

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018

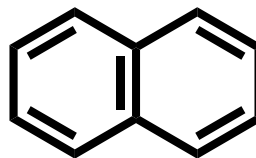
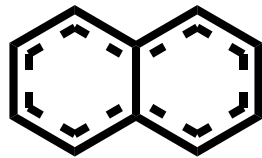
10. Арени. Класификация и номенклатура. Електронна структура. Сравнение с [10]-, [14]-, [16]-, [18]анулени. Неароматни и антиароматни системи. Небензоидни ароматни съединения (ароматни йони). Полициклени арени с некондензирани и кондензирани бензенови ядра (азулен).

Арен – моноциклен или полициклен ароматен въглеродород. В по-тесен смисъл – алкилбензен.

Изразяване на бензеново, ароматно ядро – шестатомен въглероден пръстен с делокализирана π връзка:

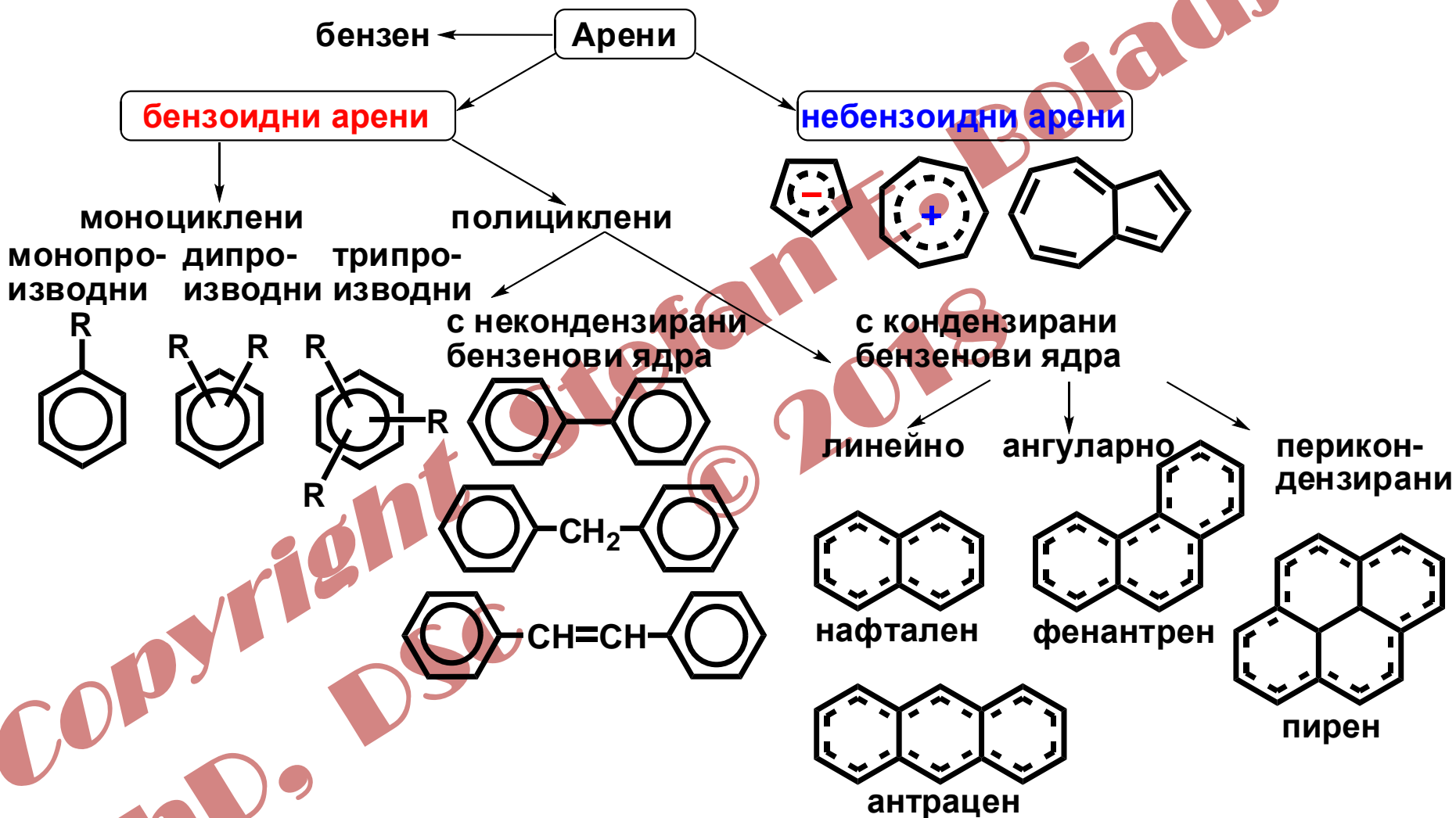


най-лесно



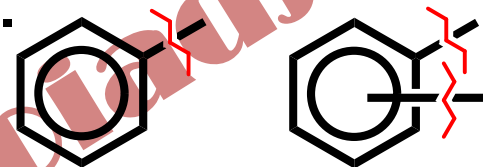
структура по Кекуле
в механизми

Класификация: в зависимост от броя и начина на свързване на бензеновите пръстени:



Номенклатура: на моноциклени бензоидни арени

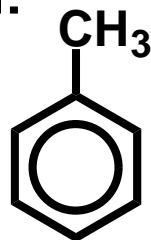
- Наименуват се като заместен с въглеродородни групи бензен
- Като заместител – едновалентната група C_6H_5- се нарича **фенил, Ph**; двувалентната, $-C_6H_4-$ – фенилен.



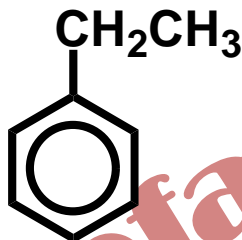
фенил

(*o*-, *m*-, *p*-)
фенилен

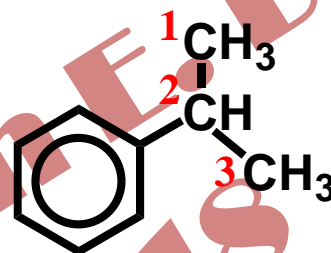
Алкилбензени:



толуен

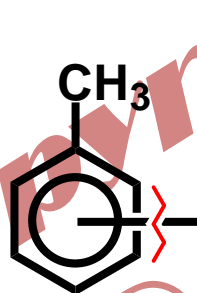


етилбензен

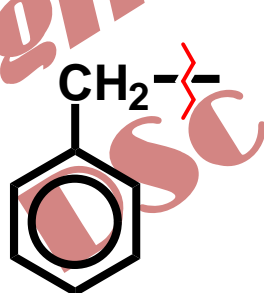


изопропилбензен
(2-фенилпропан)

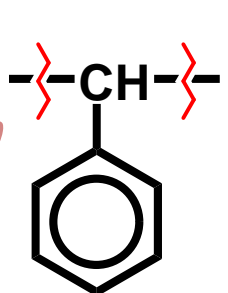
Като заместители, групите от толуена са:



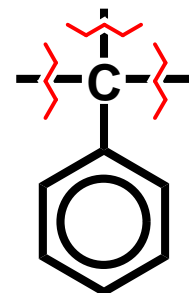
(*o*-, *m*-, *p*-)
толил



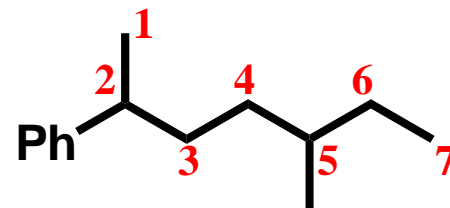
бензил



бензилиден

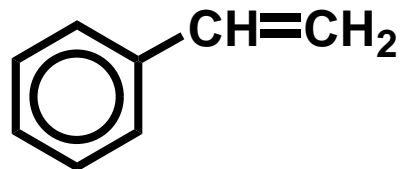


бензо

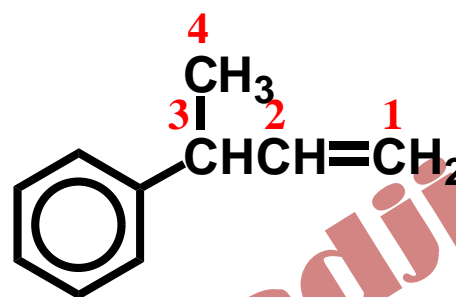


5-метил-2-фенилхептан

Алкенилбензени

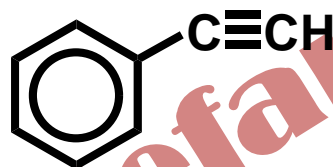


стирен
(етенилбензен, винилбензен)

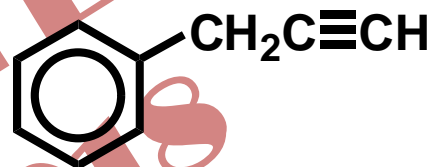


3-фенилбут-1-ен

Алкинилбензени



етинилбензен
(фенилетин)



3-фенилпропин

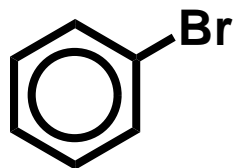
Copyright
PhD, DSC



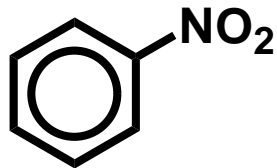
© 2018

Stefan E. Borodajiev,

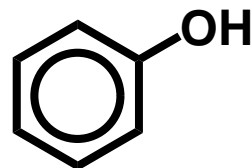
Монозаместени бензени от различни класове



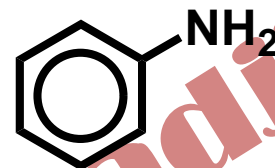
бромобензен



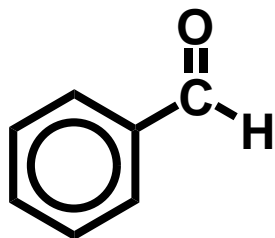
нитробензен



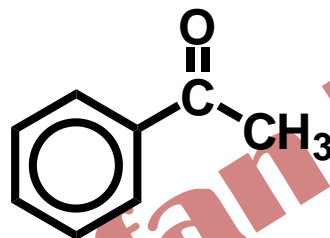
фенол



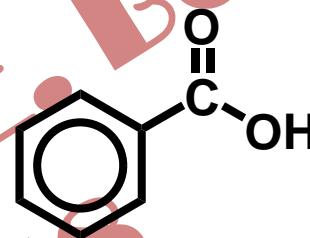
анилин



бензалдехид

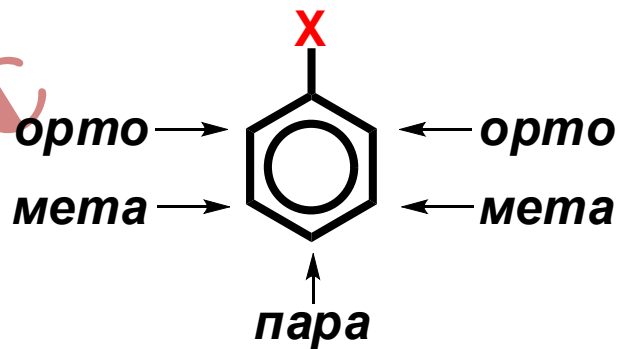


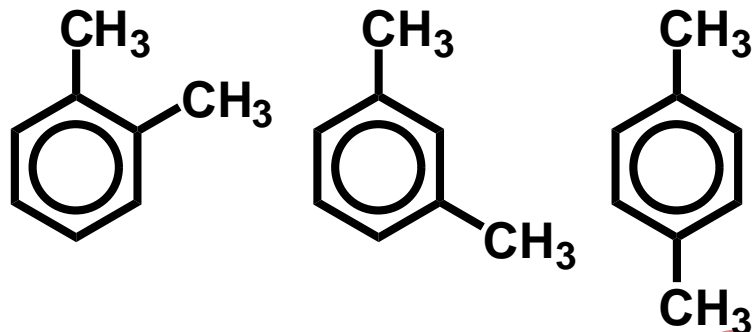
ацетофенон



бензоена киселина

Дизаместени бензени – възможна е позиционна изомерия



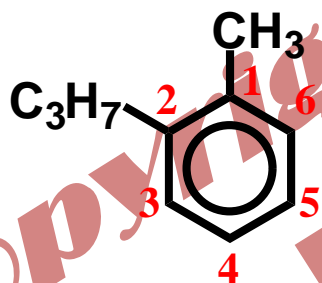


o-ксилен *m*-ксилен *p*-ксилен

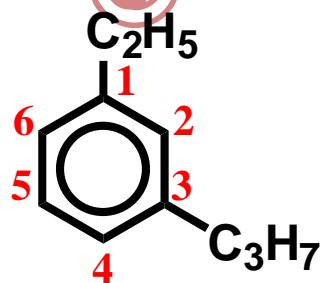
Диметилбензените се наричат ксилени.

Номерирането на пръстена започва от въглеродния атом, свързан с единия заместител, и продължава в посоката към втория, която ще даде по-малка комбинация цифри.

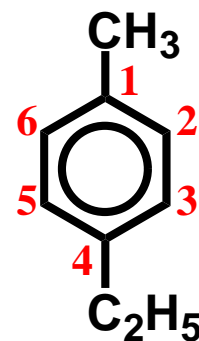
Заместителите се изброяват по азбучен ред.



