




Электрофильное замещение в ароматическом ряду



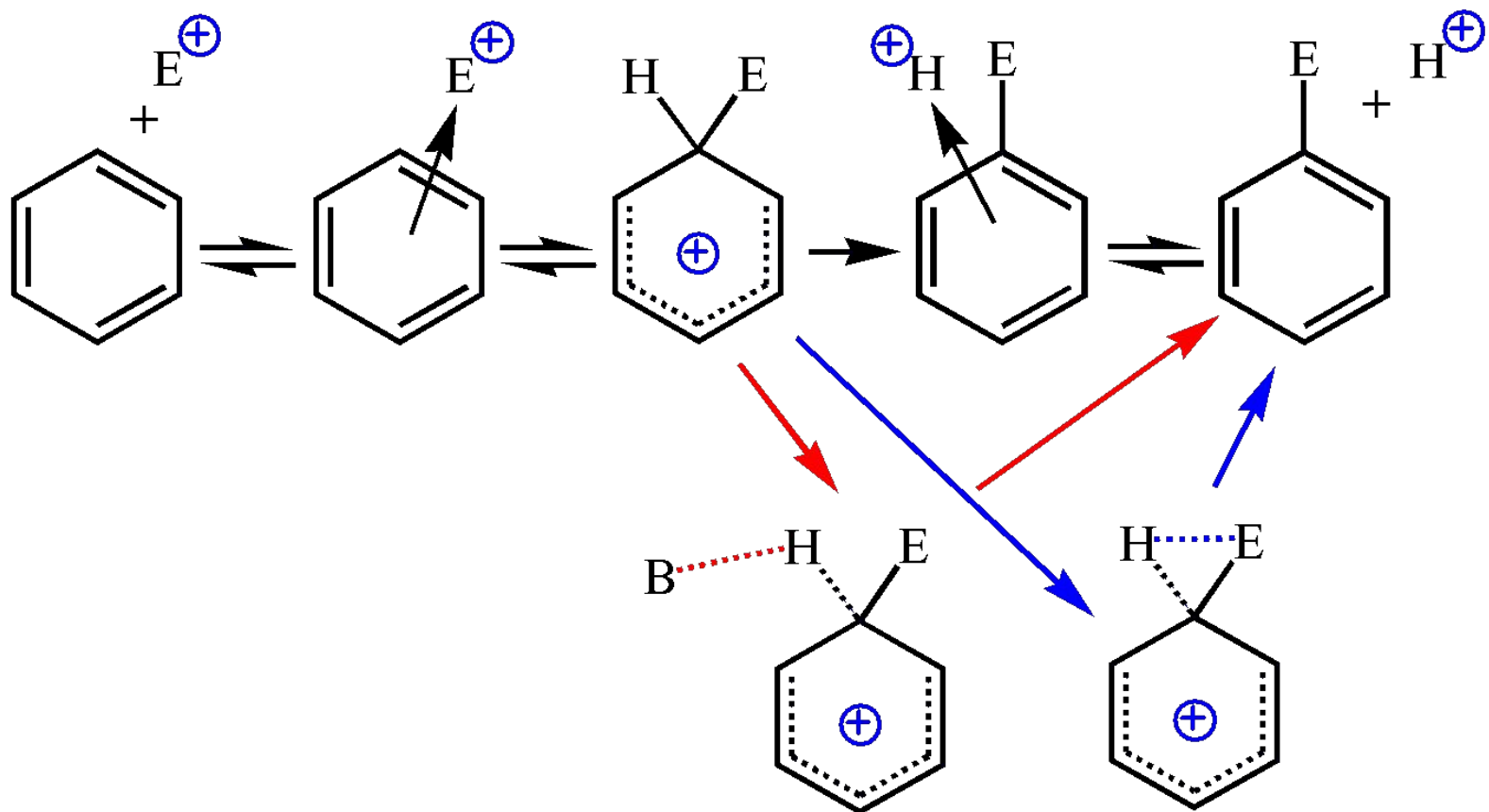
***Партитуру химии надо не
просто исполнить, ее надо
сочинить!***

