

# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены, арены

## Тема 3. Ненасыщенные и ароматические углеводороды – алкены, алкины, диены, арены

1. Ненасыщенные углеводороды – алкены, алкины, диены. Строение молекул, изомерия и химическая номенклатура
2. Реакционная способность ненасыщенных углеводородов. Реакции присоединения (механизм  $A_E$ ): гидrogenизация, галогенирование... Термодинамический и кинетический контроль органических реакций
3. Окисление алкенов и алкинов
4. Реакции полимеризации
5. Ароматические углеводороды – бензол и его производные. Ароматичность как свойство органических молекул. Строение, изомерия и химическая номенклатура.
6. Реакционная способность ароматических углеводородов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Электрофильные реагенты. Электронные эффекты заместителей.

## Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

В отличие от **алканов**, в молекулах углеводородов других классов, **алкенов** и **алкинов**, рассматриваемых в этом разделе, **не все** валентности атомов карбона **насыщены** атомами водорода.

Часть из них образует **кратные** связи – **двойные** у **алкенов** и **тройные** у **алкинов**. В молекулах **диеновых** углеводородов присутствуют две **двойные** связи.

Кратные связи формируют атомы карбона во **втором** и **третьем** его валентном состоянии, и, соответственно, находящиеся в состоянии гибридизации  **$sp^2$**  (двойная связь) и  **$sp$**  (тройная связь).

Общая формула **алкенов** –  $C_nH_{2n}$

**Олефины** – «образующие масло»:  $C_2H_4$  (газ) +  $Cl_2$  (газ)  $\rightarrow$   $C_2H_4Cl_2$  (жидкость)

Общая формула **алкинов** и **диеновых** углеводородов –  $C_nH_{2n-2}$

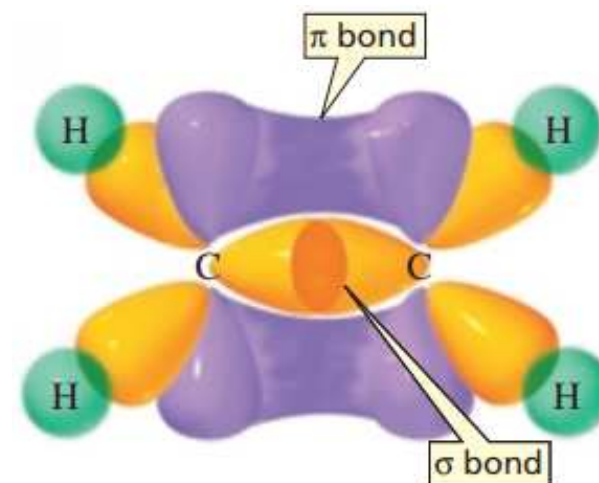
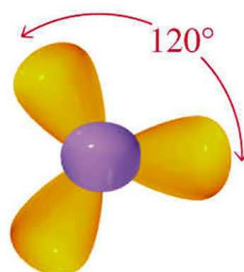
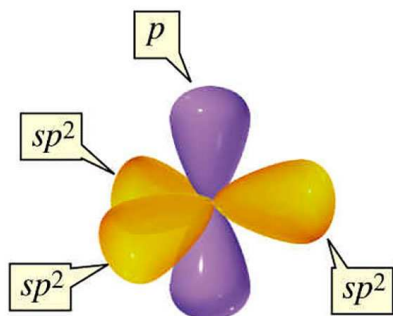
Валентности атомов карбона, участвующие в формировании кратных связей, могут быть «**насыщены**» водородом, галогенами и т.п. При этом **не произойдут изменения в порядке связывания** друг с другом **атомов карбона** в молекуле.

Химические реакции, приводящие к размыканию  **$\pi$ -компонент кратных связей** и превращению их в несколько новых ординарных связей, называются **реакциями присоединения**. Они наиболее типичны для **алкенов** и **алкинов**, проходят намного легче, чем реакции замещения у **алканов**.

# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

Функциональная группировка алкенов – двойная связь  $>C=C<$

$C=C$  – комбинация  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей между атомами углерода в  $sp^2$ -гибридном состоянии.  $\pi$ -компонента формируется за счет перекрывания двух негибридизованных  $p$ -орбиталей атомов  $C$  вне и перпендикулярно оси, соединяющей их ядра.



Все пять  $\sigma$ -связей группировки  $>C=C<$  лежат в одной плоскости, валентные углы при атомах углерода двойной связи равны  $120^\circ$ .

Средняя длина связи  $C=C$  –  $1.34 \text{ \AA}$ , в отличие от длины  $C-C$  алканов  $1.54 \text{ \AA}$

$\pi$ -электроны находятся на **б**ольшем расстоянии от ядер, они легче поляризуются.

Вращение вокруг двойной связи в условиях термической активации практически невозможно, т.к. **для поворота вокруг оси связи  $>C=C<$  нужно затратить энергию образования ее  $\pi$ -компоненты**. Поэтому для углеводородов алкенов характерен новый вид изомерии – **пространственная** (или **геометрическая**)

# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

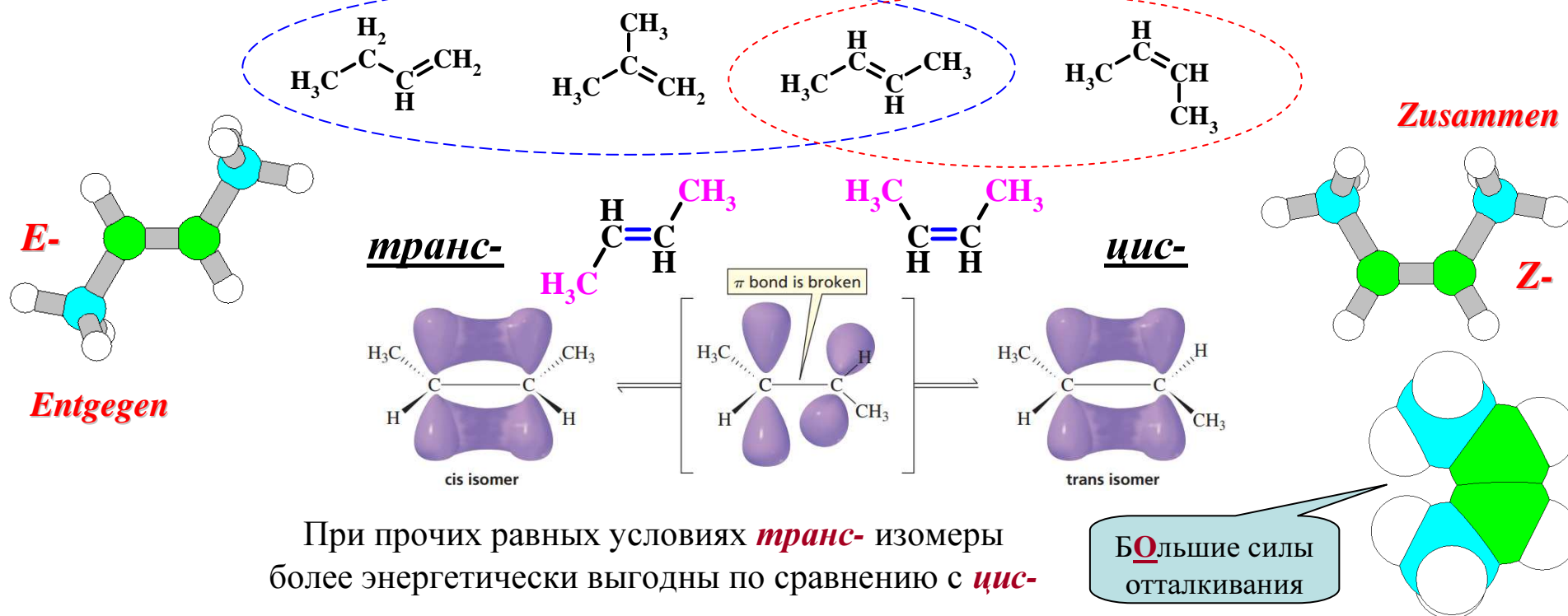
Геометрические изомеры **алкенов** имеют одинаковый порядок связывания атомов карбона в молекуле, но отличаются расположением отдельных ее частей в пространстве друг относительно друга.

Геометрическая изомерия обнаруживается для соединений со структурными элементами, вращение вокруг которых невозможно (алкены и циклические углеводороды)

Как и в гомологическом ряду алканов, у **алкенов** изомеры появляются у молекулы с 4 атомами карбона - **бутена**, но их уже не 2, а 4:

структурные изомеры

пространственные изомеры

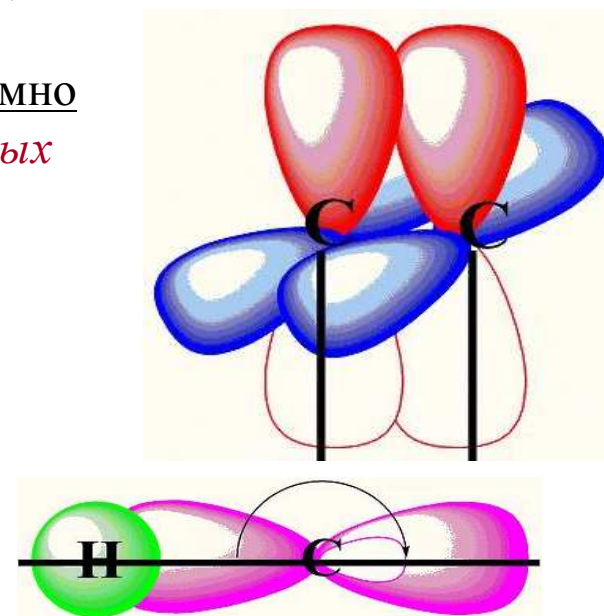
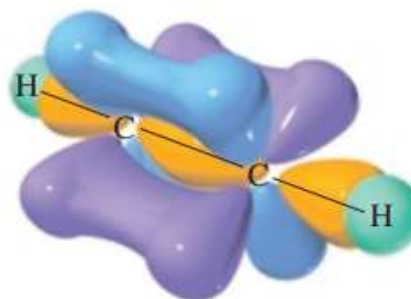
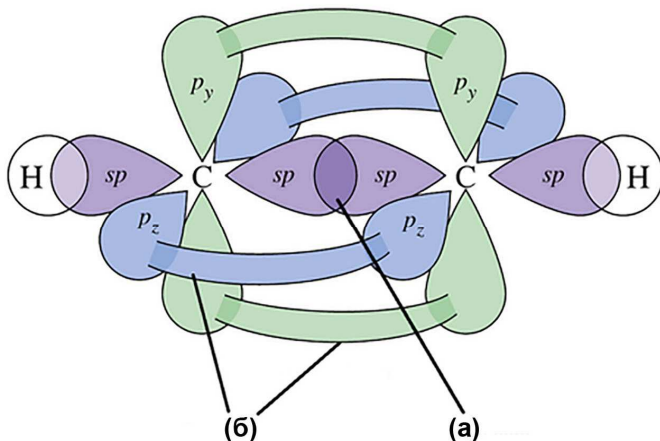


# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

Функциональная группировка алкинов – тройная связь **-C≡C-**

**C≡C** – комбинация одной **σ**- (а) и двух **π**-связей (б) между атомами углерода в *sp*-гибридном состоянии.

**π**-компоненты формируются за счет перекрывания во взаимно перпендикулярных плоскостях двух пар *негибридизованных* *p*-орбиталей атомов **C** вне оси, соединяющей их ядра.



Три **σ**-связи группировки **-C≡C-** лежат на одной оси, валентные углы при атомах углерода тройной связи равны  $180^\circ$ .

