

8. Рассмотрение конкретных реакций электрофильного замещения
 Нитрование. Агенты. *Экзотические агенты*. Атакующая частица.
 Особенности нитрования разных классов соединений – нитроаренов
 (условия), галогенбензолов (деление *o*- и *p*- изомеров. Как? Когда
 возможно?), нафталина и *дифенила*. Нитрование ароматических аминов
 (защитные группы, как сделать *o*- и *p*- изомеры? Можно ли нитровать
 анилина в *m*-положение?). Нитрование фенола (условия, деление *o*- и *p*-
 изомеров).
9. Сульфирование аренов. Агенты, природа электрофила, обратимость.
 Особенности сульфирования нафталина, толуола, фенола, анилина. Пр-ные
 сульфокислот: тозилхлорид, тозилаты, сульфамиды. Восстановление, защита
 сульфогруппой при реакциях ЭЗ.
10. Галогенирование. Ряд галогенирующих агентов по убыванию активности
 (хотя бы часть ряда). Природа электрофила, особенности галогенирования
 толуола, галогенбензолов, уметь получать все галогеннитробензолы,
 галогенирование нафталина, бифенила, анилина, фенола, анизола.
 Особенности иодирования. Соединения поливалентного иода.
11. Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Алкилирование – 3
 недостатка, примеры синтезов, обратимость, влияние галогена в RHal,
 агенты, внутримолекулярное алкилирование, ограничения по заместителям,
 особенности *p*-ций с фенолами и аминами, синтез *n*-алкилбензолов.
 Ацилирование – сравнение с алкилированием, реагенты, циклические
 ангидриды в А., внутримолекулярные *p*-ции, пер-ка Фриса. *P*-ции
 формилирования с CO, HCN, RCN, HCO(NMe₂)₂, окси- и
 хлорметилирование.
12. Триарилметановые красители.

- Факторы парциальных скоростей

Факторы парциальных скоростей;

Согласованная и несогласованная ориентация в полизамещенных бензолах;

Региохимия замещения в нафталине, антраcene и фенантрене...

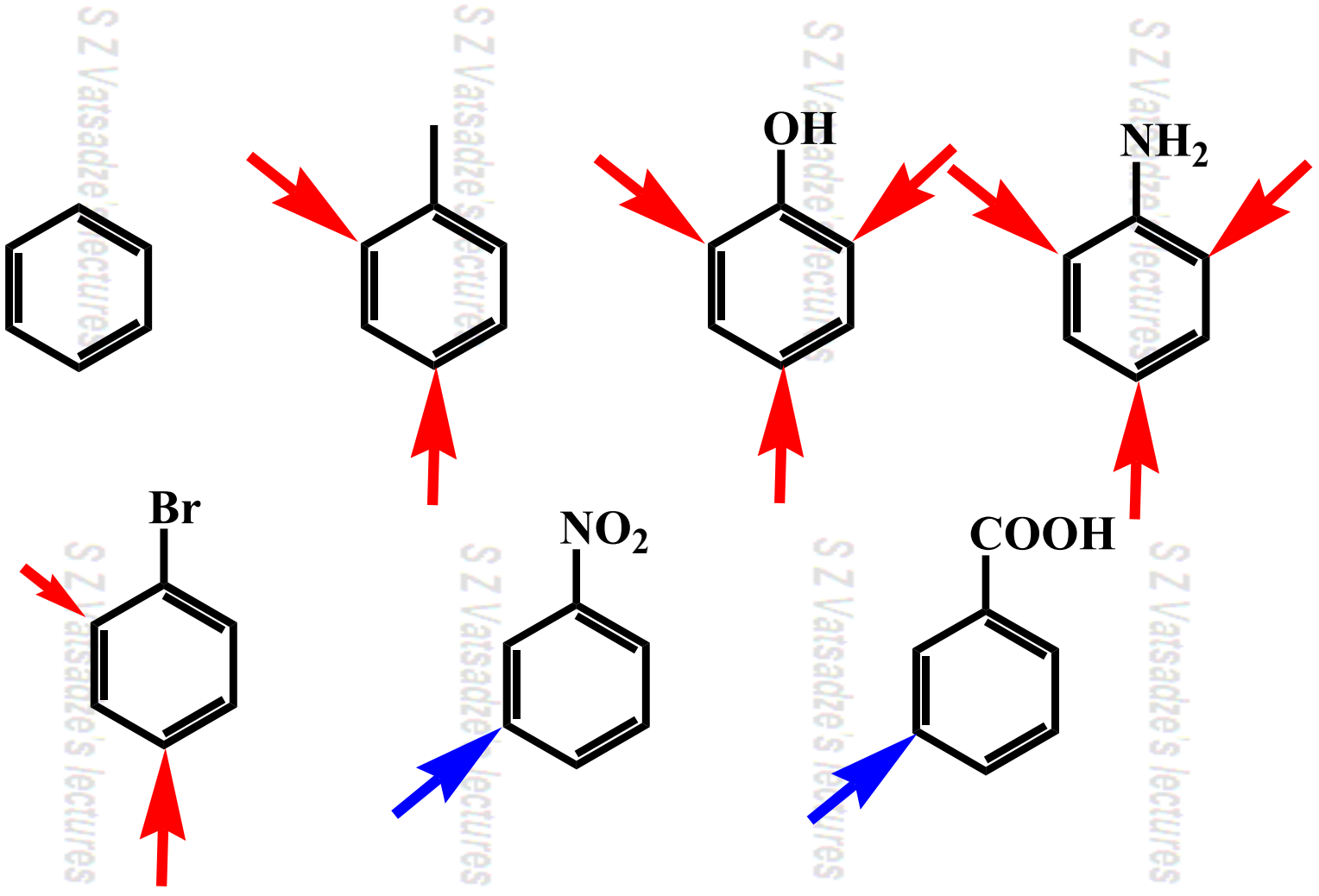
ВСЕ ПОЧИТАТЬ ДОМА, на след. лекции обсудим (если, конечно, не было еще на семинарах)

- Ориентация при замещении - обобщение

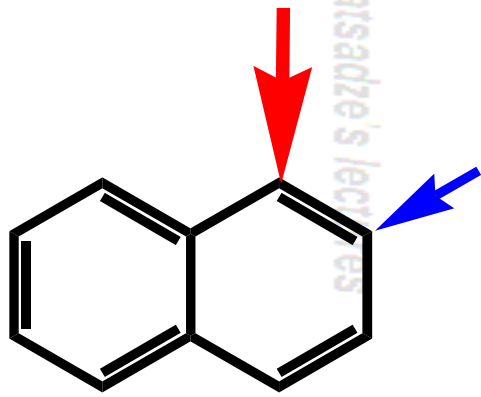
• Направление замещения и активирующие эффекты заместителей

В таблице обобщены данные, которые мы описываем терминами *активация* и *ориентация при замещении*.

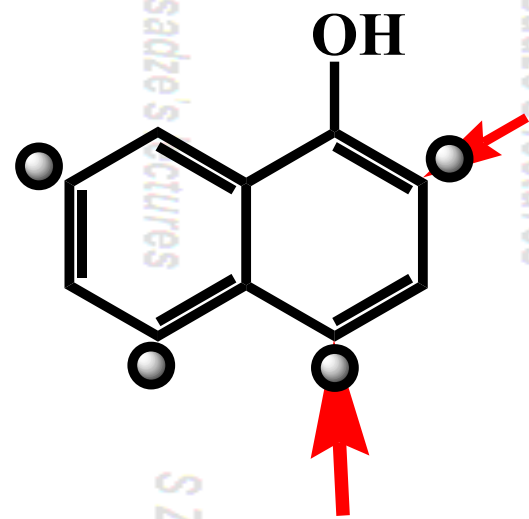
Электронный эффект	Примеры	Активация или дезактивация	Ориентация замещения
Мезомерные доноры	$-\text{NR}_2, -\text{OR}$	Сильная активация	Только <i>орто</i> и <i>пара</i>
Индуктивные доноры	Алкильные группы	Активация	В основном <i>орто</i> , <i>пара</i> и немного <i>мета</i>
Мезомерные доноры и одновременно индуктивные акцепторы	F, Cl, Br и I	Дезактивация	<i>орто</i> и (преимущественно) <i>пара</i>
Индуктивные акцепторы	$-\text{CF}_3, -\text{NR}_3^+$	Дезактивация	Только <i>мета</i>
Мезомерные акцепторы	$-\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{COR}, -\text{SO}_3\text{R}$	Сильная дезактивация	Только <i>мета</i>



S Z Varsadze's lectures

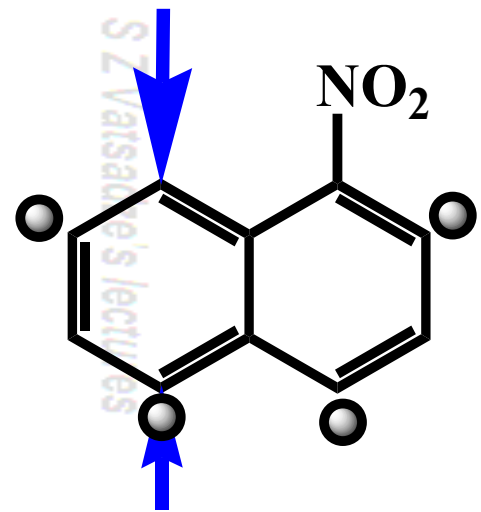


S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

«хиногеновые» положения в нафталине

- Сравнение реагентов и субстратов

19. Ароматическое замещение

Соединение	Скорость бромирования по сравнению с бензолом
Бензол	1
Метоксибензол (анизол)	10^9
N,N-Диметиланилин	10^{14}

- Сравнение реагентов и субстратов

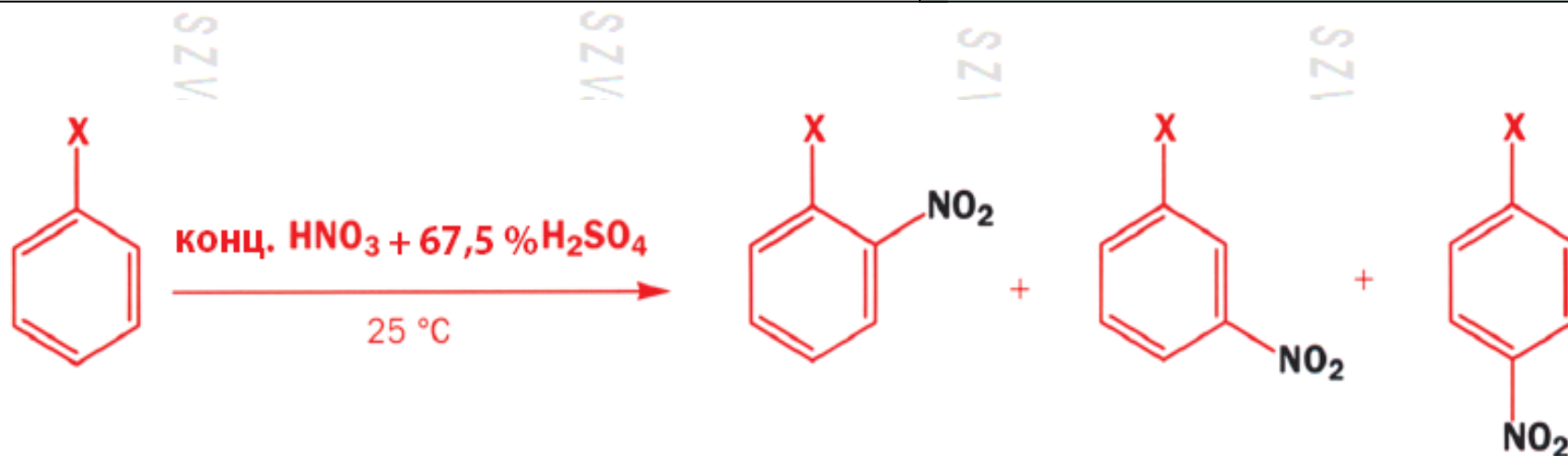


Таблица 22.3. Нитрование галогенбензолов

Соединение	Выход образующегося продукта, %			Скорость реакции нитрования (по отношению к бензолу)
	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	
PhF	13	0,6	86	0,18
PhCl	35	0,9	64	0,064
PhBr	43	0,9	56	0,060
PhI	45	1,3	54	0,12

- Факторы парциальных скоростей

19. Ароматическое замещение

В уксусном ангидриде при 30 °С толуол нитруется в 27 раз быстрее бензола; при этом образуется 58,1% *орто*-нитротолуола; следовательно, фактор парциальной скорости для *орто*-замещения в толуоле равен 47:

$$f_o = 27 \cdot \frac{58,1}{100} \cdot \frac{2}{6} = 47$$

реакционная способность двух *орто*-положений толуола относительно всех шести положений бензола

статистическая поправка (6 положений в бензоле и 2 *орто*-положения в толуоле)

- Факторы парциальных скоростей

В той же реакции образуется 38,2% *пара*-нитротолуола и 3,7% *мета*-изомера:

$$f_{\text{П}} = 27 \cdot \frac{38,2}{100} \cdot \frac{6}{1} = 62$$

$$f_{\text{М}} = 27 \cdot \frac{3,7}{100} \cdot \frac{6}{2} = 3$$

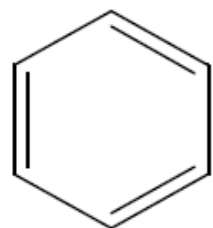
Факторы парциальных скоростей дают очень важную информацию о двух тесно связанных между собой аспектах реакционной способности – *межмолекулярной* (субстратной) и *внутримолекулярной* (позиционной) селективности. Низкая межмолекулярная селективность характерна для сильных электрофильных агентов, в то время как слабые электрофильные агенты проявляют высокую межмолекулярную селективность. Следовательно, фактор парциальной скорости должен быть высоким для слабых электрофилов и низким для сильных электрофилов.

Фактор парциальной скорости отражает также *позиционную селективность* замещения в *орто*-, *мета*- и *пара*- положении, которая также зависит от природы электрофильного агента. Другими словами, фактор парциальной скорости отражает связь внутримолекулярной селективности с природой электрофильного агента.

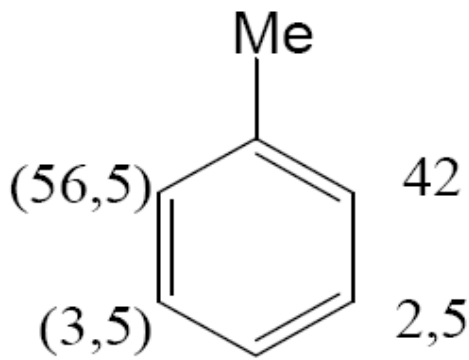
- Факторы парциальных скоростей

19. Ароматическое замещение

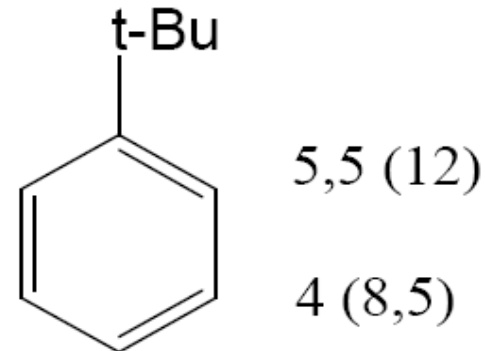
ФАКТОРЫ ПАРЦИАЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ (В СКОБКАХ -% СООТВЕТСТВУЮЩЕГО ИЗОМЕРА) ПРИ НИТРОВАНИИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ (Роб., Кас., т.2)



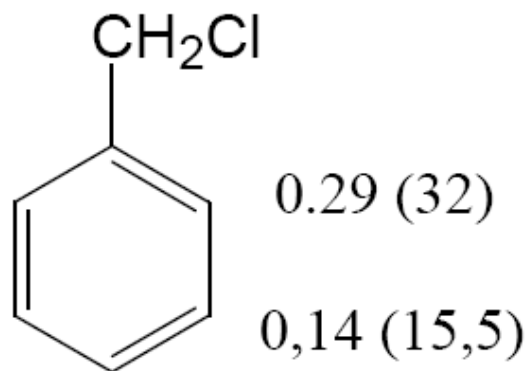
1,00



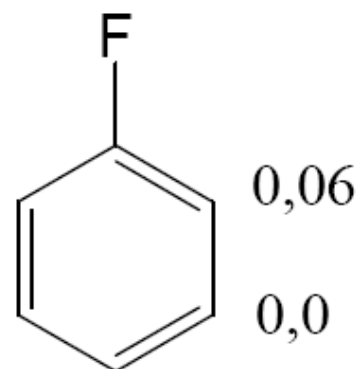
58
(40)



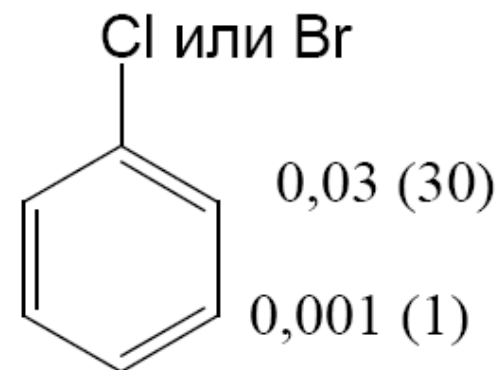
75 (79,5)



0.95 (52,5)

