Партитуру химии надо не просто исполнить, ее надо сочинить!

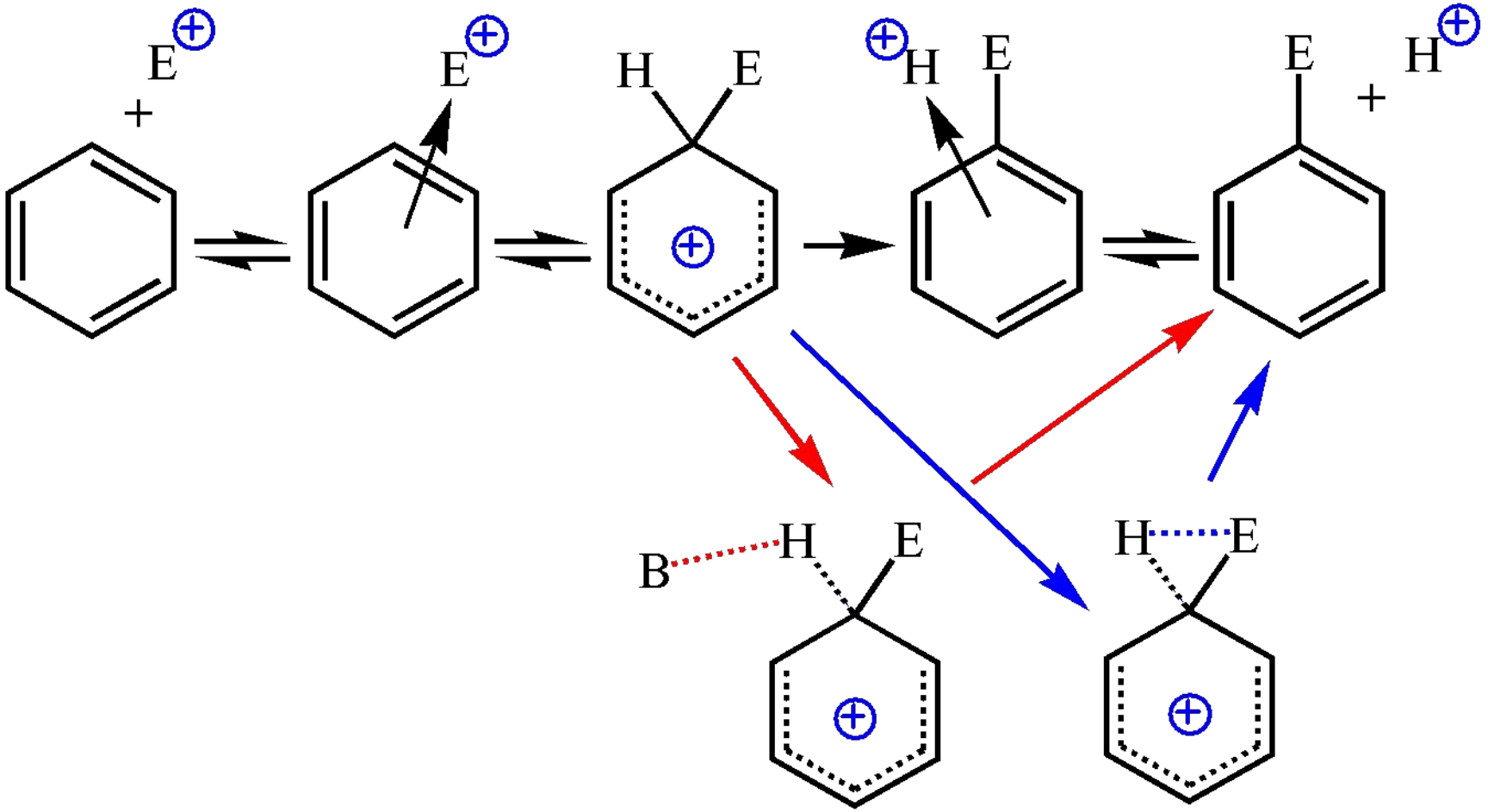
Жан-Мари Лен

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

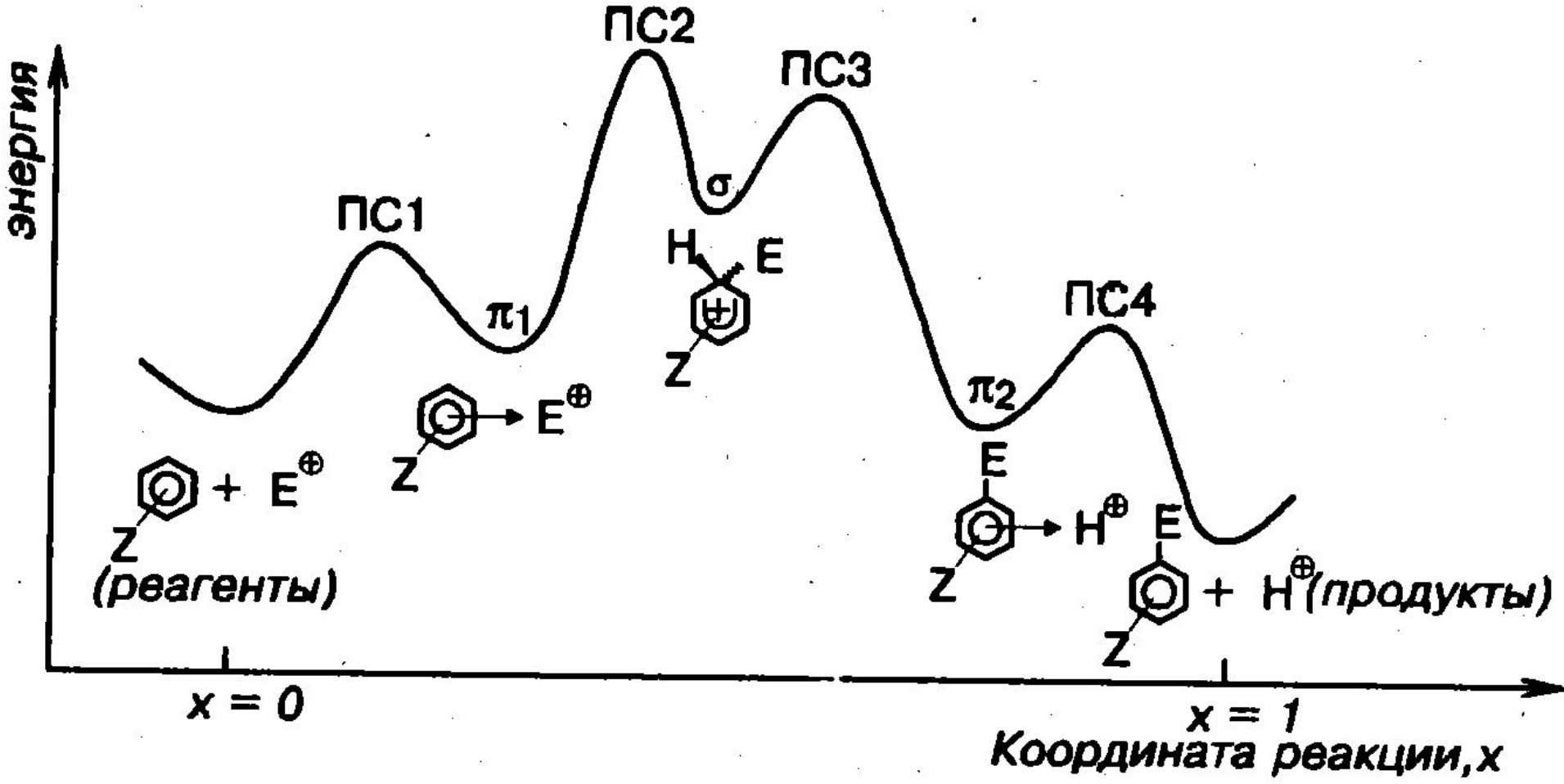
Ароматические соединения

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

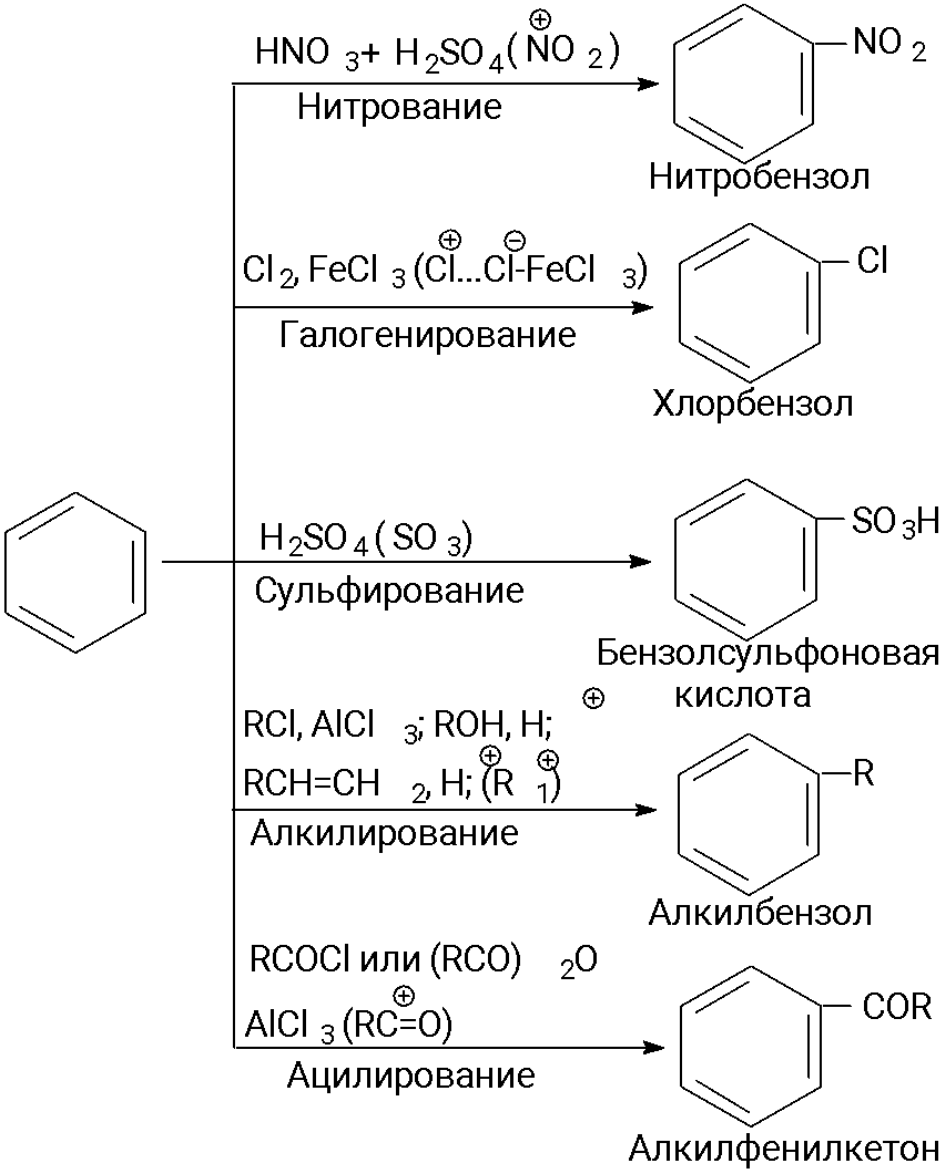
Механизмы S_E



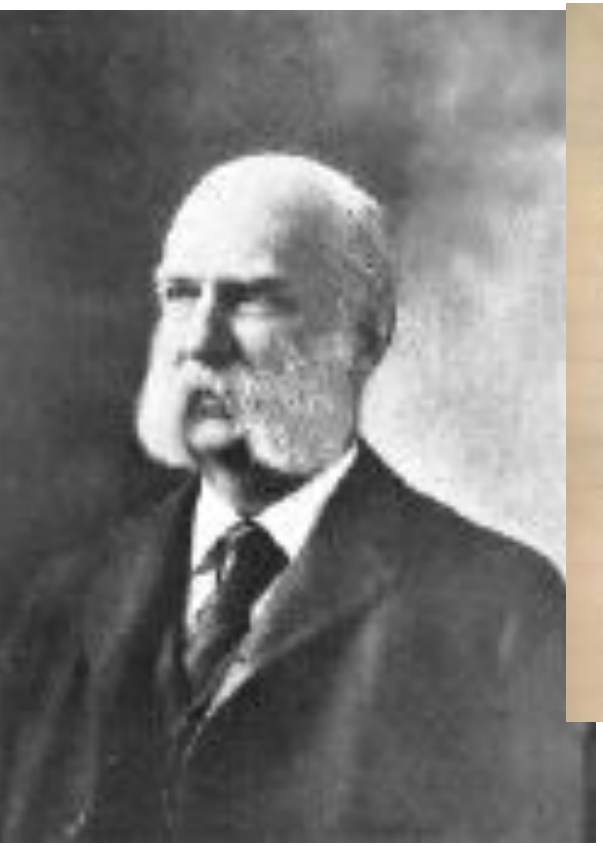
Энергетическая диаграмма

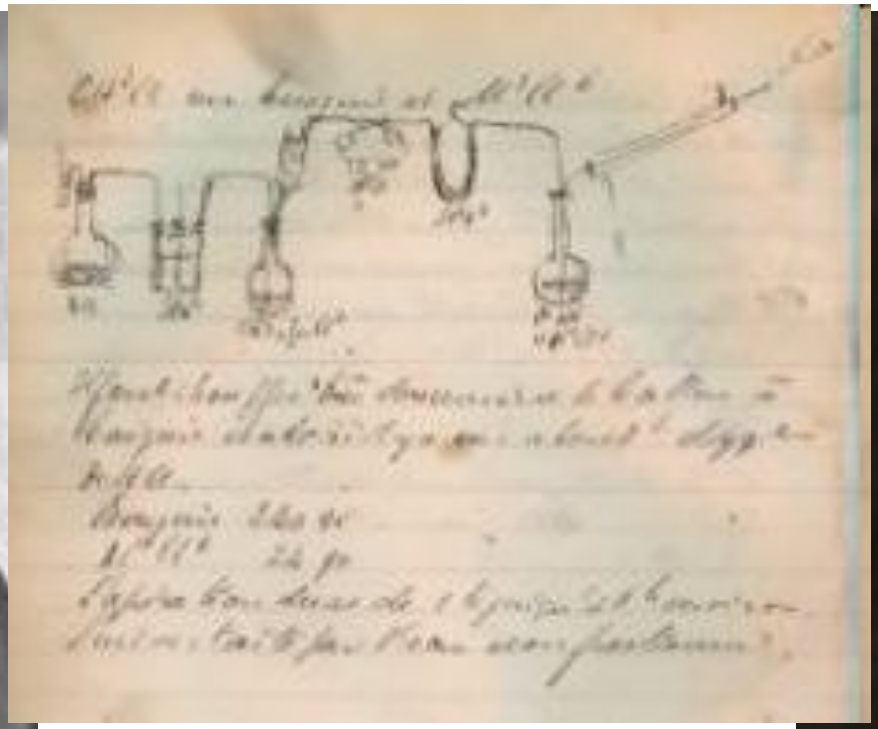


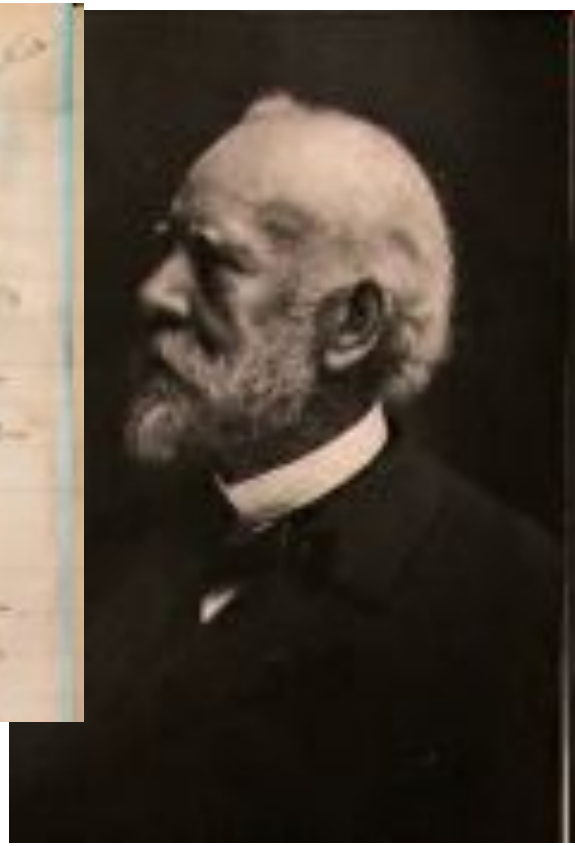
Электрофильное замещение



Алкилирование аренов – реакция Фриделя-Крафтса





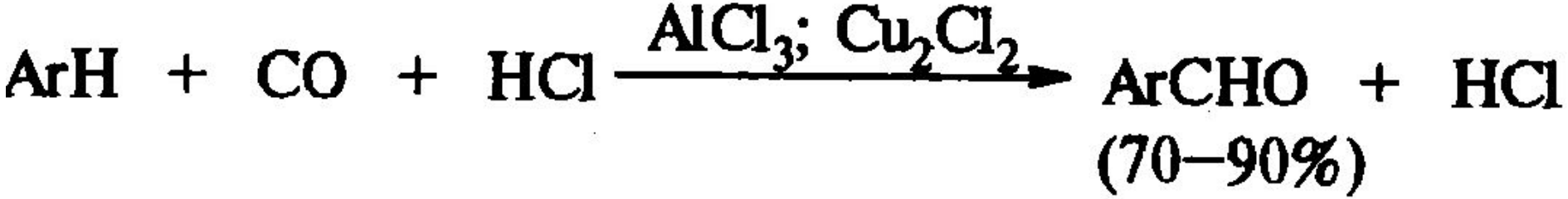


