

Лекция 14

Ароматические соединения

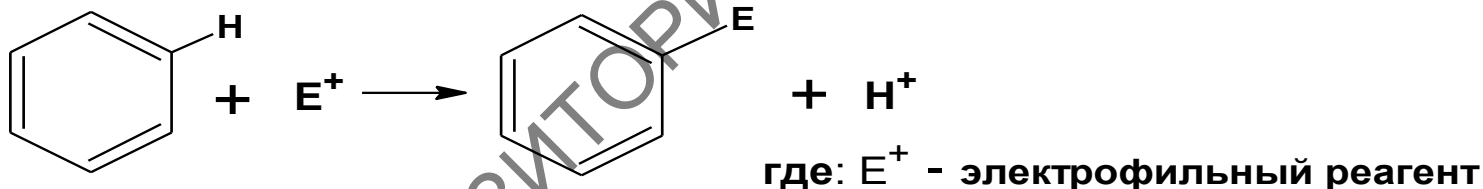
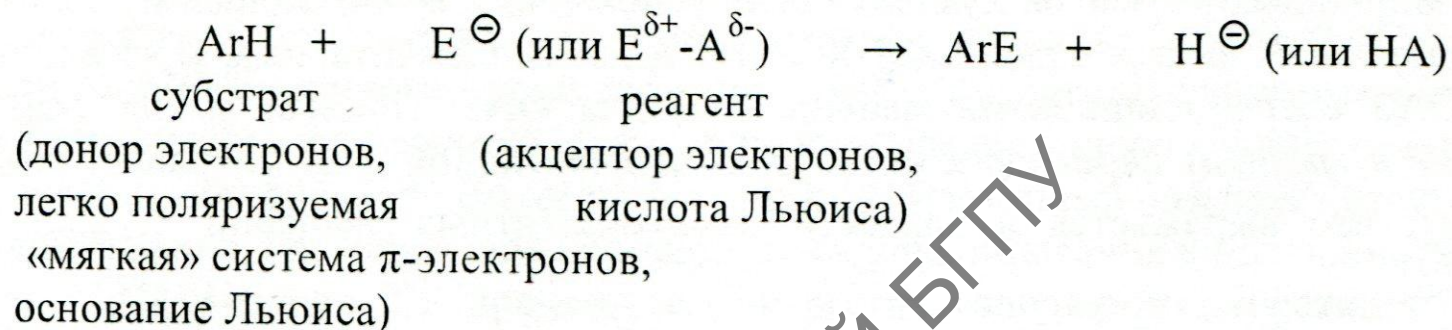
Химические свойства

- **Механизм реакции электрофильного замещения**
- **Реакции электрофильного замещения, катализируемые кислотами Бренстеда**
- **Реакции электрофильного замещения, катализируемые кислотами Льюиса**
- **Правила ориентации в электрофильном ароматическом соединении**

Лекция 14

Химические свойства аренов

Механизм реакции электрофильного замещения

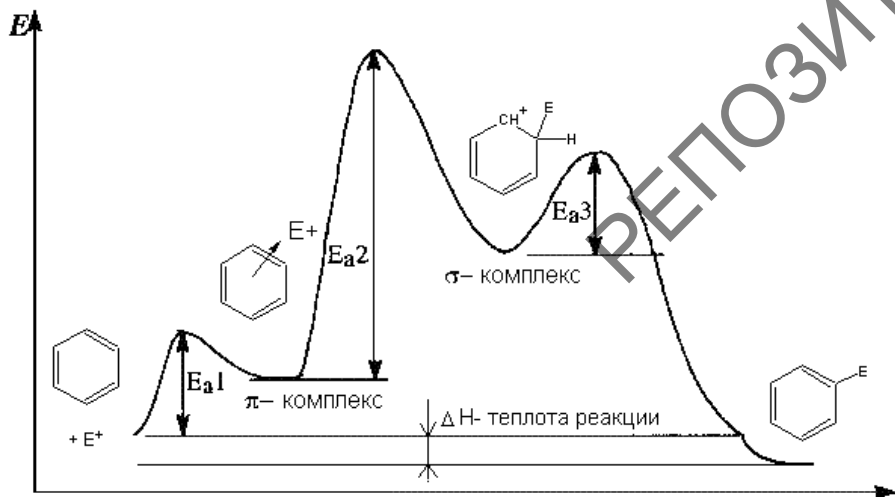
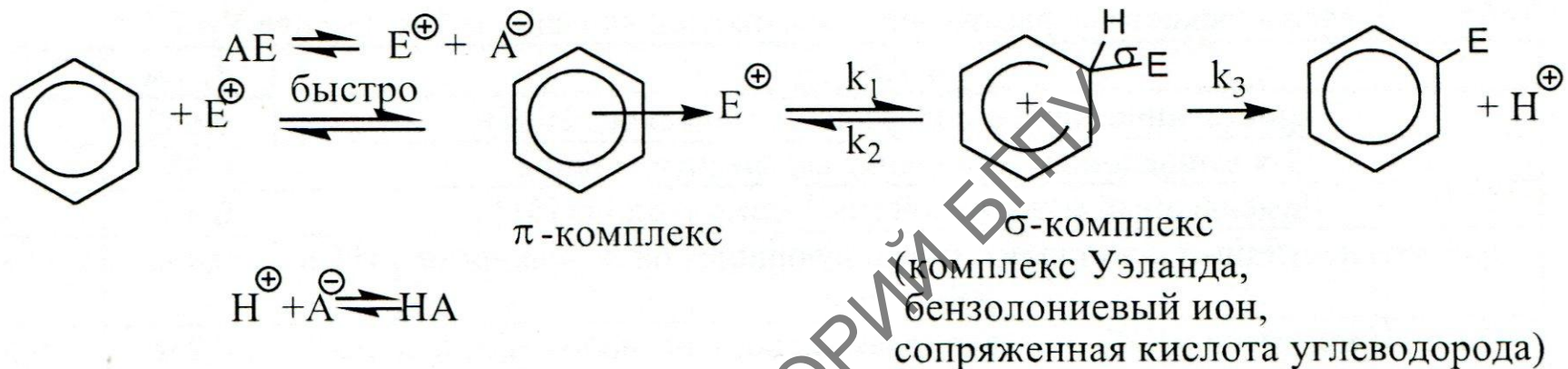


- В реакциях электрофильного замещения принимают участие реагенты с вакантными орбиталями, способные принять пару электронов (акцепторы), и субстраты с занятыми орбиталями, способные отдать пару электронов на вакантную орбиталь реагента (донор).
- Реагент - катион с формально положительным зарядом или нейтральная, но поляризованная молекула.
- Субстрат – арил (Ar) – субстрат, в которой заместитель связан непосредственно с углеродом ядра .

