



# **Электрофильное замещение в ароматическом ряду**



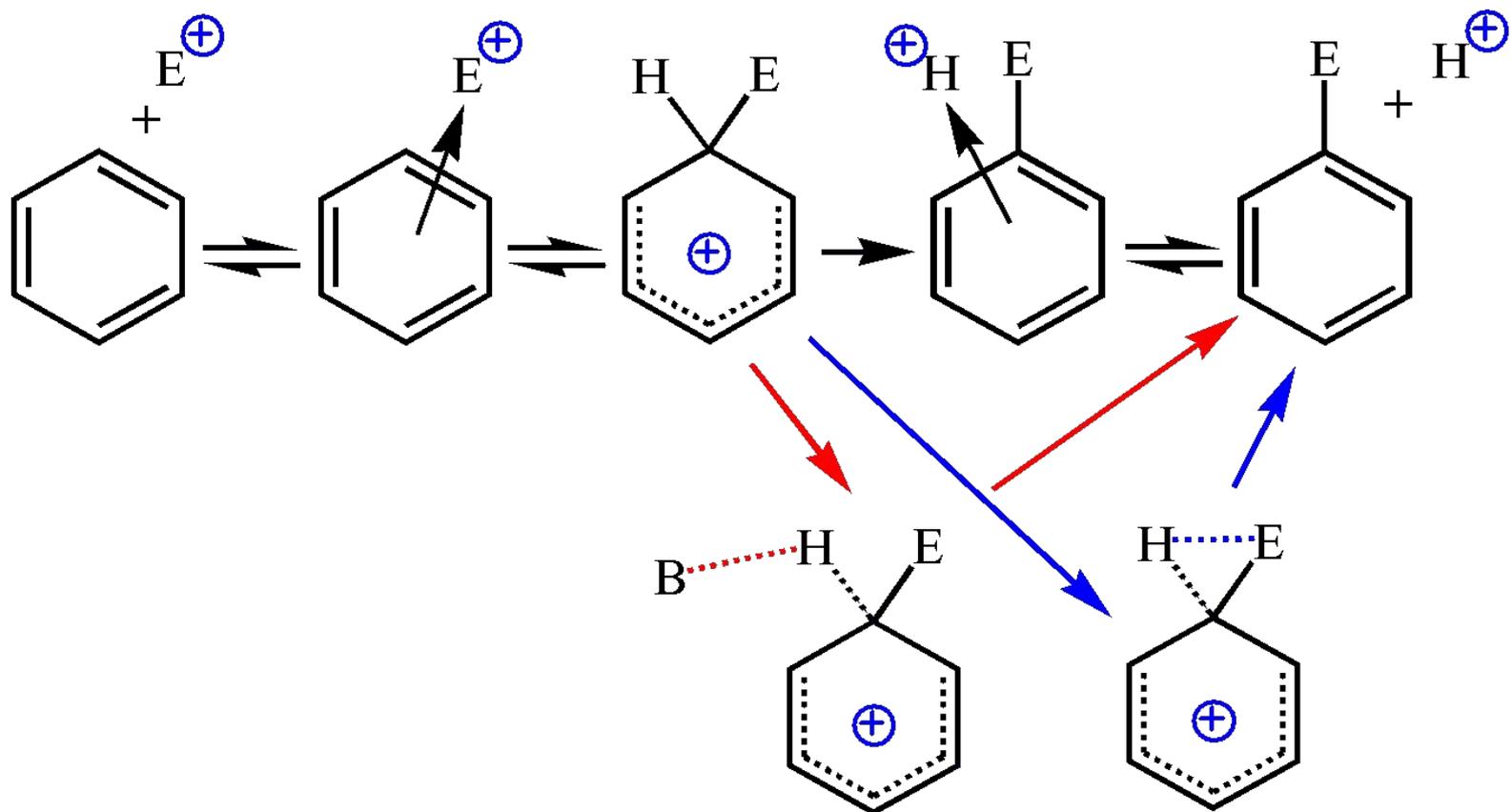
***Партитуру химии надо не  
просто исполнить, ее надо  
сочинить!***