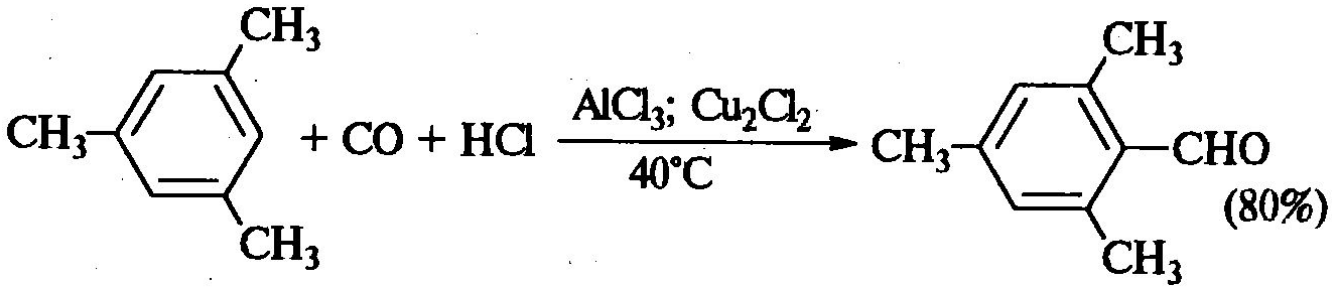
Страница из блокнота Фриделя

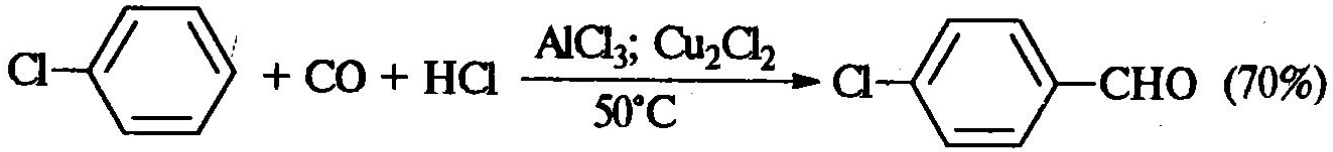
Крафтс (Crafts) Джеймс Мейсон (8.3.1839 — 20.6.1917, США)

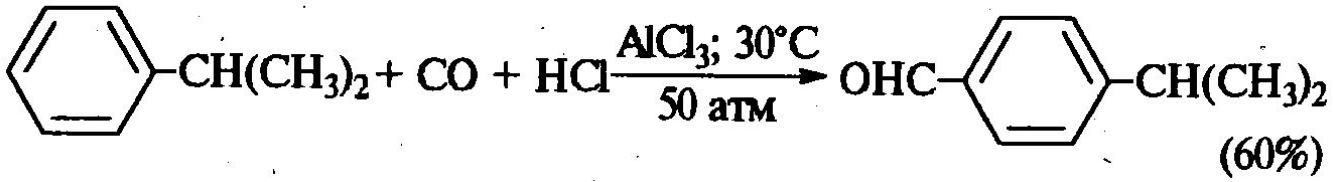
Фридель (Friedel) Шарль (12.3.1832 — 20.4.1899, Франция)

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

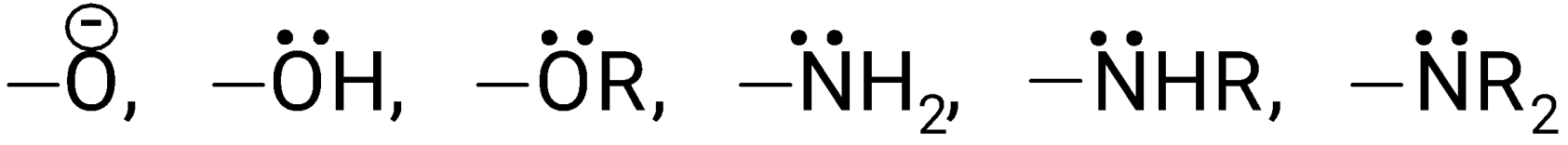
- Перераспределение электронной плотности в кольце под влиянием группы G в результате взаимодействия *π*- или *p*-электронов этой группы с *π*-электронами ароматического ядра. называется ***эффектом сопряжения или мезомерным эффектом (М)***

