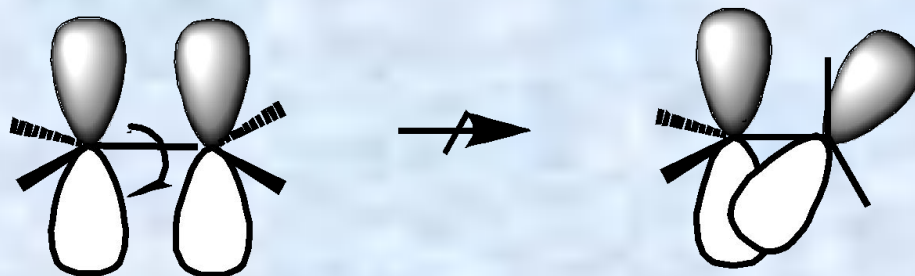


Алкены – $C_n H_{2n}$



изомеризация = разрыв π -связи

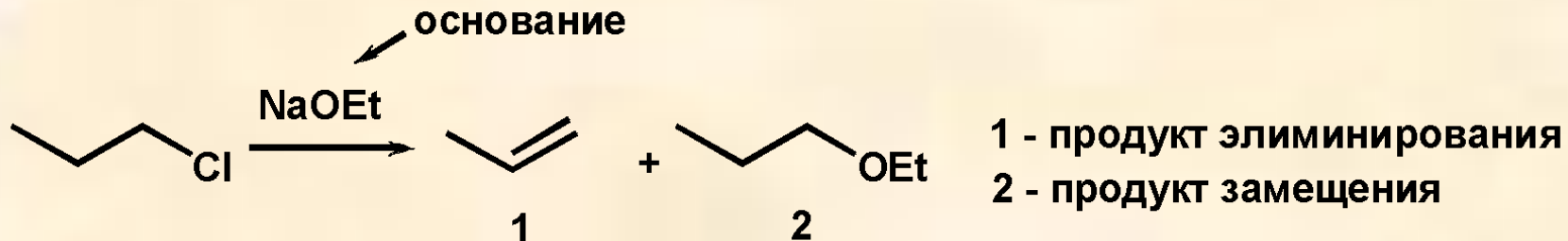


E,Z-изомеры

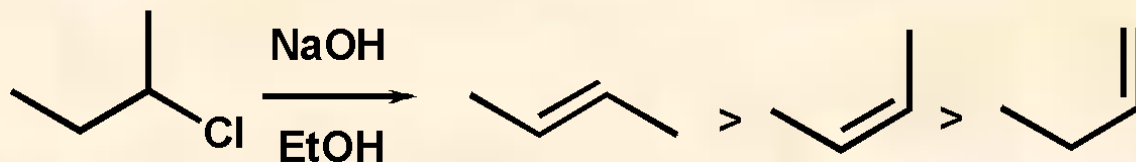


Если старший заместитель из пары R_1, R_2 и старший заместитель из пары R_3, R_4 находятся по одну сторону от плоскости π -связи, то это Z-изомер, в противном случае - E-изомер. Старшинство заместителей определяется по Кану-Ингольду-Прелогу.

Методы синтеза алкенов



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



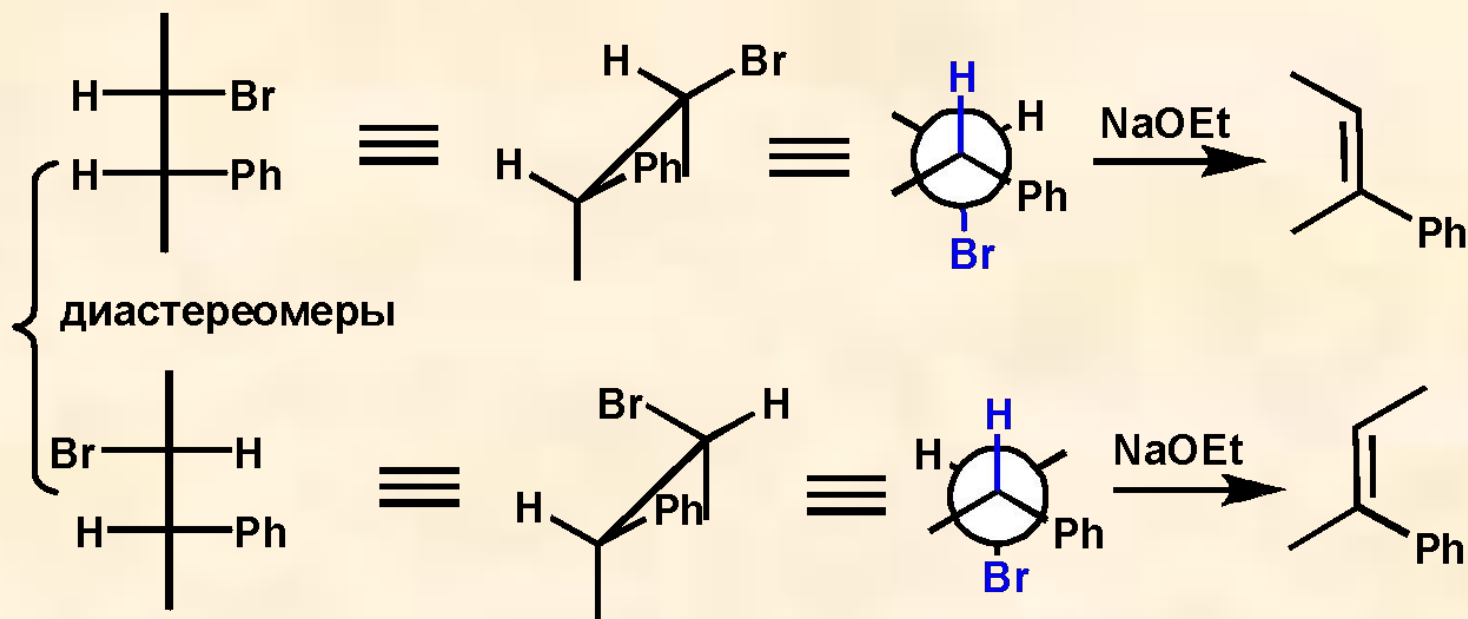
Правило Зайцева:

В реакции элиминирования в большей степени образуется более замещенный алкен

Транс-изомера обычно образуется больше, чем *цис*-изомера вследствие большей термодинамической выгодности первого.

НО!

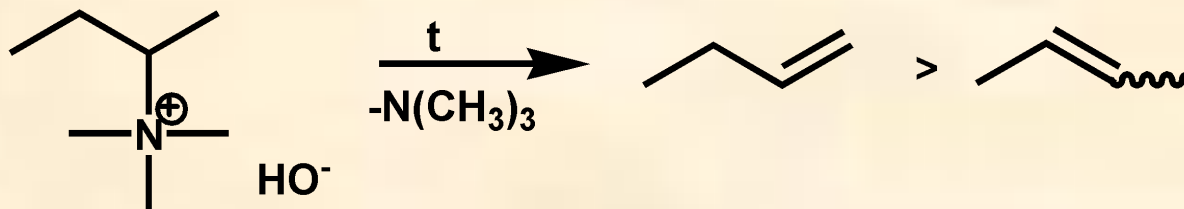
Для протекания реакции элиминирования, как правило, необходима такая конформация молекулы, в которой уходящие группы находятся в одной плоскости и связи направлены в противоположные стороны (антиперипланарное расположение).



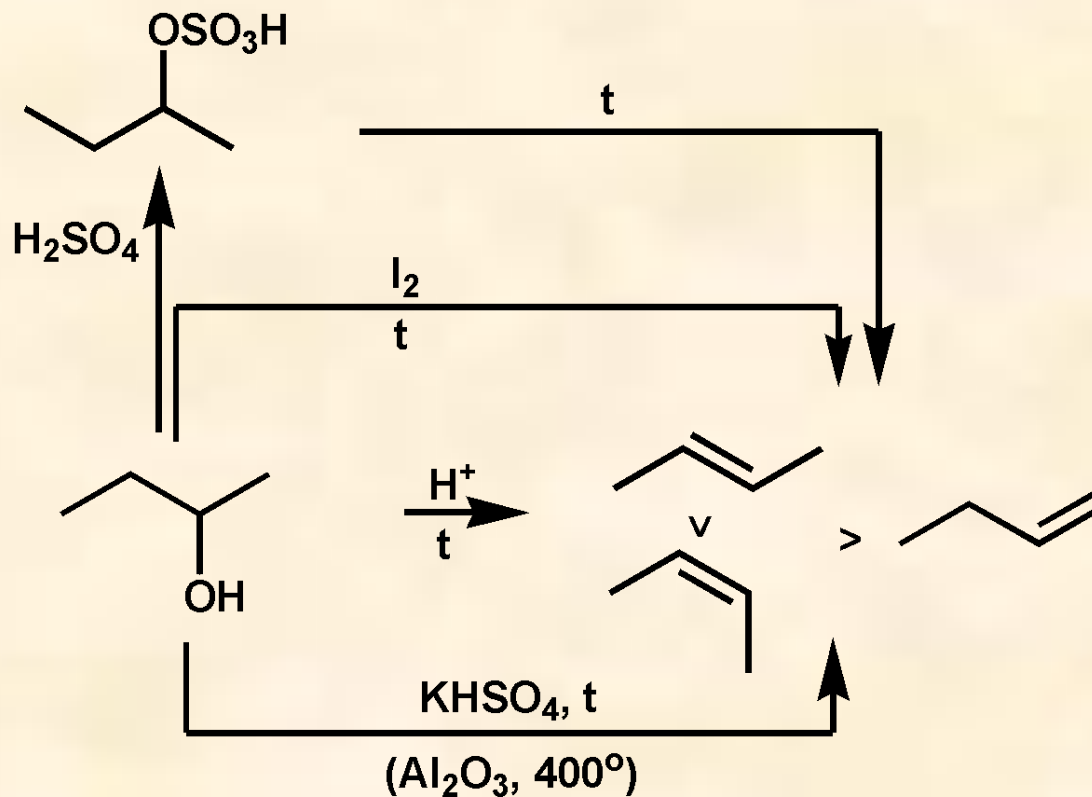
диастереомеры дают
разные продукты! (конфигурационный
контроль реакции)

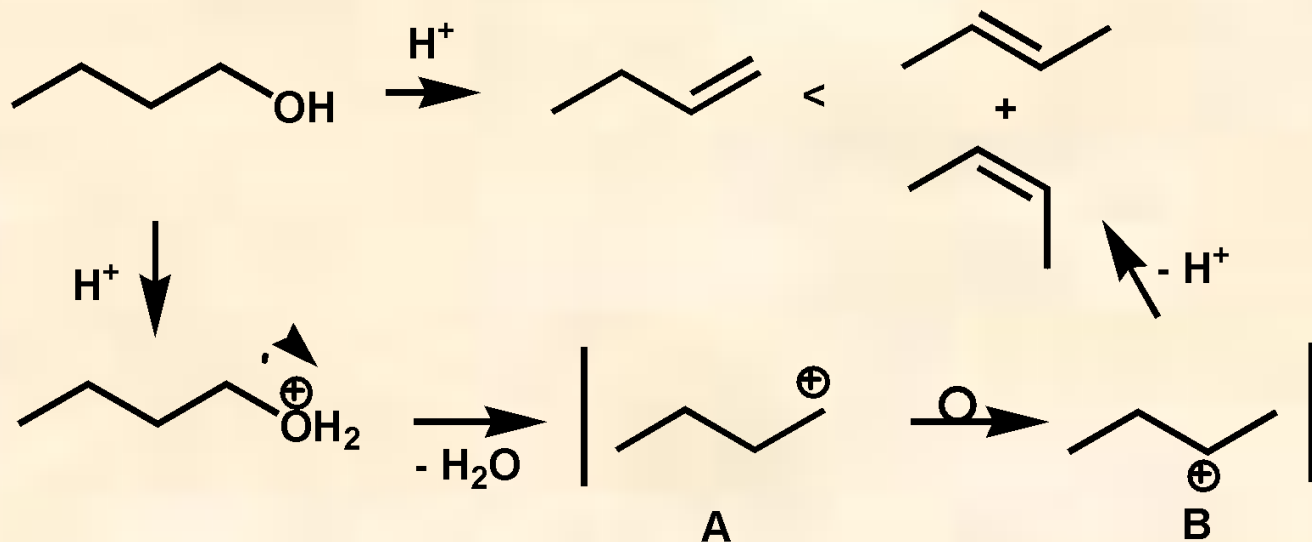
Правило Гофмана:

При термоллизе четвертичных аммонийных оснований преимущественно образуются менее замещенные алкены.



2. Дегидратация спиртов





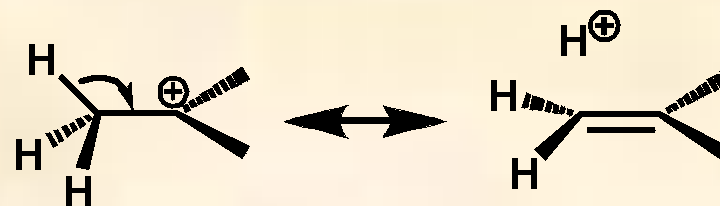
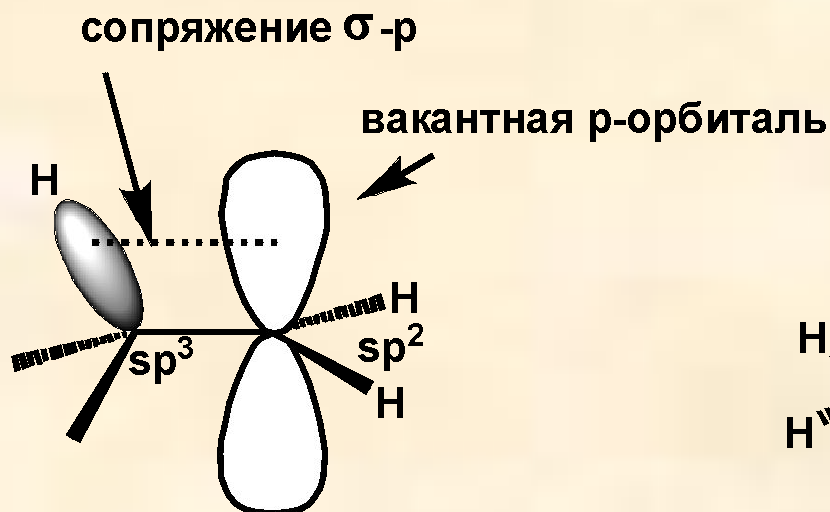
A, B - карбокатионы, B - устойчивее, чем A

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

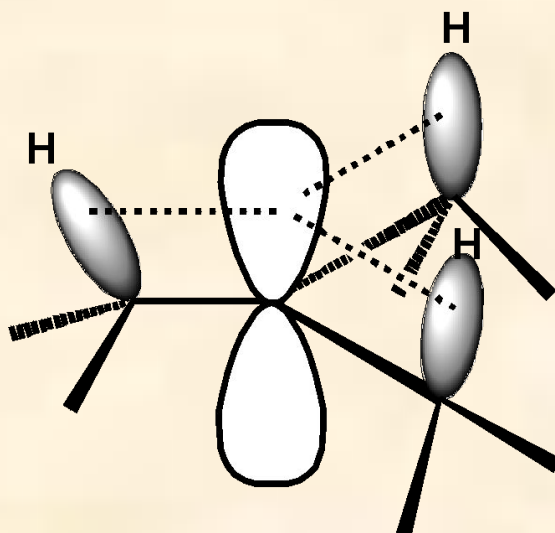
Ряд устойчивости карбокатионов: третичный > вторичного >> первичного

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 - σ сопряжения с тремя связями C-H

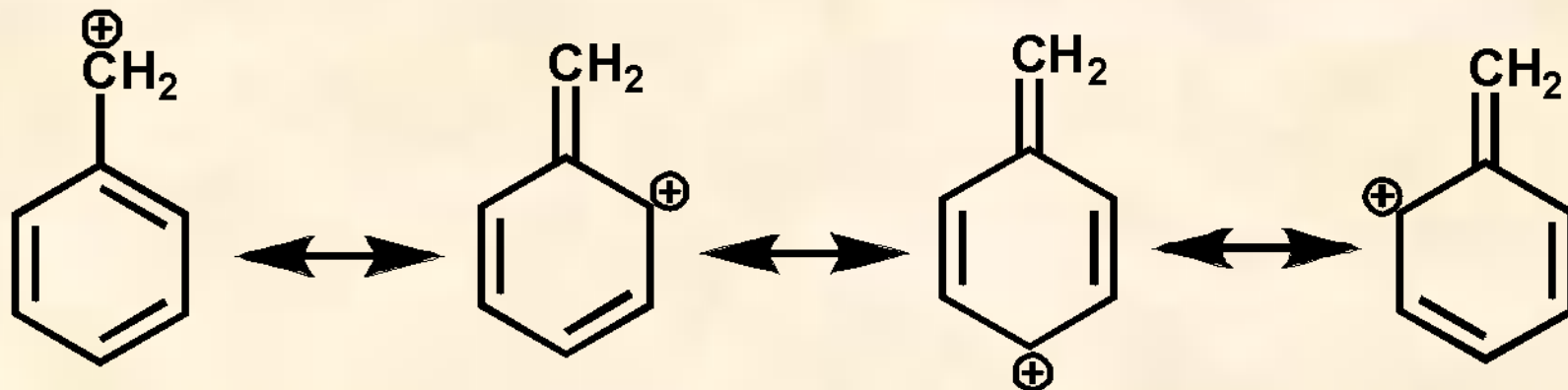
Другой, еще более эффективный способ стабилизации карбокатионного центра – p - π -сопряжение и p - n -сопряжение (донорный мезомерный эффект заместителя)

p - π -сопряжение

π -система как мезомерный донор электронов



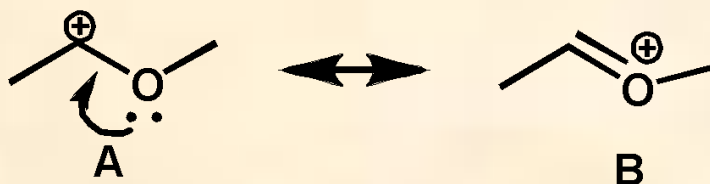
аллильный катион



бензильный катион

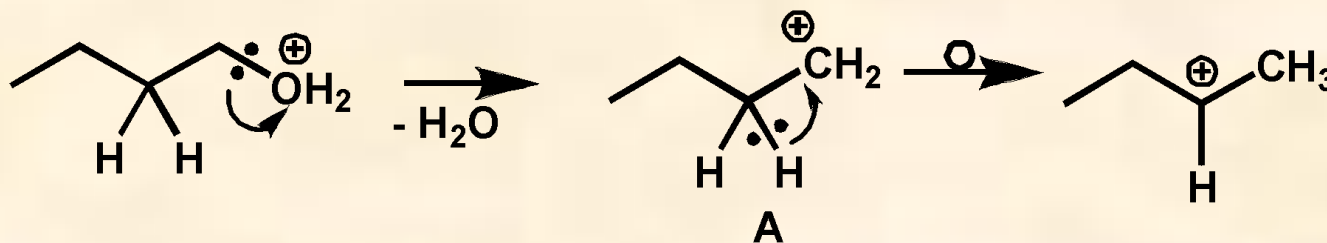
p-π-сопряжение

гетероатом с неподеленной парой электронов - сильный мезомерный донор



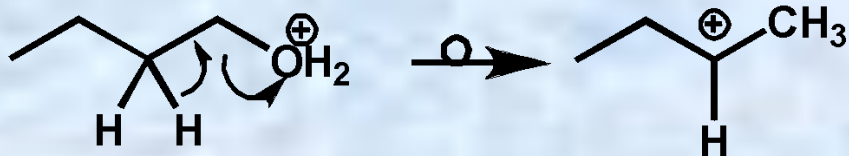
более значимая структура B - у каждого атома октет электронов

Перегруппировки карбокатионов



миграция атома водорода с парой электронов, образующих связь C-H, к карбокатионному центру - гидридный сдвиг

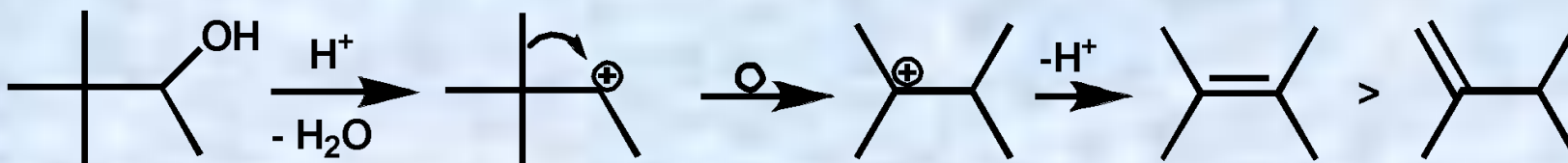
Первичные алкильные катионы (например, А) настолько неустойчивы, что не образуются вовсе. В данном случае гидридный сдвиг происходит одновременно с отщеплением молекулы воды.



синхронный процесс



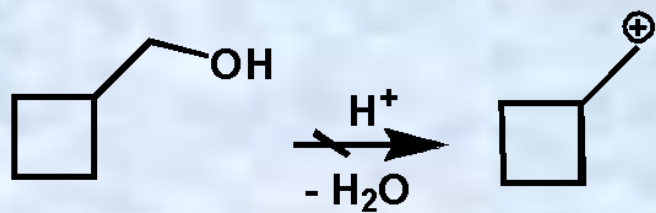
миграция
метильной группы



вторичный
катион

третичный
катион

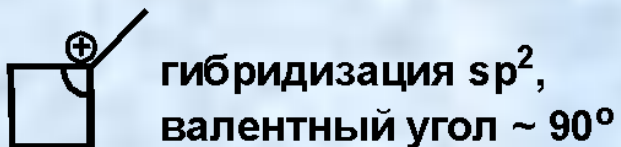




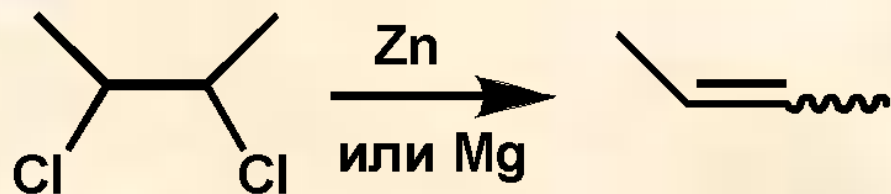
этот процесс не идет -
неустойчивый первичный катион!



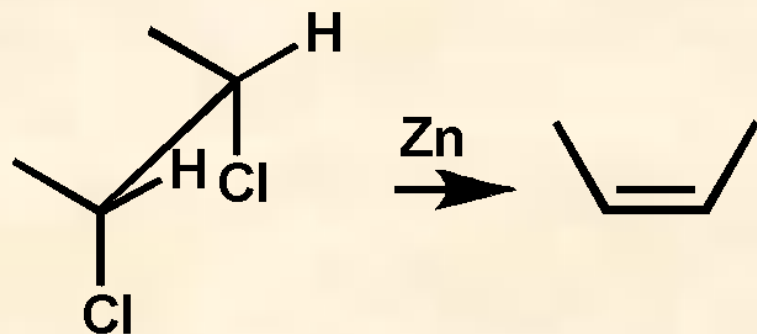
этот процесс не идет -
неустойчивый, хотя
и третичный катион!



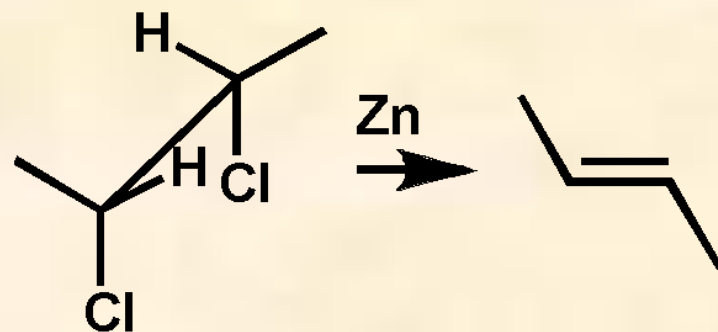
3. Дегалоидирование



цис-элиминирование
(*син-элиминирование*)

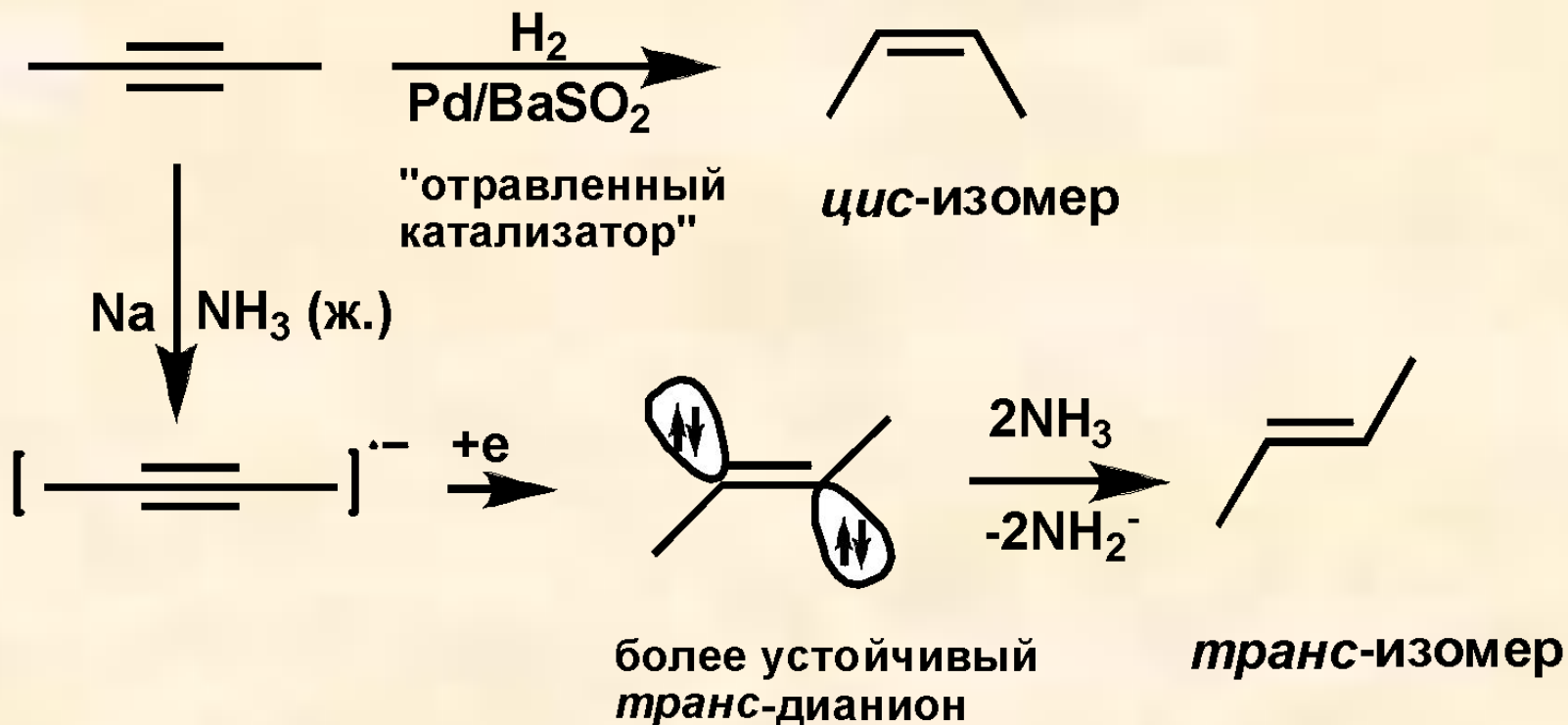


мезоформа

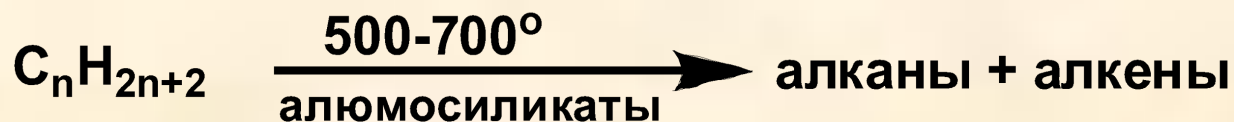


d,l-форма

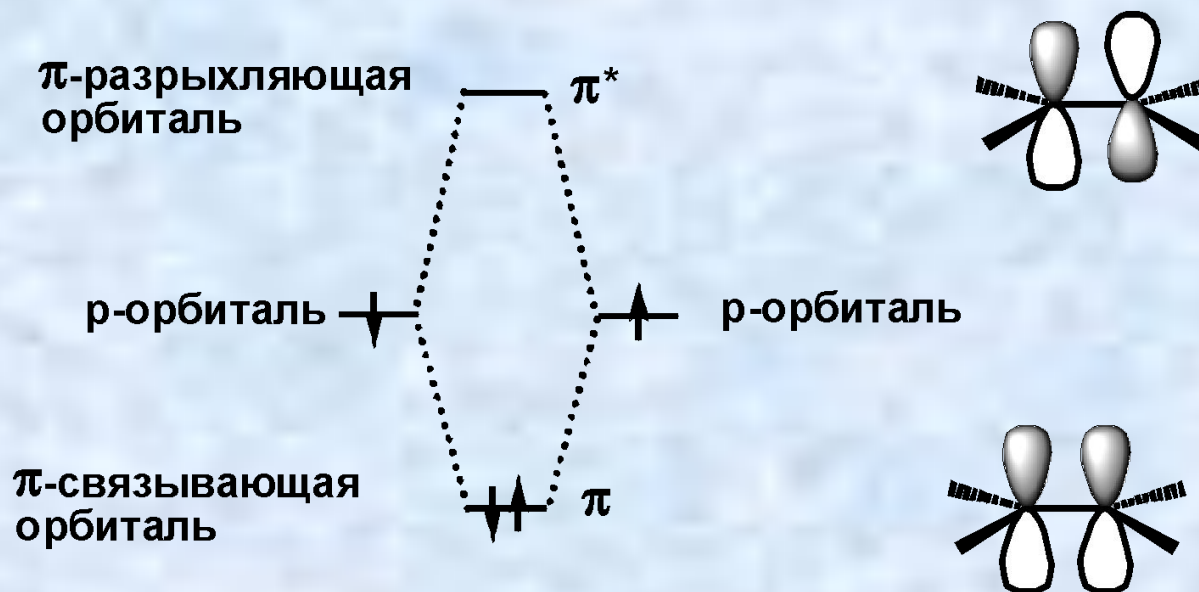
4. Восстановление алкинов



5. Крекинг алканов (смесь продуктов)



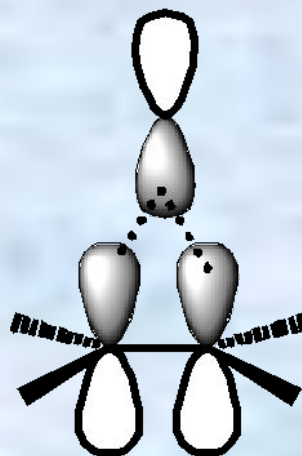
Свойства алкенов



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

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

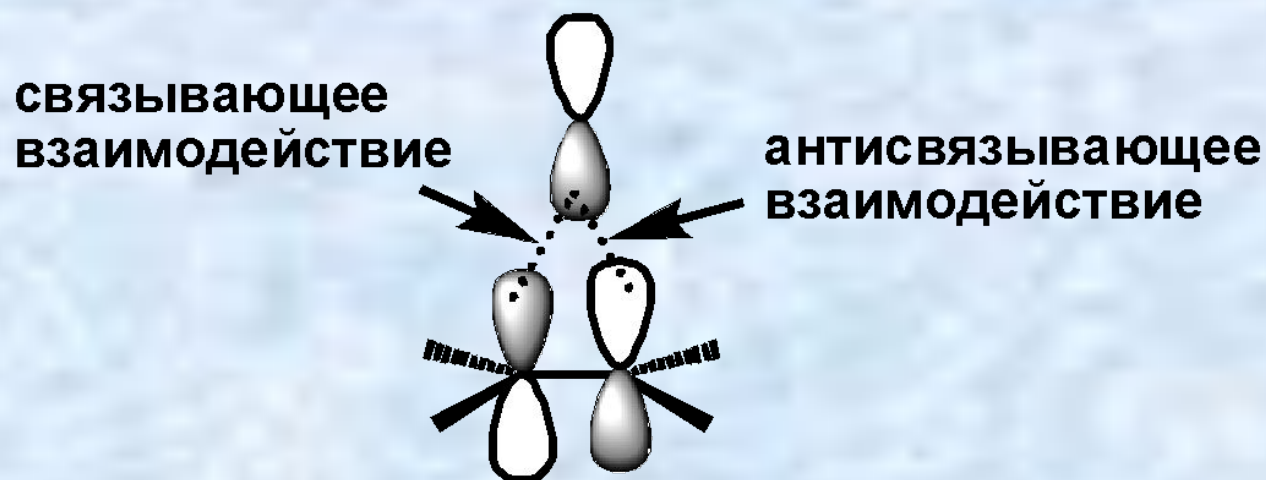
Возможность взаимодействия алкена с электрофилом



связывающее взаимодействие
вакантной орбитали электрофила
с занятой (связывающей) π -орбиталью
алкена

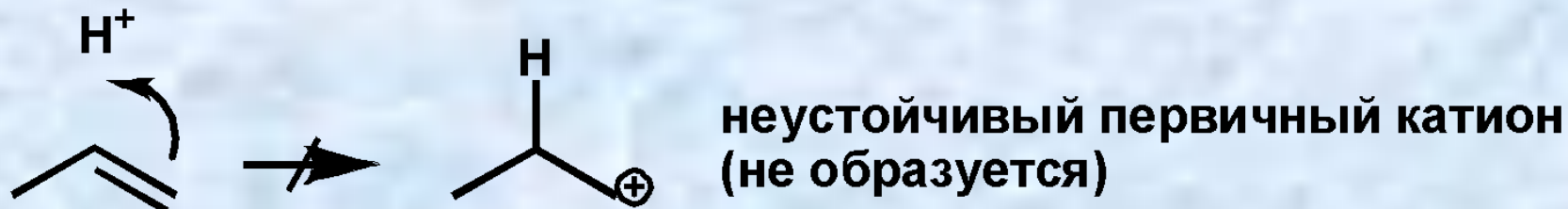
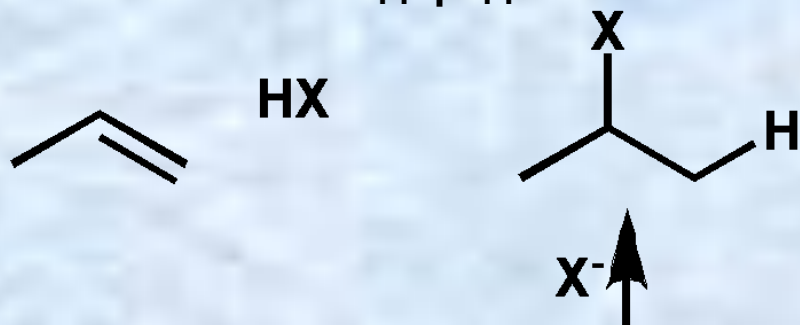
Невозможность взаимодействия алкена с электрофилом (запрет по симметрии)

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



Реакции электрофильного присоединения

а. Галогеноводороды



Правило Марковникова:

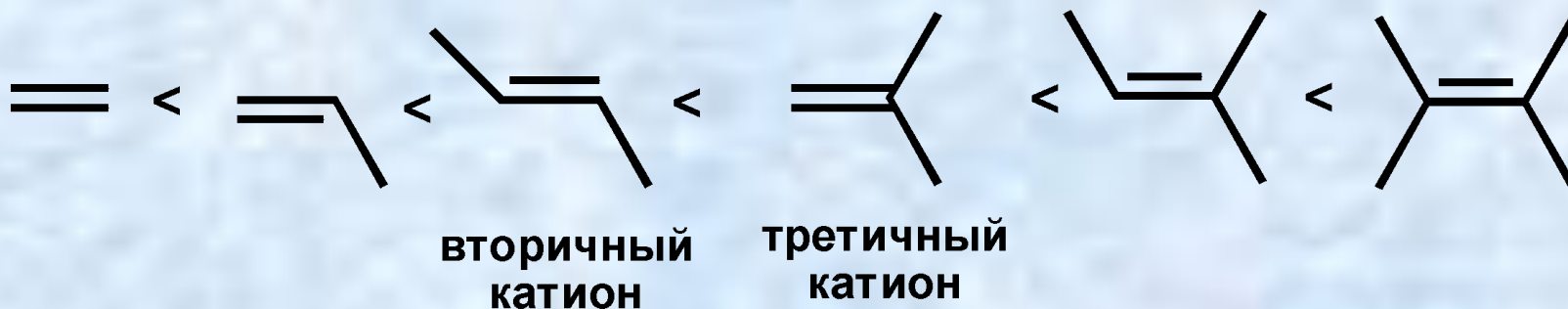
Электрофильное присоединение к алкенам происходит через стадию образования более устойчивого катиона



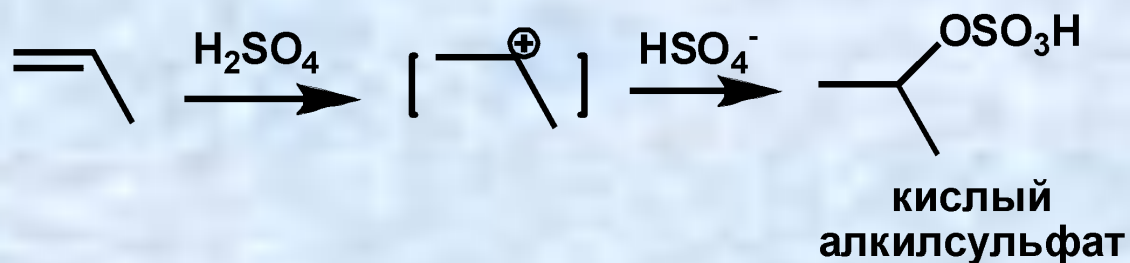
Первая стадия – присоединение протона, является лимитирующей, поэтому реакционная способность изменяется в следующем ряду:



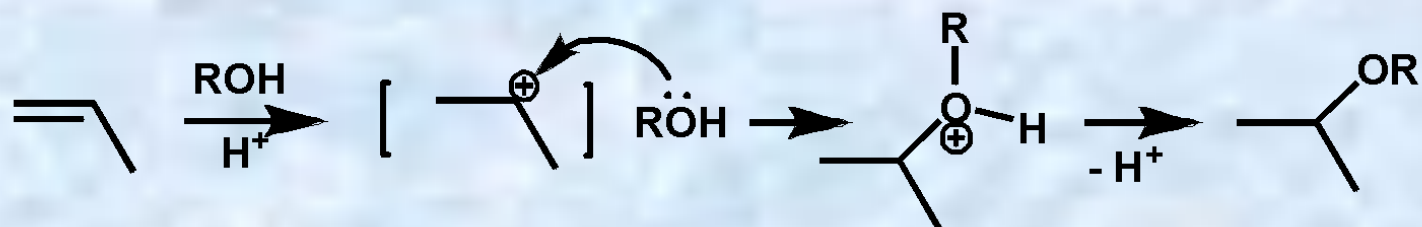
Более замещенная кратная связь (большее число донорных алкильных заместителей) более реакционноспособна по отношению к электрофилу, поскольку, к тому же, образует более устойчивый (более замещенный) катион.



