

Органическая химия

весенний семестр 2017

План лекции:

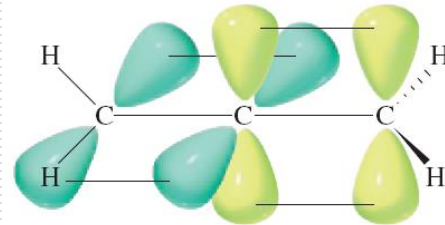
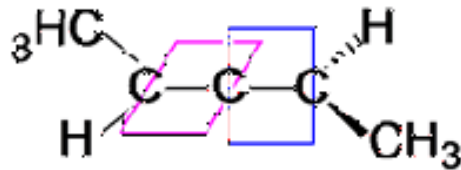
1. Непредельные углеводороды (продолжение):

- диены
- алкины
- Арены

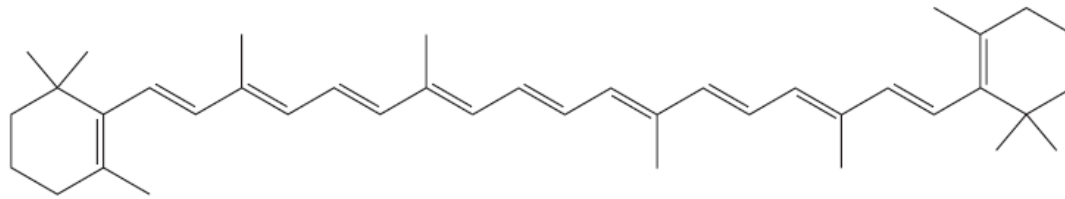
2. Алкилгалогениды, спирты, эфиры, амины (особенности строения, кислотно- основные свойства, нуклеофильность)

Диены: особенности строения

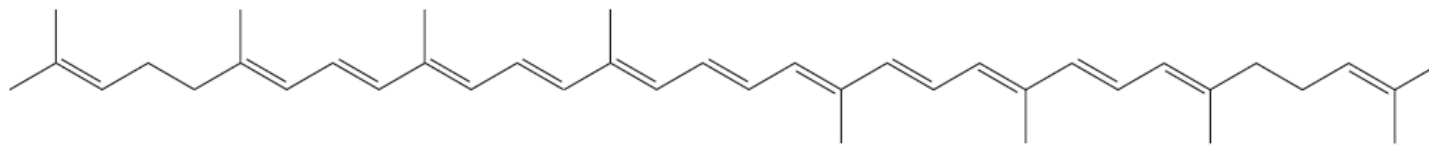
Аллены



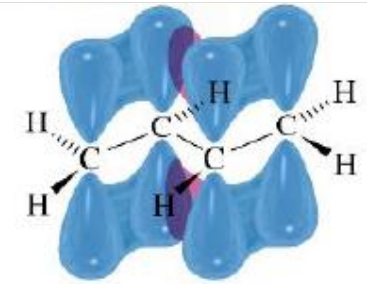
Сопряженные диены



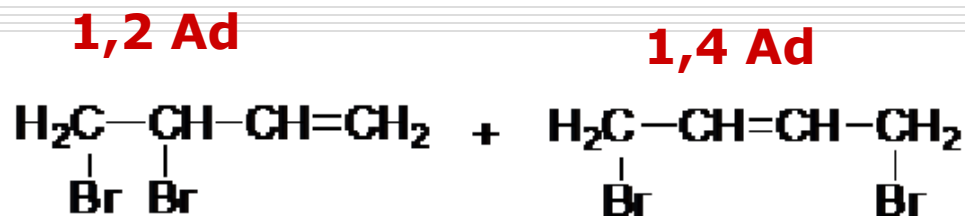
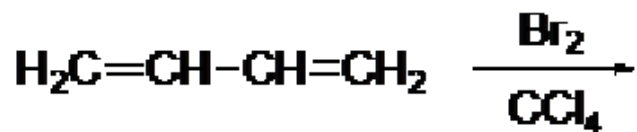
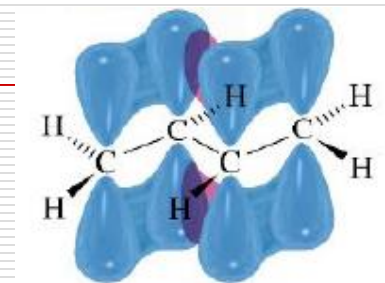
β -carotene
 $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$



lycopene
 $\lambda_{\max} = 474 \text{ nm}$



Сопряженные диены: особенности химического поведения



80%

- 80 °C

20%

54%

- 15 °C

46%

20%

+ 40 °C

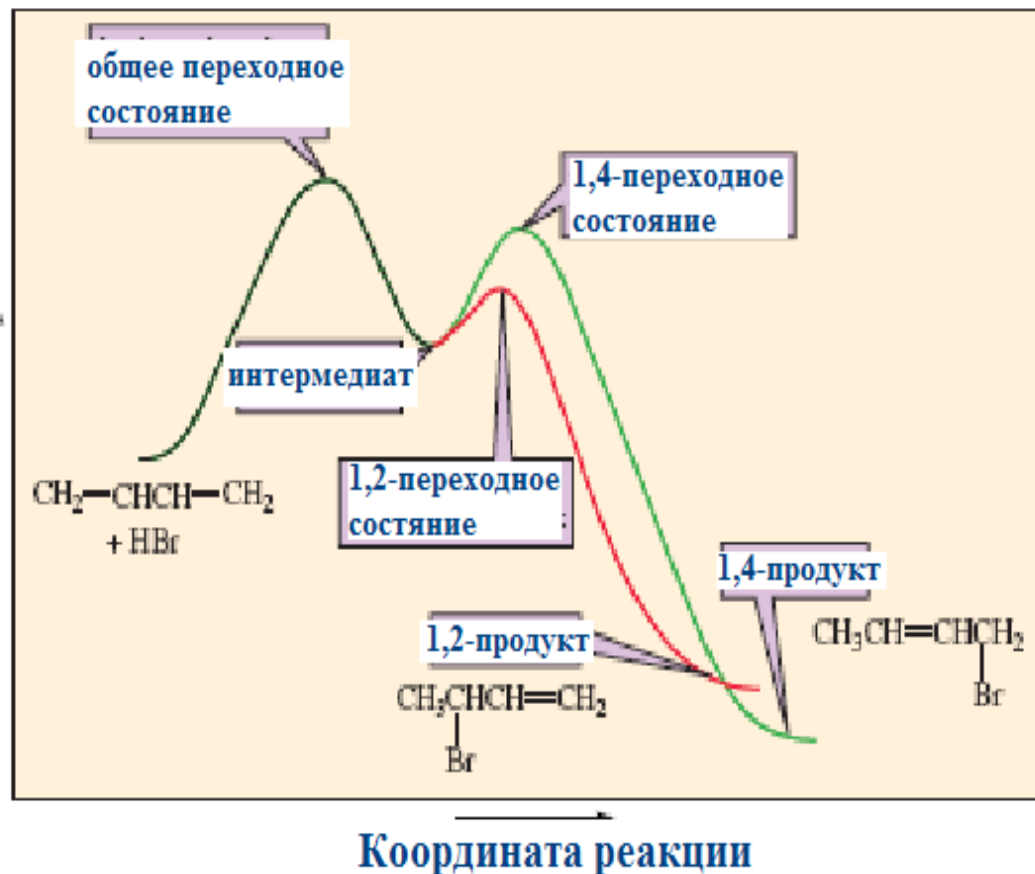
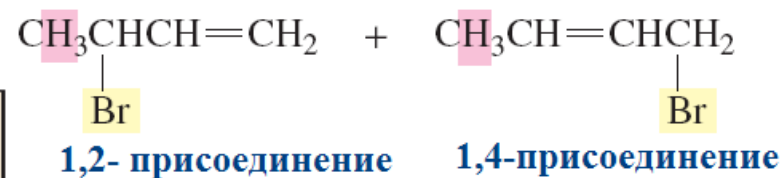
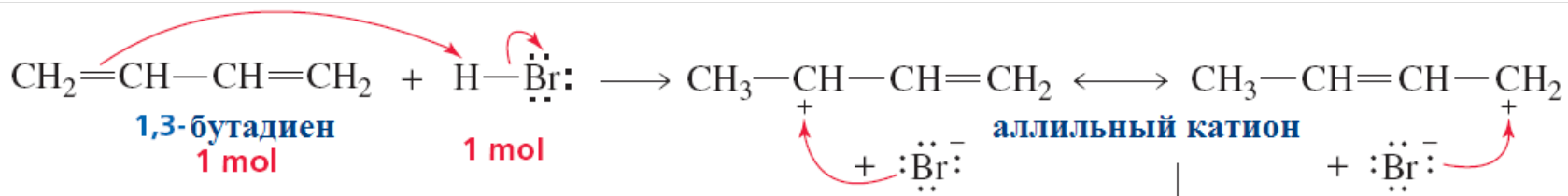
80%

10%

+ 60 °C

90%

Термодинамический vs. кинетический контроль

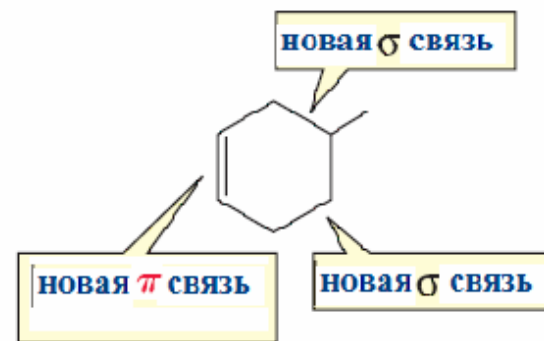
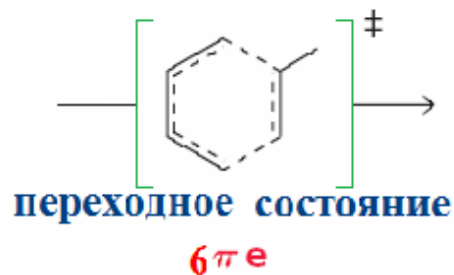