Заместители

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

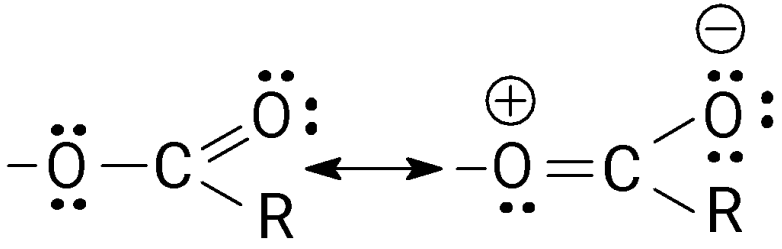
Электронодонорные группы

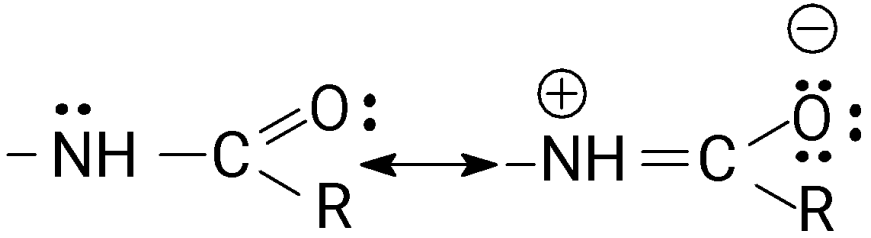
- ***сильноактивирующие кольцо***



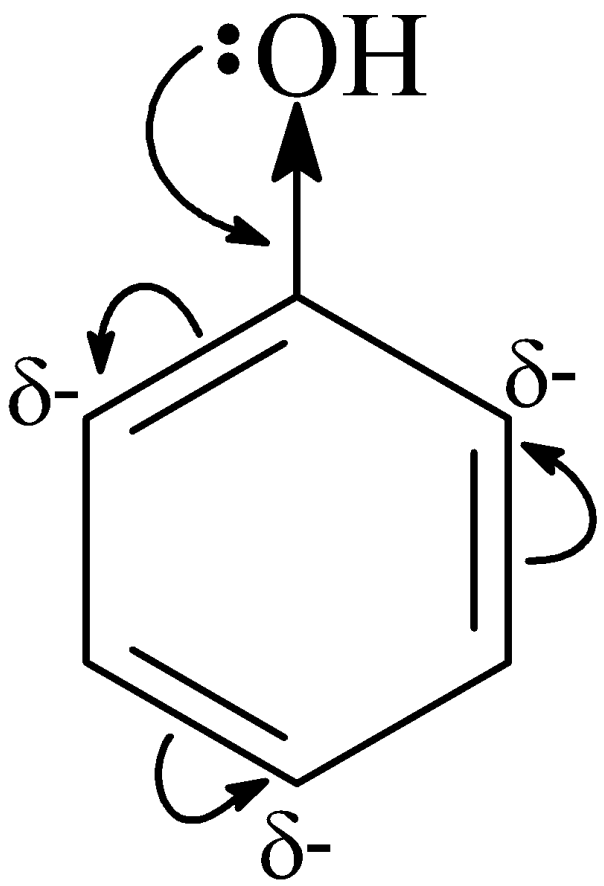
- ***слабо активирующие кольцо***

-CH_3 и другие алкилы, –C_6H_5, –OCOR, –NHCOR, –OR, –OC_6H_5



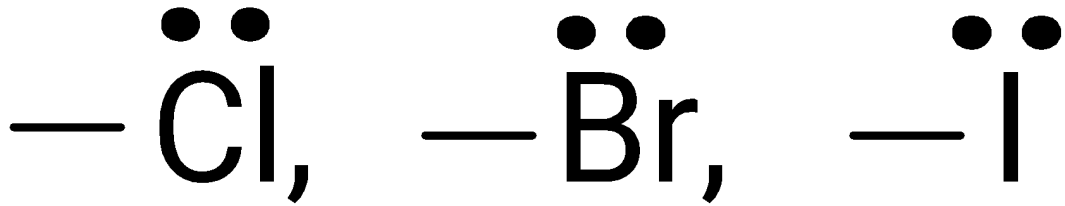


Эффекты заместителей при электрофильном замещении

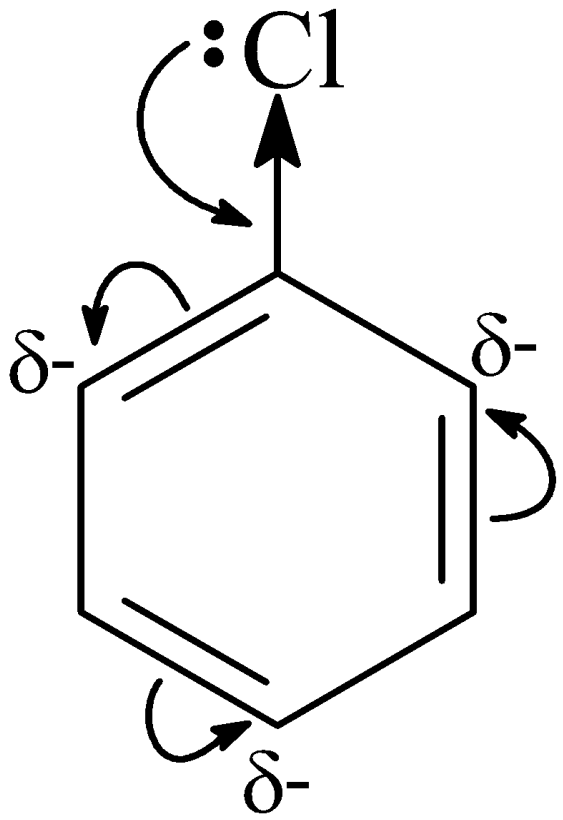


Электроноакцепторные группы

- ***Слабо дезактивирующие кольцо:***

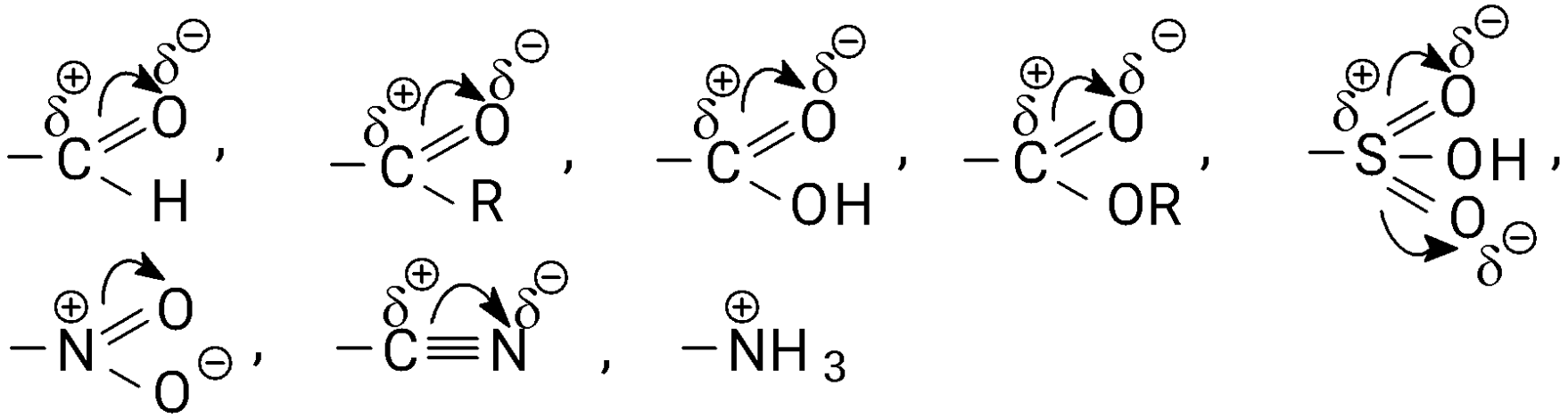


Эффекты заместителей при электрофильном замещении

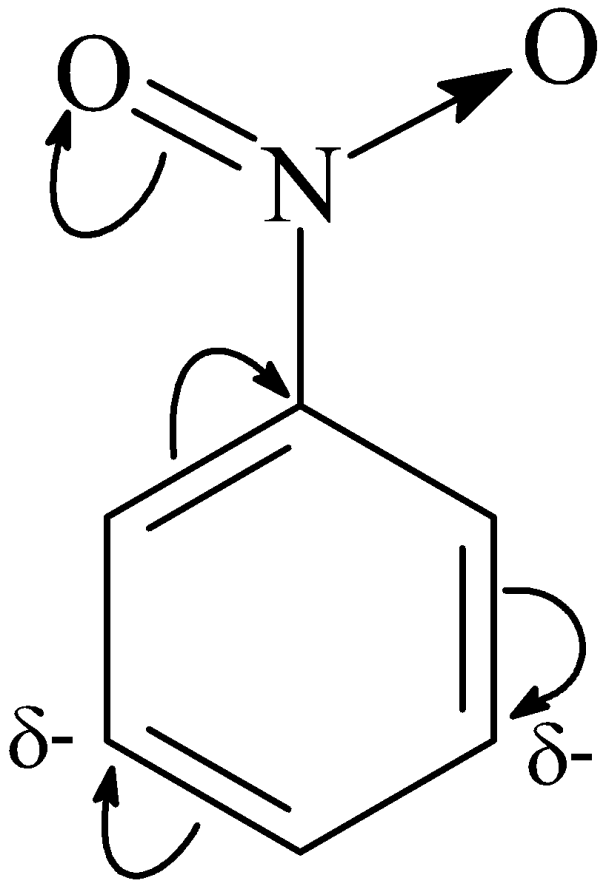


Электроноакцепторные группы

- ***Сильно дезактивирующие кольцо:***



Эффекты заместителей при электрофильном замещении



Влияние заместителя

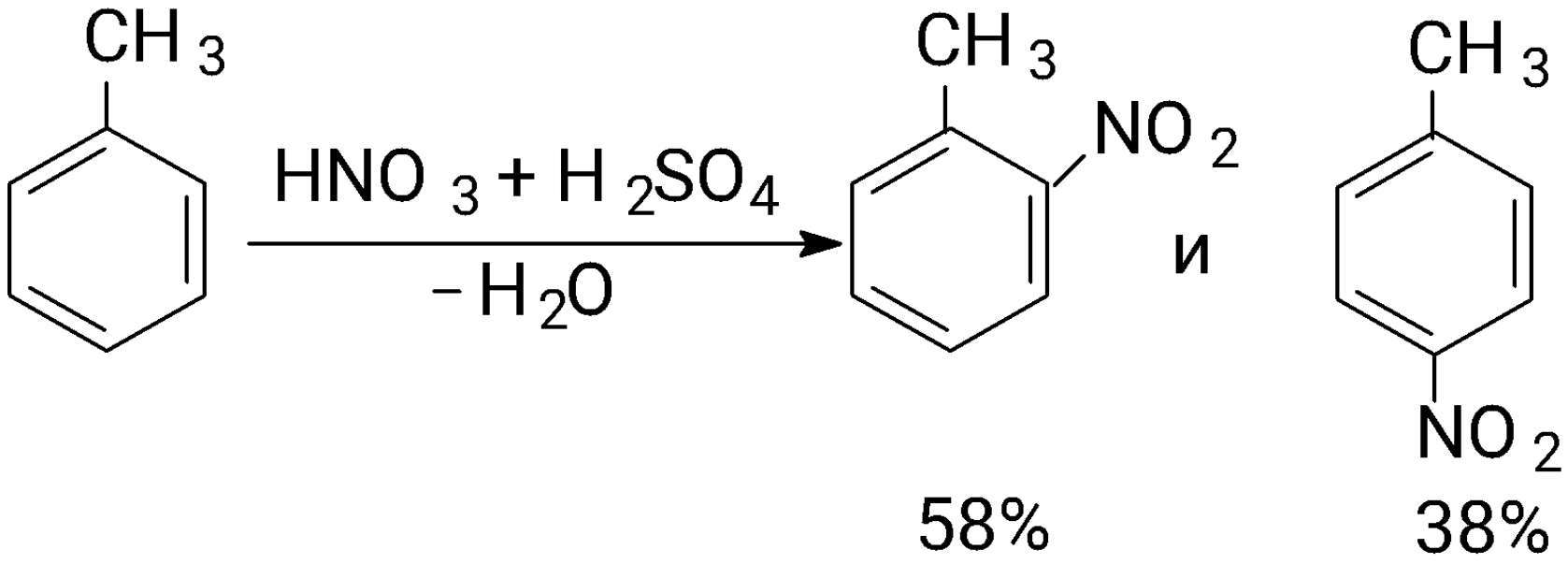
Нитрование нитробензола:

Мета 93%

Орто 6%

Пара 1%

Пространственные факторы



Пространственные факторы

- Уменьшение выхода о-изомера происходит в ряду ориентантов:

  $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$

- в ряду электрофильных реагентов:

Электрофильное замещение

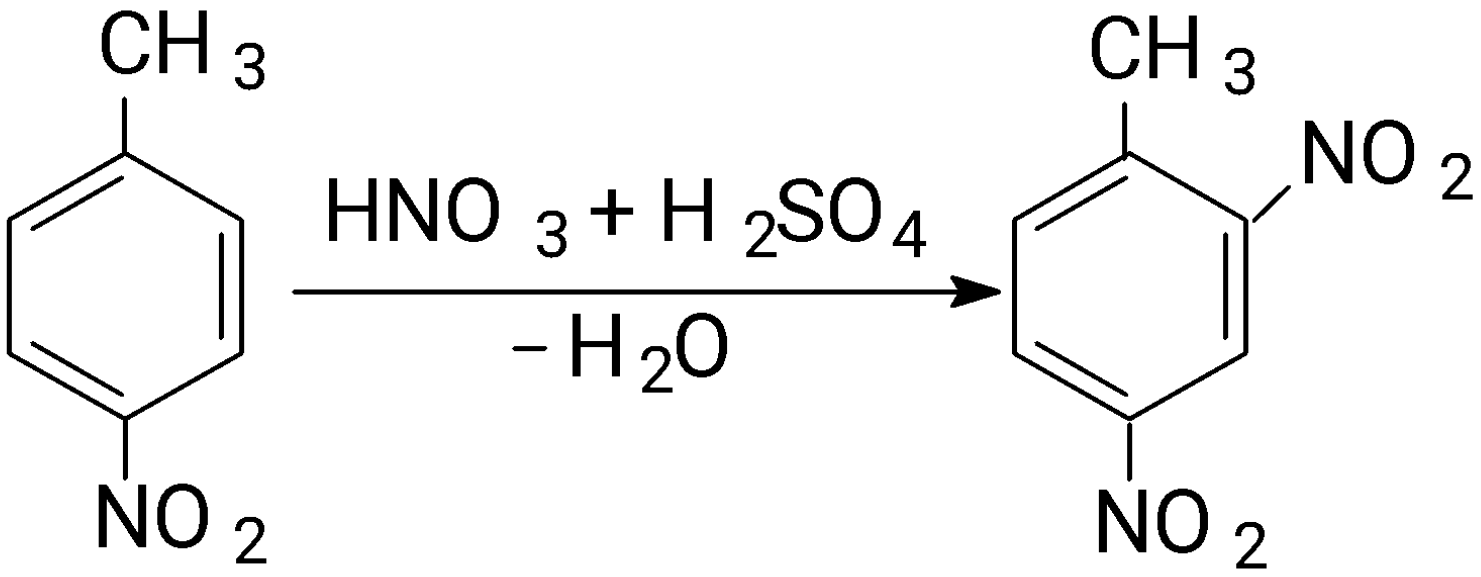
- ***Защита С–Н связи*** в ароматическом ряду как метод региоспецифического синтеза
- Методы удаления ориентирующей и защитной группировок в кольце (аминогруппа)

Правила ориентации

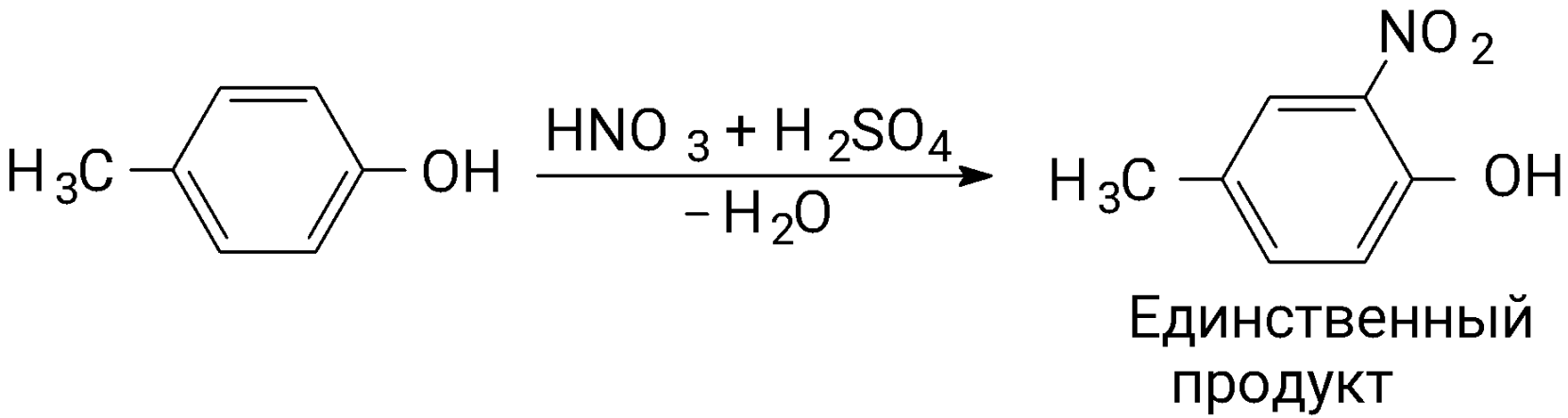
Совместное влияние двух заместителей:

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

Согласованная ориентация



Несогласованная 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

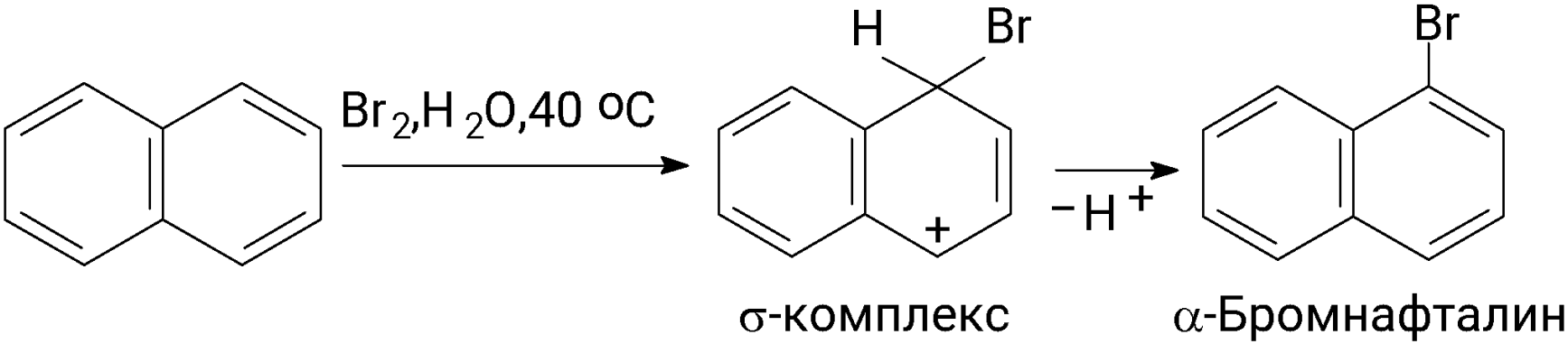
Правила ориентации

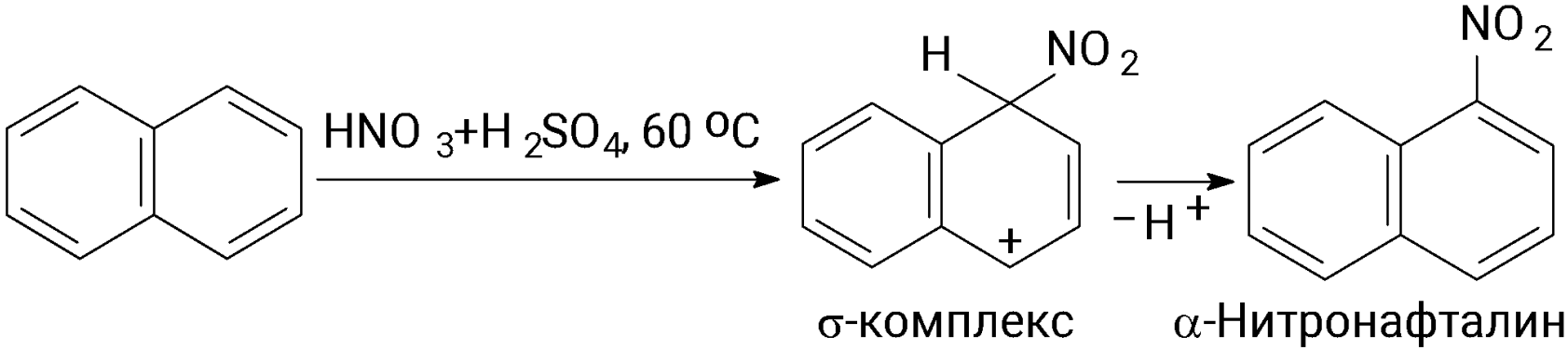
- Если оба ориентанта одного рода, то место вступления определяет ***более сильный ориентант***
- Если же они не слишком отличаются по силе, то получаются все изомеры, требуемые одним и другим заместителем

Правила ориентации

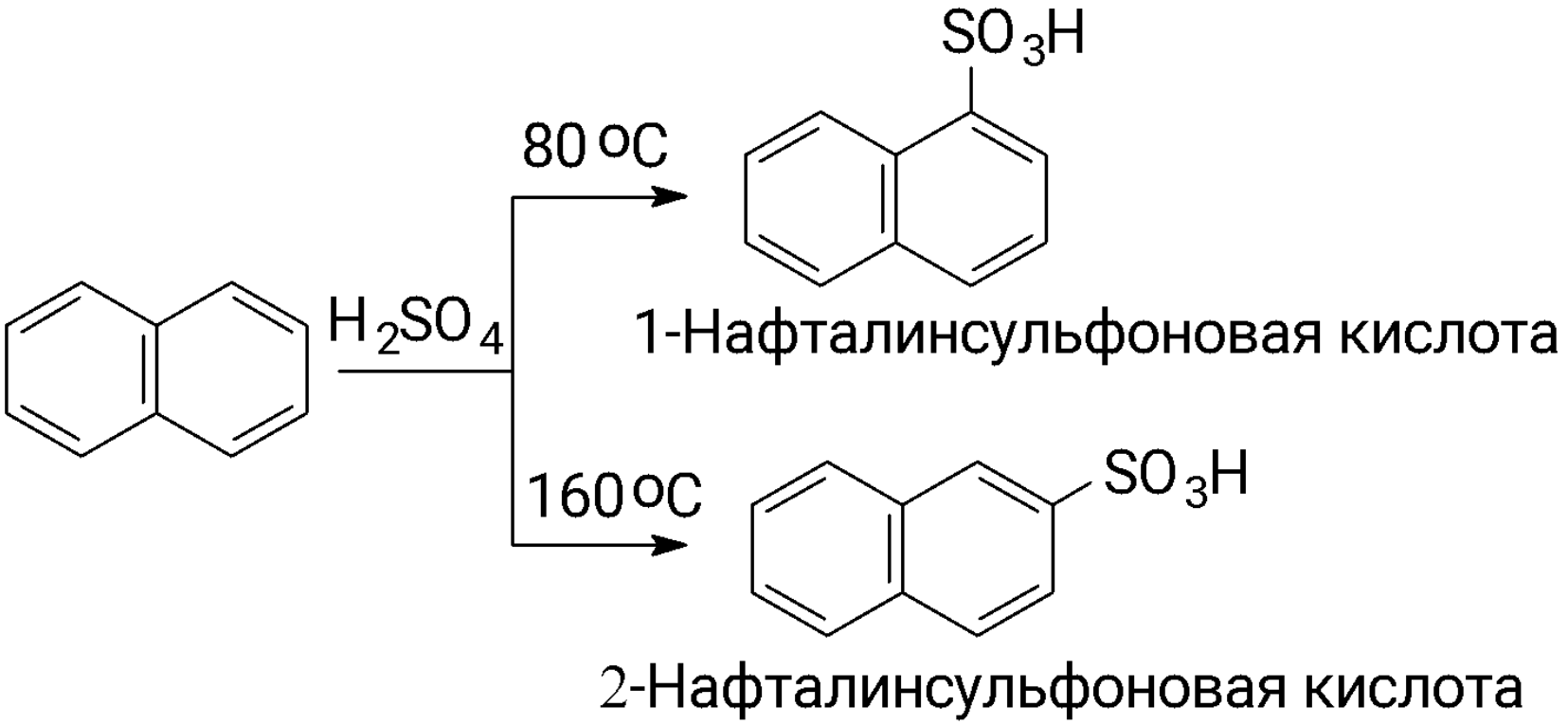
NH_2, OH, NR_2, O^- > OR, OCOR, NHCOR > R, Ar > Hal > акцепторы

