

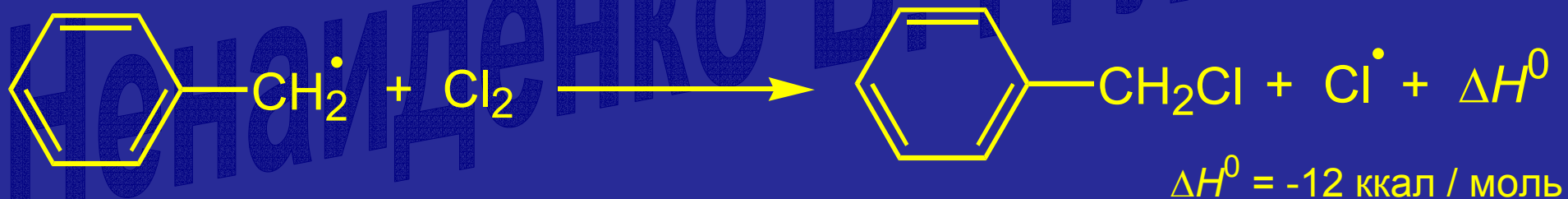
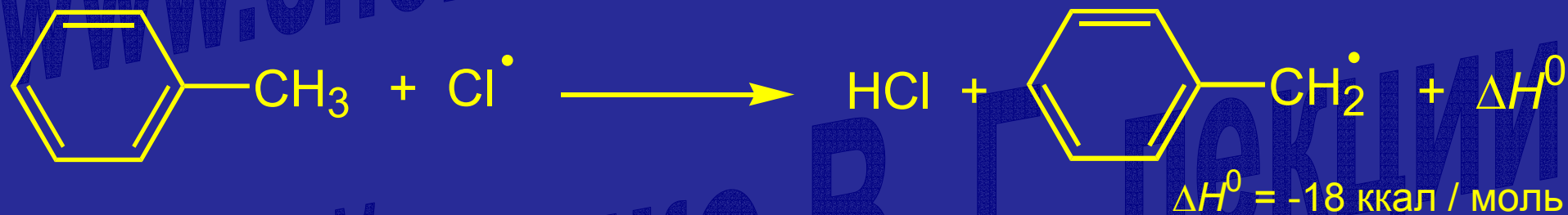
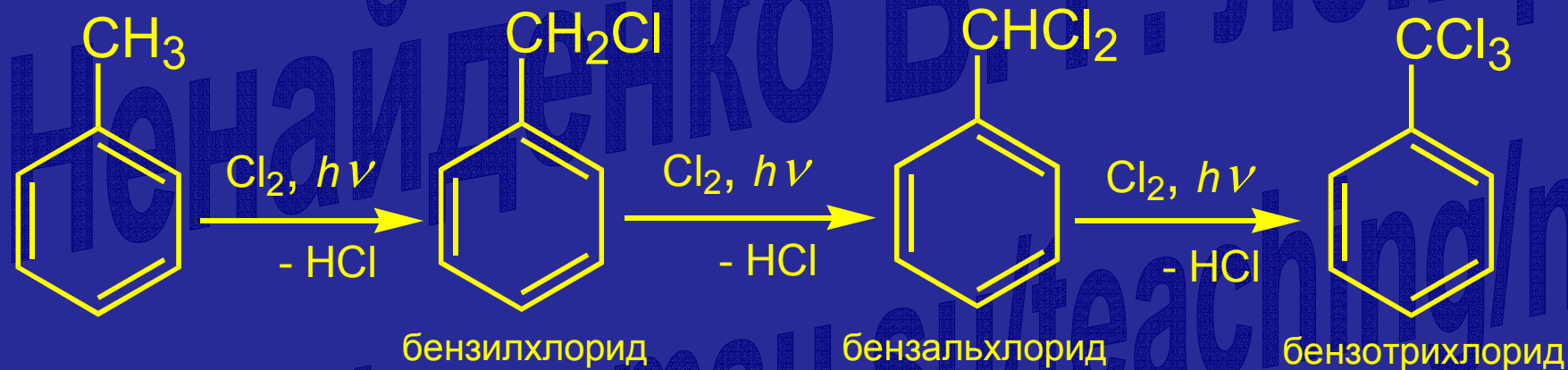
Лекция 14

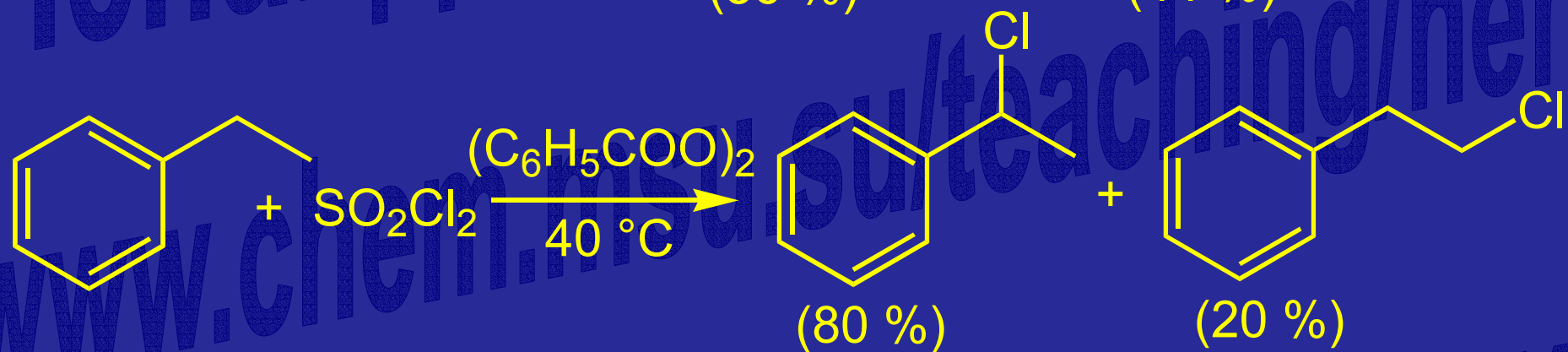
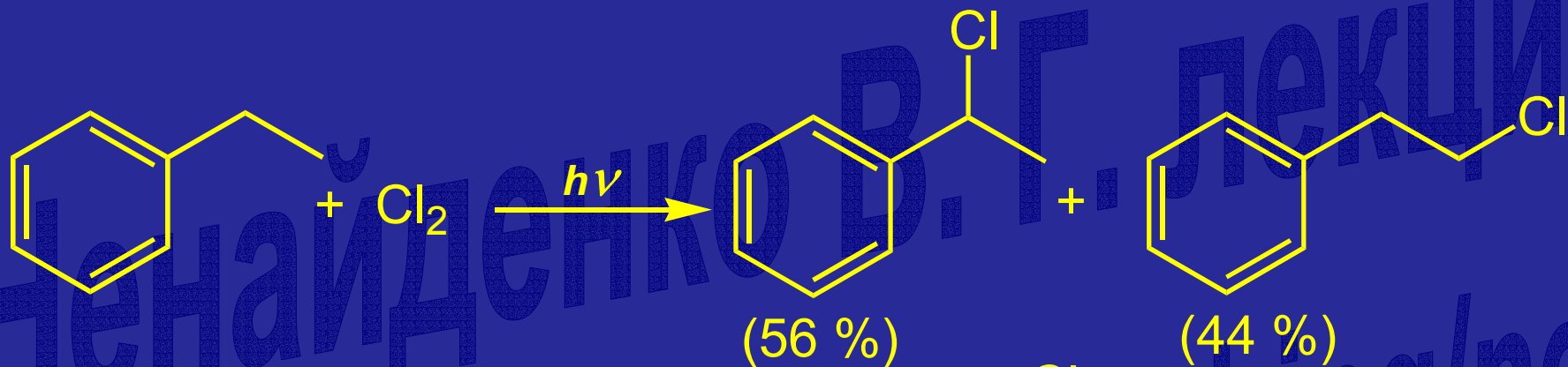
Химия аренов.

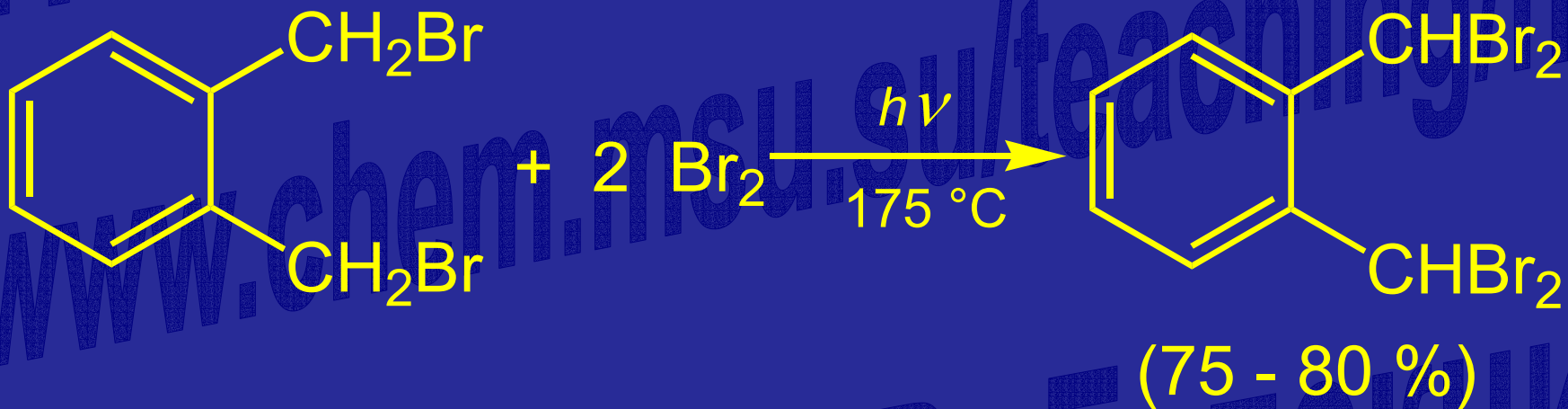
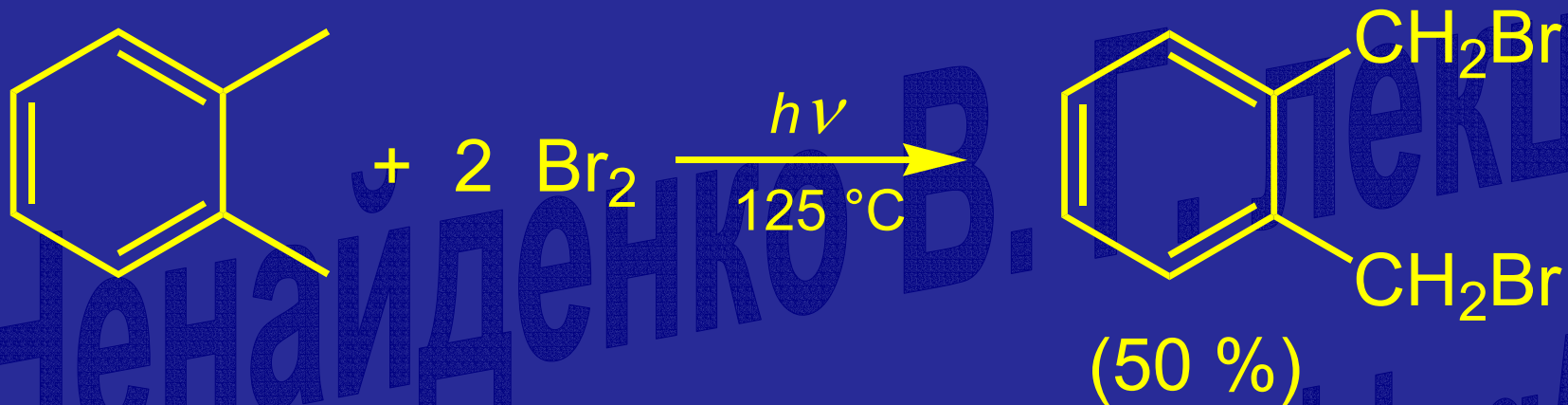
- ◆ Doctoribus atque poetis omnia licent
Ученым и поэтам все дозволено

