

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

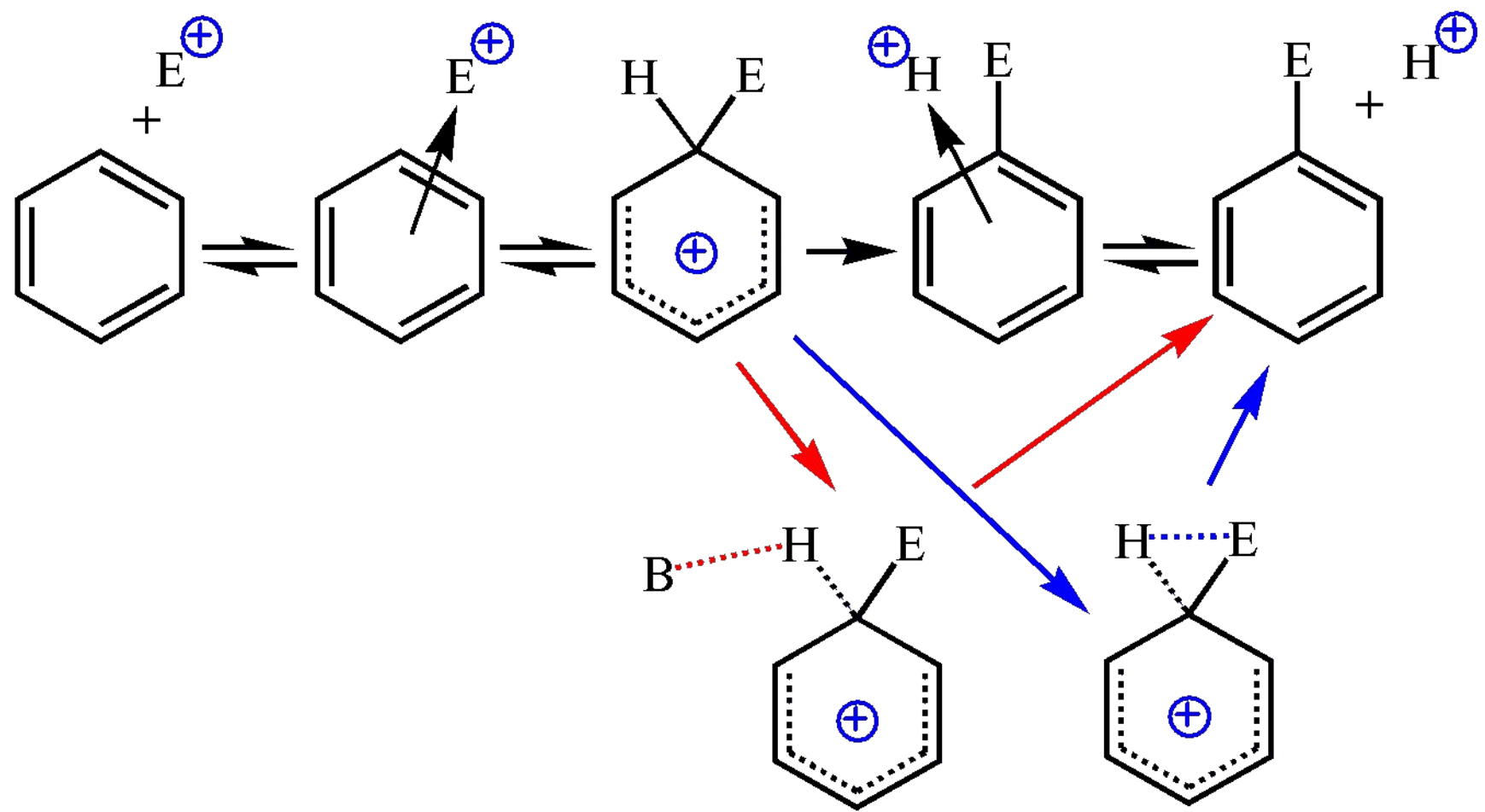
**Жан-Мари Лен**

**Реакции  
электрофильного  
замещения в  
ароматическом ряду**

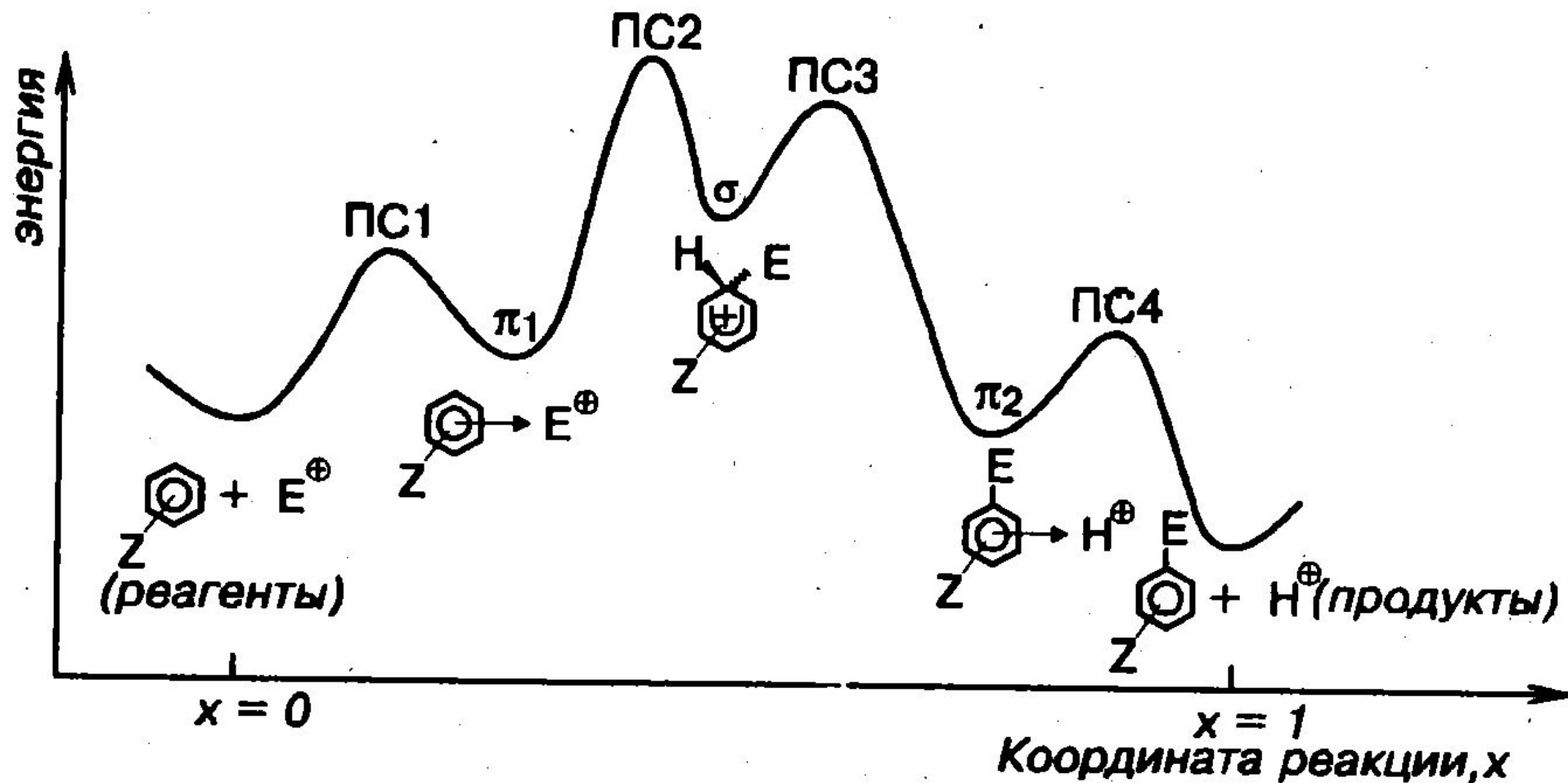
# Ароматические соединения

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

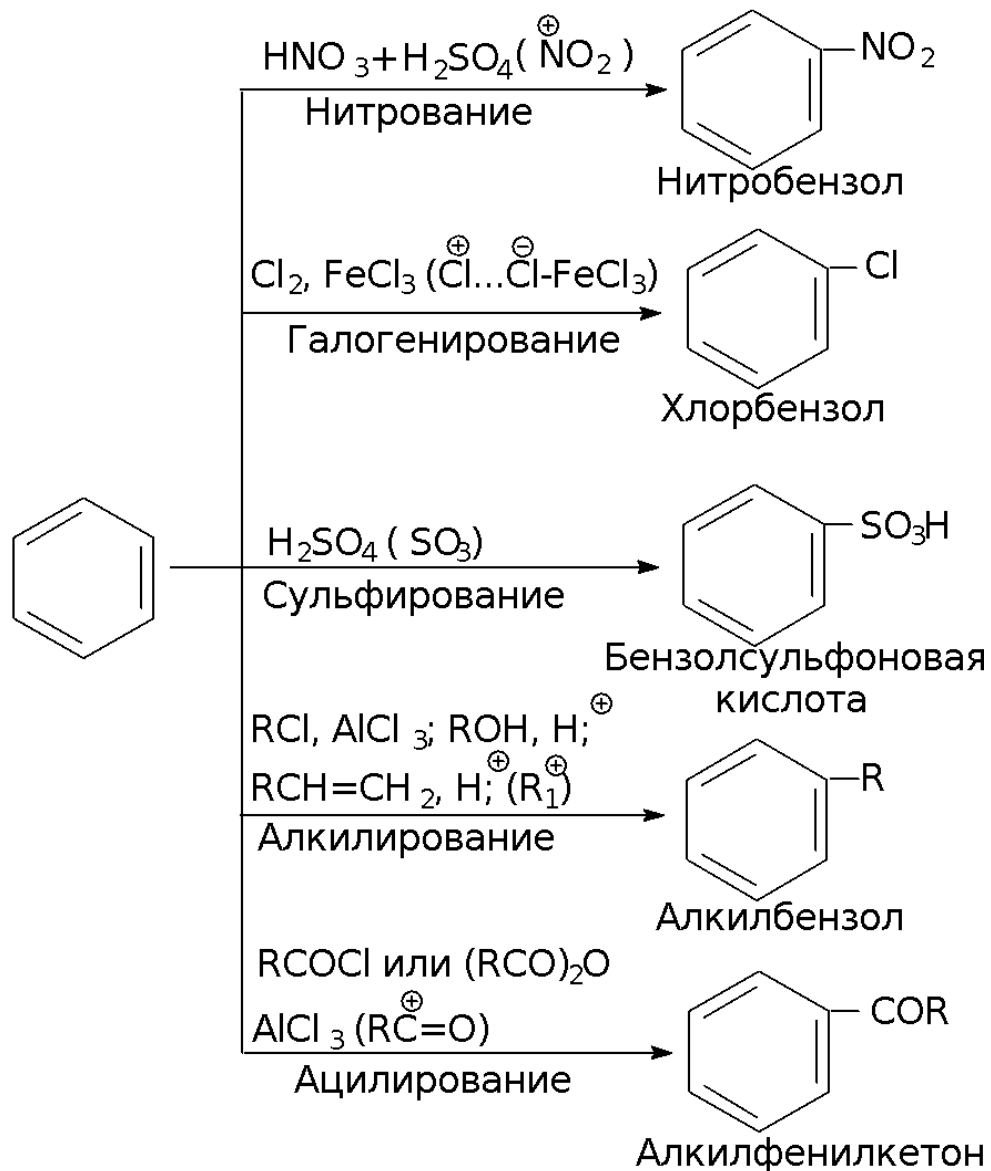
# Механизмы S<sub>E</sub>



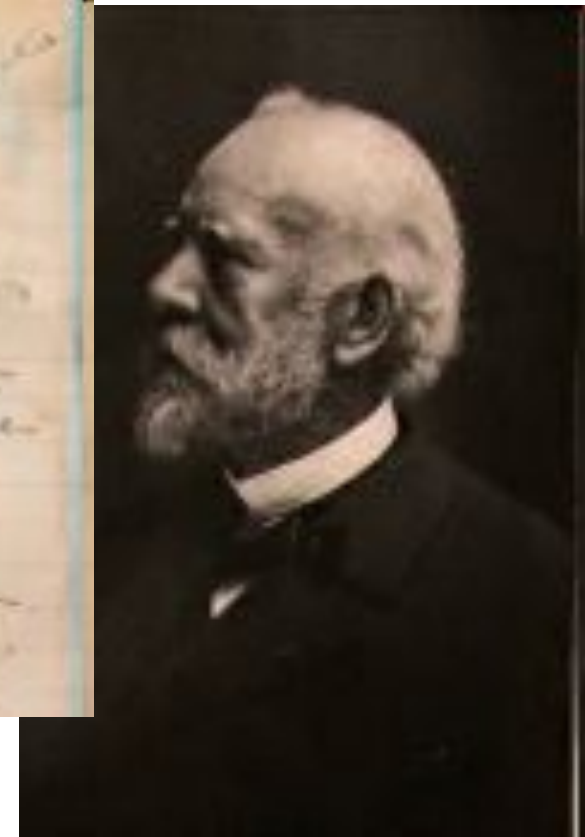
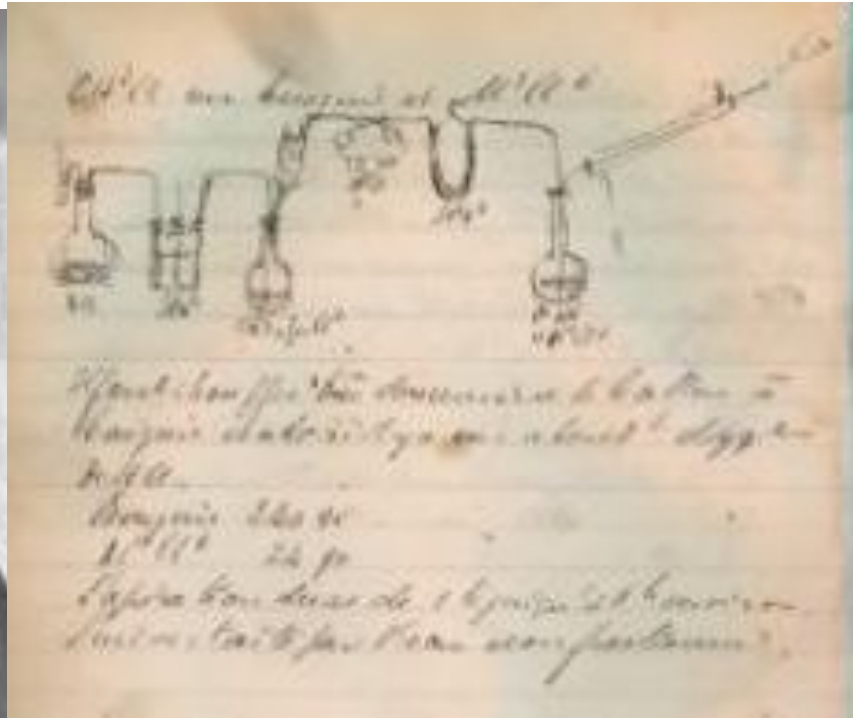
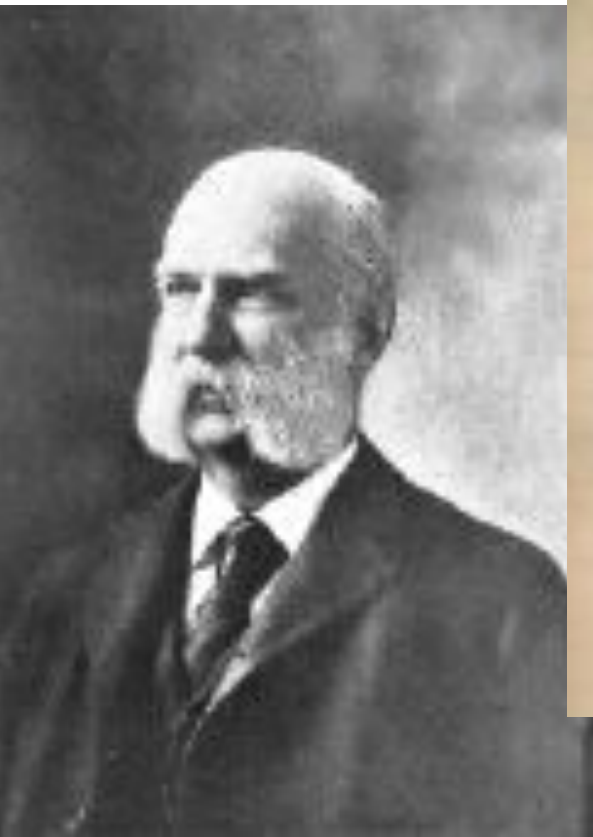
# Энергетическая диаграмма



# Электрофильное замещение



# Алкилирование аренов – реакция Фриделя-Крафтса



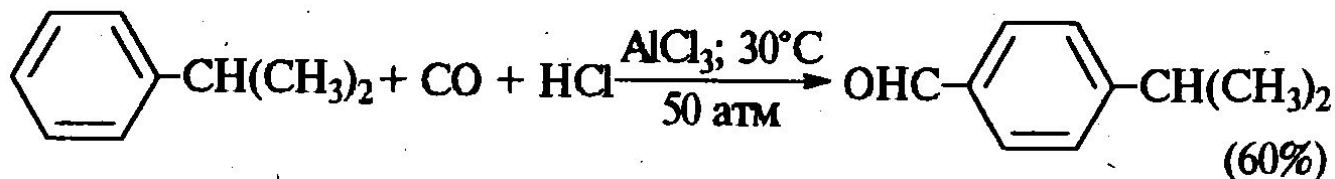