Лекция 14

Химические свойства аренов

Механизм электрофильного замещения



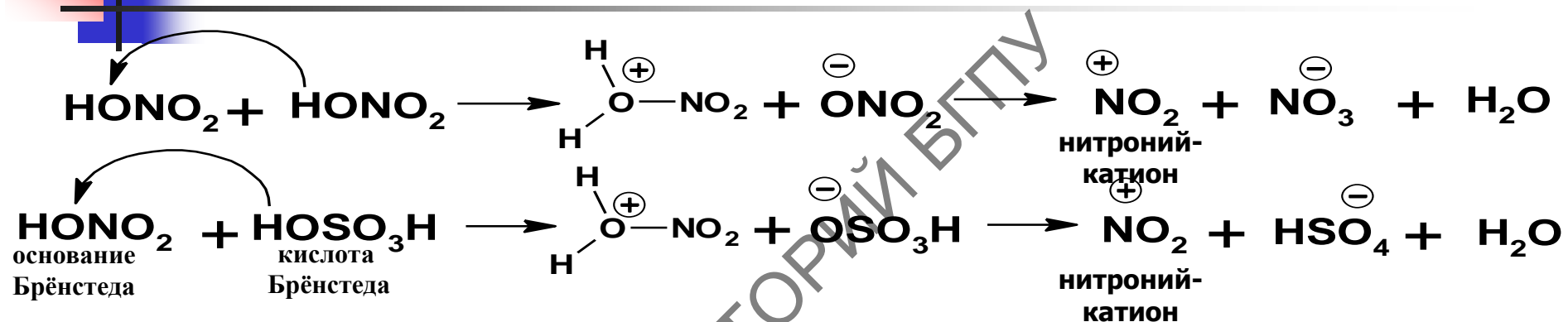
Механизм реакции электрофильного замещения (S_E) в аренах включает пять стадий:

- образование электрофильного реагента;
- образование π -комплекса;
- образование σ -комплекса;
- образование π -комплекса с протоном;
- образование продукта замещения.

Лекция 14

Химические свойства аренов

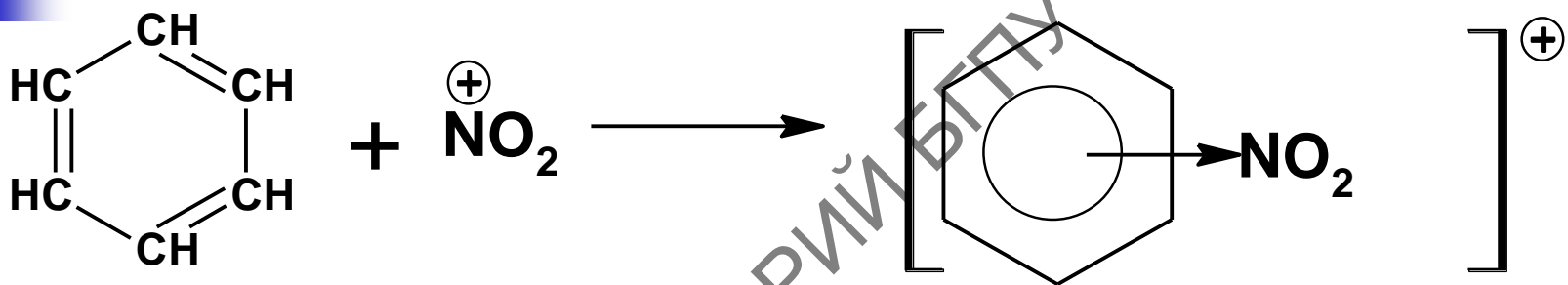
Механизм реакции электрофильного замещения (нитрование)



1-я стадия: образование электрофильного агента

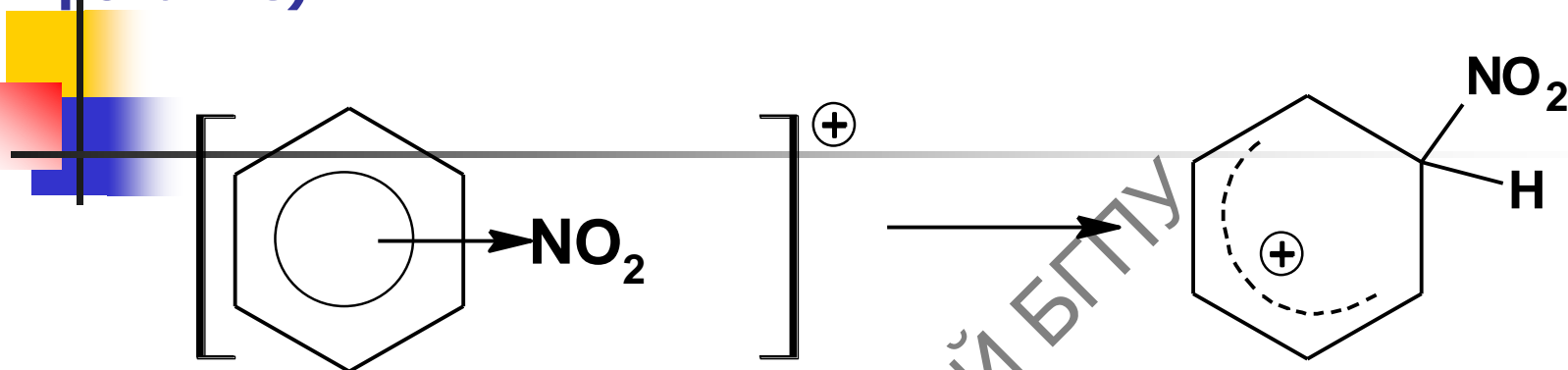
- В условиях реакции нитрования электрофильным агентом выступает нитроний-катион.
- Нитроний-катион образуется в результате взаимодействия двух молекул азотной кислоты или взаимодействия молекулы азотной кислоты и молекулы серной кислоты.
- Молекула азотной кислоты выступает в роли основания Брэнстеда, другая молекула азотной кислоты или молекула серной кислоты выступает в роли кислоты Брэнстеда.

Механизм реакции электрофильного замещения
(нитрование)



2-я стадия: образование π -комплекса

- Комплексы, образующиеся с участием π -доноров называют π -комплексами или комплексами переноса заряда, в котором электрофильная частица (нитроний-катион) связывается с молекулой бензола за счет всех его 6 π -электронов.
- Реакция протекает с высокой скоростью, так как не требует реорганизации стабильного ароматического кольца, происходит лишь его деформация.

