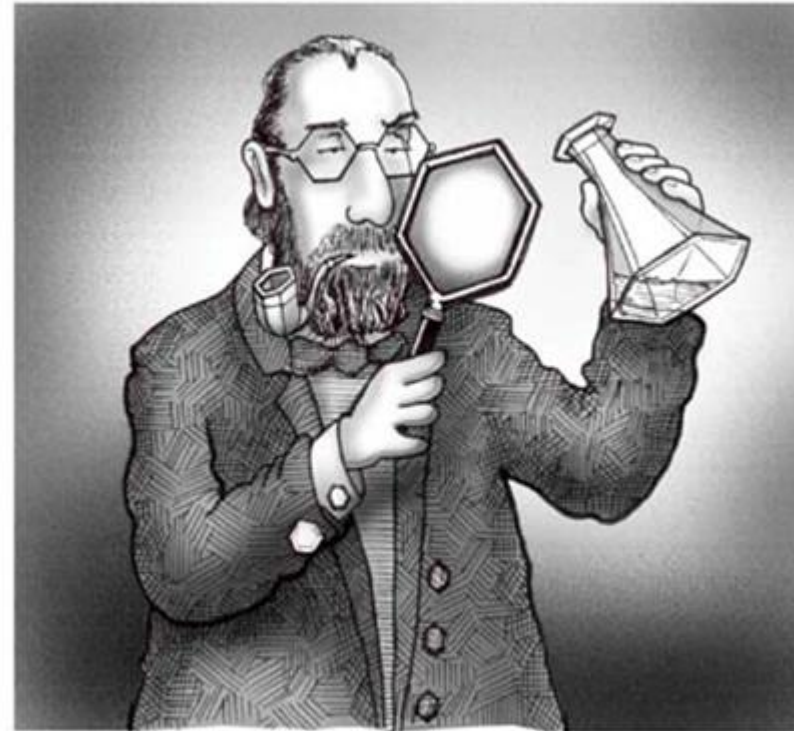


7

Ароматични јаглеводороди

- 7.1 Структура и ароматичност на бензен
- 7.2 Полициклични и хетероциклични ароматични соединенија
- 7.3 Номенклатура на дериватите на бензен
- 7.4 Електрофилна ароматична супституција
- 7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција
- 7.6 Оксидација и редукција на ароматични соединенија

7.1



1865: Kekule, моменти непосредно пред неговото брилијантно откритие на структурата на бензен.

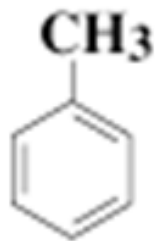
Структура и ароматичност на бензен

7.1 Структура и ароматичност на бензен

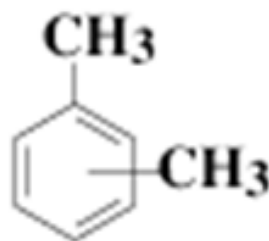
Ароматични соединенија - арени



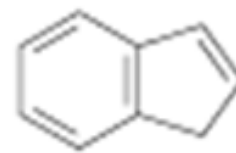
бензен



толуен



ксилен



инден

- Во почетокот на 19 век: ароматични соединенија се миризливите супстанции како:
 - бензен (дестилат на нафта),
 - толуен (толу балсам),
 - бензалдехид (цреши, кајсии, бадеми); ванилин (ванила)...
- Денеска: ароматични соединенија (арени) се
 - соединенија слични на бензен, содржат шестчлен прстен со три конјугирани двојни врски,
 - незаситени соединенија кои полесно стапуваат во реакции на супституција, одошто на адиција.

7.1 Структура и ароматичност на бензен

Бензен

- Наједноставно ароматично соединение.
- 1825 год.: изолиран е од Michael Faraday (определена е емпириската формула CH), $\omega \text{ C} = 96\%$!
- 1834 год: синтетизиран е од Eilhard Mitscherlich (определена е молекулската формула C_6H_6).
- Според молекулската формула C_6H_6 , бензенот мора да има голем број незаситени врски. Изненадување: **тој е нереактивен!**

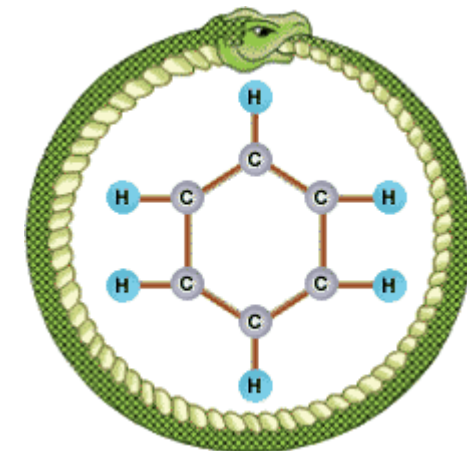
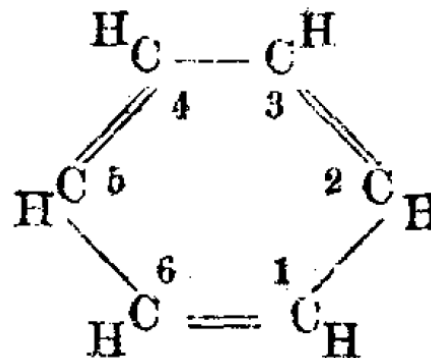
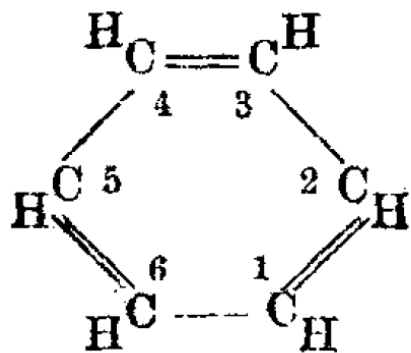
Безбојна течност	Густина: $0,880 \text{ g/cm}^3$
Температура на вриење: $80,08^\circ\text{C}$	Нерастворлив во вода
Температура на топење: $5,48^\circ\text{C}$	Запалив со сладок мирис

7.1 Структура и ароматичност на бензен

Структура на бензен. Концепт на Кекуле



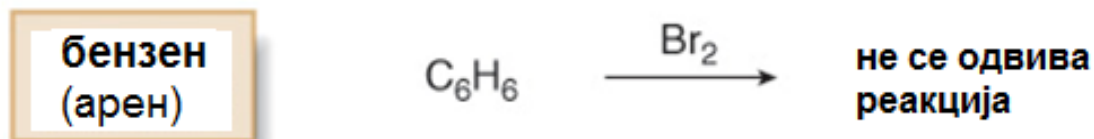
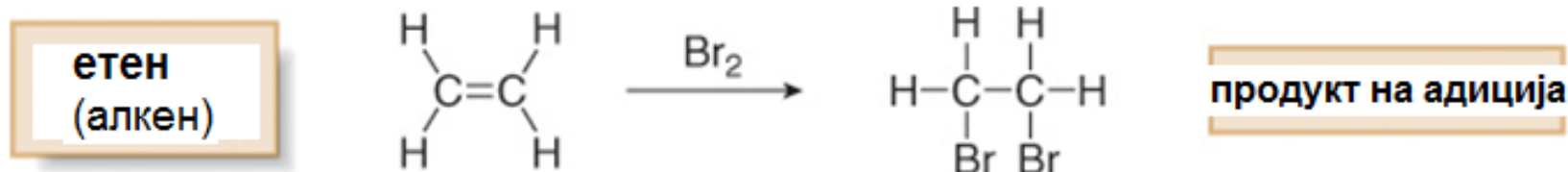
1. Според Kekulé, структурата на бензен е планарна и циклична:
 - Шесточлен јаглероден прстен,
 - За секој C атом е сврзан по еден H атом,
 - Врската меѓу два јаглеродни атоми понекогаш е единечна, а понекогаш двојна.
2. Структурата на бензен е претставена како рамнотежна смеса од две соединенија кои содржат три конјугирани двојни врски: 1,3,5-циклохексатриен



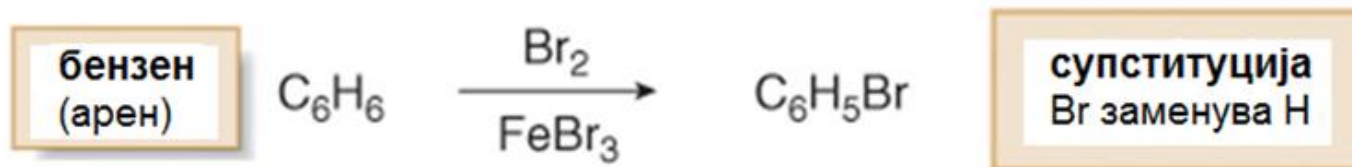
7.1 Структура и ароматичност на бензен

Недостатоци на структурата на Кекуле

1. **Проблеми со хемиските својства:** Изолираните три двојни врски на бензенот укажуваат на можност да учествува во реакции на адиција, карактеристични за алкените.



- Бензенот не стапува во реакции на електрофилна адиција, нереактивен е кон реагенсите: H_3O^+ , $KMnO_4$, HCl ...
- Бензенот реагира бавно со Br_2 во присуство на катализатор, при што се одвива реакција на супституција.

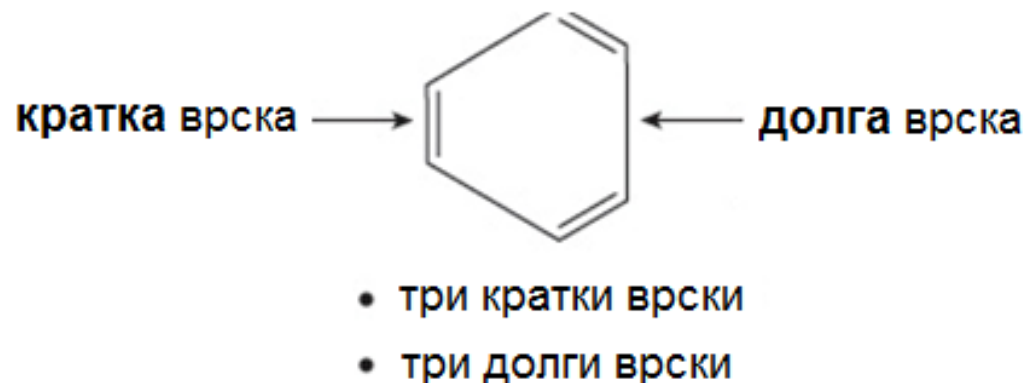


7.1 Структура и ароматичност на бензен

Недостатоци на структурата на Кекуле

2. Проблеми со обликот на структурата:

- Во реалната молекула на бензен сите С-С врски имаат еднаква должина (0,139 nm). Кекулеовата структура не го задоволува овој критериум: Наизменично се менуваат различни по должина врски, пократка С=С врска (0,134 nm) и подолга С-С врска (0,153 nm).

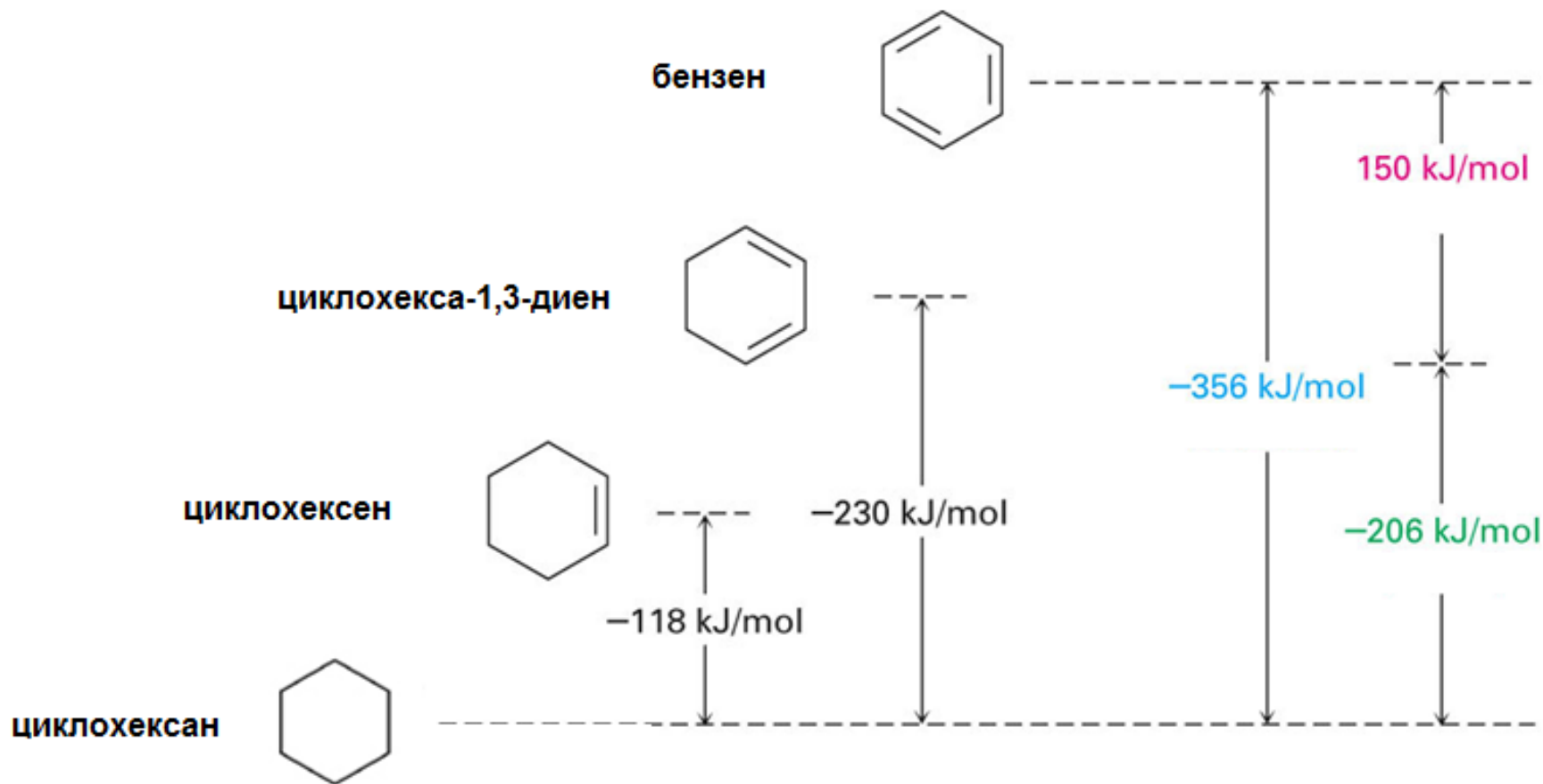


3. Проблеми со стабилноста на бензенот:

- Индикатор за стабилноста на бензенот е Енергијата на хидрогенирање (адисија на водород). Вистинската вредност за промената на енталпијата кај бензенот ($\Delta H = -206 \text{ kJ mol}^{-1}$) се разликува од пресметаната во однос на циклохексен ($\Delta H = -354 \text{ kJ mol}^{-1}$).

7.1 Структура и ароматичност на бензен

Недостатоци на структурата на Кекуле

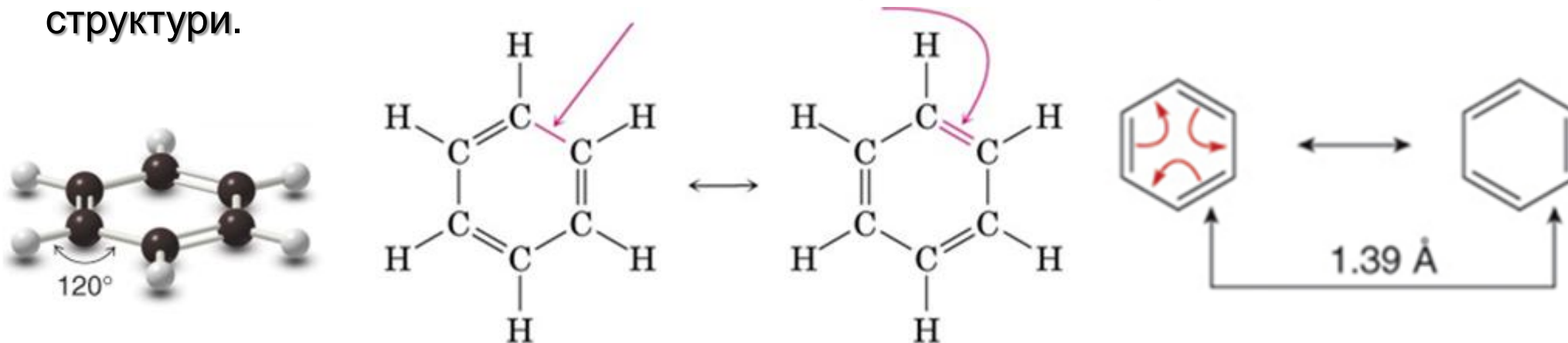


- Заклучок: реалната молекула на бензен е постабилна од Кекулеовата структура за околу 150 kJ mol^{-1} .

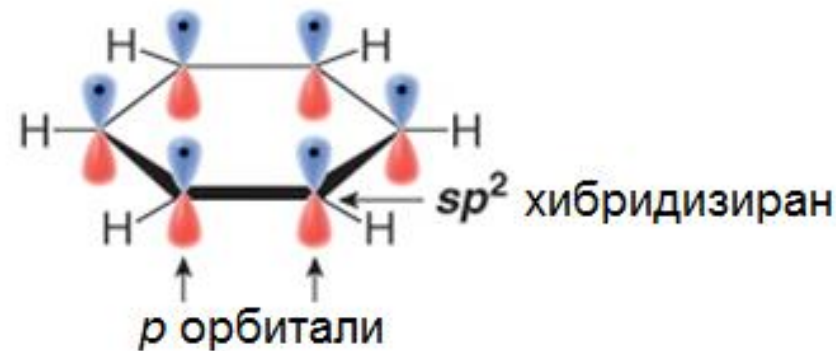
7.1 Структура и ароматичност на бензен

Резонантна теорија за бензенот

- Според резонантната теорија, бензенот е резонантен хибрид на две еквивалентни структури.



- Бензенот не постои во ниту една од овие структури, туку е нешто помеѓу.
- Резонантниот хибрид ги опишува:
 - еквивалентноста на јаглерод-јаглерод врските,
 - планарната, хексагонална структура,
 - аголот C—C—C кој изнесува 120°,
 - Секој C атом е идентичен, sp^2 хибридизиран, а p орбиталата е нормална на рамнината на прстенот.



