

# ЛЕКЦИЯ 15

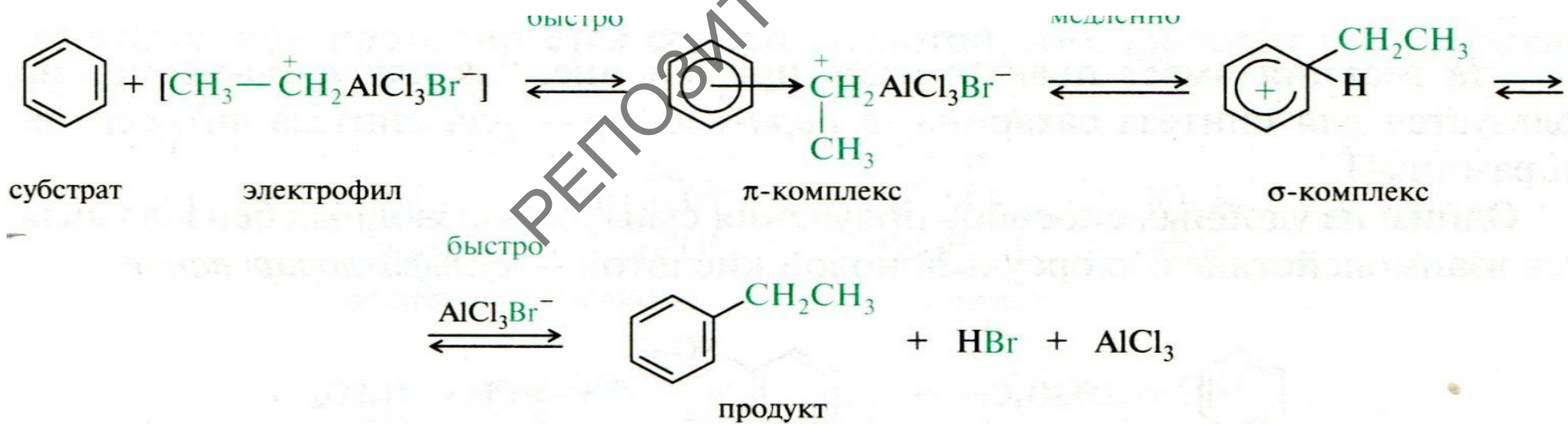
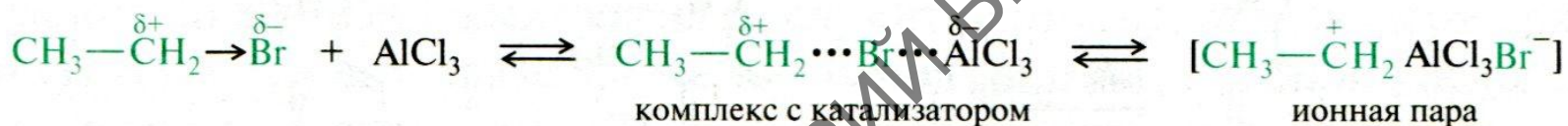
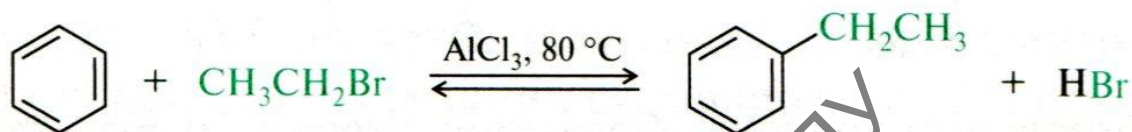
# АЛКИЛБЕНЗОЛЫ

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

# Лекция 15

## Алкилбензолы

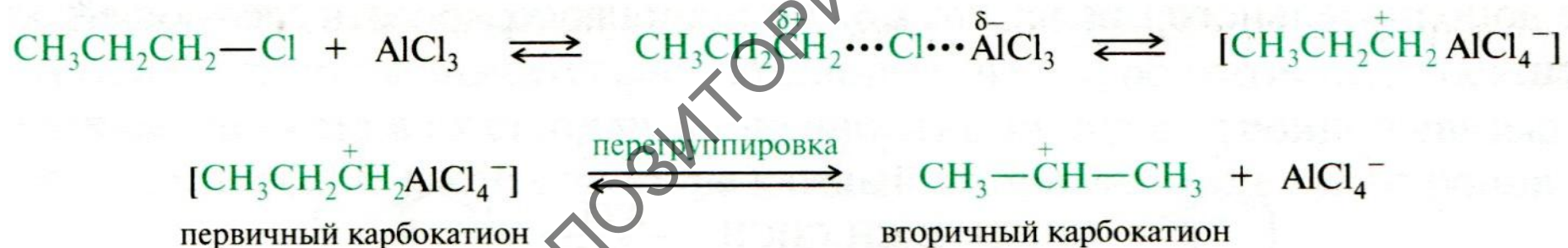
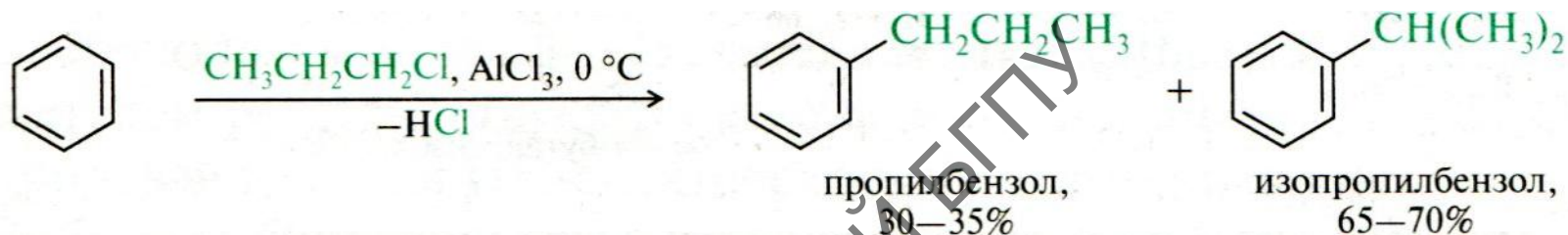
### Получение алкилбензолов: алкилирование



# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Получение алкилбензолов: алкилирование (недостатки)

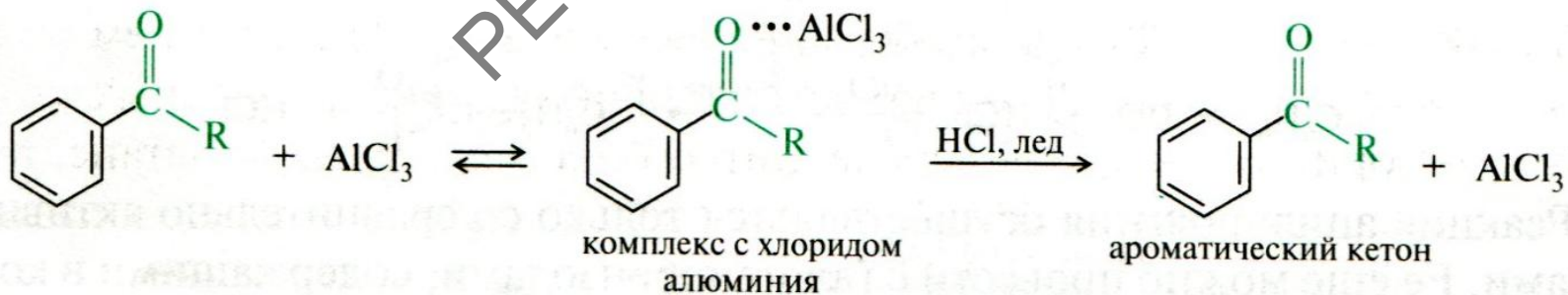
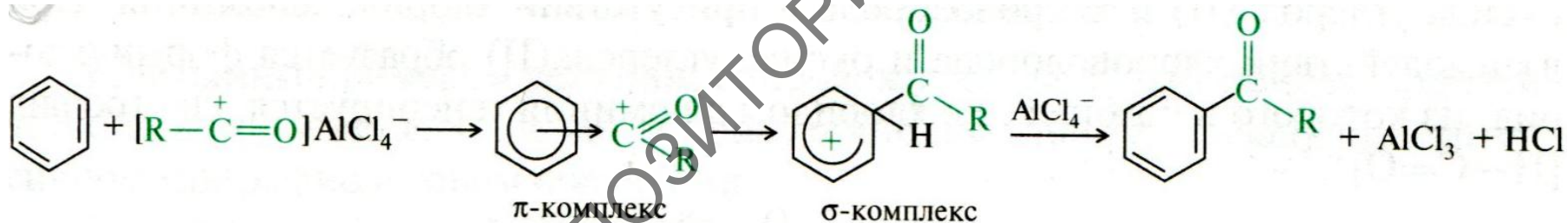
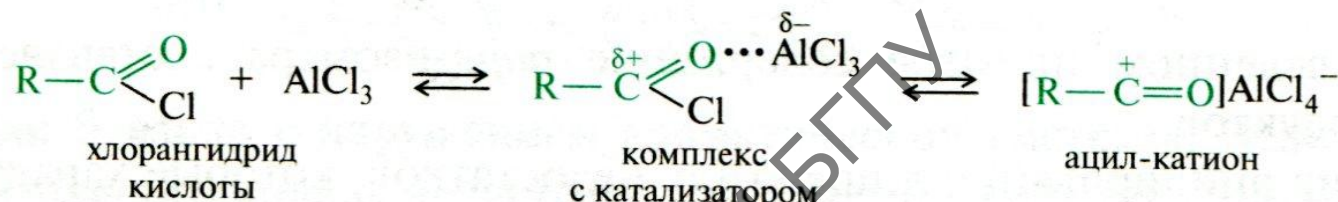


Реакция изомеризации продуктов алкилирования бензола

# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Методы получения: ацилирование бензола