Серная кислота



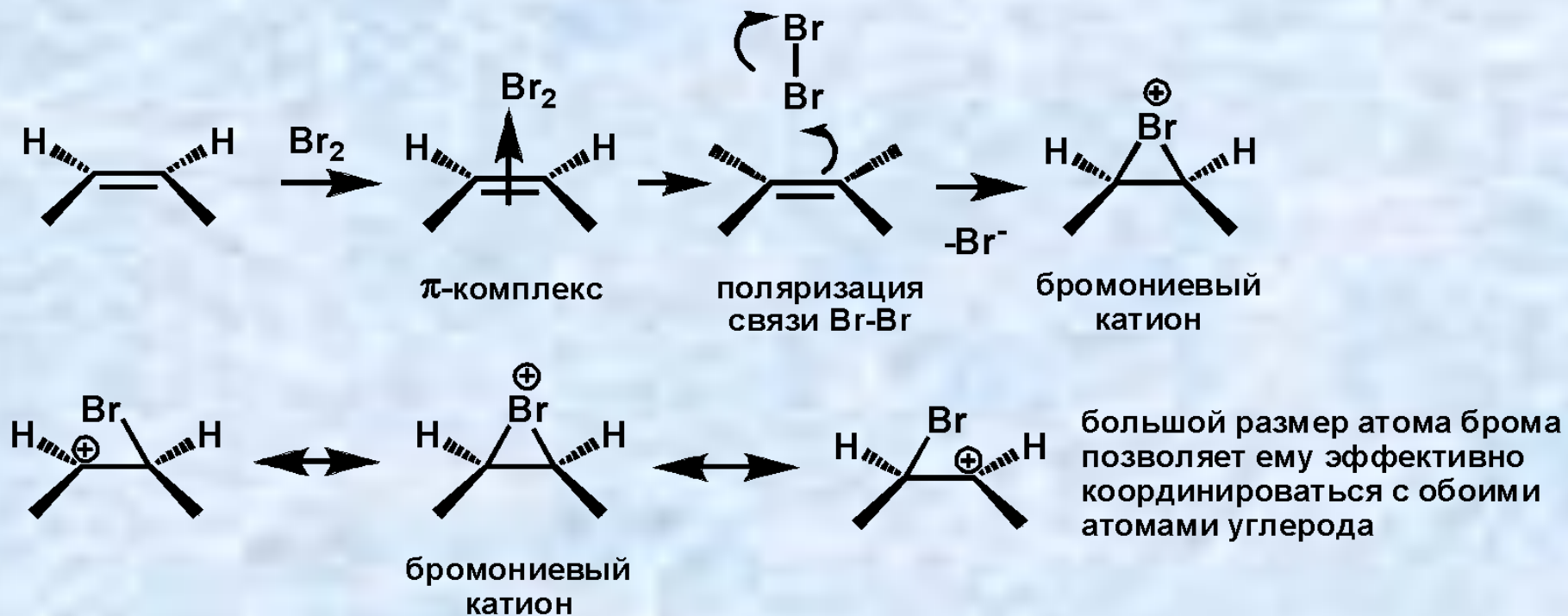
вода $\text{H}^{\delta+} \text{OH}^{\delta-}$ } с алкенами не реагируют (нет протонов)
 спирты $\text{RO}^{\delta-} \text{H}^{\delta+}$ } Реакция происходит в присутствии сильных кислот, например, серной

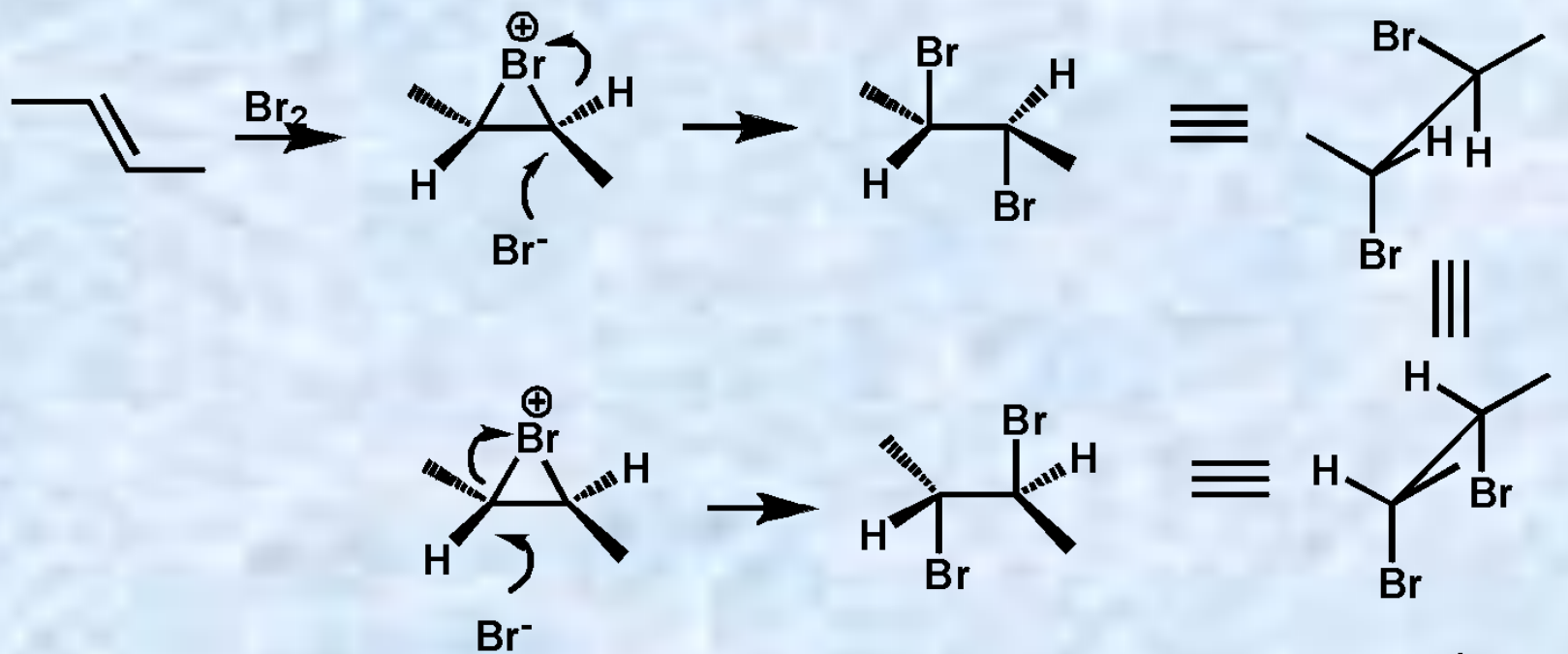


R = H, алкил

H⁺ - катализатор (не расходуется!)

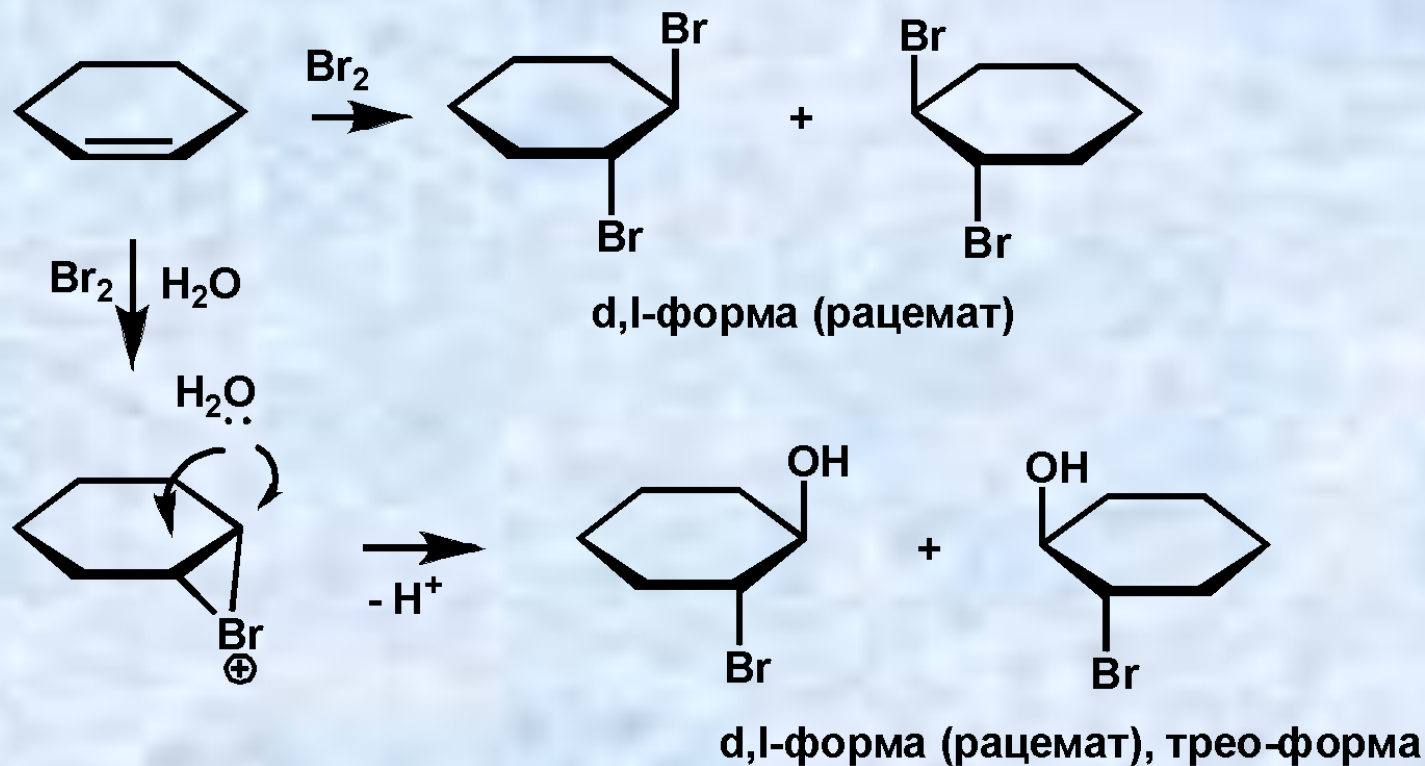
б. Галогены (Br_2 , Cl_2)





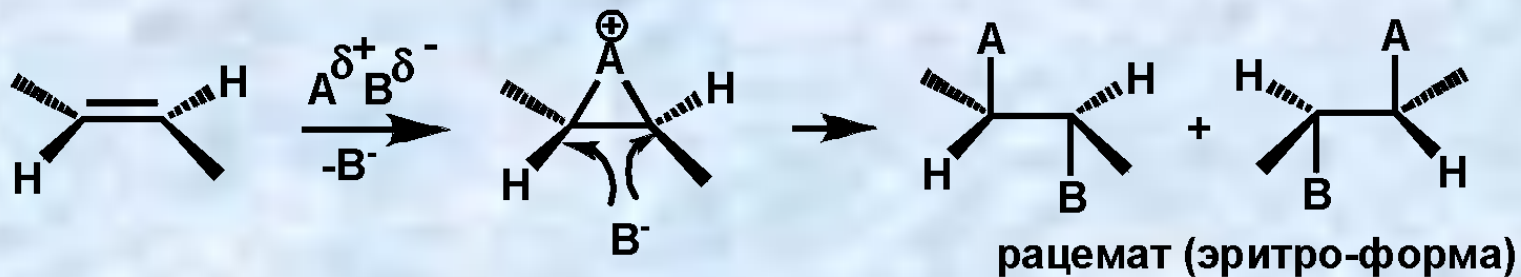
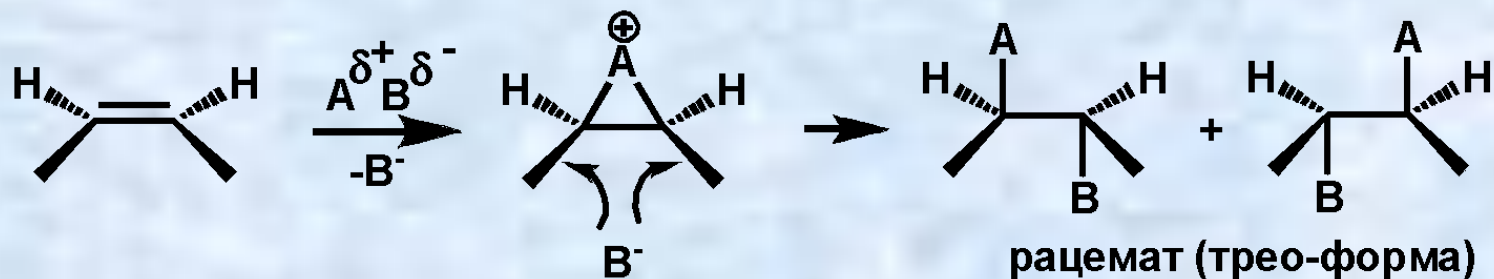
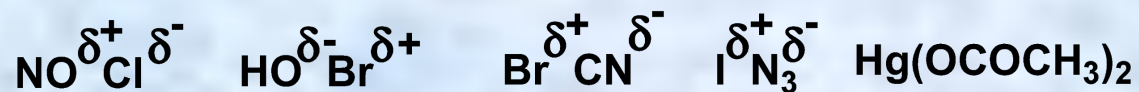
нуклеофильная атака
равновероятна по
двум направлениям

мезоформа

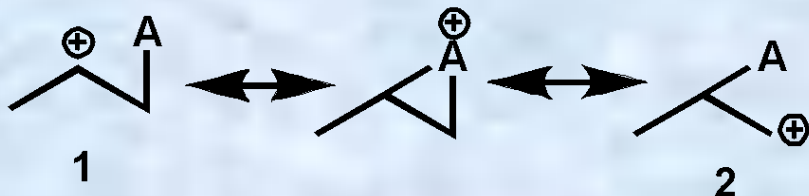
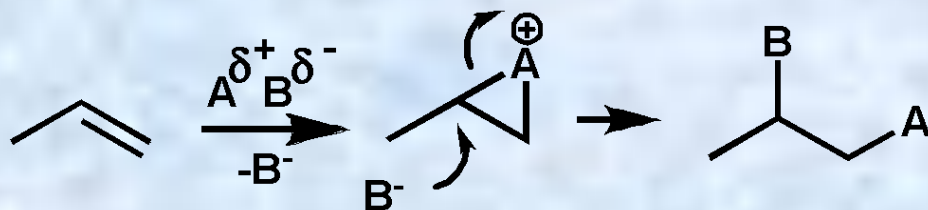


Аналогично происходит реакция с хлором. С иодом алкены не реагируют, реакция с фтором происходит со взрывом, продукт электрофильного присоединения выделить невозможно

в. Другие электрофилы типа A^+B^-

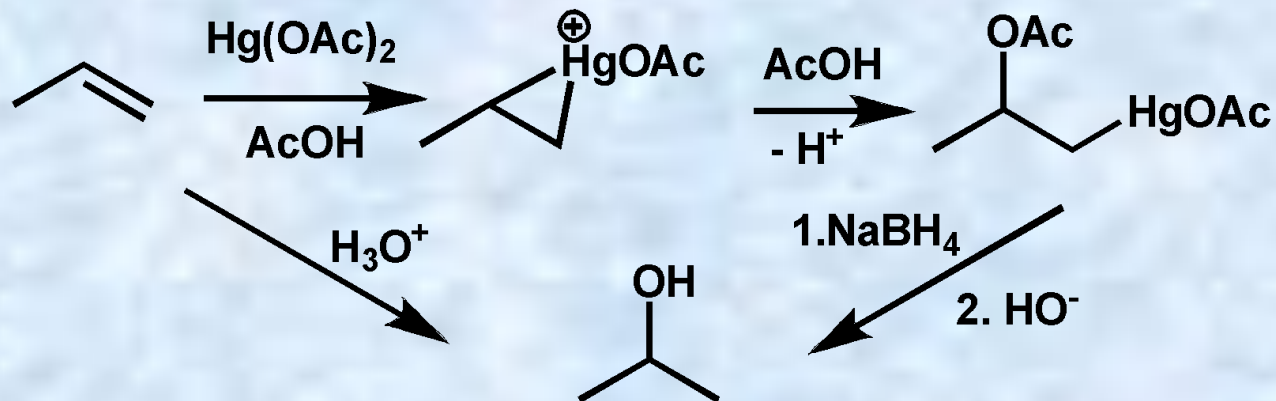
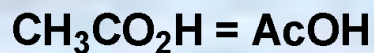


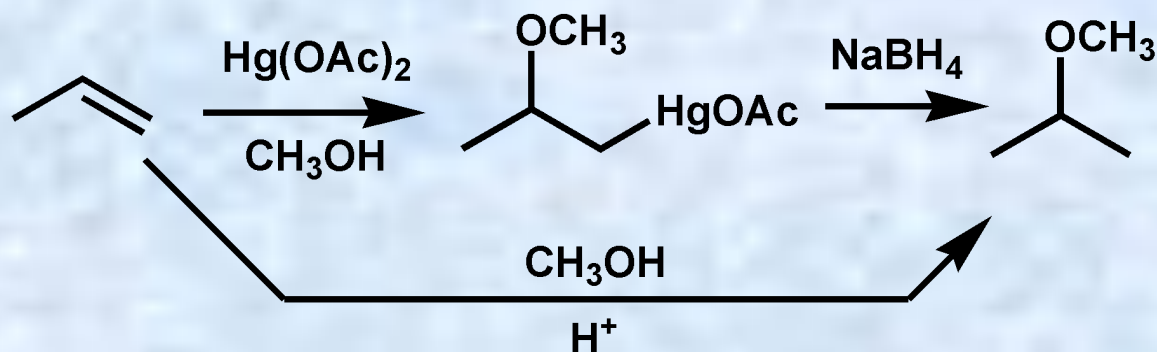
В случае несимметричных алкенов присоединение происходит по правилу **Марковникова**



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

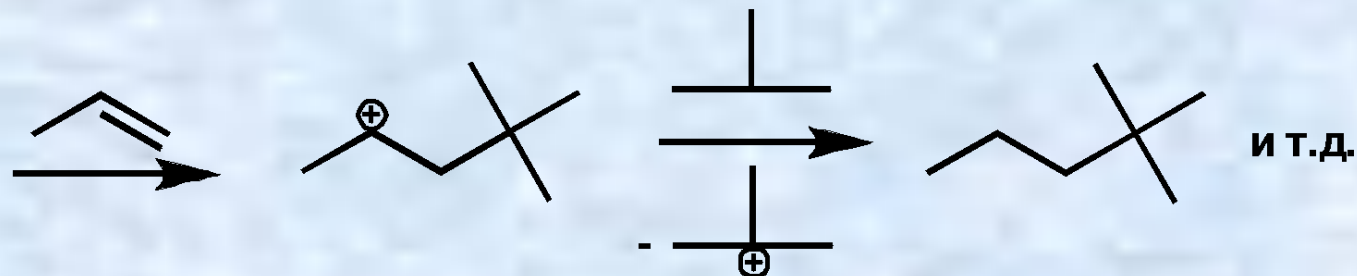
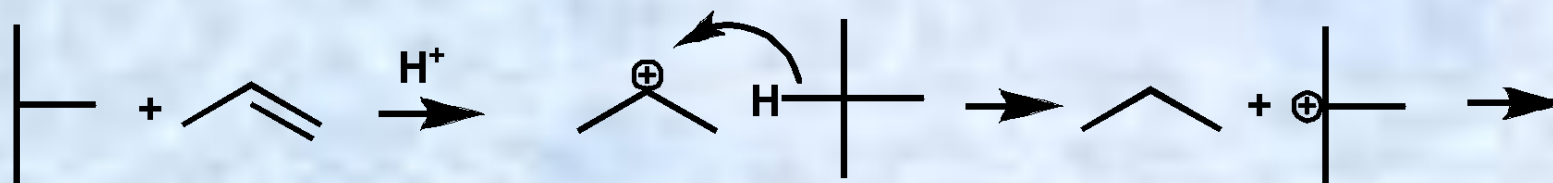
Ацетоксимеркурирование



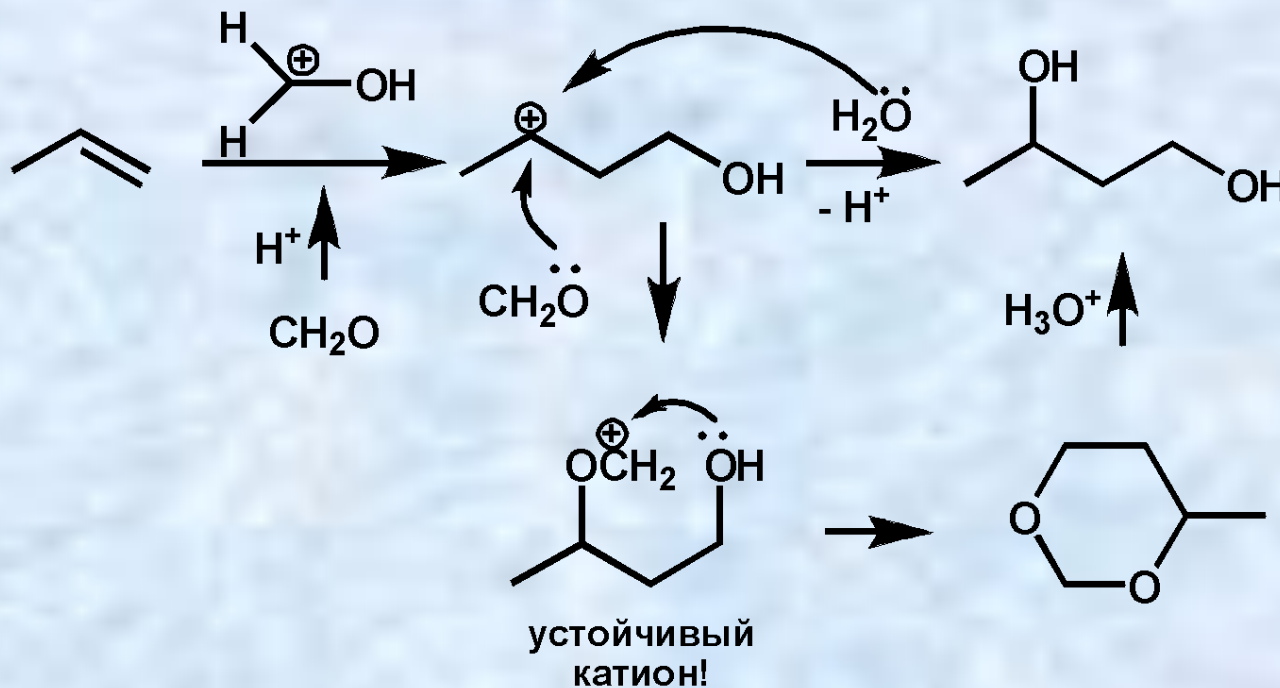


Преимущества ацетоксимеркурирования по сравнению с кислотнo-катализируемым присоединением воды (спиртов) – реакция происходит по тому же направлению, но без образования карбокатионов, способных, в частности, перегруппировываться, и вступать в другие реакции. Реакция происходит стереоселективно.

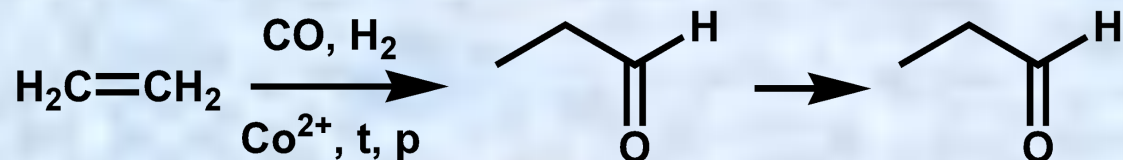
г. Взаимодействие алкенов с алканами



д. Реакция Принса

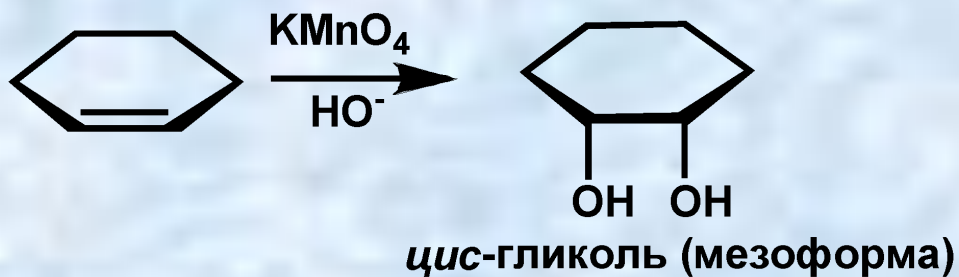
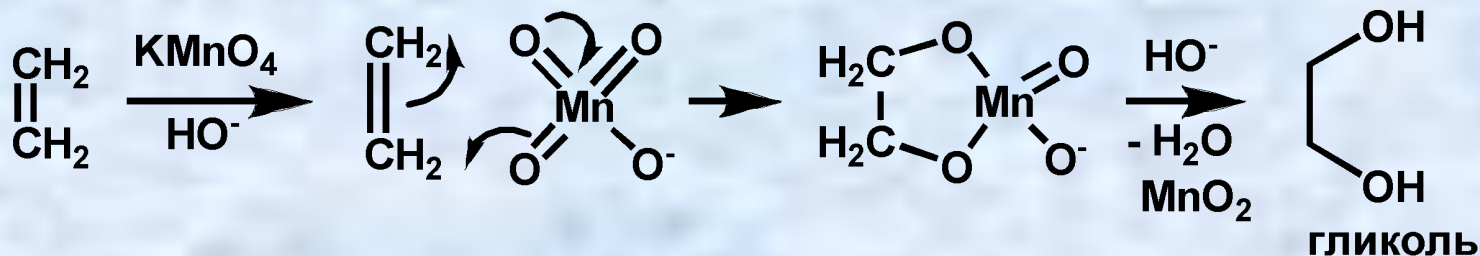


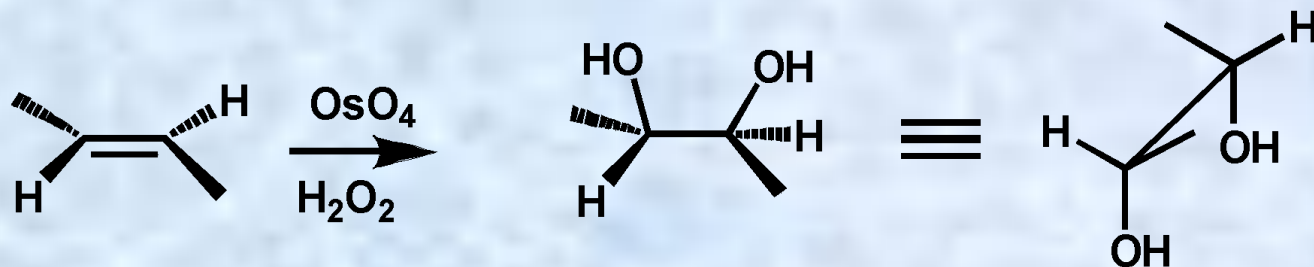
е. Синтез Реппе



Реакции окисления

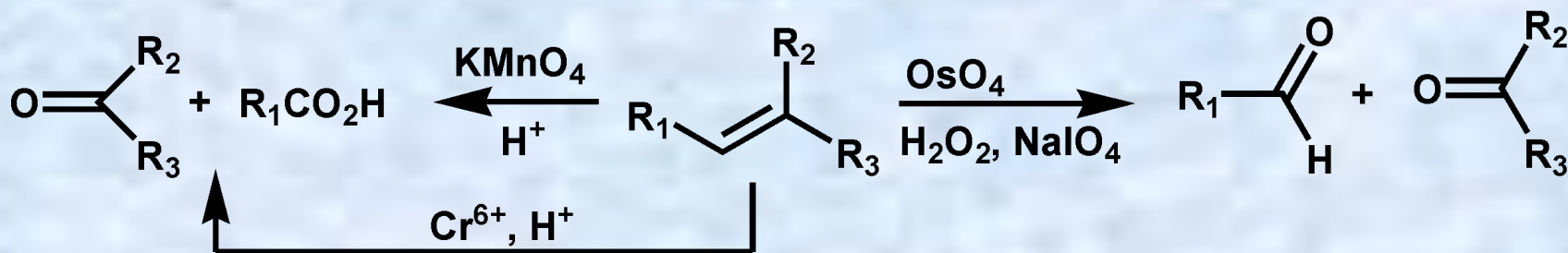
Цис-гидроксилирование



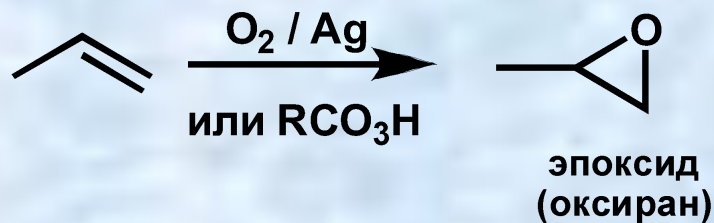


цис-гидроксилирование
(направление атаки реагента
равновероятно "сверху и снизу")

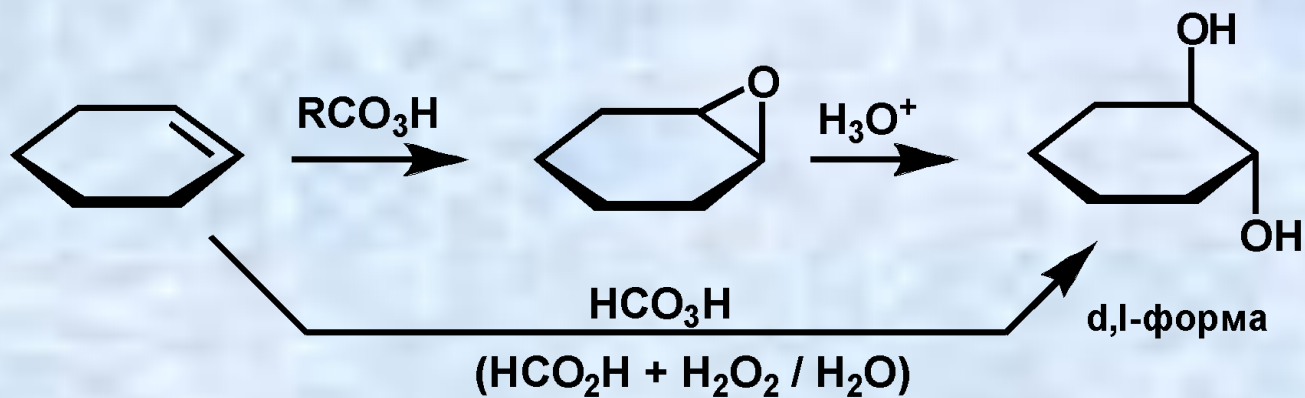
d,l-форма (рацемат)