7.1 Структура и ароматичност на бензен

Формула на бензен

- Двете резонантни форми на бензен се претставуваат со една структура: шестчлен прстен и круг во неговиот центар.



- Кругот ја претставува делокализацијата на π електроните.
- При пишување на реакции, бензенот вообичаено се претставува со една од резонантните структури.

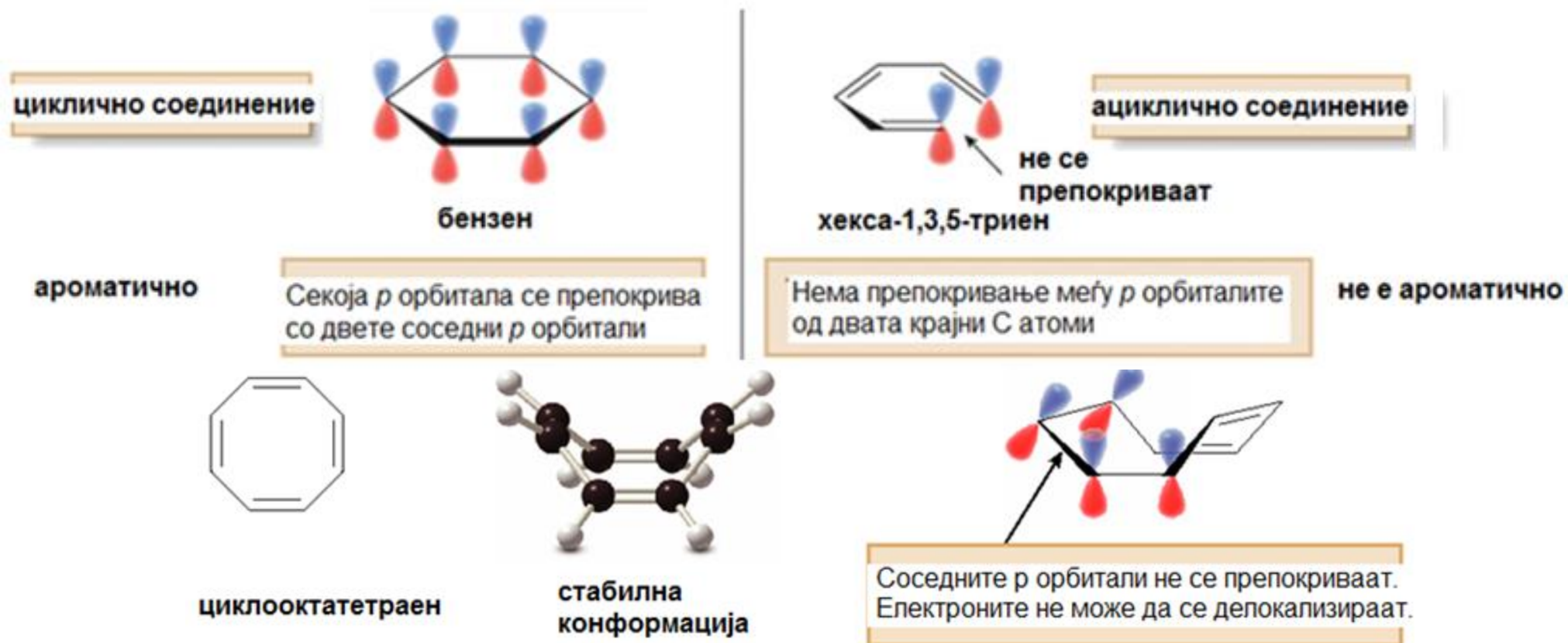
**Бензенот не се црта само како шестоаголник.
Тоа е молекула на циклохексан – која нема делокализирани електрони.**

Водородните атоми не ги пишувајте директно во бензеновиот прстен.

7.1 Структура и ароматичност на бензен

Хикелово правило за ароматичност

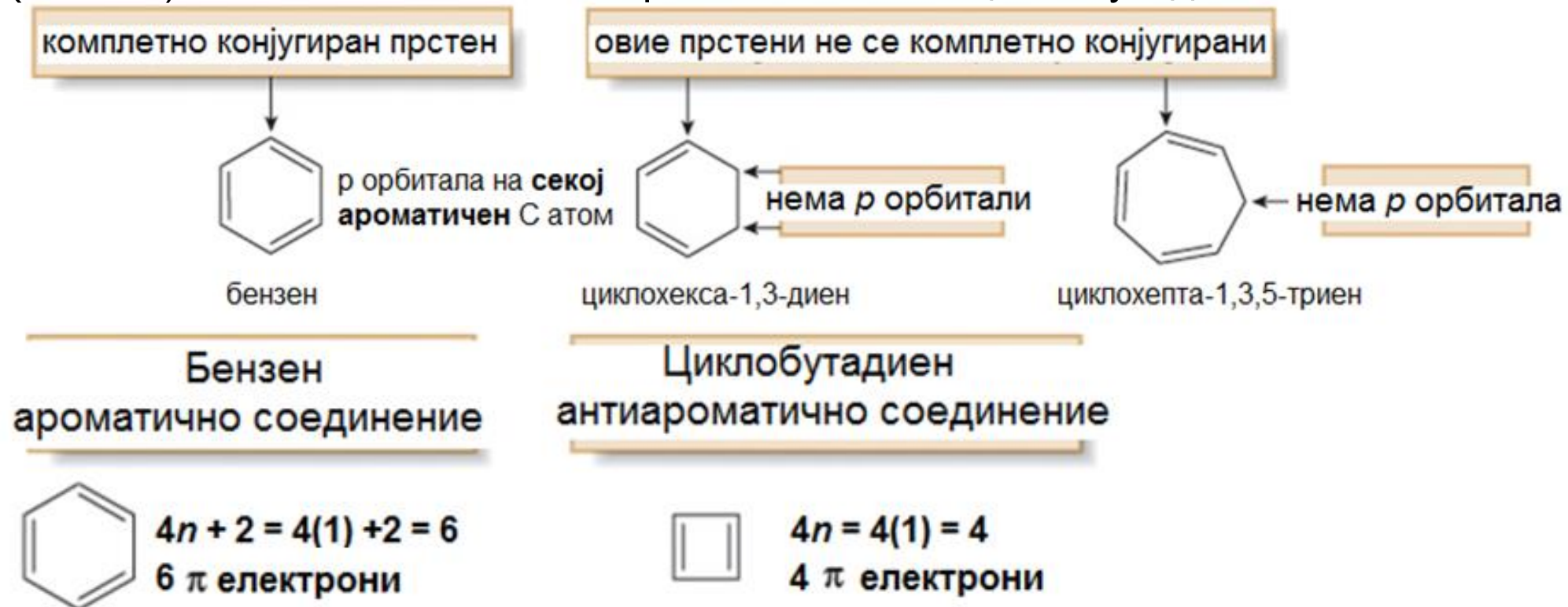
1. Молекулата мора да биде циклична, секоја p орбитала мора да се препокрива со p орбитала од соседниот атом.
2. Молекулата мора да биде планарна, само тогаш доаѓа до странично препокривање на p орбиталите и делокализација на π електронската густина.



7.1 Структура и ароматичност на бензен

Хикелово правило за ароматичност

- Молекулата мора да биде комплетно конјугирана, секој С атом мора да има p орбитала.
 - Молекулата мора да го задоволи Hückel – овото правило (Хикелово, не Хекелово) за ароматичност, според кое содржи $4n + 2 \pi$ електрони ($n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$).
- Цикличните, планарни и комплетно конјугирани соединенија кои содржат $4n \pi$ електрони ($2 \times 2 e^-$), се нестабилни и антиароматични, како циклобутадиенот.



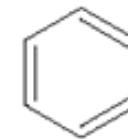
7.1 Структура и ароматичност на бензен

Хикелово правило за ароматичност

- Според ароматичниот карактер, соединенијата може да бидат:
 - Ароматично - циклично, планарно, конјугирано со $4n + 2$ π електрони.
 - Антиароматично - циклично, планарно, конјугирано со $4n$ π електрони.
 - Неароматично - соединение кај кое отсуствува некој критериум за ароматичност.
- Запомни: Хикеловото правило се однесува за бројот на π електрони, а не на бројот на атоми во дадениот прстен.

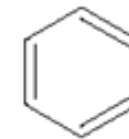
n	$4n + 2$
0	2
1	6
2	10
3	14
4	18

Број на π електрони кои го задоволуваат Хикеловото правило



бензен

и

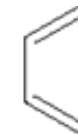


хекса-1,3,5-триен

постабилен
ароматично



и

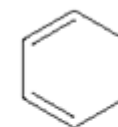


циклобутадиен

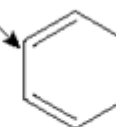
бута-1,3-диен

помалку стабилно
антиароматично

неароматични



и



циклохекса-1,3-диен

cis,cis-хекса-2,4-диен

слична стабилност

7.1 Структура и ароматичност на бензен

Ароматични јони

- Хикеловото правило за ароматичност се применува и на јони:



циклопентадиенил анјон

6 π електрони

$4n + 2 \pi$ електрони

ароматично



циклопентадиенил катјон

4 π електрони

$4n \pi$ електрони

антиароматично



циклопентадиенил радикал

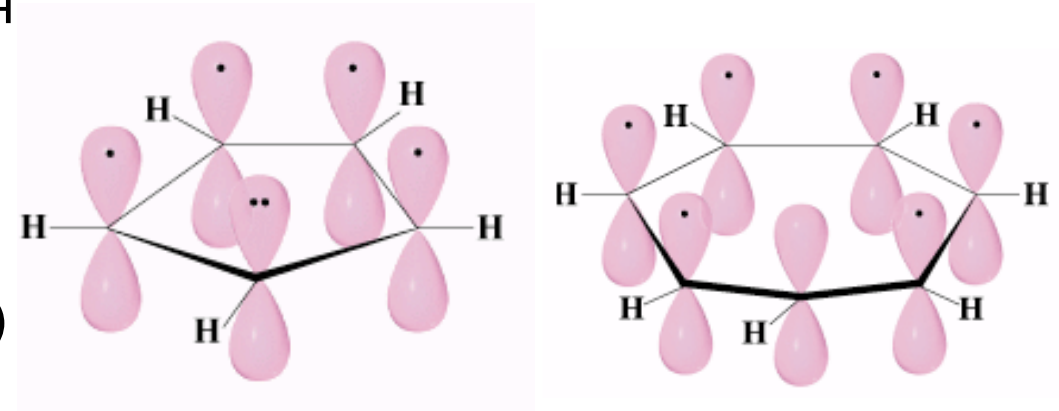
5 π електрони

неароматично

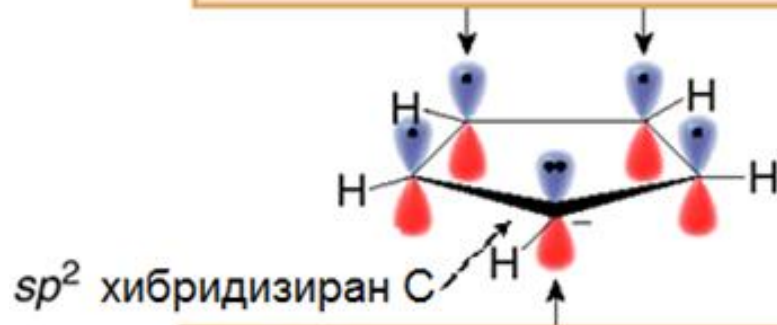
7.1 Структура и ароматичност на бензен

Ароматични јони

- Циклопентадиенил анјон
- Циклохептатриенил катјон (тропилиум катјон)

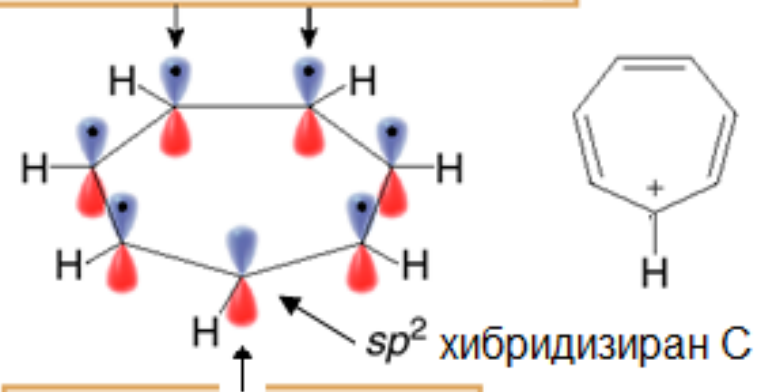


Прстенот е комплетно конјугиран со 6 π електрони.



Слободниот електронски пар е сместен во p орбиталата.

Прстенот е комплетно конјугиран со 6 π електрони



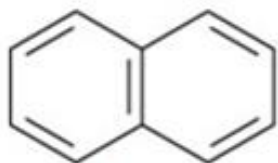
Една p орбитала е празна.

7.2

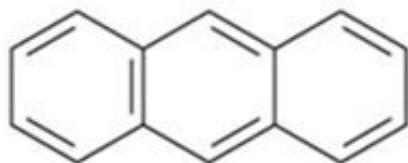
Полициклични и хетероциклични ароматични соединенија

Полициклични ароматични соединенија

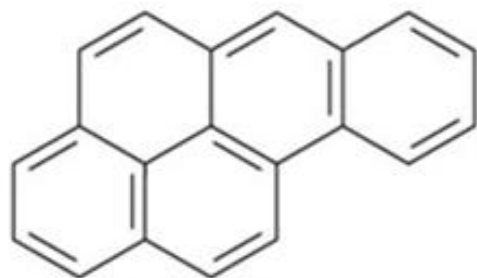
- Молекули кои имаат два или повеќе фузирани прстени (прстените споделуваат сет од јаглеродни атоми):
 - Полициклични ароматични јаглеводороди
 - Хетеро-полициклични соединенија: (фузирани бензенови и хетероциклични прстени).



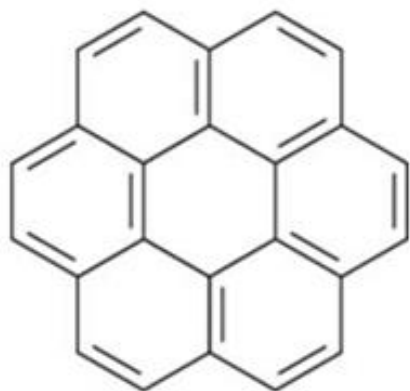
нафтален



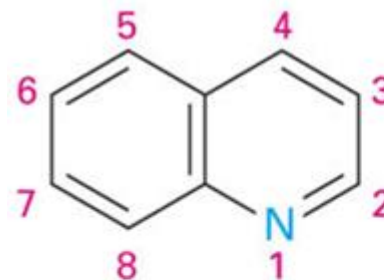
антрацен



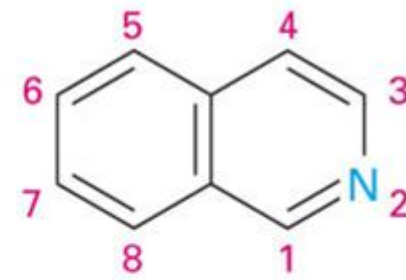
бензо[а]пирен



коронен



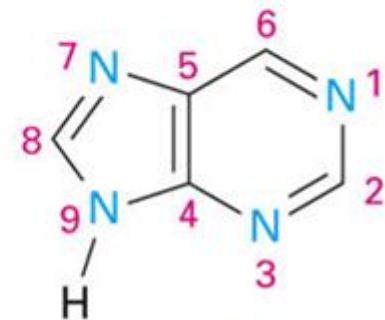
хинолин



изохинолин



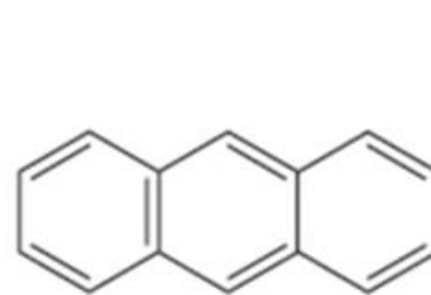
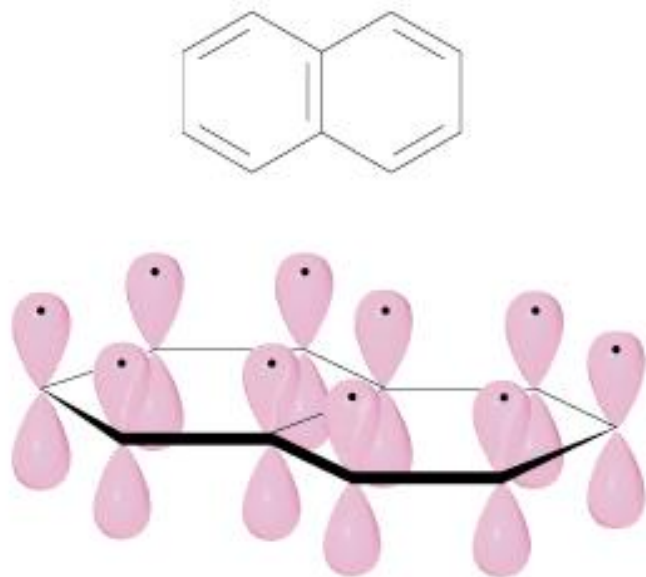
индол



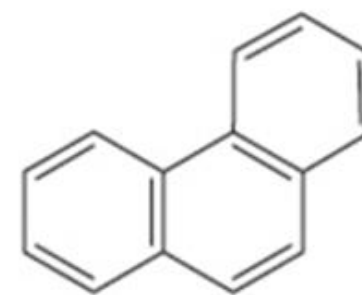
пурин

Полициклични ароматични јаглеводороди

- Полициклични ароматични јаглеводороди (ПАХ - polycyclic aromatic hydrocarbons).
- Нафтаген ($C_{10}H_8$) е наједноставниот полицикличен ароматичен јаглеводород со два фузирани бензенови прстени.
- Постојат два различни начини за комбинирање на трите фузирани бензенови прстени, при што се формираат антрацен и фенантрен.
- Карактеристични се реакциите на електрофилна ароматична супституција.