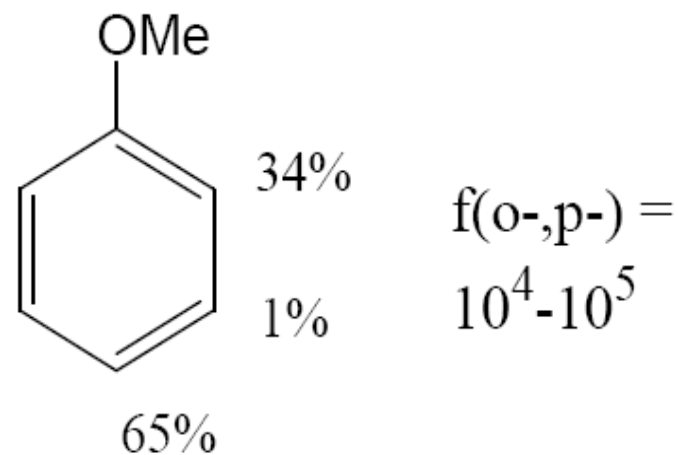
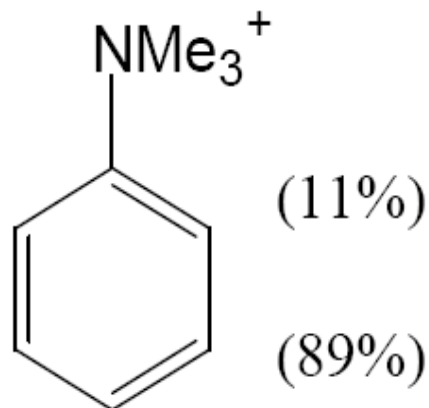
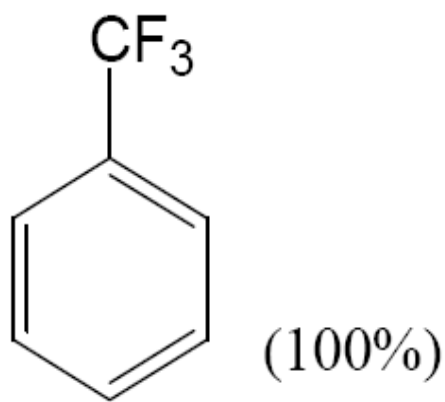
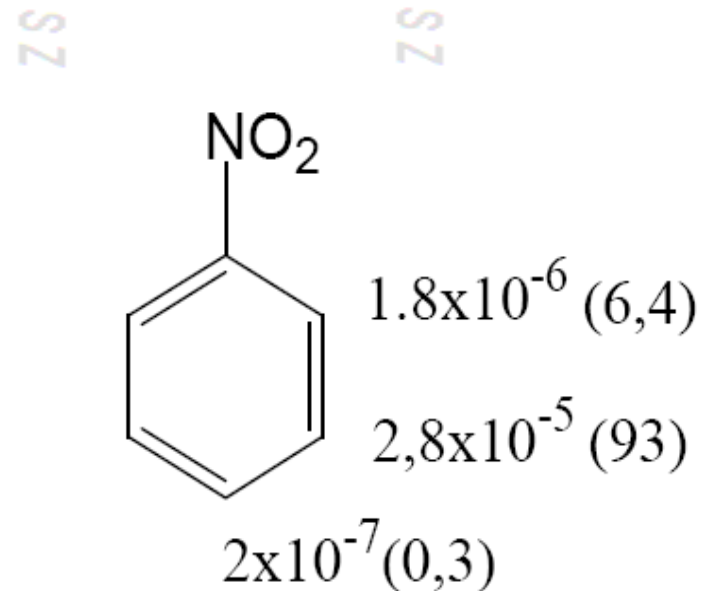
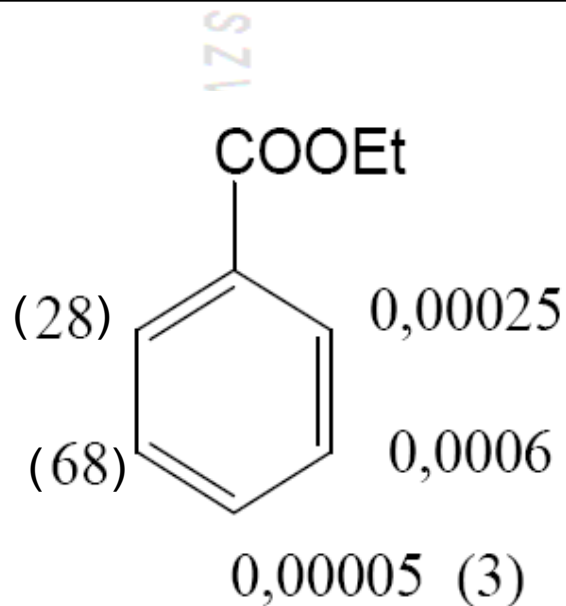
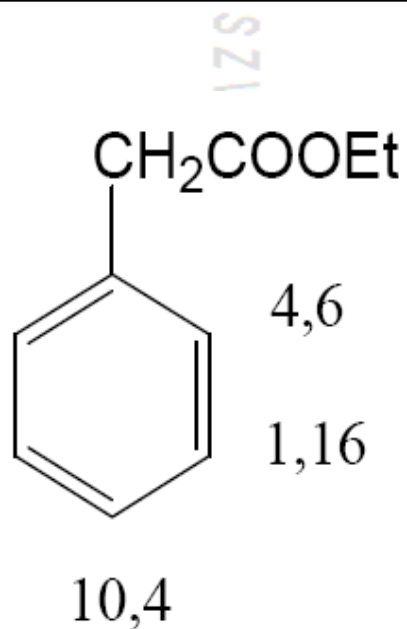


0,8



0,14 (69)

- Факторы парциальных скоростей



1. Пространственные эффекты
 а) объем заместителя в субстрате

R в C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
f_o	49,7	31,4	14,8	4,5
f_M	1,3	2,3	2,4	3,0
f_n	60,0	69,5	71,6	75,5

- б) объем реагента (данные для толуола)

ном: R в RBr	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
f_o/f_n	0,81	0,47	0,30	0,0

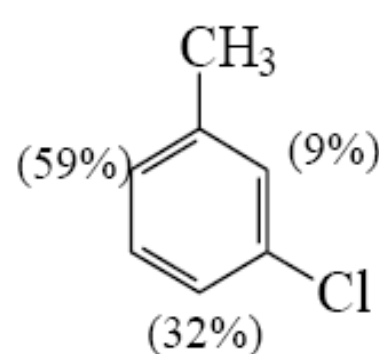
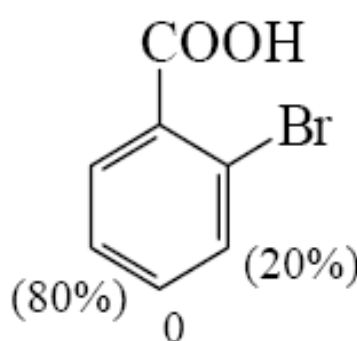
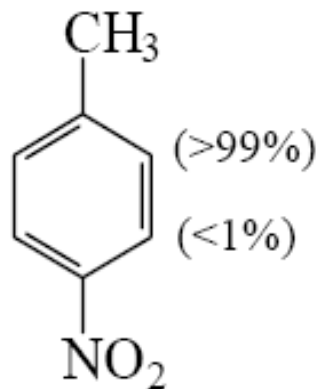
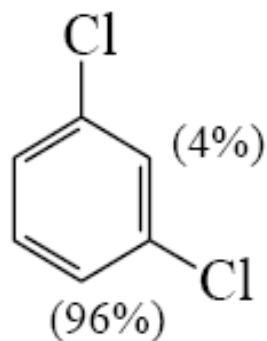
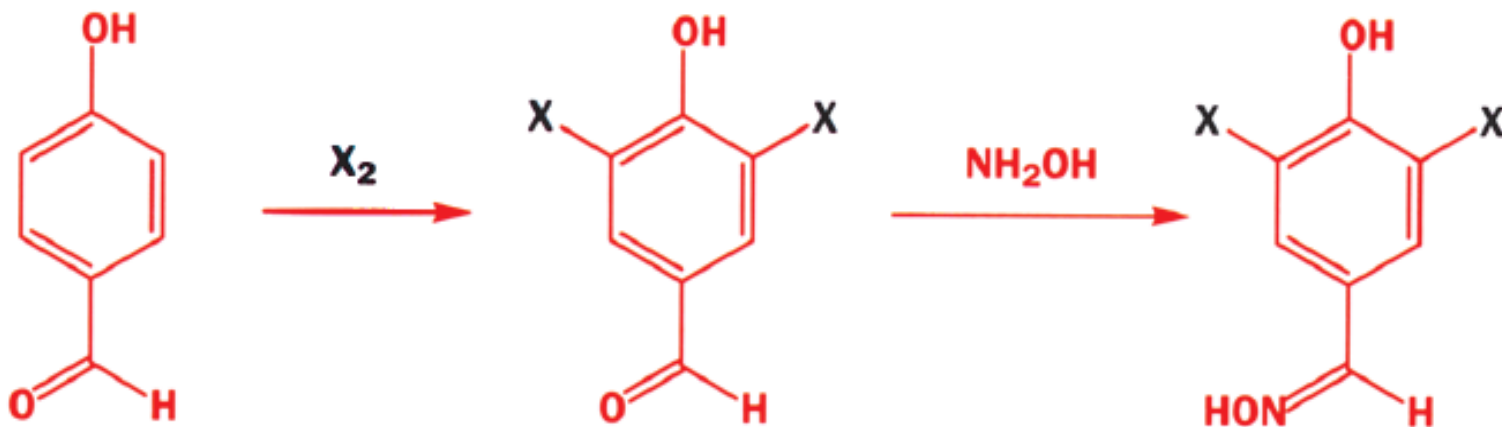
2. Электронные эффекты (нитрование)

X в C ₆ H ₅ X:	F	Cl	Br	I
% орто-	12	30	38	41
% пара-	87	70	62	59
орто-/пара-	0,14	0,43	0,60	0,69

- Ориентация в полизамещенных бензолах

Согласованная ориентация наблюдается при наличии двух ориентантов I рода или двух ориентантов II рода в *мета*-положении друг к другу, а также при наличии в *пара*- или *орто*-положении одного ориентанта I рода и одного ориентанта II рода.

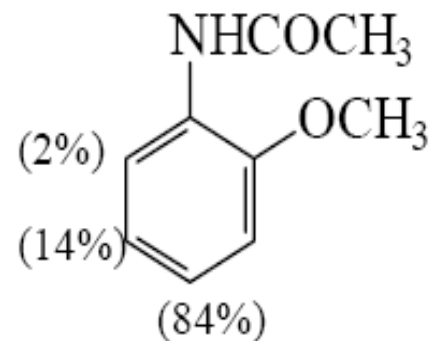
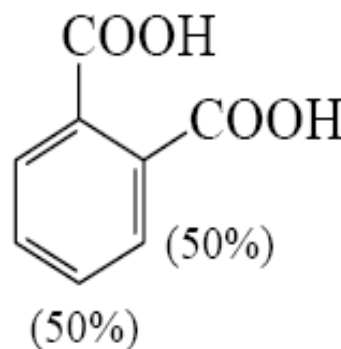
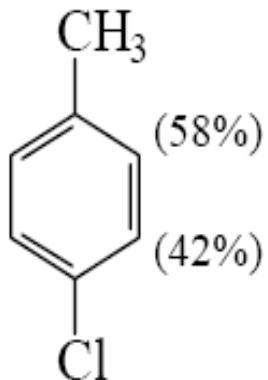
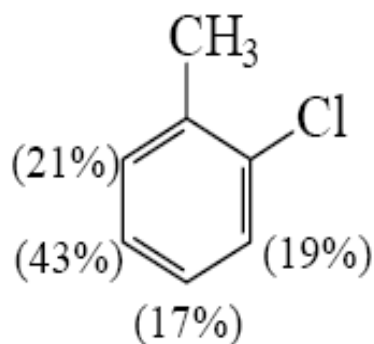
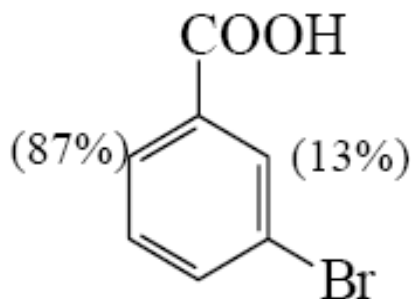
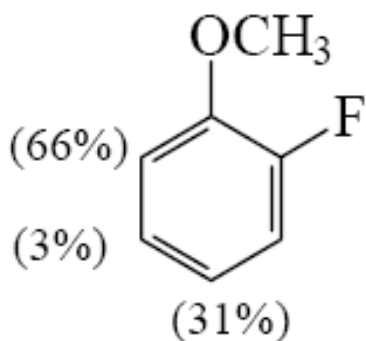
Согласованная:



• Ориентация в полизамещенных бензолах

19. Ароматическое замещение

Несогласованная – обычно вызывает проблемы:

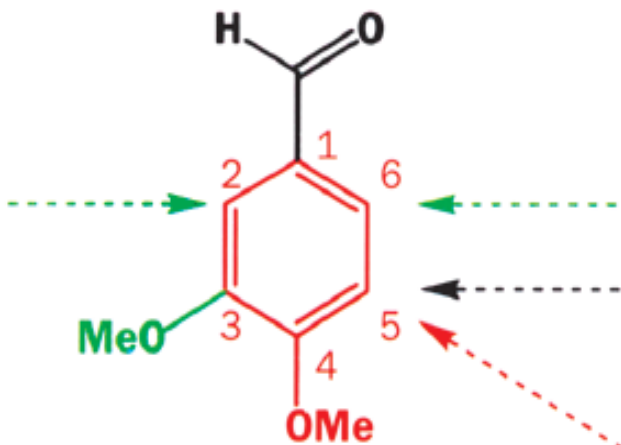


- Ориентация в полизамещенных бензолах

19. Ароматическое замещение

Несогласованная – обычно вызывает проблемы:

метокси-группа, изображенная зеленым цветом, направляет замещение в это положение



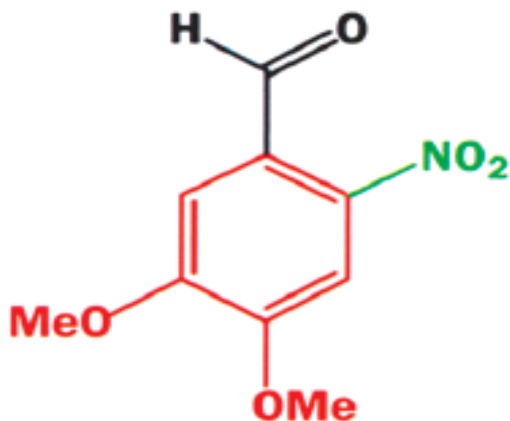
метокси-группа, изображенная зеленым цветом, направляет замещение в это положение

карбонильная группа дезактивирует молекулу и направляет замещение в это положение

метильная группа, изображенная красным цветом, направляет замещение в это положение

3,4-диметоксибензальдегид

Varsadze's lectures



основной продукт нитрования

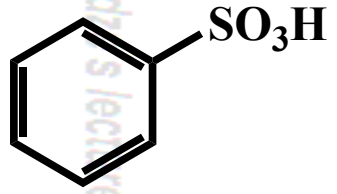
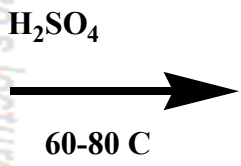
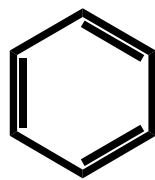
Если вы находитесь в баре и кто-нибудь ищет с вами ссоры, вам не поможет то, что безобидный маленький человек в углу будет предпочитать не вступать в драку. Агрессивные OH- и NR₂-группы действуют намного сильнее, чем безобидные Br или карбонильные группы в других положениях молекулы.

В качестве сульфорирующих агентов чаще всего употребляют 98-100%-ю серную кислоту (моногидрат), 92-94%-ю серную кислоту (купоросное масло), а также олеум, содержащий от 20 до 60% серного ангидрида, растворенного в безводной серной кислоте; иногда для сульфирования используют растворы SO_3 в SO_2 и SO_3 в хлористом метиле. Эффективным сульфорирующим агентом является хлорсульфоновая кислота (монохлорангидрид серной кислоты), которую получают при взаимодействии серного ангидрида и хлористого водорода.

Важной особенностью является обратимость реакции сульфирования, что определяет существование областей кинетического и термодинамического контроля, а также позволяет использовать сульфогруппу в качестве защитной группы реакционноспособных положений субстратов.

Кроме того, это предопределяет возможность *ипсо*-замещения легко вводимой сульфогруппы (при сульфировании, в отличие от нитрования, не происходит окисления).

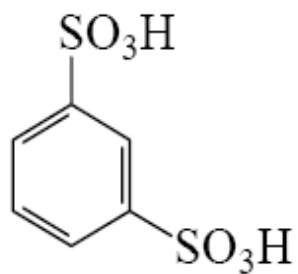
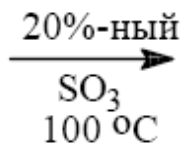
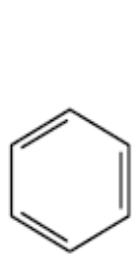
S Z Vatsadze's lectures



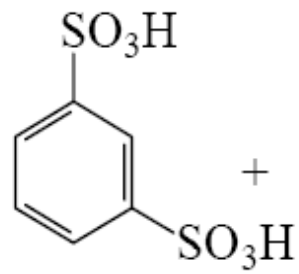
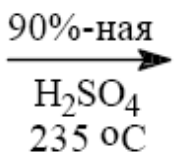
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

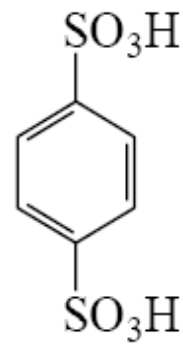


(90%)



(34%)

+



(66%)

66%

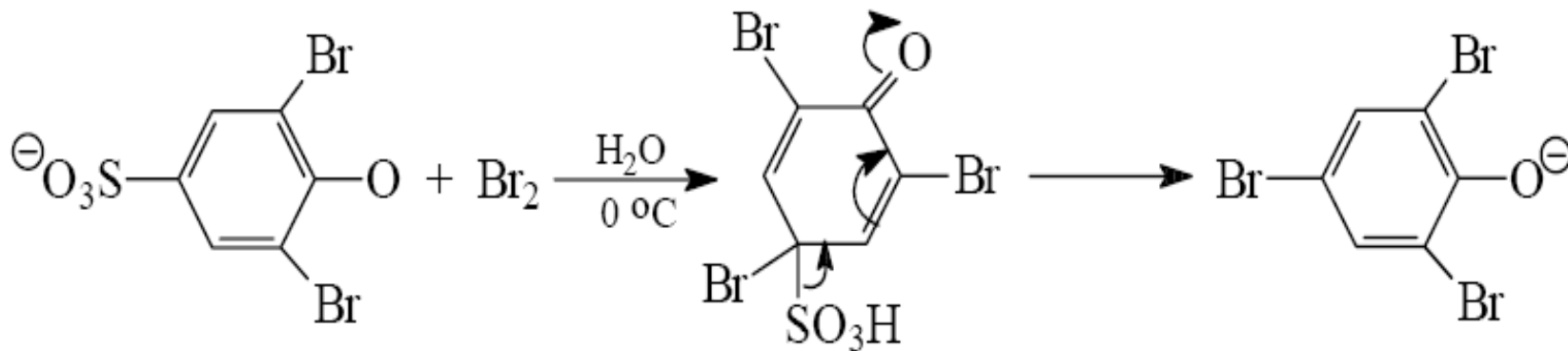
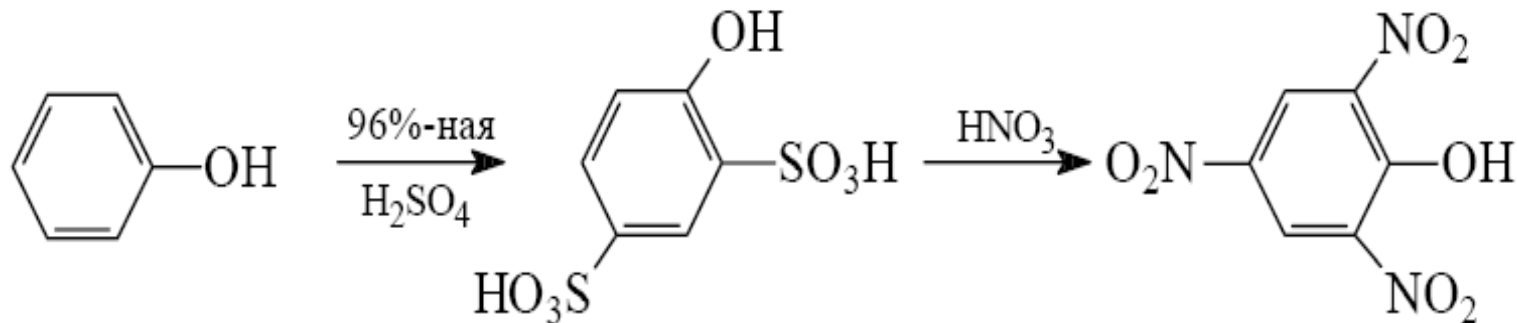
34%

Кинетика / Термодинамика

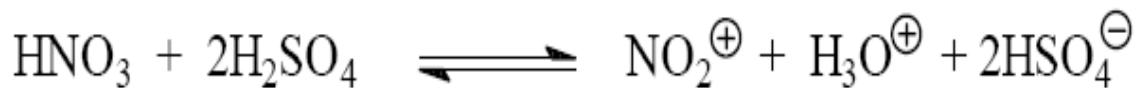
Использование обратимости в синтезе – защитные группы:



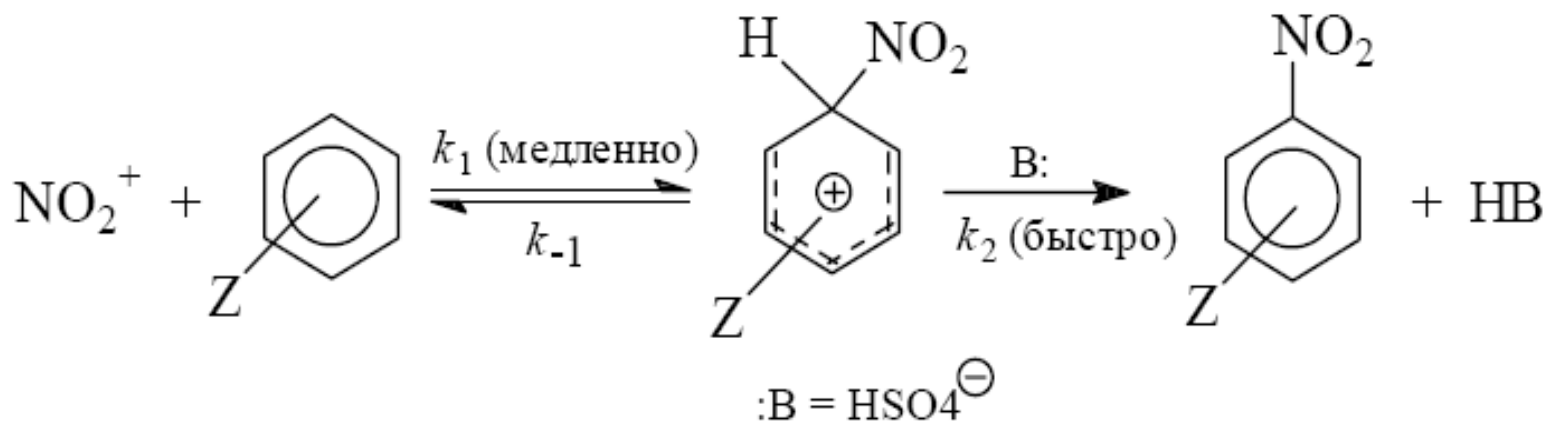
Использование обратимости в синтезе – *ипсо*-замещение:



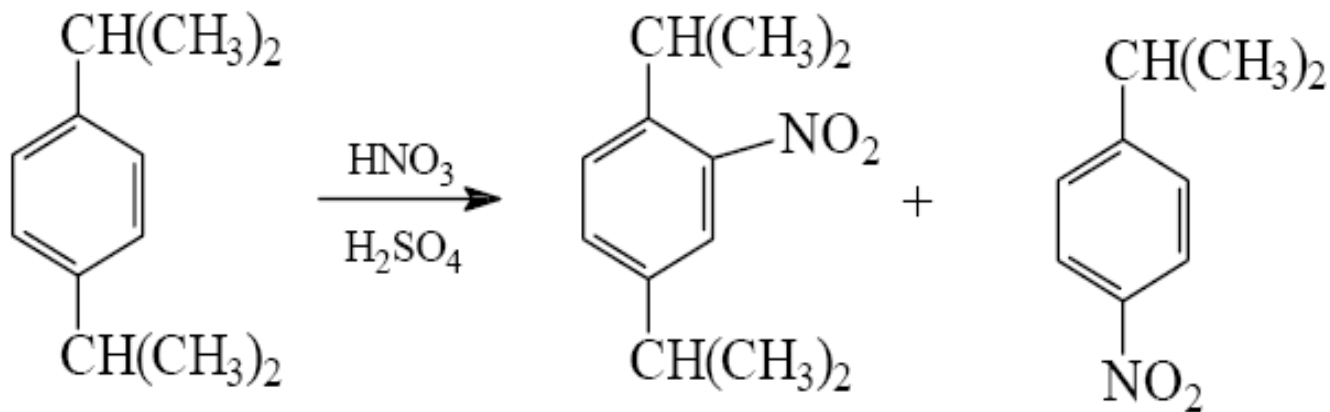
Нитрующая смесь, борфторид нитрония, азотная кислота, ацетилнитрат, нитраты в серной кислоте.



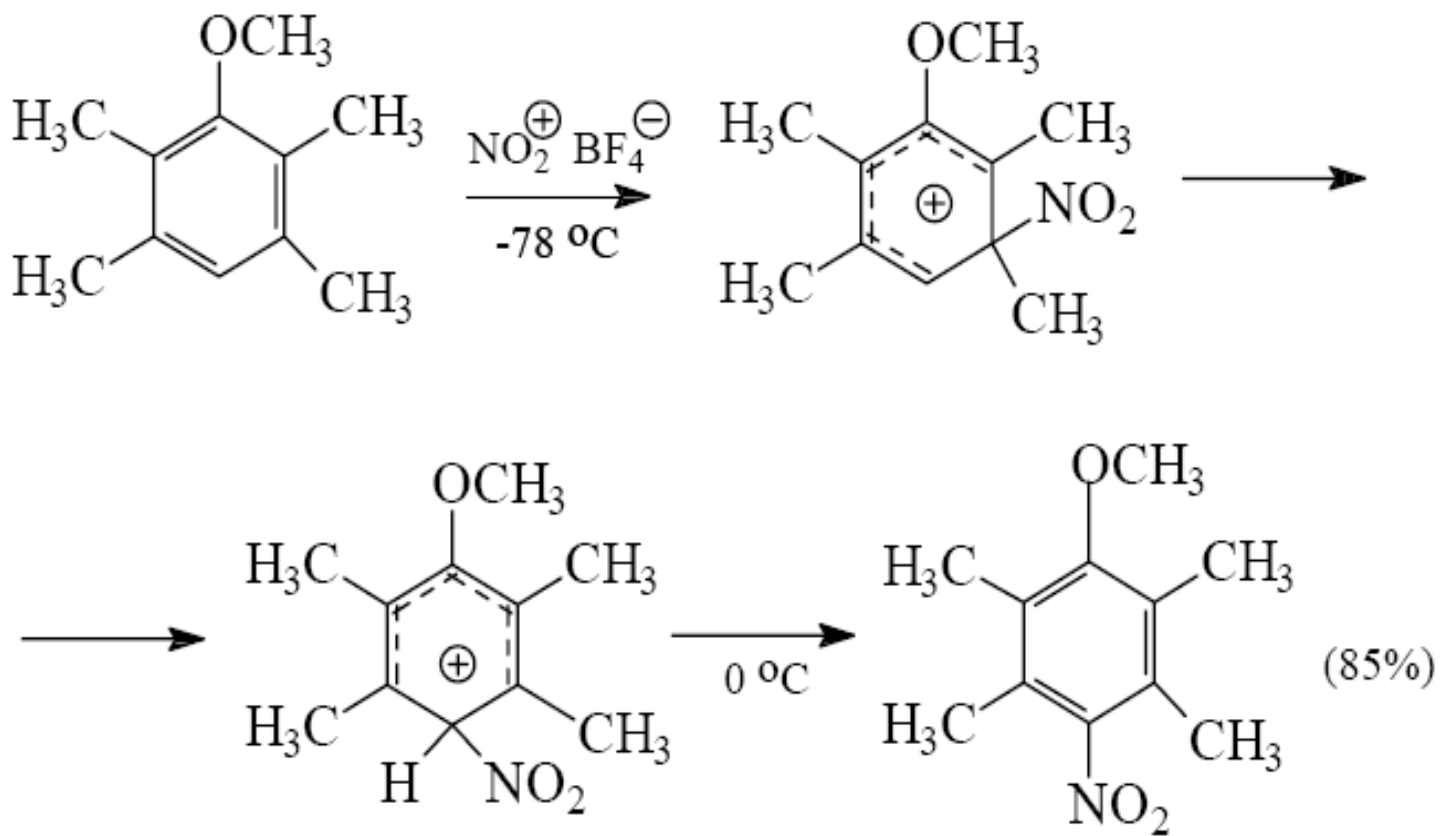
(стадия образования реагента может быть лимитирующей)



Ипсо-замещение при несогласованной ориентации ориентантов I-го рода:



Перегруппировки карбокатионов (сигма-комплексов):



Одно из основных направлений использования нитроароматики:

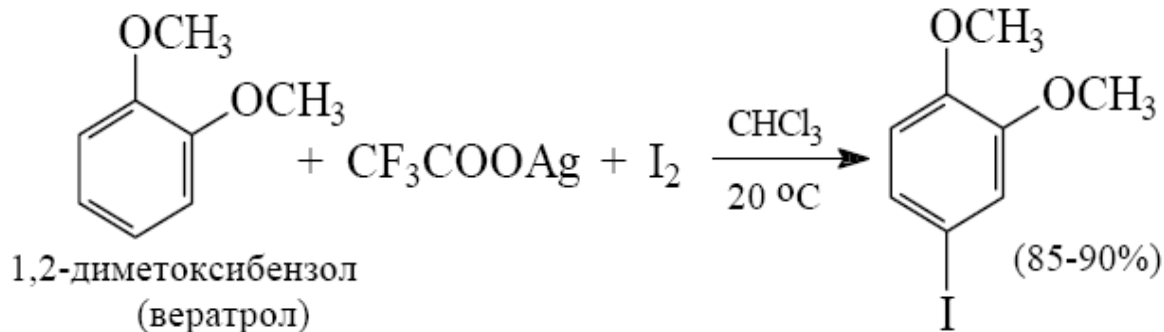
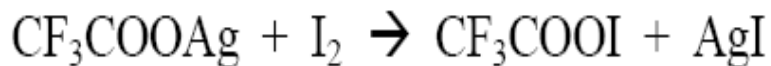


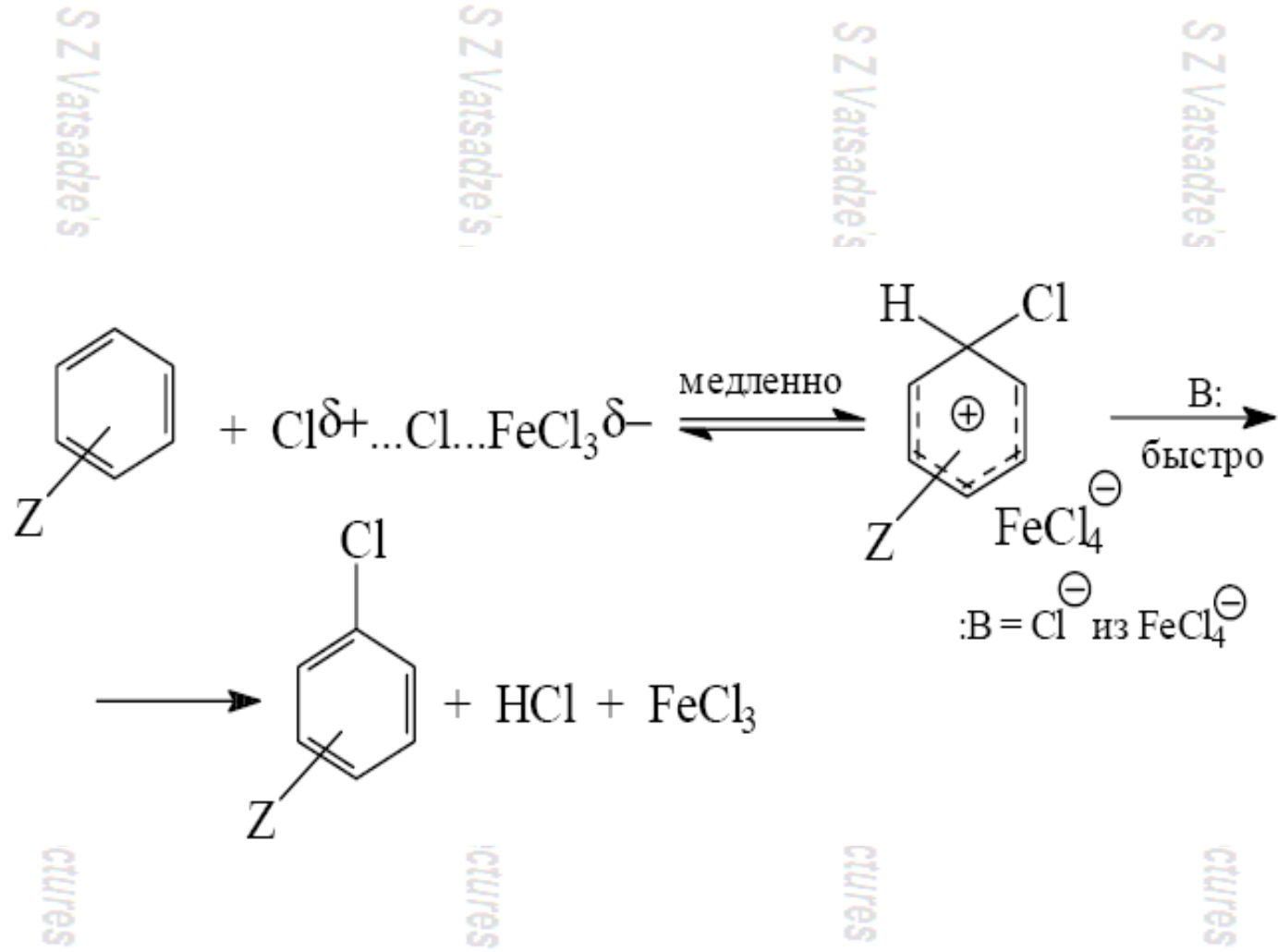
Галогены, галогены в присутствии кислот Льюиса, галогены в уксусной кислоте, подкисленные водные растворы галогенов.

Фторирование – обычно реакциями нуклеофильного замещения.

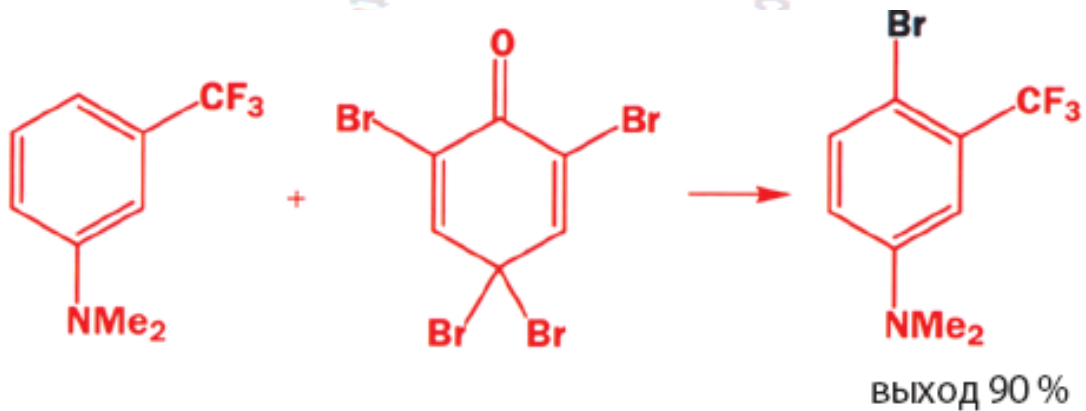
Иодирование – нужен соокислитель. Также обычно реакциями нуклеофильного замещения.

Ацетилгипогалогениты:





• Бромирование

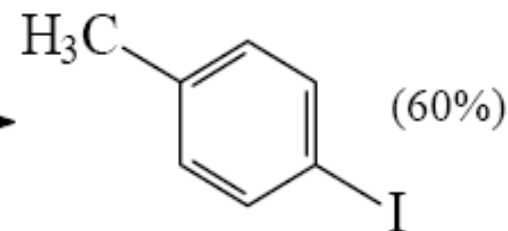
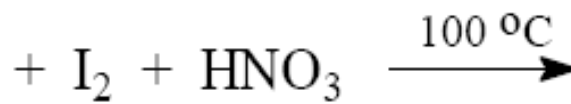
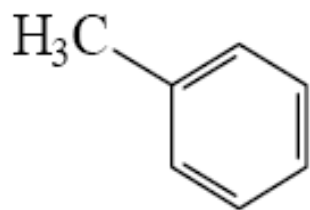
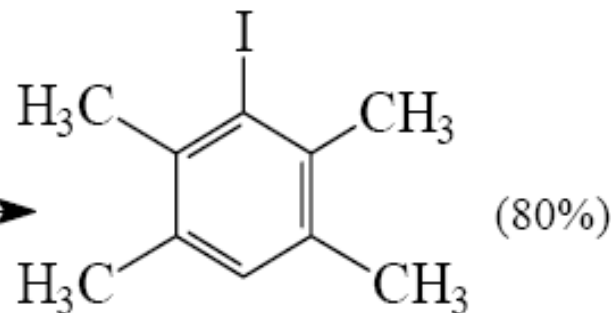
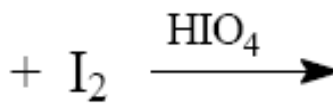
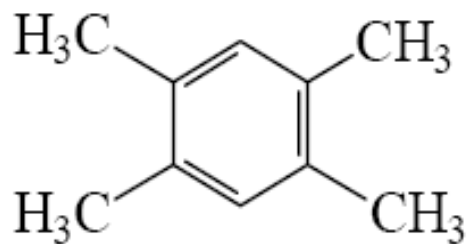


S Z Varsadze

S Z Varsadze

S Z Varsadze

S Z Varsadze



ictures

ictures

ictures

ictures

- Алкилирование и ацилирование

19. Ароматическое замещение



Charles Friedel

12 March 1832 - 20 April 1899
French, b. Strasbourg, France

Реакция
Фриделя-Крафтца (1877)



James Mason Crafts

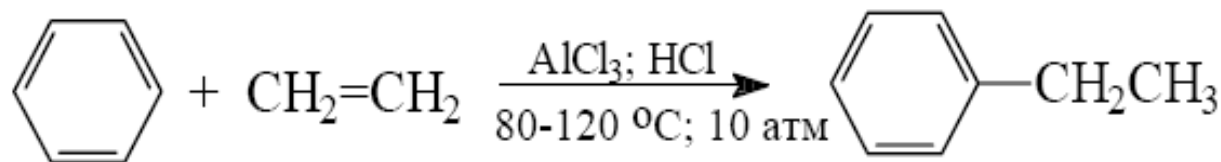
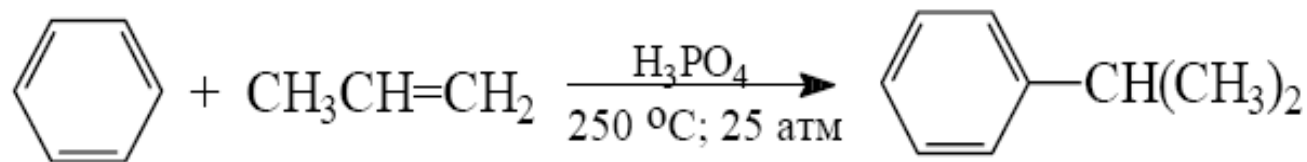
8 March 1839 - 20 June 1917
American, b. Boston, Massachusetts, USA

Ароматические углеводороды легко алкилируются под действием самых разнообразных **алкилгалогенидов, аллилгалогенидов, бензилгалогенидов и триарилметилгалогенидов** в присутствии хлорида или бромида алюминия, а также FeCl_3 или FeBr_3 при $0-25^\circ\text{C}$ или при более высокой температуре.

