

ЛЕКЦИЯ 5

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ и ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ РЯДАХ S_E

План

5.1. Реакции S_E для бензоидных ароматических соединений

5.2. Ориентирующее влияние заместителей

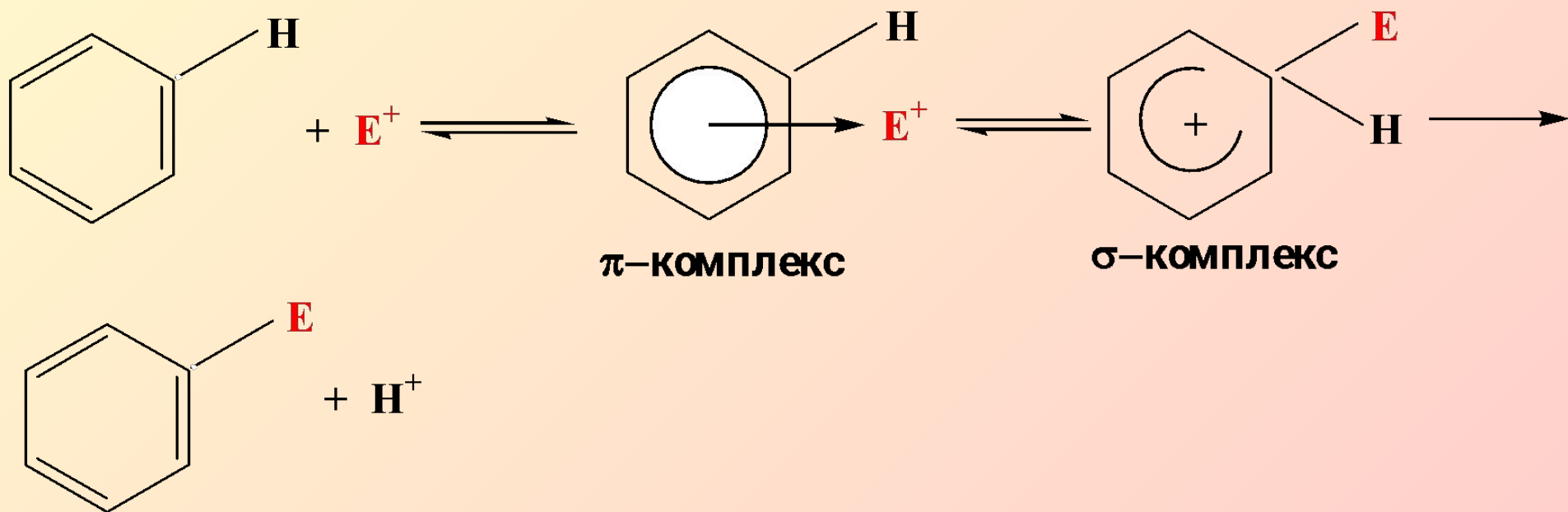
5.3. Реакции S_E в гетероциклических соединениях

5.1. Реакции S_E для бензоидных ароматических соединений

**Электрофильное замещение
при атоме углерода в sp^2 -
гибридизации наиболее
характерно для
ароматических соединений**

**Соединения с двойными
связями неароматического
характера гораздо легче
вступают в реакции
электрофильного
присоединения, чем
замещения**

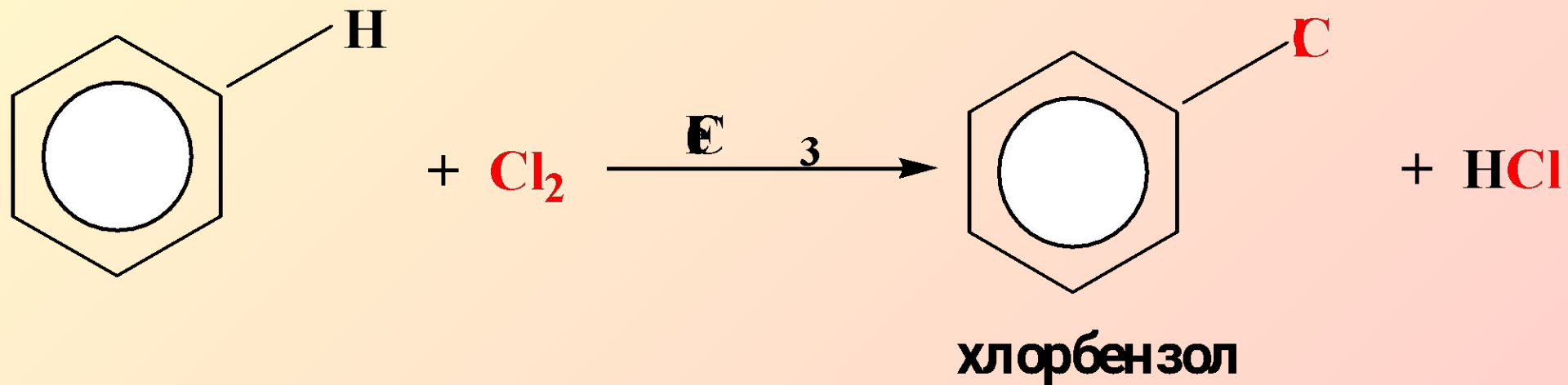
Схема механизма S_E в ряду ароматических соединений



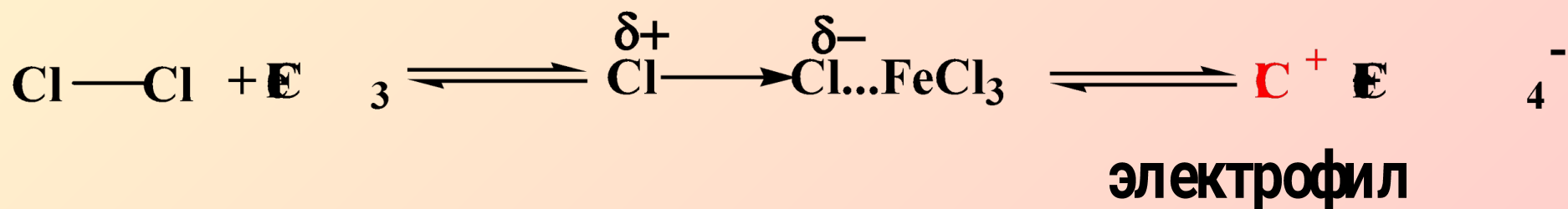
**Электрофильное замещение в
ароматическом ряду начинается с
атаки π -электронной системы
ароматического кольца
электрофильной частицей (для
этого нужны сильные
электрофилы, которые, как
правило, генерируются с
помощью катализатора)**

