

***Партитуру химии надо не
просто исполнить, ее надо
сочинить!***

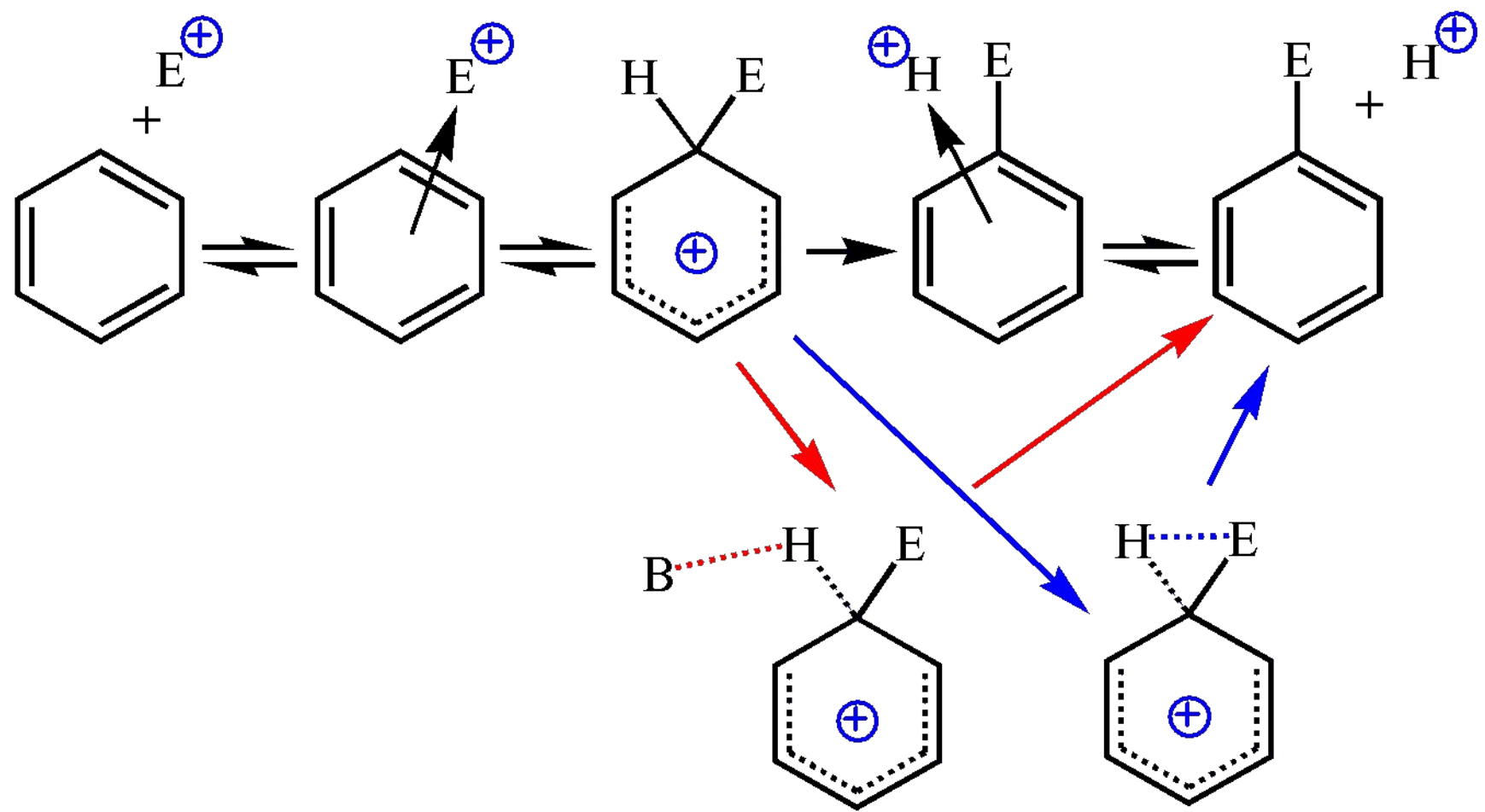
Жан-Мари Лен

**Реакции
электрофильного
замещения в
ароматическом ряду**

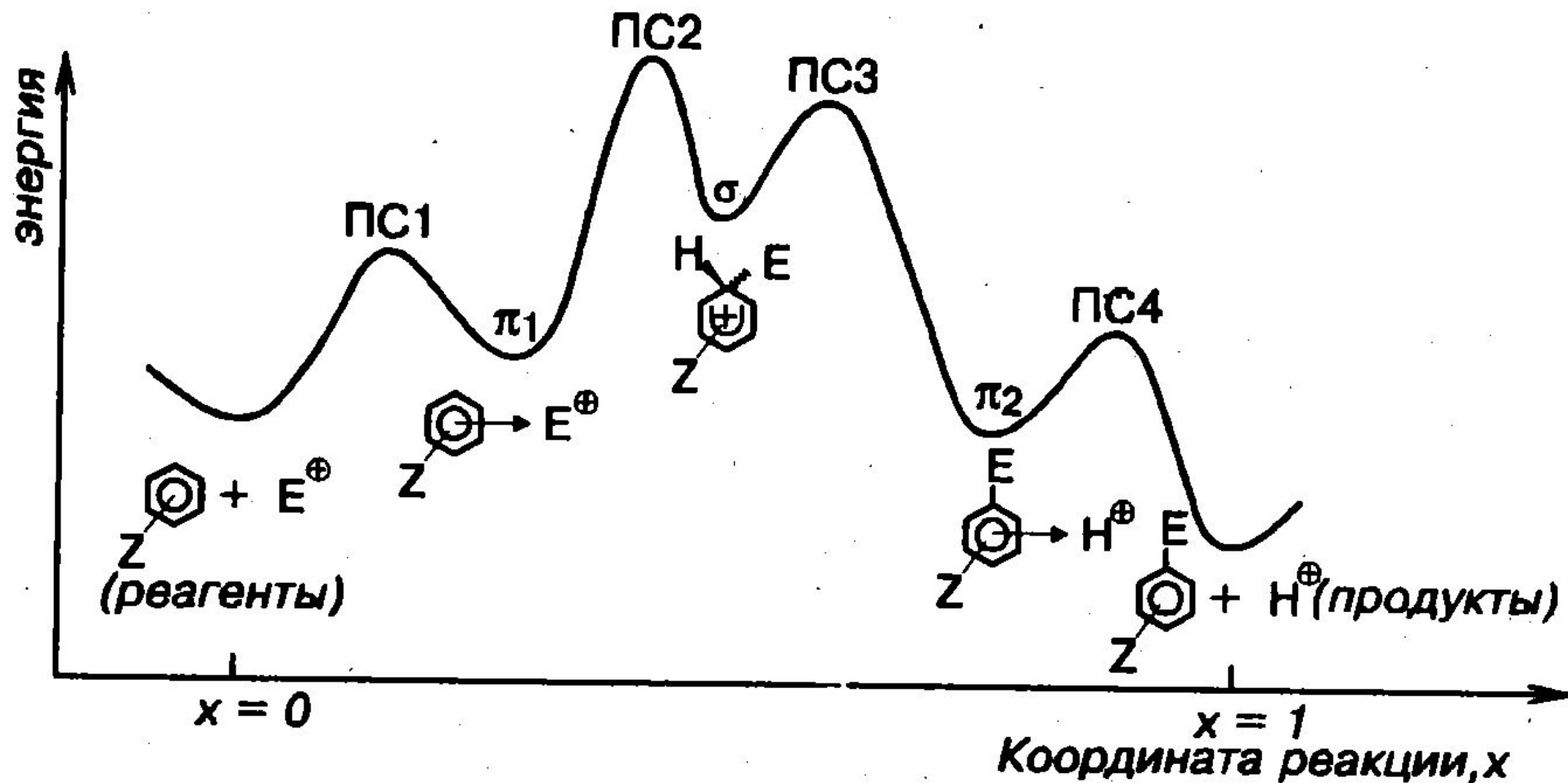
Ароматические соединения

- **Характерны** реакции **замещения**, в первую очередь **электрофильного**, вследствие **высокой электронной плотности** ароматического кольца, которое притягивает положительные, а не отрицательные частицы

