

ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Это реакции нитрования, галогенирования и сульфирования, алкилирования и ацилирования аренов.

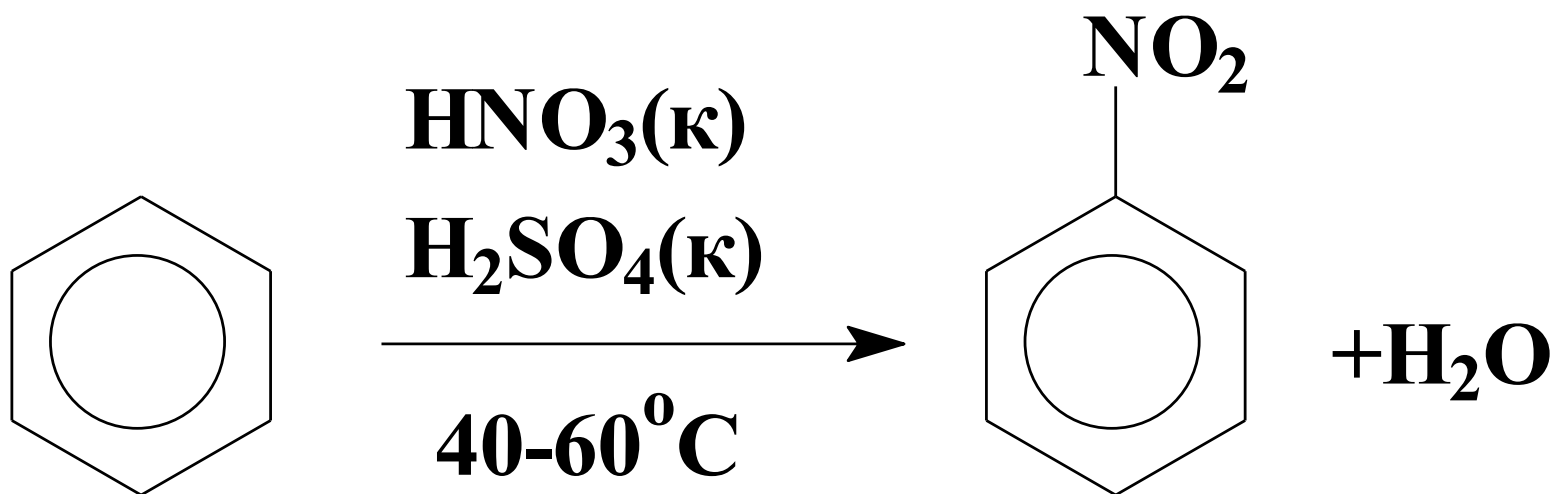
Реакции нитрования, галогенирования и сульфирования осуществляются почти со всеми ароматическими соединениями.

Алкилирование и ацилирование идет с соединениями, не содержащими в кольце ЭА заместителей.

1. Нитрование.

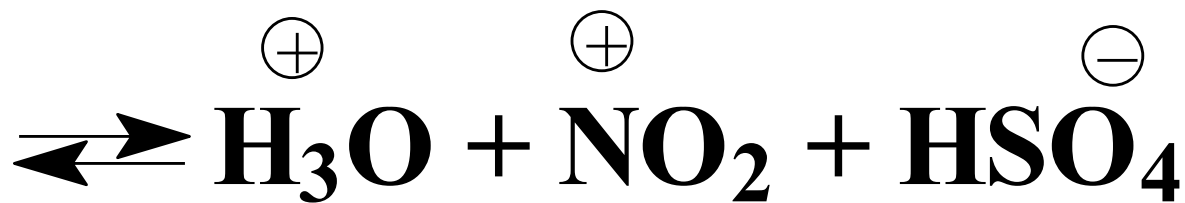
1.1. Нитрование бензола проводят нитрующей смесью: $\text{HNO}_3(\text{конц}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})$

Реакция экзотермическая, является методом синтеза ароматических нитросоединений.



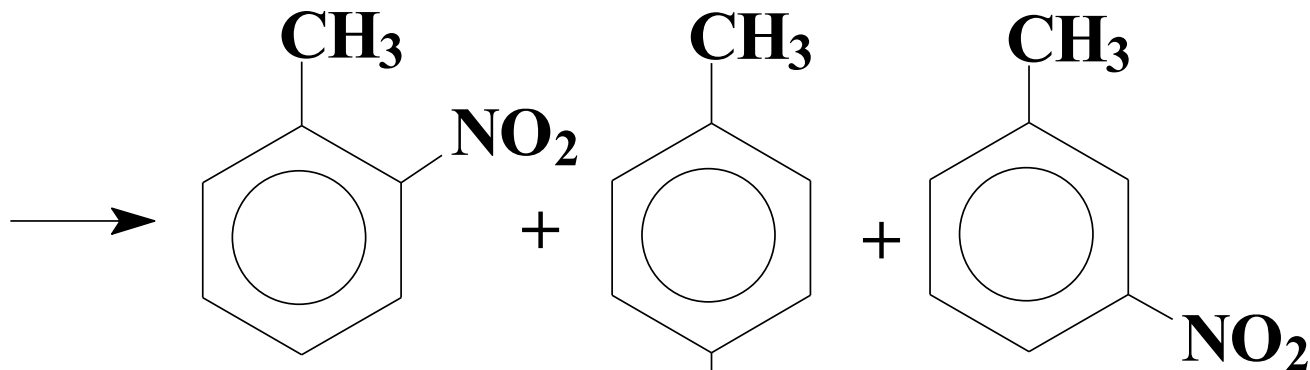
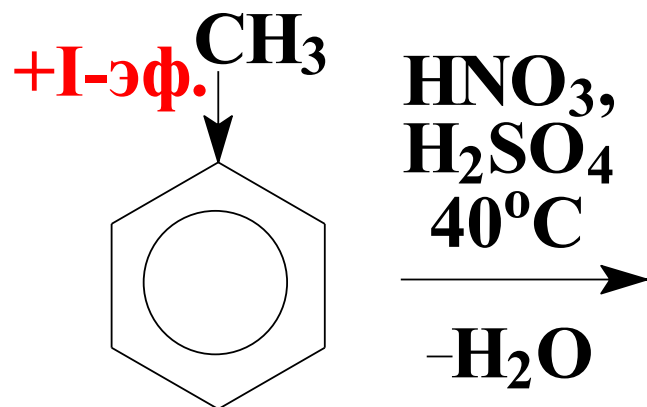
нитробензол

Механизм: S_E



ИОН
НИТРОНИЯ
 E^{\oplus}

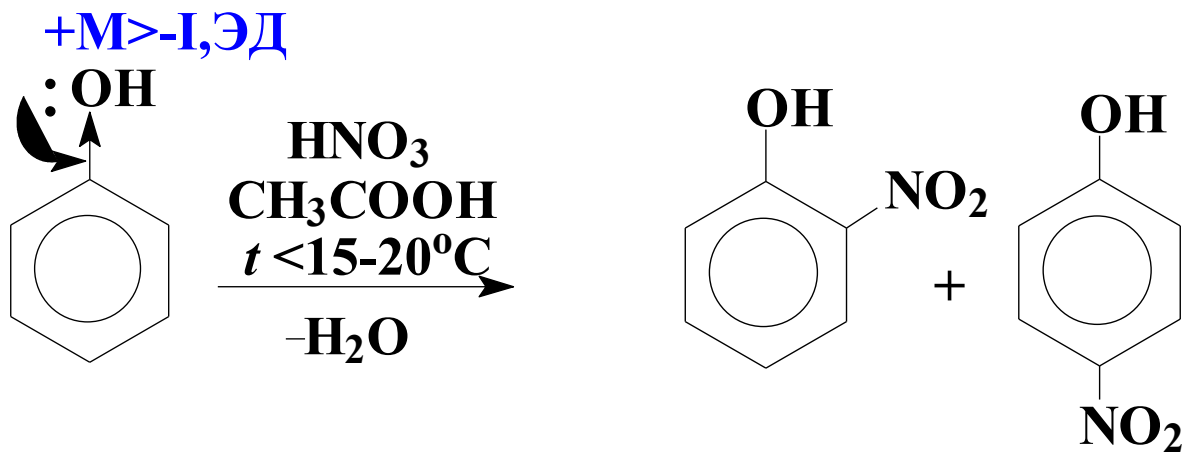
1.2. Нитрование производных бензола с ЭД заместителем. Эти соединения более реакционноспособны, чем бензол.



**Соотноше-
ние
продуктов** **58**

38

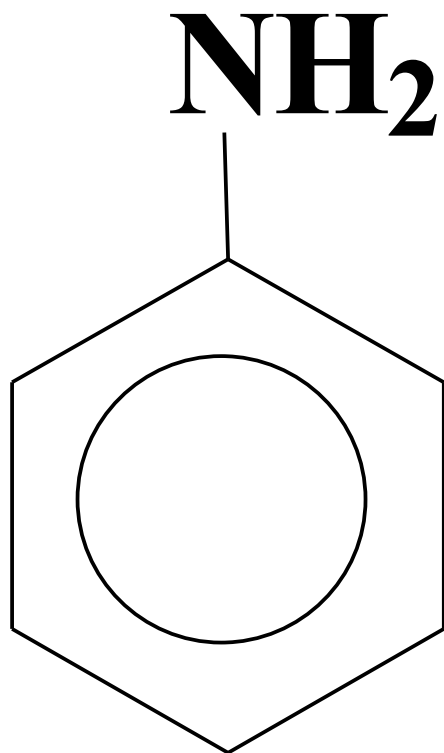
4



**Соотноше-
ние
продуктов 40**

60

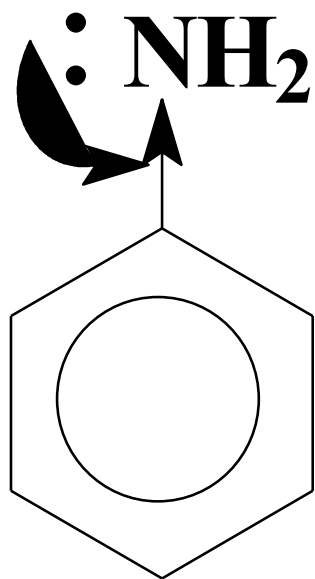
При наличии NH_2 -группы в арене действие нитрующей смеси приводит к **осмолению**



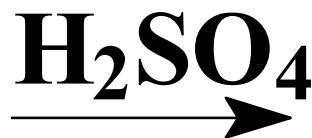
**черная
смола**

Для нитрования NH_2 -группу сначала **защищают**:
а) в виде соли (аммонийная защита) при действии избытка серной кислоты:

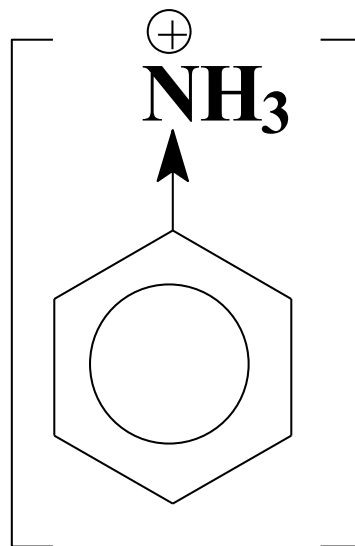
+M > -I, ЭД



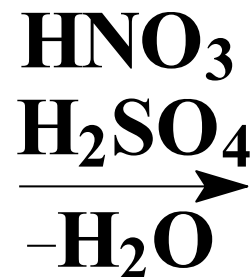
Анилин

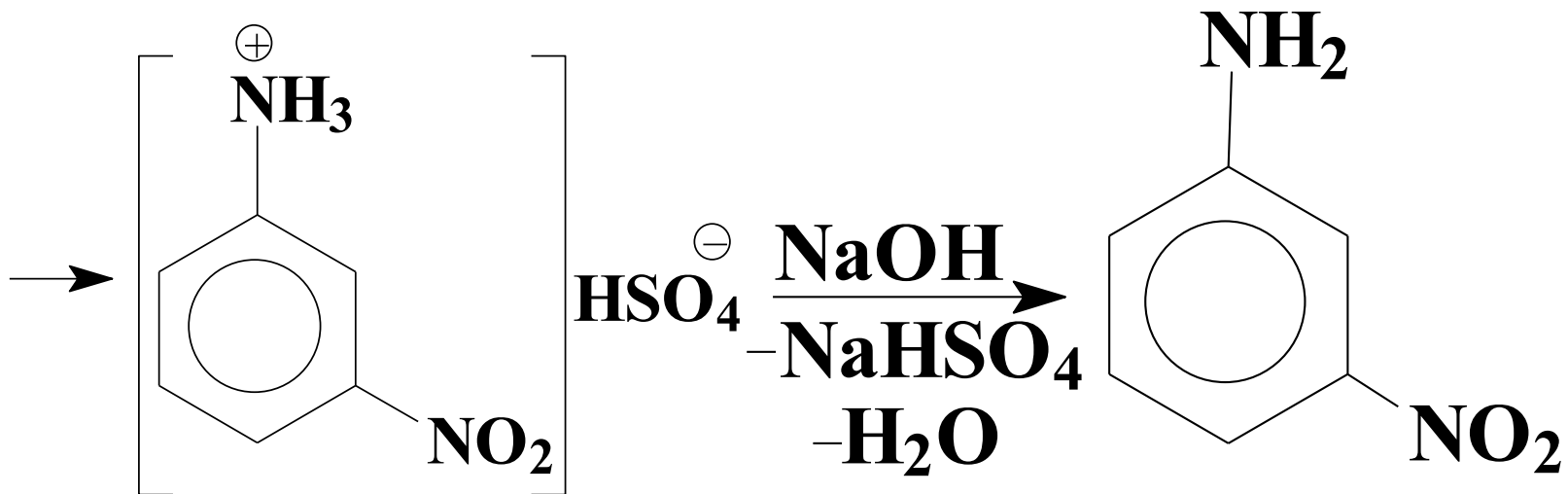


-I, ЭА



**гидросульфат
анилинния**

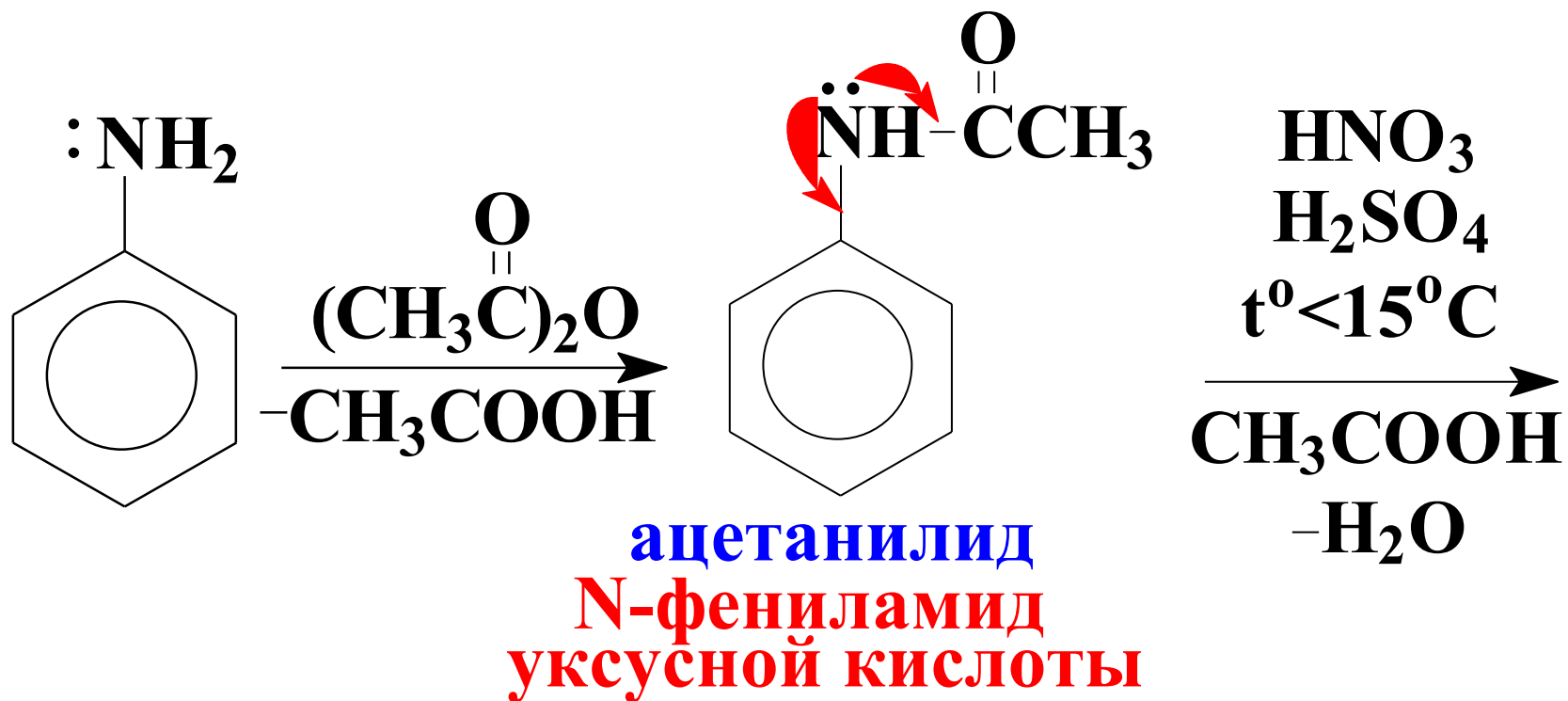


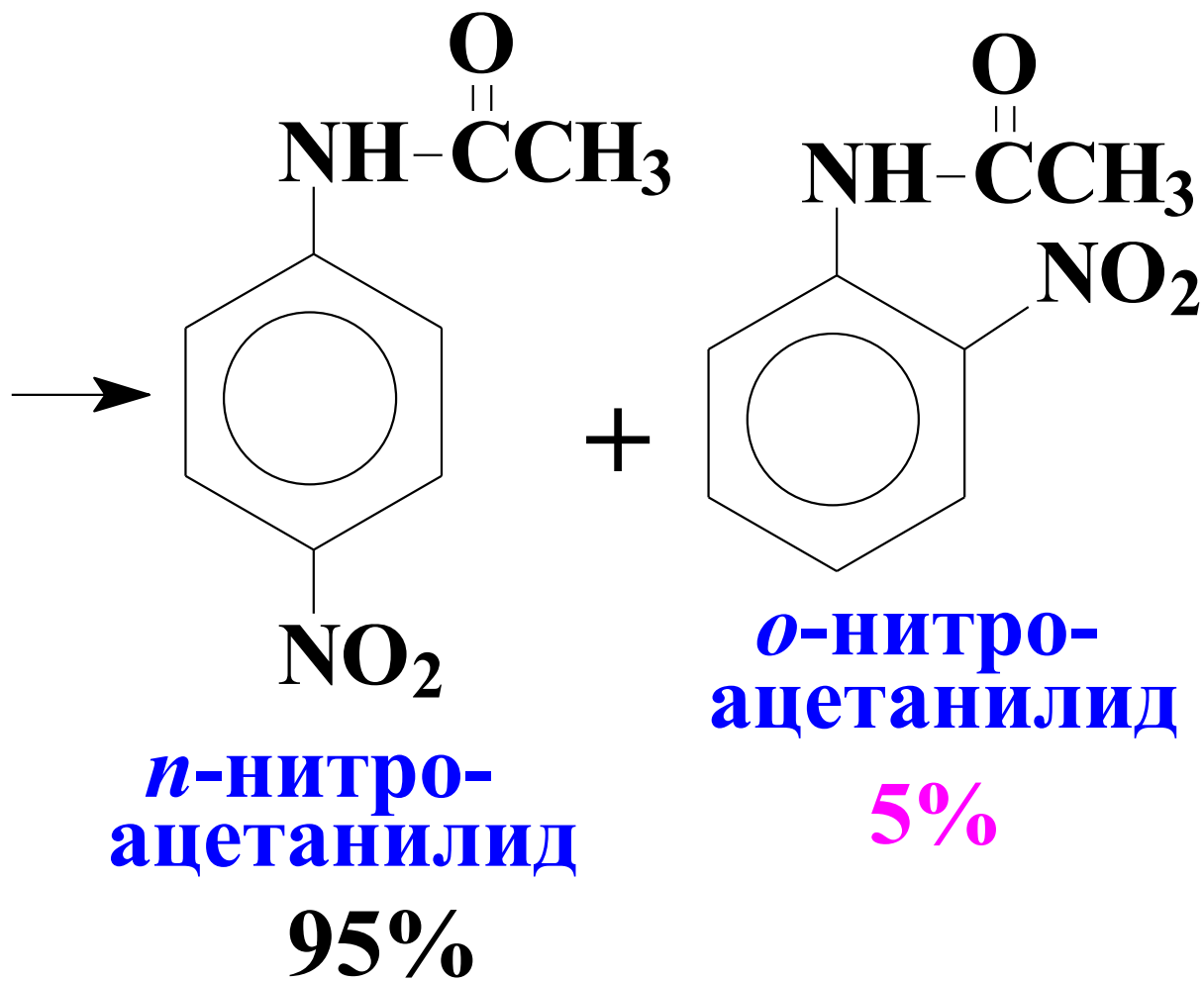


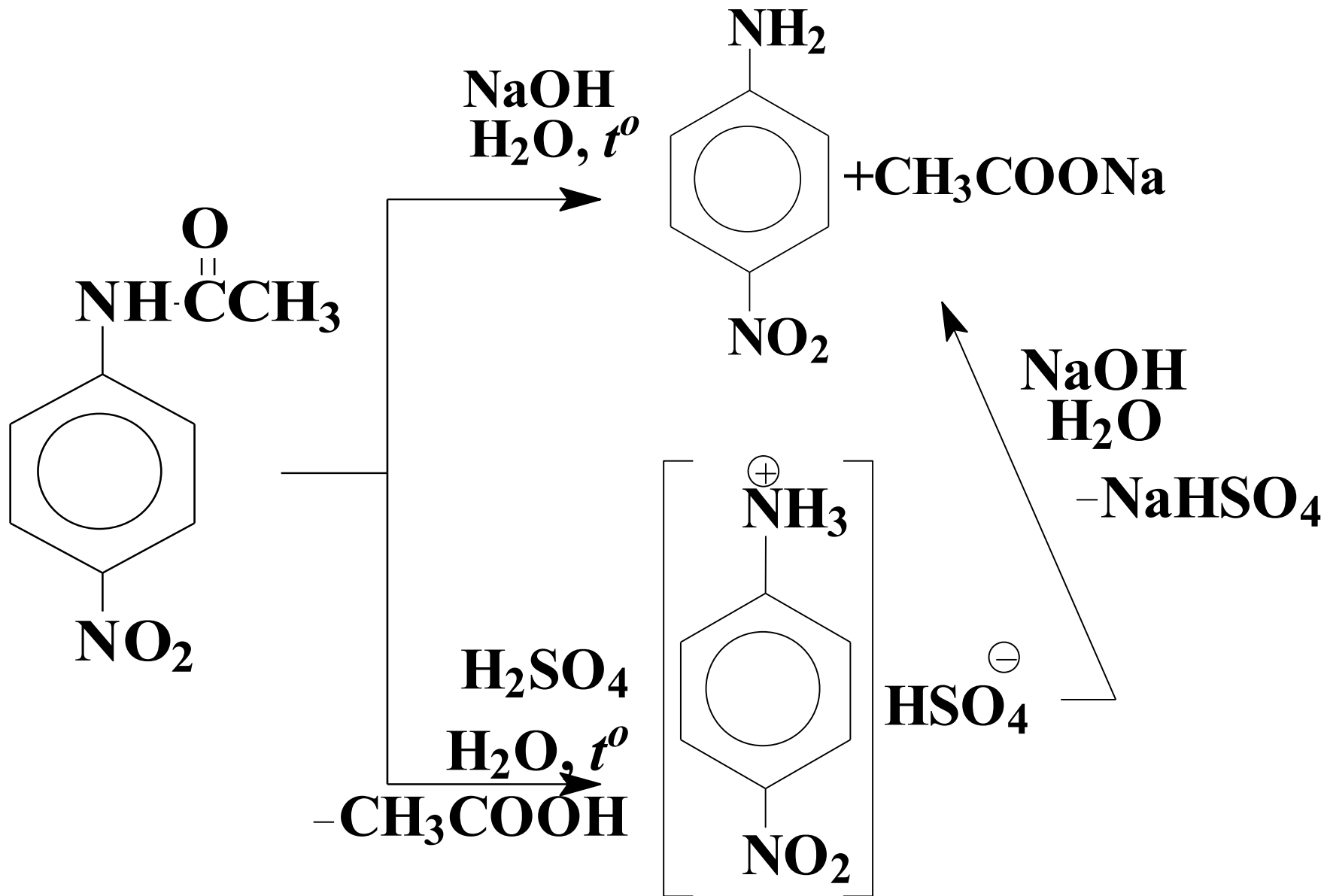
**Гидросульфат
m-нитроанилина**

m-нитроанилин

б) Ацильная защита:





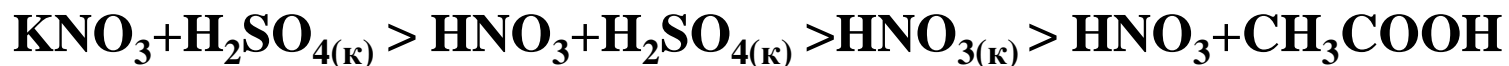


1.3. Нитрование производных бензола с ЭА заместителем

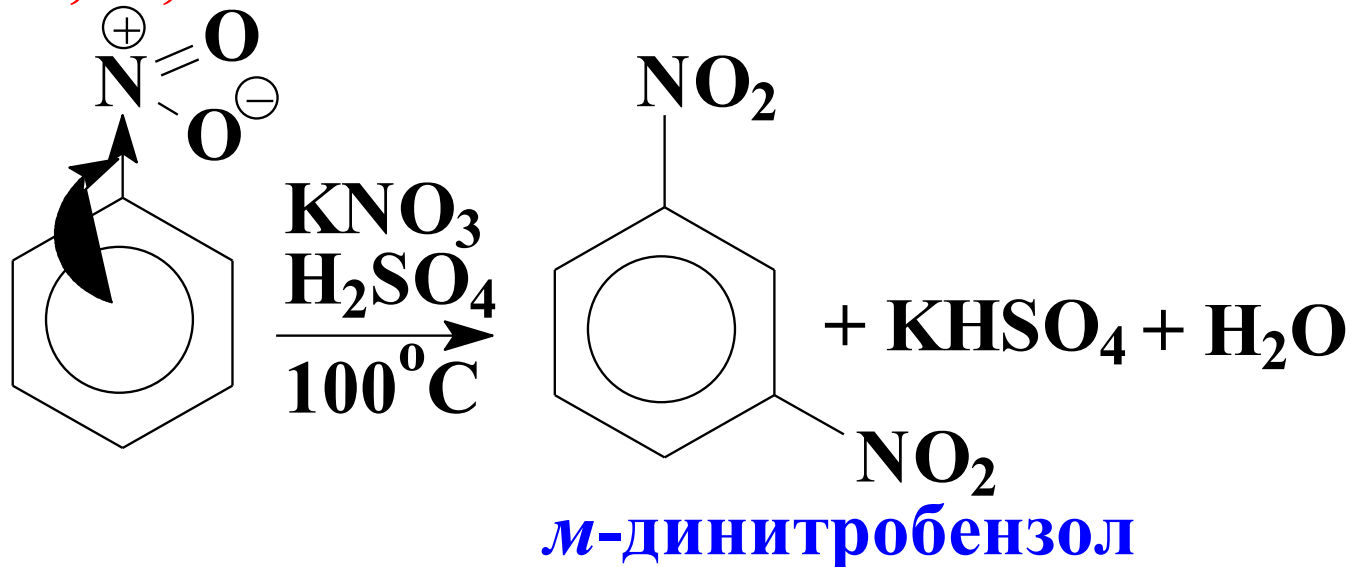
идет в более жестких условиях:

- при повышенных температурах,
- с большим временем реакции,
- с более активным нитрующим средством.