Средняя длина связи **C≡C** –  $1.20 \text{ \AA}$ , в отличие от длины **C=C алкенов**  $\sim 1.34 \text{ \AA}$  и **C-C алканов**  $\sim 1.54 \text{ \AA}$

У алкинов отсутствует *геометрическая изомерия*

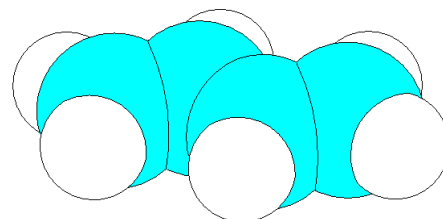
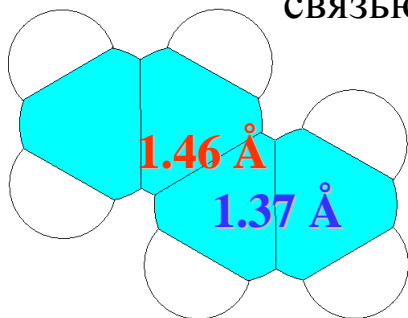
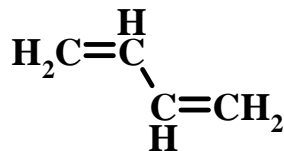
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

В молекулах **диеновых** углеводородов содержатся две двойные связи  $>C=C<$ , играющие роль их функциональной группировки

Наибольший интерес представляет ситуация, когда они разделены одной ординарной

связью:  $>C=CH-CH=C<$

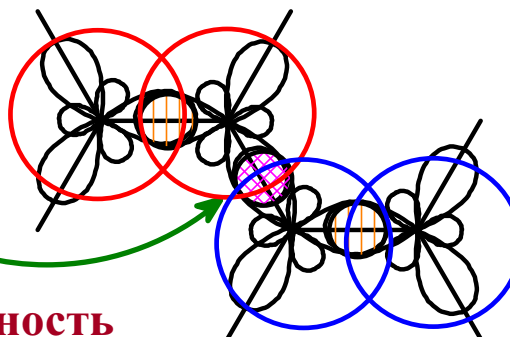
**1,3-бутадиен,**  
дивинил:



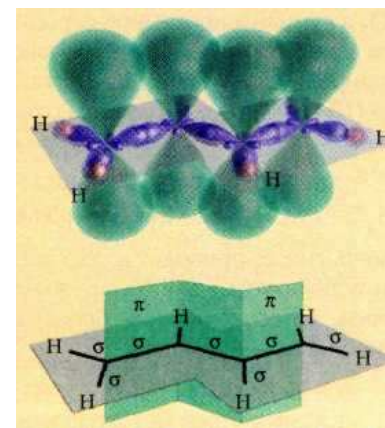
Плоская молекула, все атомы карбона – в  $sp^2$ -гибридном состоянии

Причины укорочения центральной ординарной связи (**1.46 Å**) и удлинения двойных связей (**1.37 Å**) по сравнению с алканами (**1.54 Å**) и алкенами (**1.52 / 1.34 Å**):

Частичное перекрывание электронных облаков соседних  $\pi$ -связей



Результат – **частичная двоевязанность** ординарной связи C-C в молекуле бутадиена



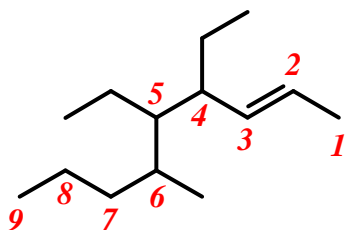
Перекрывание  $p$ -орбиталей соседних атомов через соединяющую их ординарную  $\sigma$ -связь получило название **( $\pi,\pi$ )-сопряжения**

# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

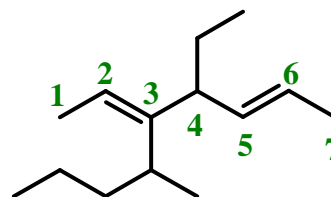
## Номенклатура алкенов, алкинов и диенов

Общие правила IUPAC дополняются требованиями:

1. Главная цепь (корень имени) обязательно содержит кратную связь
2. Нумерация начинается с того конца цепи, к которому ближе кратная связь
3. Положение кратной связи обозначается (перед суффиксом) номером ее атома карбона, который ближе к началу отсчета
4. Принадлежность к классу **алкенов** обозначается суффиксом -ен, **алкинов** -ин, **диенов** -диен.
5. Конфигурация двойной связи (*транс/цис* или *E/Z*) указывается как приставка перед именем, для диенов – с локантами (например, 4-*транс*-6-*цис*-)



транс-6-метил-4,5-диэтил**нон**-2-ен



2E,5E-3-(1'-метилбутил)-4-этил-**гепта**-2,5-диен

Допустимы варианты:

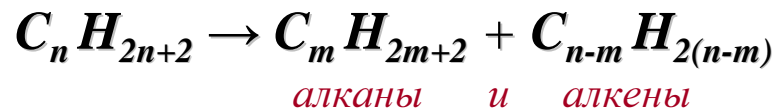
транс-6-метил-4,5-диэтил**нон**ен-2  
транс-6-метил-4,5-диэтил-2-**нон**ен

# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

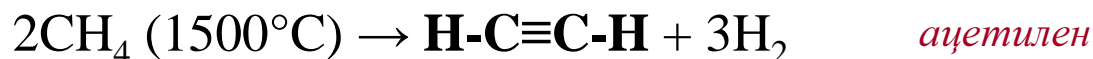
## Методы получения ненасыщенных углеводородов

1. Непосредственно из природного сырья – сырая нефть *крайне редко* содержит **алкены**, а природный газ, каменноугольная смола и т.п. – практически не содержат
2. Процессы деструктивной переработки углеводородного сырья – крекинг и риформинг нефтепродуктов, легколетучие продукты коксования и гидрогенизации углей, дегидрогенизация и пиролиз алканов и т.п.

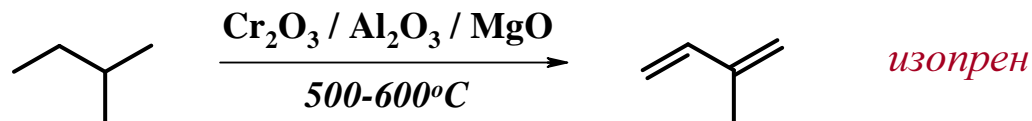
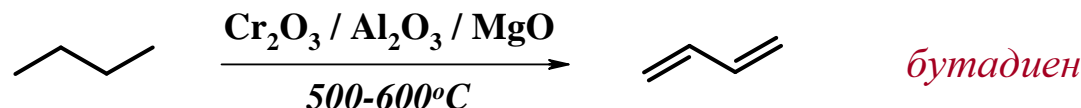
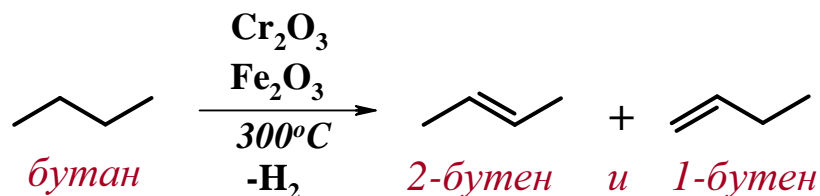
Крекинг:



Пиролиз метана:



Каталитическая дегидрогенизация:

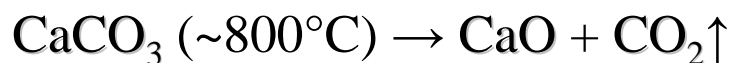




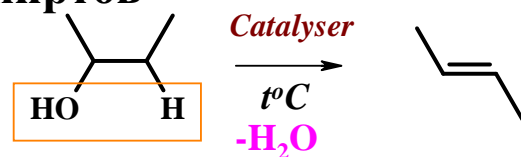
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Методы получения ненасыщенных углеводородов

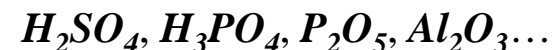
3. Ацетилен из карбида кальция:



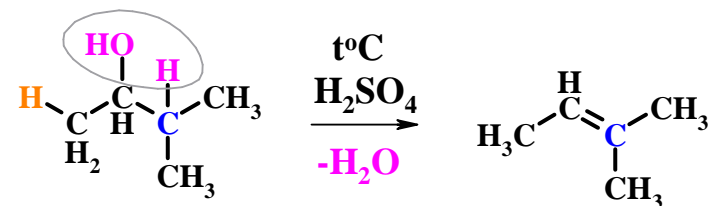
4. Дегидратация спиртов



Катализаторы/водоотнимающие средства:

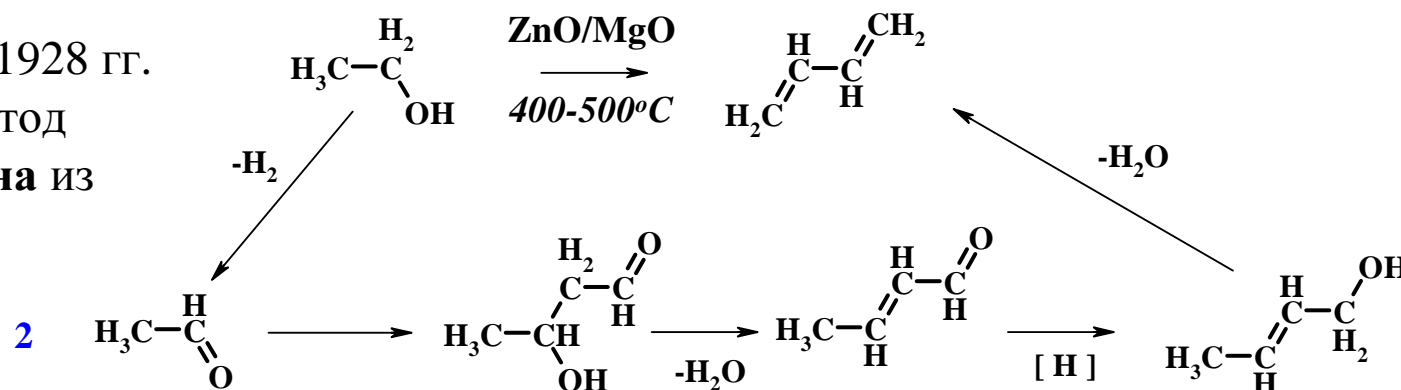


**Правило Зайцева:** при дегидратации и дегидрогалогенировании водород отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома карбона



С.В. Лебедев, 1926-1928 гг.  
(промышленный метод  
получения **бутадиена** из  
этанола):

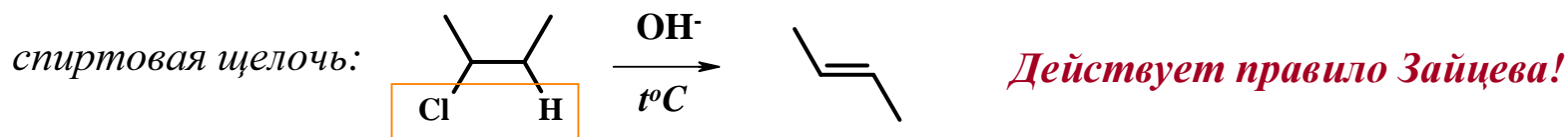
**Выход до 70%**



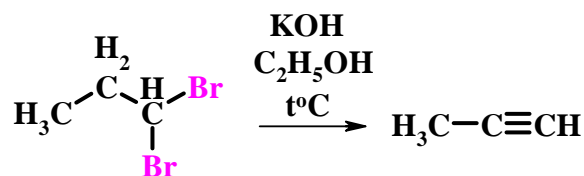
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Методы получения ненасыщенных углеводородов

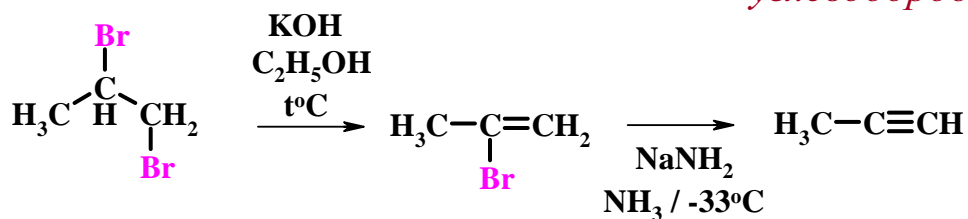
### 5. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных алканов



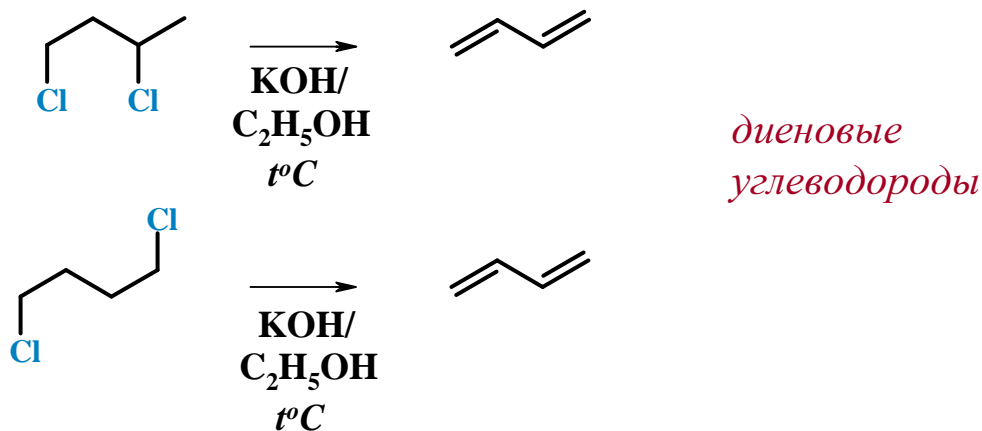
**Геминальные**  
дигалогенпроизводные:



**Вицинальные**  
дигалогенпроизводные:



**1,3- и 1,4-**  
дигалогенпроизводные:



# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

Наиболее типичны реакции присоединения по кратным связям с образованием продуктов меньшей степени ненасыщенности

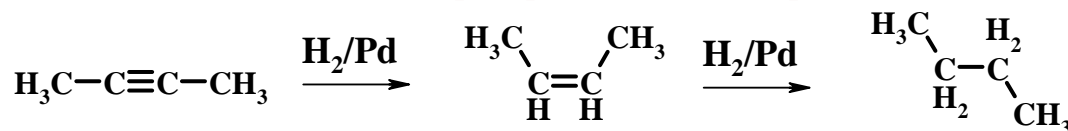
1. Реакция гидрогенизации (*водород «в момент выделения»* или *на поверхности металлического катализатора*):



