

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_E-реакции)**

ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_E)

1.1. Галогенирование. Бензол реагирует с Cl_2 и Br_2 в присутствии *Kt* : безводных галогенидов Al ($AlCl_3$, $AlBr_3$), Fe ($FeCl_3$, $FeBr_3$), Sn ($SnCl_4$) и Ti($TiCl_4$).

1.2. Нитрование. Бензол нитруется нитрующей смесью – HNO_3/H_2SO_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 (RCOCl) или ангидриды кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$, катализатора - кислоты Льюиса

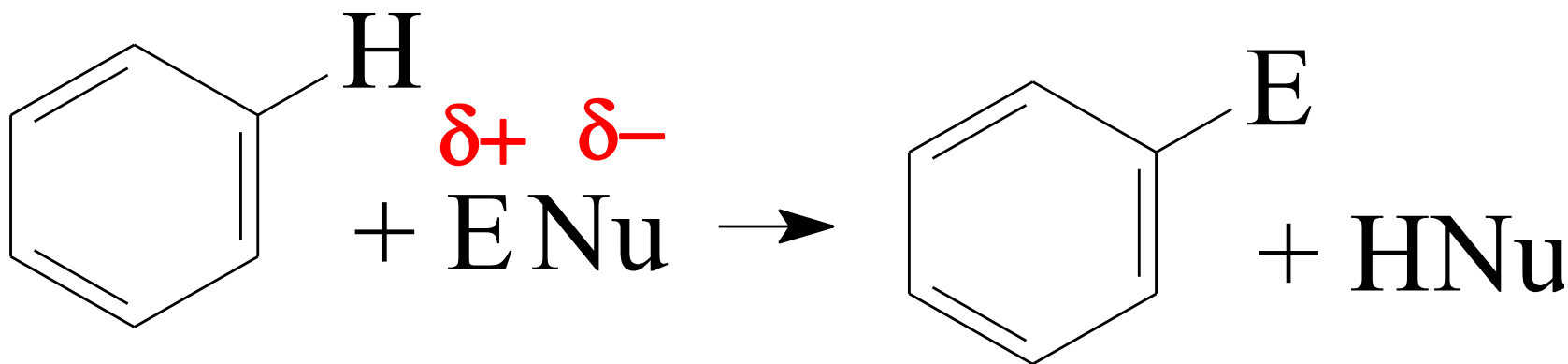
Электрофильными реагентами являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам.

Это могут быть как положительно заряженные частицы

(катионы NO_2 , 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.

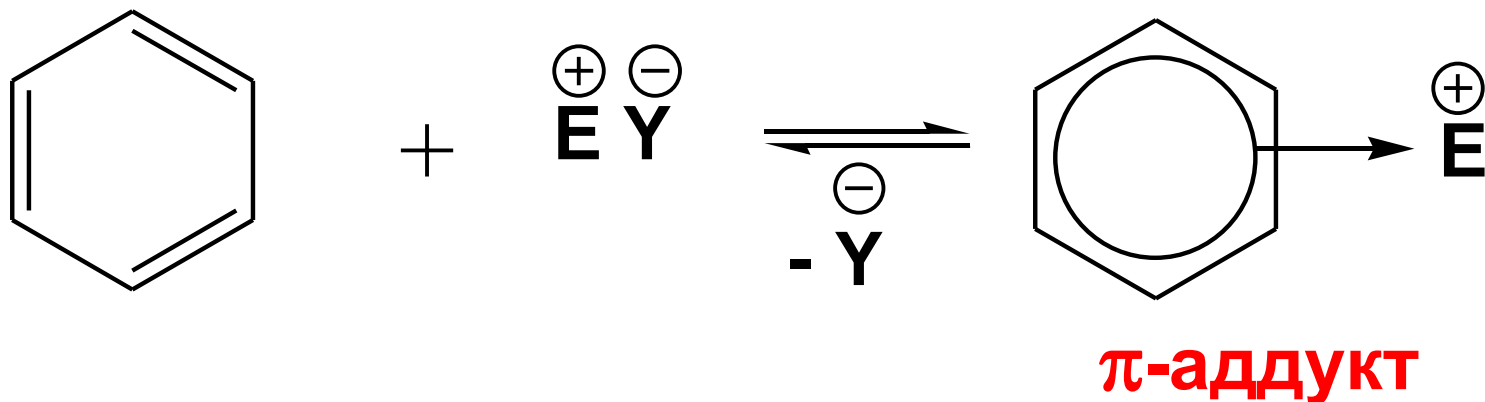


Механизм: S_E

Стадии механизма:

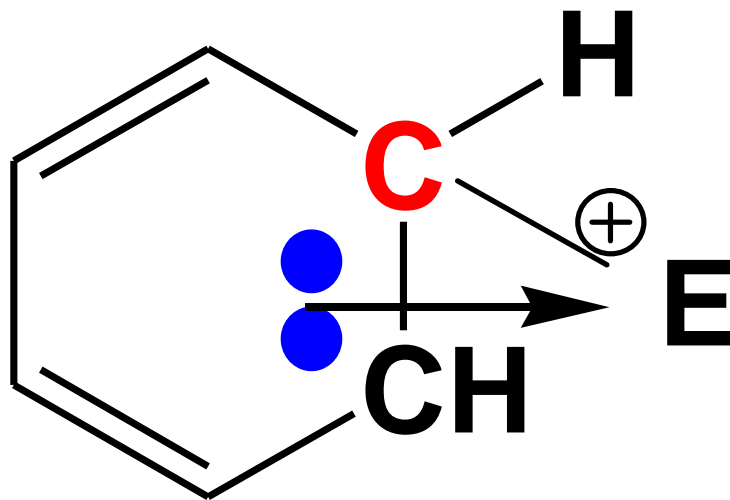
- Активация реагента; (получение активной формы электрофила);
- образование π -аддукта;
- образование σ -аддукта (*lim*);
- стадия отщепления протона;
- регенерация катализатора.

- 1) Реакция начинается с атаки электрофила и образования π -аддукта (π -комплекса, КПЗ)