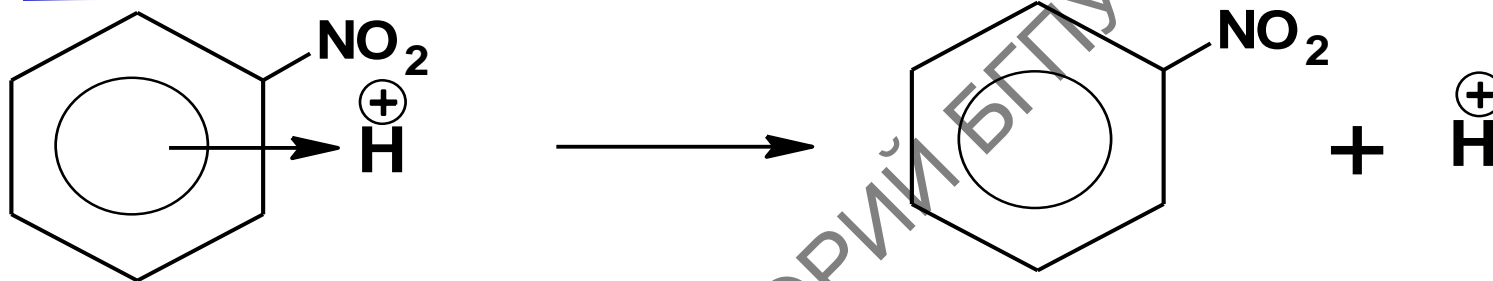
Механизм реакции электрофильного замещения
(нитрование)3-я стадия: образование σ -комплекса

- Электрофильная частица (нитроний-катион) «вытягивает» из ароматического кольца пару p -электронов и строит за счет неё σ -связь с одним из атомов углерода ядра.
- Этот атом углерода переходит из состояния sp^2 -гибридизации в состояние sp^3 -гибридизации. При этом образуется σ -комплекс (бензенониевый ион), в котором 4 p -электрона делокализованы на пяти атомах углерода. σ -Комплекс – сильная сопряжённая кислота.
- Энергия сопряжения σ -комплекса – 108 кДж/моль (энергия сопряжения бензола – 150 кДж/моль).



4-я стадия: образование второго комплекса с замещенным атомом углерода

- σ -Комплекс перегруппировывается во второй π -комплекс с замещенным атомом углерода за счет депротонизации. Протон не отщепляется в свободном состоянии, а передается сопряженному основанию из реакционной среды.
- Происходит воссоздание электронной структуры устойчивого ароматического ядра.



**5-я стадия: образование конечного продукта
замещения**

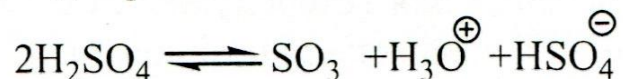
- Комплекс диссоциирует с образованием продукта замещения - нитробензола

Лекция 14

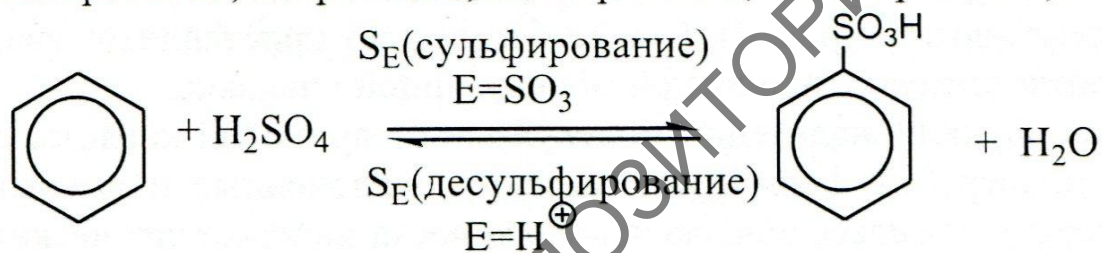
Химические свойства аренов

Сульфирование бензола

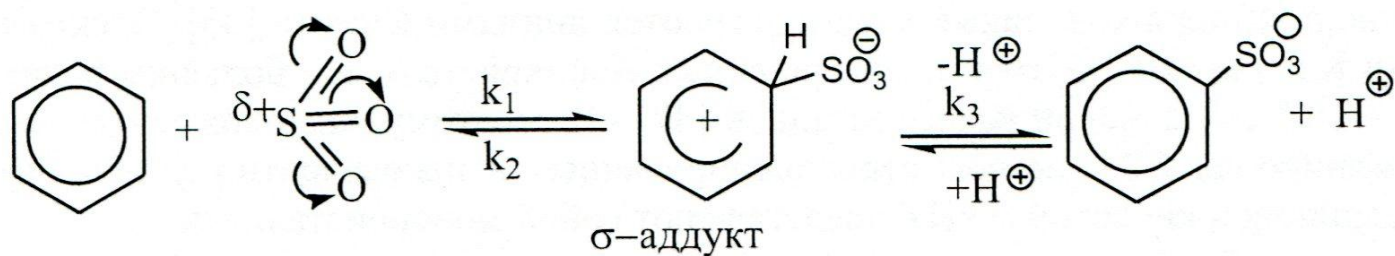
Активной электрофильной частицей при сульфировании серной кислотой является триоксид серы:



Существенным отличием реакции сульфирования от других реакций S_{E} (галогенирования, нитрования, ацилирования, алкилирования) является её обратимость:

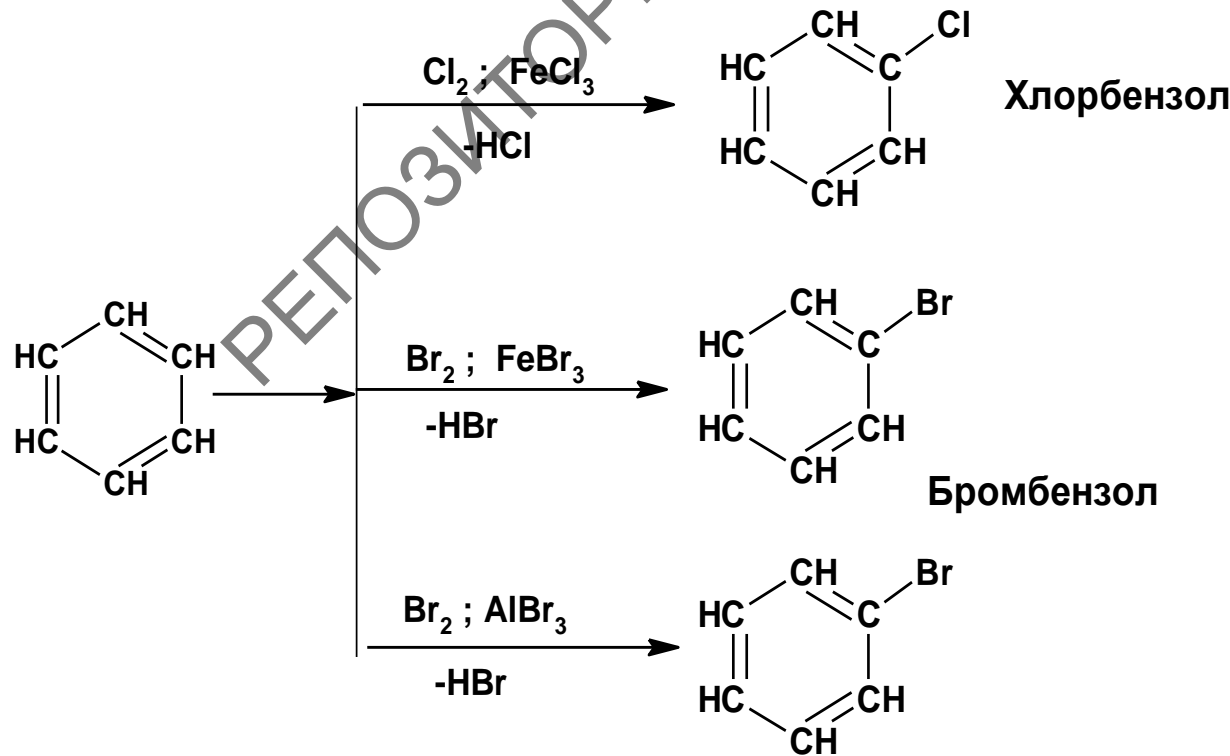
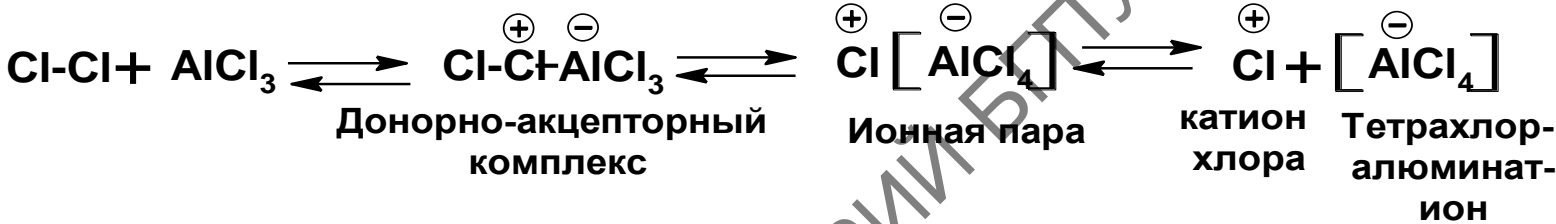


Механизм реакции представлен схемой:



Реакции галогенирования, алкилирования и ацилирования протекают только в присутствии катализаторов – кислот Льюиса (FeCl₃, AlCl₃, ZnBr), действие которых основано на образовании с реагентом комплексов донорно-акцепторного типа.

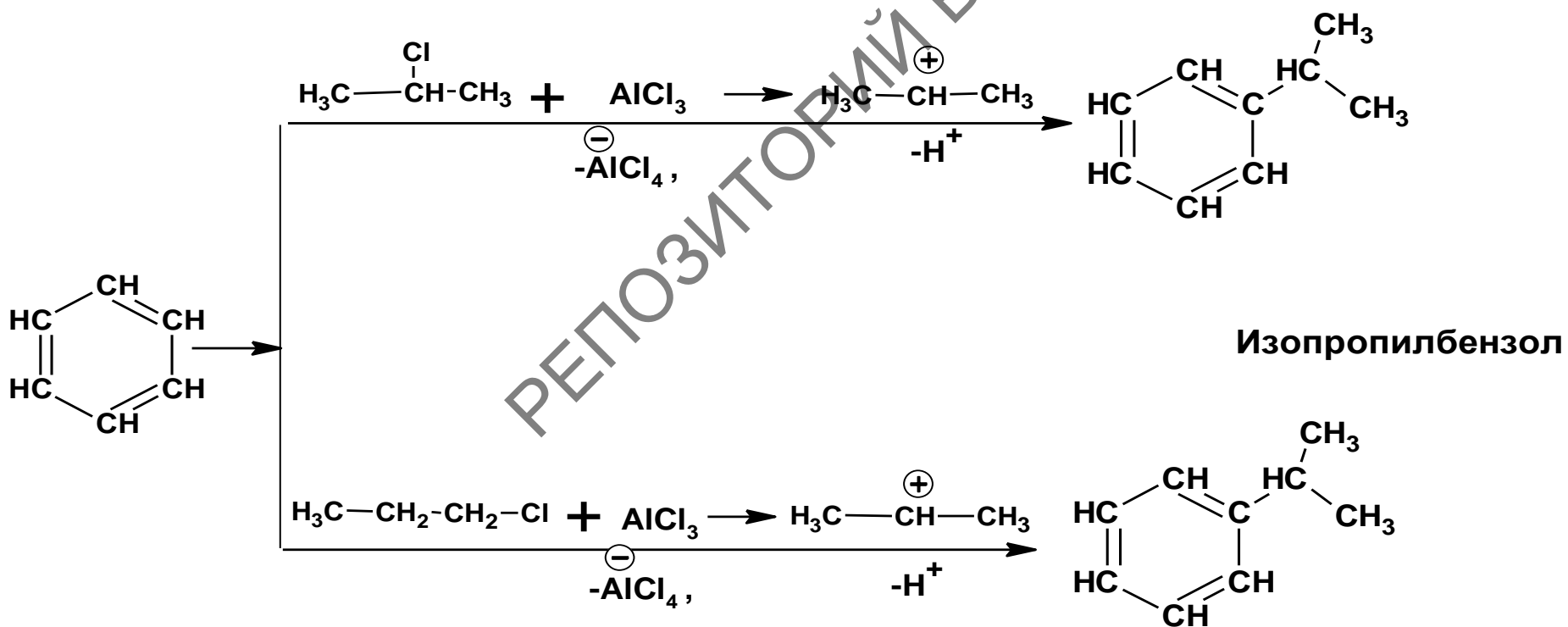
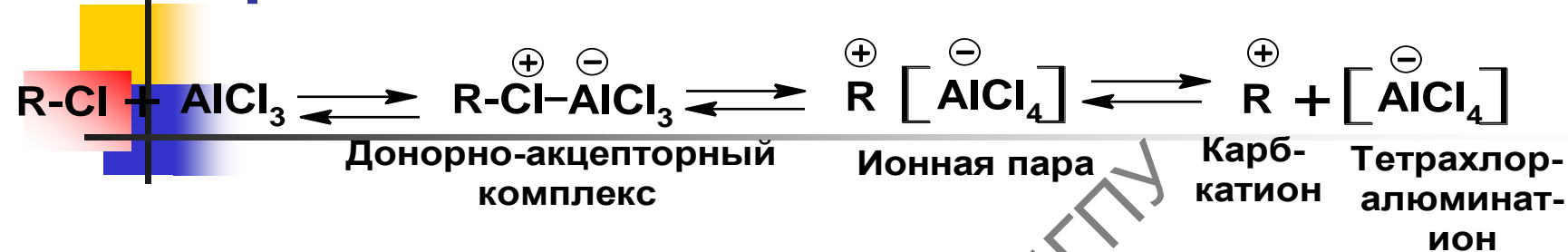
Возникающий комплекс далее трансформируется в ионную пару или сольватированные ионы, реагирующие с ареном как электрофилы по обычной схеме через формирование π- и σ-комплексов.