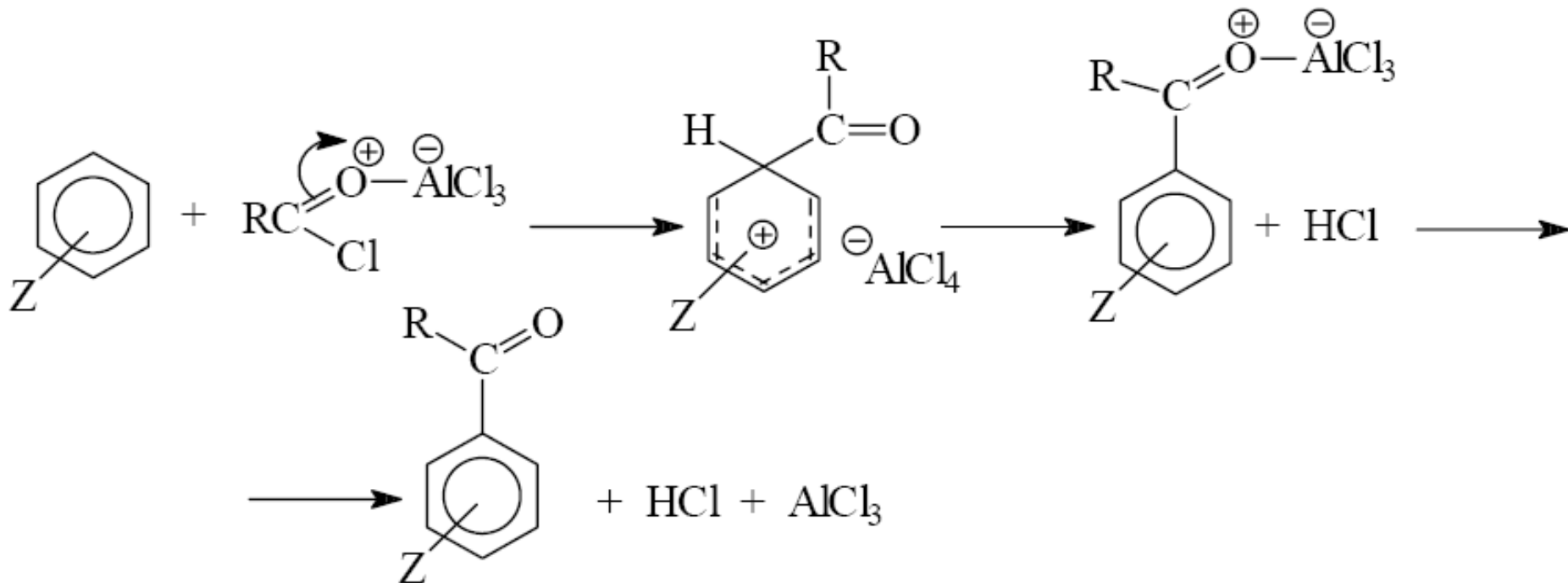
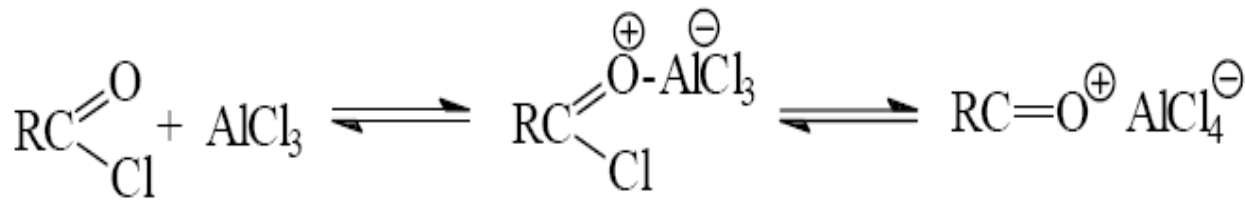
Реакционная способность уменьшается в ряду $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CX} > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHX} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X} > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X} > \text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$.

Вместо алкилгалогенидов можно использовать также и **спирты**, в качестве катализаторов в этом случае берут BF_3 , фосфорную, полифосфорную или серную кислоты.

Наиболее дешевыми реагентами для алкилирования аренов в промышленном масштабе являются **алкены** - этилен, пропилен, изобутилен и др. Эти реакции лежат в основе крупнотоннажного производства этилбензола, кумола. Типичными катализаторами таких процессов служат системы $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$; HF или $\text{HF}-\text{BF}_3$; H_3PO_4 :



Ацилирующими агентами обычно являются **галогенангидриды** и **ангидриды кислот** в присутствии галогенидов алюминия, трифторида бора или пентафторида сурьмы в качестве кислот Льюиса. Ацилгалогениды и ангидриды кислот образуют с кислотой Льюиса донорно-акцепторные комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2.

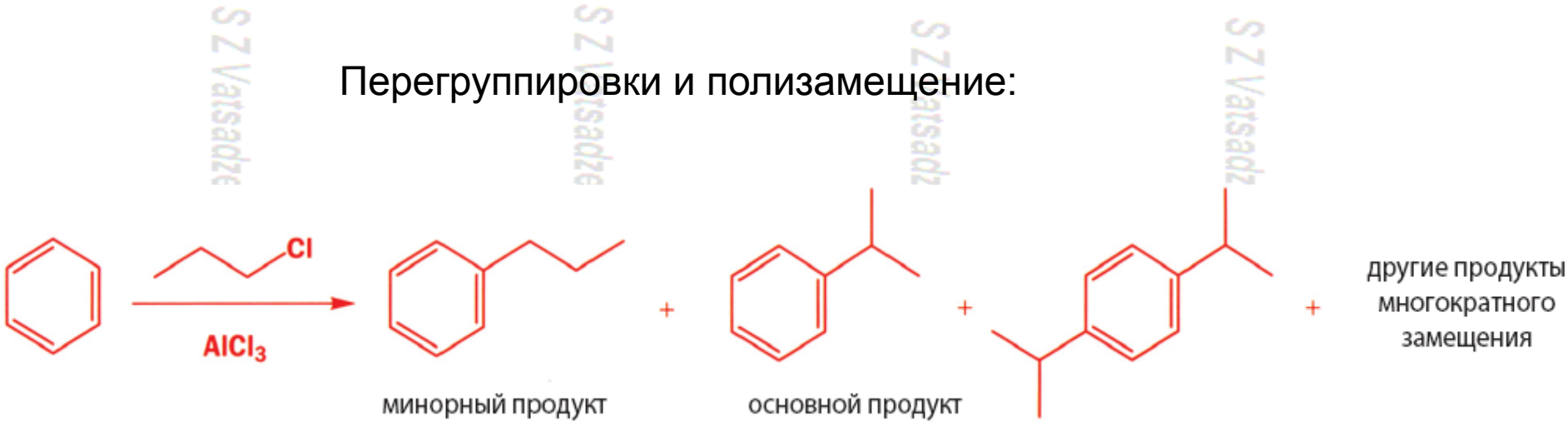


СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ ПО ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ

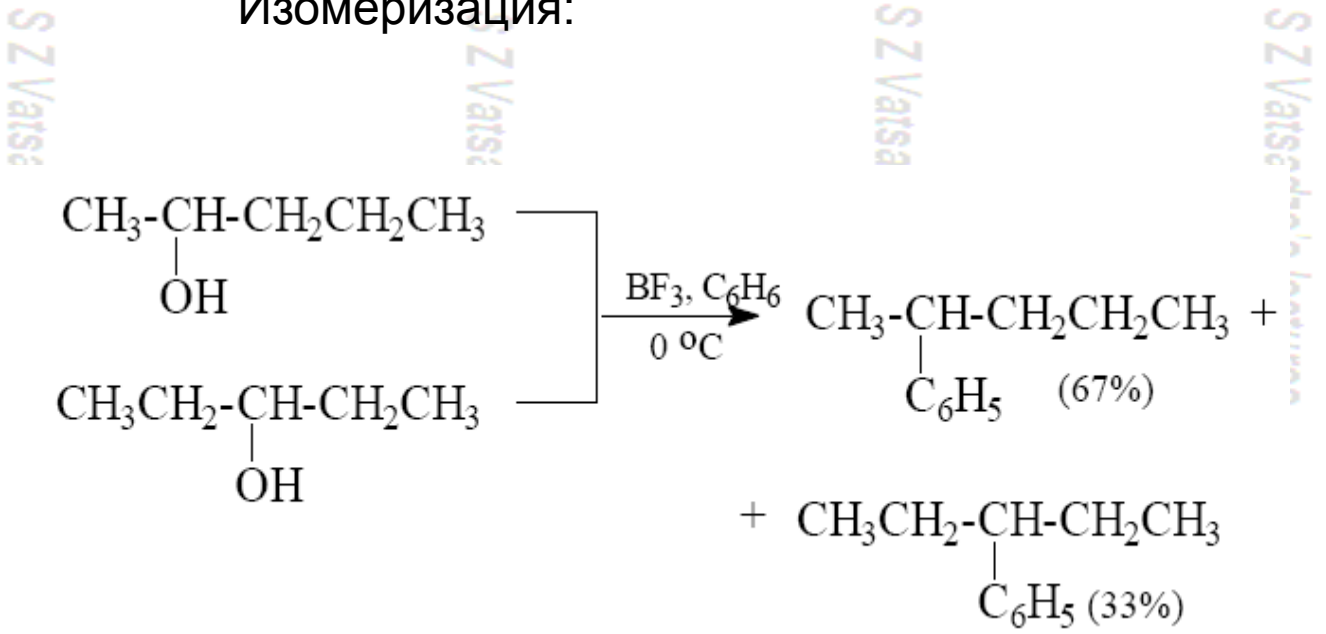
	АЛКИЛИРОВАНИЕ	АЦИЛИРОВАНИЕ
РЕАГЕНТ	AlkHal, AlkOH, алкены. (Нельзя ArHal!). RF>RCl>RBr>RI !!!	Галогенангидриды КК, ангидриды КК, редко – КК
КАТАЛИЗАТОР	К-ты Льюиса, особенно б\в галогениды Al, Fe, Sn и др., BF ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , катиониты	AlCl ₃ (моль на моль или еще больше), H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ ,
ПРОДУКТ	Алкил- и, особенно полиалкиларены	Ароматические кетоны. Можно ввести только одну ацильную группу
ОСОБЕННОСТИ И НЕДОСТАТКИ	Легко идет 1) полиалкилирование, 2) изомеризация исходных n-алкилов во втор.- и трет- алкилы. 3) изомеризация полиалкилбензолов в смесь или в более ТМД стабильный продукт.	Недостатков 1)-3) нет. % пара-изомеров>> орто
ОБРАТИМОСТЬ	ДА. Можно использовать трет-Бу группу, как защитную. o-Ме-бензофенон	Нет.
ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	НЕЛЬЗЯ ИСПОЛЬЗОВАТЬ для аренов, содержащих стандартные электроноакцепторные группы. Можно использовать для арилгалогенидов.	
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ К ФЕНОЛАМ	НЕЛЬЗЯ использовать AlCl ₃ , МОЖНО H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HF со спиртами	С AcCl и Ac ₂ O идет ацилирование по кислороду – эфир фенола при нагревании – перегруппировка ФРИСА (AlCl ₃). Иногда для Ф-К можно AcOH\BF ₃ ФЕНОЛФТАЛЕИН
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ К АРОМАТИЧ, АМИНАМ	Нельзя использовать AlCl ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HF. (атака кислоты или алкила по азоту – донорные св-ва азота уменьшаются. Алкиланилины).	Идет ацилирование по азоту. Катализаторы образуют комплексы по азоту.

S Z Varsadze's lectures

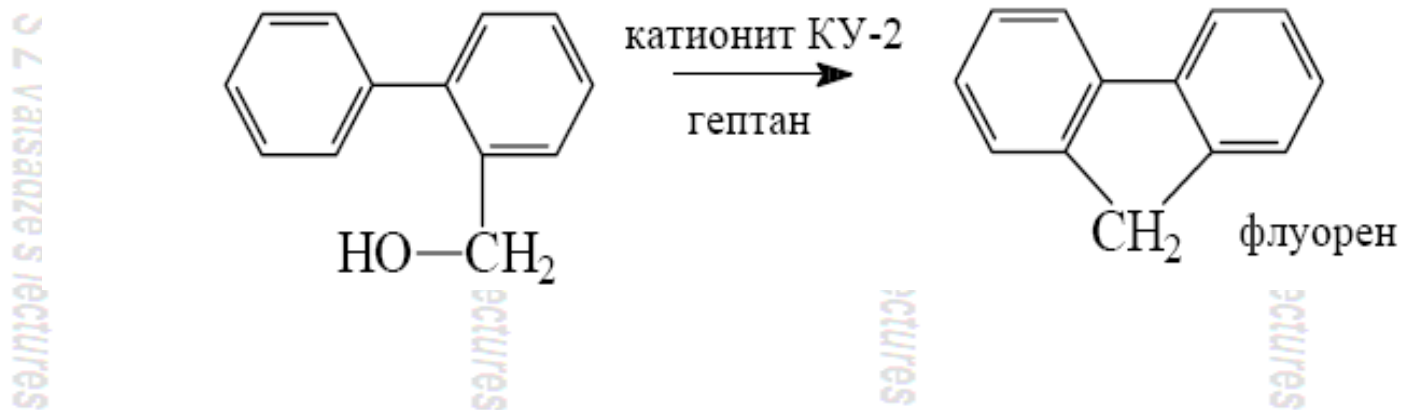
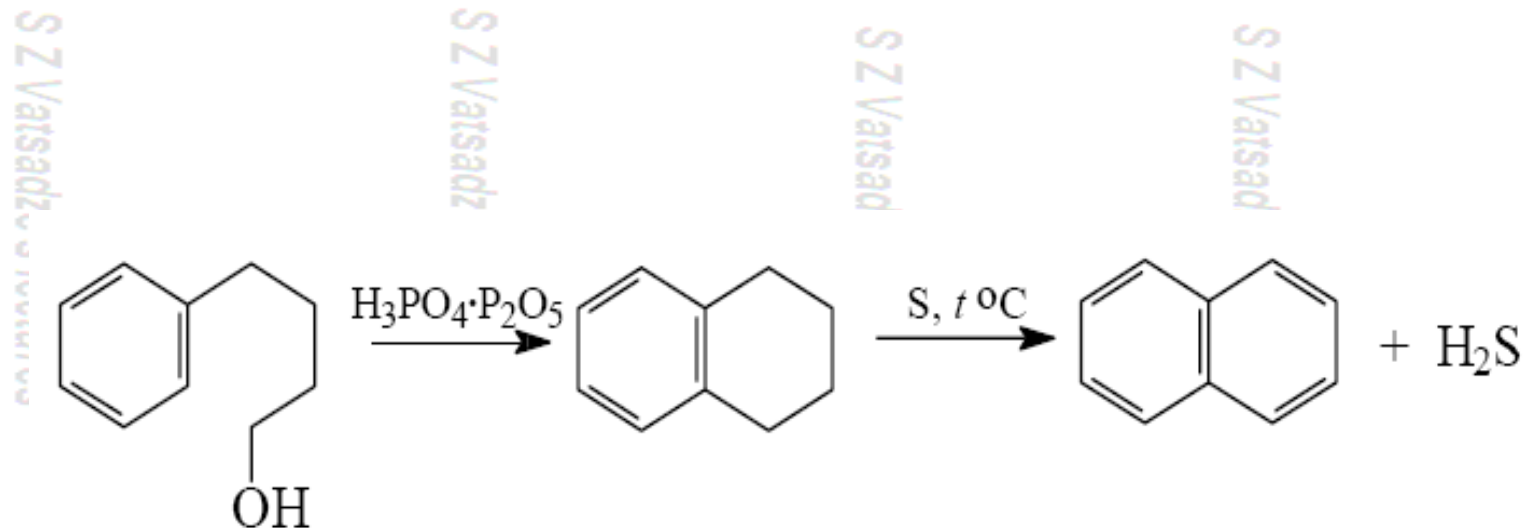
Перегруппировки и полизамещение:



Изомеризация:

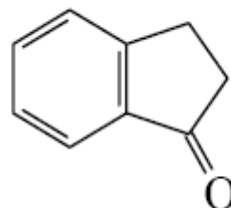
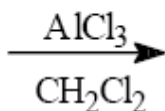
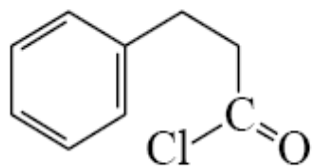


- Внутримолекулярное алкилирование



- Внутримолекулярное ацилирование

S Z Vats

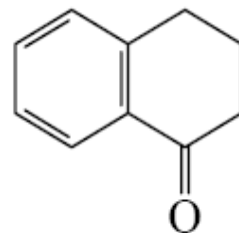
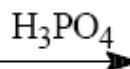
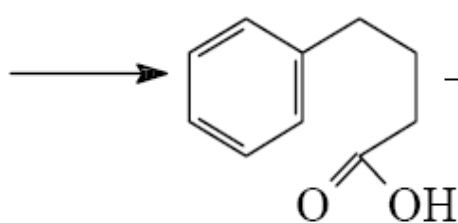
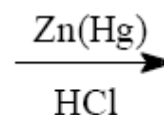
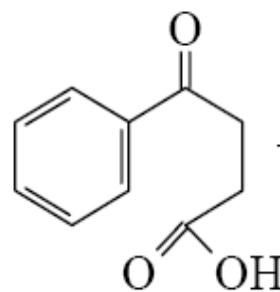
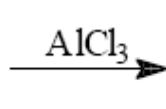
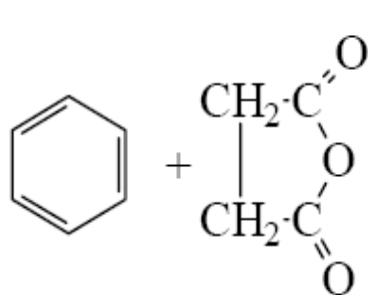


1-инданон

S Z Vats

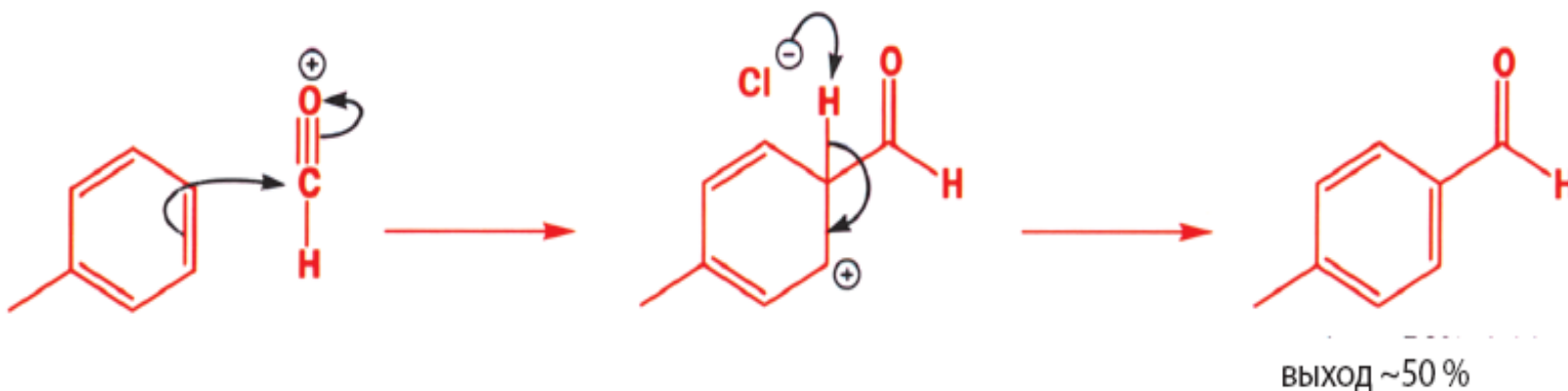
S Z Vats

S Z Vats

 α -тетралон
(75-85%)

S Z Vats'ya'se' l'at'it'ka

Реакция Гаттермана-Коха (1897)



Неприменима для аминов и фенолов

Людвиг Гаттерман (1860–1920), работавший в Фрайбурге, любил рисковать. Он получил и исследовал представляющий опасность вследствие своей взрывчатости NCl_3 и отметил странный вкус, который газообразный HCN придает сигарам.

Реакция Гаттермана (1898) – формилирование фенолов с использованием HCN в присутствии кислоты Льюиса, обычно, $ZnCl_2$. Можно использовать $Zn(CN)_2$ и HCl. Что является электрофильной частицей?

