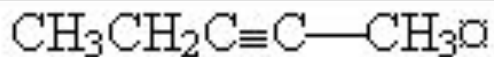


Лекция 4

Химия углеводов ч.2

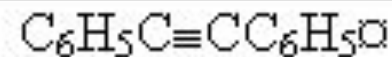
Алкины



этилметилацетилен



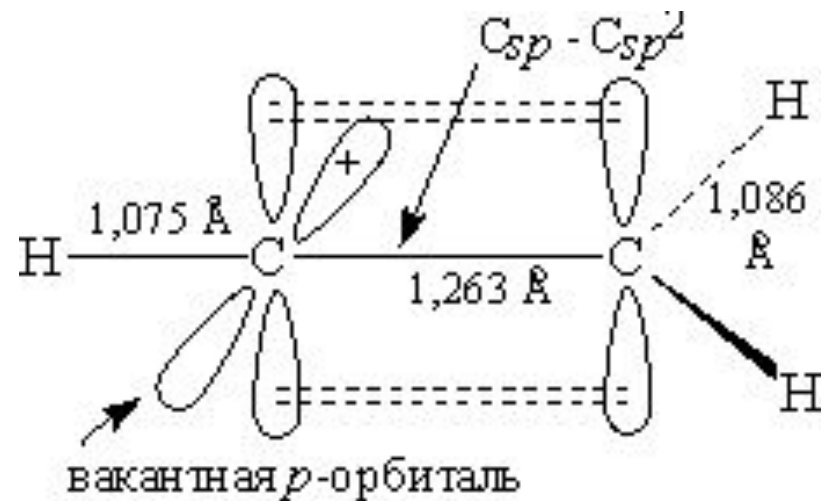
трет-бутилацетилен



дифенилацетилен

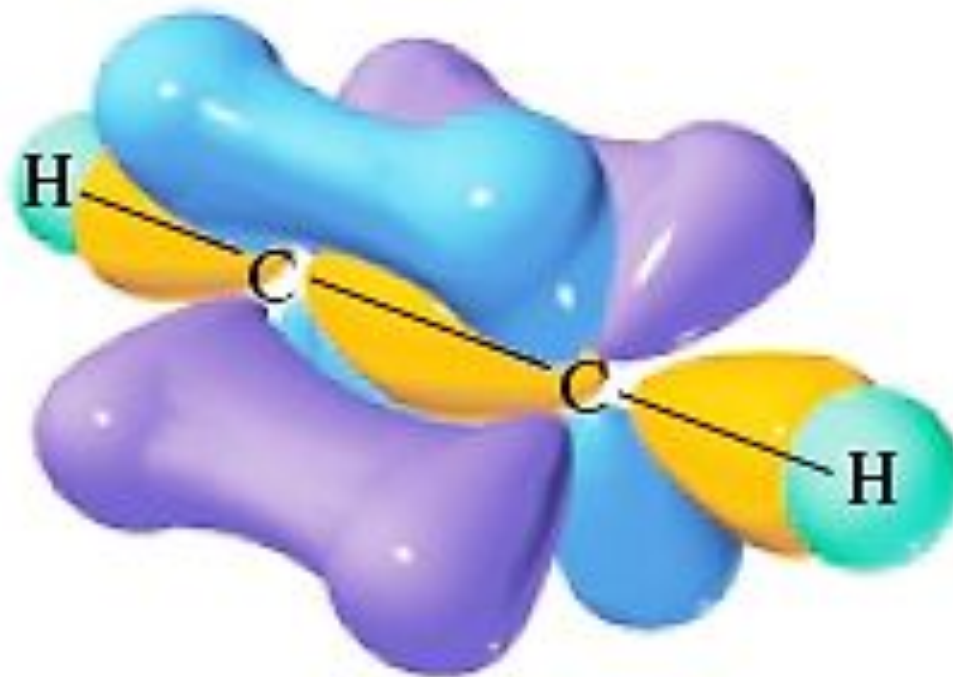
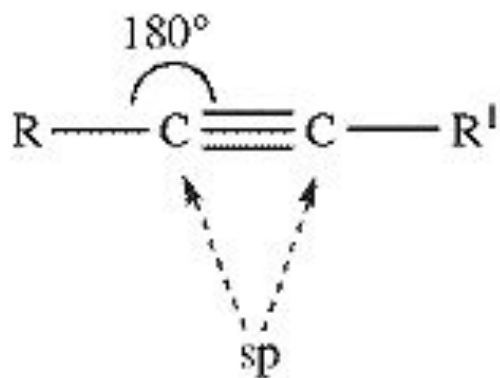
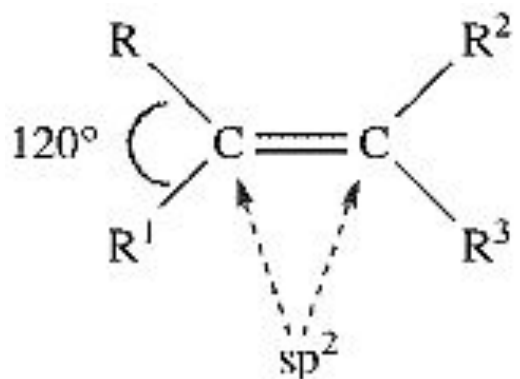
углеводороды, содержащие в цепи одну и более кратных (тройных) связей $\text{C}\equiv\text{C}$. Моноалкины образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (изомерны ациклическим диенам)

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

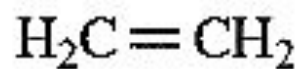


CC bond strength (kJ mol⁻¹)



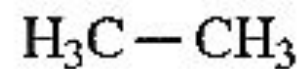
837

>



636

>



368

CC bond length (Å)

1.20

<

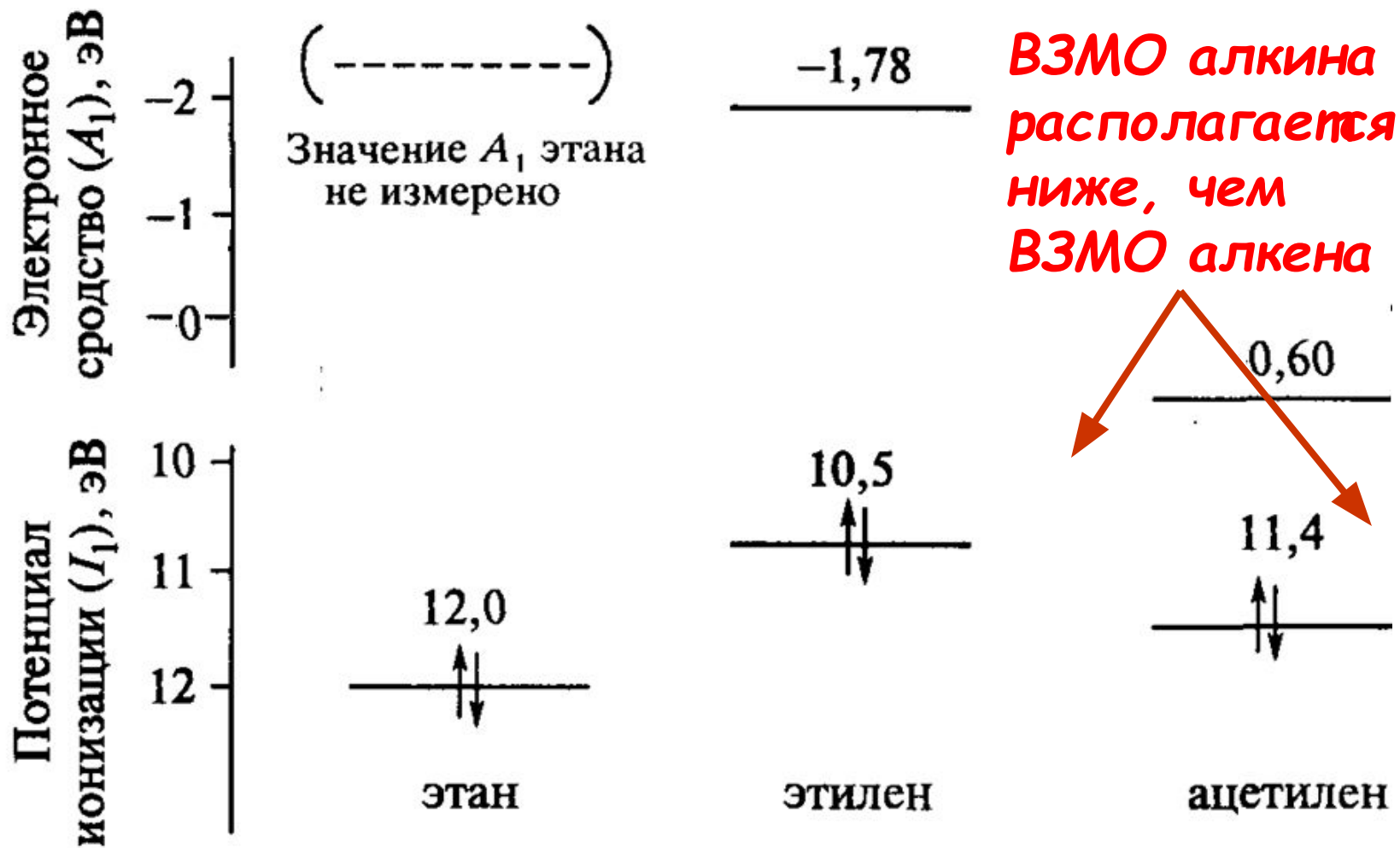
1.33

<

1.54

Алкины, строение

Факторы, ответственные за меньшую активность алкинов

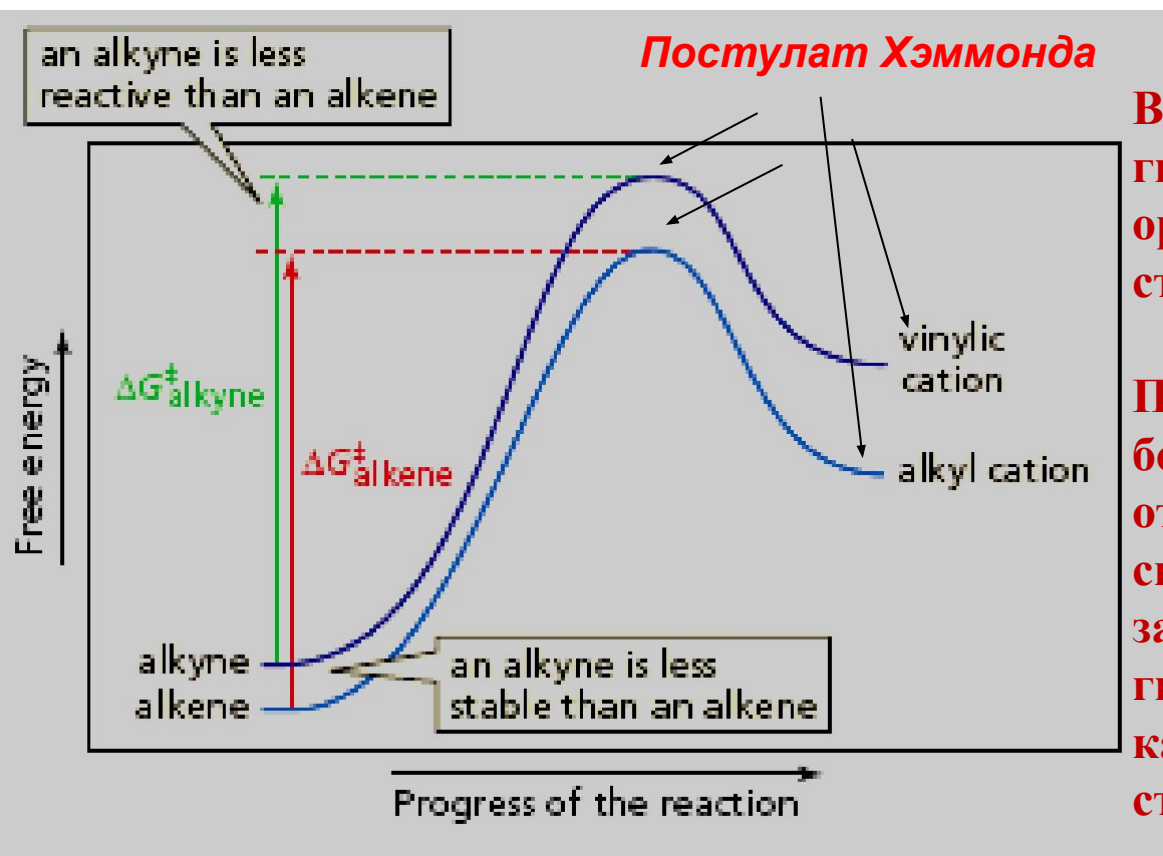


Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей в этане, этилене и ацетилене

Алкины, строение

Факторы, ответственные за меньшую активность алкинов - 2

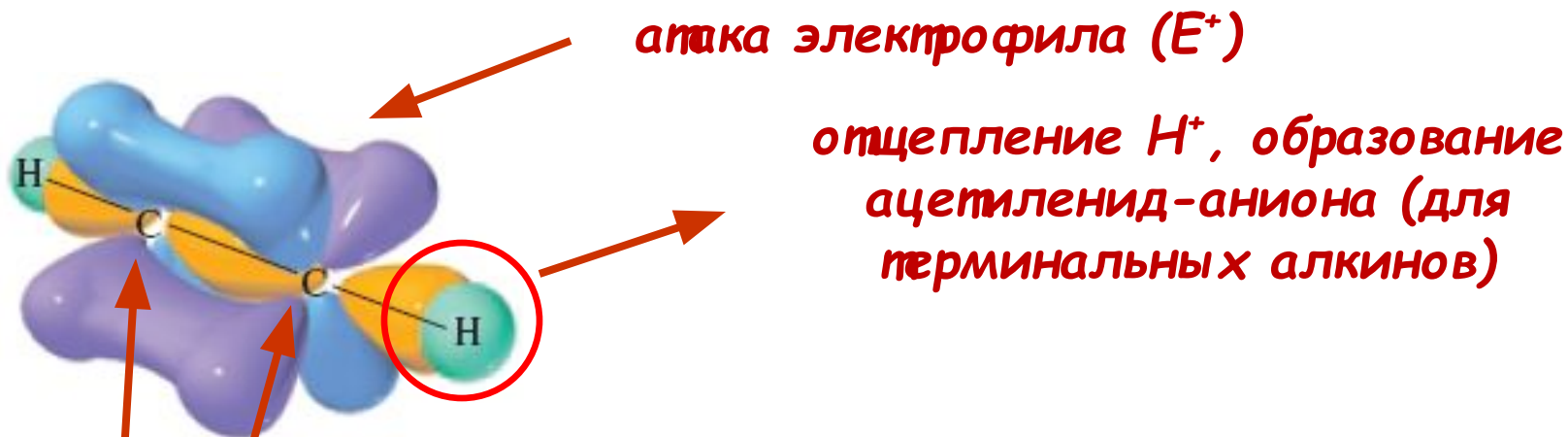
Винил-катион менее устойчив, чем алкил-катион!



В винил-катионе атом С sp -гибриден, вакантная p -орбиталь ортогональна π -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



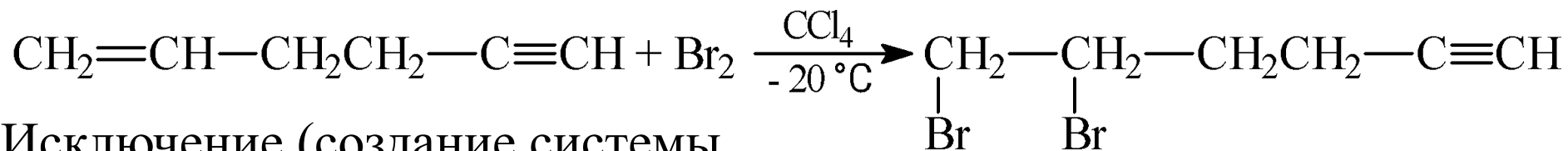
Причина большей кислотности С-Н ацетиленов, по сравнению с алкенами и алканами: значительный s-характер связи С-Н и, как следствие, повышенная электроотрицательность sp-гибридного атома углерода благодаря тому, что электроны s-орбитали находятся ближе к ядру, чем p-электроны, и прочнее с ним связаны

атака неэлектрофильного реагента (H₂, R₂VH, окислители)

Алкины, ХС

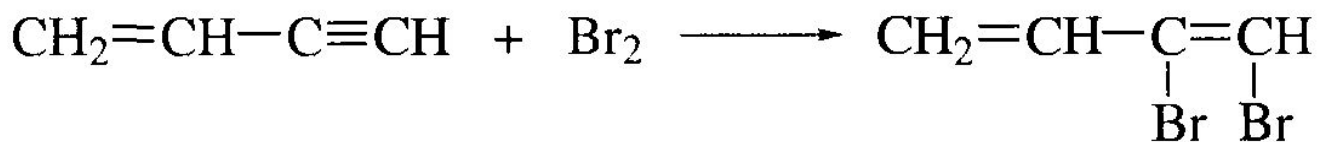
ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКИНАМ

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.



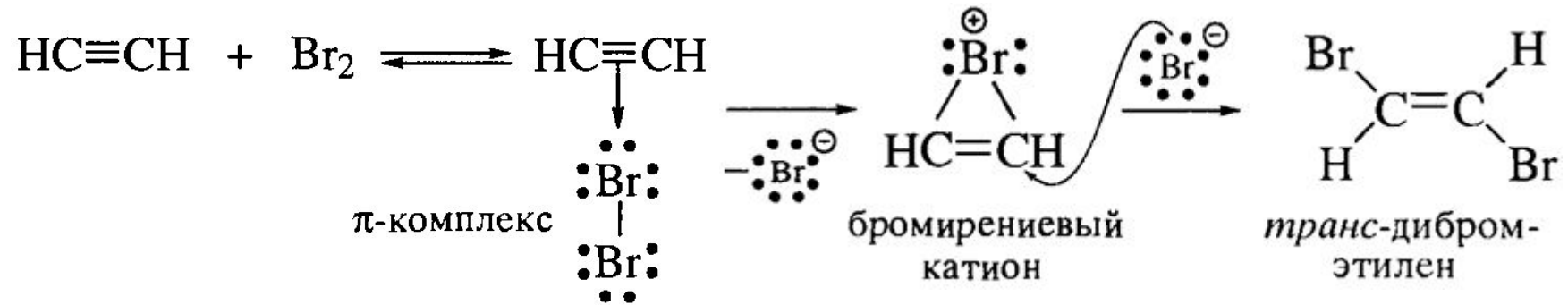
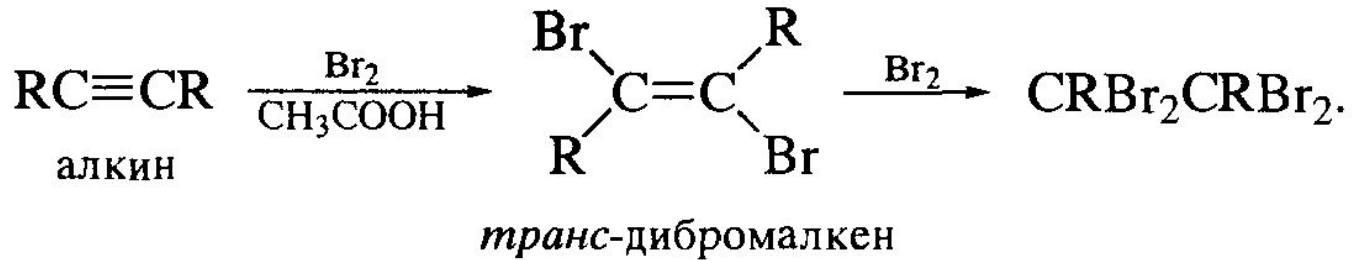
Исключение (создание системы сопряженных связей)

(97%)

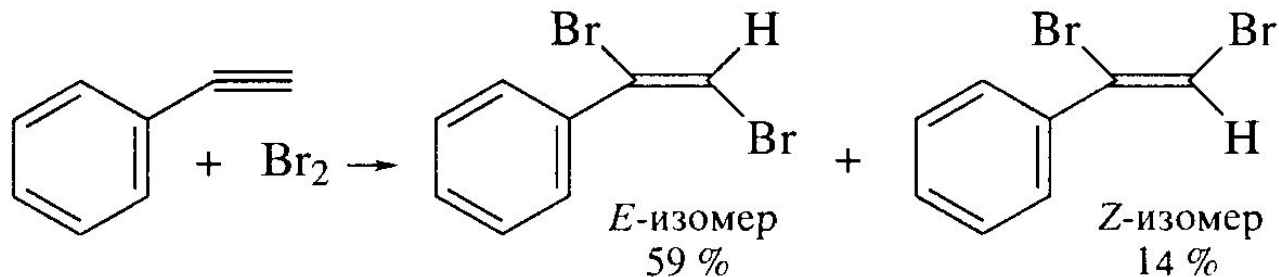


Алкины, ХС

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

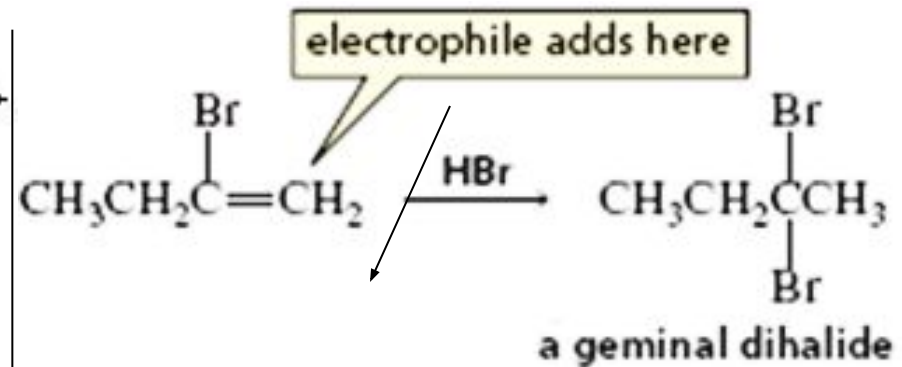
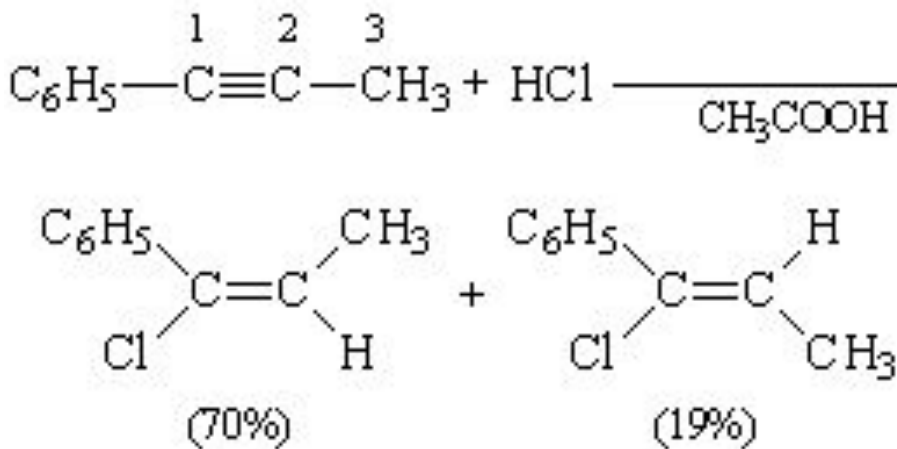
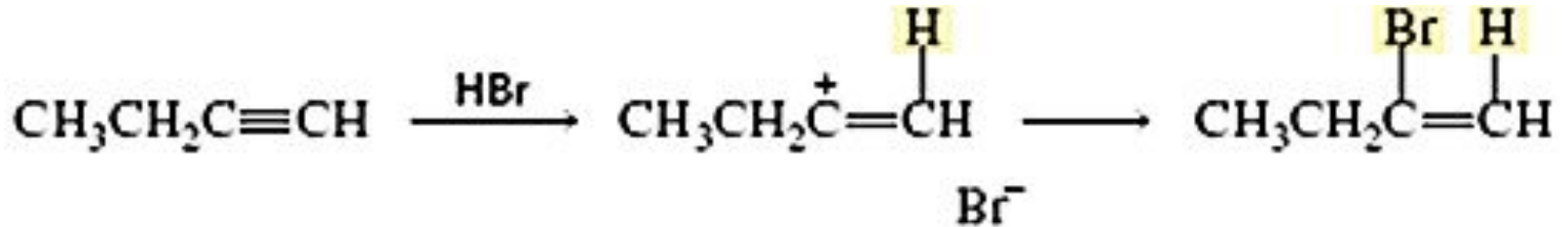


Образование *цис*-дибромида объясняют протеканием реакции через открытый винильный катион

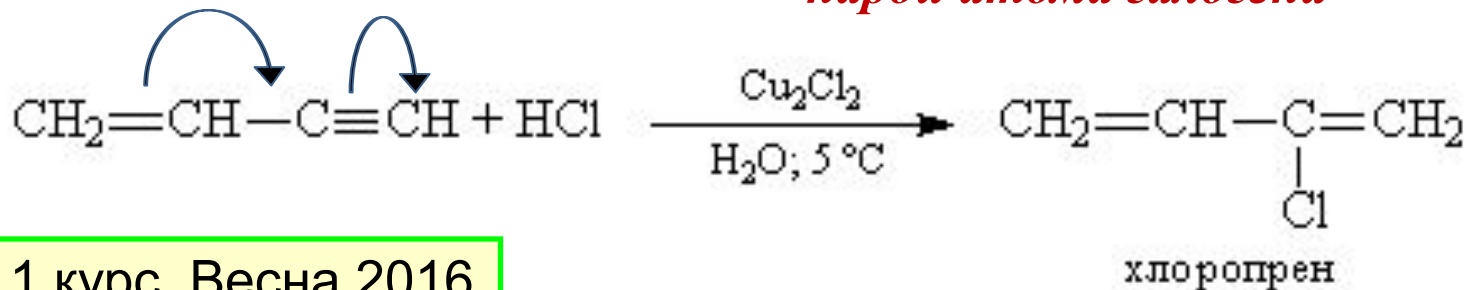


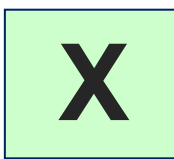
Алкины, ХС

РЕАКЦИЯ С ГАЛОГЕНВОДОРОДАМИ

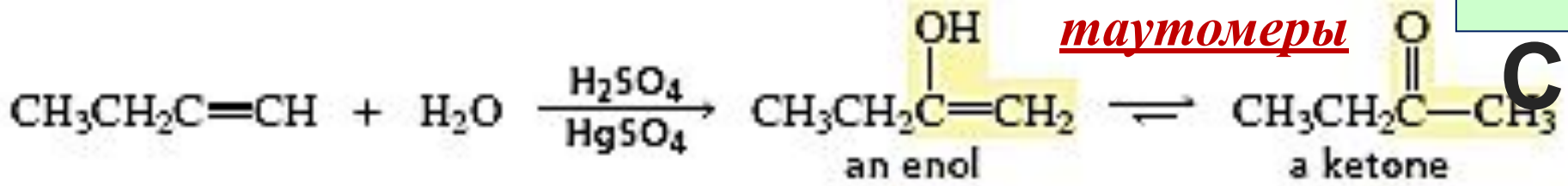


Образуется гем-дигалогениды за счет стабилизации катиона взаимодействием с неподделенной парой атома галогена



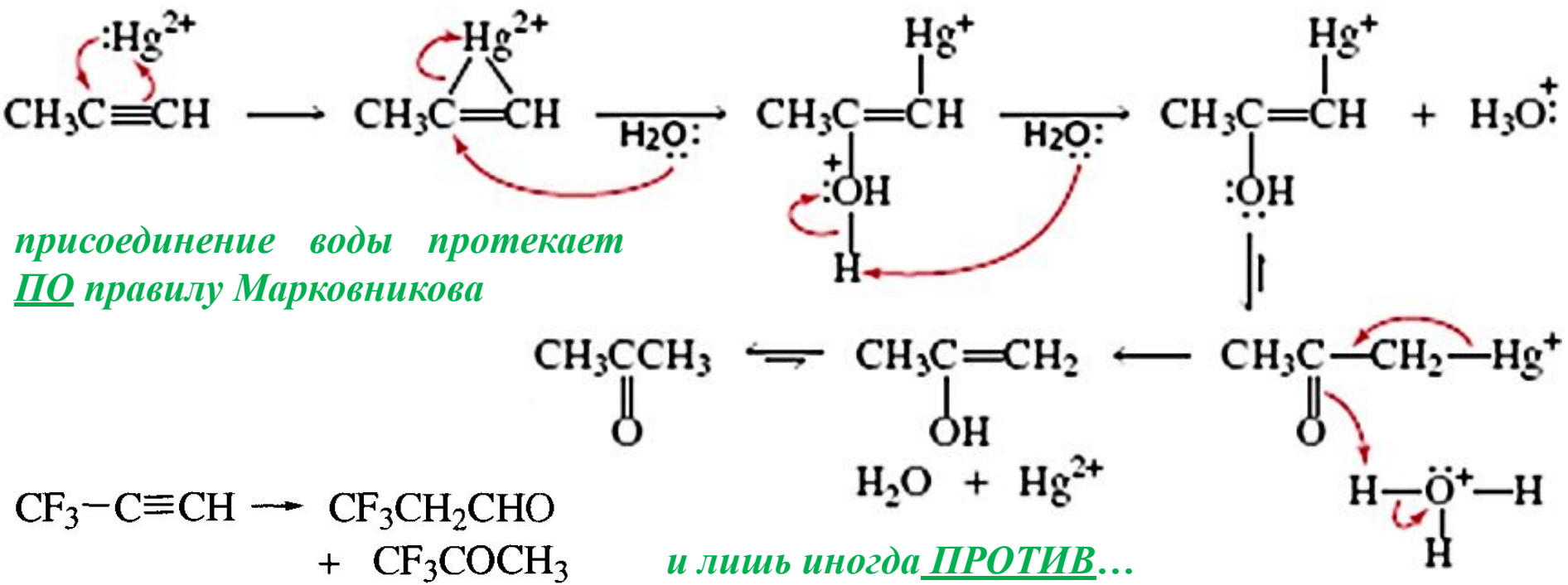


С

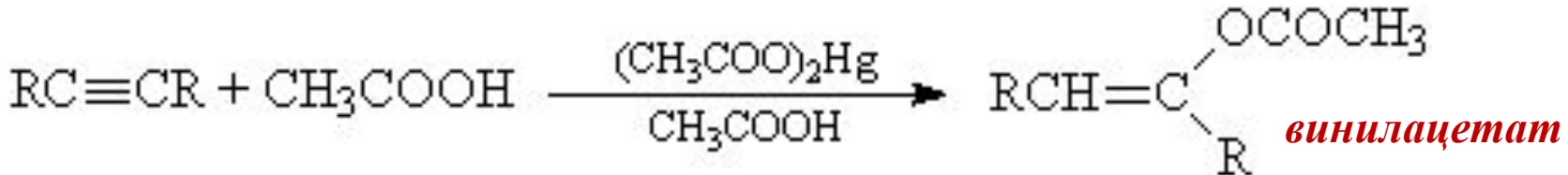


таутомеры

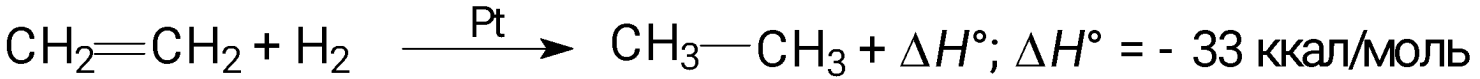
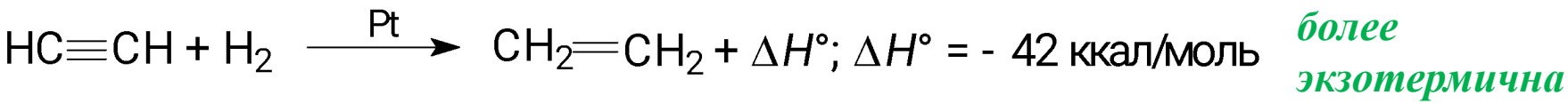
один из возможных механизмов реакции Кучерова



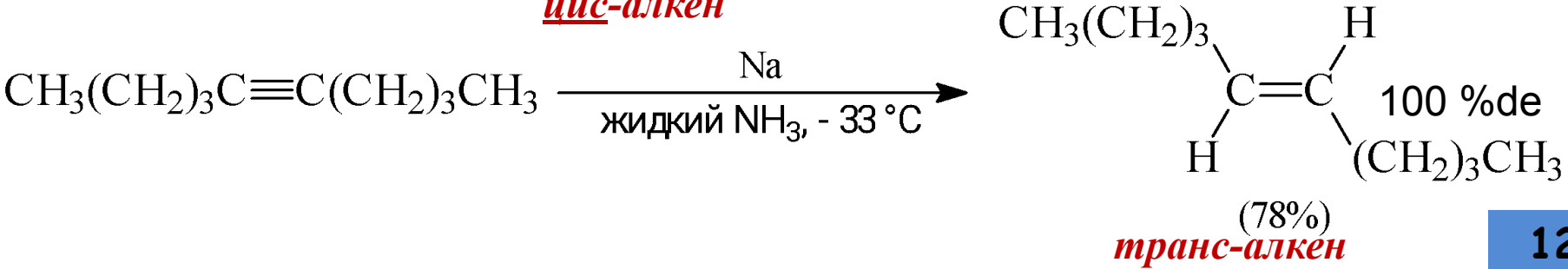
Присоединение кислот также происходит ПО правилу Марковникова

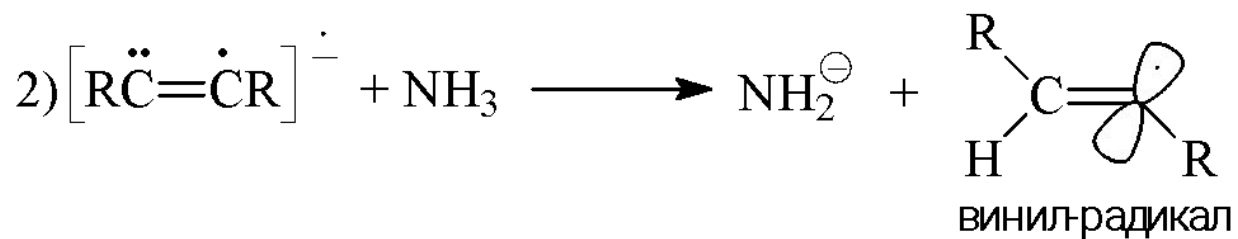
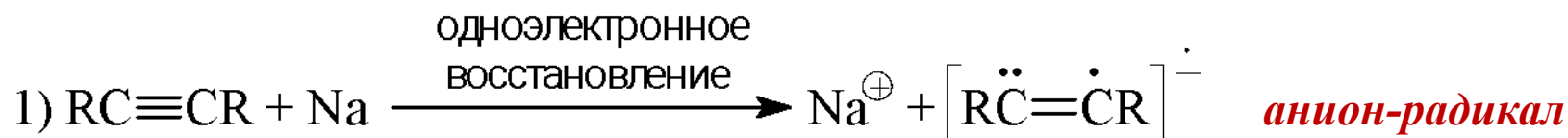


ГИДРИРОВАНИЕ (ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ)

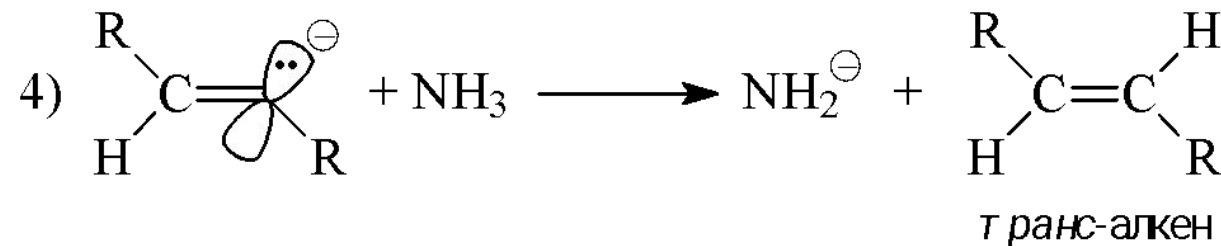
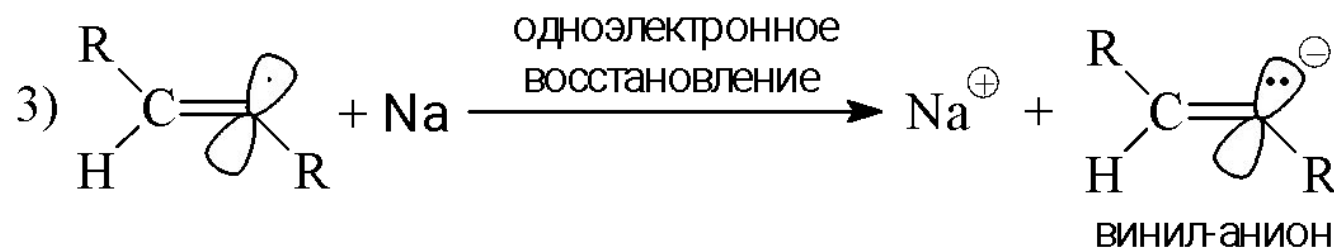


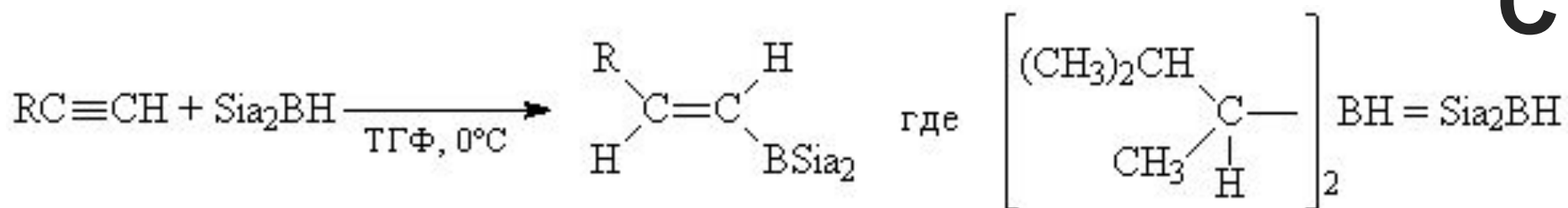
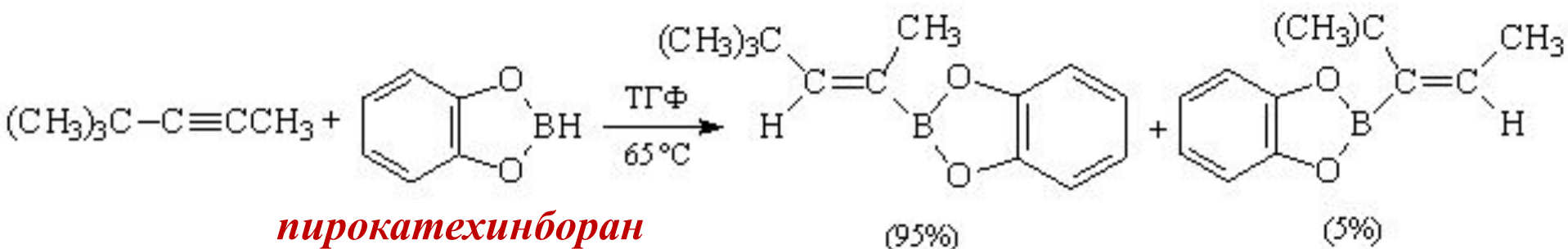
гидрирование алкинов можно остановить на стадии образования алкена, однако на большинстве катализаторов реакция приводит к алкану



Механизм гомогенного гидрирования, приводящего к транс-алкену

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

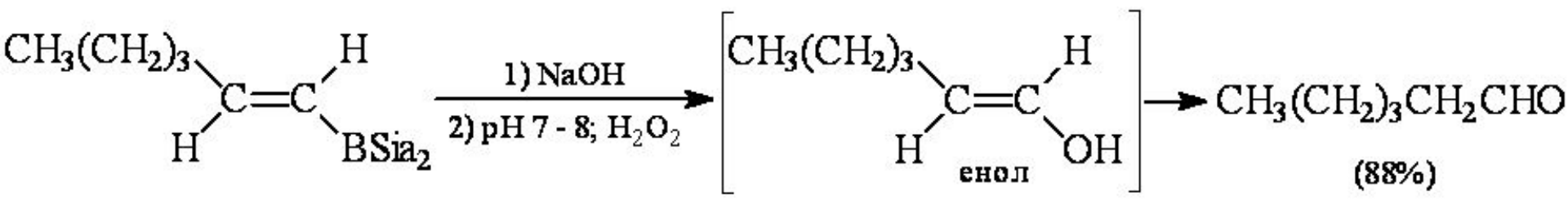
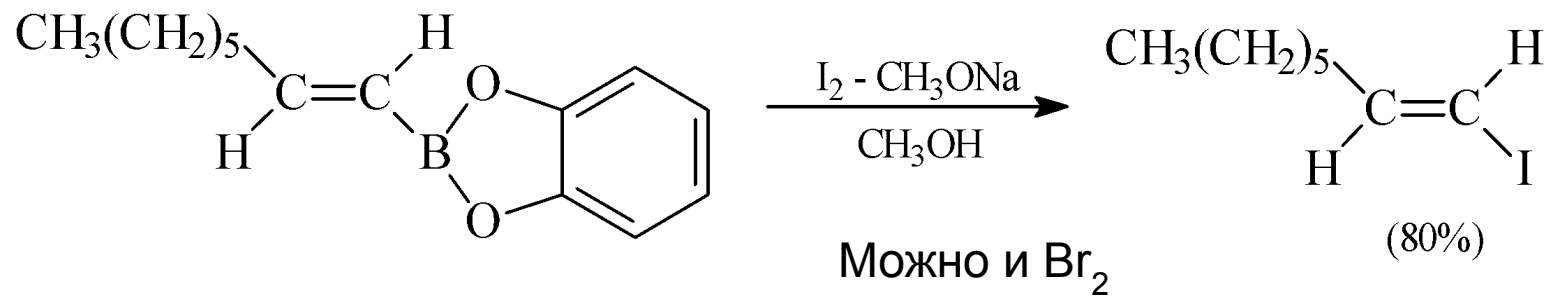
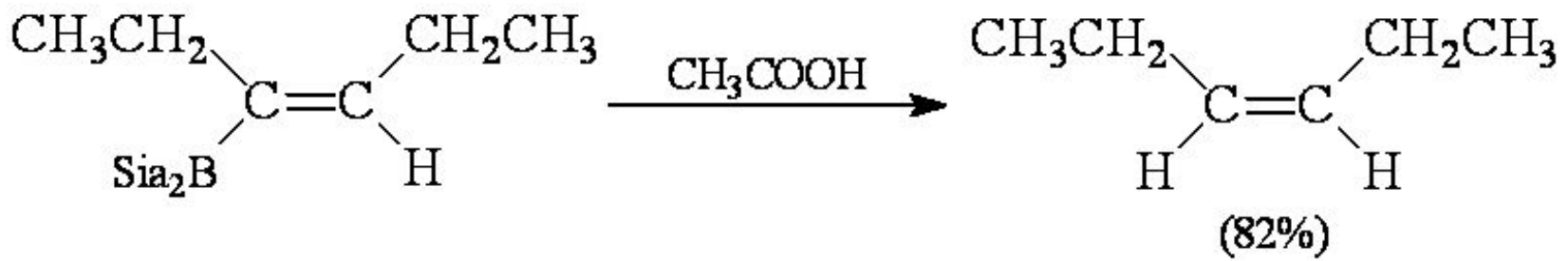


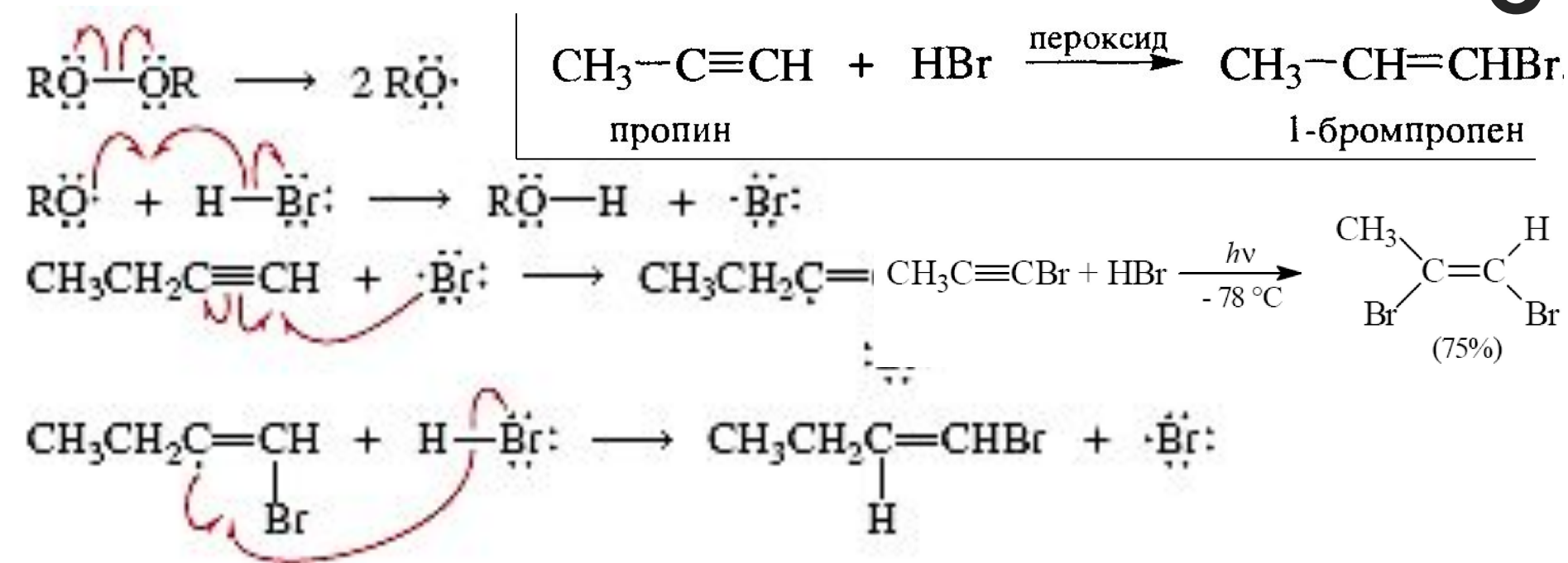
ГИДРОБОРИРОВАНИЕ**дисиадилборан**

стереоспецифичное син-присоединение; региоселективно (-BR₂ присоединяется к наименее пространственно затрудненному концу тройной связи) (для несимметричных алкинов)