Многоядерные арены

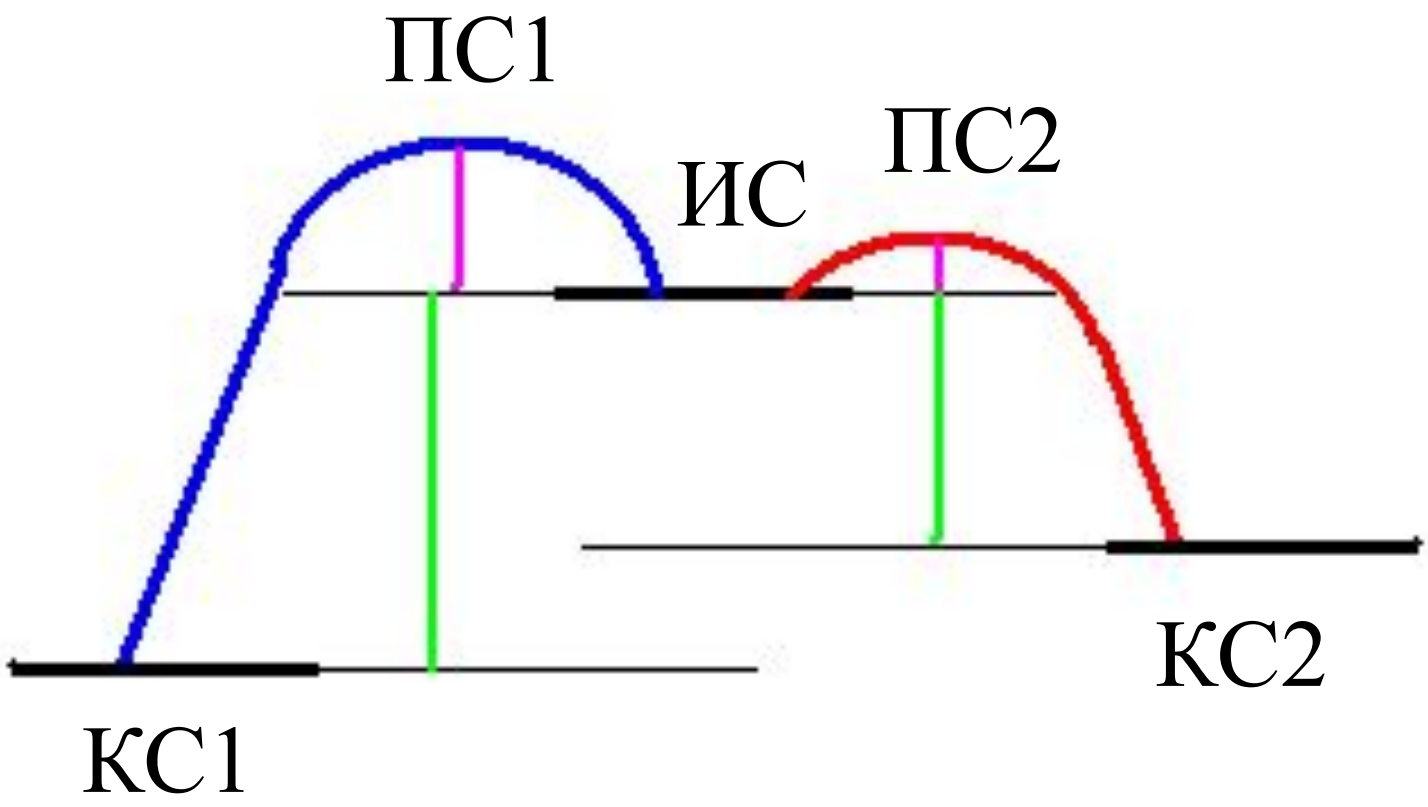




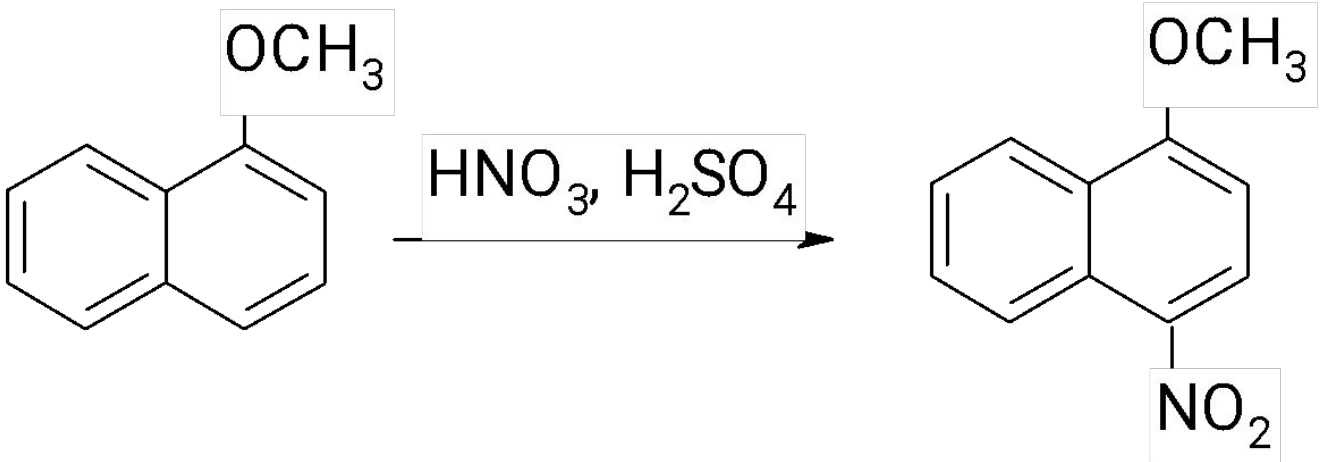
Сульфирование нафталина



Термодинамический и кинетический контроль состава продуктов реакции



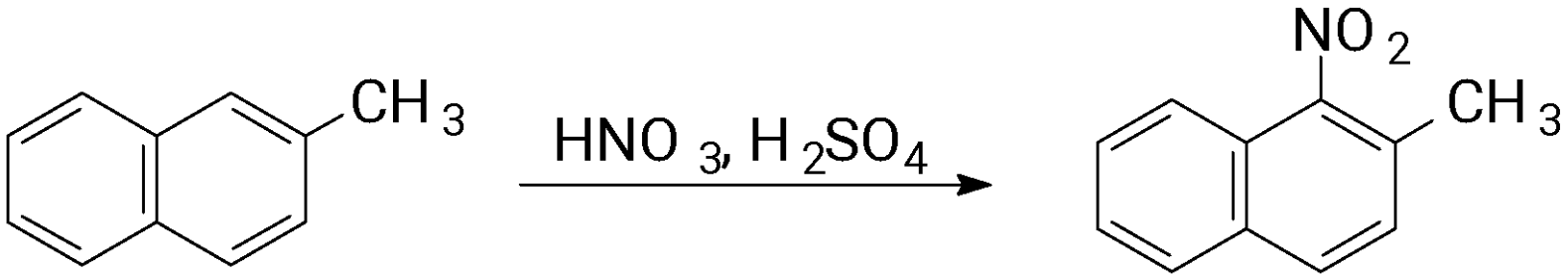
Правила ориентации



1- Метоксинафталин - OCH_3 - электродонорная группа

1- Метокси-4-нитронафталин

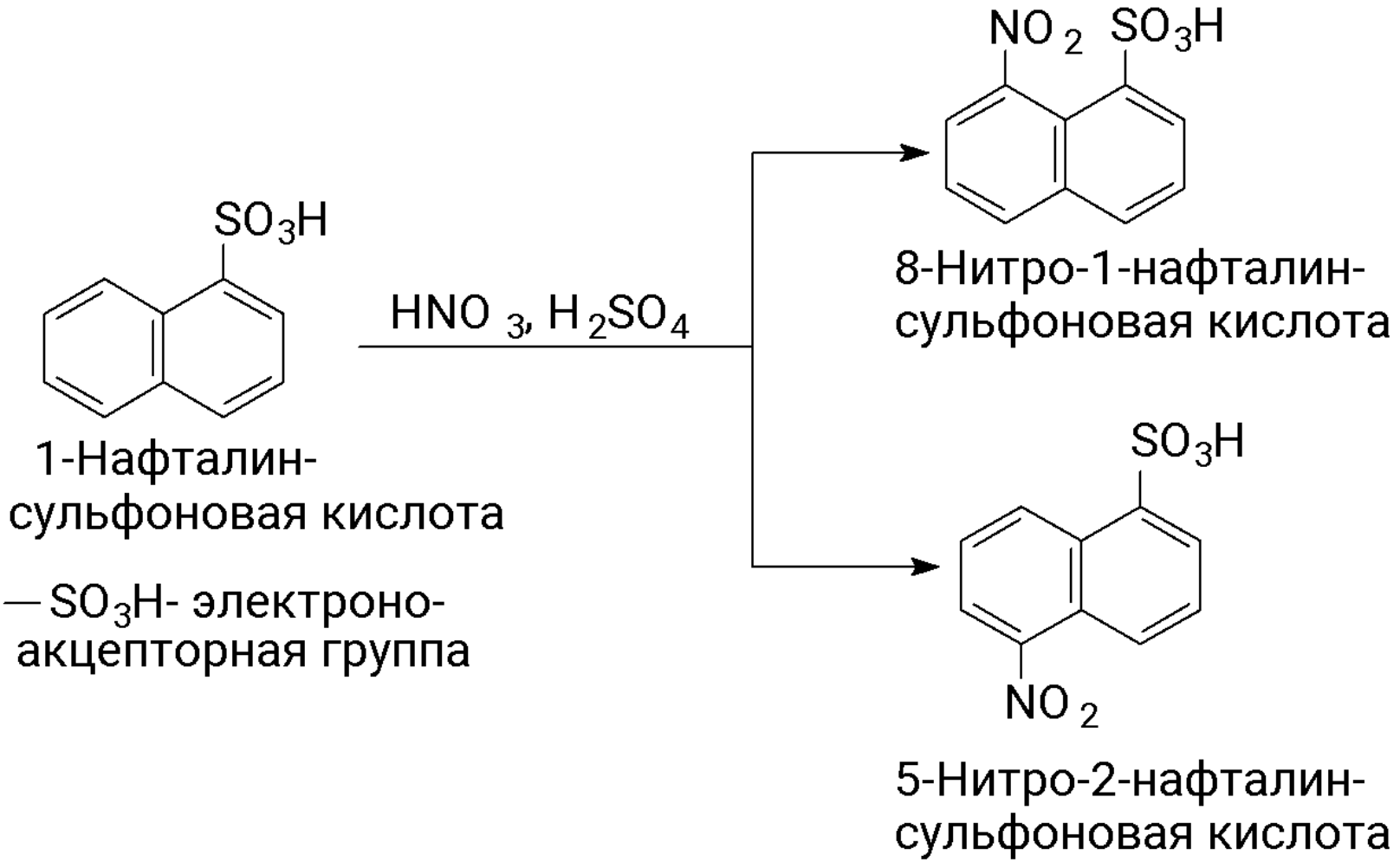
Правила ориентации



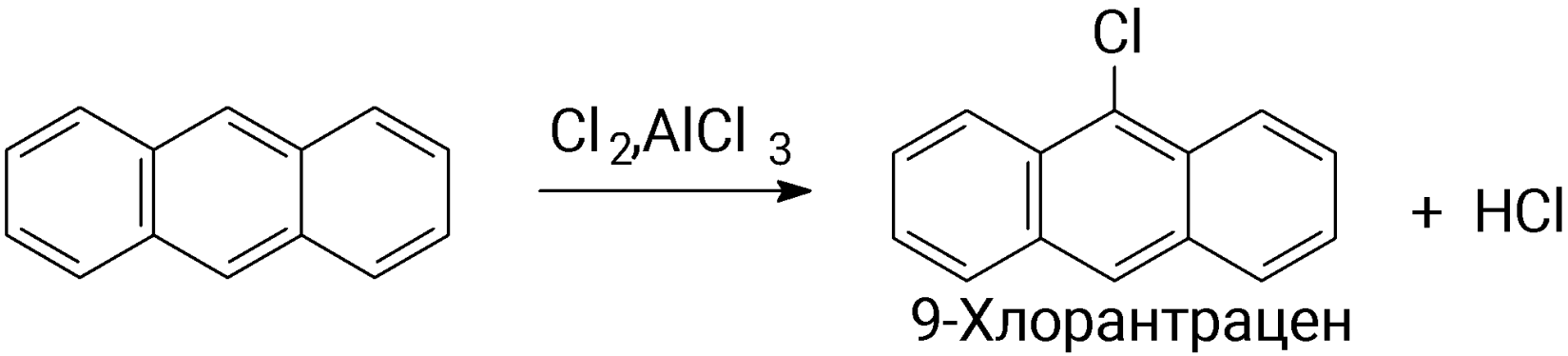
2-Метилнафталин – CH_3- электроно-донорная группа

