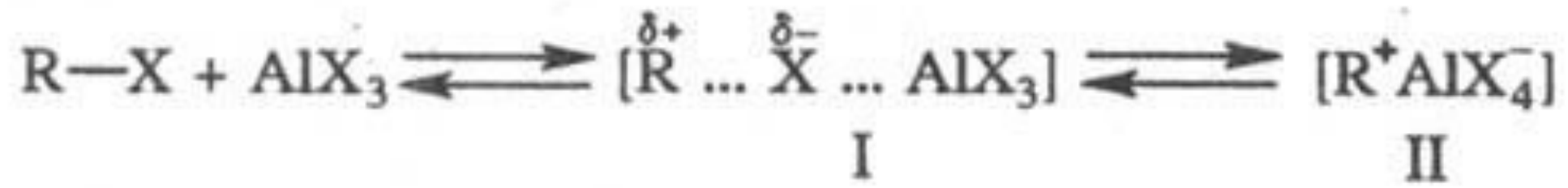




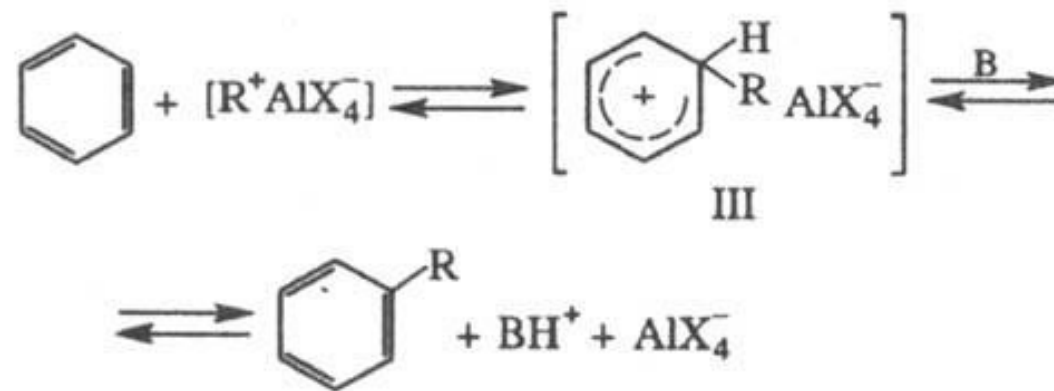
# Реакция Фриделя-Крафтса – (Ш. Фридель и Дж. Крафтс, 1877г.)

- Алкилирование и ацилирование ароматических углеводородов (аренов) и их производных в присутствии безводного  $\text{AlCl}_3$  и др. кислотных катализаторов.
- При алкилировании в качестве реагентов используют алкилгалогениды, спирты и олефины; в качестве катализаторов – кислоты Льюиса, протонные кислоты, кислотные оксиды, а также катионообменные смолы. Катализаторы алкилирования по общей активности можно примерно расположить в следующие ряды:
  - $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{GaBr}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SbF}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3$ ,
  - $\text{BF}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{ZnCl}_2$ ;
  - $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{H}_3\text{PO}_4$

- Механизм реакции алкилирования предполагает, что сначала алкилгалогенид и катализатор образуют реагент (быстрая стадия), представляющий собой комплекс с переносом заряда (I) или ионную пару (II)



- который затем реагирует с ареном (медленная стадия), давая соедин. III; перенос протона к р-рителю приводит к продукту реакции. При проведении процесса без растворителя или в слабоосновном р-рителе III - конечный продукт алкилирования, он распадается лишь при разложении реакционной массы:

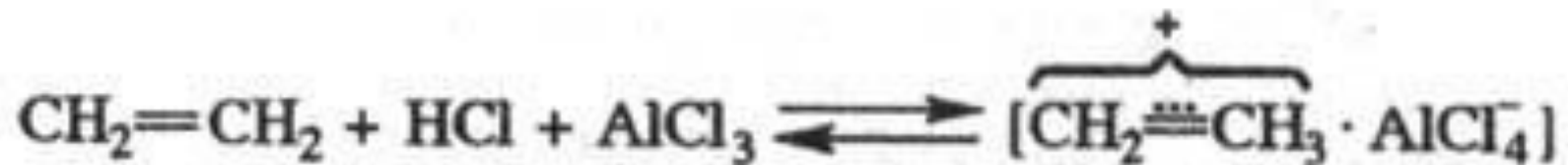


B – р-ритель

- Реакционная способность алкилгалогенидов в реакции Фриделя - Крафтса падает при переходе от фторидов к иодидам ( $\text{CH}_3\text{Br}$  реагирует в  $\sim 200$  раз быстрее, чем  $\text{CH}_3\text{I}$ ) и от третичного алкила к первичному.
- Вводимая алкильная группа активирует бензольное ядро, что способствует дальнейшему алкилированию. Число вводимых алкильных групп определяется стерическими факторами. Для получения моноалкилированных продуктов используют избыток арена (последний может служить р-рителем) и эффективное перемешивание.