Реакция ацетиленов с BH₃ неселективна и часто приводит к смеси полимерных продуктов

Конверсия винилборанов

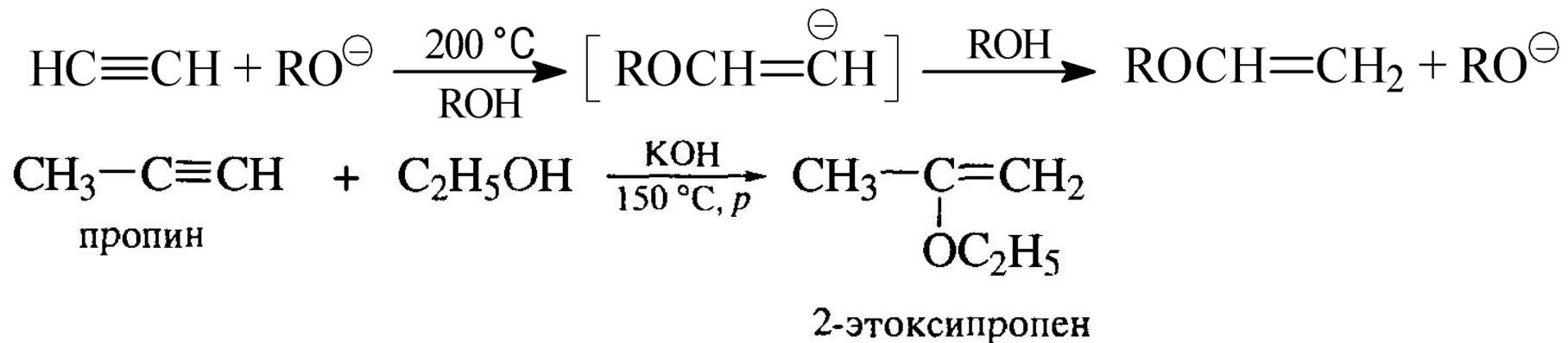


РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

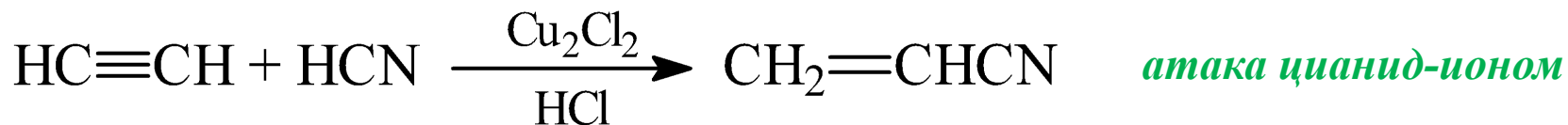
Радикальное присоединение к тройной связи происходит стереоселективно как анти-присоединение, так как барьер транс-цис-инверсии для винильного радикала = 17-23 ккал/моль, что обычно превосходит энергию активации суммарного процесса присоединения реагента X-Y к тройной связи по радикальному механизму.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



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		

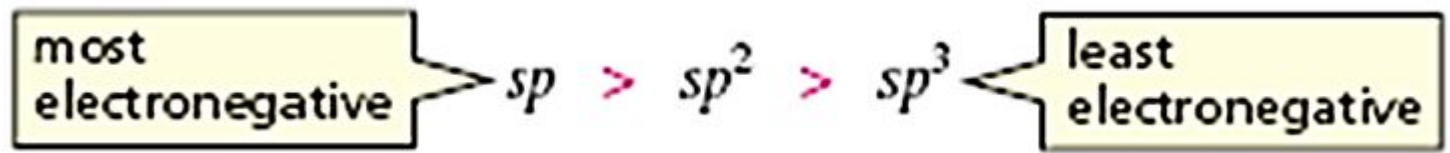
relative electronegativities



relative acid strengths



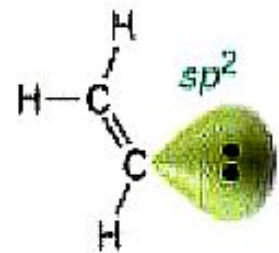
ЭО атома углерода



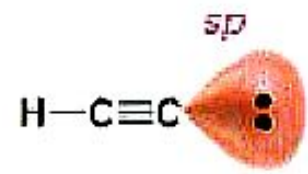
«s»-характер ВЗМО, как мера ЭО



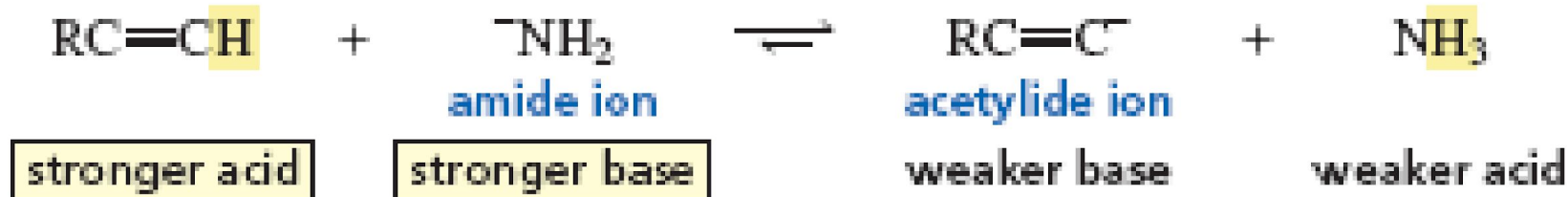
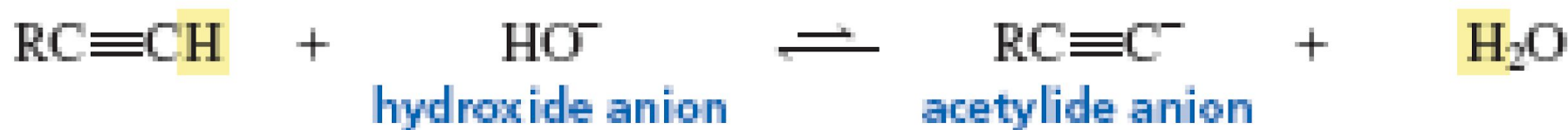
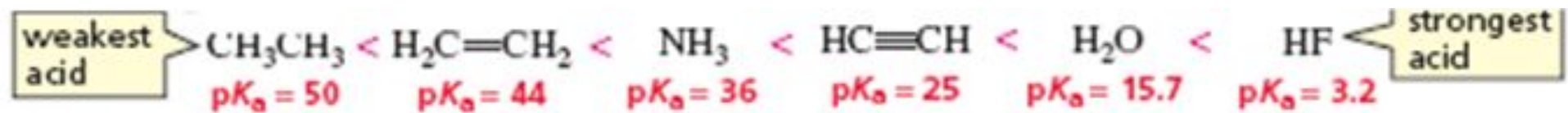
метил анион
25% «S»



Винил-анион
33% «S»



Ацетиленид-ион
50% «S»



АЦЕТИЛЕНИД-ИОН

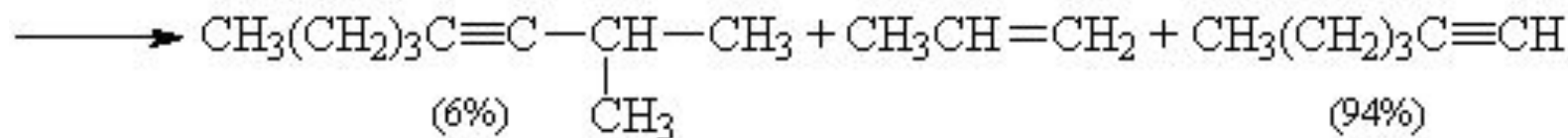
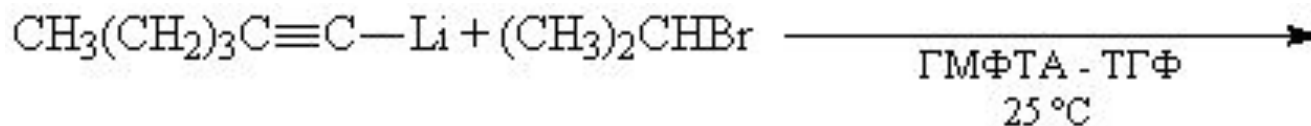
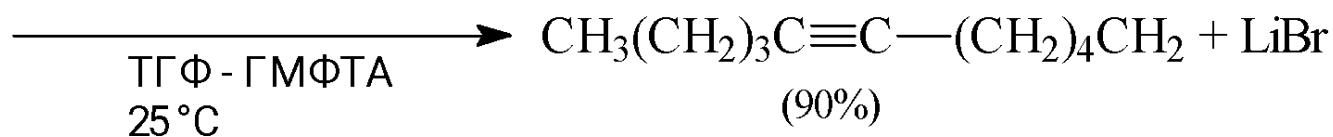
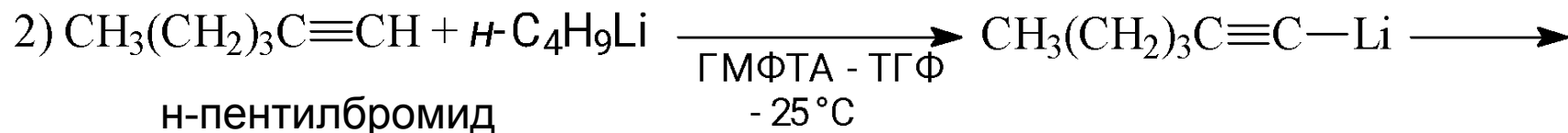
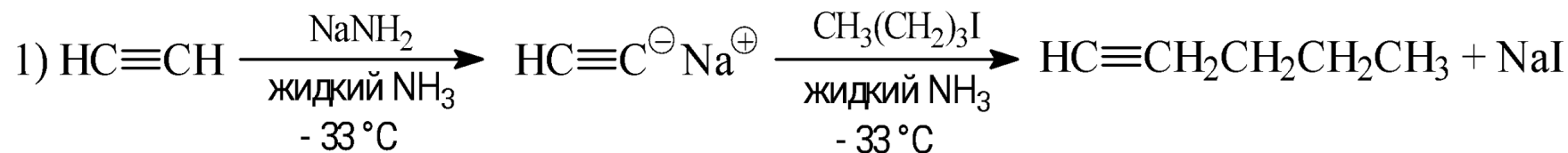
Ацетилениды меди (I) и серебра – качественная реакция на $\equiv\text{CH}$ (историческое значение)



Алкилирование терминальных ацетиленов

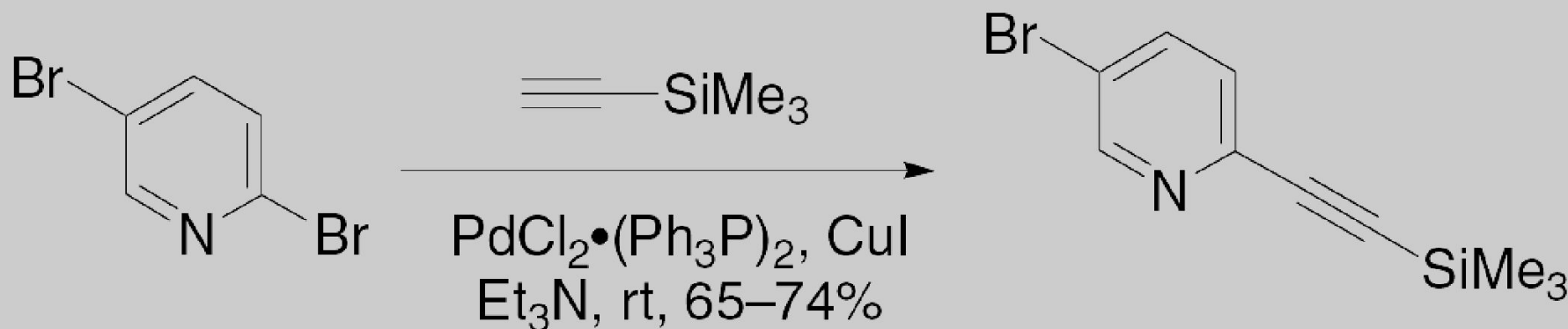
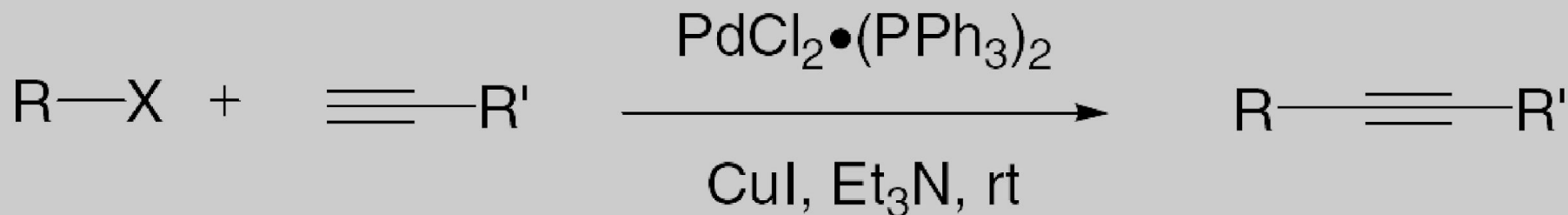


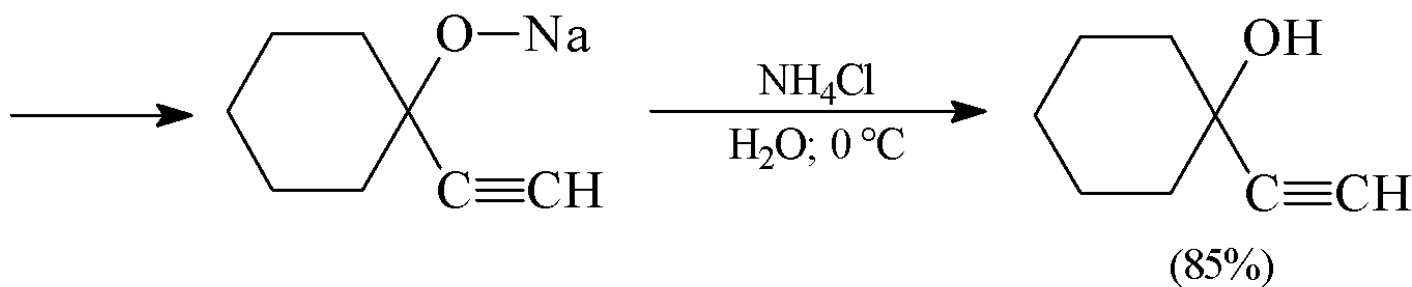
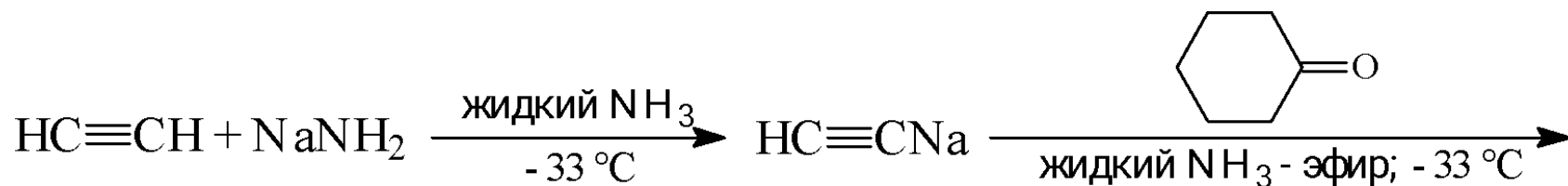
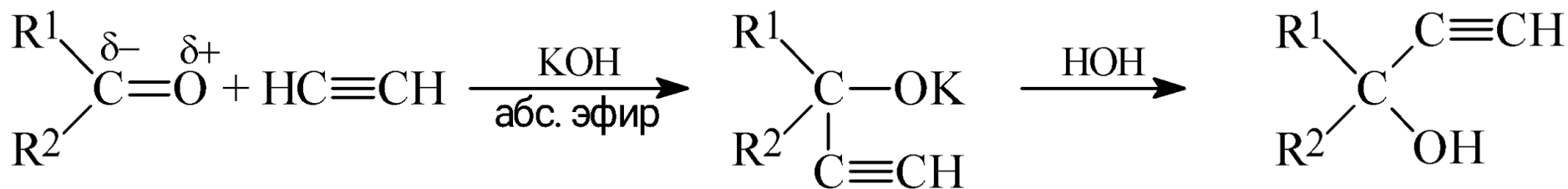
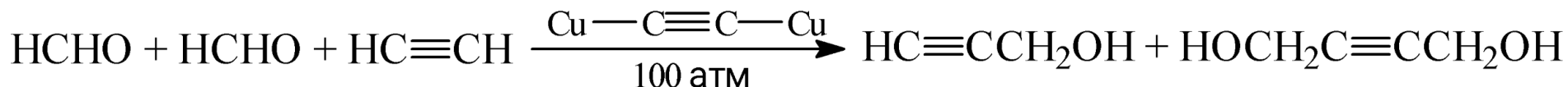
бимолекулярное нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода



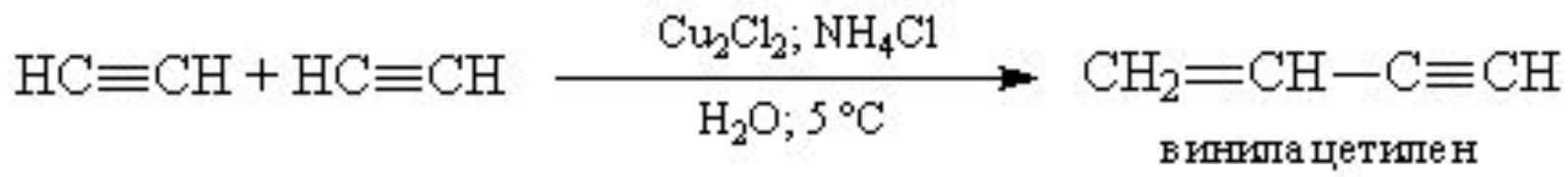
Реакция СОНОГАШИРА

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

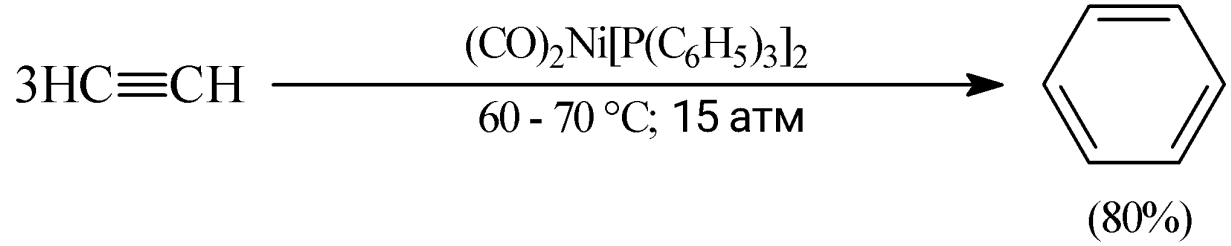


Реакция Фаворского**Синтез Ренне (1925)**

Димеризация



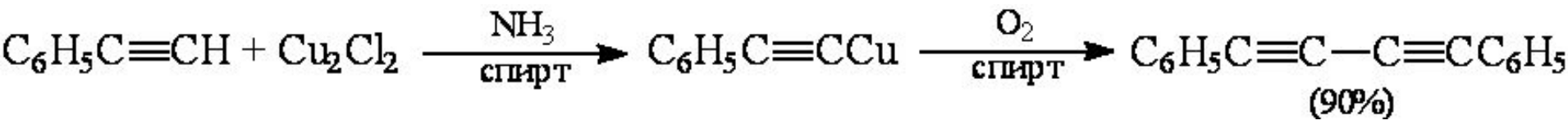
Тримеризация



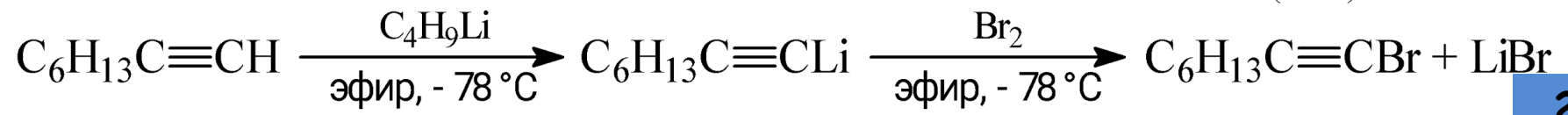
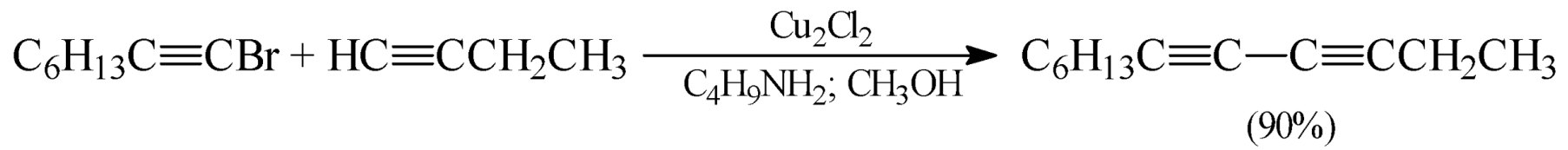
Реппе, 1948 г
 Ранее использовали активированный уголь, >400°C – Зелинский, 1919

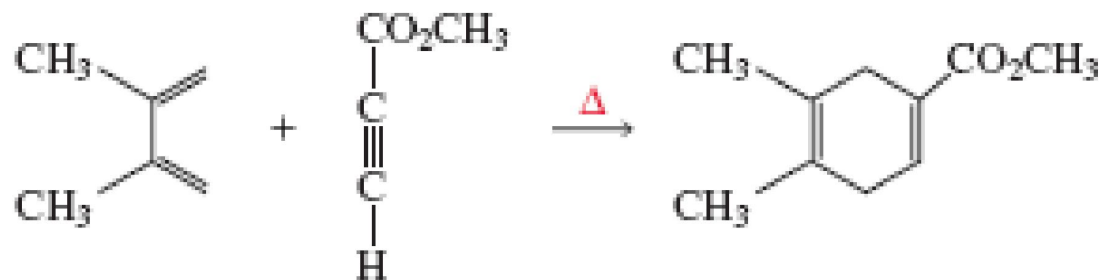
Окислительное сочетание алкинов

Реакция Глазера-Эглинтонна



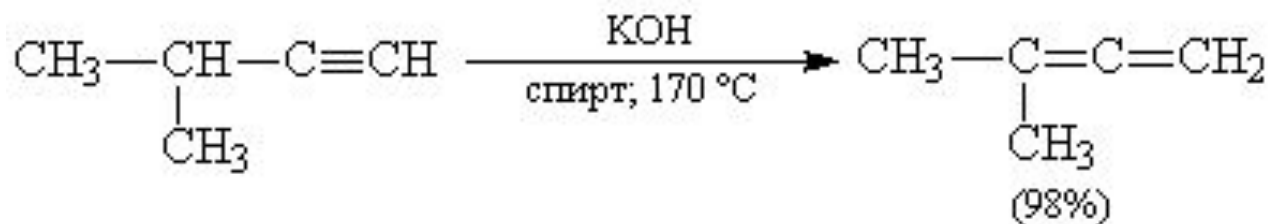
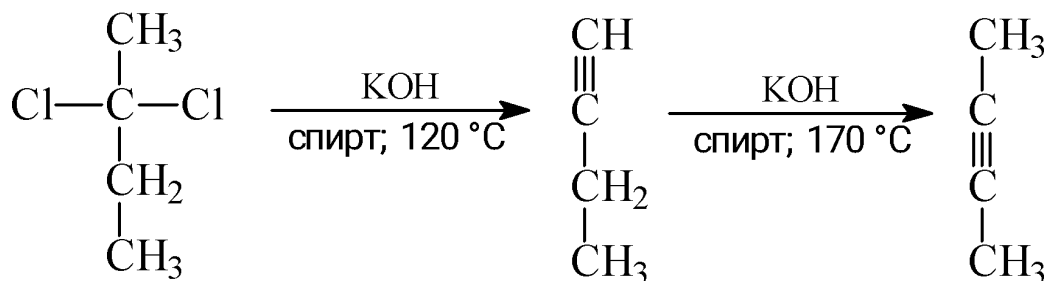
Реакция Кадио-Ходкевич





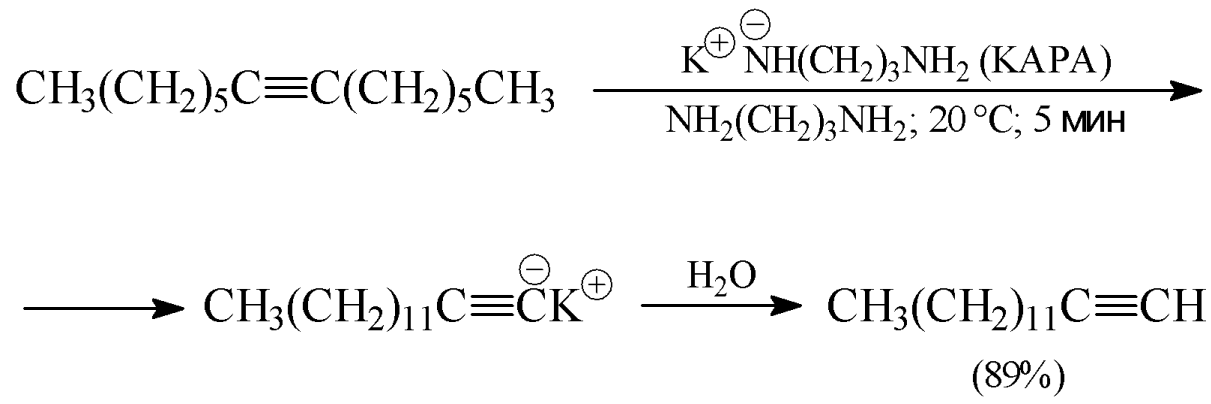
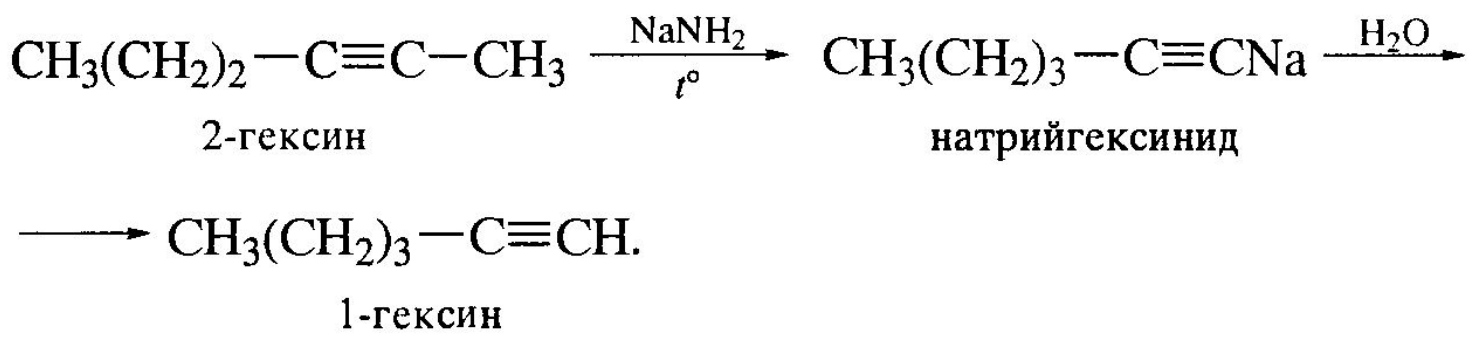
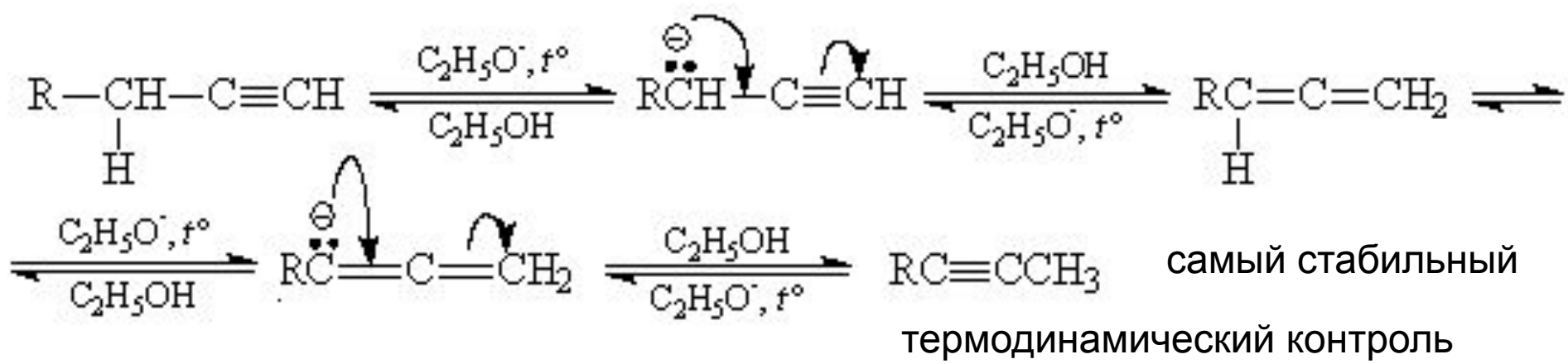
АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА И МИГРАЦИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

А. Е. Фаворский в 1888 г

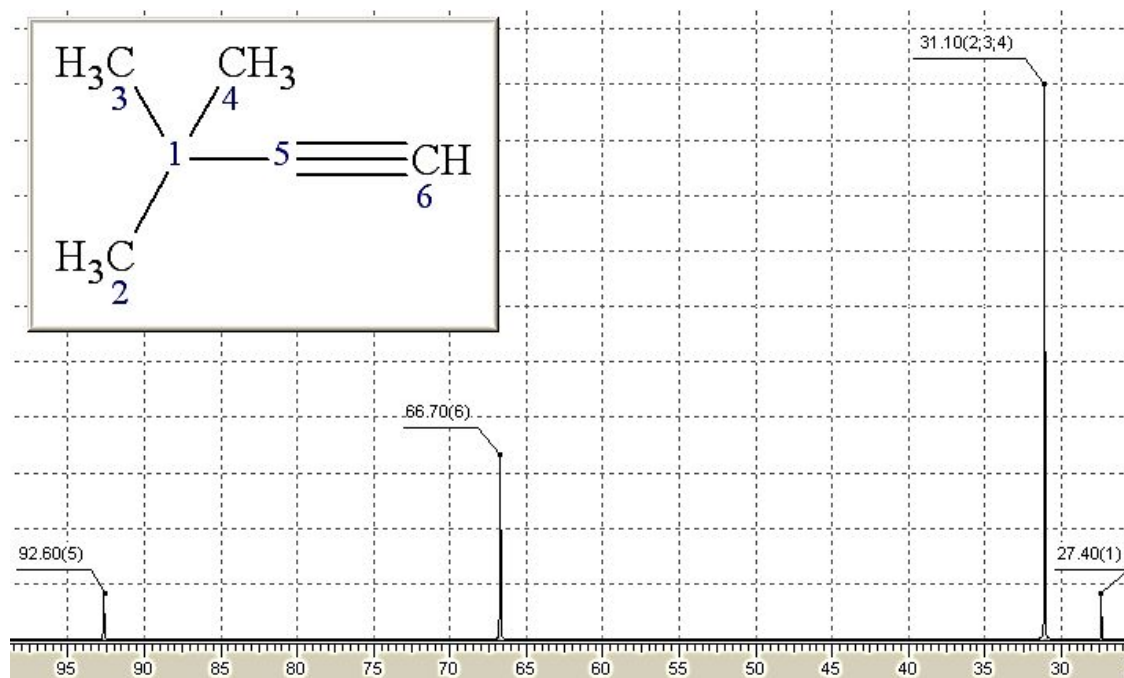
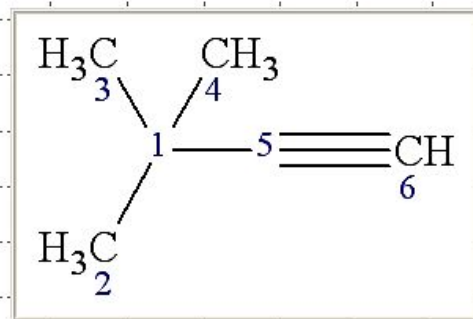
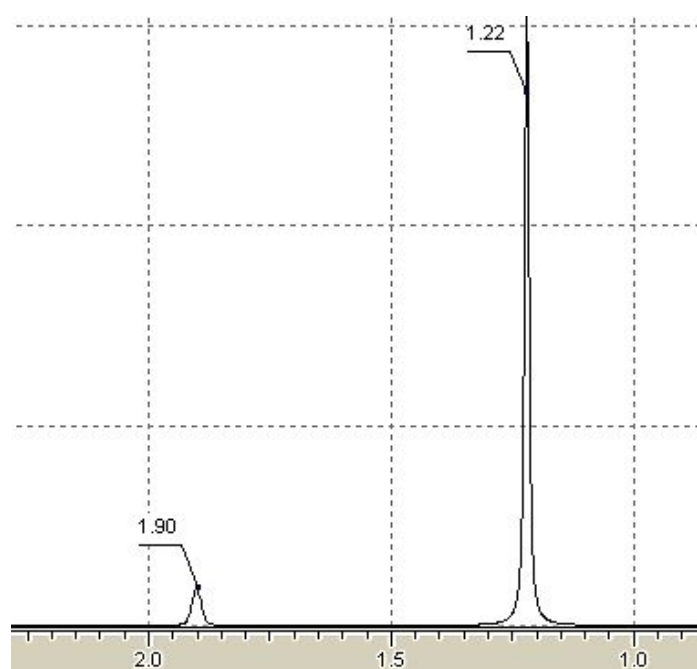


или основной
 Al_2O_3

прототропная перегруппировка



СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ



Арены

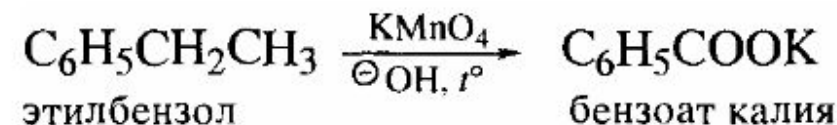
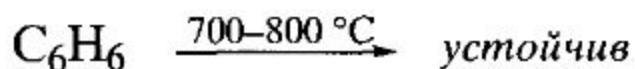
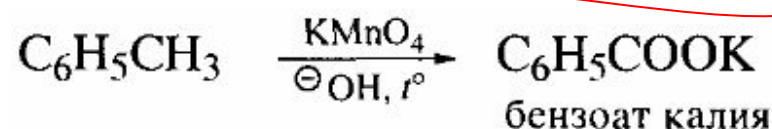
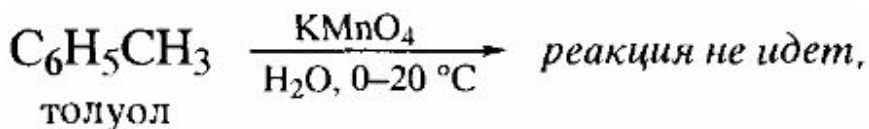
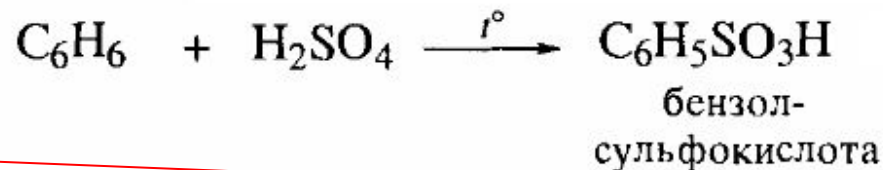
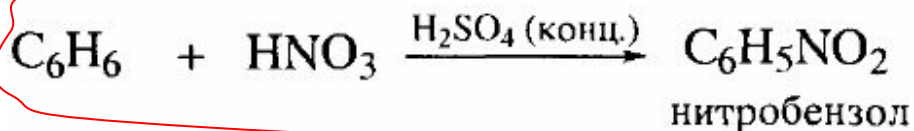
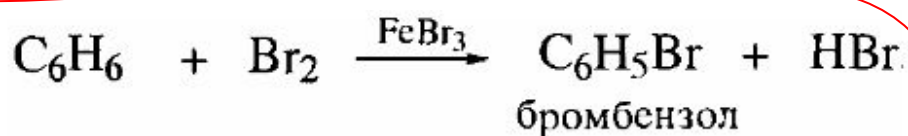
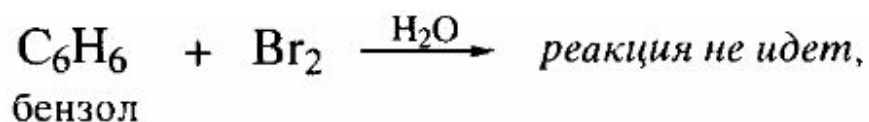
1825 г.: **бензол** - выделен М.Фарадеем из светильной жидкости, установлена эмпирическая формула C_nH_n .

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.

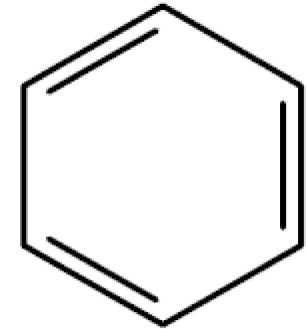
«ароматический» - выделенный из различного рода ладанов, ароматических масел и бальзамов (а многие такие соединения содержали радикал фенил C_6H_5)

Признаки ароматичности (реакционная способность)



реакции электрофильного ароматического замещения

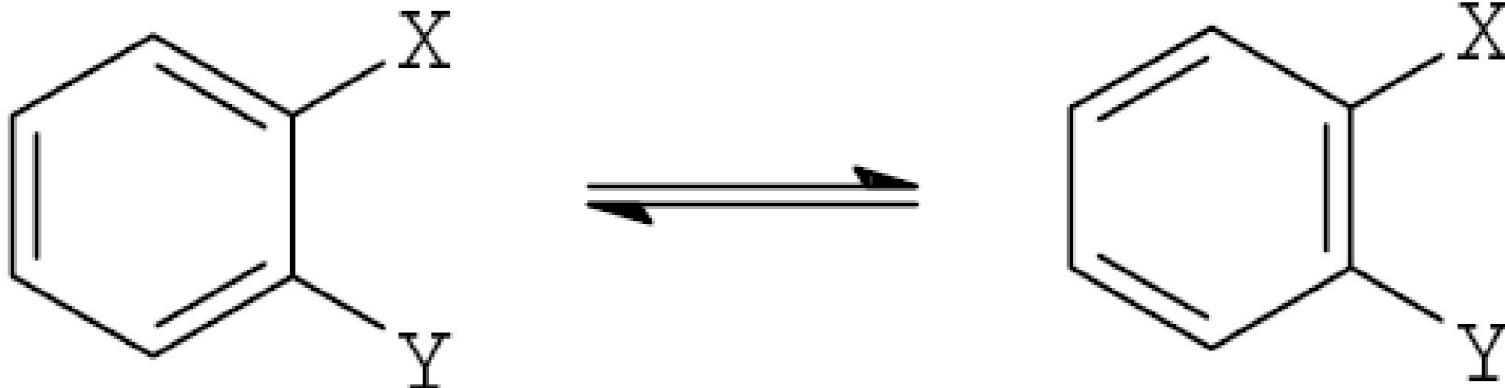
Формула Кекуле



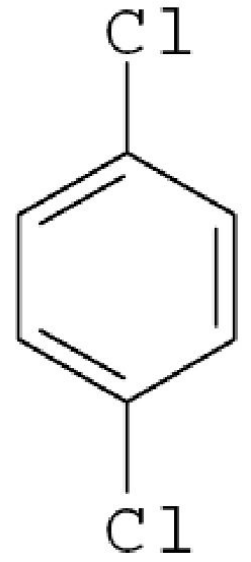
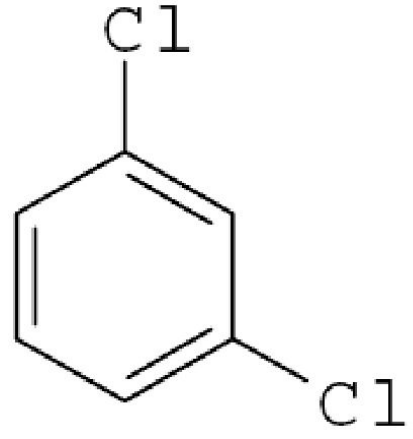
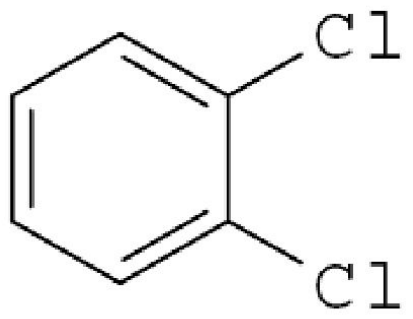
Углерод - четырехвалентен

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

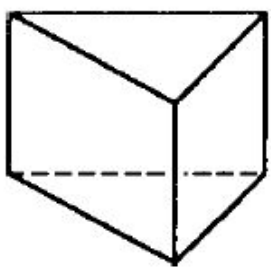
1865 г: А.Кекуле, формула гексагонального 1,3,5-циклогексатриена



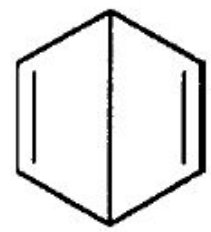
орто-(1,2), *мета*-(1,3)- и *пара*-(1,4)-изомеры



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

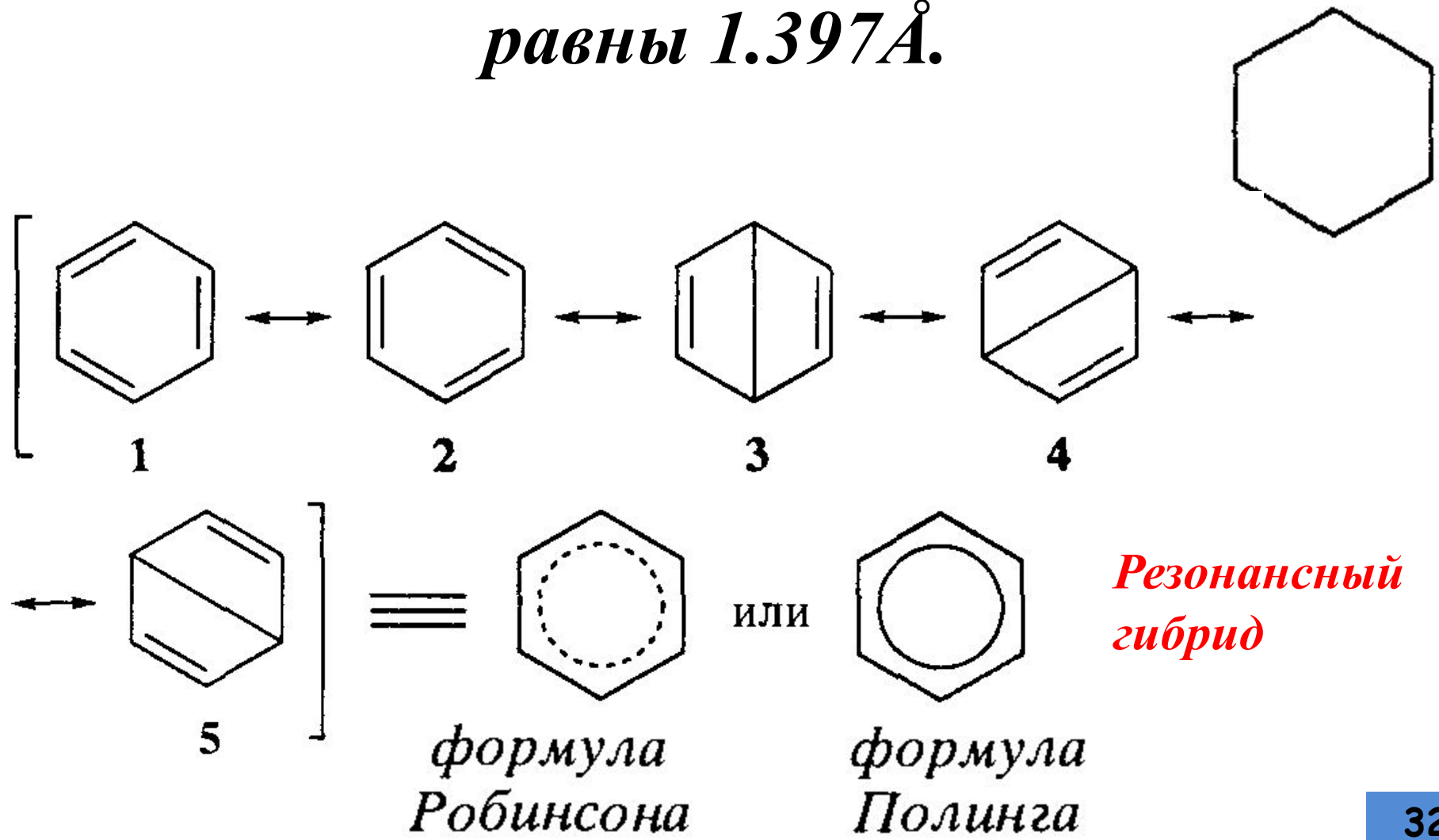


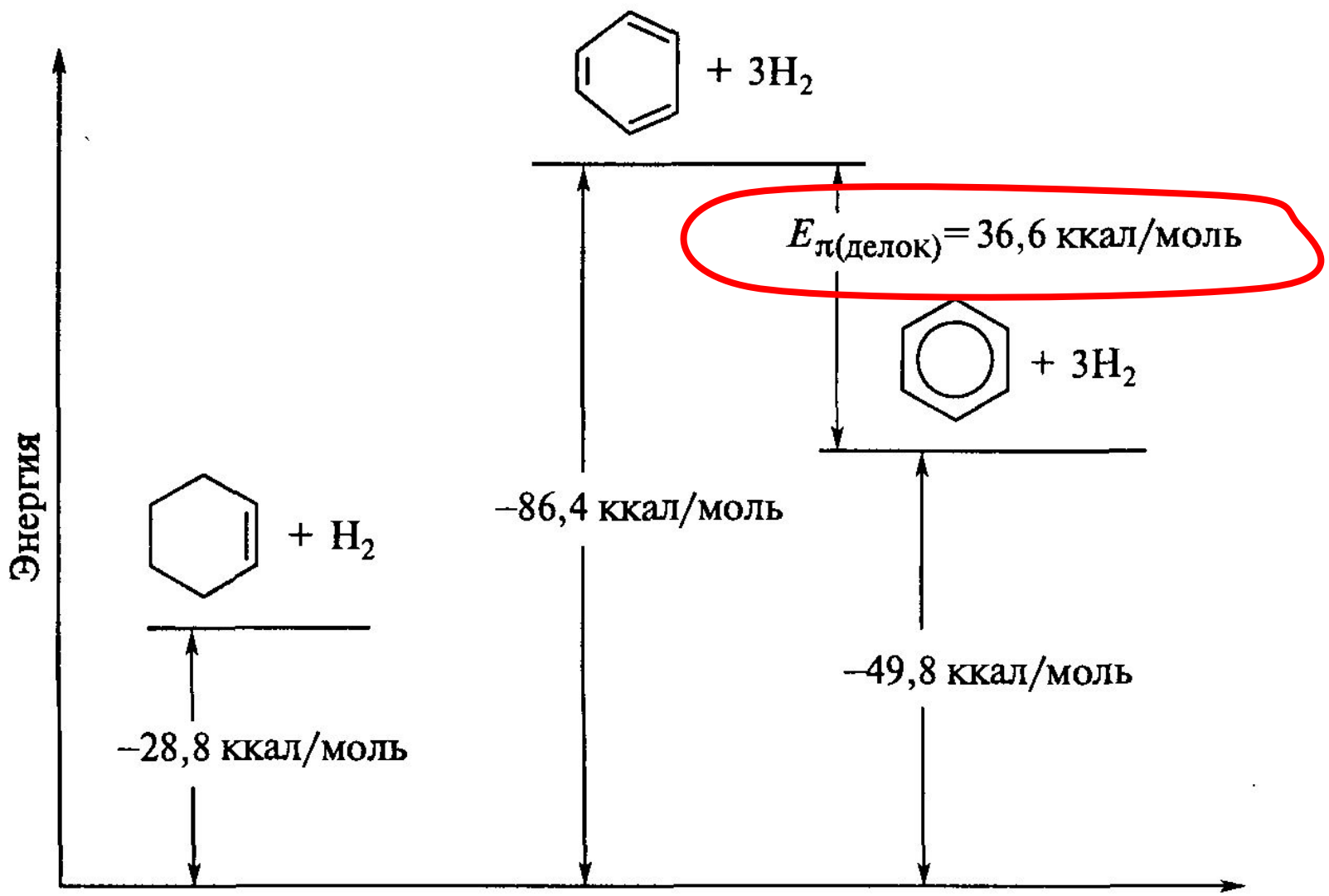
бензол Ладенбурга (1869 г.)



