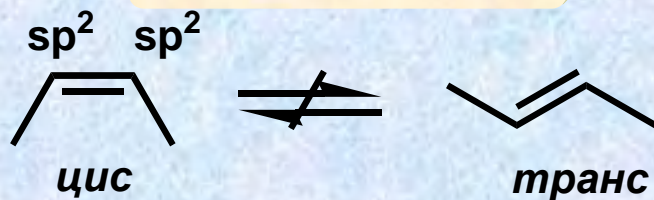
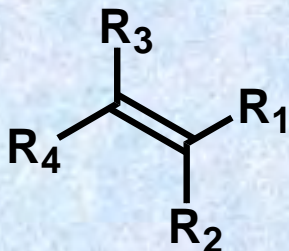


Алкены –  $C_nH_{2n}$ 

изомеризация = разрыв  $\pi$ -связи



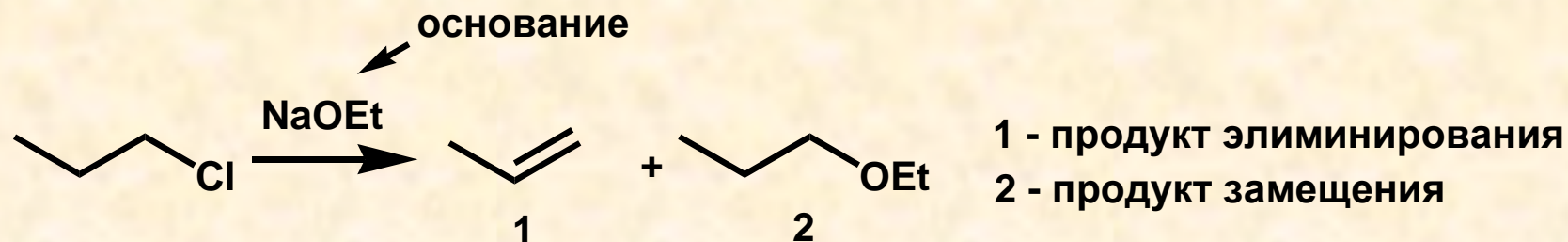
## E,Z-изомеры



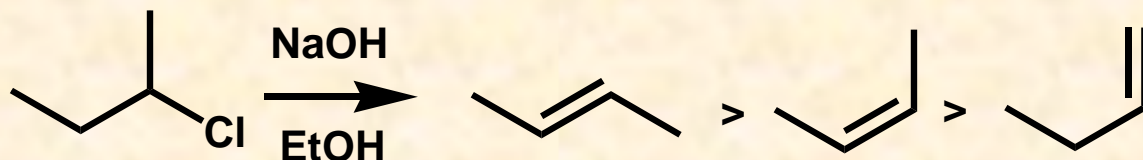
Если старший заместитель из пары  $R_1, R_2$  и старший заместитель из пары  $R_3, R_4$  находятся по одну сторону от плоскости  $\pi$ -связи, то это Z-изомер, в противном случае - E-изомер. Старшинство заместителей определяется по Кану-Ингольду-Прелогу.

## Методы синтеза алкенов

### 1. Дегидрогалогенирование



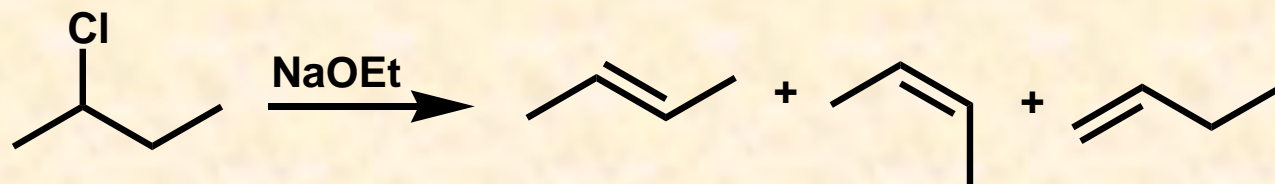
Увеличение силы основания и повышение температуры реакции увеличивает выход 1 за счет снижения выхода 2



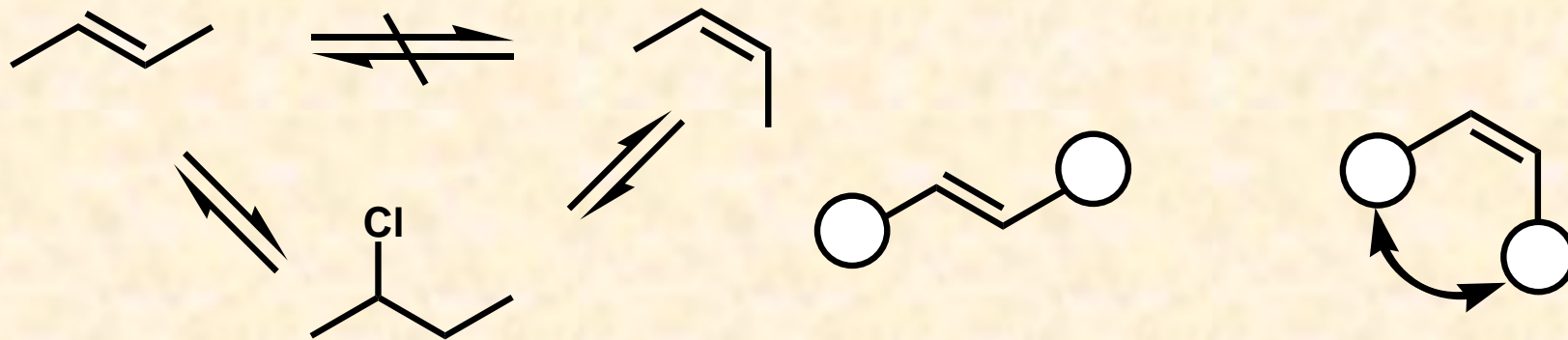
### Правило Зайцева:

В реакции элиминирования в большей степени образуется более замещенный алкен (он более устойчив). *Транс*-изомера обычно образуется больше, чем *цис*-изомера.

А почему?



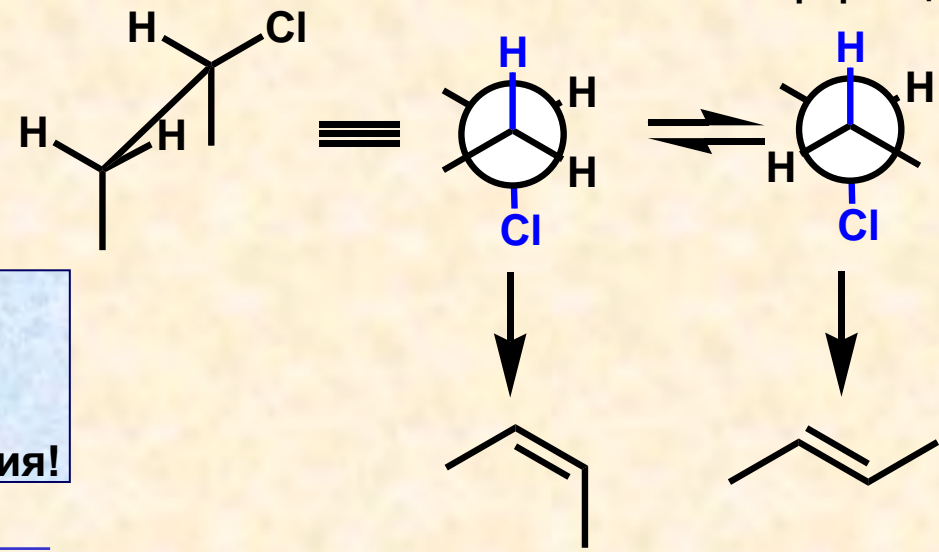
Соотношение изомеров транс- > цис- может быть связано с большей термодинамической выгодностью первого в том случае, если реакция проводится в условиях обратимости (обратимое отщепление-присоединение).



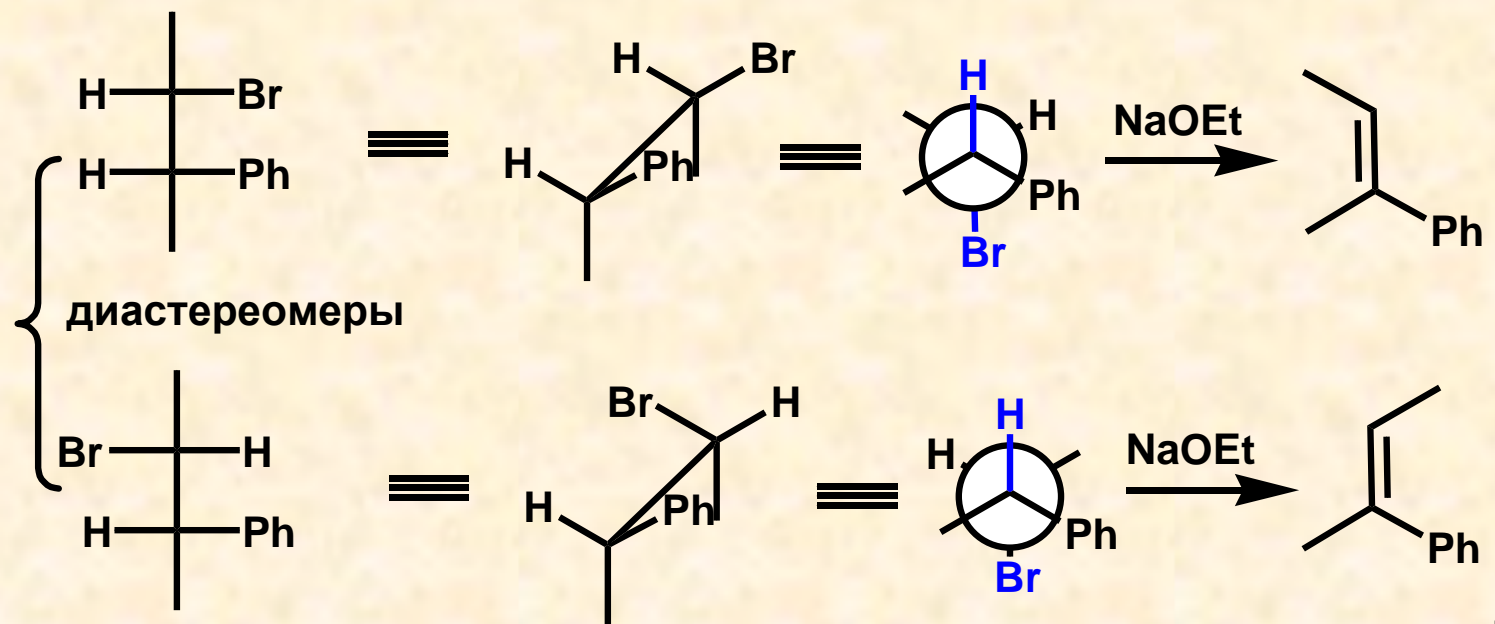
несвязывающее вандерваальсовское взаимодействие

Для протекания реакции элиминирования, как правило, необходима такая конформация молекулы, в которой уходящие группы находятся в одной плоскости и связи направлены в противоположные стороны (антиперипланарное расположение)....

более устойчивая  
конформация



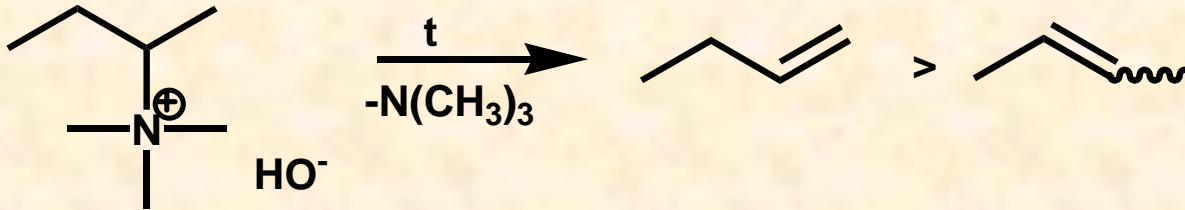
Содержание более устойчивой конформации выше, чем и определяется соотношением продуктов в отсутствие равновесия!



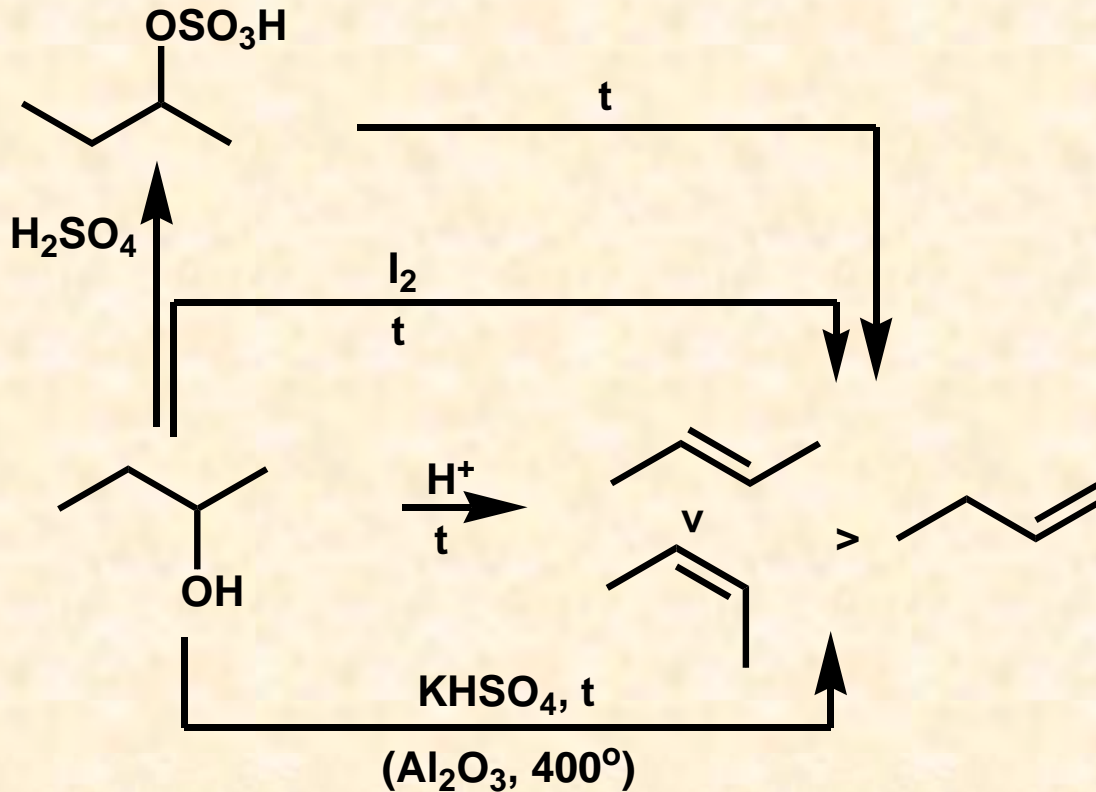
диастереомеры дают разные продукты!  
(конфигурационный контроль реакции)

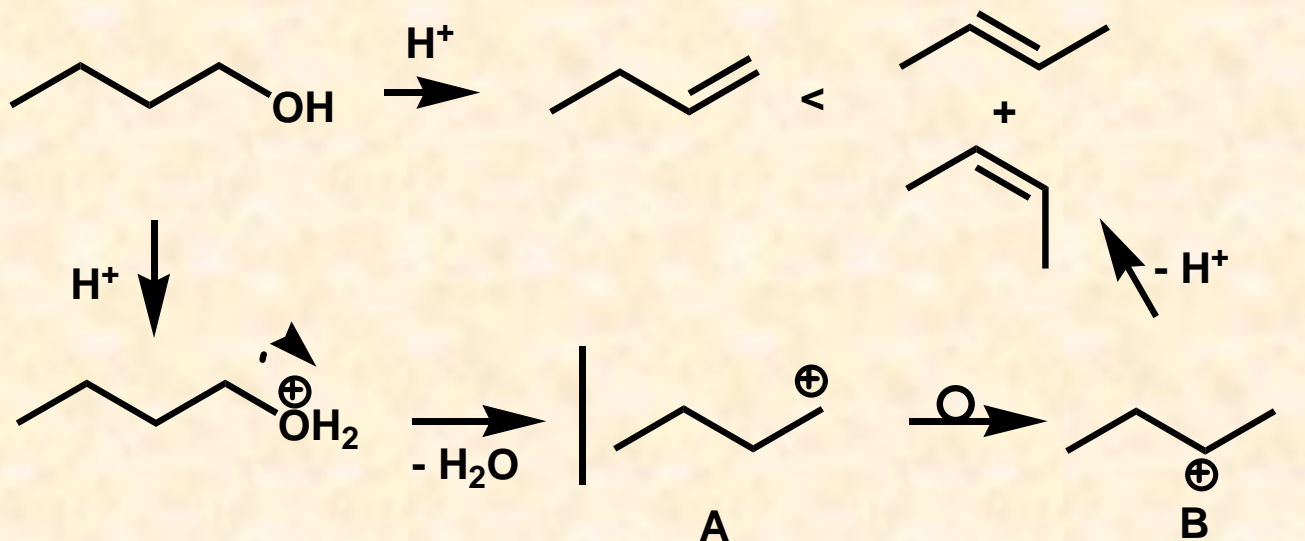
## Правило Гофмана:

При термоллизе четвертичных аммонийных оснований преимущественно образуются менее замещенные алкены.



## 2. Дегидратация спиртов





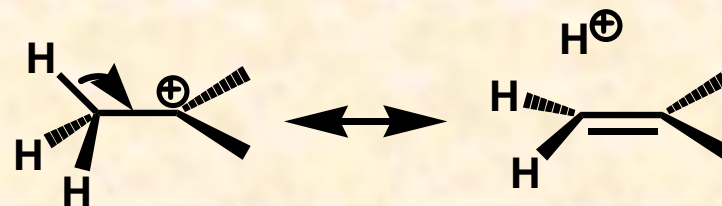
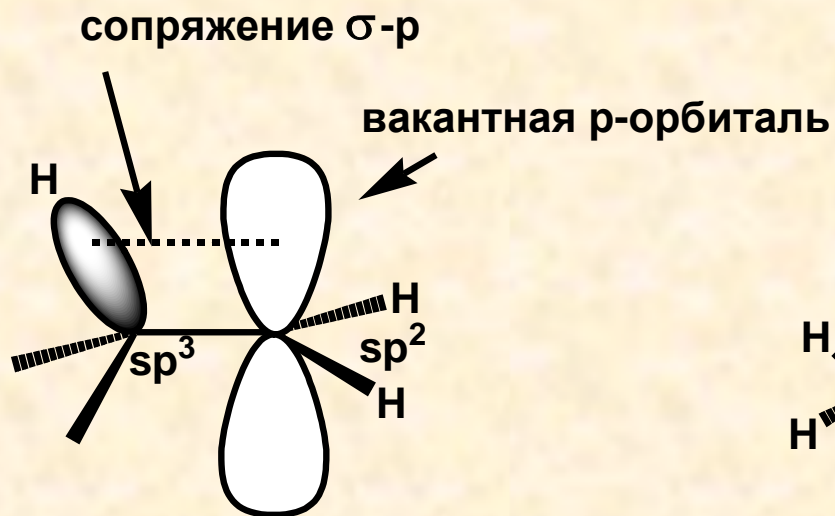
A, B - карбокатионы, B - устойчивее, чем A

Превращение A в B – катионоидная перегруппировка, происходит всегда, когда существует возможность образования более устойчивого катиона из менее устойчивого!

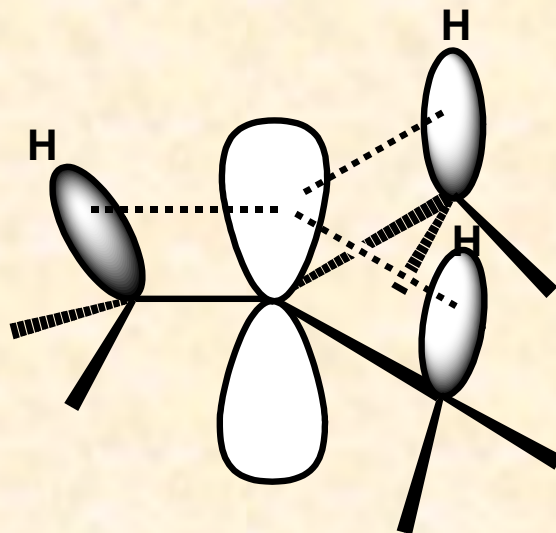
Ряд устойчивости карбокатионов: третичный > вторичного >> первичного

Причина устойчивости алкильных карбокатионов – гиперконъюгация – сопряжение связывающей орбитали сигма-связи C-H с вакантной p-орбиталью, приводящее к уменьшению величины заряда на катионном центре за счет перераспределения заряда на атомы водорода (делокализация заряда).

## Гиперконъюгация

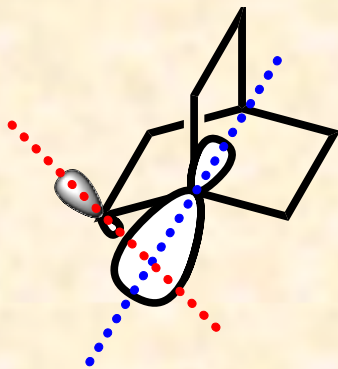


Первичный карбокатион. Состояние  
гибридизации атома углерода  $sp^2$



Устойчивый третичный карбокатион -  
возможность  $p$ - $\sigma$  сопряжения с тремя связями С-Н

Ряд устойчивости катионов, связанной с различными угловыми напряжениями



Малоустойчивый, хотя и третичный катион – невозможность реализации  $p, p$ -сопряжения (орбитали ортогональны)

Другой, еще более эффективный способ стабилизации карбокатионного центра –  $p$ - $\pi$ -сопряжение и  $p$ - $n$ -сопряжение (донорный мезомерный эффект заместителя)

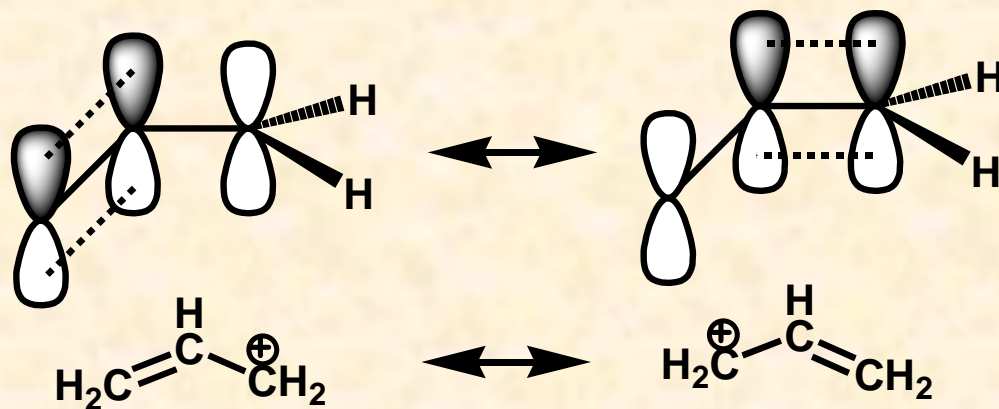
$p$ - $\pi$ -сопряжение

$\pi$ -система как мезомерный донор электронов

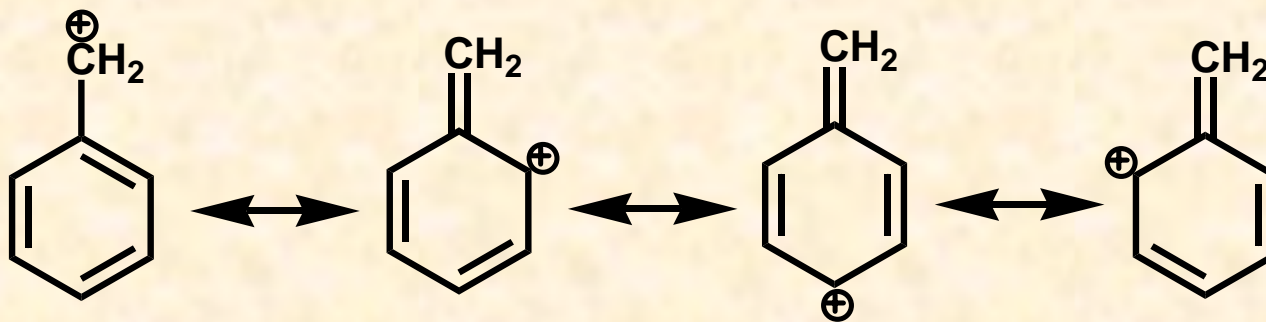


аллильный катион





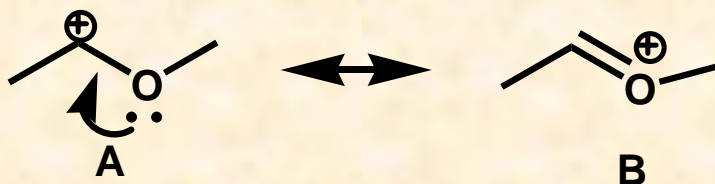
аллильный катион



бензильный катион

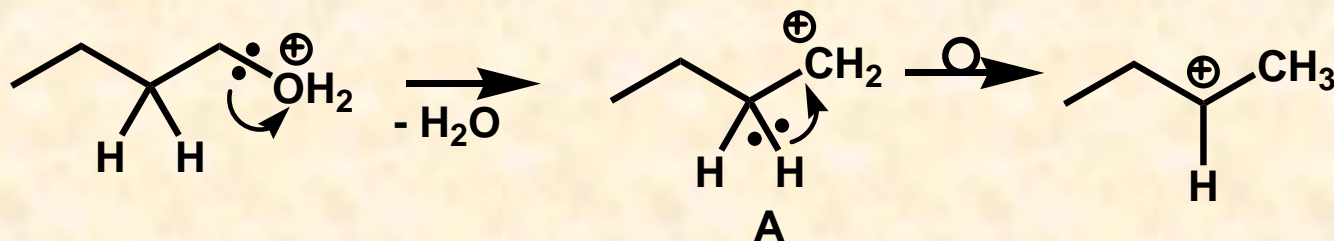
## р-п-сопряжение

гетероатом с неподеленной парой электронов - сильный мезомерный донор



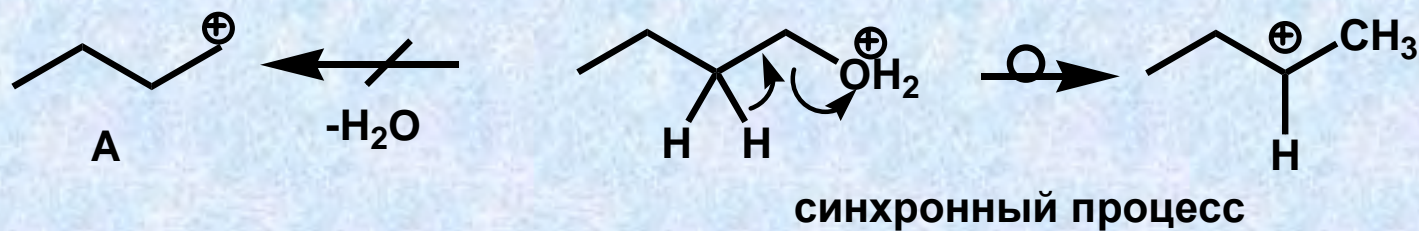
более значимая структура B - у каждого атома октет электронов

## Перегруппировки карбокатионов

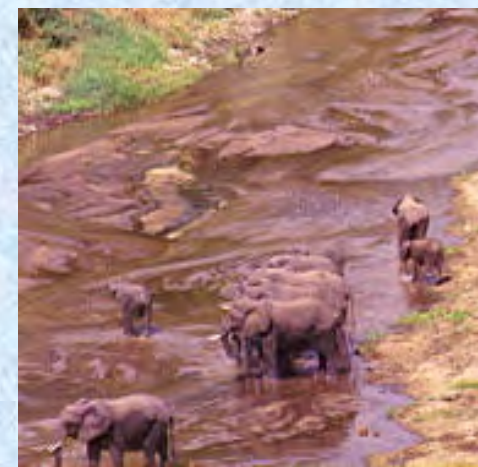
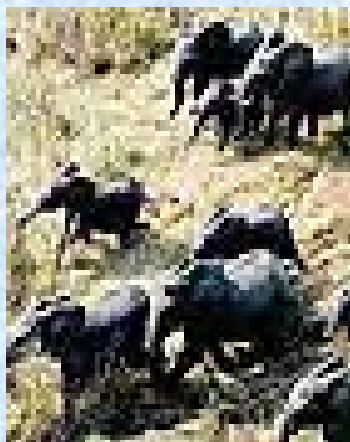
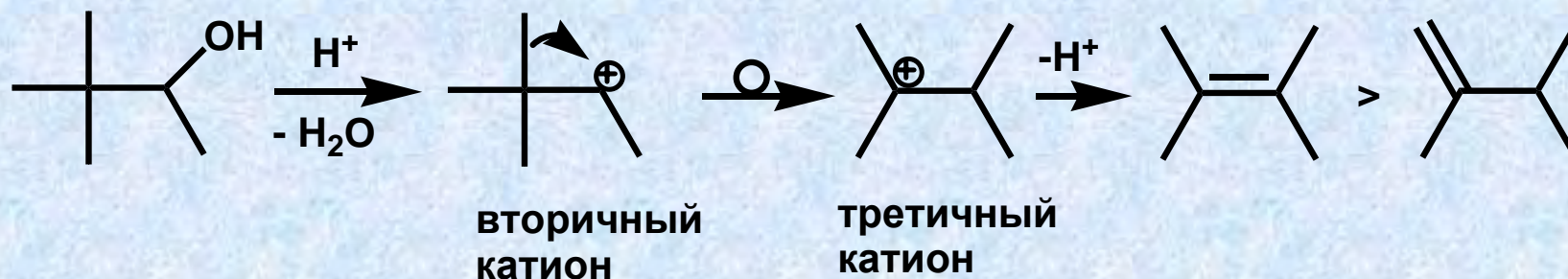


миграция атома водорода с парой электронов, образующих связь С-Н, к карбокатионному центру - гидридный сдвиг

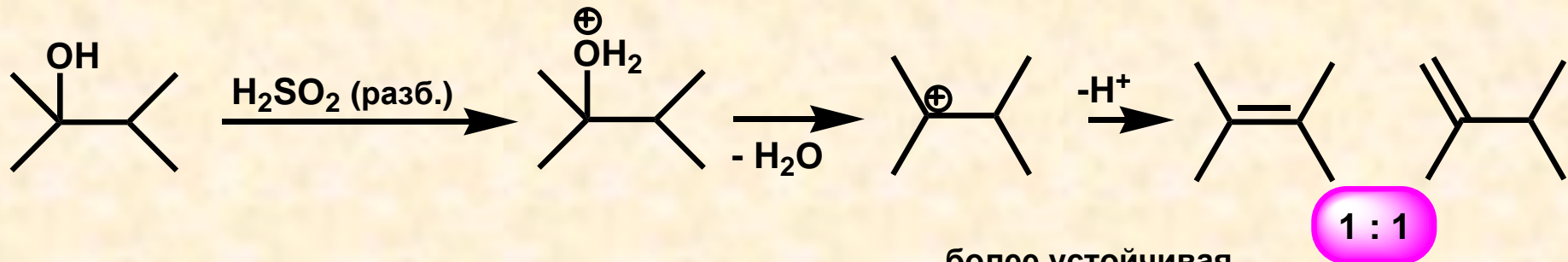
Первичные алкильные катионы (например, A) настолько неустойчивы, что не образуются вовсе. В данном случае гидридный сдвиг происходит одновременно с отщеплением молекулы воды.



миграция  
метильной группы

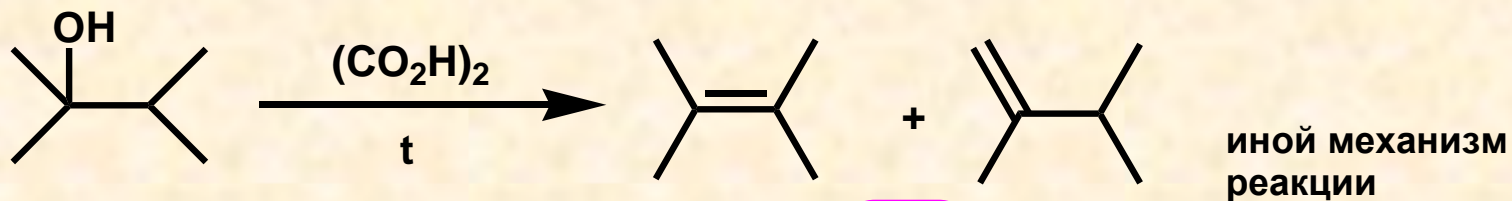
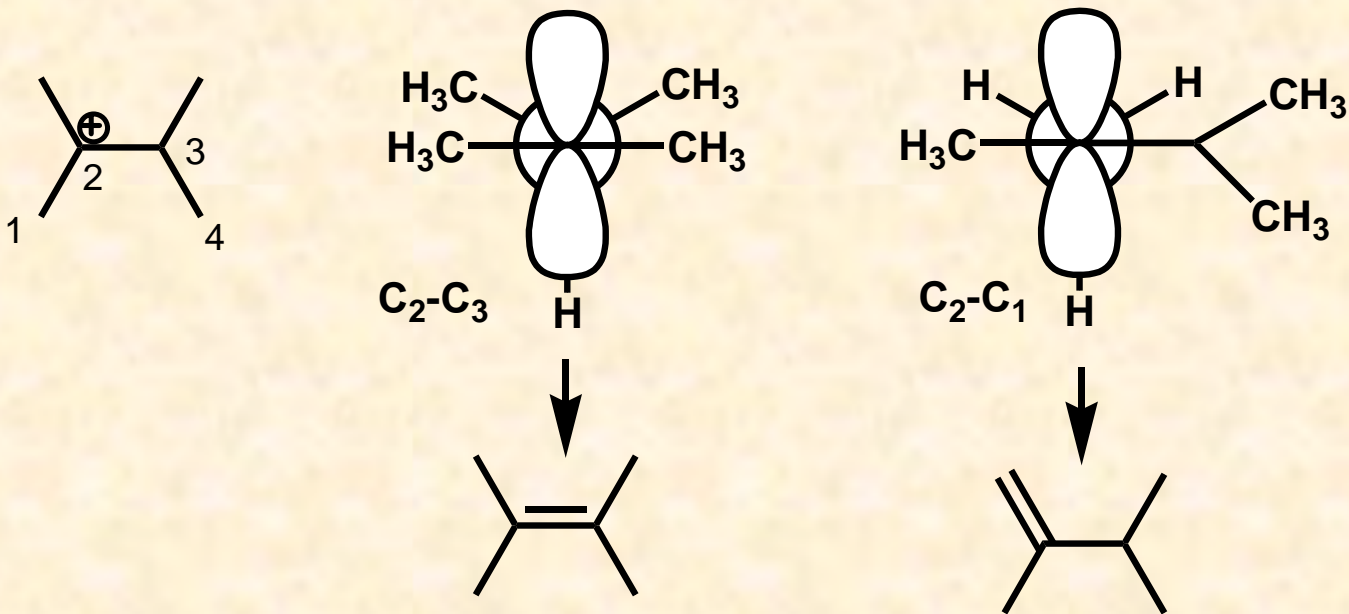


В то же время...

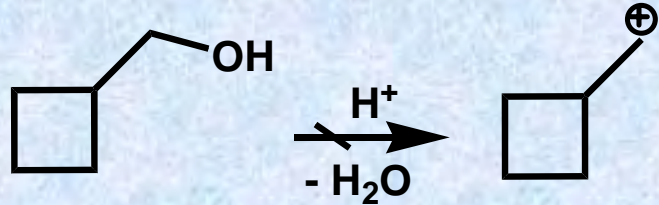


неустойчивая конформация

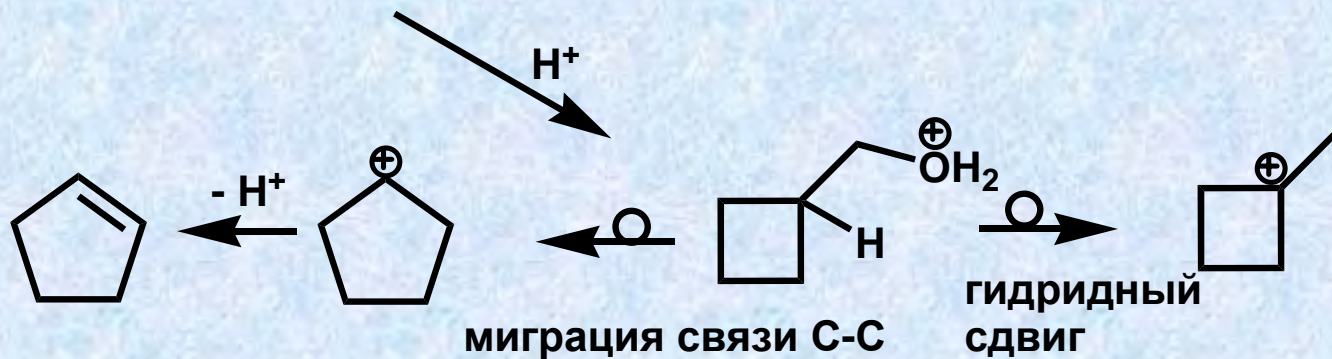
более устойчивая конформация



10 : 1



этот процесс не идет -  
неустойчивый первичный катион!



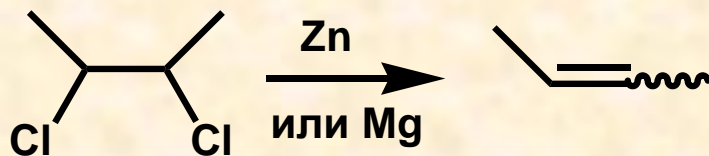
этот процесс не идет -  
неустойчивый, хотя  
и третичный катион!



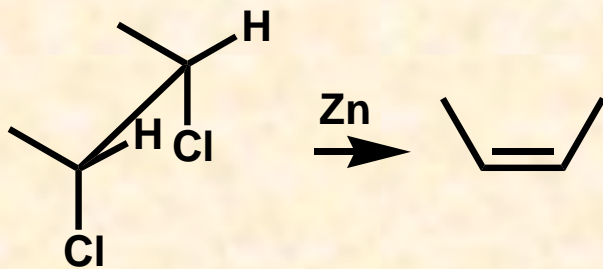
гибридизация  $sp^2$ ,  
валентный угол  $\sim 90^\circ$



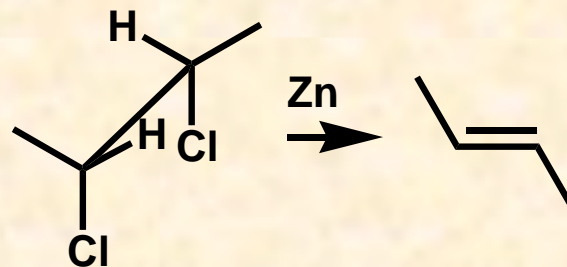
### 3. Дегалоидирование



*цис-элиминирование*  
(*син-элиминирование*)

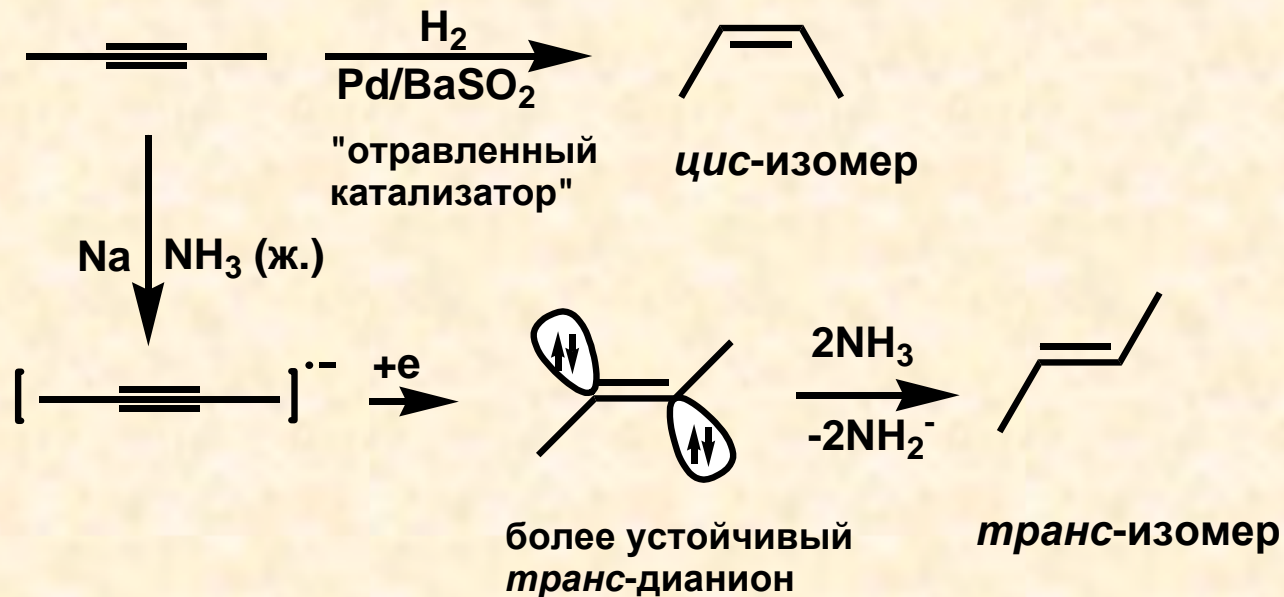


мезоформа



d,l-форма

## 4. Восстановление алкинов



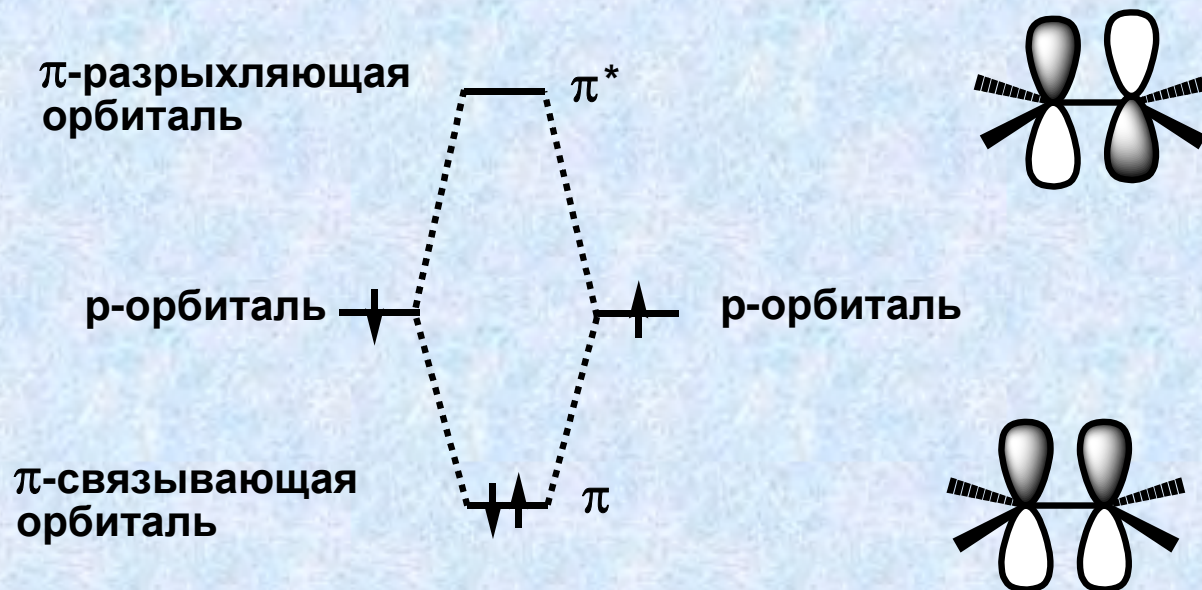
## 5. Восстановление низковалентным титаном



## 6. Крекинг алканов (смесь продуктов)



## Свойства алкенов

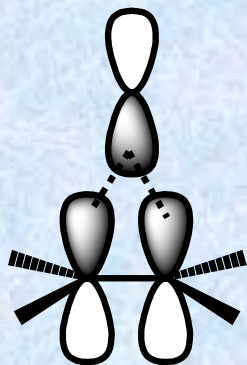


**Электрофил** – частица, способная принять пару электронов (кислота Льюиса)

**Нуклеофил** – частица, способная отдать пару электронов (основание Льюиса)



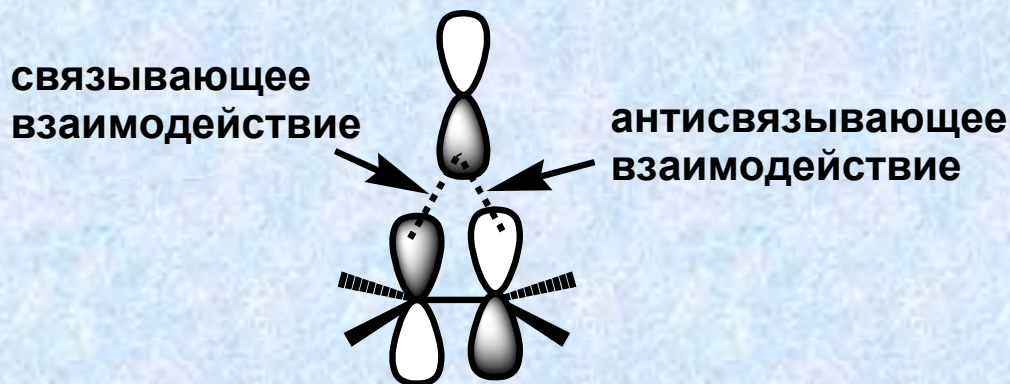
## Возможность взаимодействия алкена с электрофилом



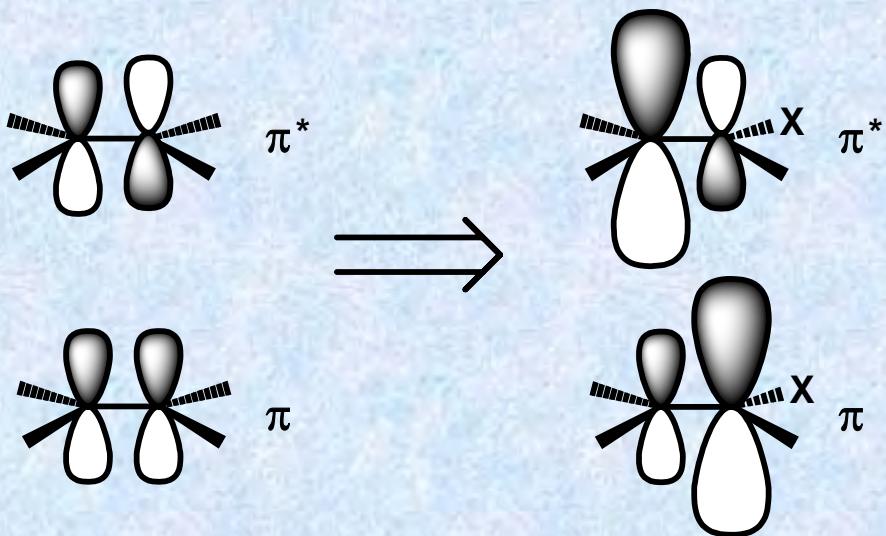
связывающее взаимодействие  
вакантной орбитали электрофила  
с занятой (связывающей)  $\pi$ -орбиталью  
алкена

# Невозможность взаимодействия алкена с электрофилом (запрет по симметрии)

Взаимодействие занятой орбитали нуклеофила с вакантной ( $p^*$ -разрыхляющей) орбиталью алкена не дает выигрыша в энергии - связывающее взаимодействие равно антисвязывающему. Поэтому простые алкены не реагируют с нуклеофилами!

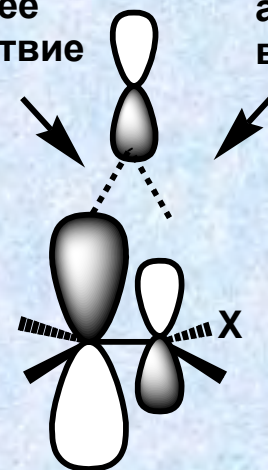


изменение орбиталей  
при введении акцепторного заместителя X



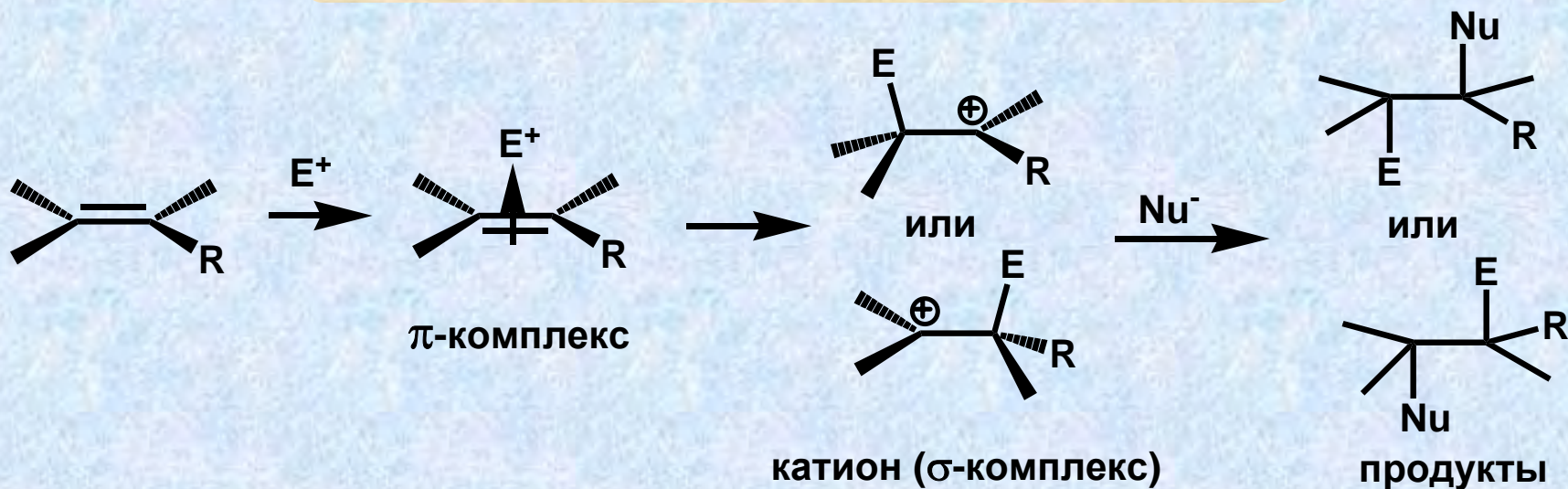
связывающее взаимодействие

антисвязывающее взаимодействие



диссимметрия НСМО обуславливает возможность  
нуклеофильного присоединения

## Реакции электрофильного присоединения



## Простейший электрофил - протон

### а. Галогеноводороды

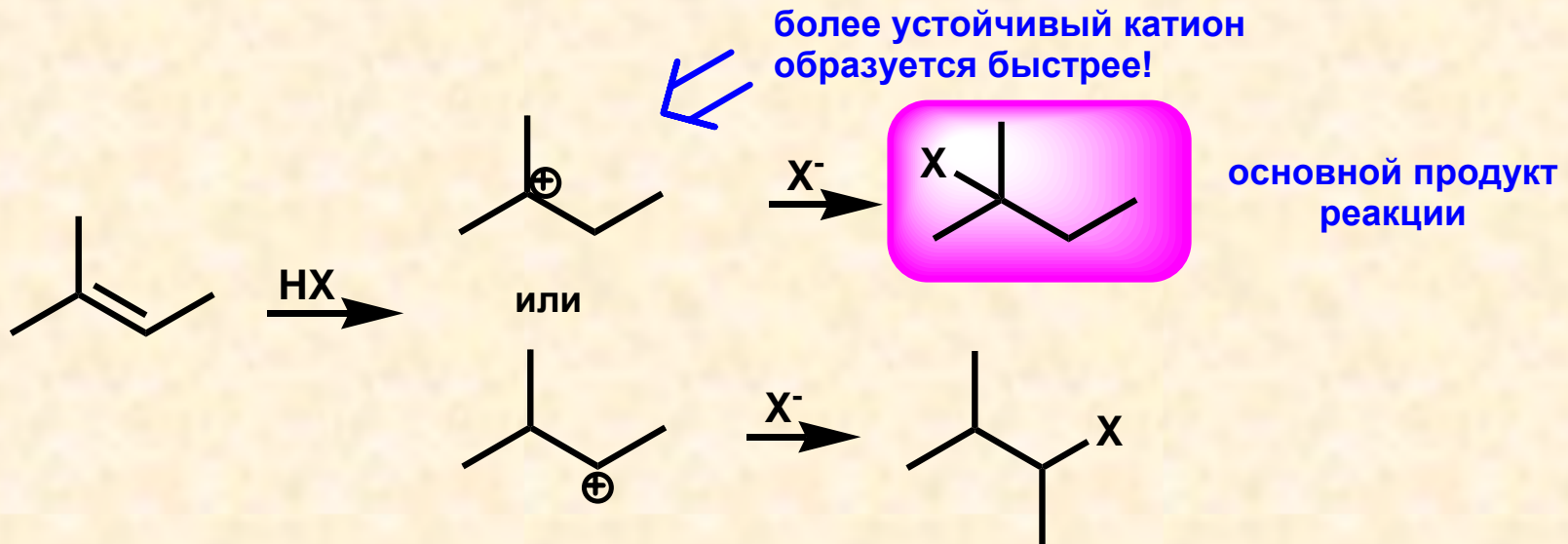


### Правило Марковникова:

Электрофильное присоединение к алкенам происходит через стадию образования более устойчивого катиона



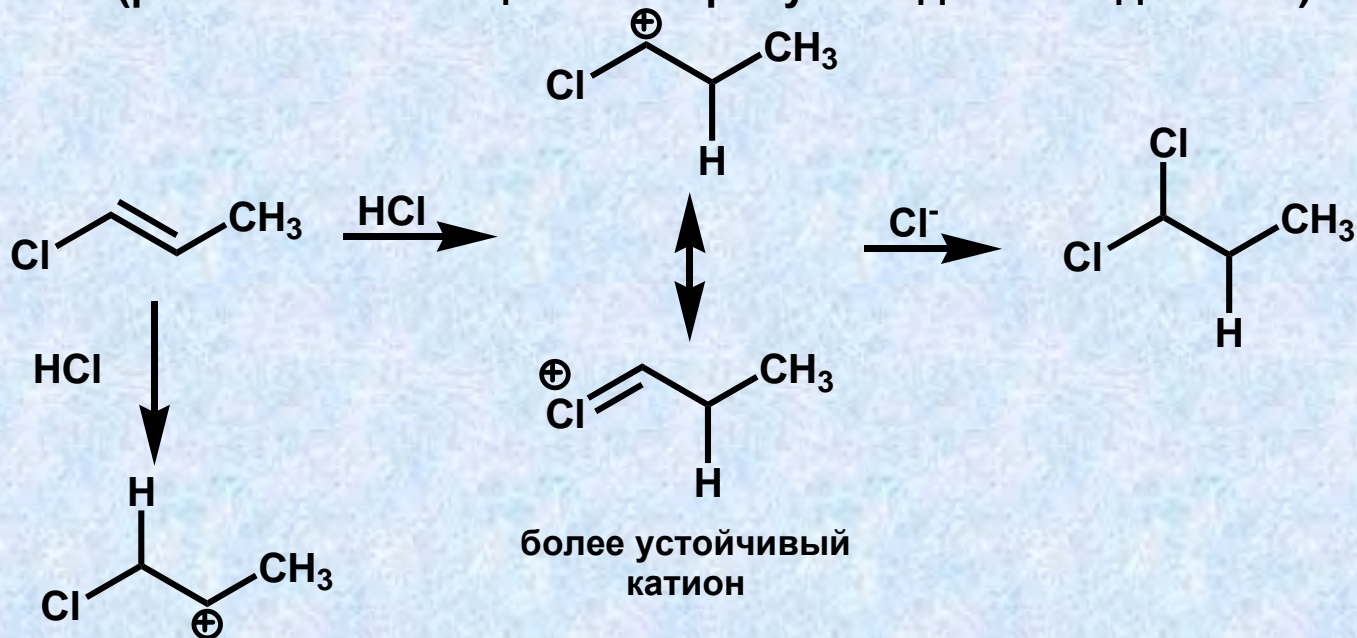
## Правило Марковникова!



