

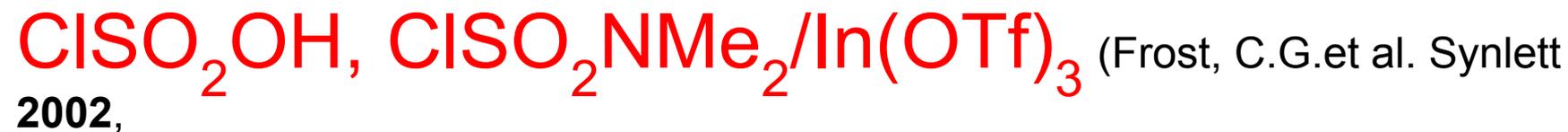
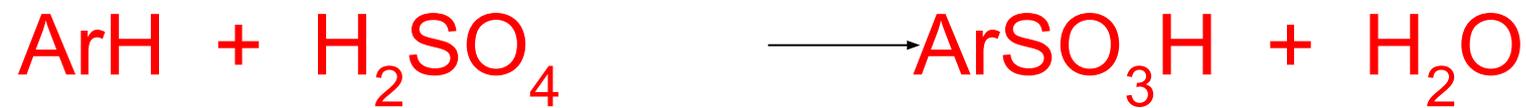
Теоретические основы органической ХИМИИ

Механизмы сульфирования,
галогидирования аренов.
Реакция Фриделя-Крафтса.

Лекция 29
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

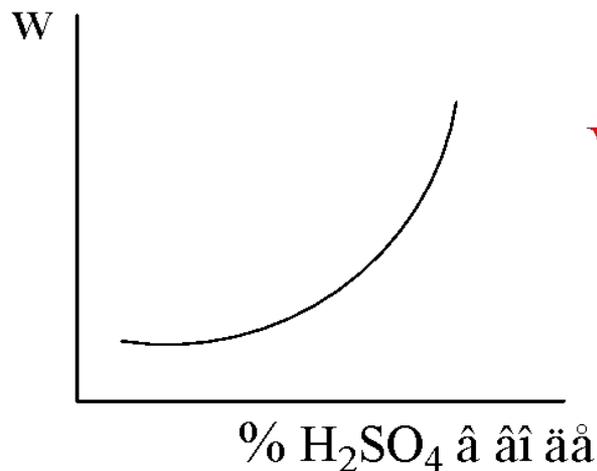
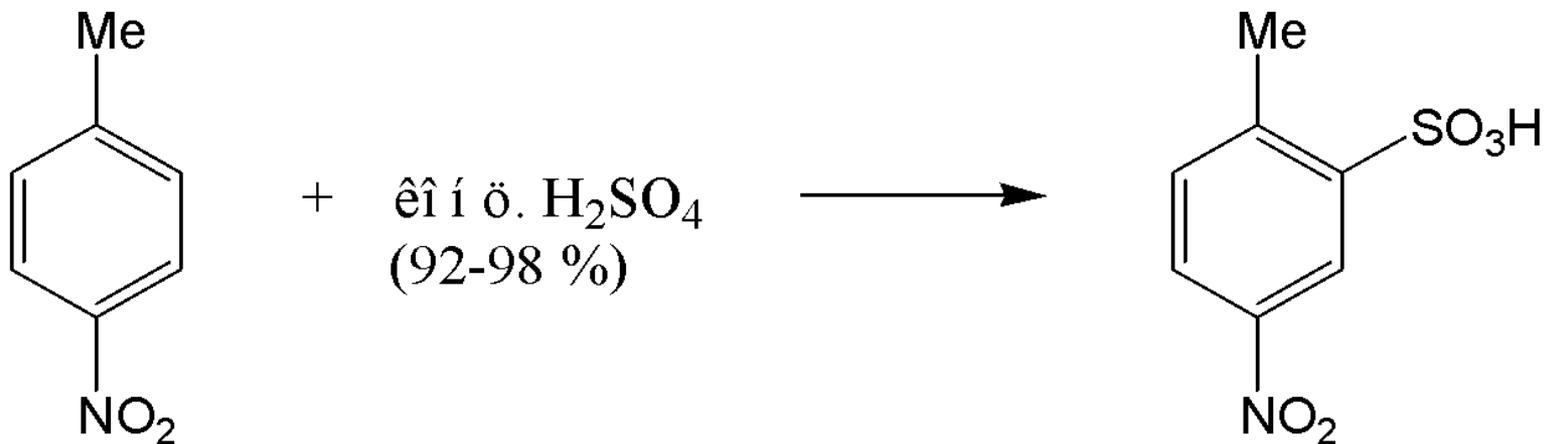
Сульфирование



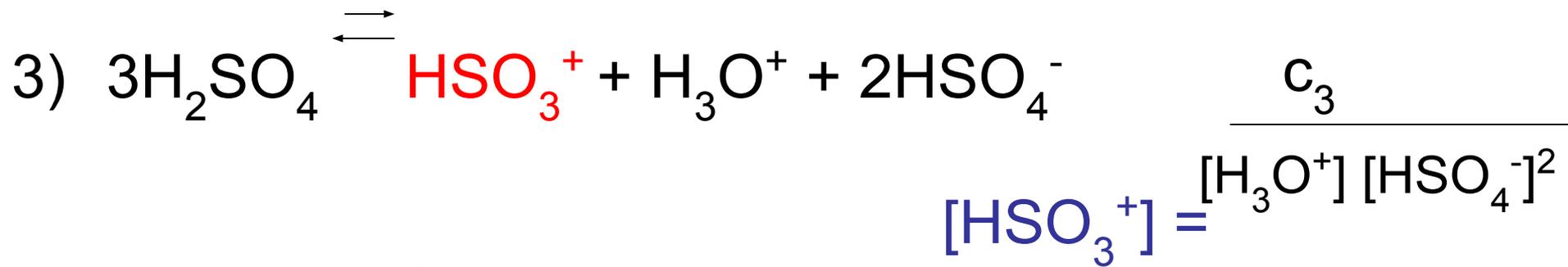
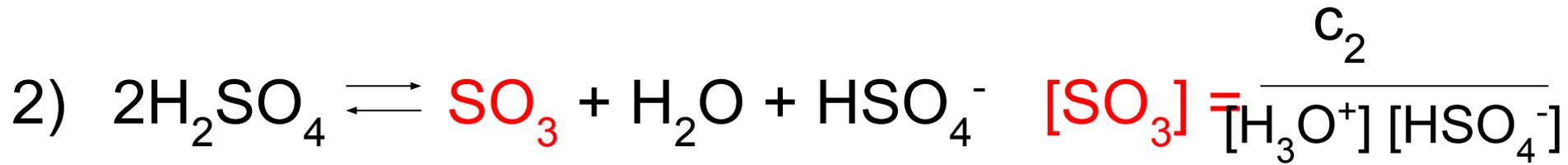
2002,
1928)

Сульфирование конц. H_2SO_4

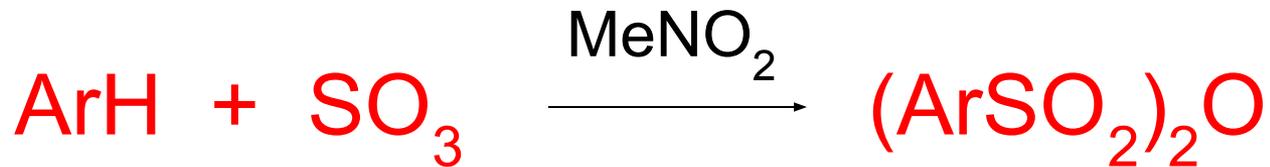
Коудрей, Девис, 1949 г.