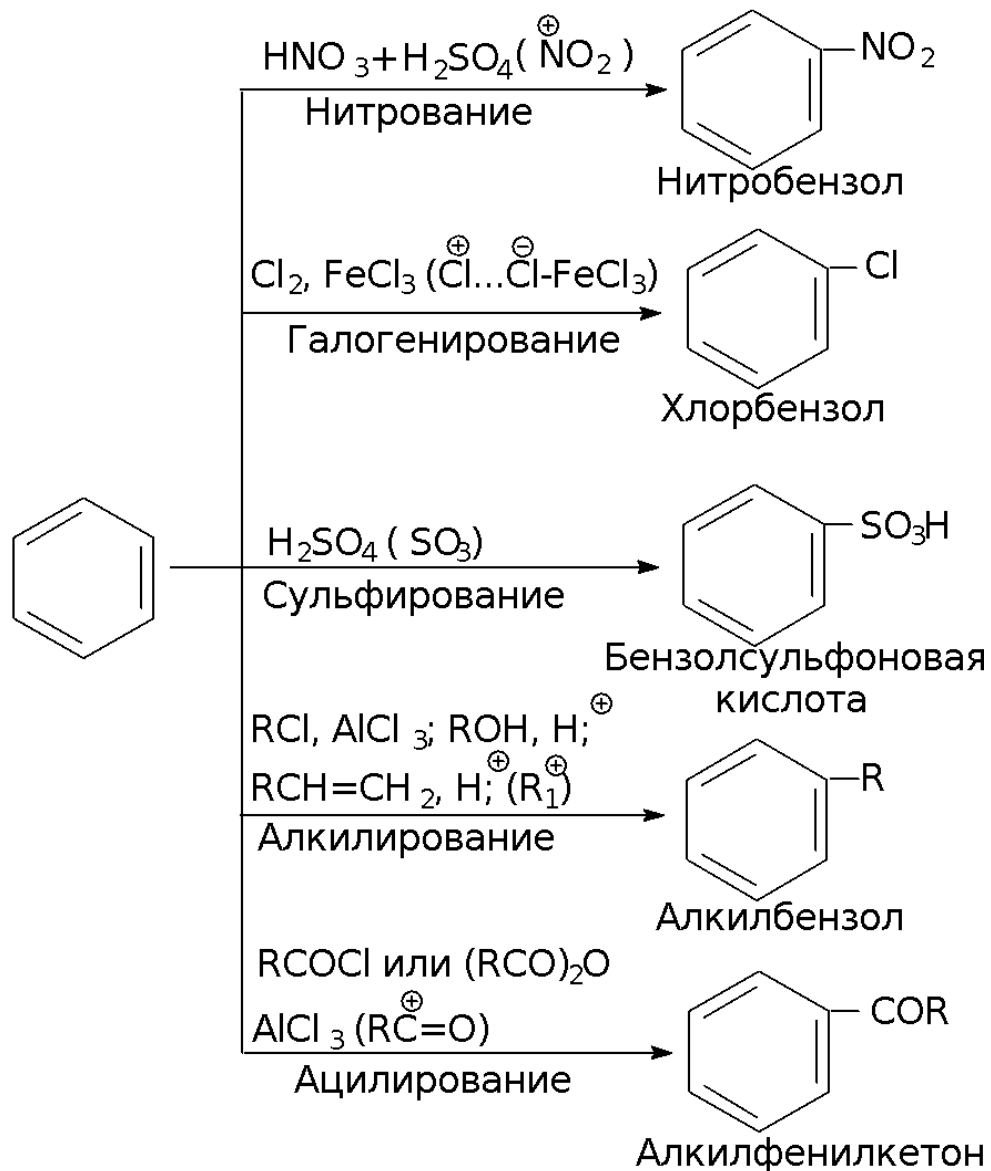
Механизмы S_E



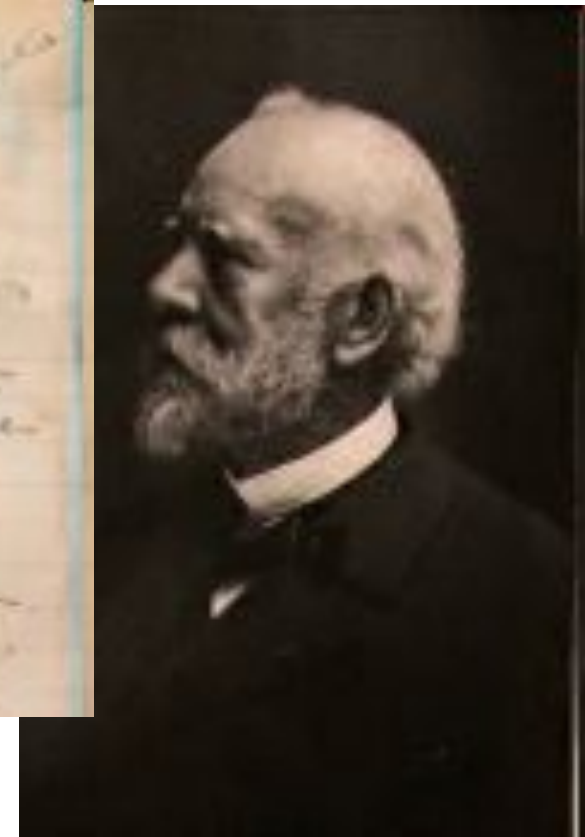
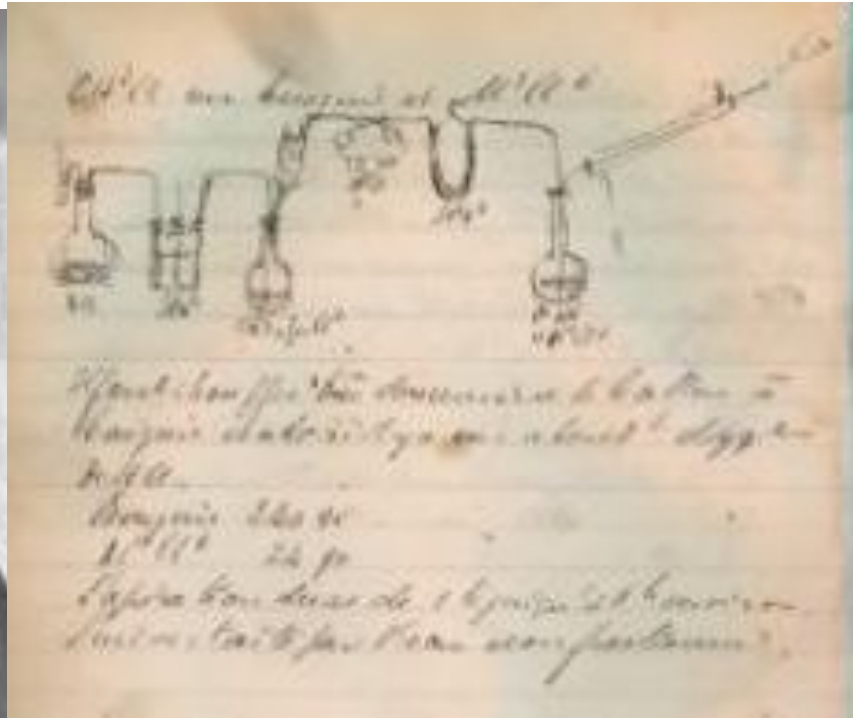
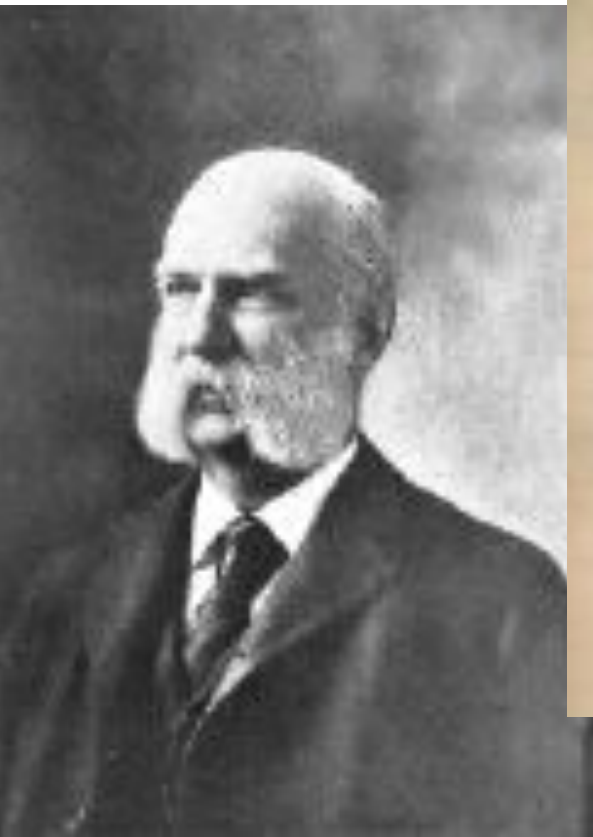
Энергетическая диаграмма



Электрофильное замещение



Алкилирование аренов – реакция Фриделя-Крафтса



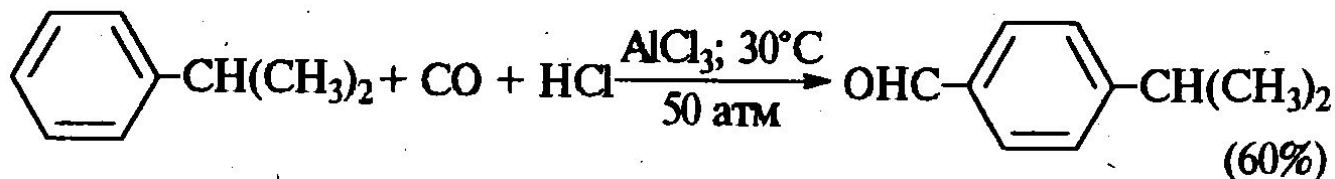
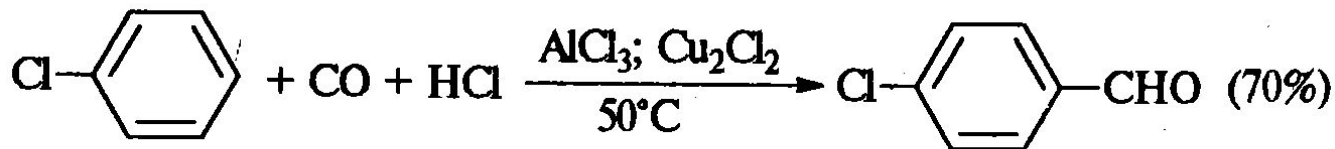
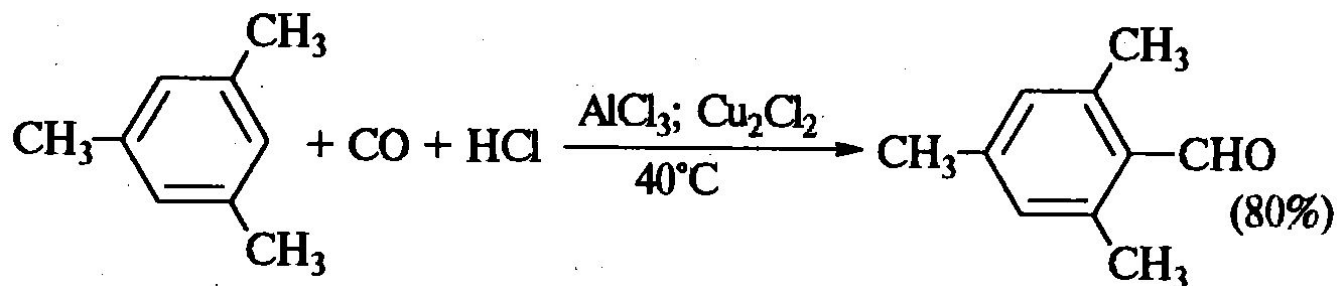
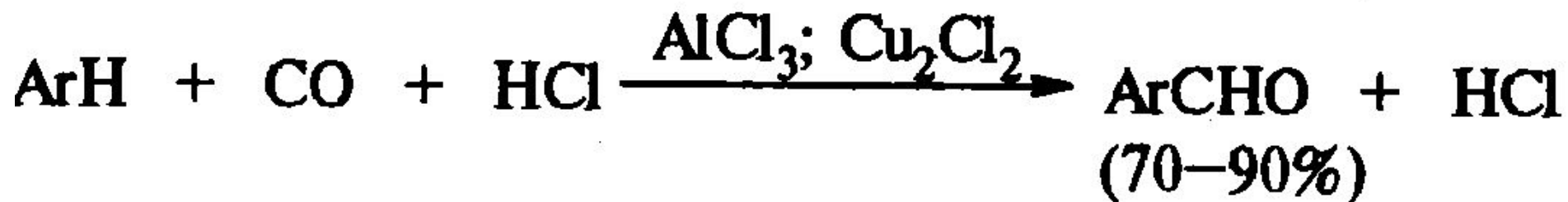
Страница из блокнота Фриделя

Крафтс (Crafts) Джеймс
Мейсон

(8.3.1839 — 20.6.1917, США)

Фридель (Friedel) Шарль
(12.3.1832 — 20.4.1899,
Франция)

Формилирование по Гаттерману-Коху



Электрофильное замещение в производных бензола

- *Порядок введения* заместителей - региоспецифический метод синтеза дизамещенных бензолов

Электрофильное замещение в производных бензола

- Перераспределение электронной плотности σ -связей под влиянием группы G по сравнению с распределением электронной плотности в незамещенном кольце называется ***индукционным эффектом (I)***

Электрофильное замещение в производных бензола

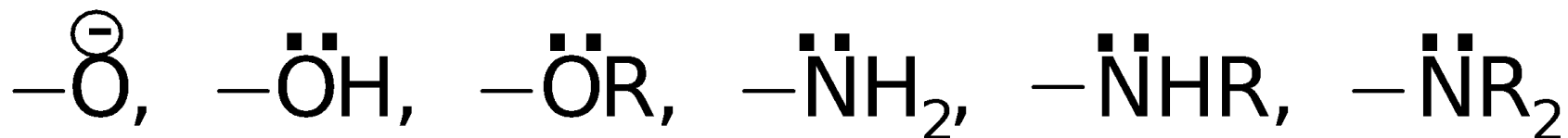
- Перераспределение электронной плотности в кольце под влиянием группы G в результате взаимодействия π - или p -электронов этой группы с π -электронами ароматического ядра. называется **эффектом сопряжения или мезомерным эффектом (M)**