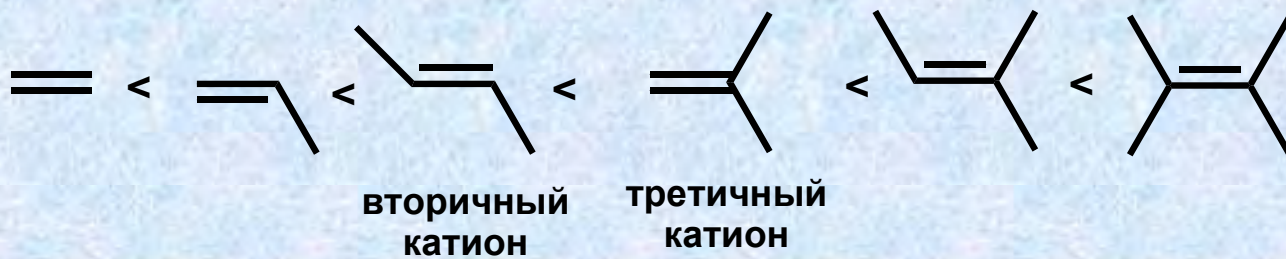
Первая стадия – присоединение протона, является лимитирующей, поэтому реакционная способность изменяется в следующем ряду:



HI к алкенам не присоединяется вследствие обратимости реакции (равновесие смещено в сторону исходных соединений)



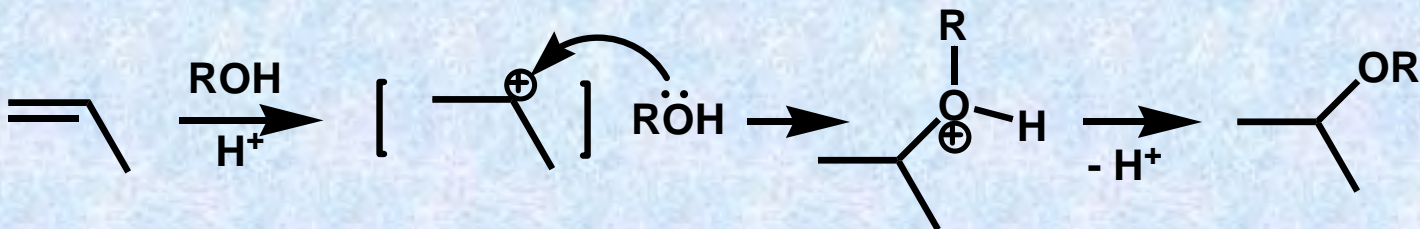
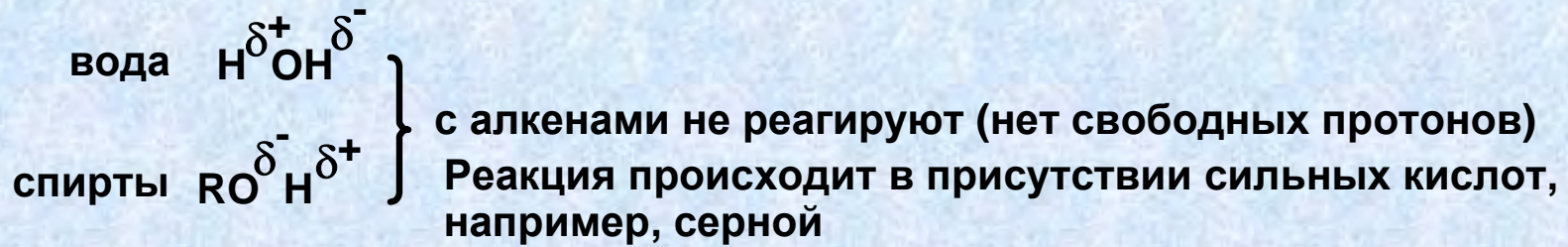
Более замещенная кратная связь (большее число донорных алкильных заместителей) более реакционноспособна по отношению к электрофилу, поскольку, к тому же, образует более устойчивый (более замещенный) катион.



Образование карбокатиона означает возможность протекания перегруппировок!



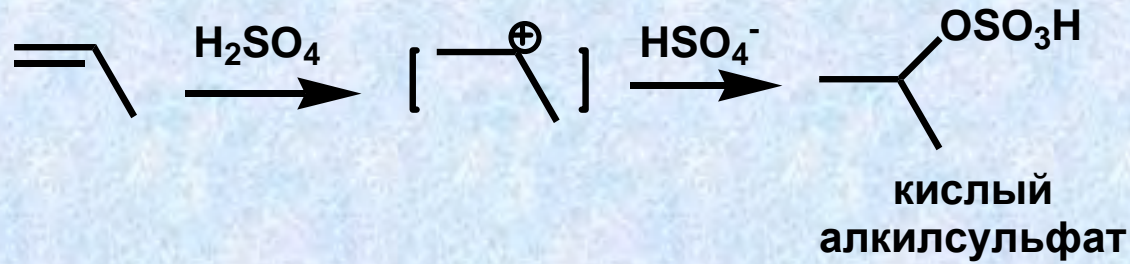
Вода, спирты



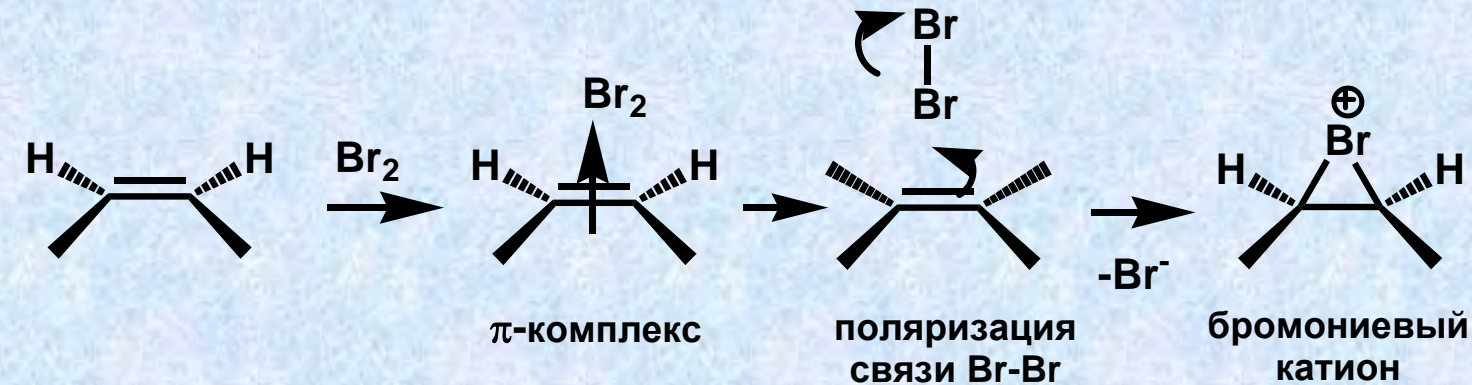
R = H, алкил

H<sup>+</sup> - катализатор (не расходуется!)

## Серная кислота

Галогены ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ )

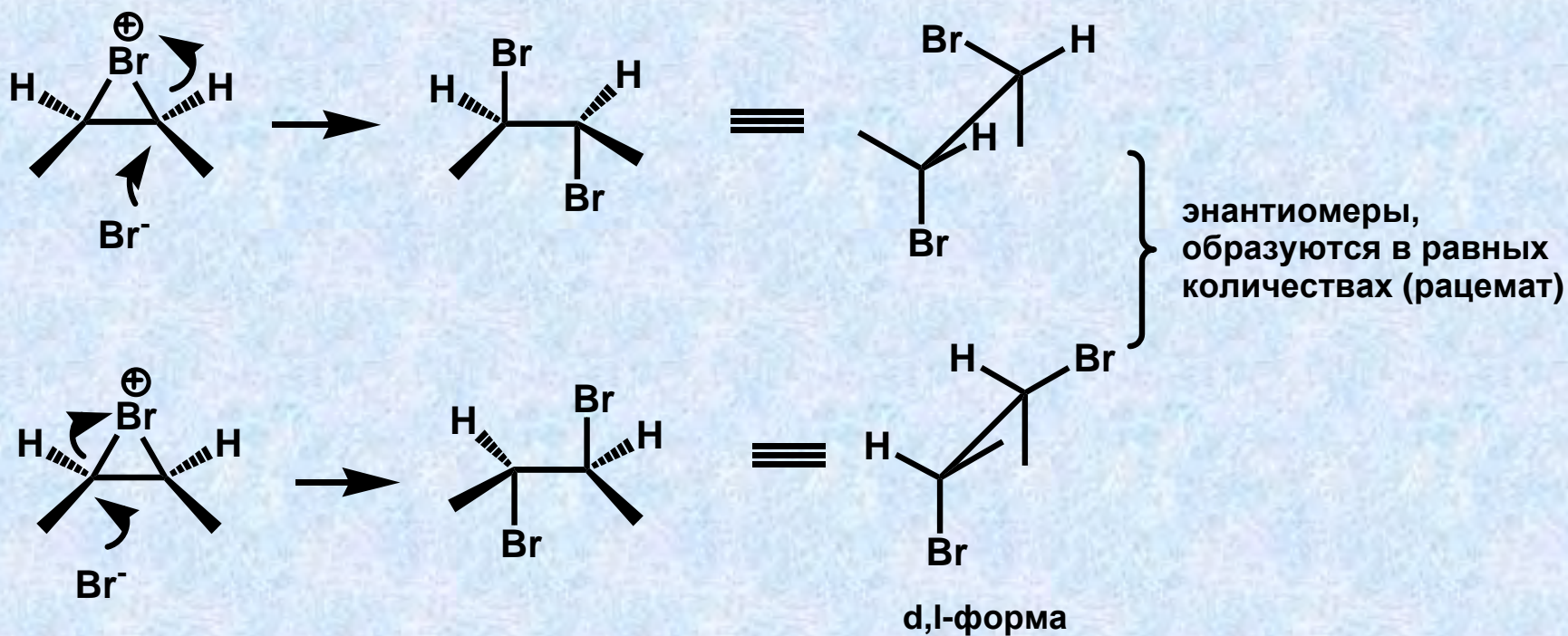
Фторирование алкенов только с разрывом связей C-C (образование  $\text{CF}_4$ ), реакция с иодом не происходит.



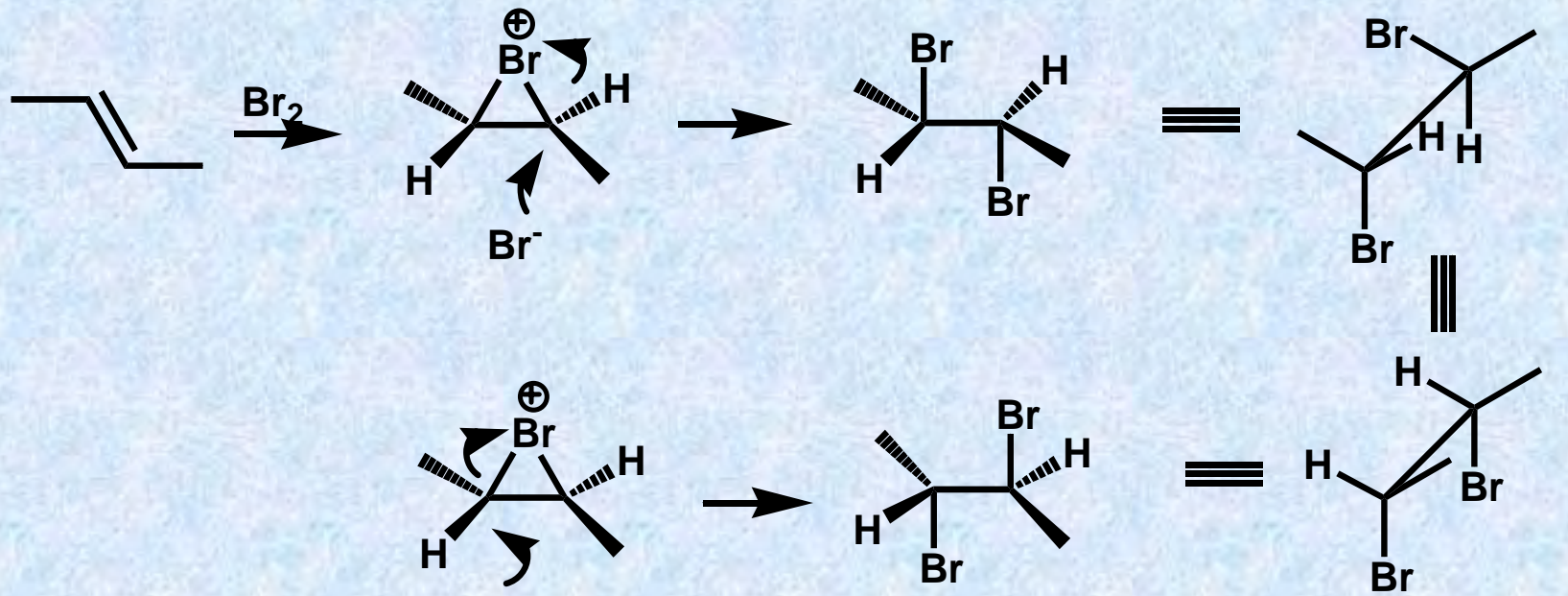
большой размер атома брома позволяет ему эффективно координироваться с обоими атомами углерода



## Стереоспецифическое электрофильное *транс*-присоединение брома к алкену (цис-бутену-2)

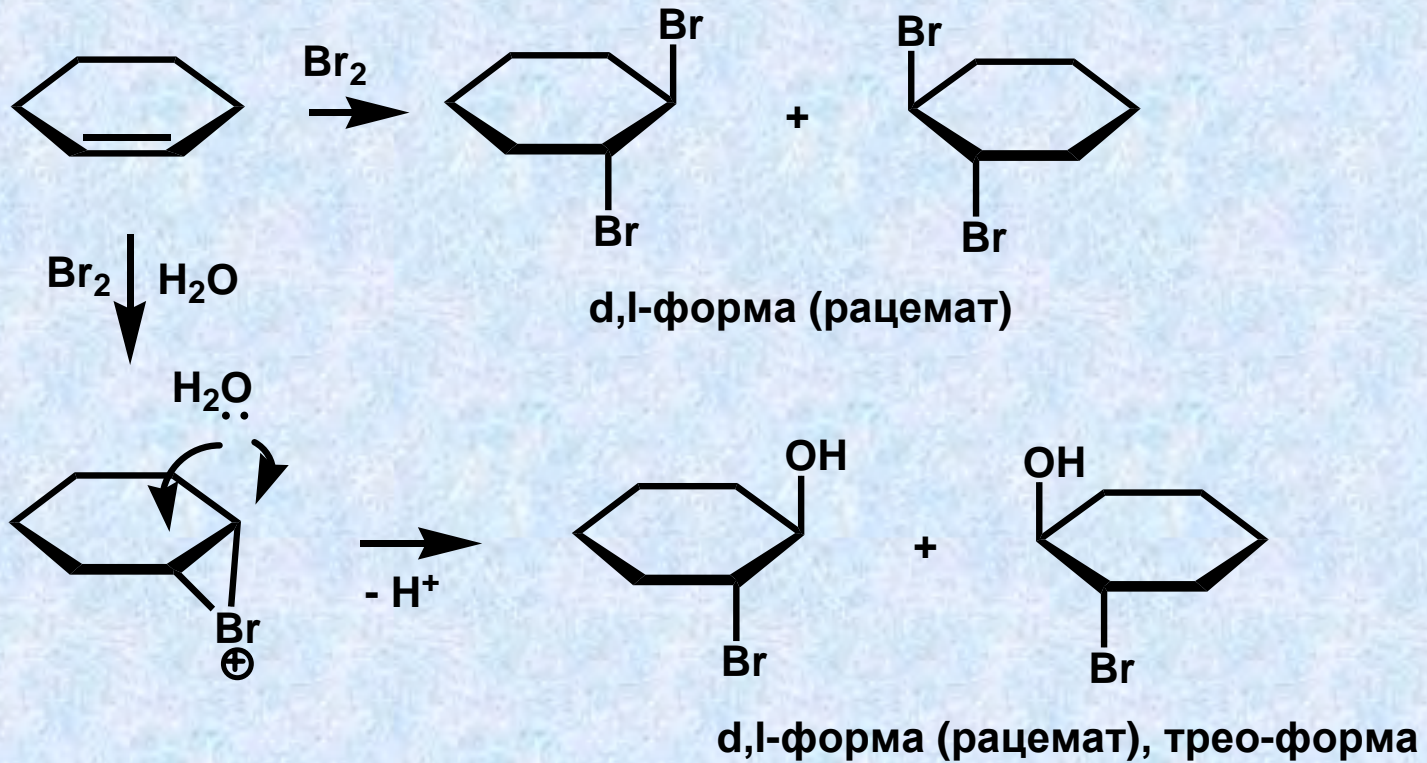


нуклеофильная атака  
 равновероятна по  
 двум направлениям



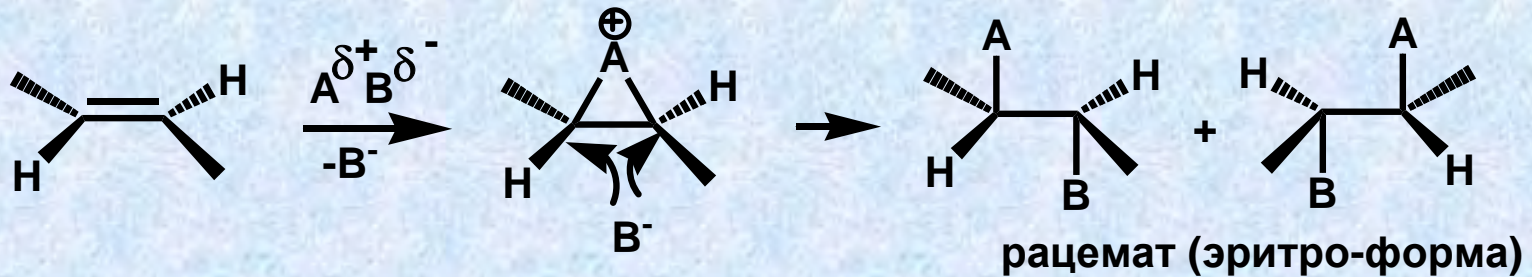
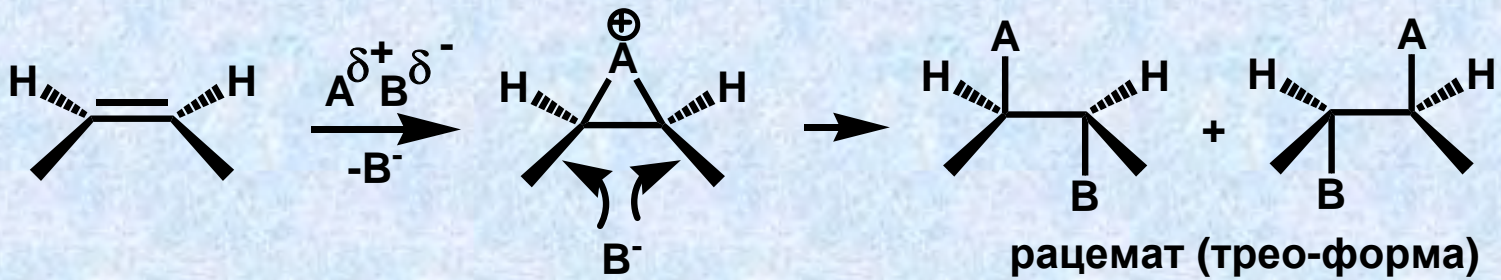
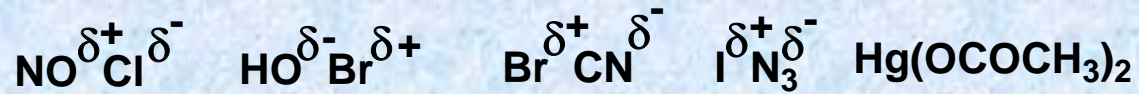
нуклеофильная атака  
равновероятна по  
двум направлениям

мезоформа

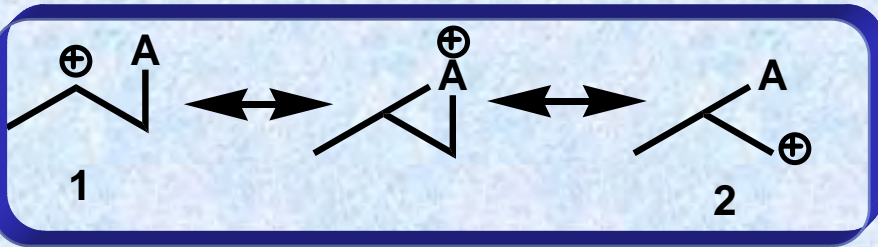
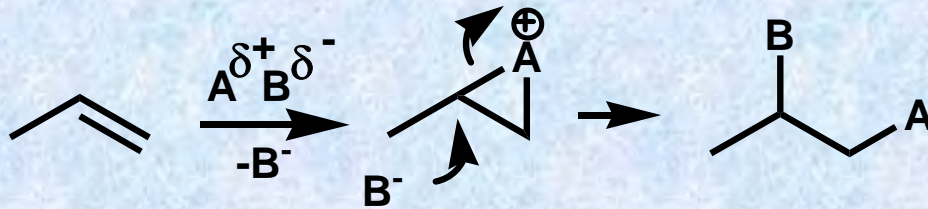


Аналогично происходит реакция с хлором. С иодом алкены не реагируют, реакция с фтором происходит со взрывом, продукт электрофильного присоединения выделить невозможно

### в. Другие электрофилы типа $A^+B^-$

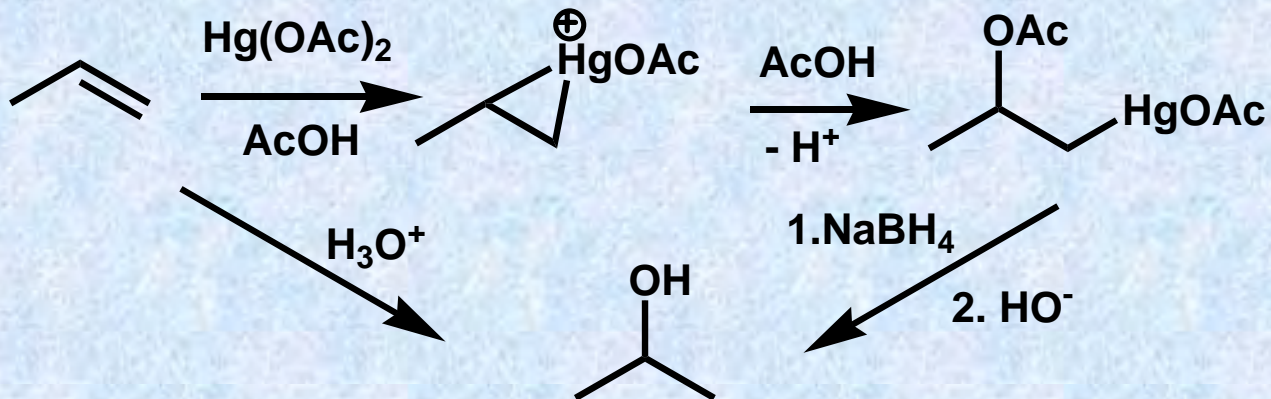
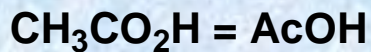


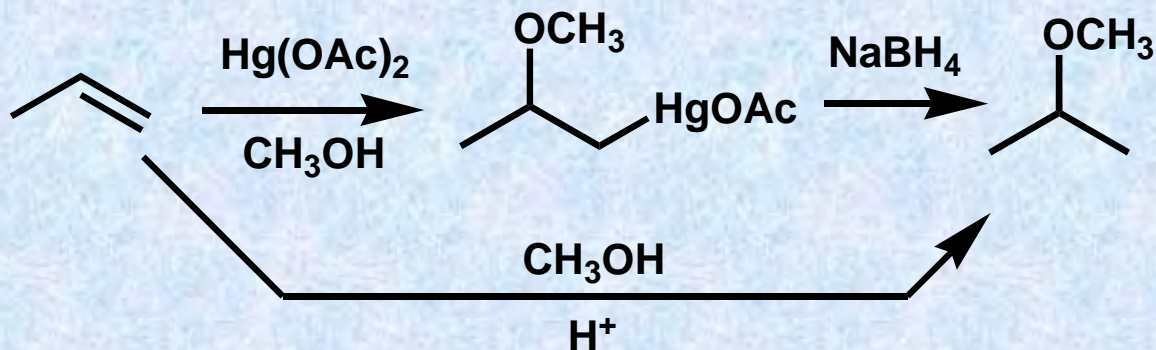
В случае несимметричных алкенов присоединение происходит по правилу Марковникова



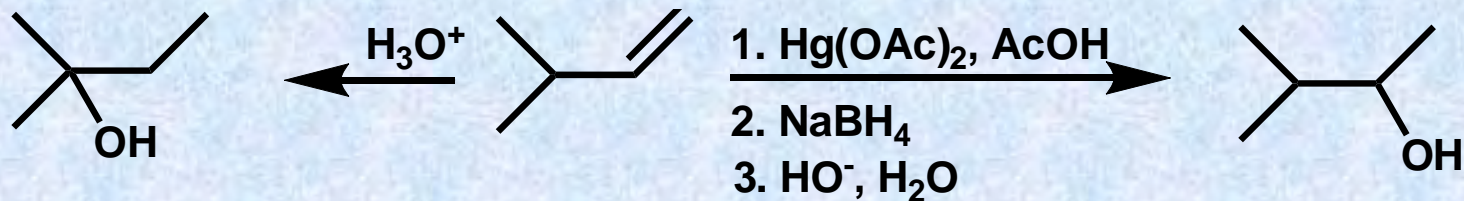
Структура 1 более значима, чем 2 - положительный заряд на вторичном атоме углерода. Поэтому присоединение нуклеофила идет по этому положению.

Ацетоксимеркурирование

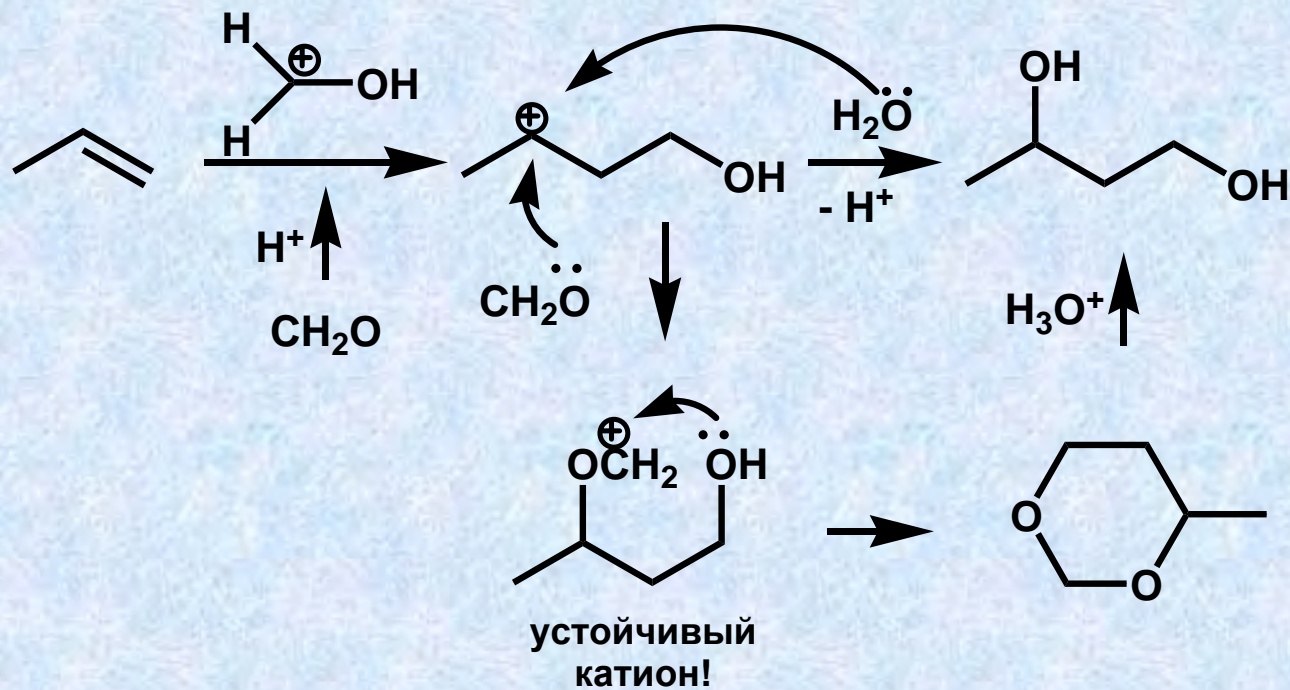




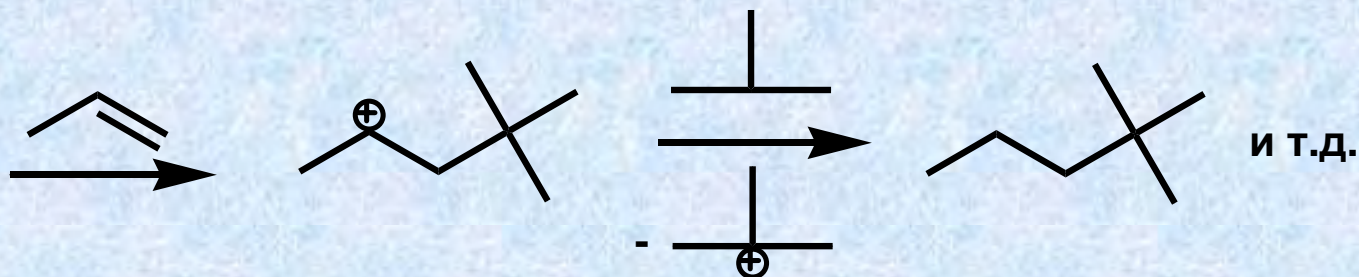
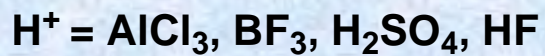
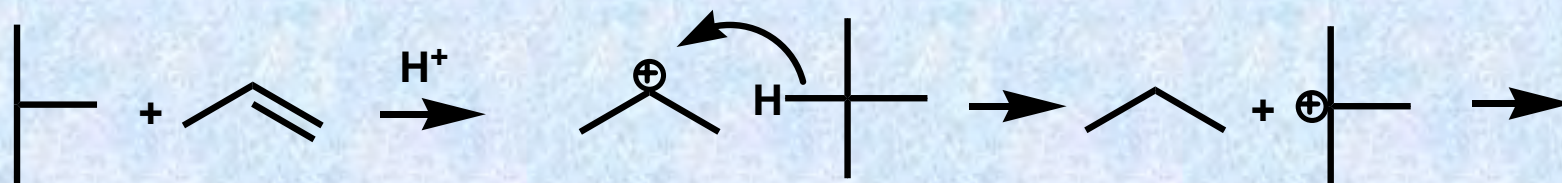
Преимущества ацетоксимеркурирования по сравнению с кислотнокатализируемым присоединением воды (спиртов) – реакция происходит по тому же направлению, но без образования карбокатионов, способных, в частности, перегруппировываться, и вступать в другие реакции. Реакция происходит стереоселективно.



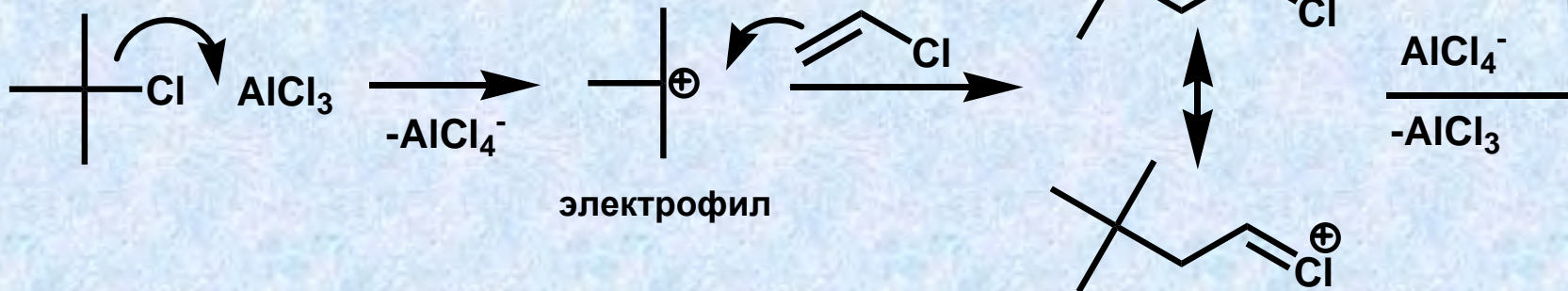
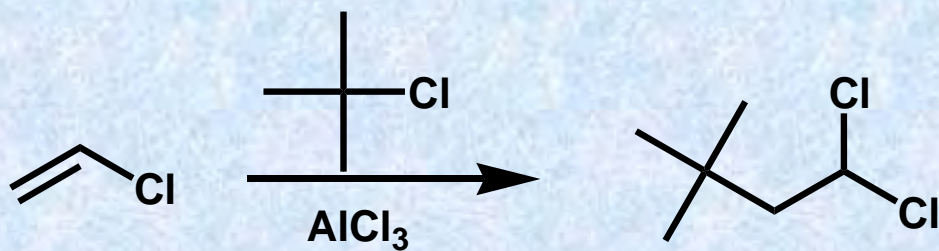
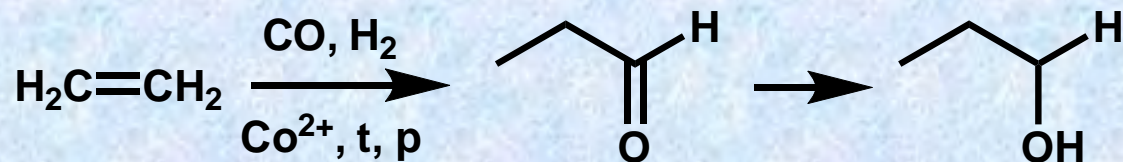
## Реакция Принса



## Взаимодействие алкенов с алканами



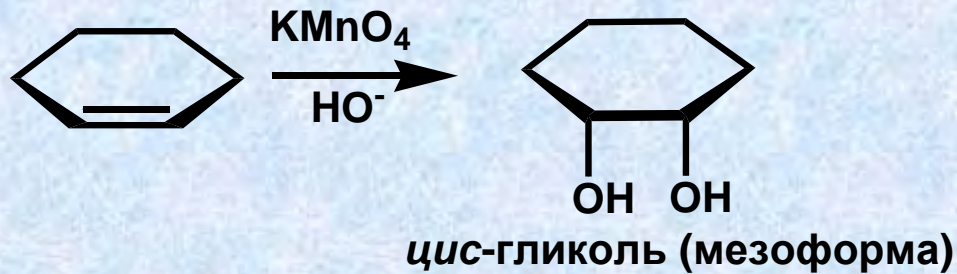
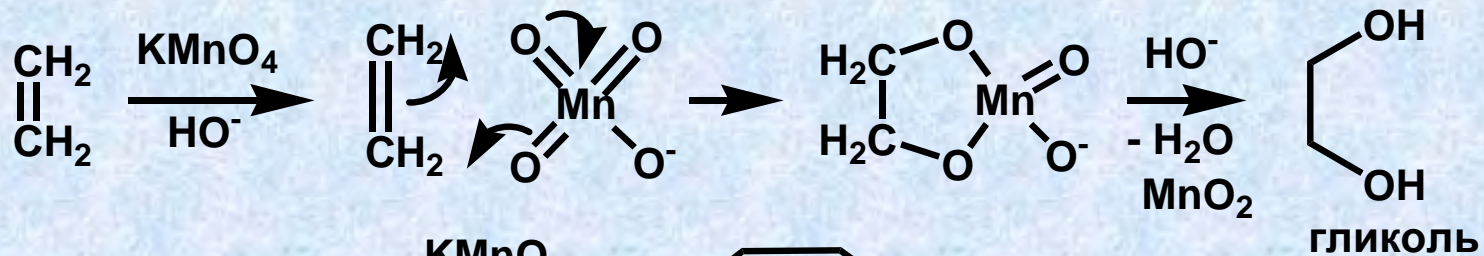
## Синтез Реппе



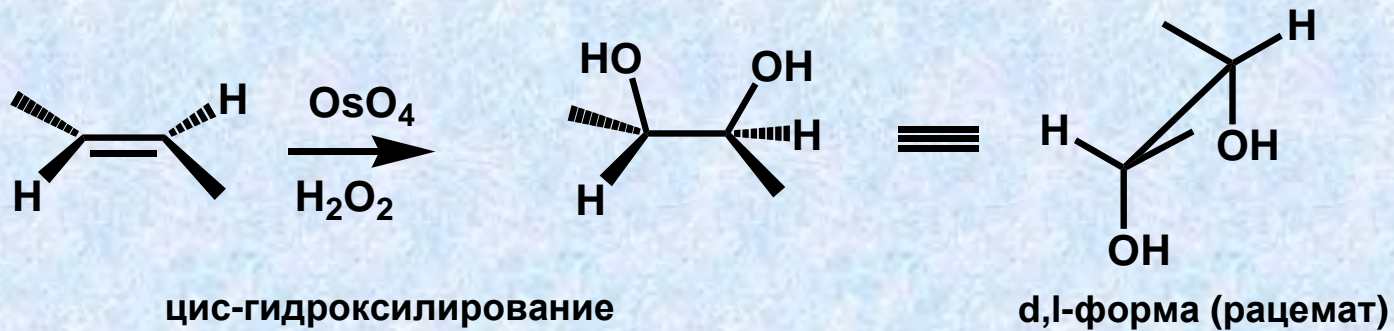


## Реакции окисления

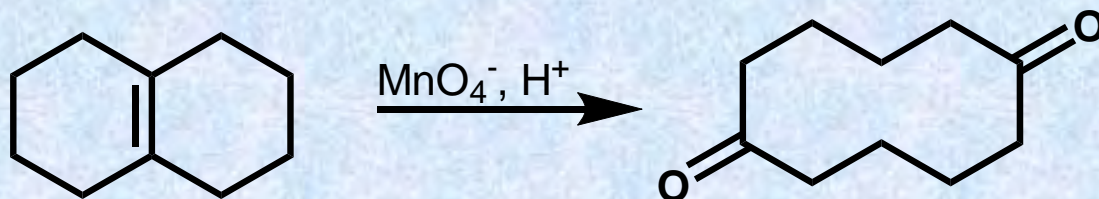
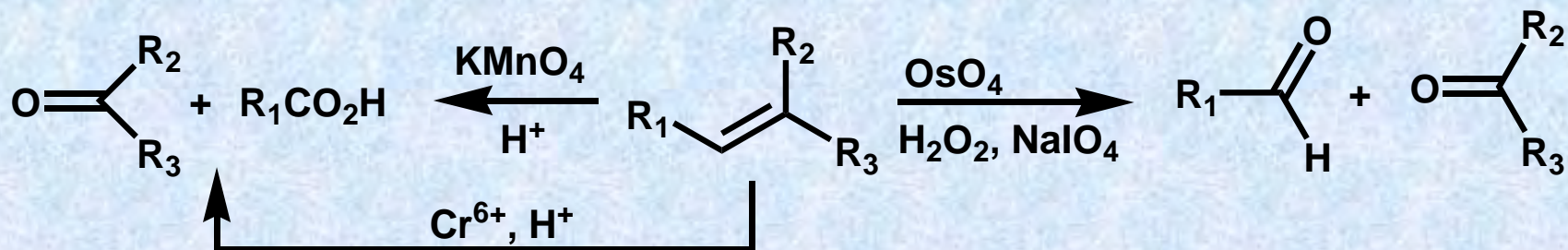
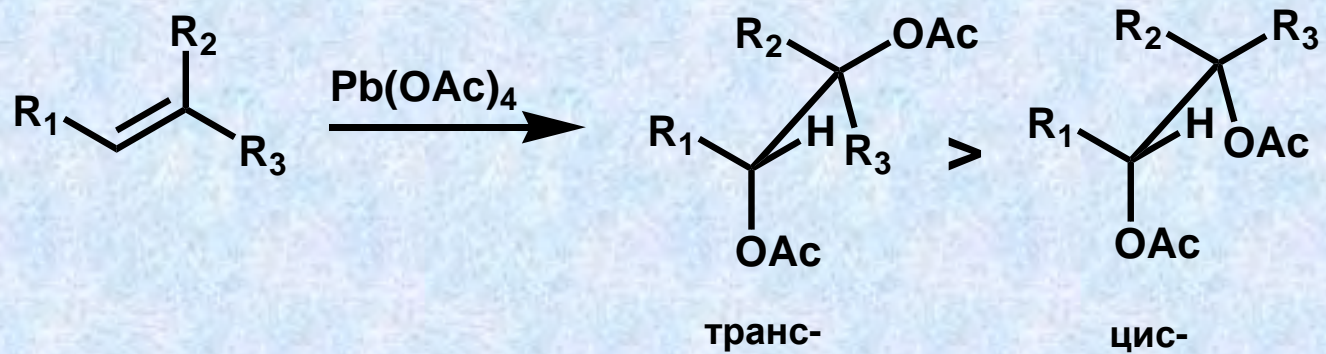
### Цис-гидроксилирование (Вагнер)



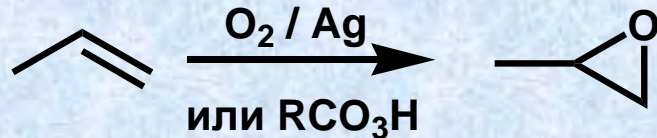
### Качественная реакция на алкены



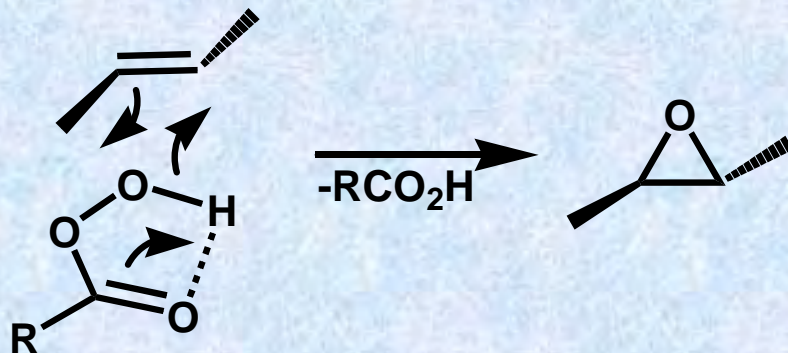
цис-гидроксилирование  
 (направление атаки реагента  
 равновероятно "сверху и снизу")



Эпоксидирование



эпоксид  
(оксиран)

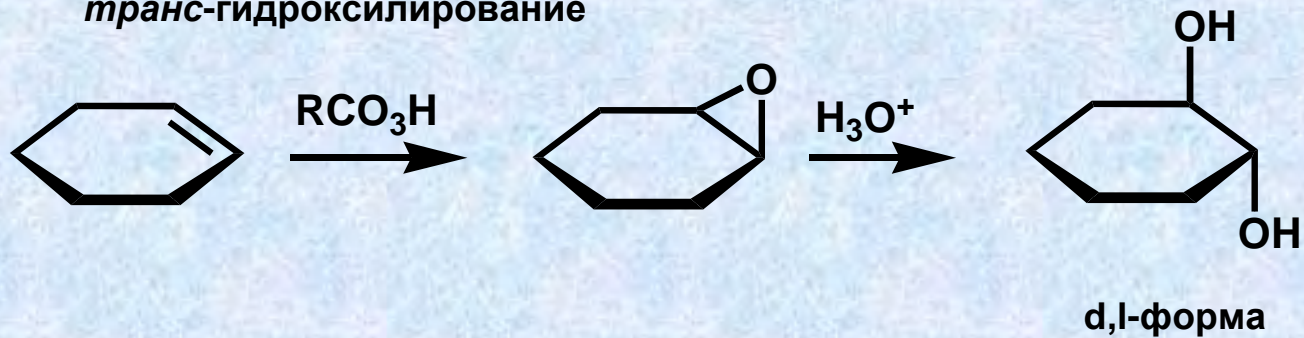


синхронный процесс  $\Rightarrow$  сохранение геометрии

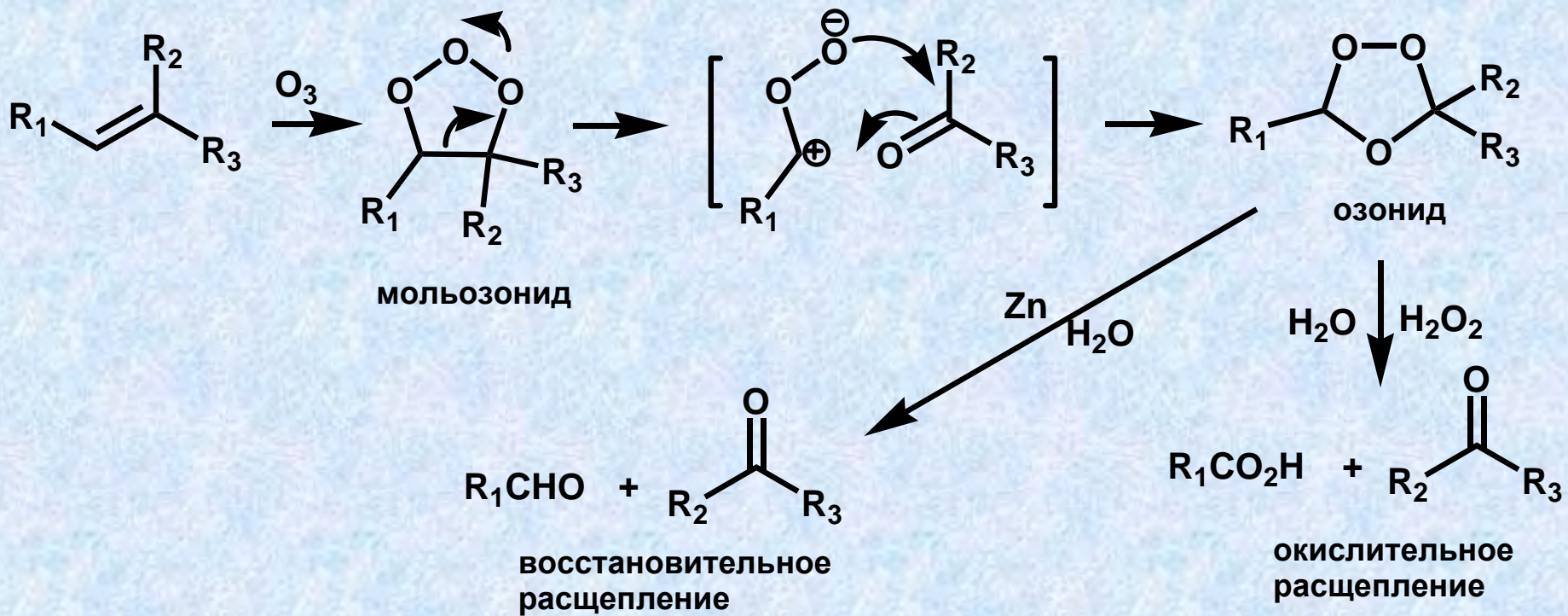
Транс-гидроксилирование

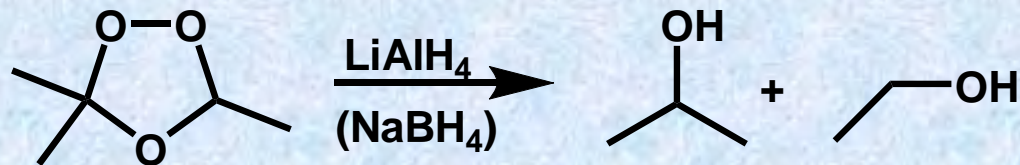


*транс*-гидроксилирование



Озонолиз





## Реакции восстановления

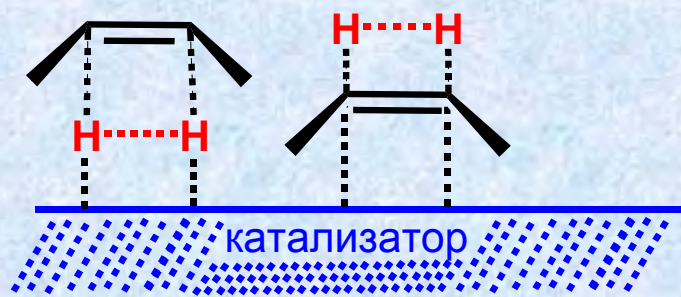
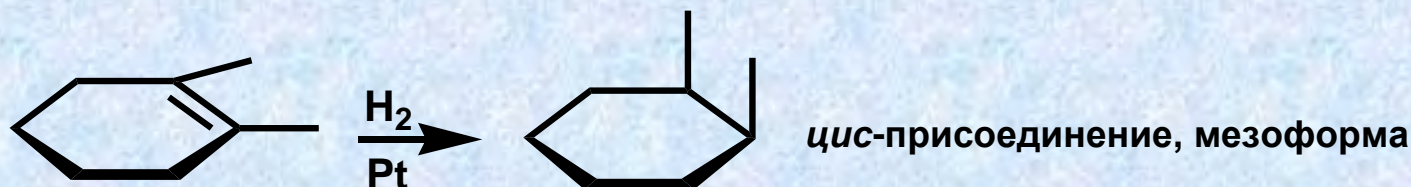
### Каталитическое гидрирование

#### а. Гетерогенный катализ



катализатор = Pt, Pd, Ni-Ренея

реакция происходит при комнатной температуре и нормальном давлении



*цис-присоединение*

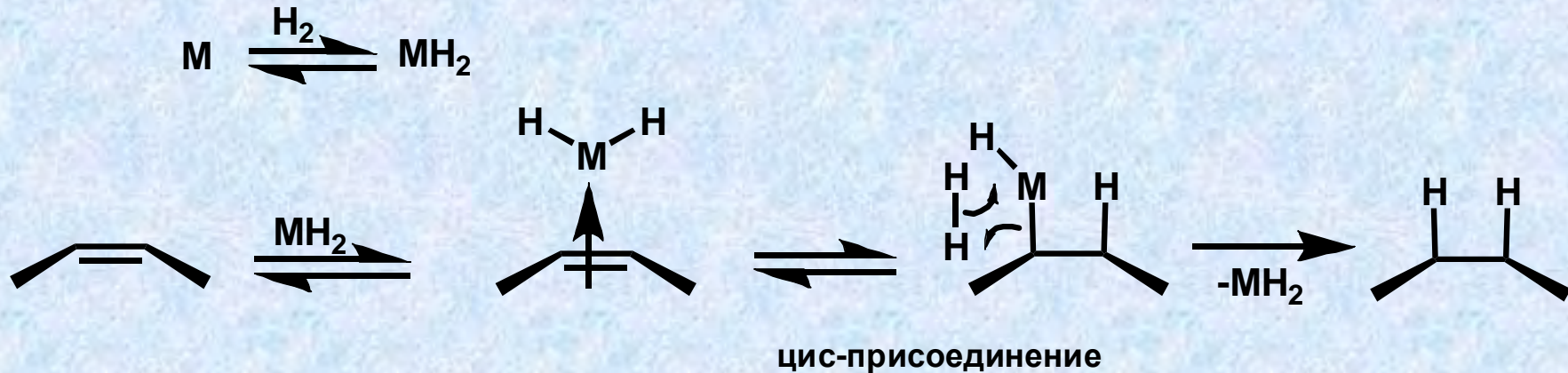
## б. Гомогенный катализ



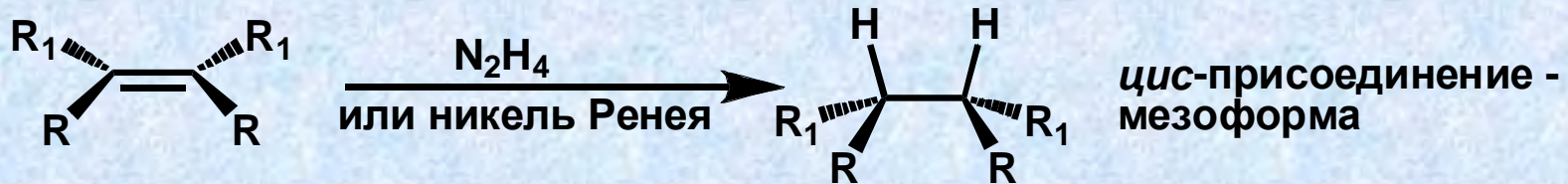
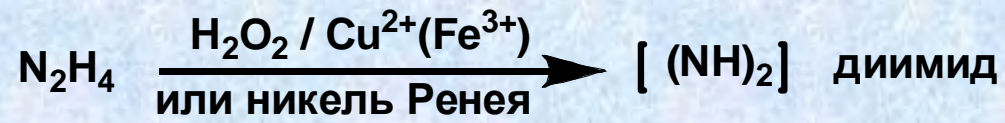
условия гидрирования - комнатная температура, атмосферное давление

*цис*-присоединение

скорость гидрирования: менее замещенные алкены  
селективно гидрируются быстрее более замещенных



## в. Диимид

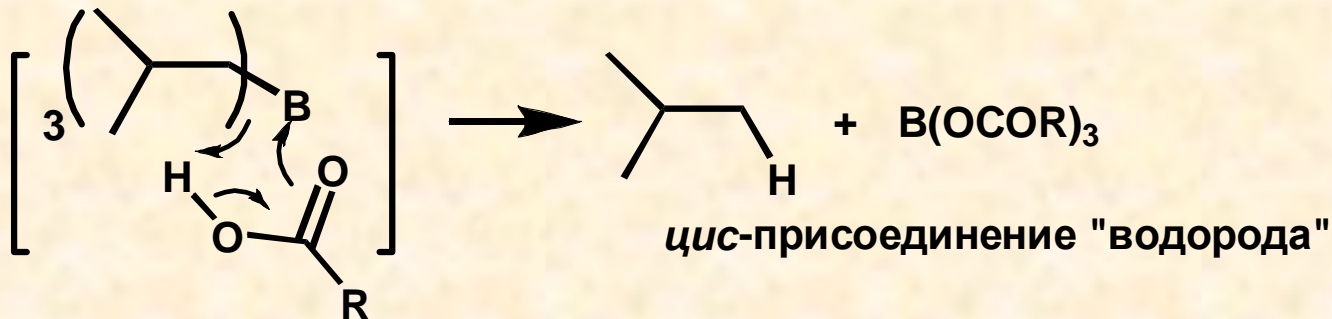
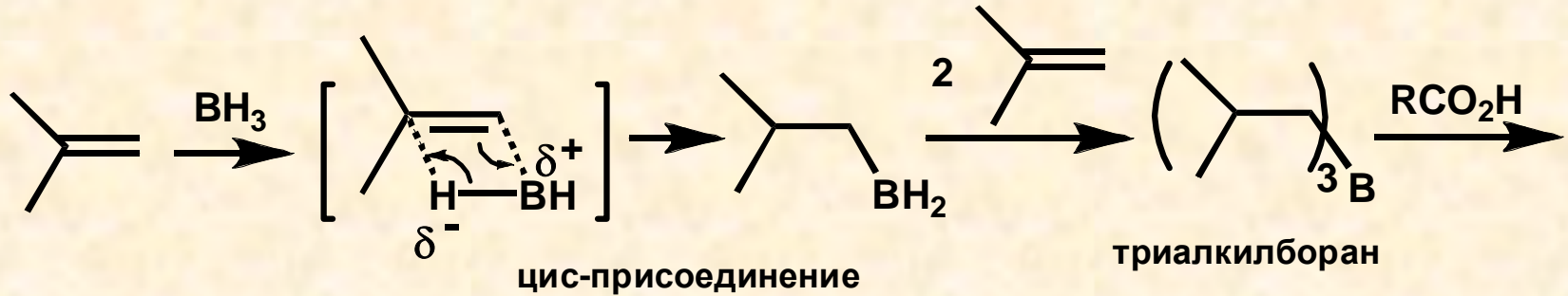
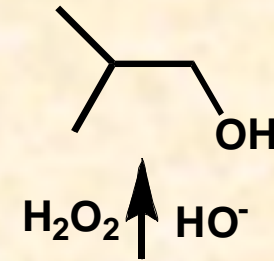


## г. Гидроборирование

Герберт Браун, нобелевская премия, 1950 г.