**Жан-Мари Лен**

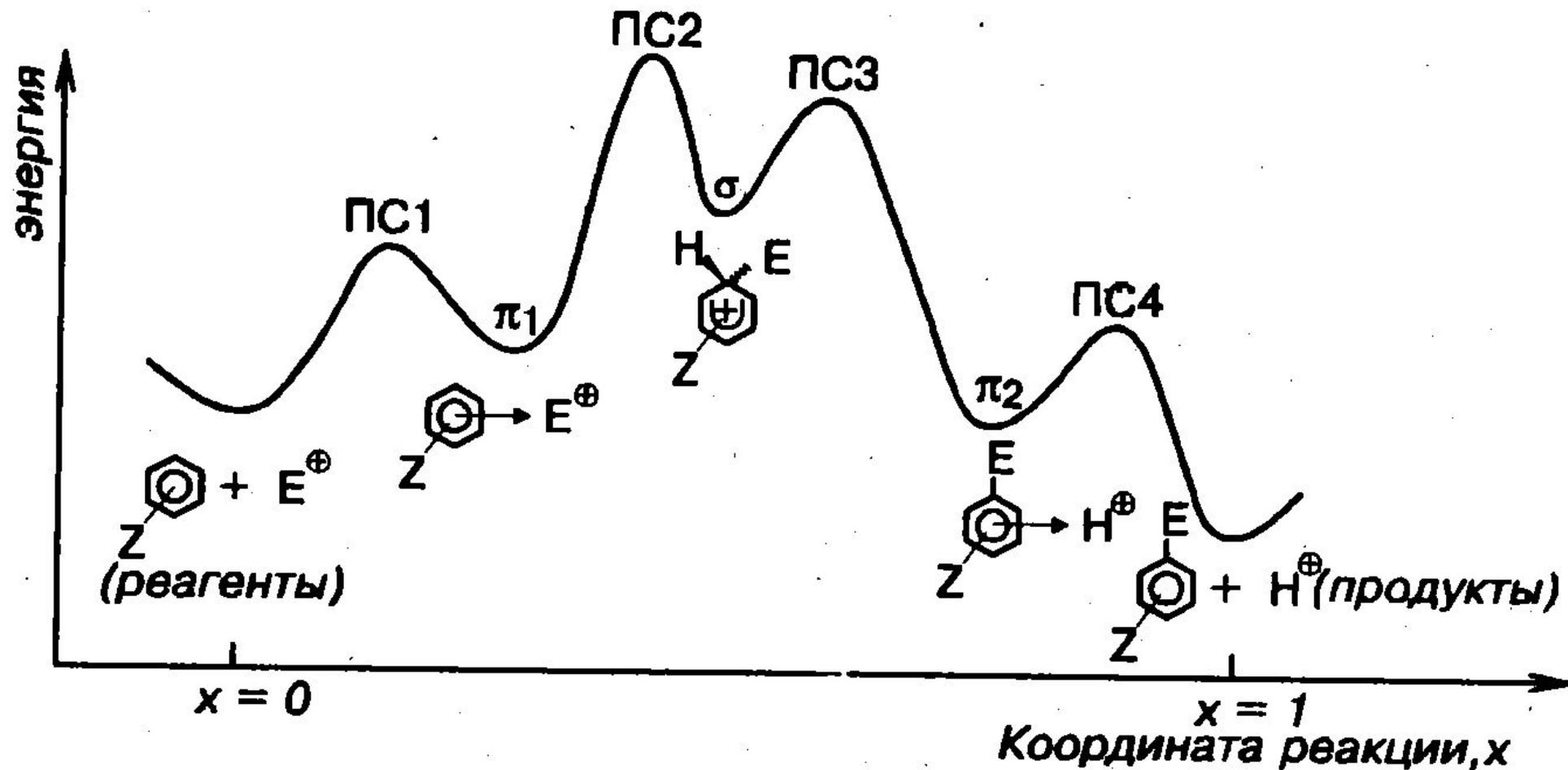
# Ароматические соединения

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

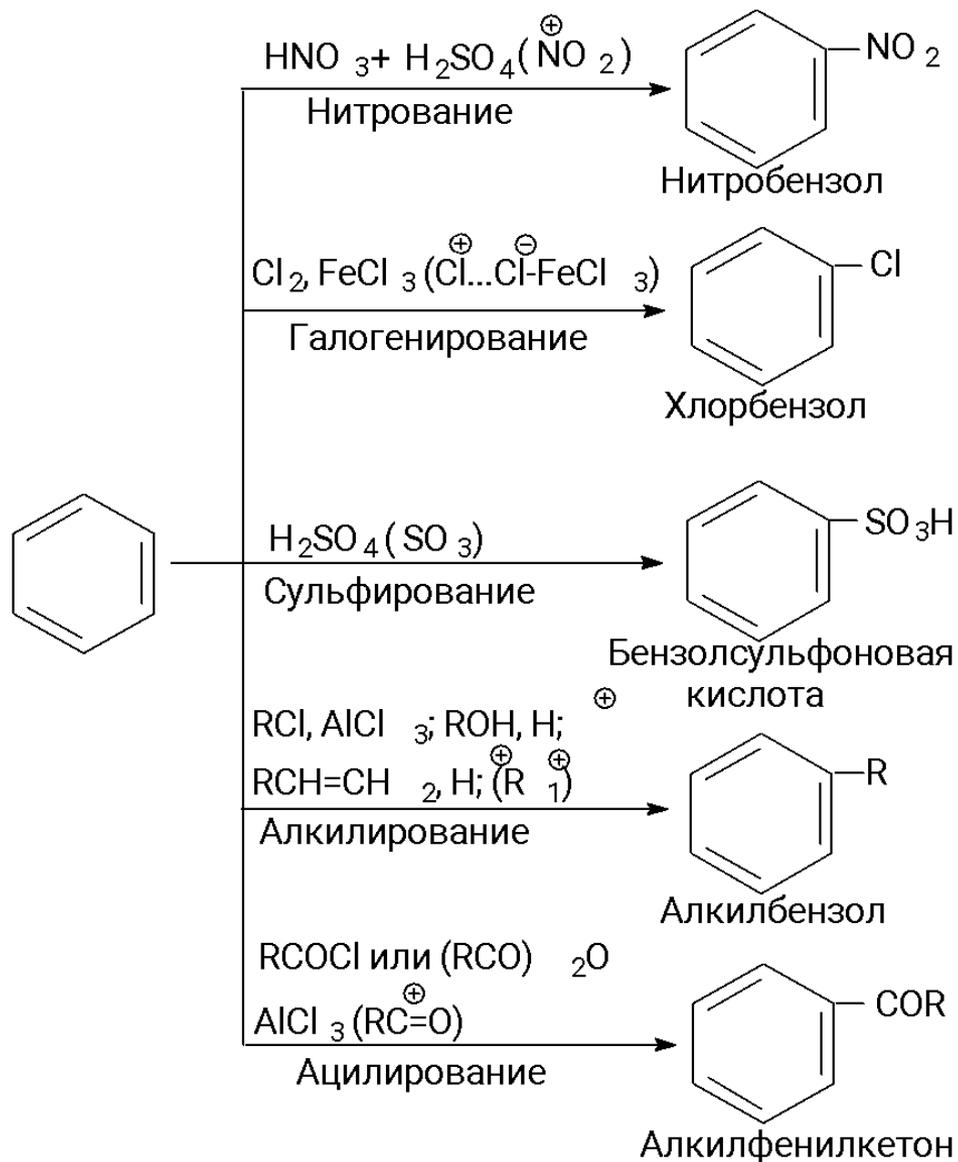
# Механизмы $S_E$



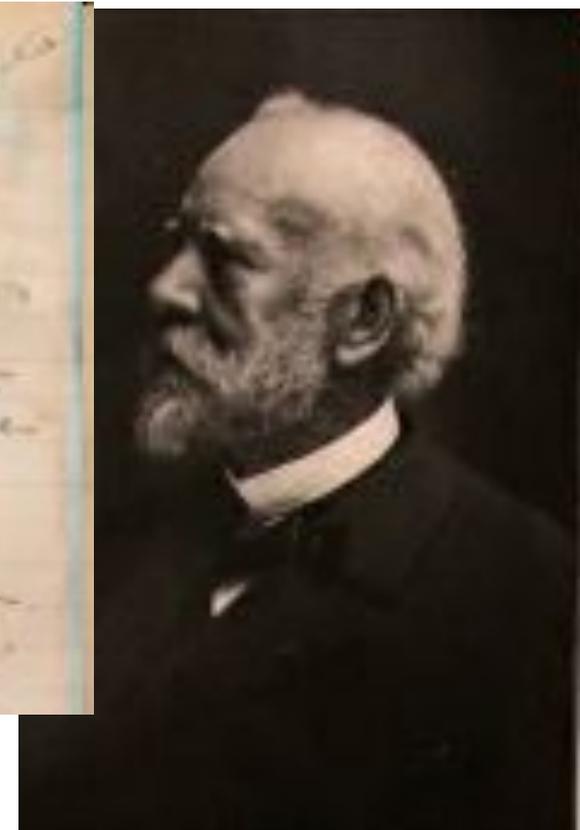
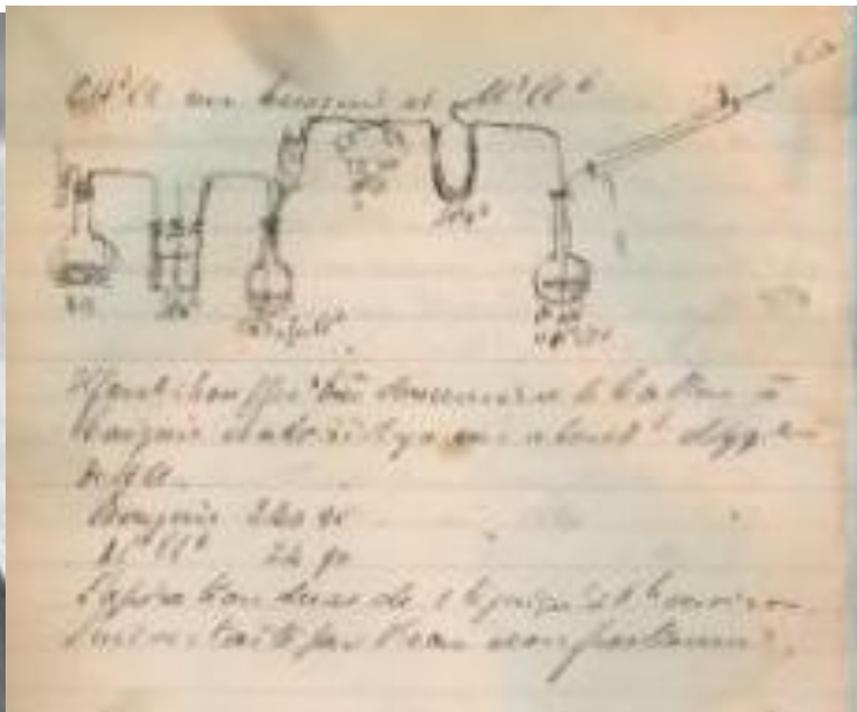
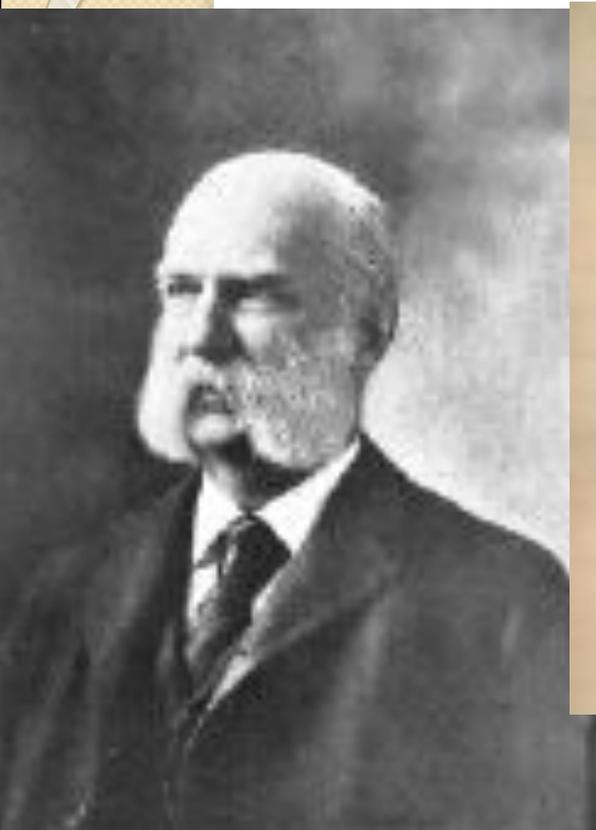
# Энергетическая диаграмма



# Электрофильное замещение



# Алкилирование аренов – реакция Фриделя-Крафтса



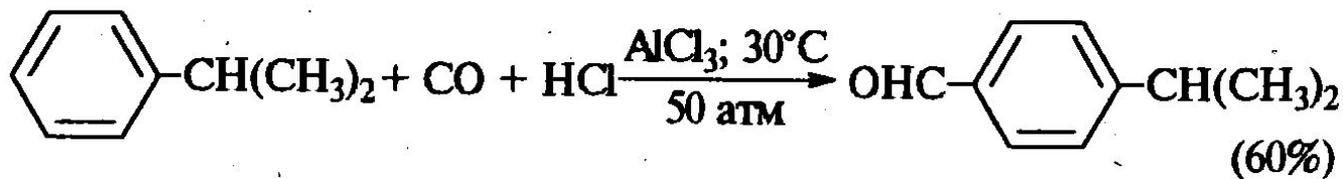
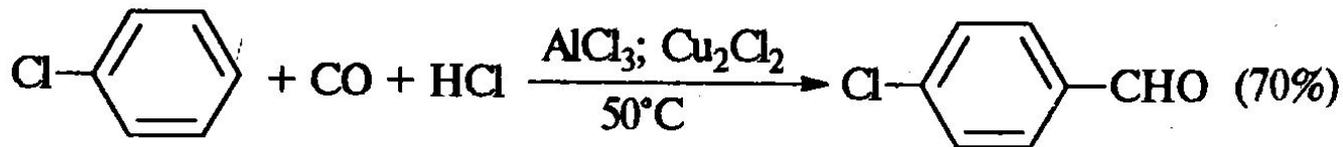
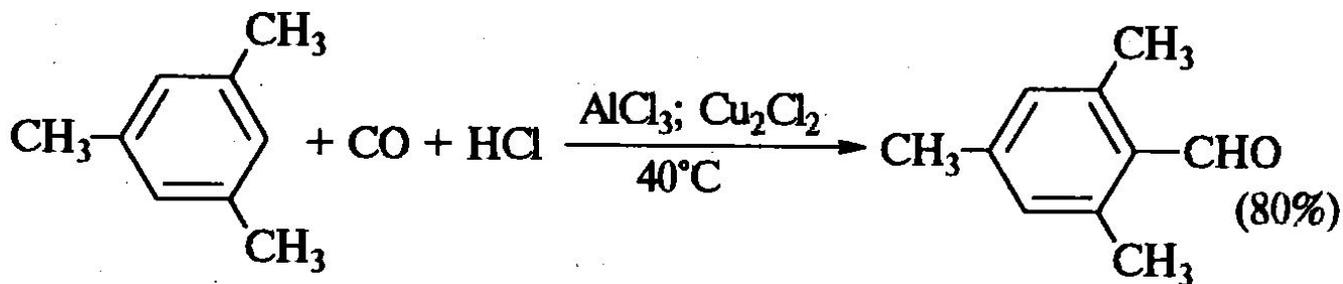
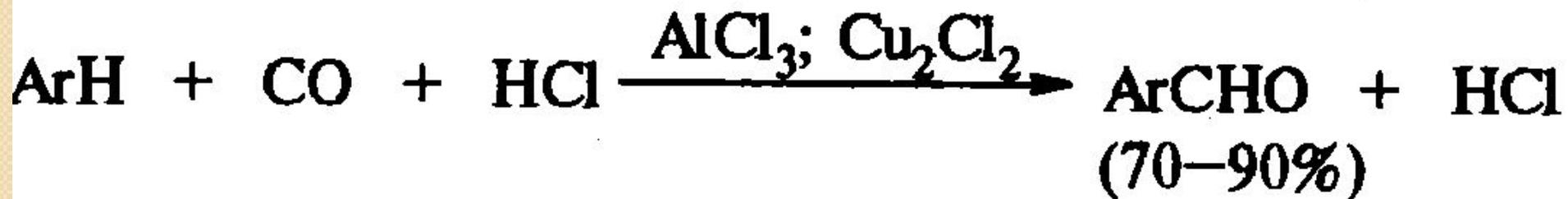
## Страница из блокнота Фриделя

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

# Электрофильное замещение в производных бензола

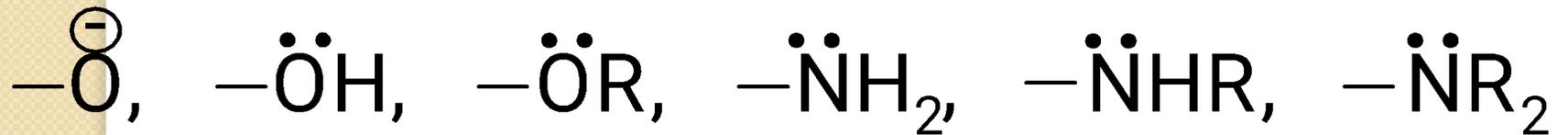
- Перераспределение электронной плотности в кольце под влиянием группы **G** в результате взаимодействия  $\pi$ - или  $p$ -электронов этой группы с  $\pi$ -электронами ароматического ядра. называется **эффектом сопряжения или мезомерным эффектом (M)**