Заместители

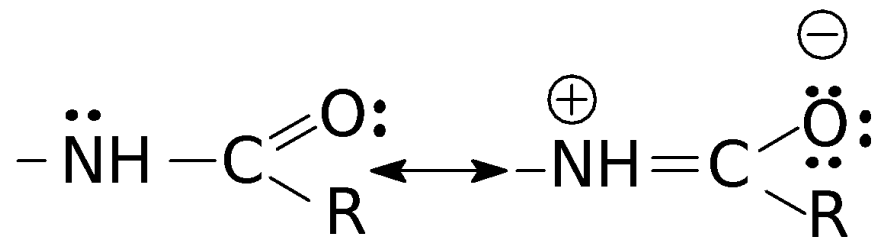
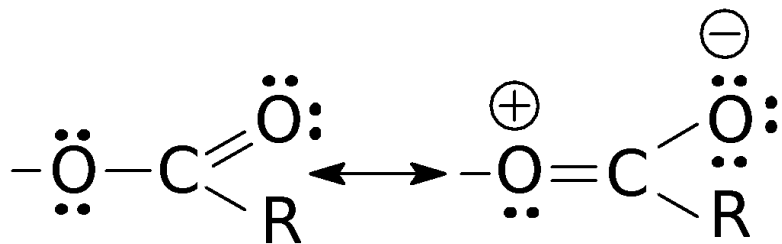
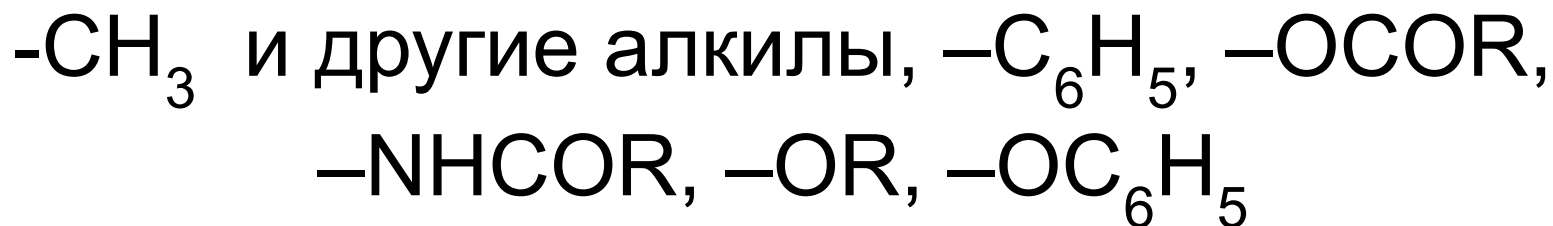
- **Электронодонорные**
(*Активирующие* группы, под их влиянием повышается реакционная способность кольца по сравнению с бензолом)
- **Электроноакцепторные**
(*Деактивирующие* группы, уменьшающие реакционную способность кольца по сравнению с бензолом)

Электронодонорные группы

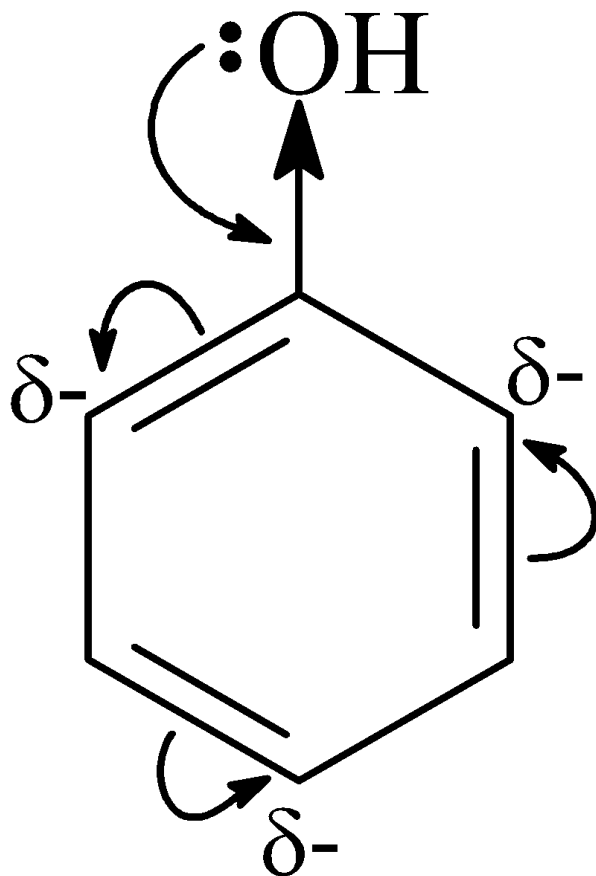
- **сильноактивирующие кольцо**



- **слабо активирующие кольцо**

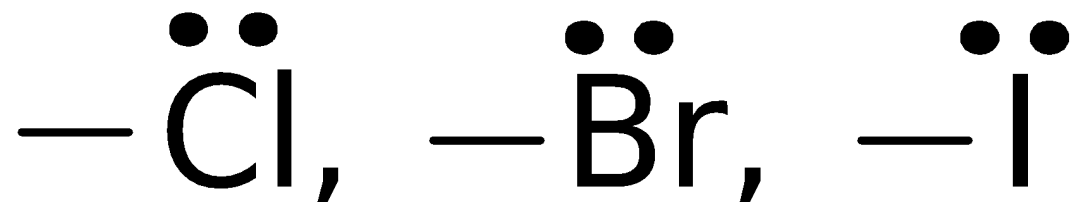


Эффекты заместителей при электрофильном замещении

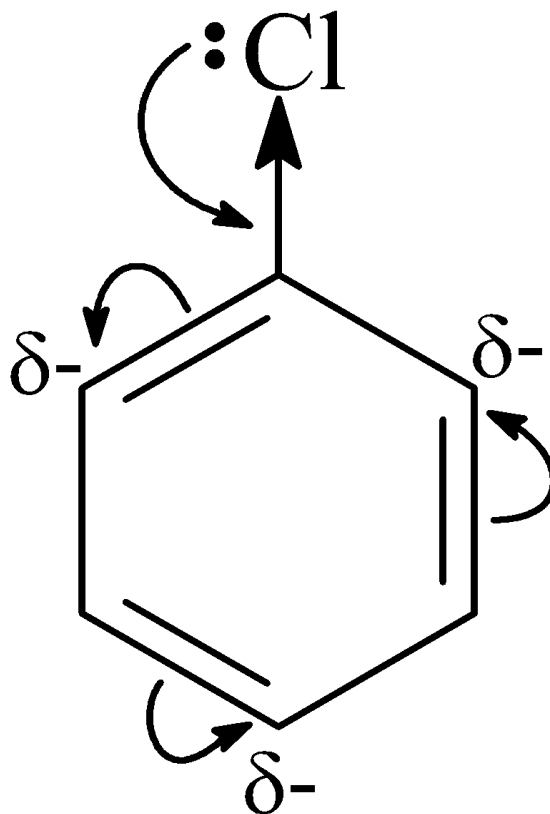


Электронноакцепторные группы

- *Слабо дезактивирующие*
кольцо:

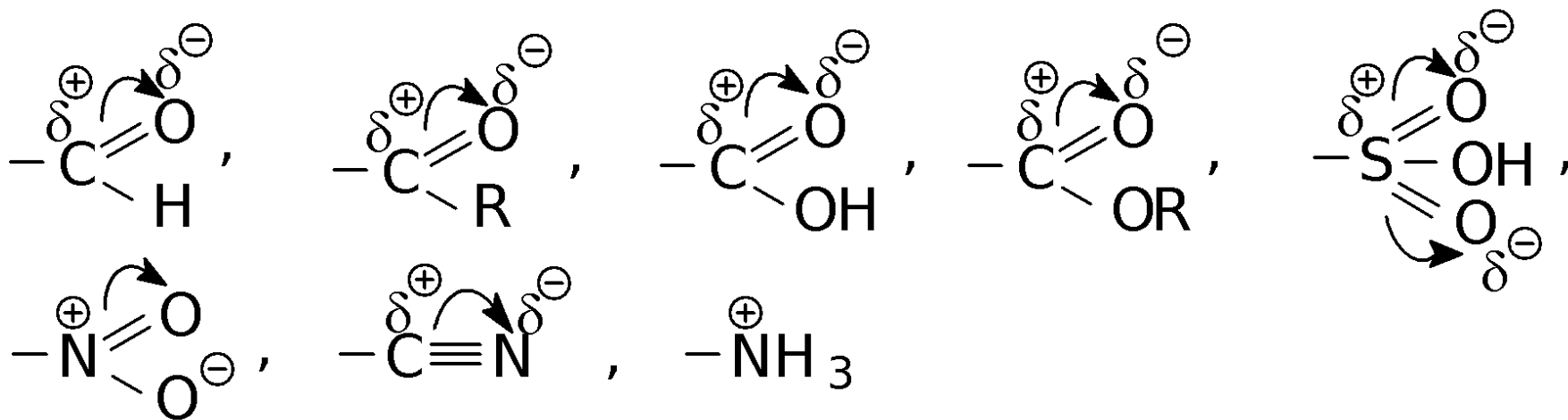


Эффекты заместителей при электрофильном замещении

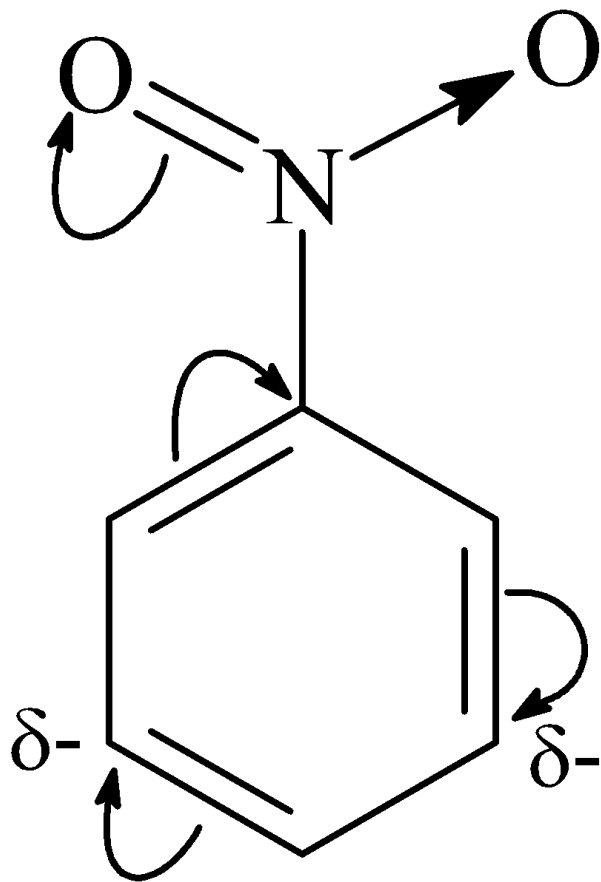


Электроноакцепторные группы

- **Сильно дезактивирующее Кольцо:**



Эффекты заместителей при электрофильном замещении



Влияние заместителя

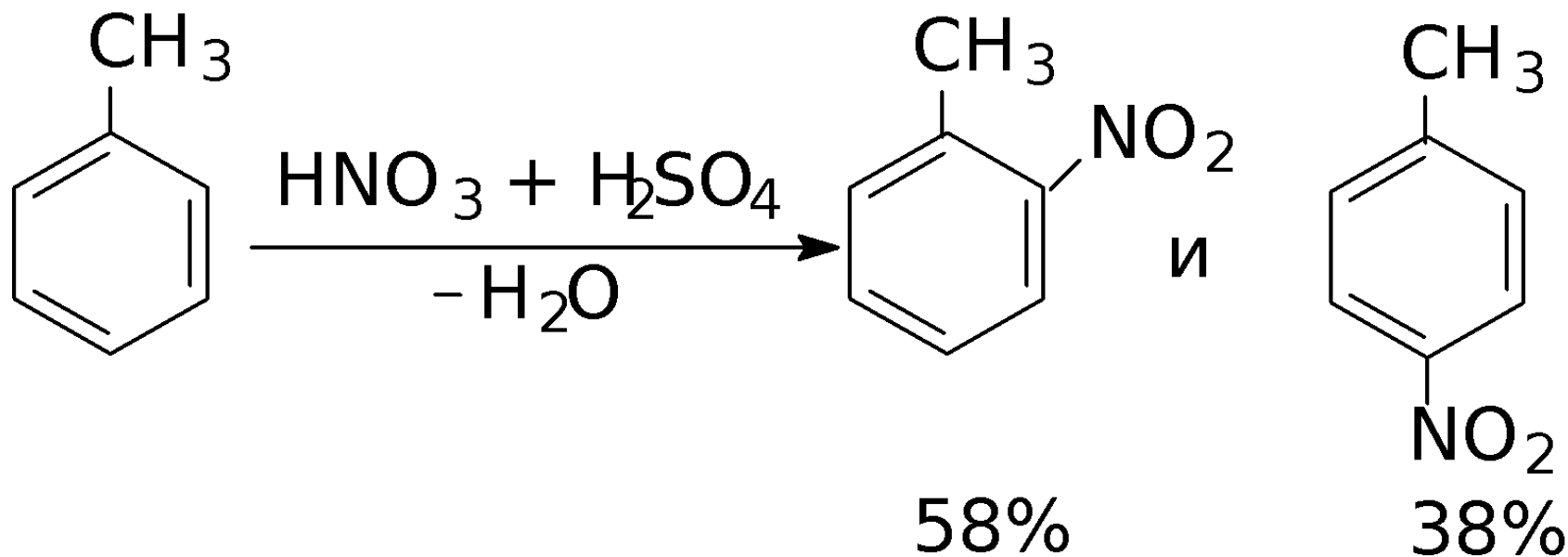
Нитрование нитробензола:

Мета 93%

Орто 6%

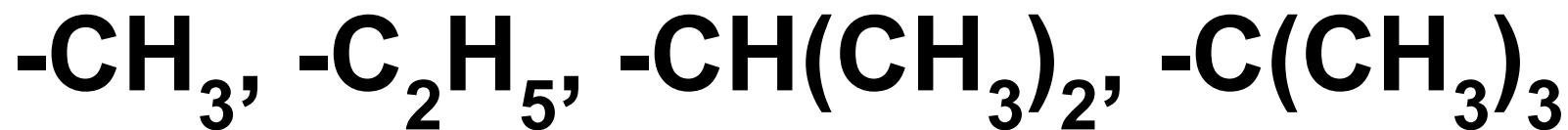
Пара 1%

Пространственные факторы



Пространственные факторы

- Уменьшение выхода о-изомера происходит в ряду ориентантов:



- в ряду электрофильных реагентов:



Электрофильное замещение

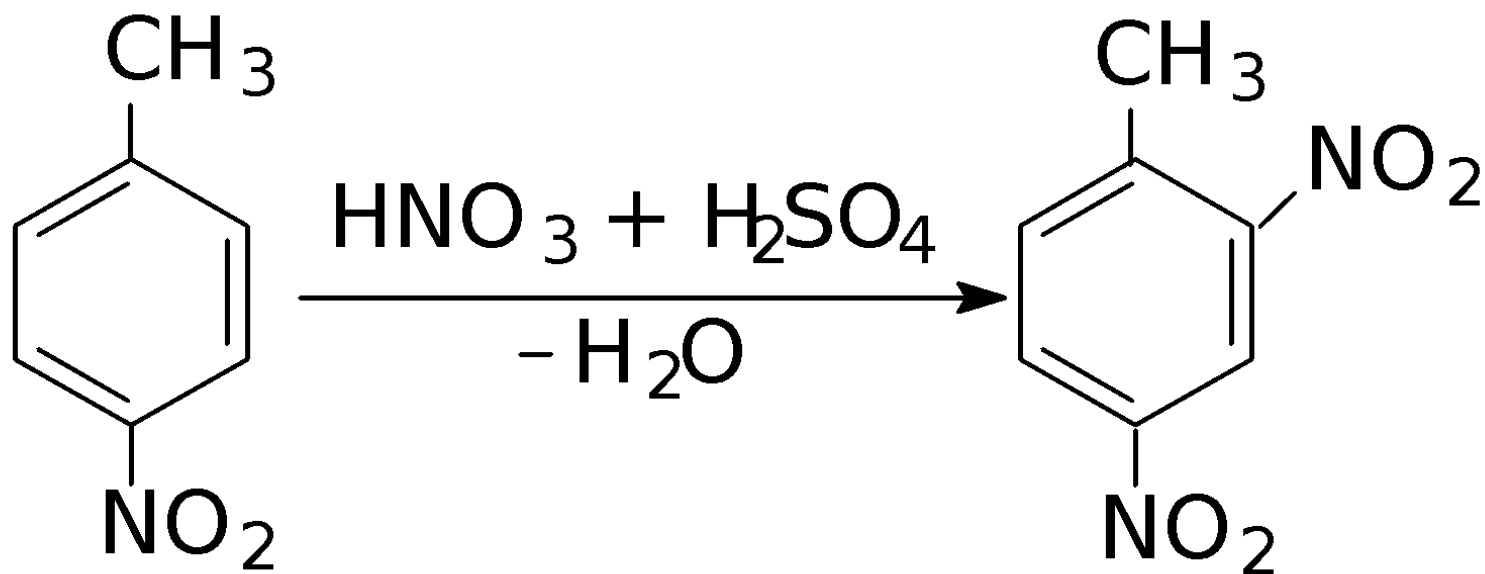
- *Защита C–H связи* в ароматическом ряду как метод региоспецифического синтеза
- Методы удаления ориентирующей и защитной группировок в кольце (аминогруппа)

Правила ориентации

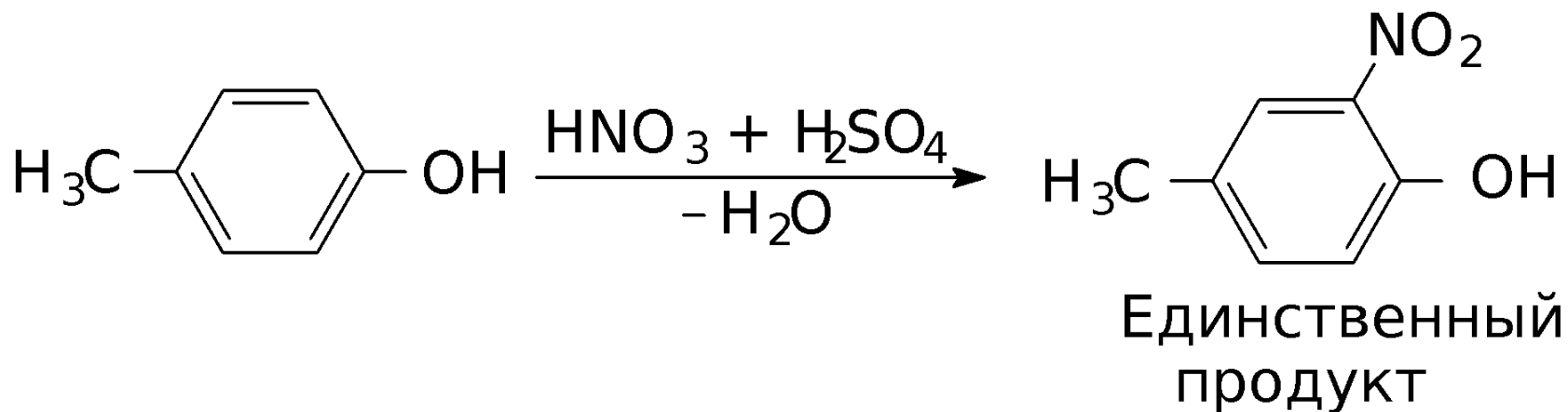
Совместное влияние двух заместителей:

- ***Согласованная*** ориентация
- ***Несогласованная*** ориентация

Согласованная ориентация



Несоогласованная ориентация



Правила ориентации

- При наличии двух заместителей разного рода вступление следующего заместителя в кольцо **определяет заместитель 1 рода**, т.к. он более активирует бензольное кольцо