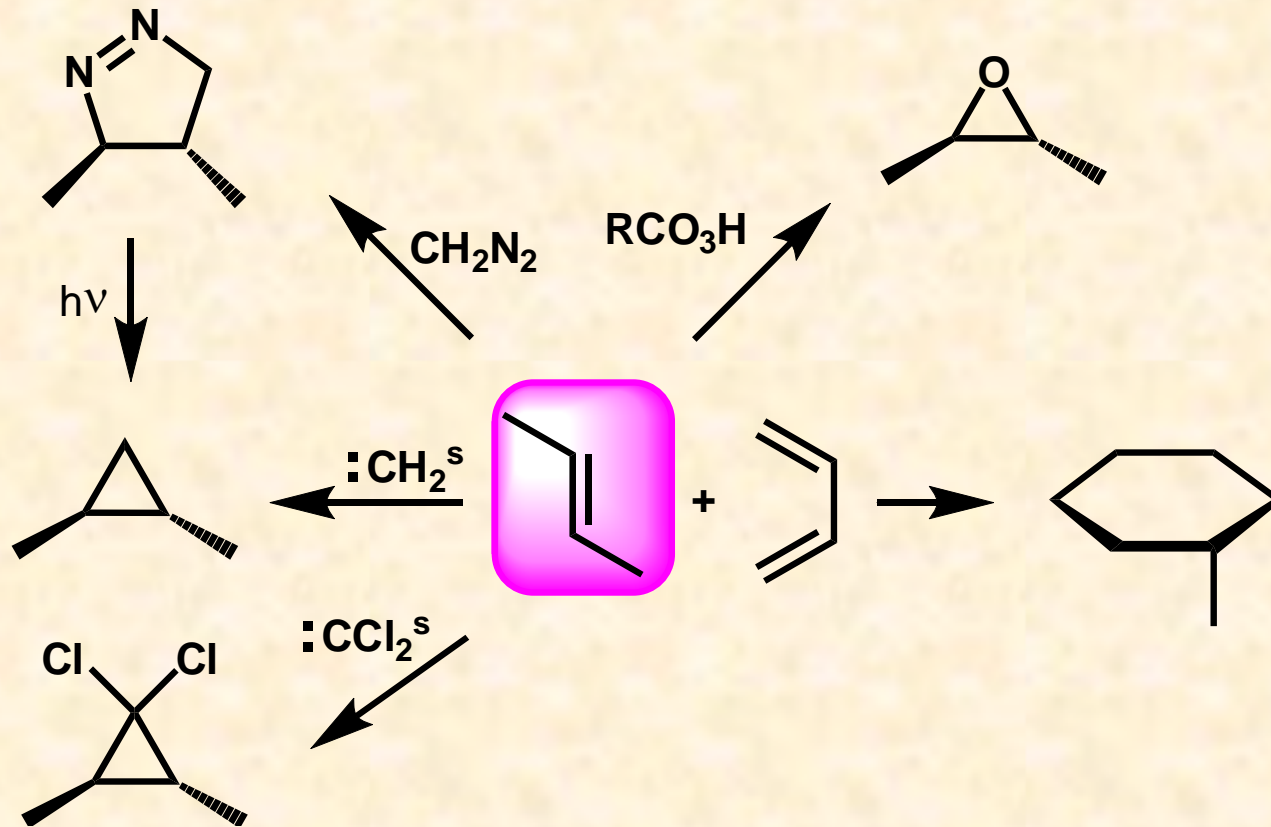


присоединение воды  
"против правила Марковникова"



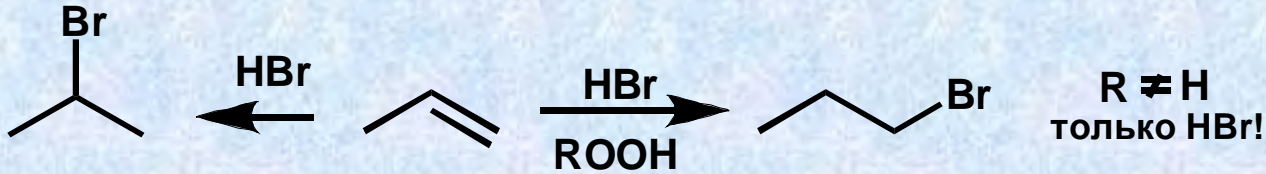


# Синхронные процессы- реакции циклоприсоединения

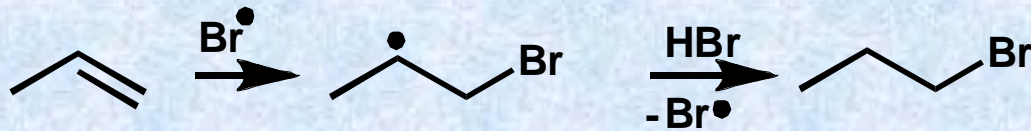


# Радикальные реакции алкенов

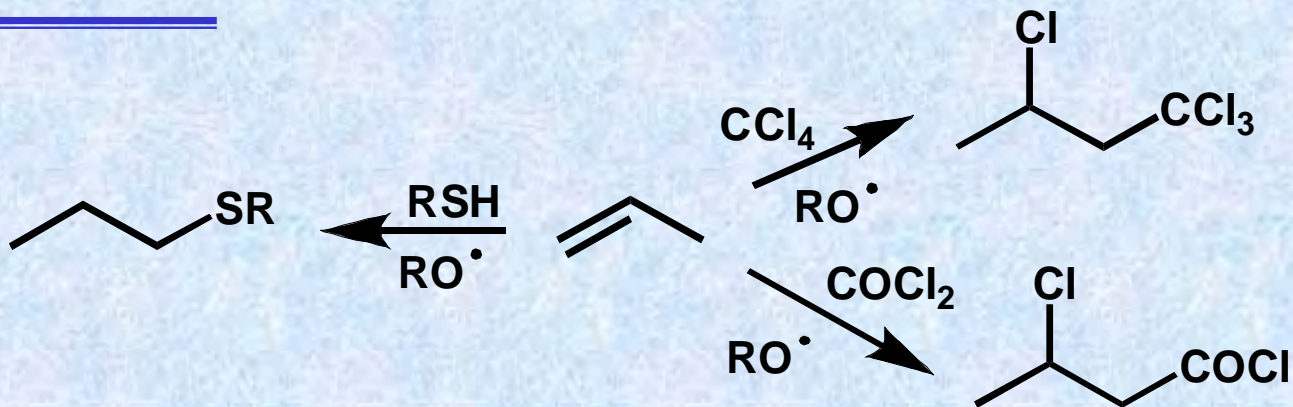
## Радикальное присоединение



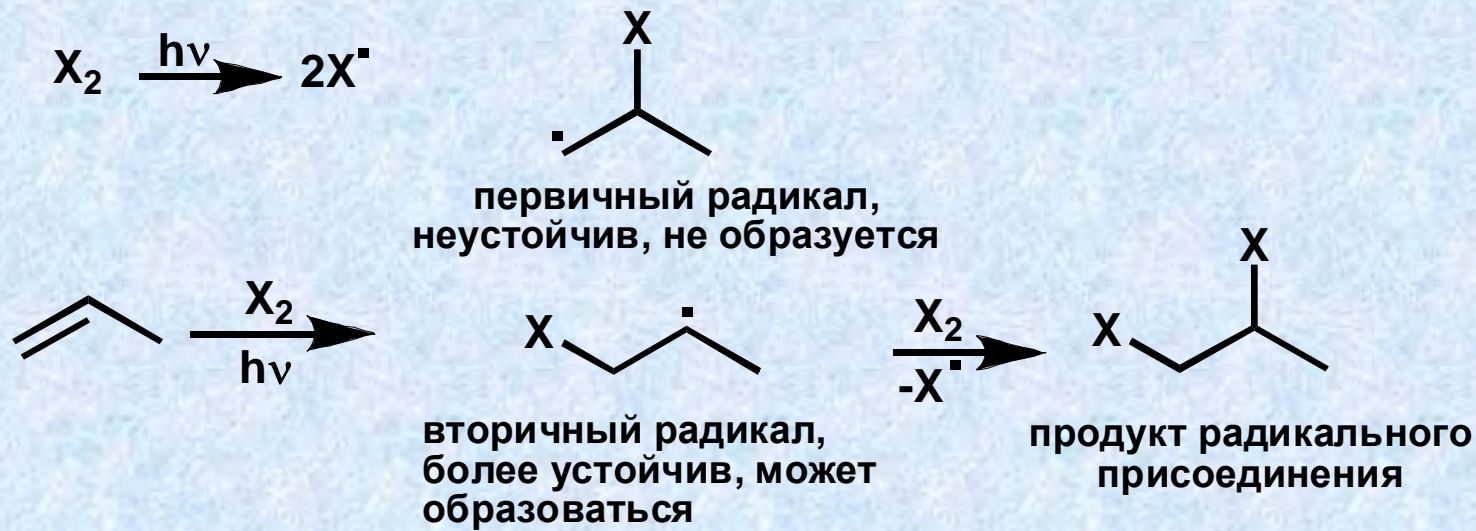
цепной радикальный процесс



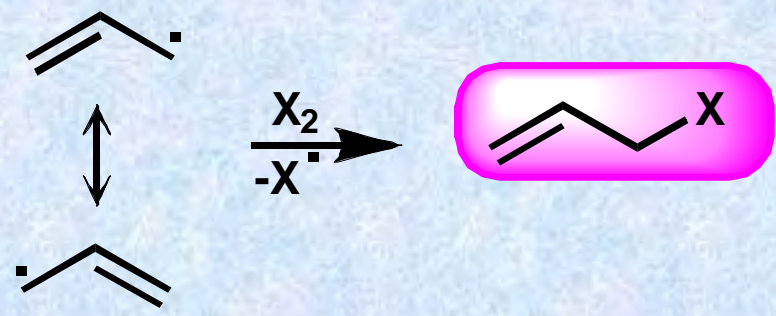
вторичный радикал



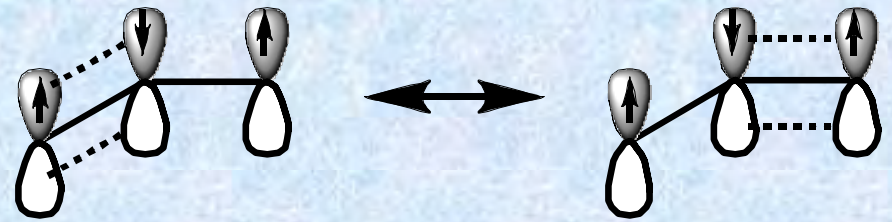
# Радикальное замещение по аллильному положению

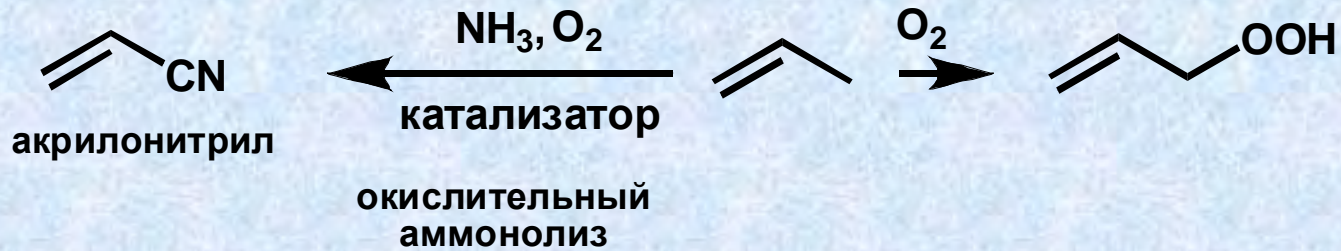
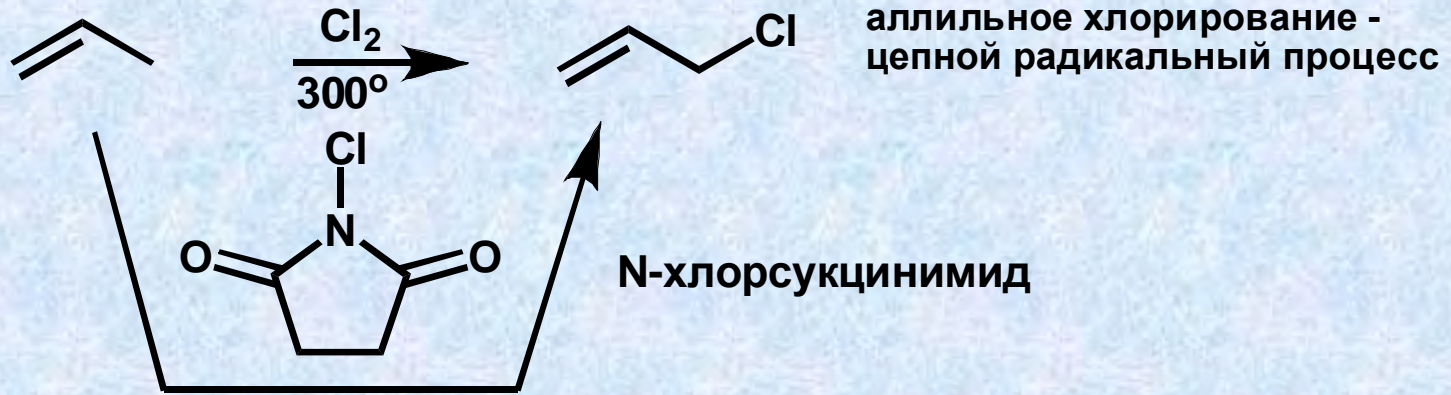


! очень устойчивый аллильный  
 радикал, продукт термодинамического  
 контроля, поскольку его образование  
 связано с разрывом связи C-H  
 в аллильном положении

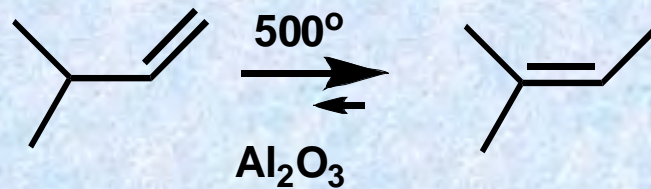


делокализация спиновой плотности  
 в аллильном радикале

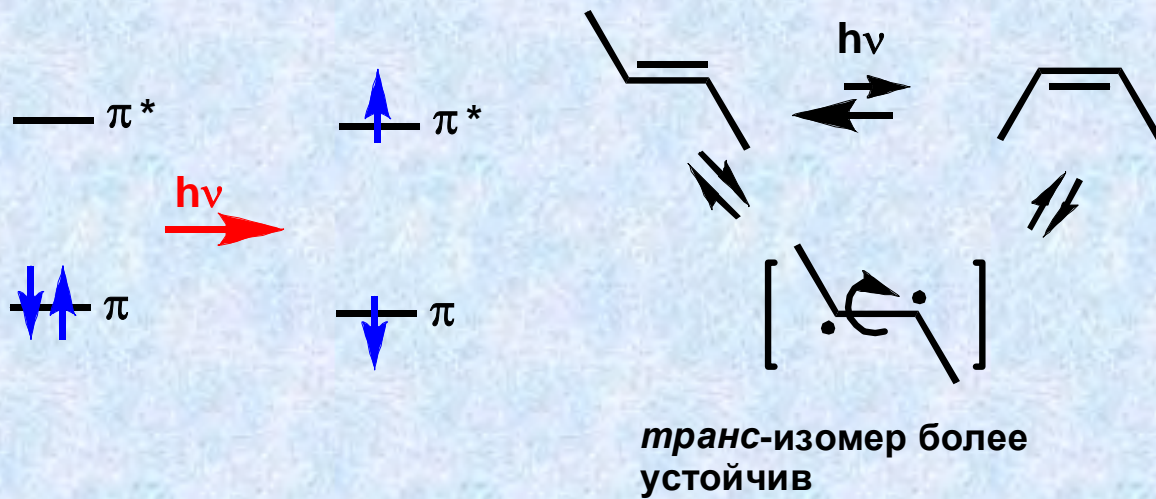




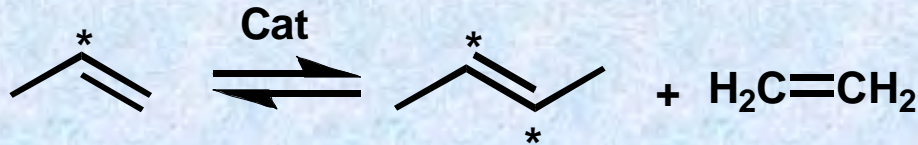
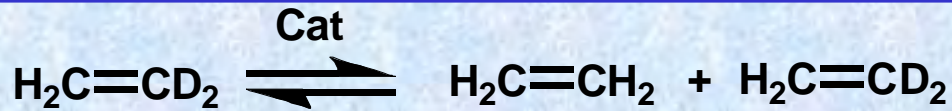
## Изомеризация алкенов



более замещенные алкены более устойчивы



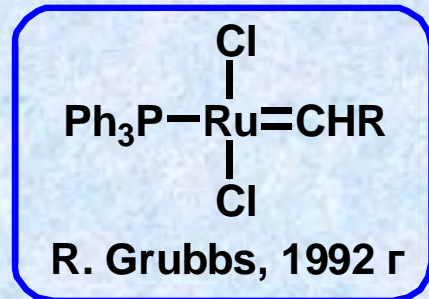
Метатезис



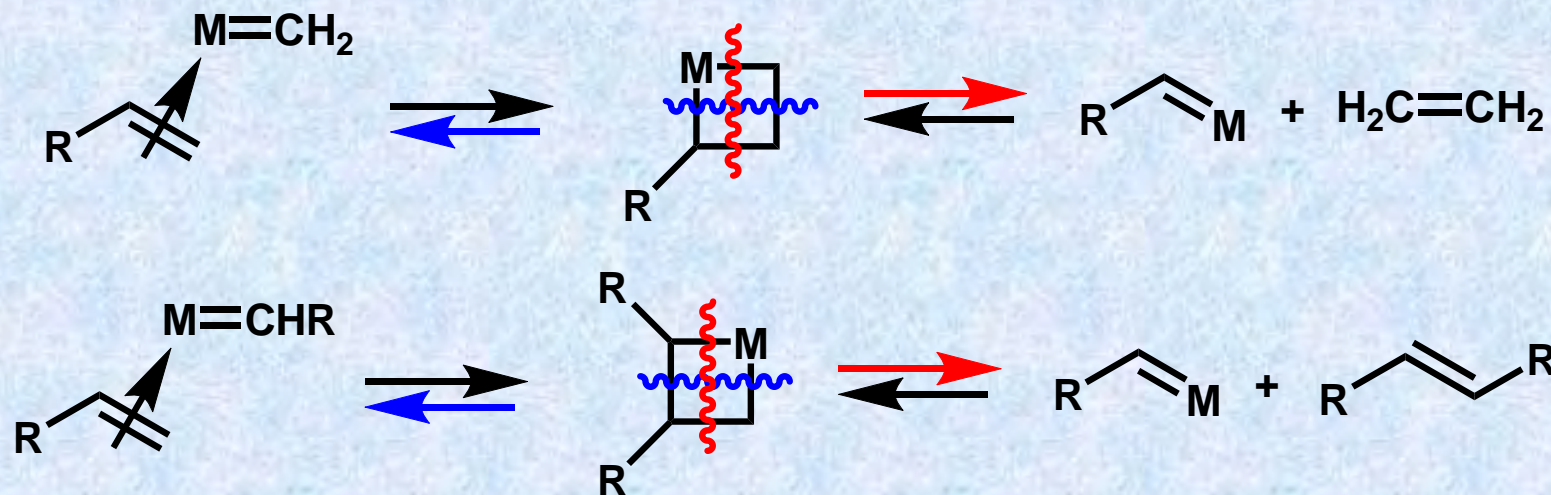
Cat =  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{WCl}_5/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$



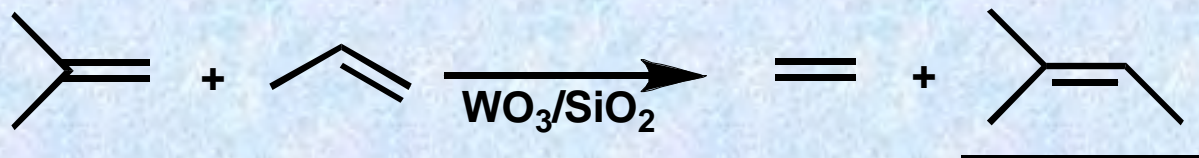
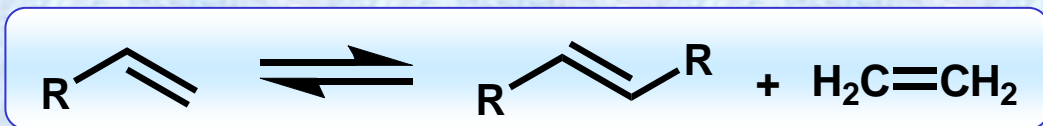
Cat?



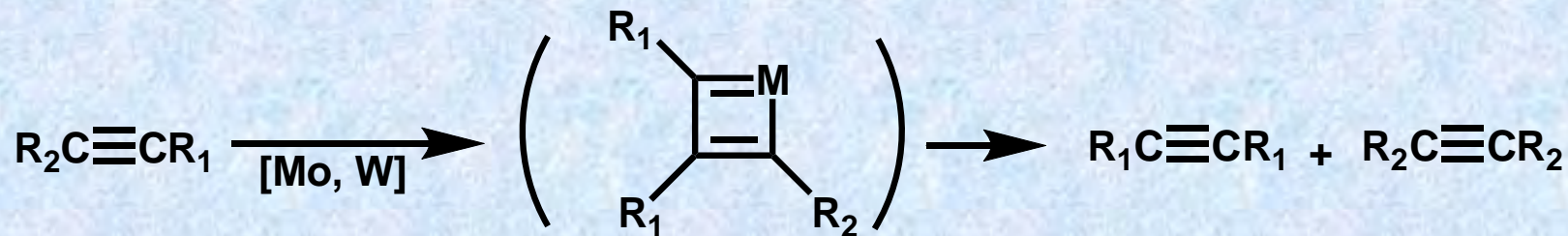
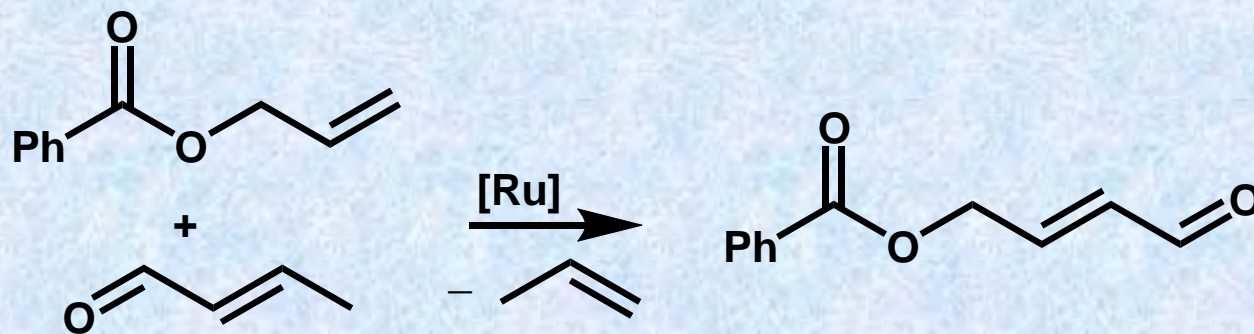
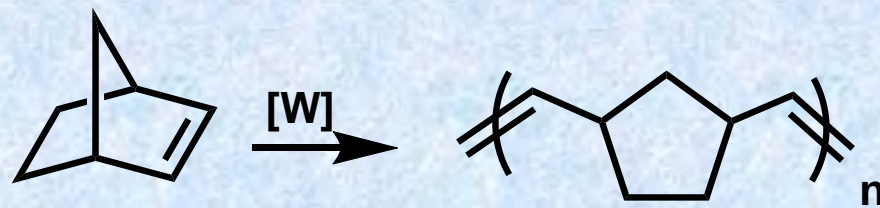
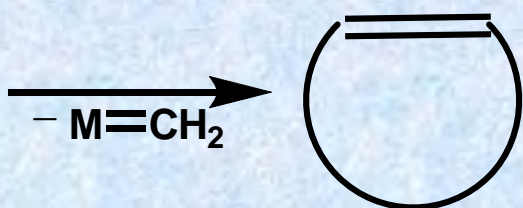
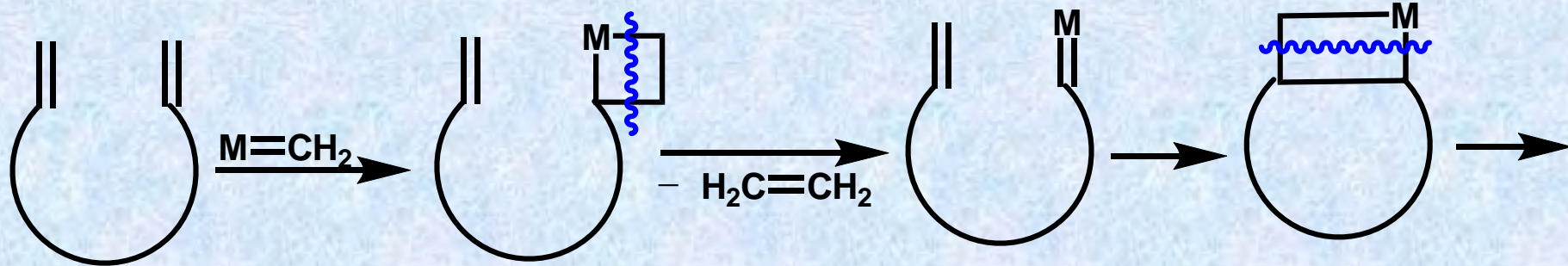
$\text{M}=\text{CHR}$   
металлокарбен



Σ



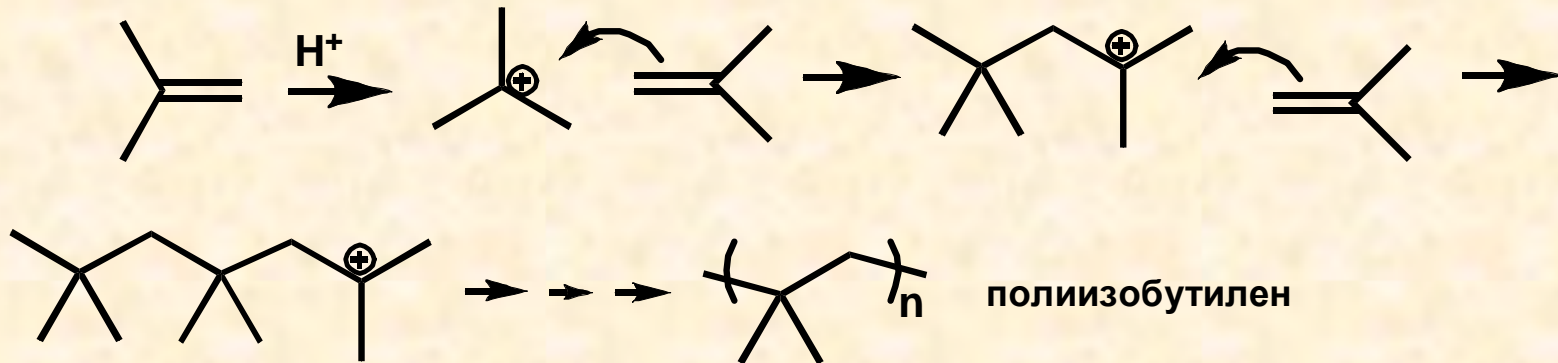
предшественник изопрена



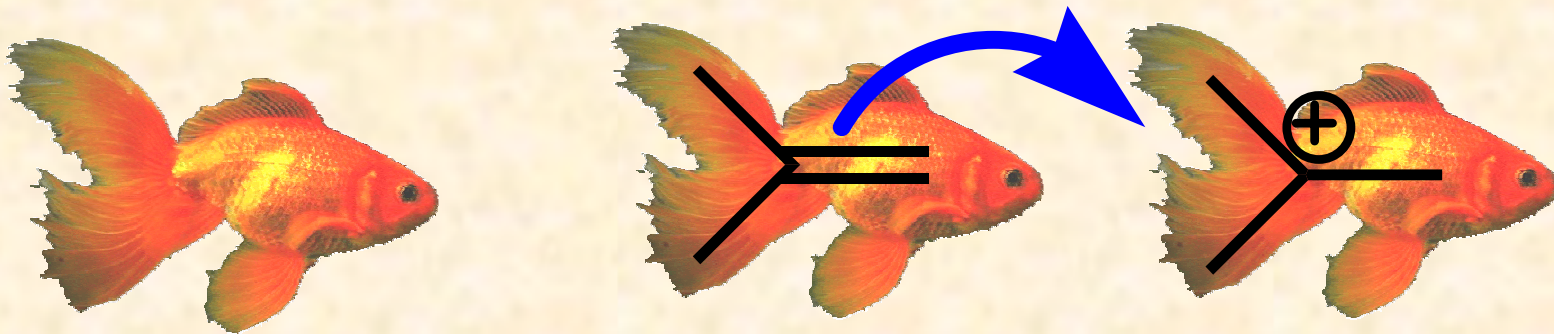
## Полимеризация алкенов

### 1. Гетеролитическая (катионная и анионная)

#### катионная полимеризация

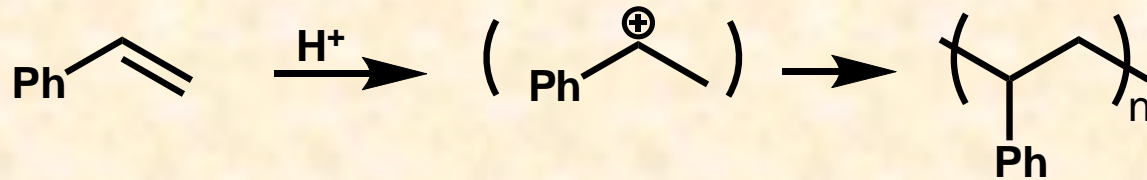


Полимеризация идет «голова к хвосту»

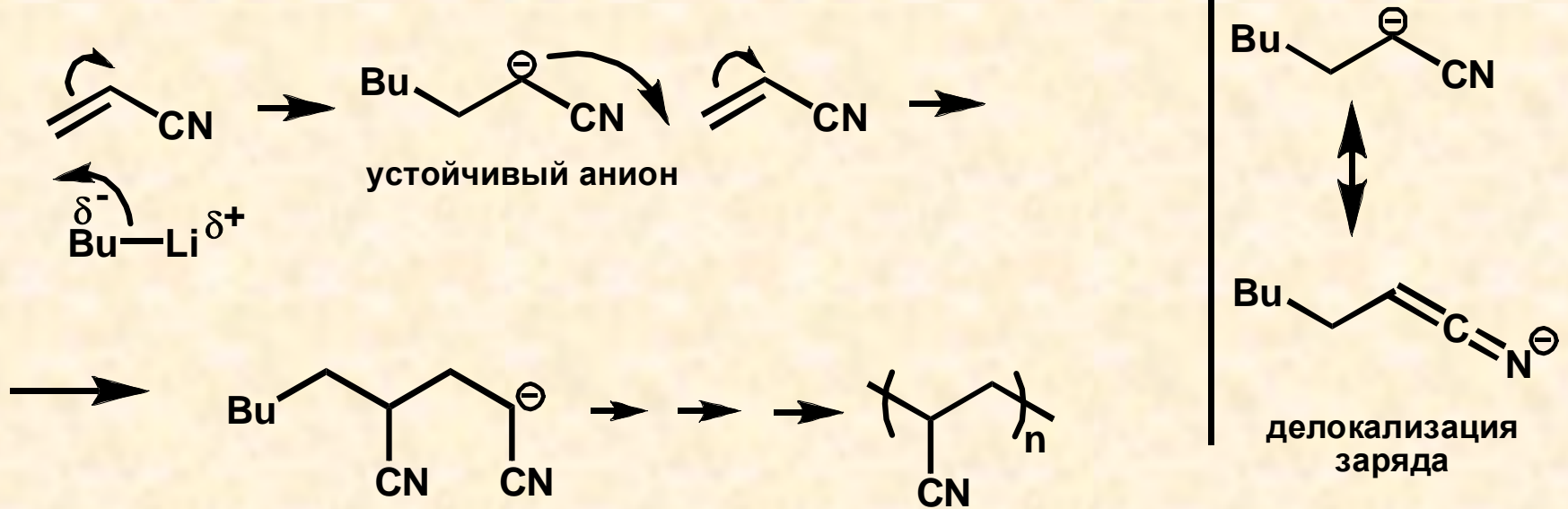




Катионная полимеризация происходит только в случае возможности образования устойчивого карбокатиона!

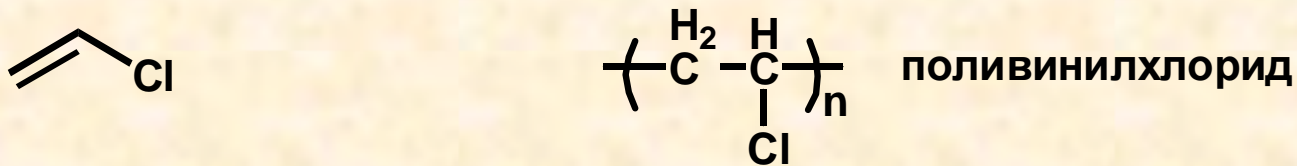
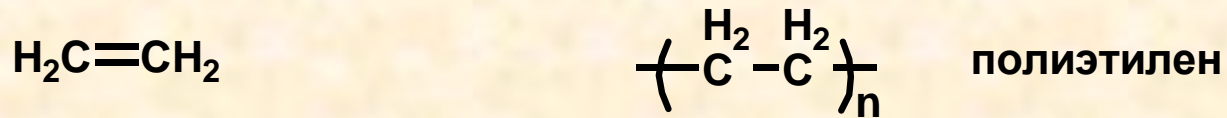


анионная полимеризация

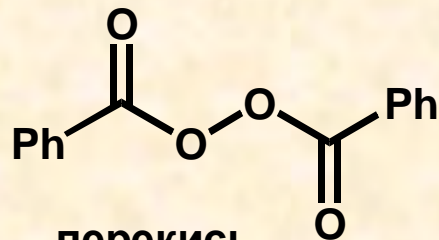


полиакрилонитрил (орлон)

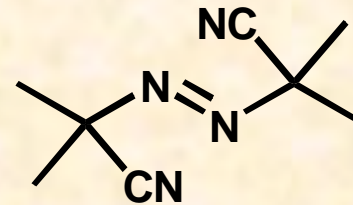
## 2. Радикальная полимеризация



инициаторы полимеризации - источник радикалов:

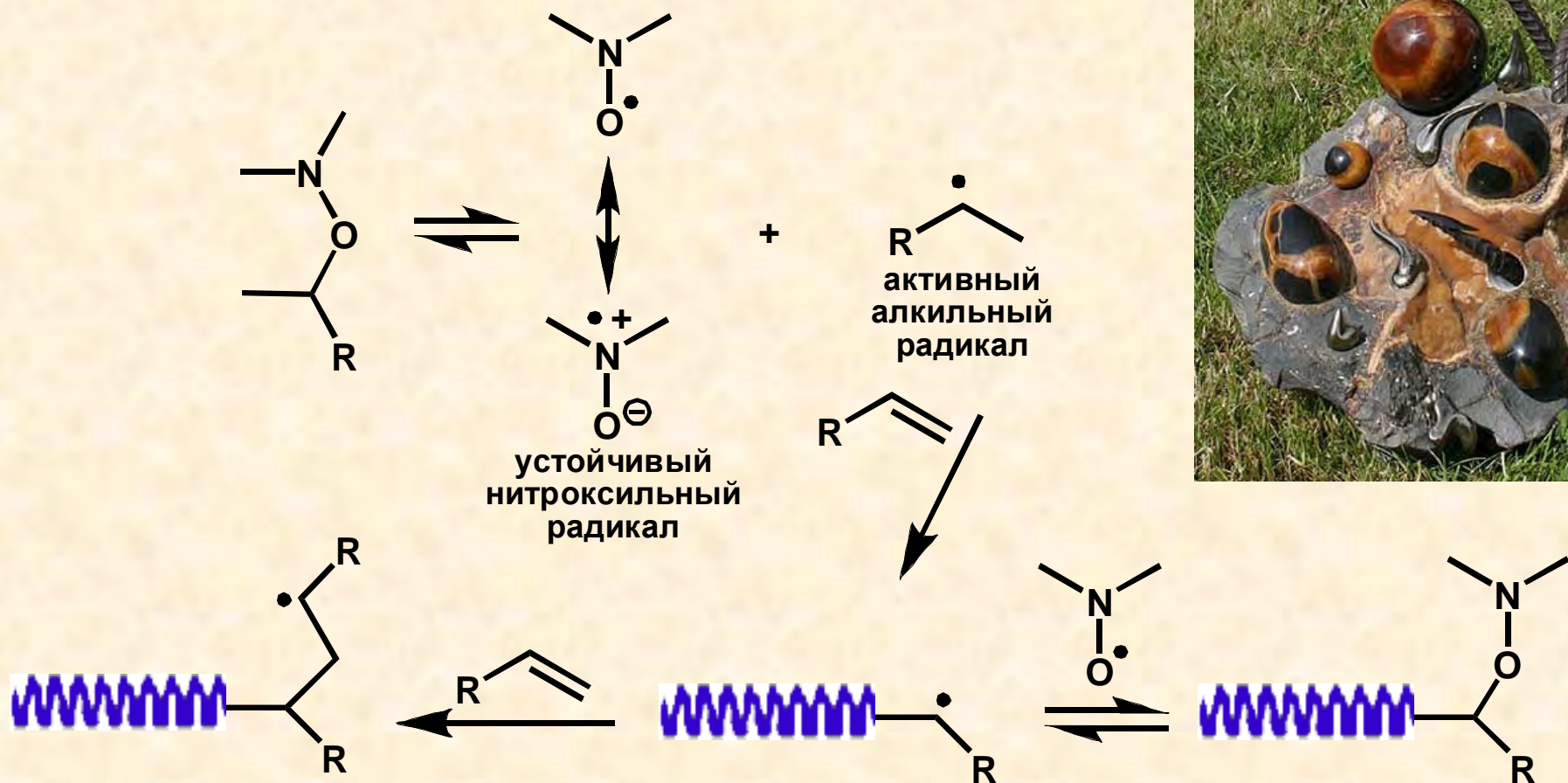


перекись  
бензоила

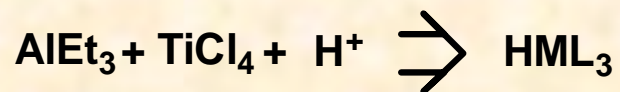


азобисизобутиронитрил

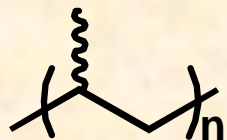
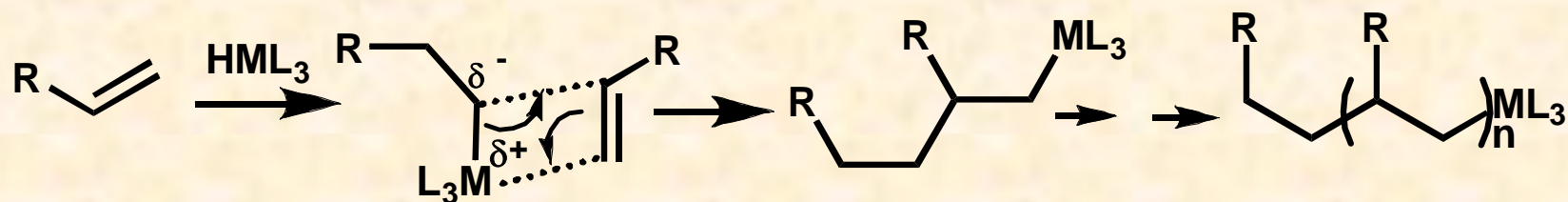
# «Псевдоживая полимеризация»



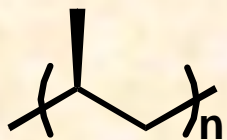
### 3. Координационная полимеризация



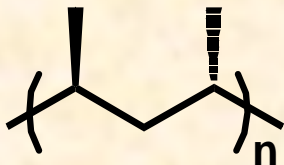
катализаторы Циглера-Натта (нобелевская премия, 1963)



атактические полимеры

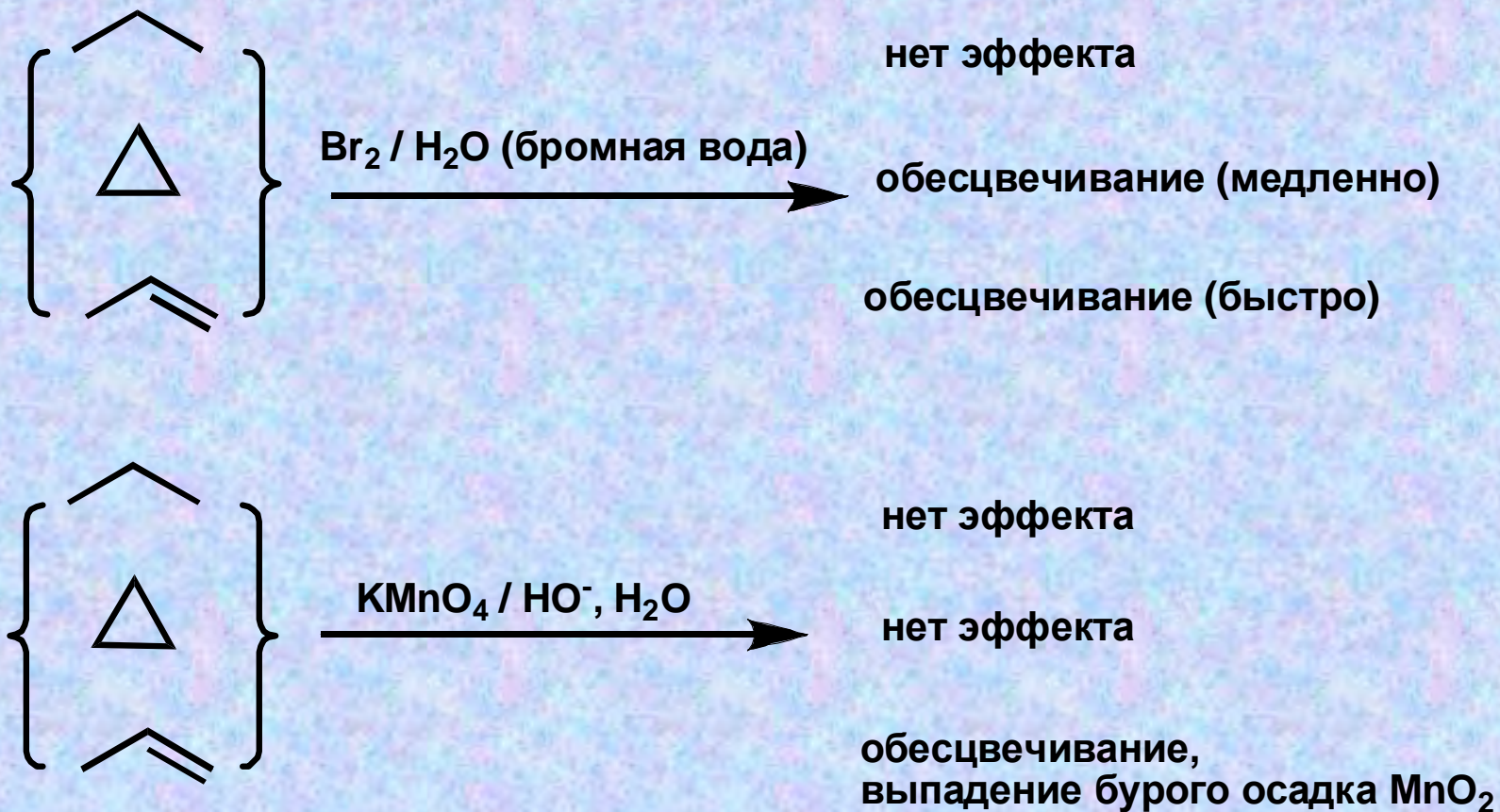


изотактические полимеры

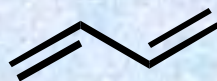


синдиотактические полимеры

## Качественные реакции (алканы, циклоалканы, алкены)



## Диены



сопряженный  
диен



изолированный  
диен

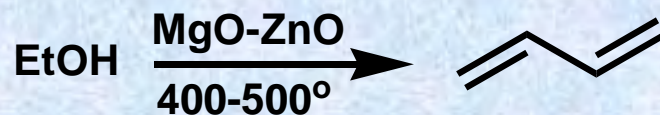


кумулированный  
диен

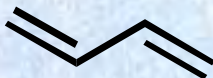
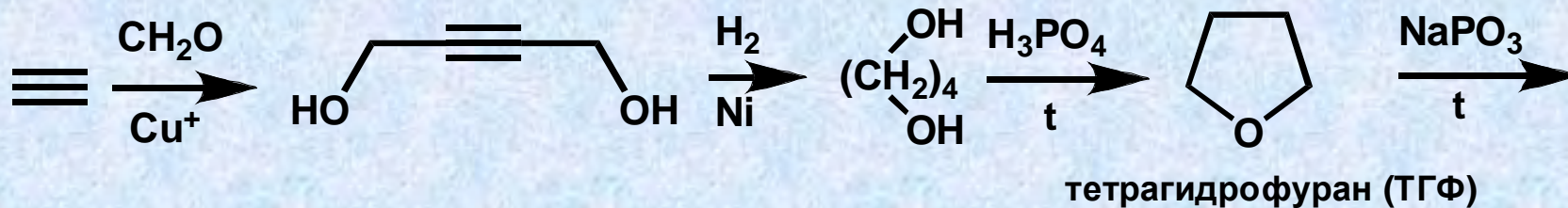
## Методы получения

