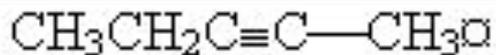


# Лекция 4

## Химия углеводов ч.2

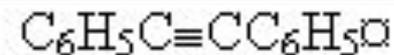
# Алкины



этилметилацетилен



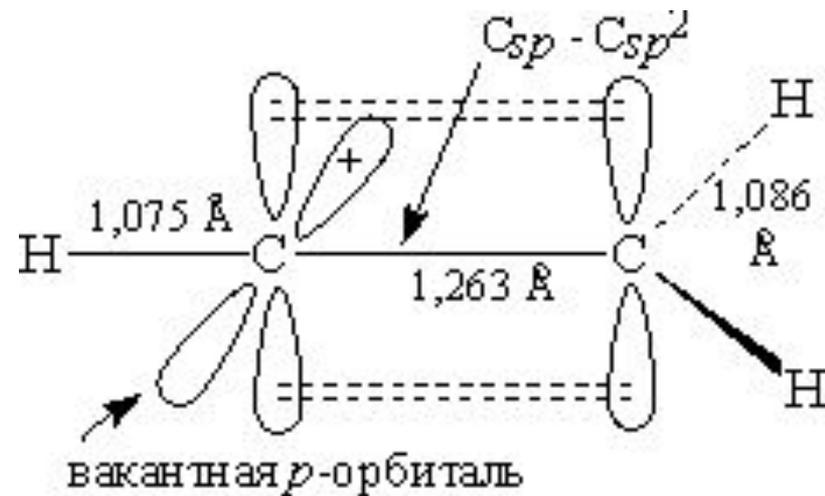
трет-бутилацетилен



дифенилацетилен

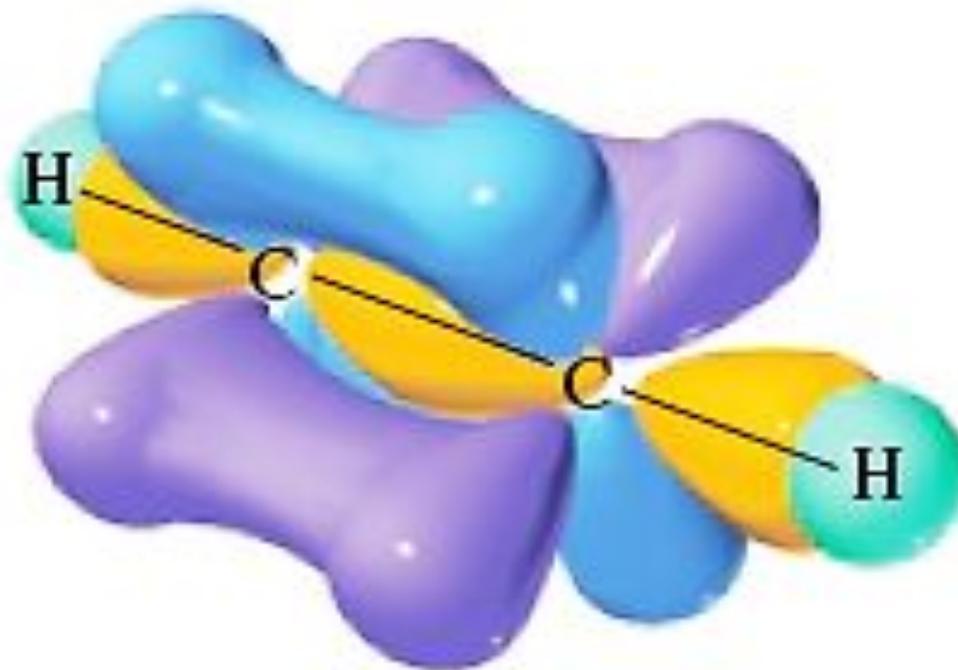
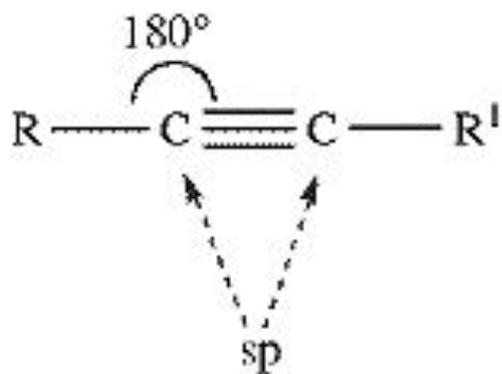
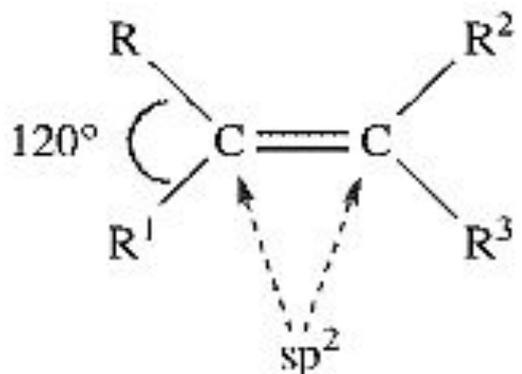
углеводороды, содержащие в цепи одну и более кратных (тройных) связей  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Моноалкины образуют гомологический ряд с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  (изомерны ациклическим диенам)

Алкин	Формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C
Этин	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	- 84	- 82
Пропин	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	- 23	- 104
Пентин-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	55	- 101
Пентин-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	40	- 95
Пентен-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30	- 165
Пентан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36	- 130



*В природе алкины практически не встречаются : например, карбин – искусств. полиин*

# Алкины, строение

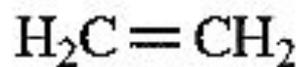


CC bond strength (kJ mol<sup>-1</sup>)



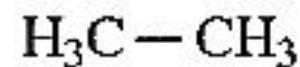
837

>



636

>



368

CC bond length (Å)

1.20

<

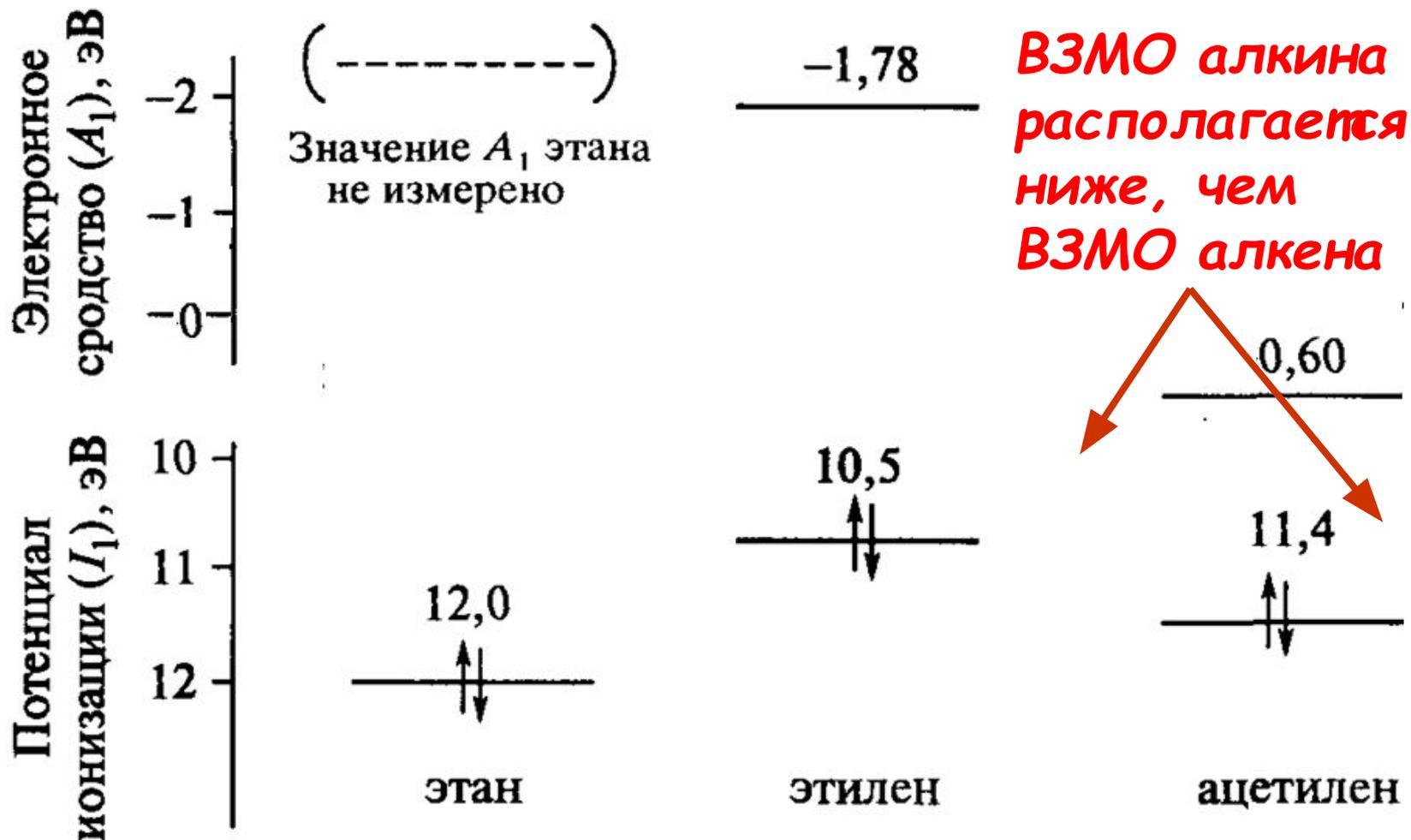
1.33

<

1.54

# Алкины, строение

Факторы, ответственные за меньшую активность алкинов



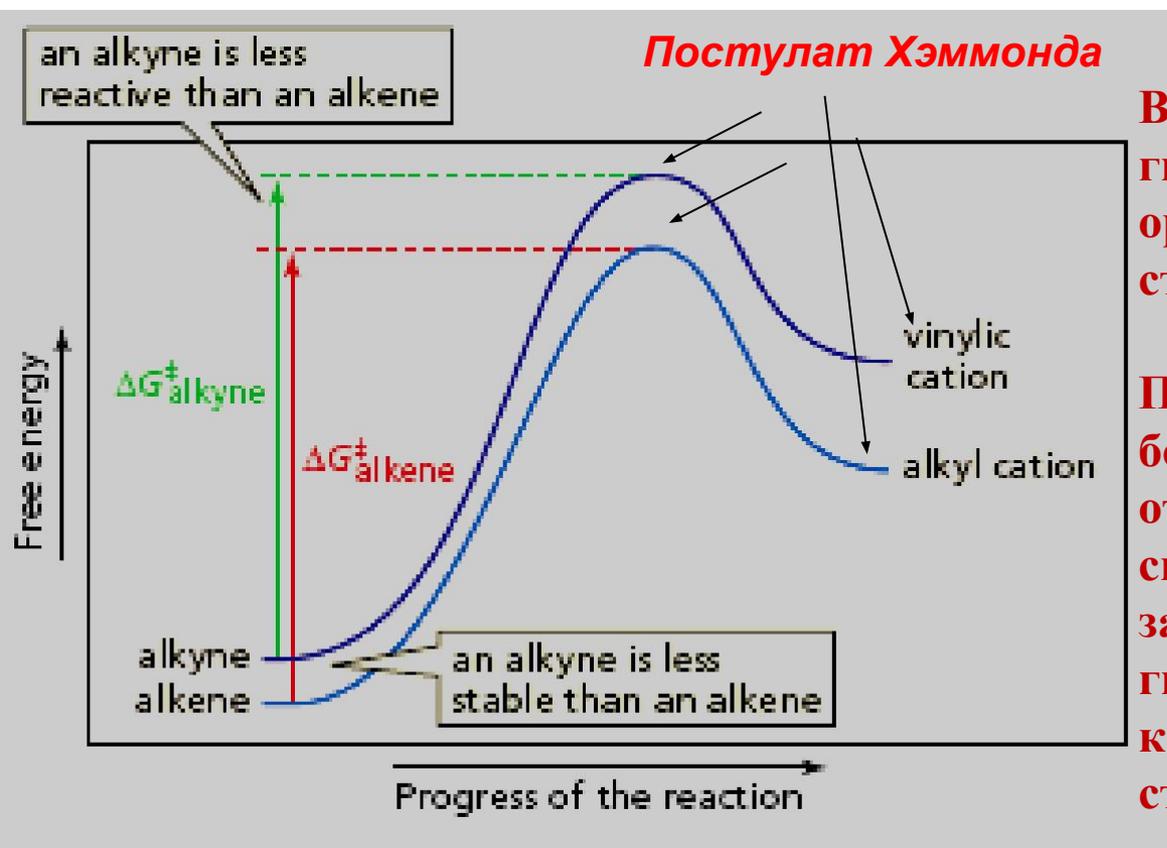
**ВЗМО алкина располагается ниже, чем ВЗМО алкена**

Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей в этане, этилене и ацетилене

# Алкины, строение

Факторы, ответственные за меньшую активность алкинов - 2

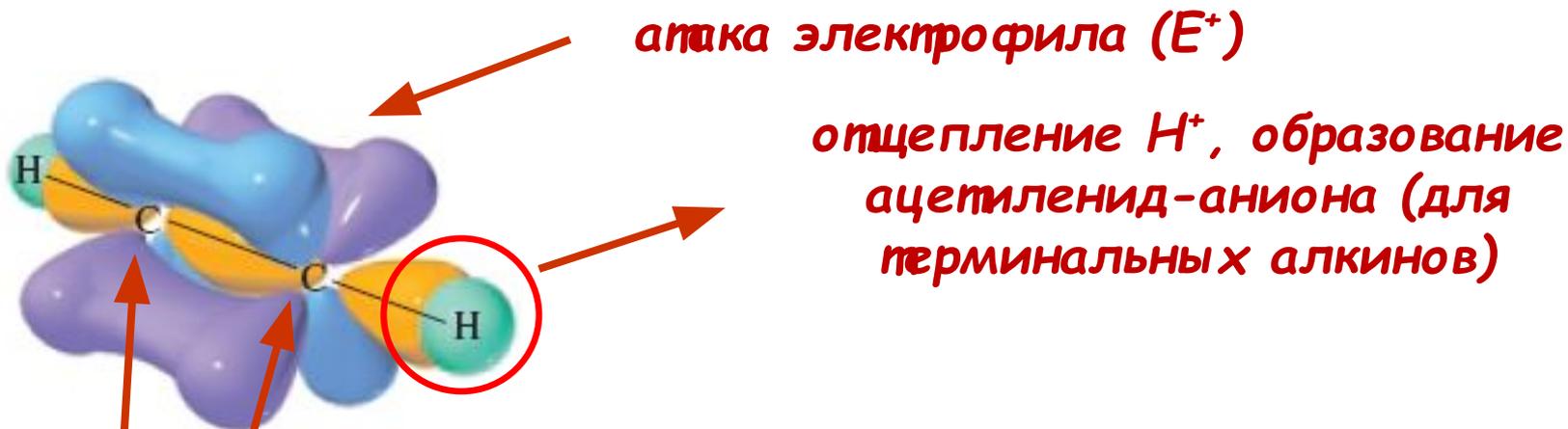
Винил-катион менее устойчив, чем алкил-катион!



В винил-катионе атом С  $sp$ -гибриден, вакантная  $p$ -орбиталь ортогональна  $\pi$ -связи и не может стабилизировать катион.

Поскольку  $sp$ -атом С обладает более высокой электроотрицательностью (и менее способен нести положительный заряд) по сравнению с  $sp^2$ -гибридным атомом алкил-катиона, винил-катион менее стабилен чем алкил-катион.

# Алкины, строение



*Причина большей кислотности С-Н ацетиленов, по сравнению с алкенами и алканами: значительный s-характер связи С-Н и, как следствие, повышенная электроотрицательность sp-гибридного атома углерода благодаря тому, что электроны s-орбитали находятся ближе к ядру, чем p-электроны, и прочнее с ним связаны*

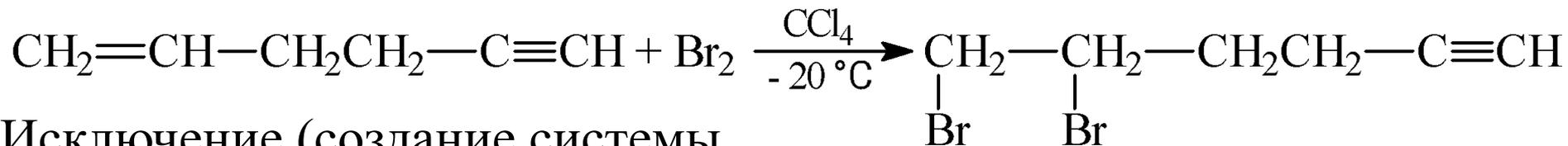
*атака неэлектрофильного реагента ( $H_2$ ,  $R_2VH$ , окислители)*



# Алкины, ХС

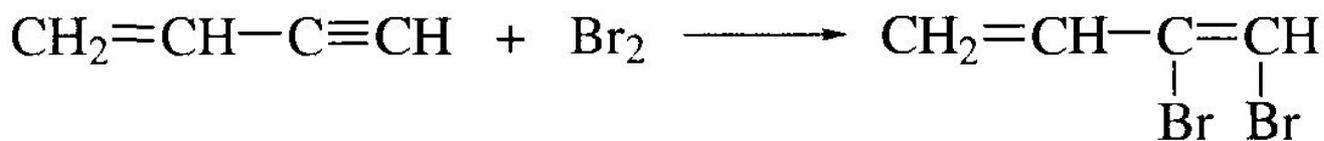
## ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКИНАМ

Как следует из опыта химии алкенов, повышение электронной плотности в области двойной связи (например за счет введения к атомам углерода алкильных групп) увеличивает скорость реакции  $Ad_E$ -типа. Концентрация электронной плотности в алкинах еще выше, и это должно было бы вести к повышению их активности, например в реакциях электрофильного присоединения. На практике этого не наблюдается: алкины менее активны в реакциях с электрофилами.



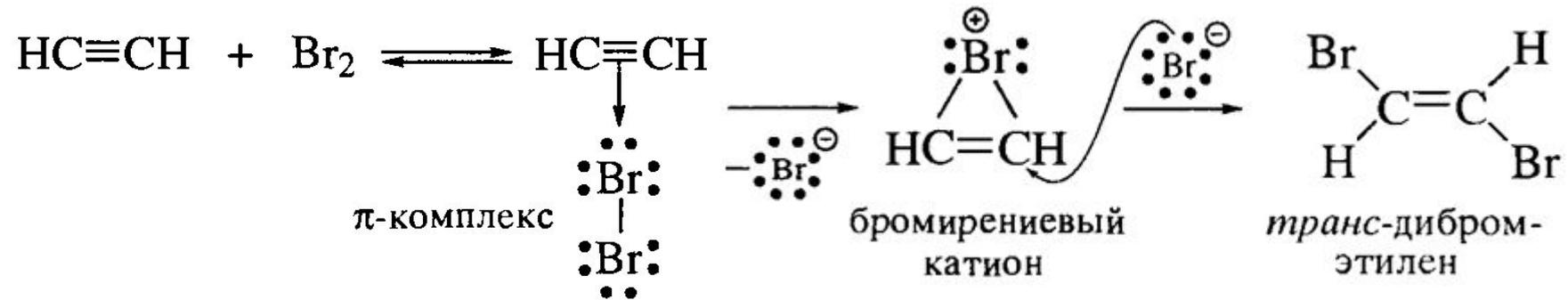
Исключение (создание системы сопряженных связей)

(97%)

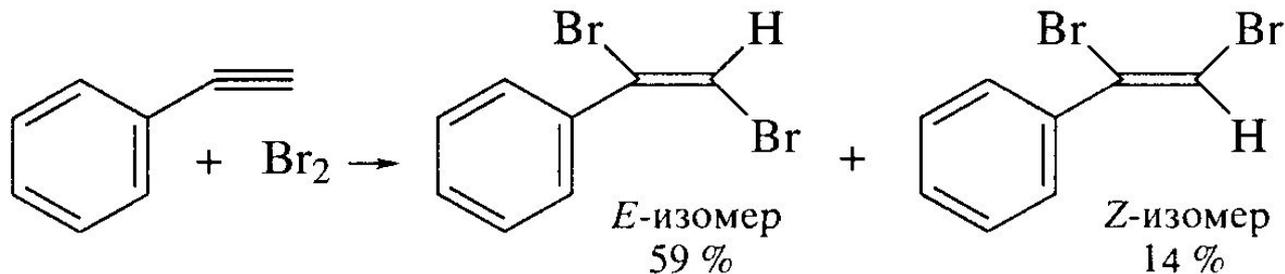


# Алкины, ХС

## ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

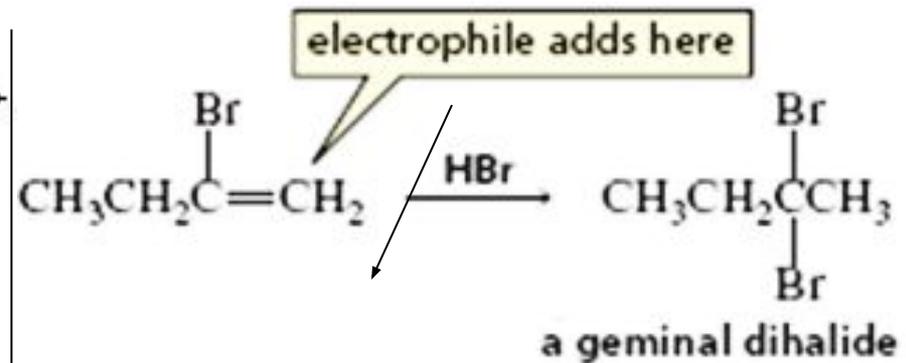
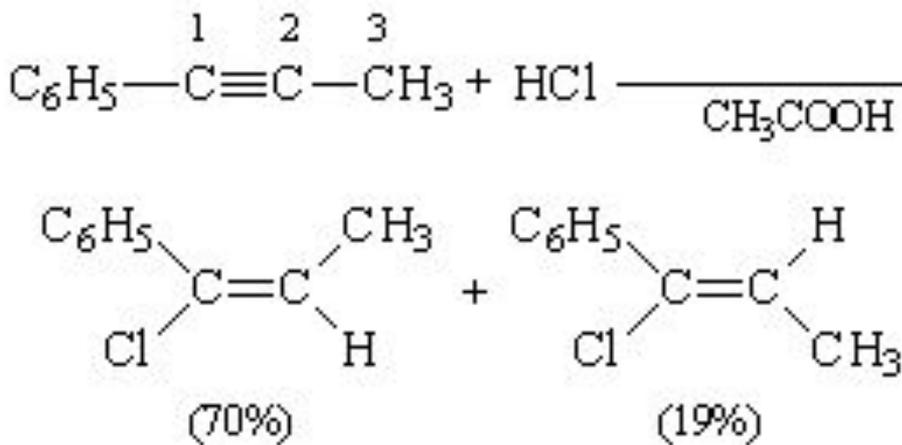
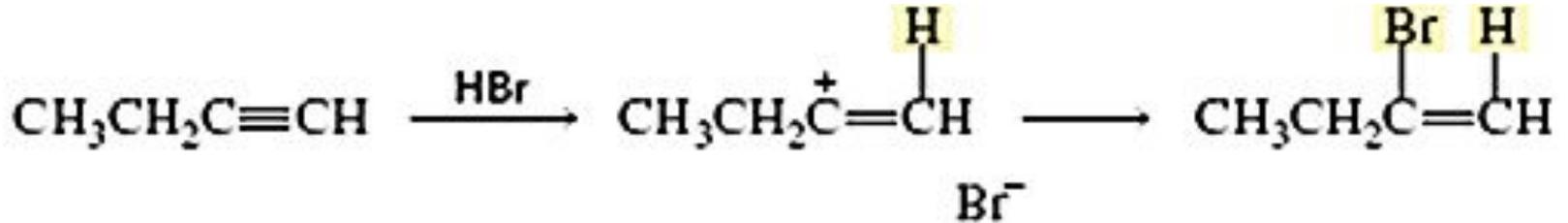


**Образование *цис*-дибромида объясняют протеканием реакции через открытый винильный катион**

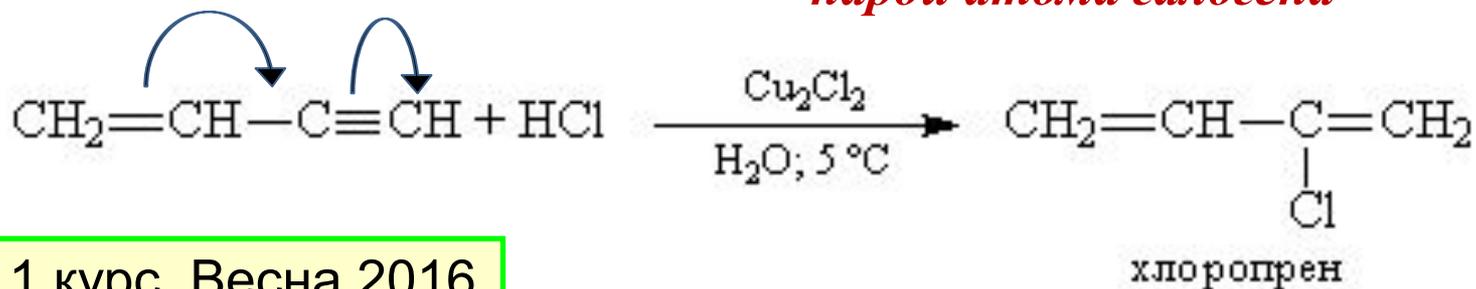


# Алкины, ХС

## РЕАКЦИЯ С ГАЛОГЕНВОДОРОДАМИ

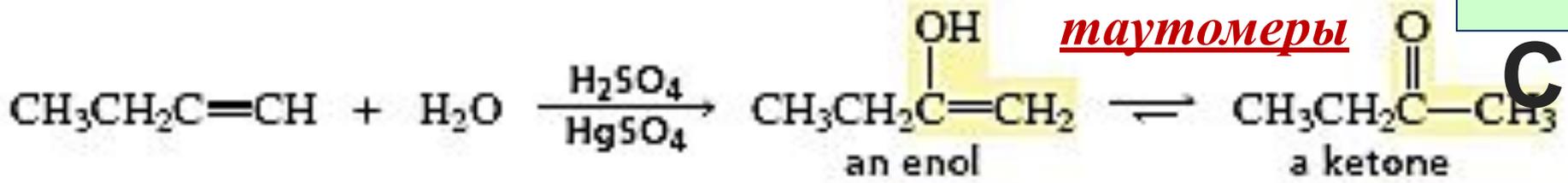


*Образуется гем-дигалогениды за счет стабилизации катиона взаимодействием с неподделенной парой атома галогена*



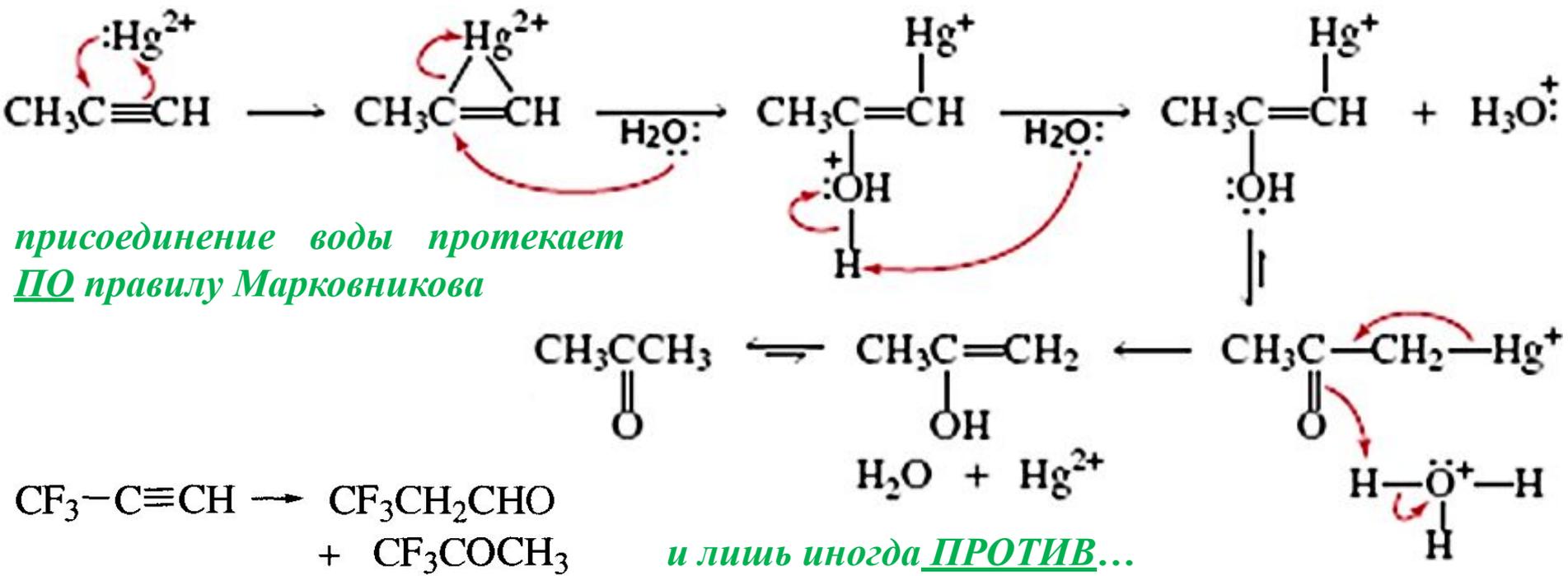


**С**

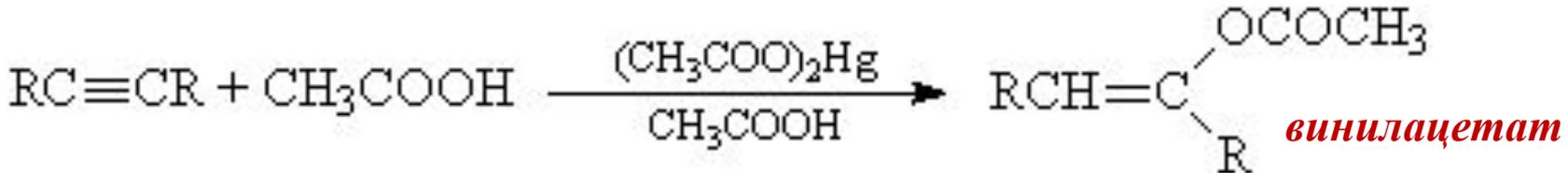


*таутомеры*

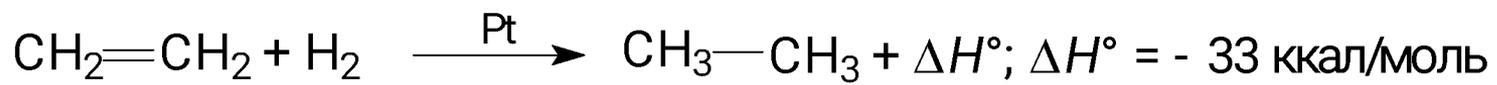
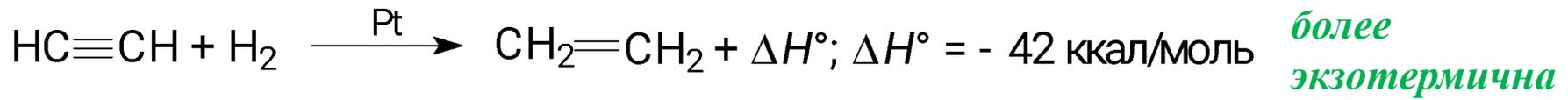
*один из возможных механизмов реакции Кучерова*



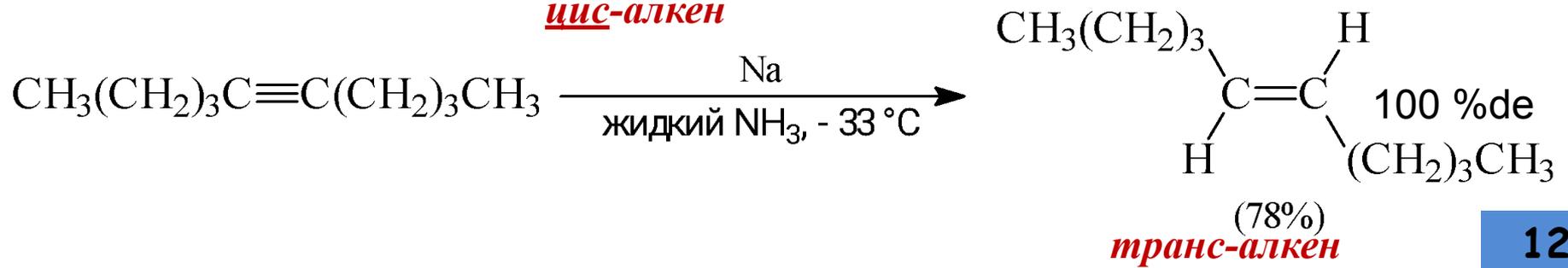
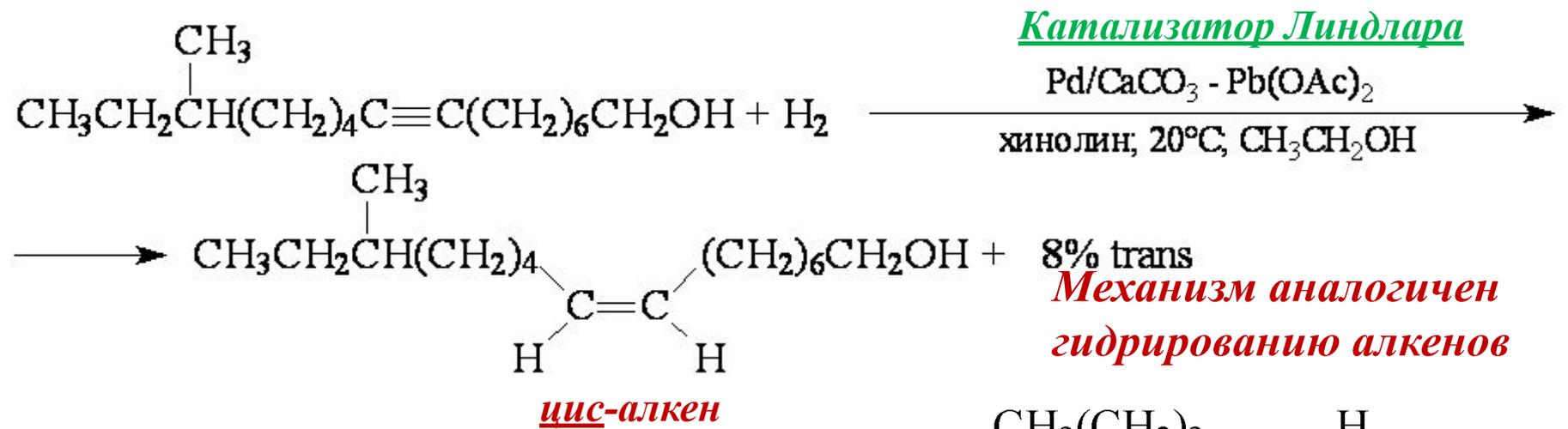
*Присоединение кислот также происходит ПО правилу Марковникова*

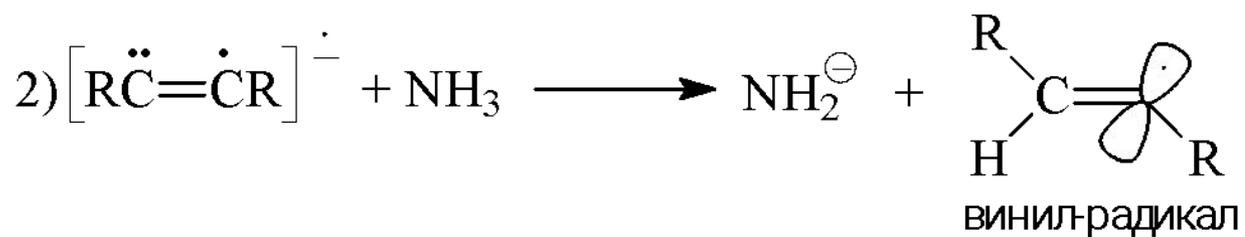
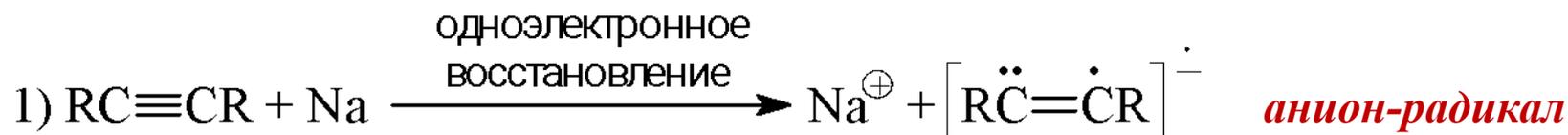


## ГИДРИРОВАНИЕ (ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ)

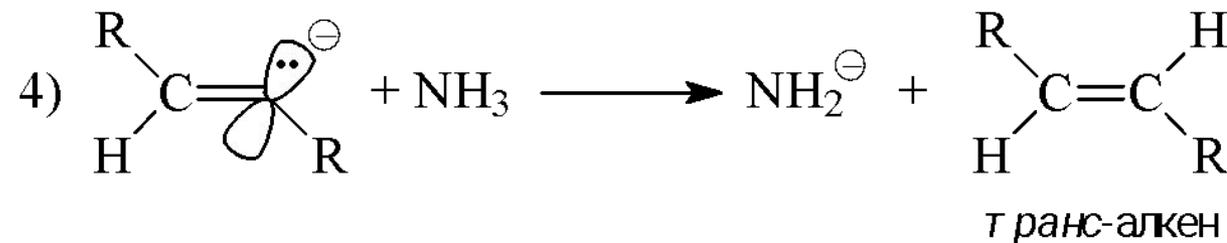
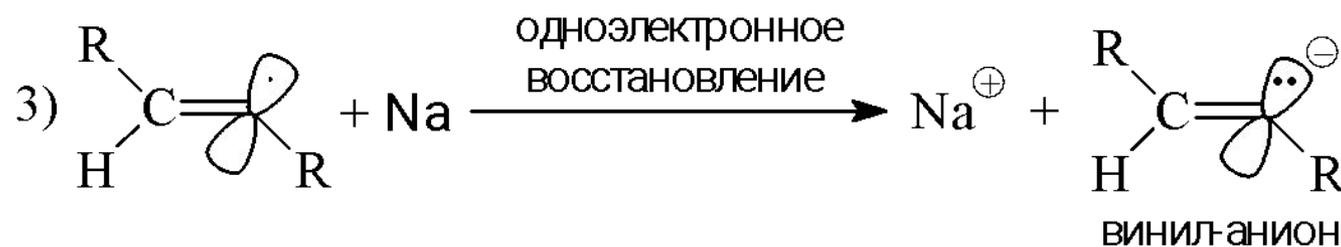


*гидрирование алкинов можно остановить на стадии образования алкена, однако на большинстве катализаторов реакция приводит к алкану*

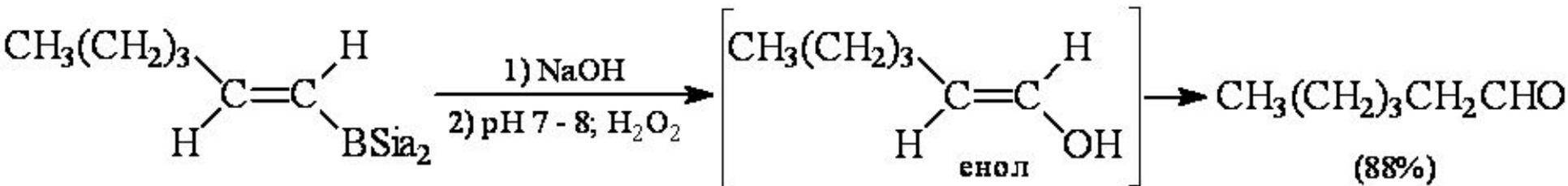
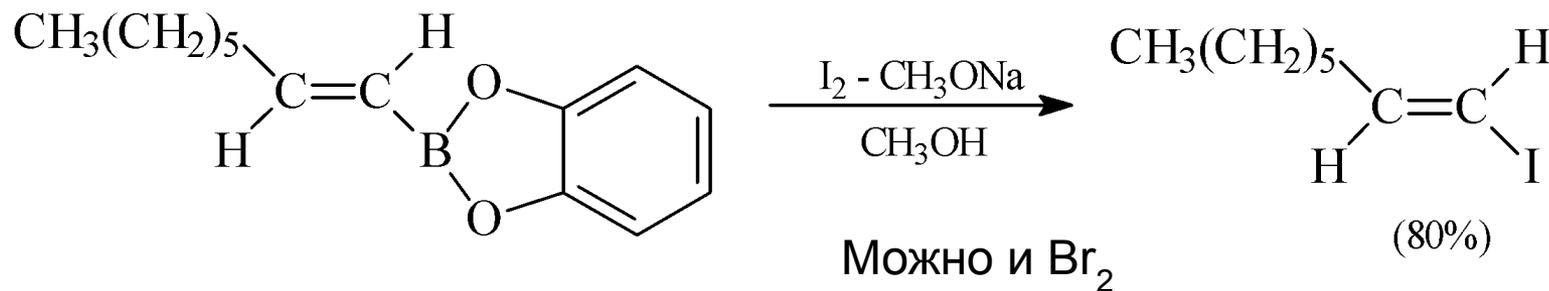
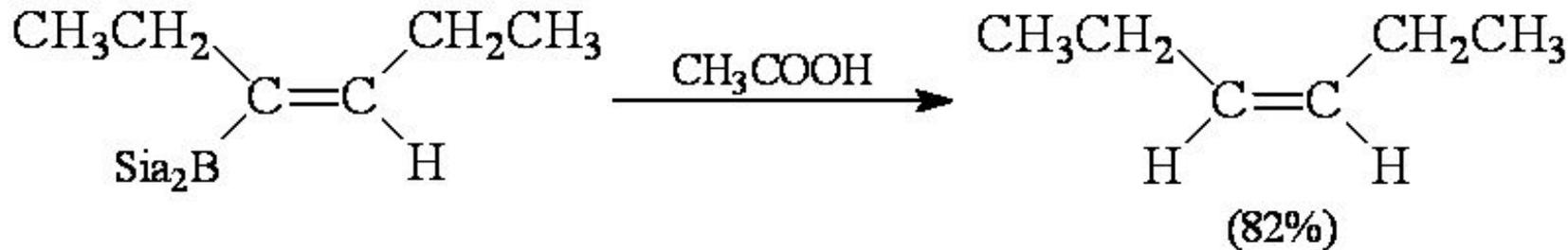


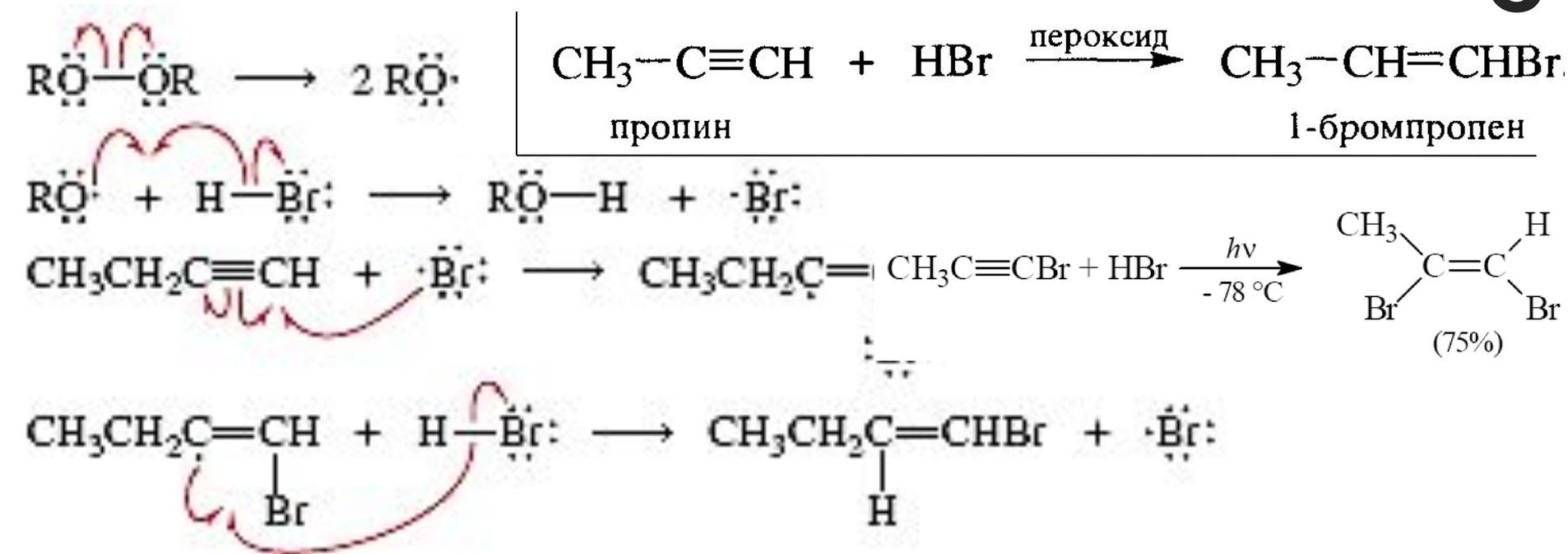
*Механизм гомогенного гидрирования, приводящего к транс-алкену*

*в стадиях 2 и 3  
преобладает транс-  
изомер, хотя и есть  
равновесие с цис-  
изомером*