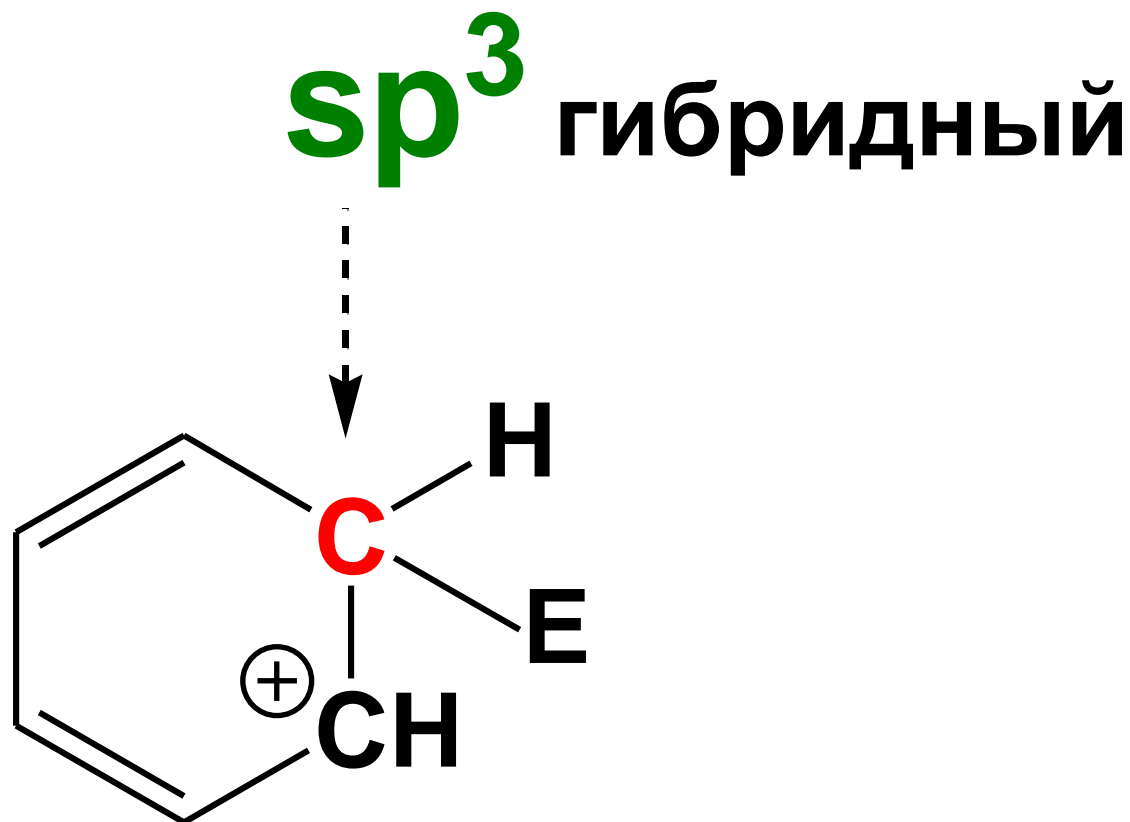


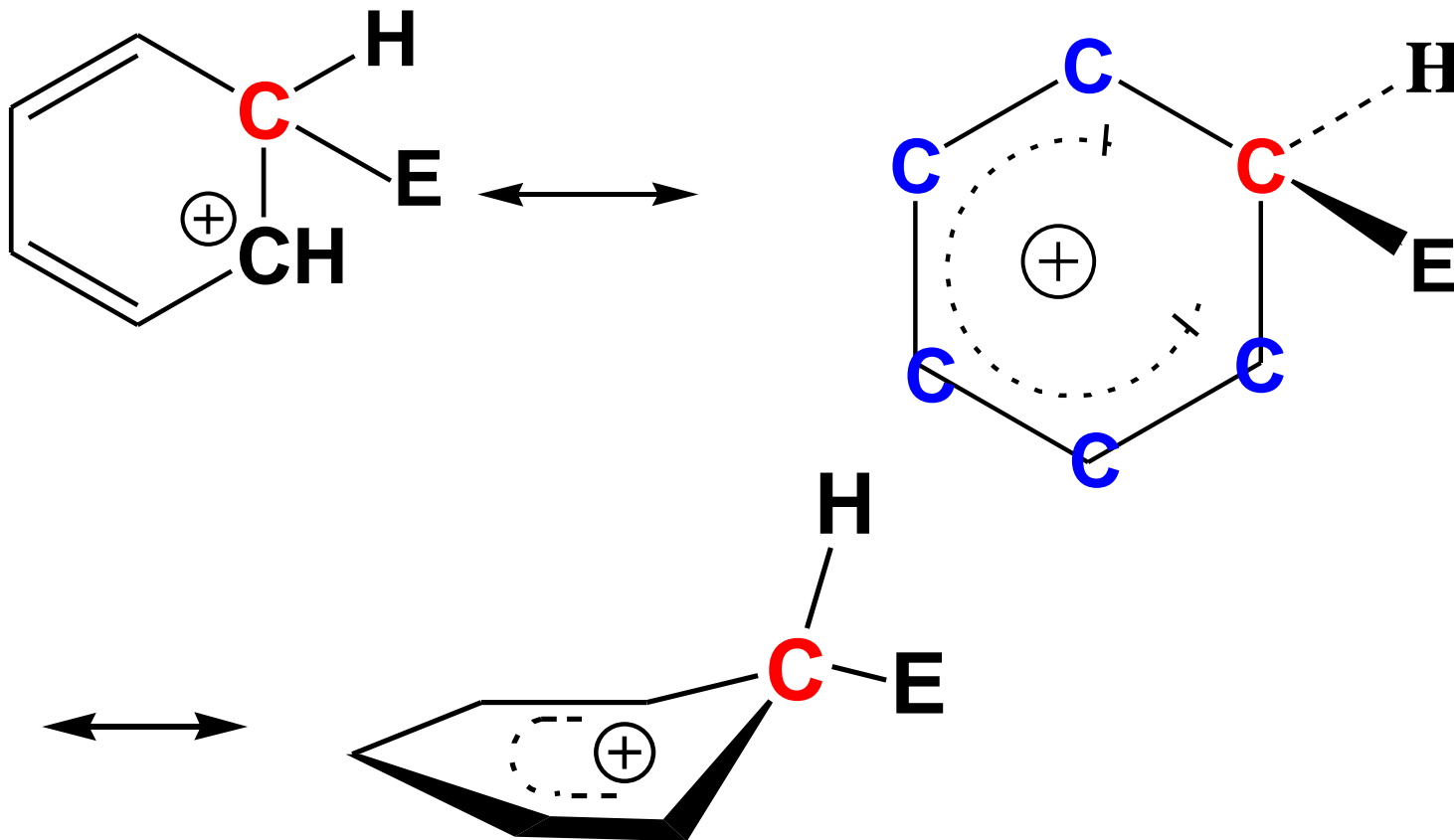
- 2) π -аддукт превращается в новую частицу, в которой возникает новая σ -связь С-Е. Это - σ -аддукт.

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



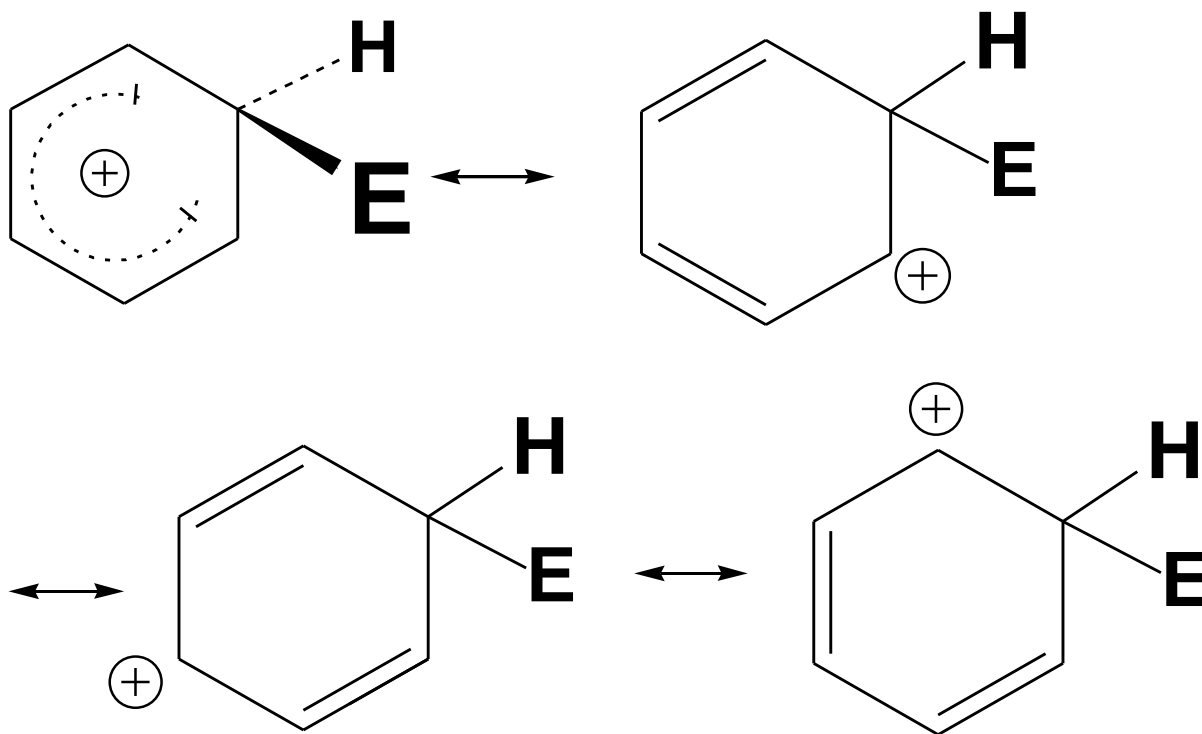
- Оставшиеся 4 электрона распределяются по пяти атомам С цикла бензола, т.к. шестой атом выходит из сопряжения вследствие образования 4-ой σ -связи. Очевидно, что этот атом С становится sp^3 гибридным.



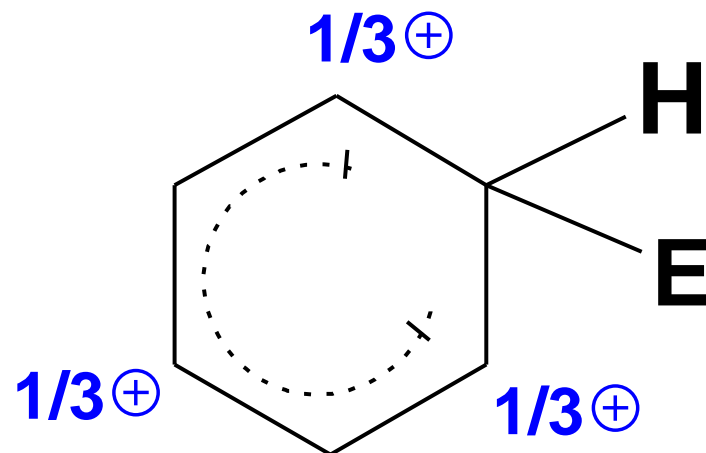


- **σ -аддукт является сопряженным карбокатионом, в котором положительный заряд делокализован по пяти атомам С. Шестой атом С находится в sp^3 -гибридном состоянии и в делокализации участия не принимает**

