

# ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

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

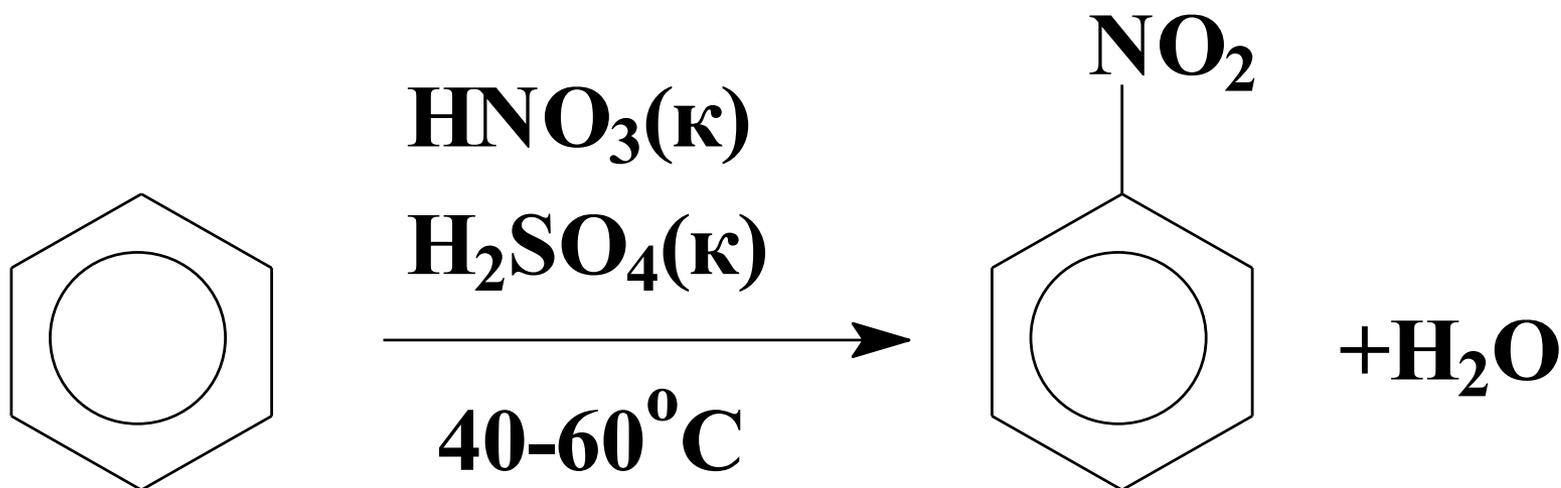
Реакции нитрования, галогенирования и сульфирования осуществляются почти со всеми ароматическими соединениями.

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

# 1. Нитрование.

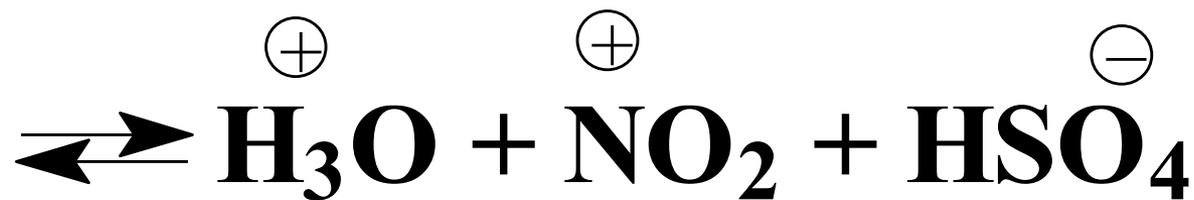
1.1. Нитрование бензола проводят нитрующей смесью:  $\text{HNO}_3(\text{конц}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})$

Реакция экзотермическая, является методом синтеза ароматических нитросоединений.



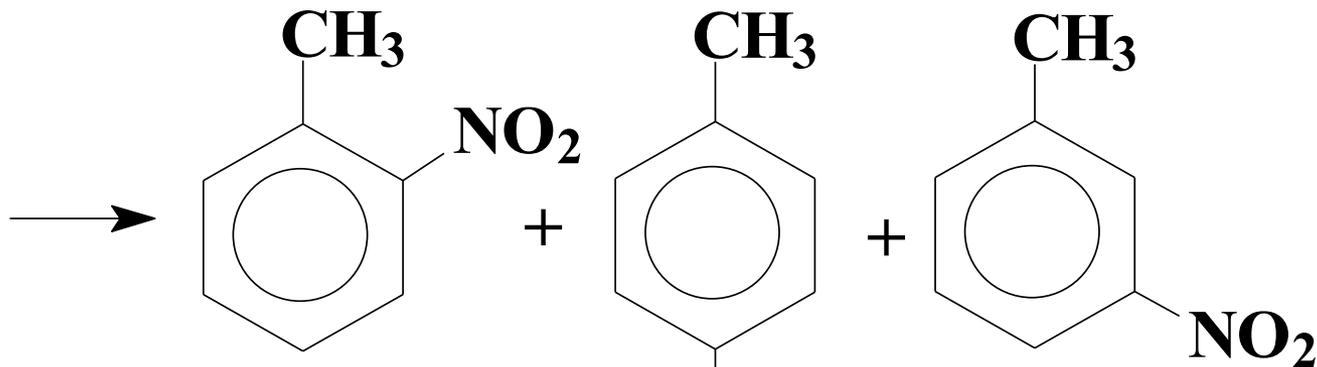
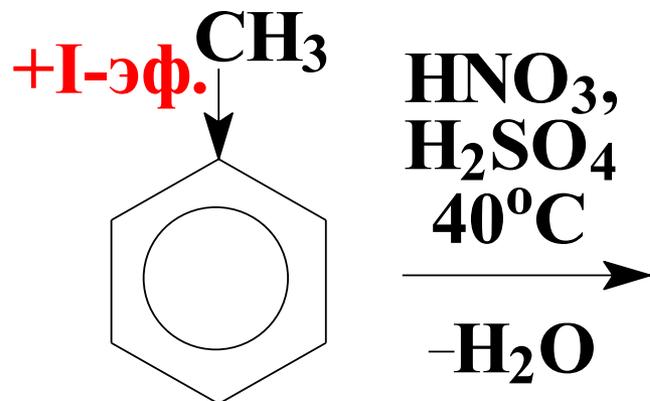
нитробензол

# Механизм: $S_E$



ИОН  
НИТРОНИЯ  
 $\text{E}^{\oplus}$

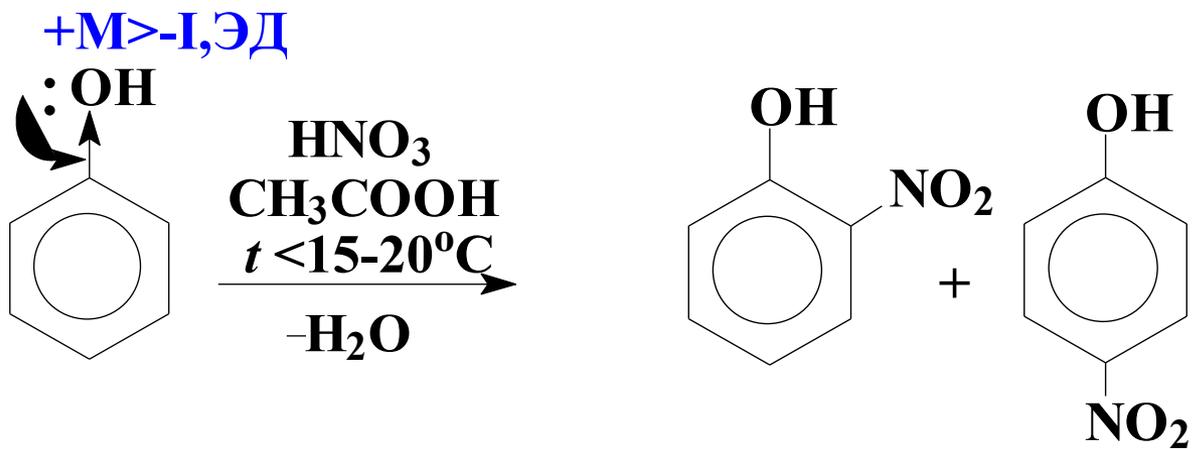
1.2. Нитрование производных бензола с ЭД заместителем. Эти соединения более реакционноспособны, чем бензол.



**Соотноше-  
ние  
продуктов 58**

**38**

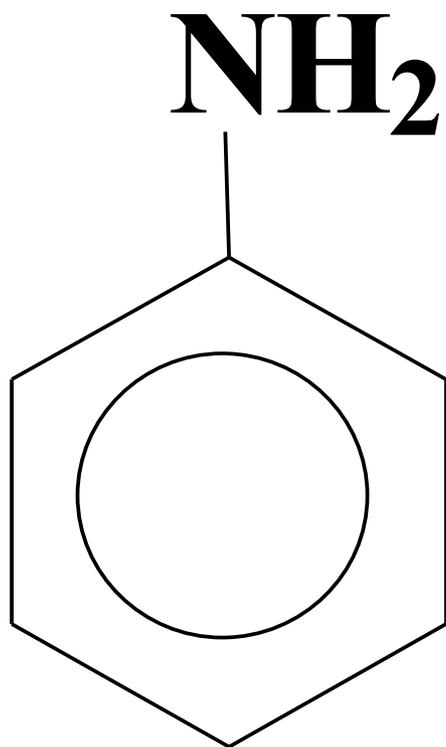
**4**



Соотноше-  
ние  
продуктов 40

60

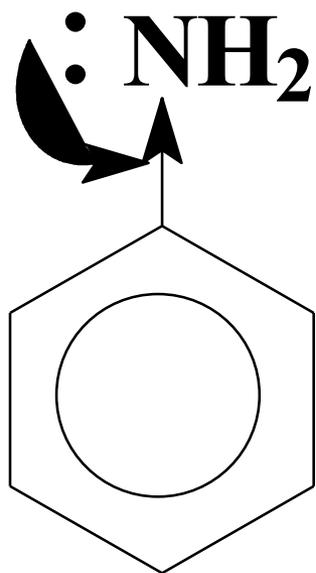
При наличии  $\text{NH}_2$ -группы в арене действие нитрующей смеси приводит к **осмолению**



**черная  
смола**

Для нитрования  $\text{NH}_2$ -группу сначала **защищают**:  
а) в виде соли (аммонийная защита) при действии избытка серной кислоты:

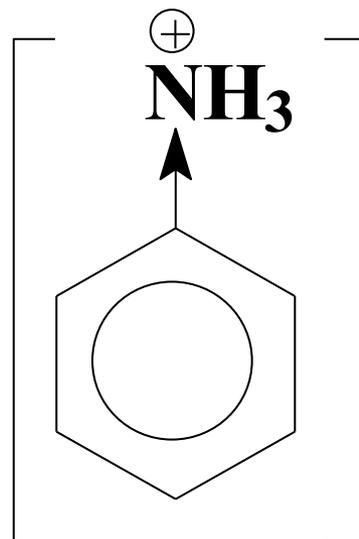
**+M > -I, ЭД**



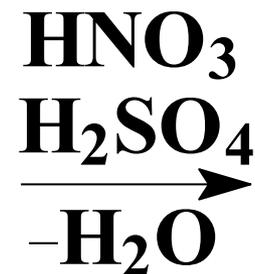
**Анилин**

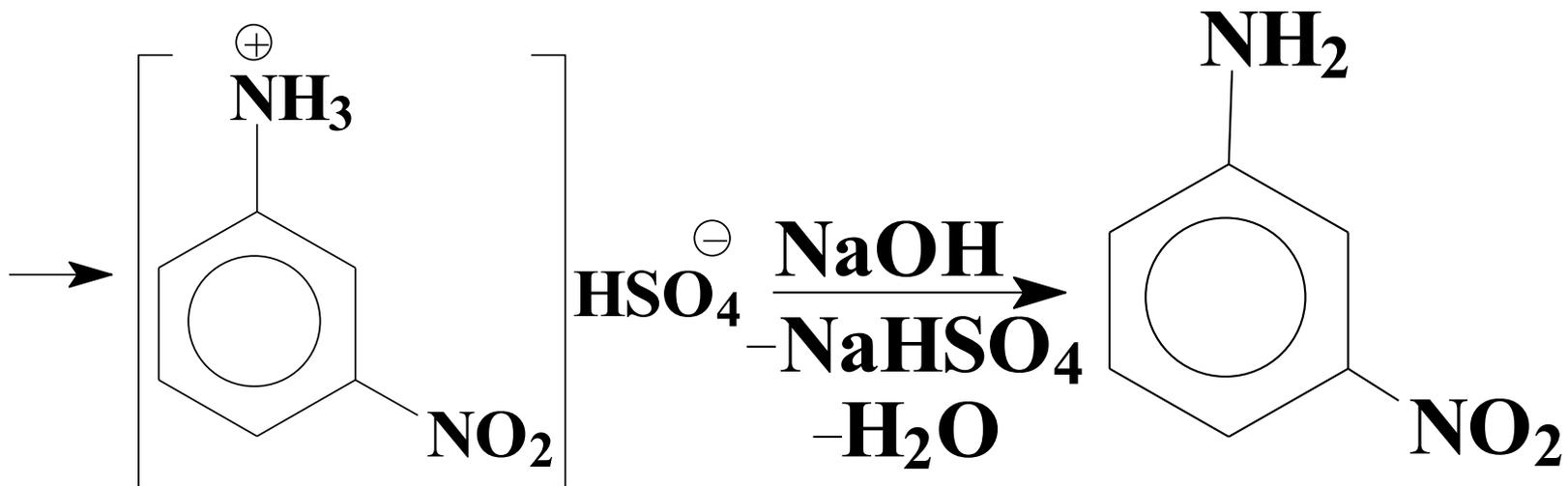


**-I, ЭА**



**гидросульфат  
анилинния**

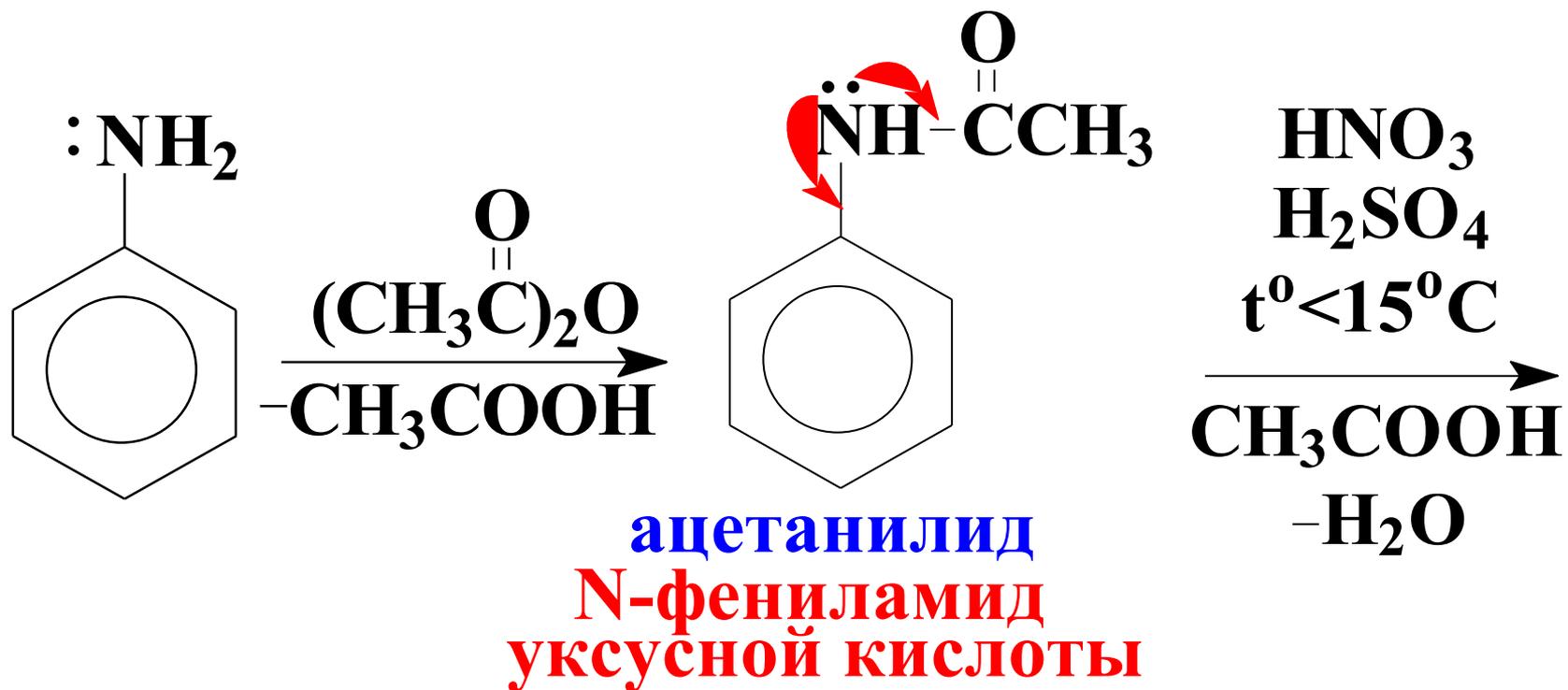


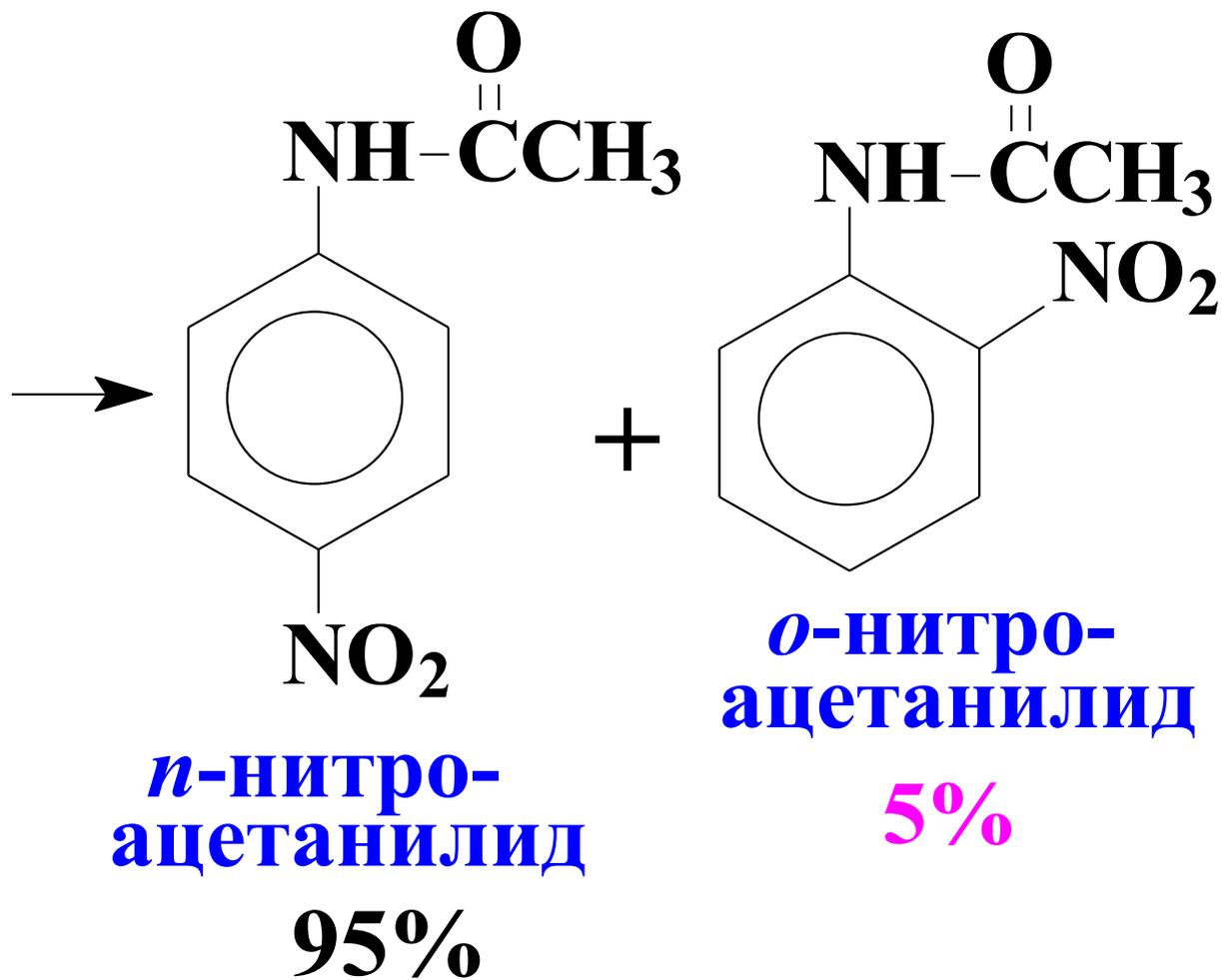


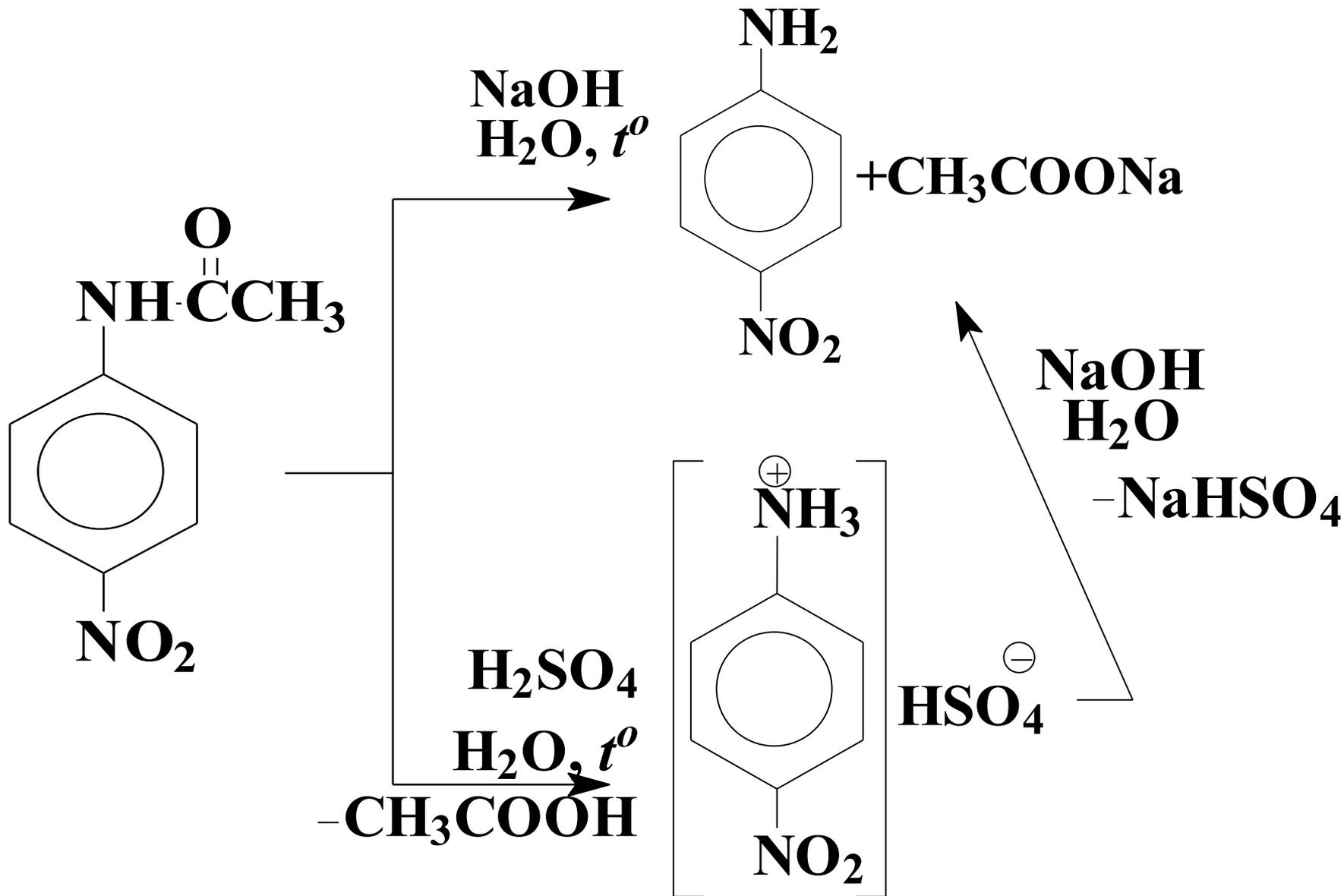
**Гидросульфат  
m-нитроанилина**

**m-нитроанилин**

## б) Ацильная защита:







### 1.3. Нитрование производных бензола с ЭА заместителем

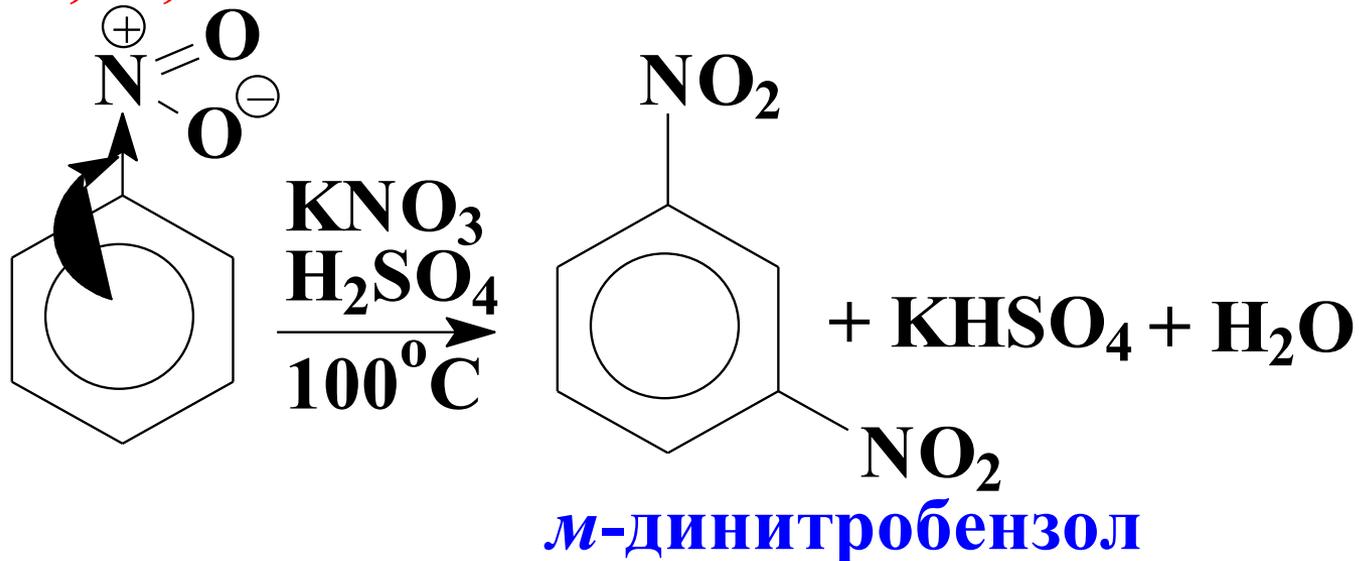
идет в более жестких условиях:

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

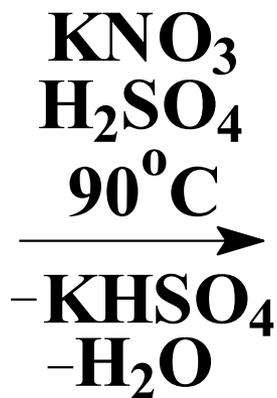
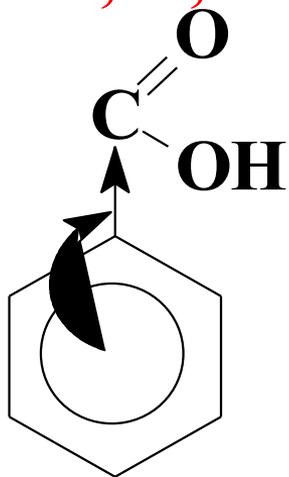
Активность нитрующего реагента уменьшается в ряду:



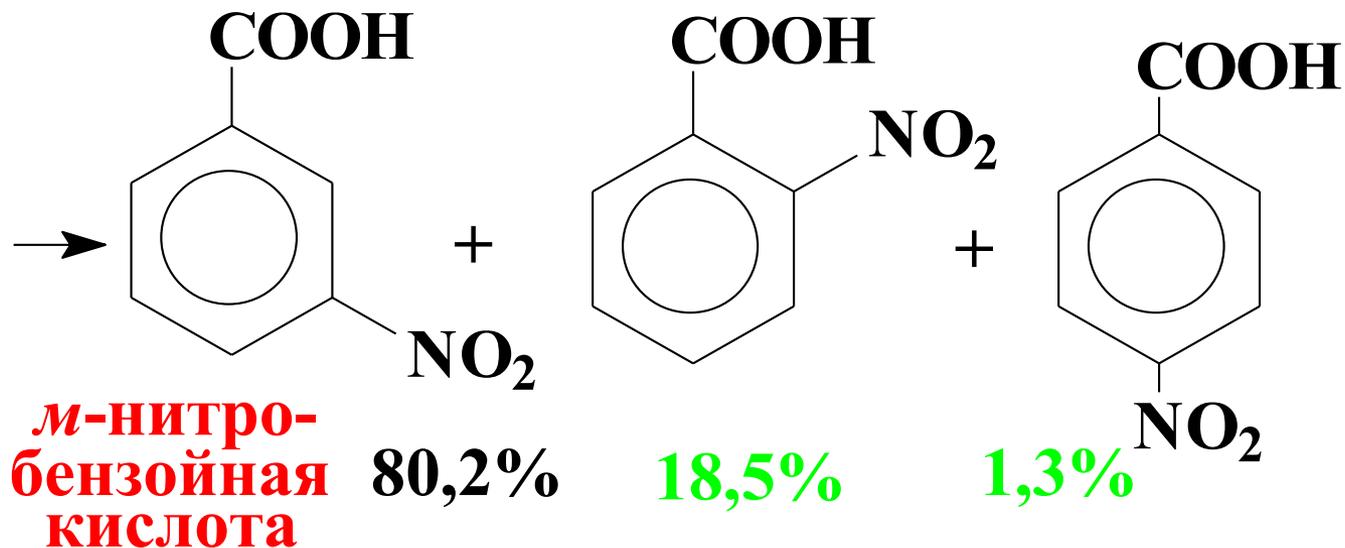
**-M, -I, ЭА**



**-M, -I, ЭА**

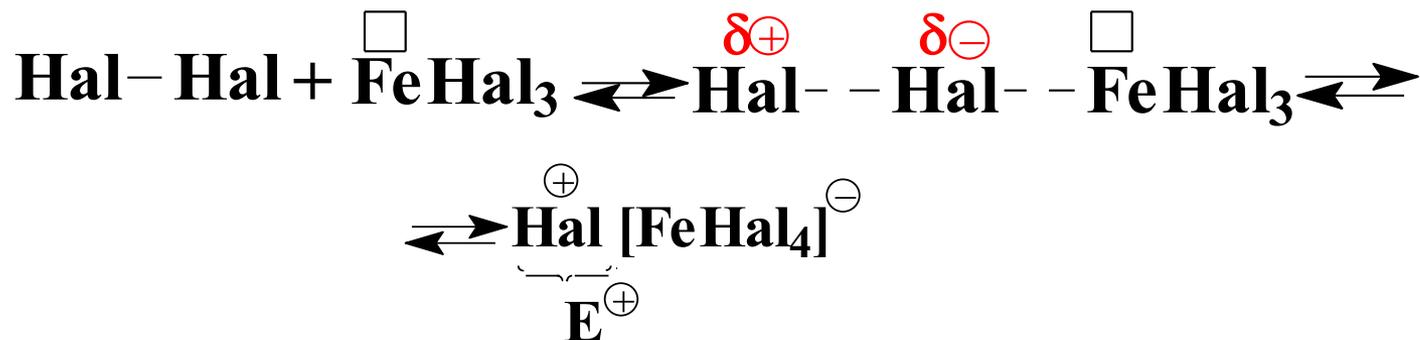
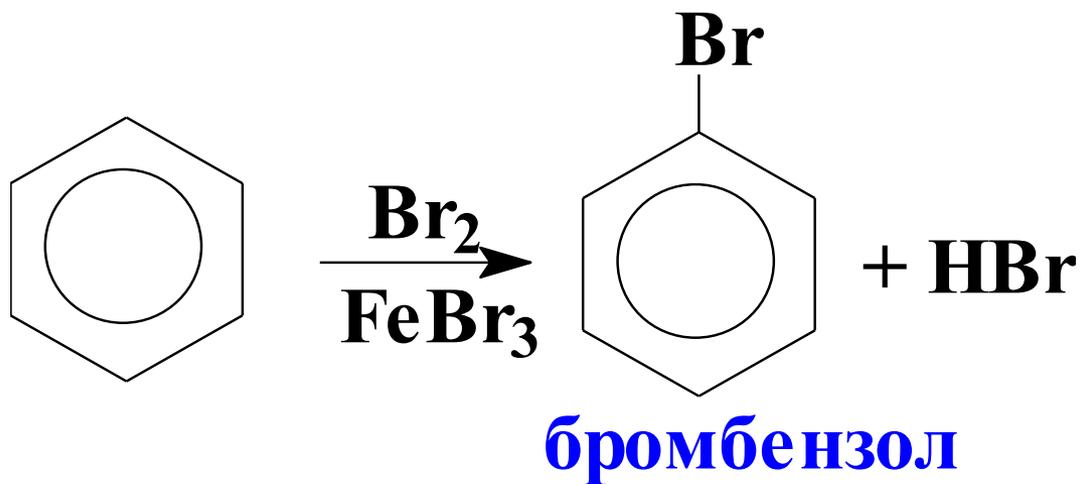


**бензойная  
кислота**

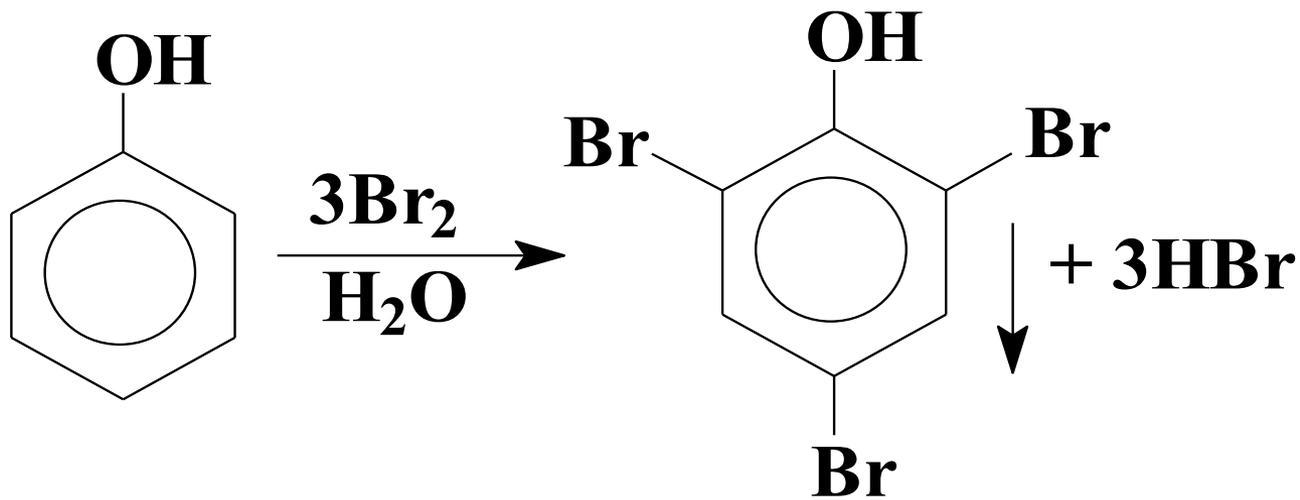


## 2. Галогенирование

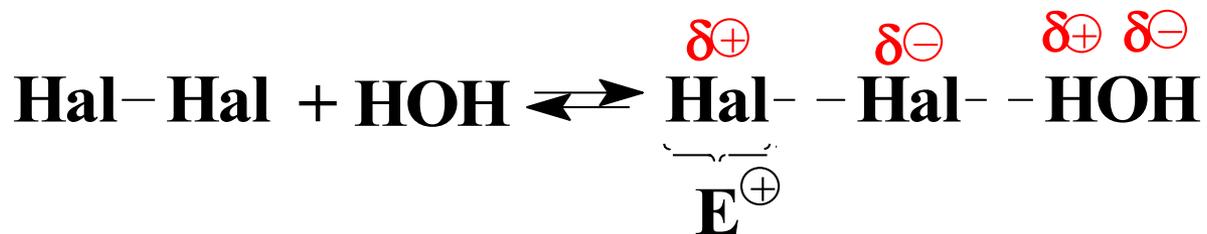
2.1. Галогенирование бензола идет под действием галогена в присутствии катализаторов – кислот Льюиса:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  и др.

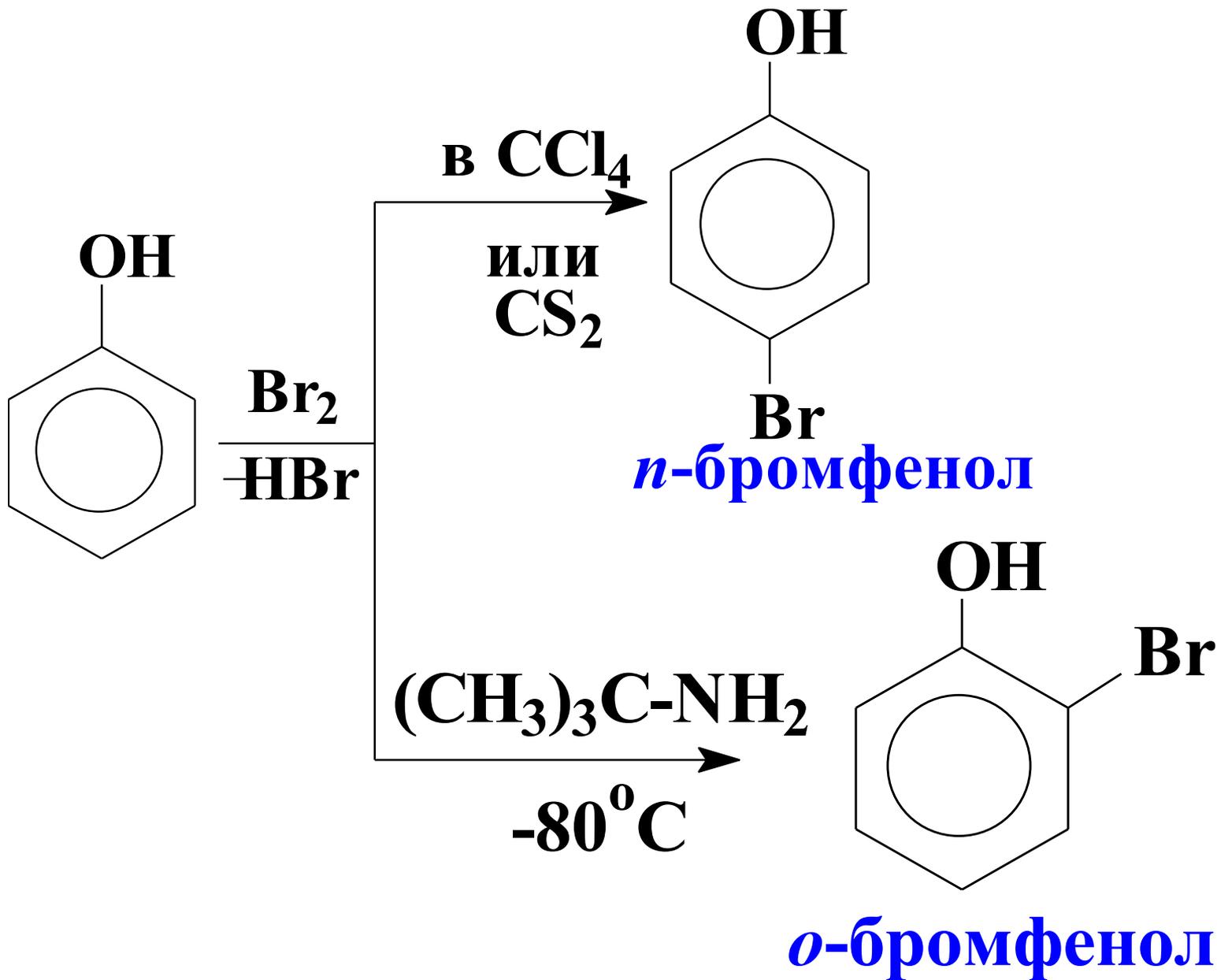


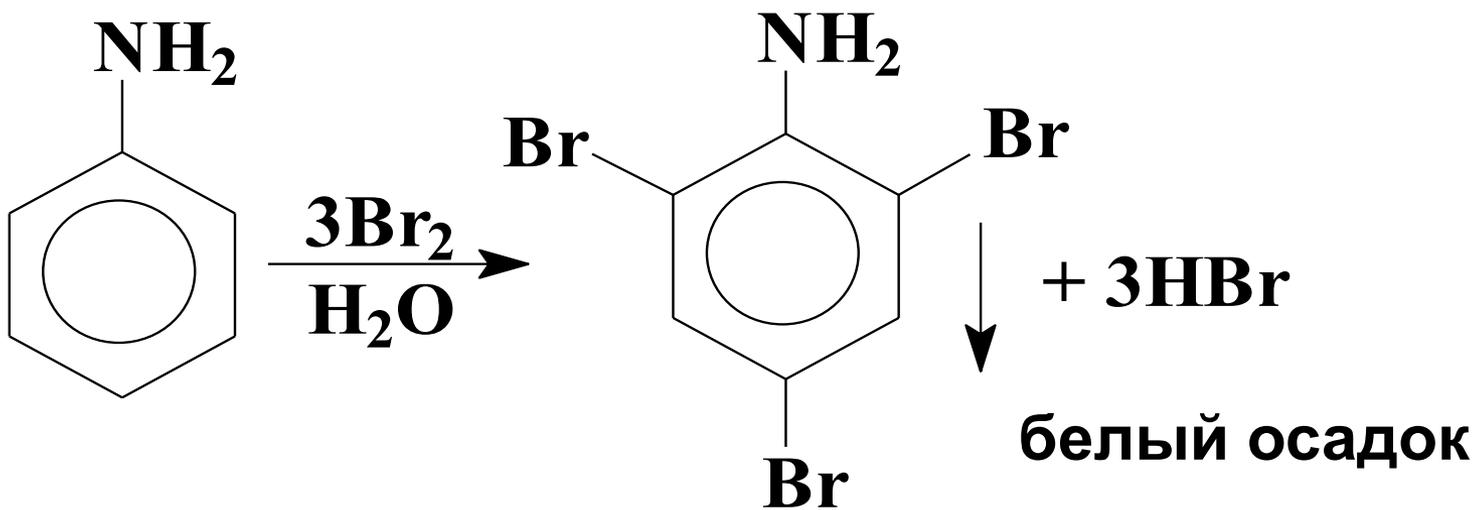
## 2.2. Галогенирование производных бензола с ЭД заместителем:



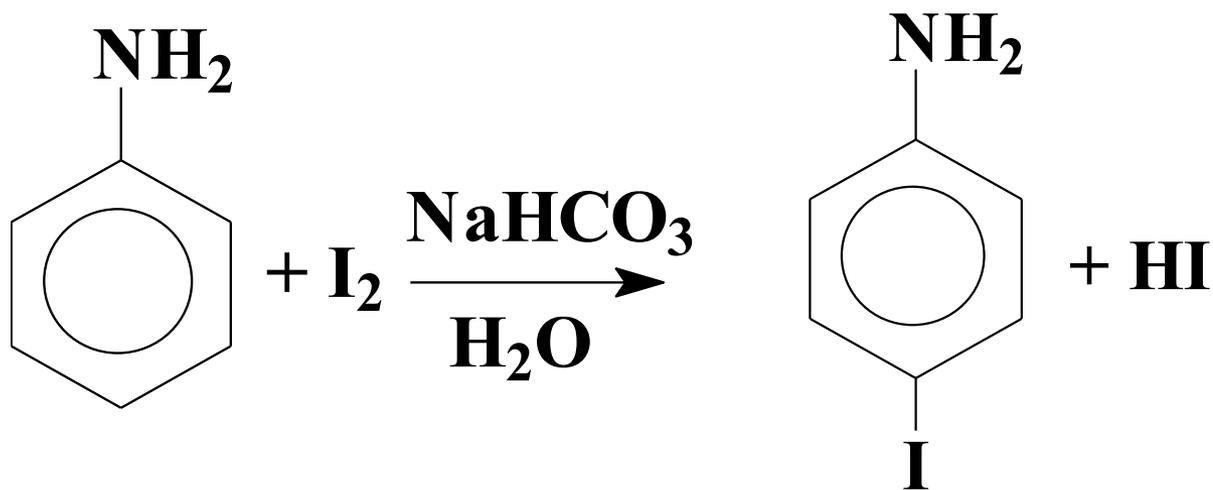
**2,4,6-трибромфенол**  
**Белый осадок**