1-метил-2-пропилбензен
o-метилпропилбензен

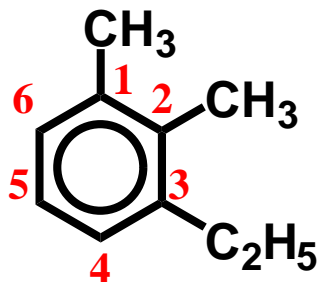


1-етил-3-пропилбензен
m-етилпропилбензен

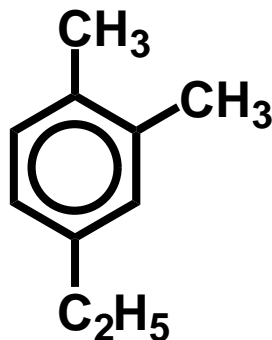


4-етил-1-метилбензен
p-метилетилбензен

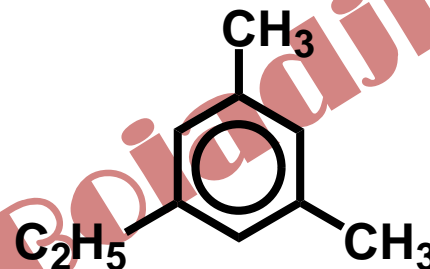
Тризаместени бензени – възможно е трите групи да са разположени вицинално (съседни), несиметрично и симетрично.



3-етил-1,2-диметил-бензен



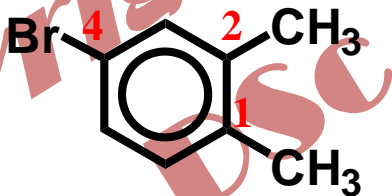
4-етил-1,2-диметил-бензен



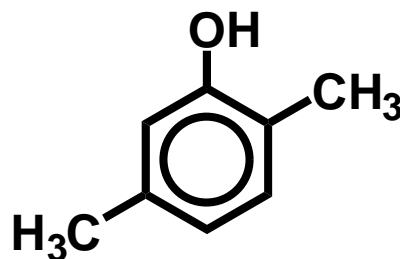
5-етил-1,3-диметил-бензен (симетричен)

Представките ди- и три- не се вземат предвид при азбучното изреждане на заместителите.

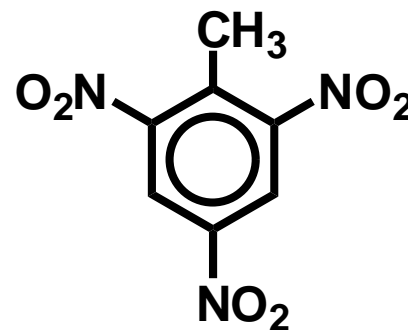
В съединения от по-висши класове:



4-бромо-1,2-диметил-бензен



2,5-диметилфенол

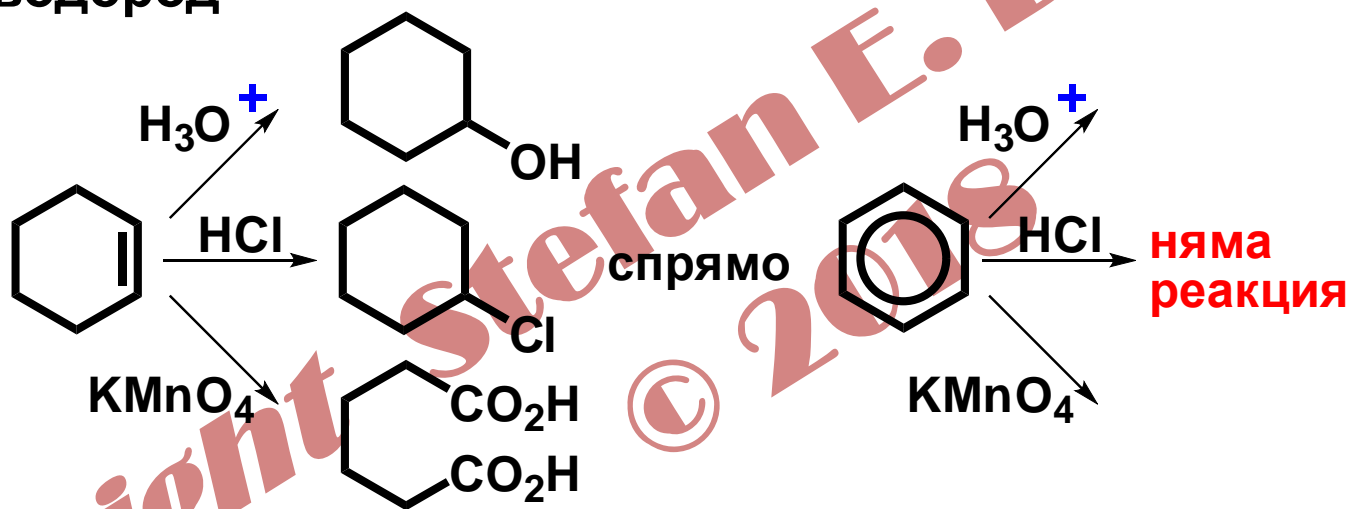


2,4,6-тринитро-толуен (TNT)

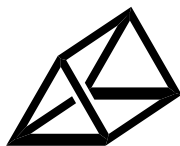
Електронна структура на бензен – разгледана в Тема 03.

Ароматичност : историческа перспектива

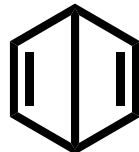
- “ароматен” – “аромат” – природни благоухания, C_6H_5CHO в праскови
- необикновена стабилност / нереактивоспособност за ненаситен въглеродород



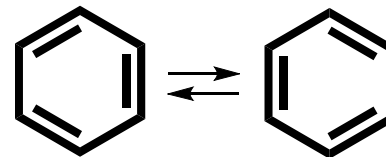
- C_6H_6 , не присъединява бром, но участва в заместителна реакция с бром



Ладенбург



Дюар



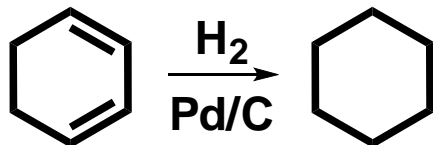
Кекуле

Ароматен характер – стабилност и дължини на връзки

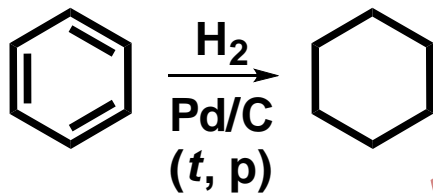
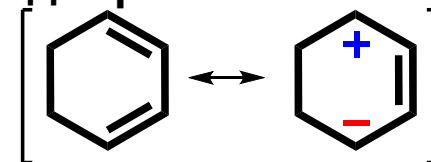
- Количествено описание на необикновената стабилност от топлини на хидрогениране (калориметрия)



(4.18 kJ = 1 kcal)



$\Delta H^\circ = -232 \text{ kJ/mol}$ т.е. резонансът "допринася" ~ 8 kJ/mol
[(2x120) – 232]

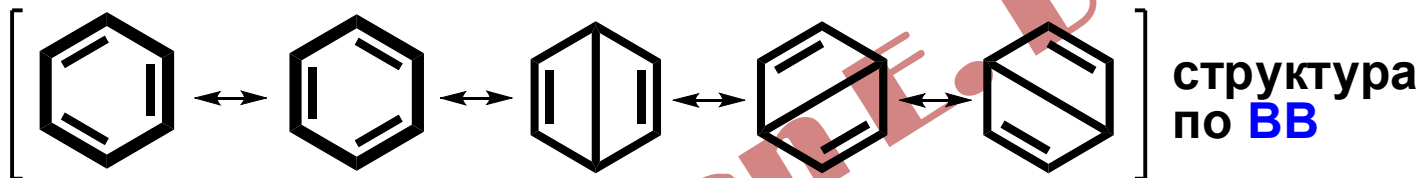


$\Delta H^\circ = -208 \text{ kJ/mol}$ т.е. стабилизацията от ароматност
е ~ 152 kJ/mol [(3x120) – 208]

- Данни от рентгеноструктурен анализ – всички C–C в бензена са с дължина 139 pm (154 pm C–C проста, 133 pm C=C двойна) и всички H–C са 109 pm.

По теория на валентните връзки

- резонансен хибрид – въображаеми структури, които се различават само по позицията на електрони (ядрата не се местят)
- не всички резонансни структури допринасят еднакво – “реалната” структура е средно претеглено от резонансните

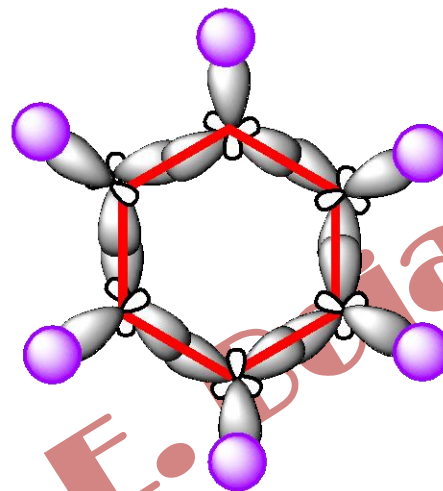
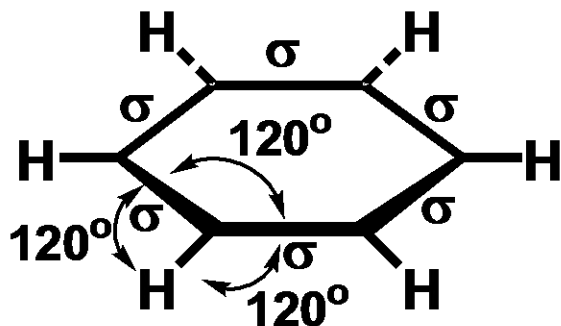


По теория на молекулните орбитали

- линейна комбинация от атомни орбитали (LCAO)
- σ -скелетът се формира от sp^2 -хибридизирани въглероди
- остава по една нехибридна p орбитала на всеки C, ортогонална на пръстена
- 6 атомни p орбитали \rightarrow [LCAO математика] \rightarrow 6 МО
- всяка МО може да се заеме от 2 електрона (Паули)
- 6 електрона остават да попълнят 6-те МО
- те се разполагат на трите най-ниско енергетични МО: **три свързващите орбитали**; **три антисвързващи МО** остават незапълнени (вакантни).



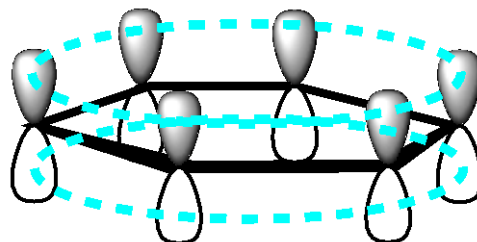
σ -скелет на бензен:



поглед от страни

поглед отгоре

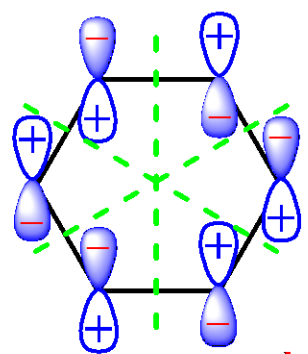
Перпендикулярно на равнината на σ скелета са разположени нехибридизираните p орбитали, които образуват кръгово делокализираната π връзка.