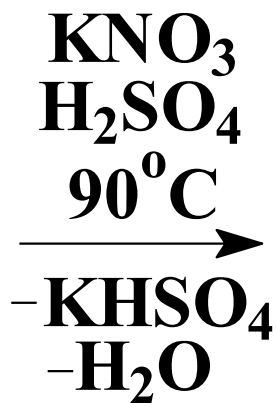
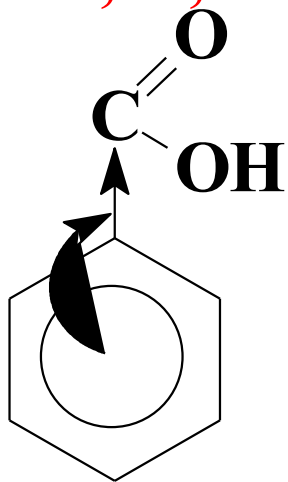
Активность нитрующего реагента уменьшается в ряду:



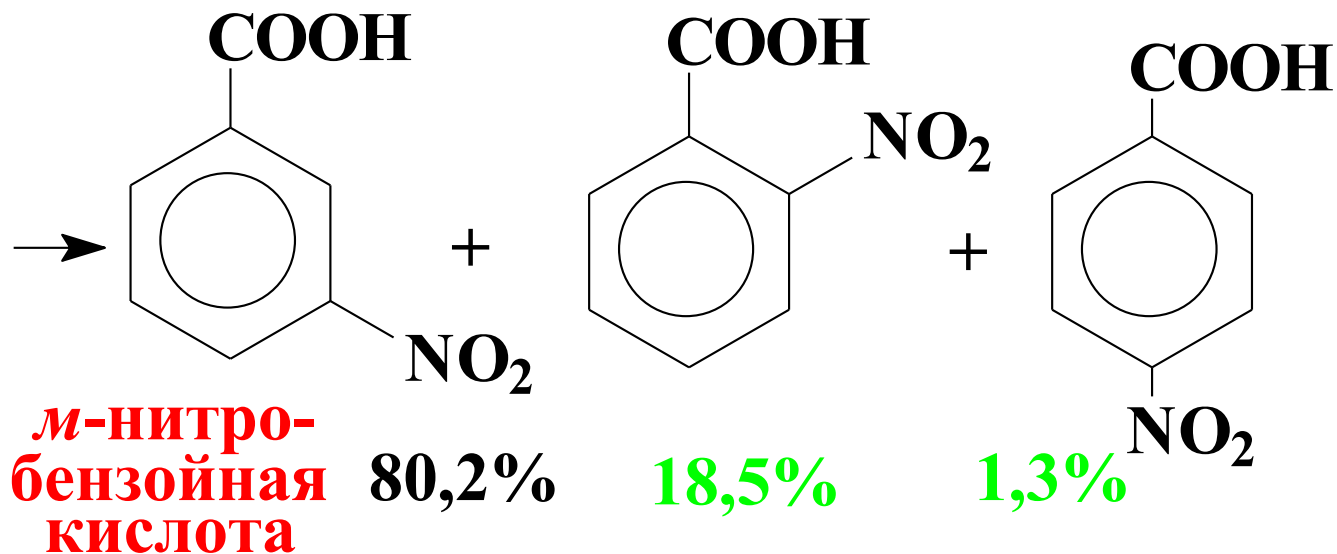
-M, -I, ЭА



-M, -I, ЭА

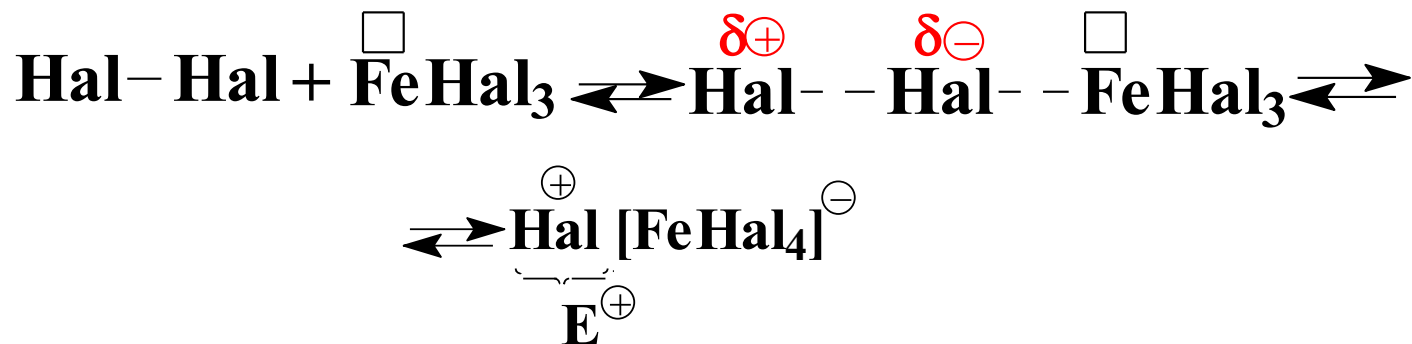
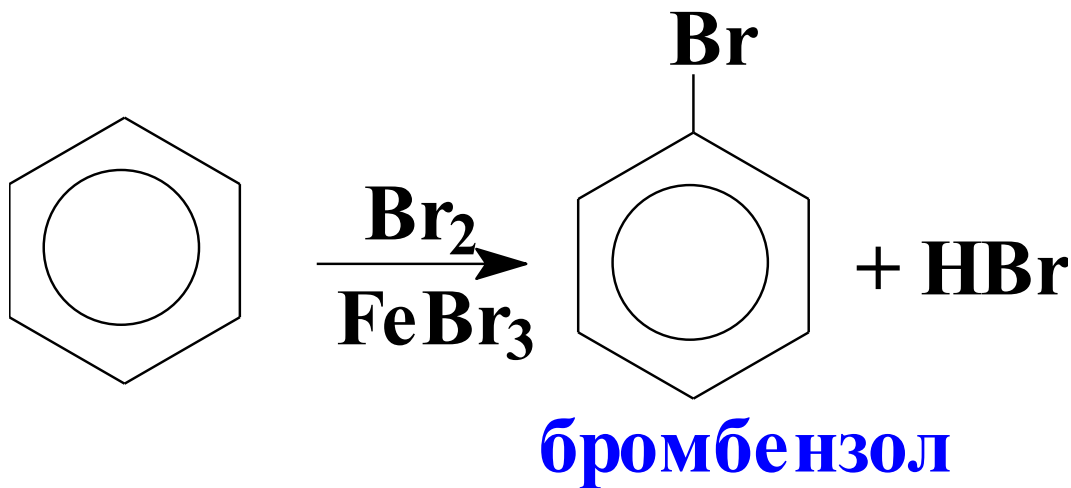


**бензойная
кислота**

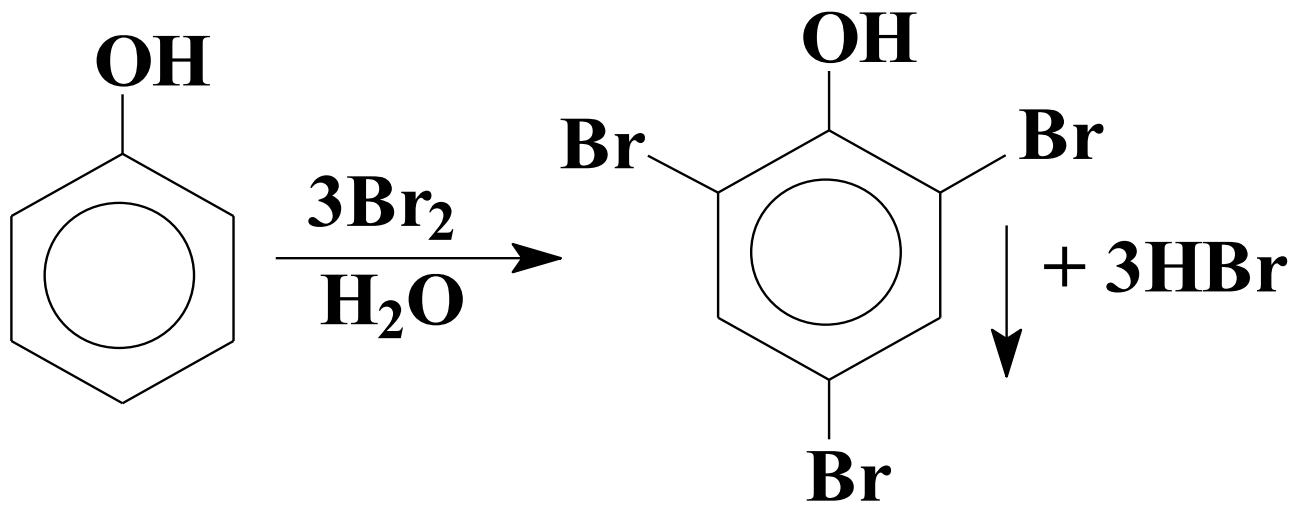


2. Галогенирование

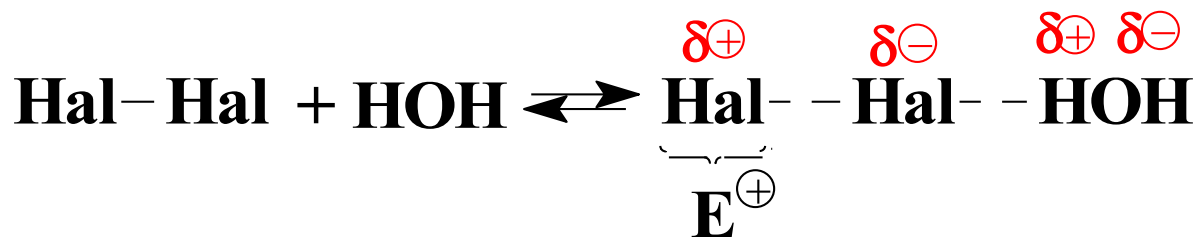
2.1. Галогенирование бензола идет под действием галогена в присутствии катализаторов – кислот Льюиса: AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 и др.

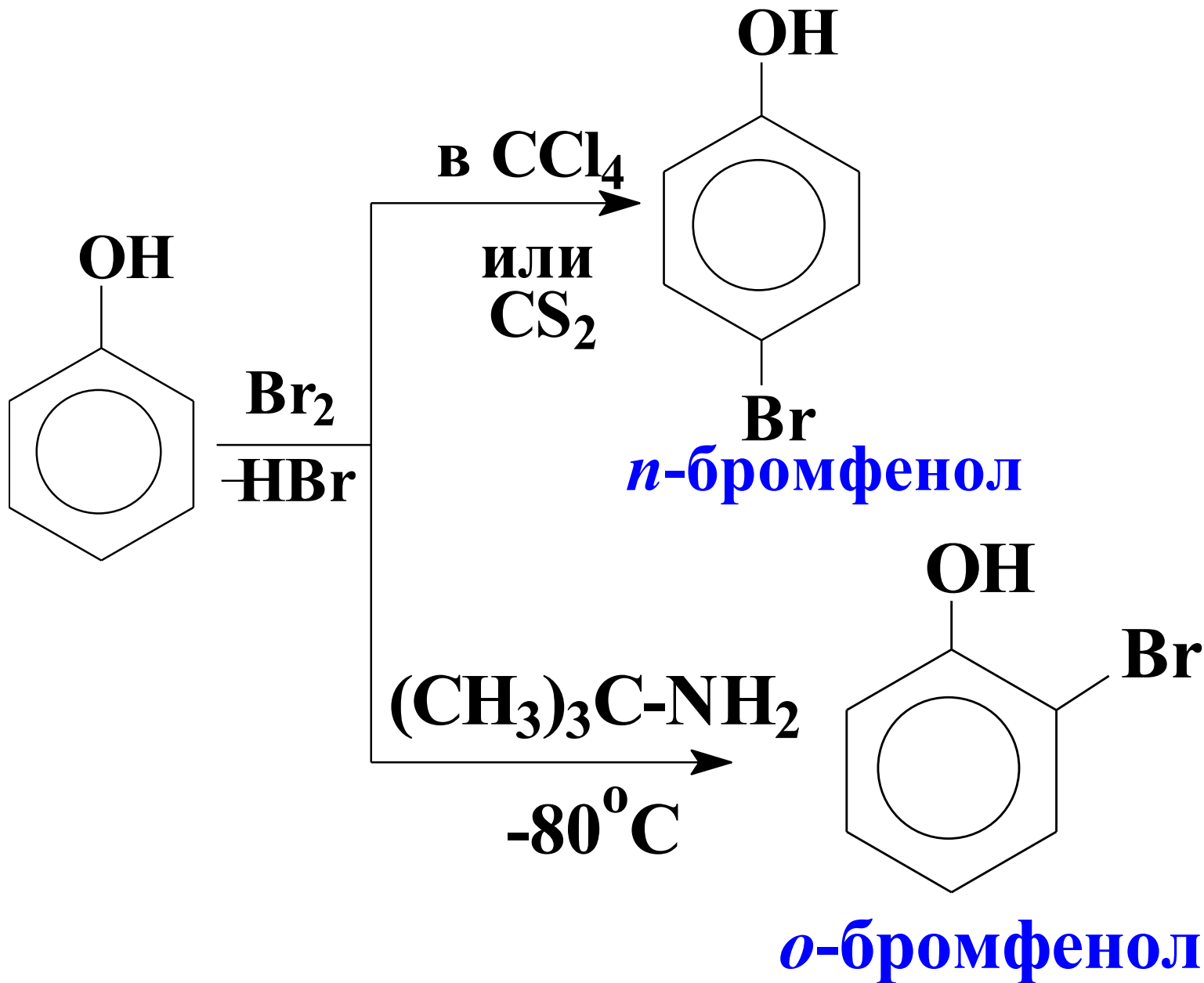


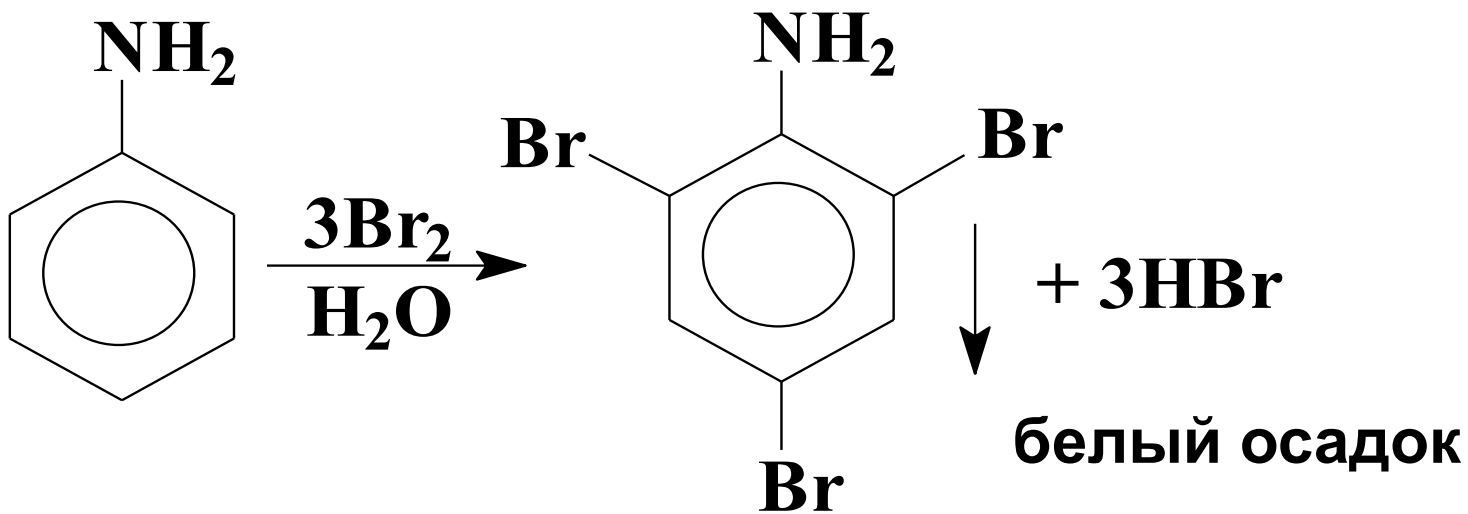
2.2. Галогенирование производных бензола с ЭД заместителем:



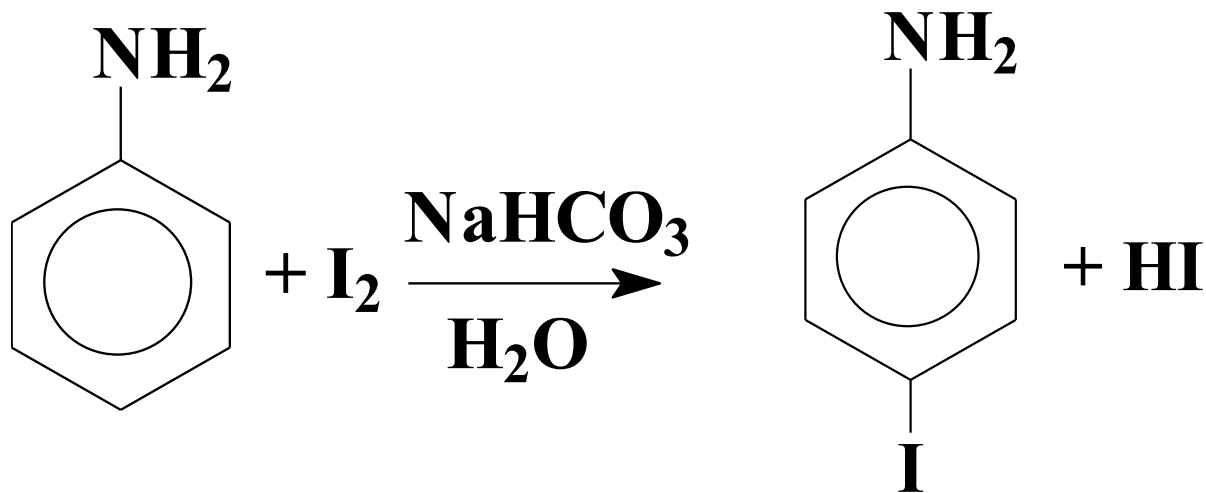
2,4,6-трибромфенол
Белый осадок



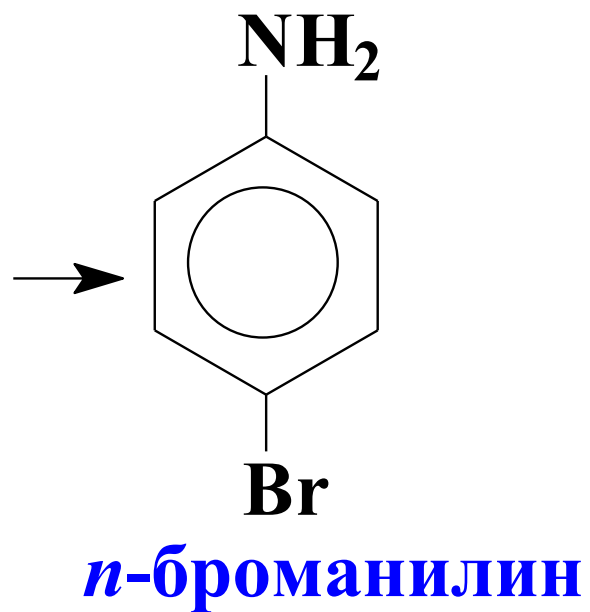
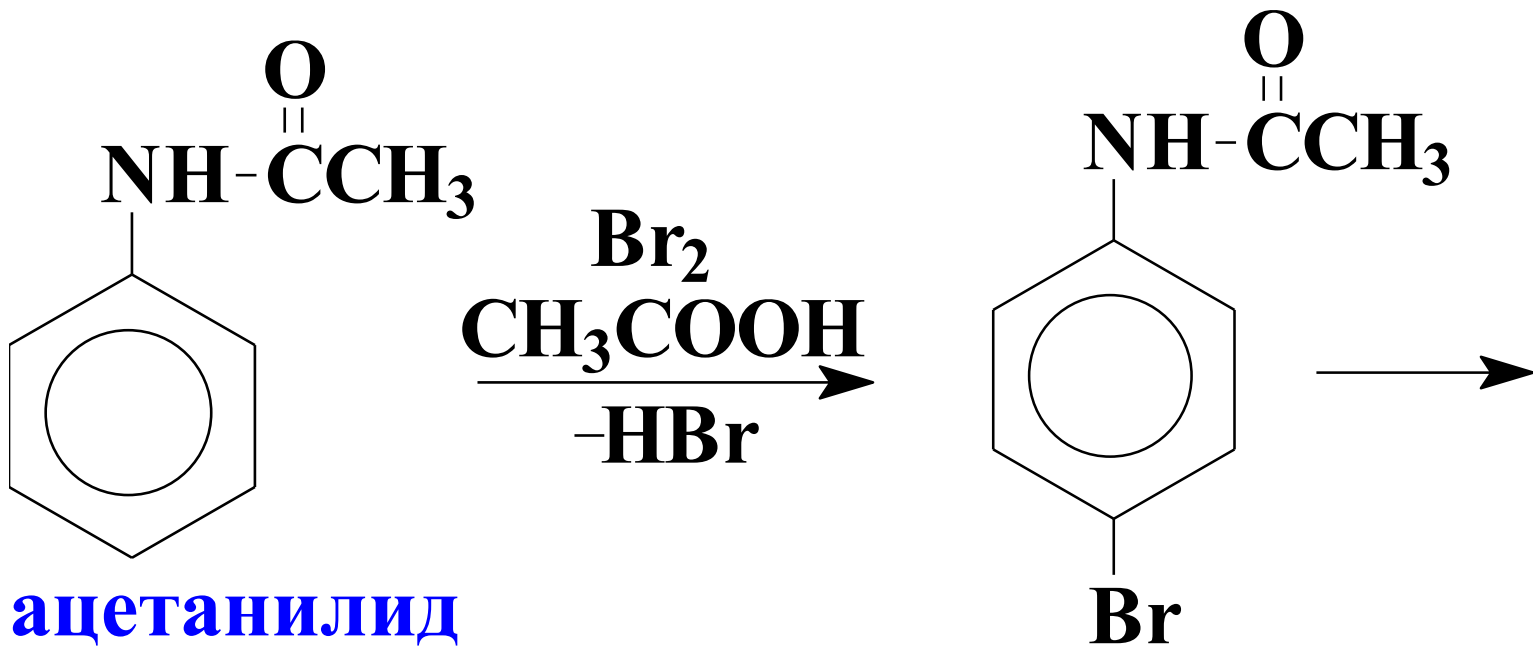