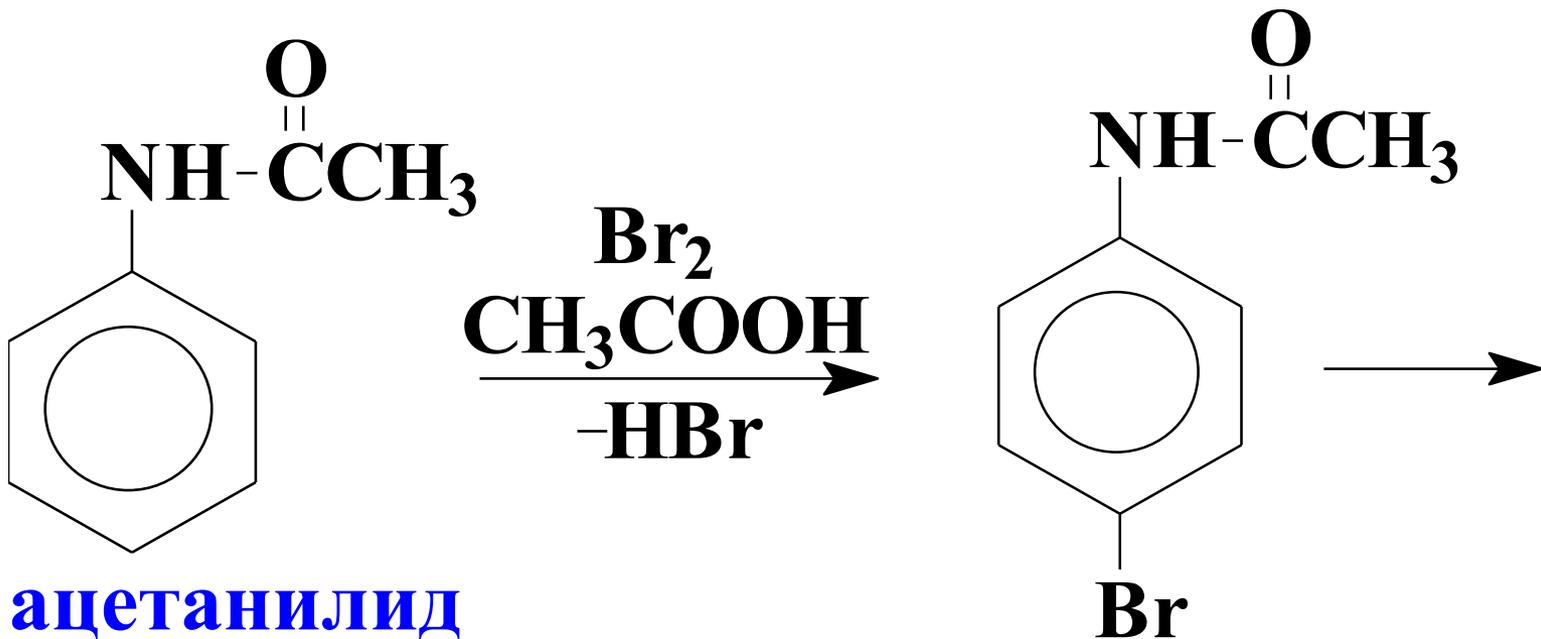




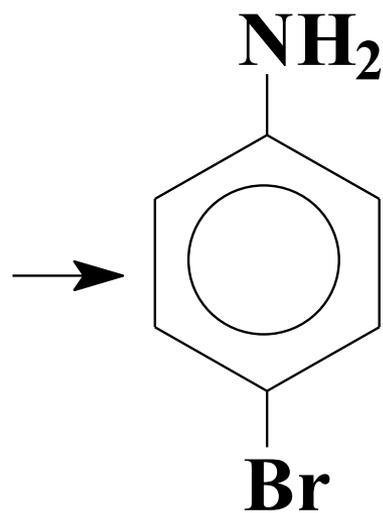
**2,4,6-триброманилин**



***p*-иоданилин**

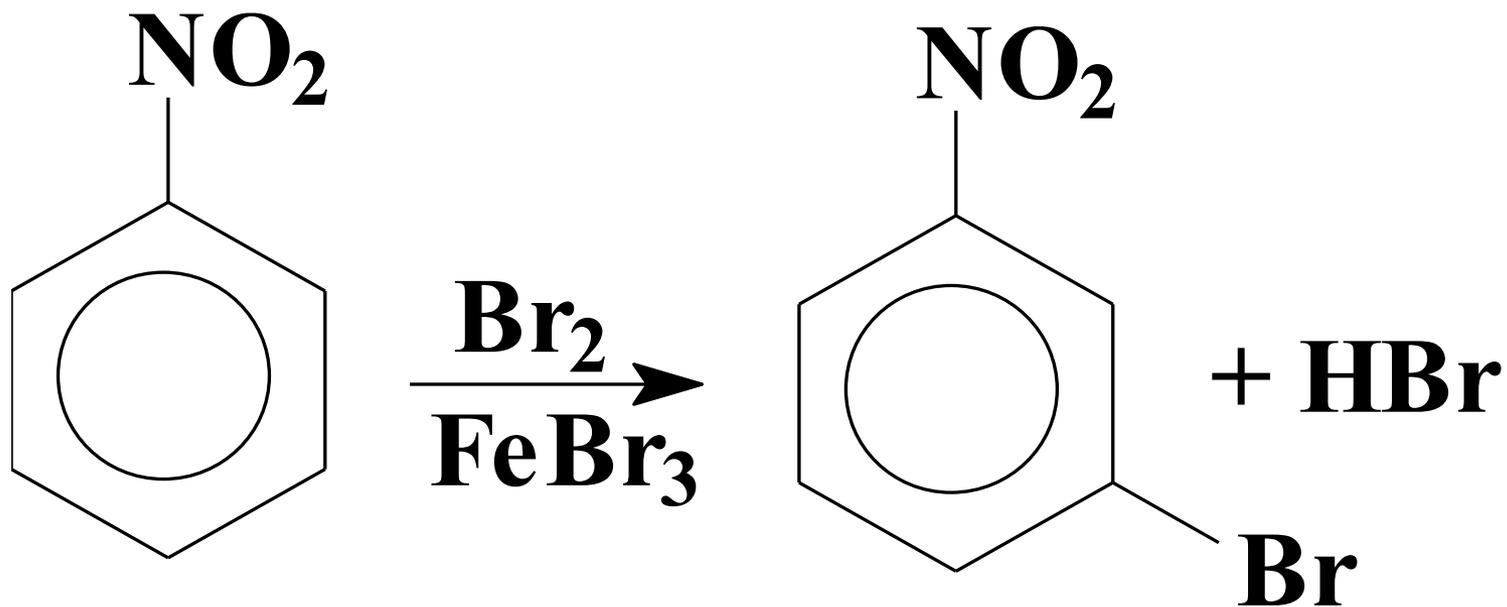


***p*-бромацетанилид**



***p*-броманилин**

## 2.3. Галогенирование производных бензола с ЭА заместителем:

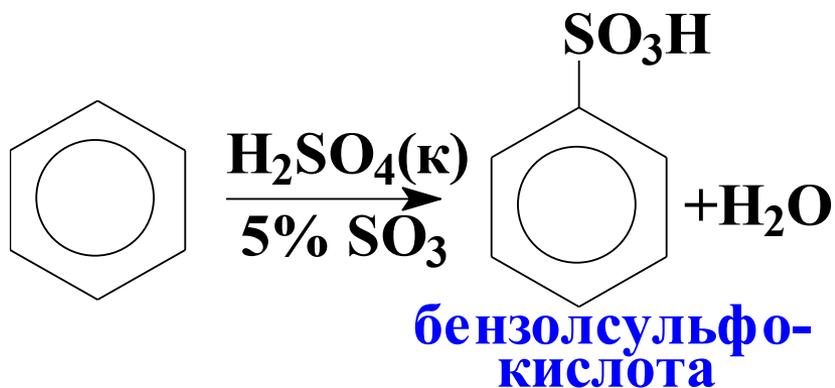


*м*-бромнитробензол

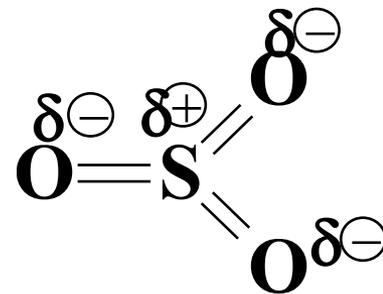
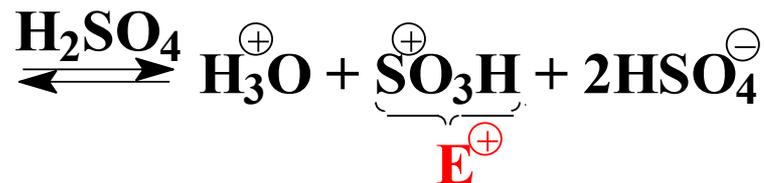
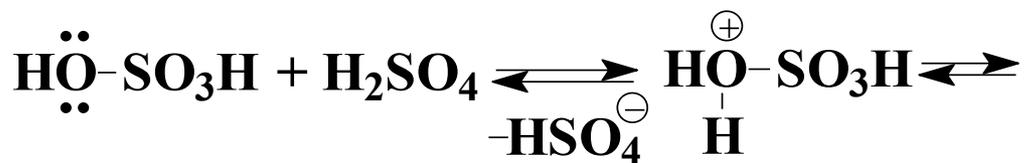
### 3. Сульфирование

– это введение сульфогруппы в молекулу субстрата.

Реакция идет под действием конц. серной кислоты (90-100%)  
или 5%-ного олеума (раствор  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



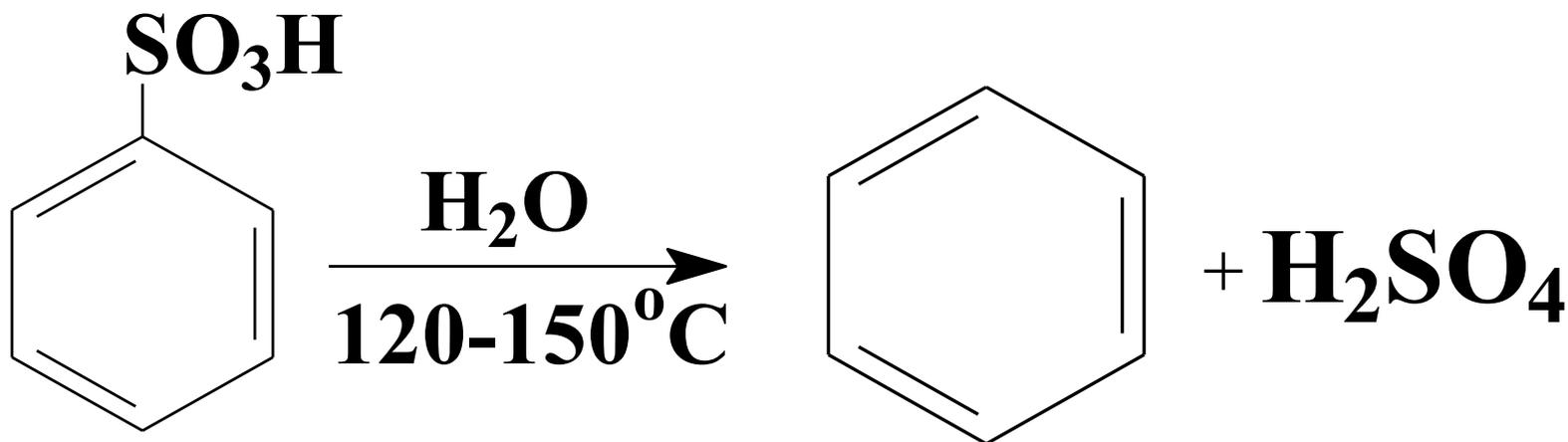
Электрофилом являются  
 **$\text{SO}_3, \text{SO}_3\text{H}^+$** :



Особенности:

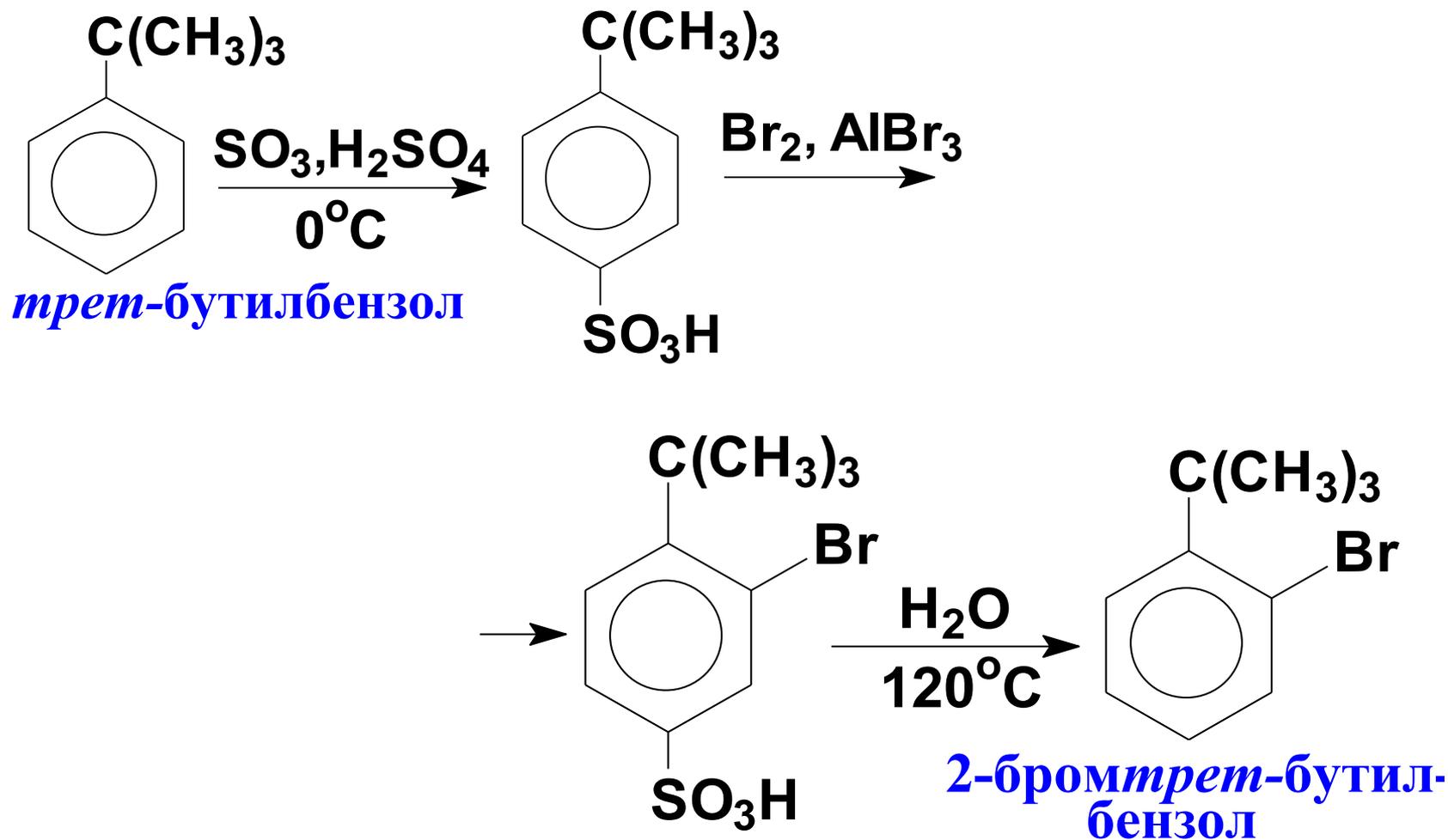
- реакция чувствительна к стерическим трудностям.
- Каждая стадия сульфирования обратима и в целом весь процесс тоже обратимый.

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

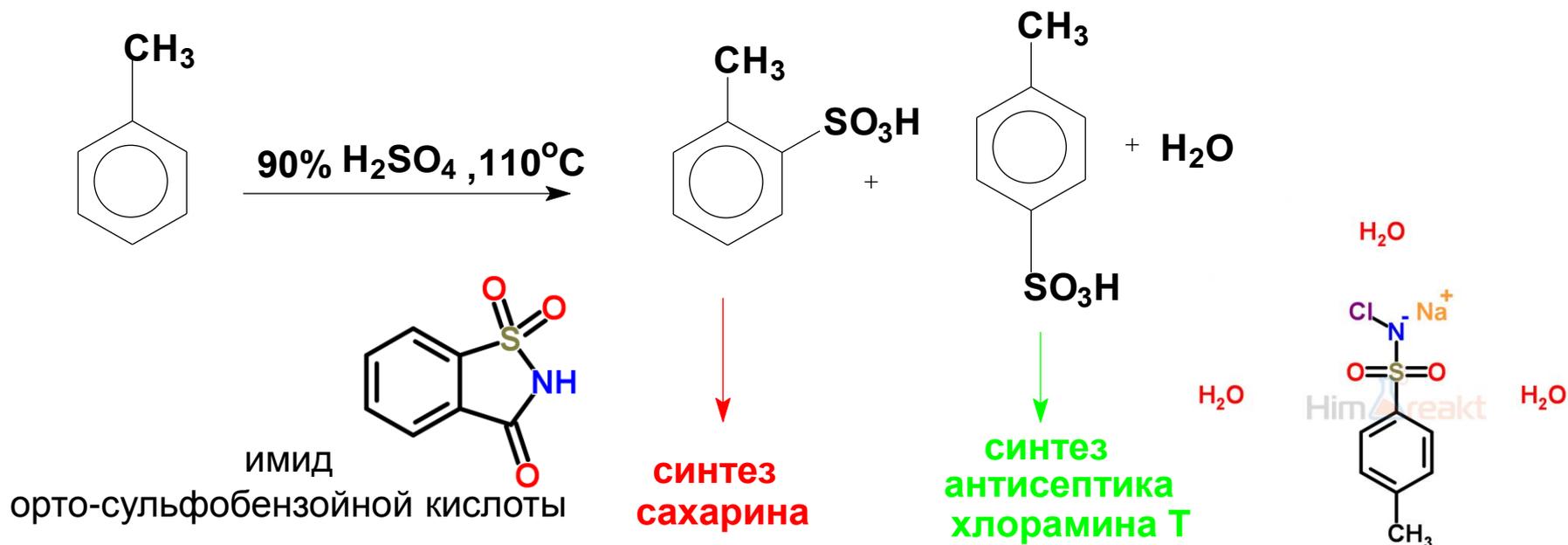


**бензолсульфо-  
(но)вая кислота**

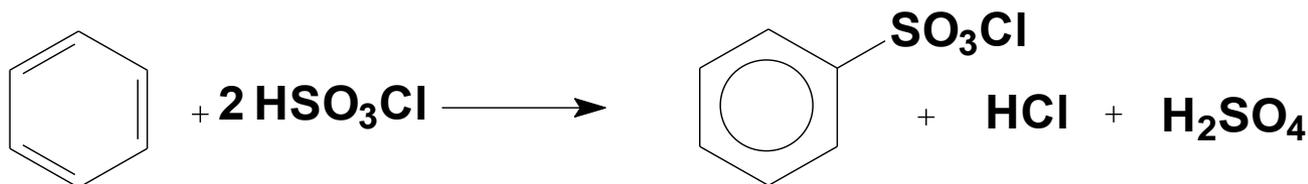
Обратимость реакции сульфирования используется для временного блокирования – «защиты» какого-либо положения кольца, например, при синтезе *орто*-замещенных алкилбензолов.



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

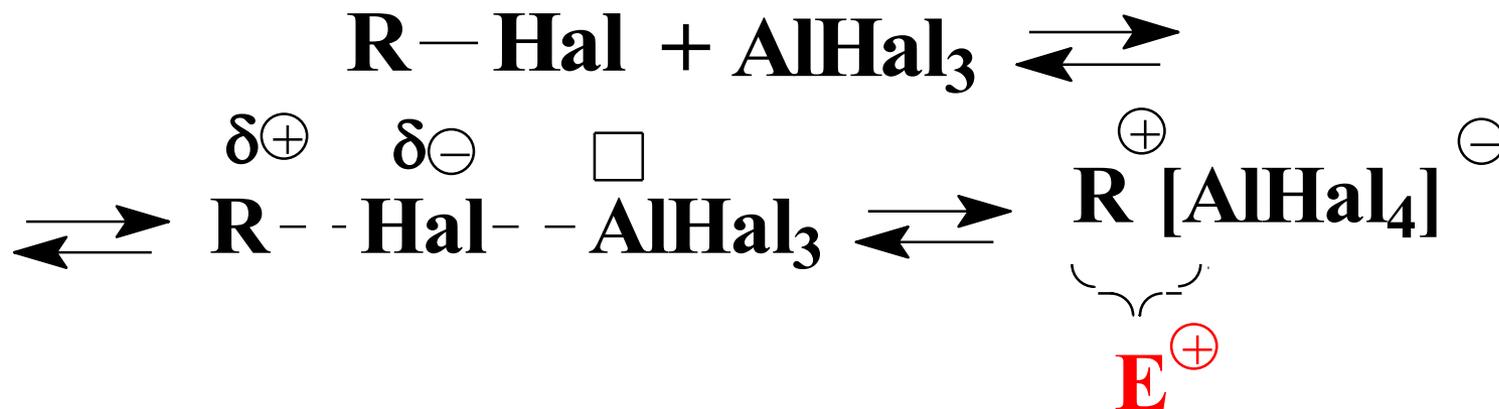
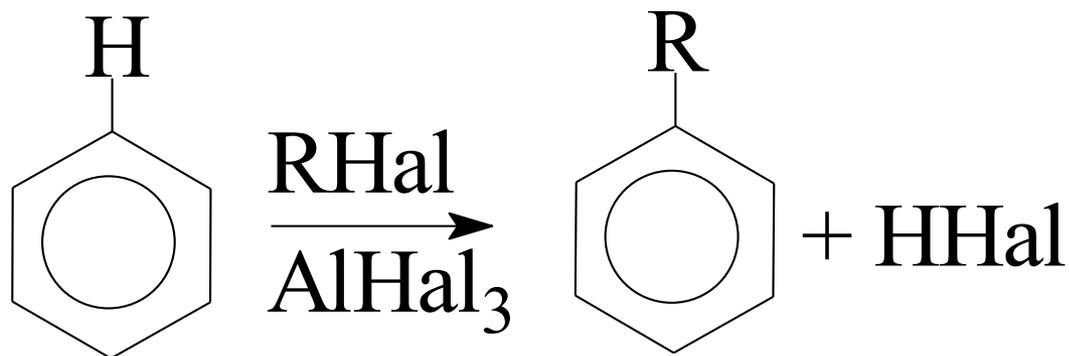


Для получения сульфопроизводных используется также реакция сульфохлорирования



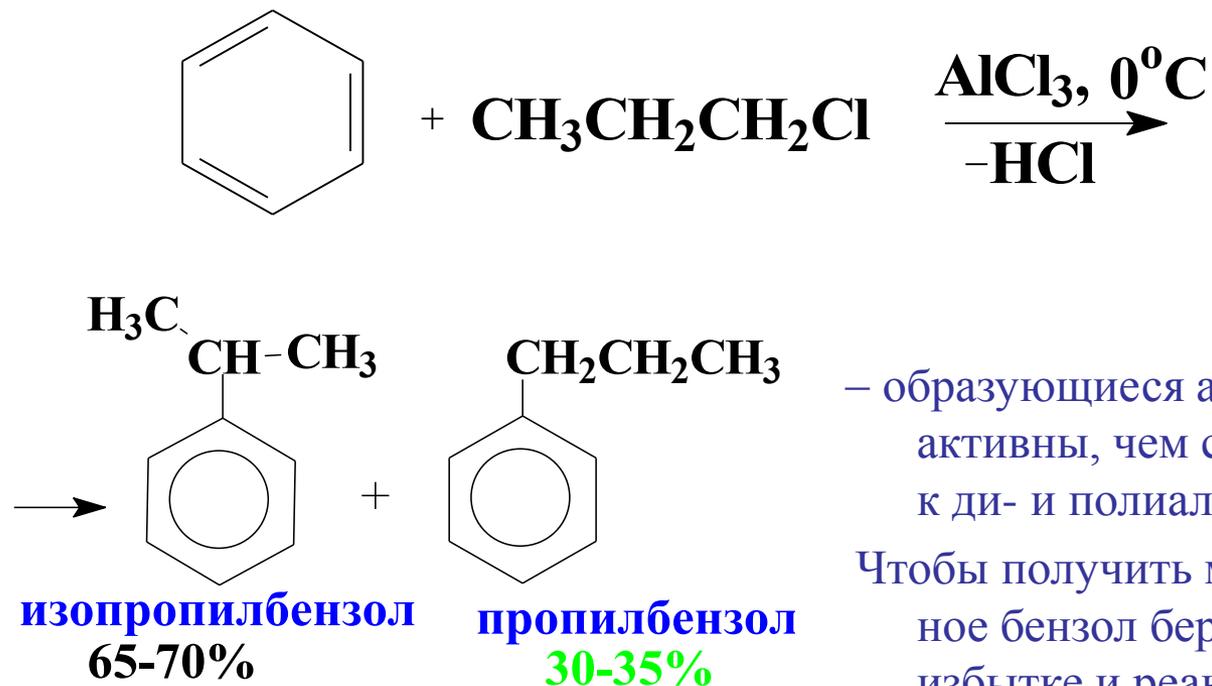
## 4. Алкилирование

Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:



## Особенности:

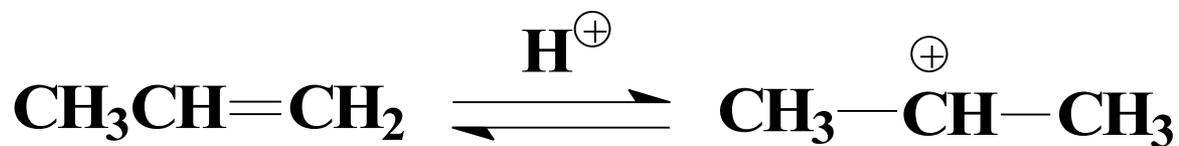
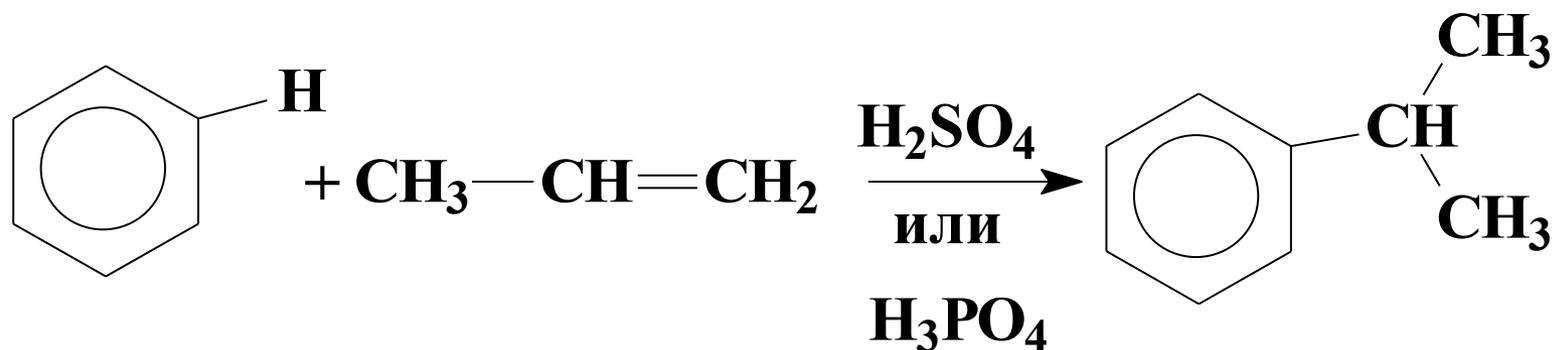
- соединения с ЭА заместителями не алкилируются;
- реакция обратима и наряду с алкилированием идет дезалкилирование;
- алкилирующий агент в значительной степени изомеризуется в более стабильный карбокатион:



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

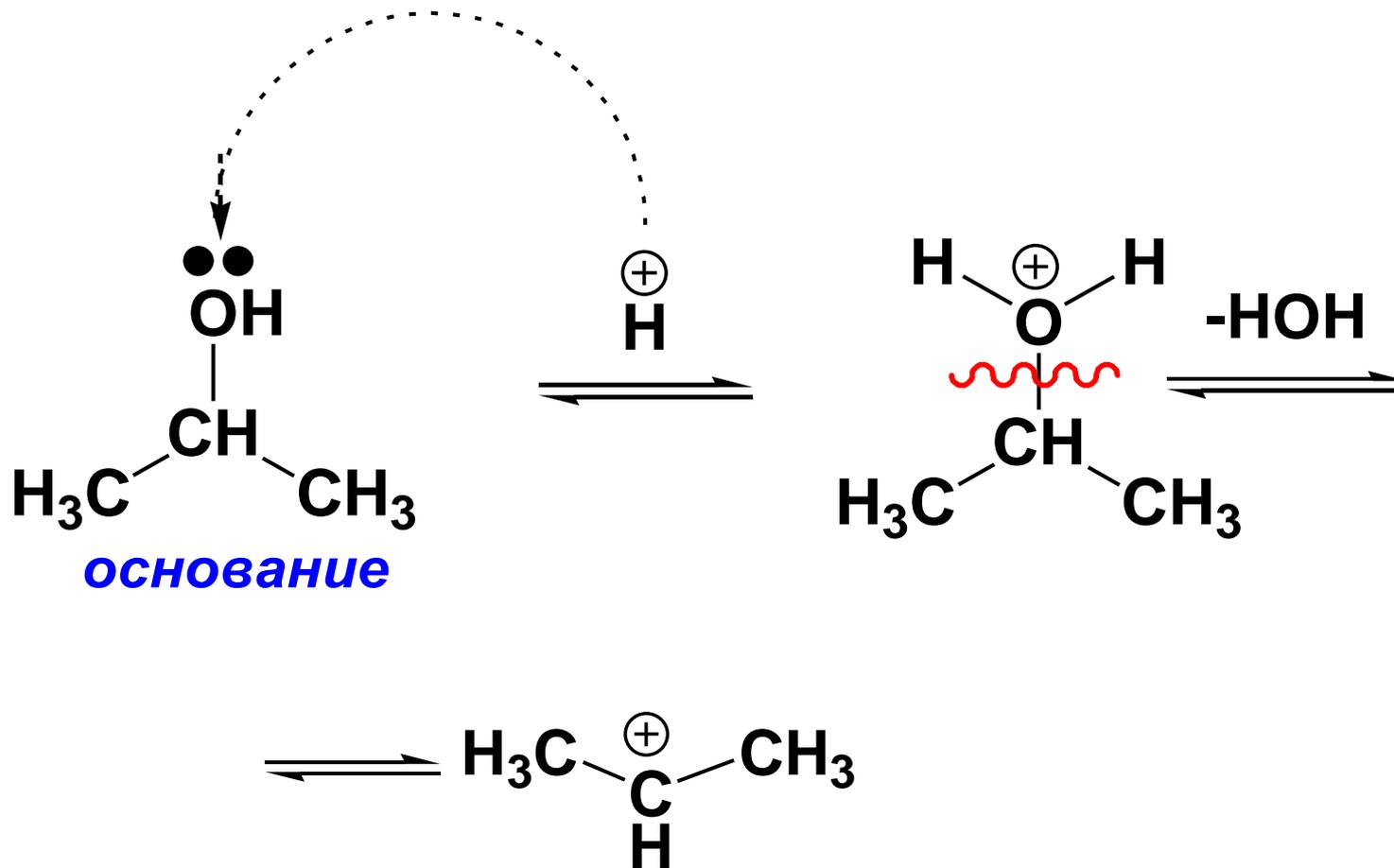
Чтобы получить моноалкилпроизводное бензол берется в большом избытке и реакцию ведут при низких температурах.

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

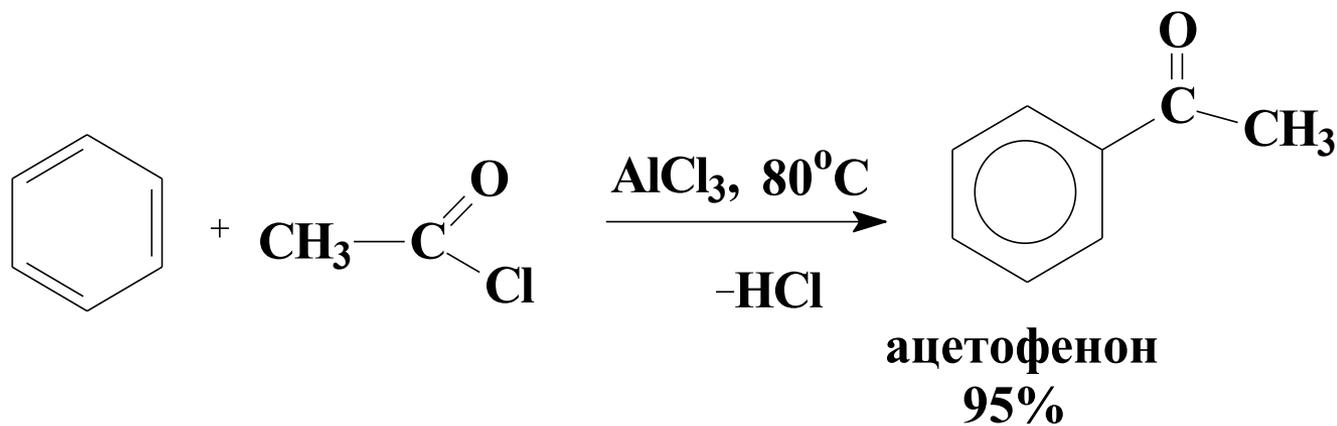
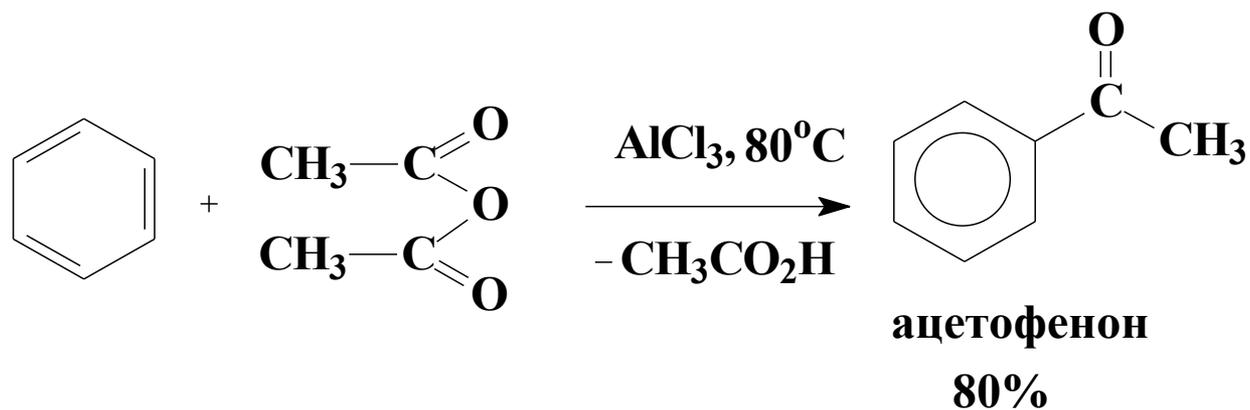


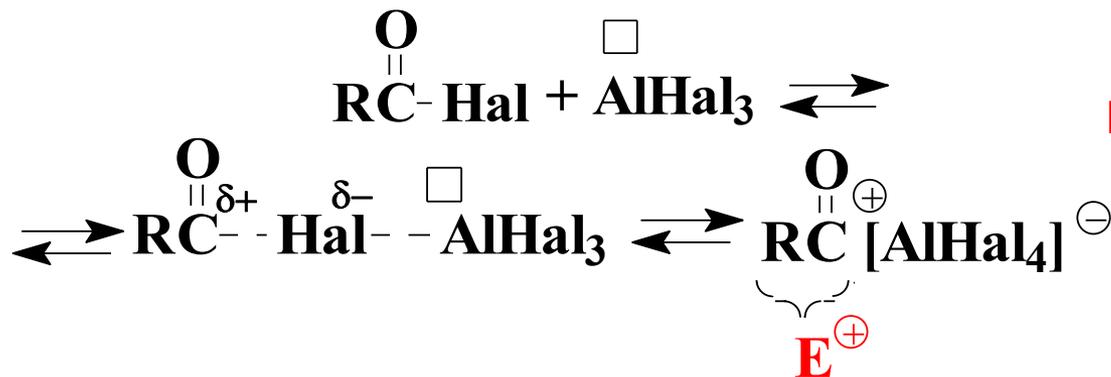
Актив. форма E<sup>+</sup>

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



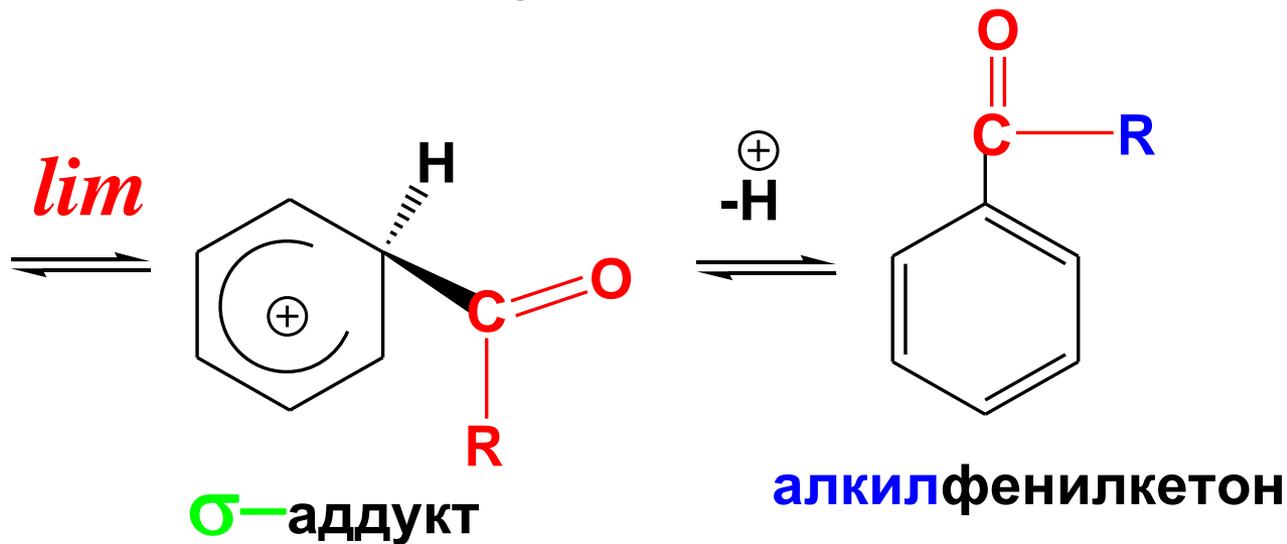
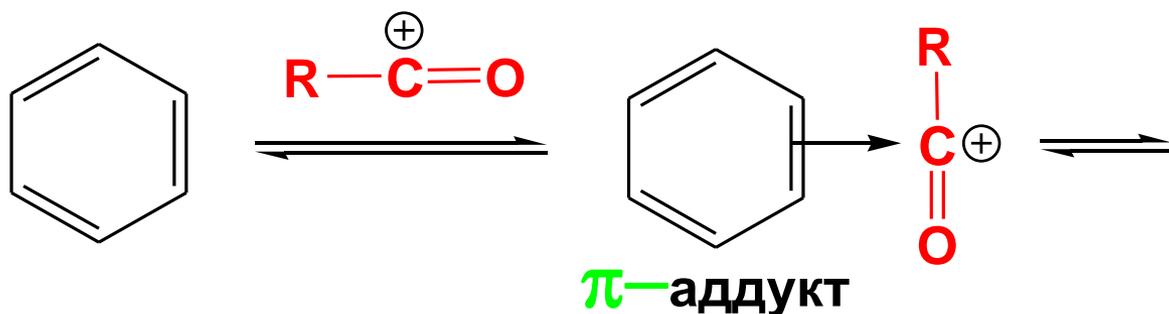
**5. Ацилирование, – введение ацила:  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$**



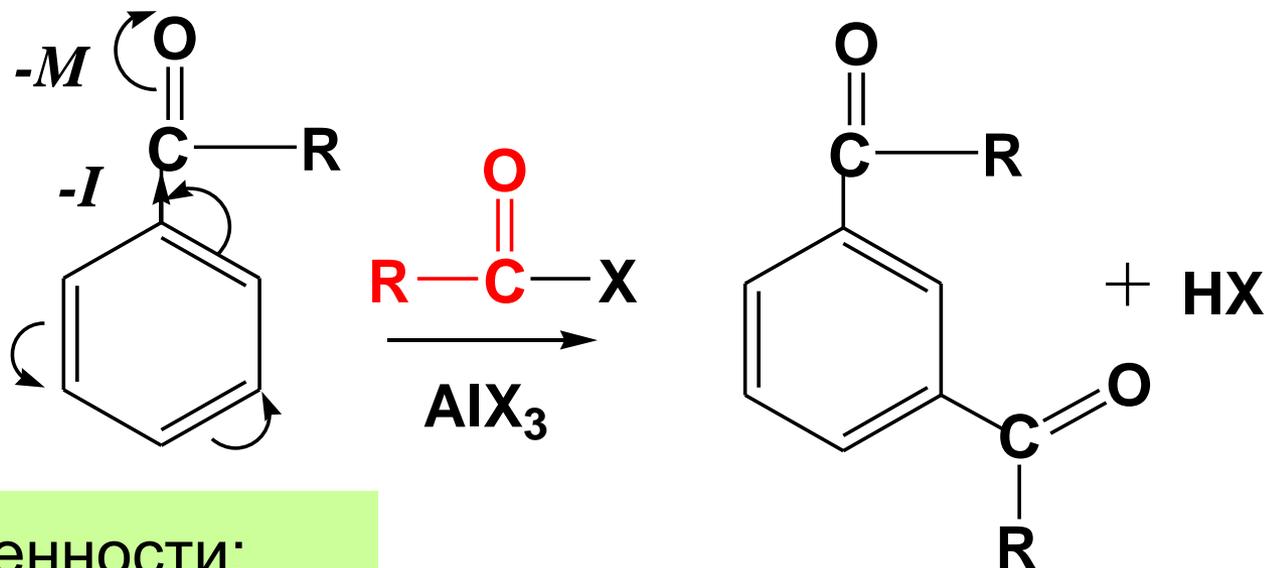


ацилиевый ион

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

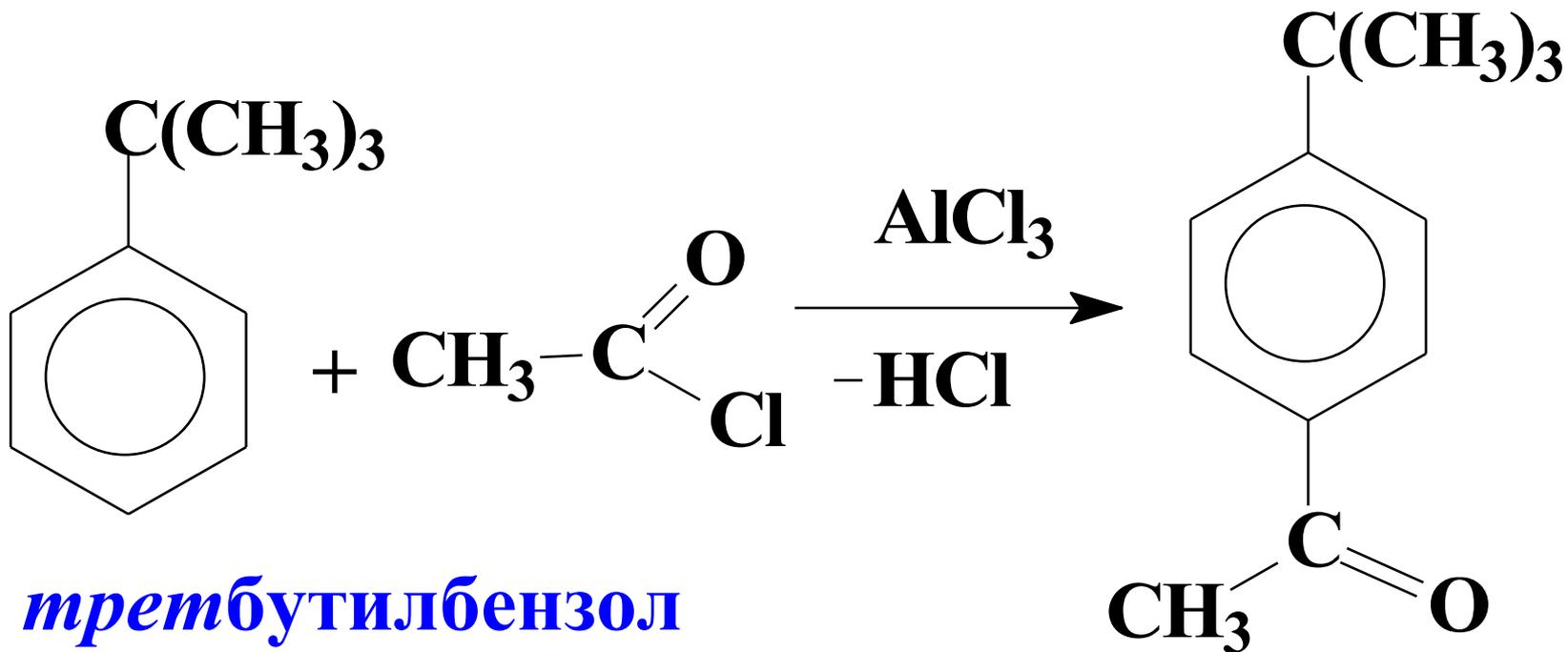


• Являясь ЭА заместителем ацильная группа дезактивирует кольцо к дальнейшим реакциям  $S_E$ . Поэтому вторая ацильная группа вводится с трудом в м-положение



### Особенности:

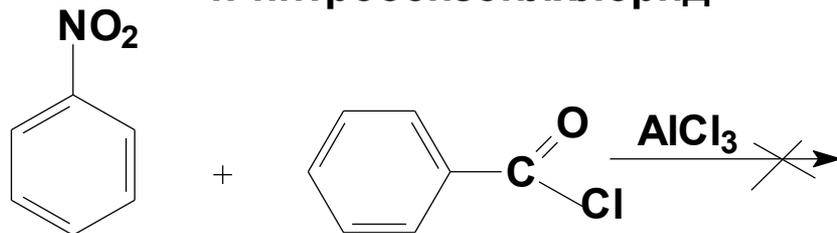
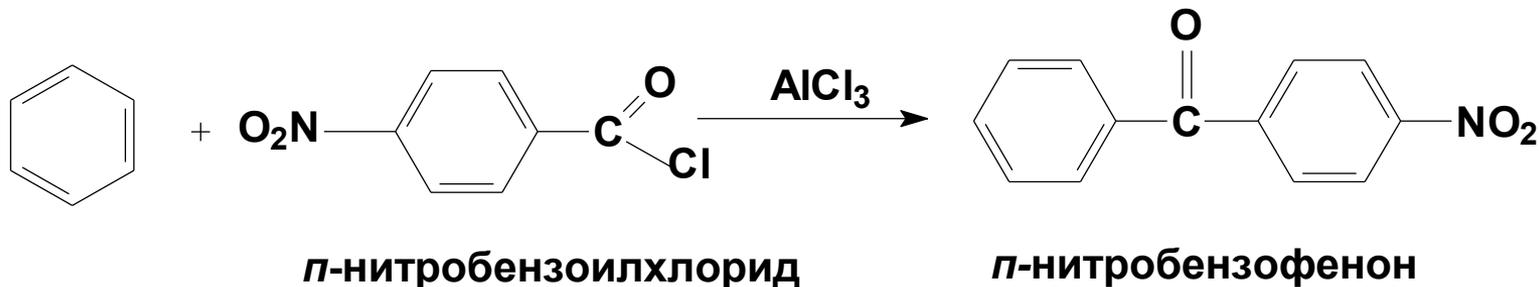
- Арены с сильными ЭА заместителями не ацилируются. Реакция идет для бензола или его производных с ЭД группами или галогеном.
- Количество катализатора должно быть больше стехиометрического, так как он связывается сначала с реагентом, а затем с C=O группой продукта.
- Ацилирование чувствительно к объему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



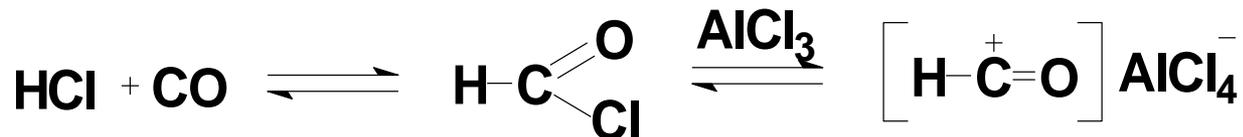
*третбутилбензол*

*4-третбутил-  
ацетофенон*

**Ацилированию подвергаются только активные арены.**



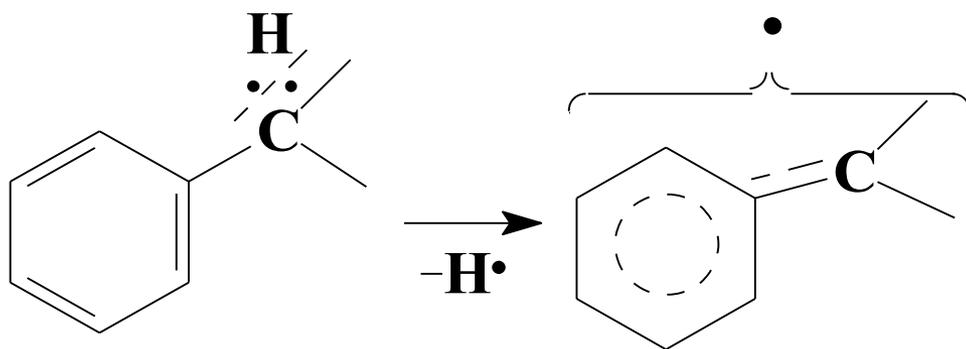
**Введение в ароматическое кольцо альдегидной группы :  
реакция формилирования по Гаттерману-Коху**



# 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.

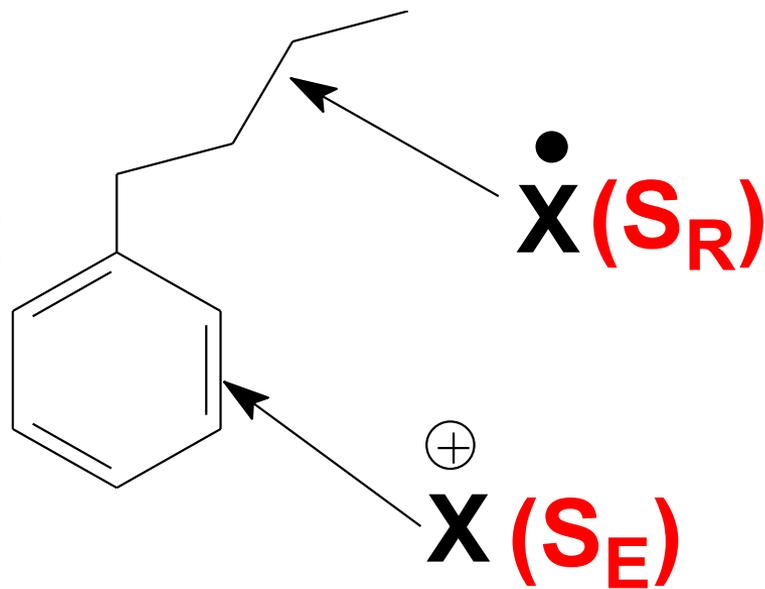


Скорость замещения бензильного Н в 3,3 выше, чем у третичного атома углерода в алканах. Это объясняется более высокой стабильностью бензильного радикала.