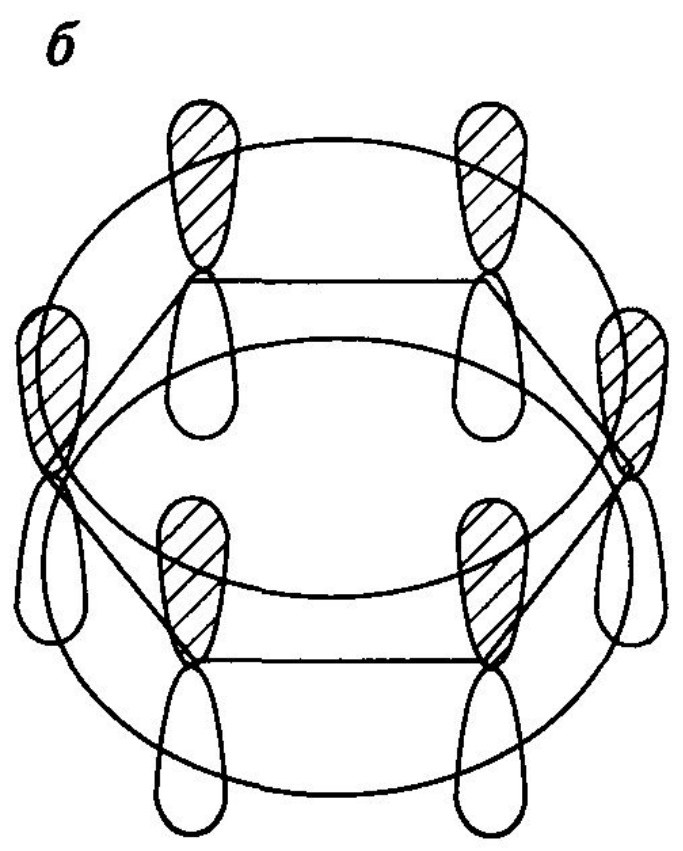
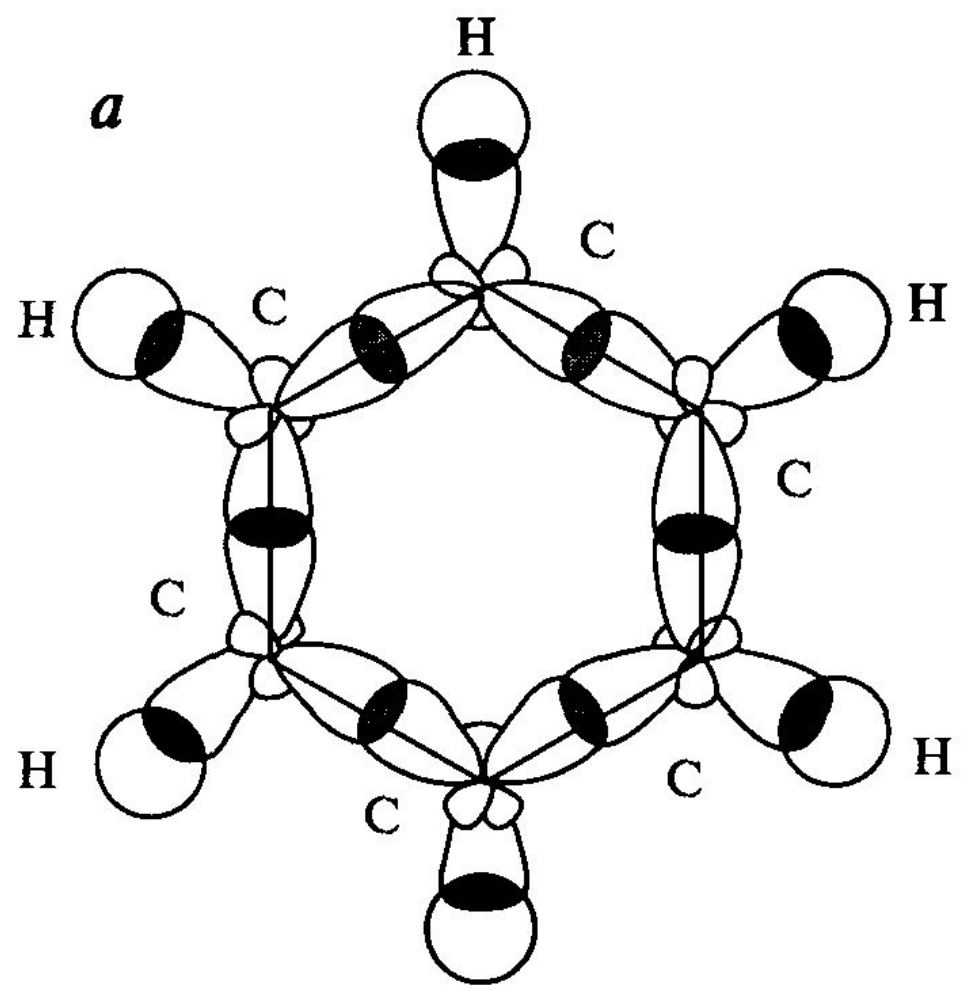
бензол Дьюара (1867 г.)

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



σ и π -Связи в молекуле бензола в терминах гибридизации АО

Правила ароматичности

Правило Хюккеля 1930 г.

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

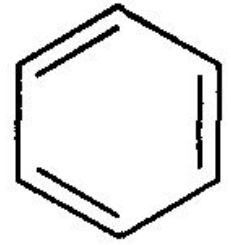
ароматичность представляет собой особую стабилизацию делокализованной циклической π -системы, содержащей $(4n+2)$ π -электронов

Аннулены

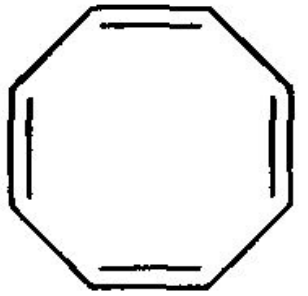
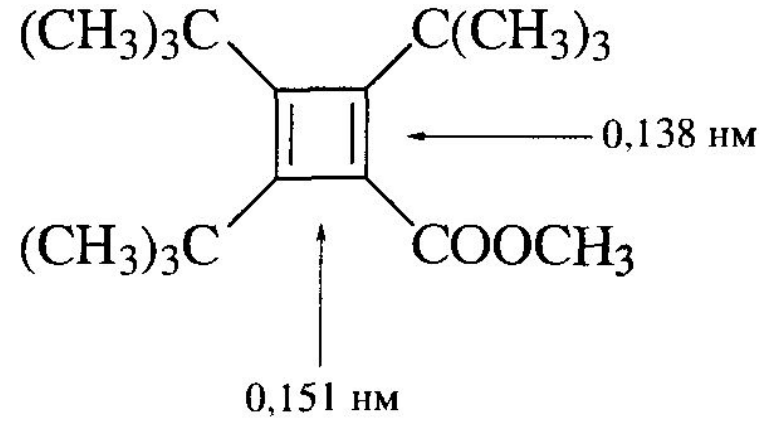
полностью сопряженные моноциклические полиены



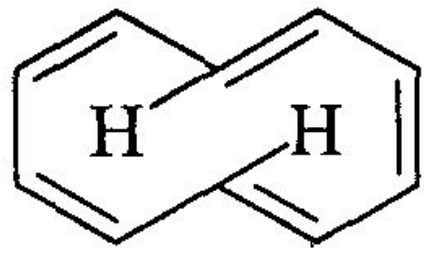
[4]аннулен, циклобутadiен (4 π -электрона, антиароматичен)



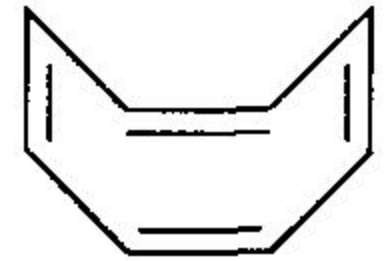
[6]аннулен, циклогексатриен (6 π -электронов, ароматичен)



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



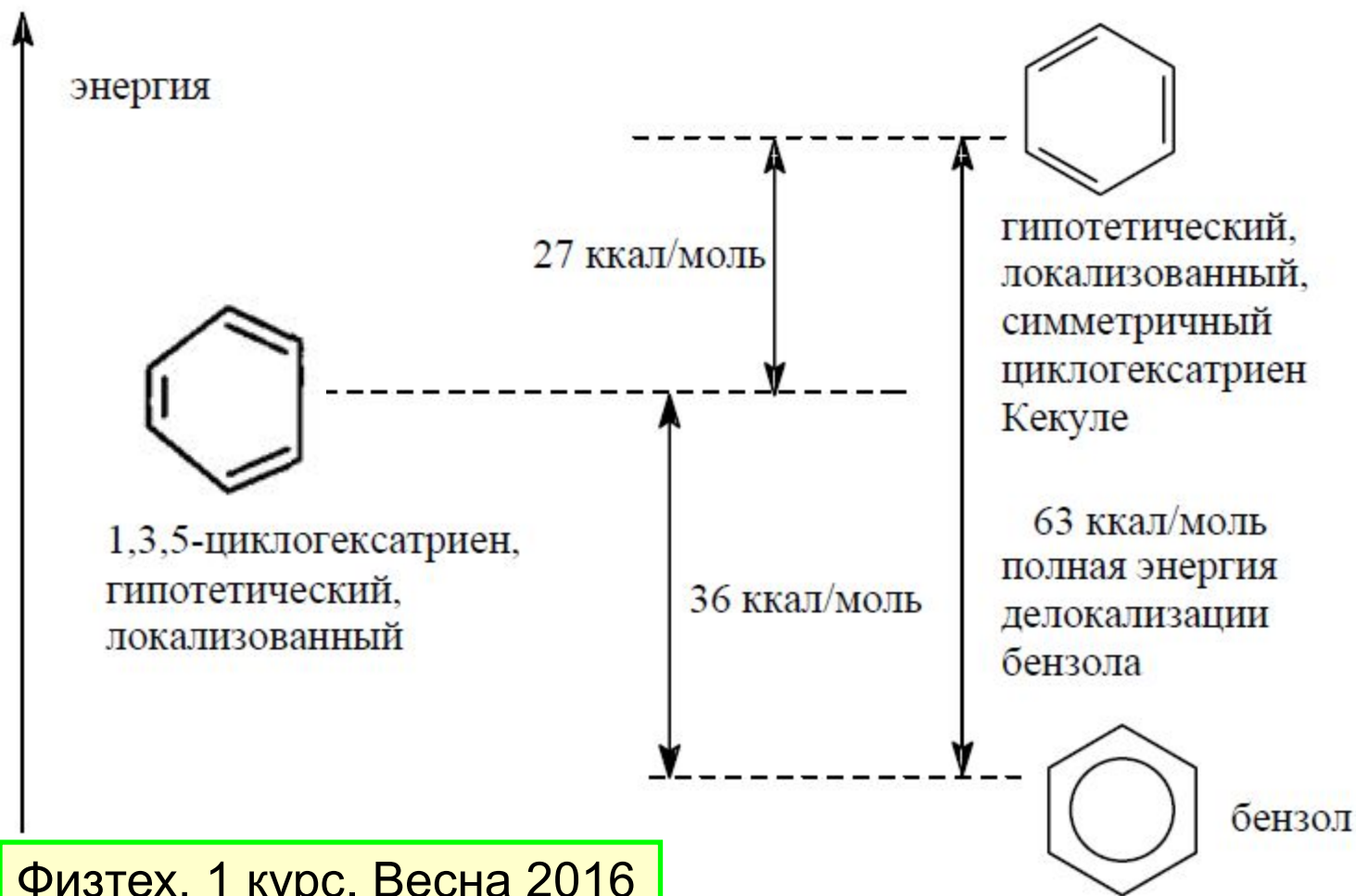
[10]аннулен, циклодекапентаен (10 π -электронов, ароматичен)



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

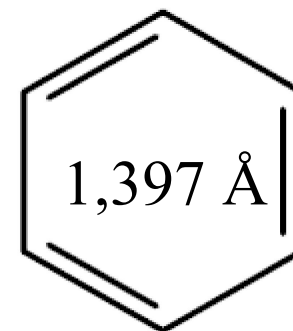
степень выравненности связей

Одинарная связь

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

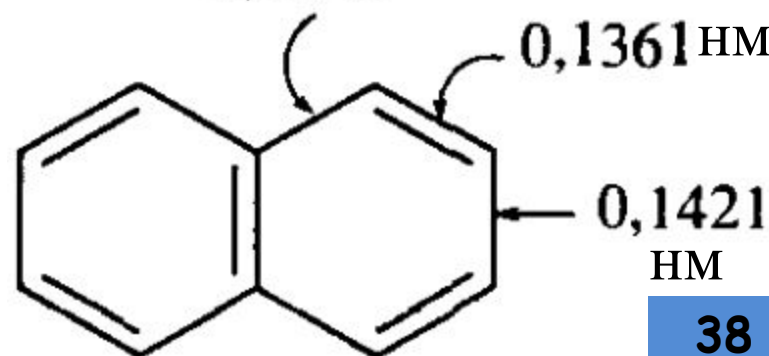
$Csp^3 - Csp^2 = 1,544 \text{ \AA}$ (в пропилене),

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



0,1425 нм

0,1361 нм



Двойная связь

в этилене $1,330 \text{ \AA}$

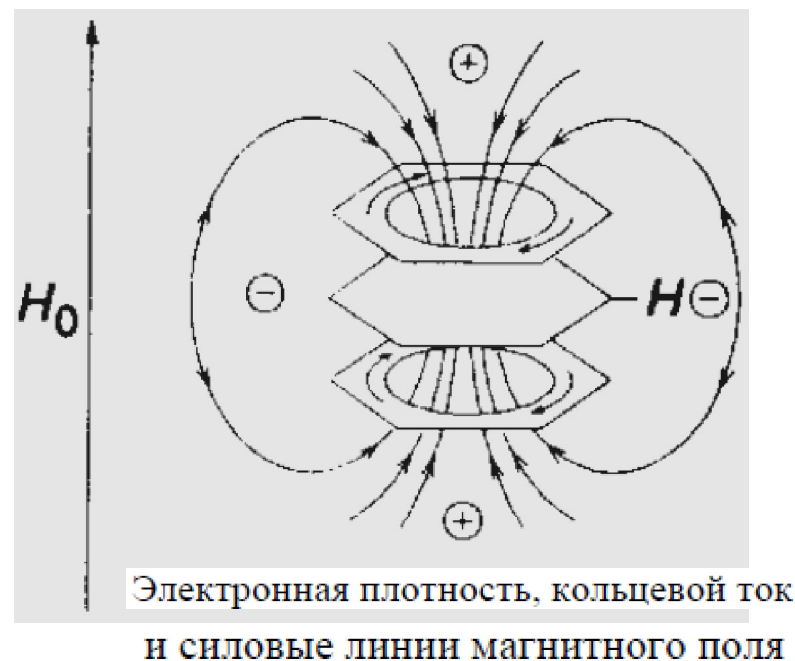
Магнитный критерии ароматичности

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

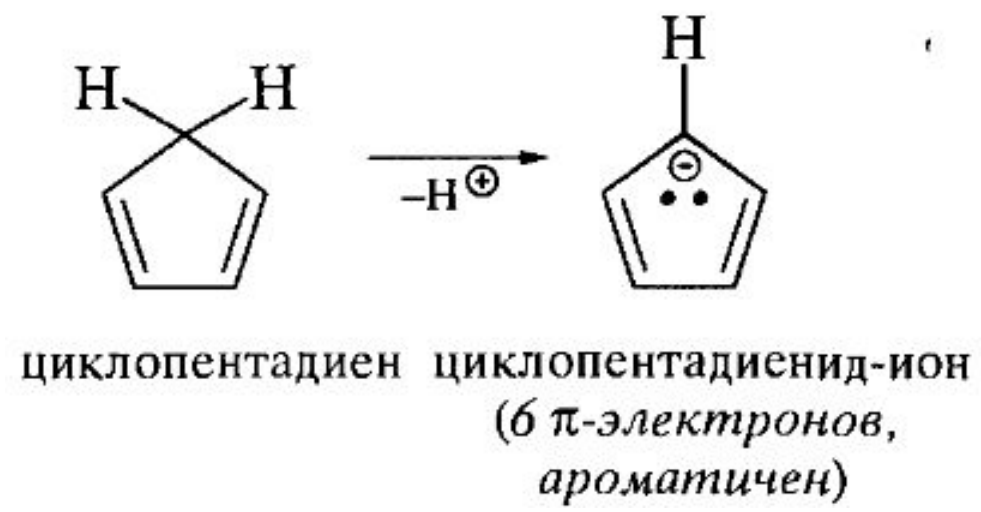
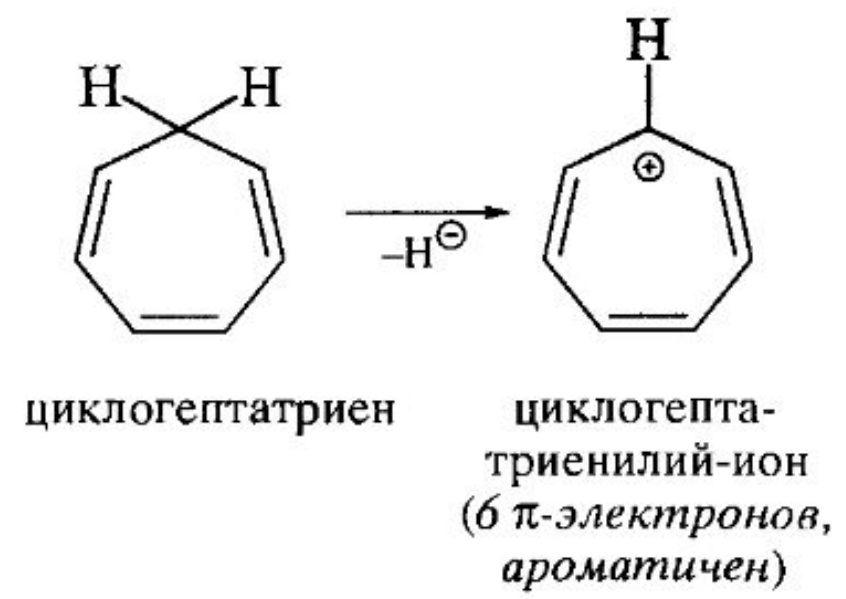
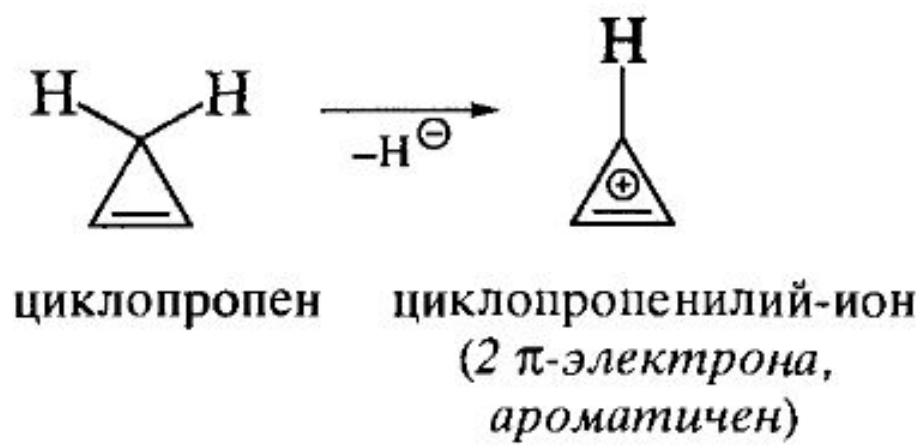
Ароматические соединения характеризуются наличием диамагнитного кольцевого тока (*диатропные соединения*).

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

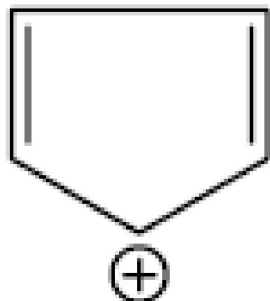
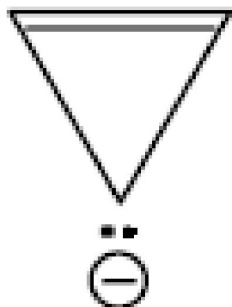
Протоны, расположенные внутри кольца, экранируются и их сигналы смещаются в область более сильного поля



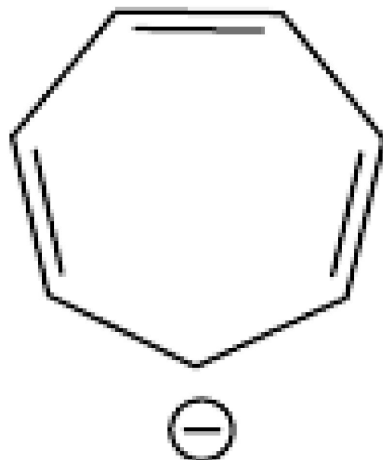
Ароматические катионы и анионы



Антиароматические катионы и анионы

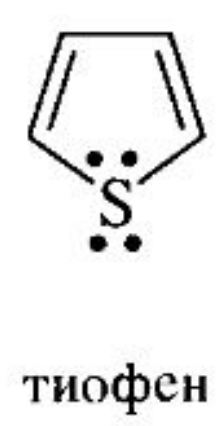
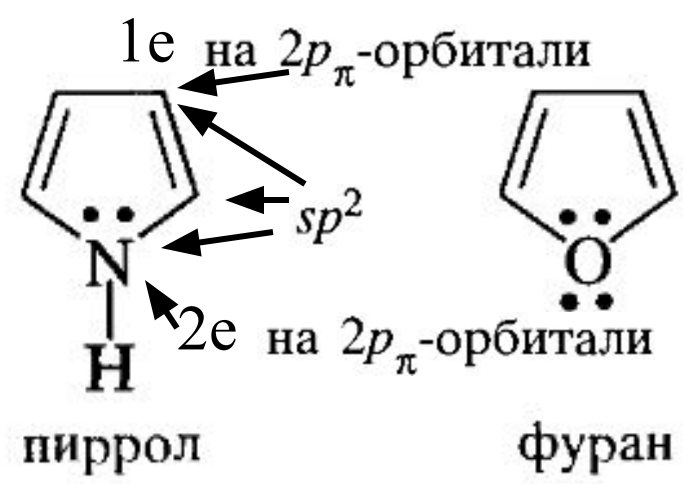


Антиароматичны
циклопропенил-анион
циклопентадиенил-катион

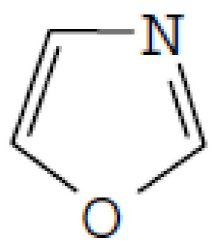


Неароматичен
циклогептатриенил-анион
(должен быть антиароматичен,
но становится неплоским)

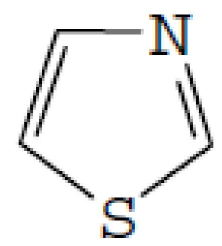
Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения



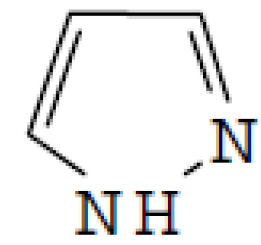
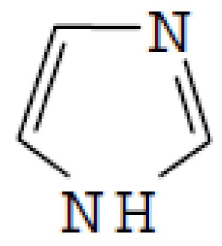
π -электроноизбыточные системы (6 электронов в пятичленном цикле)



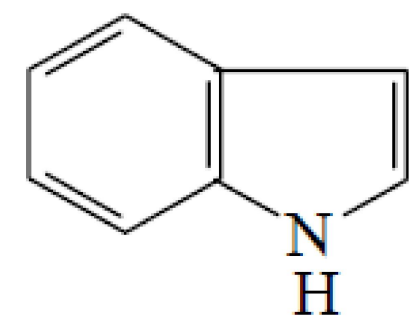
1,3-оксазол, 1,3-тиазол,



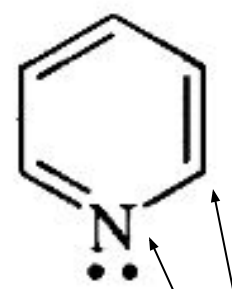
имидазол,



пиразол



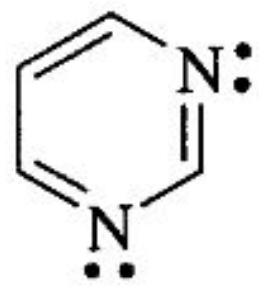
индол



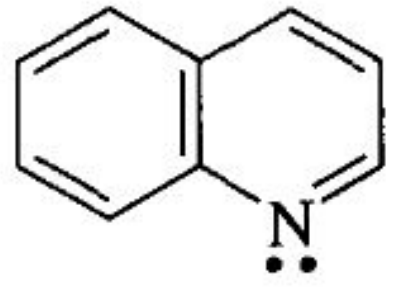
пиридин

2e sp^2

1e на $2p_\pi$ -орбитали

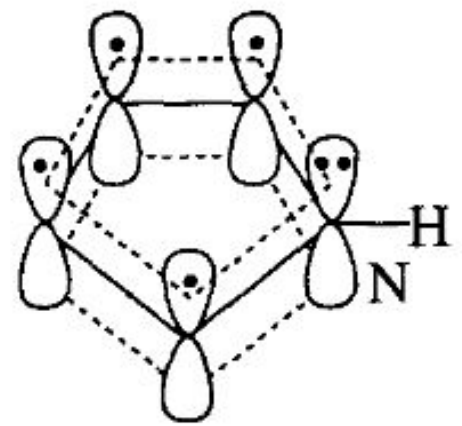


пиримидин

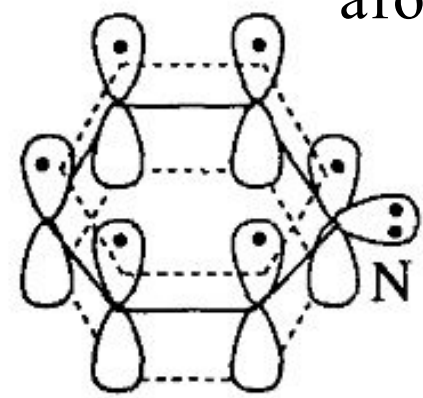


хинолин

π -дефицитные гетероциклы, 6 электронов на 6 атомов, но плотность смещена к атому азота



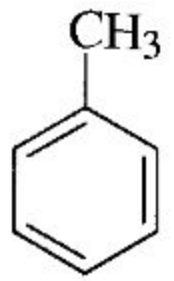
π -сопряженная система пиррола



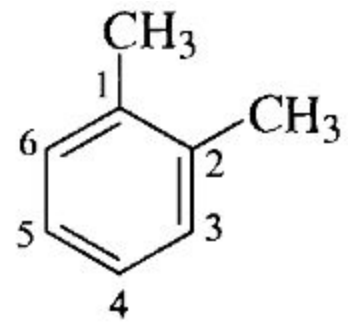
π -сопряженная система пиридина

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

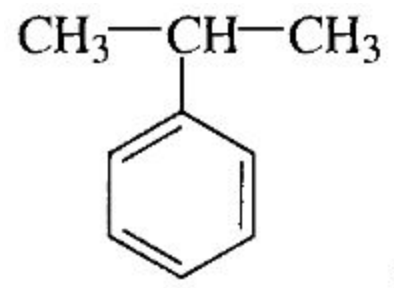
Ароматические углеводороды



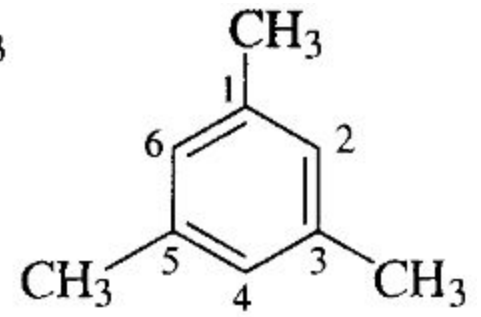
метилбензол
(толуол)



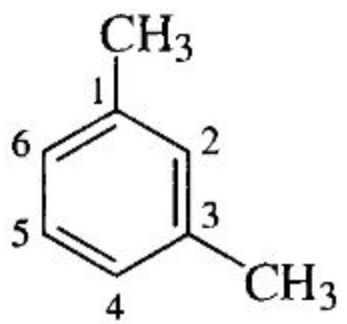
1,2-диметил-
бензол
(*o*-ксилол)



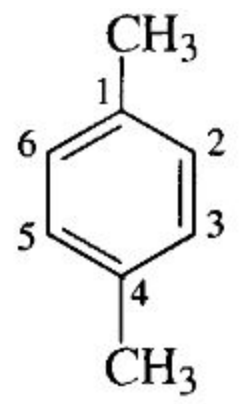
изопропил-
бензол
(кумол)



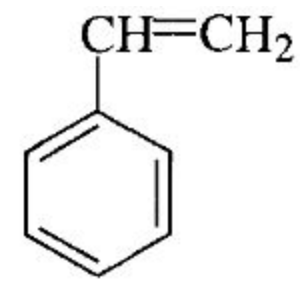
1,3,5-триметил-
бензол
(мезитилен)



1,3-диметил-
бензол
(*m*-ксилол)



1,4-диметил-
бензол
(*p*-ксилол)

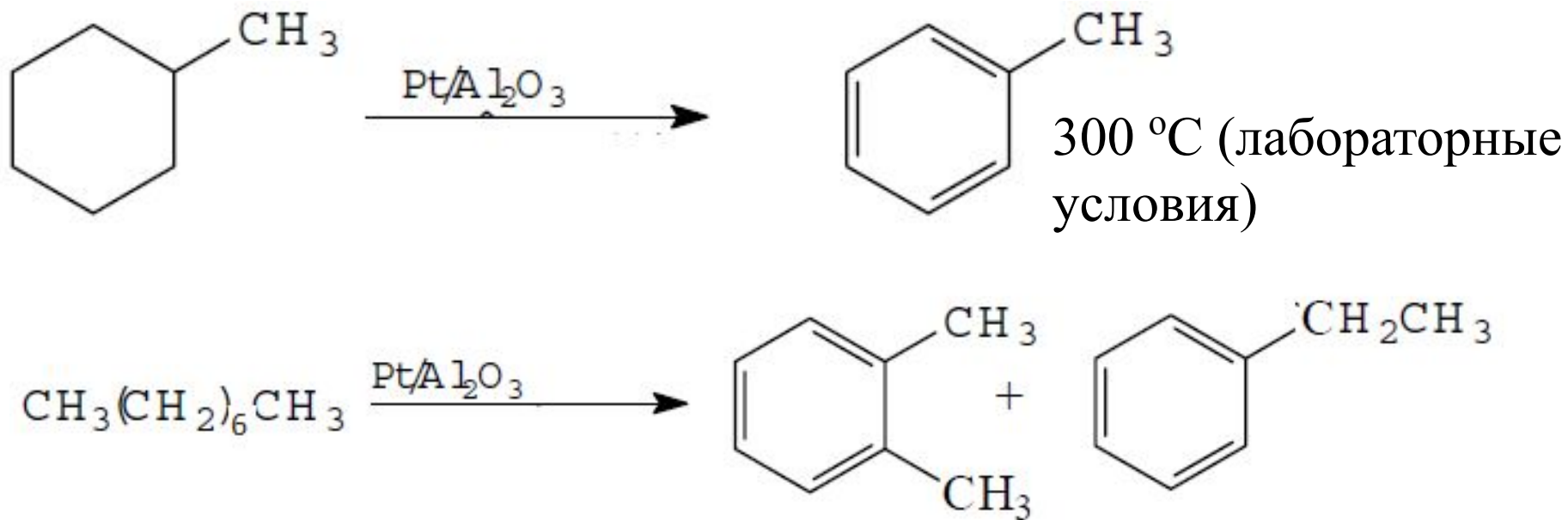


винилбензол
(стирол)

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



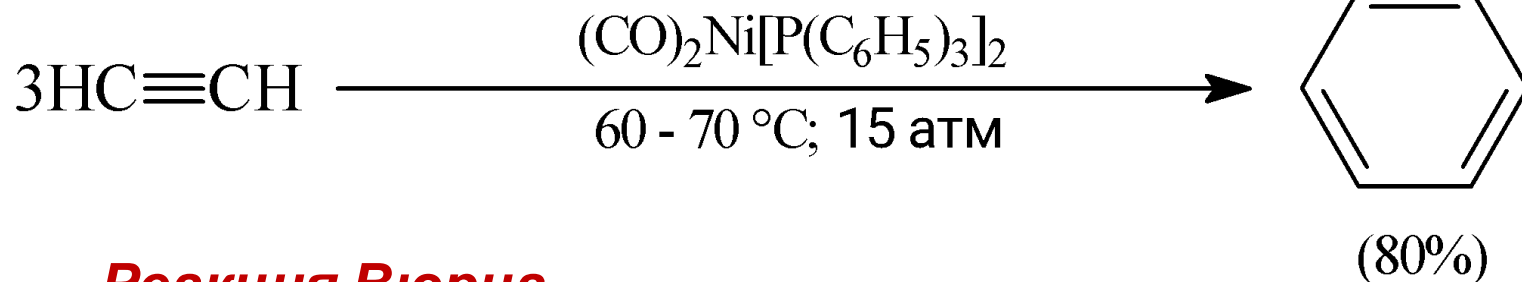
Реакции эндотермичны – необходима высокая температура, используется смесь с водородом для очистки катализатора

Другие катализаторы – Cr₂O₃/Al₂O₃

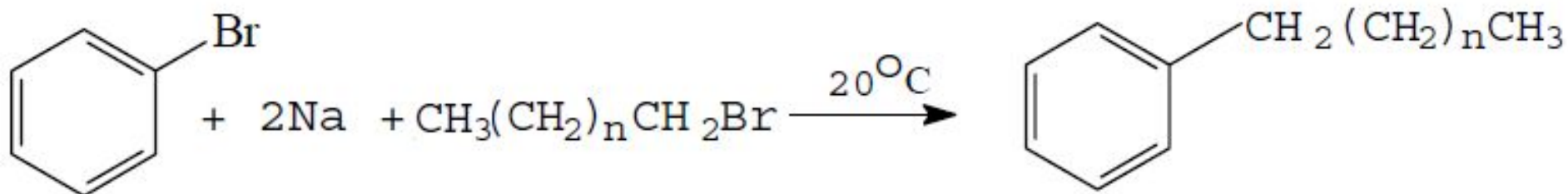
Лабораторные методы синтеза ароматических углеводородов

тримеризация ацетиленов

Реппе, 1948 г

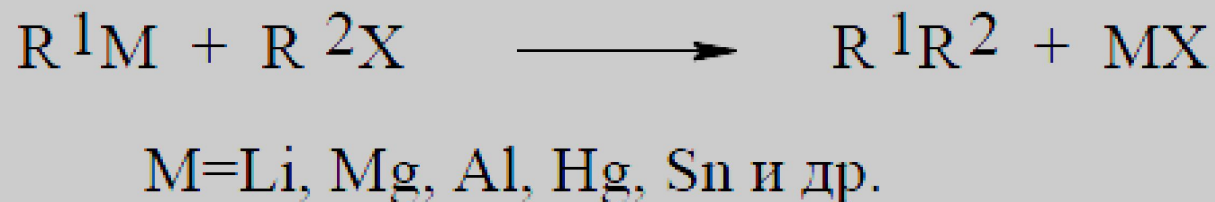
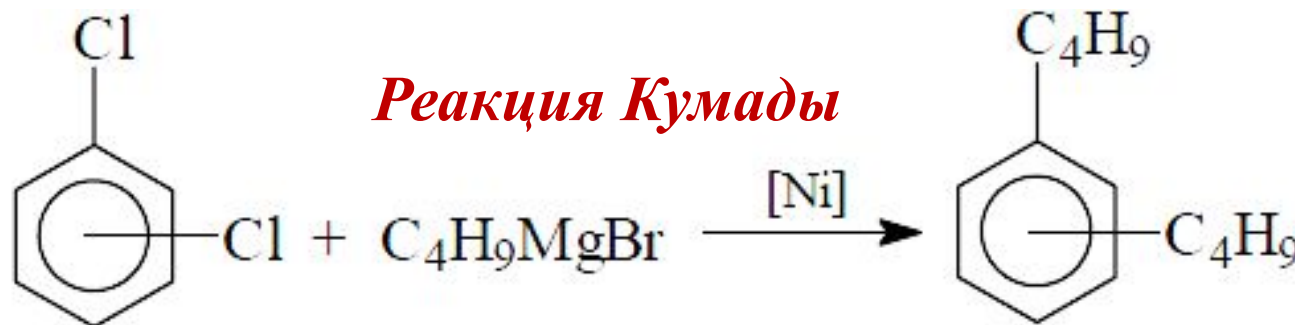


Реакция Вюрца-Фиттига

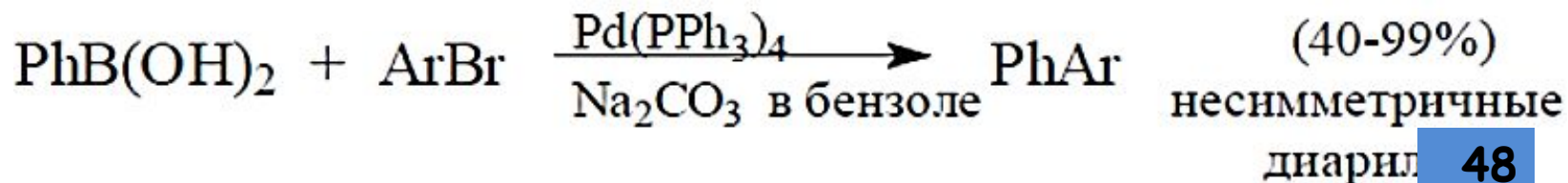


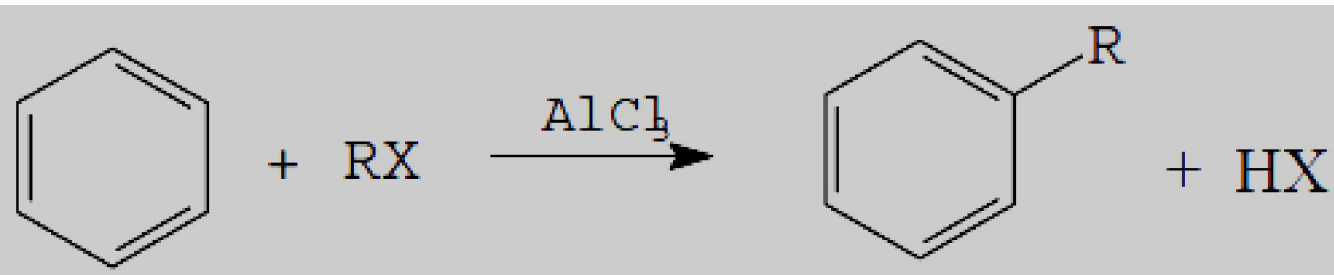
вторичные алкилбромиды и алкилыодиды – низкий выход, третичные алкилгалогениды не дают продукта сочетания

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

*Реакция Кумадэ*дихлорбензолы (*o*-, *m*- или *n*-)дибутилбензолы (*o*-, *m*- или *n*-)