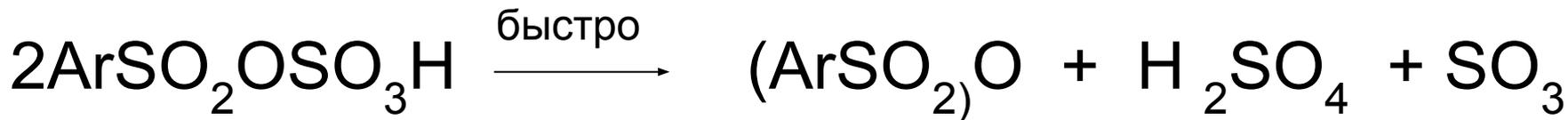
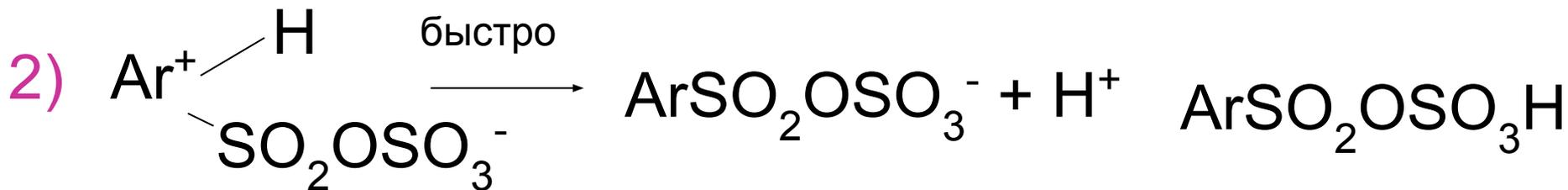
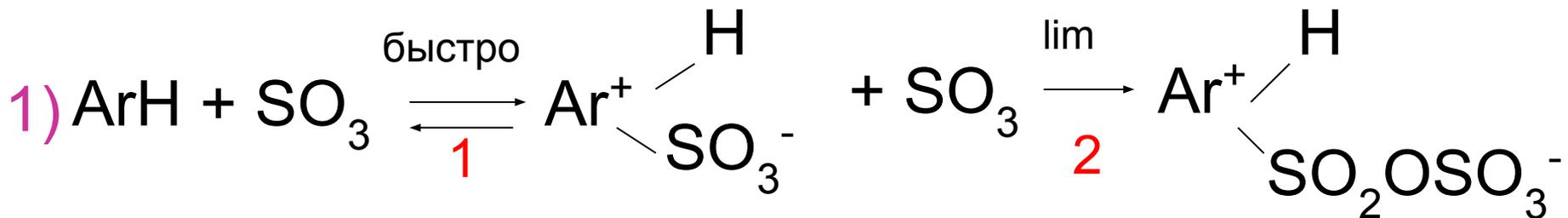
$$W = \text{const} [\text{ArH}] \frac{1}{\{[\text{H}_2\text{O}]\}^2}$$



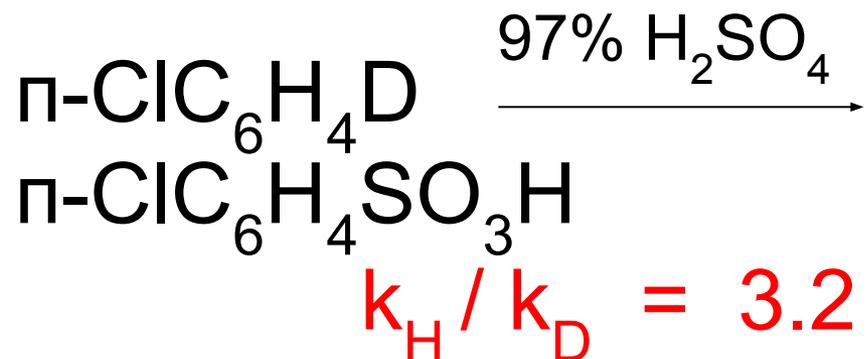
SO₃ в органических растворителях



$$W = k [\text{ArH}] [\text{SO}_3]^2$$



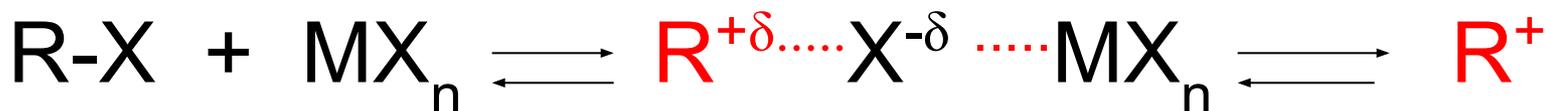
Кинетические изотопные эффекты



Реакция сульфирования обратима !

Механизм сульфирования сложен и зависит от среды. В водной H_2SO_4 (80 – 85%) – активная частица - H_3SO_4^+

Реакция фриделя-Крафтса (алкилирование, ацилирование)

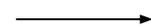
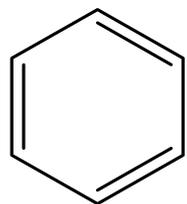


ионная
пара

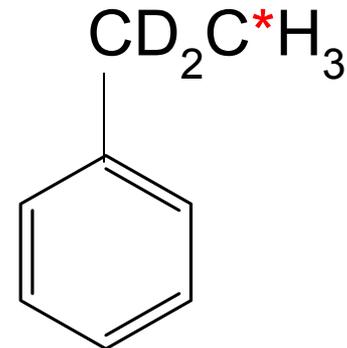


Склонность к образованию
ИП

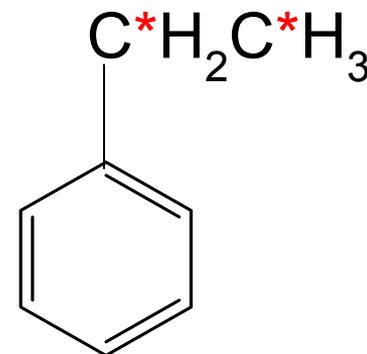
Природа MX_4



Нет ПГ



50% ПГ !