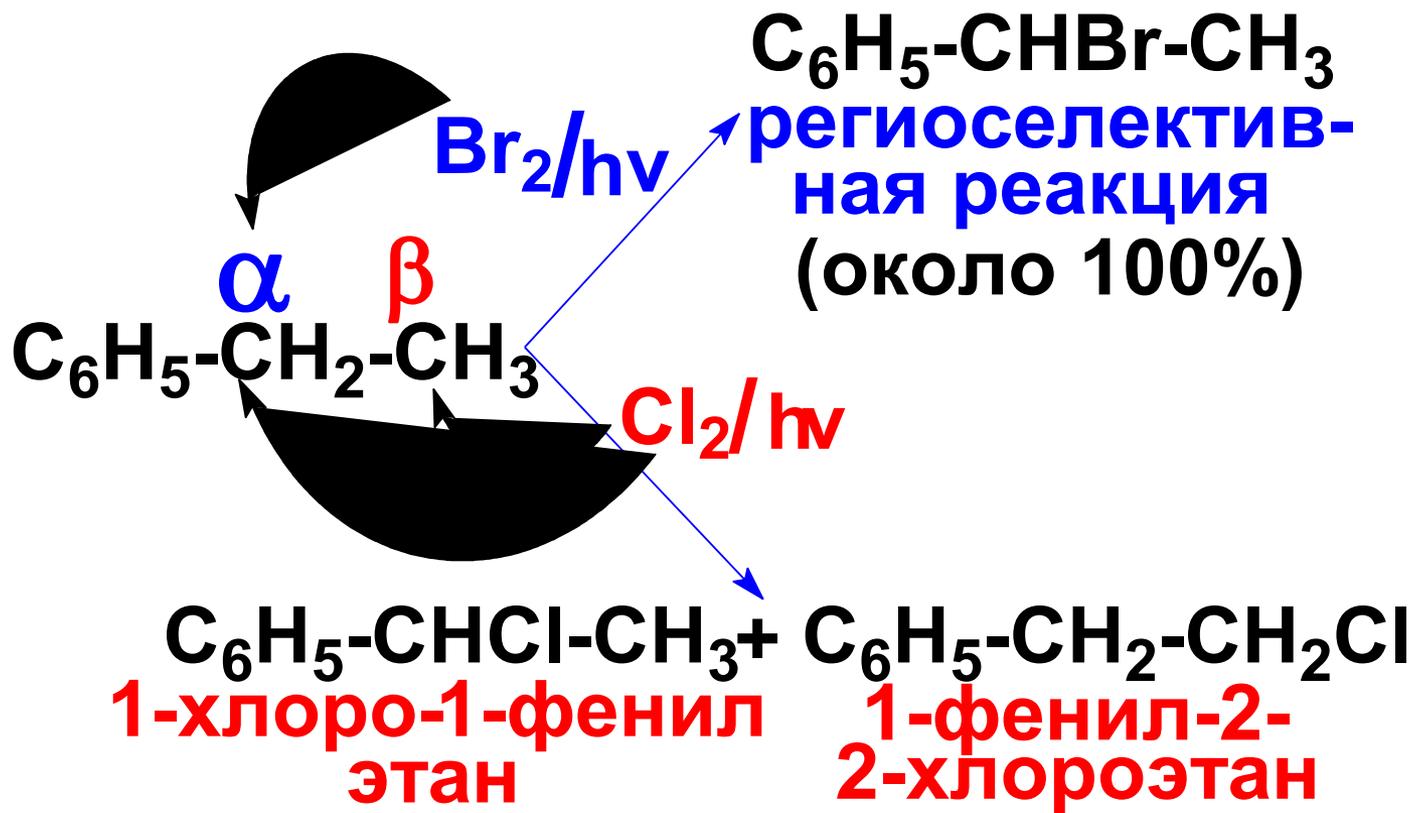
Алкилбензолы-сочетают два фрагмента: кольцо и насыщ. боковую цепь. с. 345-351

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

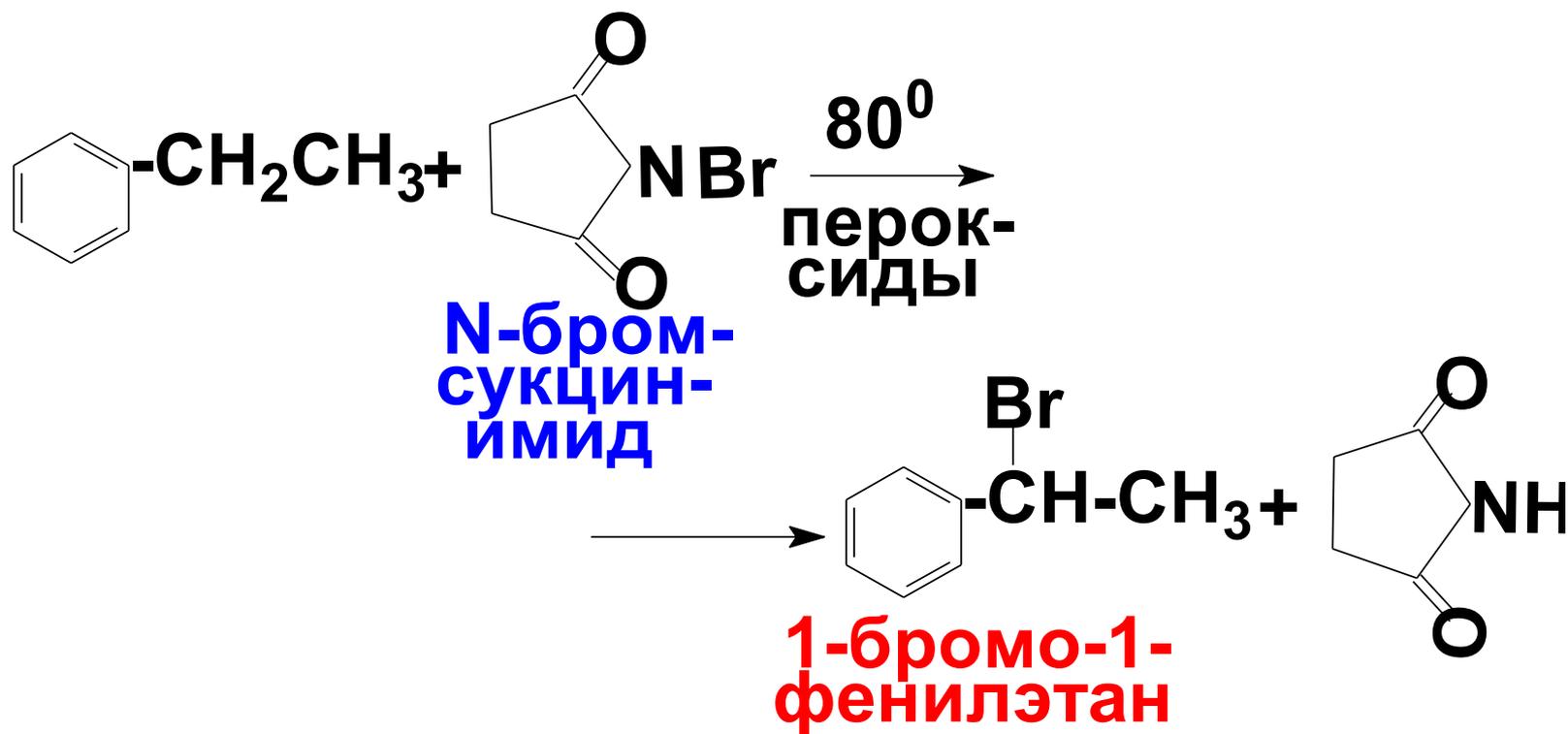


# Галогенирование этилбензола

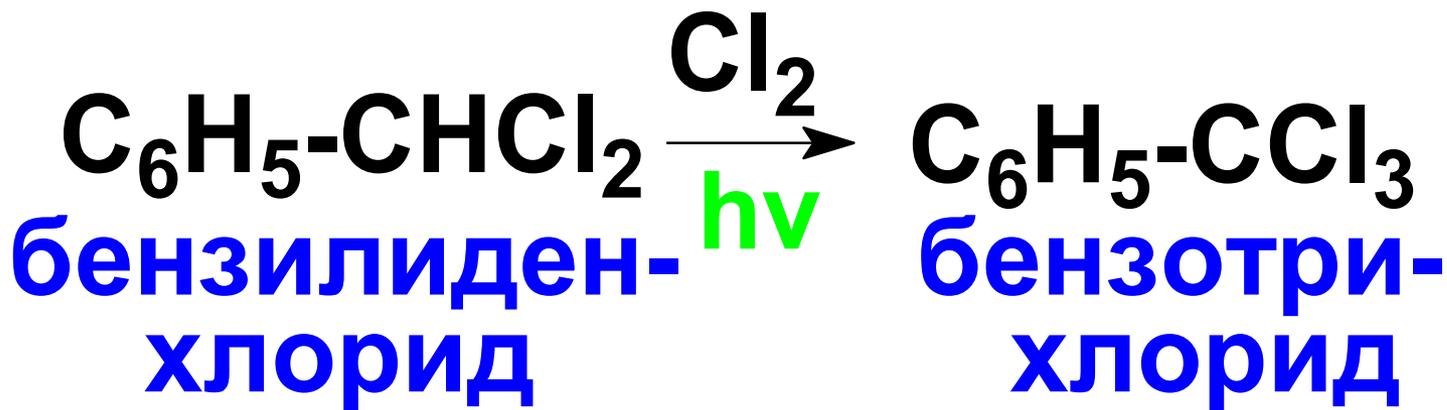
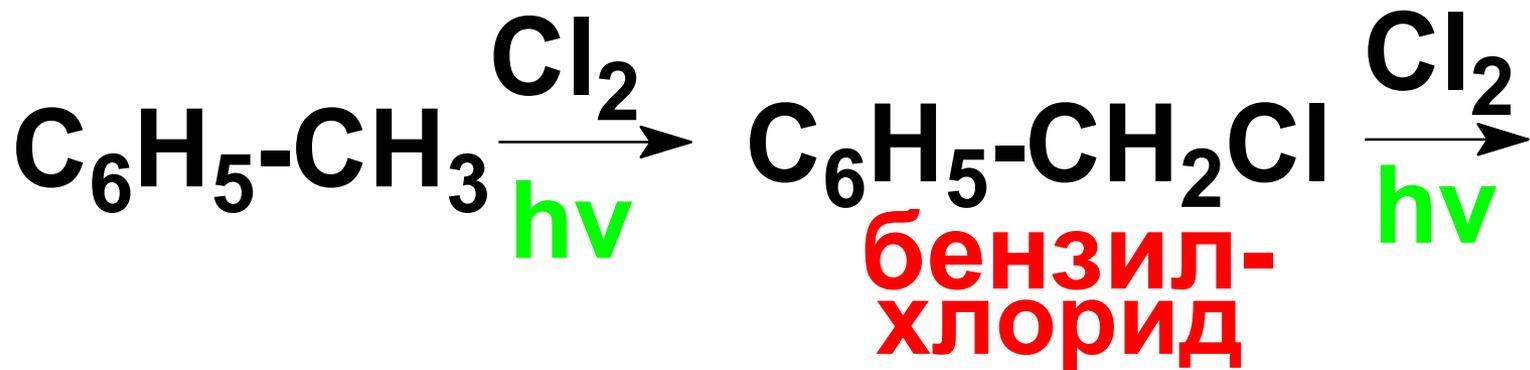


Соотношение 10:1

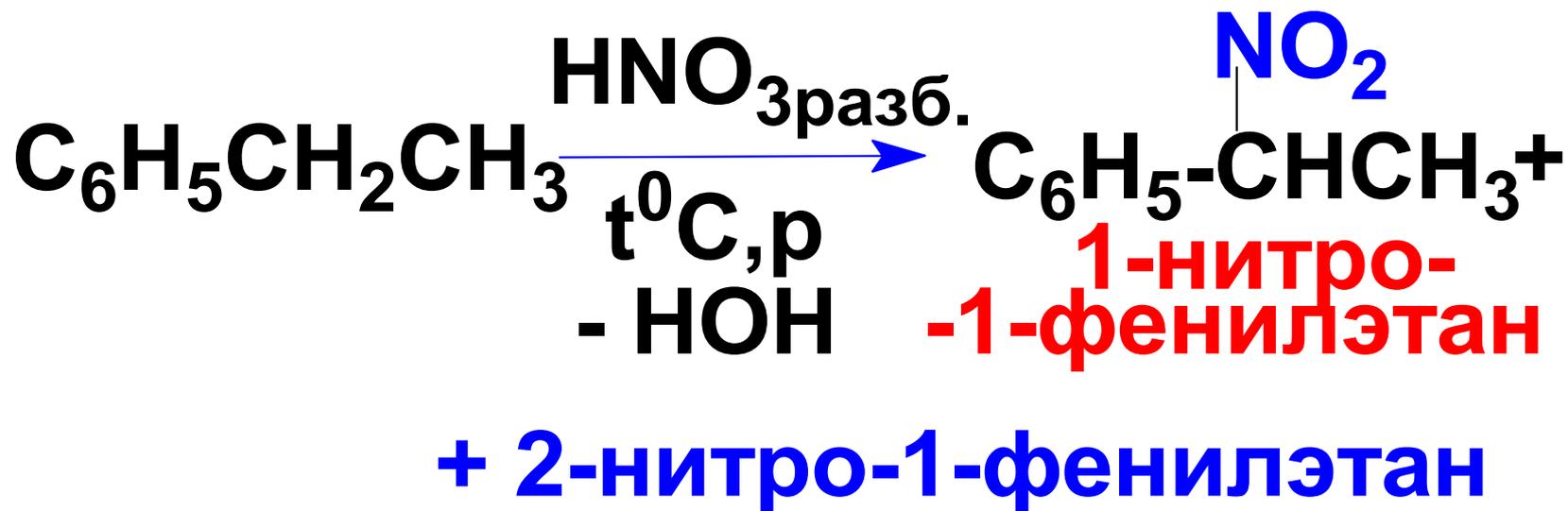
# Селективное бромирование N-бромсукцинимидом



**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**

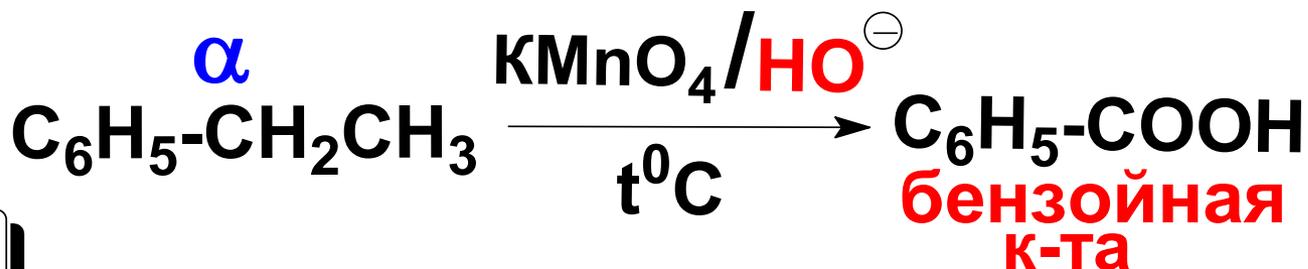
**бок. цепей и бензольных**

**колец – см. с. 347-349.**

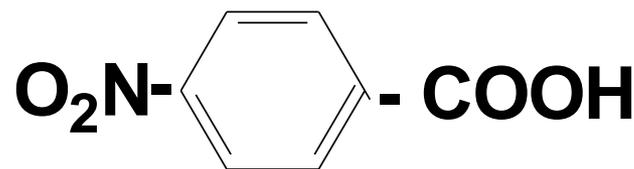
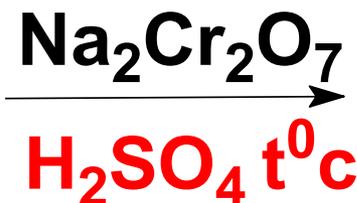
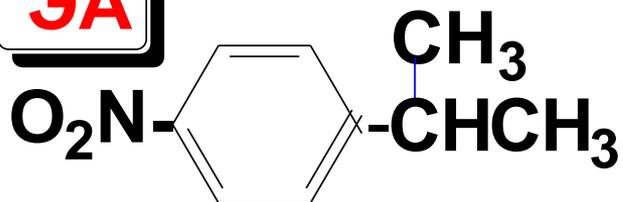
**- см. «Лаборат. практи-м»,**

**с. 140-143.**

# Окисление боковых цепей по ( $\alpha$ ) бензильн. С-атому



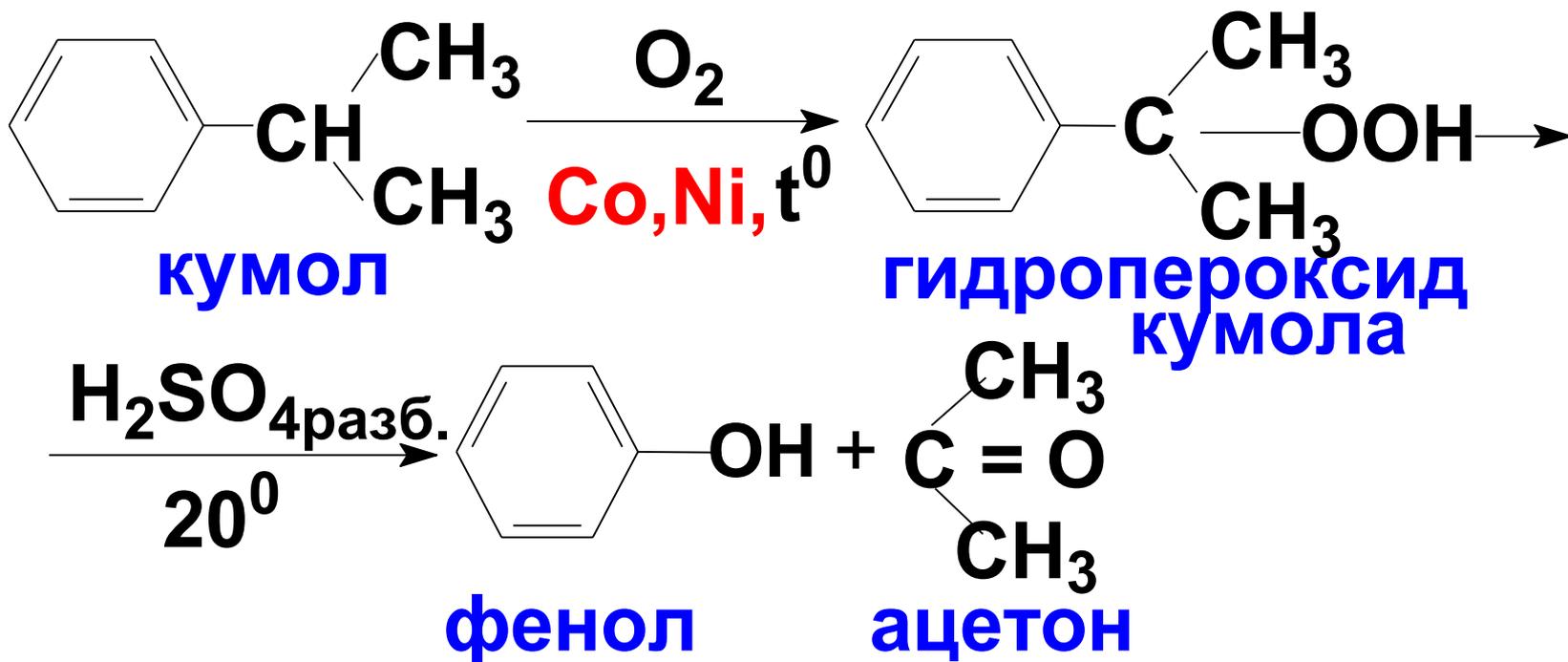
**ЭА**



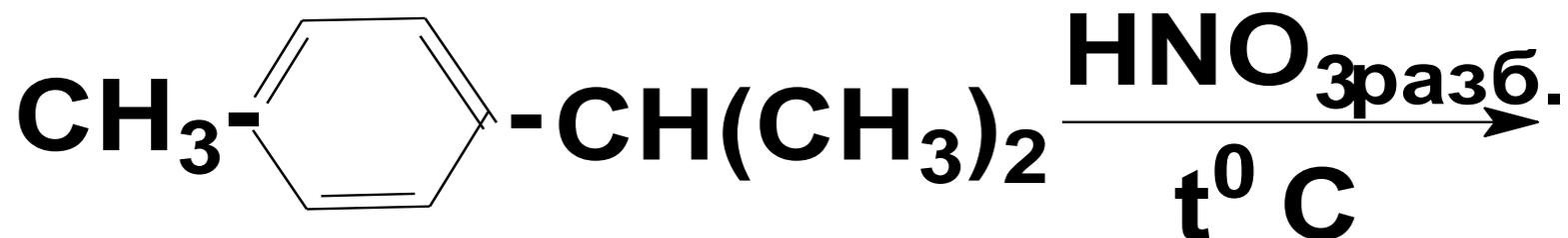
Третич. боковые цепи не подвергаются окислению:



# Метод синтеза фенола (и ацетона)- кумольный метод:



# Селективное окисление одного из зам-лей

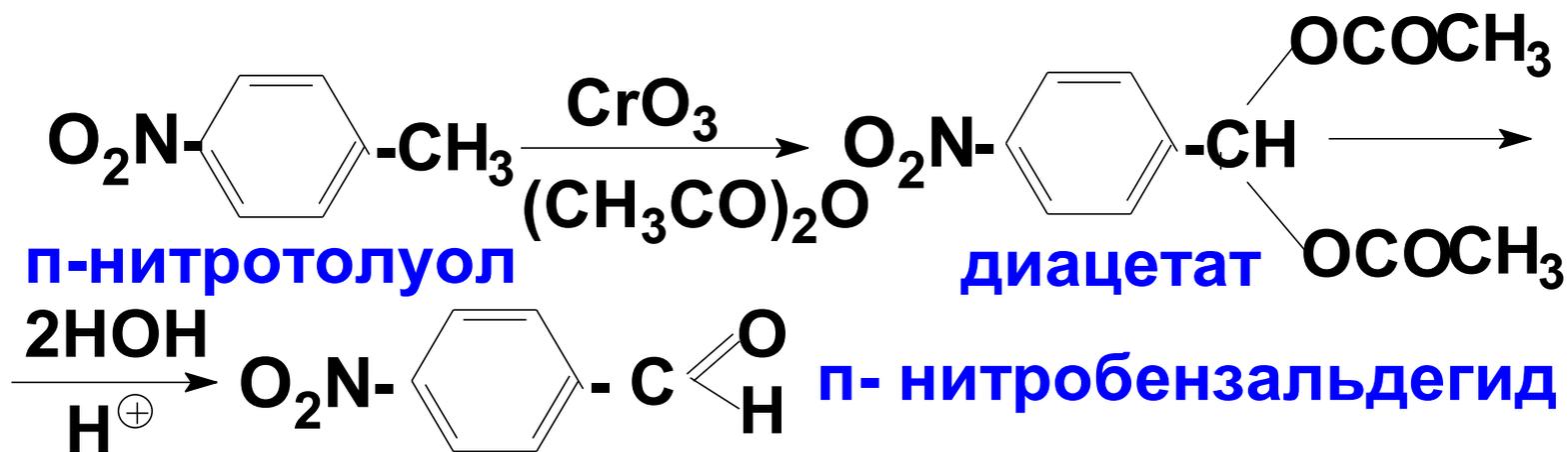


**п-ЦИМОЛ**

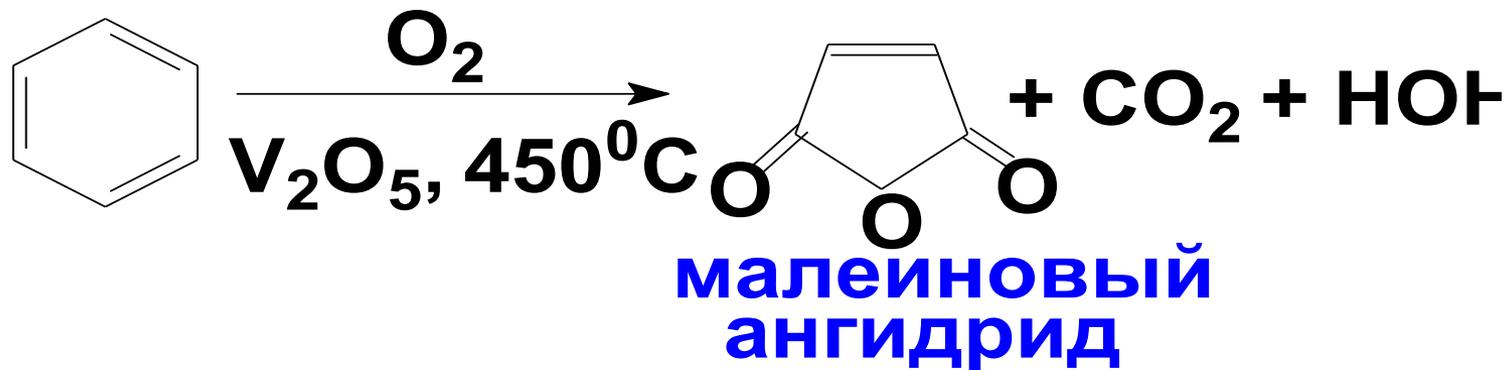


**п-ТОЛУИЛОВАЯ  
КИСЛОТА**

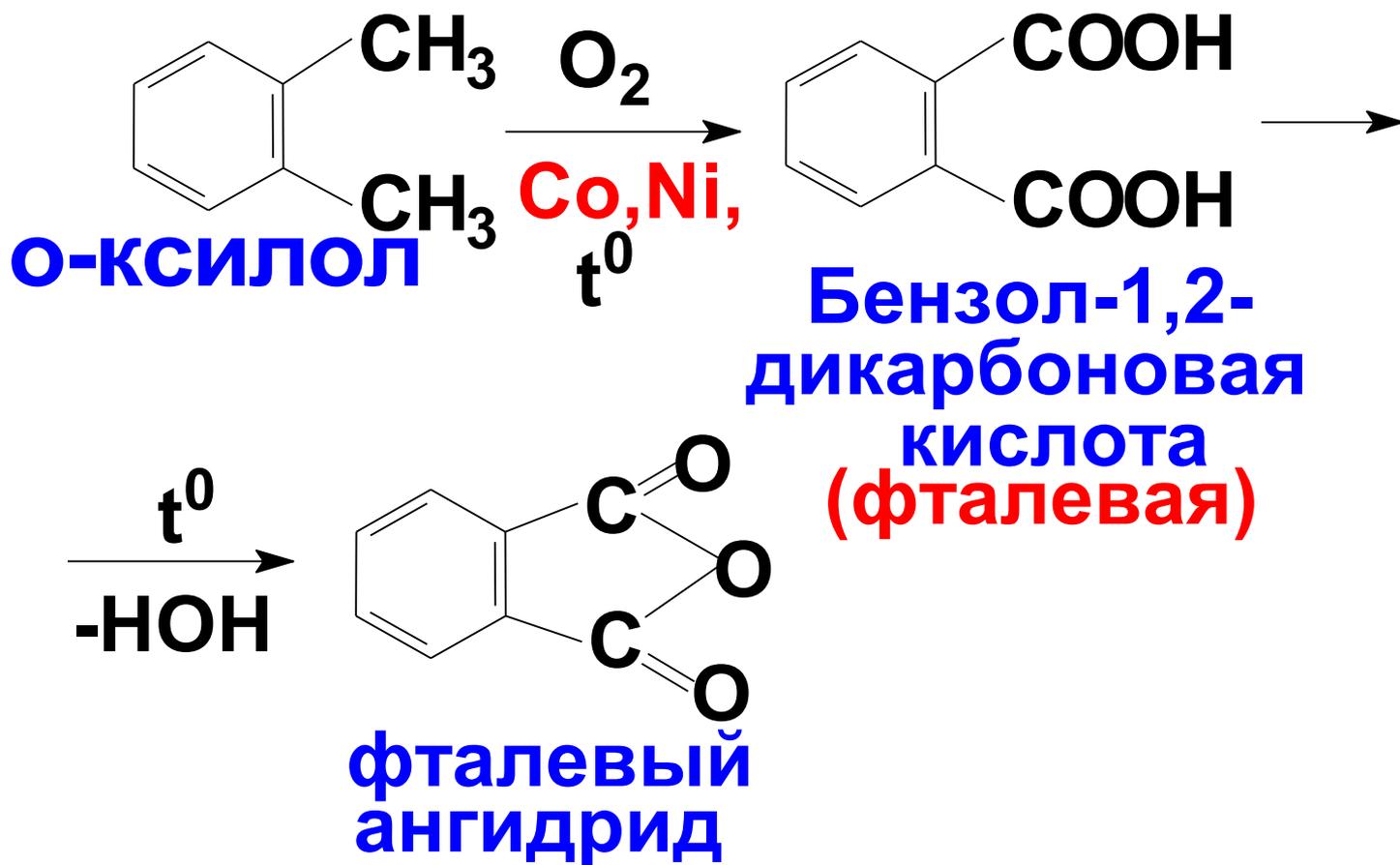
# Селективное окисление до альдегидной группы

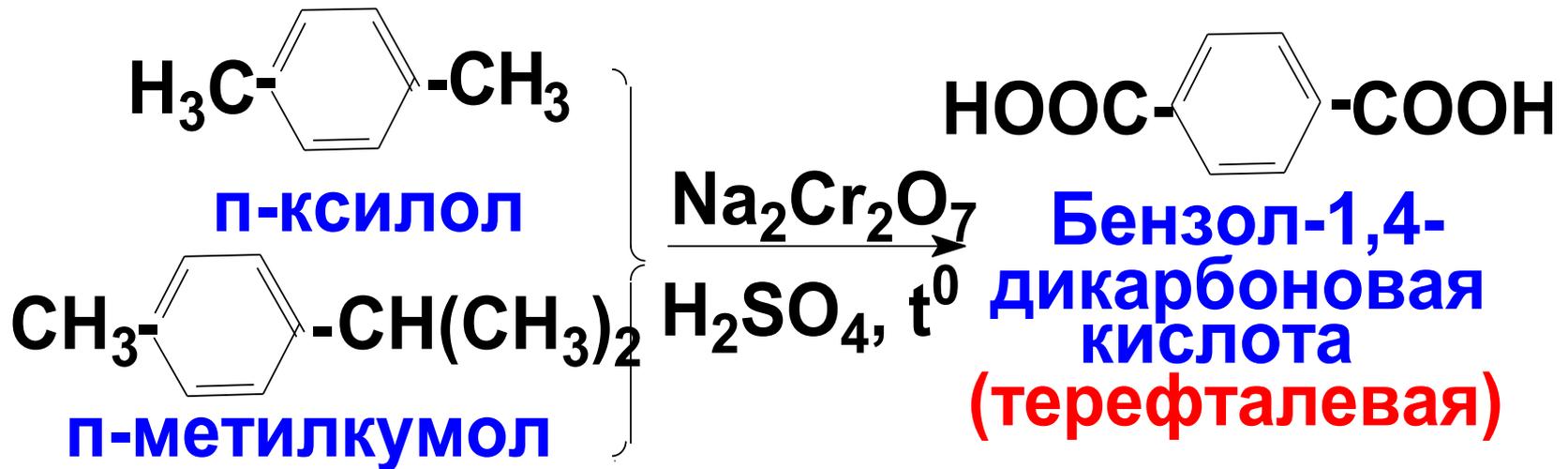


## Окисление ароматич. кольца



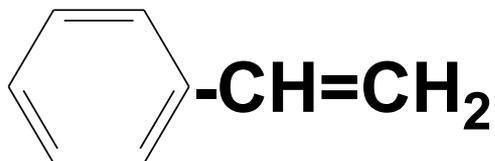
# Окисление орто- и пара-диалкилбензолов (ксилолов)



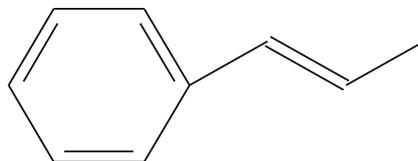


**В промыш-ти из п-ксилола  
окислением ежегодно получают  
около 5млн т. терефталевой к-ты-  
сырья для получения поли-  
эфирных волокон**

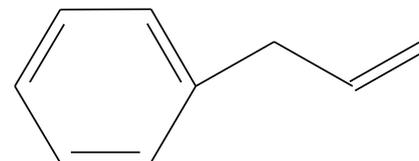
# Алкенилбензолы



**винилбензол**  
**(стирол)**

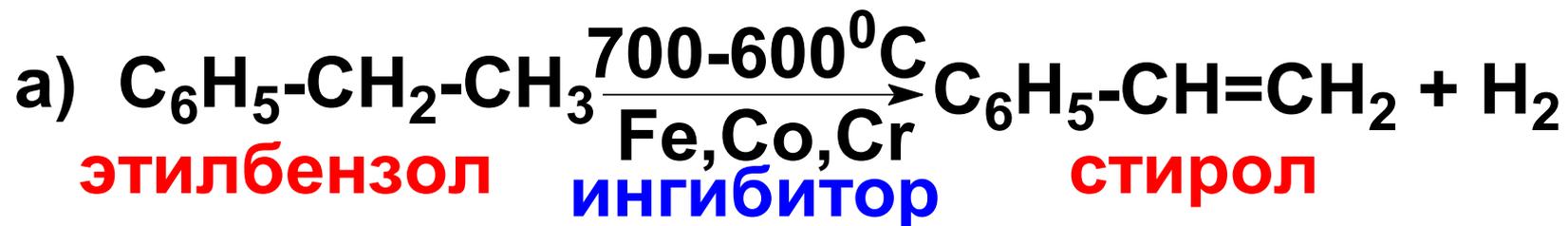


**1-фенил-**  
**пропен**

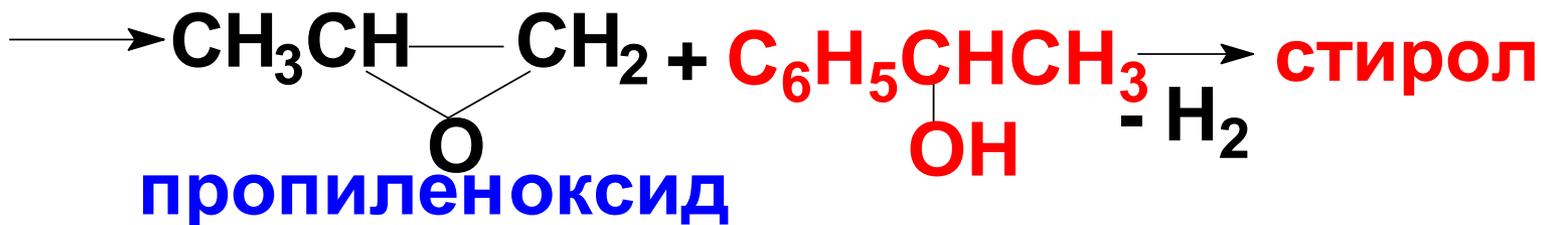
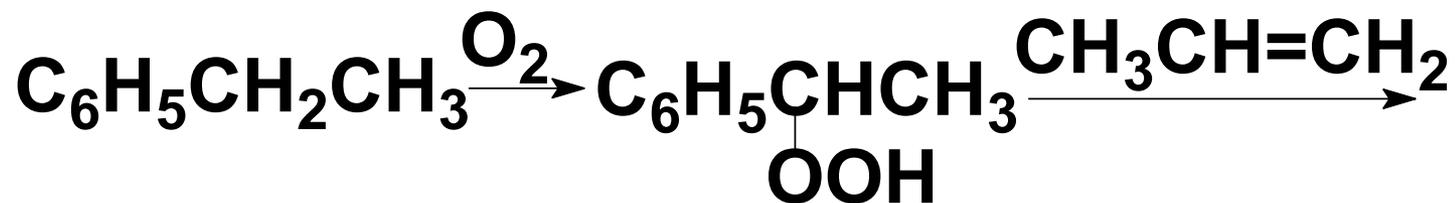


**3-фенил-**  
**пропен**  
**(аллилбензол)**

## Промышленные методы синтеза стирола



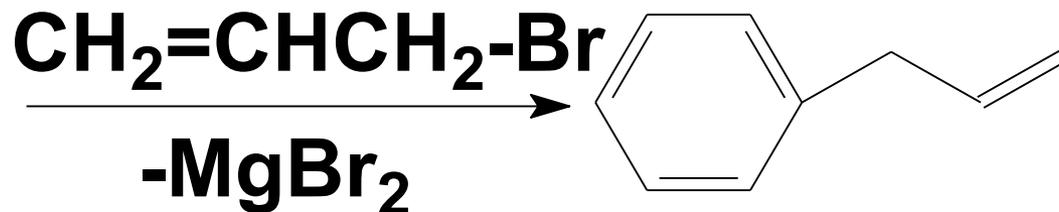
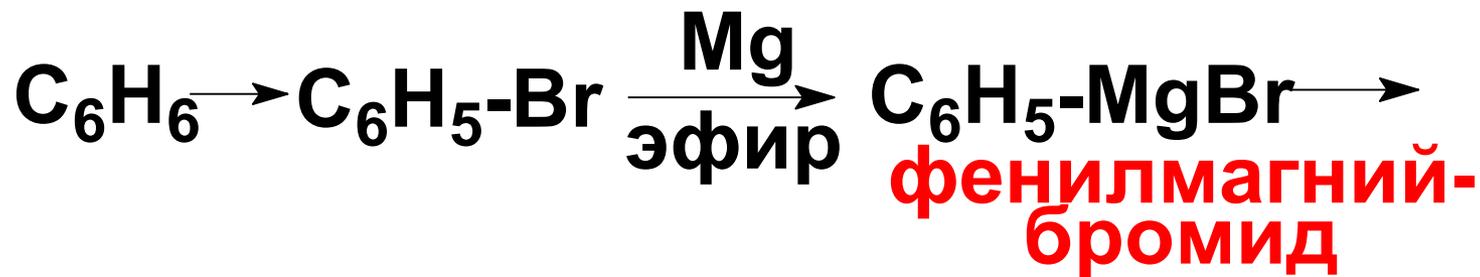
**б) Многостадийный синтез стирола  
и пропиленоксида**



# Вспомним: методы введения кратной связи в углер. цепь:

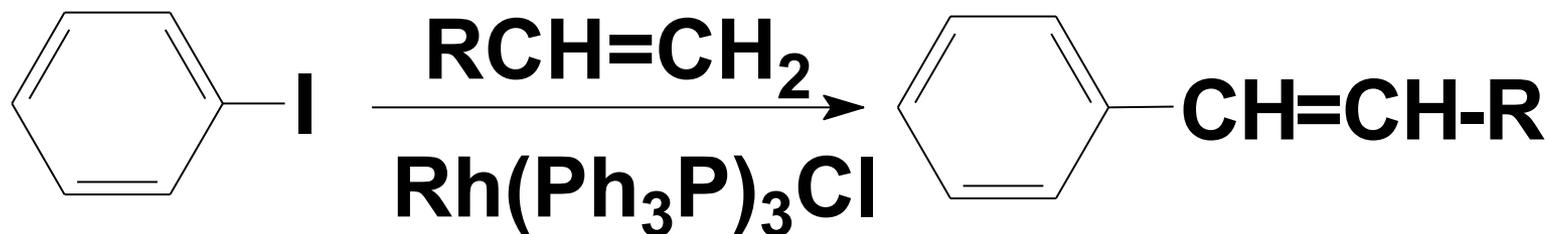
- 1) Дегидратация гр.ОН;
- 2) Дегидрогалогенирование  
(- K(Na)Гал,-НОН) см.»Алкены»

## 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"

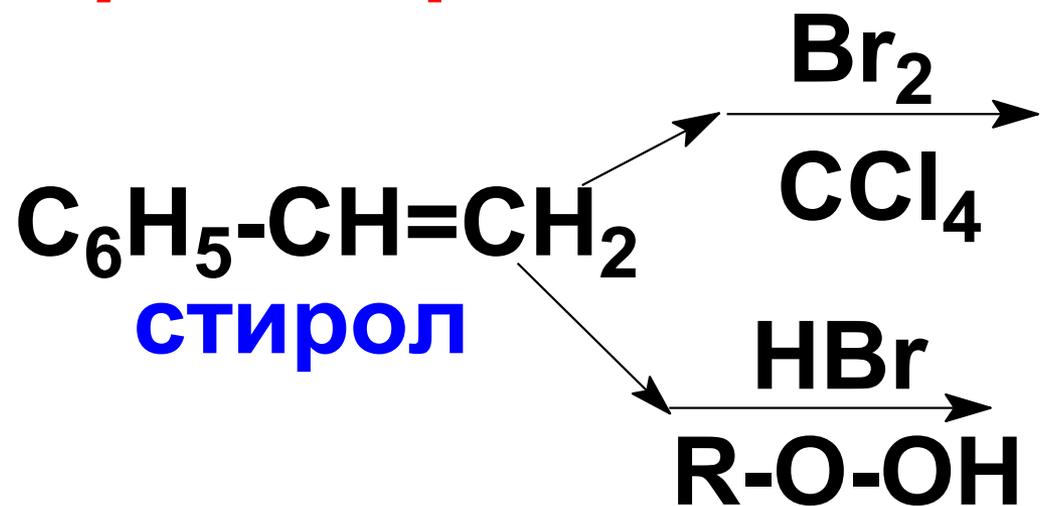
# р-ция Соногаширы

Алкилирование  $\text{ArHal}$  алкинами;  
катал-р – комплекс Pd с  
тетрафенилфосфином:

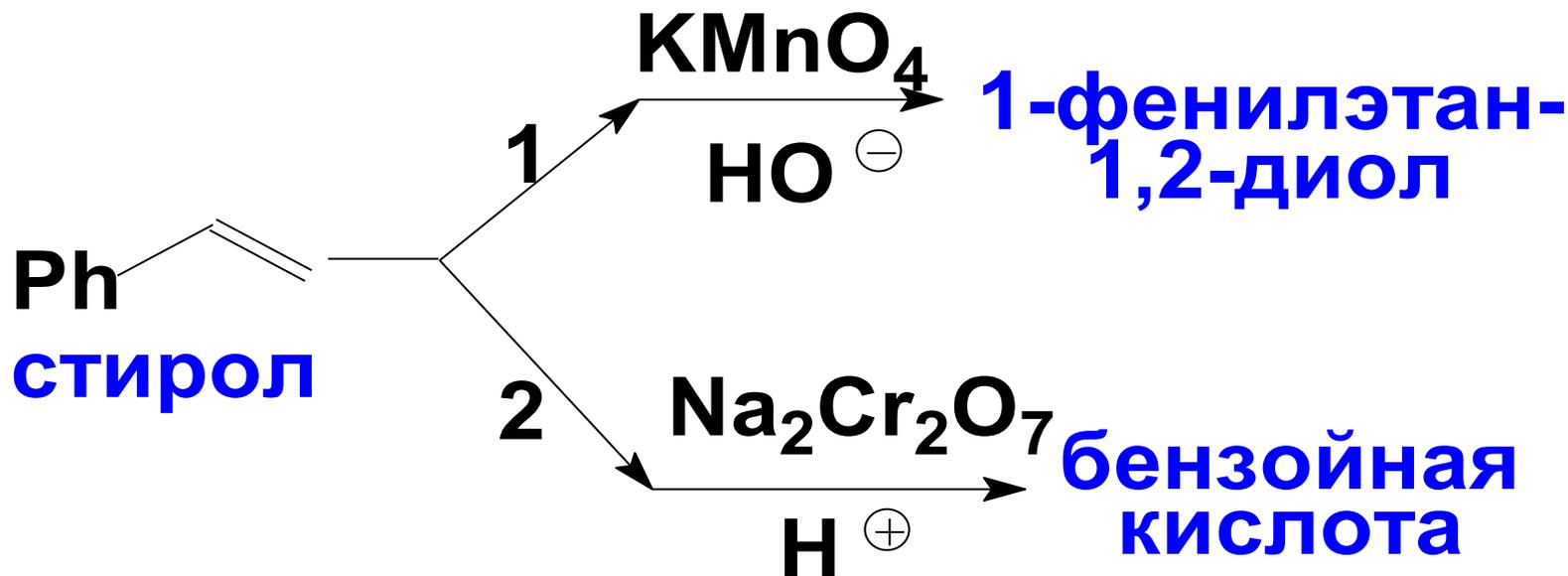


Бок. ненасыщ. цепи подобны непред.  
угл-м: характерны р-ции  $A_{E1}$ ,  $A_{R1}$ ,  $A_{N1}$   
полимер-я, окисл-е и др.