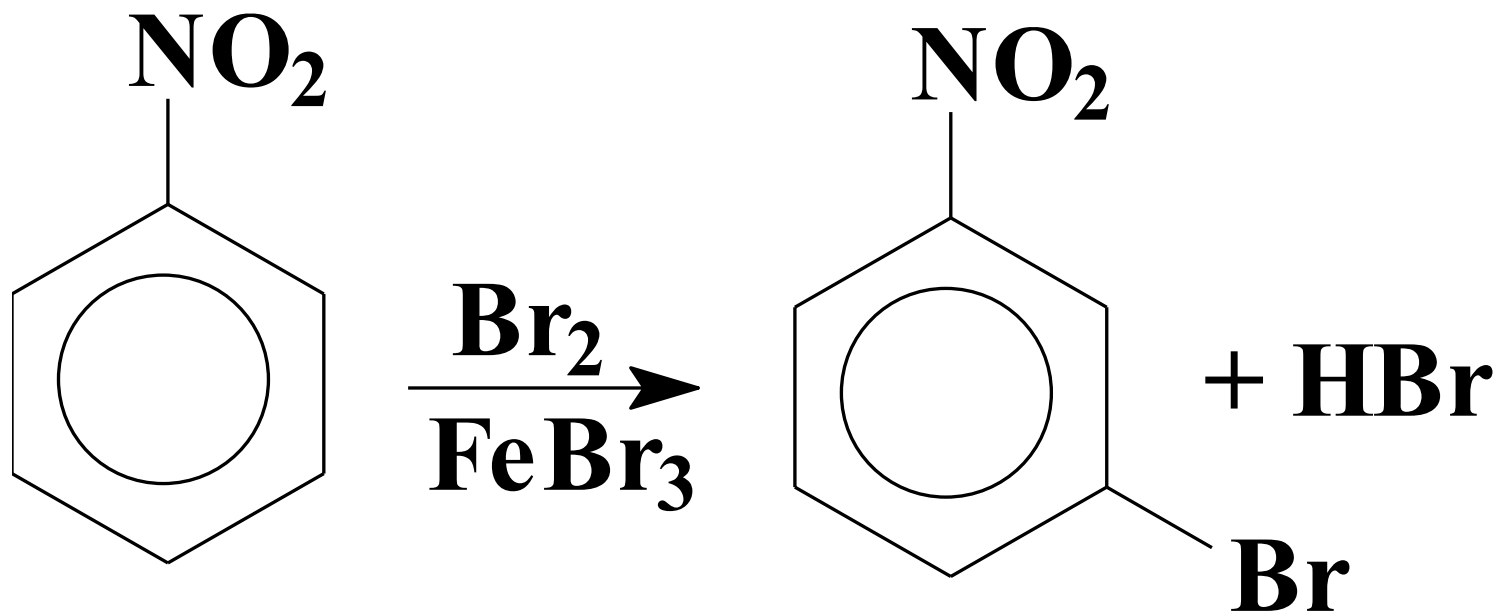
2,4,6-триброманилин



***p*-иоданилин**



2.3. Галогенирование производных бензола с ЭА заместителем:

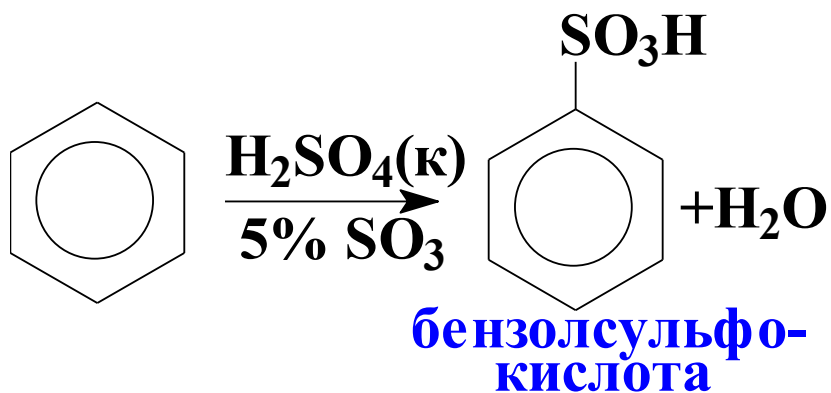


м-бромнитробензол

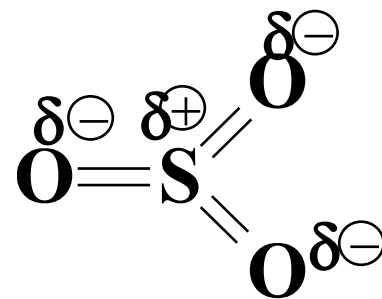
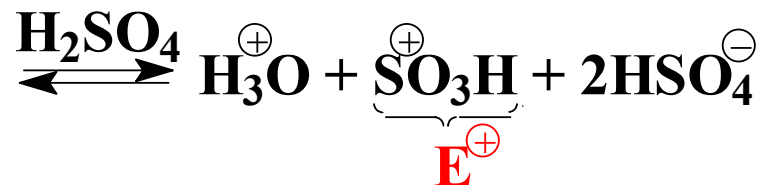
3. Сульфирование

– это введение сульфогруппы в молекулу субстрата.

Реакция идет под действием конц. серной кислоты (90-100%)
или 5%-ного олеума (раствор SO_3 в H_2SO_4).



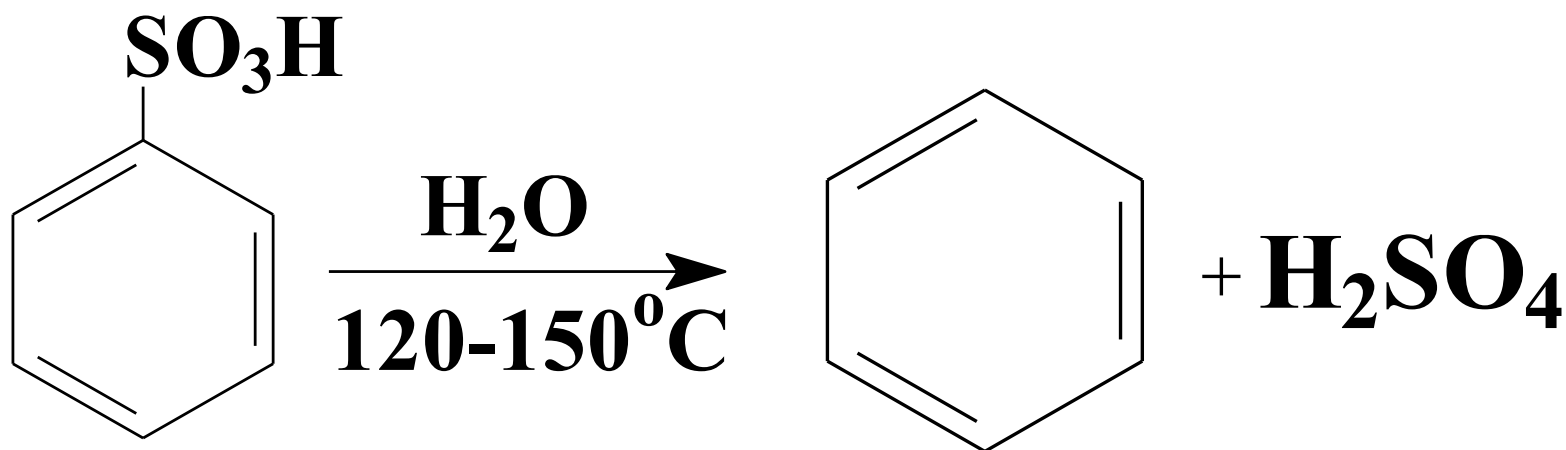
Электрофилом являются
 $\text{SO}_3, \text{SO}_3\text{H}^+$:



Особенности:

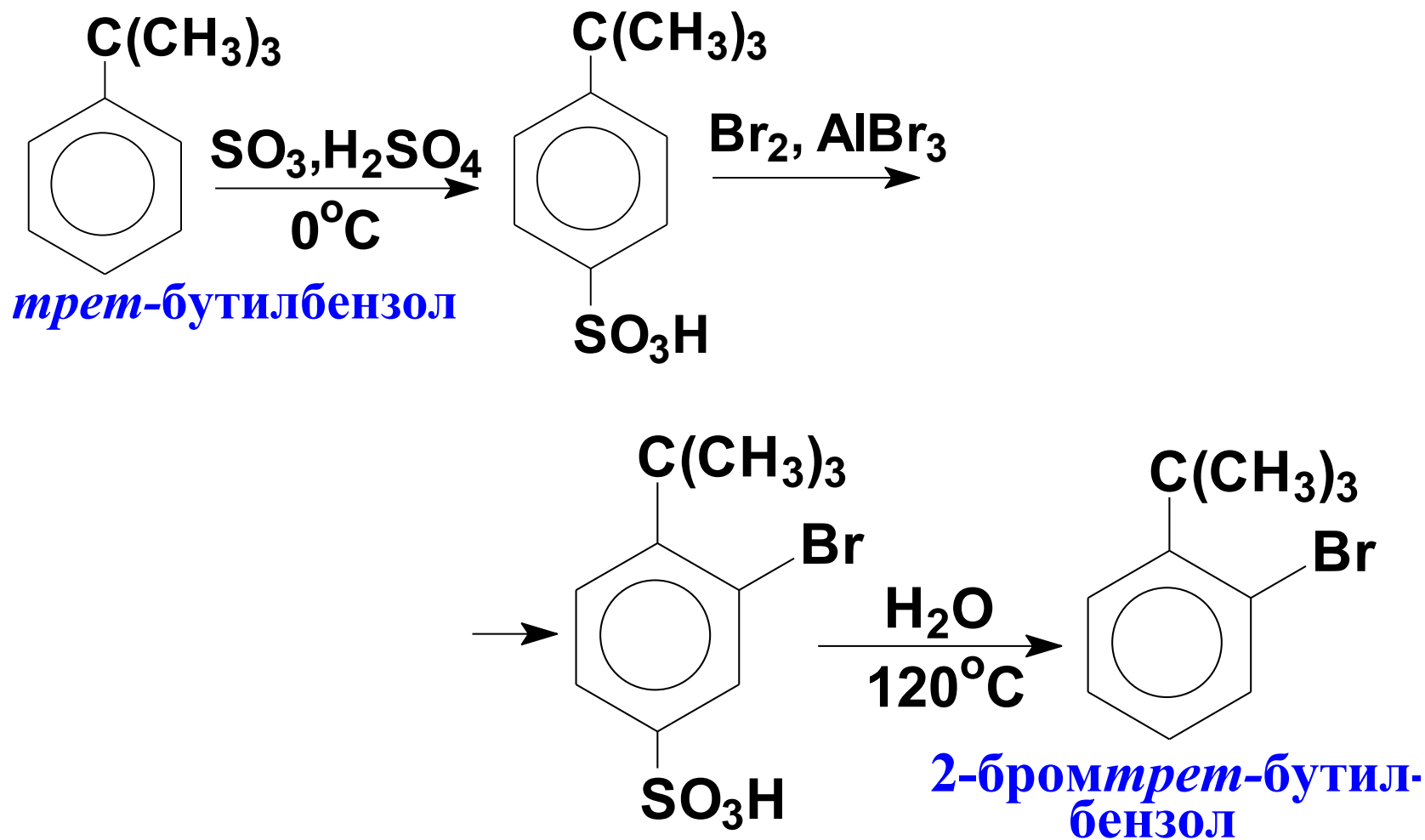
- реакция чувствительна к стерическим трудностям.
- Каждая стадия сульфирования обратима и в целом весь процесс тоже обратимый.

При действии на бензолсульфоновую кислоту перегретым водяным паром происходит обратная реакция – десульфирование:

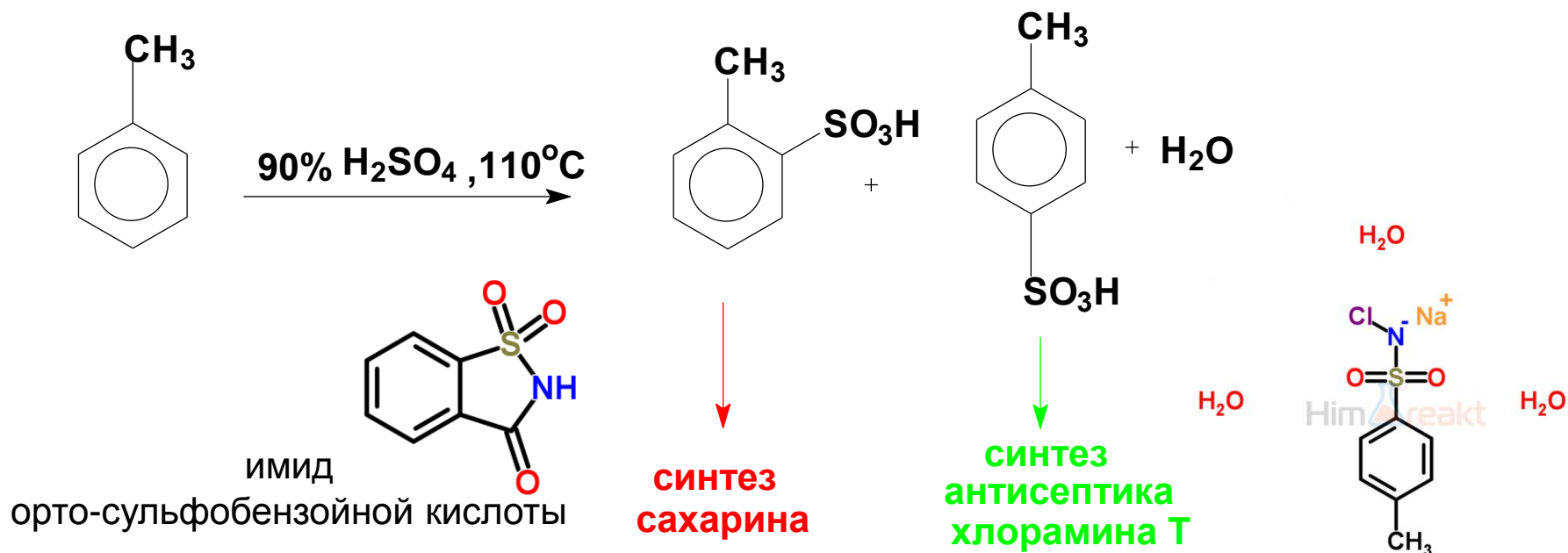


**бензолсульфо-
(но)вая кислота**

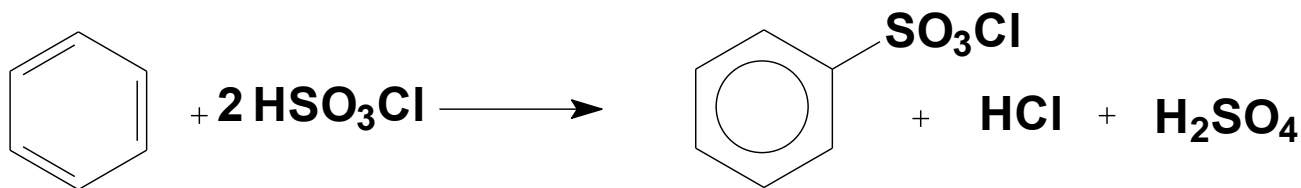
Обратимость реакции сульфирования используется для временного блокирования – «защиты» какого-либо положения кольца, например, при синтезе *орто*-замещенных алкилбензолов.



При сульфировании толуола образуется смесь *o*- и *p*-толуолсульфоновых кислот с небольшим количеством *meta*-изомера в соотношении 15:80:5.

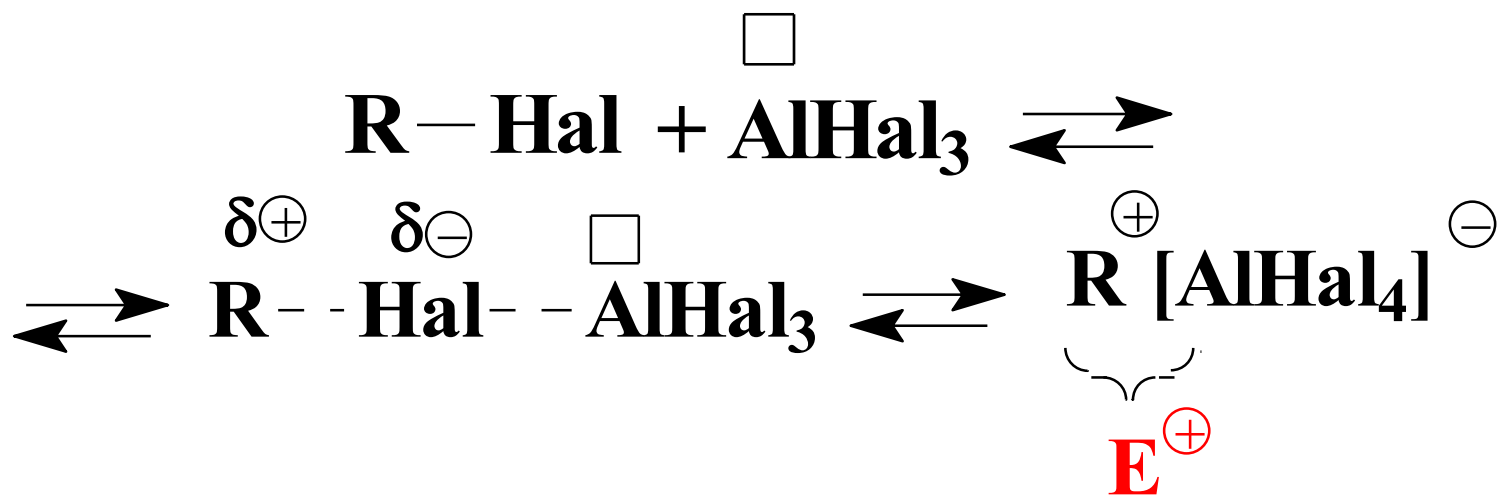
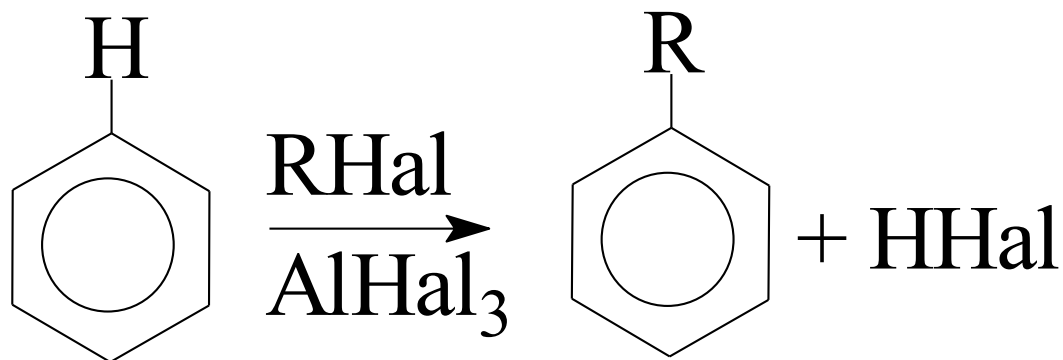


Для получения сульфопроизводных используется также реакция сульфохлорирования



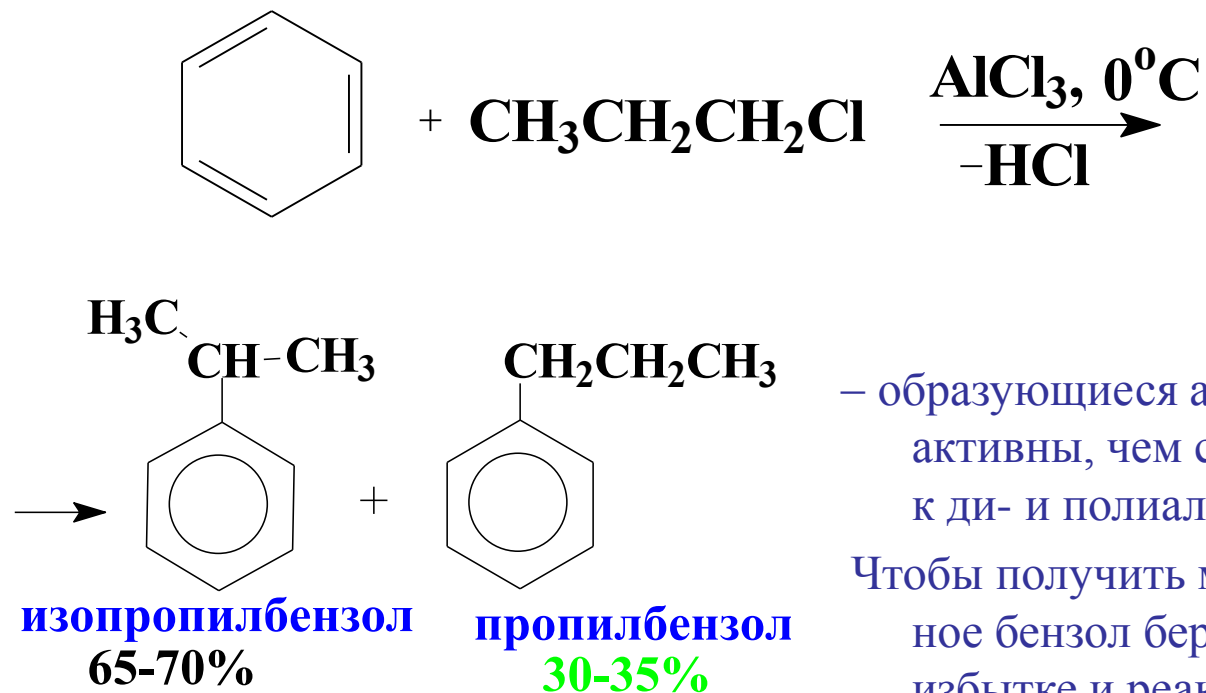
4. Алкилирование

Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:



Особенности:

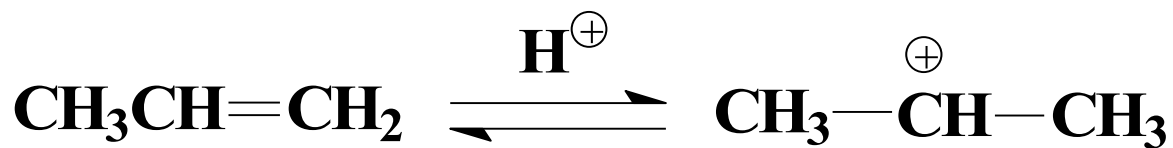
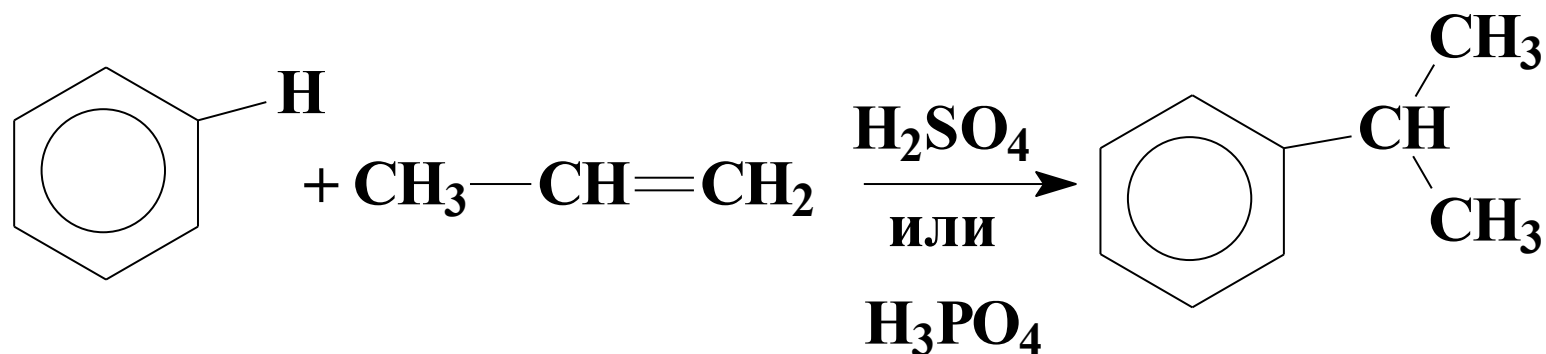
- соединения с ЭА заместителями не алкилируются;
- реакция обратима и наряду с алкилированием идет дезалкилирование;
- алкилирующий агент в значительной степени изомеризуется в более стабильный карбокатион:



– образующиеся алкилбензолы более активны, чем сам бензол, что ведет к ди- и полиалкилированию.