- ◆ Свойства аренов. Реакции бензола, нафталина, антрацена и фенантрена, сопровождающиеся нарушением ароматической системы: гидрирование, хлорирование, окисление, озонлиз. Реакции циклоприсоединения. Восстановление аренов по Берчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов до альдегидов и карбоновых кислот. Канцерогенность полиароматических соединений.
- ◆ Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в бензольном и нафталиновом рядах. Ориентанты первого и второго рода.

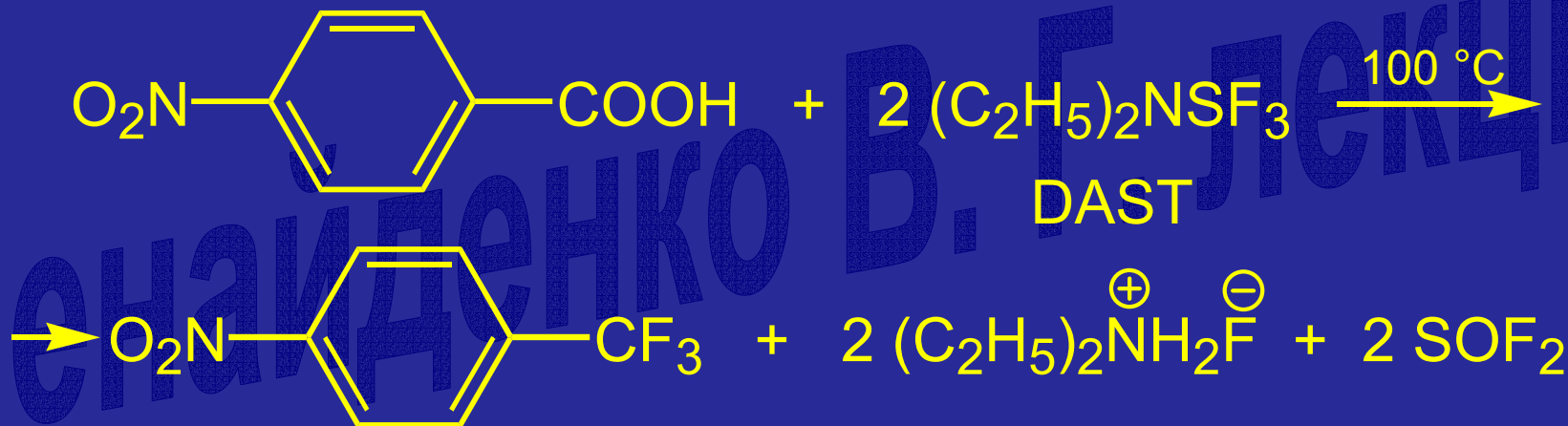
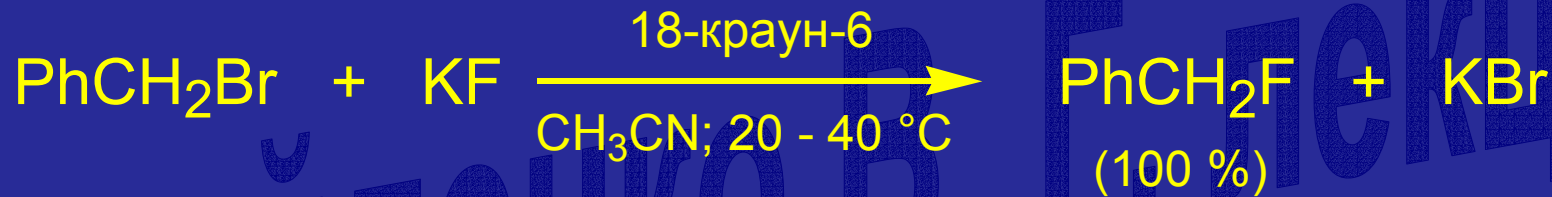
Функционализация боковой цепи. Бензильное положение активировано



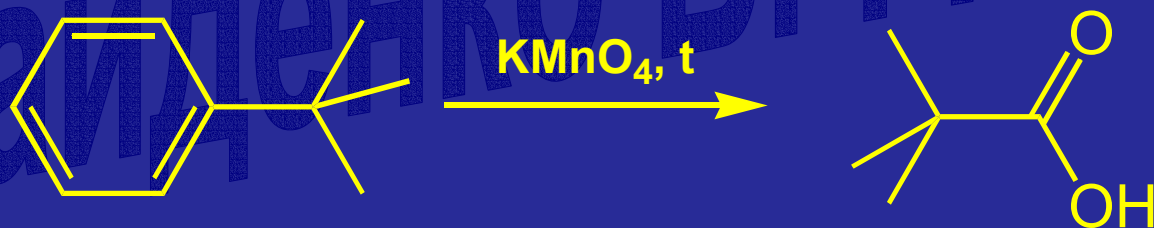
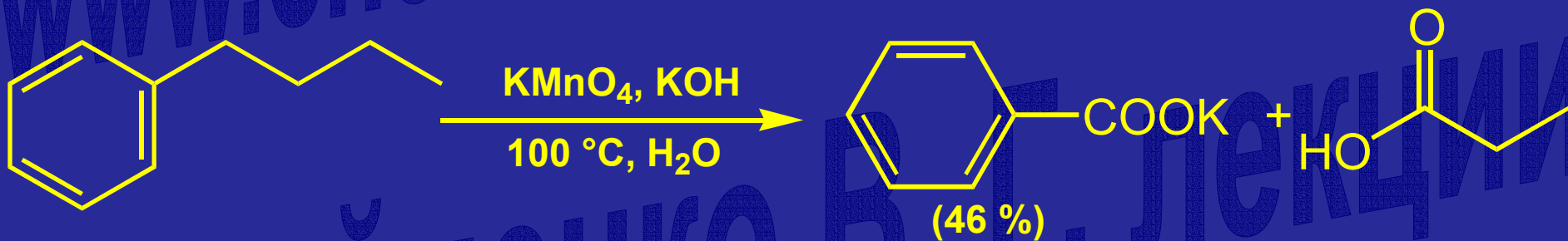
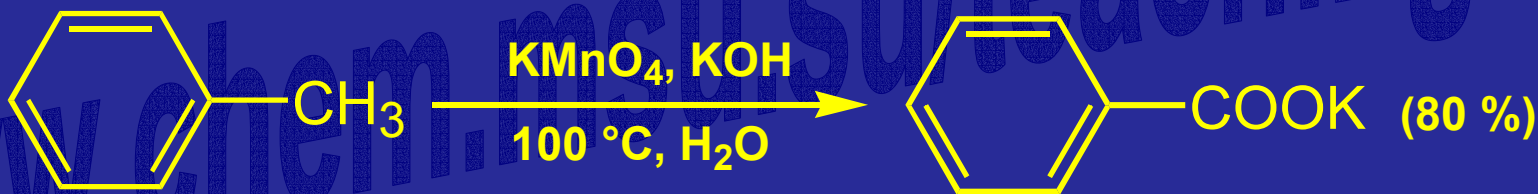
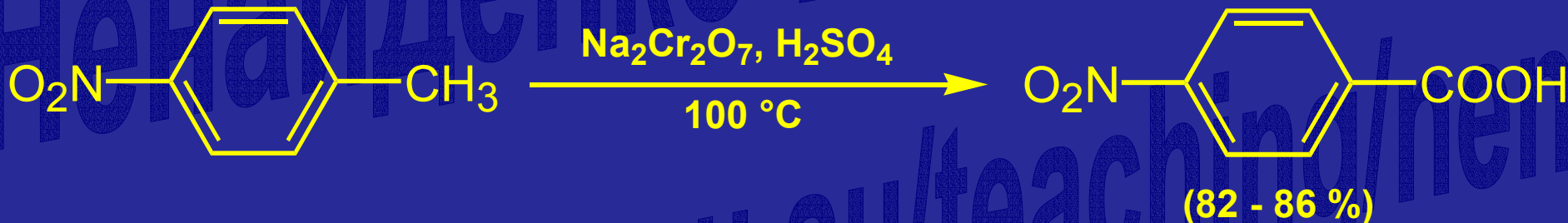