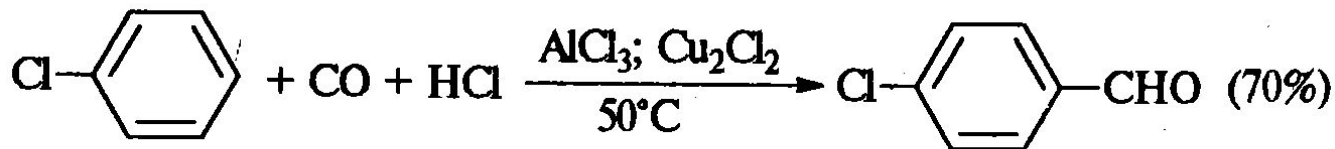
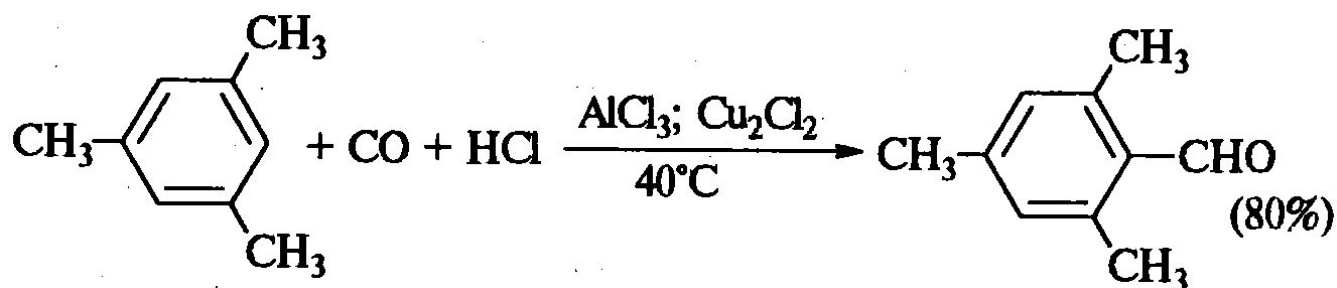
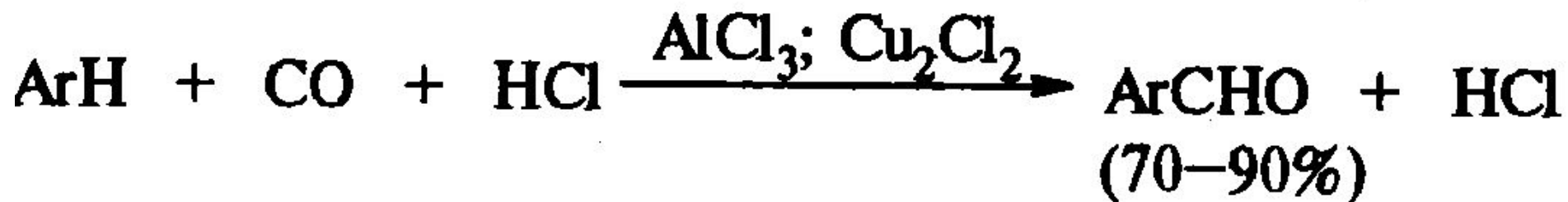
## Страница из блокнота Фриделя

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

# Электрофильное замещение в производных бензола

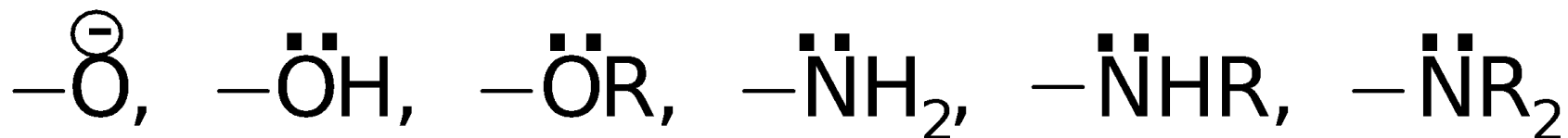
- Перераспределение электронной плотности в кольце под влиянием группы G в результате взаимодействия  $\pi$ - или  $p$ -электронов этой группы с  $\pi$ -электронами ароматического ядра. называется **эффектом сопряжения или мезомерным эффектом (M)**