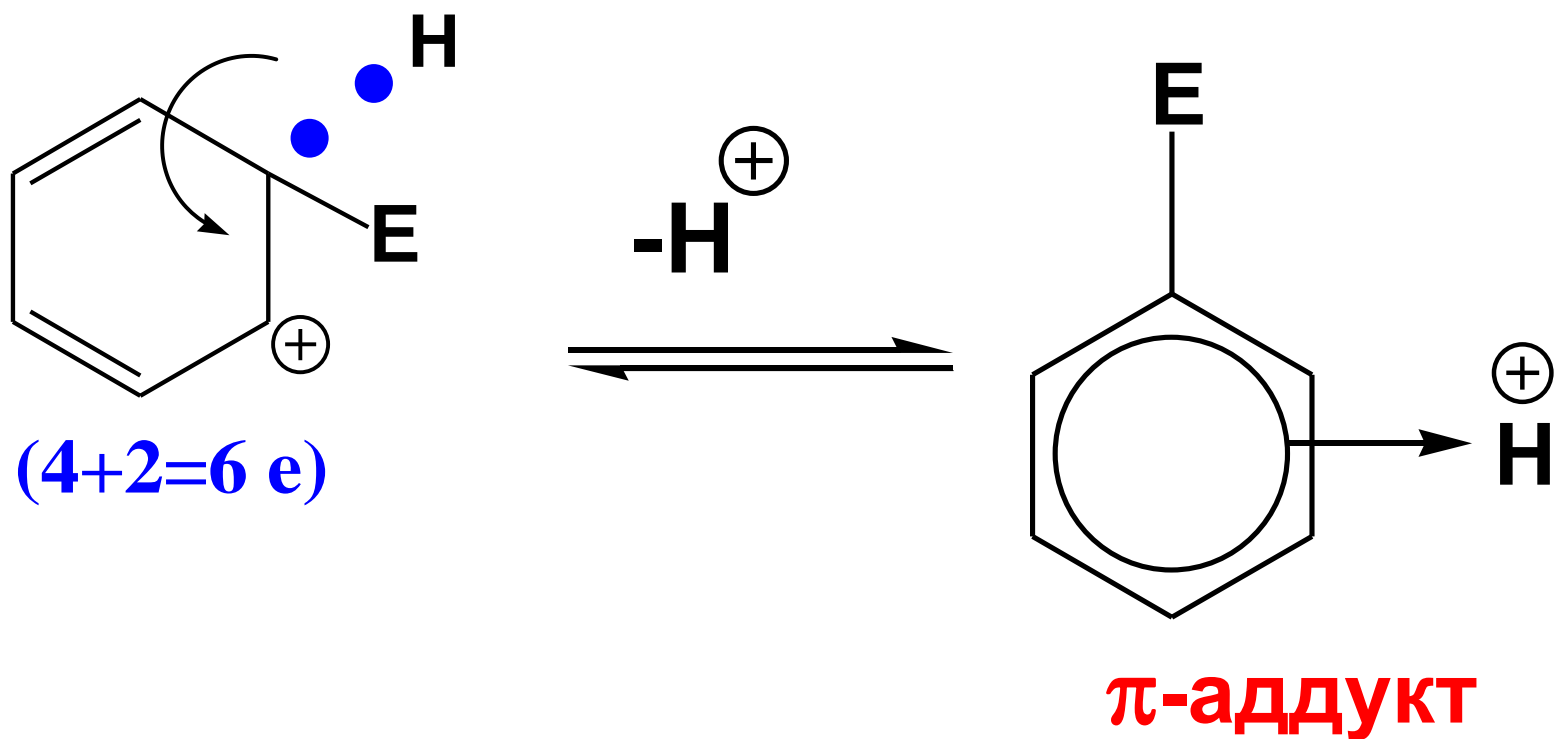
Распределение электронной плотности в σ -аддукте можно изобразить с использованием резонансных структур



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

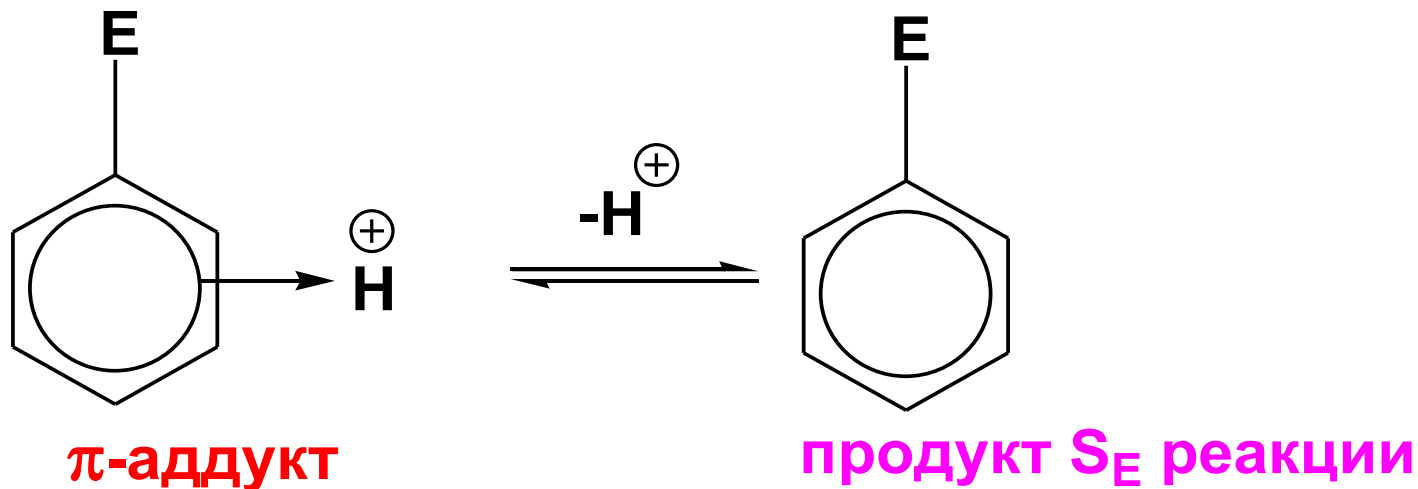


σ -Аддукт легко превращается опять в стабильную систему бензола за счет возвращения в сопряжение электронной пары связи С-Н и отщепления протона (H^+). В этом случае σ -аддукт выступает в роли С-Н кислоты.



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

Новый π -аддукт путем окончательного отщепления протона превращается в продукт реакции



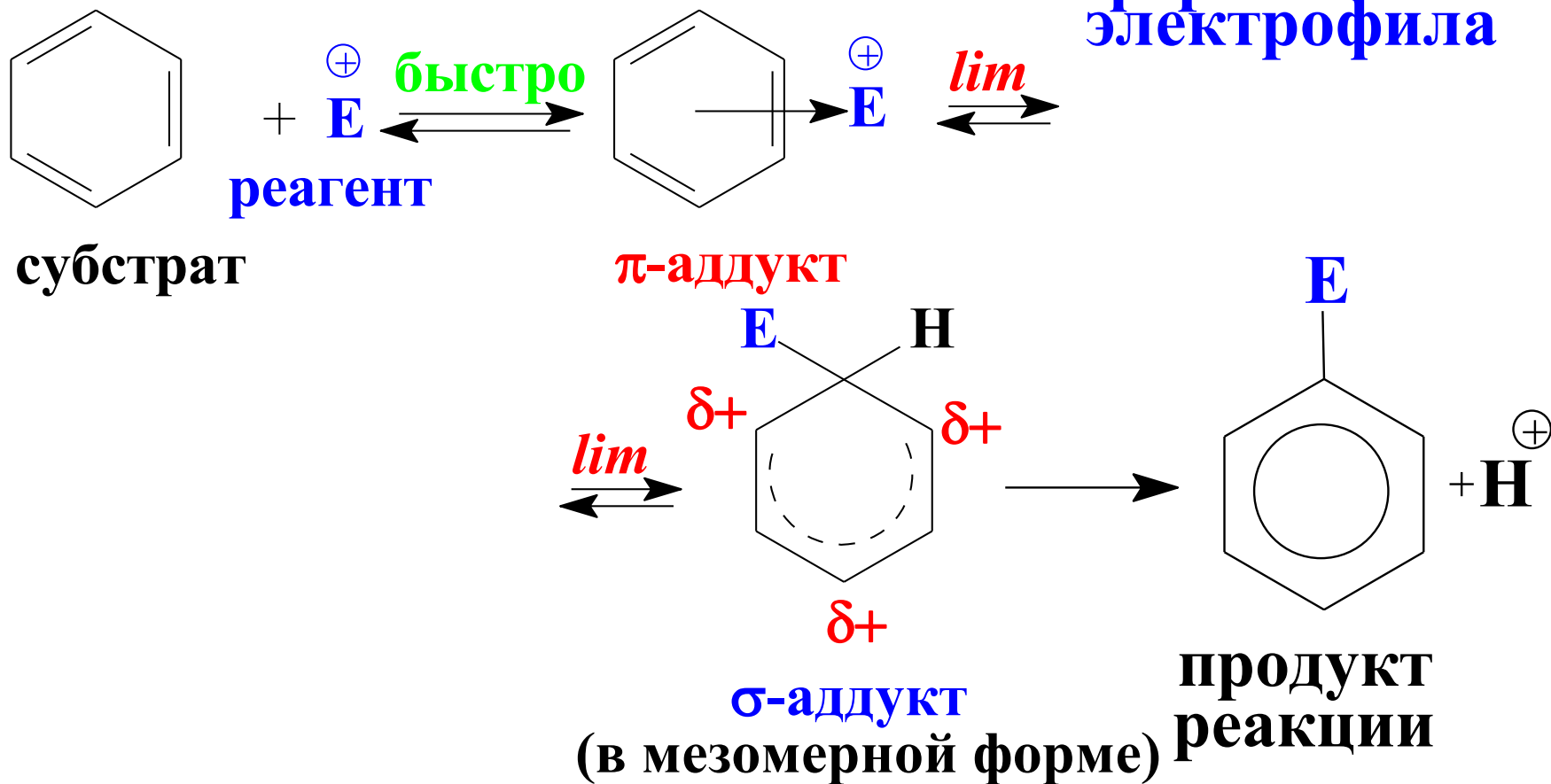
Следует запомнить, что атакующая частица данной реакции является электрофилом.