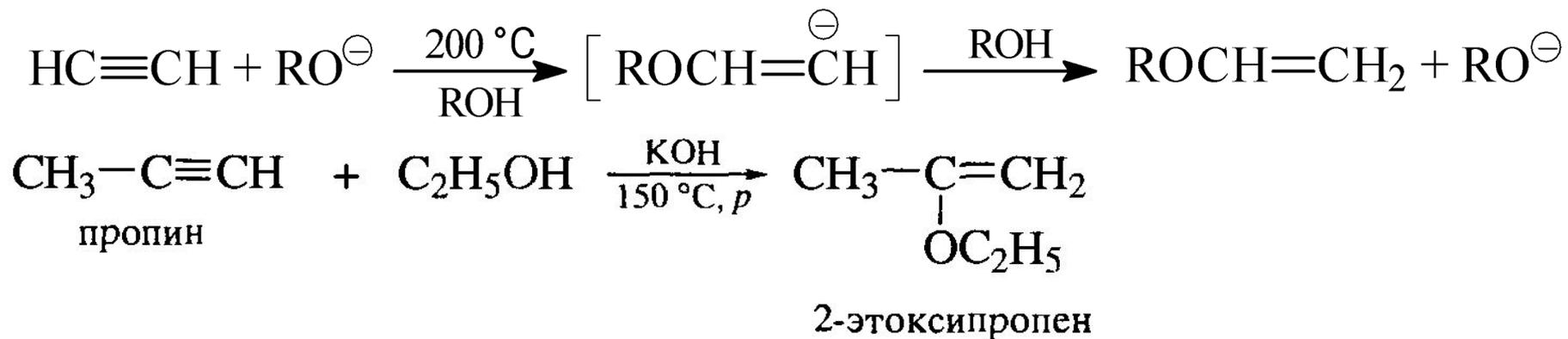
*Конверсия винилборанов*

**РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ**

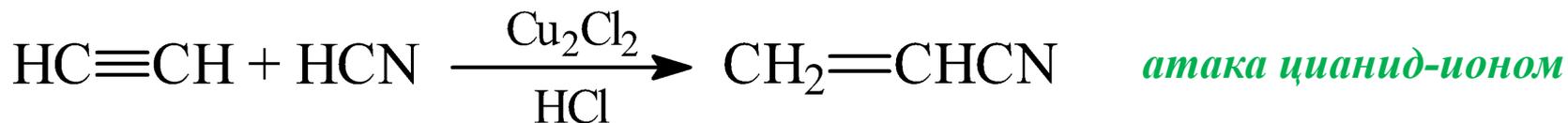
*Радикальное присоединение к тройной связи происходит стереоселективно как анти-присоединение, так как барьер транс-цис-инверсии для винильного радикала = 17-23 ккал/моль, что обычно превосходит энергию активации суммарного процесса присоединения реагента X-Y к тройной связи по радикальному механизму. I*

## НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

*Уровень НСМО в алкинах ниже чем в алкенах; винильный анион более стабилен, чем алкильный анион. Поэтому для алкинов, в отличие от не содержащих функциональных групп алкенов, характерны и реакции присоединения некоторых нуклеофильных агентов.*



*реакция Фаворского (1887)*





X  
C

**CН-кислотность**  
**ацетиленов**

Соединение	$pK_a$	Соединение	$pK_a$
$CH_2=CH_2$ этилен	44	$CH_3CH_2OH$ этанол	15,9
$NH_3$ аммиак	33	$CH_3COOH$ уксусная кислота	4,76
$HC\equiv CH$ ацетилен	25		

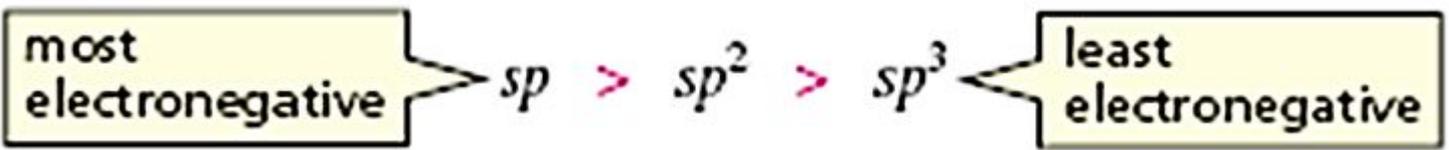
relative electronegativities



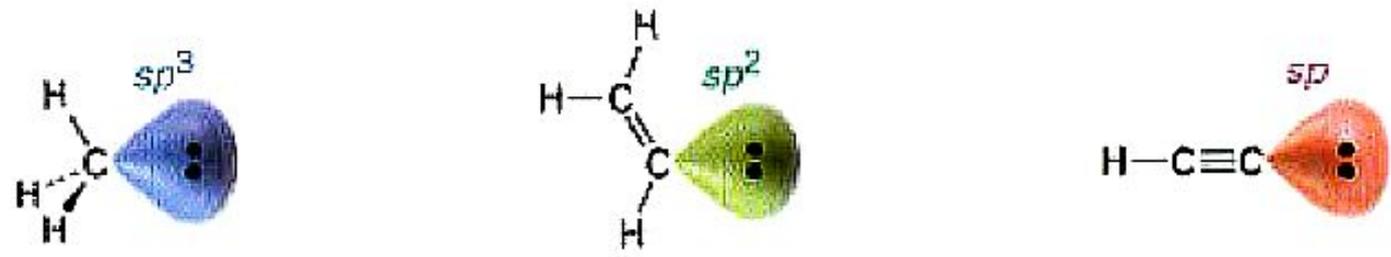
relative acid strengths



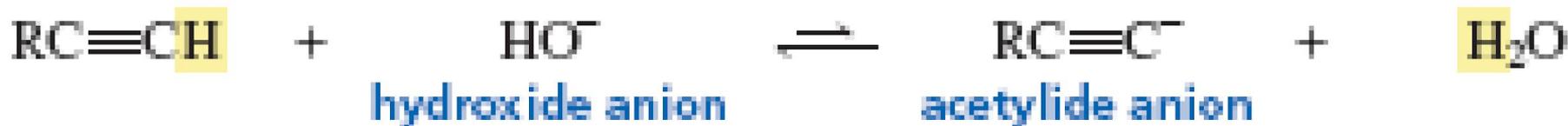
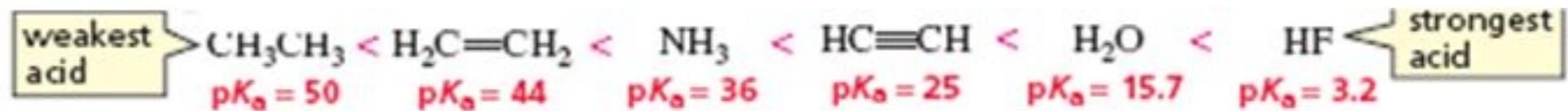
**ЭО атома углерода**



**«s»-характер ВЗМО, как мера ЭО**



<b>метил анион</b> 25% «S»	<b>Винил-анион</b> 33% «S»	<b>Ацетиленид-ион</b> 50% «S»
-------------------------------	-------------------------------	----------------------------------



stronger acid

stronger base

weaker base

weaker acid

## АЦЕТИЛЕНИД-ИОН

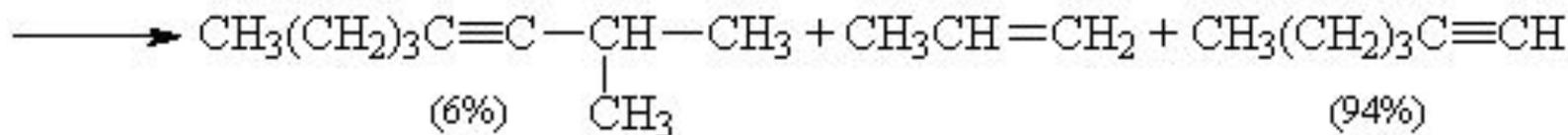
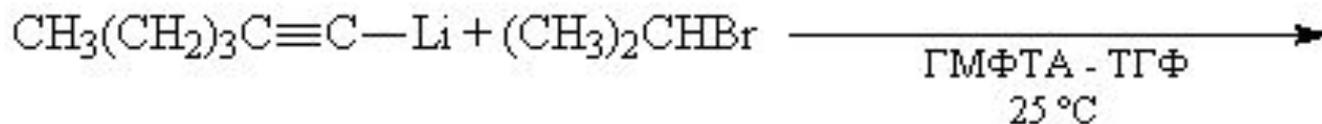
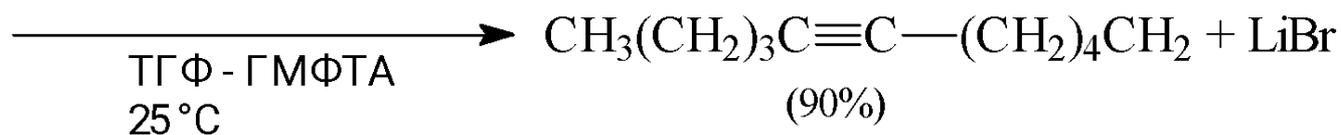
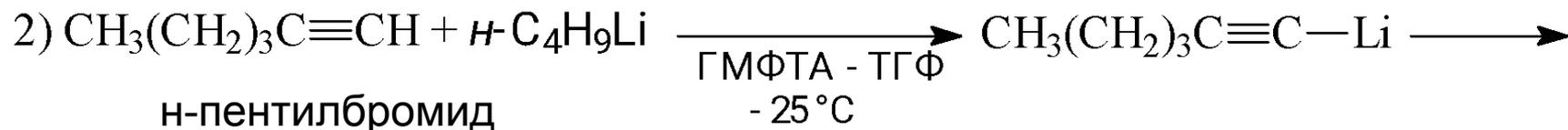
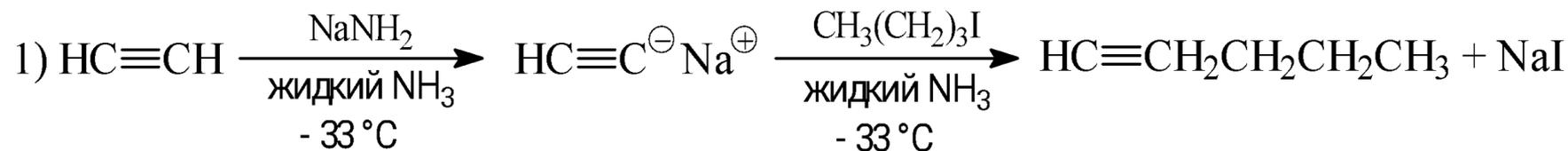
Ацетилениды меди (I) и серебра – качественная реакция на  $\equiv\text{CH}$  (историческое значение)



Алкилирование терминальных ацетиленов

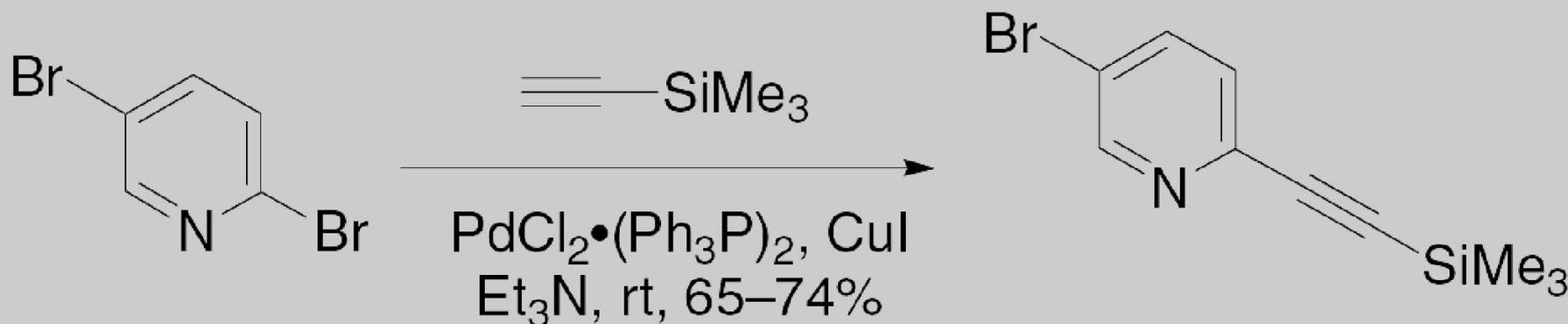
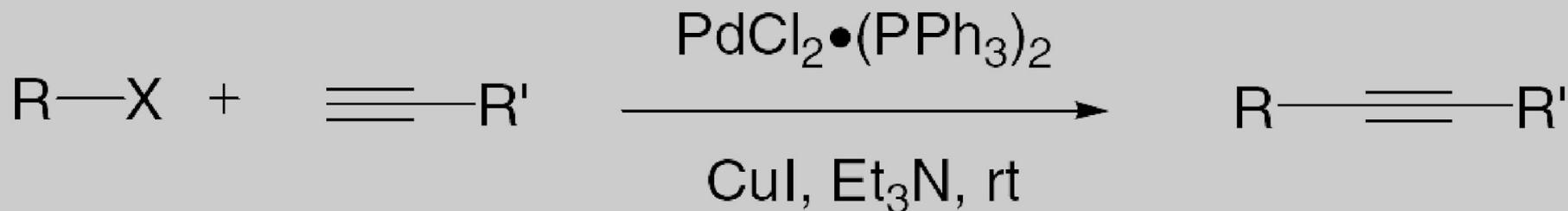


бимолекулярное нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

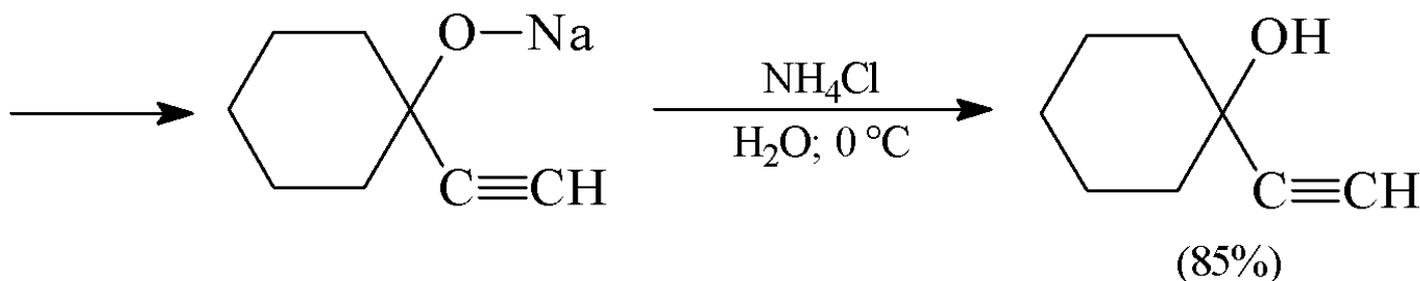
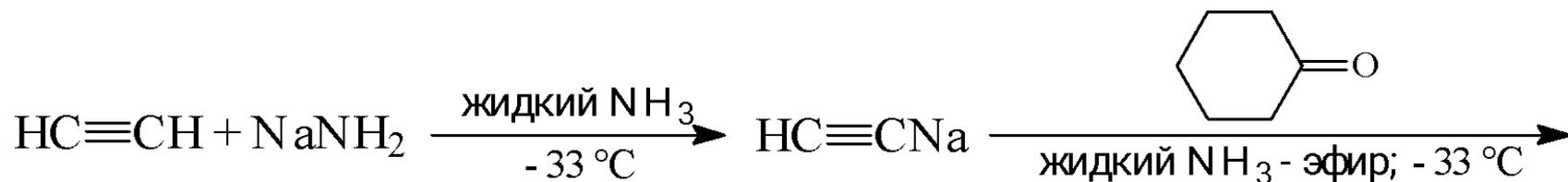
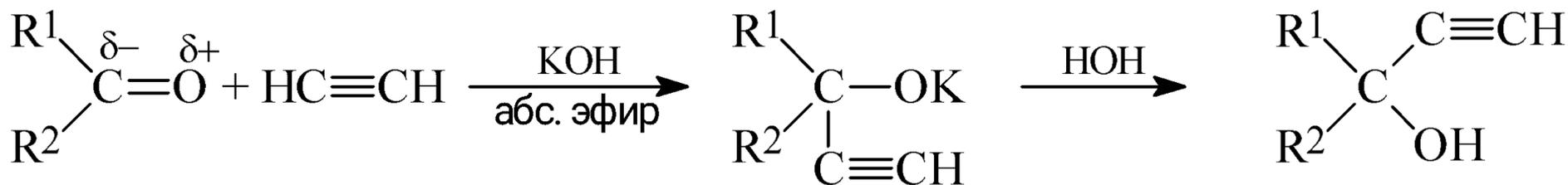


# Реакция СОНОГАШИРА

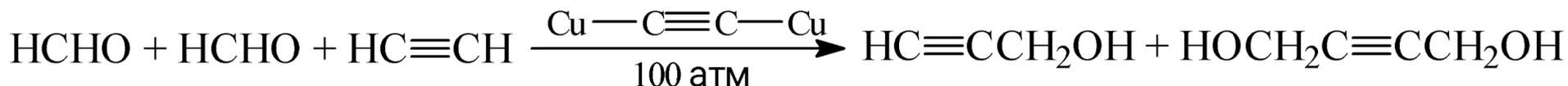
Современный способ создания  $Csp^2-Csp$  связи (R = арил, винил)



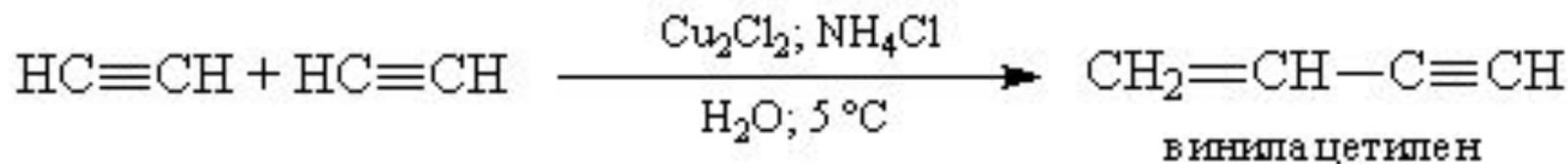
## Реакция Фаворского



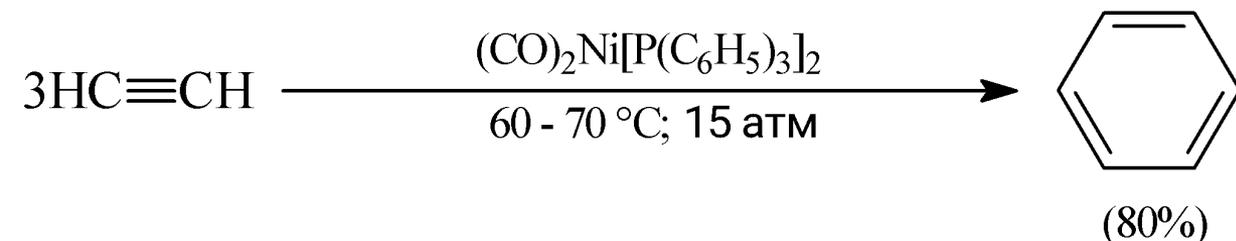
## Синтез Ренне (1925)



## Димеризация



## Тримеризация

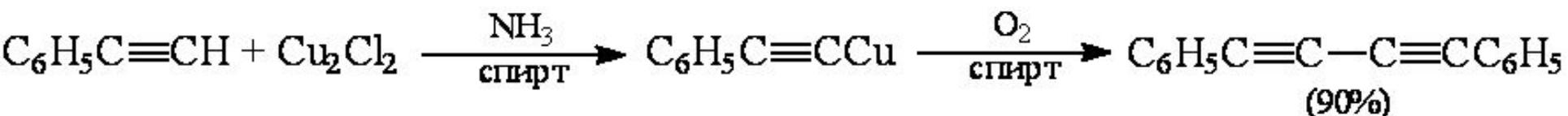


Реппе, 1948 г

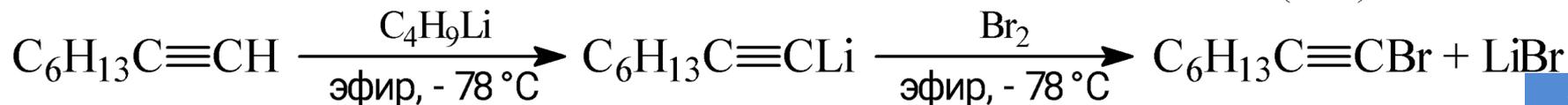
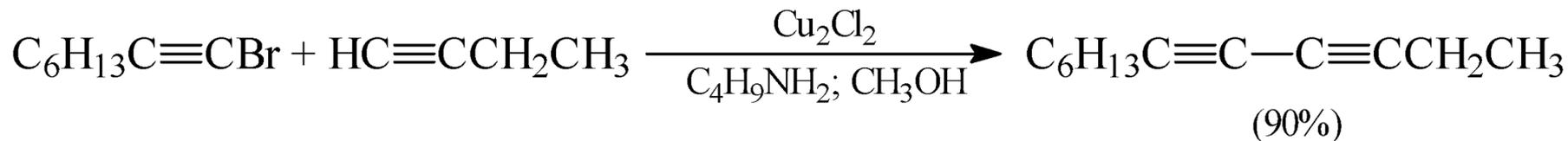
Ранее использовали активированный уголь, >400°C – Зелинский, 1919

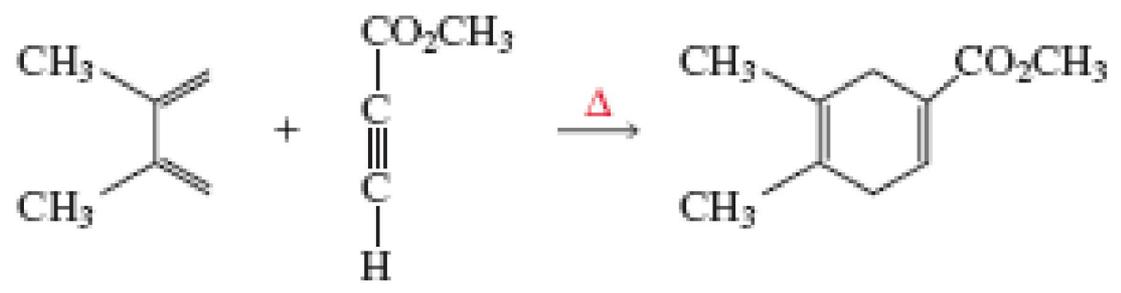
## Окислительное сочетание алкинов

Реакция Глазера-Эглинтонна



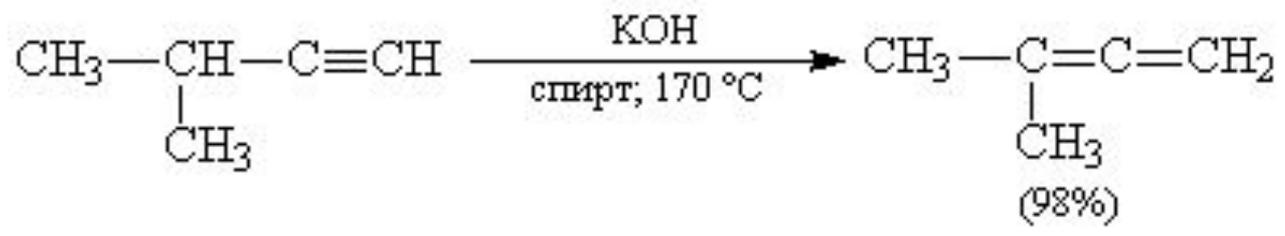
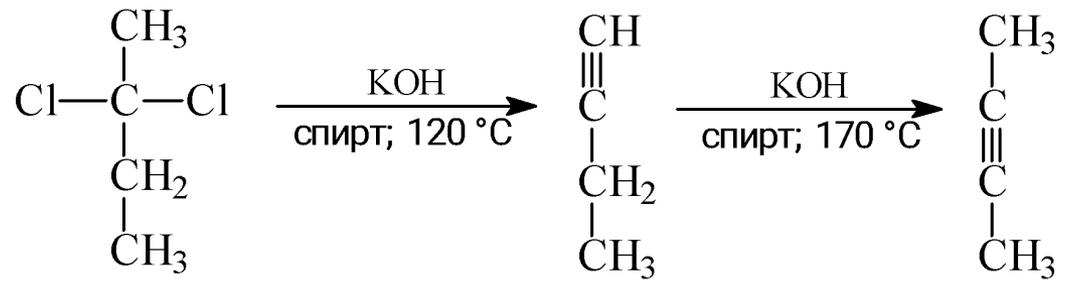
Реакция Кадио–Ходкевич





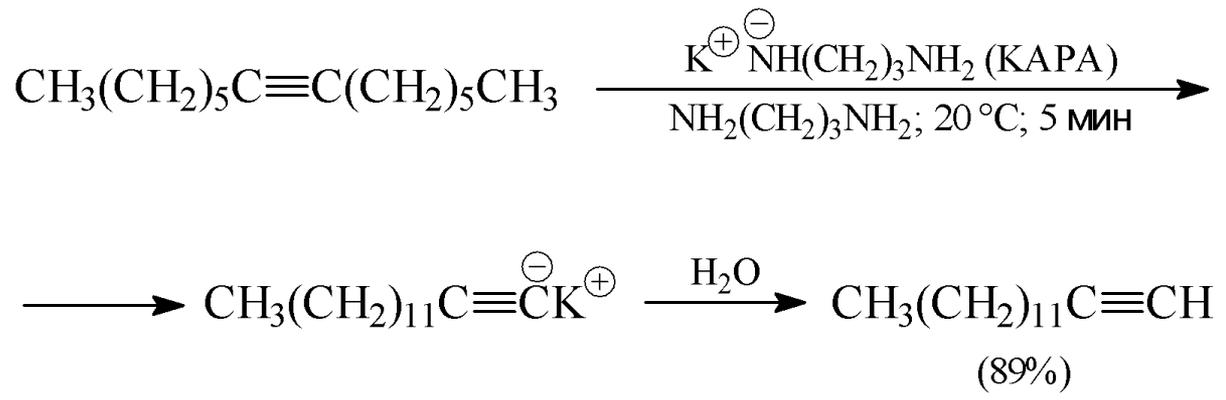
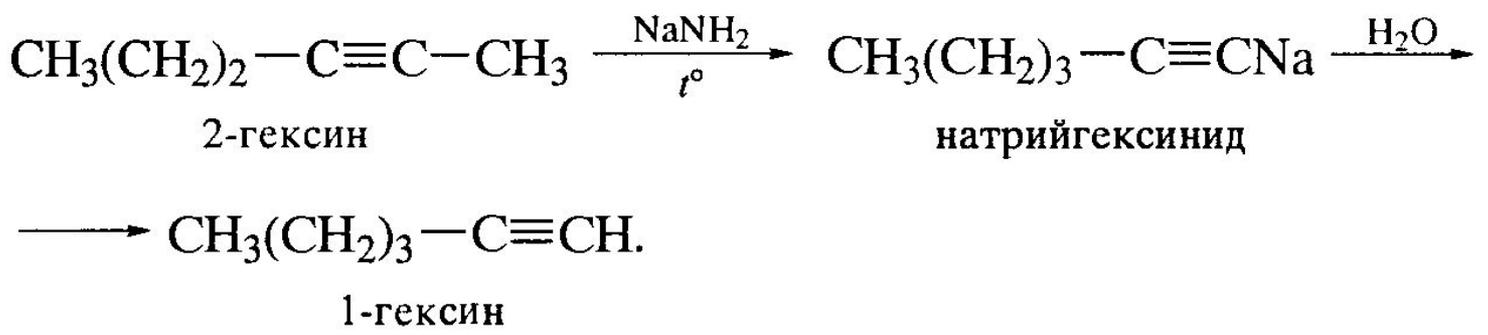
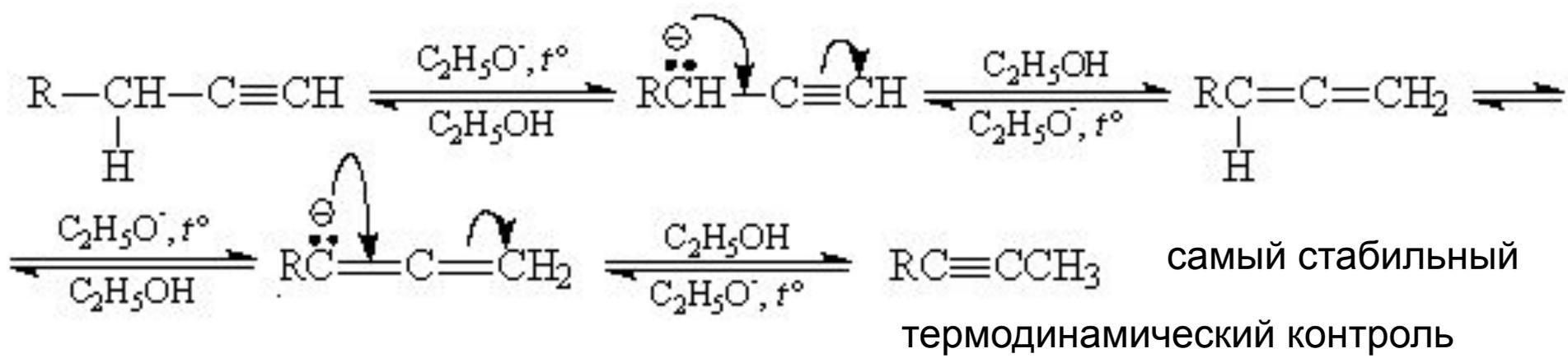
## АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА И МИГРАЦИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

А. Е. Фаворский в 1888 г

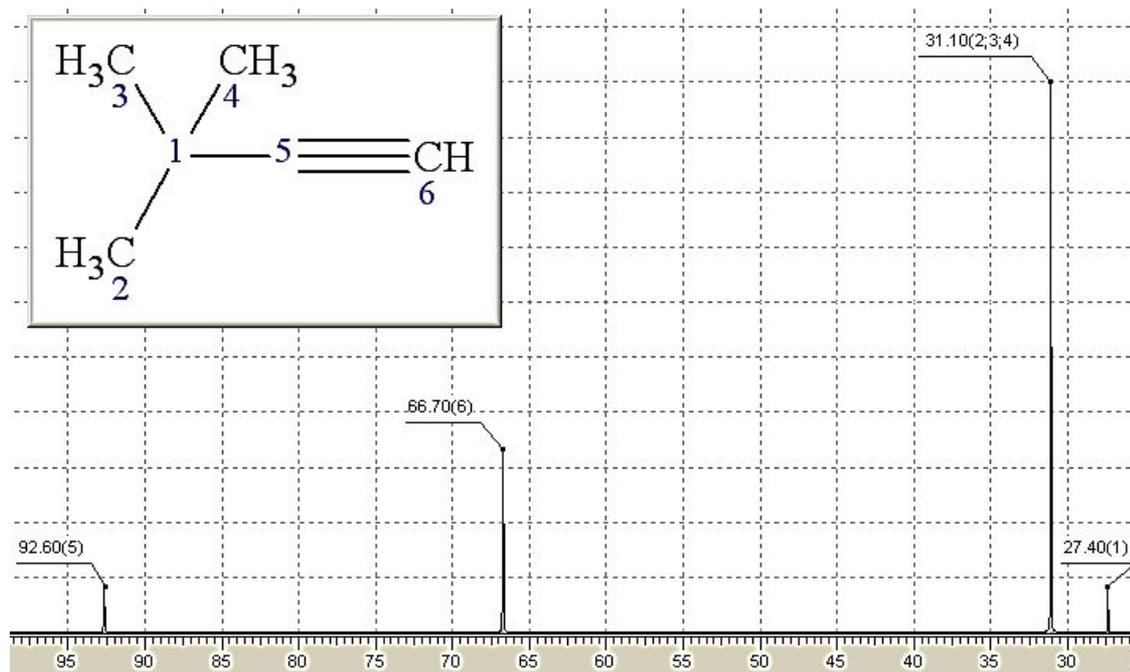
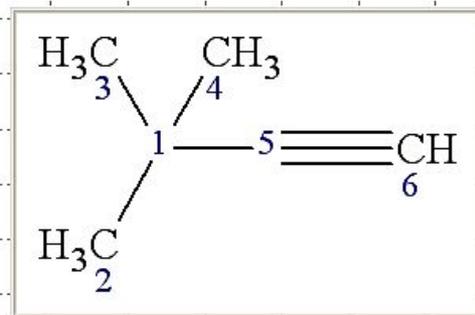
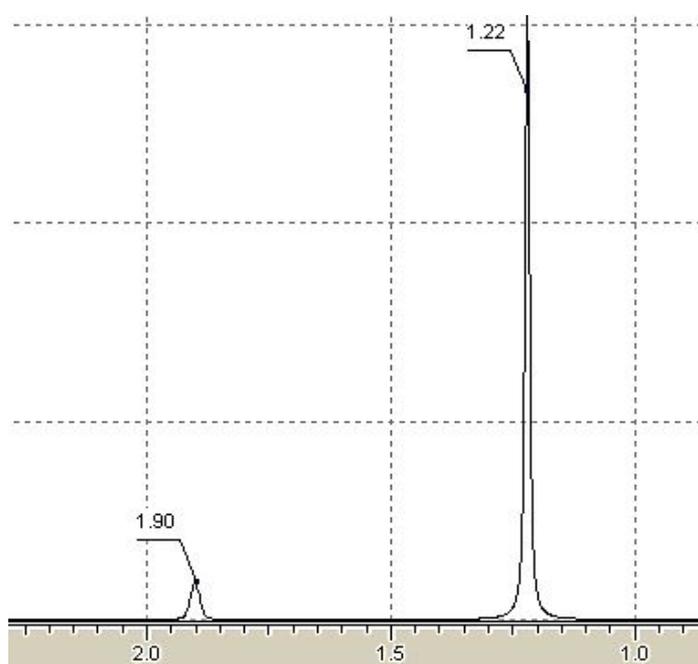


или основной  $\text{Al}_2\text{O}_3$

прототропная перегруппировка



# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ



# Арены

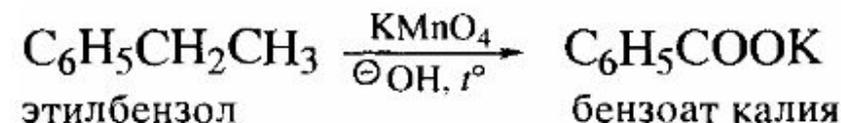
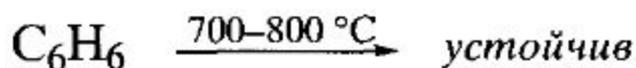
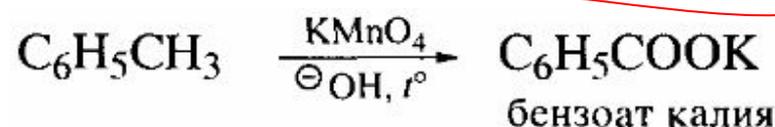
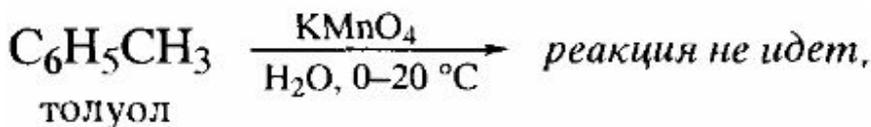
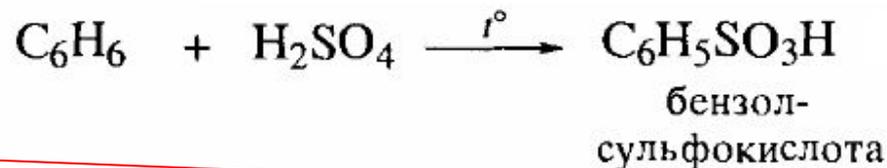
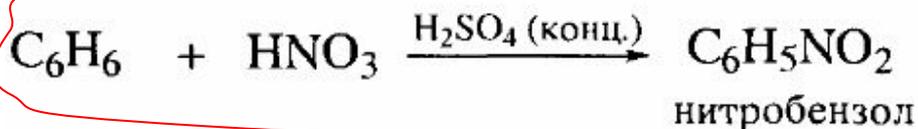
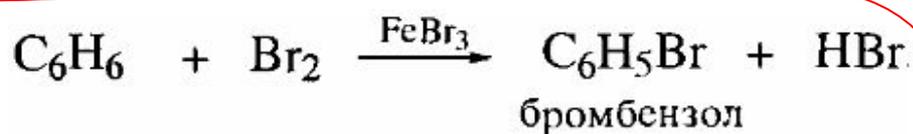
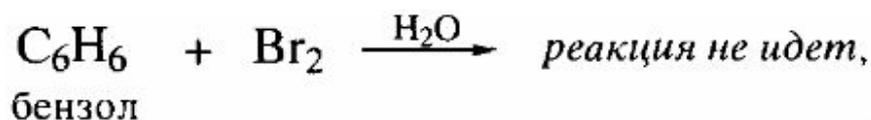
1825 г.: **бензол** - выделен М.Фарадеем из светильной жидкости, установлена эмпирическая формула  $C_nH_n$ .

1833 г.: Э.Мичерлих впервые синтезировал чистый бензол сплавлением бензоата натрия с NaOH и установил его молекулярную формулу  $C_6H_6$ .

В последующие годы из продуктов переработки каменного угля - коксового газа и каменноугольной смолы - были выделены другие **ароматические** углеводороды.

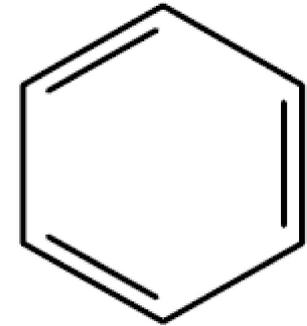
«ароматический» - выделенный из различного рода ладанов, ароматических масел и бальзамов (а многие такие соединения содержали радикал фенил  $C_6H_5$ )

# Признаки ароматичности (реакционная способность)



реакции электрофильного ароматического замещения

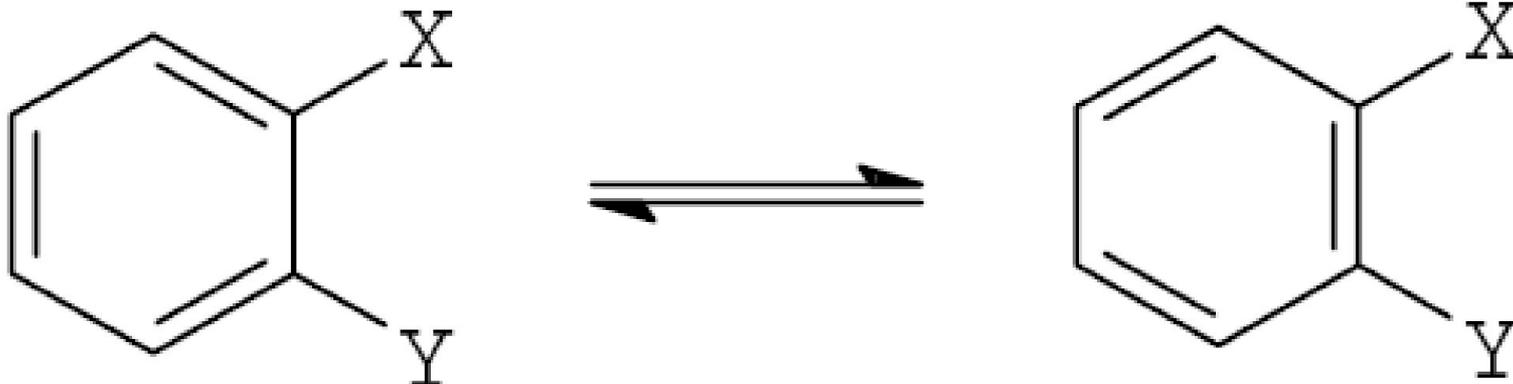
# Формула Кекуле



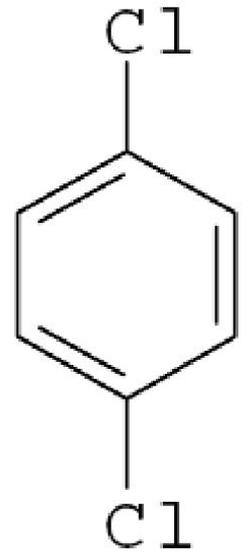
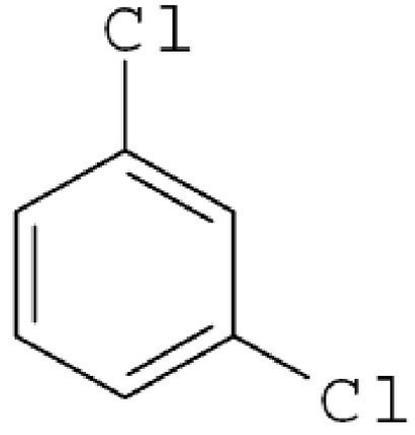
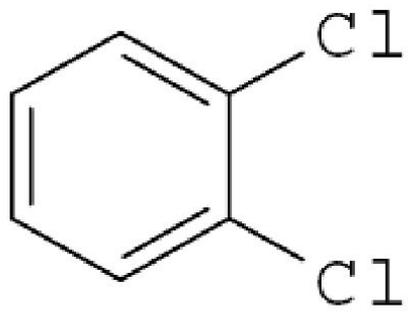
Углерод - четырехвалентен

Бензол, являясь формально ненасыщенными соединениями, инертен в реакциях присоединения.

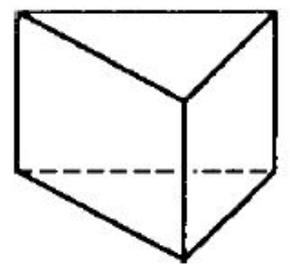
1865 г: А.Кекуле, формула гексагонального 1,3,5-циклогексатриена



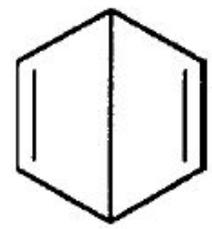
# *орто*-(1,2), *мета*-(1,3)- и *пара*-(1,4)-изомеры



*Вопрос: сколько существует изомерных триметибензолов  $C_6H_3(CH_3)_3$*

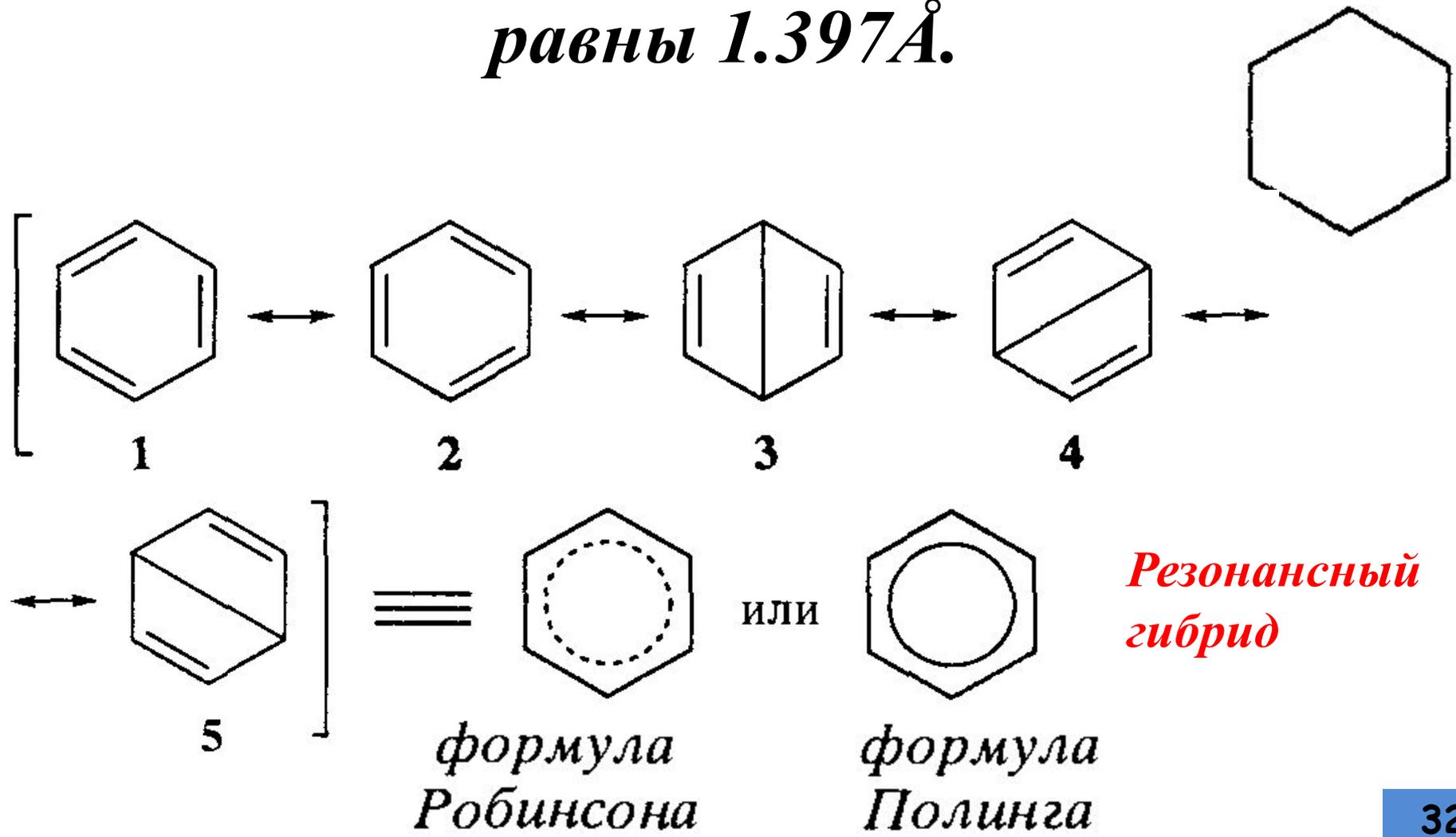


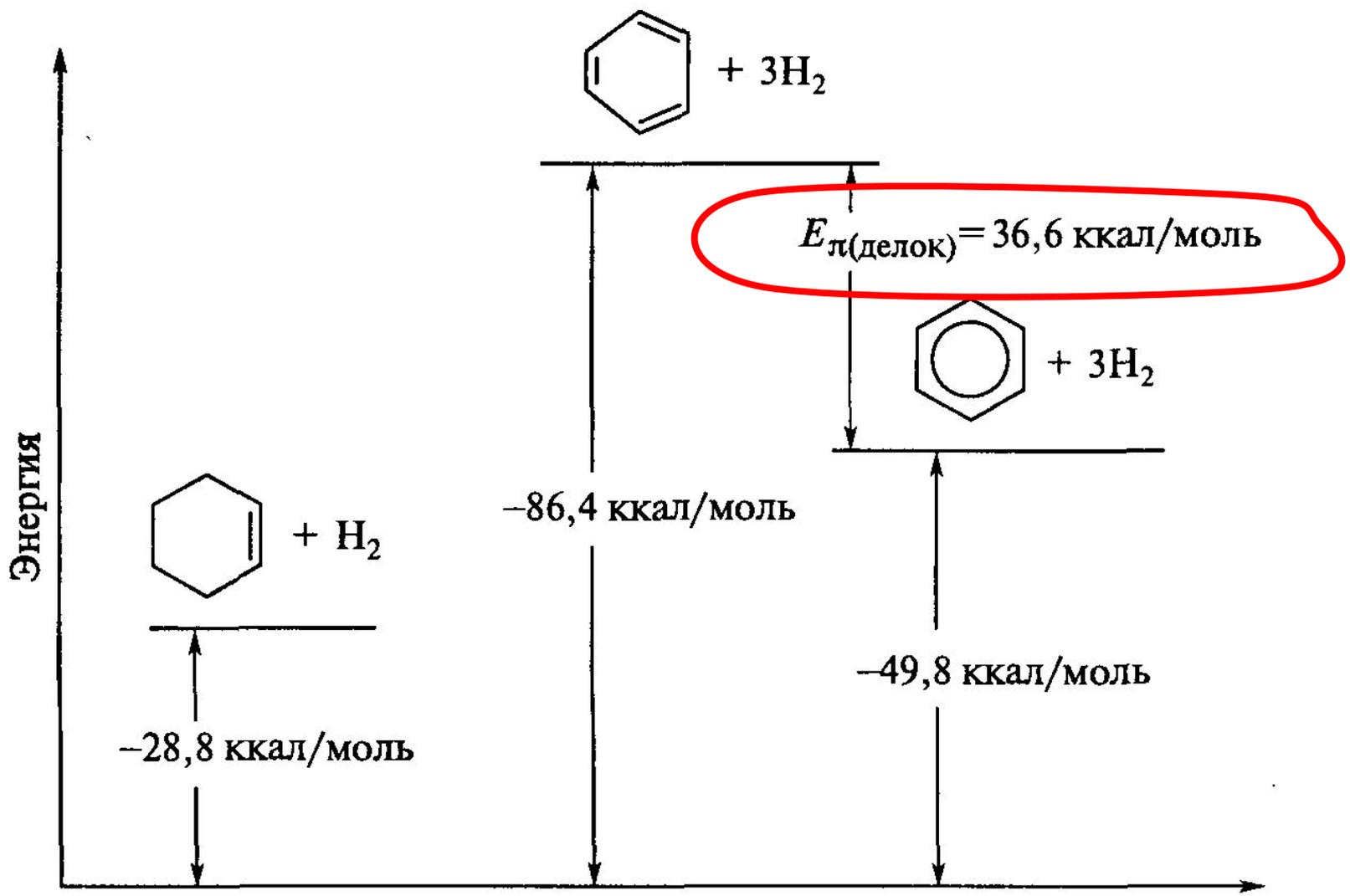
бензол Ладенбурга (1869 г.)