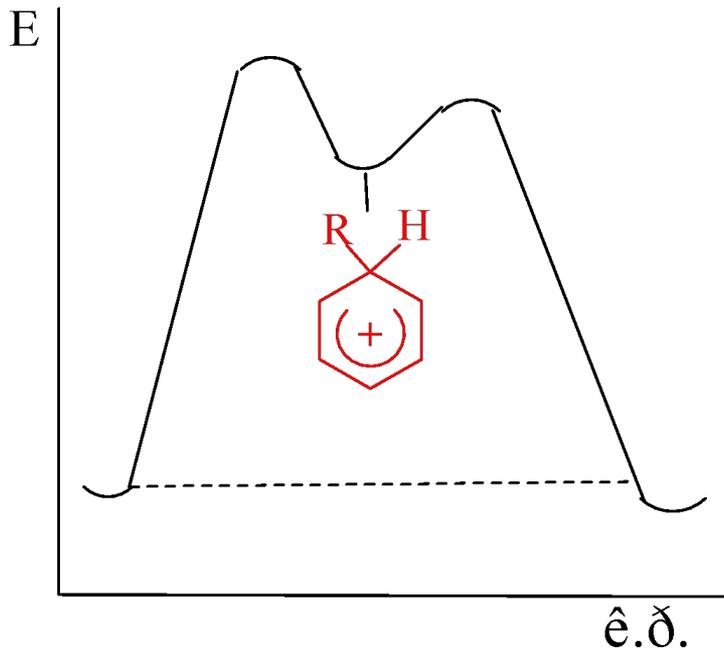
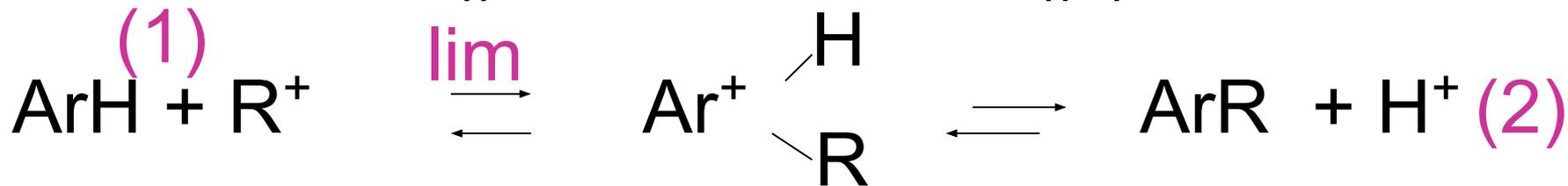
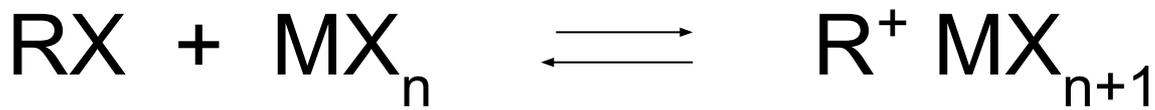
Природа X в AlkX

Nokane et al. Bull. Chem. Soc. Jap.
1978, 1441

$\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

концепция
Пирсона

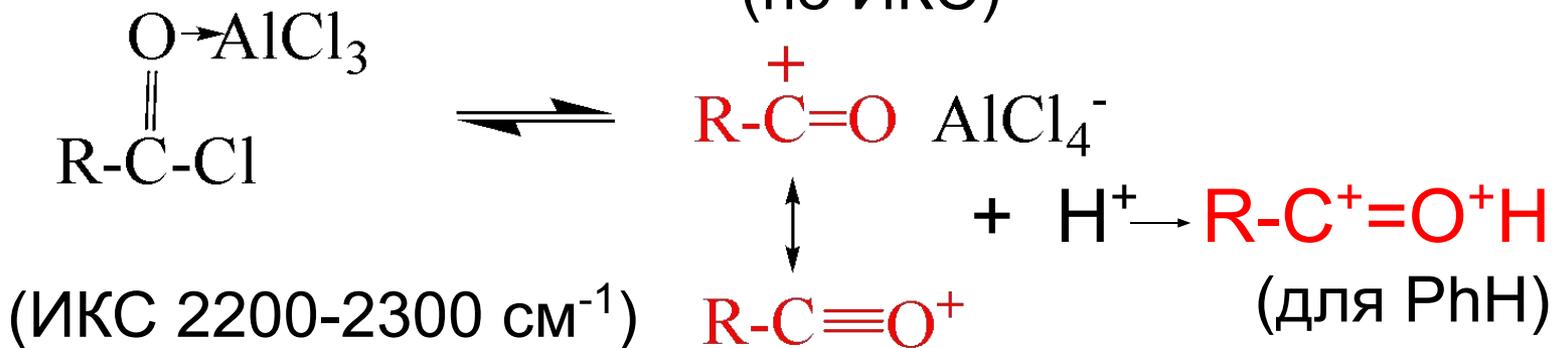
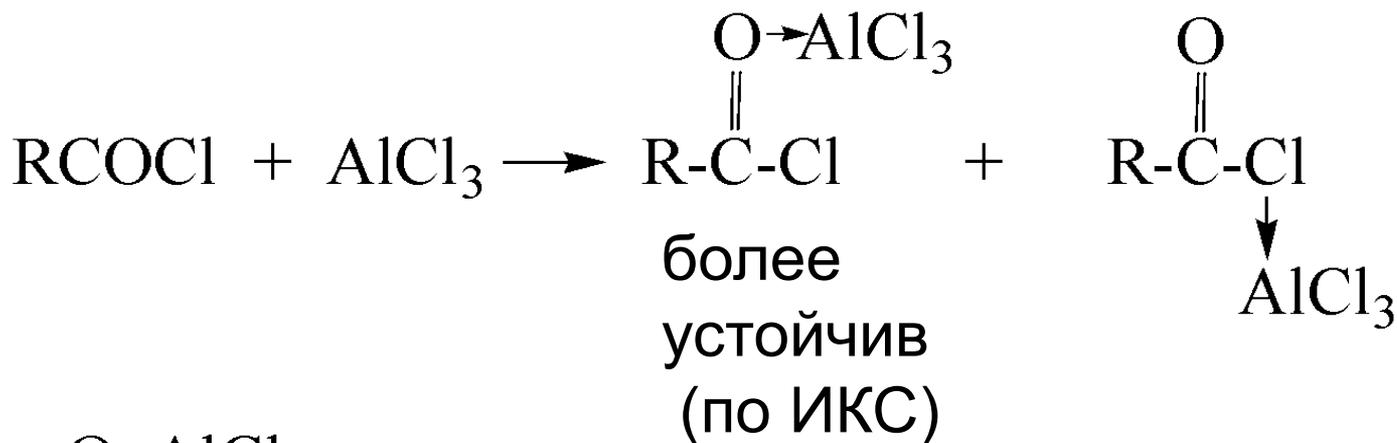
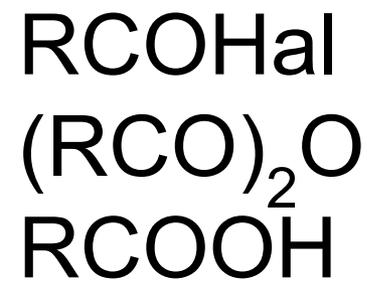
быстро