**транс-Присоединение  $A_E$  и  $A_R$**

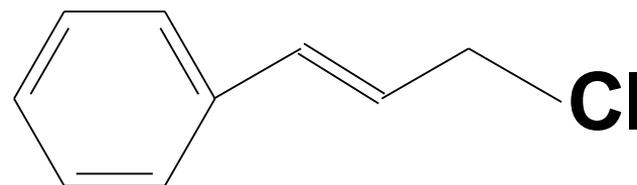
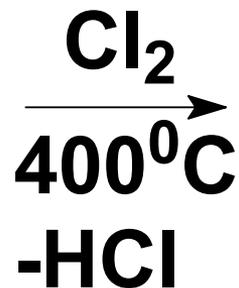
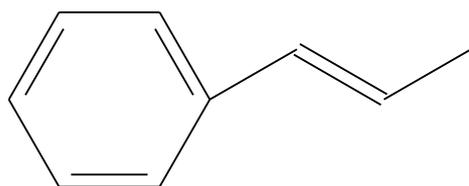


# 1. цис-Гидроксилирование; 2. Жесткое окисление



# 3. Аллильное замещение

S<sub>R</sub>



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:

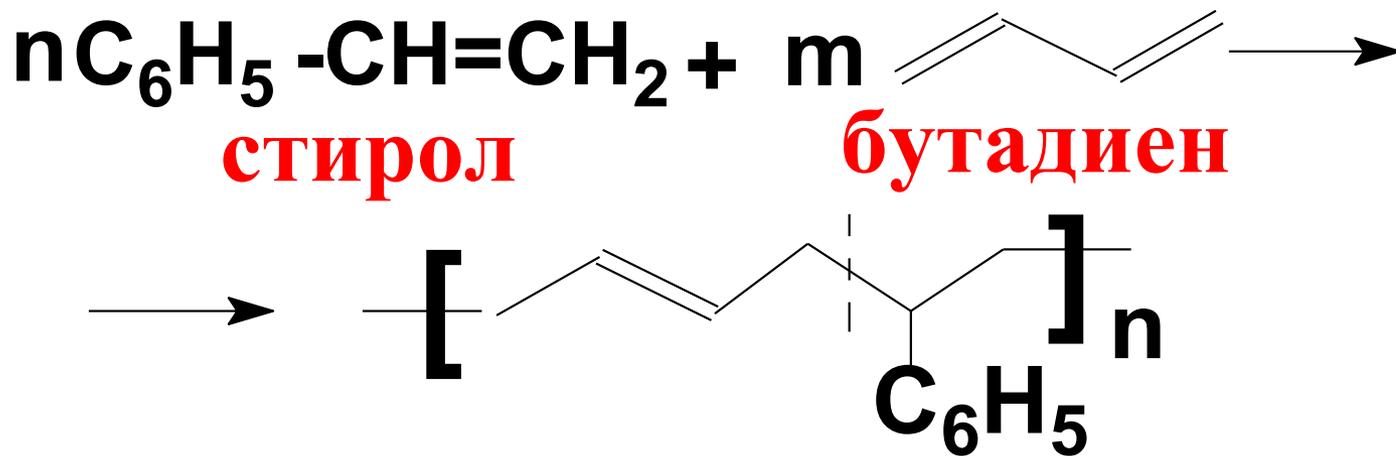


**инициаторы - пероксиды**

**CH<sub>3</sub>CO-O-O-COCH<sub>3</sub>      C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**  
**диацетилпероксид      дибензоилпероксид**

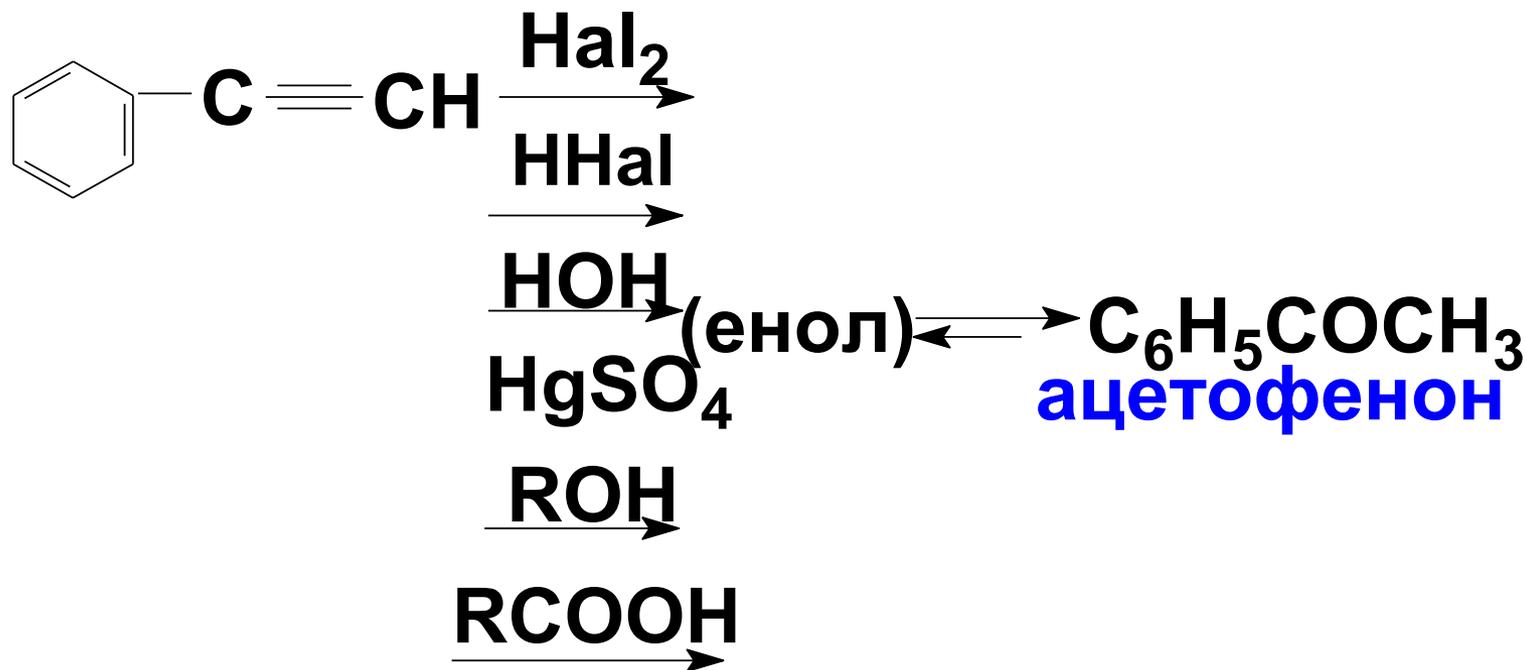
# Сополимеризация стирола с бутадиеном

## Кат-ры Циглера-Натта, цирконоцены

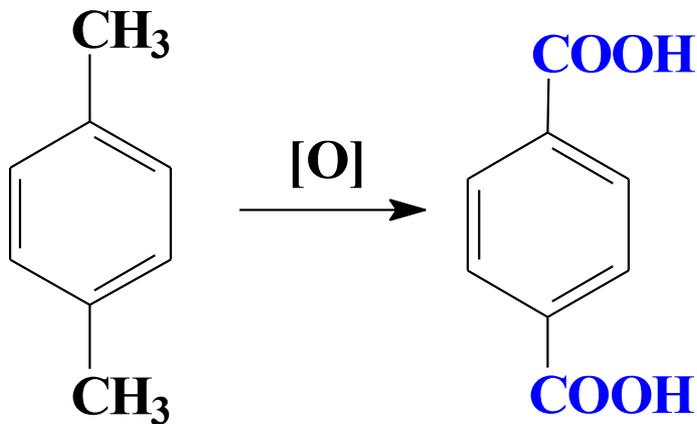
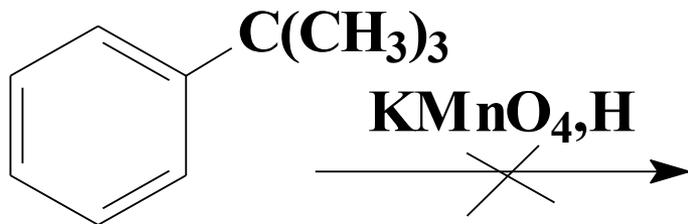
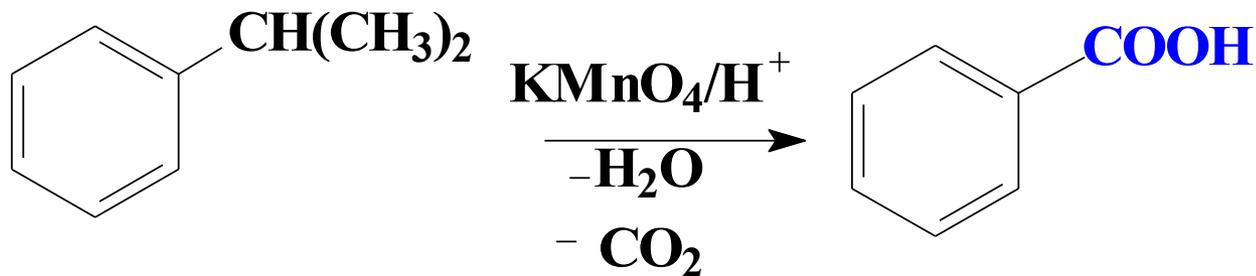
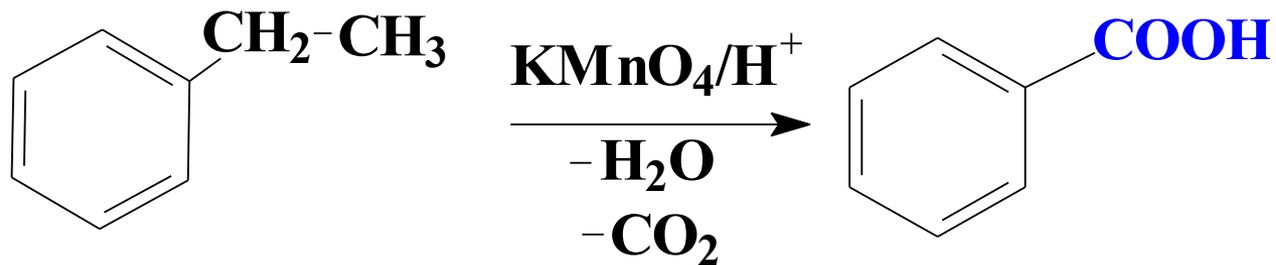


**фрагмент молекулы  
бутадиен-стирольного  
каучука**

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



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



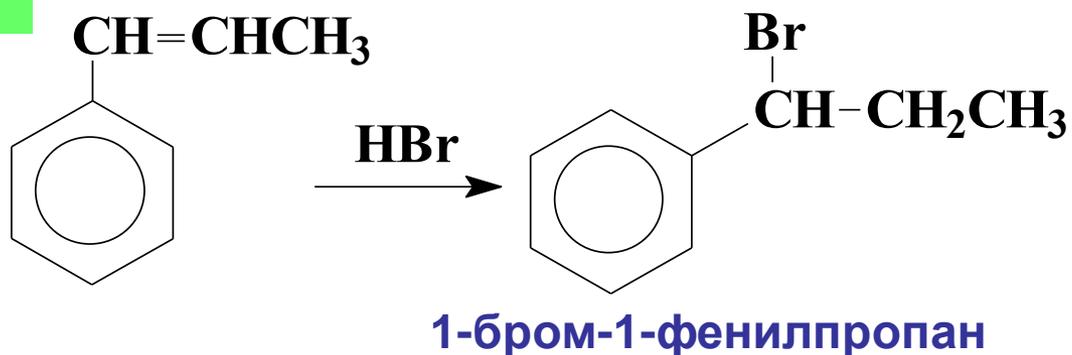
Из *n*-ксилола окислением ежегодно получают приблизительно 5млн. т терефталевой кислоты:

*терефталевая кислота*

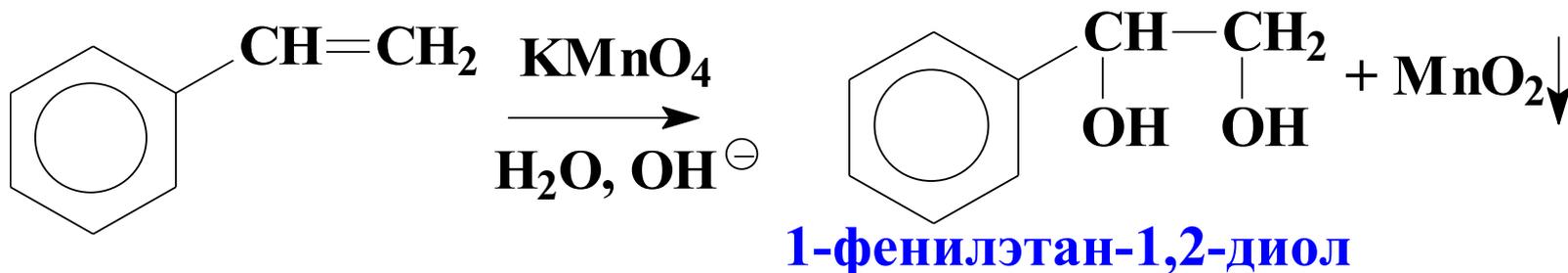
## 2. Реакции аренов с ненасыщенной боковой цепью