Лекция 14

Химические свойства аренов

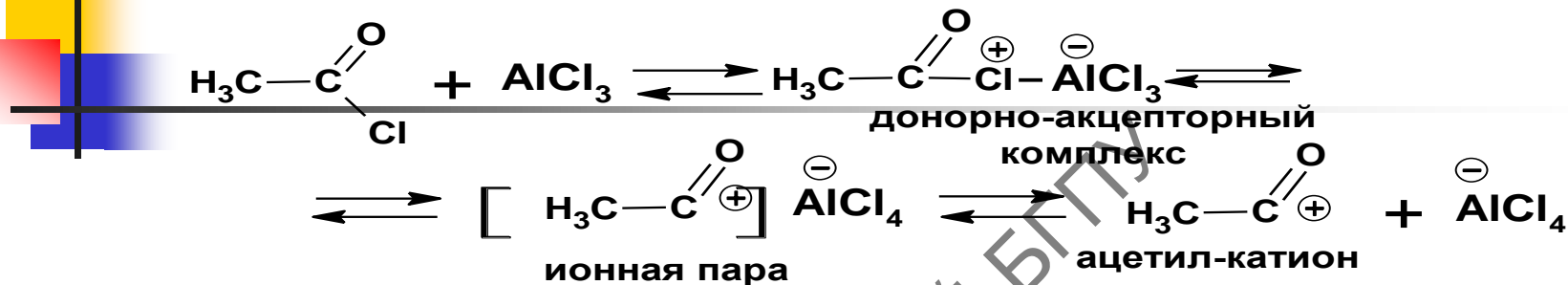
Алкилирование бензола



Лекция 14

Химические свойства аренов

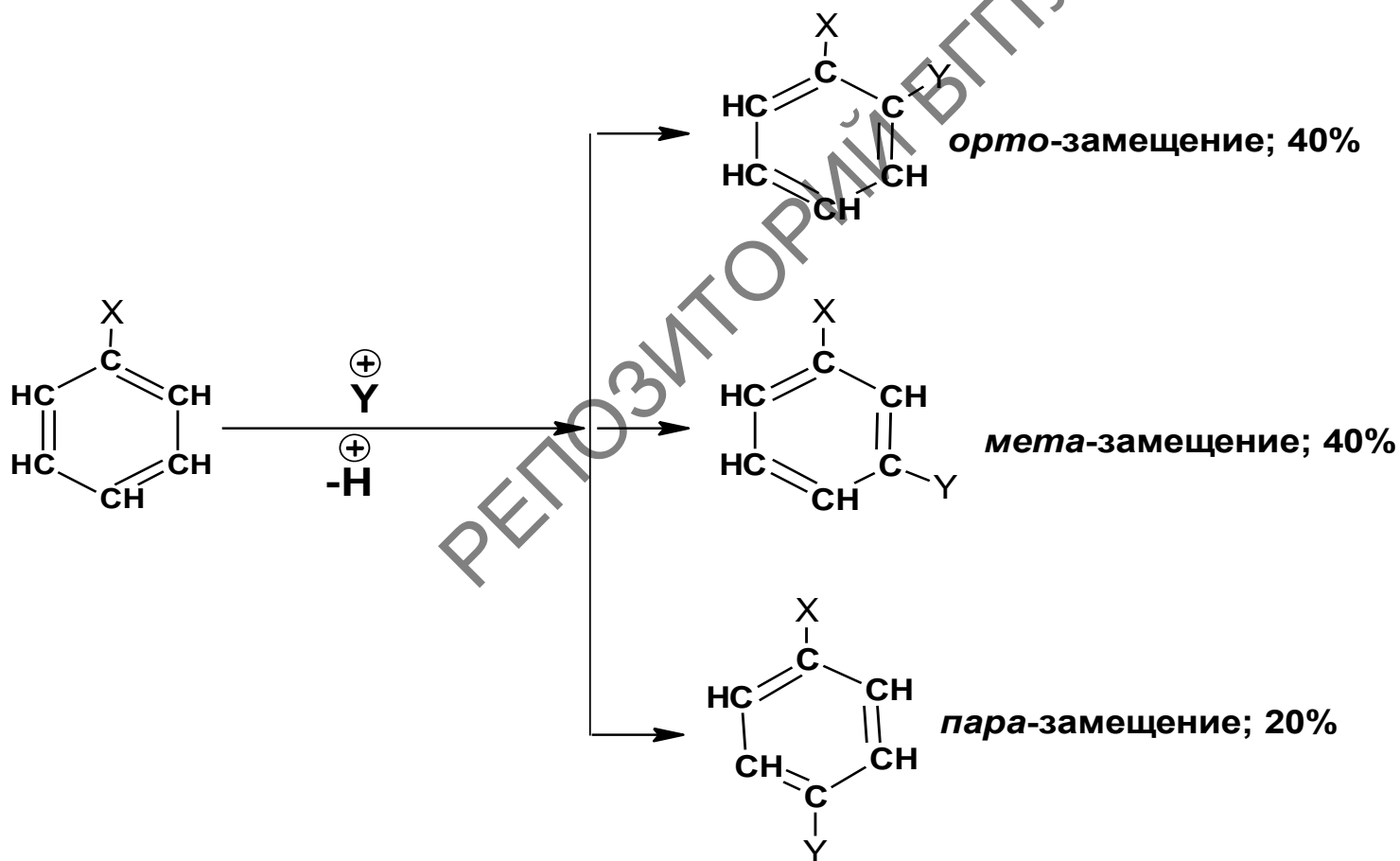
Алкилирование бензола



Химические свойства аренов

Правила ориентации при электрофильном замещении в аренах

- Место вступления нового заместителя (Y) определяется природой уже имеющегося заместителя (X).
- Заместитель X оказывает ориентирующее действие на заместитель Y.