антрацен
14 π електрони



фенантрен
14 π електрони

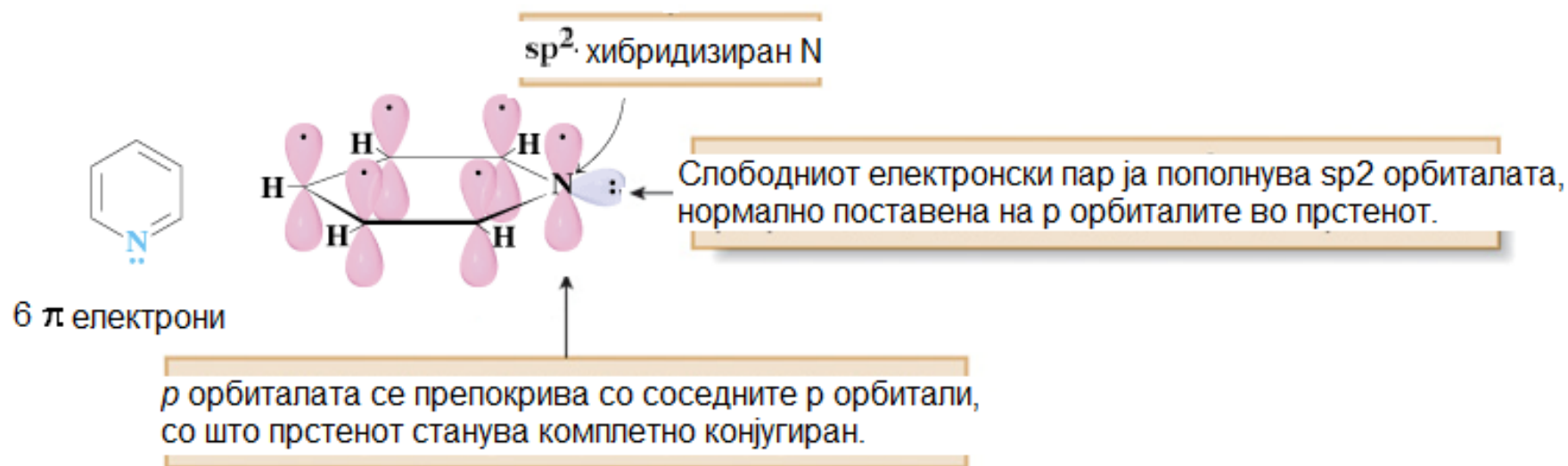
7.2 Полициклични и хетероциклични ароматични соединенија

Хетероциклични соединенија

- Хетероцикличните соединенија покрај С во прстенот содржат N, S, O или P.
- Хетероцикличните ароматични соединенија го задоволуваат Хикеловото правило за ароматичност $4n+2$ π е.

Пиридин

- Хетероциклично ароматично соединение со шесточлен прстен и азот во него.
- Пиридинот е послаба база во споредба со амините.
- Протонирањето не влијае врз ароматичноста.



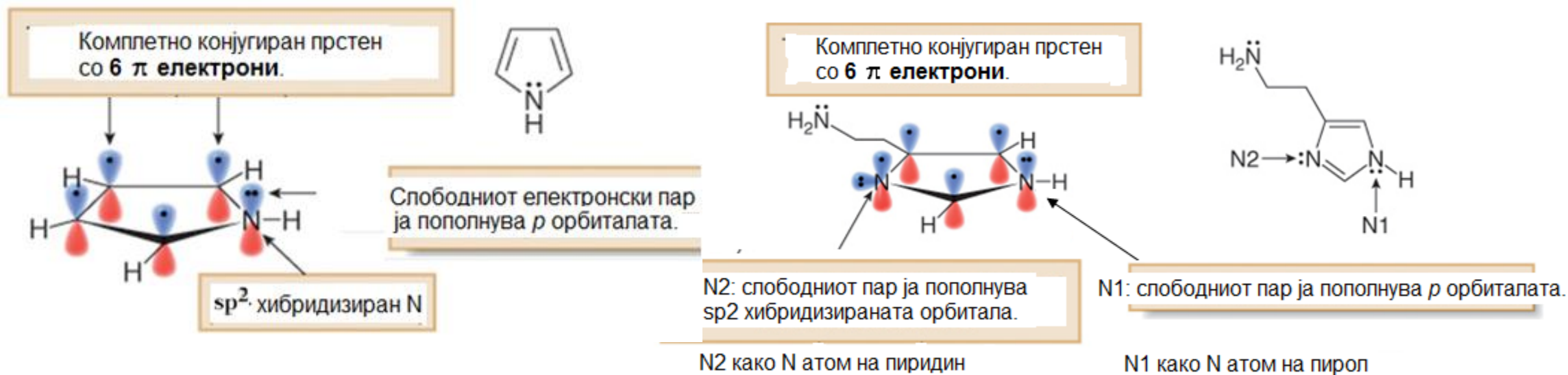
Хетероциклични соединенија

Пирол

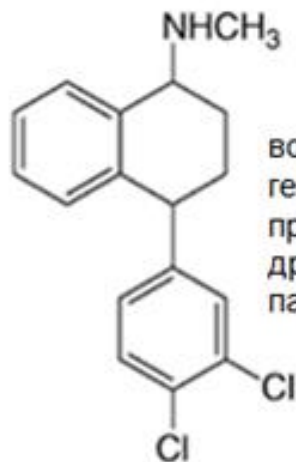
- Петчлено хетероциклично ароматично соединение со еден N атом.
- Протонирањето ја нарушува ароматичноста, затоа пиролот е многу слаба база.

Хистамин

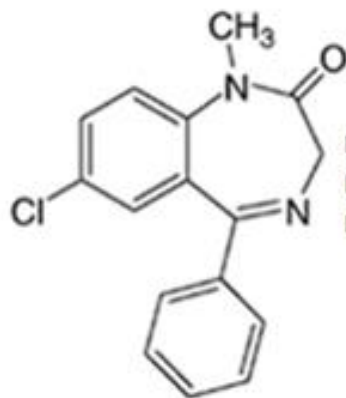
- Биолошки активен амин кој се ослободува од многу ткива при алергиски реакции.
- Петчлено хетероциклично ароматично соединение со два N атоми.



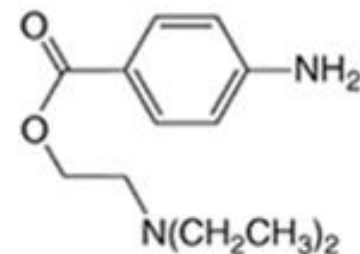
7.2 Полициклични и хетероциклични ароматични соединенија



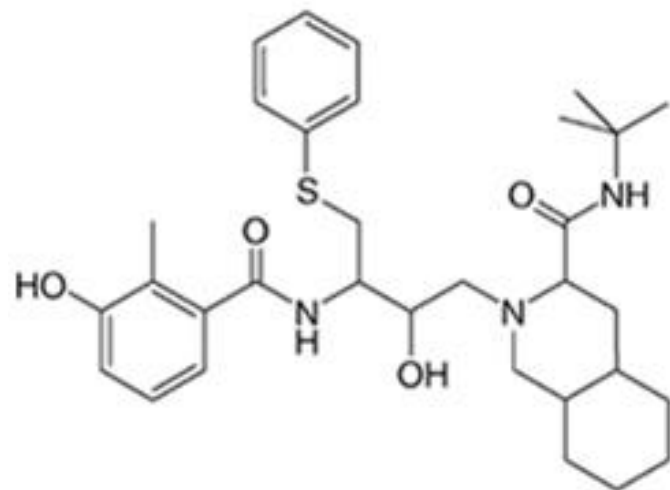
во продажба: **Zoloft**
генеричко: **sertraline**
примена: психотерапевтска
дрога против депресија и
панични напади



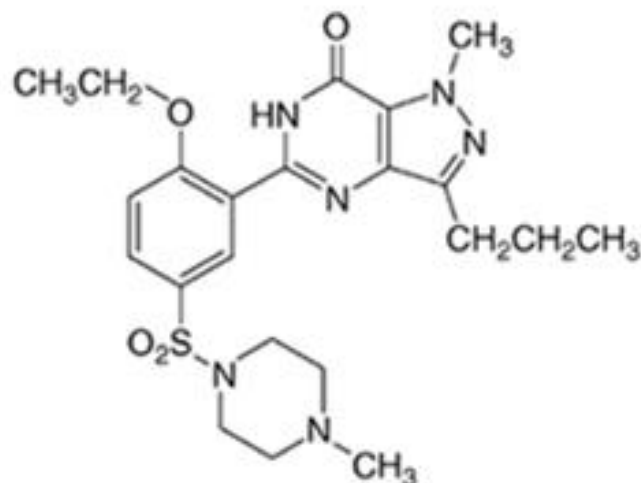
во продажба: **Valium**
генеричко: **diazepam**
примена: седатив



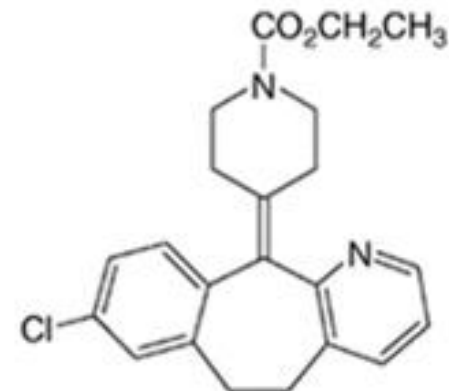
во продажба: **Novocain**
генеричко: **procaine**
примена: локален анестетик



во продажба: **Viracept**
генеричко: **nelfinavir**
примена: антивиран
лек за третман на HIV



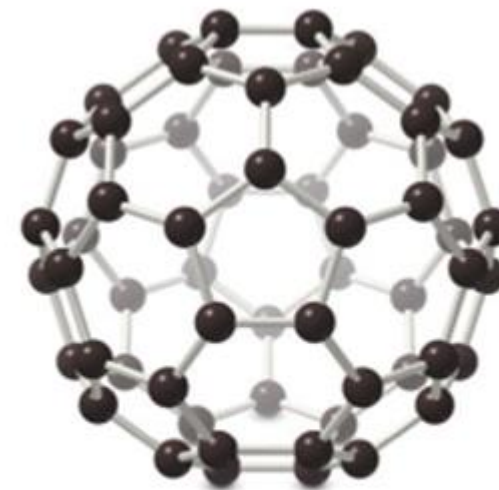
во продажба: **Viagra**
генеричко: **sildenafil**
примена: лекарство за
третирање на еректилна
дисфункција



во продажба: **Claritin**
генеричко: **loratadine**
примена: антихистаминик
за сезонски алергии

Фулерен: дали е ароматичен?

- Фулерен - алотропска модификација на јаглерод (бакминстерфулерен C_{60}).
- Секој C атом е sp^2 хибридизиран и содржи p орбитала со по еден електрон (што не е претставено на цртежот).
- Комплетно е конјугиран, но не е планарен, поради што не е ароматично соединение.
- Затоа стапува во реакции на адиција со електрофили, слично на алкените.



бакминстерфулерен

20 шестоаголници + 12 петоаголници
од C атоми сврзани меѓусебно

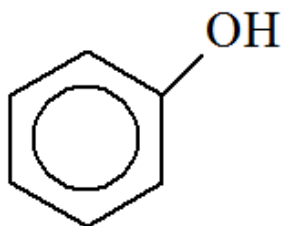
7.3

Номенклатура на дериватите на бензен

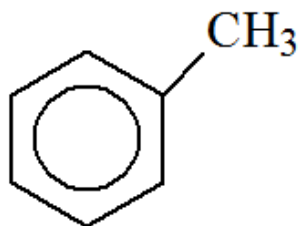
7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Тривијални имиња на моносупституирани деривати на бензен

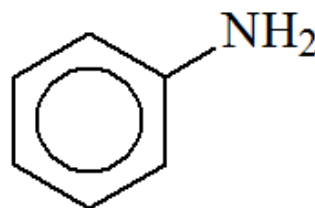
- Многу моносупституирани бензени имаат тривијални имиња кои **мора да се научат!!!**



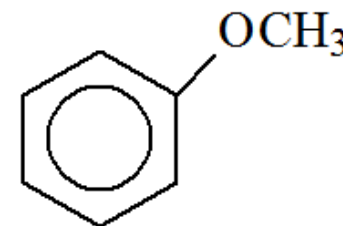
фенол



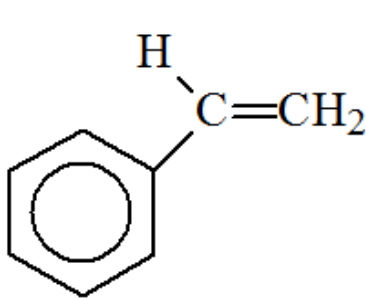
толуен



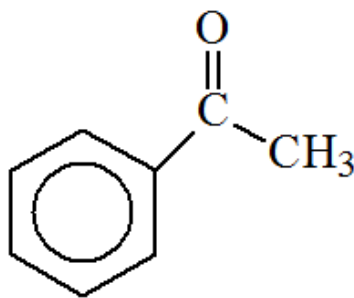
анилин



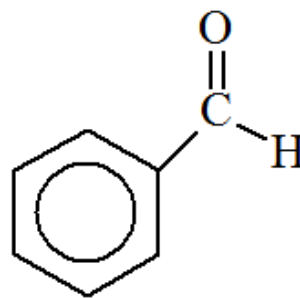
анизол



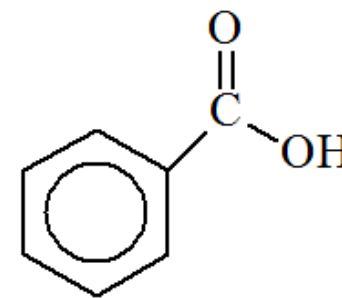
стирен



ацетофенон



бензалдехид

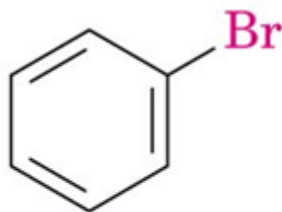


бензоева киселина

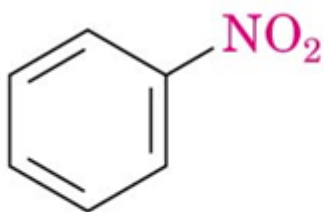
7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Системски имиња на моно супституирани деривати на бензен

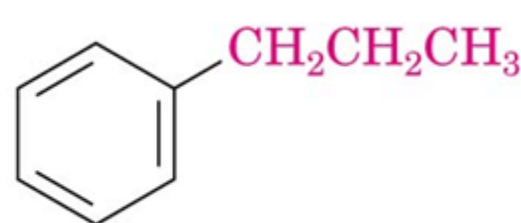
- Моно супституираните бензени се именуваат така што кон **името на супституентот** се додава зборот **бензен**.
- C_6H_5Br = **бромобензен**; $C_6H_5NO_2$ = **нитробензен**, $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ = **пропилбензен**



бромобензен



нитробензен

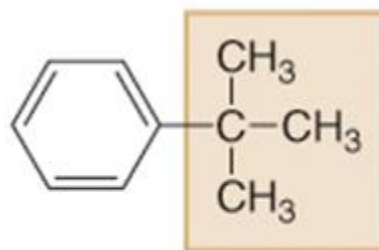


пропилбензен



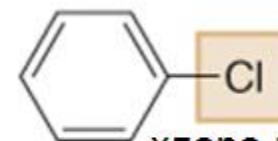
етил група

етилбензен



tert-бутил група

tert-бутилбензен



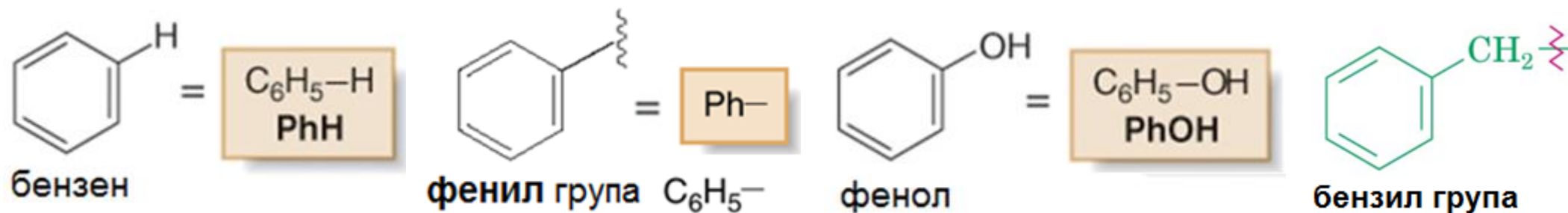
хлоро група

хлоробензен

7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

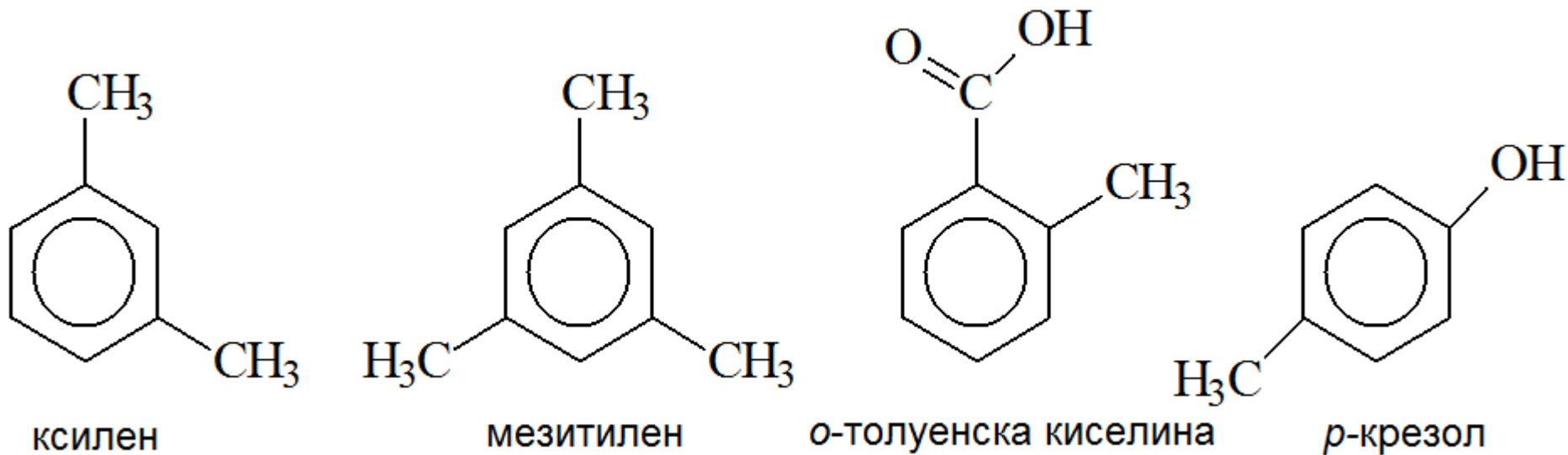
Фенил група

- Кога бензенот има улога на **супституент** се нарекува фенил група (C_6H_5-).
- Фенил групата (C_6H_5- или Ph-) се образува со отстранување на еден водороден атом од бензенот.
- Фенил група (C_6H_5- или Ph-) е поим што се разликува од фенол (ароматичен алкохол C_6H_5OH или PhOH).
- Фенил група (C_6H_5- или Ph-) е поим што се разликува од бензил група ($C_6H_5CH_2-$ или Bz).