# Заместители

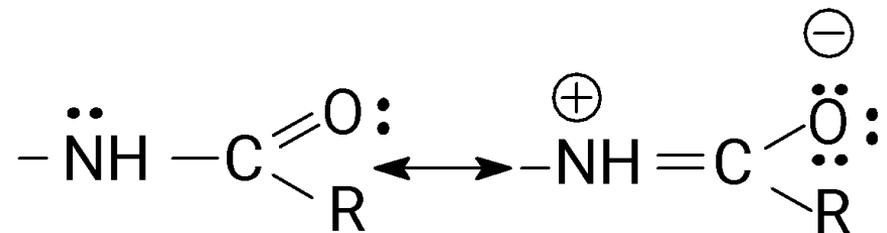
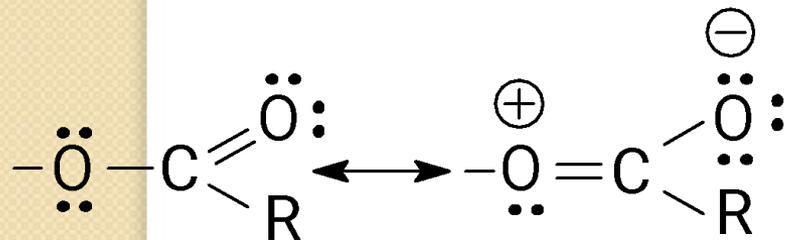
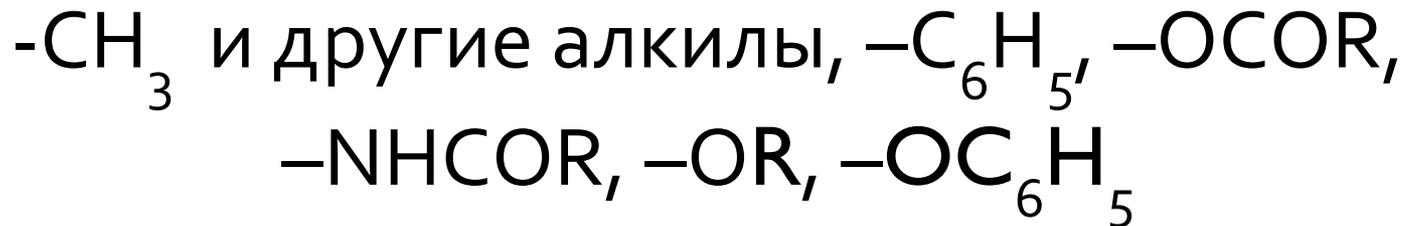
- **Электродонорные (*Активирующие* группы, под их влиянием повышается реакционная способность кольца по сравнению с бензолом)**
- **Электроноакцепторные (*дезактивирующие* группы, уменьшающие реакционную способность кольца по сравнению с бензолом)**

# Электронодонорные группы

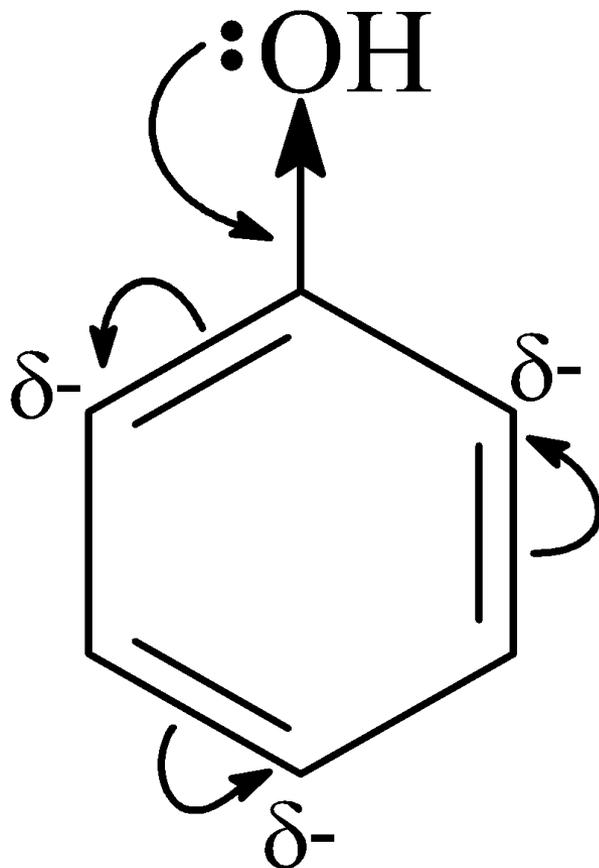
- **сильноактивирующие кольцо**



- **слабо активирующие кольцо**

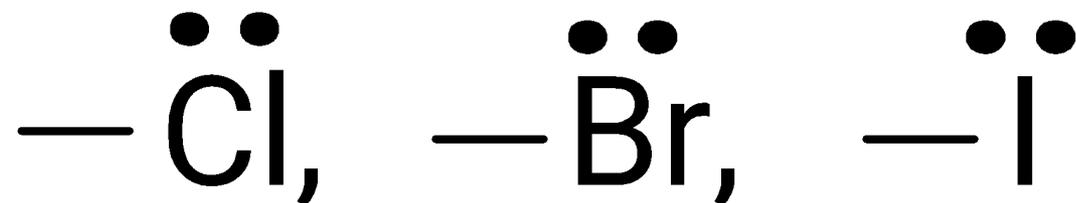


# Эффекты заместителей при электрофильном замещении

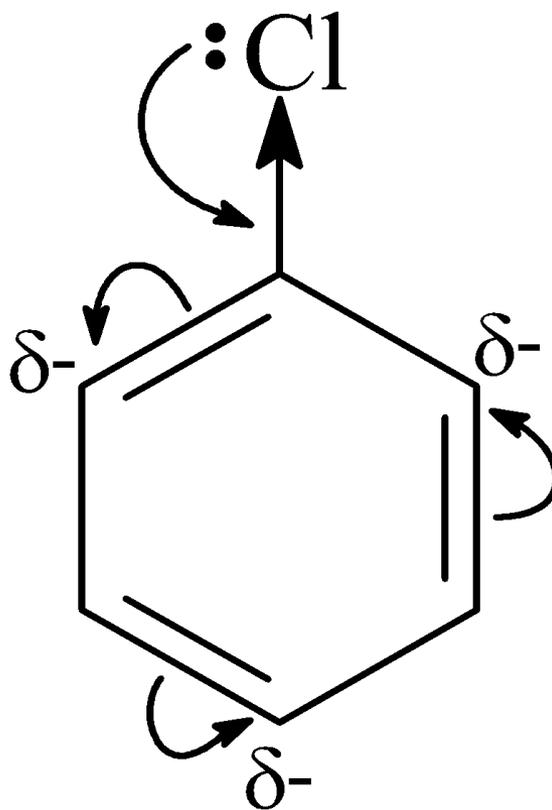


# Электронноакцепторные группы

- Слабо дезактивирующее кольцо:

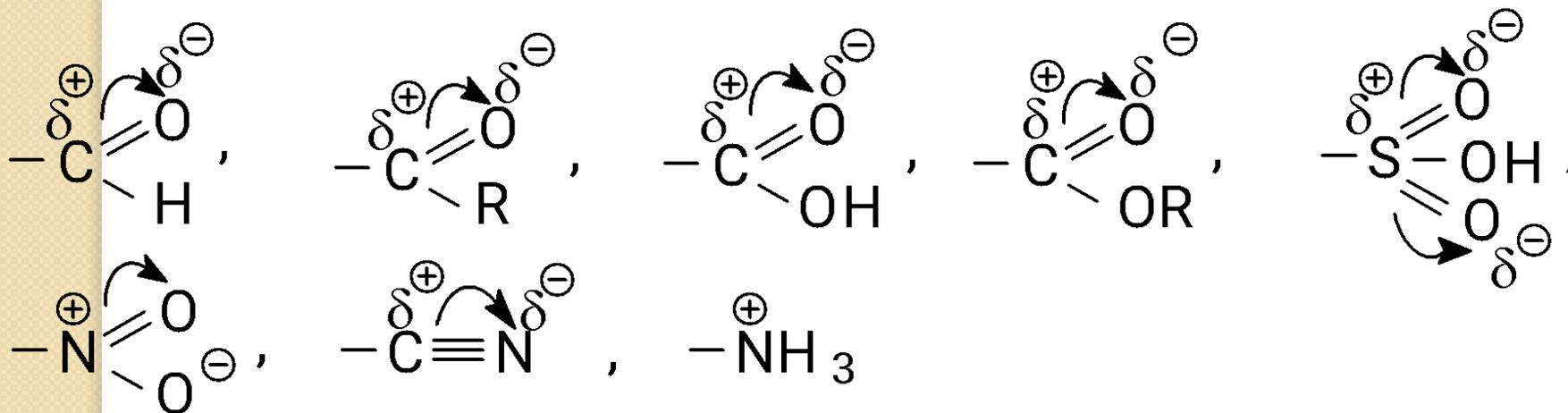


# Эффекты заместителей при электрофильном замещении

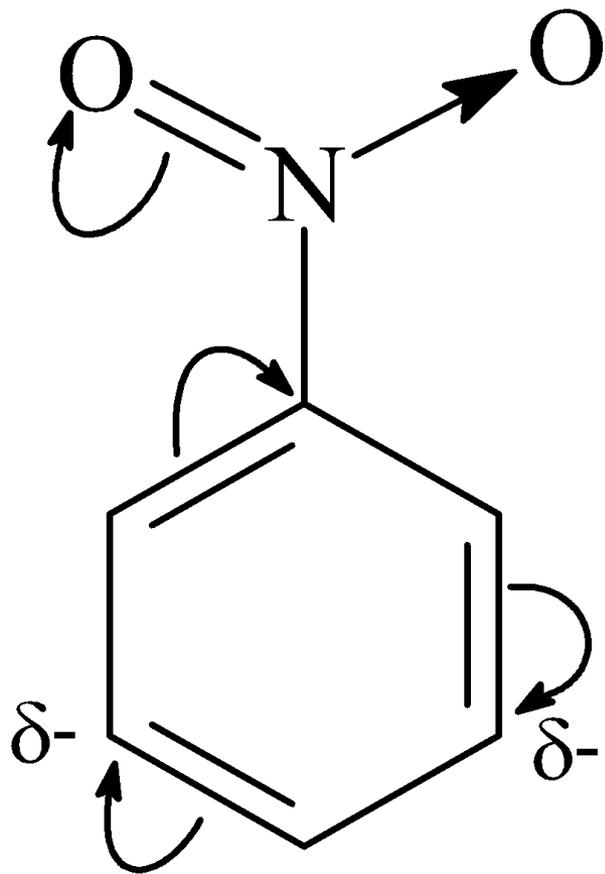


# Электроноакцепторные группы

- **Сильно дезактивирующее кольцо:**



# Эффекты заместителей при электрофильном замещении



# Влияние заместителя

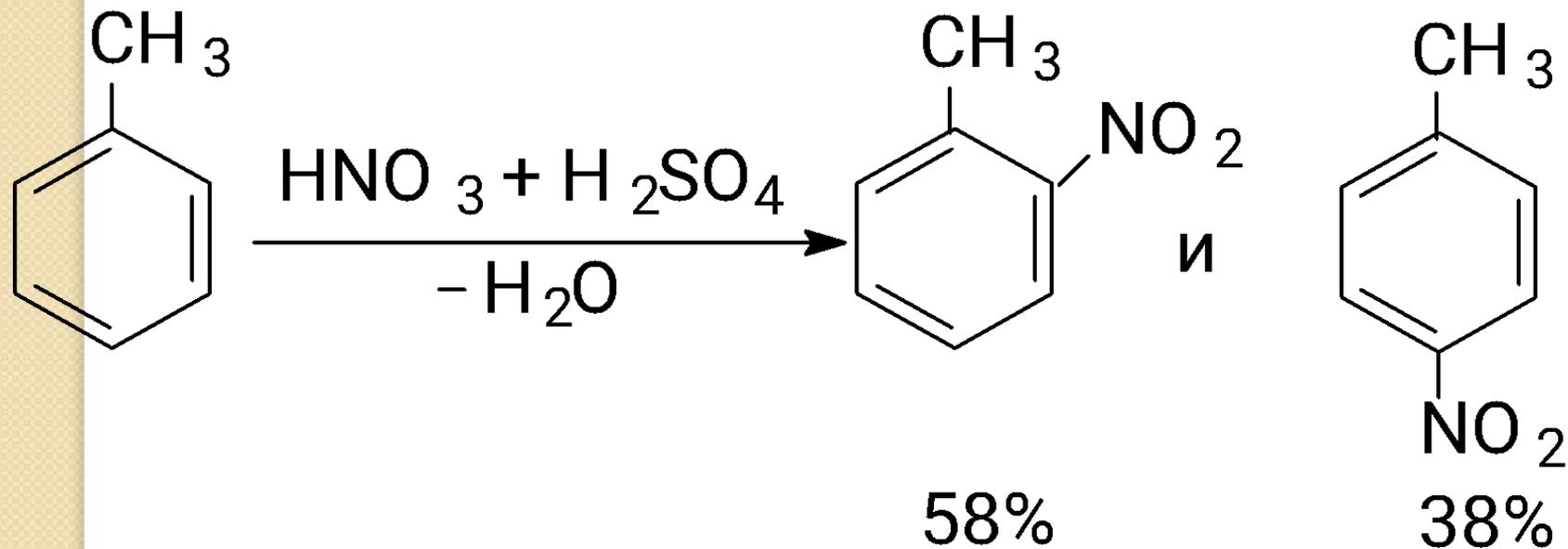
Нитрование нитробензола:

**Мета**      **93%**

**Орто**      **6%**

**Пара**      **1%**

# Пространственные факторы



# Пространственные факторы

- Уменьшение выхода о-изомера происходит в ряду ориентантов:



- в ряду электрофильных реагентов:



# Электрофильное замещение

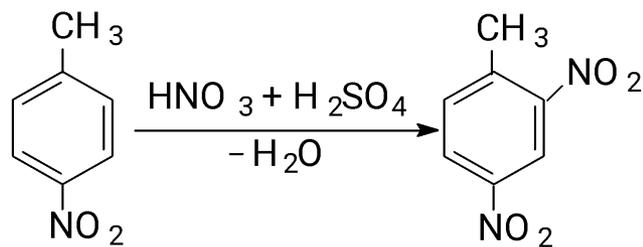
- **Защита C–H связи** в ароматическом ряду как метод региоспецифического синтеза
- Методы удаления ориентирующей и защитной группировок в кольце (аминогруппа)

# Правила ориентации

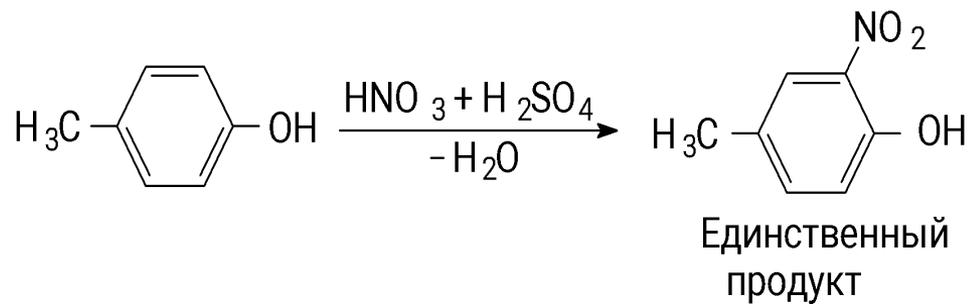
Совместное влияние двух заместителей:

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

# Согласованная ориентация



# 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

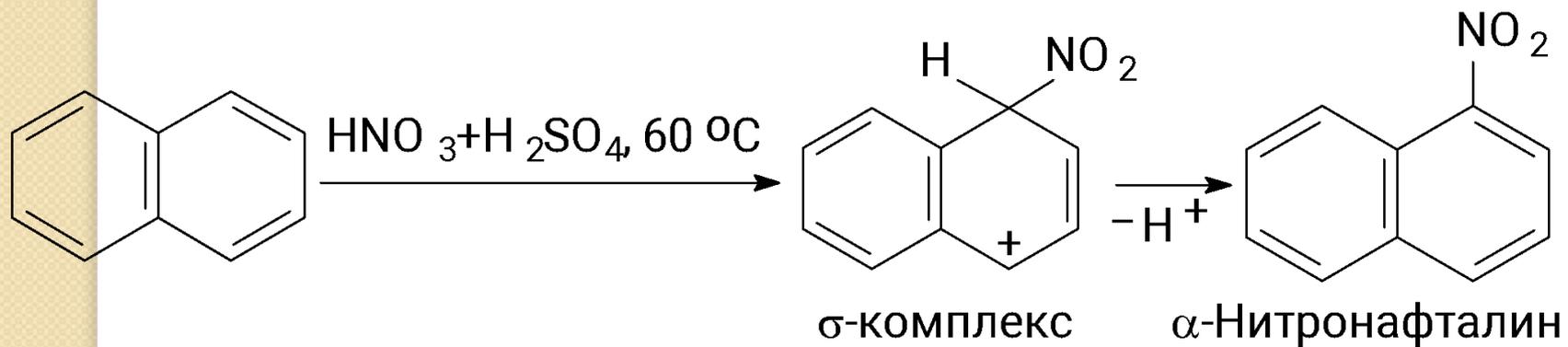
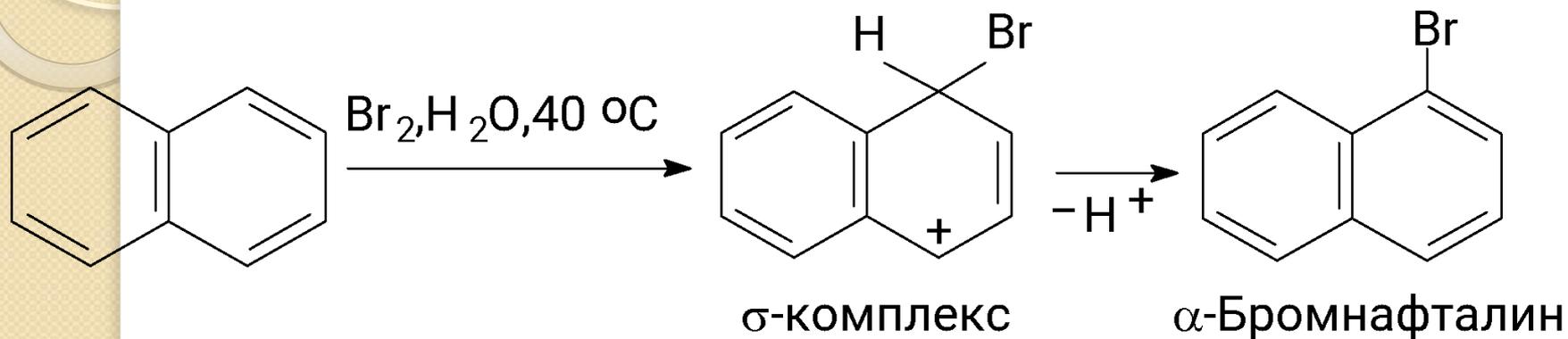
# Правила ориентации