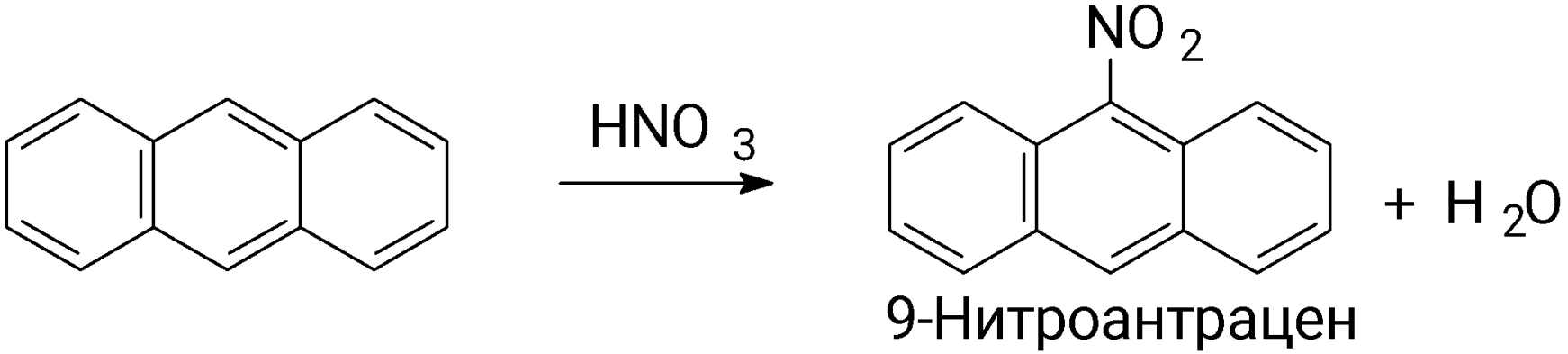
2-Метил-1-нитро-нафталин

Правила ориентации

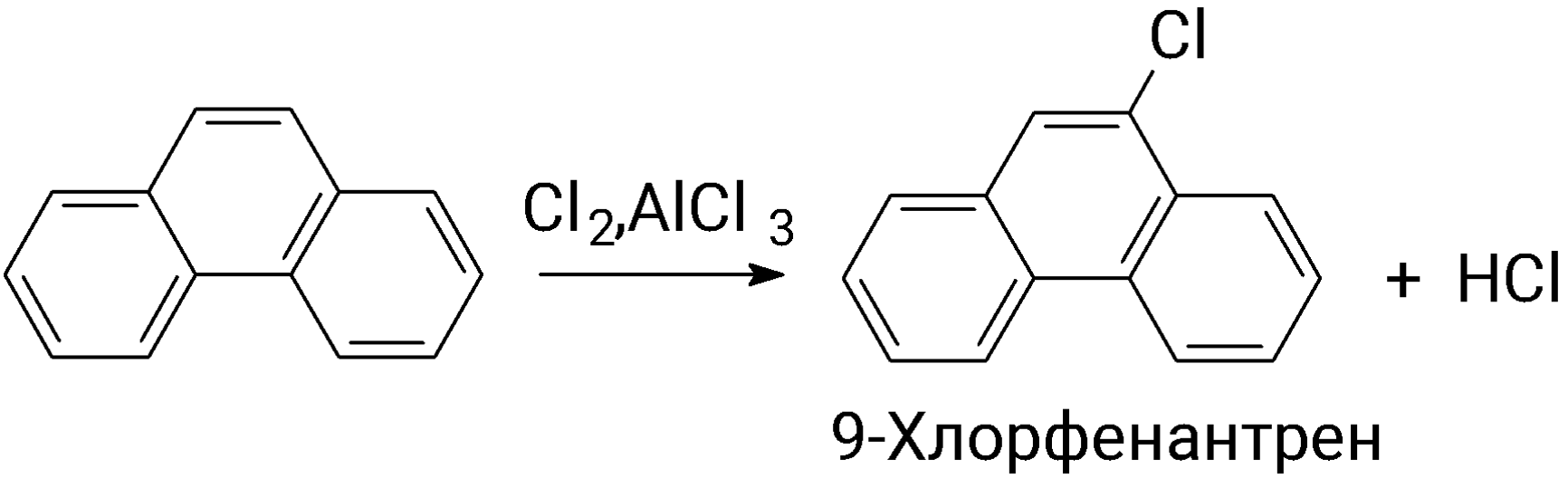


Антрацен


Cl
Cl 2,AlCl 3
+ HCl
9-Хлорантрацен


NO 2
HNO 3
+ H 2O
9-Нитроантрацен

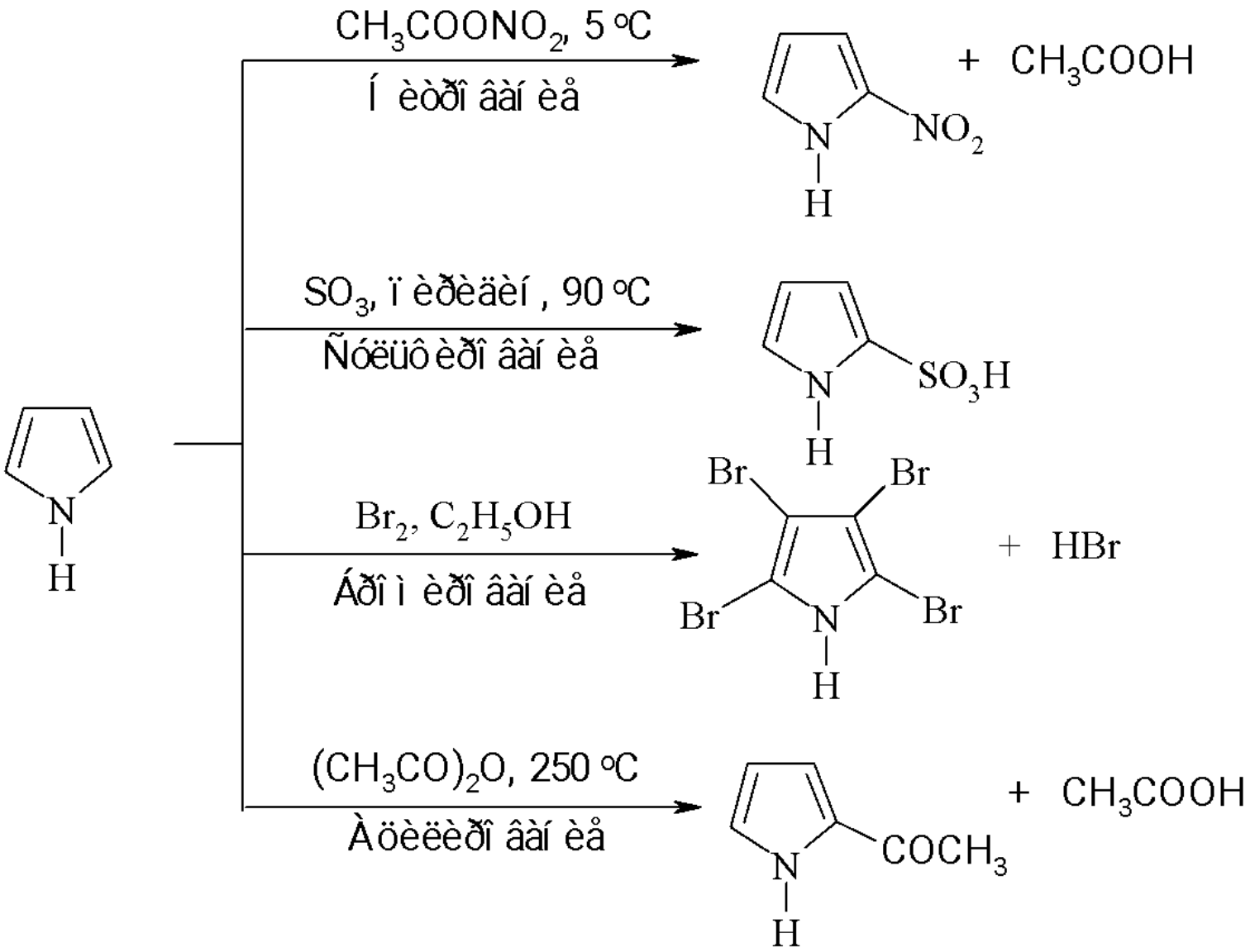
Фенантрен



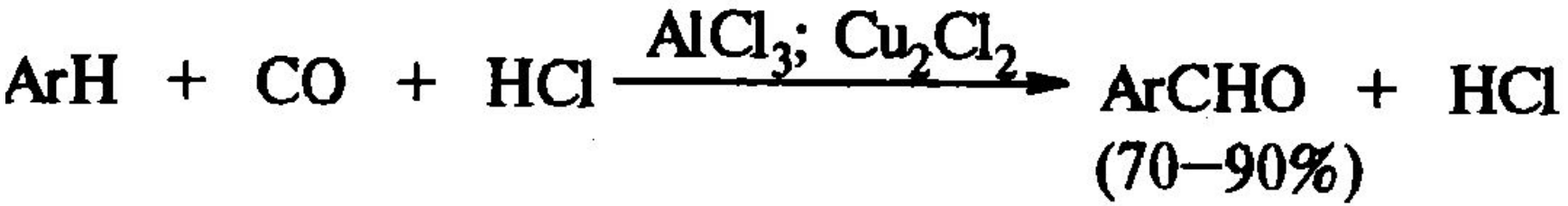
9-Хлорфенантрен

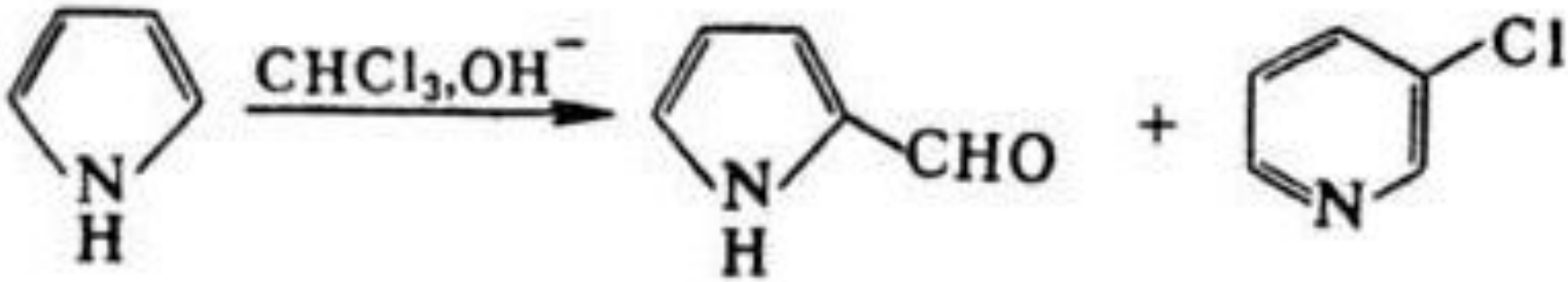
Функционализация гетероаренов

Электрофильное замещение



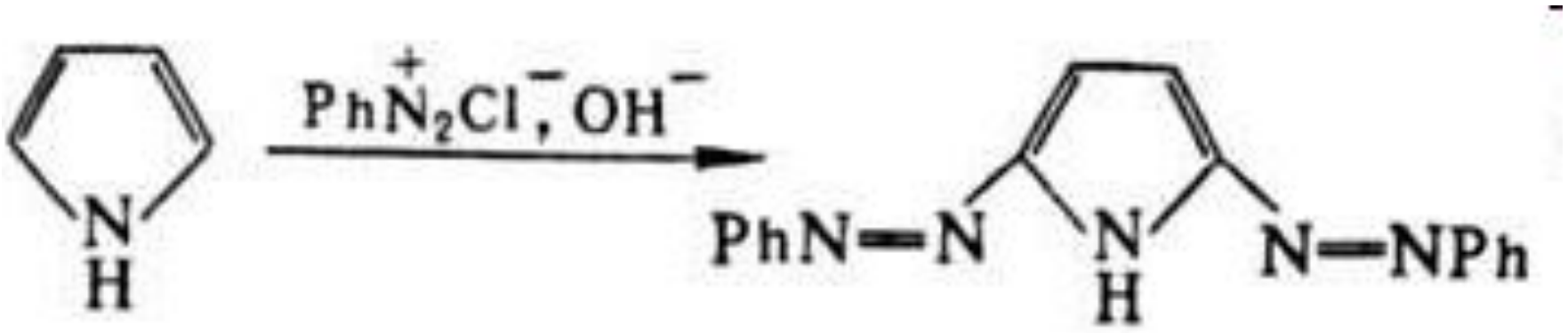
Формилирование





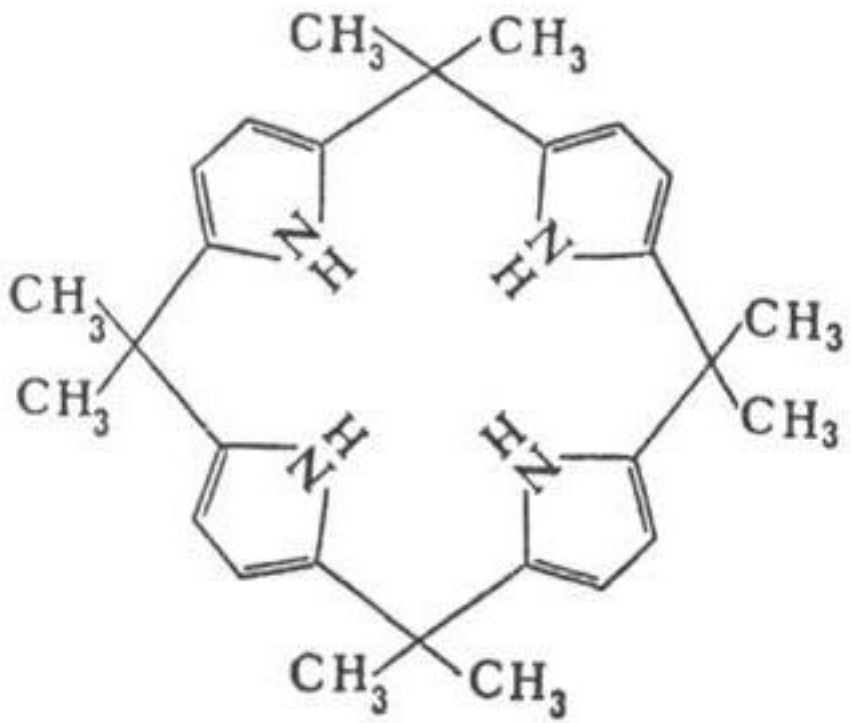
