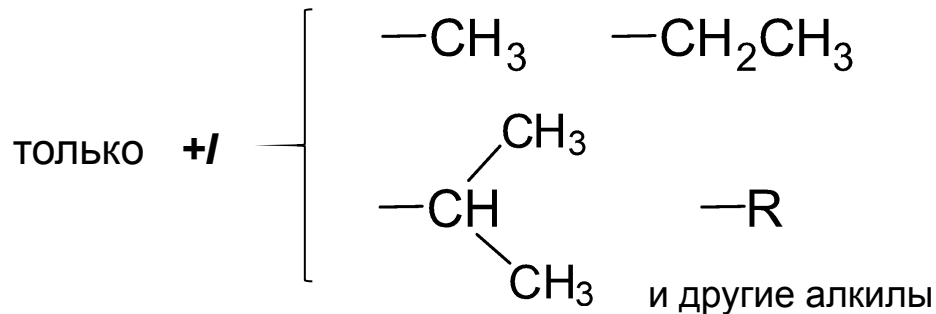
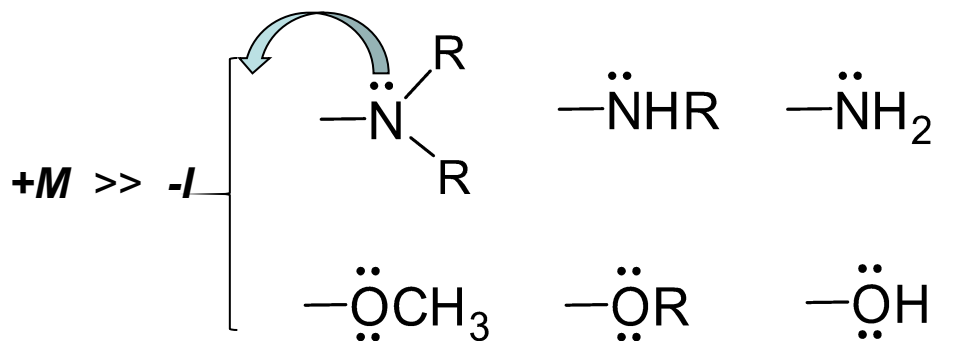


✓ Ароматические соединения (окончание)

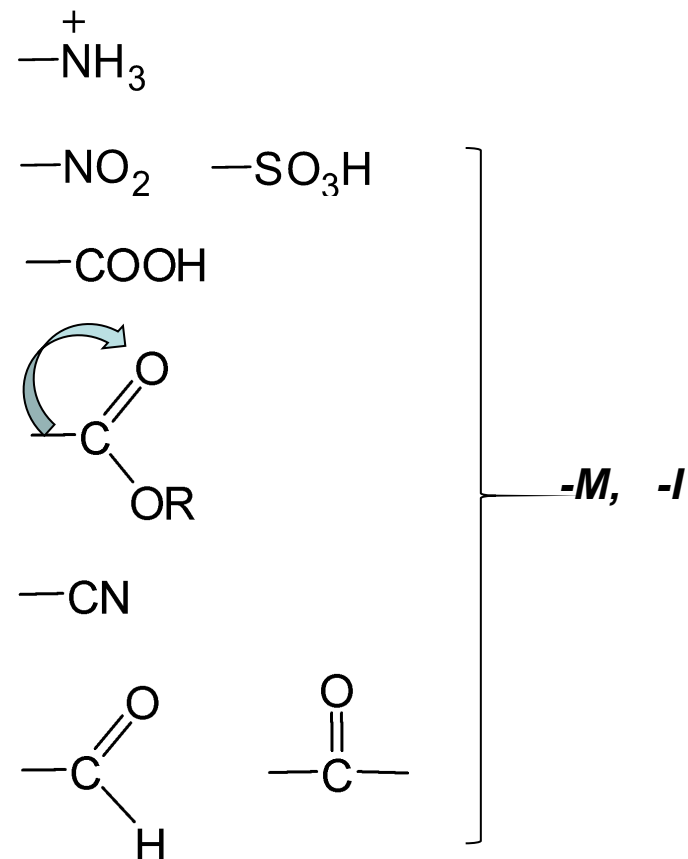
1. Какие реакции электрофильного замещения не идут из-за дезактивации кольца?
2. Как синтезировать *орто*-изомер без примеси *пара*-изомера? Защитные группы.
3. Почему метильная группа $-CH_3$ *орто*-, *пара*-ориентант и активатор?
4. В какие реакции электрофильного замещения вступают другие ароматические соединения?
5. Получение некоторых важных производных бензола.
6. Другие реакции бензола в кольце (реакции присоединения).
7. Реакции замещенных бензолов в боковой цепи:
 - а) галогенирование в бензильное положение;
бензильный радикал, его строение.
 - б) реакции окисления в боковой цепи.
8. Синтезы ароматических соединений.

Из предыдущей лекции: Заместители 1-го и 2-го рода в ароматическом кольце

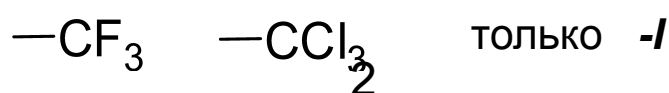
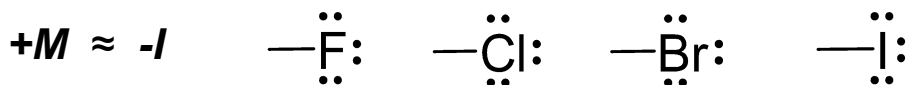
I. орто-, пара-ориентанты, активаторы



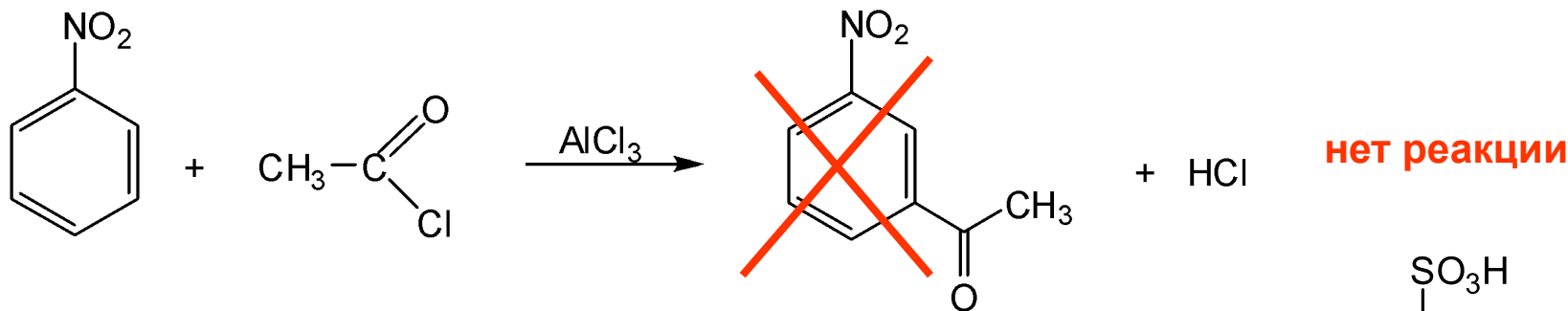
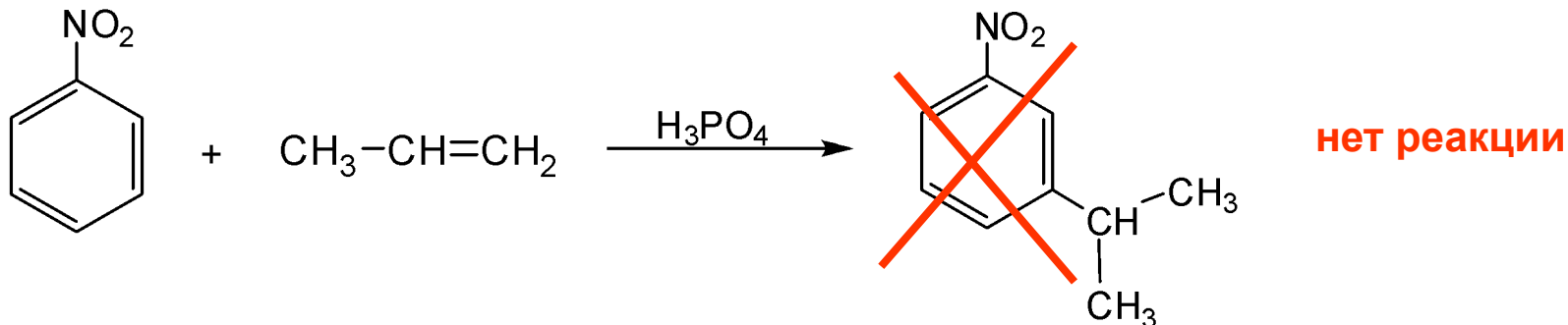
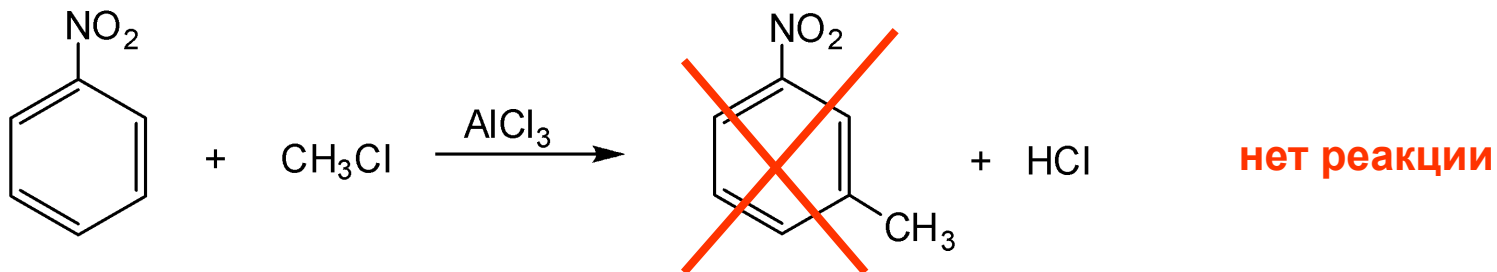
II. мета-ориентанты, дезактиваторы