3. Диены

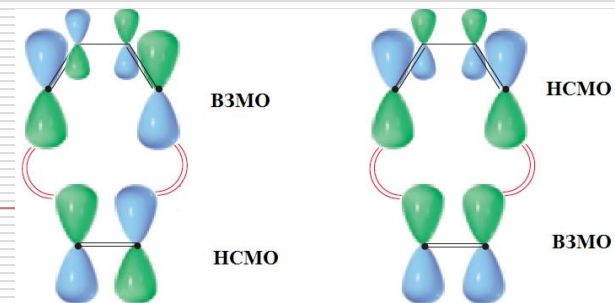
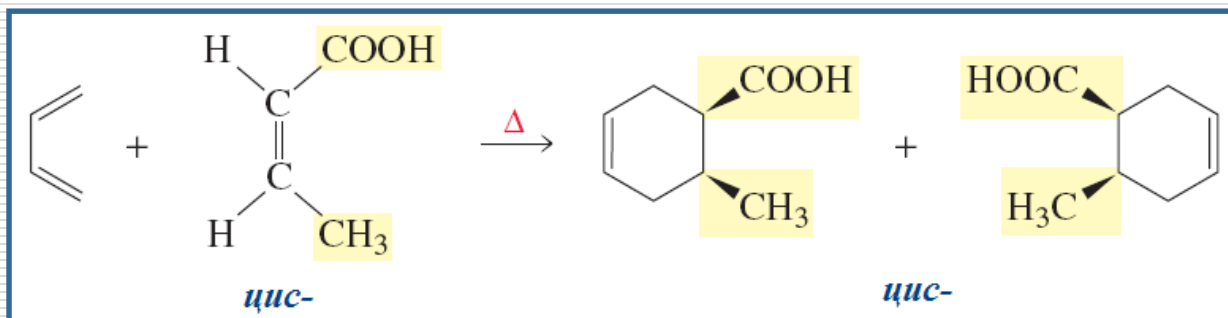
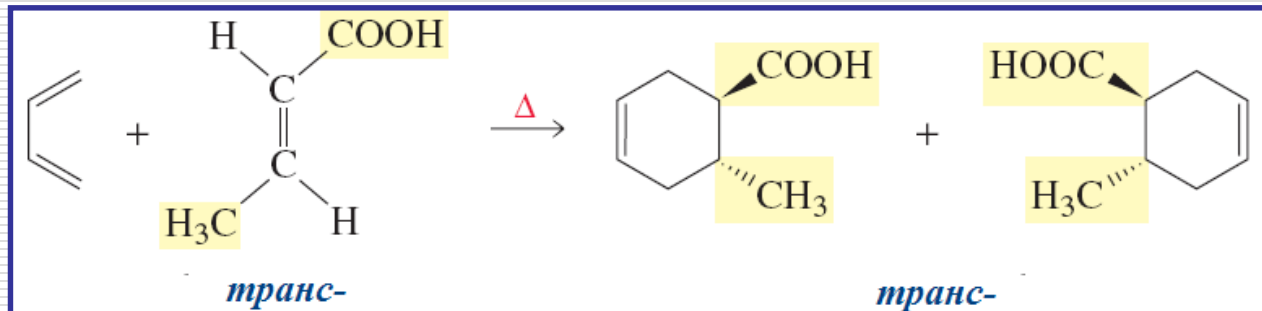
Реакция Дильса -Альдера



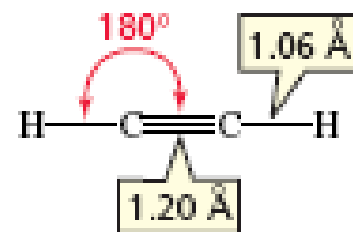
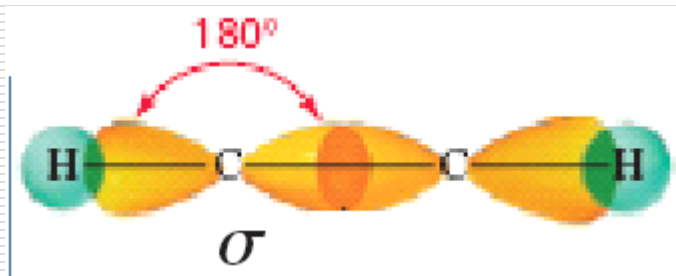
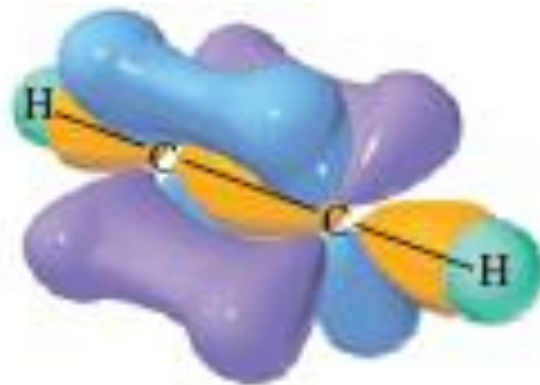
[4 + 2] циклоприсоединение



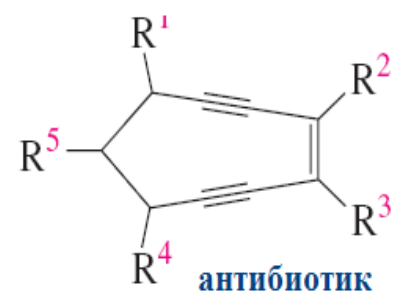
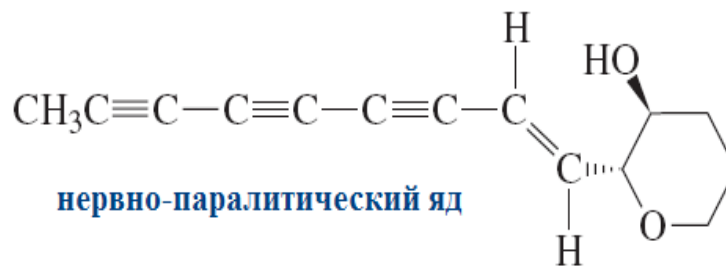
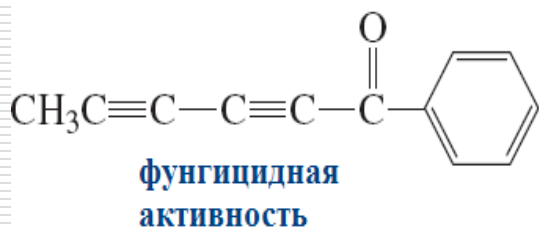
Реакция
стереоселективна:

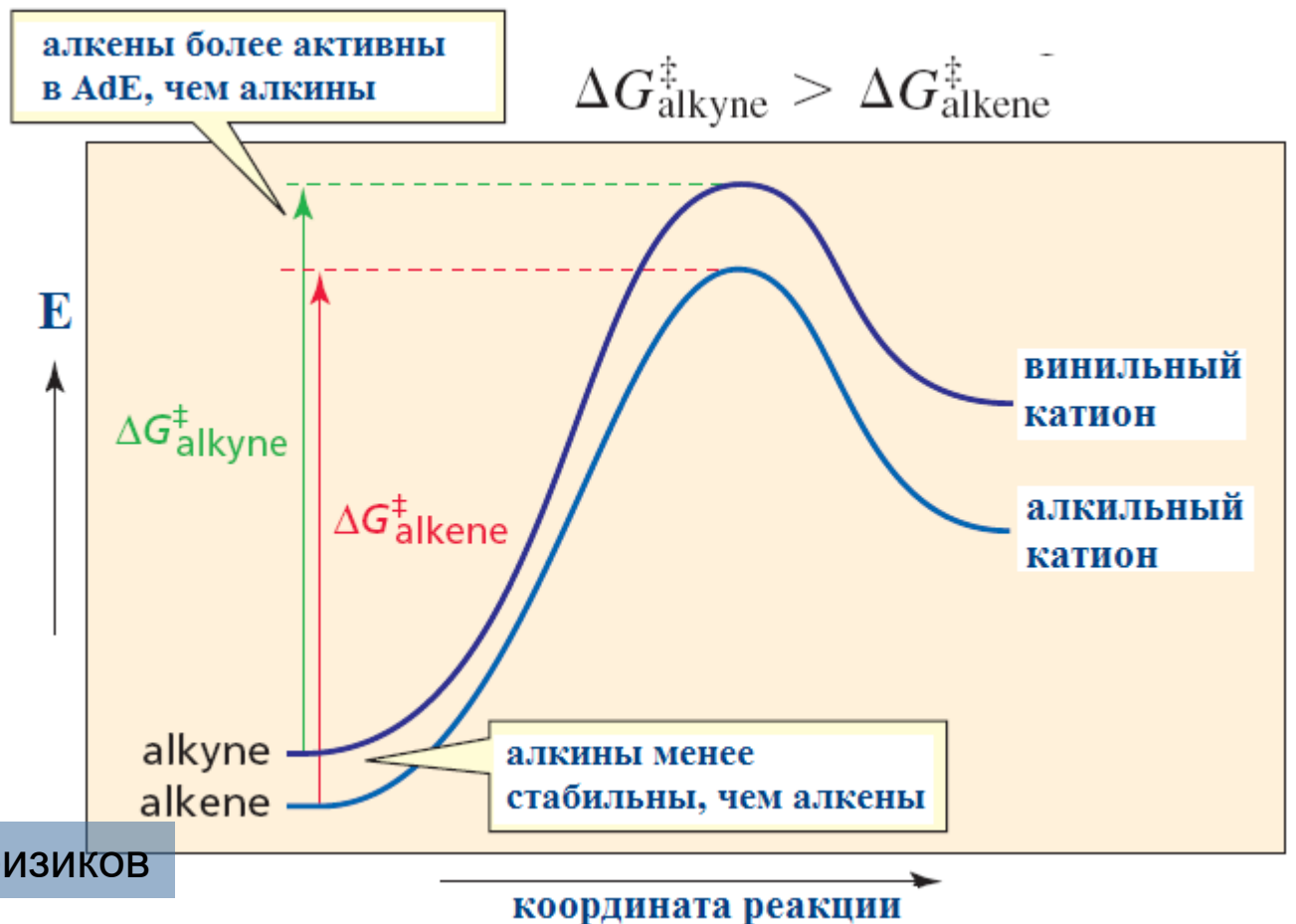
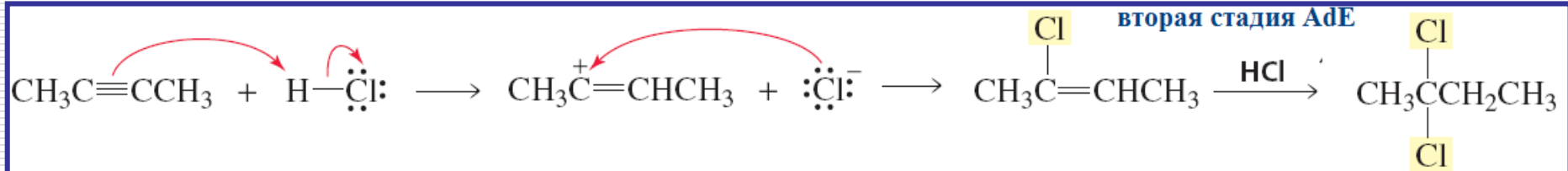