### а. 1,3-диены

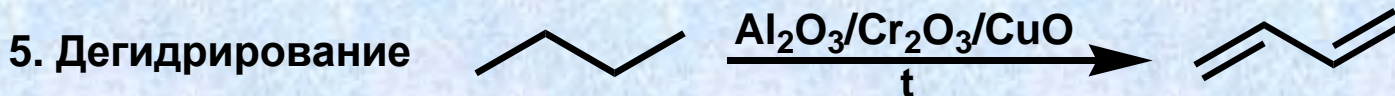
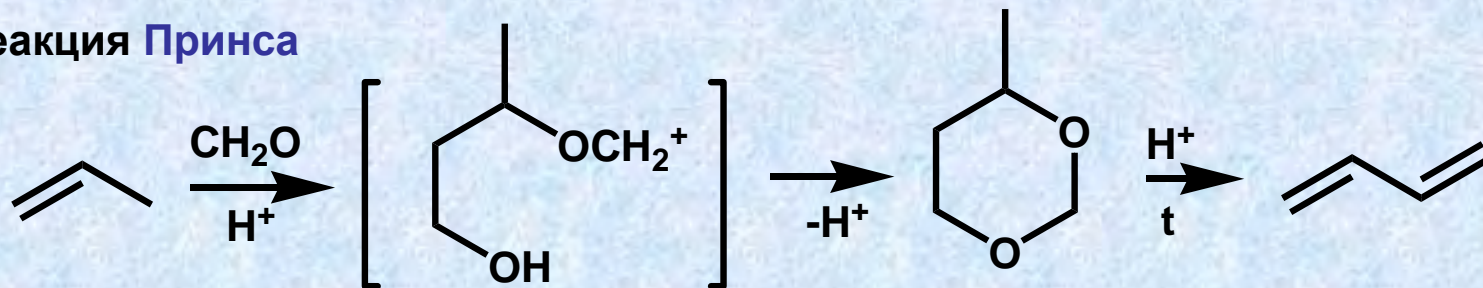
#### 1. Синтез бутадиена по Лебеву



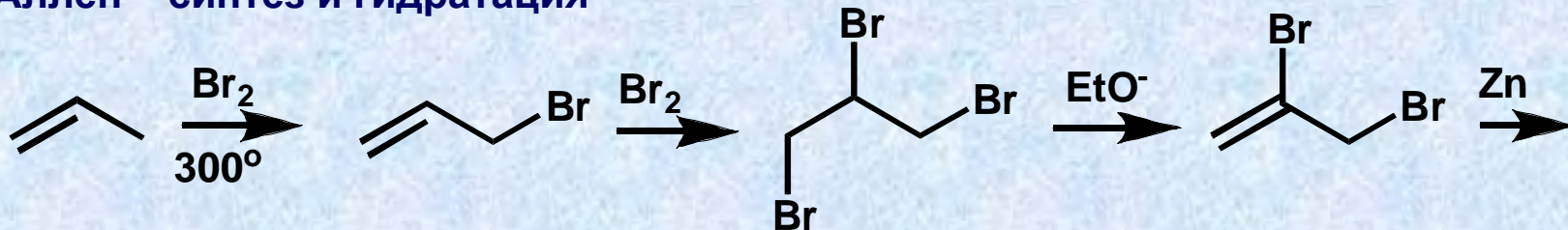
#### 2. Синтез Релле



## 3. Реакция Принса

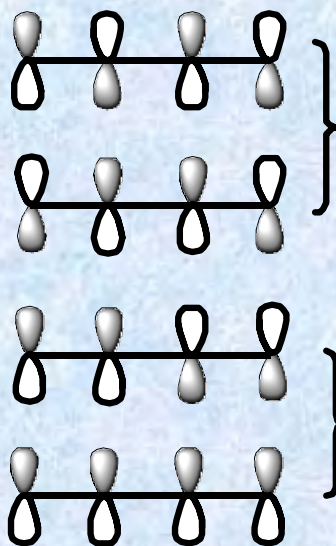
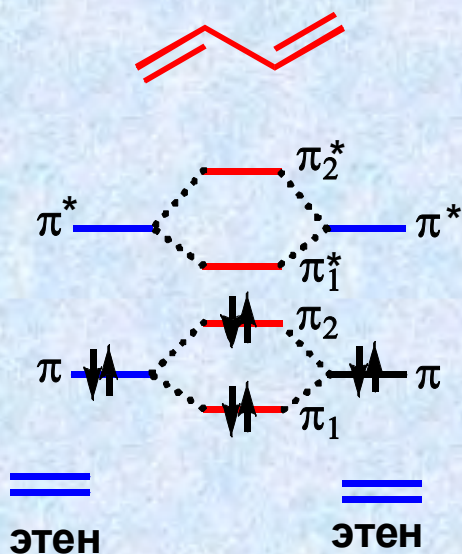


## Аллен – синтез и гидратация



## Сопряженные диены (1,3-диены)

### МО бутадиена



разрыхляющие  $\pi$ -орбитали  
(вакантные)

связывающие  $\pi$ -орбитали  
(заполненные)

Сближение электронных уровней в результате сопряжения приводит к более длинноволновому поглощению в УФ-области

этилен 187 нм

бутадиен-1,3 217 нм

гексатриен-1,3,5 268 нм

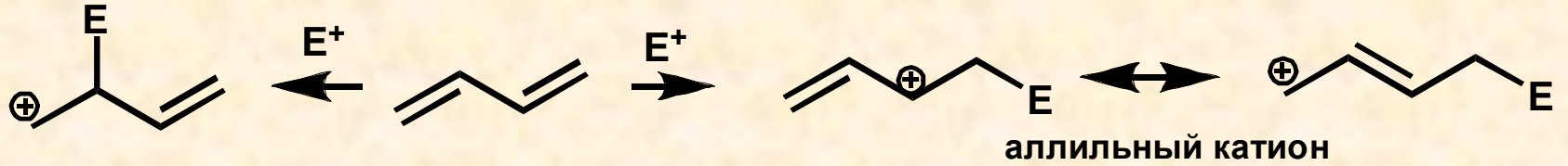
октатетраен-1,3,5,7 304 нм

сопряжение затрудняет вращение  
вокруг одинарной связи С-С

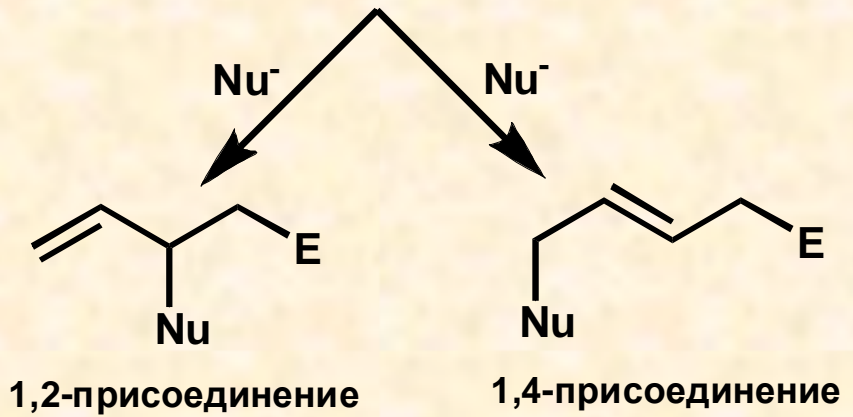




# Электрофильное присоединение к сопряженным диенам

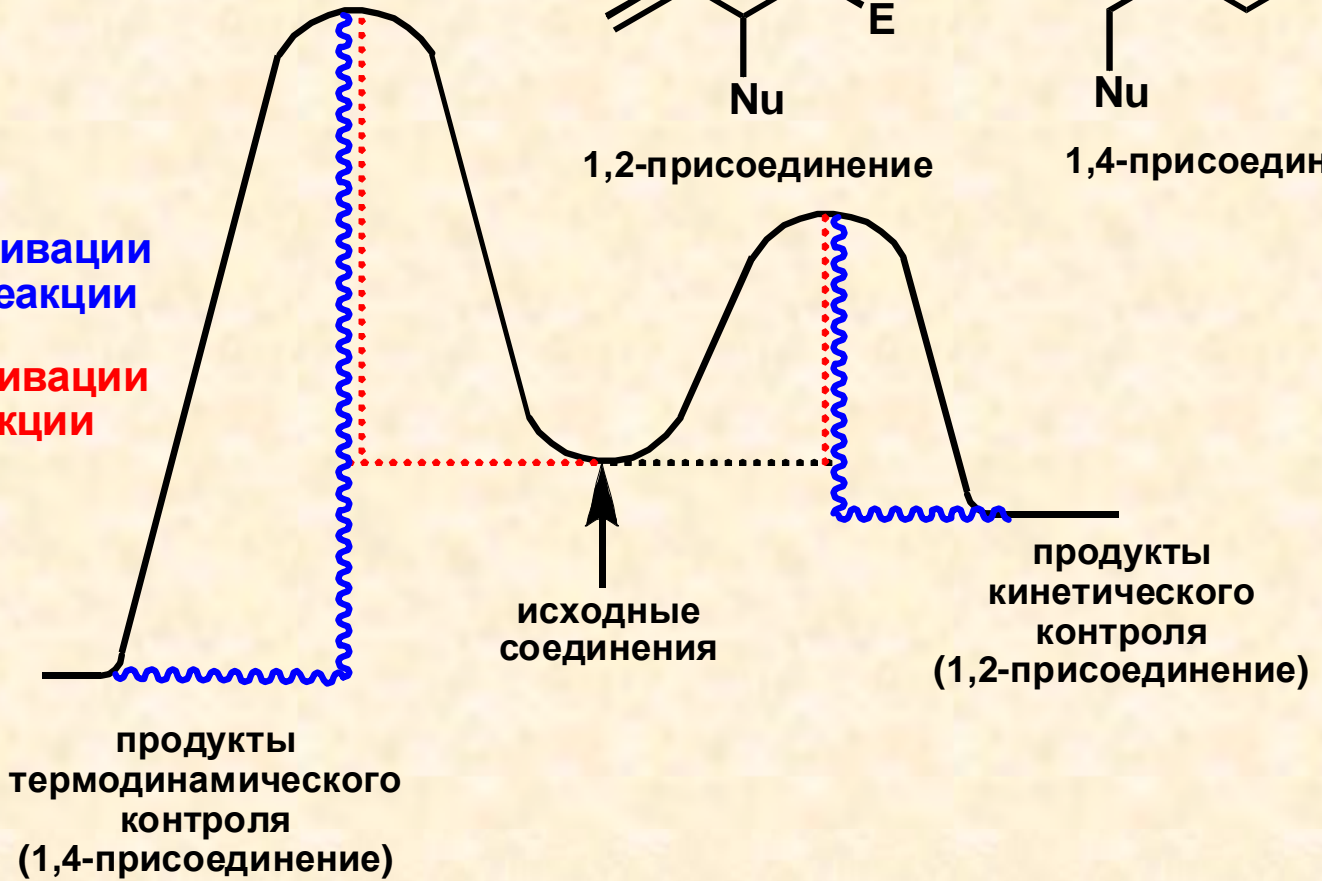


не образуется

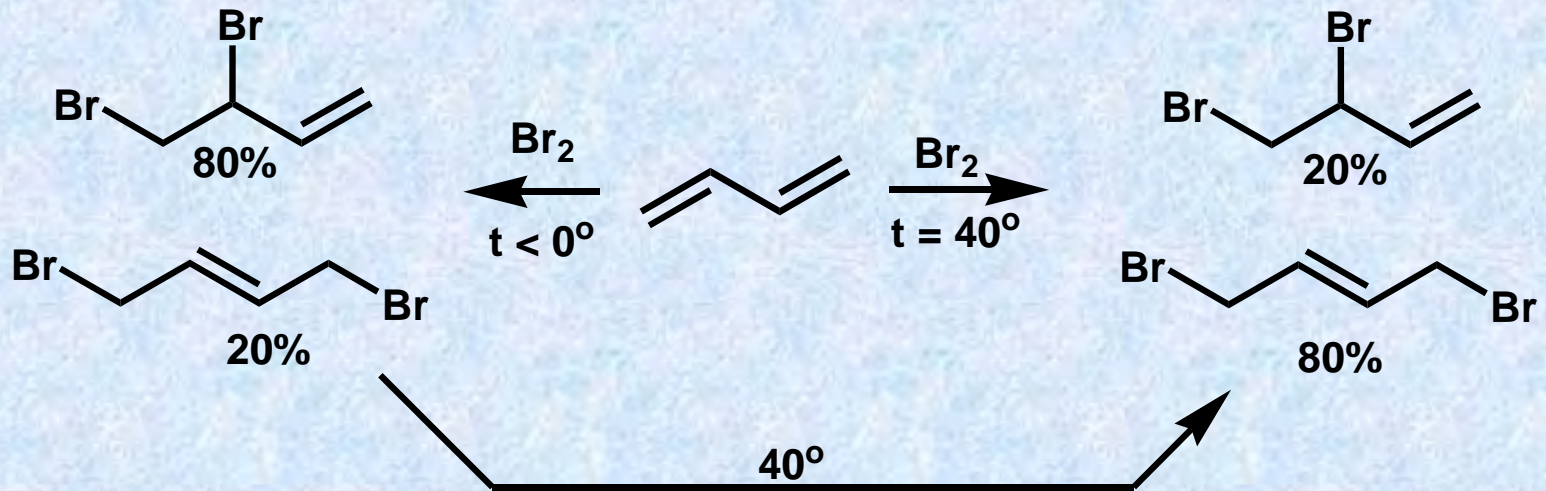


энергия активации  
обратной реакции

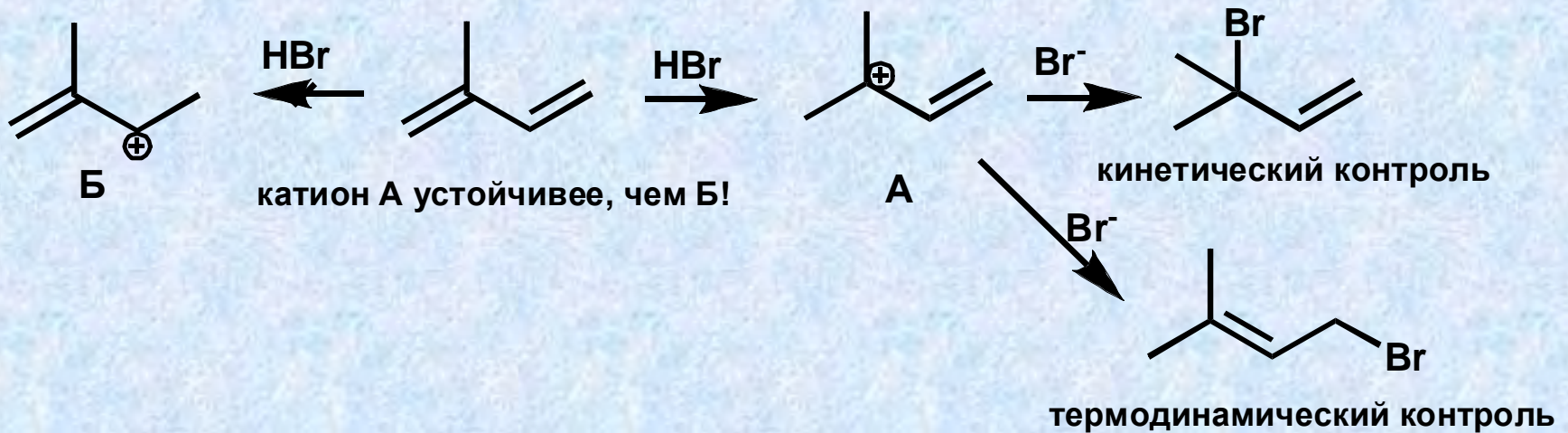
энергия активации  
прямой реакции



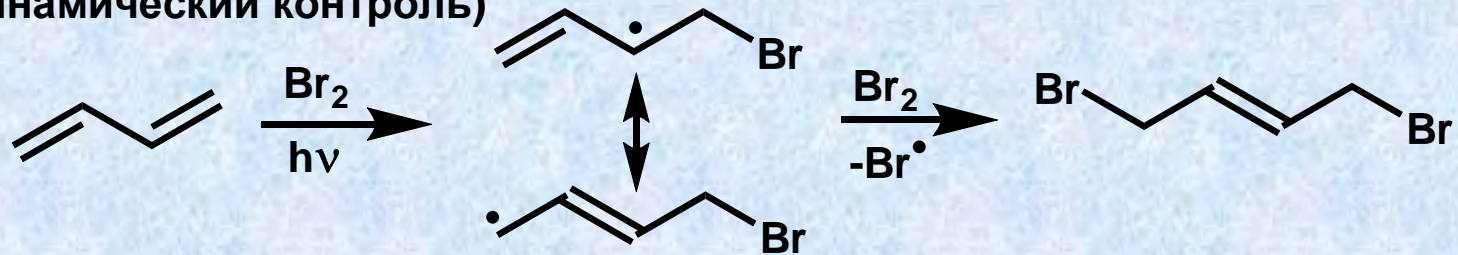
## Присоединение брома



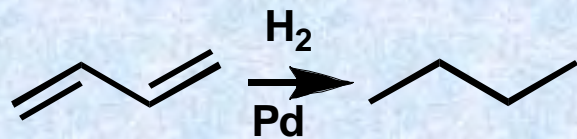
## Присоединение HBr



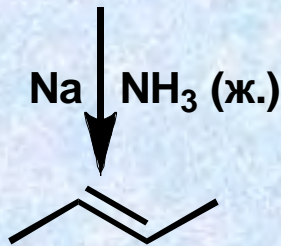
Радикальное присоединение происходит преимущественно по типу 1,4-присоединения (термодинамический контроль)



## Восстановление

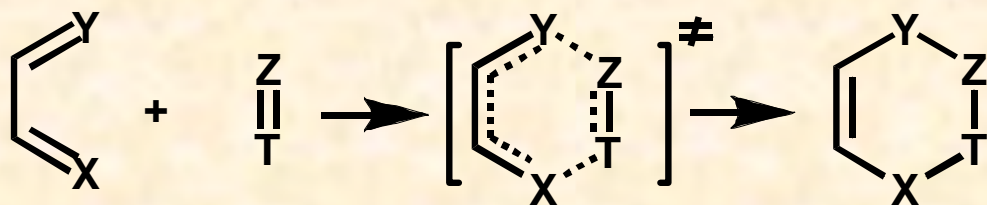


восстановление только одной связи невозможно (результат сопряжения - изолированная кратная связь восстанавливается легче сопряженной)



транс-изомера больше, чем цис-, изолированные кратные связи в этих условиях не восстанавливаются

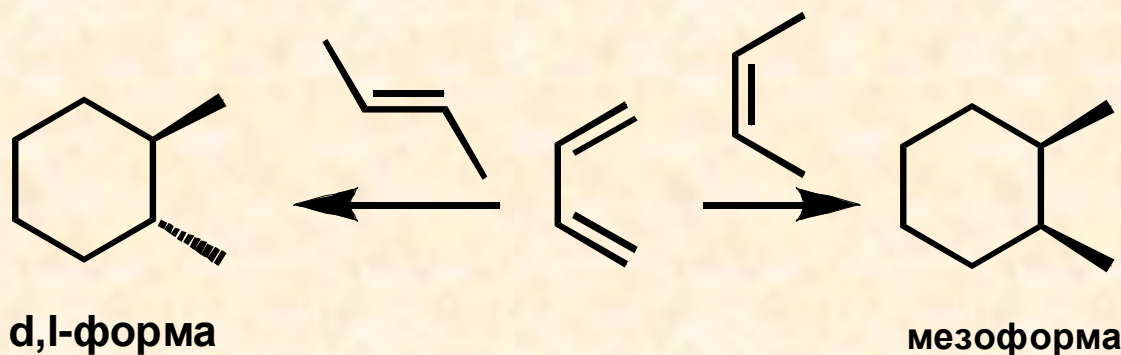
# Синхронные процессы. Реакция Дильса-Альдера



диен      диенофил

Отто Дильс  
Курт Альдер  
Нобелевская премия, 1950 г.

Реакции происходят с высокой стереоселективностью



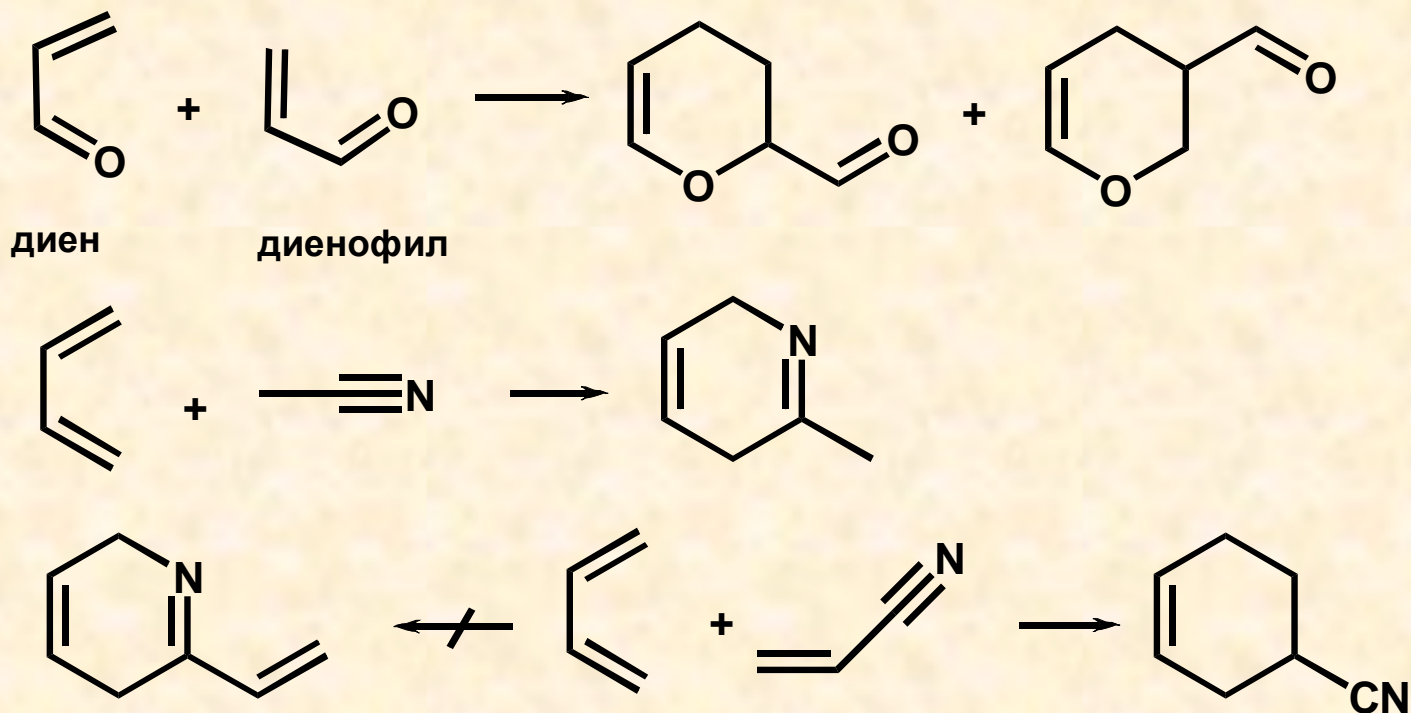
d,l-форма

мезоформа

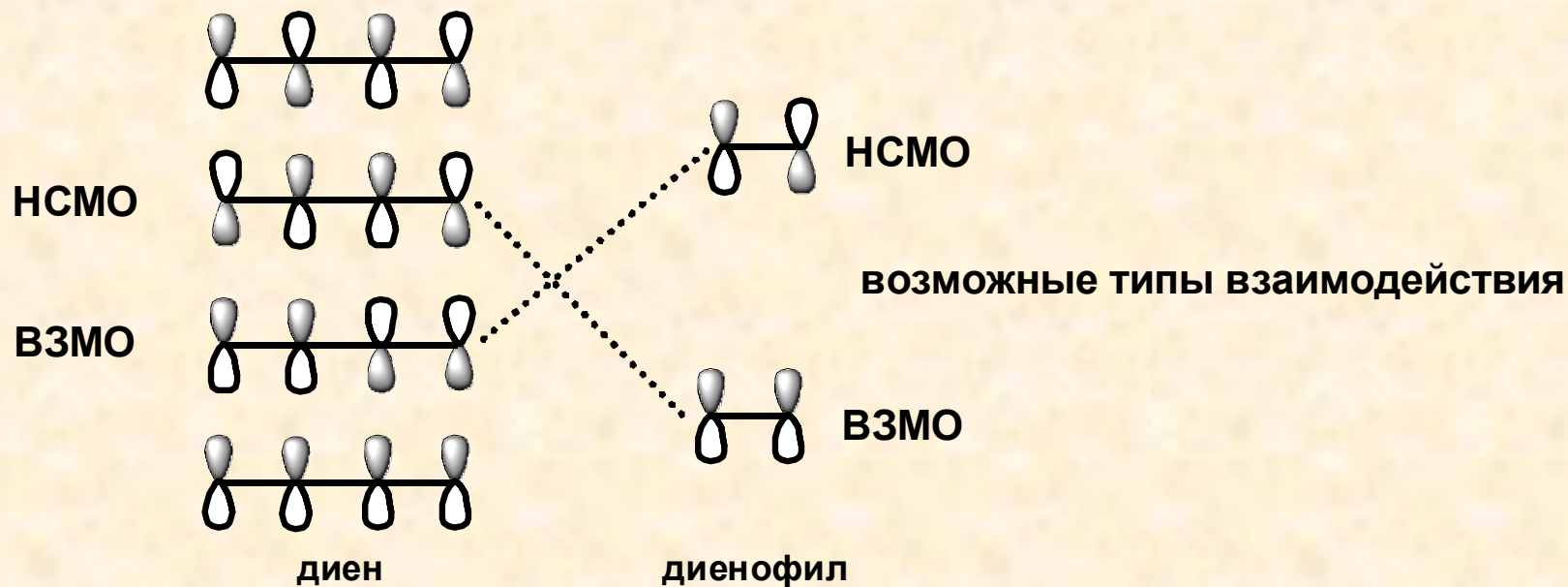


реакция не происходит -  
закрепленная s-транс-конформация диена

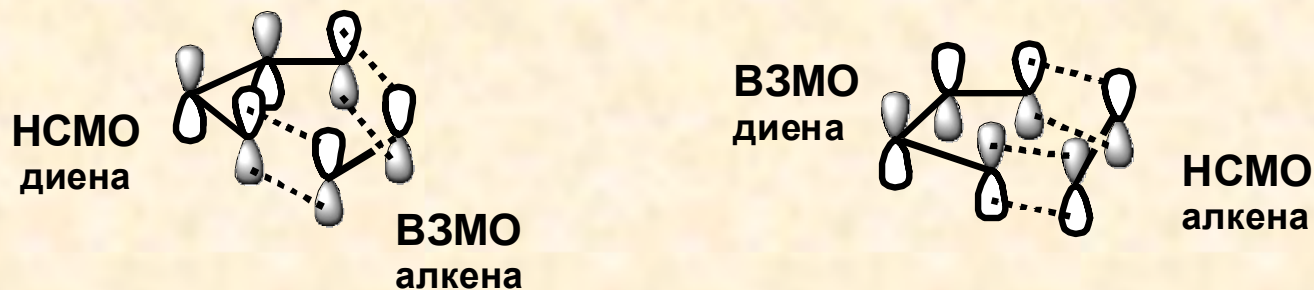
В реакцию могут вступать гетеродиены и гетеродиенофилы.  
 При этом гетеродиенофилы менее реакционноспособны, чем обычные алкены.  
 Гетеродиены обычно являются активными диенофилами



Процесс контролируется орбитальной симметрией



Возможные типы связывающего взаимодействия  
в переходном состоянии

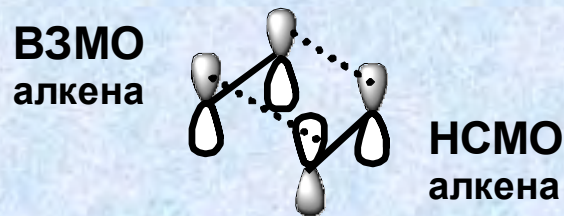


В случае взаимодействия ВЗМО диена с НСМО алкена (наиболее распространенный вариант), донорные заместители в диене и акцепторные в алкене ускоряют реакцию.

В случае акцепторно-замещенного диена и донорно-замещенного алкена реализуется взаимодействие НСМО диен и ВЗМО алкена.

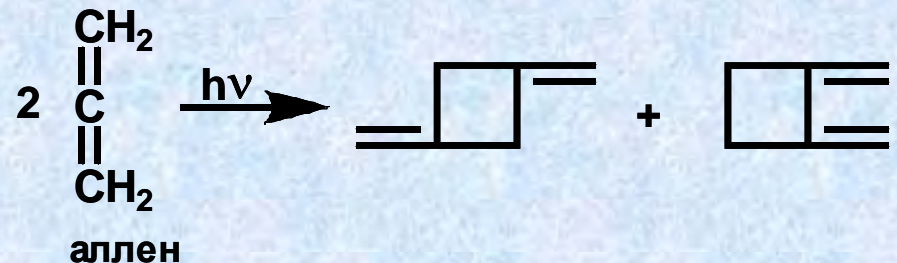
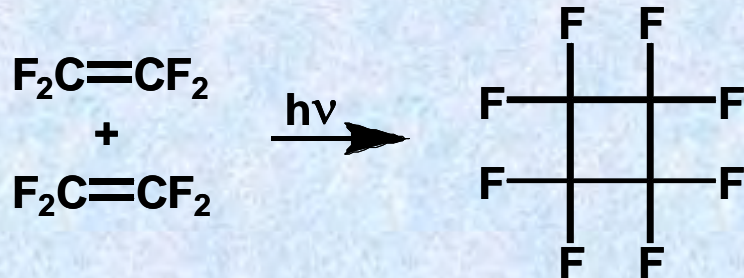
## Невозможность димеризации этилена

Связывающее взаимодействие равно антисвязывающему

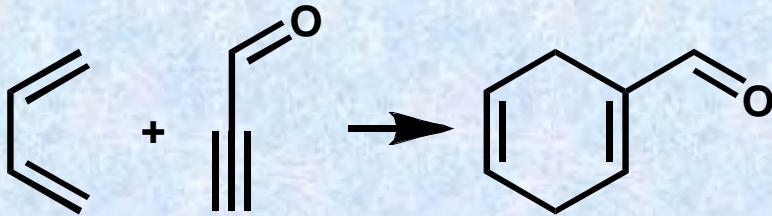


Реакция запрещена по симметрии!

Реакции, запрещенные по симметрии термически, могут происходить фотохимически через возбужденное состояние

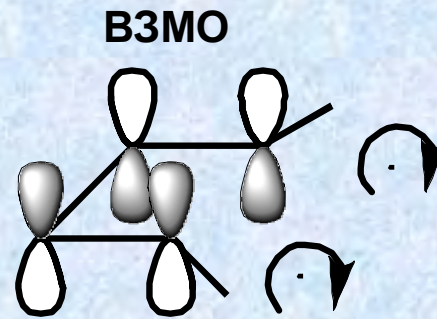
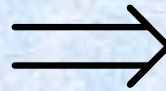
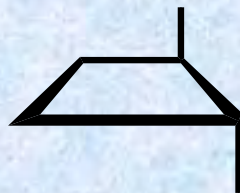


Алкины могут выступать в качестве диенофилов;  
 диины и енины не могут выступать в качестве диенов (не достигается требуемая для реакции s-цис-конформация)

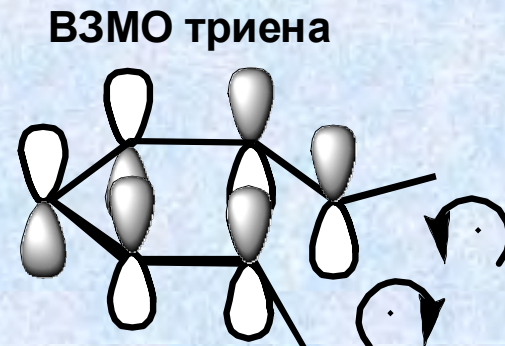
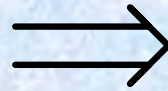
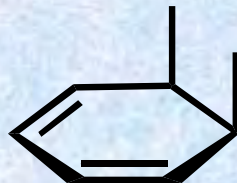
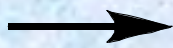
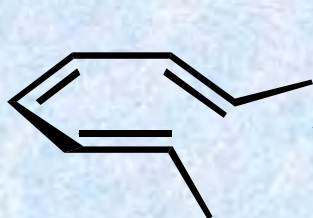


не могут выступать в роли диена

### Электроциклические реакции



конротаторный путь

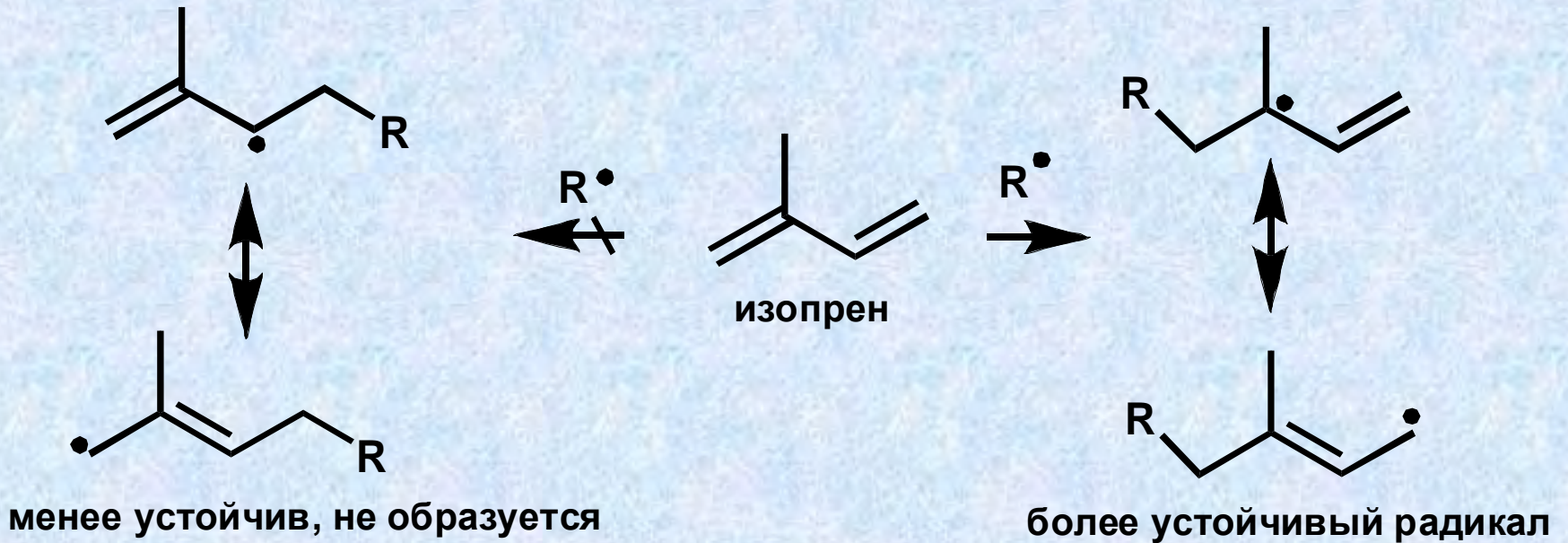


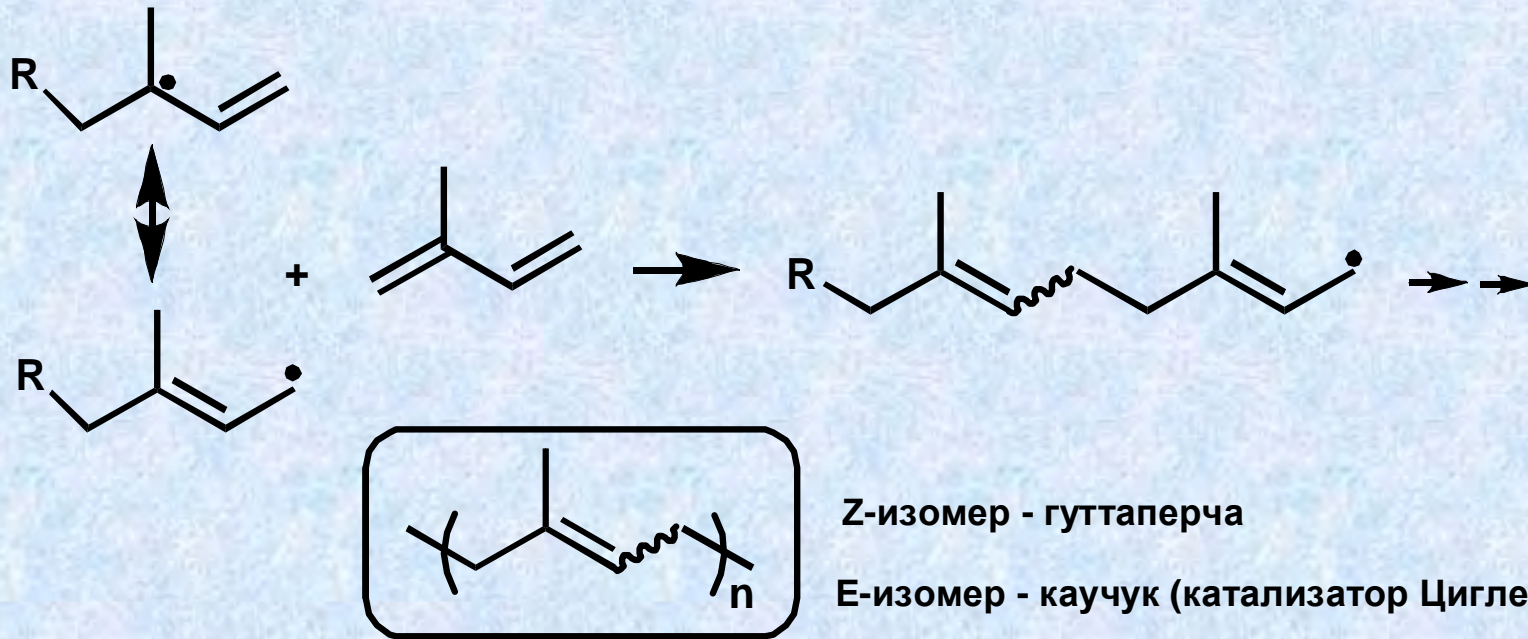
дисротаторный путь



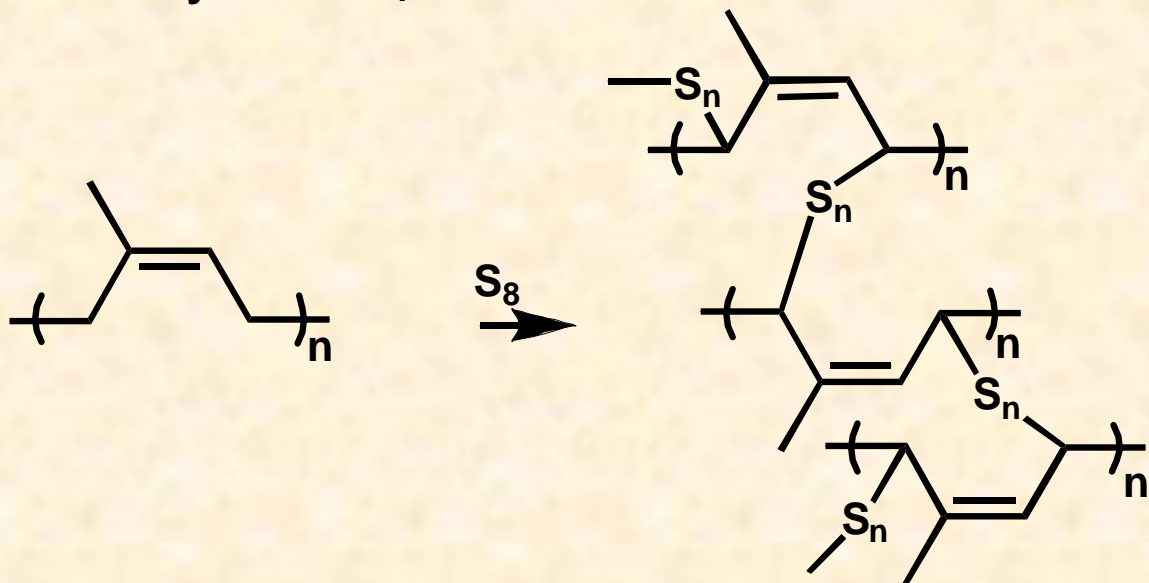
# Полимеризация диенов (анионная, радикальная, координационная)

## Радикальная полимеризация

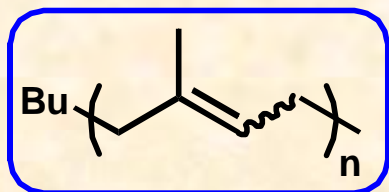




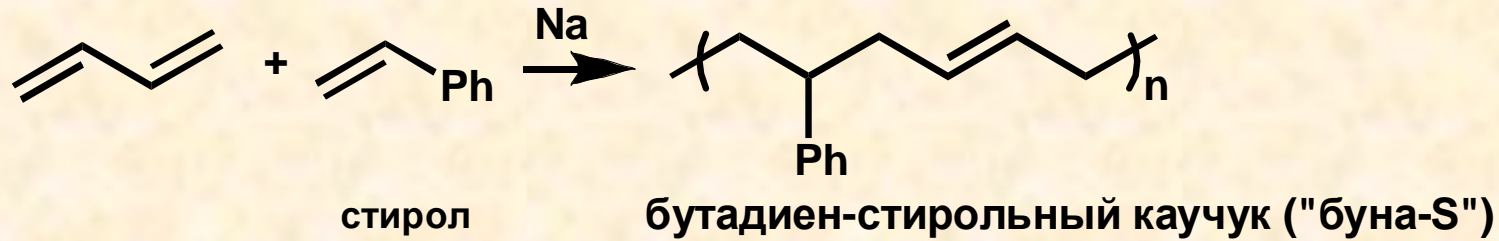
## Вулканизация



## Анионная полимеризация

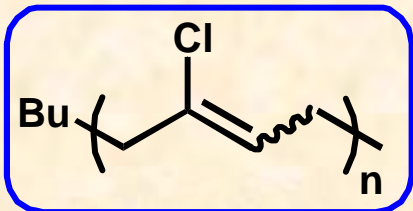


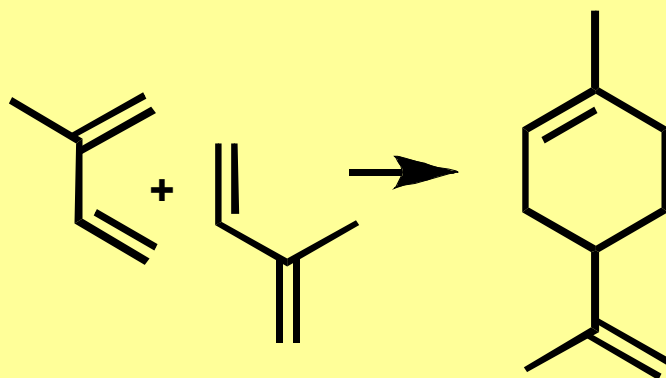
результат не отличается от катионной полимеризации



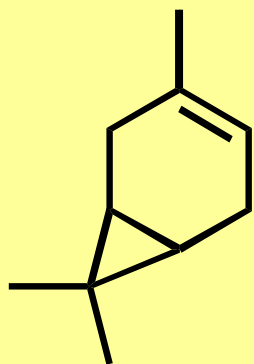
Координационная полимеризация диенов позволяет проводить процесс стереоселективно!

### Радикальная полимеризация хлорпрена

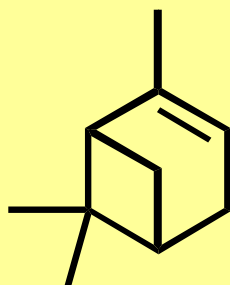




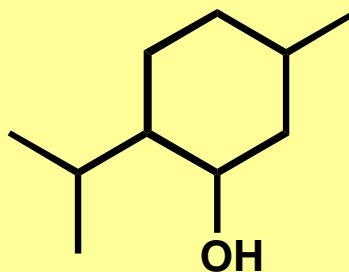
ЛИМОНЕН



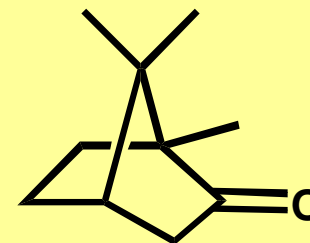
карен



пинен



ментол



камфора

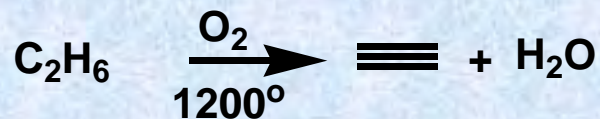
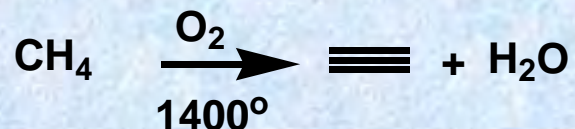
# Алкины $C_nH_{2n-2}$

## Методы получения

### 1. Гидролиз карбидов



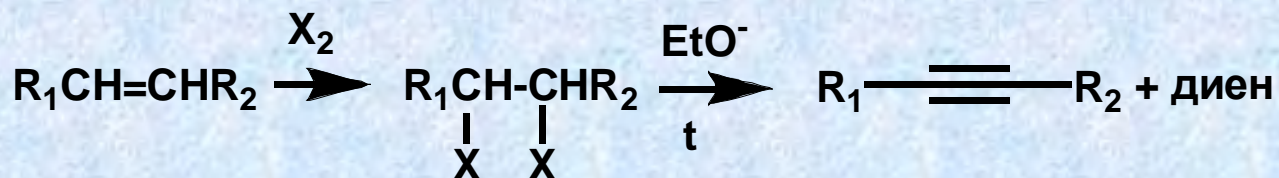
### 2. Крекинг



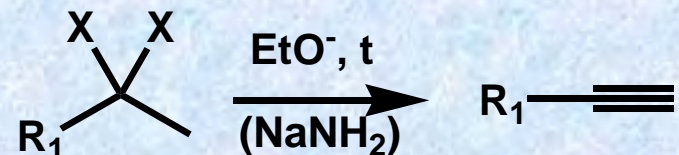
### 3. Синтез из элементов (Бертло)



### 4. Из алкенов

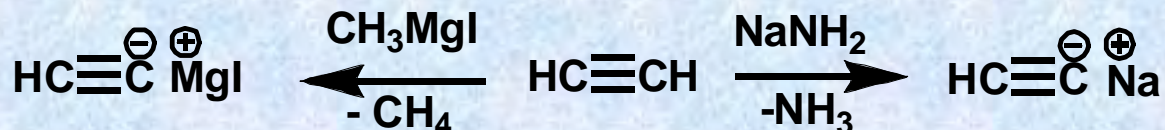
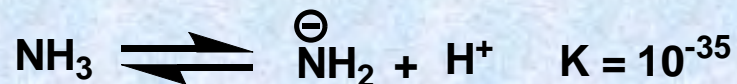


## 5. Из дигалогенидов



## Свойства

## 1. СH-кислотность (ацетиленыды)



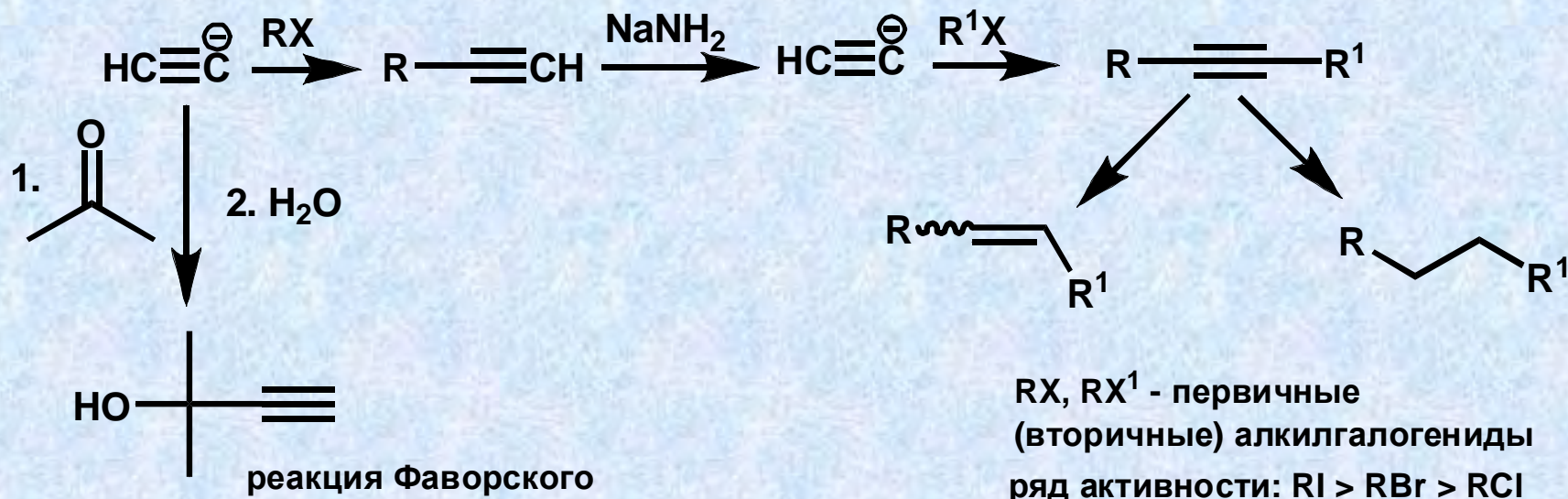
кислотность:  $\text{CH}_4 \ll \text{NH}_3 < \text{HC} \equiv \text{CH} \ll \text{H}_2\text{O}$

Реактив Толленса – качественная реакция на терминальные алкины

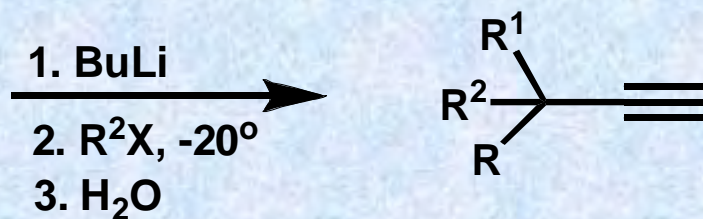
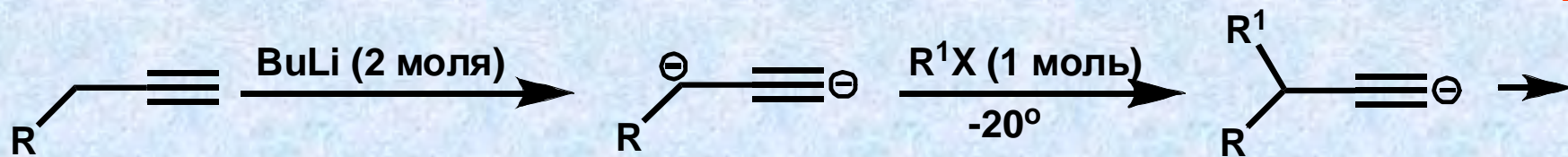


В аналогичных условиях образуются нерастворимые ацетилениды меди (I) и ртути (I)

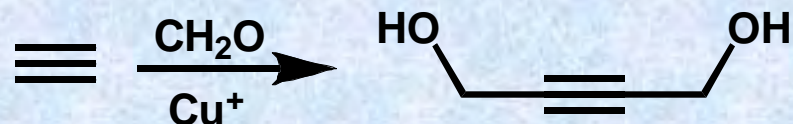
Реакции ацетиленидов как метод построения углеводородного скелета



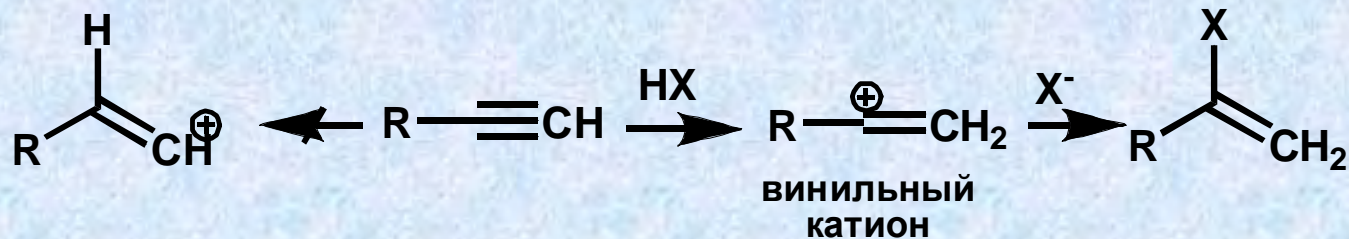




Реппе

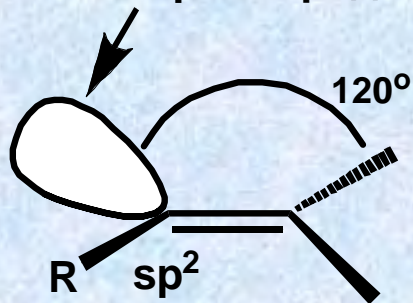


## Реакции электрофильного присоединения

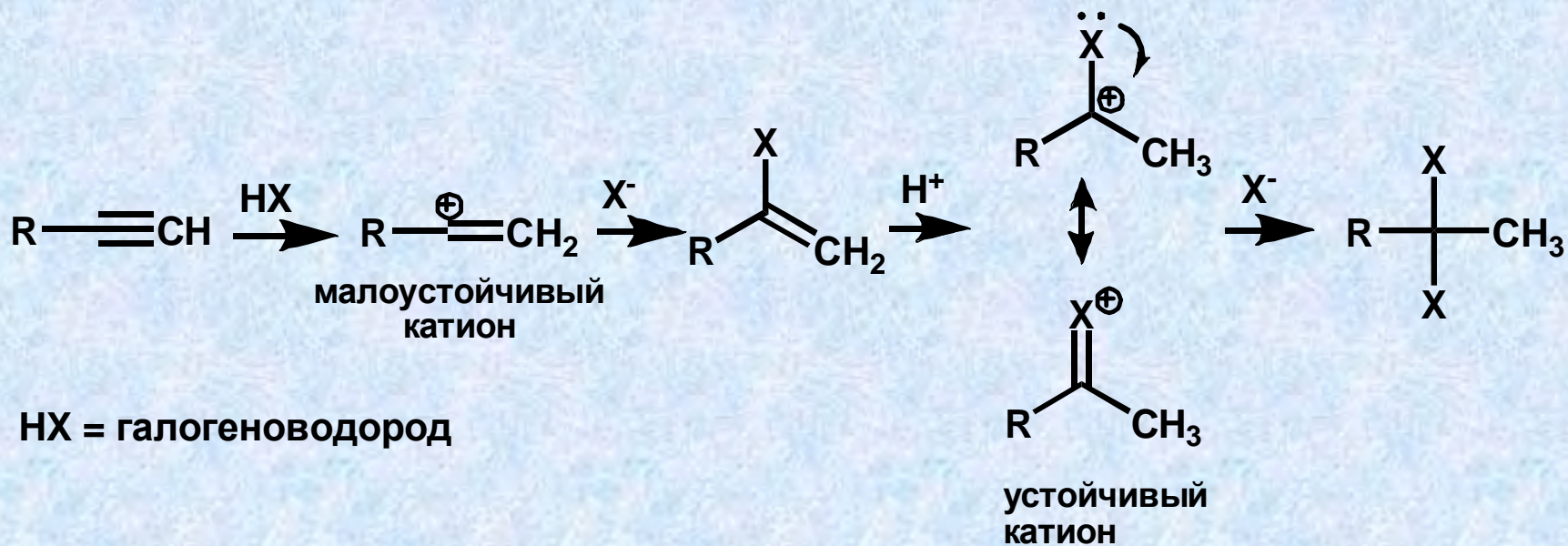
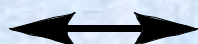
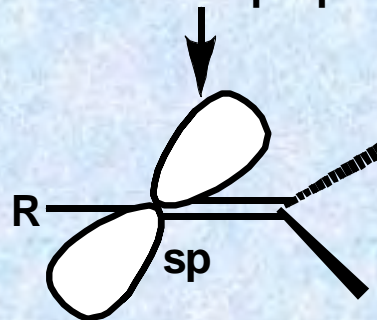


# Низкая устойчивость винильного катиона – результат отсутствия факторов, стабилизирующих его

вакантная  $sp^2$ -гибридная орбиталь



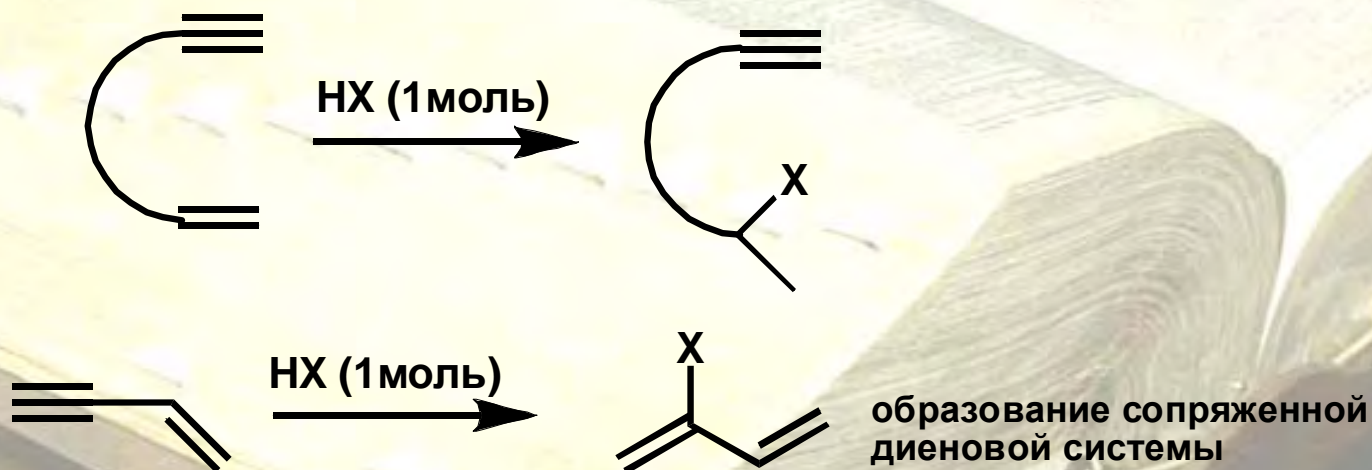
вакантная p-орбиталь



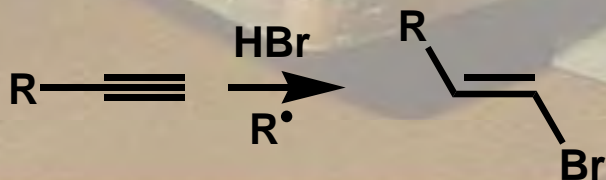
Низкая устойчивость винильного катиона - причина меньшей реакционной способности алкинов по сравнению с алкенами в реакциях электрофильного присоединения

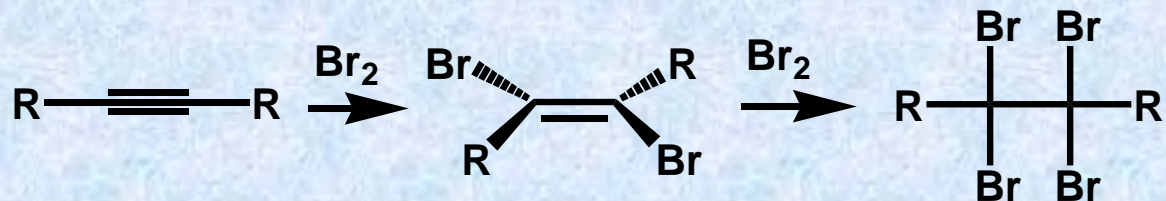
Следовательно:

- Первая стадия присоединения  $HX$  к алкинам происходит медленнее, чем вторая.
- При наличии в составе молекулы несопряженных двойной и тройной углерод-углеродных связей электрофильное присоединение происходит в первую очередь по двойной связи.