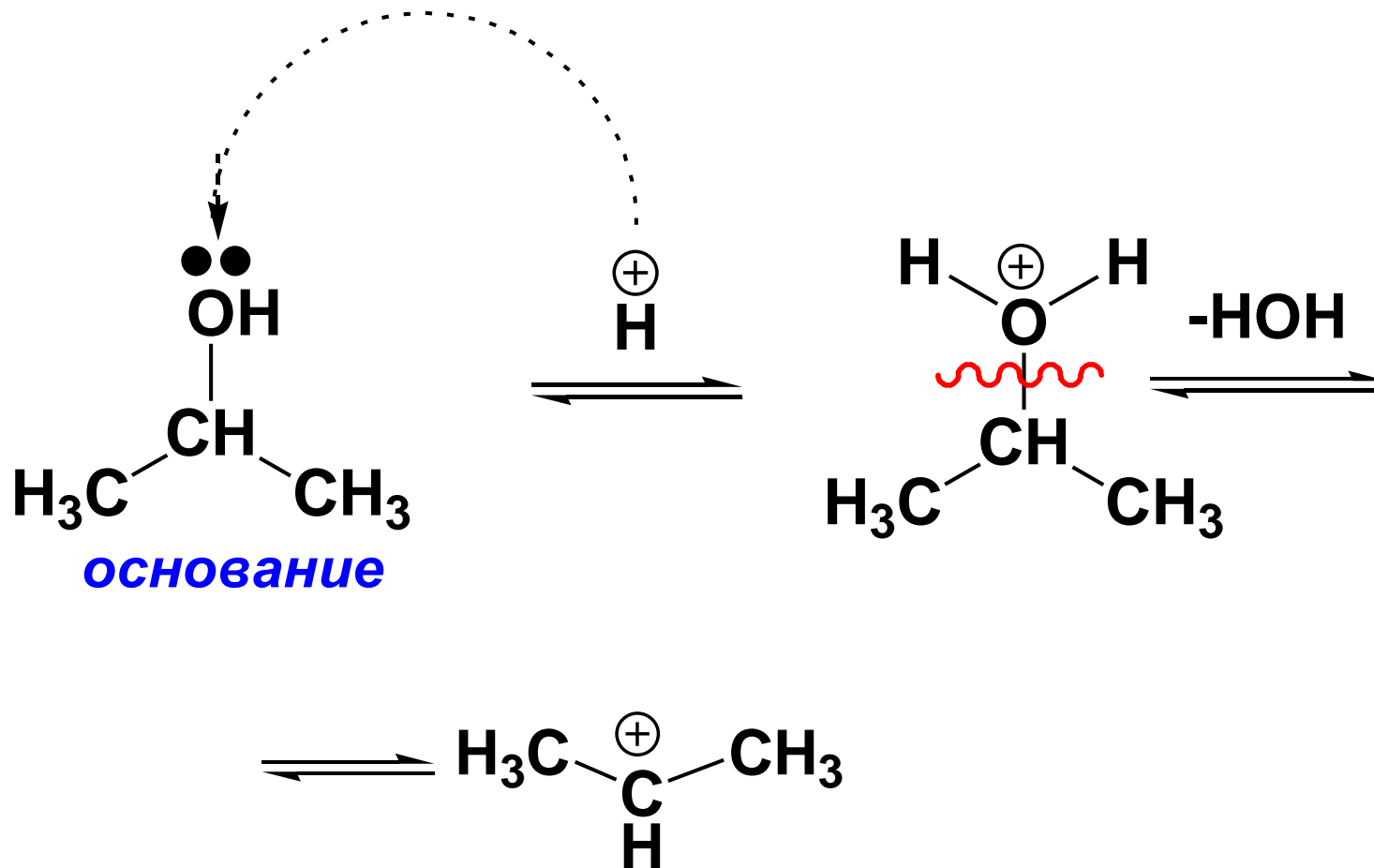
Чтобы получить моноалкилпроизводное бензол берется в большом избытке и реакцию ведут при низких температурах.

Кроме галогеналканов алкилирующими реагентами могут быть алкены и спирты (см. «Способы получения»), электрофилами в этих случаях являются также карбокатионы:

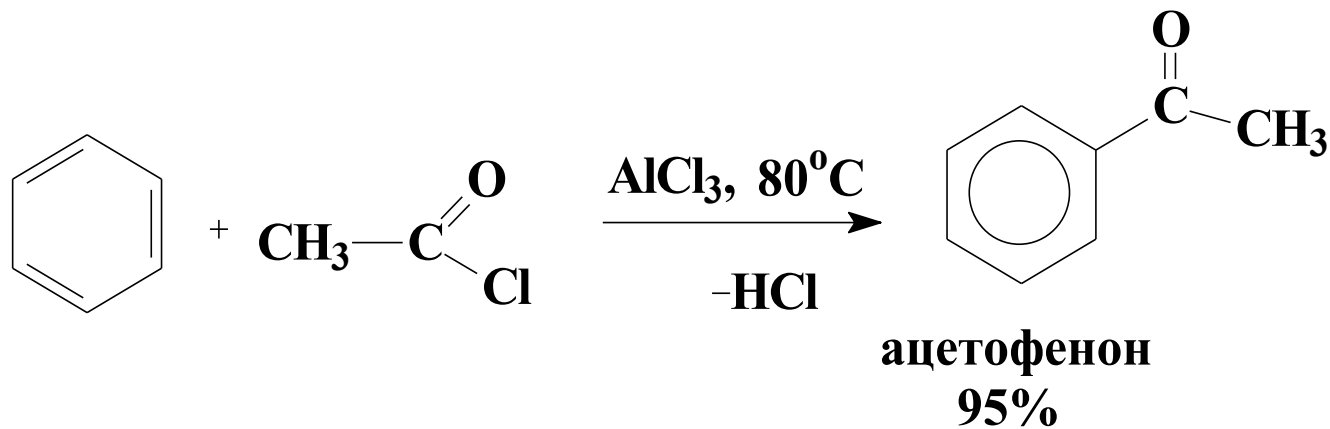
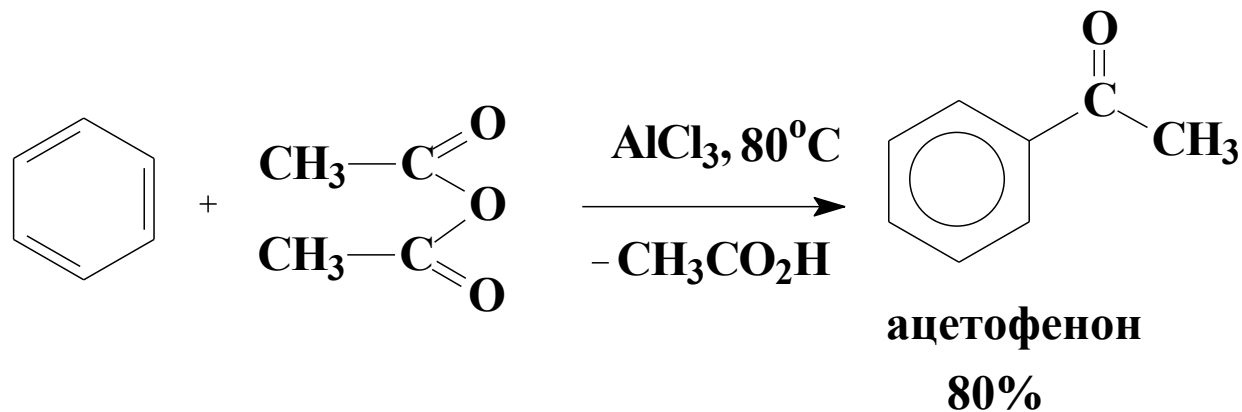


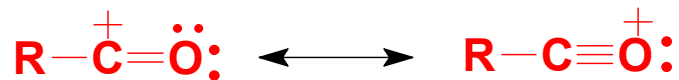
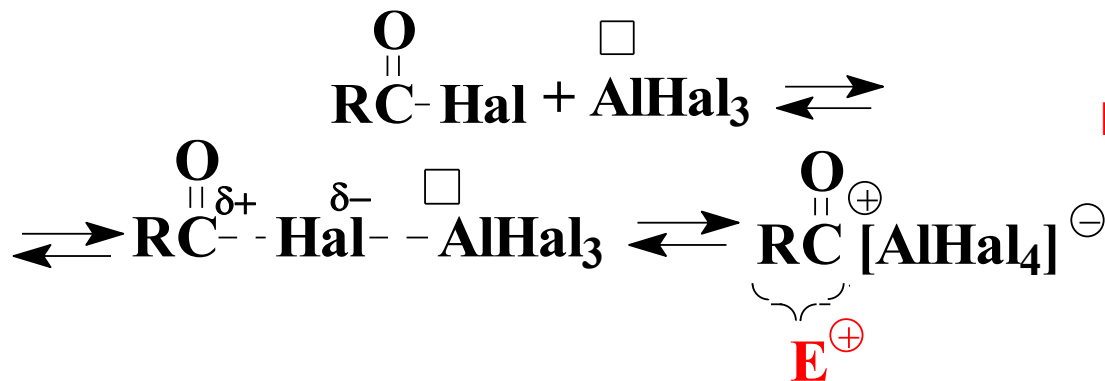
Актив. форма E⁺

Если реагентом является спирт, **электрофильная частица образуется** согласно приведенной ниже схеме



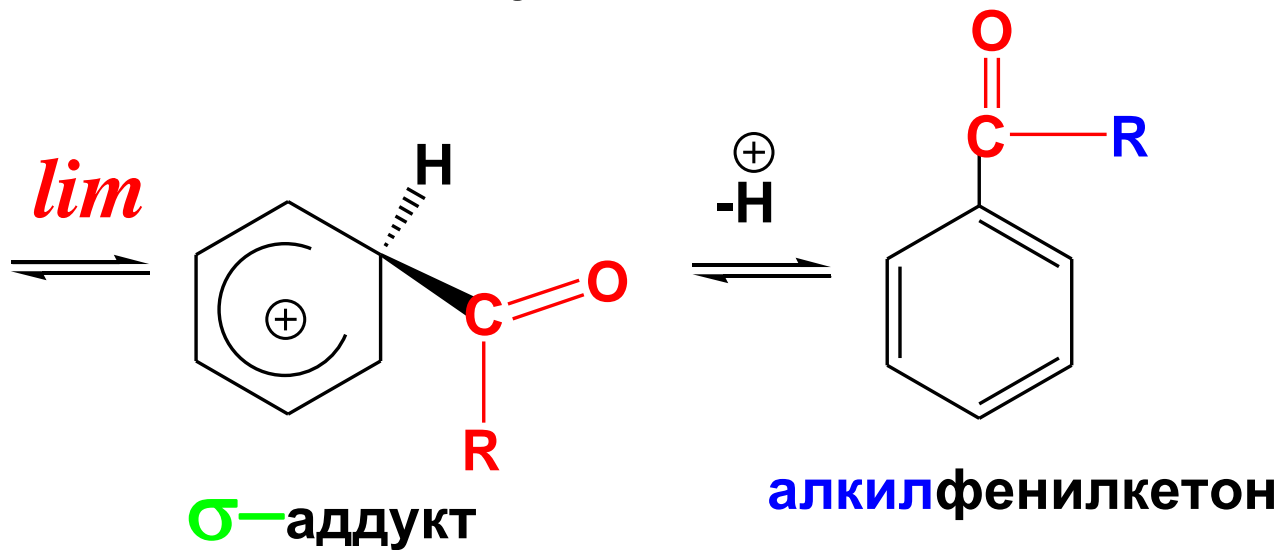
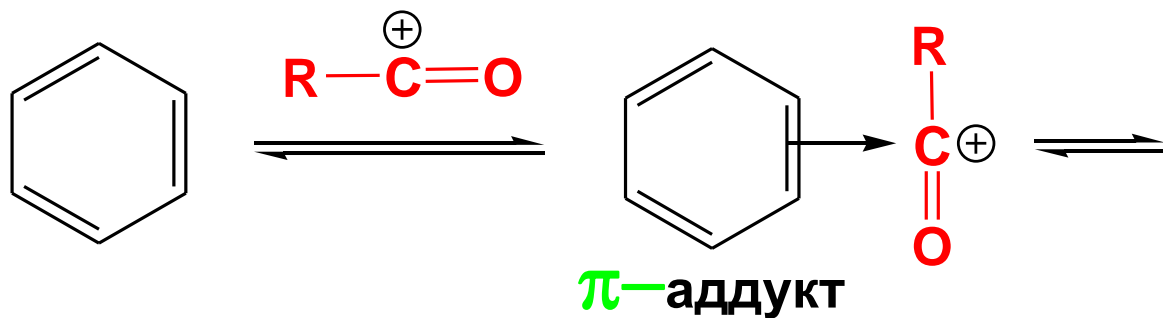
5. Ацилирование, – введение ацила: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$



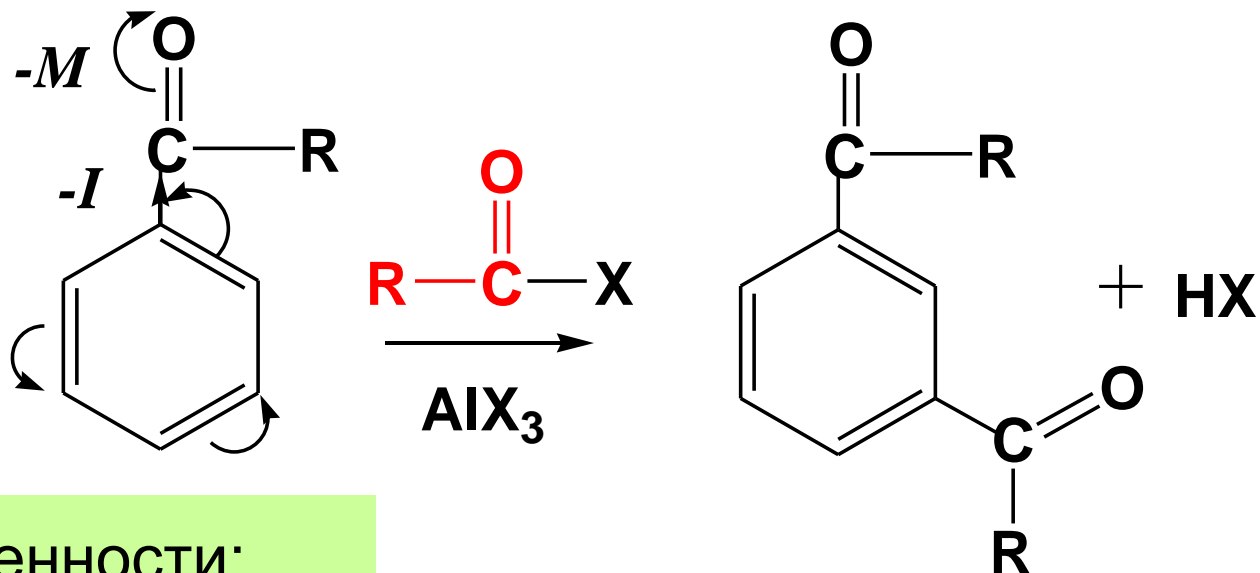


ацилиевый ион

Ацилиевые ионы значительно устойчивее карбокатионов, так как в их стабилизацию вносит вклад структура с тройной связью:

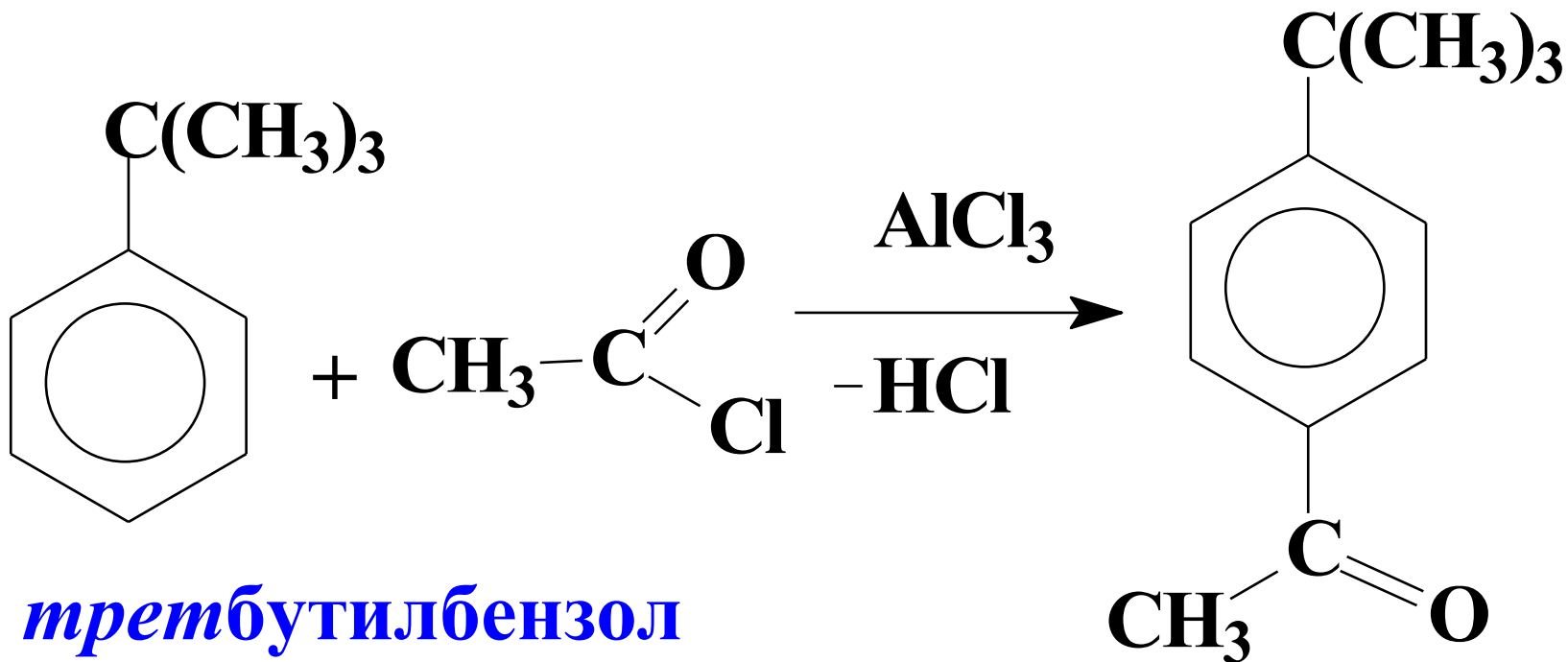


• Являясь ЭА заместителем ацильная группа дезактивирует кольцо к дальнейшим реакциям S_E . Поэтому вторая ацильная группа вводится с трудом в м-положение



Особенности:

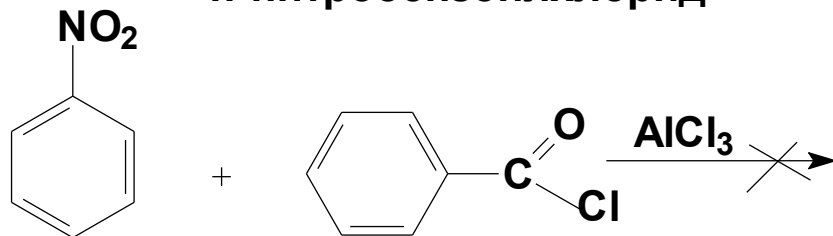
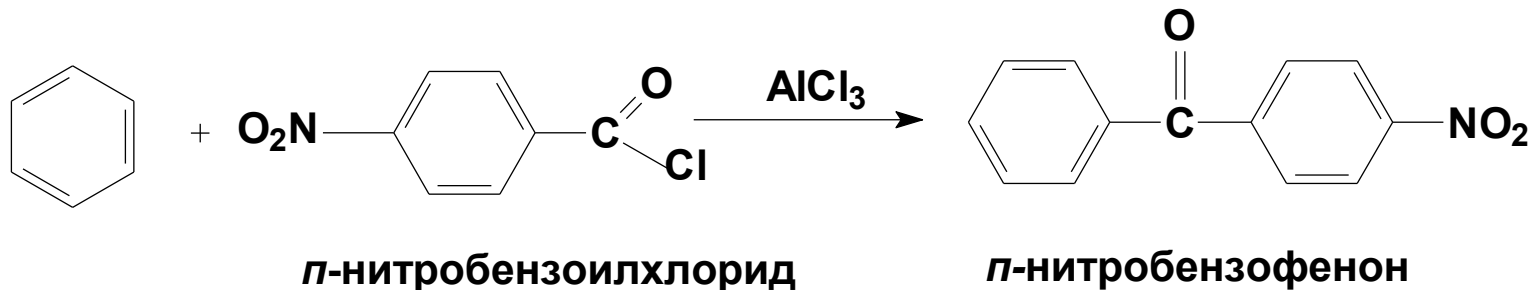
- Арены с сильными ЭА заместителями не ацилируются. Реакция идет для бензола или его производных с ЭД группами или галогеном.
- Количество катализатора должно быть больше стехиометрического, так как он связывается сначала с реагентом, а затем с C=O группой продукта.
- Ацилирование чувствительно к объему заместителя и для замещенных аренов протекает преимущественно в пара-положение.



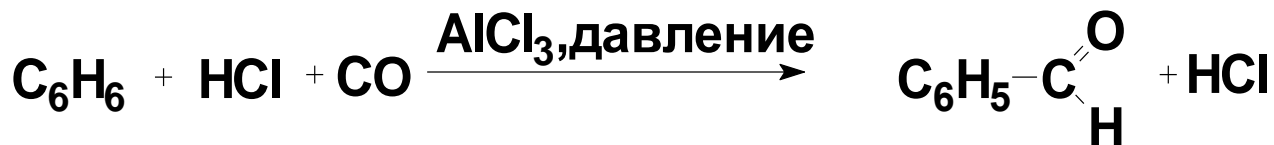
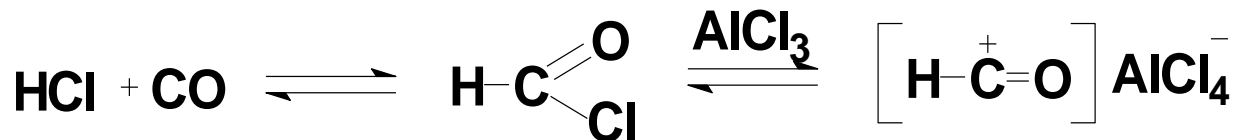
третбутилбензол

*4-третбутил-
ацетофенон*

Ацилированию подвергаются только активные арены.



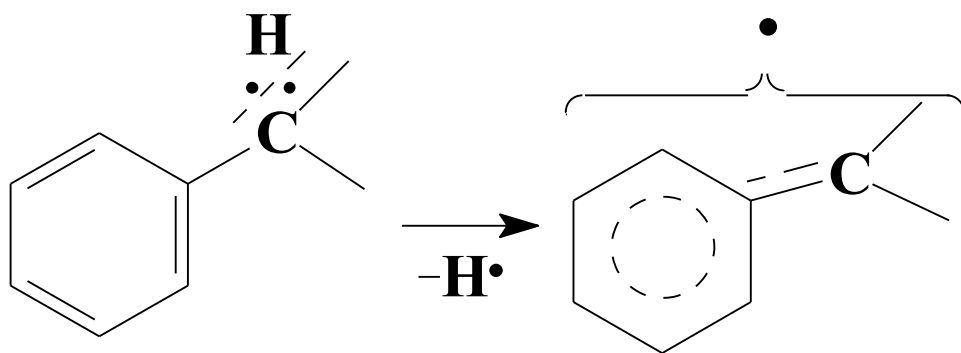
Введение в ароматическое кольцо альдегидной группы :
реакция формилирования по Гаттерману-Коху



РЕАКЦИИ АРЕНОВ ПО БОКОВОЙ ЦЕПИ

1. Арены с насыщенной боковой цепью.