# Заместители

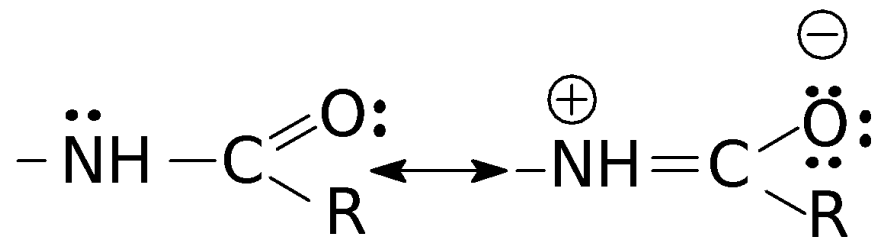
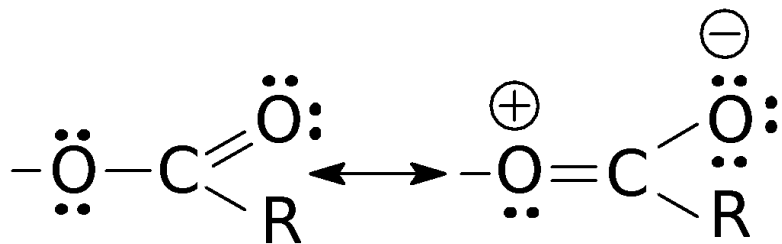
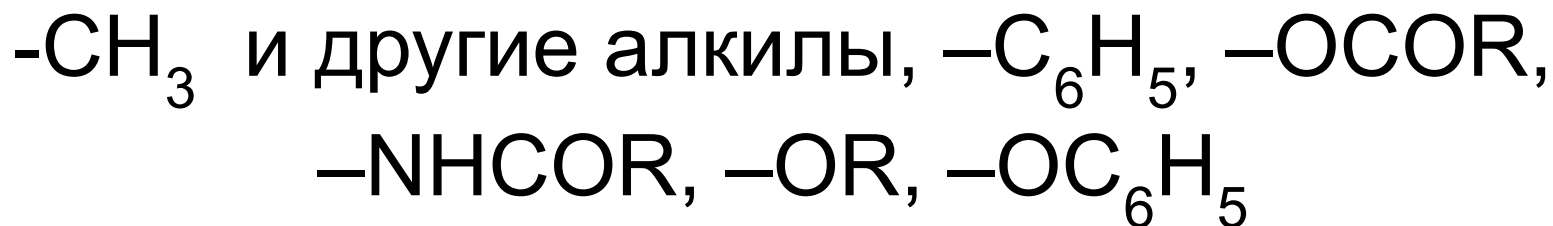
- **Электронодонорные**  
(*Активирующие* группы, под их влиянием повышается реакционная способность кольца по сравнению с бензолом)
- **Электроноакцепторные**  
(*дезактивирующие* группы, уменьшающие реакционную способность кольца по сравнению с бензолом)

# Электронодонорные группы

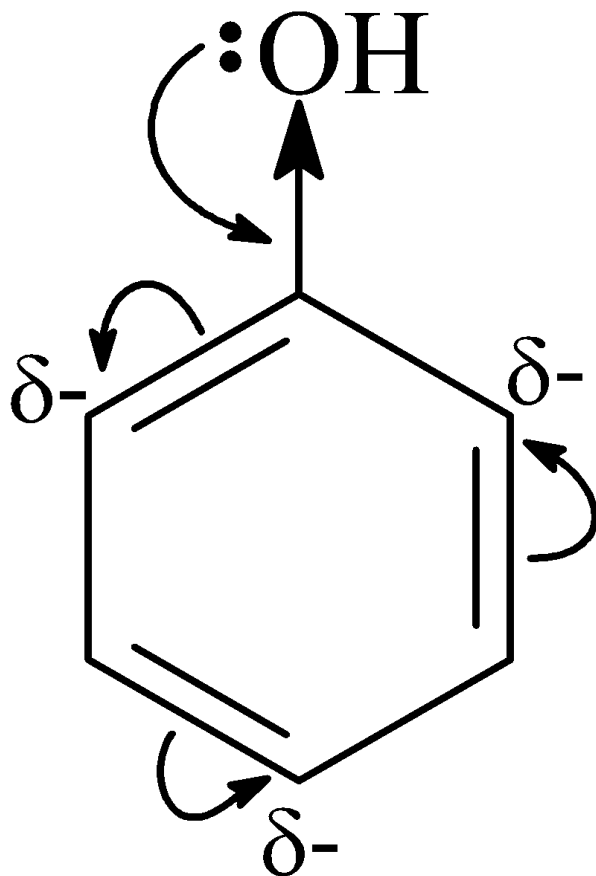
- **сильноактивирующие кольцо**



- **слабо активирующие кольцо**

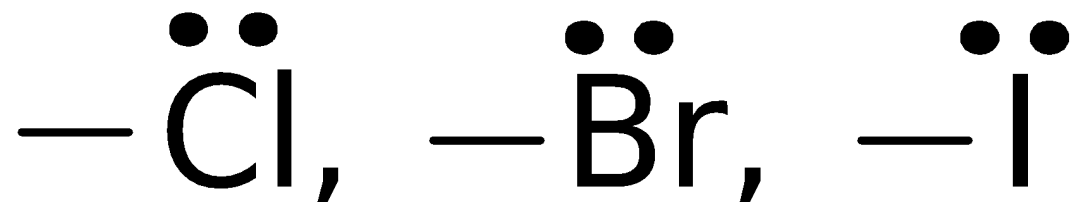


# Эффекты заместителей при электрофильном замещении

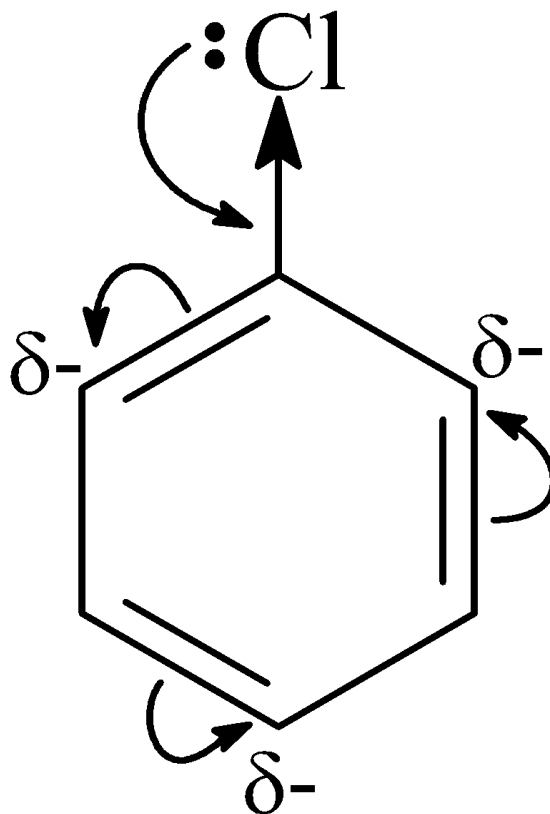


# Электроноакцепторные группы

- *Слабо дезактивирующие*  
*кольцо:*



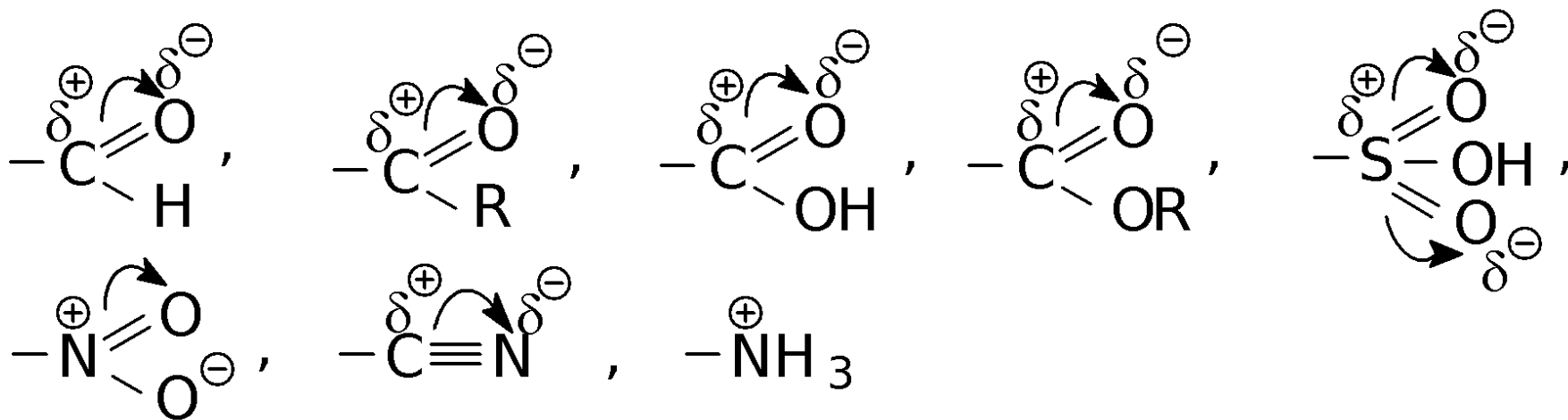
# Эффекты заместителей при электрофильном замещении