7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

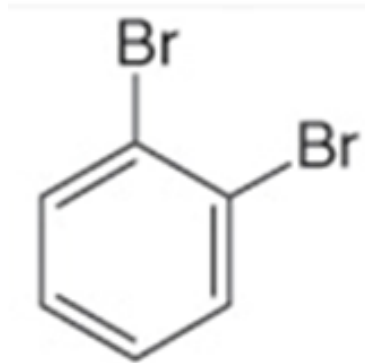
Тривијални имиња на метилсупституирани деривати на бензен



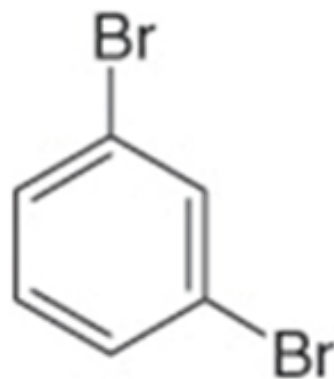
7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Именување на дисупституирани бензени

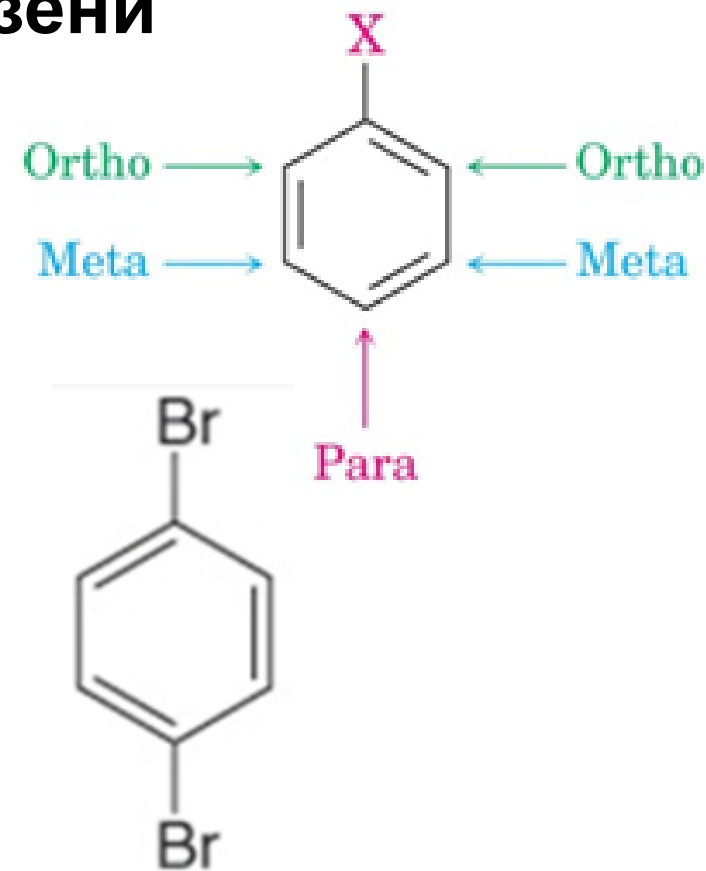
- Постојат три различни начини според кои супституентите се сврзани во бензеновиот прстен.
- **ortho** (орто)- (***o***) на соседни јаглородни атоми (**1,2**)
- **meta** (мета) – (***m***) преку еден јаглород (**1,3**)
- **para** (пара)– (***p***) разделени со два јаглероди (**1,4**)



ortho-дибромобензен
o-дибромобензен
1,2-дибромобензен



meta-дибромобензен
m-дибромобензен
1,3-дибромобензен

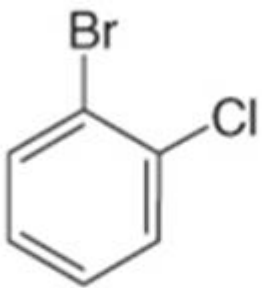


para-дибромобензен
p-дибромобензен
1,4-дибромобензен

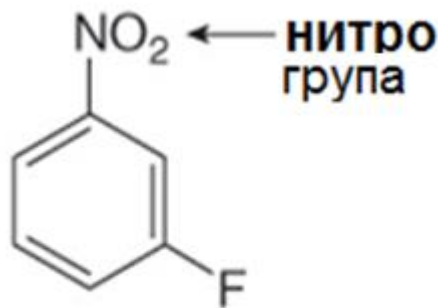
7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Именување на дисупституирани бензени

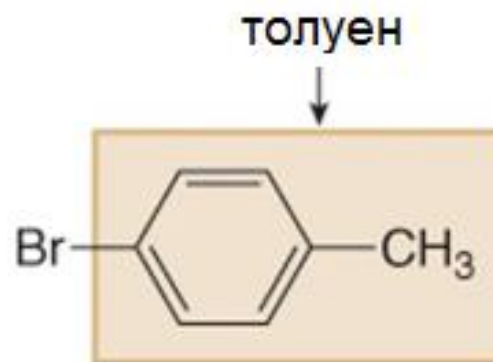
- Ако двата супституенти на бензен се различни, се именуваат според азбучен редослед и се додава зборот бензен.
- Ако еден од супституентите е дел од тривијално име, тогаш соединението се именува како дериват на тој моносупституиран бензен.



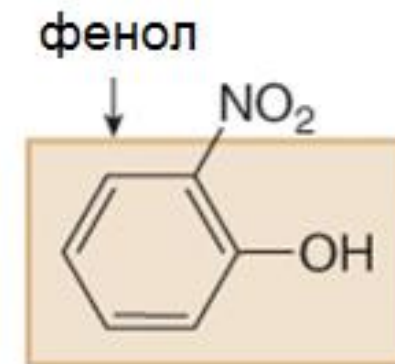
o-бромохлоробензен



m-нитрофлуоробензен



p-бромотолуен

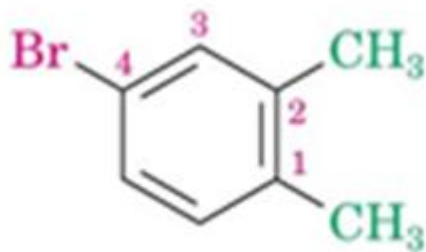


o-нитрофенол

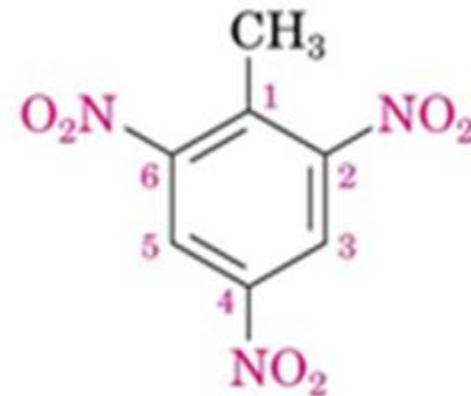
7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Именување на супституирани бензени

- За три и повеќе супституенти на бензеновиот прстен:
 1. Се нумерираат С атомите од прстенот, така што супституентите да добијат најмал можен број.
 2. Подредете ги супституентите според азбучен редослед.
 3. Тривијалните имиња може да бидат дел од името на соединението, при што положбата на супституентот се означува со С1.



4-бромо-1,2-диметилбензен

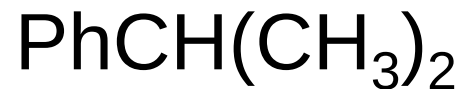


2,4,6-тринитротолуен (TNT)

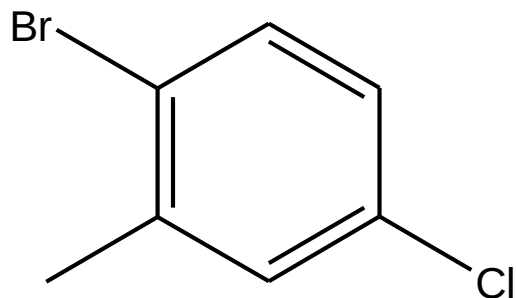
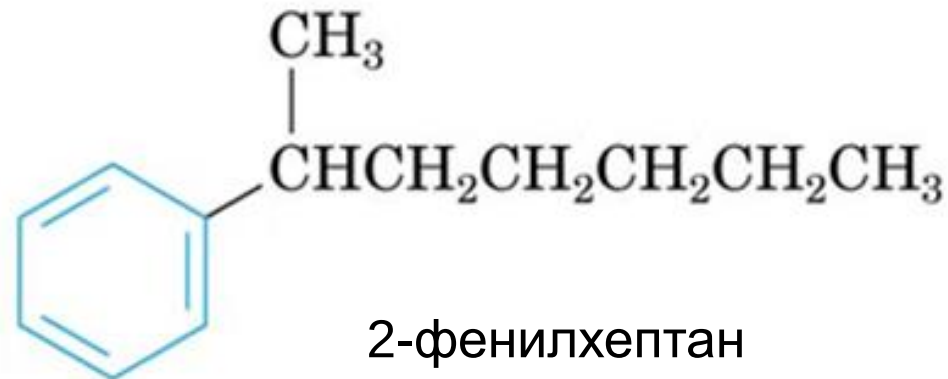
7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Вежби

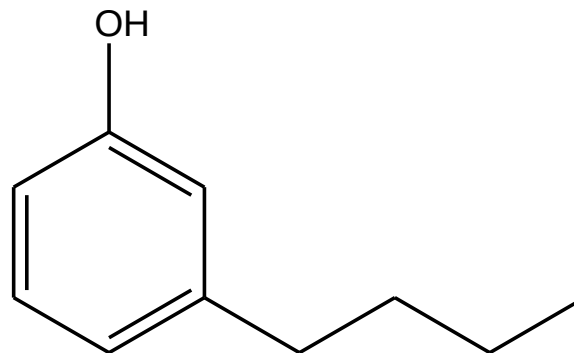
1. Именувај ги според IUPAC следните соединенија:



изопропилбензен



2-бромо-5-хлоротолуен

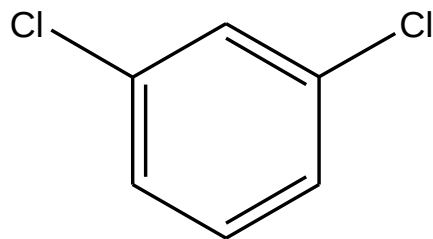


3-бутилфенол

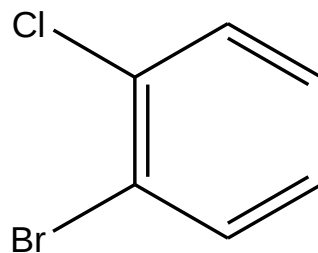
7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Вежби

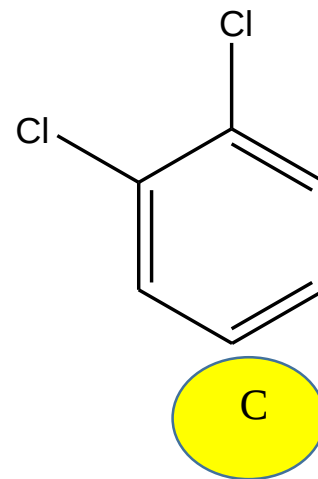
2. Која од структурите се именува како *о*-дихлоробензен?



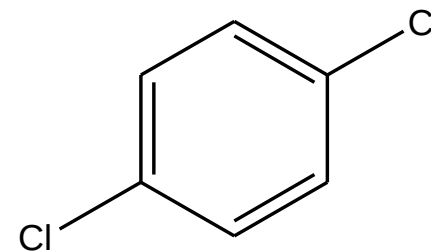
A



B



C

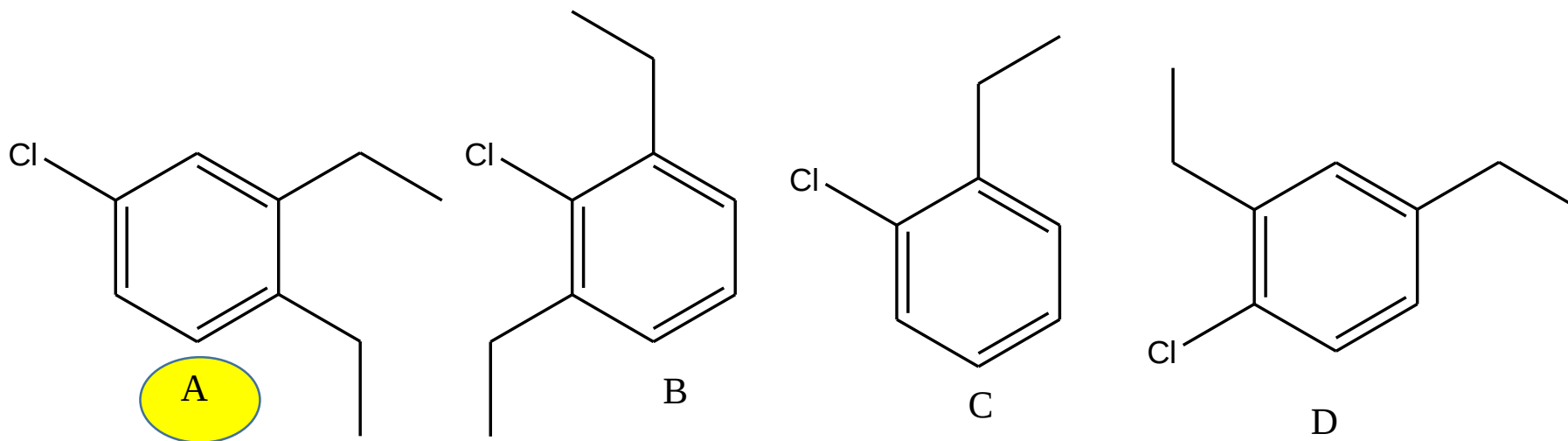


D

7.3 Номенклатура на дериватите на бензен

Вежби

3. Пронајди ја структурата на 1,2-диетил-4-хлоробензен!