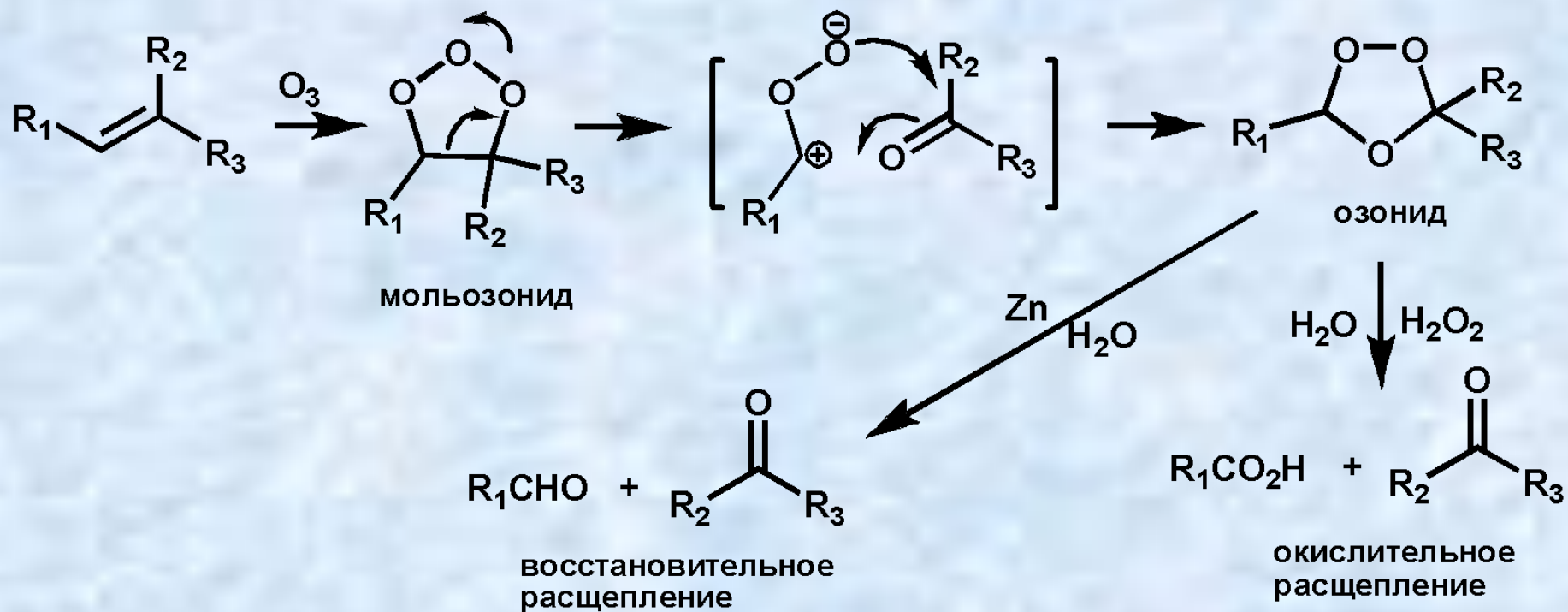
Эпоксидование



транс-гидроксилирование



Озонолиз



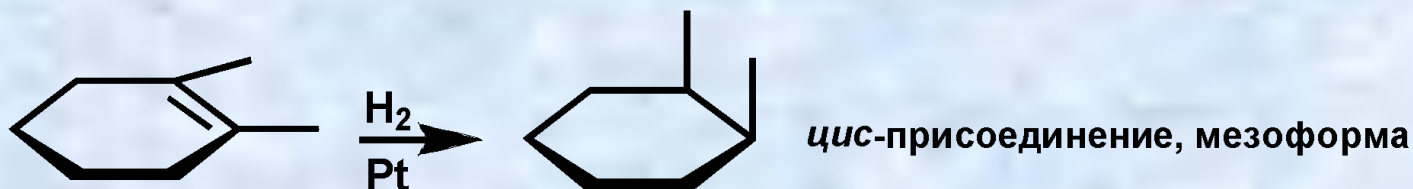
Реакции восстановления

1. Каталитическое гидрирование

а. Гетерогенный катализ



катализатор = Pt, Pd, Ni-Ренея



б. Гомогенный катализ

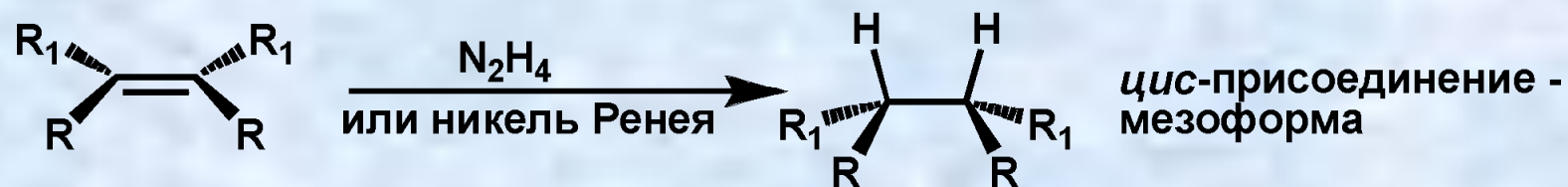


условия гидрирования - комнатная температура, атмосферное давление

цис-присоединение

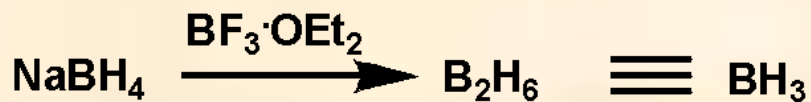
скорость гидрирования: менее замещенные алкены
селективно гидрируются быстрее более замещенных

в. Диимид

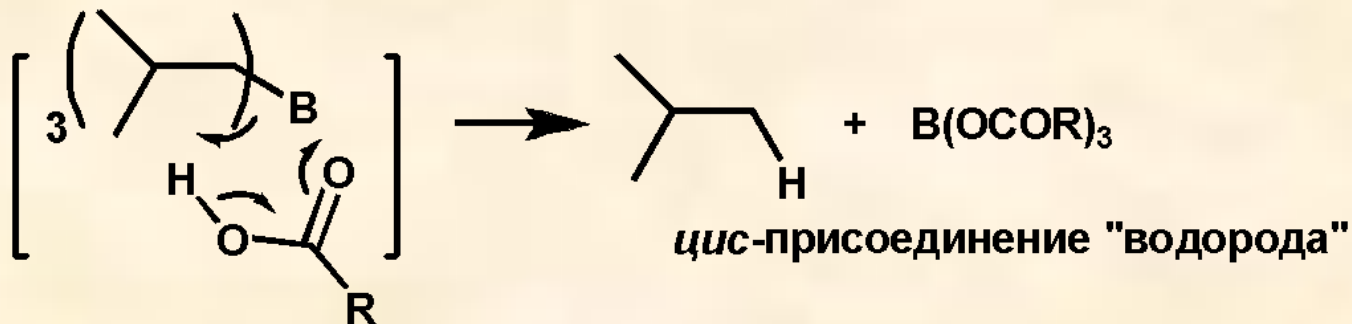
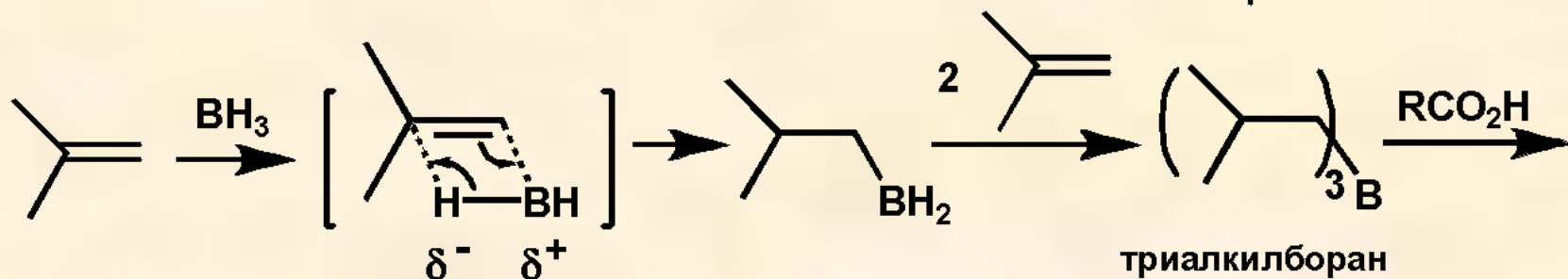
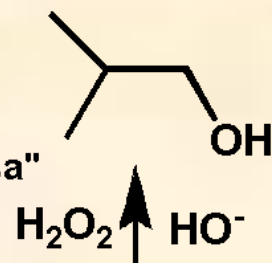


г. Гидроборирование

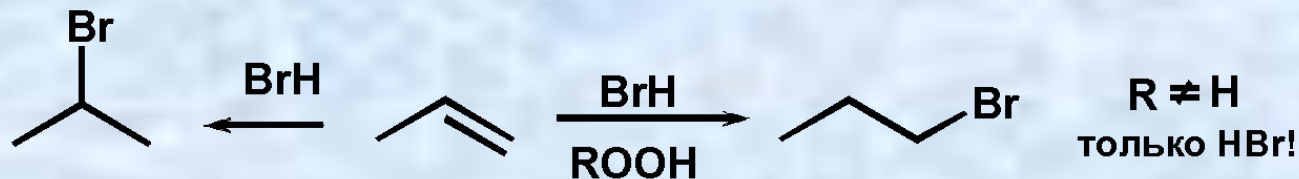
Герберт Браун, нобелевская премия, 1950 г.



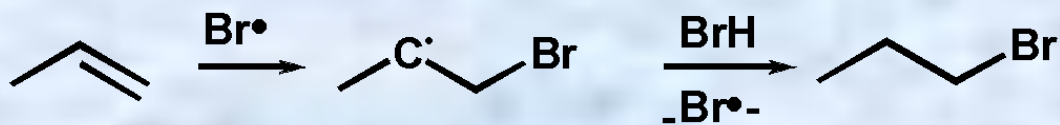
присоединение воды
"против правила Марковникова"



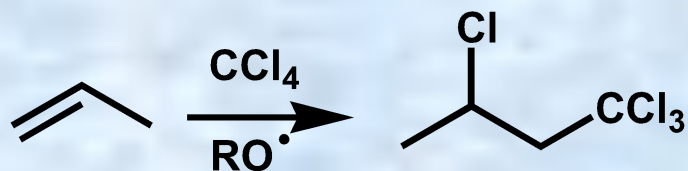
Радикальные реакции алкенов



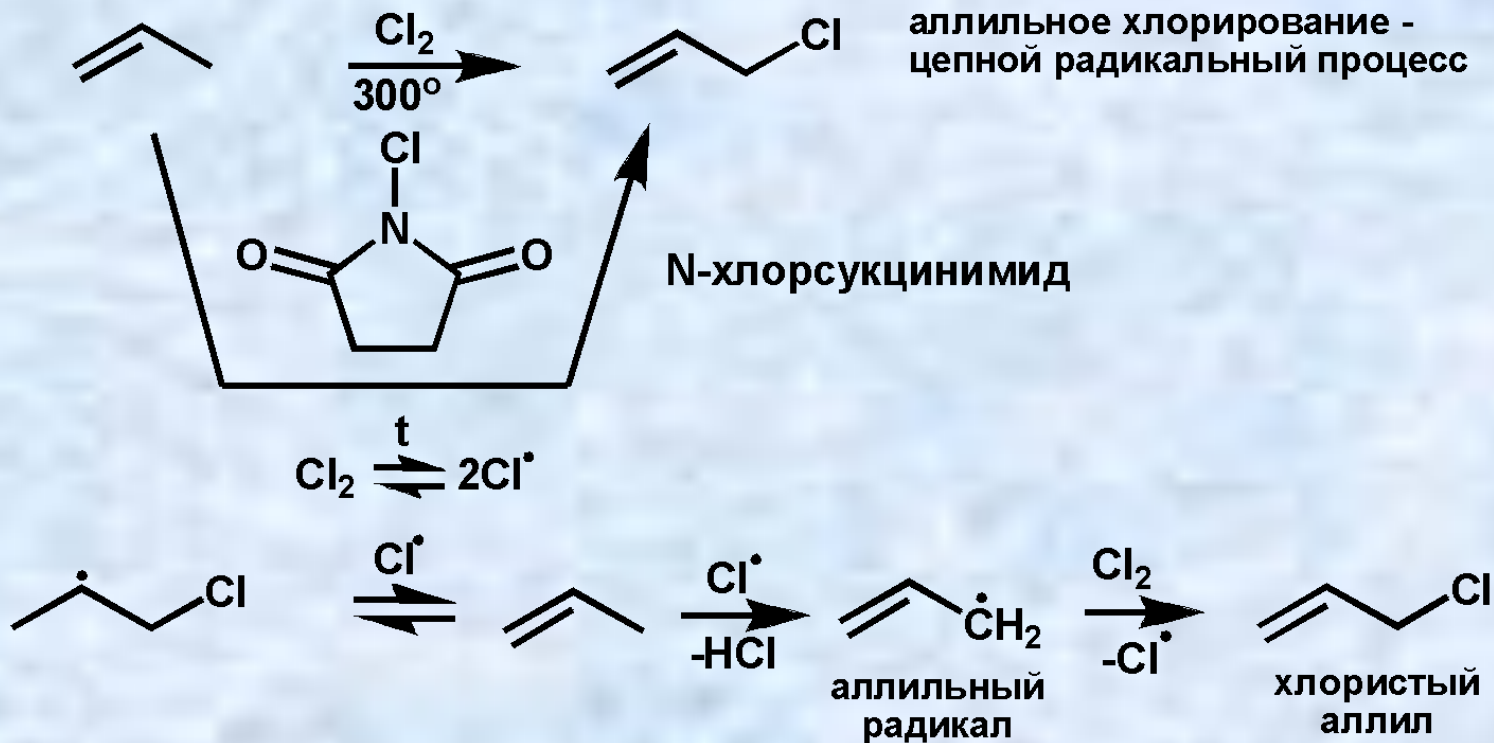
цепной радикальный процесс



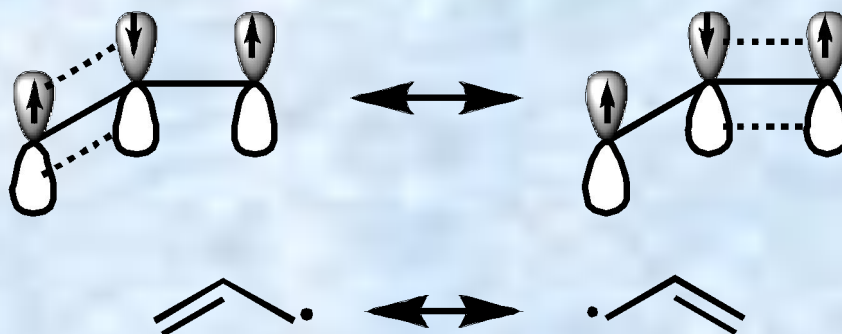
вторичный радикал



Радикальное замещение по аллильному положению

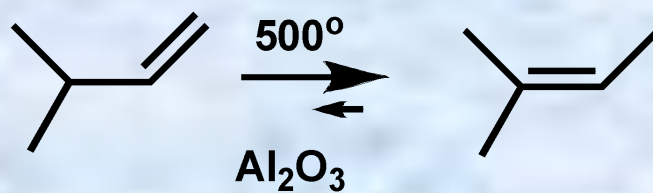


делокализация спиновой плотности
в устойчивом аллильном радикале

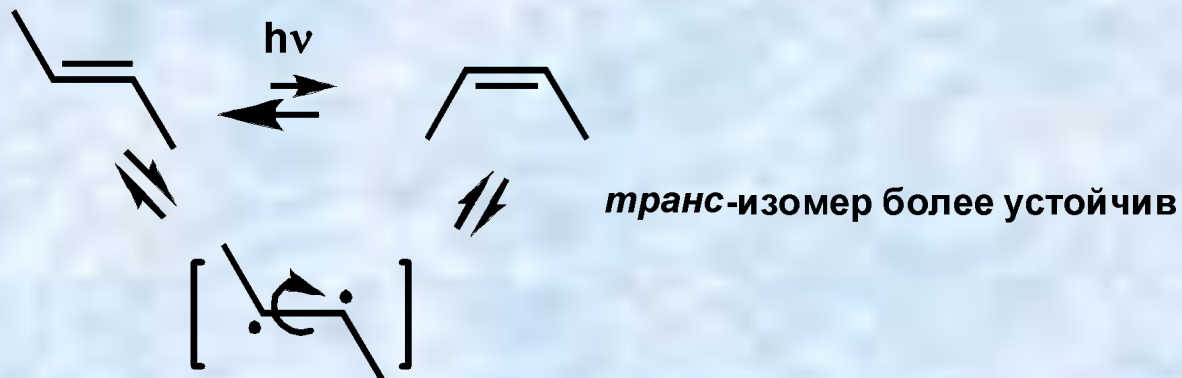




Изомеризация алкенов



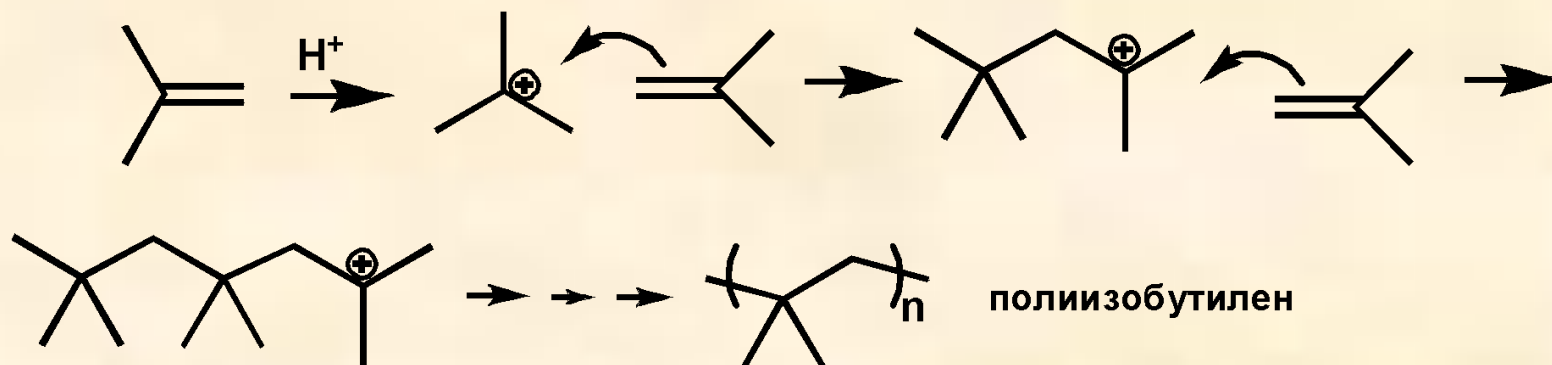
более замещенные алкены более устойчивы



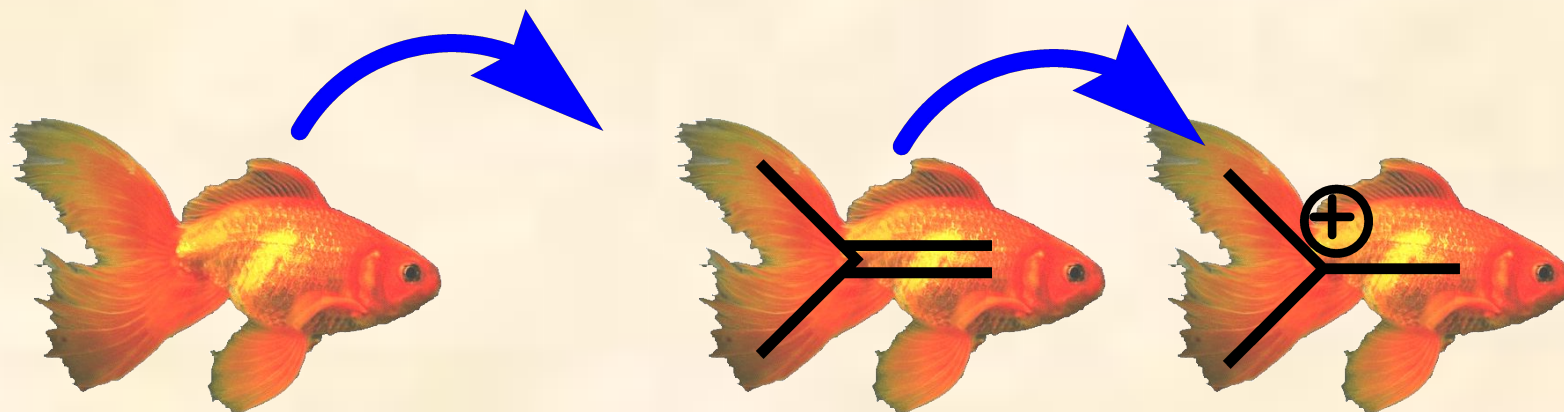
Полимеризация алкенов

1. Гетеролитическая (катионная и анионная)

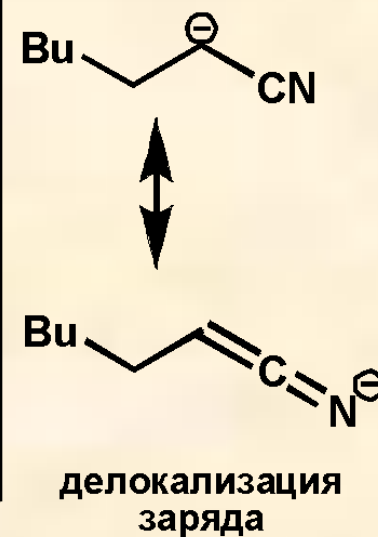
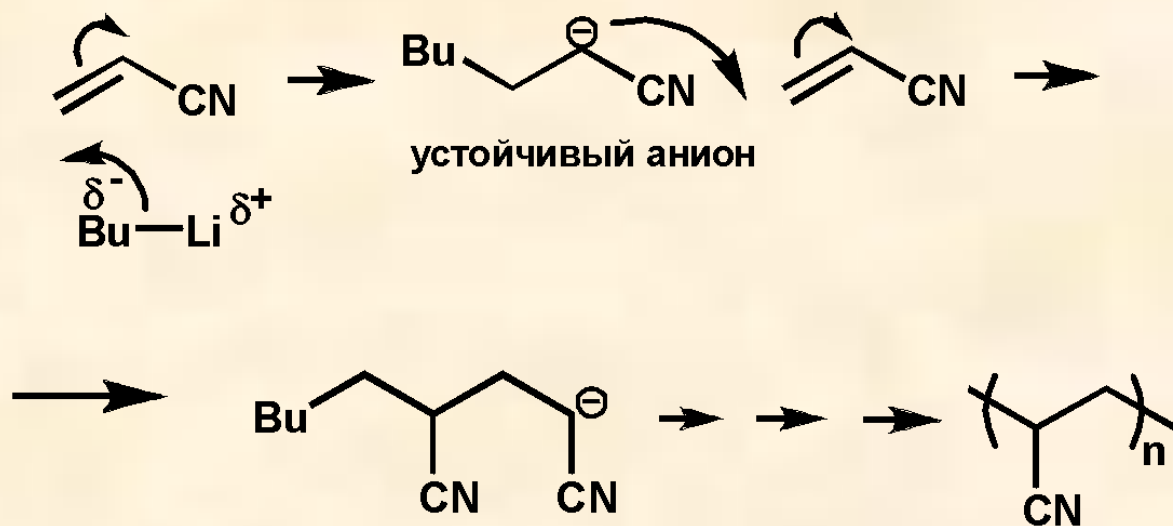
катионная полимеризация



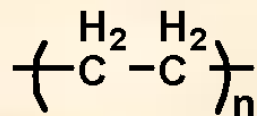
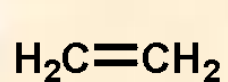
Полимеризация идет «голова к хвосту»



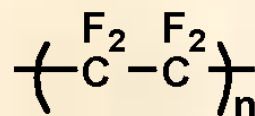
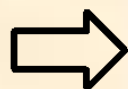
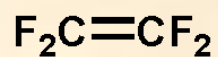
анионная полимеризация



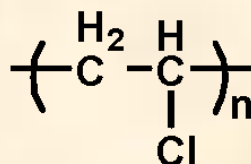
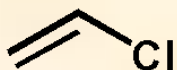
2. Радикальная полимеризация



полиэтилен

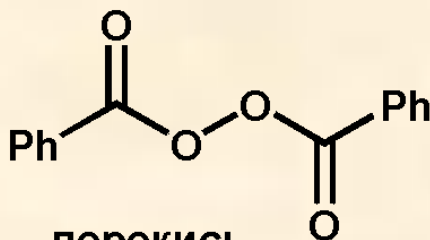


тефлон

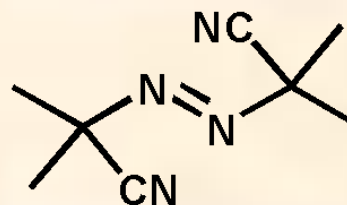


поливинилхлорид

инициаторы полимеризации - источник радикалов:

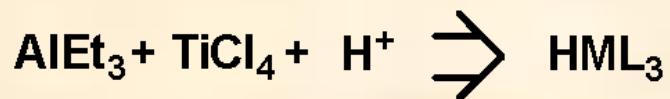


перекись
бензоила

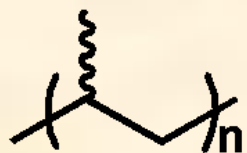
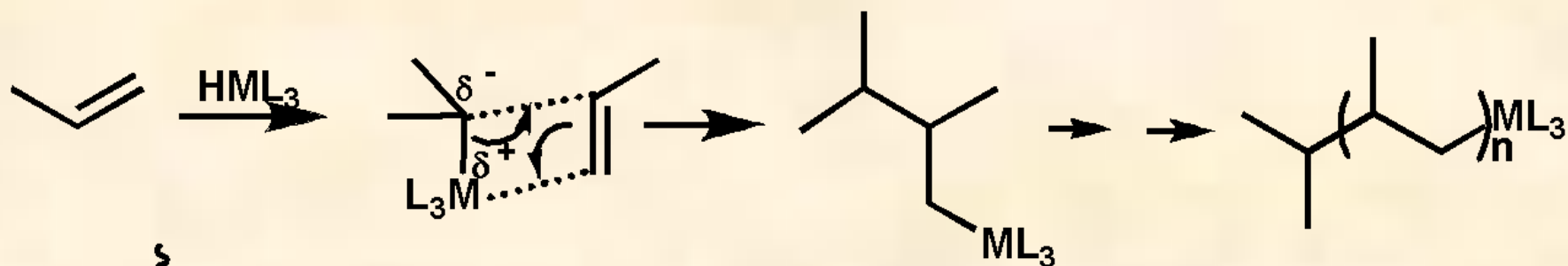


азобисизобутиронитрил

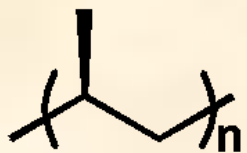
3. Координационная полимеризация



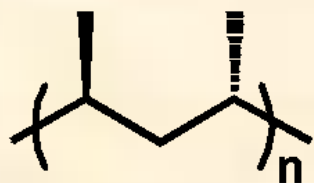
катализаторы Циглера-Натта (нобелевская премия, 1963)



атактические полимеры

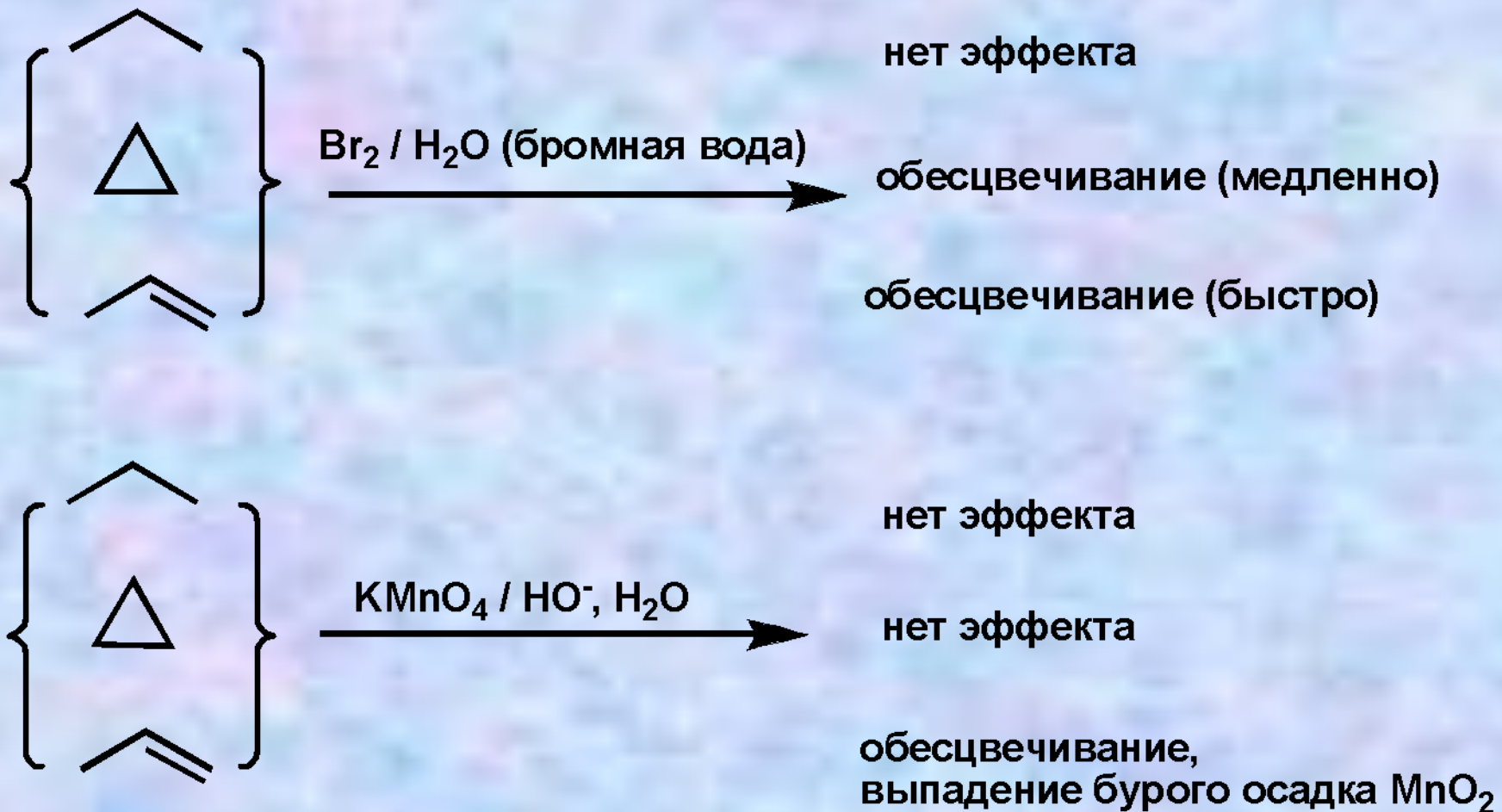


изотактические полимеры



синдиотактические полимеры

Качественные реакции (алканы, циклоалканы, алкены)



Диены



сопряженный
диен



изолированный
диен

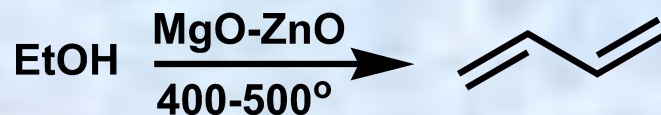


кумулированный
диен

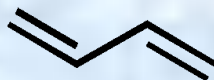
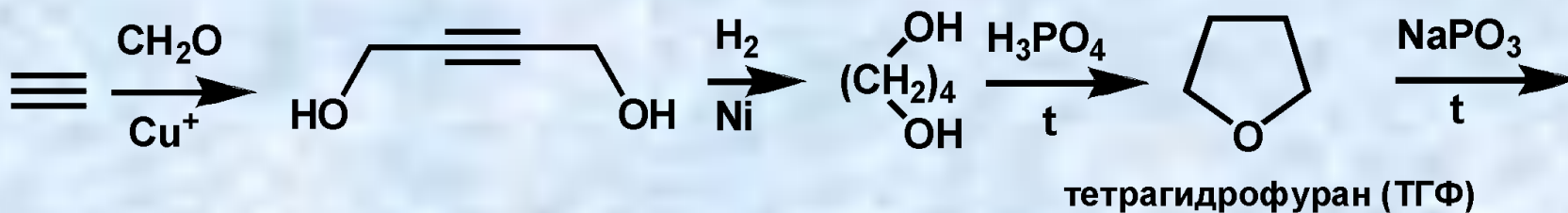
Методы получения

а. 1,3-диены

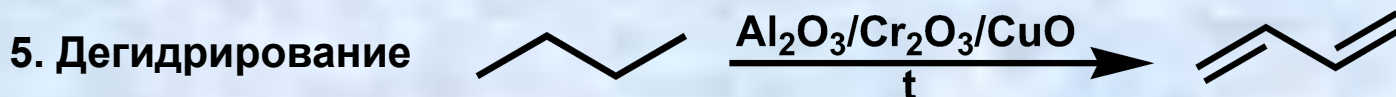
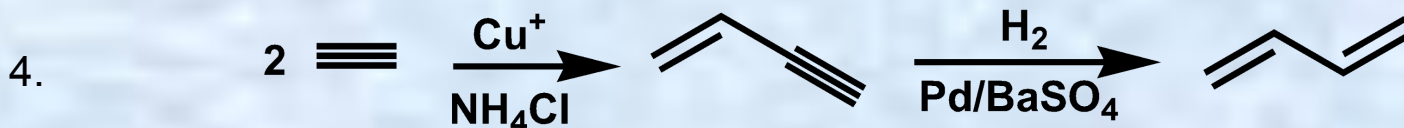
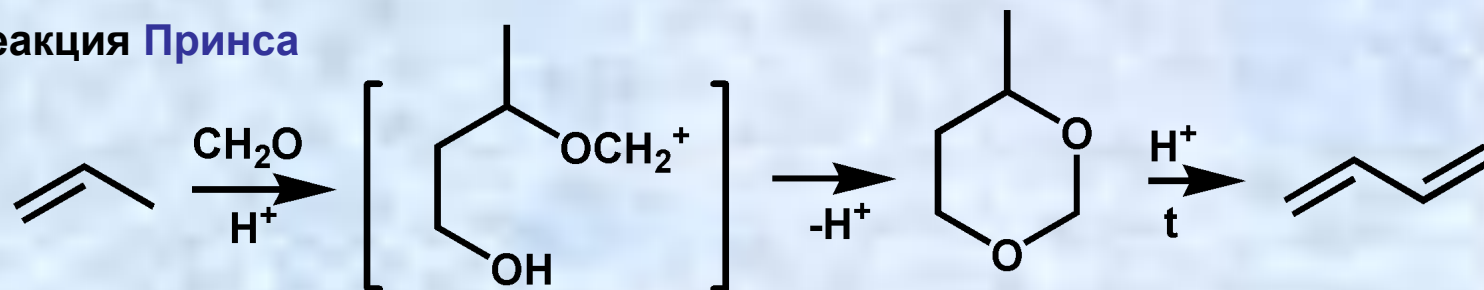
1. Синтез бутадиена по Лебедеву



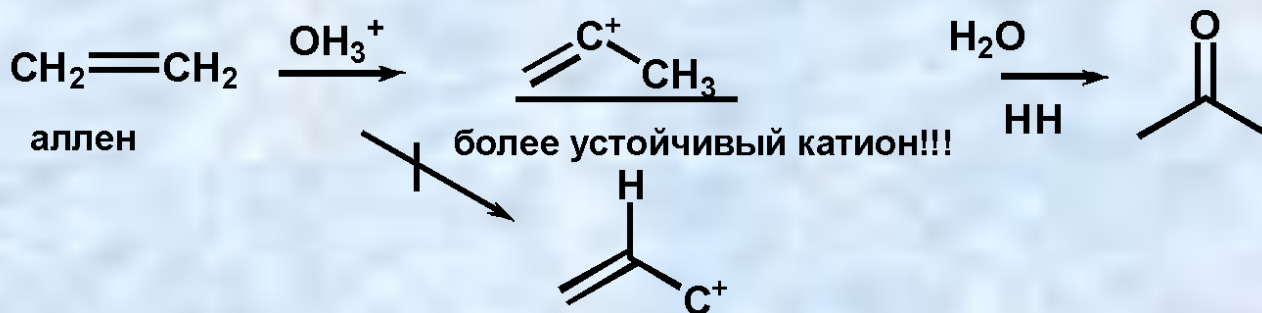
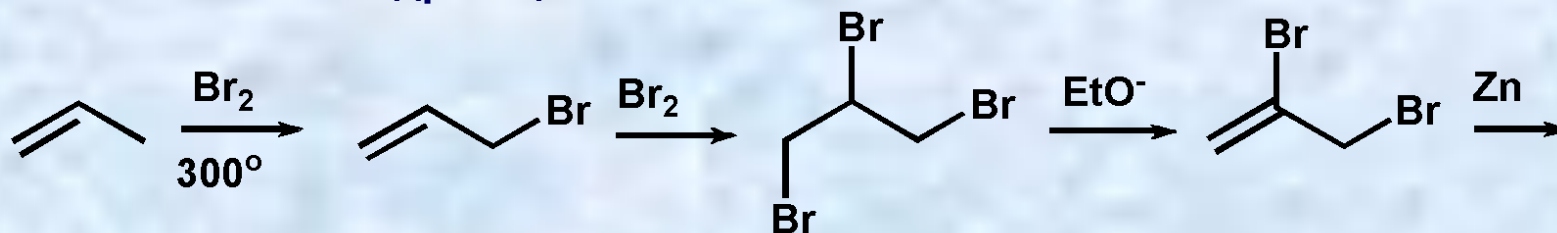
2. Синтез Реппе