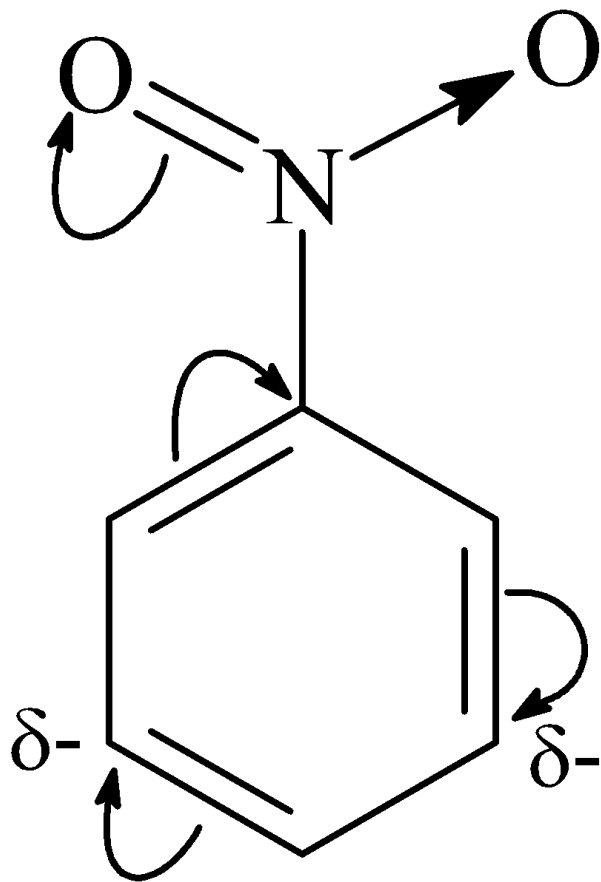


# Электроноакцепторные группы

- **Сильно дезактивирующее Кольцо:**



# Эффекты заместителей при электрофильном замещении



# Влияние заместителя

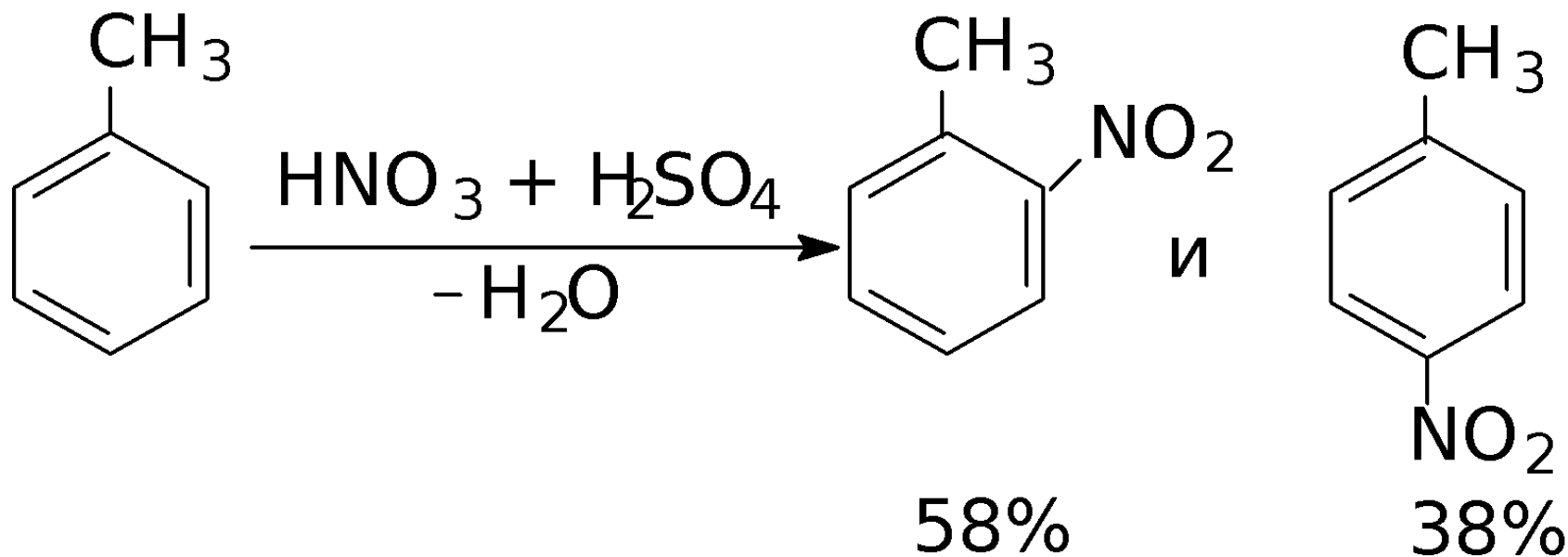
Нитрование нитробензола:

**Мета      93%**

Орто      6%

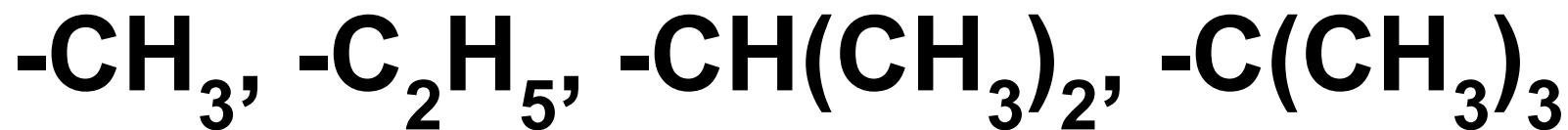
Пара      1%

# Пространственные факторы



# Пространственные факторы

- Уменьшение выхода о-изомера происходит в ряду ориентантов:



- в ряду электрофильных реагентов:



# Электрофильное замещение

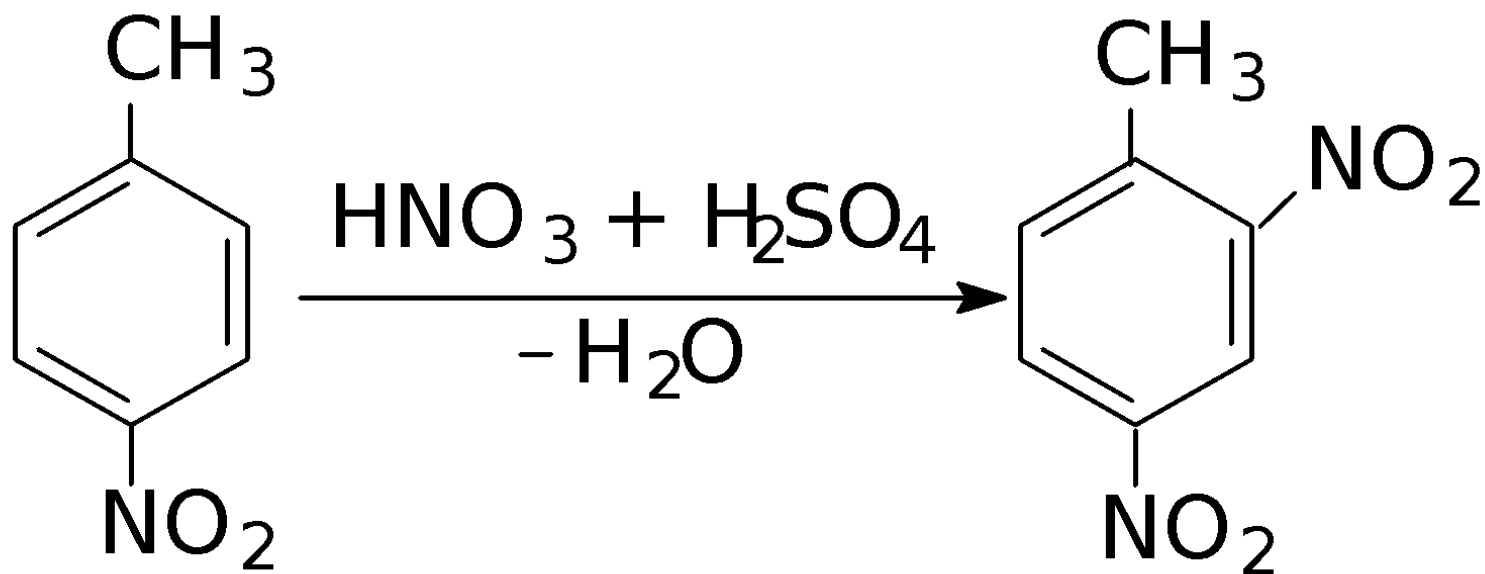
- *Защита C–H связи* в ароматическом ряду как метод региоспецифического синтеза
- Методы удаления ориентирующей и защитной группировок в кольце (аминогруппа)

# Правила ориентации

## Совместное влияние двух заместителей:

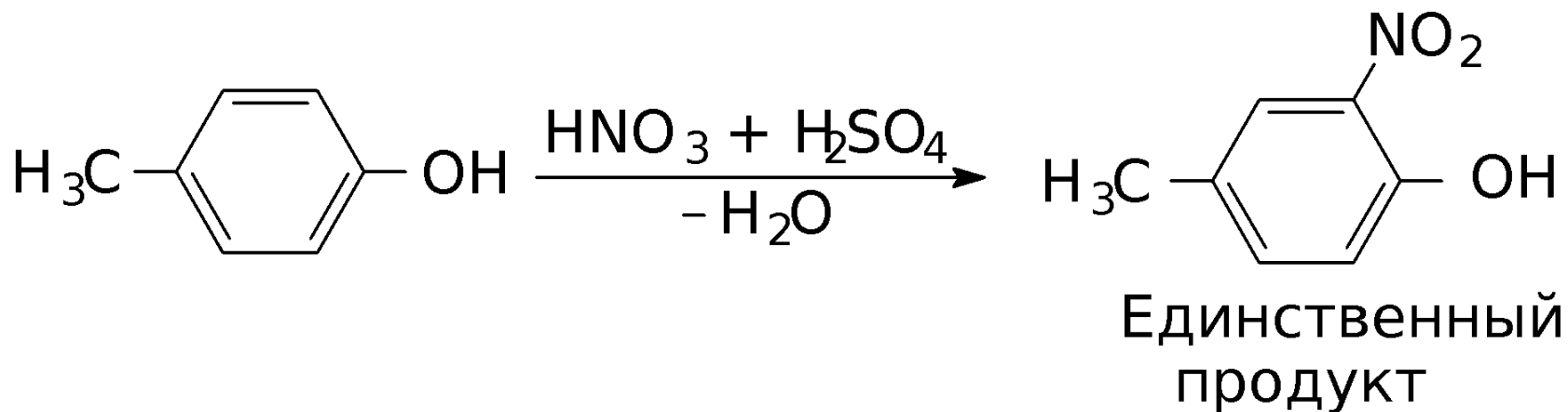
- ***Согласованная*** ориентация
- ***Несогласованная*** ориентация

# 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

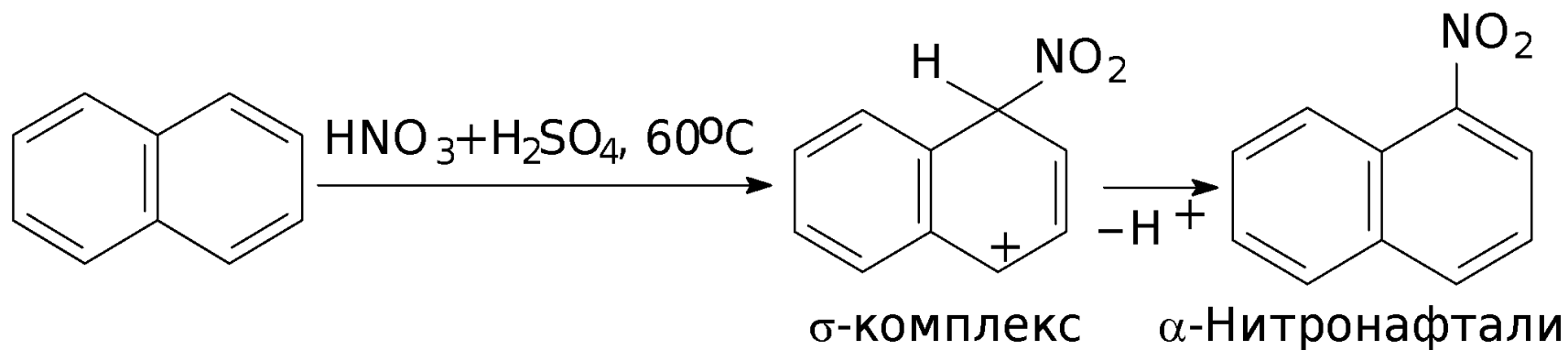
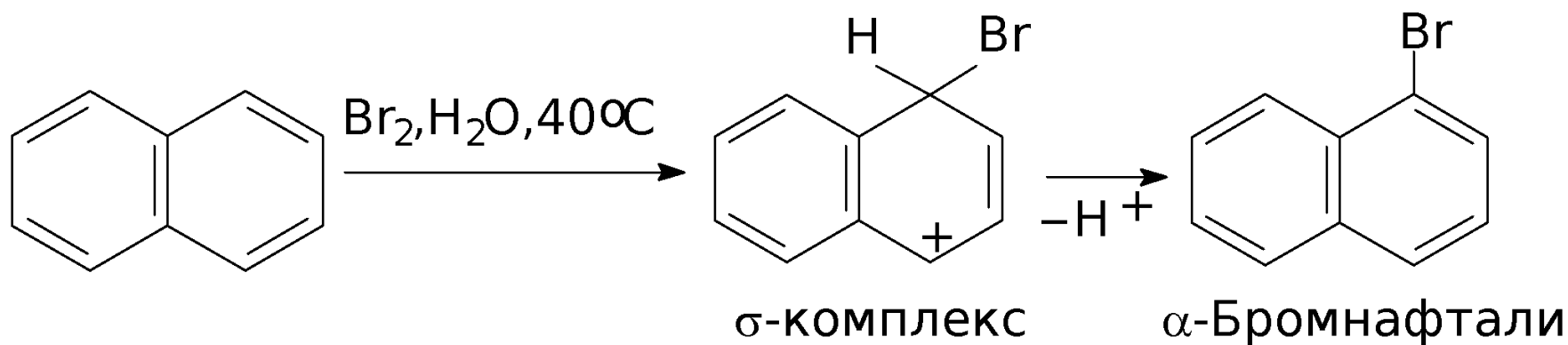
# Правила ориентации