орто - 83%
мета - 94%
пара - 95%

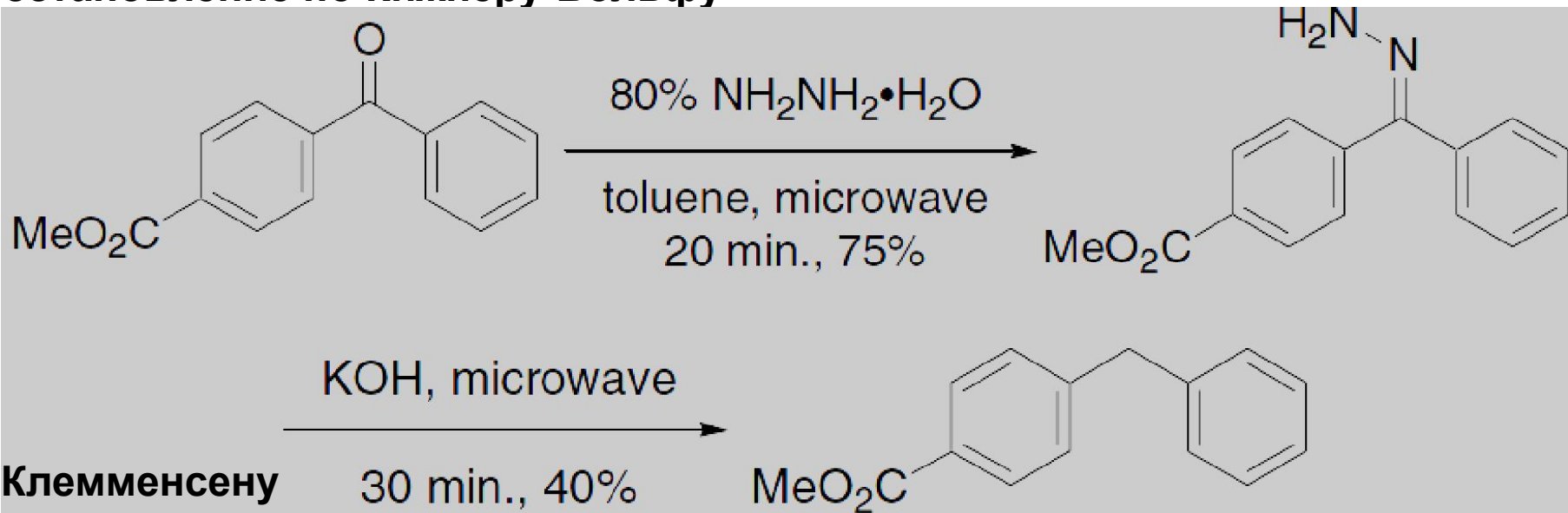
Реакция Сузуки



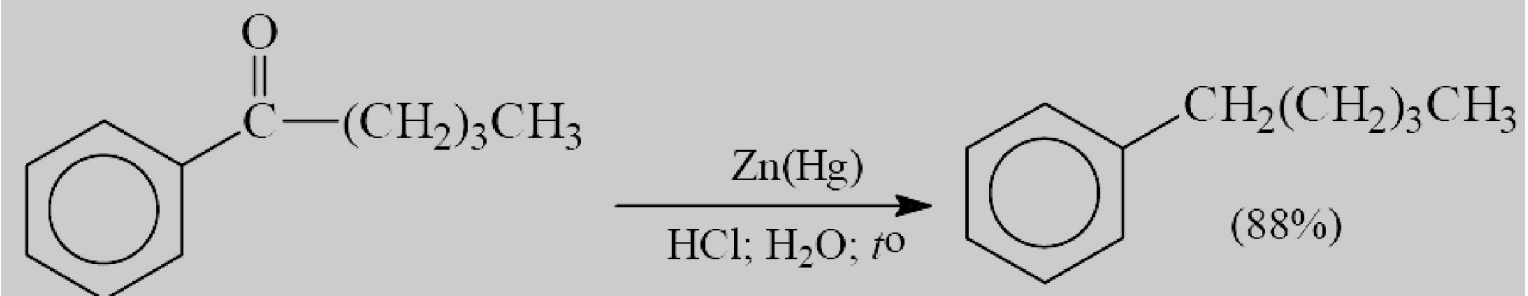
RX – алкилгалогениды, спирты или алкены

восстановление жирноароматических кетонов

Восстановление по Кижнеру-Вольфу



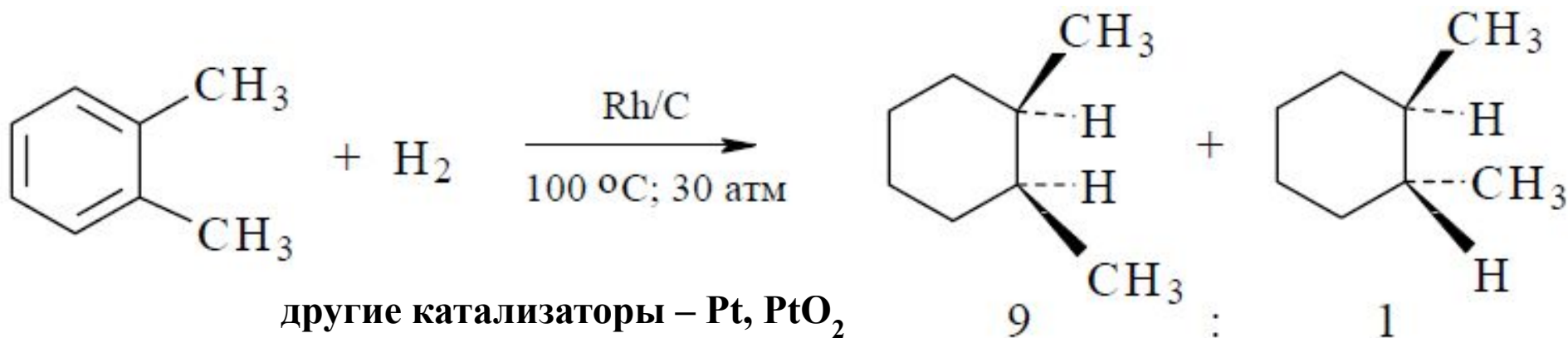
по Клемменсену



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

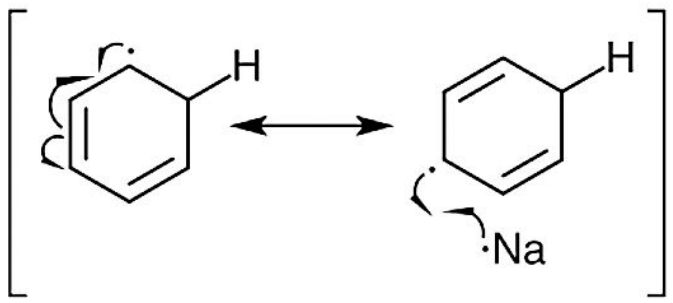
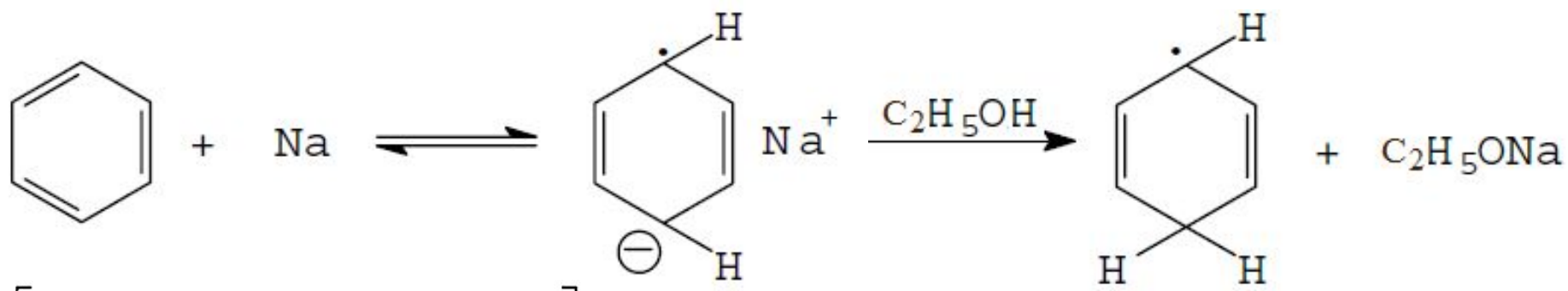
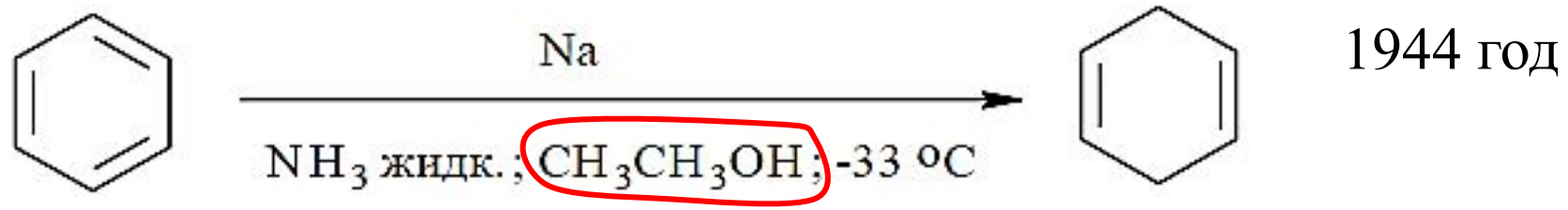
Гидрирование

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

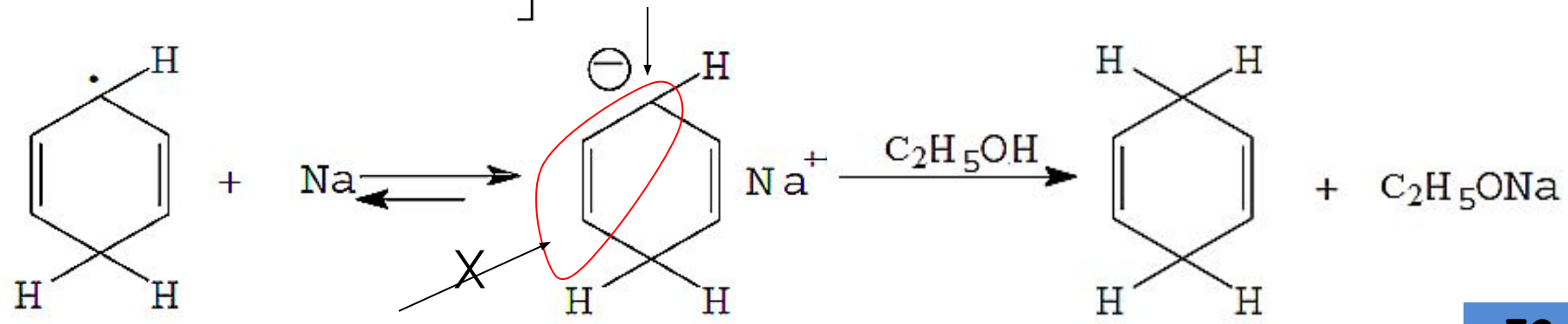


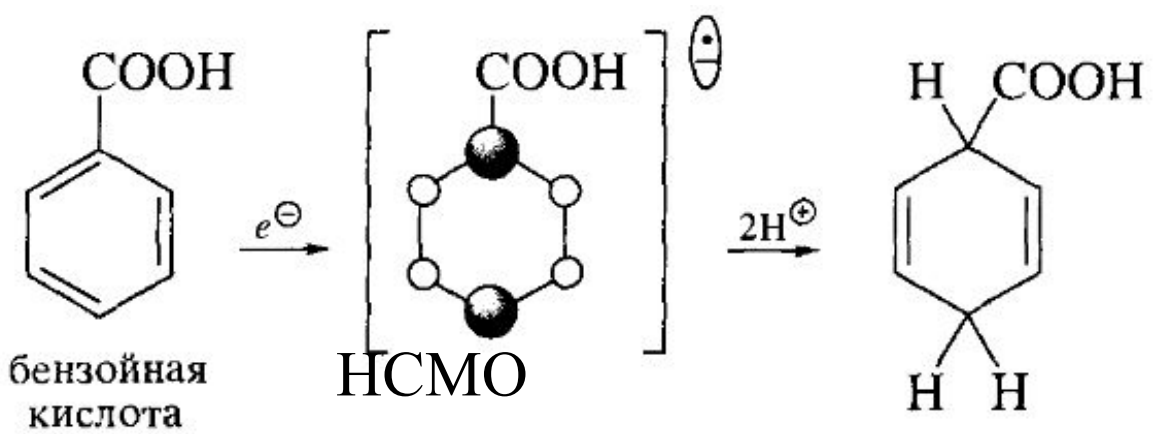
циклогексадиены и циклогексены таким образом получить нельзя

Восстановление по Бёрчу

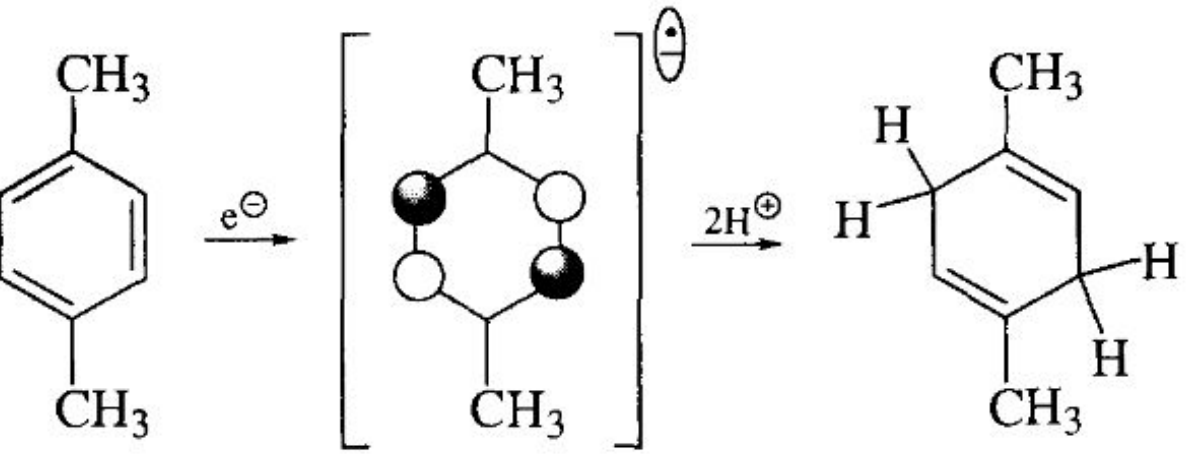


SET *Одноэлектронный перенос*



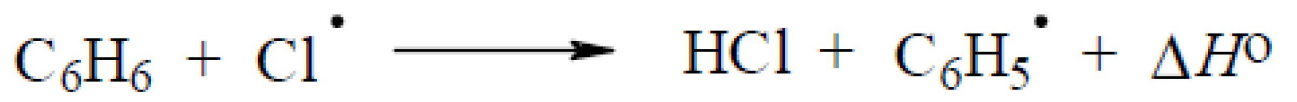


EWG - акцепторные группы присоединение по 1,4-положениям



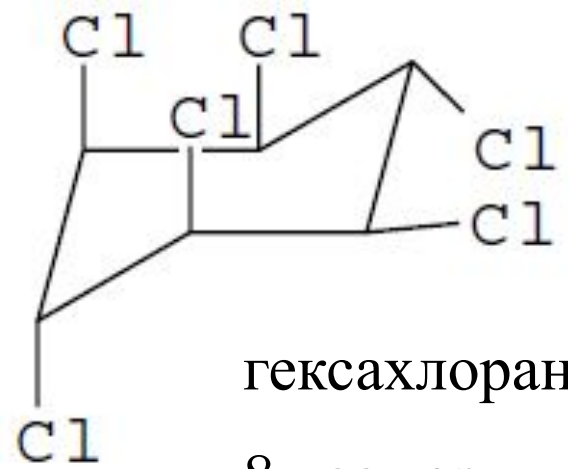
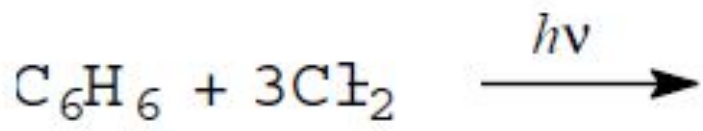
EDG - донорные группы – присоединение по 2,5-положениям

Свободнорадикальное галогенирование бензола

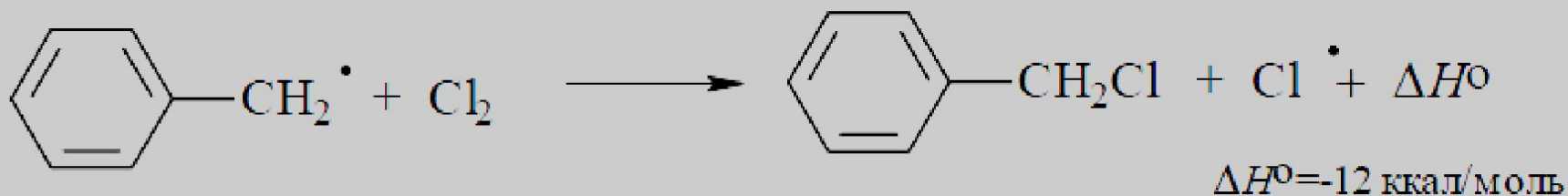
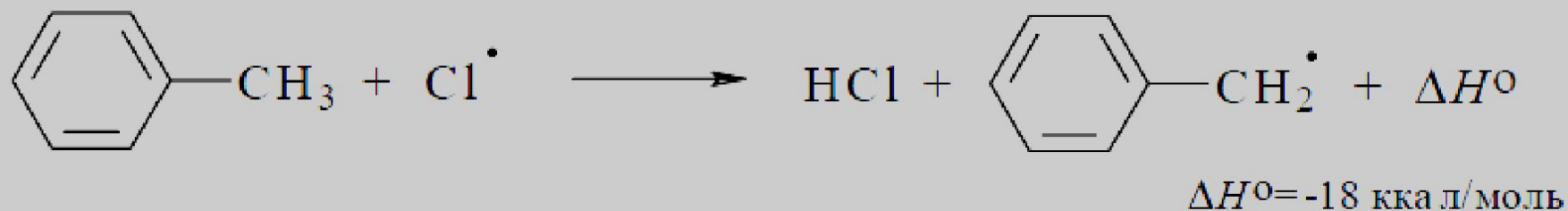
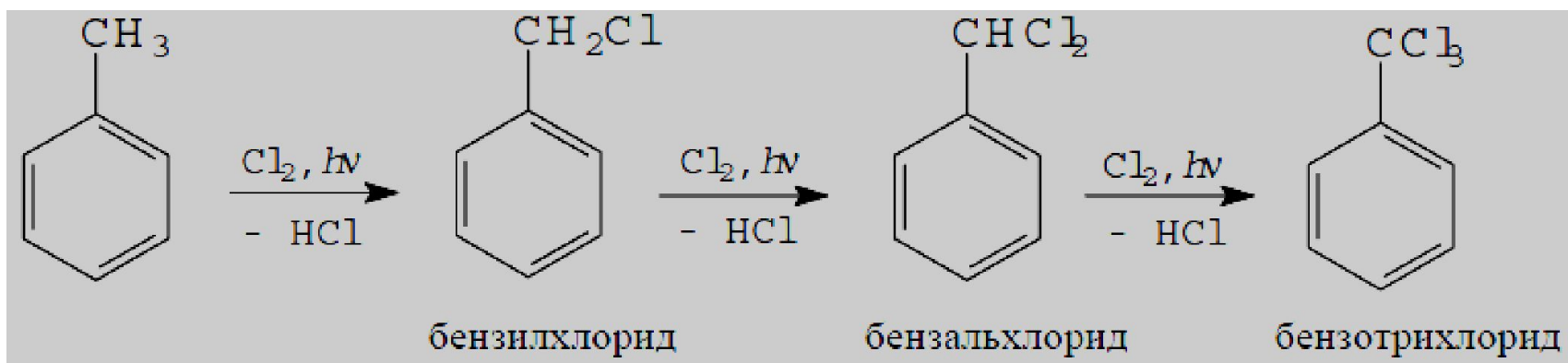


$\Delta H^\circ = +7$ ккал/моль

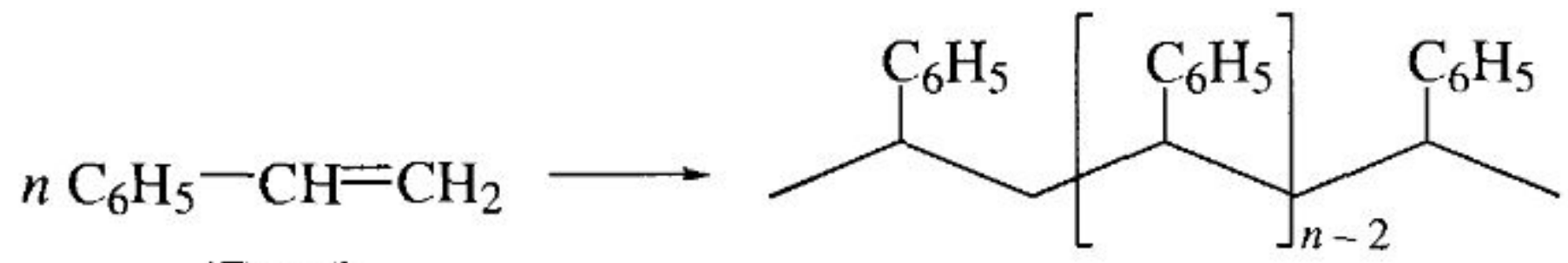
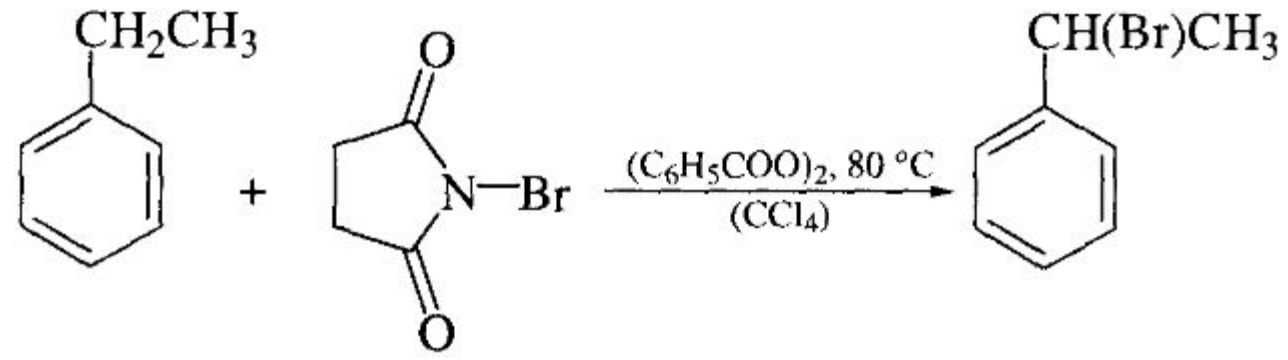
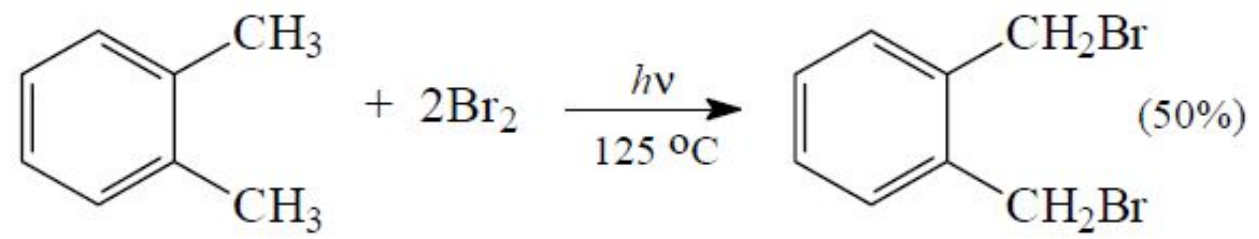
уже первая
стадия
эндотермична –
реакция не идет



гексахлоран
8 изомерных
гексахлороциклогексанов

Галогенирование толуола и его гомологов в боковую цепь

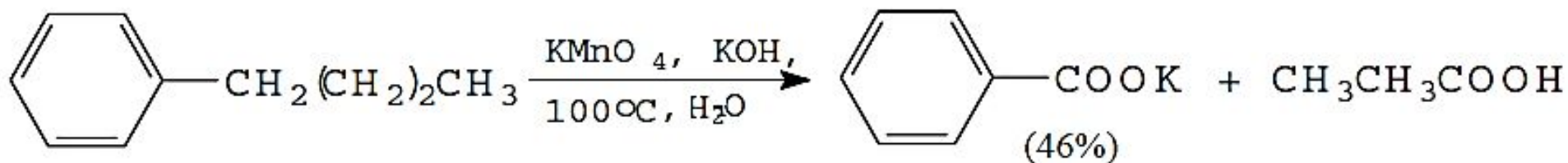
Этилбензол дает смесь 1- и 2- хлоридов



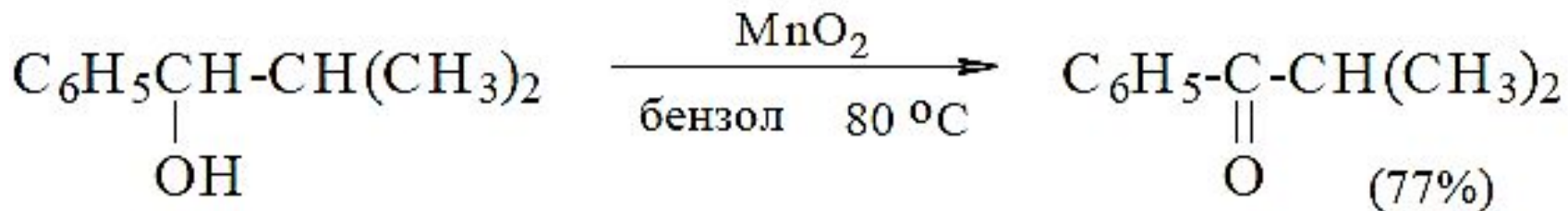
стирол

полистирол

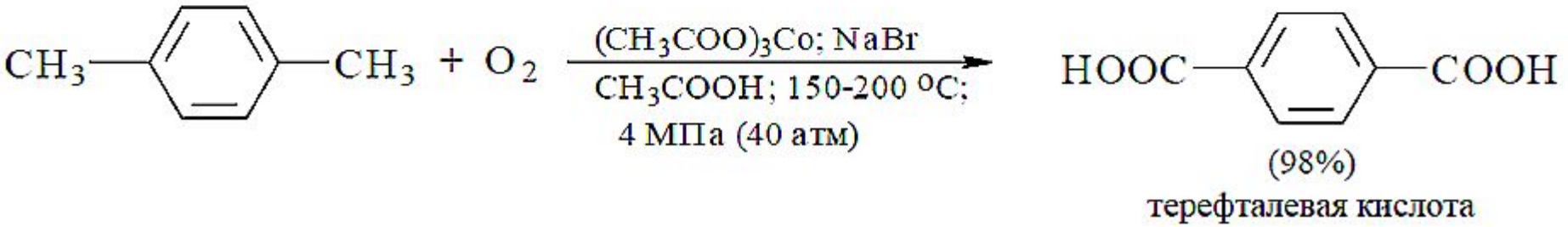
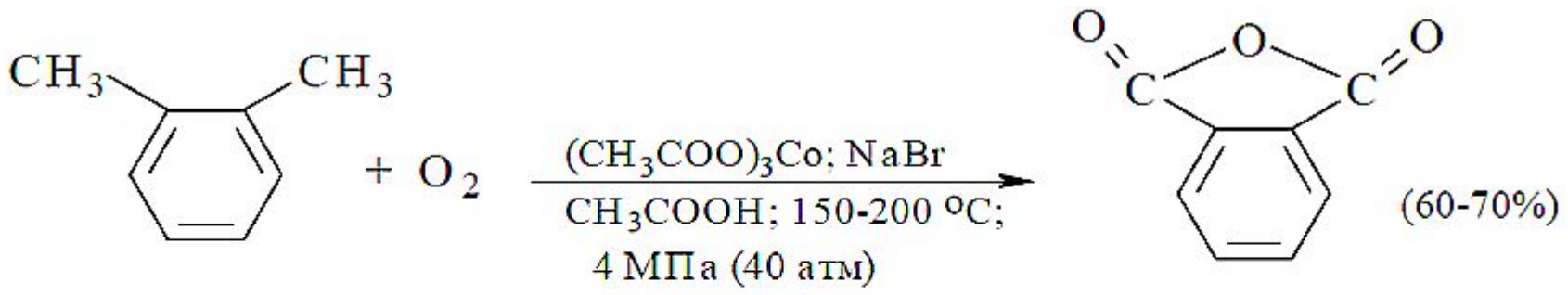
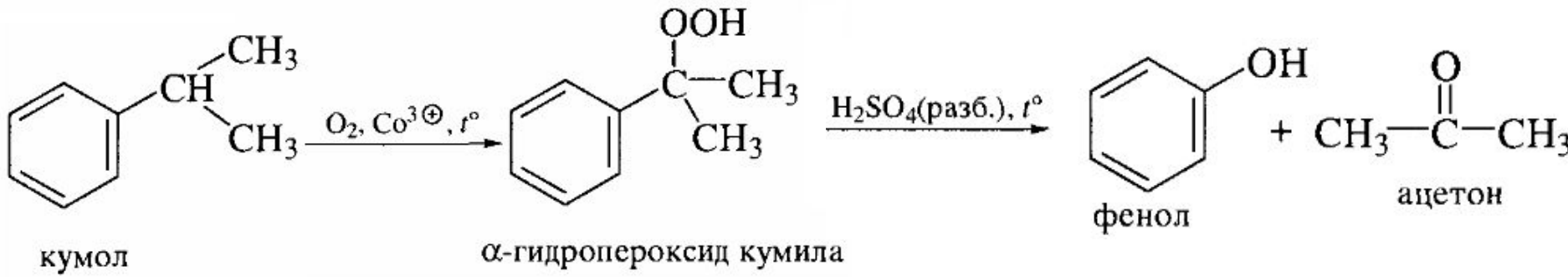
Окисление боковой цепи



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

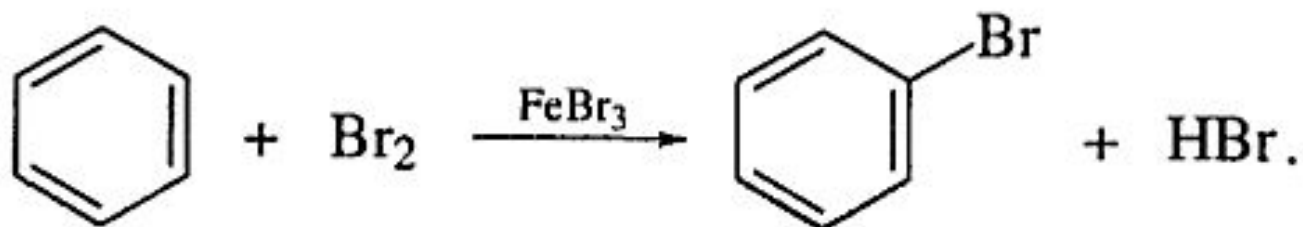


Окисление боковой цепи



Примеры реакций электрофильного ароматического замещения

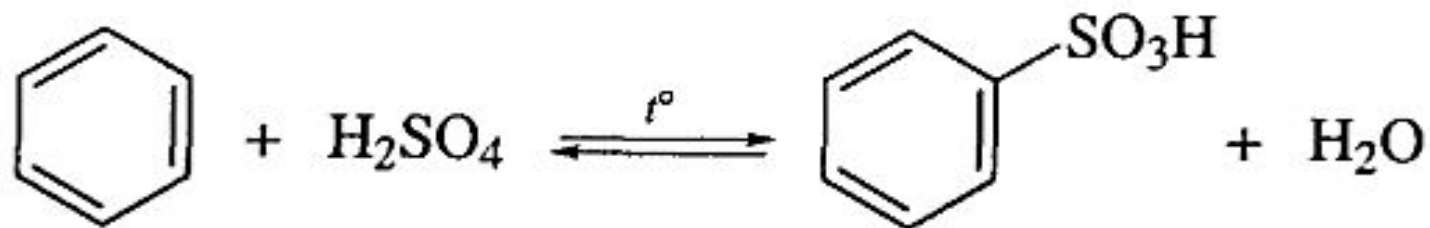
Галогенирование:



бензол

бромбензол (85%)

Сульфирование:

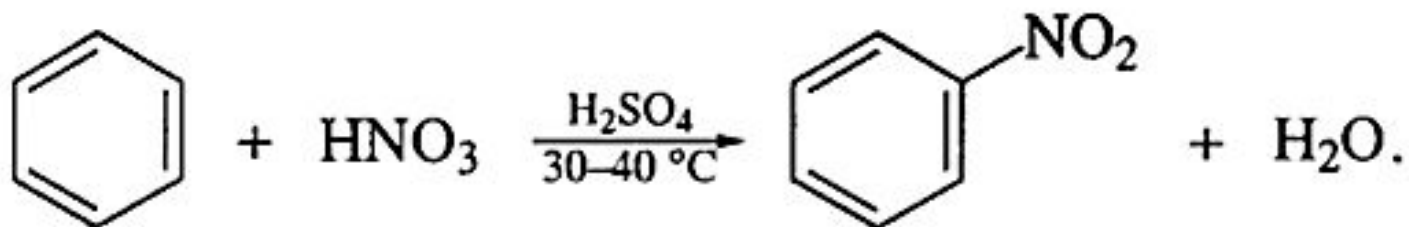


бензол

бензолсульфо-
кислота (100%)

Примеры реакций электрофильного ароматического замещения

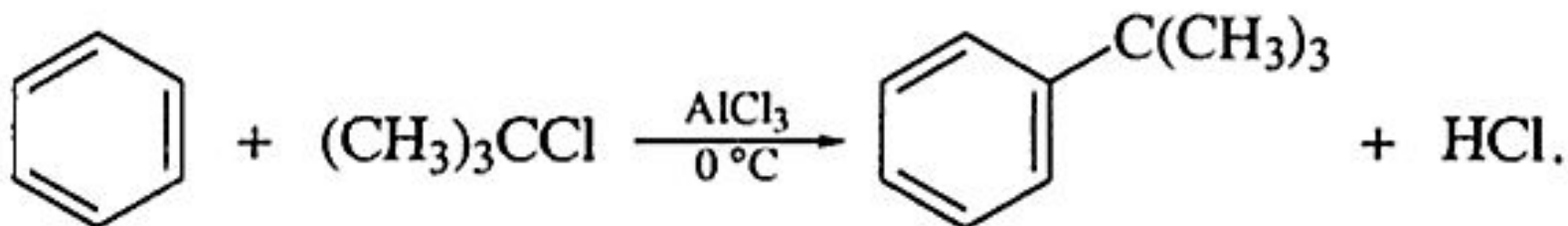
Нитрование:



бензол

нитробензол (95%)

Алкилирование по Фриделю–Крафтсу:

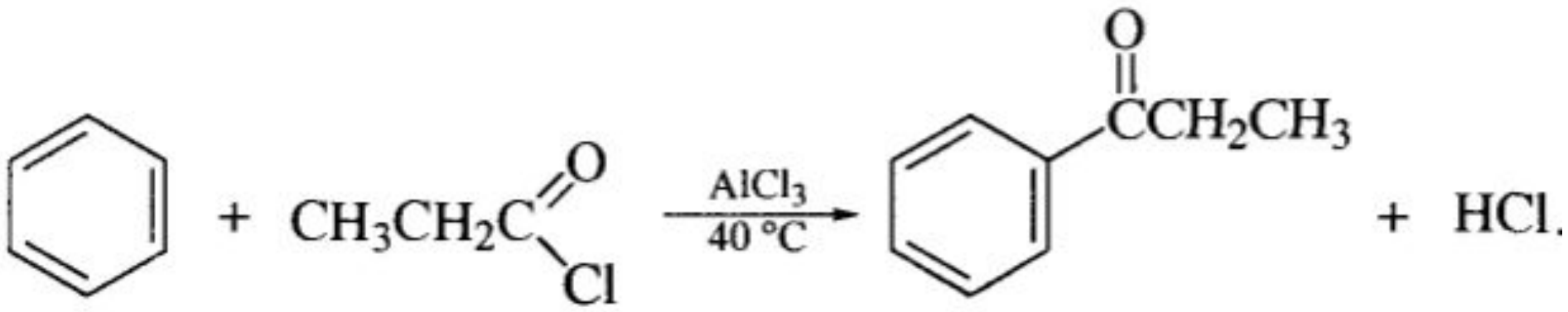


бензол

трет-бутилхлорид

трет-бутил-
бензол (60%)

Ацилирование по Фриделю–Крафтсу:



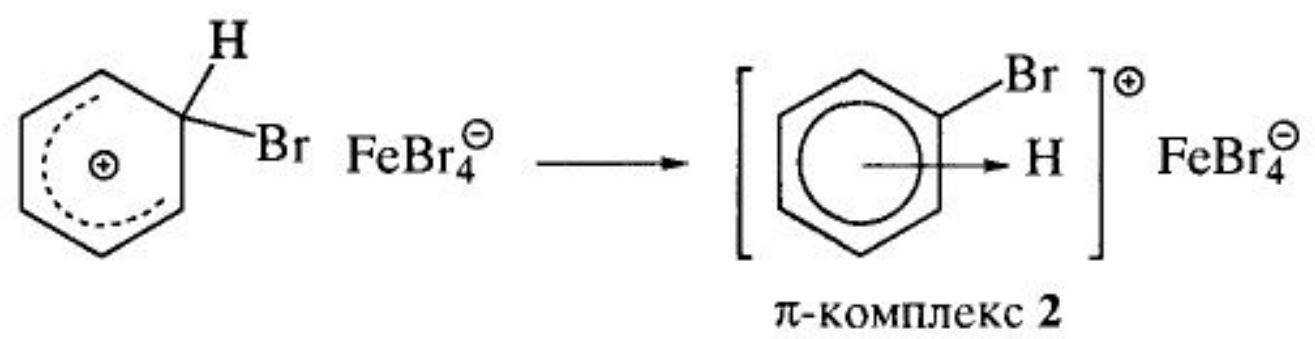
бензол

пропаноилхлорид

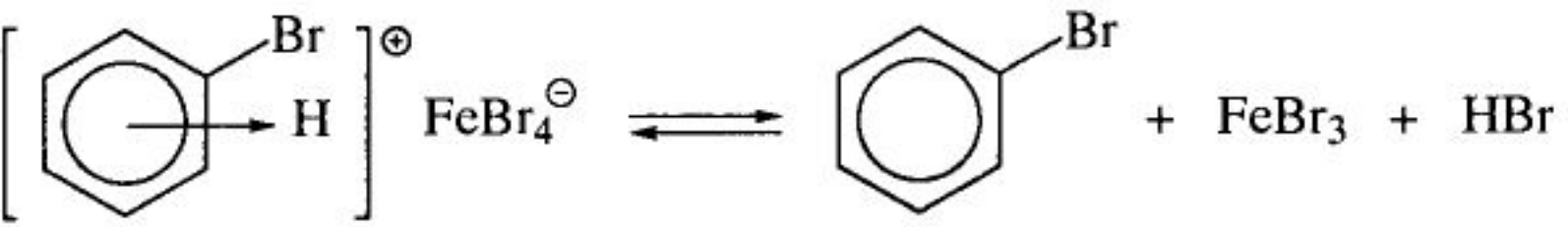
пропиофенон (90%)

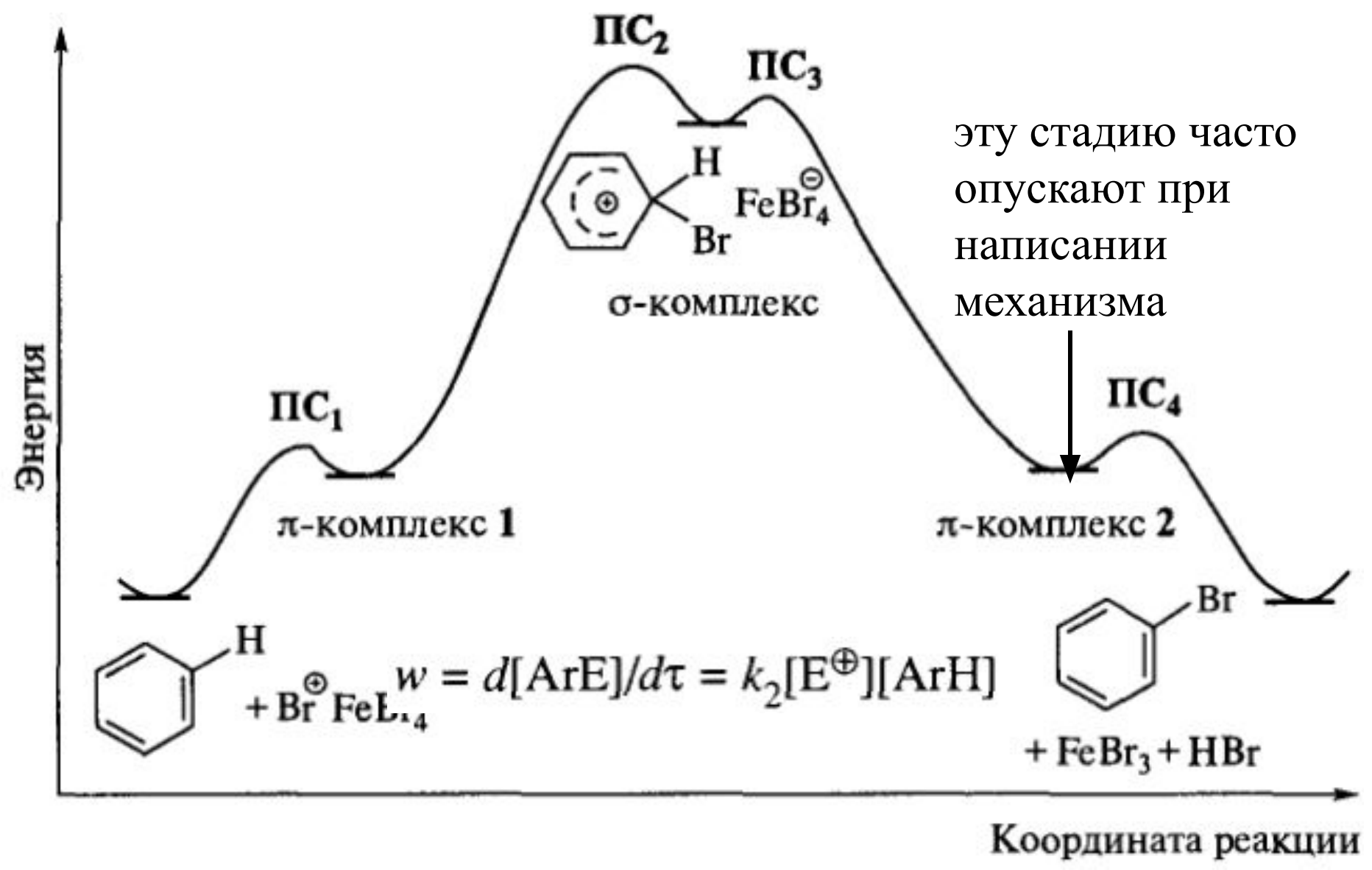
+ HCl.

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

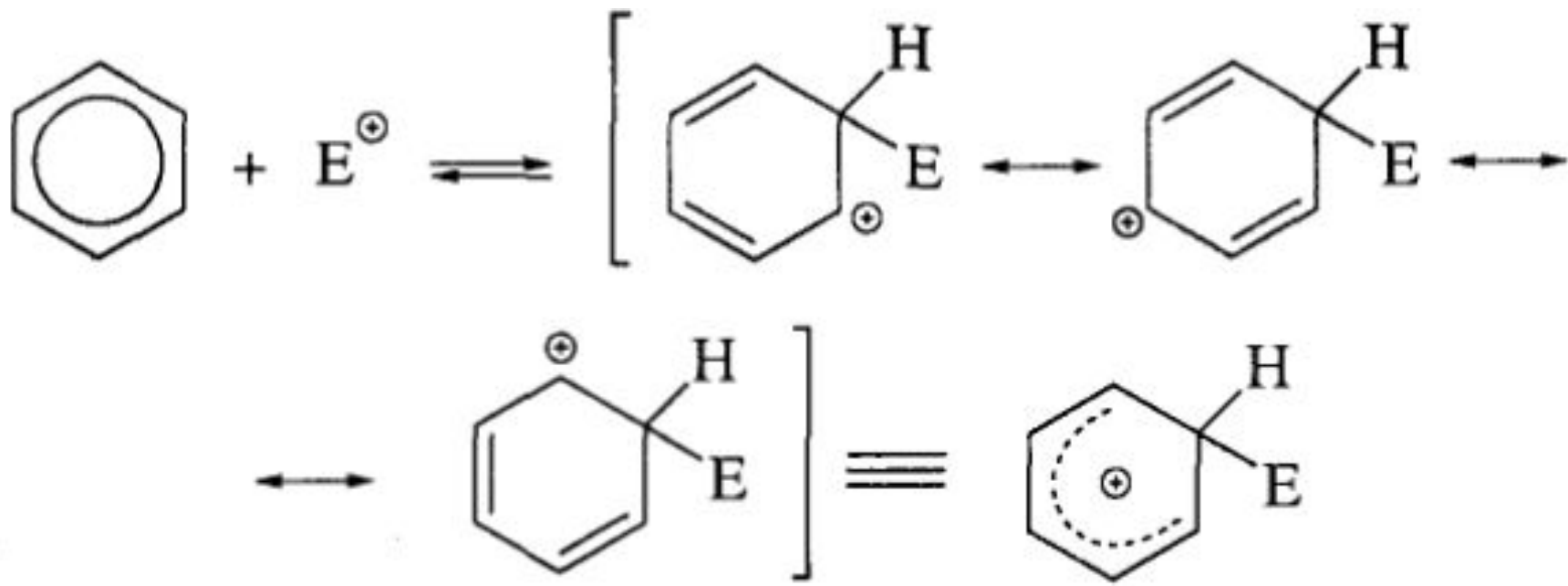


Стадия 5 – диссоциация π -комплекса **2** с образованием продукта замещения:





Структура сигма-комплекса - четырехэлектронная сопряженная система пентадиенильного катиона

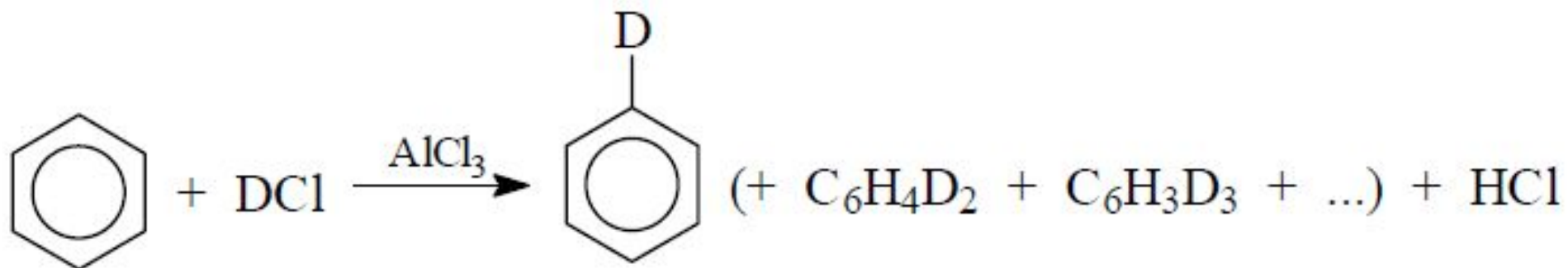


резонансно-стабилизированная частица

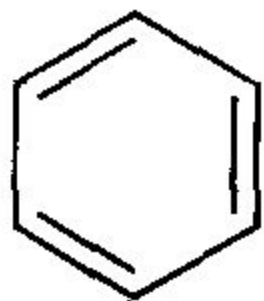
Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения

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.