Реакции преимущественно идут по **бензильному положению**, т. е. по С-атому, соседнему с бензольным кольцом.

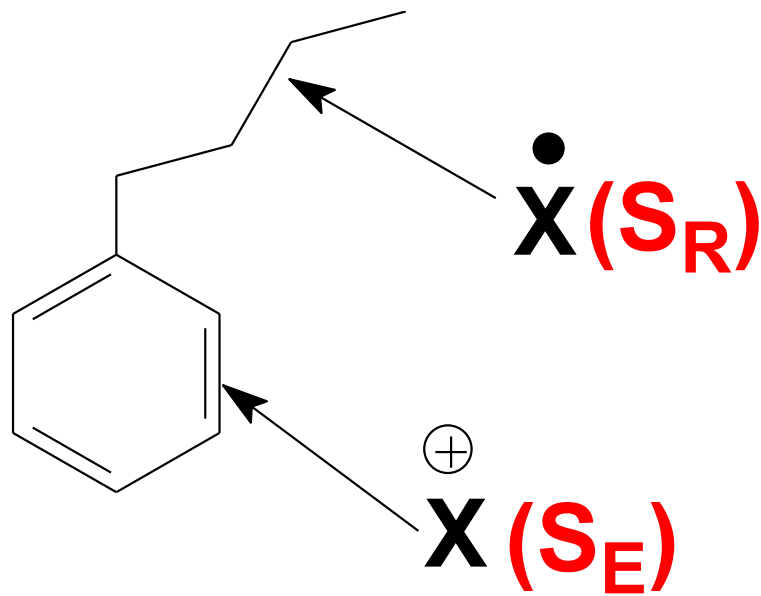


Скорость замещения бензильного Н в 3,3 выше, чем у третичного атома углерода в алканах. Это объясняется более высокой стабильностью бензильного радикала.

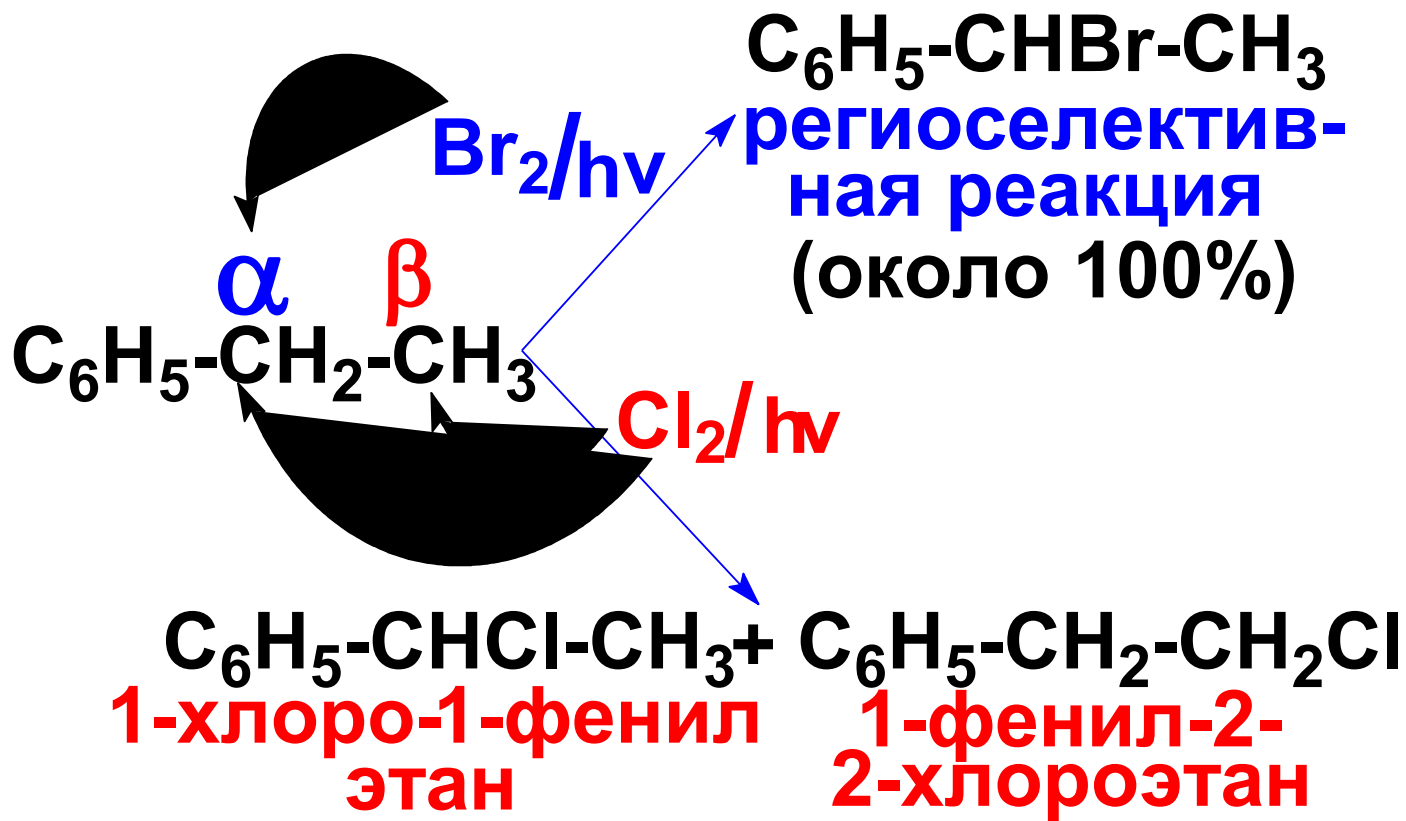
Алкилбензолы-сочетают два фрагмента: **кольцо и насыщ. боковую цепь.** с. 345-351

Основные р-ции по бок.цепи:

- а) радикальное замещение атома водорода на хлор, бром, нитро-гр.
- б) дегидрирование!!!
- в) окисление
- г) методы введения кратных связей

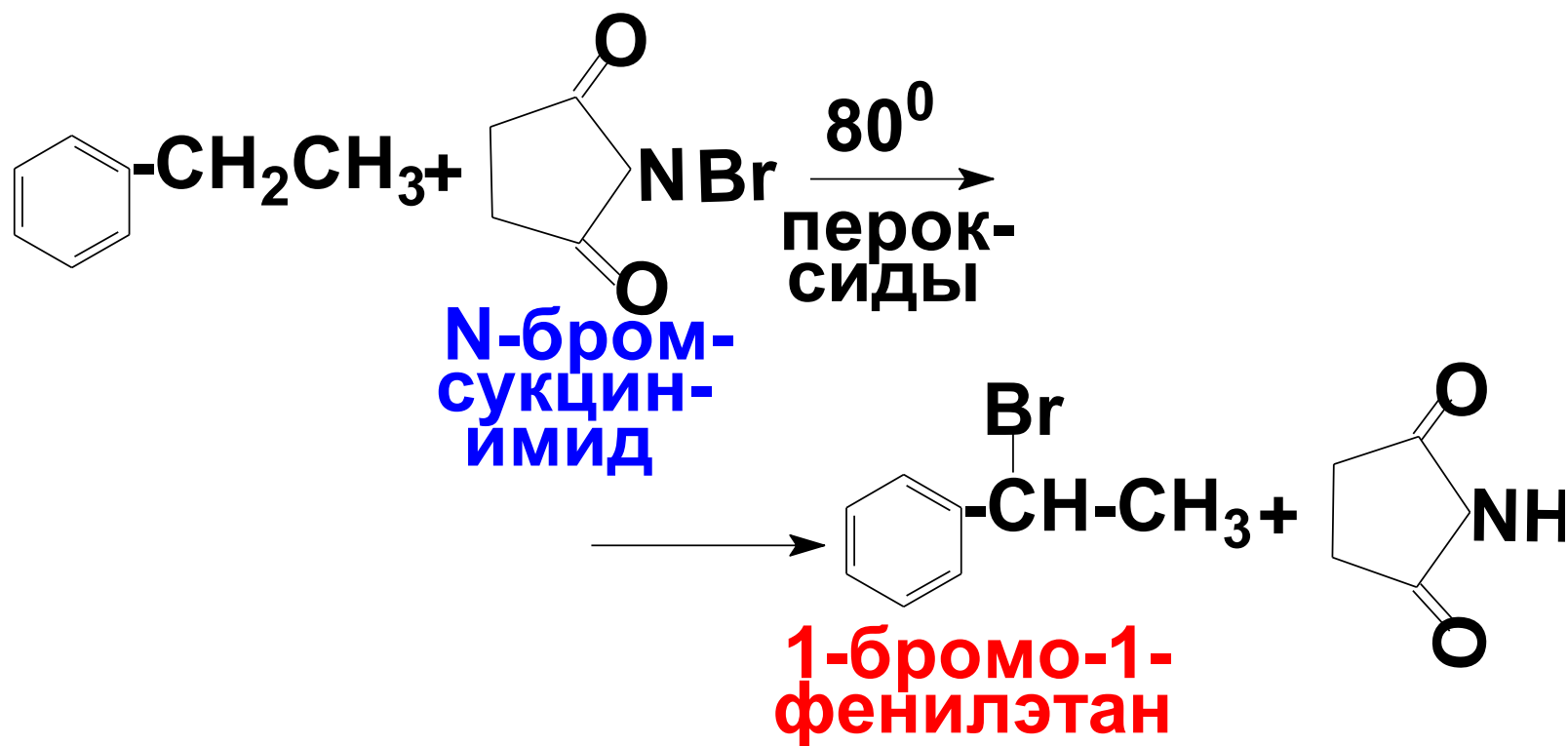


Галогенирование этилбензола

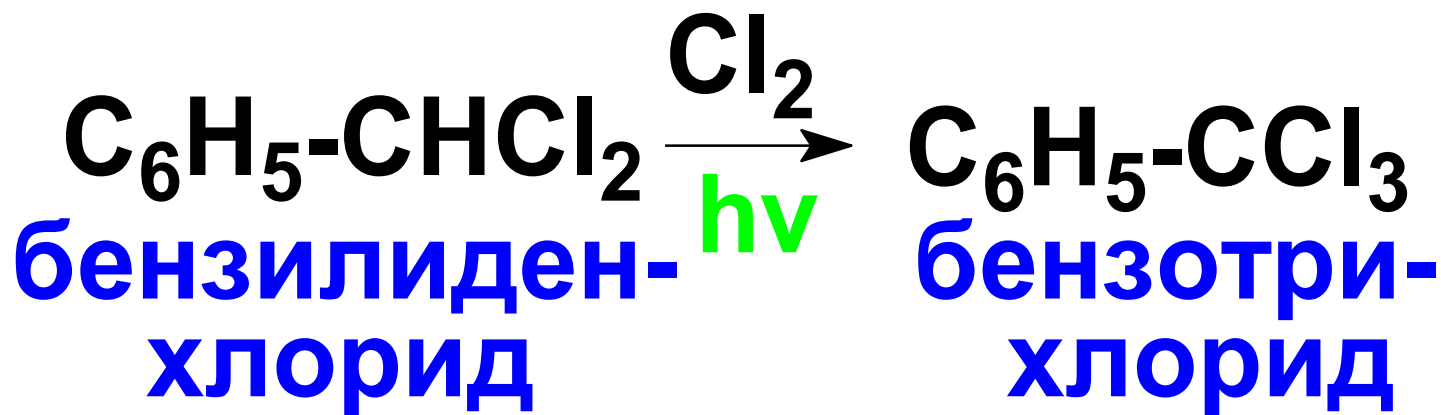
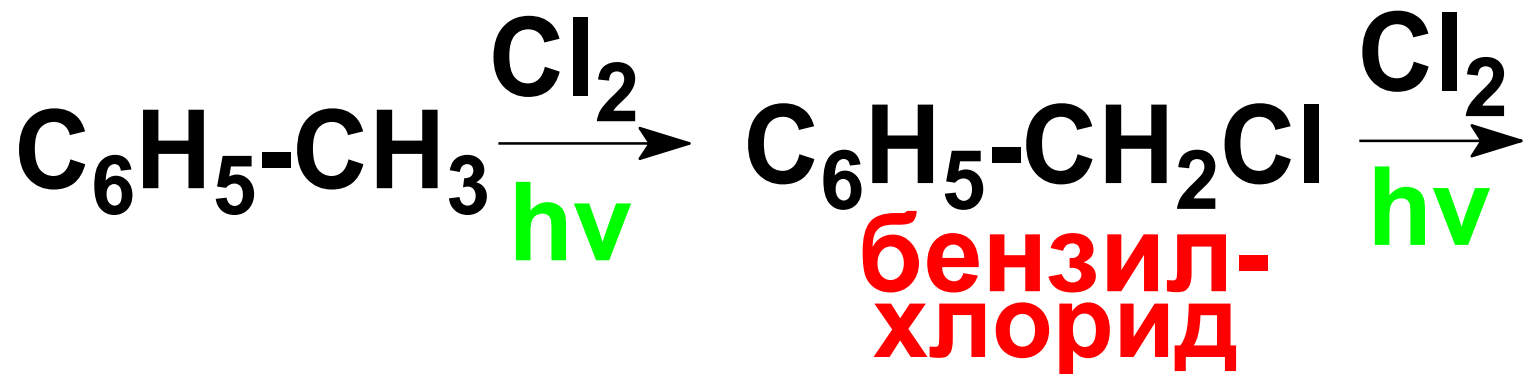


Соотношение 10:1

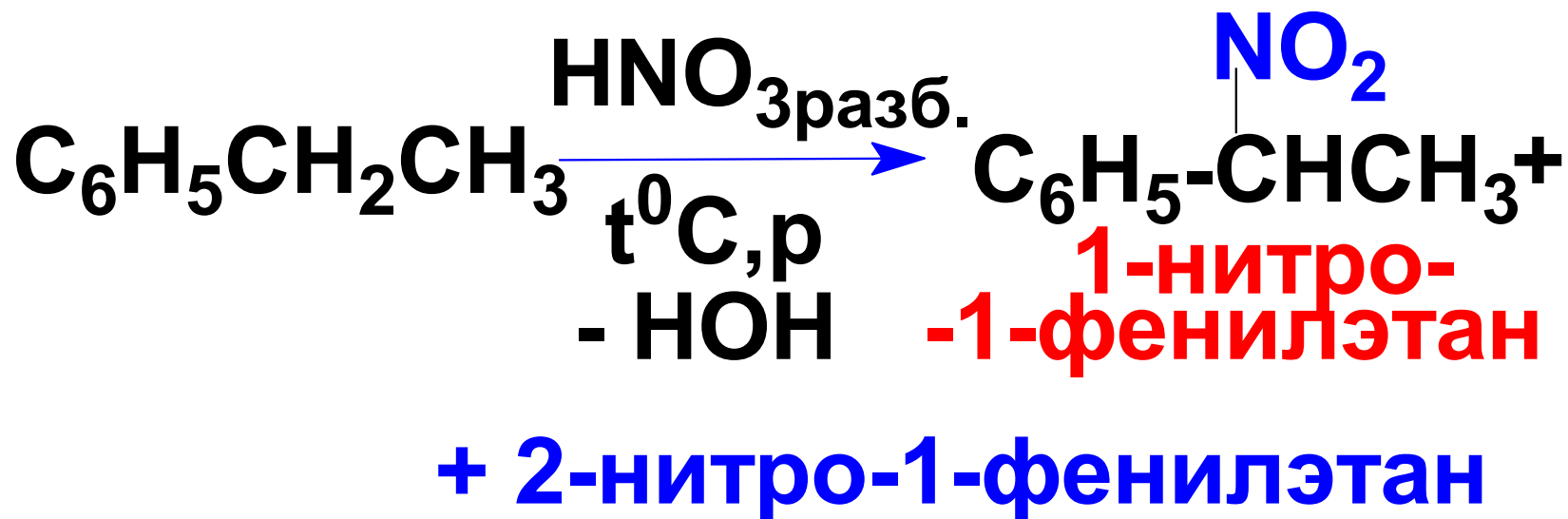
Селективное бромирование N-бромсукцинимидом



Практически важны р-ции
исчерпывающего хлори-ния толуола по
бок. цепи (см ниже)



**Аналогично: р-ция нитрования
по Коновалову (преимущественно по
α-бензил. С-атому):**



Р-ции окисления

насыщенных

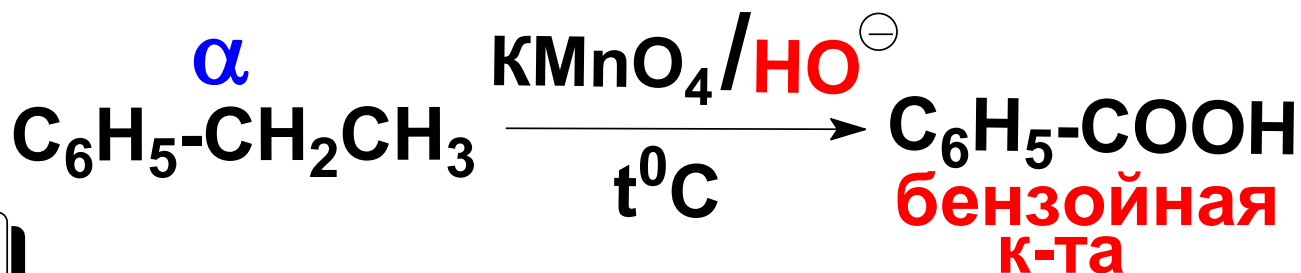
бок. цепей и бензольных

колец – см. с. 347-349.

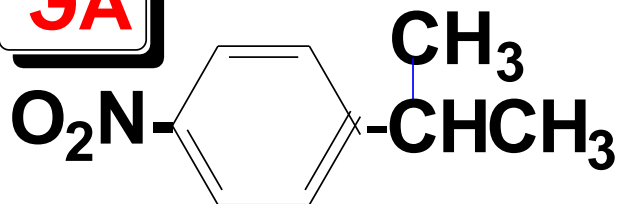
- см. «Лаборат. практи-м»,

с. 140-143.

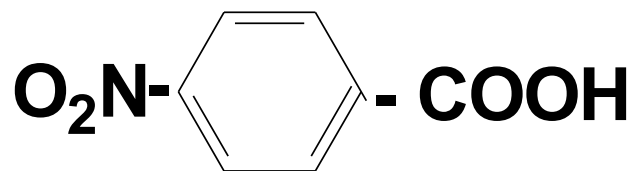
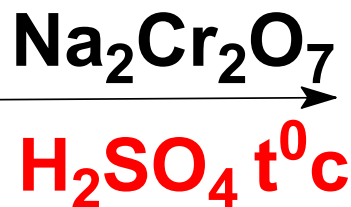
Окисление боковых цепей по (α) бензильн. С-атому



ЭА



**п-нитро-
изопротил-
бензол**

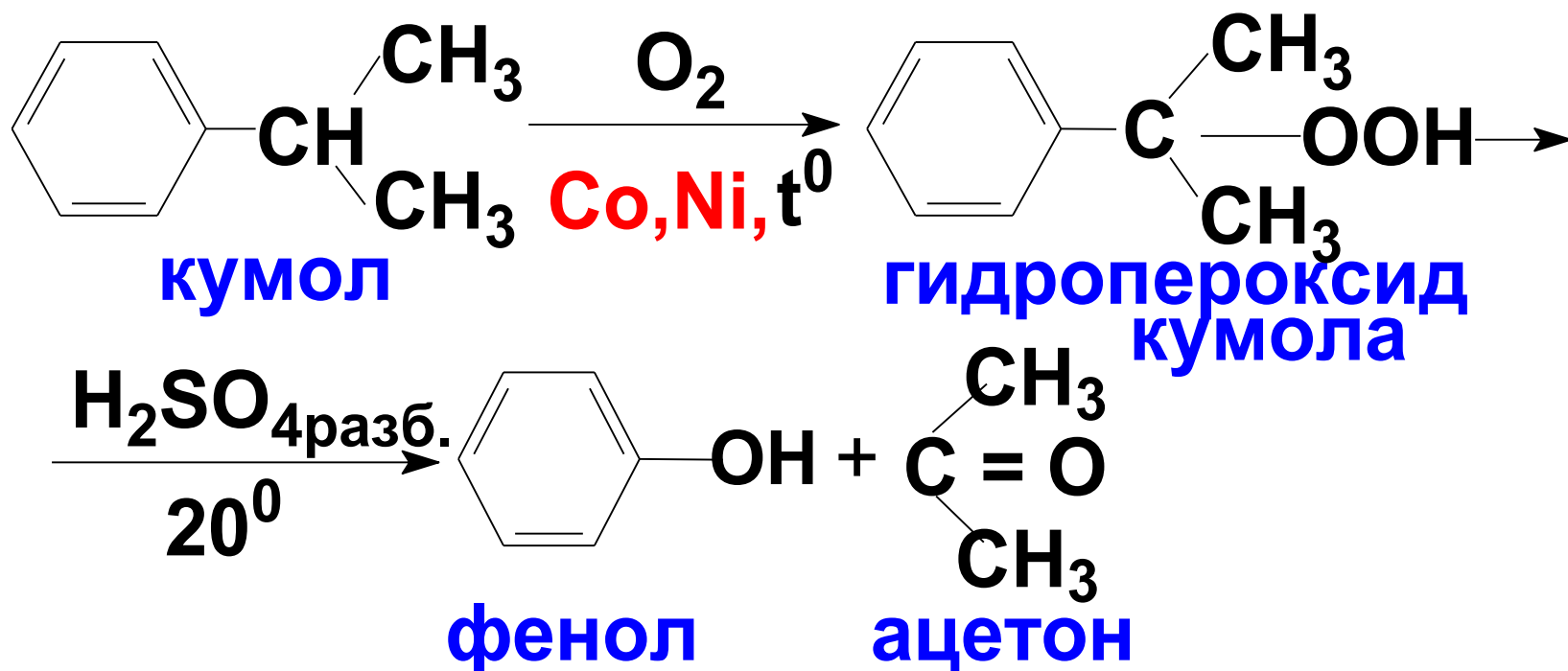


**п-нитро-
бензойная
К-та**

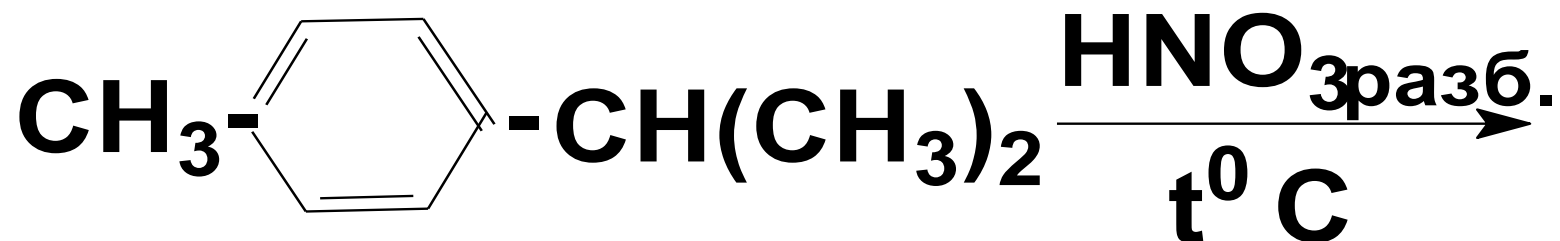
Третич. боковые цепи не подвергаются окислению:



Метод синтеза фенола (и ацетона)- кумольный метод:



Селективное окисление одного из зам-лей

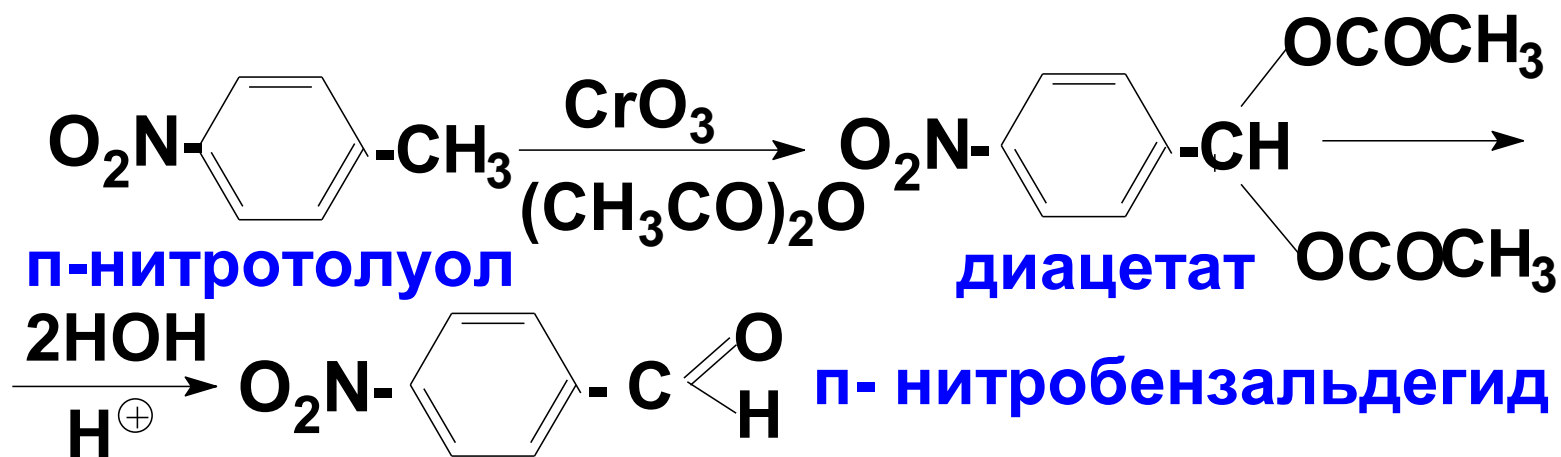


п-ЦИМОЛ

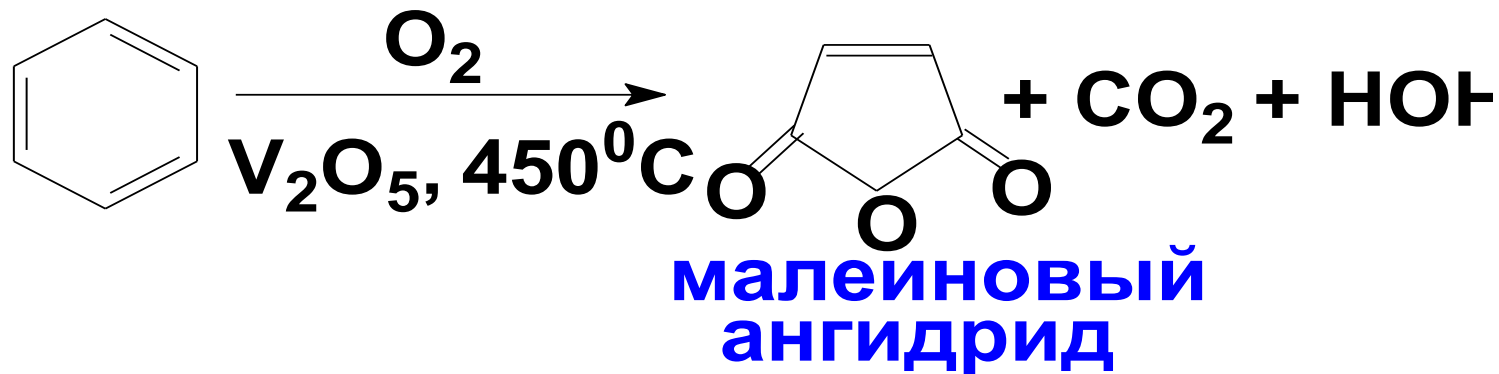


**п-ТОЛУИЛОВАЯ
КИСЛОТА**

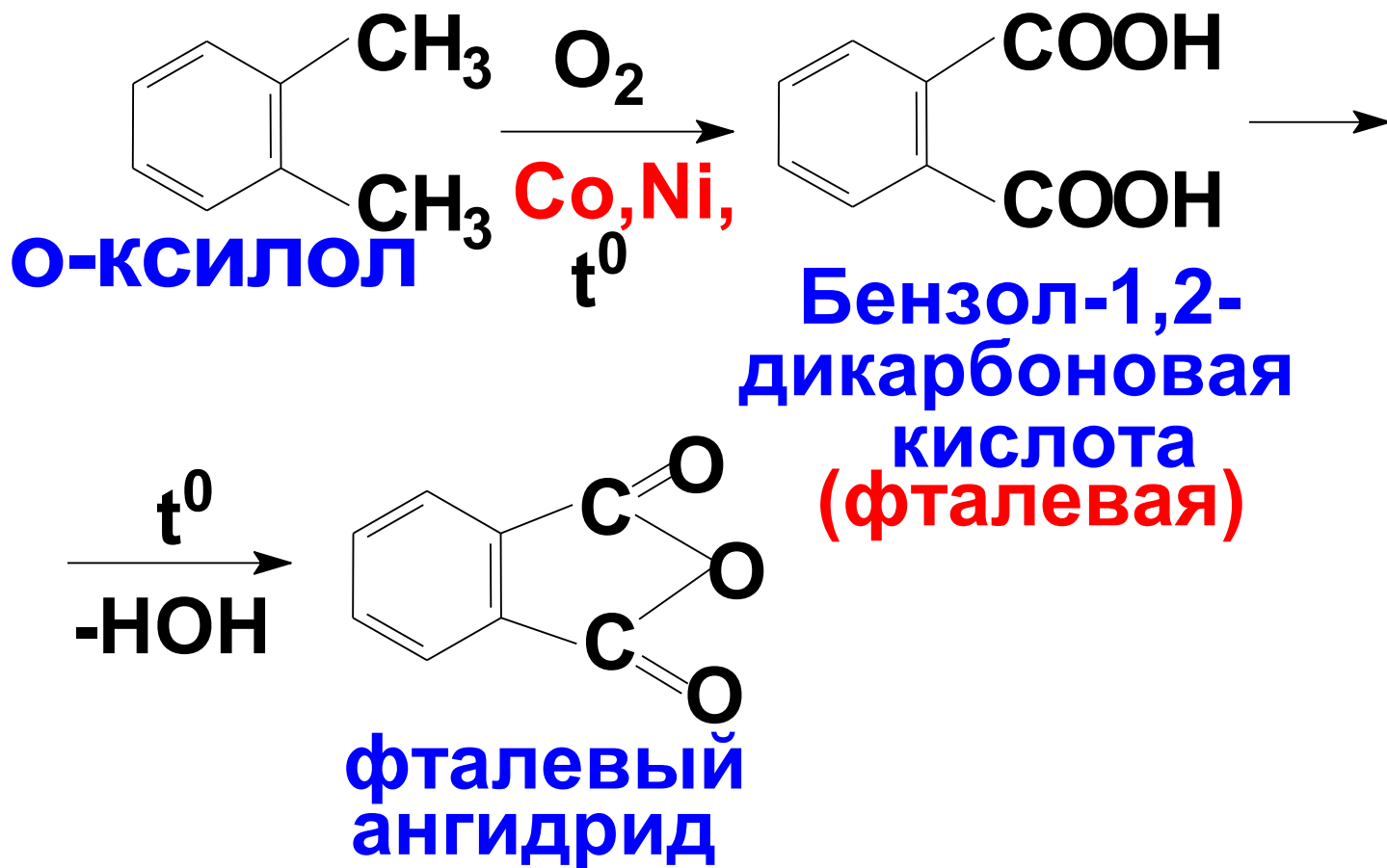
Селективное окисление до альдегидной группы

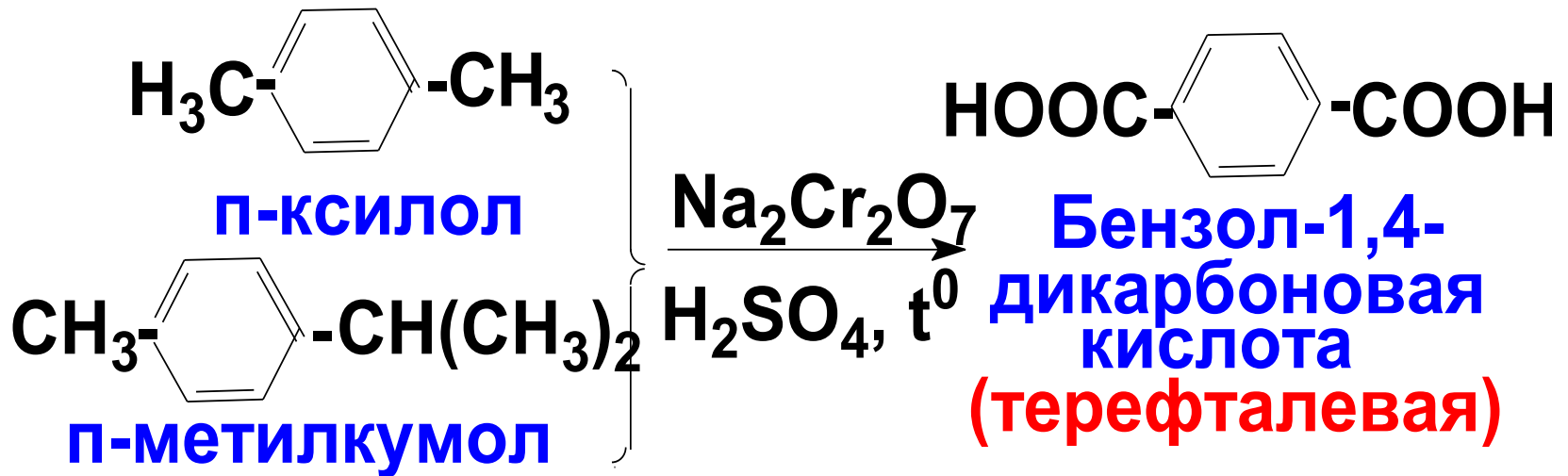


Окисление ароматич. кольца



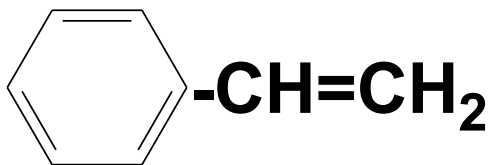
Окисление орто- и пара-диалкилбензолов (ксилолов)



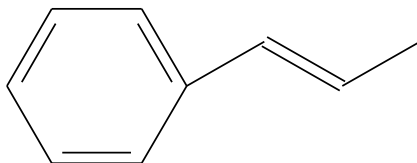


**В промыш-ти из п-ксилола
окислением ежегодно получают
около 5млн т. терефталевой к-ты-
сырья для получения поли-
эфирных волокон**

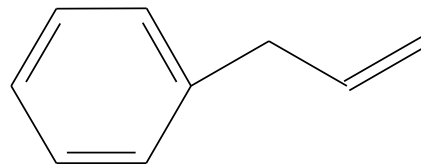
Алкенилбензолы



**винилбензол
(стирол)**

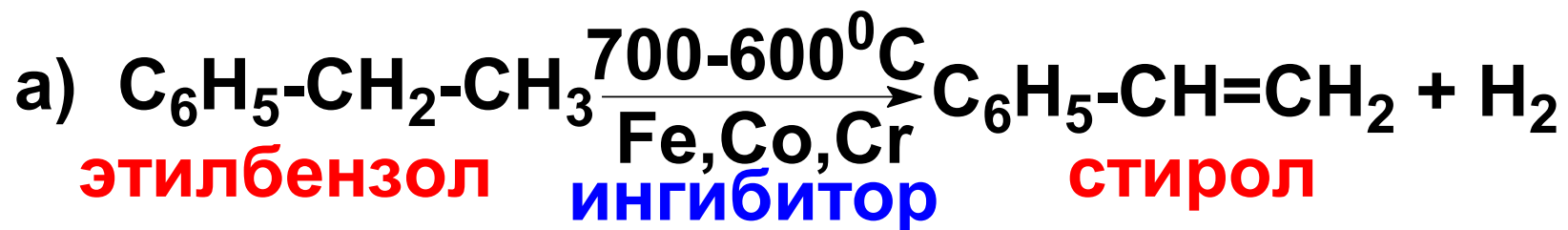


**1-фенил-
пропен**

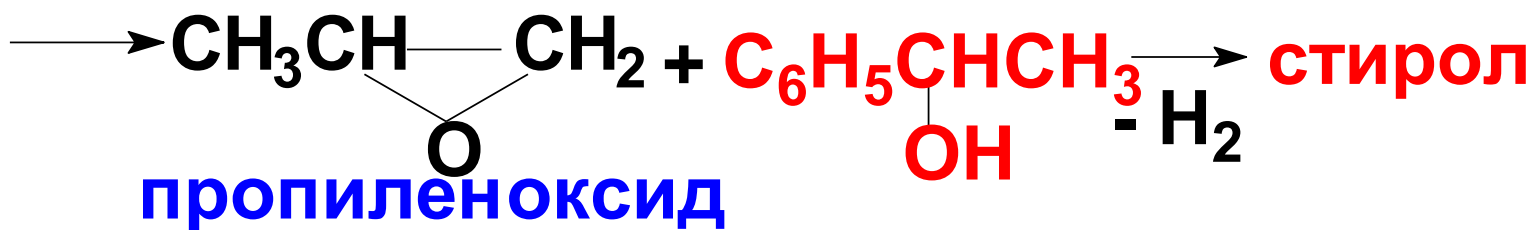
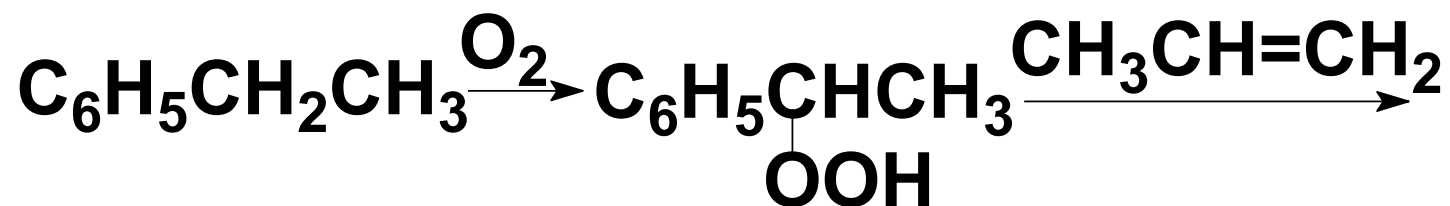


**3-фенил-
пропен
(аллилбензол)**

Промышленные методы синтеза стирола



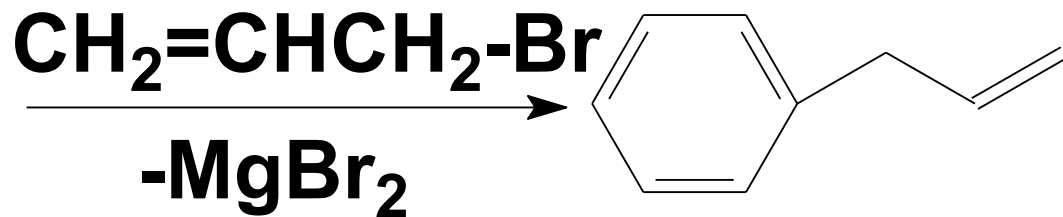
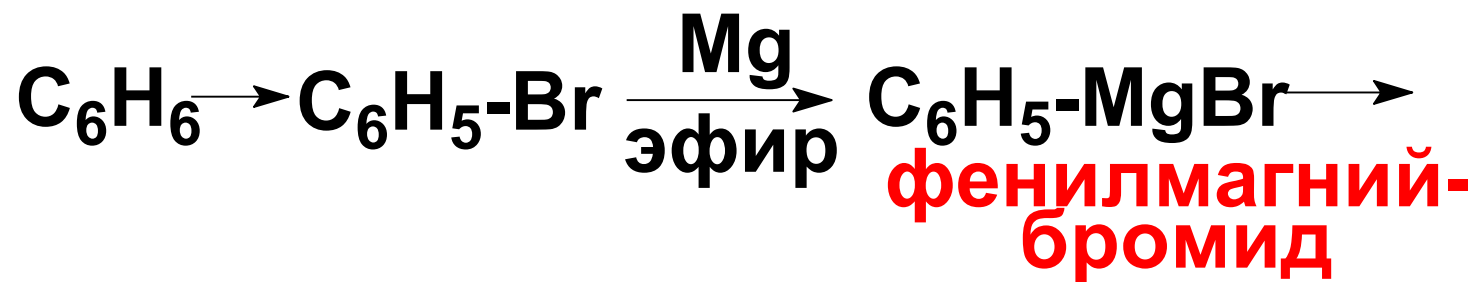
**б) Многостадийный синтез стирола
и пропиленоксида**



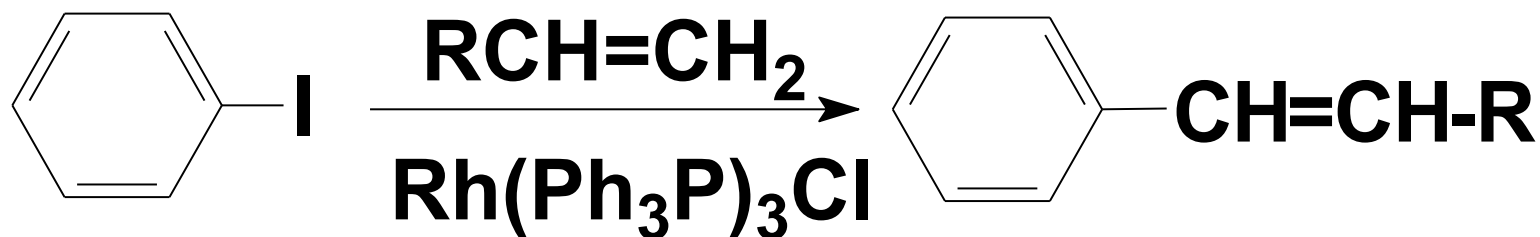
Вспомним: методы введения кратной связи в углер. цепь:

- 1) Дегидратация гр.ОН;
- 2) Дегидрогалогенирование
(- K(Na)Гал,-НОН) см.»Алкены»

Синтез аллилбензола



Новые р-ции введения кратной связи в
бок. цепь:
р-ция Р.Хека, Нобелевская пр. 2010г.



Комплекс кат-ра Уилкинсона с родием
"родийтрифенилтрифосфинхлорид"

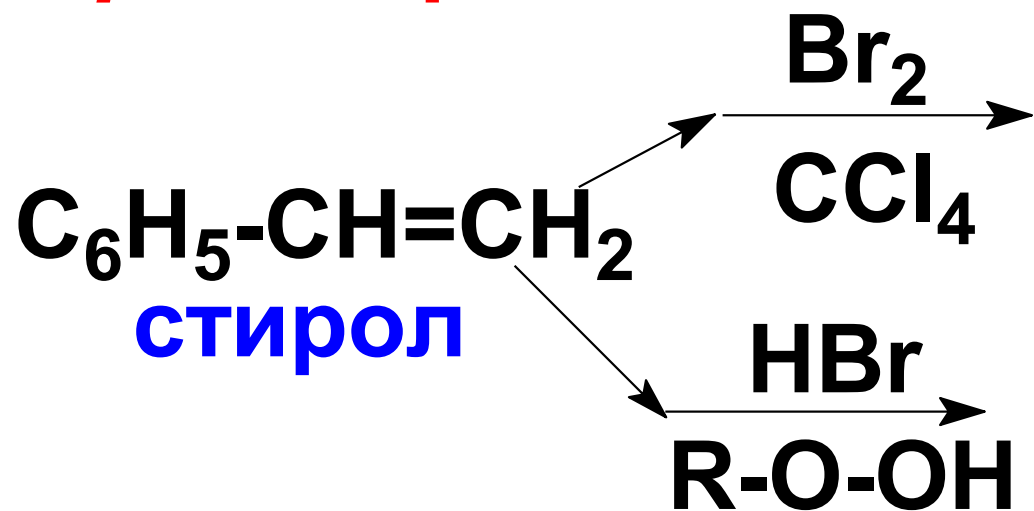
р-ция Соногаширы

Алкилирование ArHal алкинами;
катал-р – комплекс Pd с
тетрафенилфосфином:

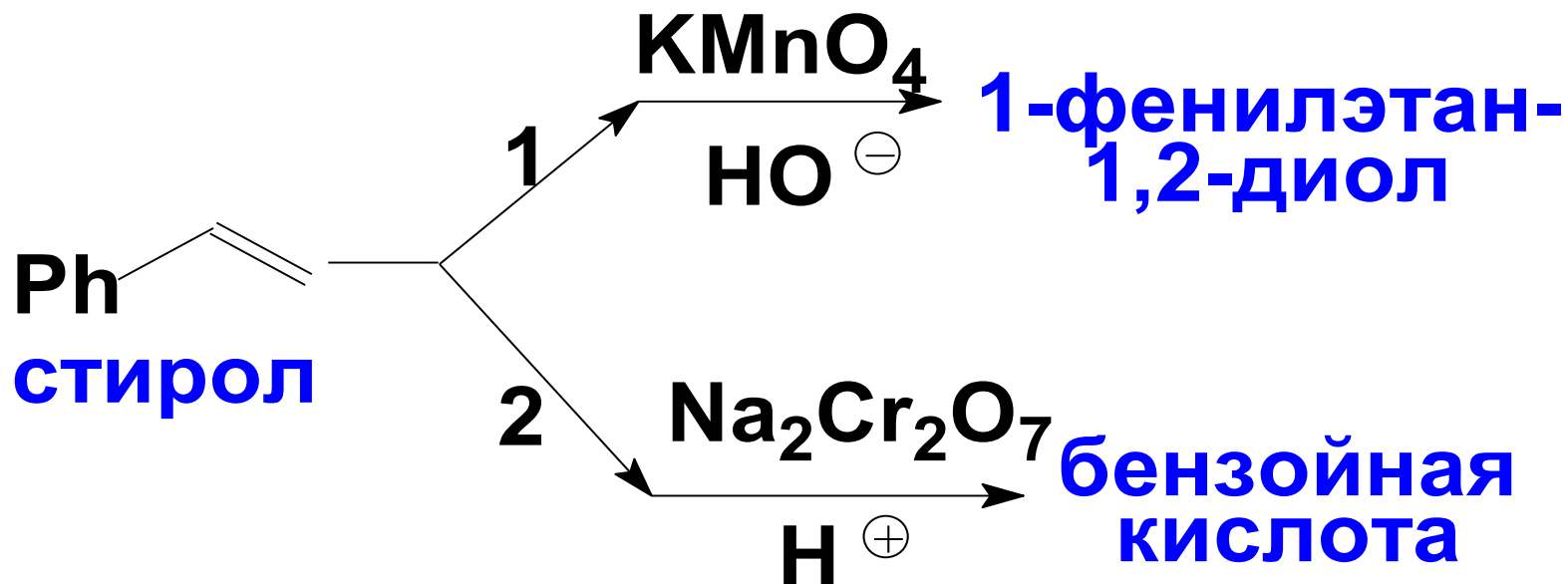


Бок. ненасыщ. цепи подобны непред.
угл-м: характерны р-ции A_{E1} , A_{R1} , A_{N1}
полимер-я, окисл-е и др.