Примеры реакций S_E для бензола:

1. Галогенирование

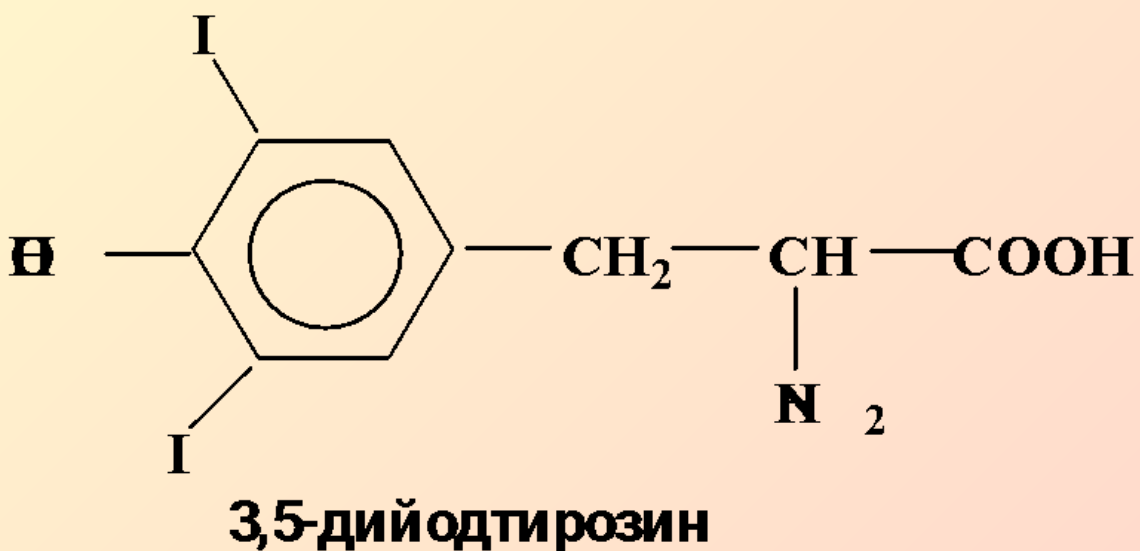
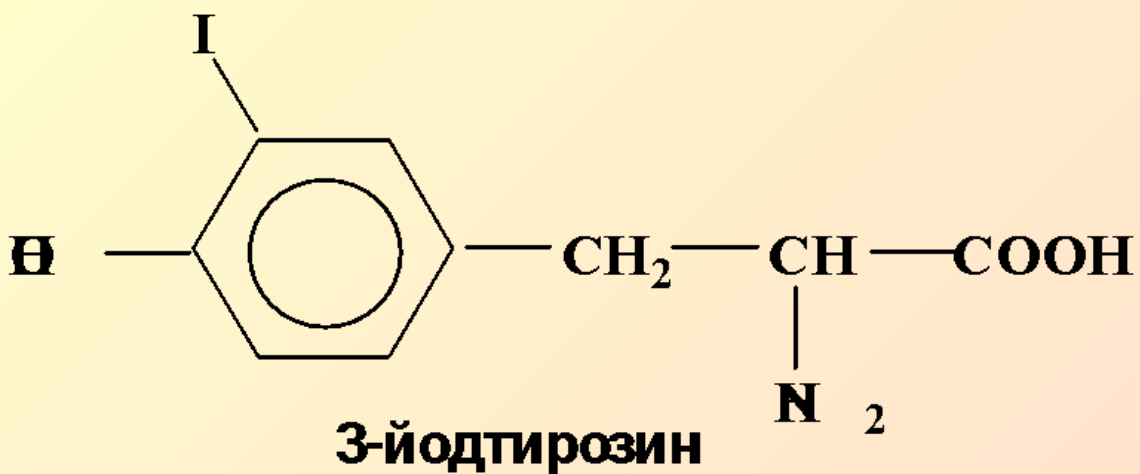


В качестве электрофила выступает
либо комплекс галогена с кислотой
Льюиса (FeCl_3), либо катион,
образующийся в результате
диссоциации этого комплекса



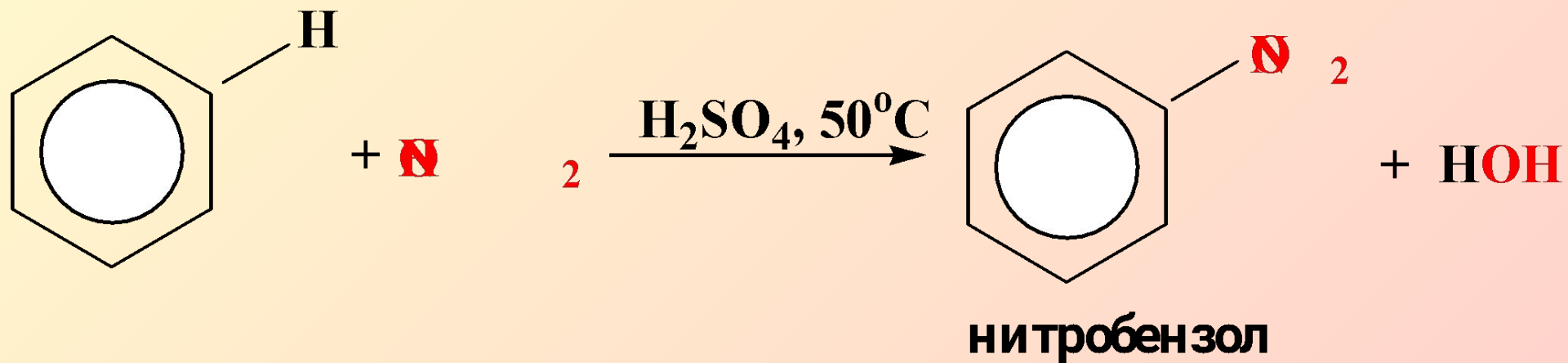
В организме по механизму S_E протекает очень важная реакция иодирования.