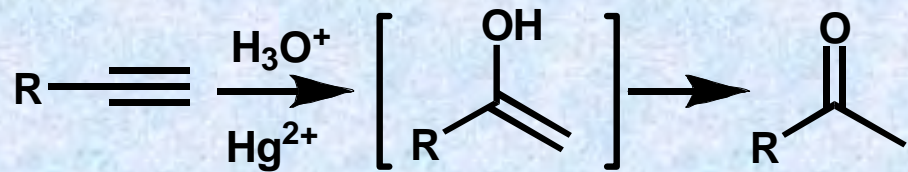


Присоединение  $HBr$  против правила **Марковникова**



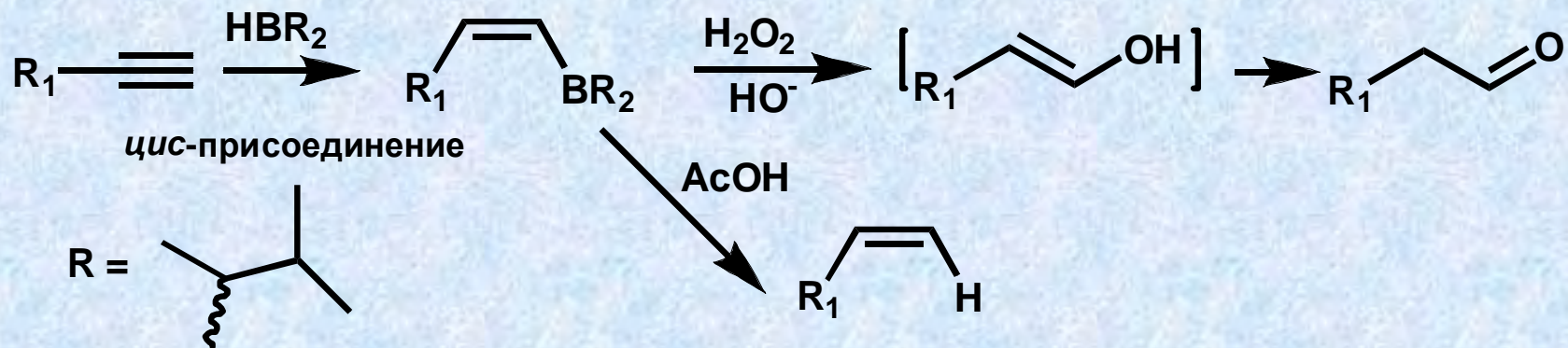


Реакция **Кучерова** (синтез кетонов)

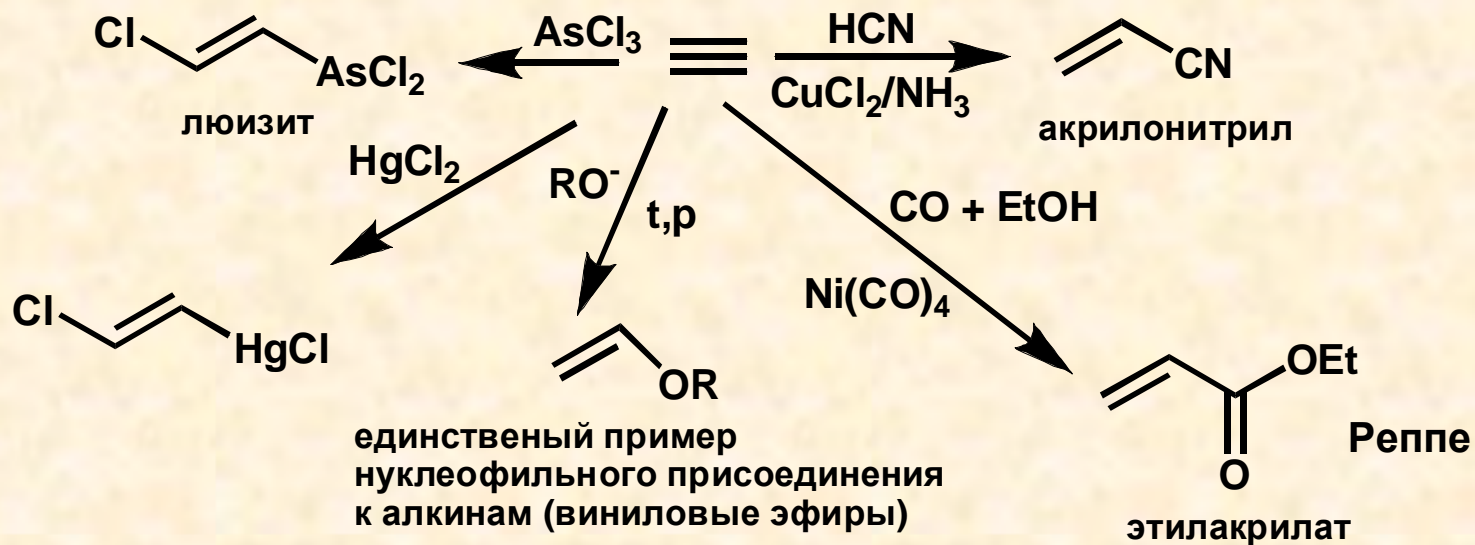
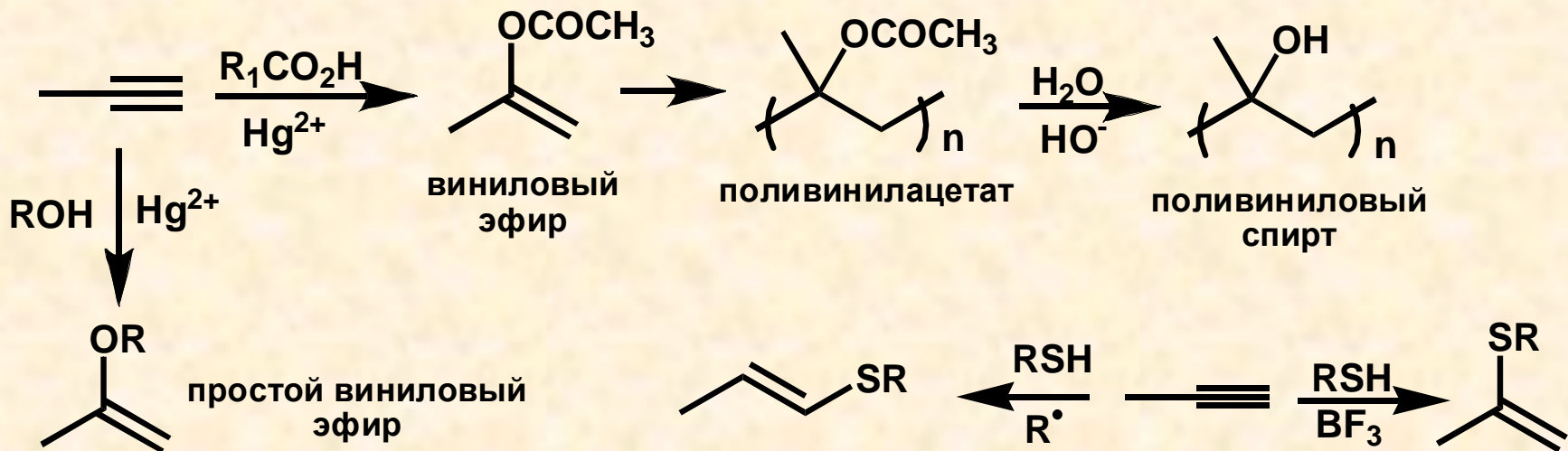


присоединение воды по правилу Марковникова

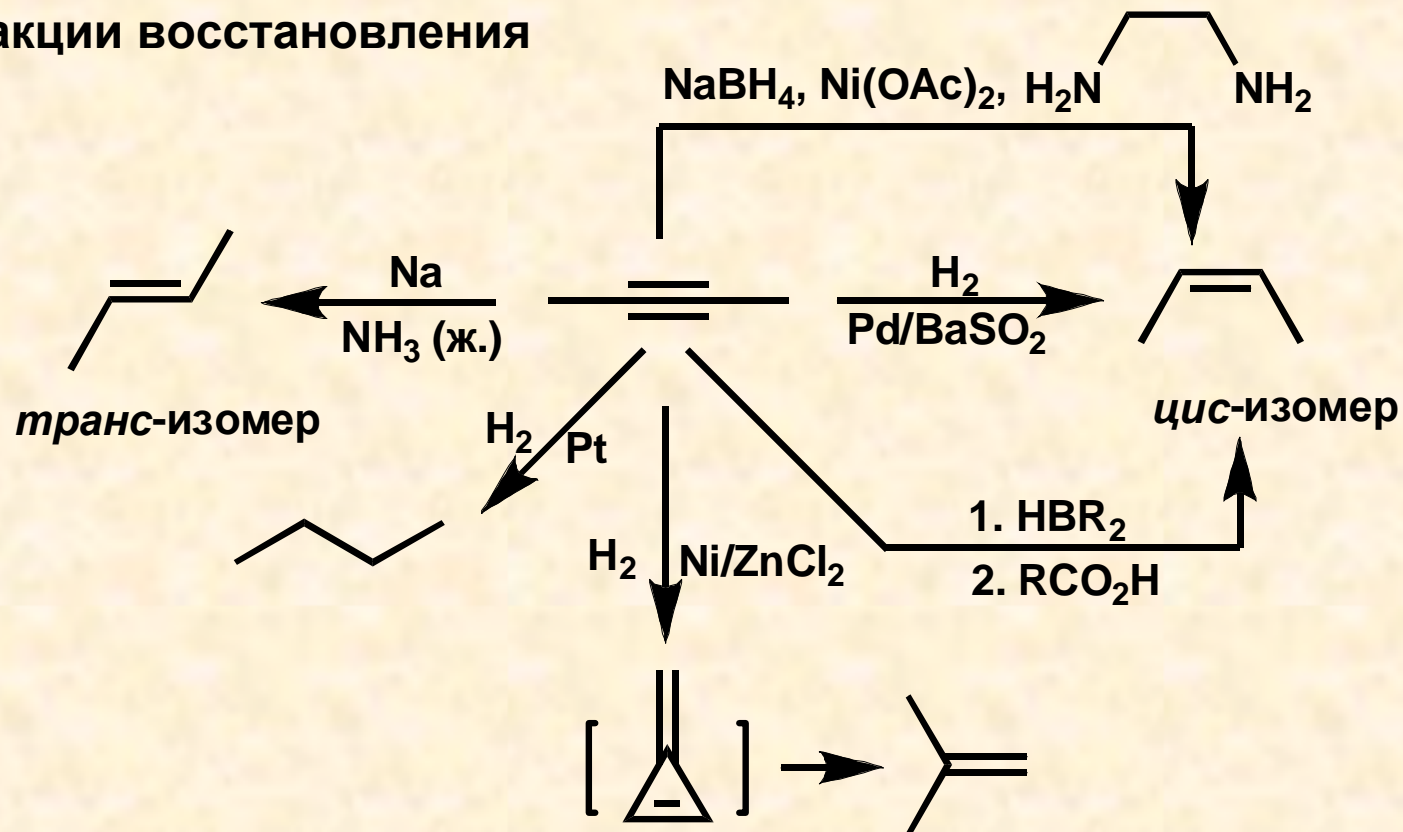
Присоединение воды «против правила **Марковникова**» (синтез альдегидов)



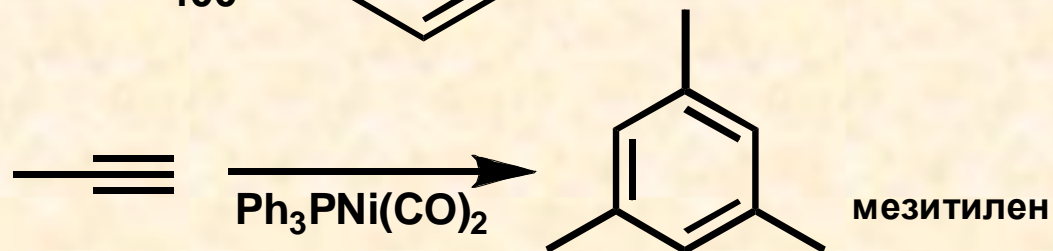
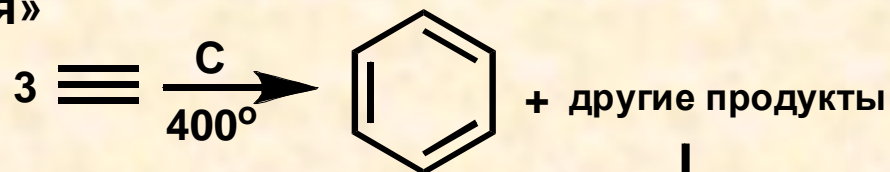
# Другие электрофилы

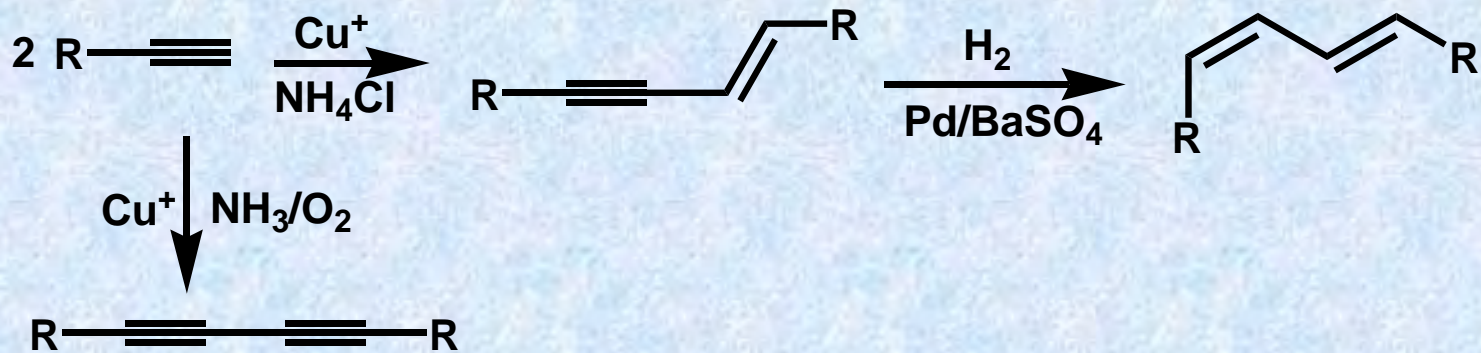
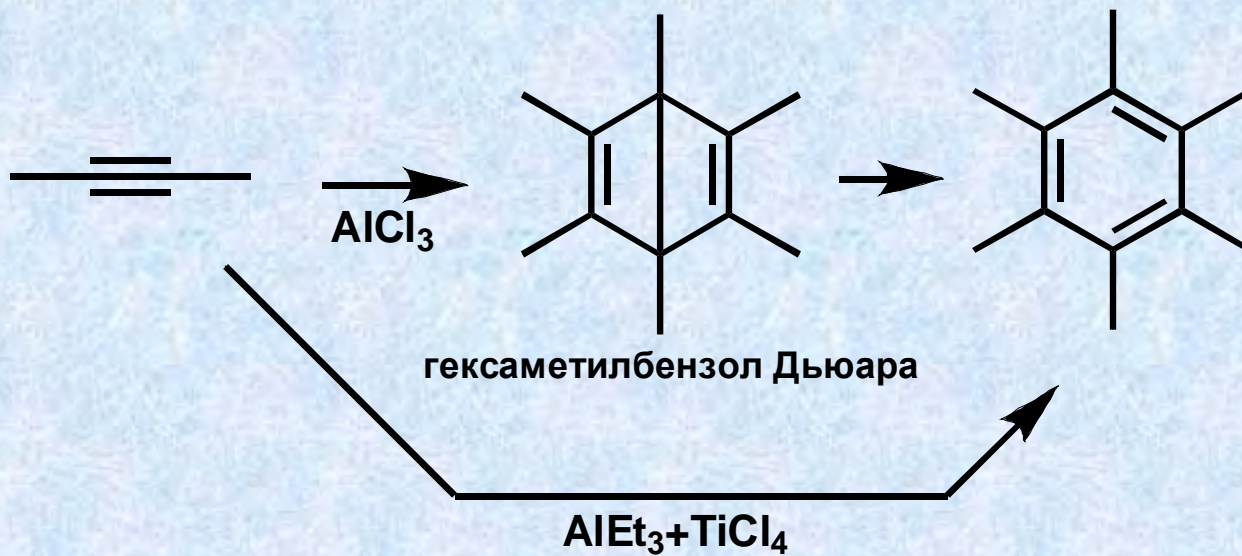
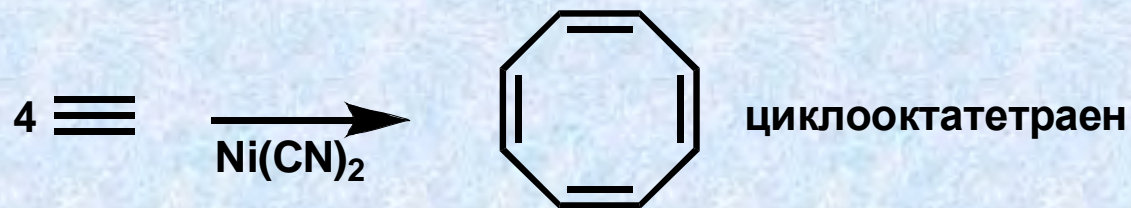


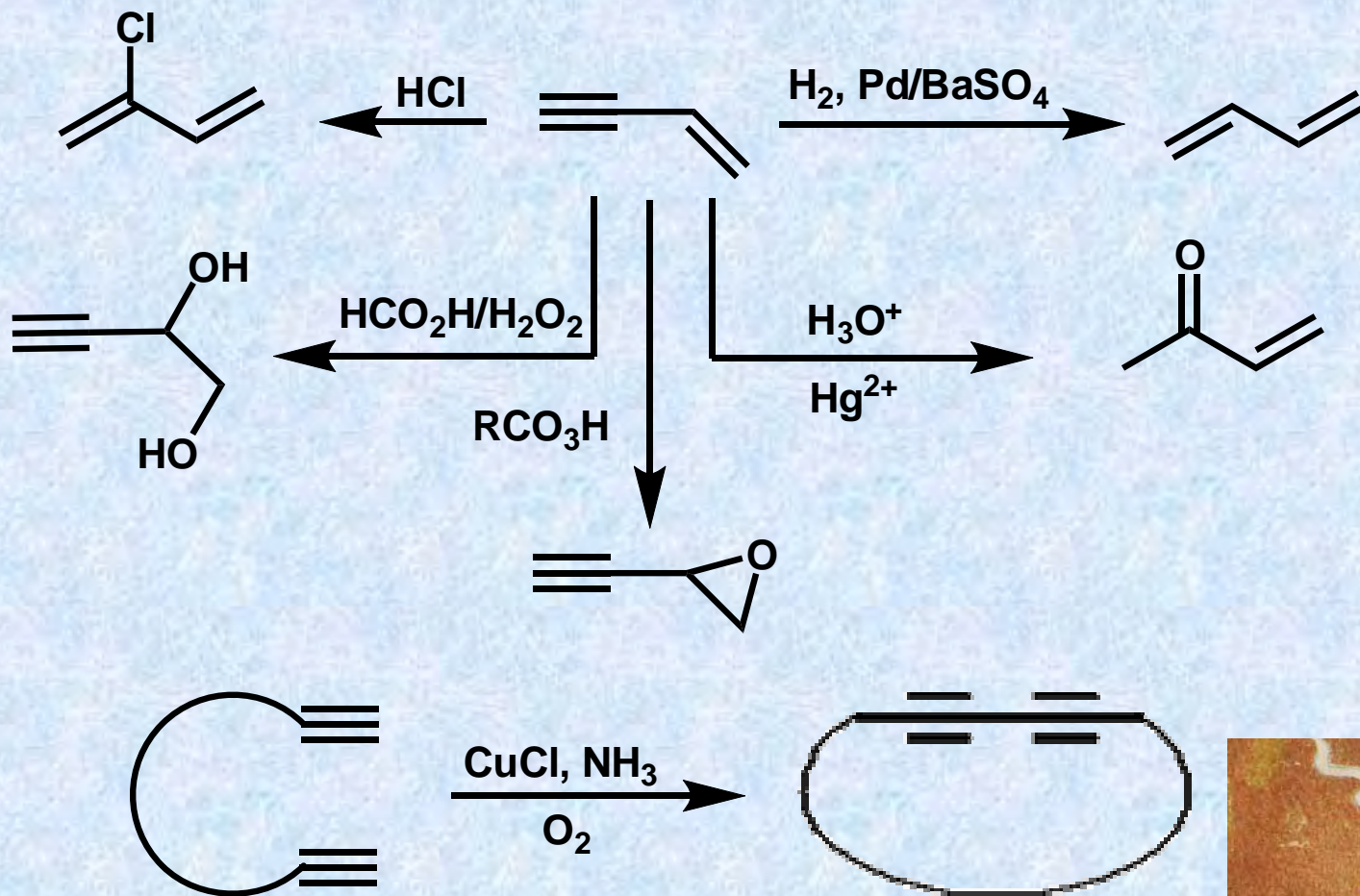
## Реакции восстановления



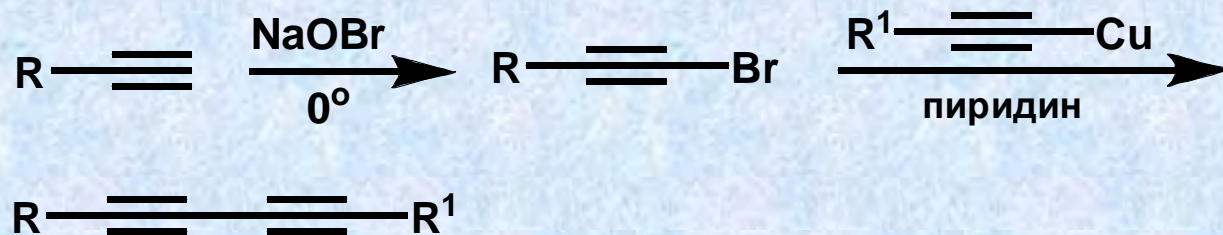
## «Полимеризация»





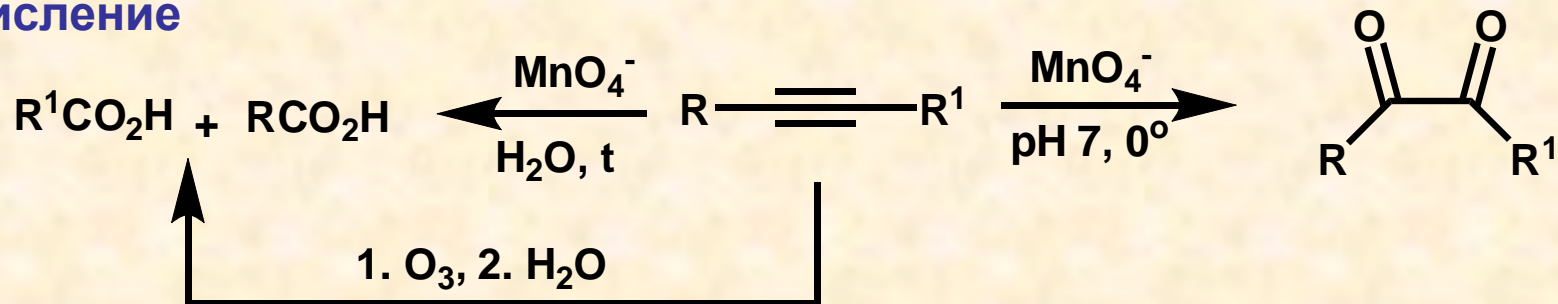


Несимметричные диены (реакция [Ходкевича](#))

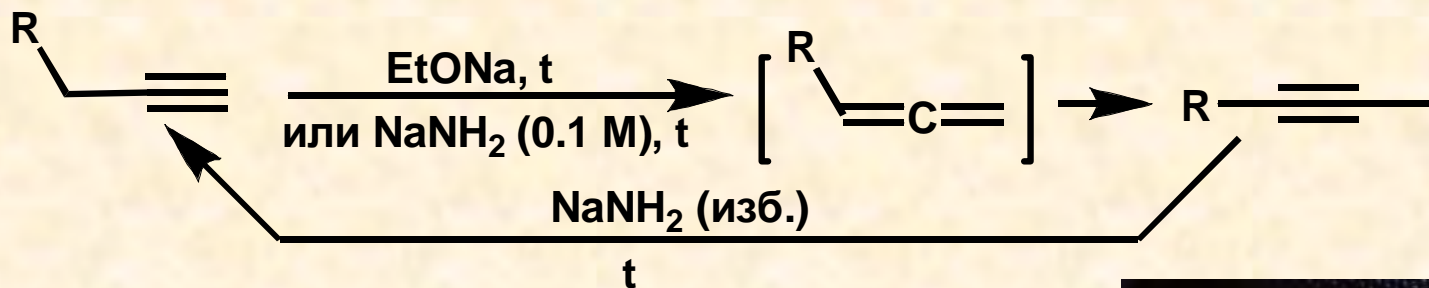




## Окисление



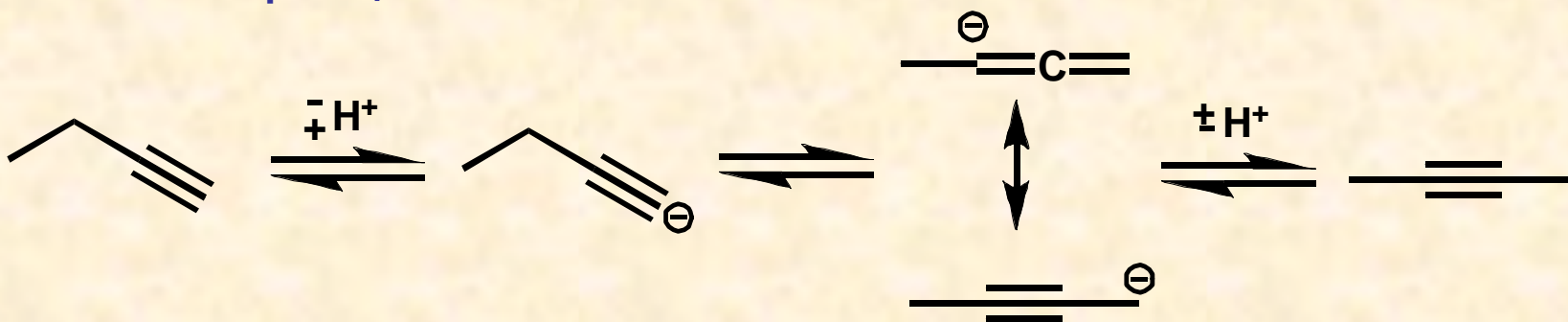
## Ацетилен-алленовая перегруппировка



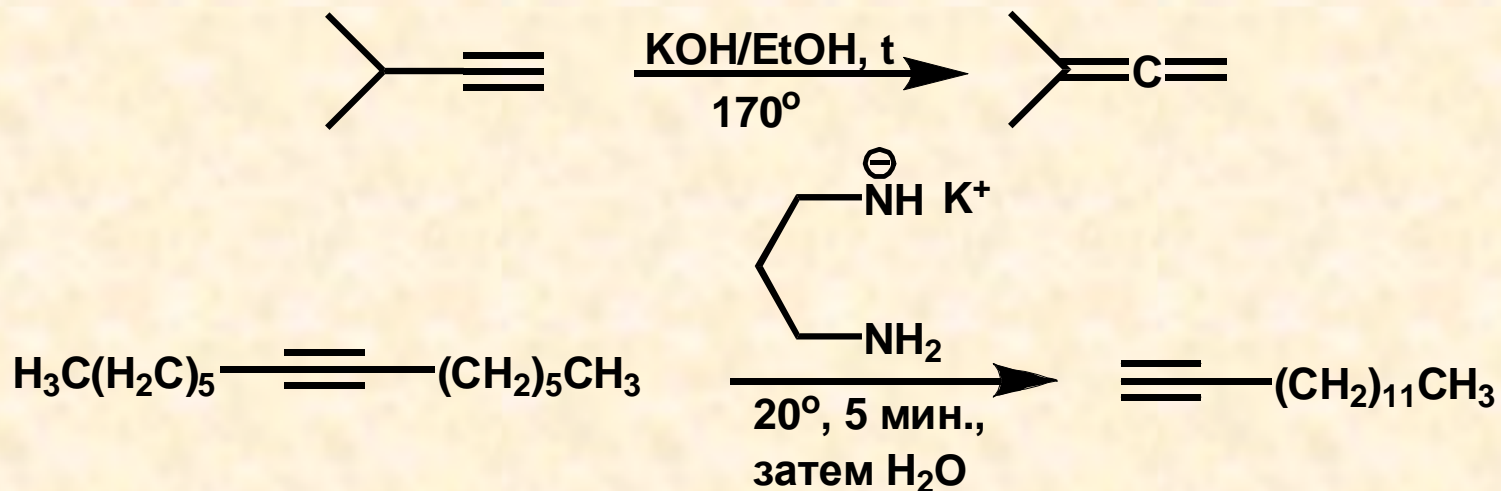
В обоих направлениях реакция идет в условиях термодинамического контроля - интернальный алкен термодинамически выгоднее терминального, солеобразование же сдвигает равновесие в сторону соли - ацетиленида!



## Механизм реакции



КОН/EtOH или кат. кол-во  $\text{NaNH}_2$ , t - перемещение в середину цепи  
 избыток  $\text{NaNH}_2$ , t - перемещение на конец цепи

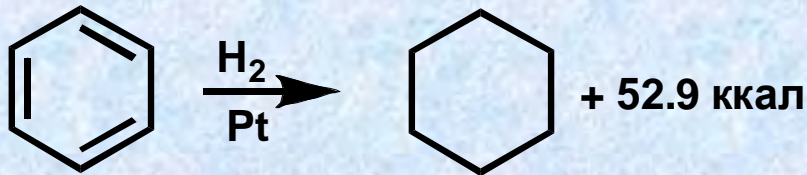
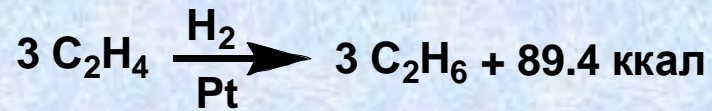


В ИК-спектре несимметричных алкинов характерная полоса колебаний тройной связи находится при  $2100 \text{ см}^{-1}$

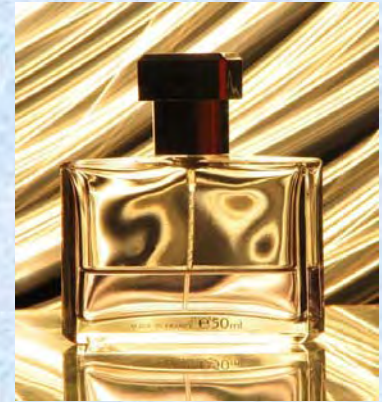
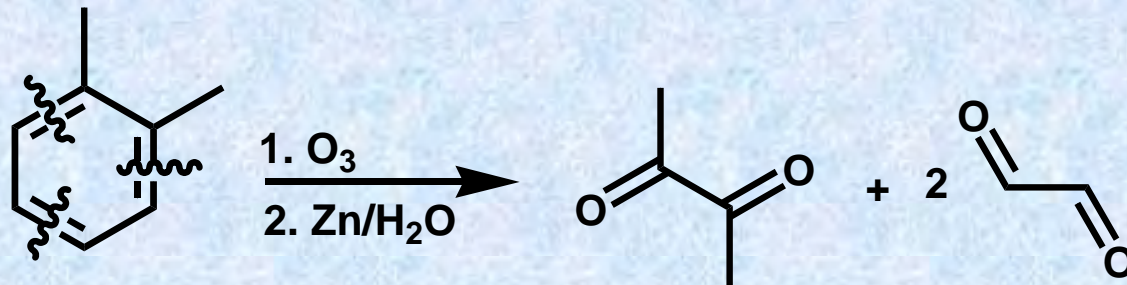
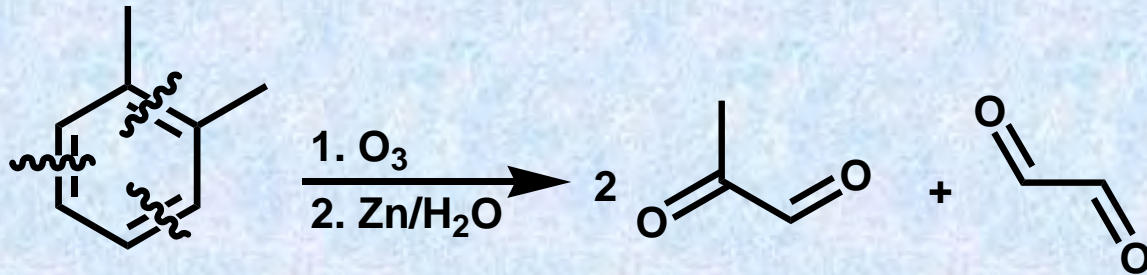
## Ароматические соединения

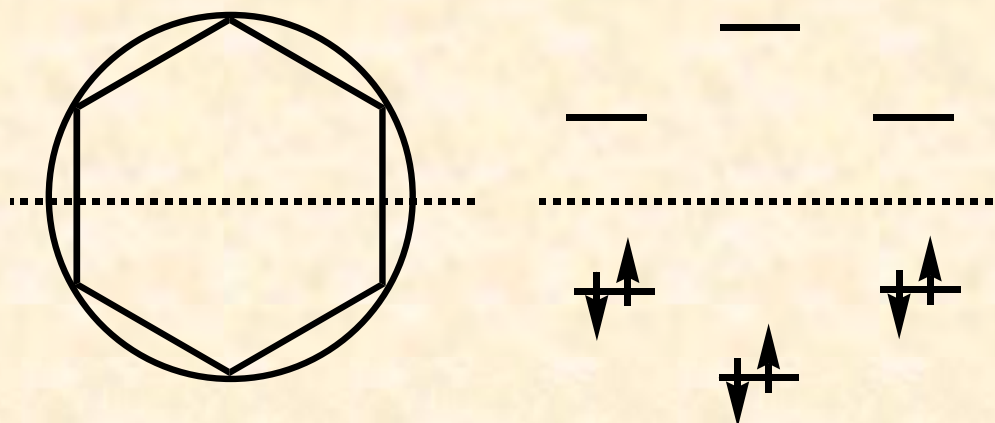
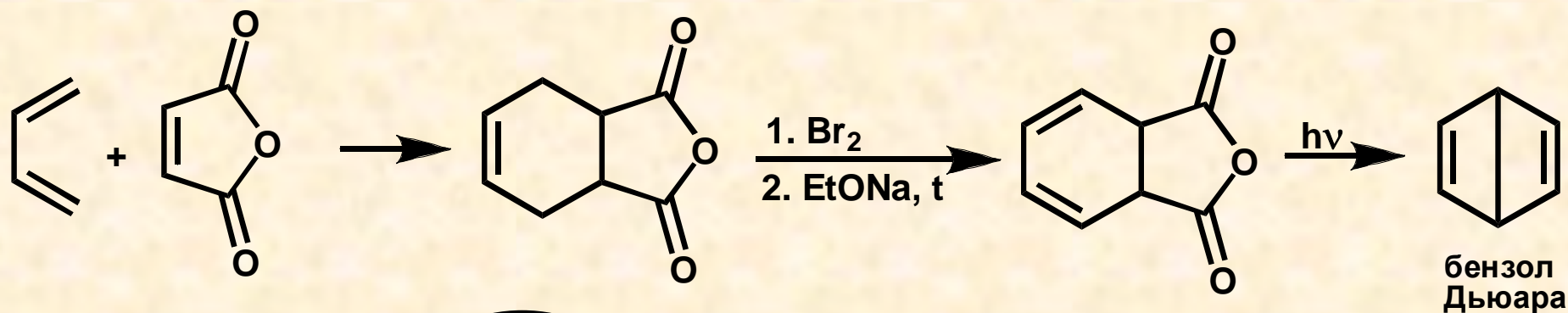
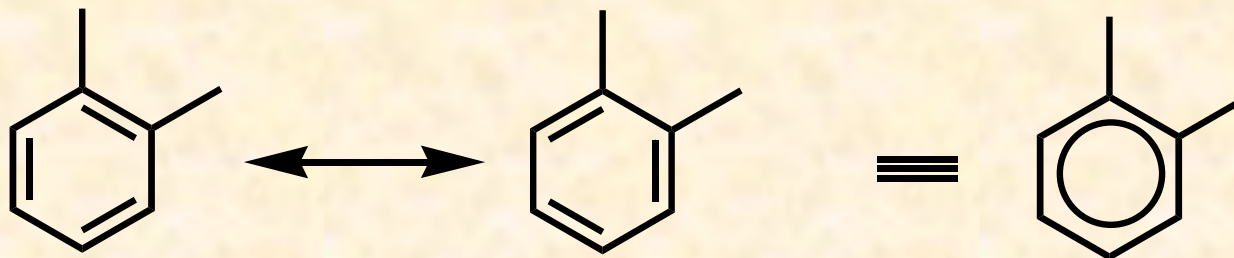
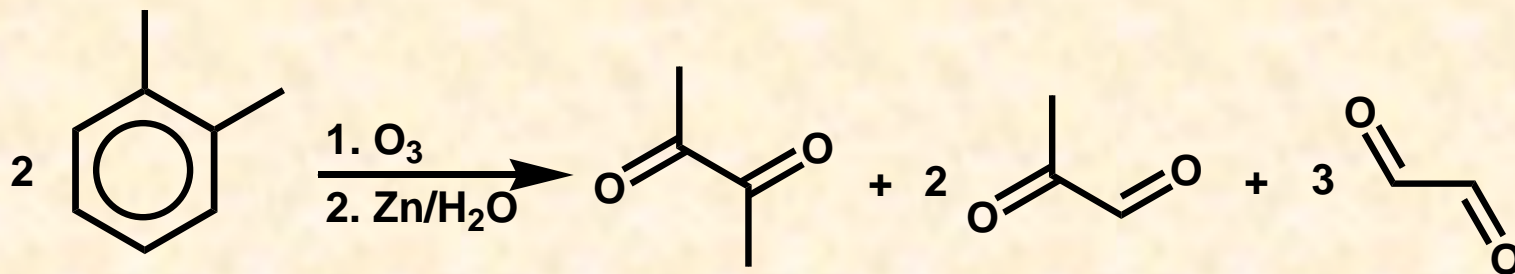
1825 г. **Фарадей** открыл бензол

1865 г. **Кекуле** предложил современную структуру бензола

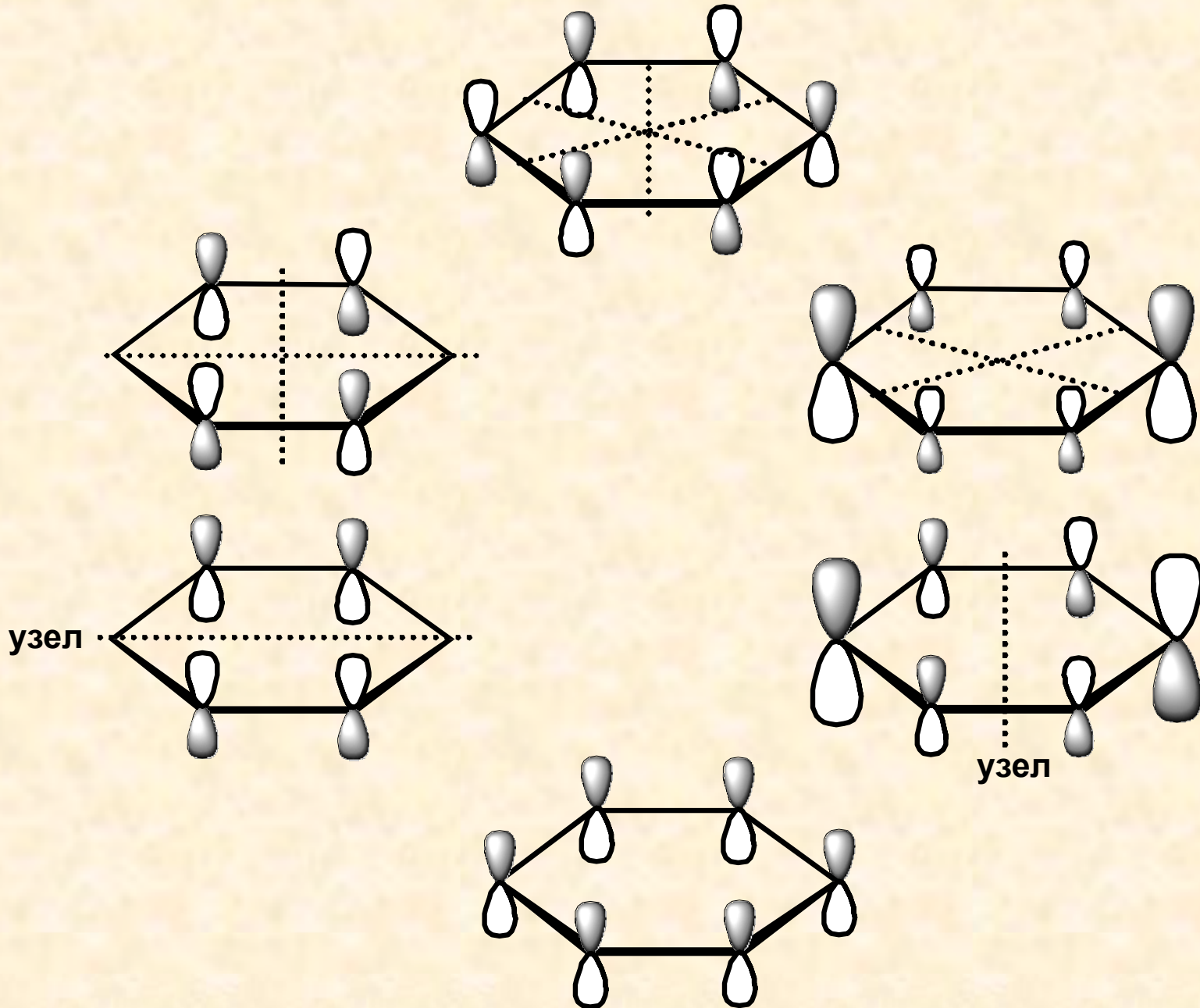


$Q_1 - Q_2 = 36.5 \text{ ккал/моль}$  - энергия сопряжения





# Молекулярные орбитали бензола



## Правило Хюкеля:

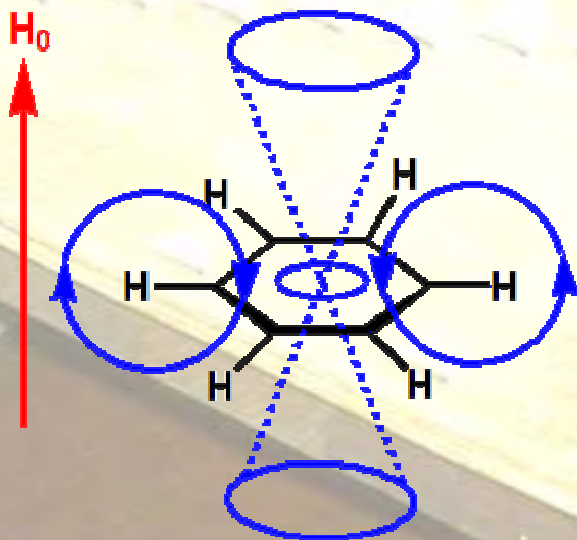
Ароматическими являются циклические, плоские, сопряженные  $\pi$ - системы, содержащие  $4n+2$  электрона.

Циклические, плоские, сопряженные  $\pi$ - системы, содержащие  $4n$  электрона, называются антиароматическими.

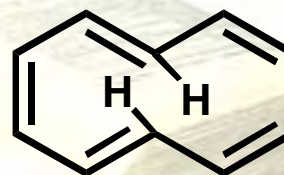
Бензол – ароматическое соединение с  $n = 1$  (6  $\pi$ -электронов)

Один из признаков ароматичности – наличие анизотропного влияния ароматической системы на положение сигналов протонов, присоединенных к этой системе.

приложенное поле



$$\delta = 7.26 \text{ м.д.}$$

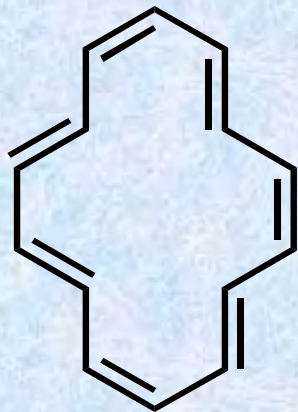


10  $\pi$ -электронов  
неароматическое соединение  
(не может быть плоским!)