4. Алкины

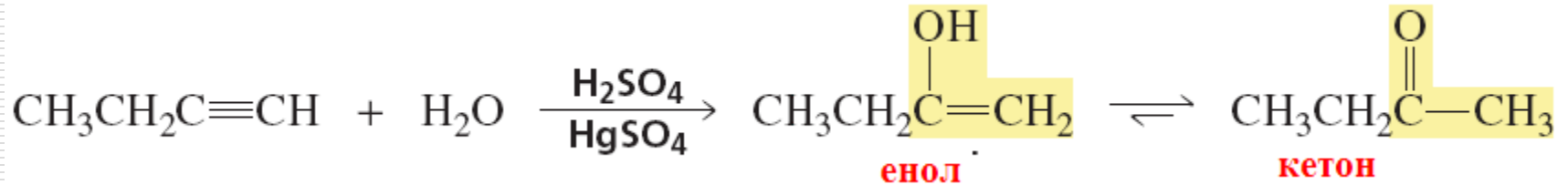


Алкины в природе:

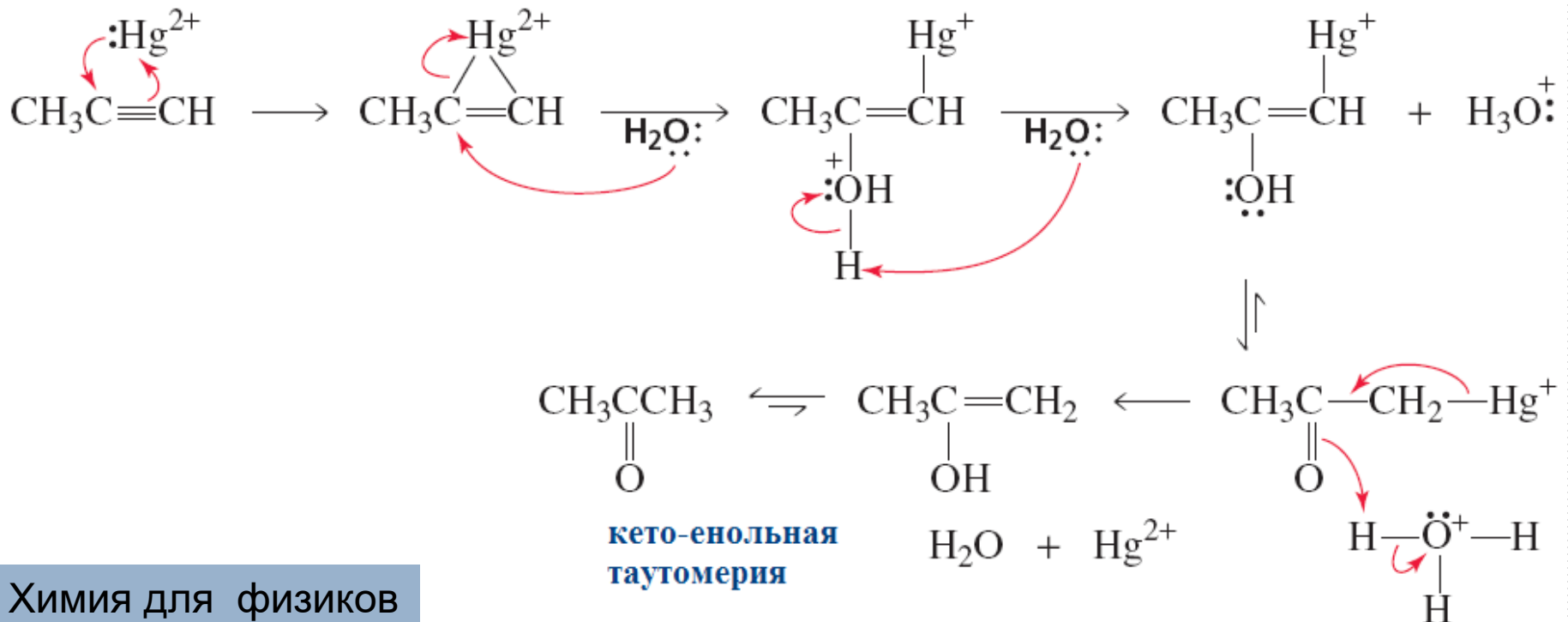


Характерная реакция - Ad_E

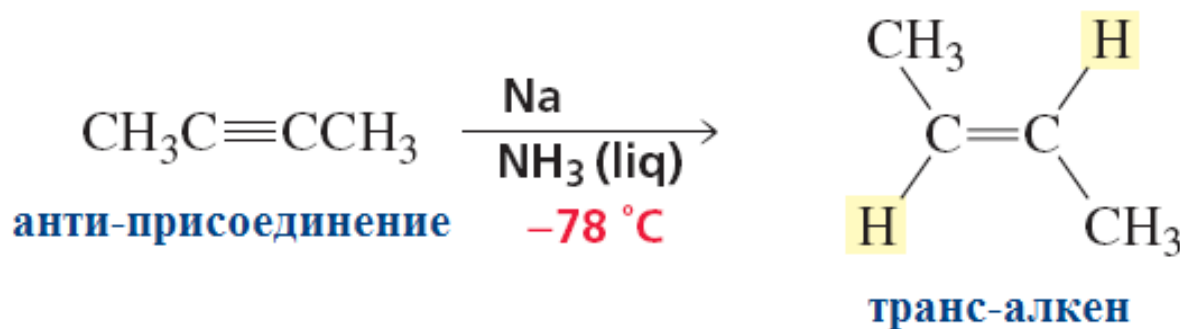
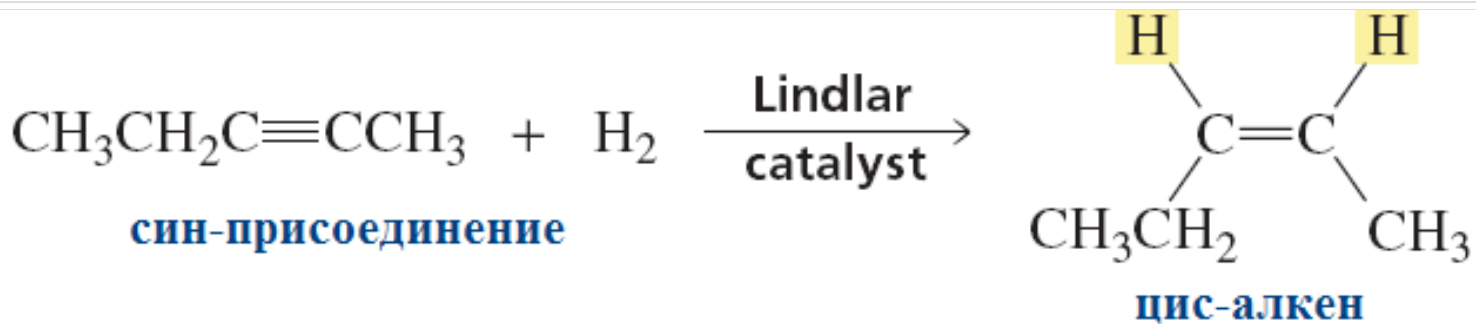
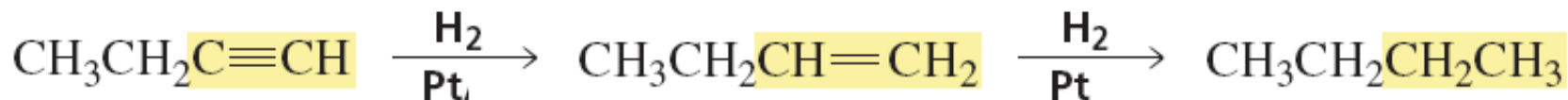
Гидратация алкинов



Механизм:



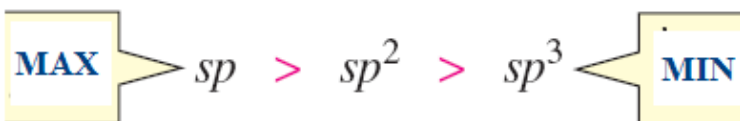
Гидрирование алкинов- стереоселективный процесс



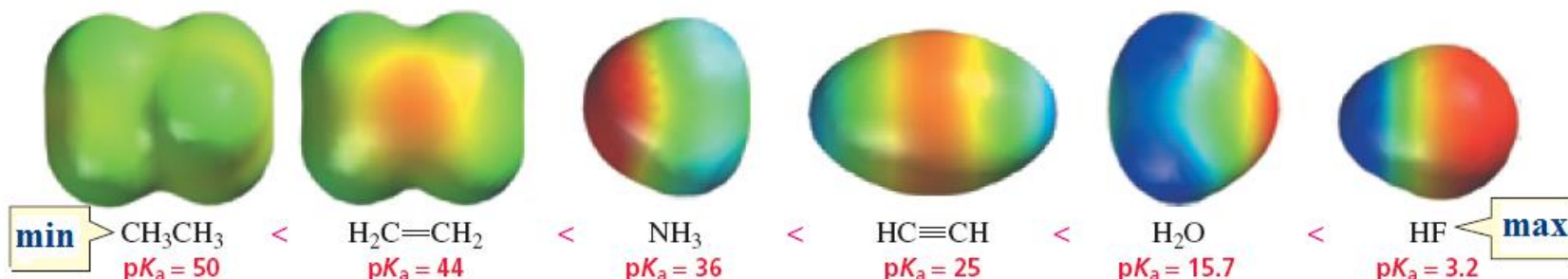
Кислотность связи Н-С(sp)

4. Алкины

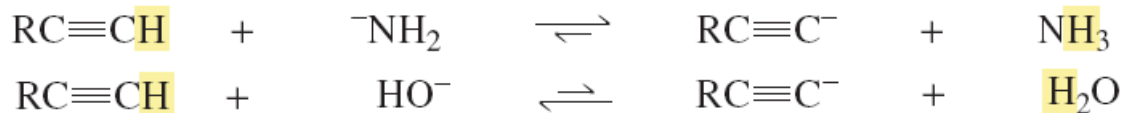
относительная электроотрицательность



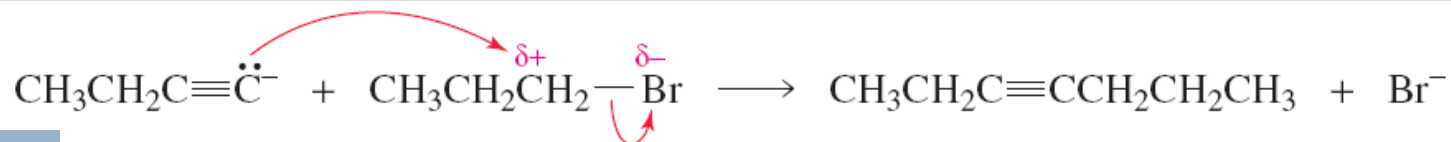
Кислотность:



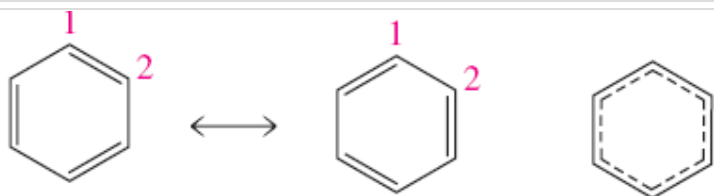
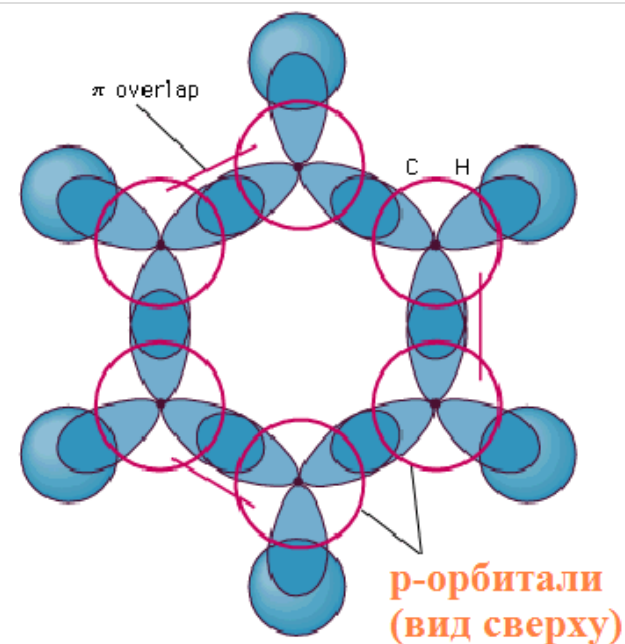
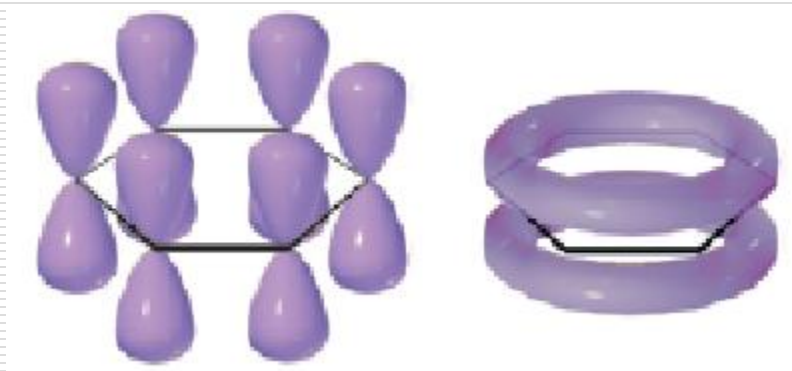
Сила оснований:



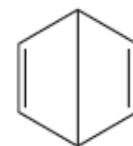
Алкилирование алкинов:



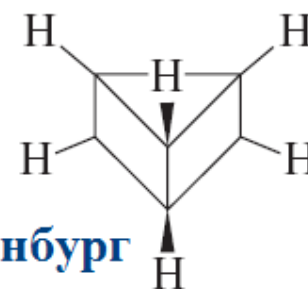
Бензол или «циклогексатриен»?



Структуры Кекуле

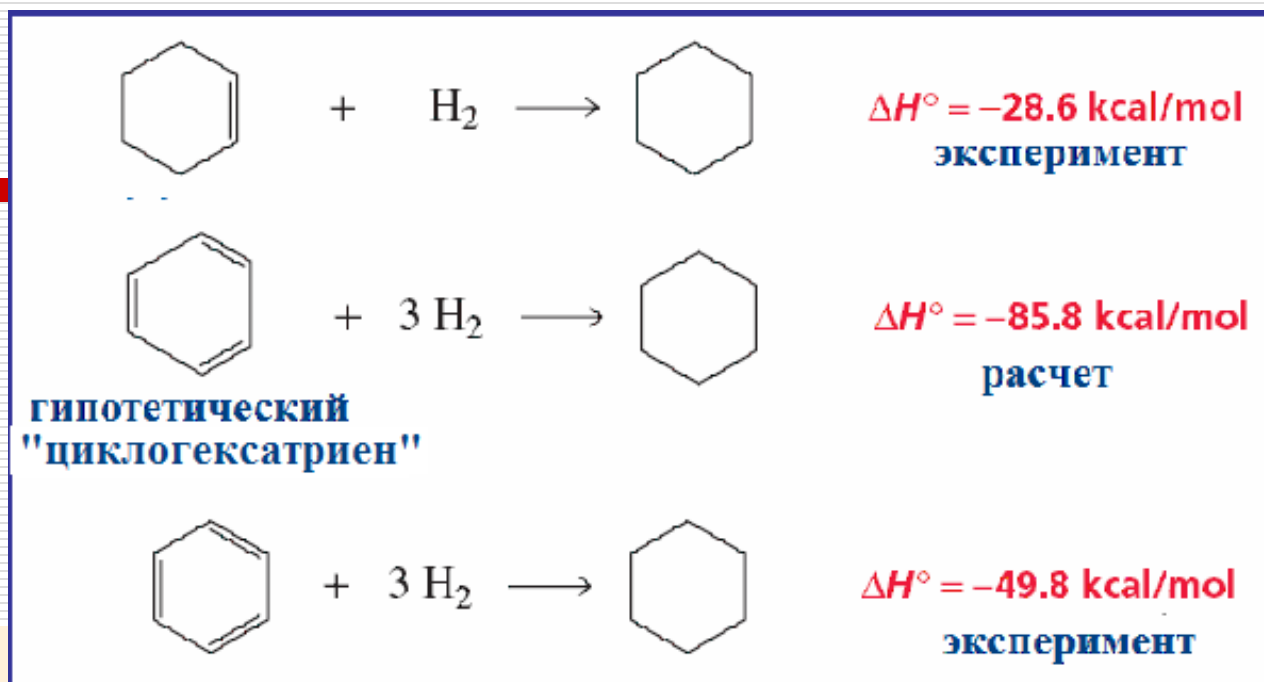


Дьюар



Ладенбург

Энергия резонансной стабилизации

"cyclohexatriene" + 3 H₂benzene + 3 H₂ $\Delta H^\circ = -85.8 \text{ kcal/mol}$
(-359 kJ/mol) $\Delta H^\circ = -49.8 \text{ kcal/mol}$
(-208 kJ/mol)36 kcal/mol
(151 kJ/mol)

cyclohexane

К каким химическим последствиям приводит резонансная стабилизация?

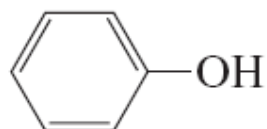
1.

Бензол не обесцвечивает бромную воду
и раствор KMnO_4

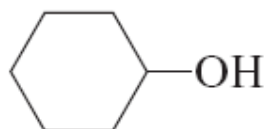


К каким химическим последствиям приводит резонансная стабилизация?

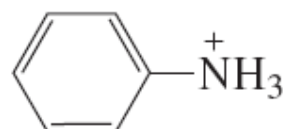
2. Изменение кислотно-основных свойств:



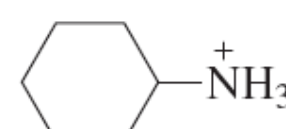
$pK_a = 10$



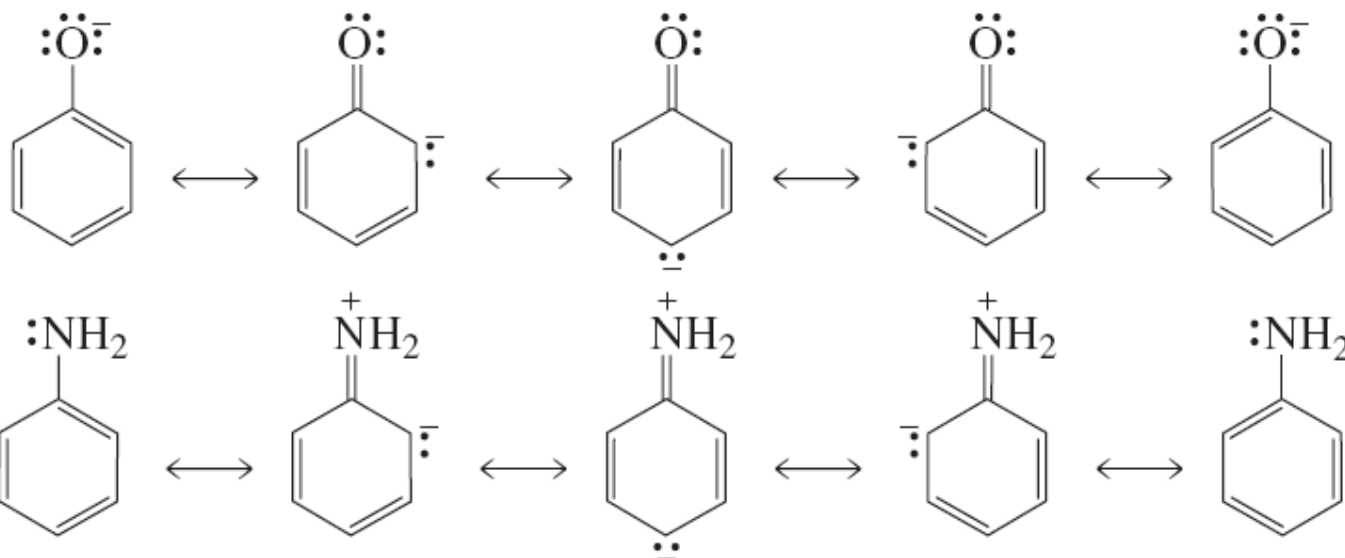
$pK_a = 16$



$pK_a = 4.60$

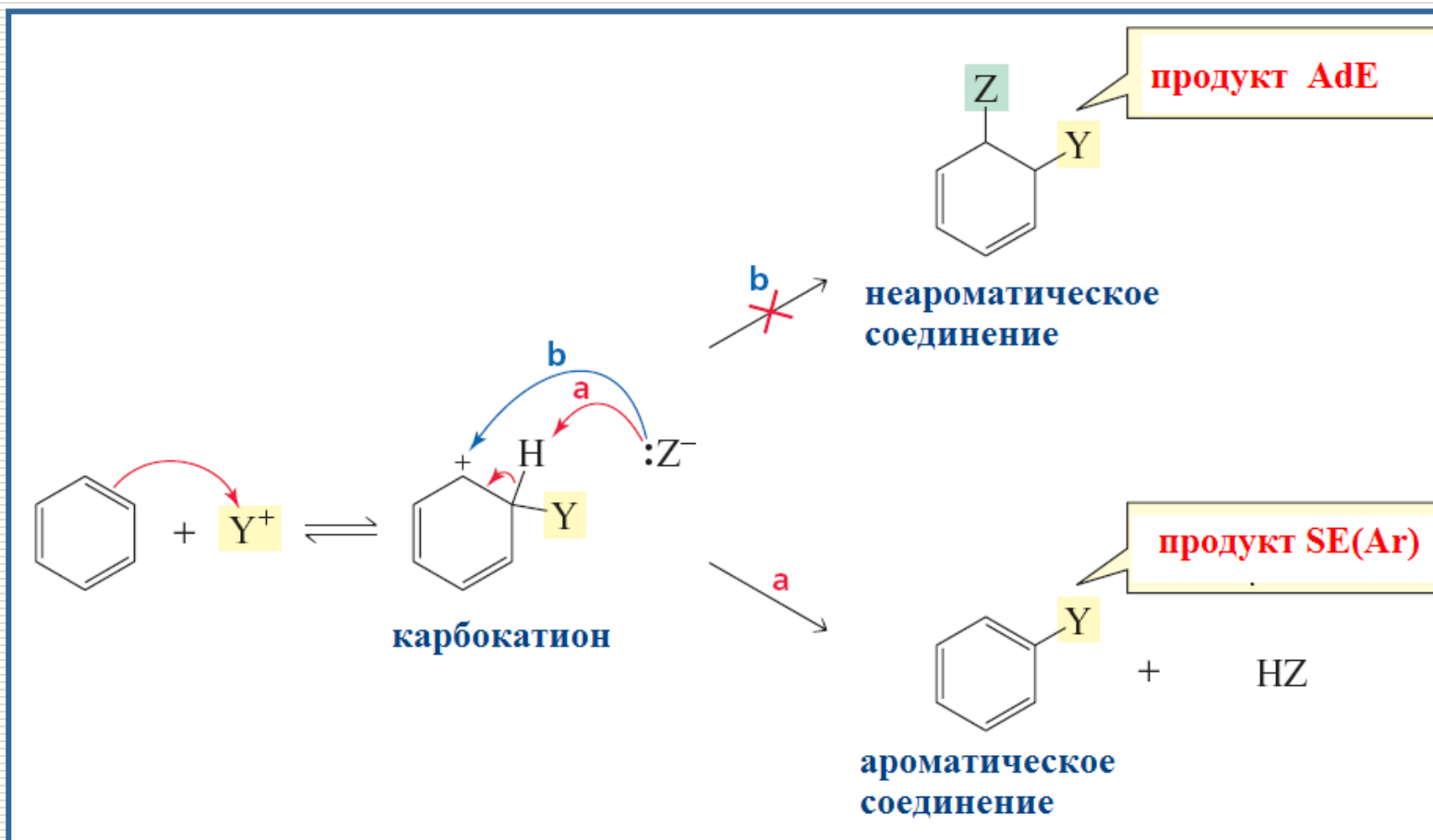


$pK_a = 11.2$



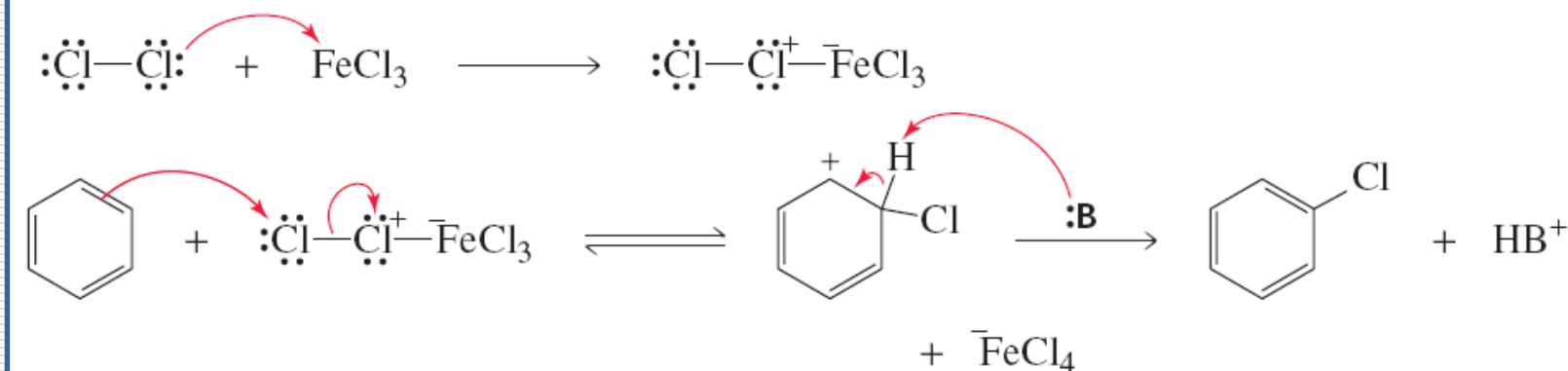
К каким химическим последствиям приводит резонансная стабилизация?

3. Вместо реакции электрофильного присоединения – реакция электрофильного ароматического замещения (S_EAr):

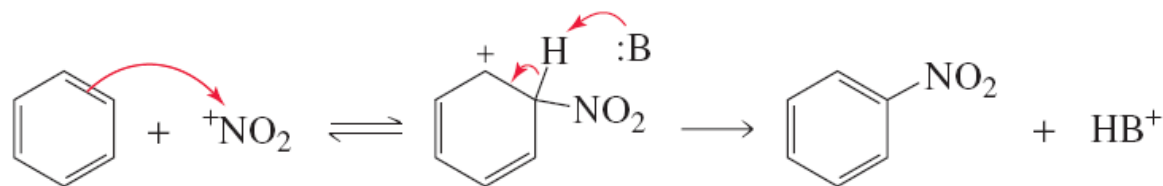
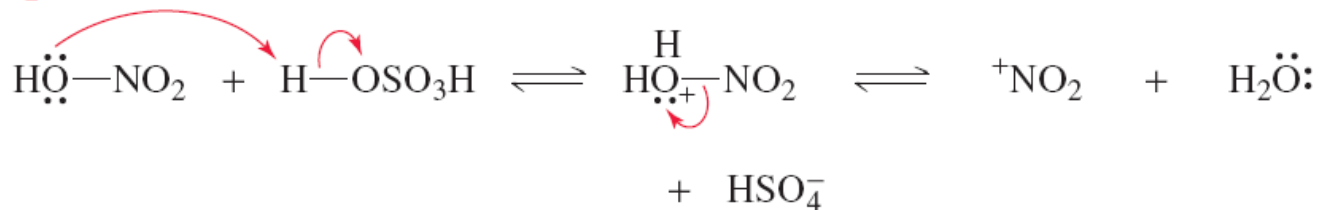


Функционализация аренов: как генерировать электрофил?

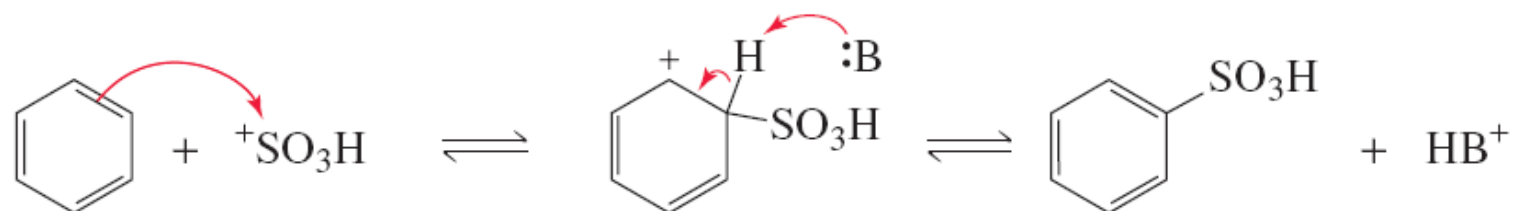
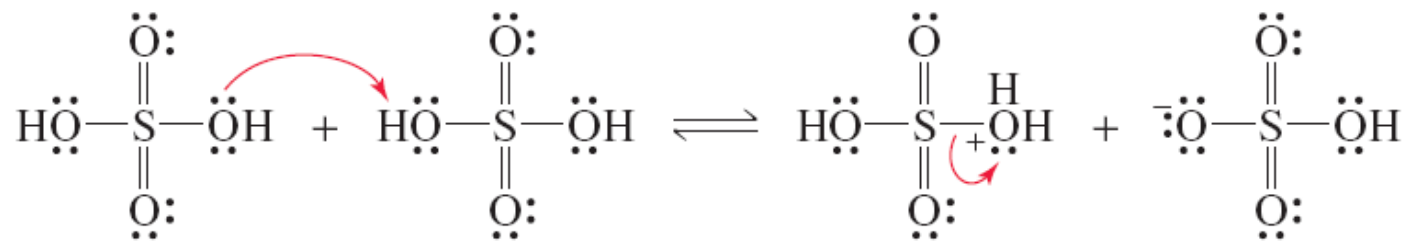
галогенирование:



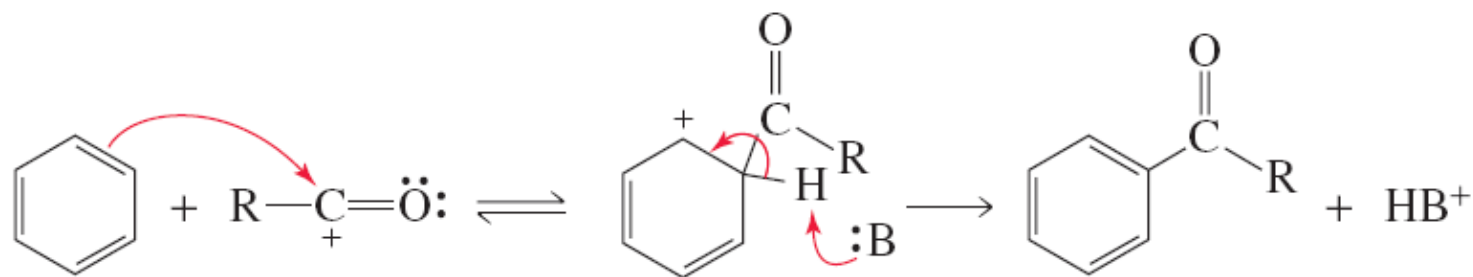
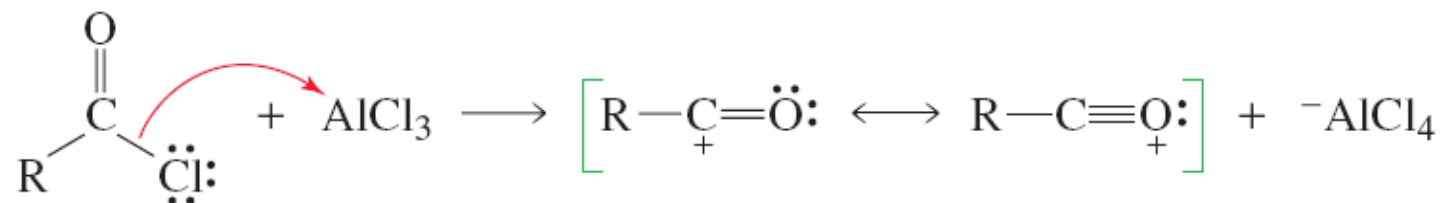
нитрование



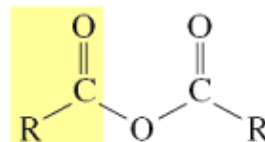
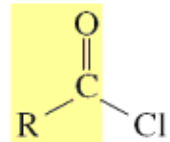
сульфирование:



ацилирование:

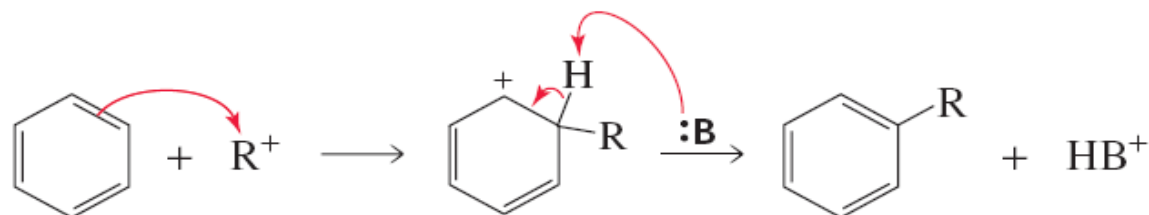
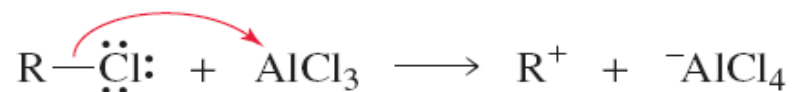


Ацилирующие агенты:

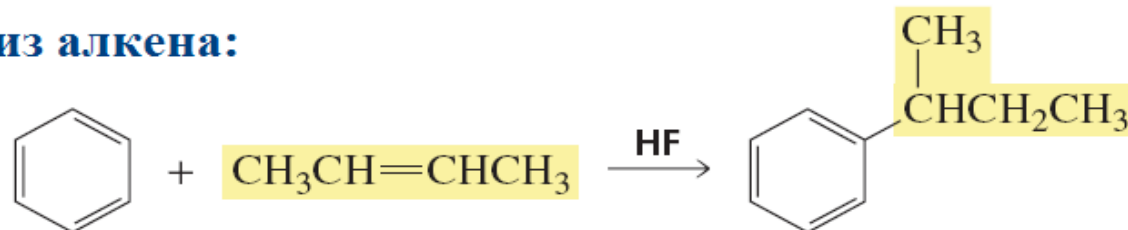


Алкилирование: различные способы генерирования алкильного катиона

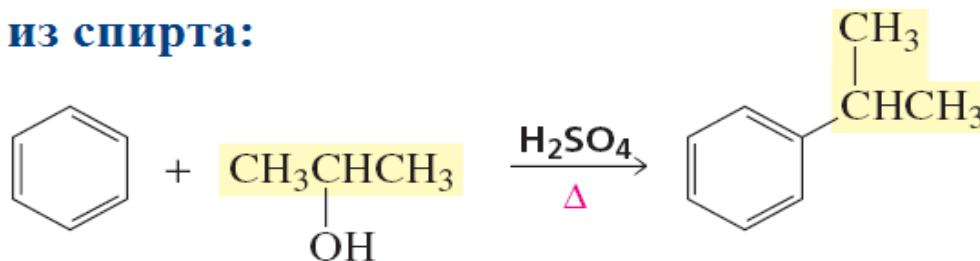
из алкилгалогенида:



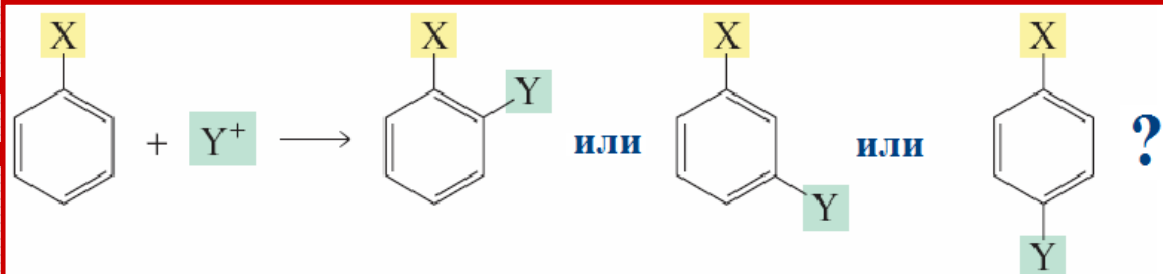
из алкена:



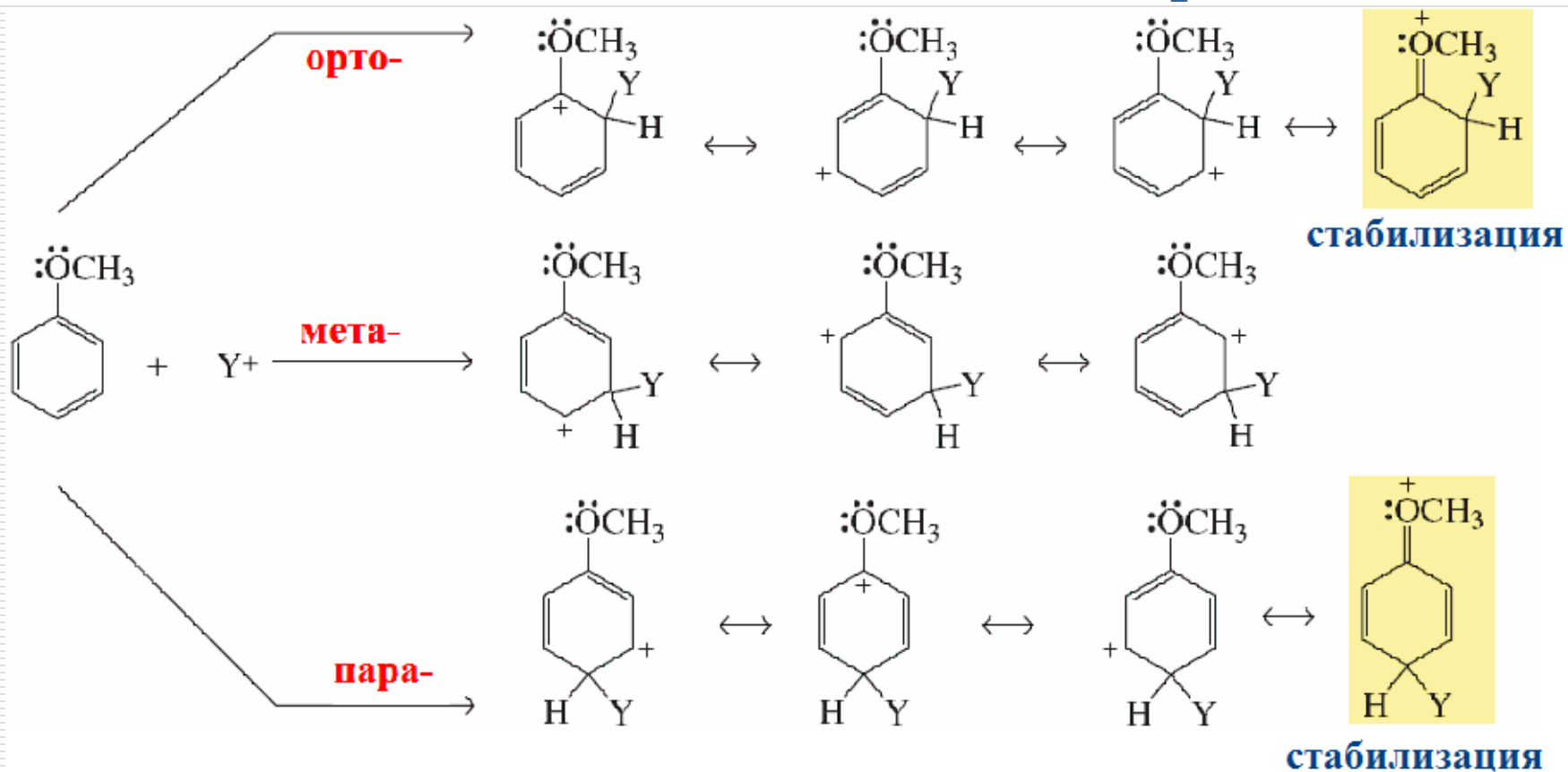
из спирта:



Ориентирующее влияние заместителей.