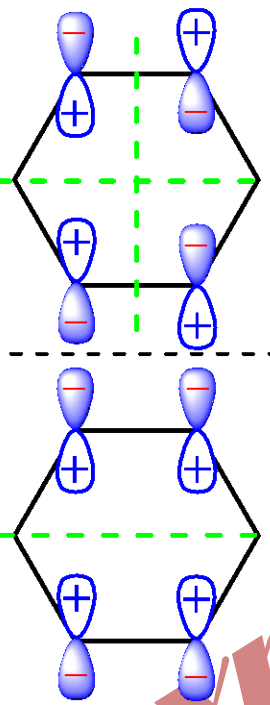
поглед от страни

E

π MO от комбинации на p-AO само (гледани от страни) са:



Ψ_6^*

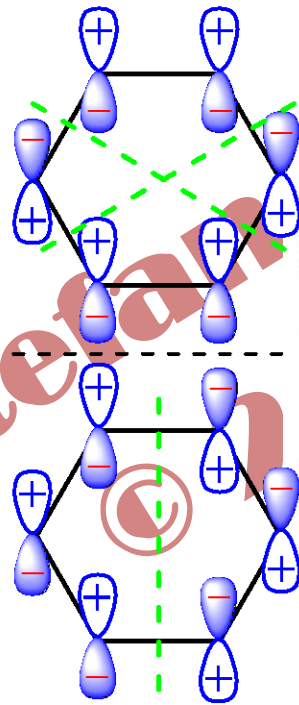


$\Psi_4^* \Psi_5^*$
LUMO (HOMO)

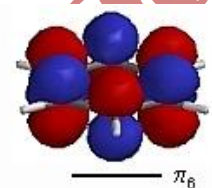
HOMO (B3MO)
 $\Psi_2 \Psi_3$

Ψ_1

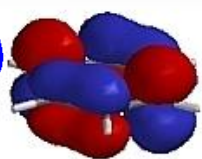
π^* - MO



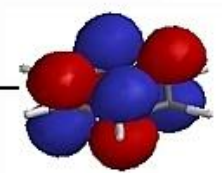
π - MO



π_6

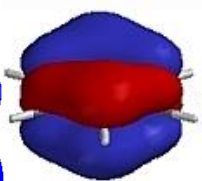


π_5

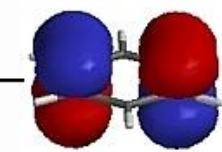


π_4

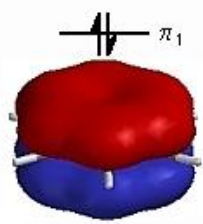
energy



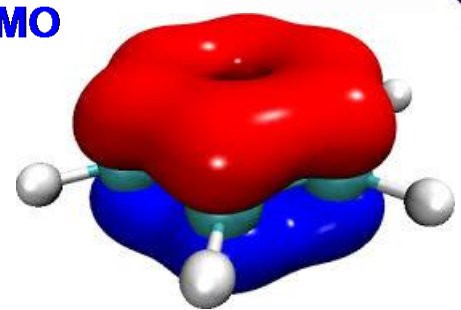
π_2



π_3



π_1



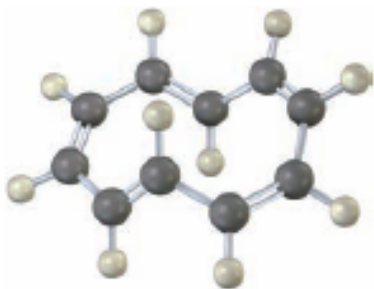
Copyright © Stepan Djiev, PhD

Правило на Хюкел (Hückel): Планарна, напълно спрегната, (моно)циклена система с $(4n + 2) \pi e^-$, които запълват изцяло свързващите орбитали е изключително стабилна. Такава система се нарича ароматна. Тя притежава циклична подредба на съседни p орбитали, перпендикулярни на равнината на пръстена.

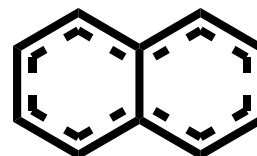
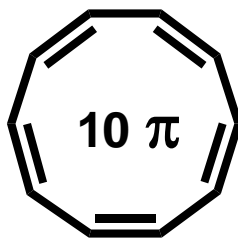
Аналогични системи с $(4n) \pi e^-$ се описват като **антиароматни**.

Анулени са циклени съединения с алтерниращи двойна-проста връзка. В квадратна скоба се показва броят въглеродни атоми в пръстена. Има значителен теоретичен интерес към анулени.

Когато $n = 2$, може да се очаква, че алкенът циклодекапентаен, **[10]анулен**, е ароматен. Ако този въглеводород е с **пет цис-двойни връзки**, то всеки вътрешен ъгъл би бил 144° в плоска форма. Тъй като нормалният валентен ъгъл е 120° , геометрията е далеч от идеалната. Съединението е било синтезирано, но **то не приема планарна конформация и затова не е ароматно**, въпреки че има 10π електрона. Геометрични изомери на [10]анулена не са ароматни поради комбинация от стерично и ъглово напрежение.



(3)



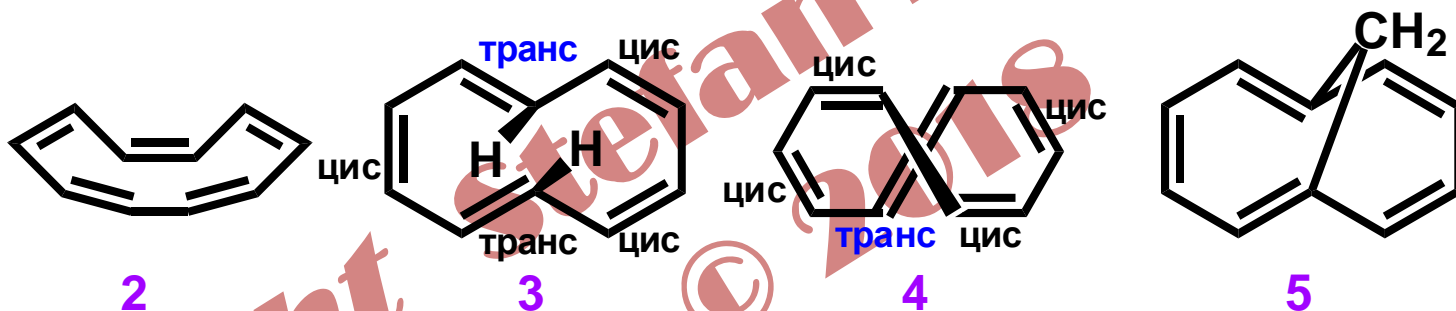
нафтаген

10 π

не е анулен

всички **цис- [10]анулен**

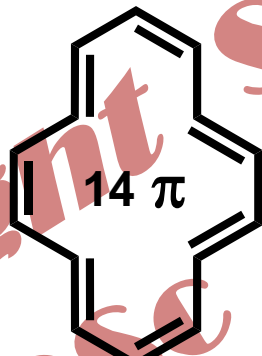
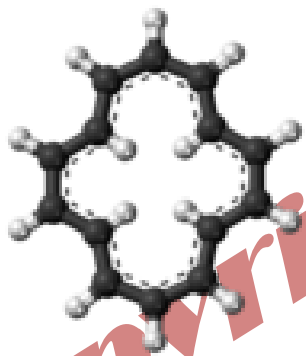
Съответства на $(4n+2)$ правилото,
но **не е ароматно** защото е много
напрегнато когато е планарно.



Конформация, наподобяваща вана (2), е свободна от по-голяма част от ъгловото напрежение, но е по-нестабилна от планарния *транс, цис, транс, цис, цис*-изомер (3). Този изомер изпитва значително стерично отблъскване между двата вътрешни Н атома. Непланарният *транс, цис, цис, цис, цис*-изомер (4) е най-стабилният от всички. Никой от тях не проявява ароматичност. Ароматна система е намерена в оплоскостения чрез CH_2 мост (5).

Циклотетрадекахептаен е **[14]анулен**, ($n=3$), но поради напрежение в пръстена не е със силно изразен ароматен характер и е нестабилен.

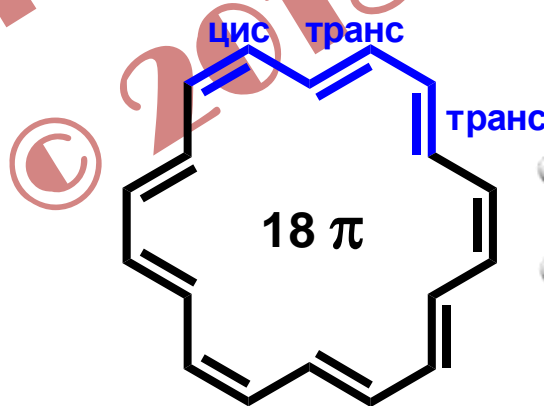
За разлика, **[18]ануленът**, циклооктадеканонаен, с повтарящ се **транс,транс,цис-фрагмент** е ароматна система, ($n=4$) с 18 π електрона. Геометрията на двойните връзки позволява всички ъгли да са 120° и съединението да приеме планарна конформация. Реагира, обаче, като полиен с H_2 и Br_2 и в реакция на Дилс-Алдер.



[14] анулен

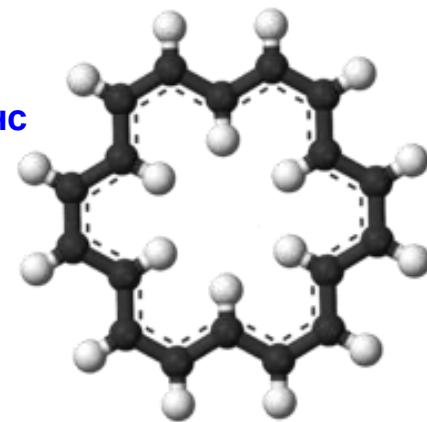
Нестабилен

Н са “вътре” и “вън” - ЯМР



[18] анулен

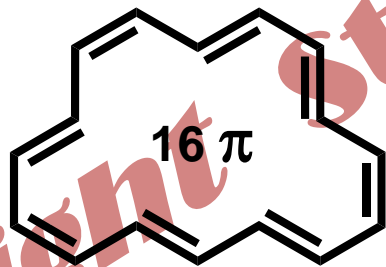
Планарно, отговаря на $(4n + 2)$ правилото и е ароматно съединение



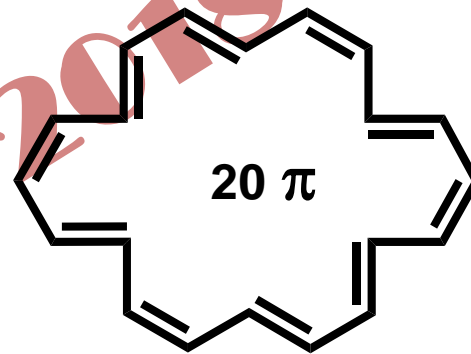
Поради геометрични фактори [10]- и [14]-анулените са нестабилни.

Циклохексадекаоктаен, [16]анулен (антиароматно, $n=4$, ако е планарен) е с алтерниращи проста C–C и двойна C=C връзки; пръстенът му не е плосък.

Би могло да се очаква [20]анулен, $n=5$, да е планарен (той не е съвсем), но тъй като е $4n\pi$ електронна система, а не $4n+2$, той не е ароматен и структурата му показва локализирани прости и двойни връзки.



[16] анулен



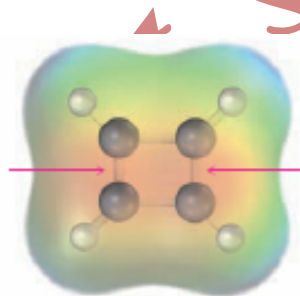
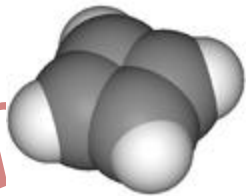
[20] анулен

Не са антиароматни (нито ароматни)

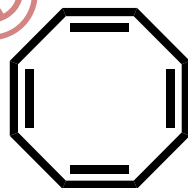
Антиароматни са съединения с $(4n)$ спрегнати π електрона в циклена, планарна структура. Делокализацията на техните p е⁻ би довела до тяхната дестабилизация, както е видно от електростатичния потенциал. **Циклобутадиенът** е типичен пример с 4 π електрона, $n=1$. Такива съединения имат висока енергия и са нестабилни.

Циклооктатетраенът, [8]анулен, с 8 π електрона ($n=2$) е стабилен. Той не е антиароматен, отнася се като типичен алкен с алтерниращи проста C–C и двойна C=C връзки защото не е планарен.

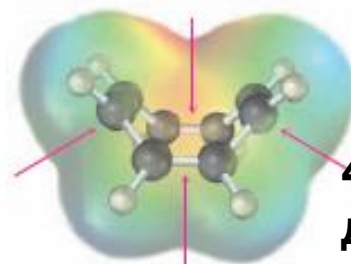
2 локализирани двойни връзки



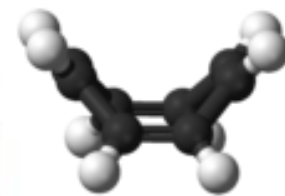
4 π



8 π



4 локализирани двойни връзки

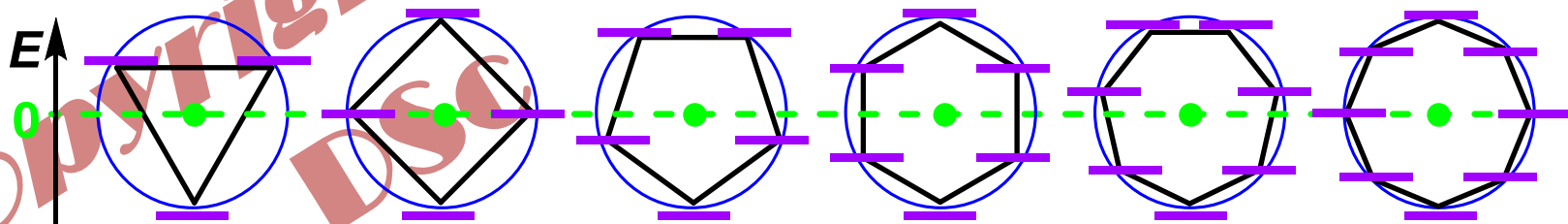


Също с конформационно огънат пръстен е [12]анулен ($n=3$).

Неароматни са пръстенни съединения с нечетен брой π електрони или с единични e^- на свързващи и антисвързващи МО, както някои от следващите йони и йон-радикали.