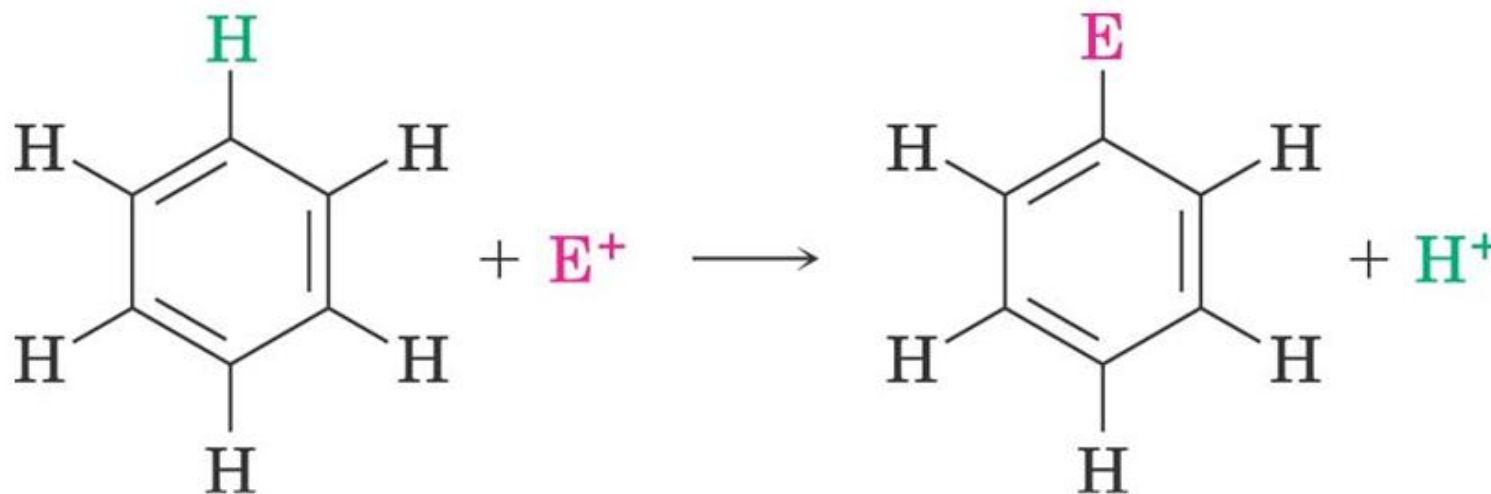
7.4

Електрофилна ароматична супституција

7.4 Електрофилна ароматична супституција

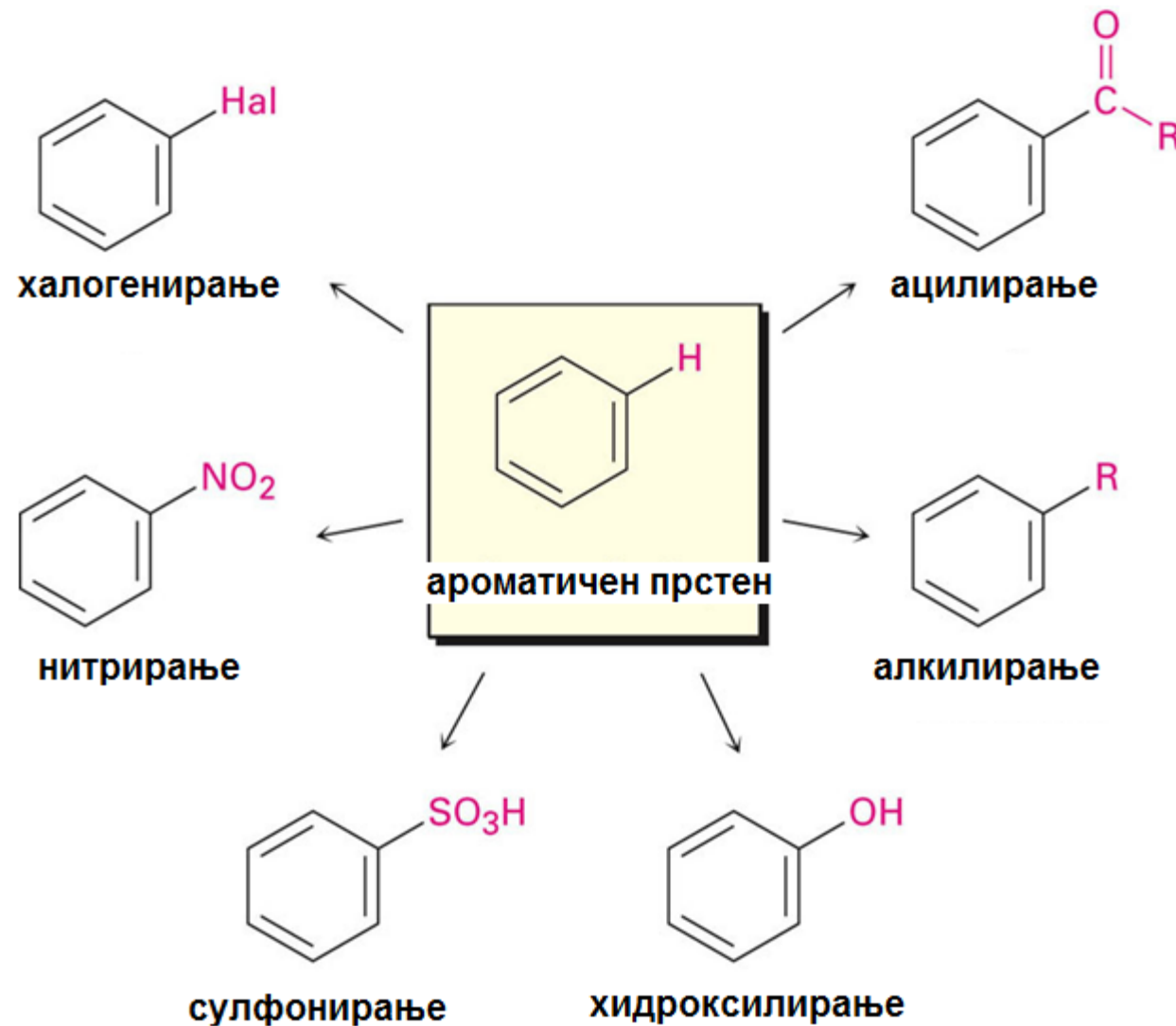
Електрофилна ароматична супституција

- Бензенот **не учествува** во реакции на електрофилна адиција.
- Карактеристична е реакцијата на електрофилна ароматична супституција, при која се задржува ароматичноста на јадрото.
- Електрофилна ароматична супституција: замена на протон од бензенот со друг електрофил.



7.4 Електрофилна ароматична супституција

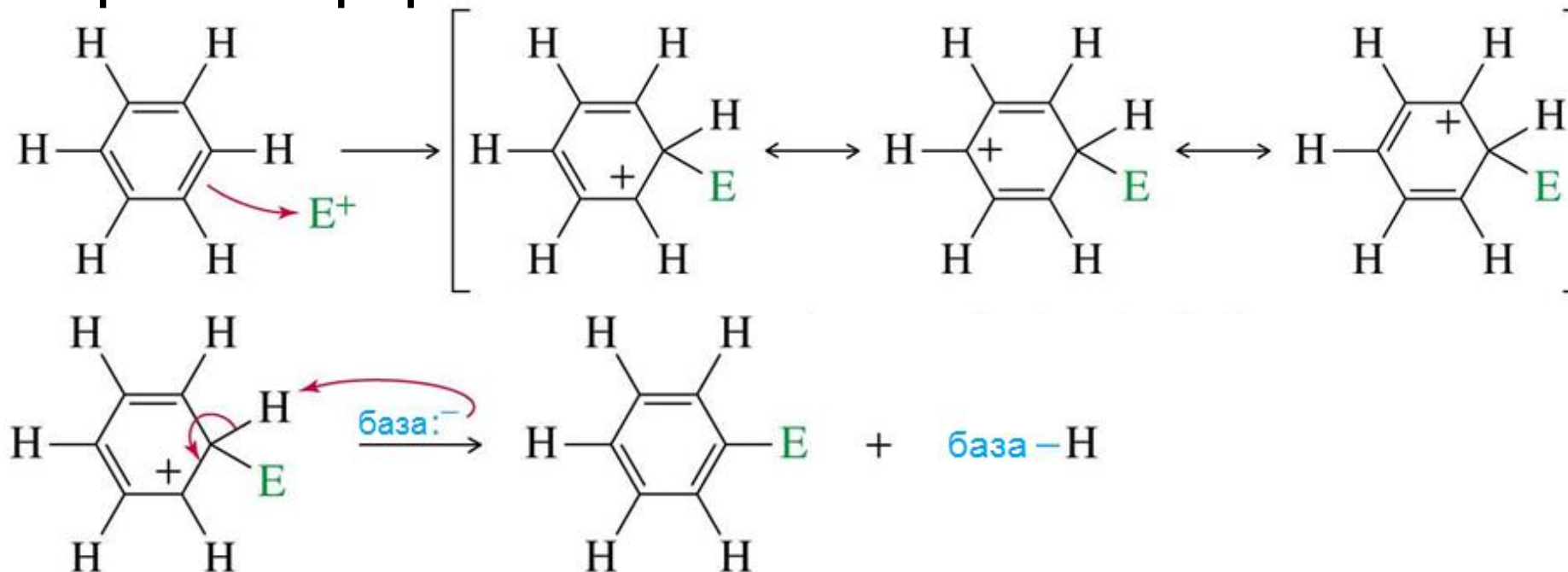
Карактеристични реакции на бензен



7.4 Електрофилна ароматична супституција

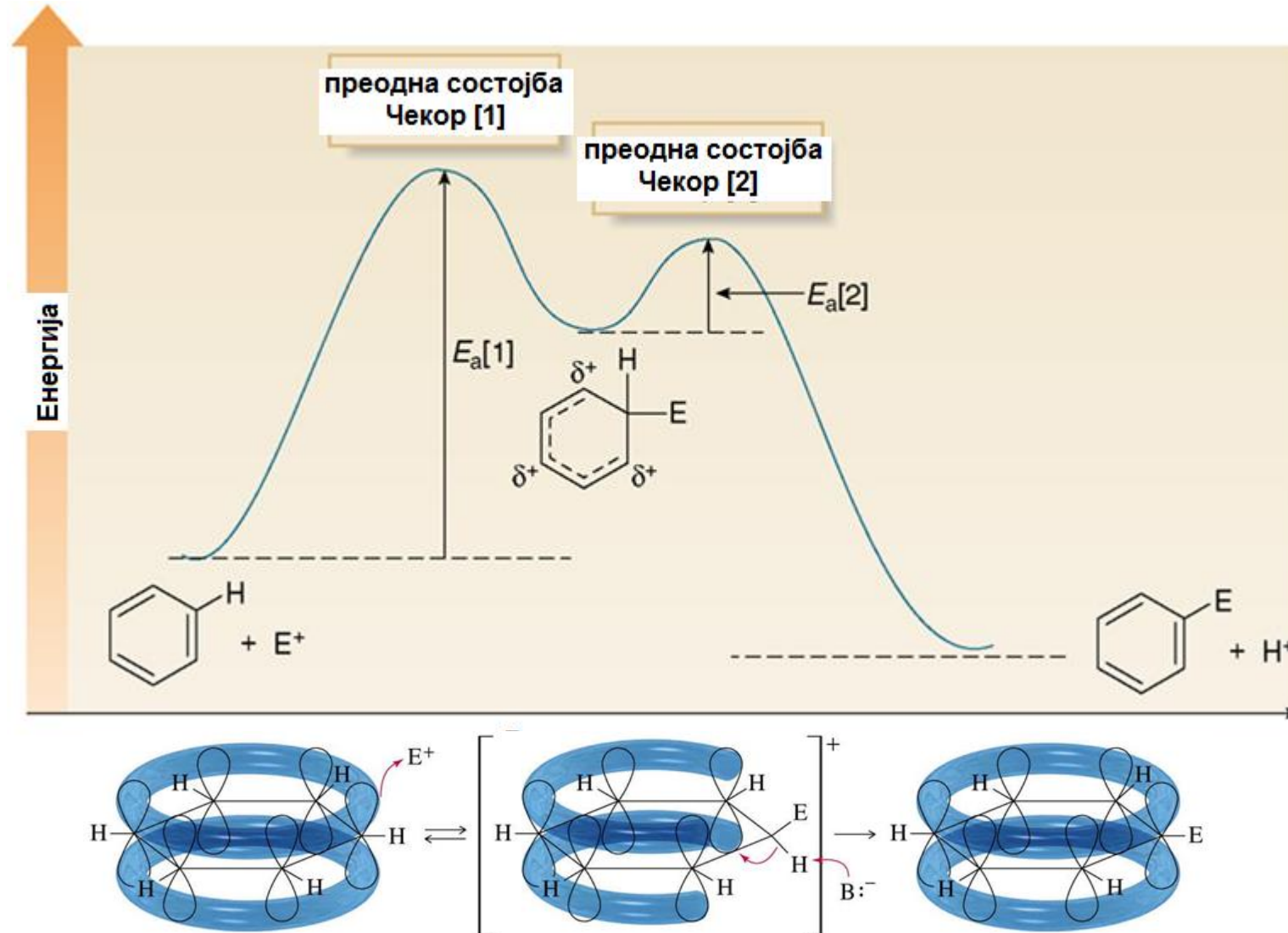
Механизам на ЕАС

- Прв чекор (**бавен**):
 - π -врската се однесува како нуклеофил и донира електрони на електрофилот E^+ .
 - Притоа се **формира нова C-E врска и резонантно стабилизирани циклохексадиенил карбокатијони**.
- Втор чекор (**брз**): Под дејство на базата ($B:-$), **се отстранува протонот од C атомот за кој е сврзан електрофилот**.



7.4 Електрофилна ароматична супституција

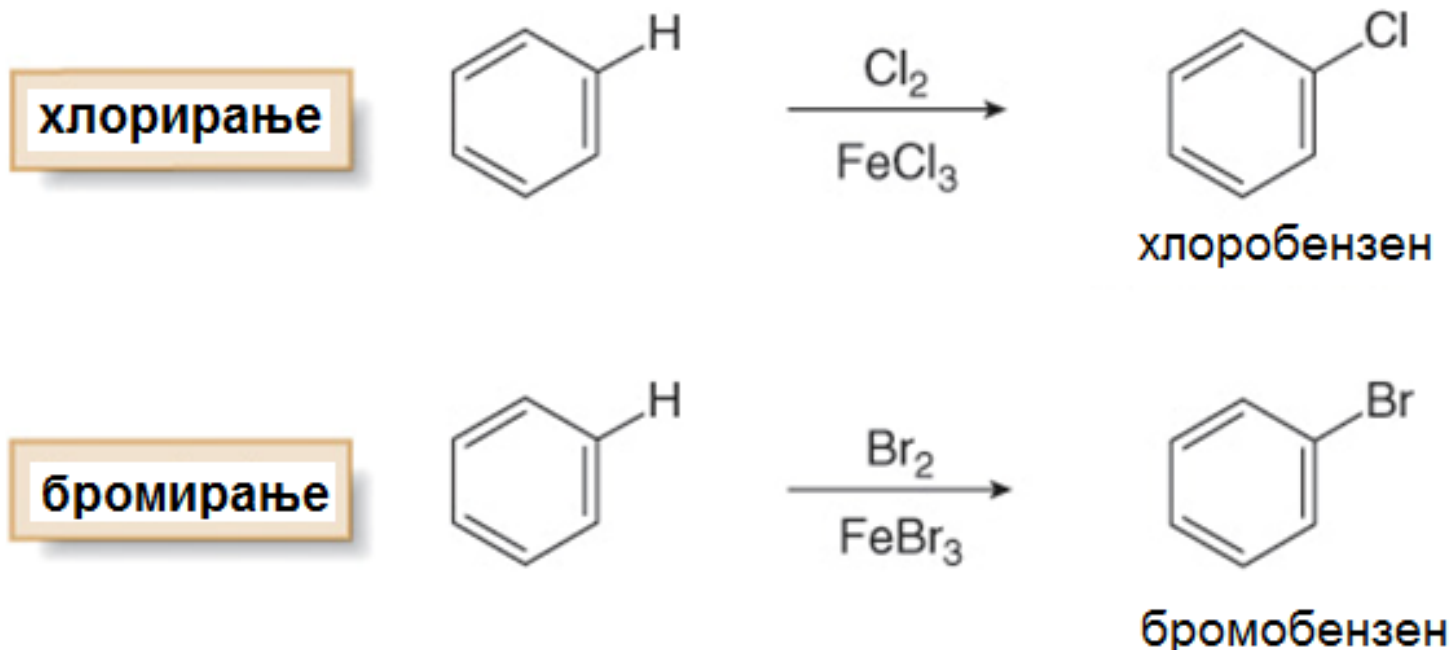
Енергетски профил на реакцијата



7.4 Електрофилна ароматична супституција

Халогенирање на бензен

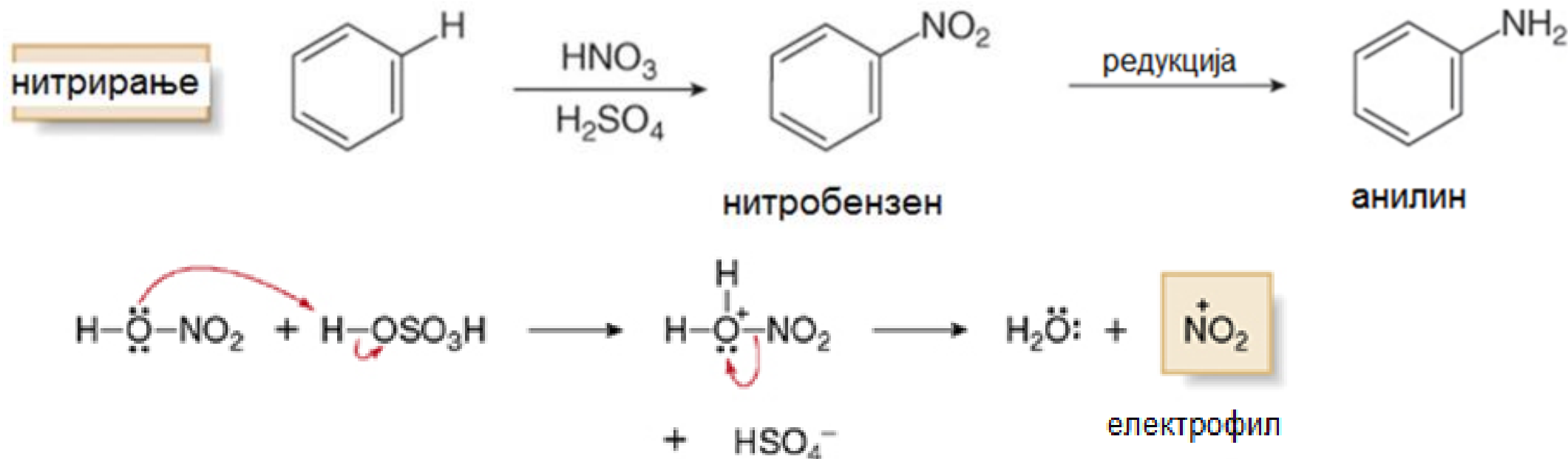
- Бензенот реагира со Cl_2 или Br_2 во присуство на Луисови киселини како катализатори FeCl_3 или FeBr_3 .
- Продукти на халогенирањето на бензен се арил халогенидите: хлоробензен и бромобензен.
- Халогенирањето на бензен со I_2 и F_2 нема синтетска важност.



7.4 Електрофилна ароматична супституција

Нитрирање на бензен

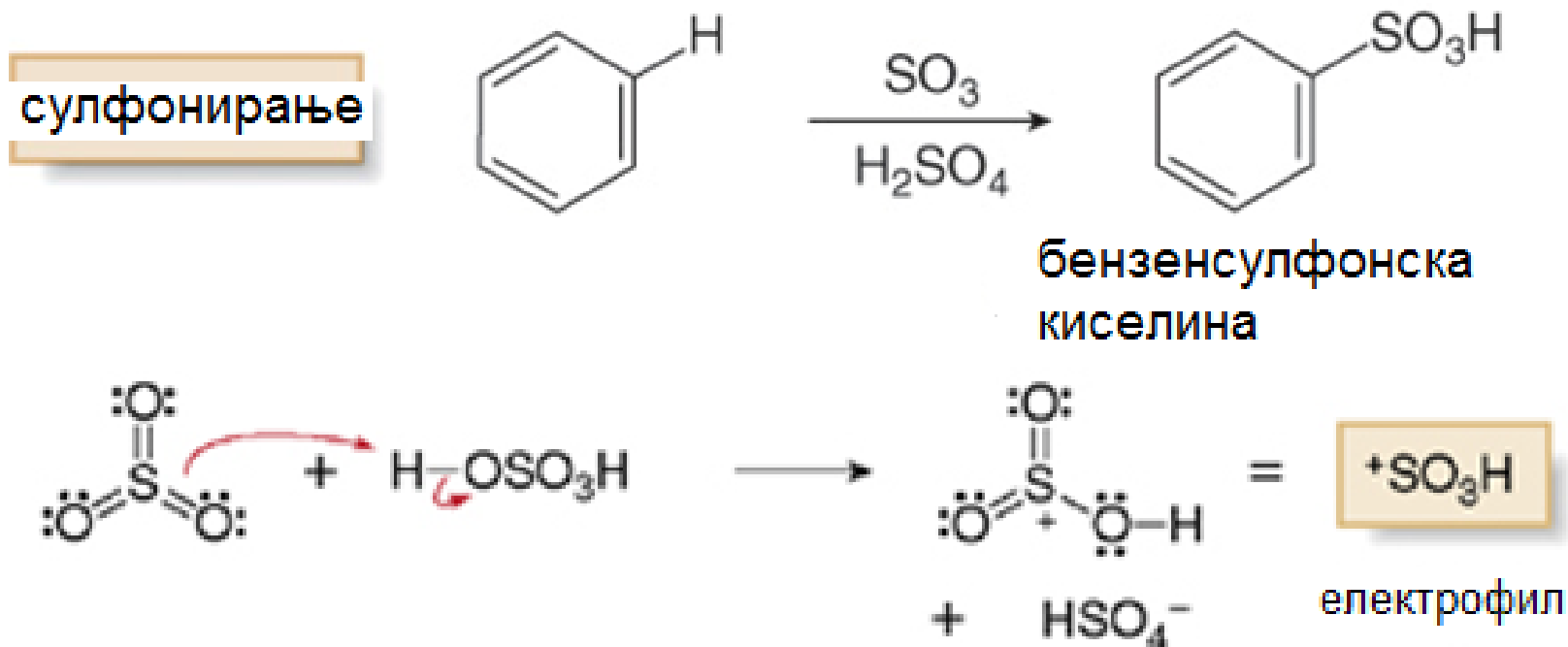
- При нитрирање на бензен **се воведува нова функционална група NO_2 во ароматичниот прстен.**
- Електрофил е нитрониум јон $^+\text{NO}_2$ кој се добива во смеса од концентрирана азотна и сулфурна киселина.
- Нитрирањето има голема синтетска важност, бидејќи нитро групата може да се редуцира до amino NH_2 група.