Лекция 14

Химические свойства аренов

Правила ориентации при электрофильном замещении в аренах

Результаты нитрования ряда монозамещенных бензолов нитрующей смесью

| Заместитель | Выход изомерных нитросоединений, % | | | Скорость реакции нитрования относительно нитрования бензола |
|--------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|---|
| | <i>орто</i> -замещение | <i>мета</i> -замещение | <i>пара</i> -замещение | |
| Метил | 58 | 4 | 38 | 24 |
| Хлор | 30 | Следы | 70 | 0,033 |
| Нитро-группа | 1 | 98 | 1 | 10^{-7} |

Химические свойства аренов

Правила ориентации при электрофильном замещении в аренах

1. Ориентанты I рода (*орто*-, *пара*- ориентанты):

а) активирующие ориентанты – увеличивают электронную плотность всего ядра, но наиболее в *орто*- и *пара*- положениях:

O^{\ominus} , $N(R)_2$, NHR , NH_2 , OH , OR , $NHAc$, OAc , Alk ;

скорость S_E реакции замещенного бензола в этом случае больше скорости S_E реакции бензола;

б) дезактивирующие ориентанты – уменьшают электронную плотность ядра, но наименее в *орто*- и *пара*- положениях:

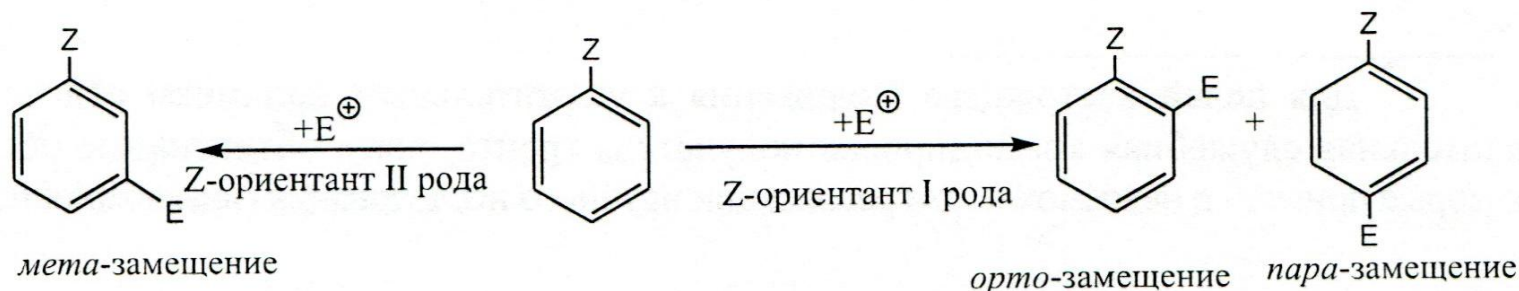
I , Br , Cl , F , CH_2Cl , $CH=CH-NO_2$;

скорость S_E реакции замещенного бензола в этом случае меньше скорости S_E реакции бензола.

2. Ориентанты II рода (*мета*- ориентанты) дезактивируют все положения ядра, но наименее *мета*- положение:

\oplus
 $N(R)_3$, NO_2 , $C \equiv N$, SO_3H , CF_3 , CCl_3 , $C(=O)-H$, $C(=O)-R$, $C(=O)-OH$, $C(=O)-OR$;

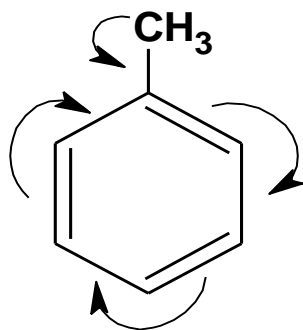
скорость S_E реакции замещенного бензола в этом случае меньше скорости S_E реакции бензола.