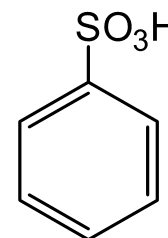
орто-, пара-ориентанты, дезактиваторы:



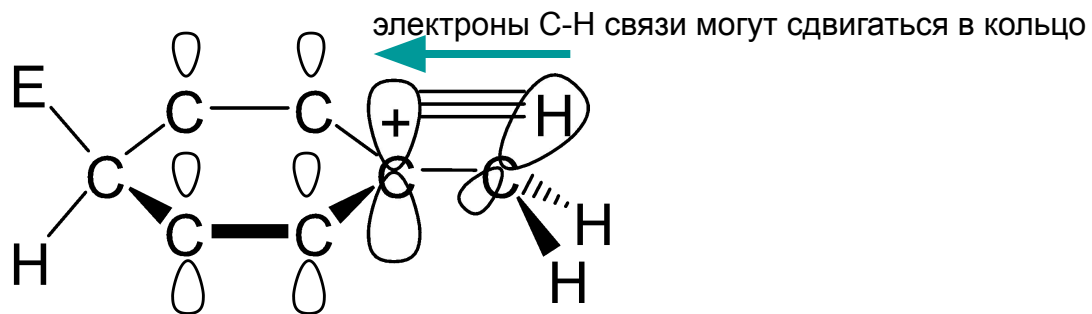
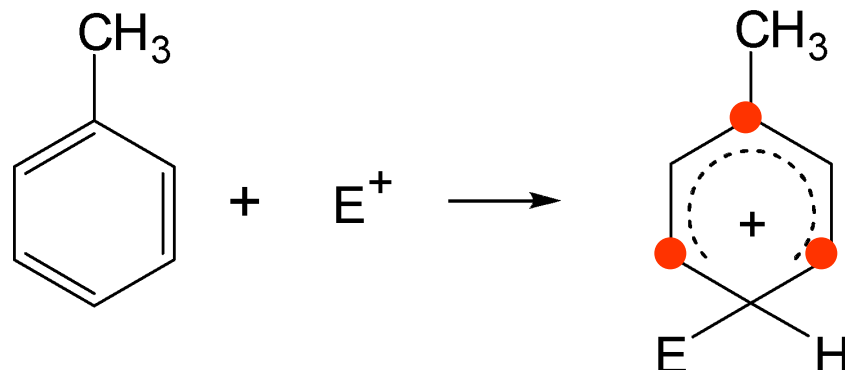
Акцепторные заместители настолько дезактивируют бензольное кольцо, что некоторые реакции со слабыми электрофилами просто не идут:



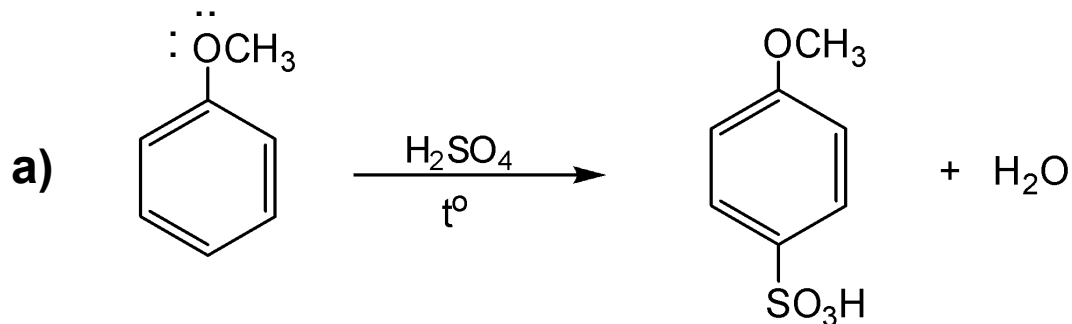
Невозможны такие же реакции и с серной кислотой!



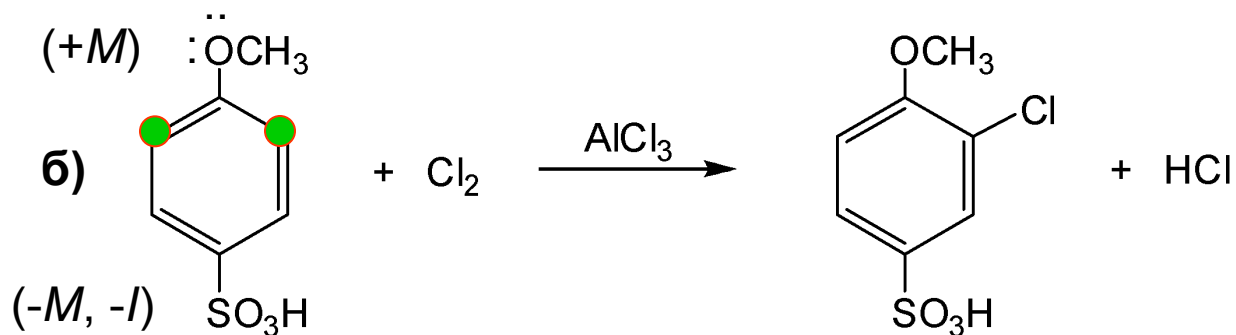
Как метильная группа подает электроны в кольцо?



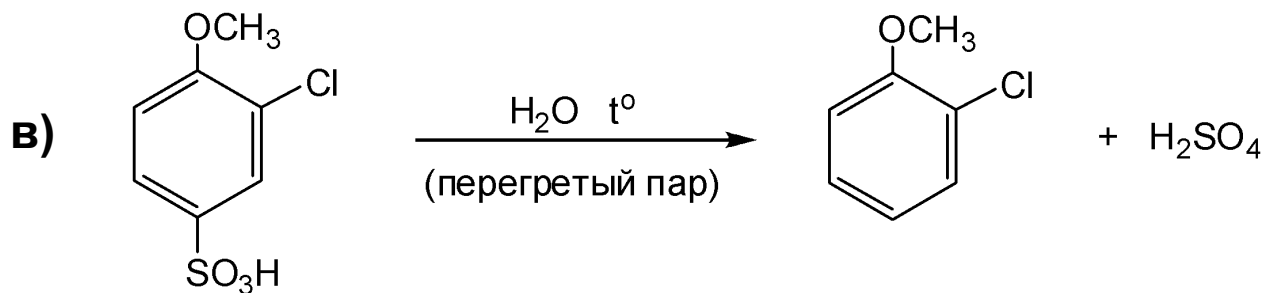
Защитные группы в органической химии. Как получать *орто*-изомеры без примеси *пара*-изомеров?



Постановка защитной группы

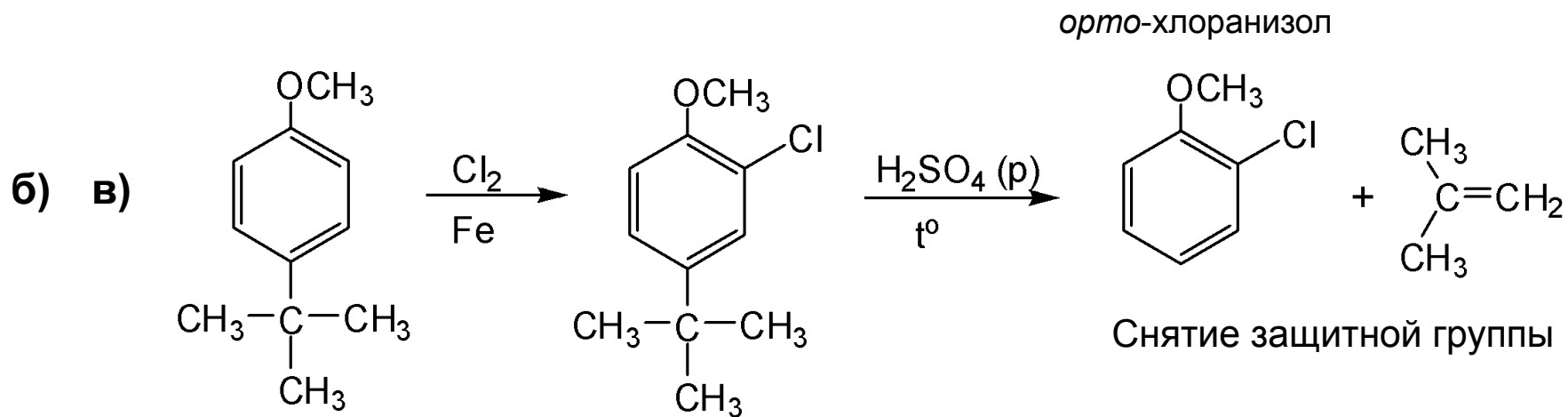
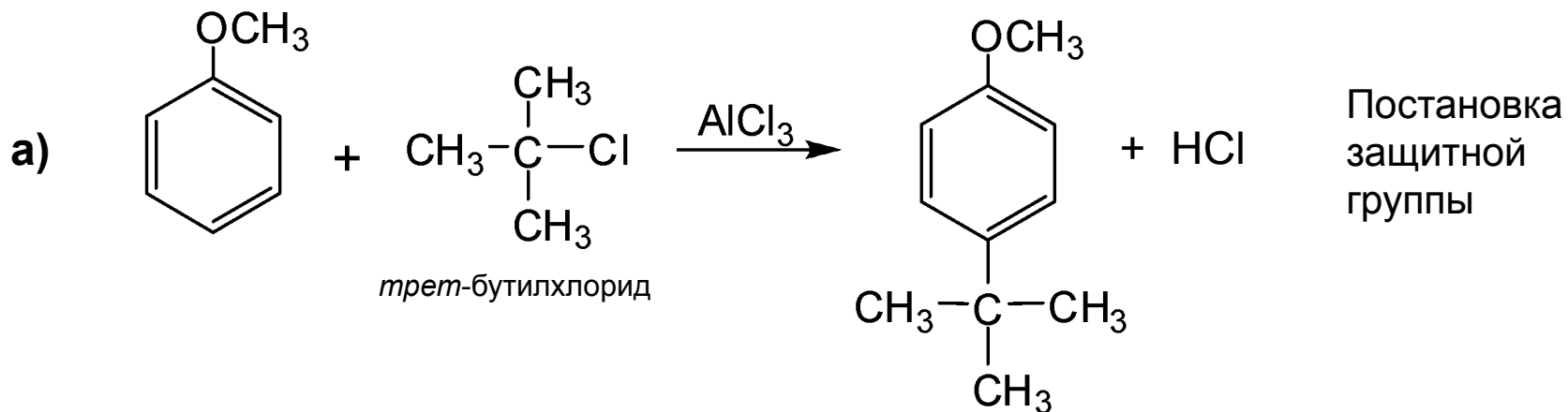