- 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

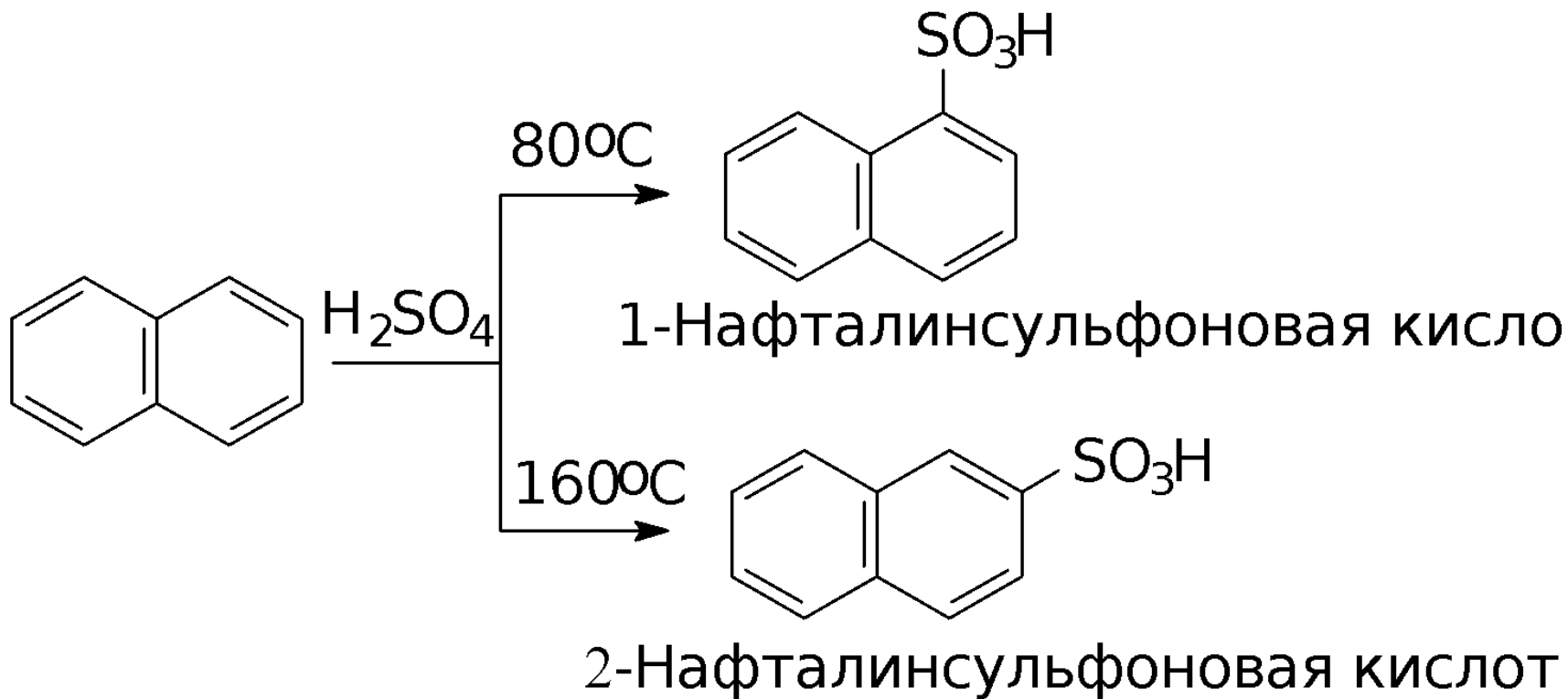
# Правила ориентации

$\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{O}^- > \text{OR}$ ,  $\text{OCOR}$ ,  
 $\text{NHCOR} > \text{R}$ ,  $\text{Ar} > \text{Hal} >$   
акцепторы

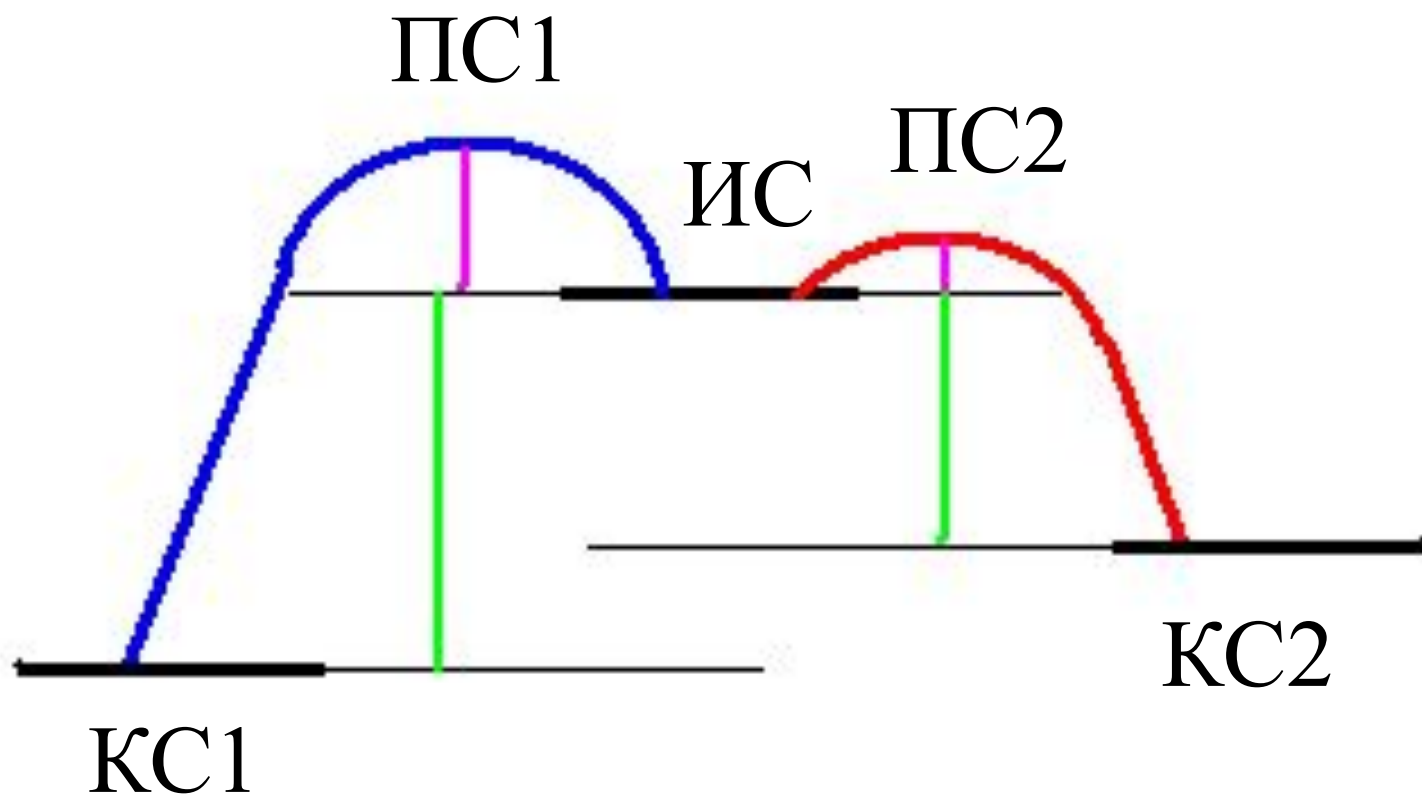
# Многоядерные арены



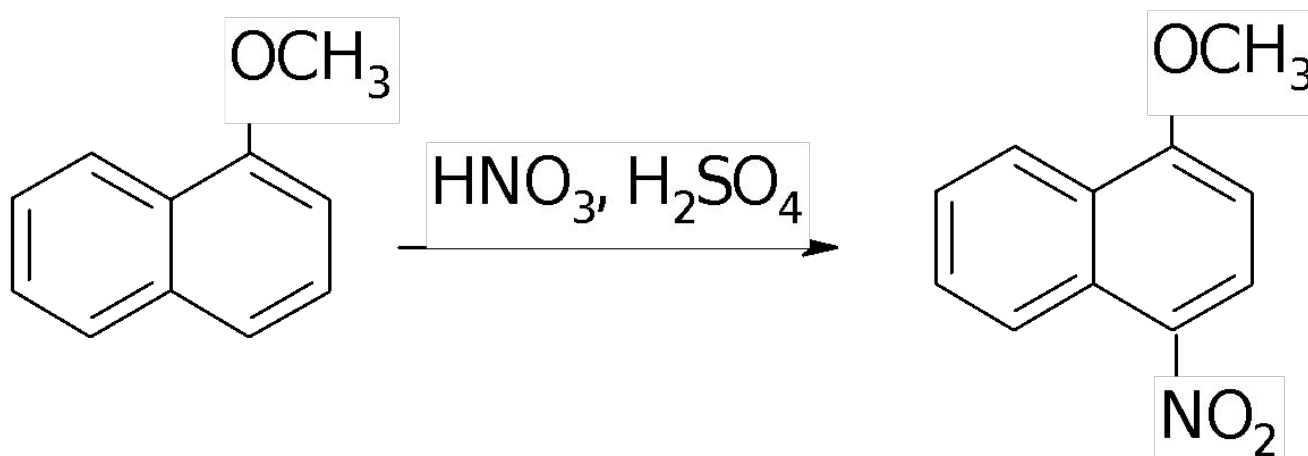
# Сульфирование нафталина



# Термодинамический и кинетический контроль состава продуктов реакции



# Правила ориентации

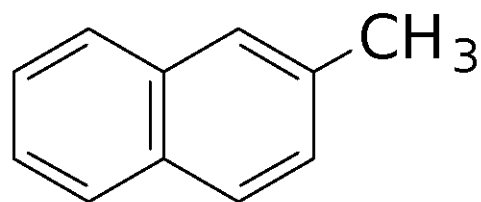


1- Метоксинафталин  
-  $\text{OCH}_3$  - электродонорная  
группа

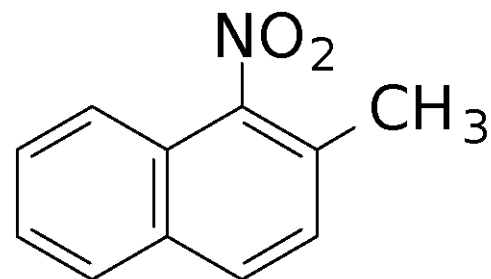
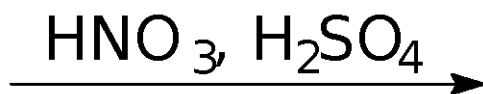
1- Метокси-4-нитронафталин



