

Five circles are arranged in a horizontal row at the top of the slide. From left to right, the colors are: light purple, white, light purple, white, and light purple. Each circle has a thin white outline.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Содержание

Реакции замещения в ароматическом ряду

S_E в ароматическом ряду

Механизм S_E

- Общий вид
- Нитрование
- Сульфирование
- Галогенирование
- Алкилирование
- Ацилирование

Заместители I и II рода

Примеры реакций S_E

Список литературы

Реакции замещения (в ароматическом ряду)

S

Нуклеофильное
замещение
(S_N)

Электрофильное
замещение
(S_E)

Радикальное
замещение
(S_R)



Реакции замещения (в ароматическом ряду)

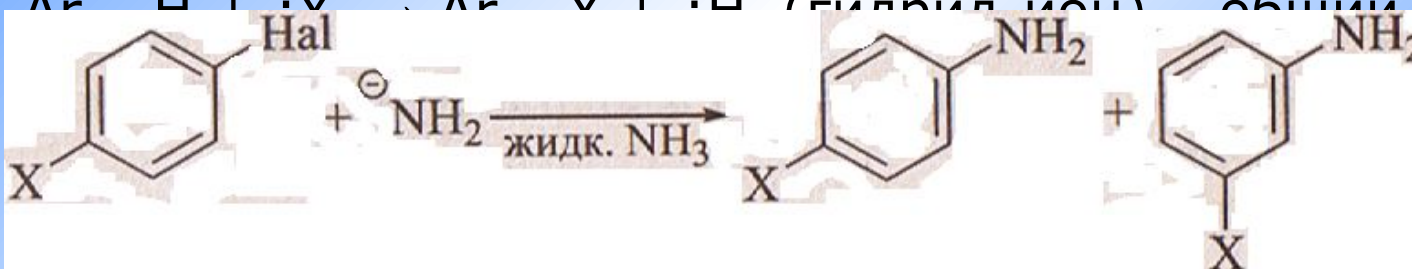
- Электрофильное замещение (S_E)

$Ar - H + E^+ \rightarrow Ar - E + H^+$ (протон) - общий вид

$C_6H_6 + HNO_3 \text{ (конц)} \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$ - нитрование

- Нуклеофильное замещение (S_N)

$Ar - H + X^- \rightarrow Ar - X + H^-$ (гидрид-ион) - общий вид



- Радикальное замещение (S_R)

$Ar - H + R^\cdot \rightarrow Ar - R + H^\cdot$ (радикал водорода) - общий вид

$C_6H_5CH_3 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CCl_3 + 3HCl$



Изменение энергии при реакциях S_E в ароматическом ряду



S_E (в ароматическом ряду)

Исходные вещества	Продукты реакции	Название процесса
$\text{Ar} - \text{H} + \text{HNO}_3 \rightarrow$	$\text{Ar} - \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Нитрование
$\text{Ar} - \text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	$\text{Ar} - \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	Сульфирование
$\text{Ar} - \text{H} + \text{Hal}_2 \xrightarrow{\text{катализ}}$	$\text{Ar} - \text{Hal} + \text{Hal}$	Галогенирование
$\text{Ar} - \text{H} + \text{RCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$	$\text{Ar} - \text{R} + \text{HCl}$	Алкилирование по Фриделю-Крафтсу
$\text{Ar}-\text{H} + \text{RCOCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$	$\text{Ar} - \text{COR} + \text{HCl}$	Ацилирование по Фриделю-Крафтсу



S_E (в ароматическом ряду)

Исходные вещества	Продукты реакции	Название процесса
$Ar - H + HNO_3 \rightarrow$	$Ar - NO_2 + H_2O$	Нитрование
$Ar - H + H_2SO_4 \rightarrow$	$Ar - SO_3H + H_2O$	Сульфирование
$Ar - H + Hal_2 \xrightarrow{\text{катализ}}$	$Ar - Hal + Hal$	Галогенирование
$Ar - H + RCl \xrightarrow{AlCl_3}$	$Ar - R + HCl$	Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

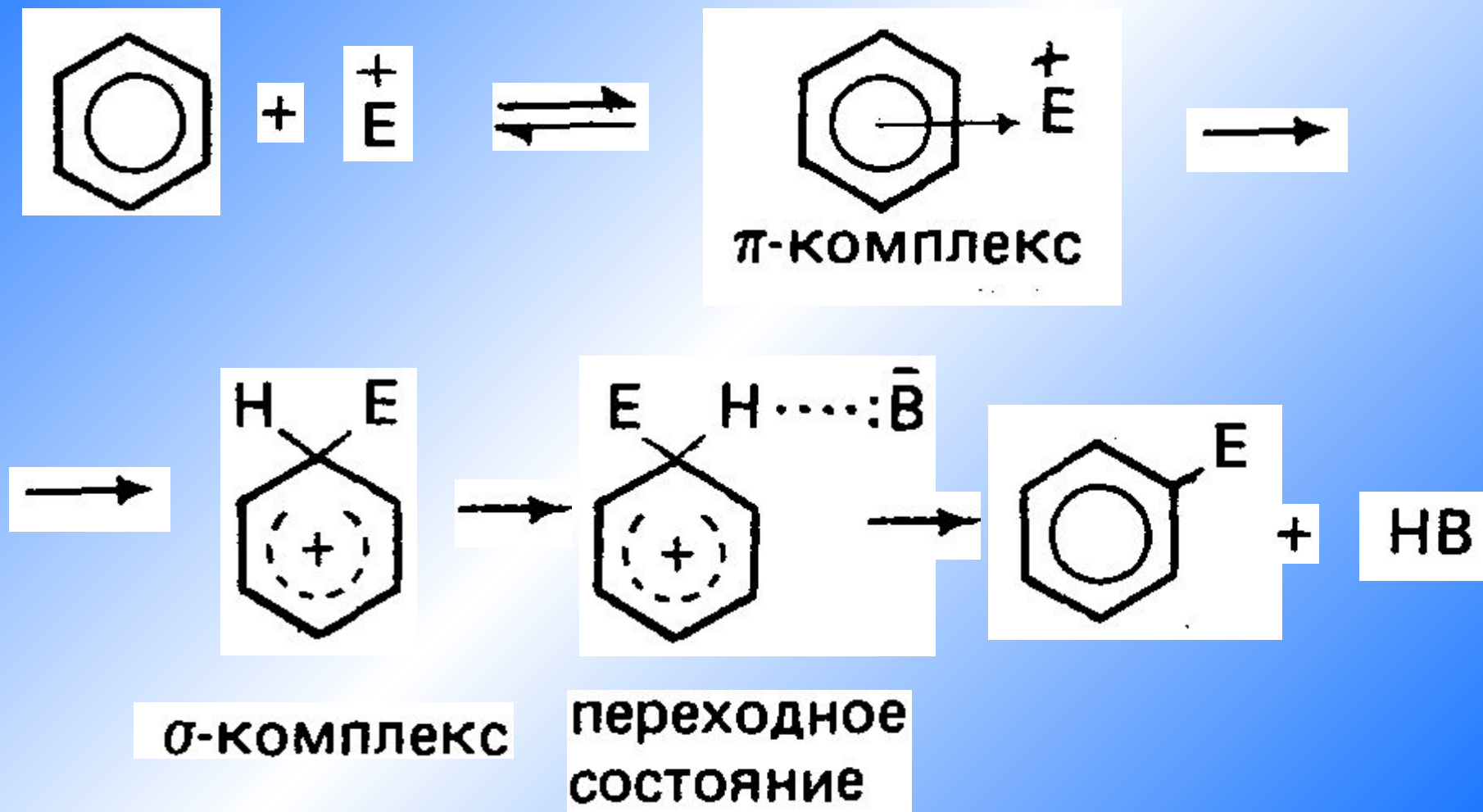


S_E (в ароматическом ряду)