Ввод какого-нибудь заместителя в *орто*-положение к $-OCH_3$

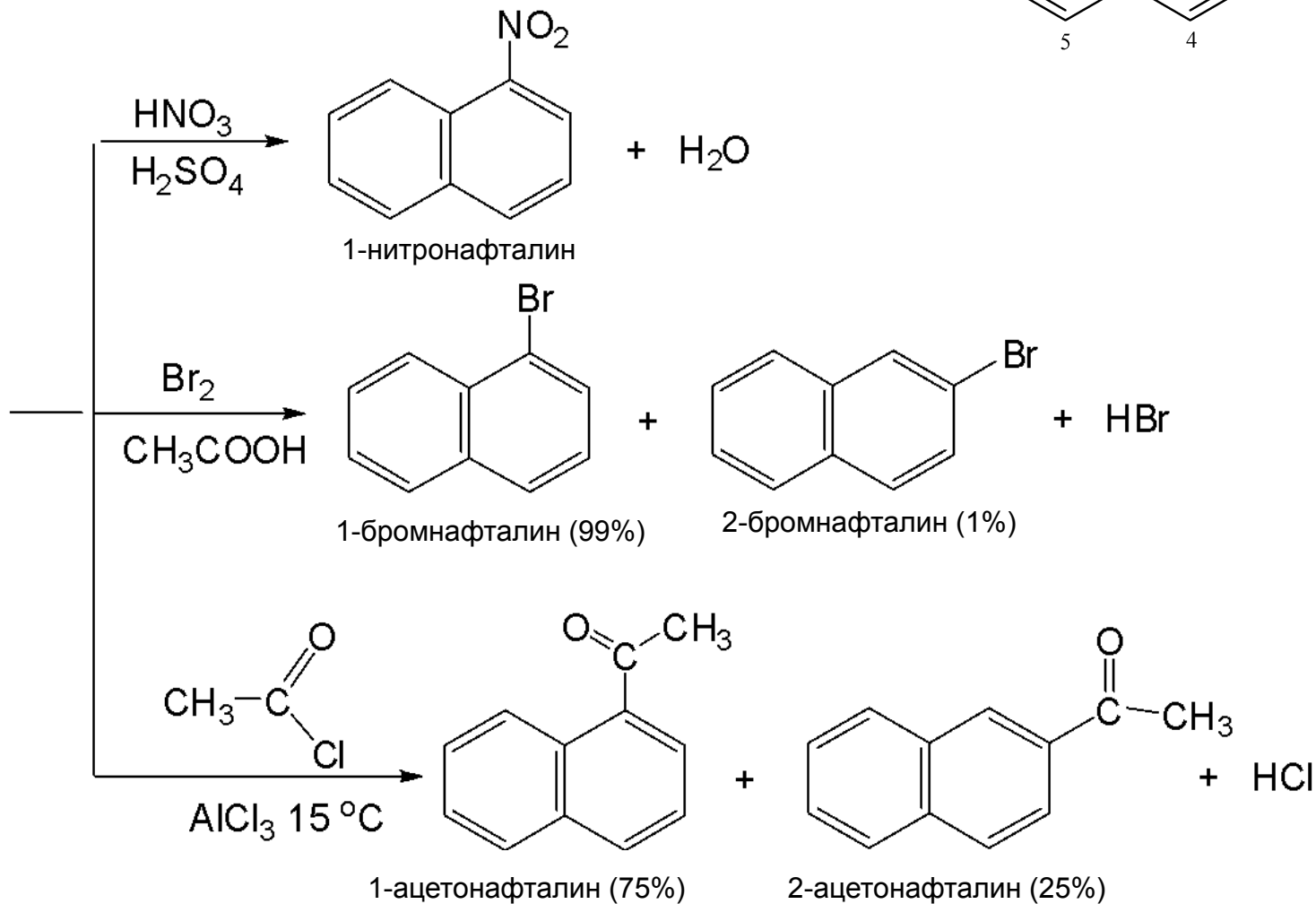
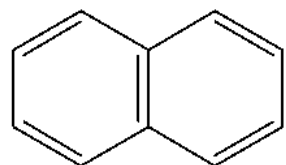
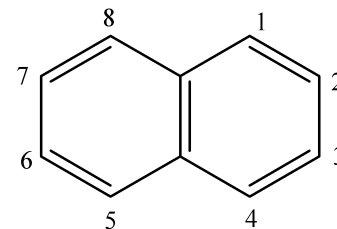


Снятие защитной группы

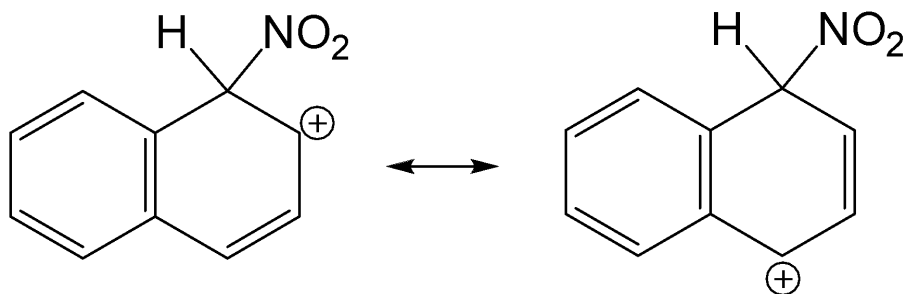
Другой вариант защитной группы - *tert*-бутильная группа:



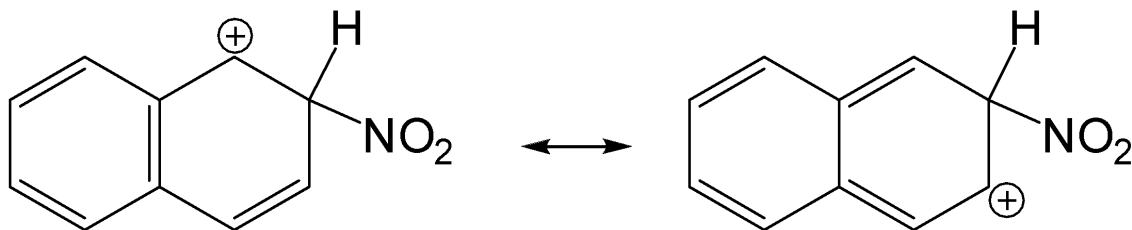
Нафталин



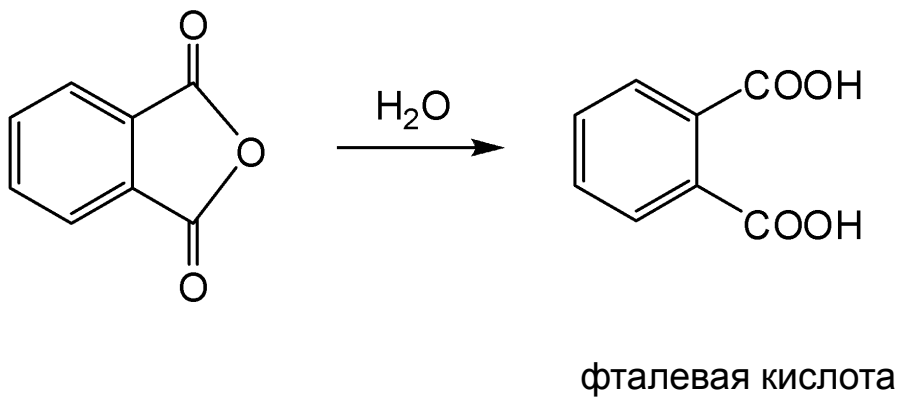
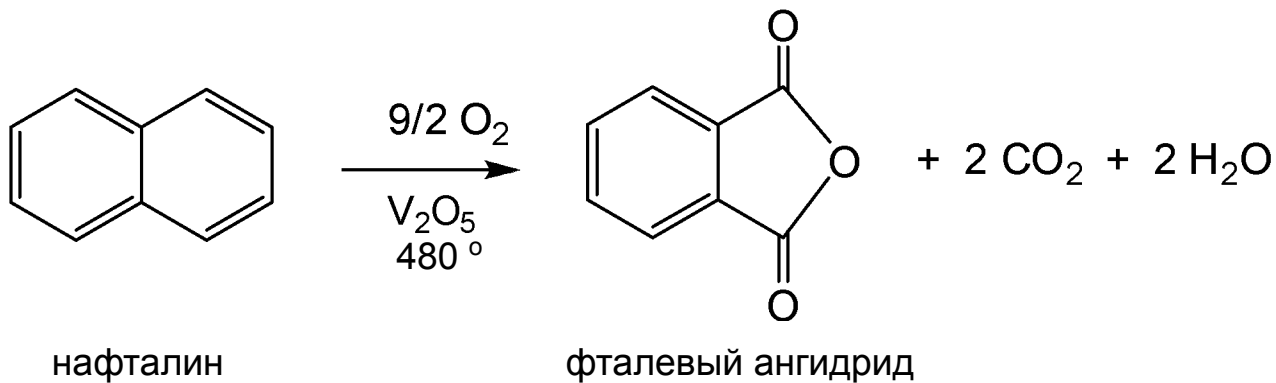
При нитровании в положение 1 в наборе резонансных структур для σ -комплекса ароматичность сохраняется в двух структурах:



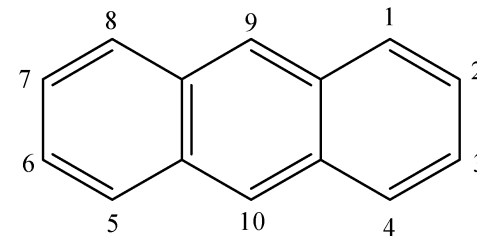
При нитровании в положение 2 в наборе резонансных структур ароматичность сохраняется только в одной структуре (менее выгодно):