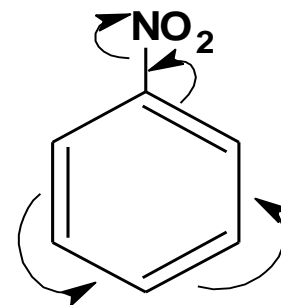
Лекция 14

Химические свойства аренов

Правила ориентации при электрофильном замещении



Действие ориентанта I рода



Действие ориентанта II рода

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

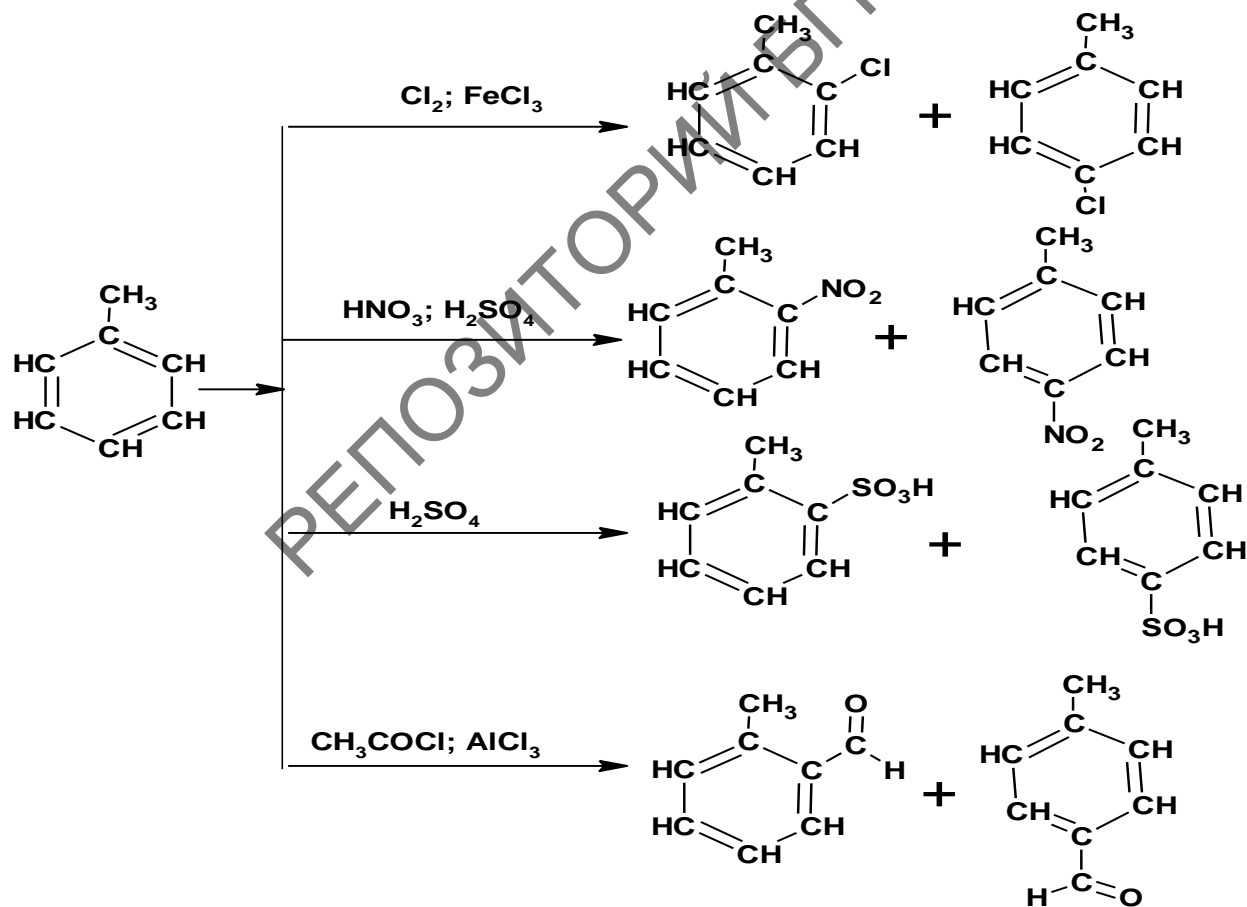
- **Схема перераспределения электронной плотности в ароматическом кольце под влиянием ориентантов I-го и II-го рода**

Лекция 14

Химические свойства аренов

Правила ориентации при электрофильном замещении

- Для ориентанта первого рода избыточная электронная плотность сосредотачивается в *орто*- и *пара*-положениях.
- Введение второго заместителя в *ароматическое* кольцо, имеющее заместитель первого рода, приводит к образованию двух продуктов.

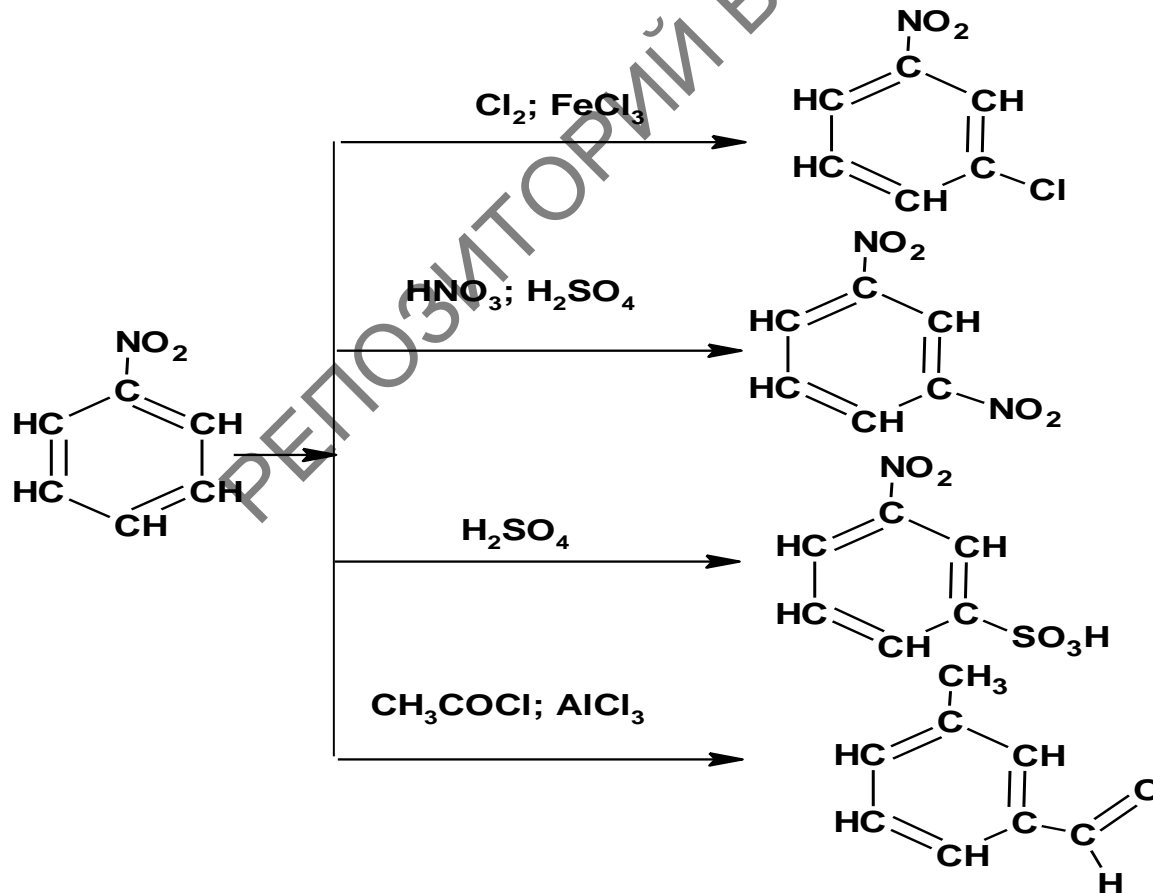


Лекция 14

Химические свойства аренов

Правила ориентации при электрофильном замещении

- Для ориентанта второго рода избыточная электронная плотность сосредотачивается в мета-положении.
- Введение второго заместителя в *ароматическое* кольцо, имеющее заместитель, приводит к образованию одного продукта.

