

# РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

- Наличие высокой энергии сопряжения ароматической системы кольца обуславливает его устойчивость, поэтому арены вступают предпочтительно в реакции с сохранением ароматичности, т. е. **реакции электрофильного замещения - (S<sub>E</sub>-реакции)**

## *ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ( $S_E$ )*

**1.1. Галогенирование.** Бензол реагирует с  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  в присутствии *Kt* : безводных галогенидов Al ( $\text{AlCl}_3$  ,  $\text{AlBr}_3$ ), Fe ( $\text{FeCl}_3$  ,  $\text{FeBr}_3$ ), Sn ( $\text{SnCl}_4$ ) и Ti( $\text{TiCl}_4$ ).

**1.2. Нитрование.** Бензол нитруется нитрующей смесью –  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**1.3. Сульфирование.** Сульфорирующие агенты – концентрированная серная кислота и олеум.

## *ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ( $S_E$ )*

**1.4. Алкилирование.** В качестве реагентов используют галоидные алкилы, алкены; катализатора - кислоты Льюиса. **Соединения с электроноакцепторными заместителями, дезактивирующими кольцо, в эту реакцию не вступают;**

**1.5. Ацилирование.** Ацилирование – метод синтеза ароматических кетонов. В качестве ацилирующих агентов используют хлорангидриды ( $\text{RCOCl}$ ) или ангидриды кислот  $(\text{RCO})_2\text{O}$ , катализатора - кислоты Льюиса

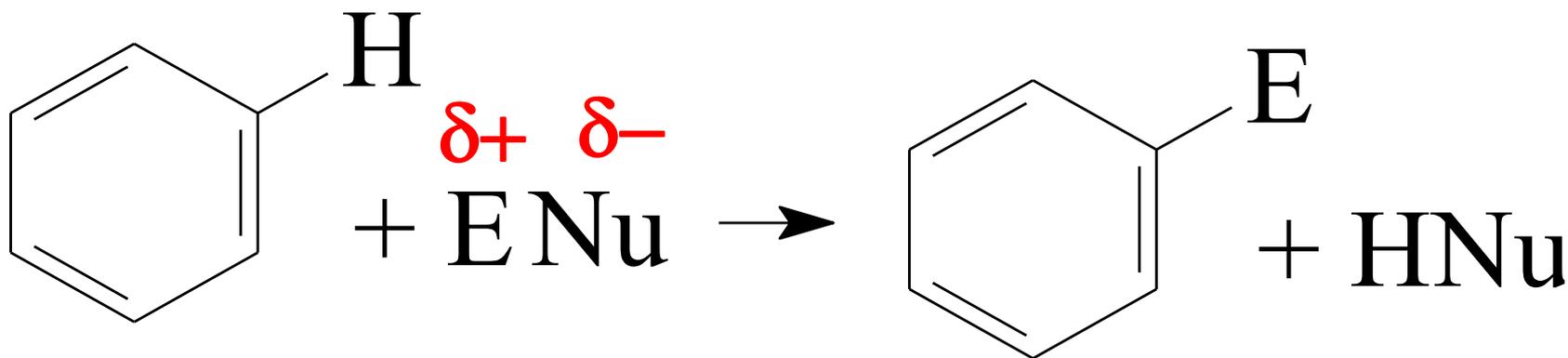
Электрофильными реагентами являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам.

Это могут быть как положительно заряженные частицы

(катионы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}$  и др.), так и нейтральные молекулы, содержащие атомы с вакантными атомными орбиталями.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

## 1. Схема и механизм реакции электрофильного замещения бензола.

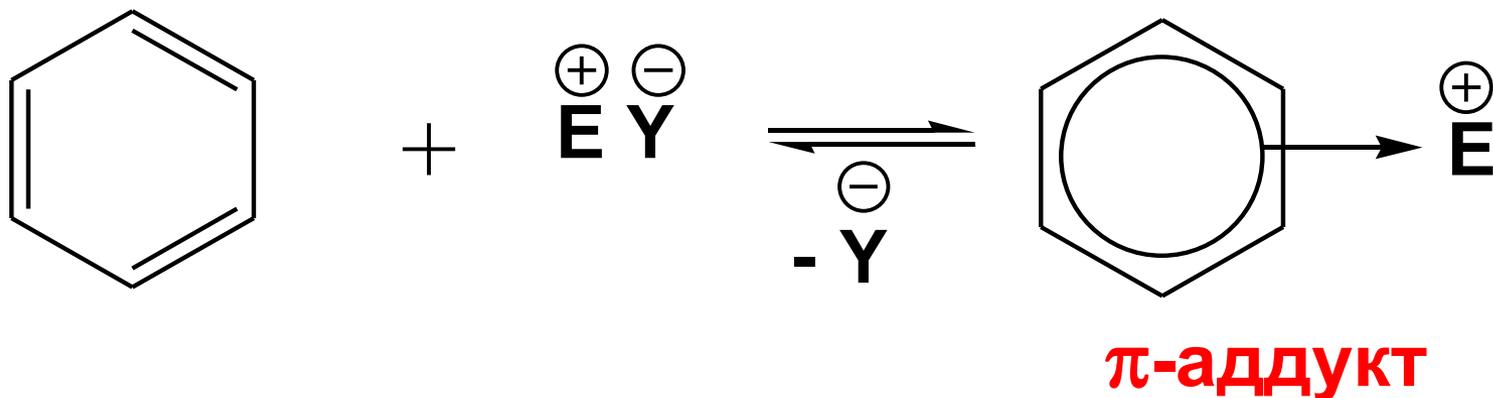


# Механизм: $S_E$

## Стадии механизма:

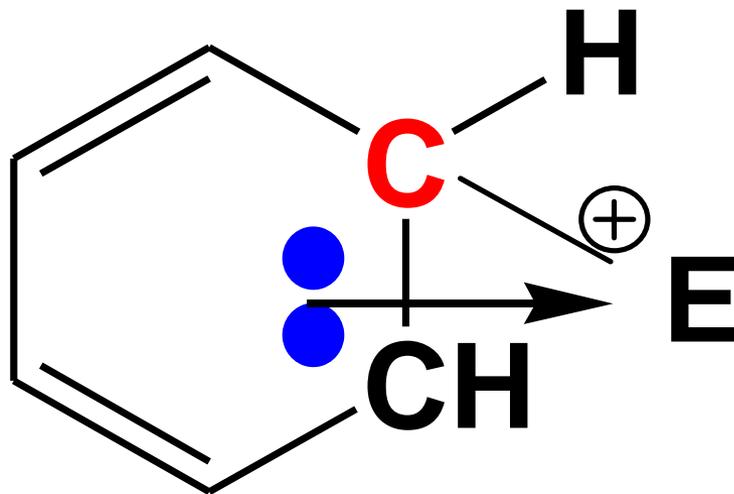
- Активация реагента; (получение активной формы электрофила);
- образование  $\pi$ -аддукта;
- образование  $\sigma$ -аддукта (*lim*);
- стадия отщепления протона;
- регенерация катализатора.

- 1) Реакция начинается с атаки электрофила и образования  $\pi$ -аддукта ( $\pi$ -комплекса, КПЗ)