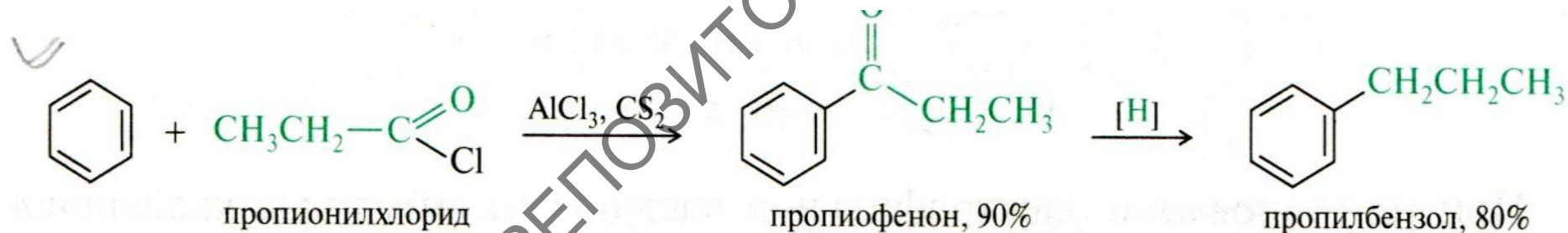


# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Ацилирование бензола

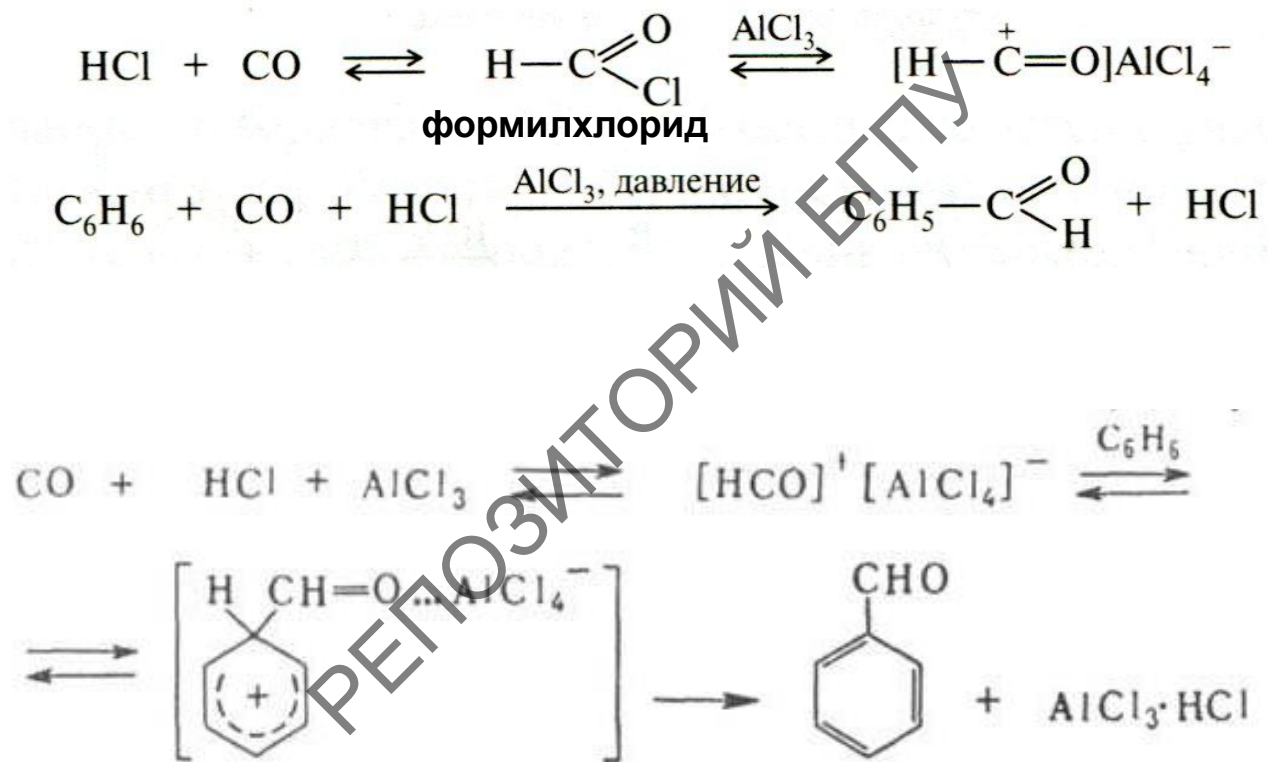
- Посредством реакции алкилирования невозможно ввести в кольцо алкильный заместитель с тремя и более атомами углерода с неразветвлённым углеродным скелетом.
- Ацилирование бензола с последующим восстановлением позволяет решить эту задачу