Жан-Мари Лен

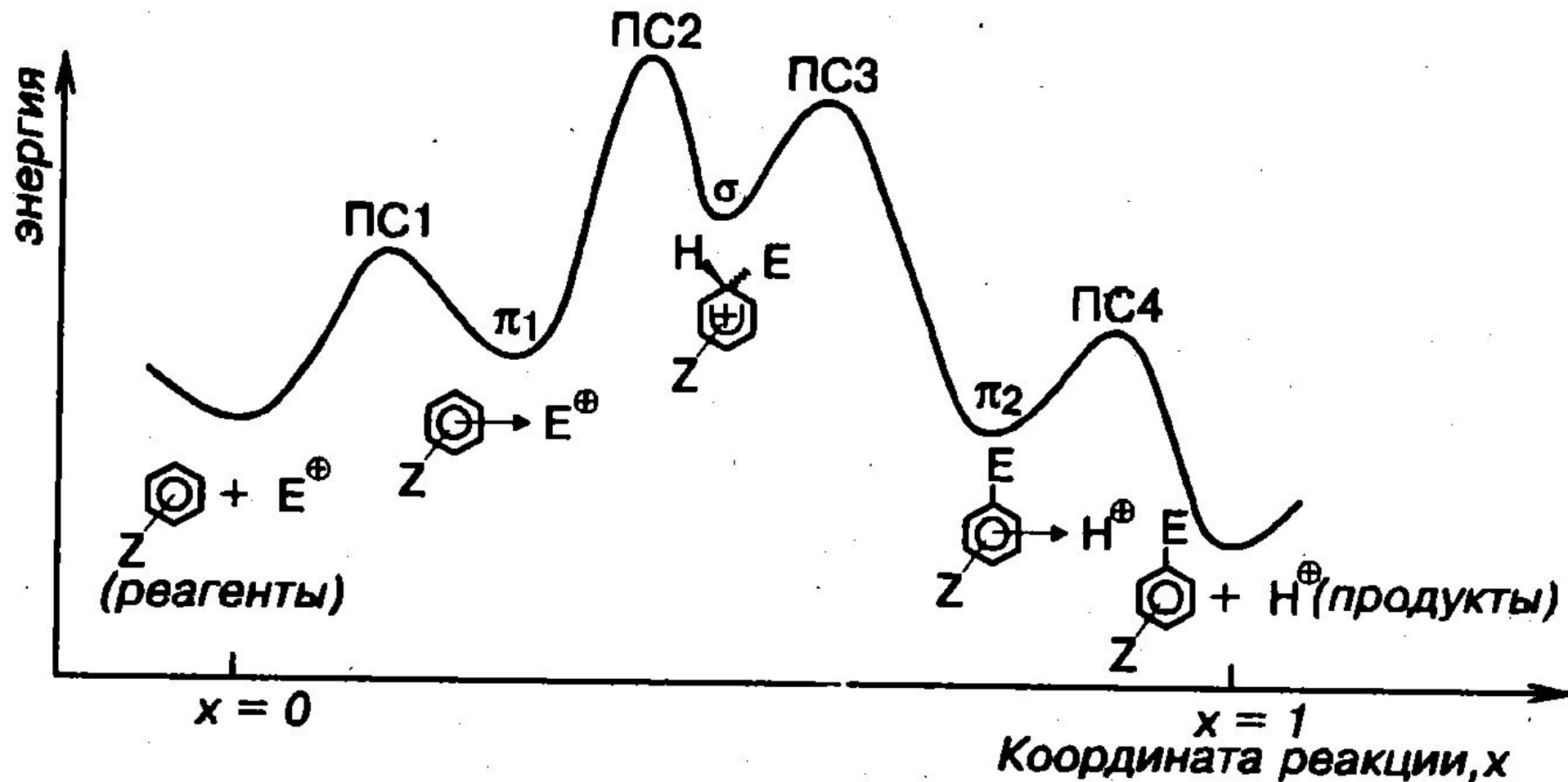
Ароматические соединения

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

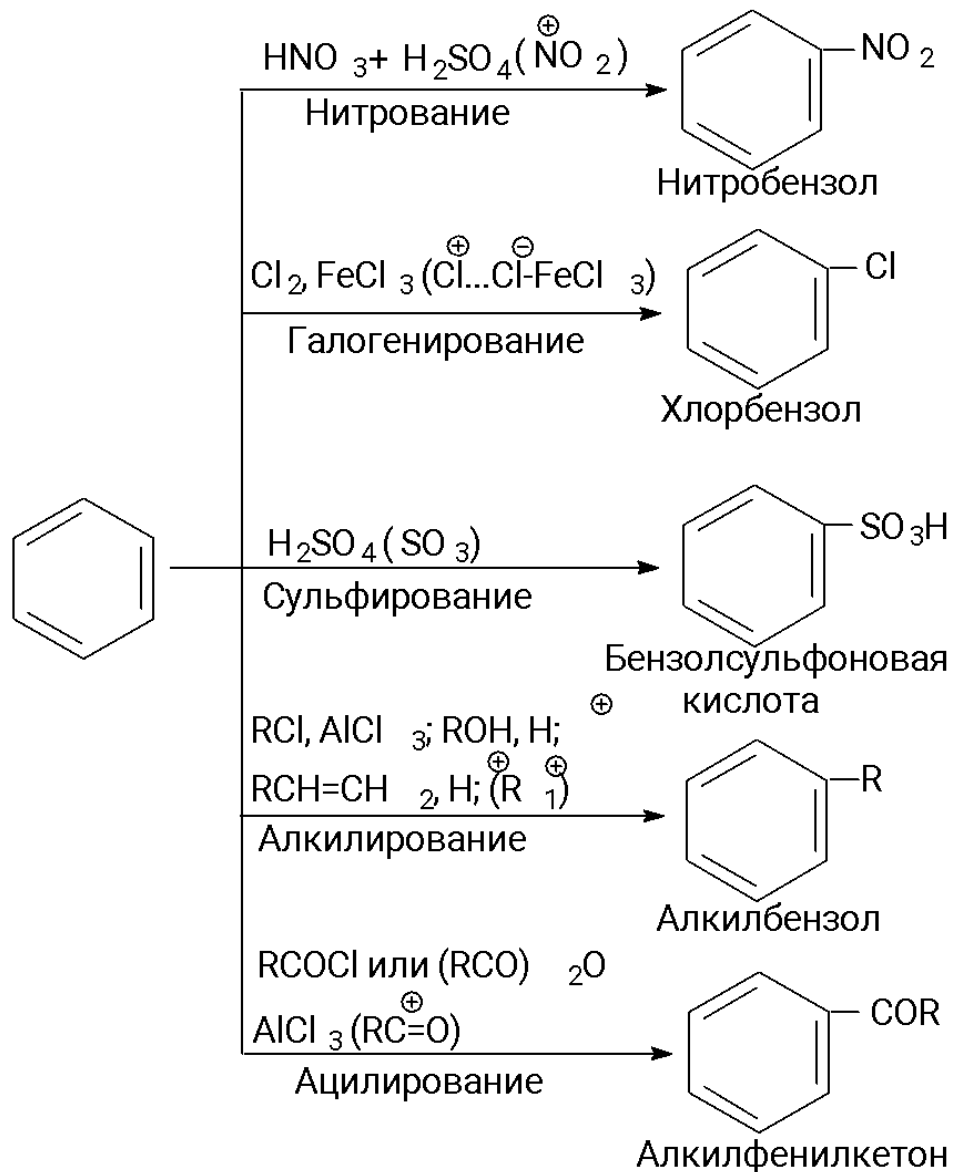
Механизмы S_E



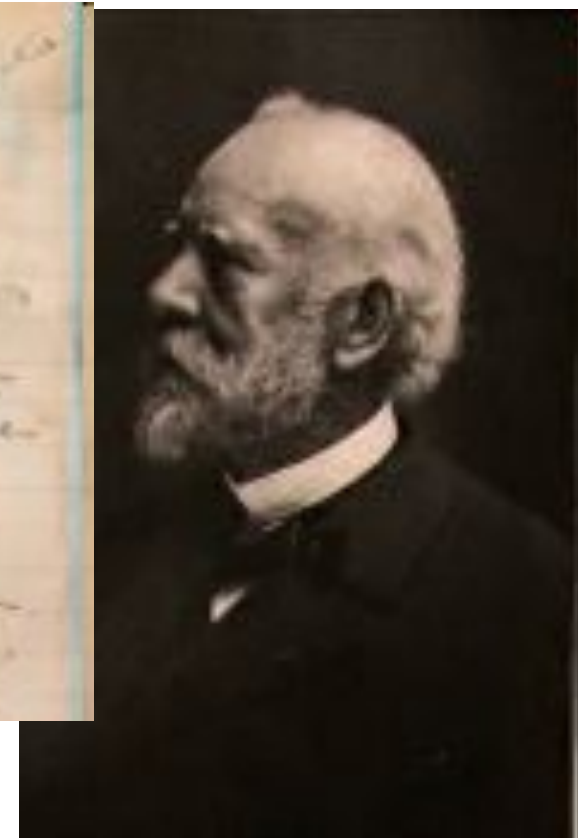
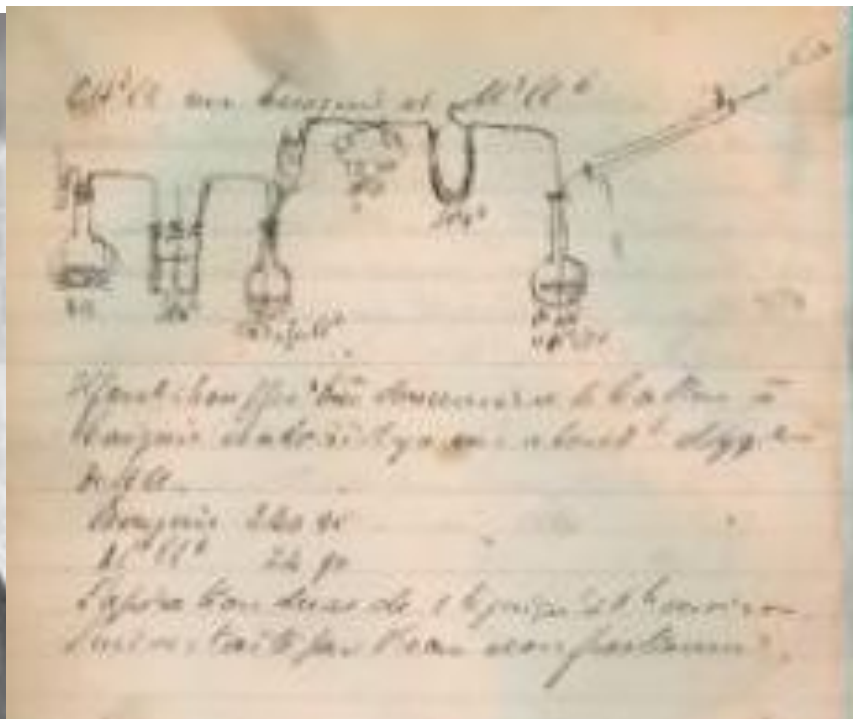
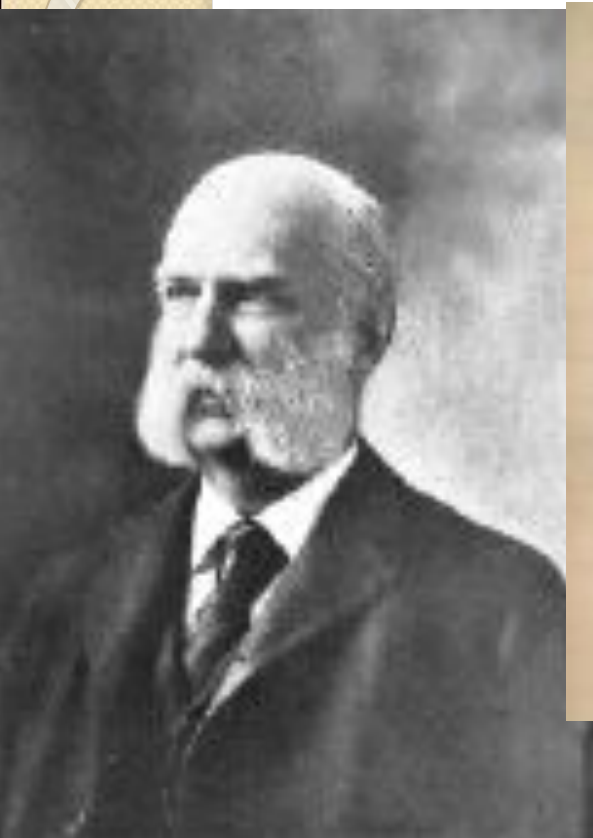
Энергетическая диаграмма



Электрофильное замещение



Алкилирование аренов – реакция Фриделя-Крафтса



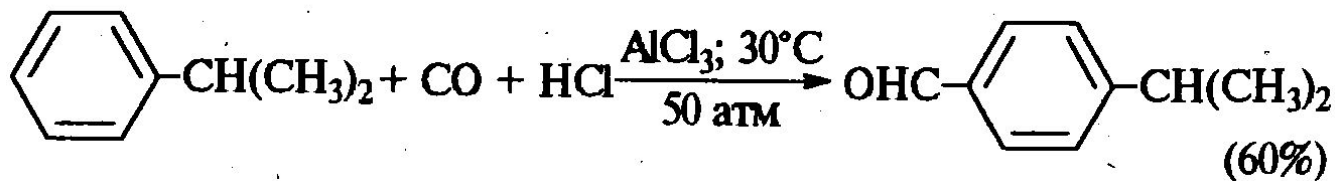
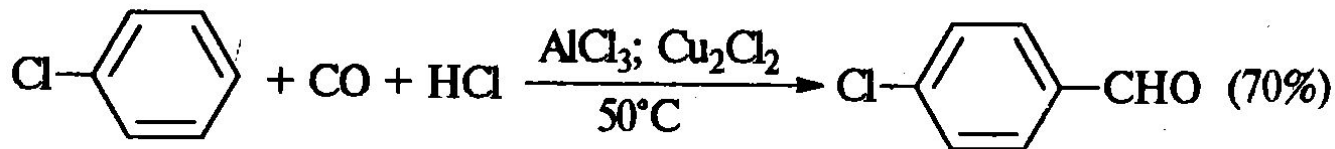
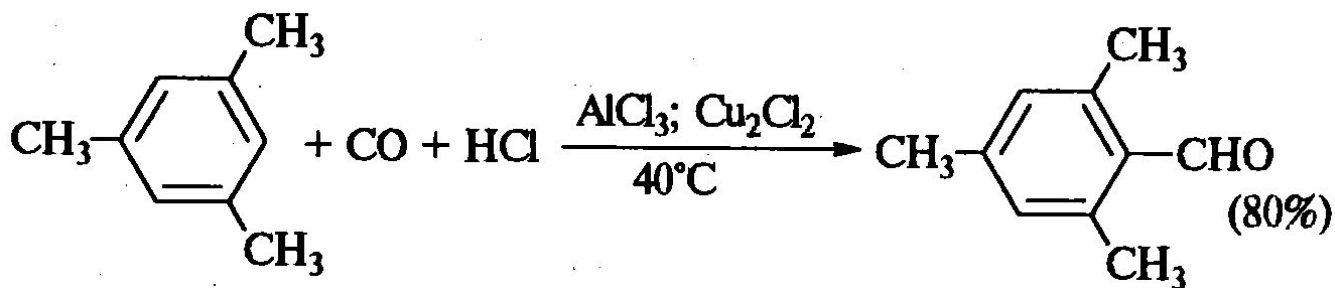
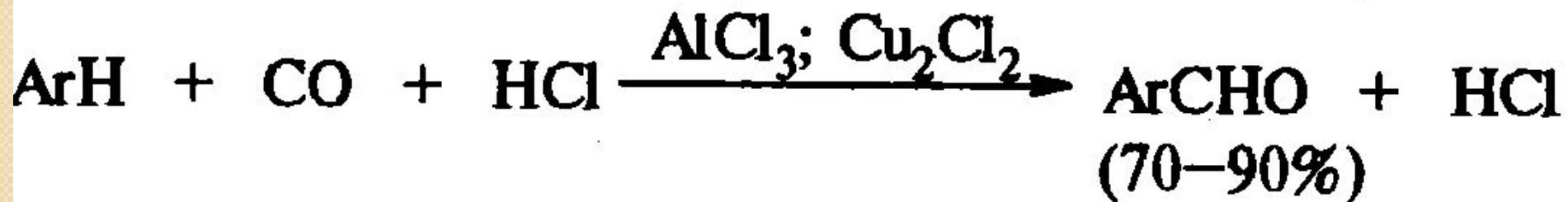
Страница из блокнота Фриделя

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

Электрофильное замещение в производных бензола

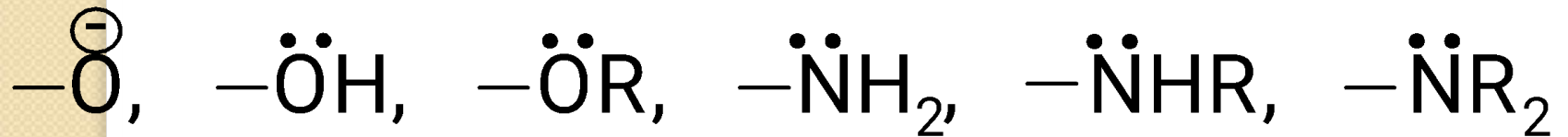
- Перераспределение электронной плотности в кольце под влиянием группы **G** в результате взаимодействия π - или p -электронов этой группы с π -электронами ароматического ядра. называется **эффектом сопряжения или мезомерным эффектом (M)**