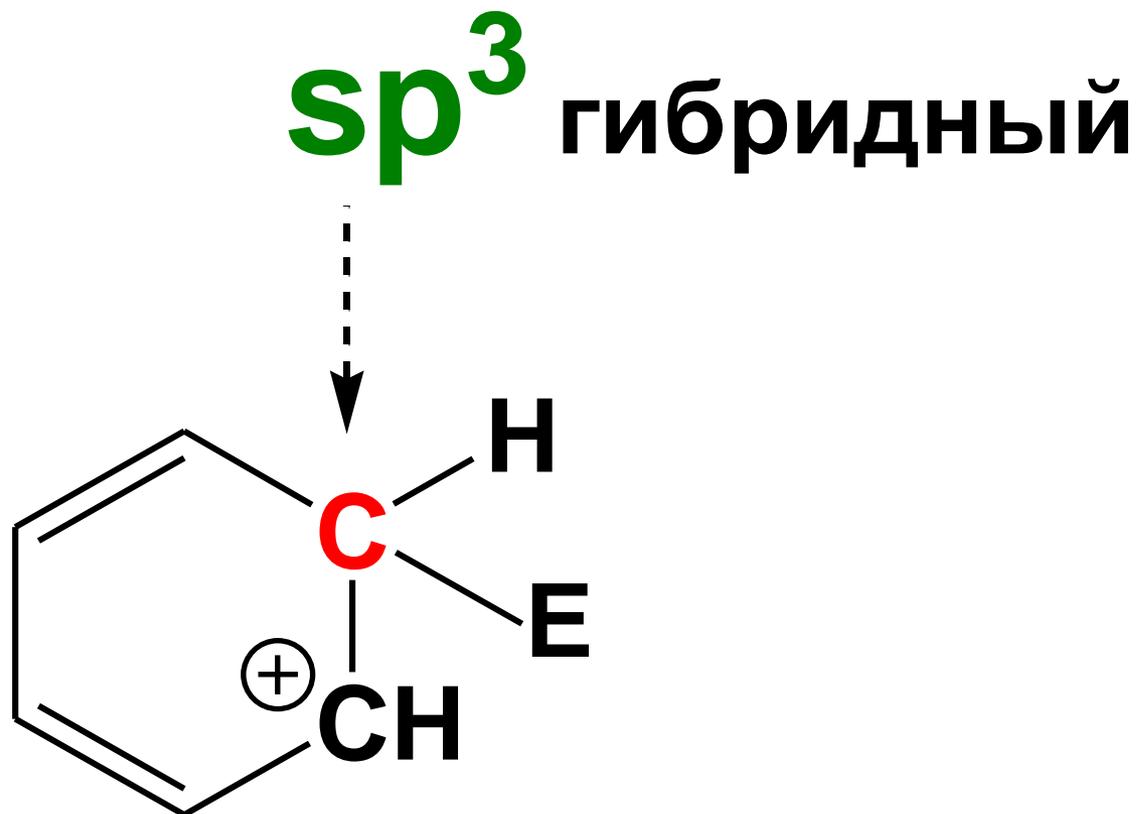


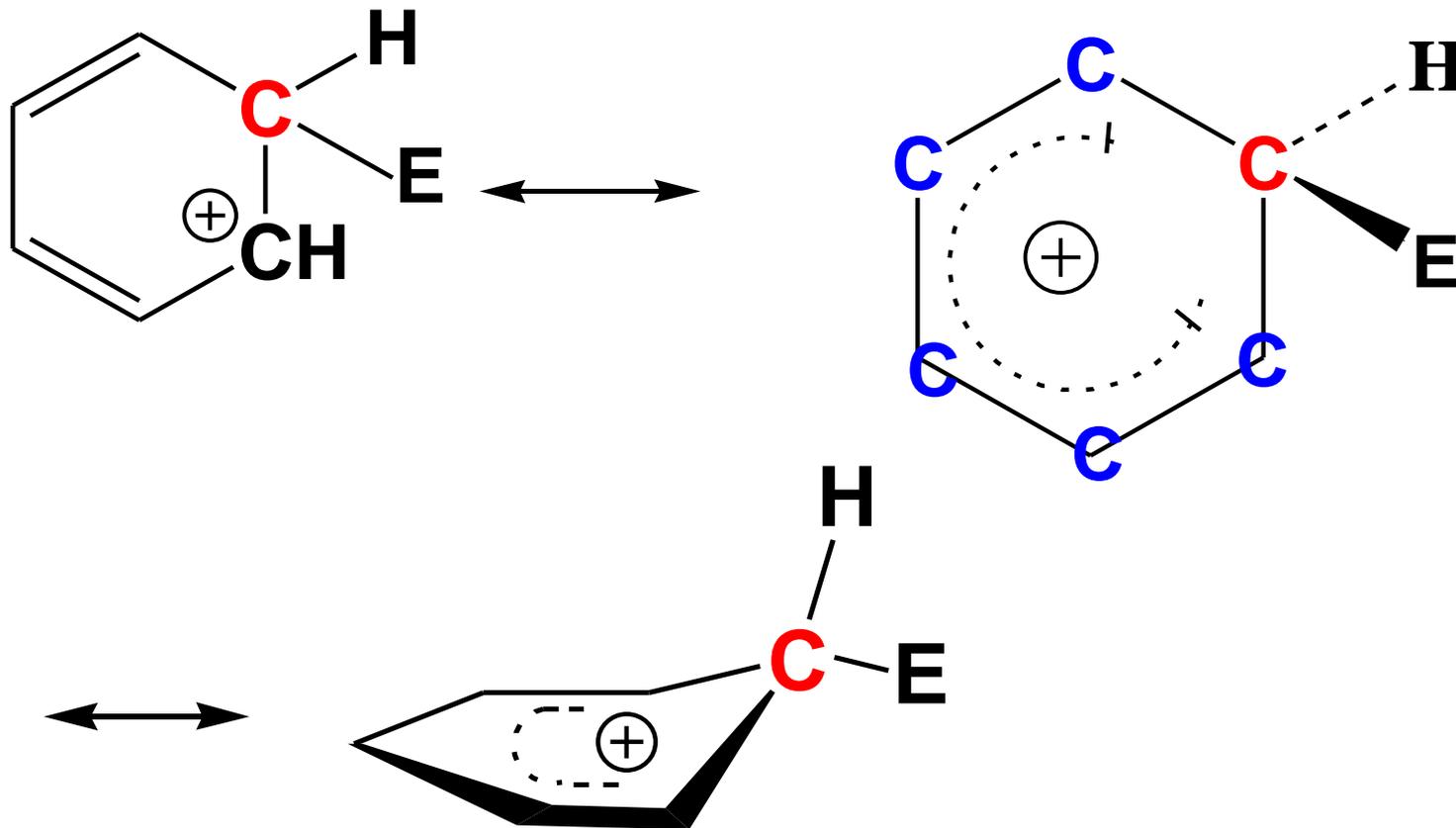
- 2)  $\pi$ -аддукт превращается в новую частицу, в которой возникает новая  $\sigma$ -связь С-Е. Это -  $\sigma$ -аддукт.

- Сопряженная система бензола включает 6 электронов. На образование новой связи требуется 2 электрона, которые выводятся из сопряжения.
- Рассмотрим процесс образования  **$\sigma$ -аддукта**. Для этого 2 электрона из шести изобразим виде точек



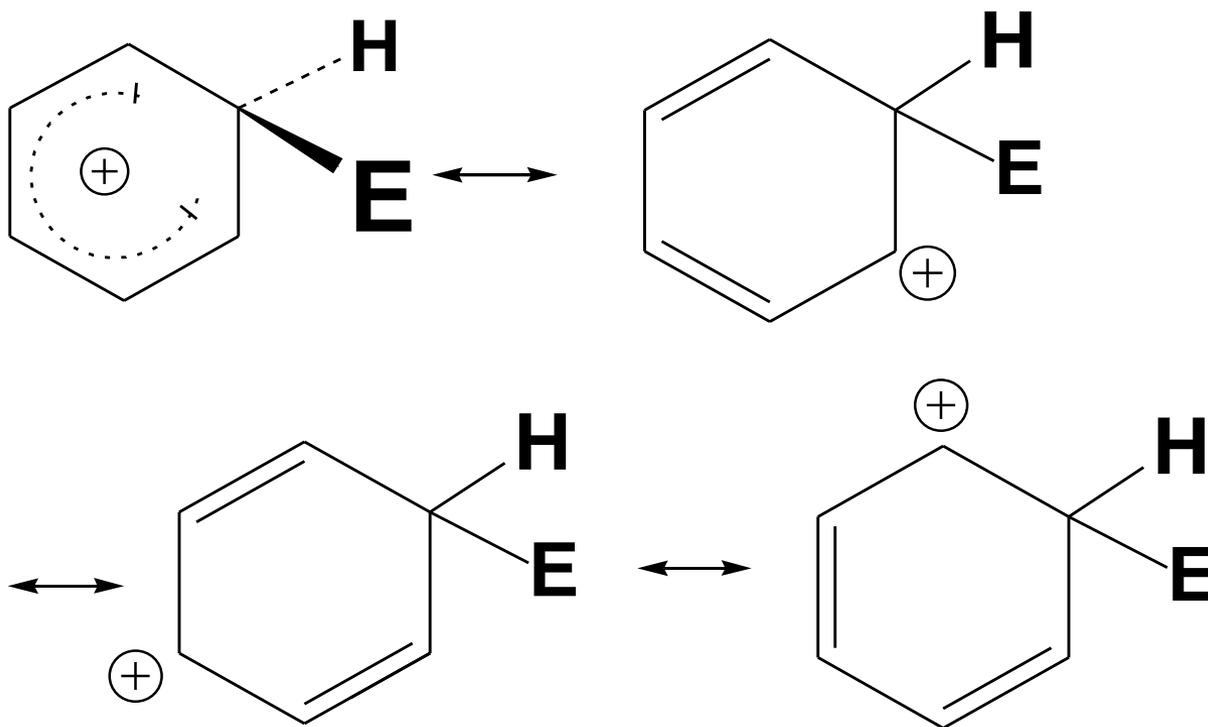
- Оставшиеся 4 электрона распределяются по пяти атомам С цикла бензола, т.к. шестой атом выходит из сопряжения вследствие образования 4-ой  $\sigma$ -связи. Очевидно, что этот атом С становится  $sp^3$  гибридным.



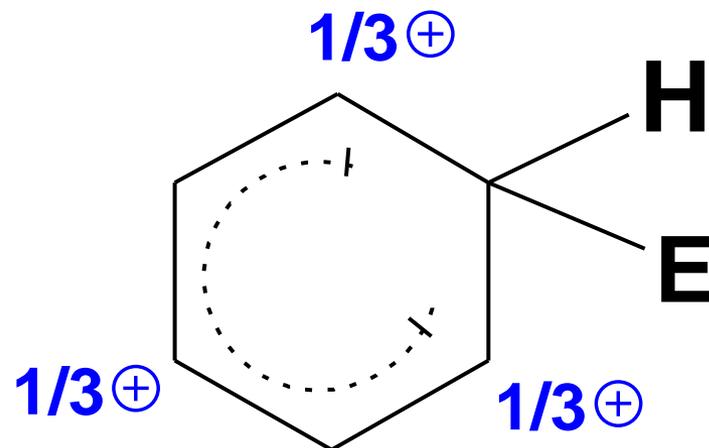


- $\sigma$ -аддукт является сопряженным карбокатионом, в котором положительный заряд делокализован по пяти атомам С. Шестой атом С находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии и в делокализации участия не принимает**