# Лекция 15

## Алкилбензолы

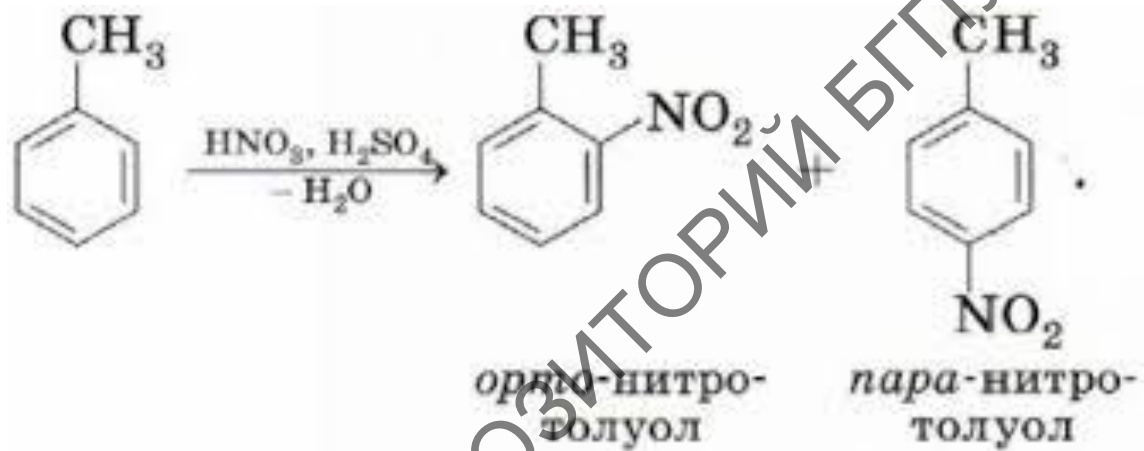
Методы получения: формилирование бензола по Гаттерману-Коху