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

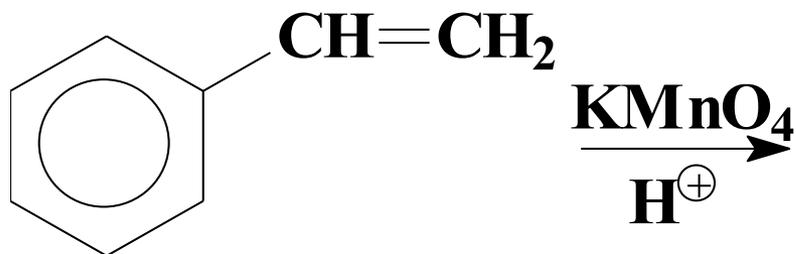
### 2.1 Присоединение



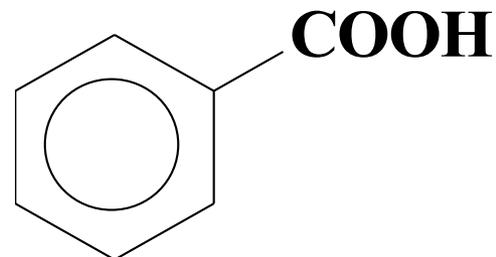
### 2.2 Реакция Вагнера



## 2.3 Жесткое окисление

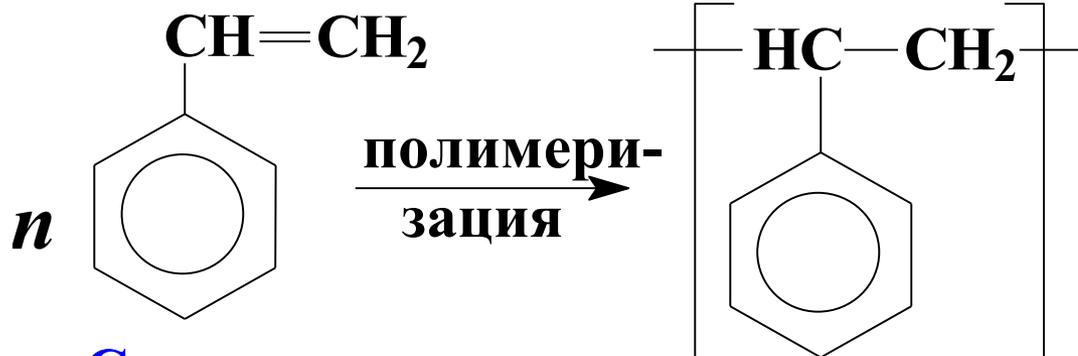


Стирол



Бензойная  
кислота

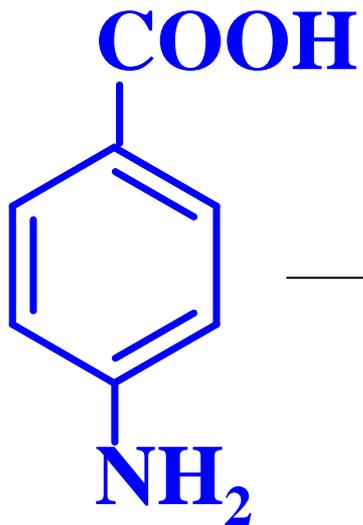
## 2.4 Полимеризация



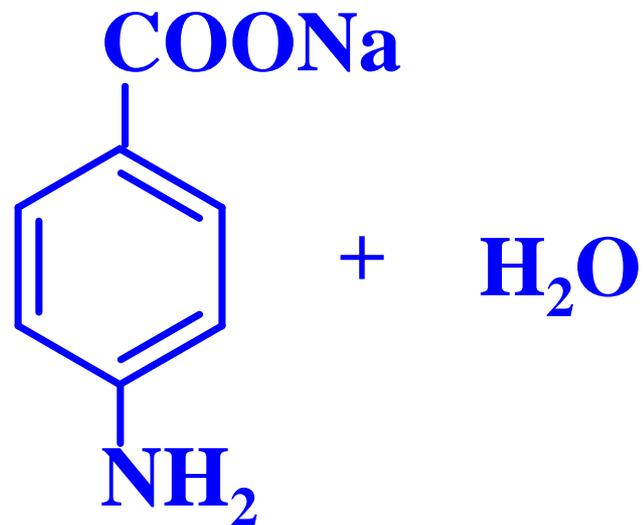
Стирол

полистирол

*p*-Аминобензойная кислота и ее  
производные

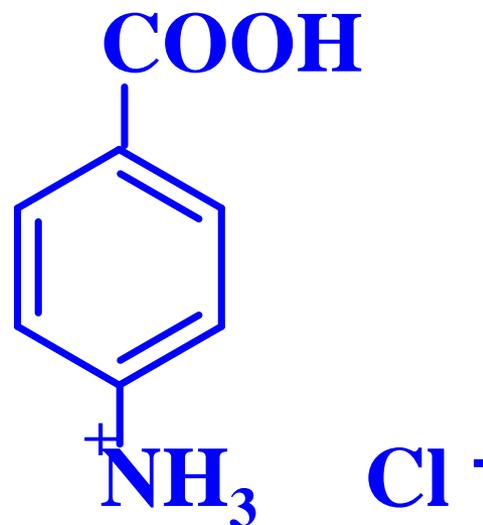


$\text{NaOH}$

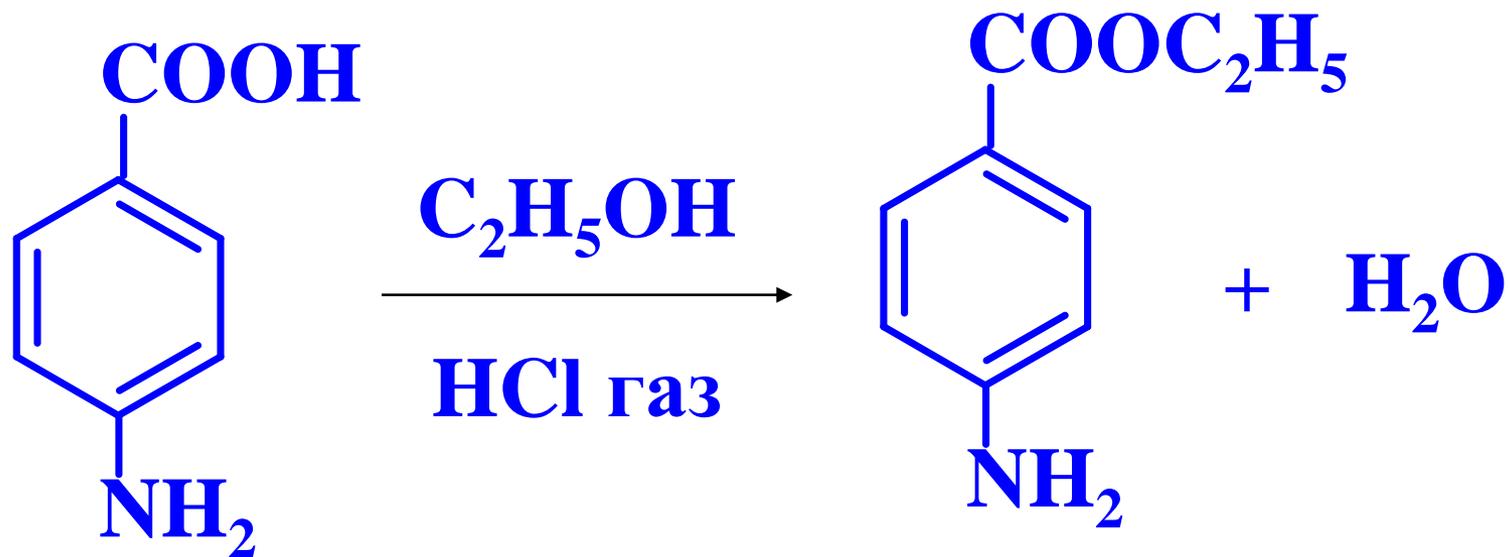


натриевая соль

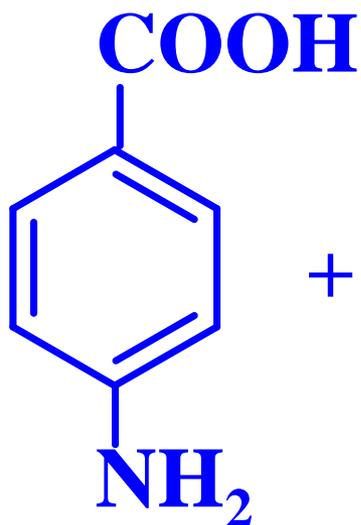
$\text{HCl}$

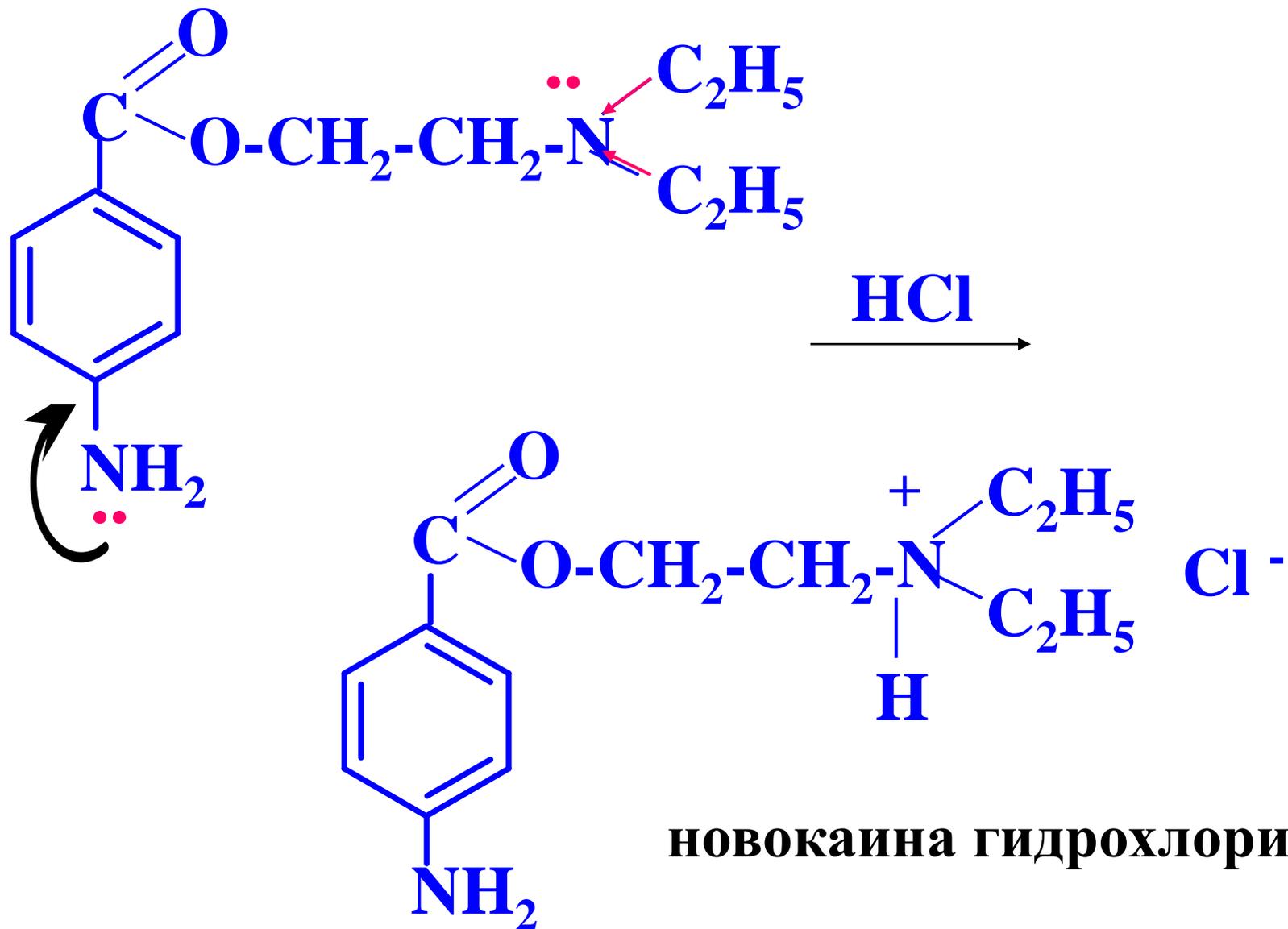


гидрохлорид

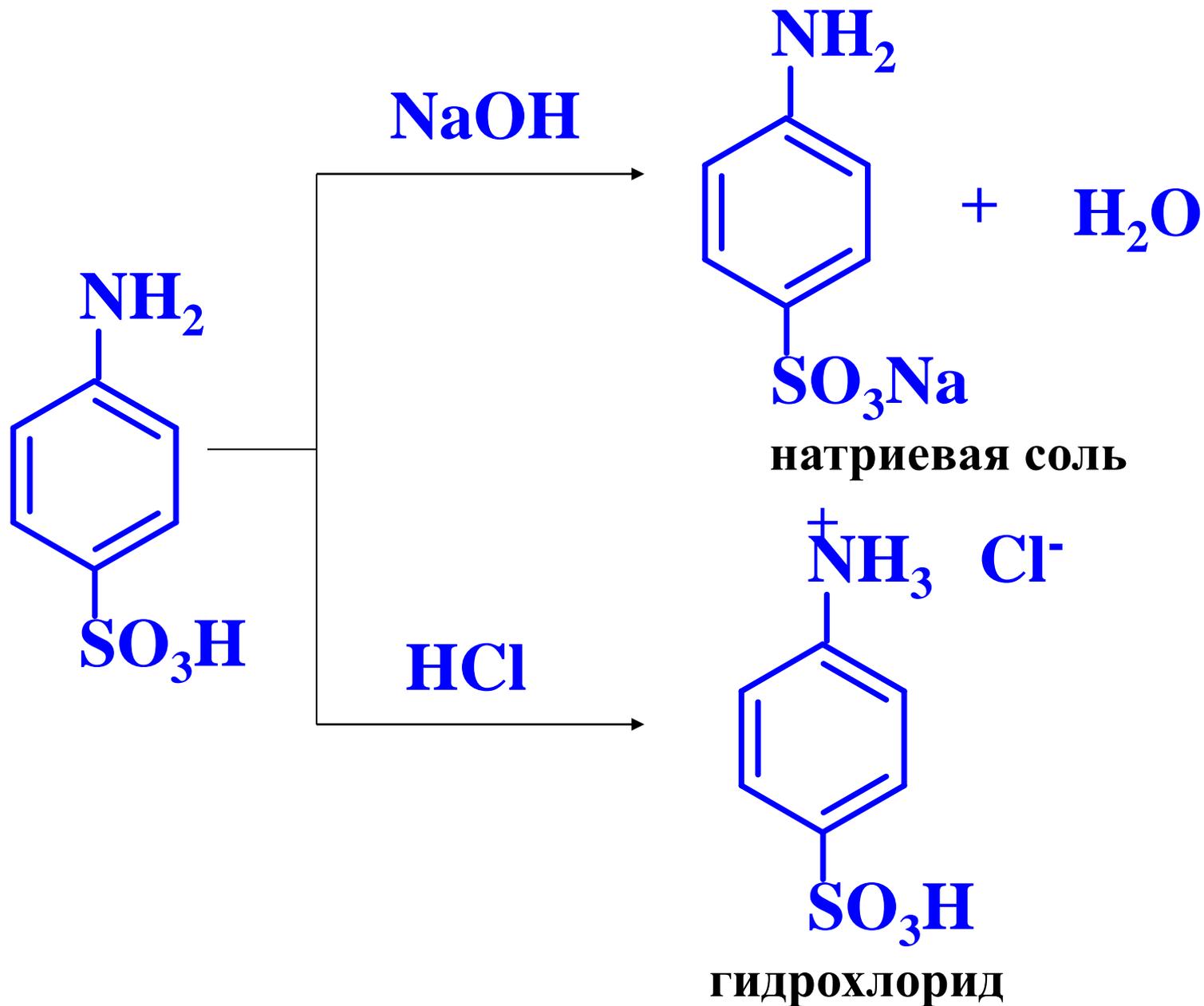


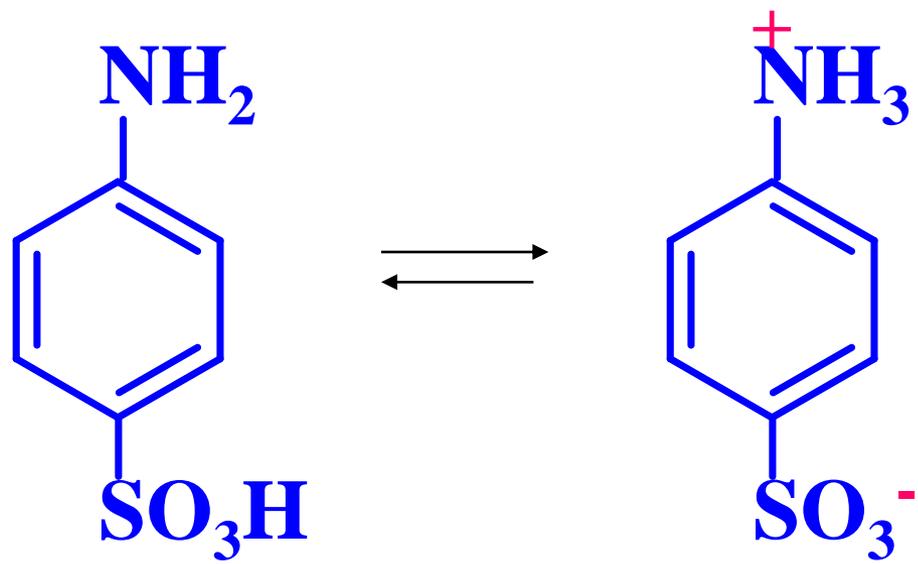
**анестезин**



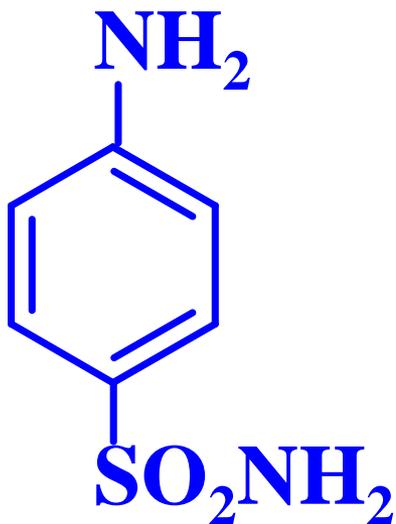


*Производные сульфаниловой  
кислоты*





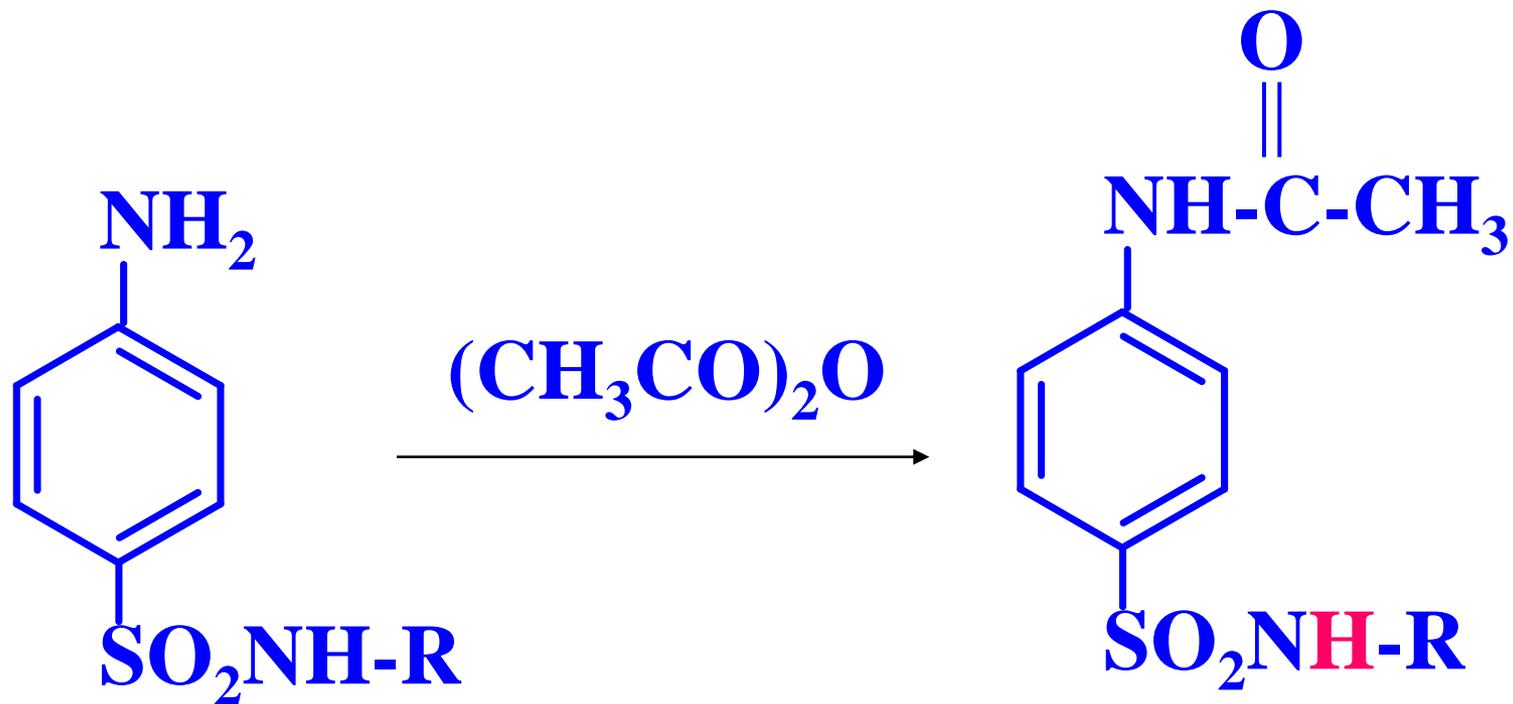
**биполярный ион**



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

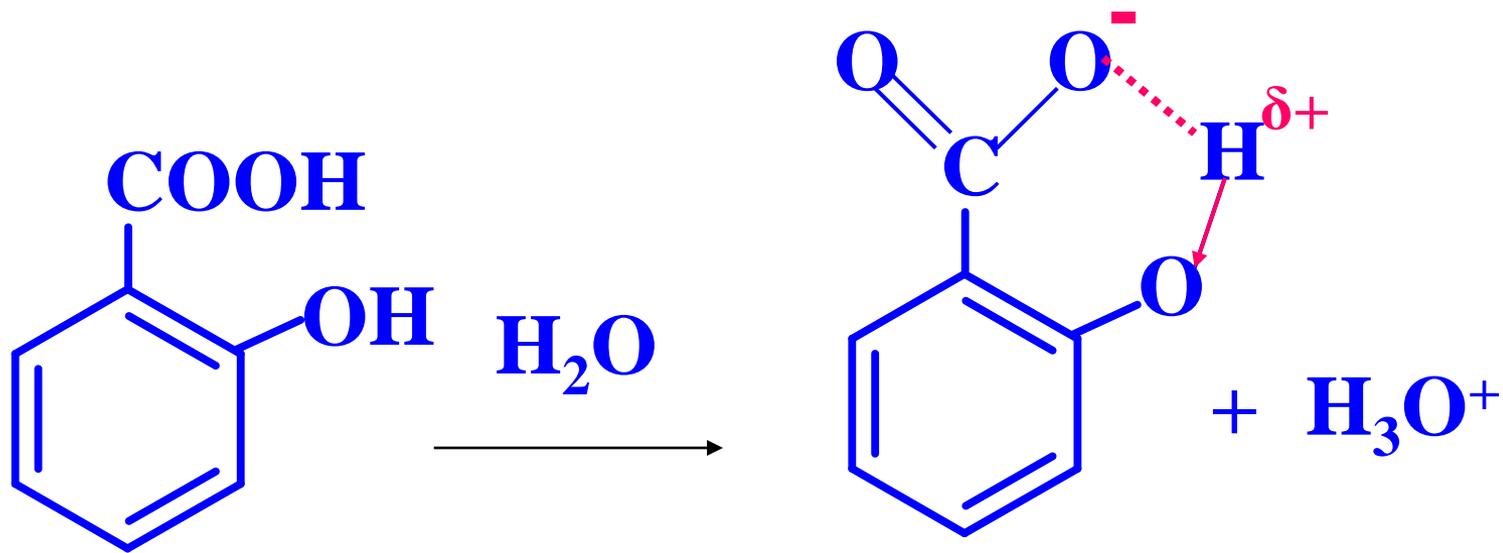


**общая формула  
сульфаниламидных  
препаратов**



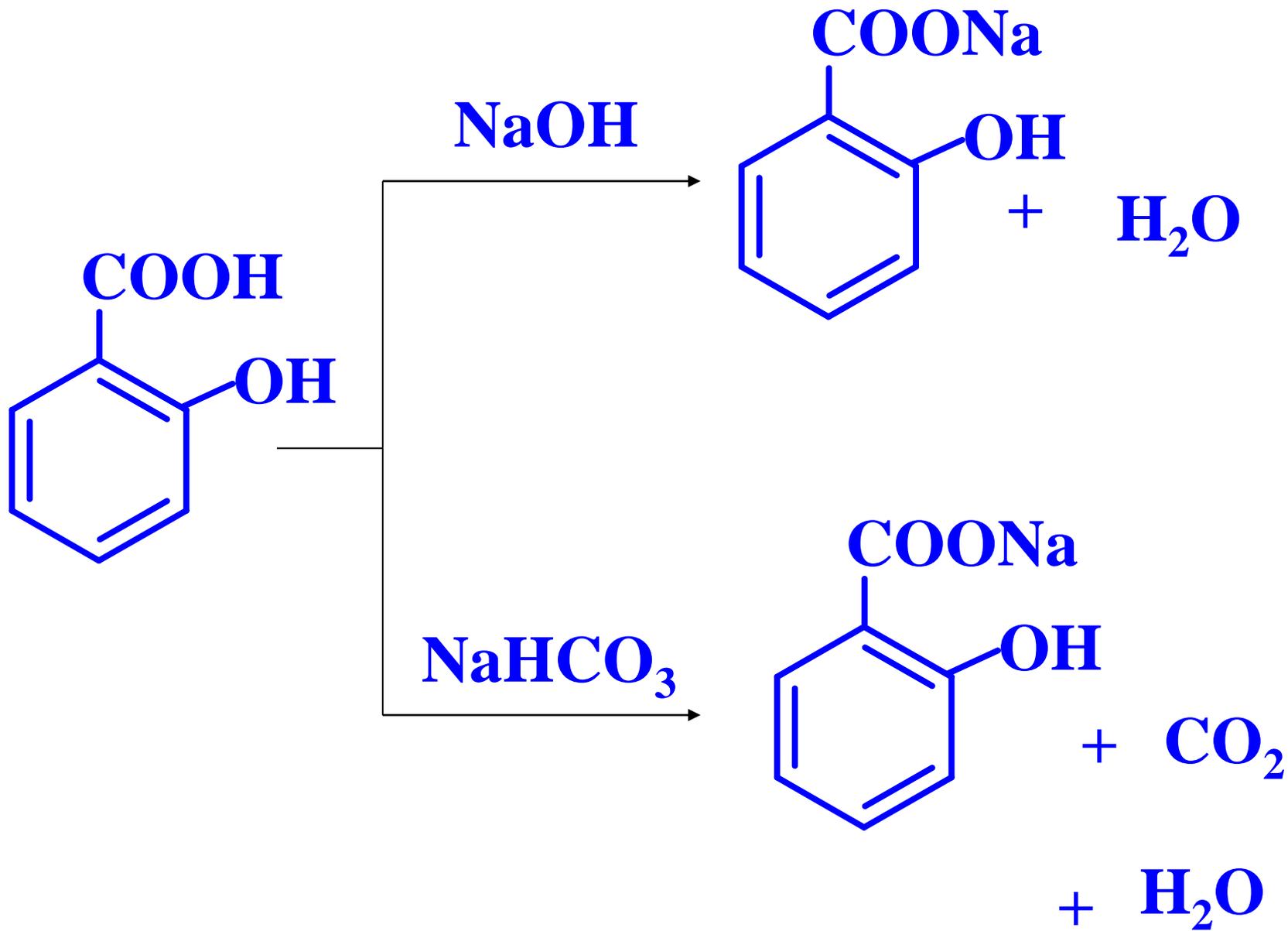
**ацетильное производное  
сульфаниламида**

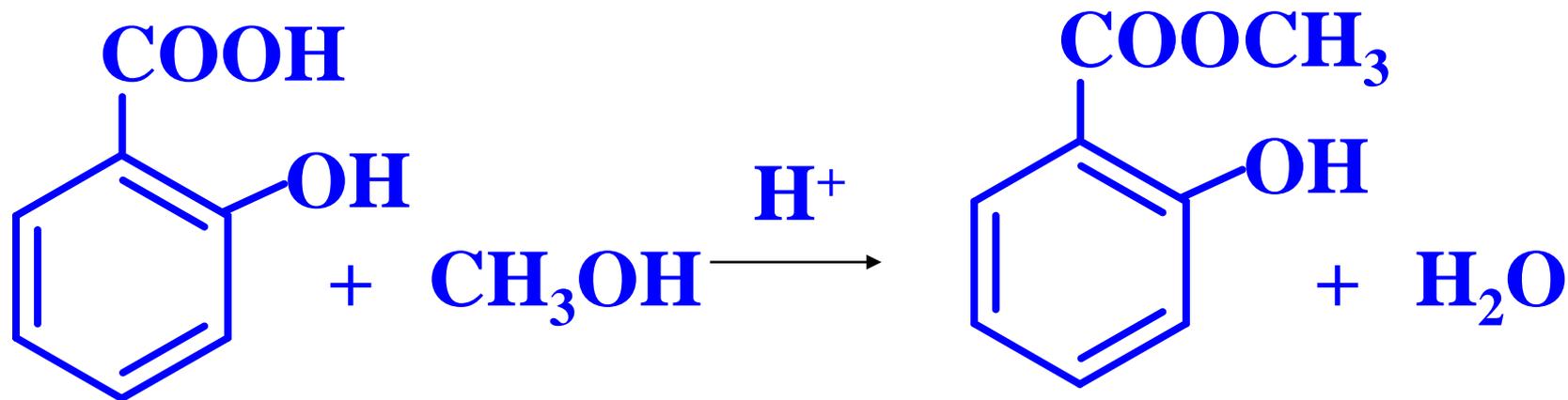
*Салициловая кислота и ее  
производные*



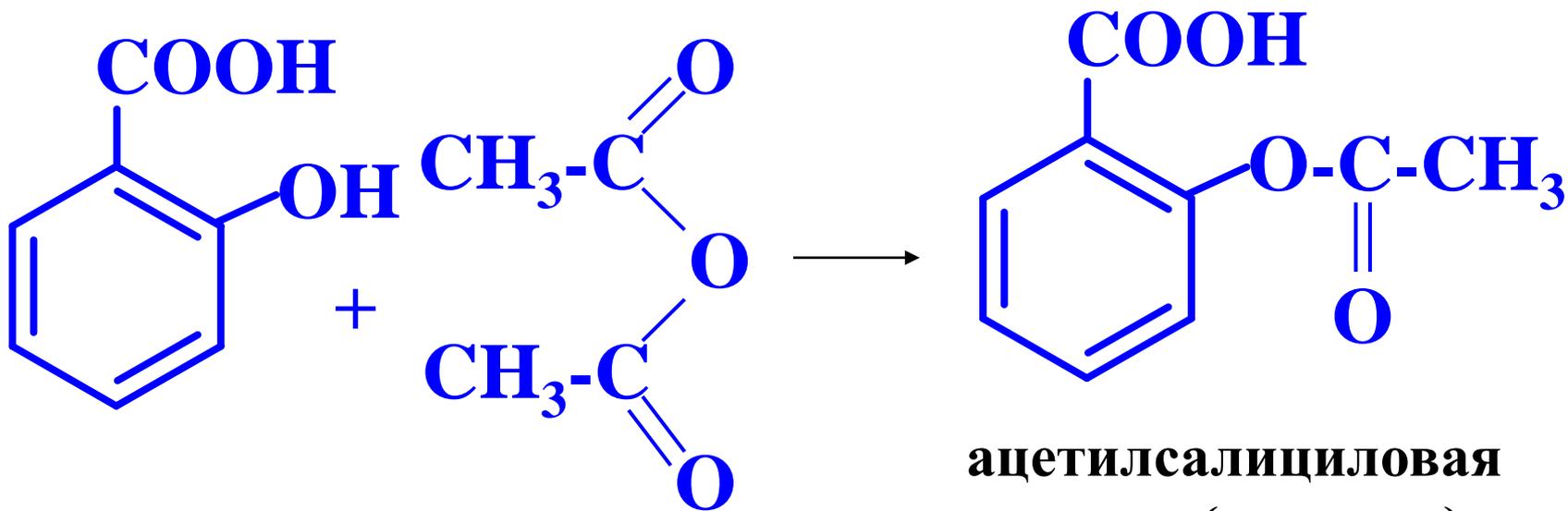
**салициловая кислота**  
**о-оксибензойная**  
**кислота**

**салицилат-анион**





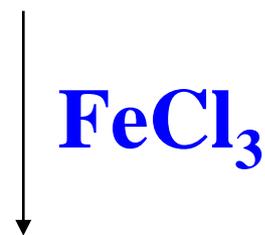
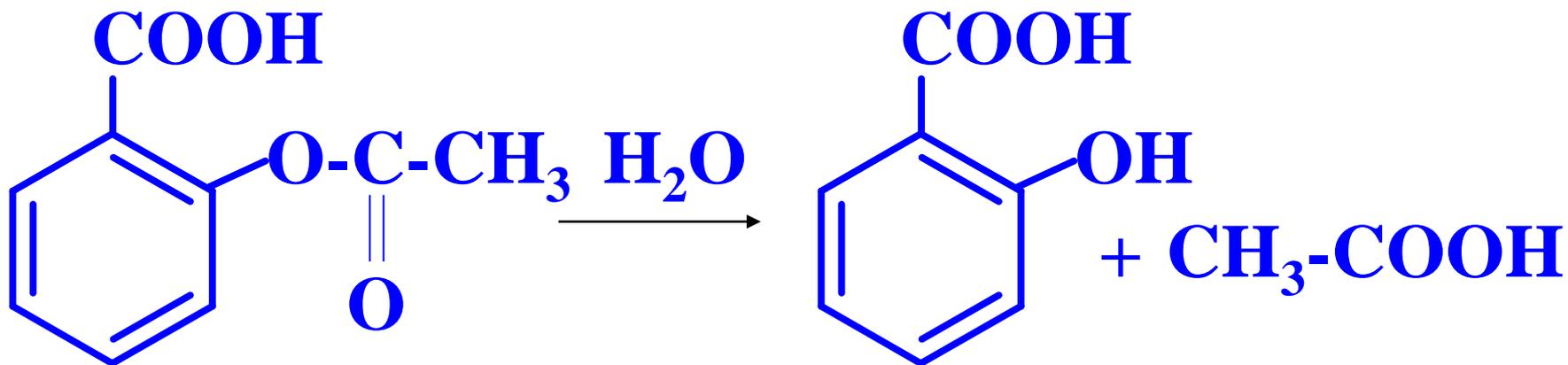
**метилсалицилат**



**ацетилсалициловая  
кислота (аспирин)**

**+ CH<sub>3</sub>-COOH**

# Определение доброкачественности ацетилсалициловой кислоты



фиолетовое  
окрашивание