$$W = k [\text{ArH}] [\text{RX}] [\text{MX}_n]$$

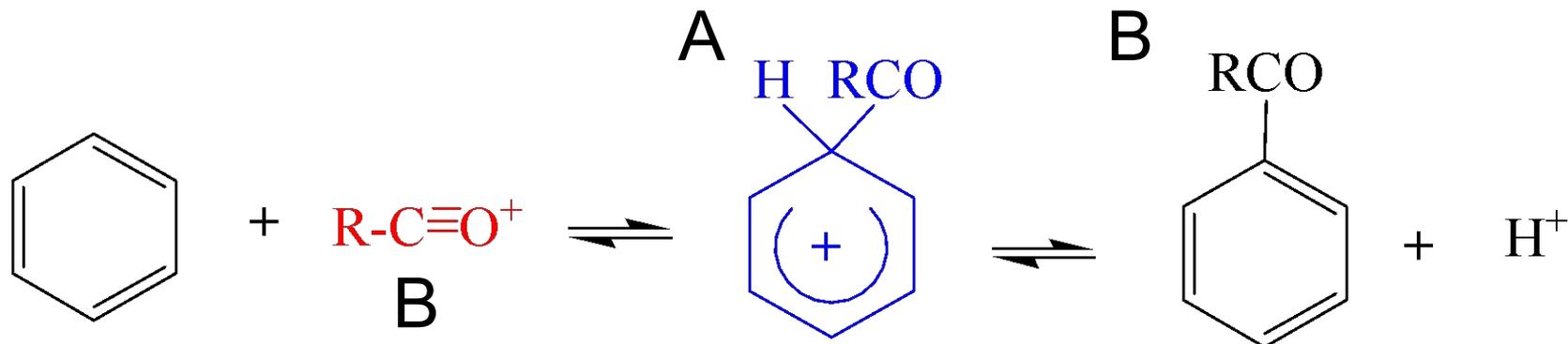
Реакция обратима
и нет КИЭ

Ацилирование



В полярных растворителях равновесие сдвинуто вправо (MeCN и др.)

Y. Sato et al.
 JACS 1995, 3037



1) Обычно: $W = k[\text{ArH}] [\text{RCOX}] [\text{MX}_n]$

2) MeCOF , MeCOCl , MeCOBr реагируют с PhMe с одинаковой скоростью

3) RCO^+ стабилизирован мезомерией и молореакционноспособен

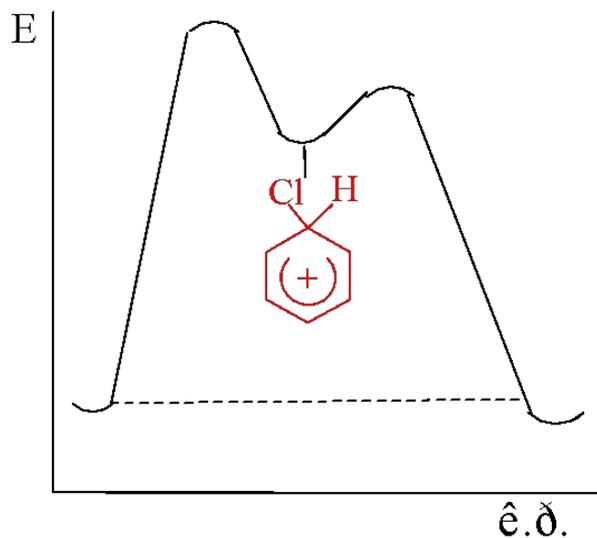
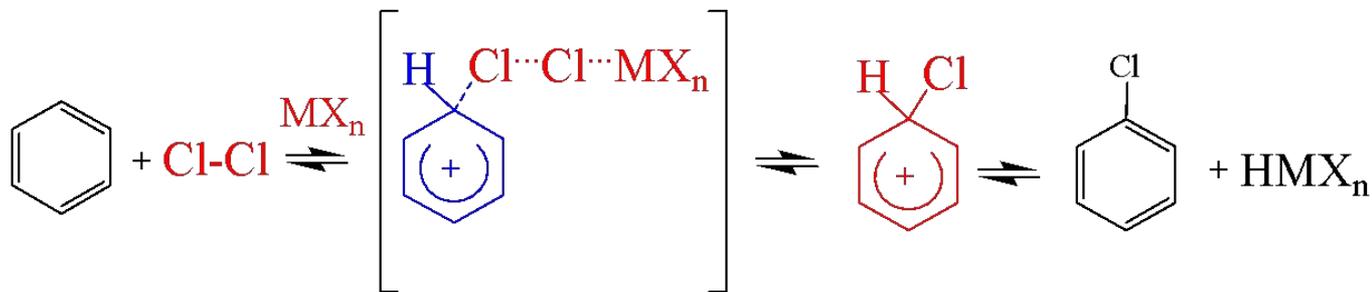
ρ^+ велико по абс. величине (~ -10 !)

Галоидирование

Тенденция к гетеролизу у галогенов мала:



поэтому необходимо участие растворителя, катализатора



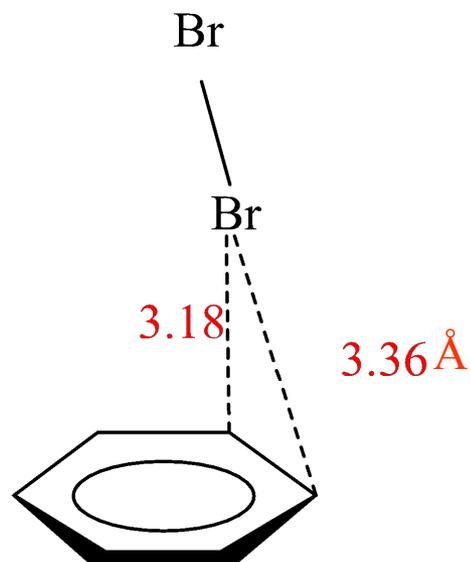
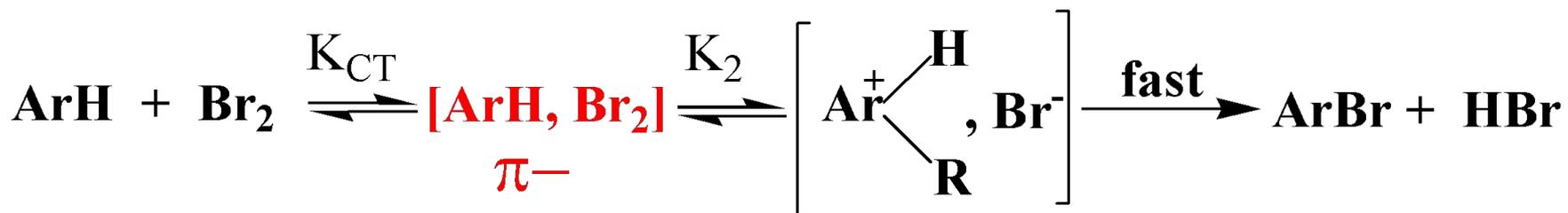
$$1. W = k[ArH] [X_2] [MX_n]$$