# Правила ориентации

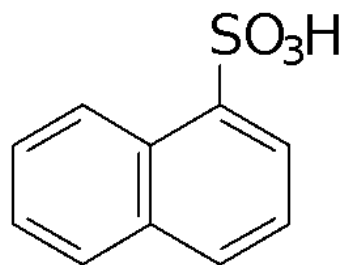


2-Метилнафталин  
–  $\text{CH}_3$  электроно-  
донорная группа



2-Метил-1-нитро-  
нафталин

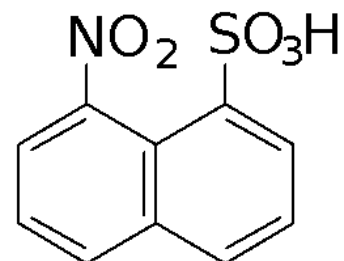
# Правила ориентации



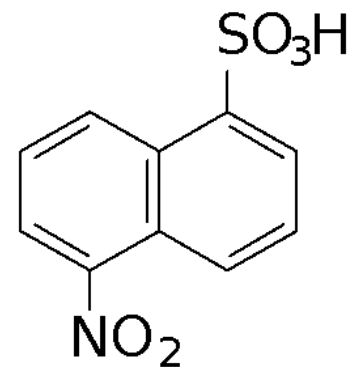
1-Нафталин-  
сульфоновая кислота

—  $\text{SO}_3\text{H}$ - электроно-  
акцепторная группа

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

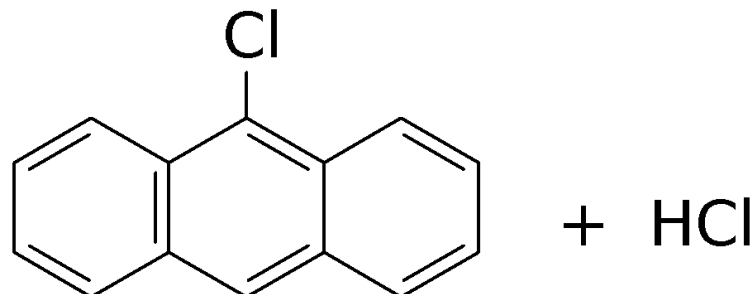
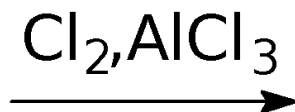
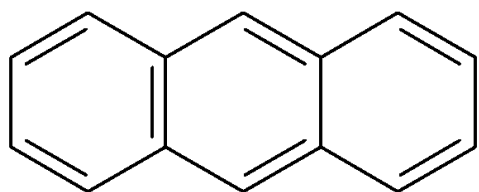


8-Нитро-1-нафталин-  
сульфоновая кислота



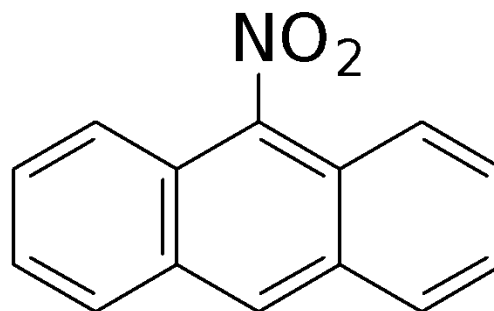
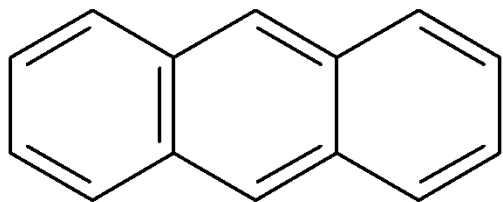
5-Нитро-2-нафталин-  
сульфоновая кислота