**Уходящая частица (в данном случае протон H^+)
называется электрофугом**

Механизм S_E -реакции



активная
форма
электрофила



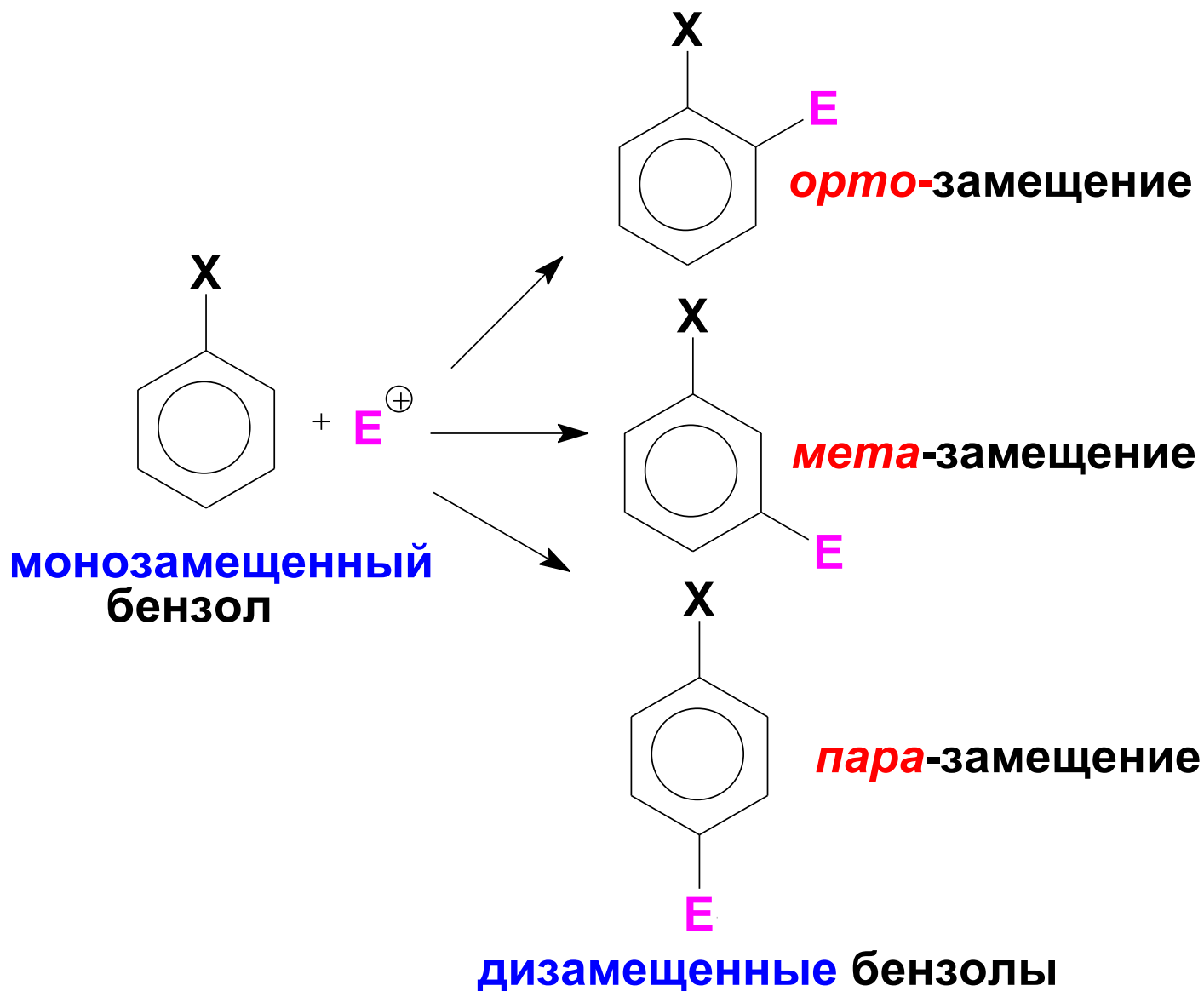
3. Влияние заместителей на скорость и направление S_E -реакций в монозамещенных бензолах

Заместители в бензольном кольце нарушают равномерность распределения π -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 H 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).

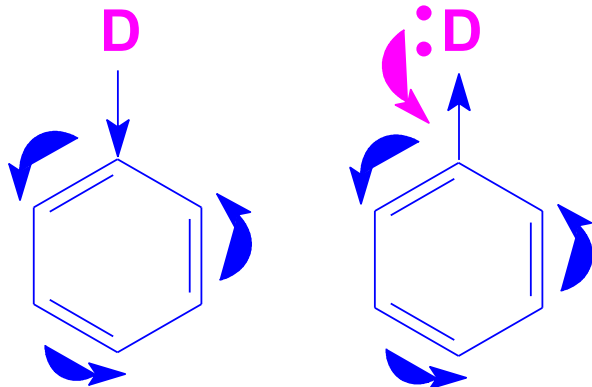
По влиянию на скорость S_E -реакций заместители являются:

- **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).

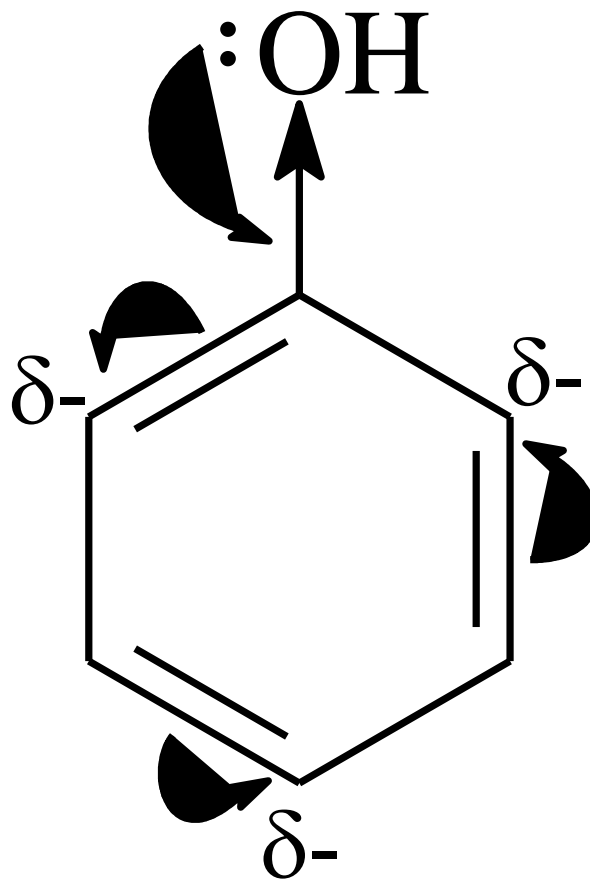
- **Заместители I рода – о-, п-ориентанты.** Они направляют электрофильный реагент в о- и п-положения ароматического кольца.