- 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

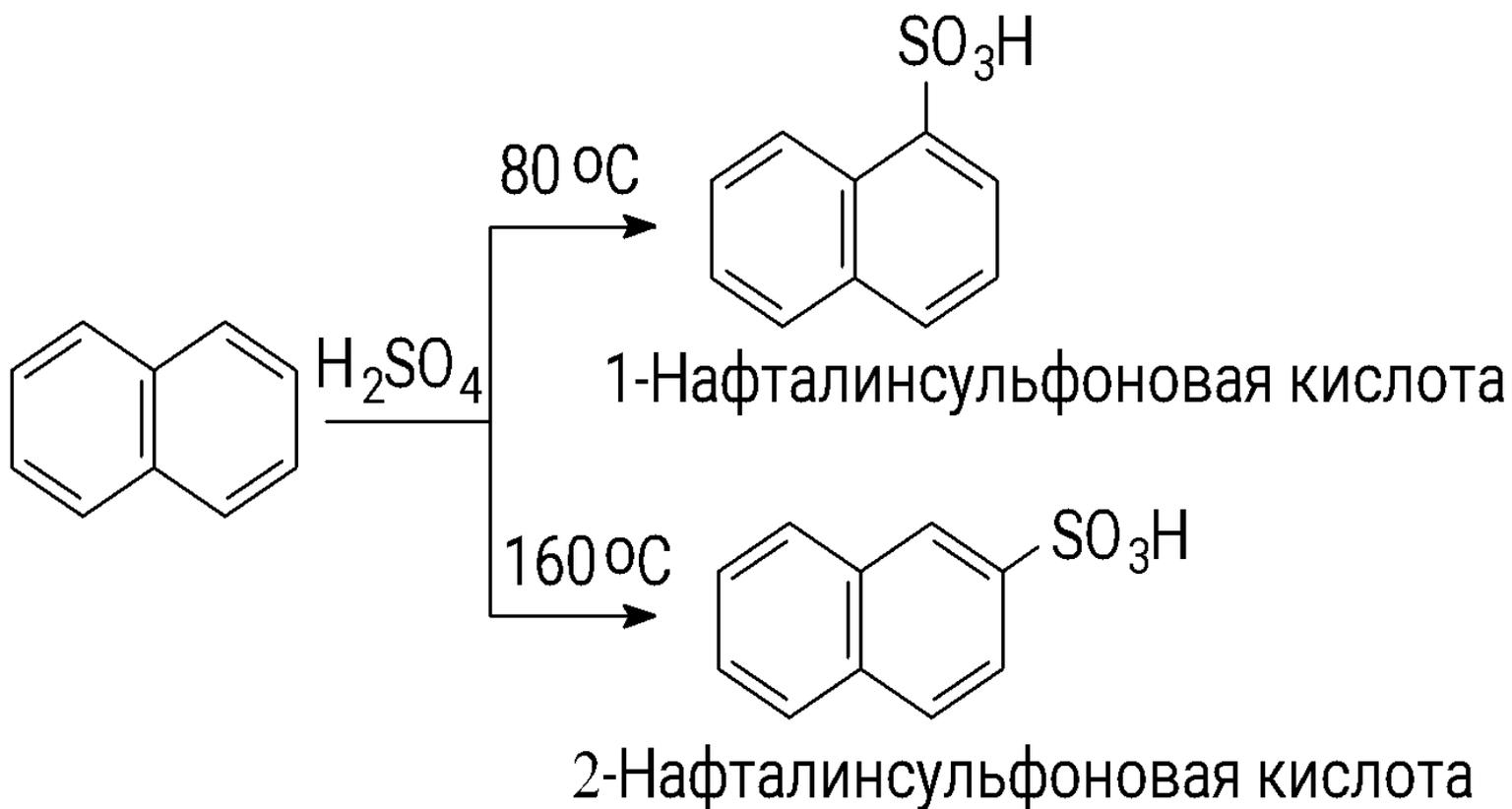
# Правила ориентации

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

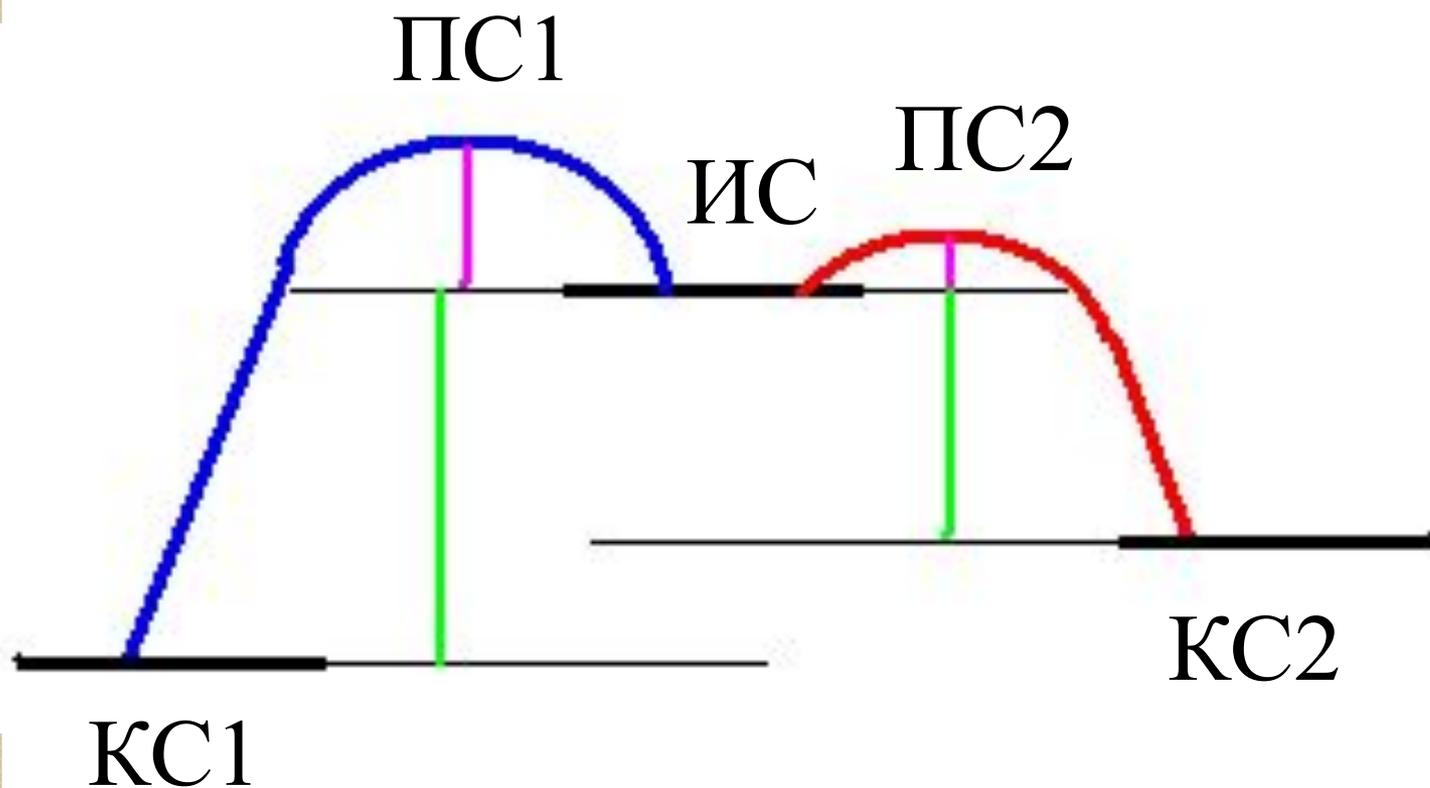
# Многоядерные арены



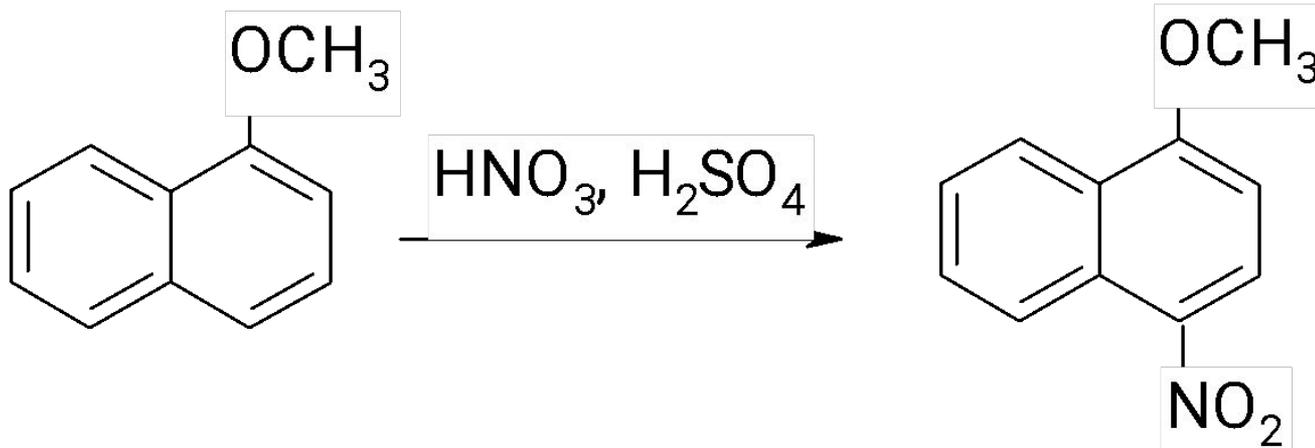
# Сульфирование нафталина



# Термодинамический и кинетический контроль состава продуктов реакции



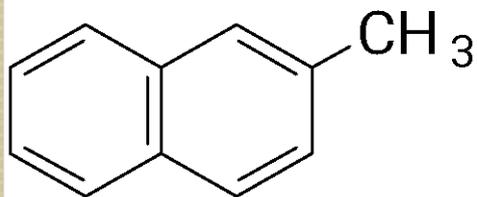
# Правила ориентации



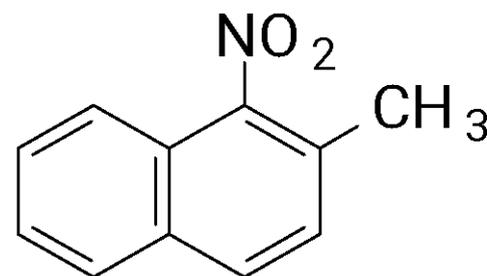
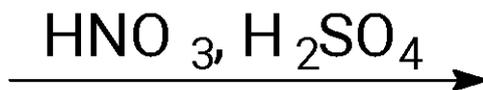
1- Метоксинафталин  
-  $\text{OCH}_3$  - электродонорная  
группа

1- Метокси-4-нитронафталин

# Правила ориентации

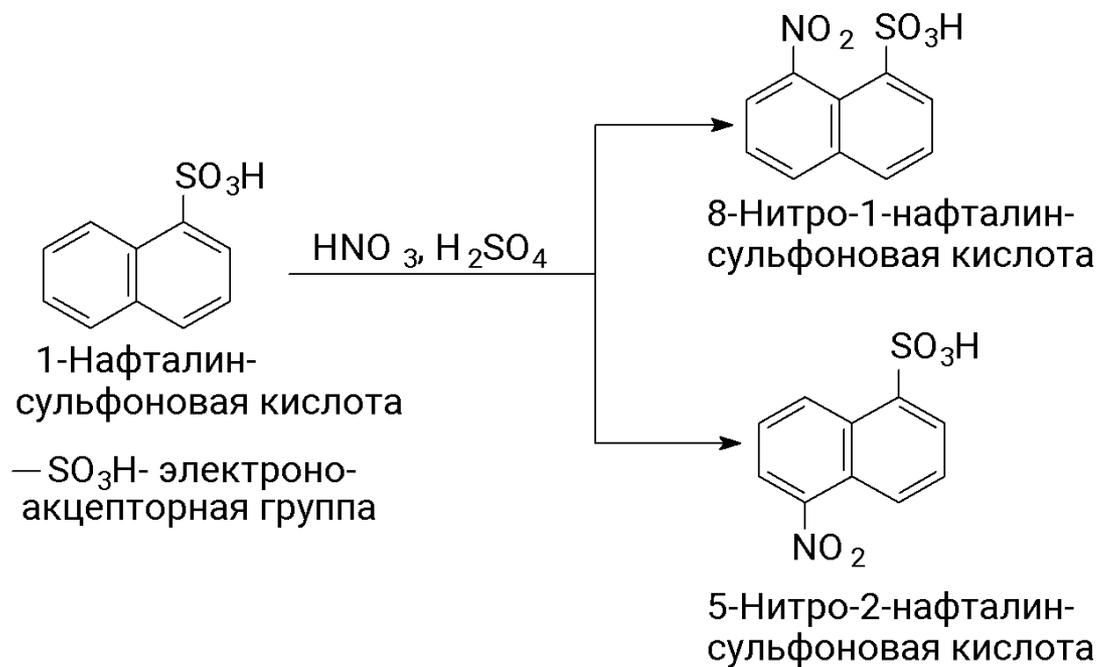


2-Метилнафталин  
–  $\text{CH}_3$ - электроно-  
донорная группа

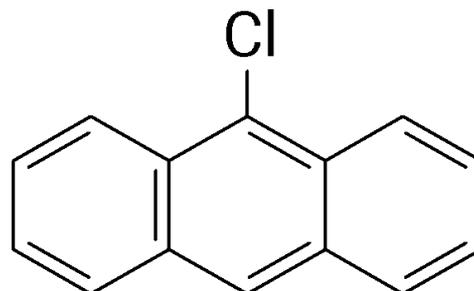
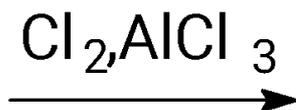
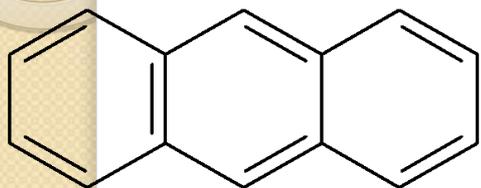