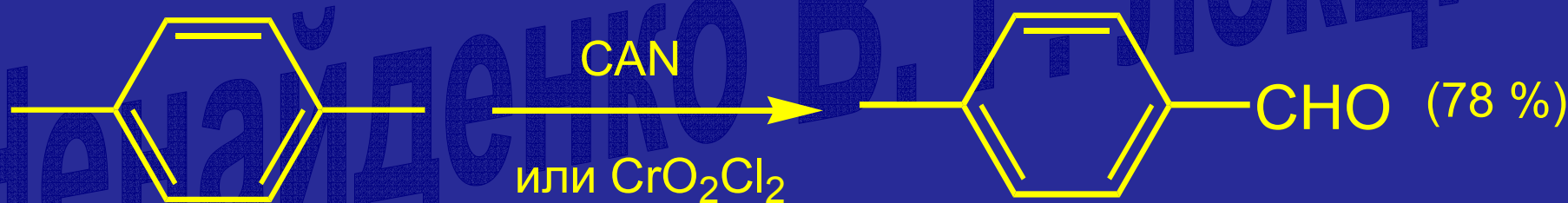
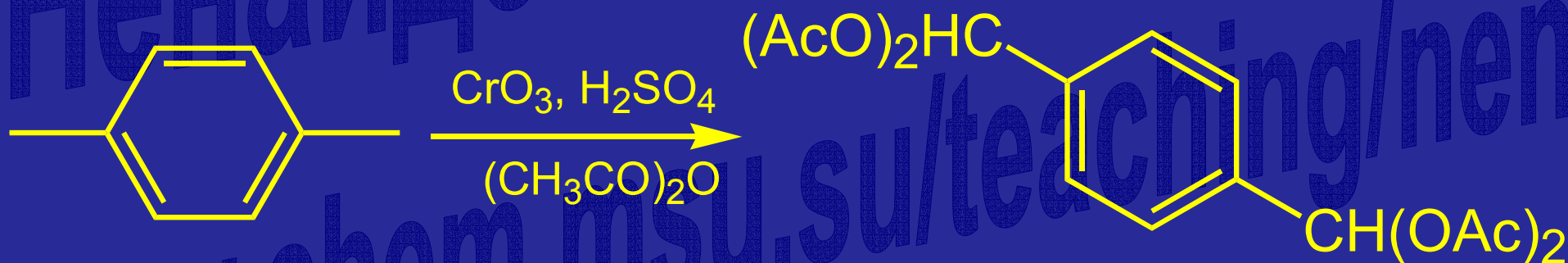
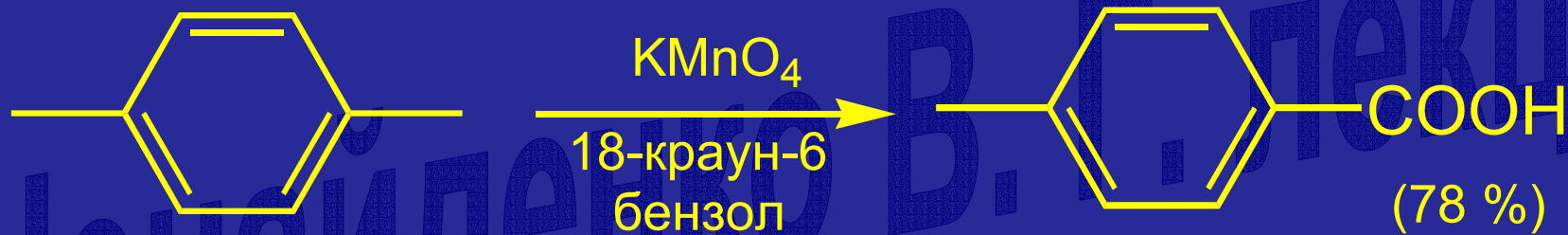


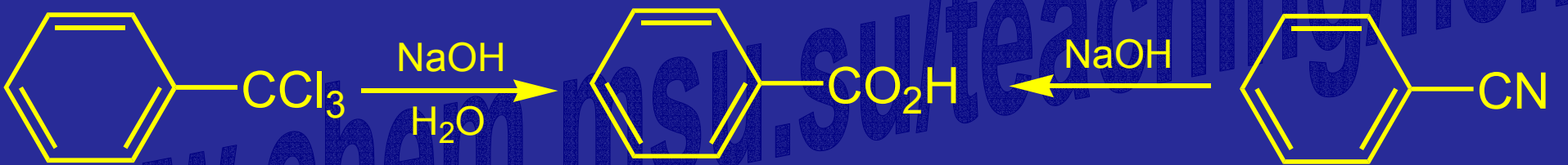
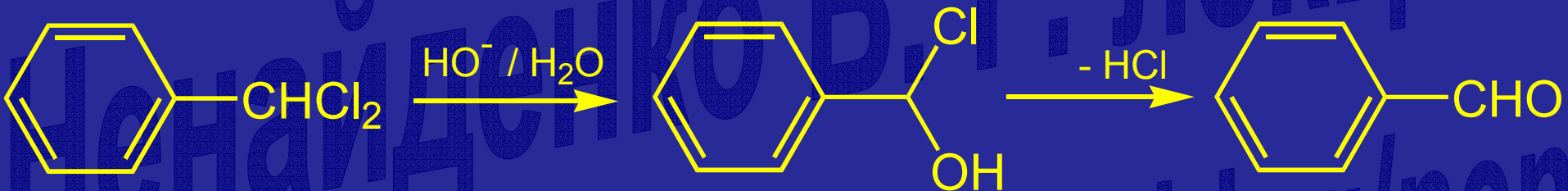
Фториды не получают фторированием

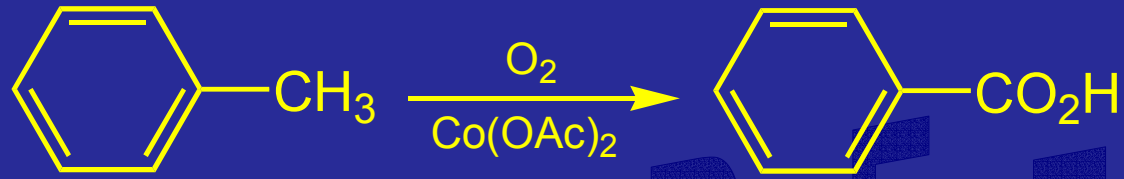


Окисление боковой цепи

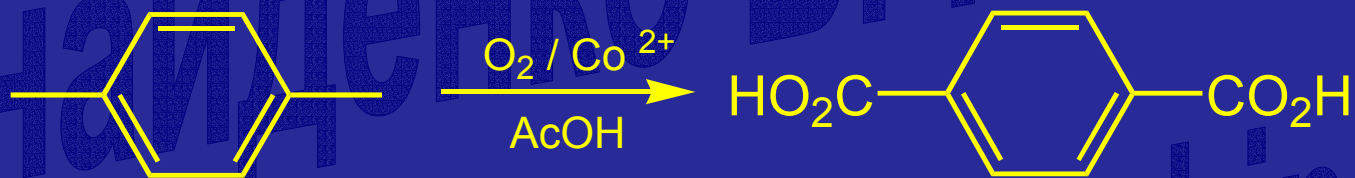






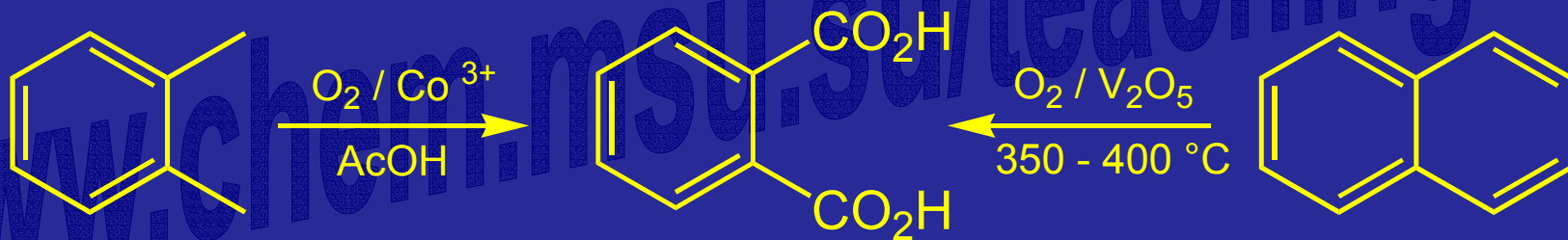


(Промышленный метод)