Заместители

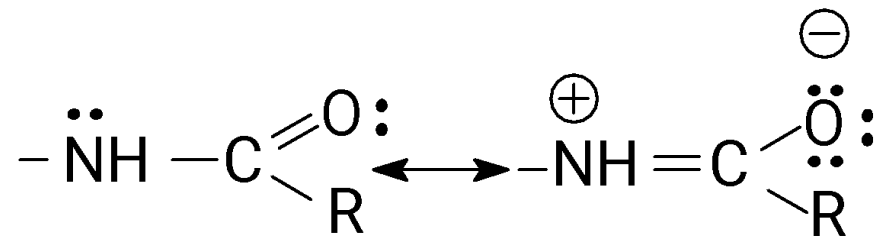
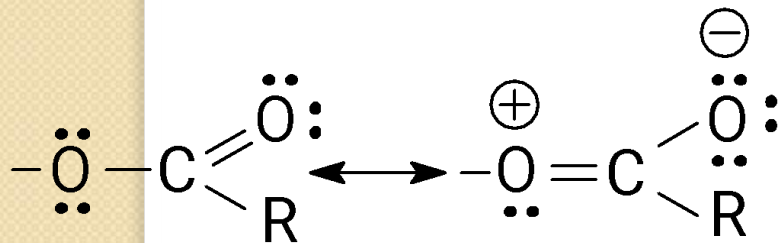
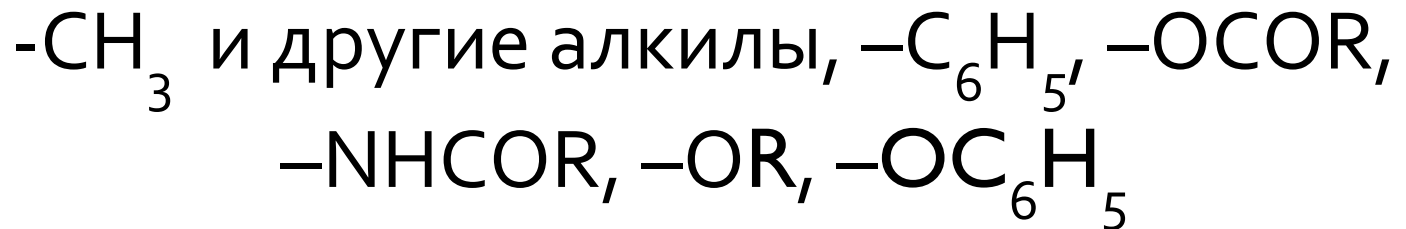
- **Электродонорные (*Активирующие* группы, под их влиянием повышается реакционная способность кольца по сравнению с бензолом)**
- **Электроноакцепторные (*дезактивирующие* группы, уменьшающие реакционную способность кольца по сравнению с бензолом)**

Электронодонорные группы

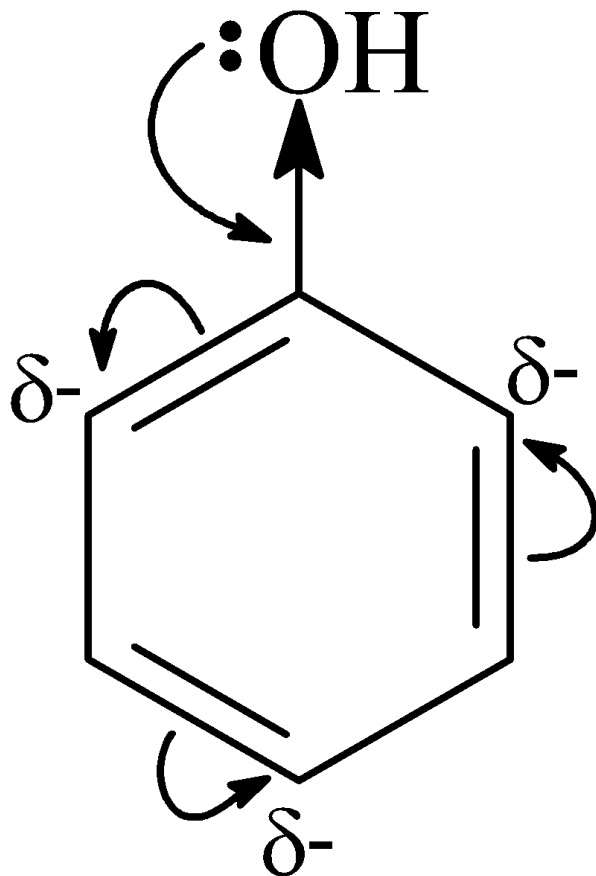
- **сильноактивирующие кольцо**



- **слабо активирующие кольцо**

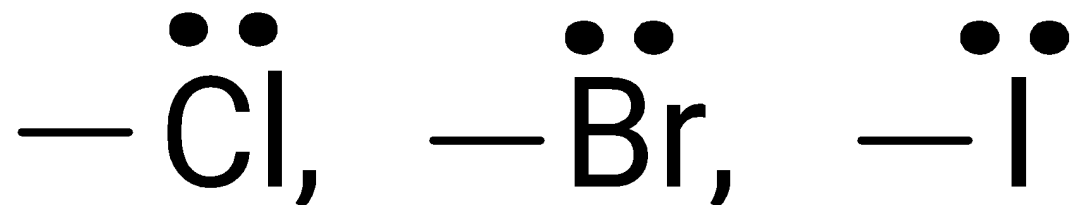


Эффекты заместителей при электрофильном замещении

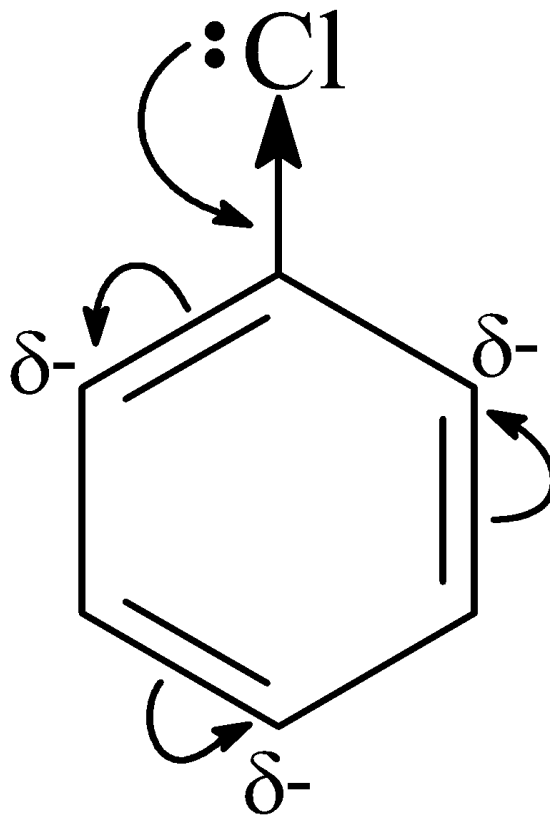


Электронноакцепторные группы

- Слабо дезактивирующее кольцо:

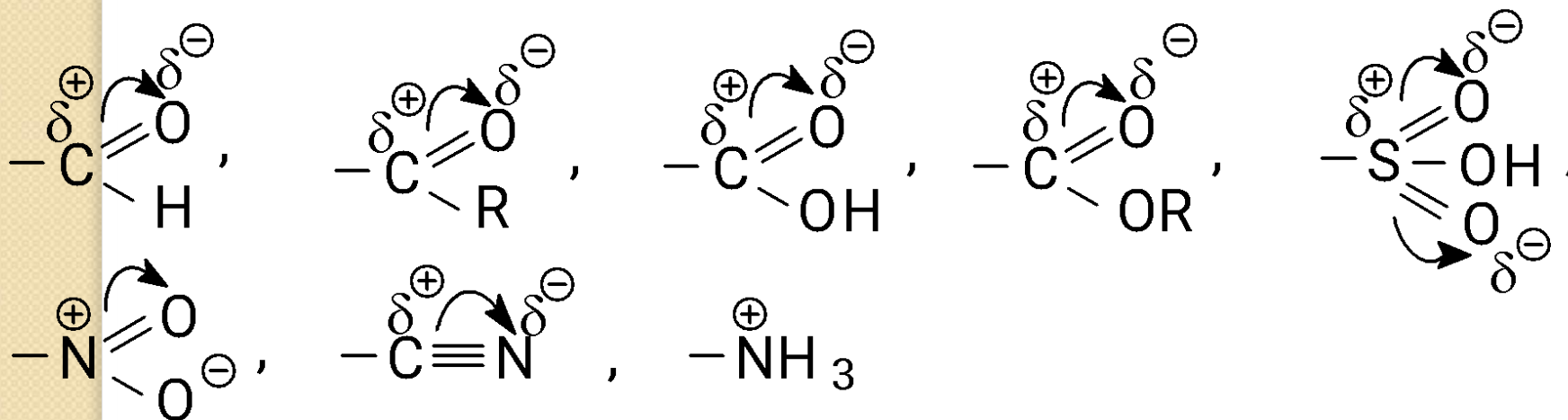


Эффекты заместителей при электрофильном замещении

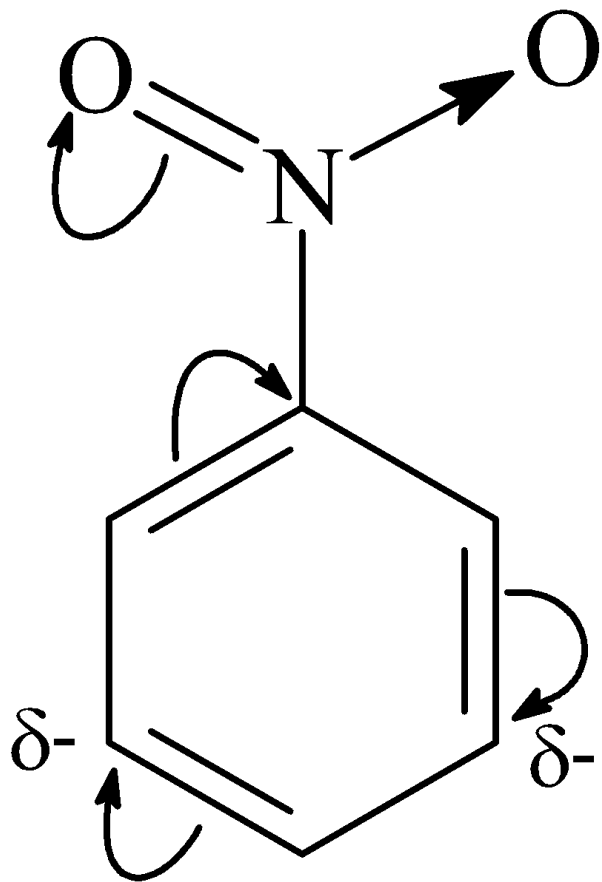


Электроноакцепторные группы

- **Сильно дезактивирующее кольцо:**



Эффекты заместителей при электрофильном замещении



Влияние заместителя

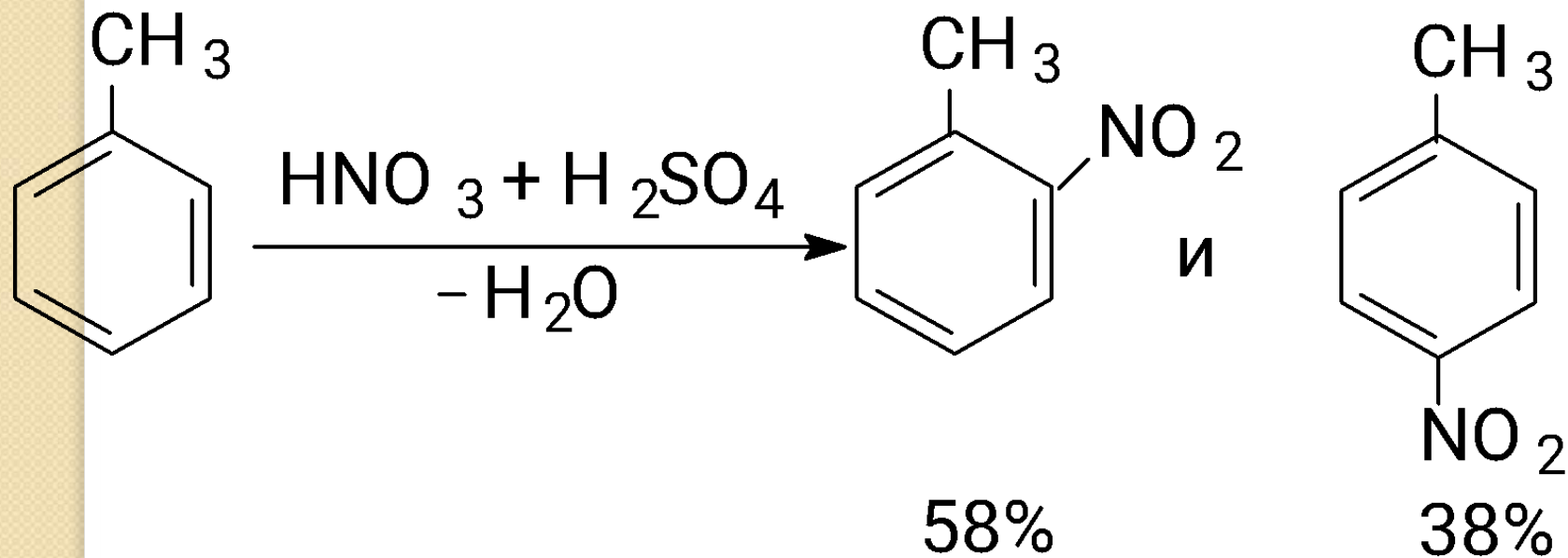
Нитрование нитробензола:

Мета **93%**

Орто **6%**

Пара **1%**

Пространственные факторы



Пространственные факторы

- Уменьшение выхода о-изомера происходит в ряду ориентантов:



- в ряду электрофильных реагентов:



Электрофильное замещение

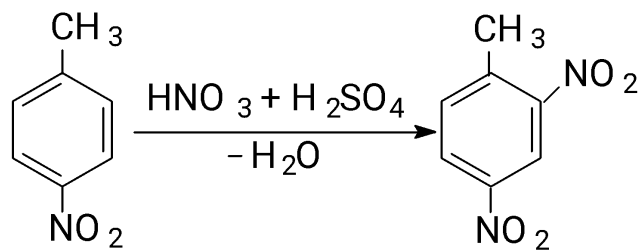
- **Защита C–H связи** в ароматическом ряду как метод региоспецифического синтеза
- Методы удаления ориентирующей и защитной группировок в кольце (аминогруппа)

Правила ориентации

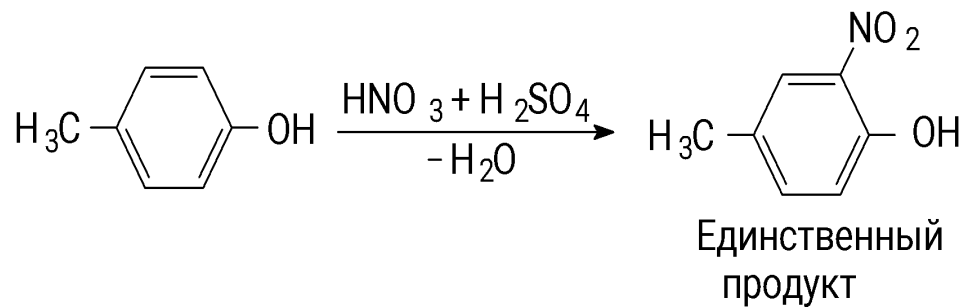
Совместное влияние двух заместителей:

- ***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

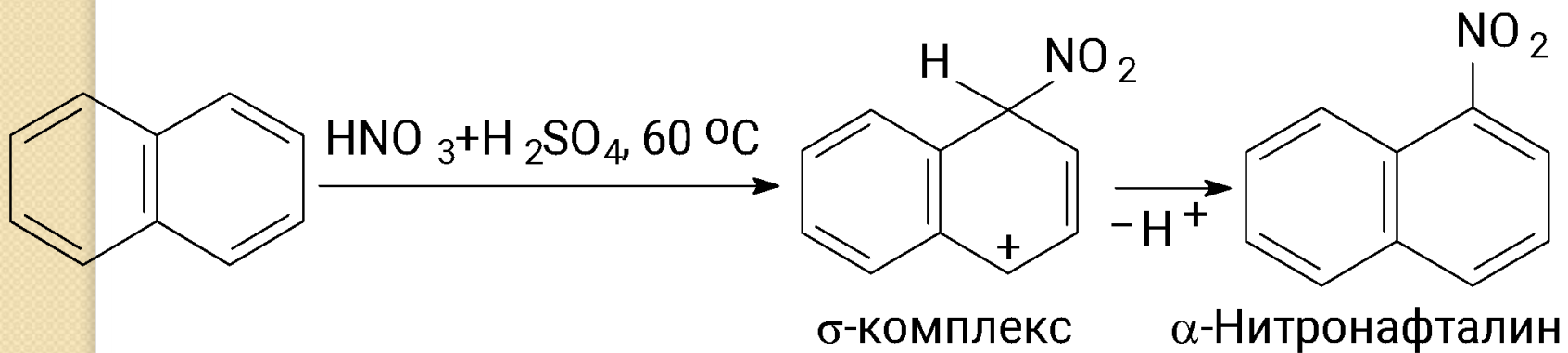
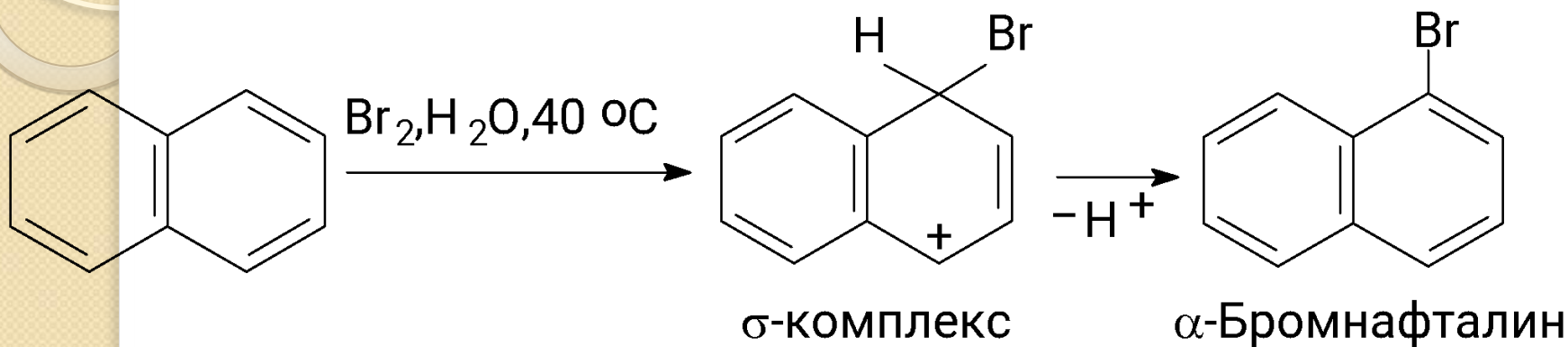
Правила ориентации