транс-Присоединение A_E и A_R

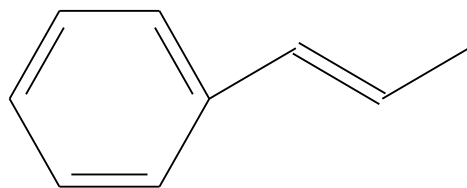


1. цис-Гидроксилирование; 2. Жесткое окисление

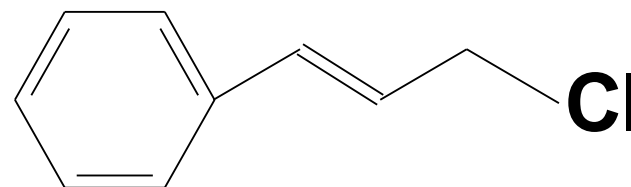
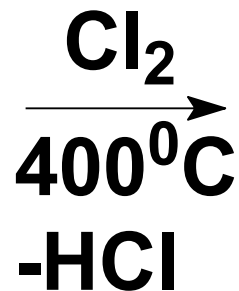


3. Аллильное замещение

S_R



1-фенилпропен

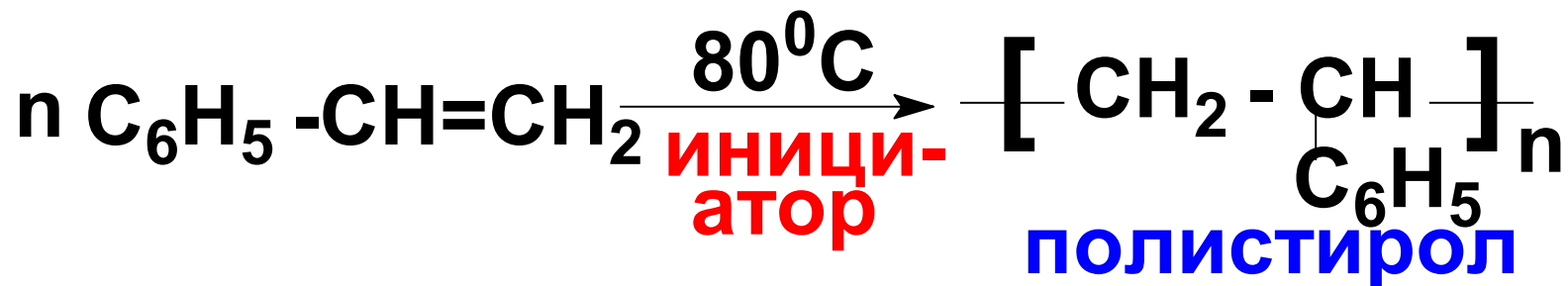


1-фенил-
3-хлорпропен

4. Полимеризация стирола, **радикальная** или **каталитическая на цирконоценовых кат-рах, с. 293-4, 350.**

Мировое пр-во стирола превышает **26 млн т в год**

Радикальная полимеризация стирола:

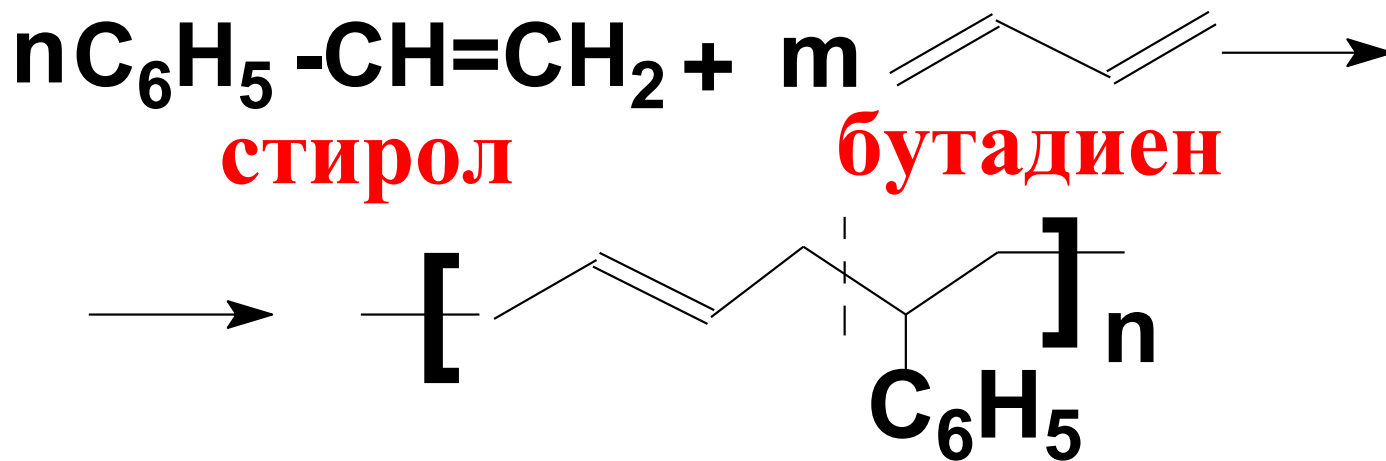


инициаторы - пероксиды

CH₃CO-O-O-COCH₃ C₆H₅COOOCOC₆H₅
диацетилпероксид дибензоилпероксид

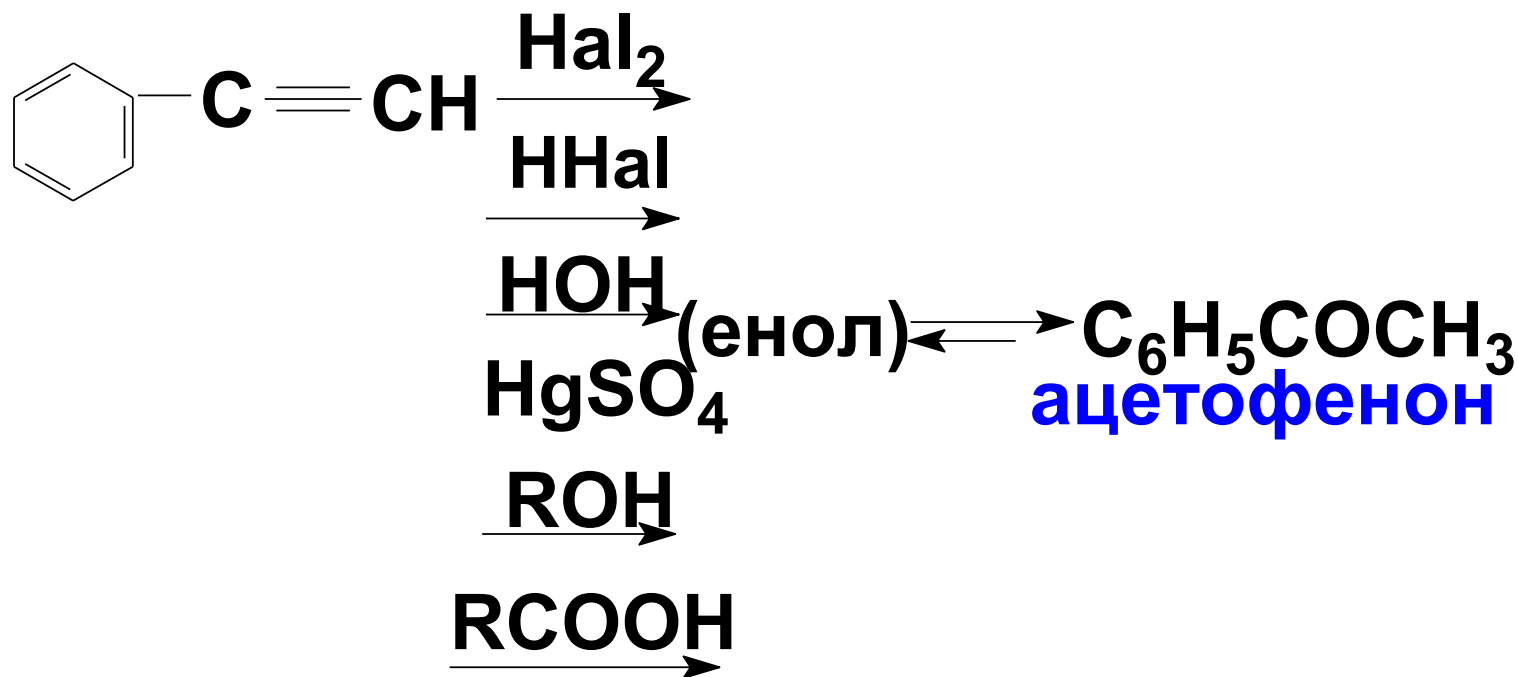
Сополимеризация стирола с бутадиеном

Кат-ры Циглера-Натта, цирконоцены

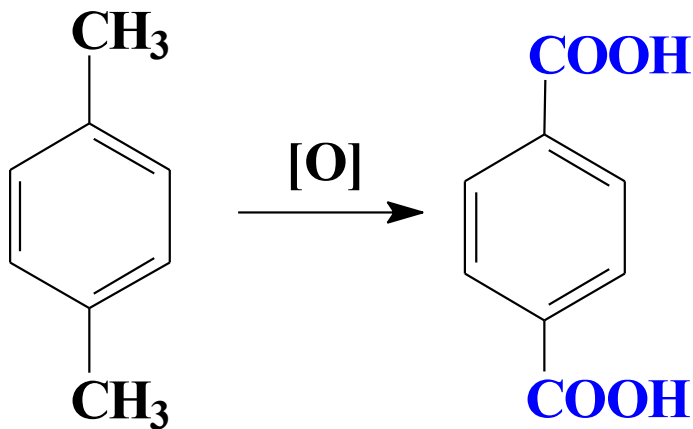
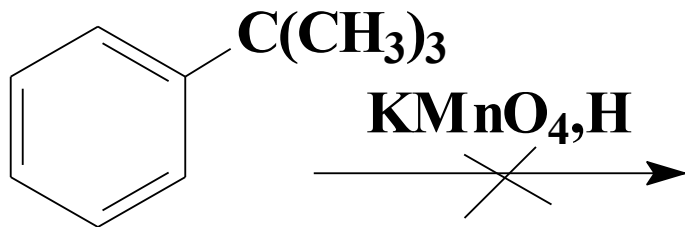
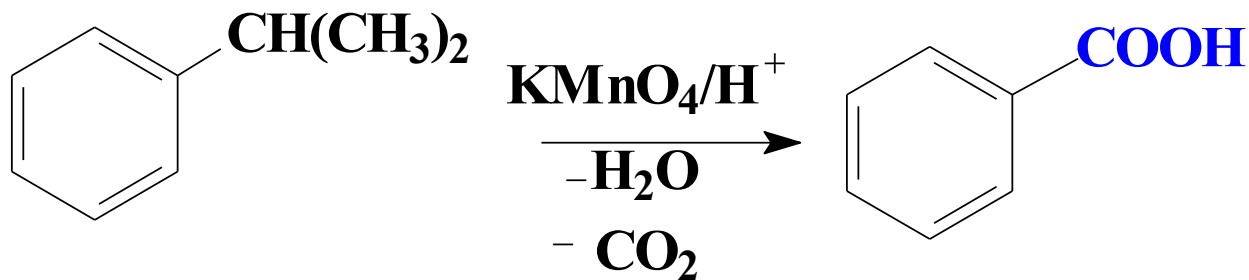
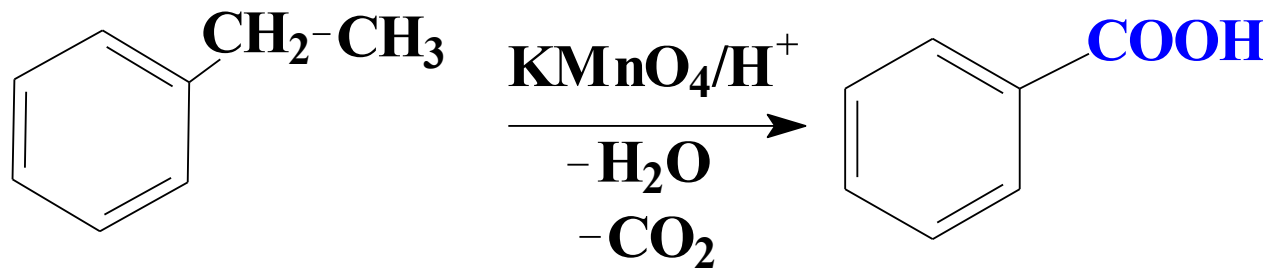


фрагмент молекулы
бутадиен-стирольного
каучука

***R-ции по тройной связи -
самостоятельно! (см. Алкины)***



**И все химические тесты на тройную
тройную связь!!!**



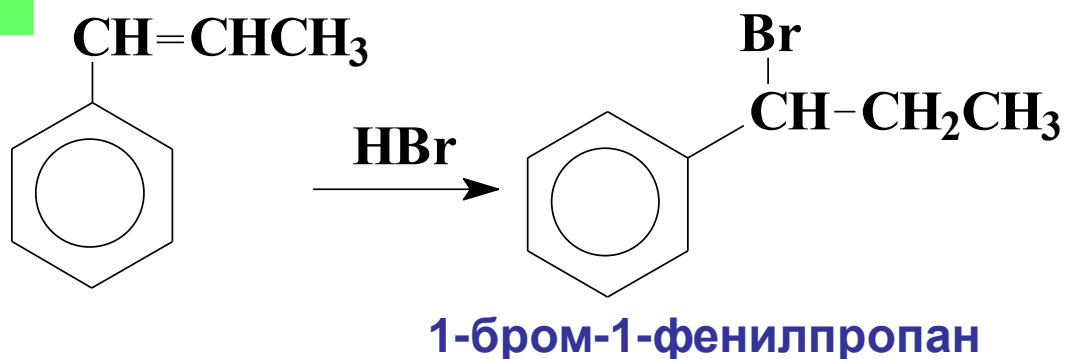
Из *n*-ксилола окислением ежегодно получают приблизительно 5млн. т терефталевой кислоты:

терефталевая кислота

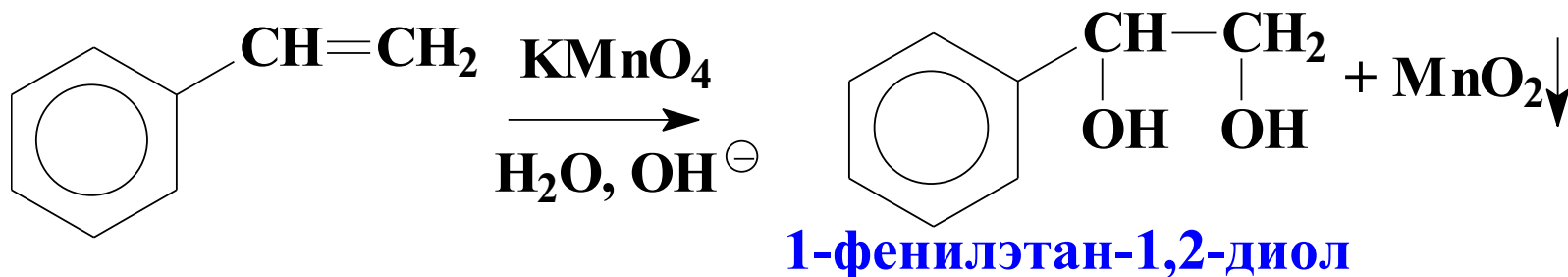
2. Реакции аренов с ненасыщенной боковой цепью

Характерны реакции непредельных углеводородов, присоединения (A_E , A_R), восстановления, окисления, полимеризации, качественные реакции.