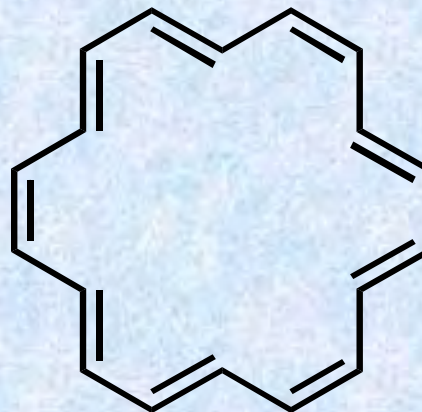


10  $\pi$ -электронов  
ароматическое соединение  
(гомоароматика)

$$\begin{aligned} \delta \text{ CH}_2 &= -0.56 \text{ м.д.} \\ \delta \text{ C-H} &= 7.2 \text{ м.д.} \end{aligned}$$



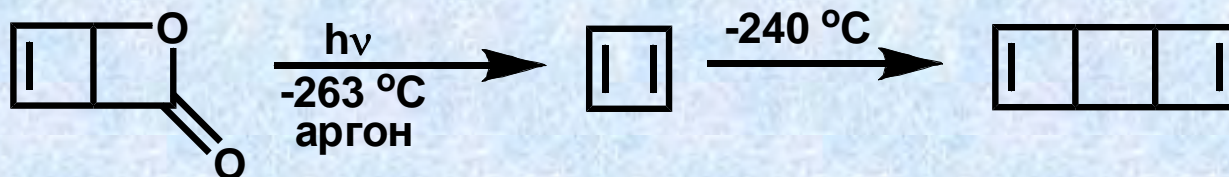
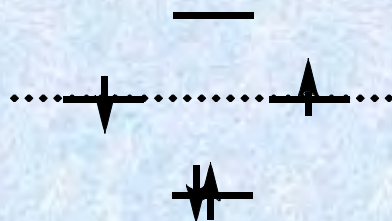
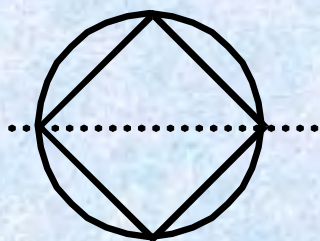
аннулен[14]

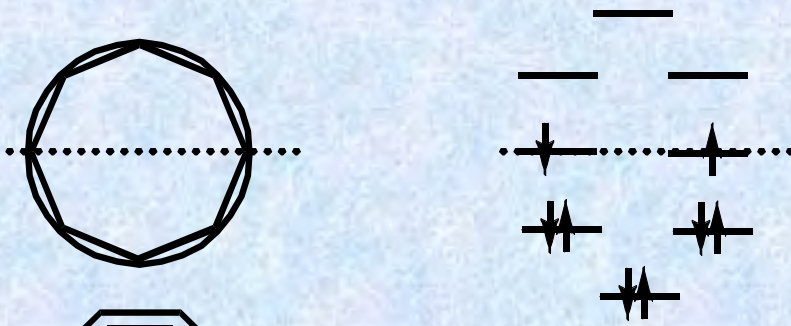


аннулен[18]

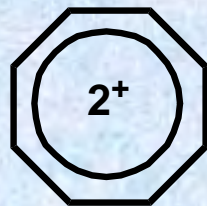
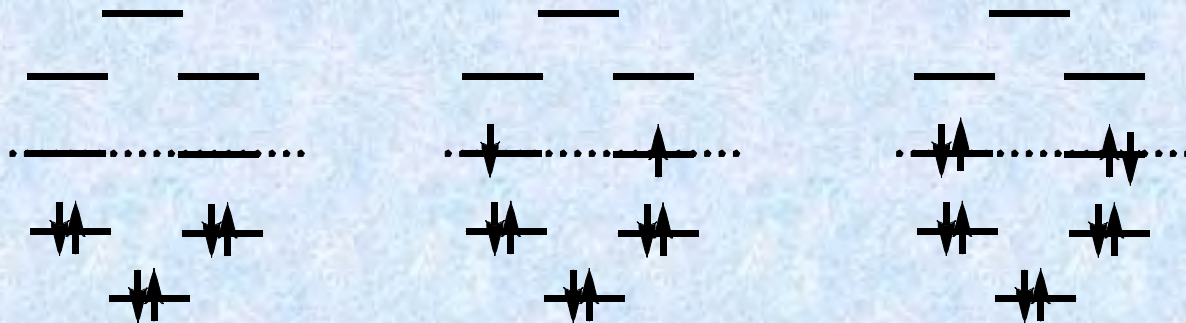


Циклобутadiен - плоская сопряженная система с 4  $\pi$ -электронами - антиароматическая структура (бирадикал)



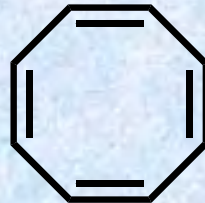


циклооктатетраен - был бы антиароматическим, если бы был плоским, но он не плоский, устойчивое соединение, неароматика

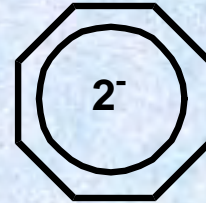


6  $\pi$ -электронов

$-2e$

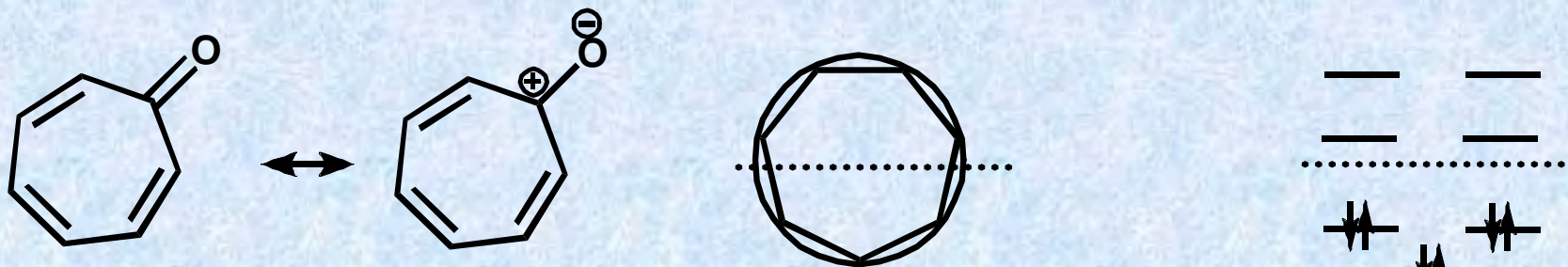


$+2e$   
K

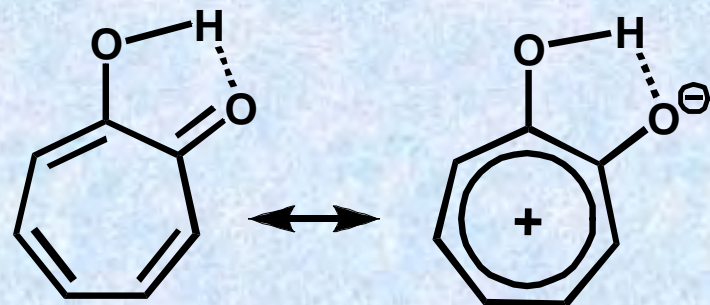


10  $\pi$ -электронов





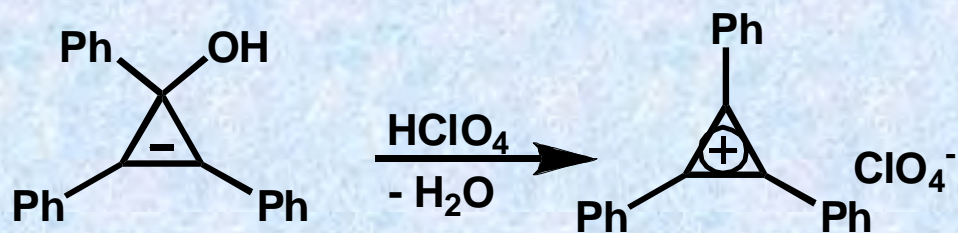
тропон - высокий дипольный момент



трополон - симметричная молекула



высокий дипольный момент (структура А - ароматическая)





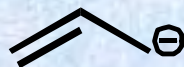
ароматический  
катион



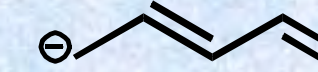
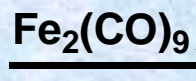
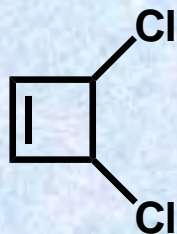
антиароматический  
анион



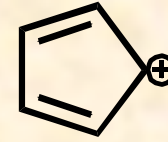
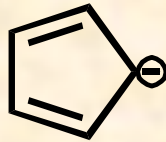
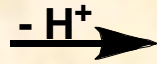
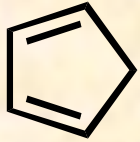
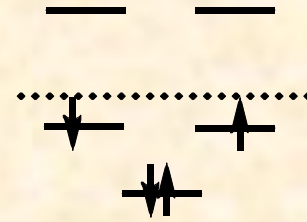
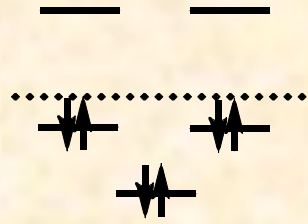
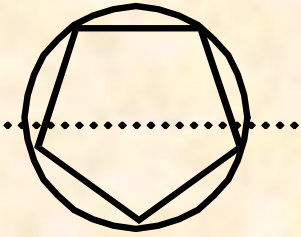
неароматический  
радикал (малая устойчивость  
вследствие неблагоприятных  
валентных углов)



аллильная система стабилизирует частицы в примерно одинаковой степени



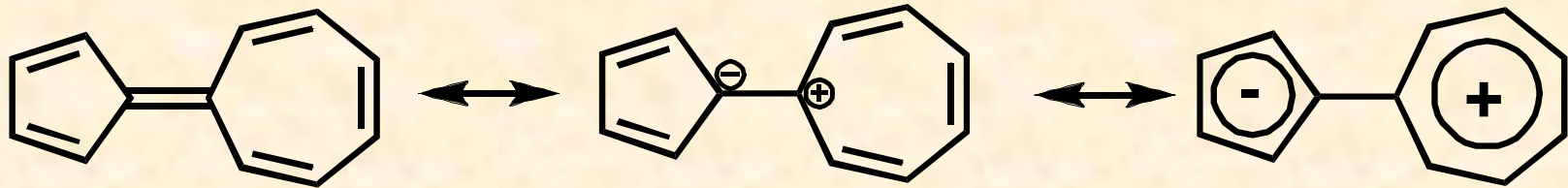
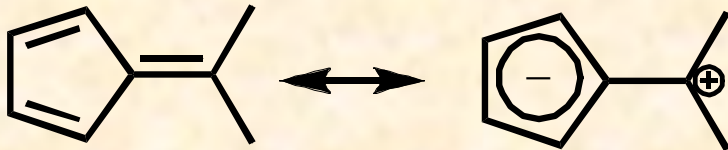
сопоставимая эффективность делокализации разноименного заряда в ионах



циклопентадиен -  
неароматическое  
соединение

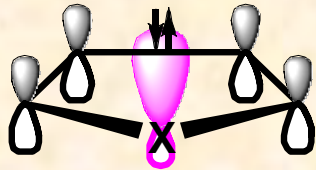
циклопентадиенильный  
анион - ароматическое  
соединение (6  $\pi$ -электронов)

плоский циклопентадиенильный  
катион - антиароматическое  
соединение (4  $\pi$ -электрона)



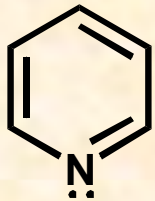
высокий дипольный момент молекул

## Гетероароматичность

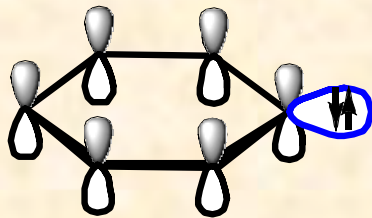


6  $\pi$ -электронов

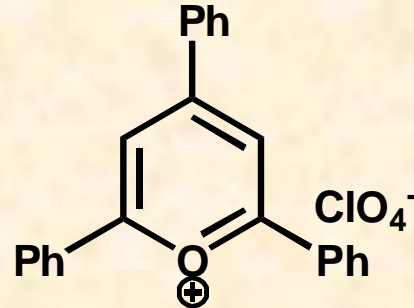
X = O (фуран), S (тиофен), NH (пиррол)



пиридин

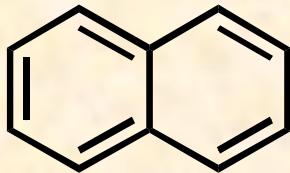


6  $\pi$ -электронов

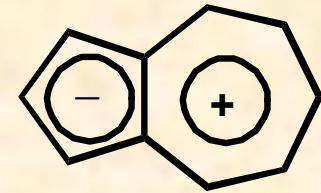
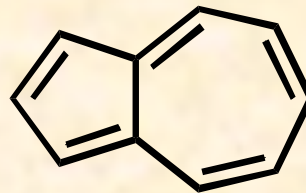


перхлорат трифенилпирилия

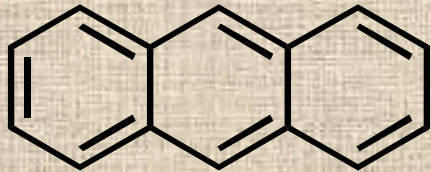
## Полициклические ароматические соединения



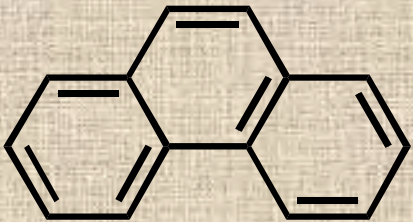
нафталин



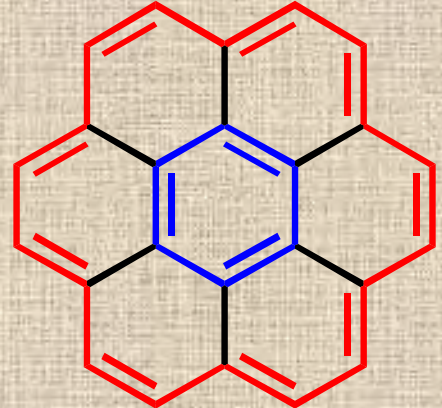
азулен - высокий дипольный момент



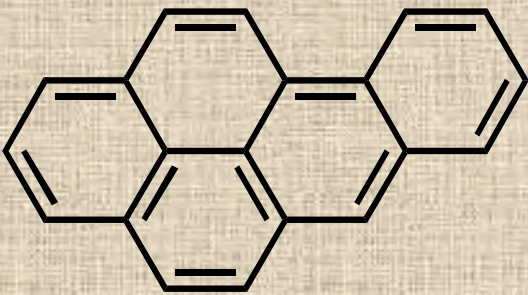
антрацен



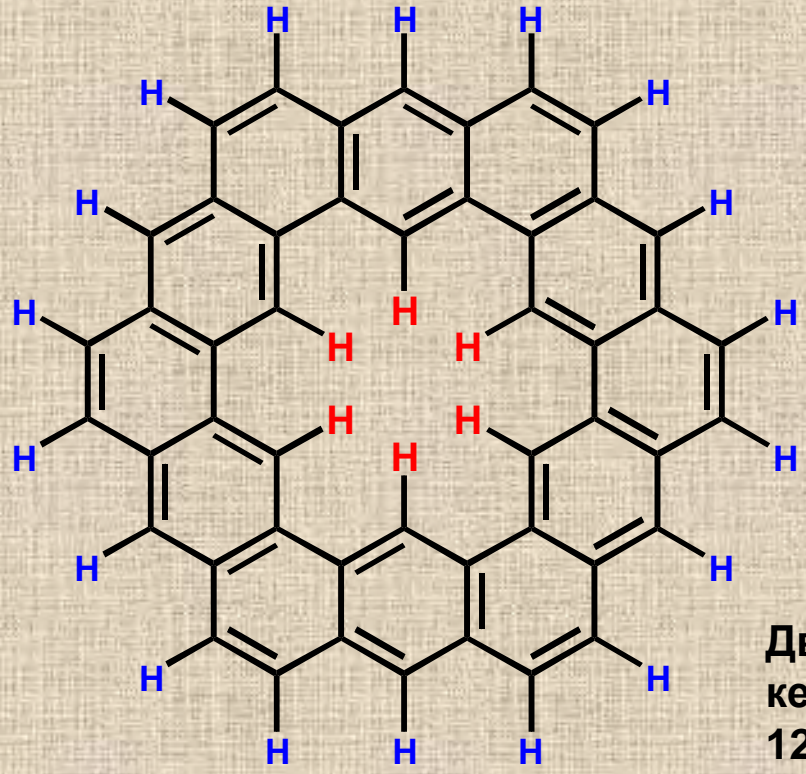
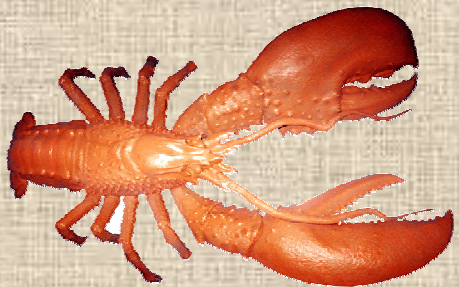
фенантрин



коронен. 24 π-электрона (4n), но ароматическое соединение - две независимые π-системы



бензо[b]пирен

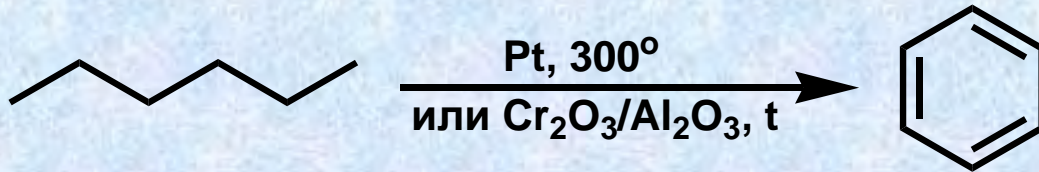


кекулен

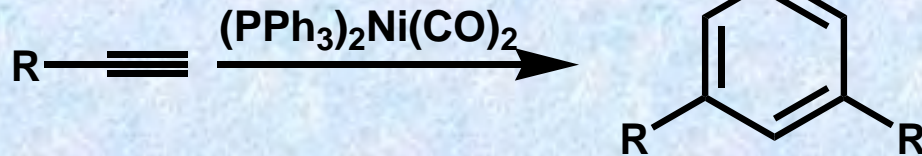
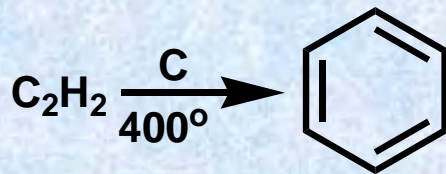
Два сигнала в спектре ПМР кекулена – при -2.7 м.д. (6H) и 12.0 м.д. (18H)

# Методы получения

1. Выделение из каменноугольной смолы после коксования угля (1600° без доступа кислорода)
2. Прямая перегонка нефти или крекинг нефти (нефтепродуктов)



## 3. Синтез из алкинов

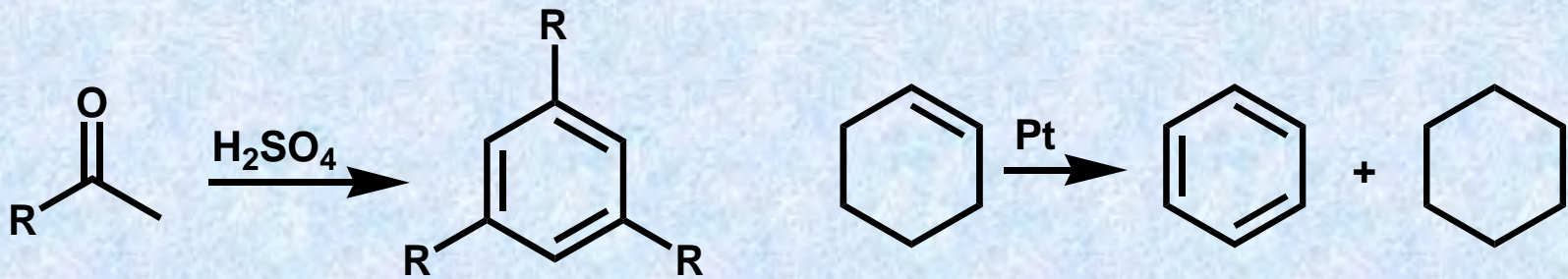


Реппе

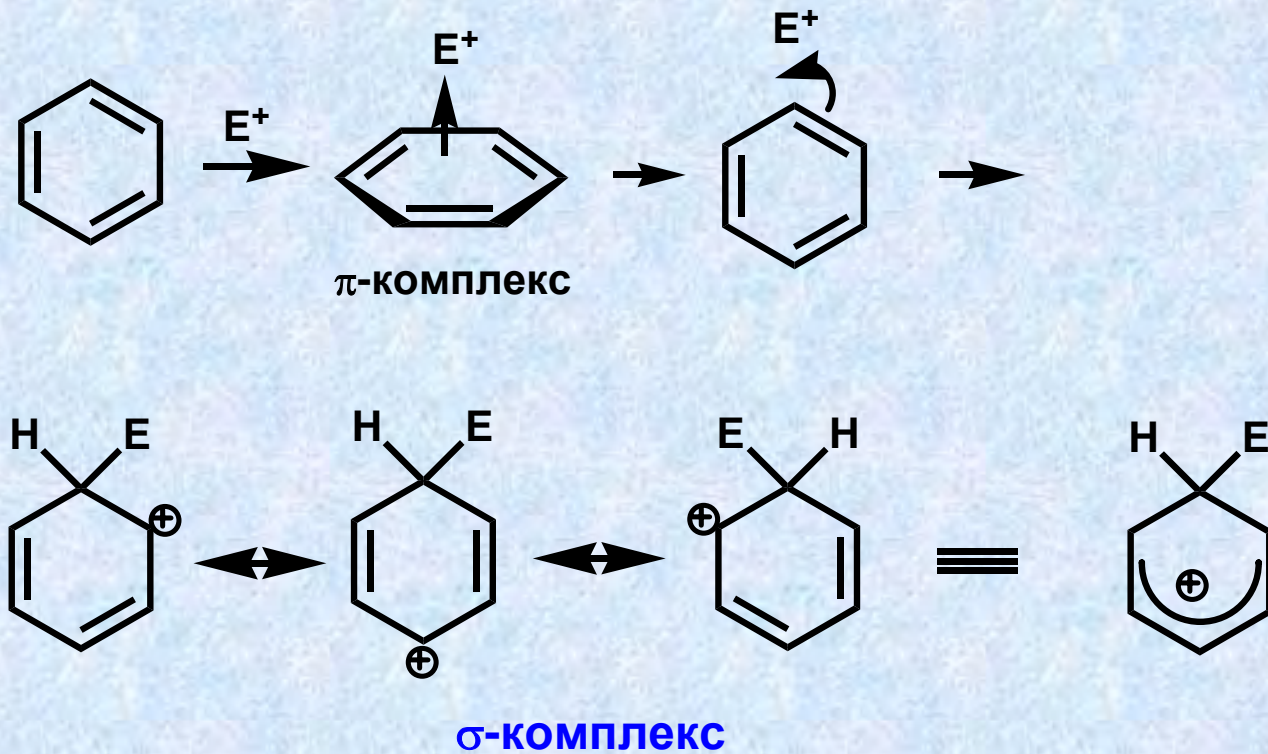


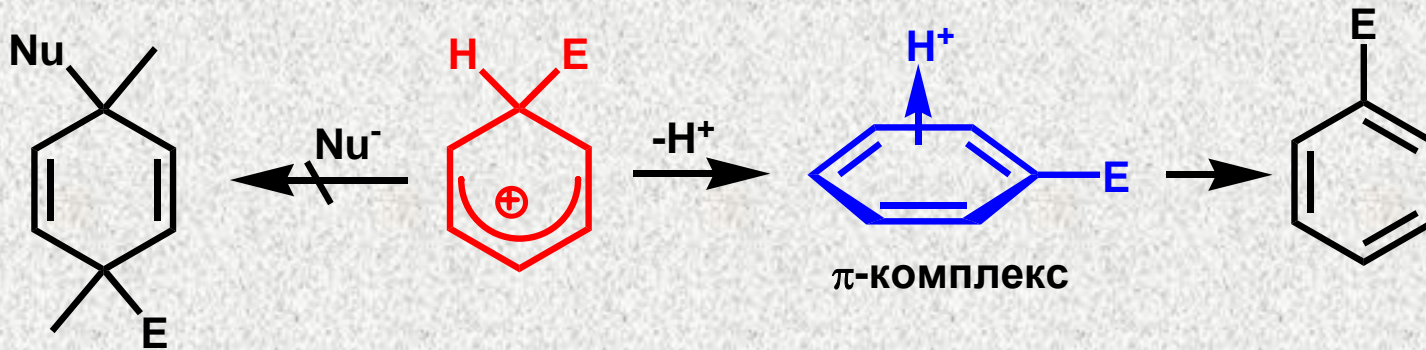
Циглер





## Реакции ароматического электрофильного замещения



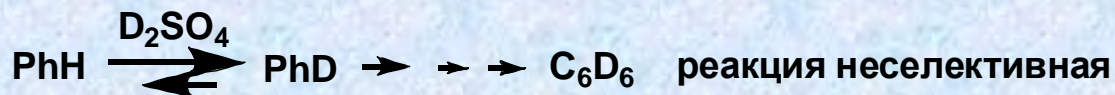


лимитирующая стадия

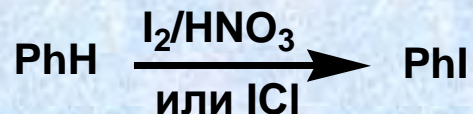
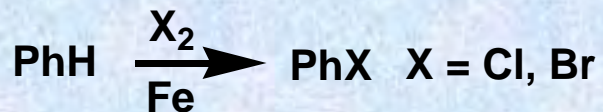
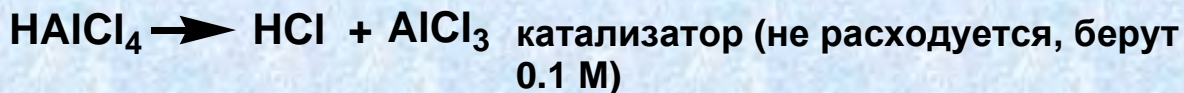
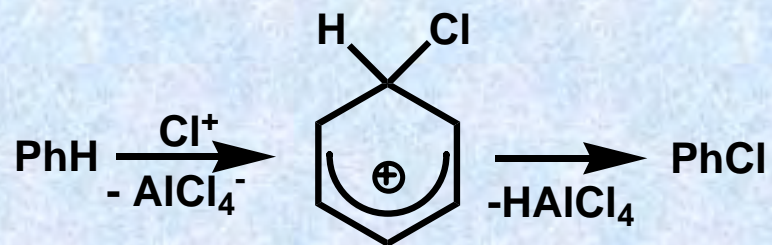
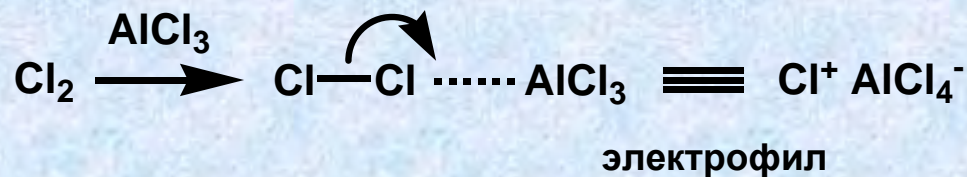




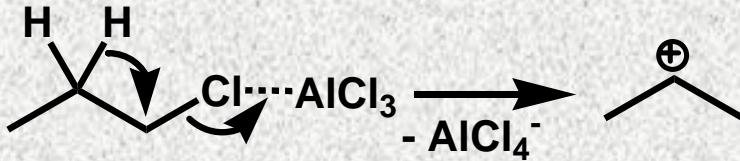
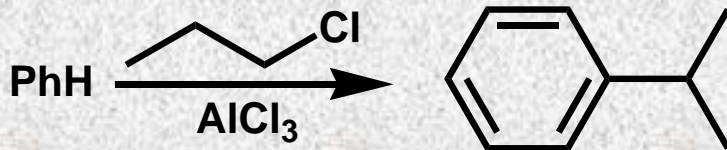
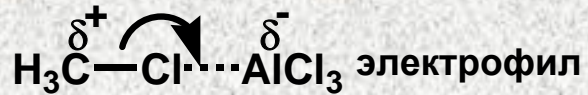
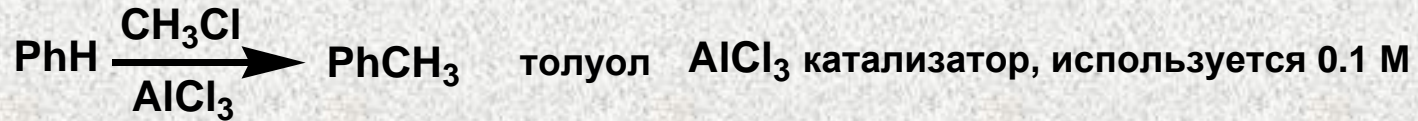
## Протонирование (дейтерообмен)



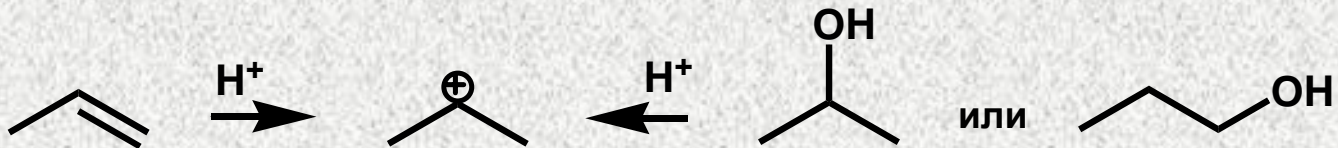
## Галоидирование

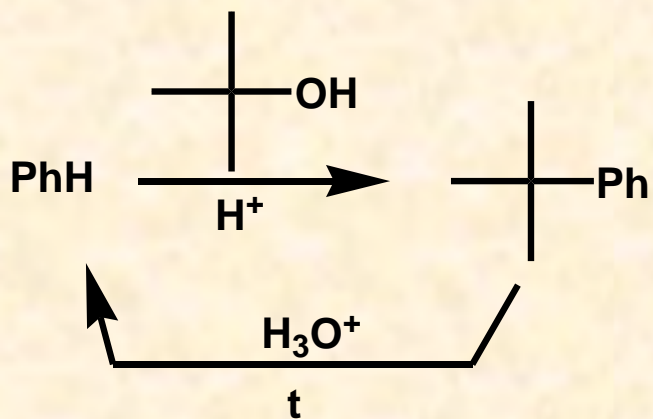


## Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)



Катион (электрофил) можно генерировать и по-другому:



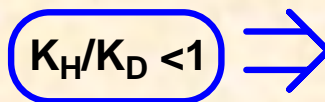
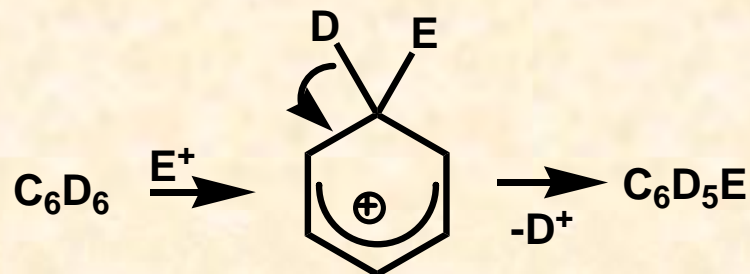
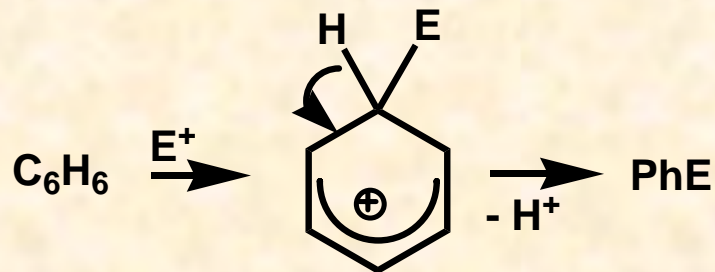


Реакция обратима



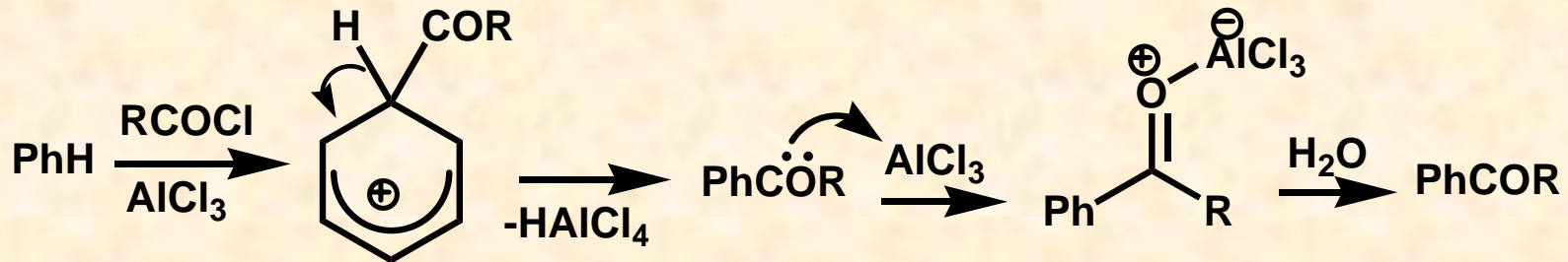
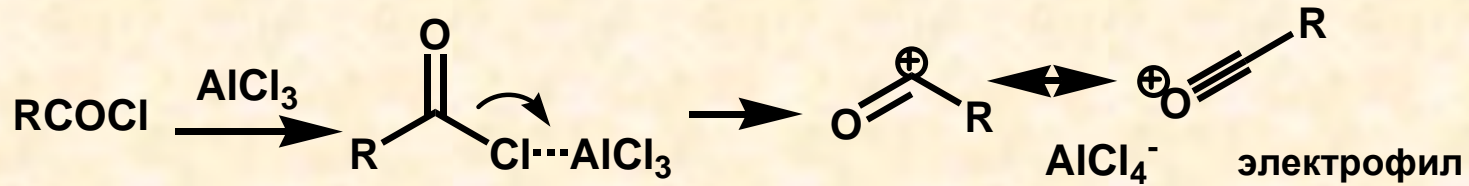
лимитирующая стадия - распад  $\sigma$ -комплекса

Кинетический изотопный эффект



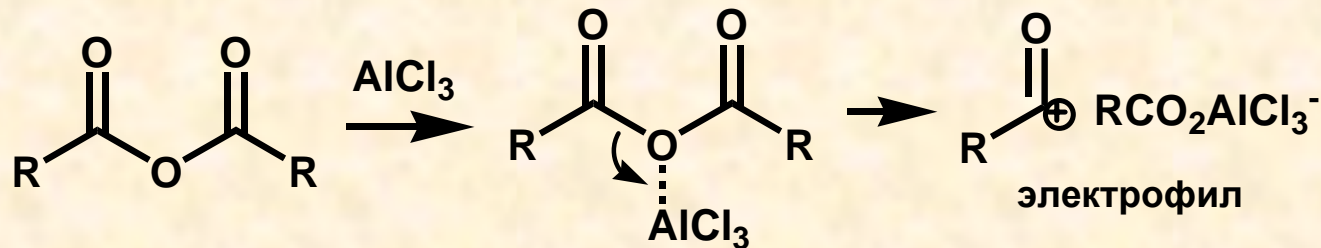
лимитирующая стадия - распад  $\sigma$ -комплекса

## Ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

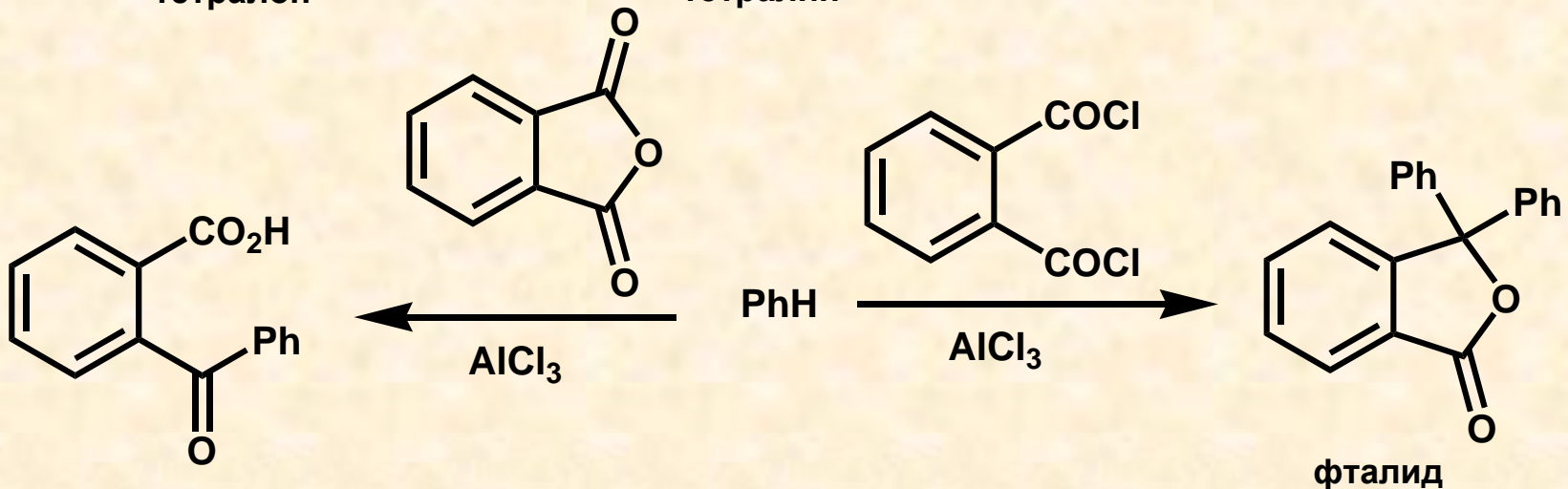
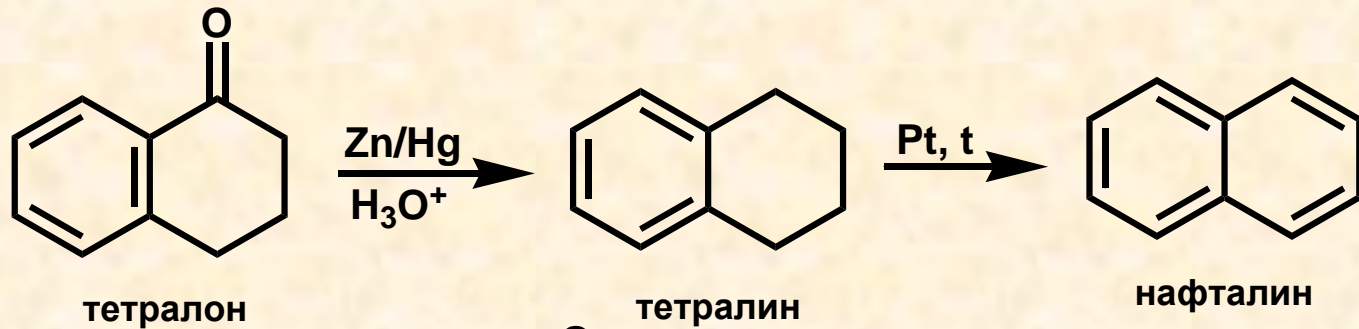
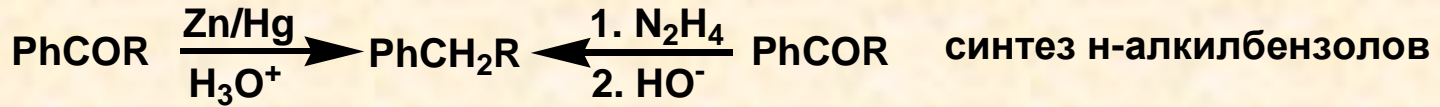


$\text{R} \neq \text{H}$   $\text{HCOCl}$  не существует!

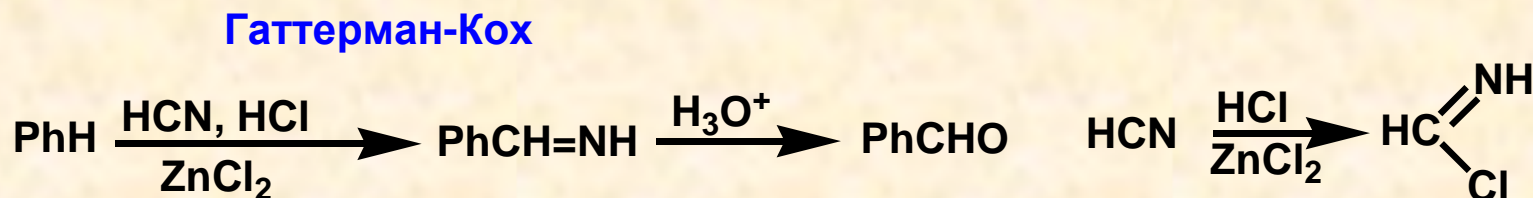
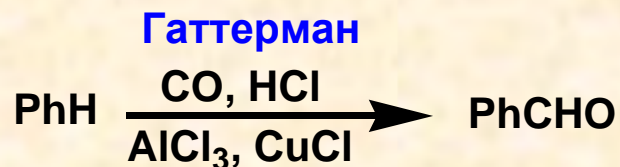
$\text{AlCl}_3$  катализатор, но его требуется 1 моль



При ацилировании ангидридами карбоновых кислот 1 моль  $\text{AlCl}_3$  расходуется на образование электрофила, и ещё один моль связывается в комплекс с продуктом реакции - кетоном. Общий расход катализатора - 2 моля.

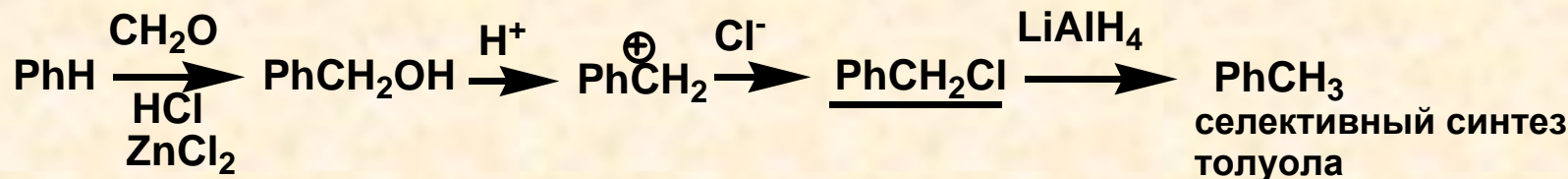
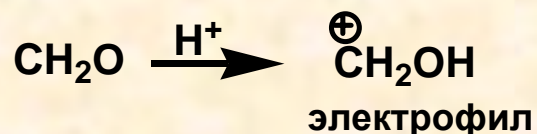


## Синтез ароматических альдегидов (реакция формилирования)

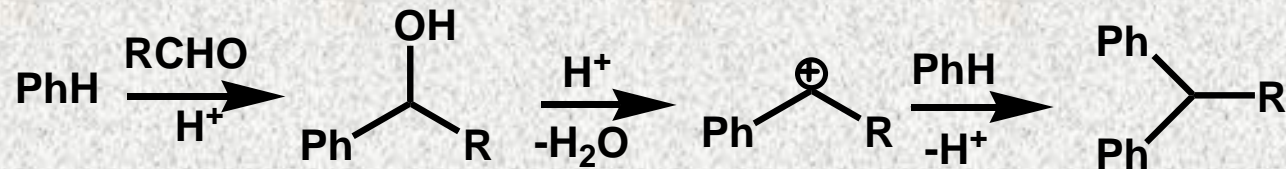
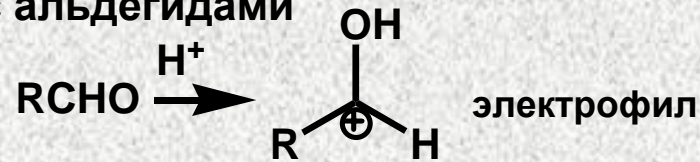


## Взаимодействие с альдегидами

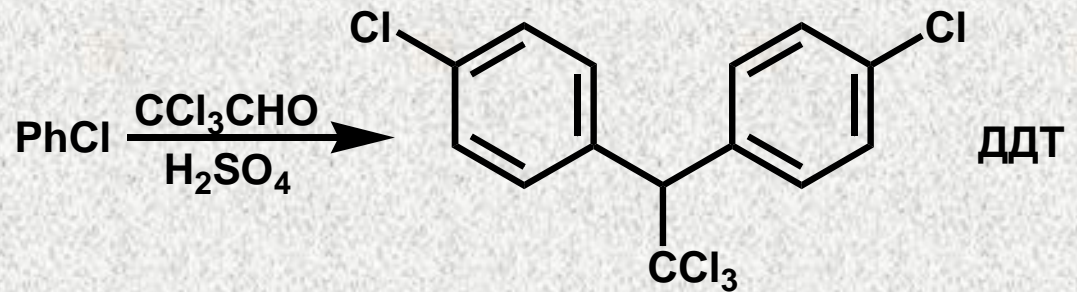
## Реакция хлорметилирования



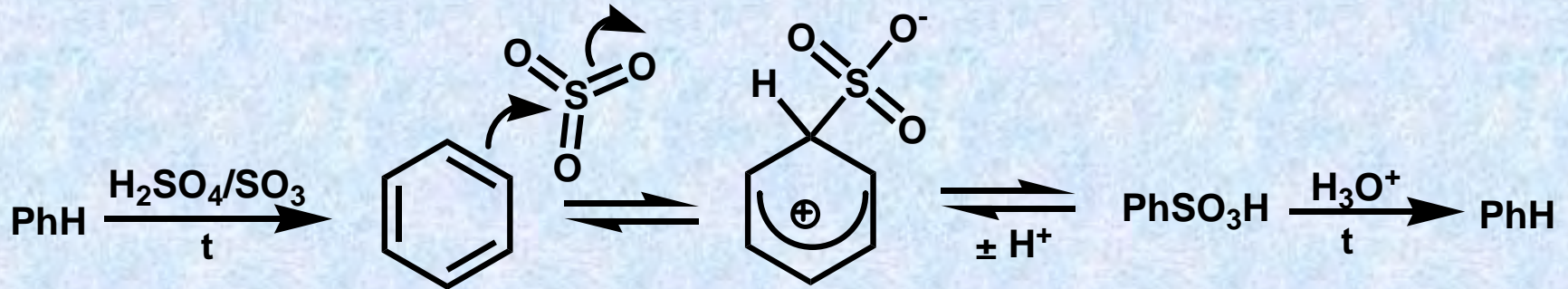
## Взаимодействие с альдегидами



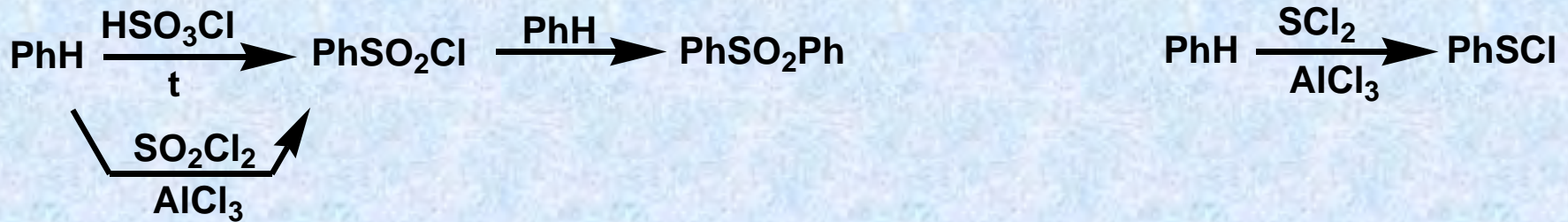
1,5-3 млн. человек в год  
погибает от малярии



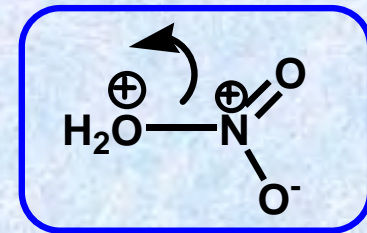
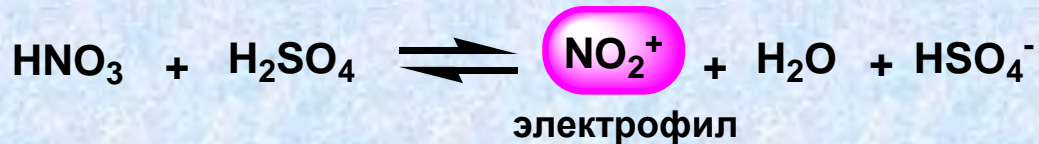
## Сульфирование, сульфохлорирование

электрофил  $\text{SO}_3$ 

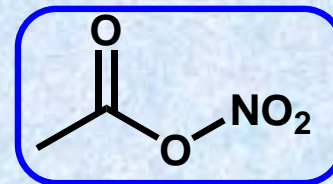
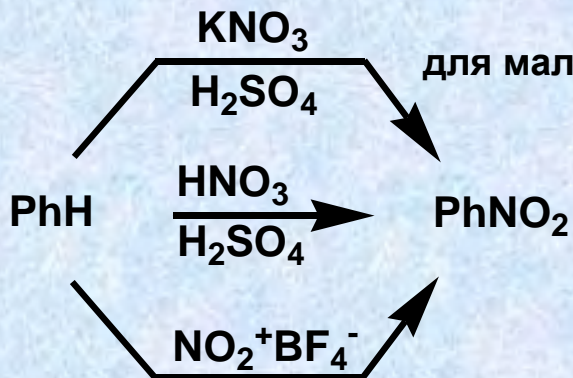
реакция обратима, вторая стадия - лимитирующая, присутствует кинетический изотопный эффект



## Нитрование

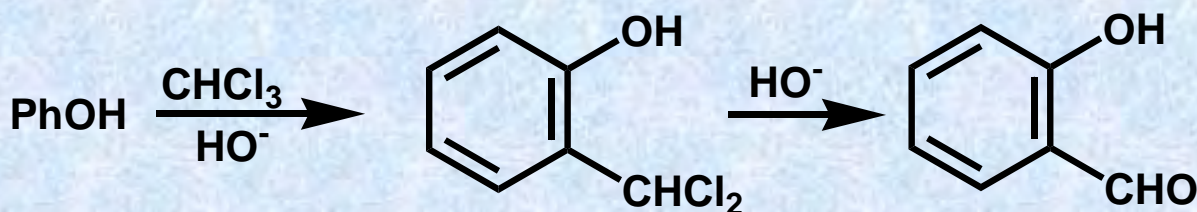




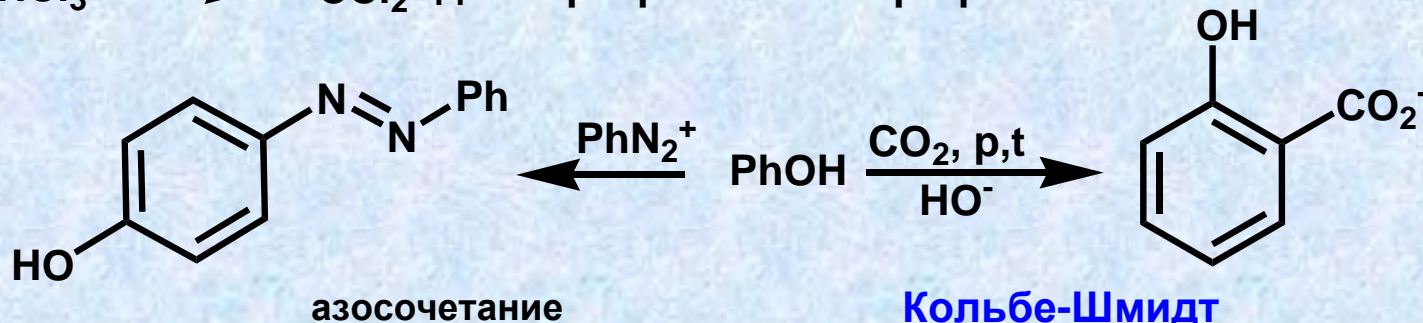


ацетилнитрат - нитрующий реагент для активных субстратов, в том числе для неустойчивых в кислых средах

