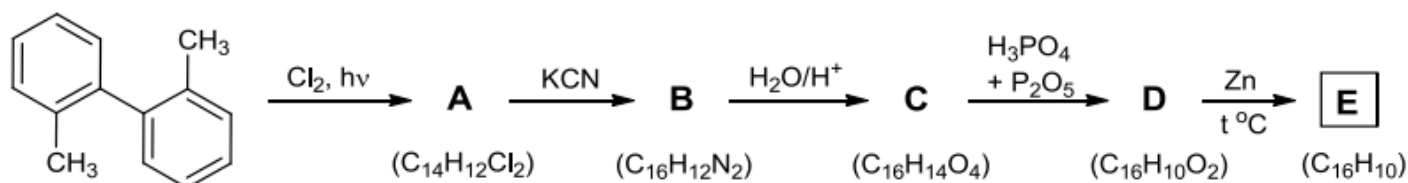


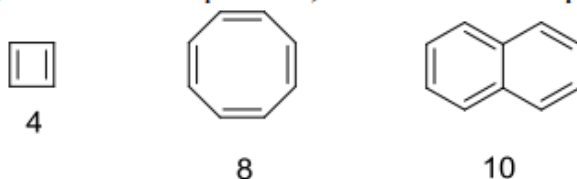
6. Согласно правилу Хюккеля, плоские циклические сопряжённые системы с числом π -электронов (т.е. электронов, занимающих р-орбитали) $4n+2$ (где $n = 0, 1, 2 \dots$) являются ароматическими. Например, бензол имеет 6 π -электронов и является ароматическим ($n = 1$). Однако имеются ароматические системы, для которых правило Хюккеля «не выполняется». Одна из таких систем, углеводород **E**, может быть получена по следующей схеме:



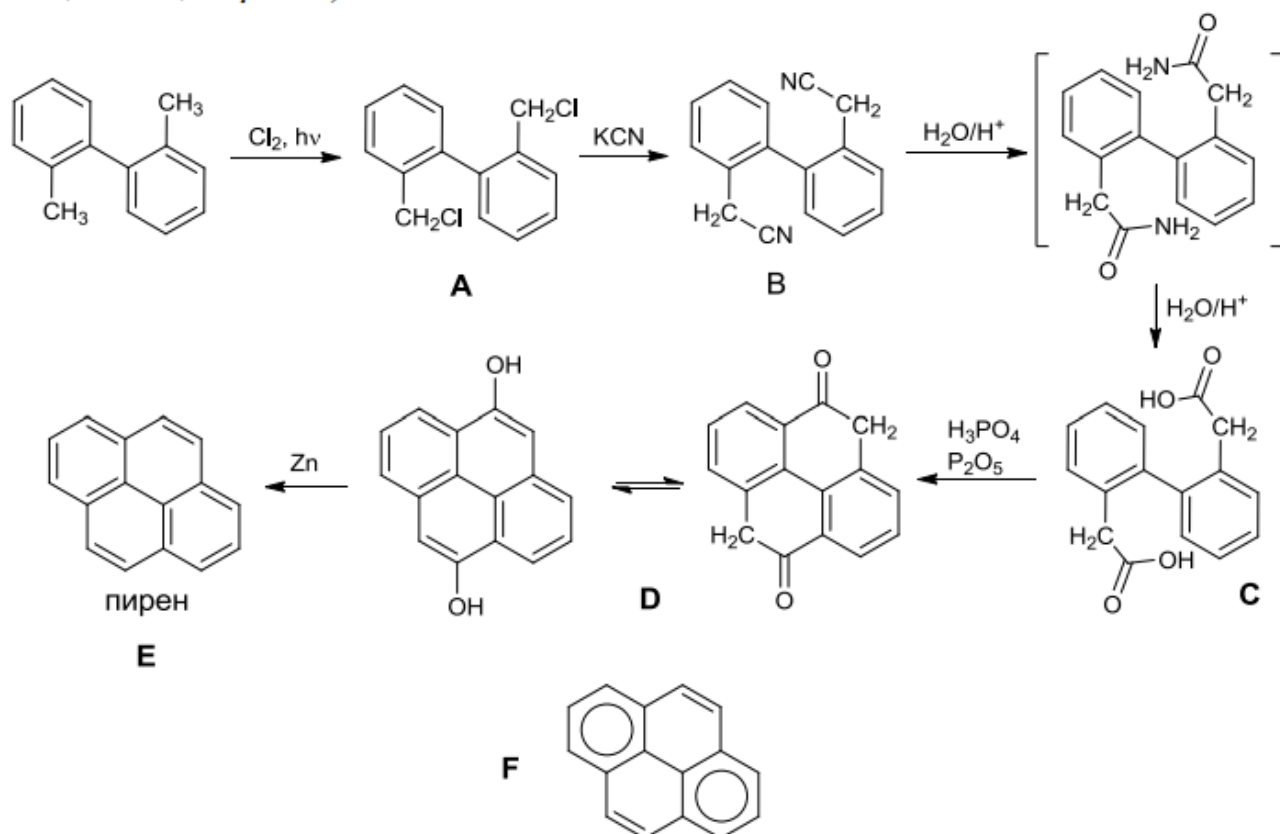
- 1) Какие из систем (циклобутадиен, циклооктатетраен, нафталин) относятся к ароматическим? Ответ поясните.
- 2) Определите структуры веществ **A–E**, если известно, что **D** содержит 4 циклических фрагмента с одинаковым количеством атомов углерода.
- 3) Сколько π -электронов имеет углеводород **E**? Объясните его ароматичность.
- 4) Гидролиз соединения **B** можно остановить на стадии образования устойчивого интермедиата. Приведите его структурную формулу.