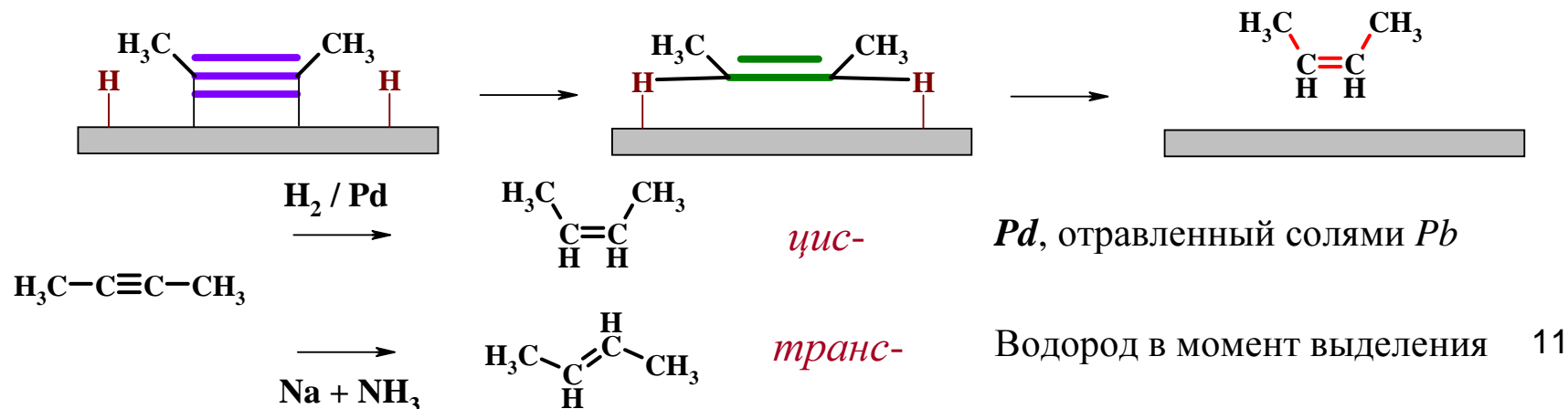
Каталитическая активность снижается:  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Os} > \text{Pd} > \text{Pt} \gg$  *скелетный Ni*

*Правило Лебедева: олефины каталитически гидрогенизируются тем легче, чем меньше заместителей при двойной связи (вследствие пространственных затруднений)*

Алкины гидрогенизируются в две стадии:



Гидрогенизация алкинов на поверхности металлического катализатора приводит к *цис-алкенам*:

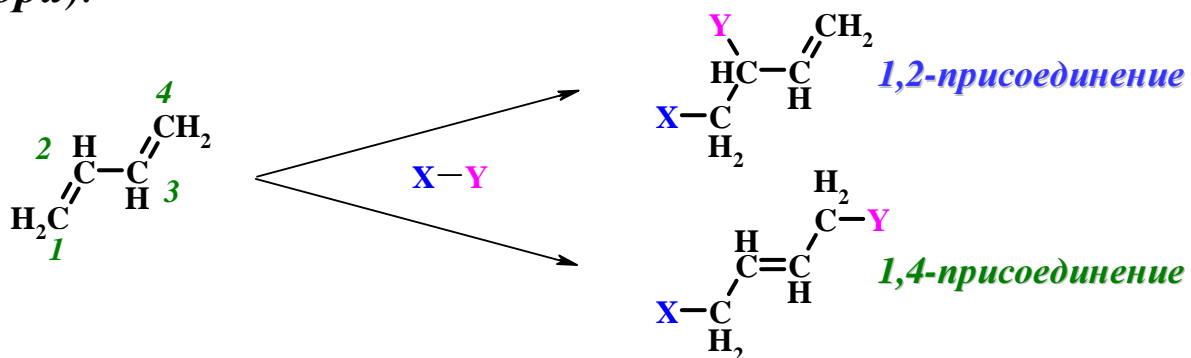


# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

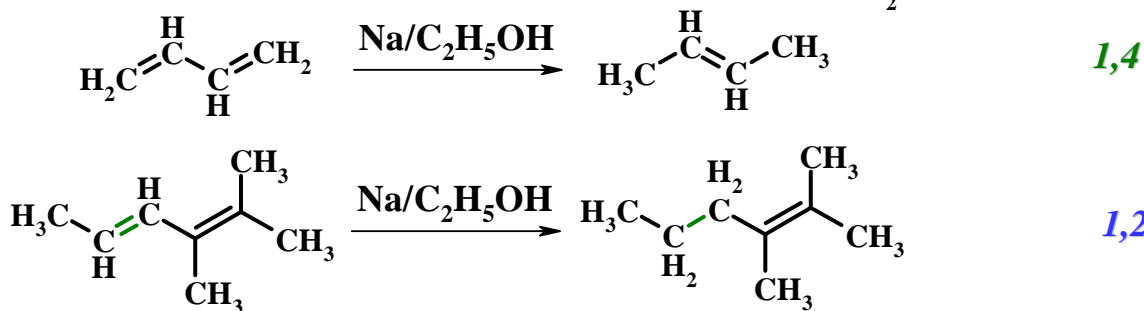
## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

1. Реакция гидрогенизации (*водород «в момент выделения»* или *на поверхности металлического катализатора*):

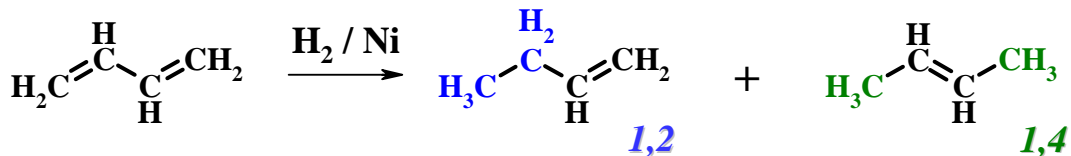
Сопряженные двойные связи  
диеновых углеводородов  
вступают в реакции  
присоединения согласованно:



**Водород в  
момент  
выделения:**



**Водород на  
катализаторе:**

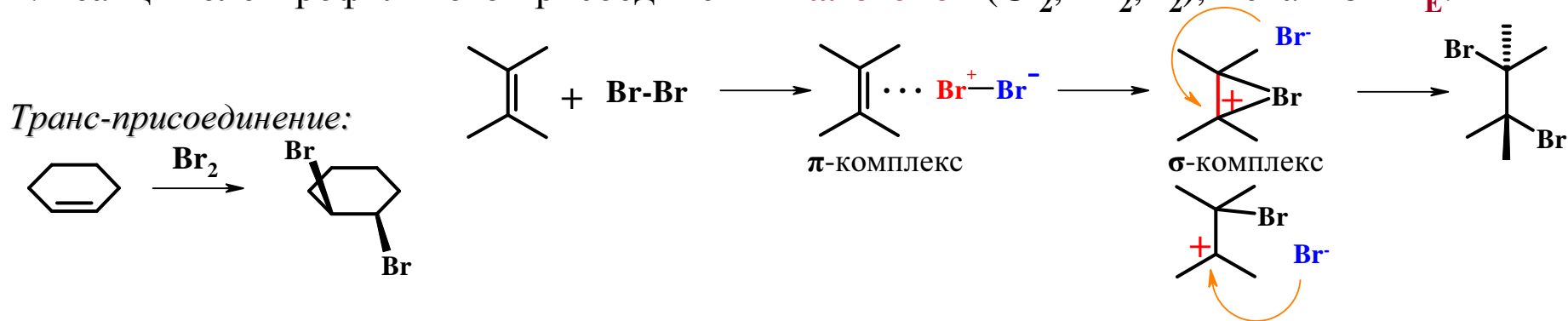


Образование того или иного продукта присоединения у **диенов** регулируется **температурой**: при комнатной и повышенной преобладает продукт **1,4**. Продукт **1,2** образуется преимущественно при низкой температуре (ниже  $-60^\circ C$ ). 12

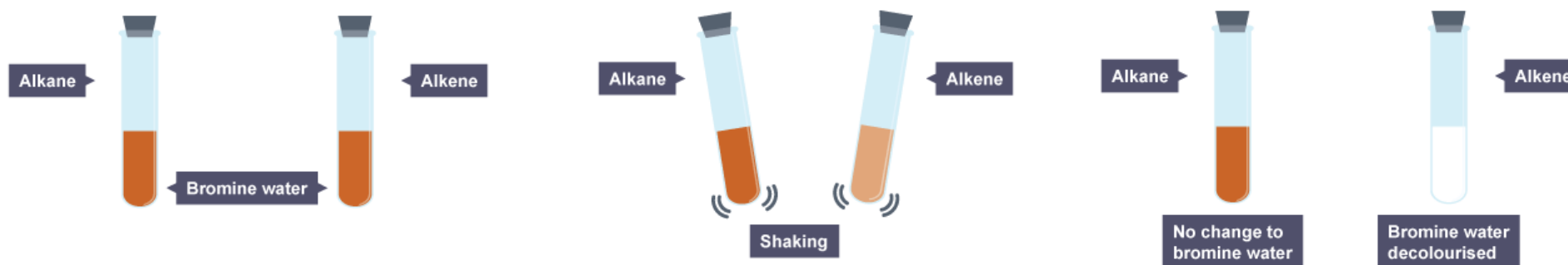
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

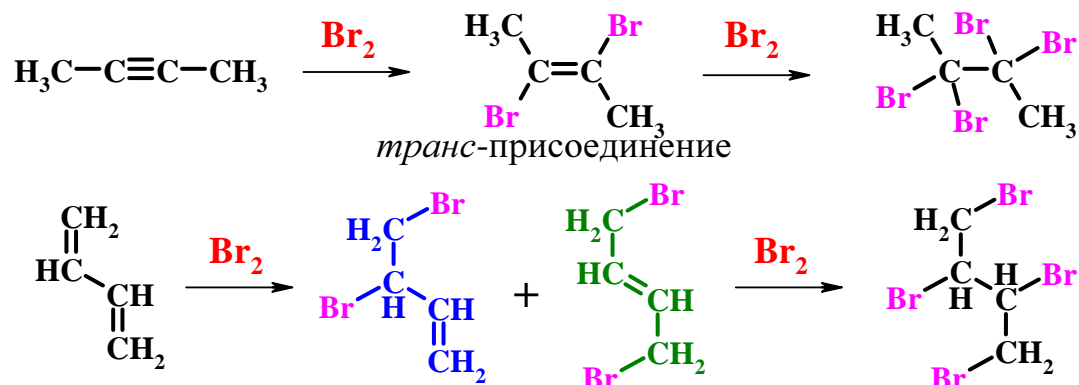
2. Реакция электрофильного присоединения **галогенов** ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), механизм  $\text{A}_E$ :



Бромная вода или раствор брома в  $\text{CCl}_4$  – качественный тест на **алкены/алкины**...