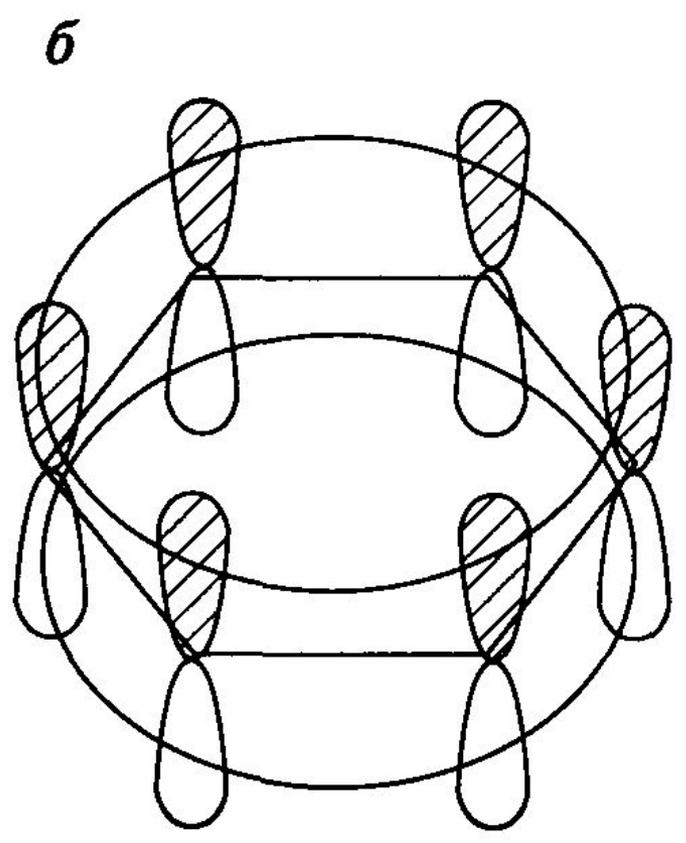
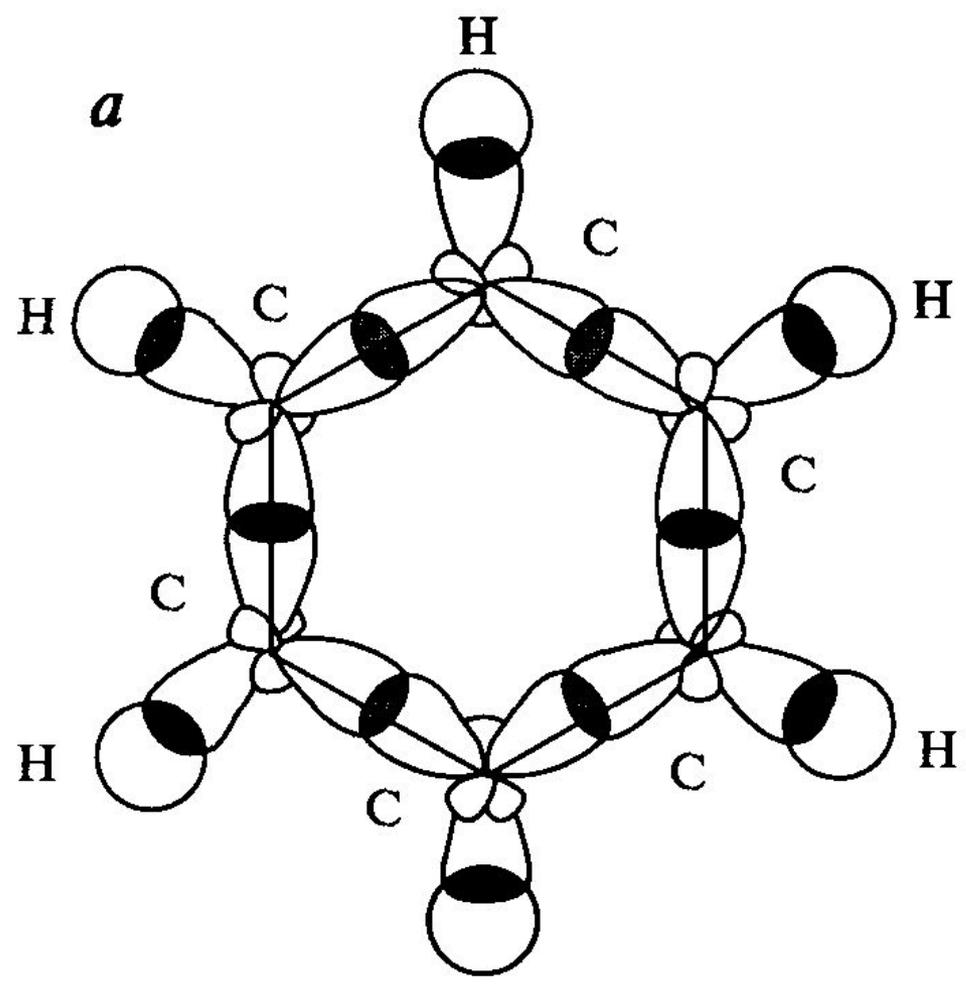
бензол Дьюара (1867 г.)

**Геометрия молекулы бензола – все углы C-C-C = 120°, все связи C-C одинаковы и равны 1.397Å.**





**Необходимо приложить 36.6 ккал/моль, чтобы заставить бензол реагировать как триен**



**$\sigma$  и  $\pi$ -Связи в молекуле бензола в терминах гибридизации АО**

# Правила ароматичности

## *Правило Хюккеля 1930 г.*

**Плоские** моноциклические **сопряженные** углеводороды будут ароматическими, если цикл содержит  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронов, где  $n = 1, 2, 3 \dots$ . Число  $(4n + 2)$  называется *хюккелевским числом электронов (то есть числа 2, 6, 10, 14)*. Соединения, содержащие  $4n$   $\pi$ -электронов в такой сопряженной системе, являются **антиароматическими**. Соединения, в которых отсутствует система сопряженных двойных связей, называется **неароматическими**

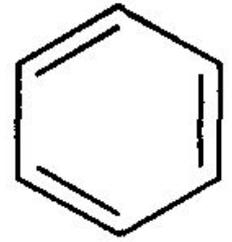
ароматичность представляет собой особую стабилизацию делокализованной циклической  $\pi$ -системы, содержащей  $(4n+2)$   $\pi$ -электронов

# Аннулены

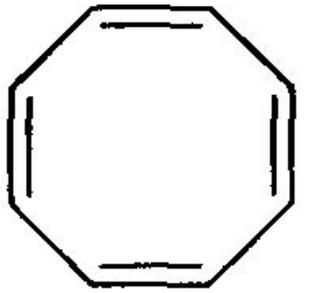
## полностью сопряженные моноциклические полиены



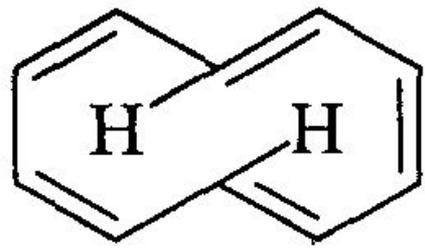
[4]аннулен, циклобутadiен (4 π-электрона, антиароматичен)



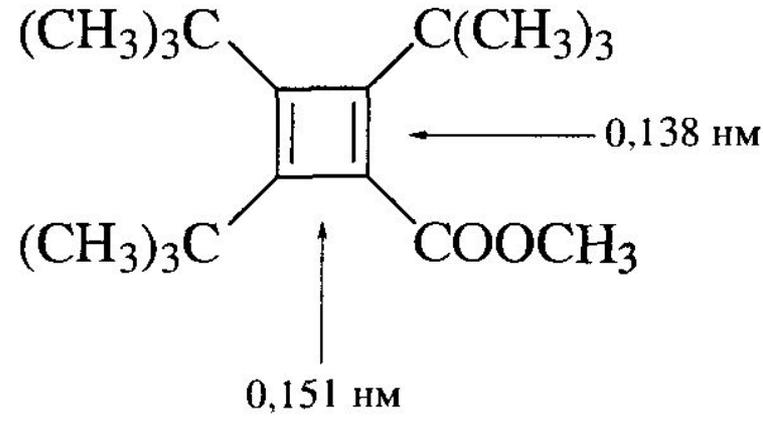
[6]аннулен, циклогексатриен (6 π-электронов, ароматичен)



[8]аннулен, циклооктатетраен (8 π-электронов, антиароматичен)



[10]аннулен, циклодекапентаен (10 π-электронов, ароматичен)



Циклооктатетраен неплоский, потому что он неароматичен (обратное «неароматичен, потому что неплоский» неверно)

# Критерии ароматичности: энергетический, структурный, магнитный

выигрыш по энергии, в сравнении с системой несопряженных двойных связей - также называется энергией резонанса



## Хюккель (ЭД)

Полная энергия стабилизации бензола равна сумме эмпирической энергии делокализации (36 ккал/моль) плюс энергия для деформации связей 1,3,5-циклогексатриена и превращения его в симметричную структуру Кекуле (27 ккал/моль).

# Структурные критерии ароматичности

## копланарность

необходима для параллельности осей атомных  $p$ -орбиталей, которая необходима для их эффективного перекрывания

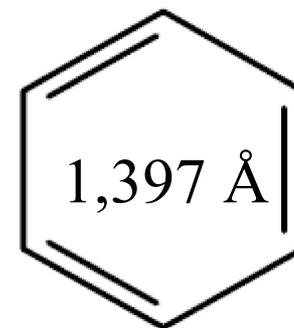
## степень выравненности связей

*Одинарная связь*

$Csp^3 - Csp^3 = 1,544 \text{ \AA}$  (в алмазе и алканах),

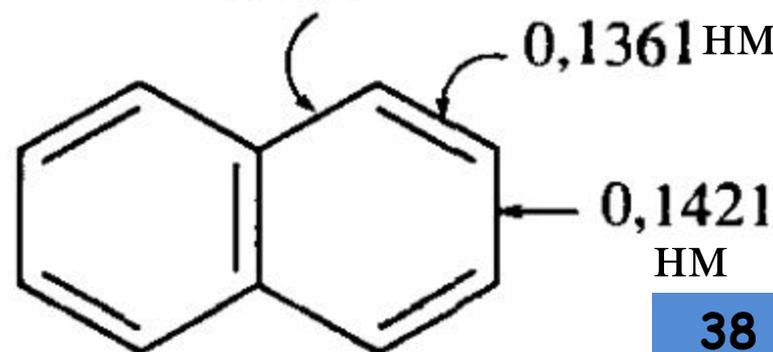
$Csp^3 - Csp^2 = 1,544 \text{ \AA}$  (в пропилене),

$Csp^2 - Csp^2 = 1,544 \text{ \AA}$  (в бутадиене-1,3)



0,1425 нм

0,1361 нм



*Двойная связь*

в этилене  $1,330 \text{ \AA}$

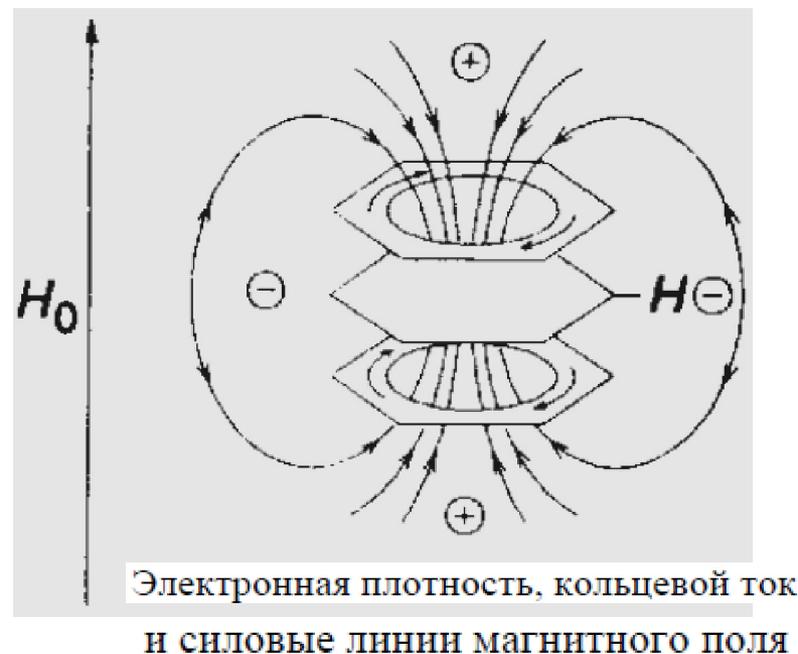
# Магнитный критерии ароматичности

При помещении ароматического вещества в однородное магнитное поле (ЯМР спектроскопия) возникает так называемый «кольцевой ток» из-за наличия замкнутой системы  $\pi$ -электронов.

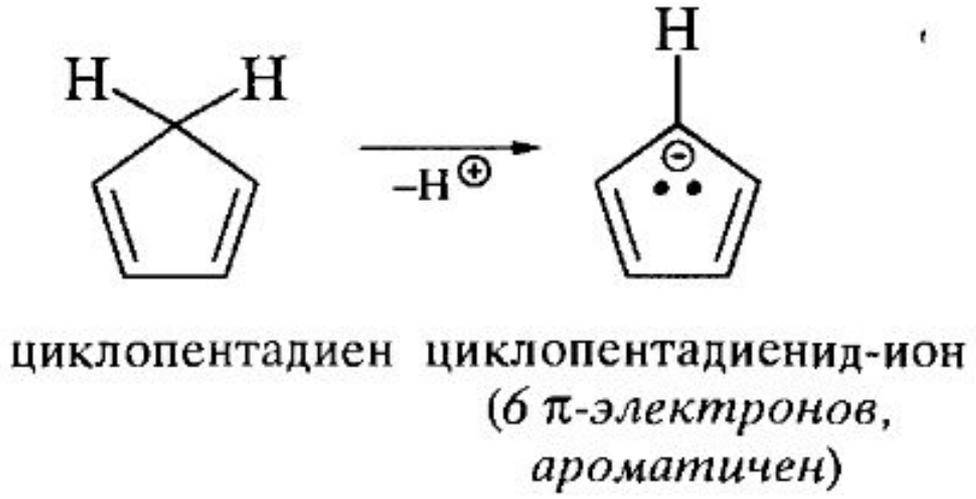
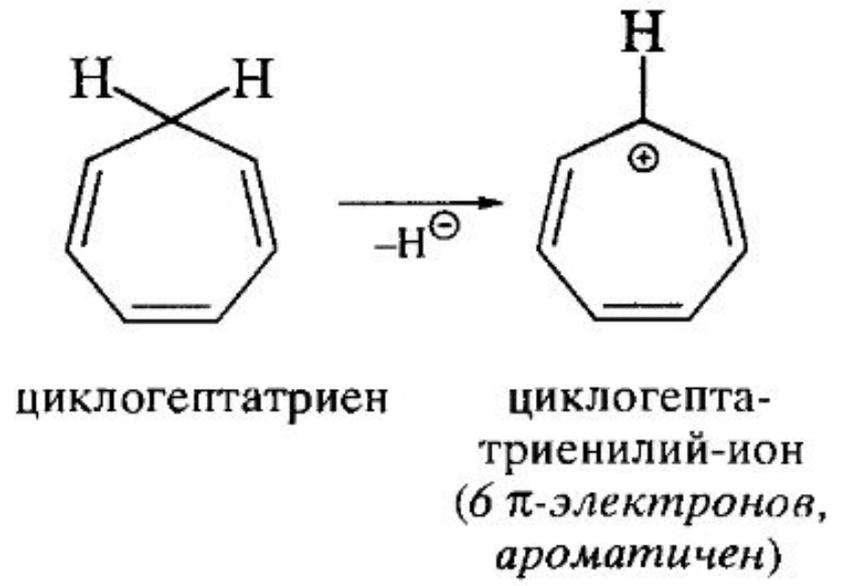
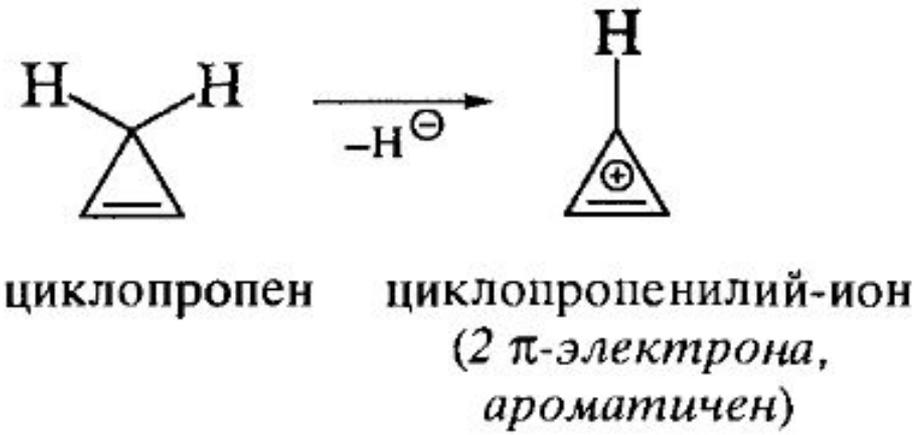
Ароматические соединения характеризуются наличием диамагнитного кольцевого тока (*диатропные соединения*).

В результате сигналы всех внешних протонов ароматического кольца дезэкранируются и смещены в область более слабого поля.

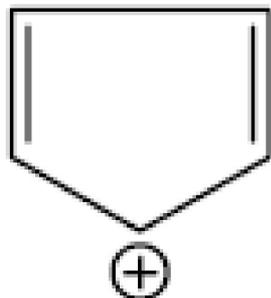
Протоны, расположенные внутри кольца, экранируются и их сигналы смещаются в область более сильного поля



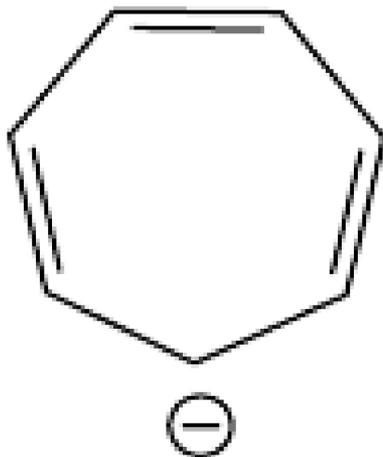
# Ароматические катионы и анионы



# Антиароматические катионы и анионы

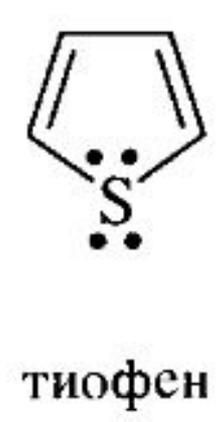
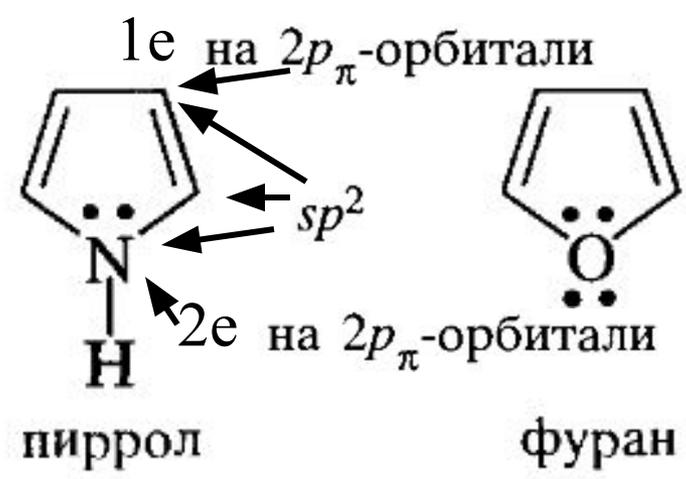


Антиароматичны  
циклопропенил-анион  
циклопентадиенил-катион

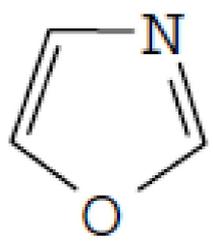


Неароматичен  
циклогептатриенил-анион  
(должен быть антиароматичен,  
но становится неплоским)

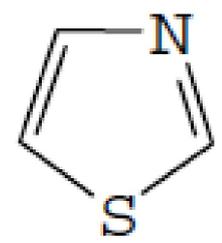
# Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения



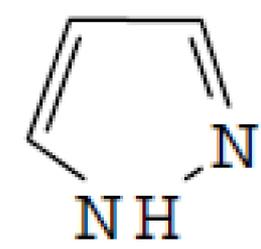
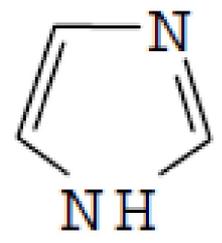
$\pi$ -электроноизбыточные системы (6 электронов в пятичленном цикле)



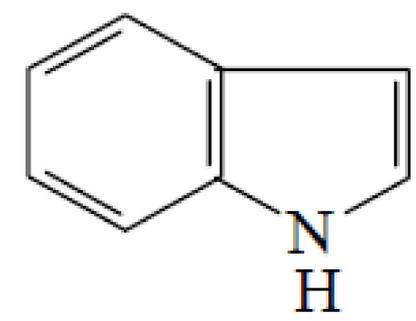
1,3-оксазол, 1,3-тиазол,



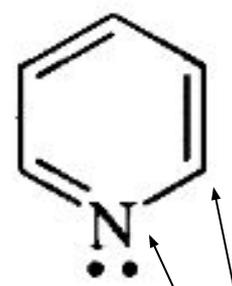
имидазол,



пиразол



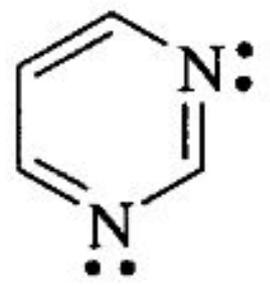
индол



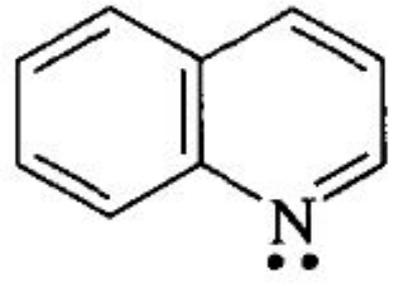
пиридин

2e  $sp^2$

1e на  $2p_\pi$ -орбитали

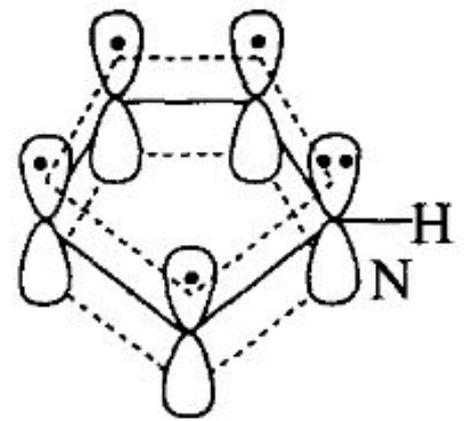


пиримидин

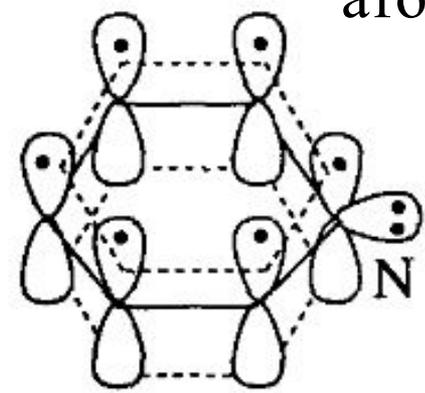


хинолин

$\pi$ -дефицитные гетероциклы, 6 электронов на 6 атомов, но плотность смещена к атому азота



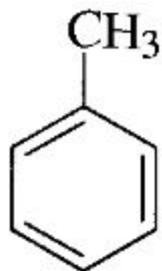
$\pi$ -сопряженная система пиррола



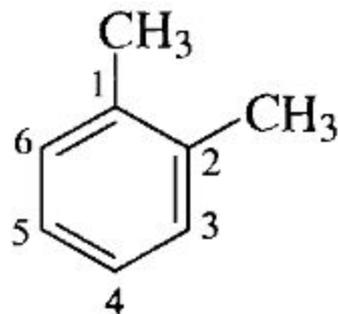
$\pi$ -сопряженная система пиридина

согласно индексу ароматичности ЭДОЭ 5-членные гетероциклы менее ароматичны, чем бензол, пиридин и хинолин по ароматичности сравнимы с бензолом

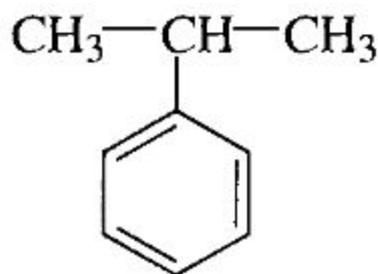
# Ароматические углеводороды



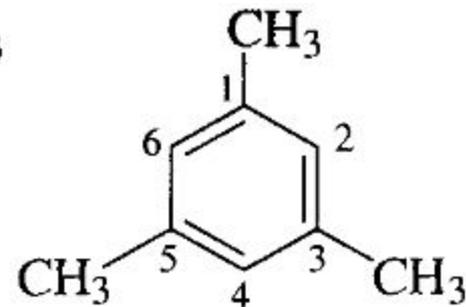
метилбензол  
(толуол)



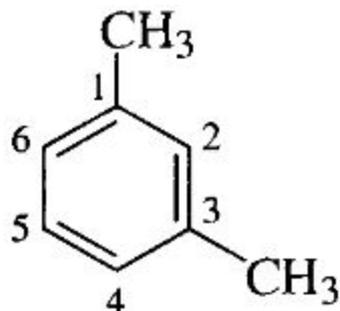
1,2-диметил-  
бензол  
(*o*-ксилол)



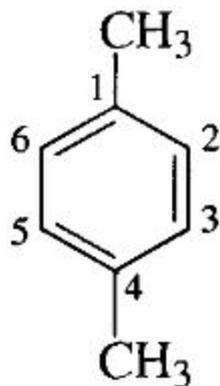
изопропил-  
бензол  
(кумол)



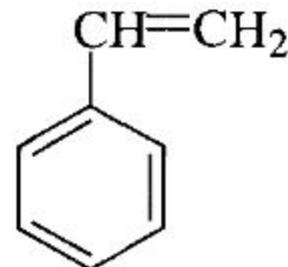
1,3,5-триметил-  
бензол  
(мезитилен)



1,3-диметил-  
бензол  
(*m*-ксилол)



1,4-диметил-  
бензол  
(*p*-ксилол)

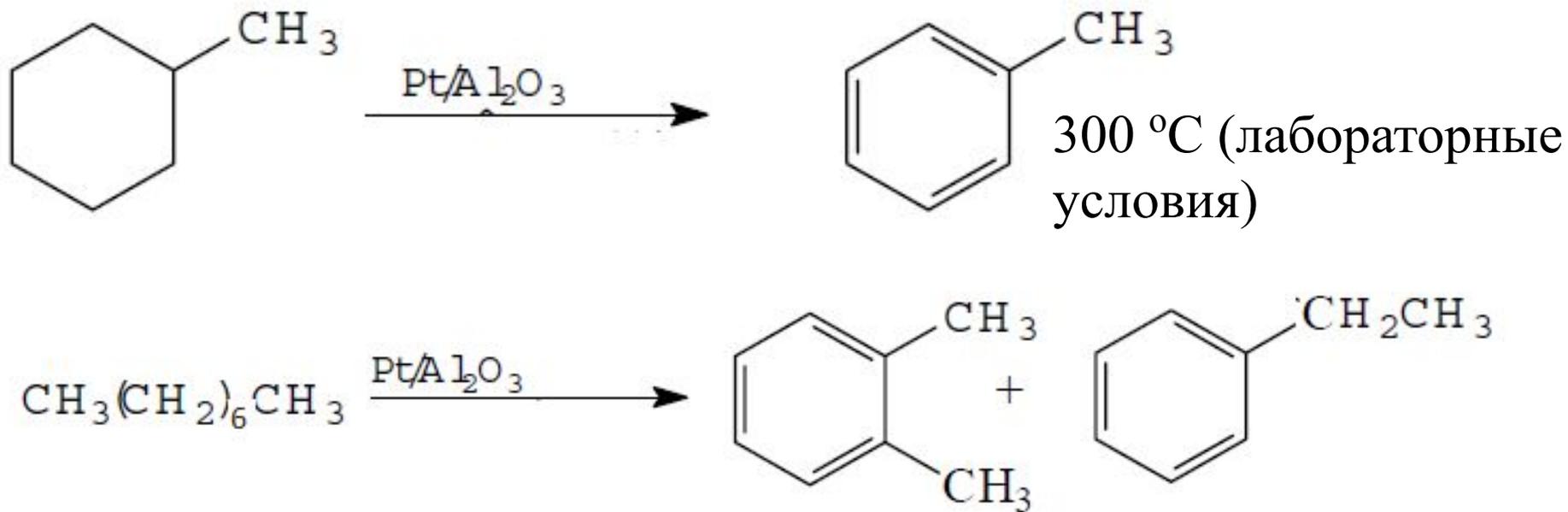


винилбензол  
(стирол)

# Промышленные источники ароматических углеводородов. Риформинг

Реакции дегидрирования циклоалканов и дегидроциклизации алканов на катализаторе - каталитический риформинг нефти  
Катализатор (обычно) - платина, нанесенная на окись алюминия в количестве 0,5-1% (из-за чего сам процесс часто называют платформингом)

Смесь паров бензиновой фракции углеводородов нефти и водорода пропускают над  $Pt/Al_2O_3$  при 450-550 °С и давлении от 10 до 40 атм



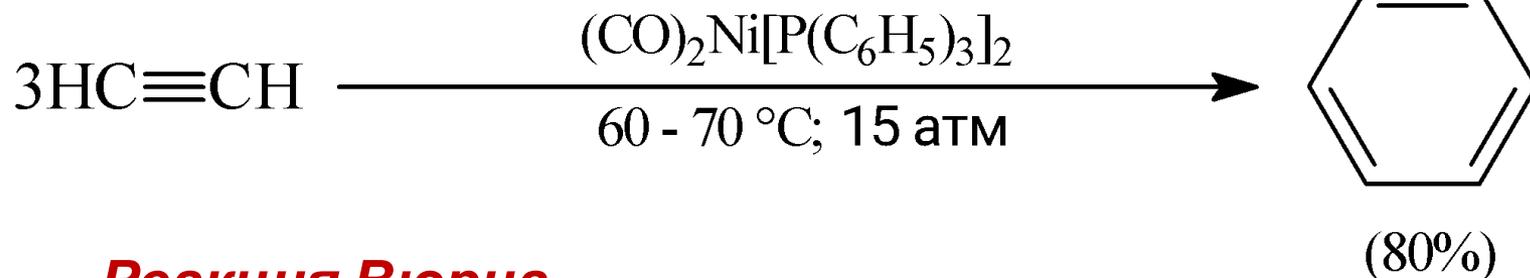
*Реакции эндотермичны – необходима высокая температура, используется смесь с водородом для очистки катализатора*

*Другие катализаторы – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

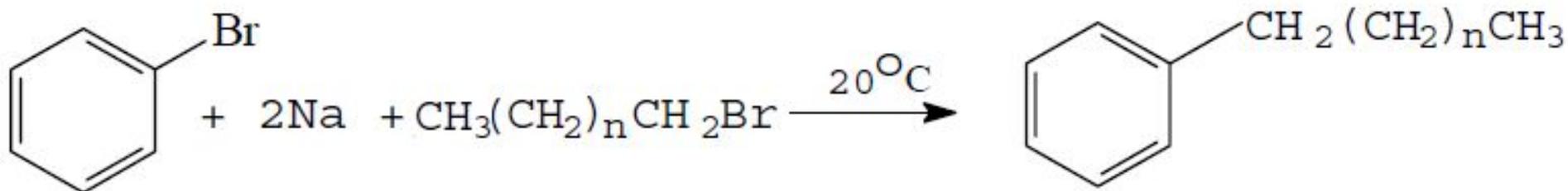
# Лабораторные методы синтеза ароматических углеводородов

## тримеризация ацетиленов

Реппе, 1948 г



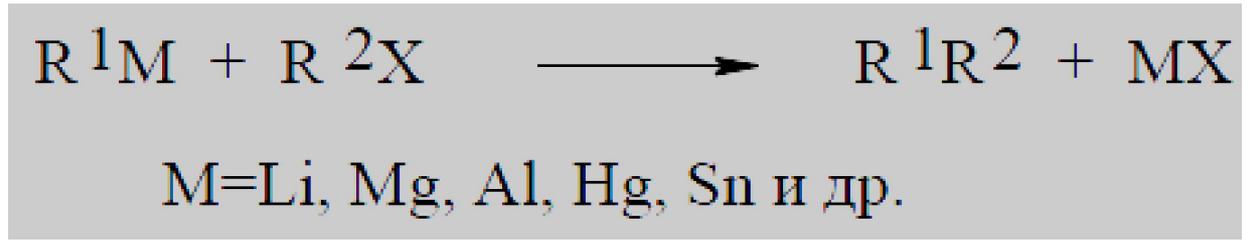
## Реакция Вюрца-Фиттига



*вторичные алкилбромиды и алкилыодиды – низкий выход, третичные алкилгалогениды не дают продукта сочетания*

*кросс-сочетание*

реакции, в которых при взаимодействии металлоорганических соединений с арил- или алкил-галогенидами происходит сдвигивание двух несимметричных радикалов



*Реакция Кумады*

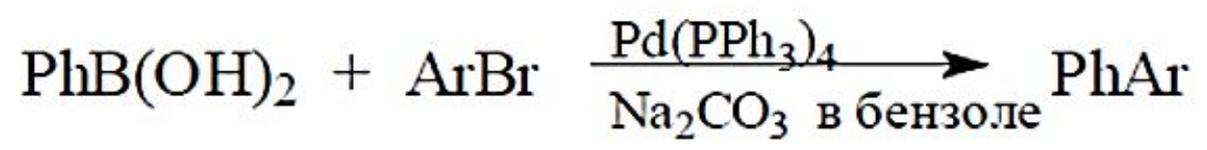


дихлорбензолы (*o*-, *m*- или *p*-)

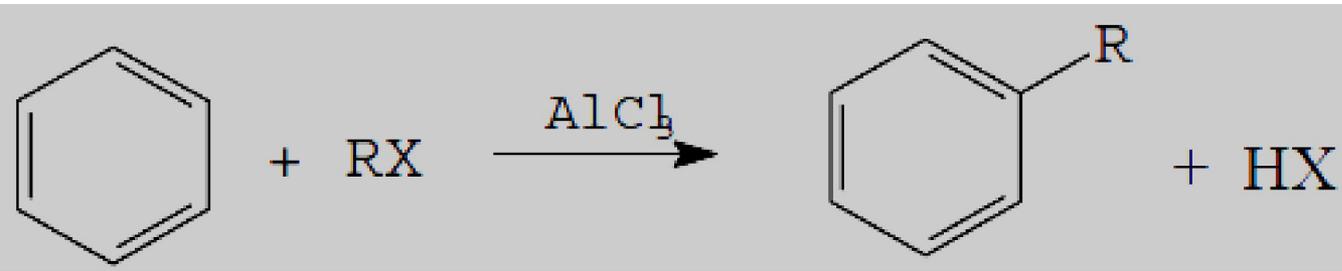
дибутилбензолы (*o*-, *m*- или *p*-)

*орто* - 83%  
*мета* - 94%  
*пара* - 95%

*Реакция Сузуки*



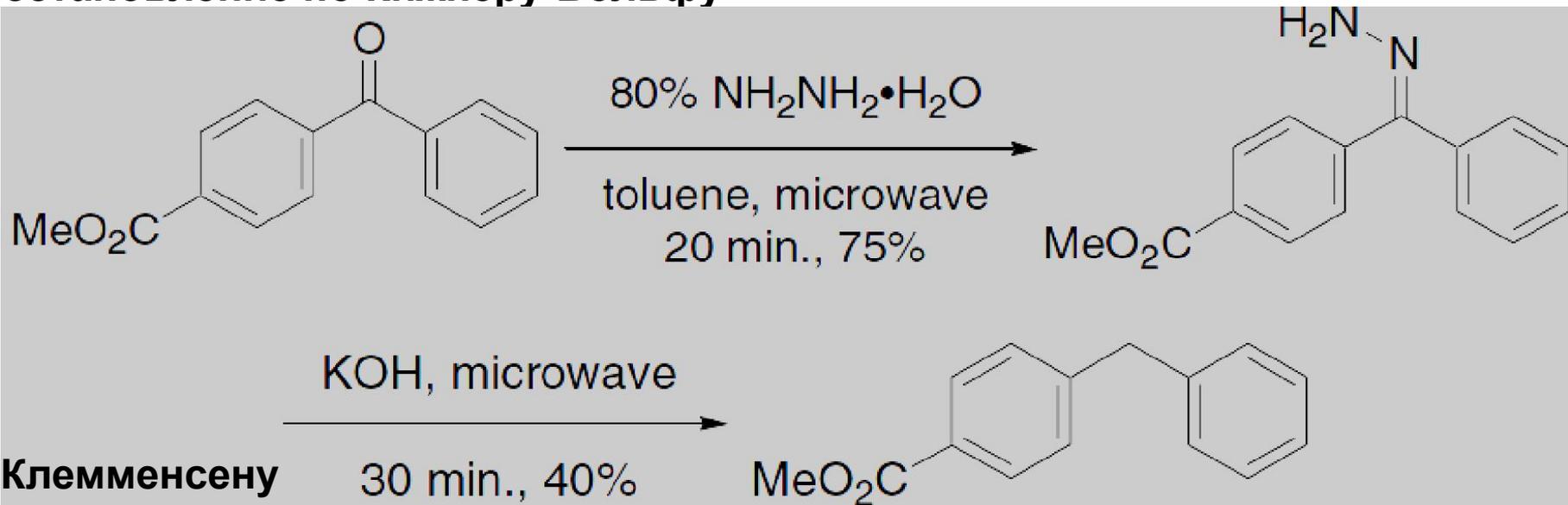
(40-99%)  
несимметричные  
диарил



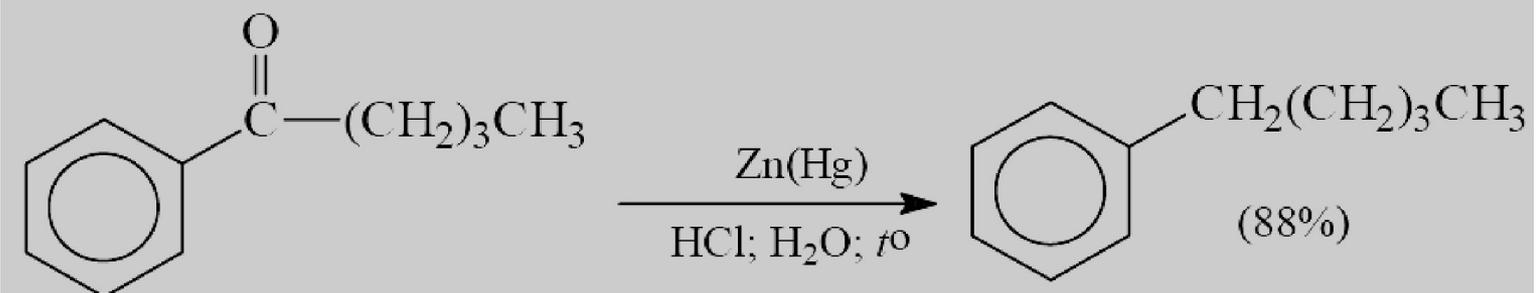
RX – алкилгалогениды, спирты или алкены

*восстановление жирноароматических кетонов*

Восстановление по Кижнеру-Вольфу



по Клемменсену

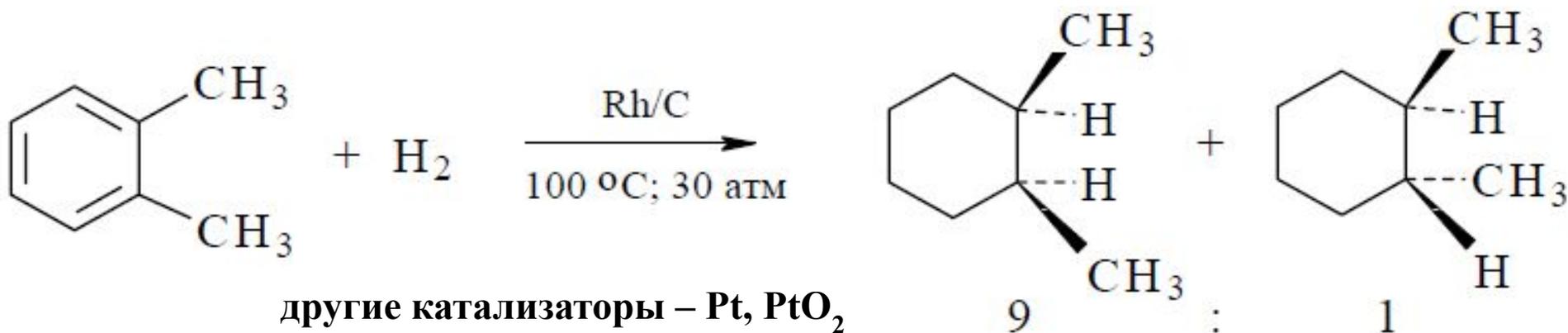




# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

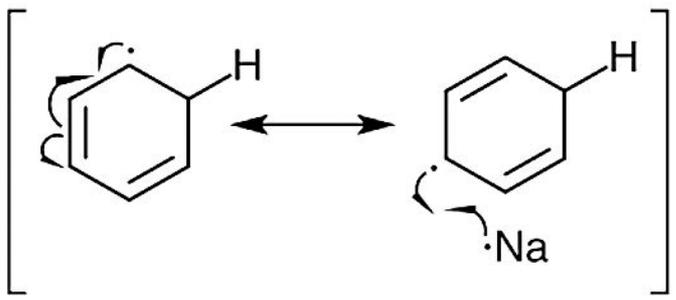
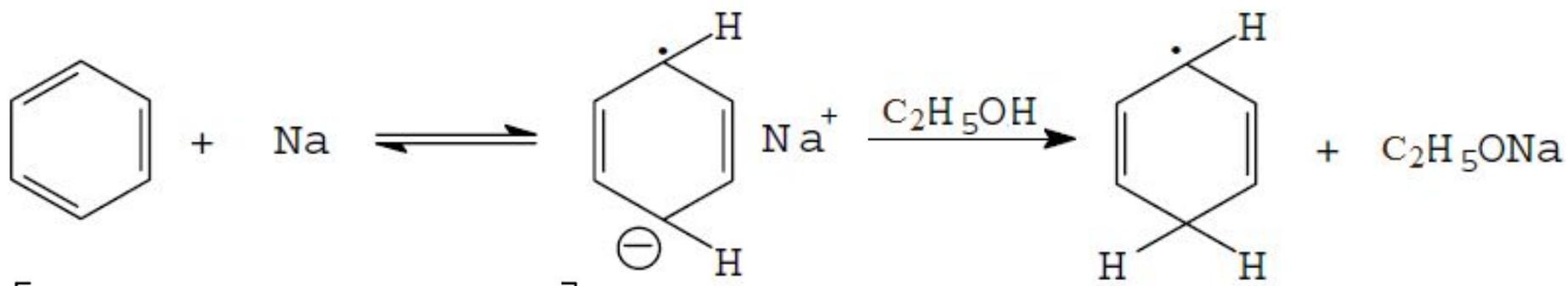
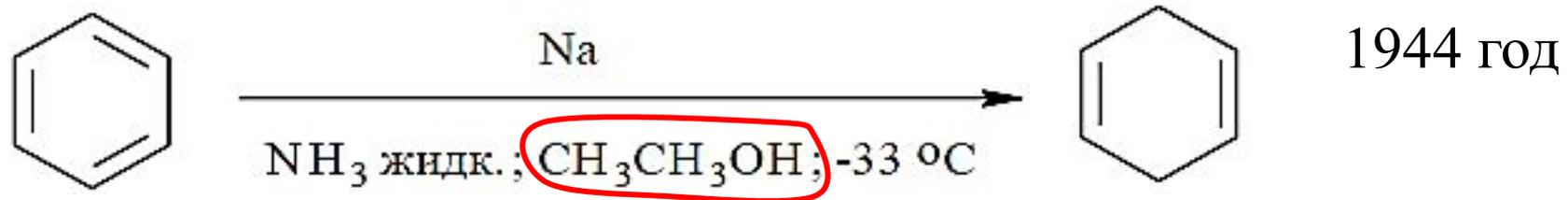
## *Гидрирование*