№6

- 1) Циклобутадиен содержит 4 π -электрона, циклооктатетраен – 8, нафталин – 10. Под правило Хюккеля подходит только нафталин, он и является ароматическим.



- 2) Схема синтеза углеводорода **E**: (А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов «Начала органической химии», том 2, стр. 264)



- 3) Пирен имеет 16 π -электронов и на первый взгляд не является ароматическим. Однако правило Хюккеля выведено для моноциклических систем. На полициклические конденсированные (т.е. содержащие несколько бензольных колец с общими гранями) системы оно может быть перенесено для систем, имеющих атомы, общие для двух циклов, например, для нафталина. Для соединений, имеющих хотя бы один атом, общий для трех циклов (например для пирена), правило Хюккеля неприменимо. Для понимания ароматичности поликонденсированных ароматических углеводородов следует использовать правило Клара. Согласно нему, резонансная структура Кекуле с наибольшим числом несоединенных общими гранями бензолподобных фрагментов является наиболее важной для характеристики свойств полициклического ароматического углеводорода. То есть для описания свойств пирена следует использовать резонансную структуру с двумя бензольными кольцами и двумя двойными связями. Иначе говоря, пирен можно представить как бифенил, в котором фенильные кольца соединены двумя двойными связями (структура F).
- 4) Гидролиз нитрилов проходит через промежуточное образование амидов (структура в квадратных скобках на схеме)

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Выбор ароматической структуры (нафталин) – 1.5 балла (без объяснения – 0 баллов, если кроме нафталина выбраны другие системы – 0.5 балла). | <i>1.5 балл</i> |
| 2. Структуры соединений А-Е – по 1 баллу. | <i>1 × 5 = 5 баллов</i> |
| 3. Приведено число π -электронов в пирене – 1 балл. | <i>1 балл</i> |
| 4. Объяснение ароматичности пирена – 1.5 балл. | <i>1.5 балла</i> |
| 5. Приведена структура амида – 1 балл. | <i>1 балл</i> |
| ИТОГО: | <i>10 баллов</i> |