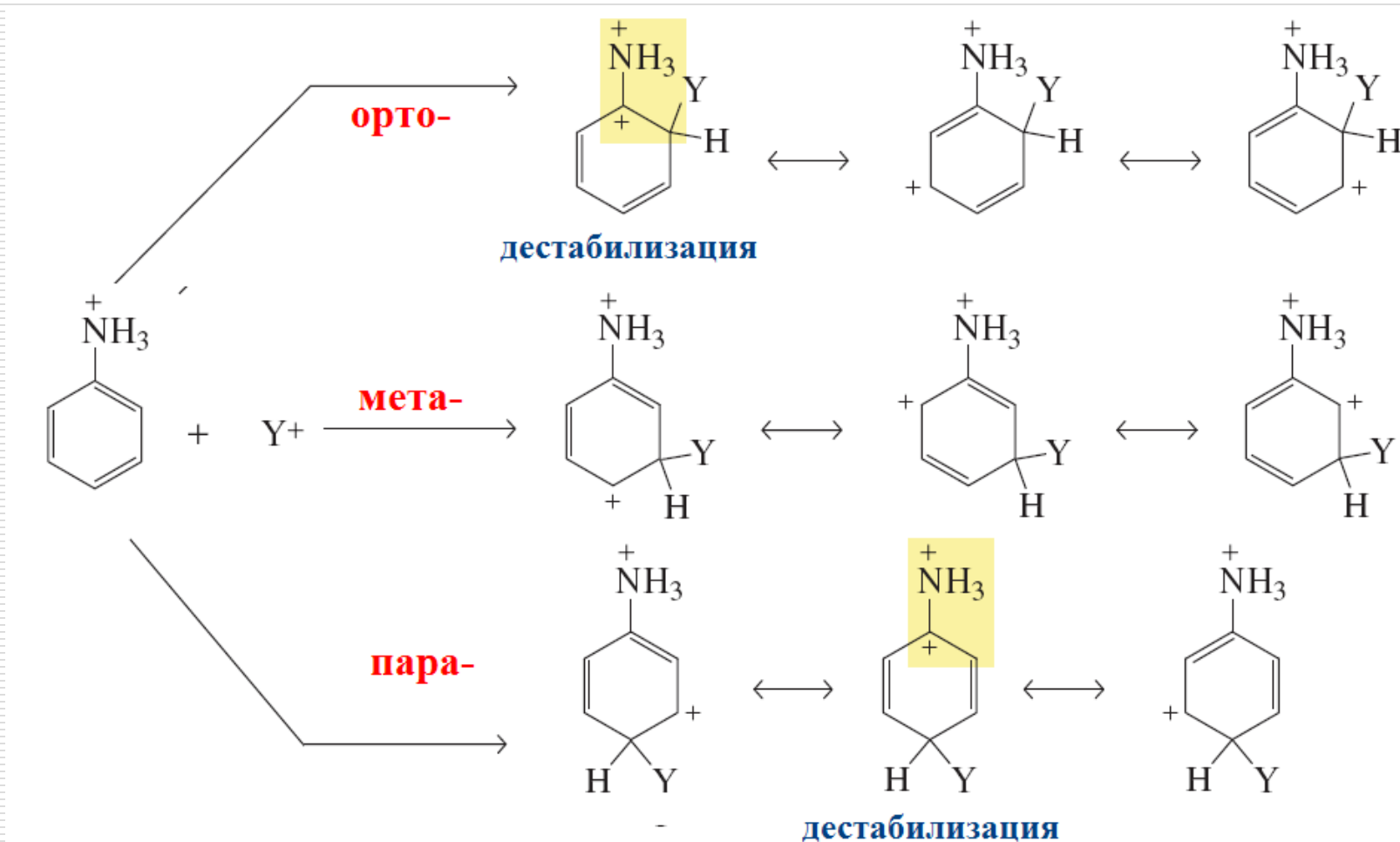


Ориентанты - σ и p -доноры (-Alk, -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -Hal ...)



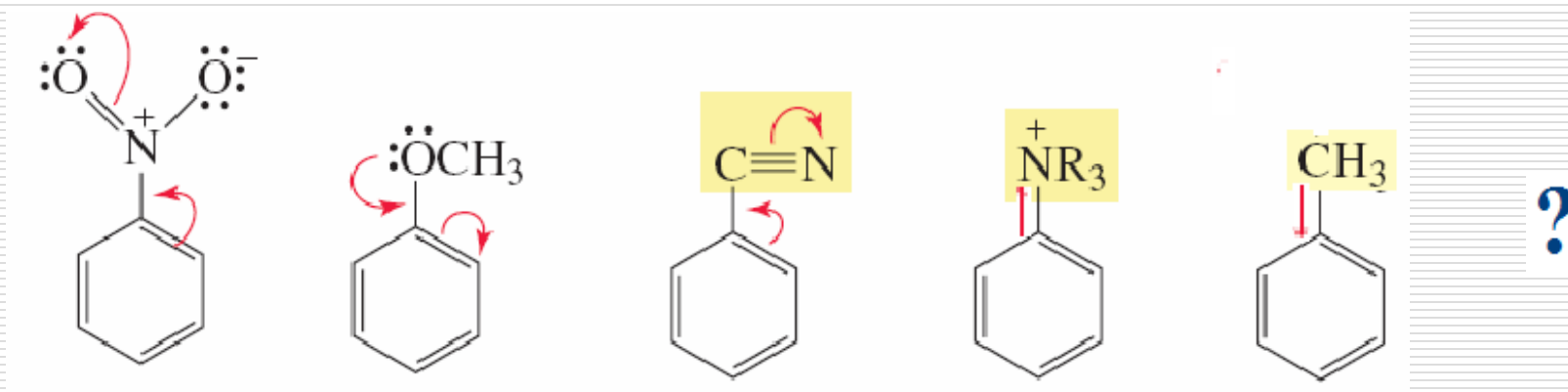
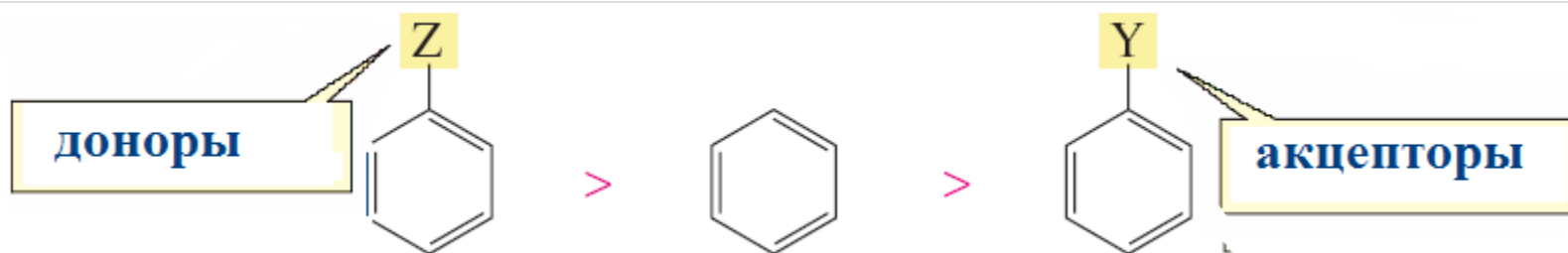
Ориентирующее влияние

заместителей. Ориентанты - σ и p - акцепторы
($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CF}_3$, ...)

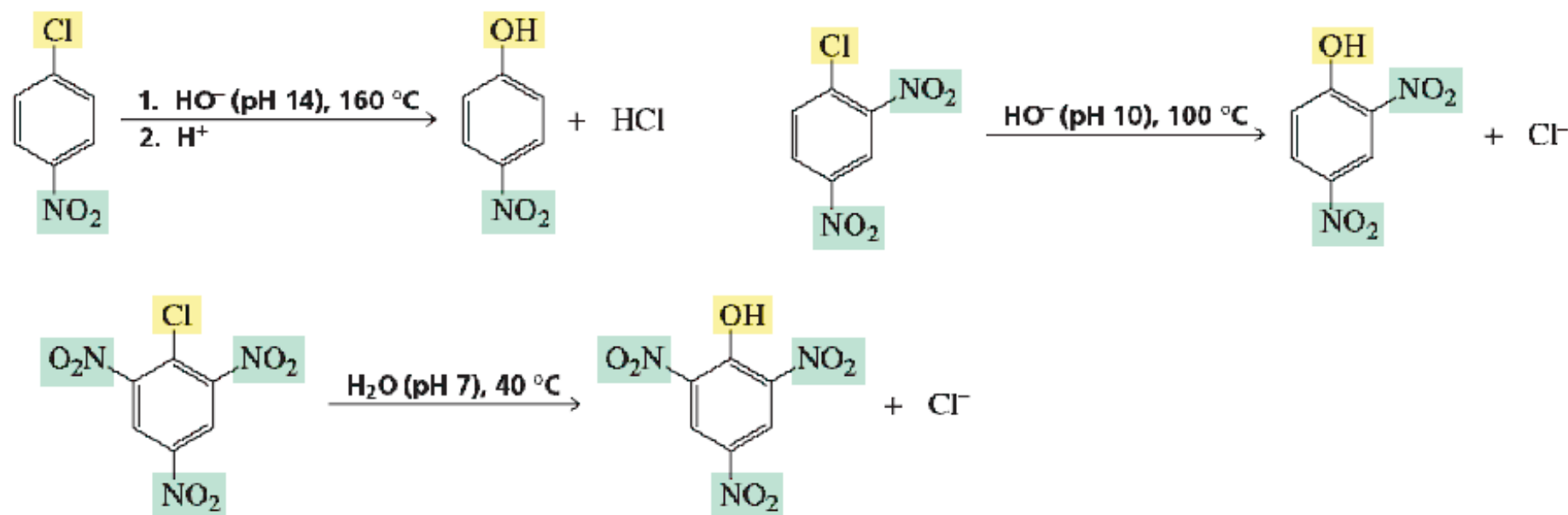
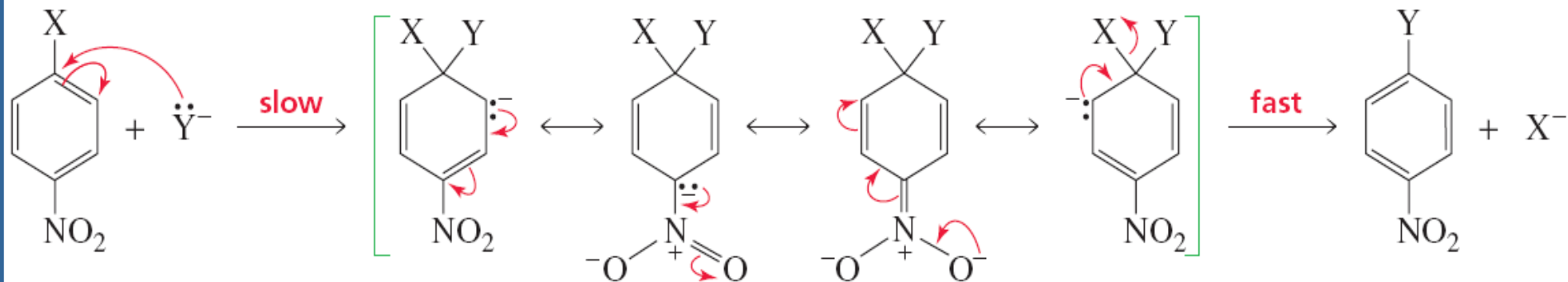


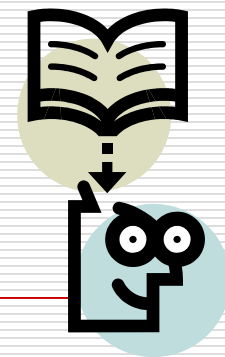
Активирующее и дезактивирующее влияние заместителей

Какие соединения легче вступают в реакцию S_EAr ?