+/- или +M- > -I эффект

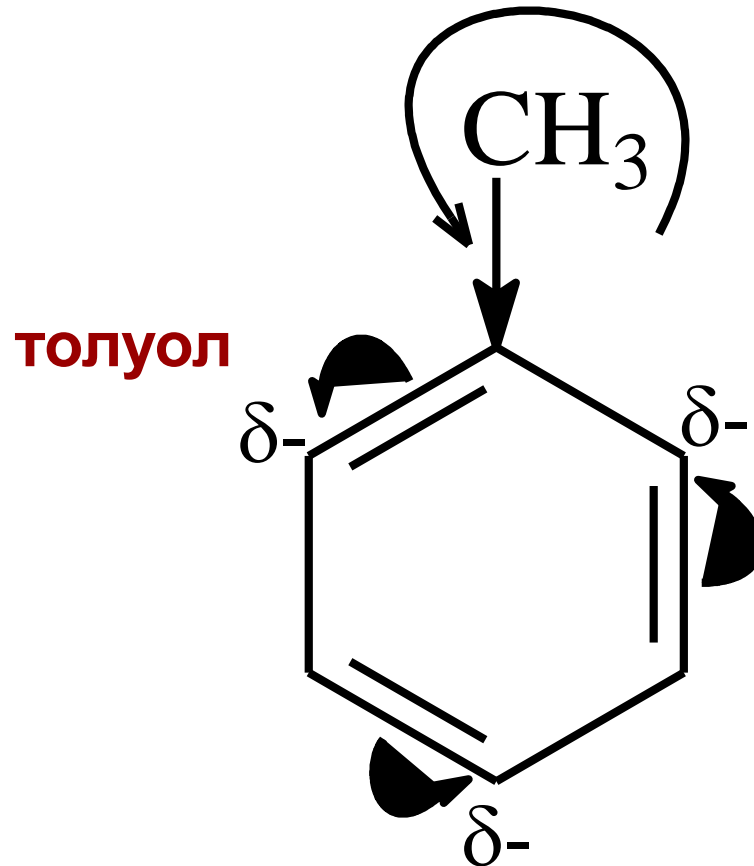
X
I

Заместители I рода – o-, п-ориентанты

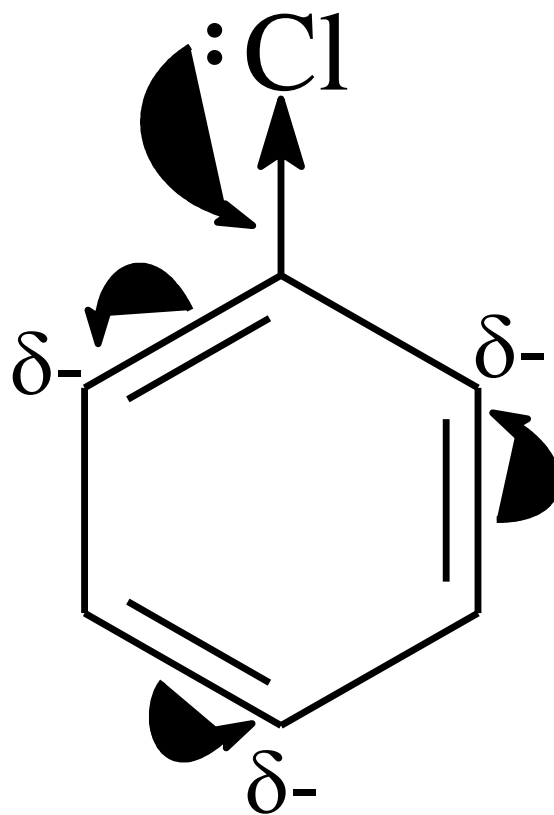


фенол

Заместители I рода – o-, p-ориентанты



Заместители I рода – o-, p-ориентанты

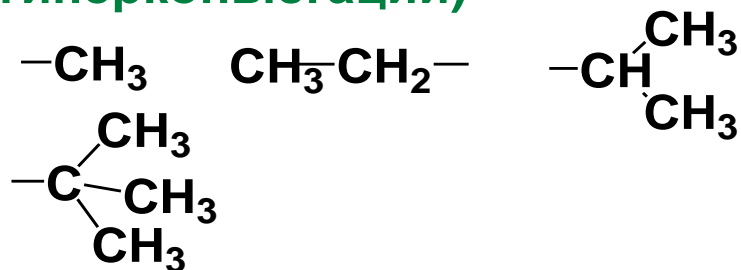


хлорбензол

орто-, пара-Ориентанты (заместители I рода)

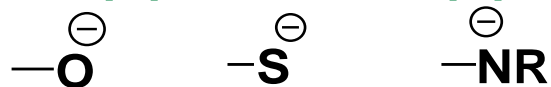
- Относятся все электронодонорные заместители, а также галогениды
- ЭД-заместители стабилизируют π - и σ -аддукты и облегчают их образование
- 1) ЭД-заместители (**D**):

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

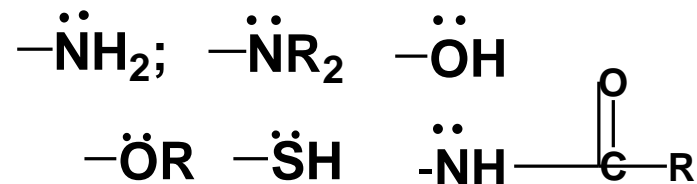


$-\text{CH}_2^-\text{M}^+$ и др.

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



в) (-I -эффект < M -эффекта)

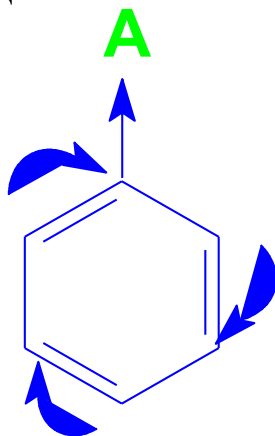


2) Галогениды

(-I -эффект >> + M -эффект)



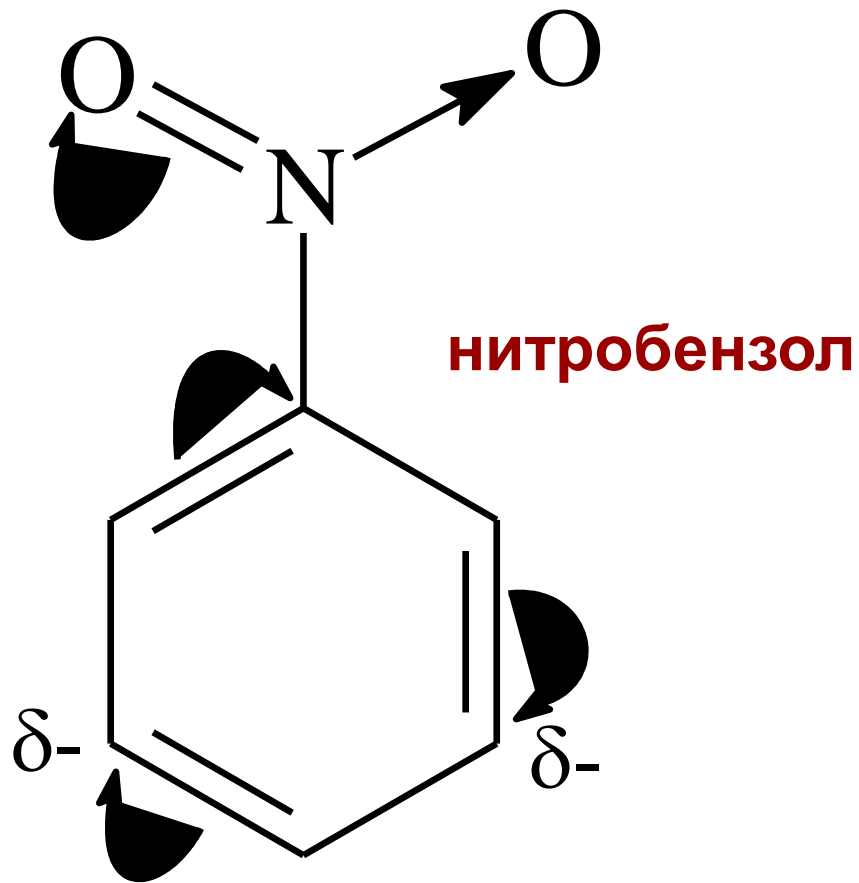
- **Заместители II рода – м-ориентанты.**
- Они направляют электрофильный реагент в м-положение ароматического кольца.