# Антрацен



+ HCl

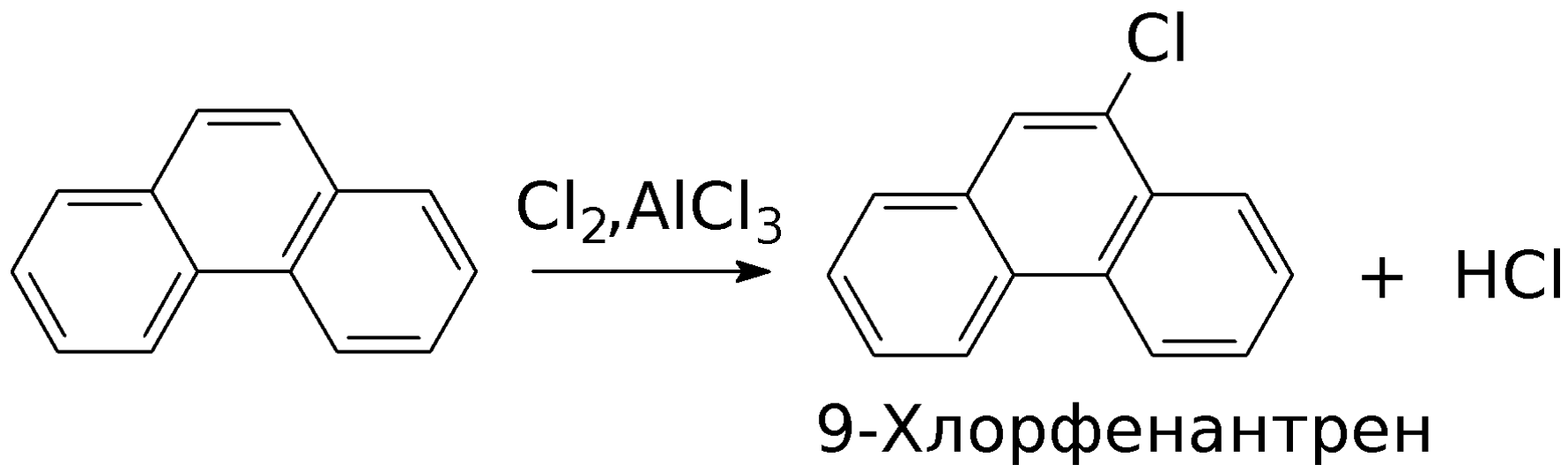
9-Хлорантрацен



+ H<sub>2</sub>O

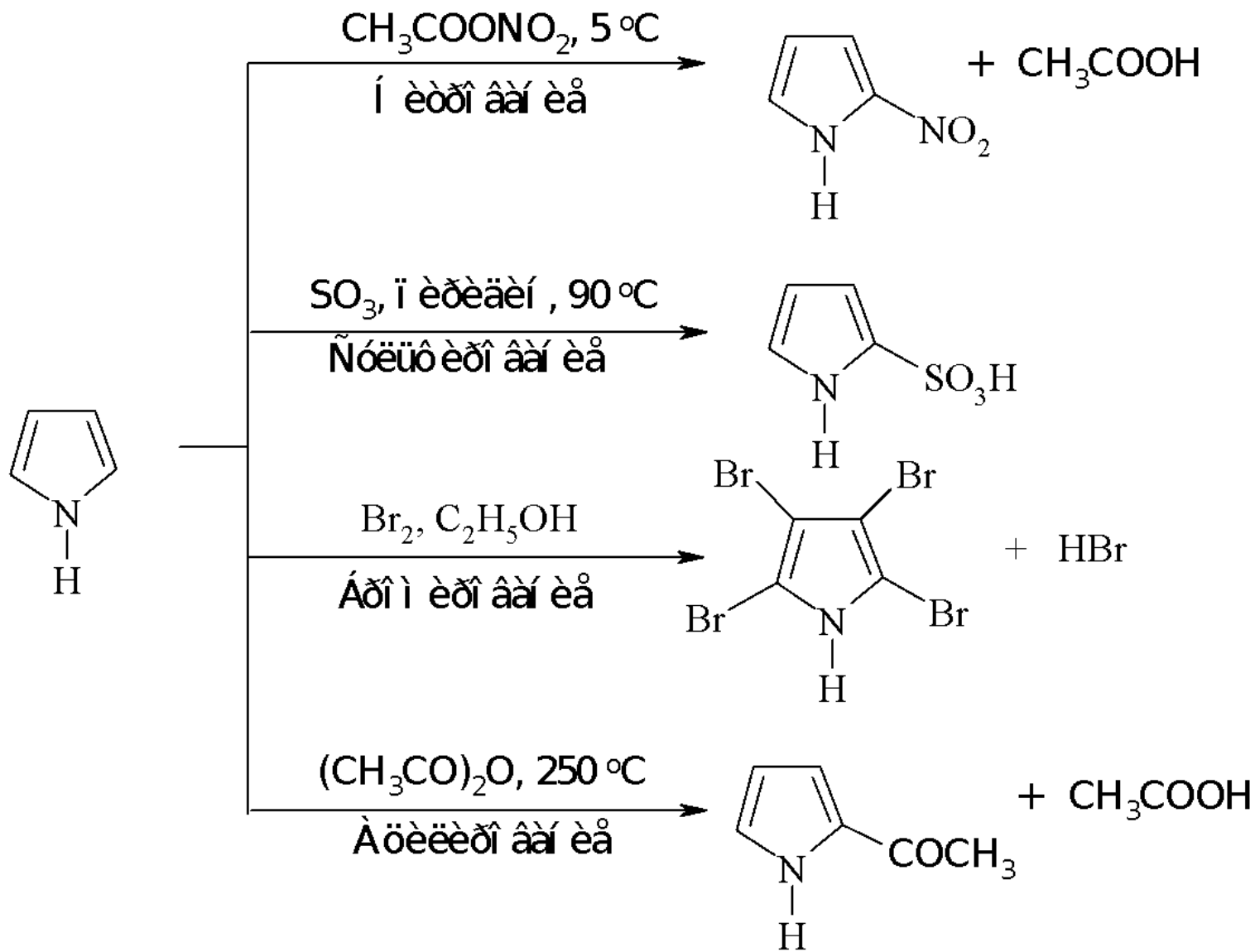
9-Нитроантрацен

# Фенантрен

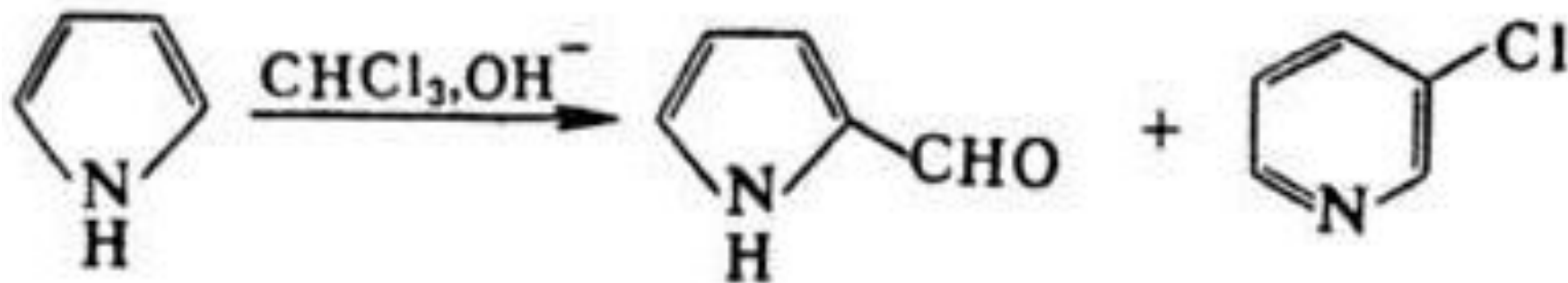
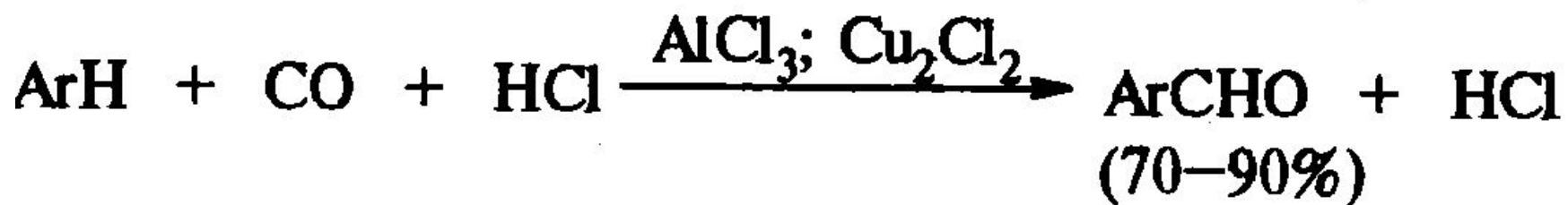


# **Функционализация гетероаренов**

# Электрофильное замещение

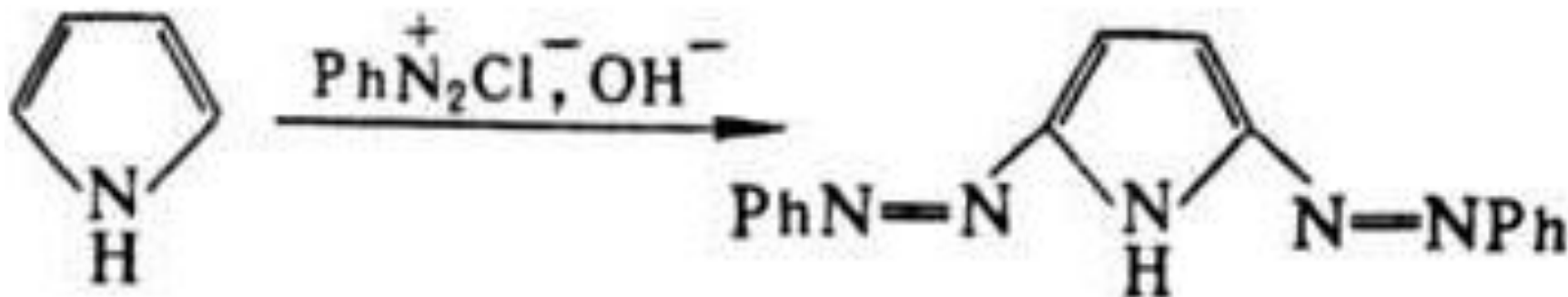


# Формилирование



# Реакции азосочетания

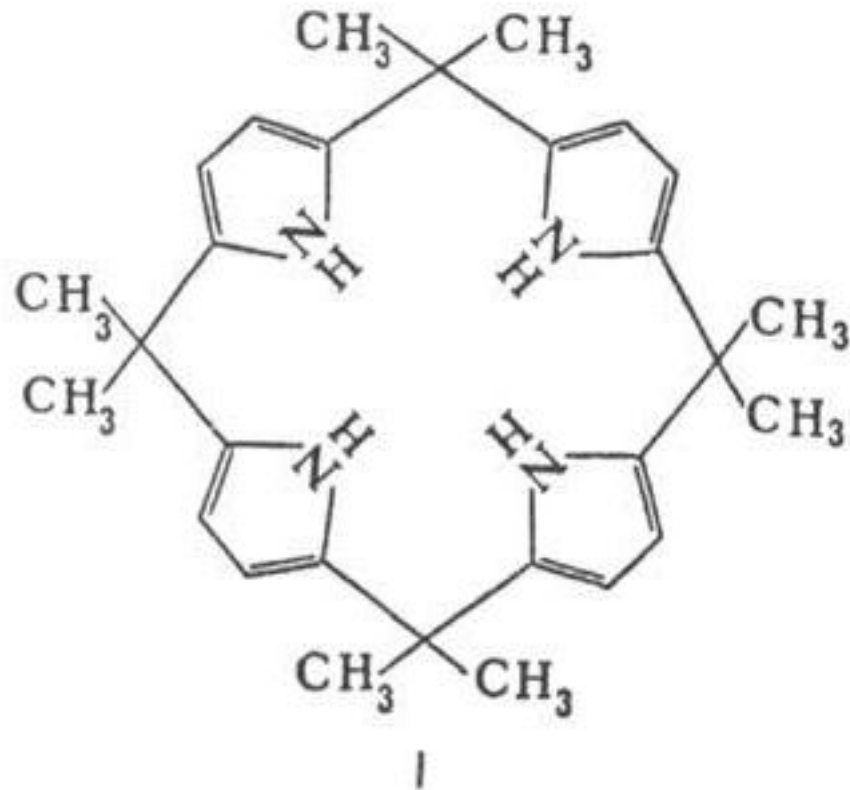
- В нейтральной или слабокислой среде  
- образование 2-азопроизводного
- В щелочных средах