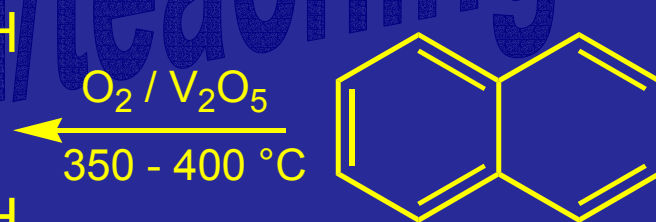
п-Ксилол

Терефталевая кислота

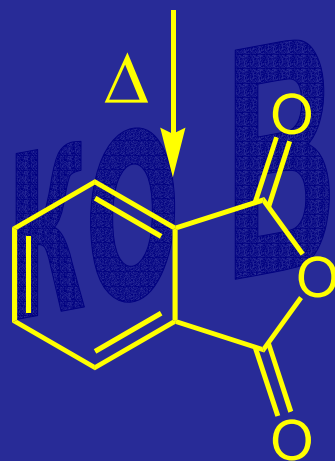


o-Ксилол

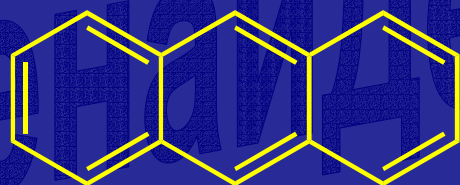
Фталевая кислота



Нафталин



Фталевый ангидрид



антрахинон

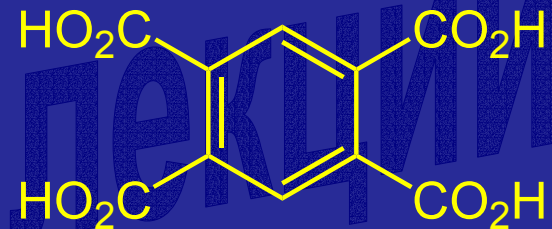


тетрацен



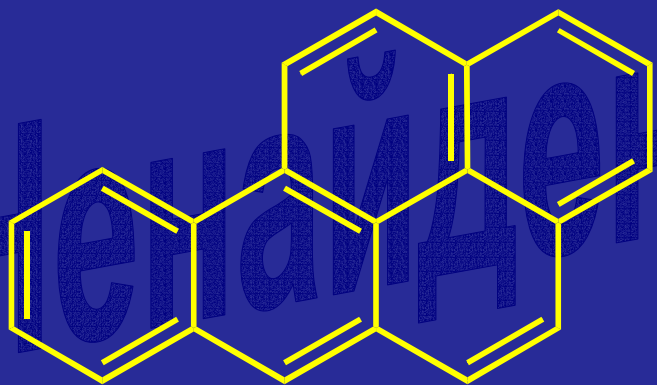
Фталевая кислота

+

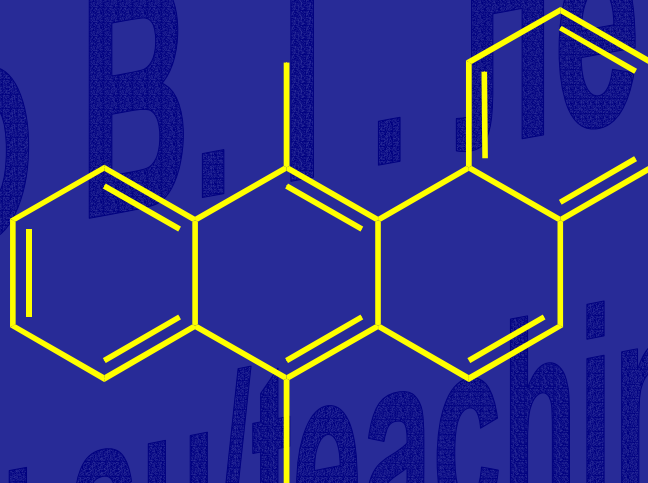


Пиромеллитовая кислота

Канцерогенность



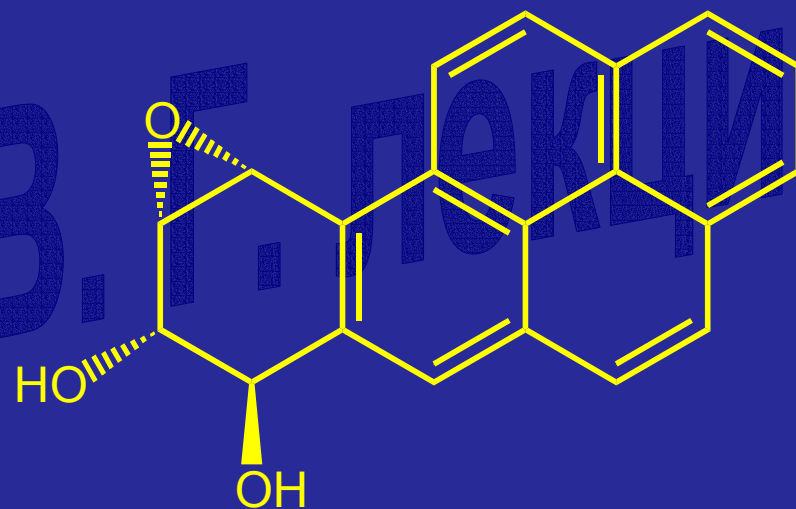
бензо[а]пирен

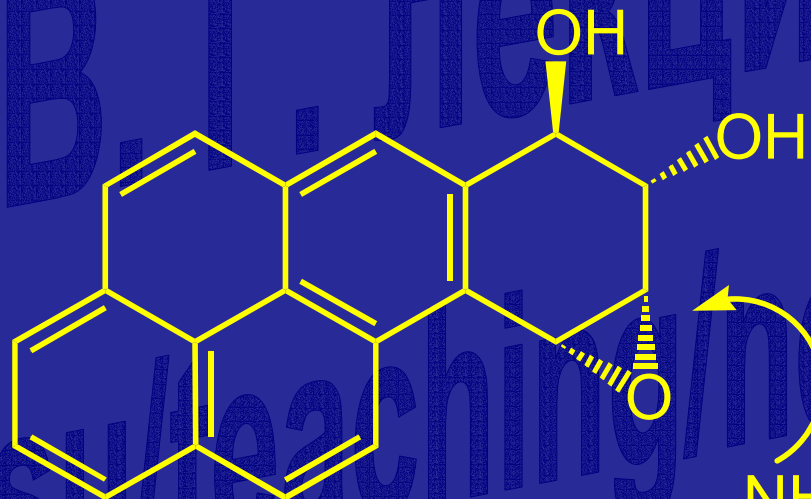
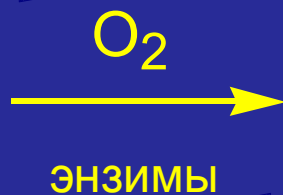
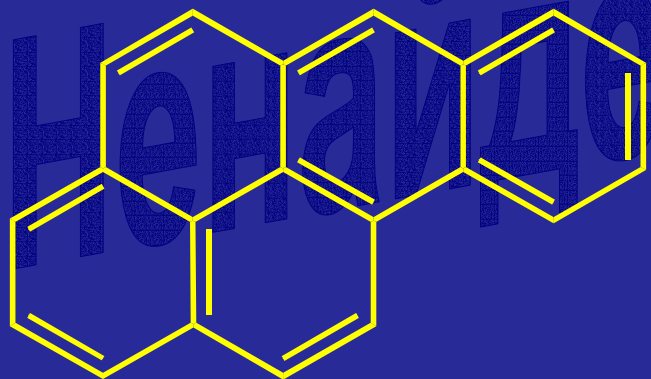


7,12-диметилбенз[а]антрацен

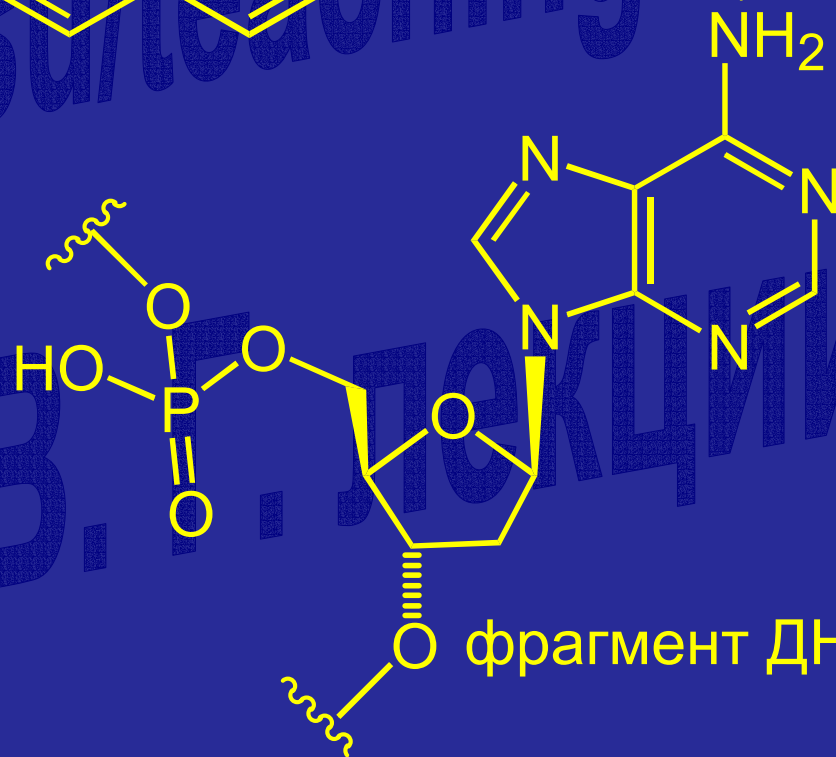


ЭНЗИМЫ

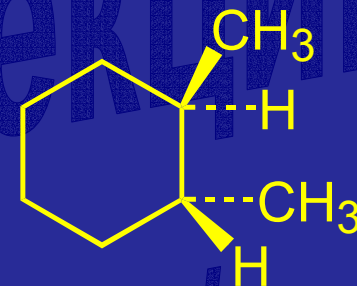
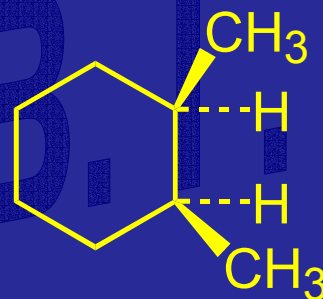
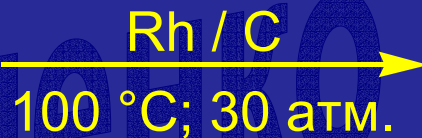
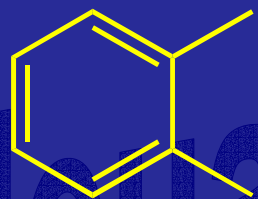




алкилирует ДНК и вызывает
ошибки при считывании
генетического кода

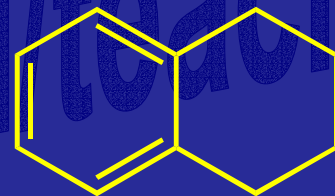
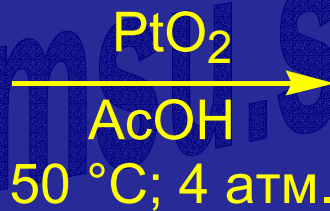


Гидрирование

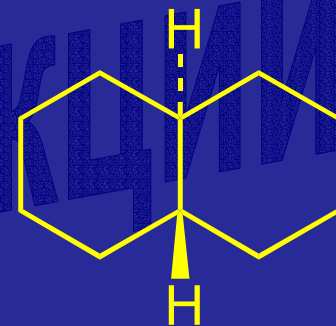
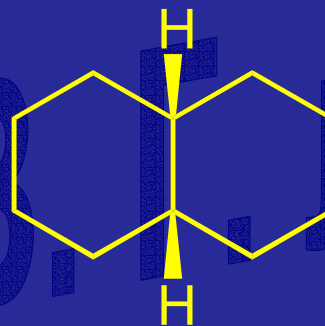
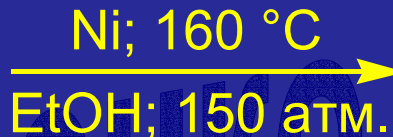
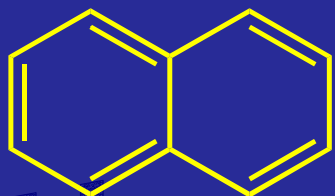