7.4 Електрофилна ароматична супституција

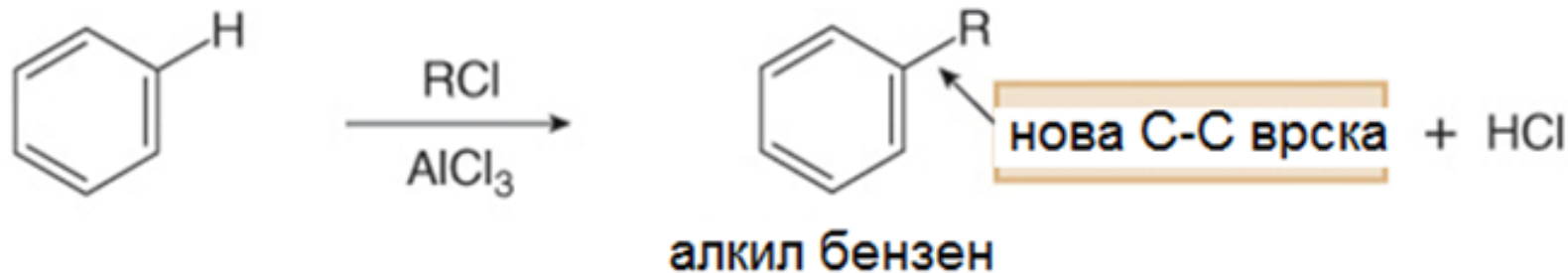
Сулфонирање на бензен

- При сулфонирање на бензен **се воведува нова функционална група SO_3H во ароматичниот прстен.**
- Електрофил е сулфониум јон $^+\text{SO}_3\text{H}$.
- За сулфонирање е потребна чадлива сулфурна киселина, односно смеса $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

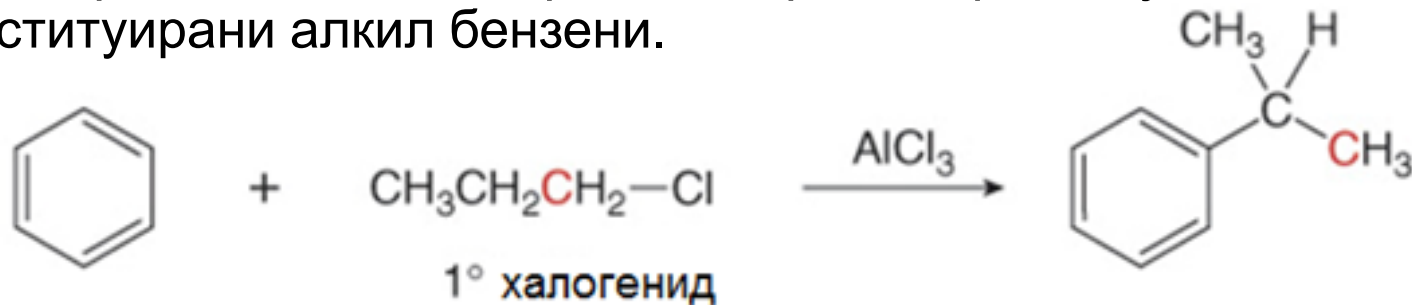


7.4 Електрофилна ароматична супституција

Friedel-Crafts-ово алкилирање на бензен

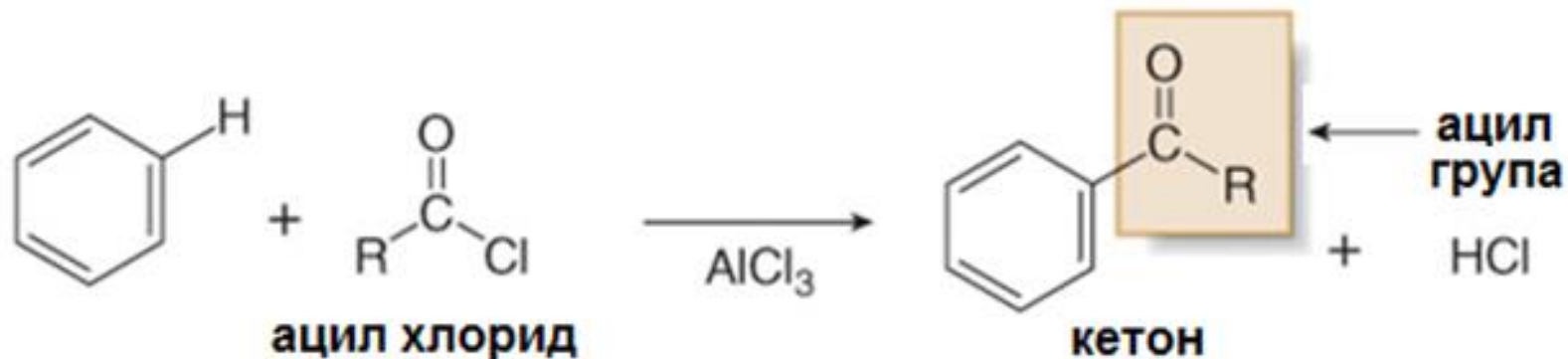


- При Friedel-Crafts-ово алкилирање, **бензенот се третира со алкил халогенид и Луисова киселина (AlCl_3)**, и се добива алкил бензен. Реакцијата не се одвива на деактивирани прстени со супституирани $-\text{NO}_2$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COR}$ групи.
- Реагенси за алкилирање се само алкил халогенидите RX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); реакцијата не се изведува со винил и арил халогениди.
- Алкилирањето се изведува со постабилни карбокатиони (хидридно преместување).
- Алкилирањето не запира по првата реакција, се добива смеса од повеќе-супституирани алкил бензени.

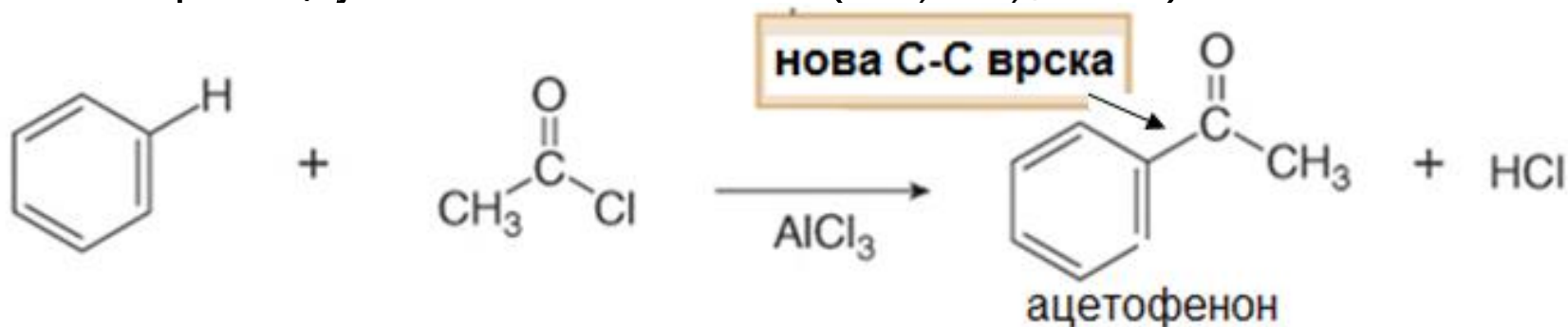


7.4 Електрофилна ароматична супституција

Friedel-Crafts-ово ацилирање на бензен



- При Friedel-Crafts-ово ацилирање бензенот се третира со киселински хлорид ($RCOCl$) во присуство на катализатор $AlCl_3$.
- Се воведува **ацил група**, $-COR$, и се добива моноацил дериват на бензен.
- Добиениот продукт (арил кетон или алдехид) може да се редуцира до моноалкил бензен со реакцијата на Wolff-Kishner (NH_2NH_2 , KOH).



7.5

Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

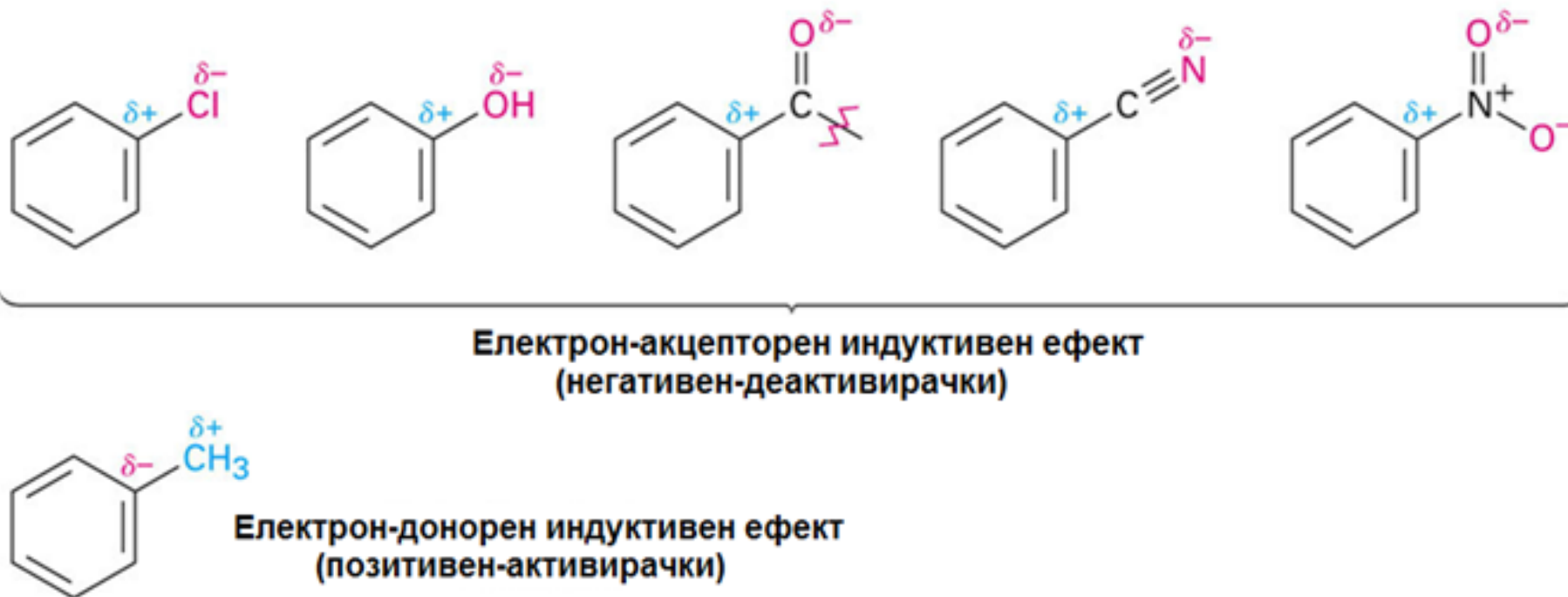
Ефекти на супституентите кај бензен

- Секој супституент влијае на електронската густина на бензеновиот прстен, а со тоа и на електрофилната ароматична супституција:
1. **Ефекти на брзината на реакцијата:** дали супституираните бензени реагираат побрзо или поспоро од бензенот?
 - Индуктивен ефект
 - Резонантен ефект
 2. **Насочувачки ефекти** на супституентите: присутниот супституент ја определува положбата на новата група (орто, мета или пара).

7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Индуктивен ефект

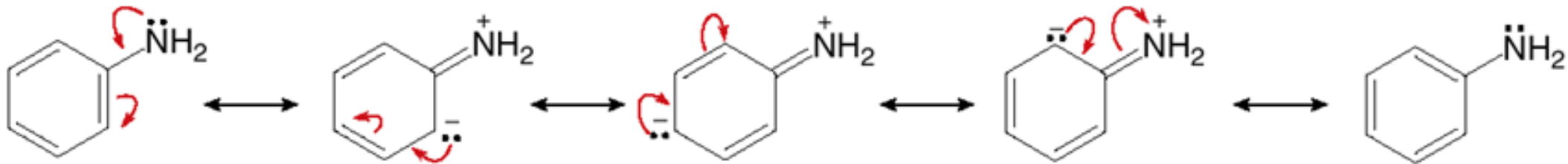
- Поелектронегативните атоми од јаглеродот – N, O и X, ги привлекуваат сврзувачките електрони долж σ врската и ја намалуваат електронската густина на C од прстенот. Имаат електрон-акцепторен (**негативен**) индуктивен ефект. **Деактивираат!**
- Алкил групите се донори на електронска густина, покажуваат електрон-донорен (**позитивен**) индуктивен ефект. **Активираат!**



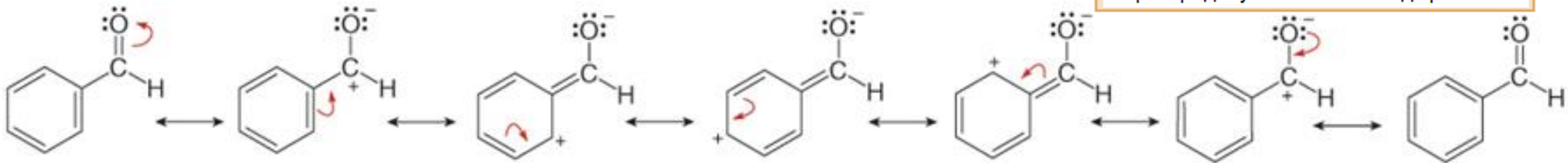
7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Резонантен ефект

- Резонантни ефекти се забележуваат само кај супституентите кои содржат слободен електронски пар или π врски:
 - Позитивен резонантен ефект (електрон-донорен) кога во резонантните структури на бензеновиот прстен се делокализира негативен полнеж. **Активираат!**
 - Негативен резонантен ефект (електрон-акцепторен) кога во бензеновиот прстен се делокализира позитивен полнеж. **Деактивираат!**



Три резонантни структури во кои(-) полнеж се распределува на атомите од прстенот.

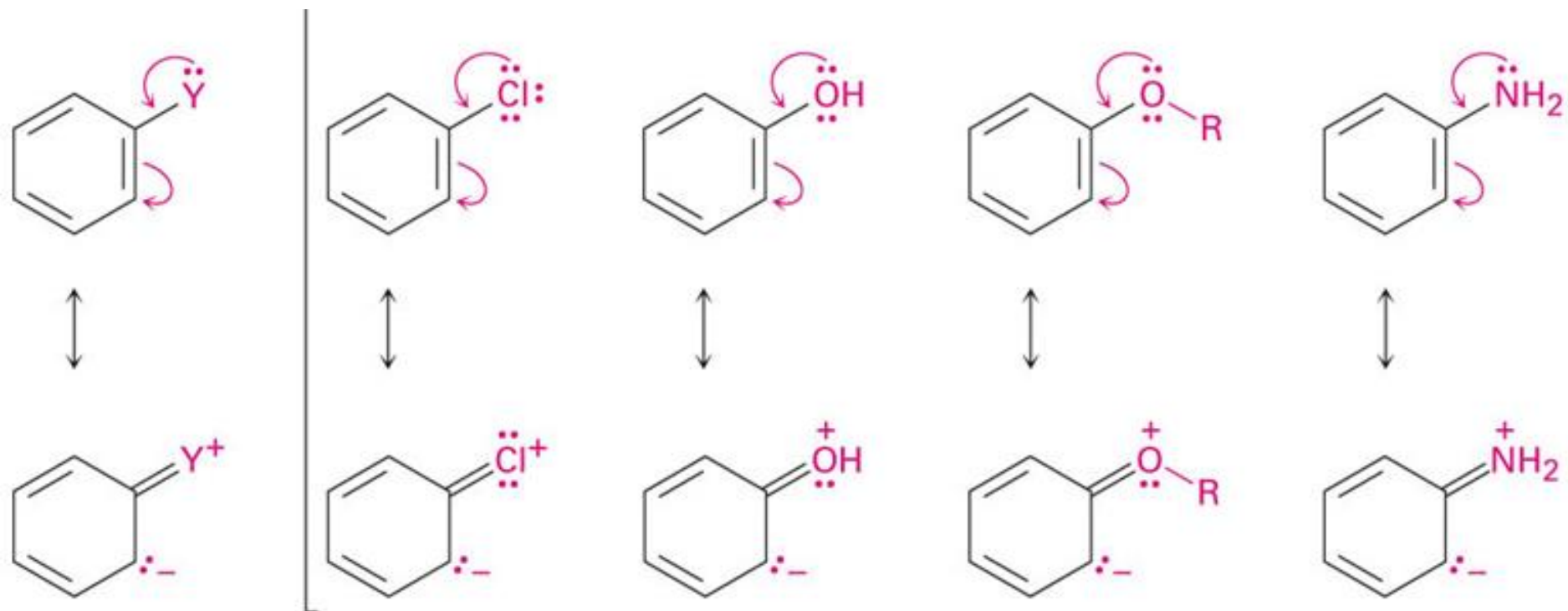


Три резонантни структури во кои (+) полнеж се распределува на атомите од прстенот.