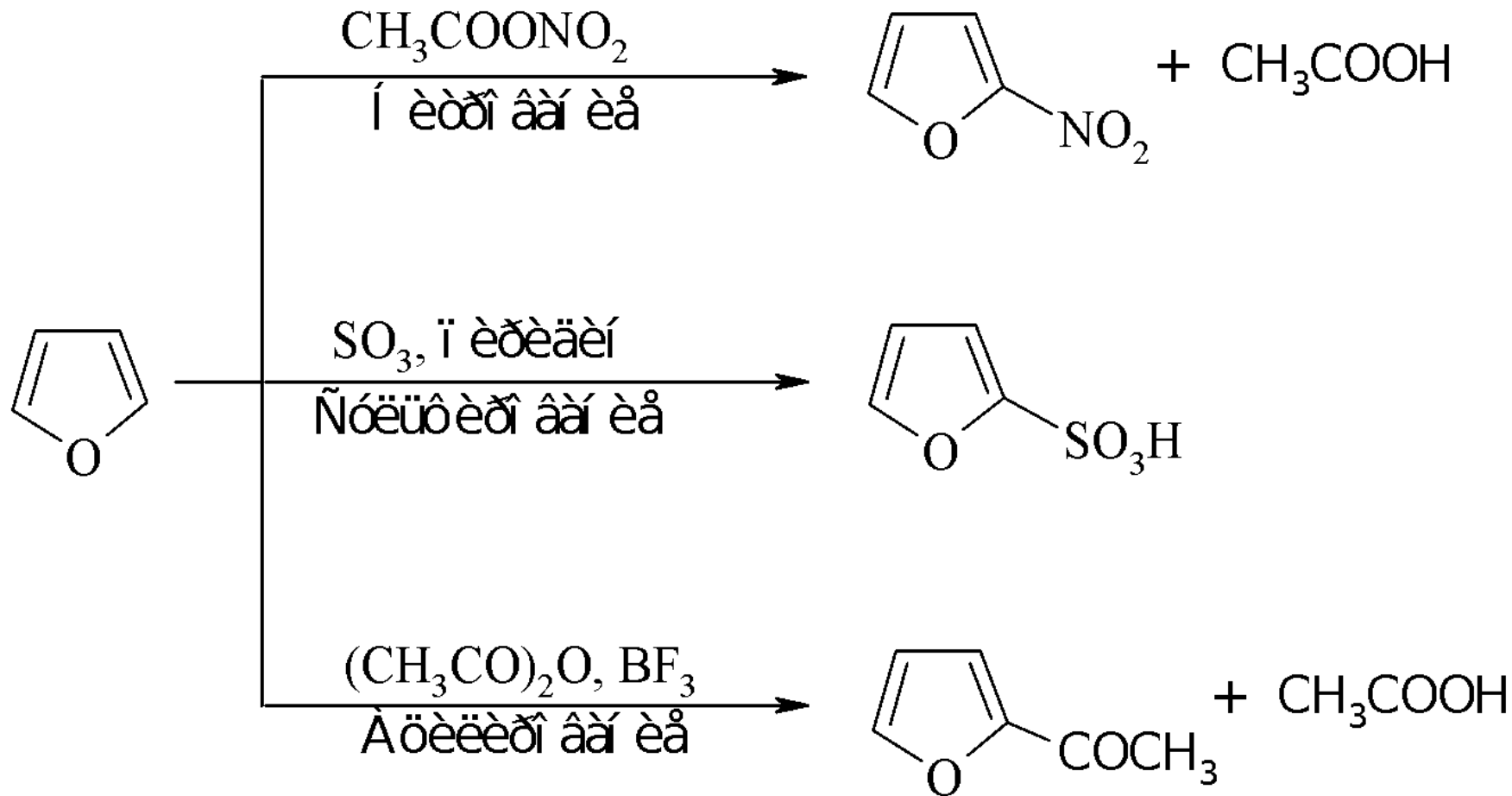


# Конденсация

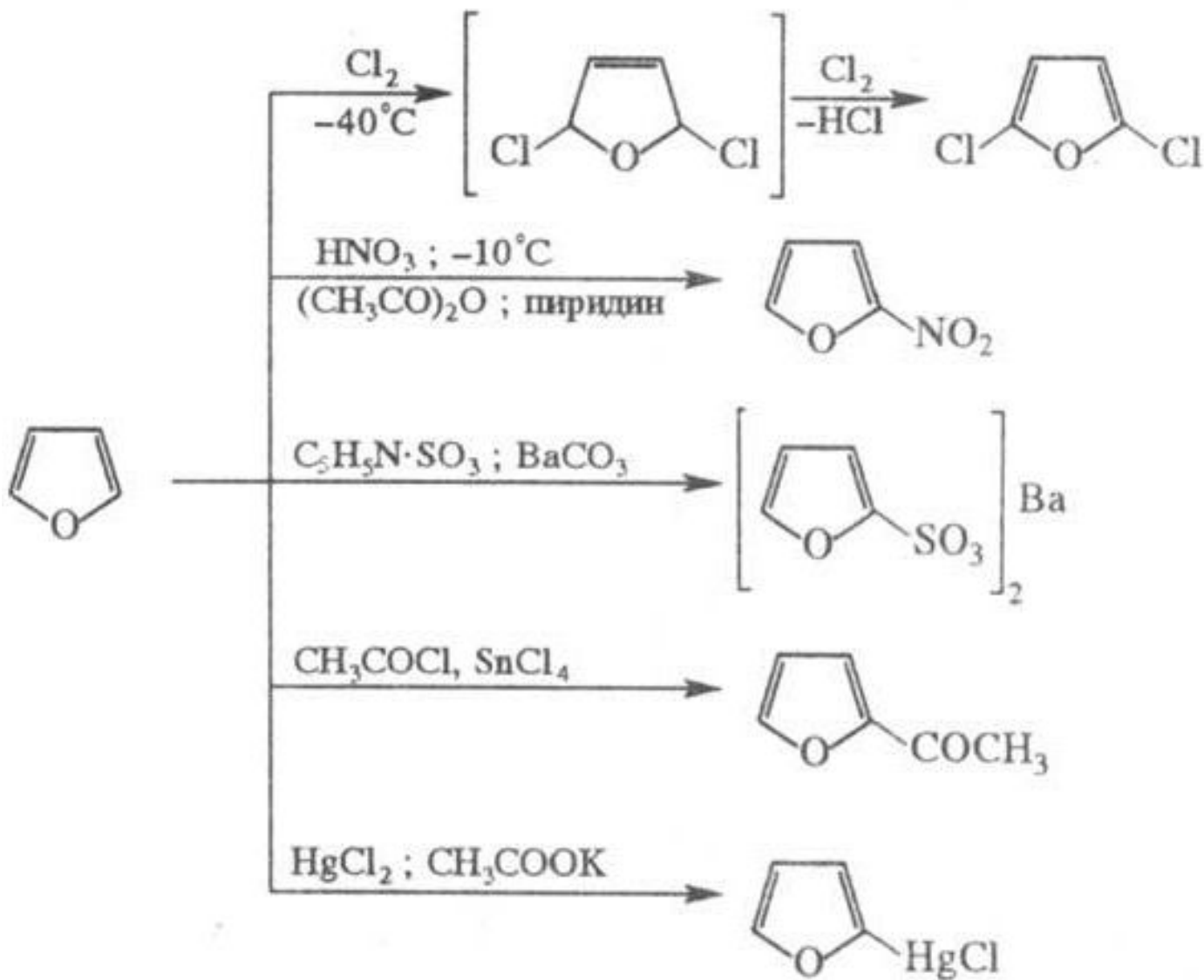
- С ацетоном в кислой среде пиррол образует циклический тетрамер



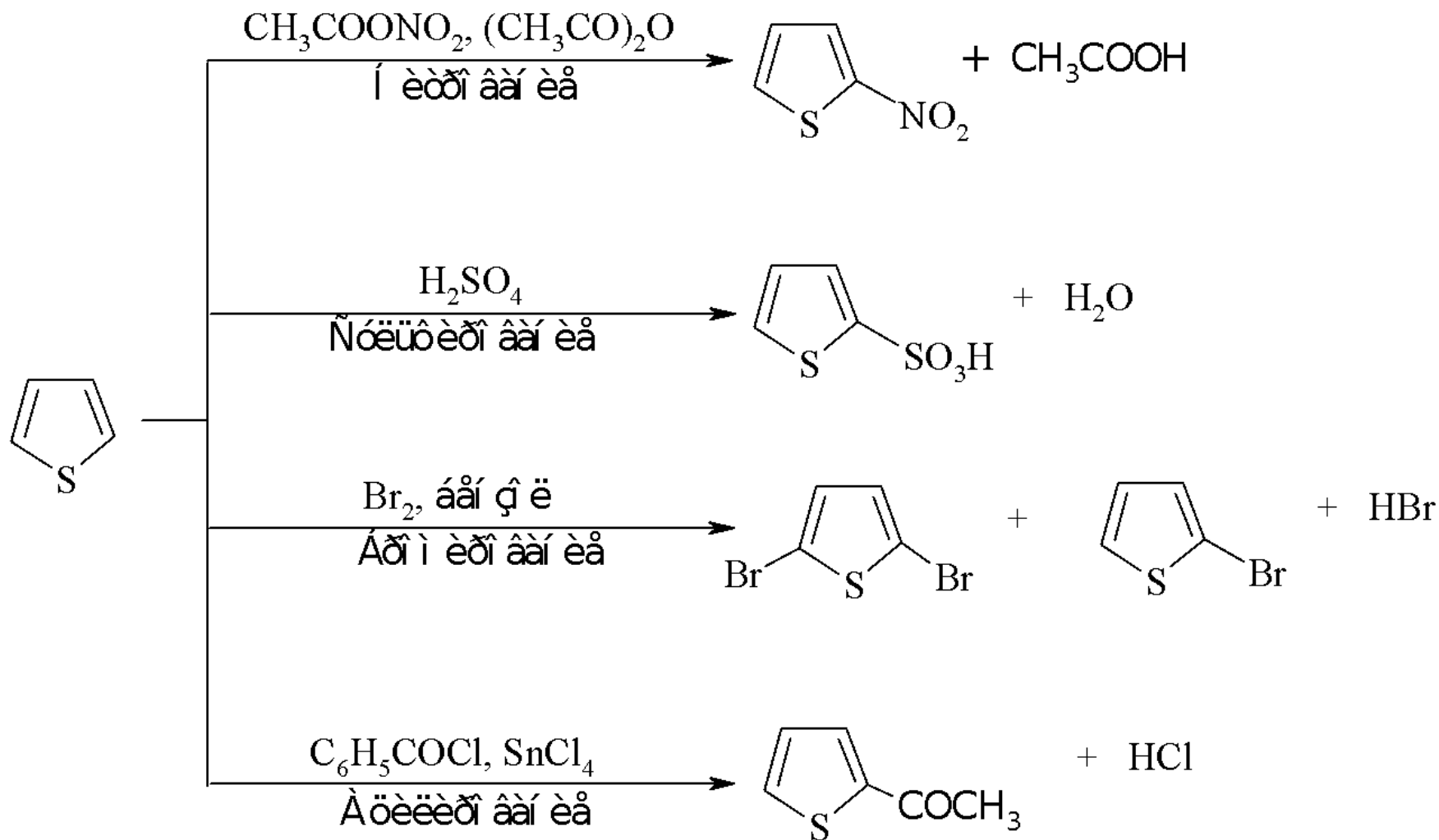
# Фуран



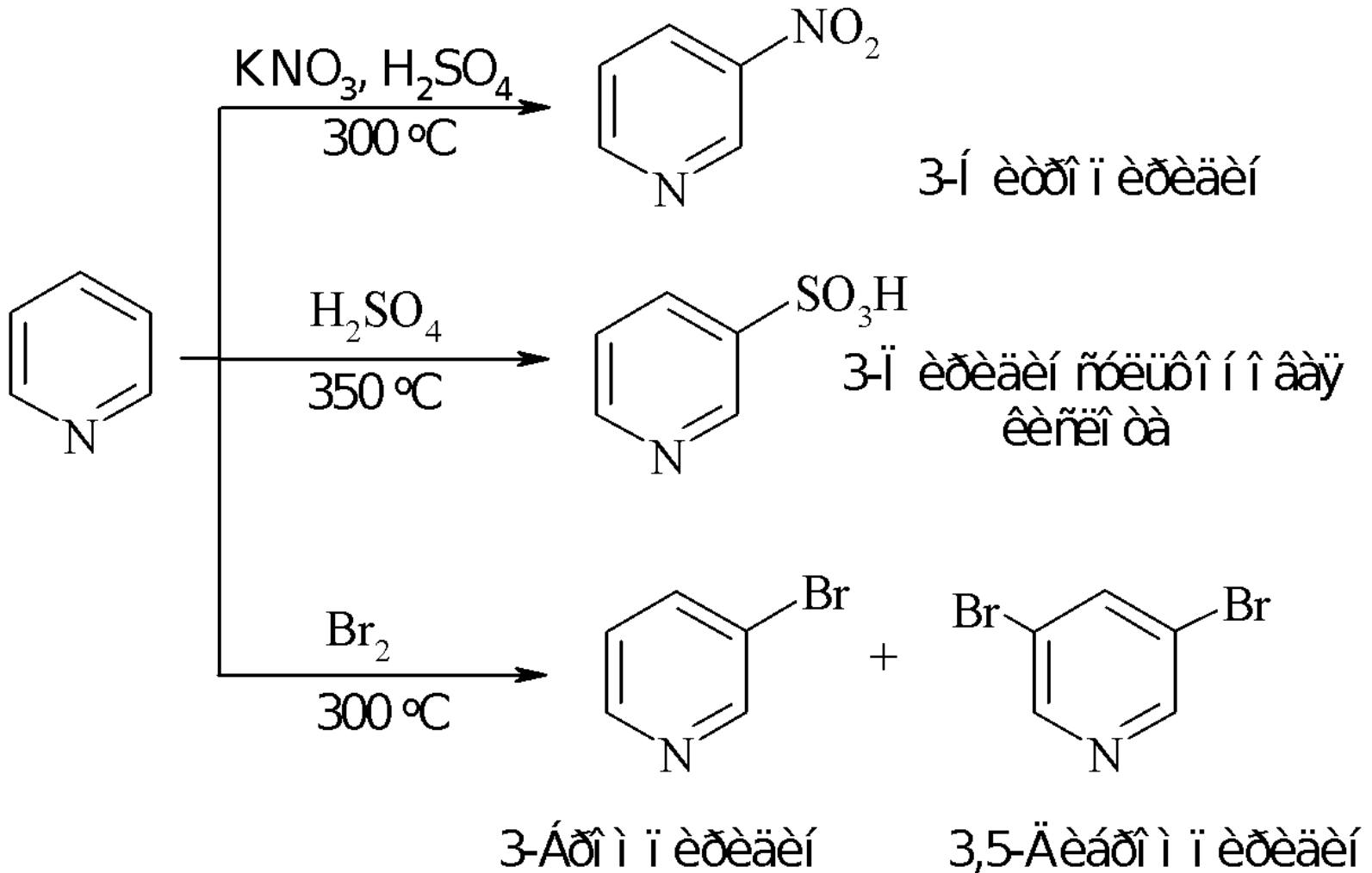
# Фуран



# Тиофен



# Электрофильное замещение



# Электрофильное замещение