-I- или -M-, -I эффект

X

Заместители II рода – м-ориентанты



Заместители II рода – м-ориентанты

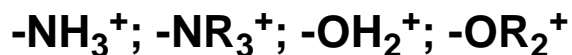


мета-Ориентанты (заместители II рода)

- Относятся **электроноакцепторные** заместители
- **ЭА-заместители дестабилизируют π - и σ -аддукты и затрудняют их образование**
- **ЭА-заместители (А):**

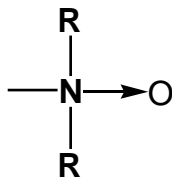
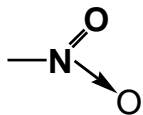
а) **ониевые катионы или катионные заместители**

(-I -эффект)



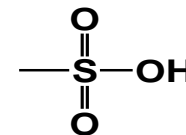
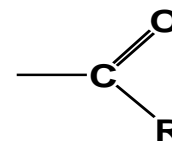
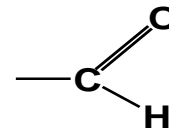
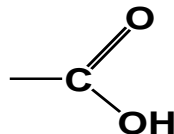
б) **группы с донорноакцепторными связями**

(-I -эффект, -M -эффект)



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

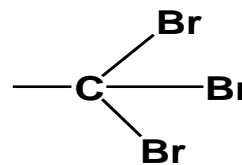
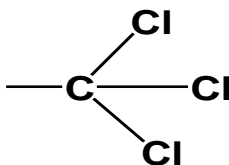
(-I -эффект, -M -эффект)



г) **группы содержащие гетероатомы с**

высокой ЭО

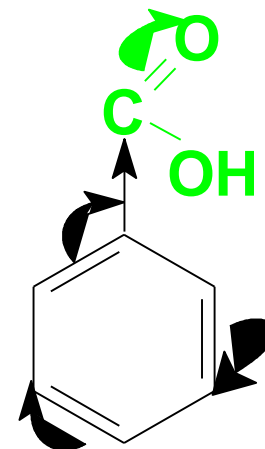
(-I -эффект)



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 σ -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:

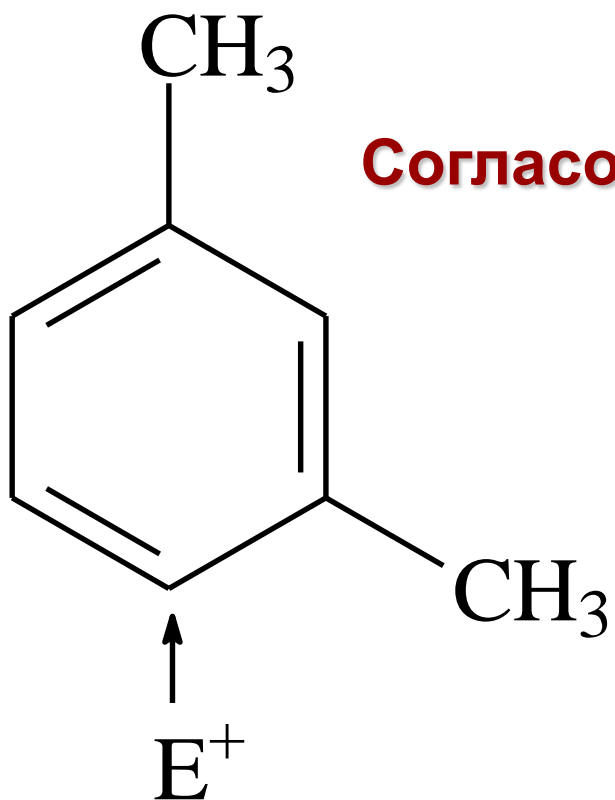
1) **согласованная ориентация**: оба заместителя направляют E^+ в одни и те же положения кольца.

2) **несогласованная ориентация**:

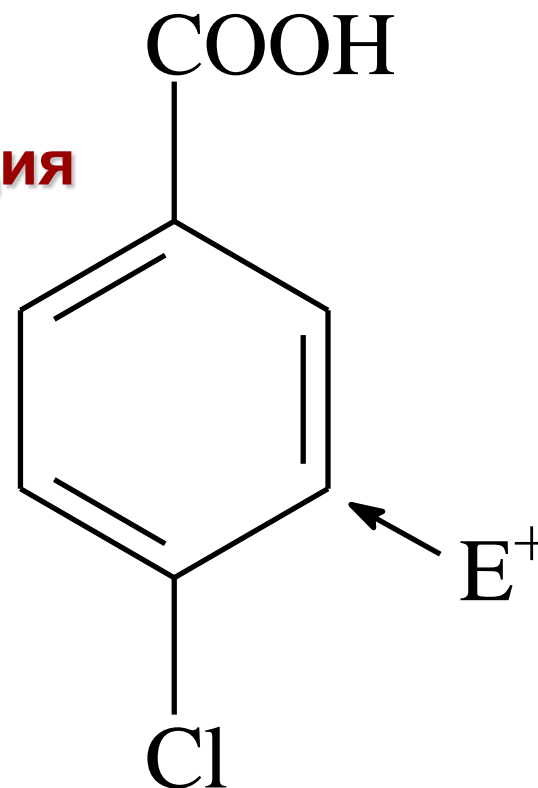
Заместители направляют E^+ в **разные** положения кольца, конкурируют между собой. В реакции образуется смесь продуктов. В этих случаях ориентацию электрофила в основном определяет:

- а) более **сильный ЭД** заместитель; или
- б) если нет ЭД, то более **слабый ЭА** заместитель.

Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

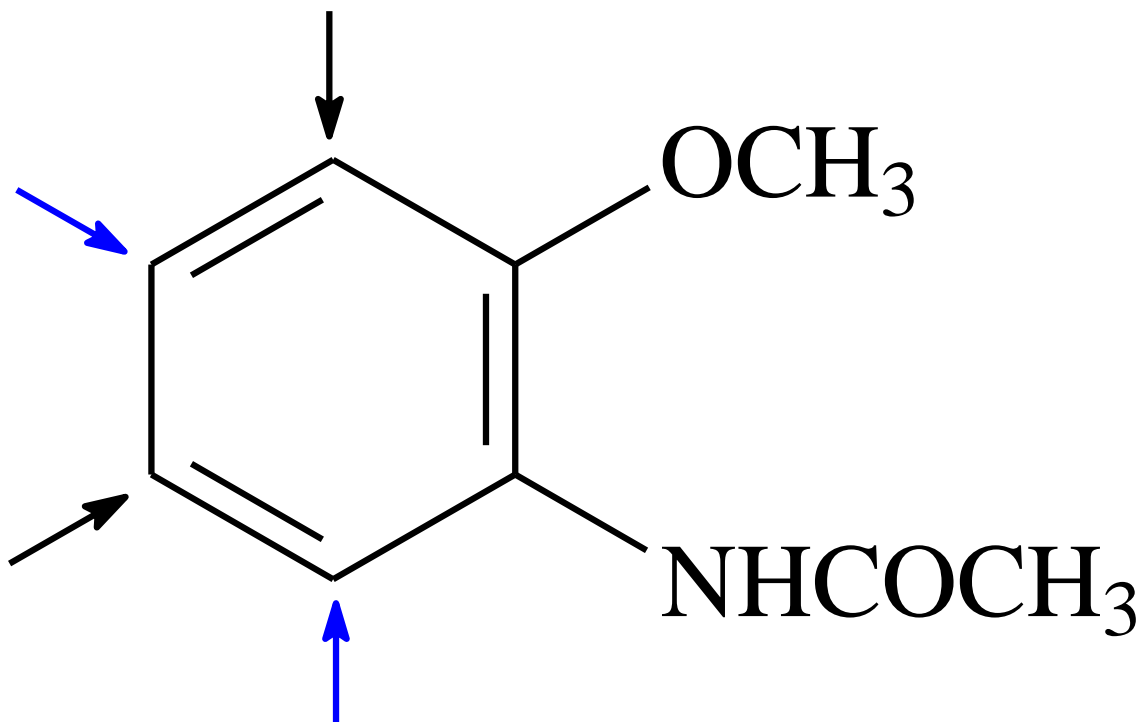


Согласованная ориентация



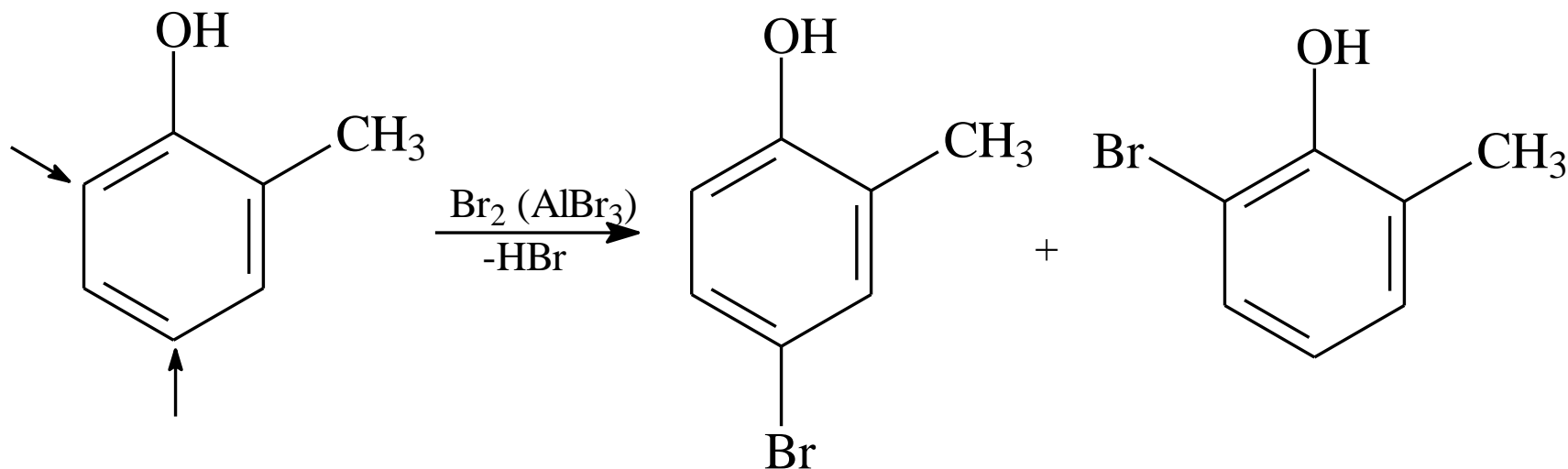
Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