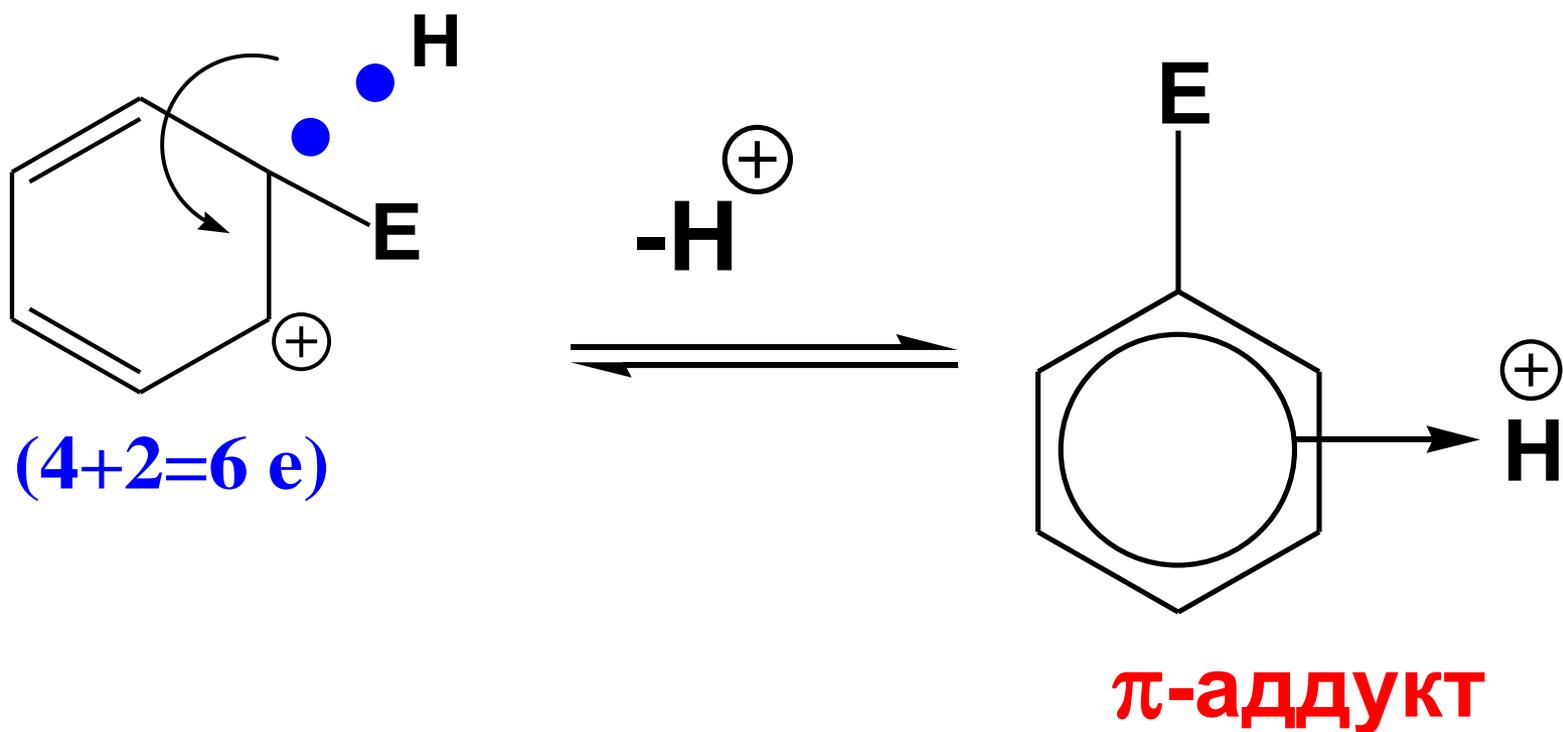
Распределение электронной плотности в  $\sigma$ -аддукте можно изобразить с использованием резонансных структур



Эти структуры показывают, что сравнительно больший положительный заряд в  $\sigma$ -аддукте сосредоточен на трех из пяти атомов С, а именно в *o*- и *p*-положениях по отношению к атому, связавшемуся с электрофилом

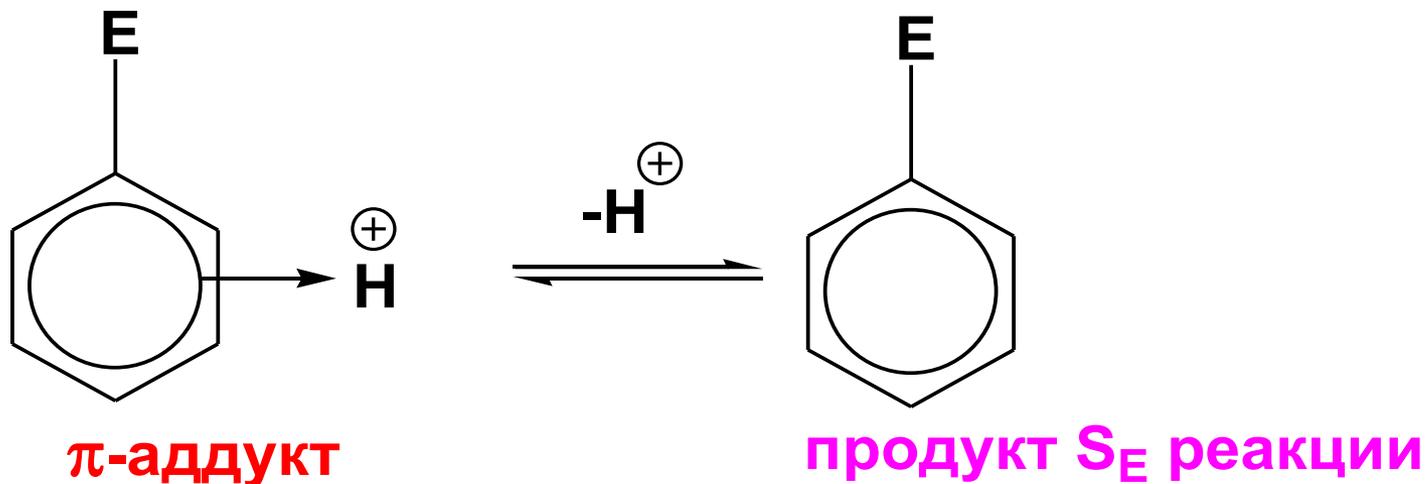


$\sigma$ -Аддукт легко превращается опять в стабильную систему бензола за счет возвращения в сопряжение электронной пары связи С-Н и отщепления протона ( $H^+$ ). В этом случае  $\sigma$ -аддукт выступает в роли С-Н кислоты.



В качестве промежуточного комплекса уходящий протон, как электрофил, образует новый  $\pi$ -аддукт, за счет взаимодействия с вновь созданной сопряженной системой ароматического цикла

**Новый  $\pi$ -аддукт путем окончательного отщепления протона превращается в продукт реакции**



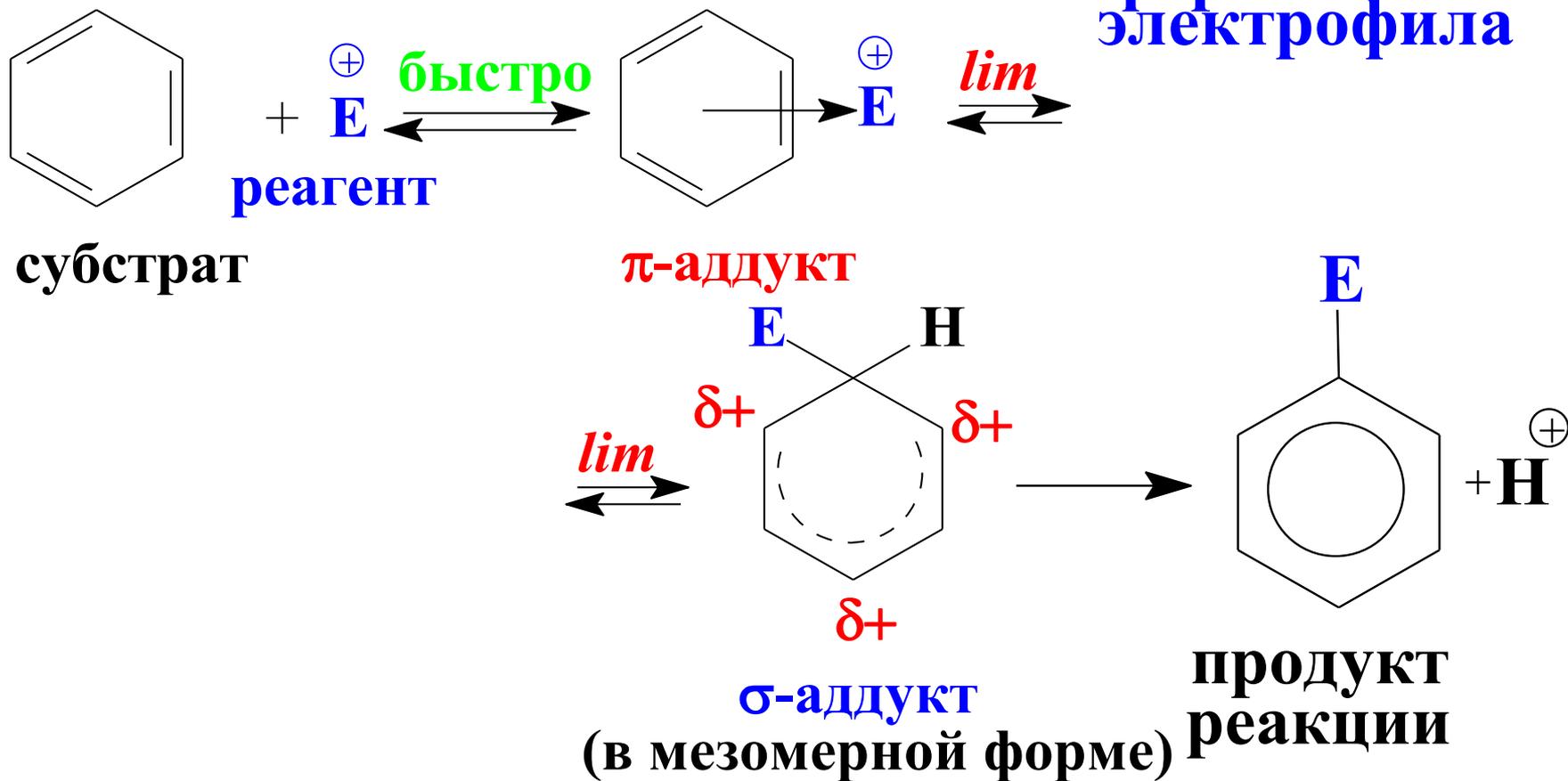
**Следует запомнить, что атакующая частица данной реакции является электрофилом.**