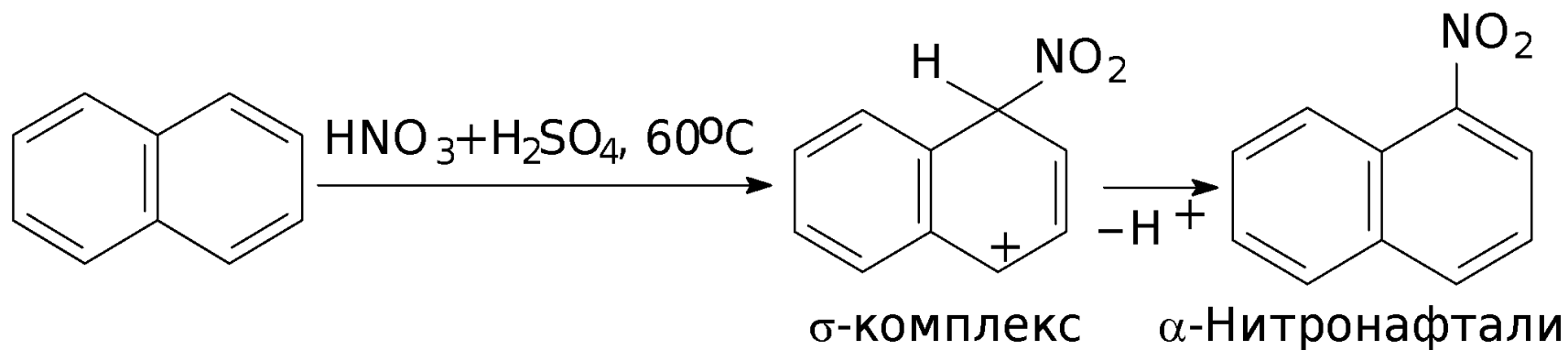
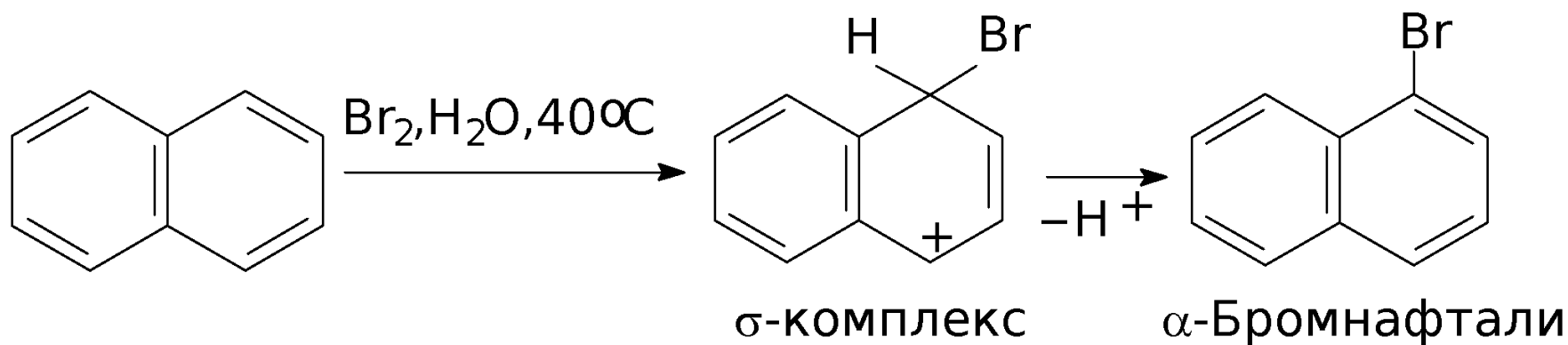
Правила ориентации

- Если оба ориентанта одного рода, то место вступления определяет ***более сильный ориентант***
- Если же они не слишком отличаются по силе, то получаются все изомеры, требуемые одним и другим заместителем

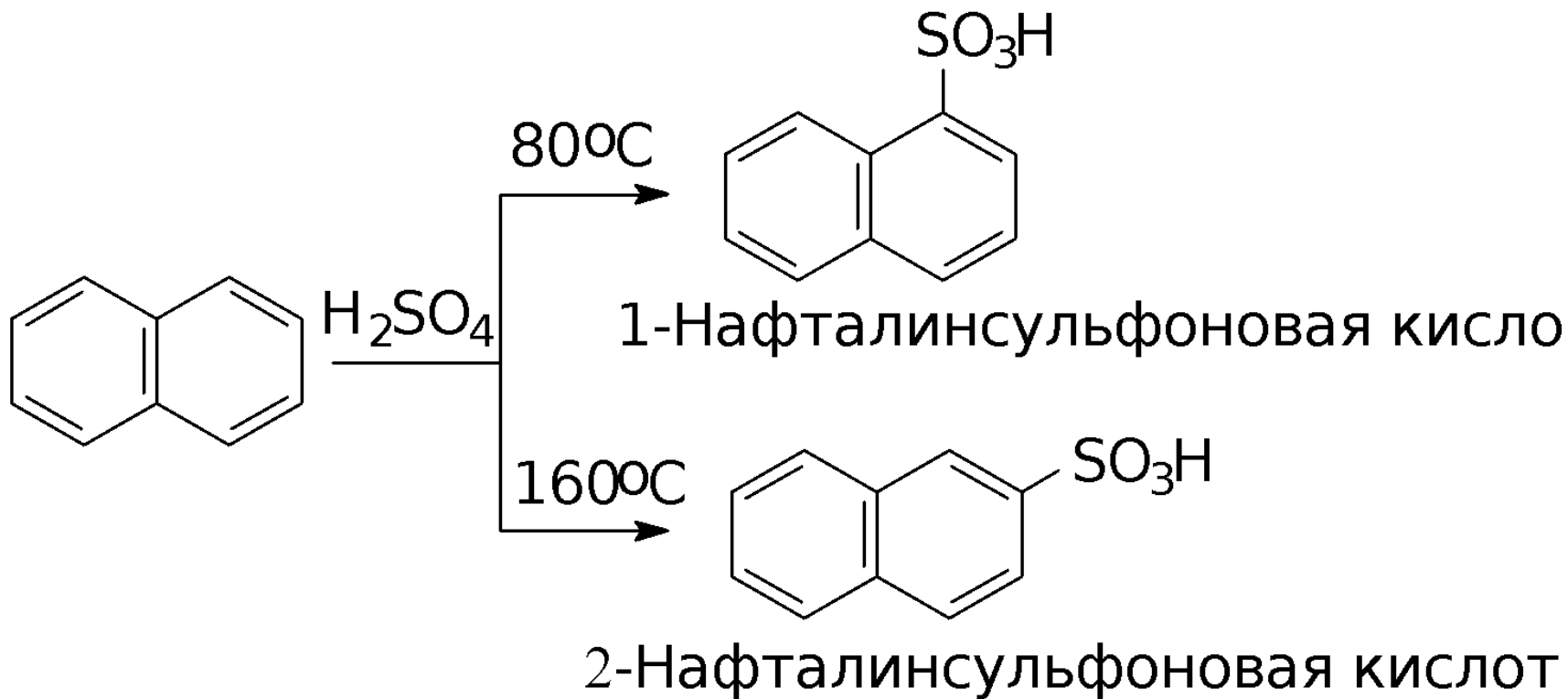
Правила ориентации

NH_2 , OH , NR_2 , $\text{O}^- > \text{OR}$, OCOR ,
 $\text{NHCOR} > \text{R}$, $\text{Ar} > \text{Hal} >$
акцепторы

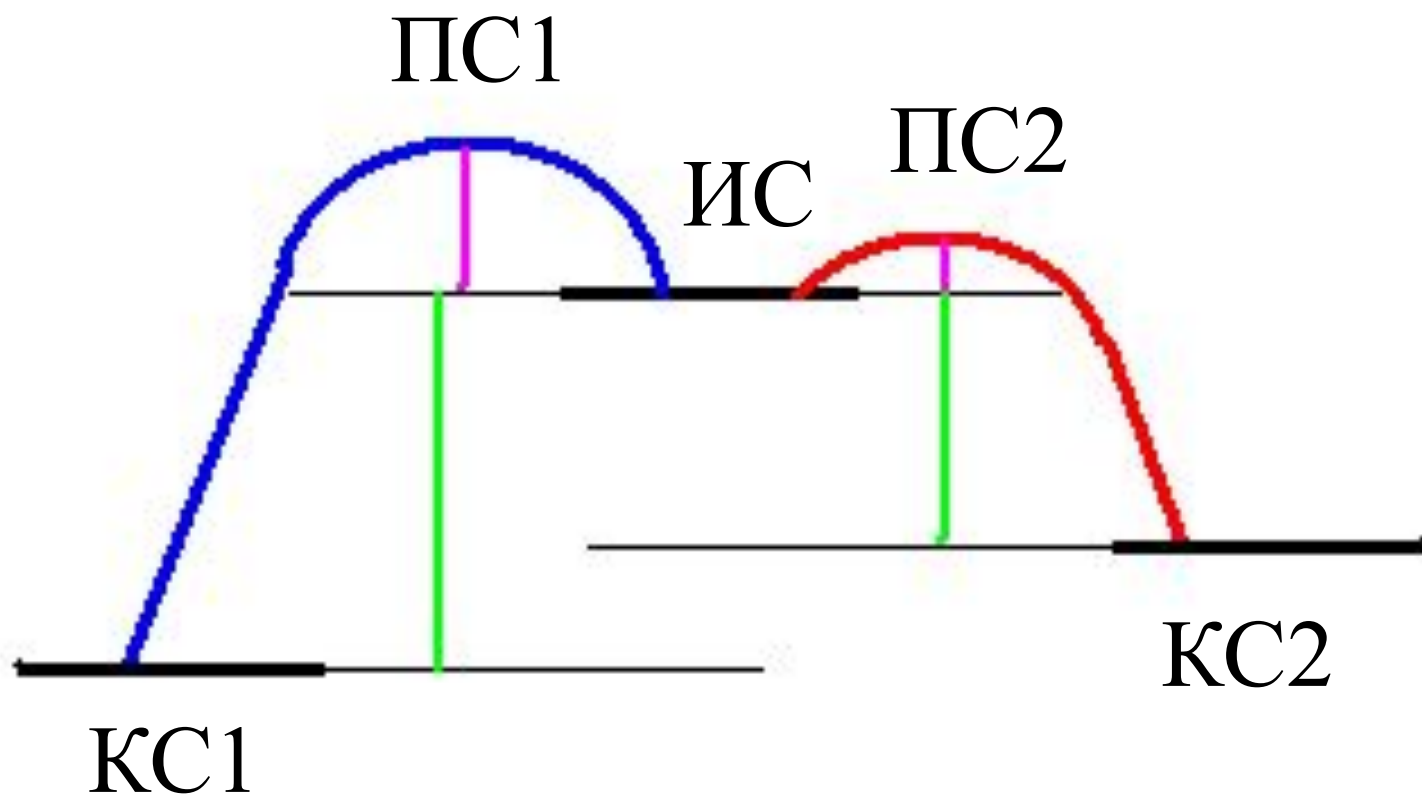
Многоядерные арены



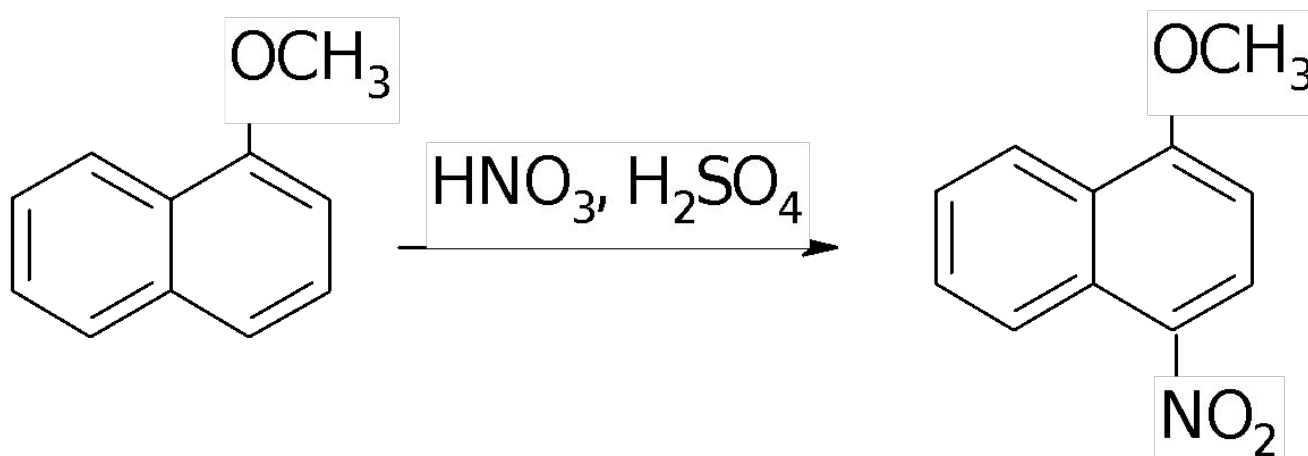
Сульфирование нафталина



Термодинамический и кинетический контроль состава продуктов реакции



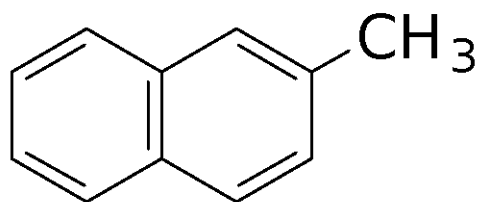
Правила ориентации



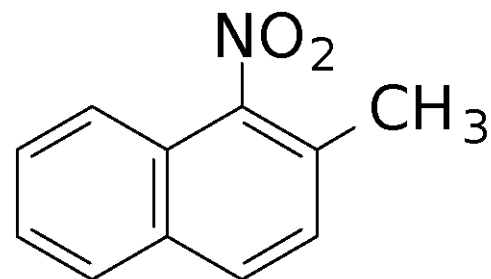
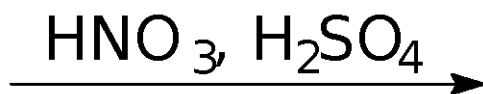
1- Метоксинафталин
- OCH_3 - электродонорная
группа