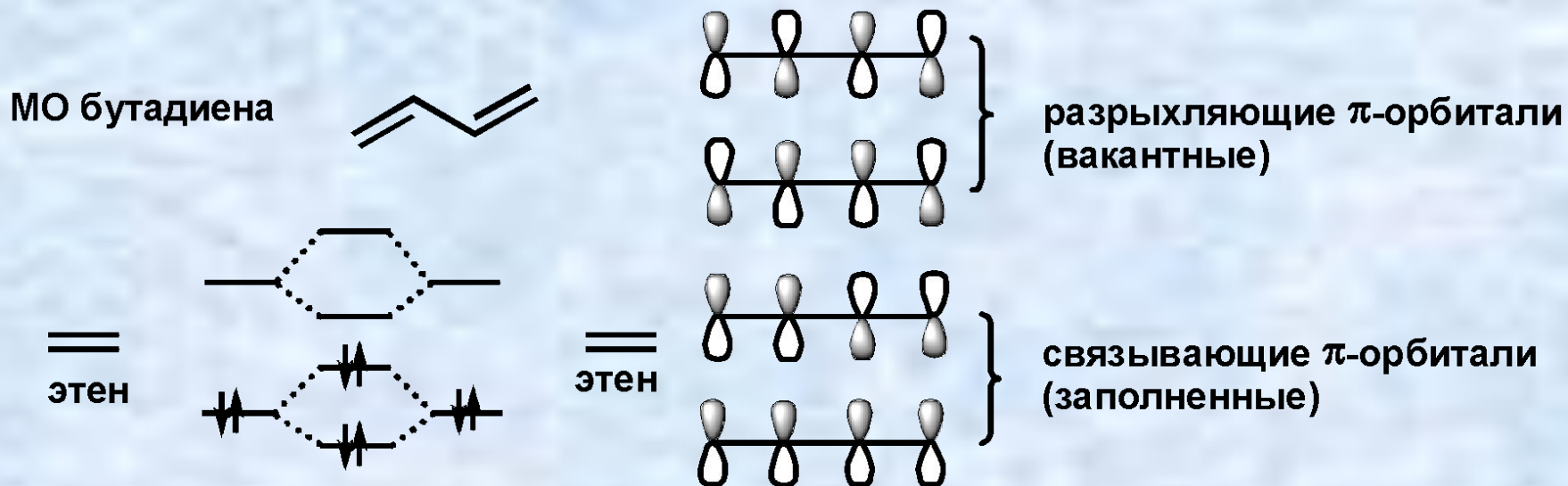
3. Реакция Принса



Аллен – синтез и гидратация



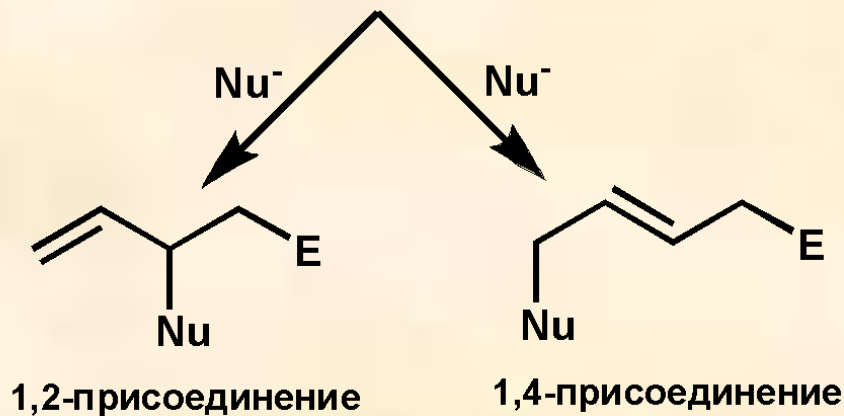
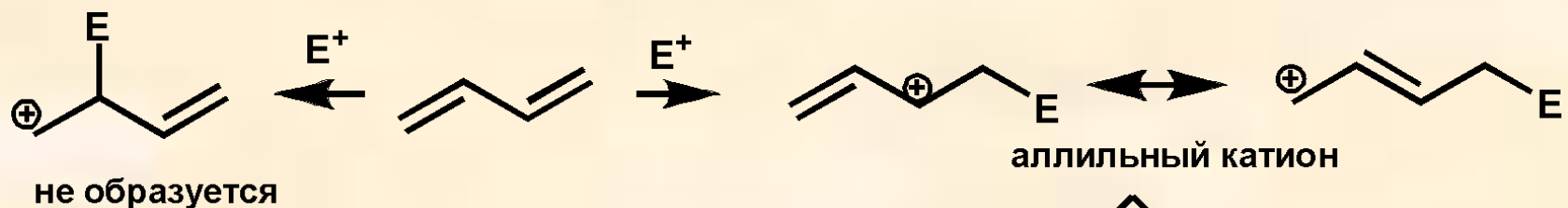
Сопряженные диены (1,3-диены)



сопряжение затрудняет вращение
вокруг одинарной связи С-С

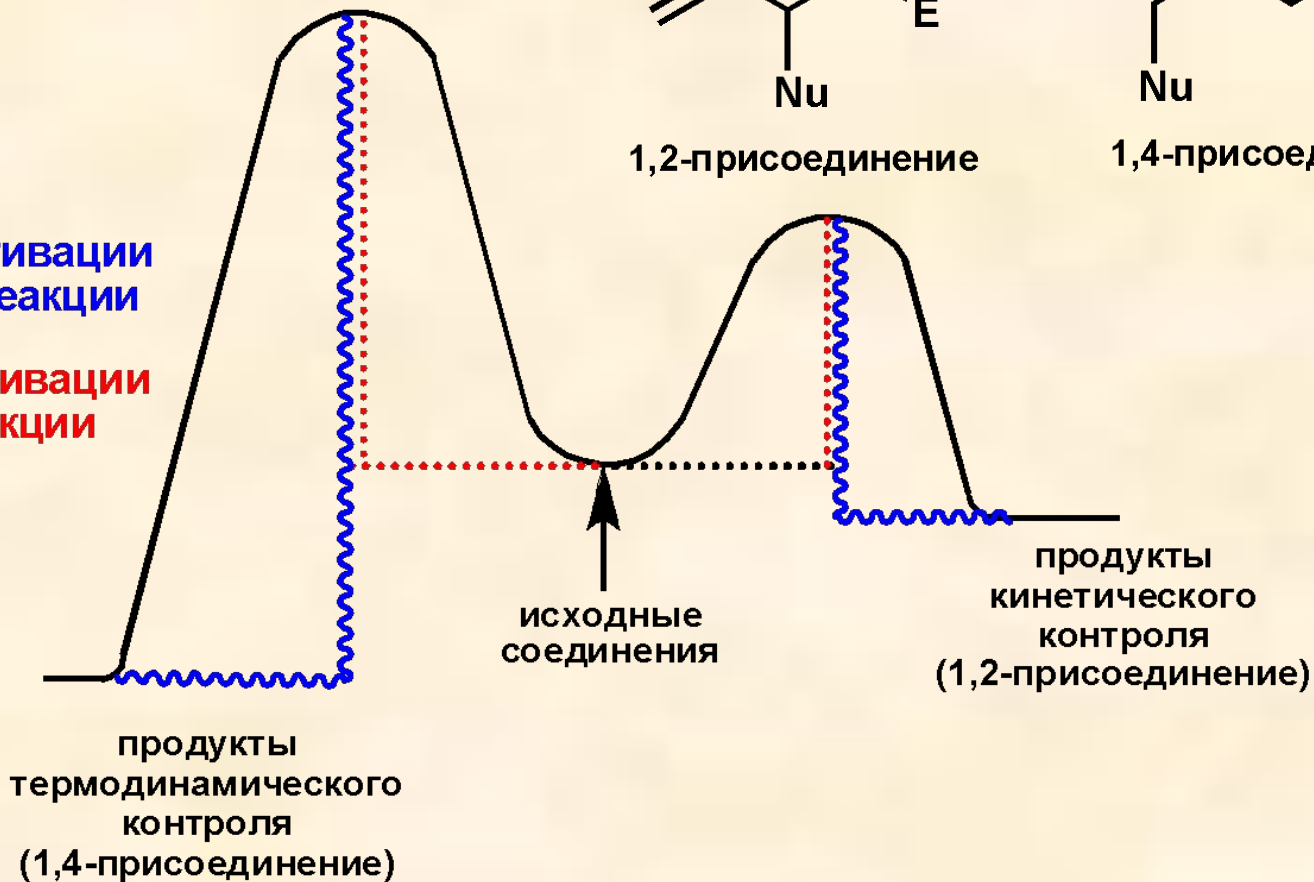


Электрофильное присоединение к сопряженным диенам

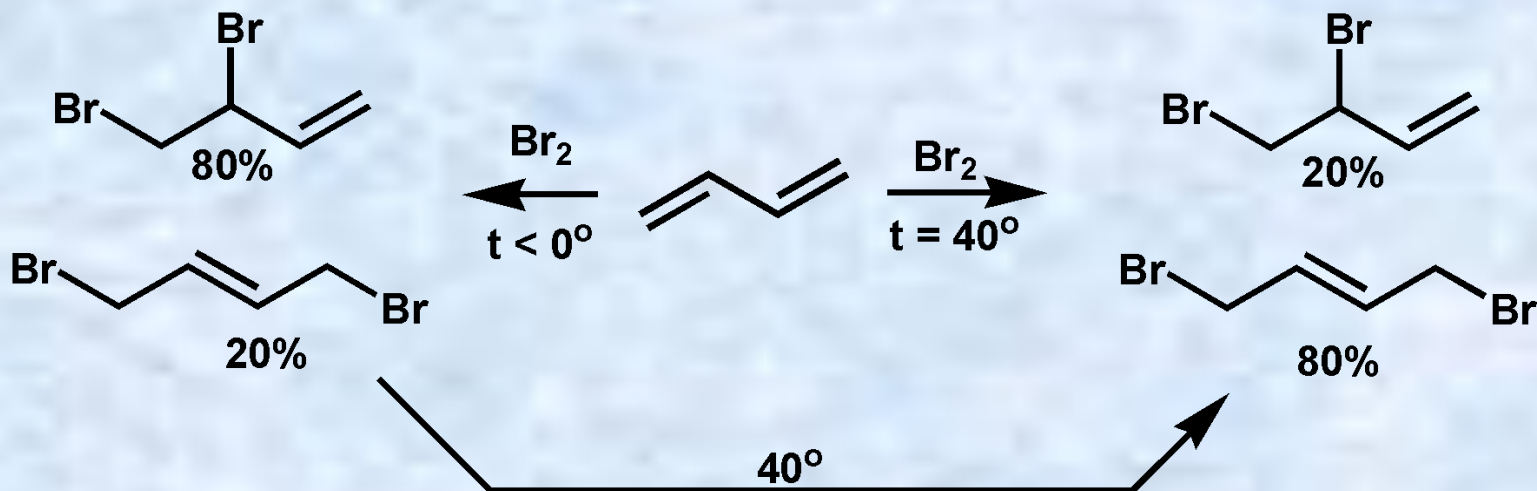


энергия активации
обратной реакции

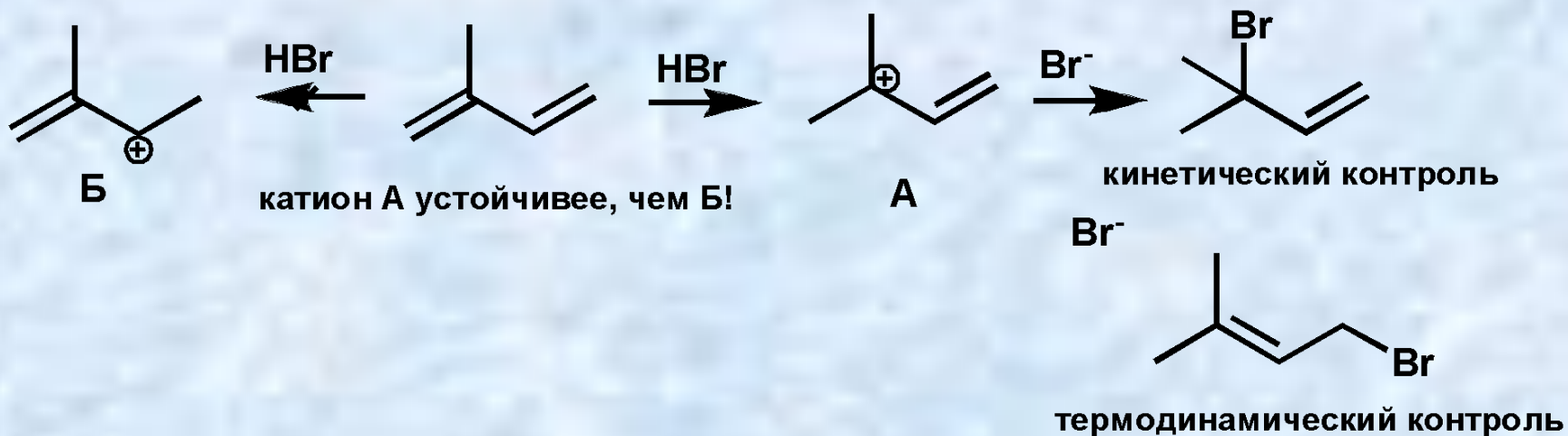
энергия активации
прямой реакции



Присоединение брома

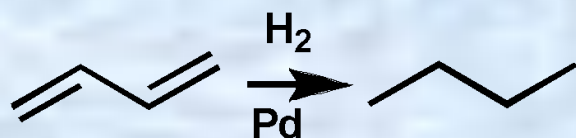


Присоединение HBr

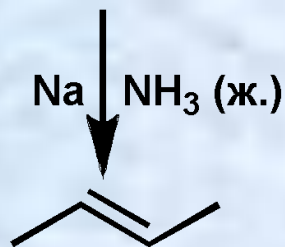


Радикальное присоединение происходит преимущественно по типу 1,4-присоединения (термодинамический контроль)

Восстановление

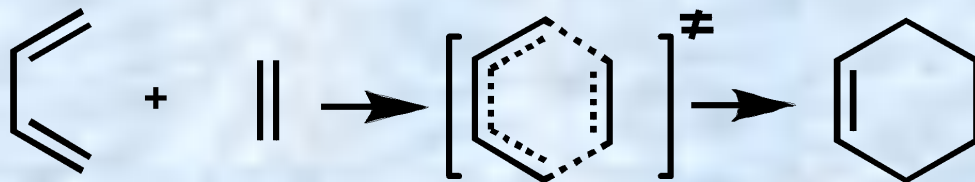


восстановление только одной связи невозможно (результат сопряжения - изолированная кратная связь восстанавливается легче сопряженной)



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

Синхронные процессы. Реакция **Дильса-Альдера**

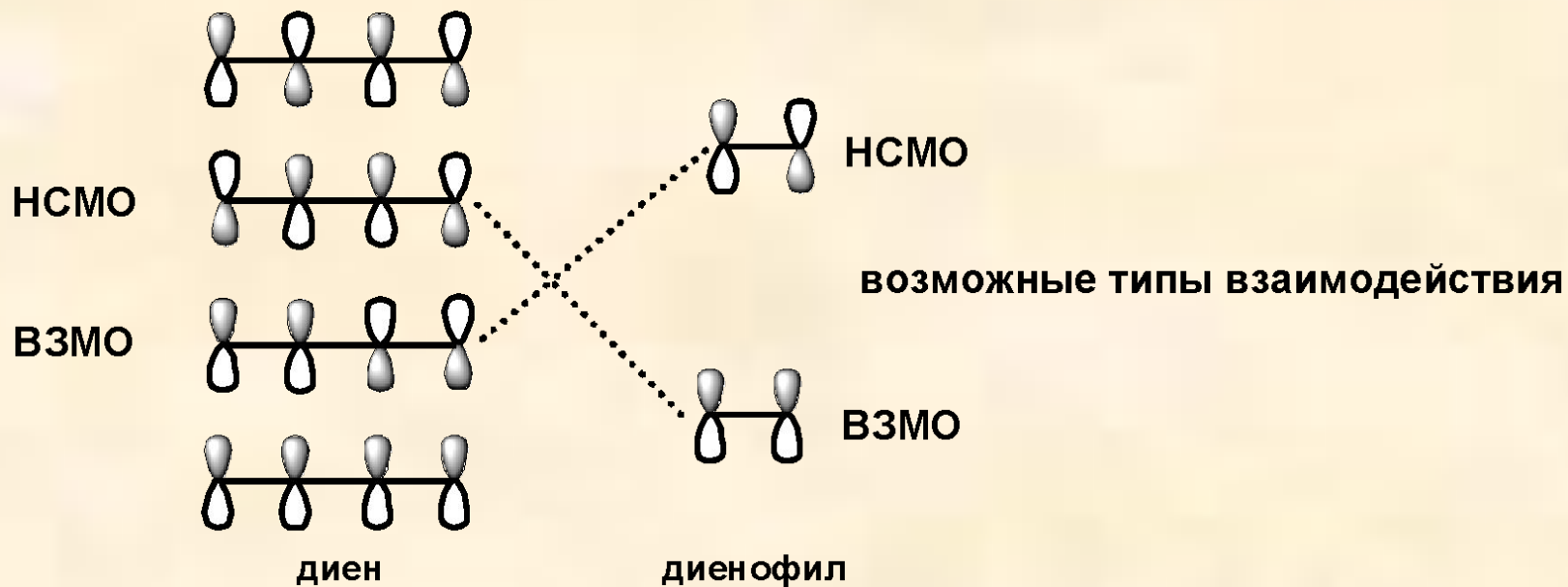


диен

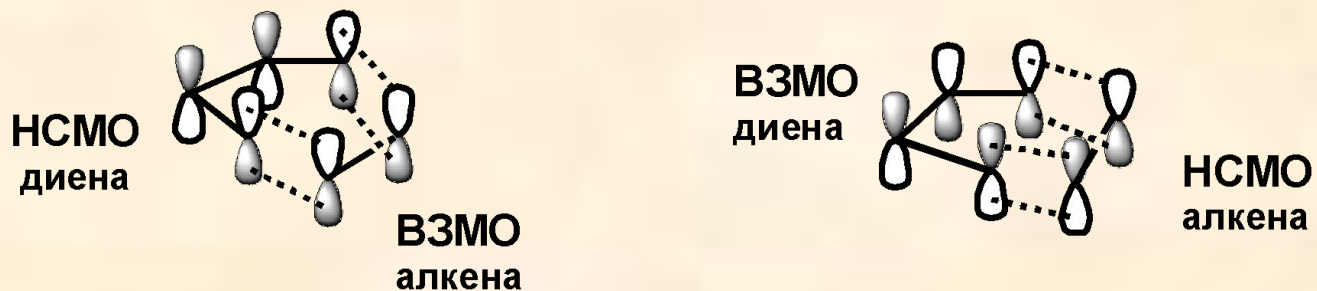
диенофил

Отто Дильс
Курт Альдер
Нобелевская премия, 1950 г.

Процесс контролируется орбитальной симметрией

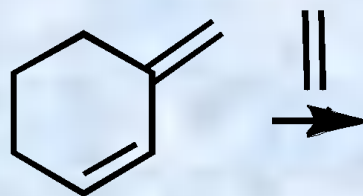
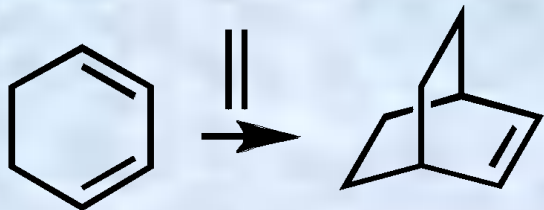
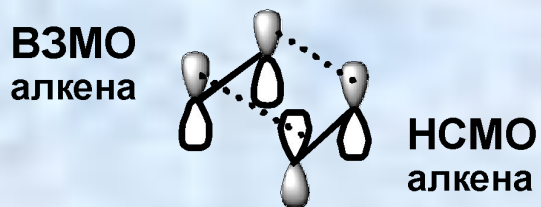


Возможные типы связывающего взаимодействия
в переходном состоянии



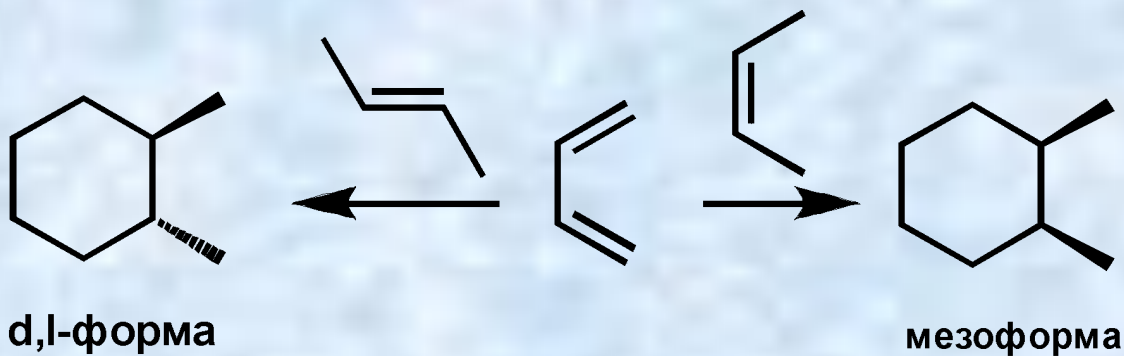
Невозможность димеризации этилена

Связывающее взаимодействие равно антисвязывающему



реакция не происходит -
закрепленная s-транс-конформация диена

Синхронные процессы происходят с высокой стереоселективностью

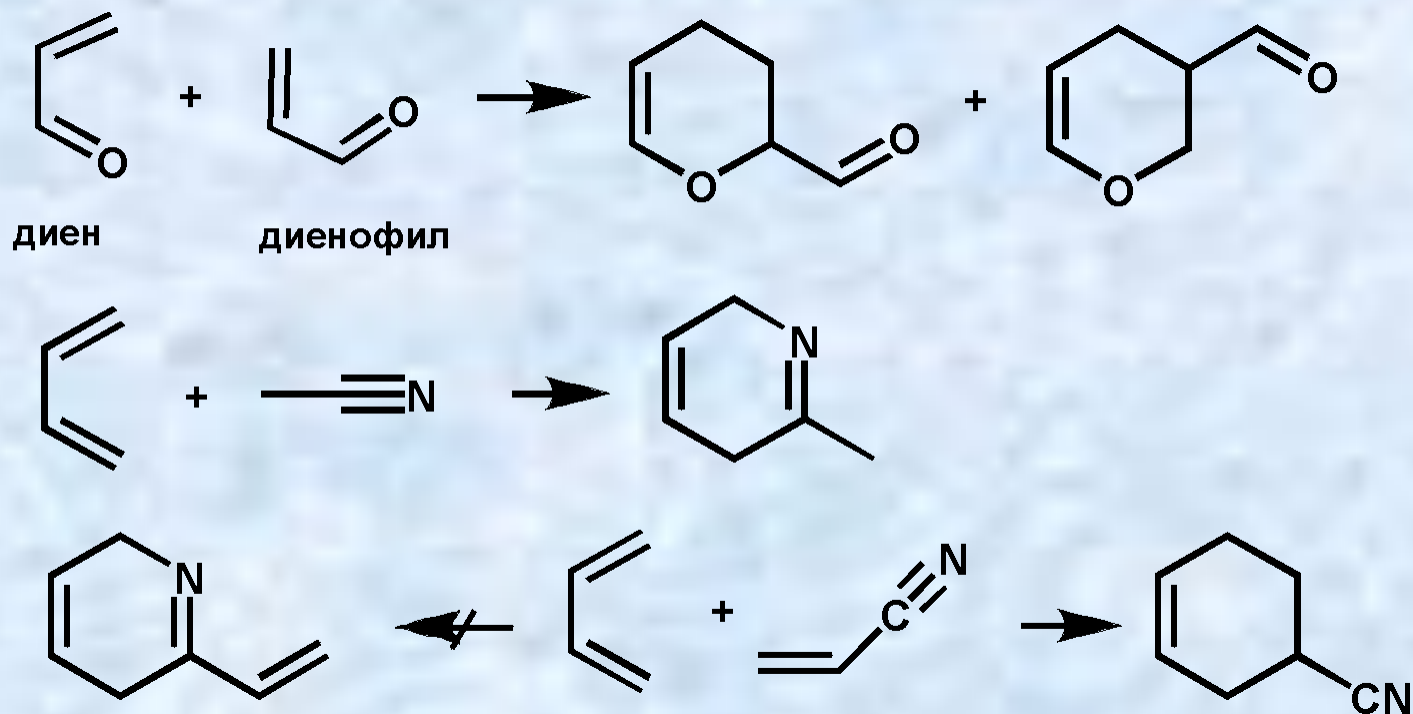


В случае взаимодействия ВЗМО диена с НСМО алкена (наиболее распространенный вариант), донорные заместители в диене и акцепторные в алкене ускоряют реакцию.

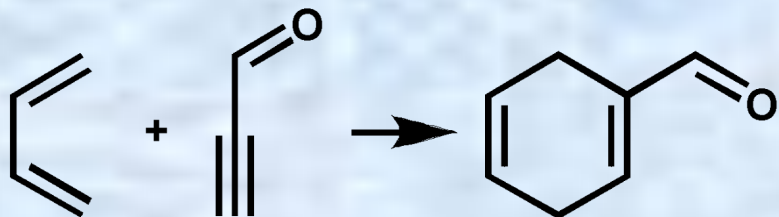
В случае акцепторно-замещенного диена и донорно-замещенного алкена реализуется взаимодействие НСМО диен и ВЗМО алкена.

В реакцию могут вступать гетеродиены и гетеродиенофилы.

При этом гетеродиенофилы менее реакционноспособны, чем обычные алкены:



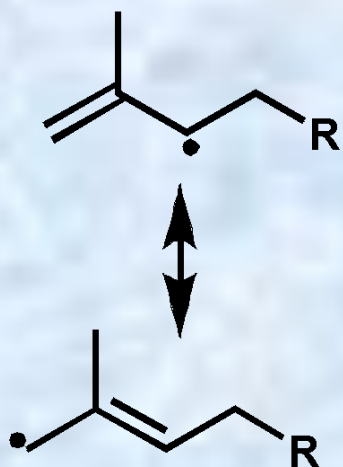
Алкины могут выступать в качестве диенофилов;
диины и енины не могут выступать в качестве диенов (не достигается требуемая для реакции s-цис-конформация)



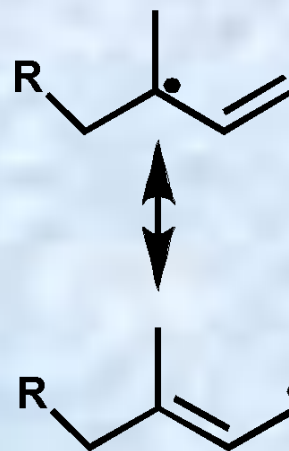
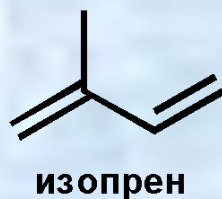
не могут выступать в роли диена

Полимеризация диенов (анионная, радикальная, координационная)

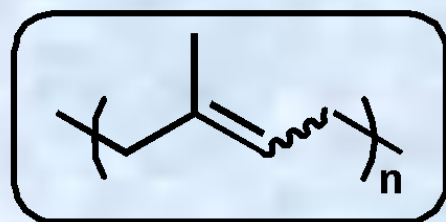
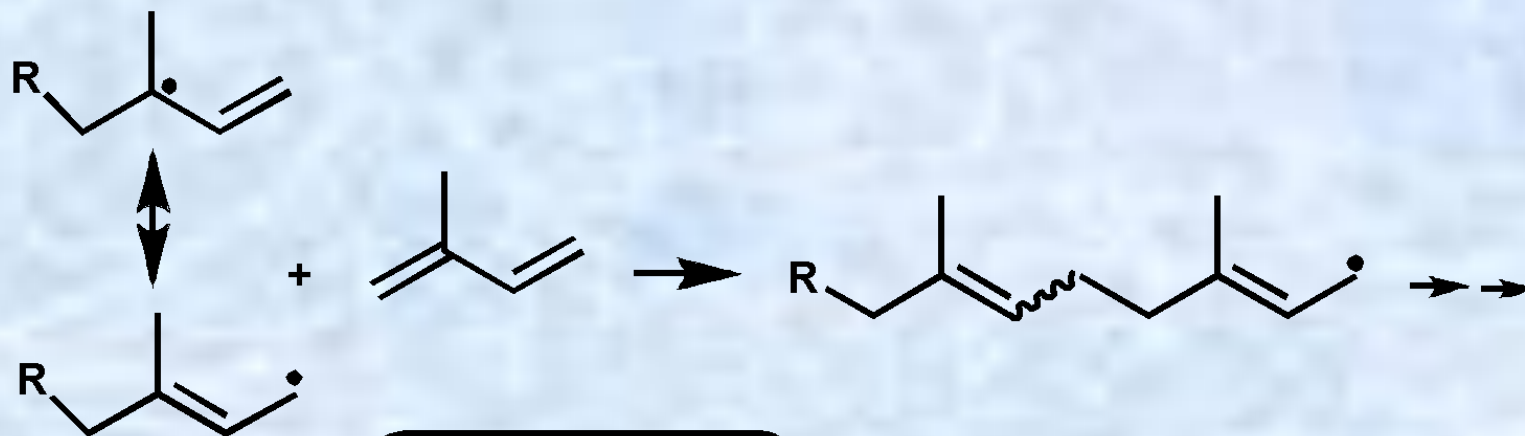
Радикальная полимеризация



менее устойчив, не образуется



более устойчивый радикал

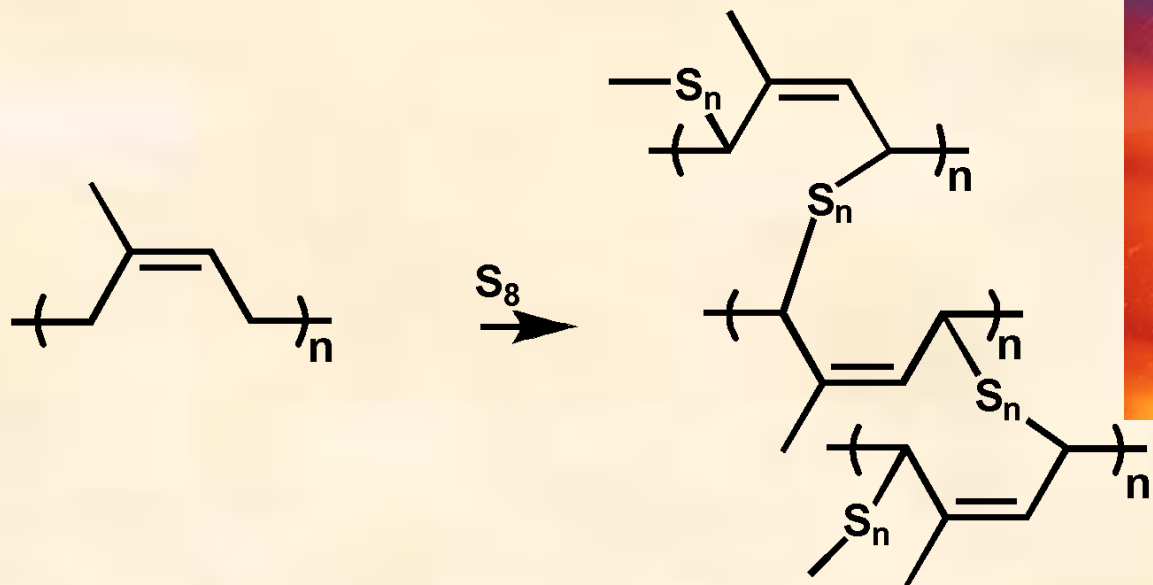


Z-изомер - гуттаперча

E-изомер - каучук (катализатор Циглера-Натта)

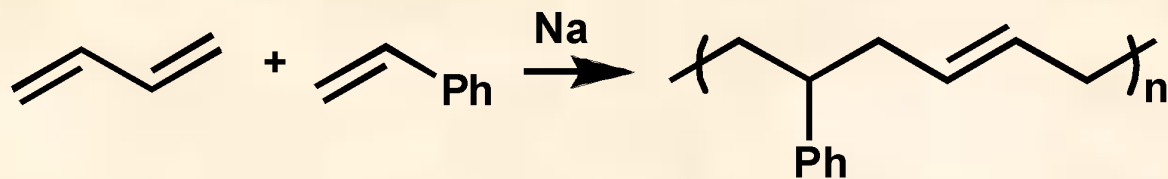


Вулканизация



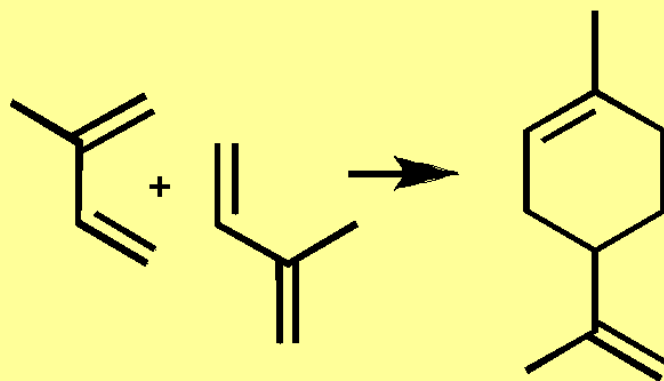
резина, эбонит

Анионная полимеризация

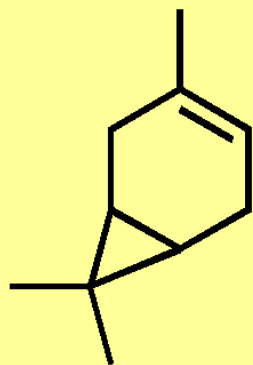


стирол

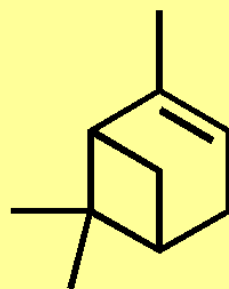
бутадиен-стирольный каучук ("буна-S")



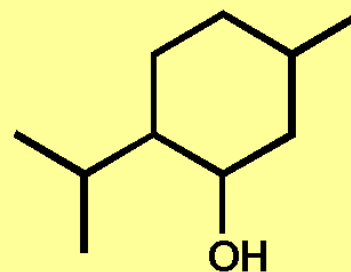
ЛИМОНЕН



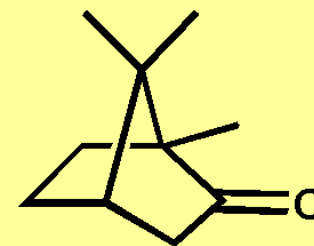
карен



пинен



ментол



камфора

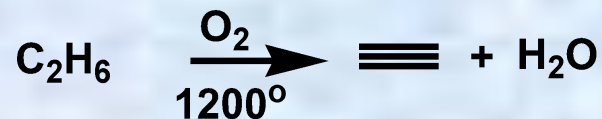
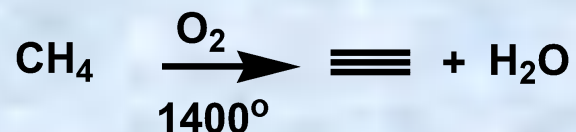
Алкины $C_n H_{2n-2}$

Методы получения

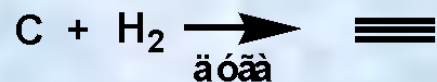
1. Гидролиз карбидов



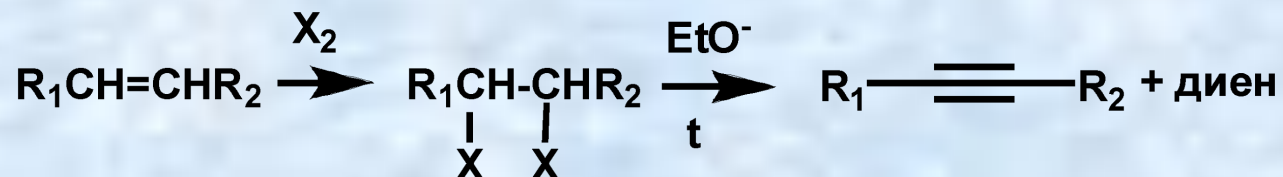
2. Крекинг



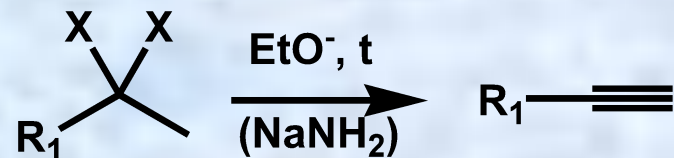
3. Синтез из элементов (Бертло)



4. Из алкенов

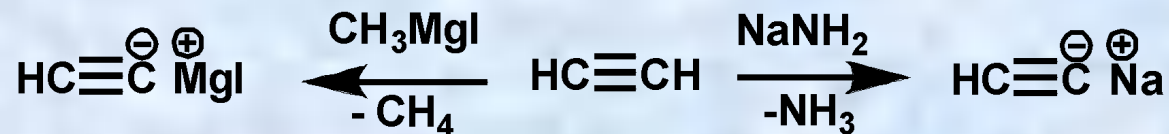


5. Из дигалогенидов



Свойства

1. СH-кислотность (ацетилениды)