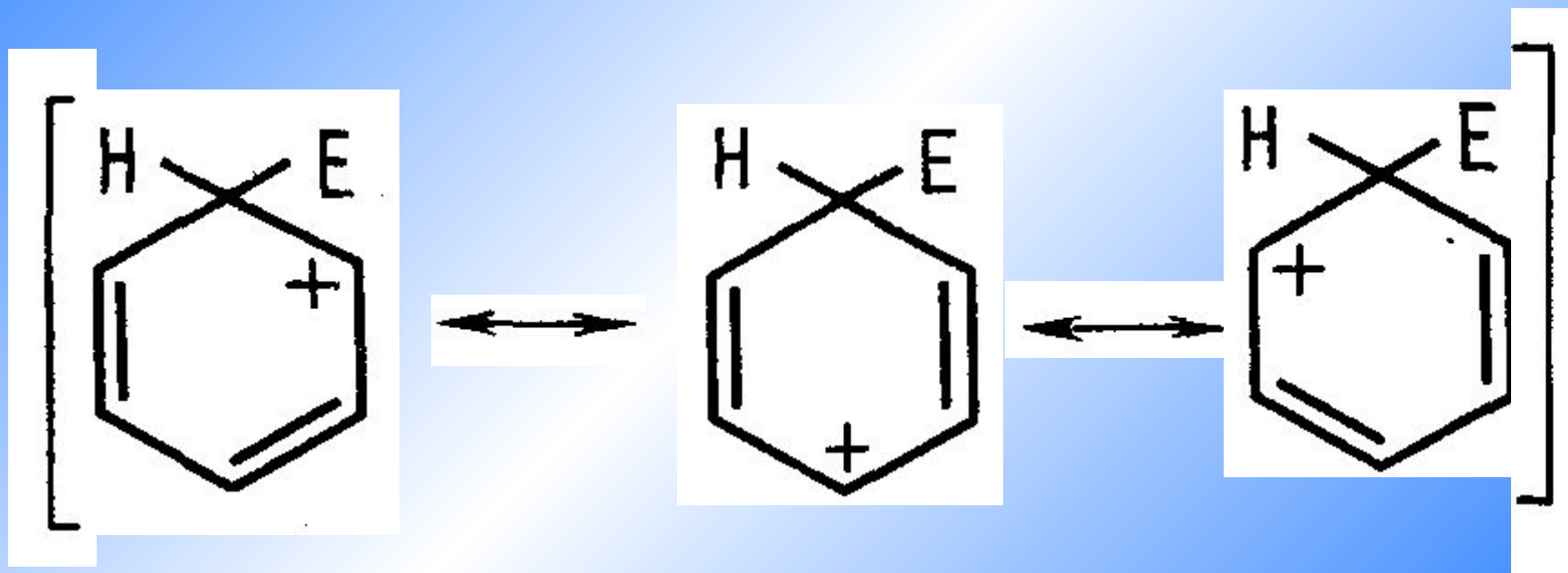
$\text{Ar} - \text{H} + \text{ROCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$	$\text{Ar} - \text{COR} + \text{HCl}$	Алкилирование по Фриделю-Крафтсу
$\text{Ar} - \text{H} + [\text{Ar}' - \text{N}^+ \equiv \text{N}] \text{Cl} \rightarrow$	$\text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{Ar}' + \text{HCl}$	Азосочетание
$\text{Ar} - \text{H} + \text{HNO}_2 \rightarrow$	$\text{Ar} - \text{N} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Нитрозирование
$\text{Ar} - \text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow$	$\text{Ar} - \text{COOH}$	Синтез Кольбе-Шмитта (только для фенолов)



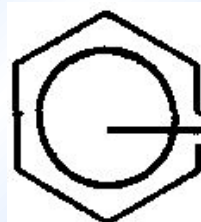
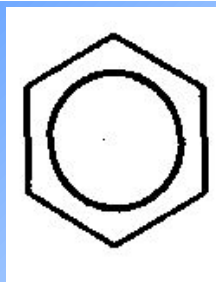
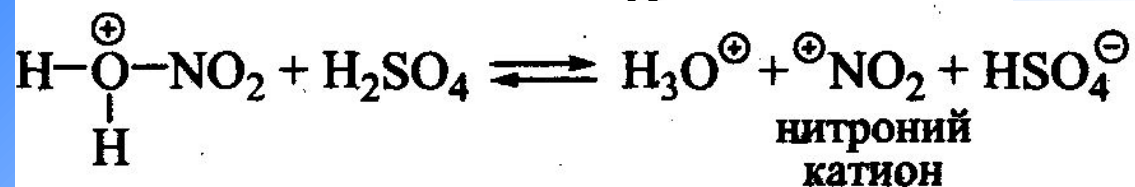
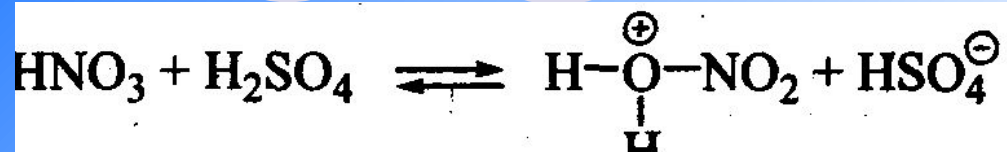
Механизм S_E (общий вид)



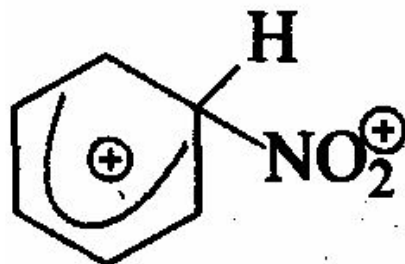
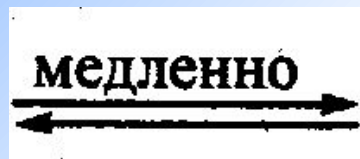
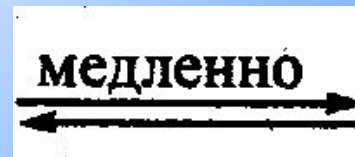
Предельные структуры σ -комплекса



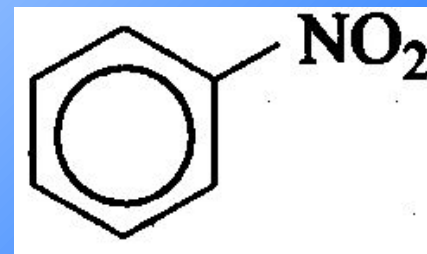
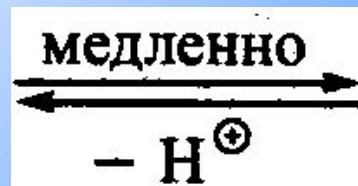
Механизм реакции нитрования



π-комплекс



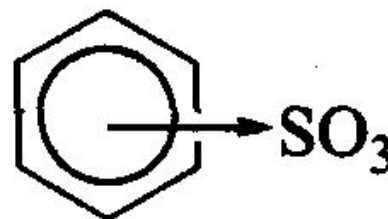
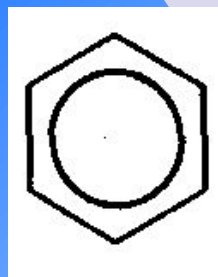
σ-комплекс



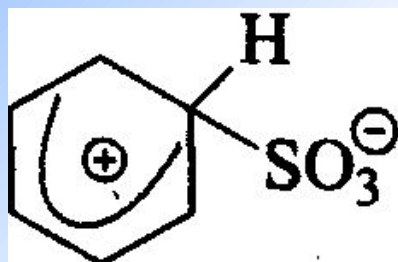
нитробензол



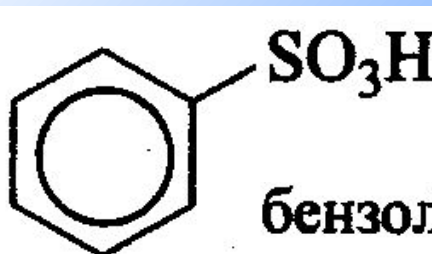
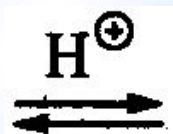
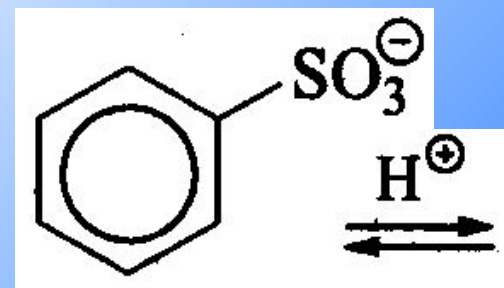
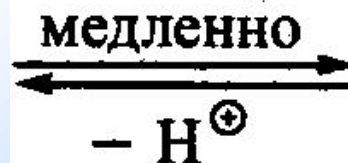
Механизм реакции сульфирования



π-комплекс



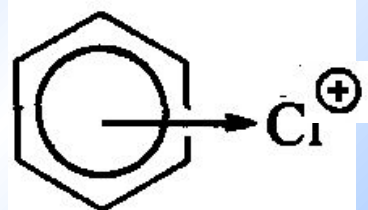
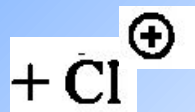
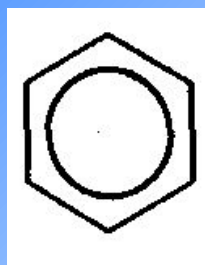
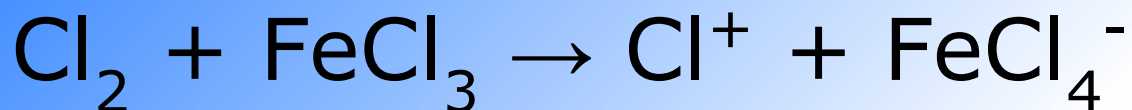
σ-комплекс



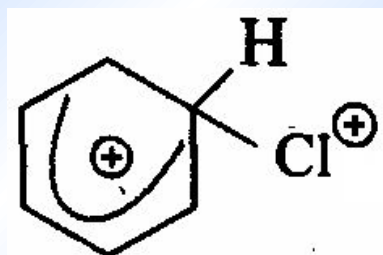
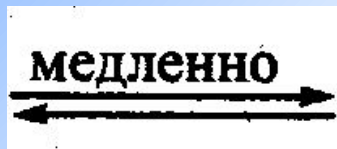
бензолсульфокислота



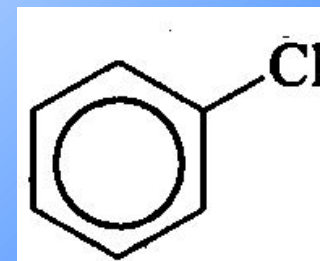
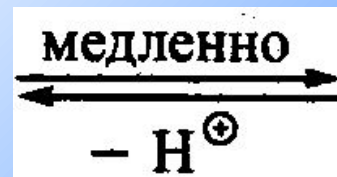
Механизм реакции галогенирования



π -комплекс



σ -комплекс

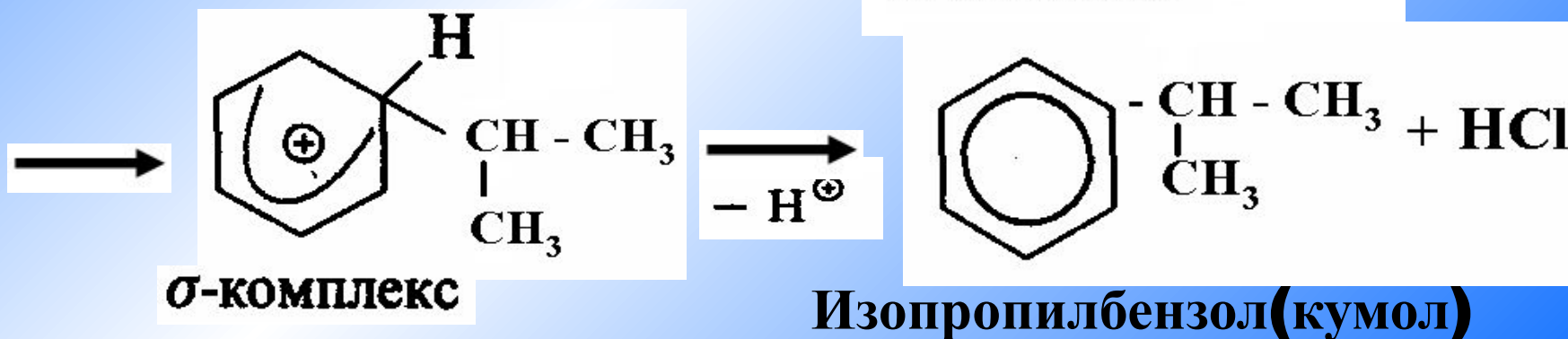
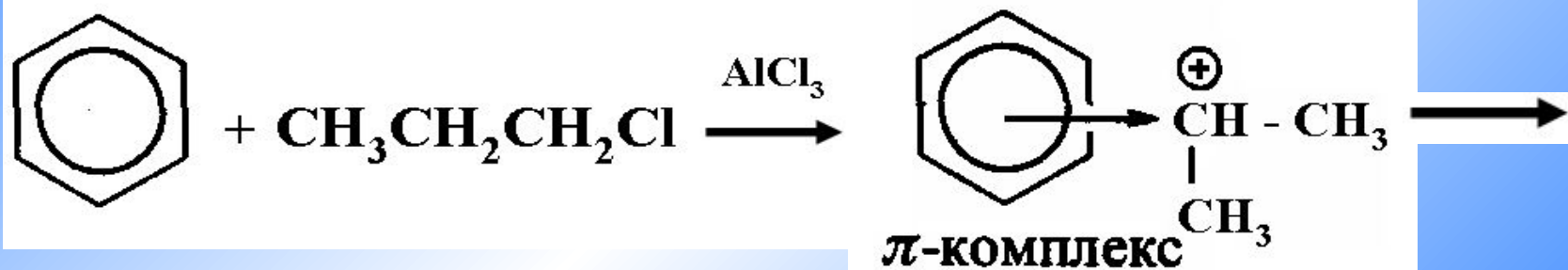
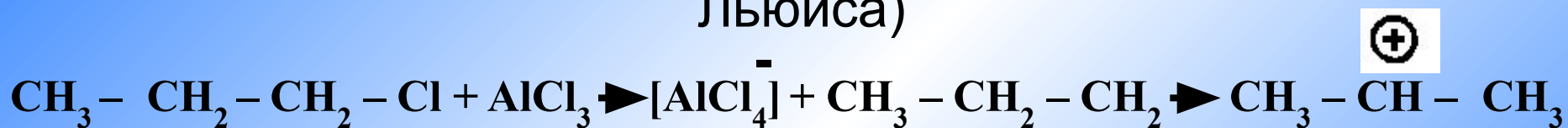


хлорбензол



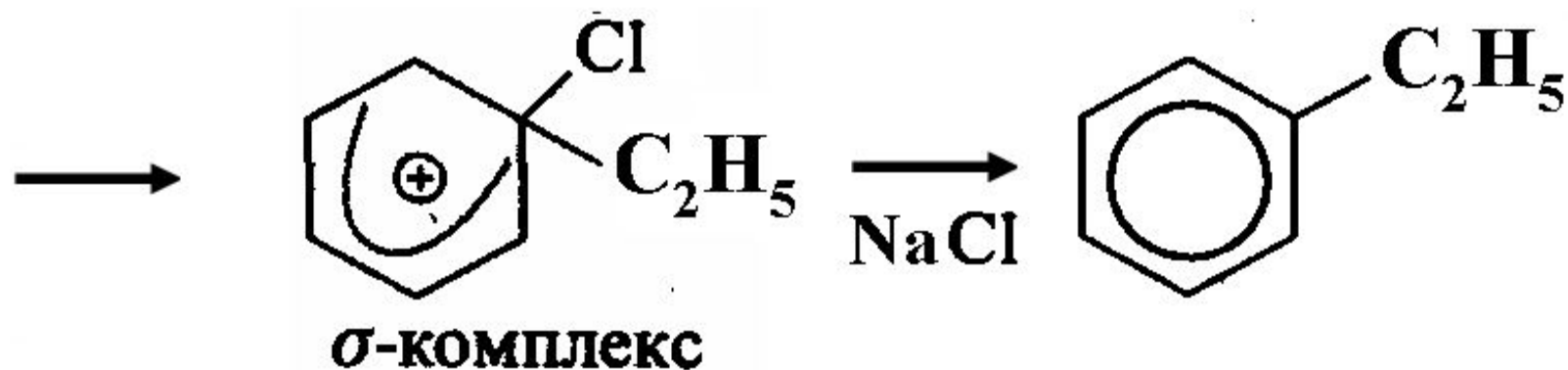
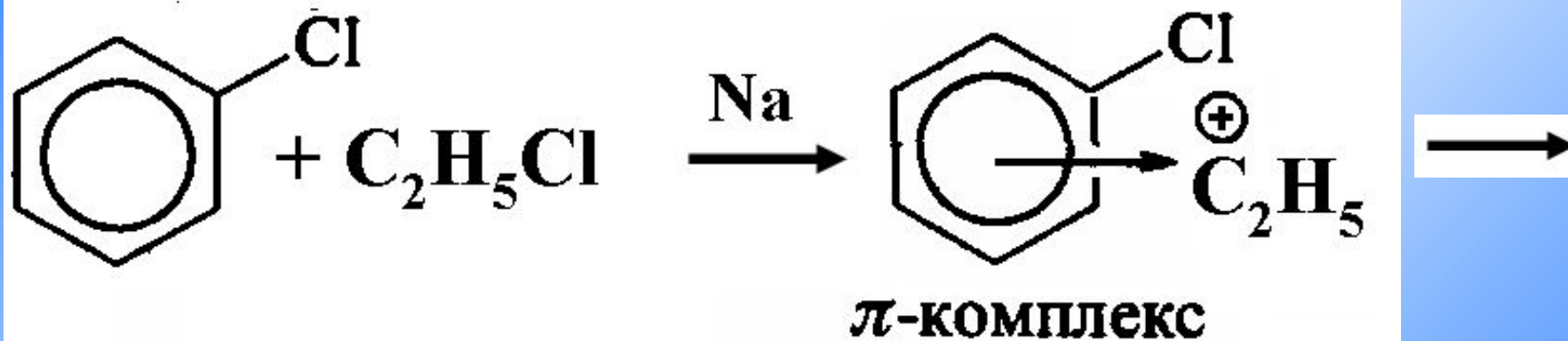
Алкилирование (по Фриделю - Крафтсу)

в качестве алкилирующих средств могут быть использованы алкилгалогениды, спирты, алкены в присутствии соответствующих катализаторов (кислоты Льюиса)



Алкилирование

(по Вюрцу - Фиттингу)



Ованизация - Крафт



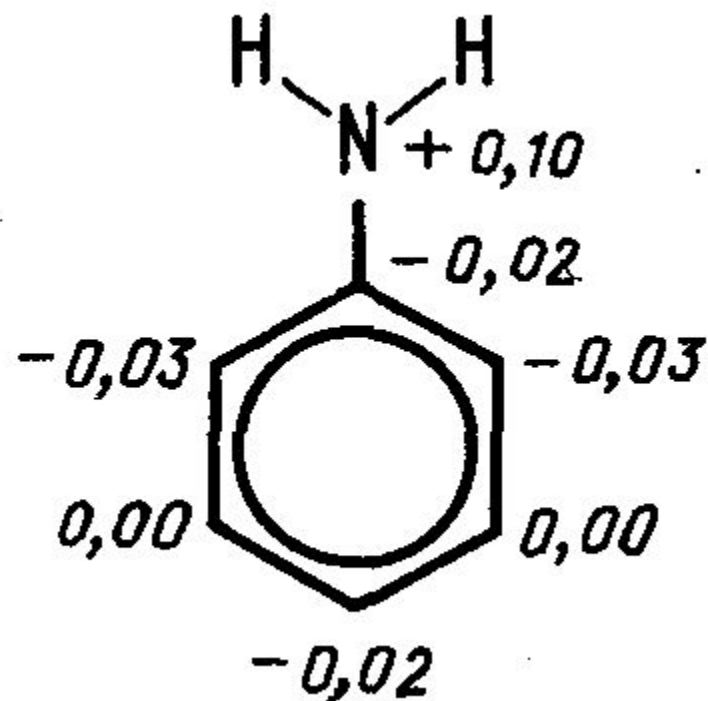
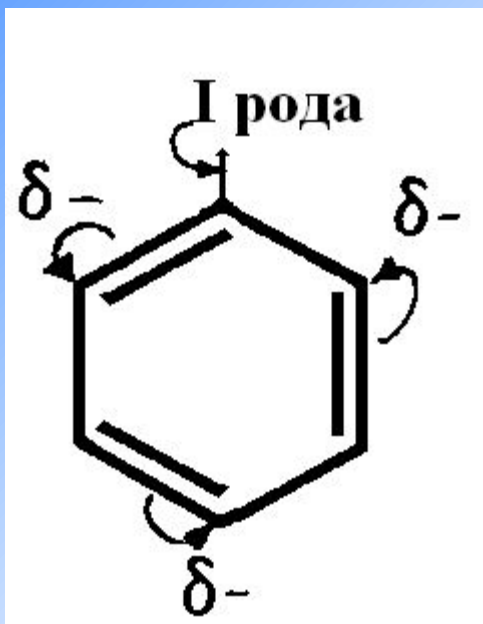
1. Prey choice - omnivorous, herbivorous, carnivorous

Заместители I и II рода

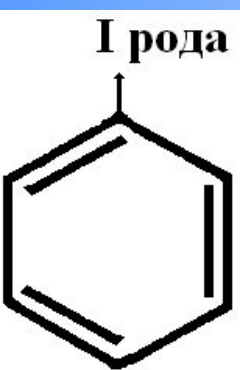
Заместители I рода (орто- и пара-ориентанты)			Заместители II рода (метаориентанты)
+ I, + M	- I < + M	- I > + M	- I, - M
- R - C₆H₅	- NR₂ - NHR - NH₂ - OH - OR - SH - SR	- F - Cl - Br - I	- CF₃ - CH=O - CR=O - COOH - COOR - NO₂ - NO - CN
Доноры электронной плотности		Акцепторы электронной плотности	



Орто- и пара-ориентанты (статистические факторы)



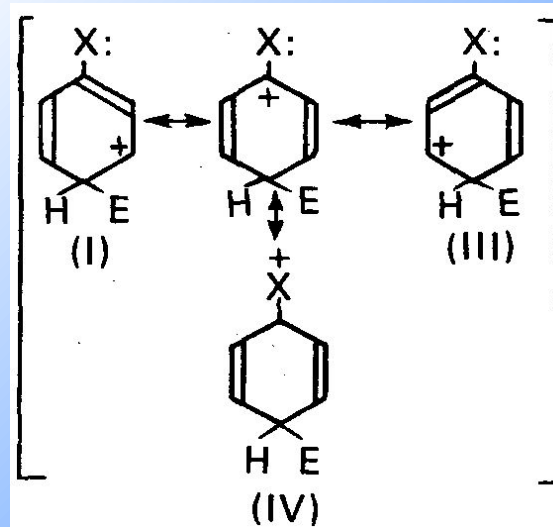
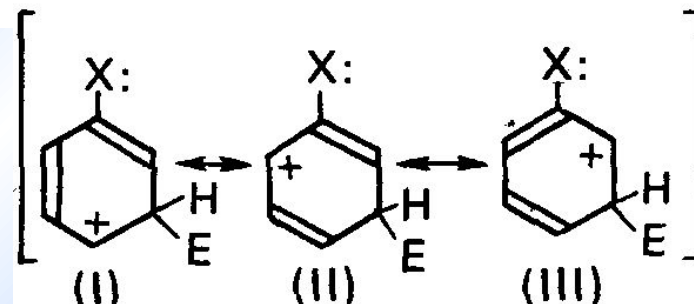
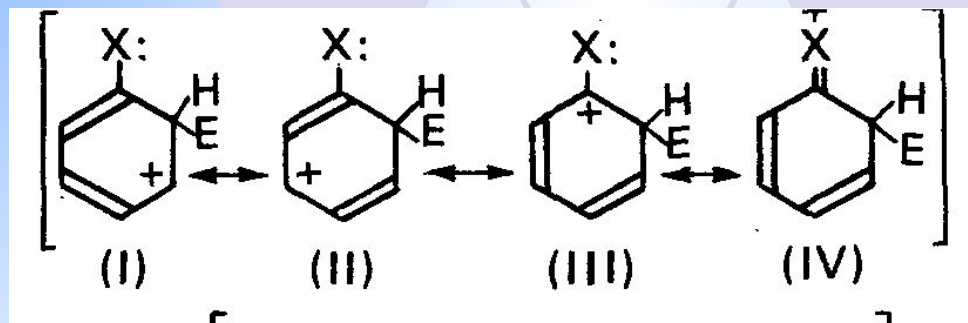
Орто- и пара-ориентанты (динамические факторы)



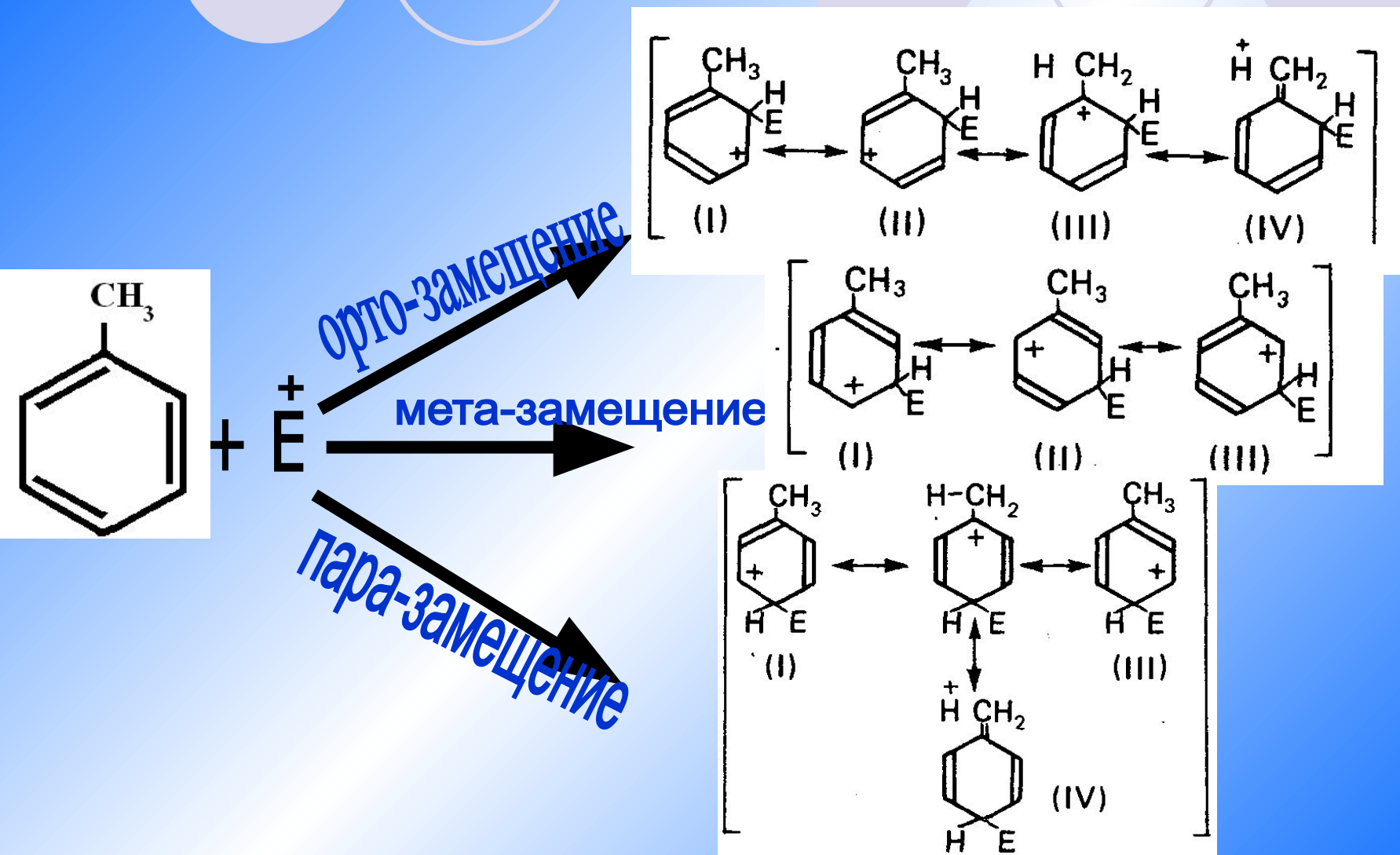
орто-замещение

мета-замещение

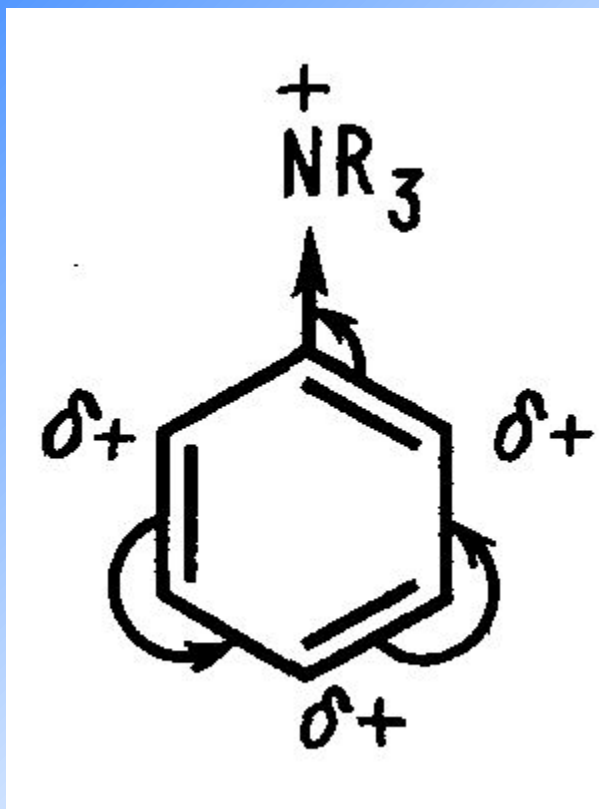
пара-замещение



Орто- и пара-ориентанты (динамические факторы)



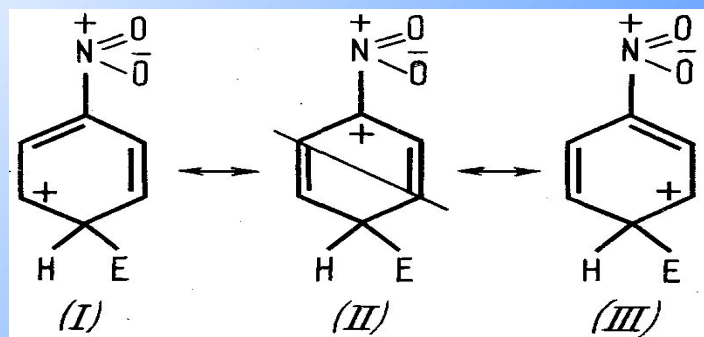
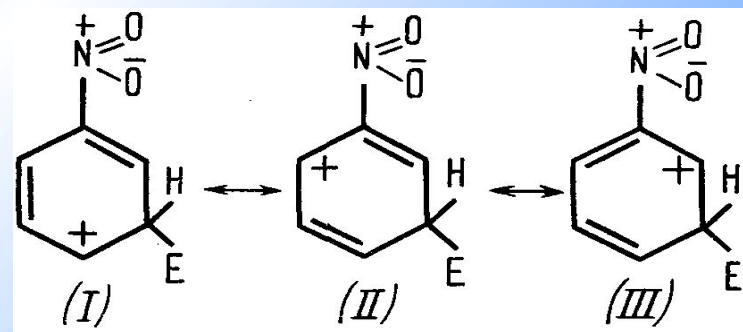
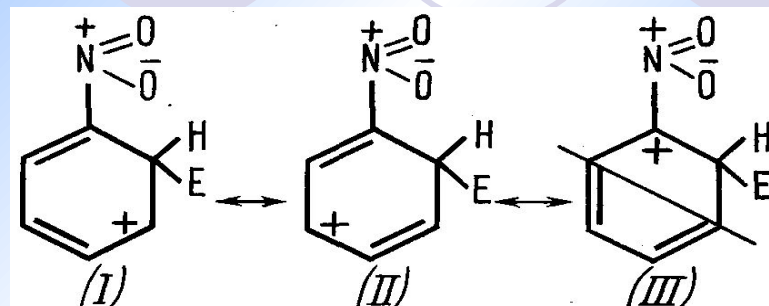
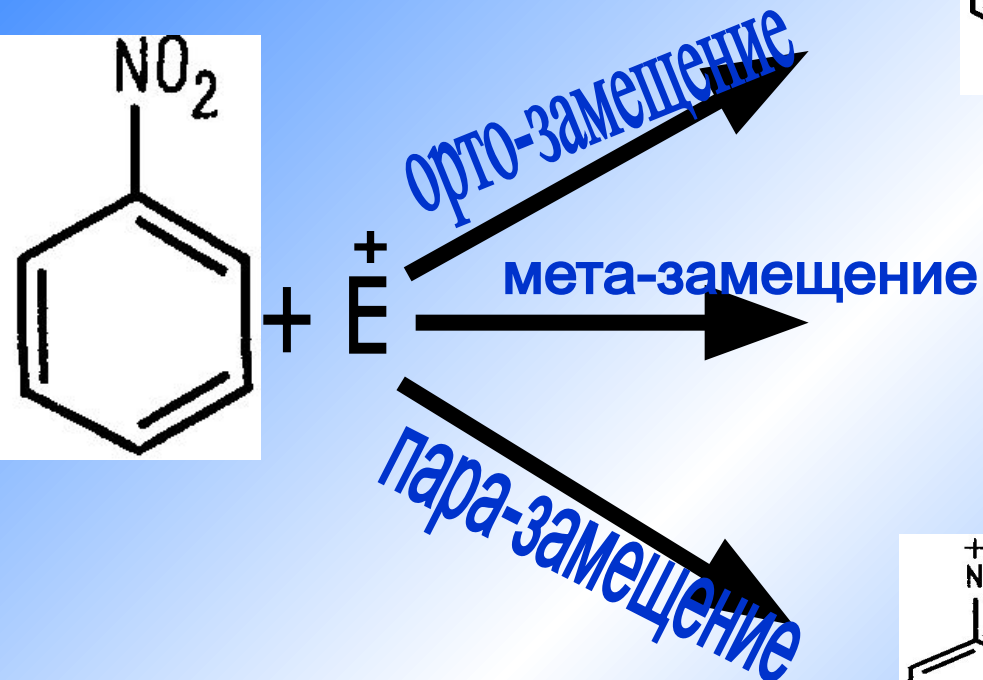
Мета-ориентанты (статистические факторы)



триалкил-
фениламмоний

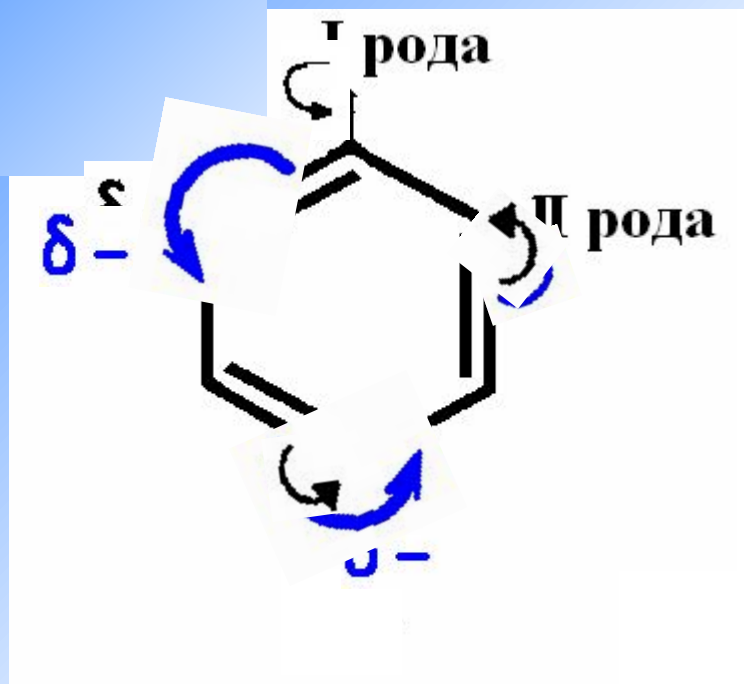


Мета-ориентанты (динамические факторы)