Енергетичните нива на МО без математика (**диаграми на Фрост**, Мусулин и Цимерман)

- вписва се правилен полигон в кръг като атомите са по окръжността;
- само един атом е в най-ниската точка \rightarrow останалите атомни позиции представляват енергетичните нива;
- центърът на кръга е нивото с относителна “нулева” енергия, т.е. *свързващите МО са под него, а антисвързващите МО – над него.*

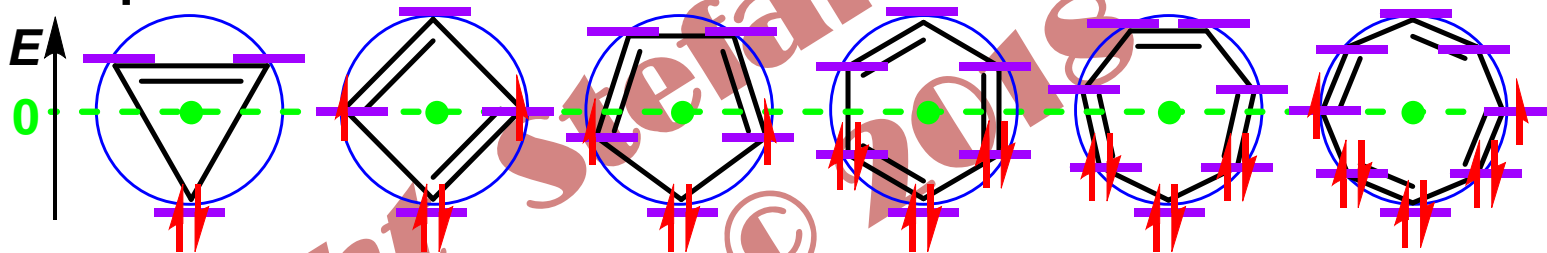


Орбиталите се запълват по познати правила: минимум енергия, Паули, Хунд.

Реални неутрални молекули на ненаситени циклени ВВ.

Какво се преценява за класификация: ароматен, неароматен, антиароматен характер? Да са:

- Циклени
- Имат по една p орбитала на всеки атом в пръстена
- Планарни, **за непрекъснато припокриване на всички p орбитала в пръстена**
- Притежават $4n + 2 \pi$ електрона в пръстенна подредба на p орбиталите



Циклопропен и циклохептатриен – отговарят по брой πe^- , 2 и 6, но не са ароматни защото в пръстена има sp^3 хибридизиран въглерод, т.е. прекъсване на спрежението поради липса на p орбитала на този С. Циклобутадиен – антиароматен $4 \pi e^-$, но циклопентадиен не се класифицира като такъв – sp^3 С. Бензен – ароматен, $6 \pi e^-$. Циклооктатетраен, $8 \pi e^-$ – не се класифицира като антиароматен, защото не е планарен; типичен алкен.

Небензоидни ароматни съединения (ароматни йони)

Според критериите на Хюкел за ароматичност:

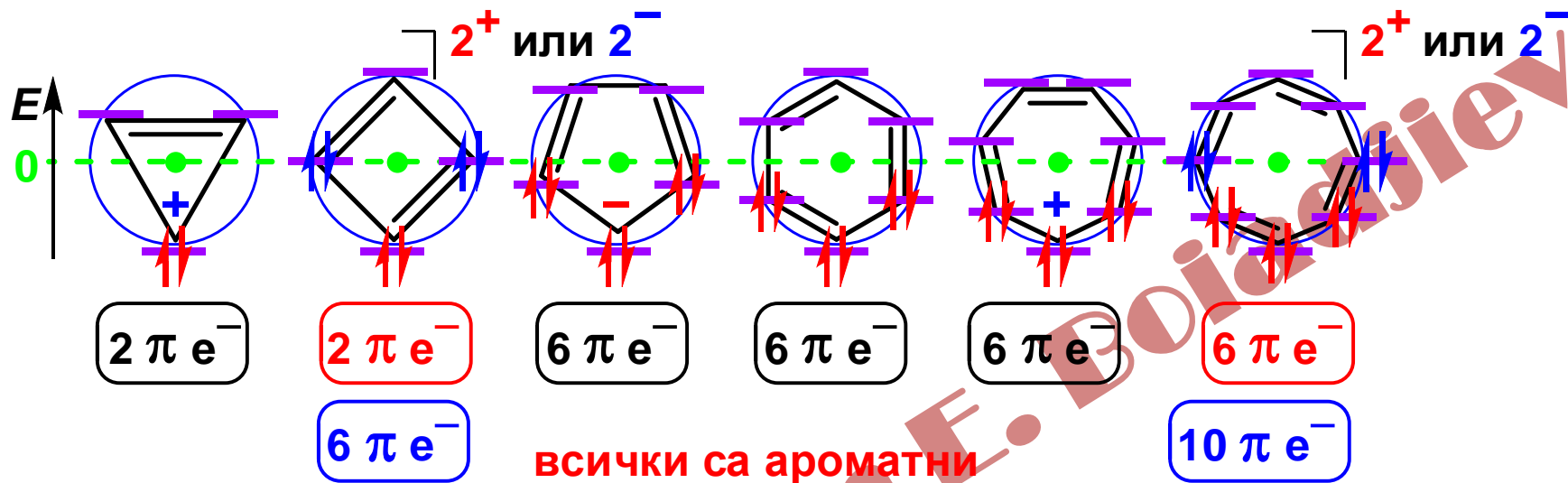
- молекулата да е циклена;
- да има спрегната (непрекъсната, почти планарна структура с p орбитала на всеки атом);
- π система с $4n + 2$ електрона.

В тази дефиниция не се изисква броят πe^- да е еднакъв с броя атоми в пръстена и съединението да е електронеутрално.

Всъщност, значителен теоретичен и практически интерес представляват субстанции с различен брой πe^- от броя атоми, т.е. **йони, които са с ароматен характер и свойства.**

Йон или радикал на (заместени)въглеродороди може да се образува чрез:

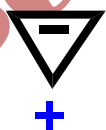
- отстраняване на H от C–H връзка с **два e^-** ($H:^-$) давайки катион;
- отстраняване на H от C–H връзка с **един e^-** ($H\cdot$) до радикал;
- отстраняване на H от C–H **без e^-** (H^+) с получаване на анион.



Запълвайки последователно диаграмата на Фрост с електронни двойки се стига до извода, че когато в $4n + 2$:

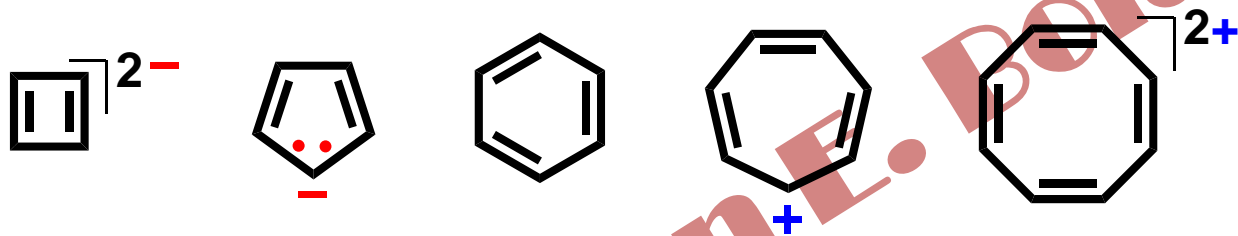
➤ $n = 0$ $2 \pi e^-$

циклопропенилов катион и циклобутадиенилов дикатион са с ароматен характер

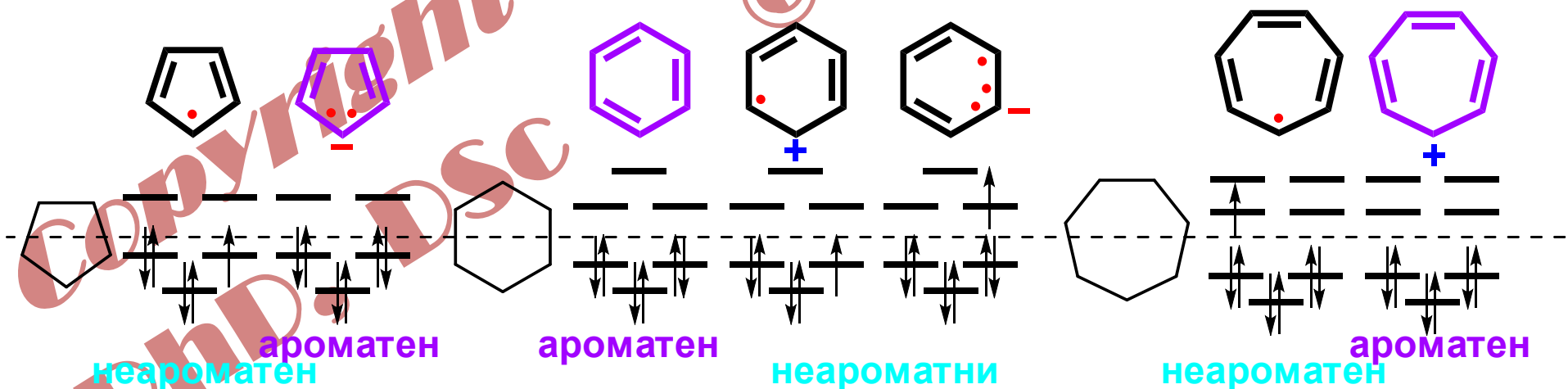


➤ $n = 1$ $6\pi e^-$

(най-обширно изследвани) циклобутадиенилов дианион, циклопентадиенилов анион, бензен, циклохептатриенилов катион (тропилиев катион), циклооктатетраенилов дикатион са с ароматен характер

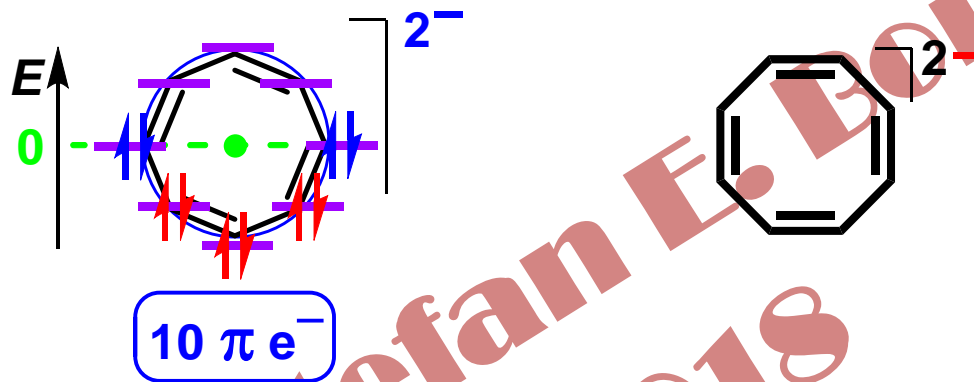


Съответните 5-, 6- и 7-членни пръстенни системи с нечетен брой πe^- не са ароматни (имат единични електрони на свързващи и несвързващи МО).



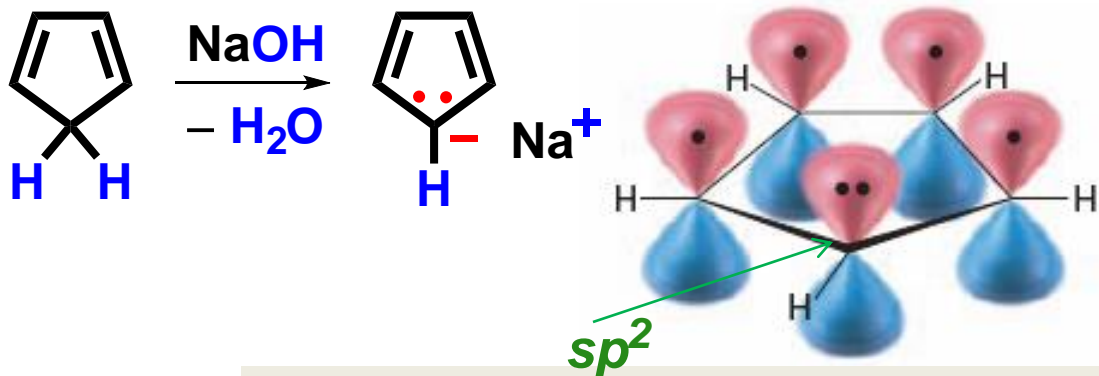
➤ $n = 2 \cdot 10 \pi e^-$

циклооктатетраенилов дианион е с ароматен характер



Copyright
PhD, DSC

Stefan E. Boiadjiev,
© 2018



Ароматен циклопентадиенилов анион

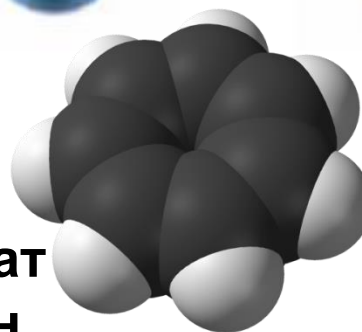
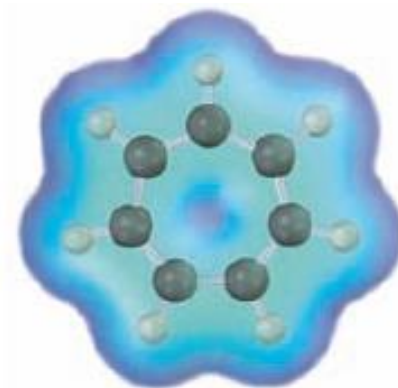
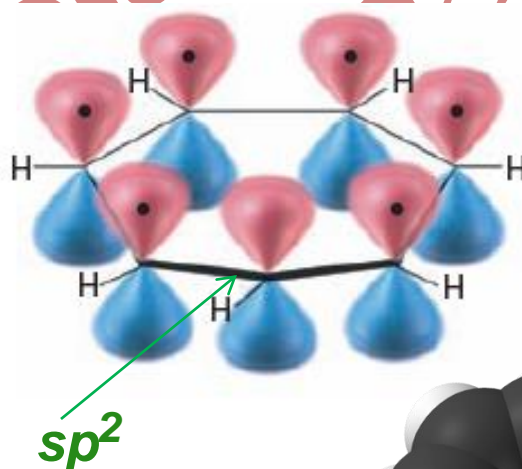
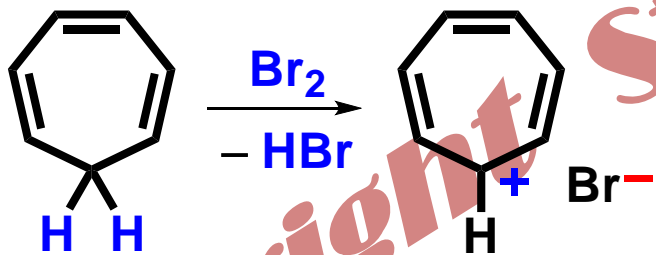
Циклопентадиениловият катион, с $4 \pi e^-$, и циклопентадиениловият радикал, с $5 \pi e^-$ са много реактивоспособни и се получават трудно. Те НЕ са стабилни ароматни системи.