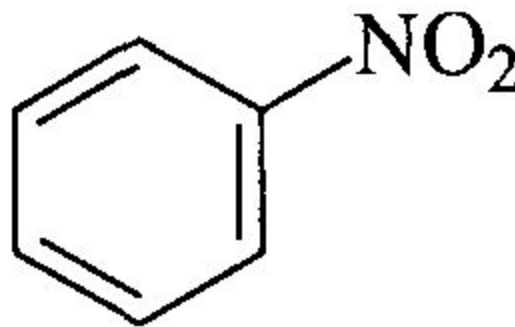
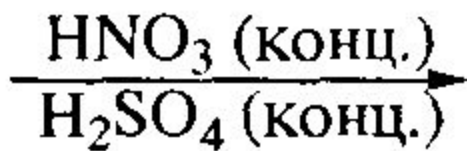
В $ArH-DCl-AlCl_3$ атомы водорода ароматического кольца уже обмениваются на дейтерий



Нитрование



бензол



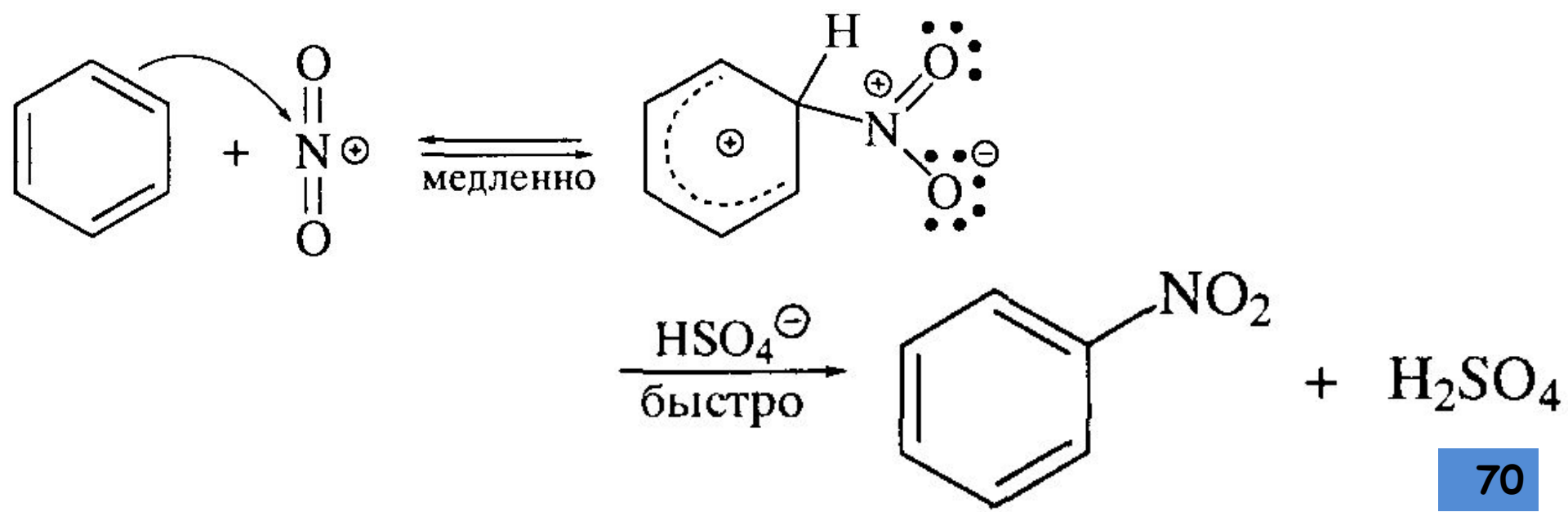
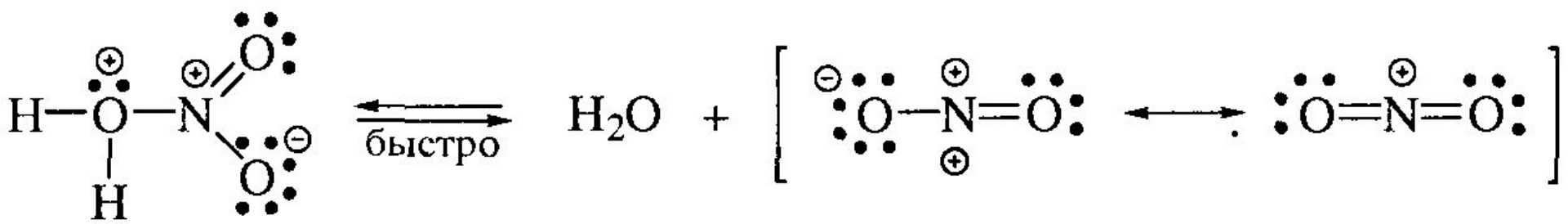
нитробензол



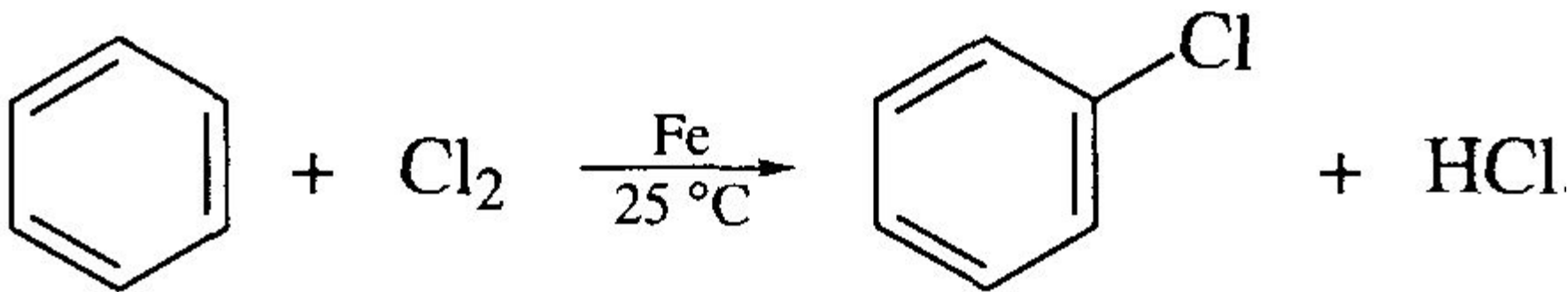
смесь концентрированных азотной и серной кислот при 45-50 °С - «нитрующая смесь»

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

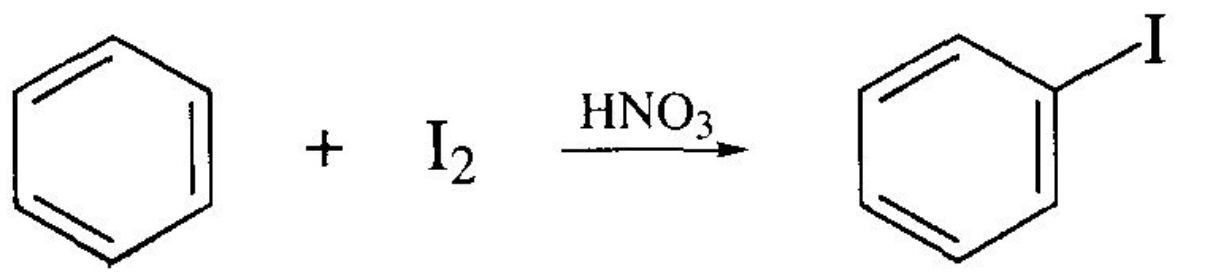
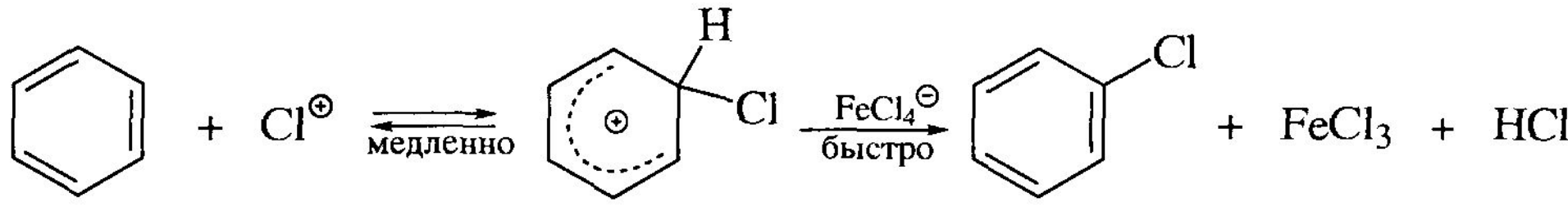
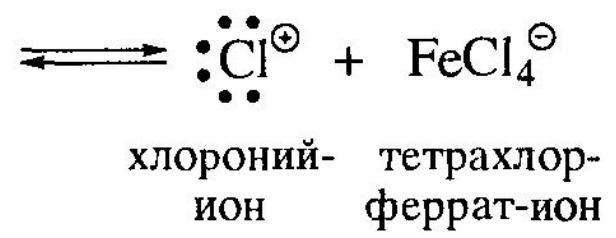
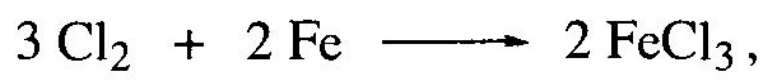
ацетилнитрат AcONO (смешанный ангидрид, образующийся в результате реакции между азотной кислотой и уксусным ангидридом)



Галогенирование



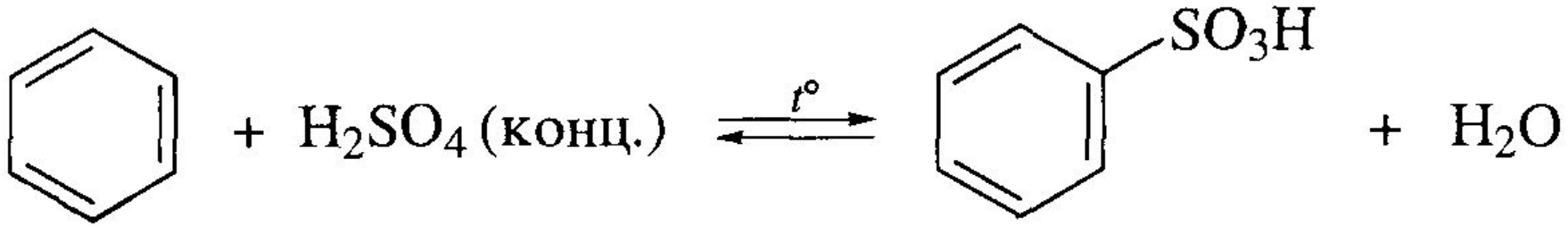
В реакциях замещения аренового водорода на галогены активность галогенов уменьшается в ряду $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. В качестве электрофильных галогенирующих агентов в реакции используются молекулярные галогены или комплексы галогенов с разнообразными кислотами Льюиса (FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3 и др.).



бензол

иодбензол (85%)

Сульфирование

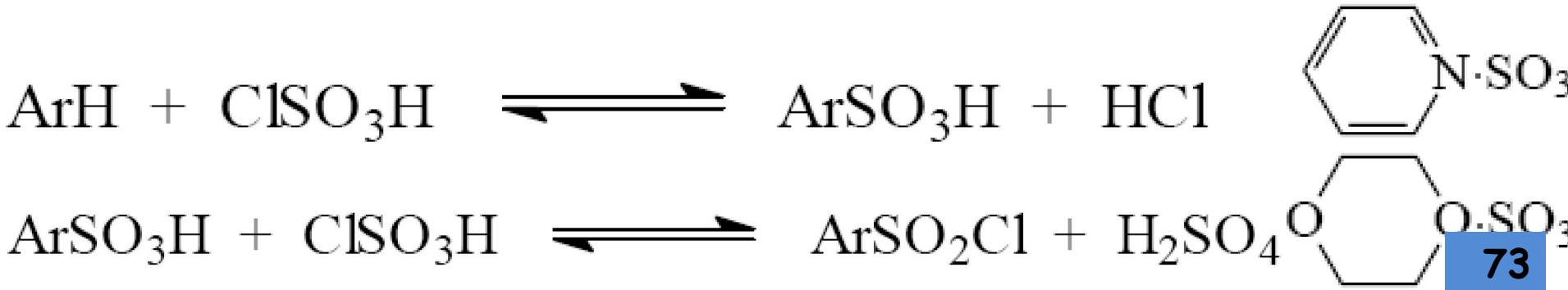


бензол

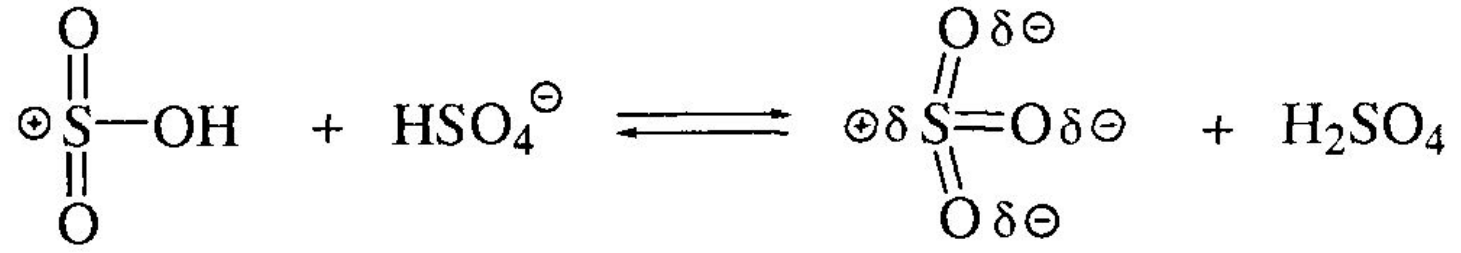
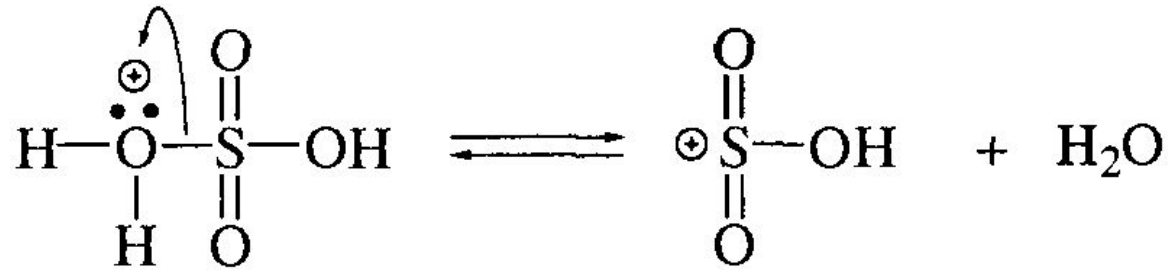
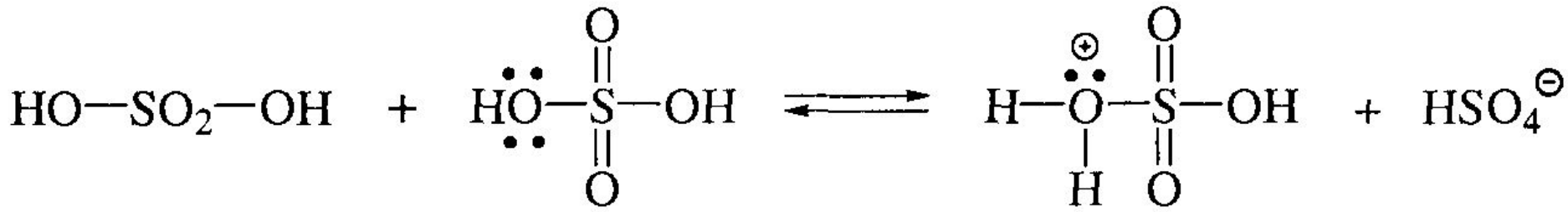
Обратимая реакция!!!

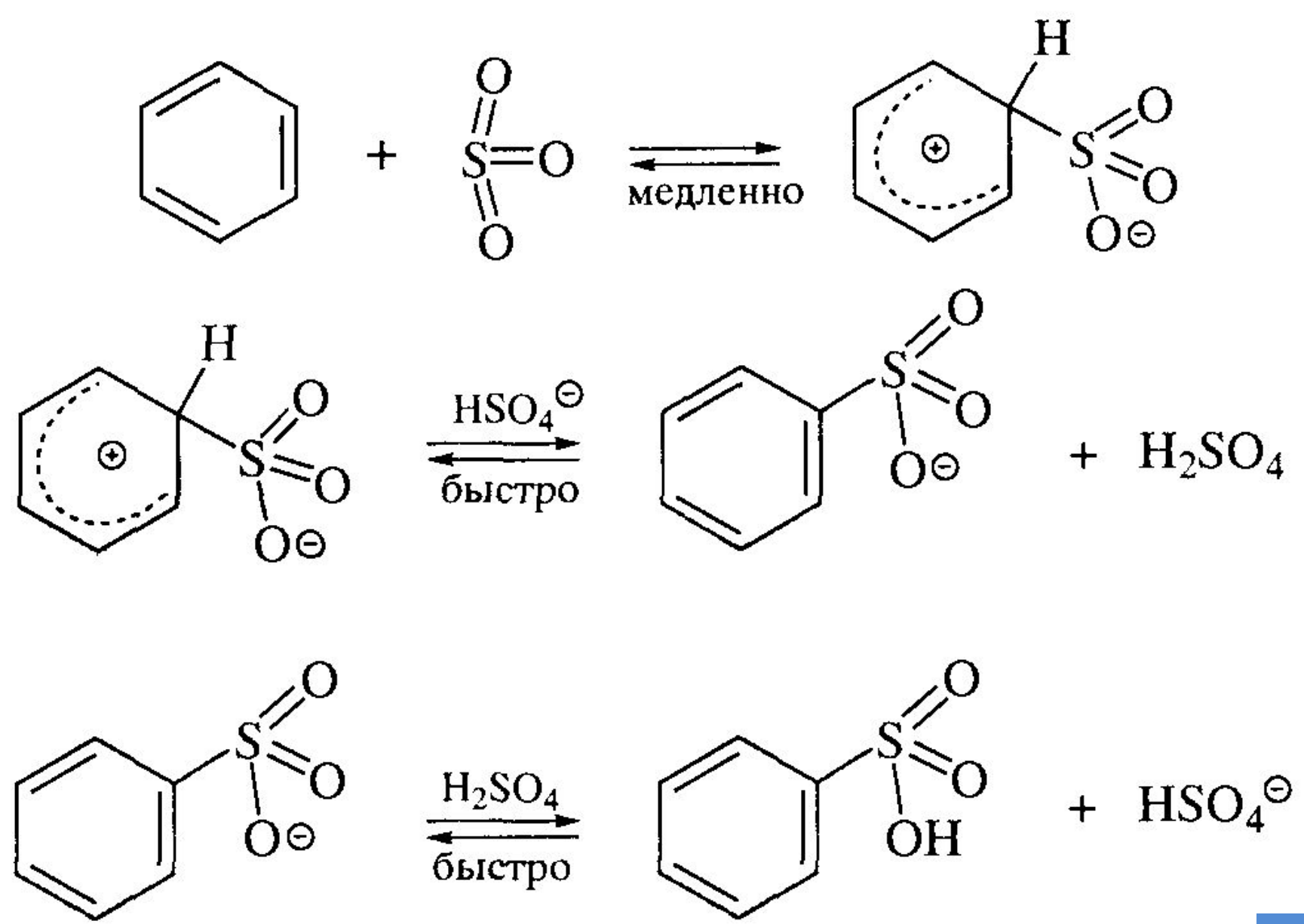
бензосульфокислота

В качестве сульфорирующего агента употребляют: 98-100%-ю серную кислоту, олеум, содержащий от 20 до 60% SO₃ в безводной серной кислоте. Эффективным сульфорирующим агентом является хлорсульфоновая кислота (серный ангидрид и хлористый водород)



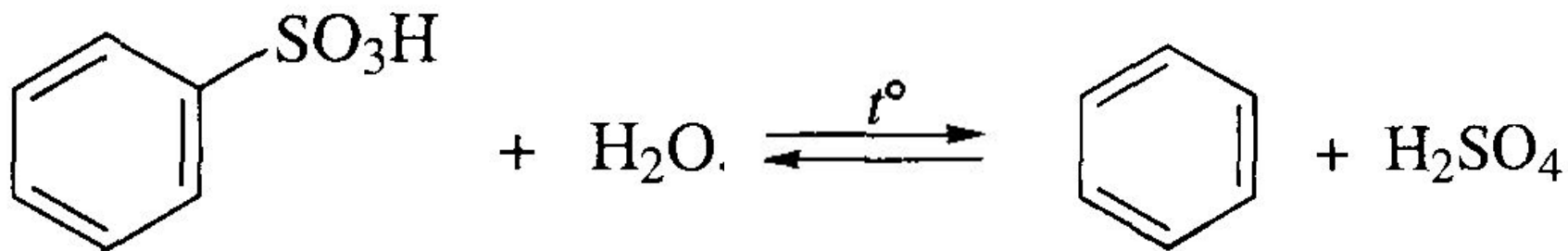
Стадия 1 – образование электрофильного реагента:



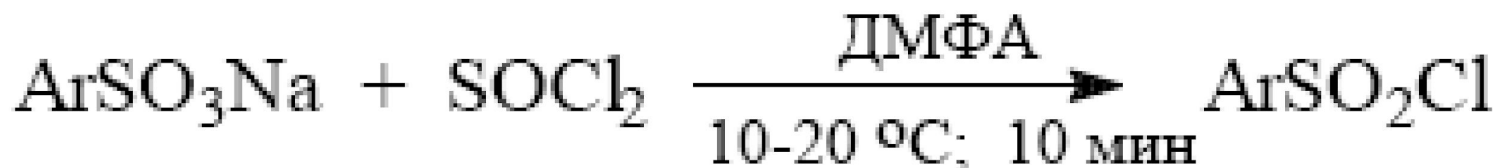


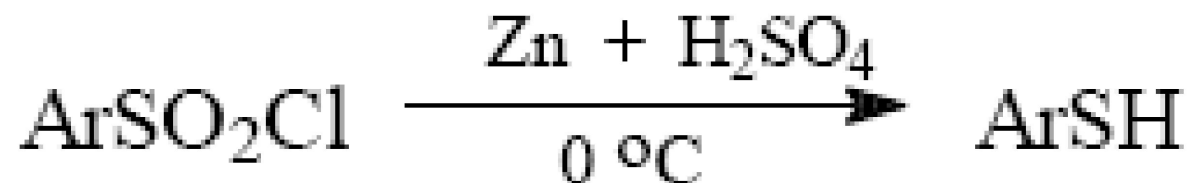
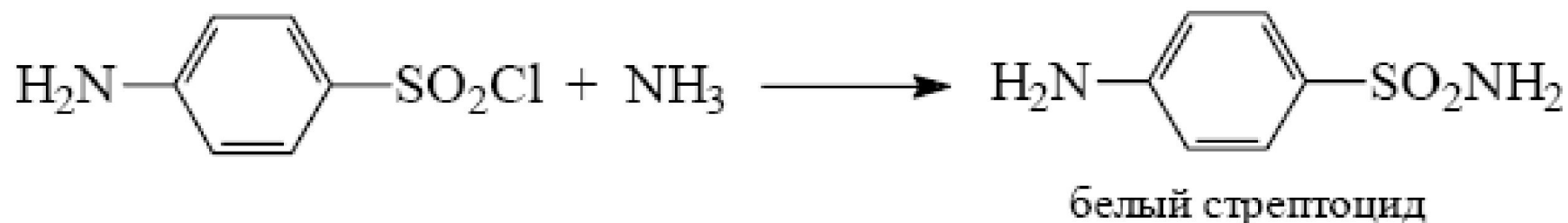
Превращения сульфогруппы

Кипячение водного раствора приводит к десульфированию

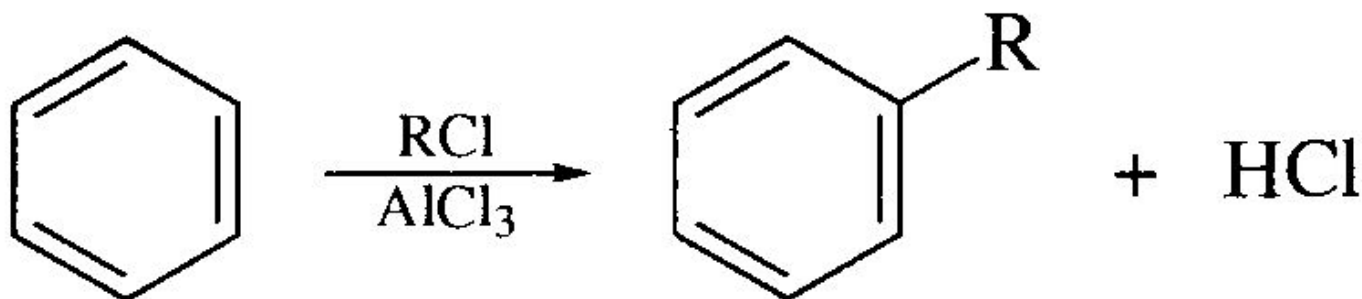


Сульфокислоты, подобно карбоновым кислотам, образуют галогенангидриды, ангидриды, амиды и сложные эфиры. Методы их получения аналогичны методам, применяемым для получения производных карбоновых кислот.





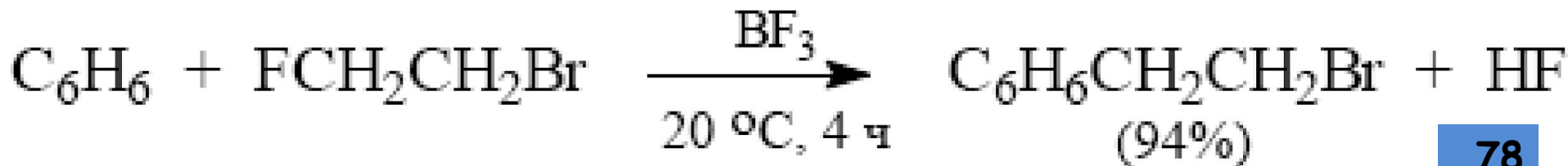
Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу



Способность атома галогена в 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

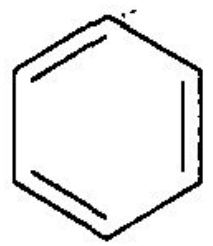




ДАК

ионная пара

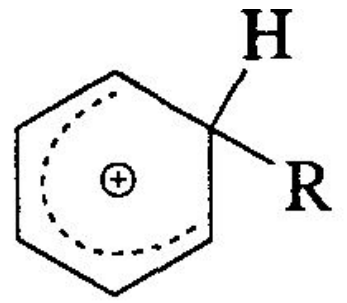
карб- катион
тетрахлор- алюминат- ион



бензол



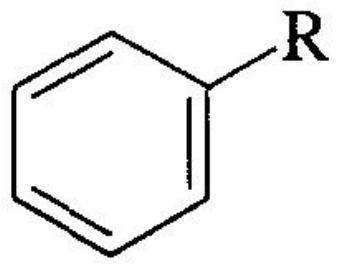
медленно



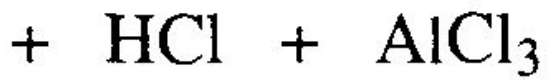
σ-комплекс



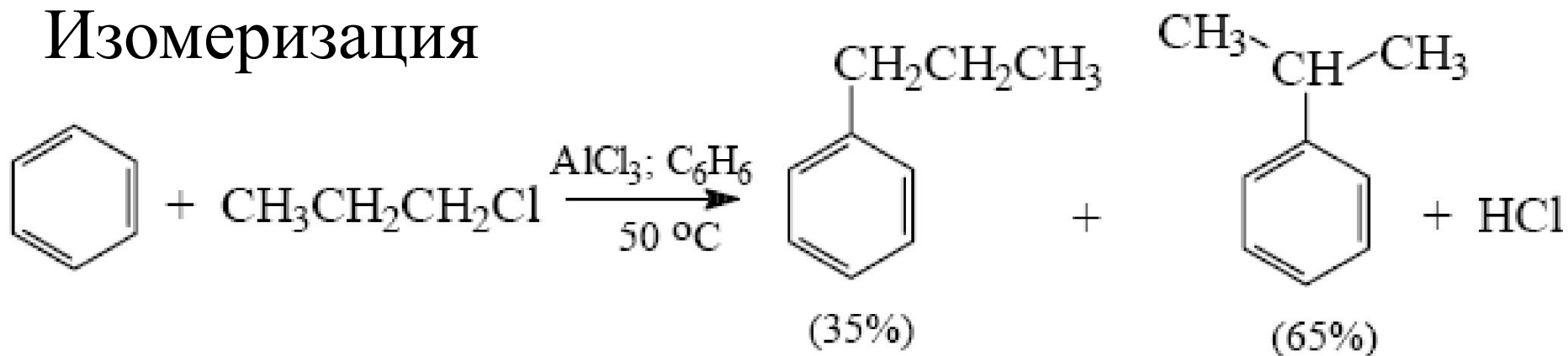
быстро



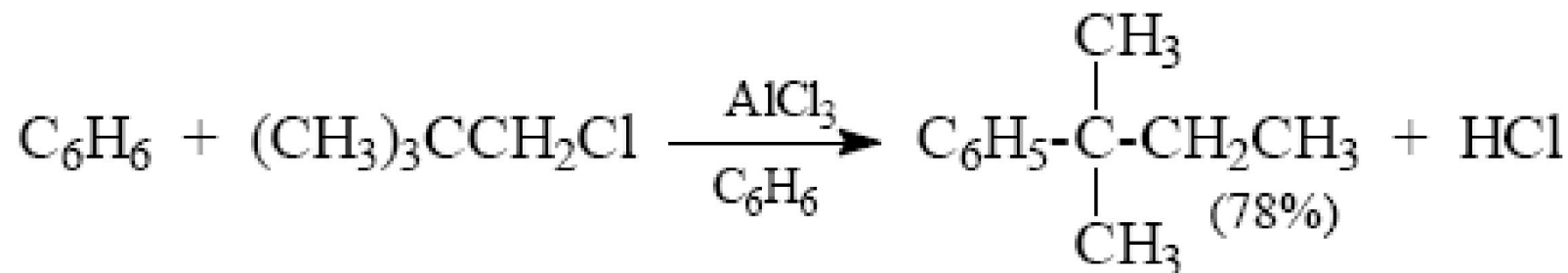
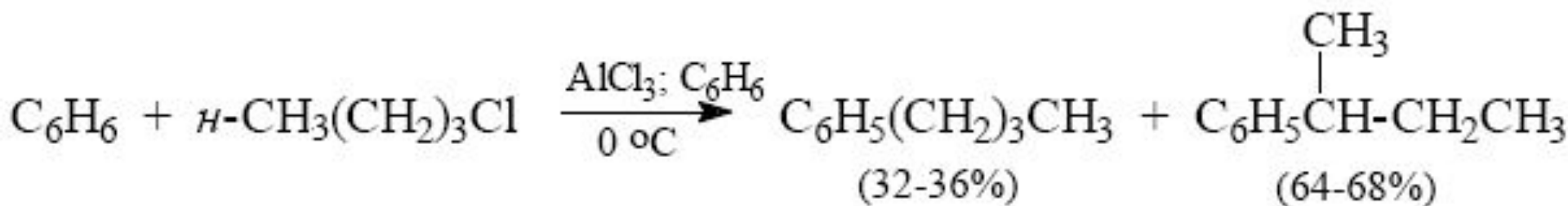
алкилбензол

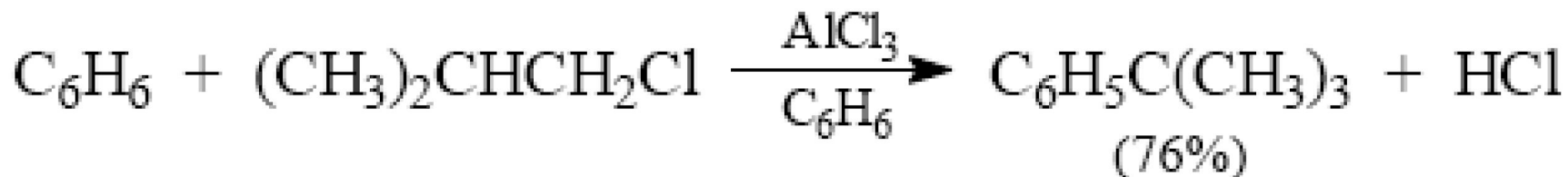


Изомеризация

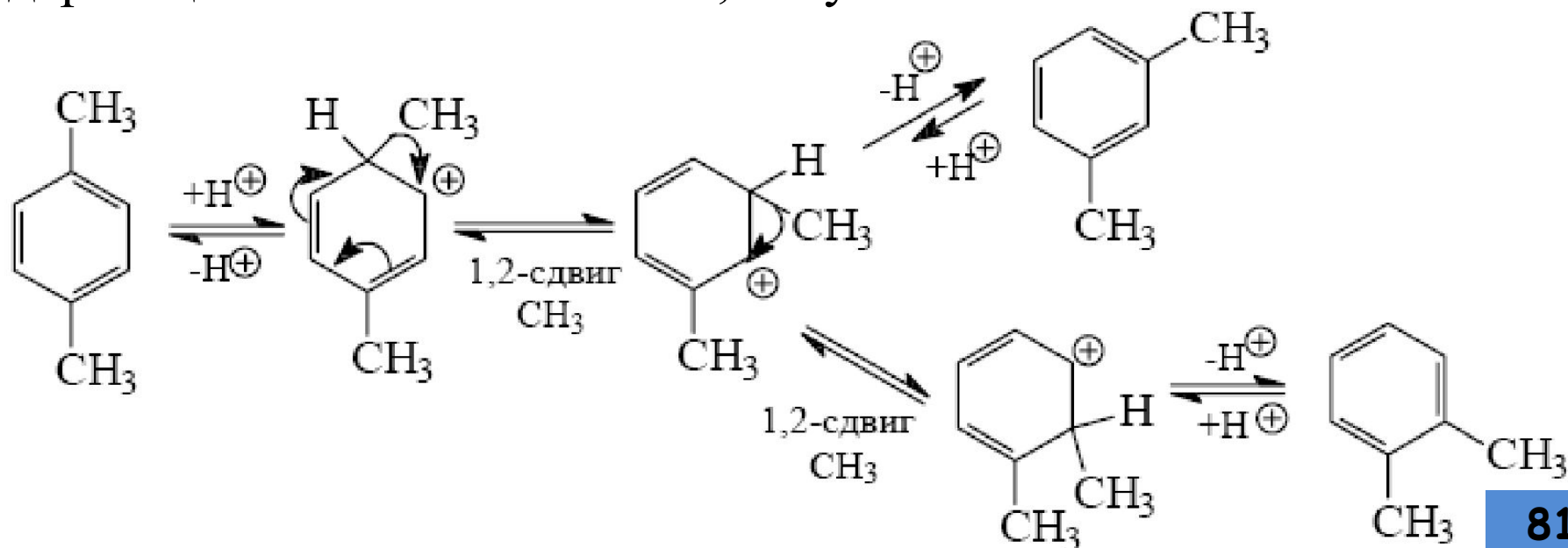


Вторичные алкилгалогениды в реакции алкилирования ароматических углеводородов более реакционноспособны, чем первичные, поэтому доля изомеризованного продукта оказывается выше, чем алкилбензола с первичной алкильной группой

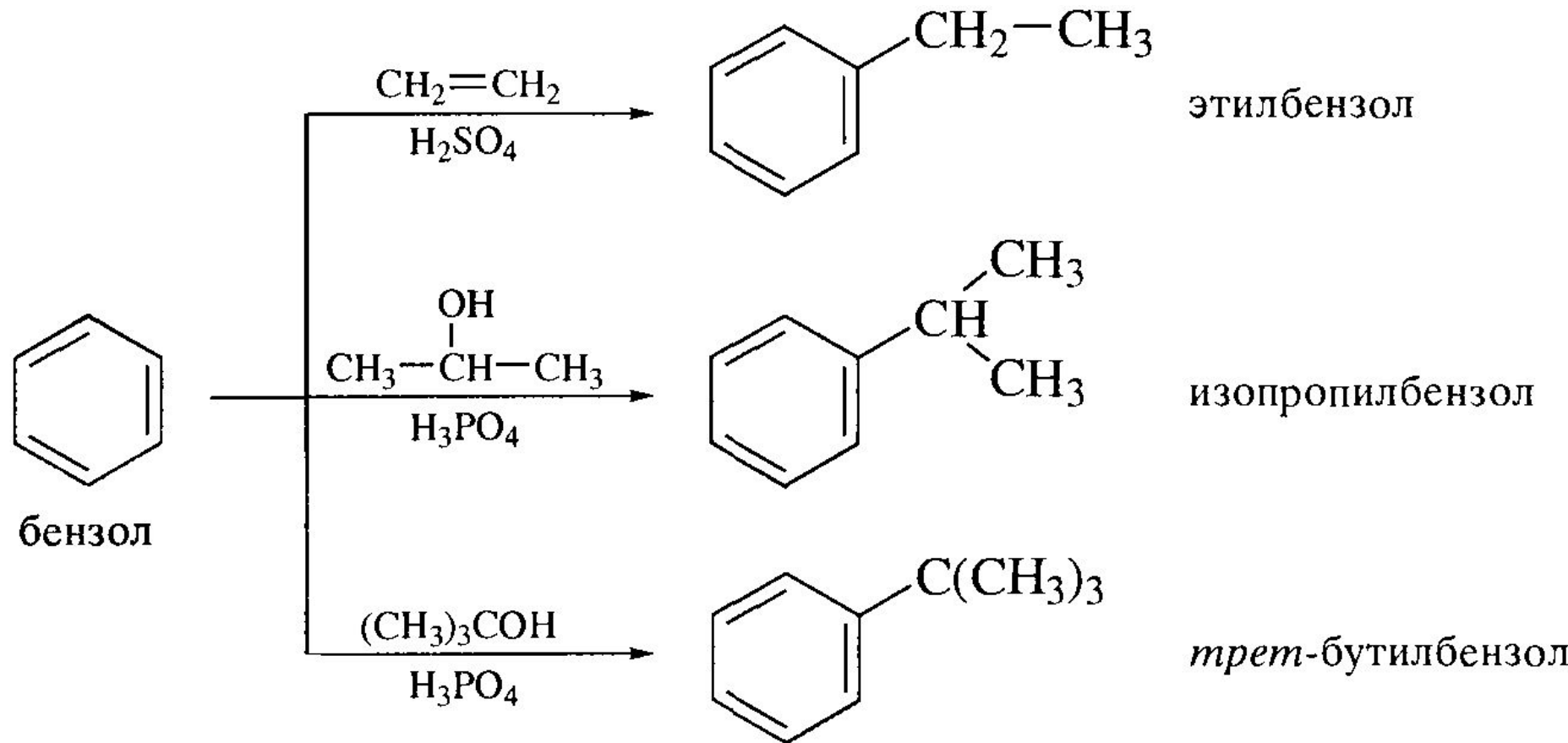




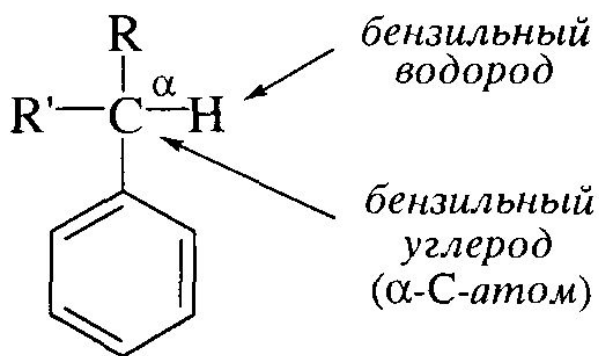
Обратимость алкилирования: изомеризация в присутствии HNaI и кислоты Льюиса происходит на стадии образования аренииевого иона за счет внутримолекулярного 1,2-сдвига Alk группы. В жестких условиях изомеризация алкилбензолов приобретает межмолекулярный характер, в результате чего из ксилолов образуется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



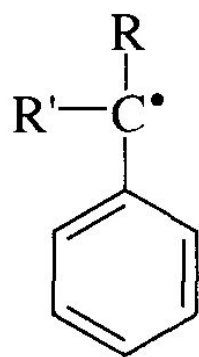
Другие алкилирующие агенты



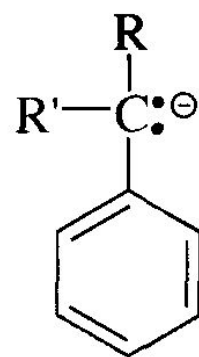
Триарилметилкатионы, анионы и радикалы



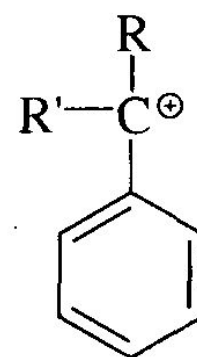
(R и R' = H, Alk)



радикал
бензильного
типа

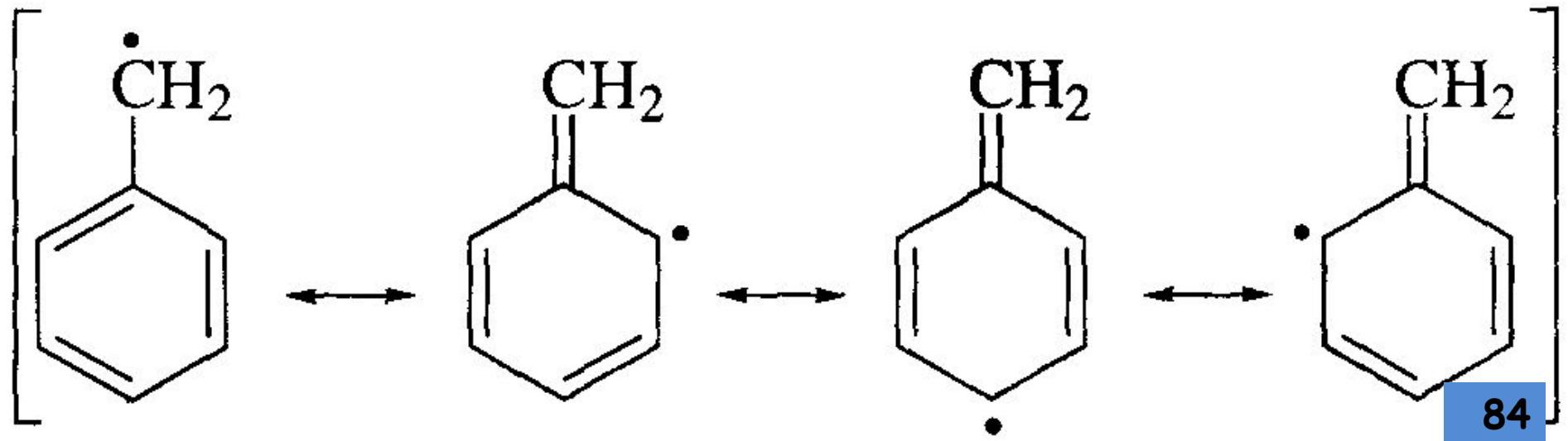
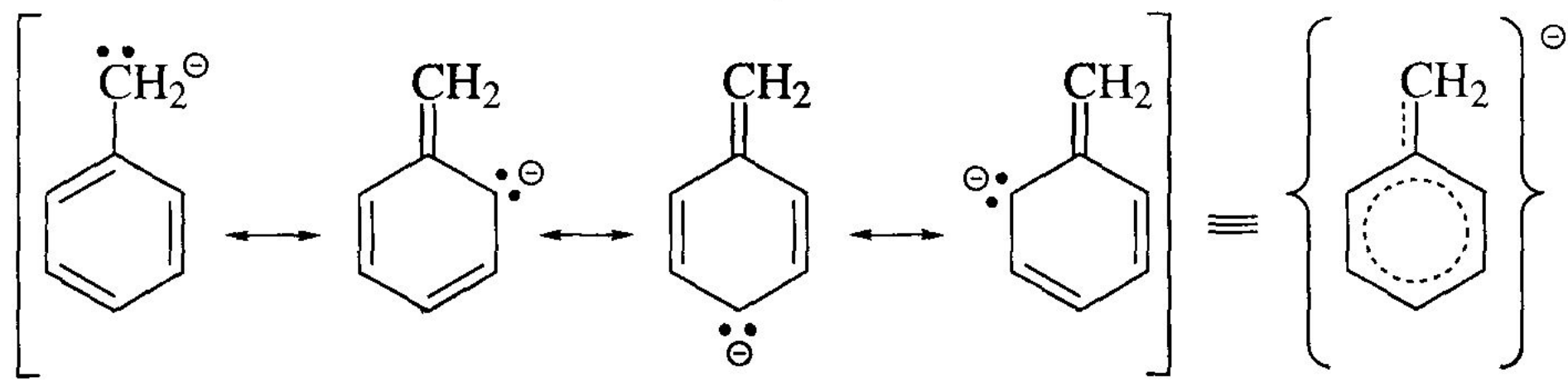


анион
бензильного
типа

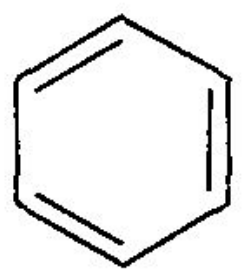


катион
бензильного
типа

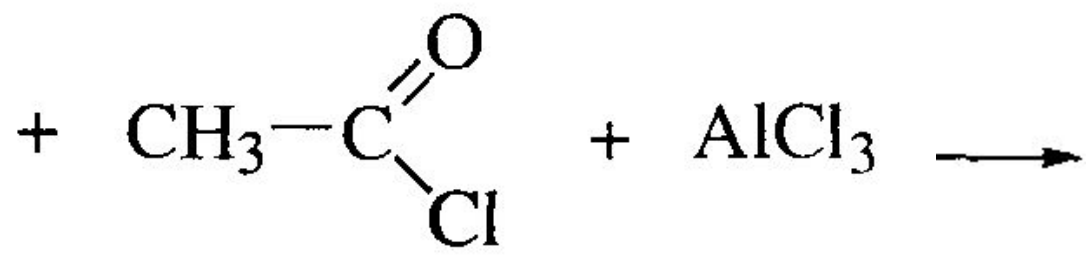
Углеводород	Сопряженное основание	Значение pK_a
Этан	$\text{CH}_3\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{H}_2$	~50
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{H}_2$	41
Дифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{H}$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



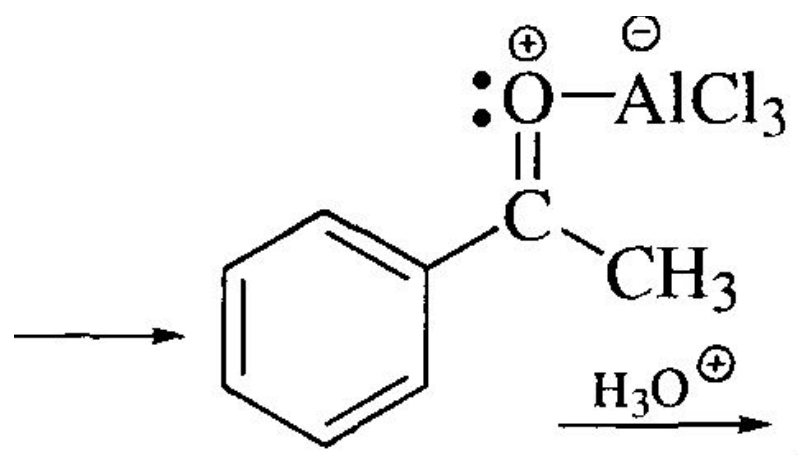
Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу



бензол

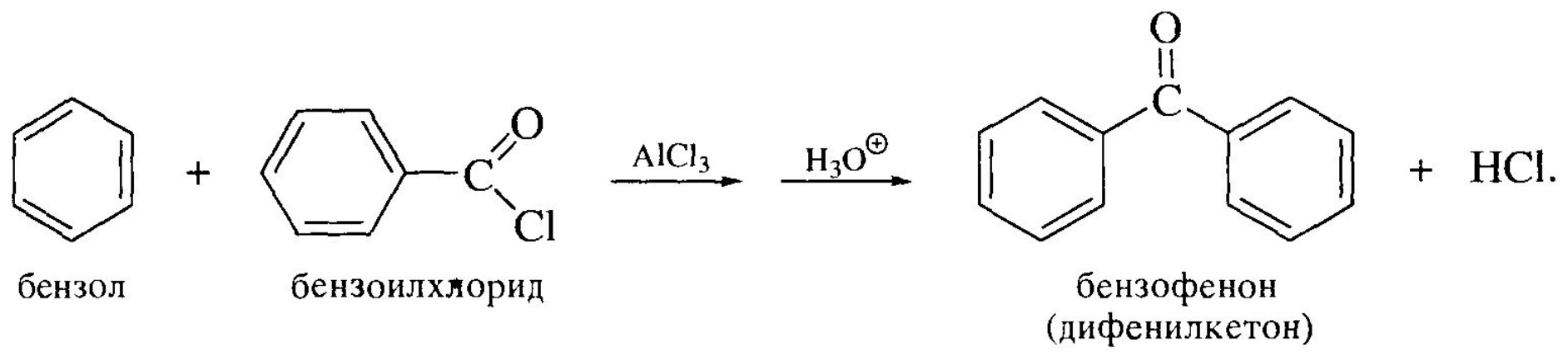
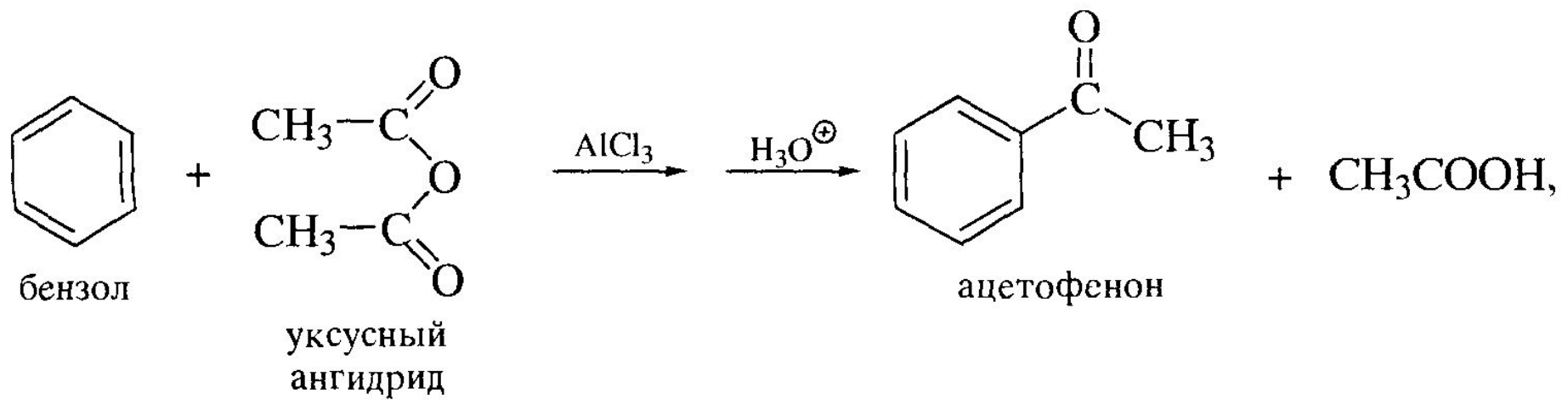


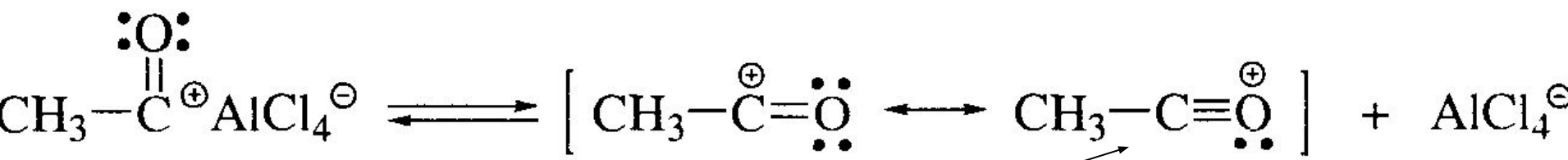
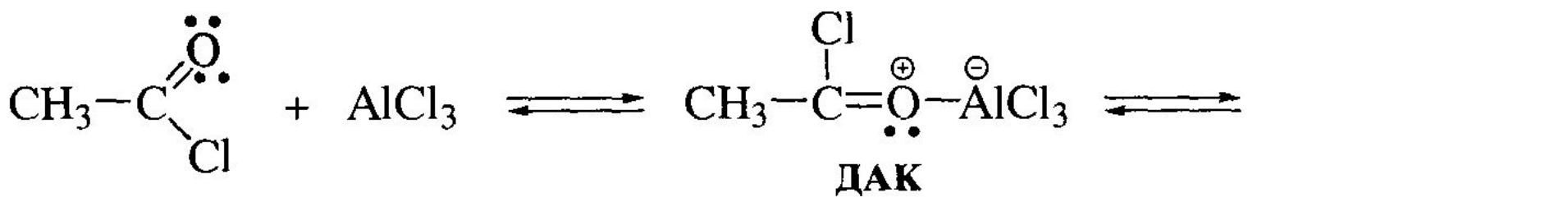
ацетилхлорид



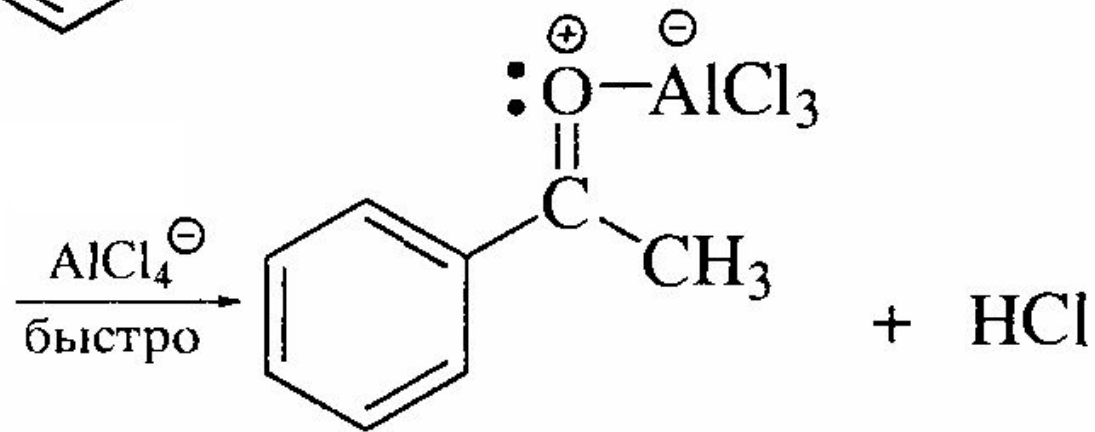
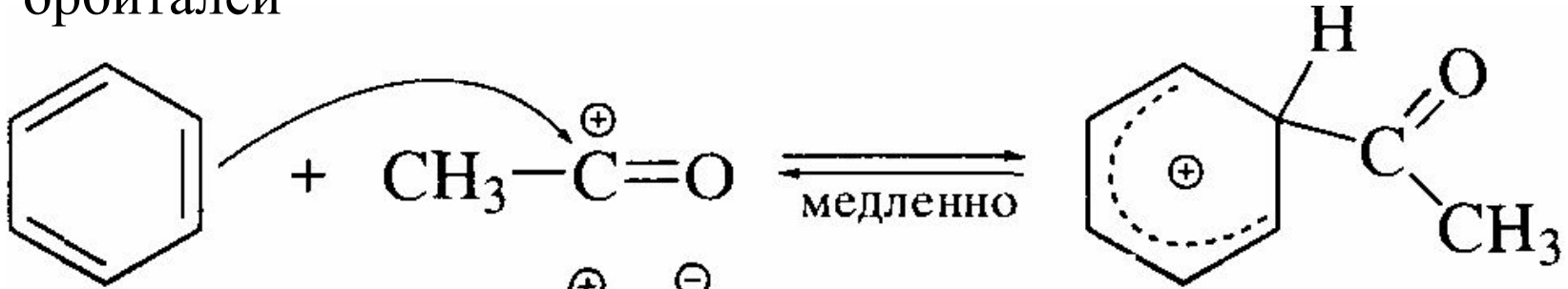
+ HCl

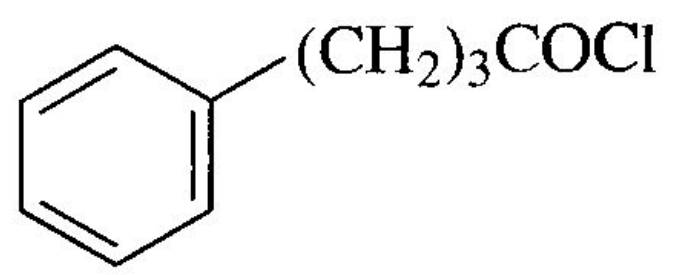
ацетофенон
(метилфенилкетон)



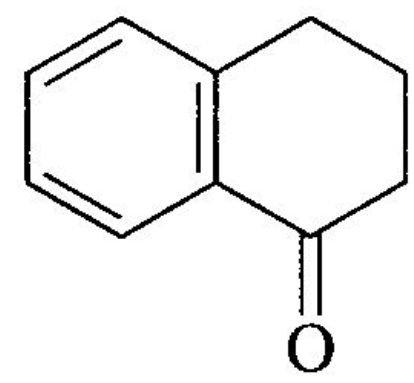


стабилизирует, но не может реагировать этим центром, нет вакантных орбиталей

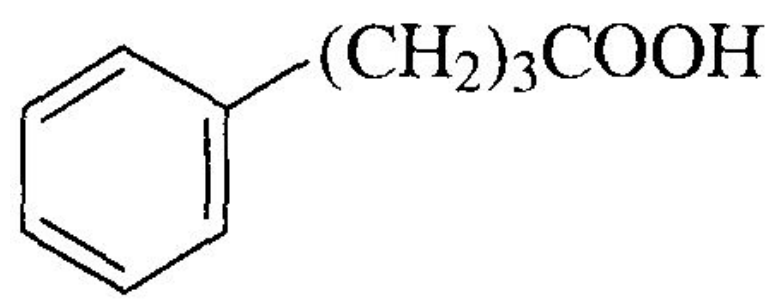




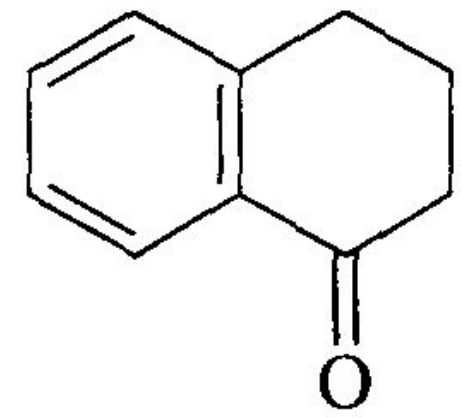
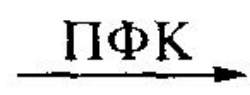
4-фенил-
бутаноилхлорид



α -тетралон (90 %)

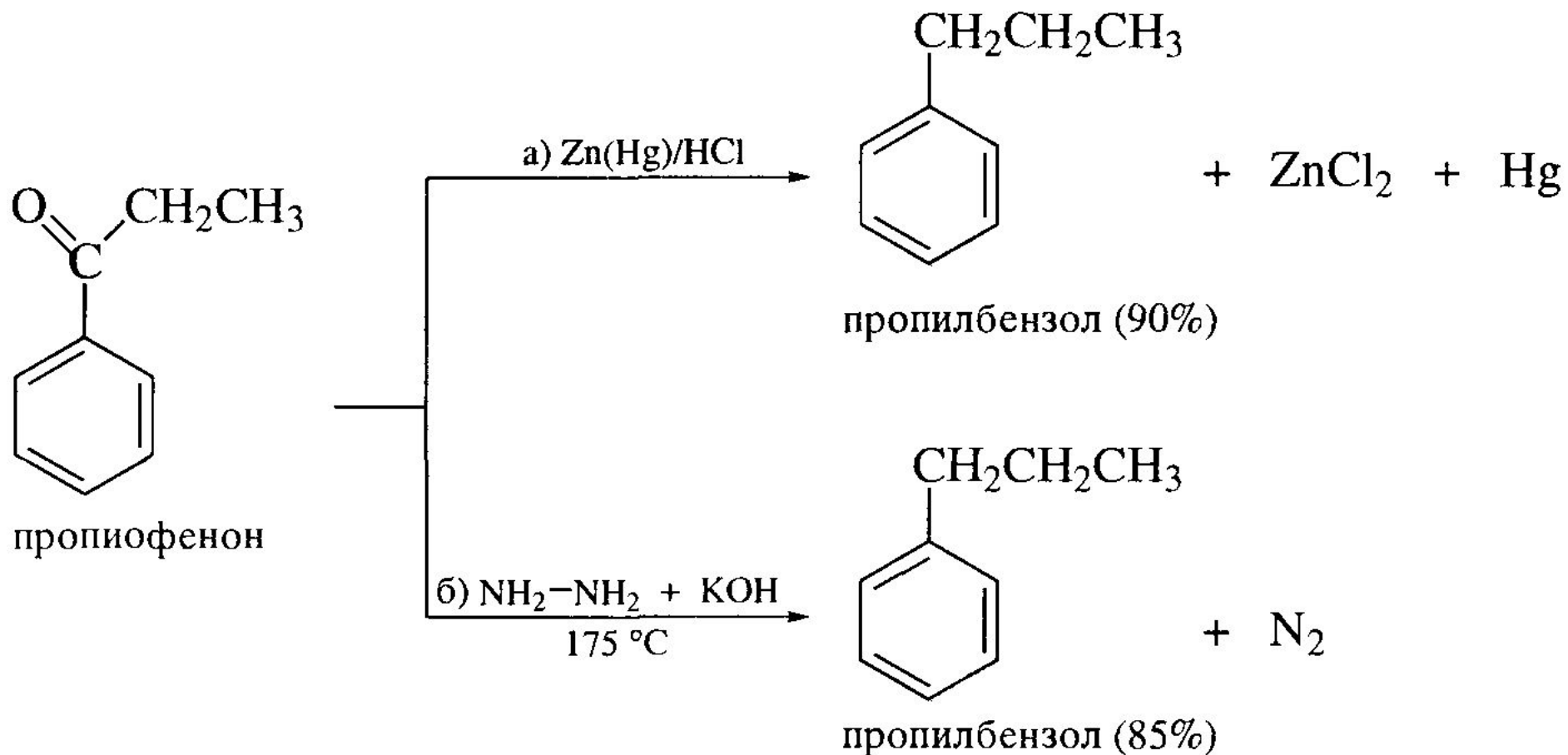


4-фенил-
бутановая кислота



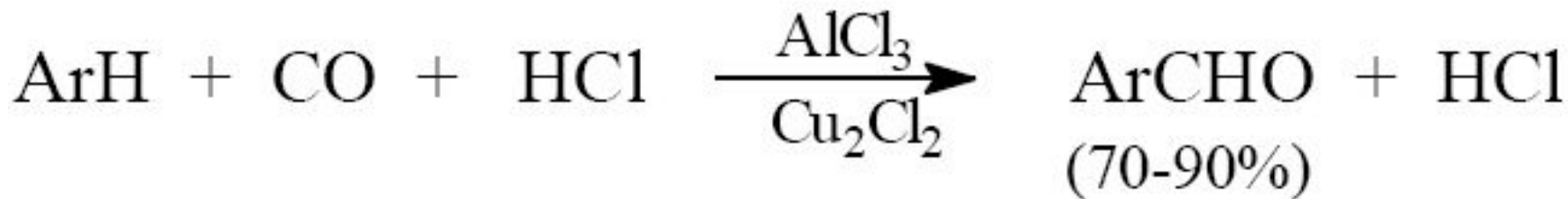
α -тетралон (80 %)

Синтетическое применение – получение 1-фенилалканов



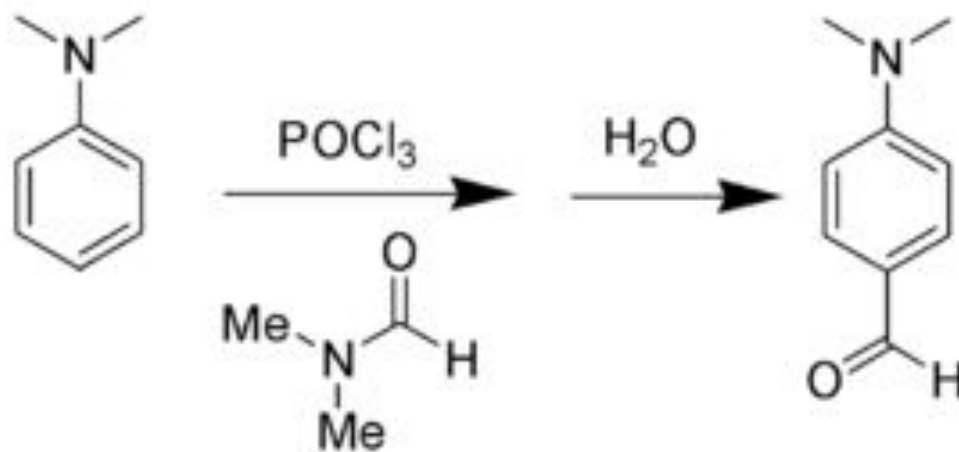
Формилирование

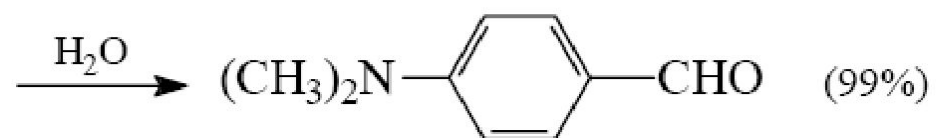
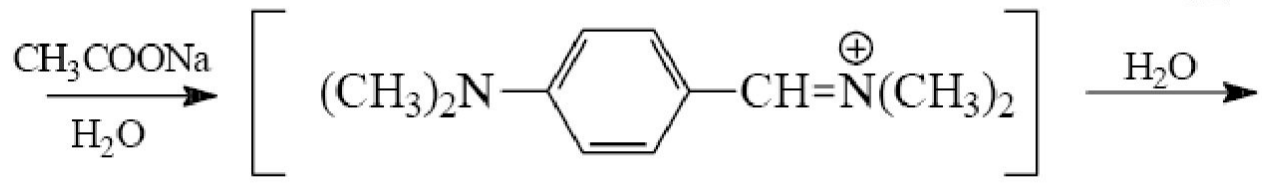
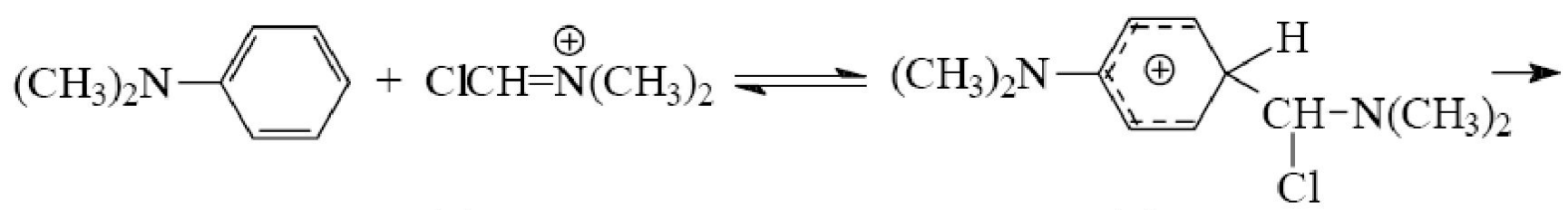
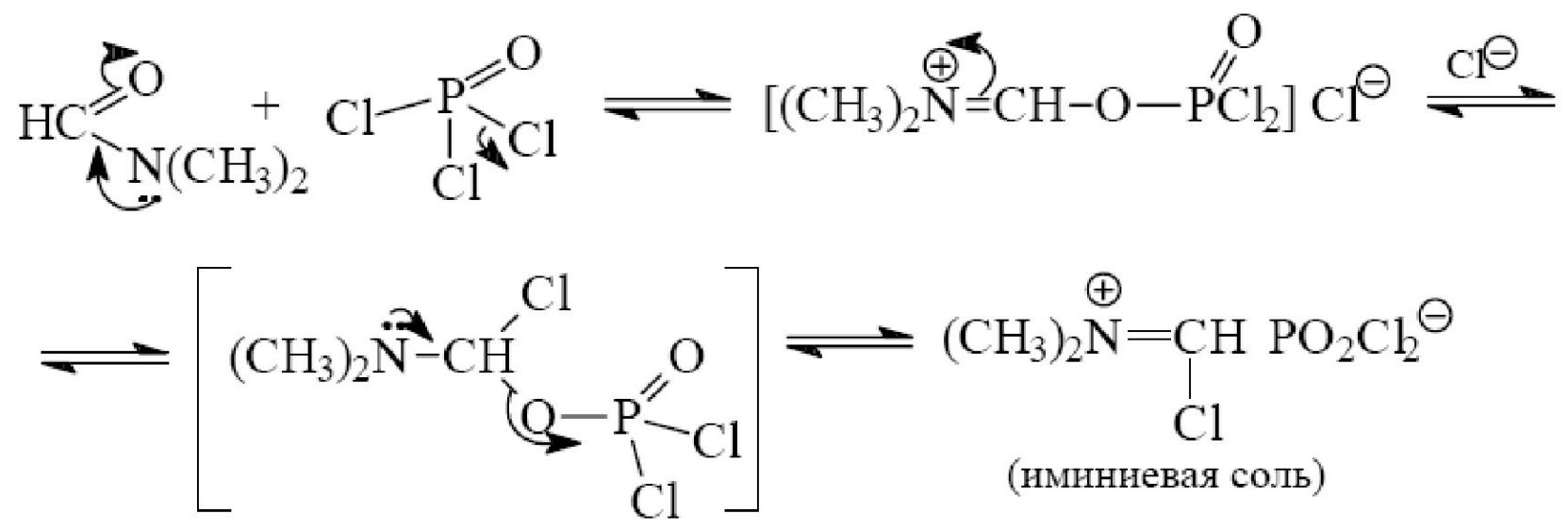
по Гаттерману-Коху (возможно образуется «хлористый формил») – плохо для фенолов, аминов



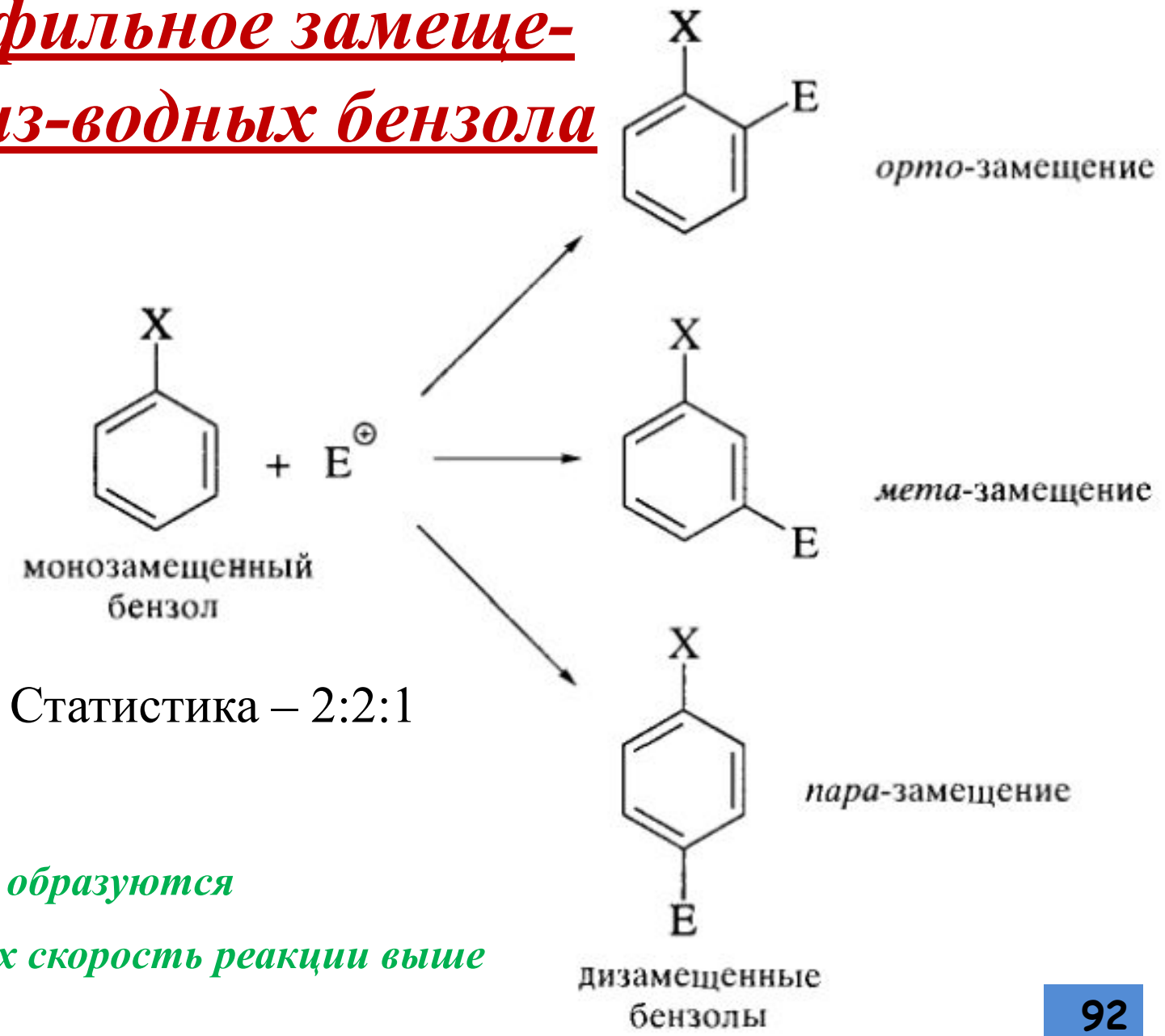
по Вильсмейеру и А. Хааку (вместо POCl_3 можно COCl_2 , SOCl_2)

**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 ₃	58	4	38	24
Cl	30	Следы	~70	0,033
NO ₂	1	98	1	~10 ⁻⁷

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

К ориентантам I рода относятся:

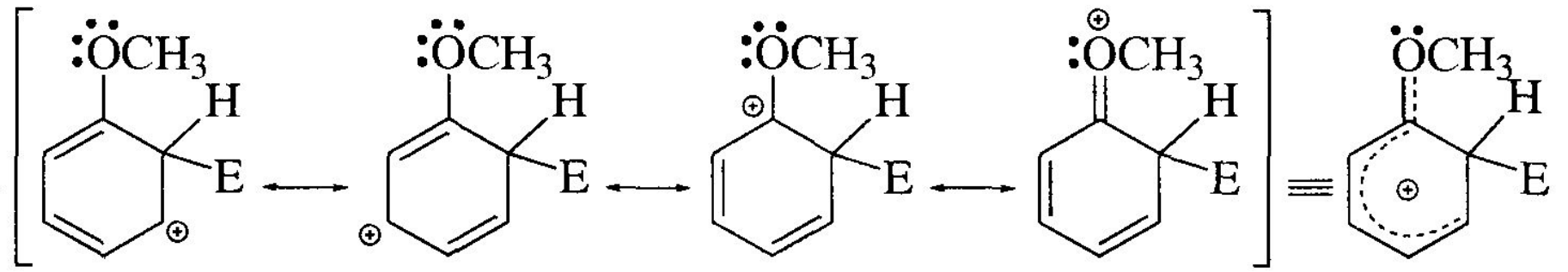
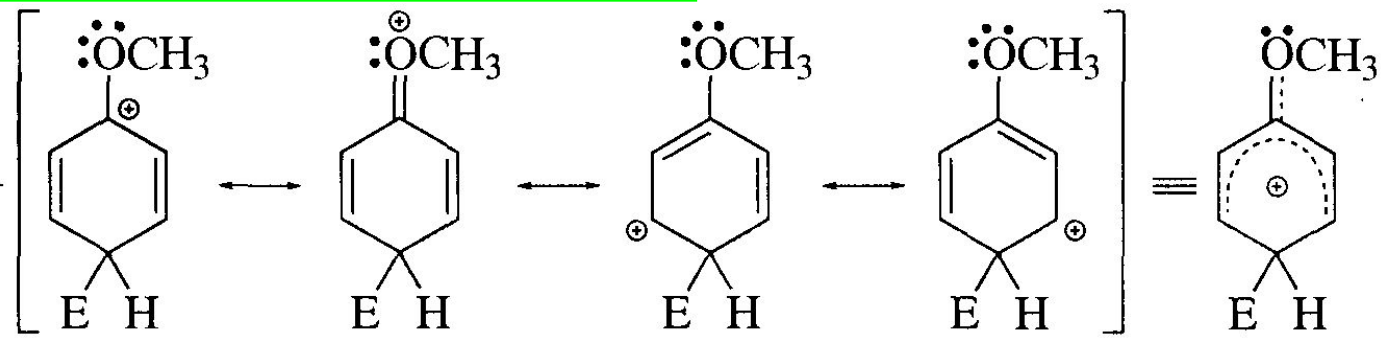
OH, OR, OCOR, SH, SR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR,
 -N=N-, CH₃, CH₂R, CHR₂, CR₃, CH₂Cl, CH₂OH,
 CH₂NH₂, CH₂NR₂, CH₂COOH, CH₂CH₂COOH, F, Cl,
 Br, I

К ориентантам II рода относятся:

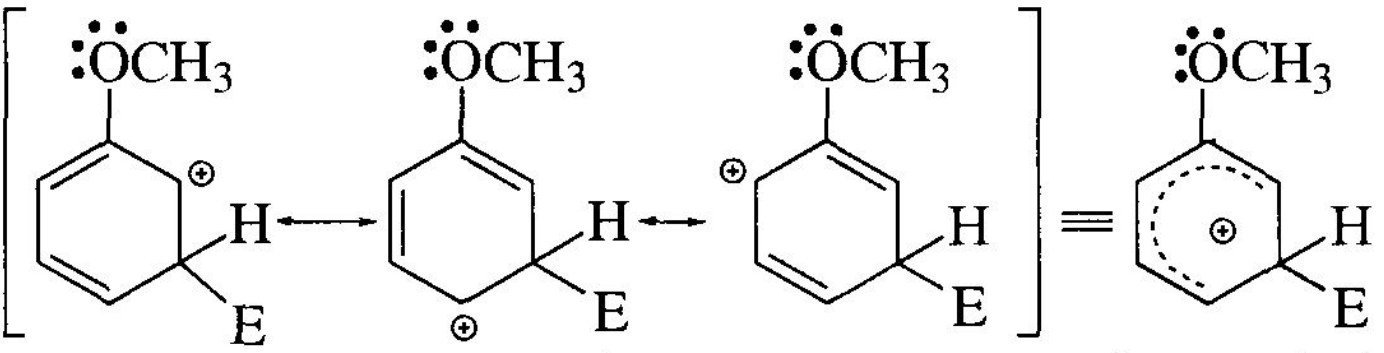
SO₃H, NO₂, COOH, COOR, CONH₂, COCl, SO₂R, NO,
 CHO, COR, CN, CCl₃; CF₃, NH₃⁺, N⁺R₃, CH₂N⁺R₃

Смешанная ориентация:

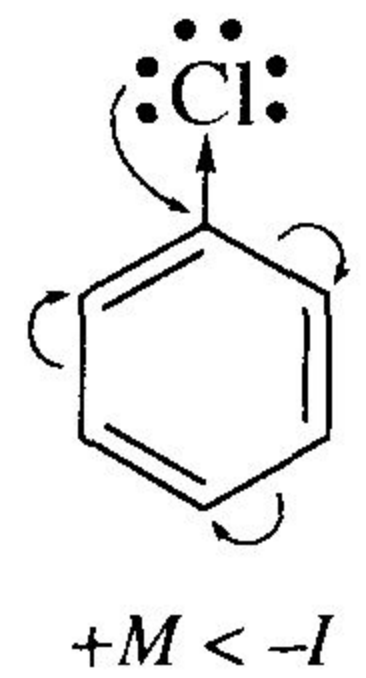
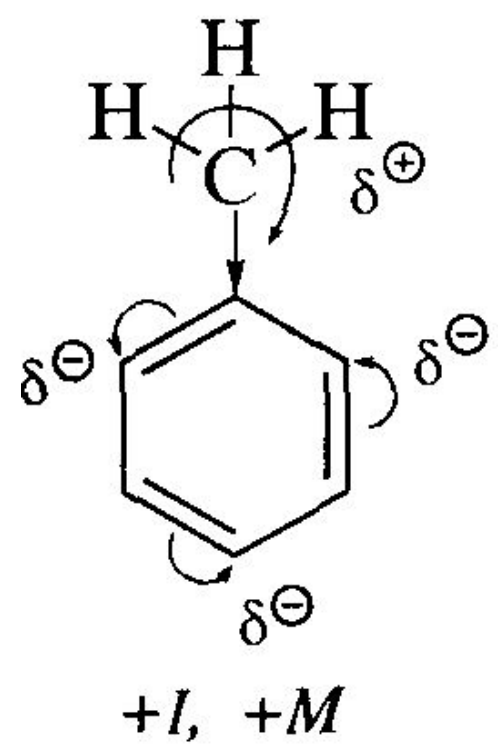
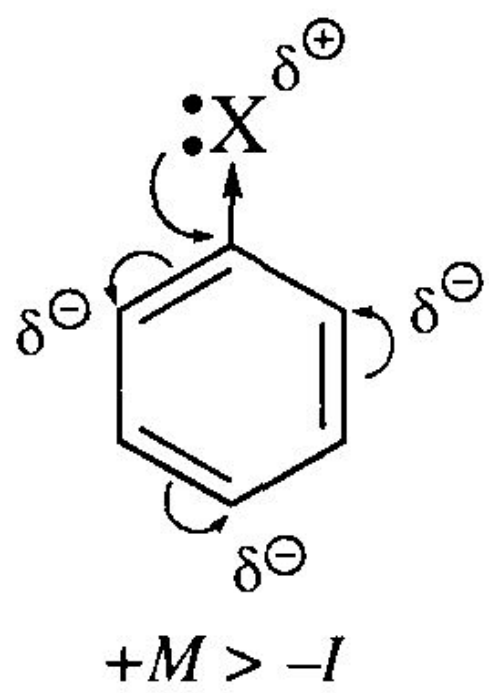
CH₂F, CHCl₂, CH₂NO₂, CH₂CH₂NO₂, CH₂CH₂N⁺R₃



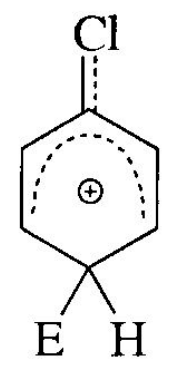
*этот σ -комплекс устойчив, поскольку стабилизирован за счет
электронодонорного эффекта сопряжения метоксигруппы*



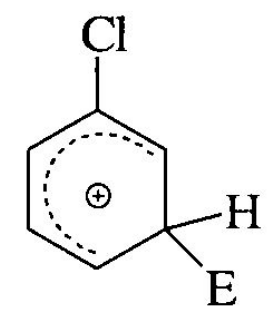
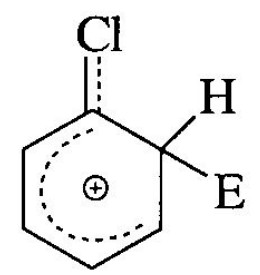
*этот σ -комплекс менее устойчив, так как электронодонорный эффект
сопряжения метоксигруппы не участвует в стабилизации σ -комплекса*



Метокси-
группа



и



более устойчивые
 σ -комплексы

менее устойчивые
 σ -комплексы

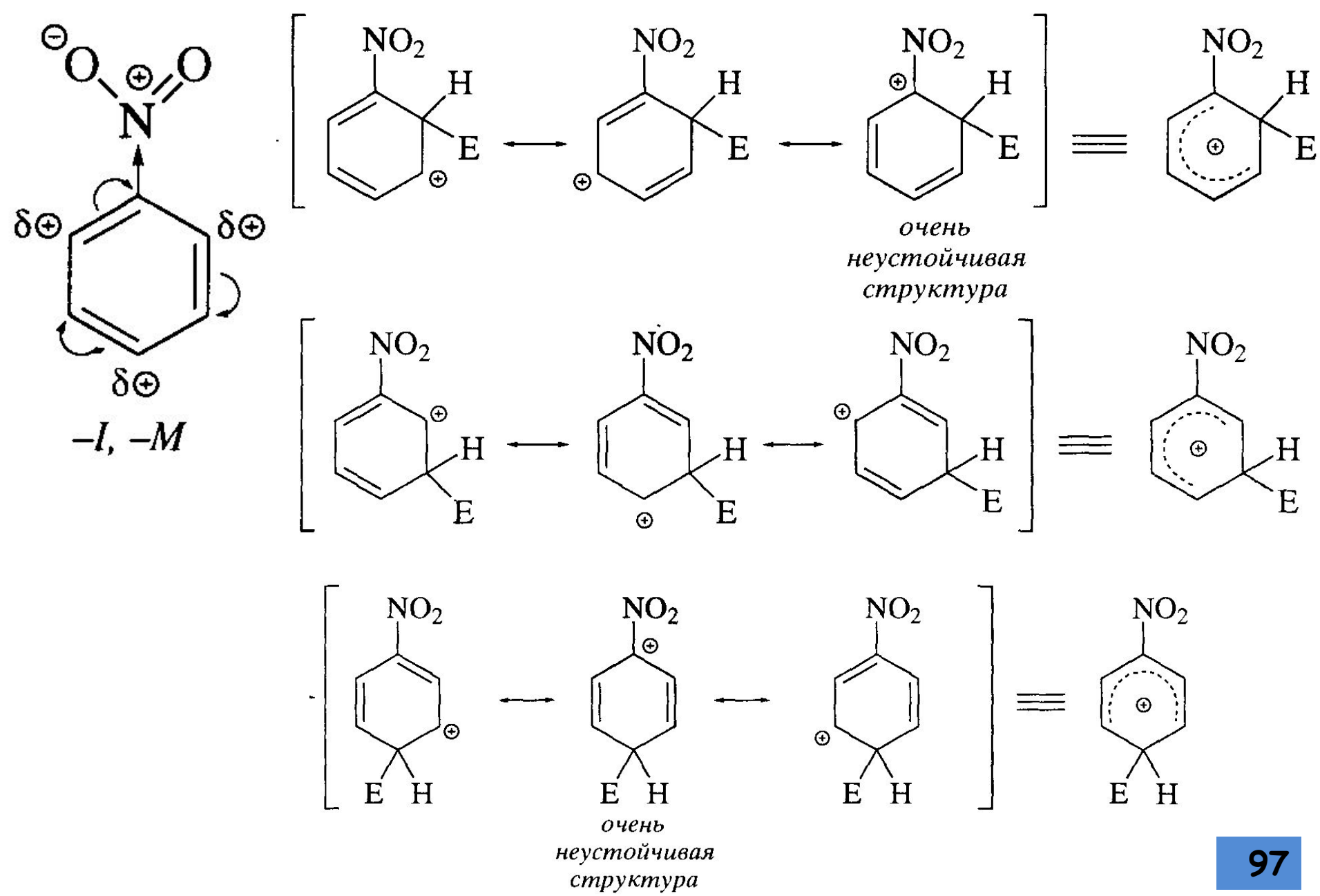


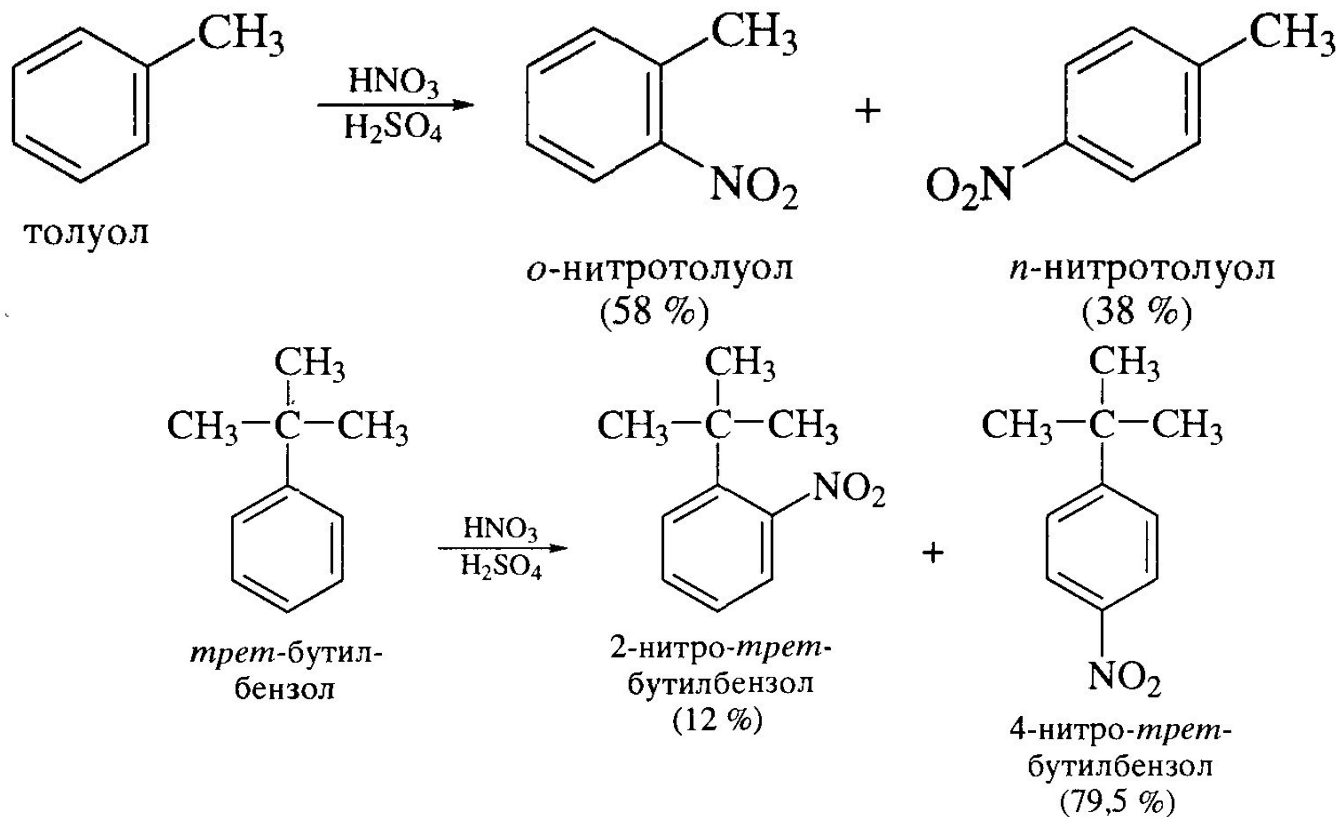
Таблица 9.2. Влияние заместителей на реакции S_EAr

<i>орто,пара</i> -Ориентанты	<i>мета</i> -Ориентанты
<p>Сильно активирующие O^\ominus, NH_2, NHR, NR_2, OH</p>	<p>Сильно дезактивирующие NO_2, $\overset{\oplus}{N}R_3$, CF_3, CCl_3</p>
<p>Умеренно активирующие $NHCOCH_3$, $NHCOR$, OCH_3, OR</p>	<p>Умеренно дезактивирующие $C\equiv N$, SO_3H, $COOH$, $COOR$, CHO, COR</p>
<p>Слабо активирующие $-CH_3$ и другие алкилы, C_6H_5</p>	
<p>Слабо дезактивирующие F, Cl, Br, I</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:* NO_2^+ , комплексы Cl_2 и Br_2 с кислотами Льюиса, 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*

$\text{ArN}^+\equiv\text{N}$, $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$, NO^+ , оксид углерода (IV) CO_2 .

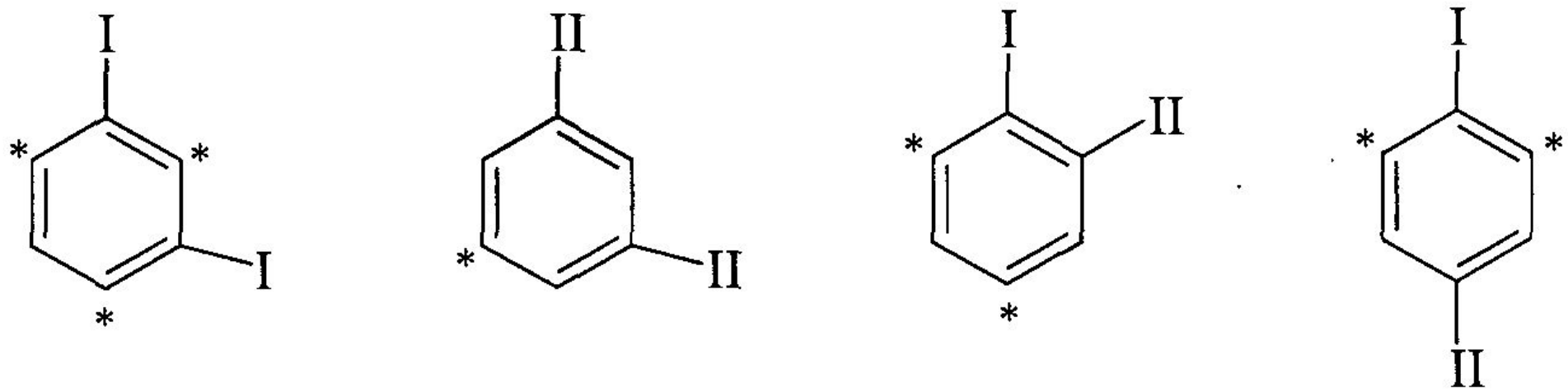
Сильные электрофилы взаимодействуют с соединениями ряда бензола, содержащими как электронодонорные, так и практически любые электроноакцепторные заместители.