**Алкины и диены** присоединяют бром в две стадии:

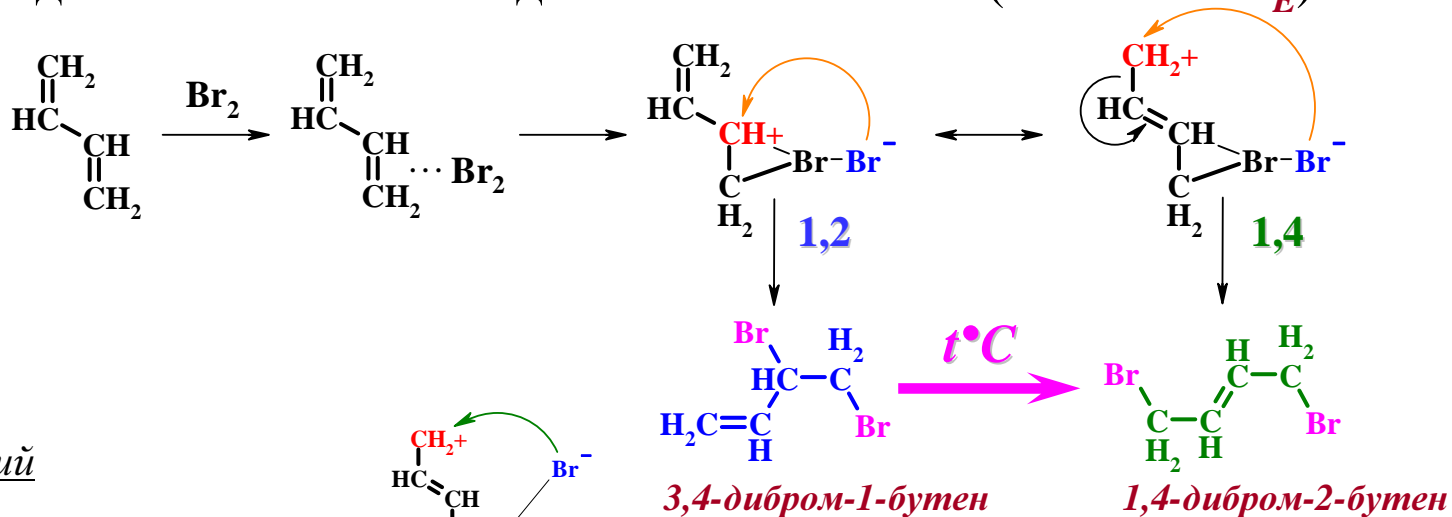


присоединение второй молекулы галогена происходит гораздо труднее

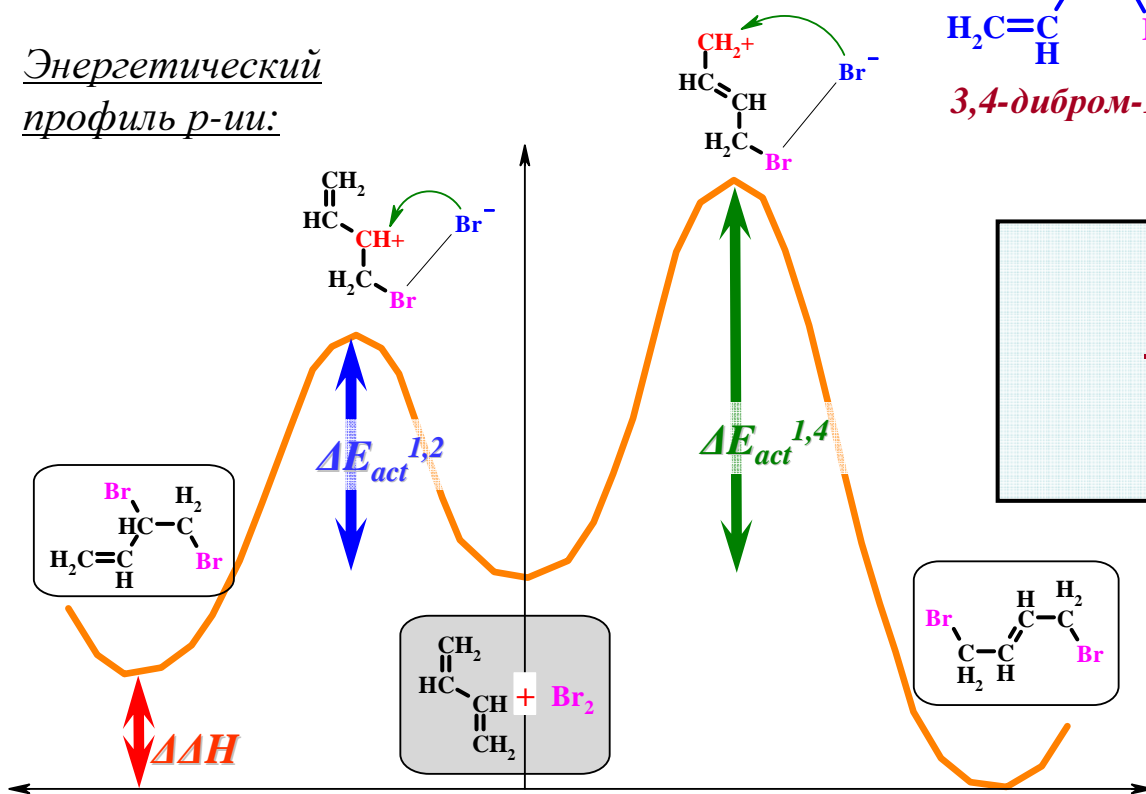
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

2-а. Присоединение **галогенов** к диеновым системам (механизм  $A_E$ ):



Энергетический  
профиль р-ии:



**Термодинамический и  
кинетический контроль  
химических реакций в  
органической химии**

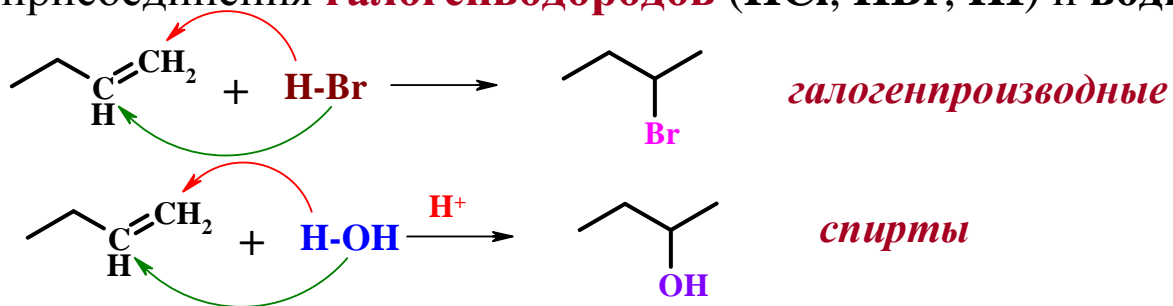
$-80^\circ C \Rightarrow 80\% \{1,2\}$

$+40^\circ C \Rightarrow 80\% \{1,4\}$

# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

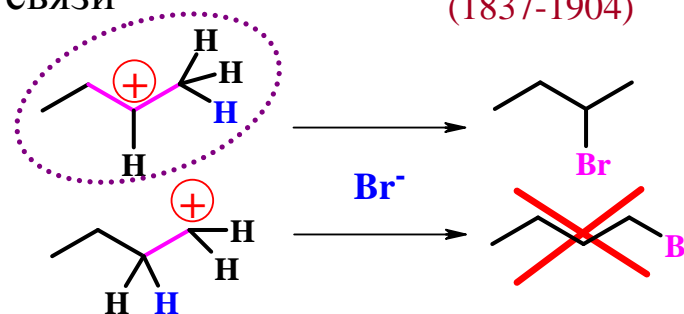
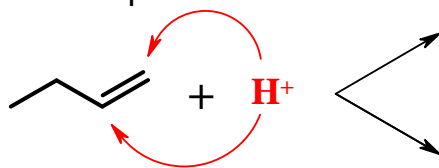
2. Реакция присоединения **галогенводородов** (HCl, HBr, HI) и воды (H<sub>2</sub>O):



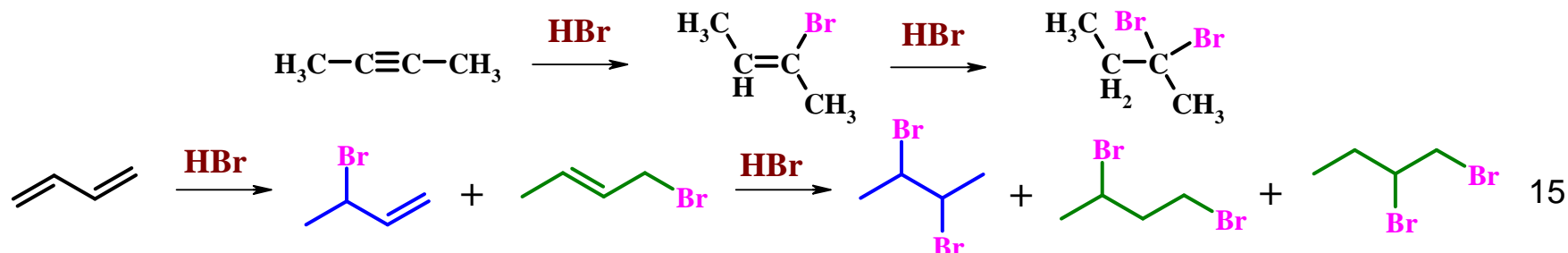
**В. В. Марковников**  
(1837-1904)

**Правило Марковникова:** при взаимодействии галогеноводородов и родственных им соединений с несимметричными алкенами (алкинами, диенами) атом водорода направляется к наиболее гидрогенизированному атому карбона кратной связи

**Правило Марковникова** регулирует относительная устойчивость промежуточно образующихся **карбокатионов**



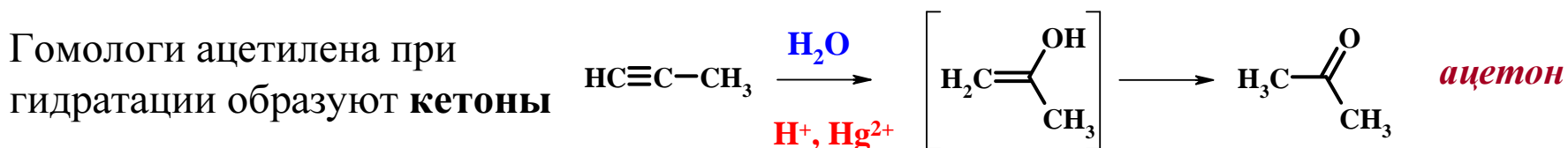
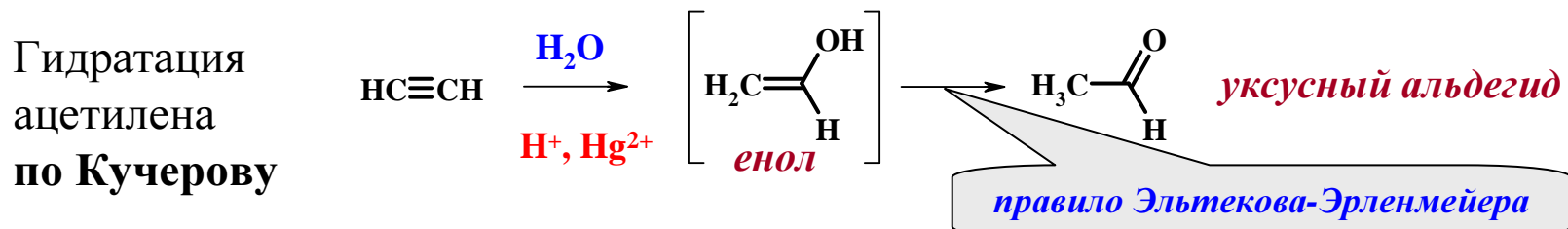
**Алкины и диены** присоединяют **бромоводород** также в две стадии:



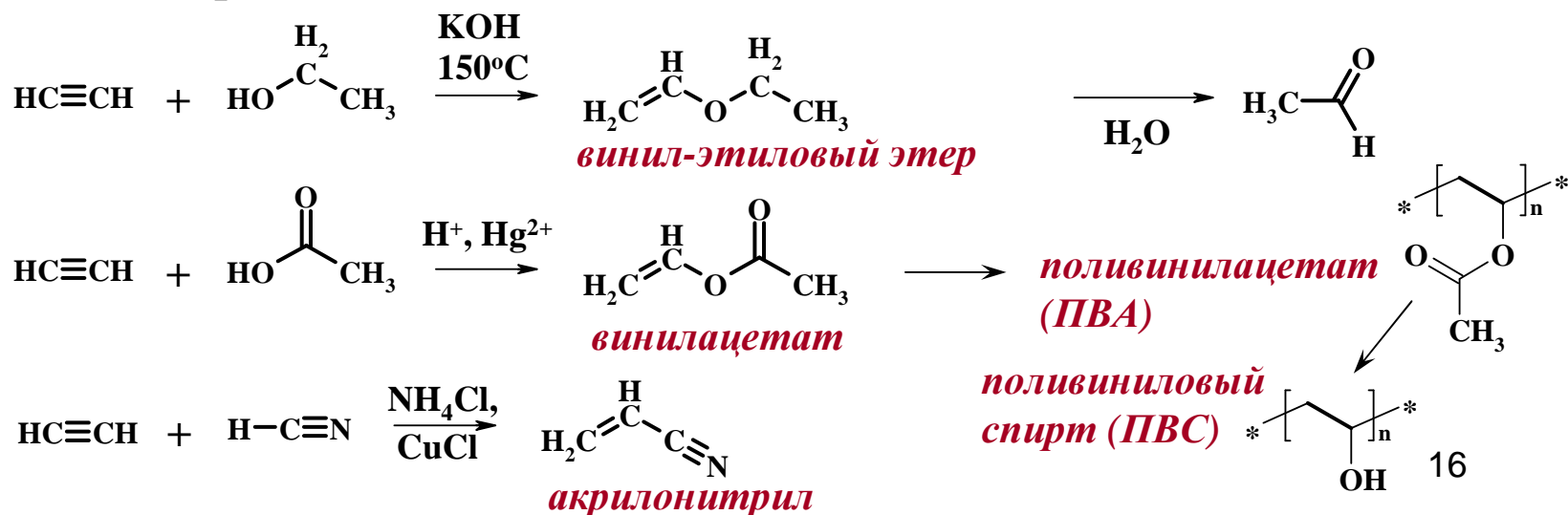
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

2. Реакция присоединения галогенводородов (HCl, HBr, HI), **воды** (H<sub>2</sub>O) и др. *соед.*:



Продукты присоединения к ацетилену – сырье для индустрии **высокомолекулярных соединений** (*полимеров*):





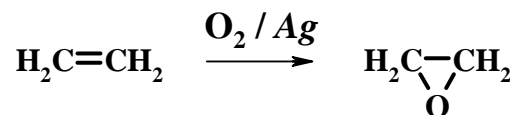
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

### 3. Окисление алкенов, алкинов (и диенов)

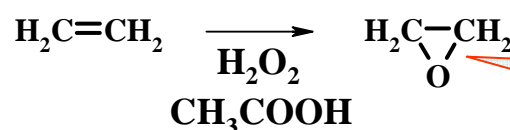
#### Эпоксидование алкенов

Промышленность:



*окись этилена*

Лабораторная методика:



*Эпоксидный, оксИРановый цикл*

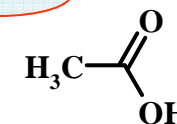
**Окись этилена** –

крупнотоннажный  
полупродукт  
химической  
промышленности

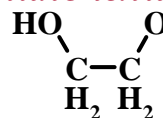


*уксусный альдегид*

*уксусная кислота*



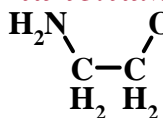
*этиленгликоль*



*эстеры и полимеры на основе  
этиленгликоля (напр., ПЭТ)*

*полиэтиленгликоли,  
неионогенные ПАВ*

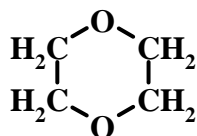
*этаноламин*



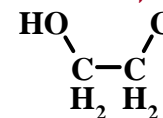
*диэтаноламин, триэтаноламин*

*тиогликоль,  
дитиогликоль*

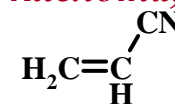
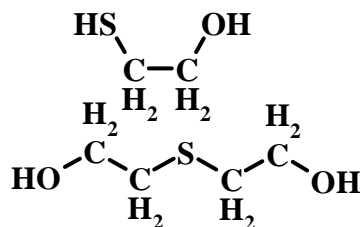
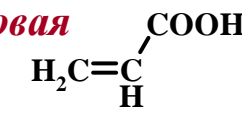
*диоксан*