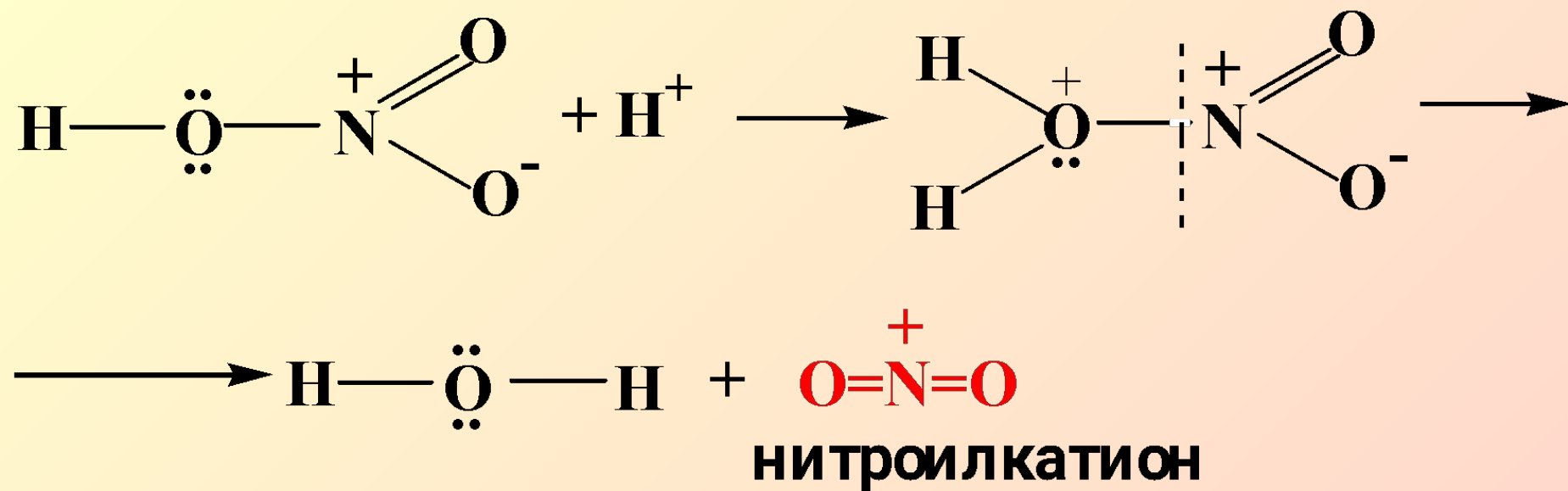
Гормоны щитовидной железы имеют в своем составе иодпроизводное одной из α -аминокислот — тирозина



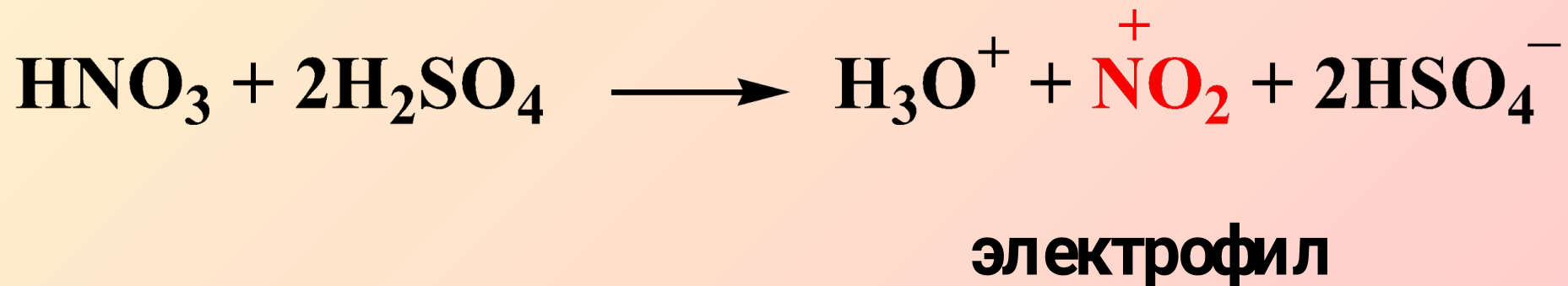
Эти два
йодсодержащих
соединения
участвуют в
биосинтезе гормонов
щитовидной железы

2. Нитрование

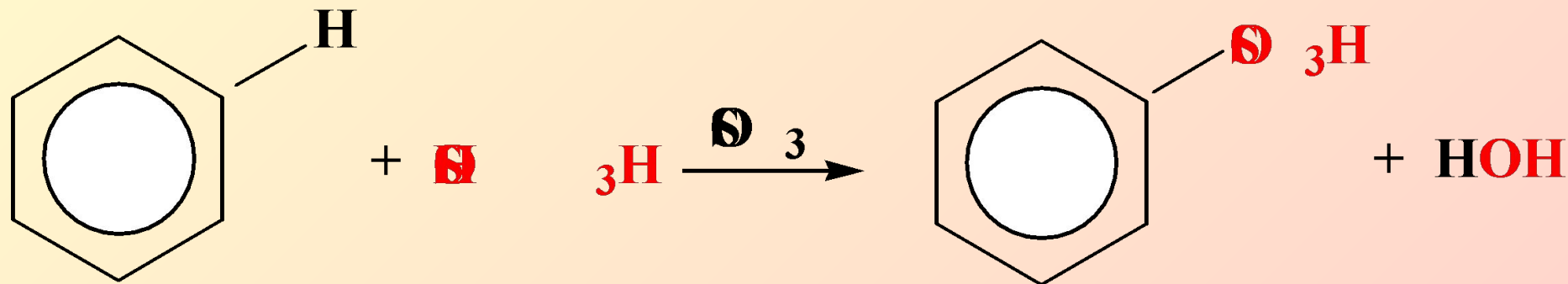




В общем виде:

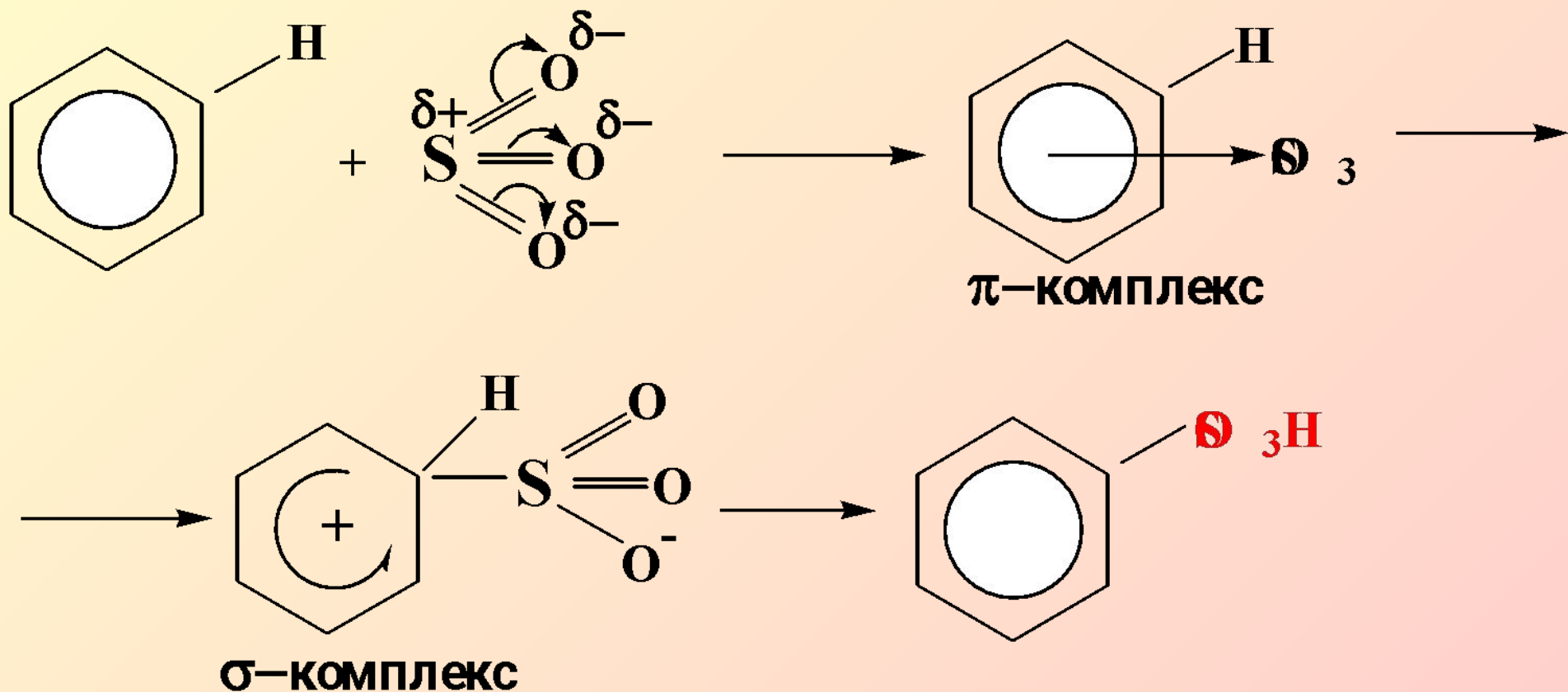


3. Сульфирование

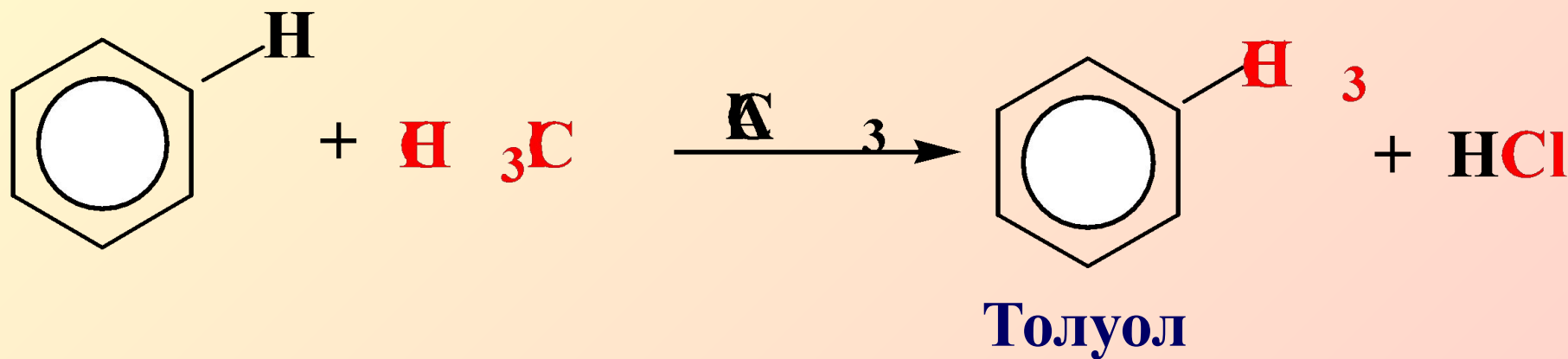


Бензолсульфокислота

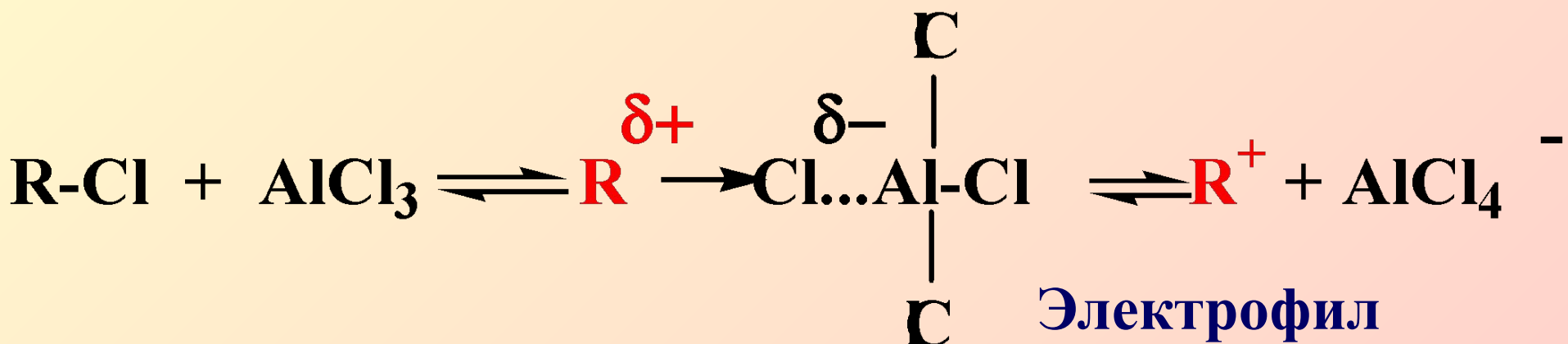
Механизм реакции сульфирования

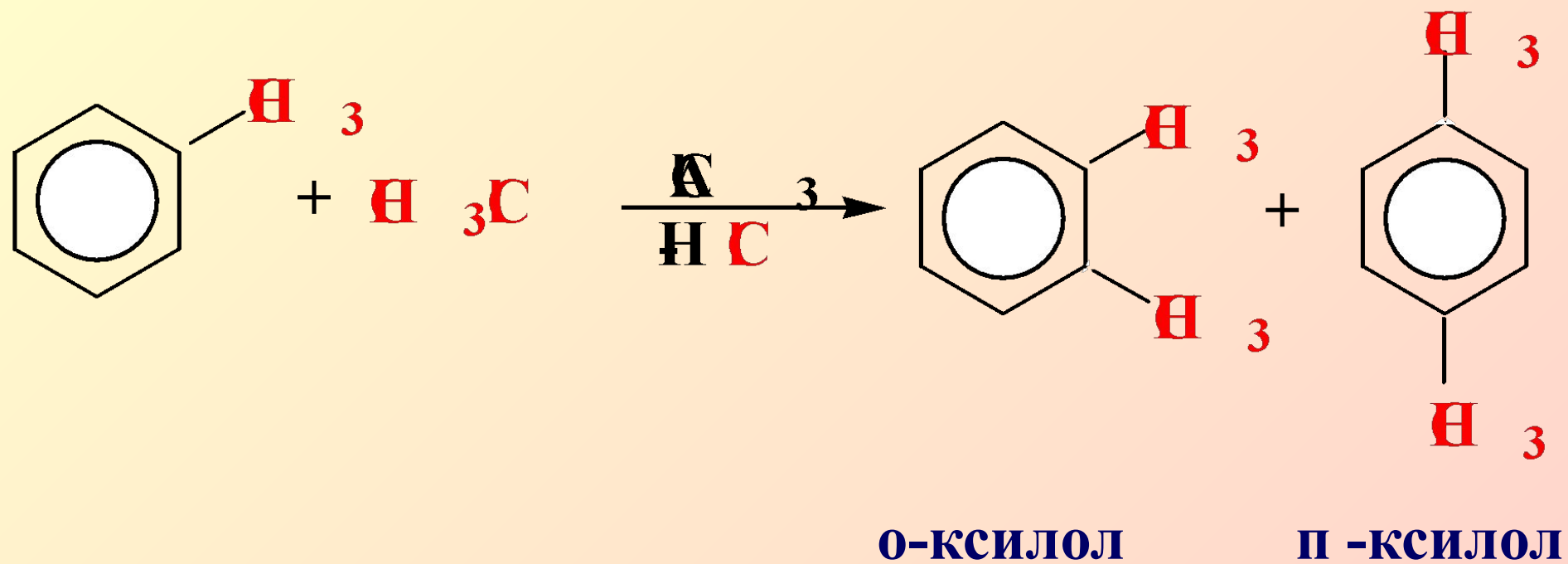


4. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

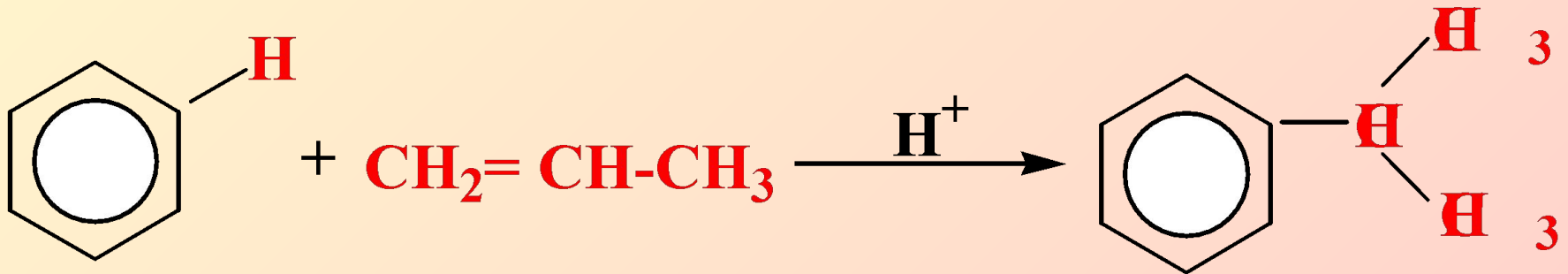


Механизм реакции алкилирования (реакция Фриделя-Крафтса)