# Лекция 15

## Алкилбензолы

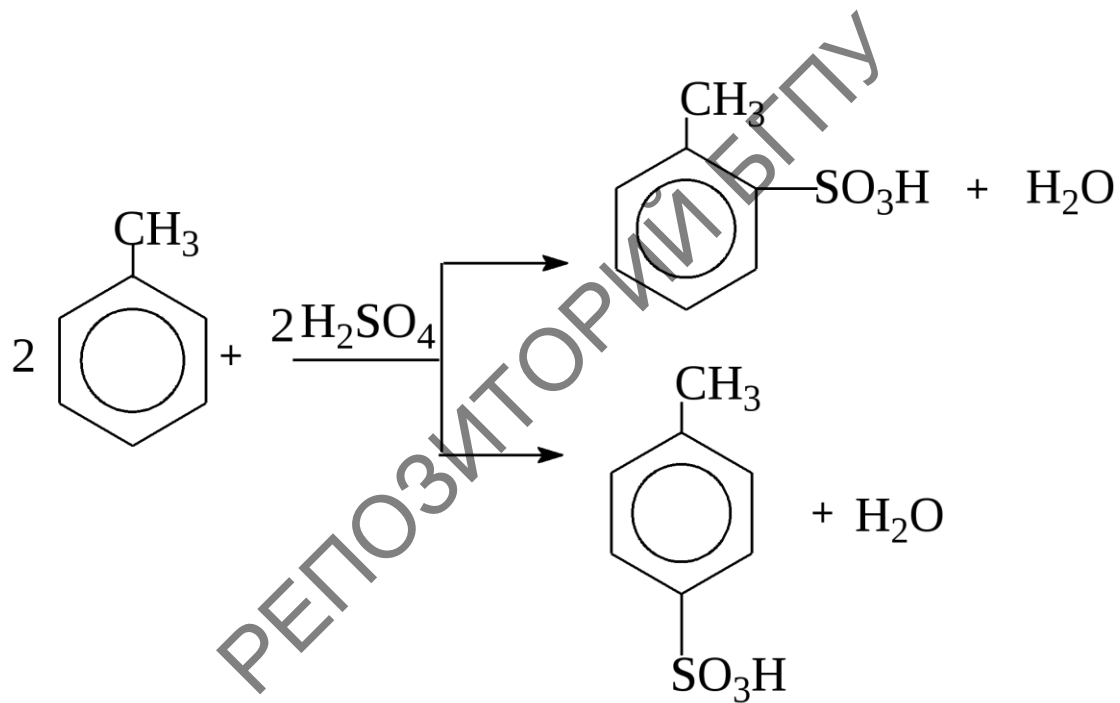
### Нитрование



# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Сульфирование





# Лекция 15

## Алкилбензолы

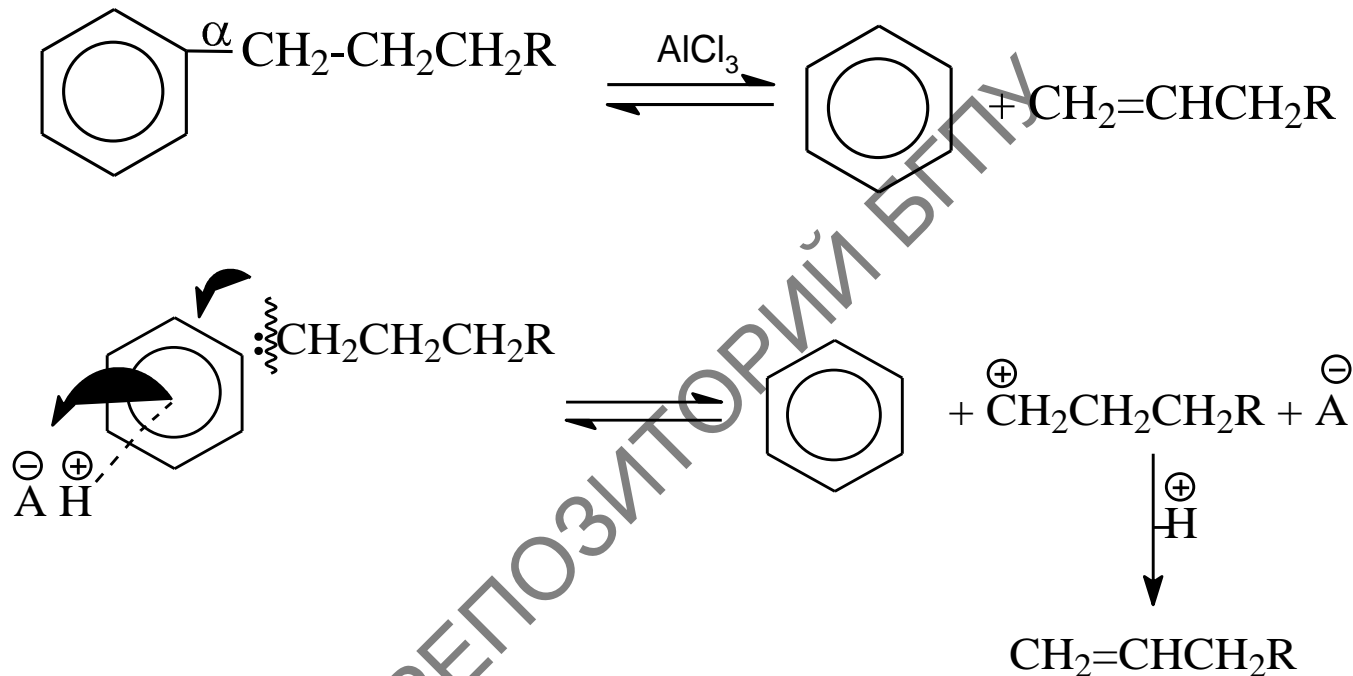
### Галогенирование (бромирование)



# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Реакция дезалкилирования алкилбензолов: каталитический крекинг

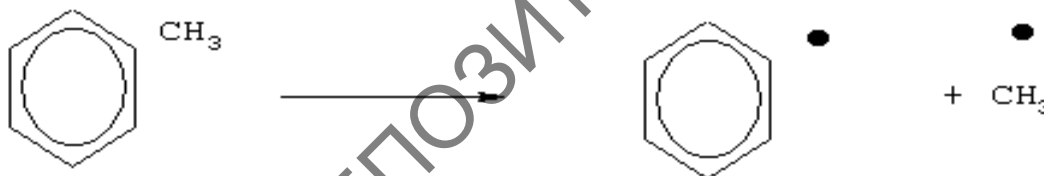
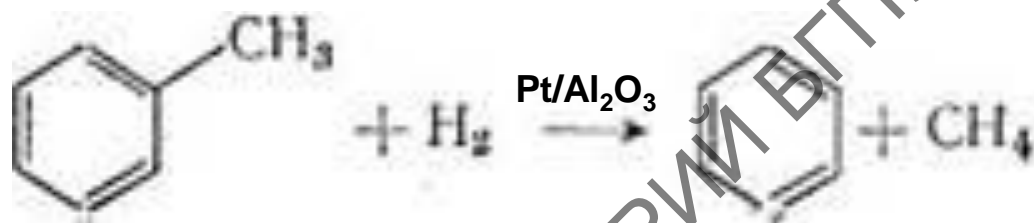


- Образование  $\pi$ -комплекса бензольного ядра с активным центром протонного катализатора.
- Происходит поляризация  $\alpha$ -связи, что облегчает ее гетеролитический разрыв.

# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Реакция дезалкилирования алкилбензолов: каталитическое гидродеалкилирование



- На катализаторе  $Pt/Al_2O_3$  толуол подвергается гидродеалкилированию (гидрогенолизу) при температуре 380—500 С и атмосферном давлении, в результате чего он превращается в бензол.
- Реакция идет через стадию образования водорода и бензильного радикала с последующим превращением последнего в бензол на поверхности катализатора.

# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Реакция диспропорционирования алкилбензолов

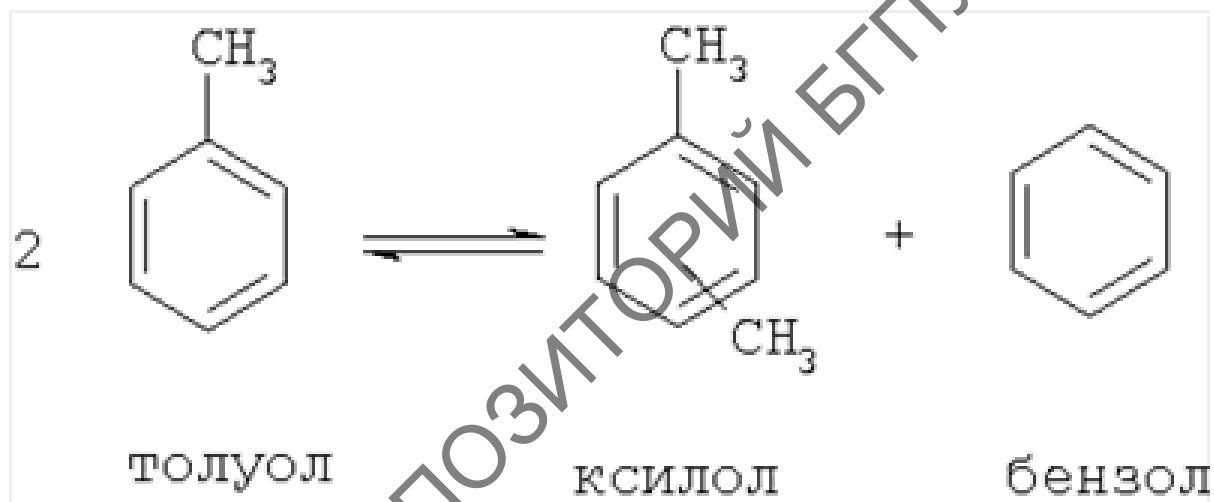


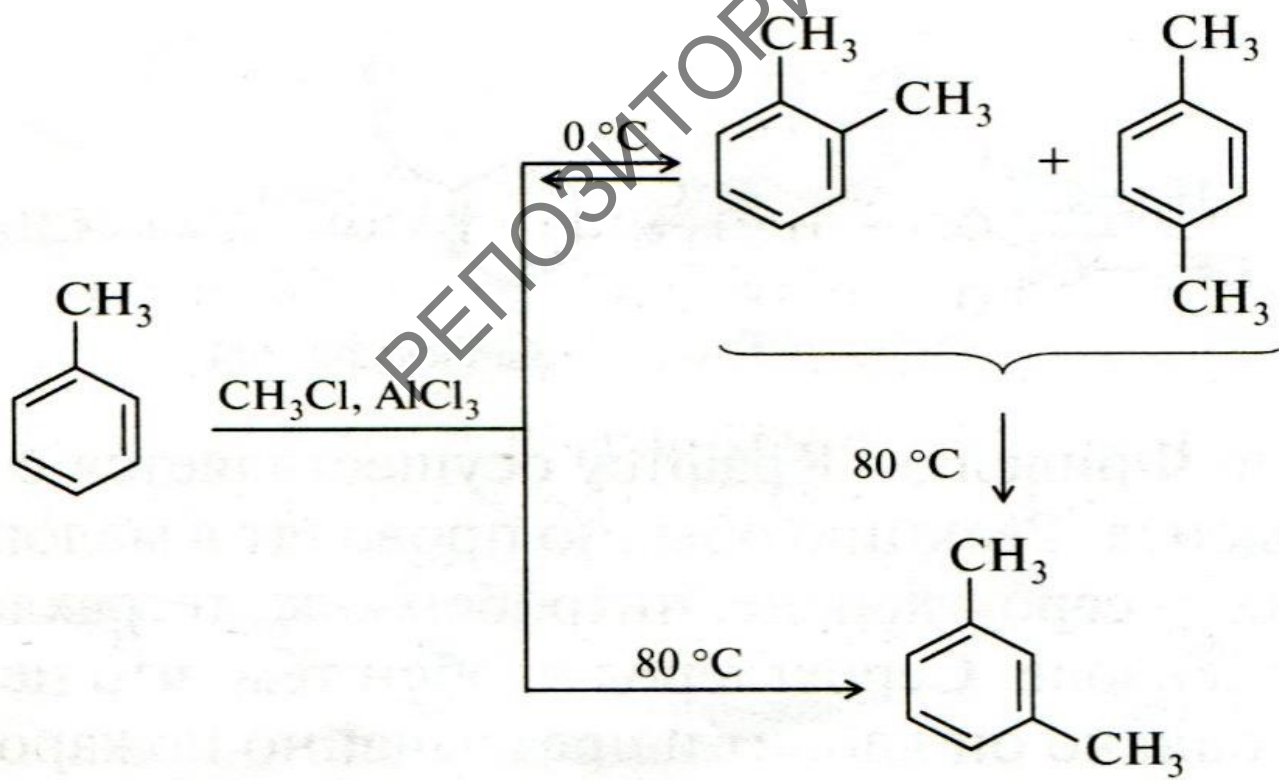
Схема реакции диспропорционирования толуола до бензола

# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Реакция алкилирования

- В мягких условиях направление реакции алкилирования определяется устойчивостью  $\sigma$ -комплекса (кинетический контроль) и выполняются правила ориентации.
- При высокой температуре, большом количестве катализатора и продолжительном времени ведения процесса направление реакции определяется устойчивостью конечных продуктов (термодинамический контроль реакции), что часто приводит к получению метазамещенных продуктов.



# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Изомеризация алкилбензолов: карбений-ионная теория

Перемещение алкильных заместителей по кольцу

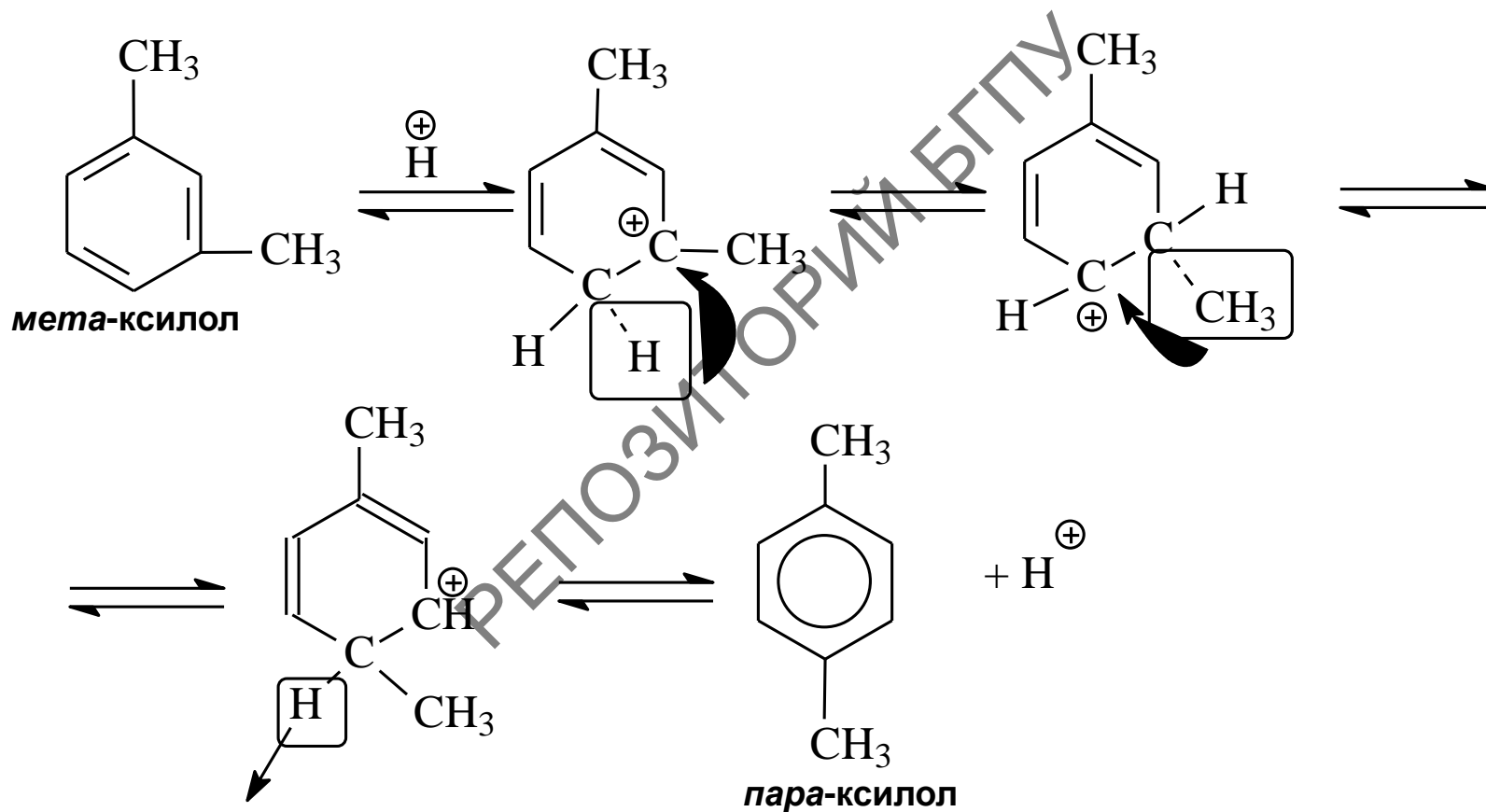


Схема механизма реакции изомеризации *м*-ксилола в *п*-ксилол

# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Галогенирование боковых цепей алкилбензолов

- *Алкилбензолы* вступают в реакцию радикального хлорирования и бромирования боковой цепи.
- Эта реакция протекает по цепному механизму и включает стадии инициирования, роста и обрыва цепи.
- Для инициирования образования радикальных частиц используется освещение ультрафиолетовым светом (фотолиз) и высокие температуры – 450°-500°С (*термолиз*).