- 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

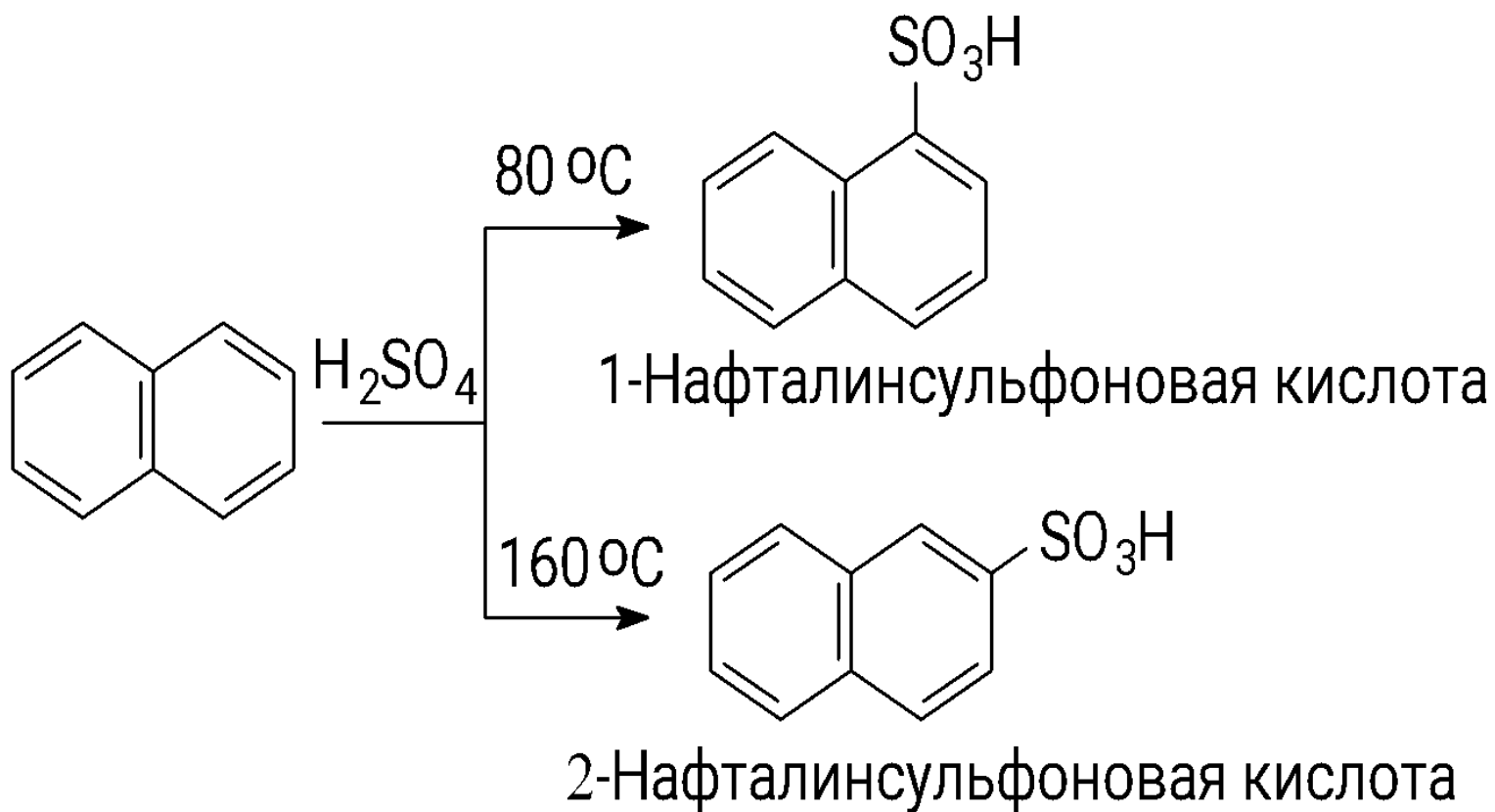
Правила ориентации

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

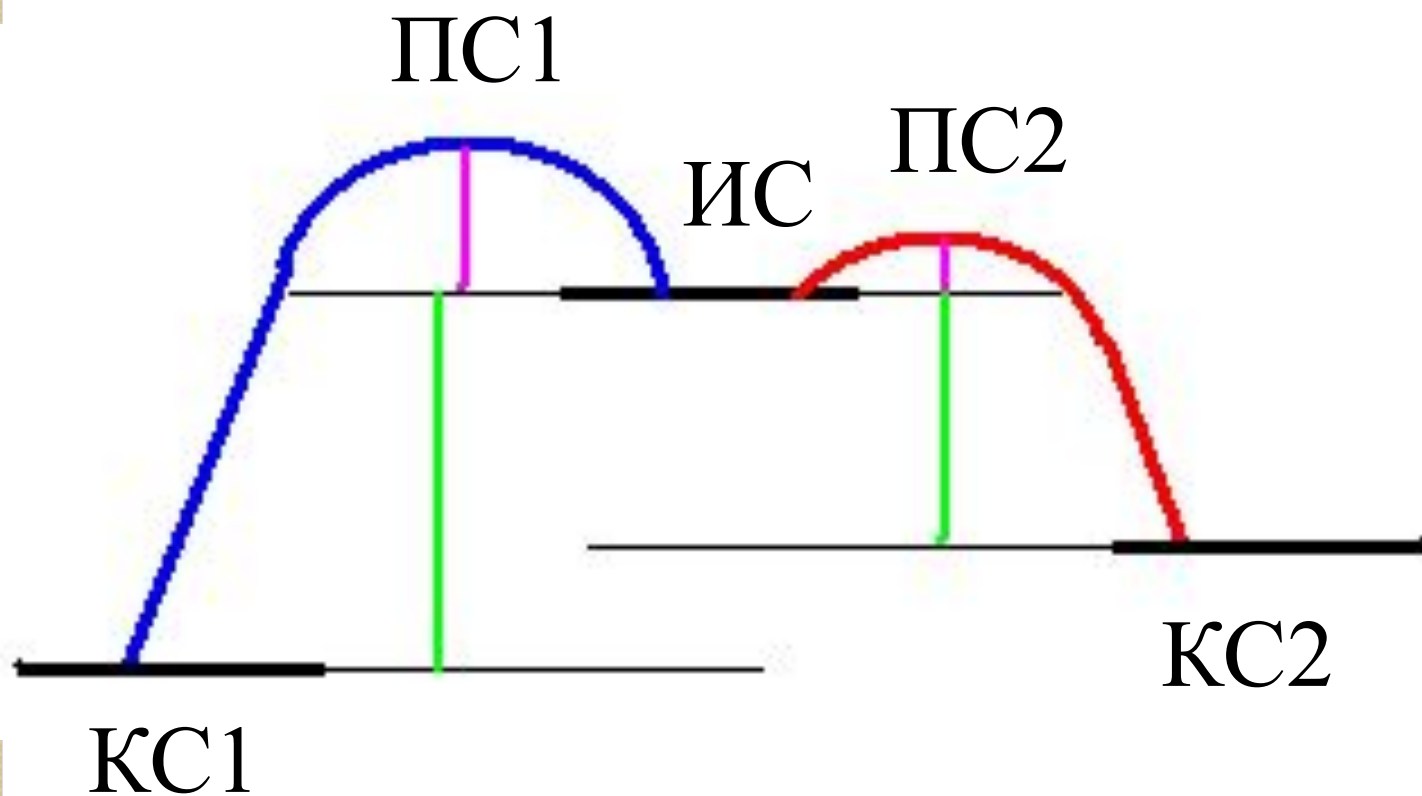
Многоядерные арены



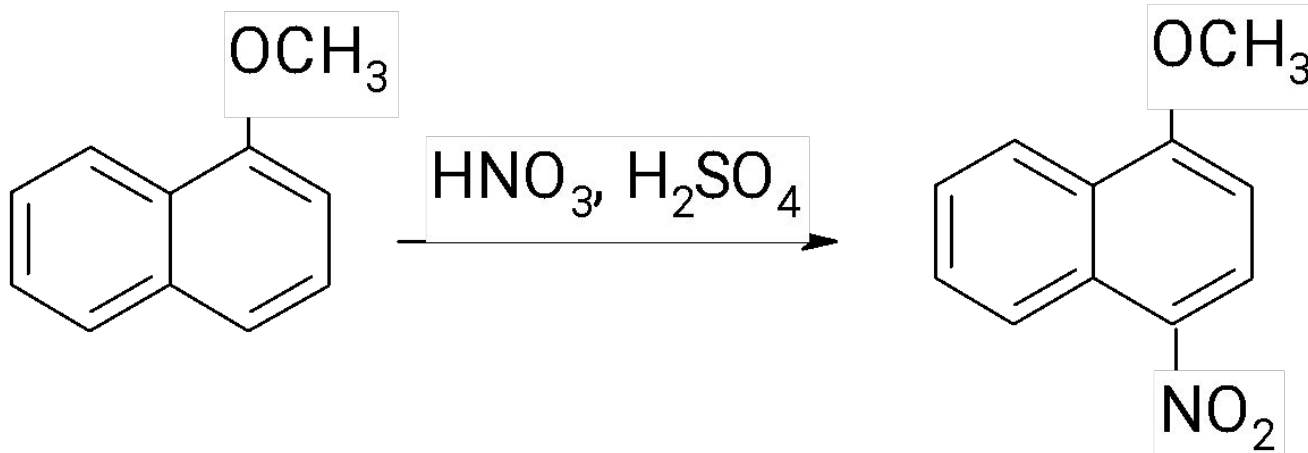
Сульфирование нафталина



Термодинамический и кинетический контроль состава продуктов реакции



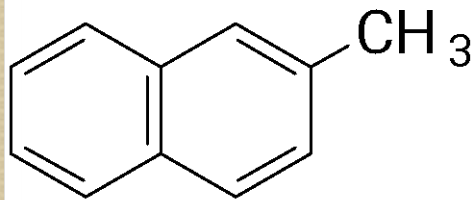
Правила ориентации



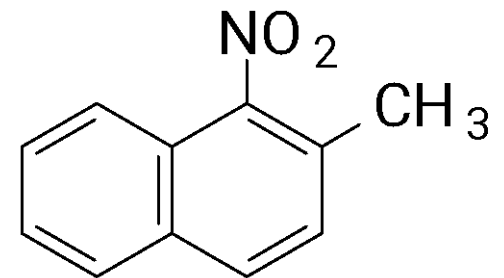
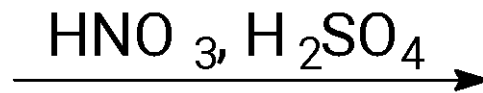
1- Метоксинафталин
- OCH_3 - электродонорная группа

1- Метокси-4-нитронафталин

Правила ориентации

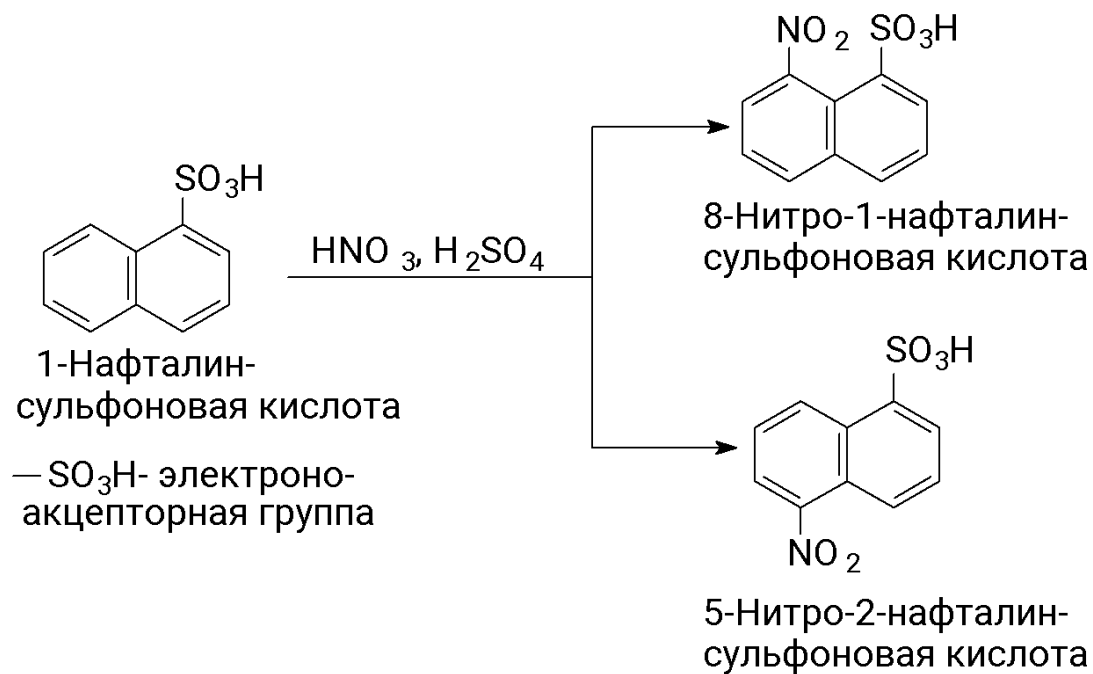


2-Метилнафталин
– CH_3 - электроно-
донорная группа

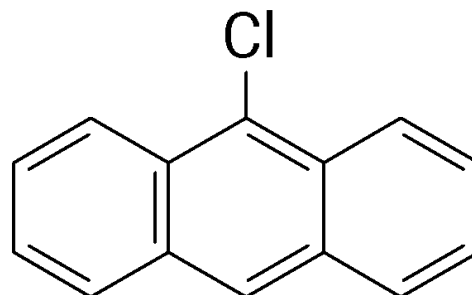
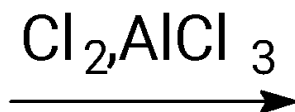
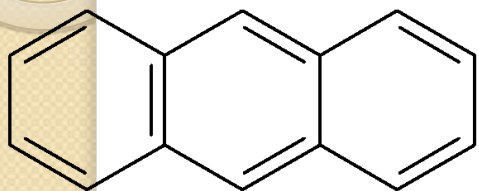