Окисление нафталина - окисляется одно кольцо, другое сохраняет ароматичность



Антрацен

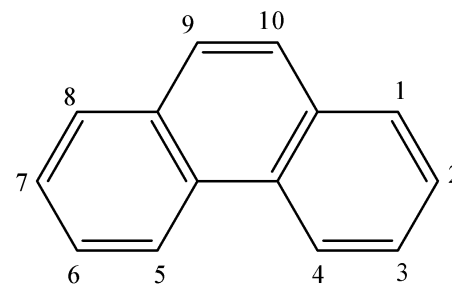


Реакции идут легко, без катализатора

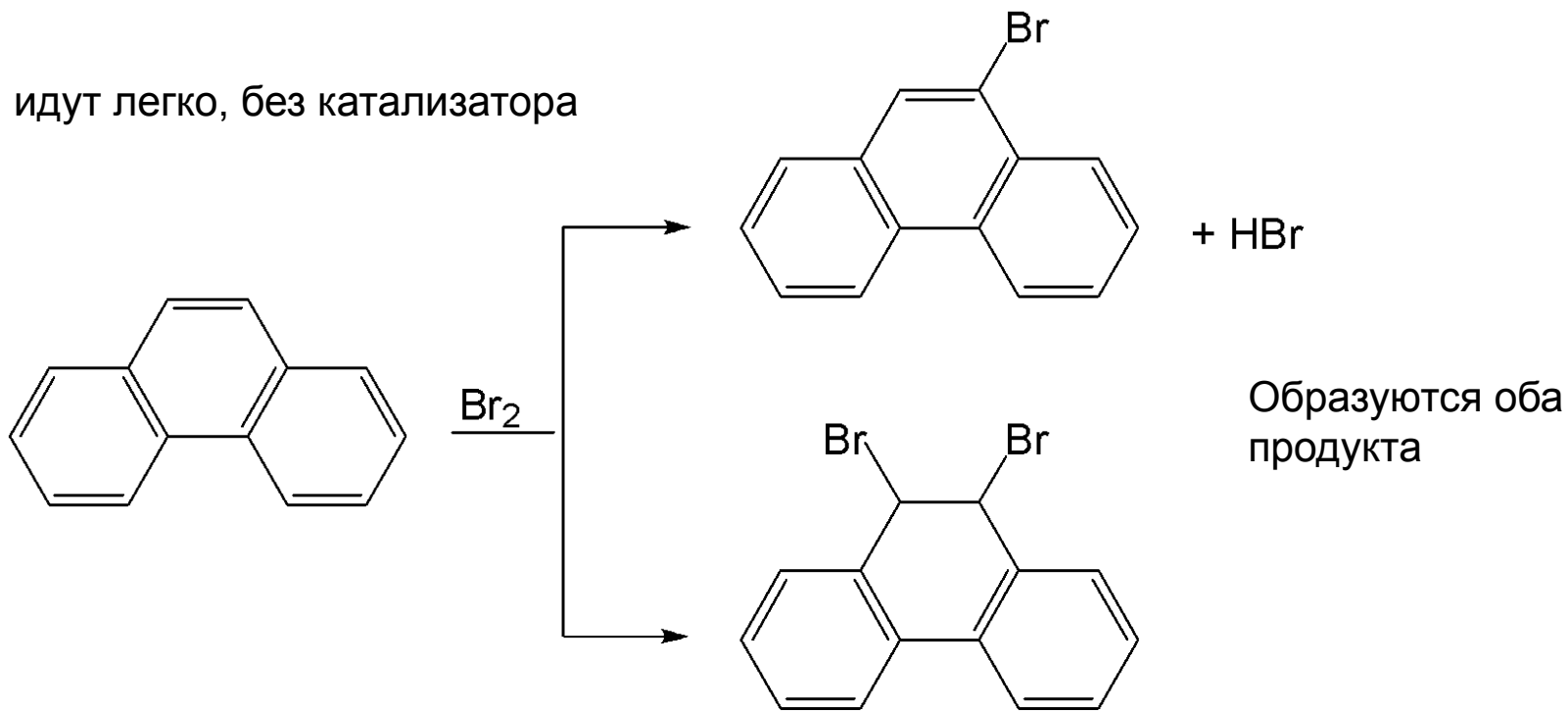


Фенантрен

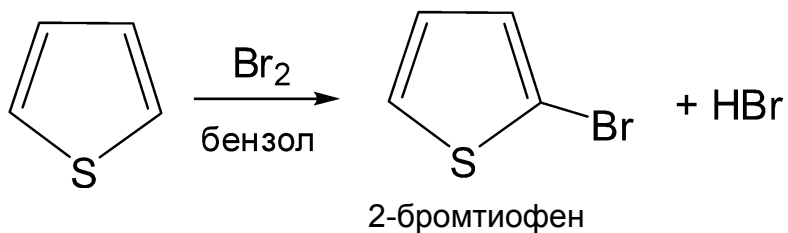
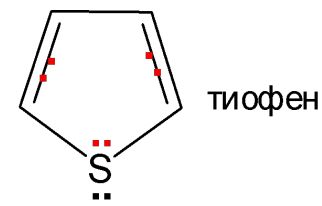
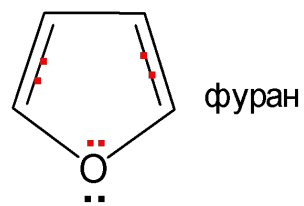
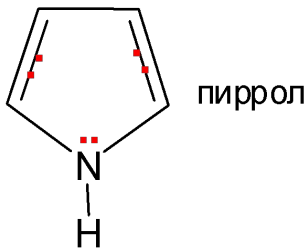
Связь 9, 10 здесь похожа на двойную связь алкенов



Реакции идут легко, без катализатора

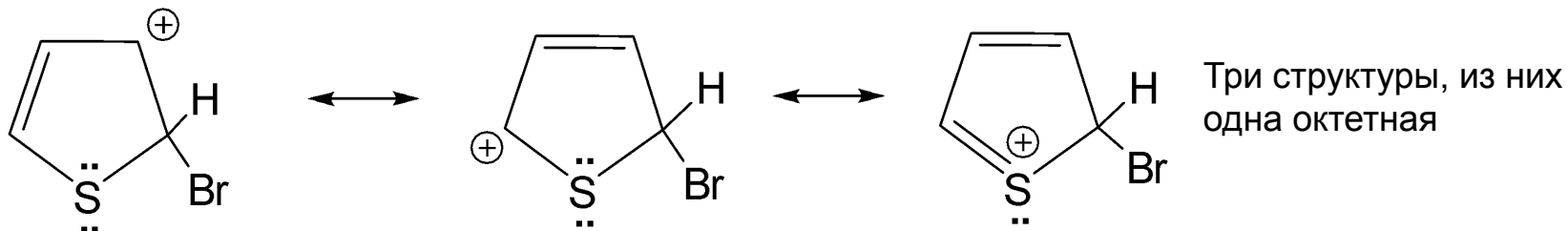
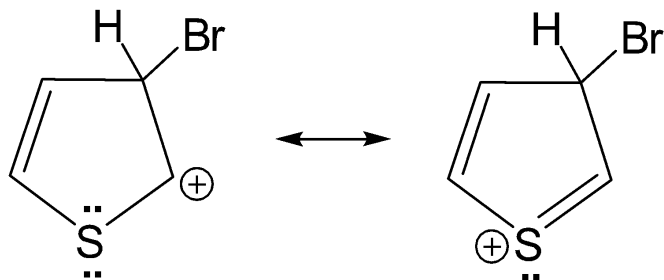


Пятичленные гетероциклы



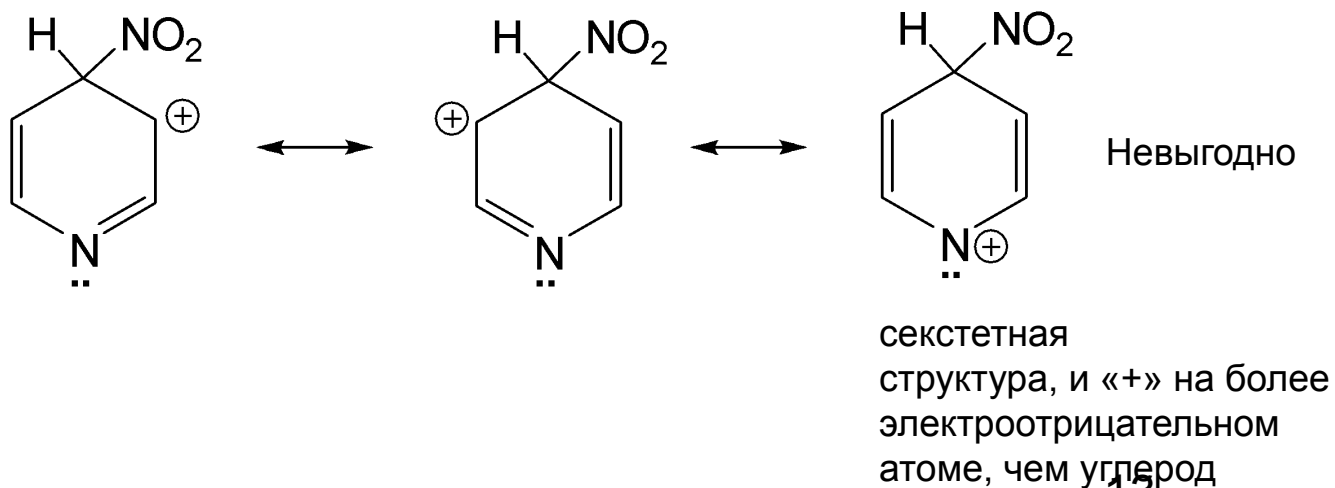
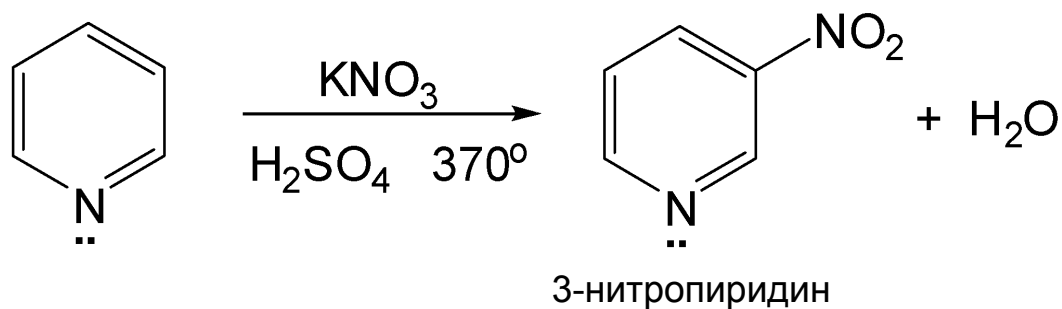
реакция идет легко,
без катализатора

Почему замещение идет легче в положение 2, а не 3?