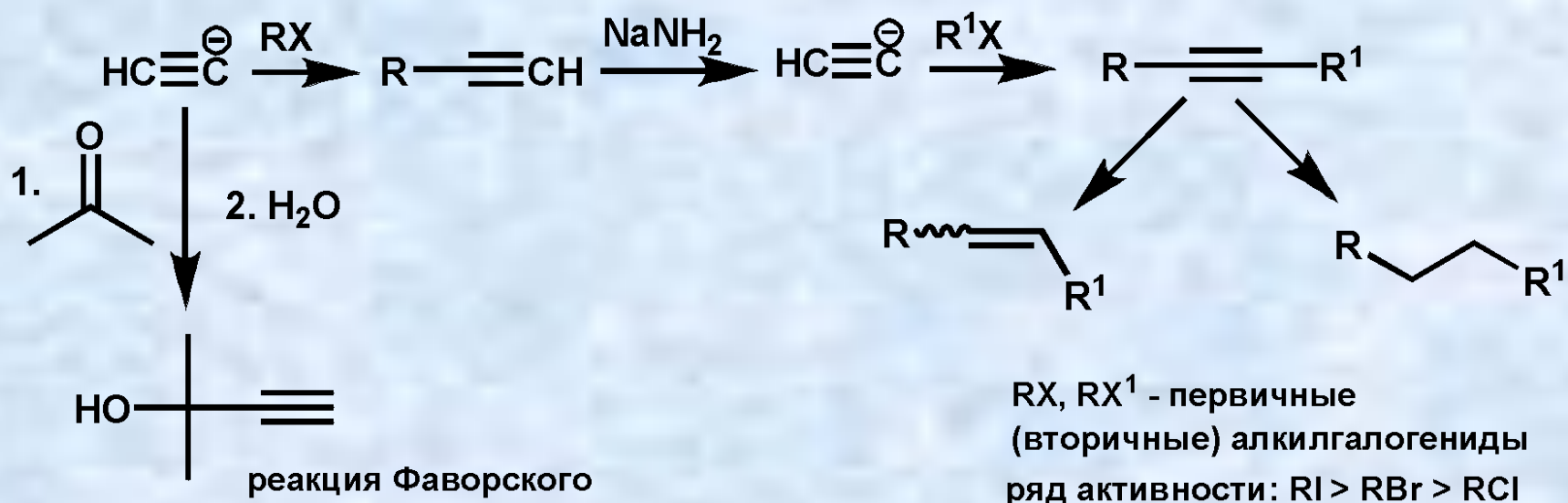


кислотность: $\text{CH}_4 \ll \text{NH}_3 < \text{HC}\equiv\text{CH} \ll \text{H}_2\text{O}$

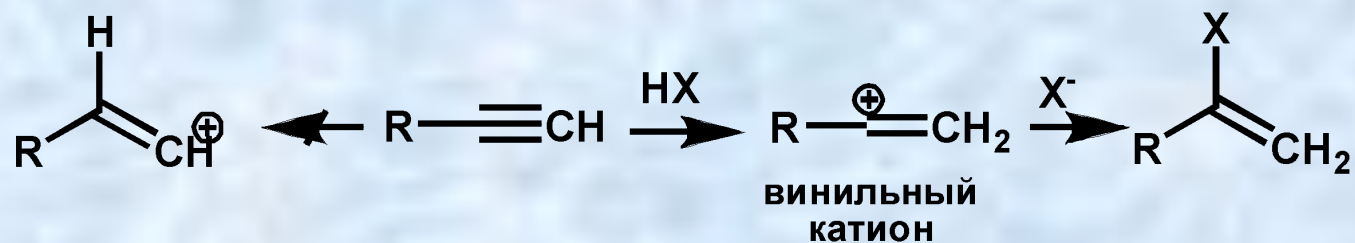
Реактив Толленса – качественная реакция на терминальные алкины



Реакции ацетиленидов как метод построения углеводородного скелета

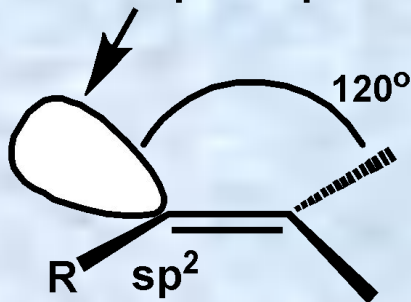


Реакции электрофильного присоединения

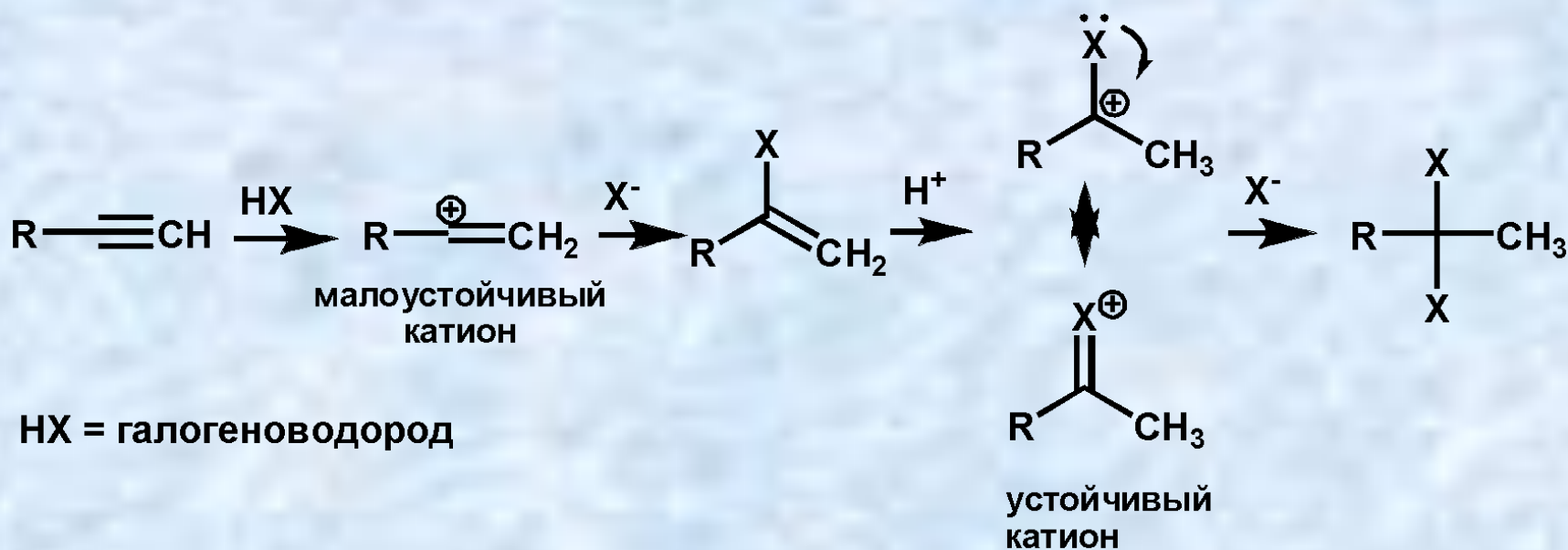
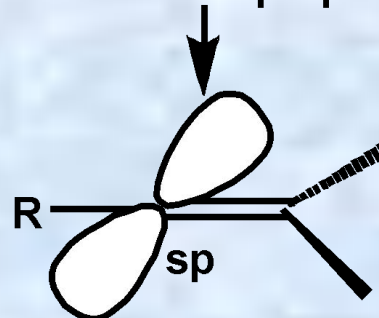


Низкая устойчивость винильного катиона – результат отсутствия факторов, стабилизирующих его

вакантная sp^2 -гибридная орбиталь



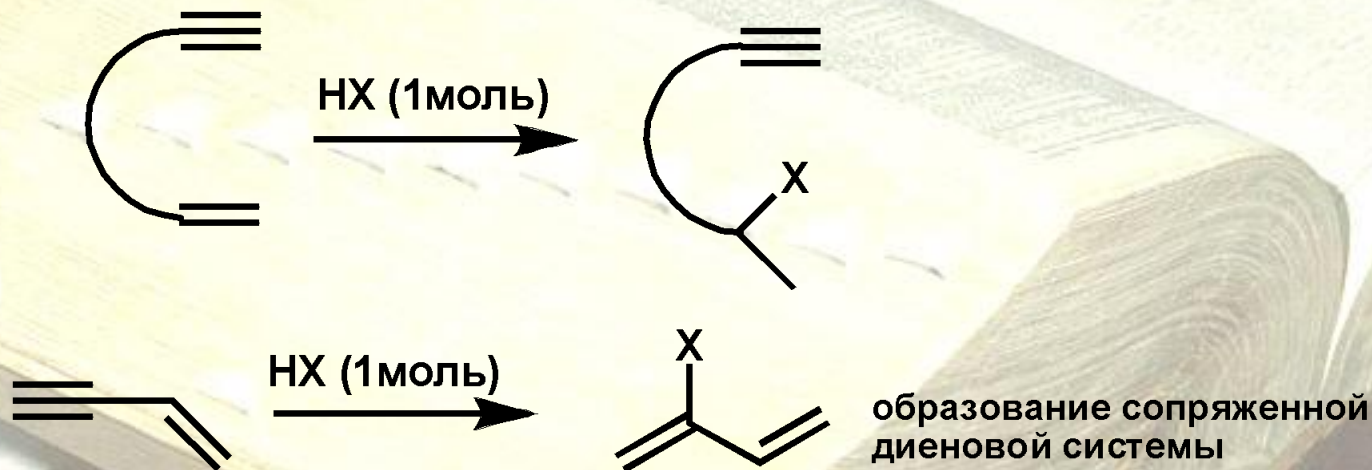
вакантная p-орбиталь



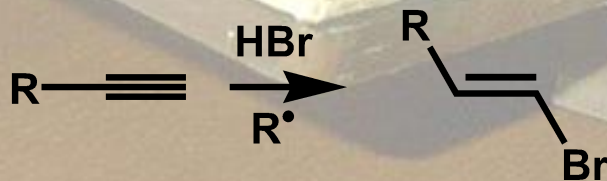
Низкая устойчивость винильного катиона - причина меньшей реакционной способности алкинов по сравнению с алкенами к электрофильному присоединению

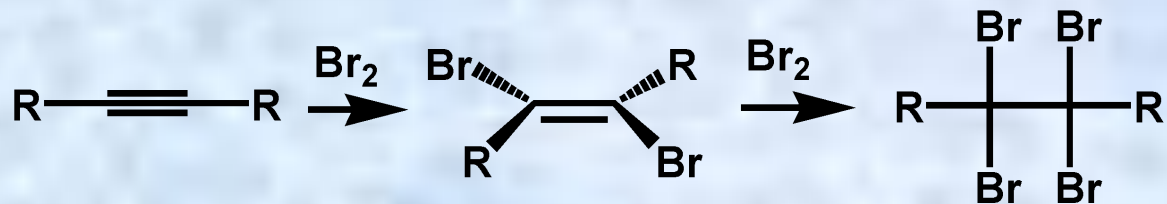
Следовательно:

- 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.

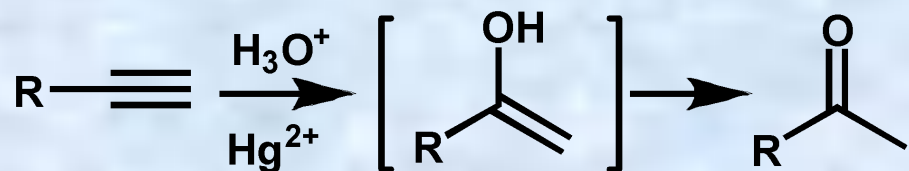


Присоединение HBr против правила **Марковникова**



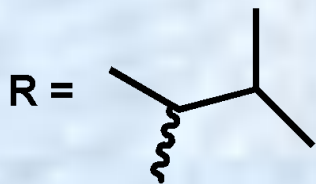
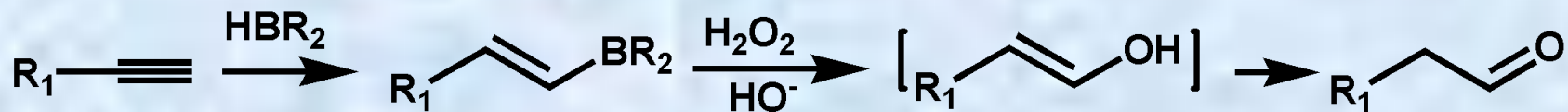


Реакция **Кучерова** (синтез кетонов)

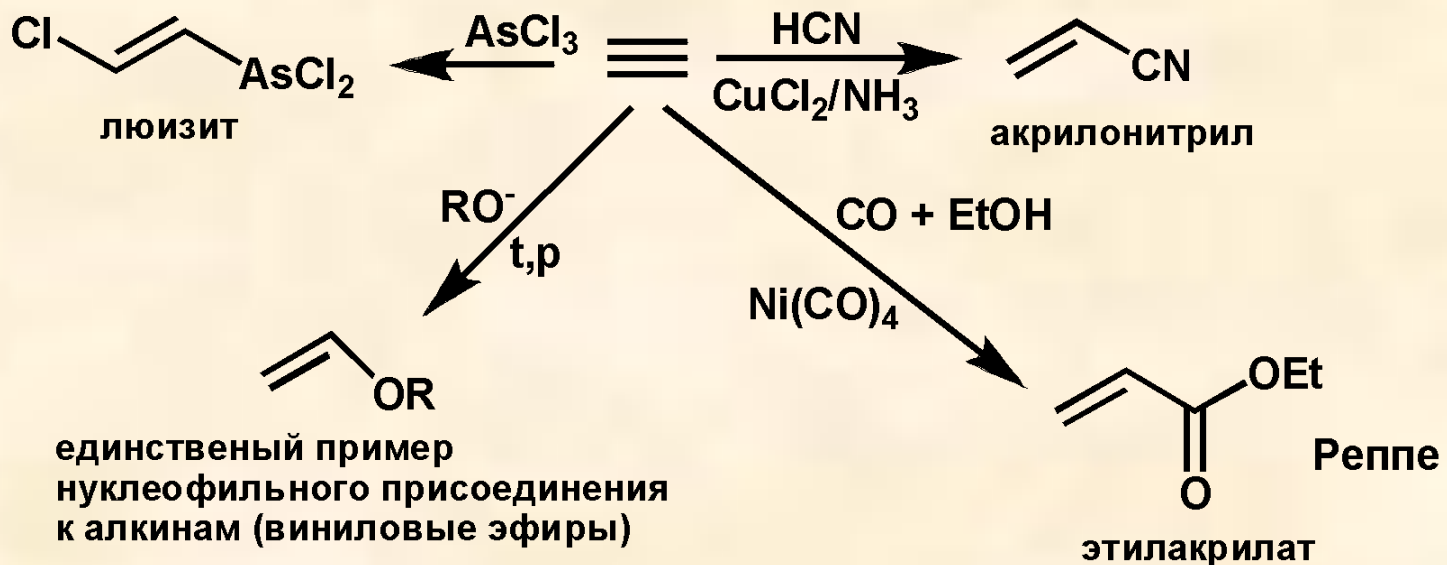
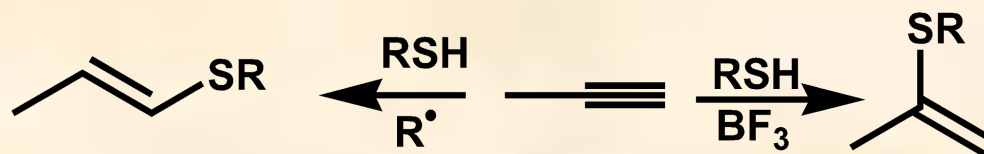
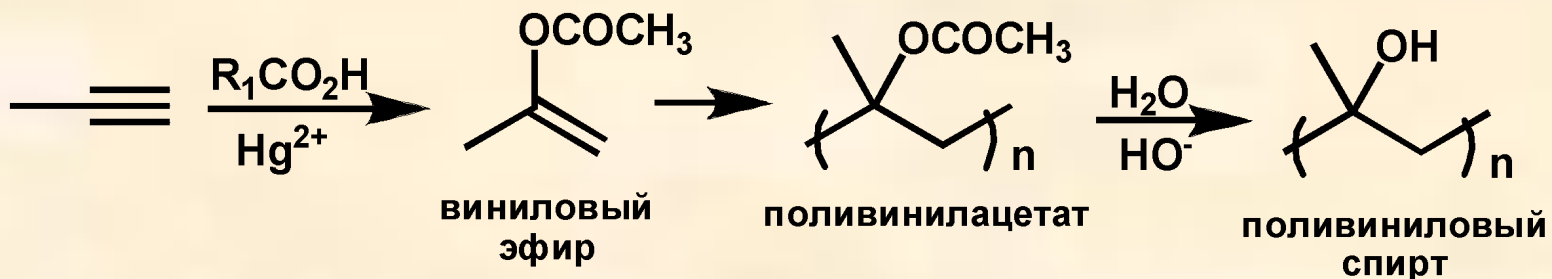


присоединение воды по правилу Марковникова

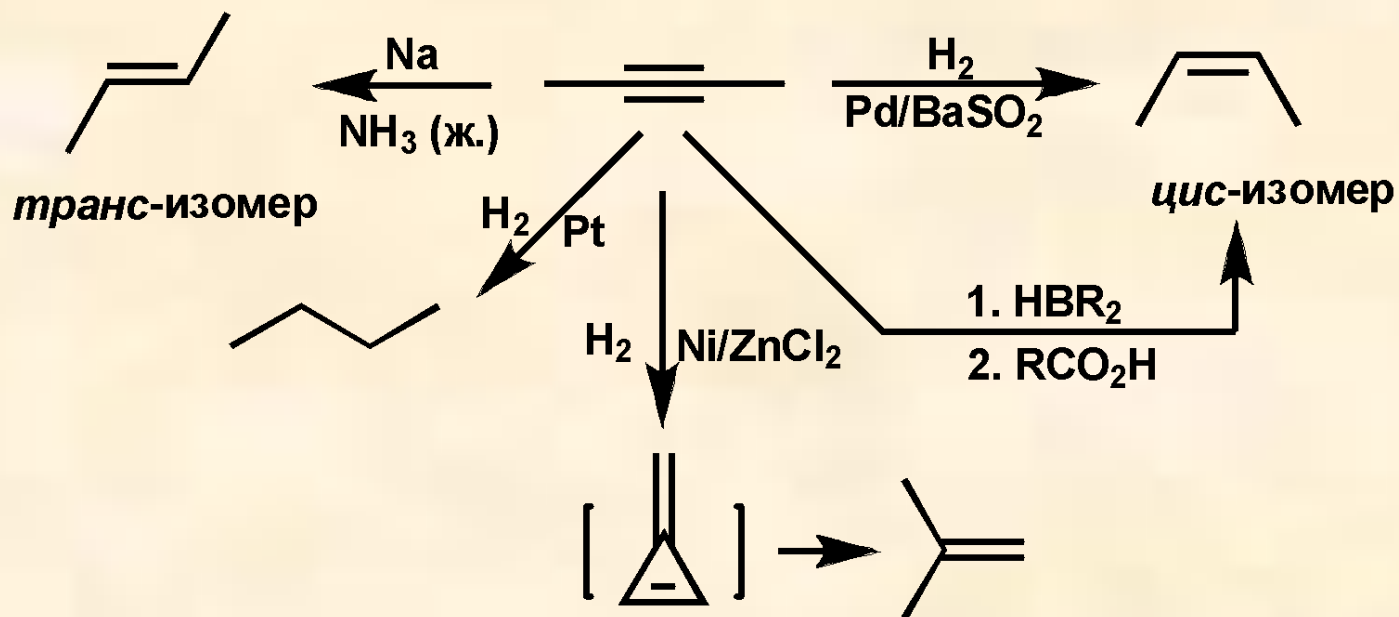
Присоединение воды «против правила **Марковникова** (синтез альдегидов)



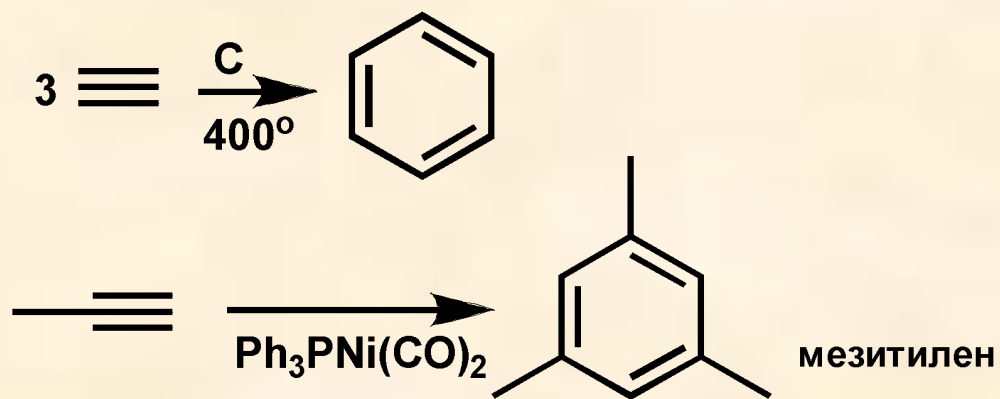
Другие электрофилы

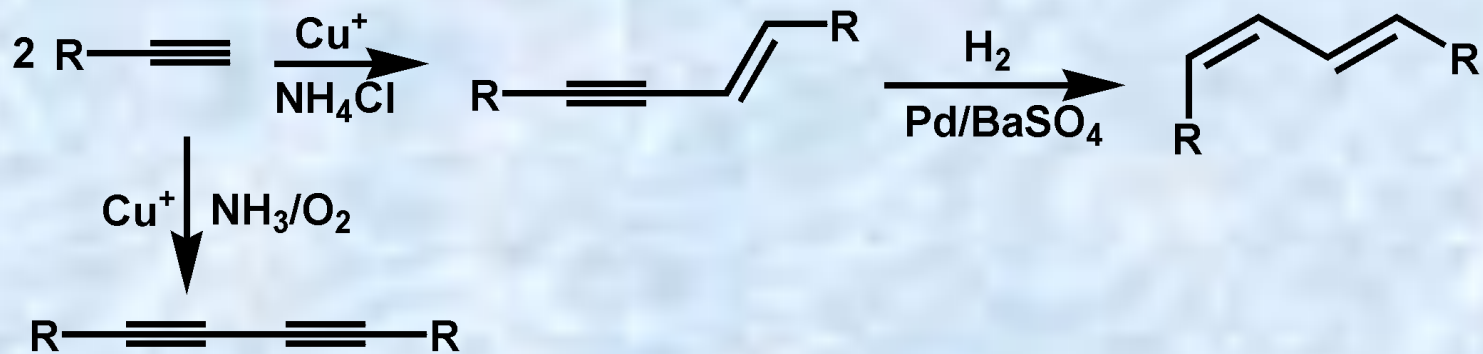
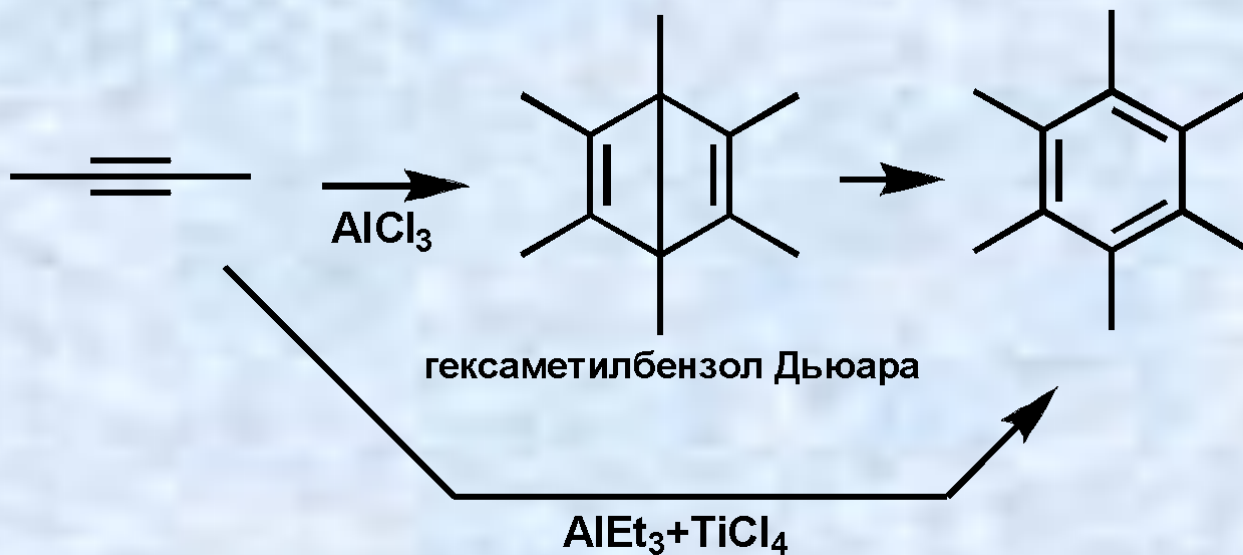
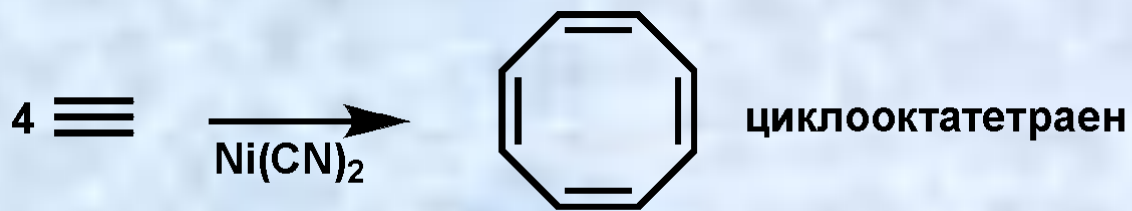


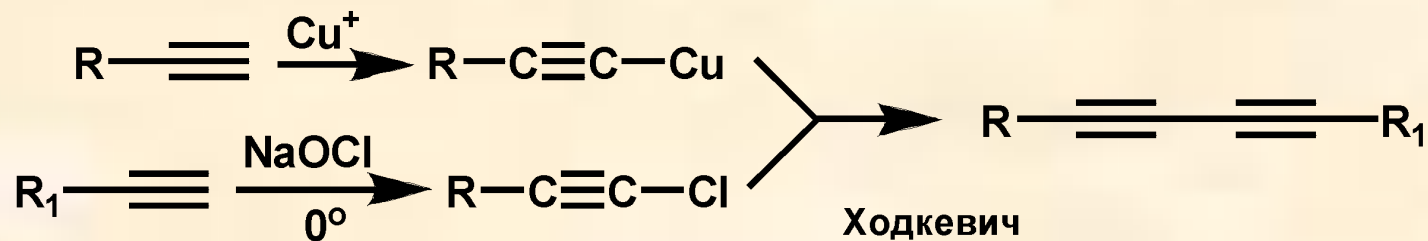
Реакции восстановления



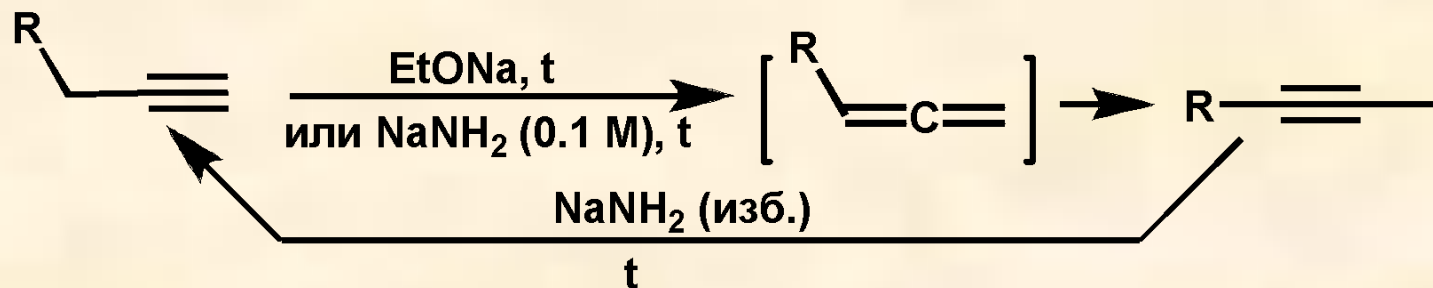
«Полимеризация»







Ацетилен-алленовая перегруппировка



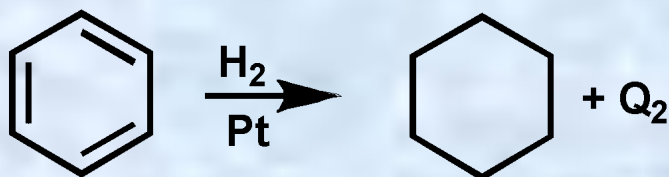
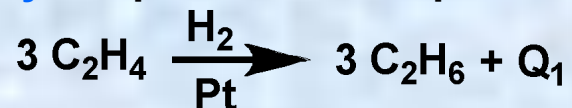
В обоих направлениях реакция идет в условиях термодинамического контроля - интернальный алкен термодинамически выгоднее терминального, солеобразование же сдвигает равновесие в сторону соли - ацетиленида!



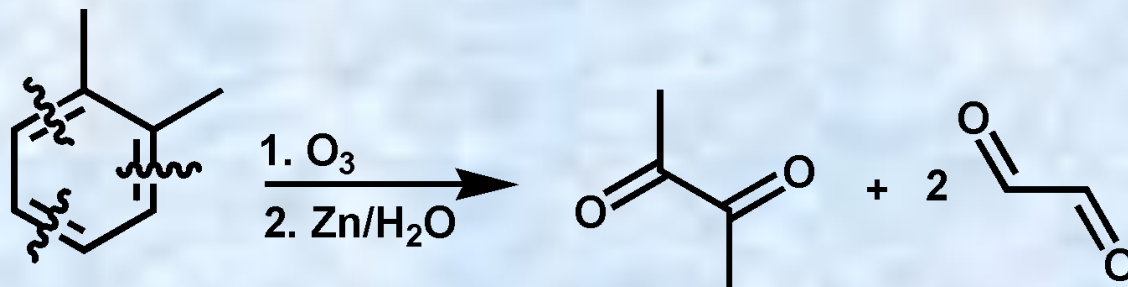
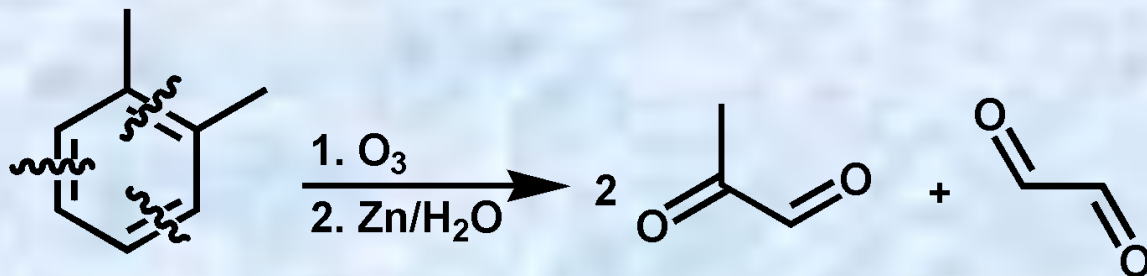
Ароматические соединения

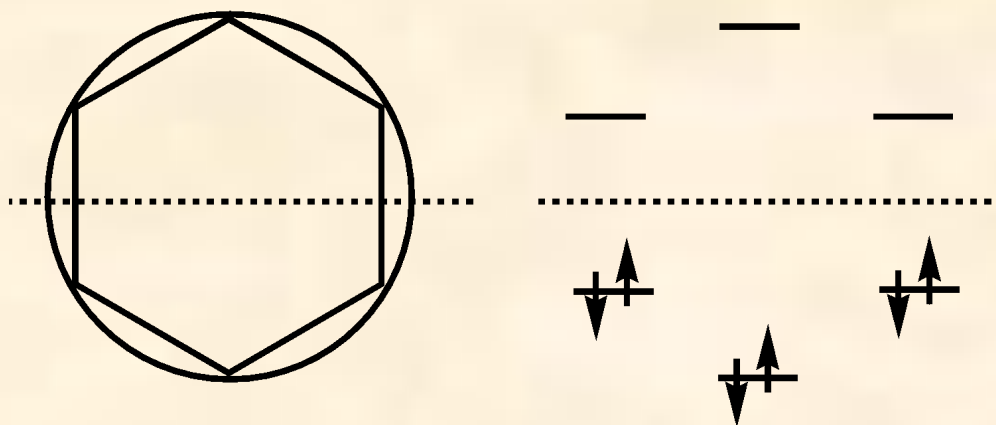
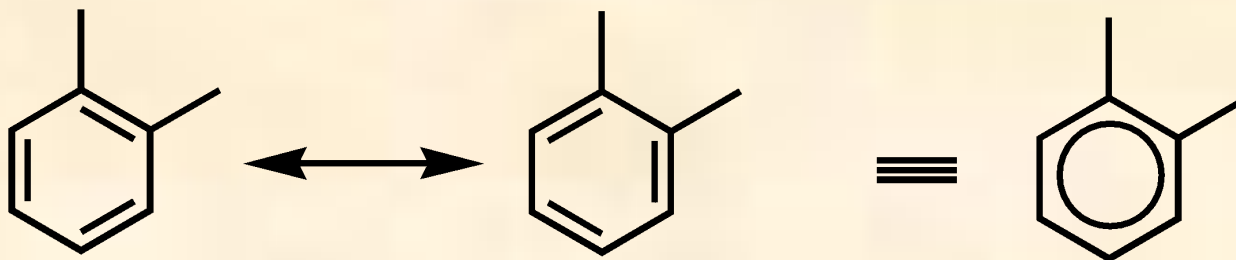
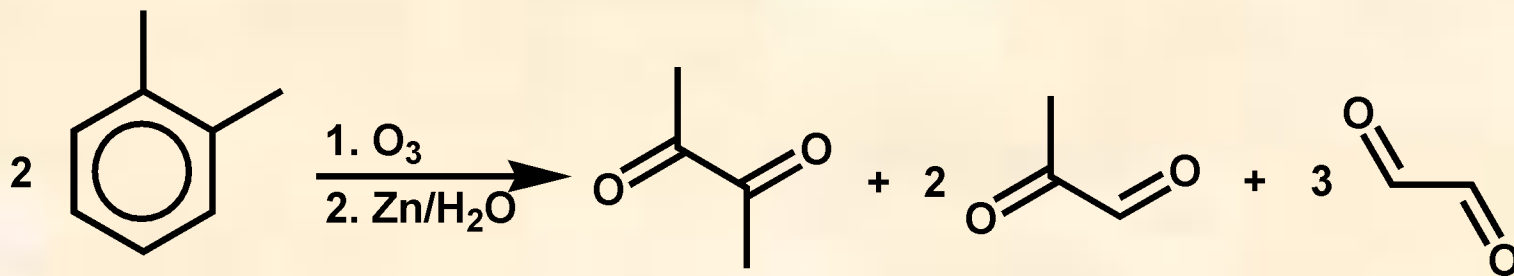
1825 г. **Фарадей** открыл бензол

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

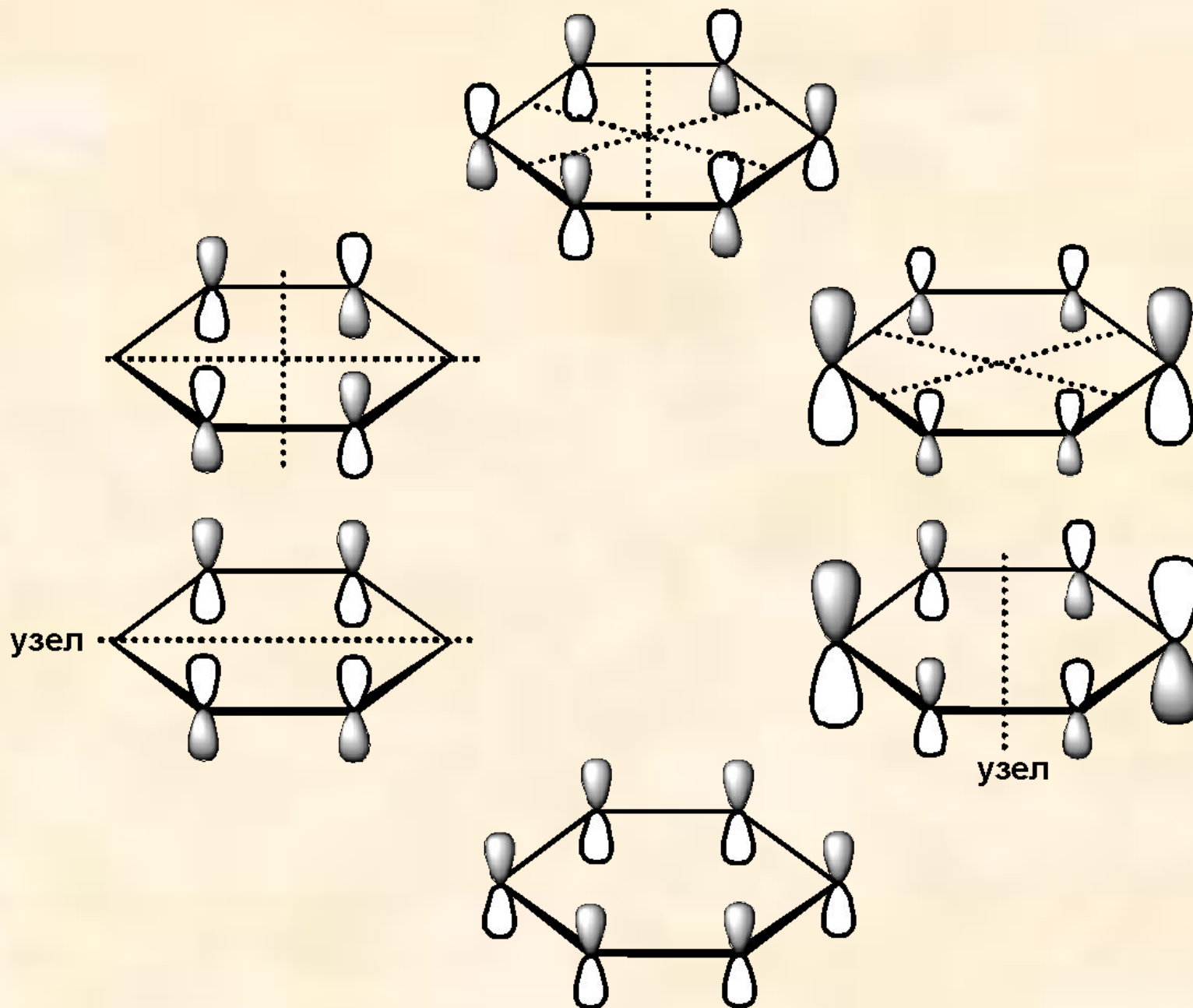


$Q_1 - Q_2 = 36.5$ ккал/моль - энергия сопряжения





Молекулярные орбитали бензола

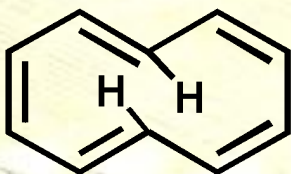


Правило Хюкеля:

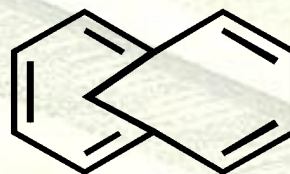
Ароматическими являются циклические, плоские, сопряженные π - системы, содержащие $4n+2$ электрона.