Аналогичная реакция Губена-Геша (1926/1915) – ацилирование нитрилами в присутствии кислот Льюиса:

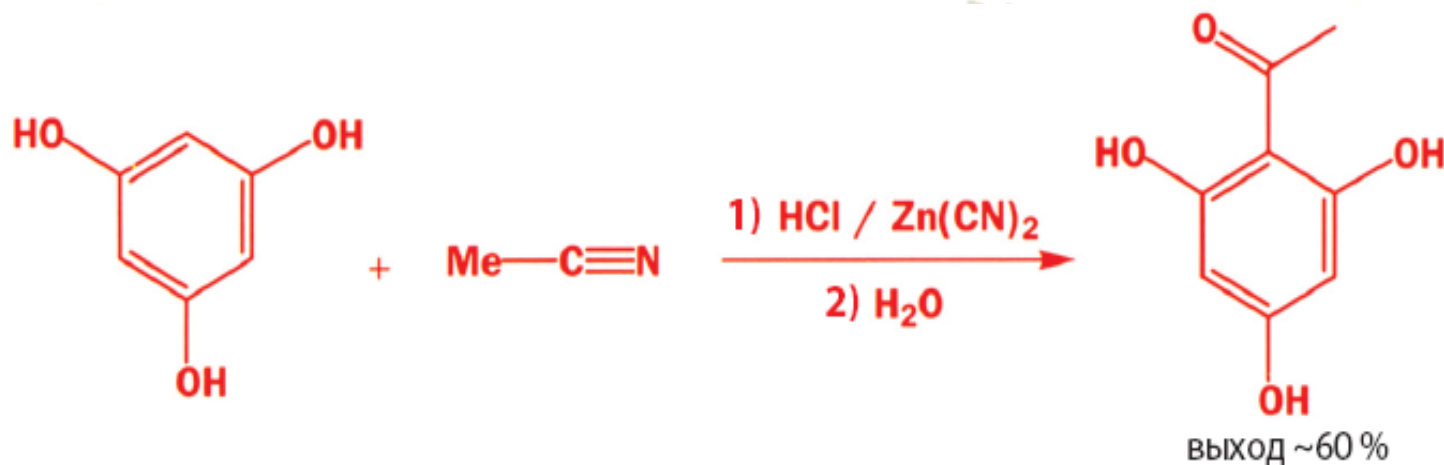


Таблица 22.4. Одноуглеродные электрофилы: сводка методов

Реакция	Субстрат	Реагенты	Электрофил	Интермедиат	Продукт реакции
Гаттермана–Коха	Углеводороды	CO, HCl, AlCl ₃ , CuCl	H–C≡O ⁺		ArCHO
Гаттермана	Фенолы	Zn(CN) ₂ , HCl	H–C≡NH ⁺	ArCH=NH	ArCHO
Хёша	Фенолы	RCN, HCl, Zn(II)	R–C≡NH ⁺	ArRC=NH	ArCOR
Хлорметилирование	Любой	CH ₂ =O, HCl	H ₂ C=OH ⁺	ArCH ₂ OH	ArCH ₂ Cl
Кольбе–Шмидта	Феноляты	NaOH, CO ₂	CO ₂	ArCO ₂ Na	ArCO ₂ H
Раймера–Тимана	Фенолы	CHCl ₃ , NaOH	CCl ₂	ArCHCl ₂	ArCHO

Гаттерман-Кох - алкилбензолы, бензол, галогенбензолы.

Гаттерман – активированные арены, толуол.

Вильсмейер-Хаак – только активированные арены

Хлорметилирование – фенол, анизол, алкил- и галогенбензолы.

Оксиметилирование – активированные алкены.

(Активированные алкены – это анилины, фенол и эфиры фенола.)

SZ Varsadze

SZ Varsadze

SZ Varsadze

SZ Varsadze

Просто ГАТТЕРМАН $- \text{HCN} \text{ б\text{л}в} + \text{HCl} \text{ газ. Кат. } \text{AlCl}_3 \text{ или } \text{ZnCl}_2.$
 Гаттерман-Адамс (знать не обязательно) $- \text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{HCl}.$ Можно использовать 1,3,5- триазин,/
 HCl/AlCl_3 (знать не обязательно), или Cl_2CHOR (тем более не обязательно).
 Губен-Геш (ацилирование с RCN , HCl и ZnCl_2).

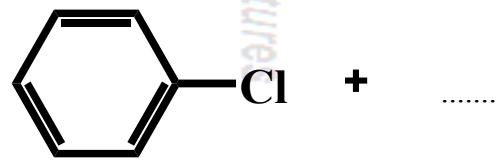
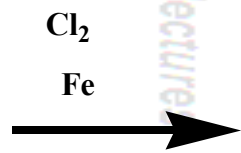
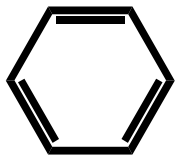
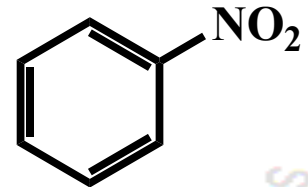
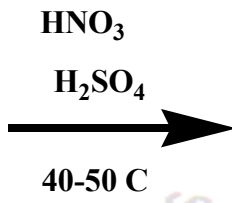
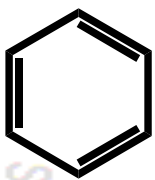
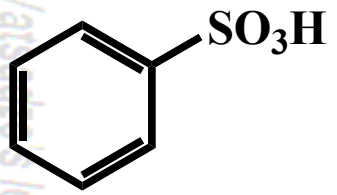
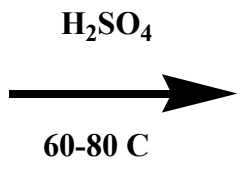
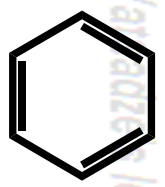
ФОРМИЛИРОВАНИЕ ПО ВИЛЬСМЕЙЕРУ-ХААКУ ЗНАТЬ (и по имени и смысл).
 Электронообогатщенный арен (только!) + ДМФА + POCl_3 (можно SOCl_2 , COCl_2).
 Реакция оксиметилирования, конденсация карбонильных соединений с аренами (ДДТ)
 хлорметилирование.

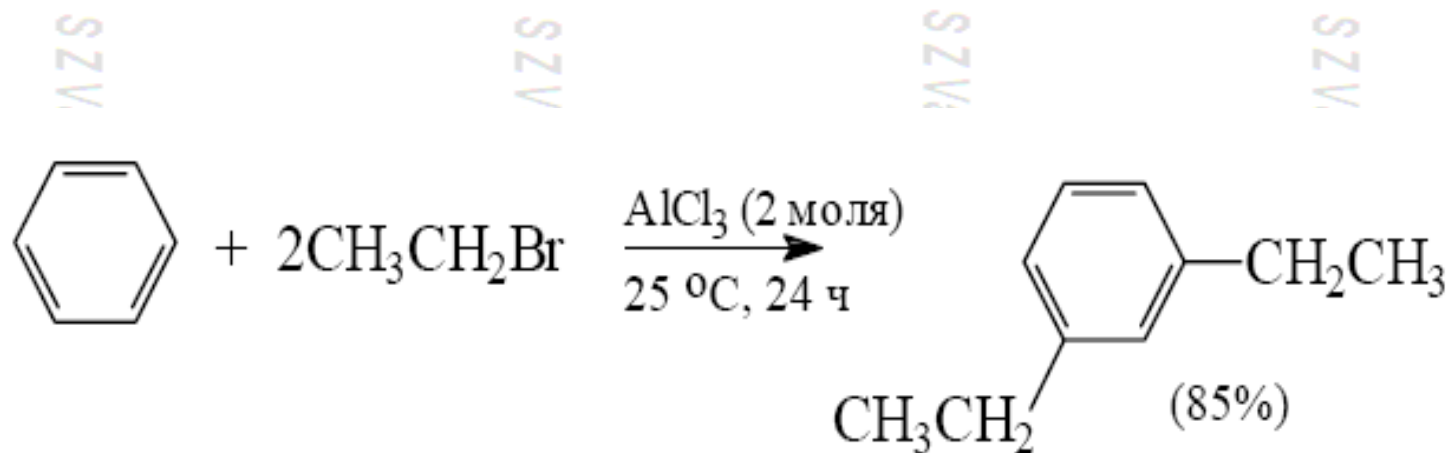
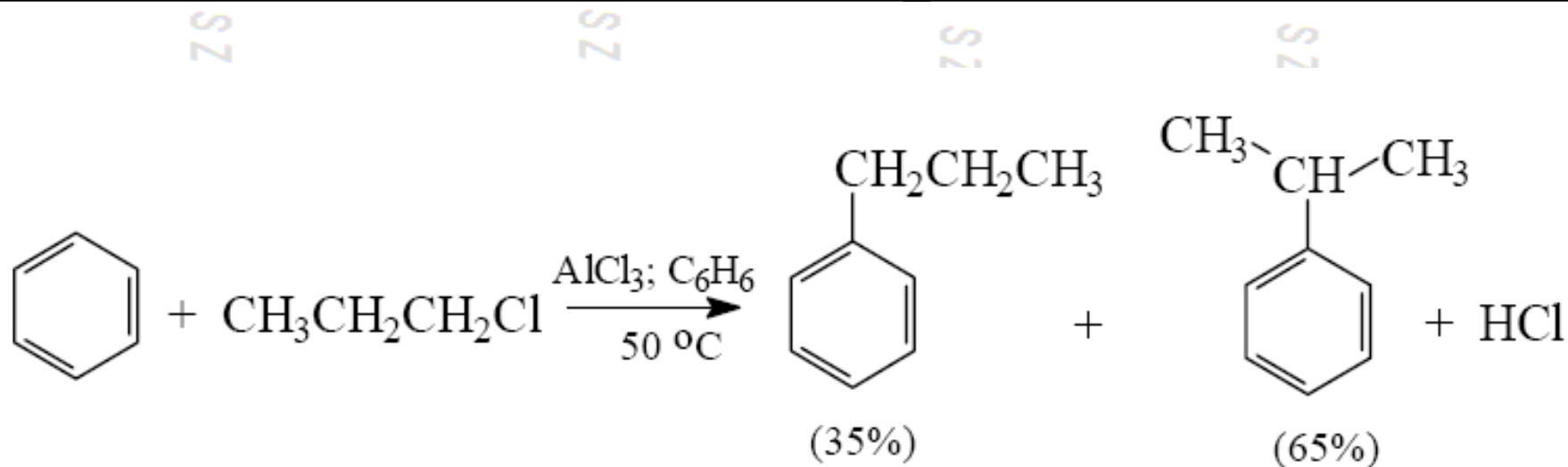
re's lectures

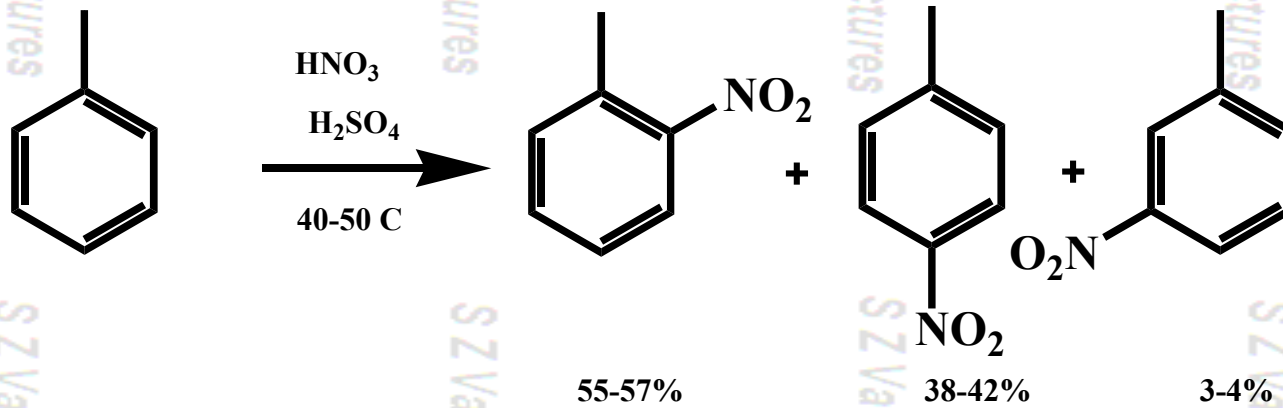
re's lectures

re's lectures

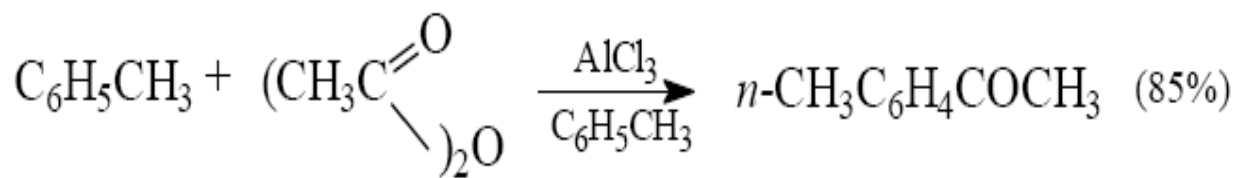
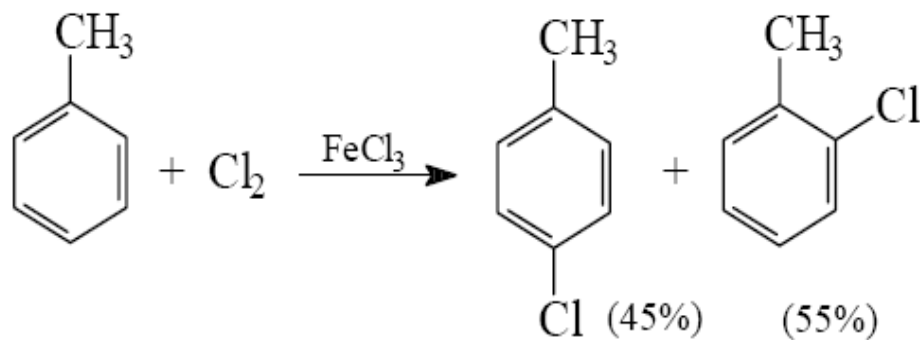
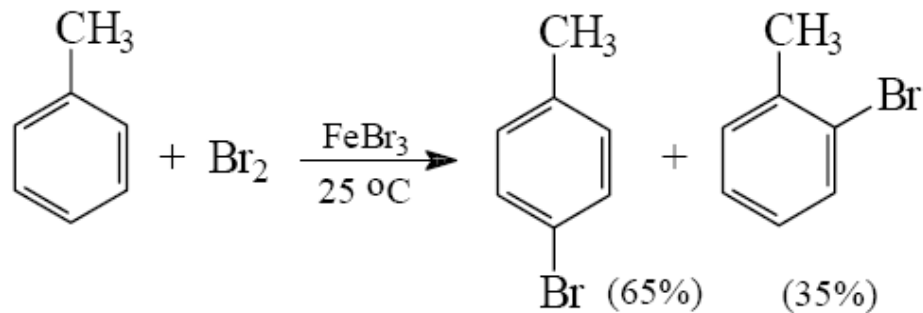
re's lectures



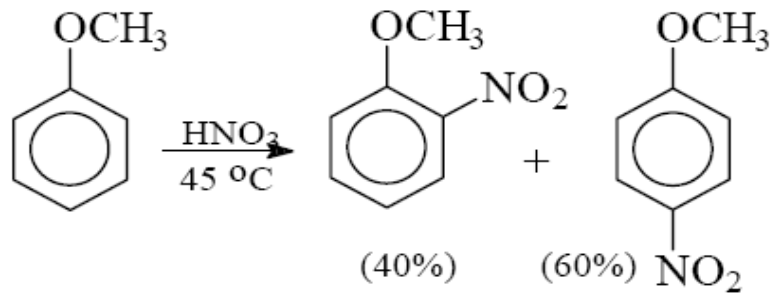




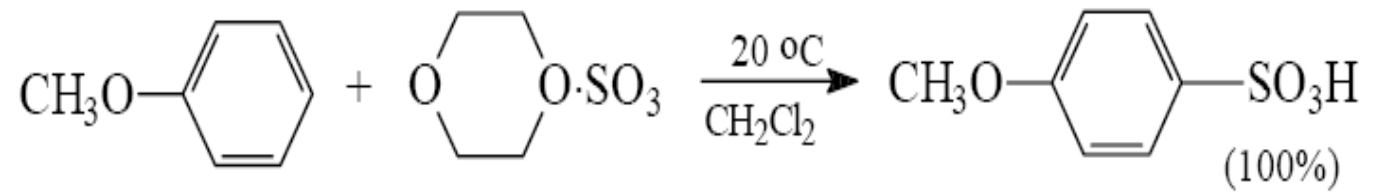
Орто-изомер отгоняют, пара-изомер кристаллизуют



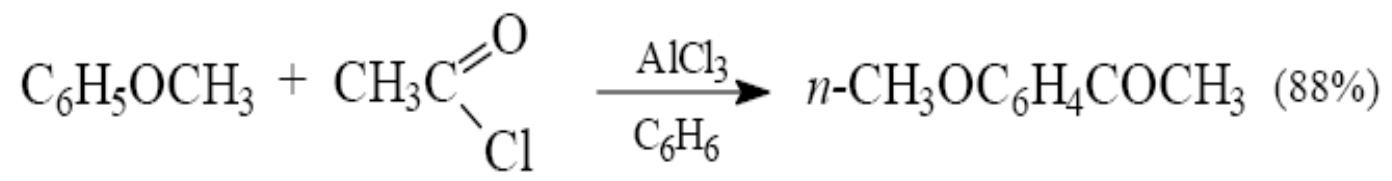
S Z Vatsadze's lectures

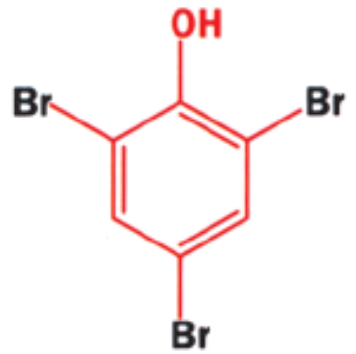
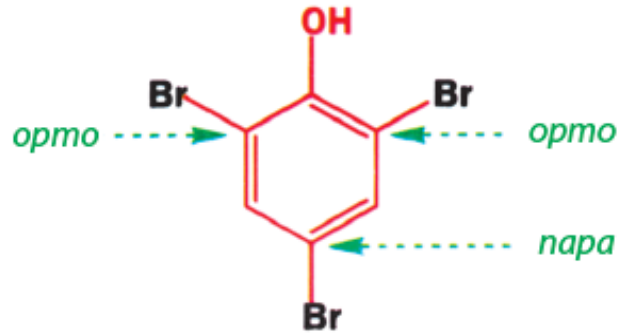
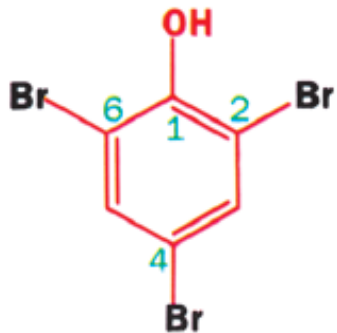
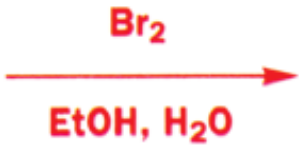
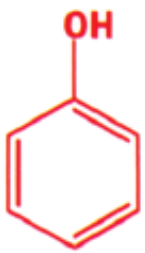


S Z Vatsadze's lectures

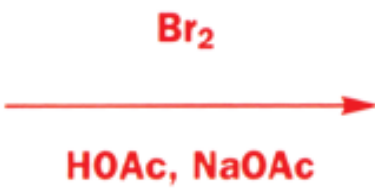


(также и бромирование бромдиоксаном)