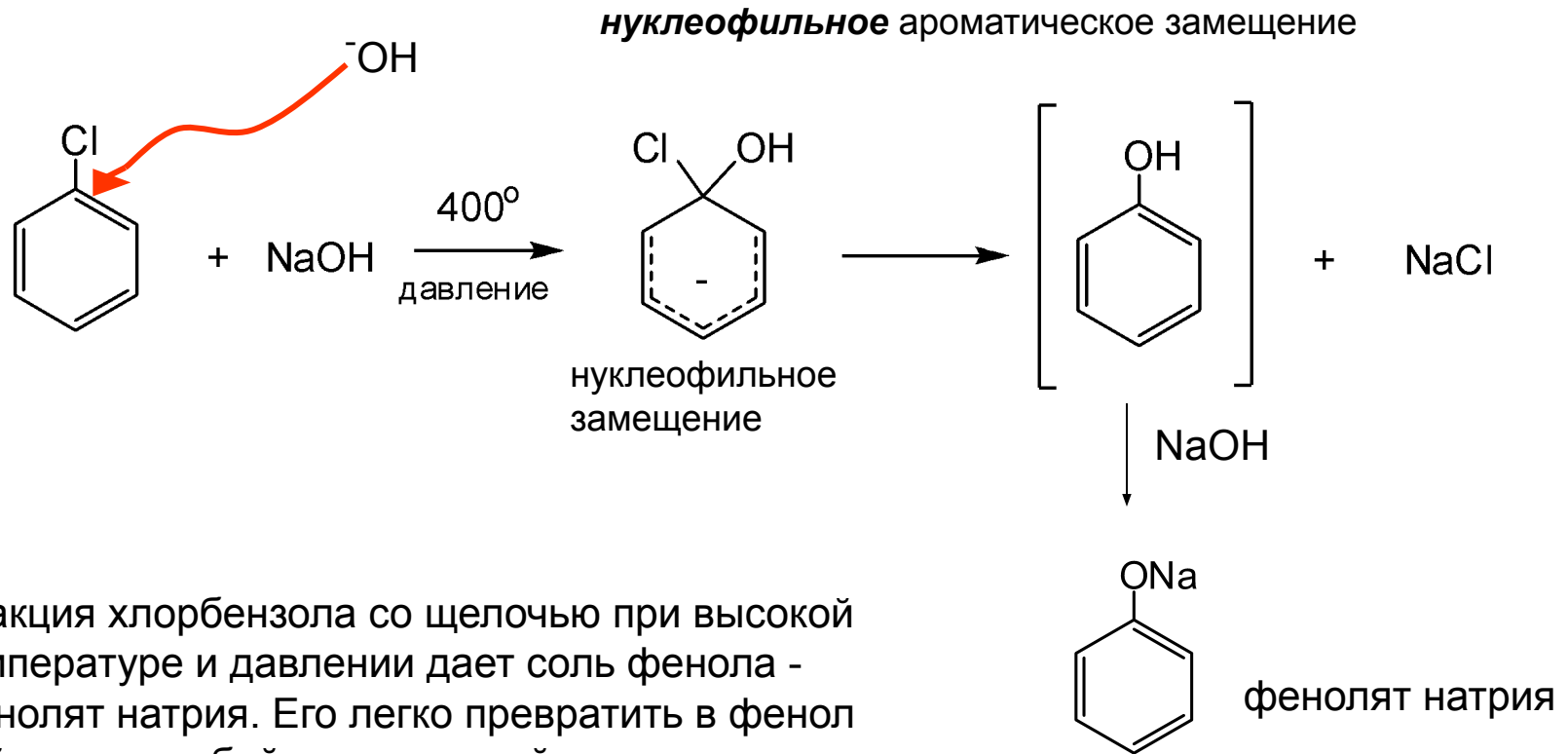
Шестичленный гетероцикл (пиридин)

Реакция нитрования идет с трудом, в жестких условиях



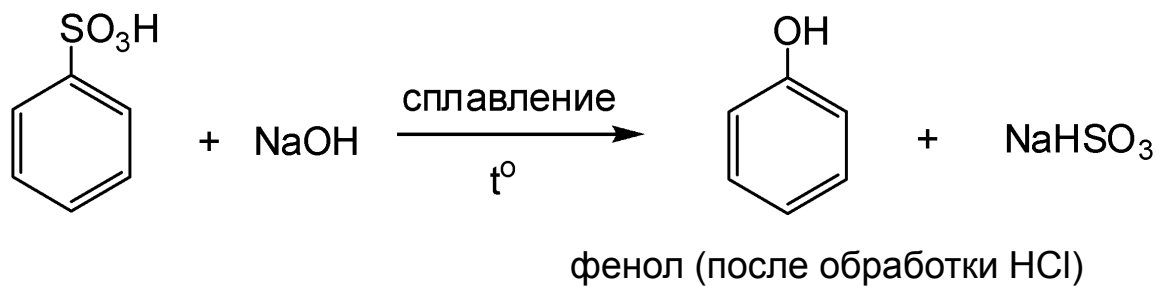
Получение некоторых важных производных бензола:

1) получение фенола:

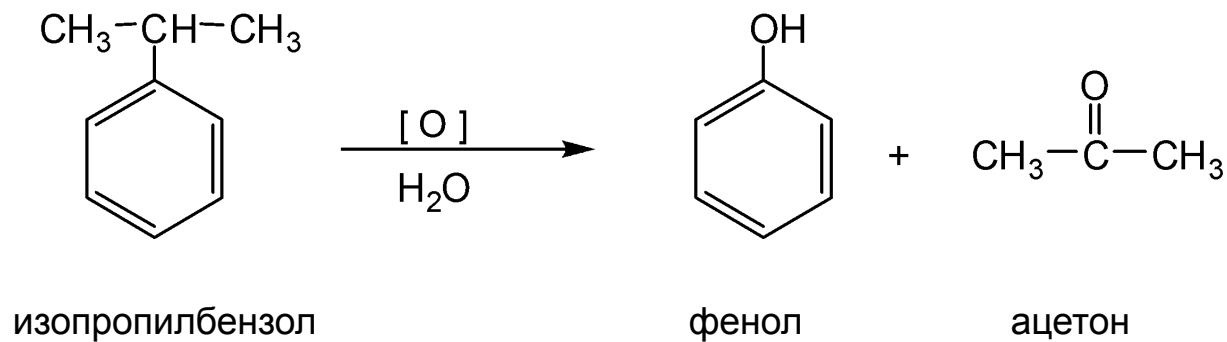


Реакция хлорбензола со щелочью при высокой температуре и давлении дает соль фенола - фенолят натрия. Его легко превратить в фенол действием любой минеральной кислоты

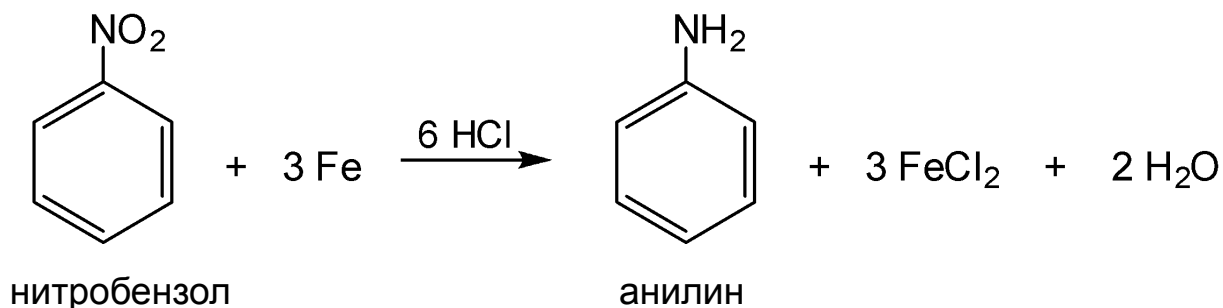
Другой способ получения фенола - сплавление бензолсульфонокислоты со щелочью:



Современный способ - окисление изопропилбензола (кумола):

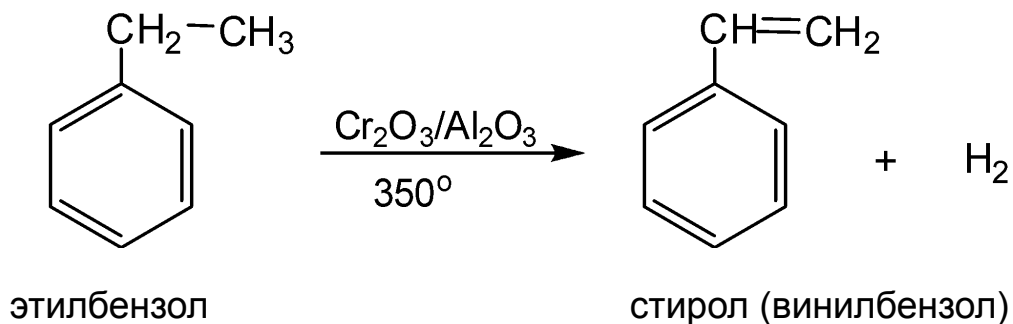


2) Получение анилина. Реакция восстановления нитробензола:



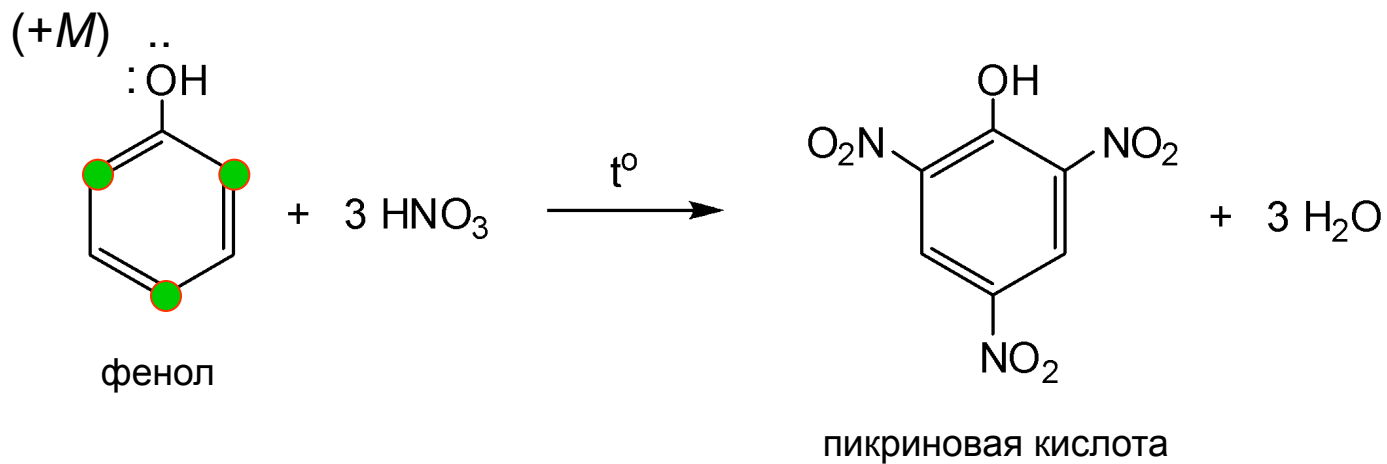
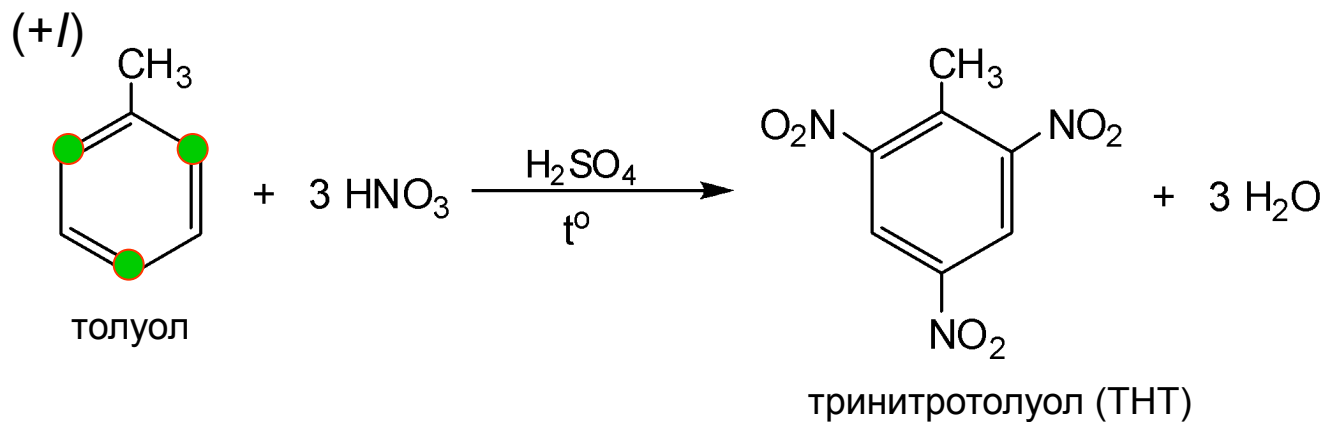
Есть и другие способы восстановления нитробензола - водородом на Ni, железом в H₂O, с помощью (NH₄)₂S (эти реакции мы изучим в теме «амины»).

3) Получение стирола. Реакция **дегидрирования** этилбензола:



Стирол нужен для получения полистирола (см. лекцию 5)

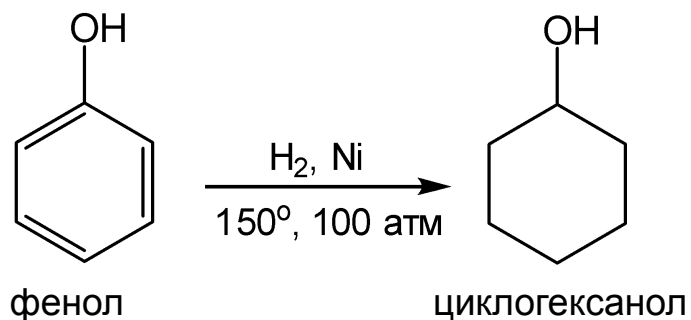
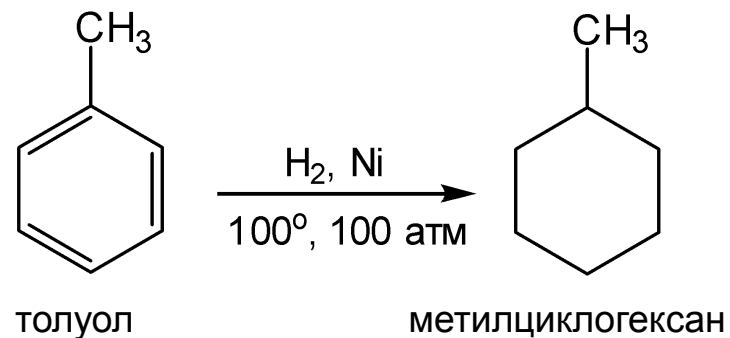
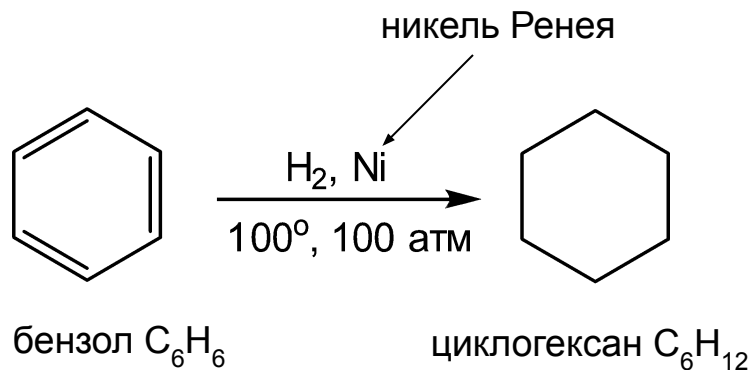
4) Получение взрывчатых веществ:



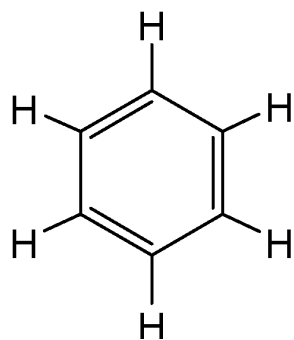
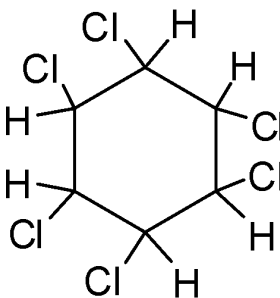
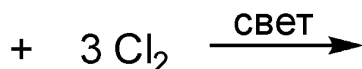
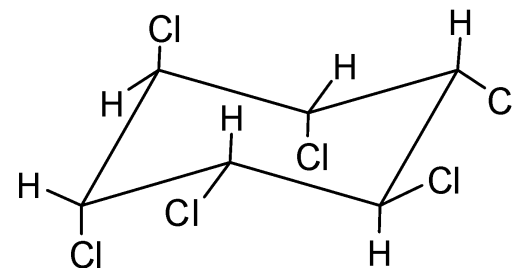
Другие реакции ароматических соединений и их производных.

а) реакции присоединения

Гидрирование бензола и его производных протекает **в жестких условиях**:



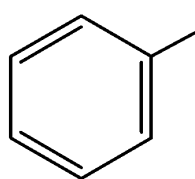
Реакция **присоединения** хлора к бензолу при облучении светом:

бензол C_6H_6 гексахлоран $C_6H_6Cl_6$ 

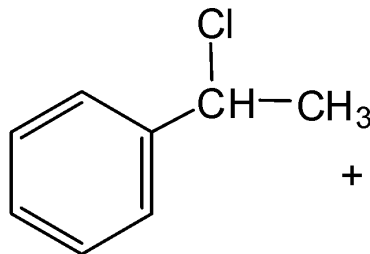
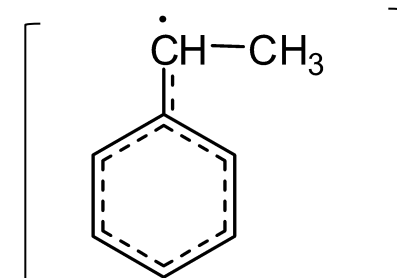
инсектицидом является только этот стереоизомер (линдан)

Но! Если в бензоле есть боковая цепь, то гораздо быстрее происходит реакция замещения в боковой цепи.

б) Реакции радикального **замещения** в боковой цепи:



этилбензол

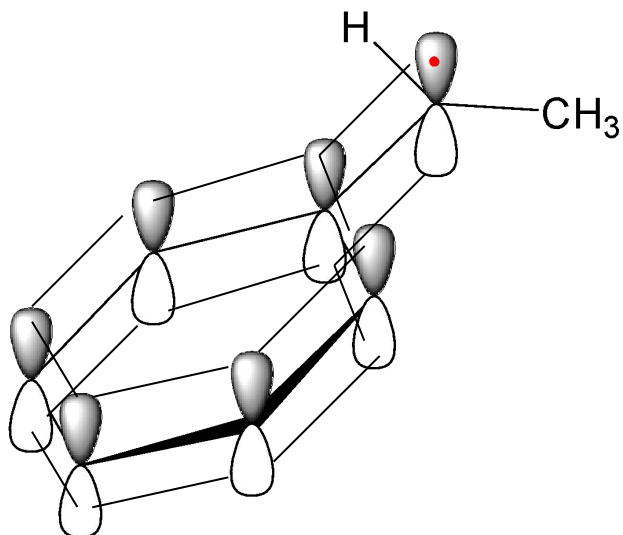
 α -хлорэтилбензол

бензильный радикал

Почему относительно устойчив бензильный радикал?