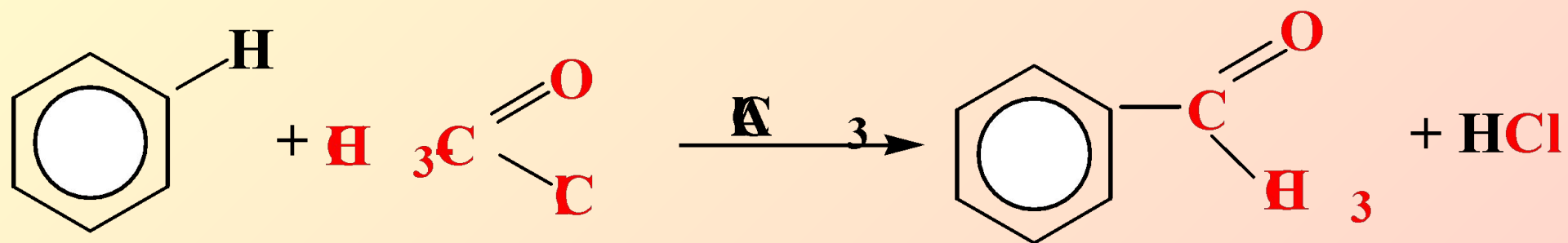


**При алкилировании пропеном в
кислой среде образуется
изопропилбензол (кумол). Реакция
имеет значение при промышленном
получении фенола**



**Изопропилбензол
Кумол**

5. Ацилирование



Хлорангидрид
уксусной кислоты

Ацетофенон

5.2. Ориентирующее влияние заместителей

Заместители делят на две группы:

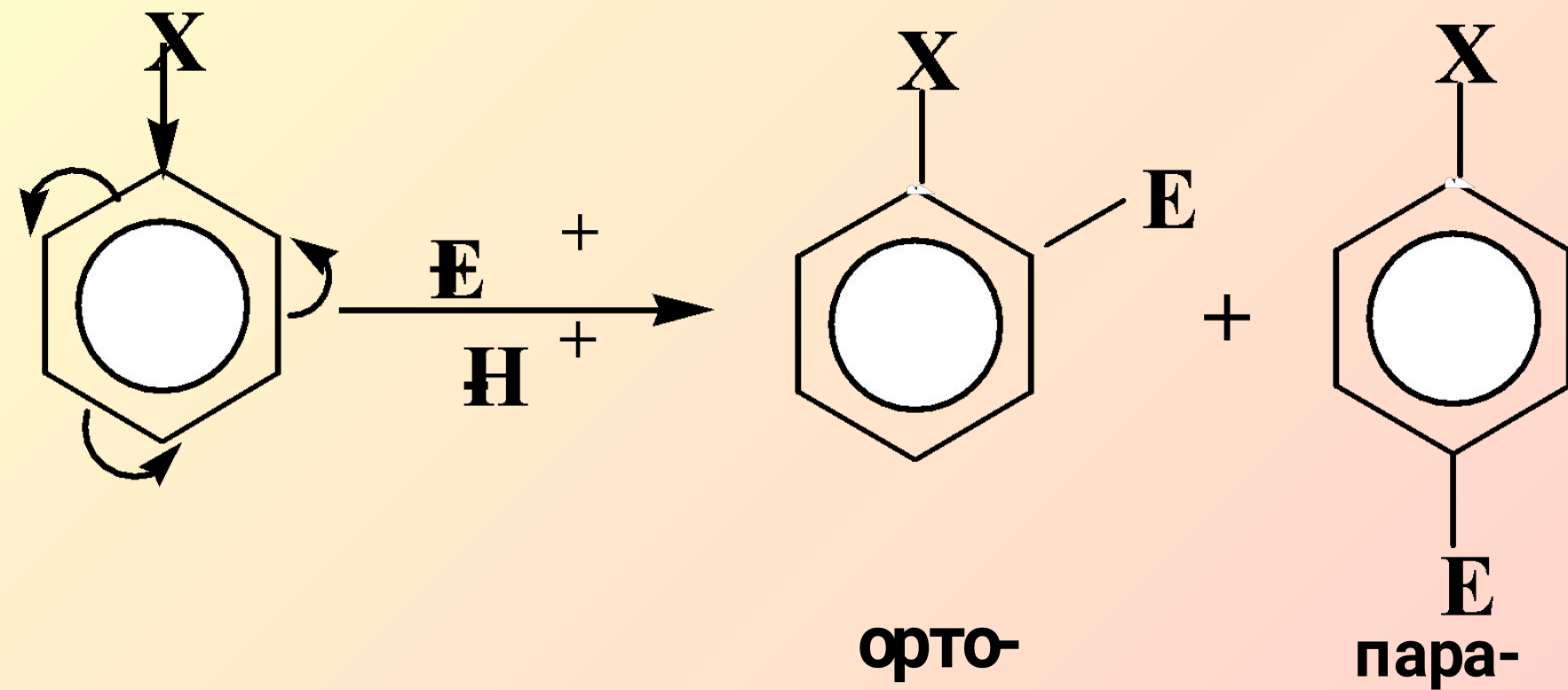
1. Ориентанты I-рода, электронодонорные заместители

алкильные группы,
проявляющие

+I эффект и группы,
проявляющие +M эффект:

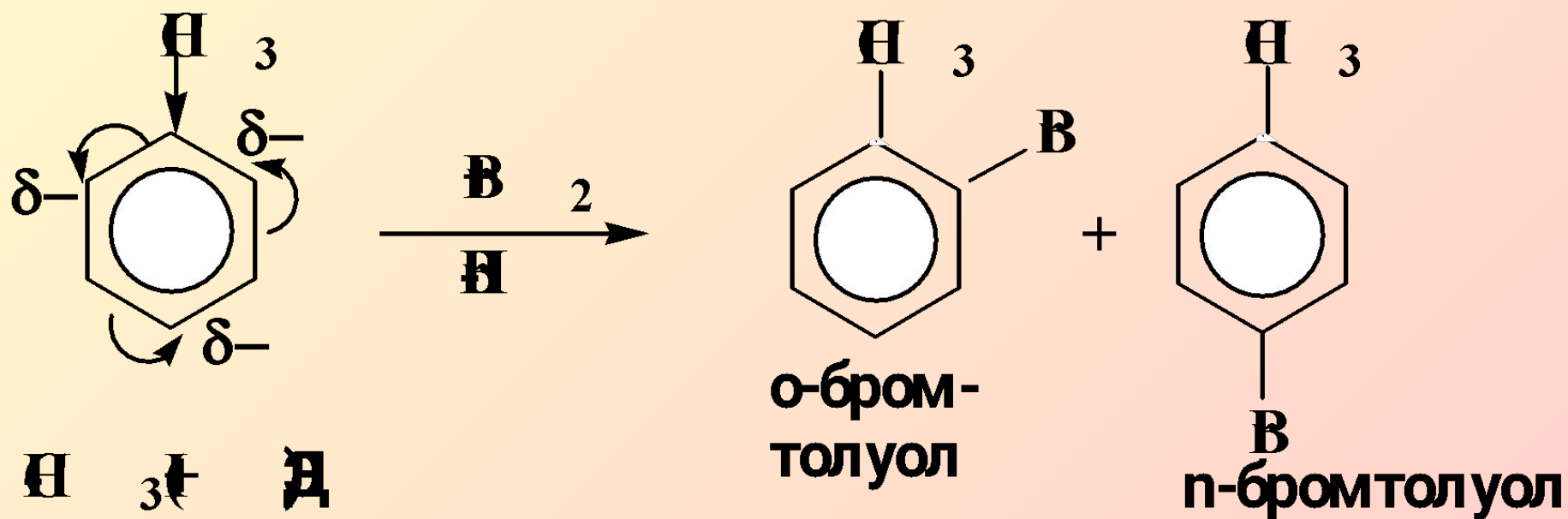
$-\text{OH}$; $-\text{OR}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NR}_2$