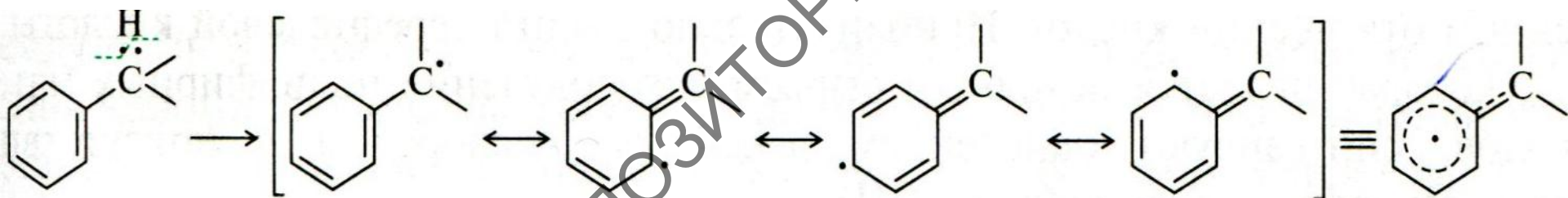
РЕПОЗИТОРИЙ БГТУ

# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Галогенирование боковых цепей алкилбензолов

- При *гомолитическом* разрыве связи C-H у  $\alpha$ -атома углерода в алкилбензолах образуются стабильные радикалы, в которых делокализация неспаренного электрона осуществляется с участием  $\pi$ -системы кольца (*p, \pi*-сопряжение):



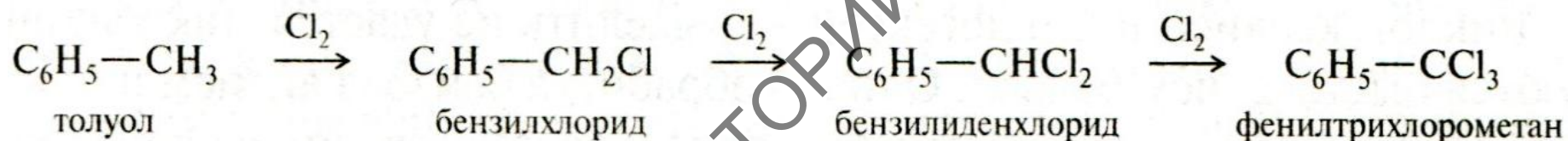


# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Хлорирование боковых цепей алкилбензолов

- При фотохимическом или термическом хлорировании *толуола* возможно замещение всех трёх атомов водорода, при этом каждый последующий атом замещается труднее предыдущего:

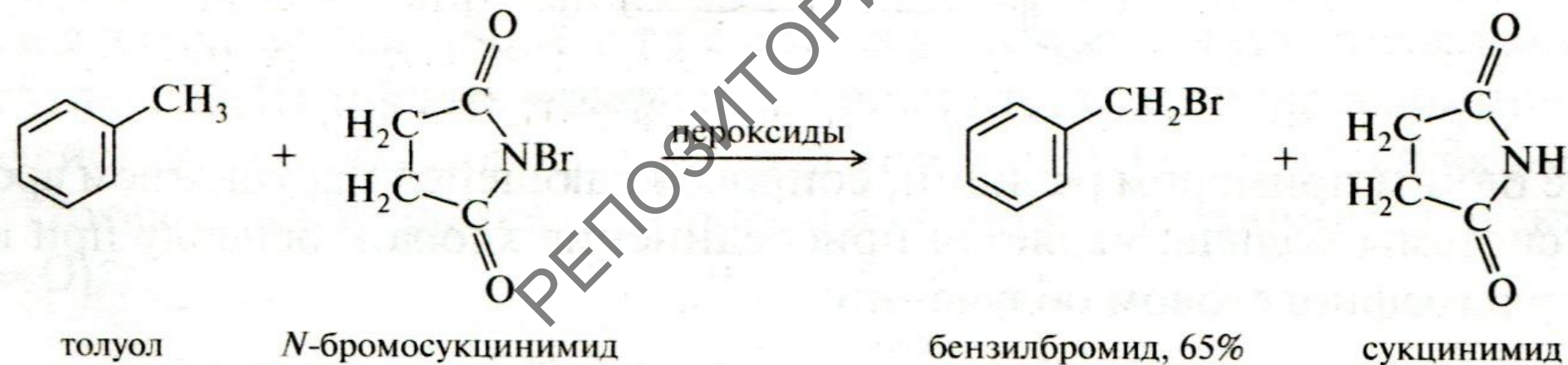


# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Бромирование толуола

- При бромировании толуола возможно замещение бромом не более двух атомов водорода боковой цепи.
- Так *толуол* легко бромируется *N*-бромсукцинимидом в присутствии пероксидов, генерирующих радикалы брома:



# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Бромирование и галогенирование этилбензола

- Бромирование *этилбензола* протекает более селективно, чем хлорирование и приводит к образованию исключительно *1-бromo-1-фенилэтана*; хлорирование этилбензола — к двум продуктам с подавляющим преобладанием *1-фенил-1-хлорэтана* (10:1):



Соотношение продуктов реакции 10 : 1

# Лекция 15

## Алкилбензолы

### Реакции окисления боковых цепей алкилбензолов (этилбензола)

- *Алкилбензолы, в которых с бензольным кольцом связана первичная или вторичная алкильная группа, окисляются щелочным раствором перманганата калия в соответствующие бензойные кислоты.*
- *Независимо от длины и разветвленности боковой углеродной цепи окислению подвергается только  $\alpha$ -атом углерода.*
- *Третичные алкильные группы, у которых нет «бензильных атомов» водорода, практически не окисляются в этих условиях:*