7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Супституенти со позитивен резонантен ефект

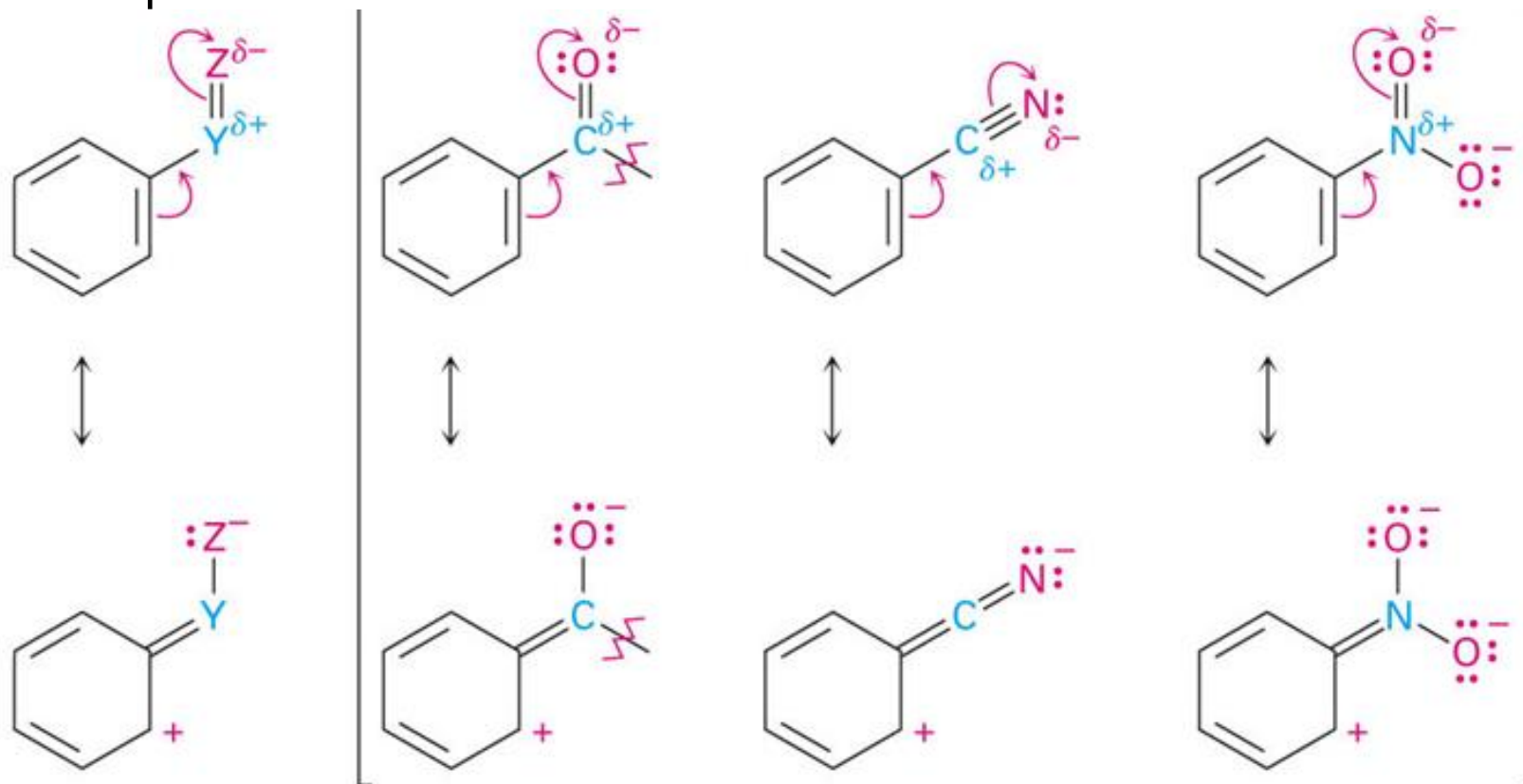
- Го активираат прстенот кон Електрофилна ароматична супституција.
- Халогените, OH, алкоксил (OR) и amino групите се **донори на електрони**.



7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Супституенти со негативен резонантен ефект

- Го деактивираат прстенот кон Електрофилна ароматична супституција.
- C=O, CN и NO₂ супституентите се електрон акцептори на π електроните од ароматичниот прстен.



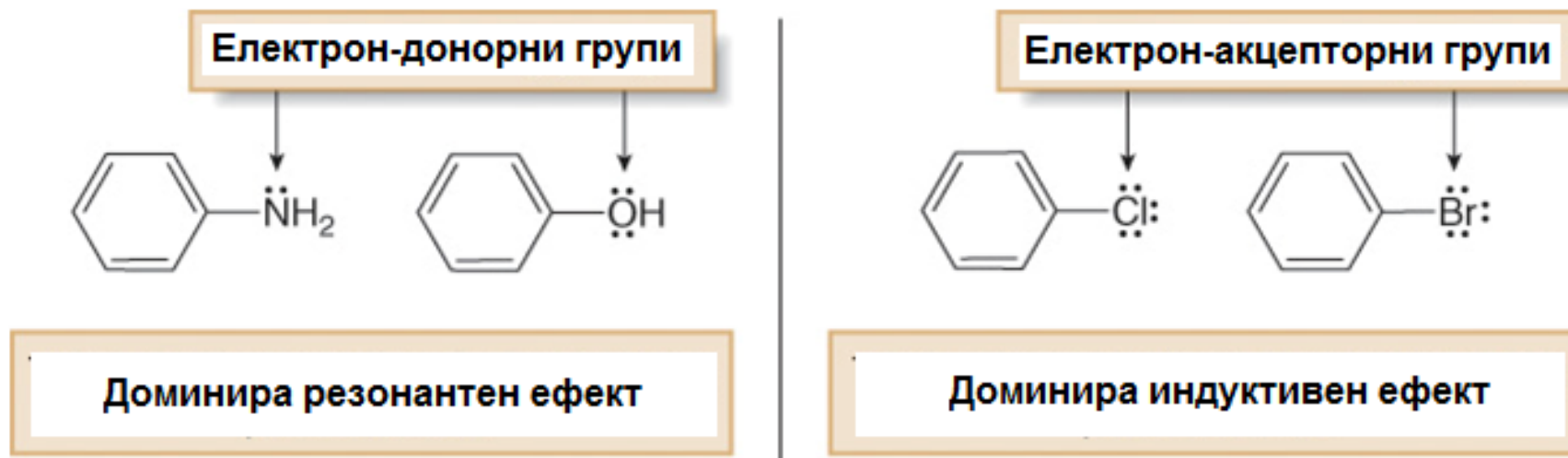
Активирачки и деактивирачки групи

- —NH_2 —OH —OCH_3 —NH—C(=O)—CH_3 —CH_3 $\text{—C}_6\text{H}_5$ —H
- ← силно активираат слабо активираат →
- —H —F —Cl —Br —I —C(=O)H —C(=O)OCH_3 —C(=O)OH
- слабо деактивираат →
- $\text{—SO}_3\text{H}$ —CN —NO_2 —NR_3^+
- ← силно деактивираат →

7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

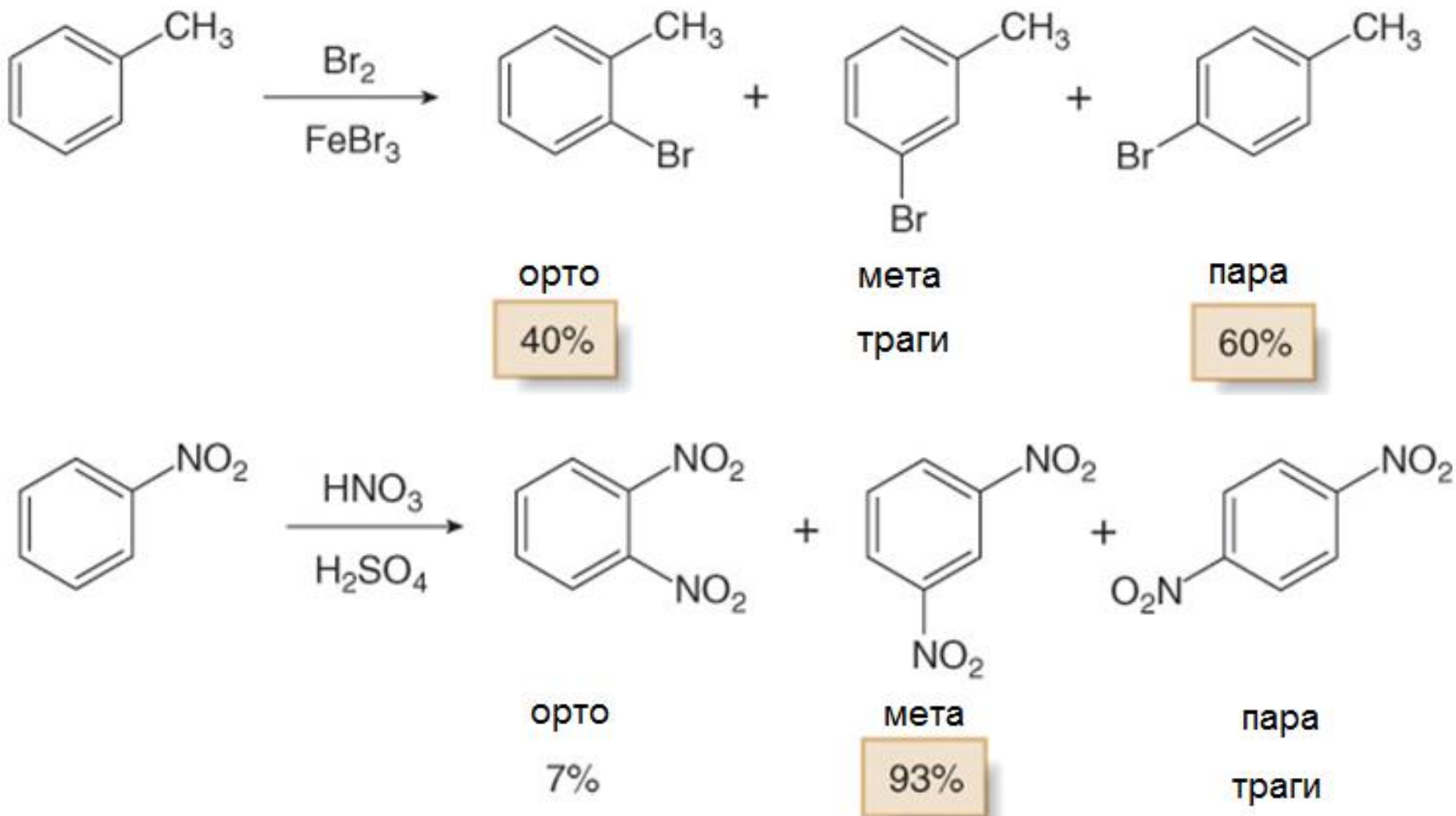
Активирачки и деактивирачки групи

- Како ќе се однесува супституентот зависи од индуктивниот и резонантниот ефект, при што доминира посилено изразениот.



7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Ориентација при ЕАС кај супституирани бензени

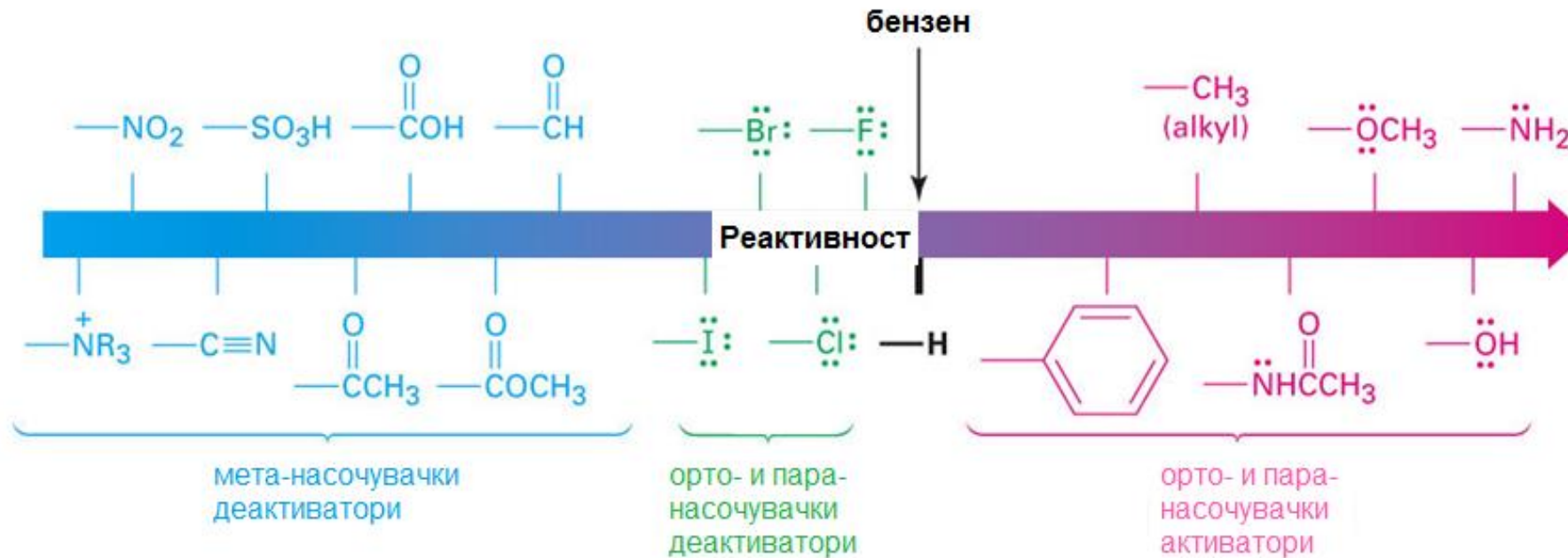


7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Ориентација при ЕАС кај супституирани бензени

Сите супституенти може да се поделат на:

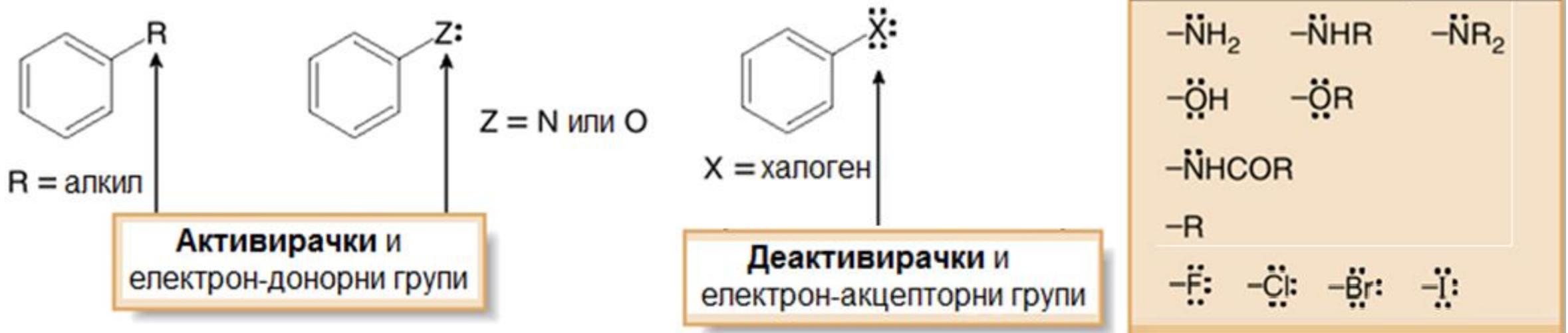
- орто-, пара- диригирачки групи (активатори и деактиватори),
- мета- диригирачки групи (деактиватори).



7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

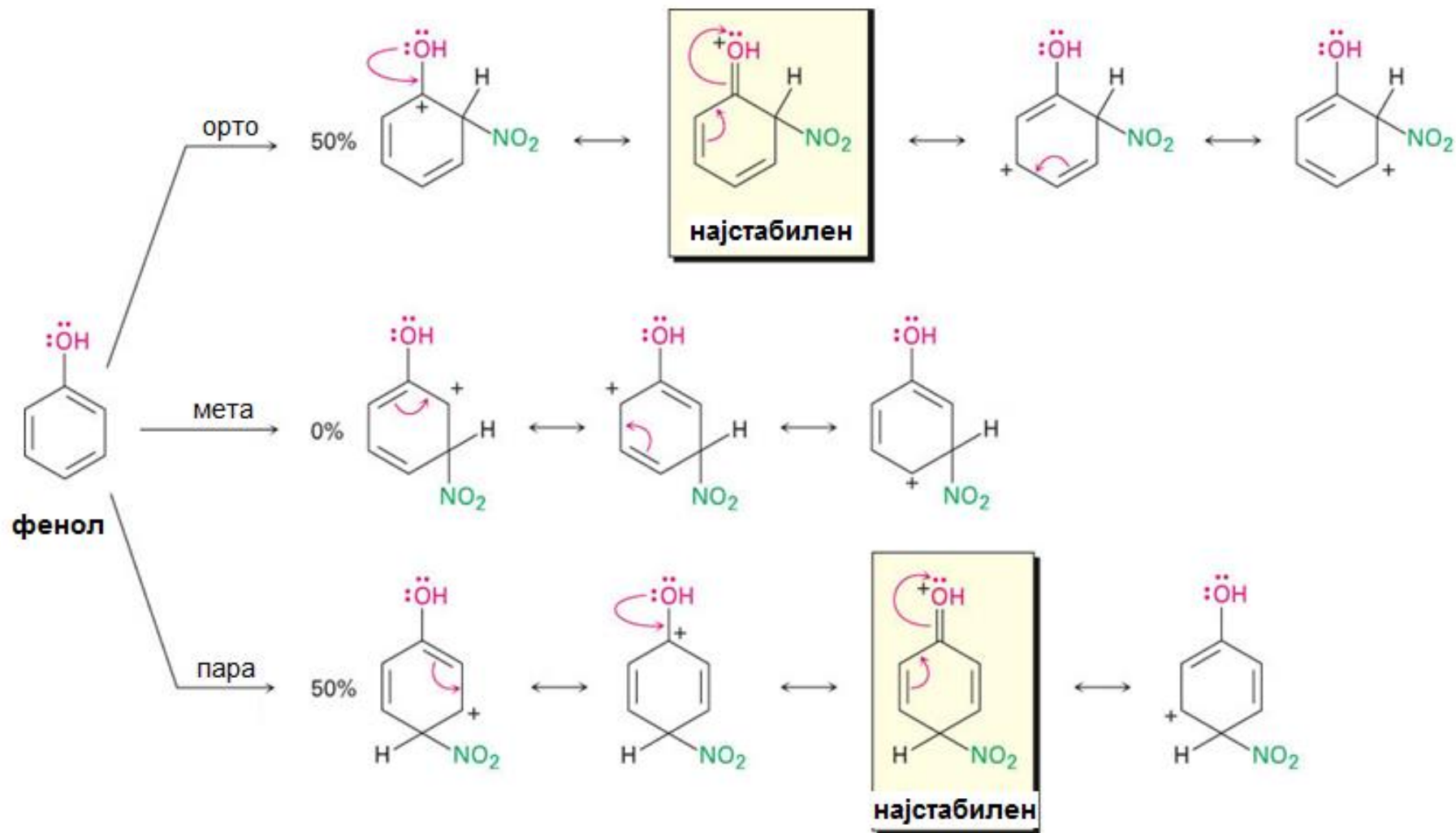
Орто, пара диригирачки групи

- Супституентите кои имаат слободен електронски пар на атомот директно сврзан за ароматичниот прстен, резонантно го стабилизираат и диригираат супституција во орто и пара положба.
- Орто- и пара- активатори се групите со N, односно O атом директно сврзан за бензеновиот прстен, како и R (Ar) групите.
- Орто- и пара- деактиватори се халогените.