2,4,6-трибромфенол



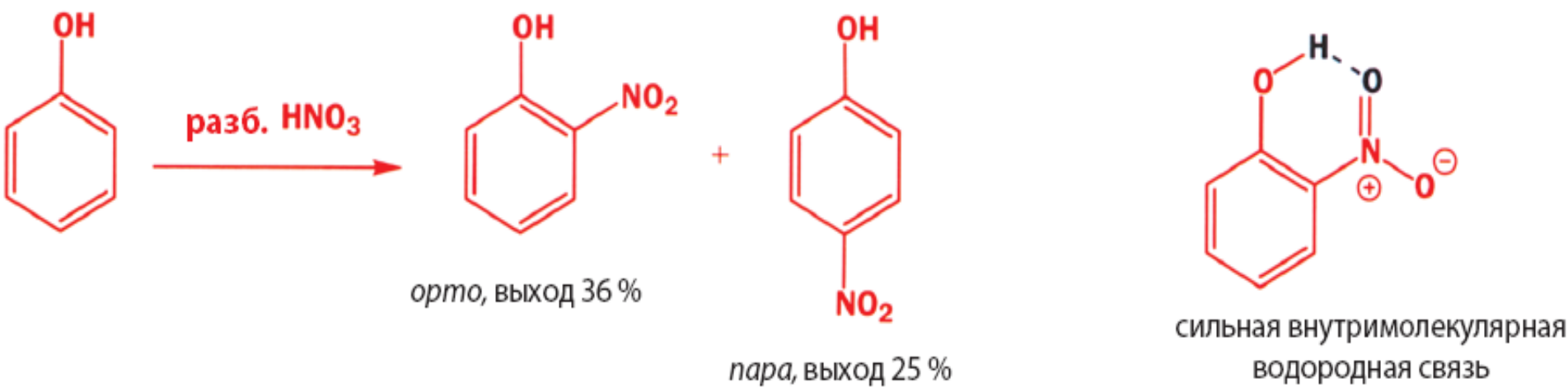
S Z Varsadze's lectures

lectures

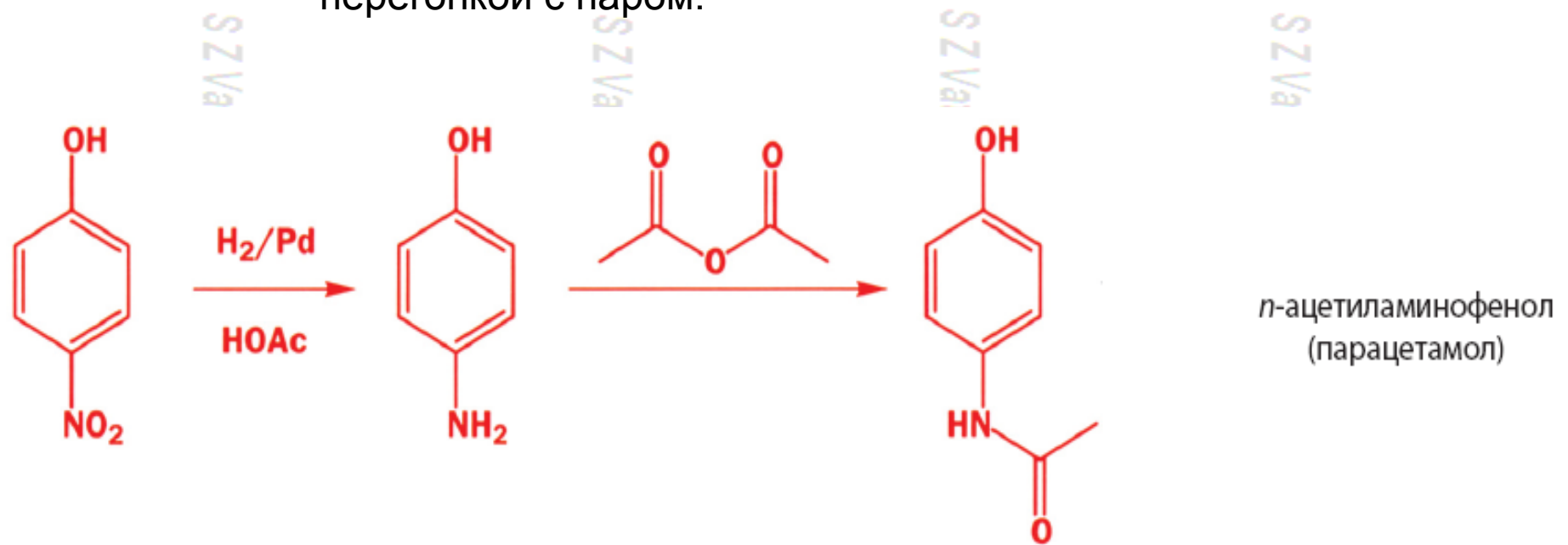
lectures

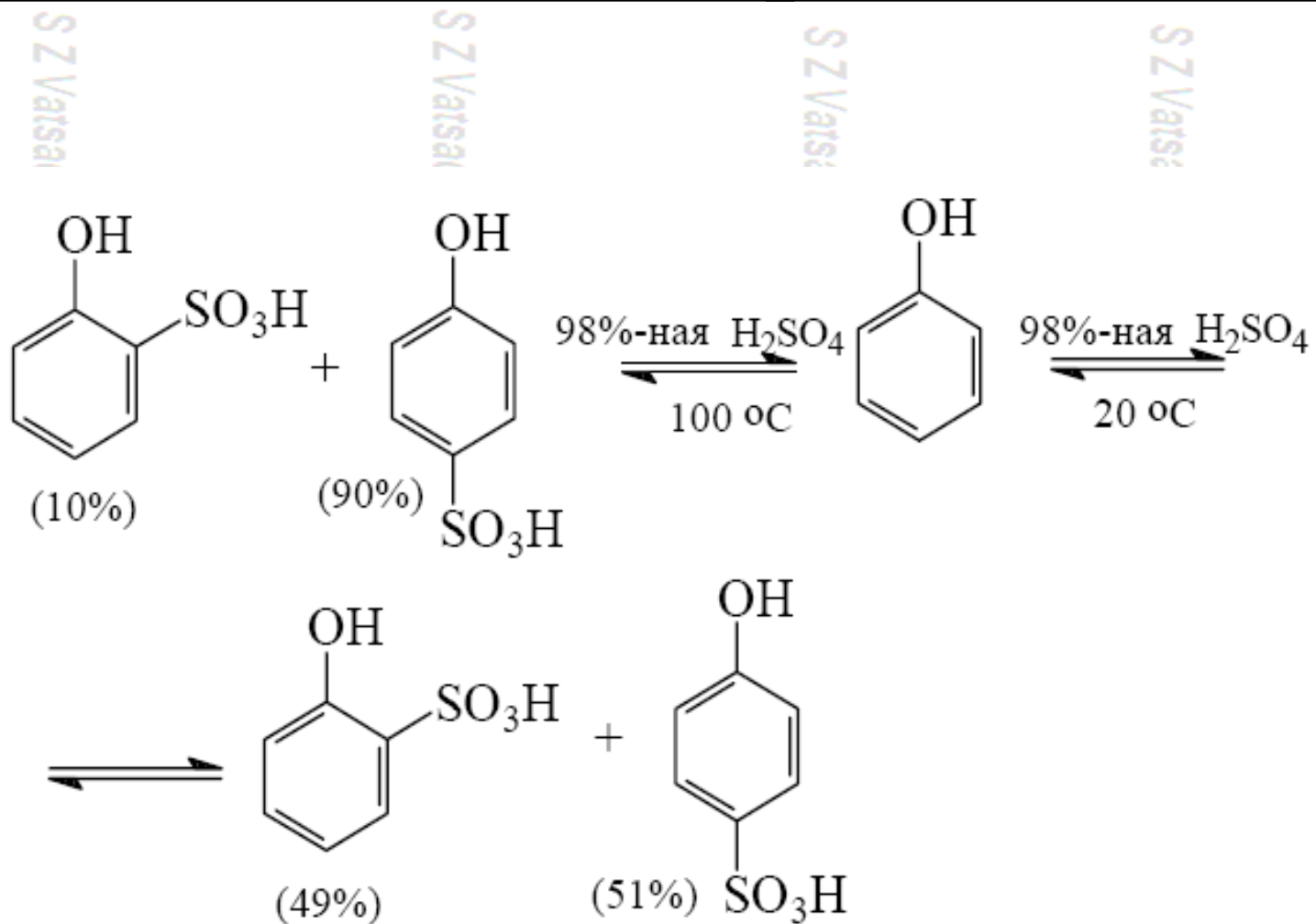
S Z Varsadze's lectures

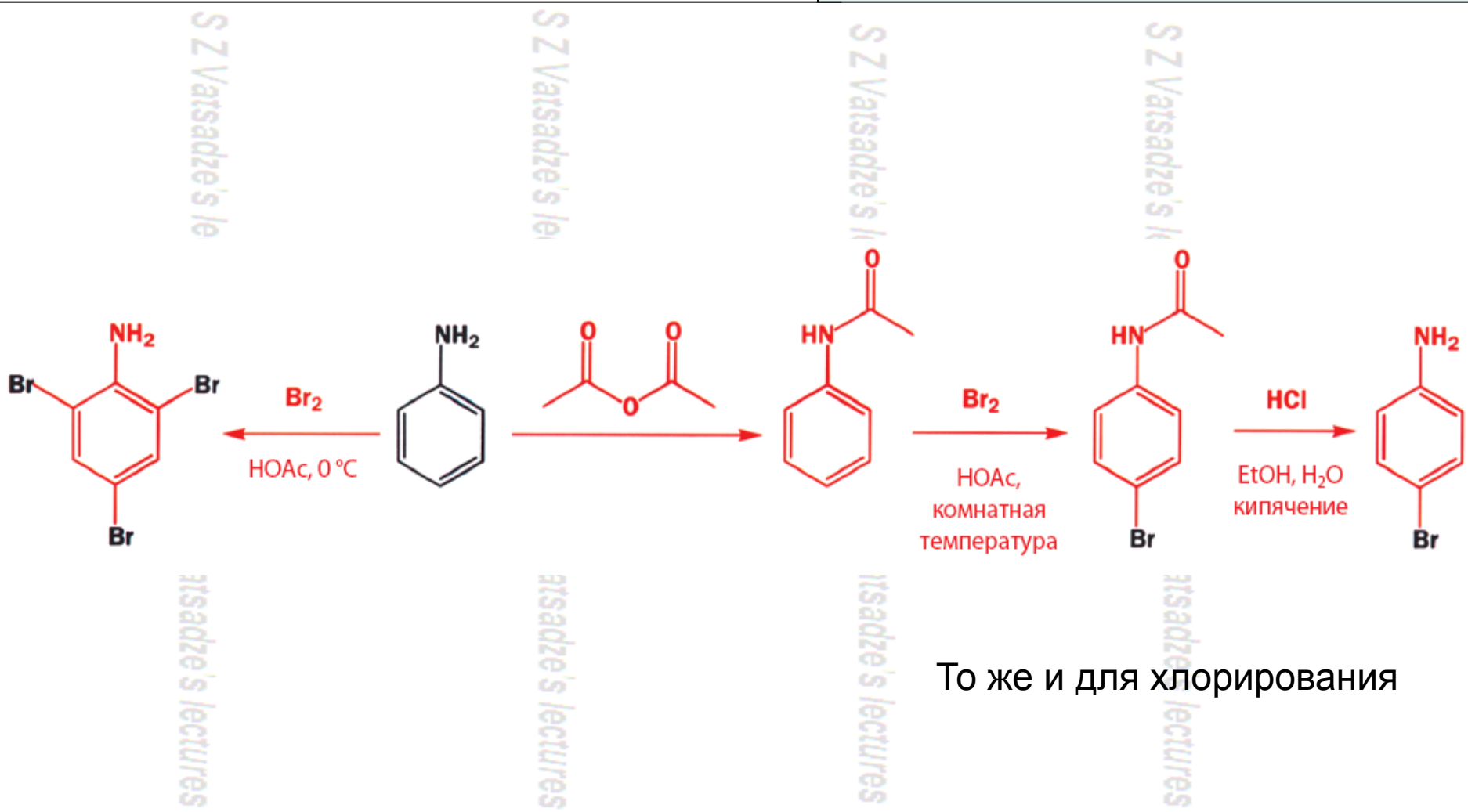
Конечная структура продукта хлорирования трихлорфенола смесью серной и хлорсульфоновой кислот?



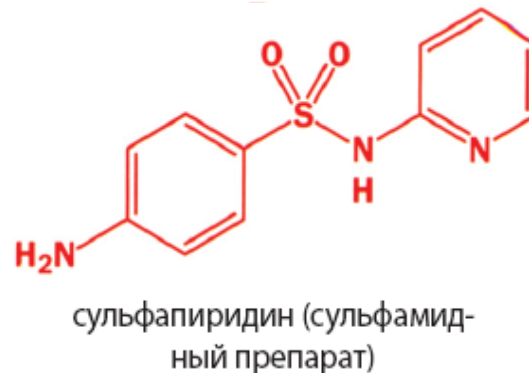
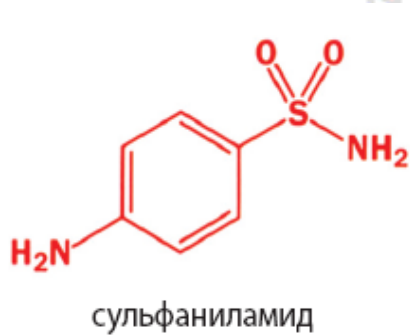
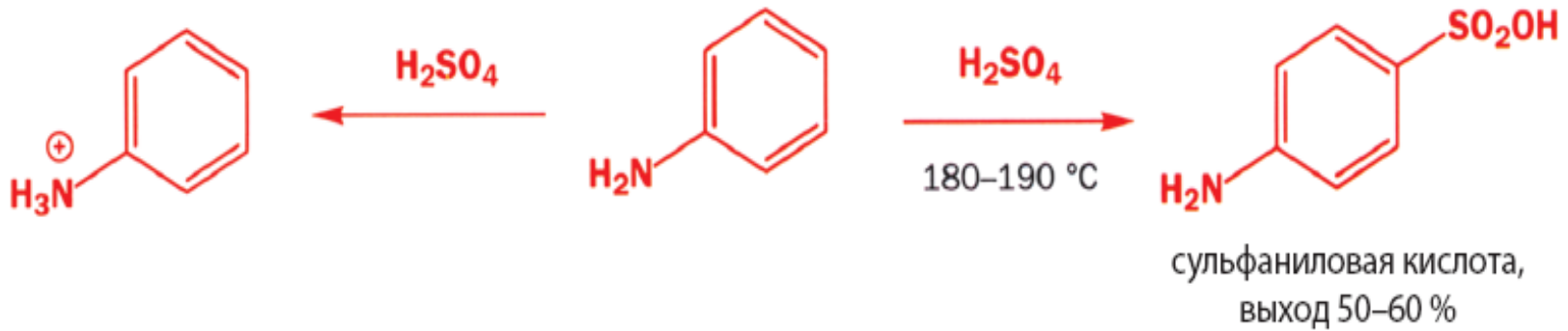
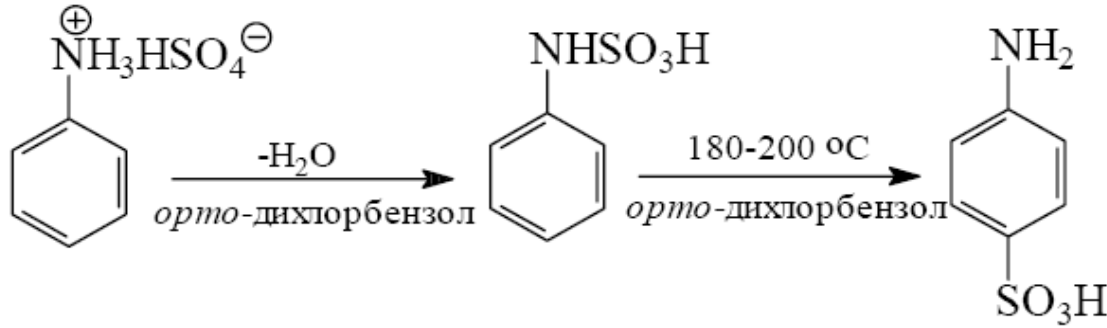
орто-изомер выделяют перегонкой с паром.

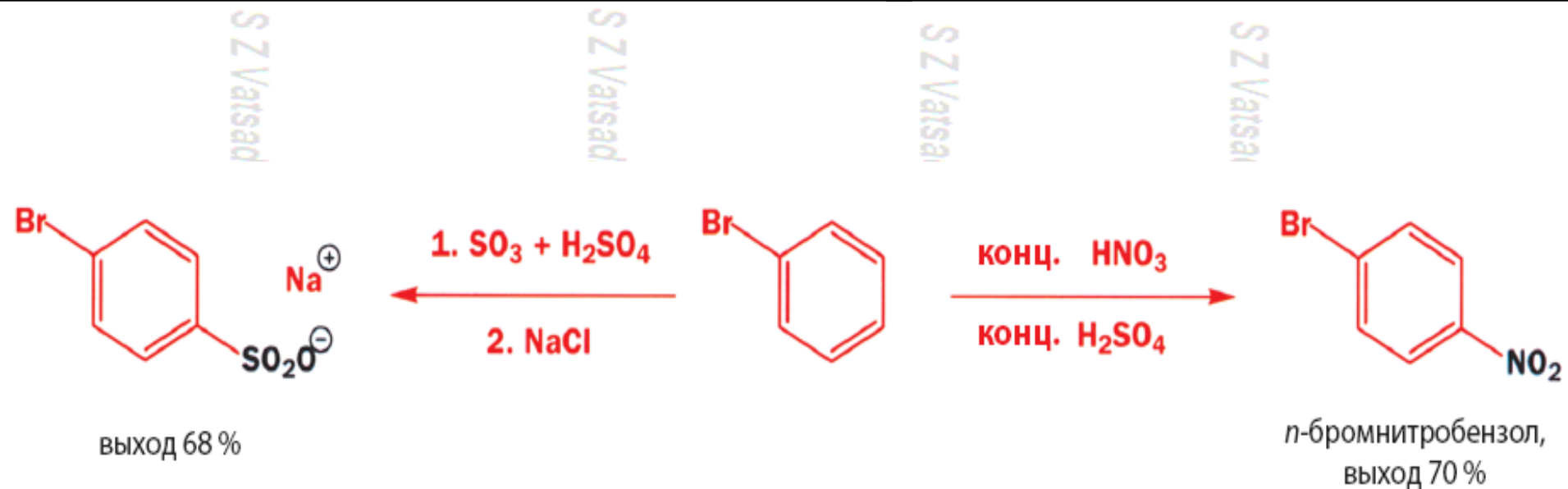






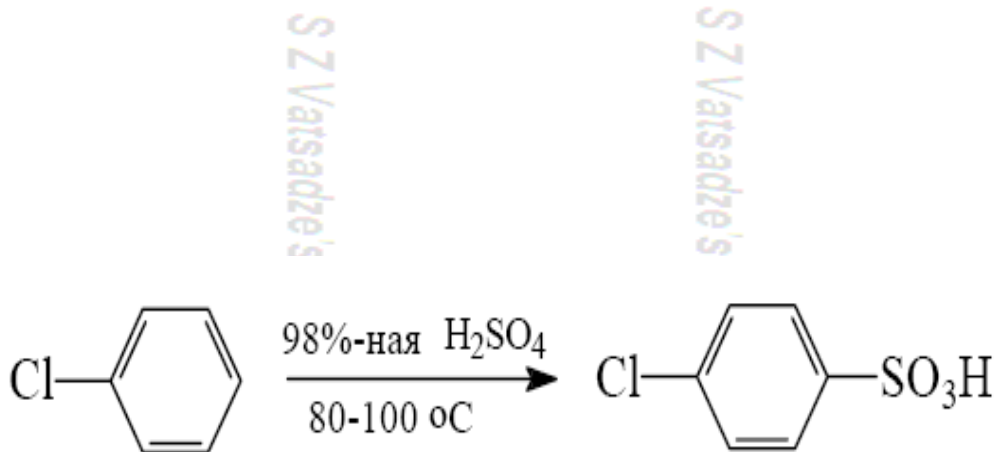
То же и для хлорирования



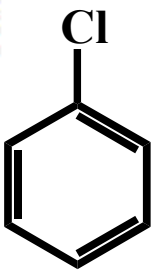


(см. таблицу в начале лекции!!!)