За разлика, циклопентадиениловият анион, с $6 \pi e^-$ е стабилен и се образува лесно. Неутралният 1,3-циклопентадиен е един от най-киселинните познати въглеводороди с $pK_a = 16$, приблизително колкото pK_a на водата!

Циклохептатриениловият радикал, $7 \pi e^-$, и анионът с $8 \pi e^-$ са **нестабилни** и се образуват трудно.

В техен контраст, **циклохептатриениловият катион е изключително стабилен** поради ароматен характер, $6 \pi e^-$. Нарича се **тропилий** (тропилиев катион).

Синтезиран е отдавна (1891 г.) от 1,3,5-циклохептатриен и бром, но без да се установи структурата му (1954 г.)

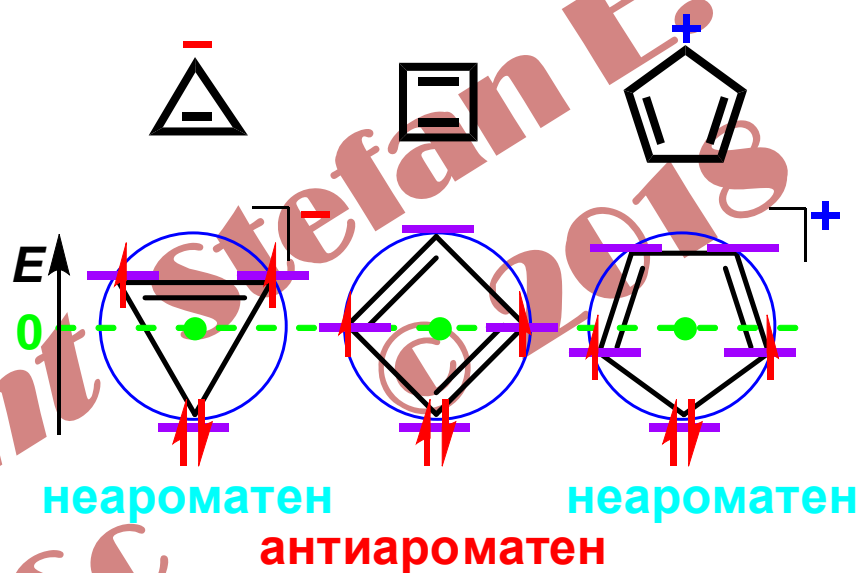


Планарен, напълно спрегнат ароматен тропилиев катион

Антиароматни системи са циклени, планарни със спрегнати $4n \pi e^-$

➤ $n = 1$ $4 \pi e^-$

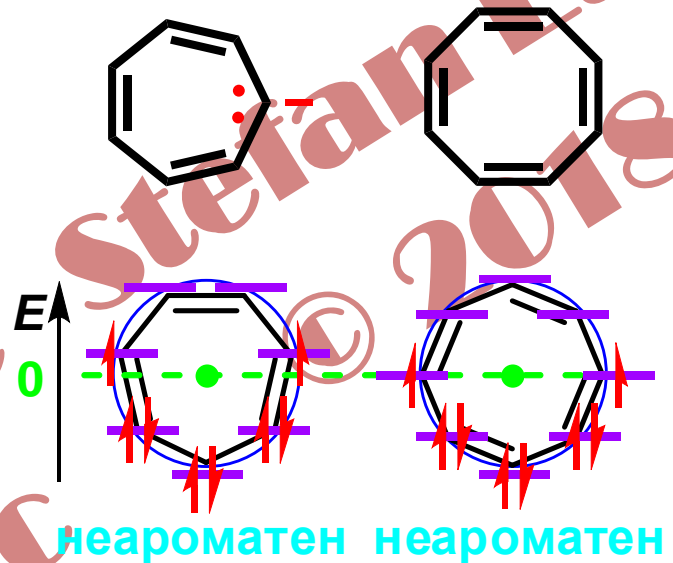
С неароматен или антиароматен характер са: циклопропенилов анион, циклобутадиен, циклопентадиенилов катион.



Антиароматни системи са циклени, планарни със спрегнати $4n \pi e^-$

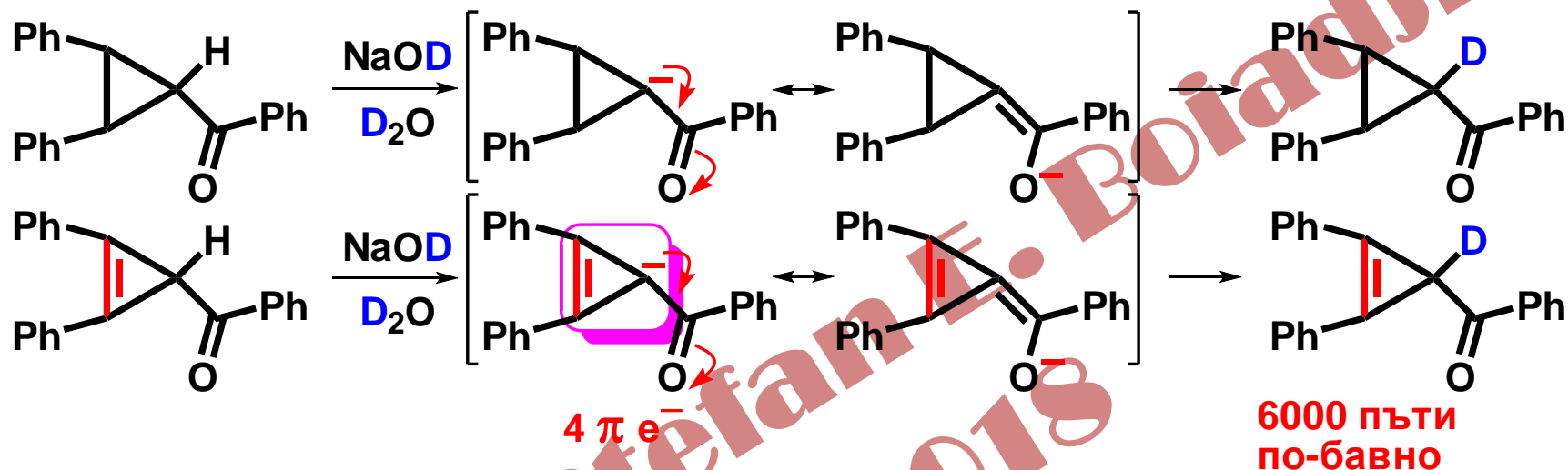
➤ $n = 2$ $8 \pi e^-$

С неароматен характер са: циклохептатриенилов анион и циклооктатетраен (непланарен).

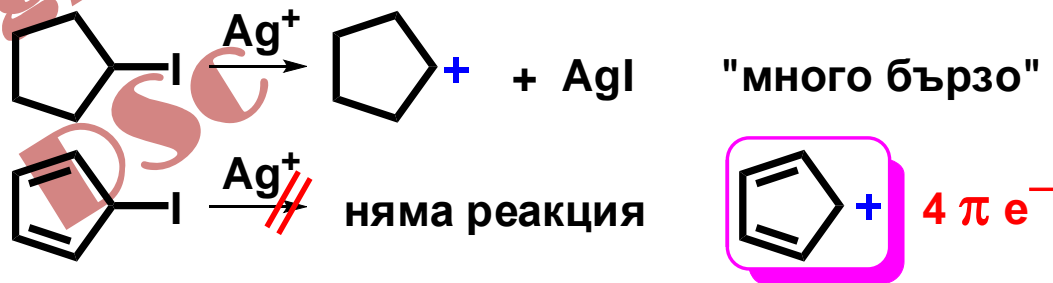


Химични доказателства за антиароматичност:

1. Депротониране на циклопроп(ен)ил кетони

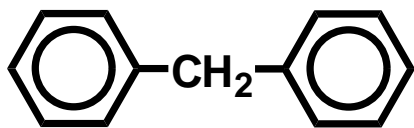


2. Солволиза на циклопент(адиен)ил йодиди

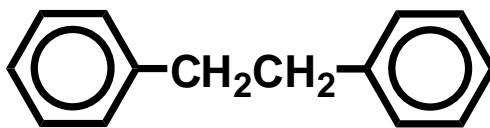


Полициклени бензоидни арени с некондензирани ядра

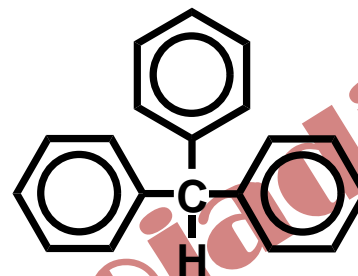
Представители:



дифенилметан



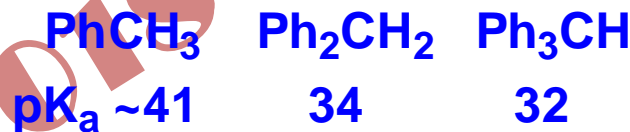
1,2-дифенилетан



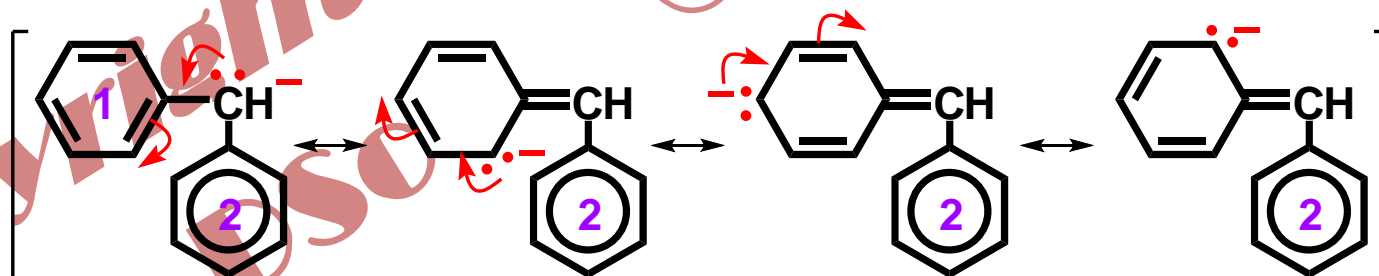
трифенилметан

И много други ди- и полиарил заместени вериги.

ДФМ и ТФМ проявяват значително по висока киселинност от толуен и бензен ($pK_a \sim 45$).



Причината е стабилизация на аниона чрез спрежение.

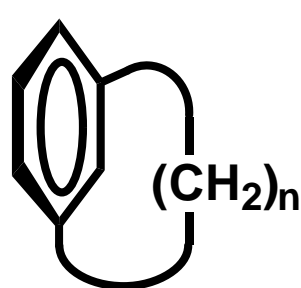


и същата делокализация в пръстен 2

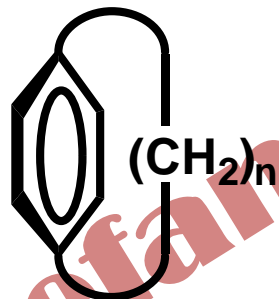
Следователно, заместителни и присъединителни реакции с участие на активираната CH_2 и CH групи.

Циклофан

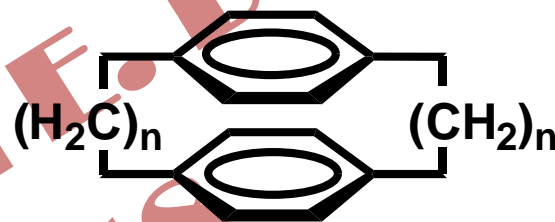
Въглеродород състоящ се от ароматно ядро (обикновено – бензеново) и алифатна верига, която свързва две несъседни места на ароматния пръстен.