**Заместители I рода
облегчают электрофильное
замещение по сравнению с
незамещенным бензолом и
направляют новые
заместители в орто- и пара-
положения.**

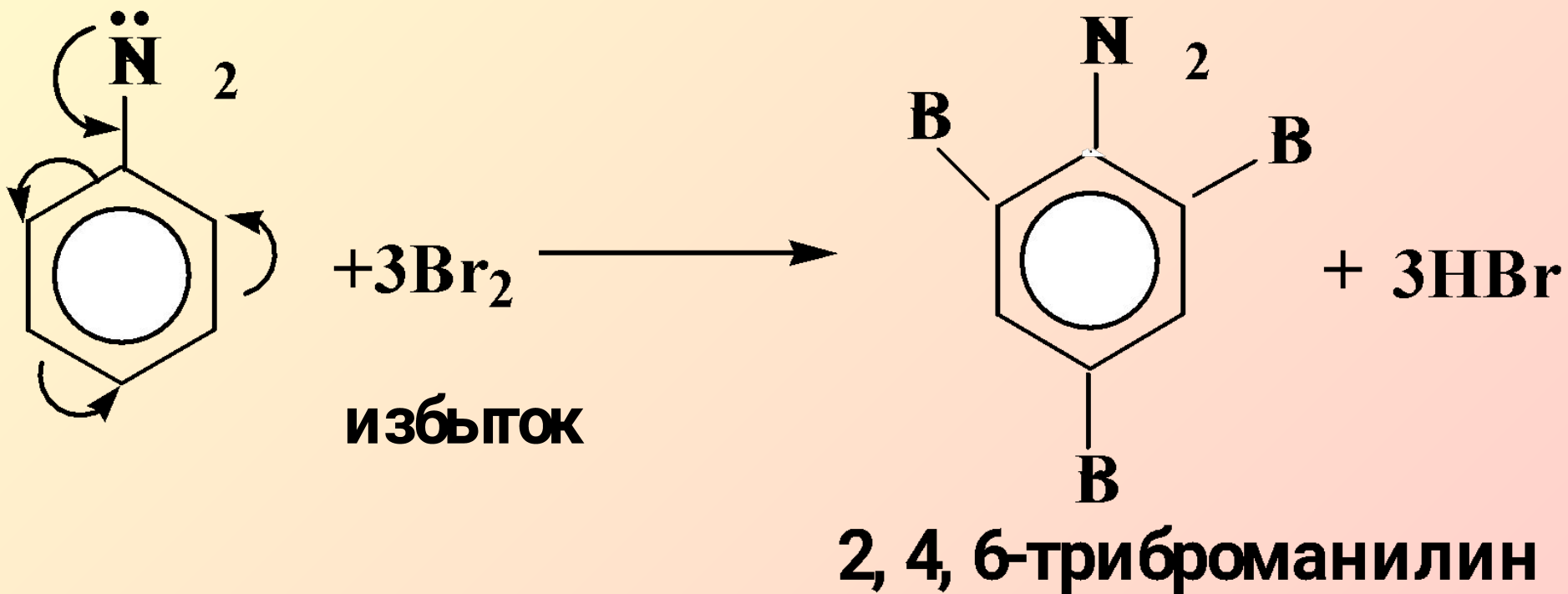


X – ЭДЗ (+I или +M)

Бромирование толуола



Бромирование анилина



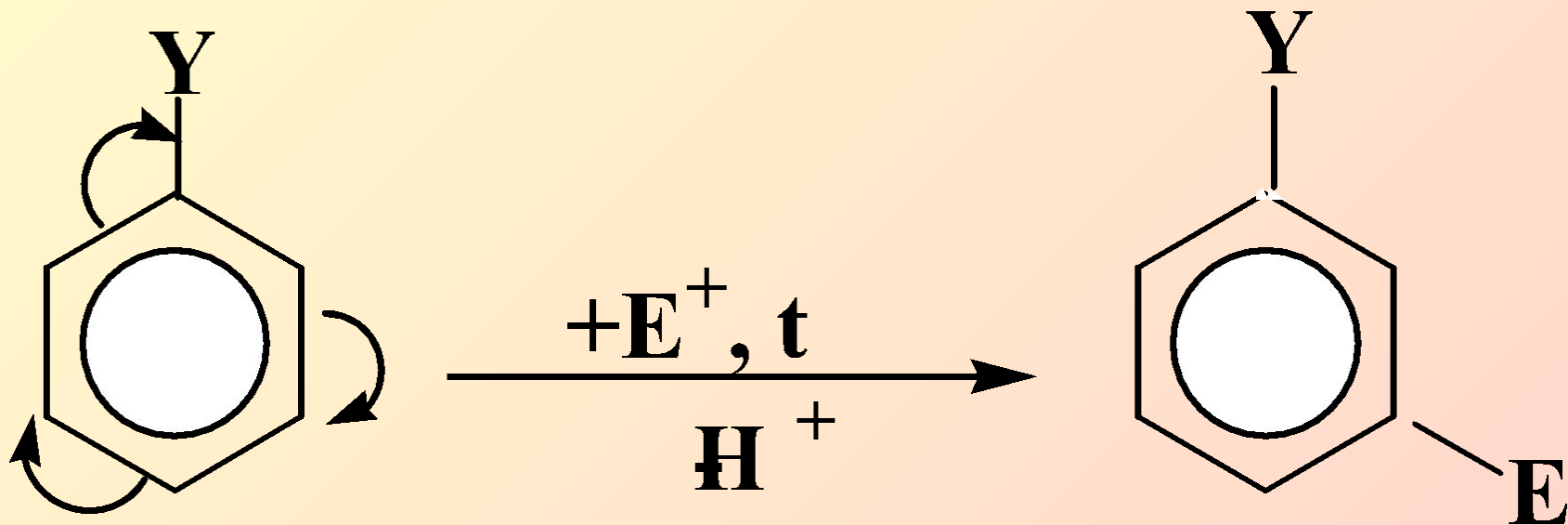
$-\text{NH}_2 : -I \ll + M(\text{ЭД})$.