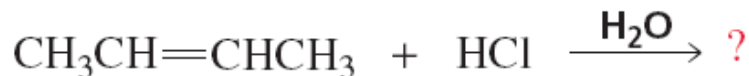
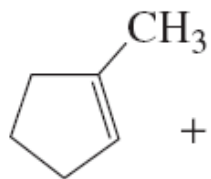
Нуклеофильное ароматическое замещение (S_NAr):





Вопросы для самоподготовки по теме «Углеводороды»:

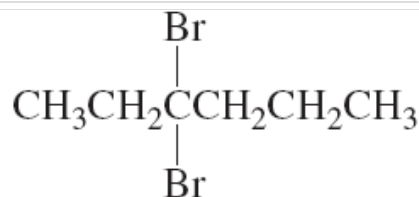
1. Что получится в результате следующих реакций?



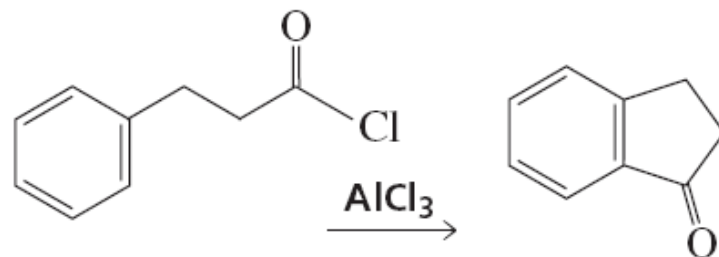
2. Как осуществить следующие превращения?

реагенты, содержащие не более двух атомов С

?

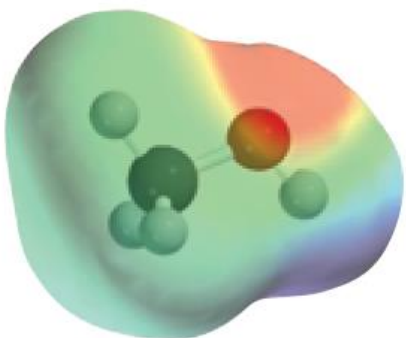


3. Предложите механизм реакции?



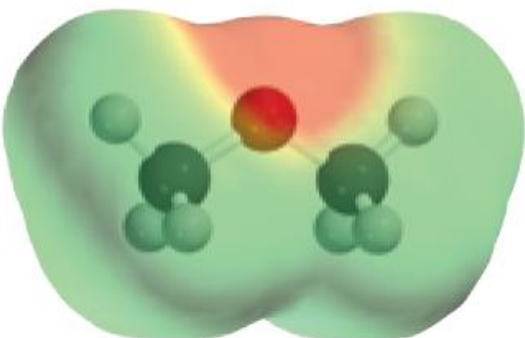
2. Алкилгалогениды, спирты, амины, эфиры

R-X



CH₃OH

X = Häl, ÖH, ÖR, NH₂

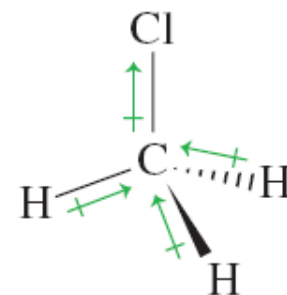


CH₃OCH₃

Особенности строения:

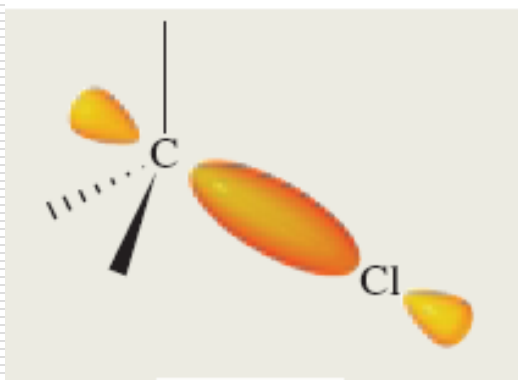
полярность связей,

наличие неподеленных электронных пар

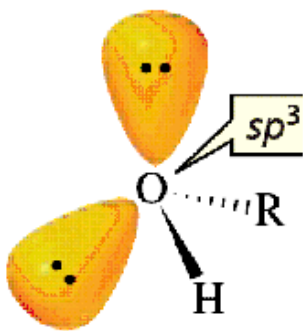


алкилгалогениды

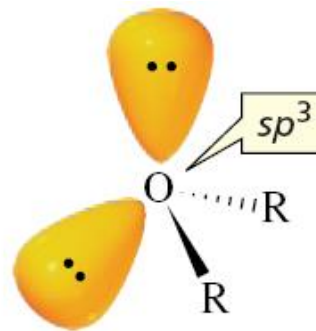
$\mu = 1.87 \text{ D}$



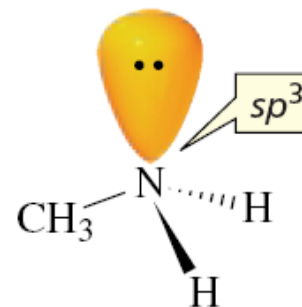
H3CCl



спирты



эфиры



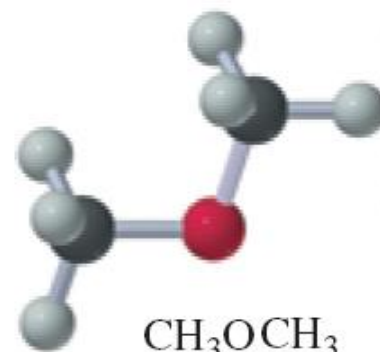
амины



CH3Br



CH3OH



CH3OCH3

Кислотно-основные свойства

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ этанол $pK_a = 15.9$	CH_3OH метанол $pK_a = 15.5$	CH_3NH_2 метиламин $pK_a = 40$
--	--	--

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$$

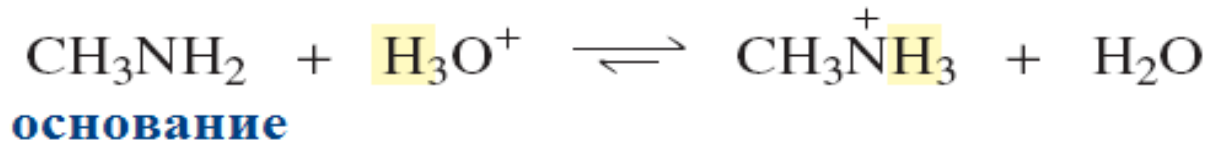
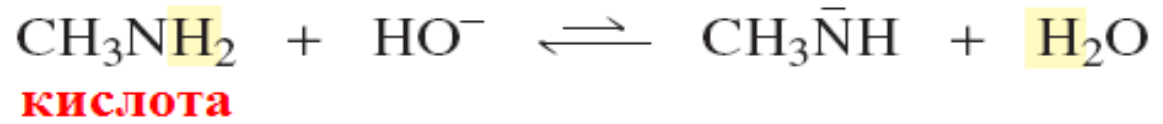
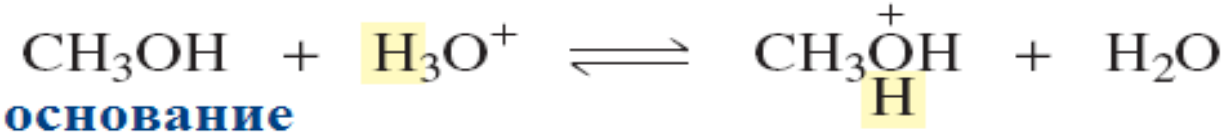
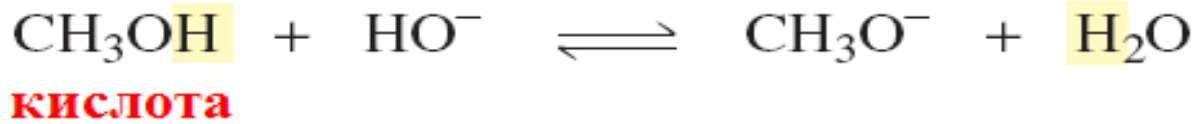
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

CH_3NH_3^+ протонированный метиламин $pK_a = 10.7$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ протонированный этиламин $pK_a = 11.0$
--	--

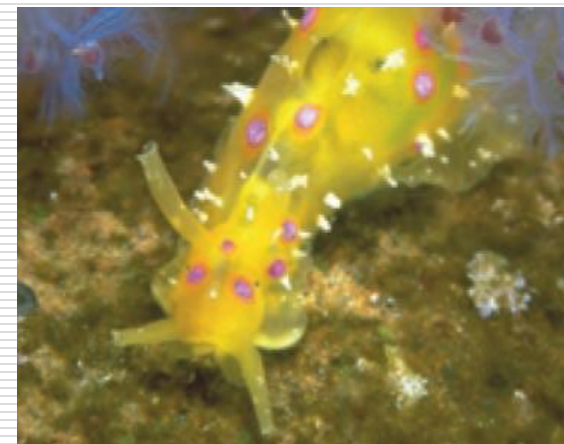
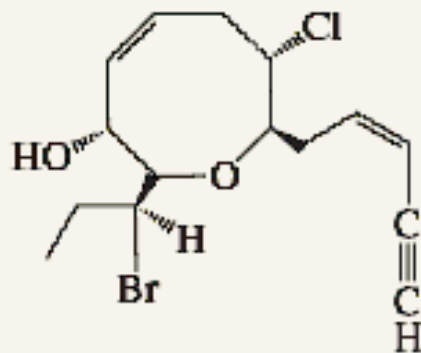
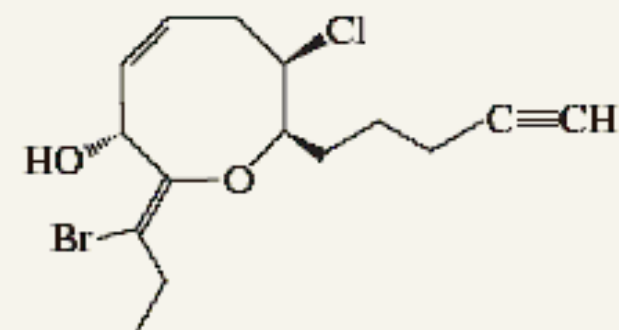
сила кислот:

- сильные $pK_a < 1$
- средние $pK_a = 1-5$
- слабые $pK_a = 5-15$
- очень слабые $pK_a > 15$



Алкилгалогениды в природе

два изомерных галогенида, используемых морскими обитателями для защиты



Какая реакция обуславливает защитную функцию?