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

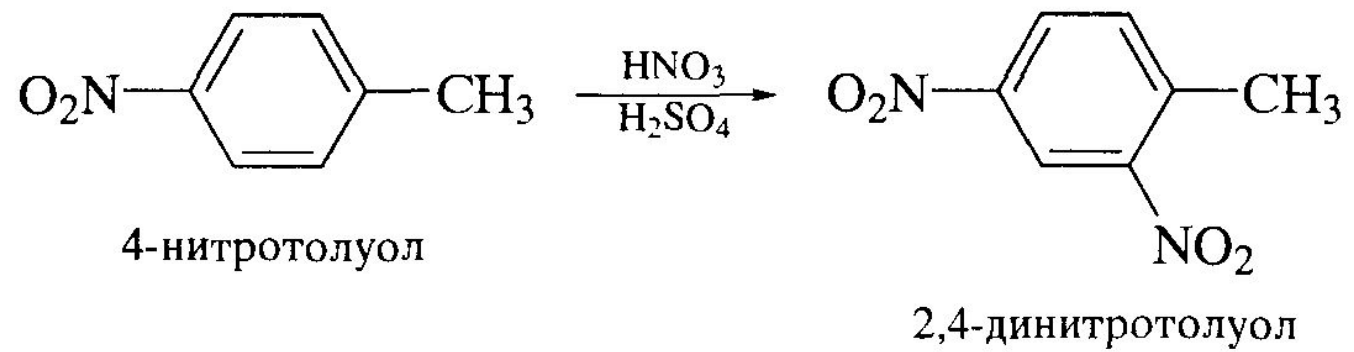
Слабые электрофилы взаимодействуют только с производными бензола, содержащими очень сильные электронодонорные заместители (+M)-типа (-OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -O- и др.).

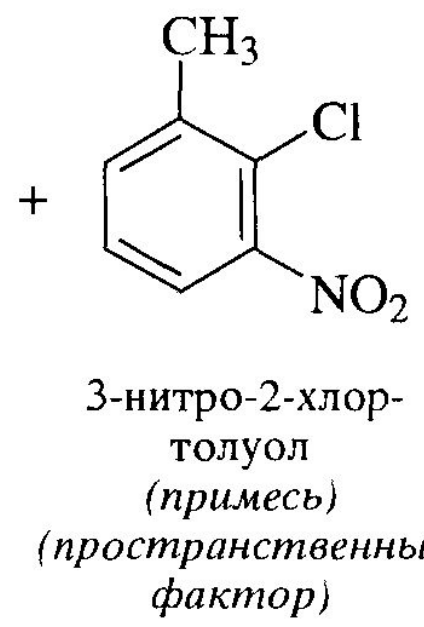
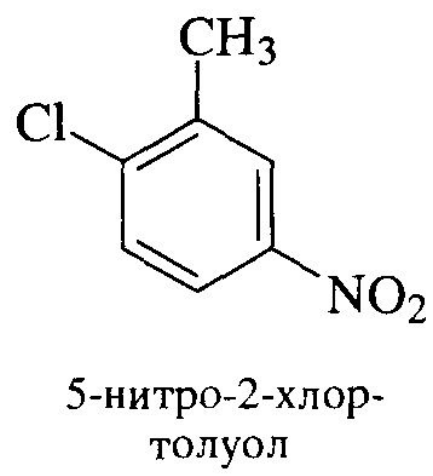
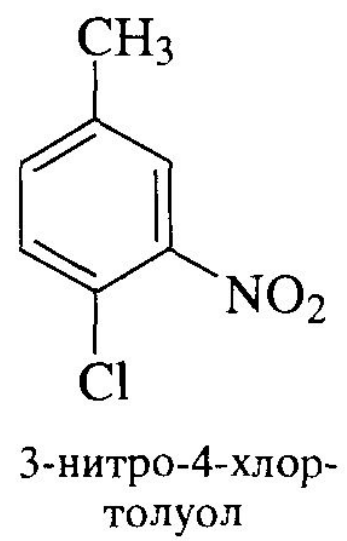
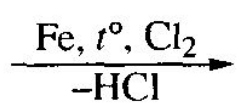
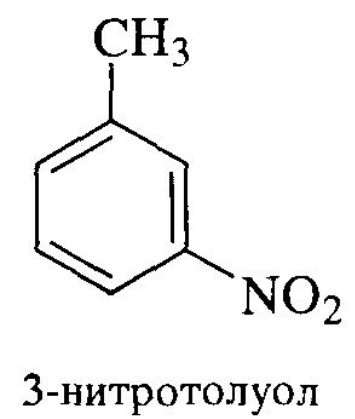
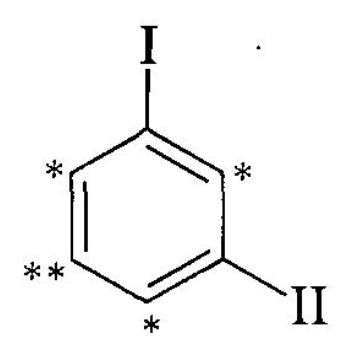
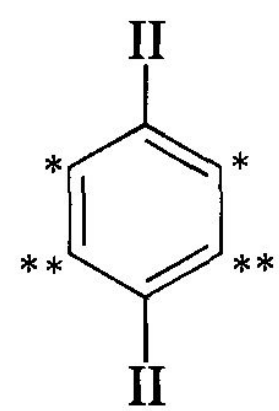
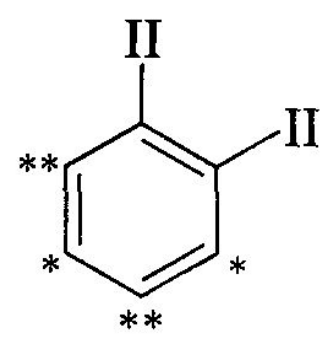
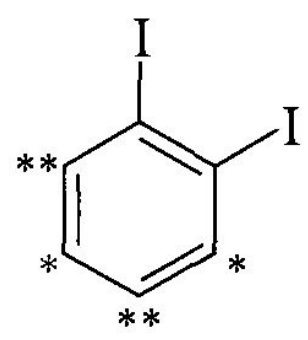
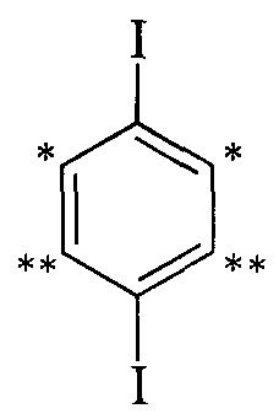
Электрофильное замещение в полизамещенных бензолах

Согласованная и несогласованная ориентация

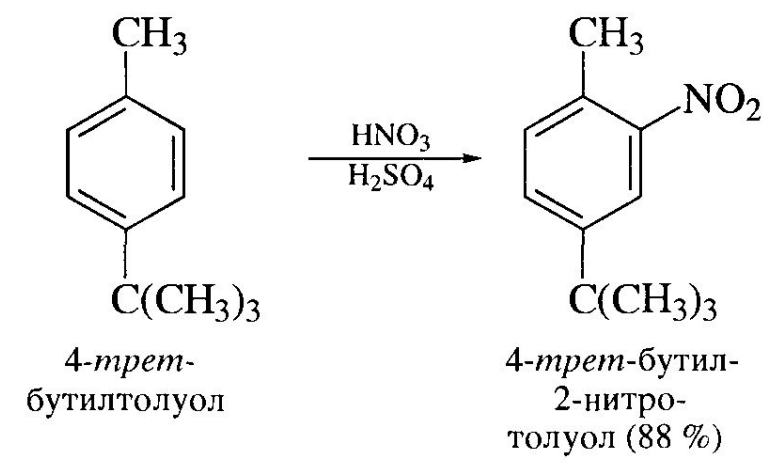
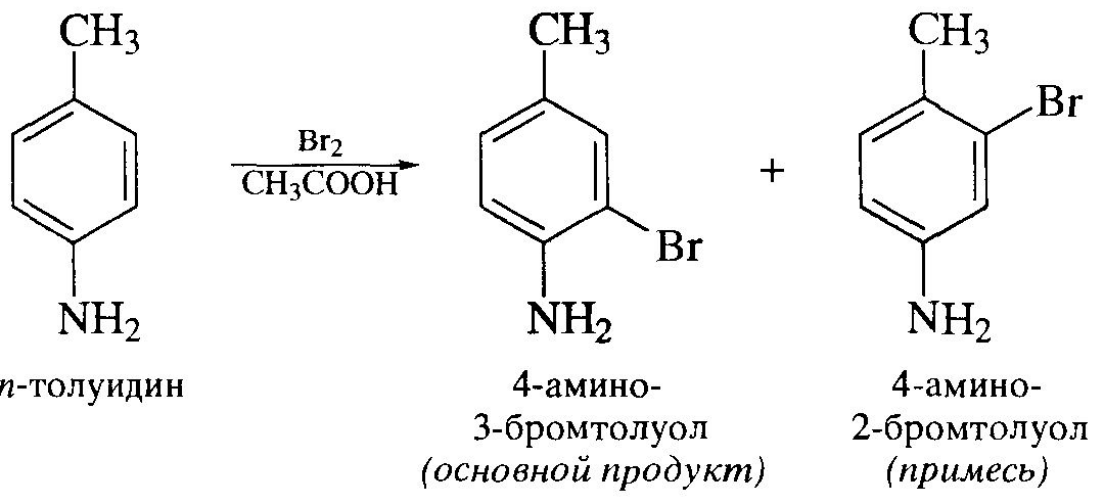
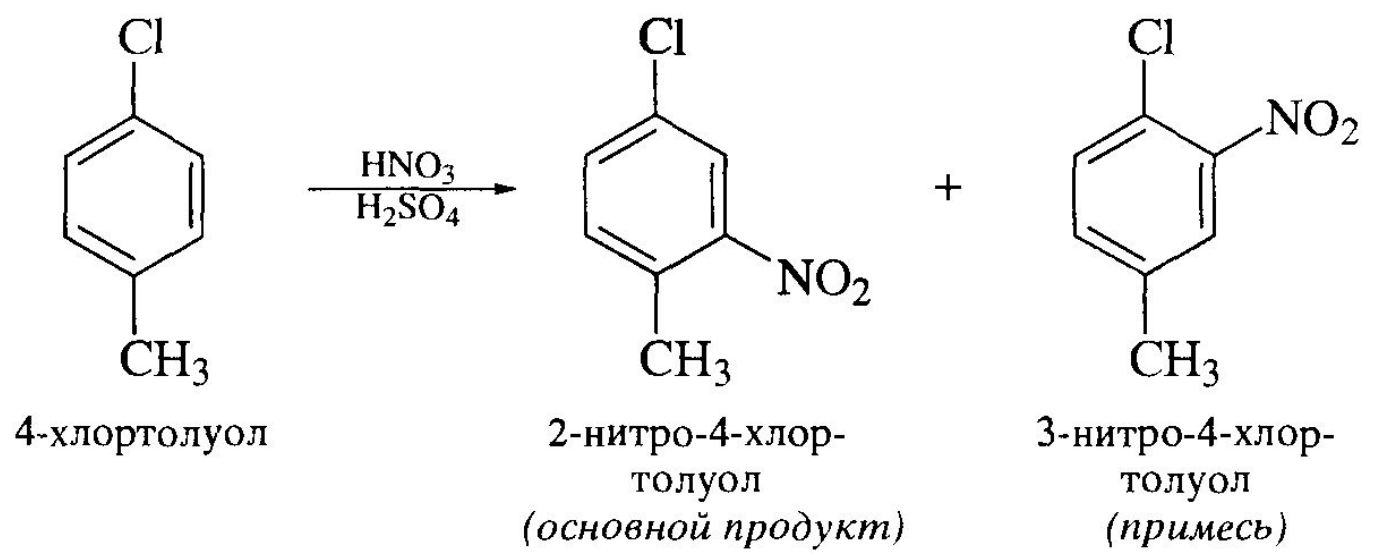


(I – заместитель первого рода, II – заместитель второго рода).

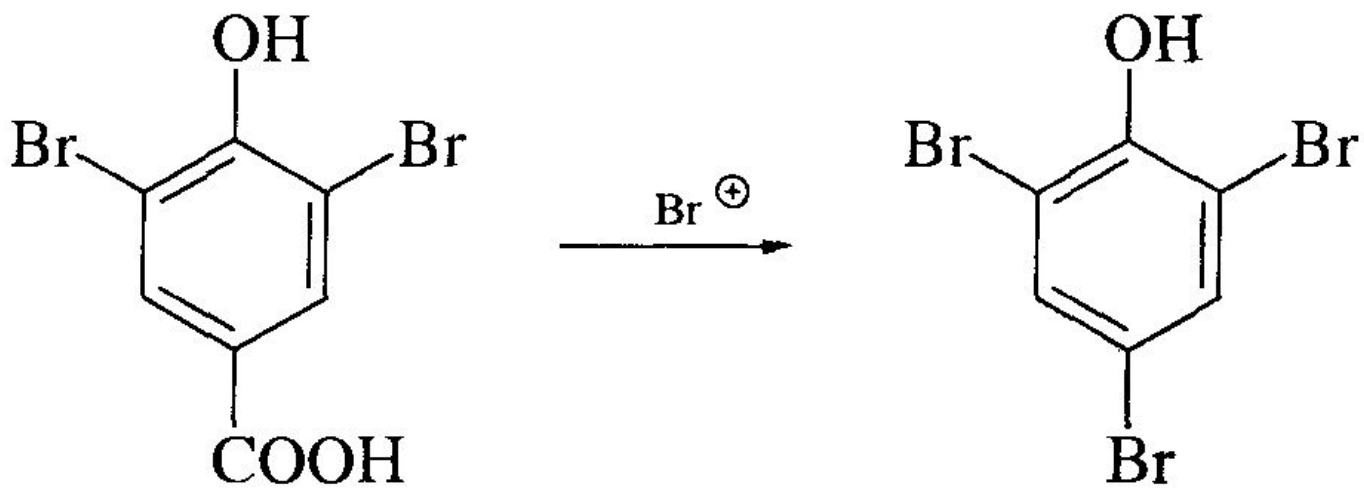
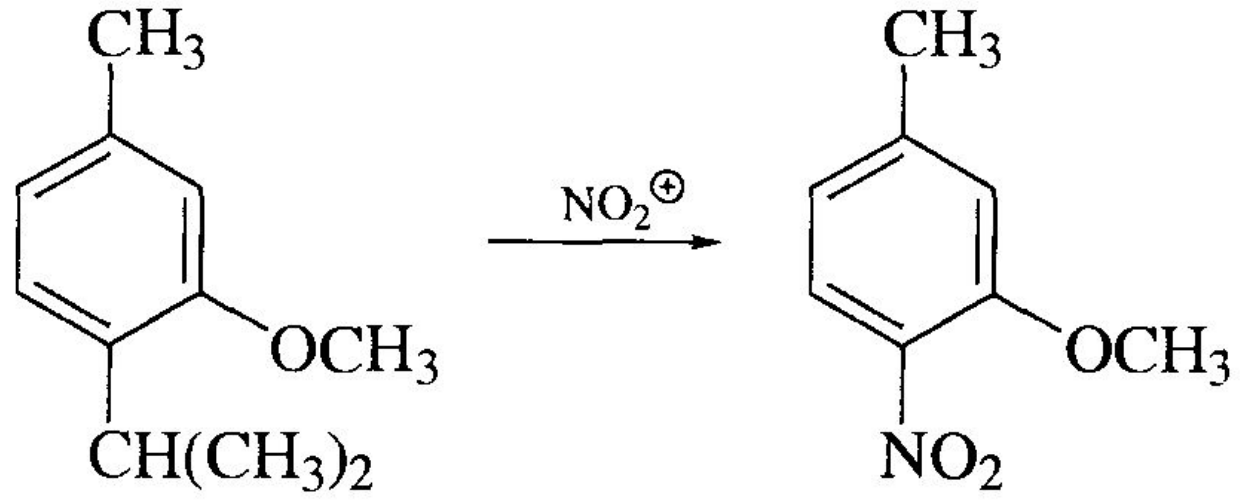




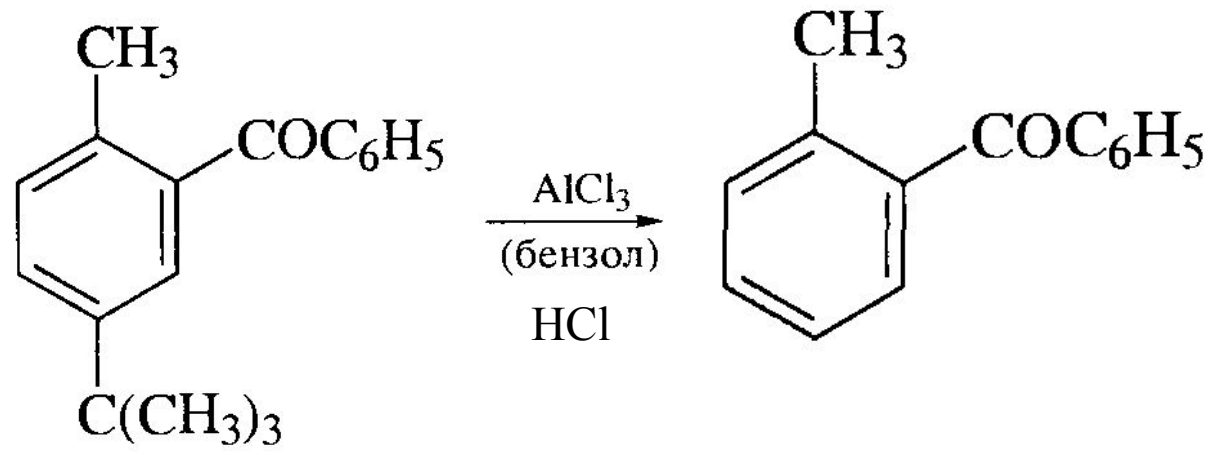
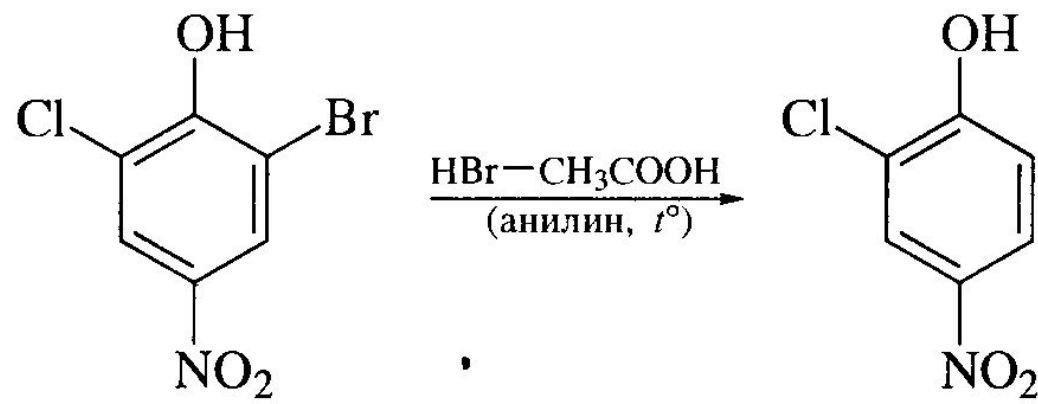
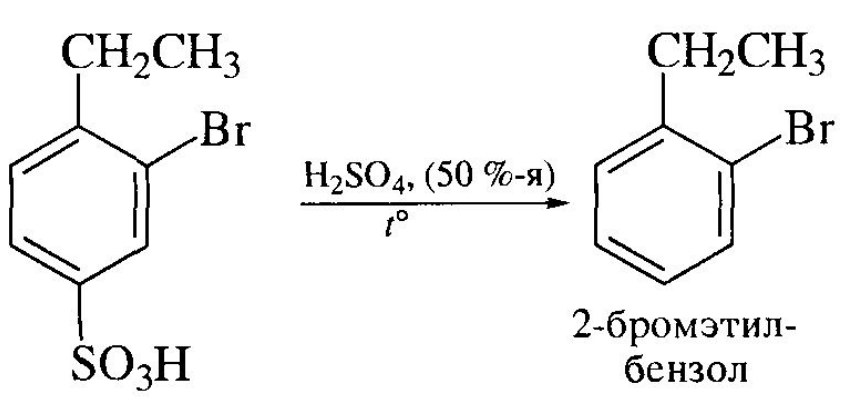
основные продукты

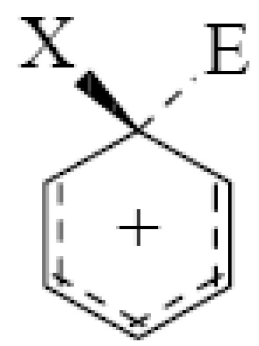


Реакции ипсо-замещения



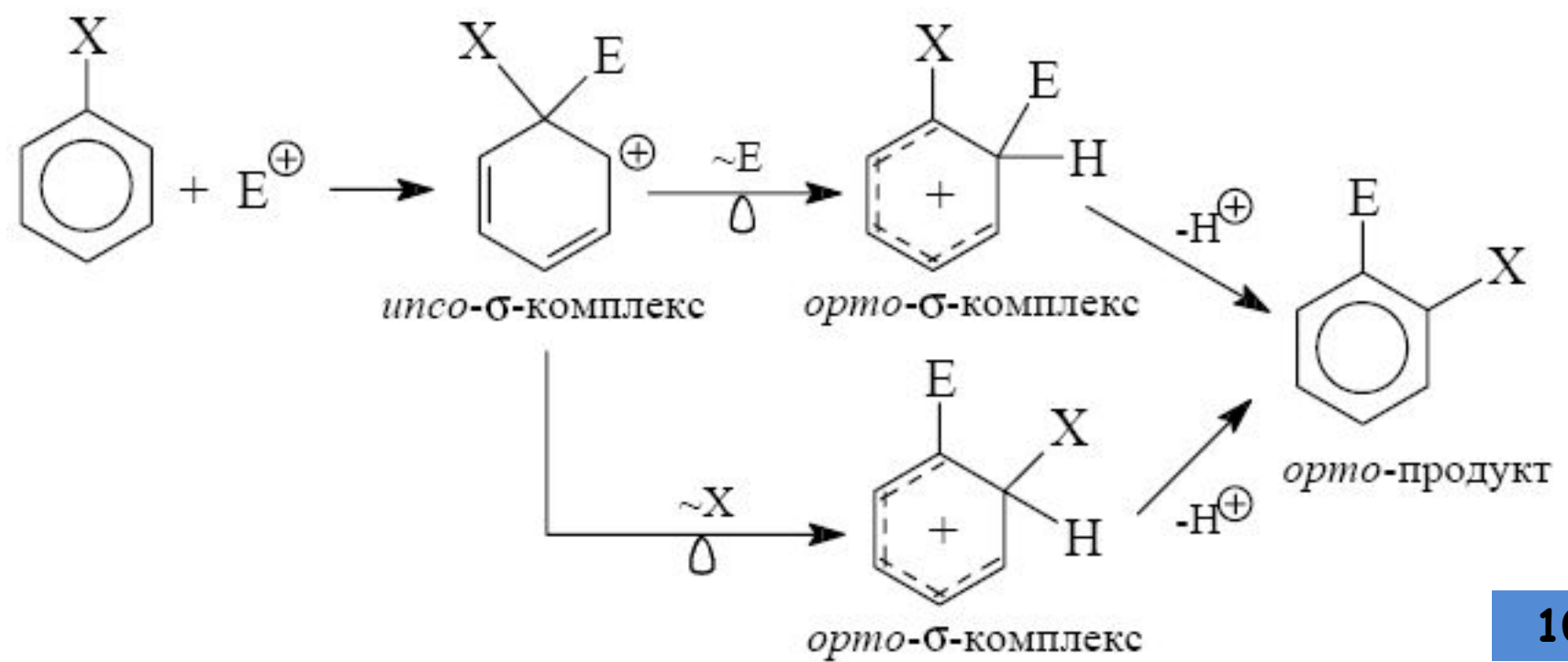
К реакциям ипсо-замещения относятся реакции протолиза





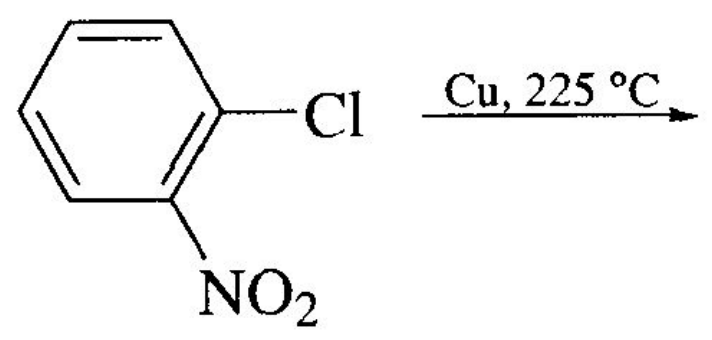
Из *ipso*-комплекса может образоваться продукт замещения группы X путем отщепления катиона X^+ . *ipso*-Замещение встречается при $X = \text{Alk}, \text{Br}, \text{SO}_3\text{H}, \text{Cl}$. Для других замещенных бензолов ($X = \text{OH}, \text{NR}_2, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{COR}, \text{F}$) *ipso*-замещение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

ipso-



Бифенилы

Реакция Ульмана

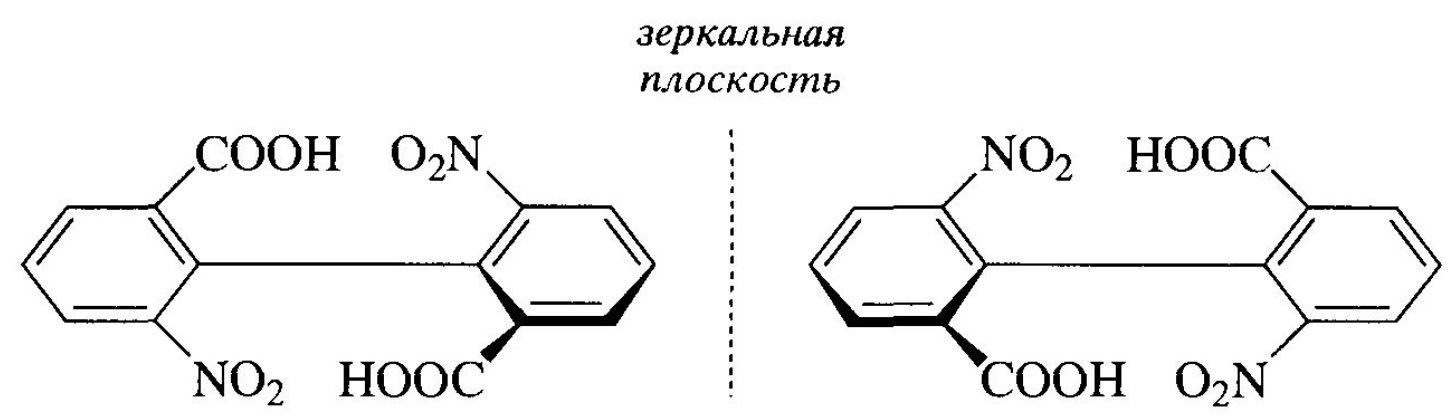


o-нитрохлорбензол



2,2'-динитробифенил

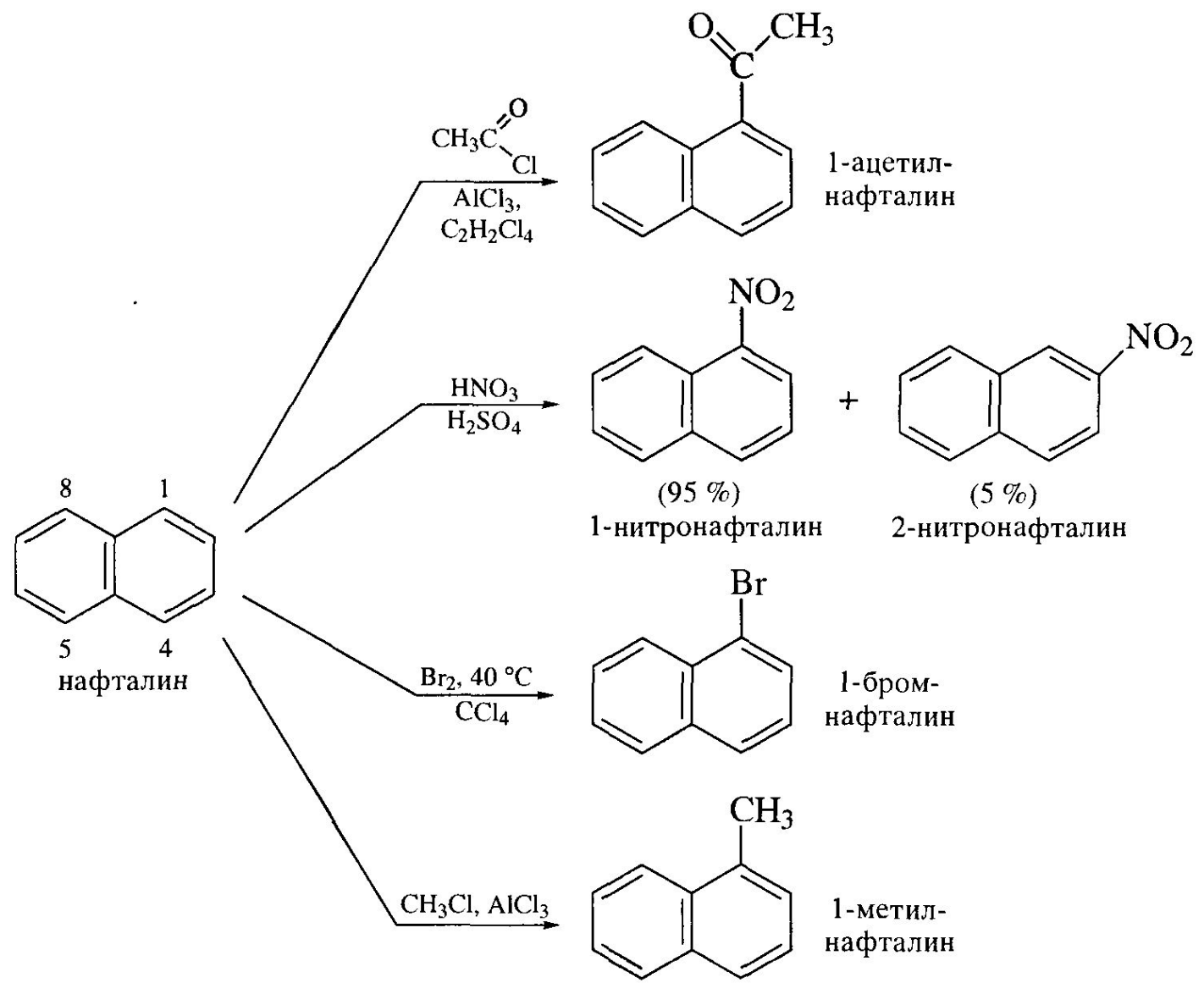
Ph – пара-ориентант

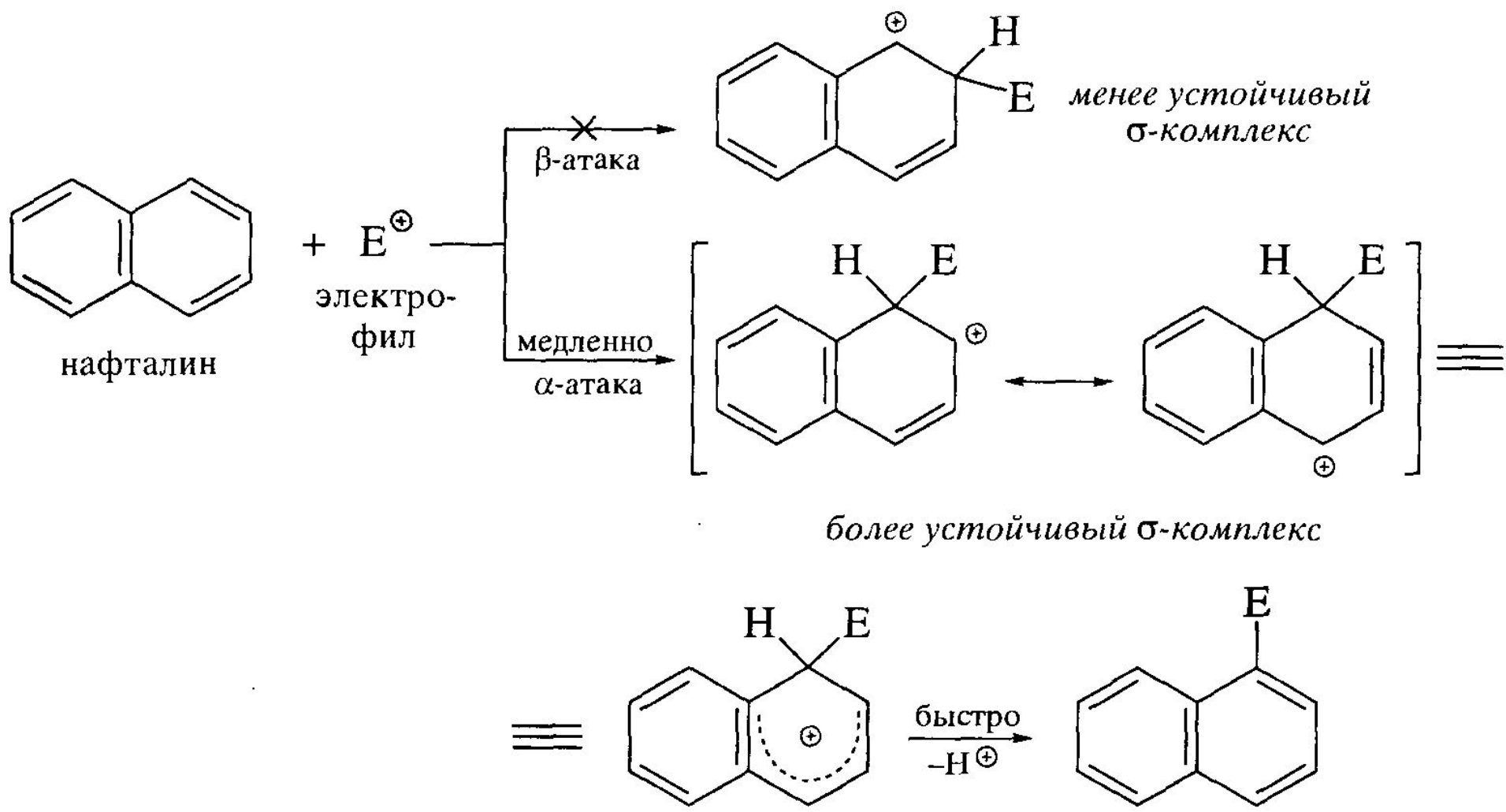


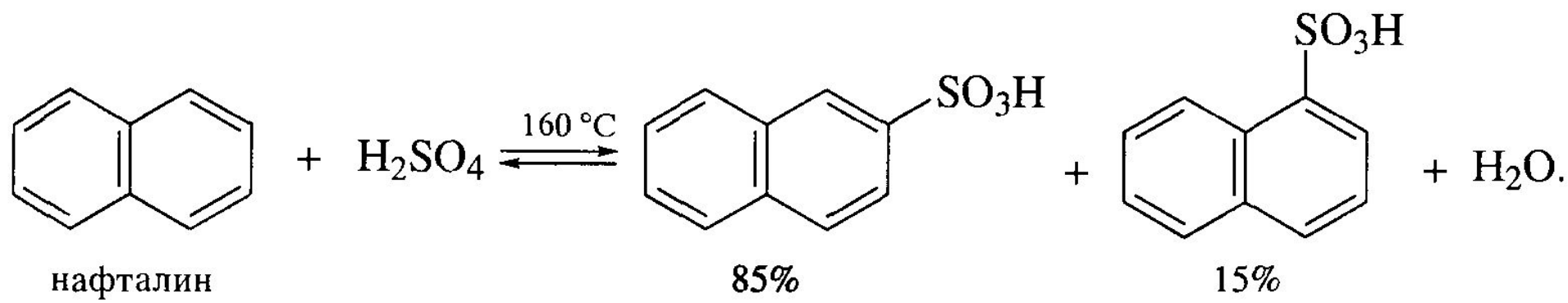
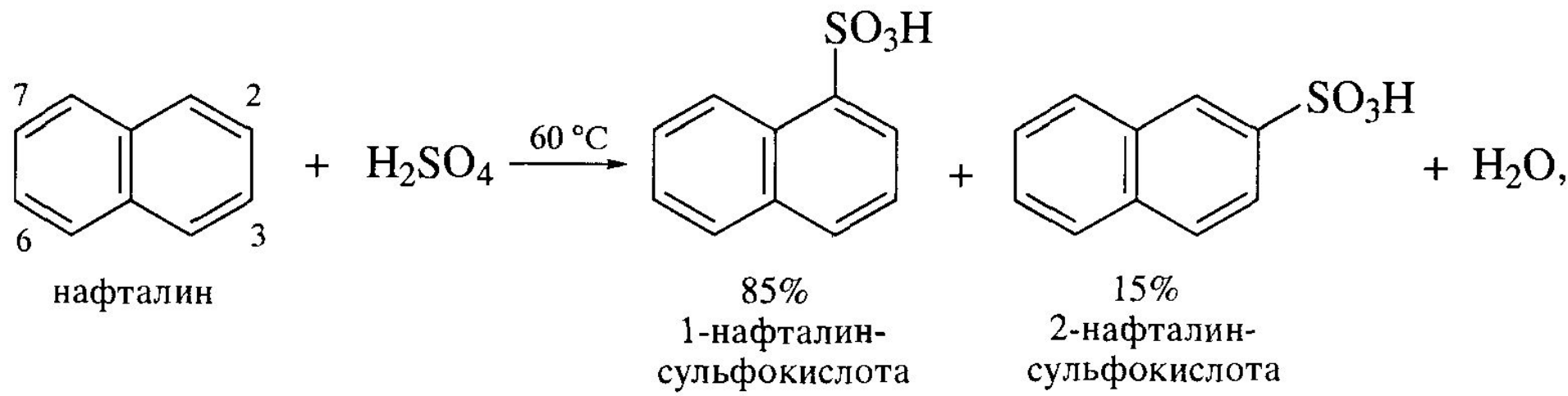
зеркальная плоскость

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

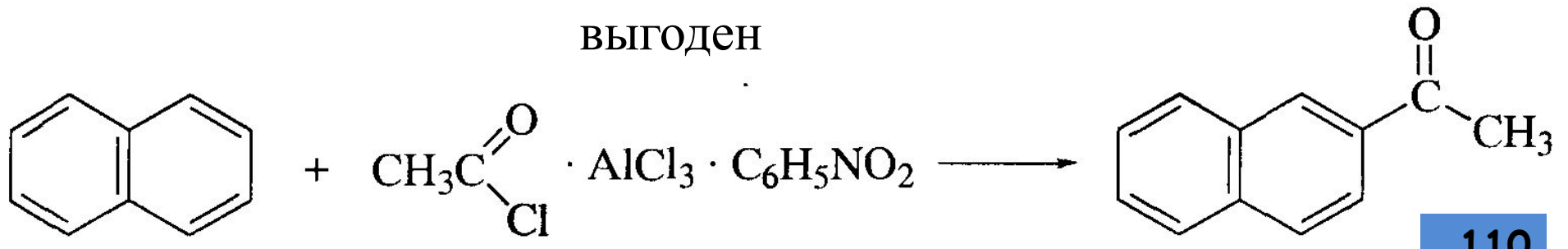
Электрофильное замещение в нафталине





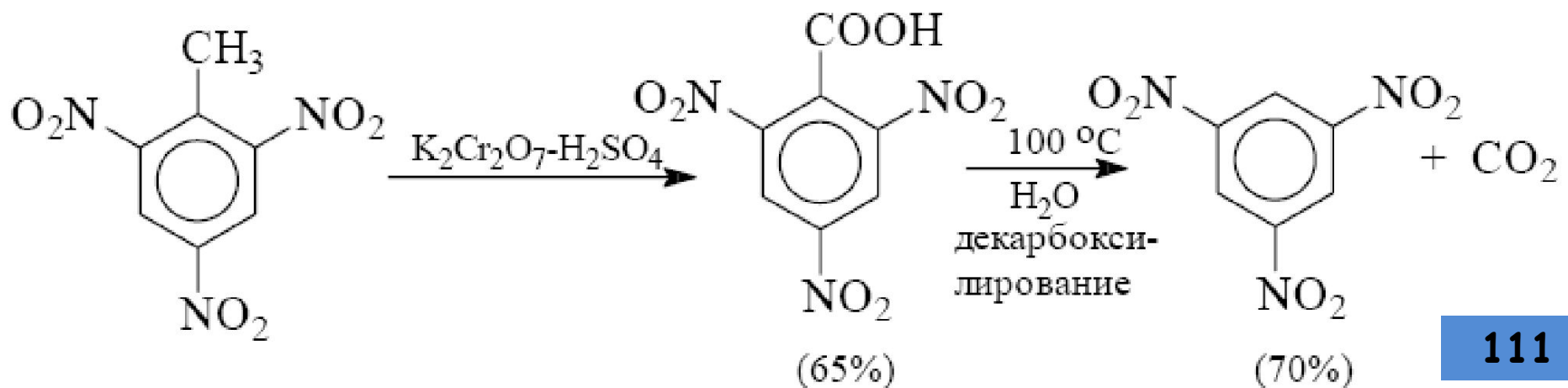
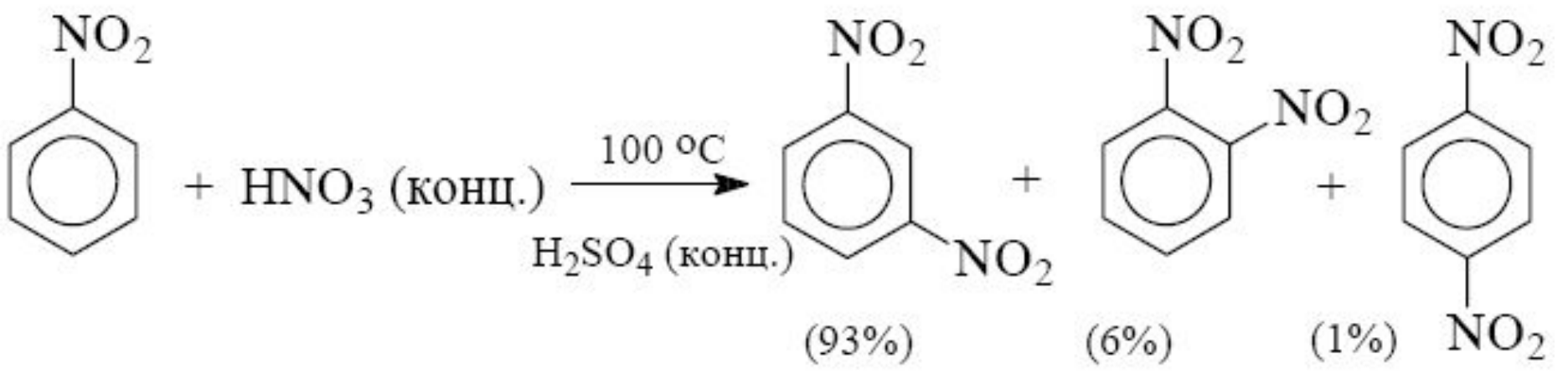


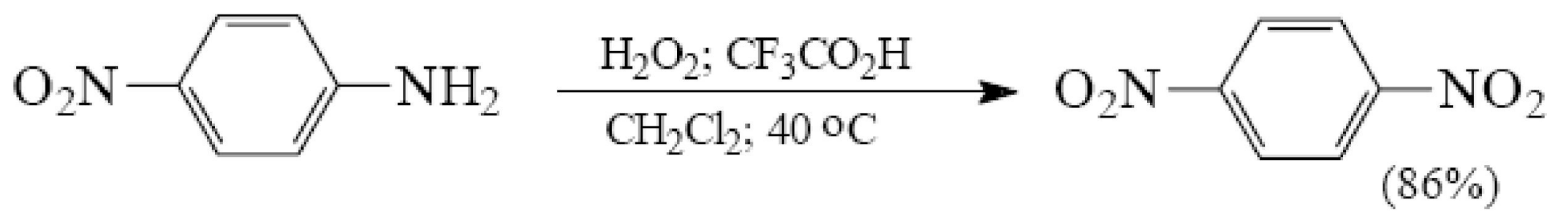
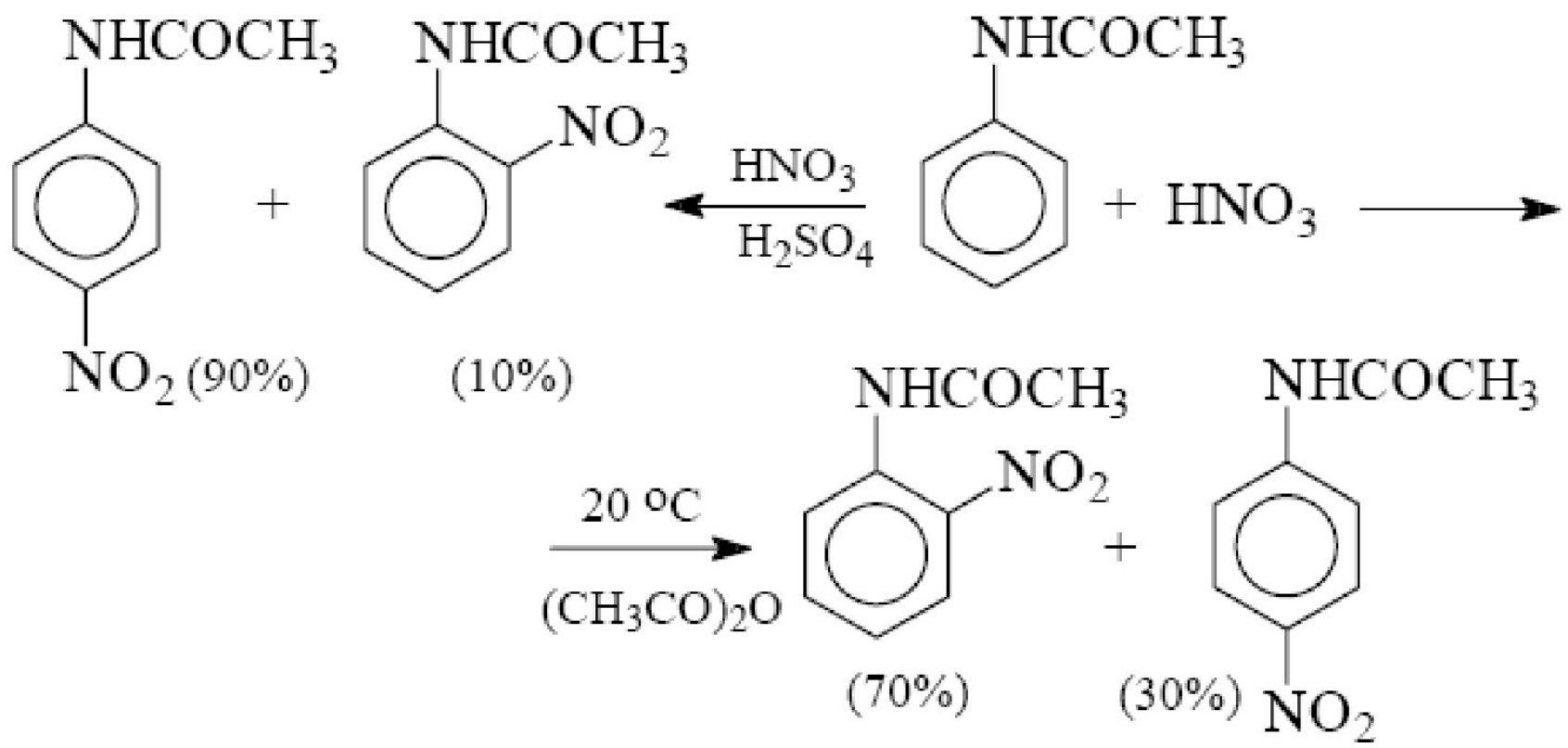
Термодинамически более
выгоден