Для гидрирования над никелем Ренея требуются температура 120-150 °С и давление порядка 100-150 атм, образуется (если есть заместители) смесь *цис*- и *транс*-изомеров, в которой преобладает термодинамически наиболее стабильный *транс*-изомер

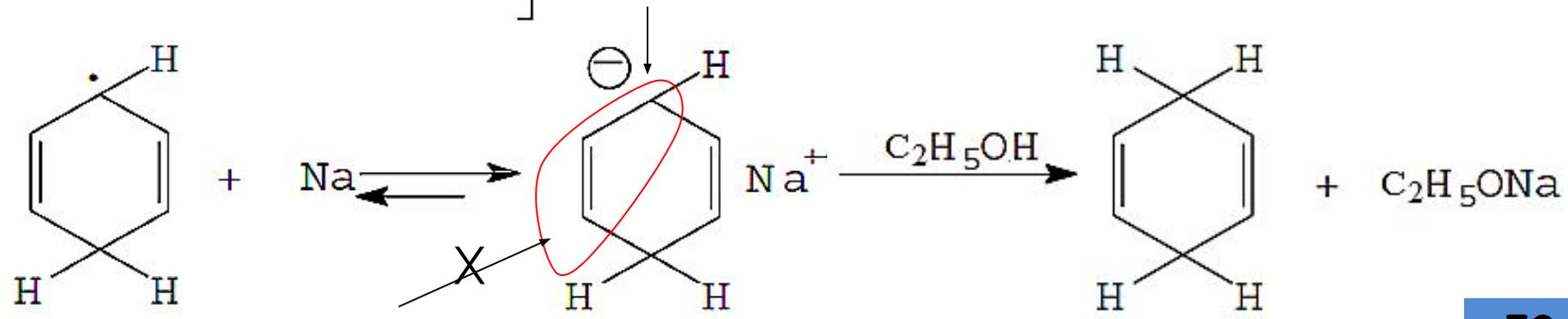


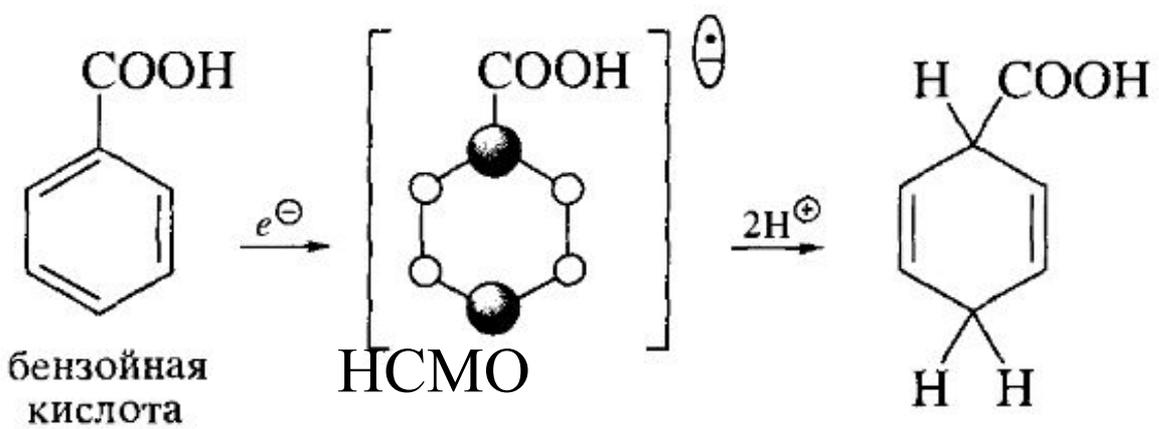
*циклогексадиены и циклогексены таким образом получить нельзя*

# Восстановление по Бёрчу

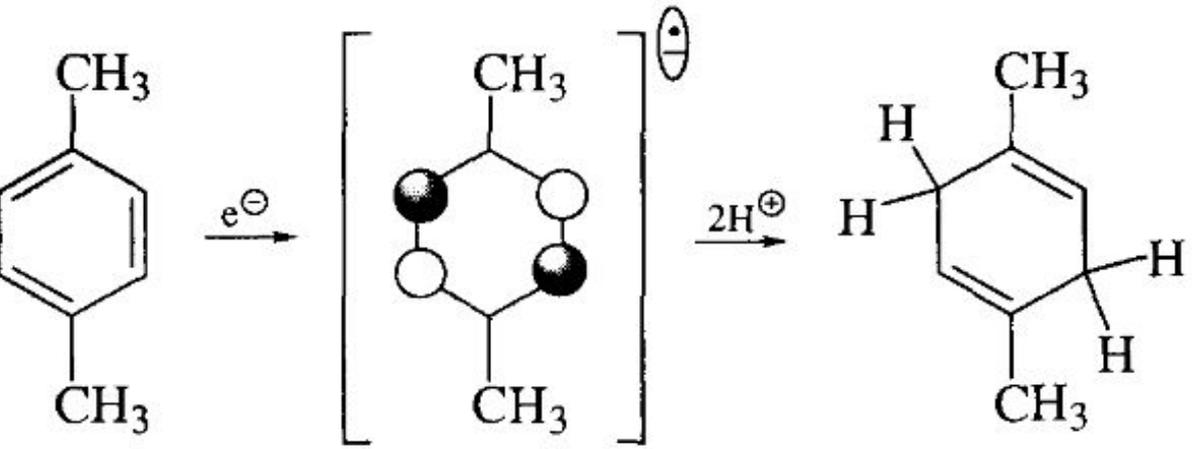


**SET** *Одноэлектронный перенос*



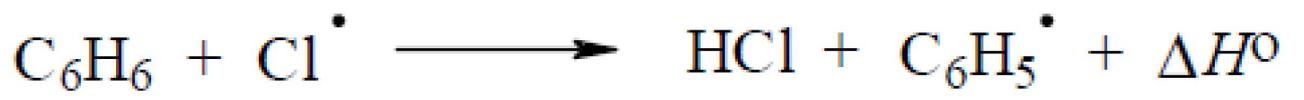


***EWG - акцепторные группы присоединение по 1,4-положениям***



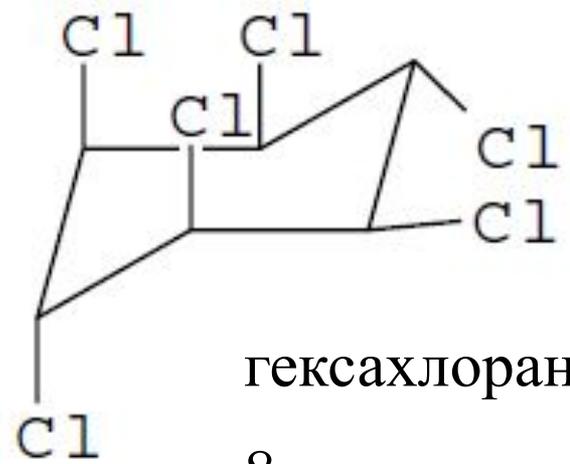
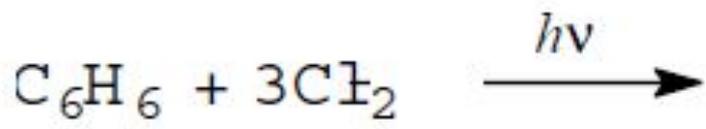
***EDG - донорные группы – присоединение по 2,5-положениям***

# Свободнорадикальное галогенирование бензола

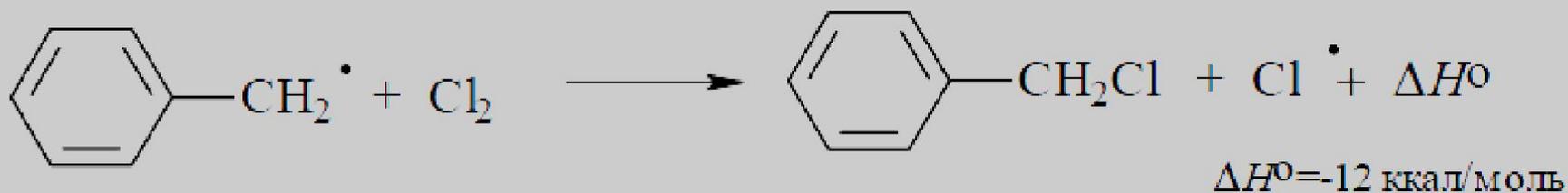
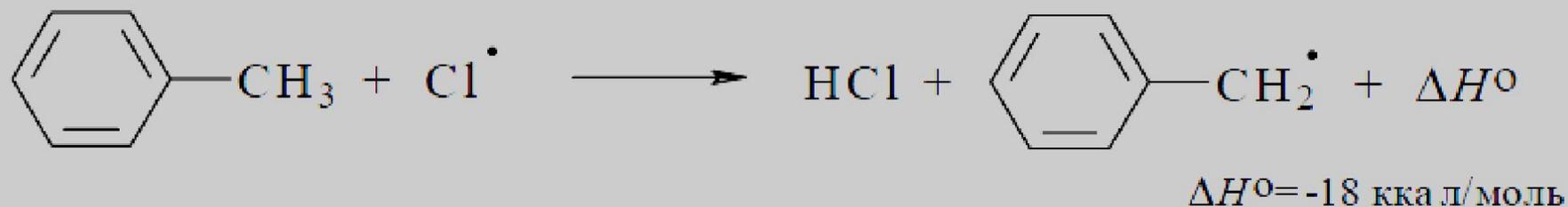
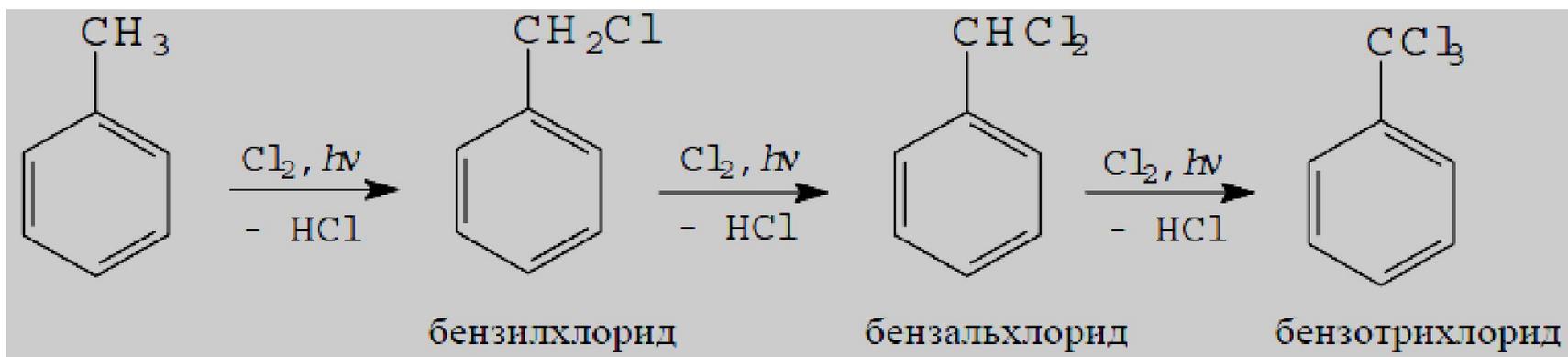


$\Delta H^\circ = +7$  ккал/моль

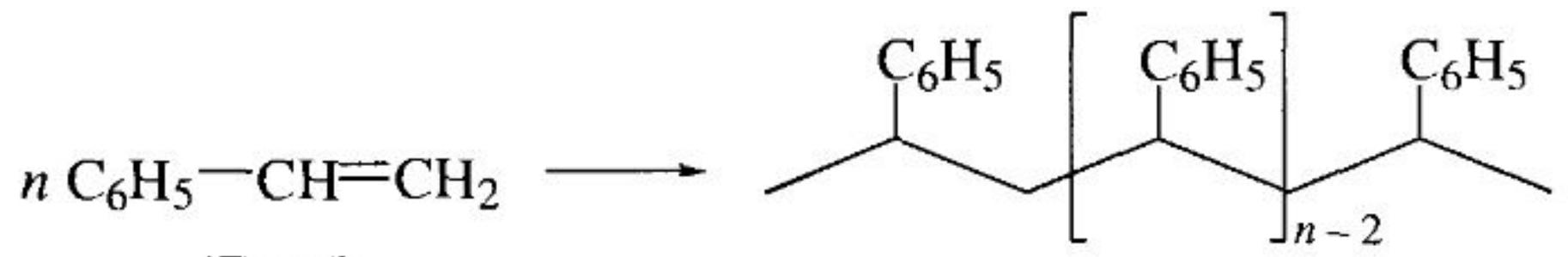
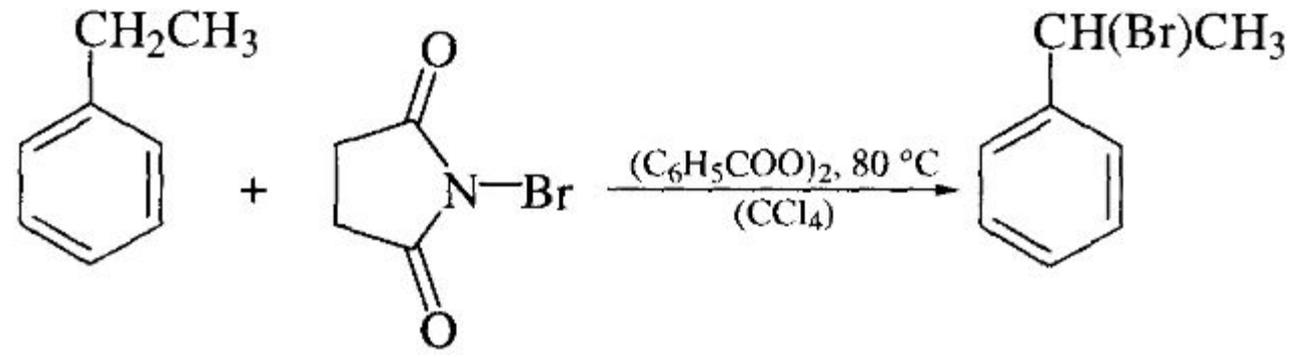
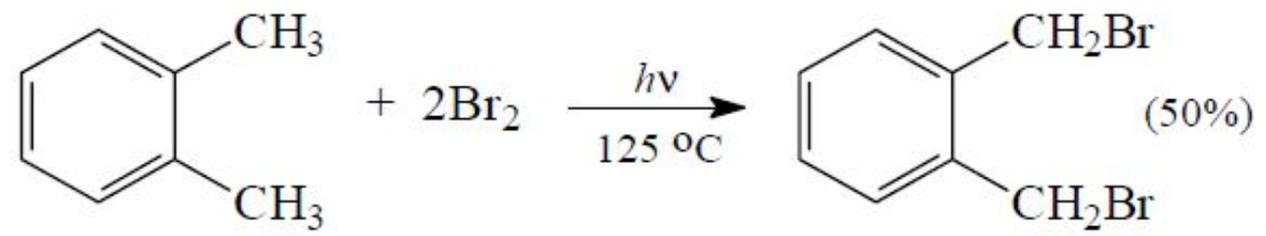
уже первая  
стадия  
эндотермична –  
реакция не идет



гексахлоран  
8 изомерных  
гексахлороциклогексанов

*Галогенирование толуола и его гомологов в боковую цепь*

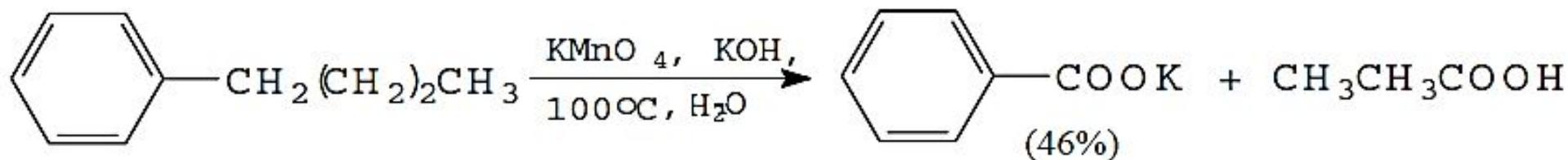
*Этилбензол дает смесь 1- и 2- хлоридов*



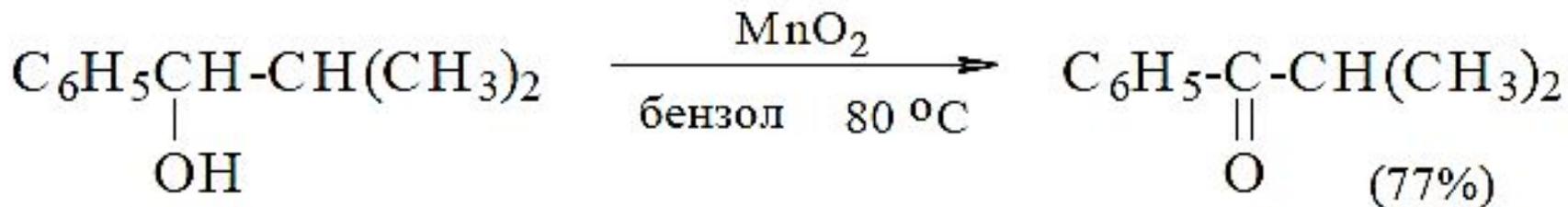
стирол

полистирол

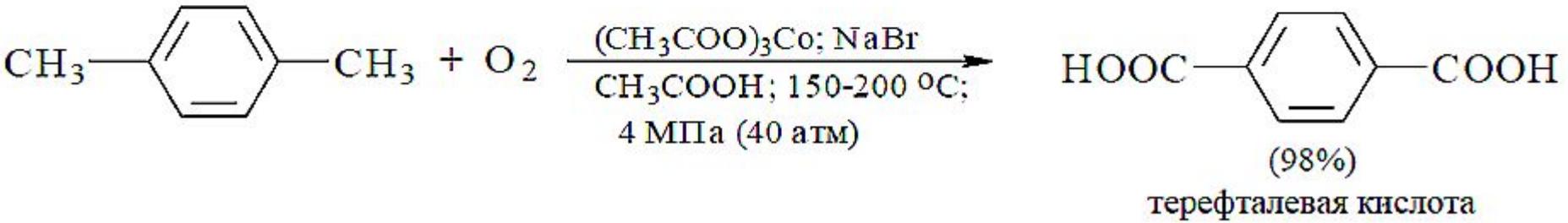
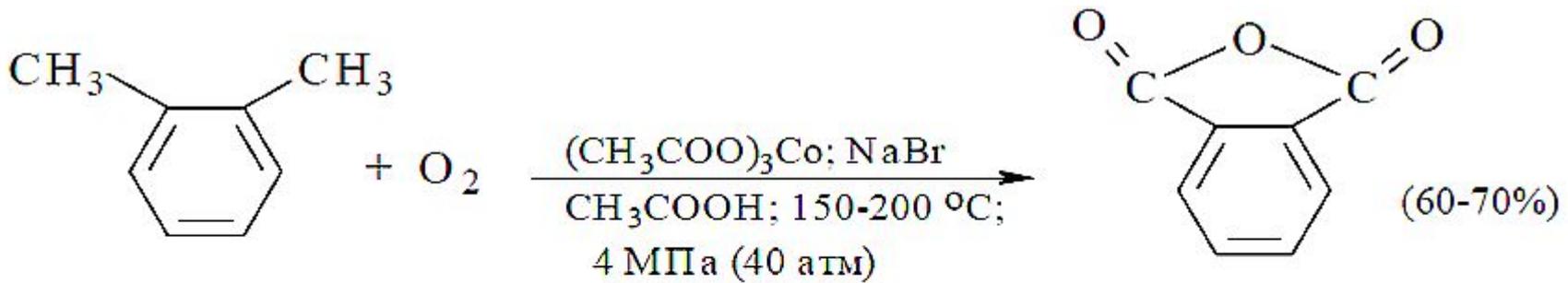
## Окисление боковой цепи



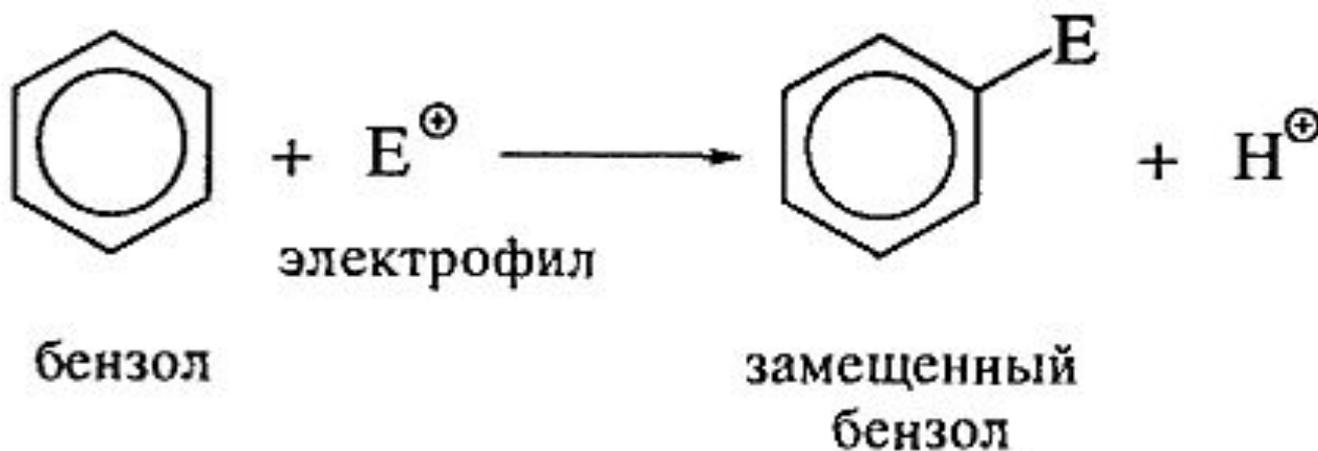
*дихромат натрия в серной кислоте, оксид хрома (VI) в уксусной кислоте, перманганат калия или 20-40%-я азотная кислота*



# Окисление боковой цепи



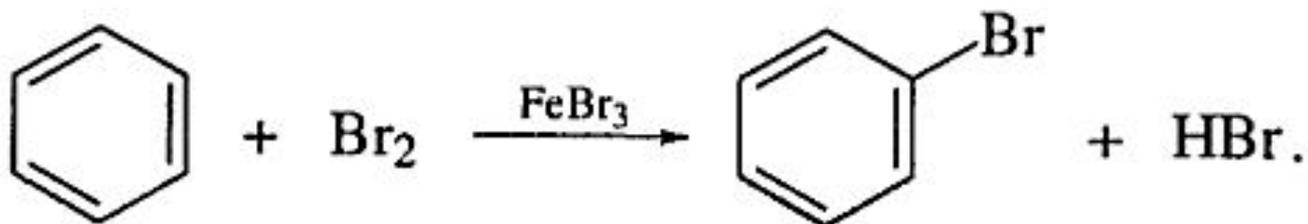
# ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ



*Одним из наиболее характерных свойств ароматических соединений является их склонность к реакциям электрофильного ароматического замещения ( $S_EAr$ )*

## Примеры реакций электрофильного ароматического замещения

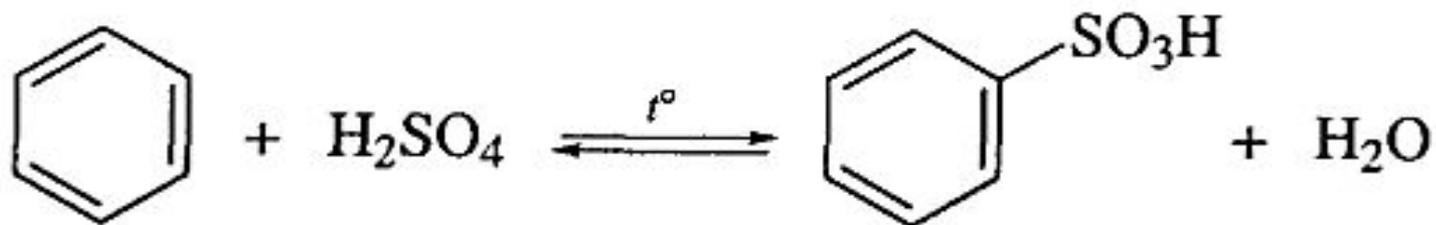
Галогенирование:



бензол

бромбензол (85%)

Сульфирование:

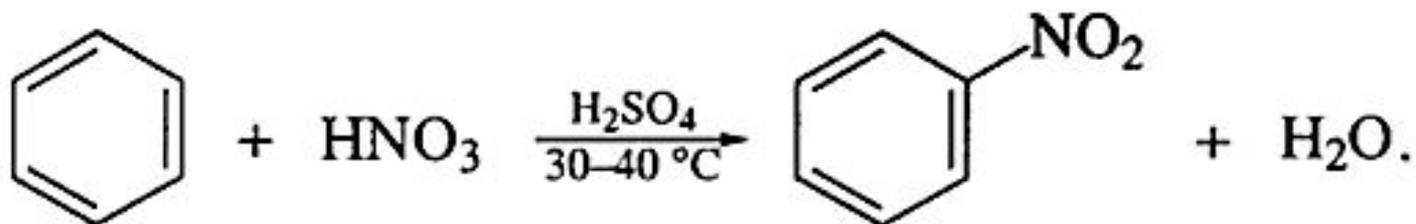


бензол

бензолсульфо-  
кислота (100%)

## Примеры реакций электрофильного ароматического замещения

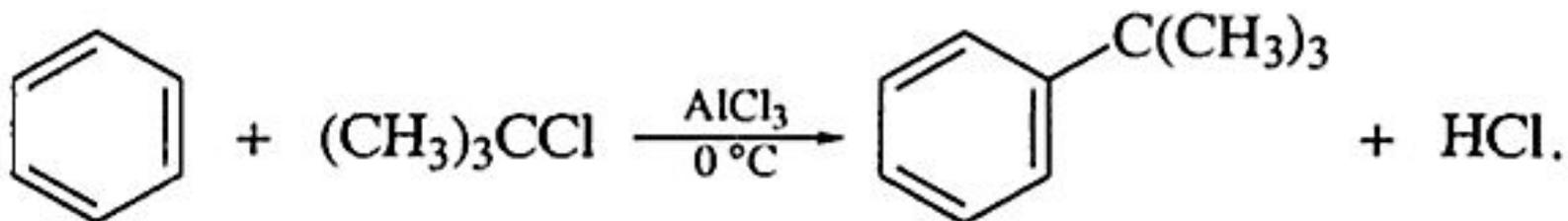
Нитрование:



бензол

нитробензол (95%)

Алкилирование по Фриделю–Крафтсу:

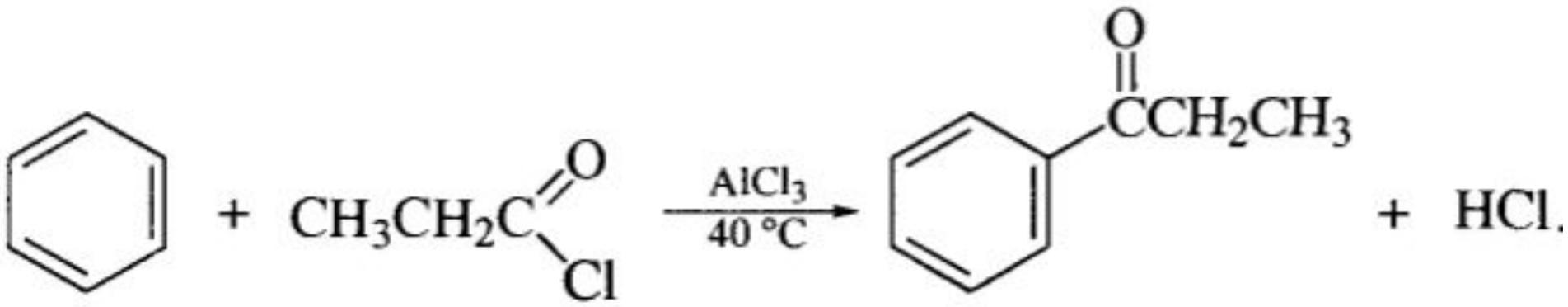


бензол

*трет*-бутилхлорид

*трет*-бутил-  
бензол (60%)

### Ацилирование по Фриделю–Крафтсу:



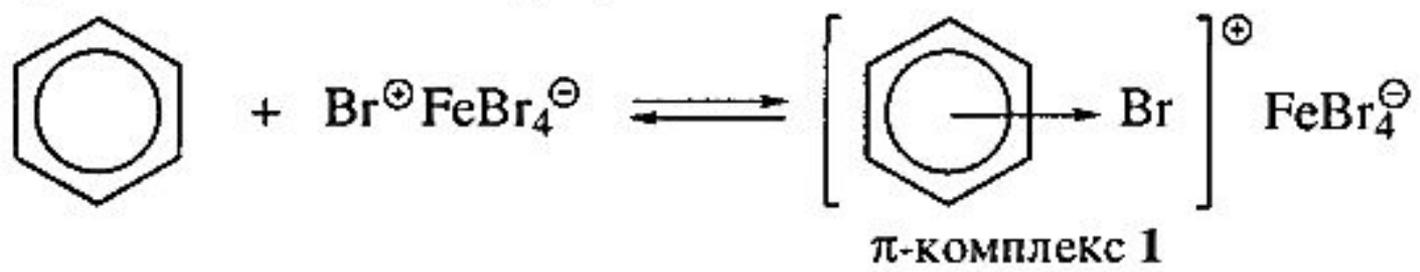
бензол

пропаноилхлорид

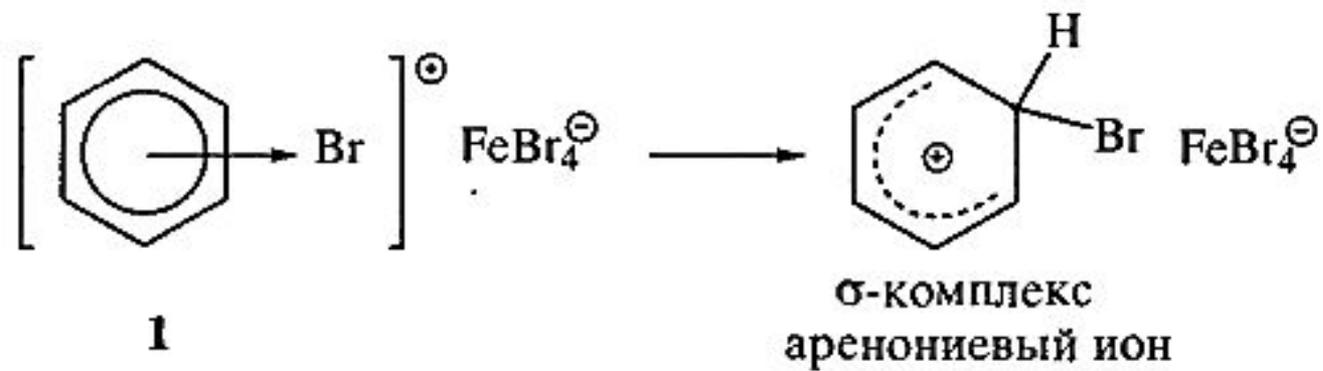
пропиофенон (90%)



Стадия 2 – свободный бромониевый ион или ион в составе ионной пары является активным электрофильным агентом, способным реагировать с бензолом; при этом сначала образуется  $\pi$ -комплекс **1**

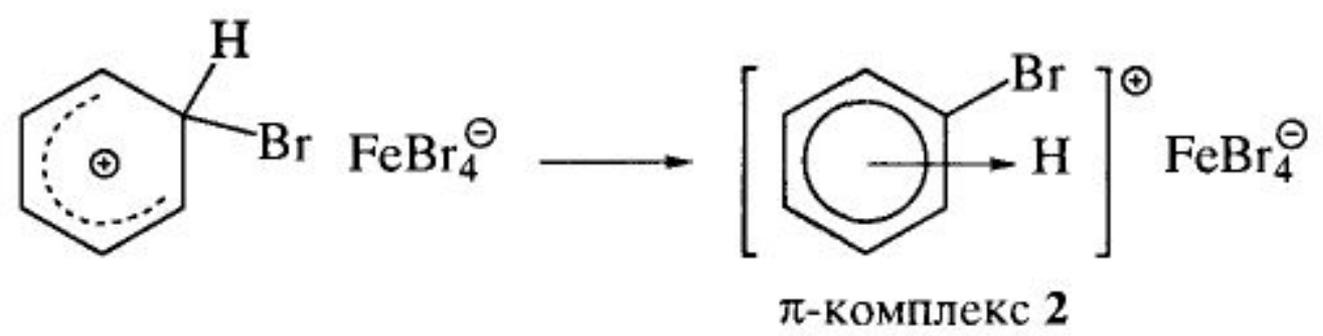


Стадия 3 – перегруппировка  $\pi$ -комплекса **1** и образование  $\sigma$ -комплекса, или *арениевого иона*; это наиболее медленная стадия всей реакции.

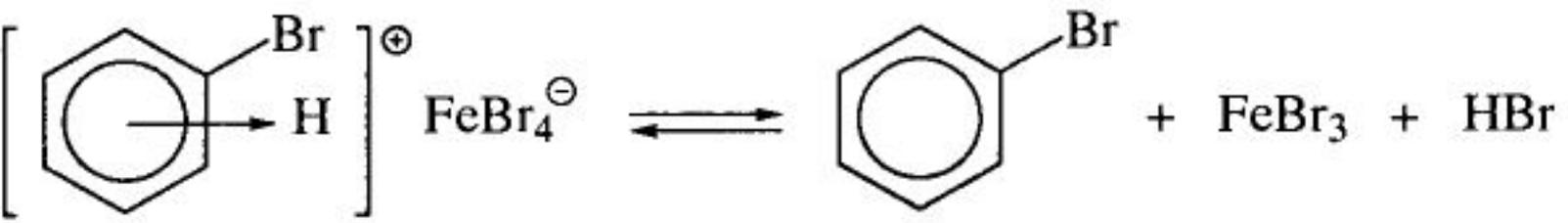


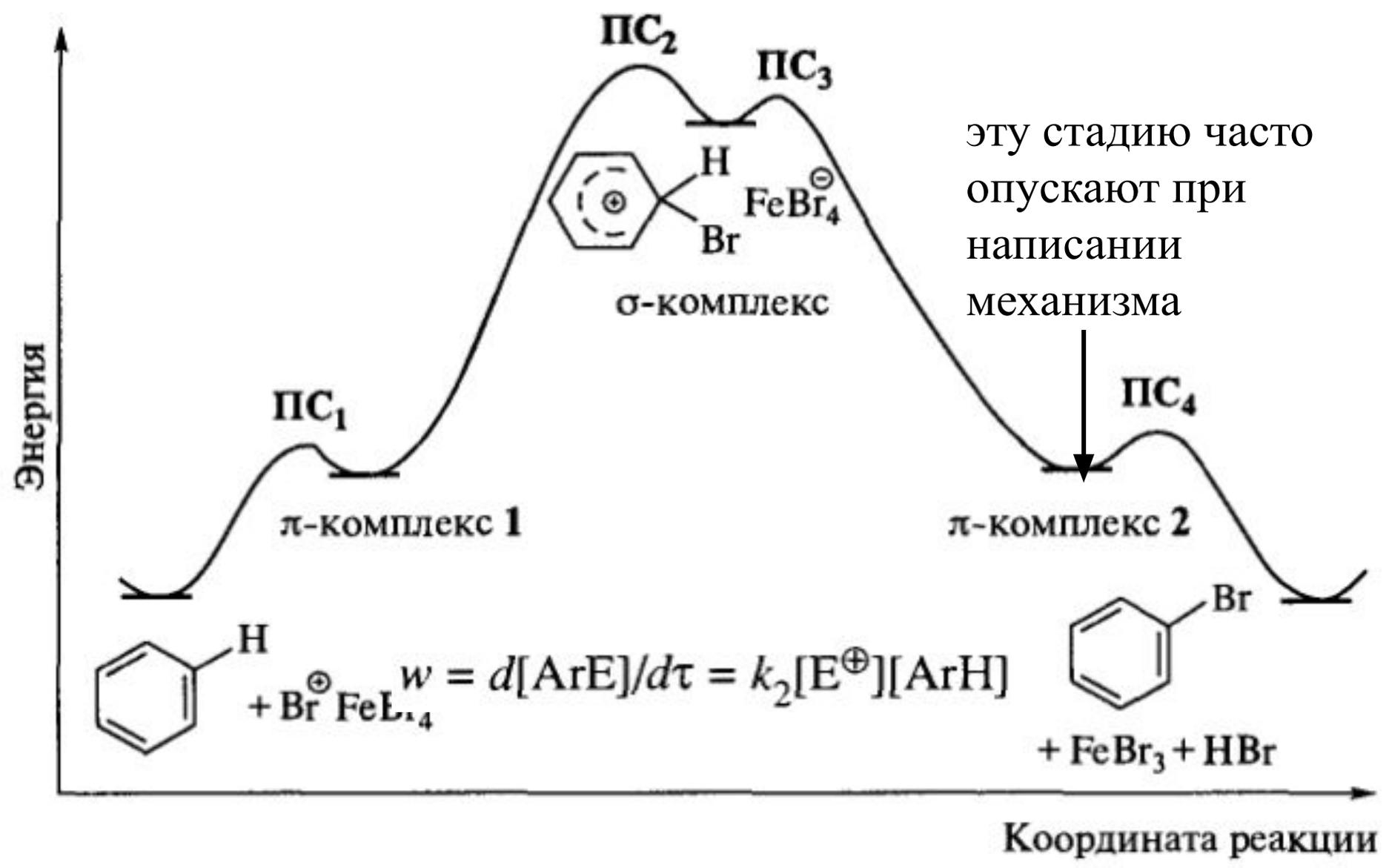
нециклическая  
 четырехэлектронная  
 сопряженная система  
 пентадиенильного  
 катиона (C=C-C=C-C<sup>+</sup>)

Стадия 4 – перегруппировка  $\sigma$ -комплекса в  $\pi$ -комплекс **2** продукта замещения; при этом протон отщепляется от атома углерода, у которого проходит замещение; в цикле вновь формируется ароматический секстет электронов – наблюдается *реароматизация*.

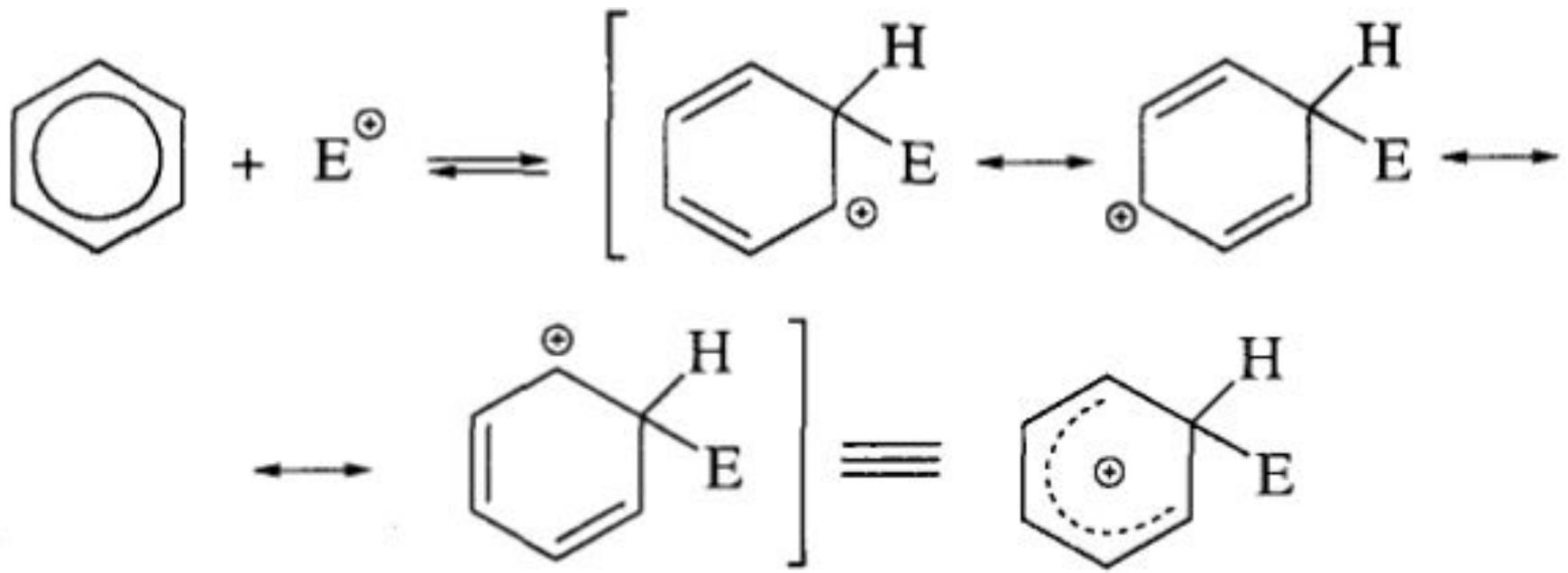


Стадия 5 – диссоциация  $\pi$ -комплекса **2** с образованием продукта замещения:





*Структура сигма-комплекса - четырехэлектронная сопряженная система пентадиенильного катиона*

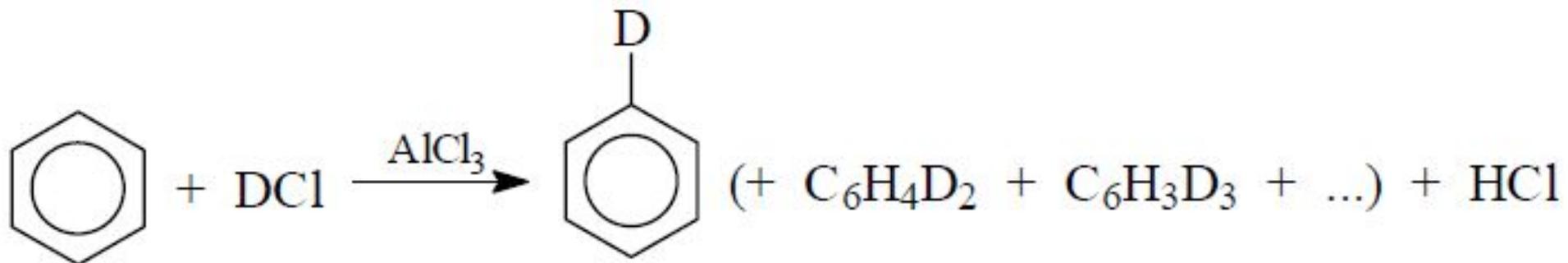


*резонансно-стабилизированная частица*

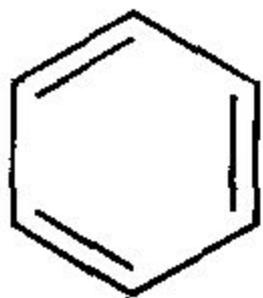
## *Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения*

При введении в раствор HCl или DCl в алкилбензолах  $AlCl_3$  или  $AlBr_3$  он начинает проводить электрический ток. Такие растворы окрашены, и их окраска изменяется от желтой до оранжево-красной при переходе от *пара*-ксилола к пентаметилбензолу.

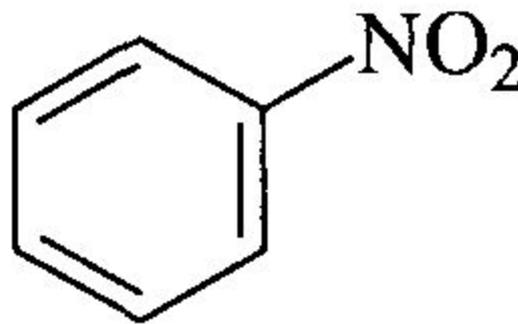
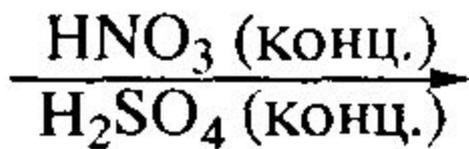
В  $ArH-DCl-AlCl_3$  атомы водорода ароматического кольца уже обмениваются на дейтерий



# Нитрование



бензол



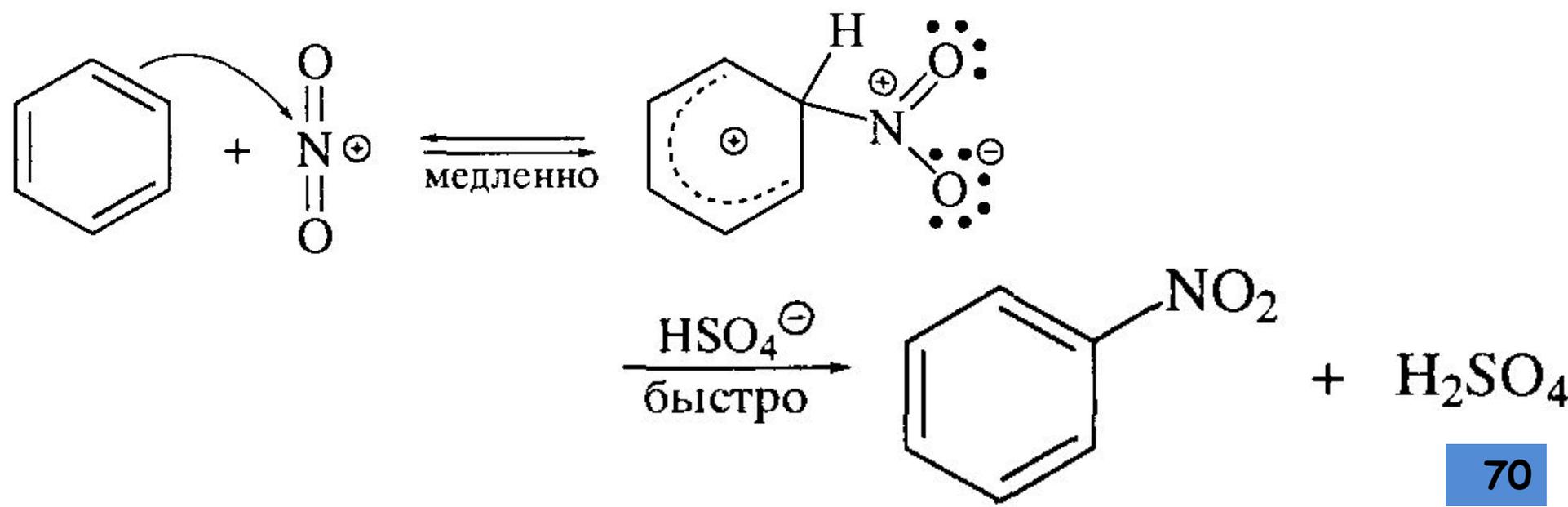
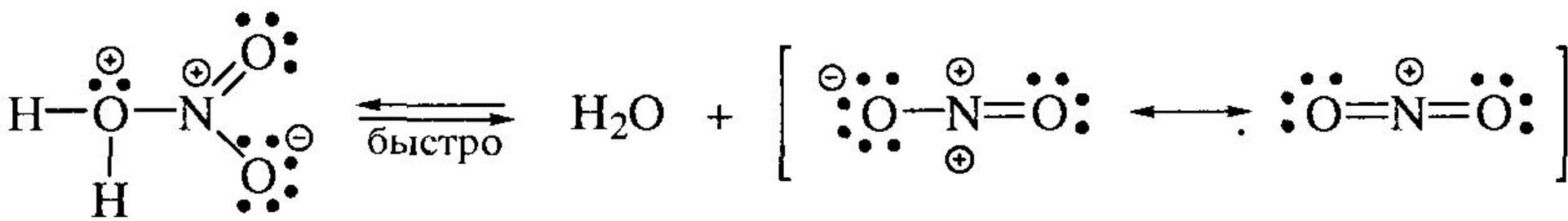
нитробензол



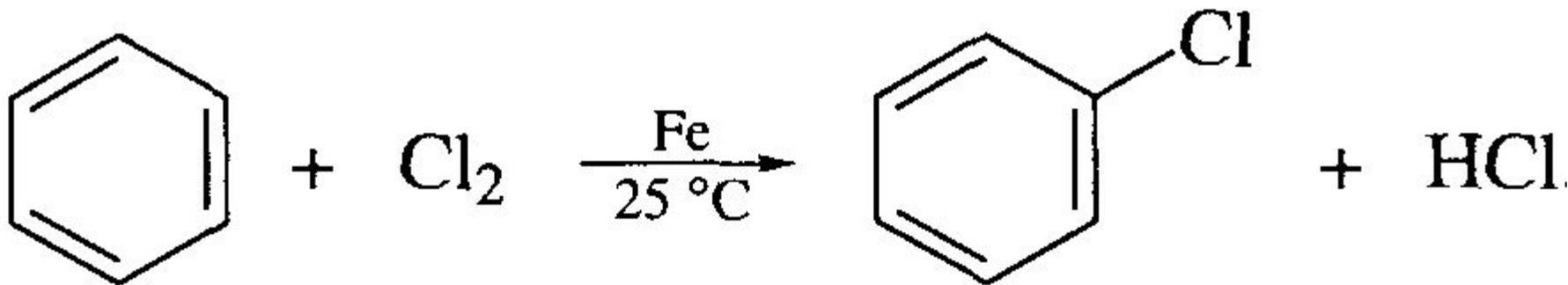
смесь концентрированных азотной и серной кислот при 45-50 °С - «нитрующая смесь»

азотная кислота в органических растворителях: уксусной кислоте, нитрометане и т.д.