Реакции азосочетания

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



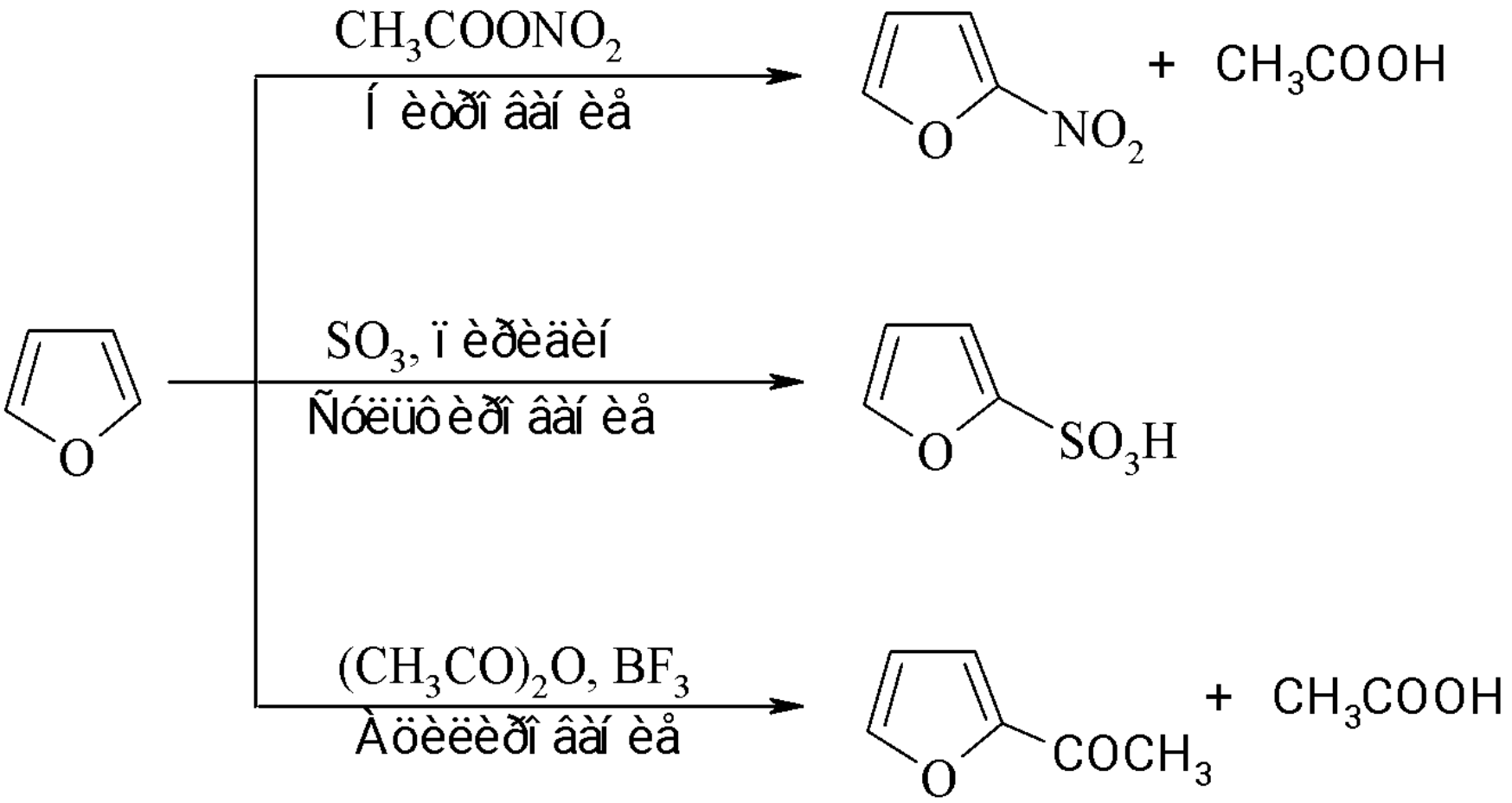
Конденсация

- С ацетоном в кислой среде пиррол образует циклический тетрамер

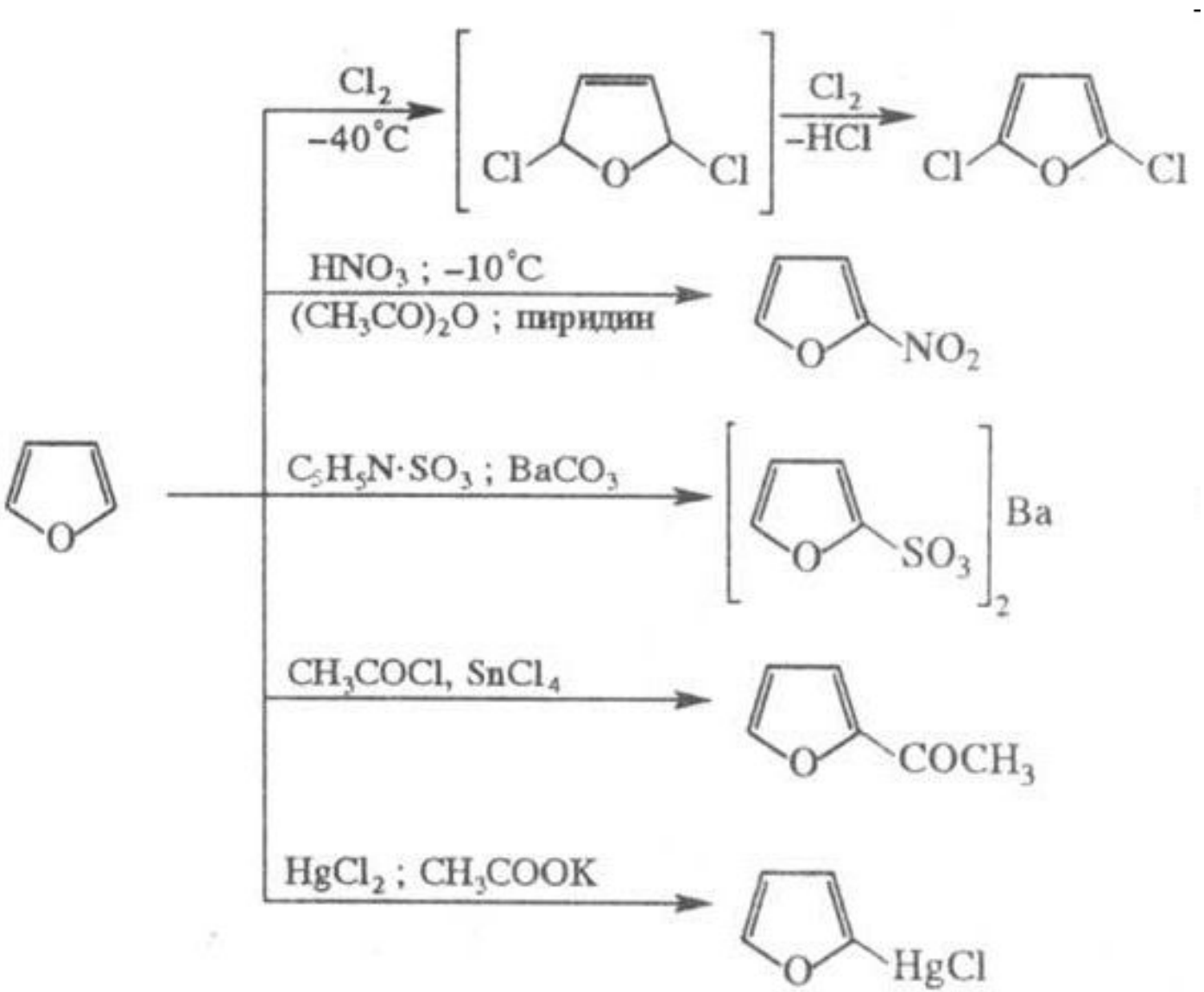


I

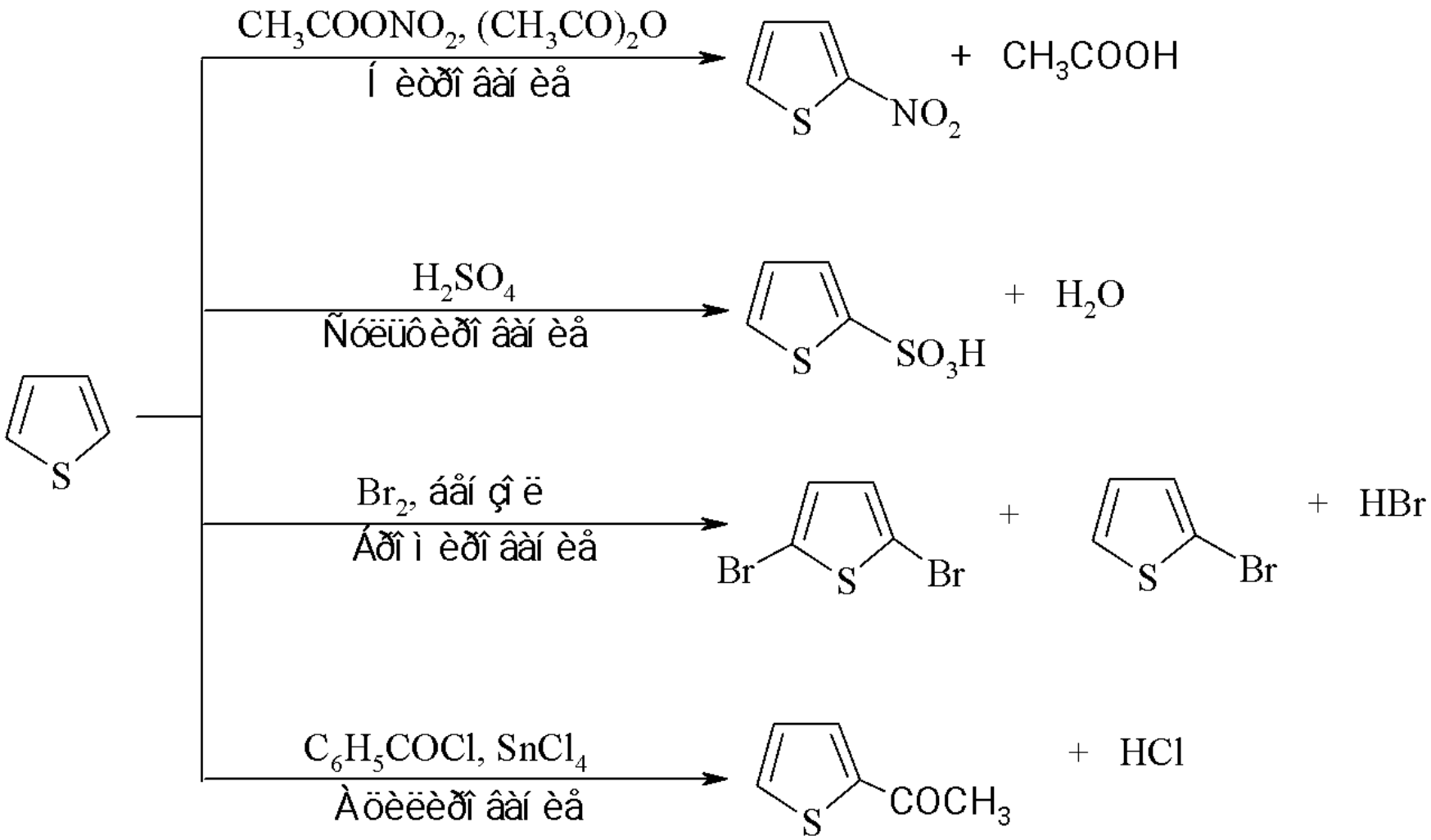
Фуран


CH3COONO2
Í èòðî âàí èå
+ CH3COOH
NO2
SO3, ï èðèäèí
Ñóëüôèðî âàí èå
SO3H
(CH3CO)2O, BF3
Àöèëèðî âàí èå
+ CH3COOH
COCH3
O

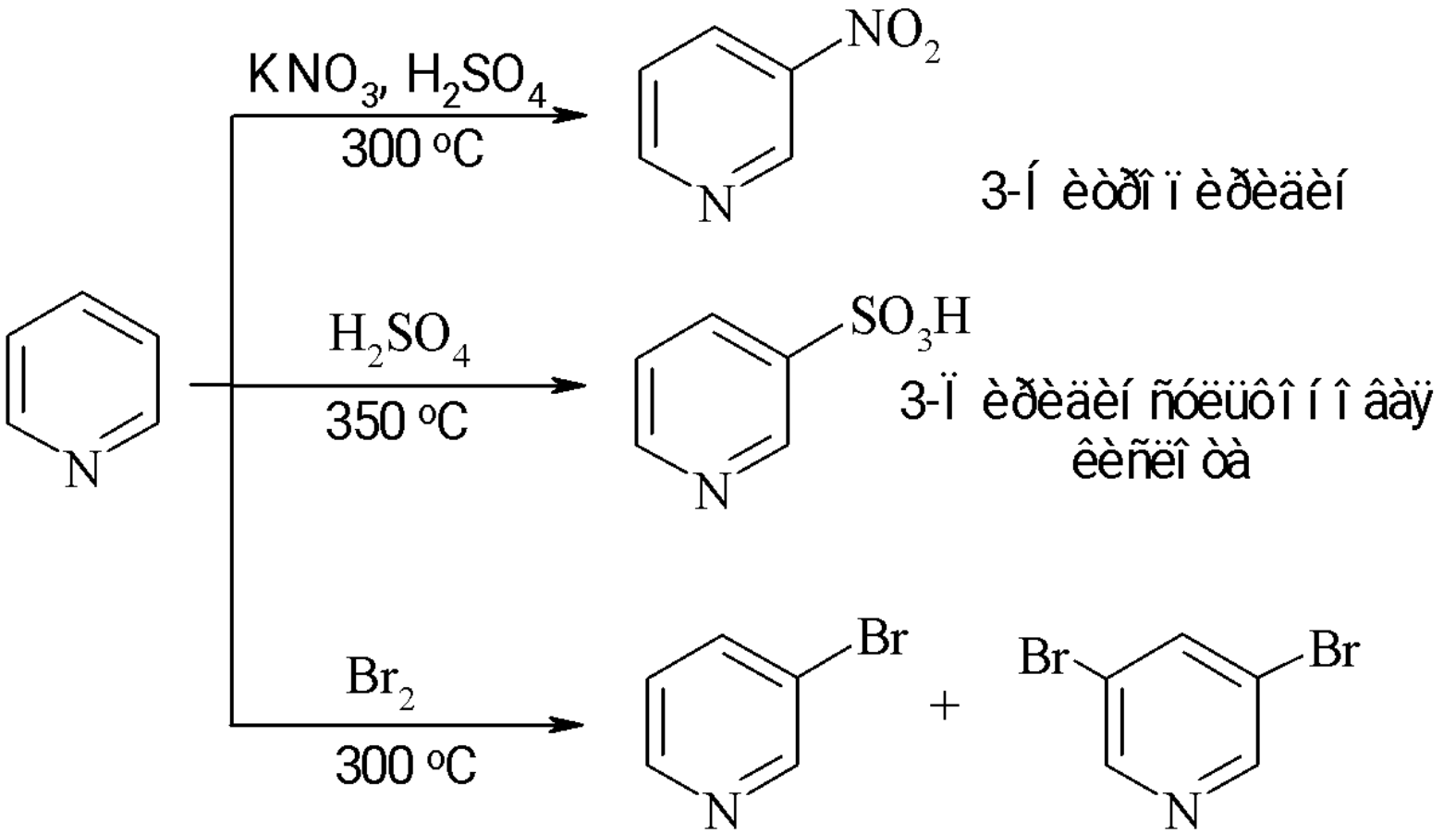
Фуран


Cl2
–40°C
Cl
O
Cl
Cl2
–HCl
Cl
O
Cl