9

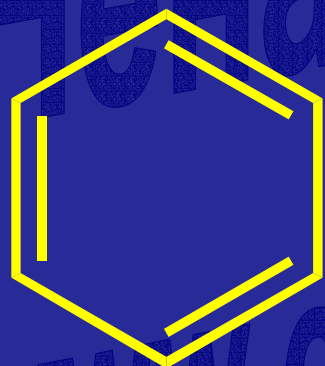
1



Тетралин



Восстановление по Берчу

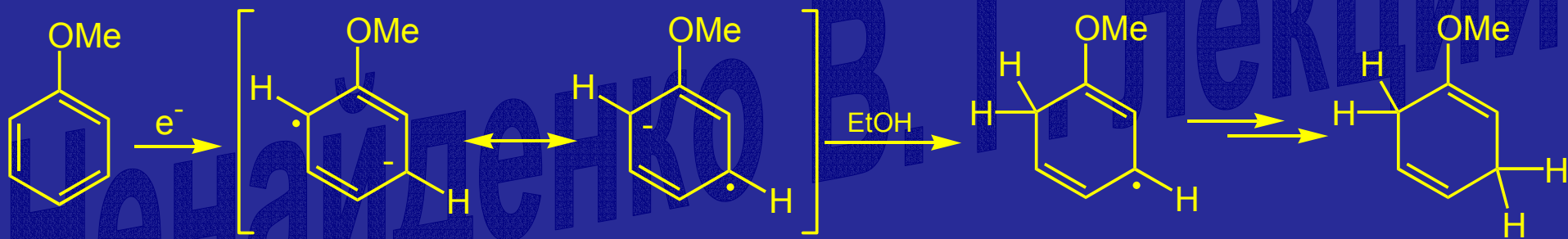
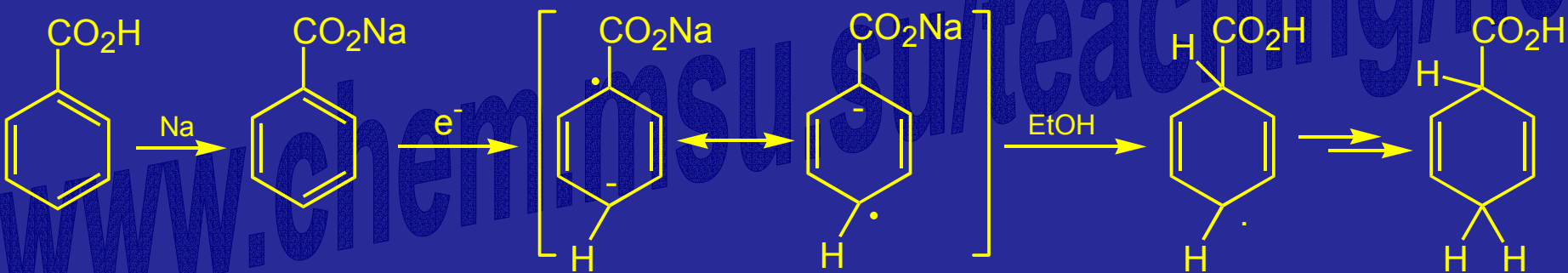
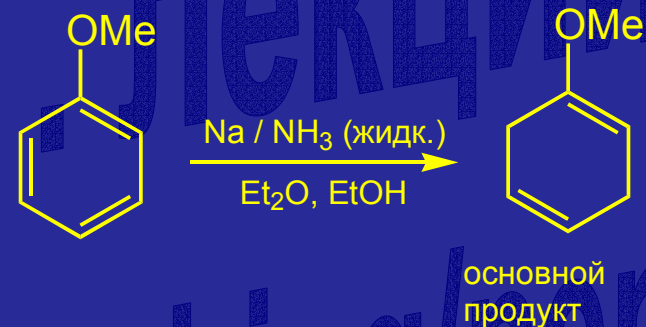
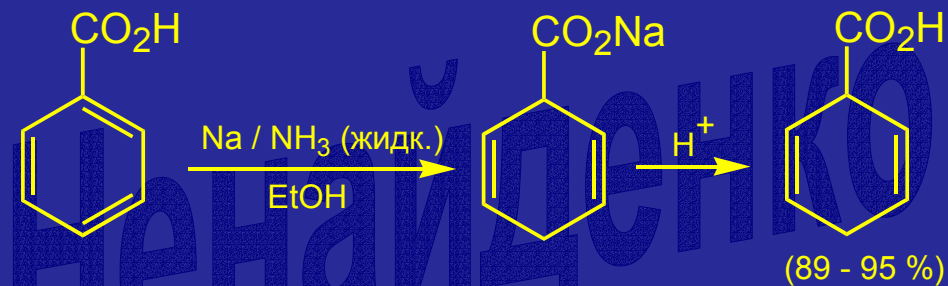


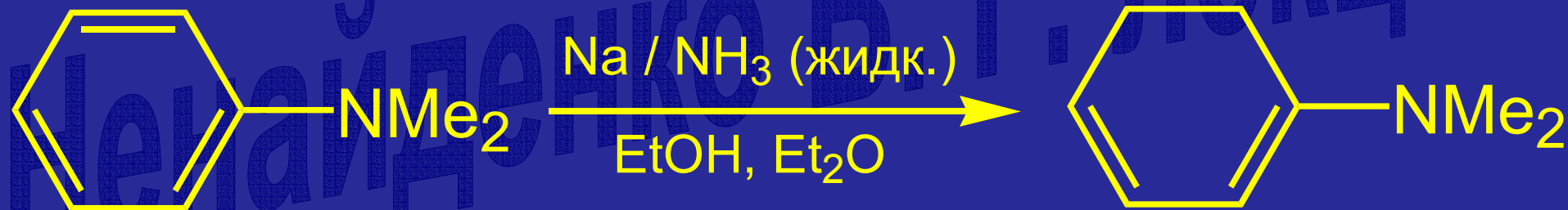
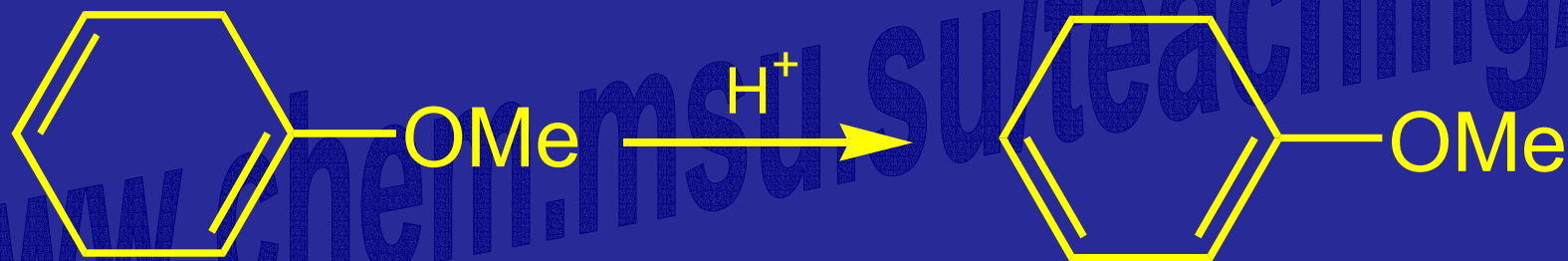
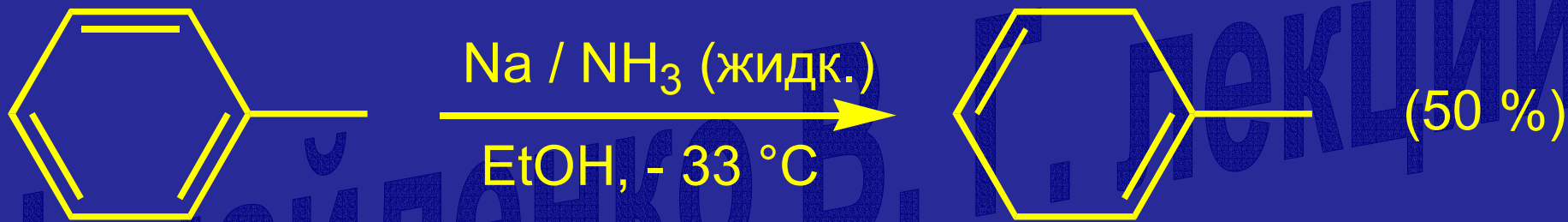
Na / NH₃ жидк.

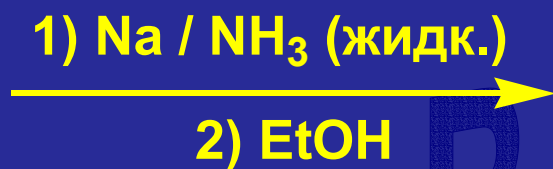
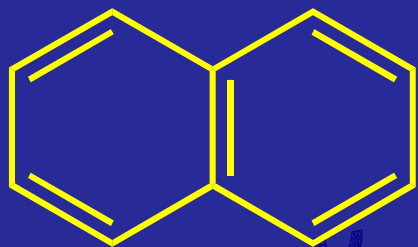


EtOH, -33 °C

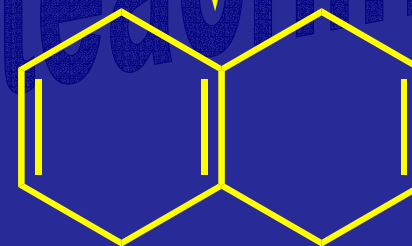
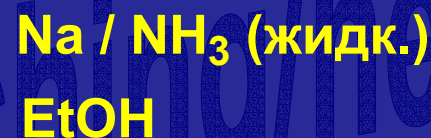






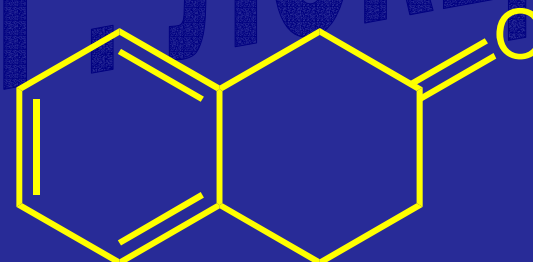
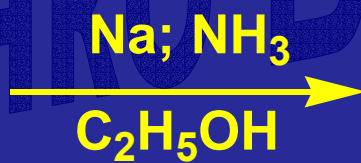