2-Метил-1-нитро-  
нафталин

# Правила ориентации

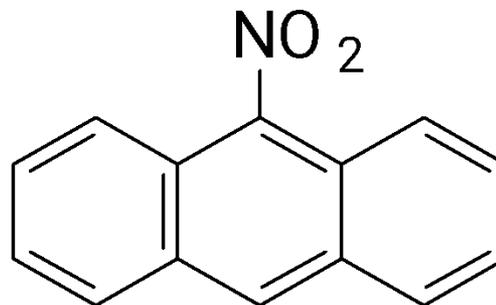
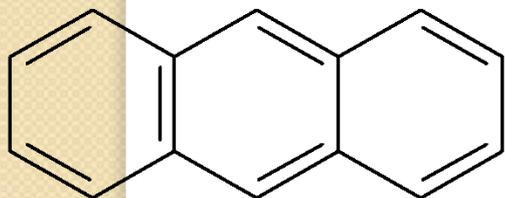


# Антрацен



+ HCl

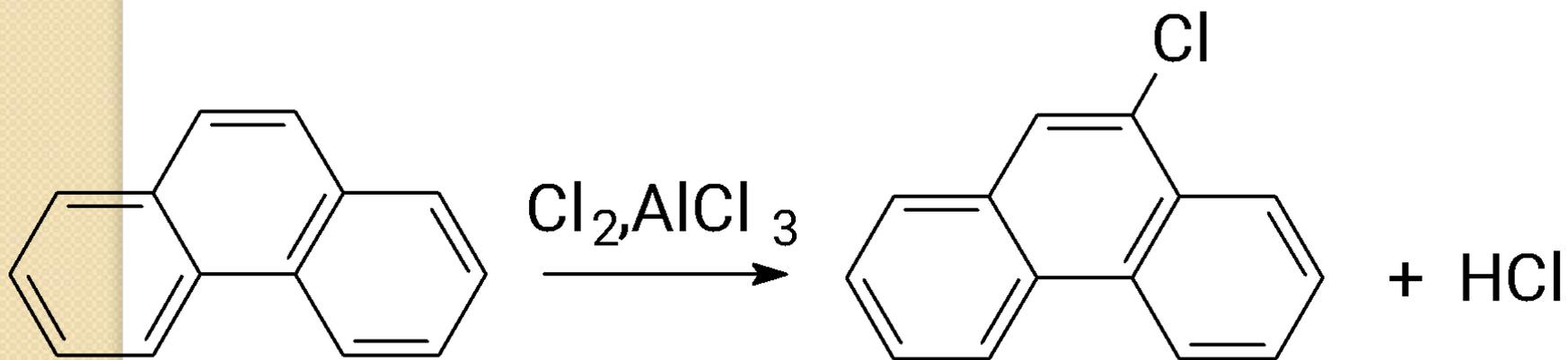
9-Хлорантрацен



+ H<sub>2</sub>O

9-Нитроантрацен

# Фенантрен

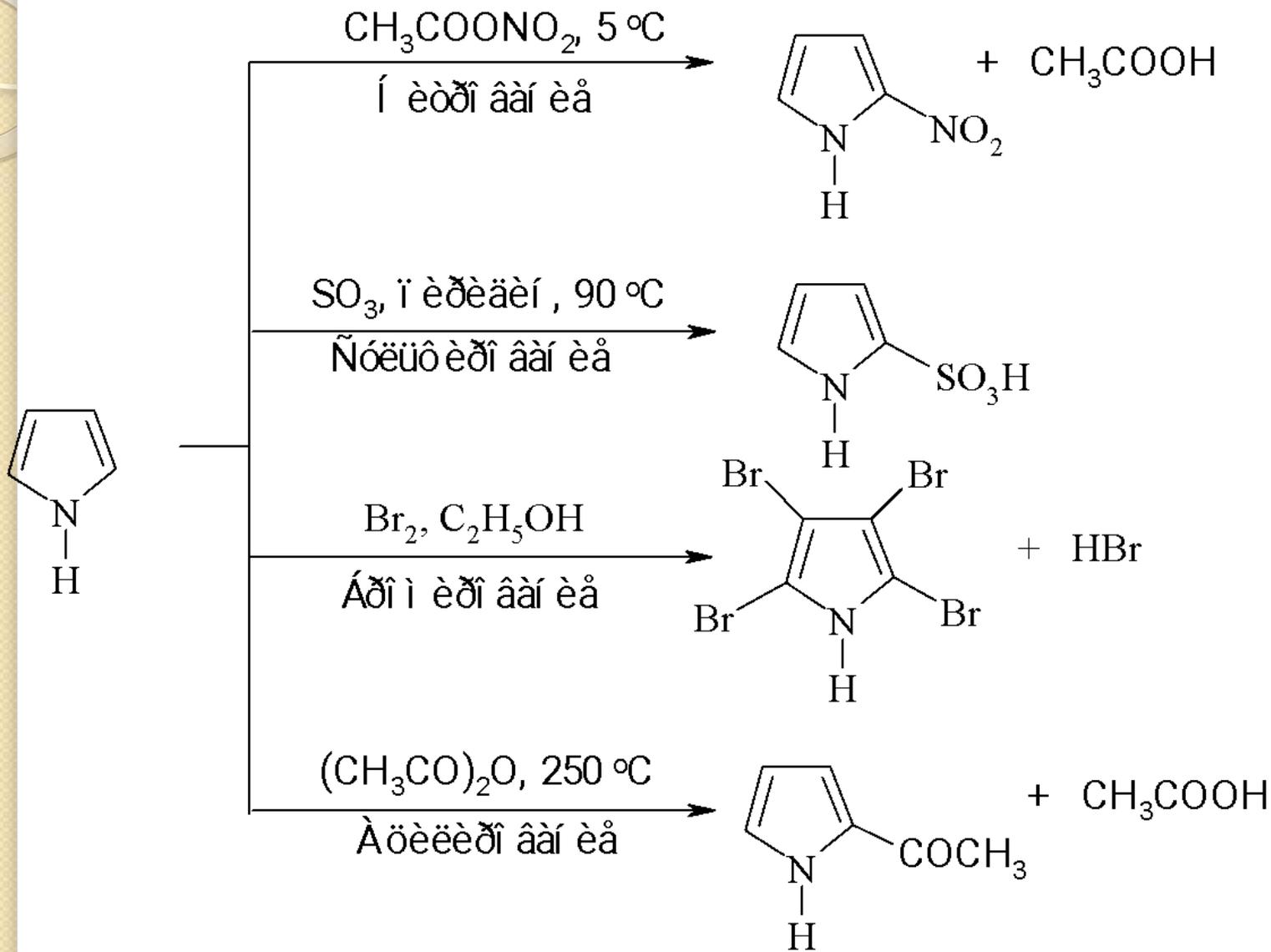


9-Хлорфенантрен

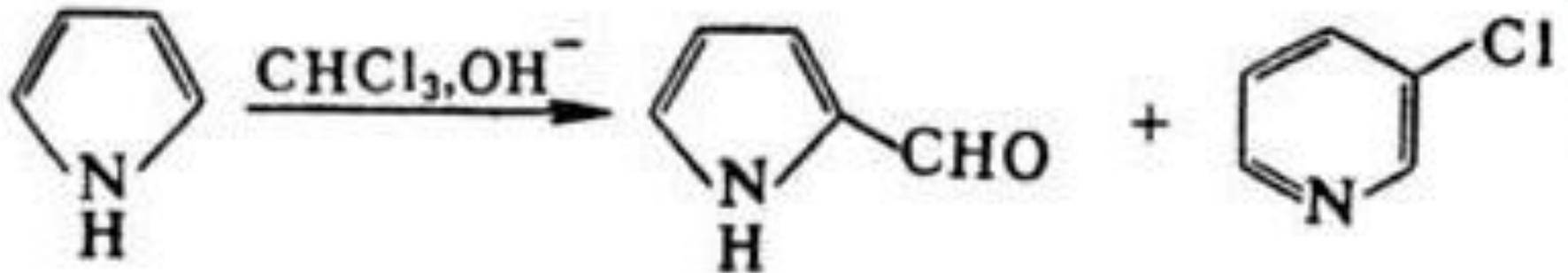
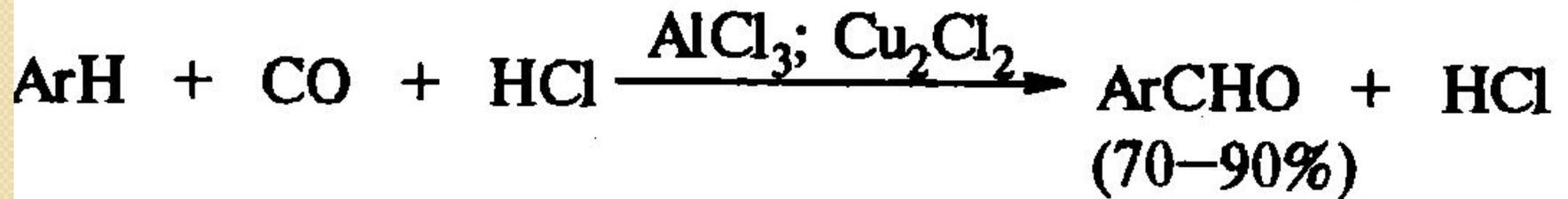