*этиленциангидрин*



*акрилонитрил, акриловая  
кислота, полимеры*

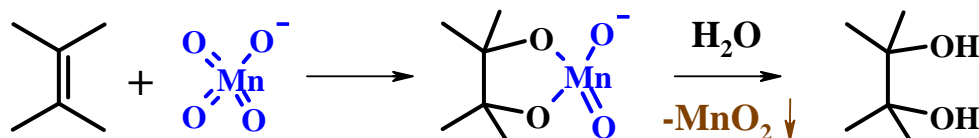


# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

### 3. Окисление алкенов, алкинов (и диенов)

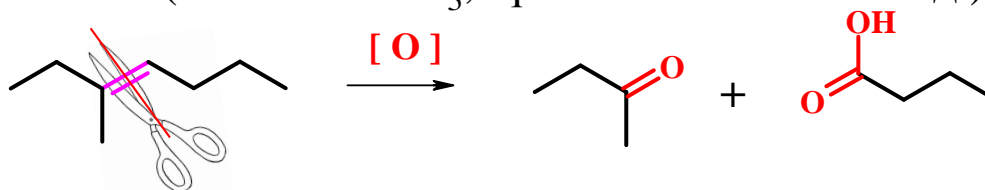
Мягкое окисление алкенов перманганатом (разбавленный водный раствор  $\text{KMnO}_4$ , на холоду)



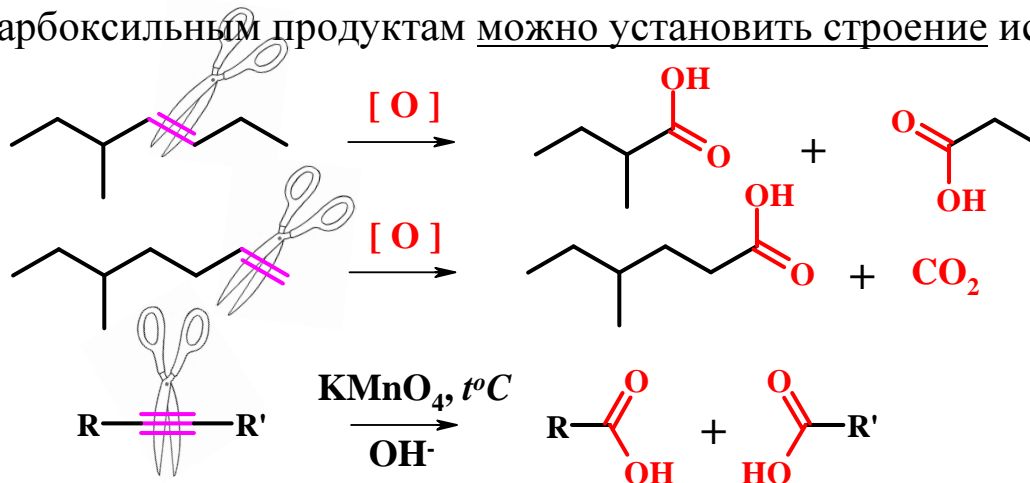
*1,2-гликоль*

*$\text{KMnO}_4$  как дезинфицирующее средство*

Деструктивное окисление алкенов и алкинов концентрированным водным перманганатом калия (а также  $\text{HNO}_3$ , хромовой смесью и т.д.) при нагревании



Окисление «*разрезает*» молекулу алкена/алкина по кратной связи. По образовавшимся карбонильным и карбоксильным продуктам можно установить строение исходного соединения.

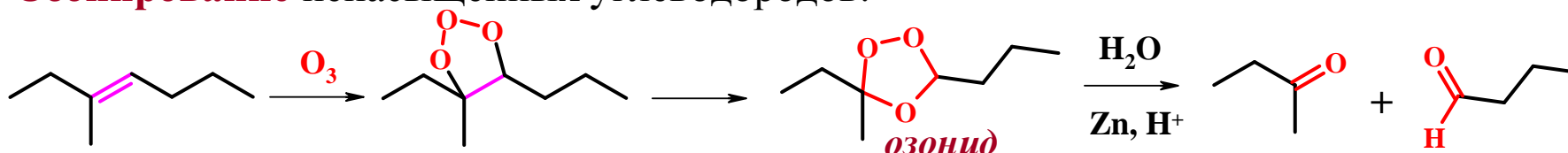


# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

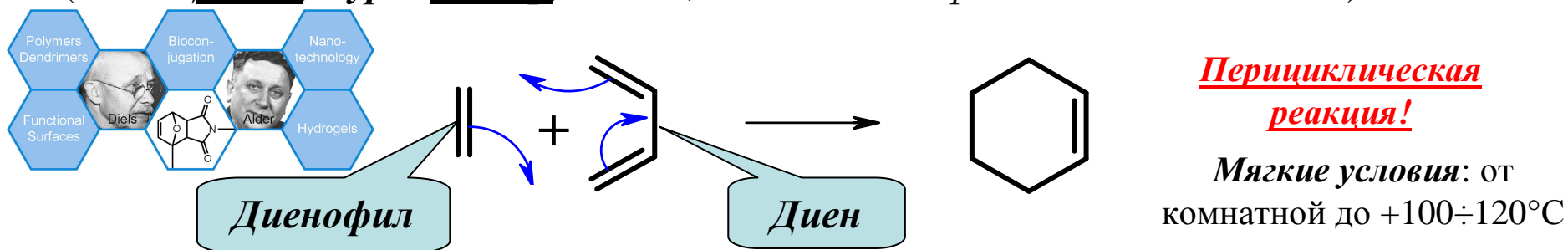
## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

### 3. Окисление алкенов, алкинов (и диенов)

**Озонирование** ненасыщенных углеводородов:



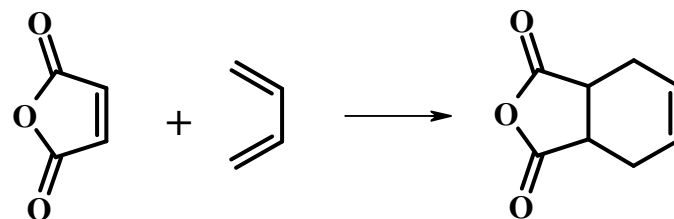
### 4. **Диеновый синтез**: реакция циклоприсоединения диеновых углеводородов (Отто Дильс, Курт Альдер, 1928 г., Нобелевская премия по химии 1950 г.)



Раскрытие старых и образование новых химических связей происходит синхронно!!!

Электронодонорные заместители (+M) в молекуле **диена** и электроноакцепторные группировки (-M) в молекуле **диенофила** ускоряют реакцию.

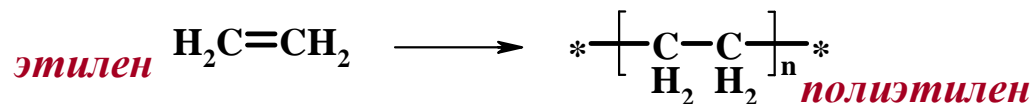
Образование **аддукта с малеиновым ангидридом** используется, например, для количественного определения диеновых углеводородов в нефтепродуктах:



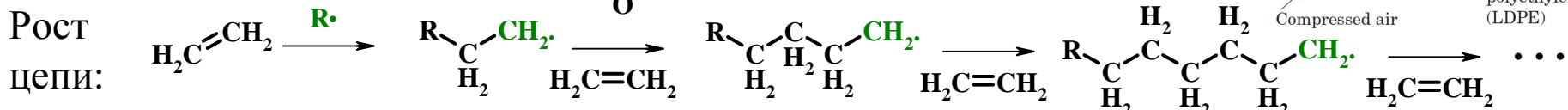
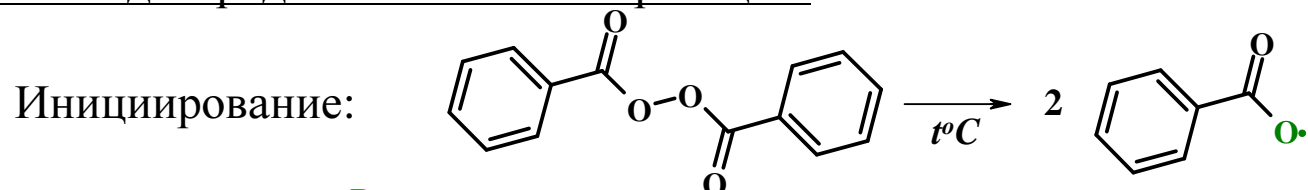
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

### 5. Реакции полимеризации алкенов, алкинов и диенов

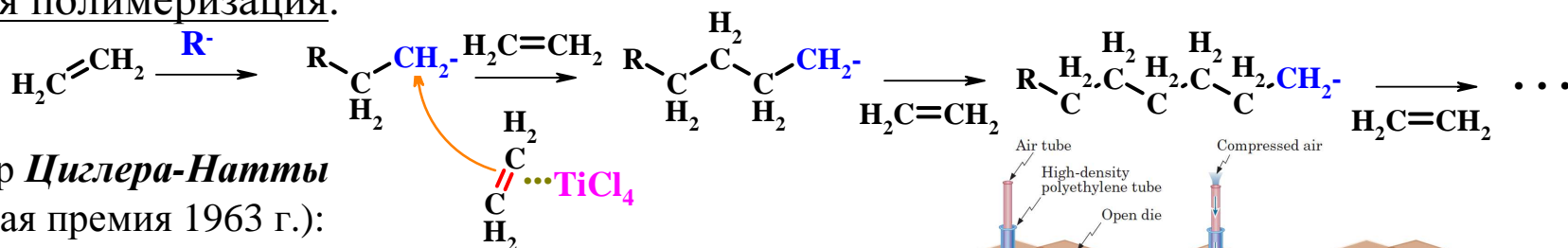


Свободно-радикальная полимеризация:



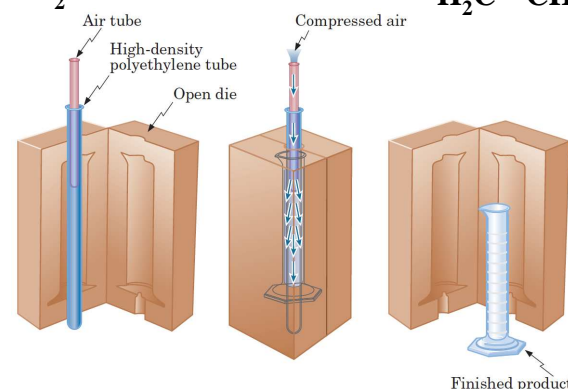
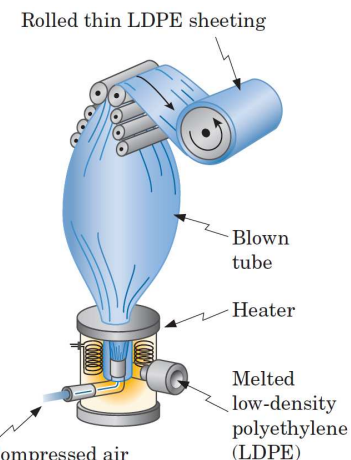
**Полиэтилен высокого давления** (низкой плотности): этилен, 500°C, 1000-2000 атм, кислород/пероксиды

Анионная полимеризация:



Катализатор **Циглера-Натты**  
(Нобелевская премия 1963 г.):  
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

**Полиэтилен низкого давления** (высокой плотности):  
этилен, 120-150°C, 1-20 атм,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

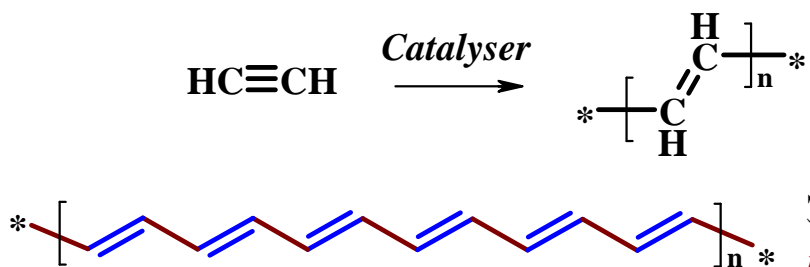


# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

### 5. Реакции полимеризации алкенов, алкинов и диенов

**Полиацетилен** был впервые получен *Дж. Наттой* в 1958 г.:

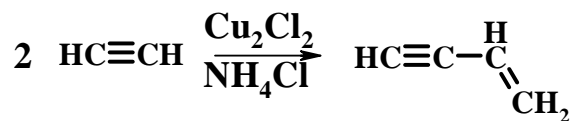


Стереорегулярный полимер высокой молекулярной массы с *транс-конфигурацией* элементарных звеньев, *черный ни в чем не растворимый* кристаллический порошок

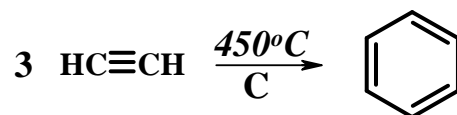
За счет наличия *системы сопряженных связей*, **полиацетилен** может проводить электрический ток

**Полиацетилен** относится к полупроводниковым материалам. Его **допирование** различными соединениями (например, йодом, солями металлов) позволило повысить электропроводность на порядки величины, приблизив к электропроводности металлов (*Нобелевская премия 2000 г.*)

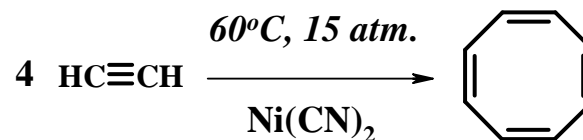
Полимеризация **ацетилена** осложняется процессами **олигомеризации**, известными с начала XX в.:



**винилацетилен**



**бензол**



**циклооктатетраен**

Разработаны технологии синтеза **полиацетилена**, которые включают, в частности, раскрытие цикла **циклооктатетраена** с последующей полимеризацией

# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

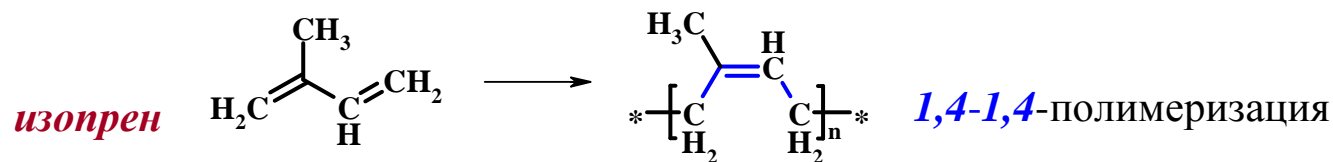
## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

### 5. Реакции полимеризации алкенов, алкинов и диенов

Полимеры на основе **1,3-диеновых** углеводородов.