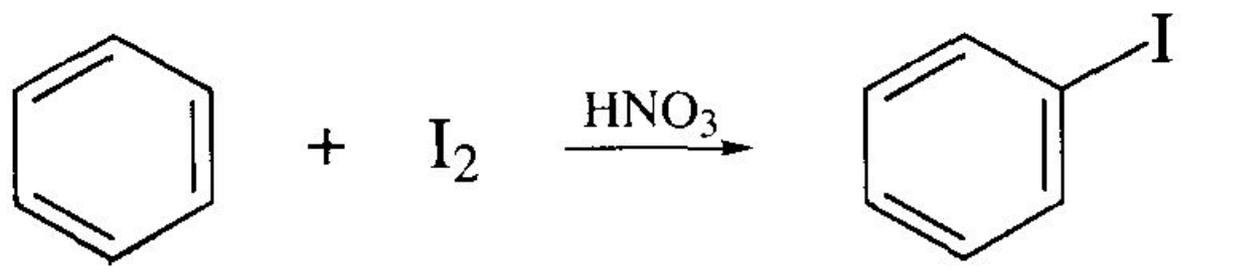
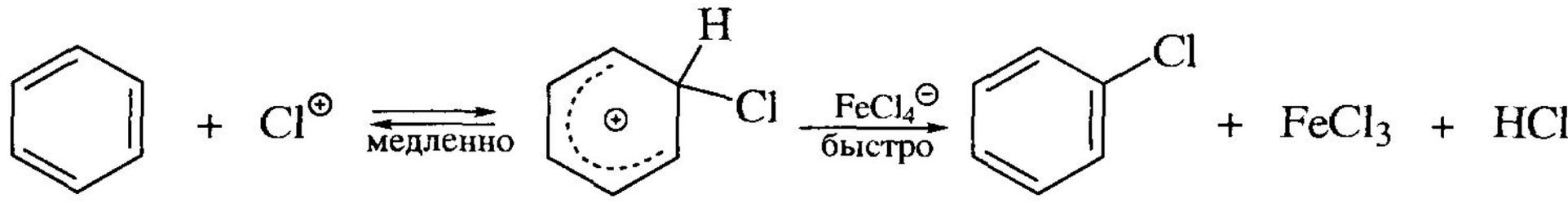
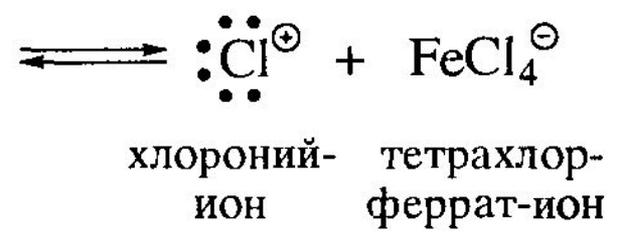
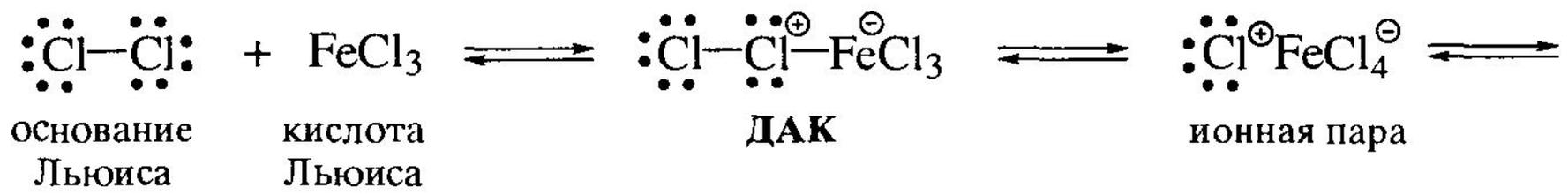
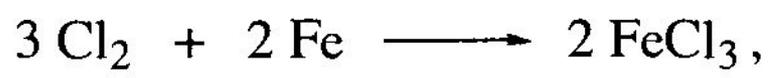
ацетилнитрат  $\text{AcONO}$  (смешанный ангидрид, образующийся в результате реакции между азотной кислотой и уксусным ангидридом)



# Галогенирование



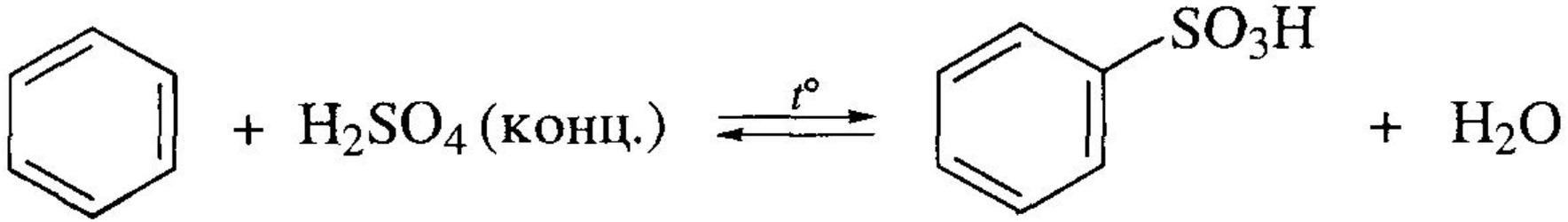
В реакциях замещения аренового водорода на галогены активность галогенов уменьшается в ряду  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ . В качестве электрофильных галогенирующих агентов в реакции используются молекулярные галогены или комплексы галогенов с разнообразными кислотами Льюиса ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  и др.).



бензол

иодбензол (85%)

# Сульфирование

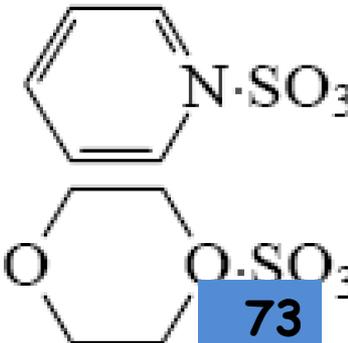
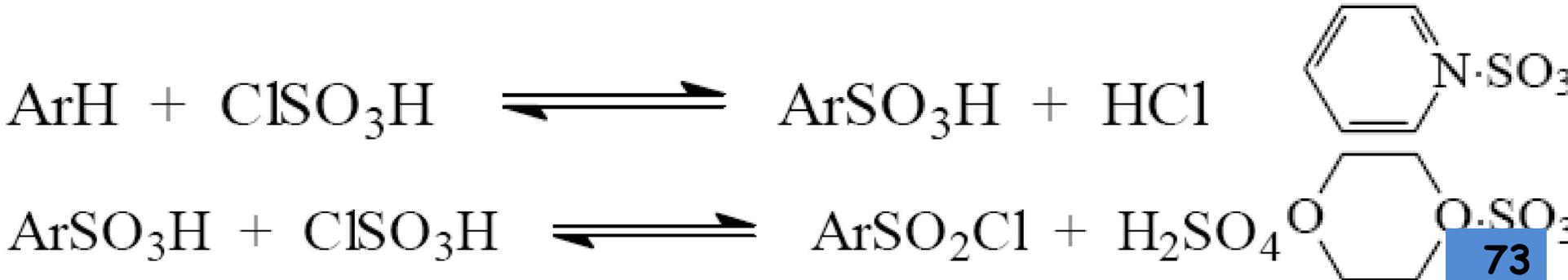


бензол

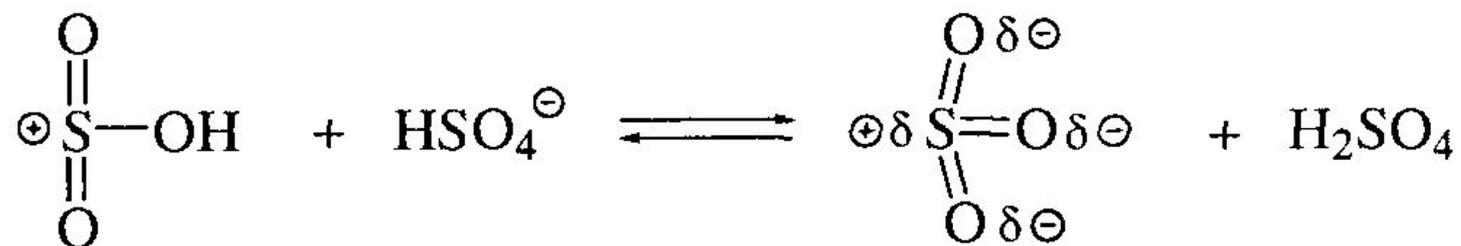
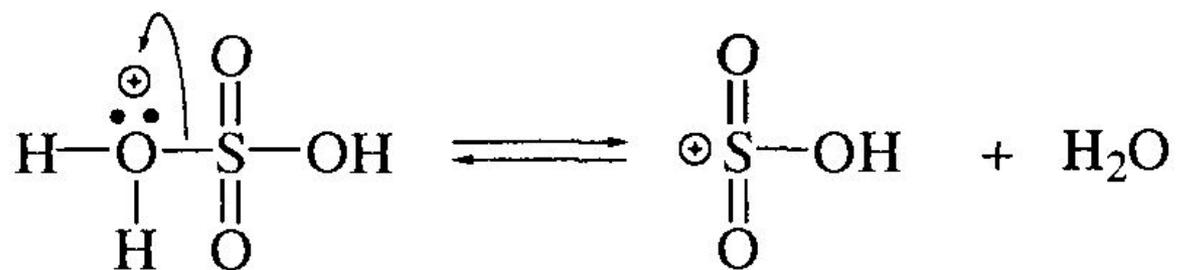
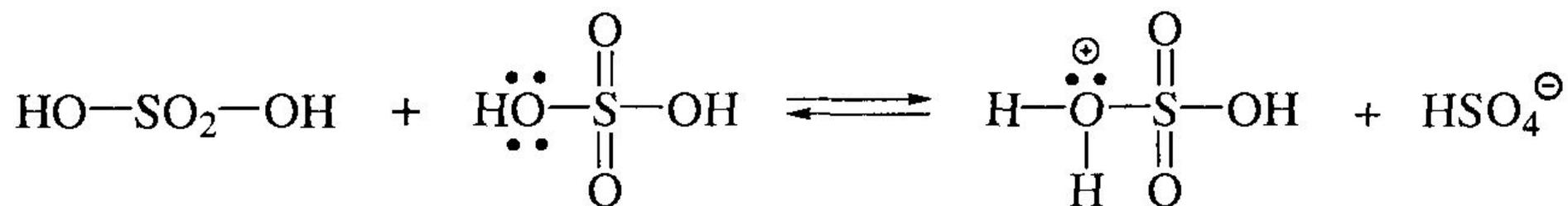
Обратимая реакция!!!

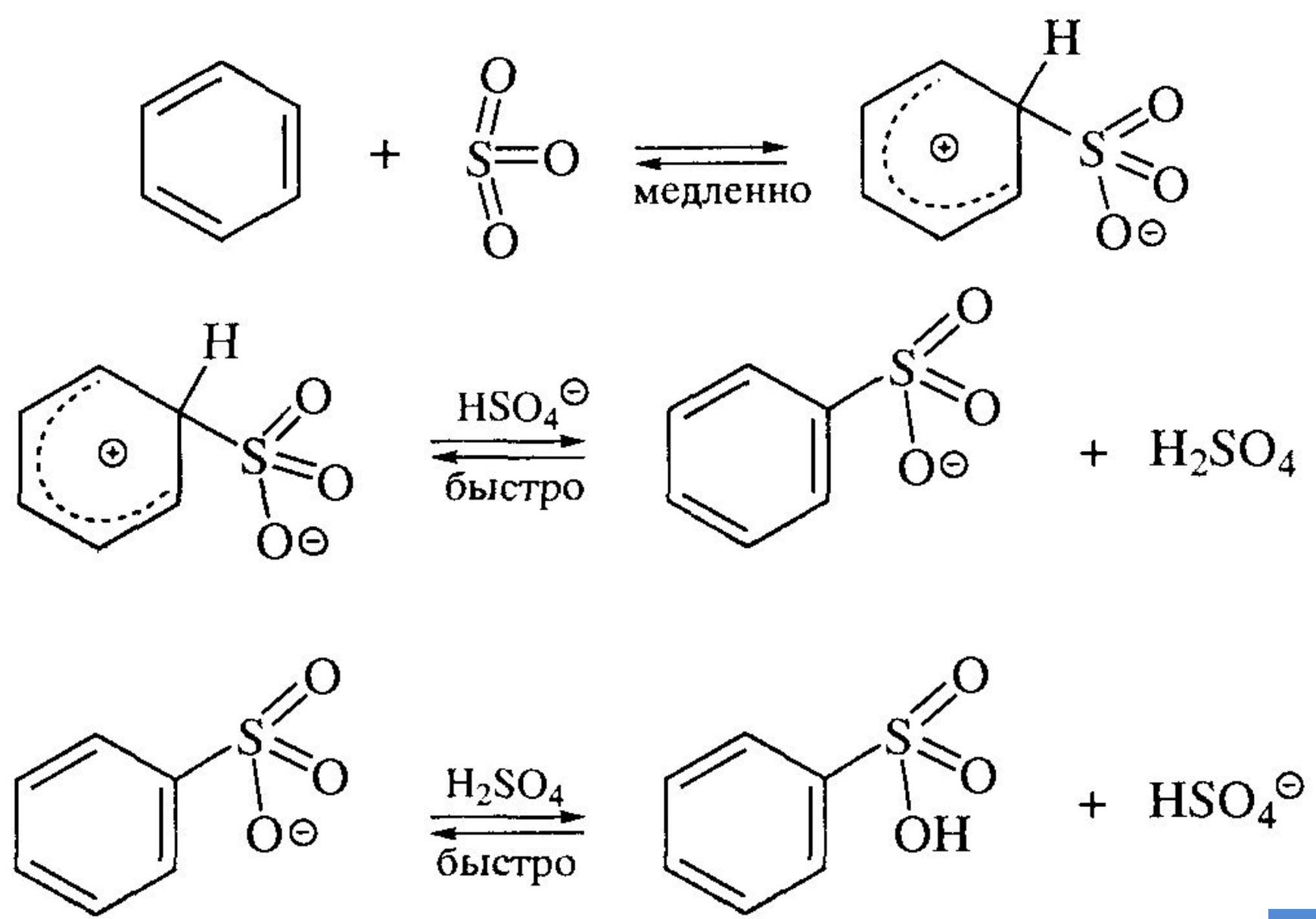
бензосульфокислота

В качестве сульфорирующего агента употребляют: 98-100%-ю серную кислоту, олеум, содержащий от 20 до 60% SO<sub>3</sub> в безводной серной кислоте. Эффективным сульфорирующим агентом является хлорсульфоновая кислота (серный ангидрид и хлористый водород)



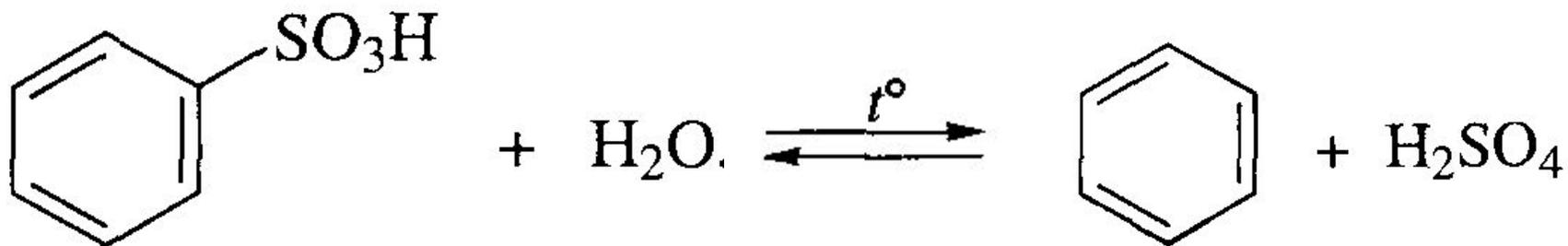
*Стадия 1* – образование электрофильного реагента:



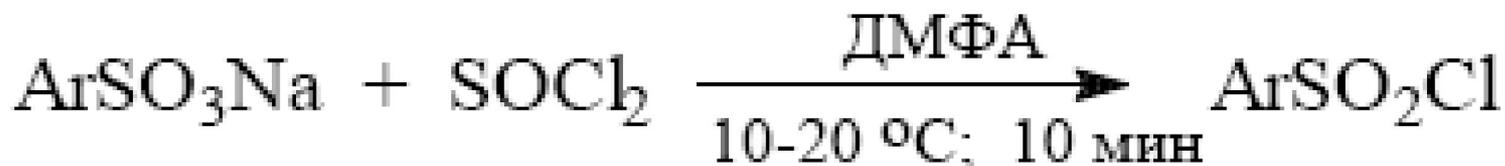


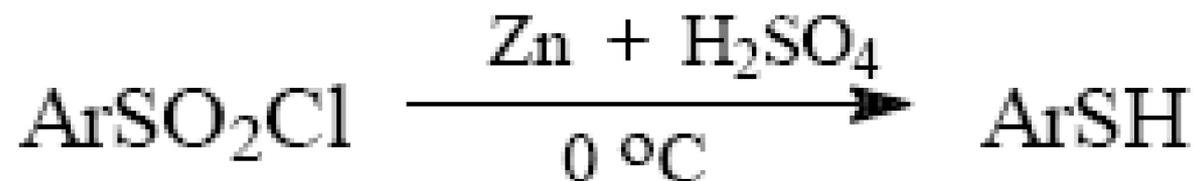
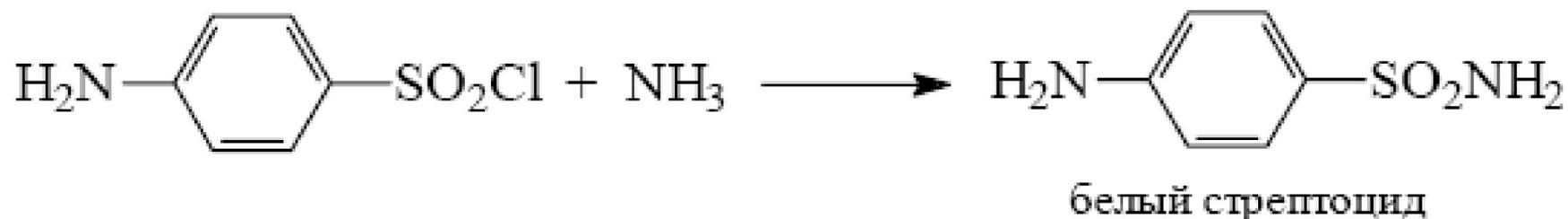
# Превращения сульфогруппы

Кипячение водного раствора приводит к десульфированию

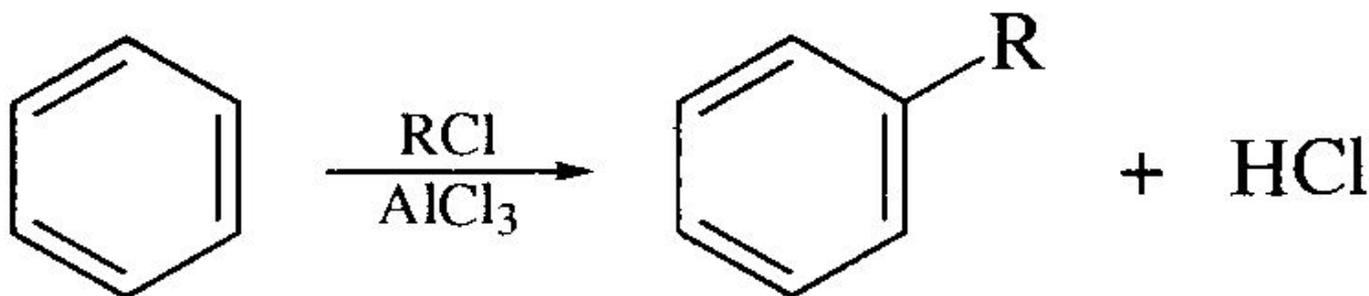


Сульфокислоты, подобно карбоновым кислотам, образуют галогенангидриды, ангидриды, амиды и сложные эфиры. Методы их получения аналогичны методам, применяемым для получения производных карбоновых кислот.





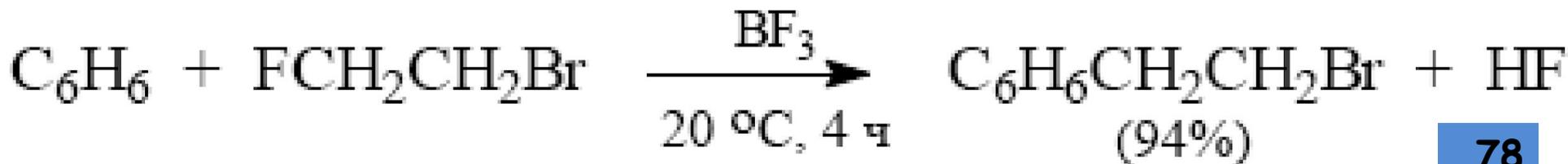
## Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу



Способность атома галогена в  $\text{RX}$  к комплексообразованию с жесткой кислотой Льюиса резко уменьшается от фтора к йоду.

Ряд активности алкилгалогенидов в реакции Фриделя-Крафтса также уменьшается в ряду  $\text{RF} > \text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI}$

Винилгалогениды и фенилгалогениды неактивны в этой реакции

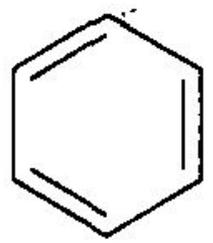




ДАК

ионная пара

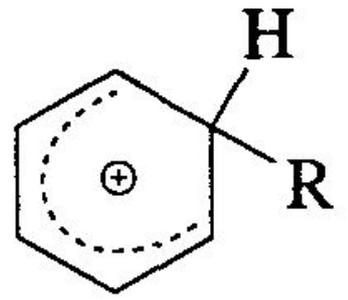
карб-тетрахлор-  
катион алюминат-  
ион



бензол



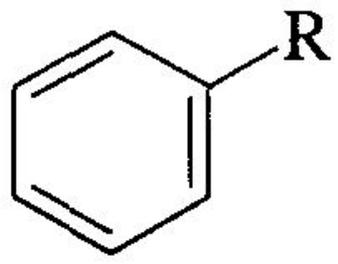
медленно



σ-комплекс



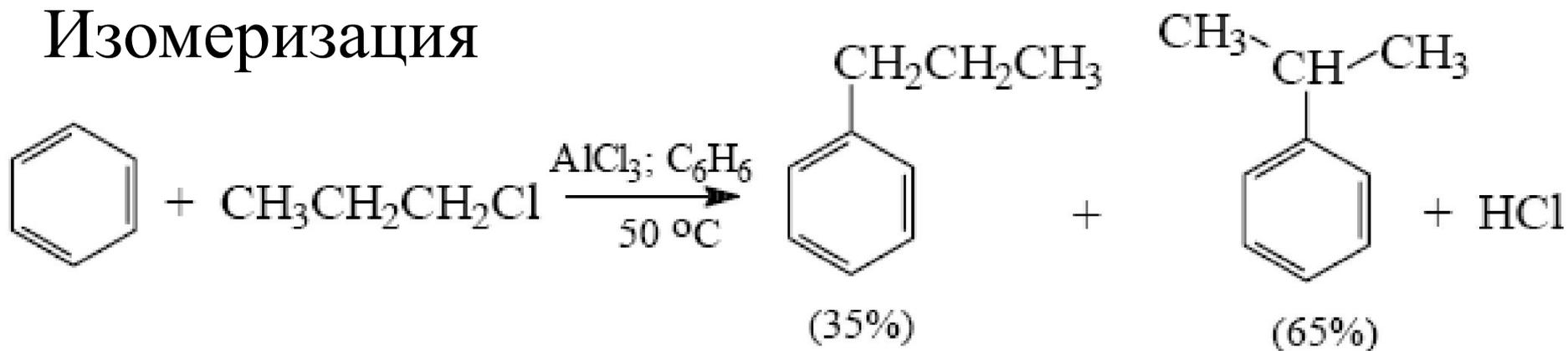
быстро



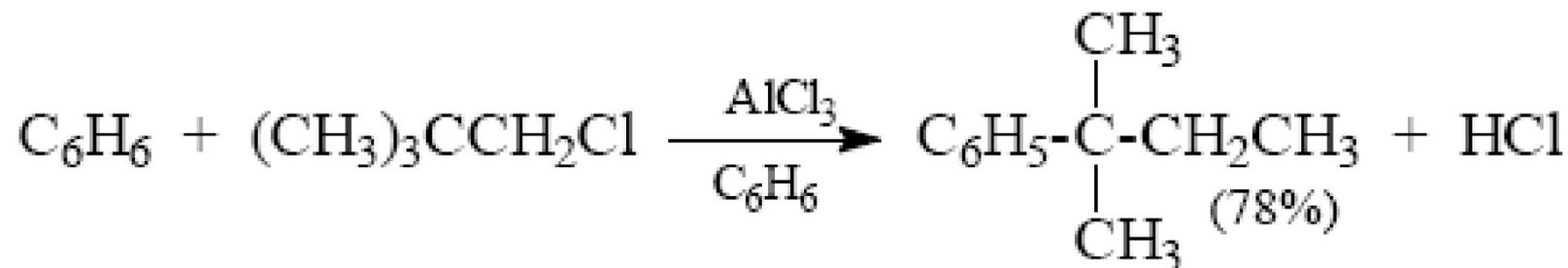
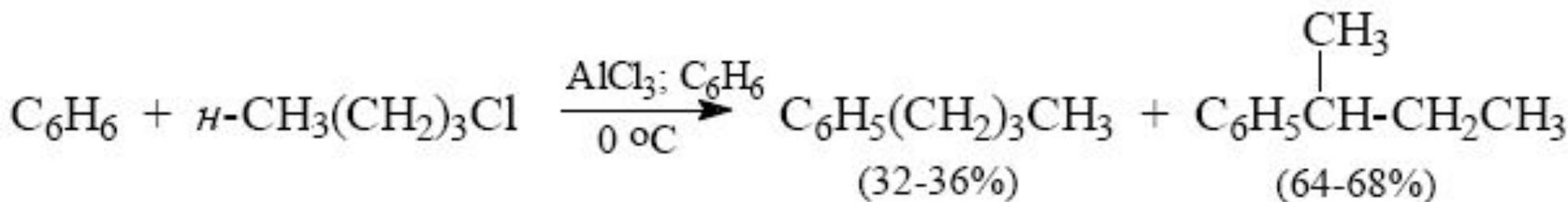
алкилбензол

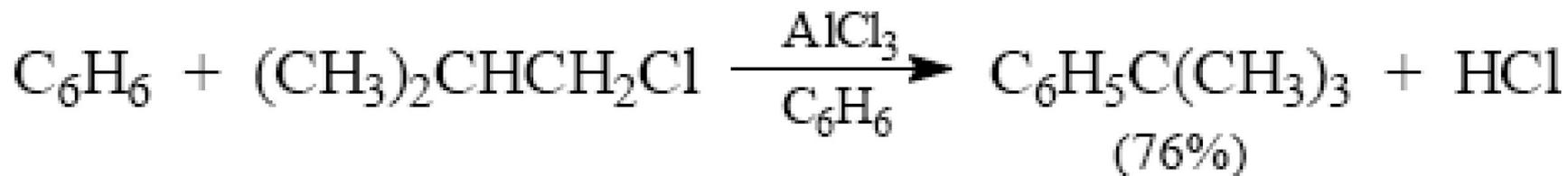


## Изомеризация

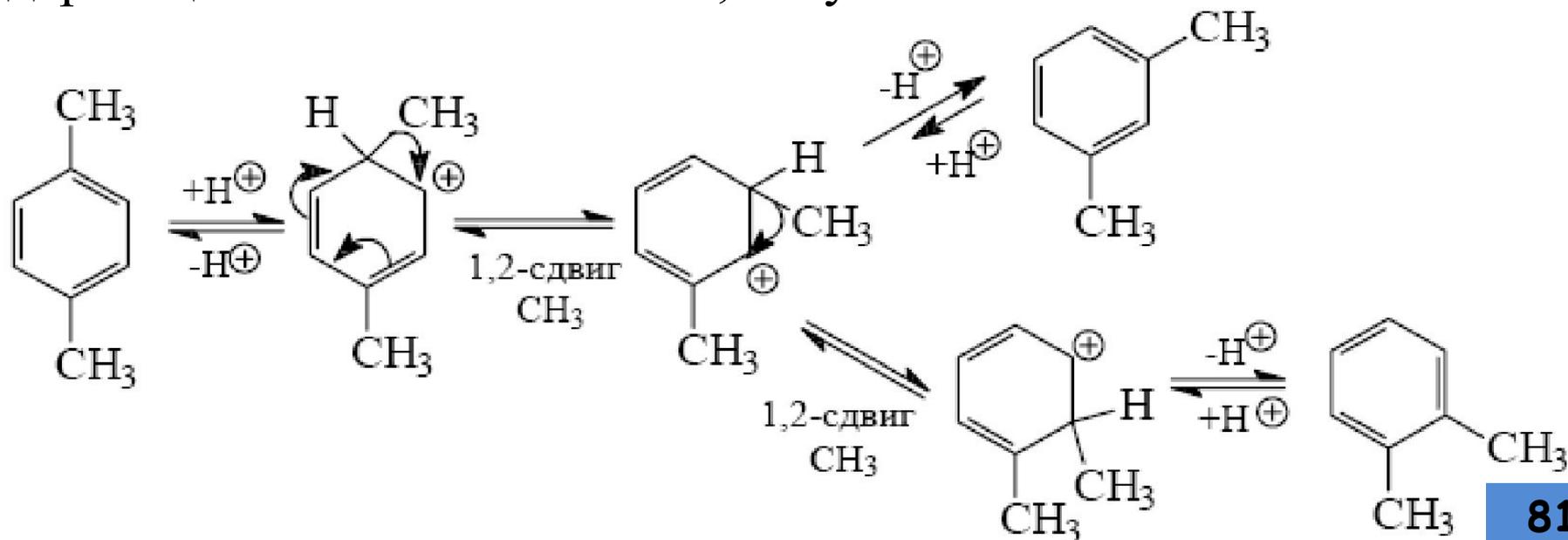


Вторичные алкилгалогениды в реакции алкилирования ароматических углеводородов более реакционноспособны, чем первичные, поэтому доля изомеризованного продукта оказывается выше, чем алкилбензола с первичной алкильной группой

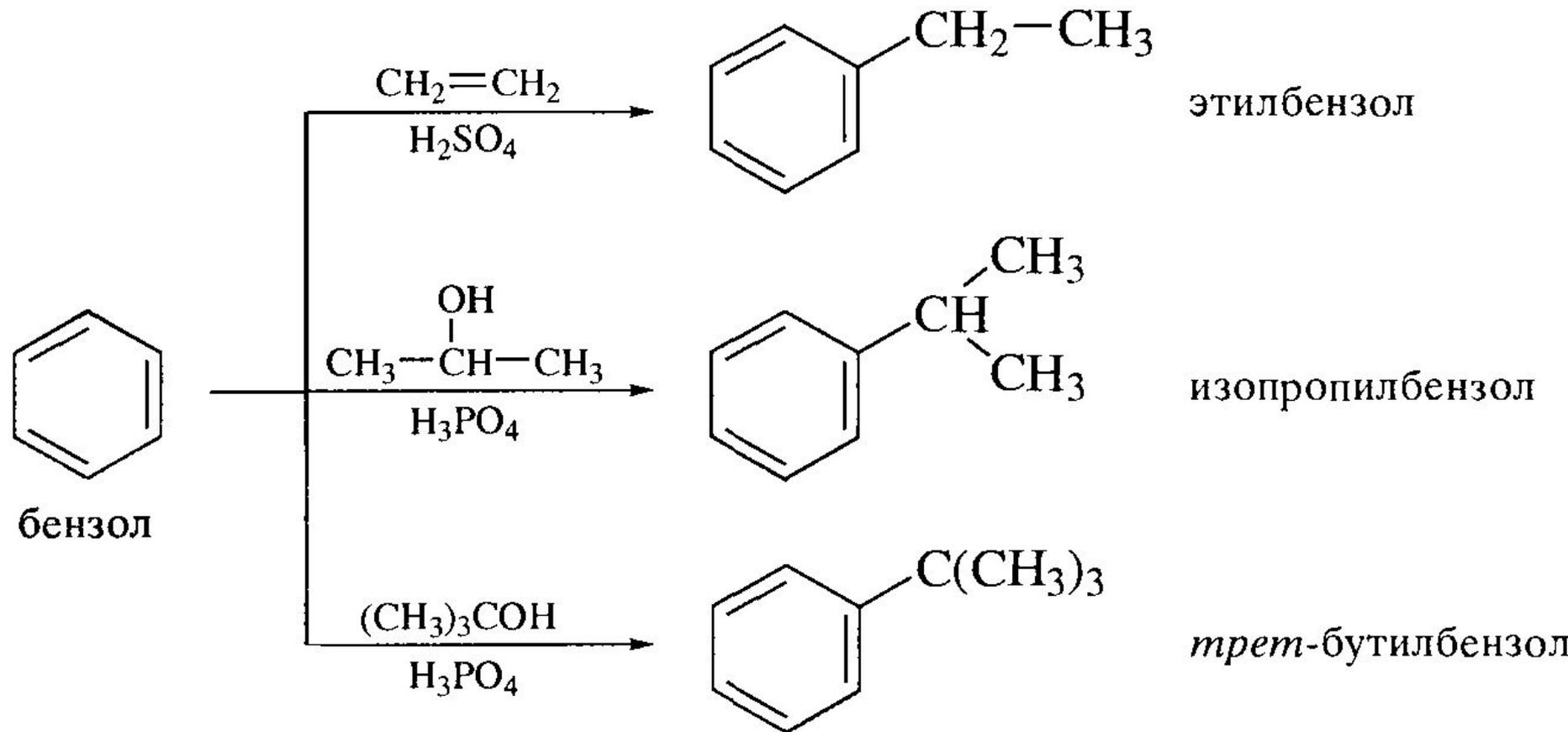




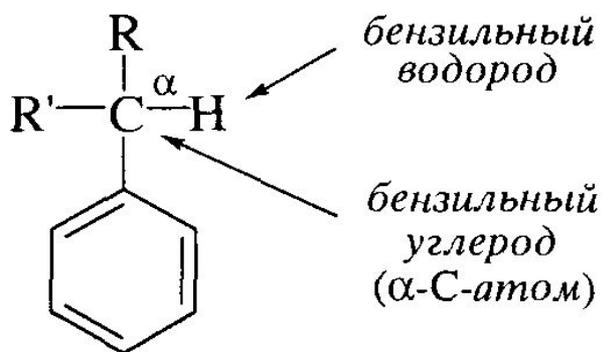
Обратимость алкилирования: изомеризация в присутствии  $\text{HNaI}$  и кислоты Льюиса происходит на стадии образования аренииевого иона за счет внутримолекулярного 1,2-сдвига  $\text{Alk}$  группы. В жестких условиях изомеризация алкилбензолов приобретает межмолекулярный характер, в результате чего из ксилолов образуется смесь, содержащая полиметилбензолы, толуол и бензол



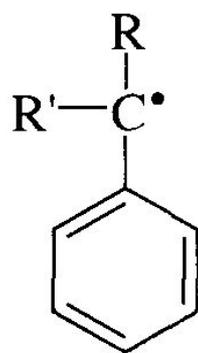
# Другие алкилирующие агенты



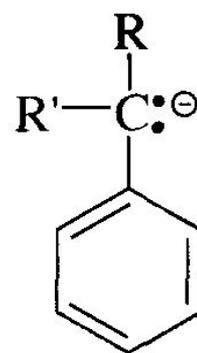
## Триарилметилкатионы, анионы и радикалы



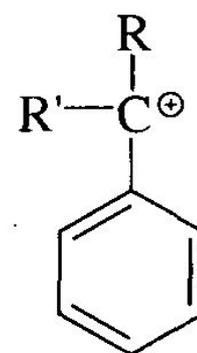
(R и R' = H, Alk)



радикал  
бензильного  
типа

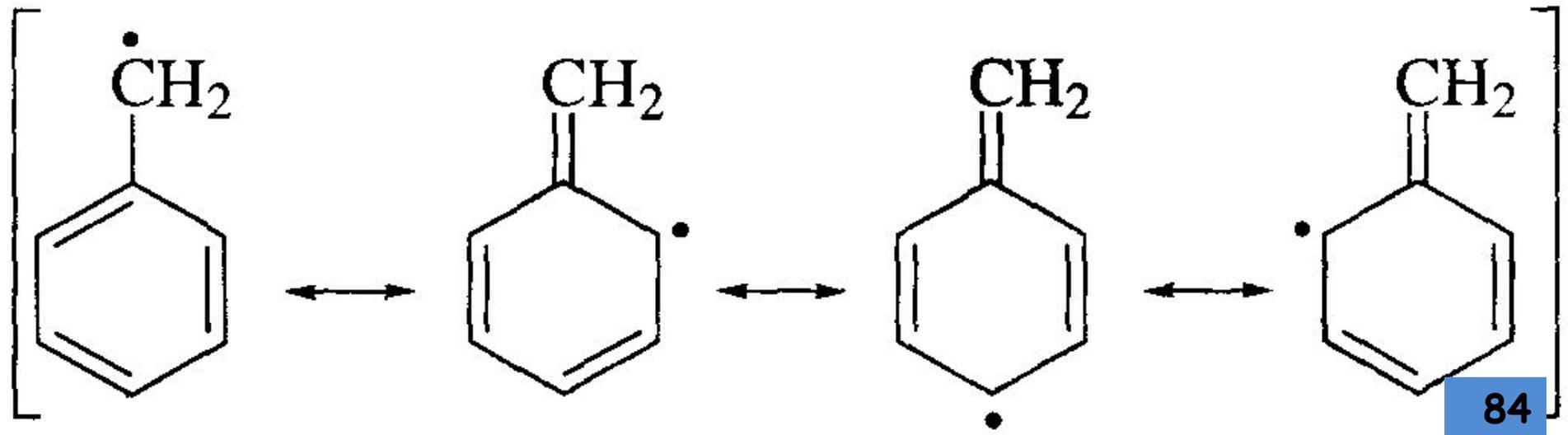
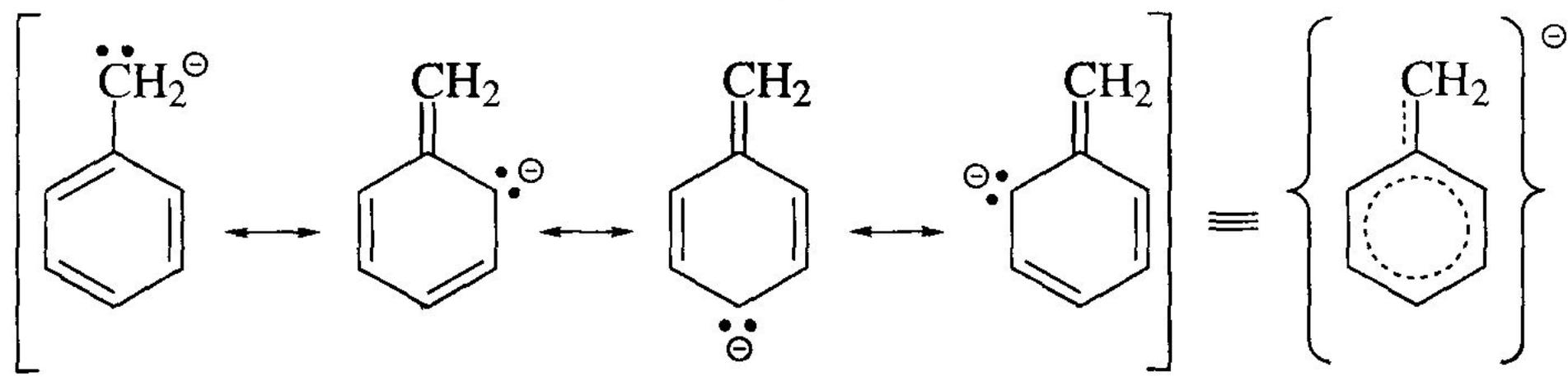


анион  
бензильного  
типа

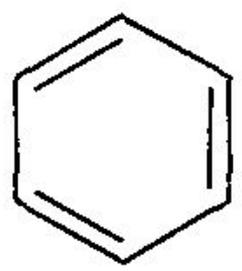


катион  
бензильного  
типа

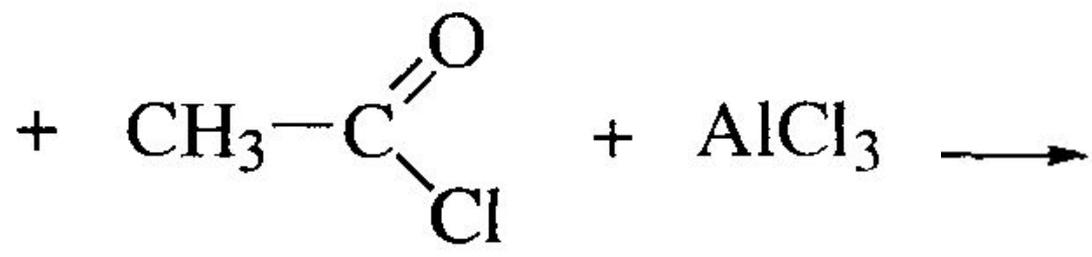
Углеводород	Сопряженное основание	Значение $pK_a$
Этан	$\text{CH}_3\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{H}_2$	~50
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{H}_2$	41
Дифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{H}$	33
Трифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}$	31



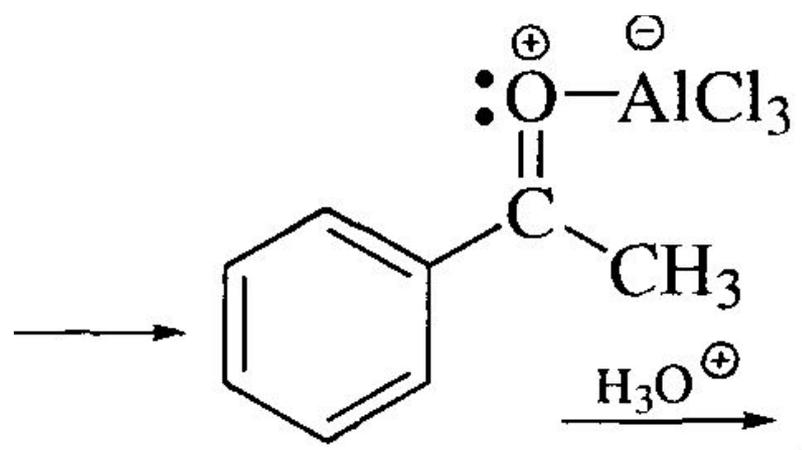
# Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу



бензол

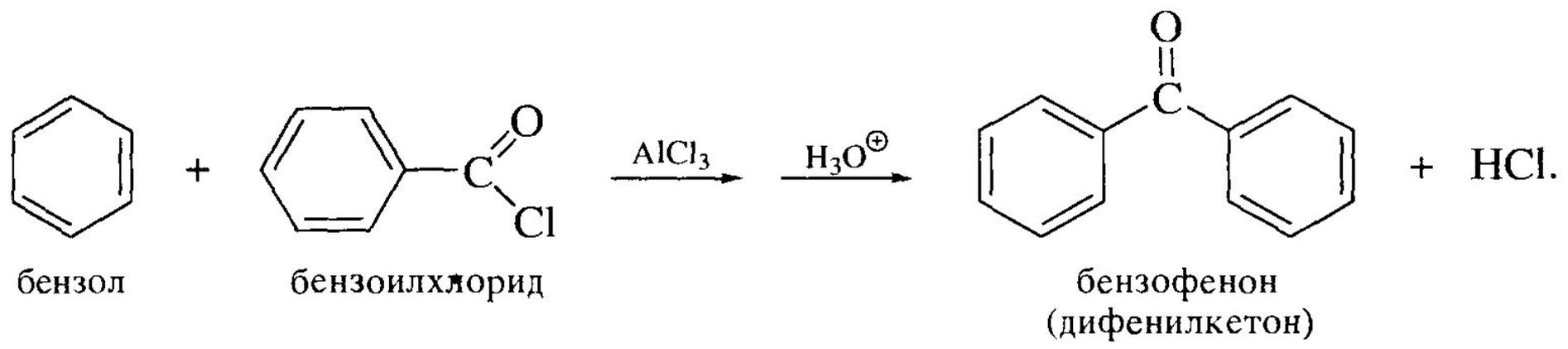
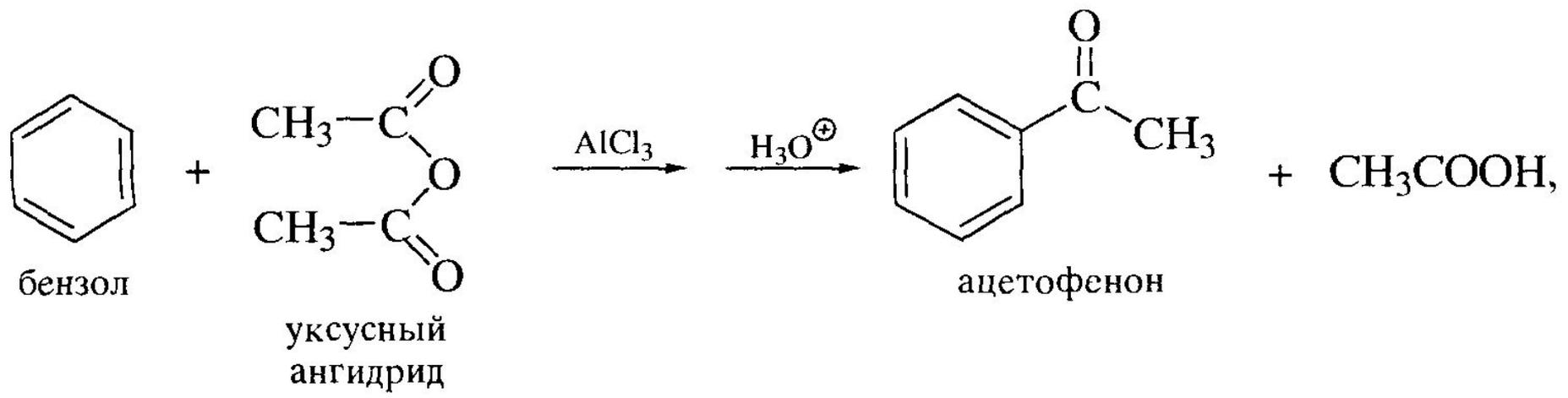


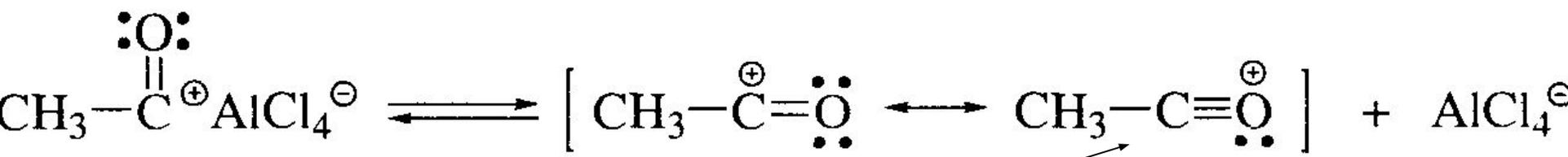
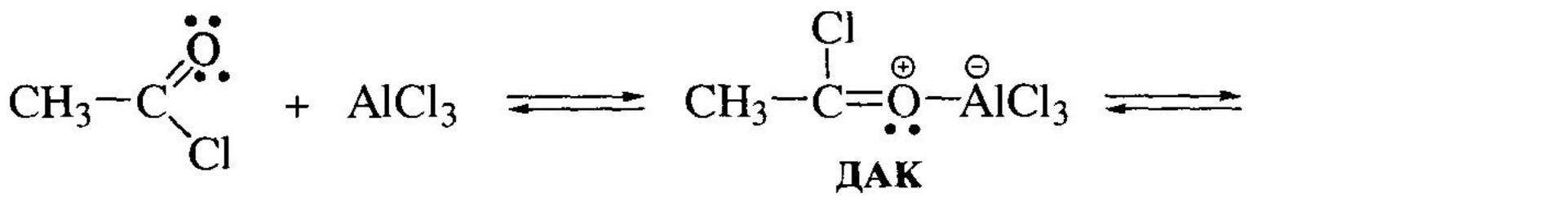
ацетилхлорид



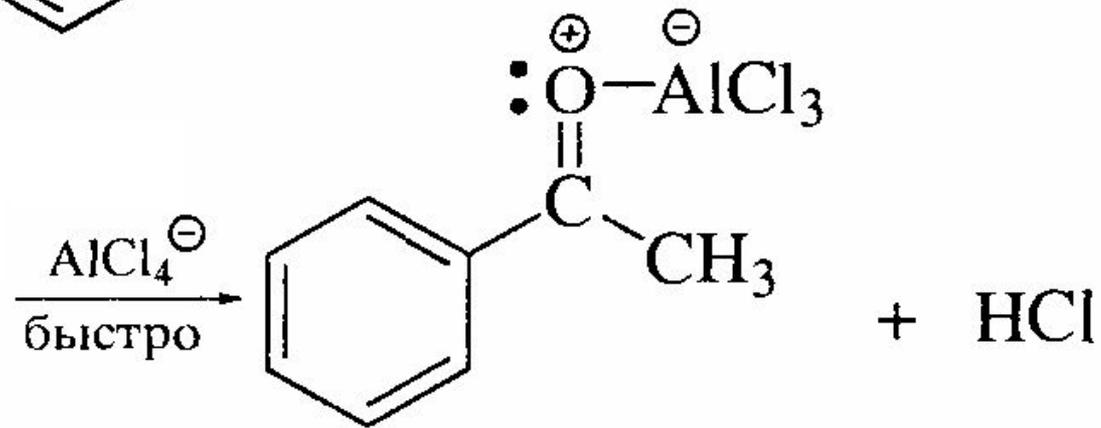
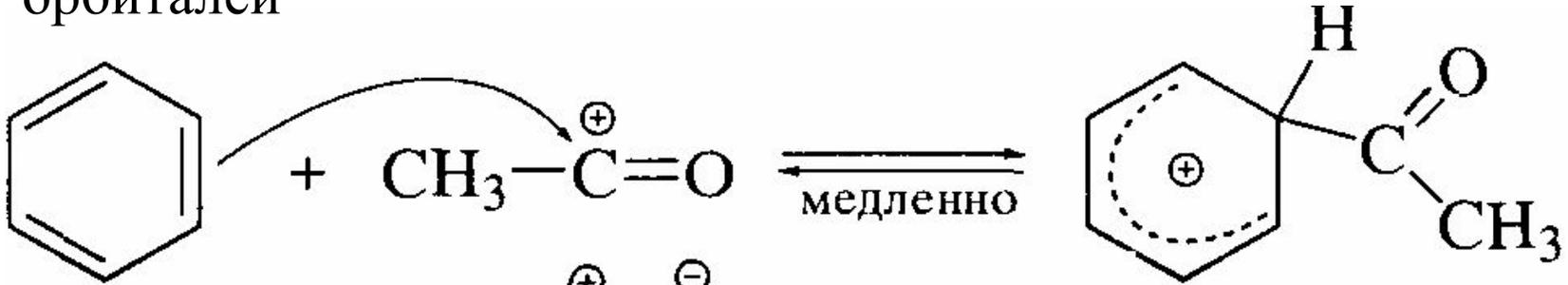
+ HCl

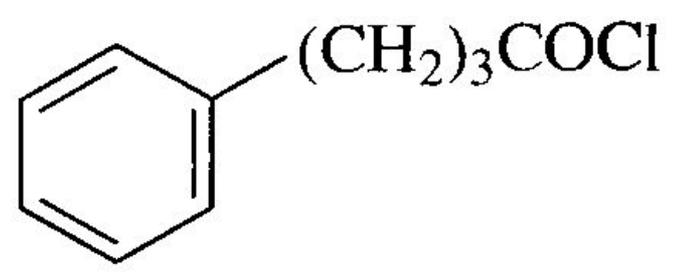
ацетофенон  
(метилфенилкетон)



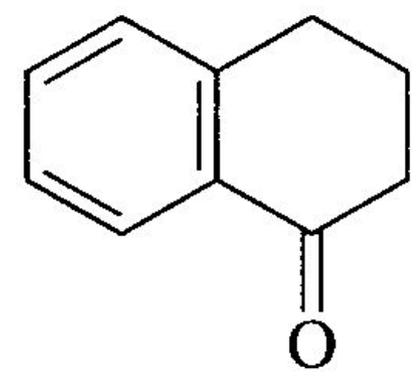


стабилизирует, но не может реагировать этим центром, нет вакантных орбиталей

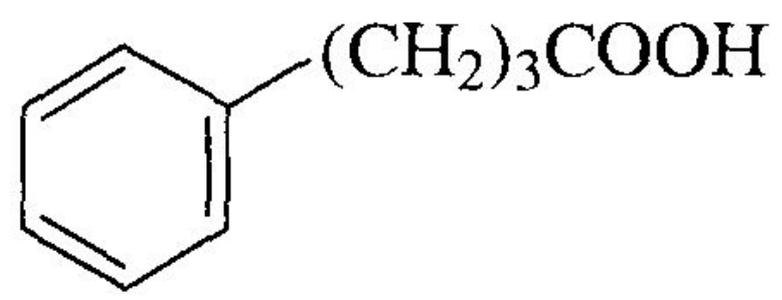




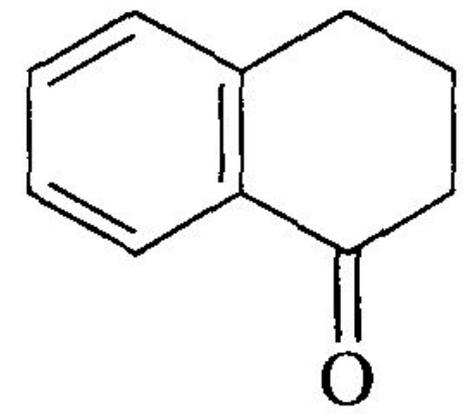
4-фенил-  
бутаноилхлорид



$\alpha$ -тетралон (90 %)

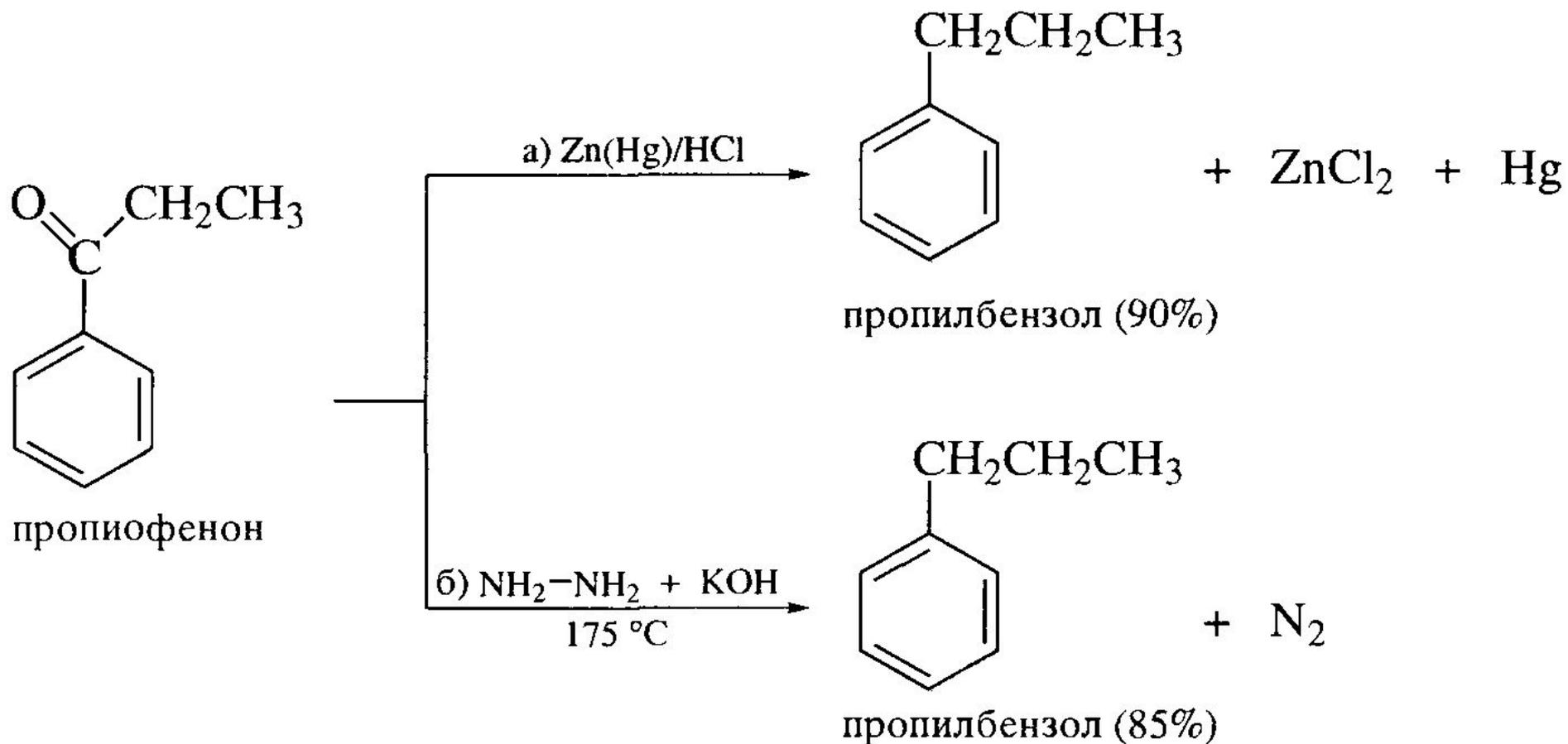


4-фенил-  
бутановая кислота



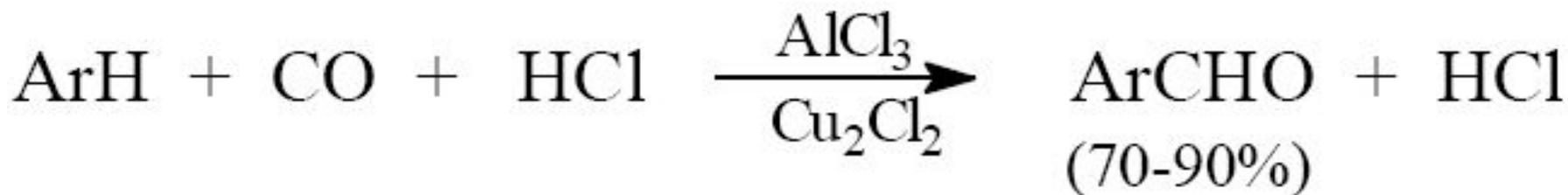
$\alpha$ -тетралон (80 %)

## Синтетическое применение – получение 1-фенилалканов



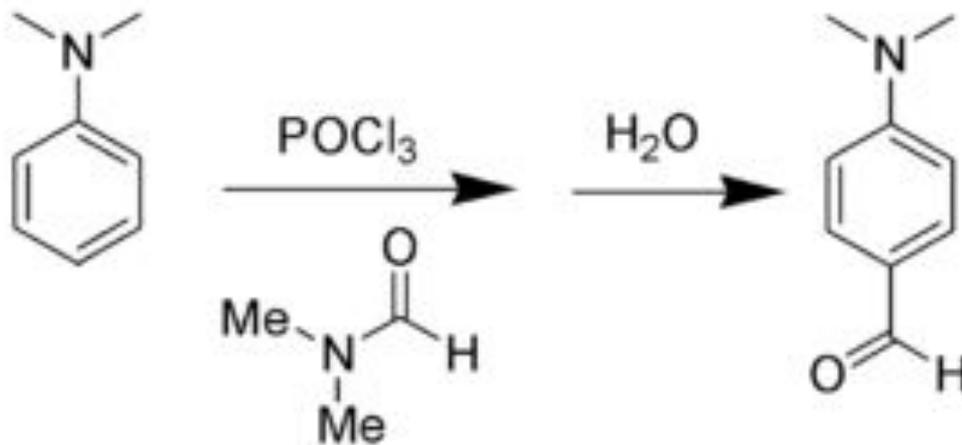
## Формилирование

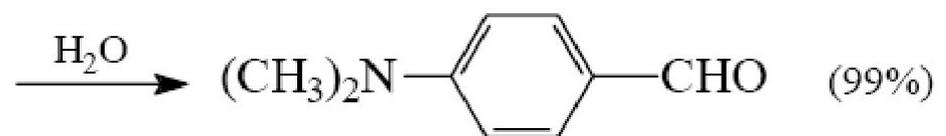
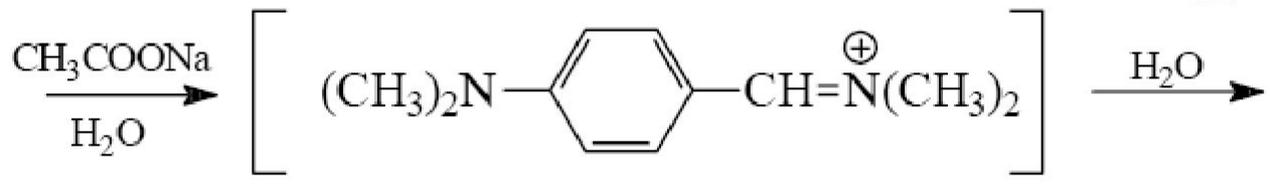
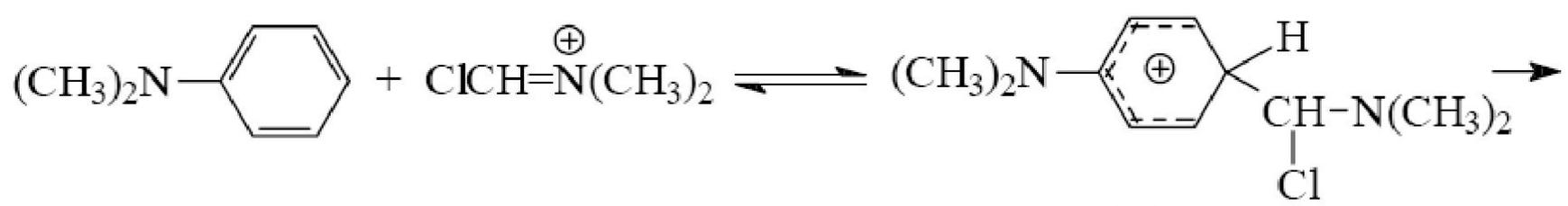
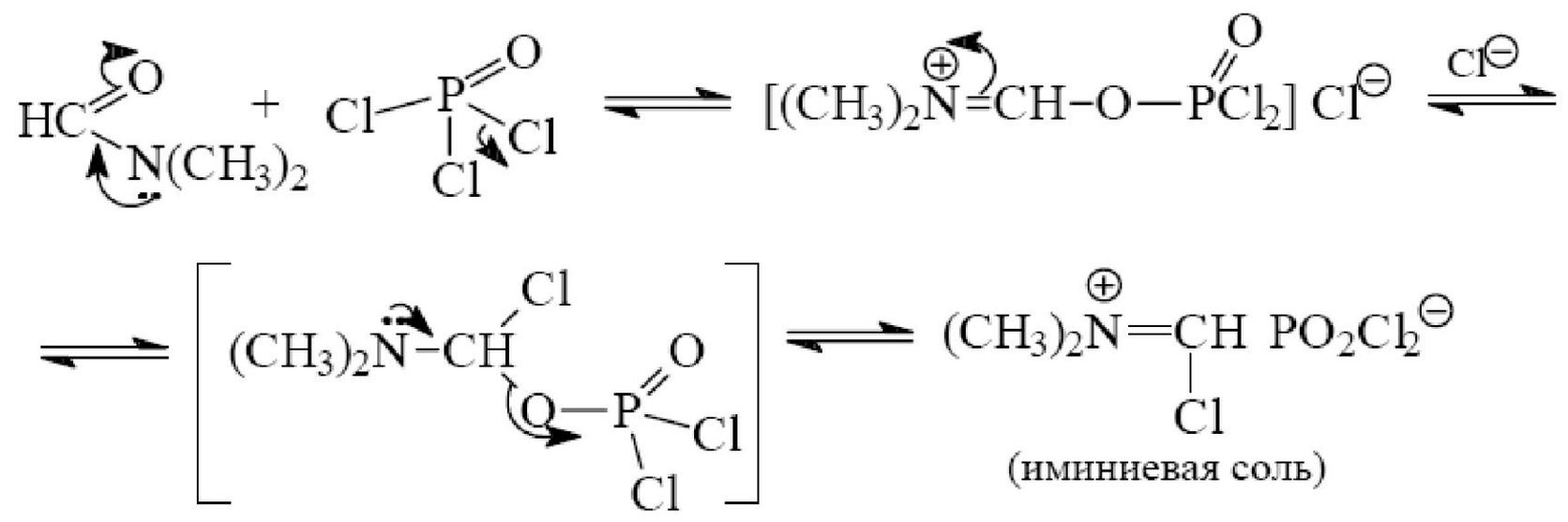
по Гаттерману-Коху (возможно образуется «хлористый формил») – плохо для фенолов, аминов



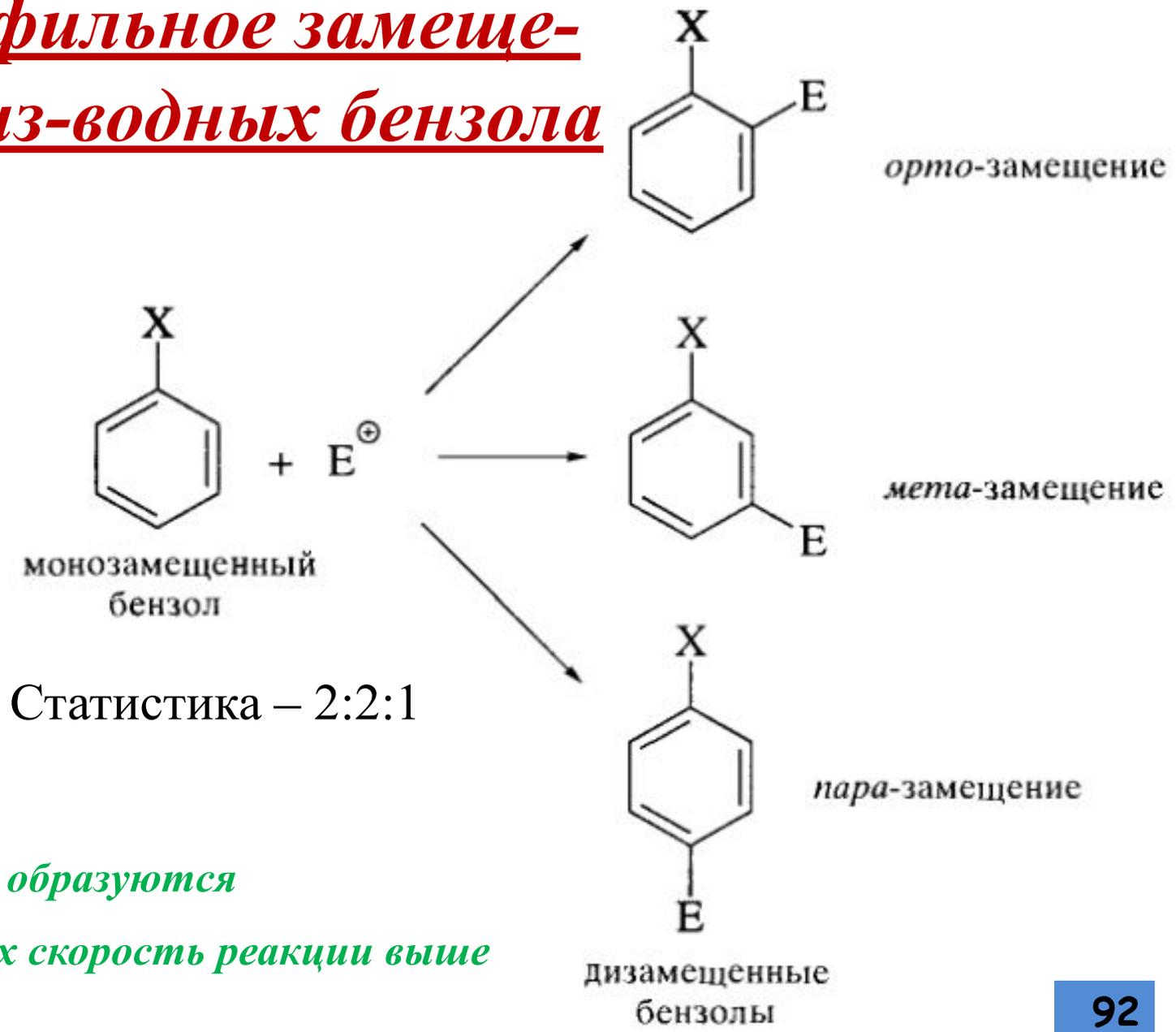
по Вильсмейеру и А. Хааку (вместо  $\text{POCl}_3$  можно  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ )

**фенолы,  
амины**





# Электро-фильное замещение в производных бензола



??? Какие изомеры образуются

??? В каких случаях скорость реакции выше

**Таблица 9.1. Результаты нитрования ряда замещенных бензолов  $C_6H_5X$  нитрующей смесью**

X	Выход изомерных нитросоединений, %			$k_{отн}$
	<i>орто-</i>	<i>мета-</i>	<i>пара-</i>	
CH <sub>3</sub>	58	4	38	24
Cl	30	Следы	~70	0,033
NO <sub>2</sub>	1	98	1	~10 <sup>-7</sup>

Количественная оценка ориентирующего влияния заместителей основывается на вычислении величин так называемых факторов парциальных скоростей.

*К ориентантам I рода относятся:*

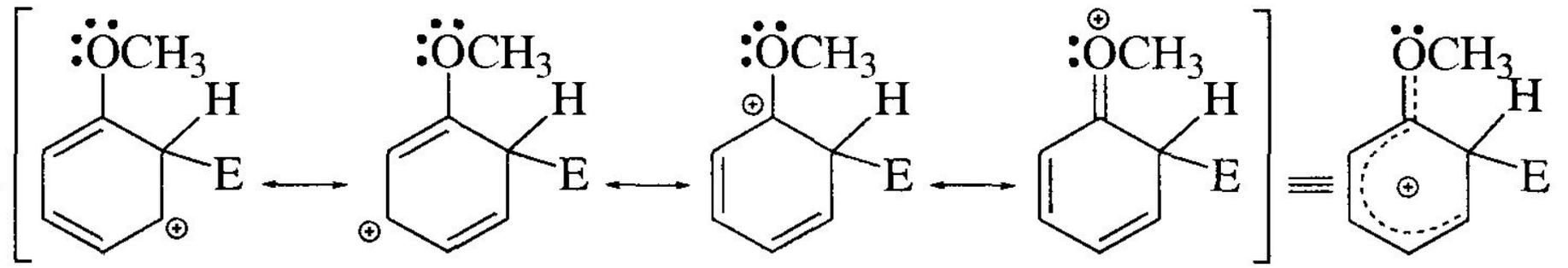
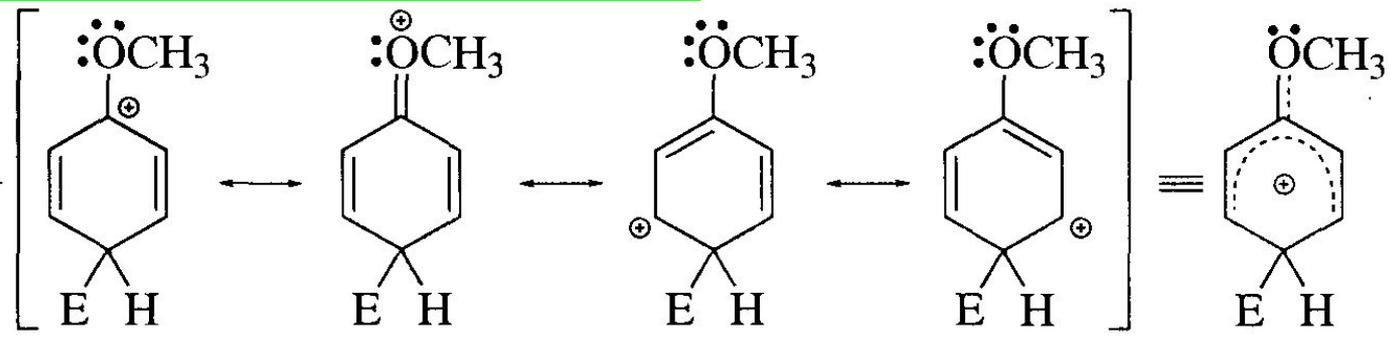
OH, OR, OCOR, SH, SR, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, NHCOR,  
 -N=N-, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>R, CHR<sub>2</sub>, CR<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>OH,  
 CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>COOH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, F, Cl,  
 Br, I

*К ориентантам II рода относятся:*

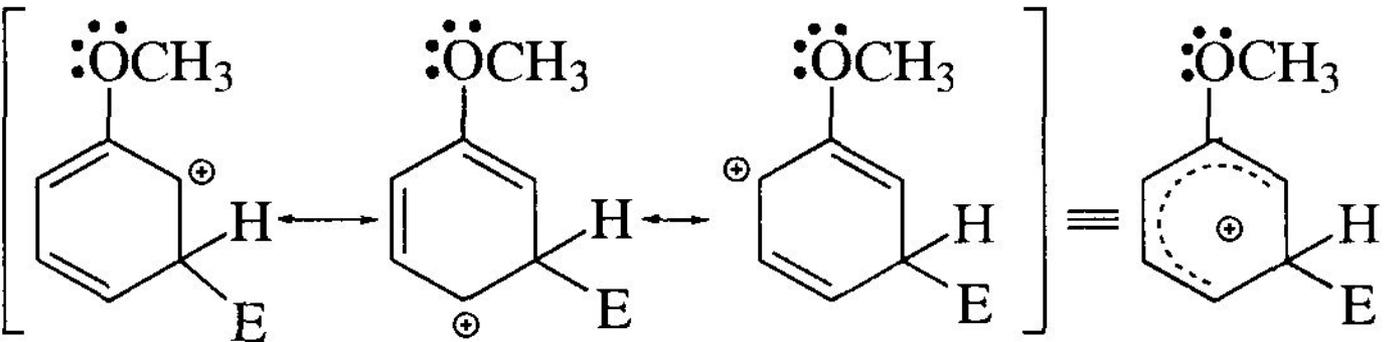
SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>, COOH, COOR, CONH<sub>2</sub>, COCl, SO<sub>2</sub>R, NO,  
 CHO, COR, CN, CCl<sub>3</sub>; CF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>

Смешанная ориентация:

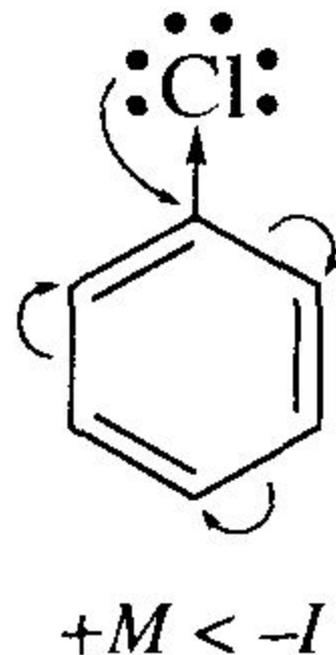
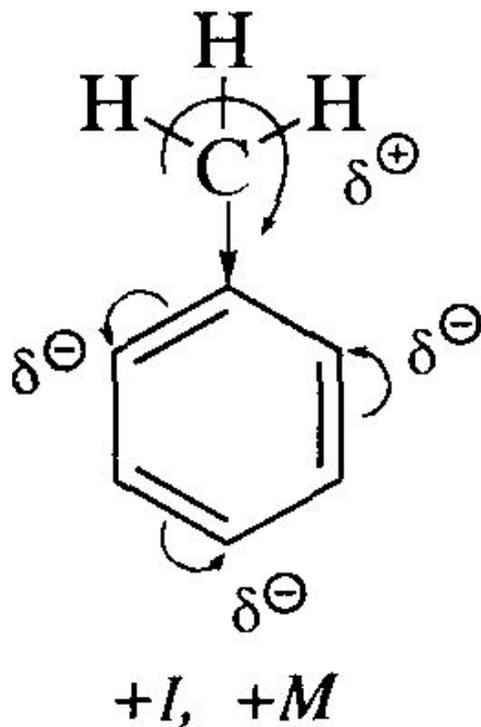
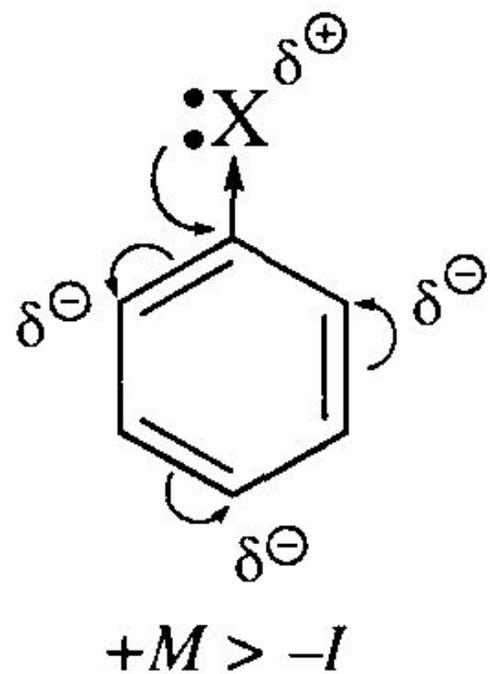
CH<sub>2</sub>F, CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>



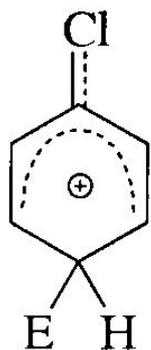
*этот  $\sigma$ -комплекс устойчив, поскольку стабилизирован за счет  
электронодонорного эффекта сопряжения метоксигруппы*



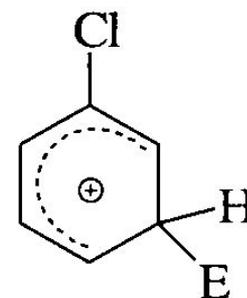
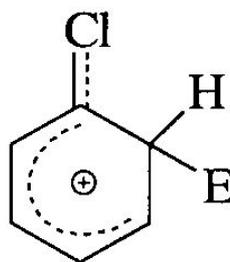
*этот  $\sigma$ -комплекс менее устойчив, так как электронодонорный эффект  
сопряжения метоксигруппы не участвует в стабилизации  $\sigma$ -комплекса*



Метокси-  
группа



и



более устойчивые  
 $\sigma$ -комплексы

менее устойчивые  
 $\sigma$ -комплексы

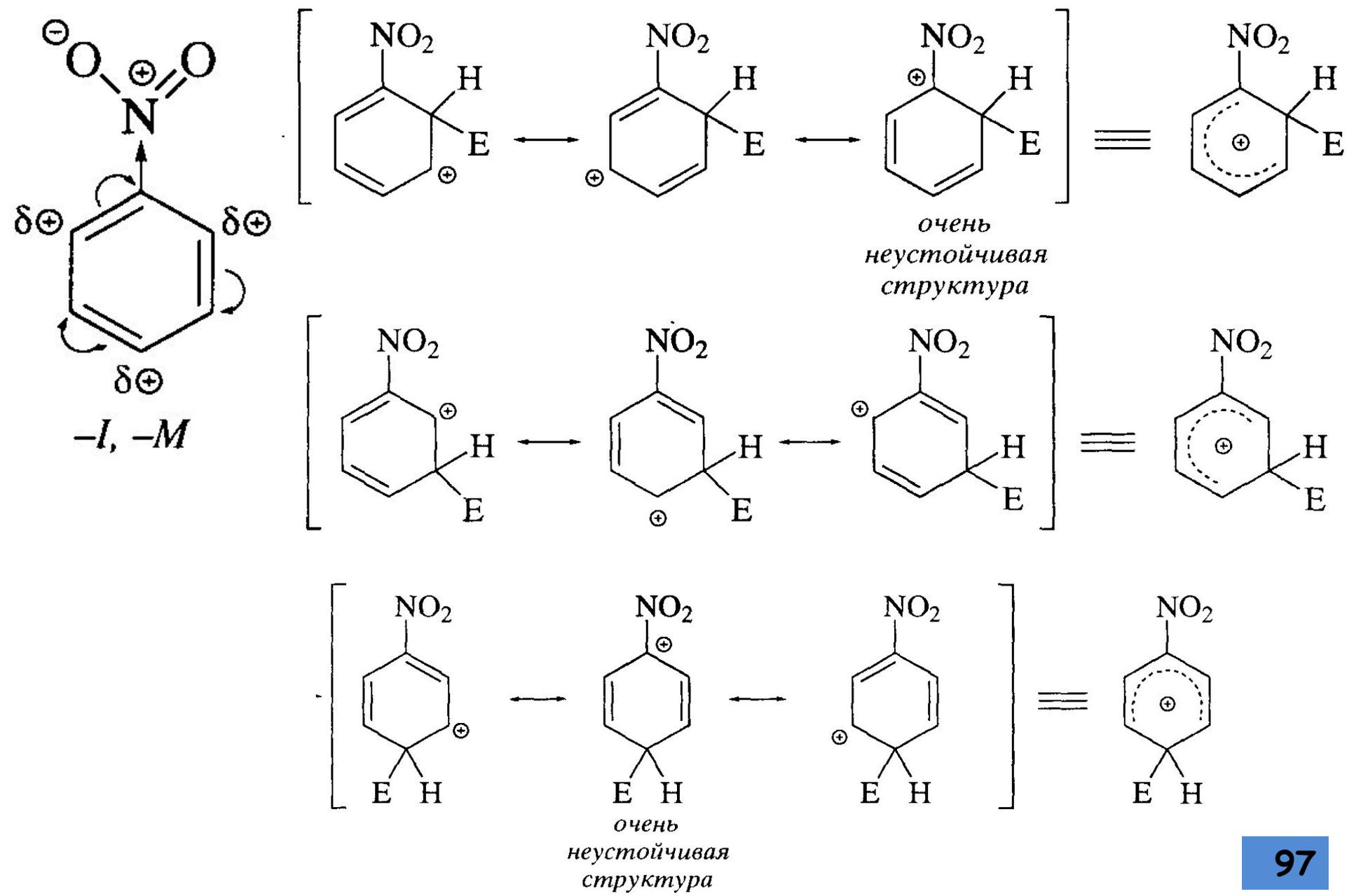


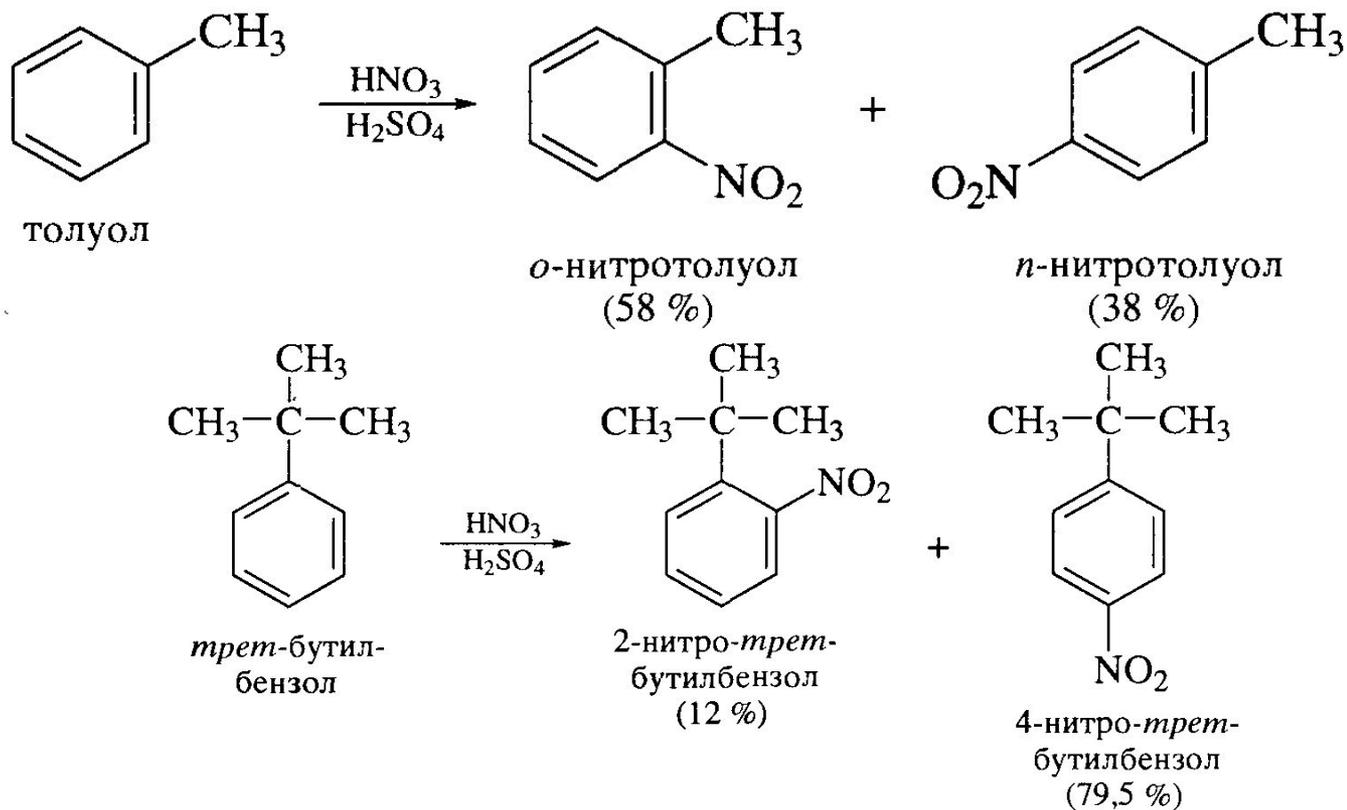
Таблица 9.2. Влияние заместителей на реакции  $S_EAr$ 

<i>орто,пара</i> -Ориентанты	<i>мета</i> -Ориентанты
<p>Сильно активирующие  <math>O^\ominus</math>, <math>NH_2</math>, <math>NHR</math>, <math>NR_2</math>, <math>OH</math></p>	<p>Сильно дезактивирующие  <math>NO_2</math>, <math>\overset{\oplus}{N}R_3</math>, <math>CF_3</math>, <math>CCl_3</math></p>
<p>Умеренно активирующие  <math>NHCOCH_3</math>, <math>NHCOR</math>, <math>OCH_3</math>, <math>OR</math></p>	<p>Умеренно дезактивирующие  <math>C\equiv N</math>, <math>SO_3H</math>, <math>COOH</math>, <math>COOR</math>, <math>CHO</math>, <math>COR</math></p>
<p>Слабо активирующие  <math>-CH_3</math> и другие алкилы, <math>C_6H_5</math></p>	
<p>Слабо дезактивирующие  <math>F</math>, <math>Cl</math>, <math>Br</math>, <math>I</math></p>	

Направление реакции и соотношение изомеров в электрофильном ароматическом замещении зависят также от активности электрофильного реагента  $E^{\oplus}$  и от пространственных факторов.

Чем выше активность электрофильного реагента, тем меньше его избирательность.

Чем больше объем имеющегося заместителя и атакующего реагента, тем больше образуется *пара*-изомера и меньше *орто*-изомера.



1. *Сильные электрофилы:*  $\text{NO}_2^+$ , комплексы  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  с кислотами Льюиса,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

2. *Электрофилы средней силы:* комплексы алкилгалогенидов и ацилгалогенидов с кислотами Льюиса комплексы спиртов с сильными кислотами Льюиса и Бренстеда ( $\text{ROH}\cdot\text{BF}_3$ ).

3. *Слабые электрофилы*

$\text{ArN}^+\equiv\text{N}$ ,  $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ ,  $\text{NO}^+$ , оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$ .

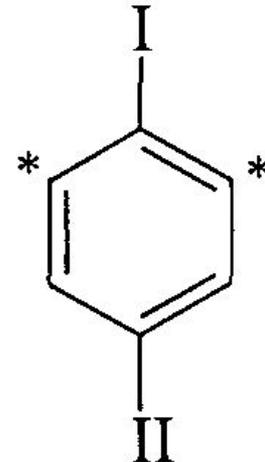
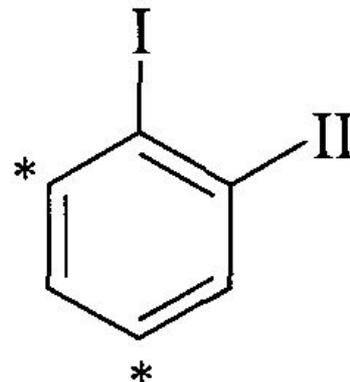
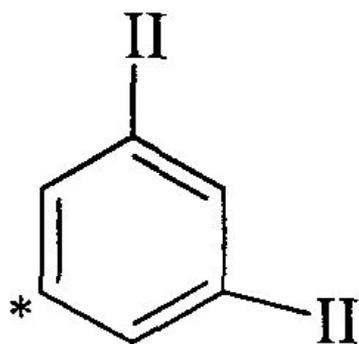
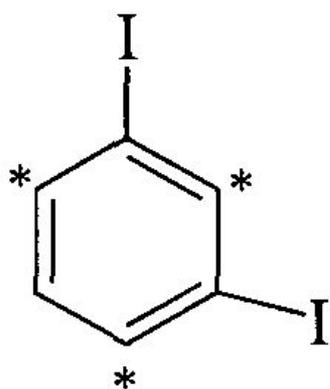
Сильные электрофилы взаимодействуют с соединениями ряда бензола, содержащими как электронодонорные, так и практически любые электроноакцепторные заместители.

Электрофилы второй группы реагируют с бензолом и его производными, содержащими электронодонорные заместители или атомы галогенов.