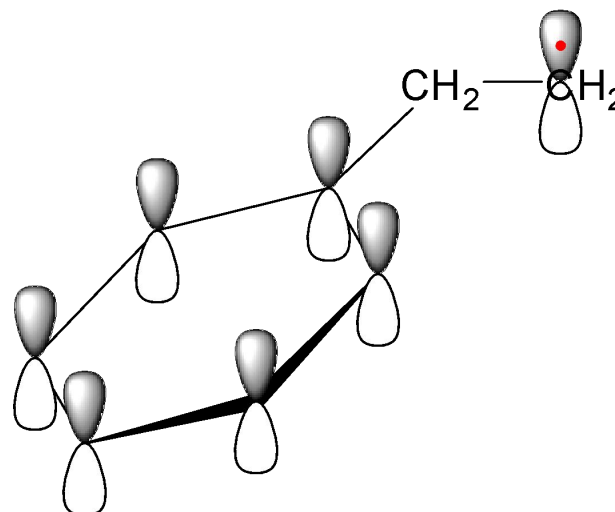
Радикальный центр сопряжен с кольцом
(электрон делокализован)

Нет сопряжения
(электрон локализован)



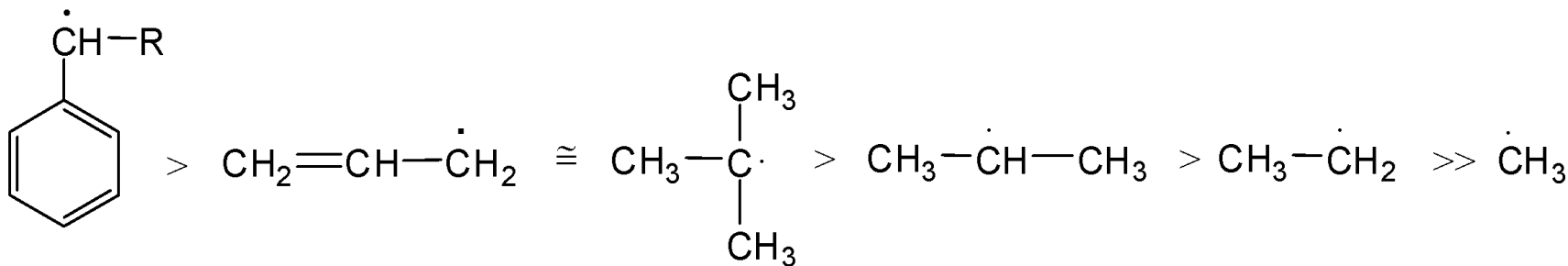
бензильный радикал

>>



обычный первичный радикал

Теперь мы можем привести еще более полный ряд относительной устойчивости радикалов:



бензильный

аллильный

третичный

вторичный

первичный

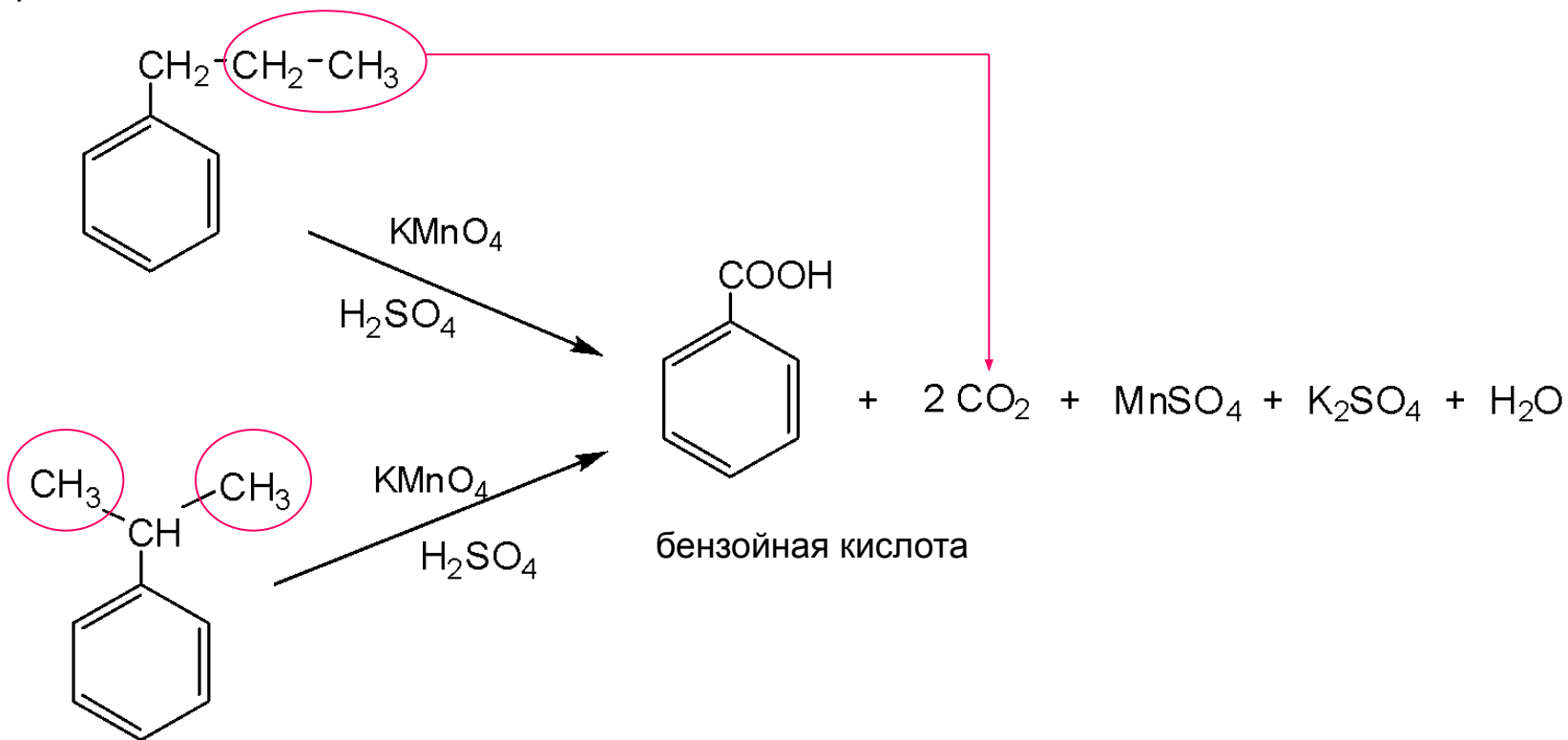
метильный

У карбокатионов точно такой же ряд! 20

в) Реакции окисления производных бензола:

Боковая цепь может быть разной длины и разветвленности, но результат один - получается бензойная кислота, а «лишние» атомы углерода в боковой цепи превращаются в CO_2 .

пропилбензол

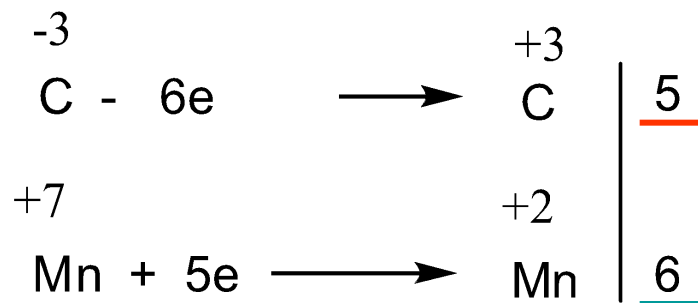
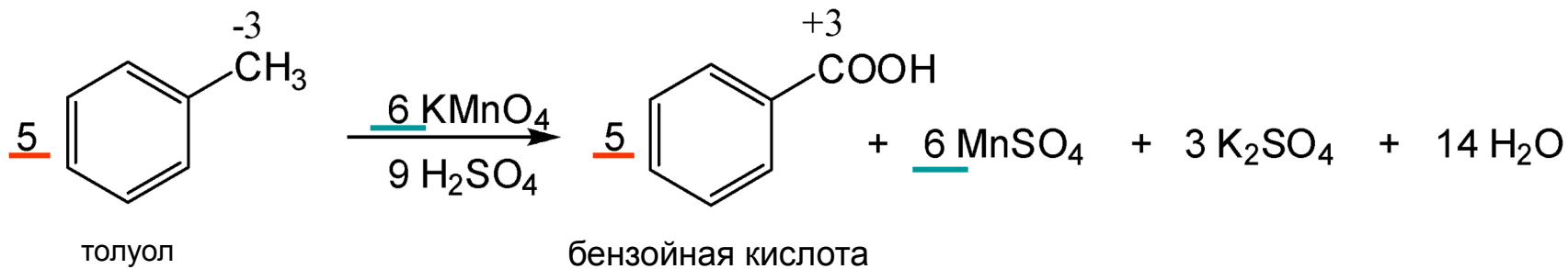


изопропилбензол
(кумол)

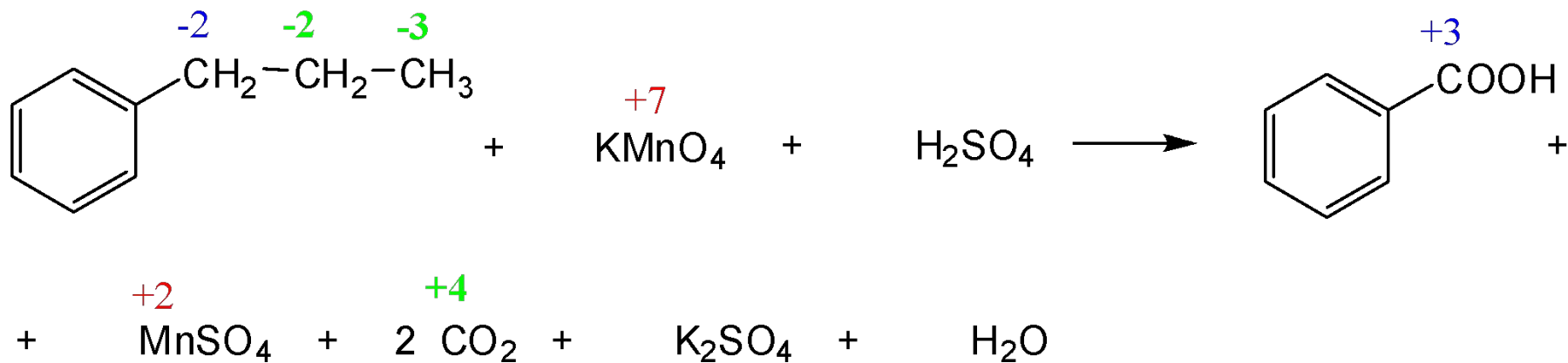
Решим задачу:

6-22. В результате окисления толуола (метилбензола) перманганатом калия в присутствии серной кислоты образуется только одно органическое соединение.

Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом полуреакций или электронного баланса.

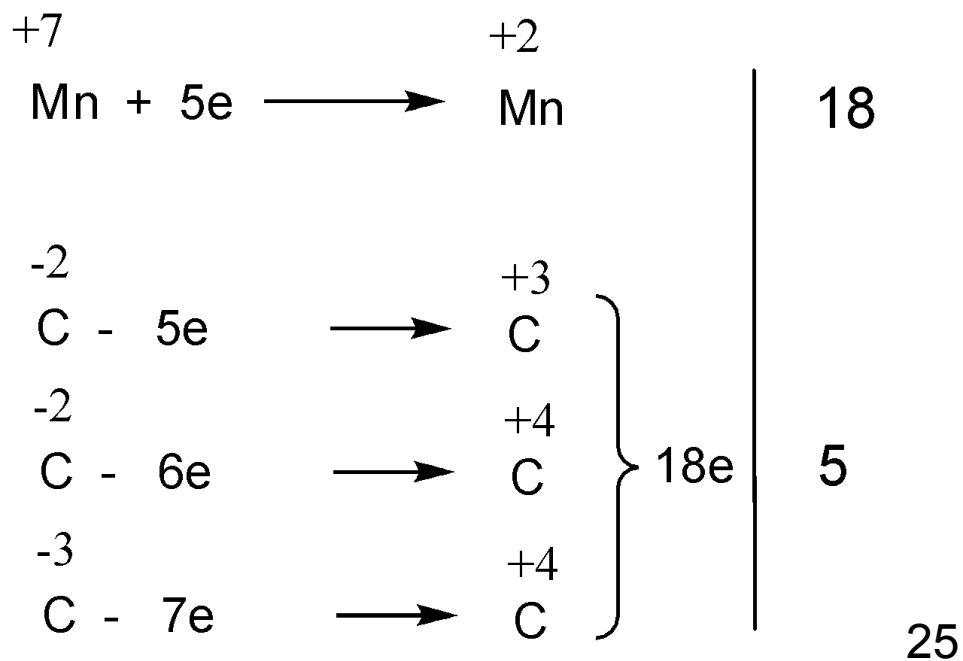
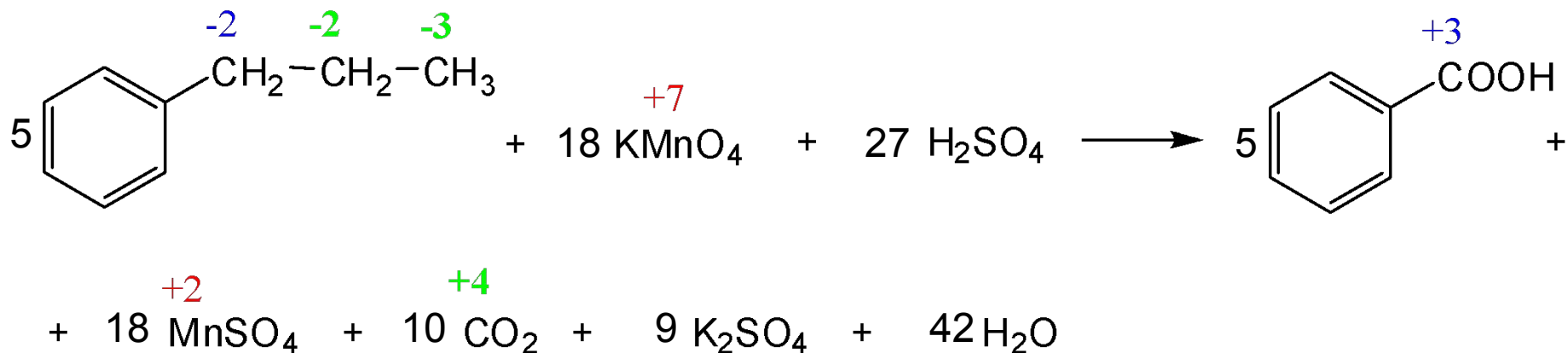


Усложним задачу. Как уравнивать такую реакцию?

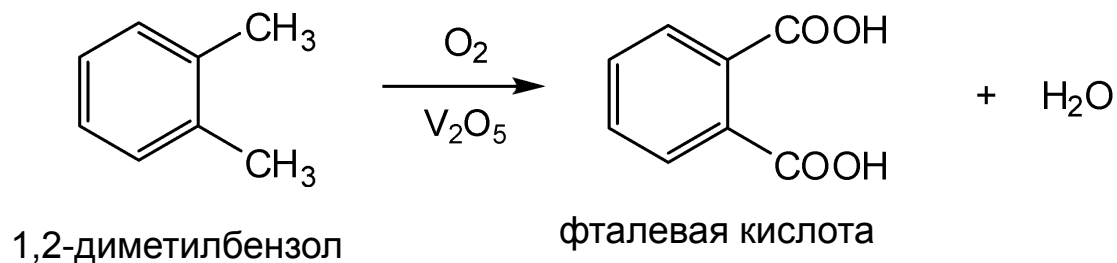


При уравнивании следует рассматривать только те атомы, которые меняют степени окисления

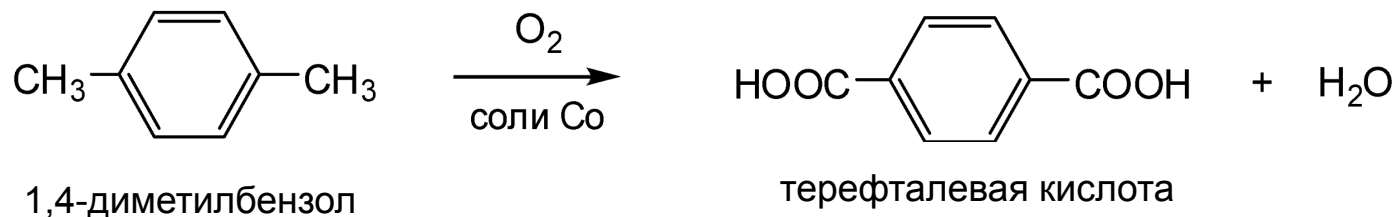
В левой и правой частях уравнения по 114 атомов водорода и по 180 атомов кислорода



Получение фталевой кислоты - из 1,2-диметилбензола (о-ксилола):

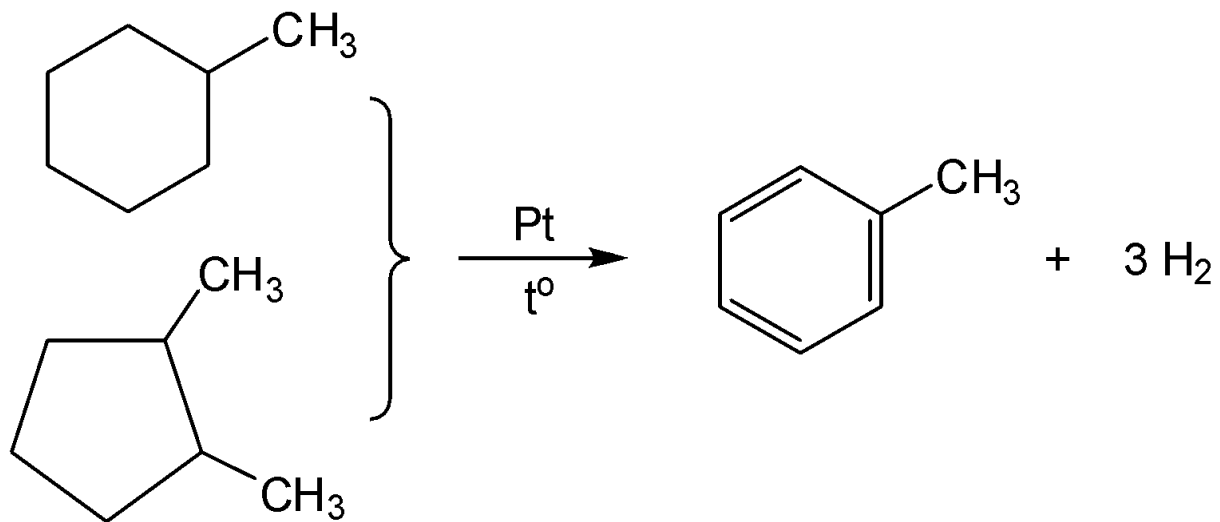


Из *p*-ксилола получается терефталевая кислота:

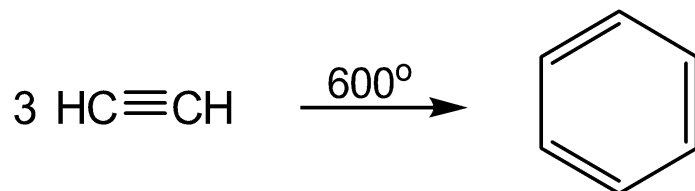


Получение бензола и его гомологов:

а) Риформинг некоторых нефтяных фракций (на катализаторе):

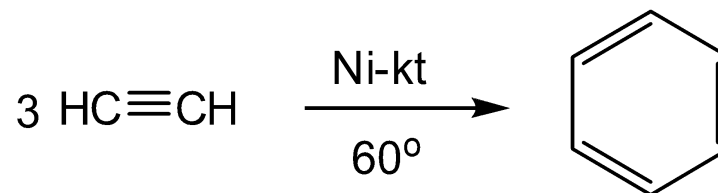


б) Исторически известны способы получения тримеризацией ацетилена (на практике не используются):



Марселен Бертло, 1866 г.

Позже российский химик Николай Дмитриевич Зелинский использовал активированный уголь в качестве катализатора. Это позволило снизить температуру до 450° .



Вальтер Реппе, 1948 г.

Катализаторы: $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ и т.д.

Задача

Синтезируйте из бензола и любых других реактивов такое соединение:

