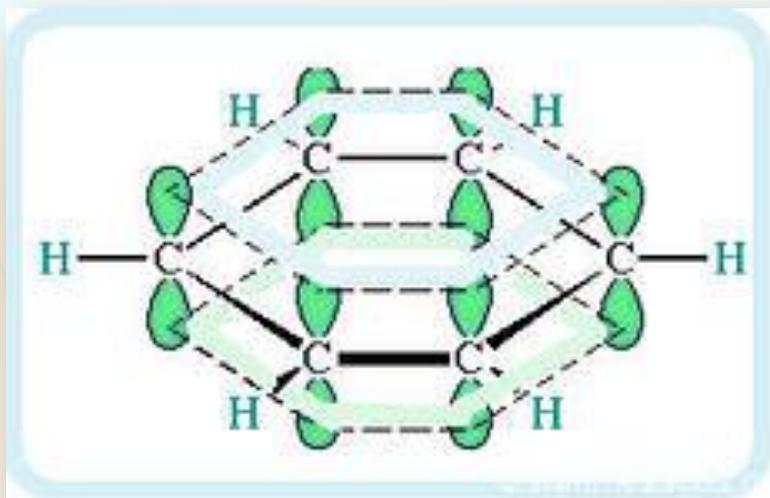
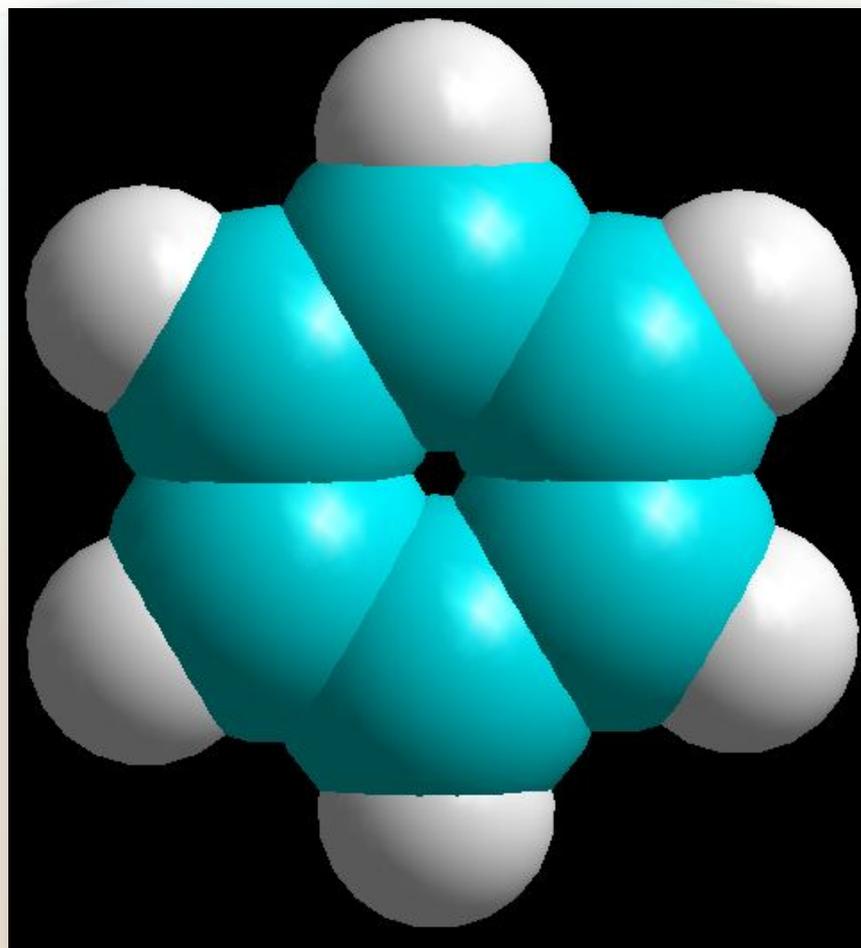


# Электрофильное замещение в ароматических соединениях, $S_E$ .

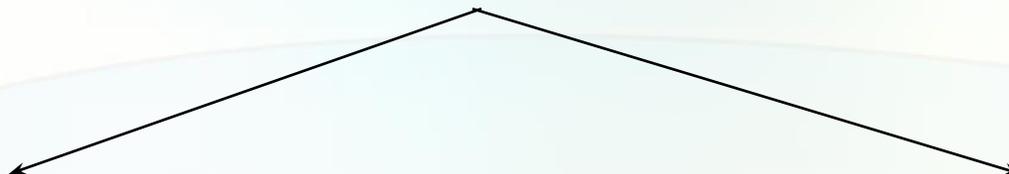


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРЕНОВ (Ar).

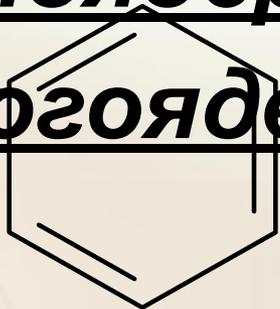


# Ароматические углеводороды

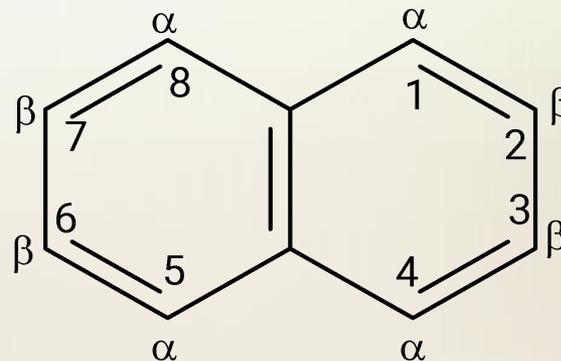
(арены)



одноядерные  
многоядерные



**бензо  
л**



**нафтали  
н**

# Ароматические углеводороды

карбоциклические

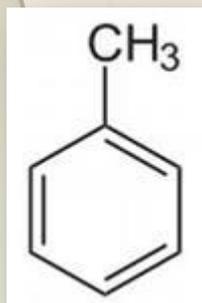
гетероциклические

бензоидн

ые

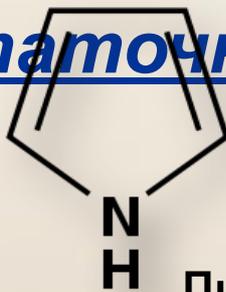


небензольные



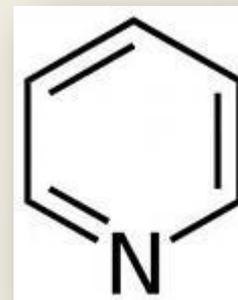
толуол

$\pi$ -избыточные  
недостаточные



Пиррол

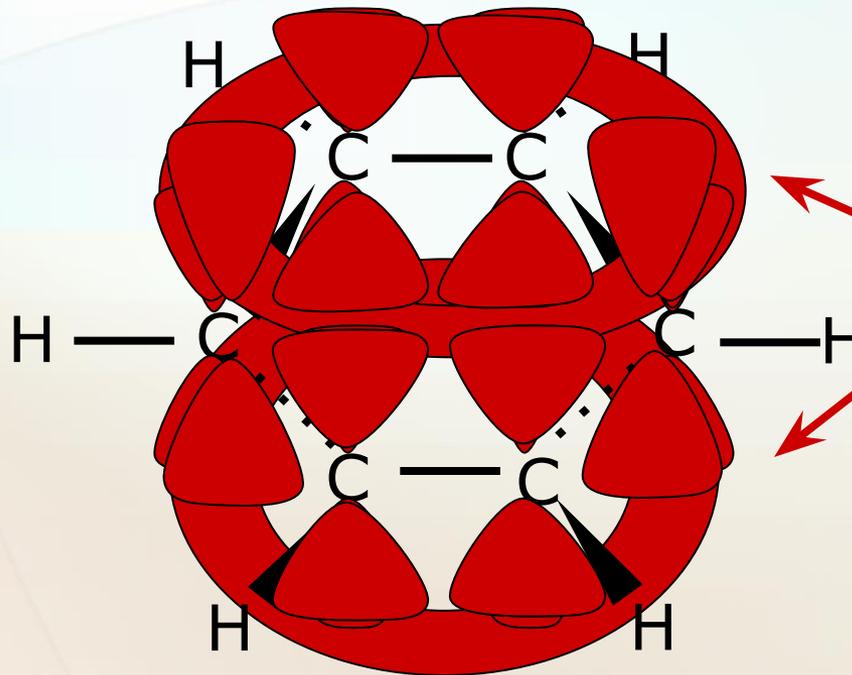
$\pi$ -



Пиридин

# Арены

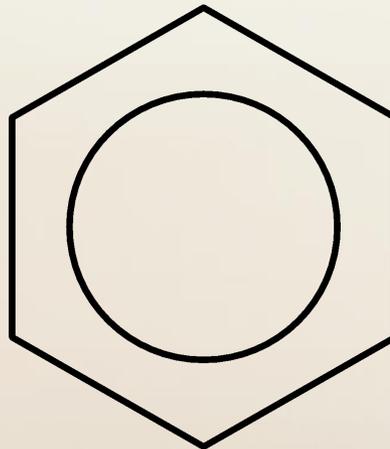
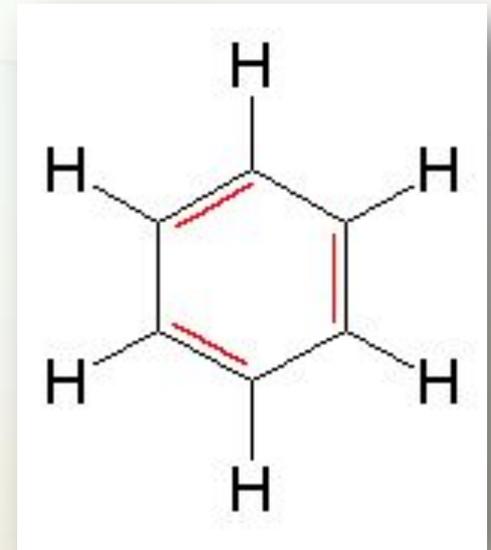
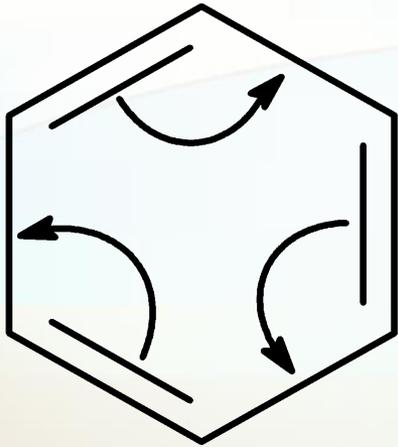
## Строение молекулы бензола



**6 электронов в  
делокализованной  
 $\pi$  - СВЯЗИ**

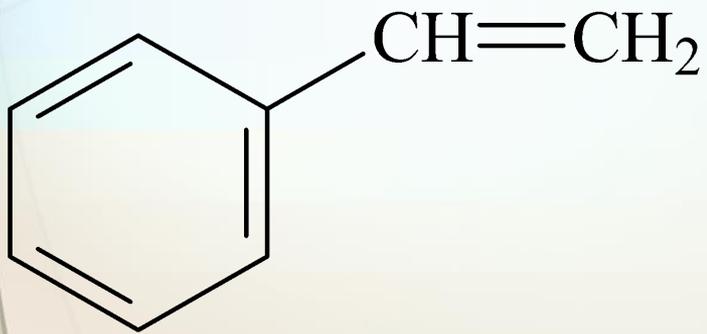
# Арены

## Строение молекулы бензола

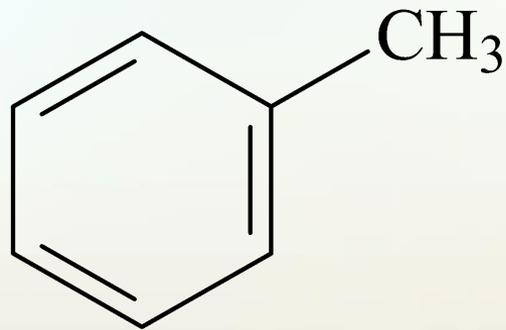


# Арены

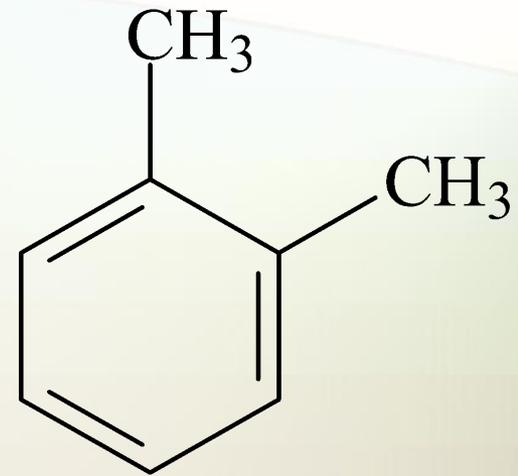
---



**стирол**



**толуол**

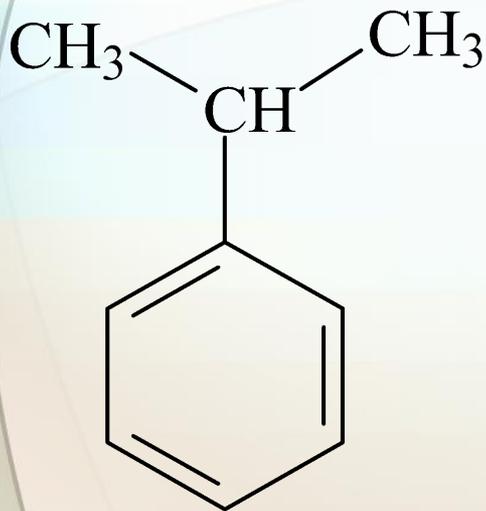


**о-ксилол**

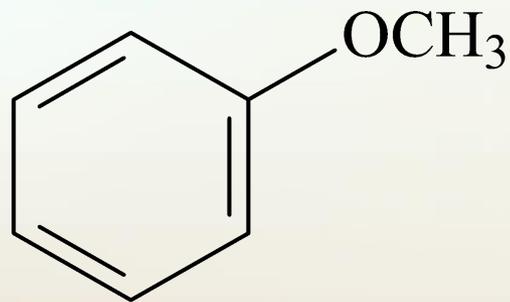
# Арены

---

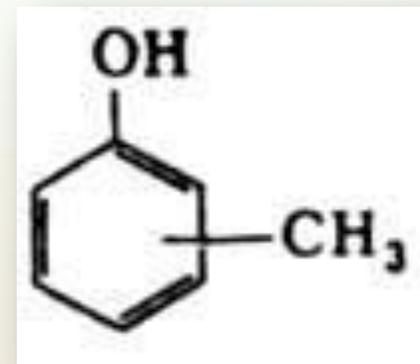
---



**кумол**



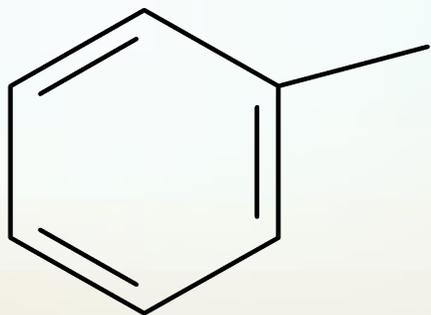
**анизол**



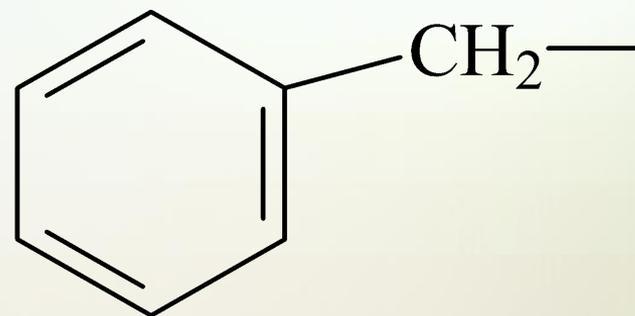
**КРЕЗОЛЫ**

# Арены

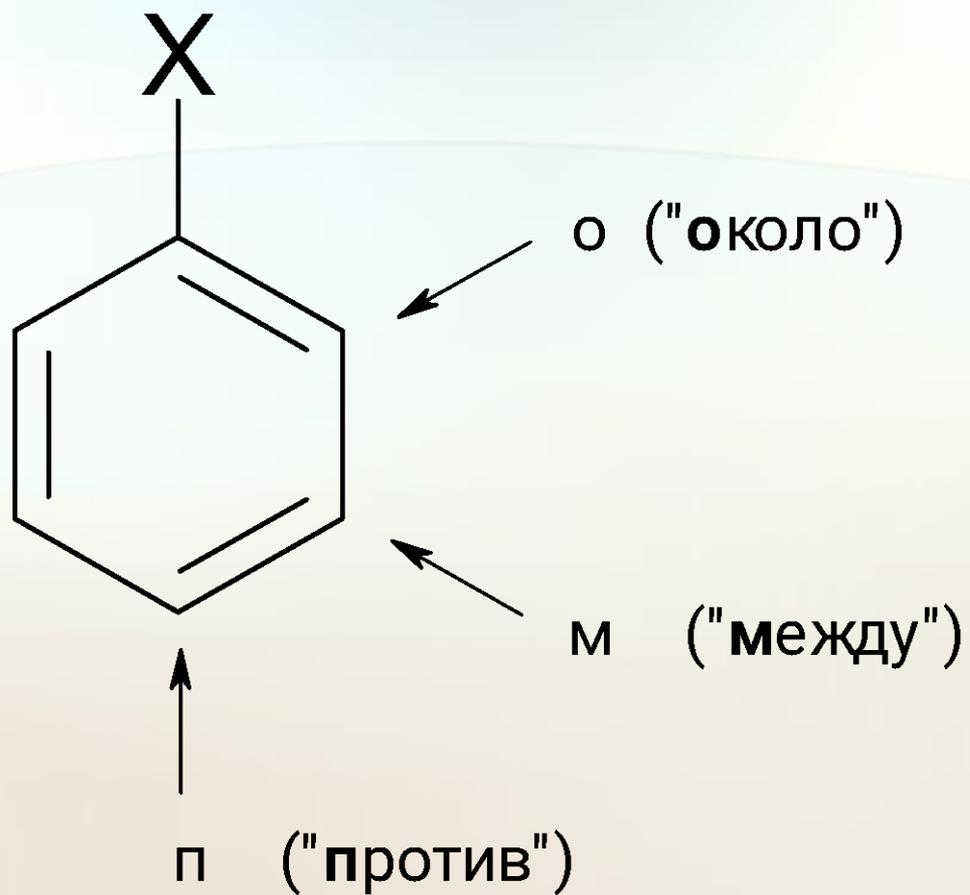
---



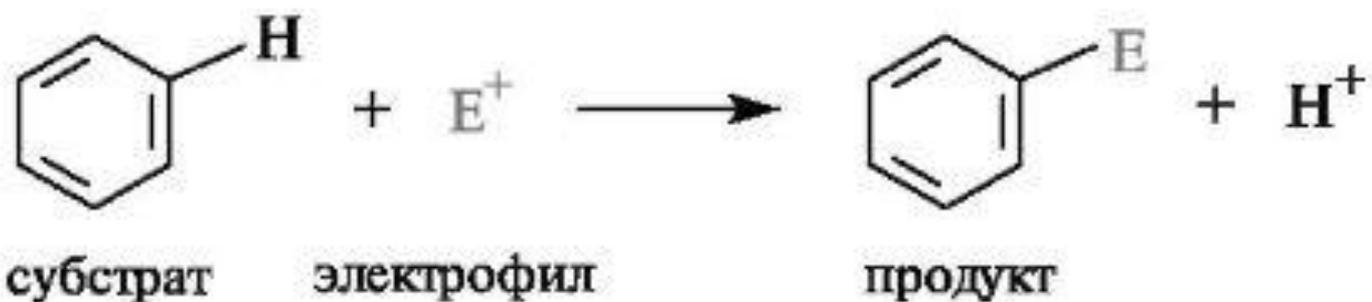
**Фенил-**



**Бензил-**



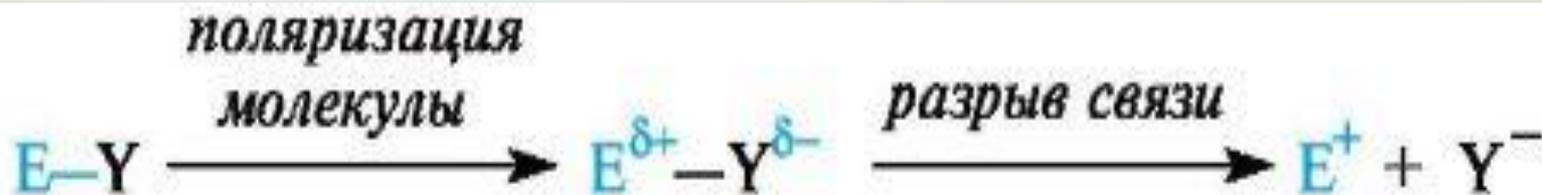
# Реакции электрофильного замещения, $S_E$



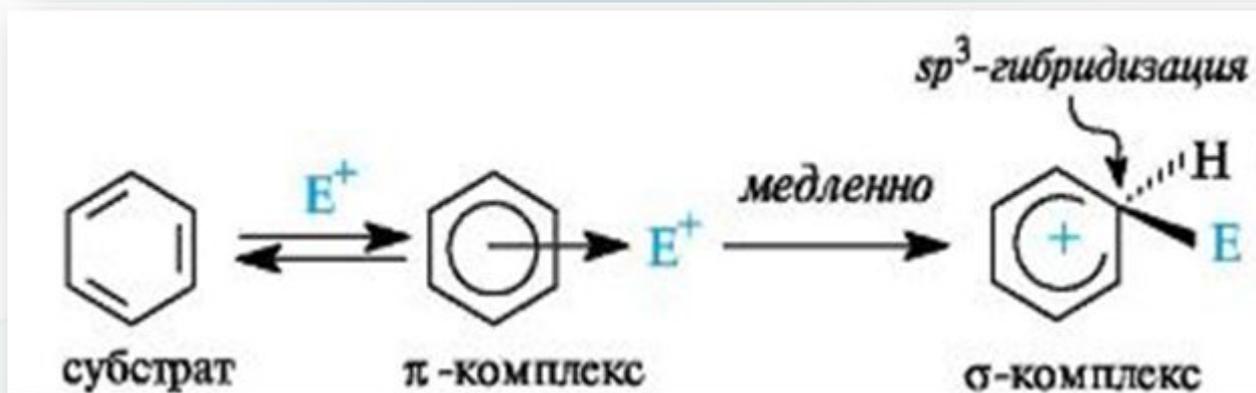
# Механизм реакций электрофильного замещения.

$S_E$

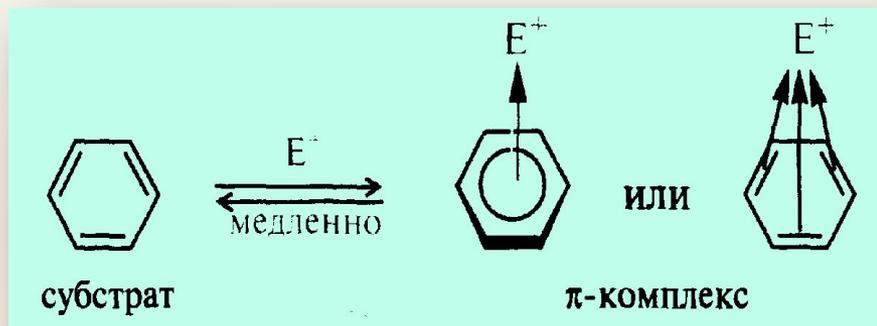
I. генерирование электрофильной частицы.



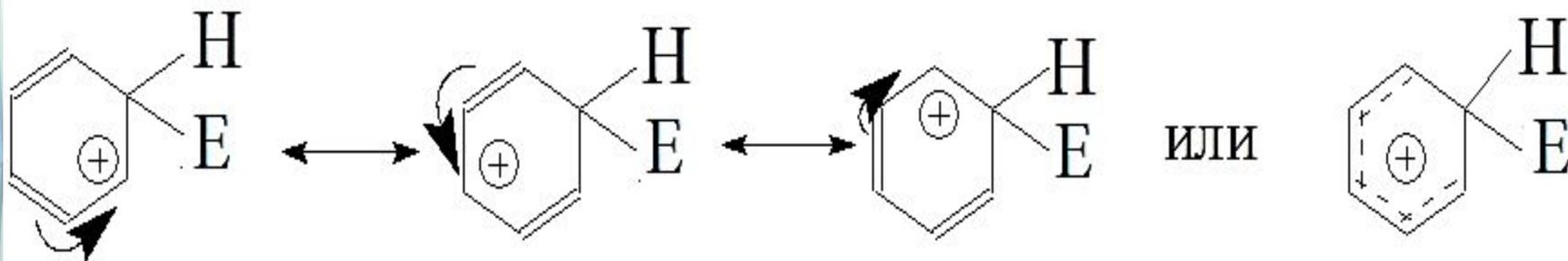
**II.**



## II. Образование $\pi$ -комплекса

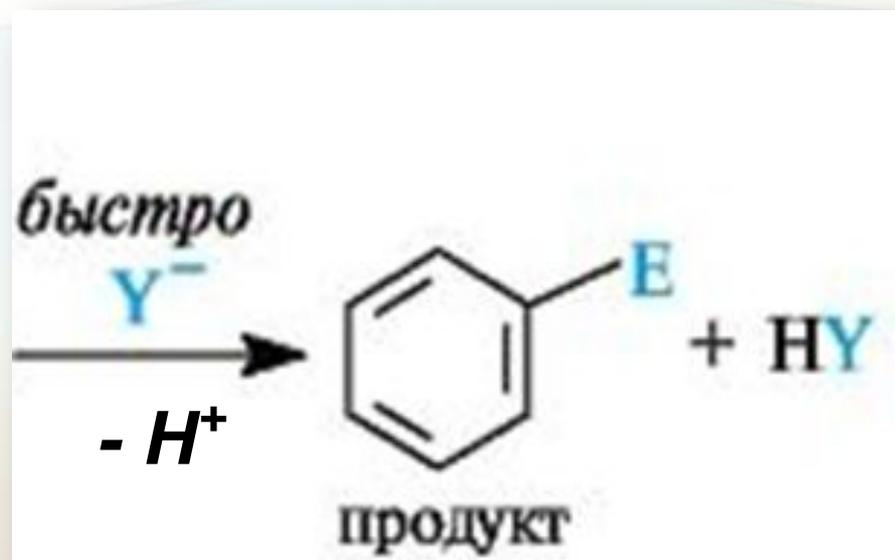


## II. Перегруппировка $\pi$ - в $\sigma$ -комплекс. комплекса



*самая медленная  
стадия*

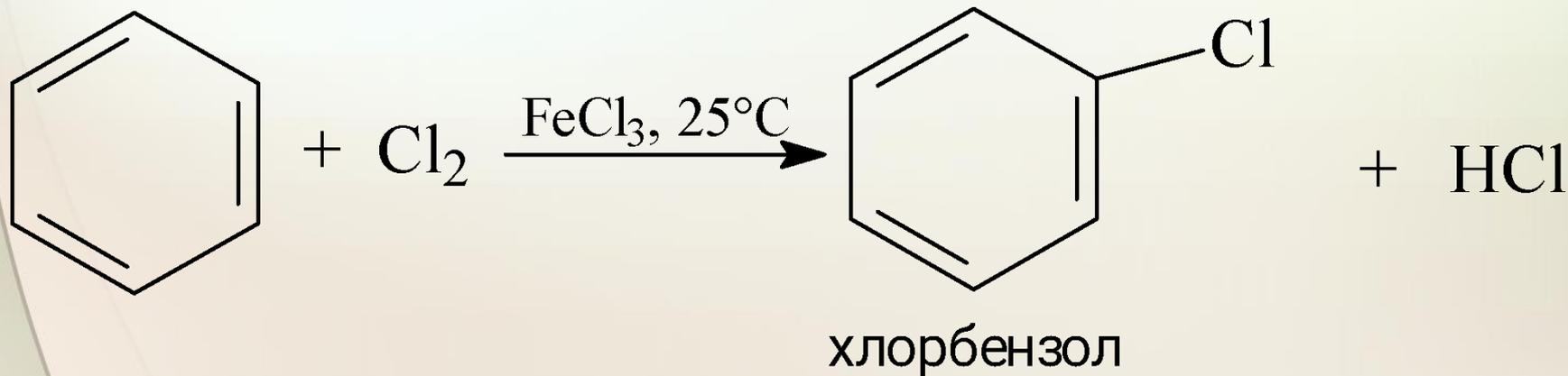
### III. Реароматизация



# Арены

---

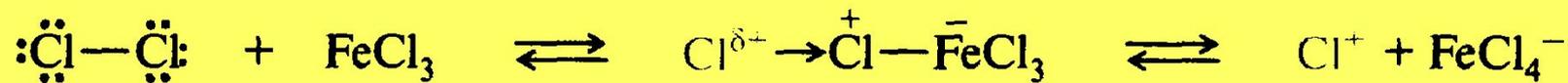
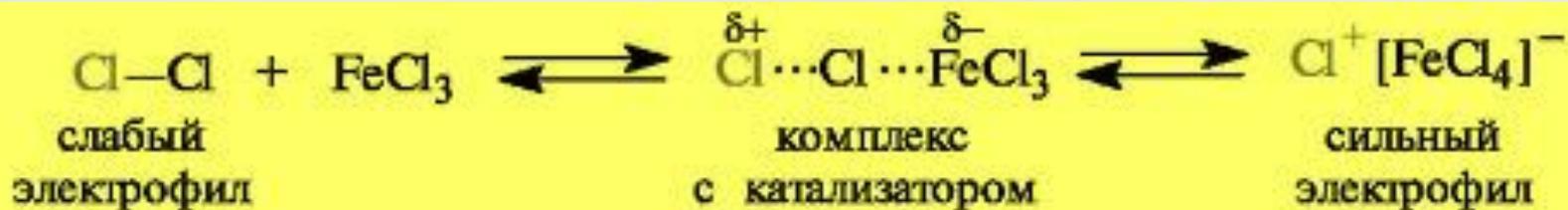
## 1. Галогенирование



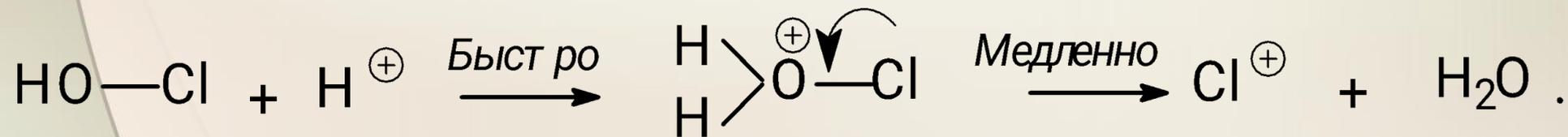
# Арены

## Галогенирование

### I. генерирование электрофильной частицы.



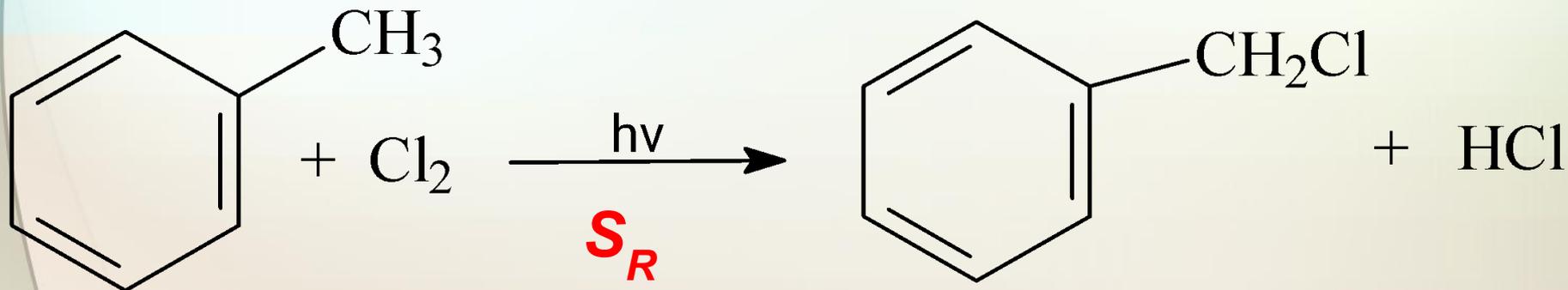
- Для хлорирования в лабораторных условиях используют смесь  $\text{HOCl}$  с кислотой (хлор – газ!):



**Хлорноватистая кислота**

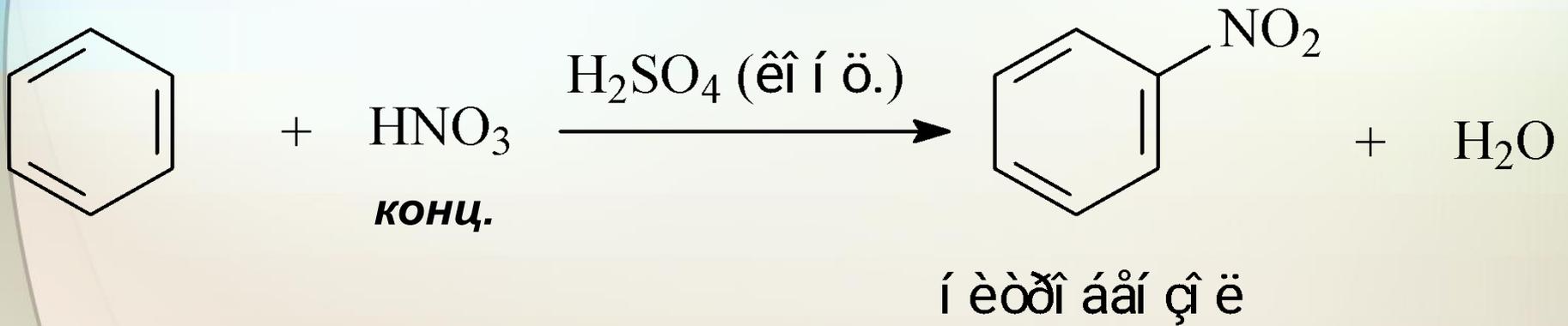
# Арены

## Галогенирование (Радикальное замещение)

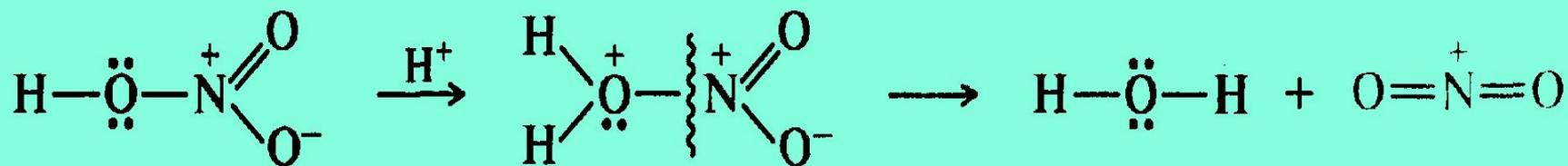


## 2. Нитрование

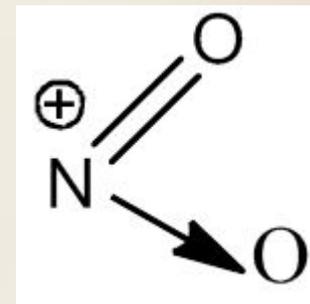
---

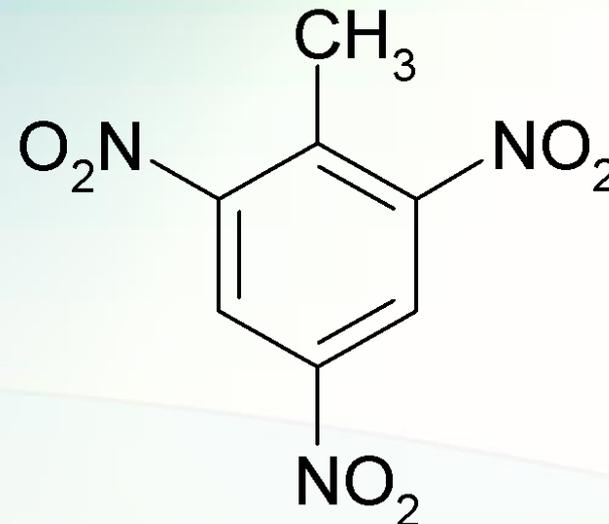
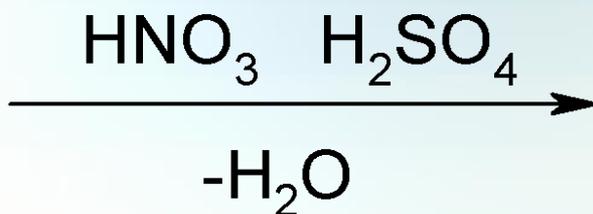
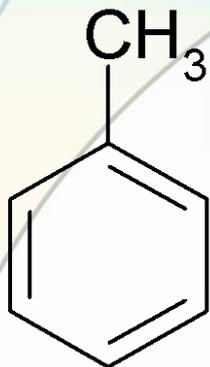


# I. Генерирование электрофильной частицы.



нитроил-катион





2,4,6-тринитротолуол  
(тротил, тол, ТНТ)

## Тротиловый эквивалент

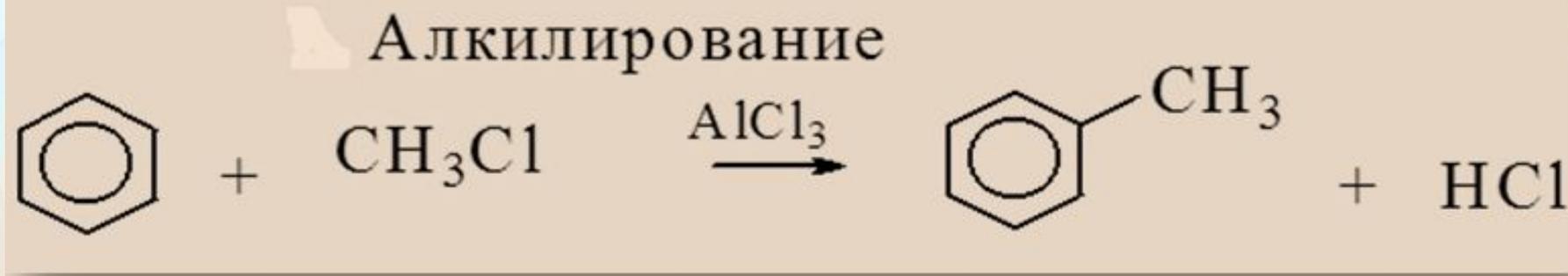
используется для оценки энергии, выделяющейся при ядерных взрывах, подрывах химических взрывчатых устройств, падениях астероидов, взрывах вулканов.

*антимикот*

*(противогрибковые препараты «Ликватол»,*

### 3. Алкилирование по Фриделю - Крафтсу

1877-1878 гг.

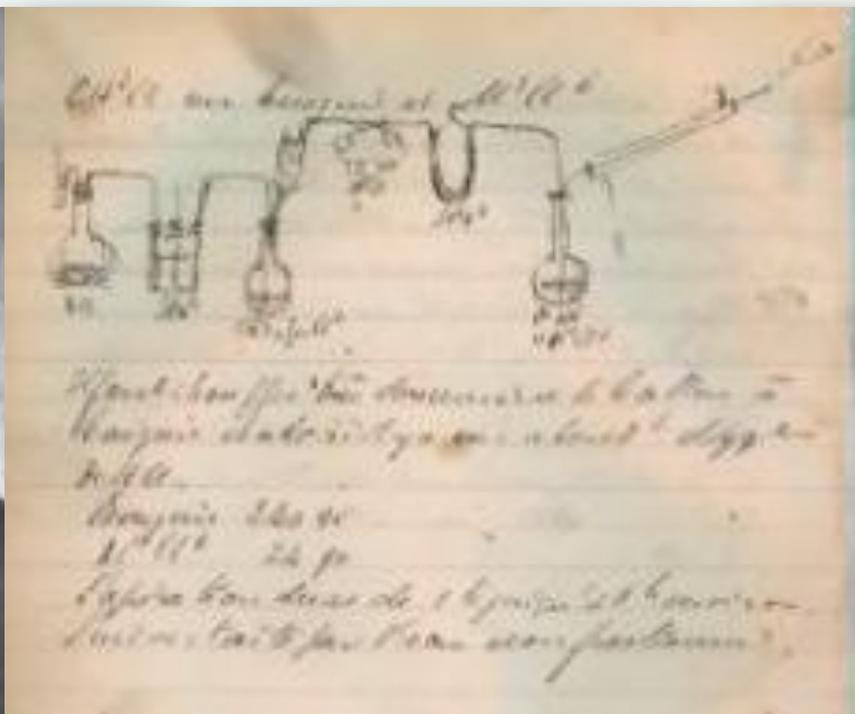


*получение алкилбензолов*

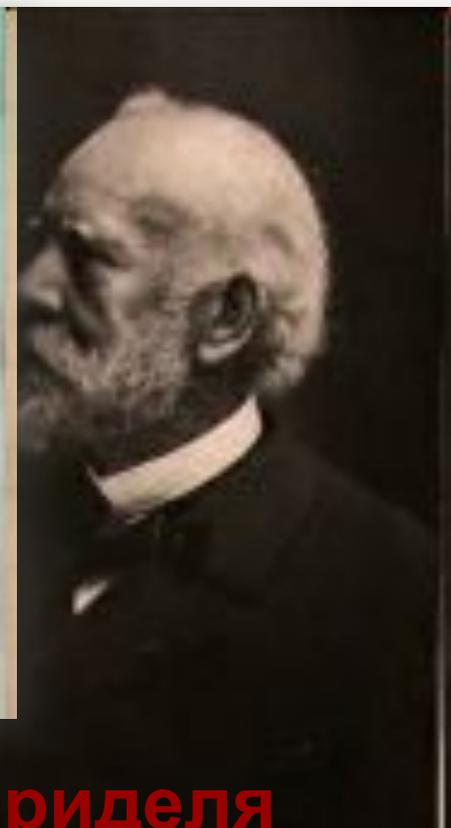
# Реакция Фриделя–Крафтса



**Крафтс (Crafts) Джеймс  
Мейсон  
(8.3.1839 — 20.6.1917, США)**

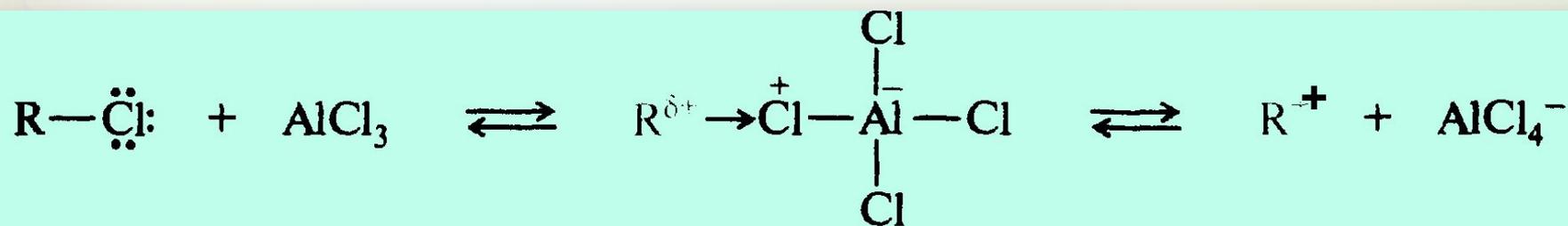
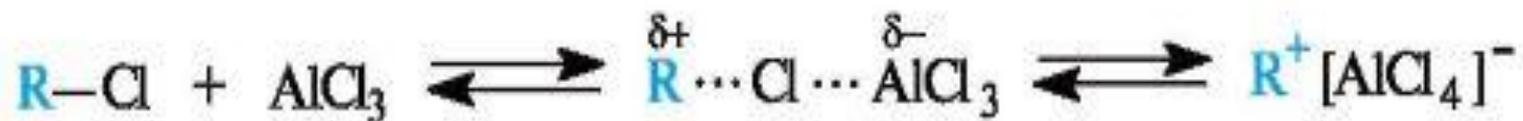


**Страница из блокнота Фриделя**

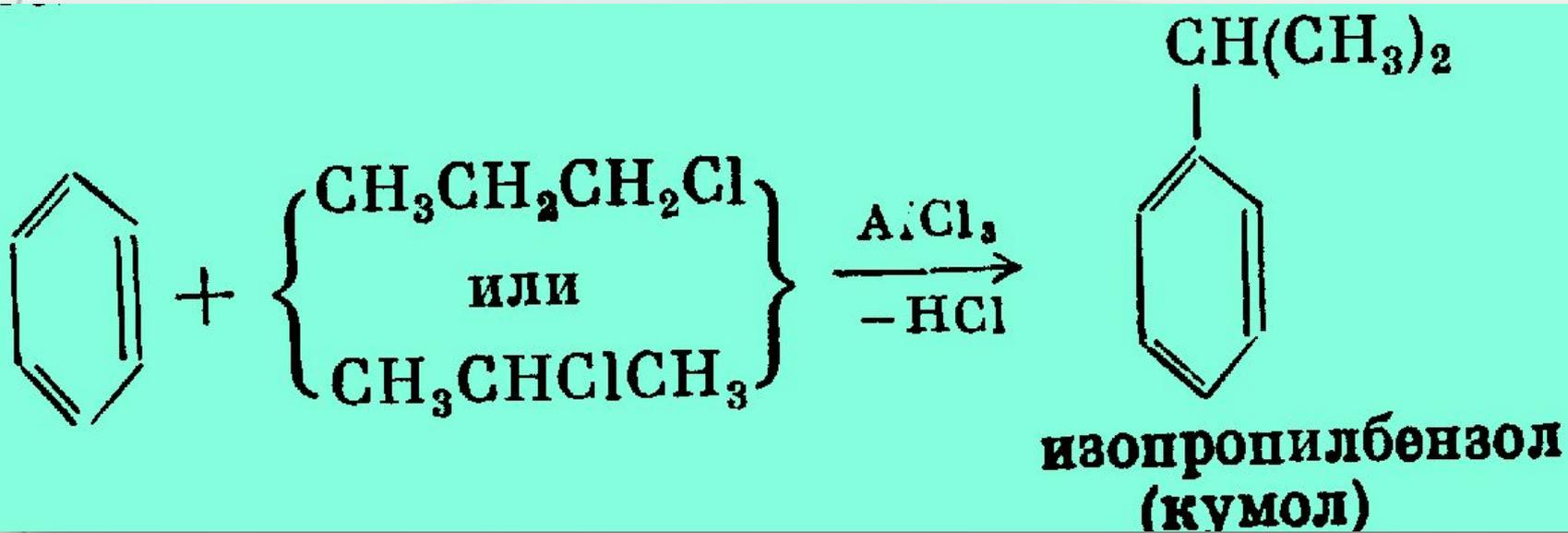


**Фридель (Friedel) Шарль  
(12.3.1832 — 20.4.1899,  
Франция)**

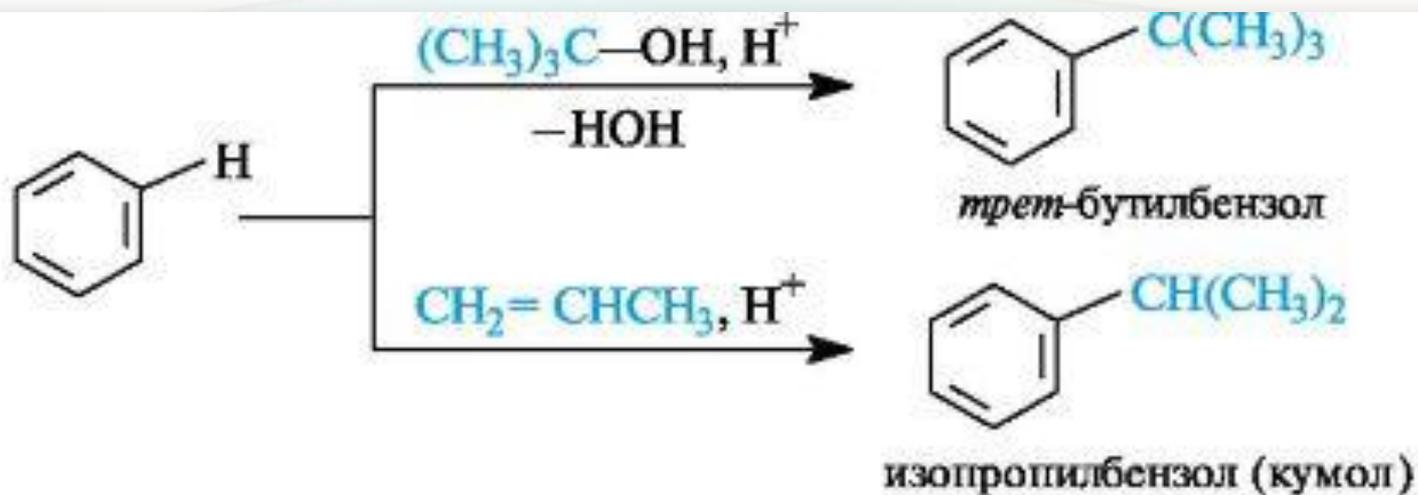
# I. Генерирование электрофильной частицы.



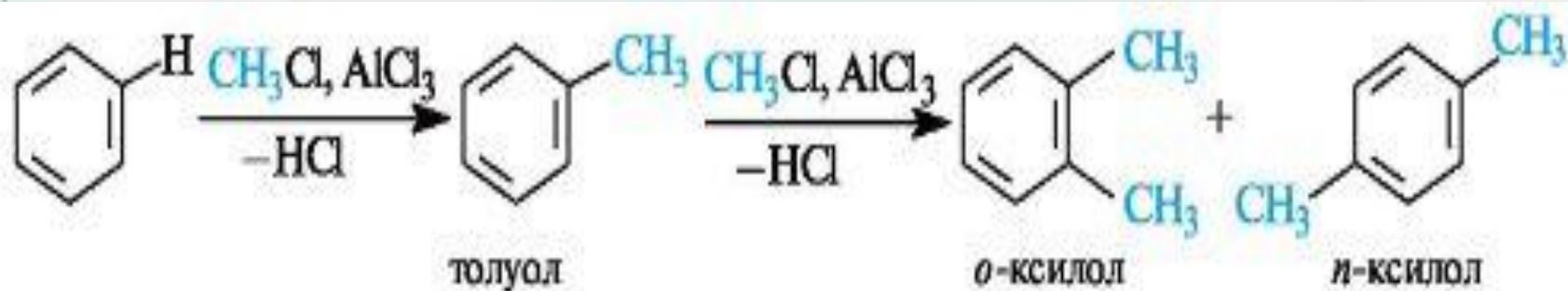




## Другие способы алкилирования:

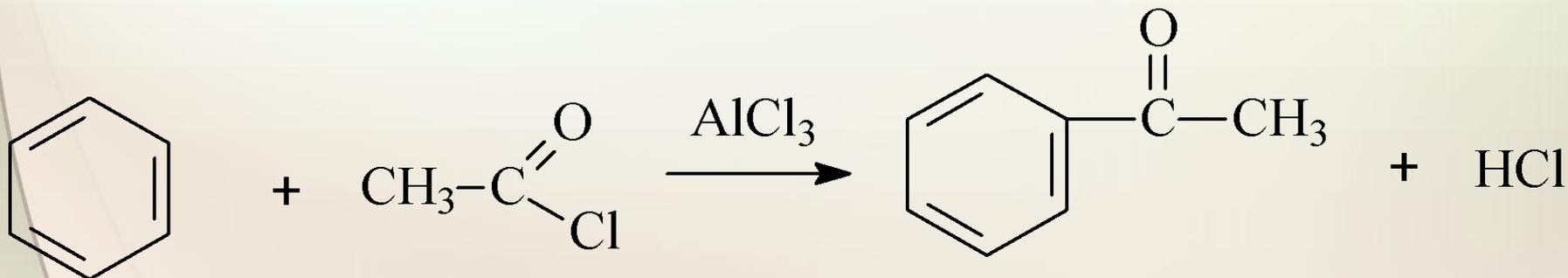


## Полиалкилирование:



## 4. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

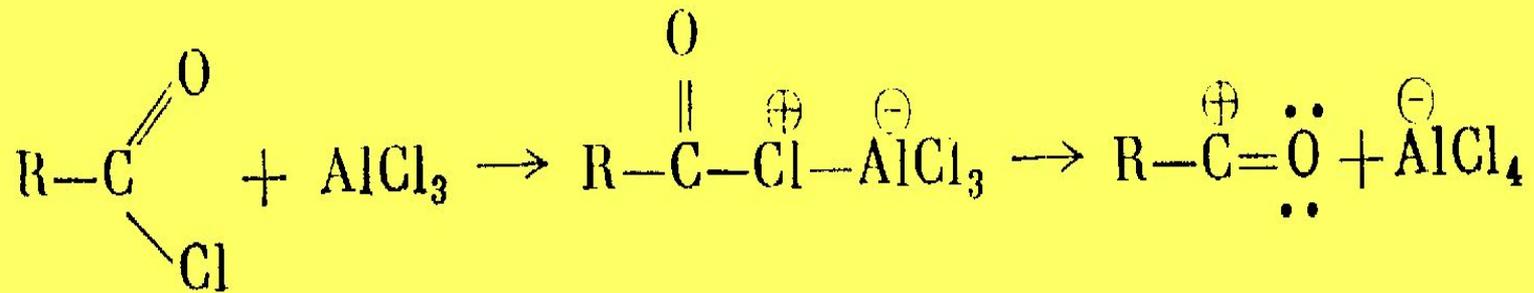
**Ацилирование** — получение кетонов ароматического ряда.



àöåòèëõëî ðèä ì åòèëôâí èëèåðî í  
(**ацетофенон,**  
**70%**)

# Ацилирование

## I. Генерирование электрофильной частицы.

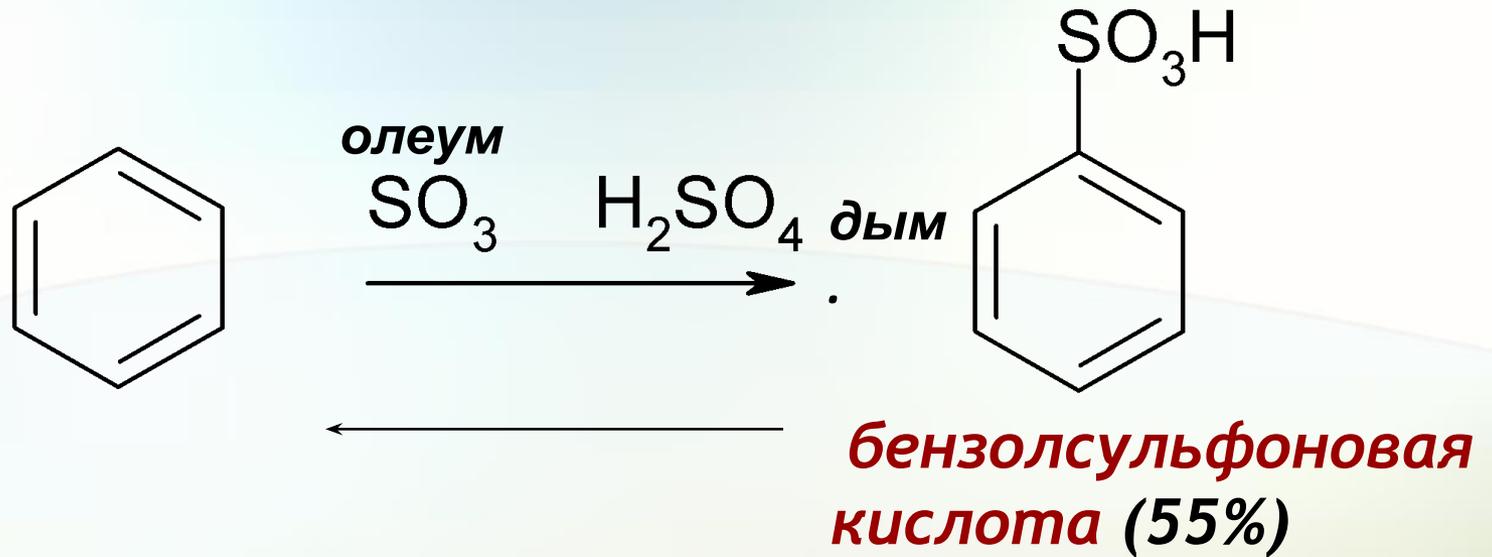


**Хлорангидрид  
кислоты**

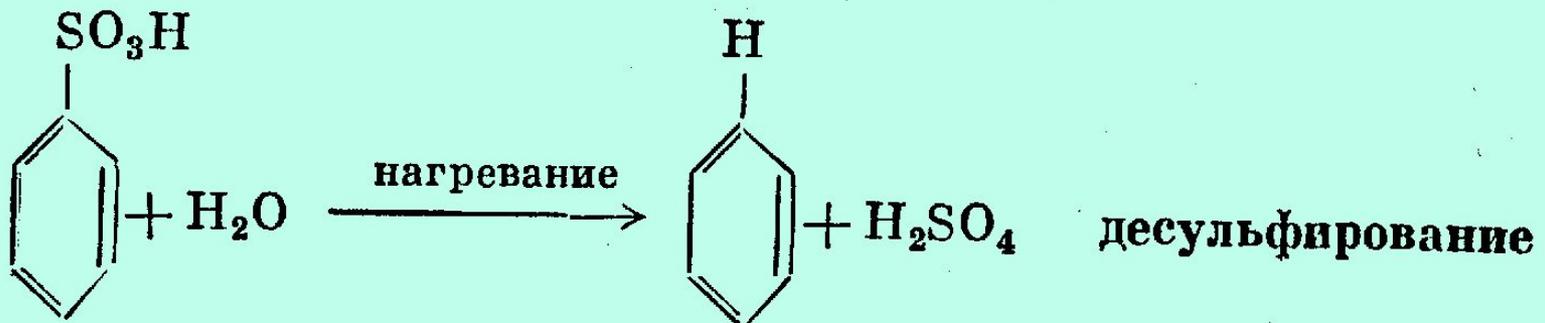
**ацилий-катион**



• **5. Сульфирование.**

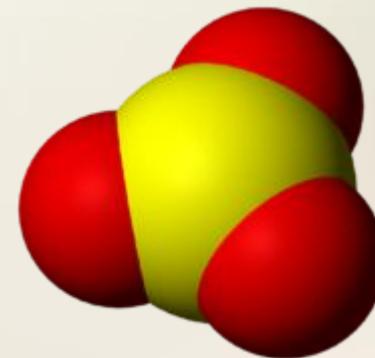
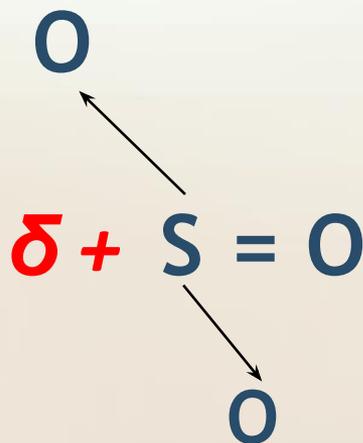
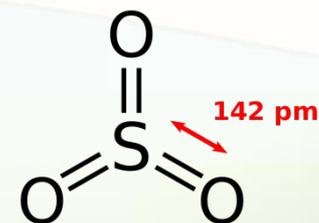


Сульфирование бензола является *обратимой* реакцией.



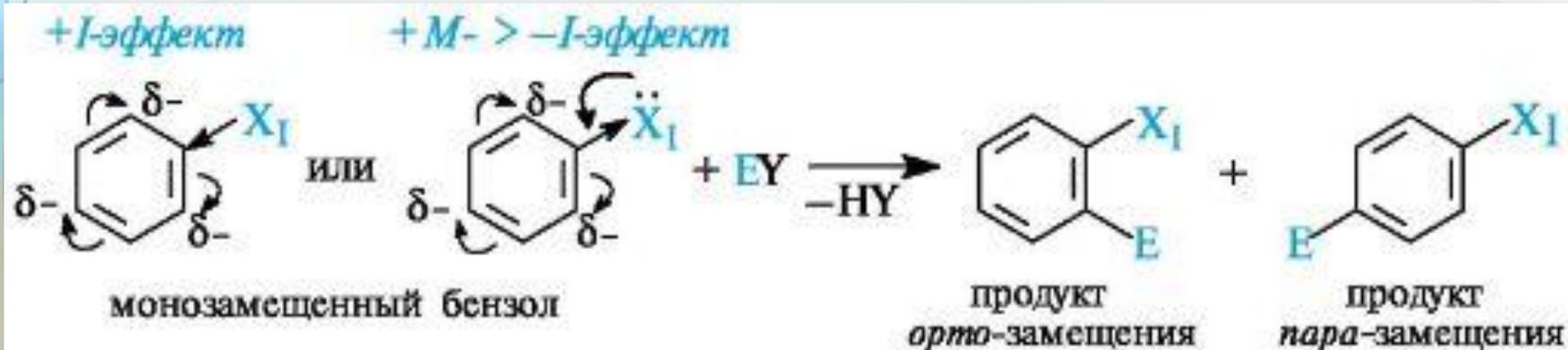
# I. Сульфирующий агент

Оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$



***Ориентирующее действие  
заместителей в бензольном  
ядре.***

ЭД



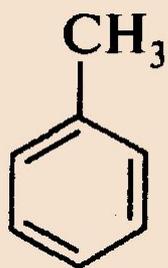
# Эффекты заместителей при электрофильном замещении

---

## 1. Заместители (ориентанты) первого рода (доноры):

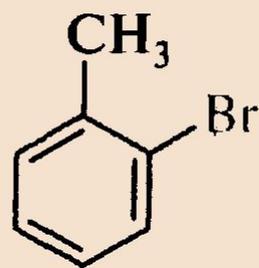
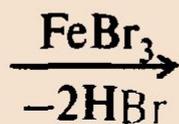
—OH, —OR, —OCOR,  
—SH, —SR, —NH<sub>2</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub>,  
—NHCOCH<sub>3</sub>, —Alk, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

Они **активируют** бензольное кольцо и ориентируют новый заместитель в **орто- и пара-положения** (**орто- и пара-ориентанты**).



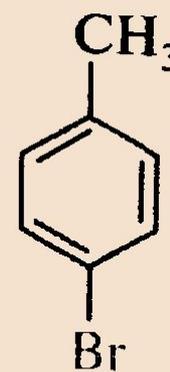
толуол

+

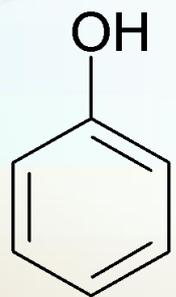


*o*-бромотолуол  
(33%)

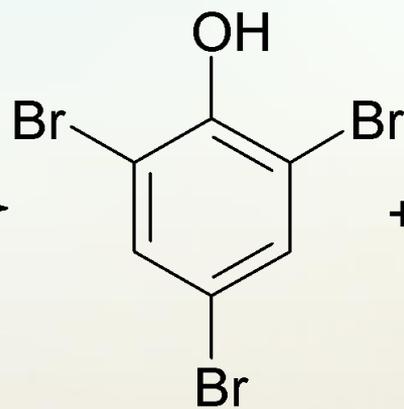
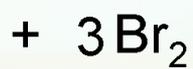
+



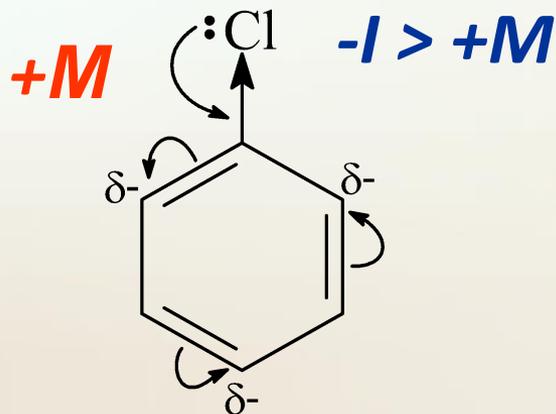
*p*-бромотолуол  
(67%)



**фенол**

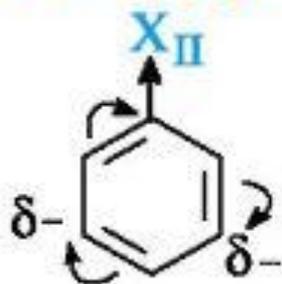


Галогены (F, Cl, Br, I) - направляют электрофильное замещение в орто- и пара - положения и дезактивируют реакцию SE



# ЭА

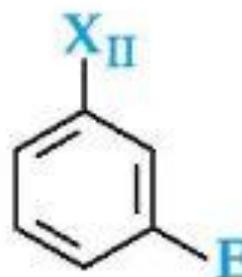
-I-эффект;  
-M- и -I-эффекты



МОНОЗАМЕЩЕННЫЙ  
БЕНЗОЛ

+

EY

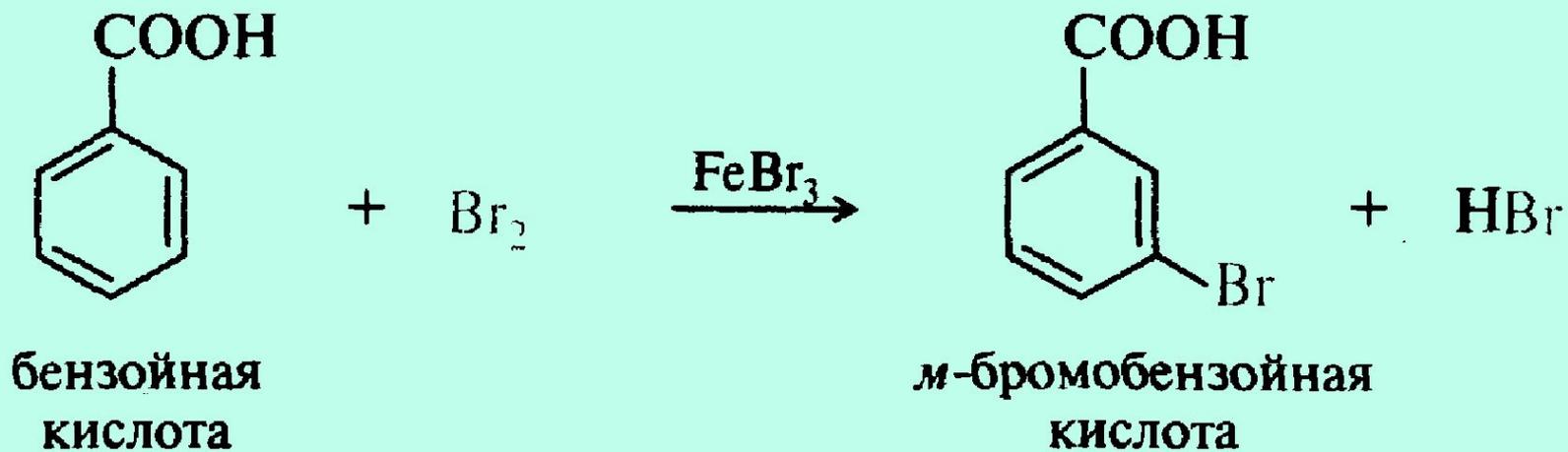


продукт  
мета-замещения

# Эффекты заместителей при электрофильном замещении

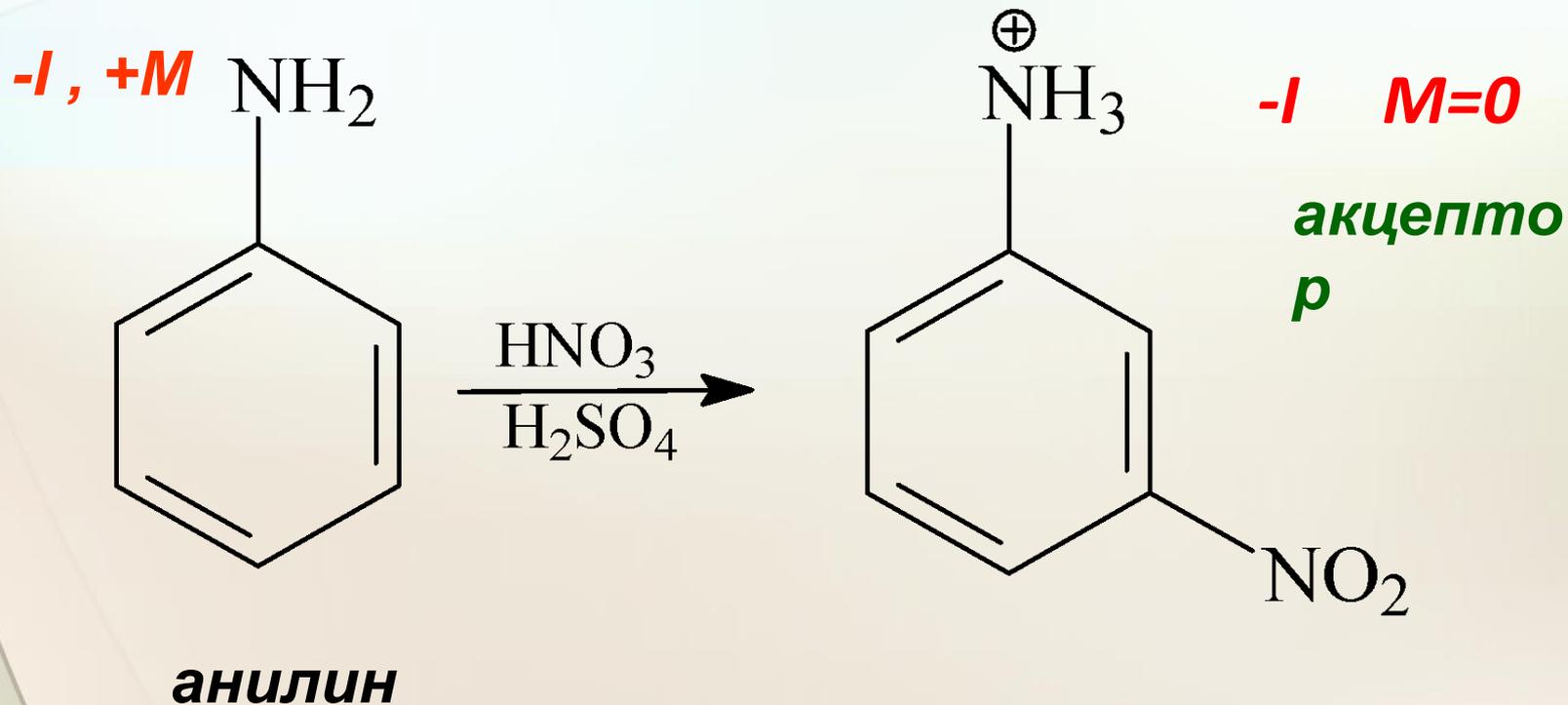
---

**2. Заместители (ориентанты) второго рода (акцепторы):** —CN, —COOH, —SO<sub>3</sub>H, —CHO, —COR, —COOR, —NO<sub>2</sub> *дезактивируют* бензольное кольцо и вновь входящий заместитель ориентируют в мета-положение (*мета-ориентанты*).

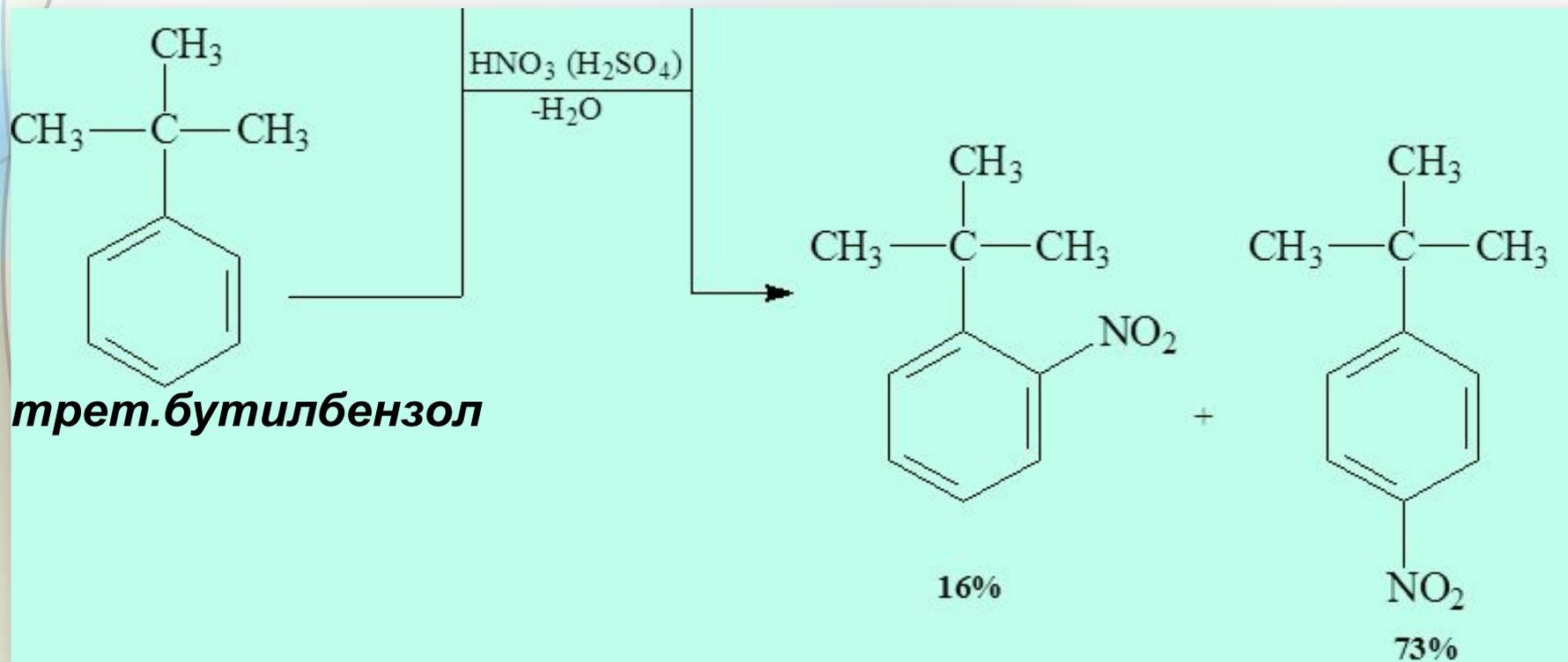


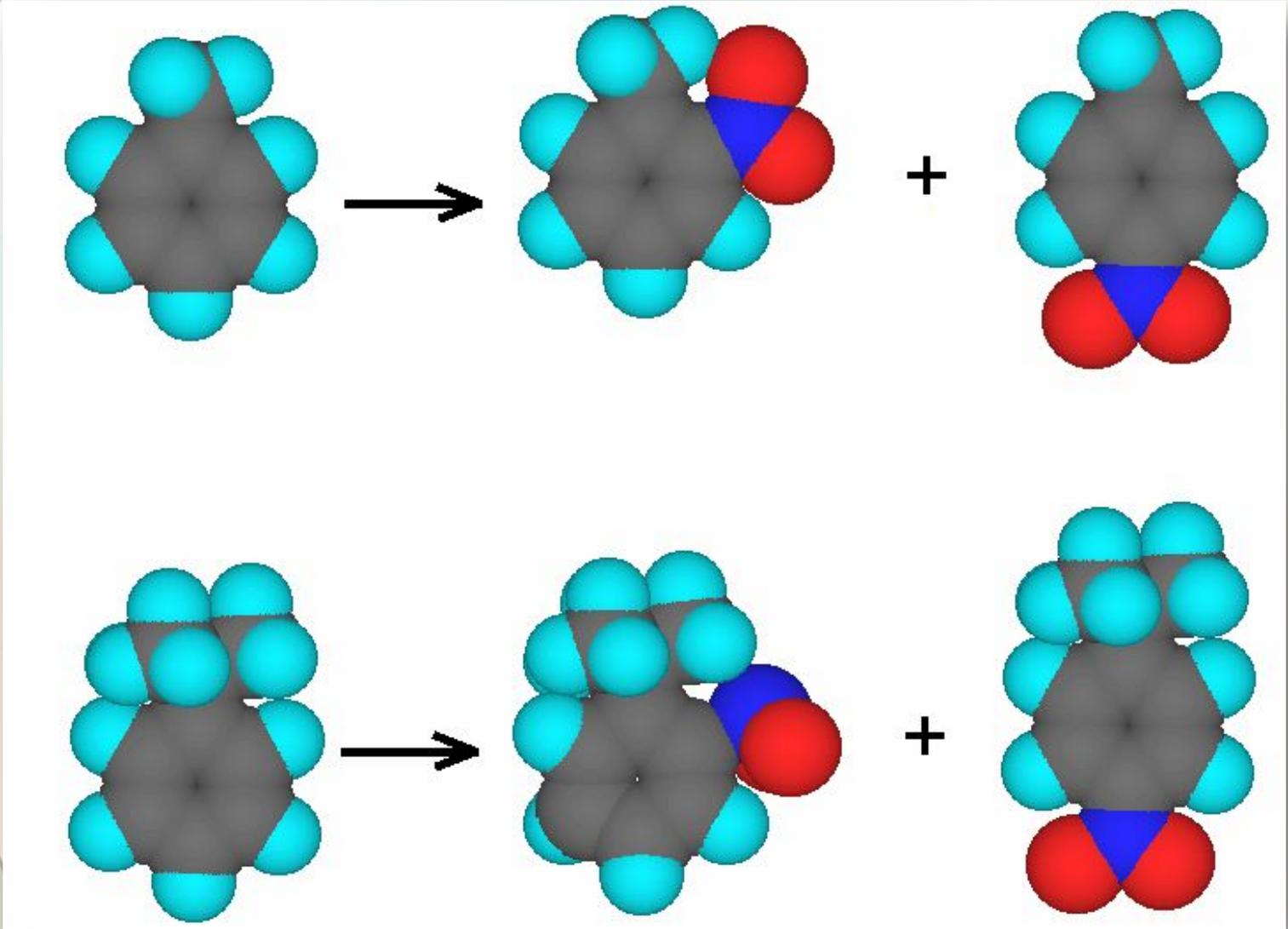
# Арены

## Влияние заместителей на реакционную способность



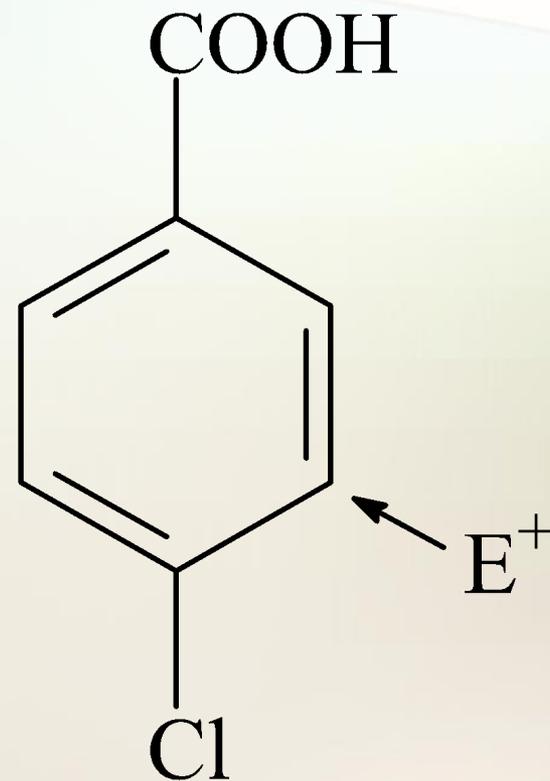
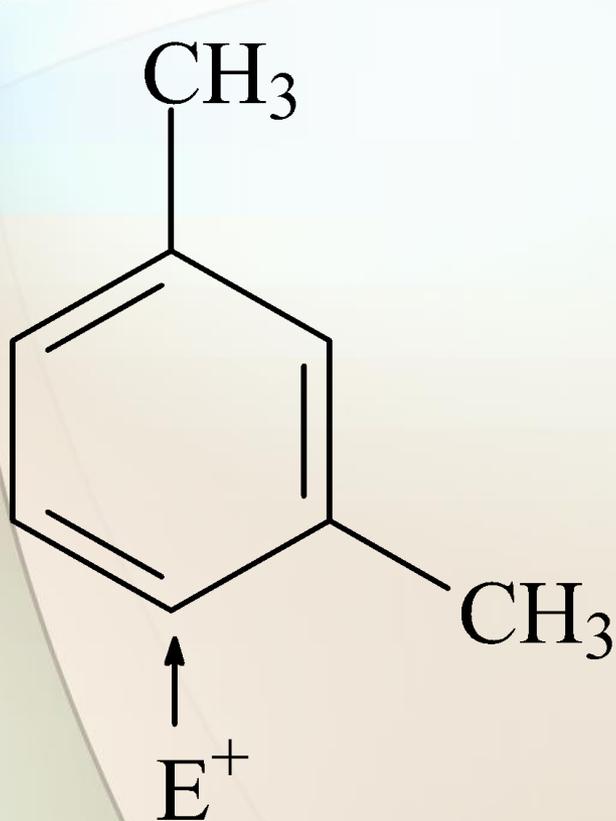
# Стерические факторы





# Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя

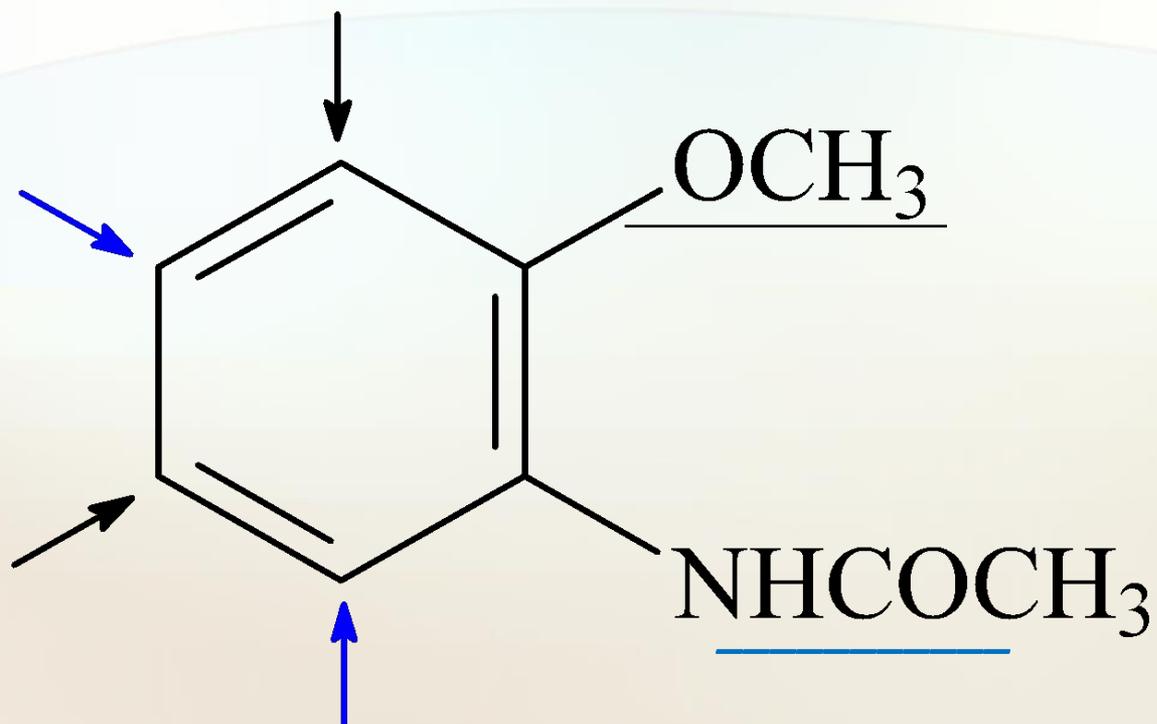
## Согласованная ориентация



# Несогласованная ориентация

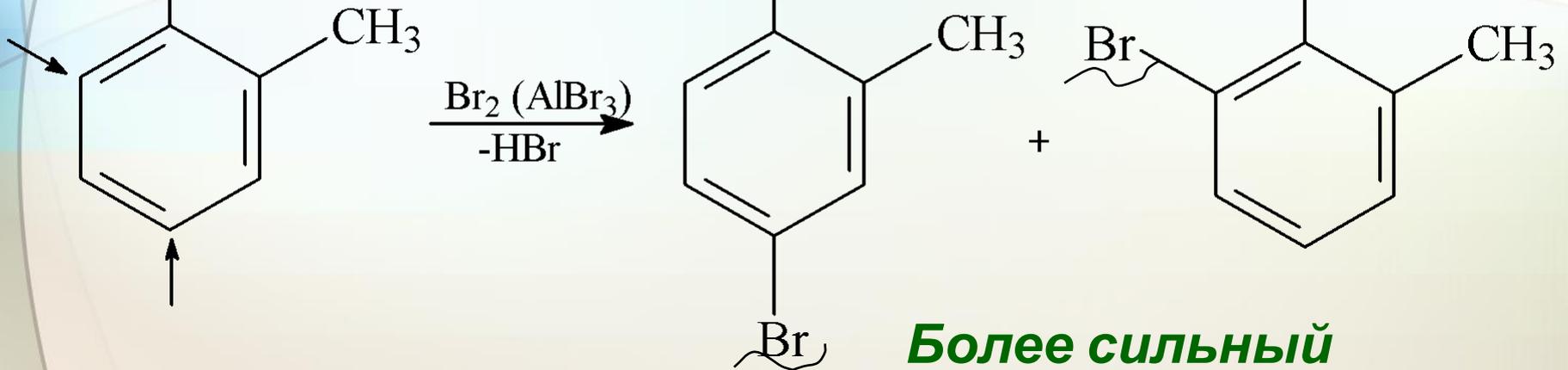
---

---



# Несогласованная ориентация

## 1. Донор и донор

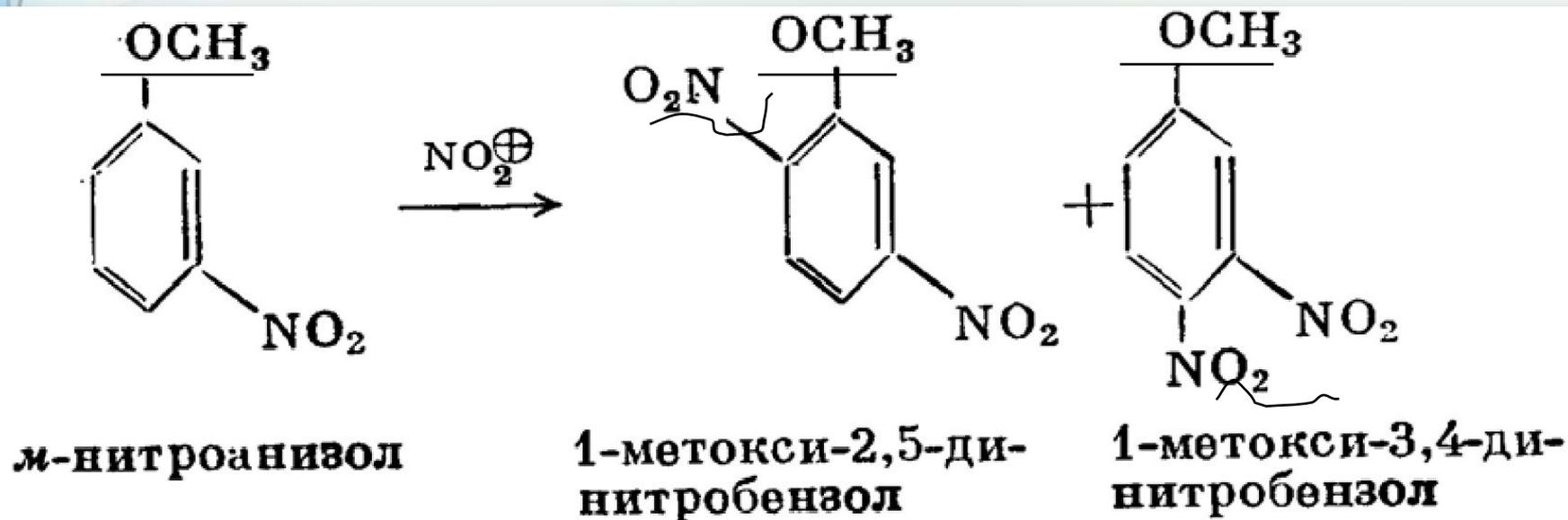


**Более сильный донор**  
(орто- и пара-)

$-O^- > -NH_2 > -OR > -OH > -Alk$

**Сила активации растёт**

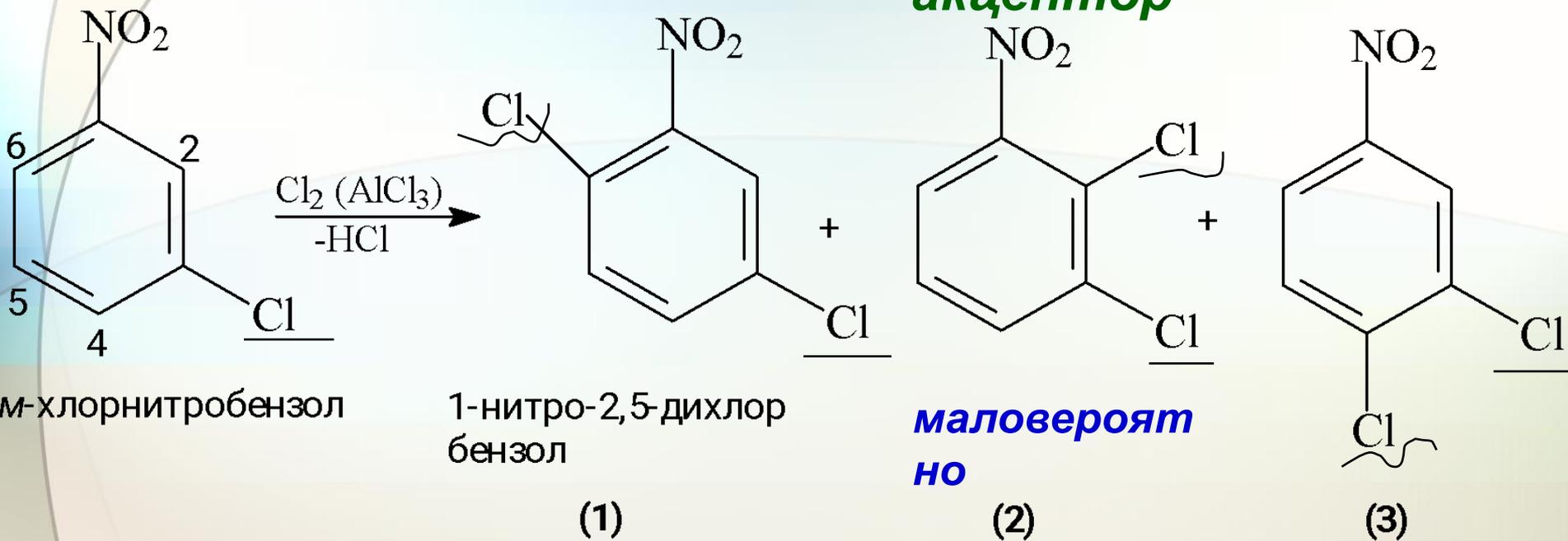
## 2. Донор и акцептор



**донор (орто- и пара-)**

# 3. Акцептор и акцептор

более слабый акцептор



о-, п-ориентант

мета-

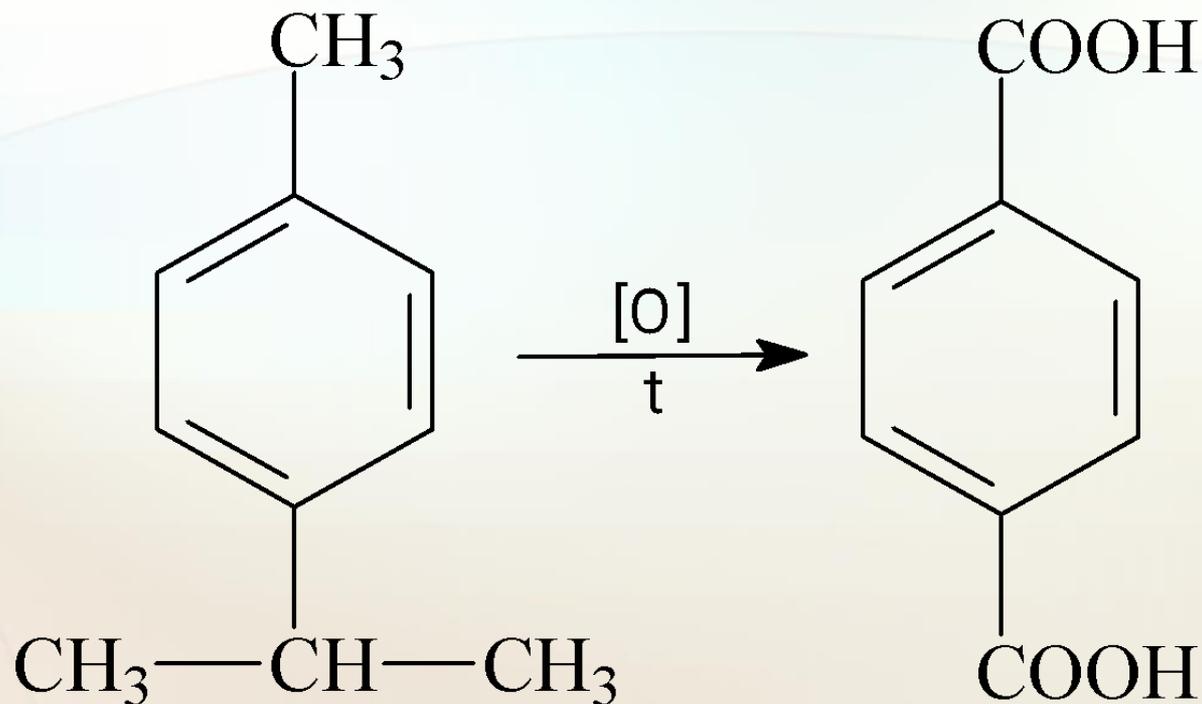


Сила дезактивации растёт

3. Стерически весьма маловероятно, чтобы в случае двух находящихся в *мета*-положении по отношению друг к другу заместителей независимо от их ориентирующего влияния вступающая группа разместилась между ними.

# Арены

## Окисление боковой цепи

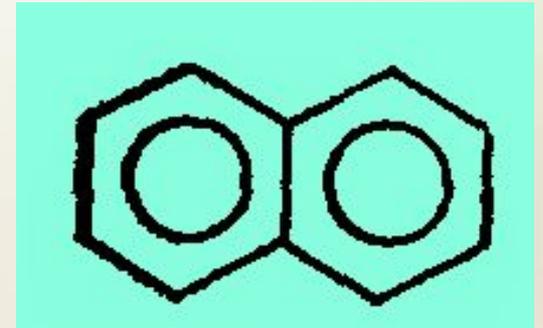
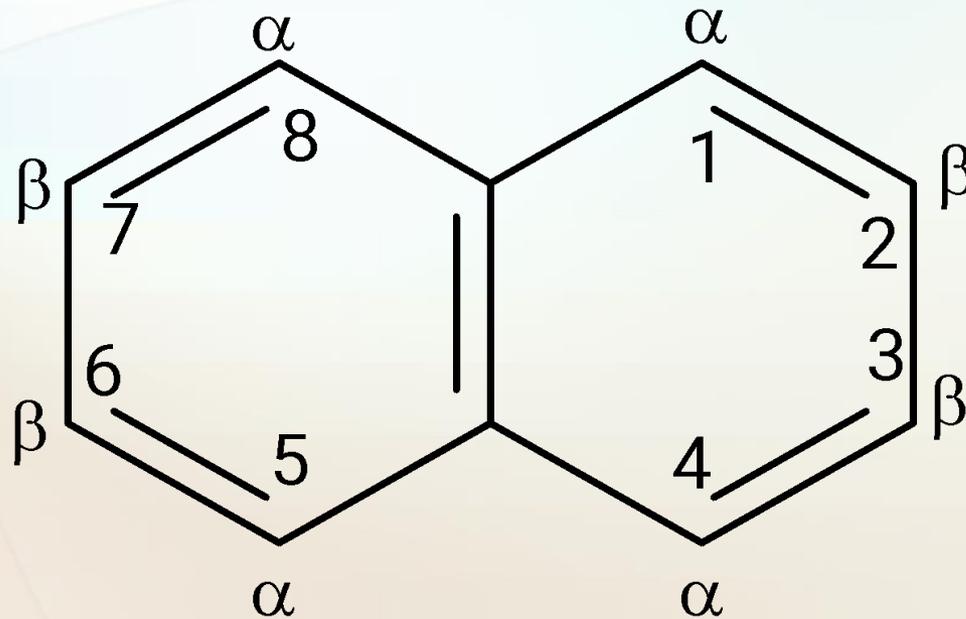


п-метилизопропил-  
бензол (цимол)

терефталевая  
кислота

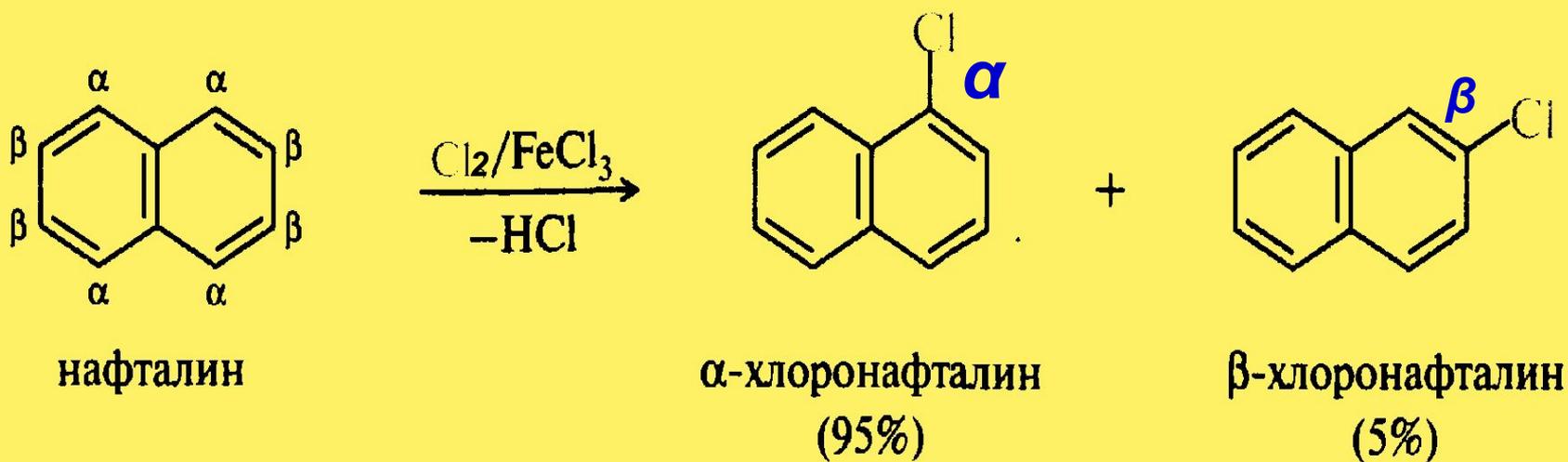
# Многоядерные ароматические соединения

**Соединения с конденсированными бензольными ядрами**



**нафталин**

# Электрофильное замещение в конденсированных аренах.



**Нафталин более р/с, чем бензол.**

# Сульфирование нафталина

**жесткие условия, длительно**

**мягкие условия**

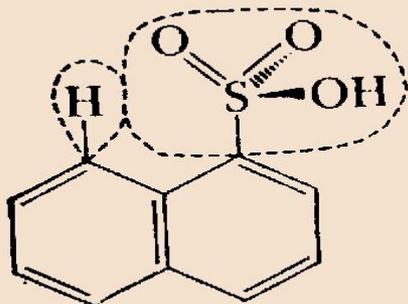


**Термодинамический**

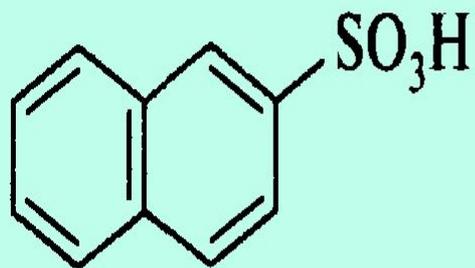
**контроль**  
Более ТД  
стаб.

**Кинетический**

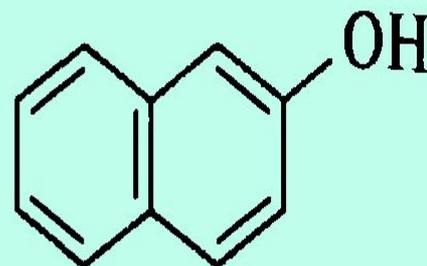
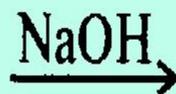
**контроль**  
V образования  
наиб.



дестабилизирующее взаимодействие  
в молекуле 1-нафталинсульфокислоты



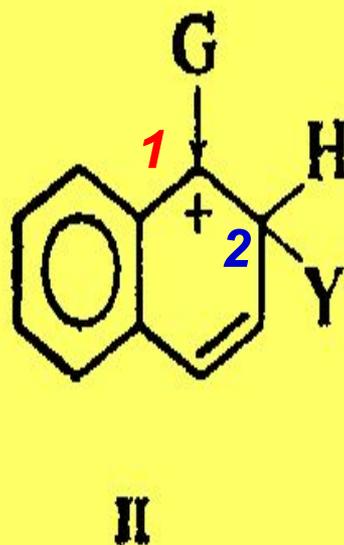
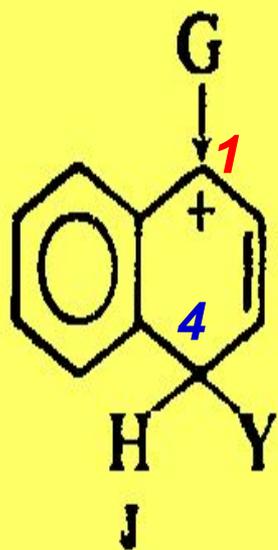
β-нафталинсульфоная  
кислота



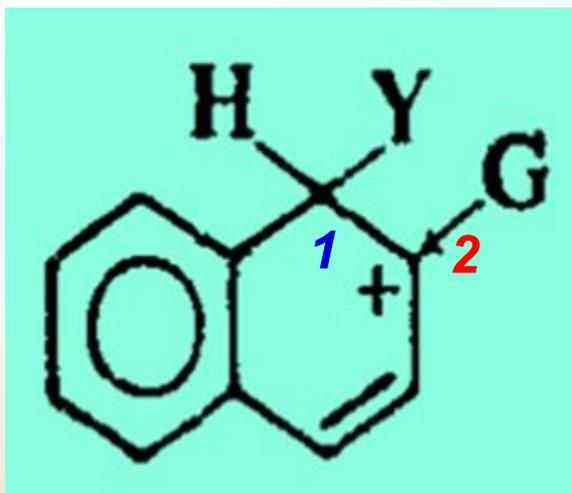
β-нафтол

**дезинфицирующее средство**

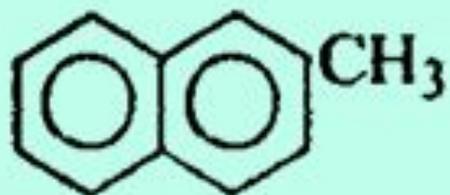
## Ориентация электрофильного замещения в нафталине



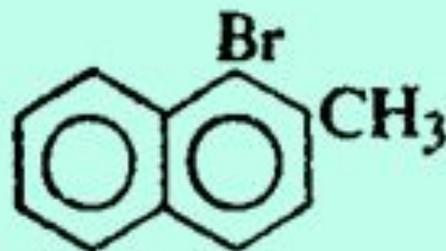
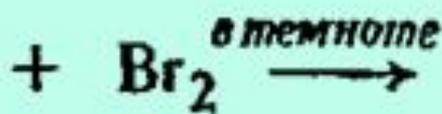
**G-электронодонорный  
заместитель: находясь  
в положении 1 направляет  
атаку в положение 4 или 2**



**G-электронодонорный  
заместитель:  
находясь в положении 2,  
направляет атаку  
в положение 1**

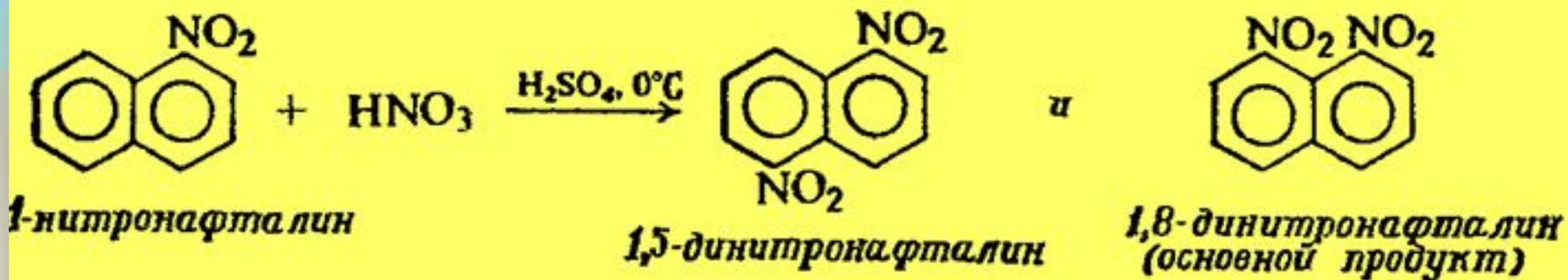


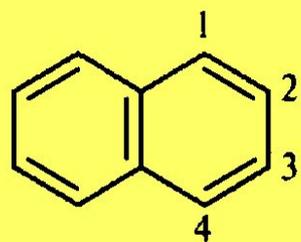
*2-метилнафталин*



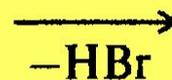
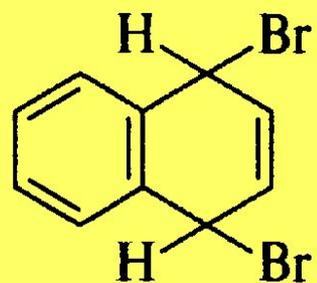
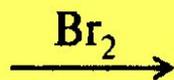
*1-бром-2-метилнафталин*

# G - электронакцептор



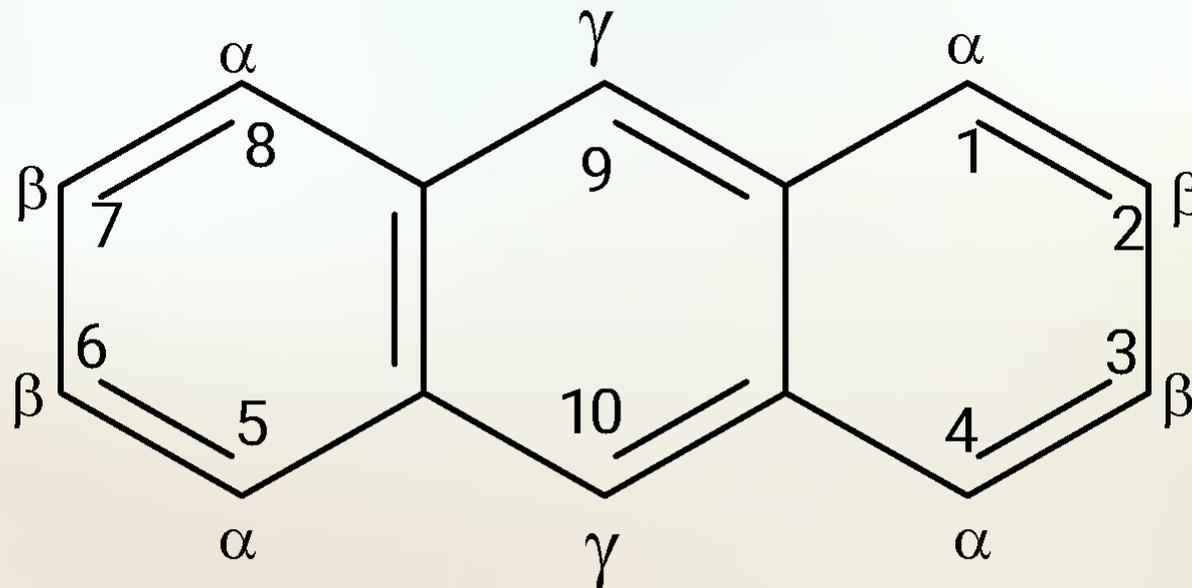


нафталин



$\alpha$ -бромонафталин

# Соединения с конденсированными бензольными ядрами

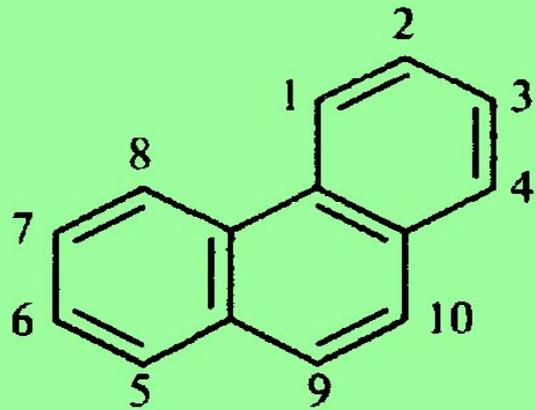


антрацен

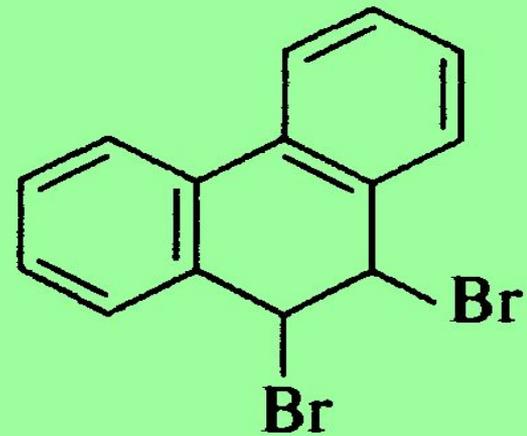
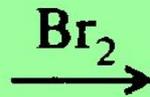
# Антрацен



# Фенантрен

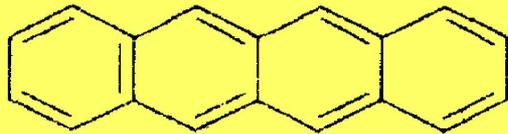


фенантрен



9,10-дигидро-  
9,10-дигидрофенантрен

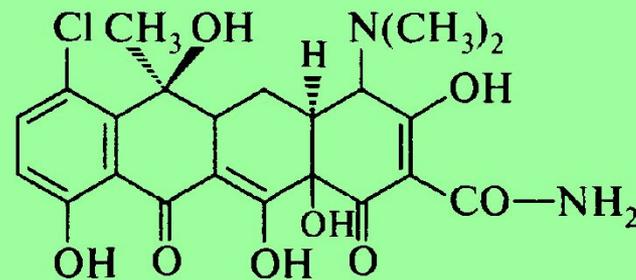
# Биосинтез антибиотика тетрациклина



нафтацен (тетрацен)

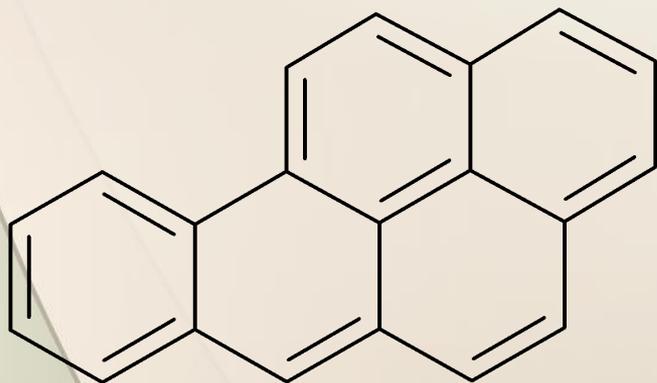


несколько стадий



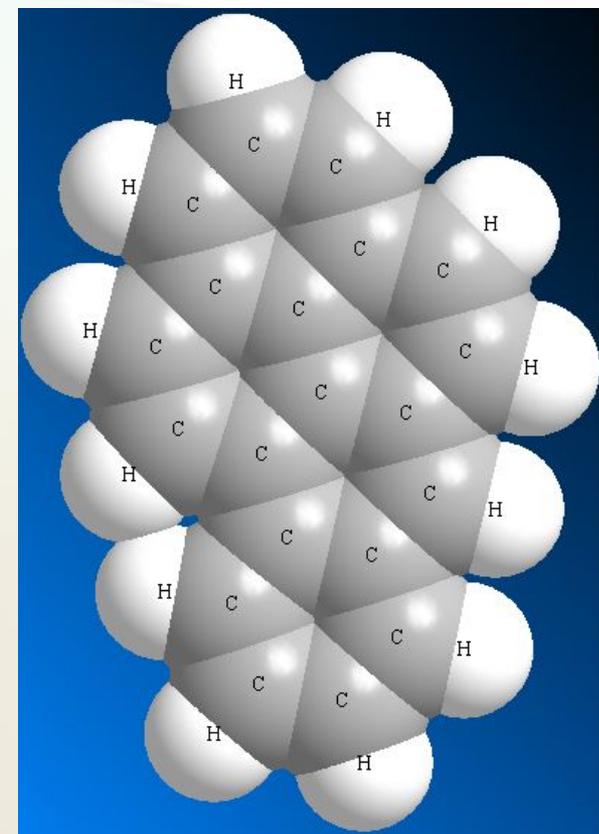
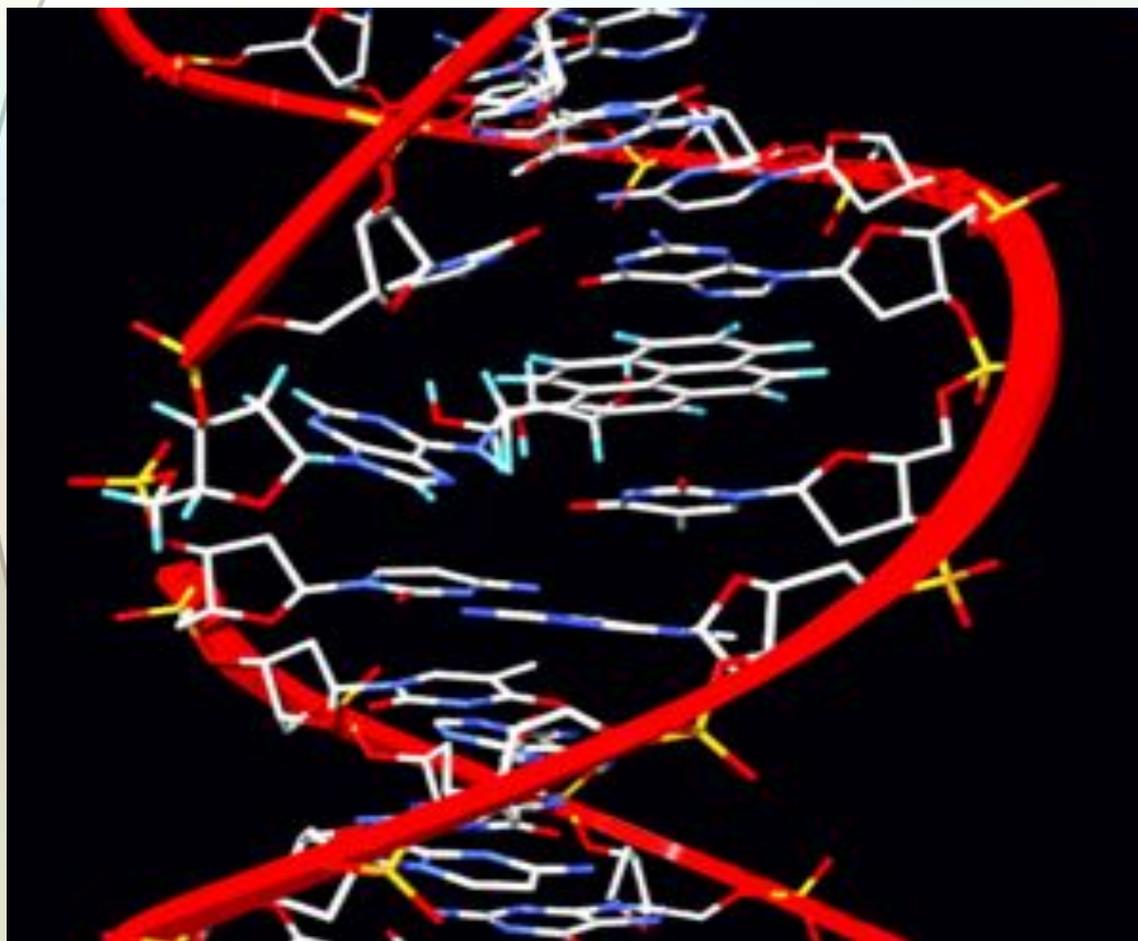
хлортетрациклин

# Физические и биологические свойства аренов.



**Бензпирен - мощный канцероген!**

**Химическая связь бензпирена с нуклеотидами молекул ДНК может приводить к тяжёлым видам пороков и уродств у новорождённых.**



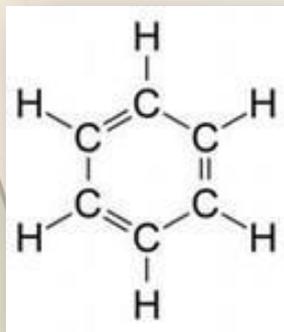
# Электрофильное замещение в ароматических гетероциклических соединениях

## Значения энергии ароматизации

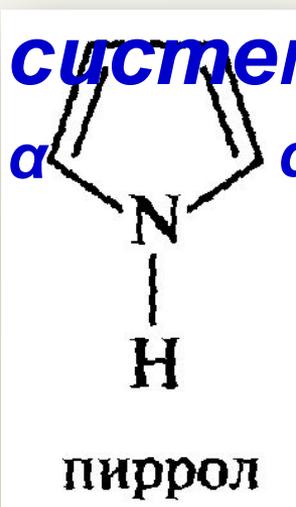
- Бензол 150 кДж/моль
- Пиррол 110 кДж/моль
- Тиофен 120 кДж/моль
- Фуран 80 кДж/моль

## $\pi$ -избыточные

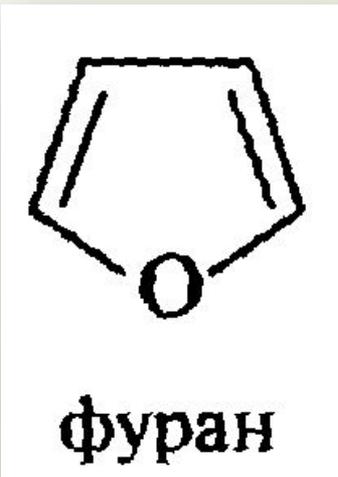
### системы



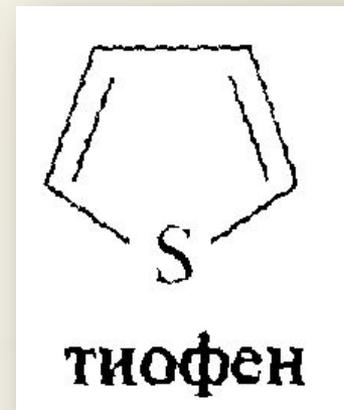
Бензол



пиррол



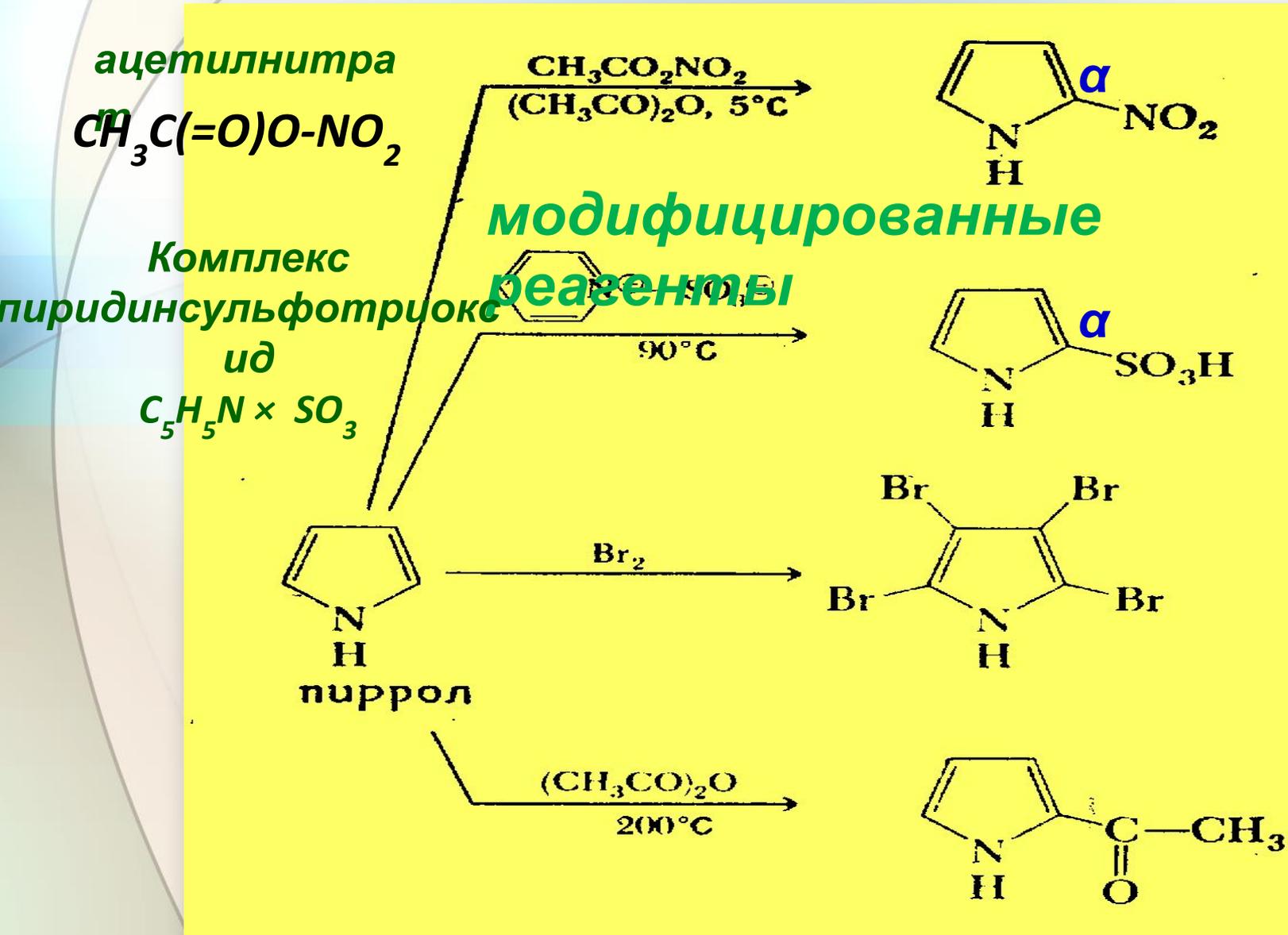
фуран



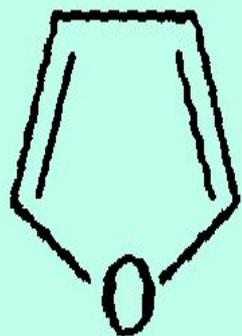
тиофен

**Ацидофобность – нестабильность**  
**в сильноокислой среде**  
**пиррольных и фурановых ядер.**

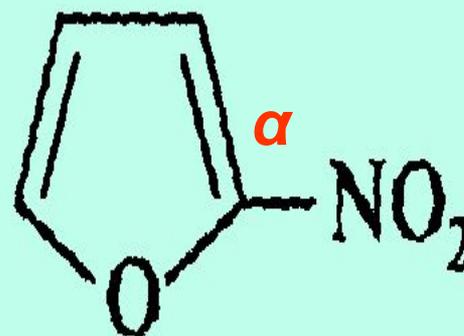
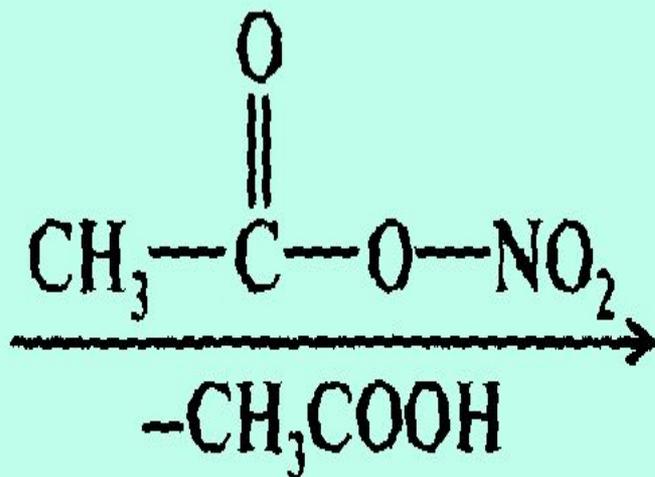
# Реакции S<sub>E</sub> для пиррола:



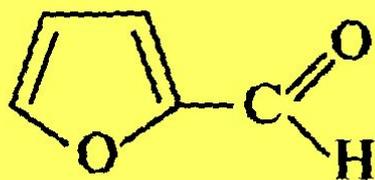
• Реакции  $S_E$  для фурана:



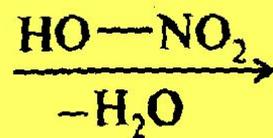
фуран



$\alpha$ -нитрофуран



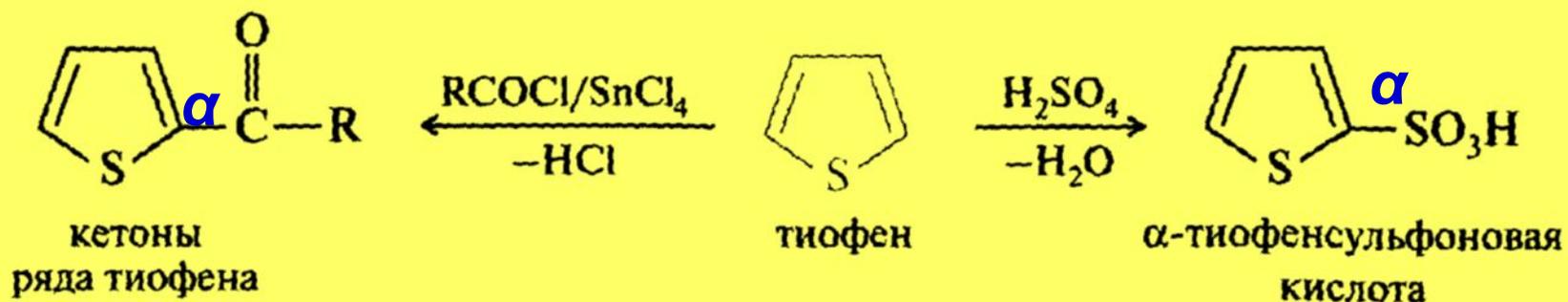
фурфурол  
(фуран-2-карбальдегид)



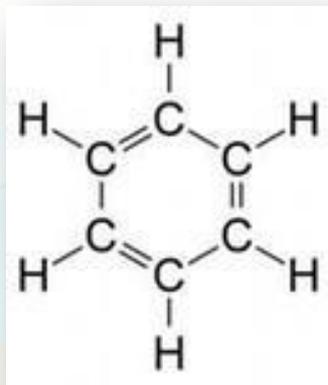
5-нитрофурфурол

исходное соединение для синтеза бактерицидных средств.

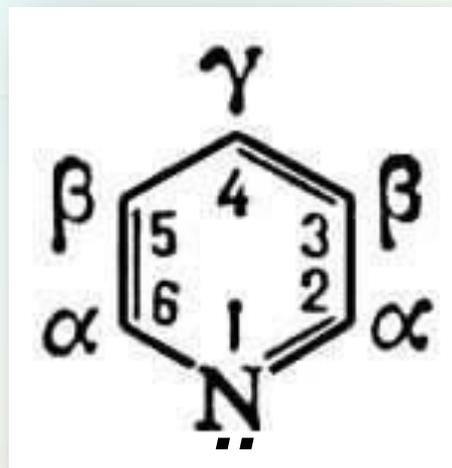
# Реакции $S_E$ для тиофена:



# Пиридин



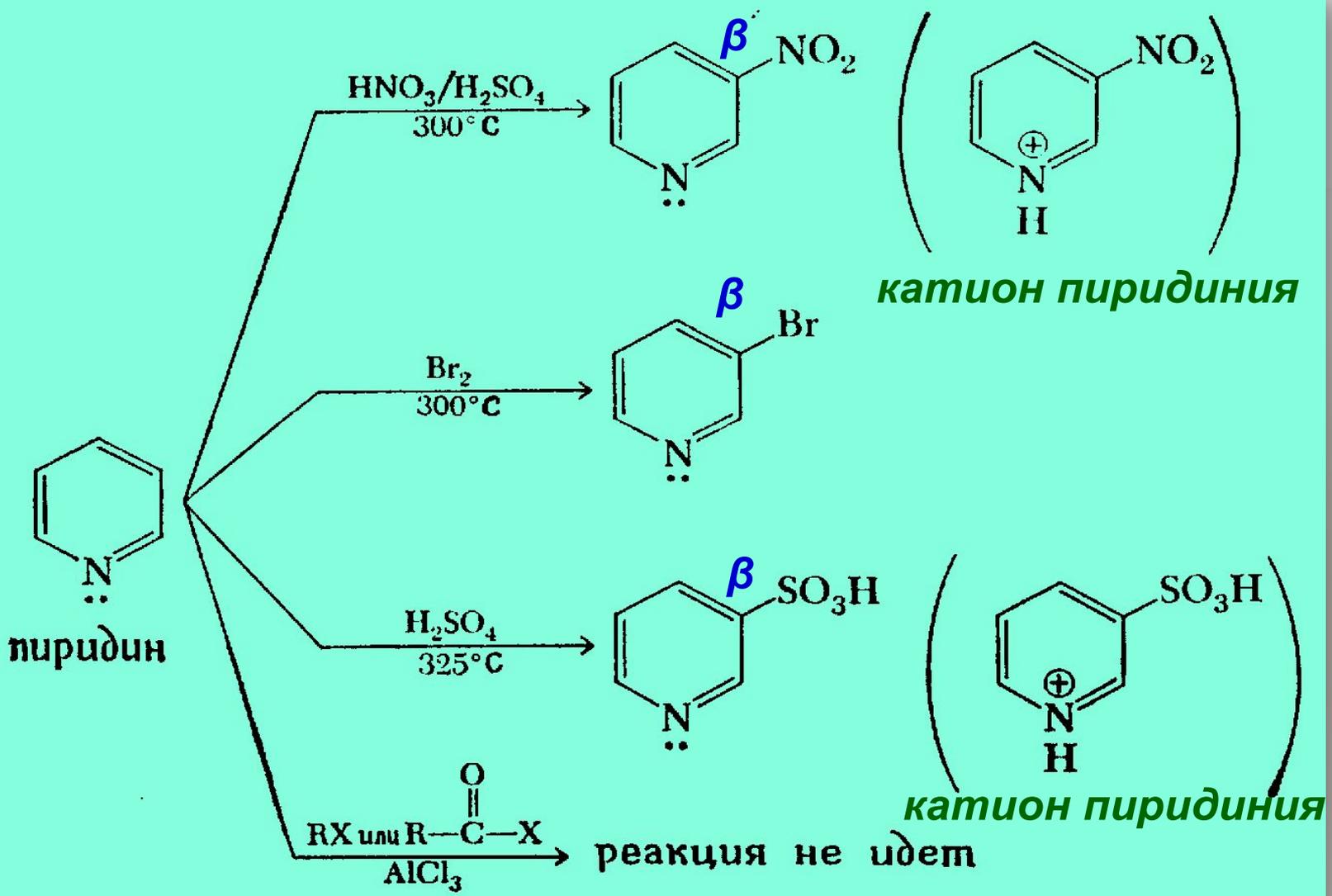
Бензол

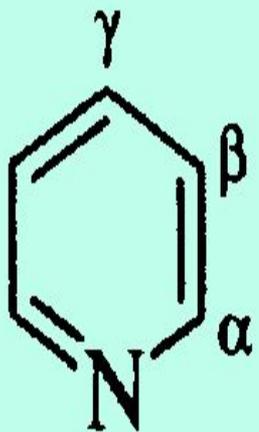


Пиридин

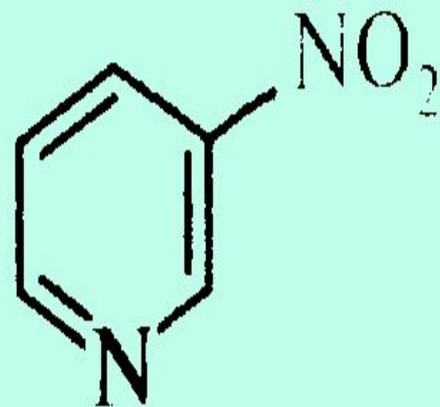
***$\pi$ -недостаточная  
система***

# Реакции S<sub>E</sub> у пиридина





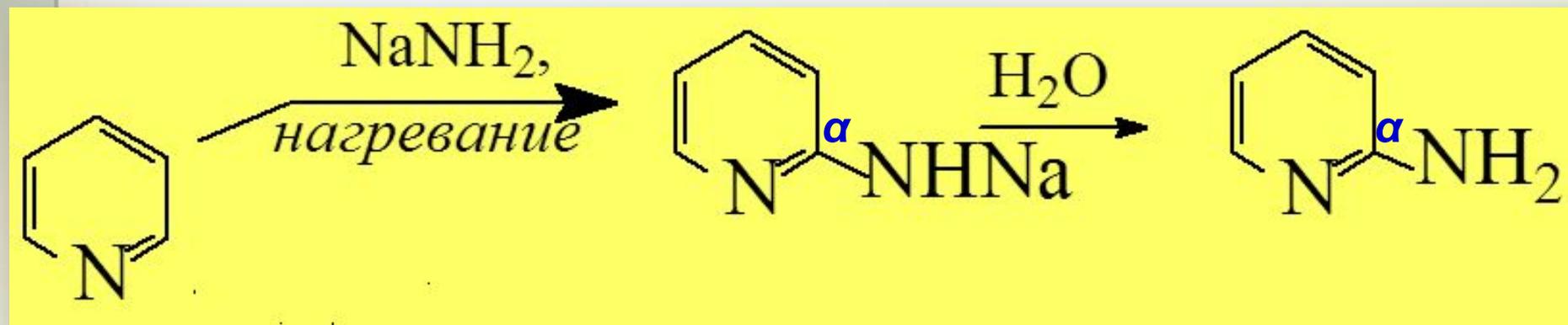
пиридин



β-нитропиридин

# Реакции нуклеофильного замещения, $S_N$ у пиридина

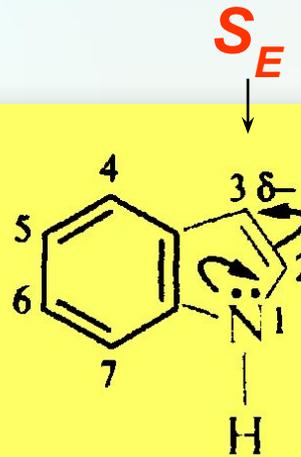
## Реакция Чичибабина



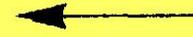
2-аминопиридин

# Индол (бензопиррол)

бензольное ядро

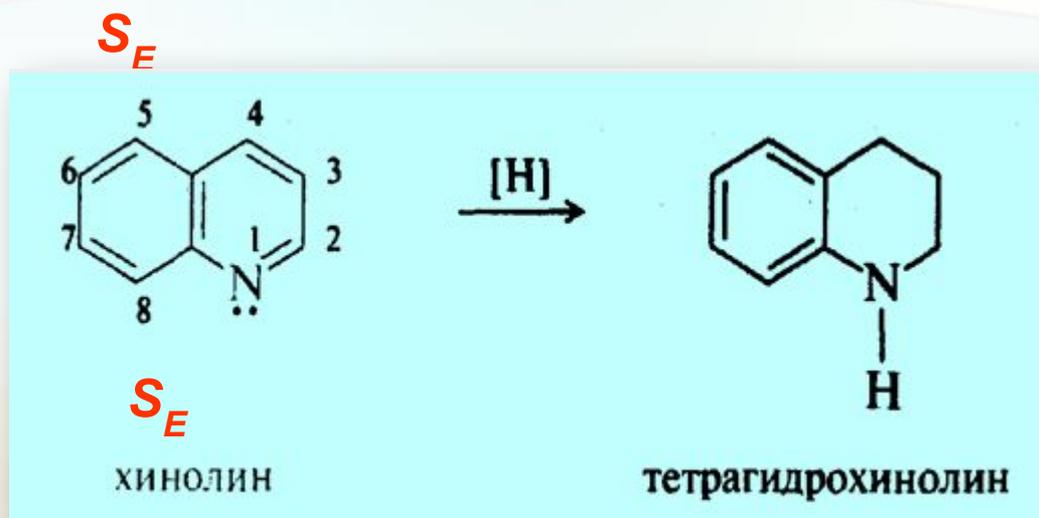


индол

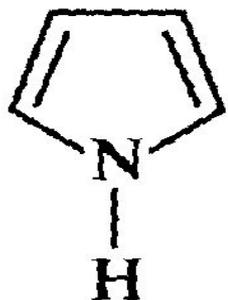


ядро пиррола

# Хинолин

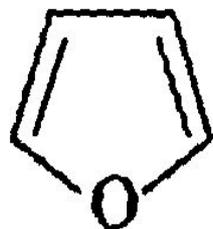


# Сравнение реакционной способности гетероциклов в реакциях $S_E$



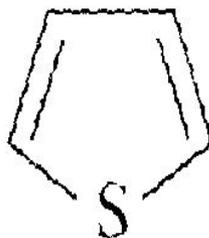
пиррол

>



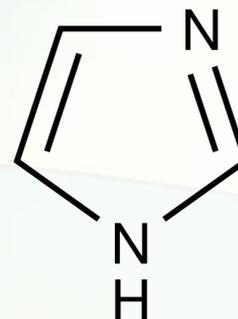
фуран

>



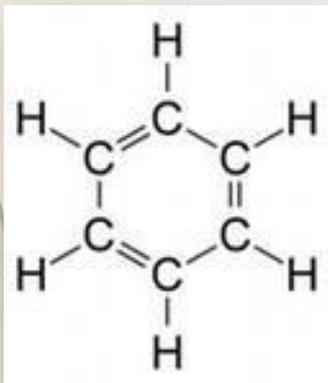
тиофен

>



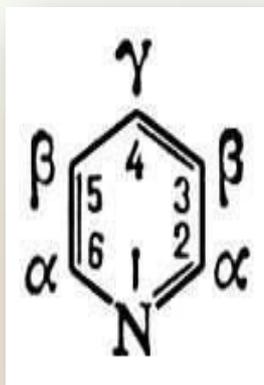
имидазо

л



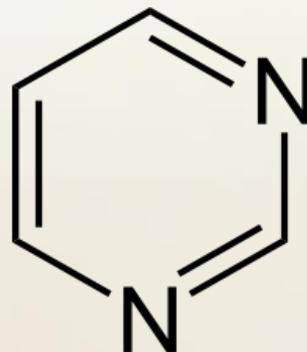
Бензол

>



Пиридин

>



Пиримидин

**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**

# Арены

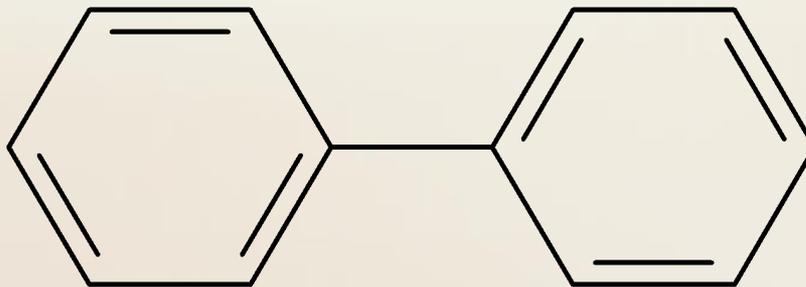
---

---

## Многоядерные ароматические соединения

Ароматические соединения, содержащие в своих молекулах несколько бензольных ядер, называют **многоядерными**.

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*

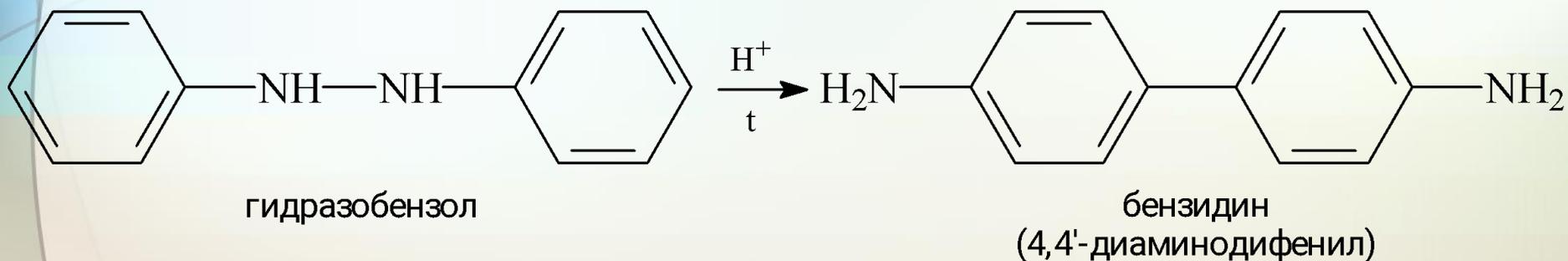


дифенил

# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

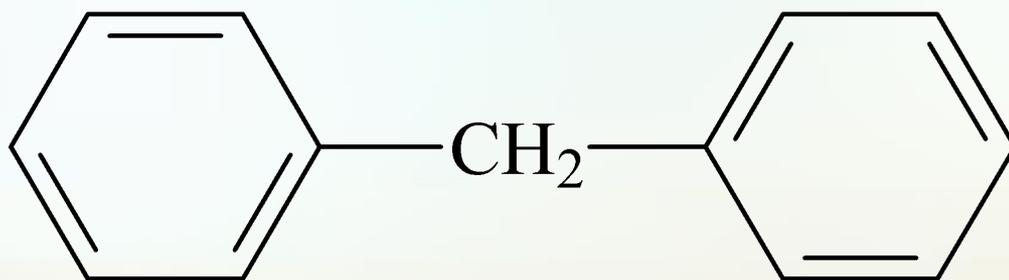
*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



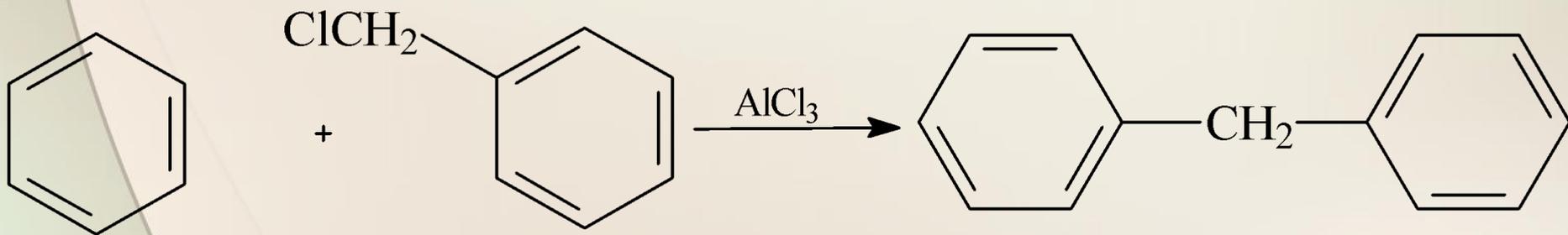
# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



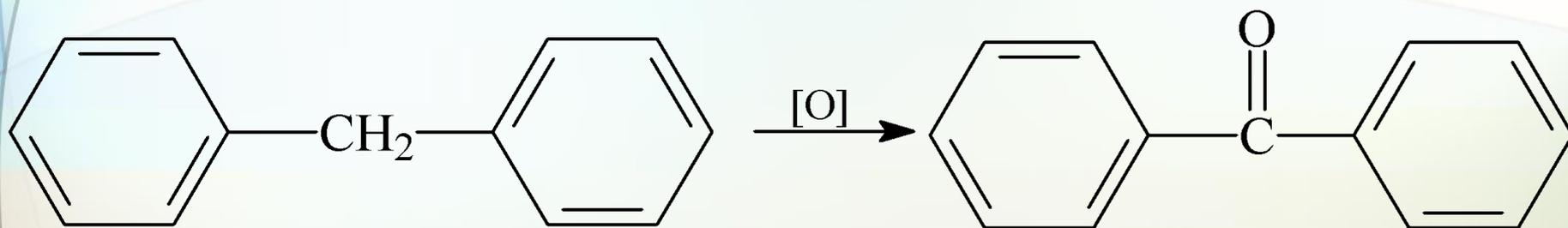
**дифенилметан**



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*

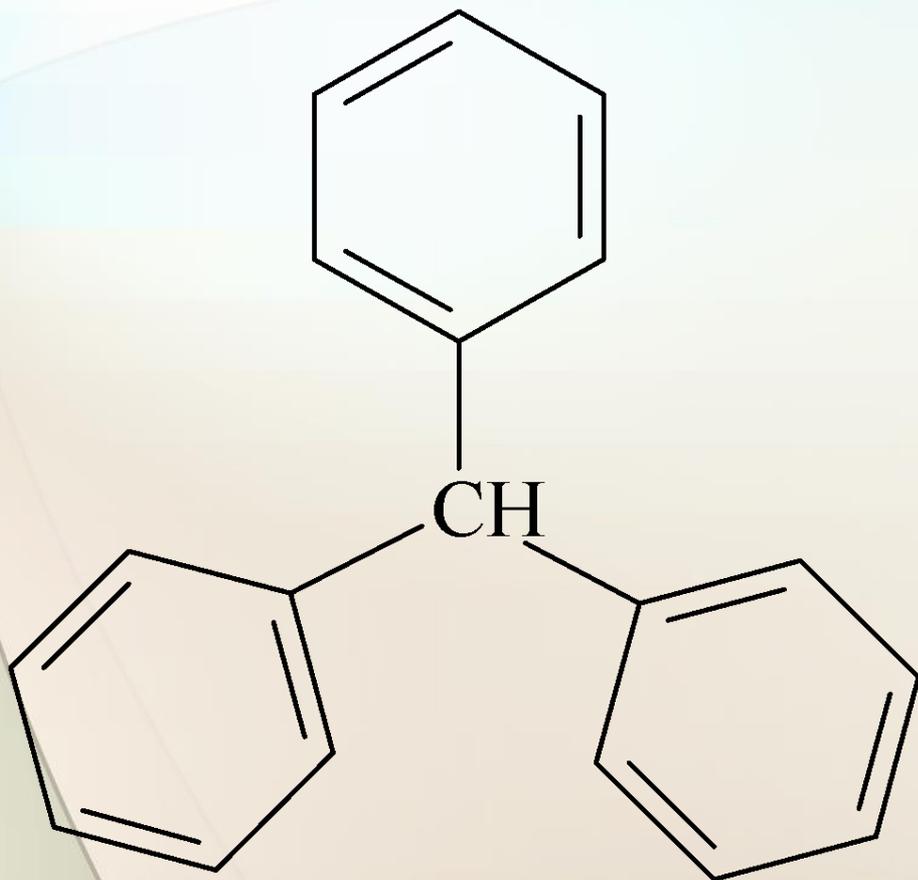


**бензофенон**

# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



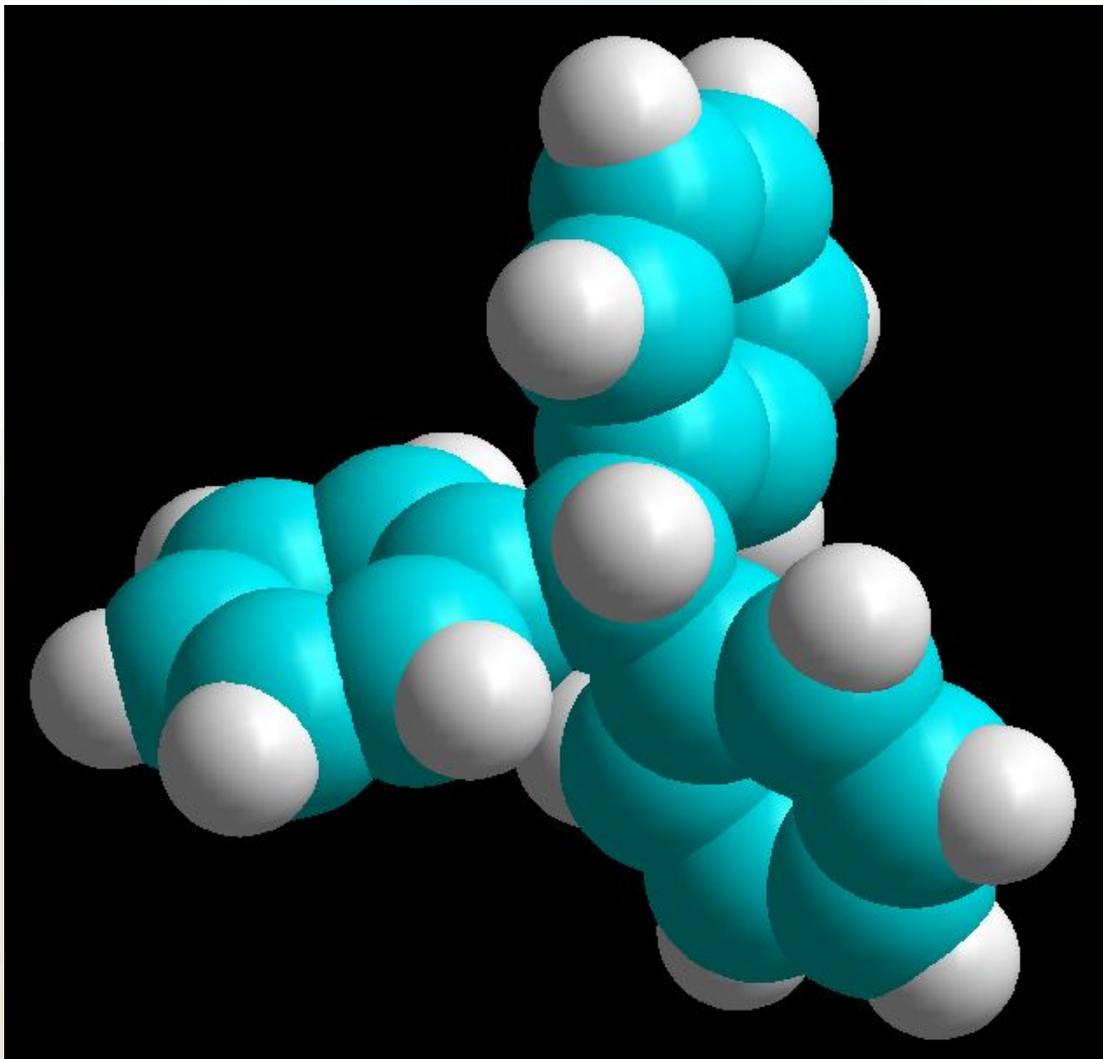
Трифенилметан

# Арены

---

---

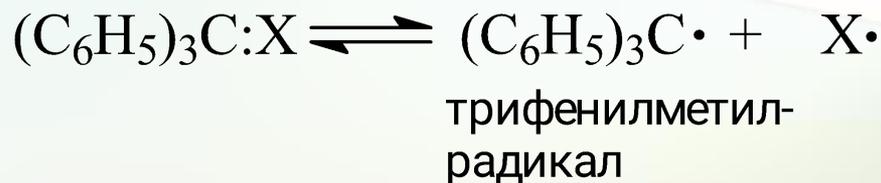
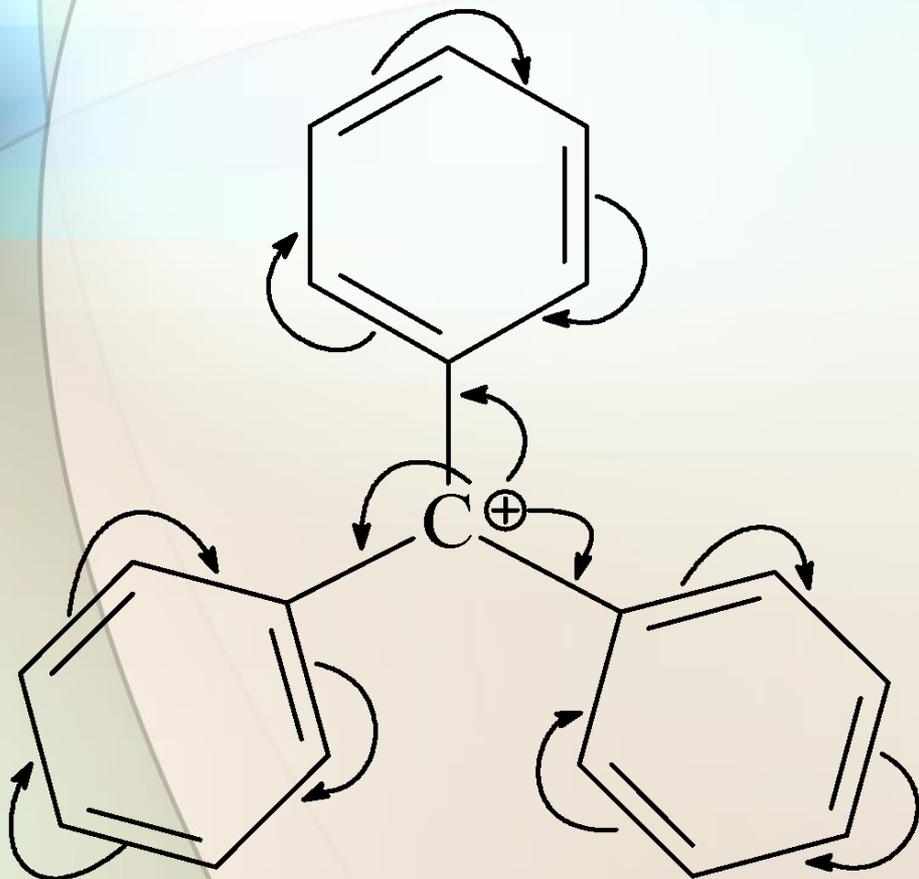
## Многоядерные ароматические соединения



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

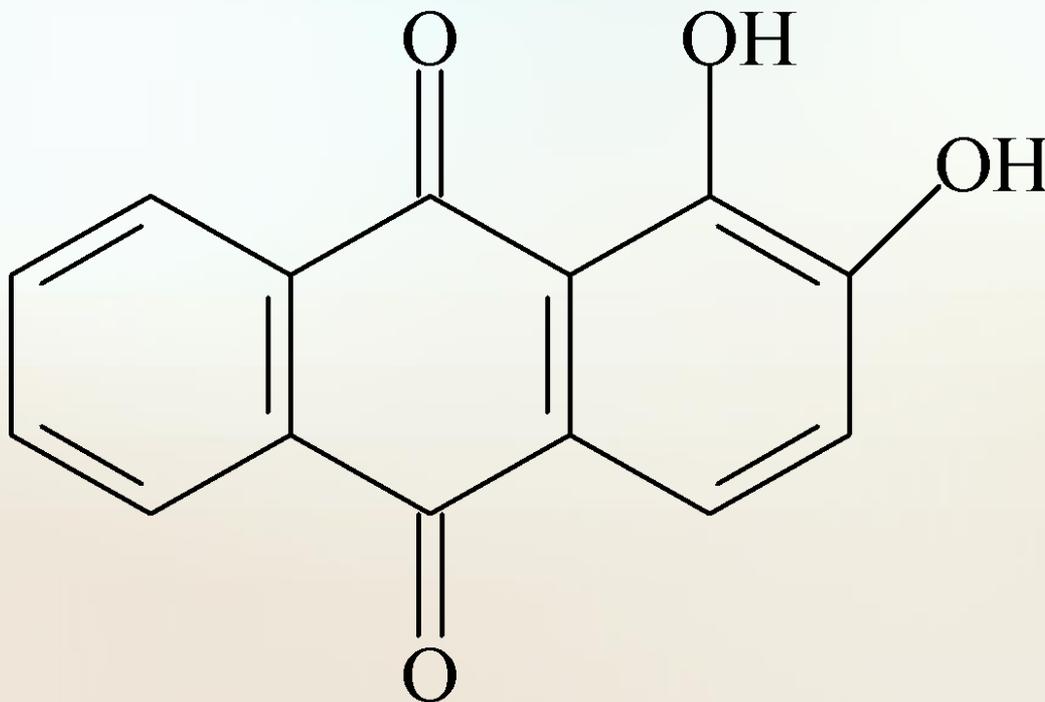
*Соединения с неконденсированными бензольными ядрами*



# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*



ализарин

# Арены

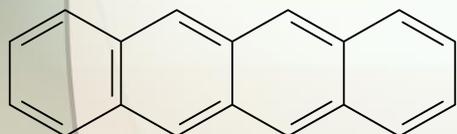
---

---

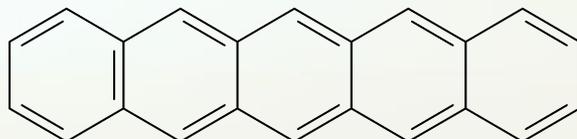
## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*

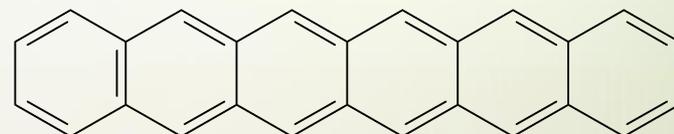
а) Линейно конденсированные циклы:



**тетрацен**



**пентацен**



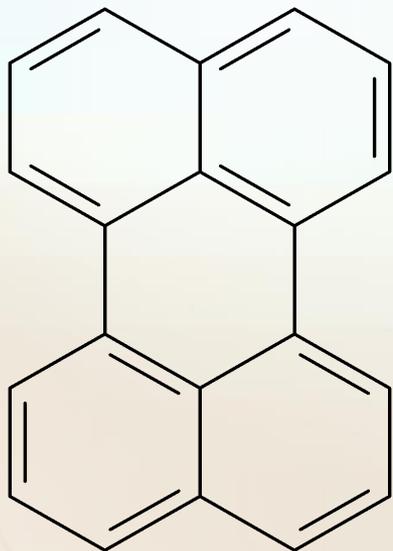
**гексацен**

# Арены

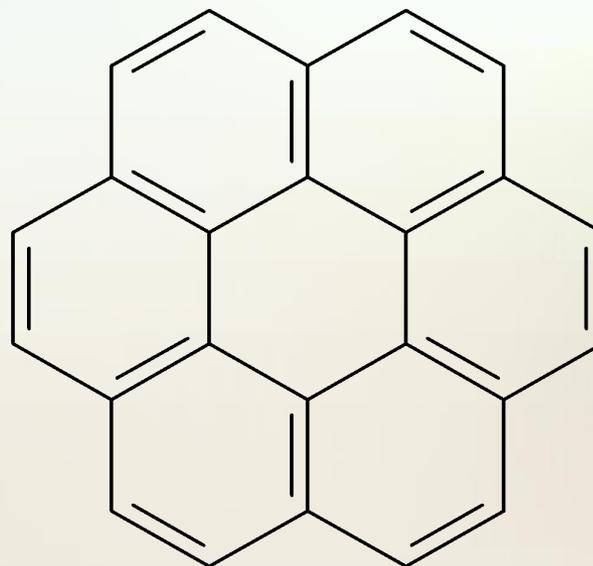
## Многоядерные ароматические соединения