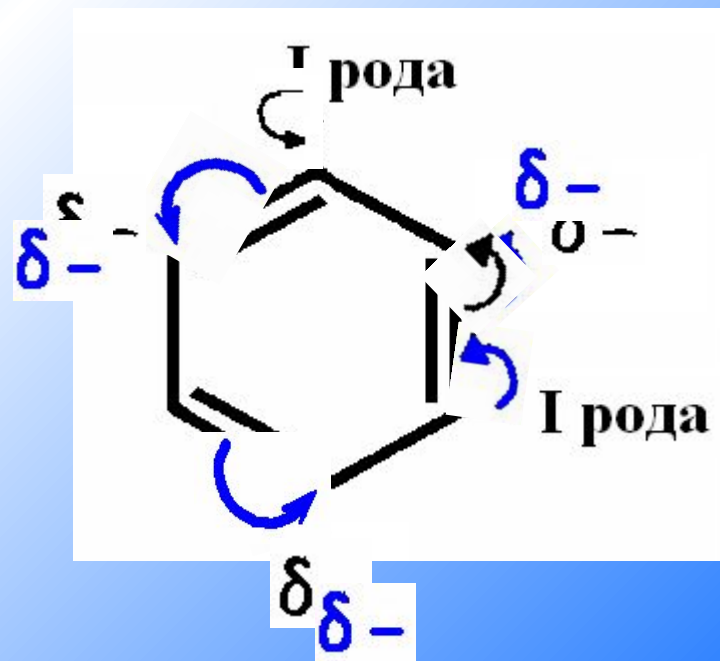


Согласованная ориентация

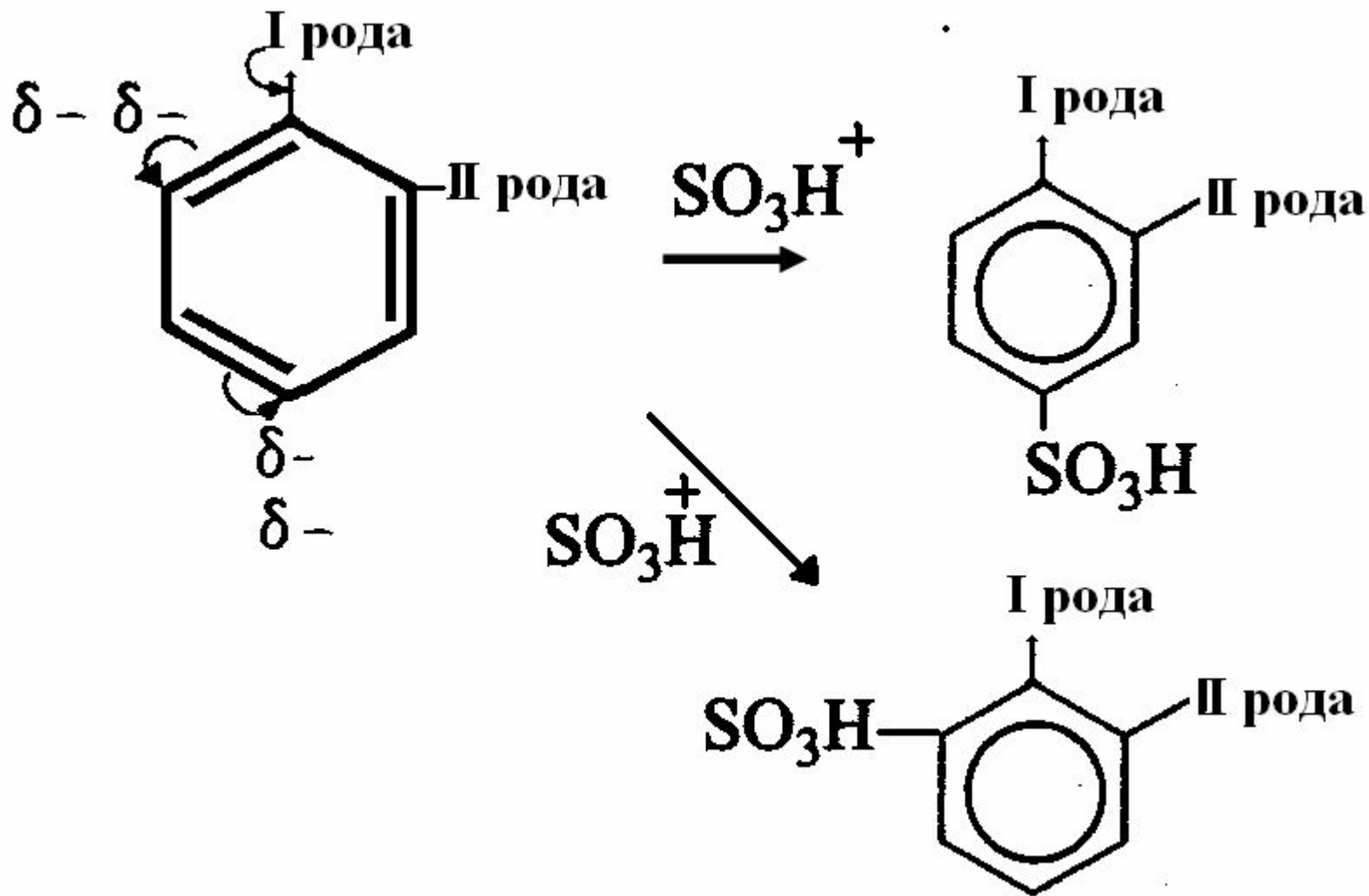
1. Заместители разного рода орто- и пара-ориентированные