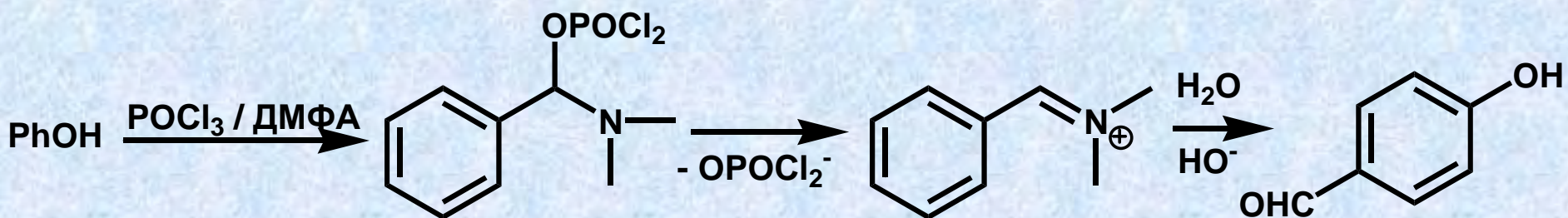
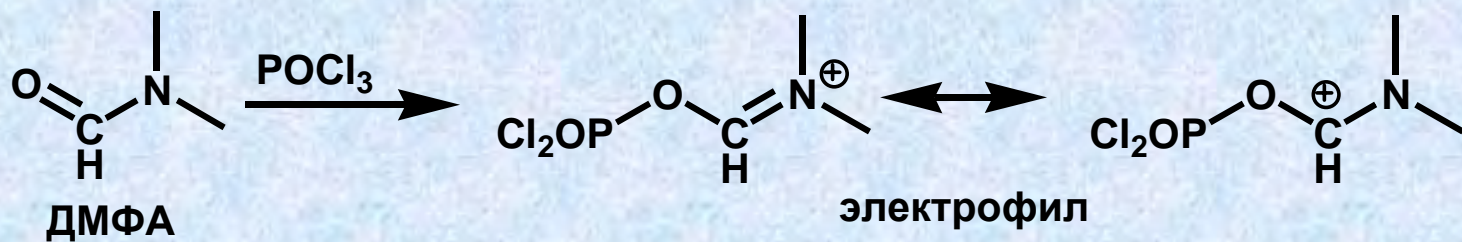
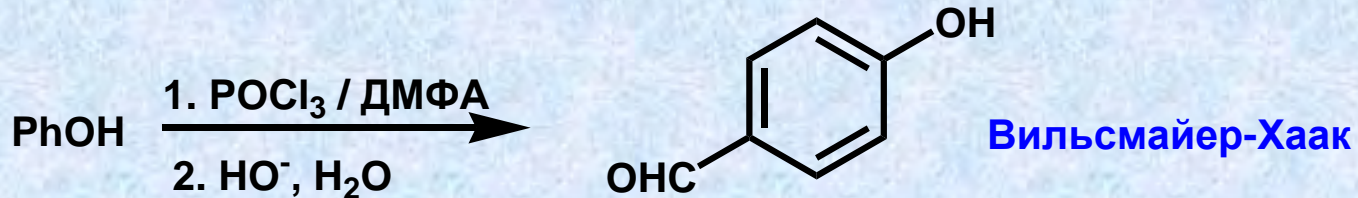
**Реакции электрофильного замещения, протекающие только с очень активными ароматическими субстратами:**



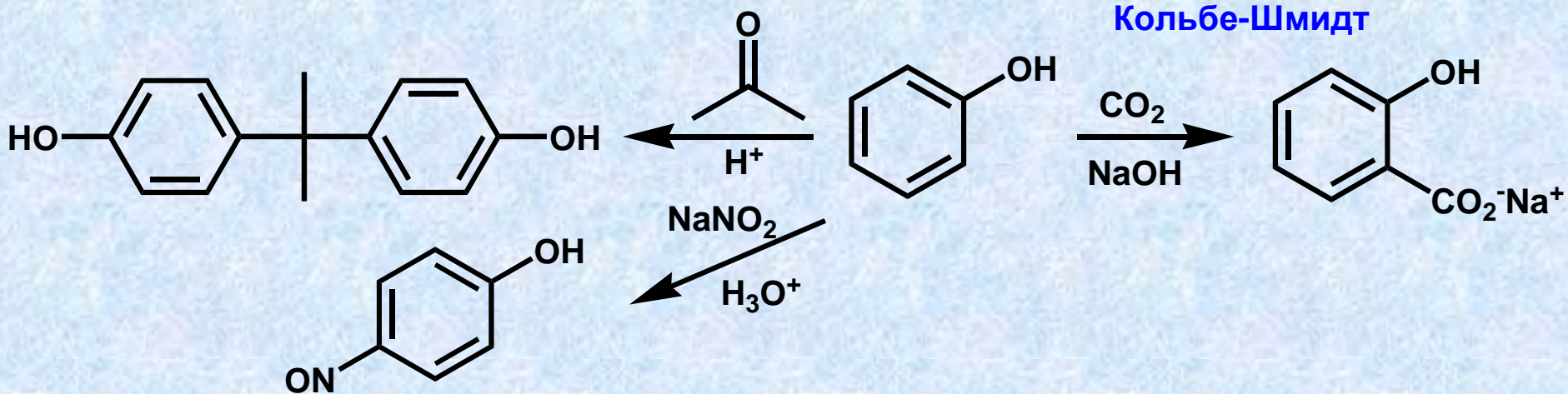
Реймер-Тимман



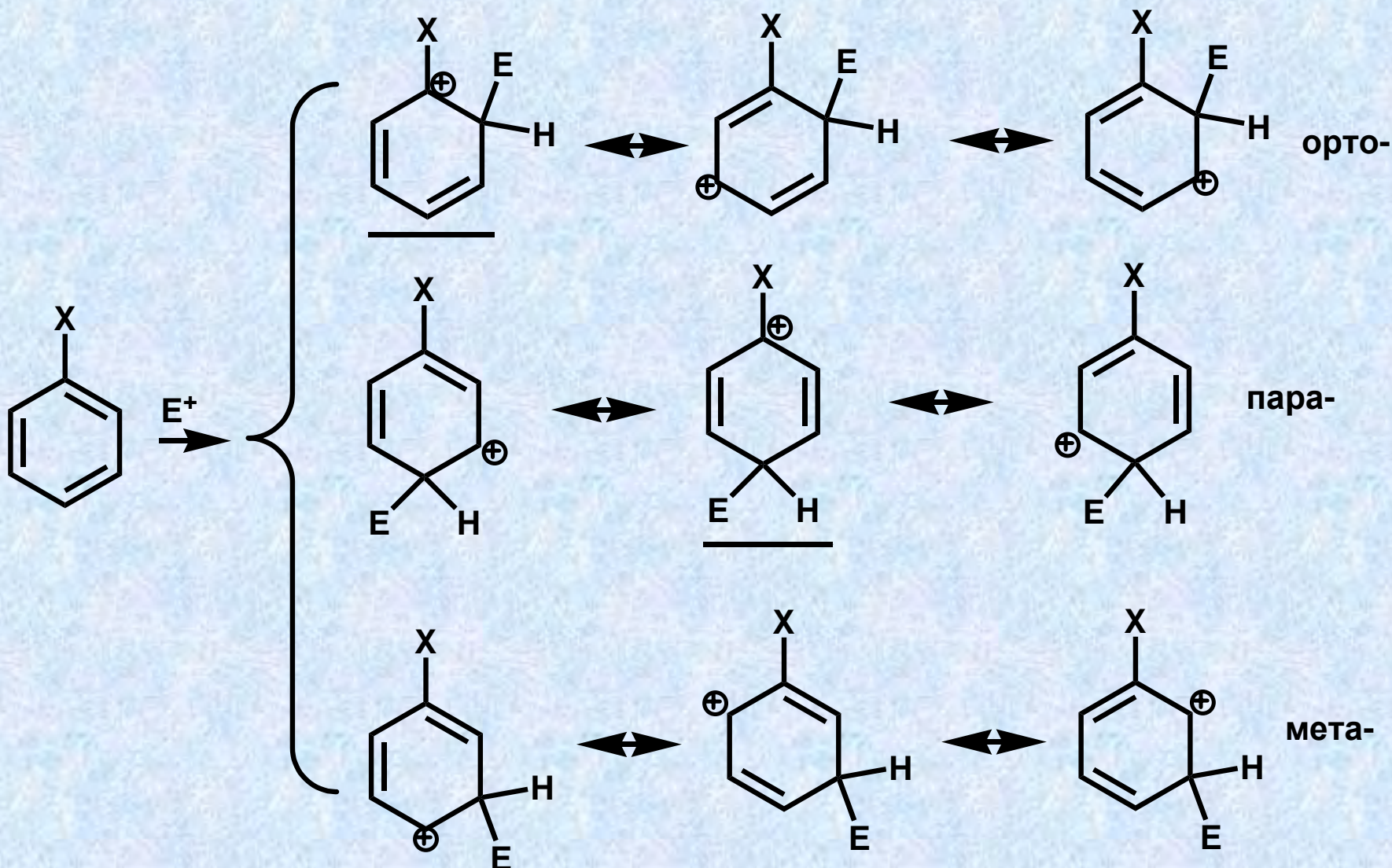
соль фенилдиазония



## Кольбе-Шмидт



# Реакция замещенных производных бензола с электрофилами (влияние заместителя)



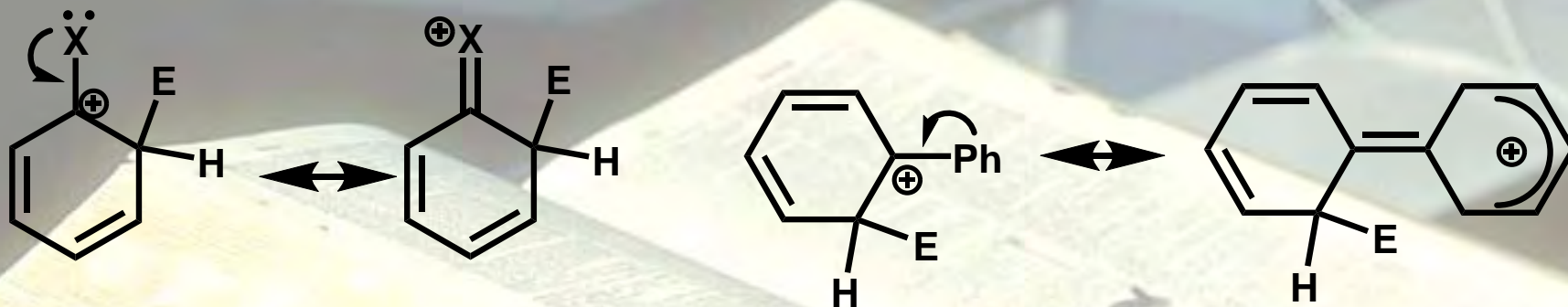
**Выводы:**

1. В случае электрофильной атаки в *орто*- и *пара*-положения положительный заряд оказывается на атоме углерода, связанном с имеющимся в кольце заместителе. При атаке в *мета*-положение заряд на этот атом углерода не попадает.
2. Донорные заместители стабилизируют сигма-комплексы, образующиеся в результате электрофильной атаки в *орто*- и *пара*-положения. Акцепторные заместители напротив – в наибольшей степени дестабилизируют сигма-комплексы, образующиеся в результате атаки в *орто*- и *пара*-положения.
3. Предпочтительными направлениями электрофильной атаки в случае донорно-замещенных производных бензола являются *орто*- и *пара*-. В случае акцепторного заместителя атака преимущественно происходит в *мета*-положение.
4. Донорные заместители повышают устойчивость  $\sigma$ -комплекса и, следовательно, реакционную способность замещенных бензолов, акцепторные заместители наоборот – снижают.

Донорные заместители – алкил (индуктивный эффект), фенил, гетероатомы, несущие неподеленную пару электронов (мезомерный эффект).

**орто-пара-ориентанты**

заместители "первого рода" алкил, арил, OH, OR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, NHCOR, галоген

**мета-ориентанты**

заместители "второго рода": CN, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CHO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, NR<sub>3</sub><sup>+</sup>

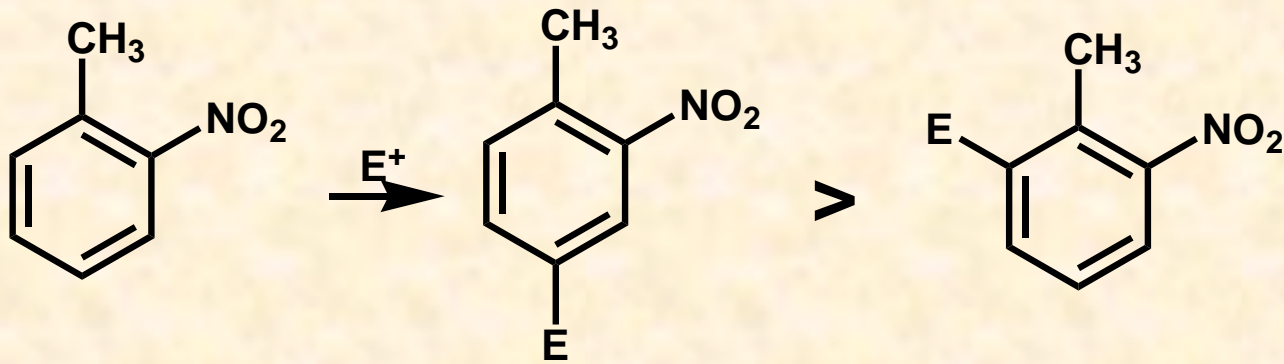
Заместители «первого рода» активируют кольцо к реакциям электрофильного замещения (за исключением галогенов) по сравнению с бензолом.

Заместители «второго рода» кольцо дезактивируют.

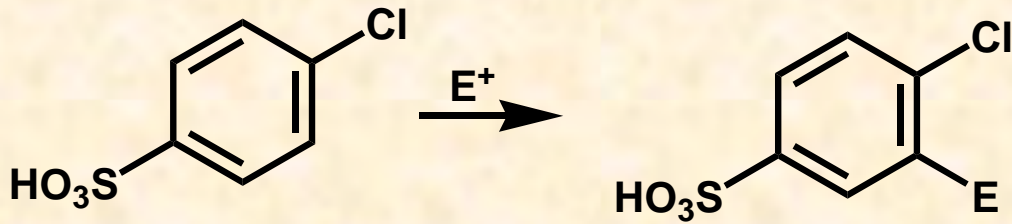
При наличии более одного заместителя, обладающих разным и несогласованным действием, направление реакции определяется донорным заместителем.

В случае нескольких донорных заместителей направление реакции определяется заместителем с большим эффектом.

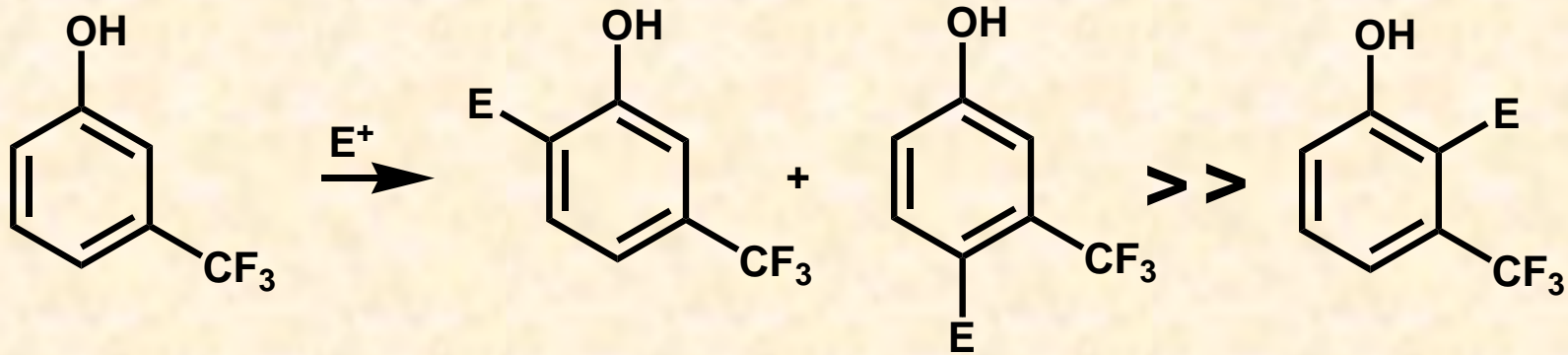
*Пара*-замещение обычно преобладает над *орто*-замещением, и тем в большей степени, чем больше объем заместителя и/или электрофила (стерический фактор)



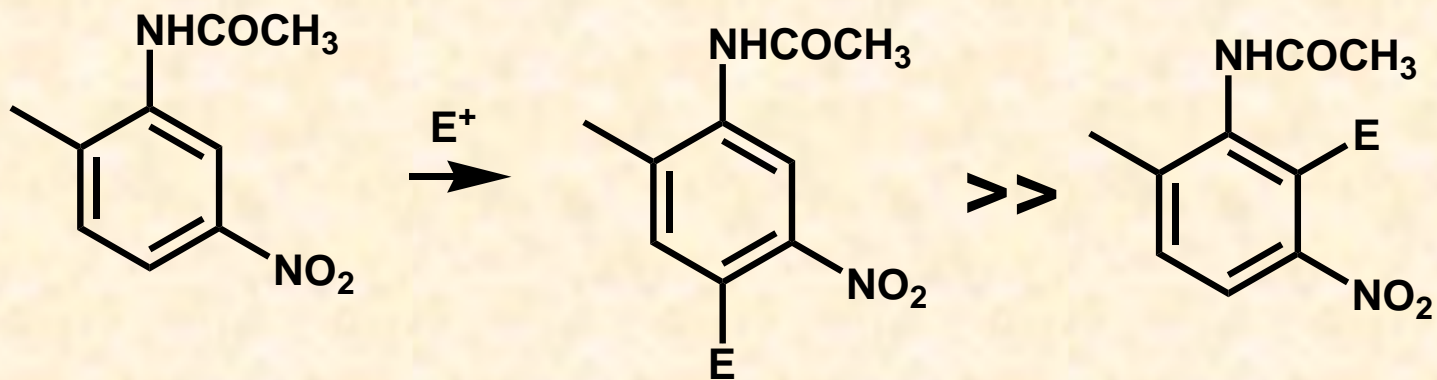
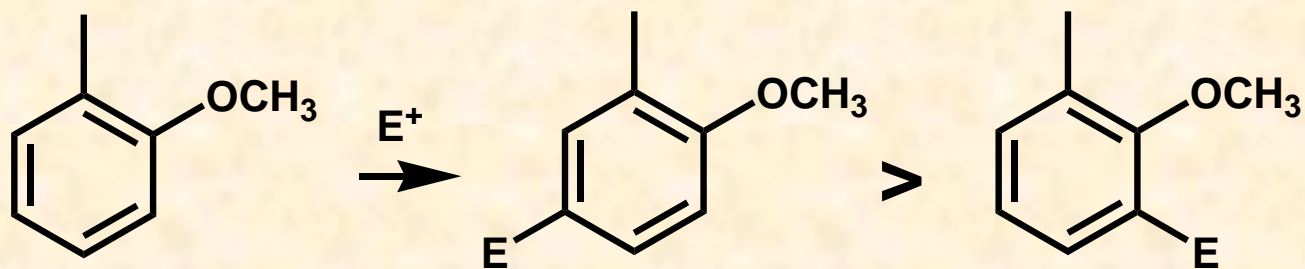
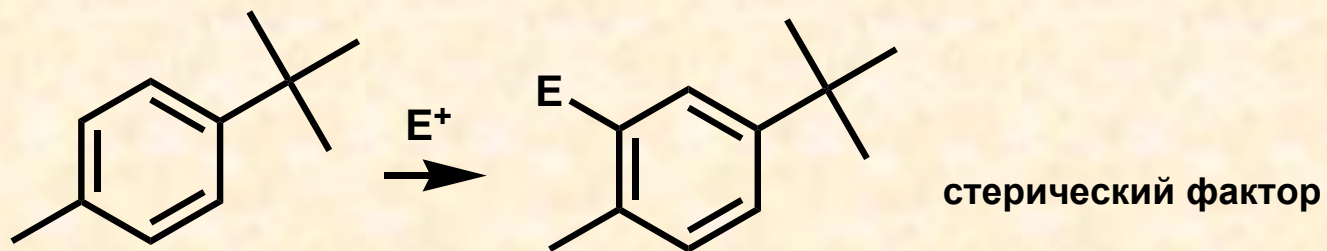
согласованное влияние заместителей



согласованное влияние заместителей



несогласованное влияние заместителей



Реакции электрофильного замещения, которые могут протекать только с ароматическими субстратами, не менее реакционно-способными, чем хлорбензол:

1. Реакции **Фриделя-Крафтса** (алкилирование, ацилирование)
2. Реакции с карбокатионами, генерируемыми тем или иным способом
3. Реакция хлорметилирования
4. Реакции формилирования (**Гаттермана** и **Гаттермана-Коха**)
5. Кислотно-катализируемые реакции с альдегидами

---

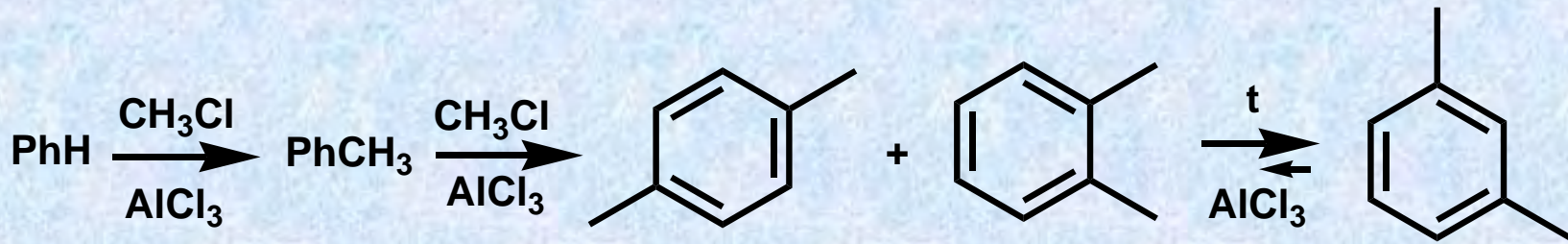
Реакции нитрования, сульфирования, хлорирования и бромирования могут происходить с практически любыми ароматическими субстратами

### **Выводы:**

1. Практически сложно провести селективно реакцию алкилирования (реакционная способность продукта выше, чем у исходного бензола).
2. Реакции ацилирования и формилирования могут приводить только к продуктам монозамещения (реакционная способность продукта гораздо ниже, чем у исходного бензола).

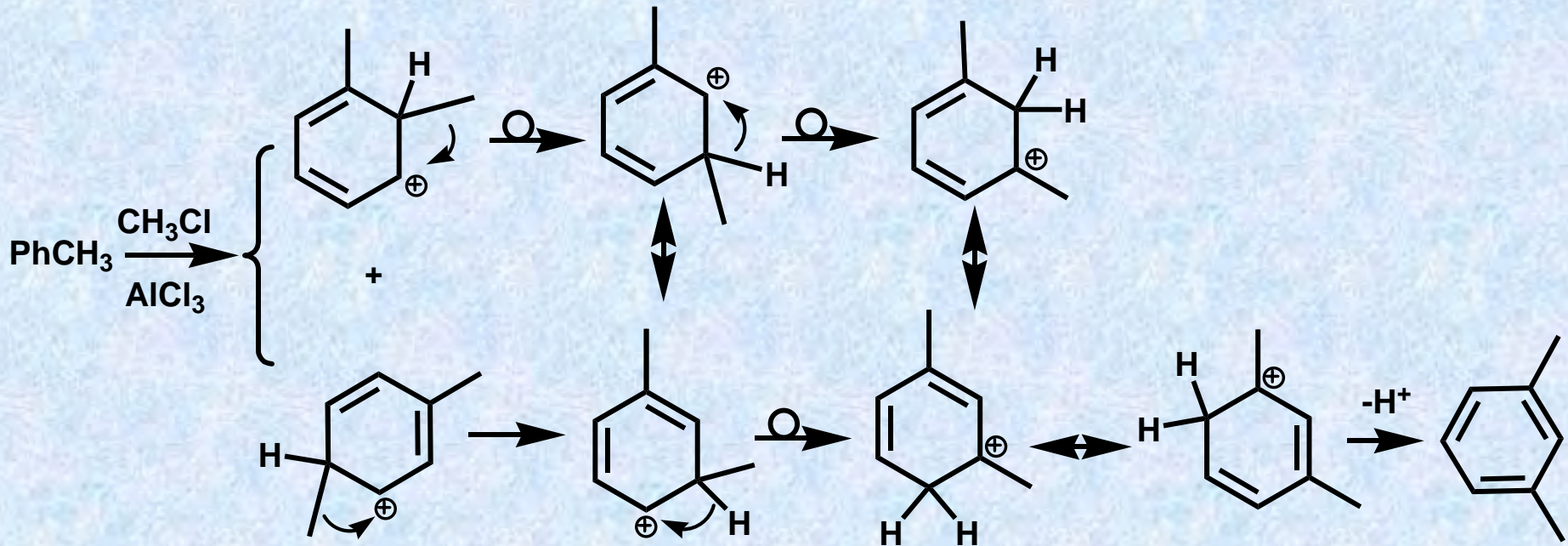


## Обратимость реакции алкилирования



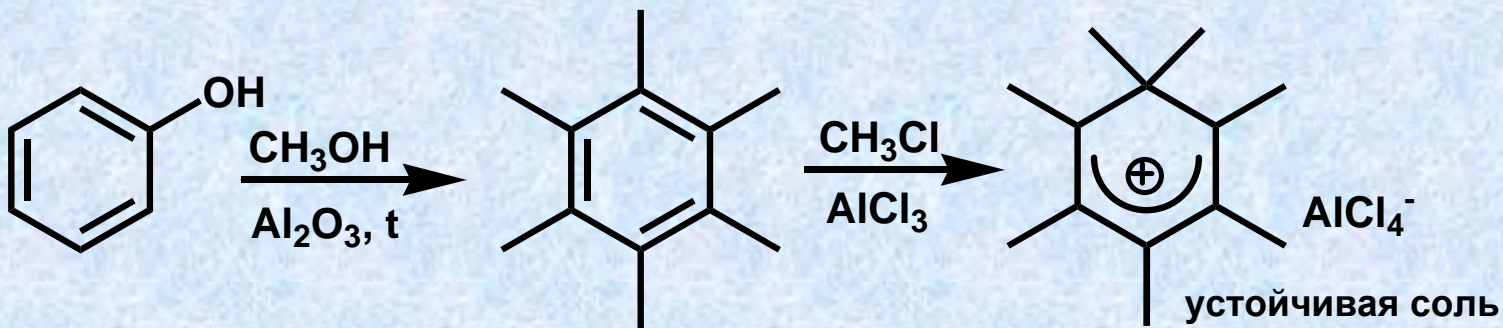
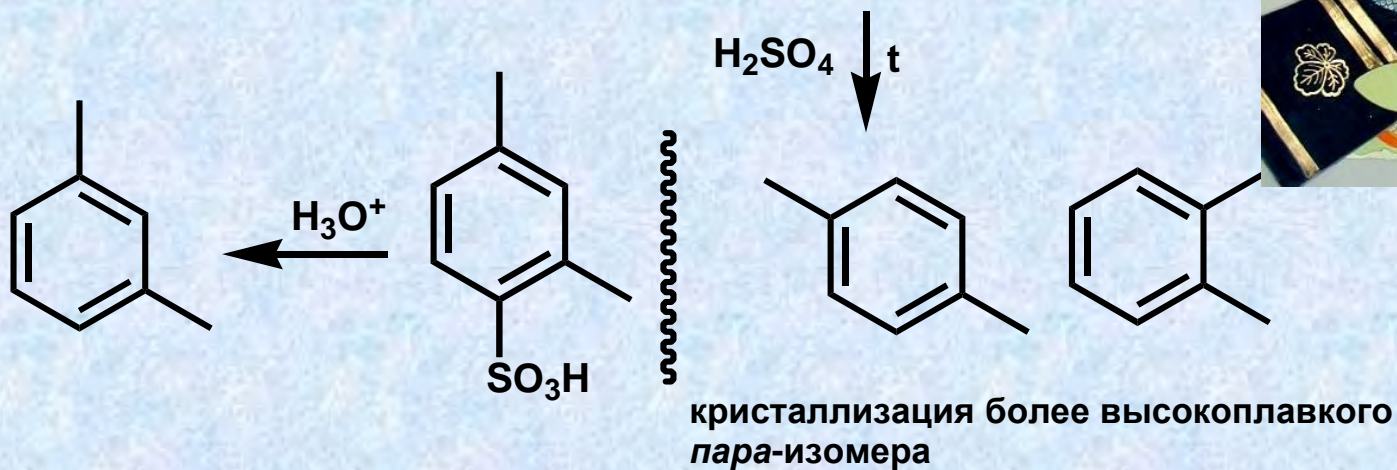
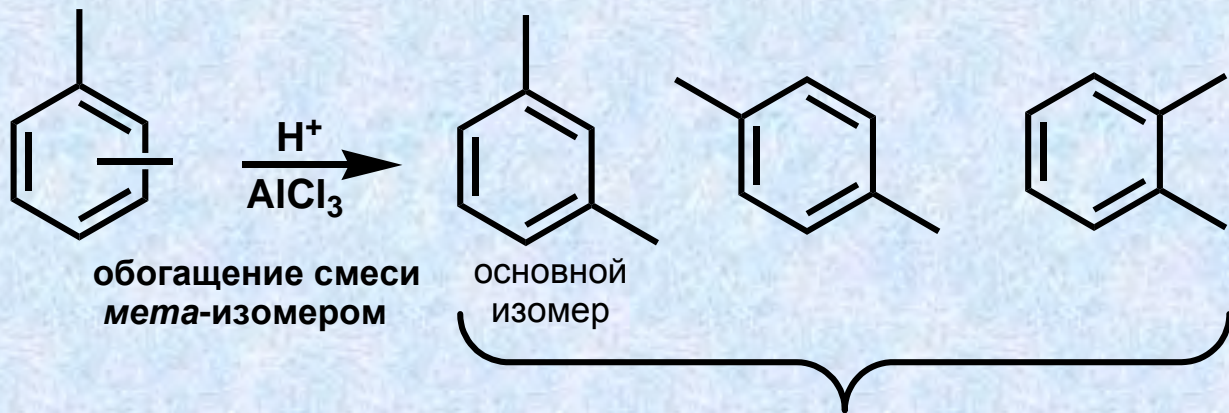
кинетический контроль

термодинамический контроль

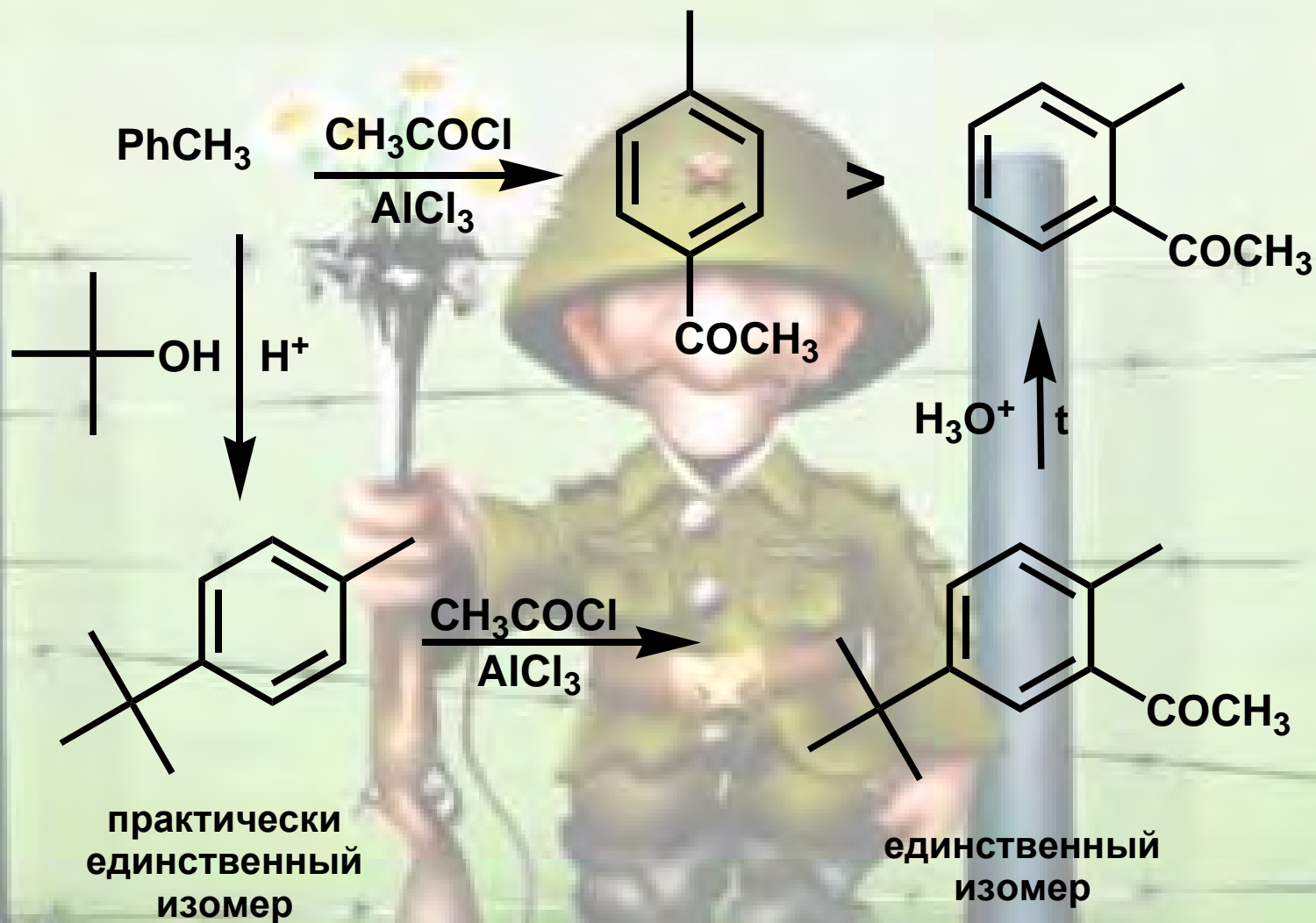


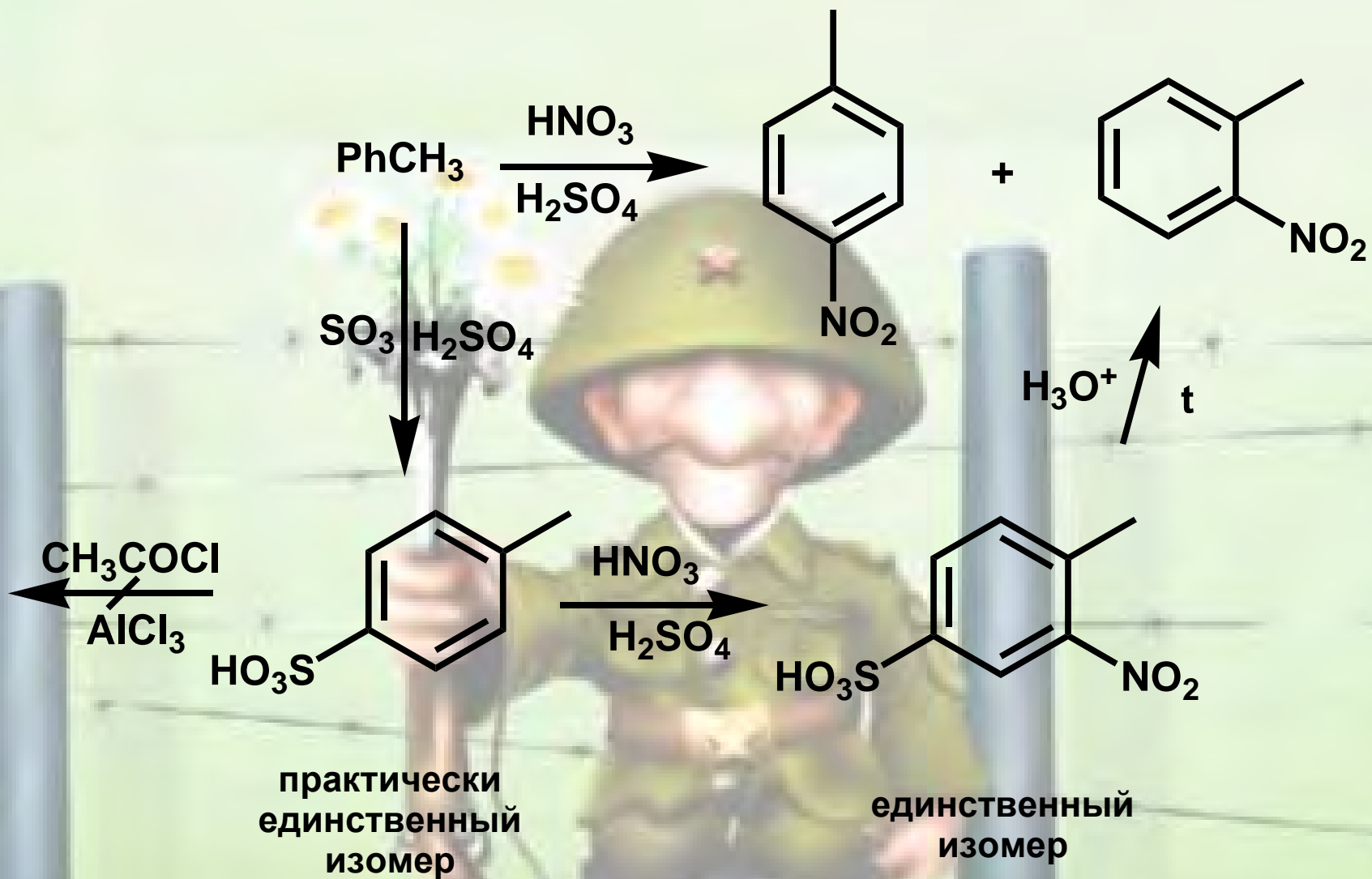
самый устойчивый  $\sigma$ -комплекс

# Разделение смеси ксилолов

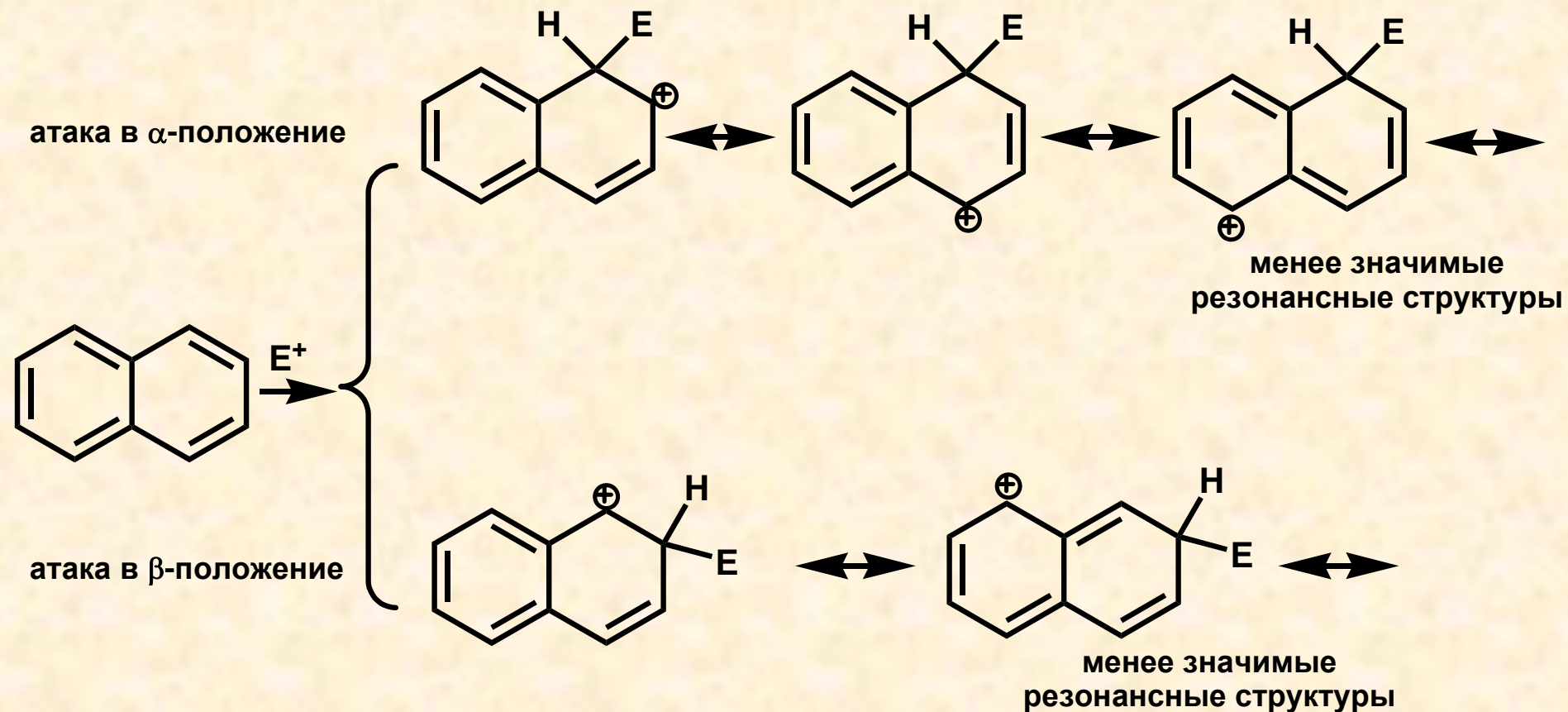


# Использование защитных групп в электрофильном ароматическом замещении

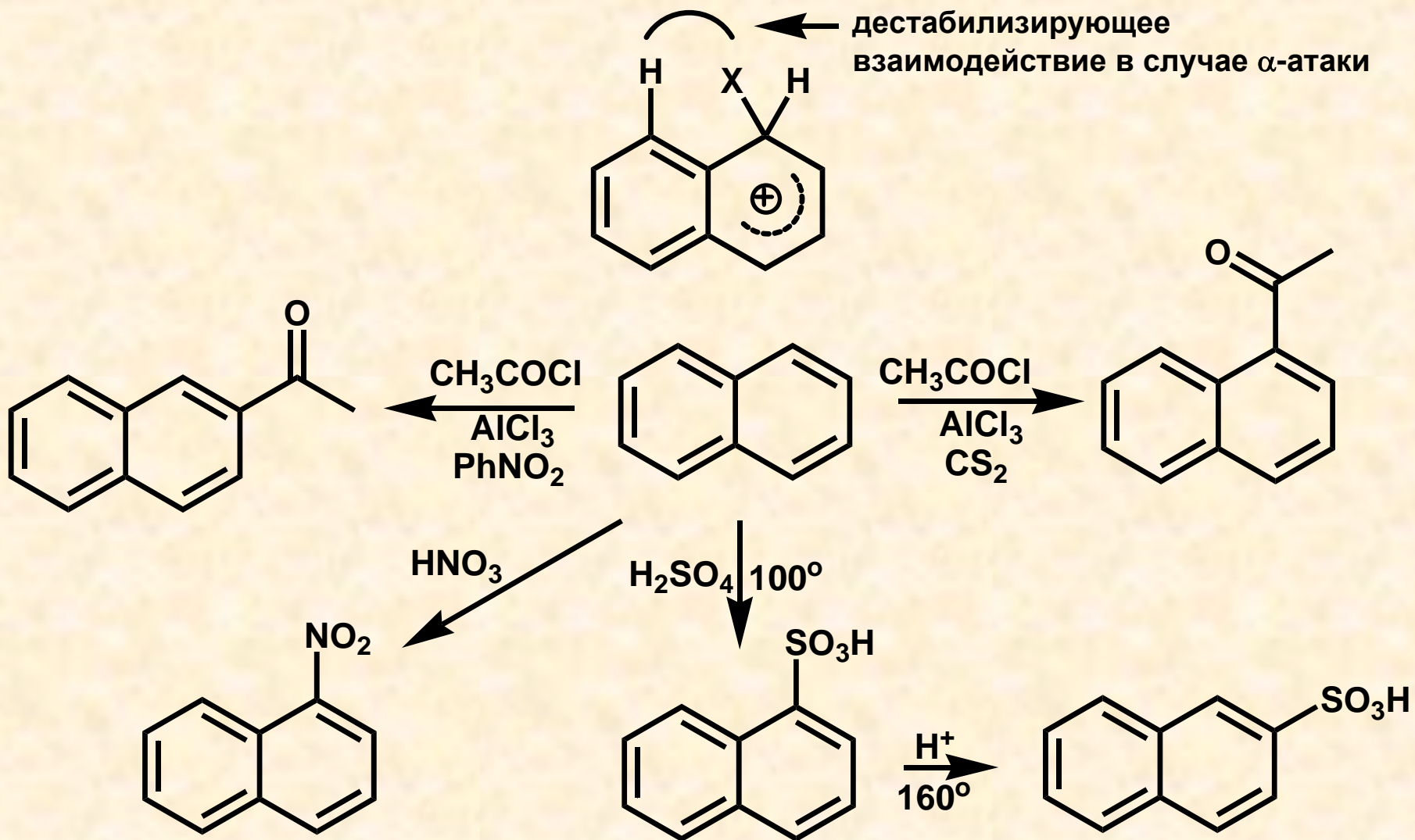


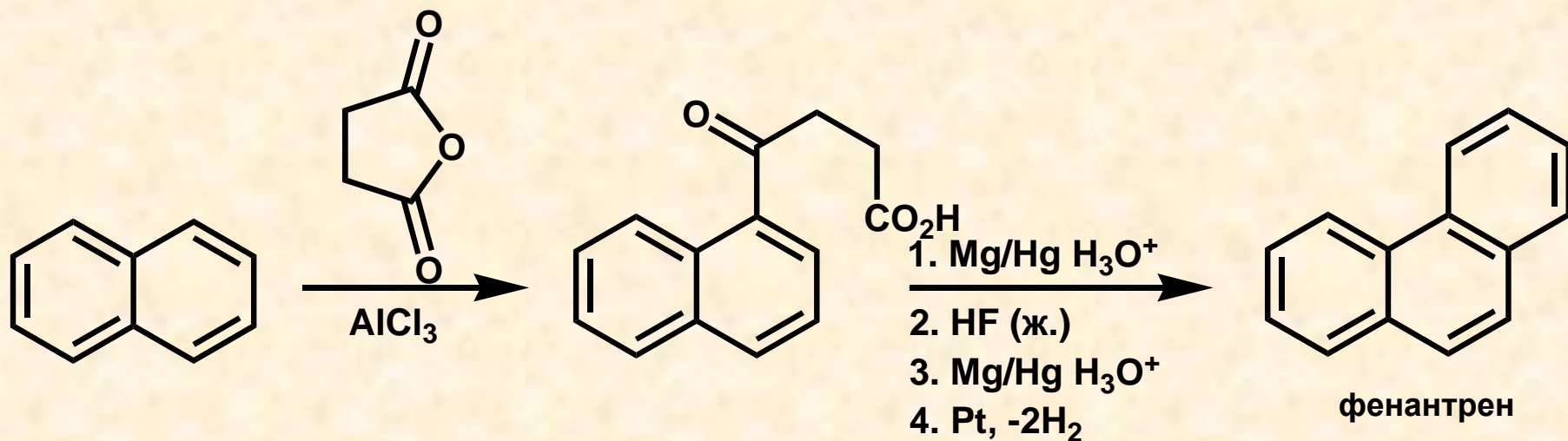
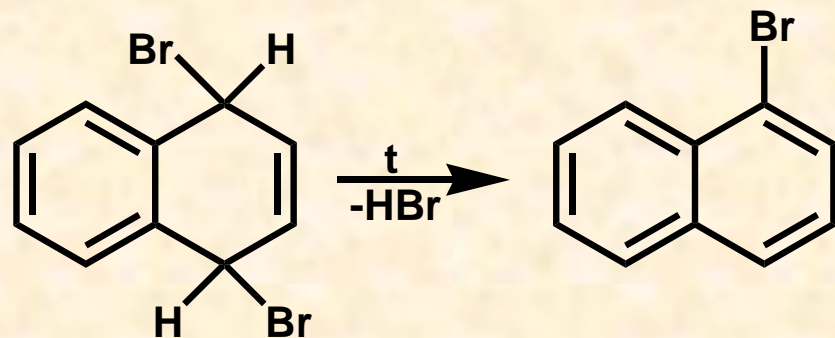
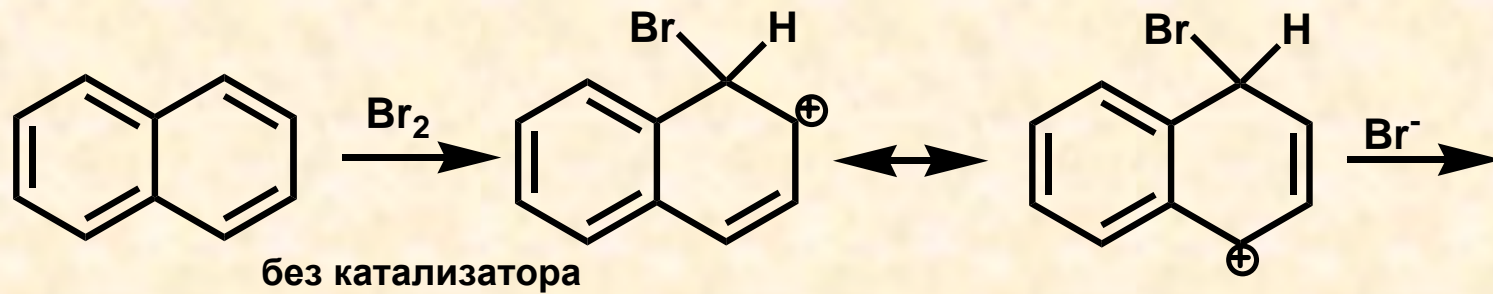


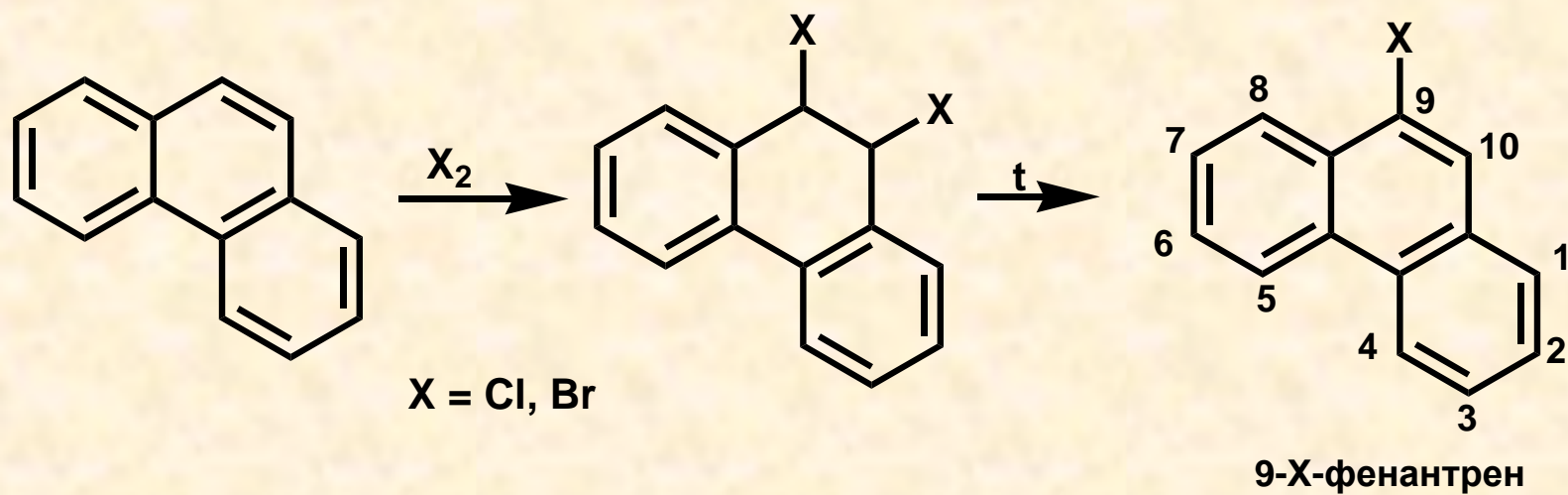
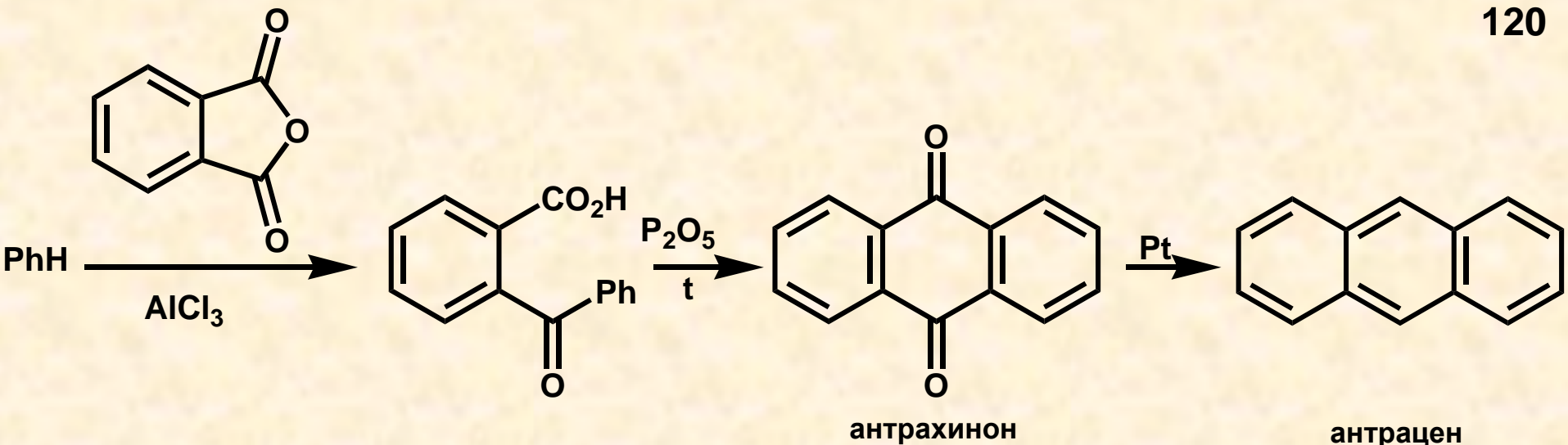
## Электрофильное замещение в ряду нафталина



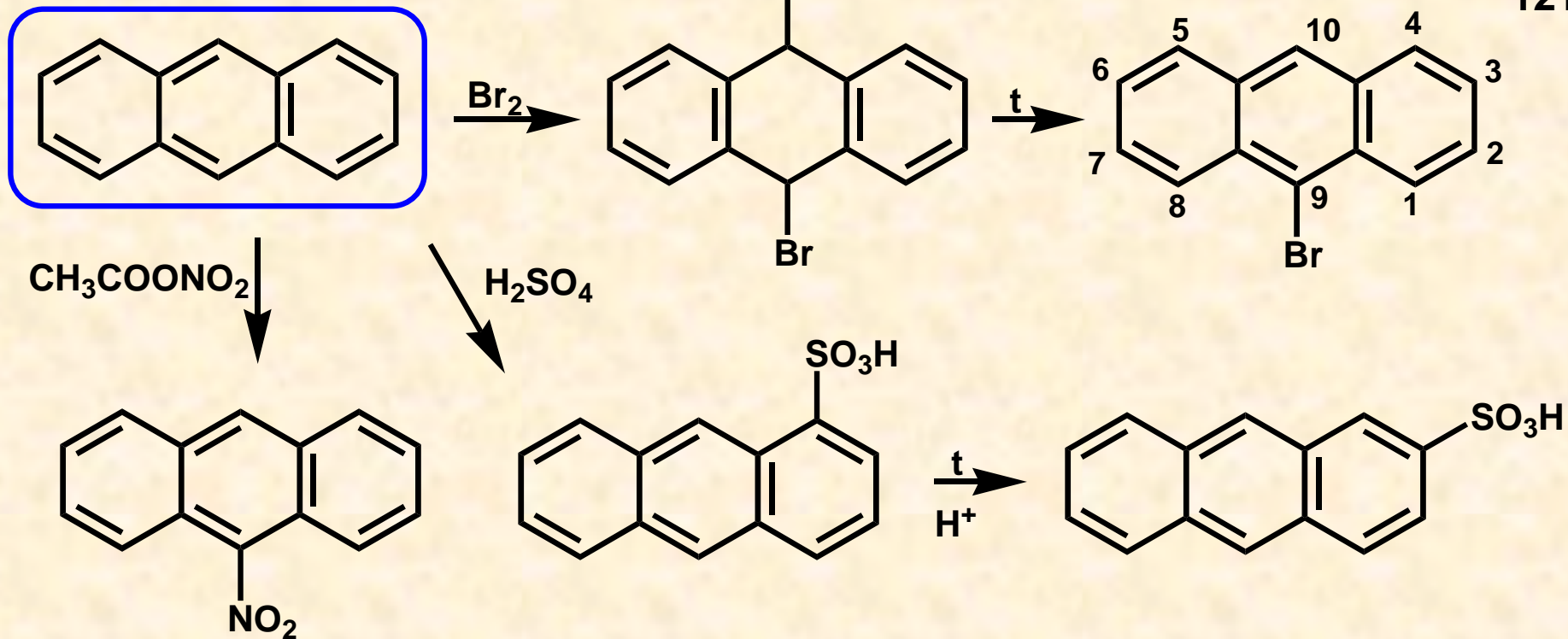
Более устойчивый сигма-комплекс образуется при атаке в альфа-положение. Если реакция необратима, то основным является продукт замещения в альфа-положении. Если реакция обратима и проводится в условиях термодинамического контроля, образуется продукт замещения в бета-положение.