*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*

а) Ангулярно конденсированные циклы:



**перилен**



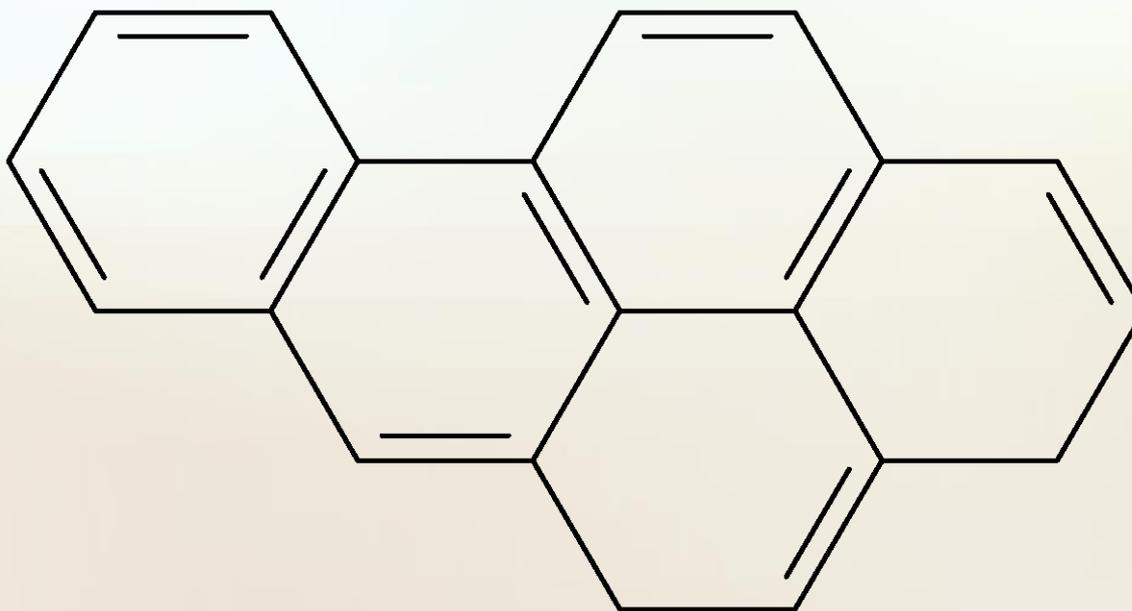
**коронен**

# Арены

## Многоядерные ароматические соединения

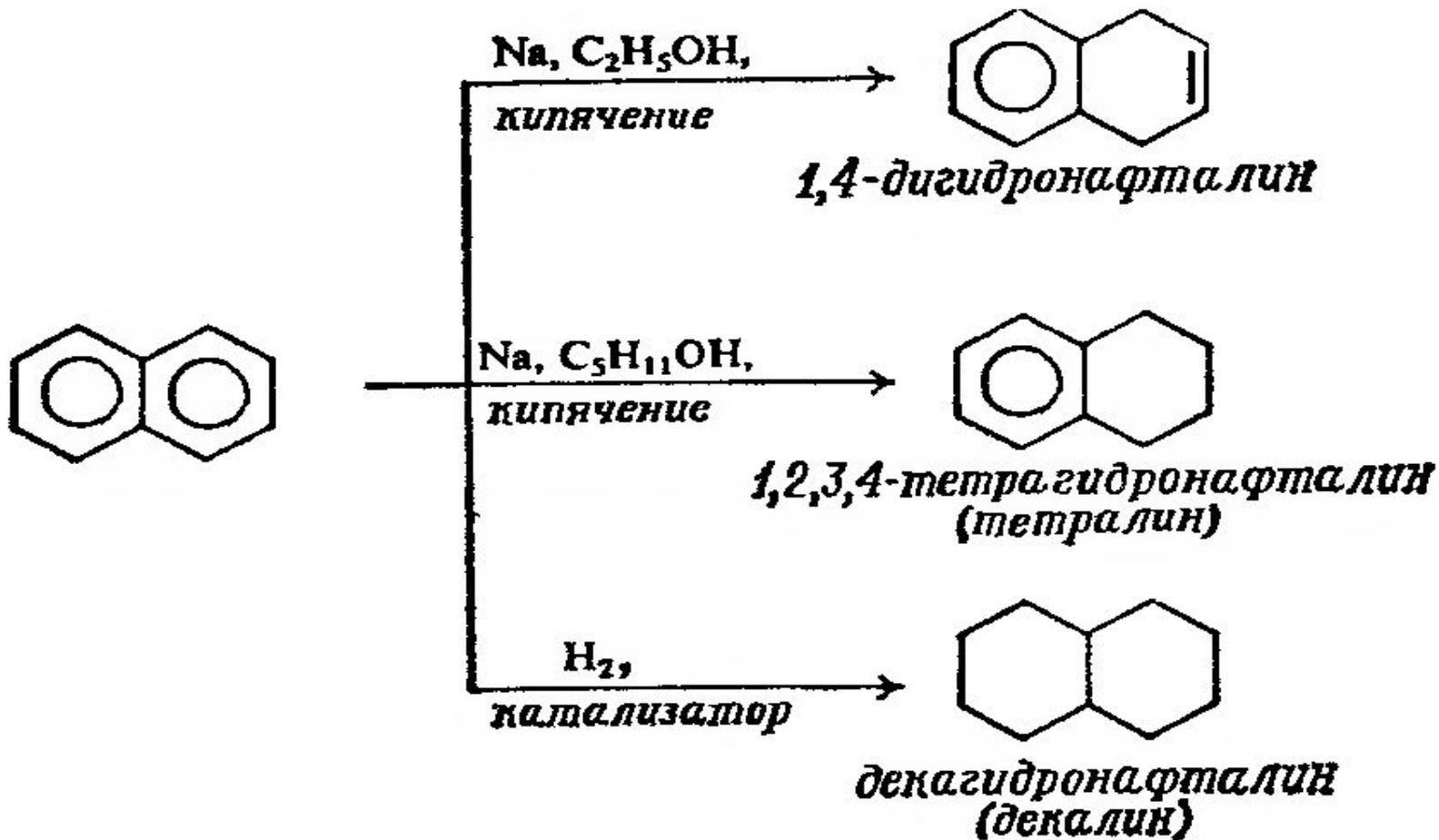
*Соединения с конденсированными бензольными ядрами*

а) Ангулярно конденсированные циклы:

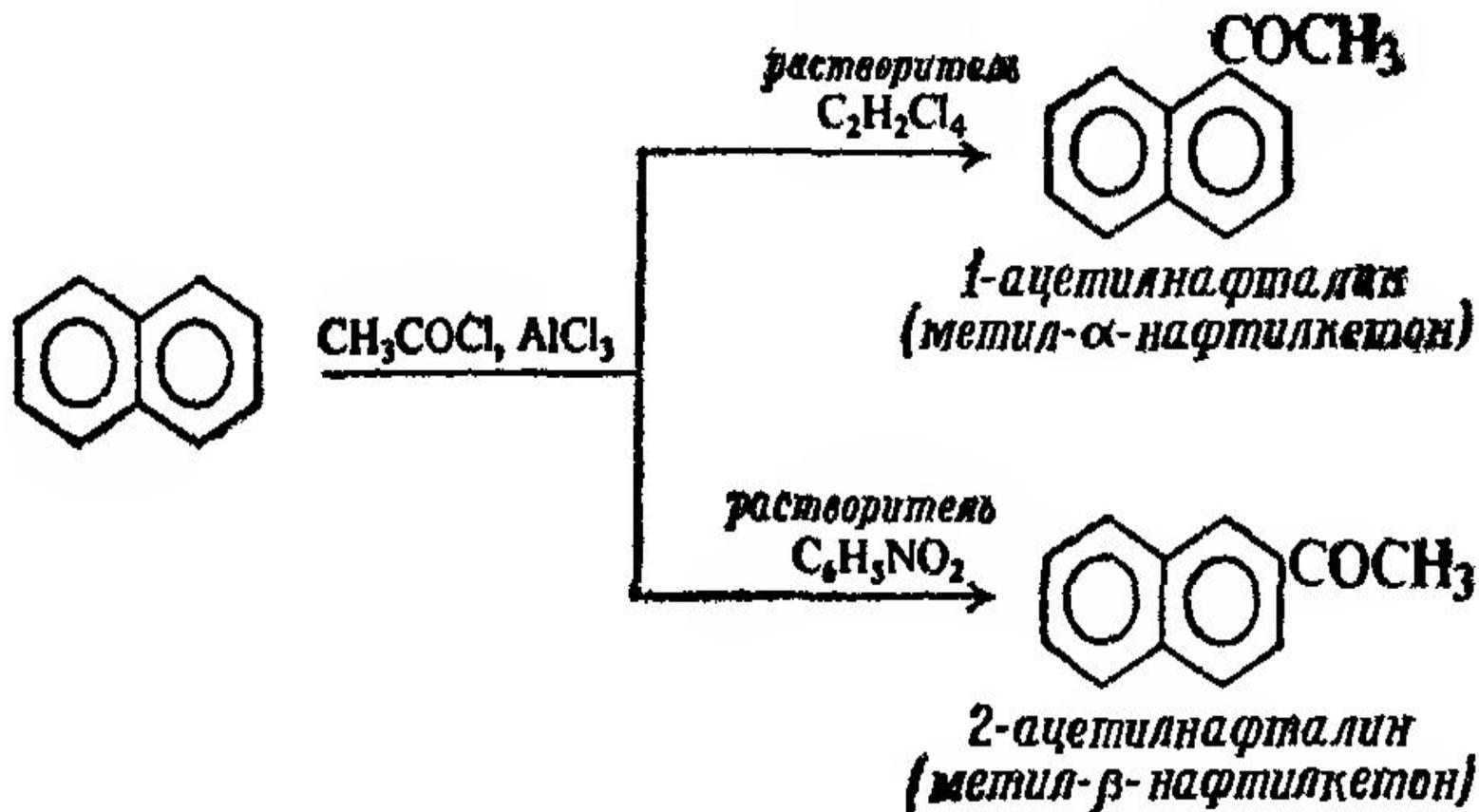


1,2-бензпирен

# Восстановление

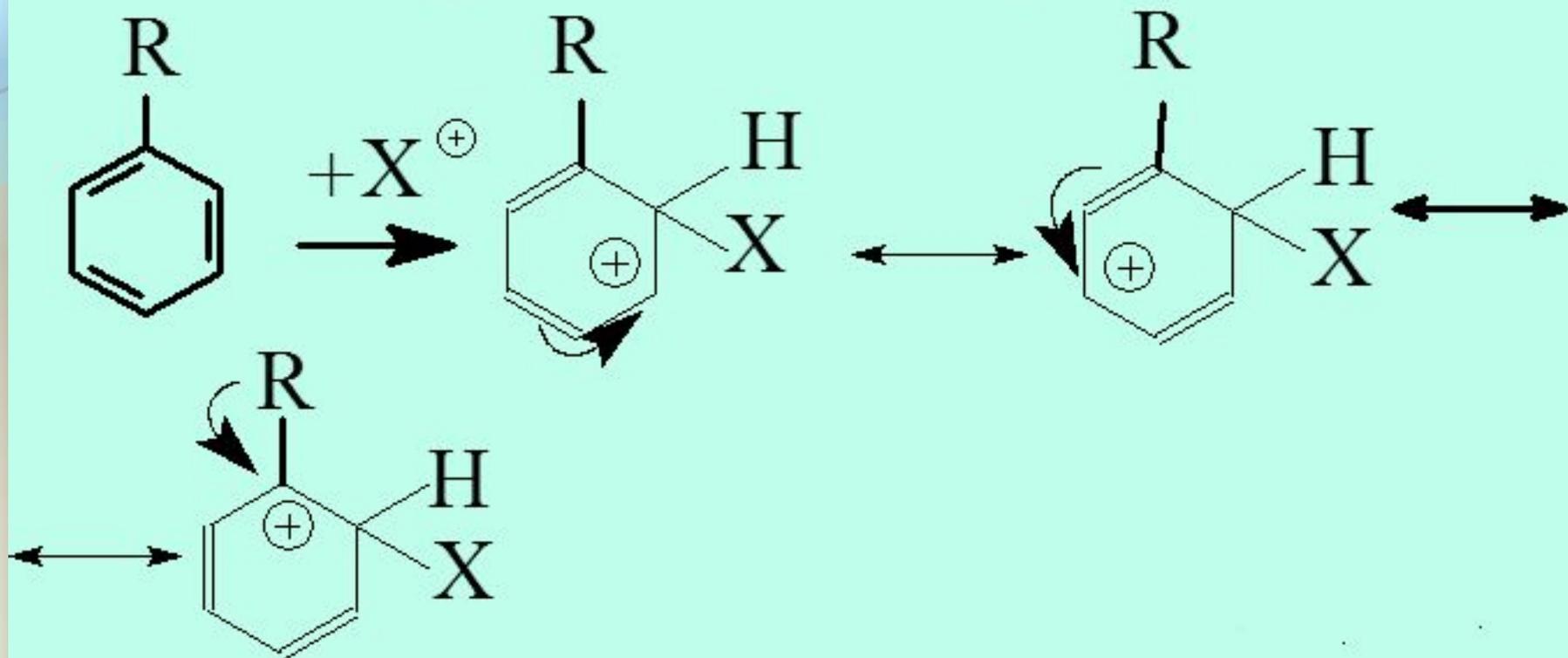


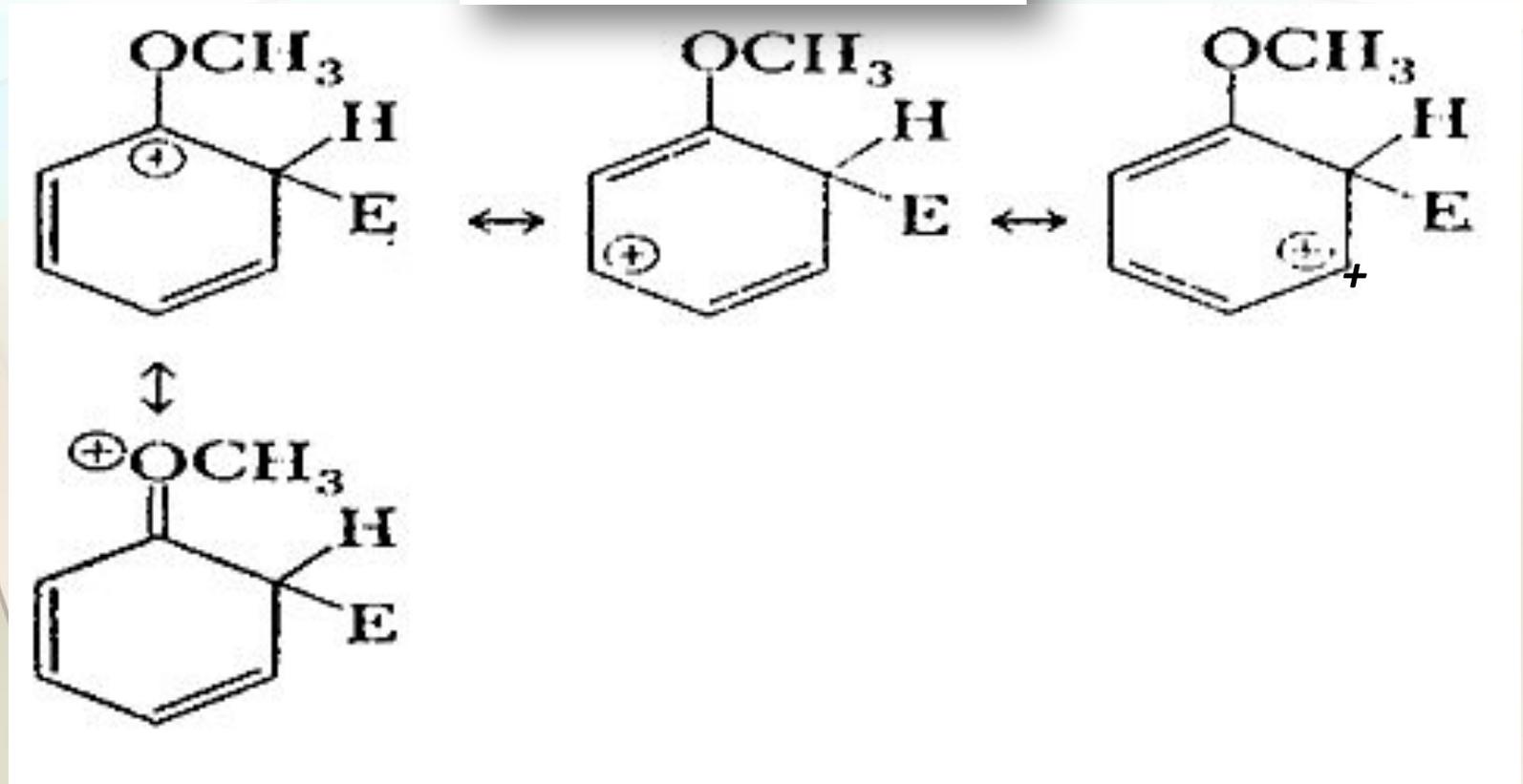
# Ацилирование нафталина по Фриделю-Крафтсу

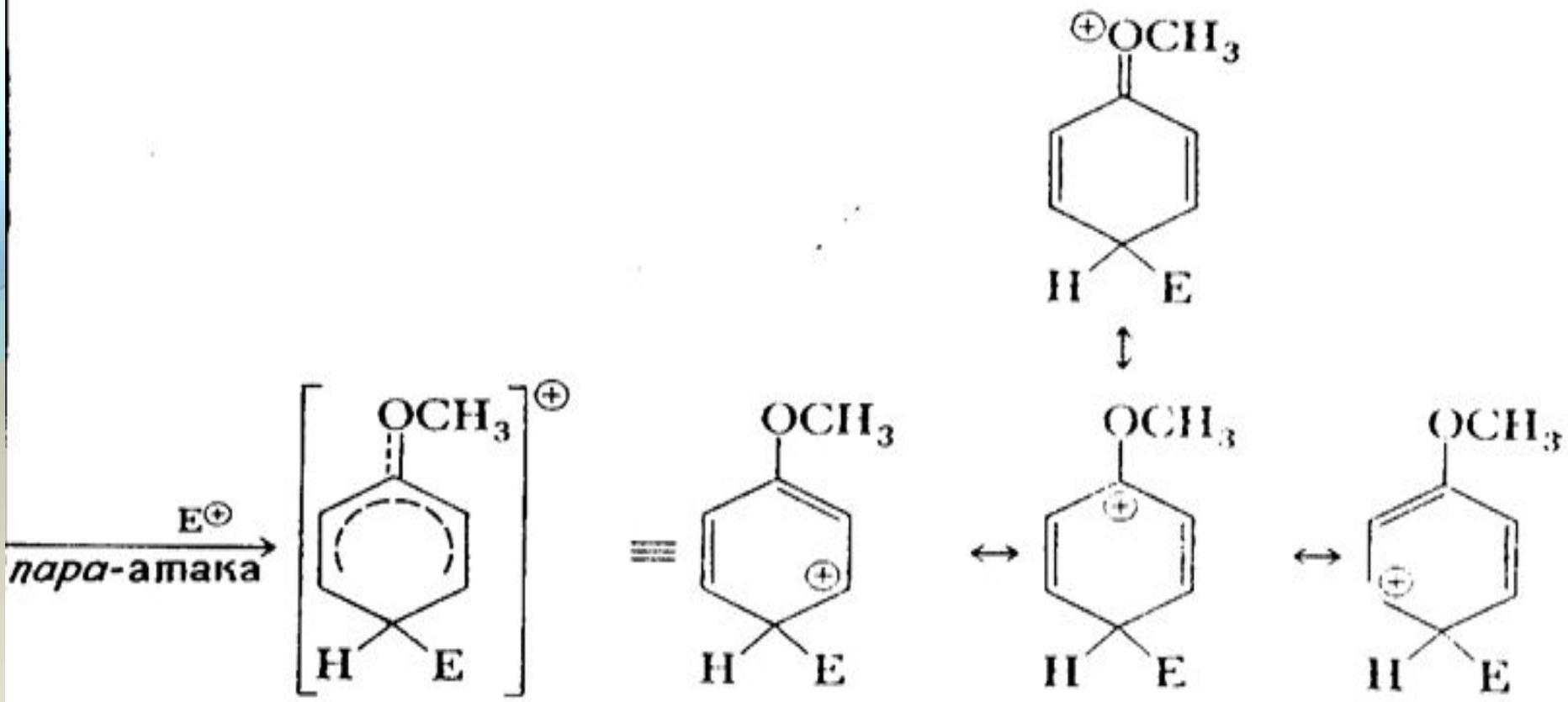


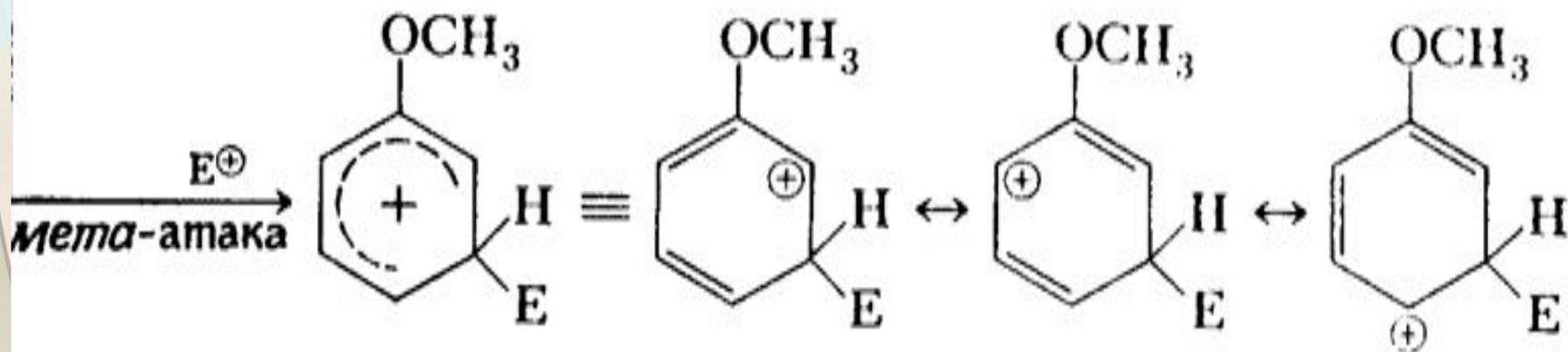
# Электронодонорные заместители

+I- Эффект (алкильные радикалы)









# Электроноакцепторные заместители

-I, -M