[n]метациклофан



[n]парацклофан

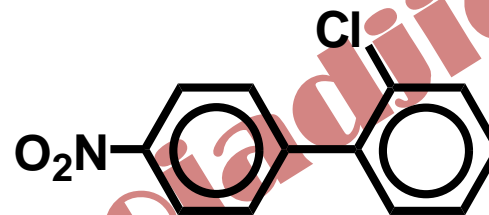
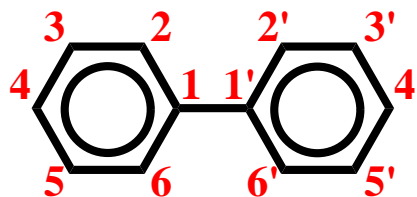
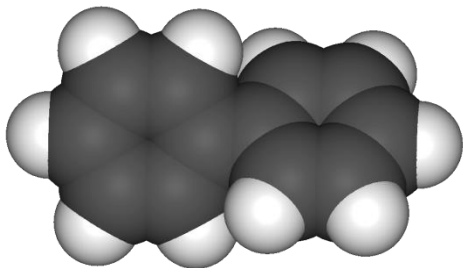


[n,n']циклофан

Някои представители имат екзотична стереохимия.

Два и повече ароматни пръстена (не само бензенови) може да са директно свързани. Основоположено съединение е

Бифенил



4'-нитро-2-хлоробифенил

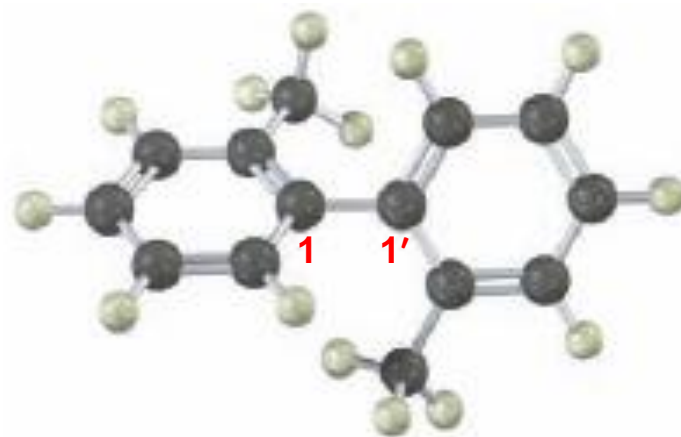
Наименования на заместени бифенили – заместителите се изброяват по азбучен ред пред “бифенил”, заедно с цифра без или с прим (').

В бифенила има енергетичен баланс между предпочетено π спрежение (копланарност) и стерично отблъскване между H атомите на двете орто- позиции.

Експериментално е установен **торзионен ъгъл** (между двете бензенови равнини) 44° и бариера за въртене около C(1)–C(1') връзката от 6.5 kJ/mol. Тази връзка се счита с порядък > 1 .

Наличие на орто- заместители води до голямо увеличение на бариера, напр. в 2,2'-диметилбифенил – 73 kJ/mol.

В 2,2'-диметилбифенил ъгълът между равнините на бензеновите ядра е 63° , вместо да е 0° и да се припокриват p орбиталите на 1,1'. Защо?



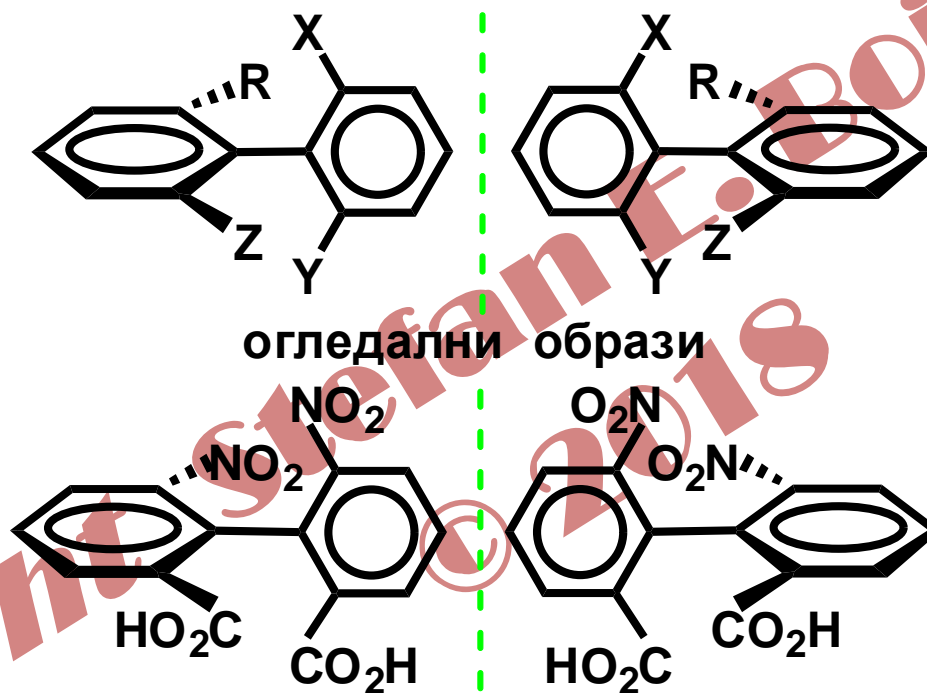
Съществува стерично пречене между $2 \times \text{CH}_3(2) - \text{H}(6')$.

Същата причина предотвратява свободното въртене около “простата” $\text{C}(1) - \text{C}(1')$ връзка.

В резултат може да възникнат стереоизомери.

Сtereoизомери (някои хирални) възникващи поради затруднено въртене около проста връзка се наричат **атропизомери**.

Разделени (вследствие на висока бариера към ротация) **атропизомерни енантиомери на тетразаместени бифенили** са били сред първите примери на оптично активни съединения без да съдържат хирален въглероден атом. (Повече – в Тема 28)

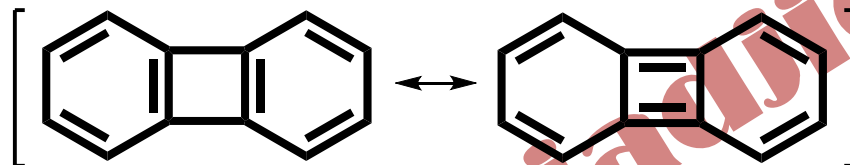


Например – 6,6'-динитробифенил-2,2'-дикарбоксилна киселина е била разделена на енантиомери, 1922 г.

Известни са по-висши аналози на бифенила:



трифенил



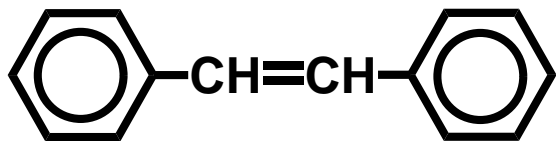
бифенилен

Бифениленът е една от първите π електронни въглеводородни системи, която е показала доказателство за антиароматен характер ($12 \pi e^-$).

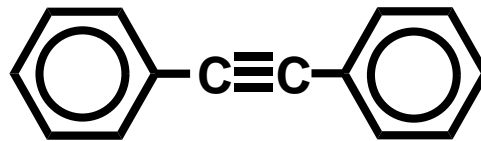
Copyright
PhD, DSC

Stefan E. Boranov, © 2018

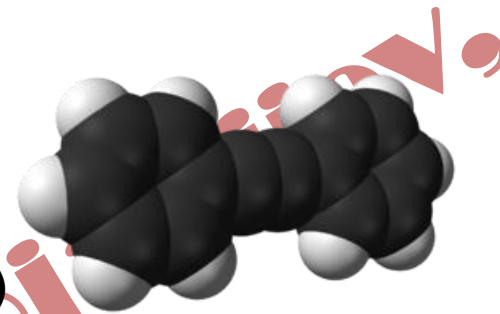
Производни на етилен и ацетилен, заместени с бензенови ядра:



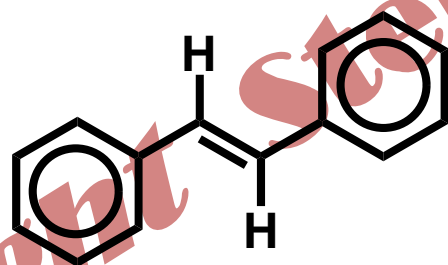
1,2-дифенилетен (стилбен)



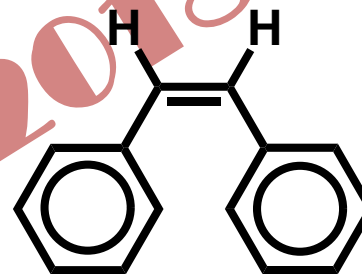
1,2-дифенилетин (толан)



Стилбенът съществува като два диастереоизомера – *E* и *Z*. По-стабилен е *E*-стилбен и той се превръща фотохимично в *Z*-стилбен.



E- стилбен



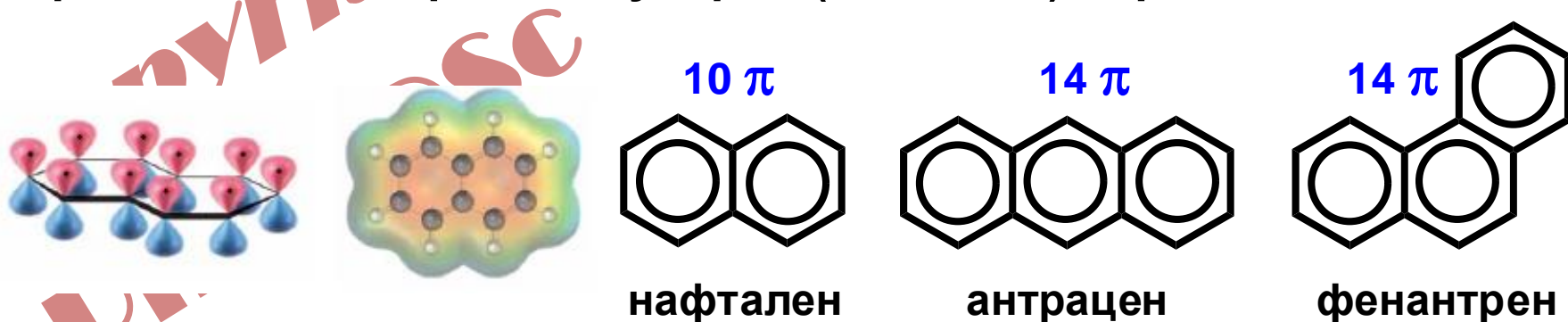
Z- стилбен

Copyright © 2018
PhD, DSC

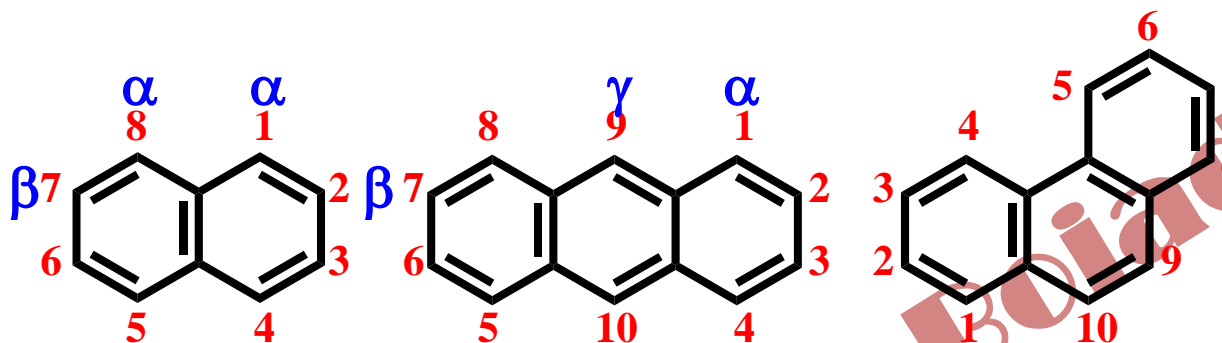
Полициклени арили с кондензирани ядра

Бензенови пръстени, които имат два или повече общи въглеродни атоми се наричат кондензирани (fused; среща се и понятието „бензанелирани“ benzannulated). Основните съединения в тази група са с общо наименование **полициклени ароматни въглеводороди**. Възможно е кондензиране на различни по размер пръстени и хетероцикли.

Правилото на Хюкел е приложимо стриктно към моноциклени съединения, но концепцията за ароматичност се разширява и обхваща полициклените ароматни въглеводороди, например нафталенът е с две кондензирани бензенови ядра и съдържа **10 πe^-** , антрацен – с три линейно кондензирани ядра и фенантрен с три, но кондензирани ангуларно (под ъгъл) ядра с по **14 πe^-** .



Номерация и означения на различни места за заместване:



напр: α -нафтол, β -нафтол. Едновалентна група (заместител) от всички споменати съединения или техни заместени аналози се бележи в обща формула с **Ar (арил)**.