2. КИЭ нет

$$3. \rho^+ -8 \div -14$$

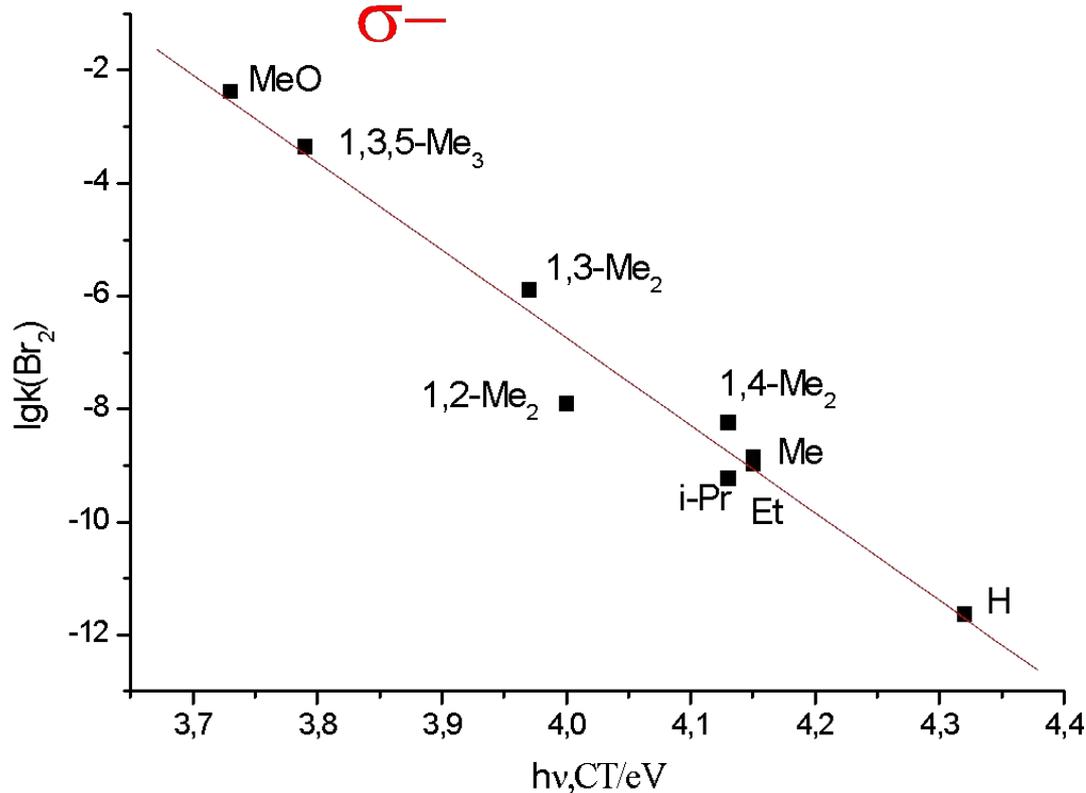


Облучение на СТ-полосе π -комплекса



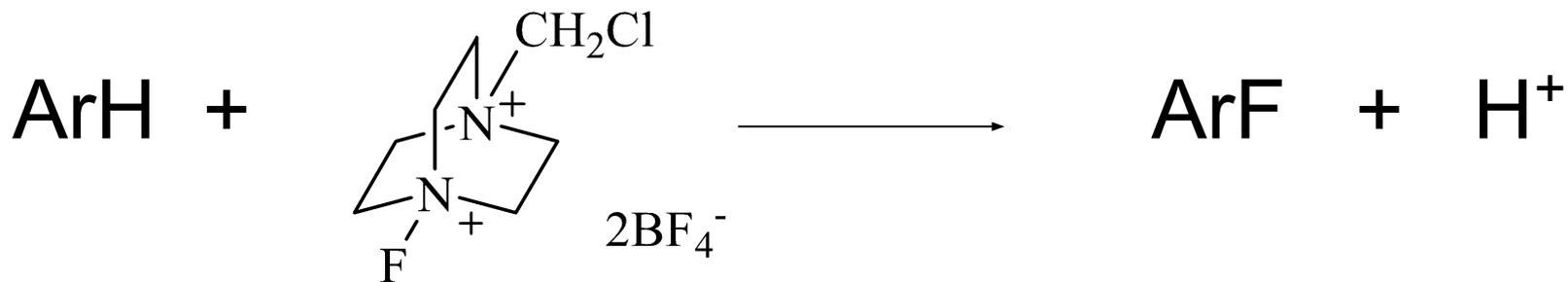
X-ray, $-40 \rightarrow -70^\circ\text{C}$