# Функционализация гетероаренов

# Электрофильное замещение

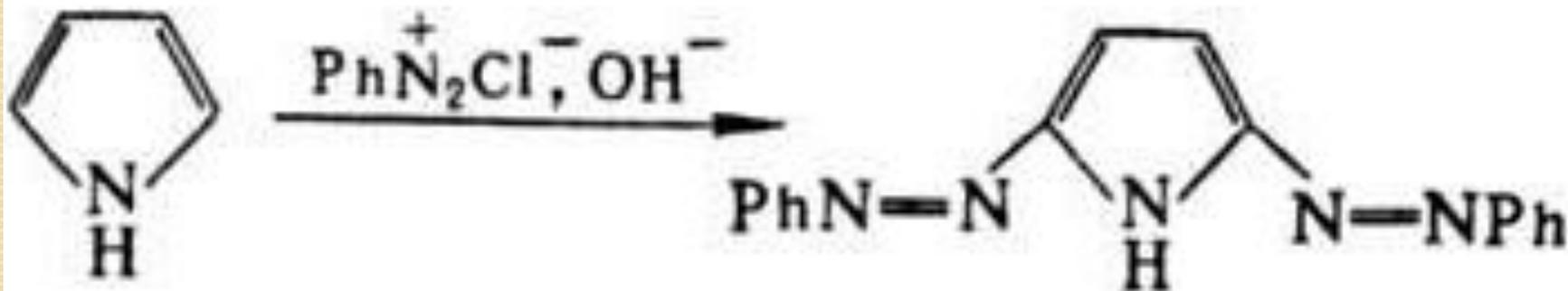


# Формилирование



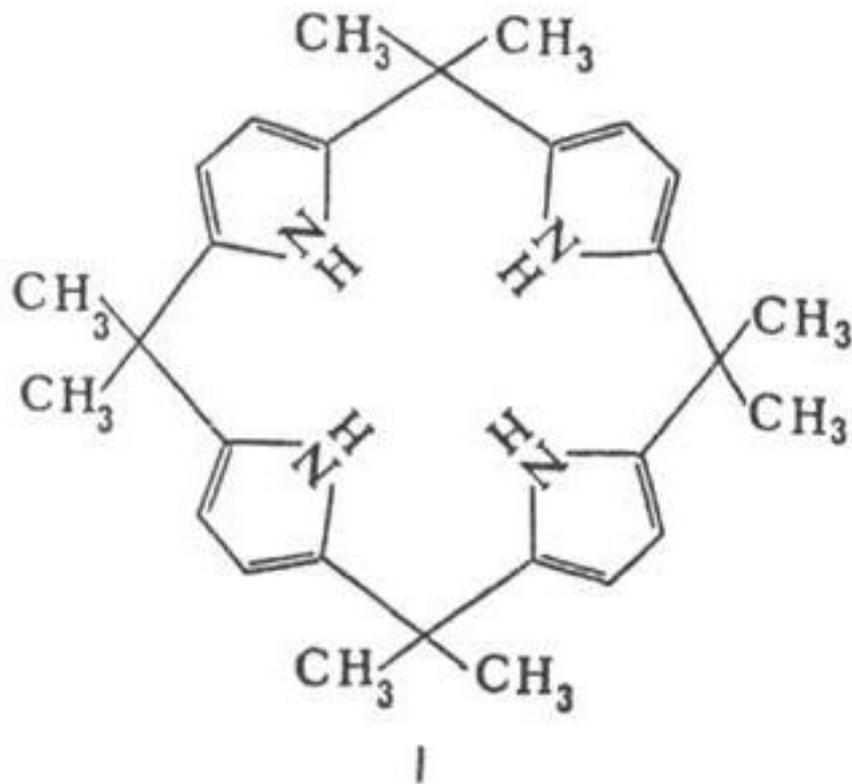
# Реакции азосочетания

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

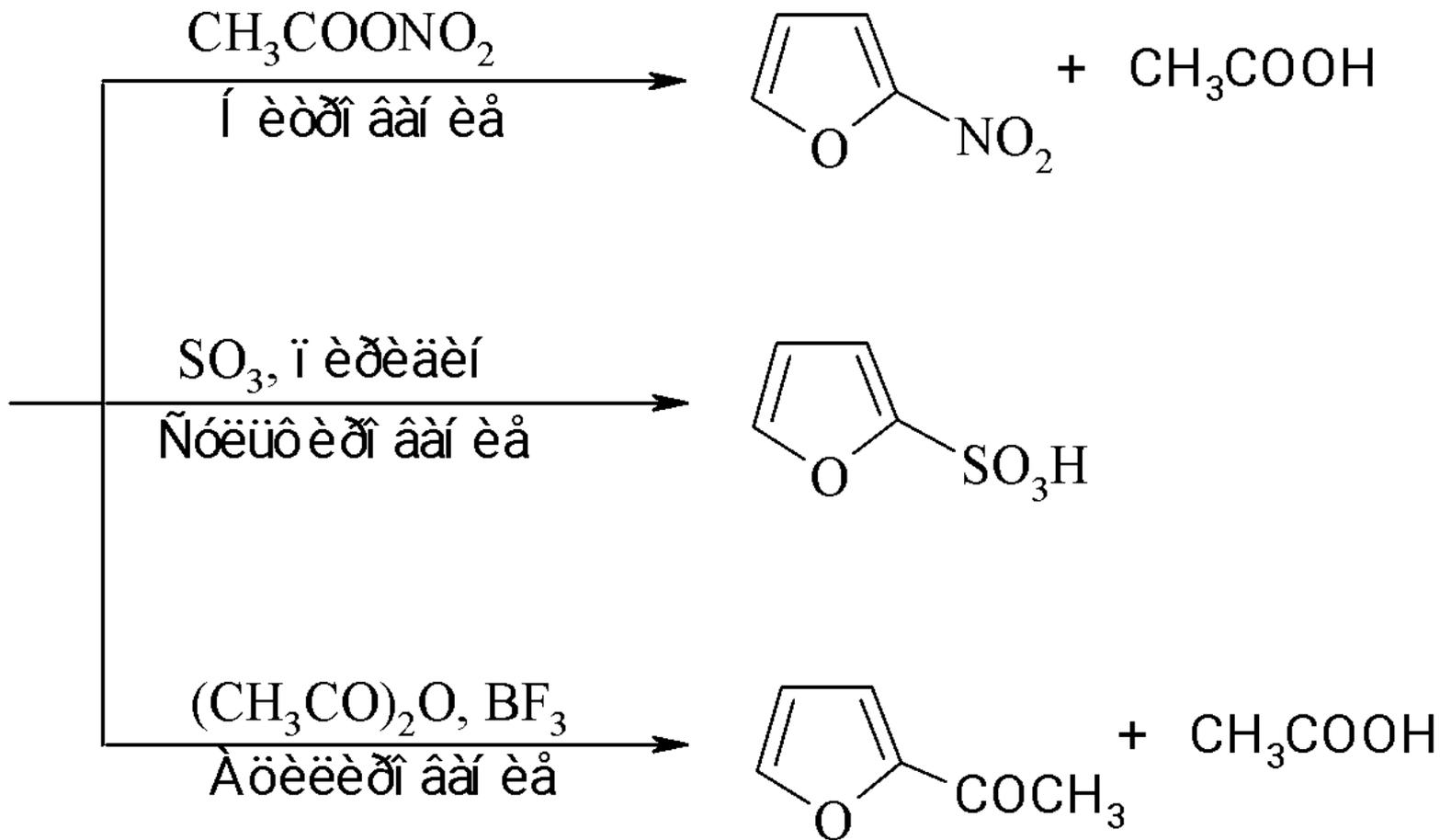
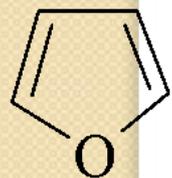


# Конденсация

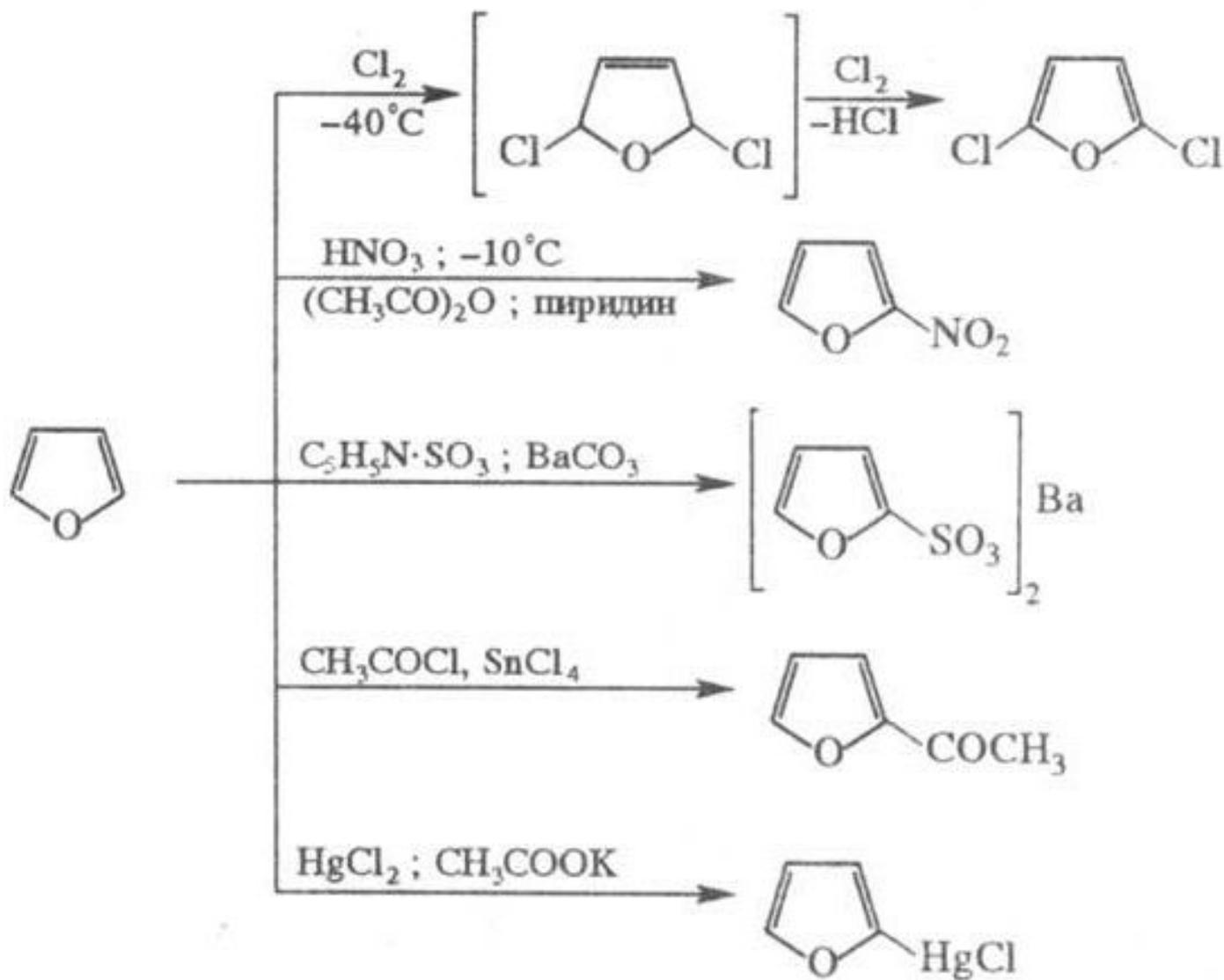
- С ацетоном в кислой среде пиррол образует циклический тетрамер