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

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



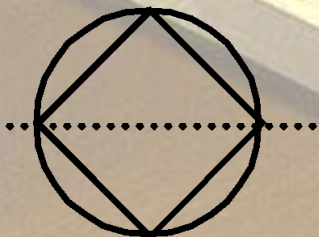
10 π -электронов
неароматическое соединение
(не может быть плоским!)

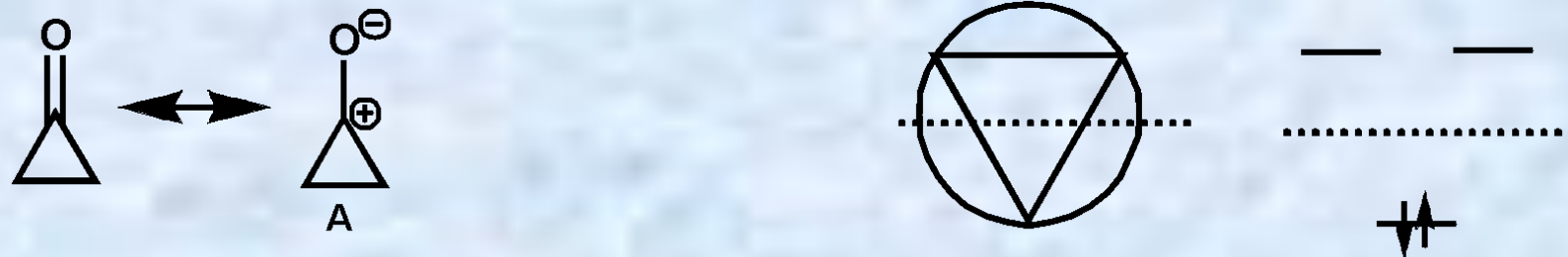
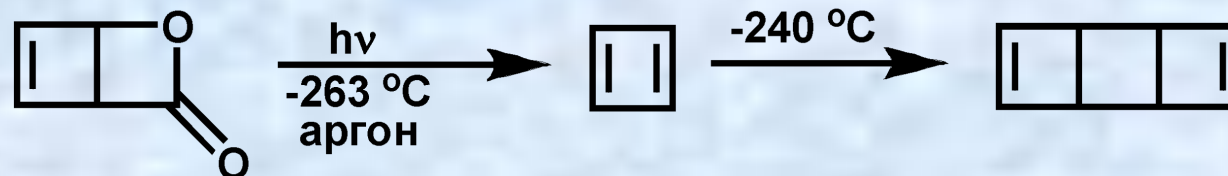


10 π -электронов
ароматическое соединение
(гомоароматика)

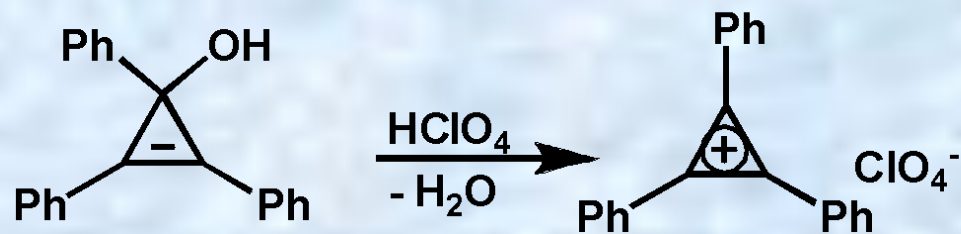


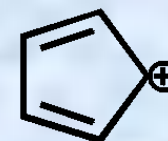
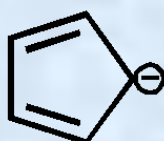
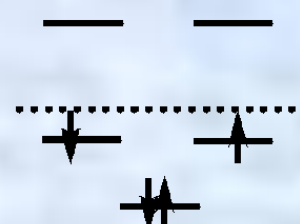
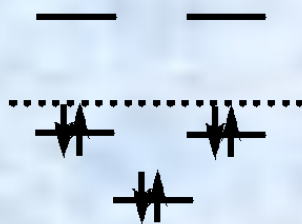
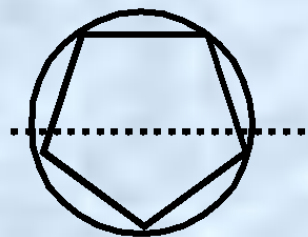
Циклобутadiен - плоская сопряженная система с 4 π -электронами - антиароматическая структура (бирадикал)





высокий дипольный момент (структура A - ароматическая)

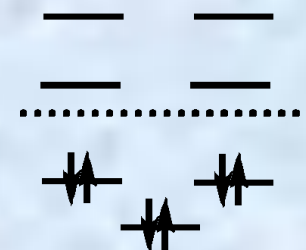
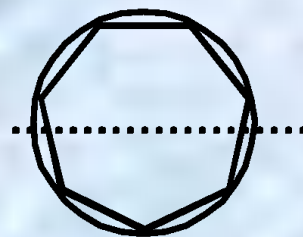
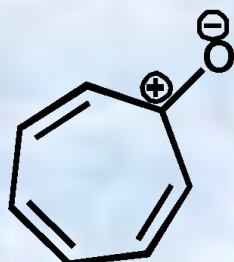
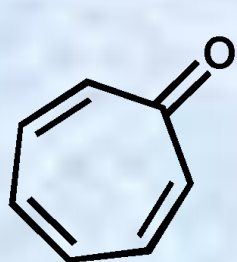




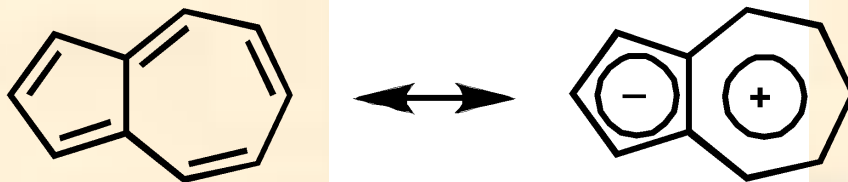
циклопентадиен -
неароматическое
соединение

циклопентадиенильный
анион - ароматическое
соединение (6 π -электронов)

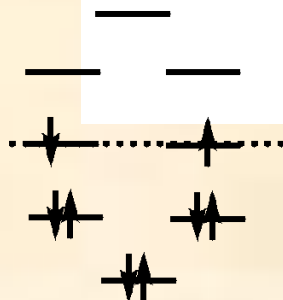
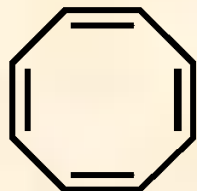
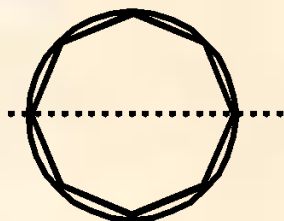
плоский циклопентадиенильный
катион - антиароматическое
соединение (4 π -электронов)



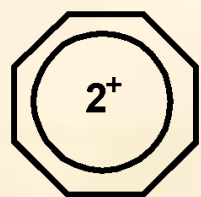
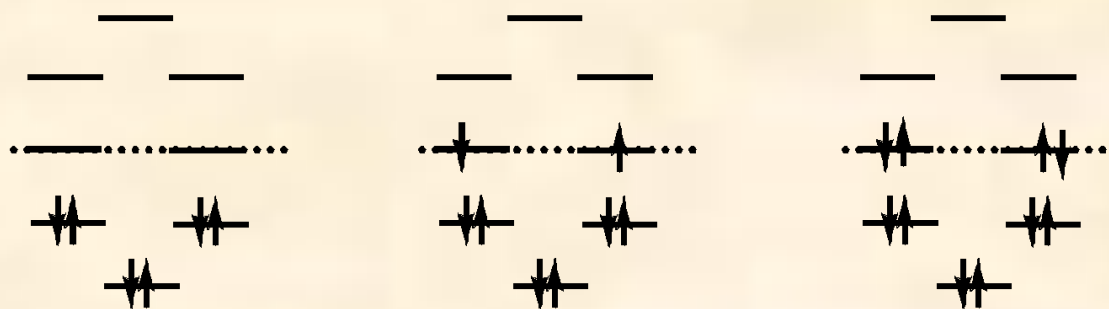
тропон - высокий дипольный момент



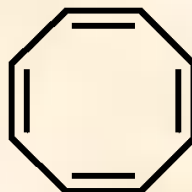
азулен - высокий дипольный момент



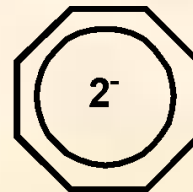
циклооктатетраен - был бы антиароматическим, если бы был плоским, но он не плоский, устойчивое соединение, неароматика



$-2e$



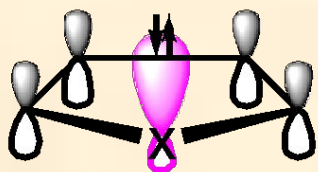
$+2e$



6 π -электронов

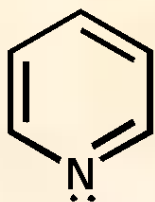
10 π -электронов

Гетероароматичность

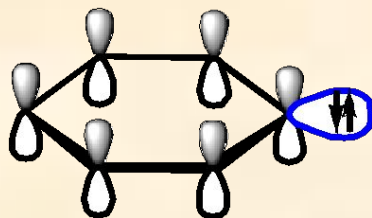


6 π -электронов

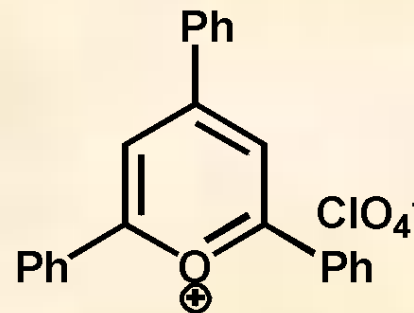
X = O (фуран), S (тиофен), NH (пиррол)



пиридин

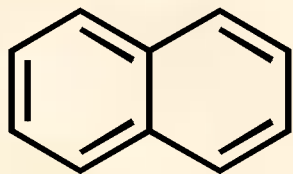


6 π -электронов

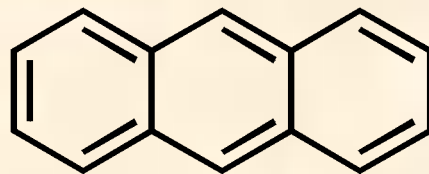


перхлорат трифенилпирилия

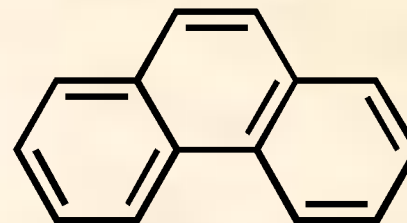
Полициклические ароматические соединения



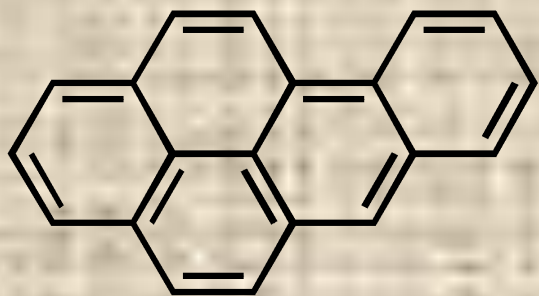
нафталин



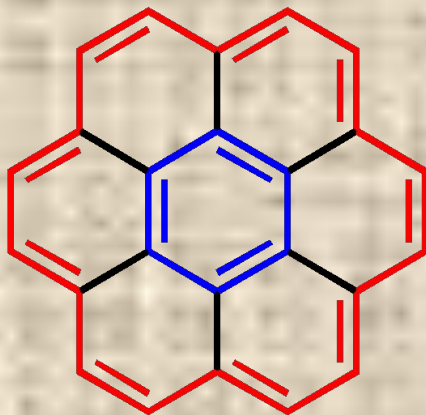
антрацен



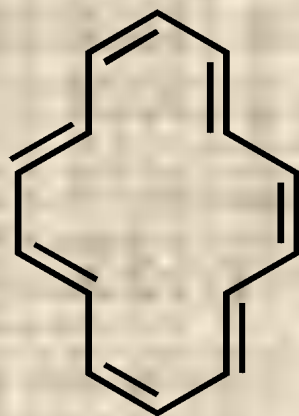
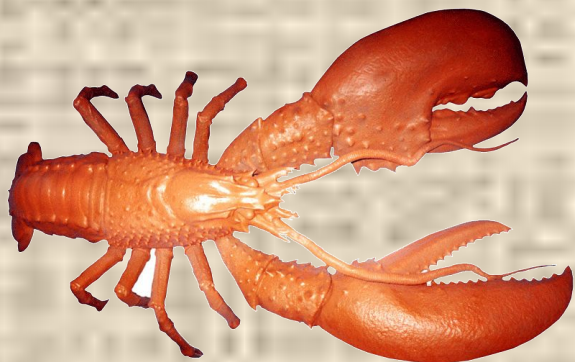
фенантрен



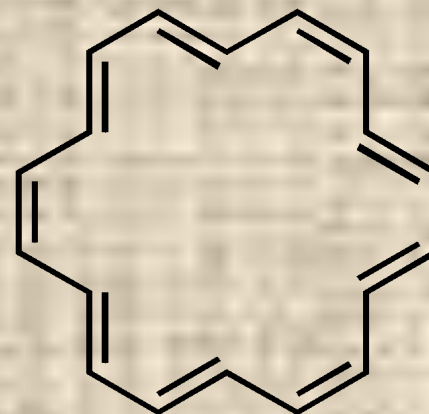
бензо[b]пирен



гелицен 24 π -электрона ($4n$), но ароматическое
соединение - две независимые π -системы



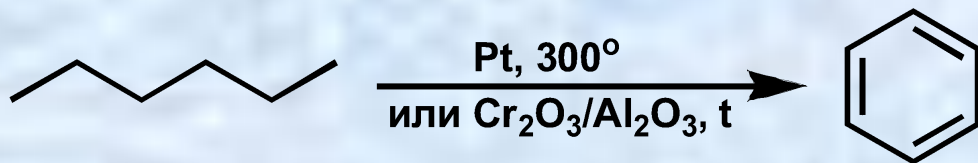
аннулен[14]



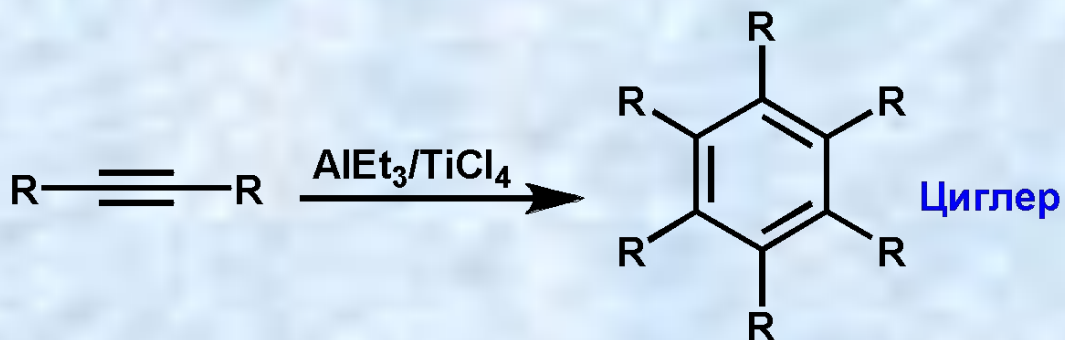
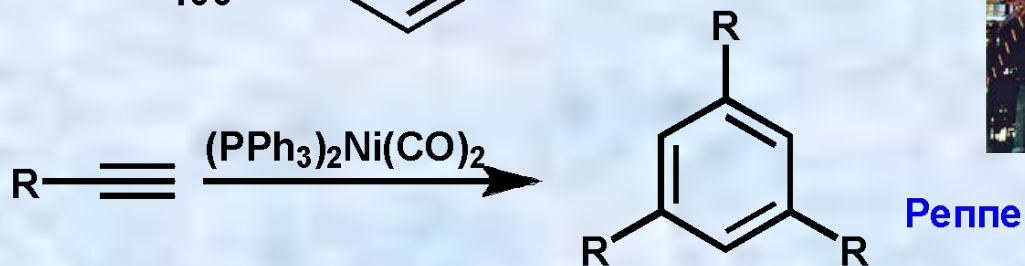
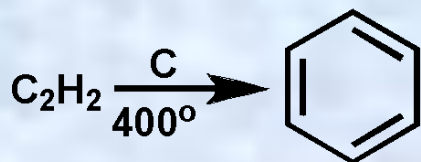
аннулен[18]

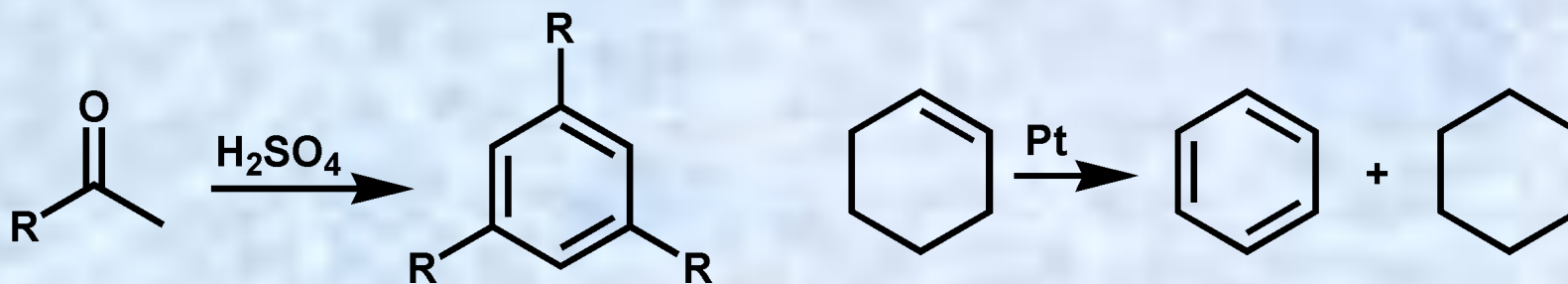
Методы получения

1. Выделение из каменноугольной смолы после коксования угля
2. Прямая перегонка нефти или крекинг нефти (нефтепродуктов)

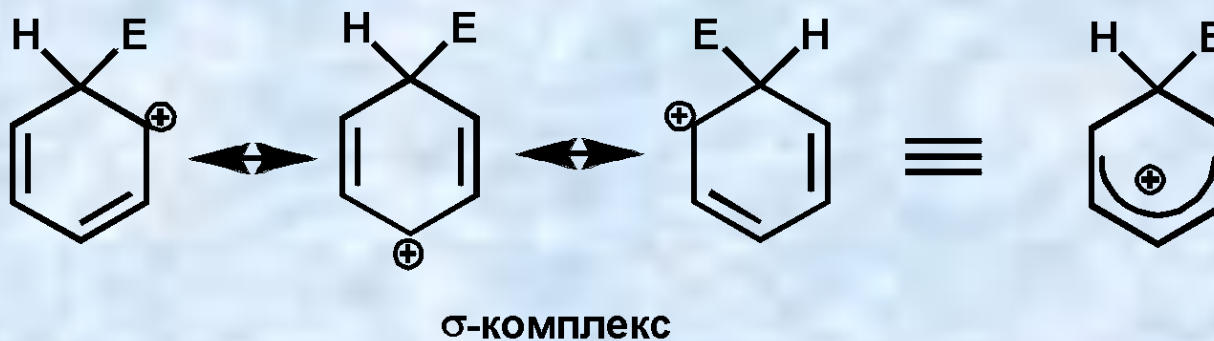
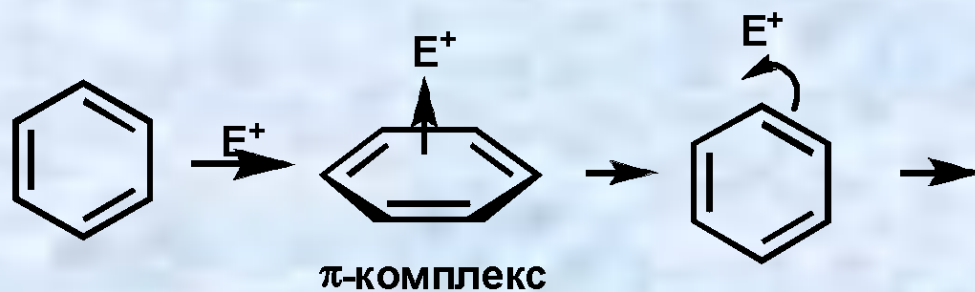


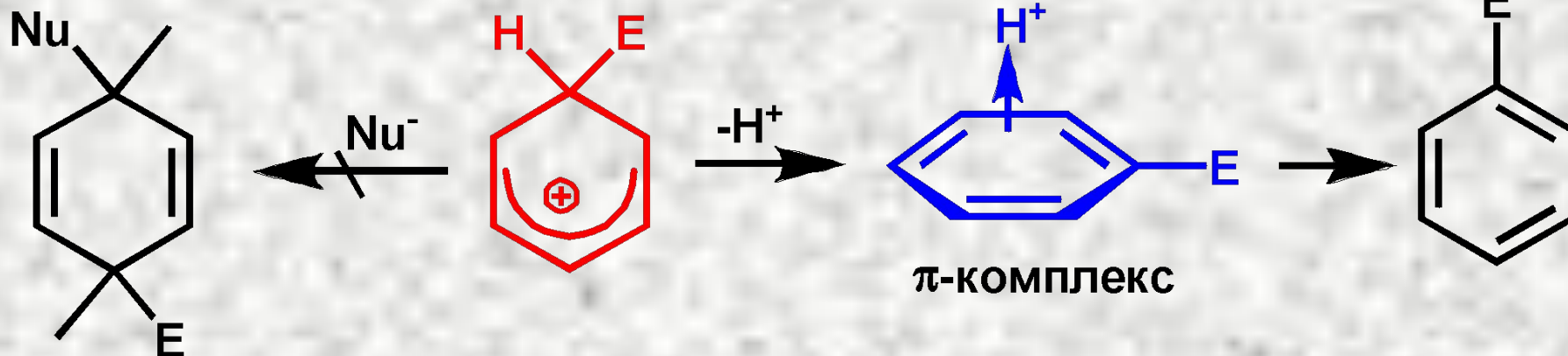
3. Синтез из алкинов





Реакции ароматического электрофильного замещения

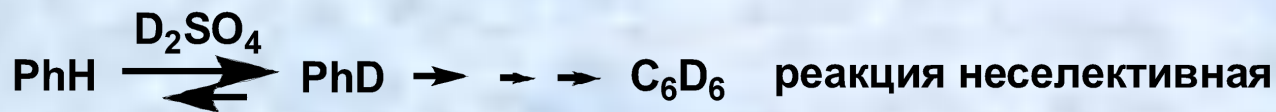




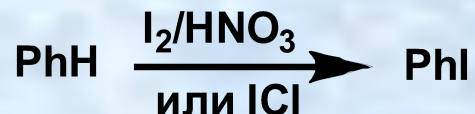
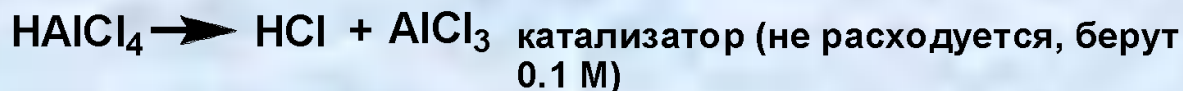
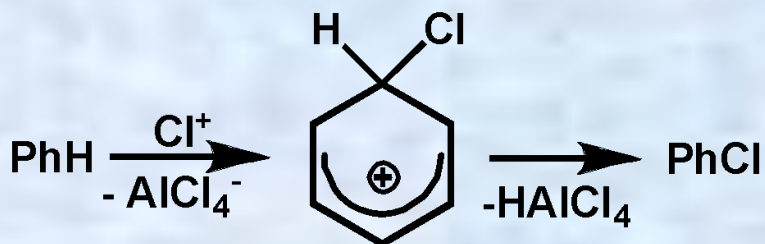
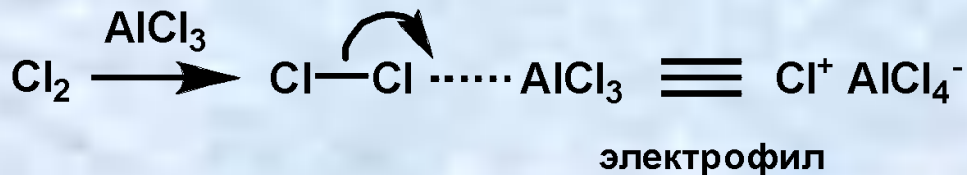
π -КОМПЛЕКС



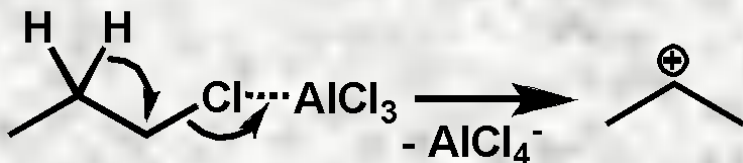
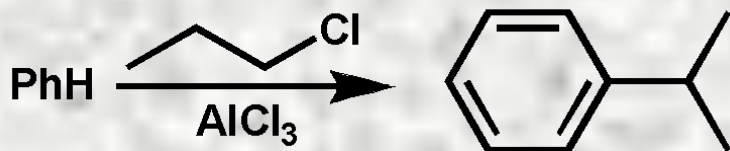
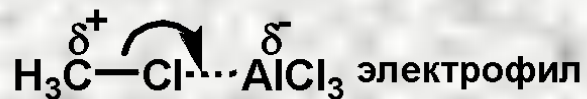
Протонирование (дейтерообмен)



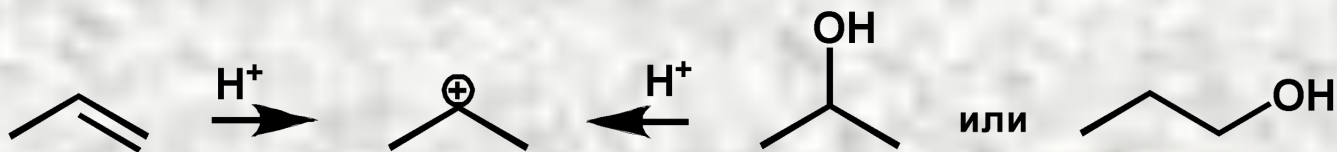
Галоидирование

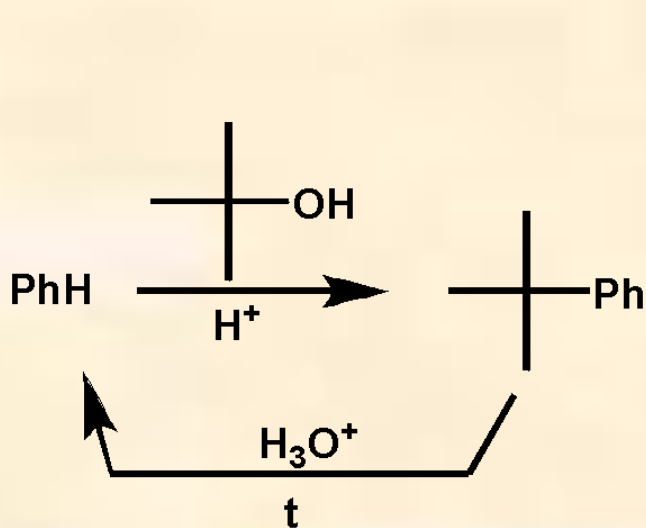


Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

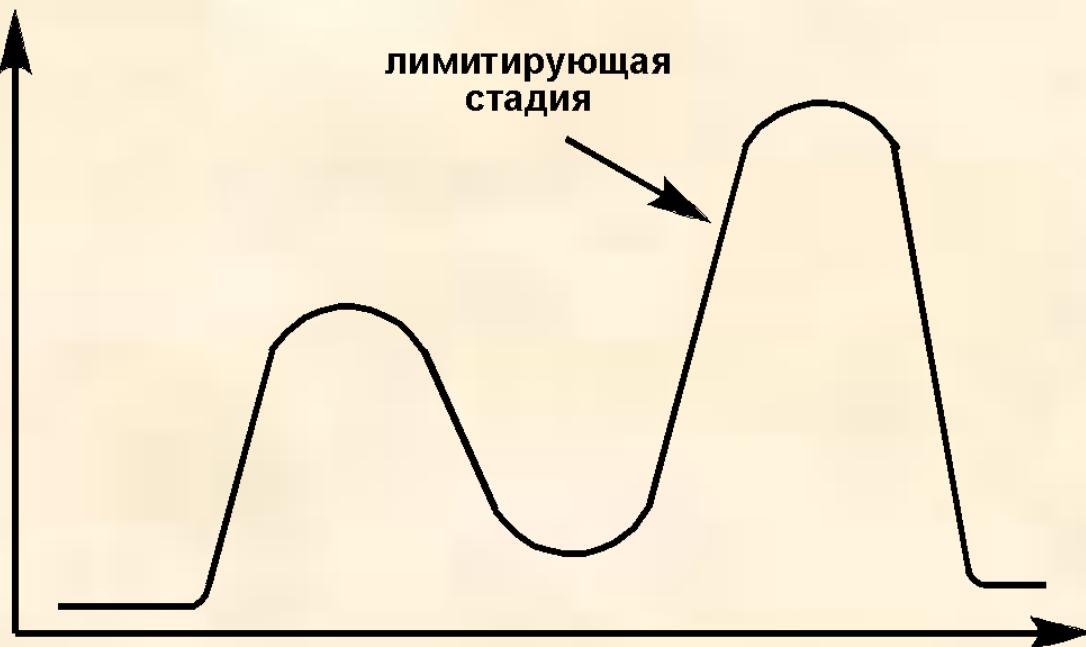


Катион (электрофил) можно генерировать и по-другому:



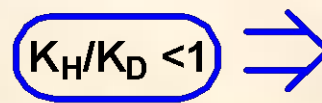
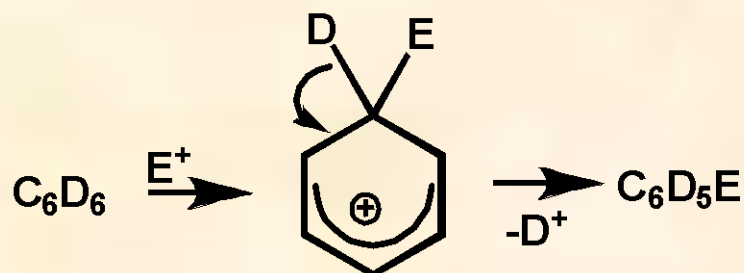
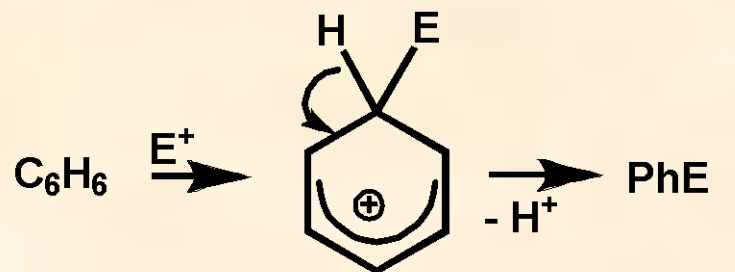


Реакция обратима



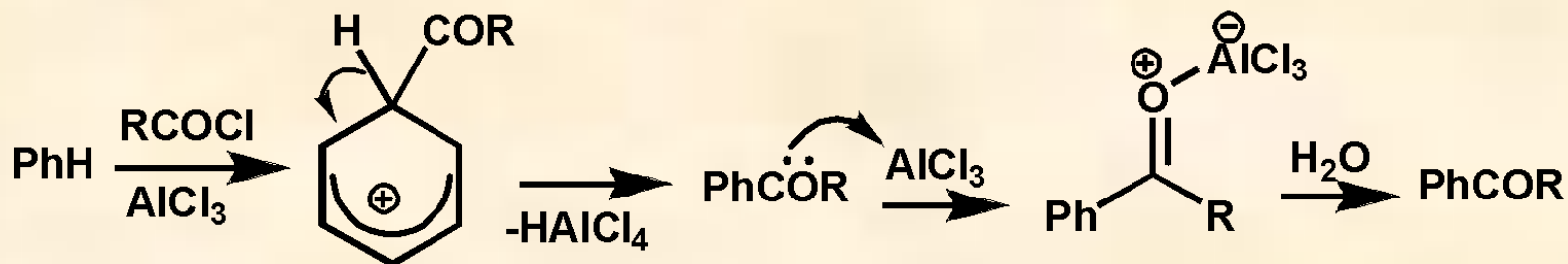
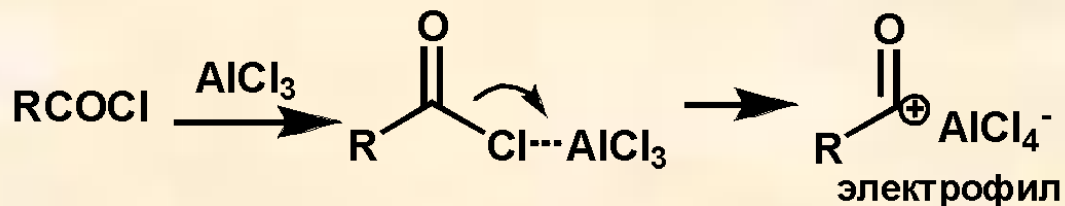
лимитирующая стадия - распад σ -комплекса

Кинетический изотопный эффект



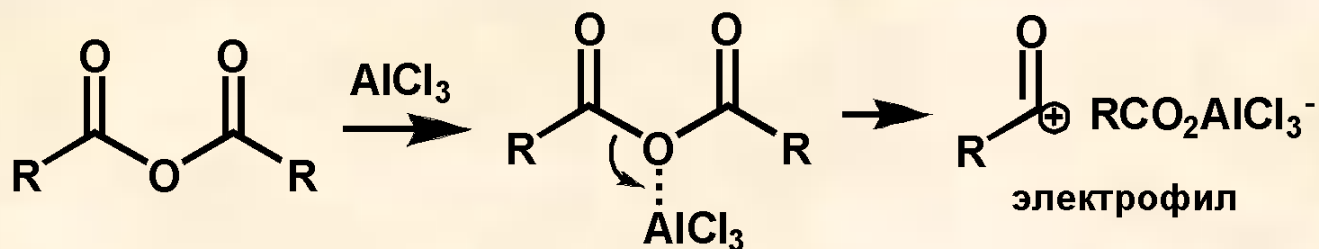
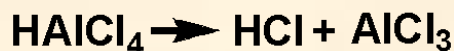
лимитирующая стадия - распад σ -комплекса

Ацилирование
(реакция Фриделя-Крафтса)

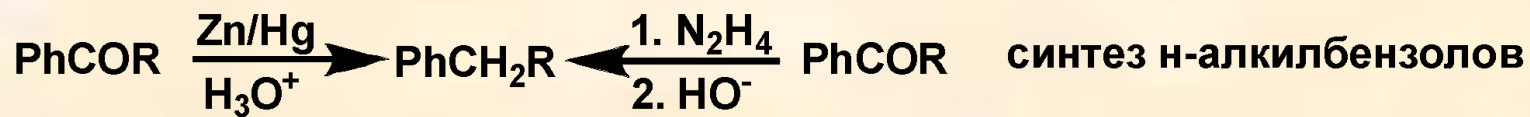


$\text{R} \neq \text{H}$ HCOCl не существует!