2. Заместители одного рода мета-ориентированные

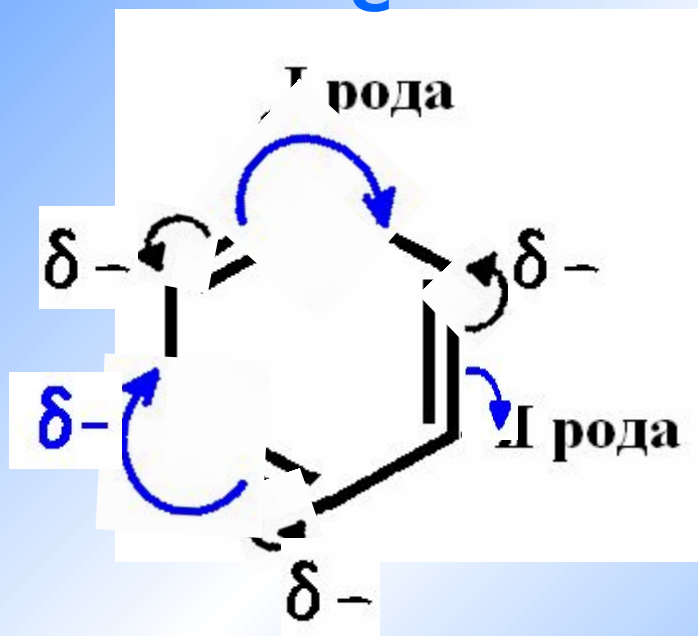


Согласованная ориентация

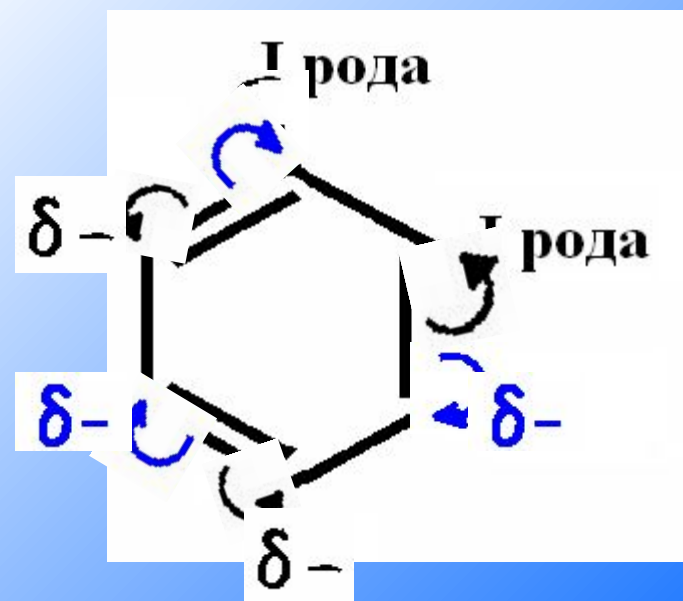


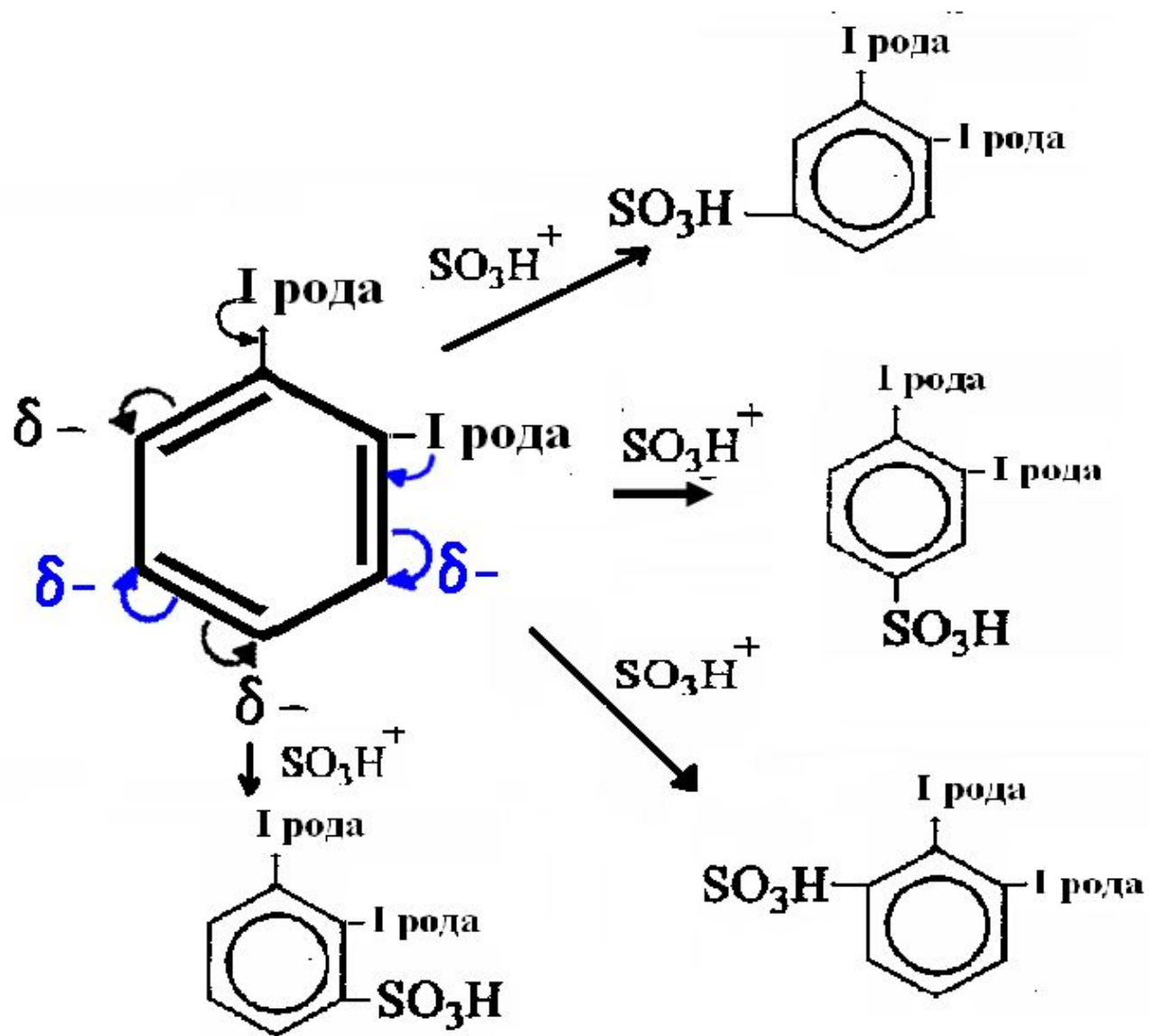
Несогласованная ориентация

1. Заместители разного рода мета- ориентированны е



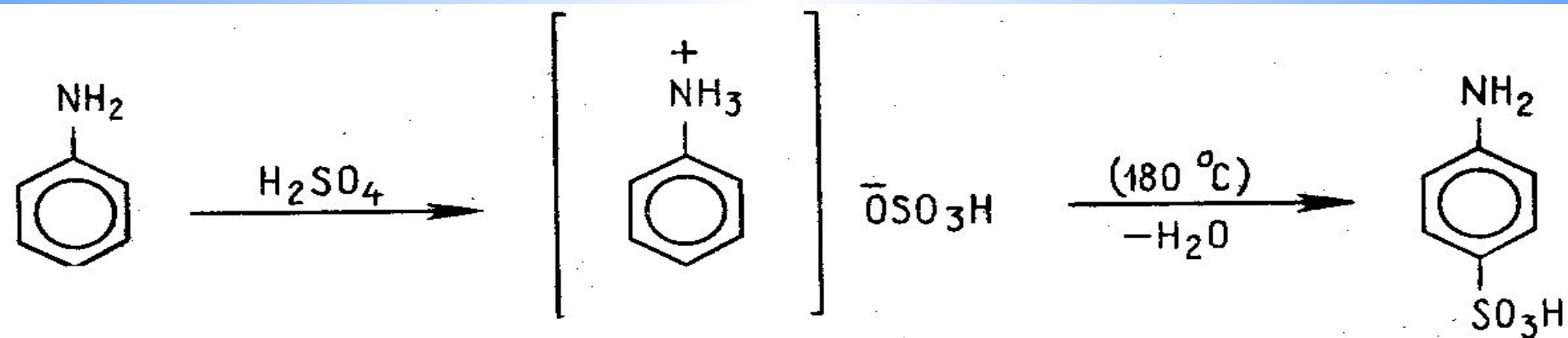
2. Заместители одного рода орто- и пара- ориентированные





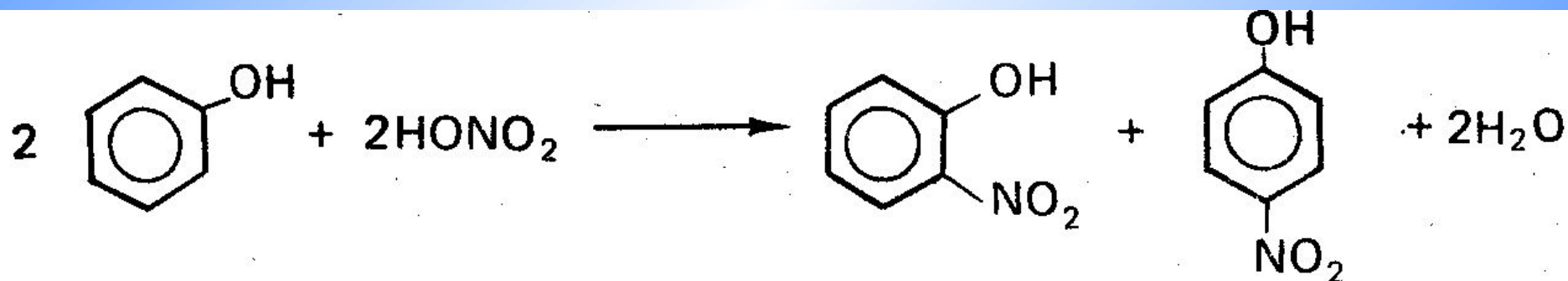
Примеры реакций S_E для заместителей I рода

1. сульфирование анилина



Примеры реакций SE для заместителей I рода

2. нитрование фенола



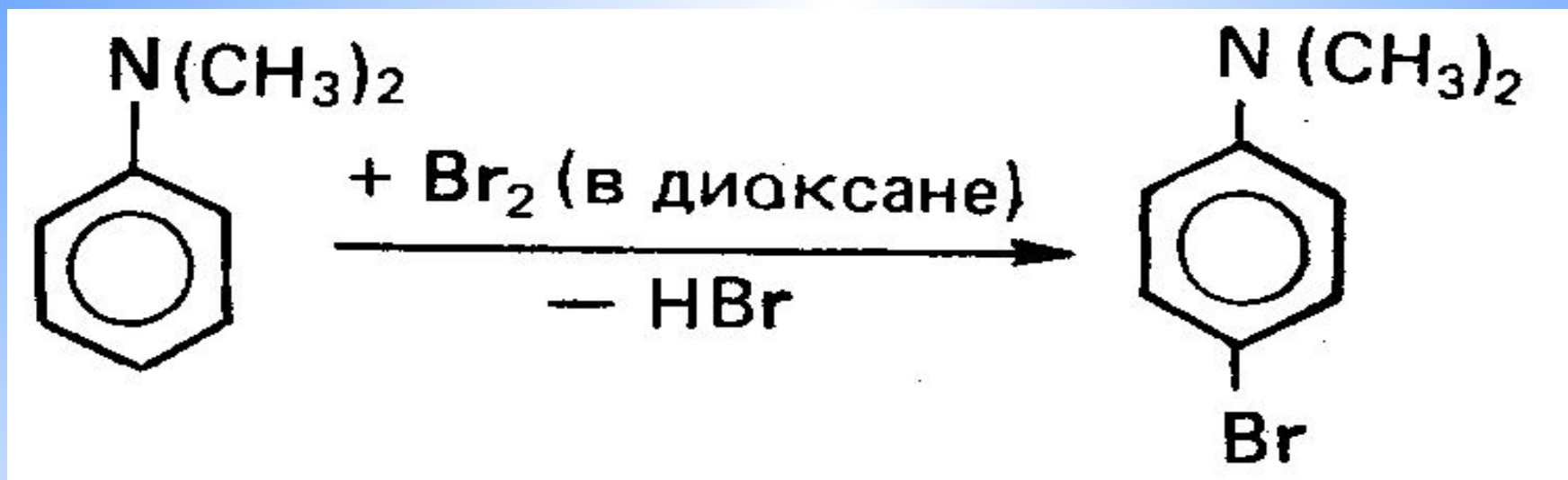
Примеры реакций SE для заместителей I рода