1- Метокси-4-нитронафталин

Правила ориентации

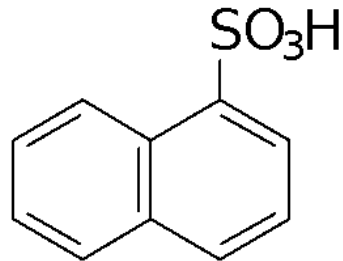


2-Метилнафталин
– CH_3 электроно-
донорная группа



2-Метил-1-нитро-
нафталин

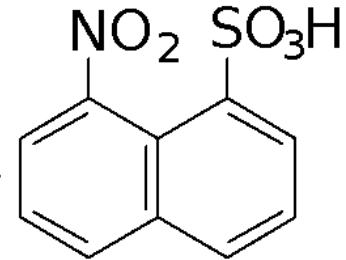
Правила ориентации



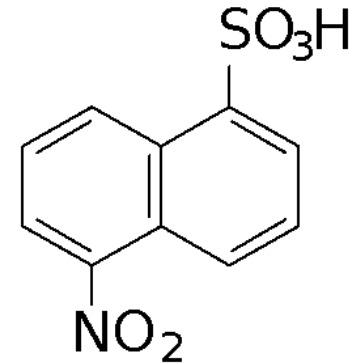
1-Нафталин-
сульфоновая кислота

— SO_3H - электроно-
акцепторная группа

$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

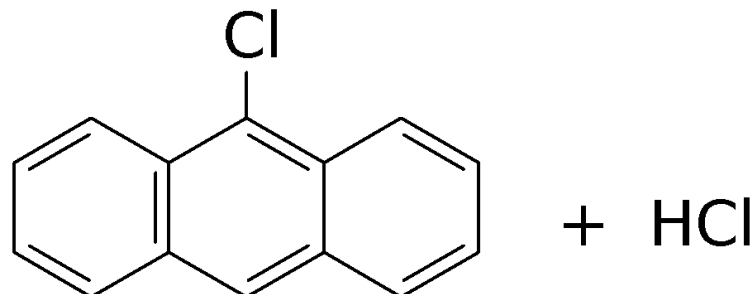
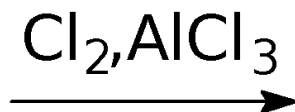
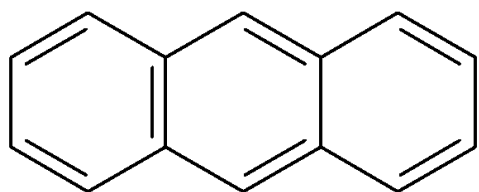


8-Нитро-1-нафталин-
сульфоновая кислота



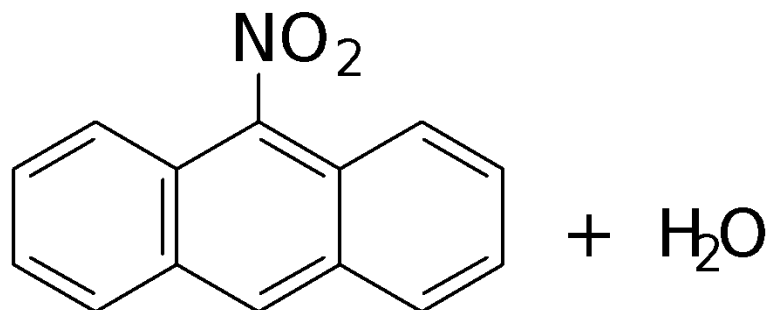
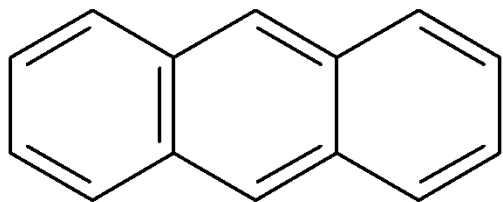
5-Нитро-2-нафталин-
сульфоновая кислота