1,4-дигидронафталин

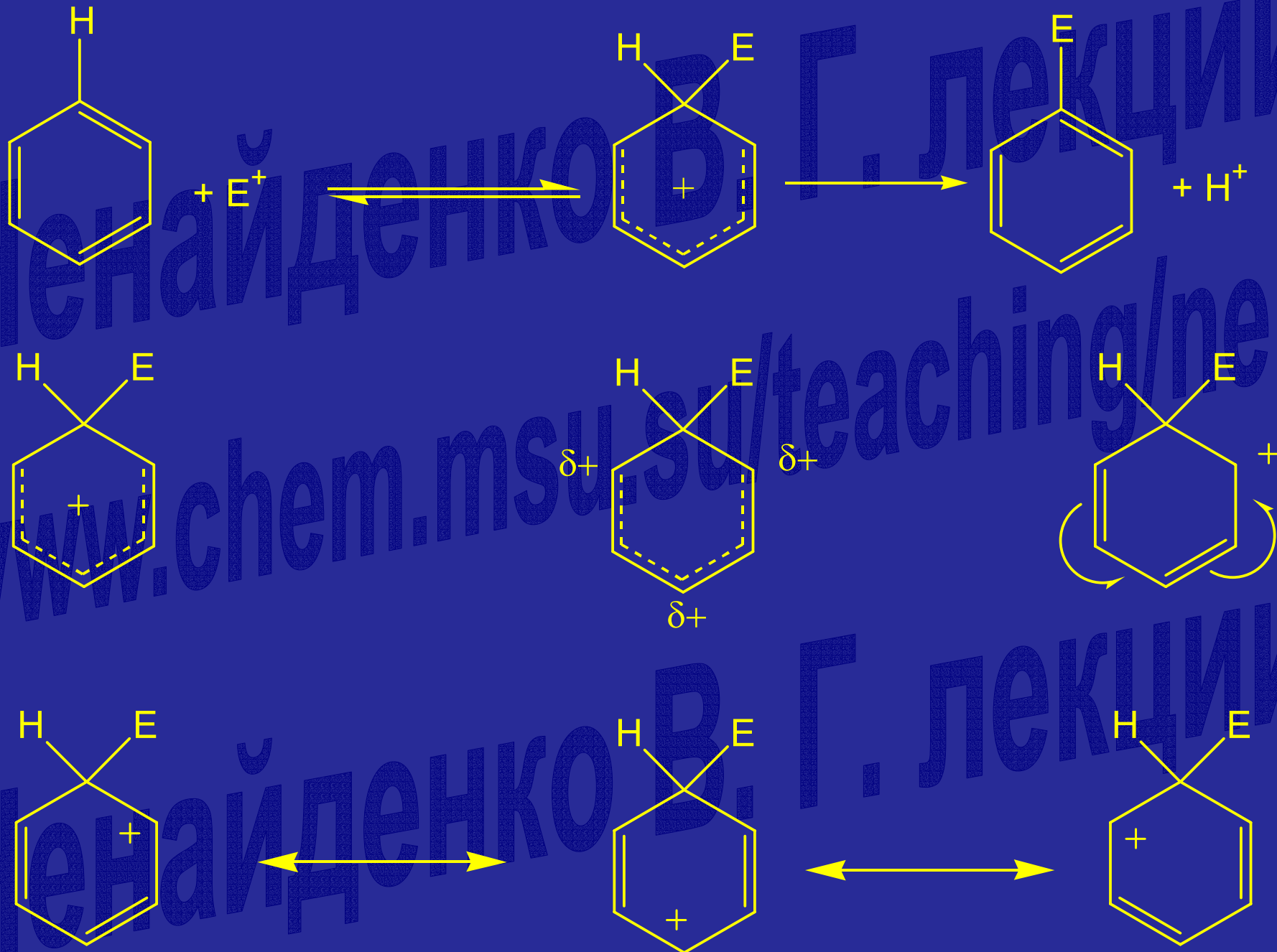


(80 %)