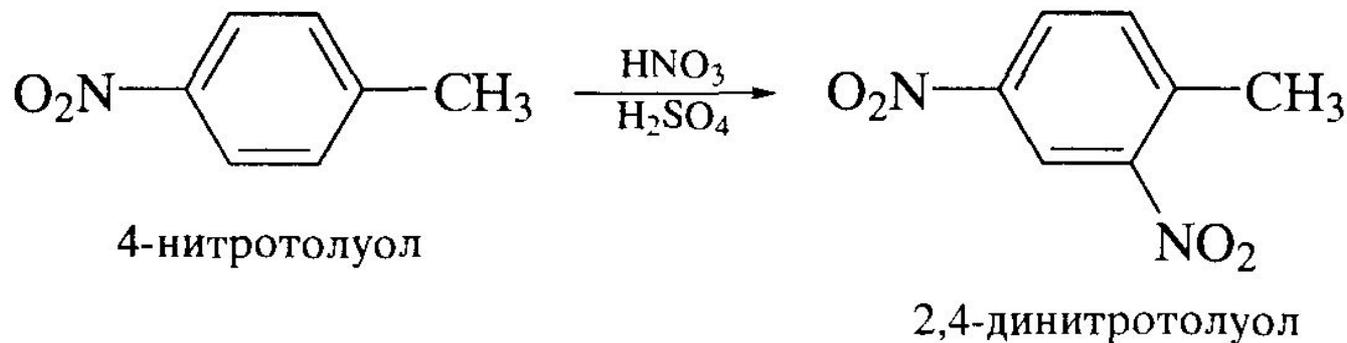
Слабые электрофилы взаимодействуют только с производными бензола, содержащими очень сильные электронодонорные заместители (+M)-типа (-OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, -O- и др.).

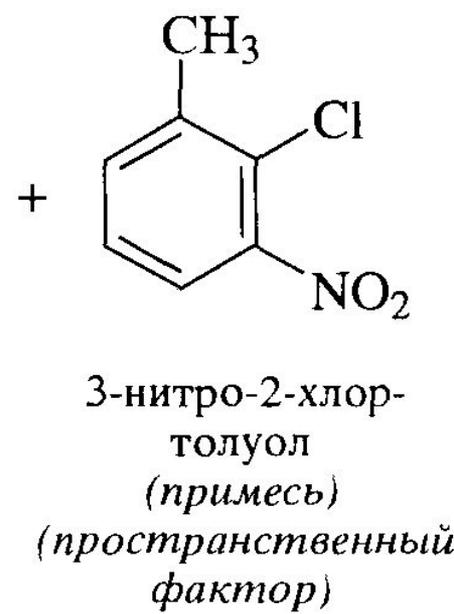
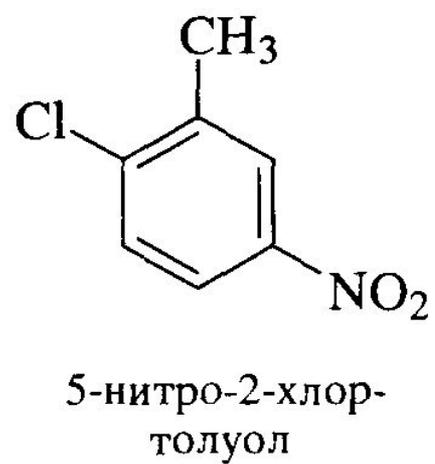
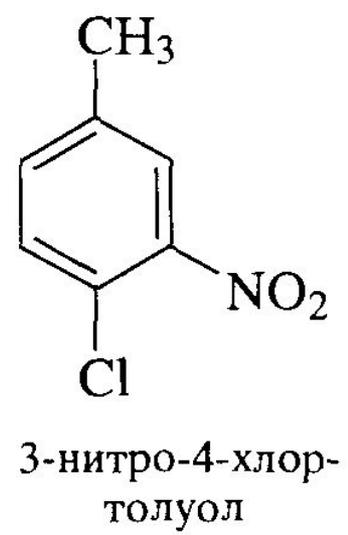
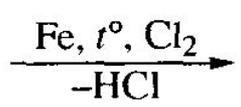
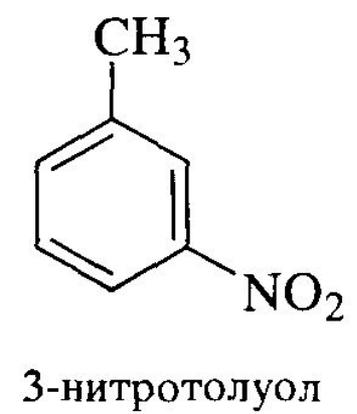
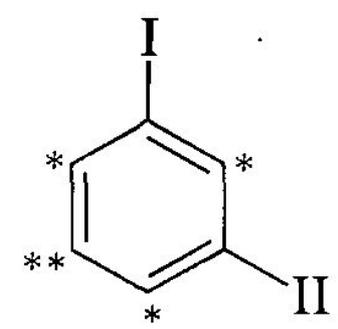
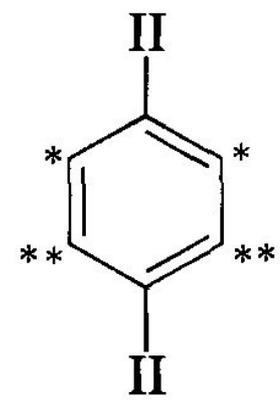
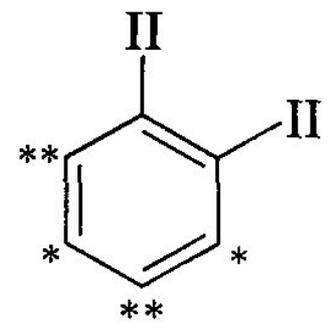
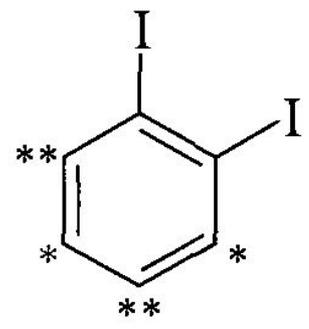
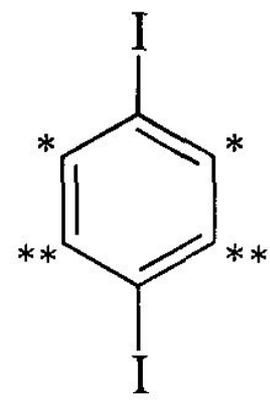
# Электрофильное замещение в полизамещенных бензолах

Согласованная и несогласованная ориентация

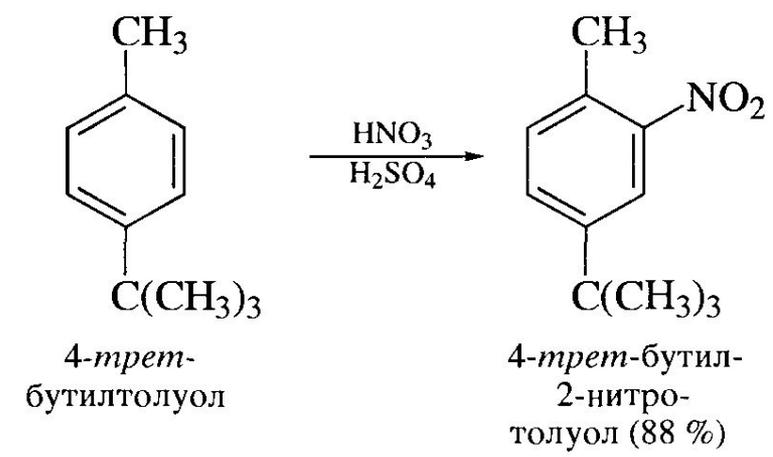
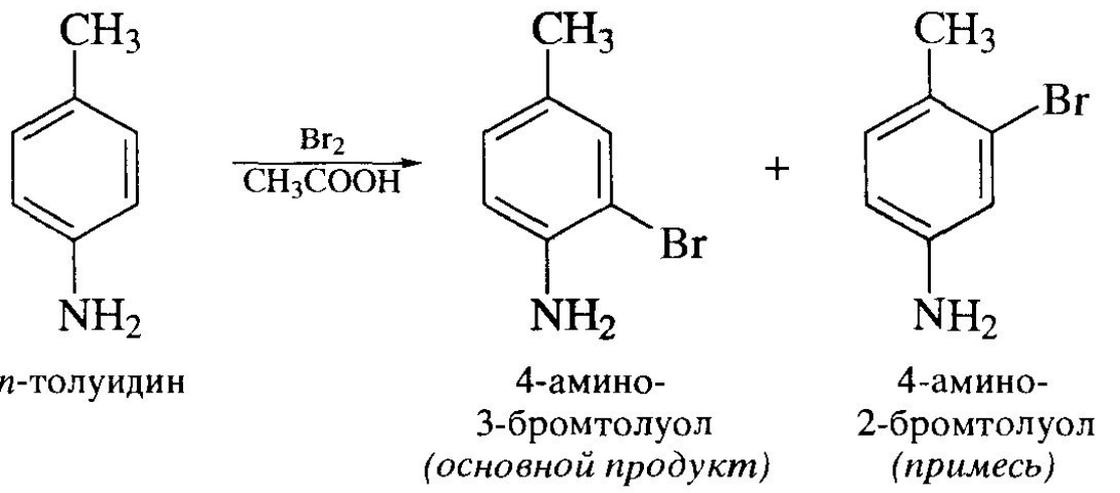
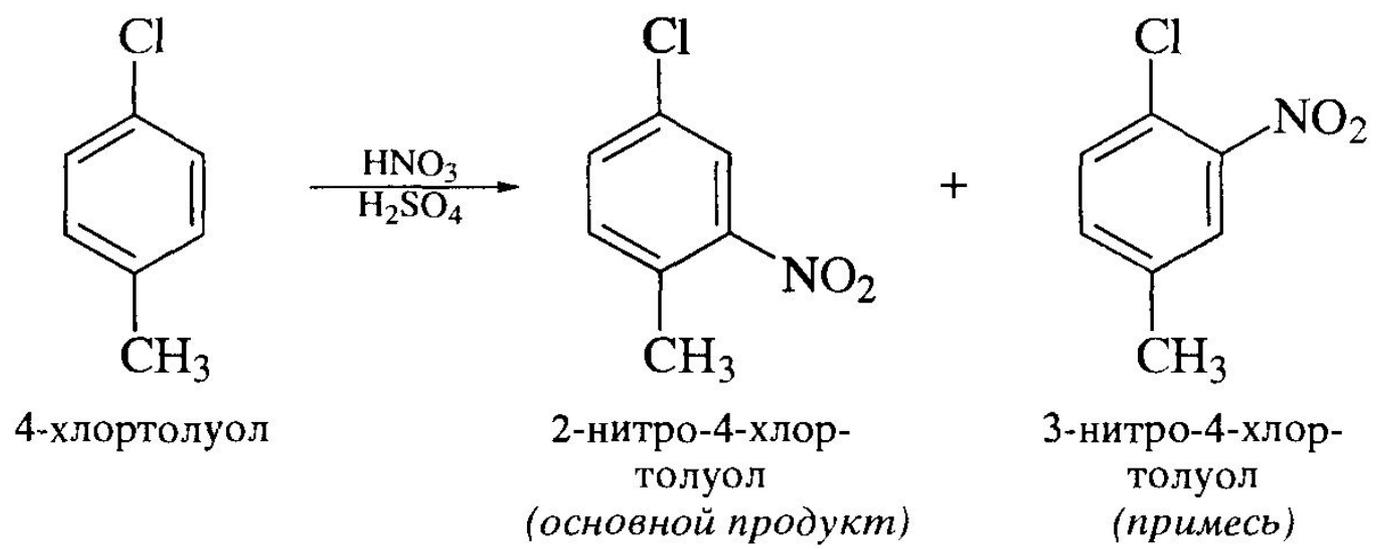


(I – заместитель первого рода, II – заместитель второго рода).

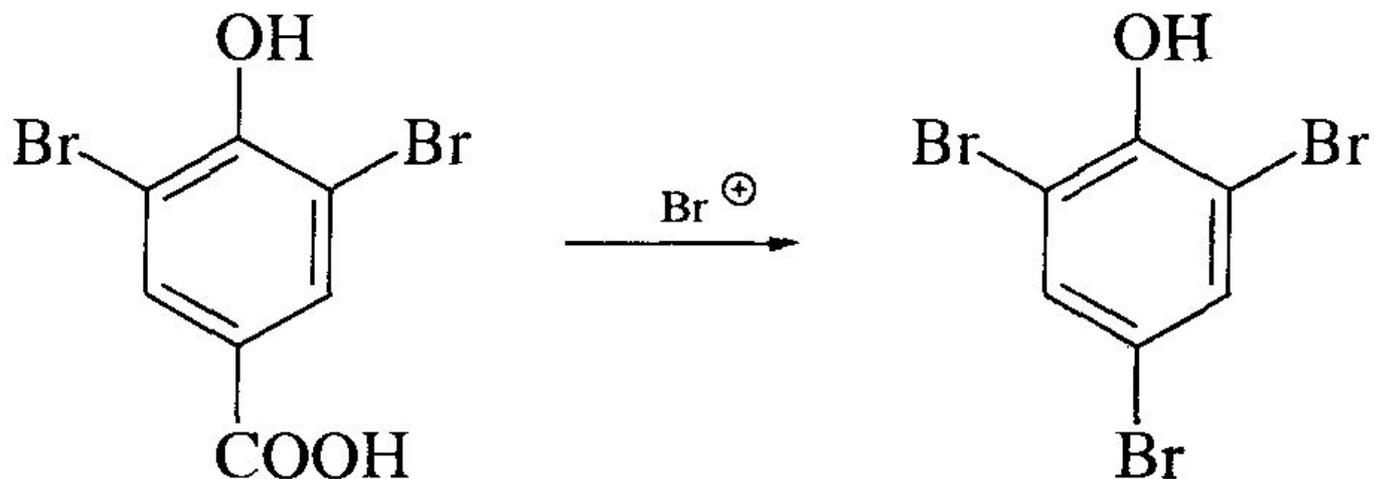
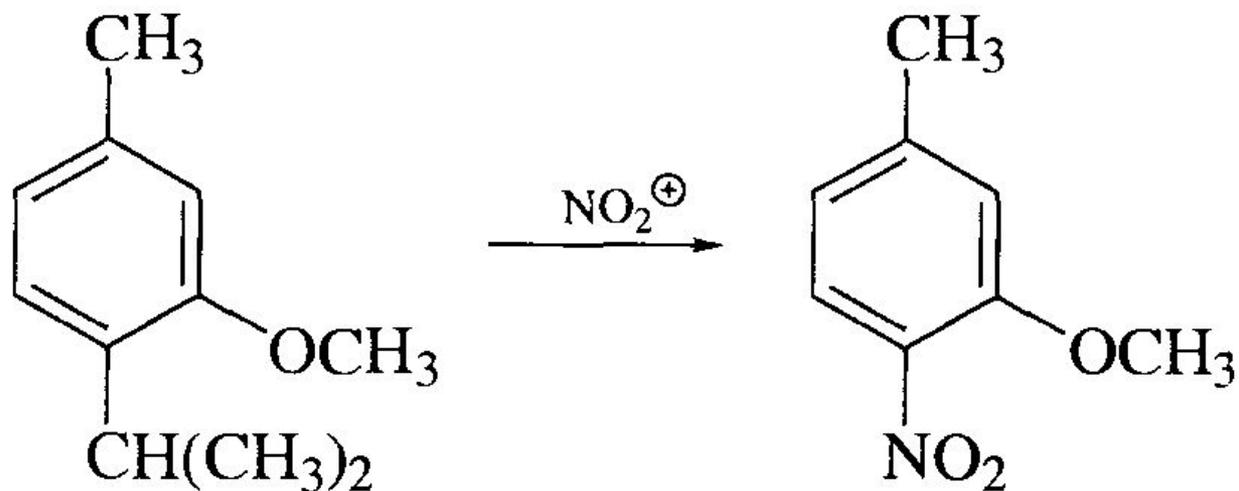




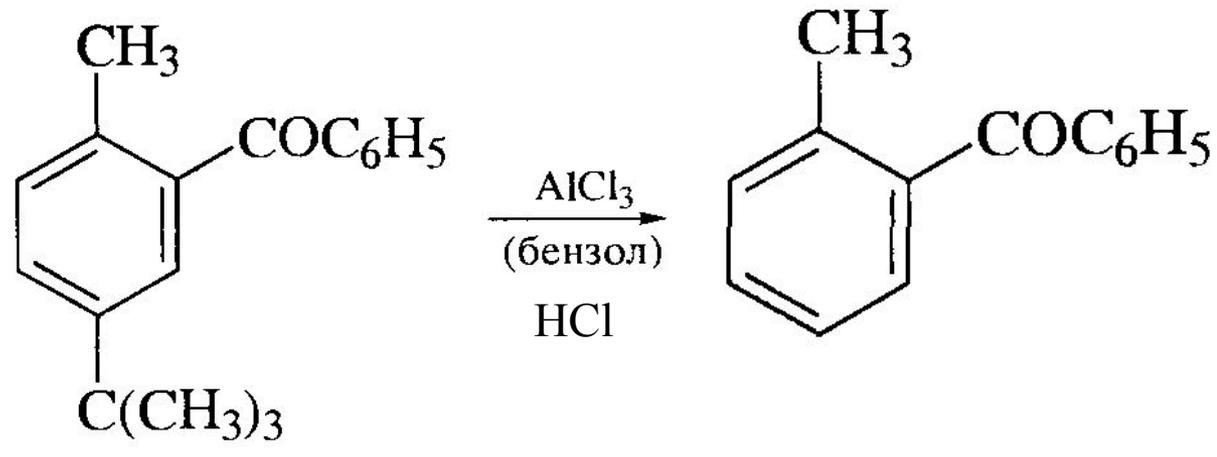
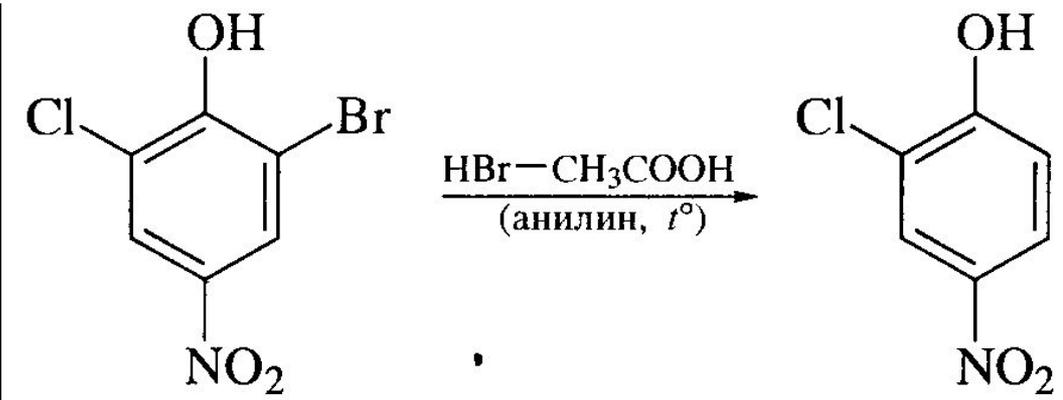
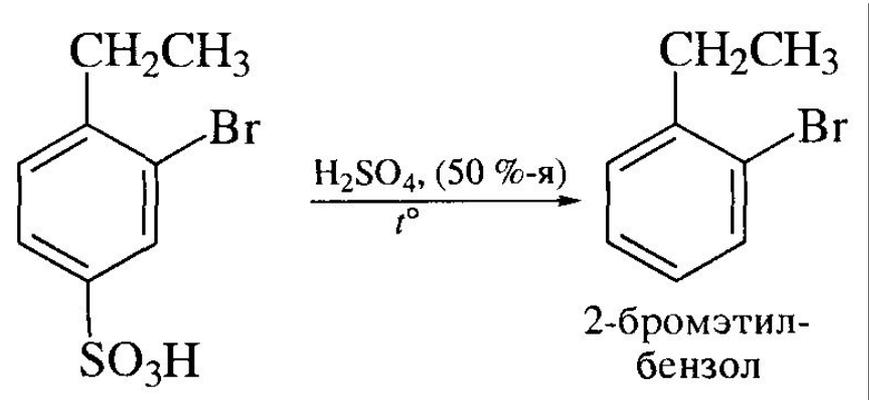
основные продукты

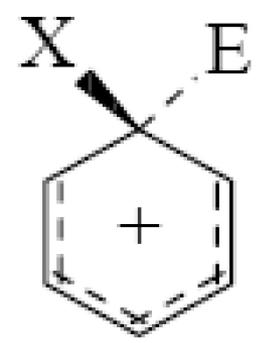


## Реакции ипсо-замещения



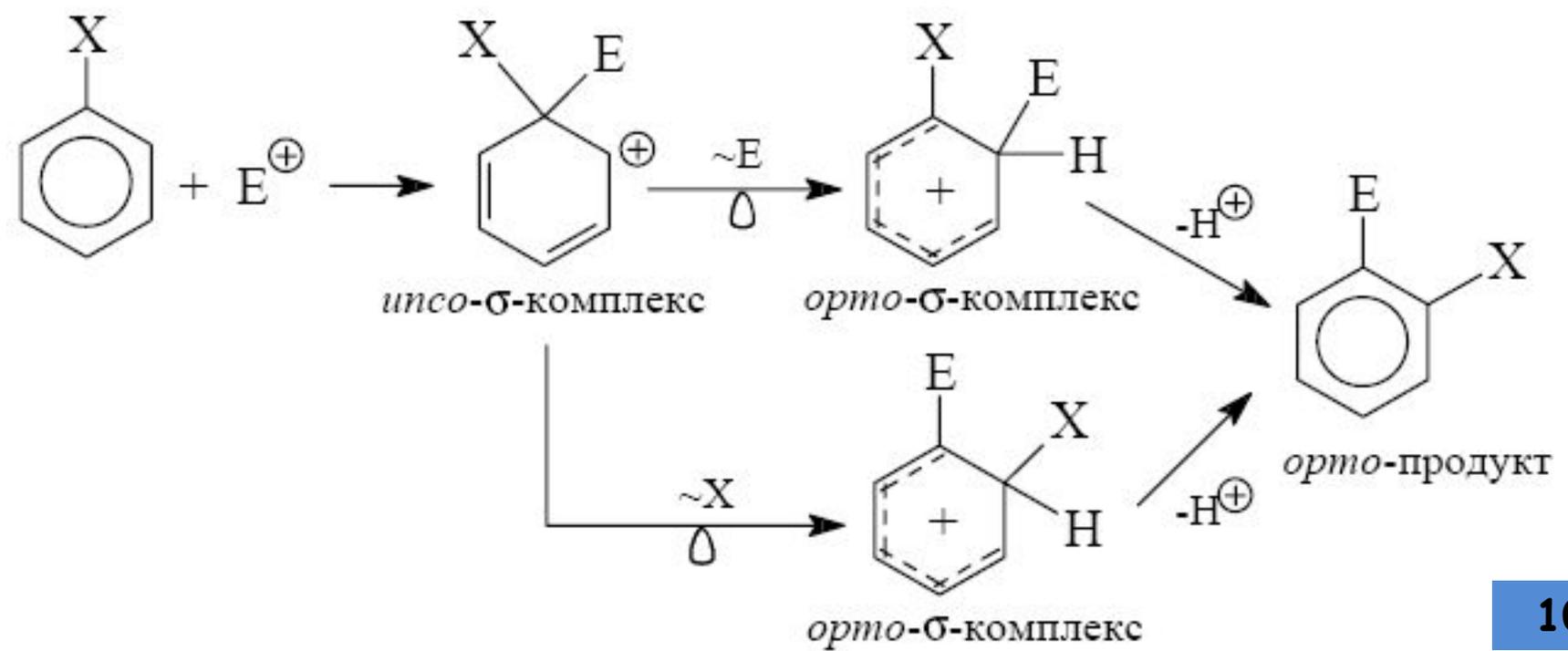
К реакциям ипсо-замещения относятся реакции протолиза





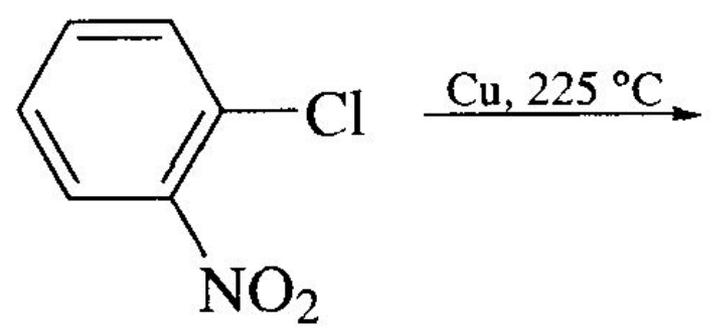
Из *ipso*-комплекса может образоваться продукт замещения группы X путем отщепления катиона  $X^+$ . *ipso*-Замещение встречается при  $X = \text{Alk}, \text{Br}, \text{SO}_3\text{H}, \text{Cl}$ . Для других замещенных бензолов ( $X = \text{OH}, \text{NR}_2, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{COR}, \text{F}$ ) *ipso*-замещение не происходит, так как эти заместители должны отрываться в виде малоустойчивых катионов  $X^+$ .

*ipso*-

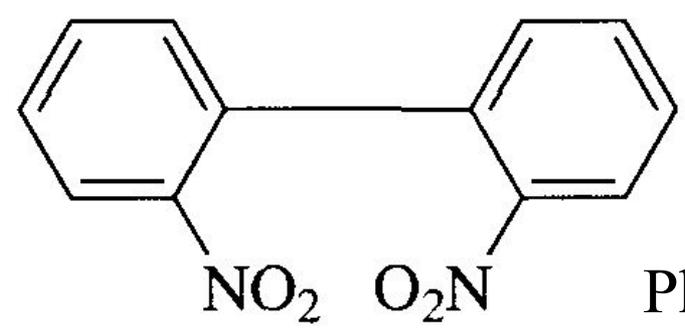


# Бифенилы

## Реакция Ульмана

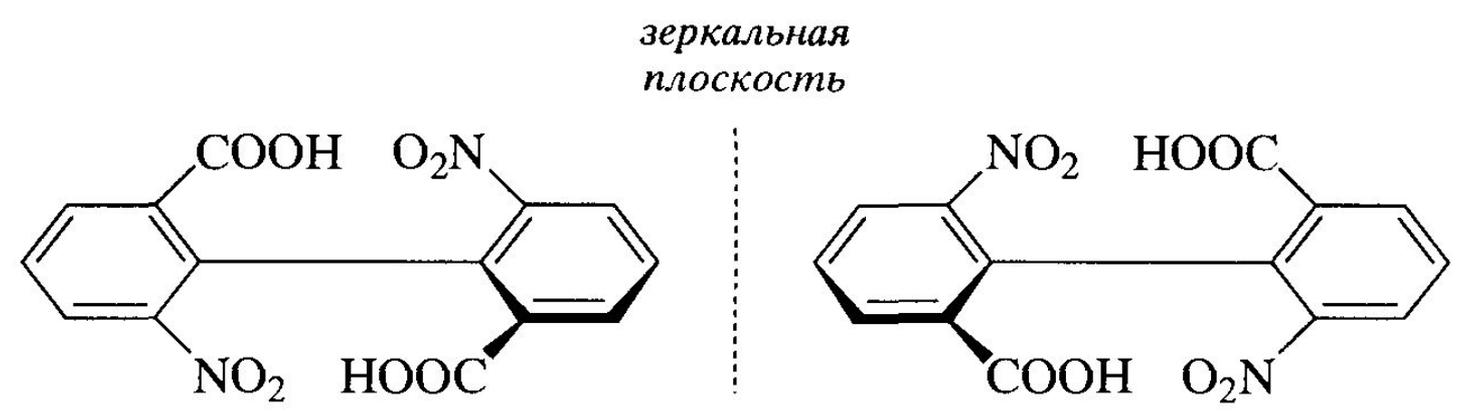


o-нитрохлорбензол



2,2'-динитробифенил

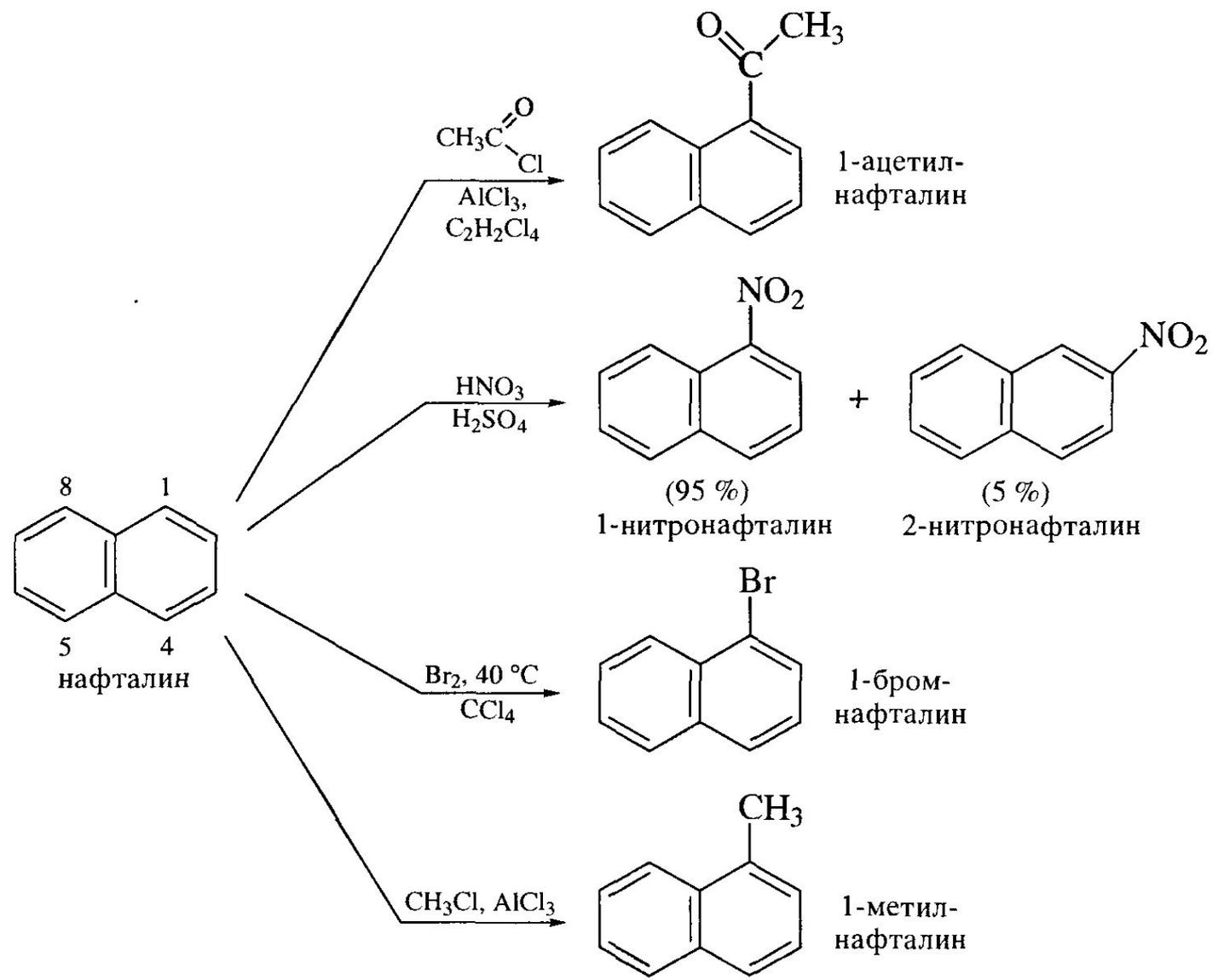
Ph – пара-ориентант

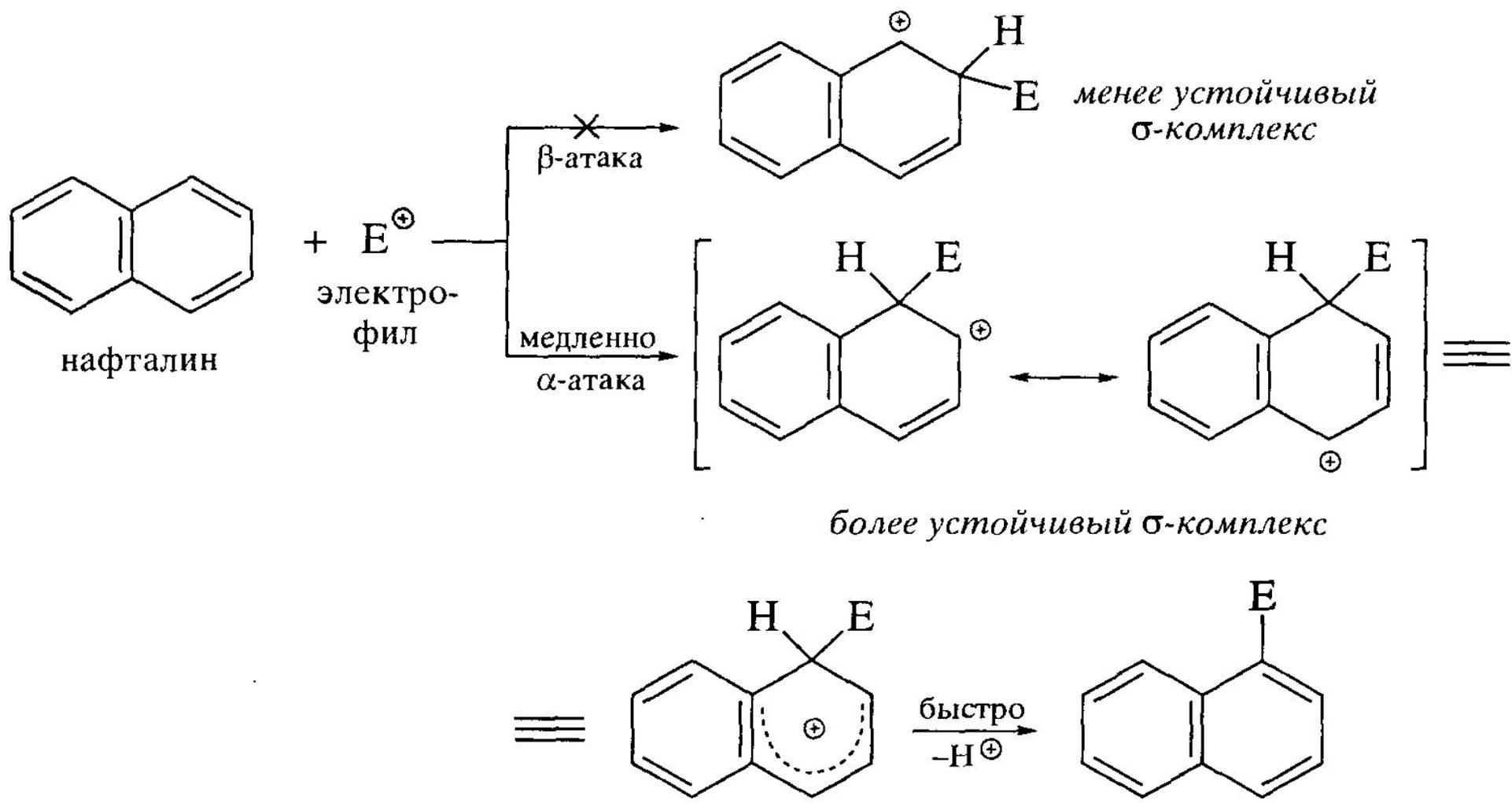


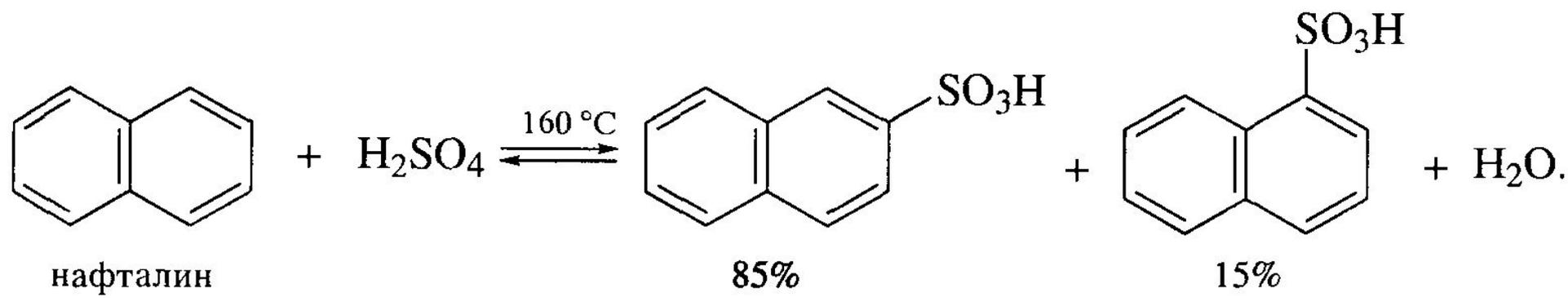
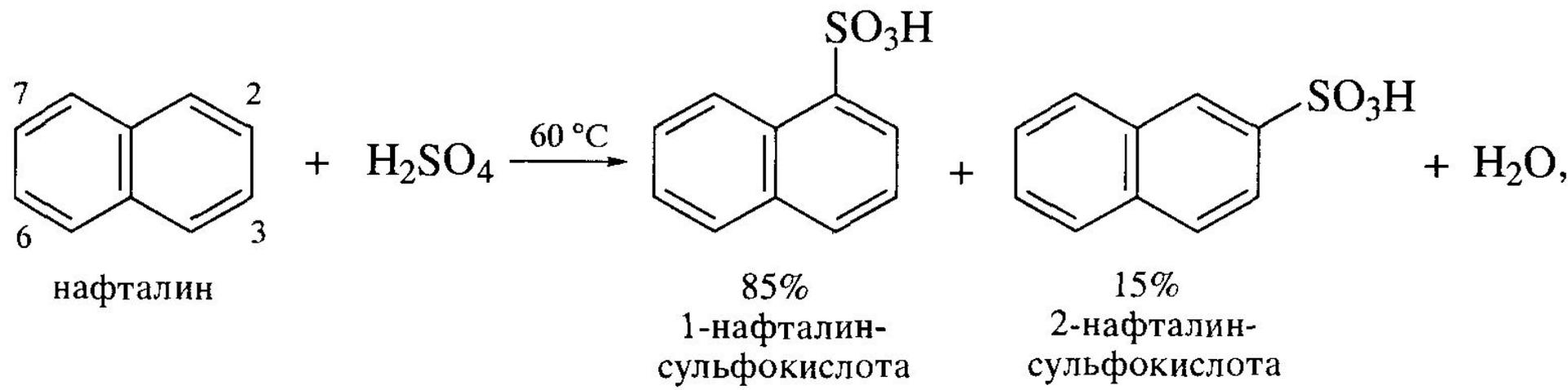
зеркальная плоскость

энантиомеры 6,6'-динитробифенил-2,2'-дикарбоновой кислоты

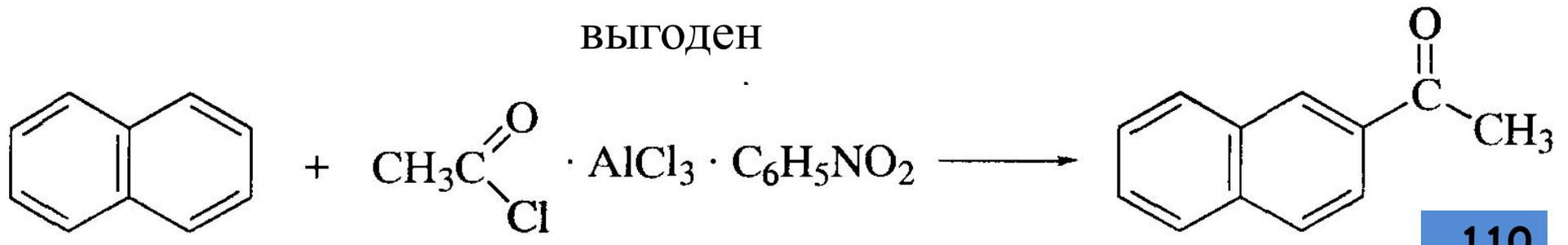
# Электрофильное замещение в нафталине





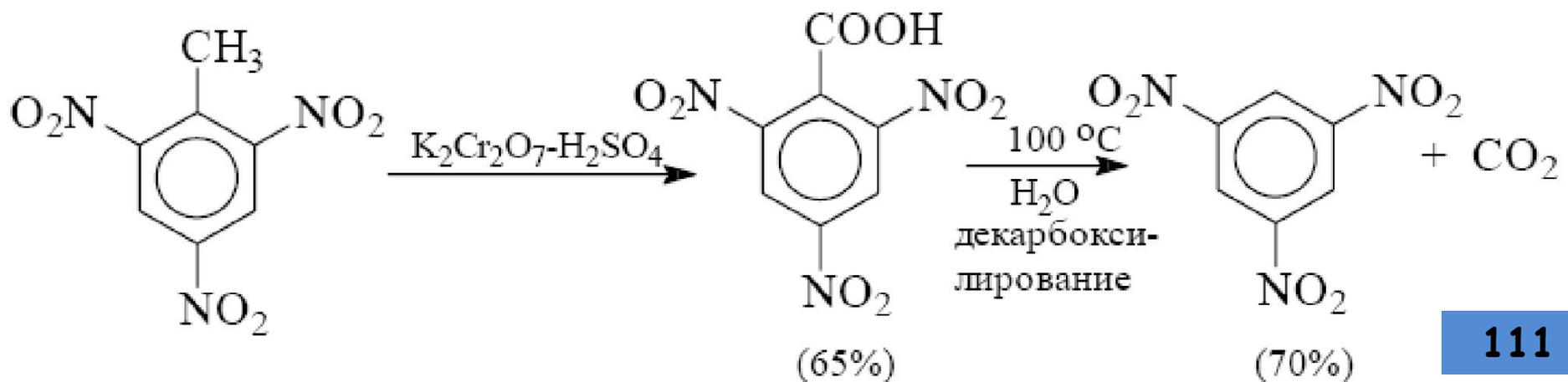
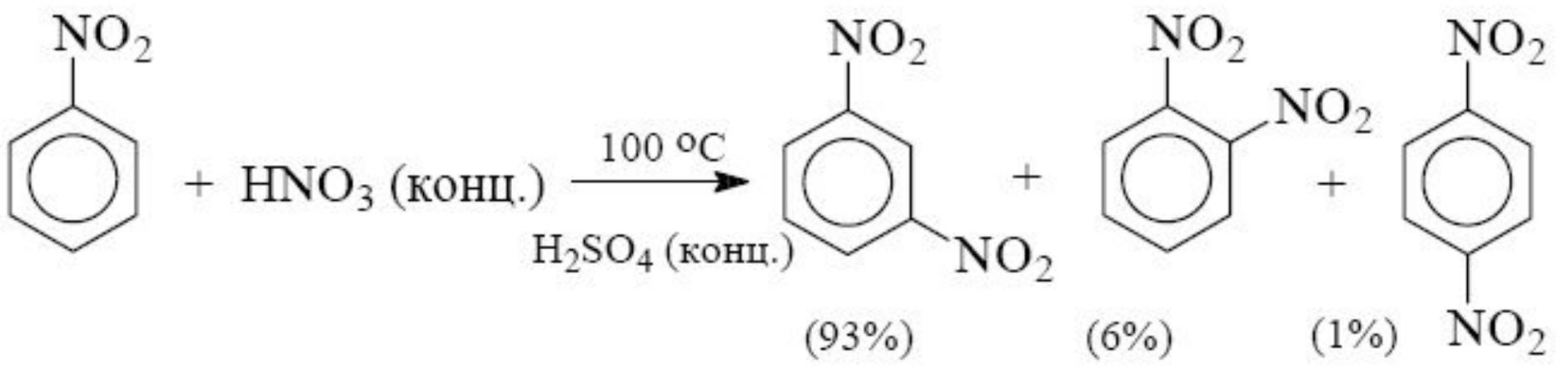


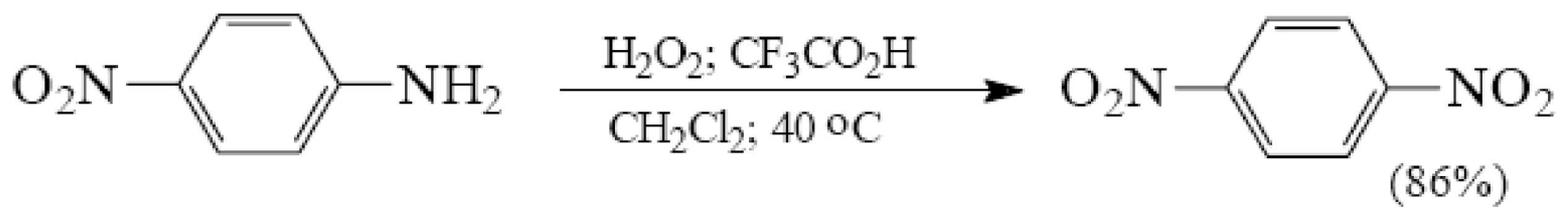
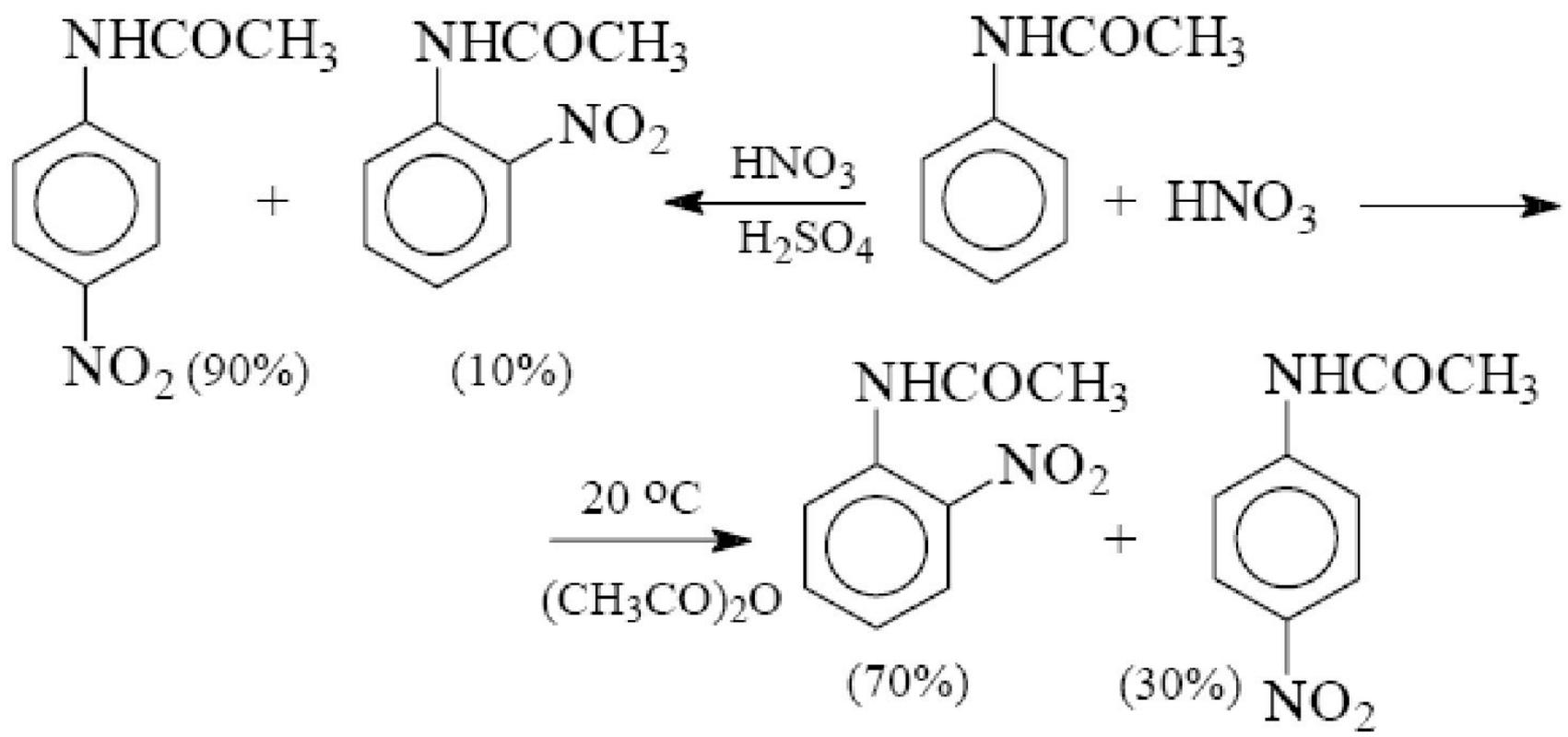
Термодинамически более  
выгоден