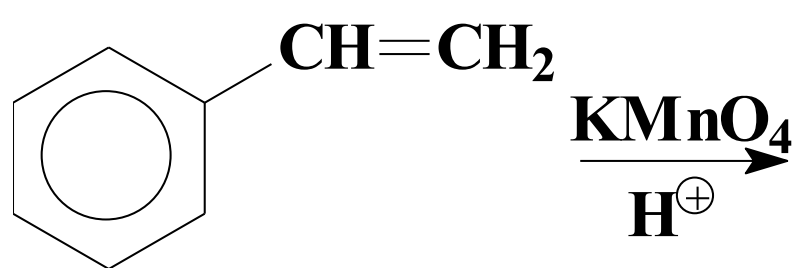
2.1 Присоединение



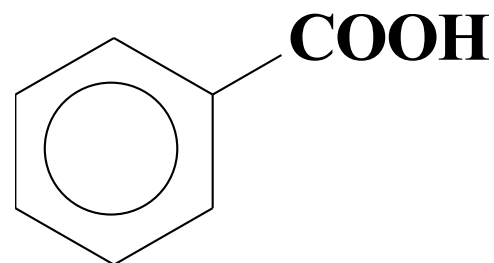
2.2 Реакция Вагнера



2.3 Жесткое окисление

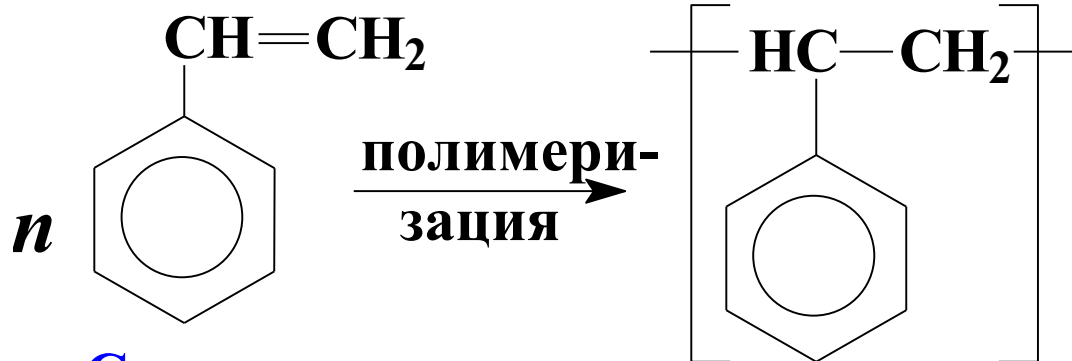


Стирол



Бензойная
кислота

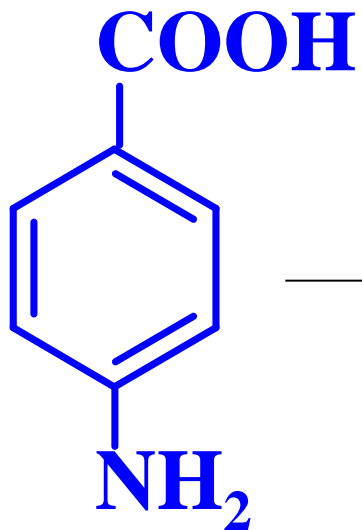
2.4 Полимеризация



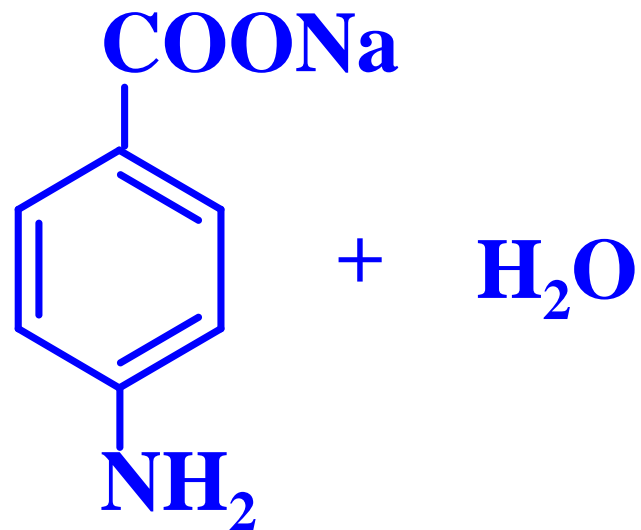
Стирол

полистирол

p-Аминобензойная кислота и ее
производные

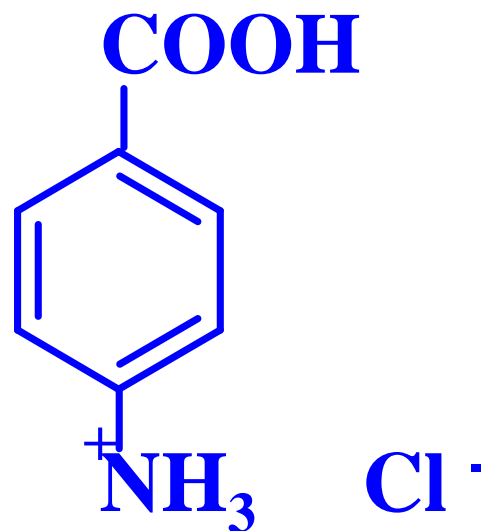


NaOH

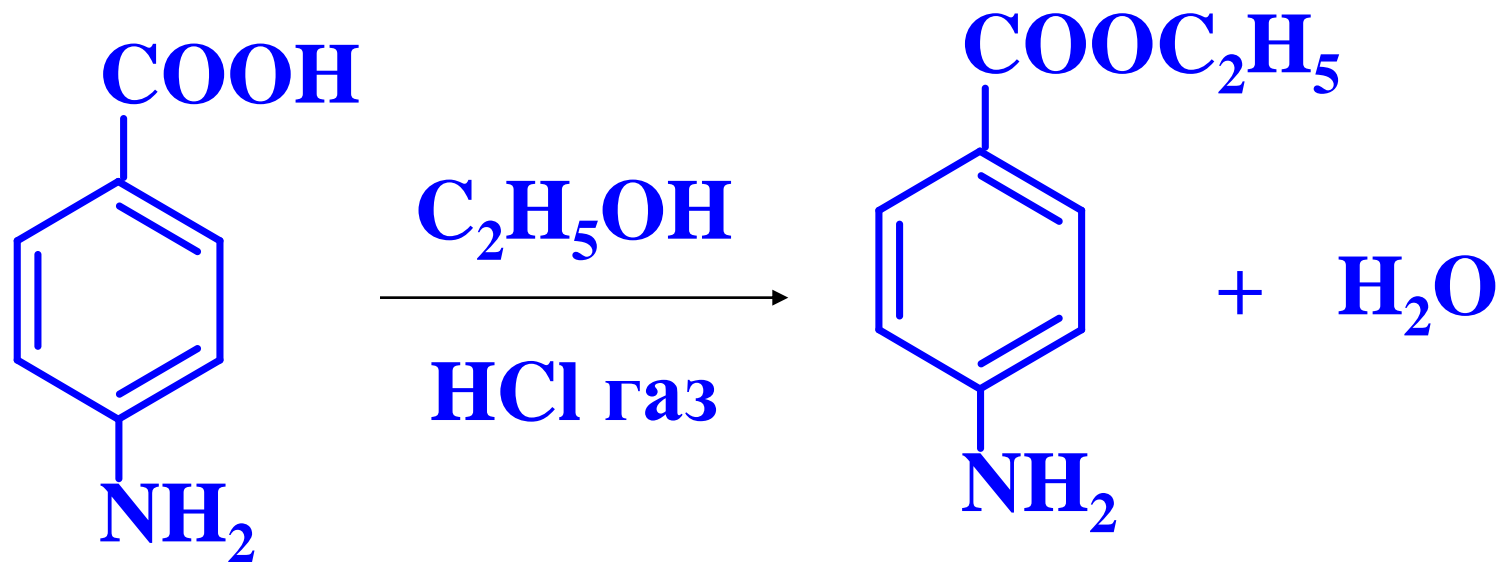


натриевая соль

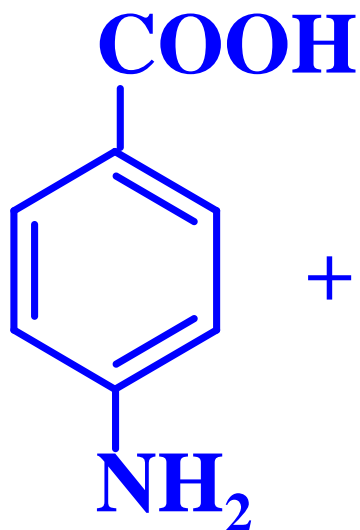
HCl

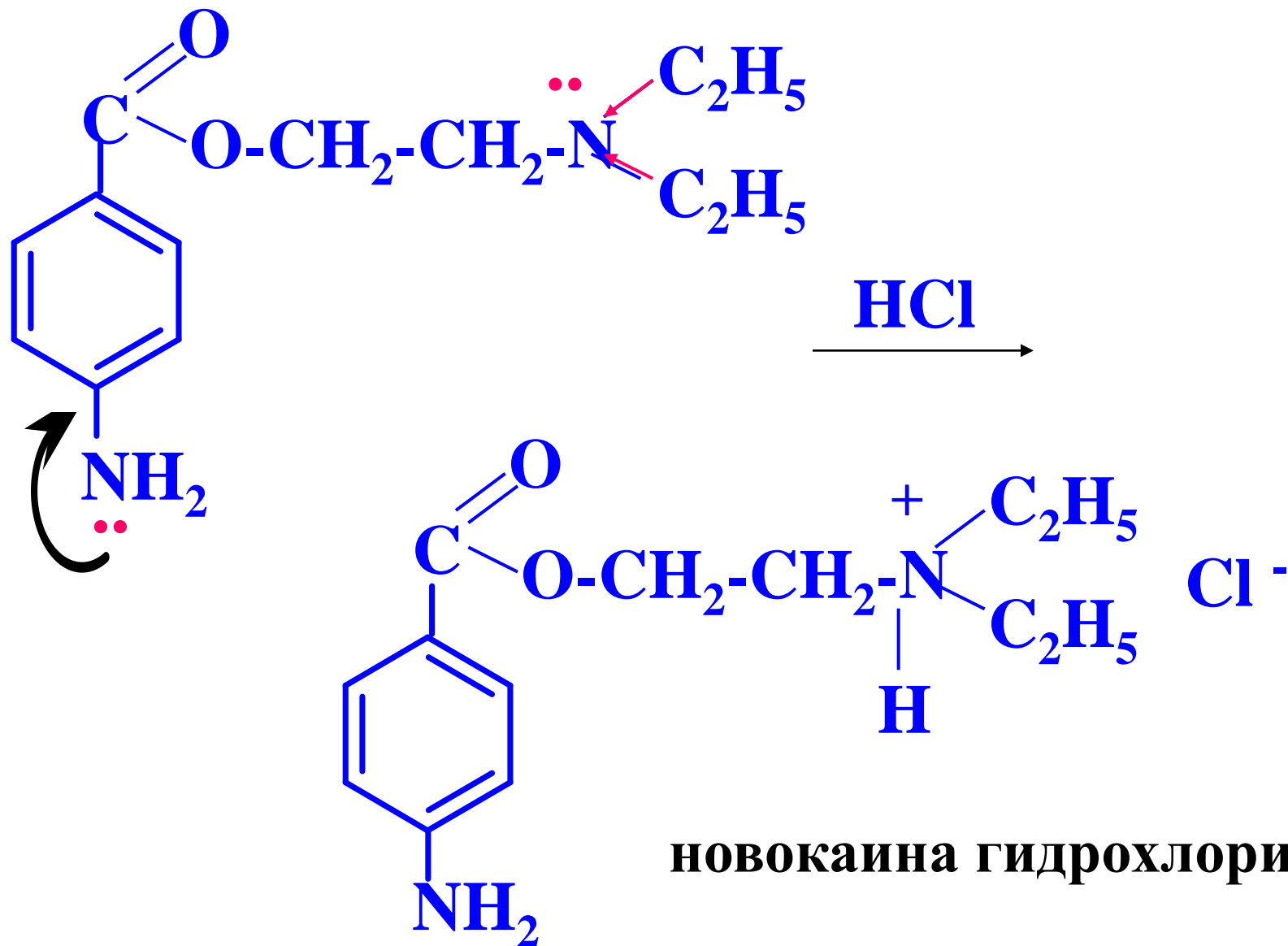


гидрохлорид

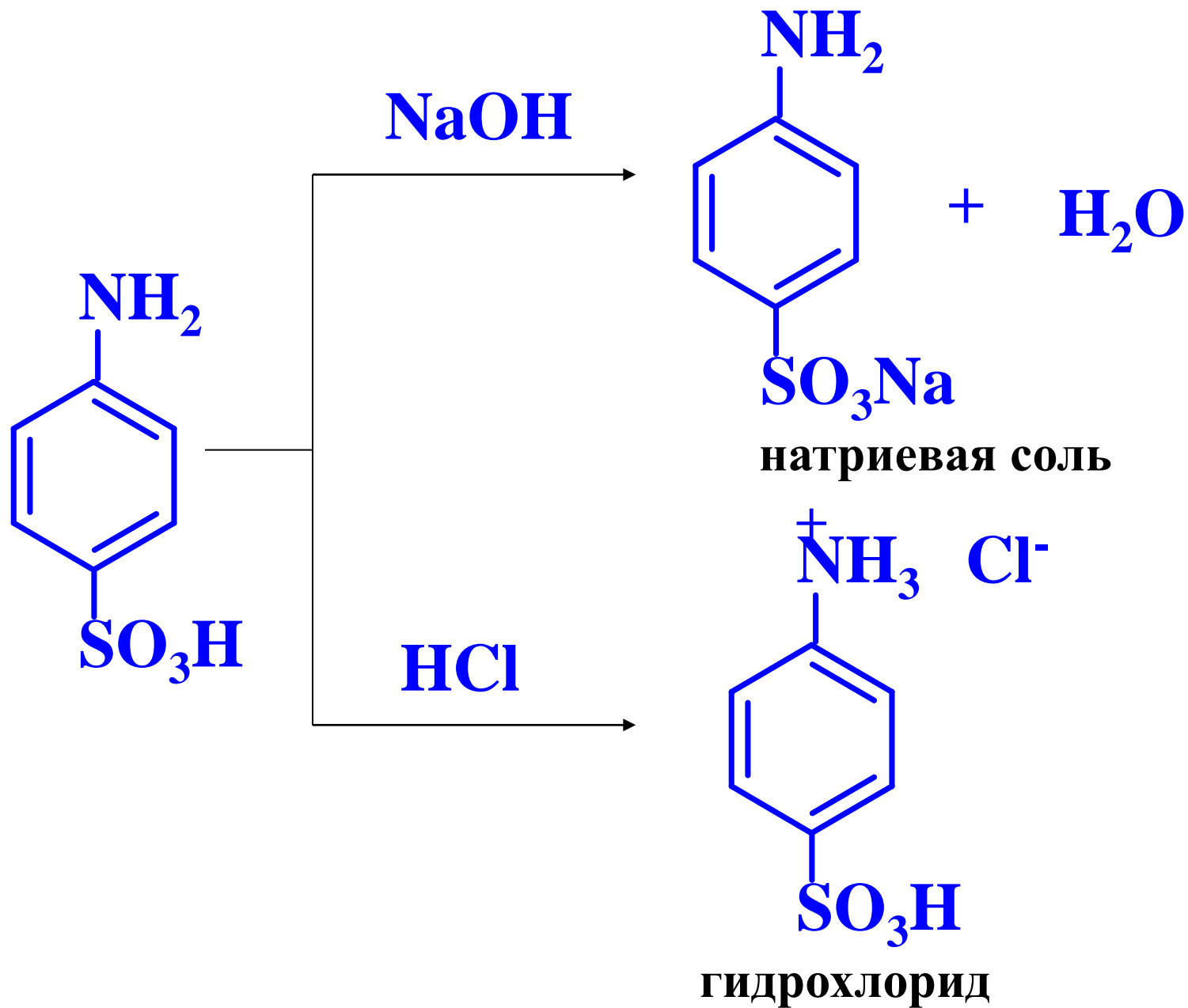


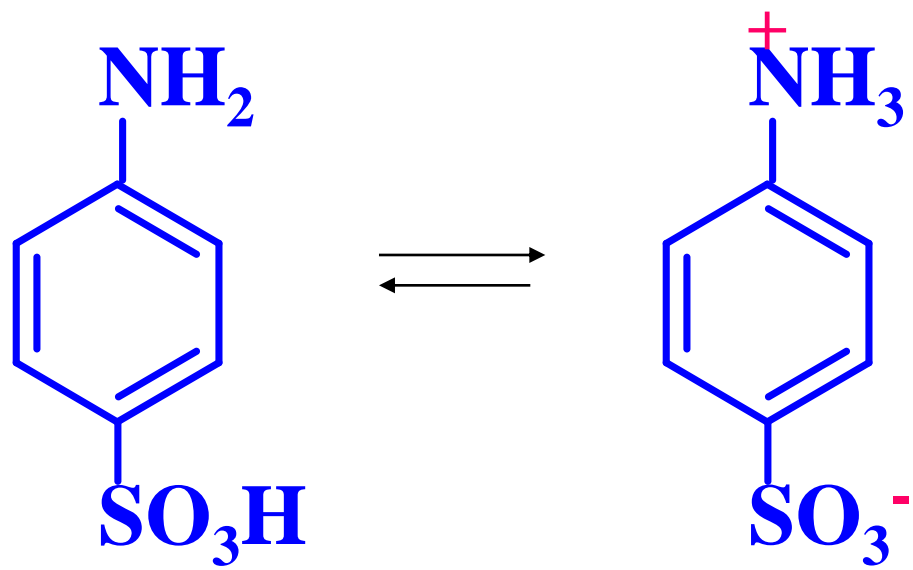
анестезин



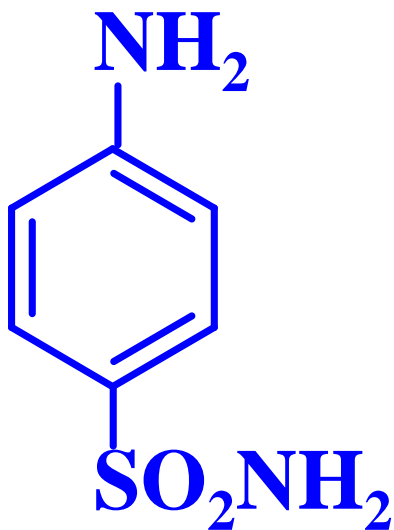


*Производные сульфаниловой
кислоты*

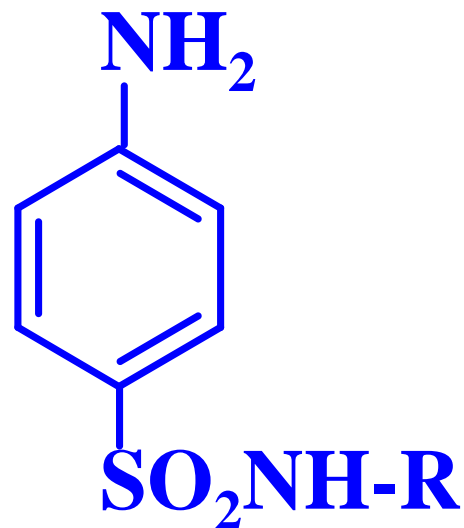




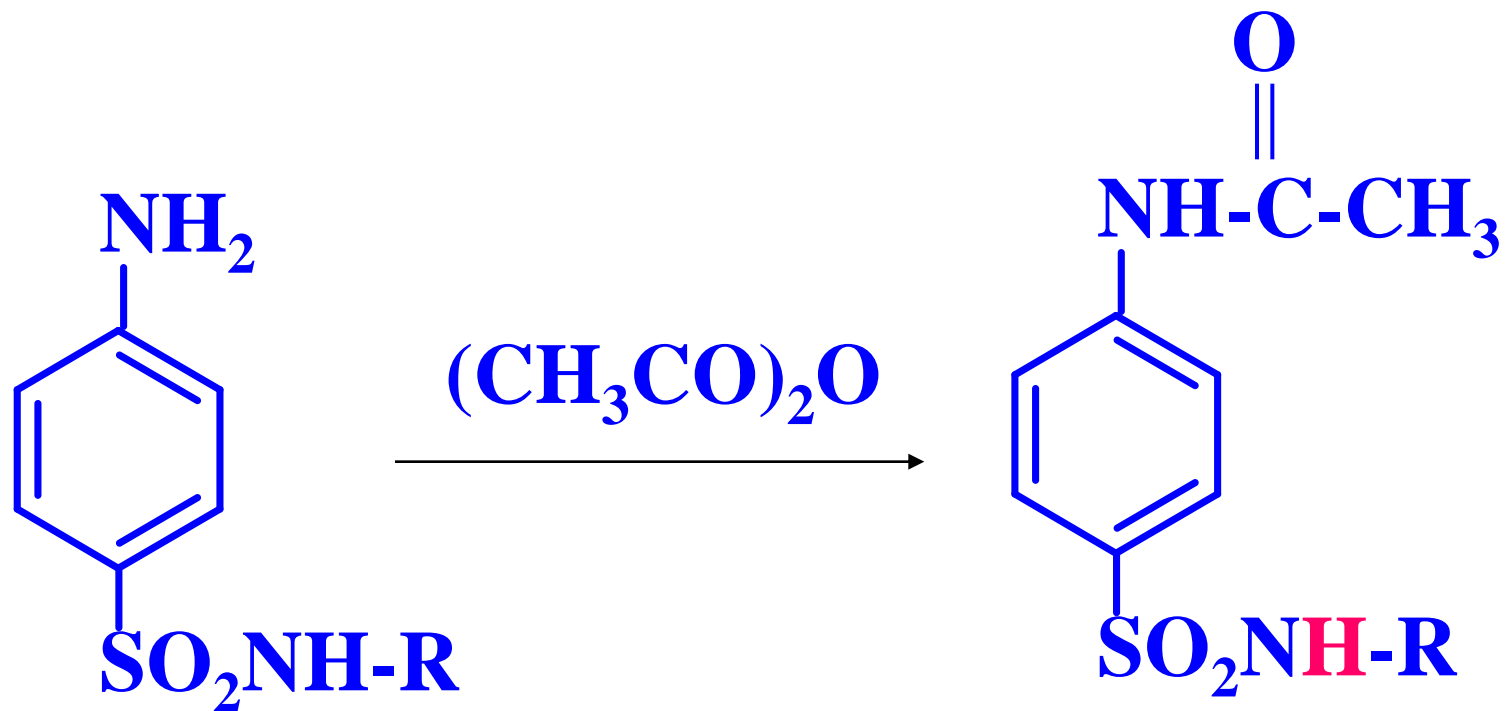
биполярный ион



**амид сульфаниловой
кислоты (сульфаниламид,
стрептоцид)**

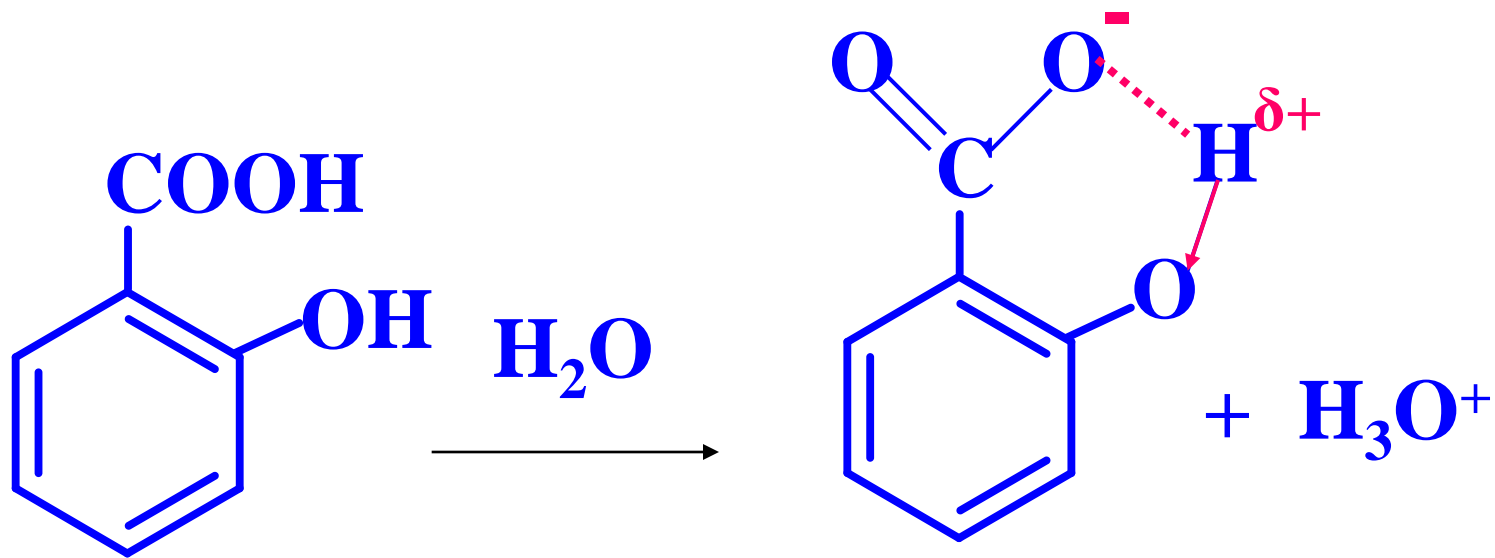


**общая формула
сульфаниламидных
препаратов**



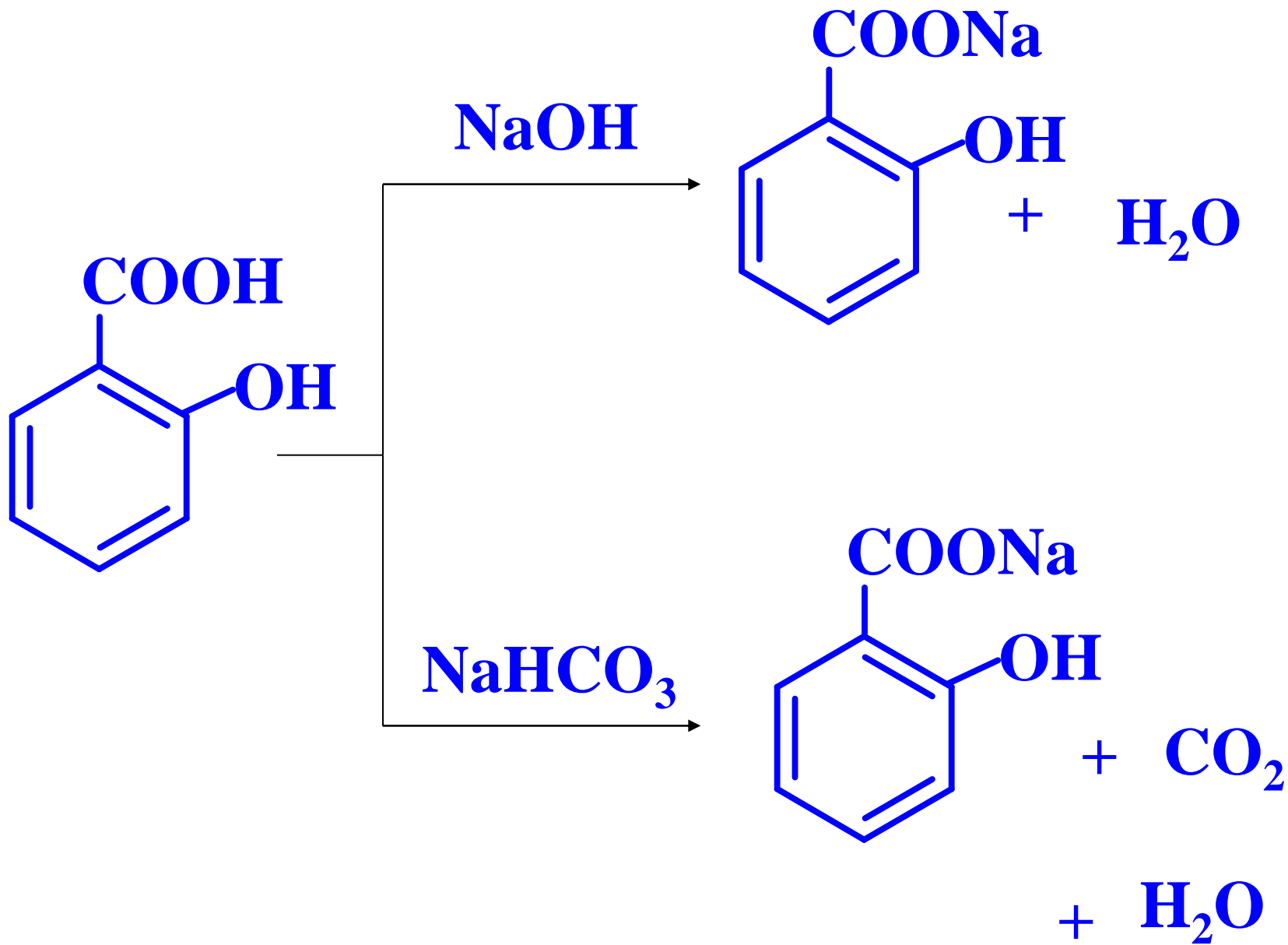
**ацетильное производное
сульфаниламида**

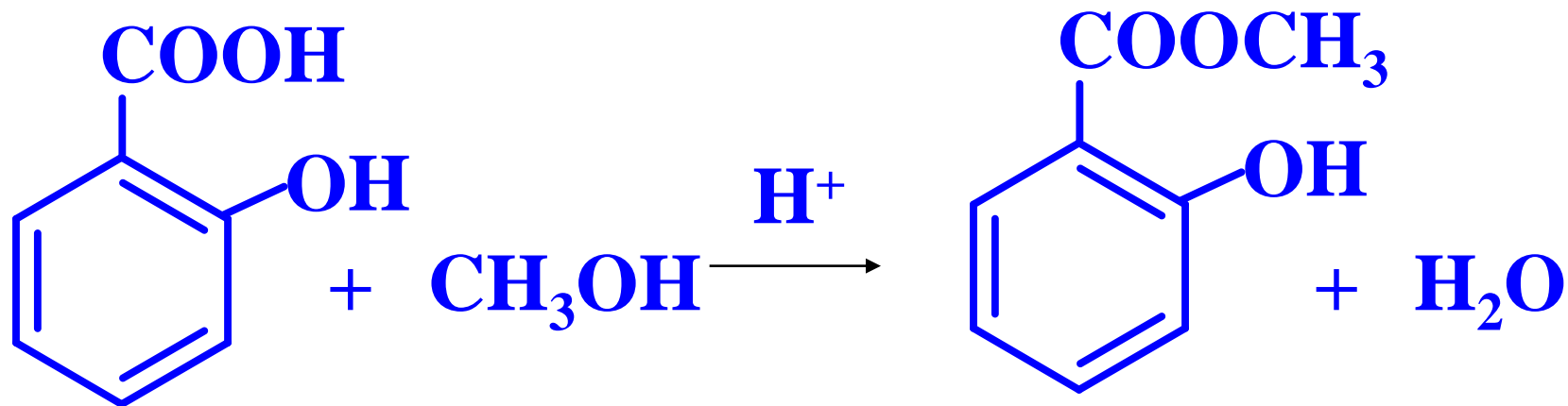
*Салициловая кислота и ее
производные*



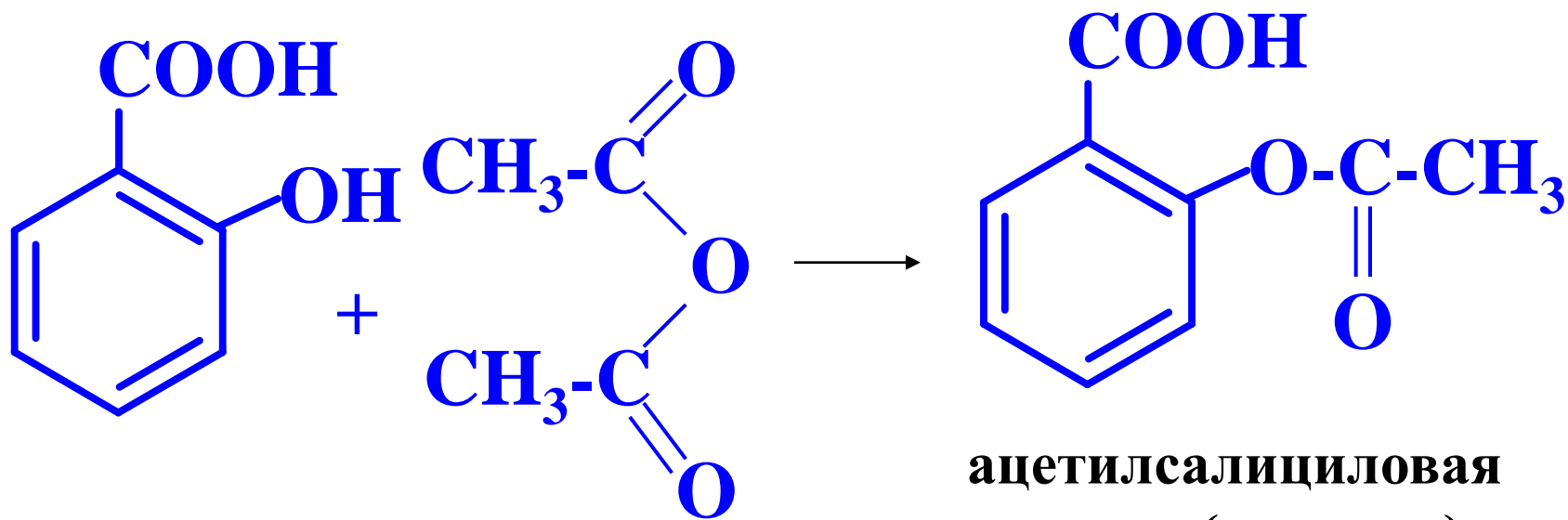
салициловая кислота
о-оксибензойная
кислота

салицилат-анион





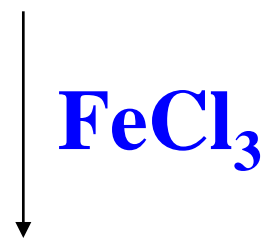
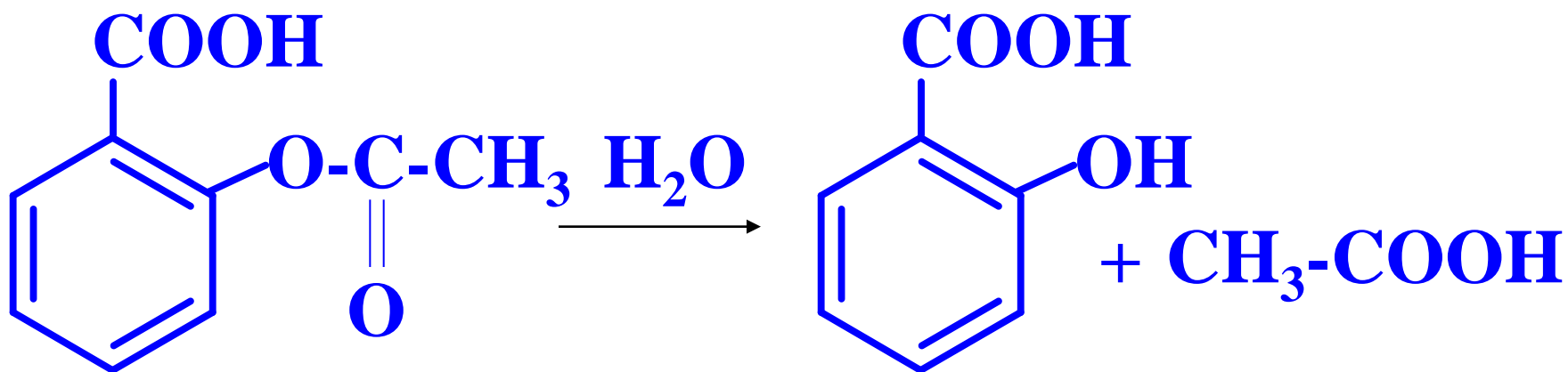
метилсалицилат



**ацетилсалициловая
кислота (аспирин)**

+ CH₃-COOH

Определение доброкачественности ацетилсалициловой кислоты



фиолетовое
окрашивание