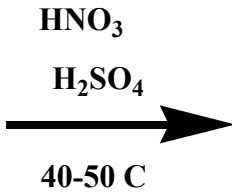
SZ Varsadze's lectures



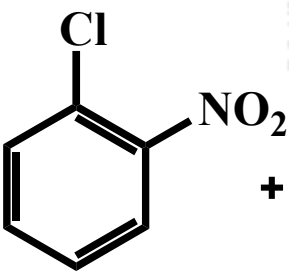
S Z Vatsadze's lectures



S Z Vatsadze's lectures



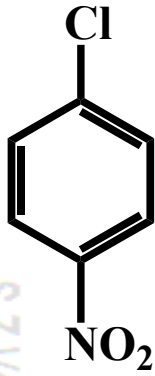
S Z Vatsadze's lectures



33-37%

S Z Vatsadze's lectures

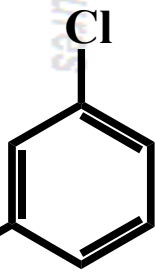
S Z Vatsadze's lectures



63-67%

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

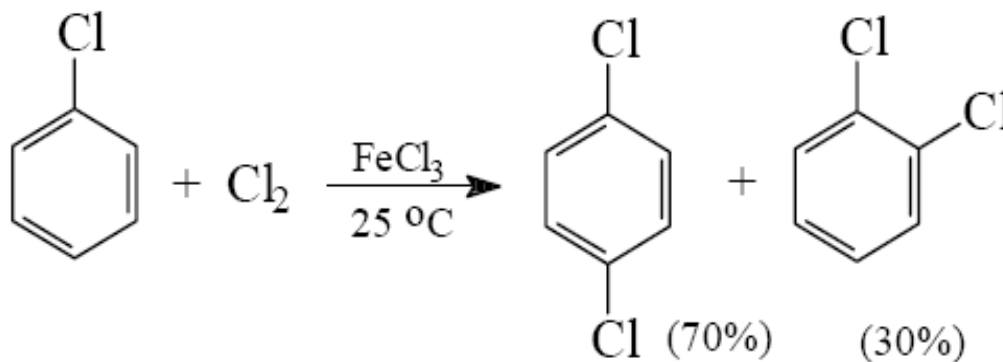


1%

S Z Vatsadze's lectures

Изомеры раскристаллизовывают

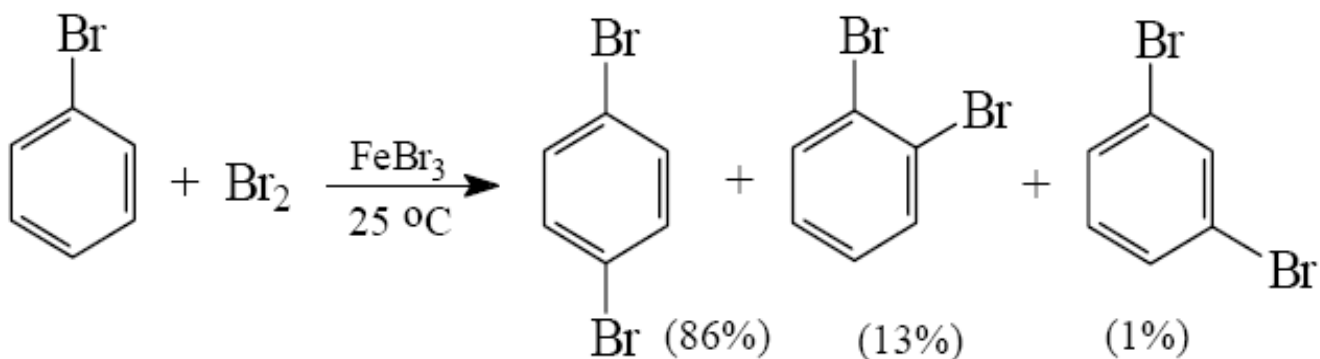
S Z Vatsadz

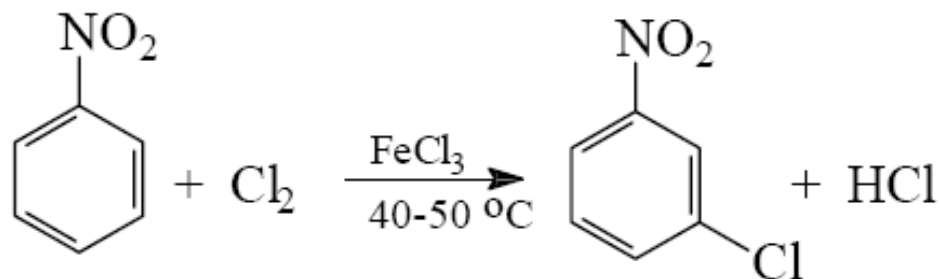


S Z Vatsadz

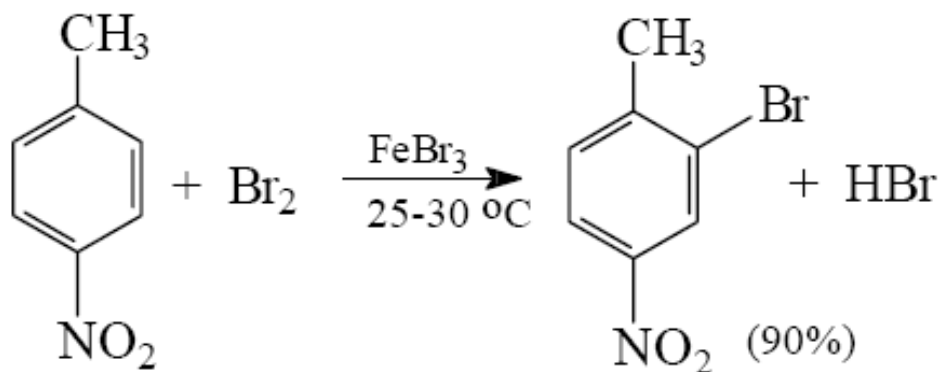
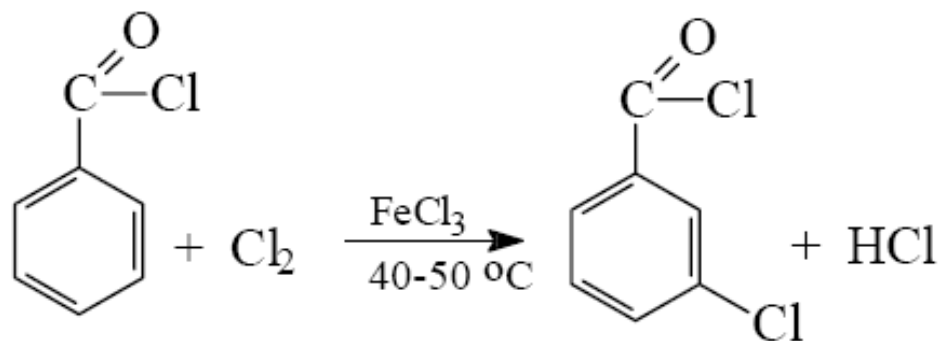
S Z Vatsadz

S Z Vatsadz

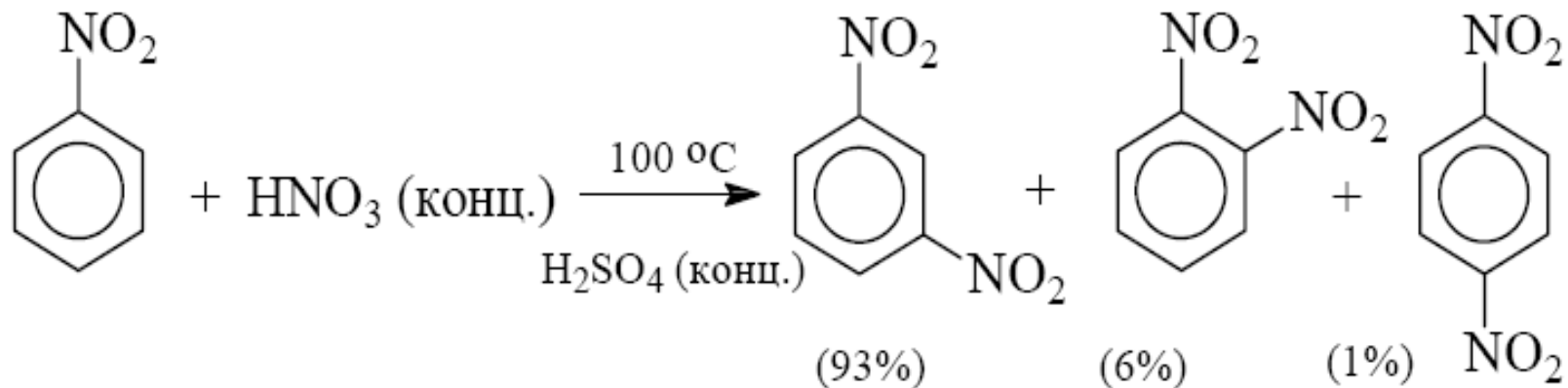
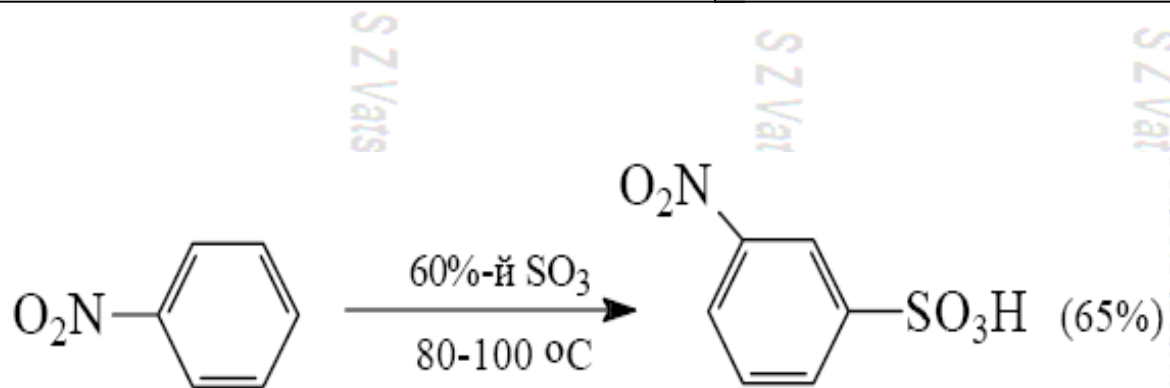




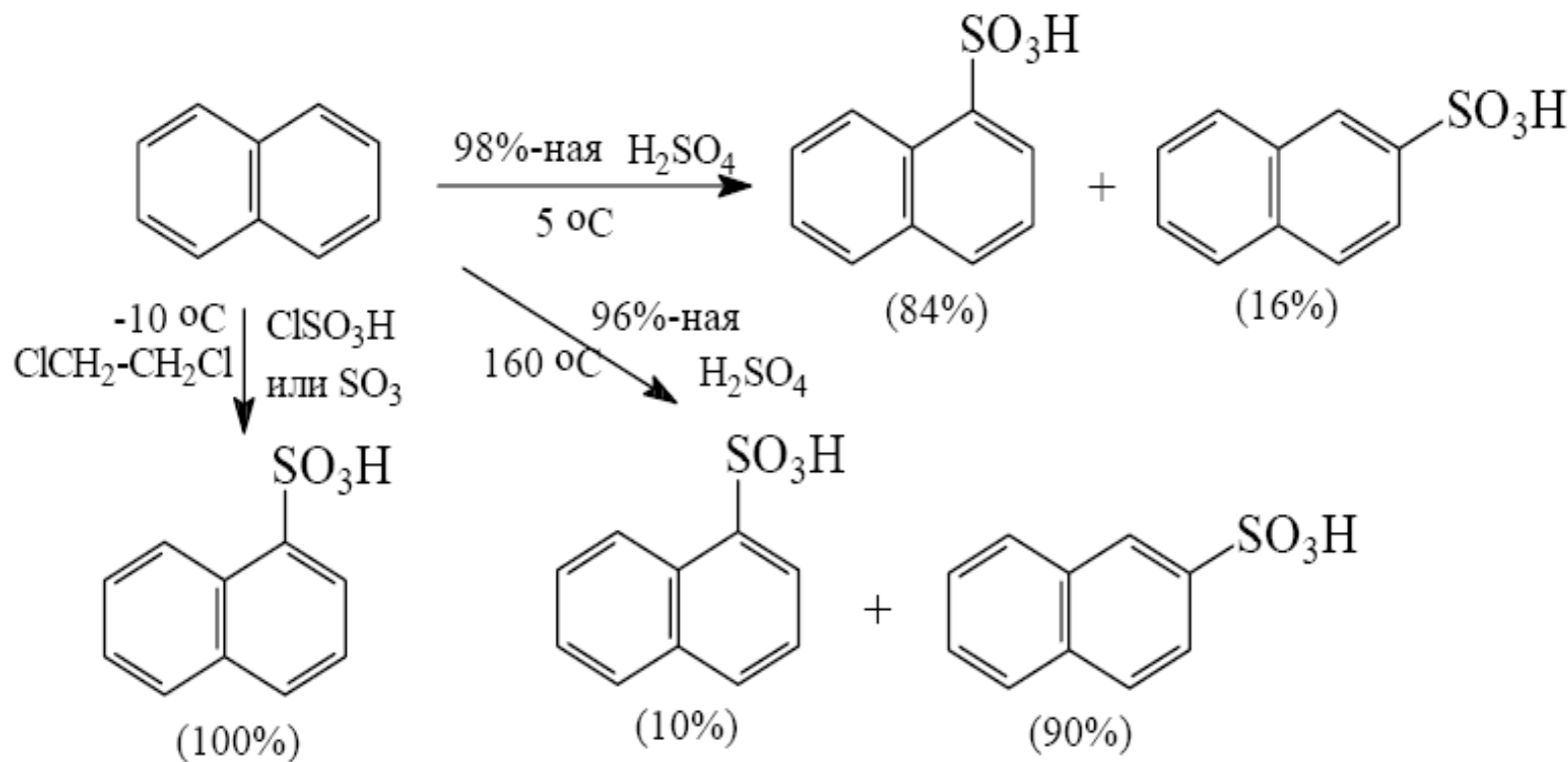
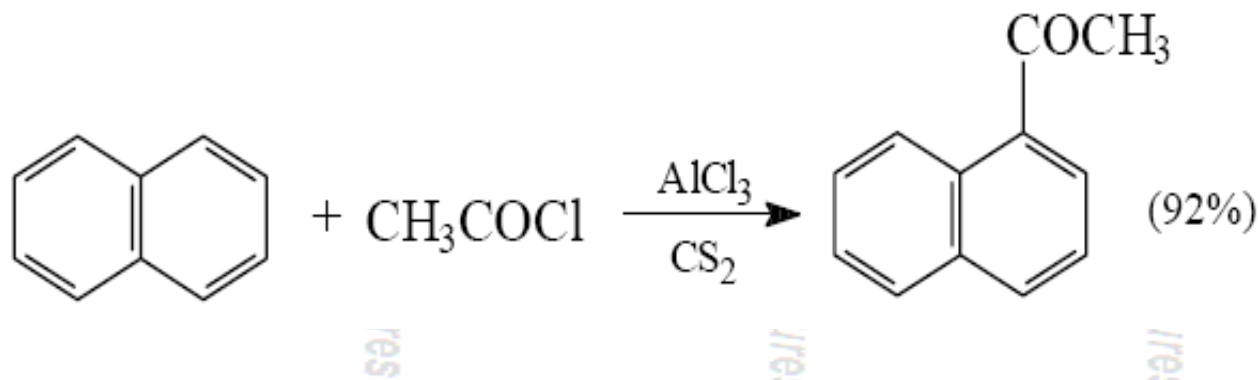
(далее может идти замещение нитро-группы!)

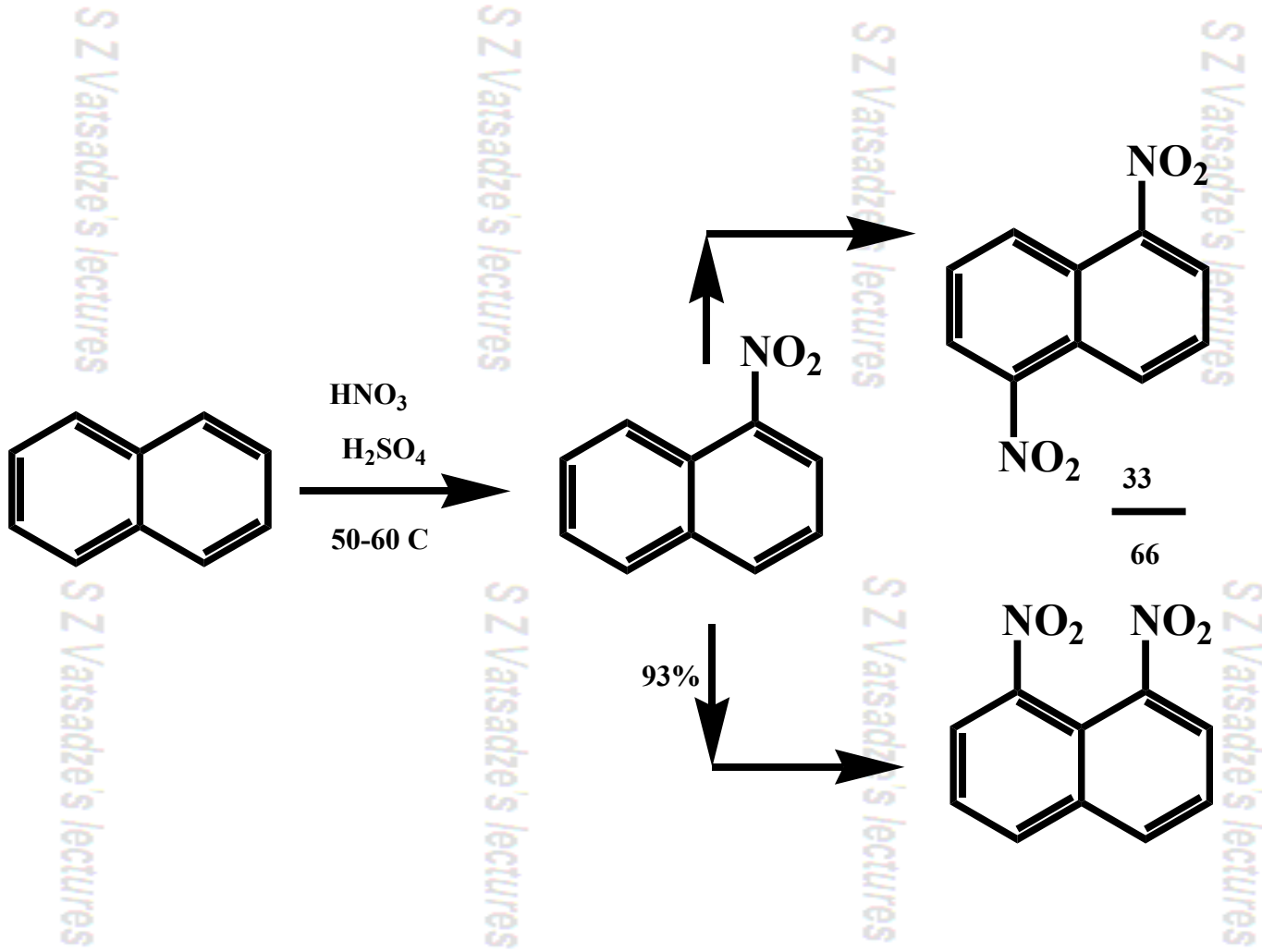


S Z Vatsadze's lectures

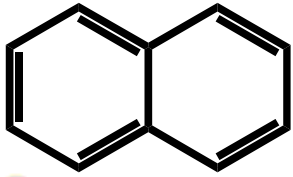


S Z Vatsadze's lectures

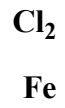




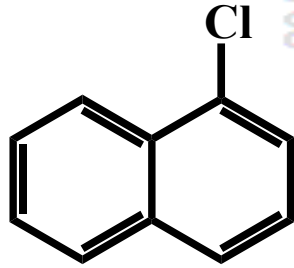
S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures



90

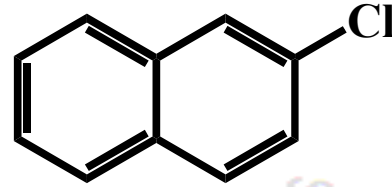
S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



10

S Z Varsadze's lectures

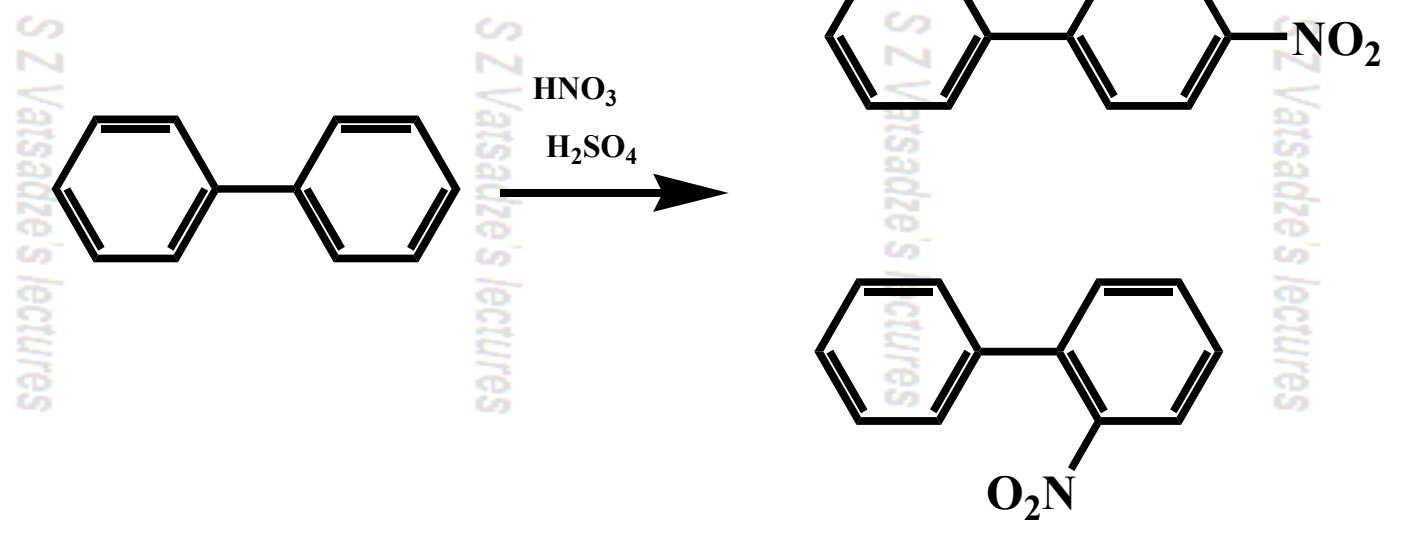
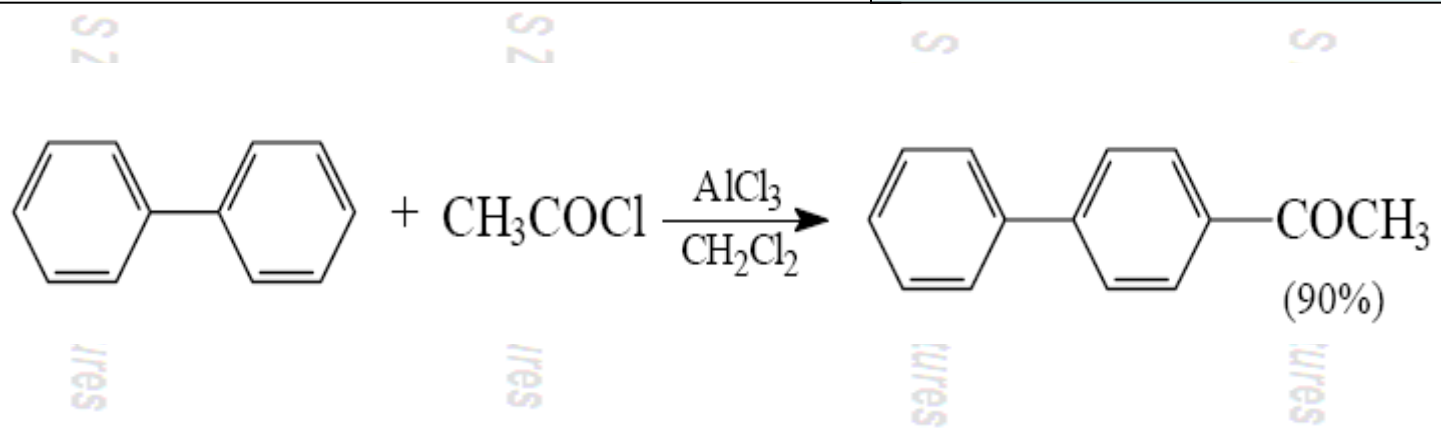
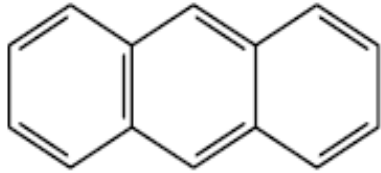


TABLE 10.1 *The nitration of biphenyl*

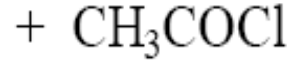
Reagent	Temp./°C	Isomer proportions/(%)		Ref.
		2	4	
HNO ₃ -Ac ₂ O	0	69.2	30.8	4
HNO ₃ -AcOH	0	64.4	35.6	4
1:5 HNO ₃ -H ₂ SO ₄ in PhNO ₂	0	65.0	35.0	4
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ (heterogeneous)	0	42.3	57.7	4
	35	43.1	56.9	4
		<i>o:p</i> -Ratio		
HNO ₃ -Ac ₂ O	0-18	2.3		9
HNO ₃ -AcOH	85-90	0.6		9
HNO ₃ -Ac ₂ O	-40	2.74		10
	0	2.15		10
	25	1.96		10
	-20	2.79		10
N ₂ O ₅ -MeCN	0	2.67		10
	25	2.58		10

S Z Varsad

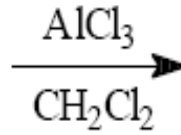


S Z Varsadze's lectures

S Z Varsad

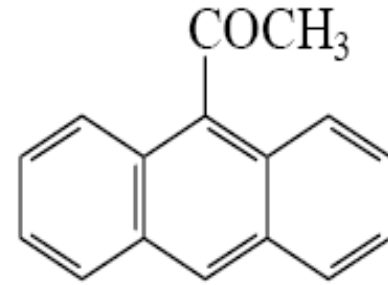


S Z Varsadze's lectures



S Z Varsad

S Z Varsadze's lectures



S Z Varsad

S Z Varsadze's lectures

(70%)

Получение ароматических углеводородов.

1. Промышленность – нефть и кам. уголь. Риформинг. Цепочка: гептан - толуол – бензол – циклогексан.
2. Лабораторные способы – i) Вюрц-Фиттиг, ii) тримеризация ацетилен (было), iii) тримеризация ацетона и др. кетонов (было); iv) Кросс-сочетание (было), v) реакция Фриделя-Крафтса (скоро будет), v) восстановление по Клеменсену (было + краткий повтор сейчас).

's lectures

's lectures

's lectures

's lectures

Что еще? – $S_EAr + S_NAr!!!$

Св-ва кольца и алифатич. боковой цепи в ароматич. углеводородах.

1. Гидрирование. Когда бывает частичное гидрирование колец?
Гидрирование функц. групп без гидрирования кольца.
2. Восстановление по Берчу (Na, жидк. NH_3 , EtOH!!) Влияние доноров и акцепторов в кольце.
3. Свободнорадикальное галогенирование бензола (было в школе), толуола и его гомологов в бок. цепь. Избирательность галогенир-я.
4. Окисление боковой цепи и поликонденсированных аромат. у-в.
Озонирование бзл. и др. ар. соедин.
5. Дильс-Альдер. Когда бывает?
6. Щелочные металлы и Mg + нафталин и антрацен (на 5+).

• Многостадийные синтезы

19. Ароматическое замещение

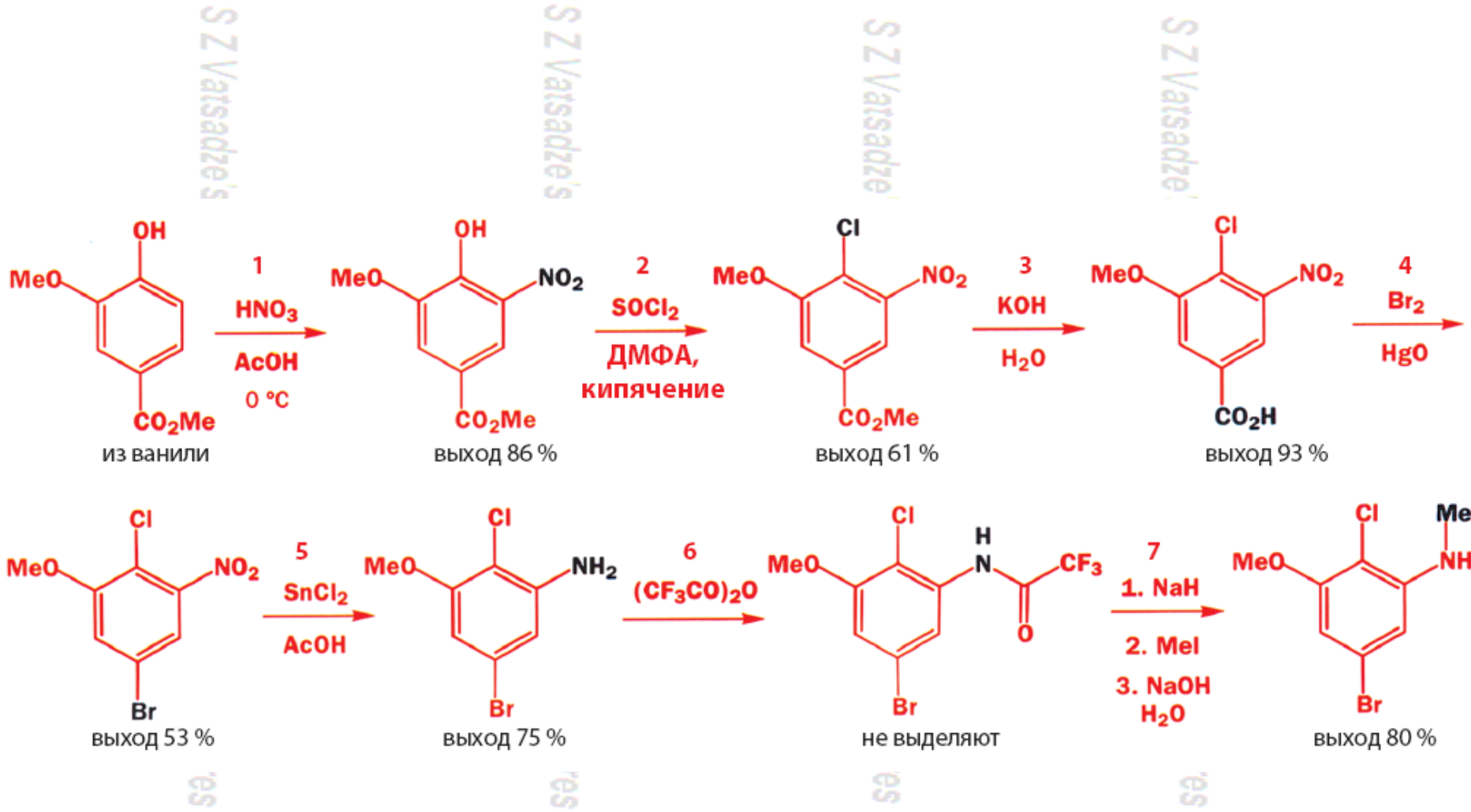
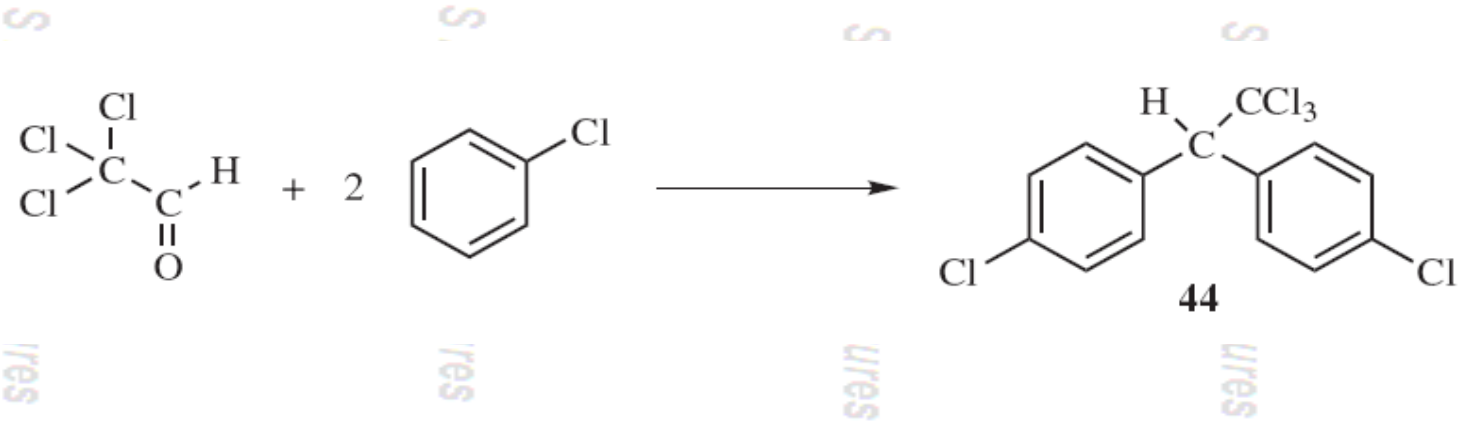


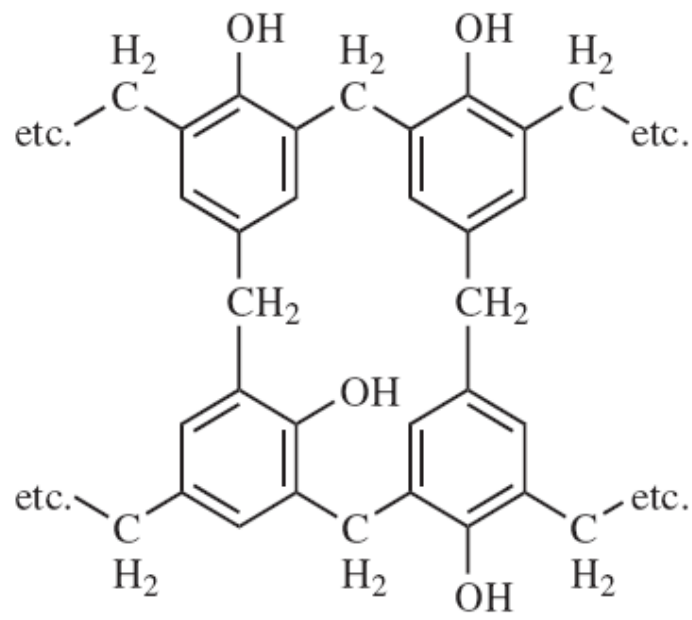
TABLE 11.1. Relative Stabilities of Arenium Ions and π Complexes and Relative Rates of Chlorination and Nitration^a

Substituents	Relative Arenium Ion Stability ²⁰	Relative π -Complex Stability ²⁰	Rate of Chlorination ²¹	Rate of Nitration ²⁶
None (benzene)	0.09	0.61	0.0005	0.51
Me	0.63	0.92	0.157	0.85
<i>p</i> -Me ₂	1.00	1.00	1.00	1.00
<i>o</i> -Me ₂	1.1	1.13	2.1	0.89
<i>m</i> -Me ₂	26	1.26	200	0.84
1,2,4-Me ₃	63	1.36	340	
1,2,3-Me ₃	69	1.46	400	
1,2,3,4-Me ₄	400	1.63	2,000	
1,2,3,5-Me ₄	16,000	1.67	240,000	
Me ₅	29,900		360,000	

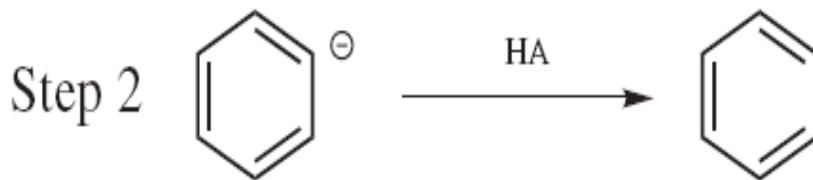
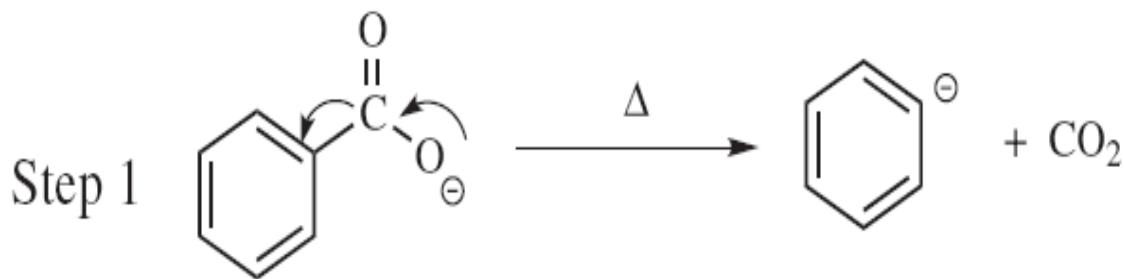
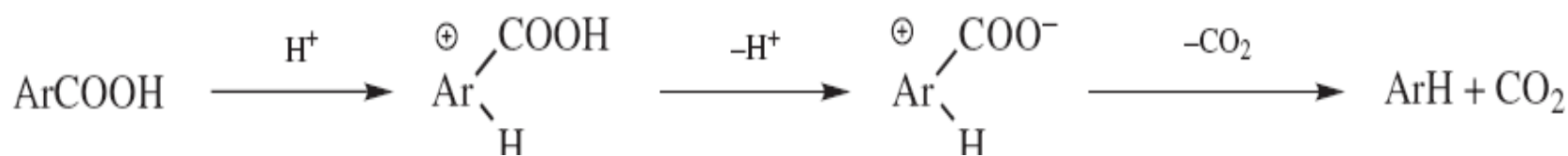
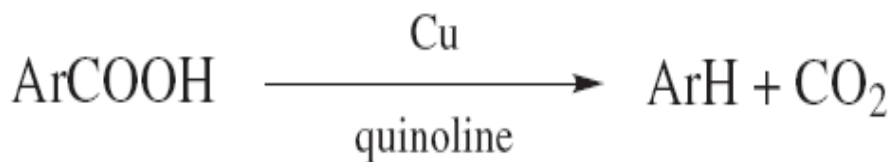
^aIn each case, *p*-xylene = 1.00.



S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures



Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

S Z Va

S Z Va

es

es