HNO3 ; –10°C
(CH3CO)2O ; пиридин
O
NO2
O
C5H5N·SO3 ; BaCO3
O
SO3
2
Ba
CH3COCl, SnCl4
O
COCH3
HgCl2 ; CH3COOK
O
HgCl

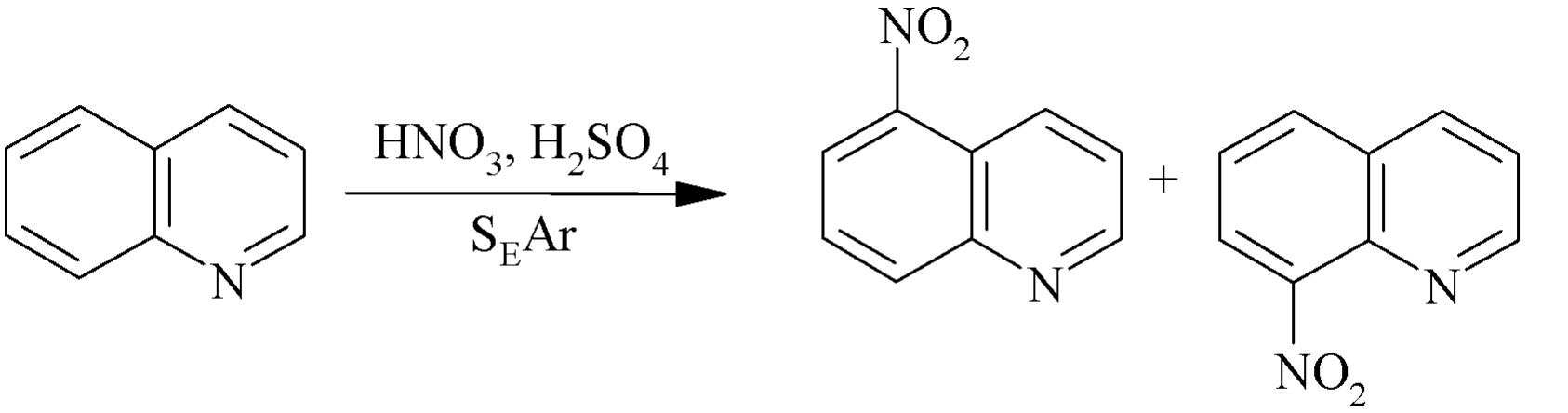
Тиофен


CH3COONO2, (CH3CO)2O
Í èòðîâàíèå
+ CH3COOH
NO2
H2SO4
Ñóëüôèðîâàíèå
+ H2O
SO3H
Br2, áåíçîë
Áðîìèðîâàíèå
+
+ HBr
Br
Br
Br
C6H5COCl, SnCl4
Àöèëèðîâàíèå
+ HCl
COCH3
S

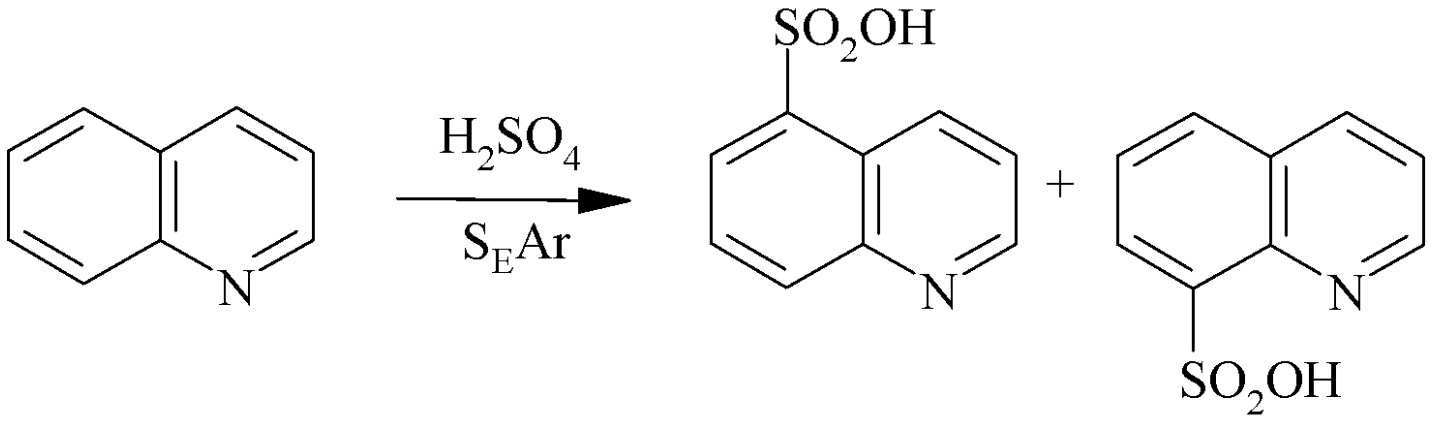
Электрофильное замещение



Электрофильное замещение



5-Íèòðîõèíîëèí 8-Íèòðîõèíîëèí



5-Õèíîëèí-ñóëüôîíîâàÿ êèñëîòà 8-Õèíîëèí-ñóëüôîíîâàÿ êèñëîòà