**Каучук**, стереорегулярный *Z*- (или *цис*-) *поли-изопрен* (ММ 100000-150000).

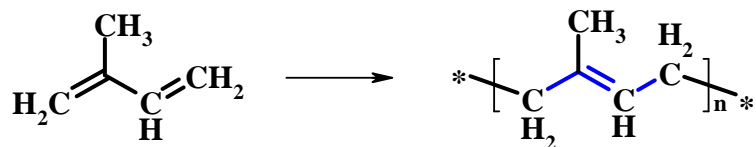
Добывается из сока *Гевеи Бразильской* (содерж. *каучука* до 50%).



Большая часть природного **каучука** используется для производства **автомобильных шин**.

Для улучшения механических свойств **каучук** **вулканизируют** – нагревают с **серой**, которая образует ди- и поли-сульфидные мостики между полимерными цепочками

Другой природный полимер на основе *изопрена* – **гуттаперча** имеет полимерные цепи с *E*(*транс*)-конфигурацией двойных связей, меньшую молекулярную массу (ММ 30000-50000) и более высокую плотность:



**Гуттаперча** не обладает пластичностью **каучука**, более твердая и хрупкая, использовалась для изготовления мячей для гольфа

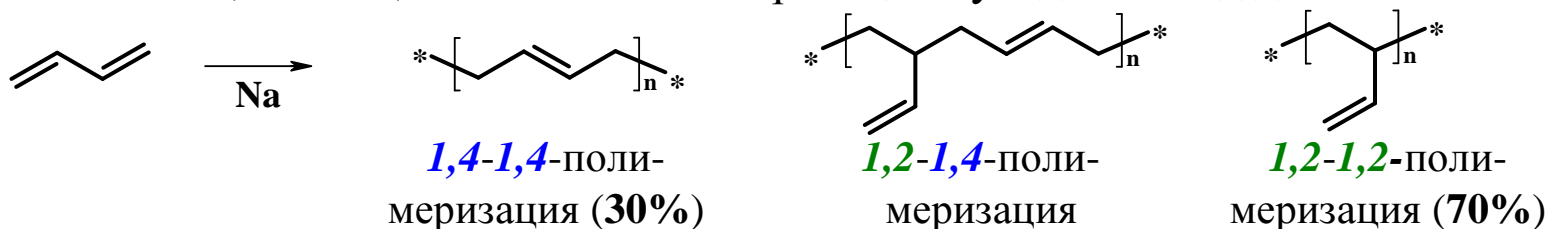
# Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены

## Химические свойства ненасыщенных углеводородов

### 5. Реакции полимеризации алкенов, алкинов и диенов

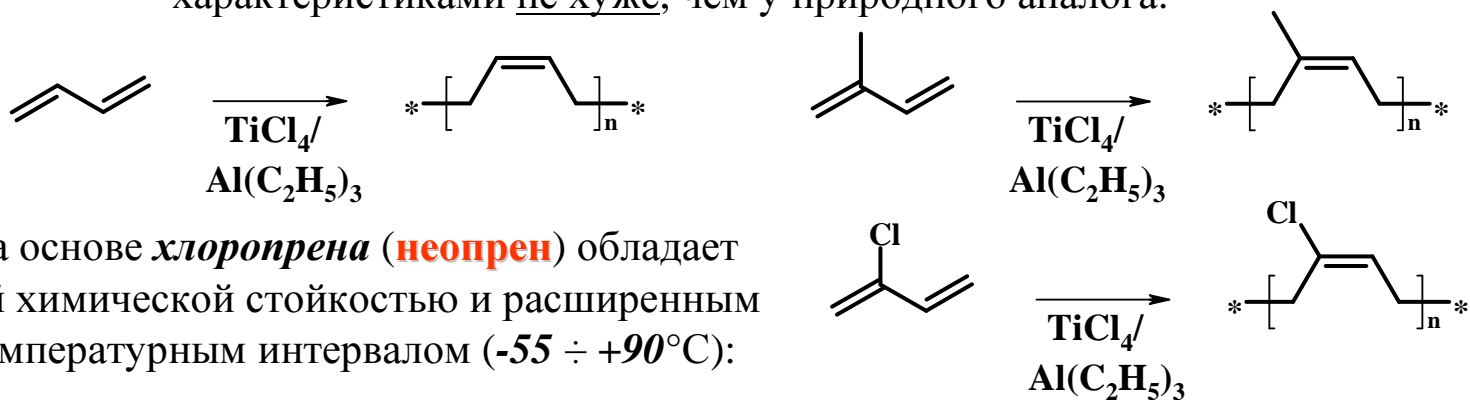
Полимеры на основе **1,3-диеновых** углеводородов.

**С.В. Лебедев**, 1928 г., анионная полимеризация бутадиена под действием **Na**



*Худшие механические характеристики по сравнению с натуральным каучуком*

Использование катализаторов **Циглера-Натты** – **TiCl<sub>4</sub>·Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>** – позволило получить стереорегулярные синтетические каучуки на основе бутадиена и изопрена с механическими характеристиками не хуже, чем у природного аналога:

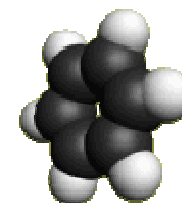


В настоящее время распространены технологии **сополимеризации бутадиена со стиролом** (бутадиен-стирольный каучук) и **акрилонитрилом** (бутадиен-нитрильный каучук)



# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

## БЕНЗОЛ (БЕНЗЕН, BENZENE):



1825 – Майкл Фарадей, выделение из конденсата светильного газа

1833 – Эйльхард Мичерлих, сухая перегонка кальциевой соли бензойной к-ты (сама кислота получалась при сублимации из смолы кустарника *Styrax benzoin*)

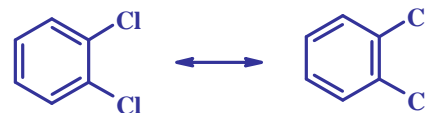
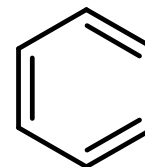
1837 – Огюст Лоран: *phen* ≡ **ФЕН** (название радикала C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- **ФЕНИЛ**)

1845 – Чарльз Мэнсфилд, выделение бензола из каменноугольной смолы

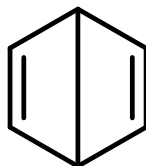
1855 – Август Хоффман, название класса: «*ароматические соединения*»

~1860 – брутто-формула бензола C<sub>n</sub>H<sub>n</sub> (n=6)

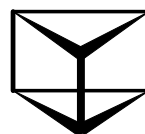
1865 – **Август Кекуле**, циклическая структура бензола



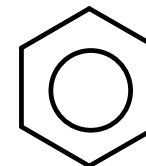
1867 – Дж. Дьюар:



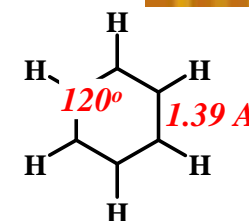
1869 – А. Ладенбург:



1899 – Ф. Тиеле (теория парциальных валентностей):



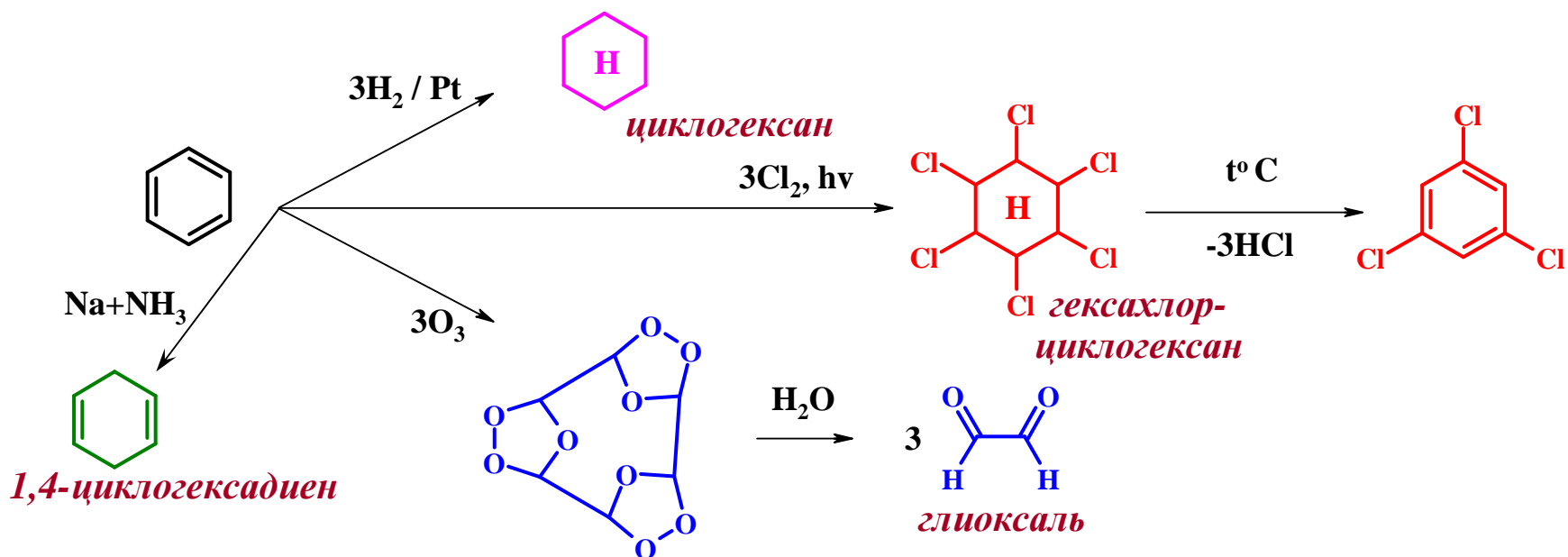
1926 – Катлин Лонсдейл: структура бензола, рентгенографическое исследование



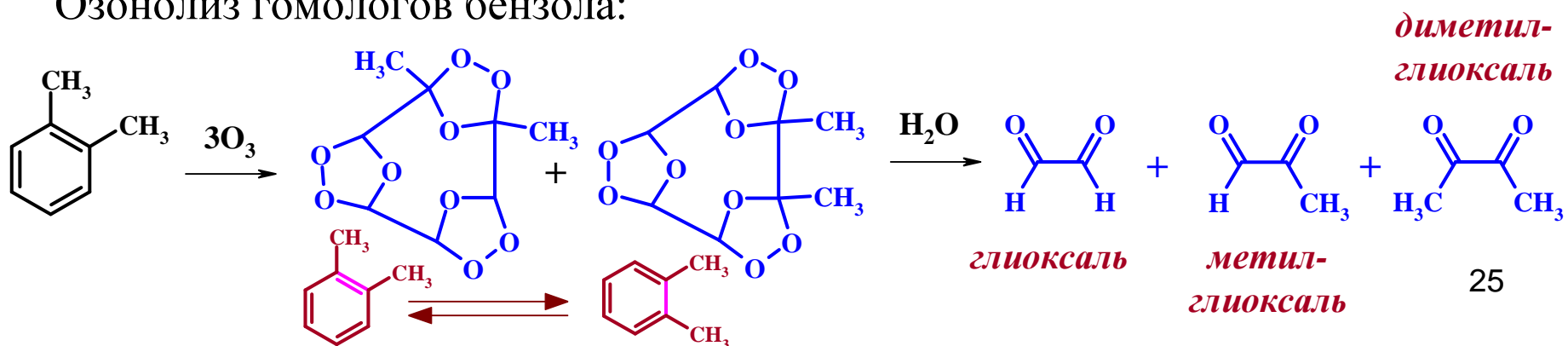


# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

*Бензол*  $\equiv$  1,3,5-циклогексатриен, но для него не характерны реакции присоединения!