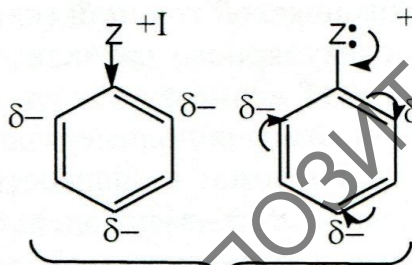


Лекция 14

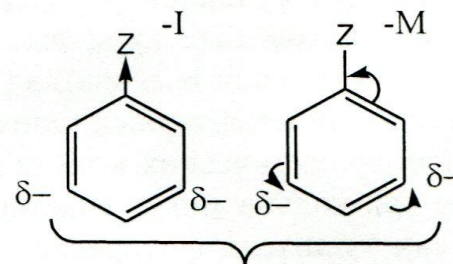
Химические свойства аренов

Правила ориентации при электрофильном замещении в аренах

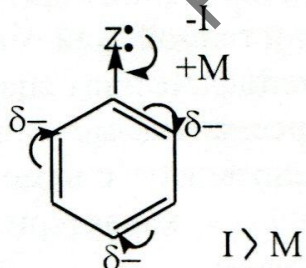
- Действие ориентантов объясняется на основе представлений о передаче влияния заместителей по π - и σ -связям (индуктивный и мезомерный эффекты).
- Заместители с $+I$ и $+M$ эффектами активируют ядро, с $-I$ и $-M$ эффектами – дезактивируют.
- Ориентант может действовать на кольцо за счет одного эффекта, либо эти эффекты проявляются в различном сочетании (складываются или вычитаются).



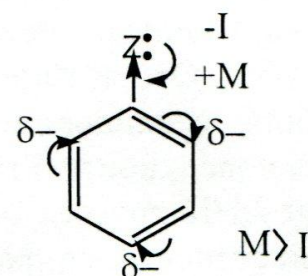
активация, орто-, пара- ориентация



дезактивация, мета- ориентация



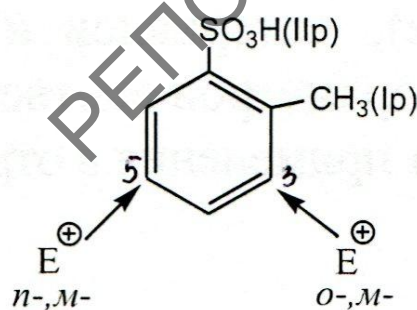
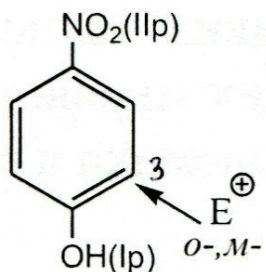
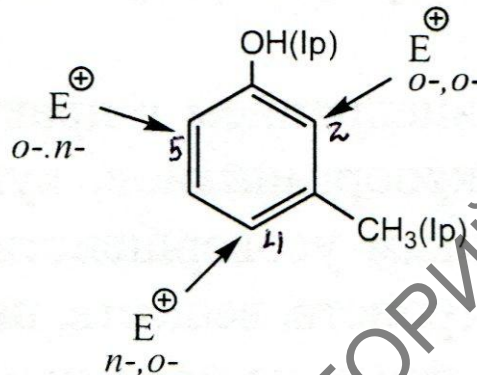
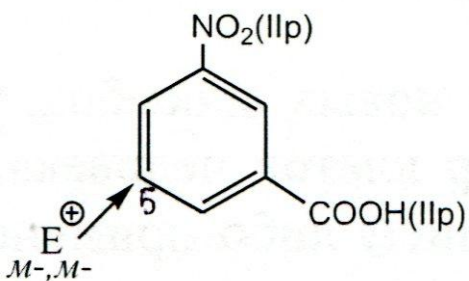
дезактивация, орто-, пара- ориентация



активация, орто-, пара- ориентация

Химические свойства аренов

Правила ориентации в ди- и полизамещенных бензолах



В случае ди- и полизамещенных бензолов:

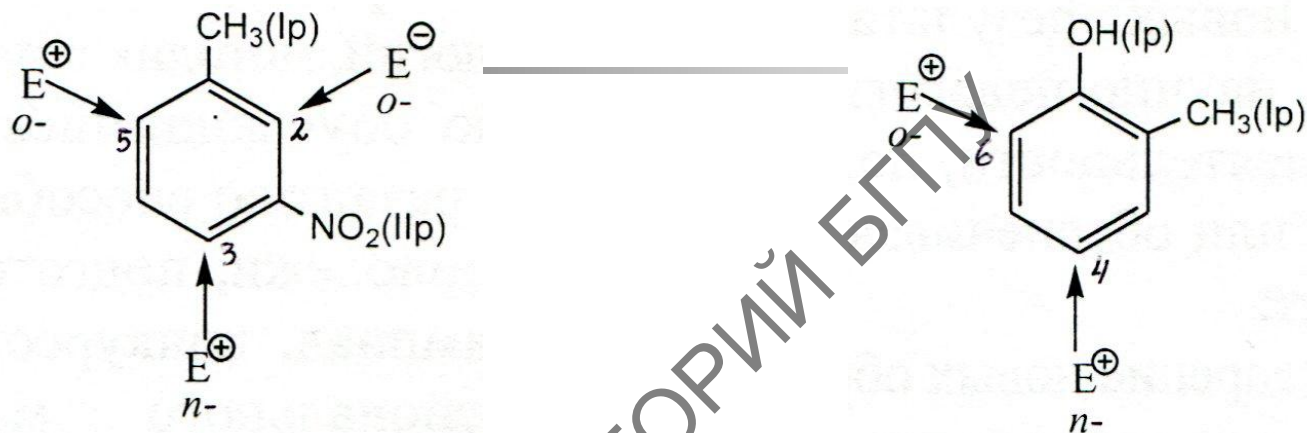
- ориентация согласованная, если заместители направляют в одно положение;
- ориентация несогласованная, если заместители направляют в разные положения.

Заместители действуют согласованно, если:

- два заместителя одного рода находятся в *мета*-положениях (относительно друг друга);
- Два заместителя разного рода находятся в *орто*- и *пара*-положении (относительно друг друга).

Химические свойства аренов

Правила ориентации в ди- и полизамещенных бензолах



- В случае несогласованной ориентации и наличии двух заместителей разного рода, место вступления электрофила определяет ориентант I рода, так как он активирует ядро.
- В случае несогласованной ориентации и наличии заместителей одного рода, место вступления электрофила определяет более сильный ориентант.
- Если разница между ориентантами одного рода невелика, то получаются все изомеры, требуемые как одним, так и другим ориентантом.
- Правила ориентации носят относительный характер, но играют важную роль, так как позволяют предсказать ход реакции и выбрать правильный путь синтеза при планировании эксперимента.