**Уходящая частица ( в данном случае протон  $\text{H}^+$ )  
называется электрофугом**

# Механизм S<sub>E</sub>-реакции



активная  
форма  
электрофила



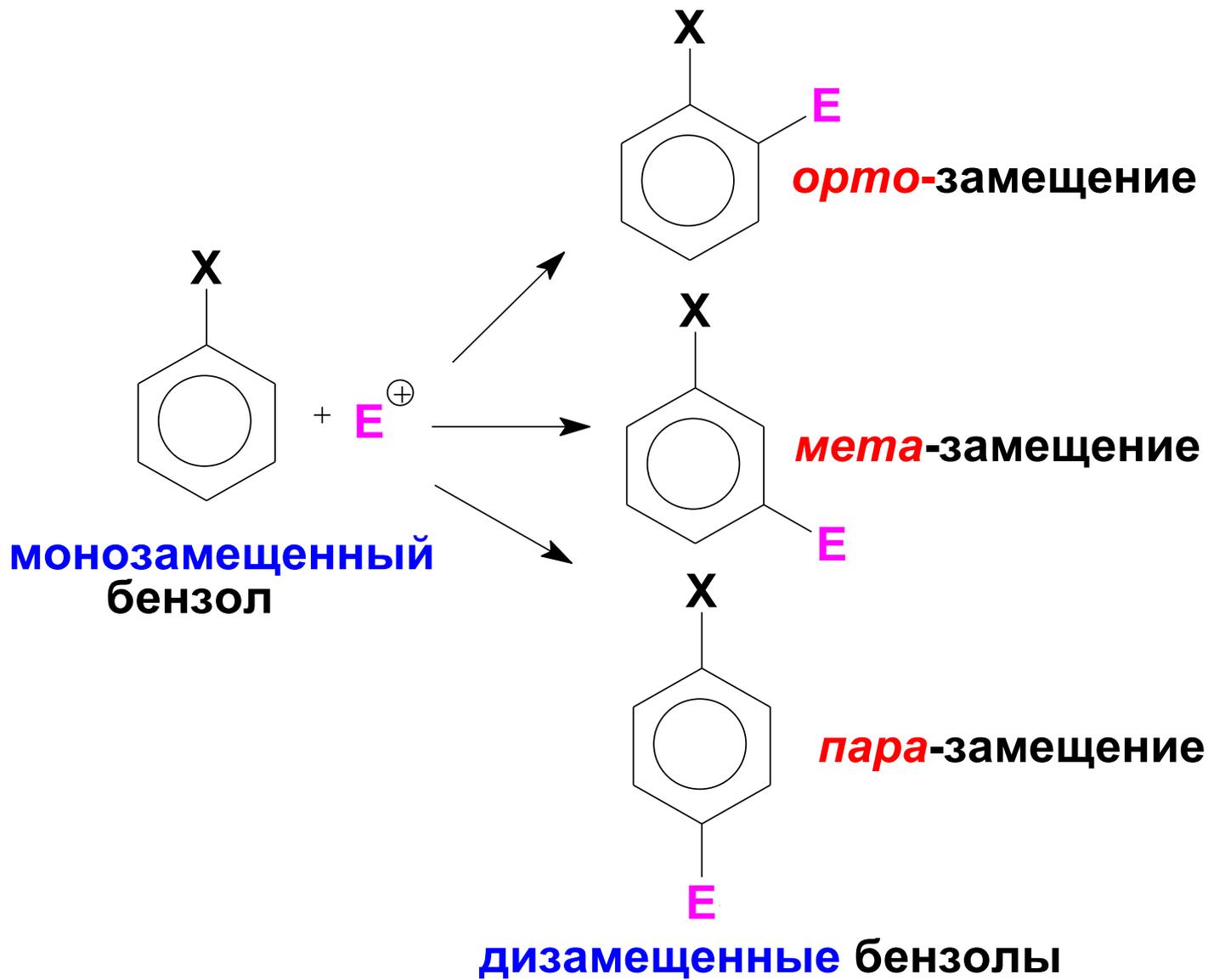
### **3. Влияние заместителей на скорость и направление $S_E$ -реакций в монозамещенных бензолах**

**Заместители в бензольном кольце нарушают равномерность распределения  $\pi$ -электронного облака и оказывают влияние на его реакционную способность.**

Заместитель **X** оказывает влияние на:

- а) скорость  $S_E$ -реакции** (по сравнению бензолом);
- б) направление  $S_E$ -реакции**

**В общем случае замещение Н в монозамещенных бензолах может протекать в трёх направлениях:**



По своему влиянию на ориентацию в  $S_E$ -реакциях все заместители  $X$  делятся на:

- 1) *орто-, пара-ориентанты* (ориентанты I-го рода);
- 2) *мета-ориентанты* (ориентанты II-го рода).

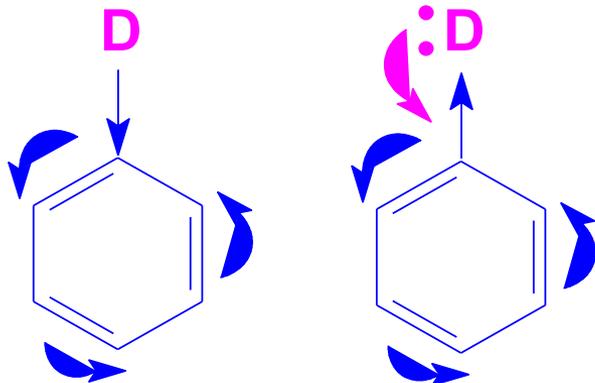
По влиянию на скорость  $S_E$ -реакций заместители являются:

- **активирующими;**
- **дезактивирующими.**

Все **ЭД** заместители являются **активирующими**. Они активируют бензольное кольцо, повышают скорость  $S_E$ -реакции, являются *орто*-, *пара*-ориентантами, **т.е. I-го рода**.

Все **ЭА** заместители являются **дезактивирующими**. Они дезактивируют бензольное кольцо, уменьшают скорость  $S_E$ -реакции являются *мета*-ориентантами, **т.е. II-го рода** (кроме галогенов).

- **Заместители I рода – о-, п-ориентанты.** Они направляют электрофильный реагент в о- и п-положения ароматического кольца.