AlCl₃ катализатор, но его требуется 1 моль

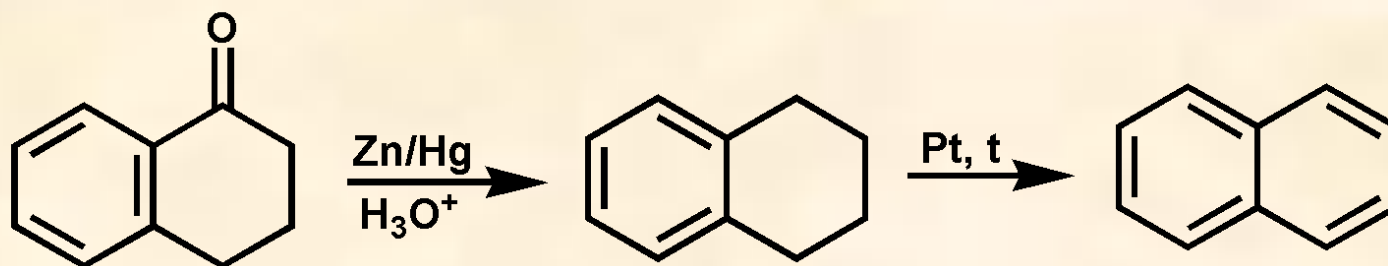
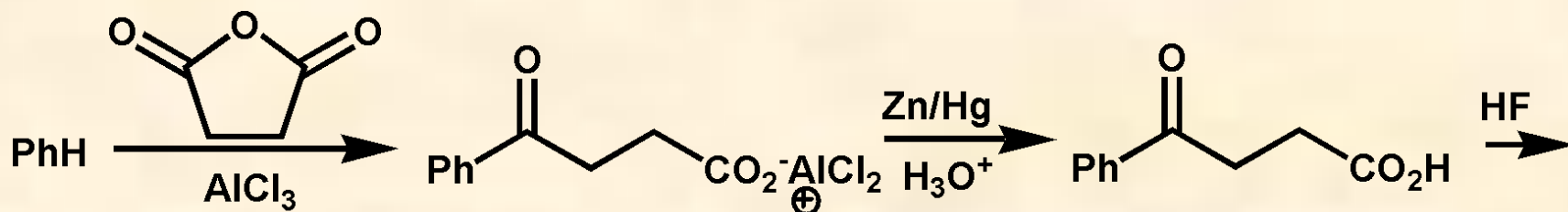


При ацилировании ангидридами карбоновых кислот 1 моль AlCl₃ расходуется на образование электрофила, и ещё один моль связывается в комплекс с продуктом реакции - кетоном. Общий расход катализатора - 2 моля.

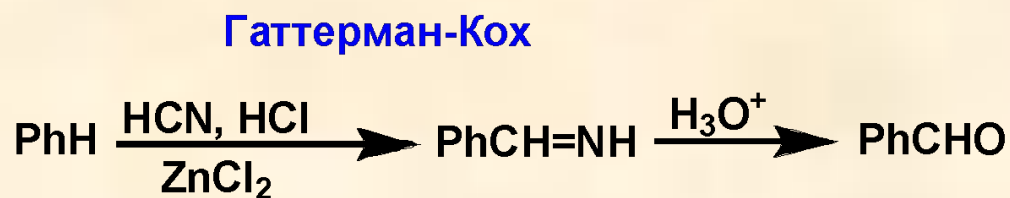
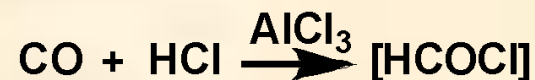
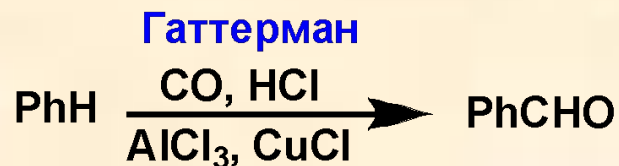


Клеменсен

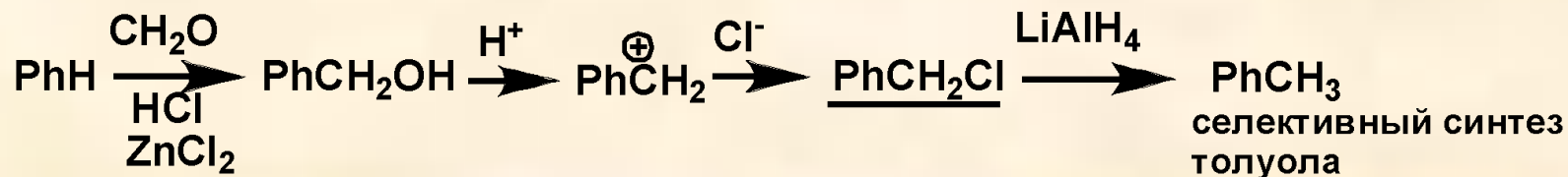
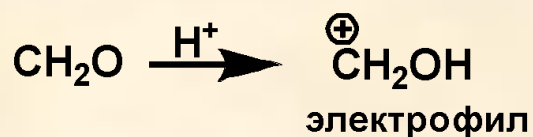
Кижнер-Вольф



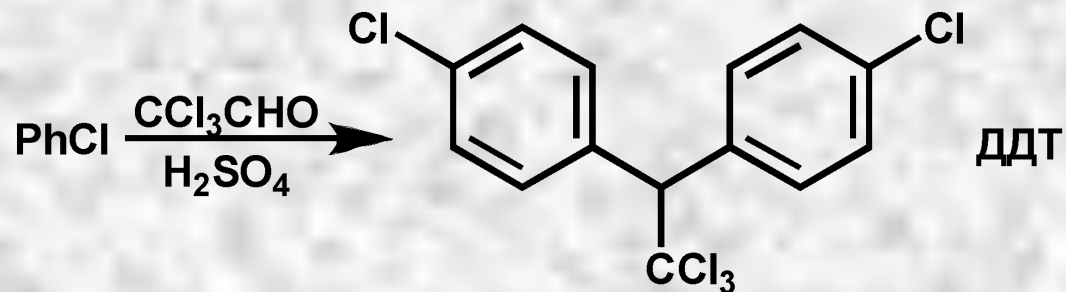
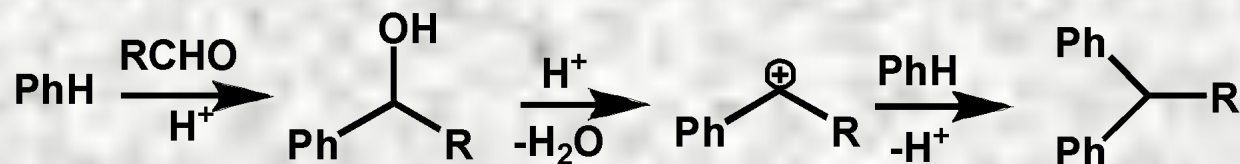
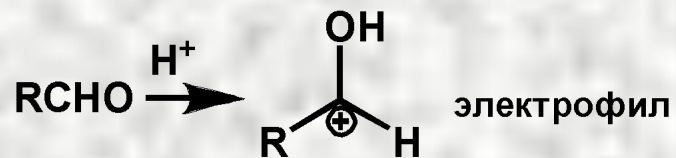
Синтез ароматических альдегидов (реакция формилирования)



Реакция хлорметилирования



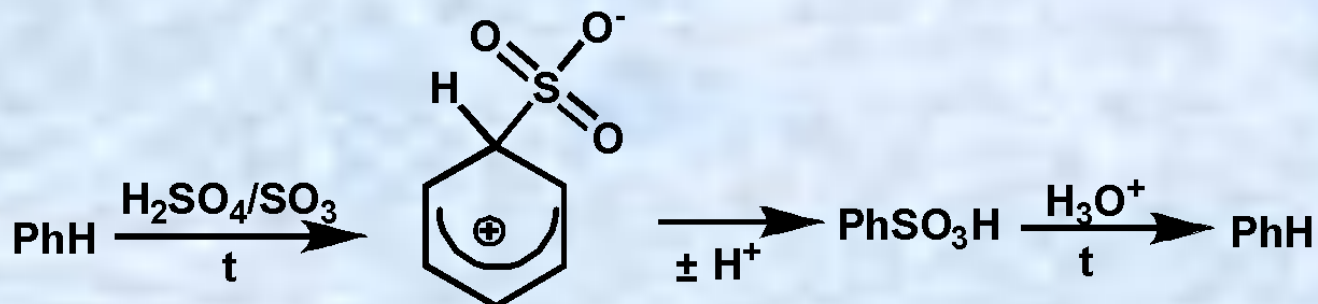
Взаимодействие с альдегидами



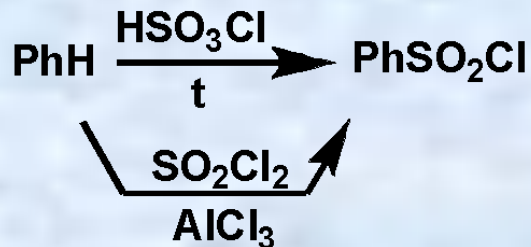
1,5-3 млн. человек в год
погибает от малярии



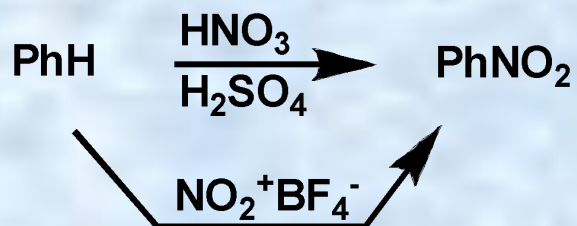
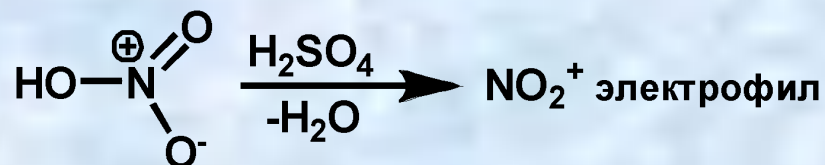
Сульфирование, сульфохлорирование

электрофил SO_3

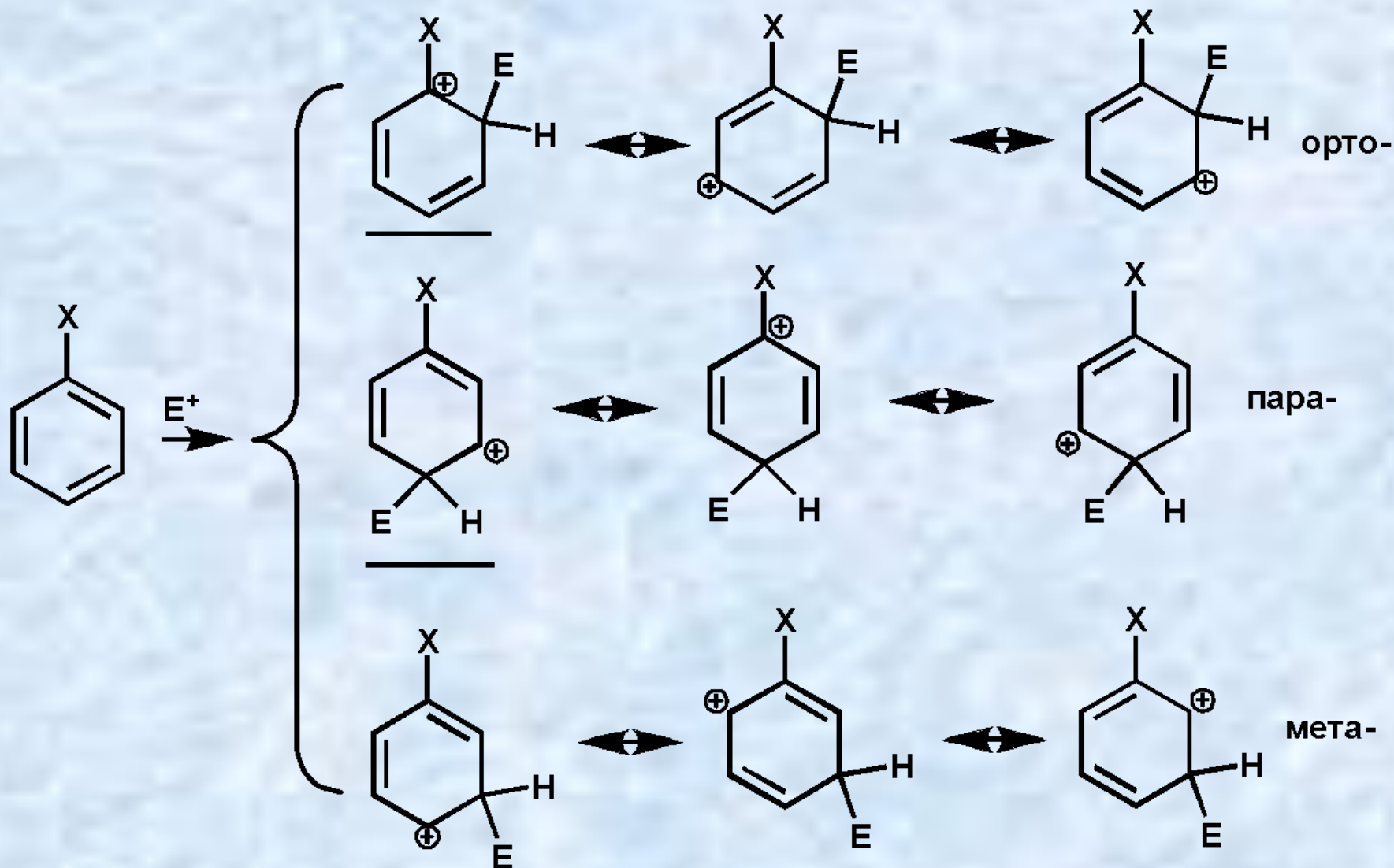
реакция обратима, вторая стадия - лимитирующая, присутствует кинетический изотопный эффект



Нитрование



Реакция замещенных производных бензола с электрофилами



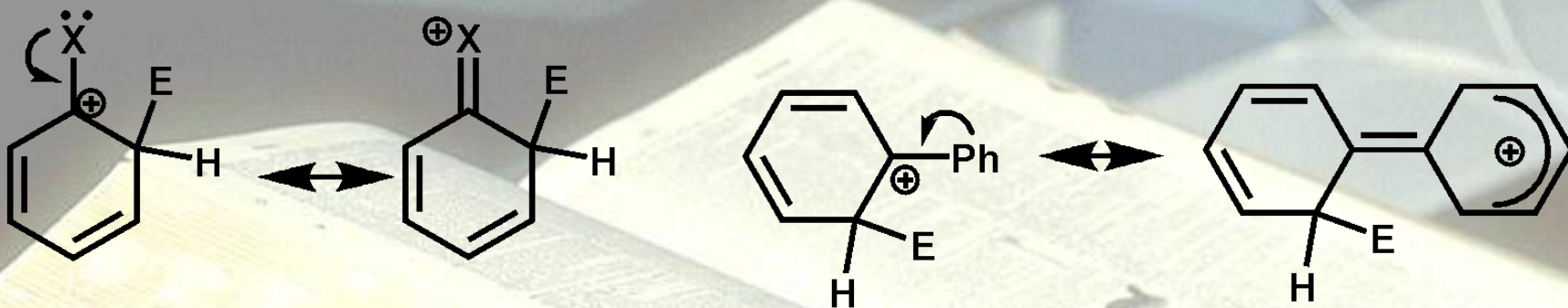
Выводы:

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 реакционную способность замещенных бензолов, акцепторные заместители – снижают.

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

орто-пара-ориентанты

заместители "первого рода" алкил, арил, OH, OR, NH₂, NR₂, NHCOR, галоген

**мета-ориентанты**

заместители "второго рода": CN, CO₂H, CO₂R, CHO, NO₂, SO₃H, NR₃⁺

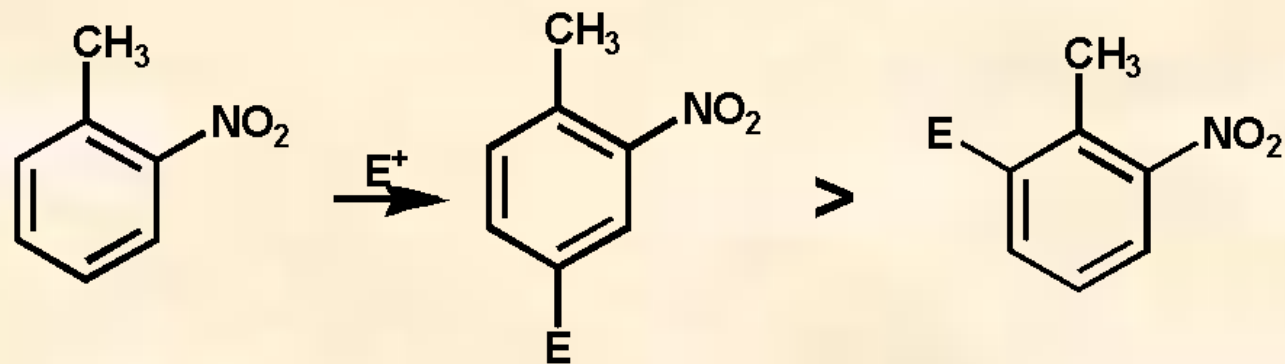
Заместители «первого рода» активируют кольцо к реакциям электрофильного замещения (за исключением галогенов) по сравнению с бензолом.

Заместители «второго рода» кольцо дезактивируют.

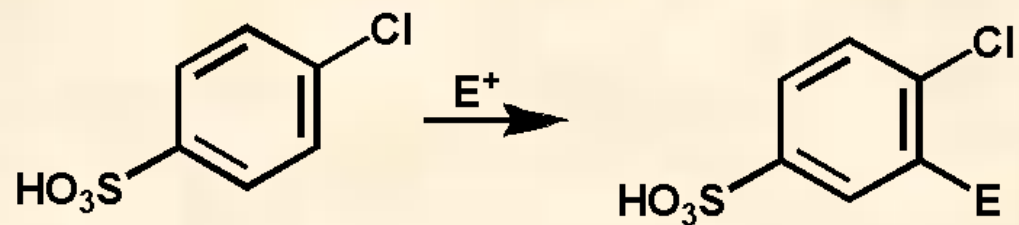
При наличии более одного заместителя, обладающих разным и несогласованным действием, направление реакции определяется донорным заместителем.

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

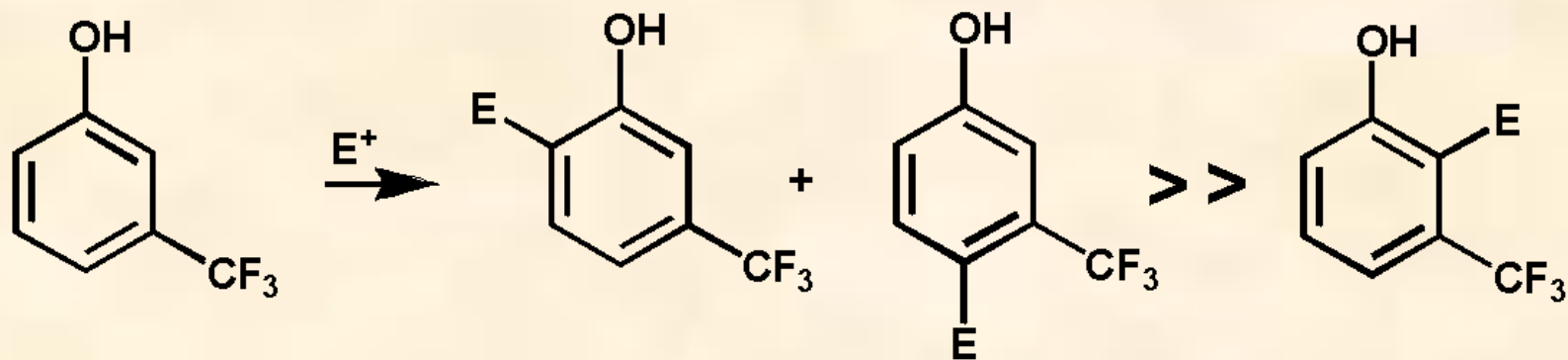
Пара-замещение обычно преобладает над **орто-замещением**, и тем в большей степени, чем больше объем заместителя и/или электрофила (стерический фактор)



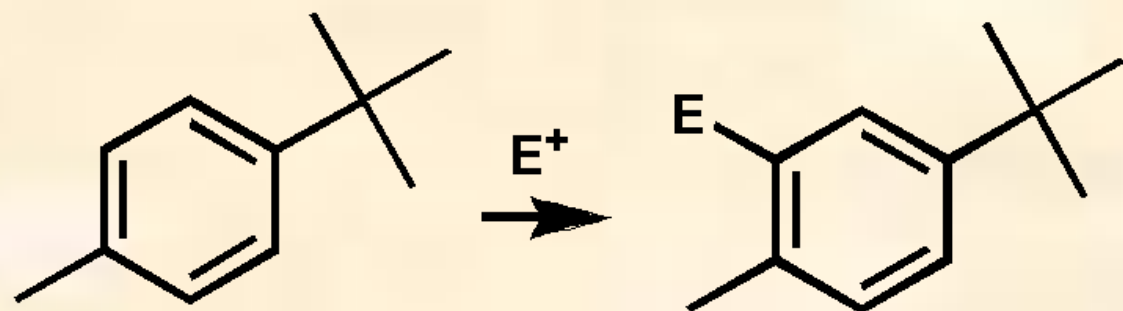
согласованное влияние заместителей



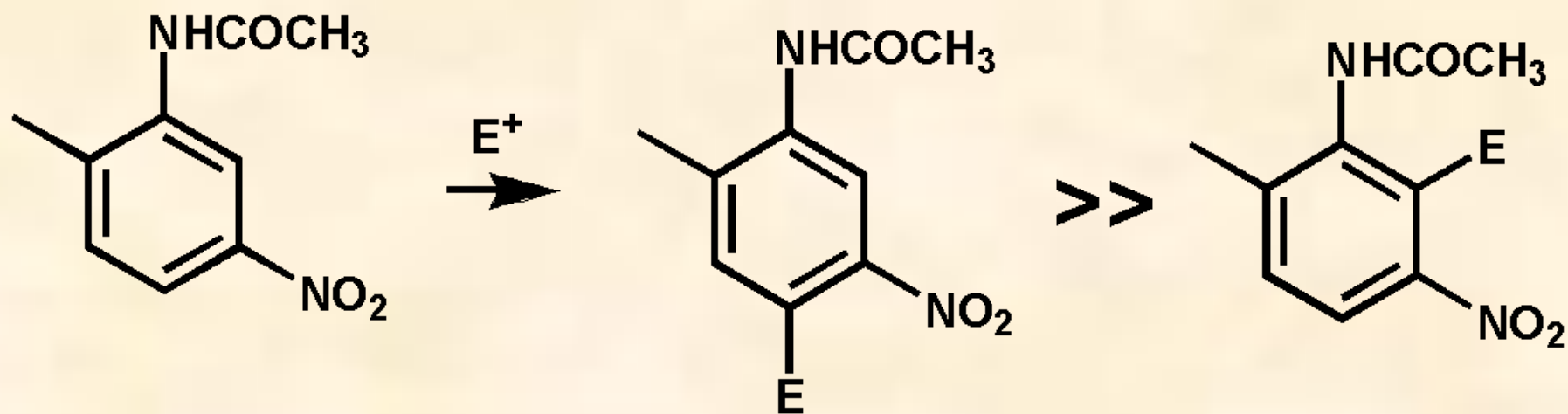
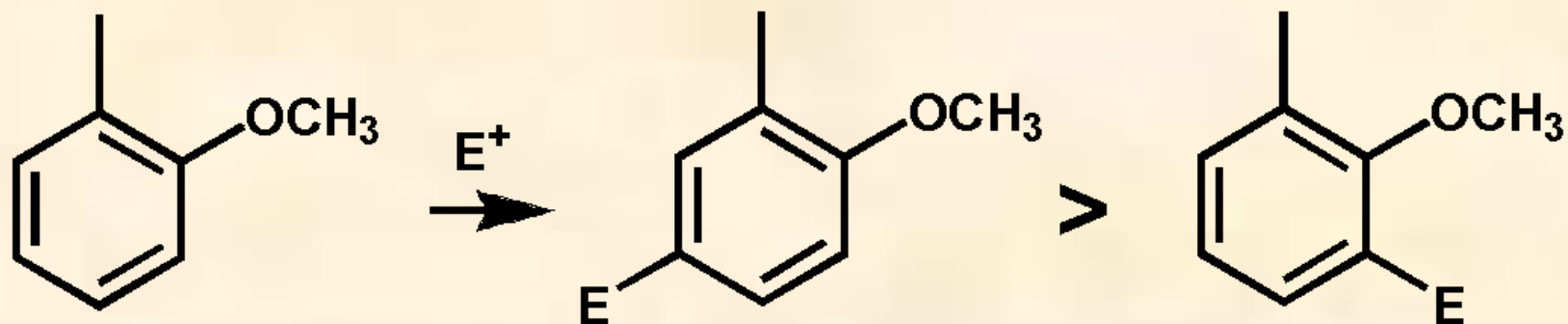
согласованное влияние заместителей



несогласованное влияние заместителей



стерический фактор



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

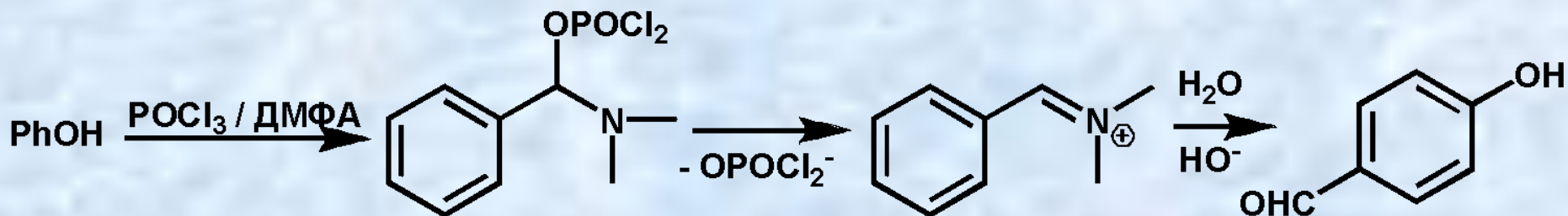
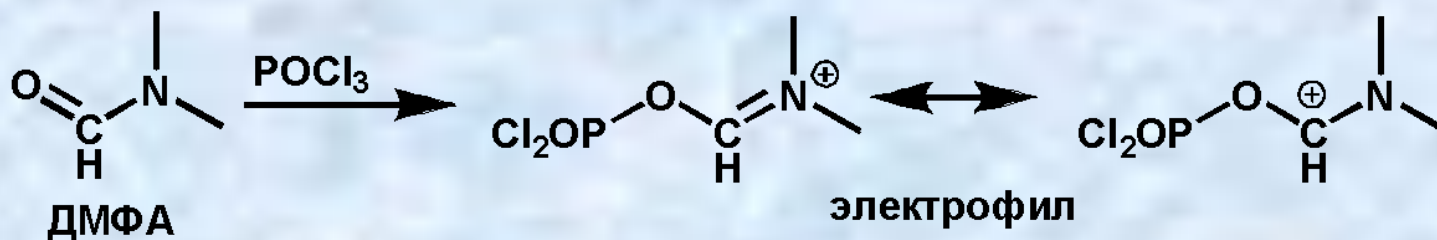
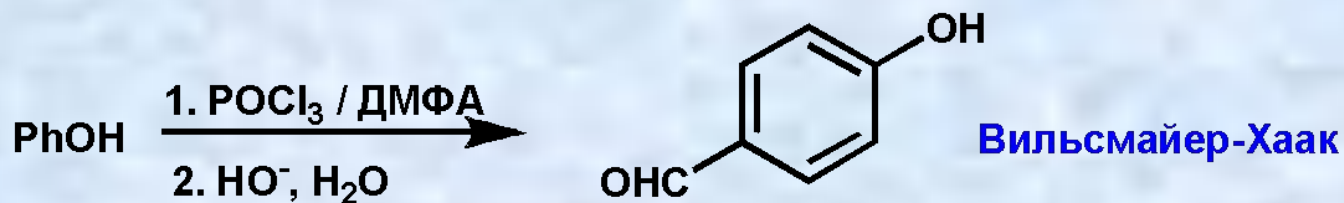
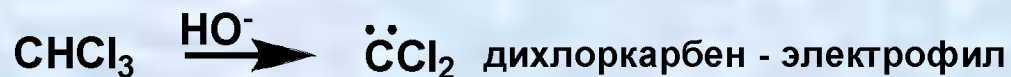
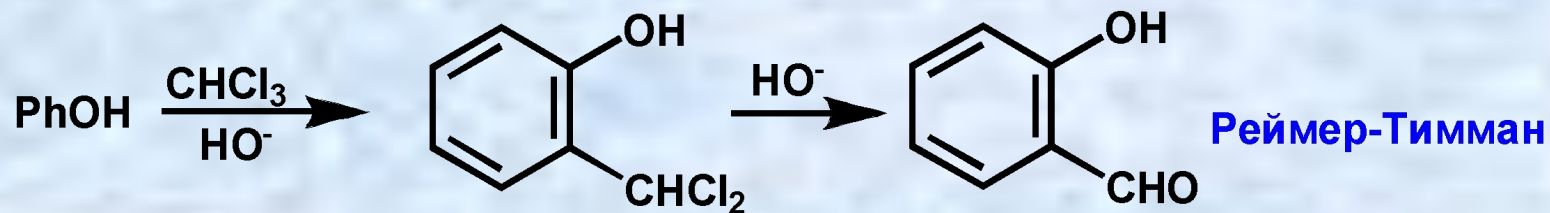
1. Реакции **Фриделя-Крафтса** (алкилирование, ацилирование)
2. Реакции с карбокатионами, генерируемыми тем или иным способом
3. Реакция хлорметилирования
4. Реакции формилирования (**Гаттермана** и **Гаттермана-Коха**)
5. Кислотно-катализируемые реакции с альдегидами

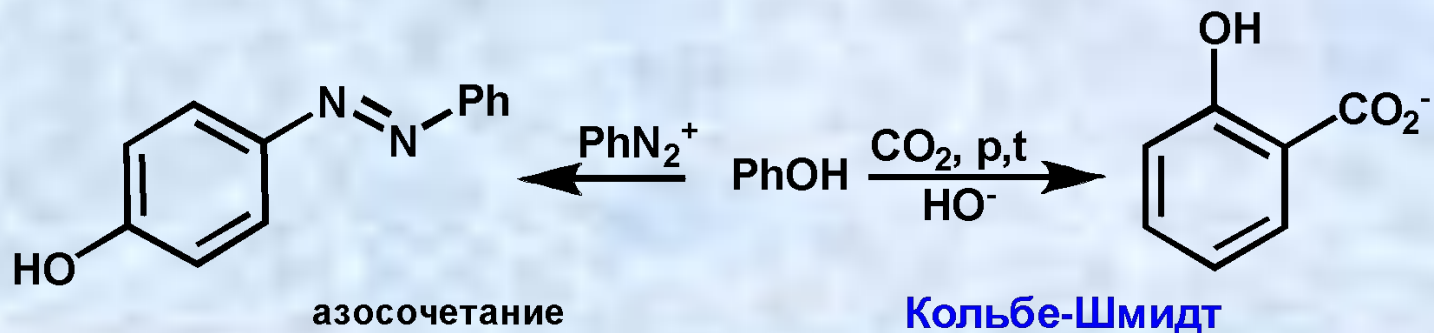
Реакции нитрования, сульфирования, хлорирования и бромирования могут происходить с практически любыми ароматическими субстратами

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).