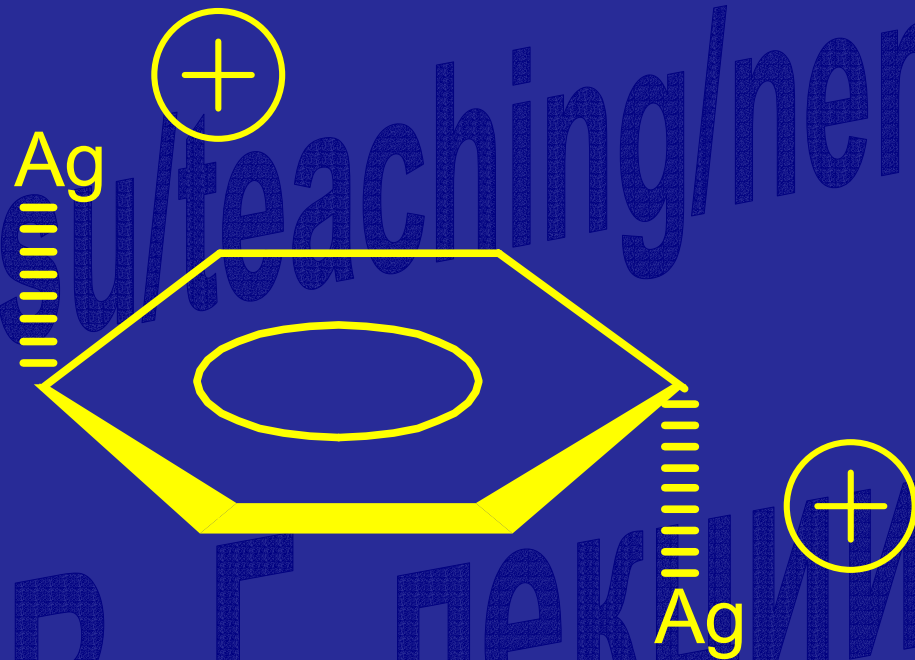
1,4,5,8-тетрагидронафталин



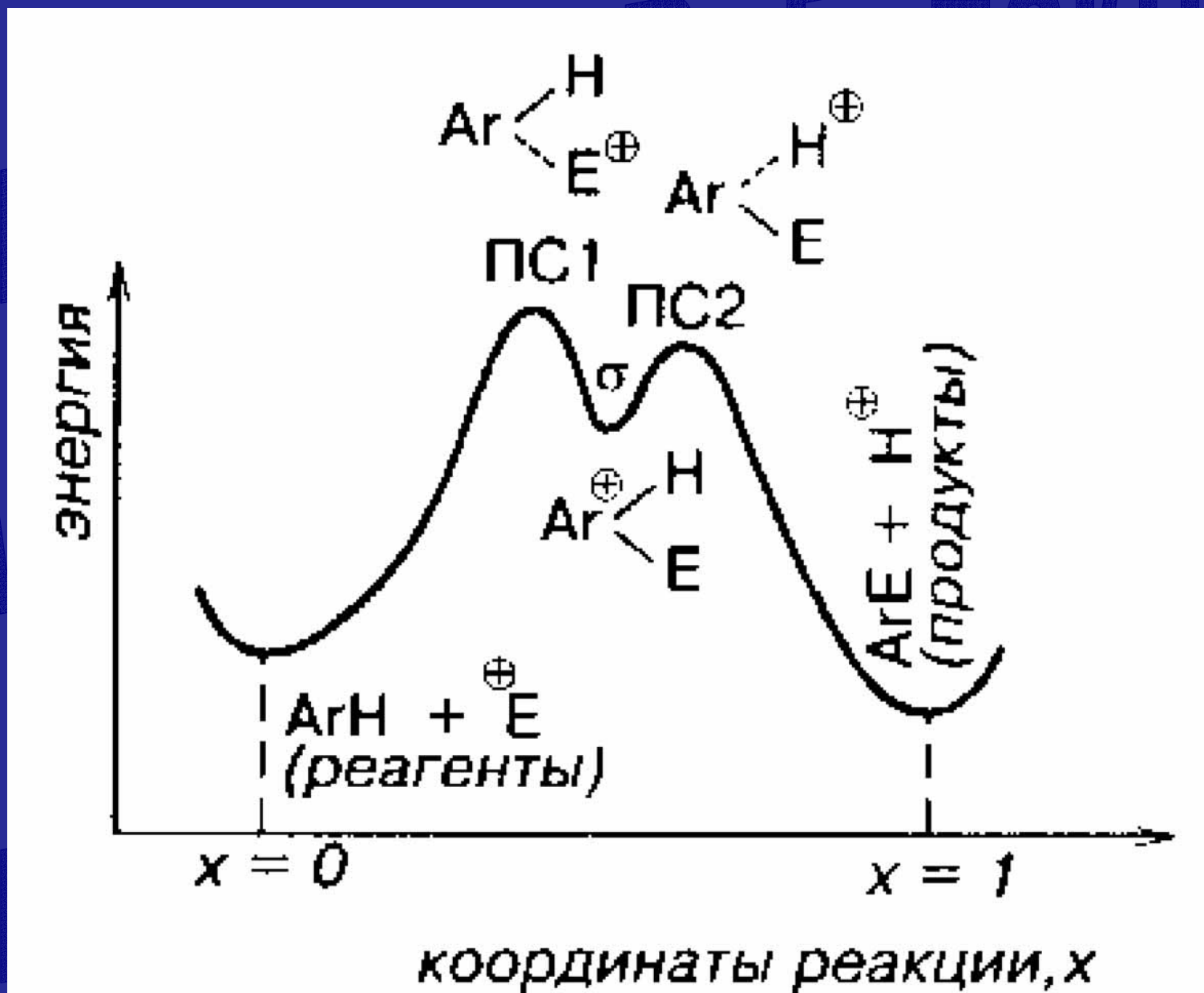
Реакция электрофильного замещения



Первая стадия – образование π -комплекса

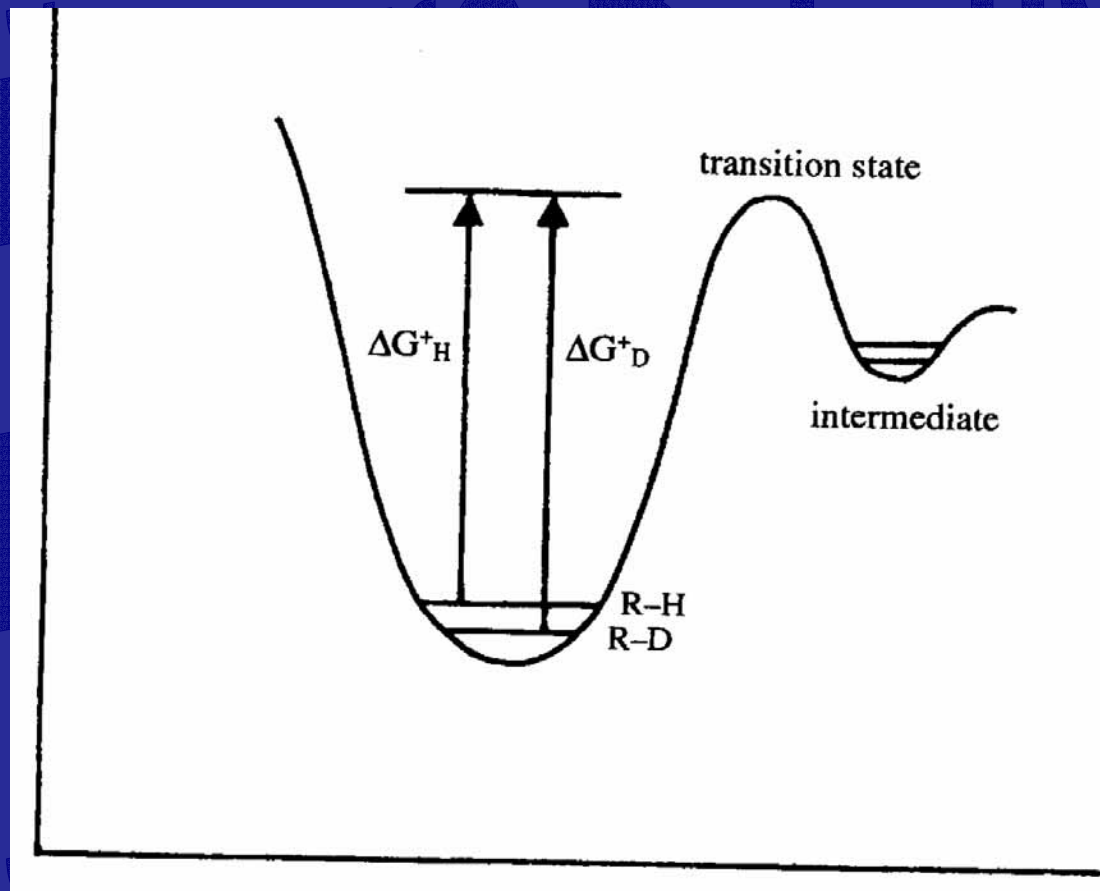


Упрощенный энергетический профиль электрофильного замещения



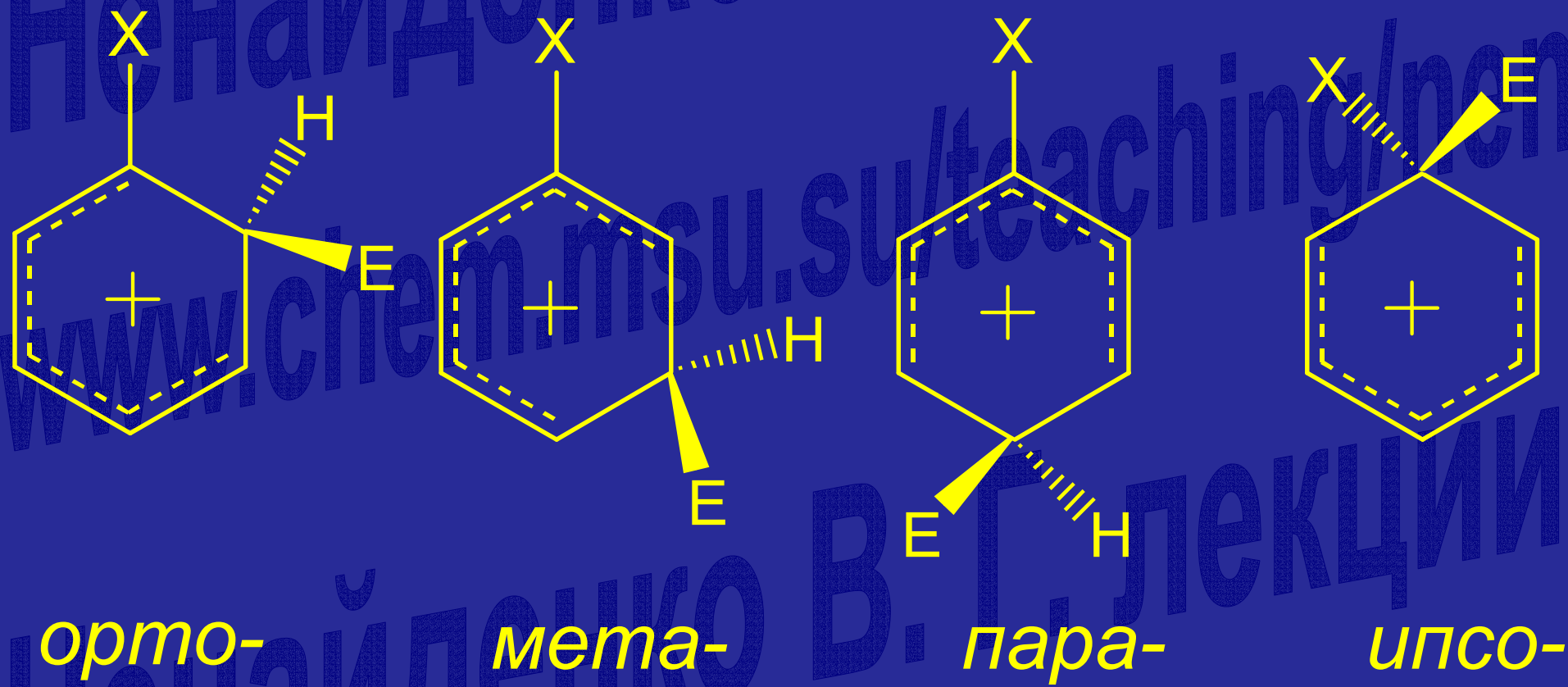
Кинетический изотопный эффект

$$\text{КИЕ} = k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$$

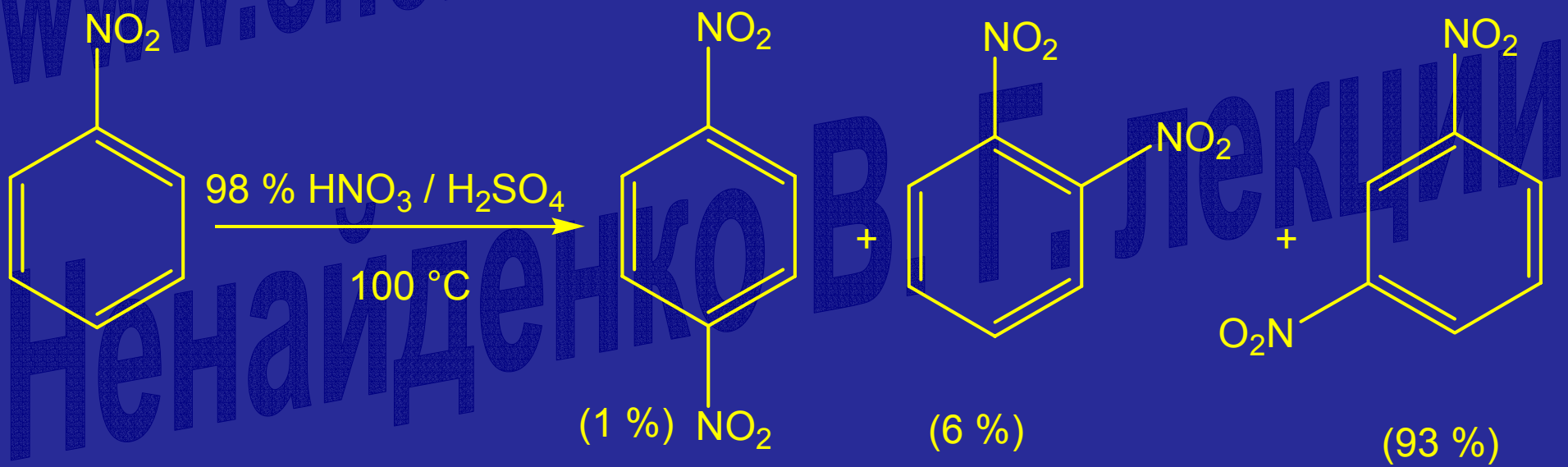


в случае участия разрыва связи CH (CD)
в скорость определяющей стадии наблюдается КИЕ=5-7

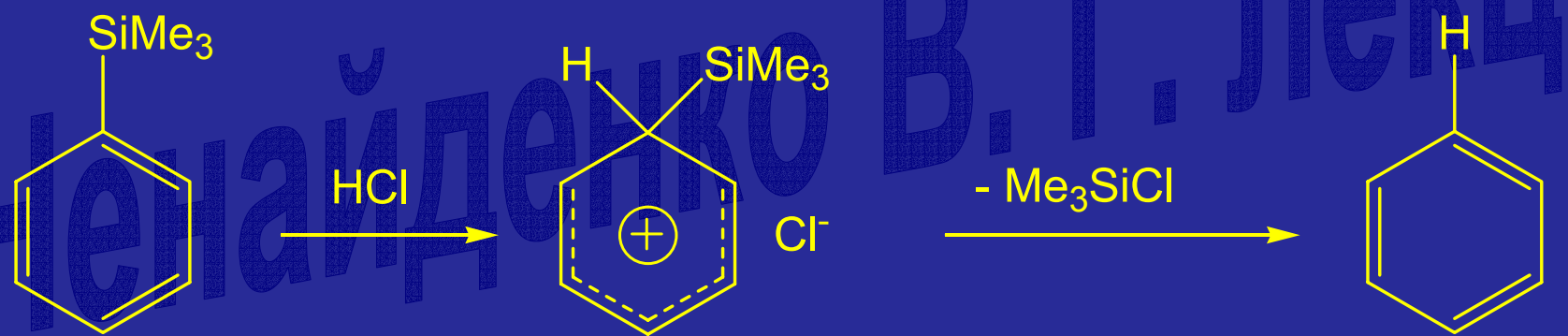
Скорость определяющая стадия –
образование σ -комплекса (карбокатиона)



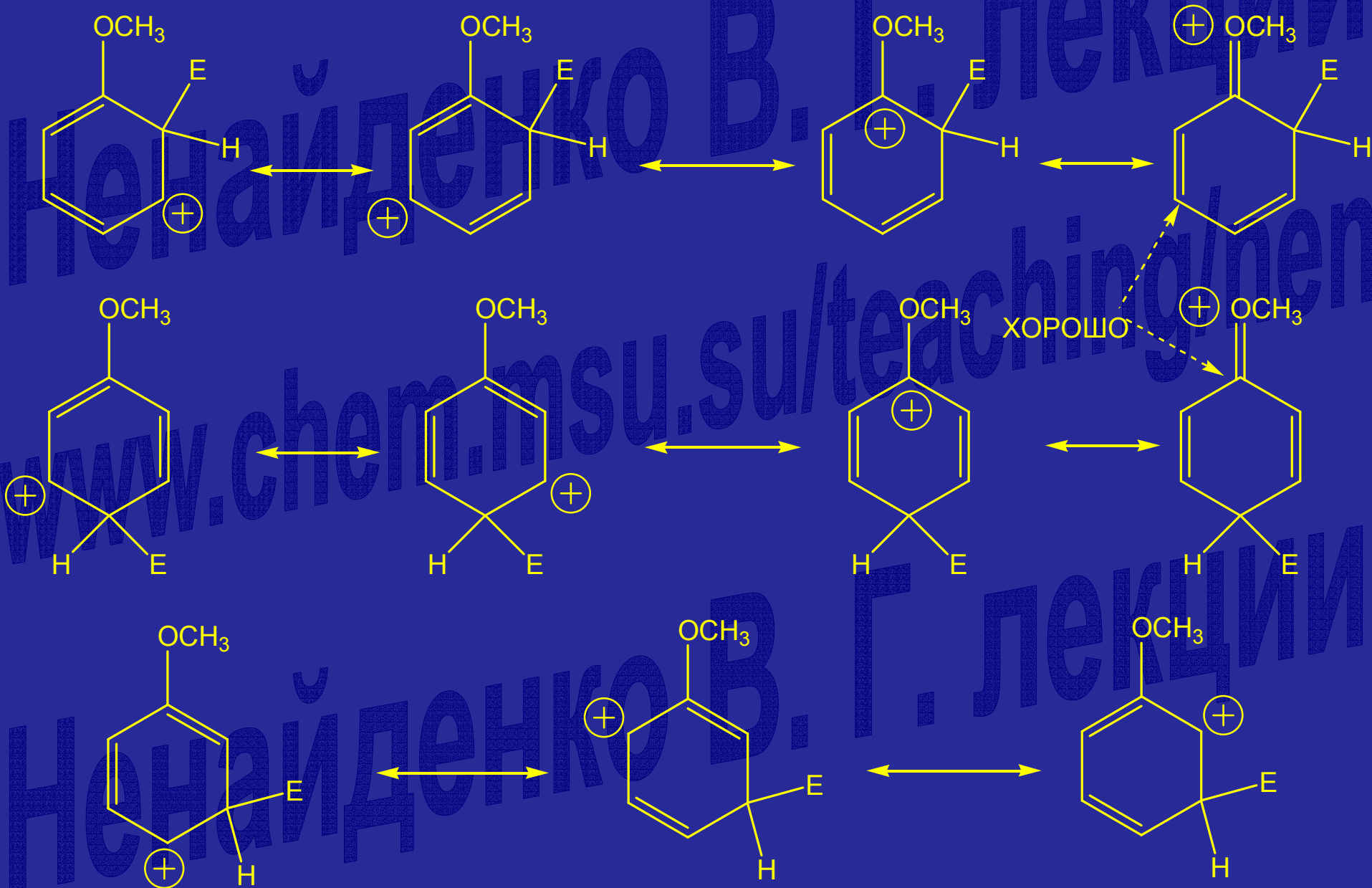
Различная региоселективность электрофильного замещения