$$K_p = 1.0 \text{ M}^{-1}$$

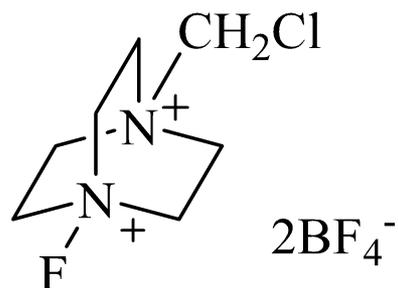


J.K. Kochi et al., *New J. Chem.* **2002**, 582

Электрофильное фторирование



КИЭ против SET



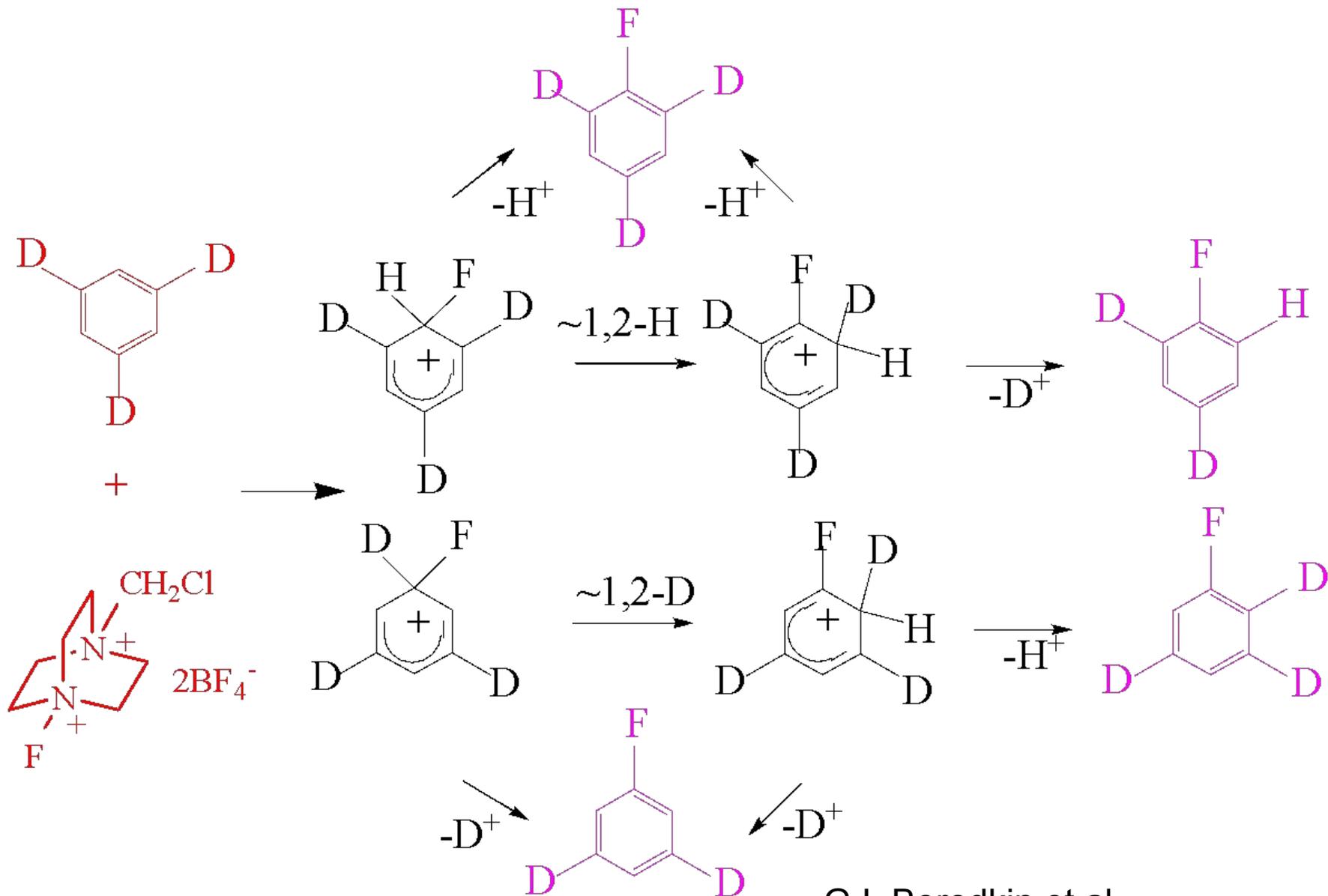
ArH $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$

C_6D_6 0.92

Мезтитилен- d_3 0.89

Нафталин- d_8 0.86

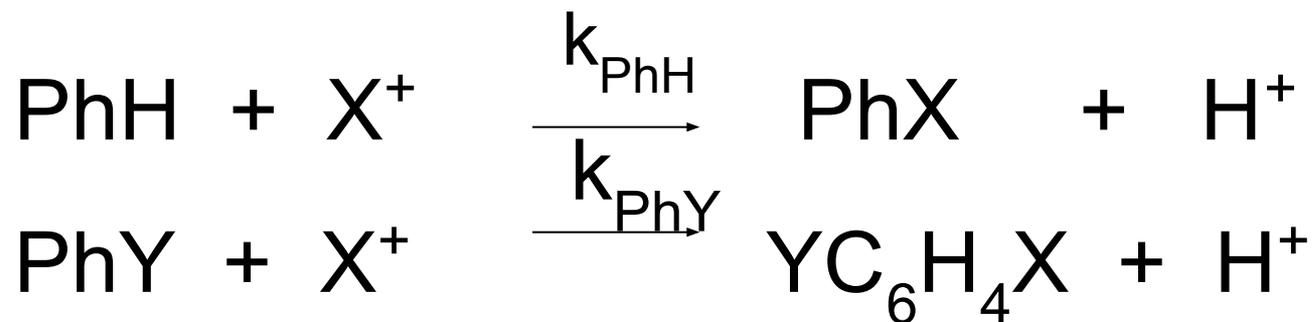
в MeCN



^{19}F NMR

G.I. Borodkin et al.
Tetrahedron Lett. **2006**, 2639

Влияние природы заместителей

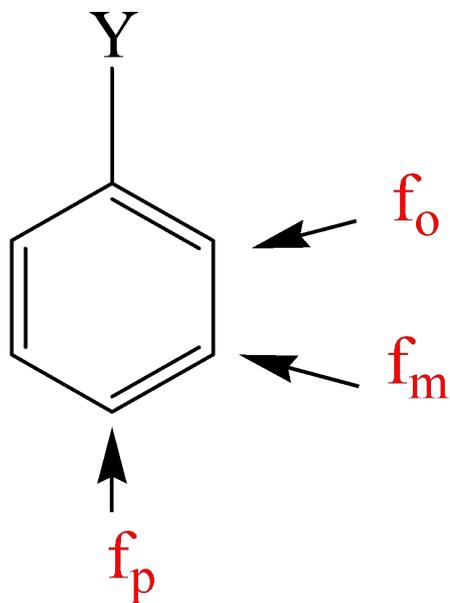


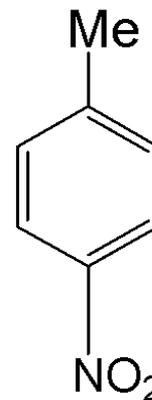
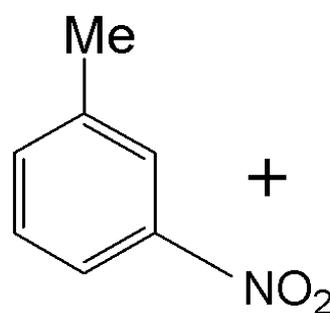
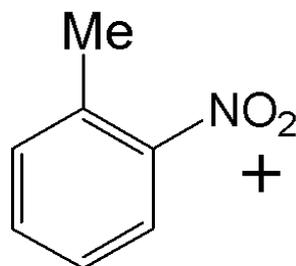
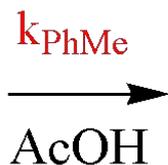
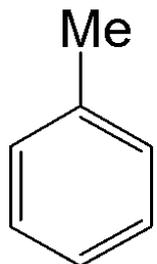
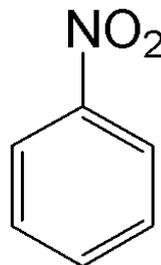
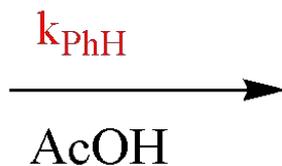
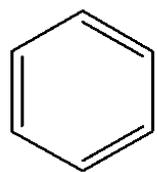
Относительная скорость замещения

$$\text{ОСЗ} = k_{\text{PhY}} / k_{\text{PhH}}$$

Нитрование $\text{HNO}_3 / \text{AcOH}$, 45 °С	ОСЗ
$\text{X} = \text{H}$	1
$\text{X} = \text{Me}$	24.5
$\text{X} = \text{COOEt}$	0.0037
$\text{X} = \text{Cl}$	0.033