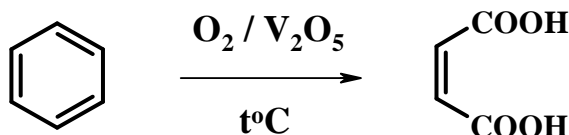
Озонолиз гомологов бензола:



# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

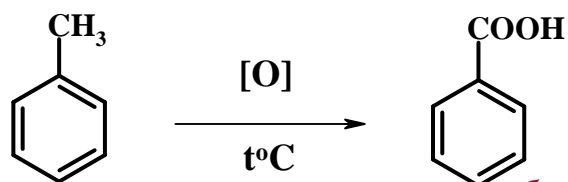
**ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ:** бензольное кольцо  
очень устойчиво к действию окислителей!

*Скорее как исключение:*



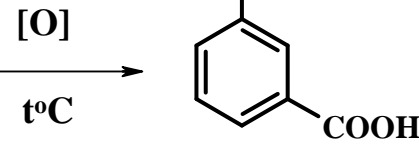
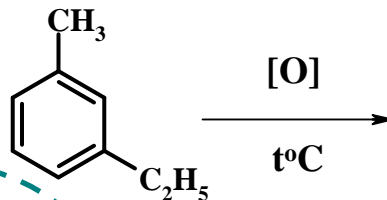
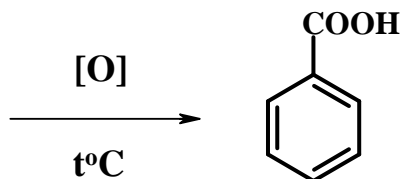
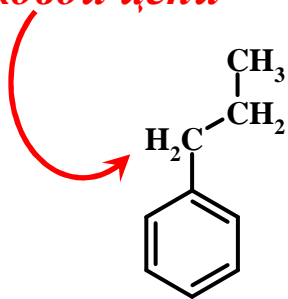
*малеиновая кислота*

*α-положение  
боковой цепи*



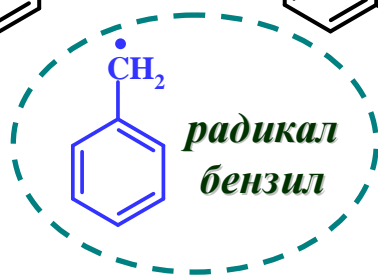
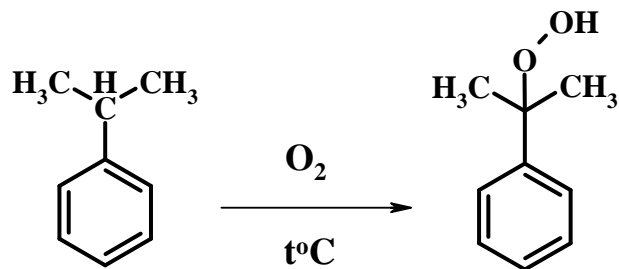
*бензойная кислота*

**[O] = CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>...**

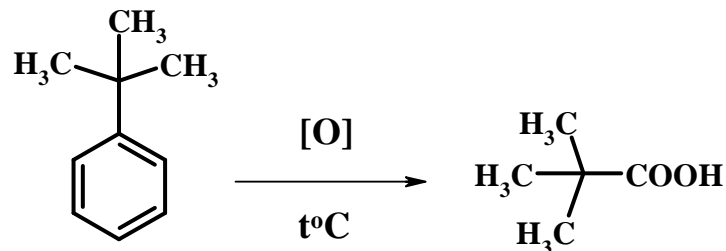


*изофталевая кислота*

Образование *гидропероксидов:*

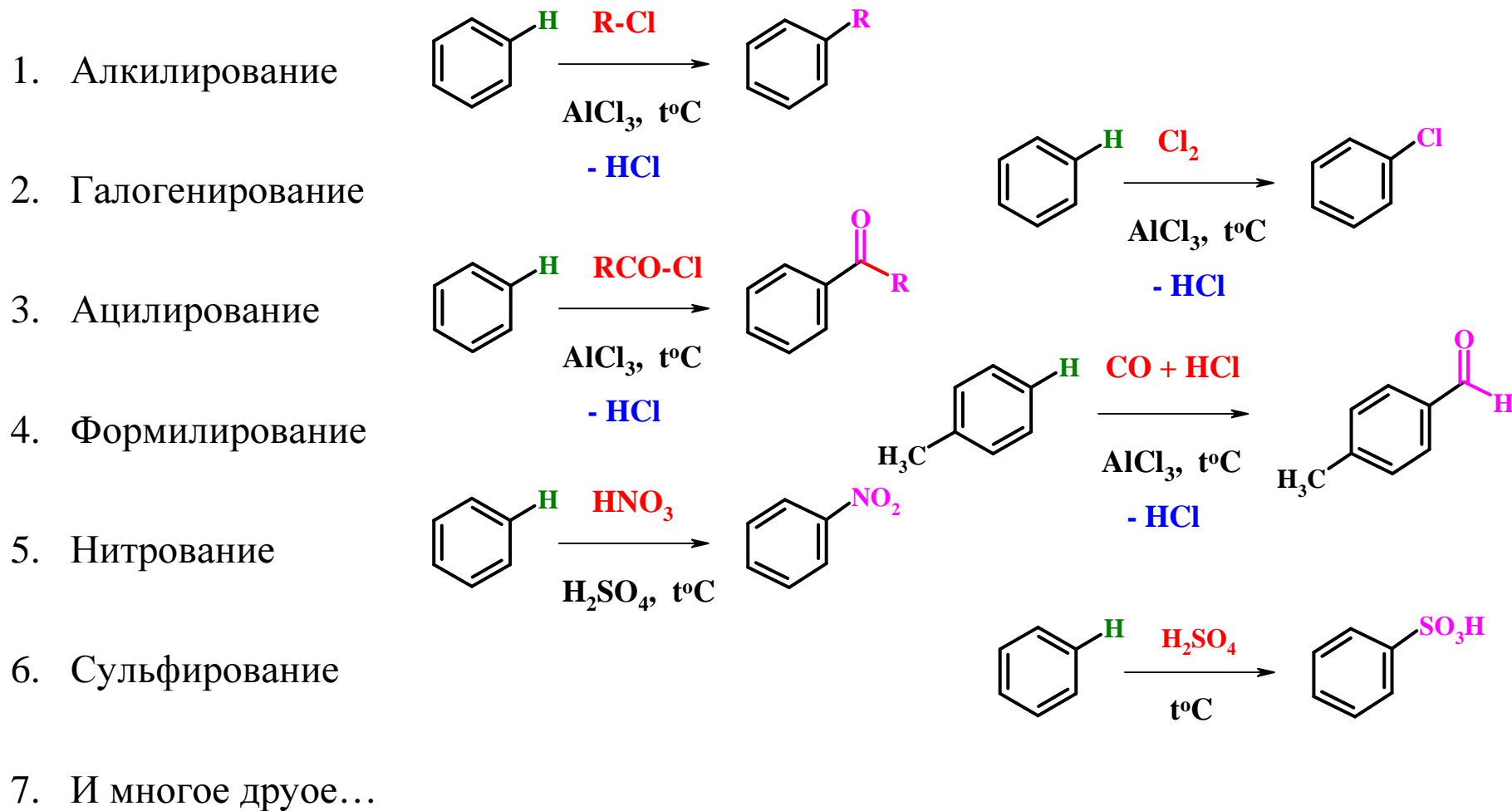


Однако:



# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

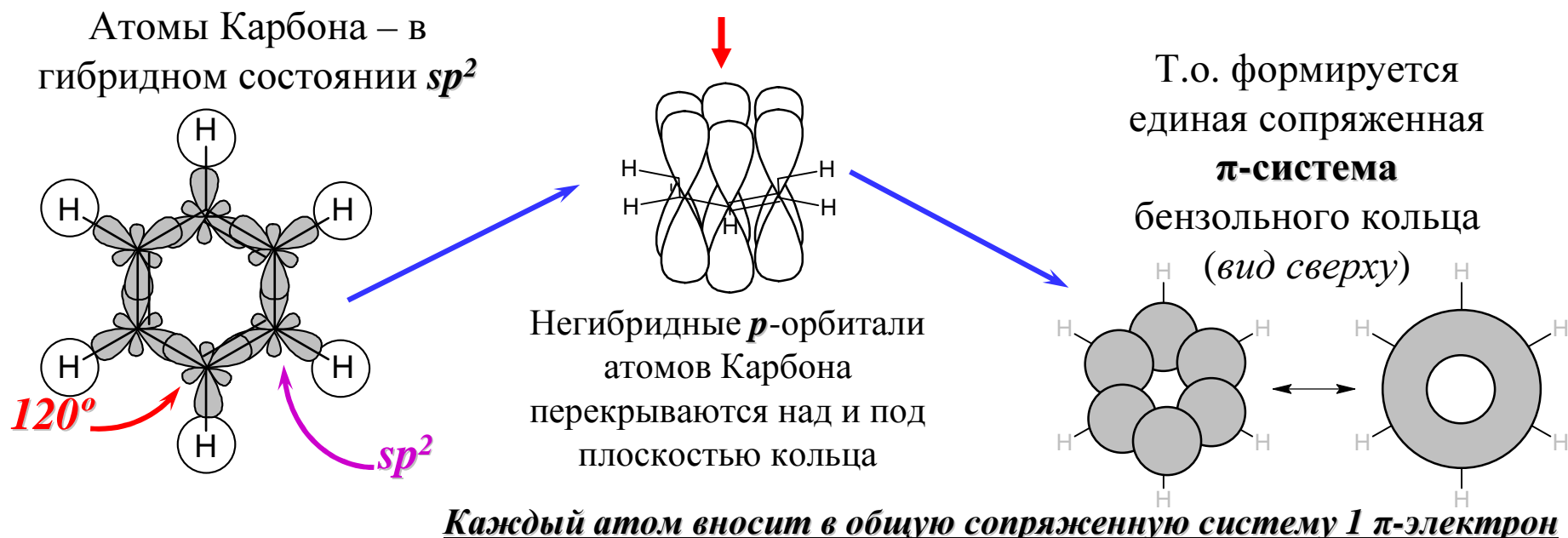
Наиболее характерными химическими реакциями бензола оказываются *реакции замещения*:



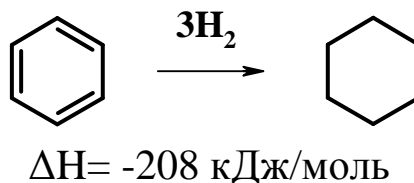
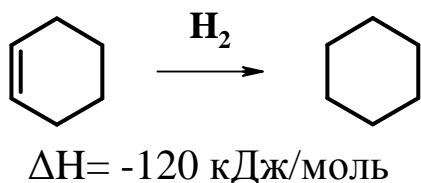
# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

**АРОМАТИЧНОСТЬ** – свойство циклических полиненасыщенных молекул, обуславливающее их **повышенную термическую и химическую стабильность**, а также значительно более высокую вероятность **реакций замещения**, а не присоединения.

## Строение молекулы бензола



Энергетика бензольного кольца: **АРОМАТИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ**



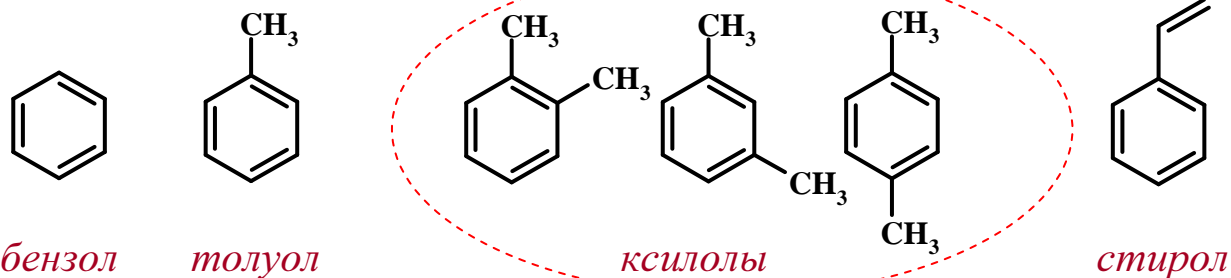
$$120 \times 3 - 208 =$$

**152 кДж/моль**

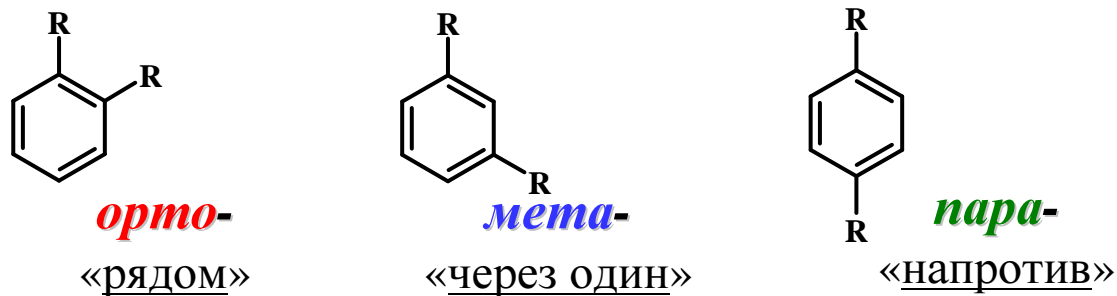
# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