2-Метил-1-нитро-
нафталин

Правила ориентации

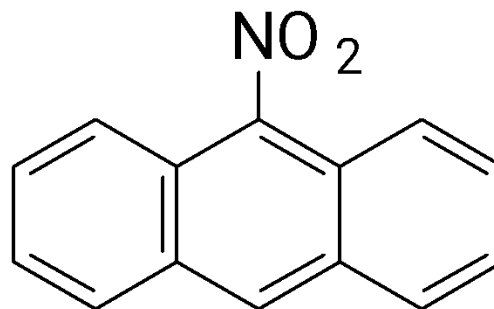
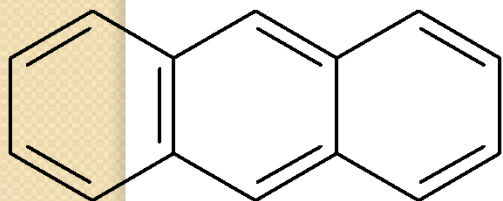


Антрацен



+ HCl

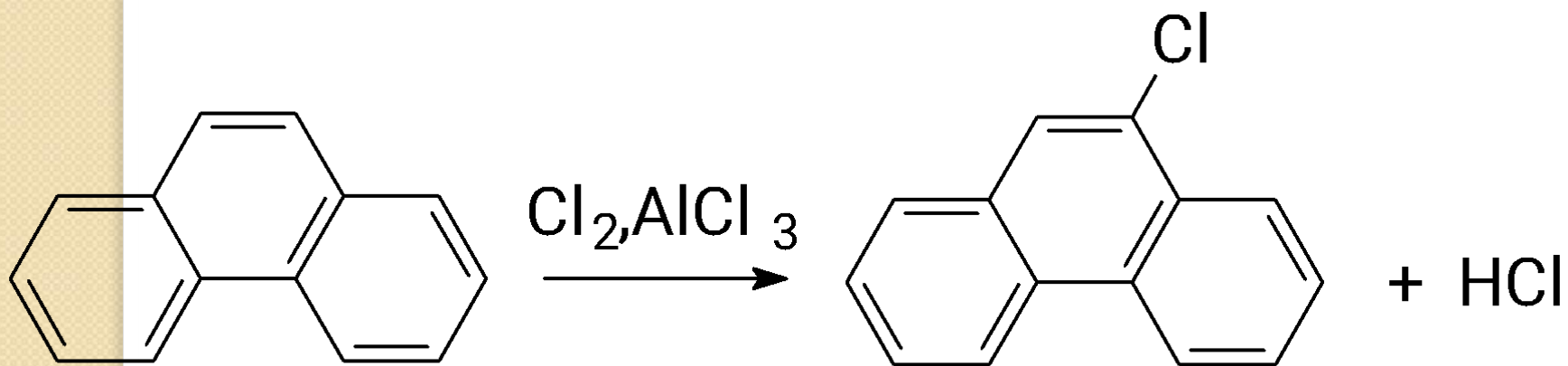
9-Хлорантрацен



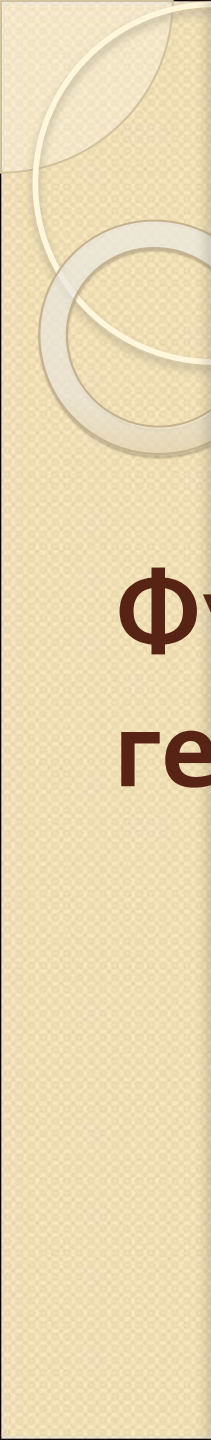
+ H₂O

9-Нитроантрацен

Фенантрен

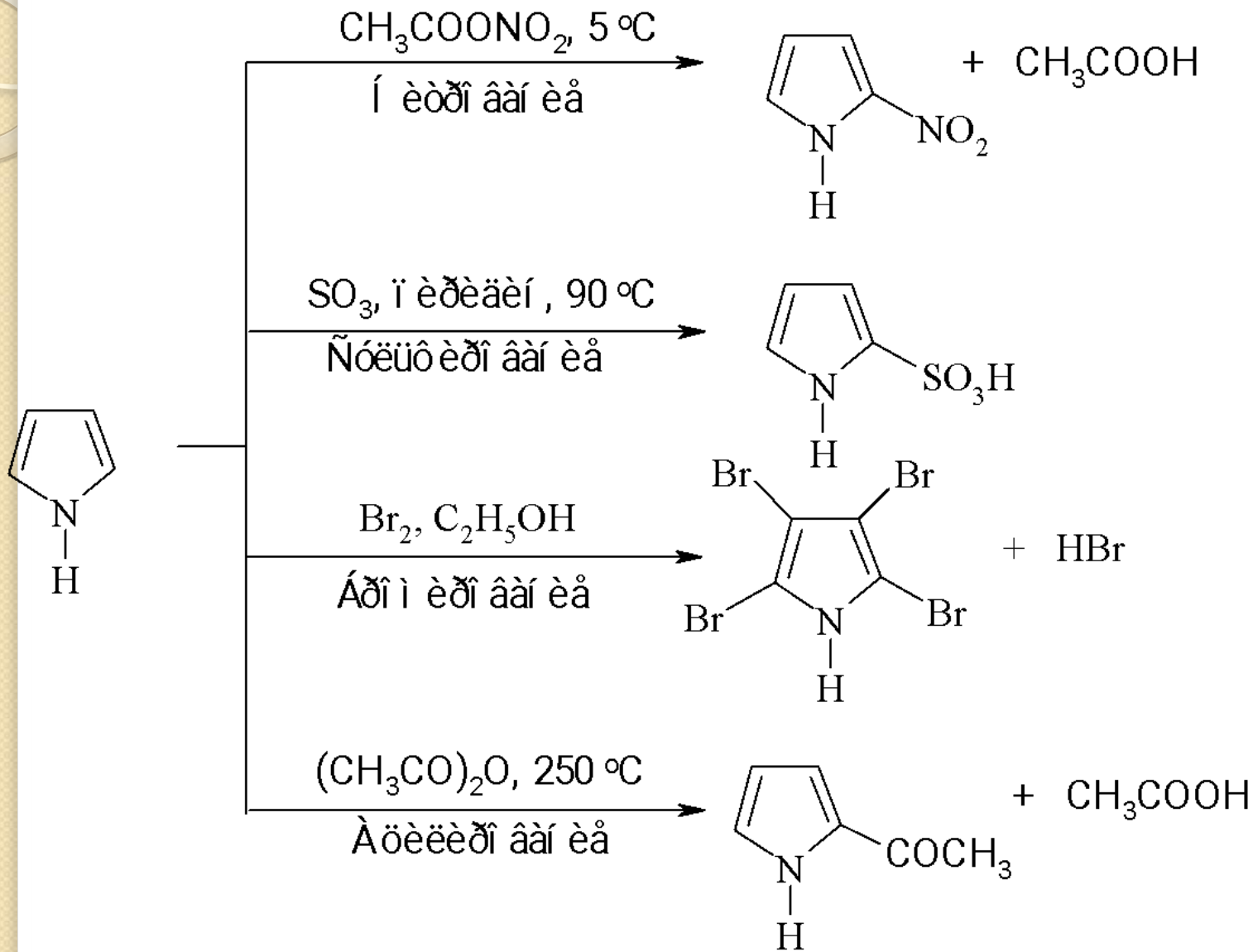


9-Хлорфенантрен

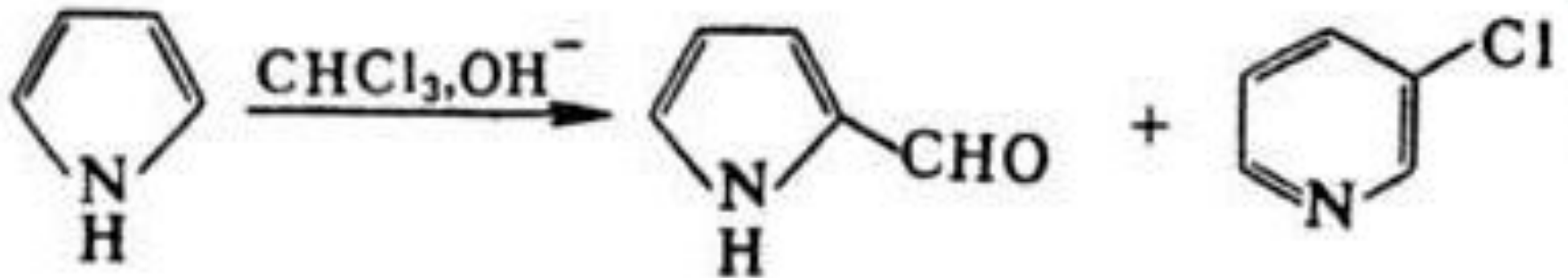
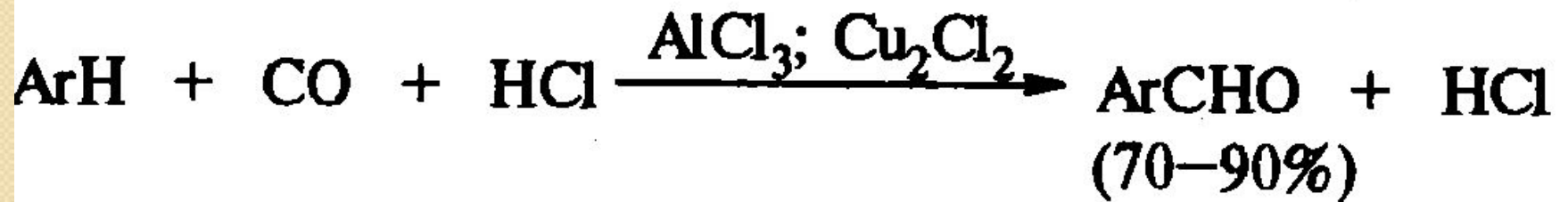