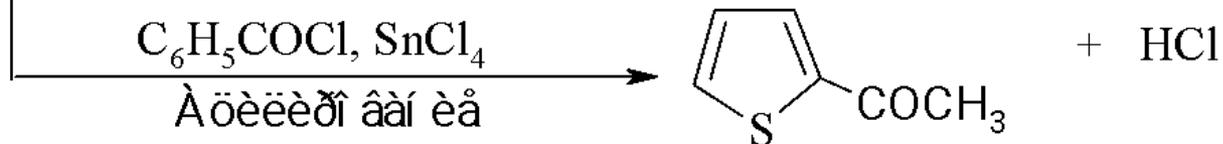
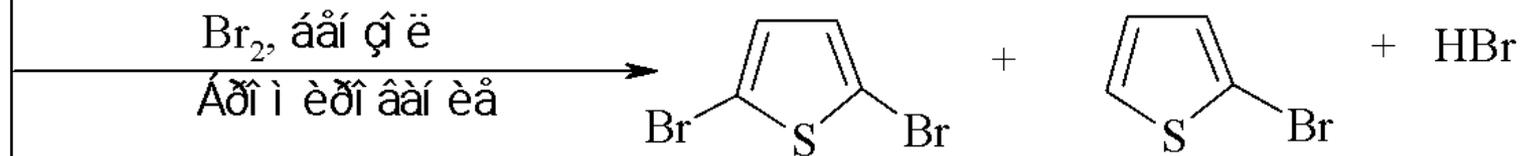
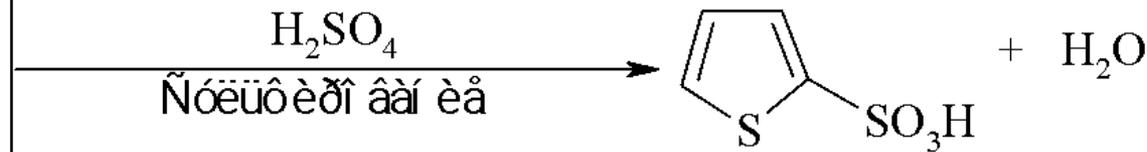
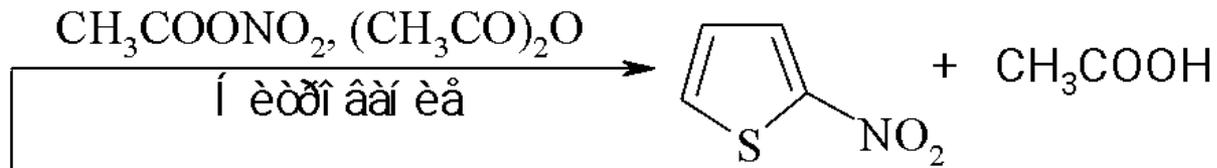
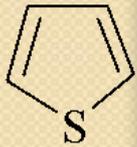
# Фуран



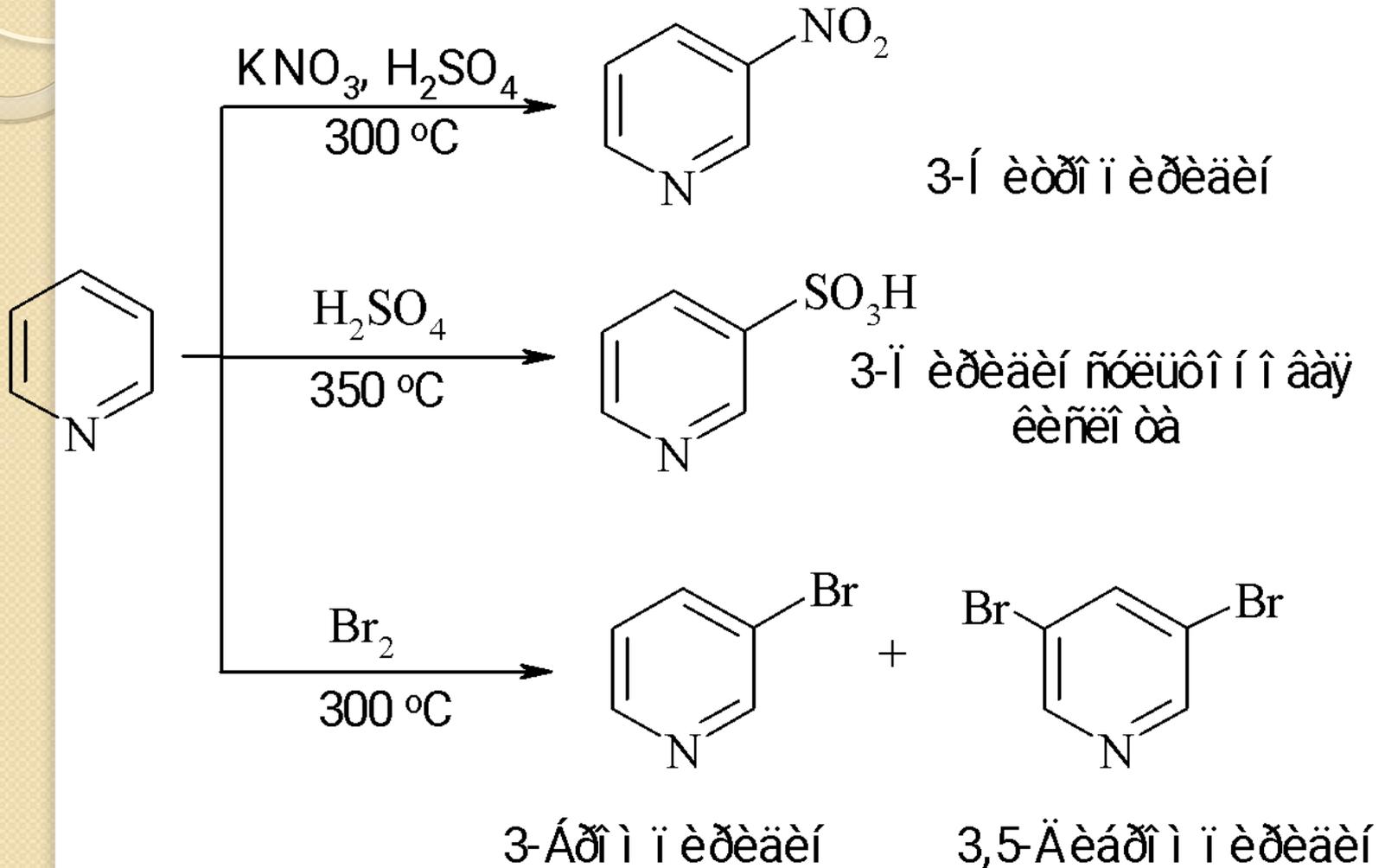
# Фуран



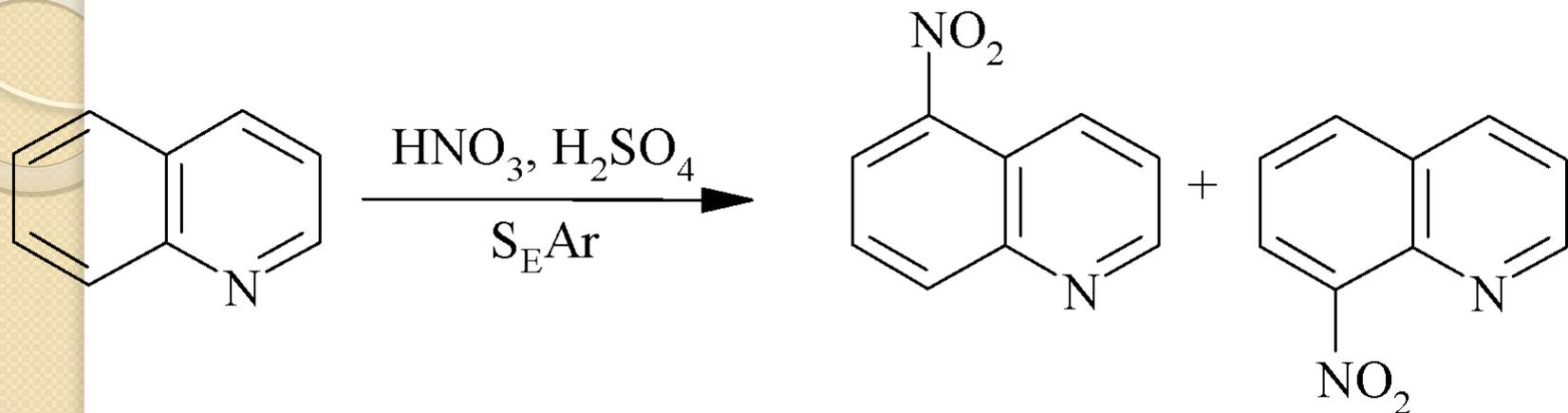
# Тиофен



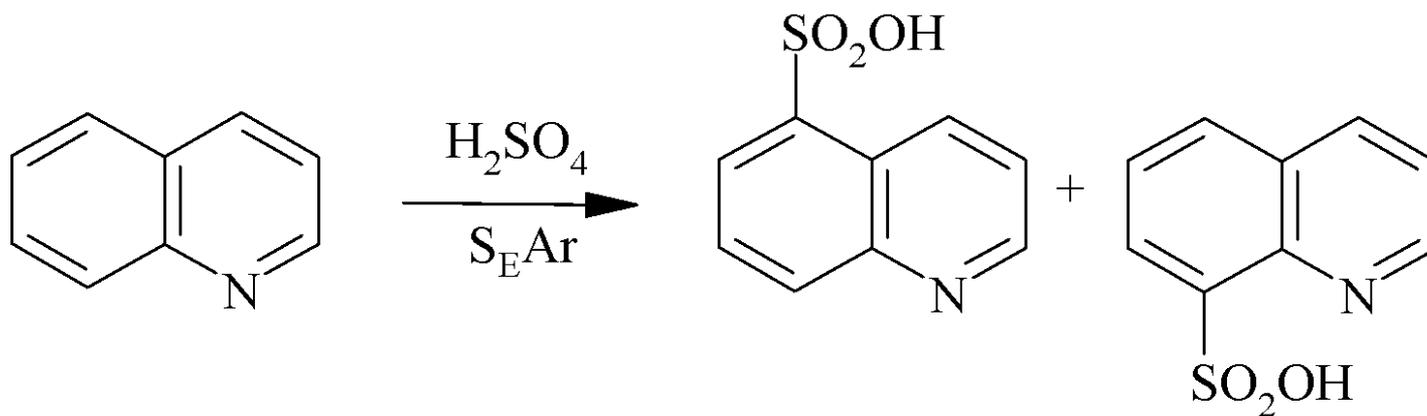
# Электрофильное замещение



# Электрофильное замещение



5-Í èòðí òèí î èèí      8-Í èòðí òèí î èèí



5-Õèí î èèí ñóëü-  
ôî í î âäÿ èèñèí àà

8-Õèí î èèí ñóëü-  
ôî í î âäÿ èèñèí àà