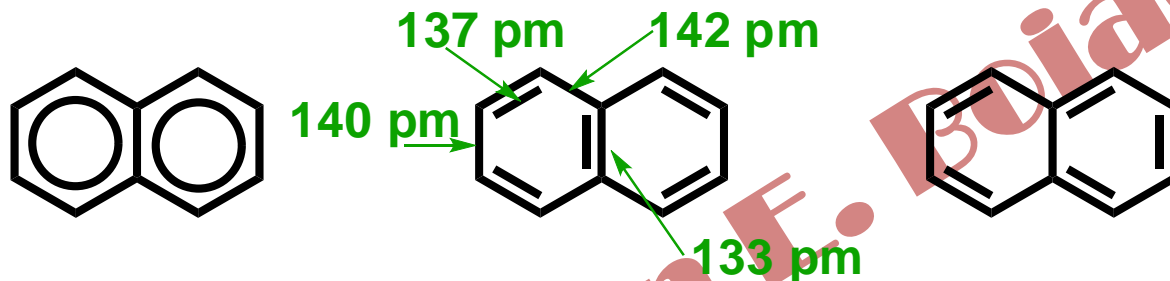
Енергията на стабилизация нараства с броя кондензирани пръстени, но не линейно. След преизчисление за едно ядро, ароматичността се градира:

бензен > фенантрен > нафтален > антрацен

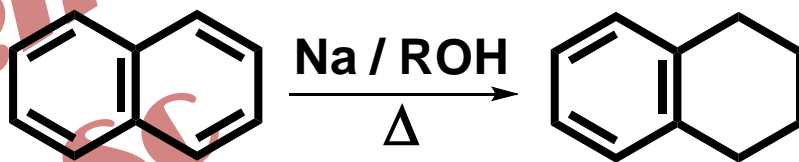
Делокализацията на всички **10** или **14 π e⁻** не е пълна!

Доказано е с алтерниращите дължини на връзки в нафтален.

Нафталенът има твърде къса централна връзка. Най-доброто изображение е в средата; в ляво – внушава $12 \pi e^-$, в дясно – не отчита късата централна връзка.

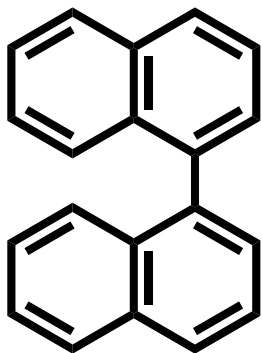


Нафталенът се редуцира частично до тетралин (1,2,3,4-тетрахидронафтален, в който се запазва бензеново ядро) много по-леко от бензен, което доказва по-малка стабилизация от ароматичност на нафтален, в сравнение с бензен.

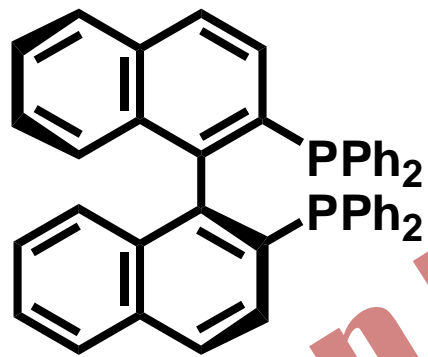


1,2,3,4-тетрахидронафтален

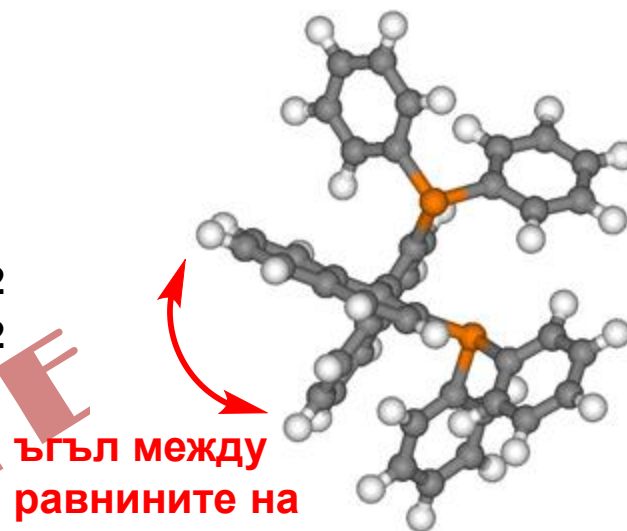
Две свързани нафтаденови ядра образуват **бинафтил**.



бинафтил



BINAP

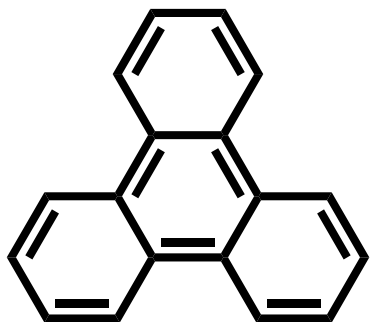


Ъгъл между
равнините на
двата нафтила

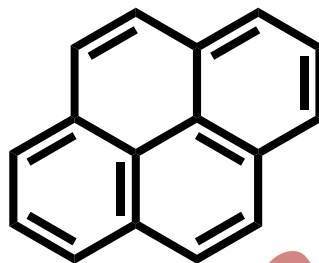
BINAP (2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил) е хирален, бидентатен лиганд, който енантиомерно чист се използва широко в асиметричния синтез.

Copyright © 2014
PhD, DSC

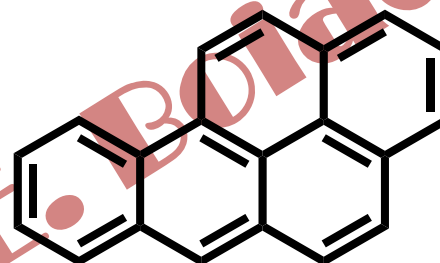
Добре познати полициклени ароматни въглеводороди са тетрацен (4 линейно кондензирани ядра), трифенилен, пирен.



трифенилен



пирен



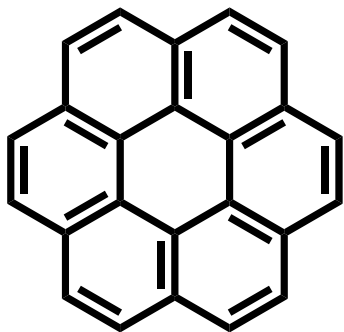
бензо[а]пирен

Пиренът е най-малкият **пери-кондензиран** полициклен ароматен въглеводород (пръстените споделят повече от една страна).

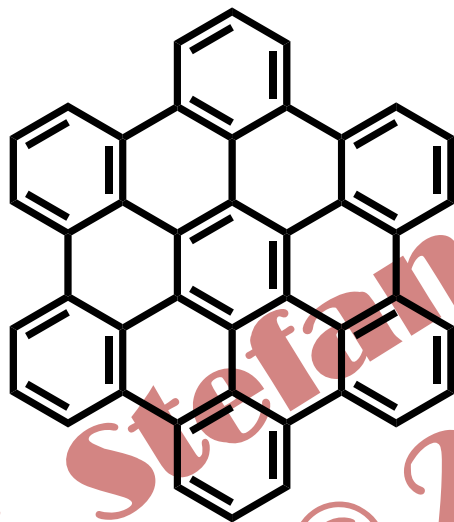
Някои полициклени ароматни въглеводороди (ПАВ) са идентифицирани като **канцерогенни, мутагени** (включително **тератогени**) и се считат за опасни замърсители. Срещат се в продукти на непълно горене, дори храни приготвени на скара.

Бензо[а]пиренът е един от най-активните канцерогени. Открива се и в тютюневия дим.

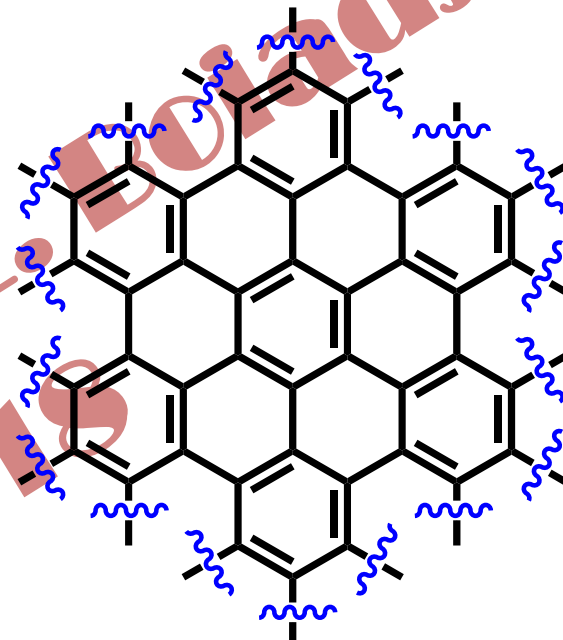
Кондензирането на бензенови ядра може да продължи до интересни и за теорията, и за синтетичното им получаване съединения, които са базирани на основните структури на:



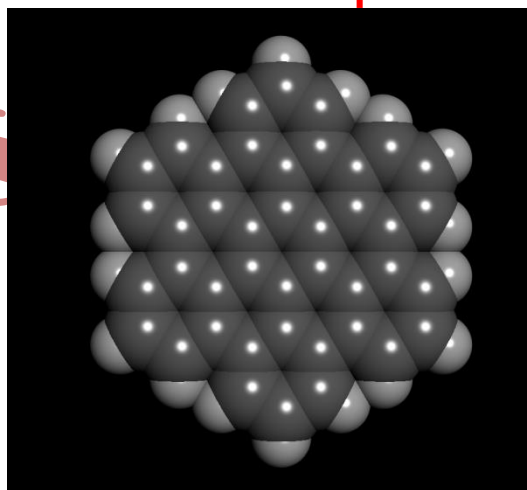
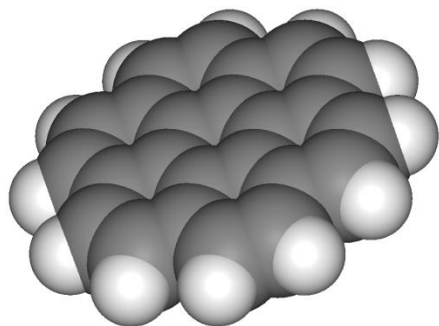
коронен



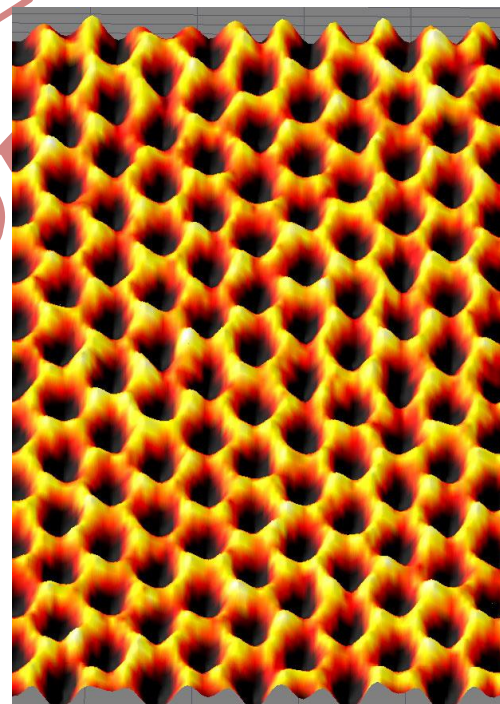
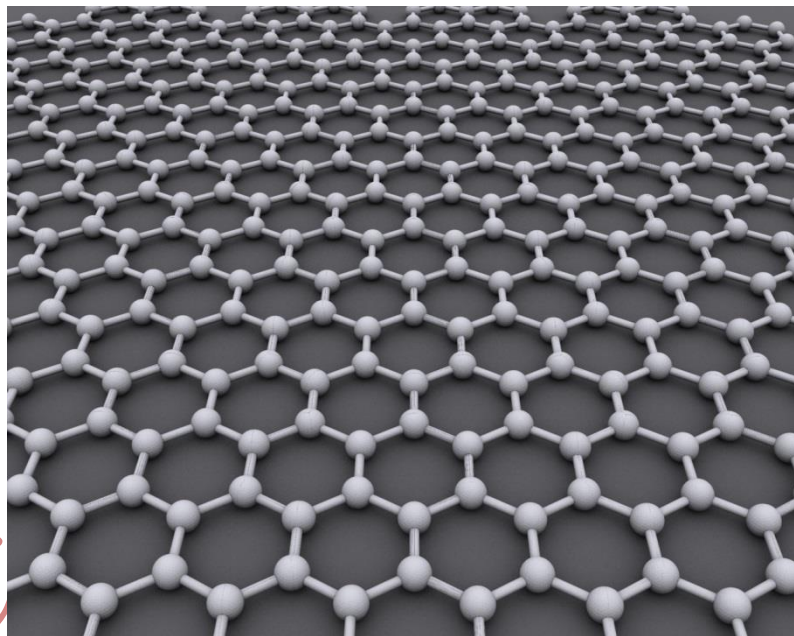
хексабензокоронен