Функционализация гетероаренов

Электрофильное замещение

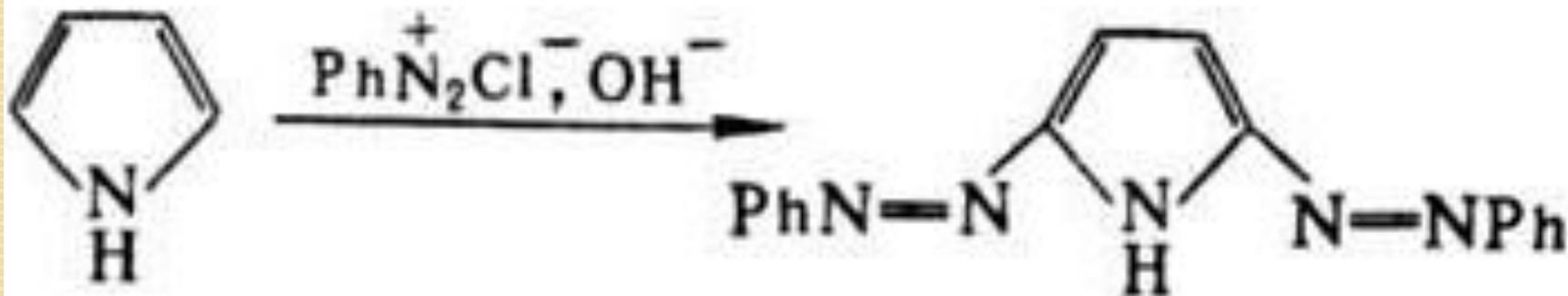


Формилирование



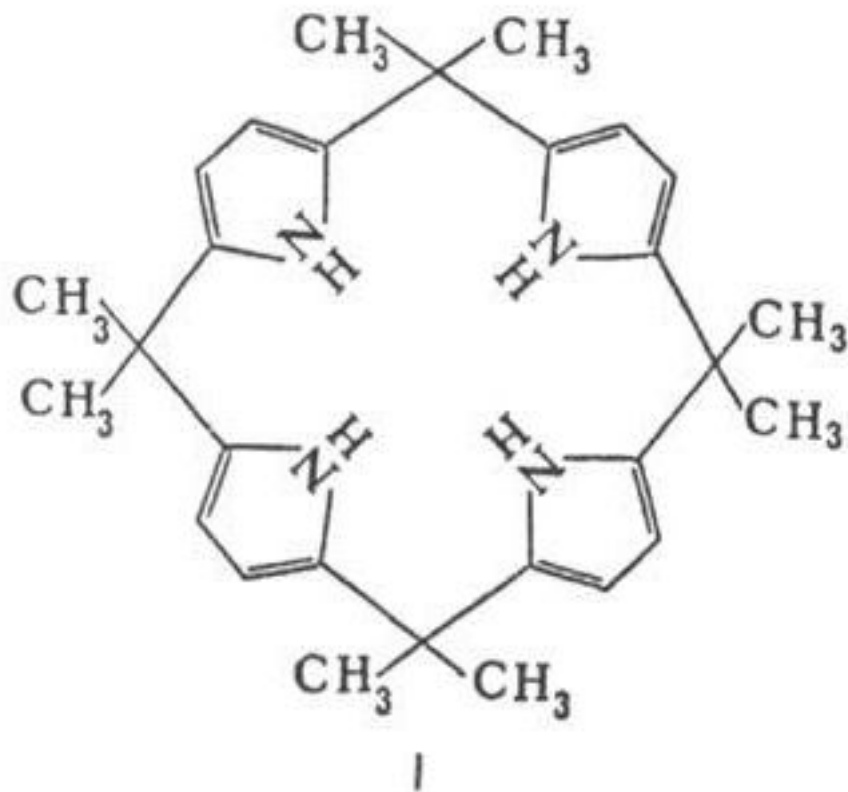
Реакции азосочетания

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

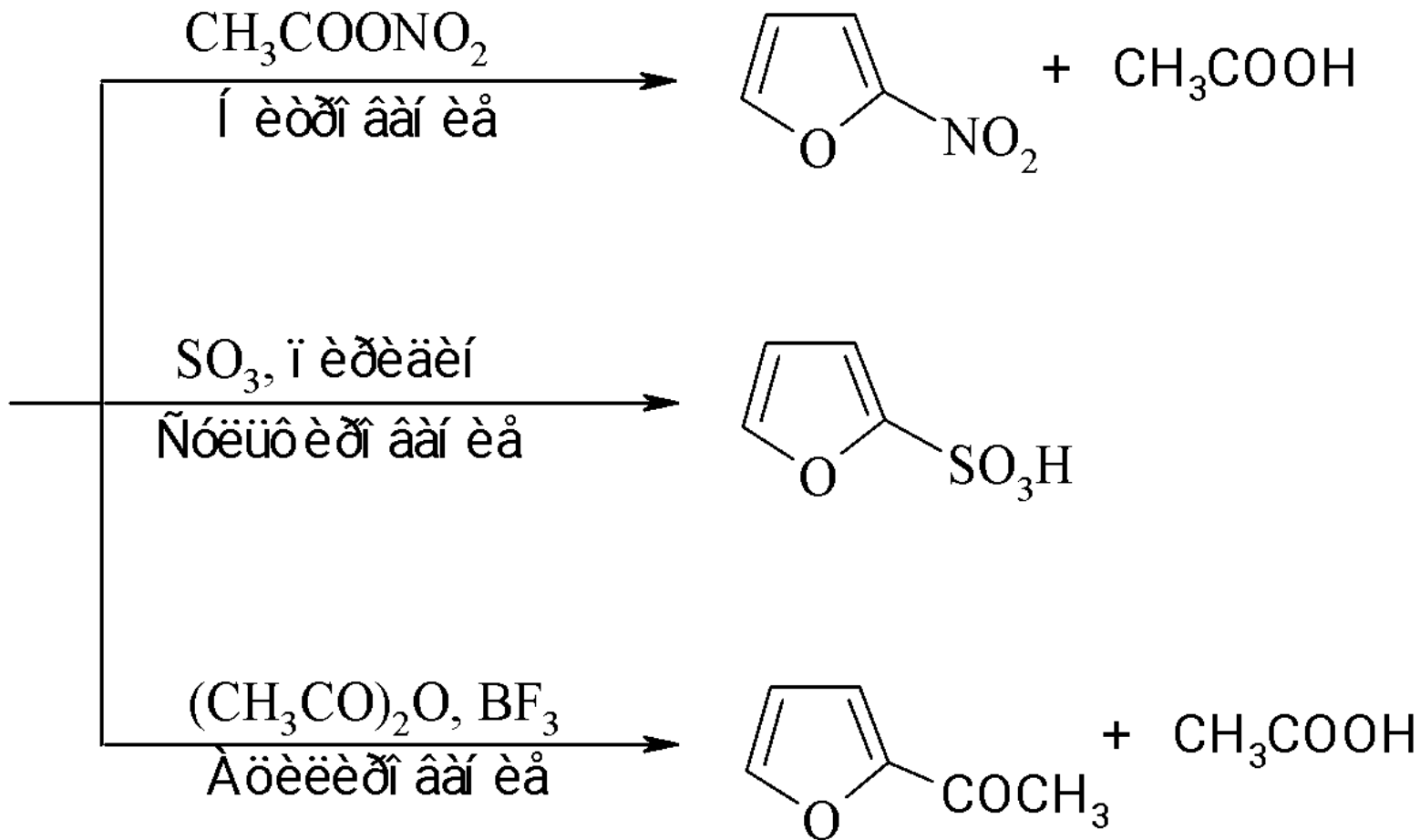
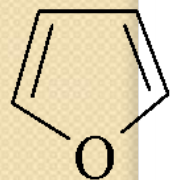


Конденсация

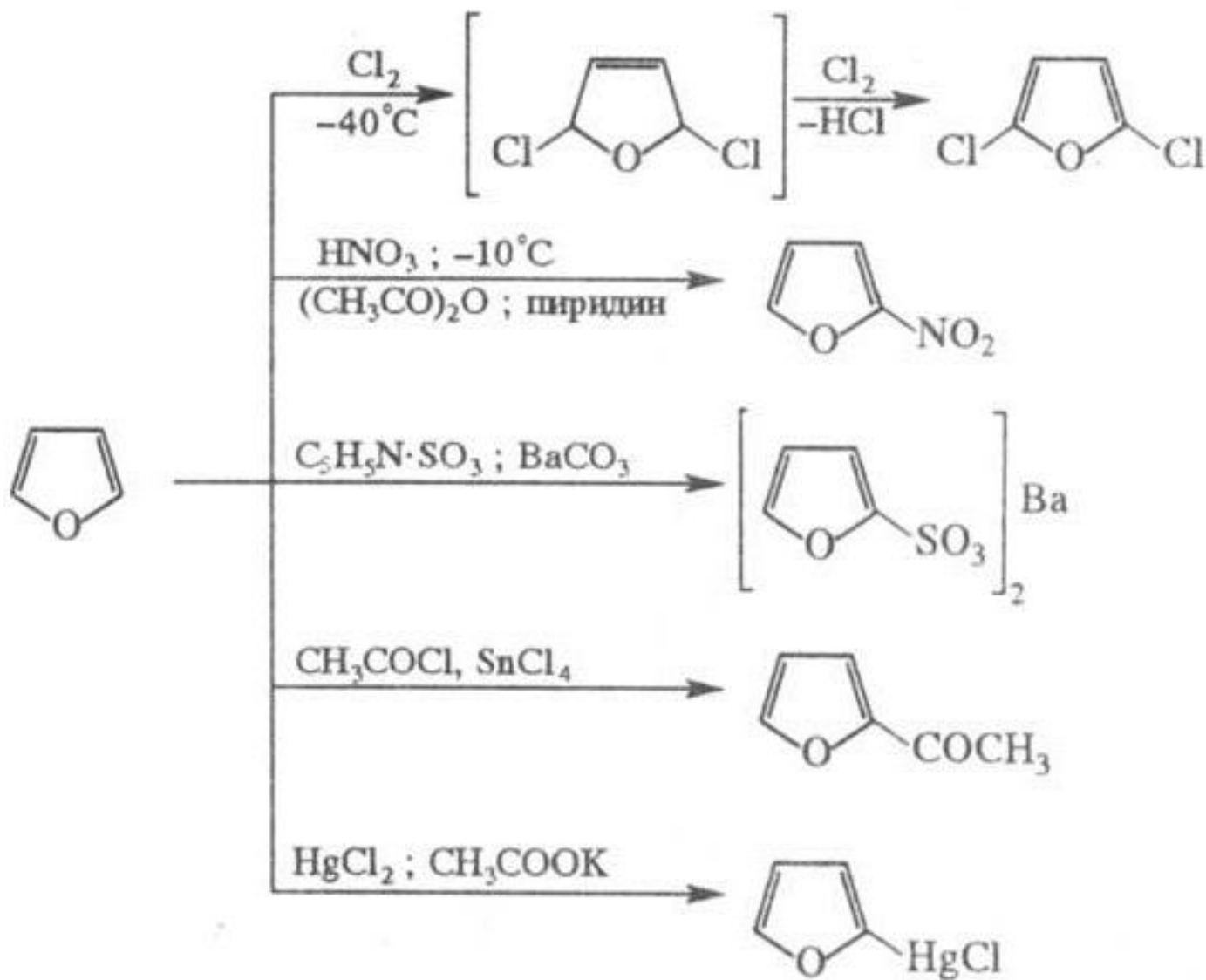
- С ацетоном в кислой среде пиррол образует циклический тетрамер