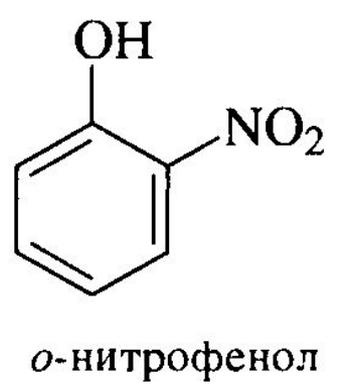
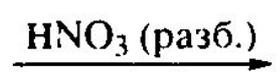
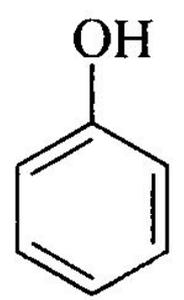
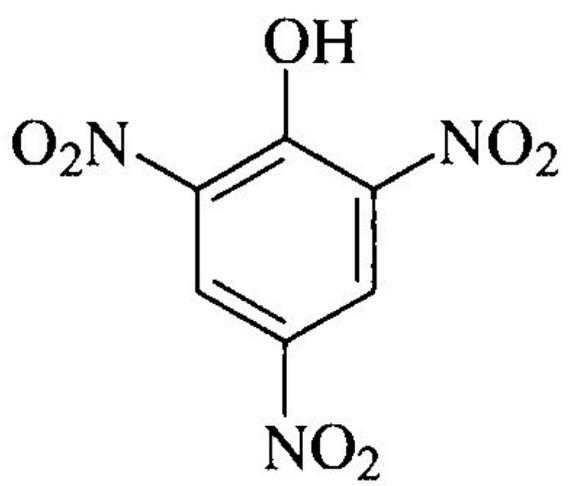
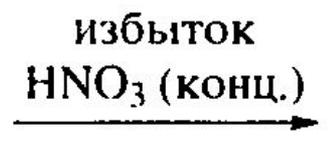
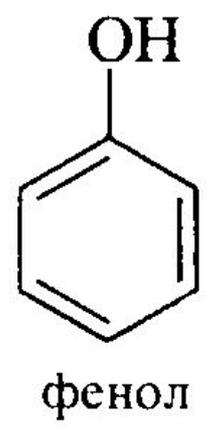
# ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

нитрование

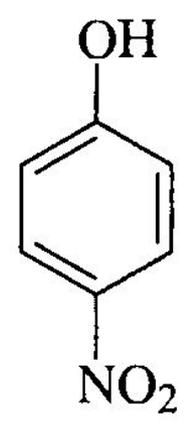




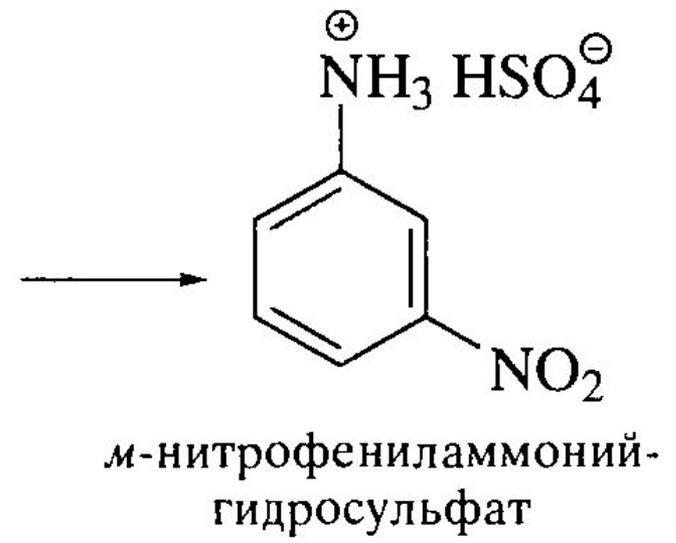
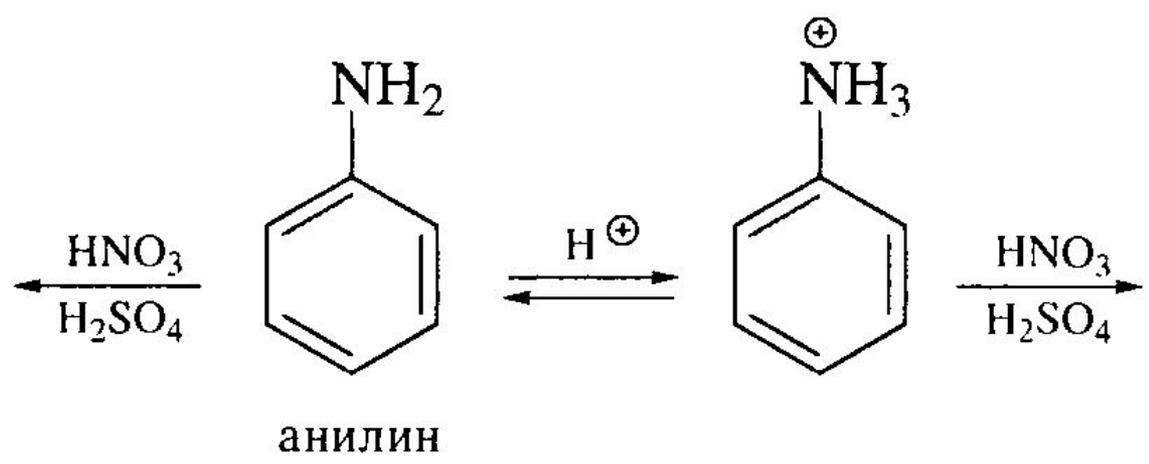
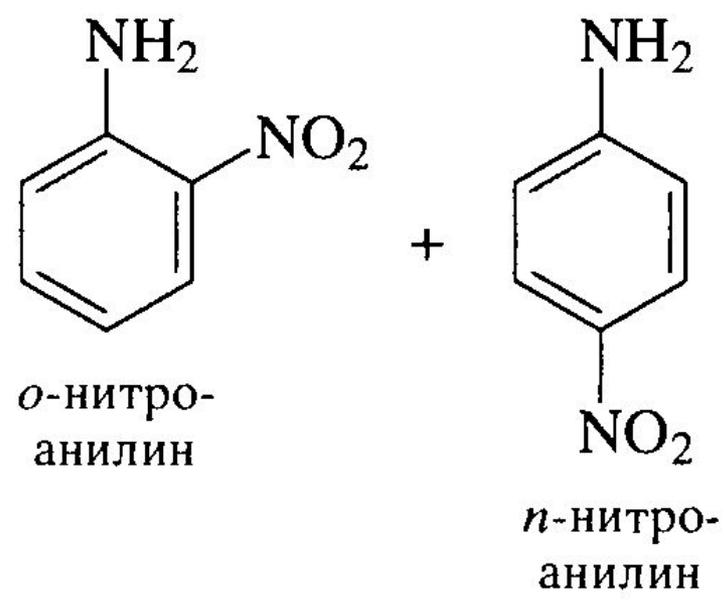
Реактив  
Эммонса

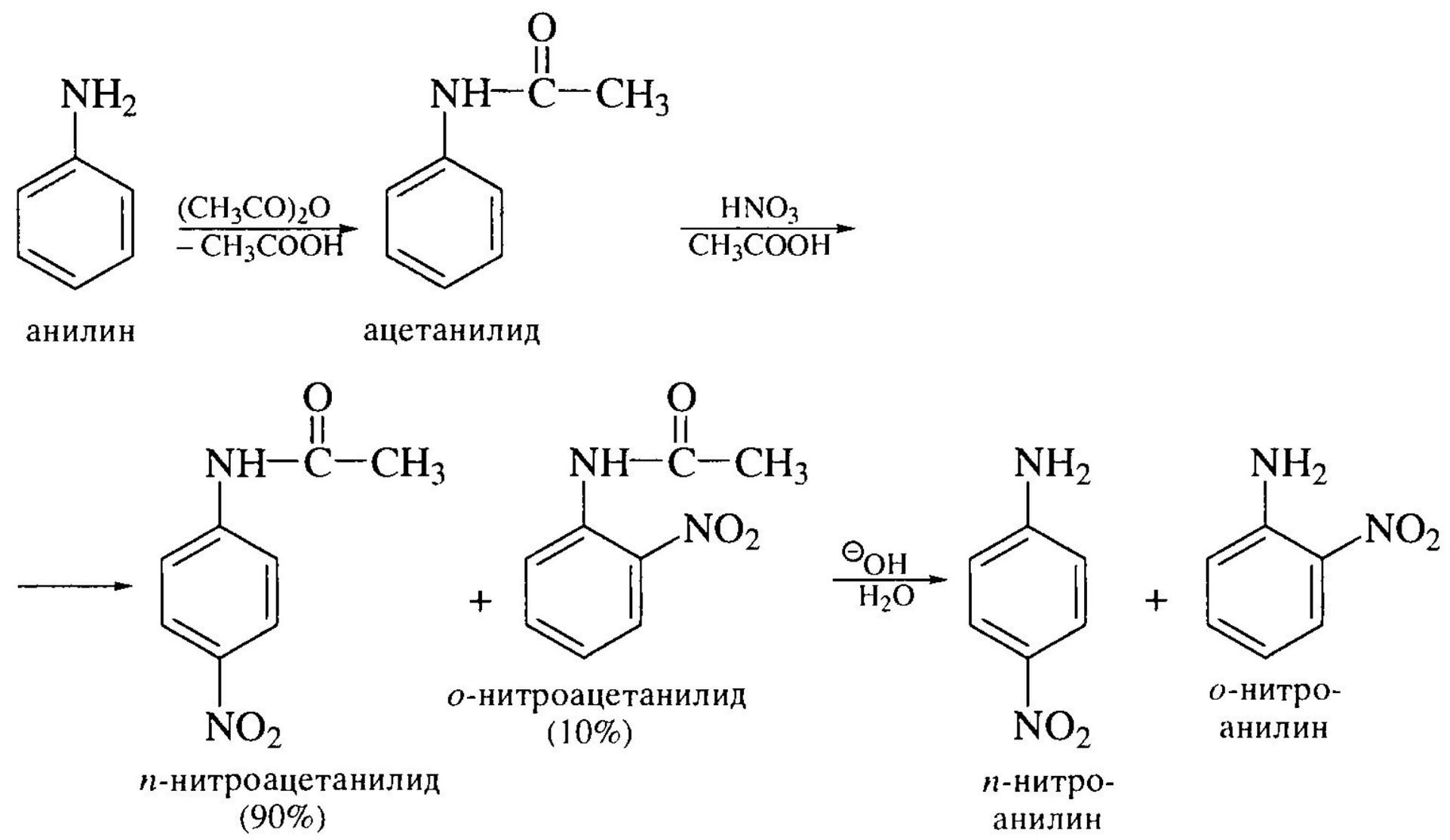


+

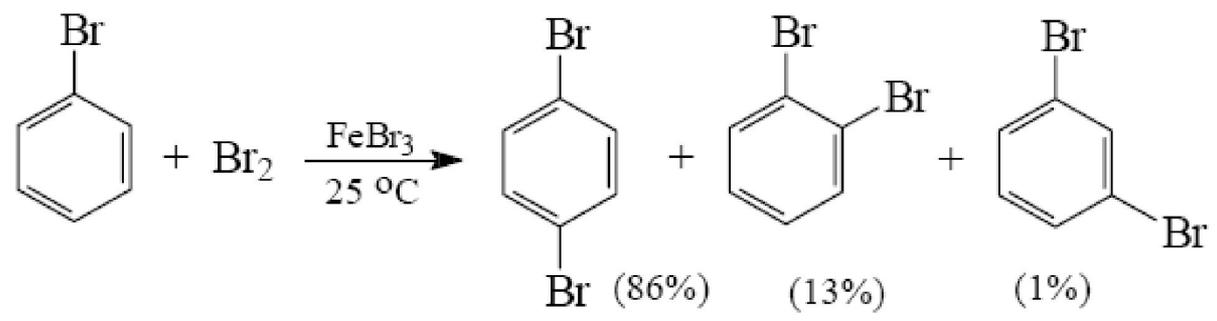
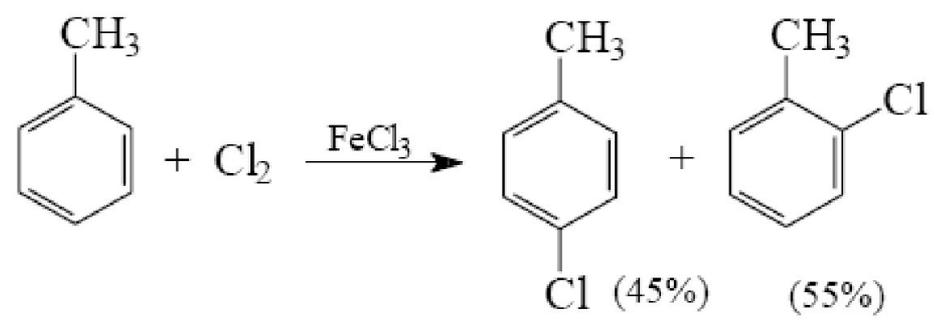
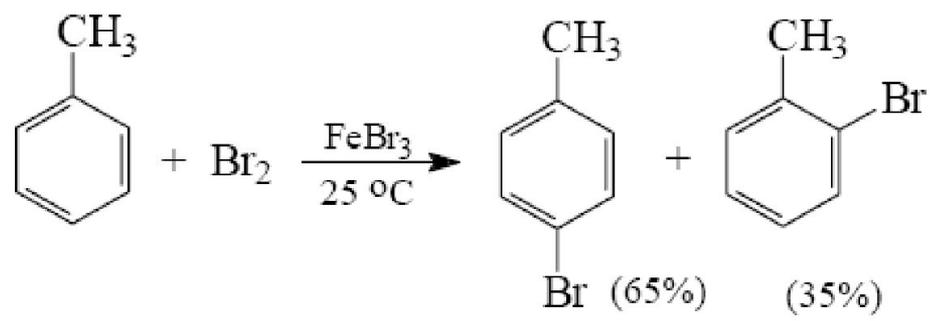


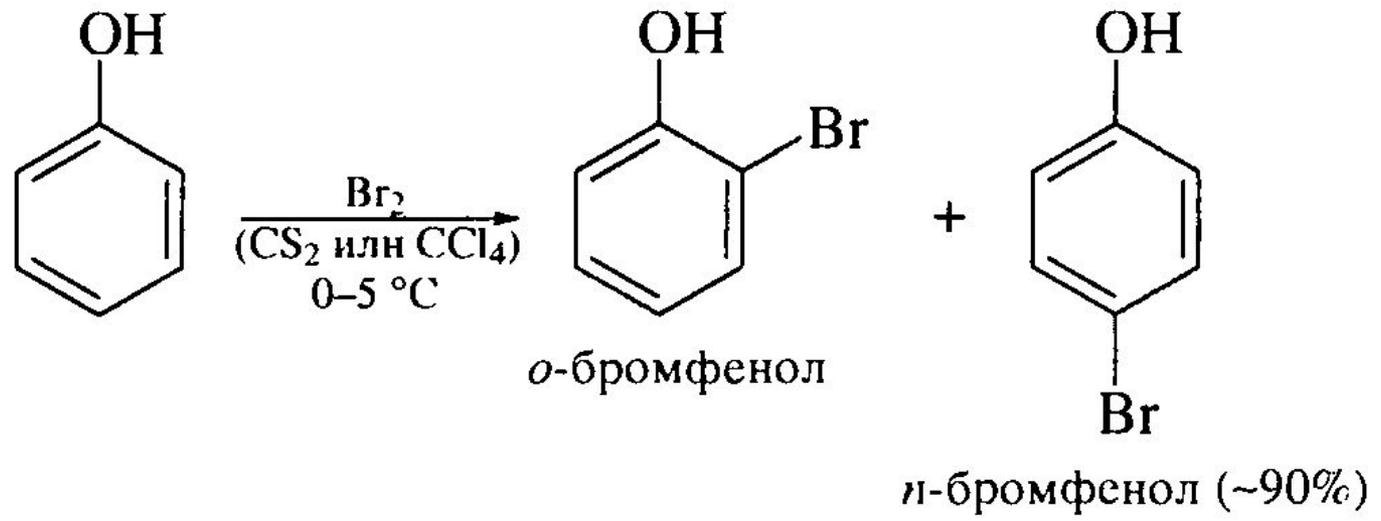
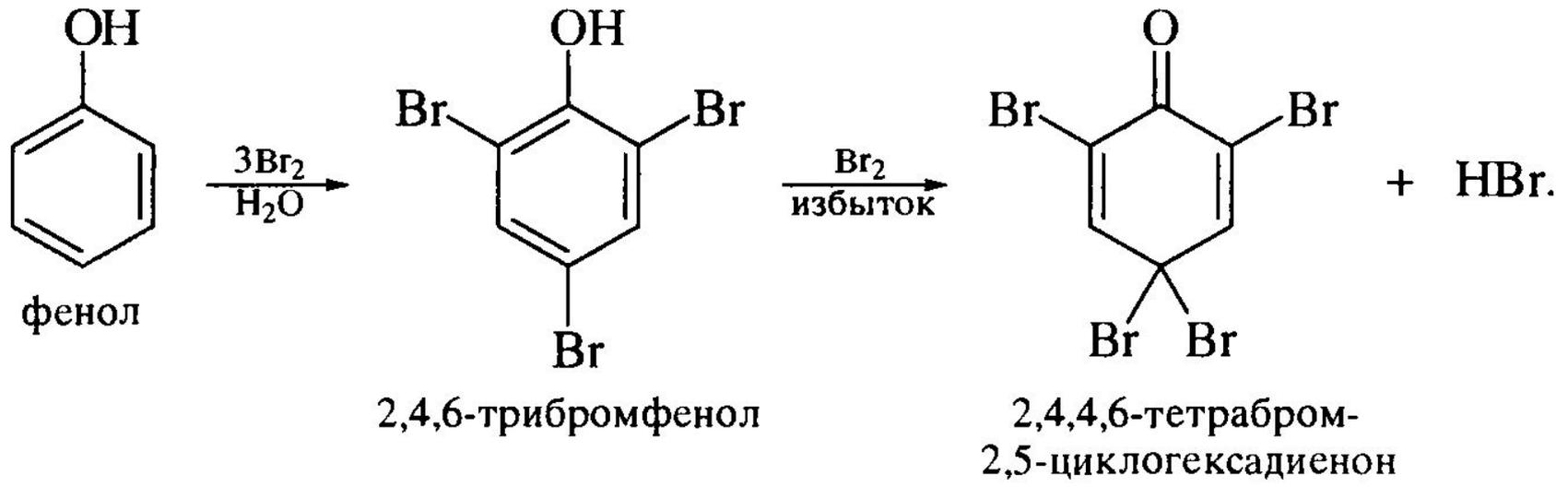
легко отделить  
перегонкой с  
водяным паром  
(орто-  
отгоняется)

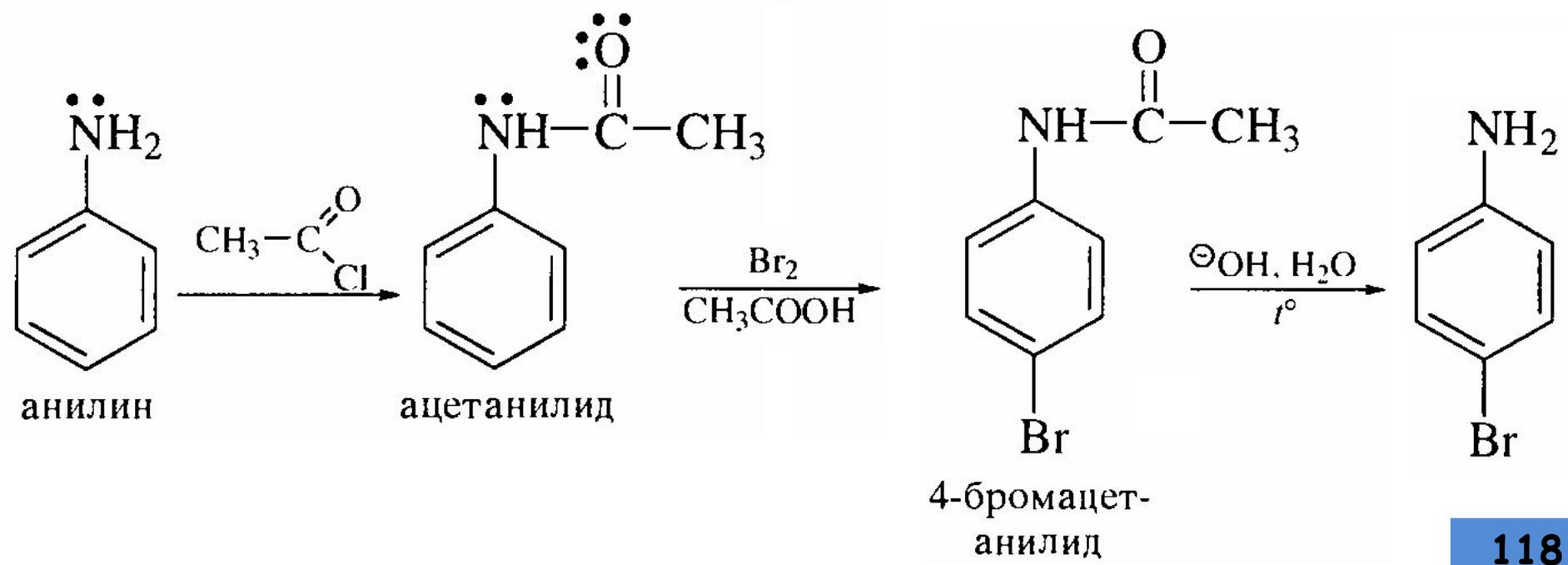
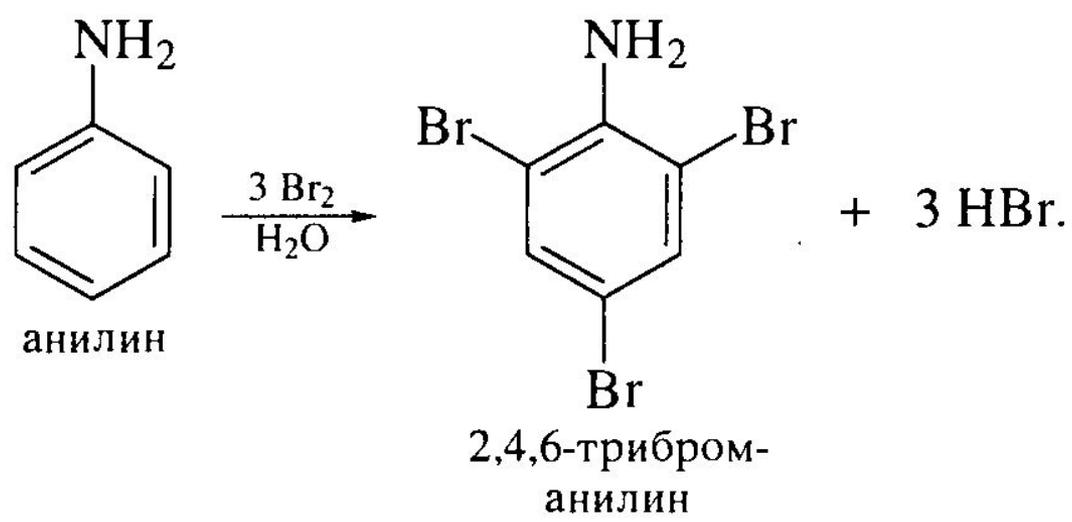




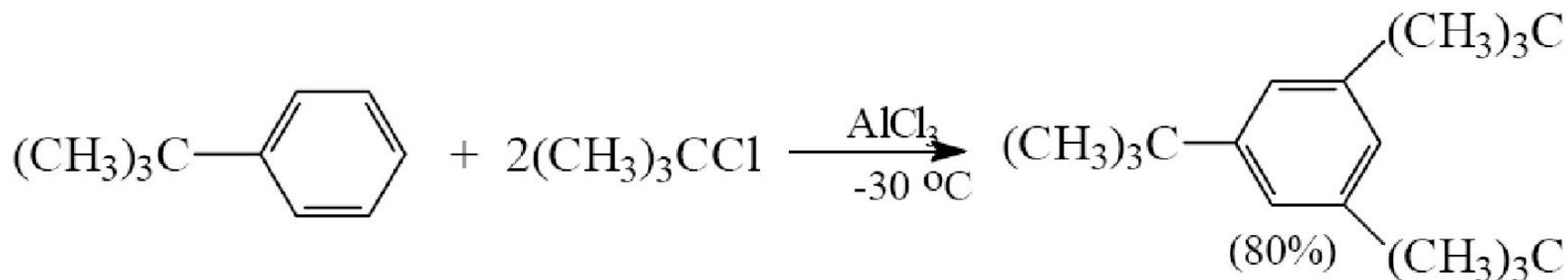
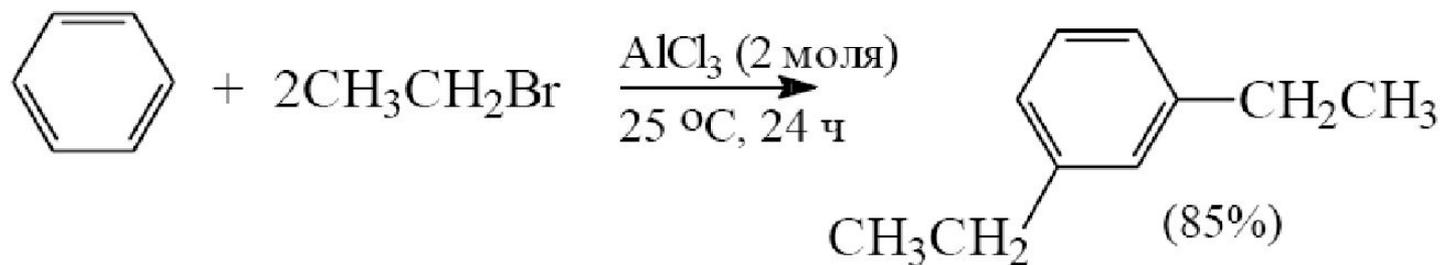
## галогенирование



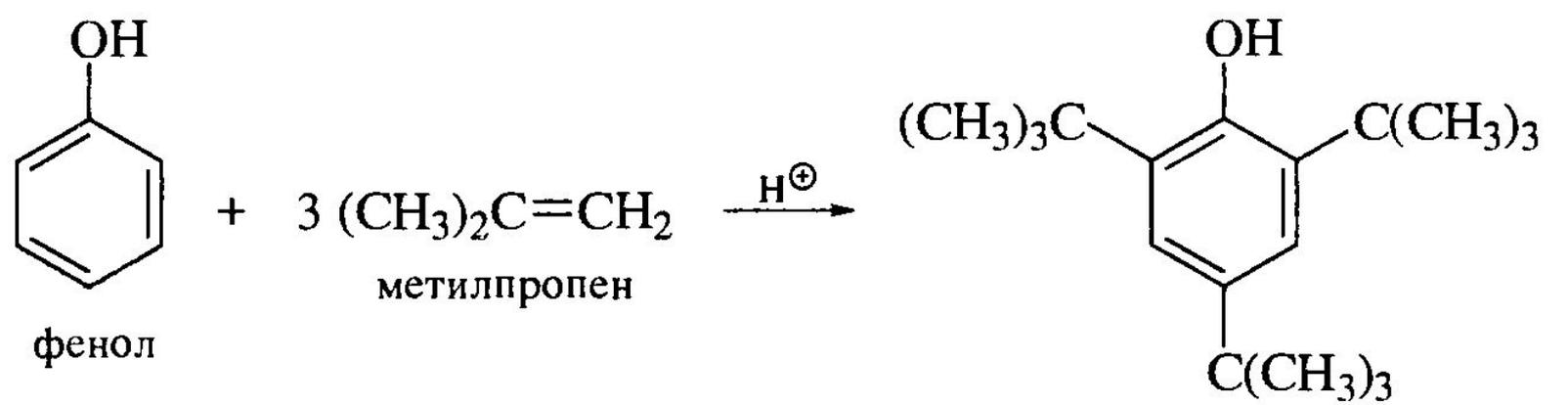
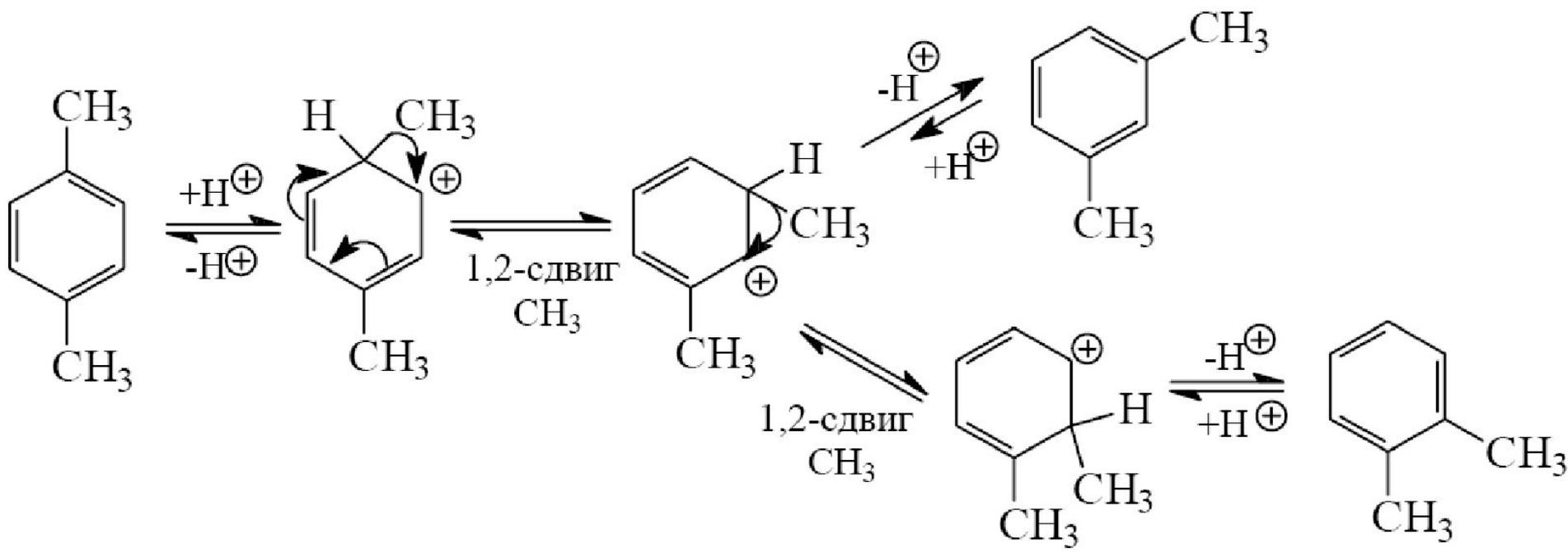




## Алкилирование

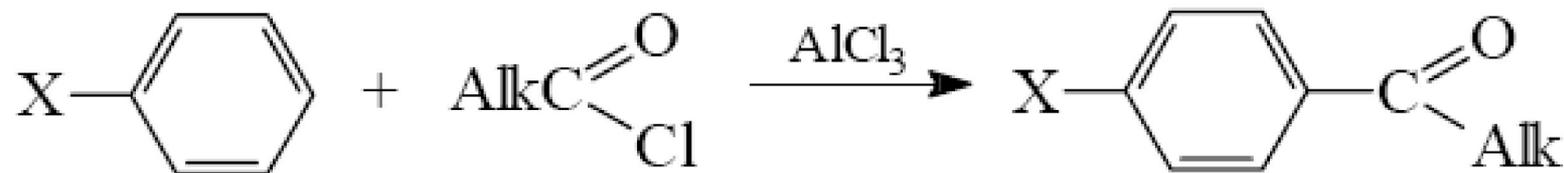


Реакция обратима, образуются термодинамические более стабильные



2,4,6-трис(*трет*-бутил)фенол

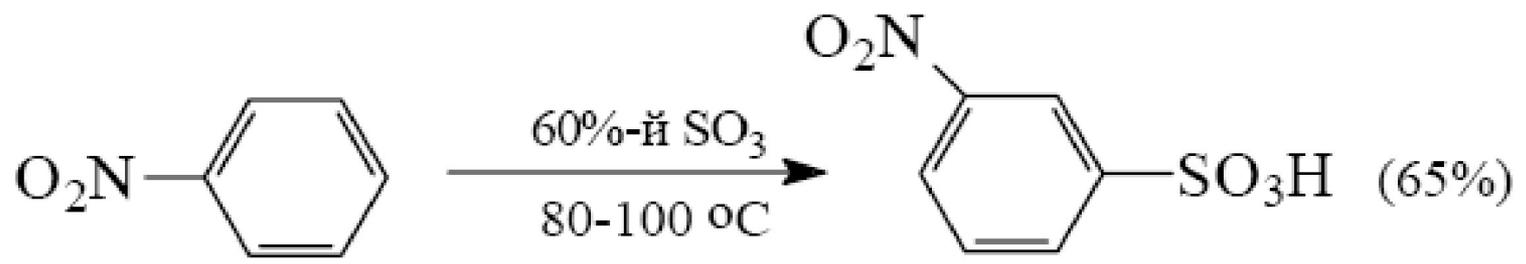
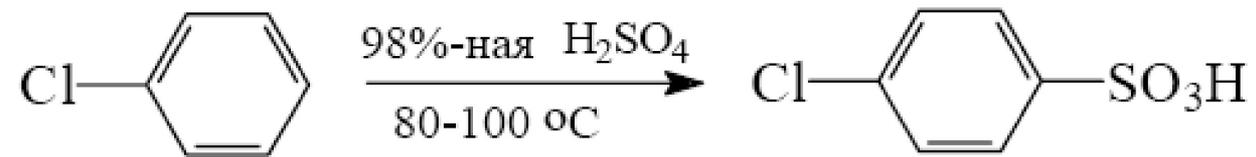
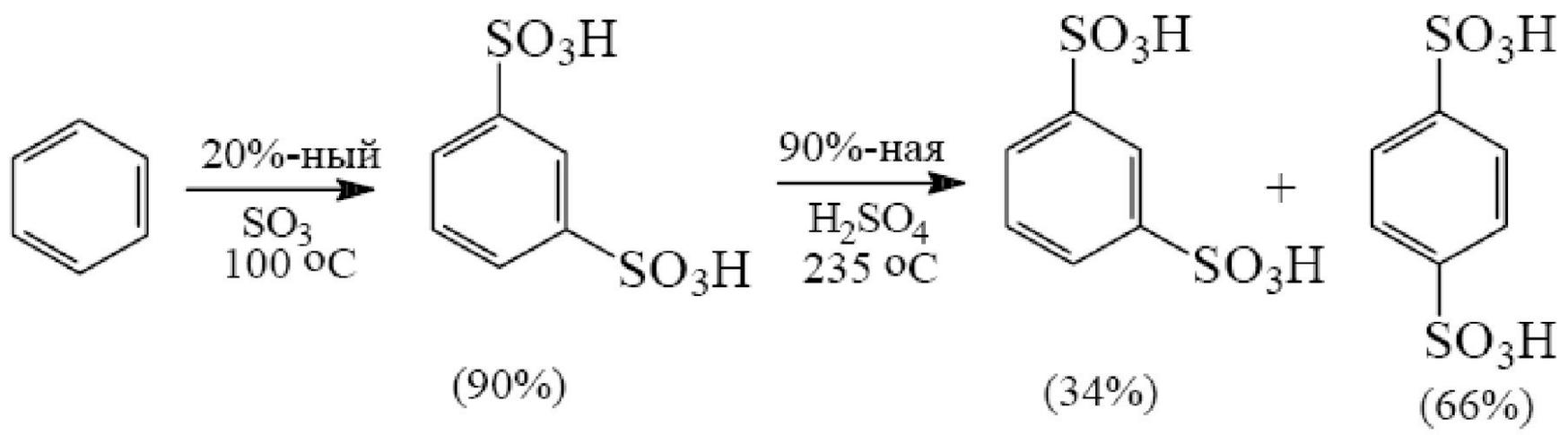
## Ацилирование

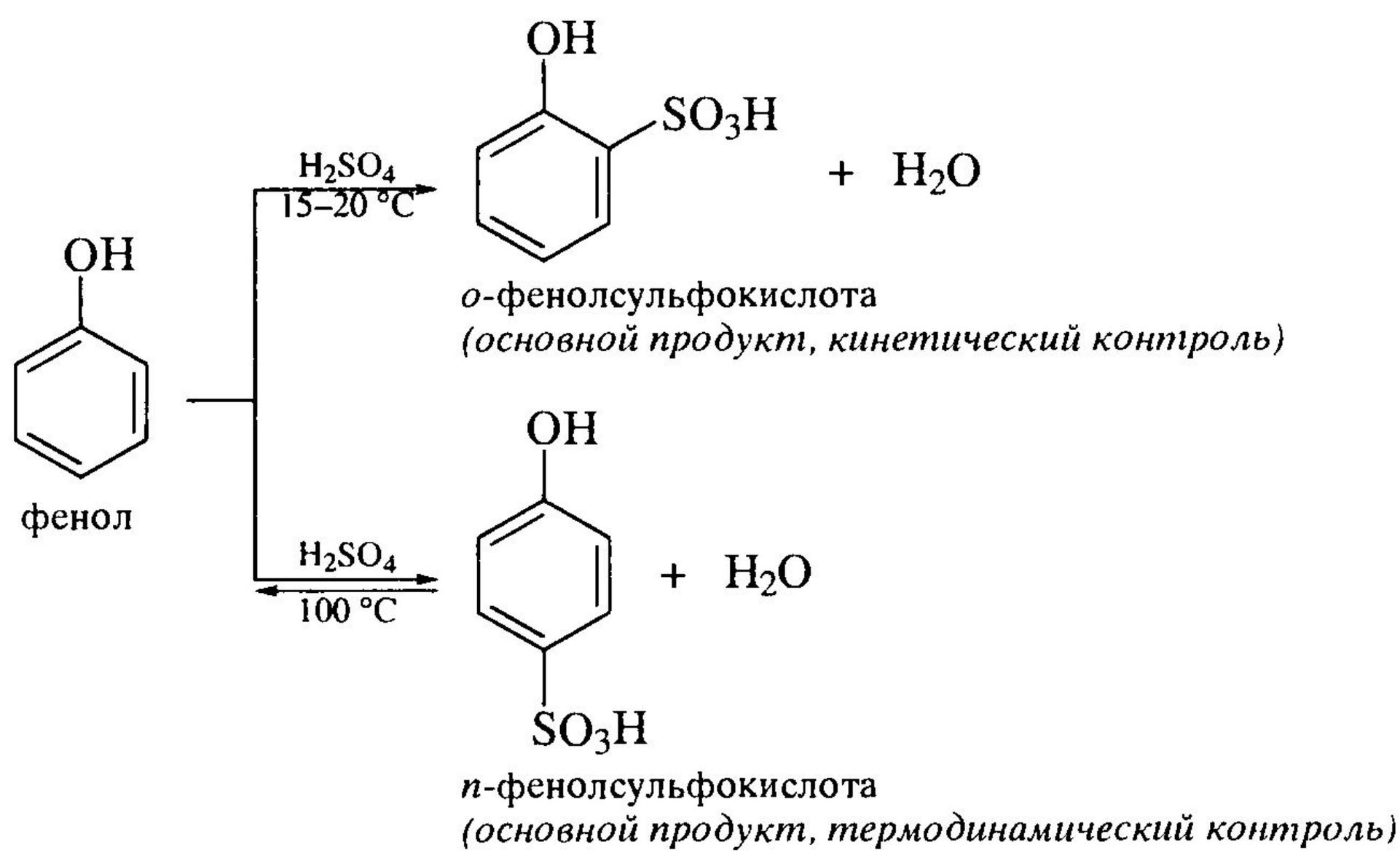


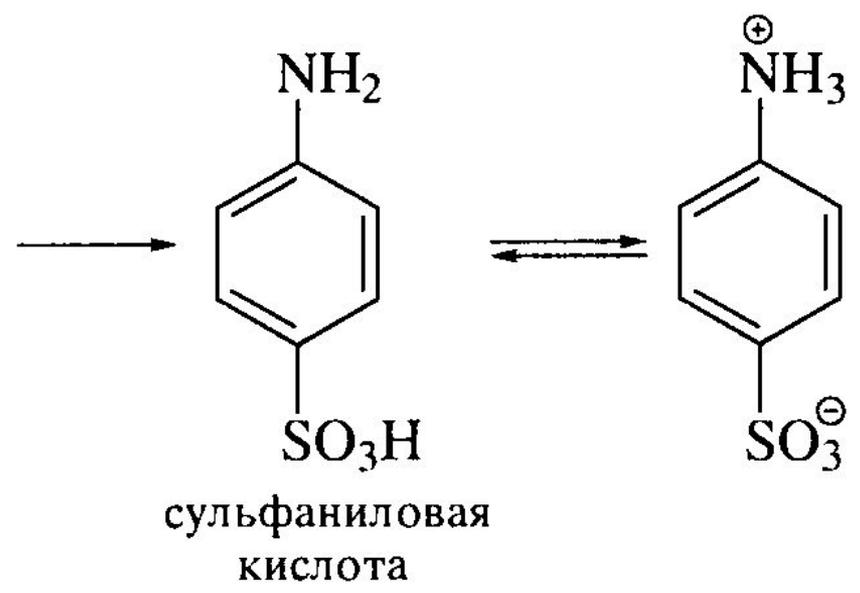
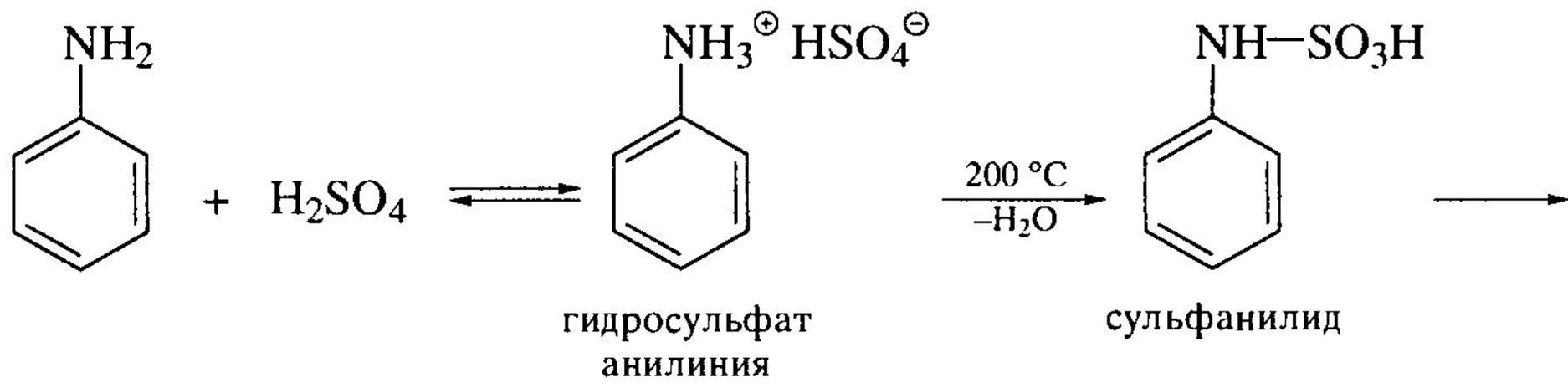
Для хлорангидридов и ангидридов алифатических кислот при реакции с аренами, содержащими заместители I рода, наблюдается очень высокая селективность замещения в *пара*-положение: соотношение *орто*-/*пара*-изомеров в этом случае не превышает 0,03

Ароматические кетоны не ацилируются!!!

# Сульфирование







Термодинамически наиболее устойчив, реакция обратима

## Коротко о главном

1. Химические свойства полиненасыщенных углеводородов – привязаны к «характеру- $\pi$ -связи» и их взаимному влиянию.
2. Алкины, близки по своим свойствам к алленам, и могут проявлять себя как слабые СН-кислоты.
3. Ароматичность, как совокупность статичных (структурных) и динамичных (ХС) проявляемых характеристик является ключевым термином, определяющим физическое и химическое поведение аренов.
4. Резонансные структуры позволяют однозначно предсказывать регио- и (диа)стереонаправленность продуктов реакций протекающие через ионные интермедиаты.

# Основные понятия

- Термодинамические и кинетические отличия алкинов в  $Ad_E$  реакциях
- Миграция тройной связи, как способ перемещения функции
- Простые методы наращивания C-C цепи
- Ароматичность аннуленов и ее критерии
- Химическое поведение аренов реакции электрофильного замещения
- Мера электрофильности реагентов, как критерий селективности.