- Тoluол алкилируется быстрее, чем бензол. Соотношение орто- и пара-изомеров при алкилировании толуола зависит от размера входящей алкильной группы.
- Так, при алкилировании  $\text{CH}_3\text{Br}$  оно составляет (1,9:1),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$  - (1,2:1),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  - (0,82:1).
- В большинстве случаев мета-ориентирующие заместители, например группа  $\text{NO}_2$ , препятствуют алкилированию, однако реакция все же возможна, если молекула субстрата содержит одновременно активирующую и дезактивирующую группы.

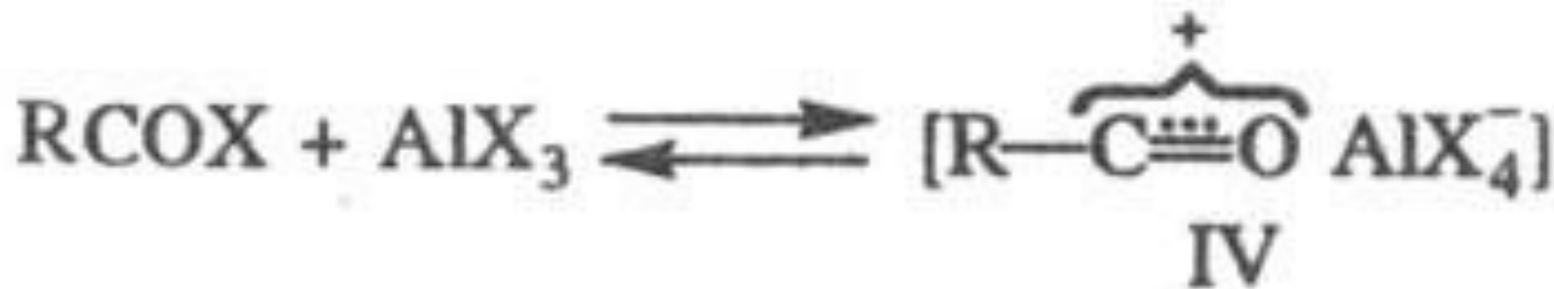
- Алкилирование олефинами протекает в присут. безводного HCl с образованием активного комплекса:



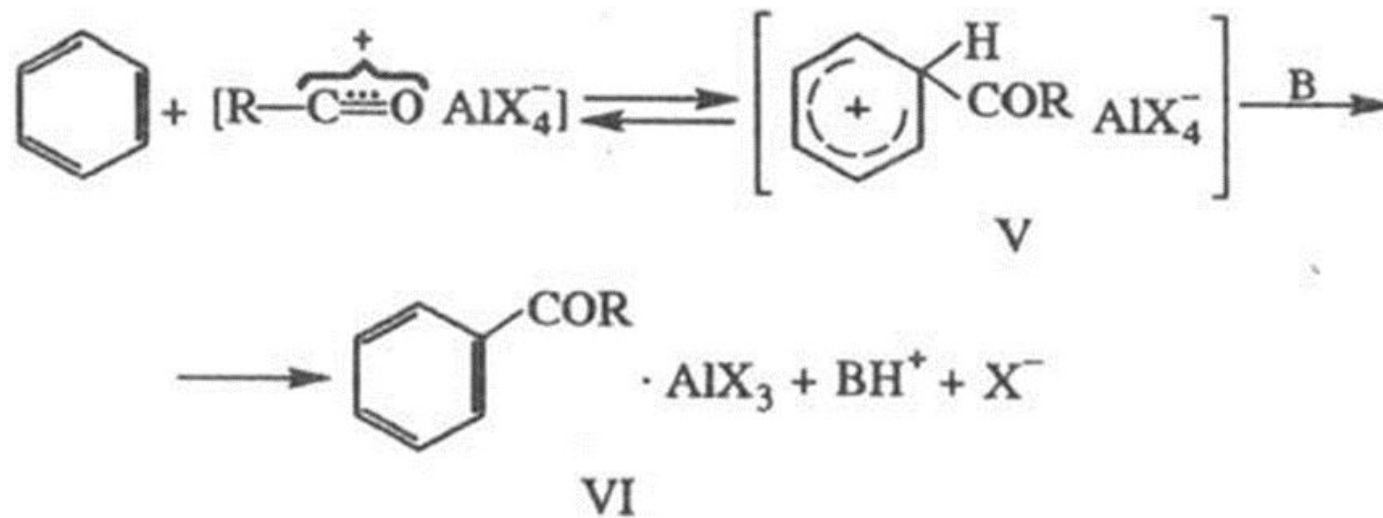
- Количество катализатора в реакции Фриделя - Крафтса зависит от алкилирующего агента: при алкилировании алкилгалогенидами и олефинами используют каталитические количества, спиртами и алкеноксидами – эквимольные;
- последнее условие должно соблюдаться при алкилировании аренов, содержащих в качестве заместителей группы RO, RC(O) и др., способные образовывать комплексы с  $AlCl_3$ .
- Побочные процессы при алкилировании по Фриделя - Крафтса реакции - изомеризация и диспропорционирование алкильных групп в арене.