## Номенклатура IUPAC производных бензола

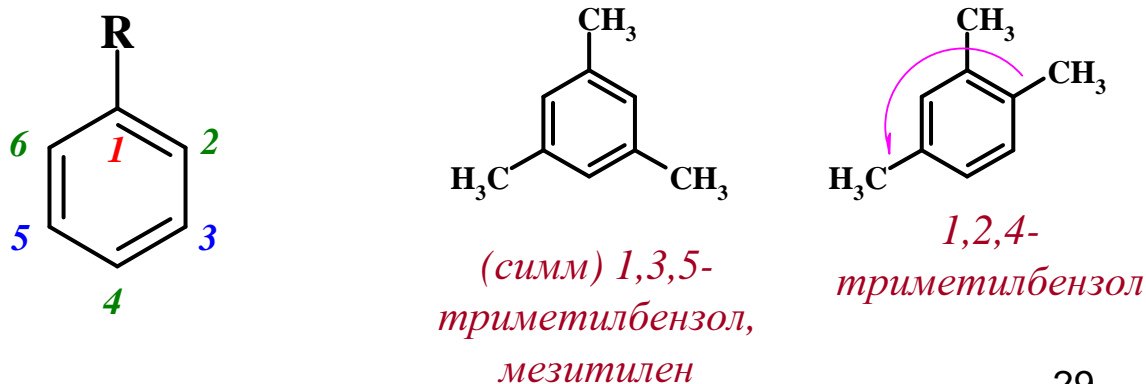
Использование тривиальных названий:



Дизамещенные бензолы:

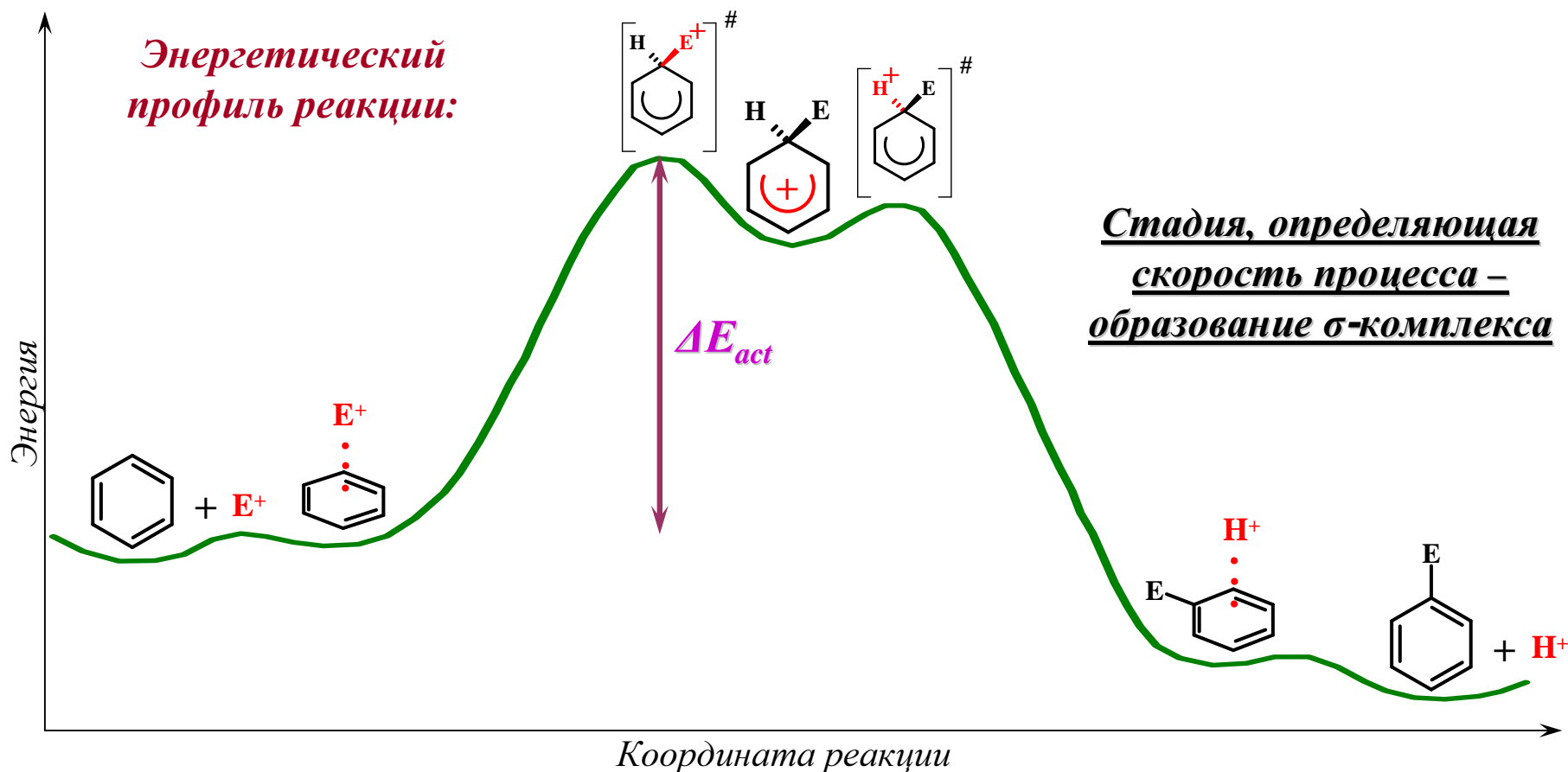
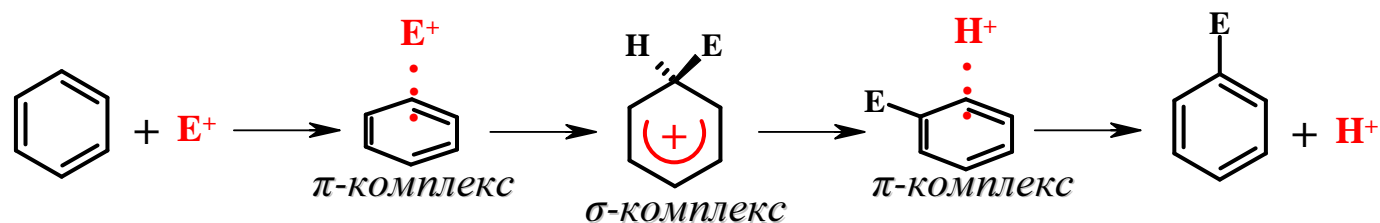


Для трех- и более замещенных бензолов используется нумерация (действует правило минимума суммы индексов)



# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

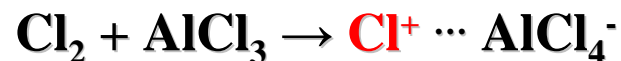
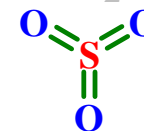
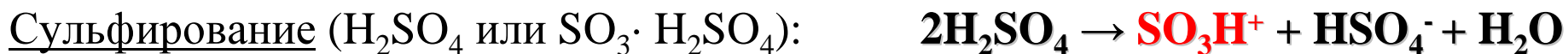
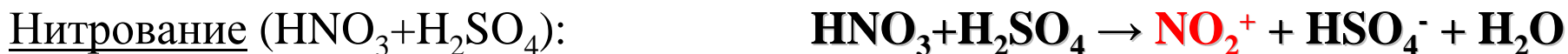
Реакция электрофильного замещения в бензольном кольце –  $S_E$  (Ar)



# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

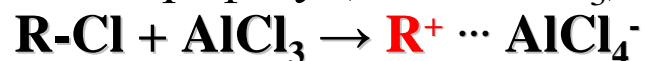
Для прохождения реакции **электрофильного замещения** необходимо присутствие в реакционной среде электронодефицитных положительно заряженных частиц (**E<sup>+</sup>**):

**E<sup>+</sup>** - **электрофильный агент**, для его образования в реакционной среде требуется наличие катализатора (часто – кислот Бренстеда или Льюиса)

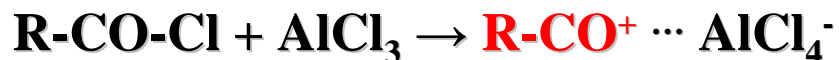


**Кислоты Льюиса:** AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>...

Алкилирование по Фриделю-Крафтсу (R-Cl+AlCl<sub>3</sub>):

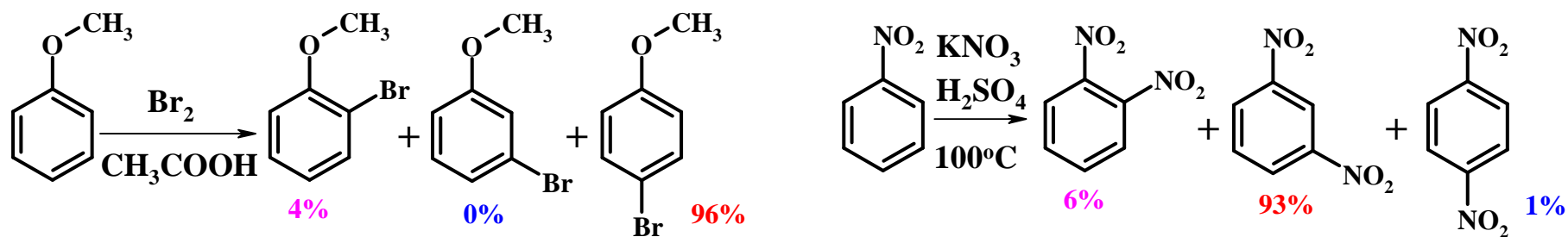


Ацилирование по Фриделю-Крафтсу (R-CO-Cl+AlCl<sub>3</sub>):

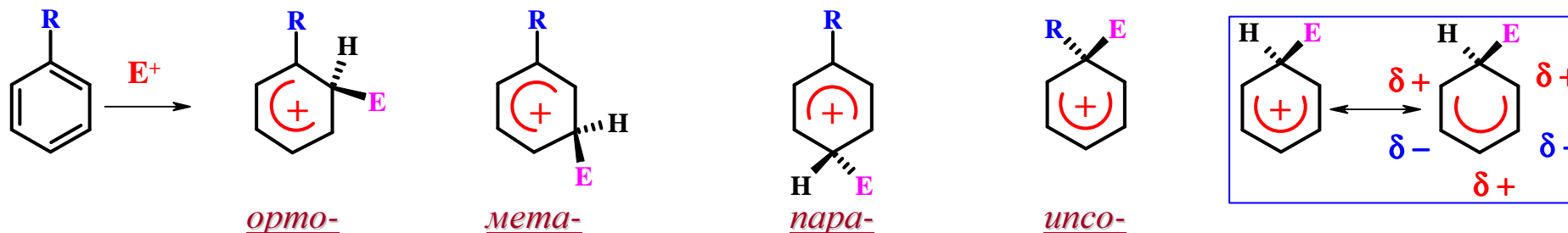


# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

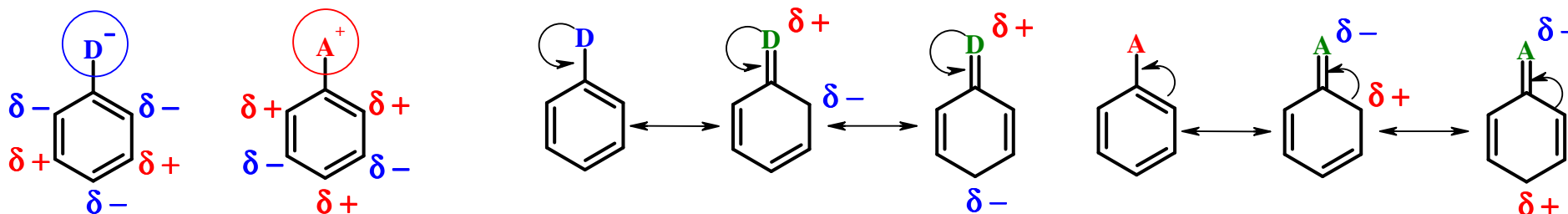
**Ориентирующий эффект** заместителей в бензольном кольце в реакциях электрофильного замещения  $S_E$  (Ar)



Региоселективность (направленность) реакций  $S_E$  (Ar) определяется различной устойчивостью образующихся  $\sigma$ -комплексов:



Заместители изменяют характер распределения электронной плотности в бензольном кольце:





# Органическая химия (БТ-3) – ароматические углеводороды

**Ориентирующий эффект** заместителей в бензольном кольце в реакциях электрофильного замещения  $S_E$  (Ar)

Классификация заместителей по их ориентирующему эффекту:

**Заместители 1 рода** (*орто-/пара*-ориентанты, электронодоноры,  $+I/+M$  эффект)



За счет сопряжения неподеленных электронных пар с  $\pi$ -системой кольца  $+M > +I$

Электронодоноры облегчают (ускоряют) протекание р-ии  $S_E$  (Ar)

**Заместители 2 рода** (*мета*-ориентанты, электроноакцепторы,  $-I/-M$  эффект)



За счет сопряжения поляризованных кратных связей с  $\pi$ -системой кольца  $-M > -I$

Электроноакцепторы затрудняют (замедляют) протекание р-ии  $S_E$  (Ar)

## Органическая химия (БТ-3) – алкены, алкины, диены, арены



Следующая тема – алифатические галогенпроизводные