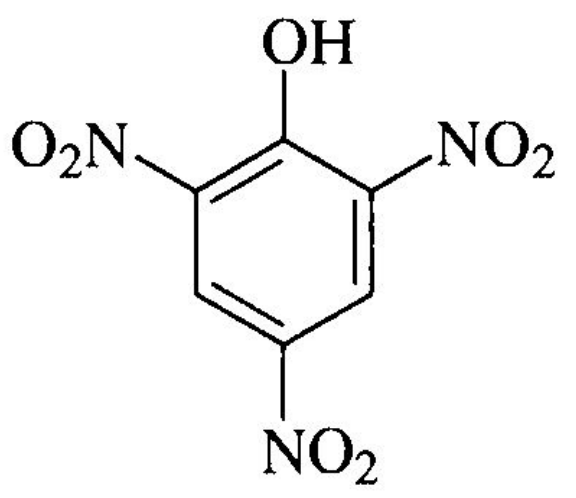
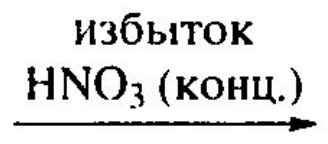
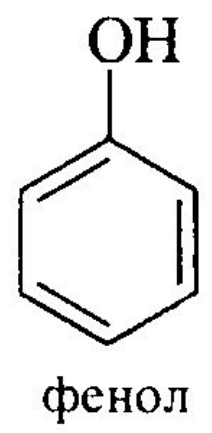
ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

нитрование

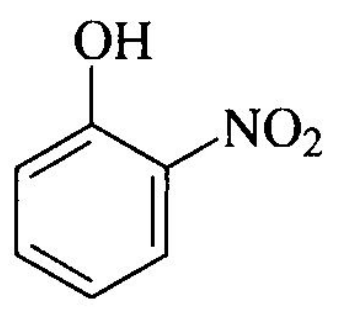
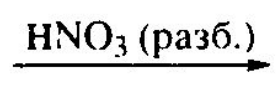
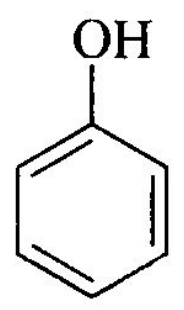




Реактив
Эммонса

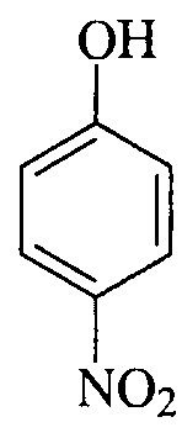


2,4,6-тринитрофенол
(пикриновая кислота)



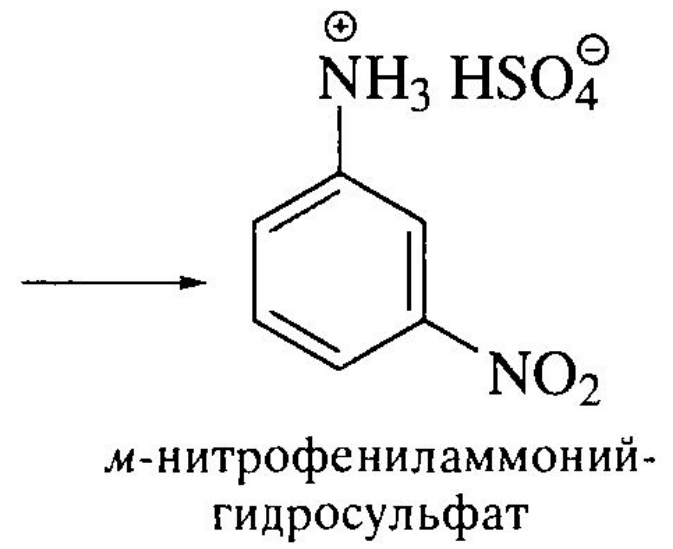
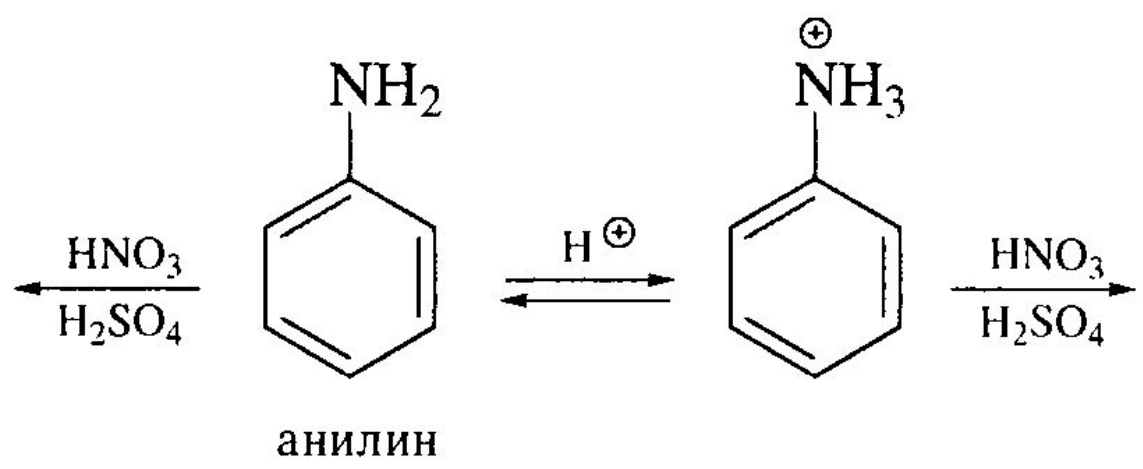
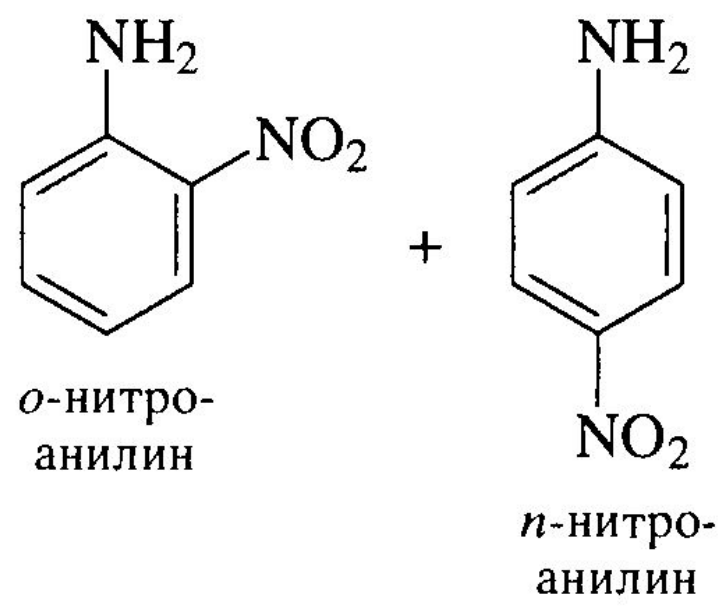
o-нитрофенол

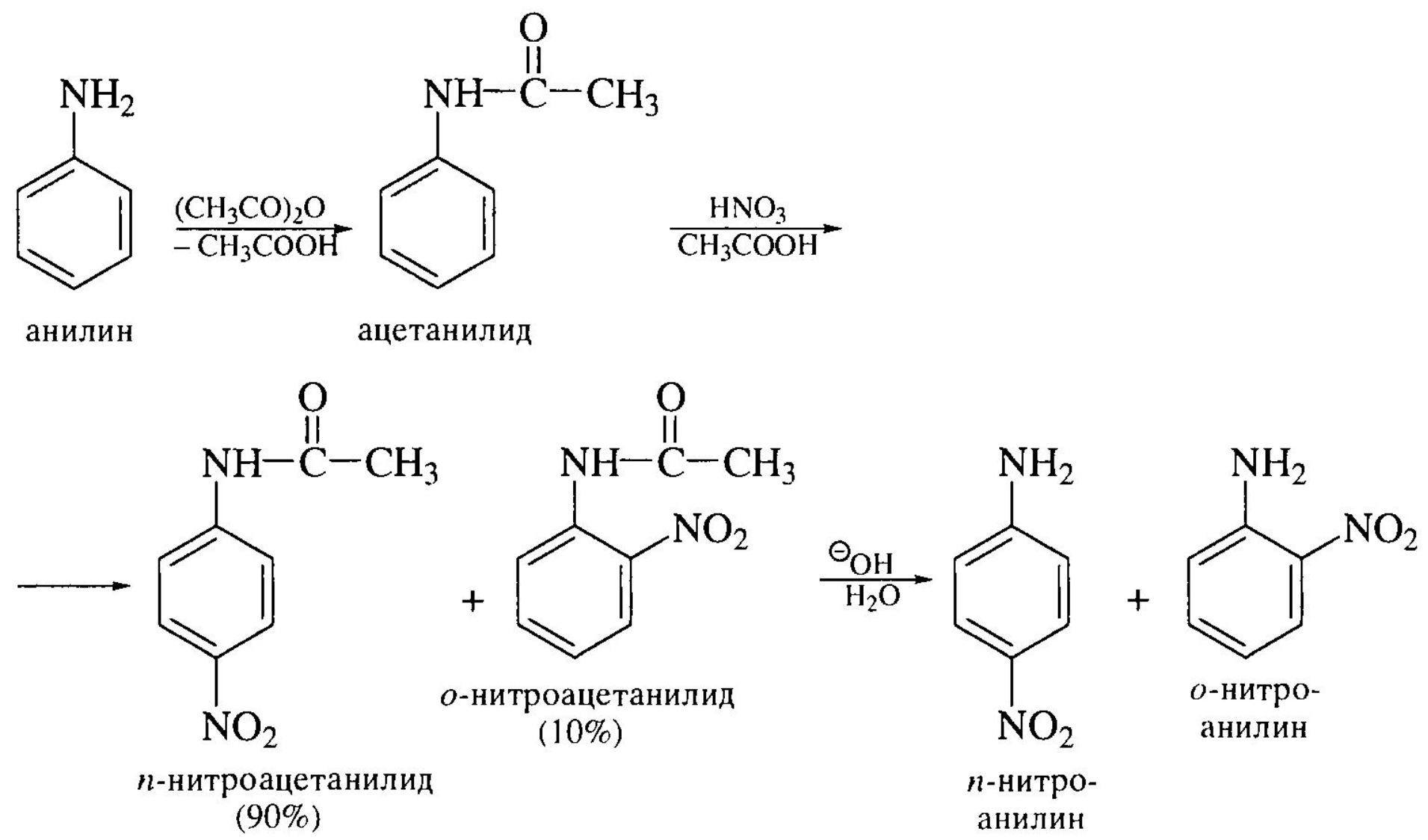
+



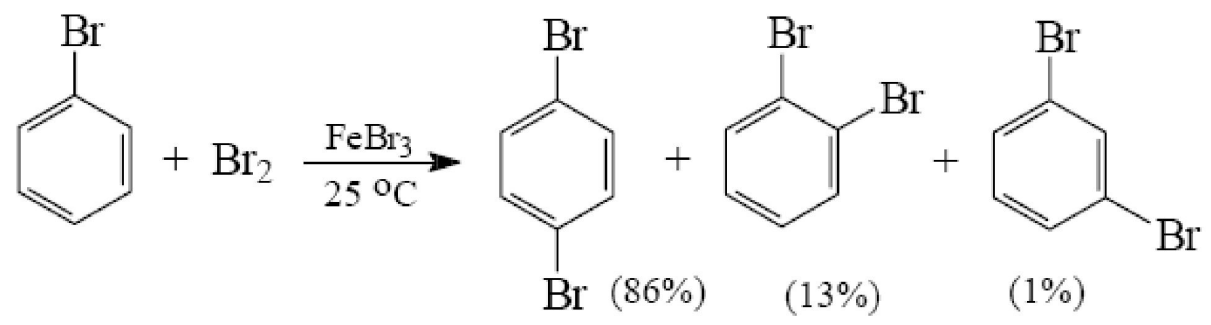
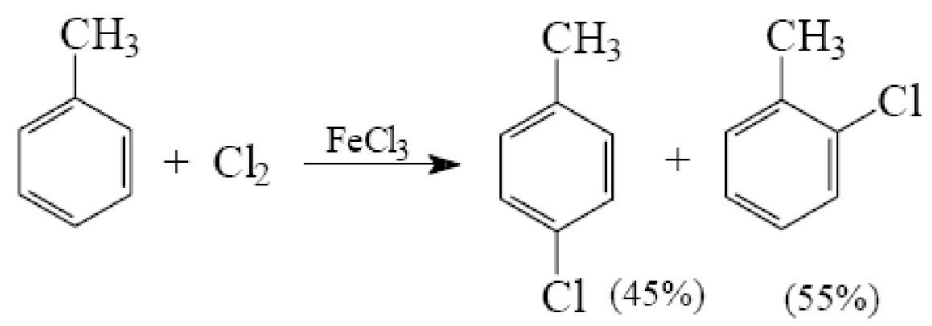
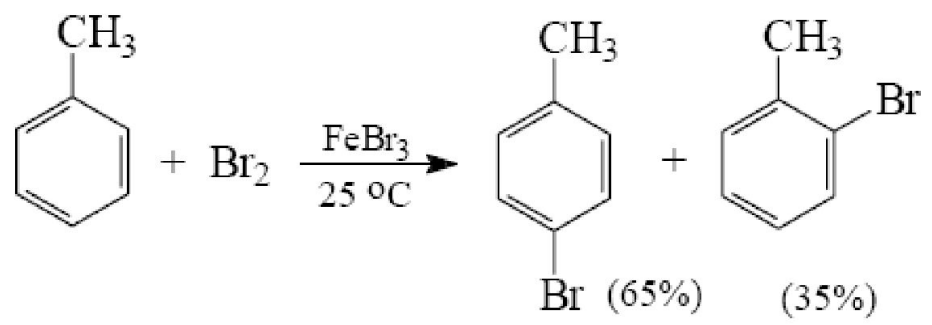
p-нитрофенол

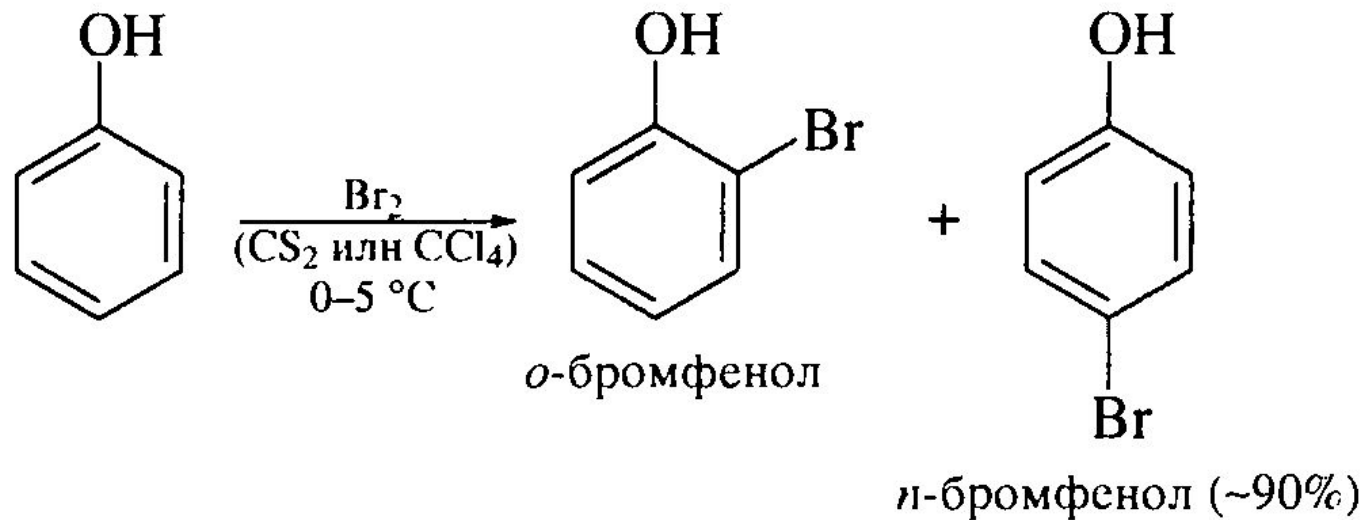
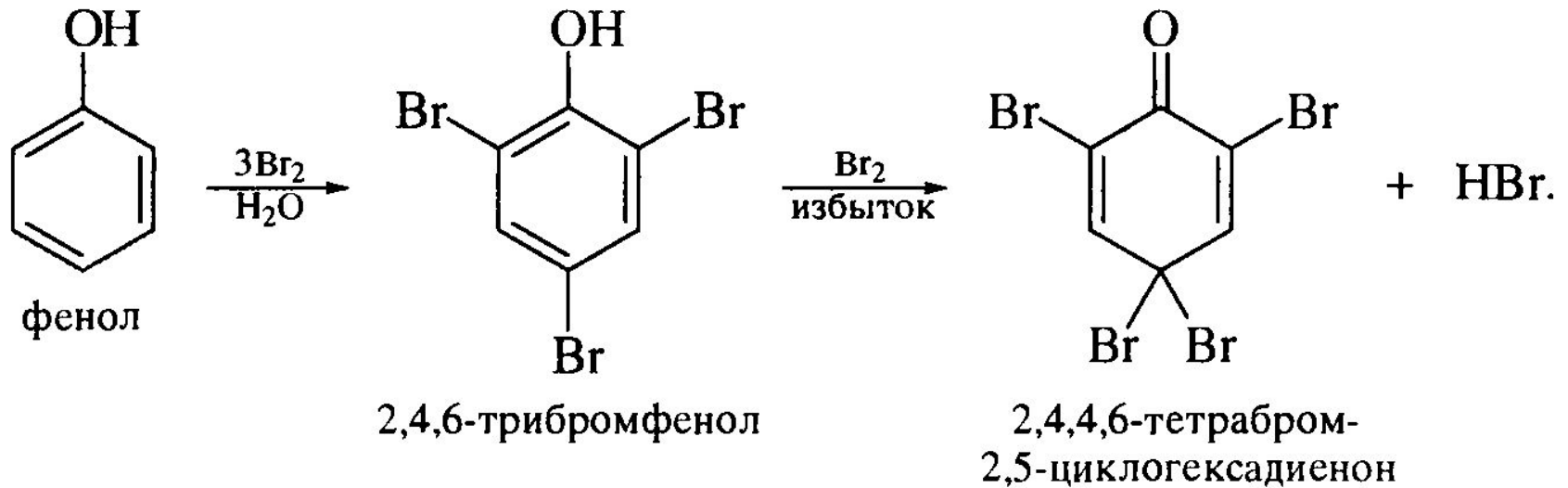
легко отделить
перегонкой с
водяным паром
(орто-
отгоняется)

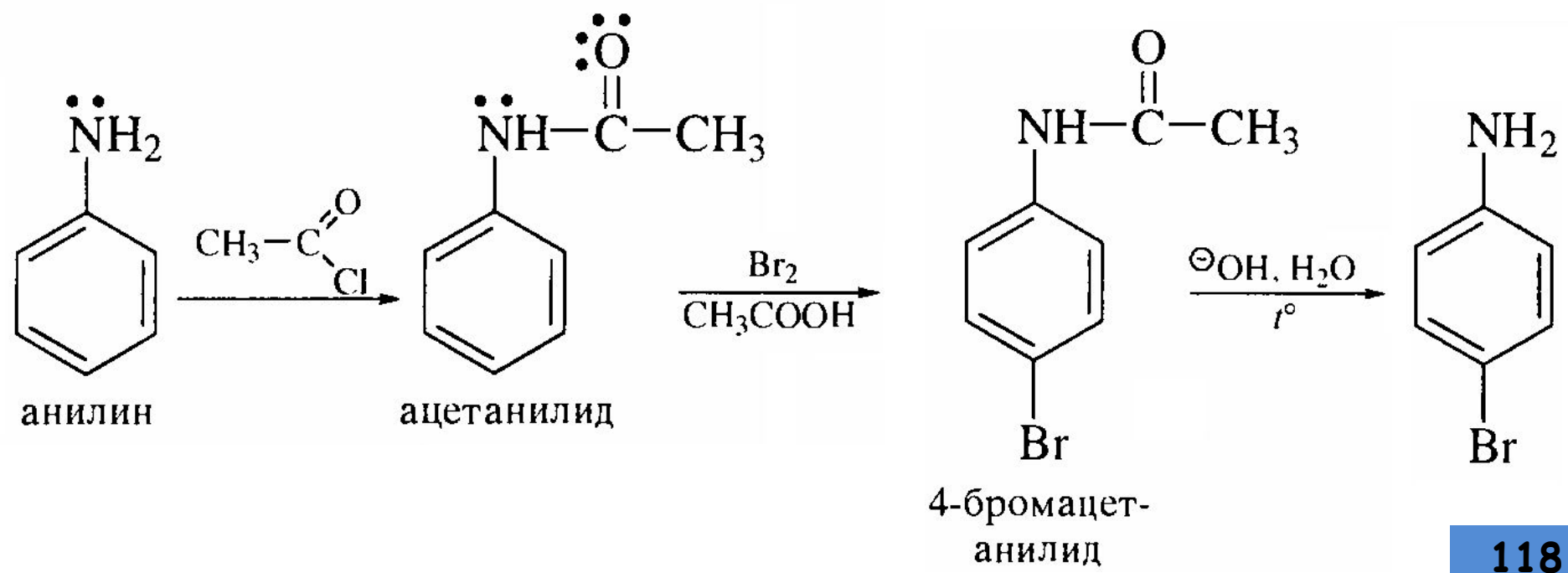
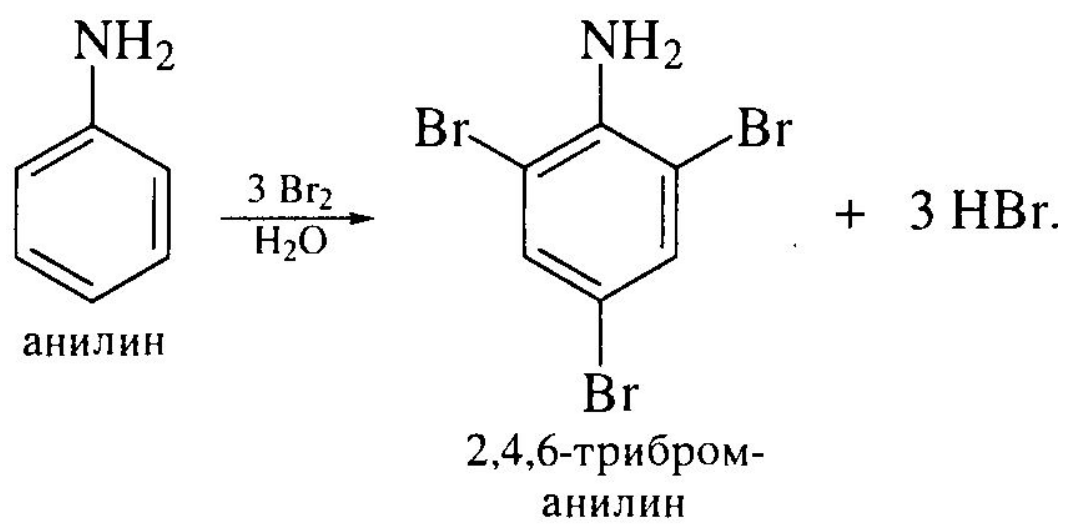




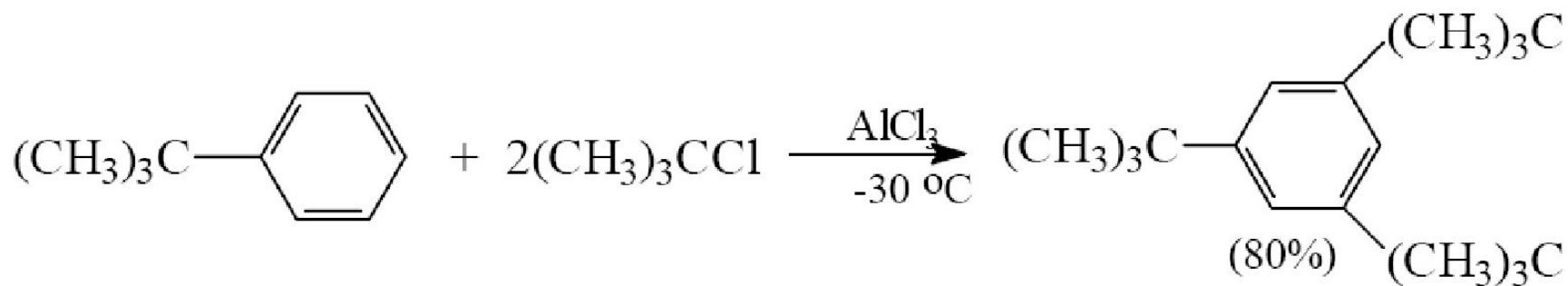
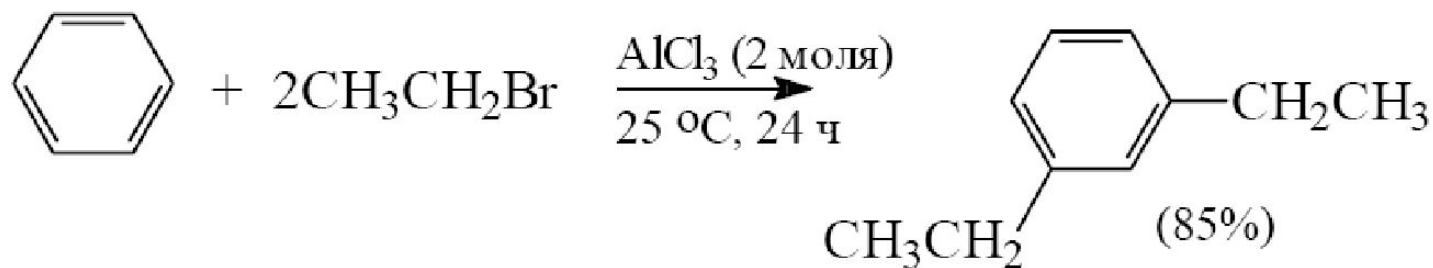
галогенирование



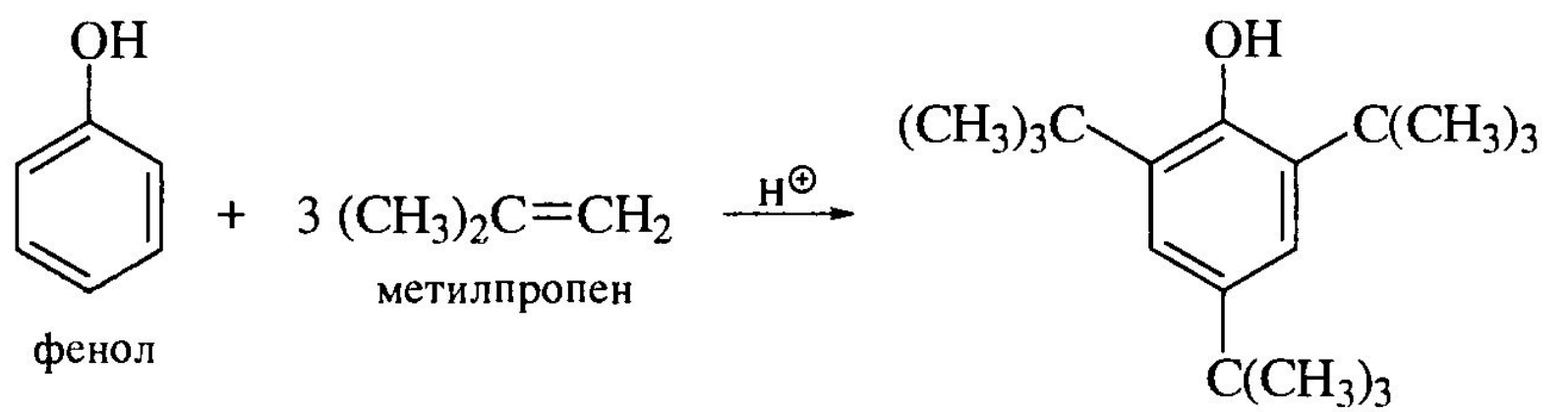
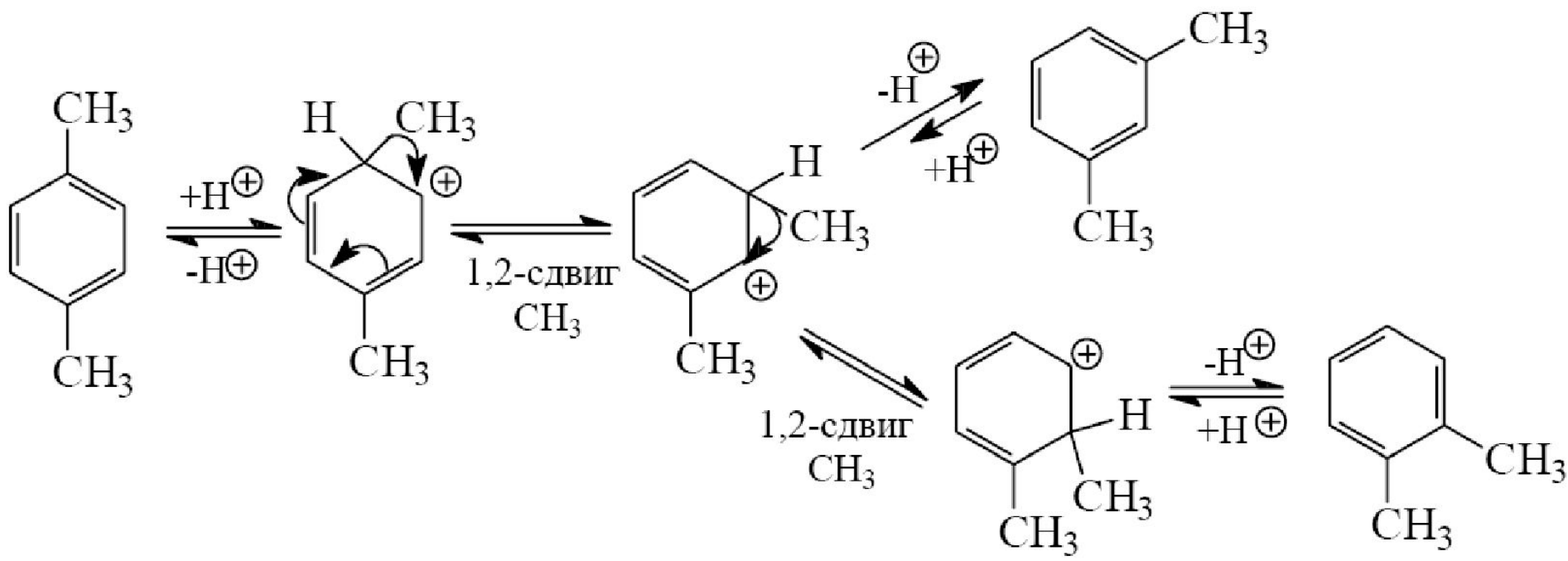




Алкилирование

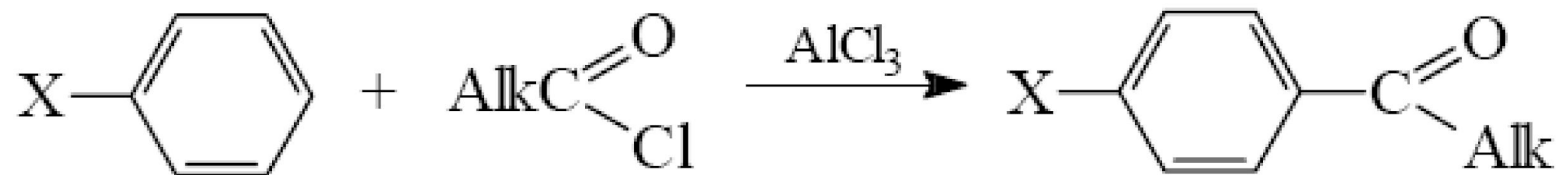


Реакция обратима, образуются термодинамические более стабильные



2,4,6-трис(*трет*-бутил)фенол

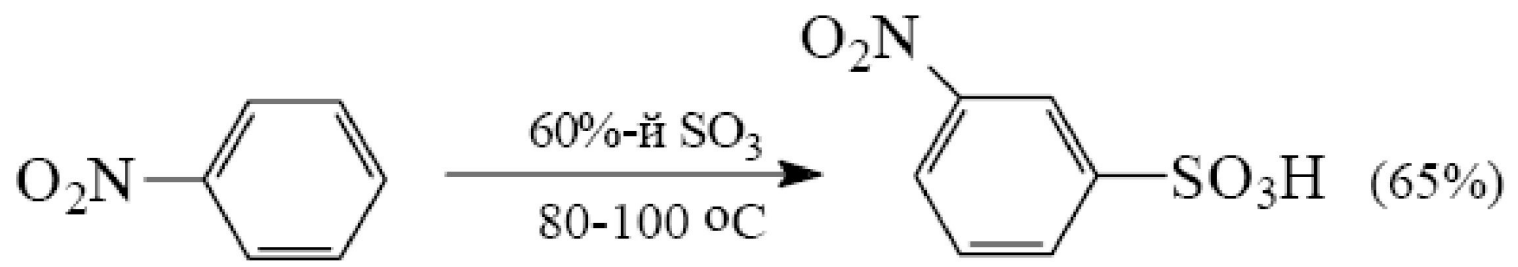
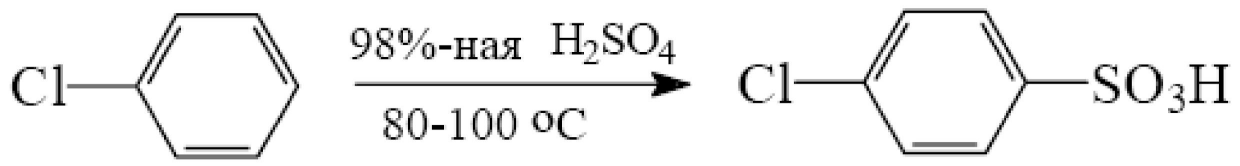
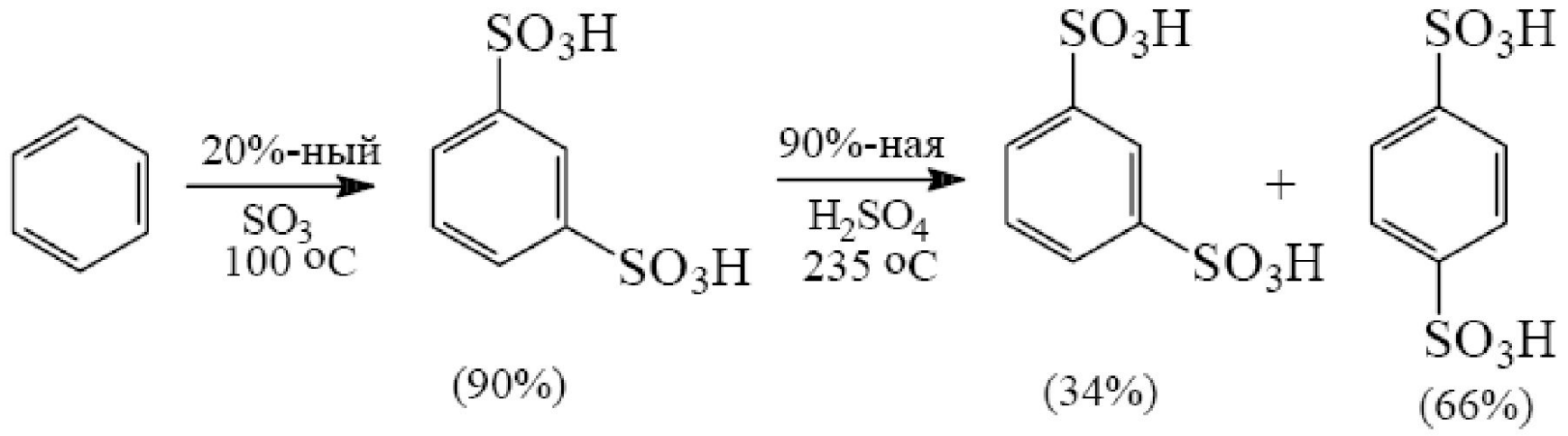
Ацилирование

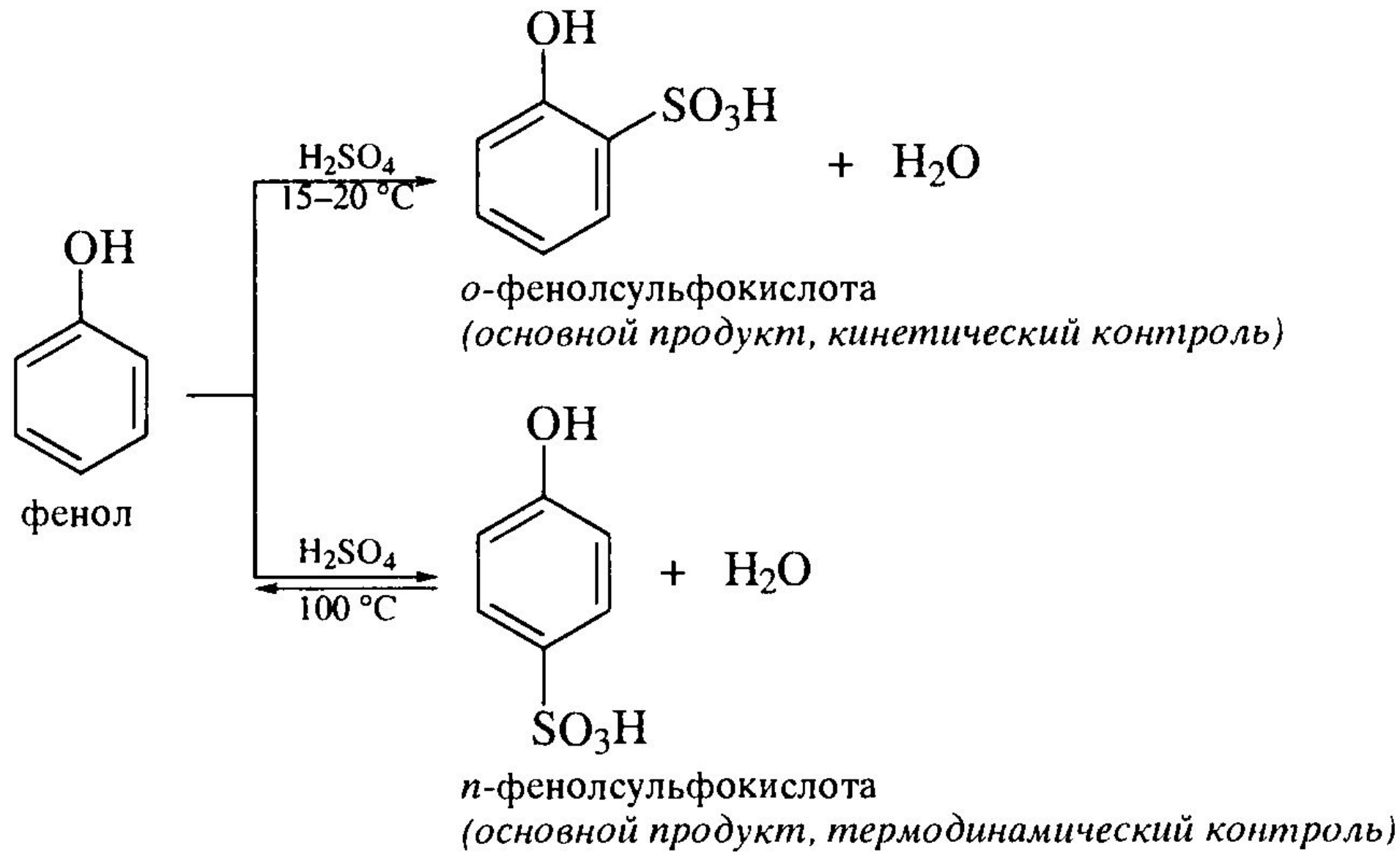


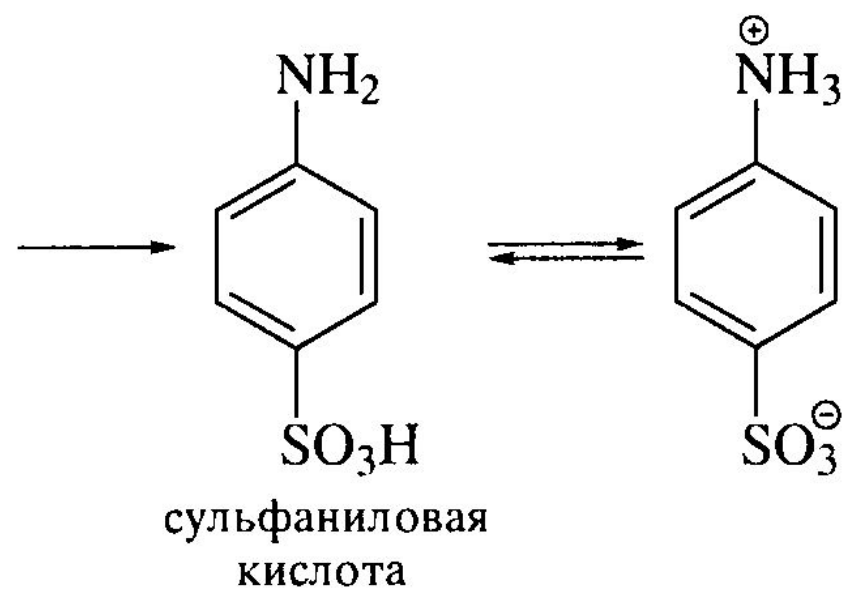
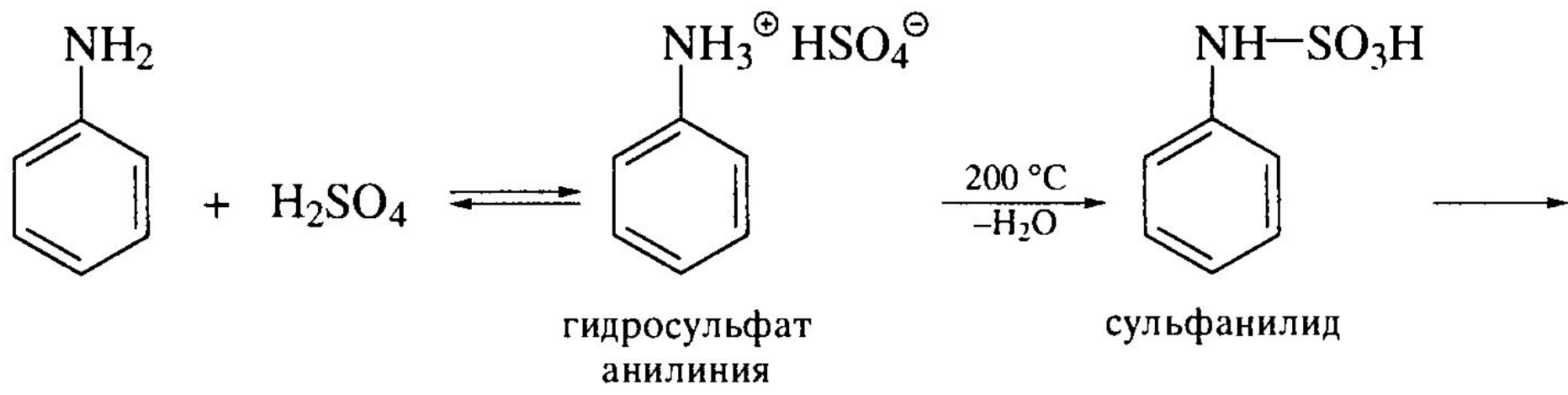
Для хлорангидридов и ангидридов алифатических кислот при реакции с аренами, содержащими заместители I рода, наблюдается очень высокая селективность замещения в *пара*-положение: соотношение *орто*-/*пара*-изомеров в этом случае не превышает 0,03

Ароматические кетоны не ацилируются!!!

Сульфирование







Термодинамически наиболее устойчив, реакция обратима

Коротко о главном

1. Химические свойства полиненасыщенных углеводородов – привязаны к «характеру- π -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.