Антрацен



+ HCl

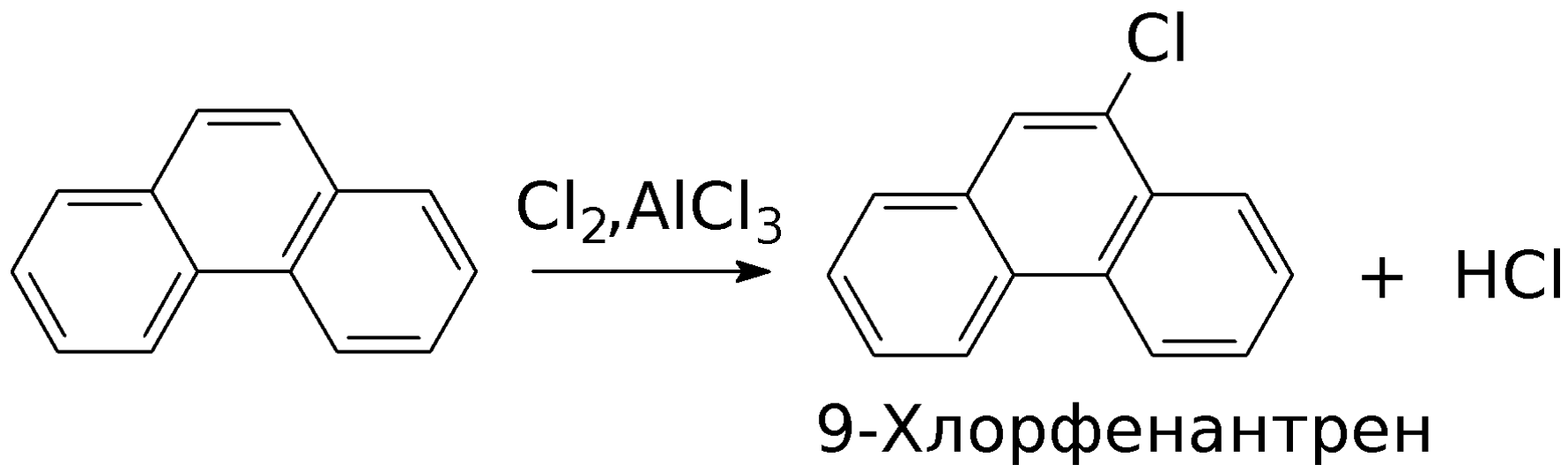
9-Хлорантрацен



+ H₂O

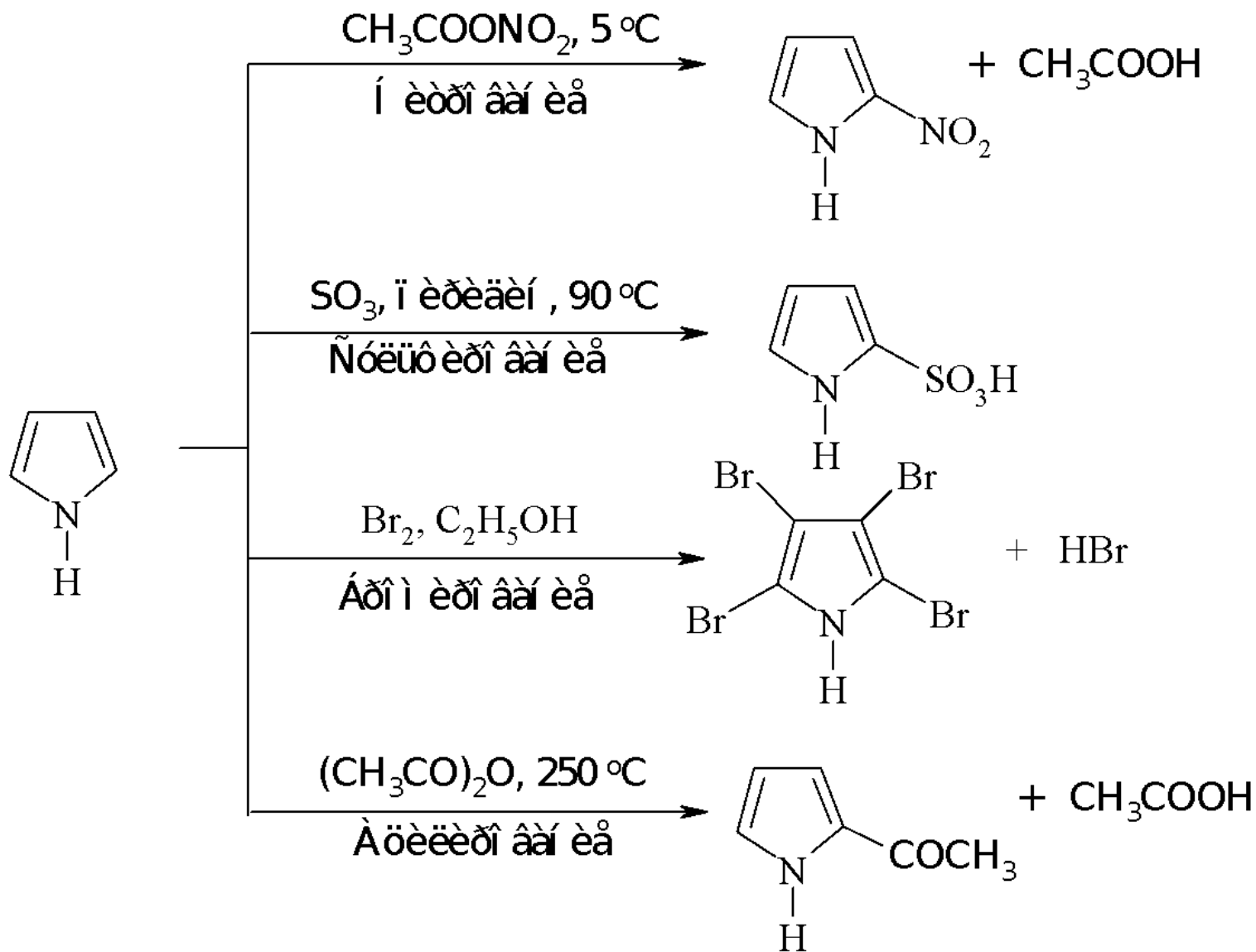
9-Нитроантрацен

Фенантрен

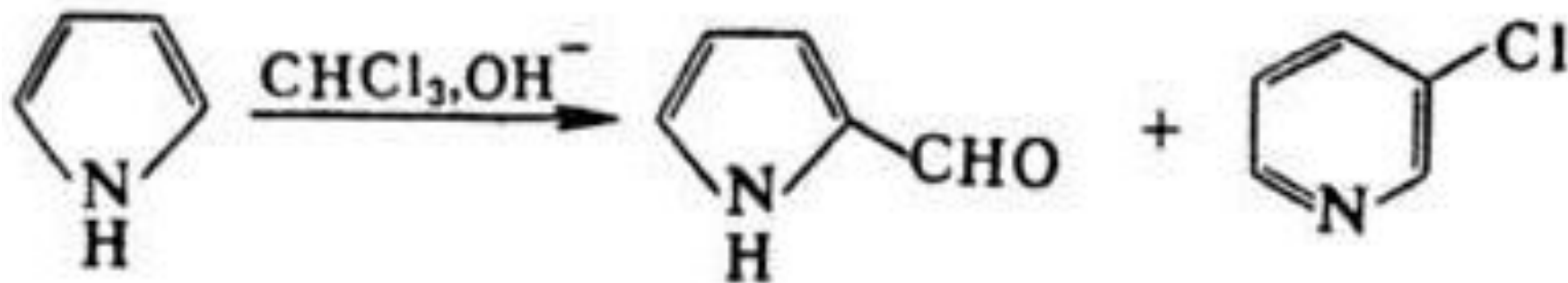
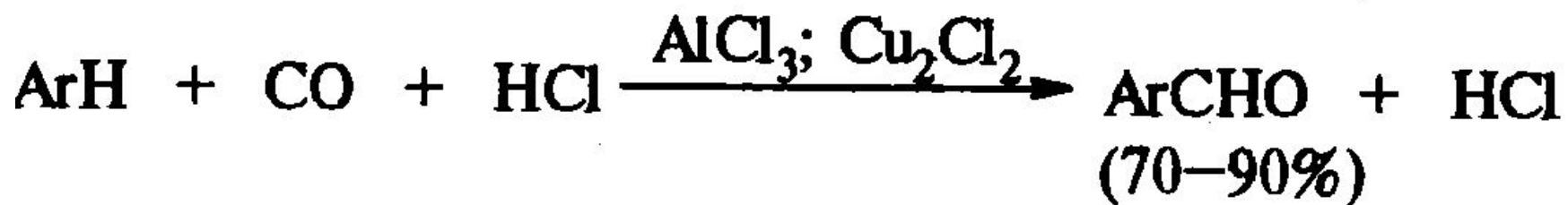


Функционализация гетероаренов

Электрофильное замещение

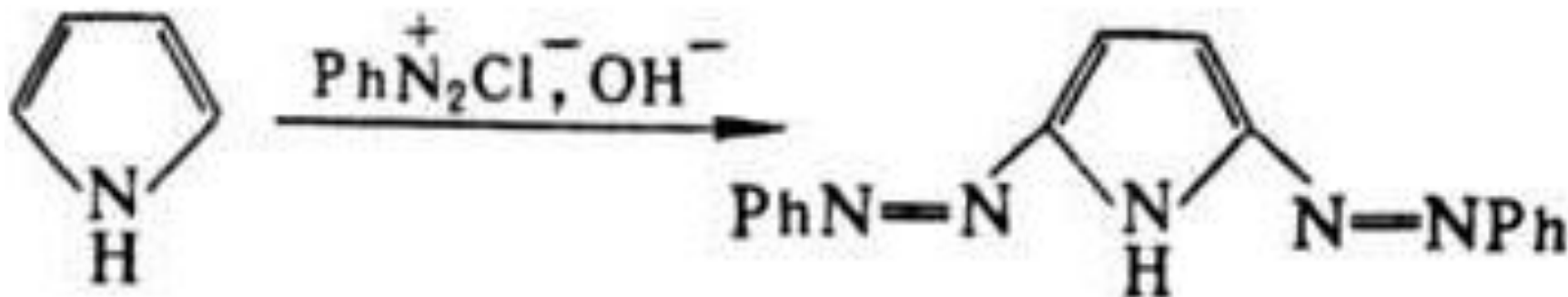


Формилирование



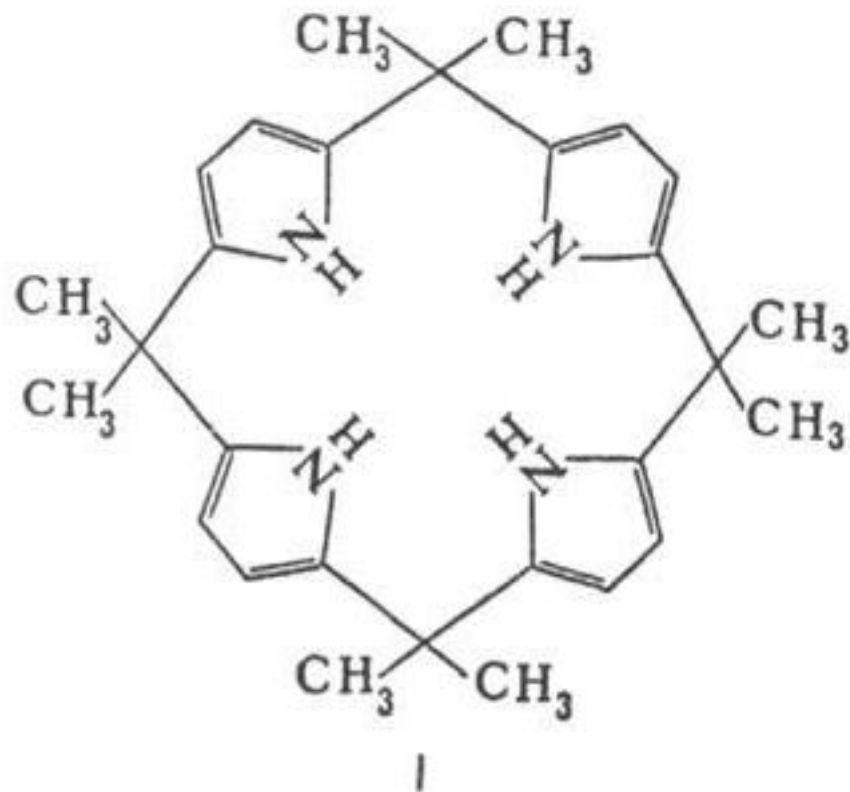
Реакции азосочетания

- В нейтральной или слабокислой среде
- образование 2-азопроизводного
- В щелочных средах