Фактор парциальной скорости замещения (f_i) -
отношение константы скорости замещения
одного положения в PhY к константе скорости
замещения одного положения в бензоле в
одинаковых условиях





56%

3%

41%

OC3 =

$$\frac{k_{\text{PhMe}}}{k_{\text{PhH}}} = 24.5$$

$f_o = \text{OC3}$

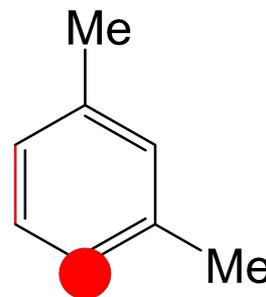
$$\frac{0.56 \cdot 6}{2} = 41$$

$f_M = \text{OC3}$

$$\frac{0.03 \cdot 6}{2} = 2.3$$

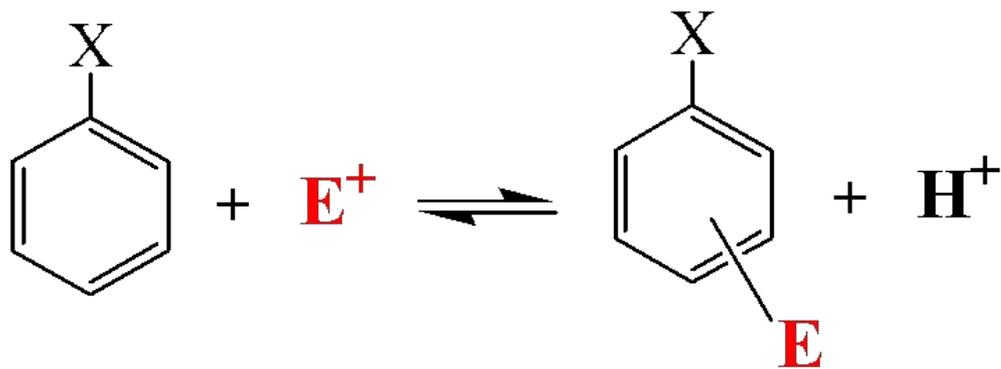
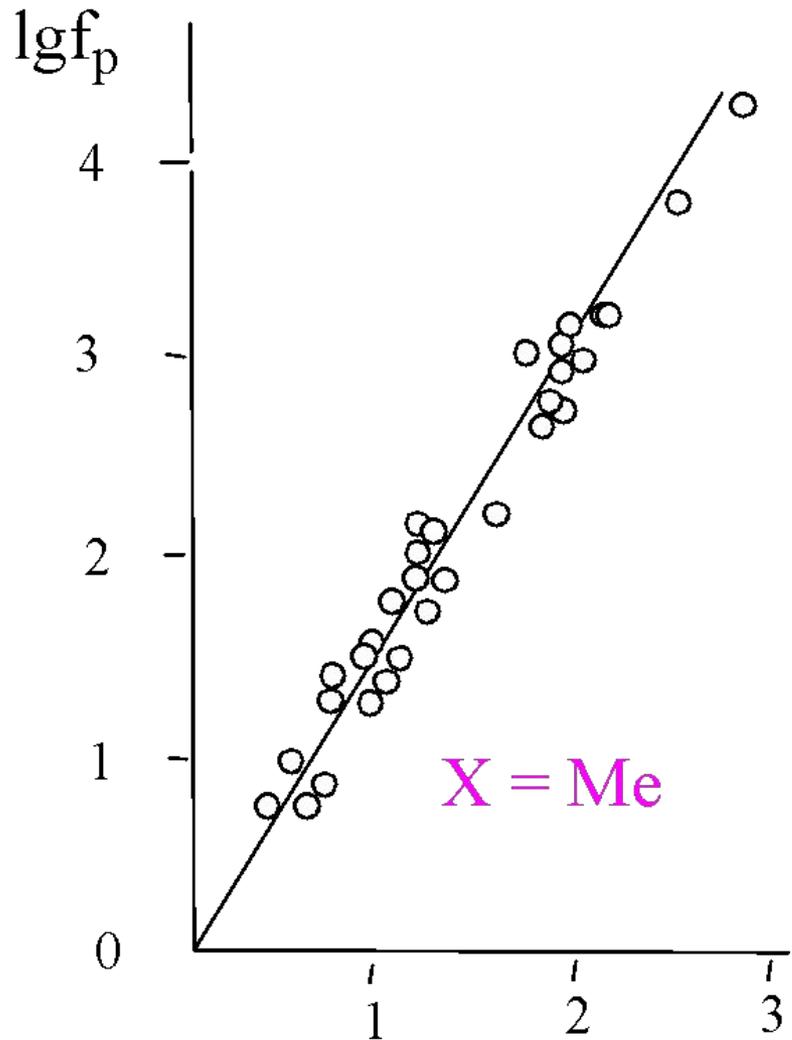
$f_p = \text{OC3}$