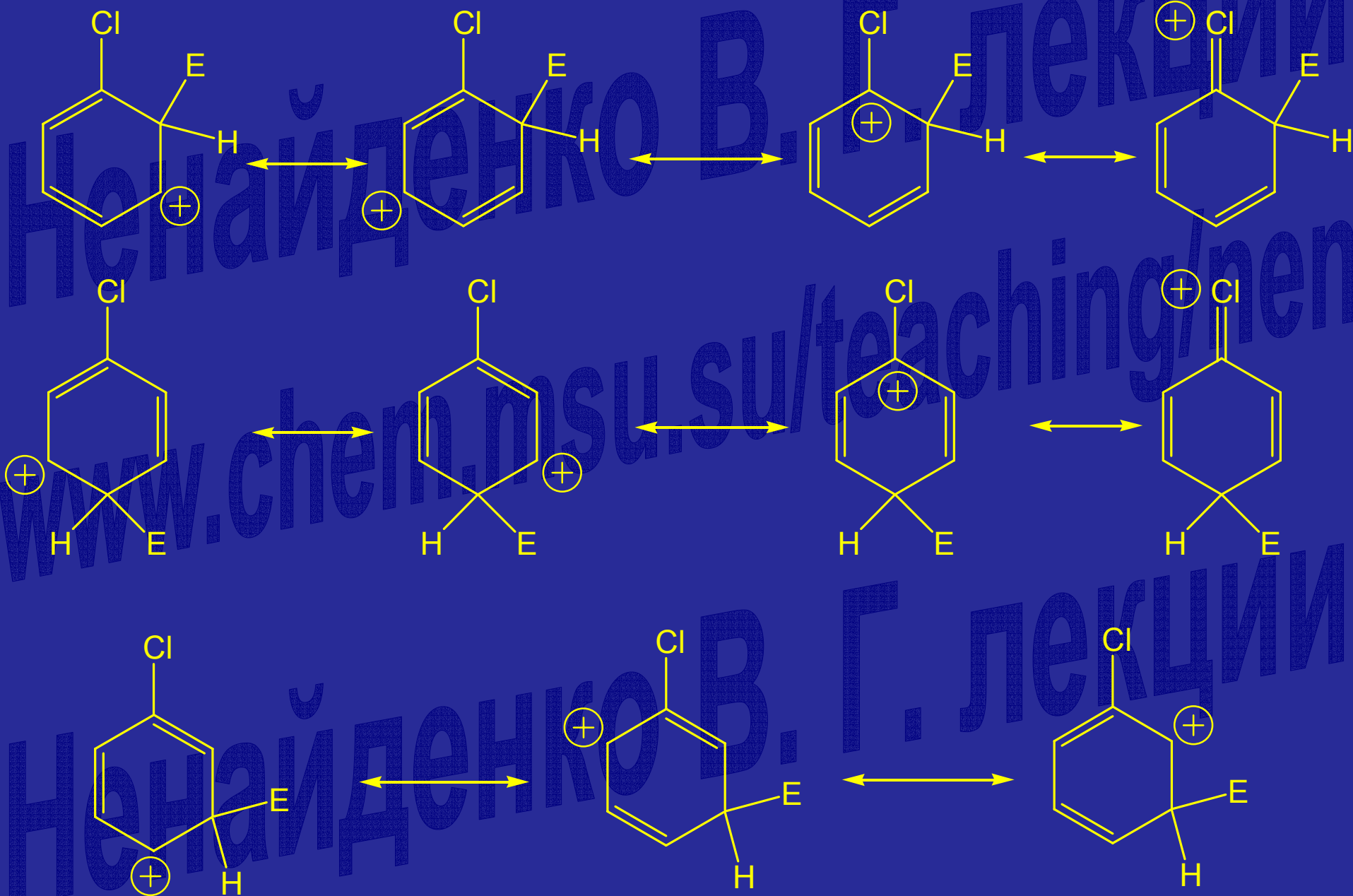
Ипсо-замещение



Устойчивость сигма-комплексов – определяет региоселективность







Ориентанты 1 рода (орто-, пара-)

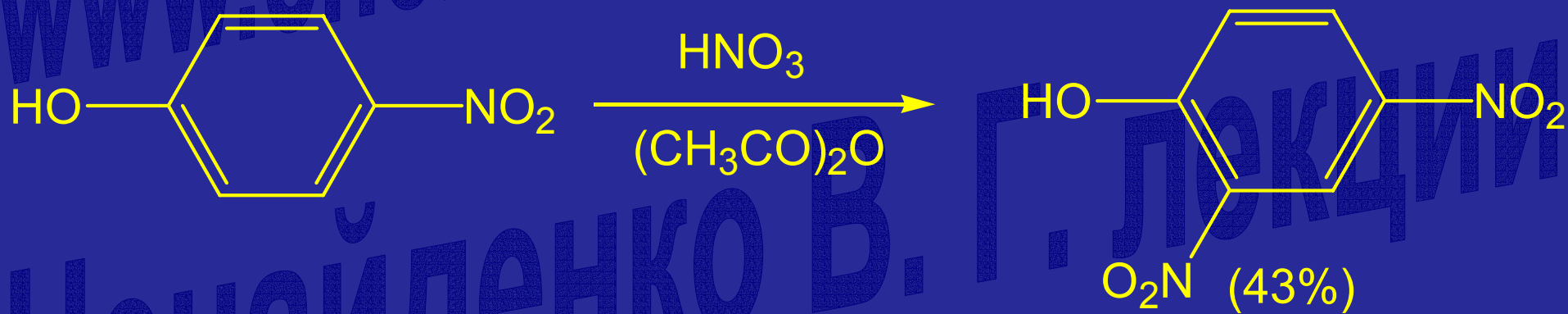
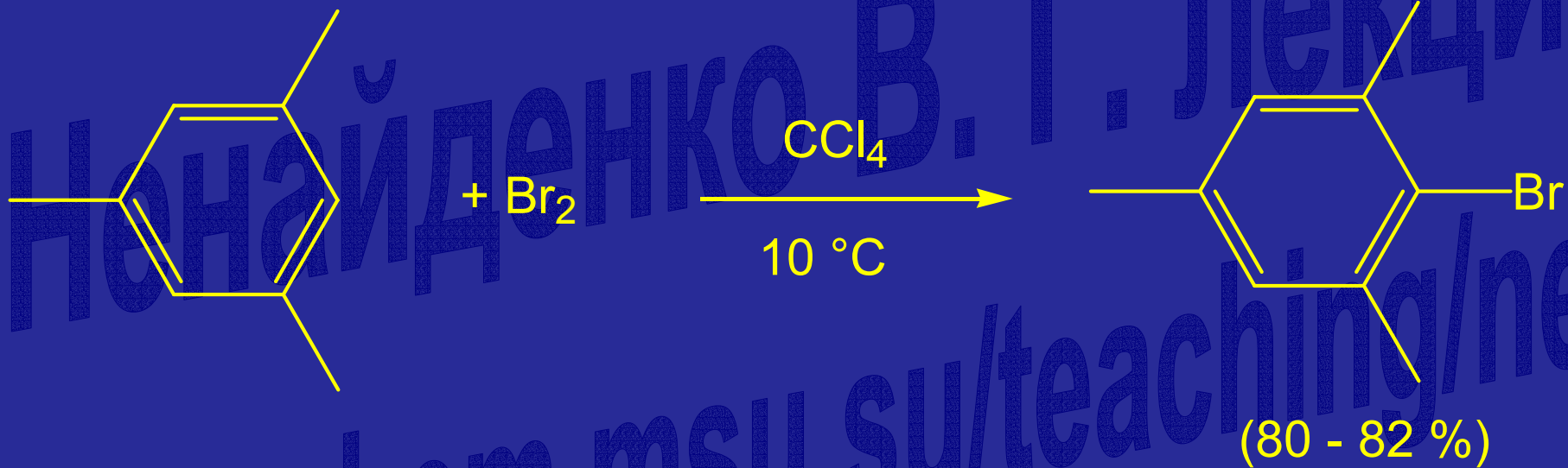
OH, OR, OCOR, SH, SR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR, -N=N-,
CH₃, CH₂R, CHR₂, CR₃, CH₂Cl, CH₂OH, F, Cl, Br, I

Ориентанты 2 рода (мета-)

SO₃H, NO₂, COOH, COOR, CONH₂, COCl, SO₂R, NO, CHO, COR,
CN, CCl₃; CF₃, NH₃⁺, NR₃⁺; +PR₃, +SR₂, POR₂, B(OH)₂

Промежуточные (плохая региоселективность)

CH₂F, CHCl₂, CH₂NO₂, CH₂CH₂NO₂, CH₂CH₂N⁺R₃, CH₂P⁺R₃, CH₂S⁺R₂



Согласованное и несогласованное влияние заместителей

Соотношение продуктов при нитровании