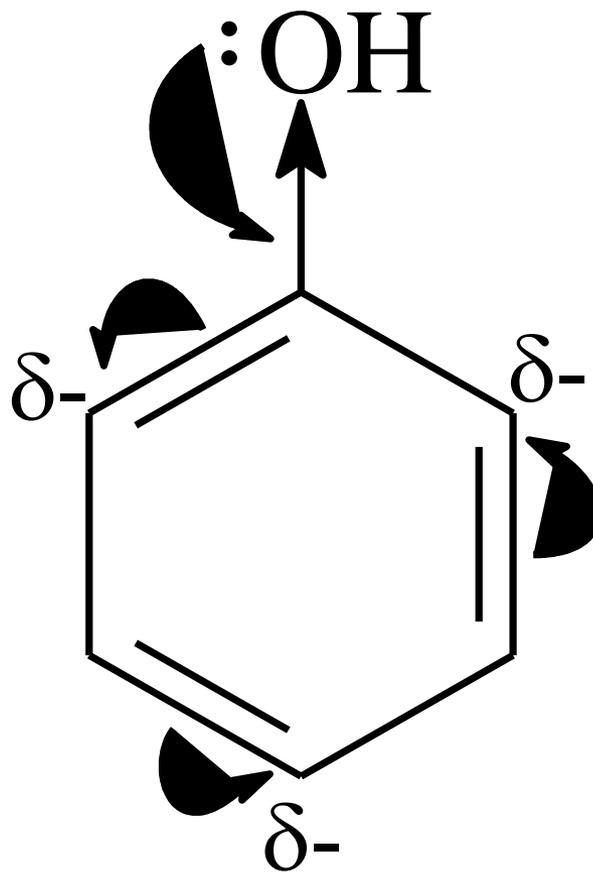
**+/- или +M- > -I эффект**

**X**  
**I**

# Заместители I рода – o-, p-ориентанты

---

---

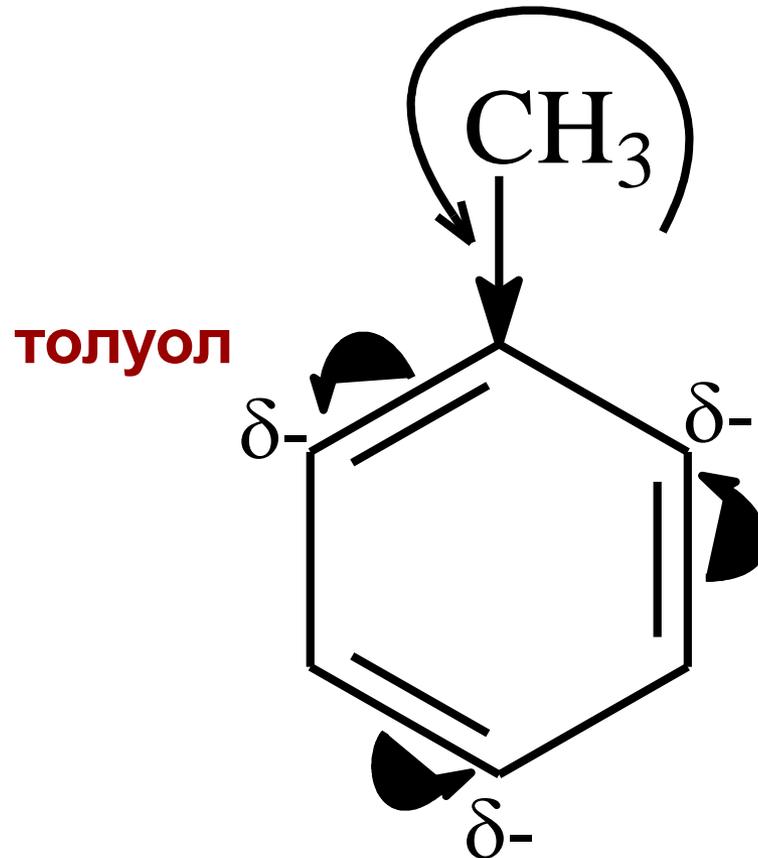


**фенол**

# Заместители I рода – o-, p-ориентанты

---

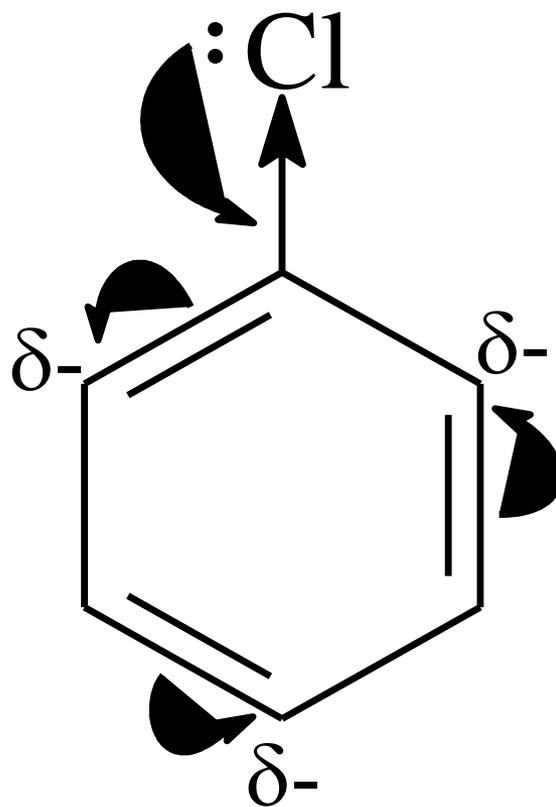
---



# Заместители I рода – o-, p-ориентанты

---

---

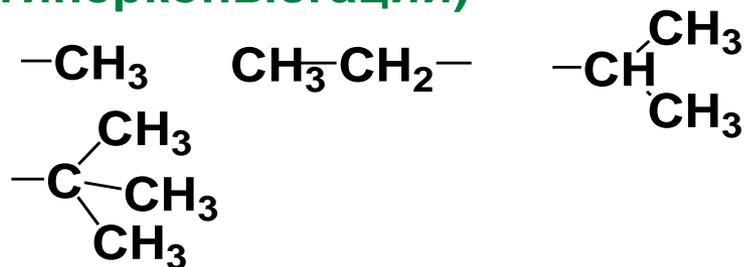


хлорбензол

# орто-, пара-Ориентанты (заместители I рода)

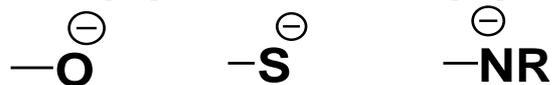
- Относятся все электронодонорные заместители, а также галогениды
- ЭД-заместители стабилизируют  $\pi$ - и  $\sigma$ -аддукты и облегчают их образование
- 1) ЭД-заместители (**D**):

а) алкильные заместители  
(+I -эффект, эффект гиперконъюгации)

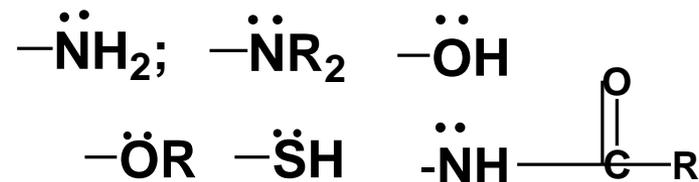


$-\text{CH}_2^-\text{M}^+$  и др.

б) анионные заместители  
(+I -эффект, + M -эффект)



в) (-I -эффект < M -эффекта)

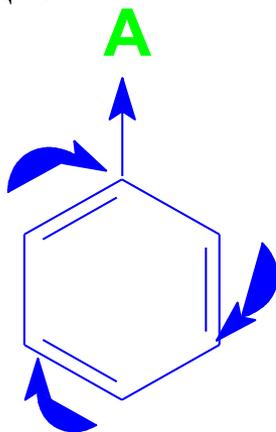


2) Галогениды

(-I -эффект >> + M -эффект)



- **Заместители II рода – м-ориентанты.**
- Они направляют электрофильный реагент в м-положение ароматического кольца.



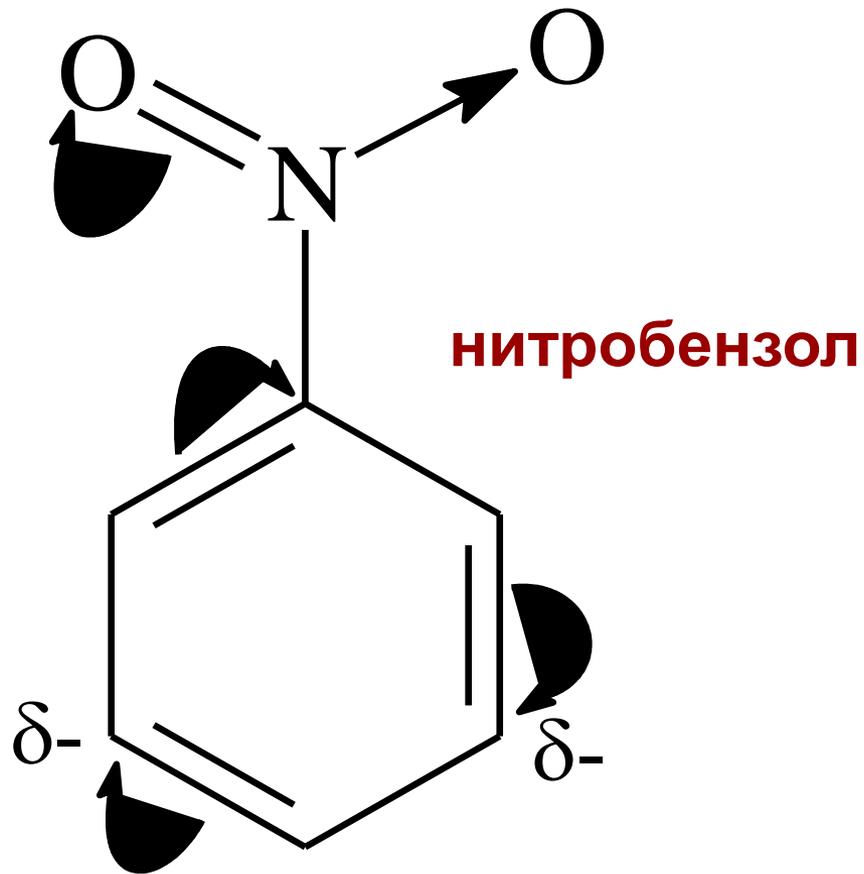
**-I- или -M- , -I эффект**

**X**

# Заместители II рода – м-ориентанты

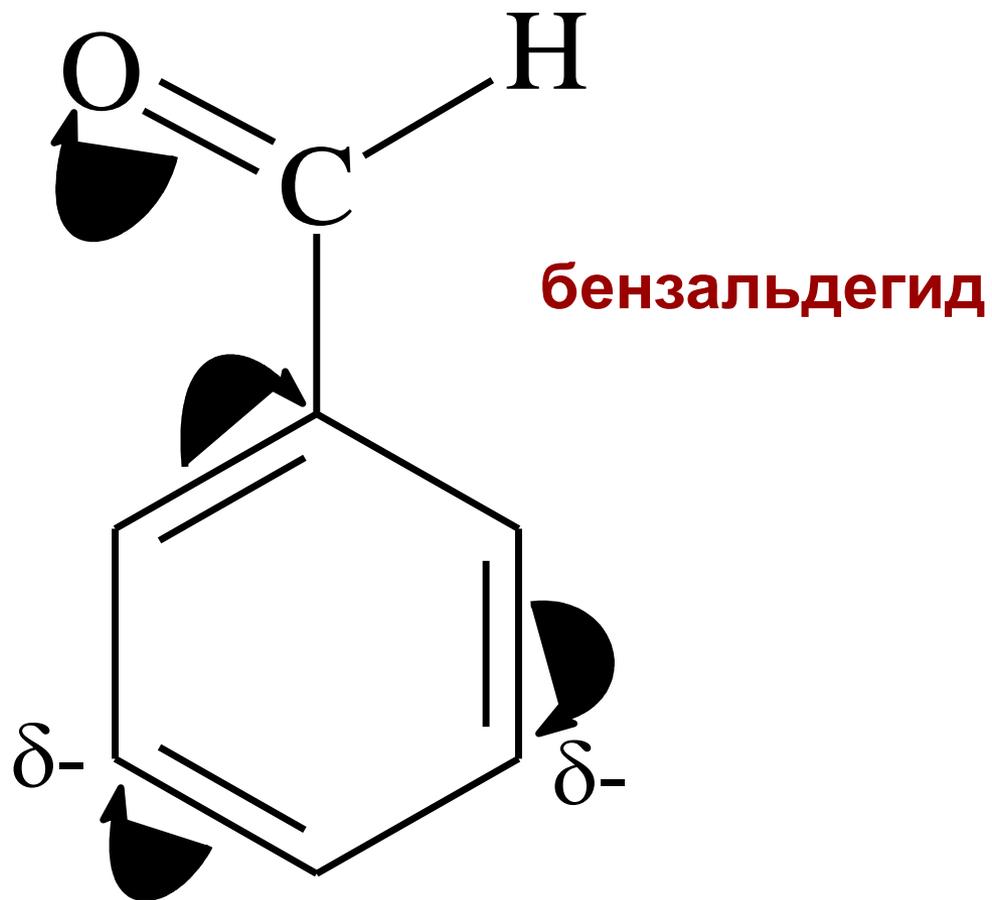
---

---



# Заместители II рода – м-ориентанты

---

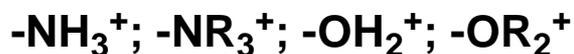


# мета-Ориентанты (заместители II рода)

- Относятся **электроноакцепторные** заместители
- **ЭА-заместители дестабилизируют  $\pi$ - и  $\sigma$ -аддукты и затрудняют их образование**
- **ЭА-заместители (A):**