$$\frac{0.41 \cdot 6}{1} = 59$$



$$f = f_o f_p = 41 \cdot 59 = 2419$$

Соотношение селективностей Брауна-Стока



$$\lg f_p = A_x F_s \quad \text{субстратная селективность}$$

$$\lg f_m = B_x F_s \quad \text{позиционная селективность}$$

$$F_s = \lg(f_p/f_m) \quad \text{селективность}$$

Соотношение селективностей Брауна-Стока и уравнение Гаммета

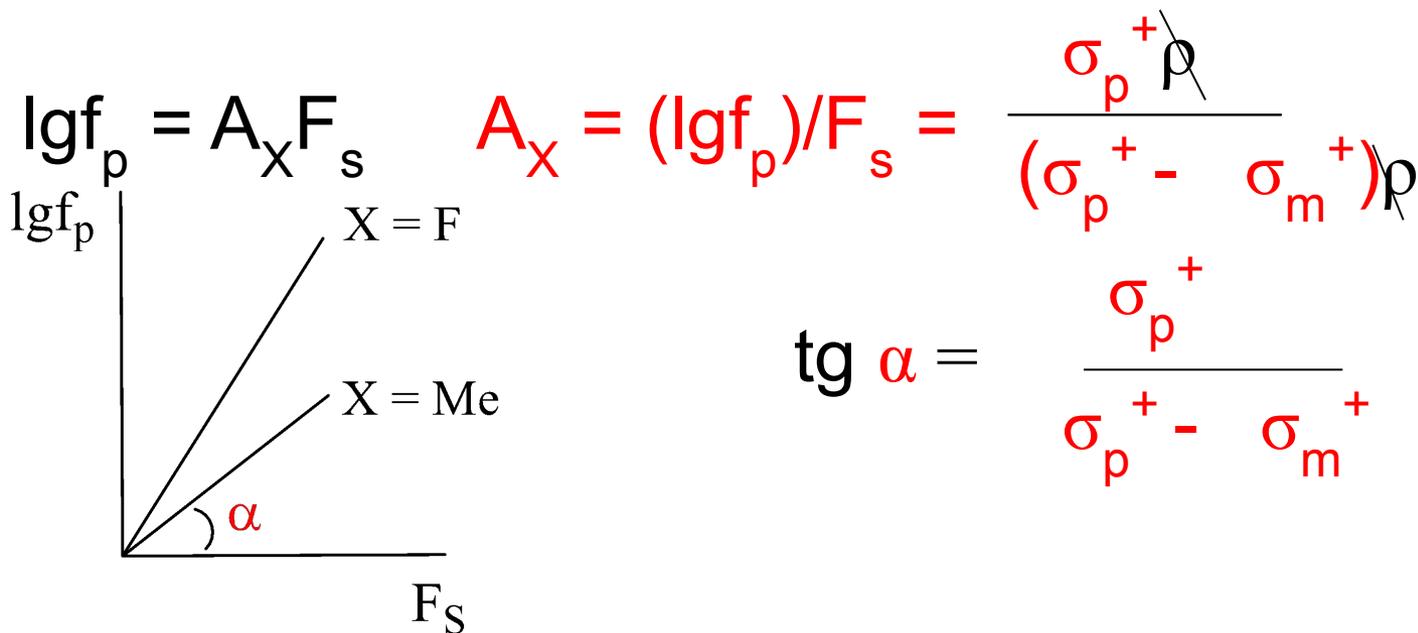
$$f_p = k_{p-X}/k_H$$

$$f_m = k_{m-X}/k_H$$

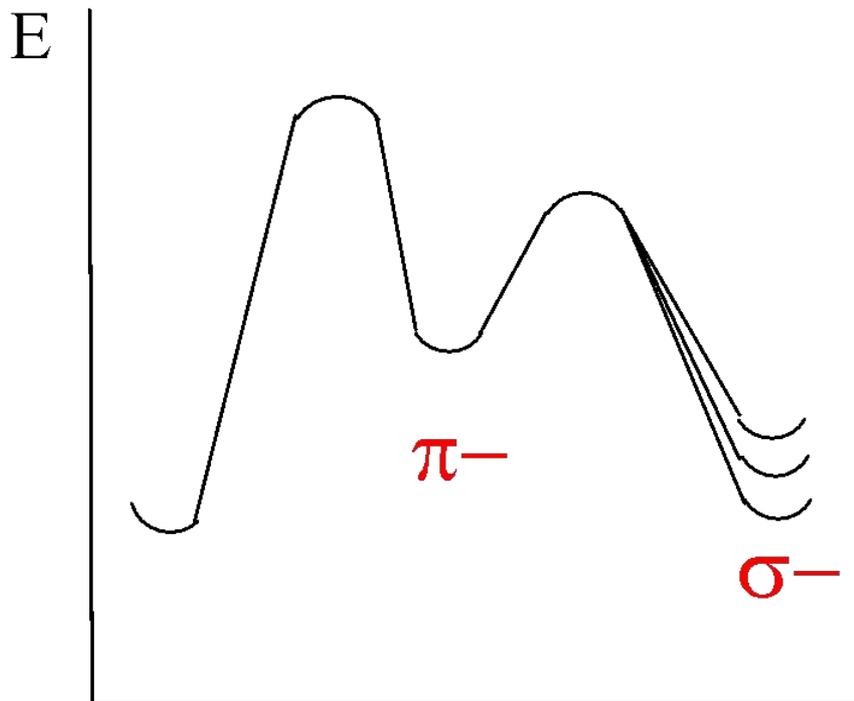
$$\lg f_p = \sigma_p^+ \rho$$

$$\lg f_m = \sigma_m^+ \rho$$

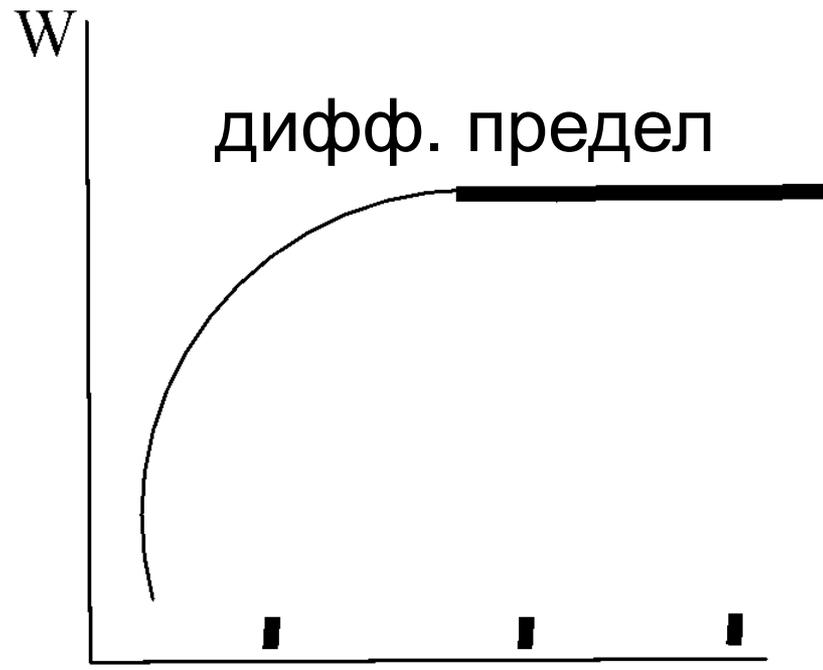
$$F_s = \lg (f_p/f_m) = \lg f_p - \lg f_m = (\sigma_p^+ - \sigma_m^+) \rho$$



Olah



Schofield



ê.đ.

$\tilde{N}_2C_6H_4$ PhH PhMe