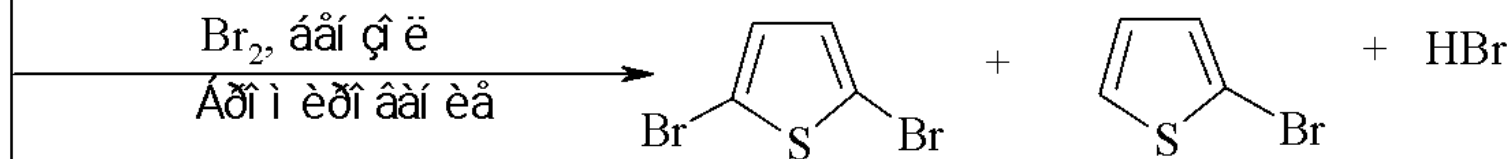
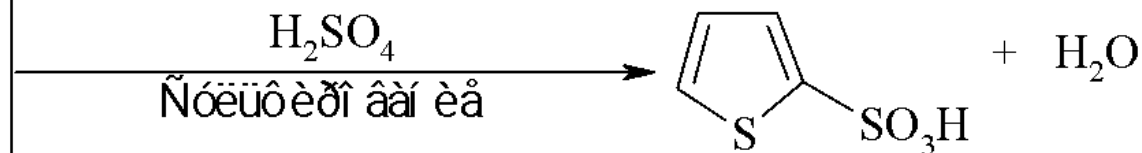
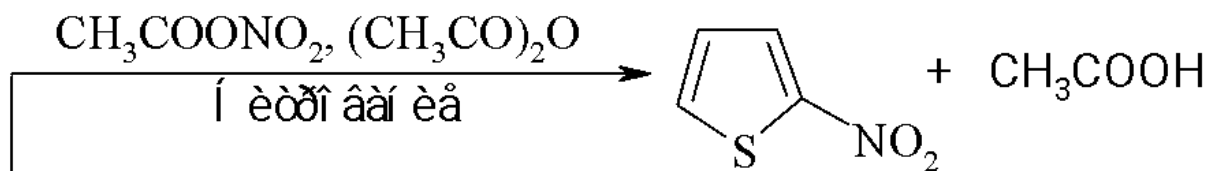
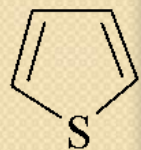
Фуран



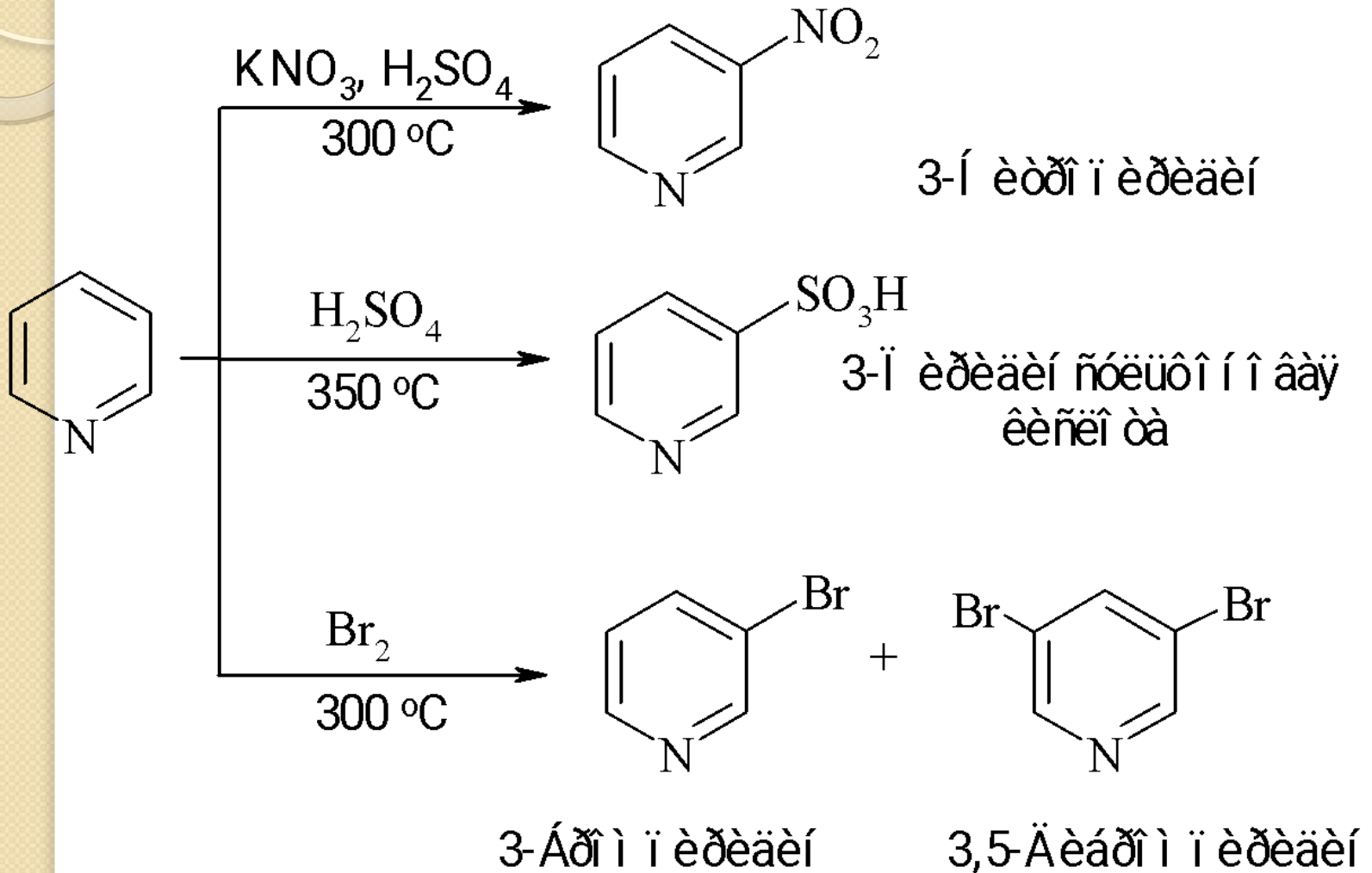
Фуран



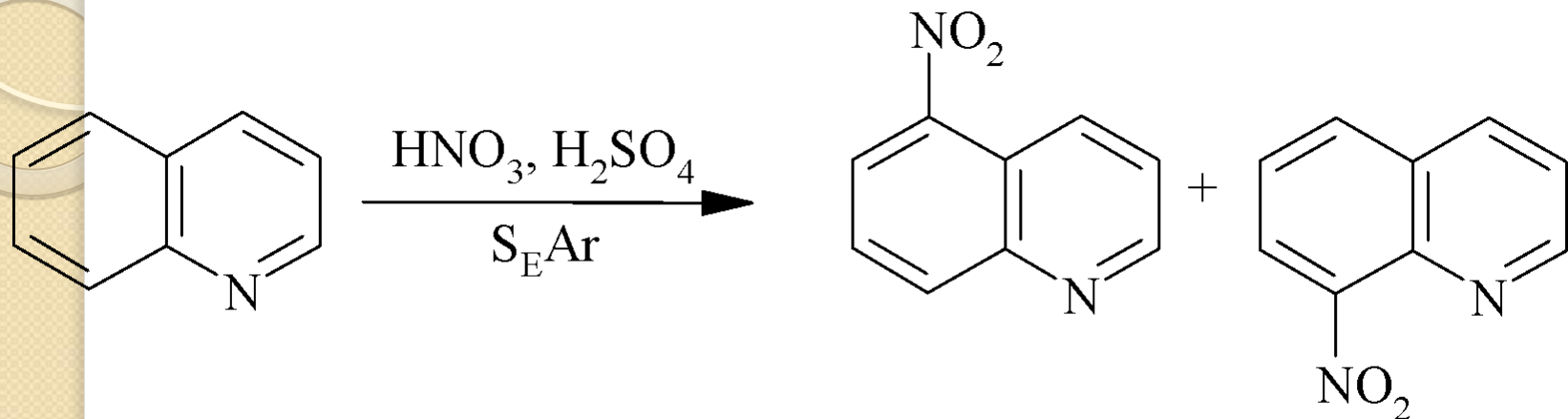
Тиофен



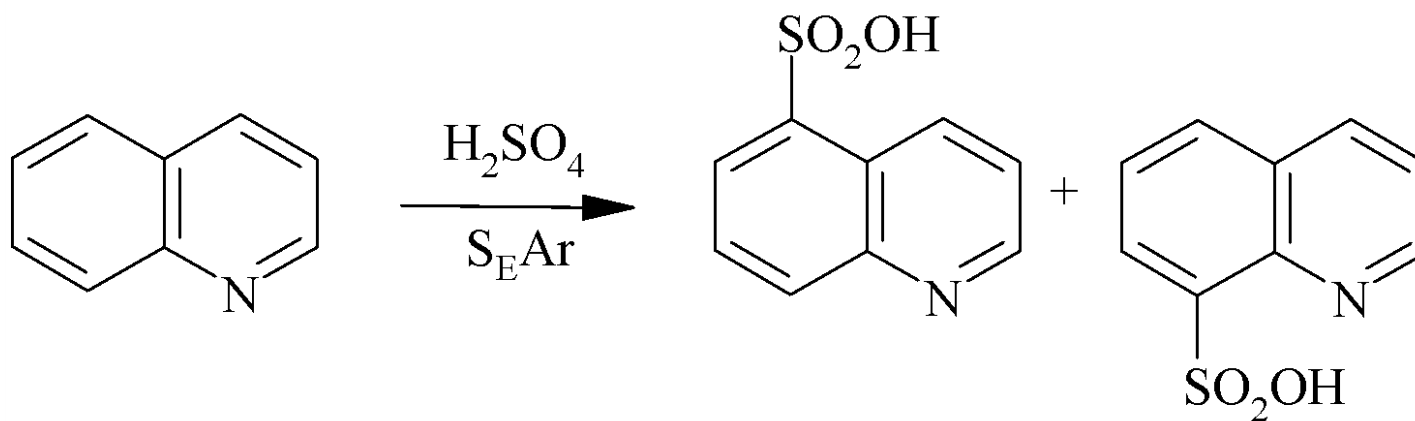
Электрофильное замещение



Электрофильное замещение



5-Нитроиндол + 8-Нитроиндол



5-Сульфониндол
 ô î î â ä ÿ ê è ñ ë ò à

8-Сульфониндол
 ô î î î â ä ÿ ê è ñ ë ò à