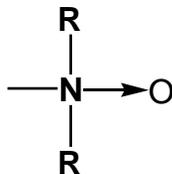
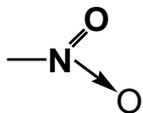
а) **ониевые катионы или катионные заместители**

(-I -эффект)



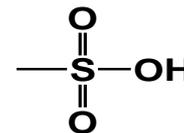
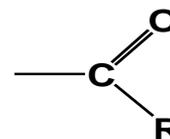
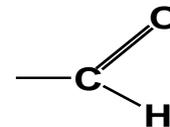
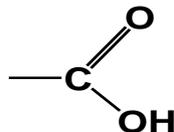
б) **группы с донорноакцепторными связями**

(-I -эффект, -M -эффект)



в) **группы, содержащие кратные связи с гетероатомами**

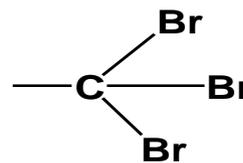
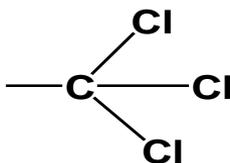
(-I -эффект, -M -эффект)



г) **группы содержащие гетероатомы с**

**высокой ЭО**

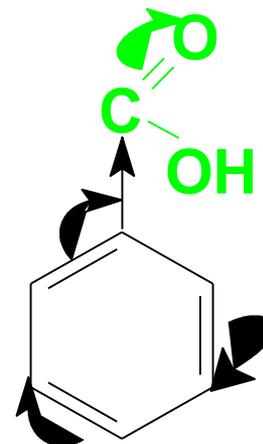
(-I -эффект)



Заместители, принадлежащие к данной группе, обладают сильным **«электрооттягивающим»** влиянием по отношению к ароматическому кольцу ( -I и -M-эффекты) и снижают электронную плотность в ароматической системе. Очевидно, что **ЭА** группы не стабилизируют  $\sigma$ -аддукты

Более всего электронная плотность снижается в о- и п-положениях цикла.

В м-положениях ароматического цикла имеет место область сравнительно большей электронной плотности. Поэтому  $E^+$  предпочтительно атакует именно м-положения, что приводит к образованию продуктов м-замещения.



бензойная  
кислота

Заместители **смешанного типа**

( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CHCl}_2$ ) не обладают выраженным эффектом ориентации.

В этом случае в реакциях образуется смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных продуктов.

## Влияние заместителей на направление $S_E$ -реакций в дизамещенных бензолах

В дизамещенных производных бензола возможно 2 типа ориентирующего влияния заместителей:

1) **согласованная ориентация**: оба заместителя направляют  $E^+$  в одни и те же положения кольца.

2) **несогласованная ориентация**:

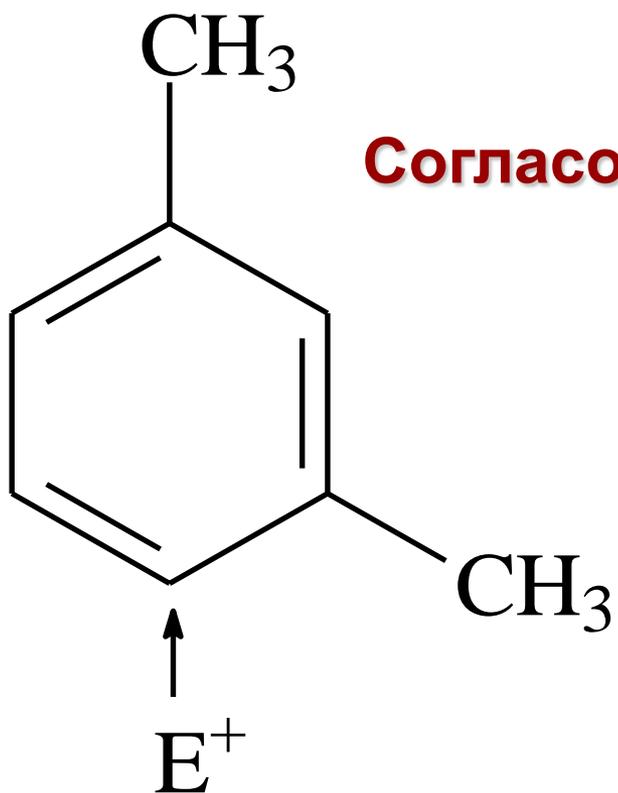
Заместители направляют  $E^+$  в **разные** положения кольца, конкурируют между собой. В реакции образуется смесь продуктов. В этих случаях ориентацию электрофила в основном определяет:

а) более **сильный ЭД** заместитель; или

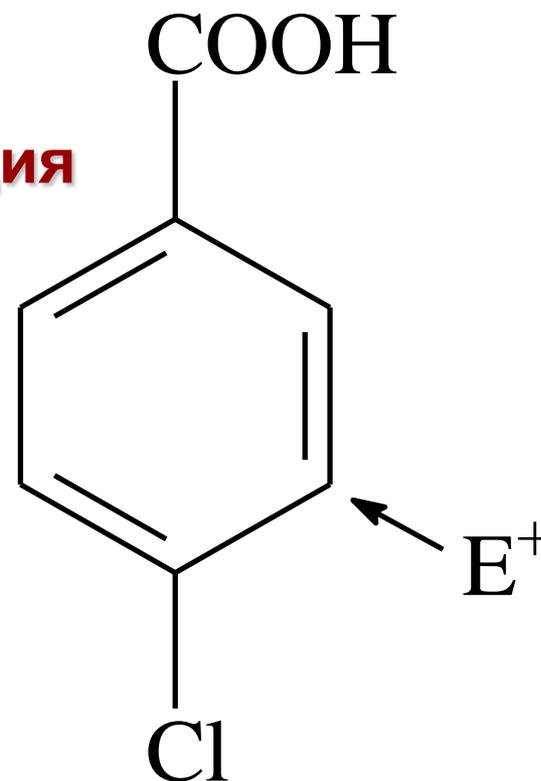
б) если нет ЭД, то более **слабый ЭА** заместитель.

# Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

---



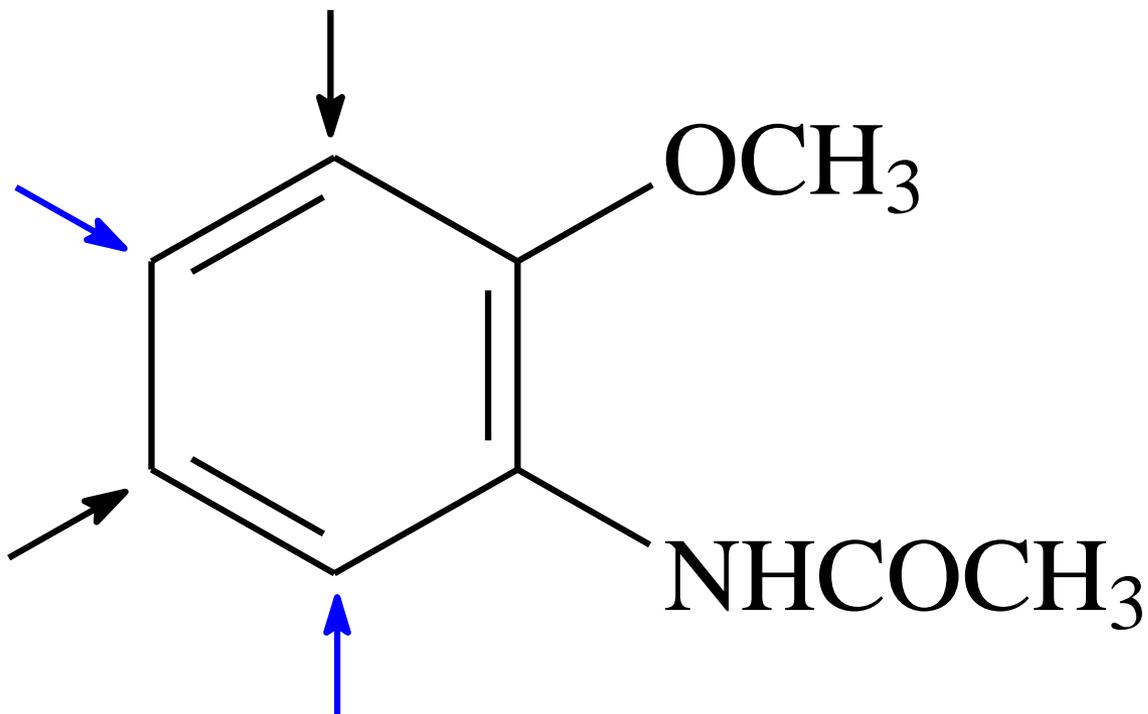
Согласованная ориентация



# Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

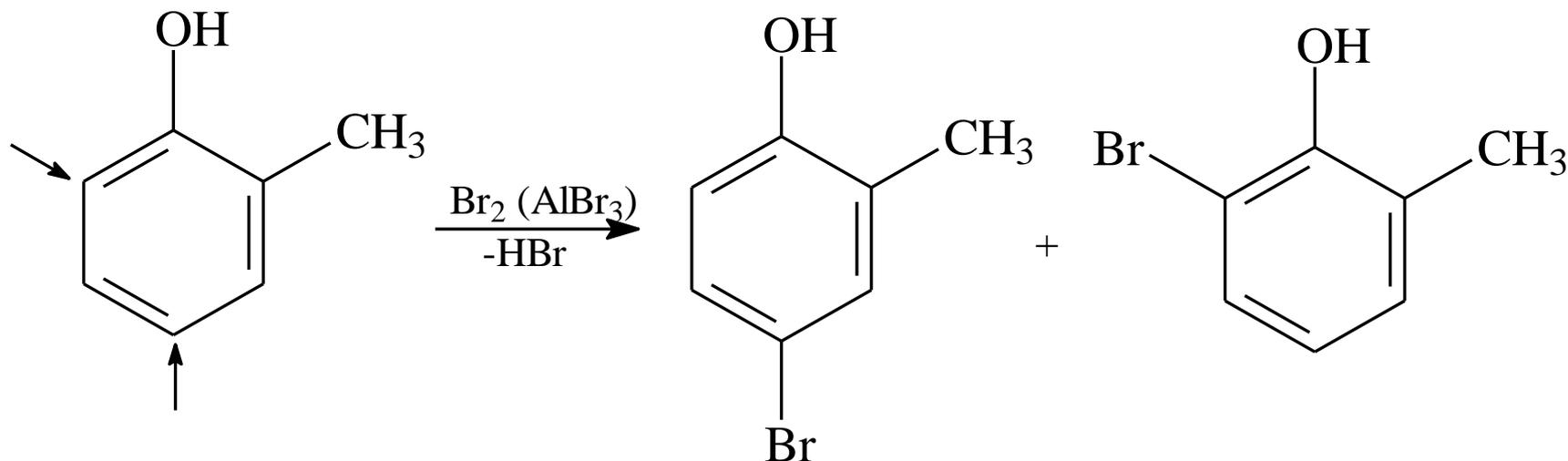
---

Несогласованная ориентация



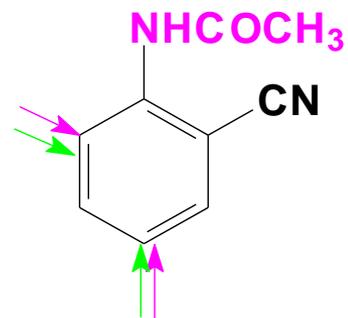
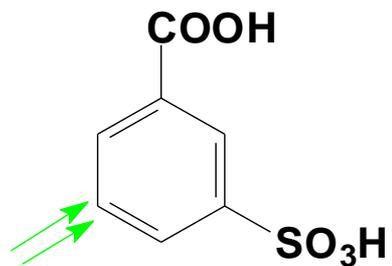
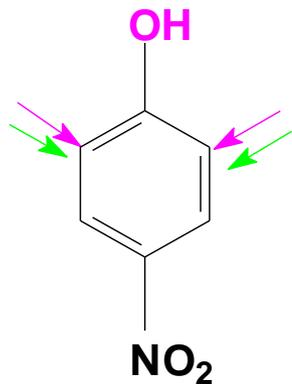
# Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

Если сильно активирующая группа конкурирует со слабоактивирующей или дезактивирующей группой, то реакция контролируется первой группой

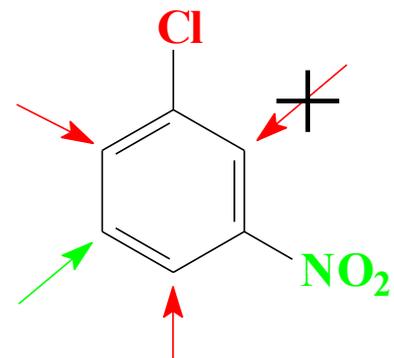
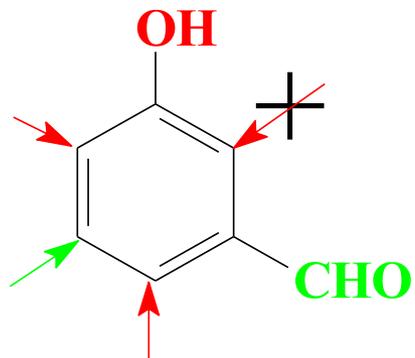
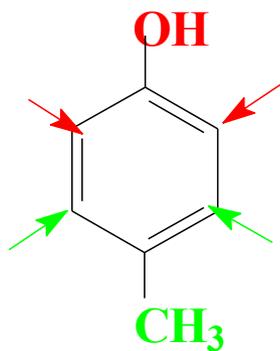


$\text{NH}_2, \text{OH}, \text{NR}_2, \text{O}^- > \text{OR}, \text{OCOR}, \text{NHCOR} > \text{R}, \text{Ar} > \text{галогены}$   
> мета-ориентанты

# Примеры согласованной ориентации:



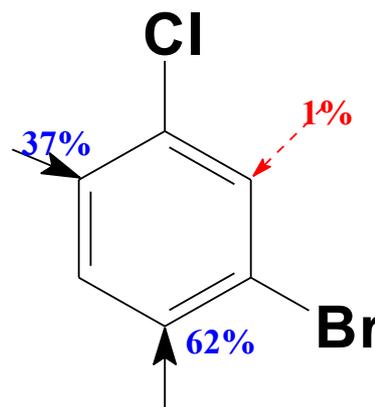
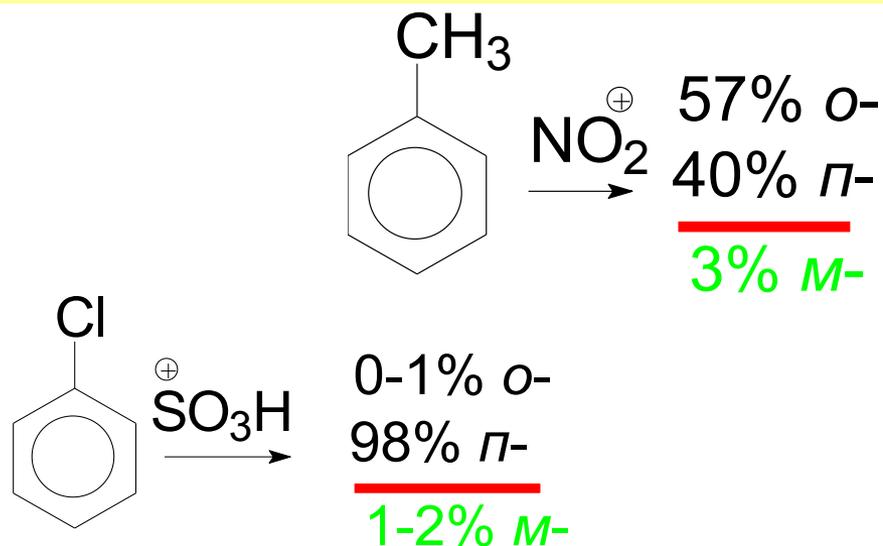
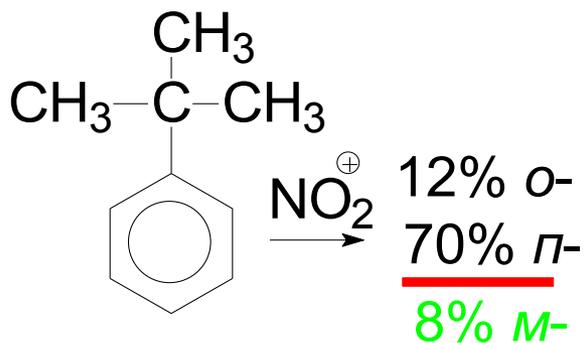
# Примеры несогласованной ориентации:



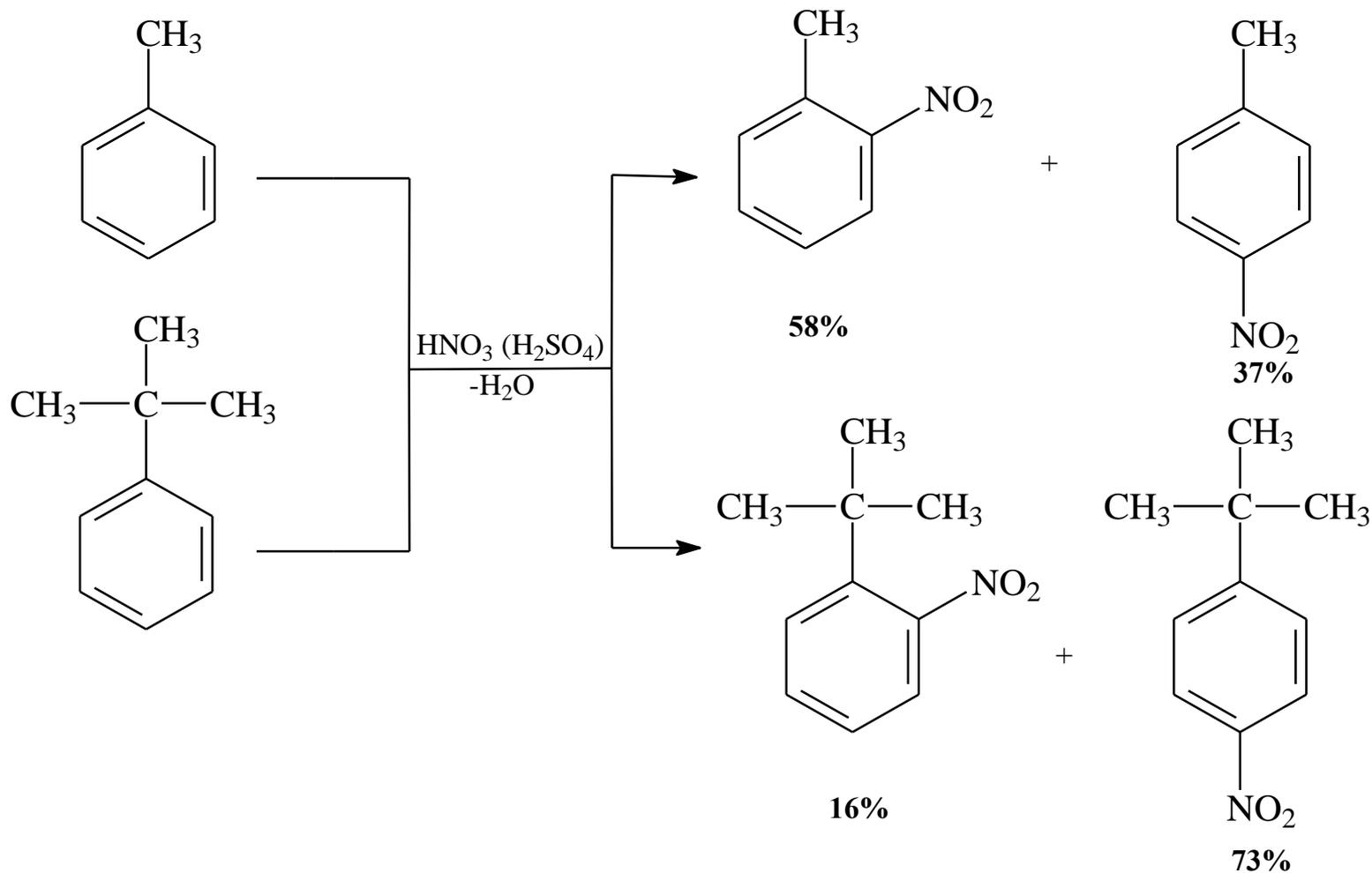
## Стерический (пространственный) фактор

$E^+$  преимущественно атакует *п*-положение, если:

- имеется объемный заместитель в кольце;
- $E^+$  большой по объему;
- оба (заместитель и  $E^+$ ) объемные.

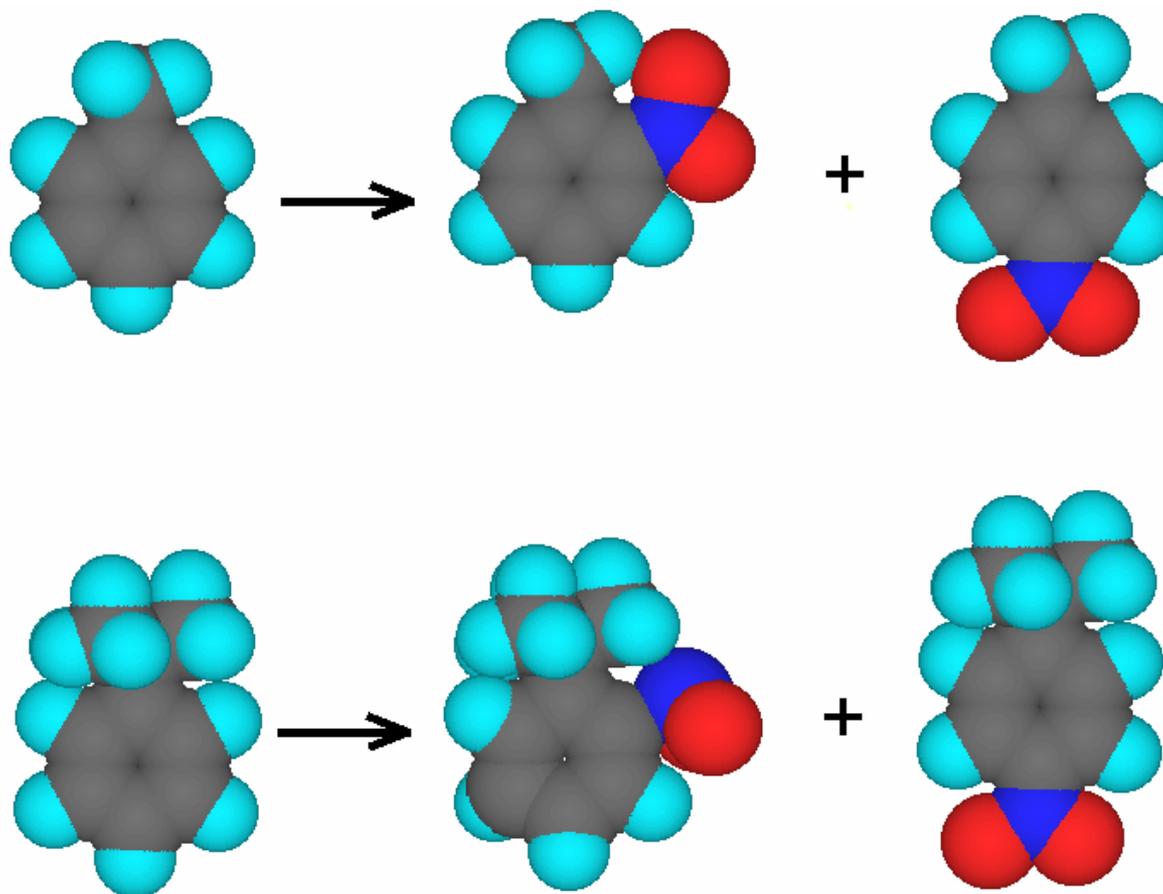


# Влияние заместителей на реакционную способность

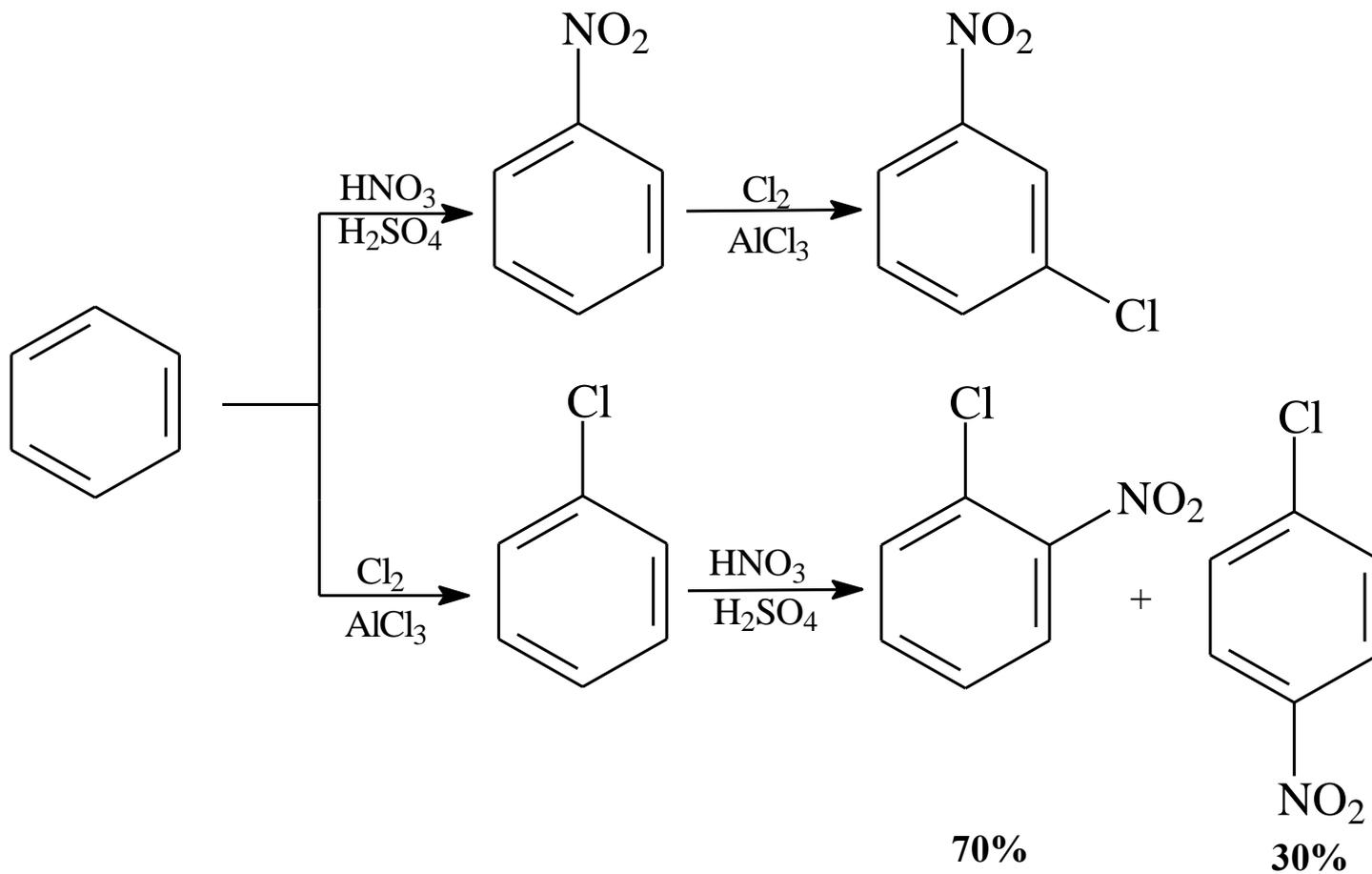


# Влияние заместителей на реакционную способность

---



# Влияние заместителей на реакционную способность



# Влияние заместителей на реакционную способность

---