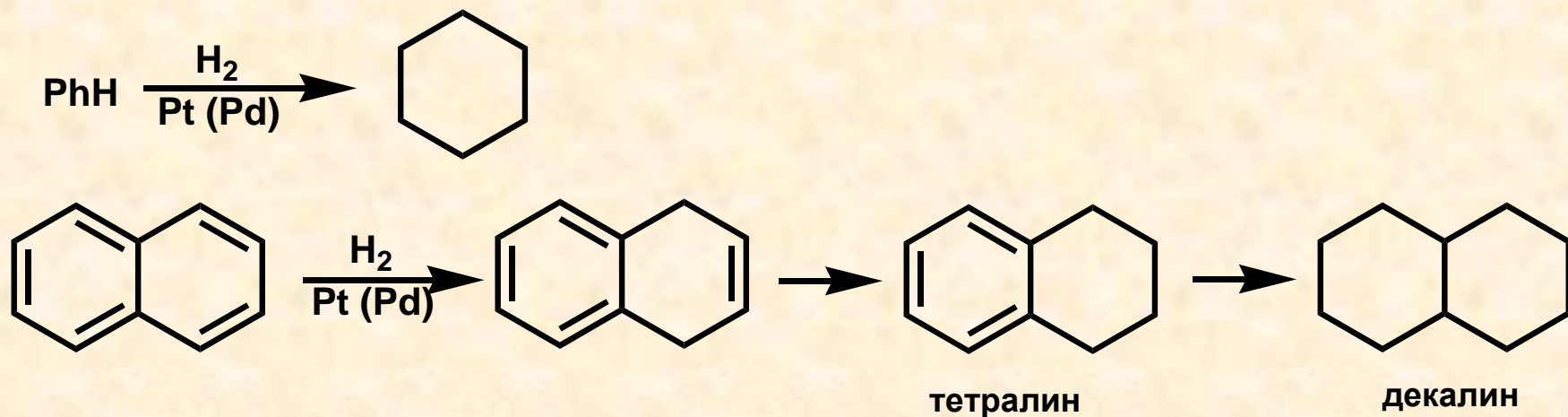


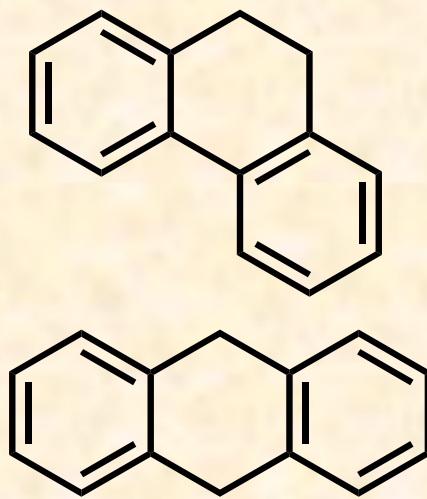
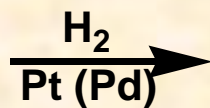
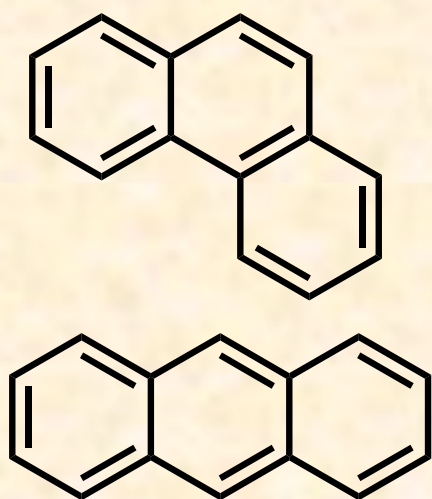






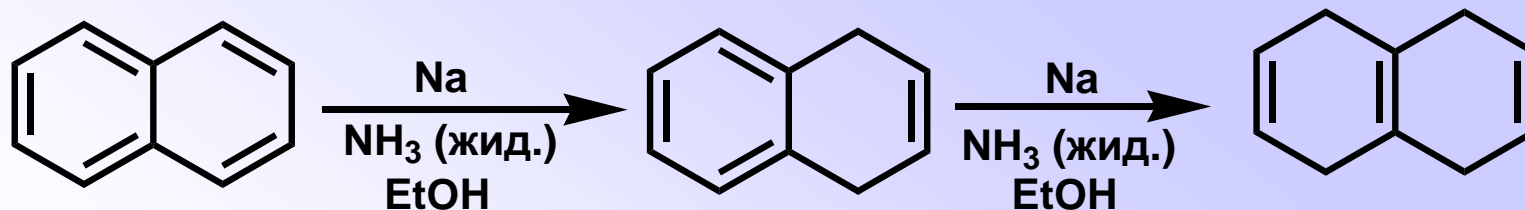
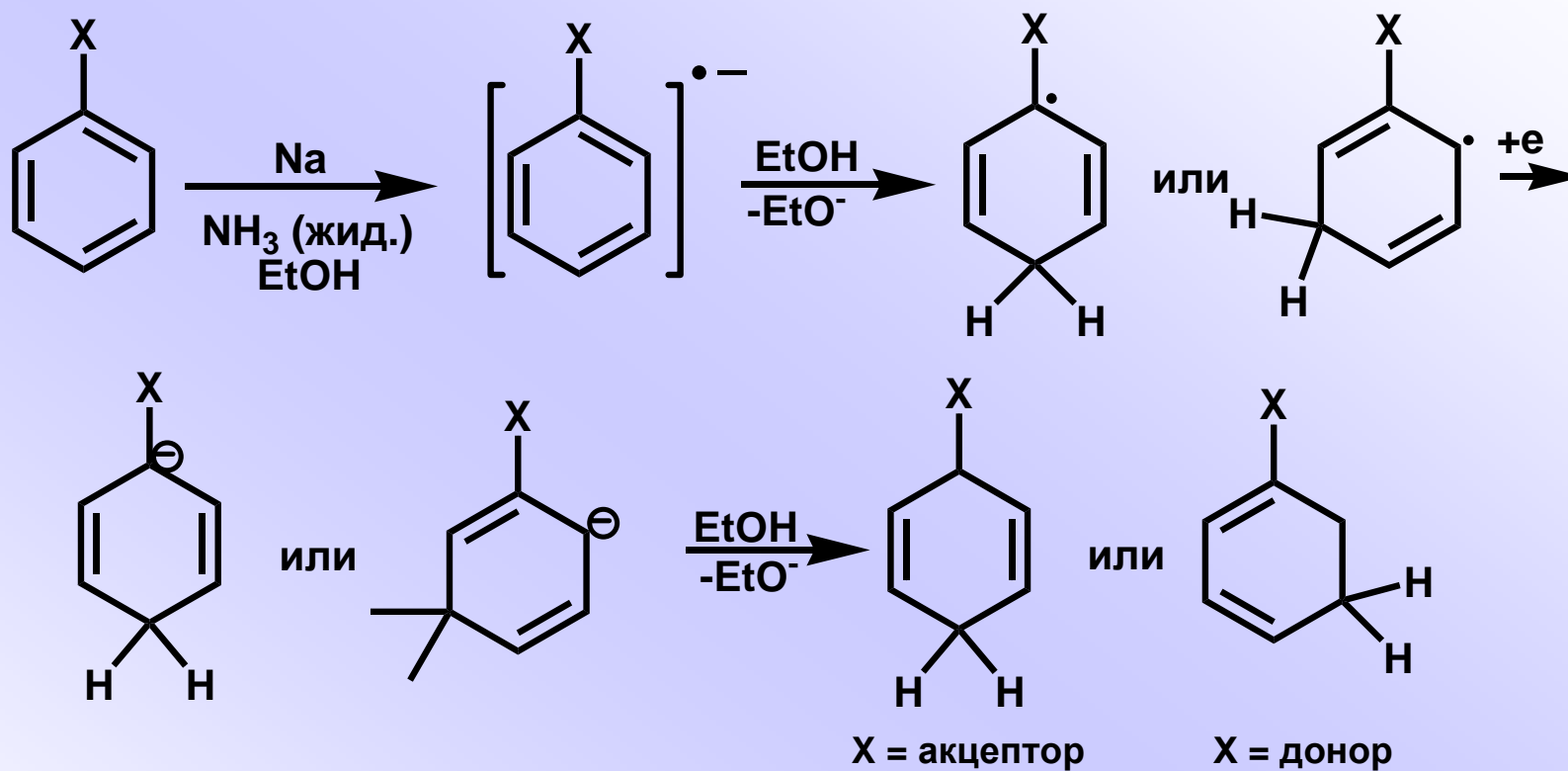
### Реакции гидрирования и восстановления

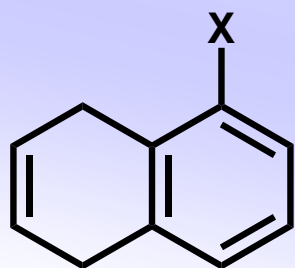




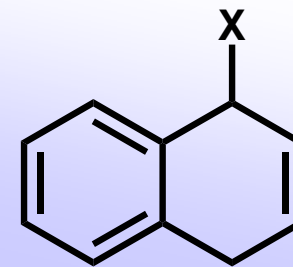
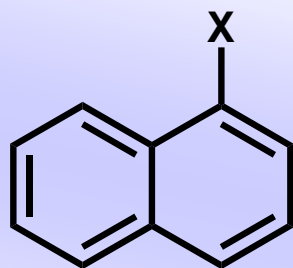
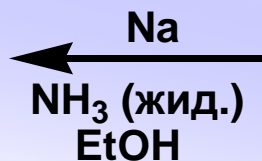
легко происходит присоединение  
одного моля водорода,  
далее - аналогично бензолу

## Восстановление по Берчу



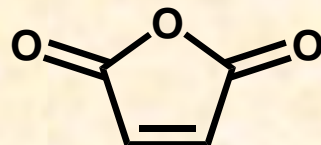


X = донор

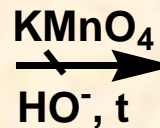
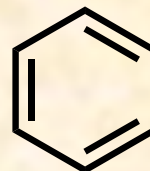
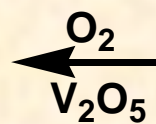


X = акцептор

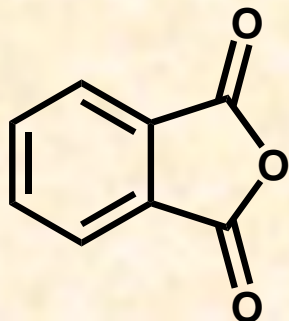
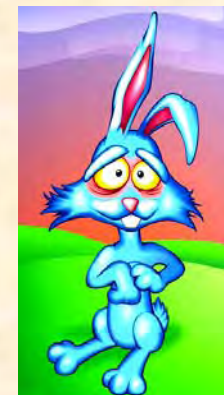
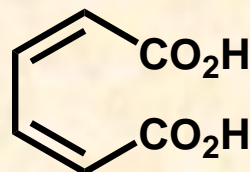
## Реакции окисления



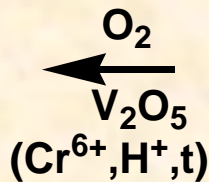
малеиновый ангидрид



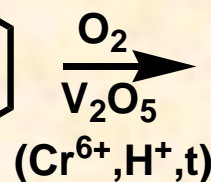
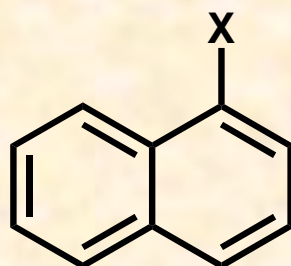
кролик



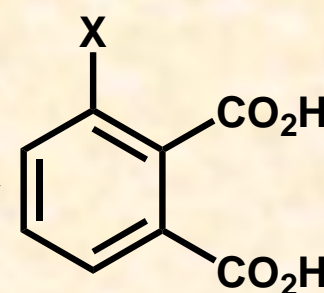
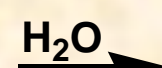
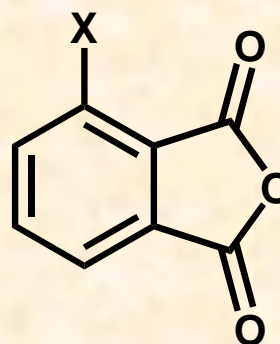
фталевый ангидрид

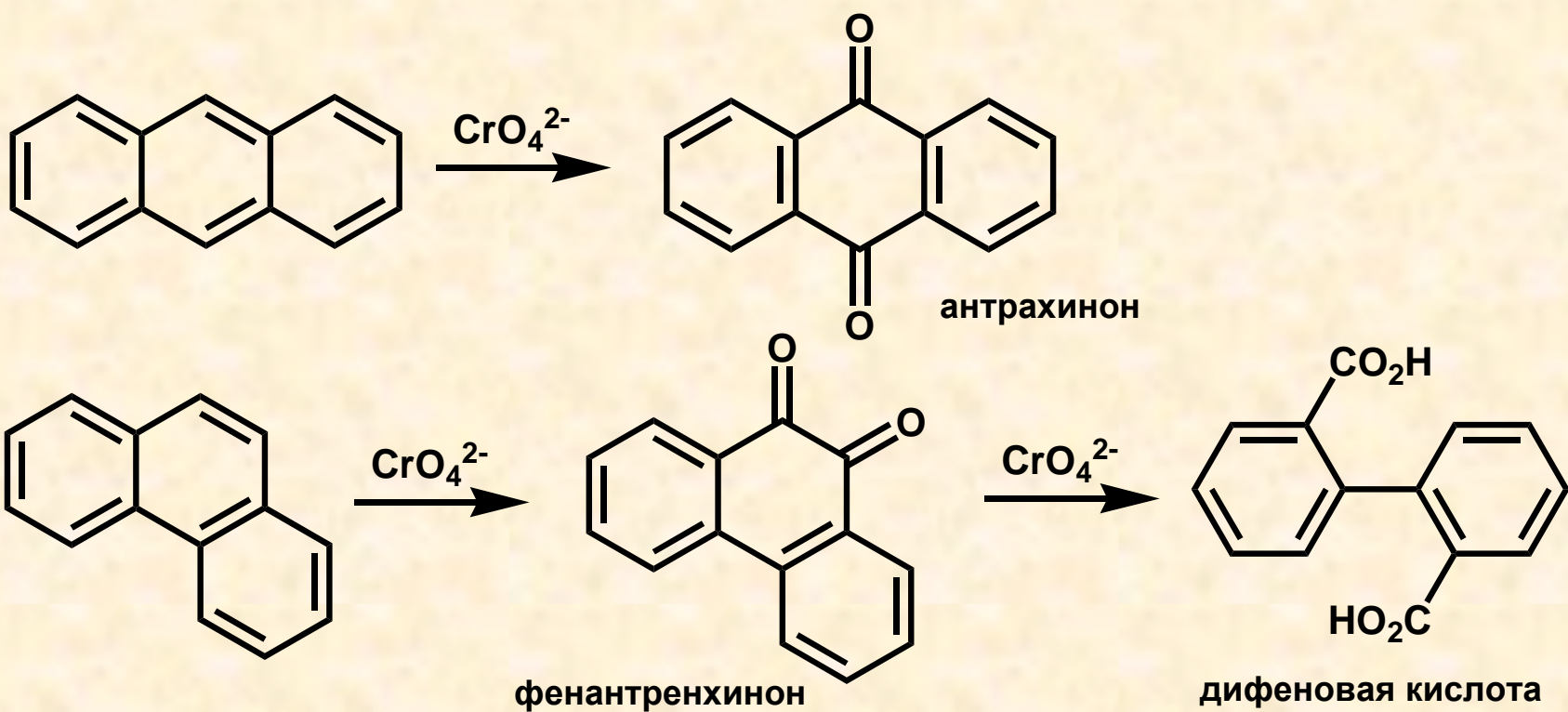


X = донор

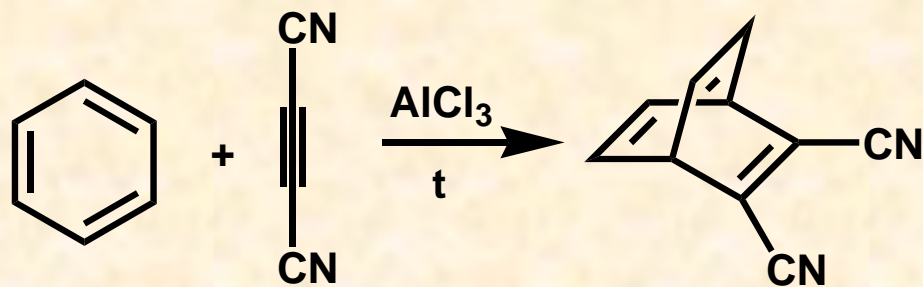


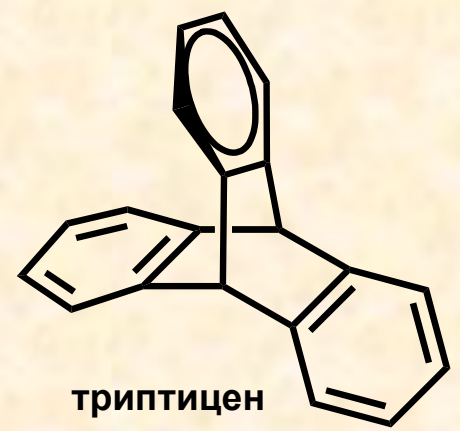
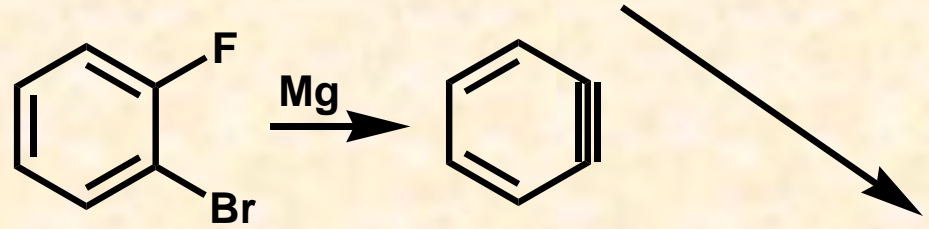
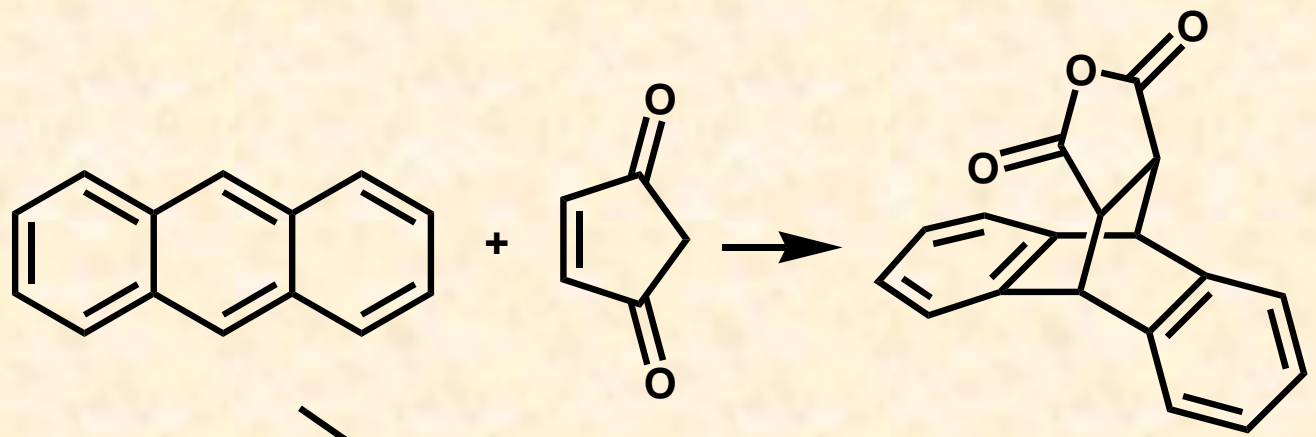
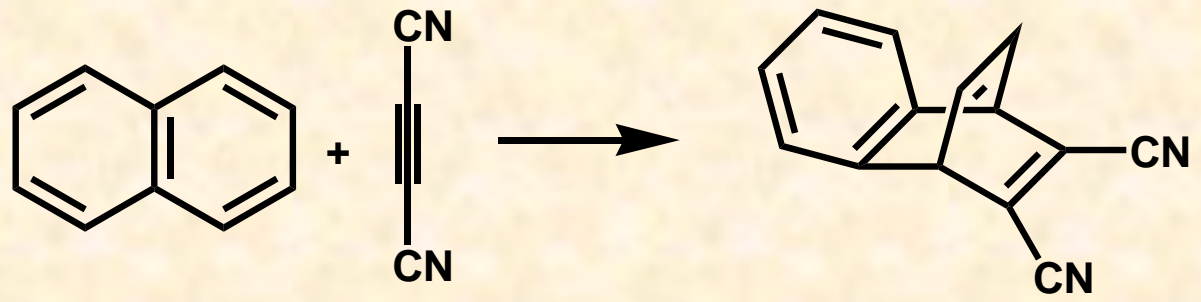
X = акцептор





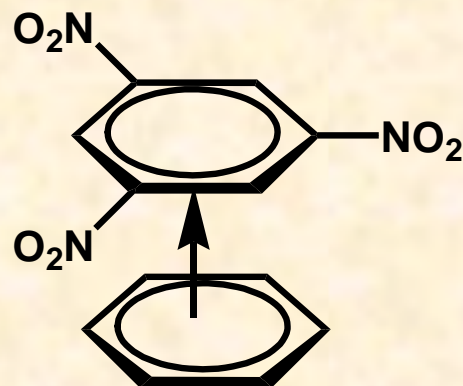
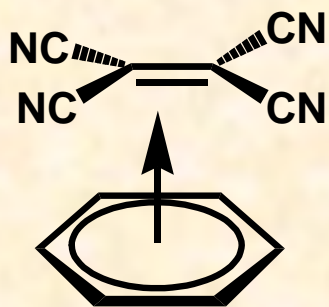
### Реакции Дильса-Альдера



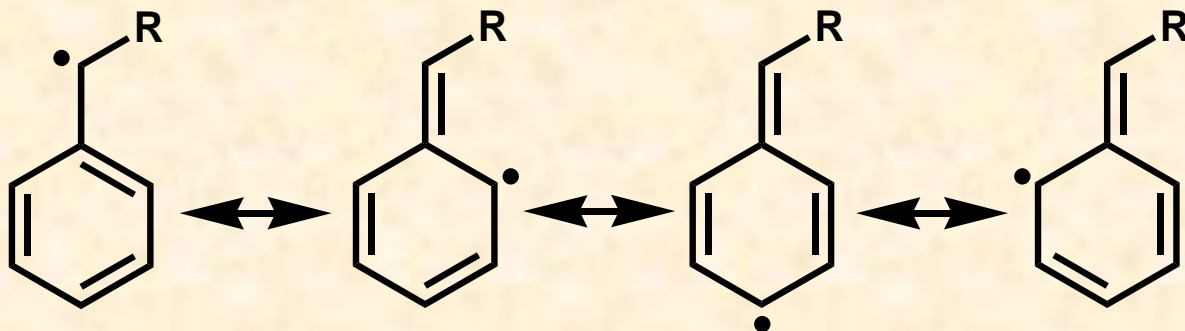
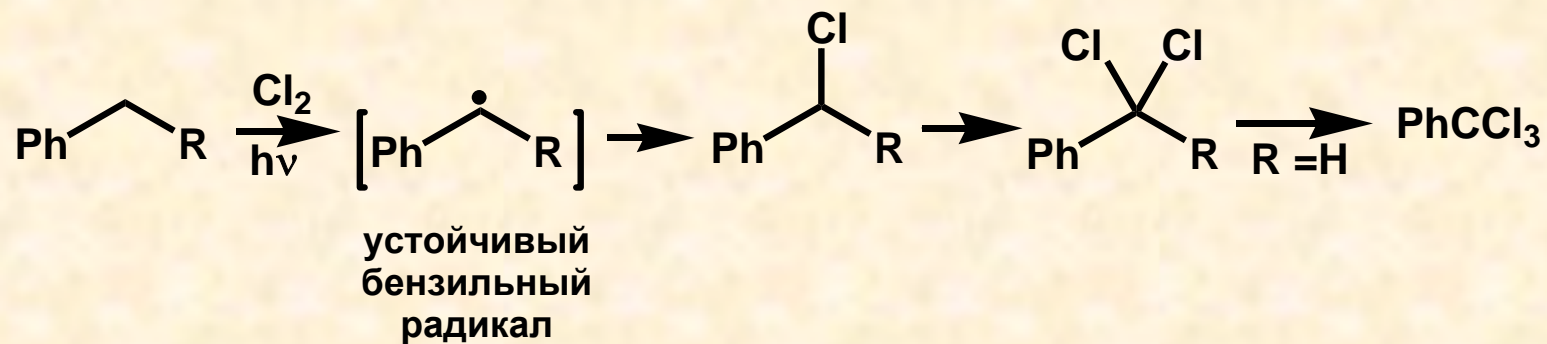


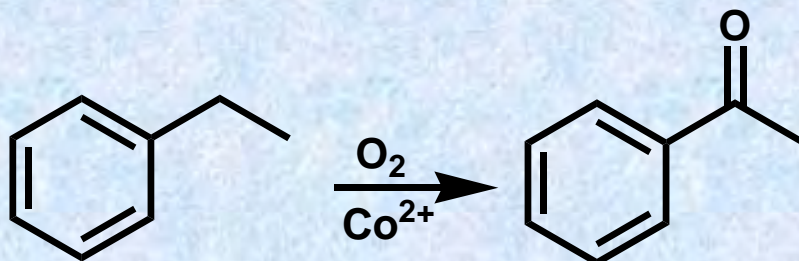
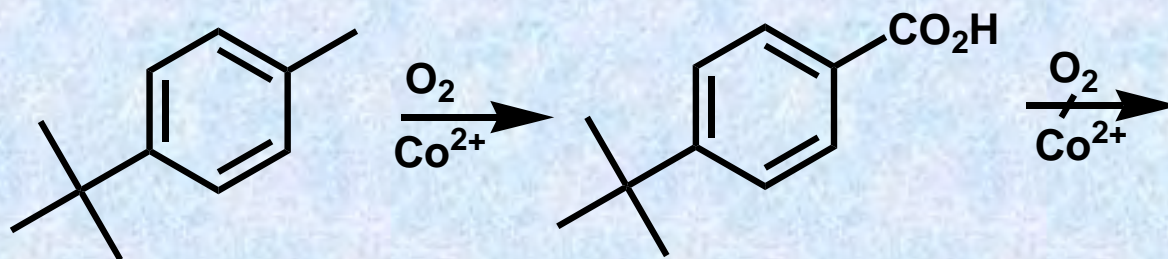
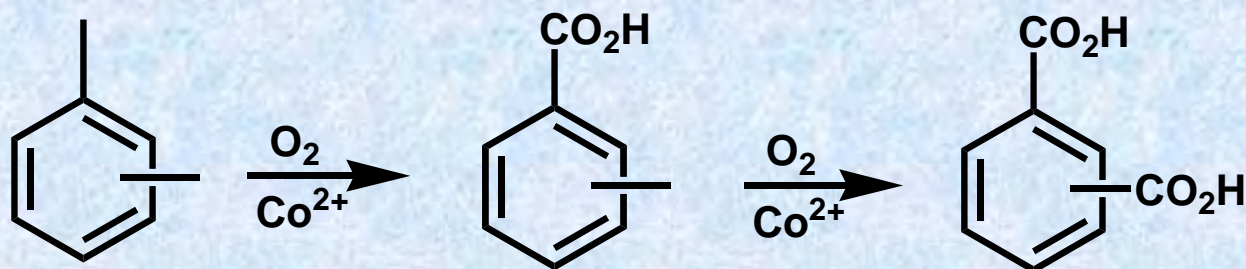
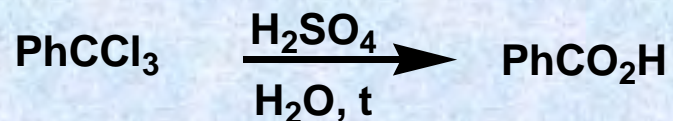
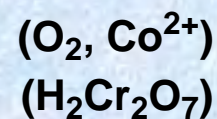
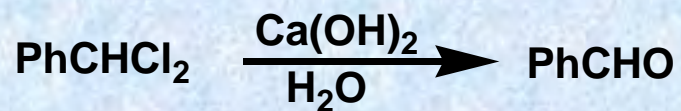
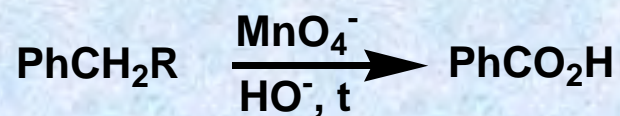
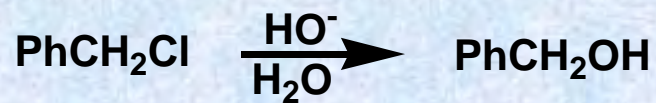
триптицен

## π-КОМПЛЕКСЫ

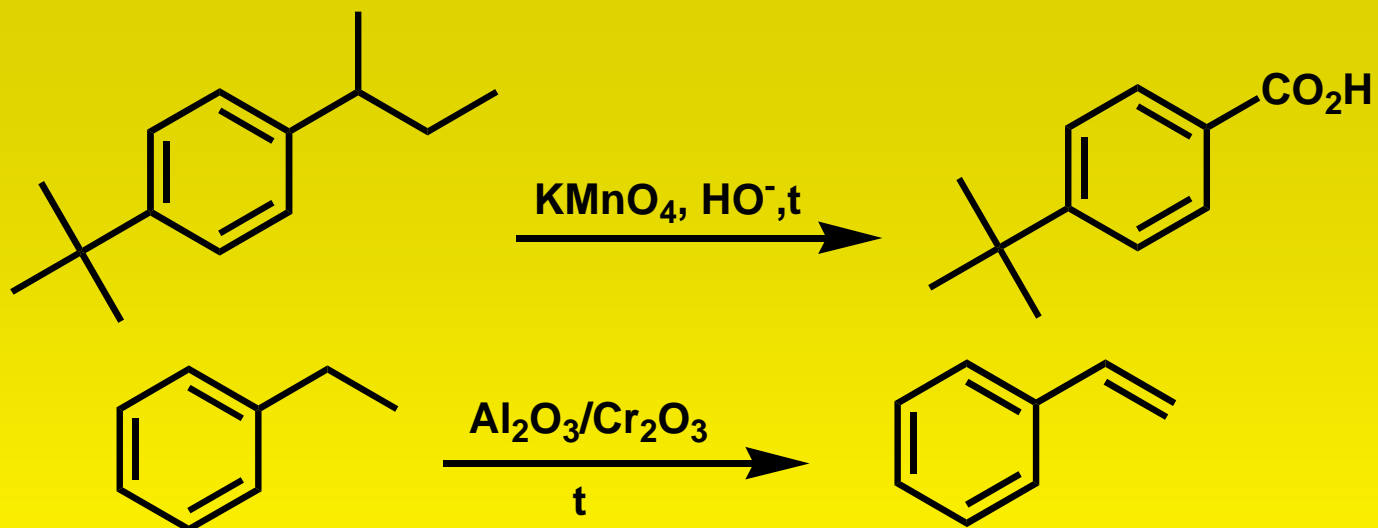


## Свойства алкилбензолов

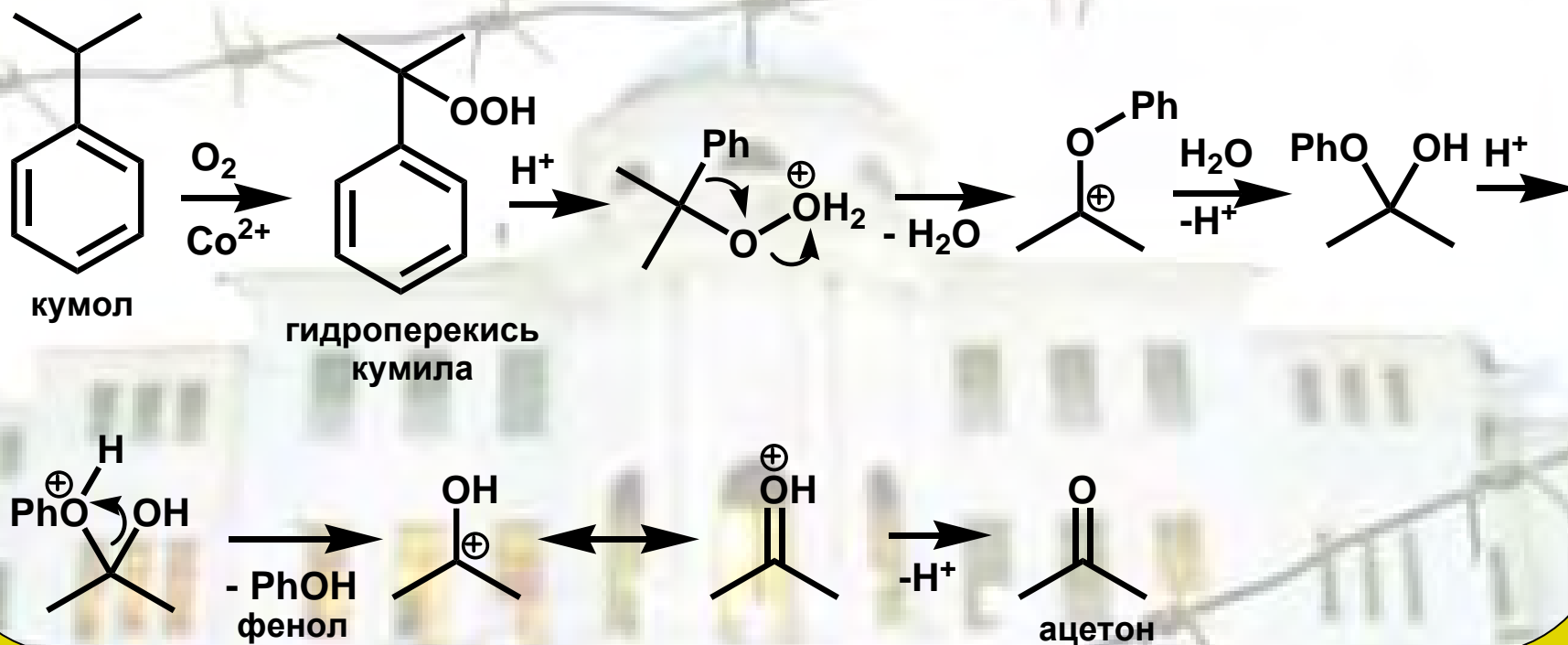






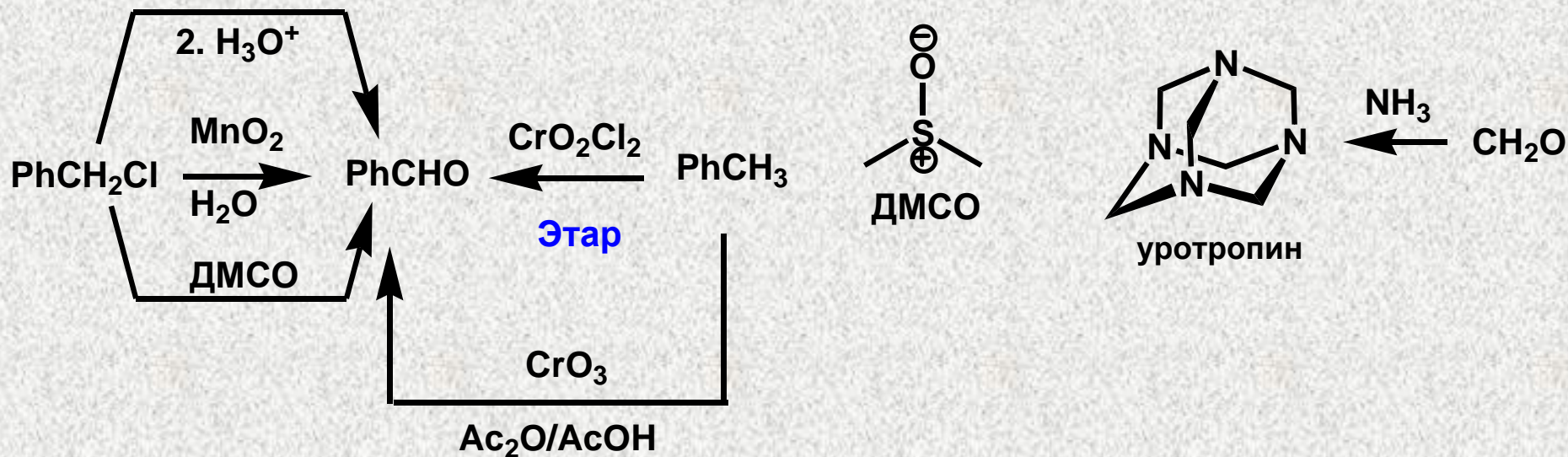


### Кумольный способ получения фенола и ацетона

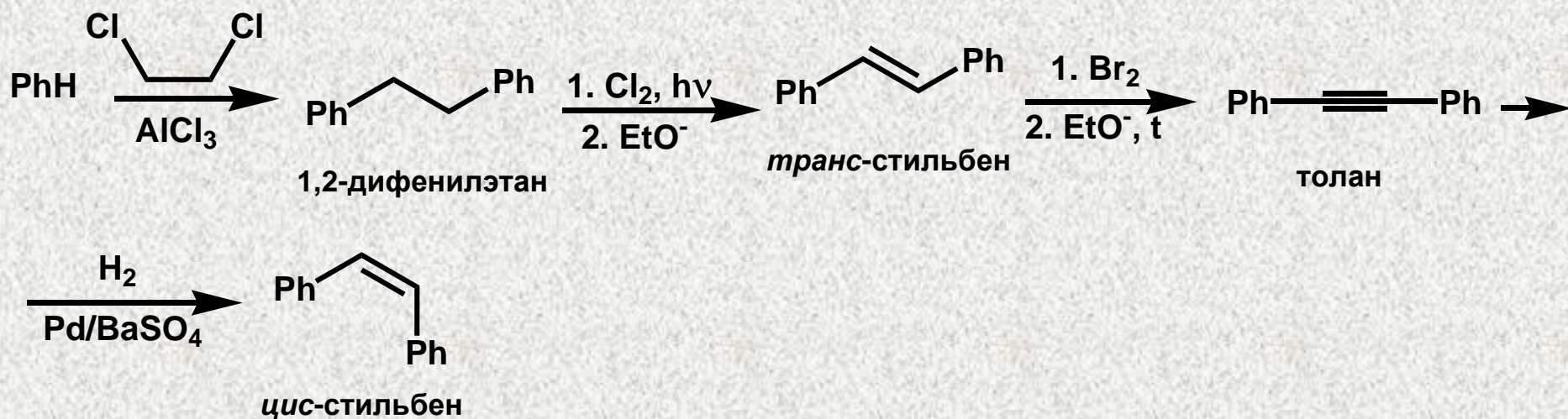


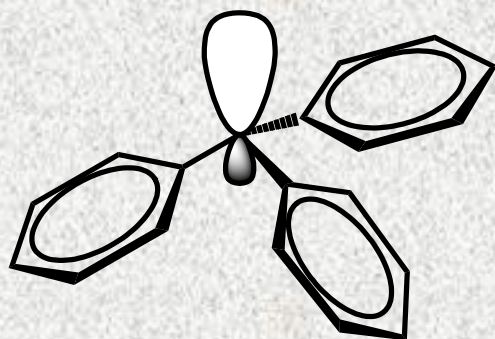
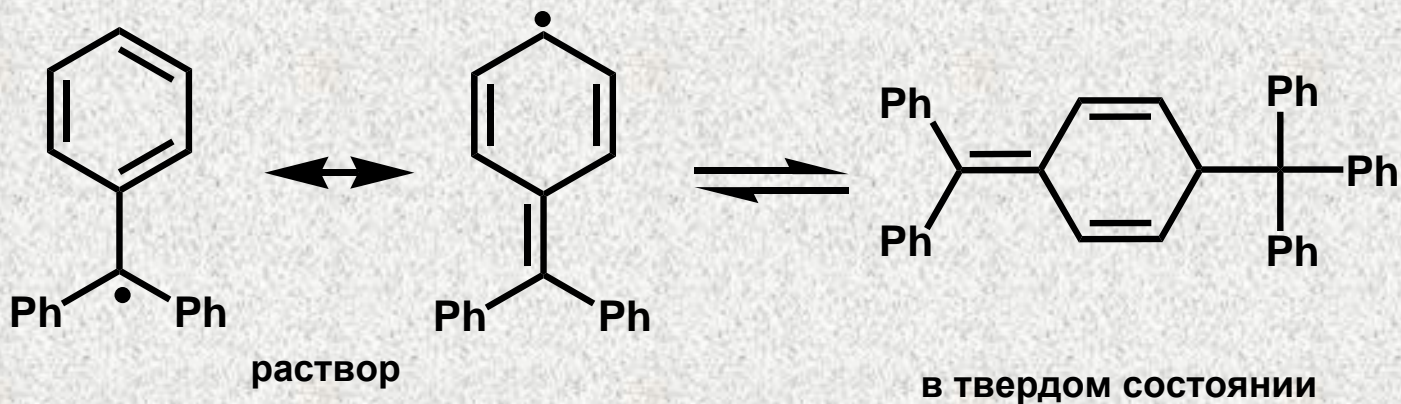
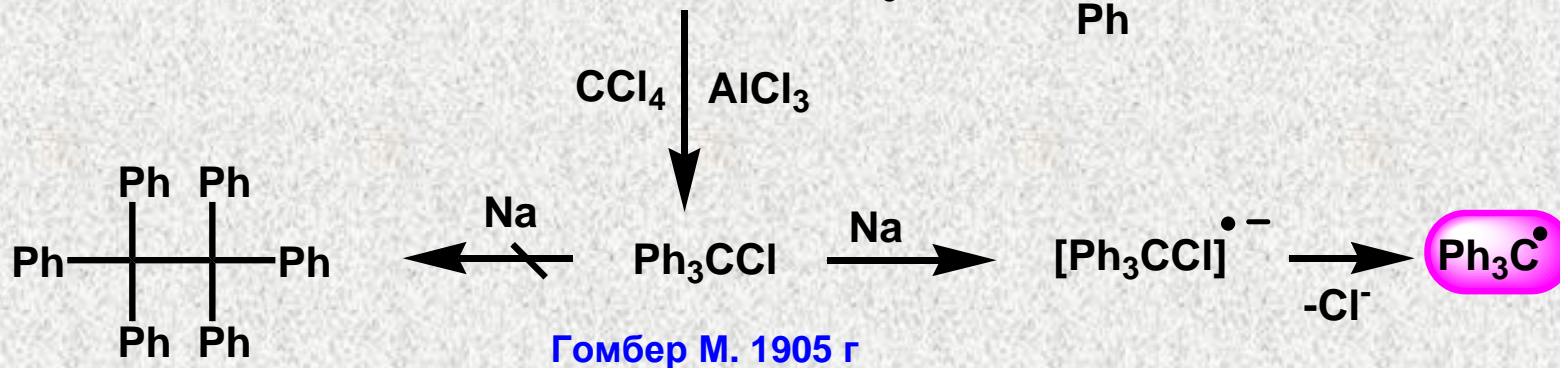
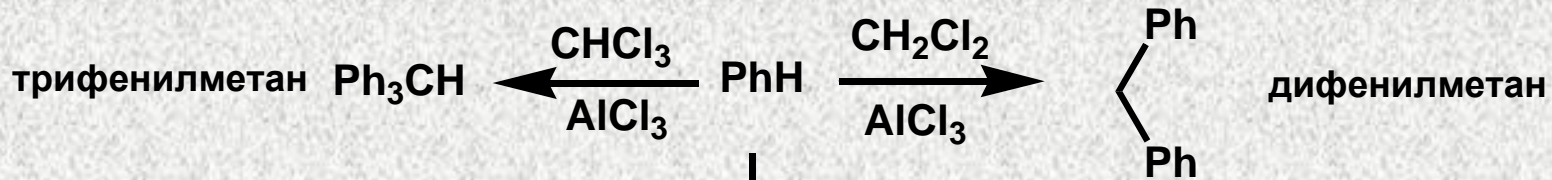
# Окисление хлорметильной (метильной) группы в альдегидную

1. уротропин **Соммле**

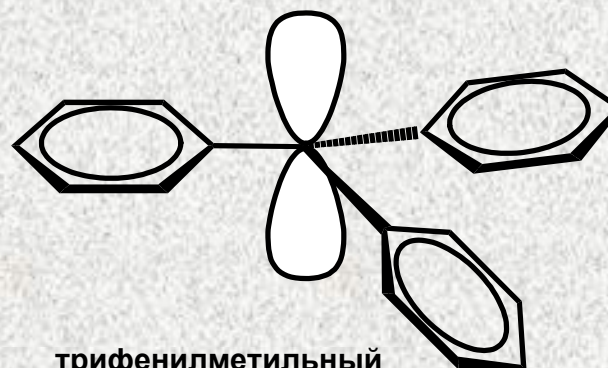


## Ди- и триарилуглеводороды

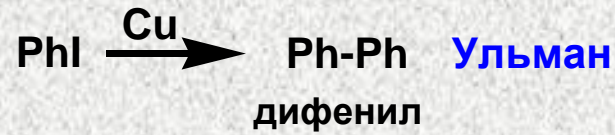




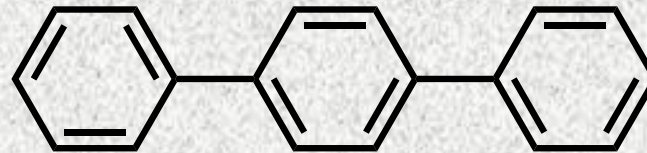
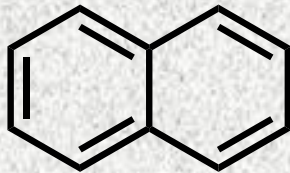
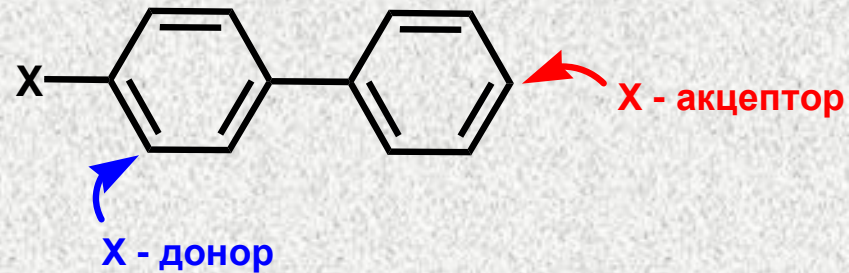
трифенилметильный  
анион (радикал)



трифенилметильный  
катион

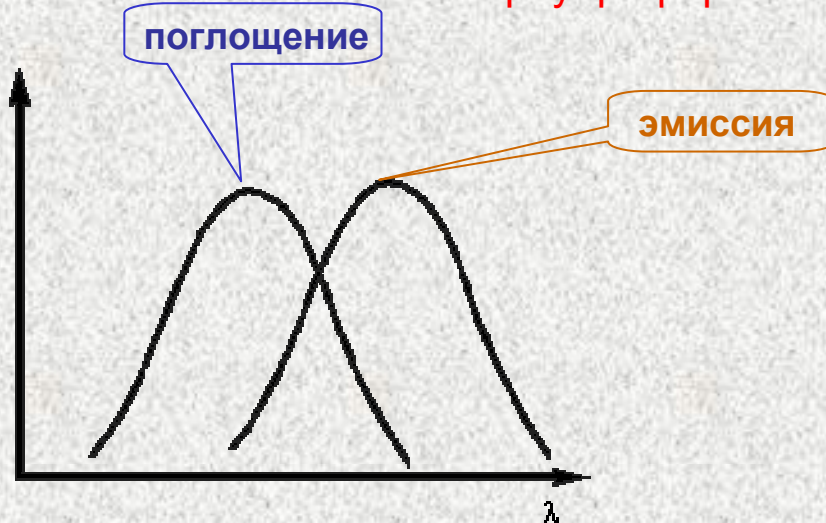


Ориентация электрофильного замещения



и др. ПАС

флуорофоры



Измерение величины  $\beta$ -активности (радиоуглеродный метод датировки)