графен

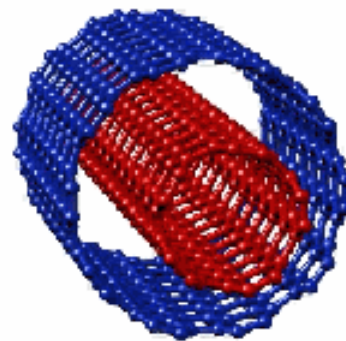
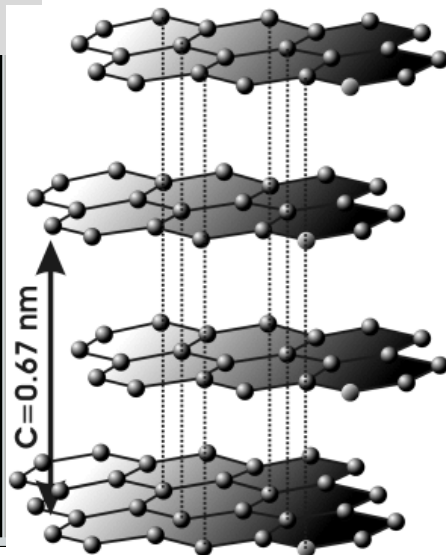
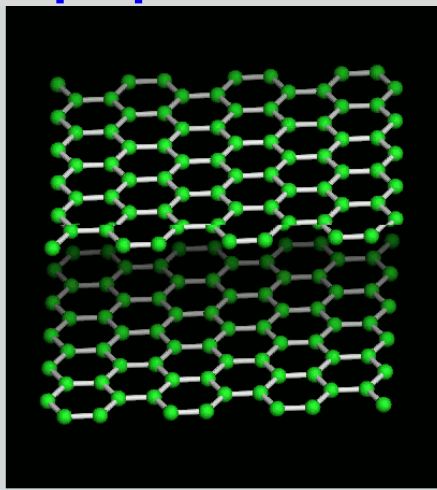


Графен – моноатомен слой от sp^2 хибридизирани въглеродни атоми в хексагонална решетка. Преоткрит, изолиран и характеризиран в 2004 г. от А. Гейм и В. Новоселов (Нобелова награда по физика 2010 г.). Графенът притежава редица изключителни свойства – прозрачен е, >100 по-твърд от стомана, отлична топло- и електропроводимост. Очакват се приложения от електрониката до медицината.



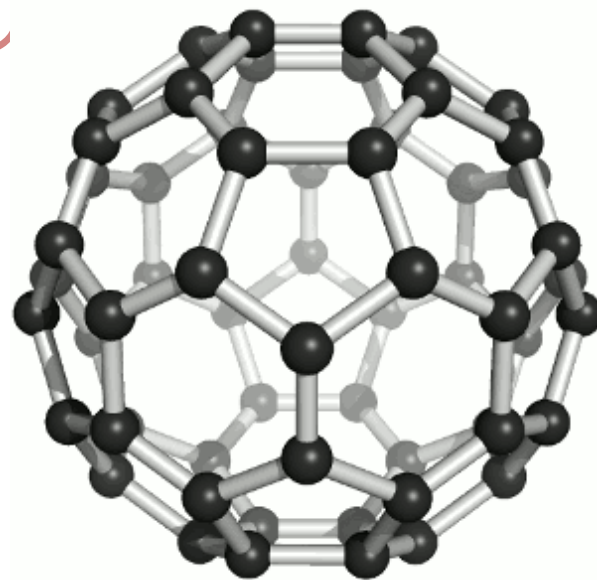
микроскопски образ от сканиране

Графит



Затворени фрагменти графен: **въглеродни нанотръби**
фулерени. Бъкминстер фулерен,
 C_{60} , viskyball. Не е
“суперароматен”, с всички $60 e^-$
делокализирани, но е електронен
акцептор до дианион с $62 e^-$ ($n = 15$).

Р. Кърл, Х. Крото, Р. Смоли –
Нобелова награда по химия, 1996 г.
“за откритие на фулерените”.



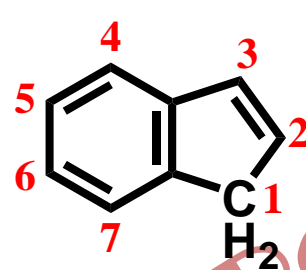
Инден

Изграден от кондензиране на циклопентадиенов пръстен към бензеново ядро.

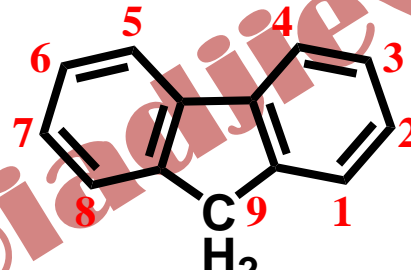
Флуорен

Изграден от кондензиране на две бензенови ядра към циклопентадиенов пръстен.

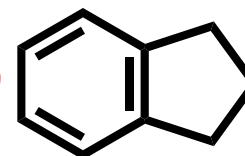
Инденът се хидрира лесно по C(2)-C(3) връзката до **индан** (2,3-дихидро-1H-инден), запазвайки ароматната система.



инден



флуорен



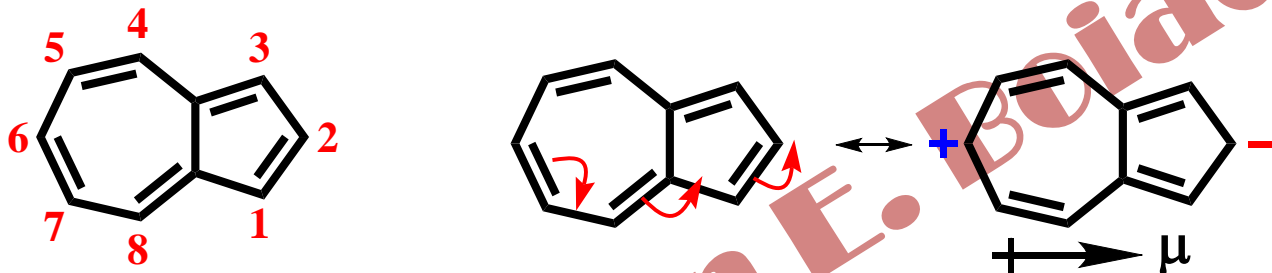
индан

Метиленовите групи в инден и флуорен са активирани и техните водородни атоми (бензилни позиции) са киселинни, поради стабилизация чрез делокализация на аниона.

Поради това инденът и флуоренът участват в заместителни и кондензационни реакции с CH_2 групите си.

Азулен

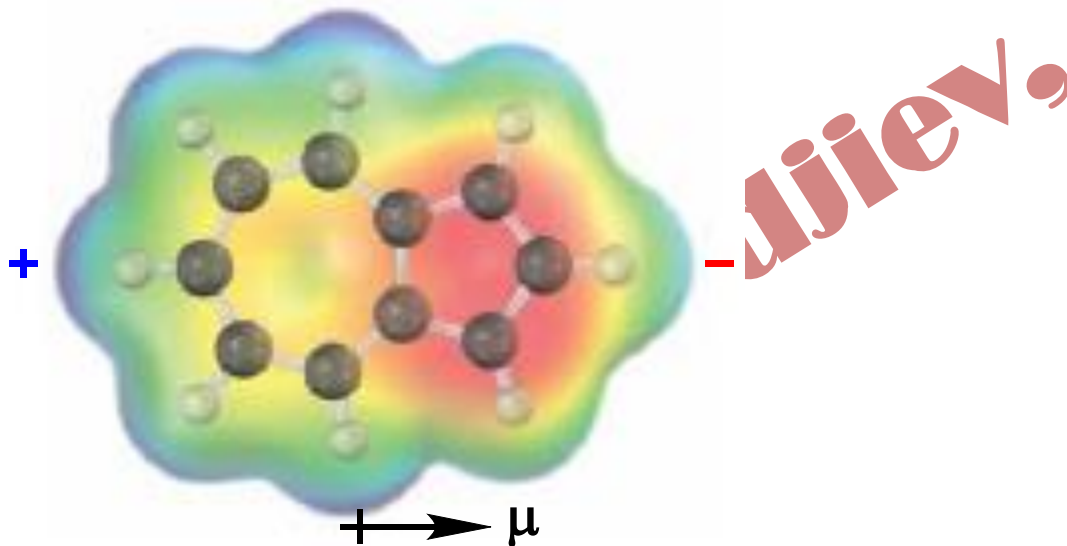
Структурата на въглеводорода се разглежда се като произлизаща от кондензиране на циклохептатриенов и циклопентадиенов пръстени – електронен аналог на нафтаден с $10 \pi e^-$.



Свойствата му са на ароматно съединение: (а) периферните връзки са с подобна дължина; (б) типични са заместителни реакции – Фридел-Крафтс. Ароматната стабилизация е по-малка (1/2) от тази на нафтадена.

Молекулата е полярна (1.08 D)! – разлика от нафтаден (с диполен момент = нула). Полярността на азулена се обяснява с формално сливане на ароматен $6 \pi e^-$ циклопентадиенилов анион с ароматен $6 \pi e^-$ тропилиев катион. Това (странно) виждане се потвърждава от поведението на 7-членния пръстен като електрофилен, а 5-членния – като нуклеофилен (за да се реализира стабилният ароматен секстет и в двата пръстена, един e^- от 7-членния се прехвърля до 5-членния пръстен).

Електростатичен потенциал в азулен

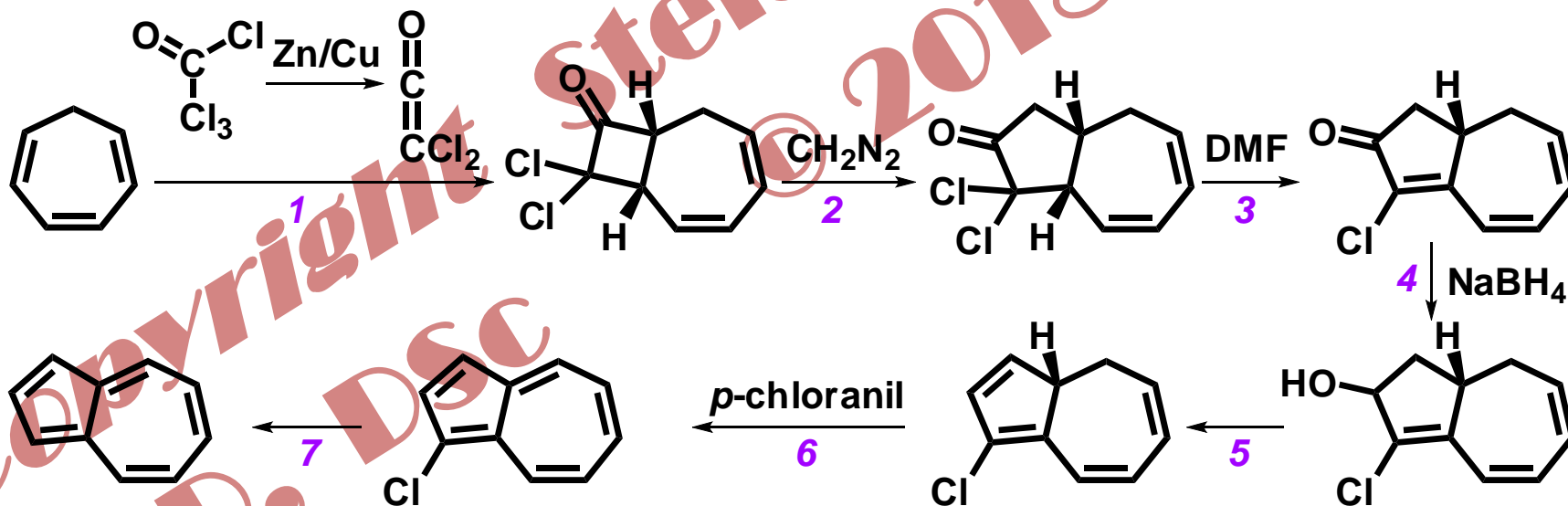


Азуленът е с разкошен тъмно син цвят (за разлика от безцветния нафтален) – от испански "azul" – синьо.

Заместени азулени са в структурата на няколко природни пигменти в гъби и морски безгръбначни.

(Мое изкушение):
Синтез на азулен

Стъпка **1**: 2+2 циклоприсъединяване на дихлорокетен към циклохептатриен; **2**: вмъкване на CH_2 с diazometан (разширяване на пръстена); **3**: дехидрохалогениране ($-\text{HCl}$); **4**: редукция с натриев борохидрид на кетон до вторичен алкохол; **5**: елиминиране на вода; **6**: окисление с *p*-хлоранил; **7**: дехалогениране ($-\text{Cl}$, асистирано от Pd(II)).

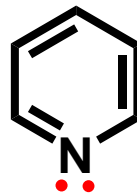


В дефиницията за ароматичност нищо не изисква всички атоми в пръстена да са въглероди. Всъщност ароматна π електронна система може да се създаде в **хетероциклено съединение**. Това е пръстенно съединение с хетероатом (различен от C) – обикновено N, O, S. В зависимост от структурата, хетероатомът може да предостави един или два π електрона в спрегнатата система.

Типични представители на ароматни хетероцикленни съединения са **пирол** и **пиридин**. Тяхната електронна структура и произтичащите от нея свойства ще бъдат разгледани, съответно, в Тема 33 и Тема 36.



пирол



пиридин

Съществуват твърде много ароматни съединения с кондензирани карбоцикленни и хетероцикленни π системи.

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018