Несогласованная ориентация



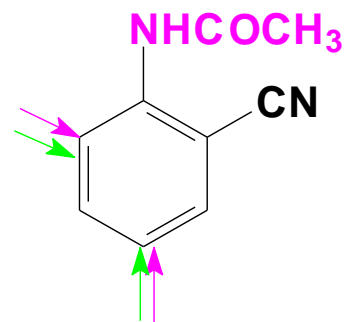
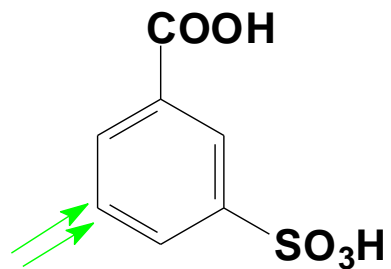
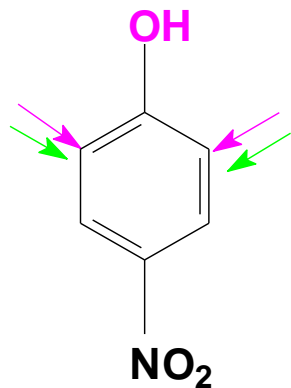
Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

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

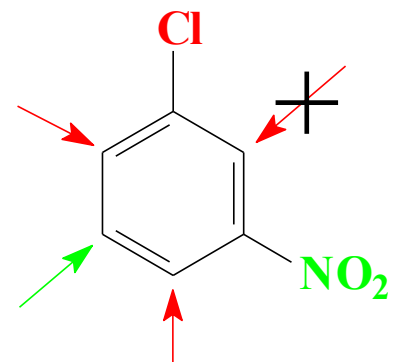
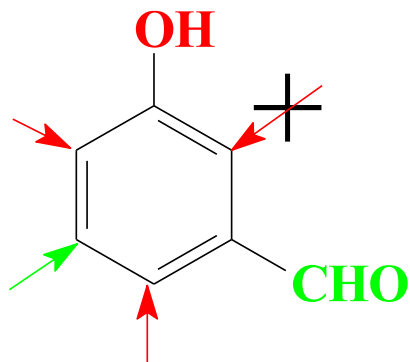
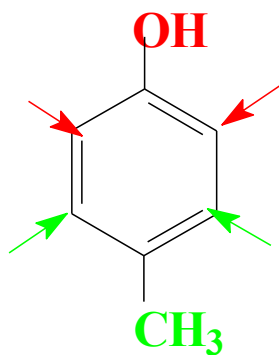


$\text{NH}_2, \text{OH}, \text{NR}_2, \text{O}^- > \text{OR}, \text{OCOR}, \text{NHCOR} > \text{R}, \text{Ar} > \text{галогены}$
> мета-ориентанты

Примеры согласованной ориентации:



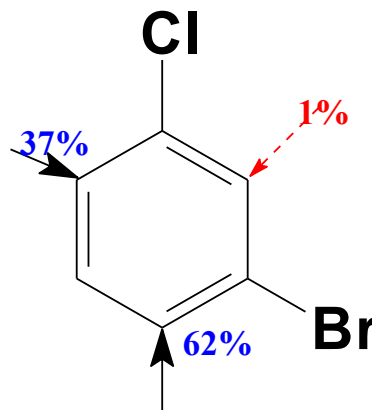
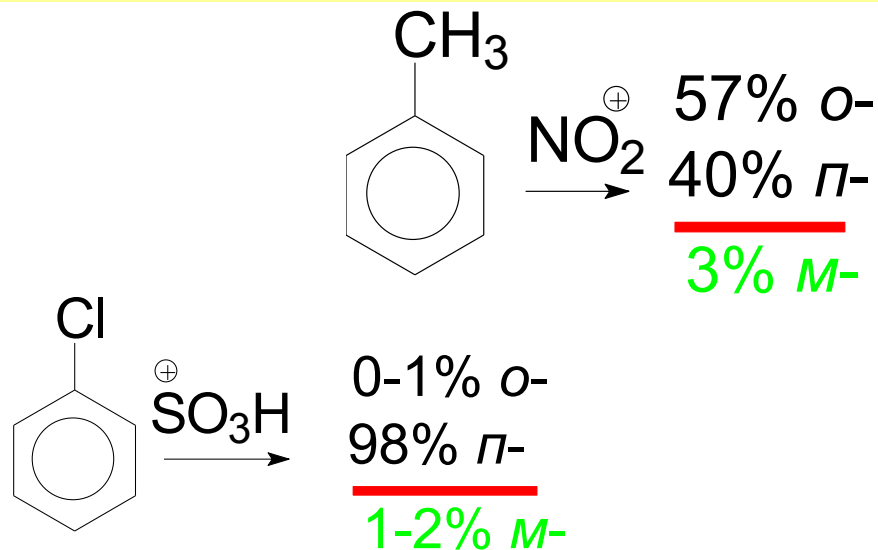
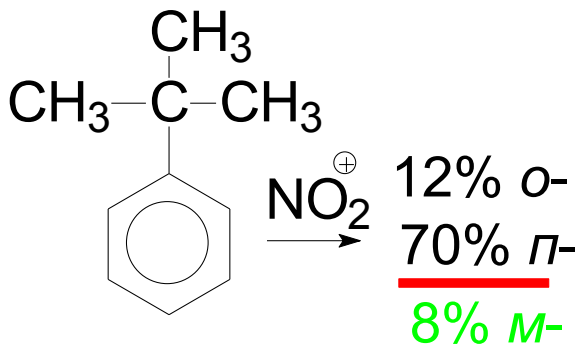
Примеры несогласованной ориентации:



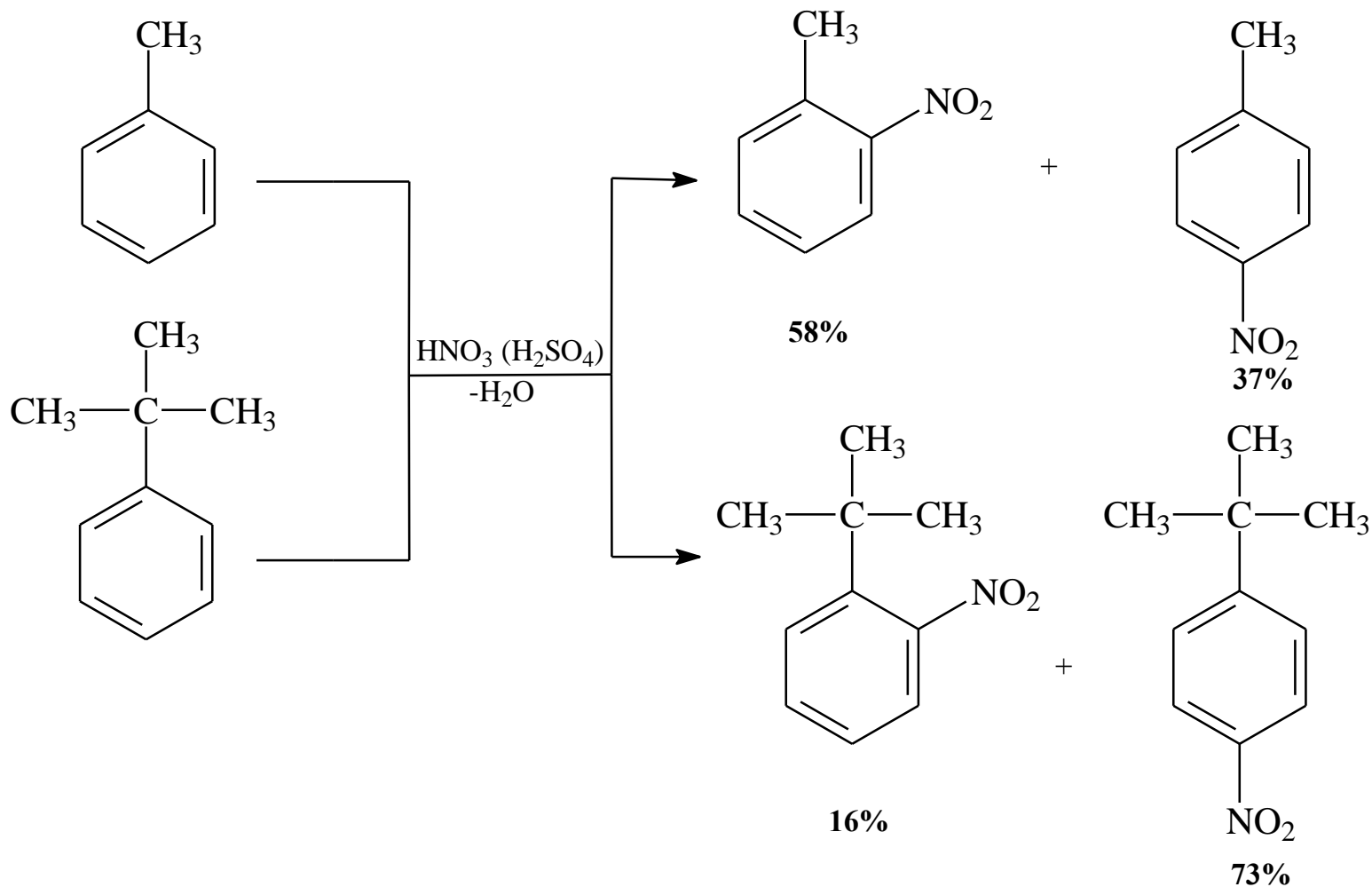
Стерический (пространственный) фактор

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

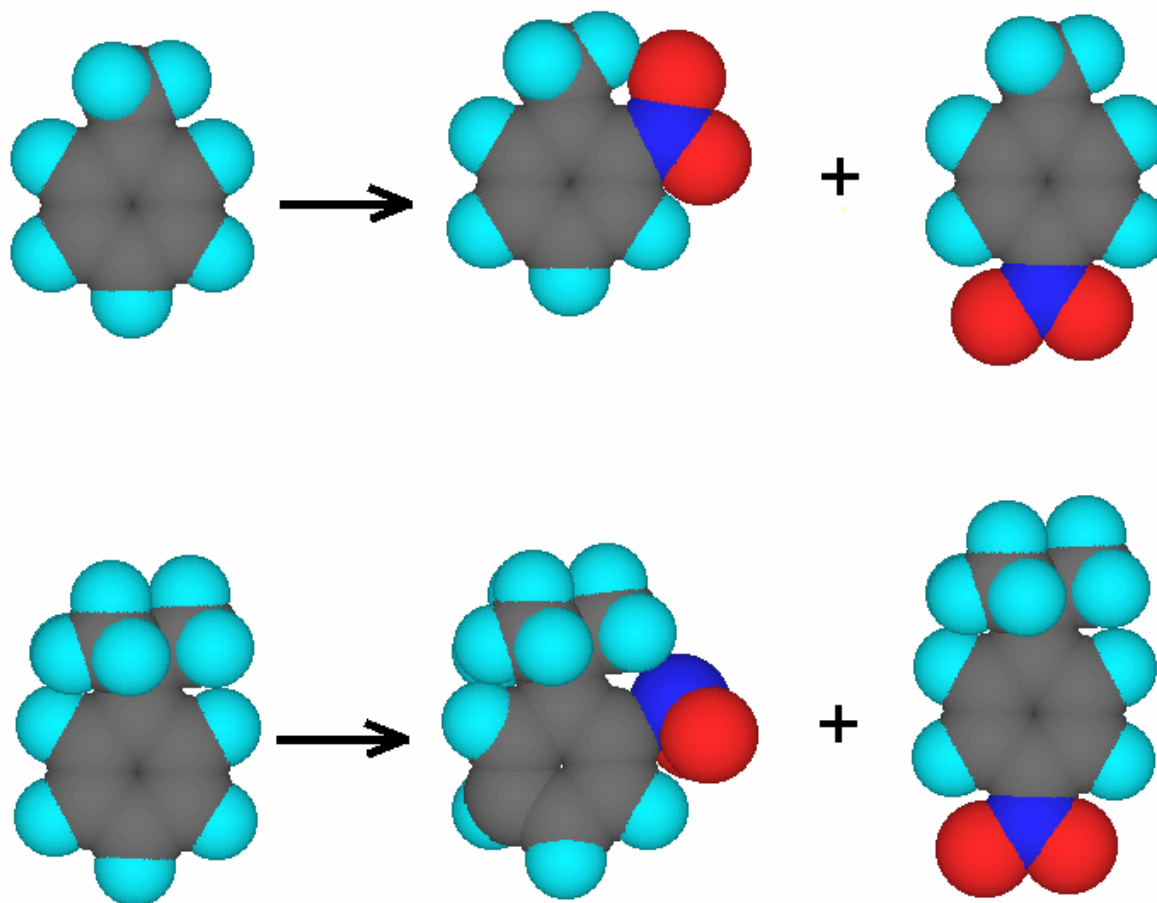
- имеется объемный заместитель в кольце;
- E^+ большой по объему;
- оба (заместитель и E^+) объемные.



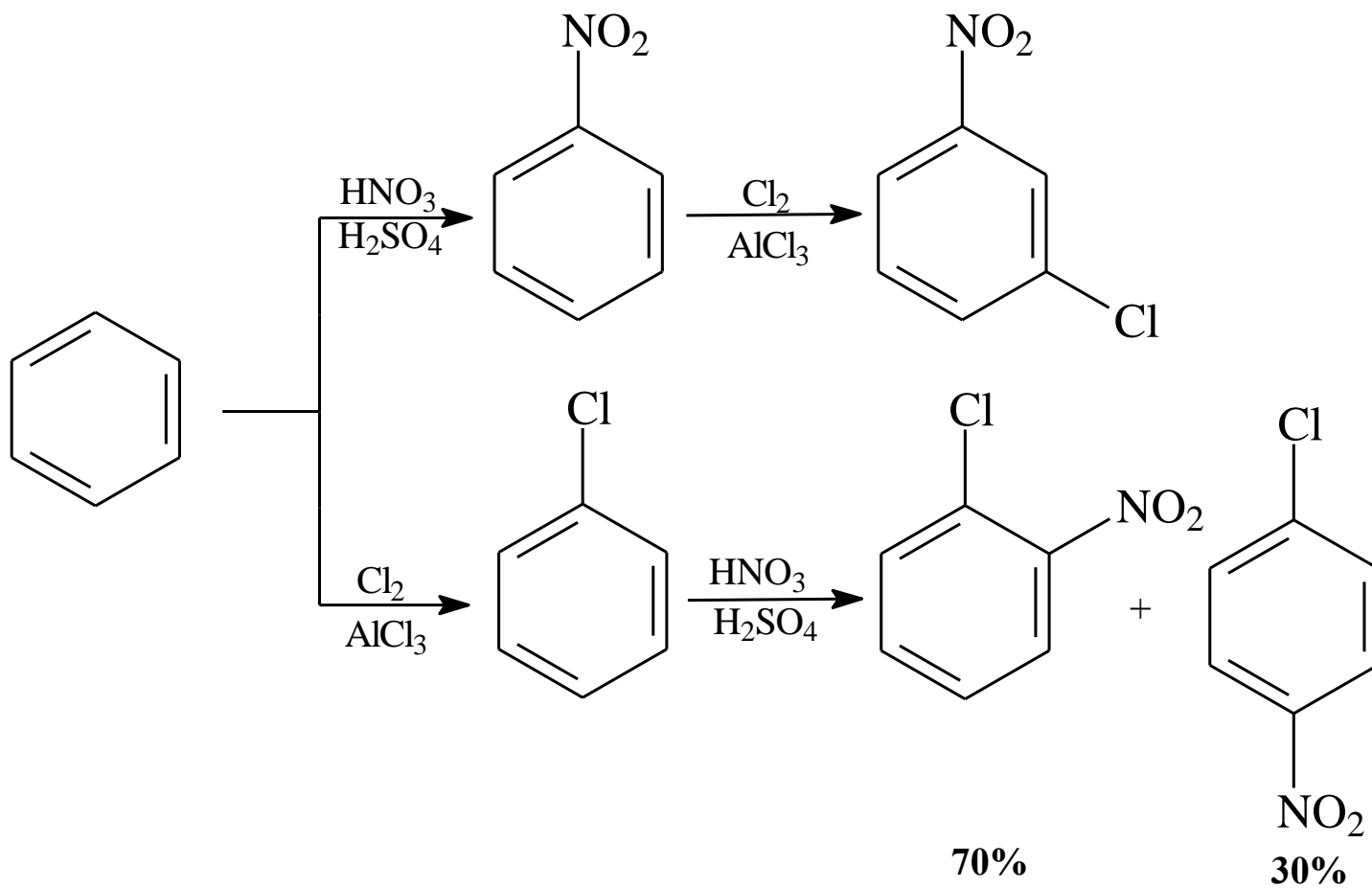
Влияние заместителей на реакционную способность



Влияние заместителей на реакционную способность



Влияние заместителей на реакционную способность



Влияние заместителей на реакционную способность