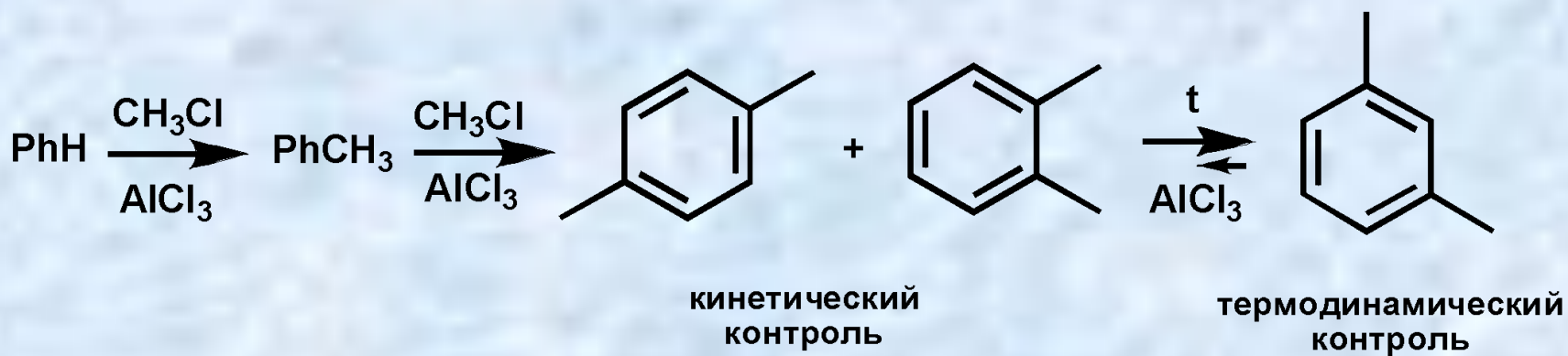
Реакции электрофильного замещения, протекающие только с очень активными ароматическими субстратами:

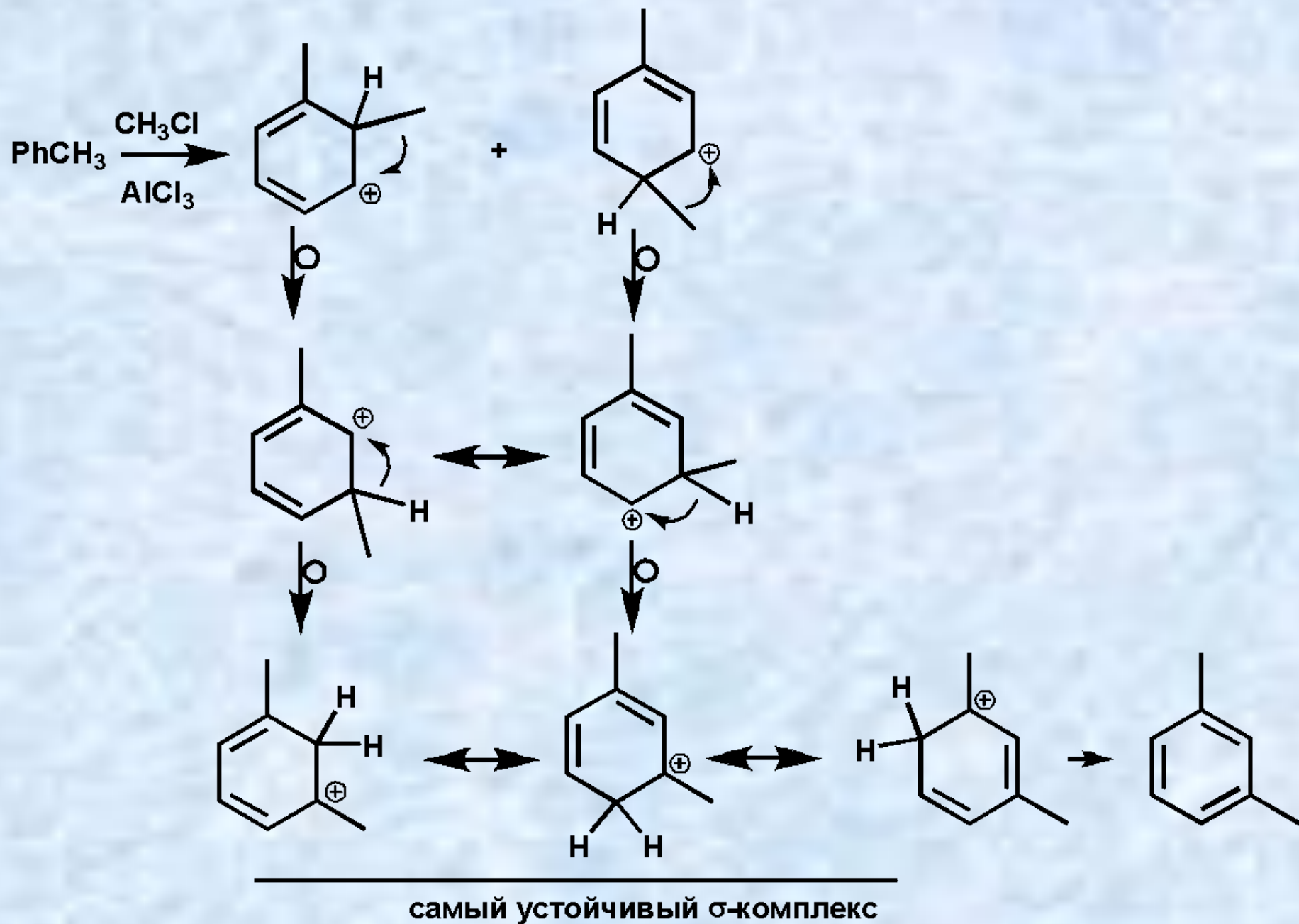




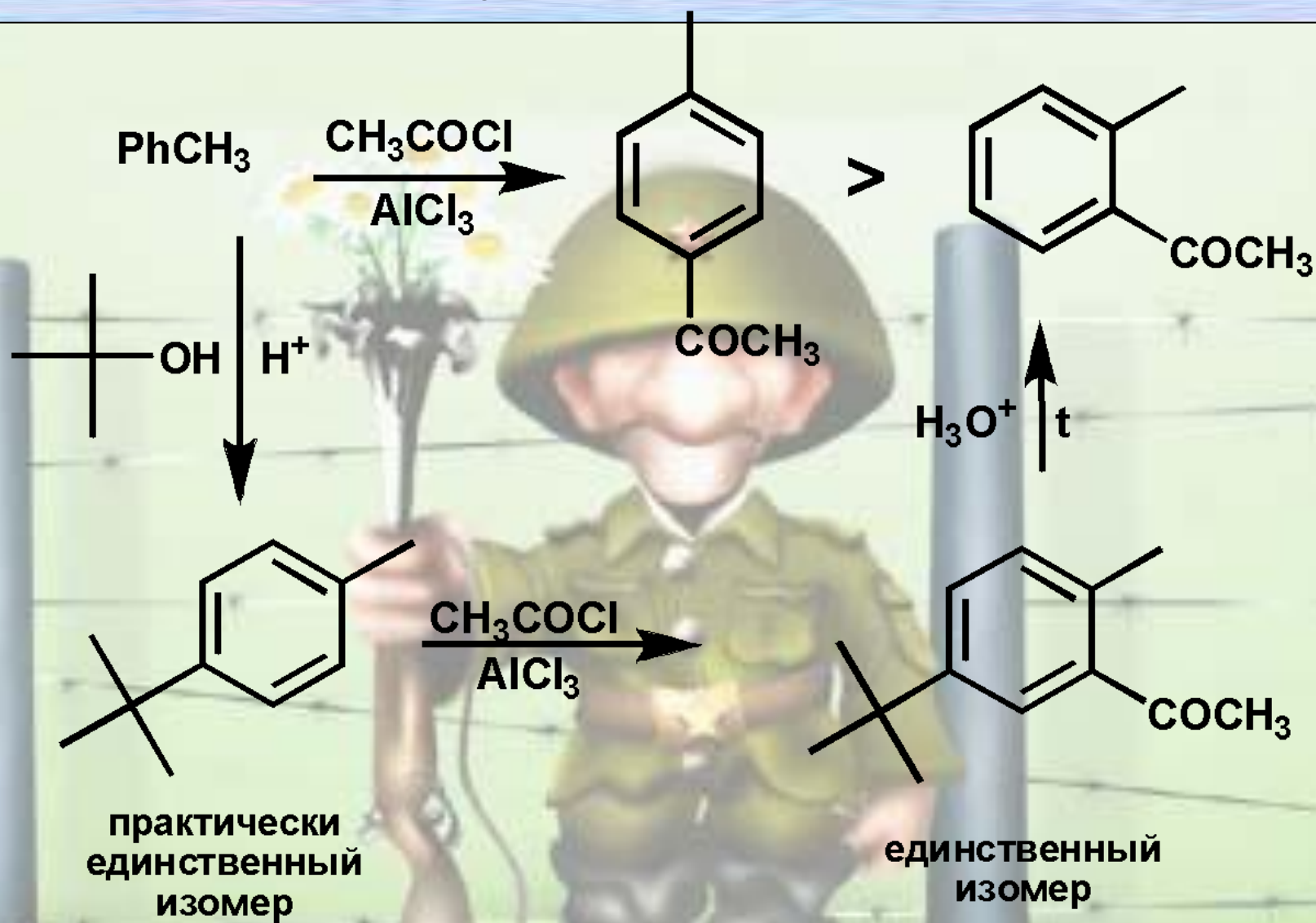
соль фенилдиазония

Обратимость реакции алкилирования



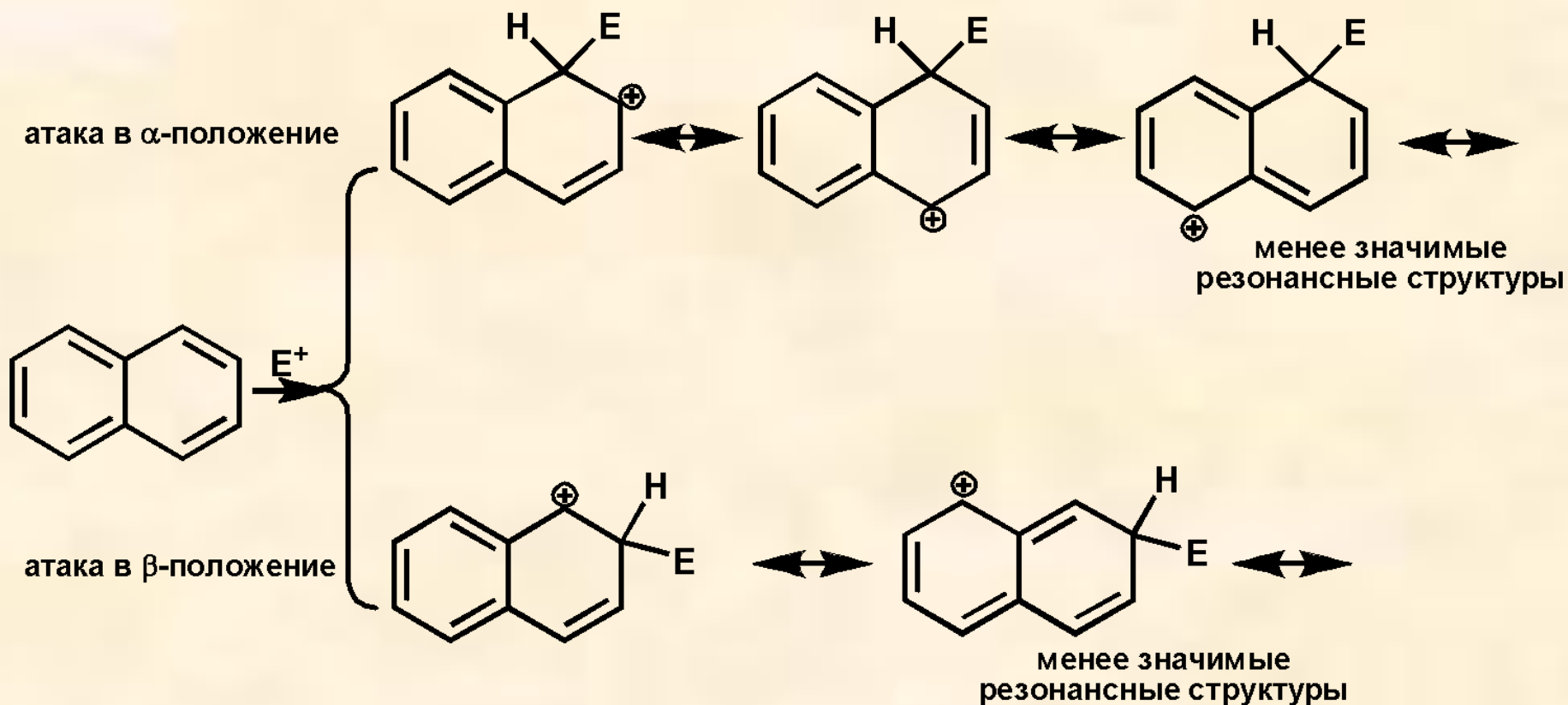


Использование защитных групп в электрофильном ароматическом замещении

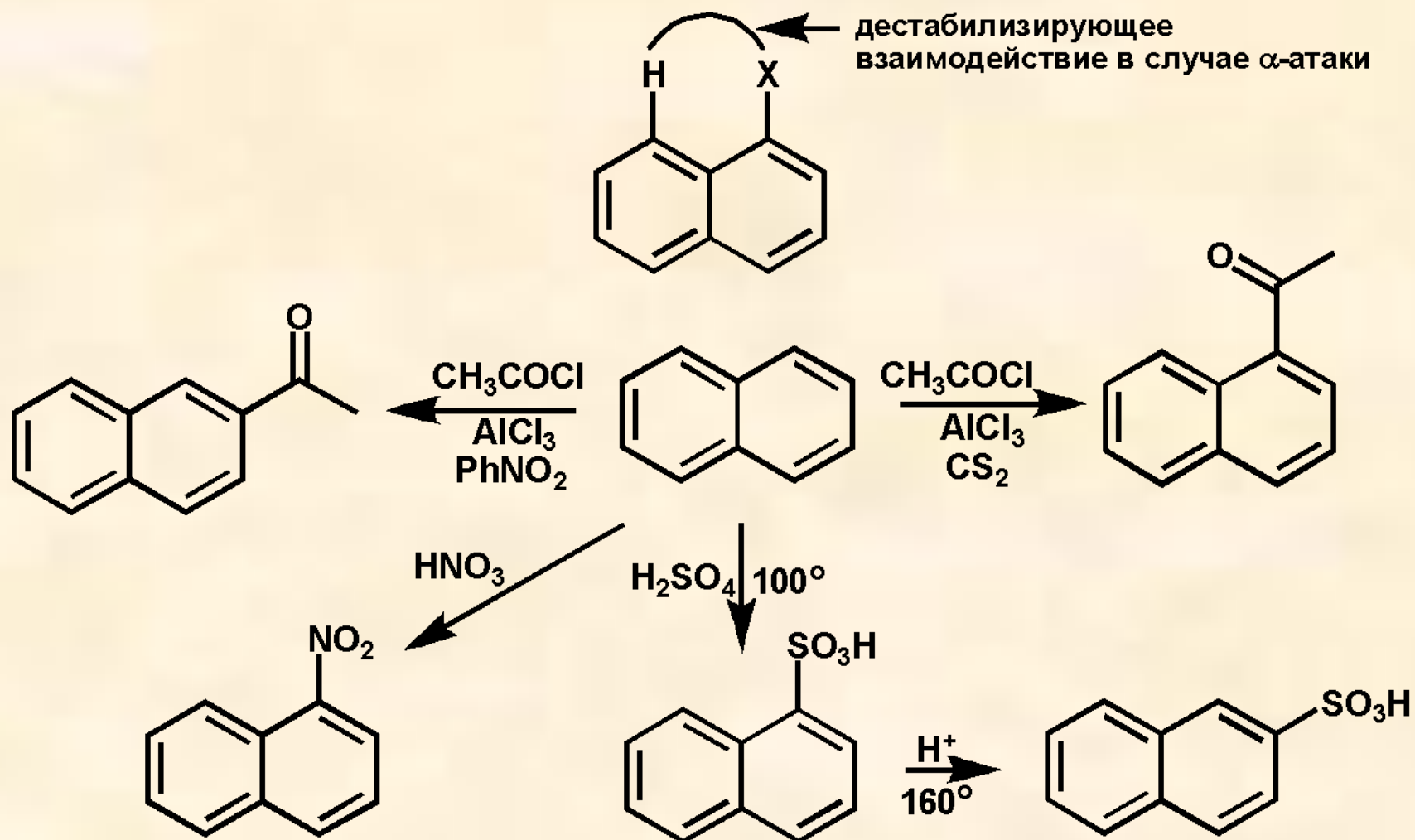


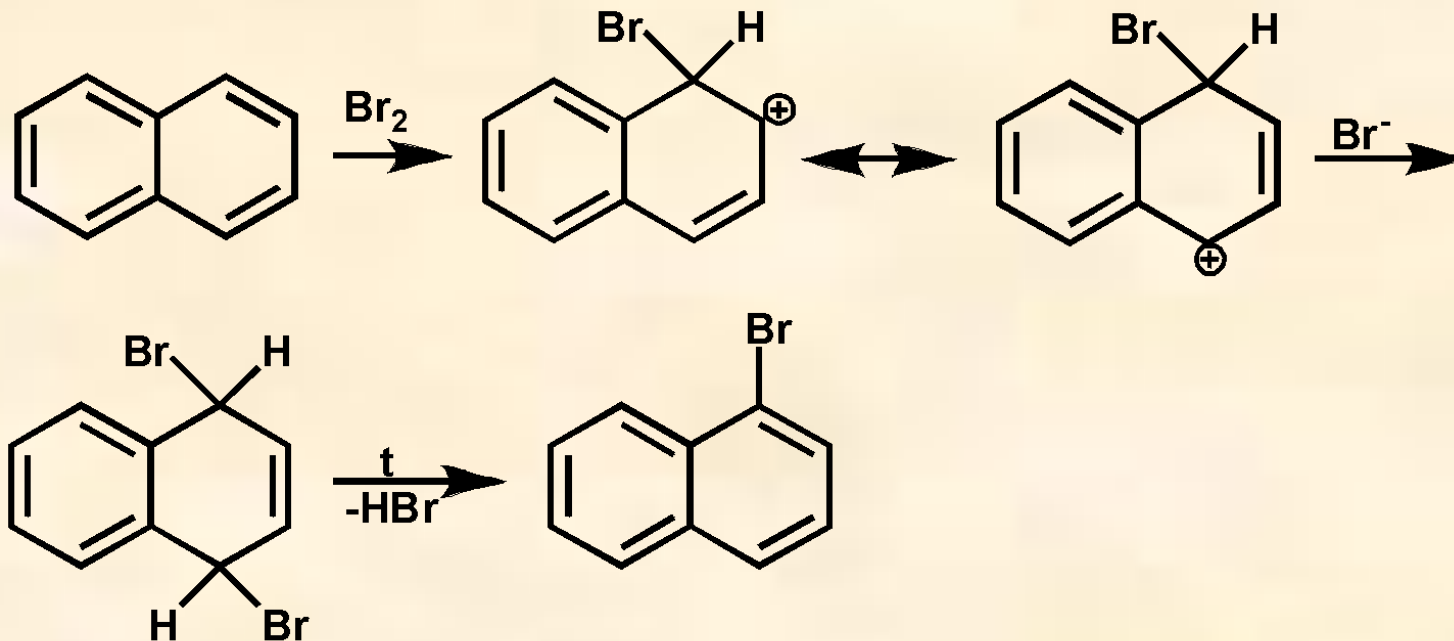


Электрофильное замещение в ряду нафталина



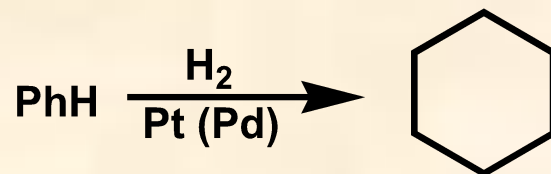
Более устойчивый сигма-комплекс образуется при атаке в альфа-положение. Если реакция необратима, то основным является продукт замещения в альфа-положении. Если реакция обратима и проводится в условиях термодинамического контроля, образуется продукт замещения в бета-положение.



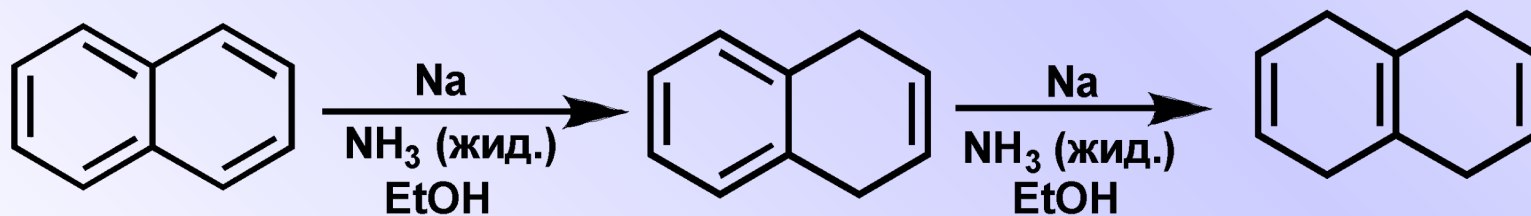
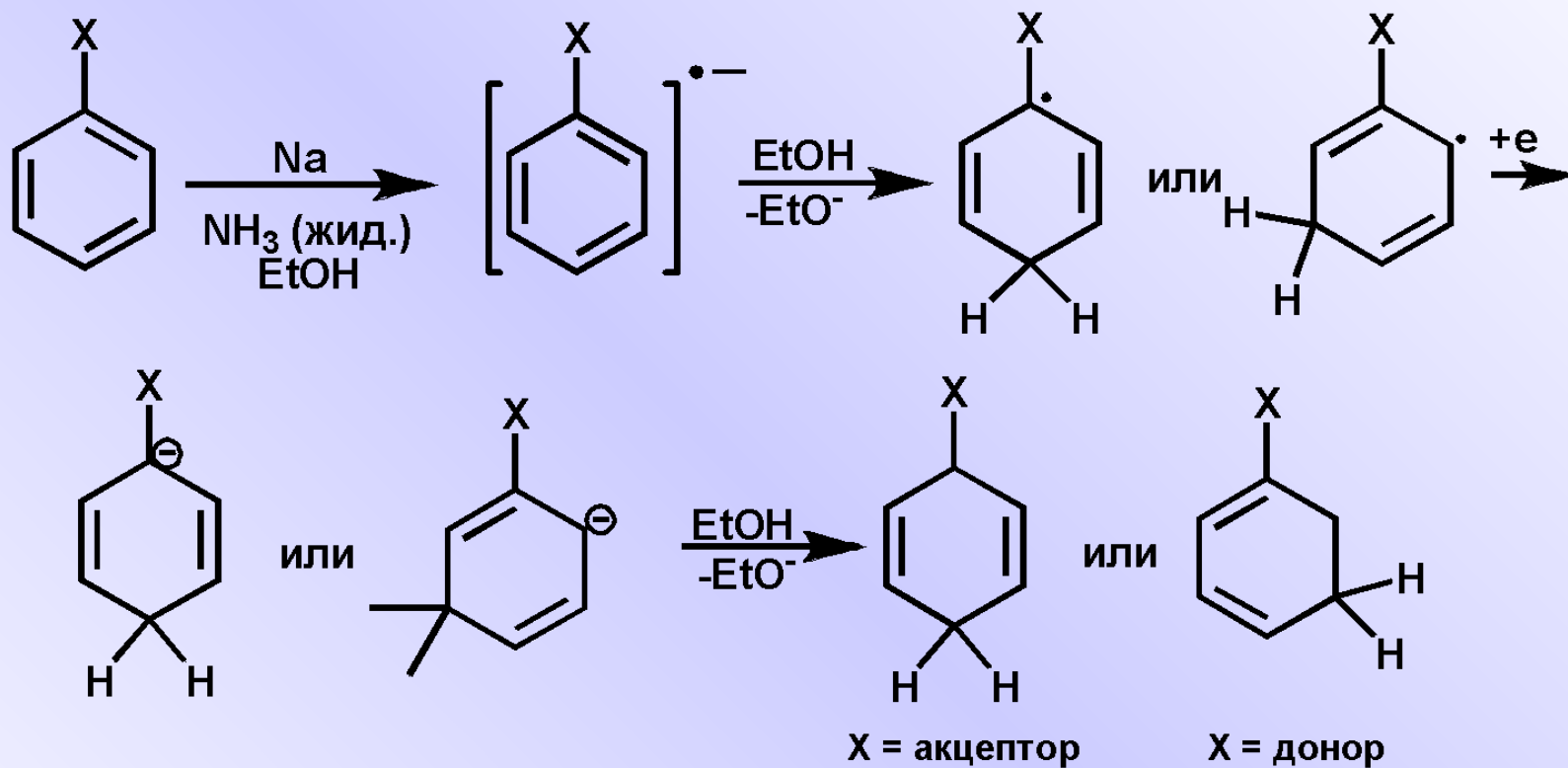


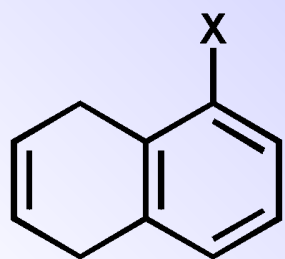
1,4-присоединение

Реакции восстановления

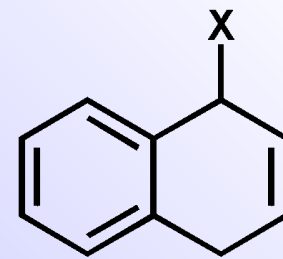
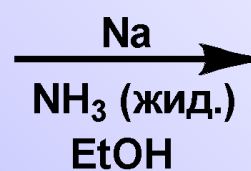
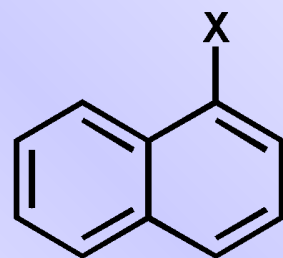
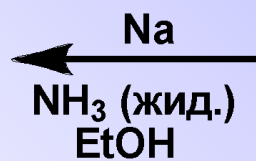


Восстановление по Берчу



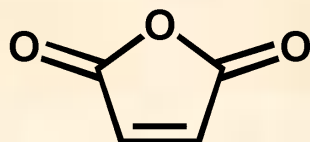


X = донор

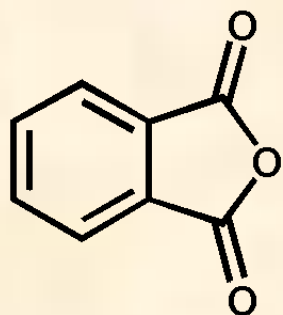
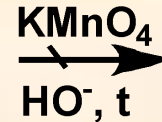
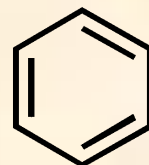
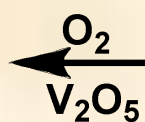


X = акцептор

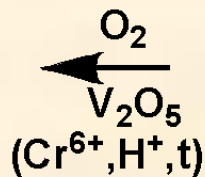
Реакции окисления



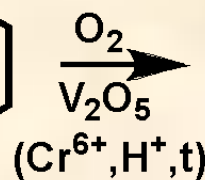
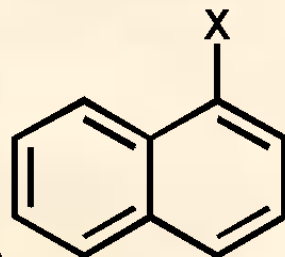
малеиновый ангидрид



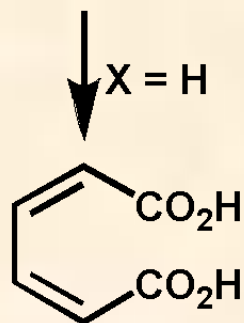
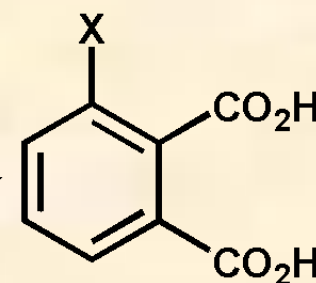
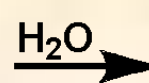
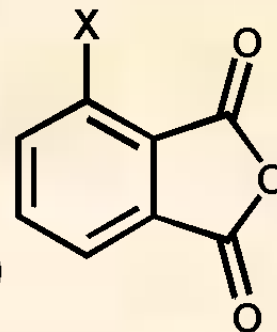
фталевый ангидрид



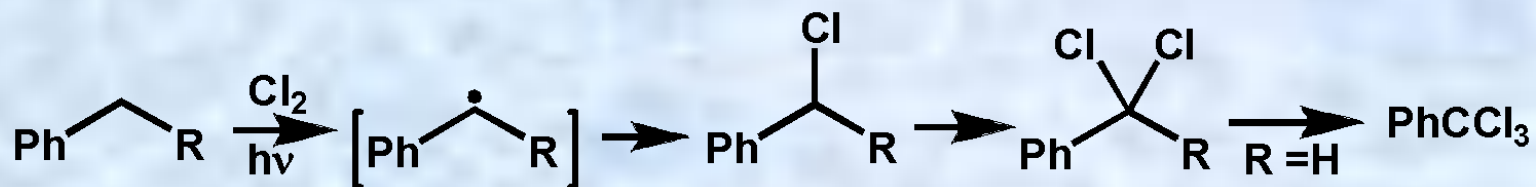
X = донор



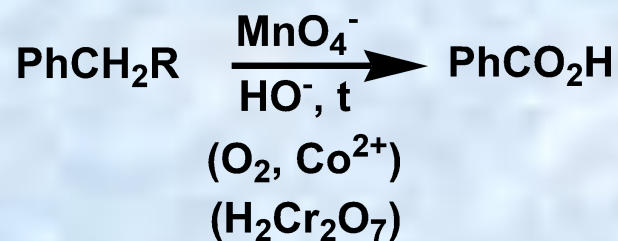
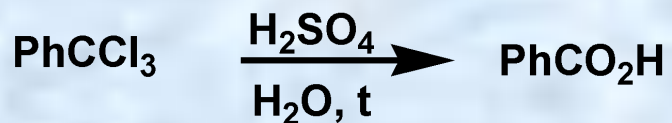
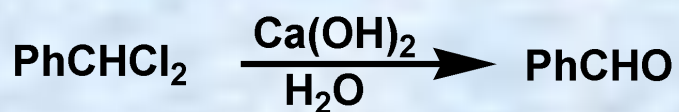
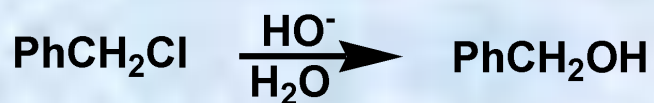
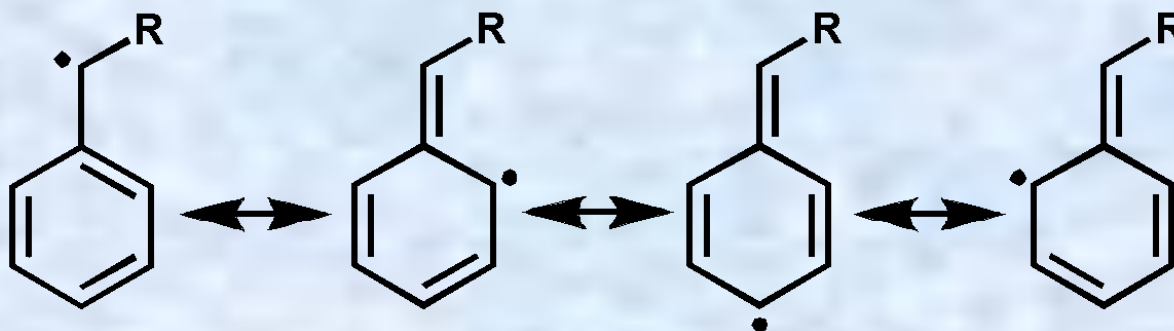
X = акцептор

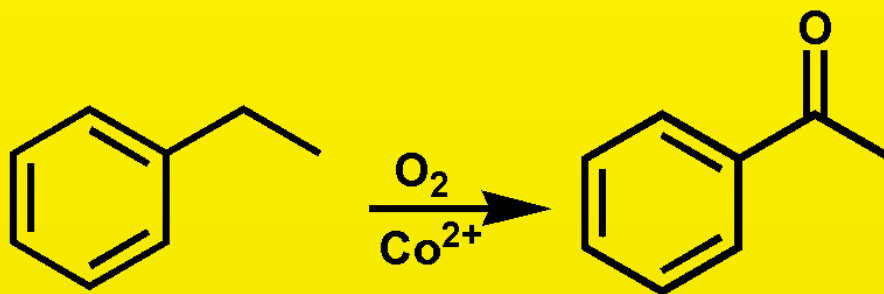
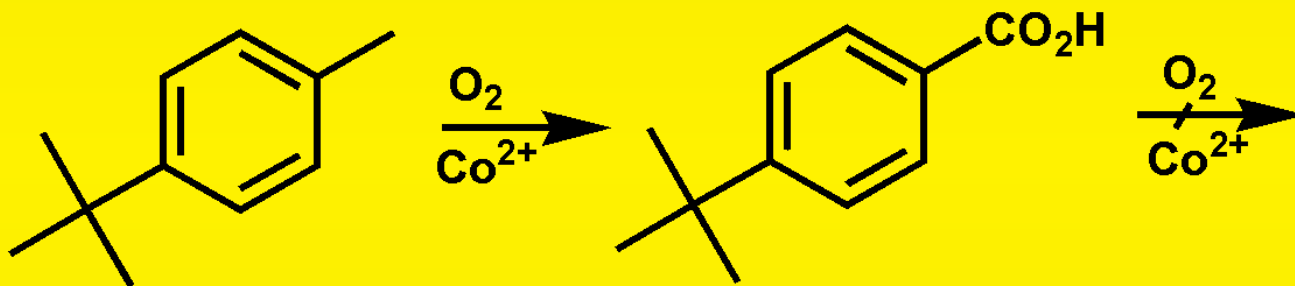
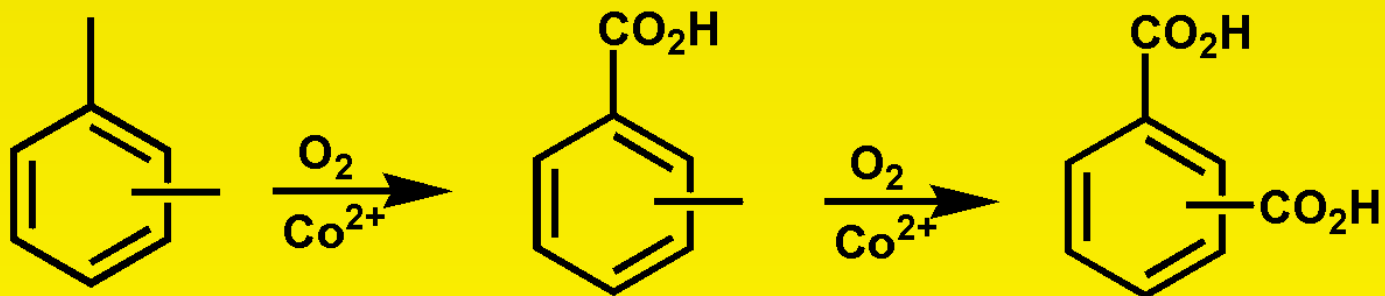


Свойства алкилбензолов

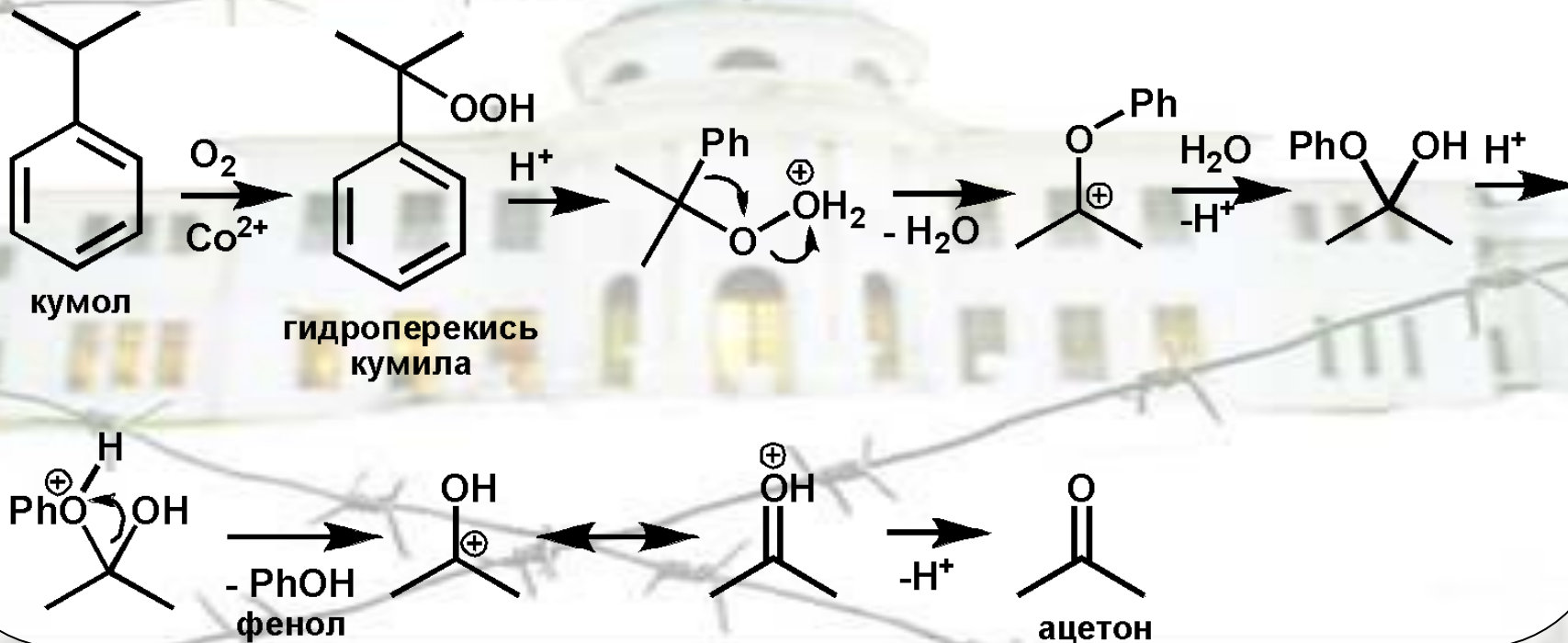


устойчивый
бензильный
радикал





Кумольный способ получения фенола и ацетона



1. уротропин

Соммле