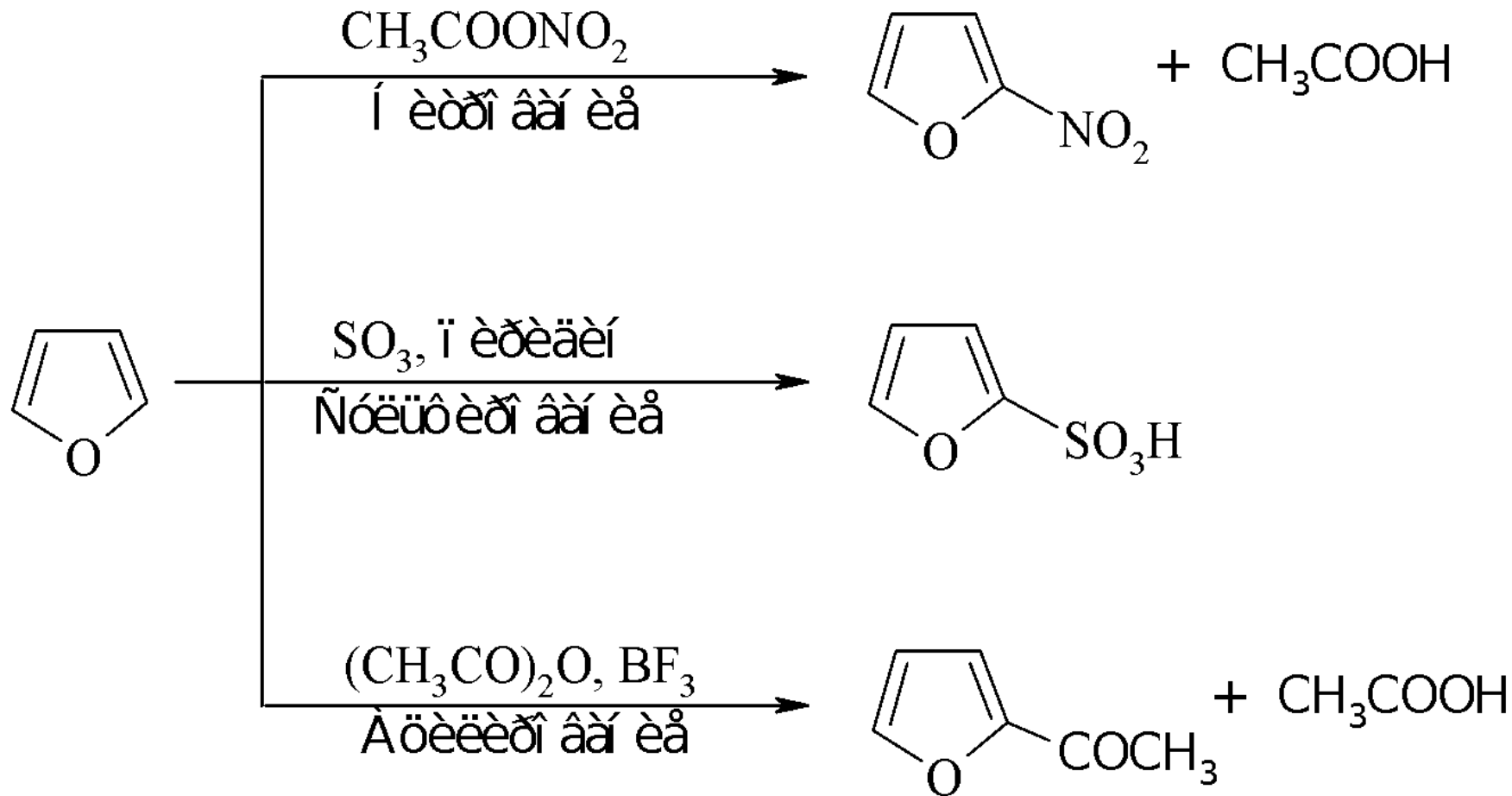


Конденсация

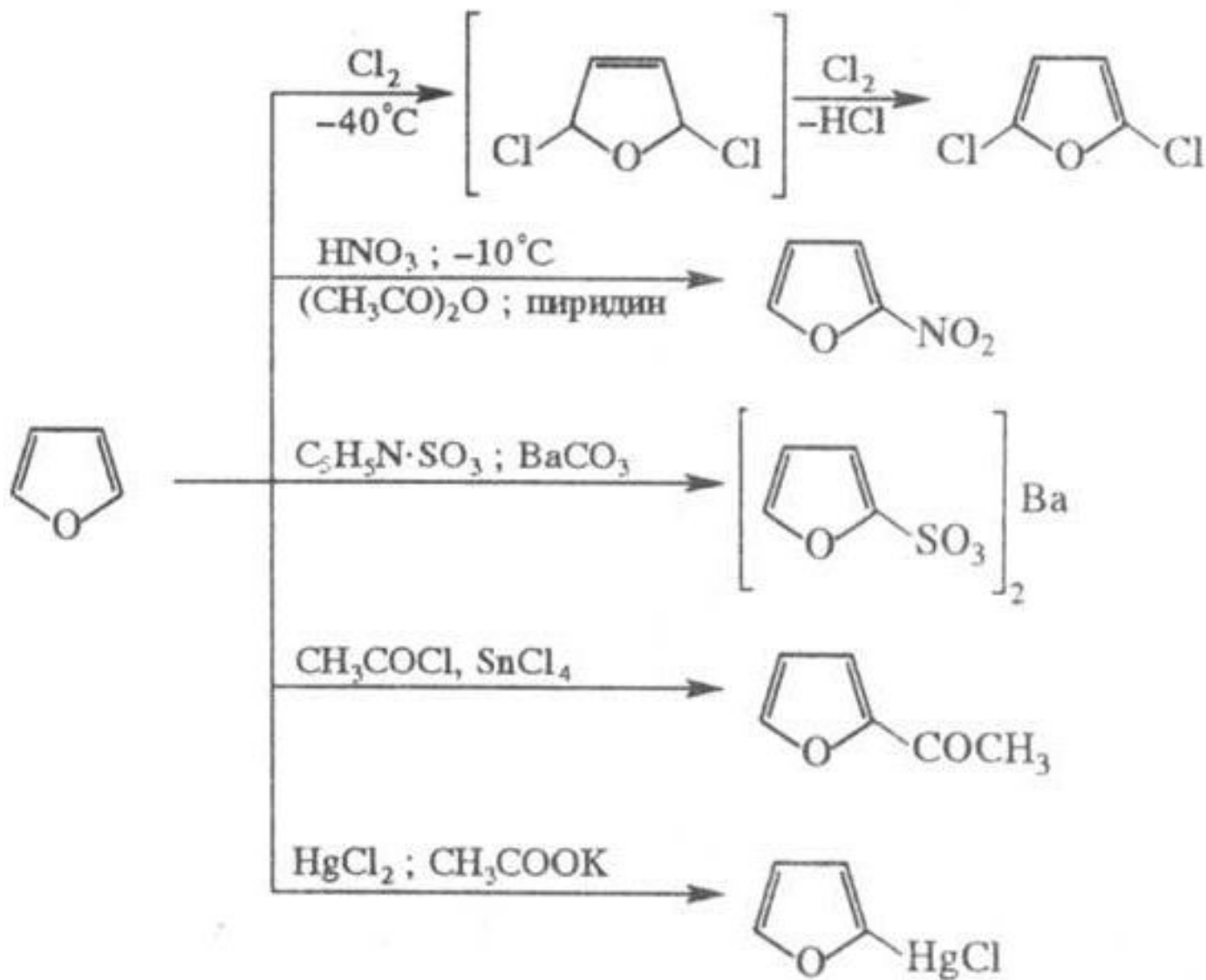
- С ацетоном в кислой среде пиррол образует циклический тетрамер



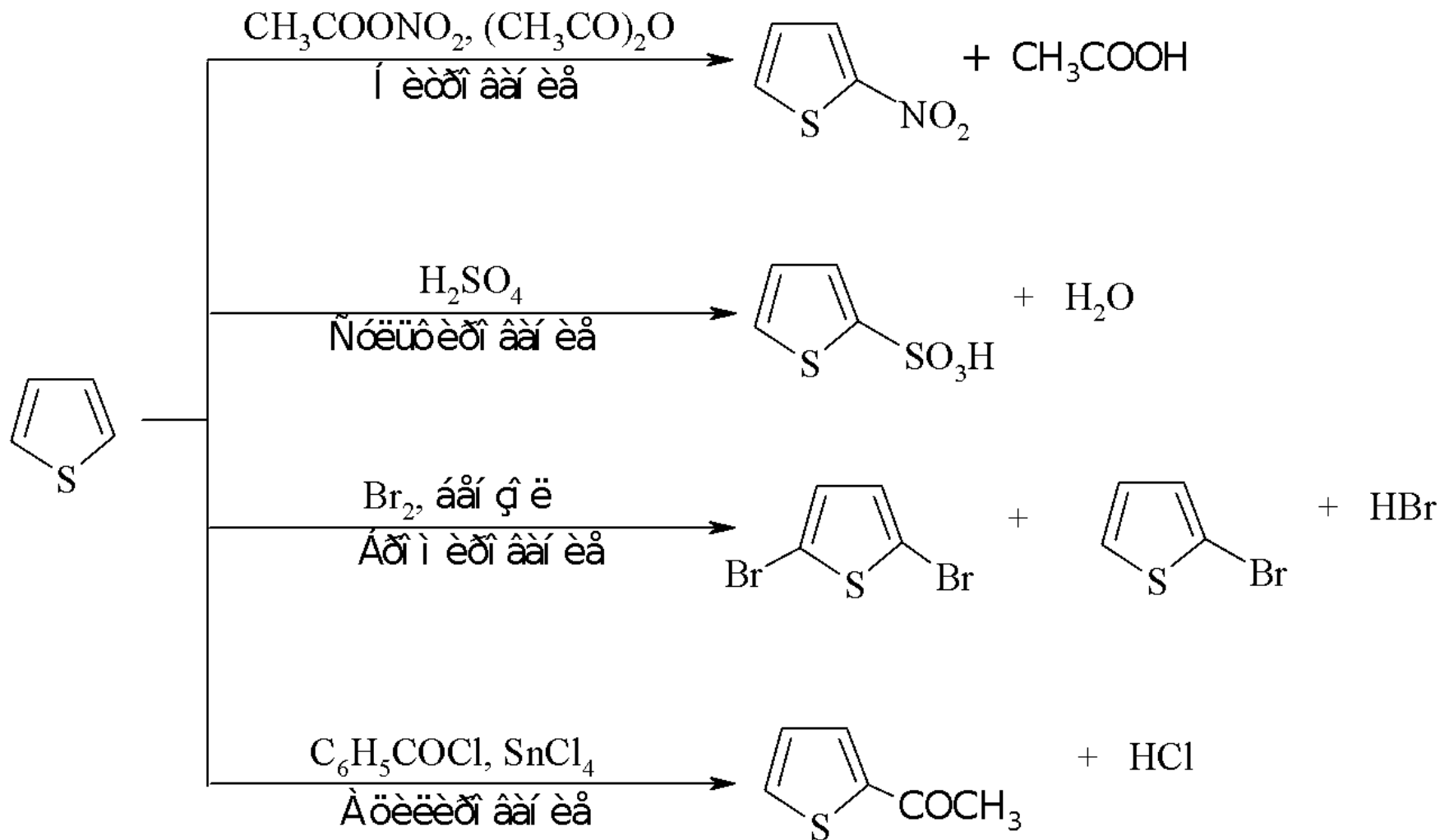
Фуран



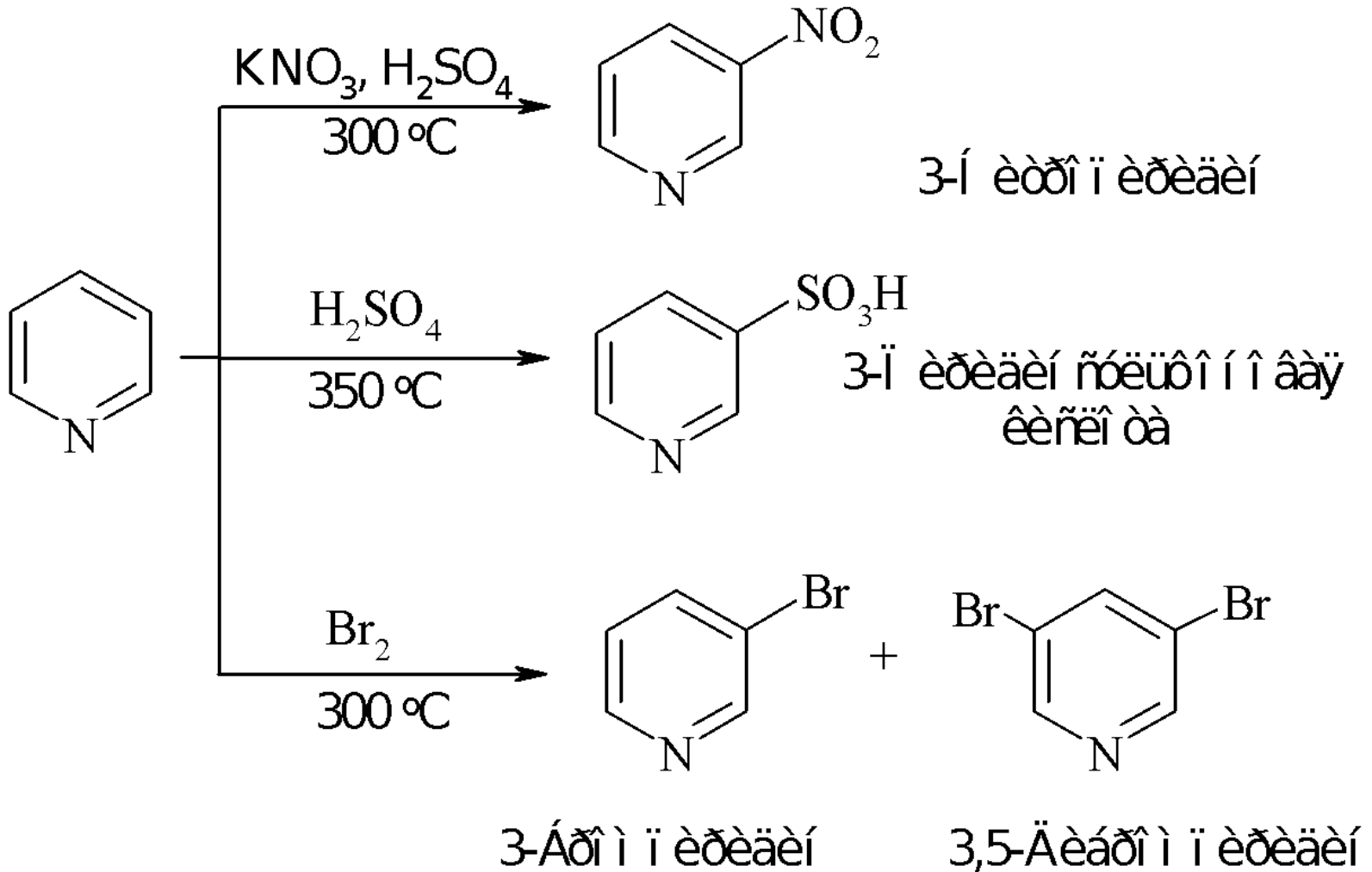
Фуран



Тиофен



Электрофильное замещение



Электрофильное замещение