- Ацилирование в условиях Фриделя - Крафтса реакции проводят с помощью хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот. Механизм р-ции аналогичен алкилированию: на первом этапе ацилирующий агент и катализатор, который в этих случаях правильнее называть реагентом, образуют ионную пару (IV)



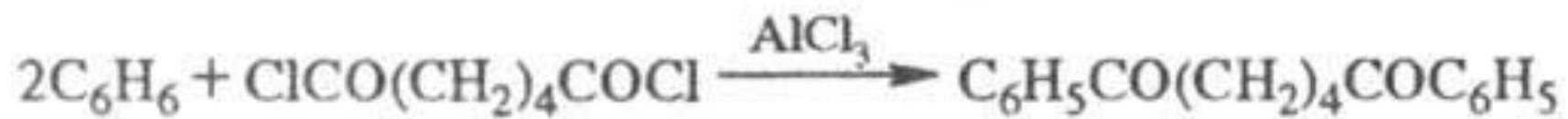
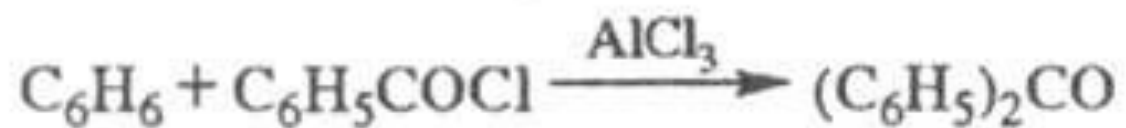
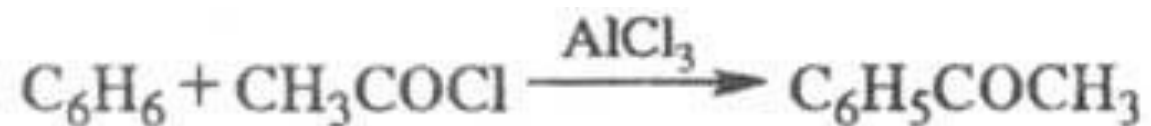
- последняя с ареном дает соединение (V); перенос протона к р-рителю приводит к устойчивому комплексу (VI), из которого продукт реакции освобождается при разложении реакционной массы водой:



B – р-ритель

- При ацилировании с помощью ангидридов карбоновых кислот связываются два моля  $AlX_3$ . Количество катализатора в реакциях ацилирования, в отличие от реакций алкилирования, должно быть не менее, чем стехиометрическое.
- Это связано с тем, что как ацилирующий агент, так и продукт реакции образуют с катализатором комплексы в соотношении 1:1.
- Влияние заместителей в реакциях ацилирования такое же, как для реакций алкилирования. Ацилирование по реакции Фриделя - Крафтса, в отличие от алкилирования, приводит, как правило, к моноацильному продукту.

- Ацилирование в условиях Фриделя - Крафтса реакции - основной метод синтеза ароматических и жирноароматических кетонов; при использовании хлорангидридов дикарбоновых кислот образуются diketоны, например:



- Применяют реакцию Фриделя - Крафтса в промышленности для производства высокооктановых горючих, изопропилбензола, *o*-фенилэтилового спирта, бензофенона, полупродуктов для лекарственных веществ и синтетических красителей.

#### Литература:

- Химическая энциклопедия / под ред Н.С.Зефиоров и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998г.