3. сульфирование толуола



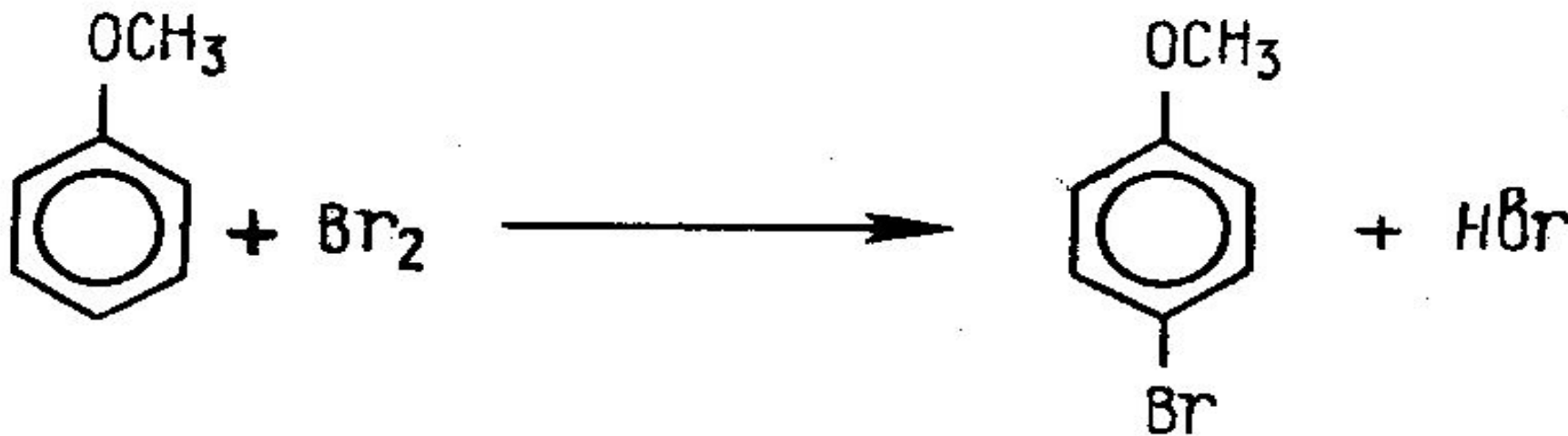
Примеры реакций SE для заместителей I рода

4. бромирование диметиланилина



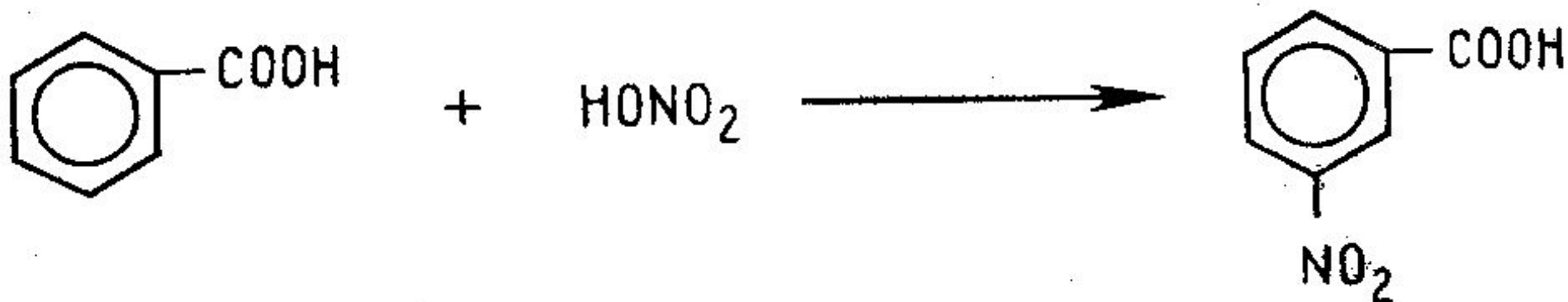
Примеры реакций SE для заместителей I рода

5. бромирование анизола



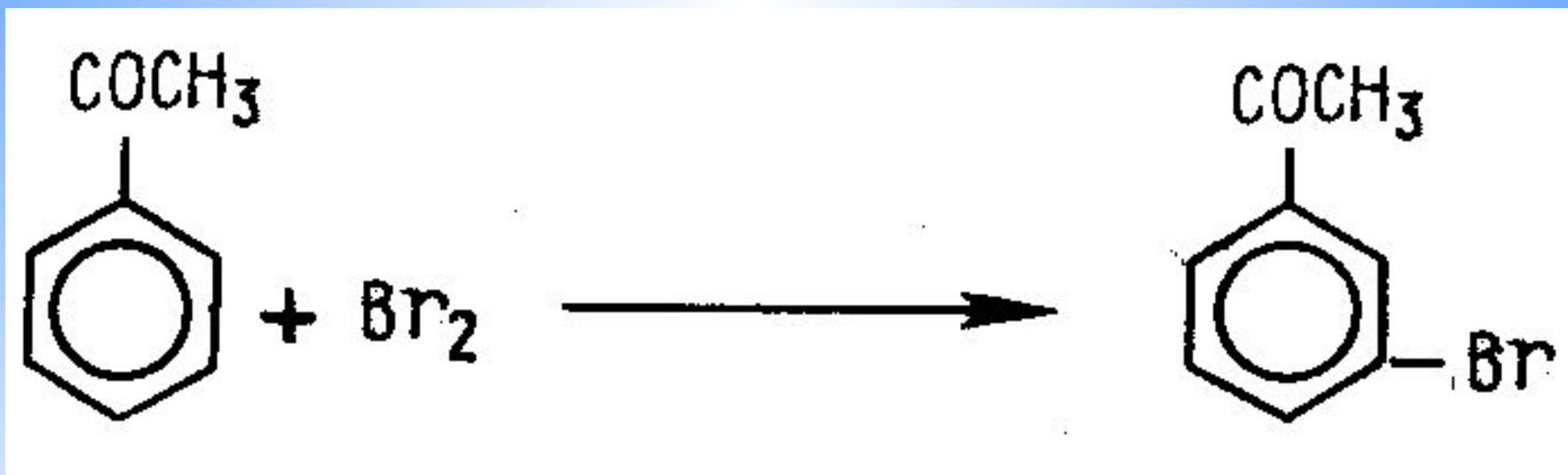
Примеры реакций S_E для заместителей II рода

1. нитрование бензойной кислоты



Примеры реакций SE для заместителей II рода

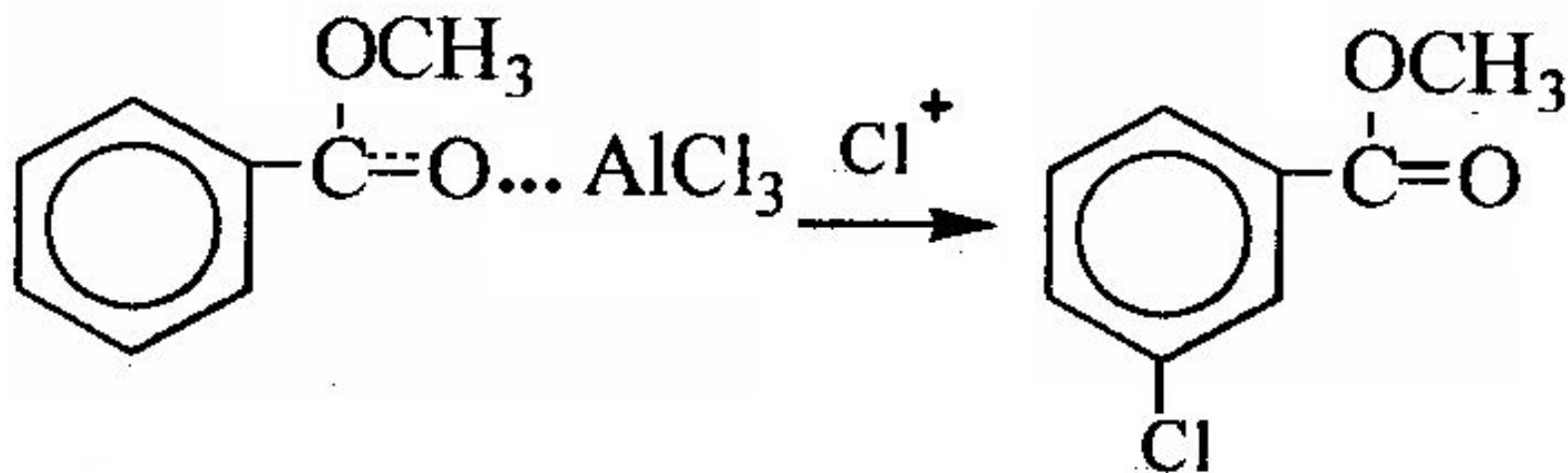
2. бромирование ацетофенона



Примеры реакций SE для заместителей II рода



Примеры реакций SE для заместителей II рода



Литература



1. Ким А.М. Органическая химия. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 842 с.
2. Органический синтез/ Н. В. Васильева и др. – М.: Просвещение, 1986. – 367 с., ил.
3. Перекалин В.В. и др. Органическая химия. – М.: Просвещение, – М., 1982. – 560 с.
4. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. В 2-х т. – М.: Высшая школа, 1981.
5. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х т. – М.: ИКЦ Академкнига, 2005.
6. Шабаров Ю.С. Органическая химия. В 2-х т. – М.: Химия, 1996.