7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Орто, пара диригирачки групи



7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Мета диригирачки групи

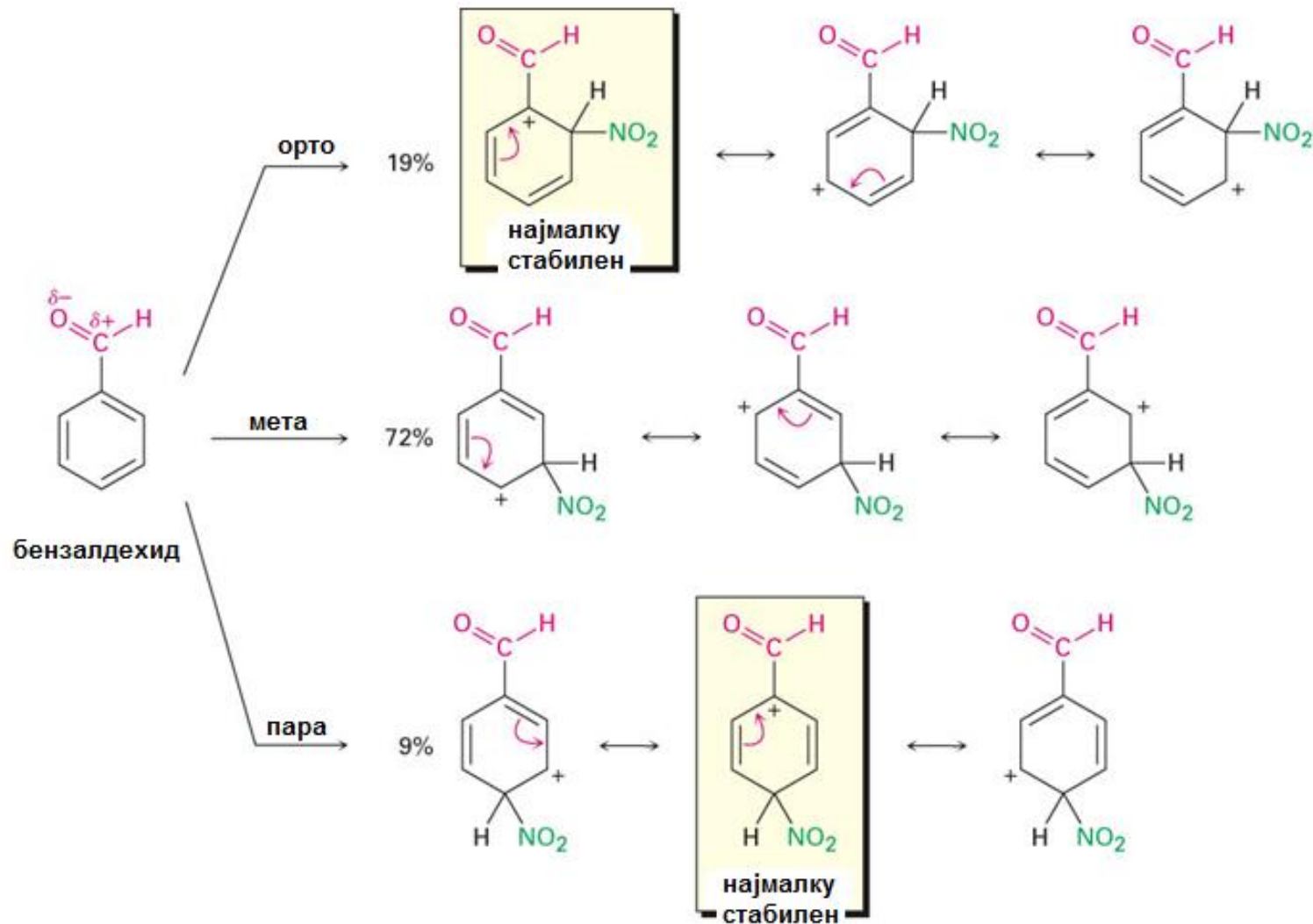
- Супституентите кај кои атомот директно сврзан за ароматичниот прстен е поларизиран (има парцијален позитивен полнеж), резонантно ги дестабилизираат орто и пара положбите, па диригираат супституција во мета положба.



мета насочувачи			
-CHO	-COR		
-COOR	-COOH		
-CN	-SO ₃ H	-NO ₂	- ⁺ NR ₃

7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

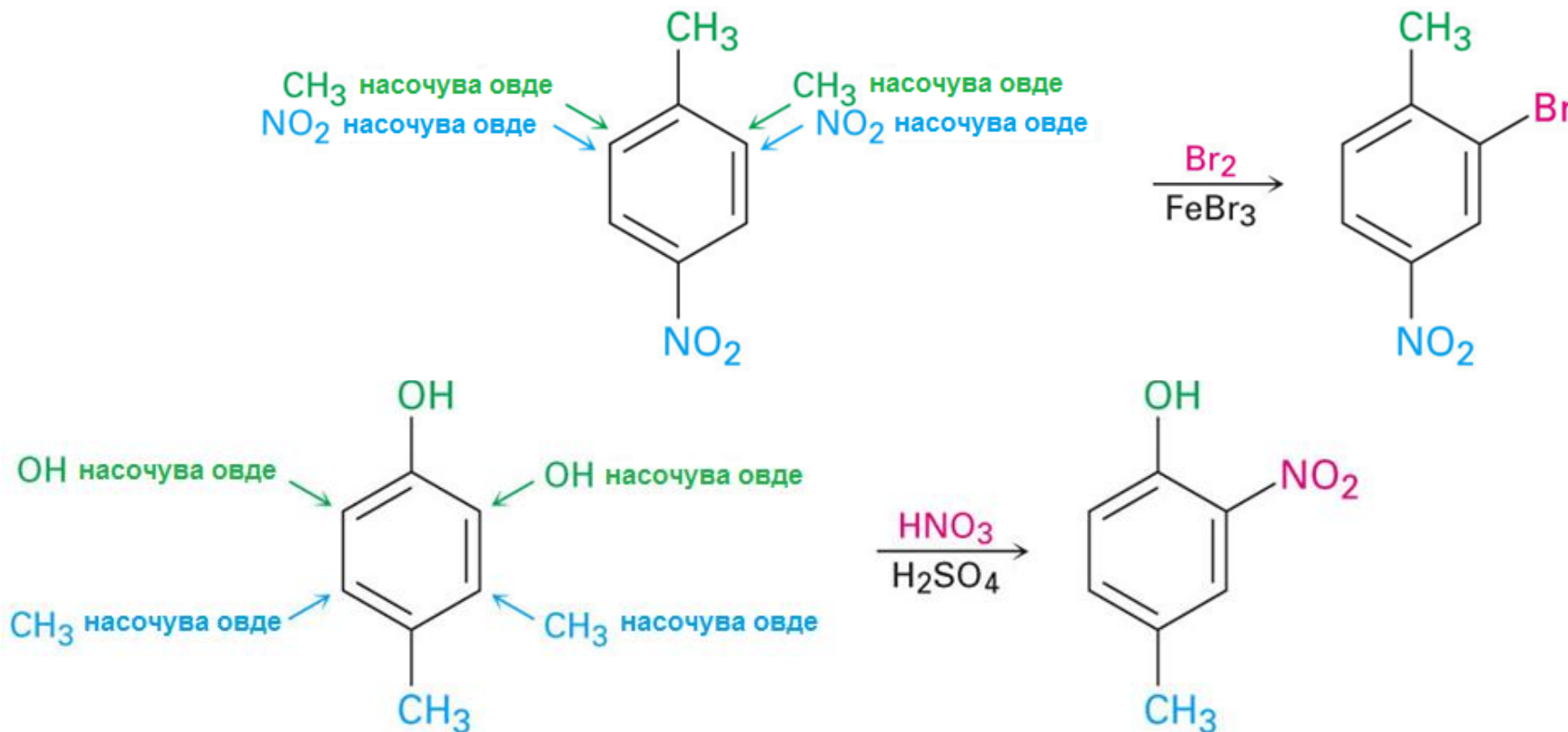
Мета диригирачки групи



7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Насочувачки ефекти кај дисупституирани бензени

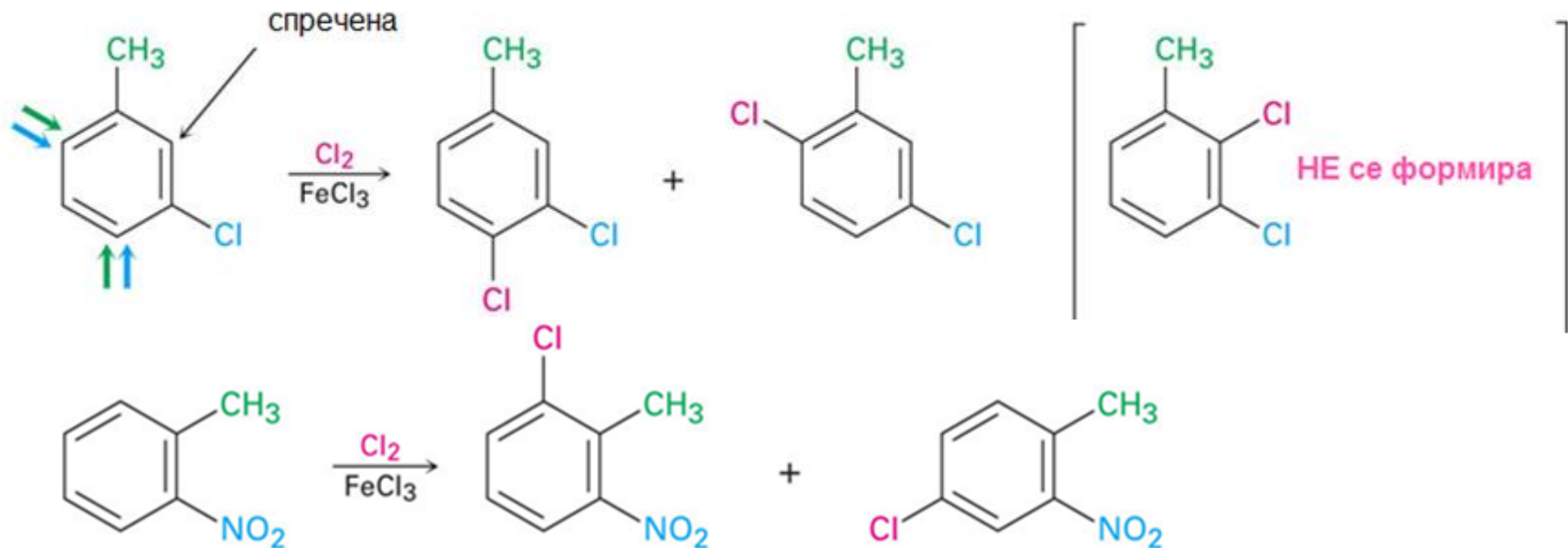
- Ако насочувачките ефекти на двете групи се совпаѓаат, резултатот е адитивен.
- Ако двете групи имаат спротивен насочувачки ефект, понатамошната супституција се одвива во положба диригирана од посилната активирачка група.



7.5 Структурни ефекти кај електрофилна ароматична супституција

Насочувачки ефекти кај дисупституирани бензени

- Кај мета дисупституираните соединенија има положба во која супституцијата е стерно спречена.
- За добивање на ароматични соединенија со три супституенти најдобар стартен материјал се орто-дисупституираните соединенија.



7.6

Оксидација и редукција на ароматични соединенија

7.6 Оксидација и редукција на ароматични соединенија

Оксидација на ароматични соединенија

- Бензенот е инертен кон силните оксиданси: KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и O_2 , Co(III) .
- Оксидација кај ароматичните соединенија е можна само кај страничната алкил низа, при што алкилбензените се оксидираат во бензоева киселина.



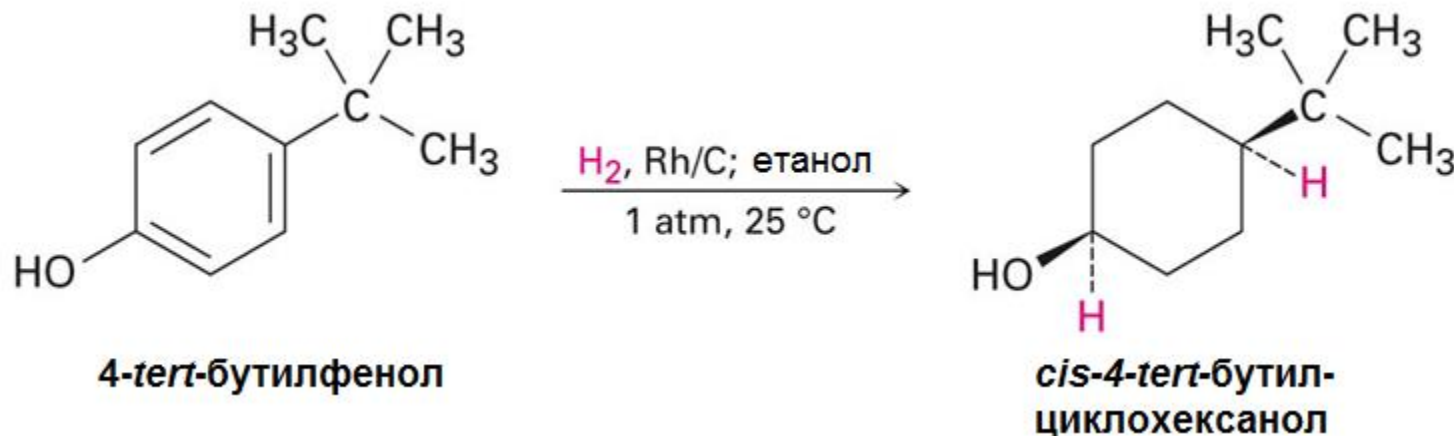
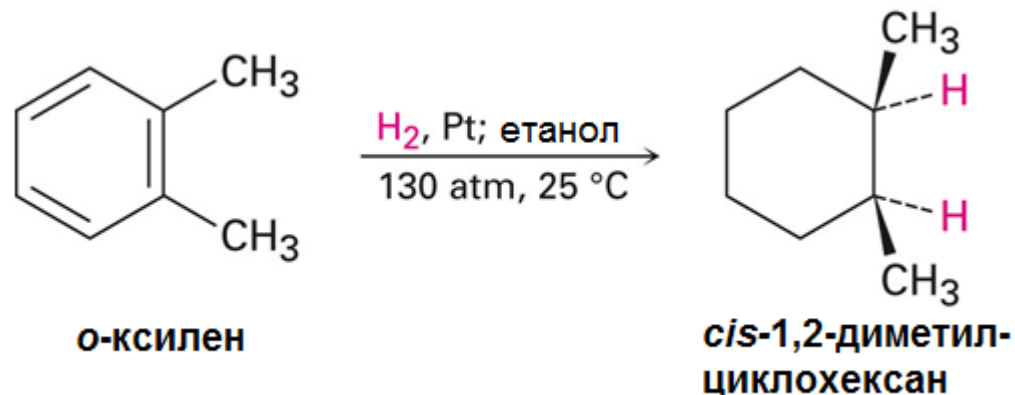
- Оксидацијата се одвива само ако има C-H сврзана за бензеновиот прстен (α водород).



7.6 Оксидација и редукција на ароматични соединенија

Редукција на ароматични соединенија

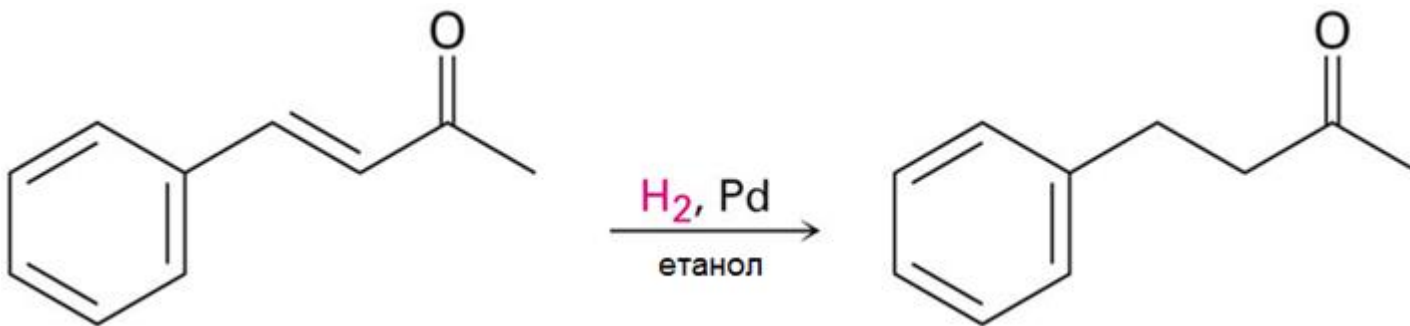
- За редукција на ароматичниот прстен се потребни енергични редукциски услови:
 - висок притисок или
 - родиум катализатор.



7.6 Оксидација и редукција на ароматични соединенија

Редукција на ароматични соединенија

- Каталитичко хидрогенирање на двојната врска при стандардни услови.
 - Селективна редукција на двојната врска од страничната низа во присуство на ароматичен прстен.



7.6 Оксидација и редукција на ароматични соединенија

Редукција на ароматични соединенија

- Редукција на арил-алкил кетони.
 - Ароматичниот прстен ја активира соседната карбонилна група за каталитичко хидрогенирање над H_2/Pd катализатор.