2.Ориентанты II рода, электроноакцепторные заместители

проявляют –I и –M эффекты:

**$-\text{NO}_2$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CN}$; $-\text{CHO}$;
 $-\text{COOH}$**

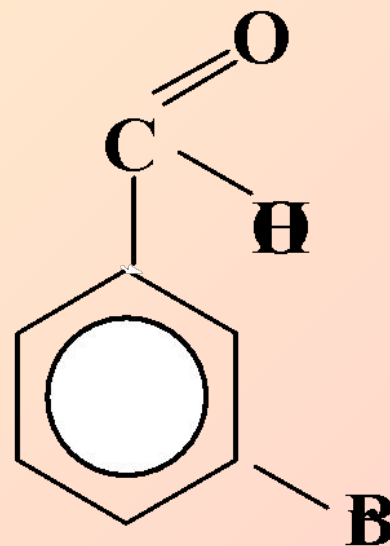
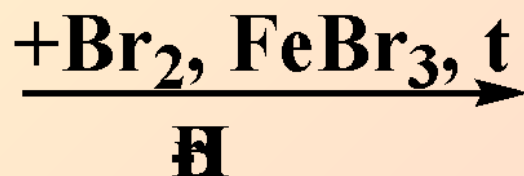
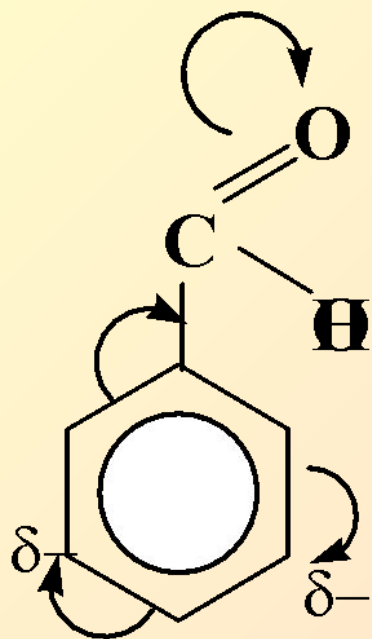
**Заместители II рода
затрудняют реакции
электрофильного замещения
по сравнению с
незамещенным бензолом,
причем входящая группа
вступает в **мета**-положение**



мета-

Y – ЭАЭ (-I или -M)

Бромирование бензойной кислоты



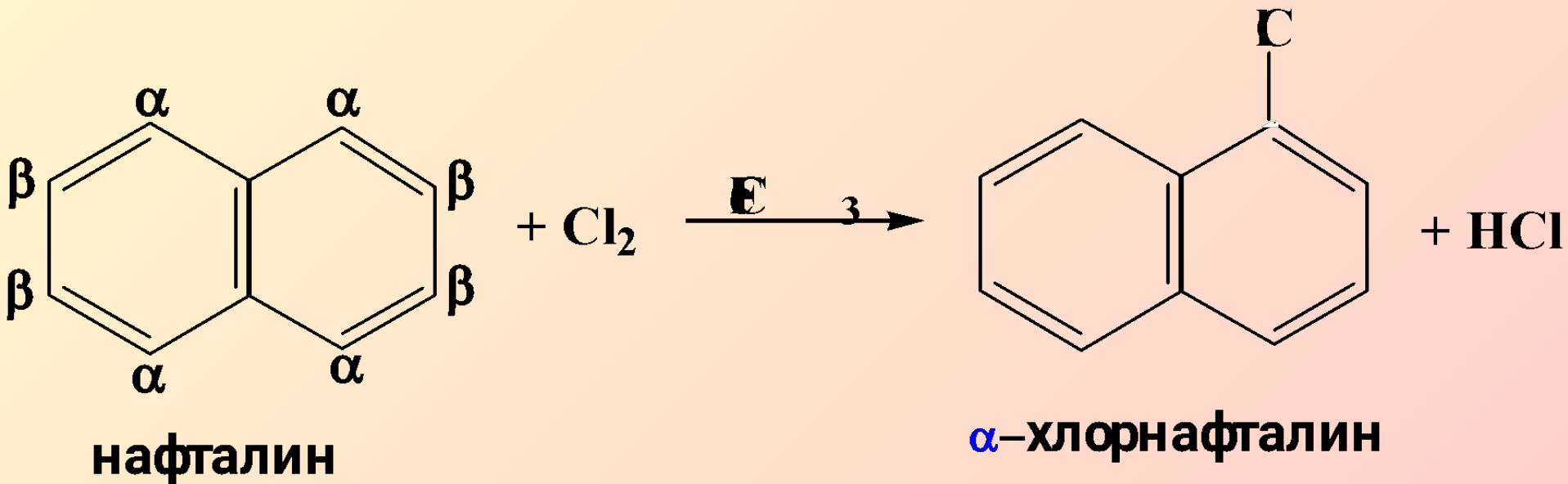
$-\text{COOH}$: $-\text{I}$, $-\text{M}$

(ЭА)

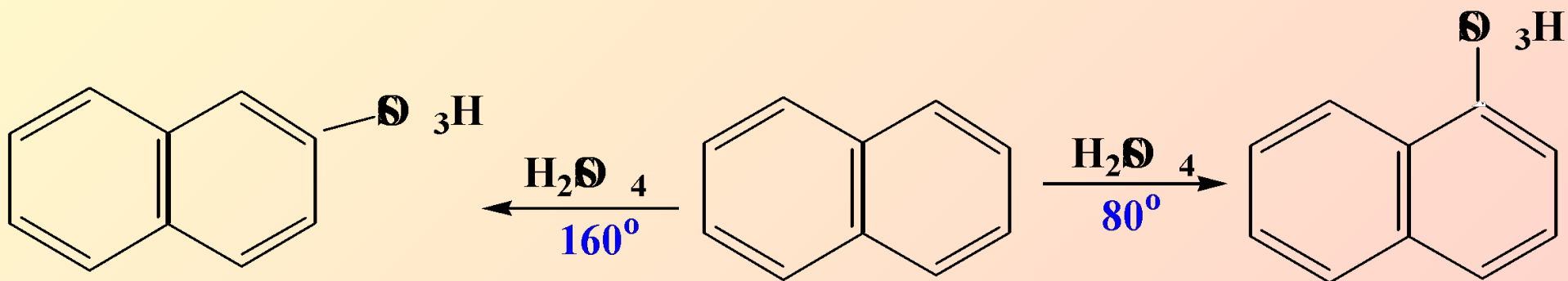
**м-бромбензойная
кислота**

Электрофильное замещение в конденсированных аренах

Галогенирование



Сульфирование



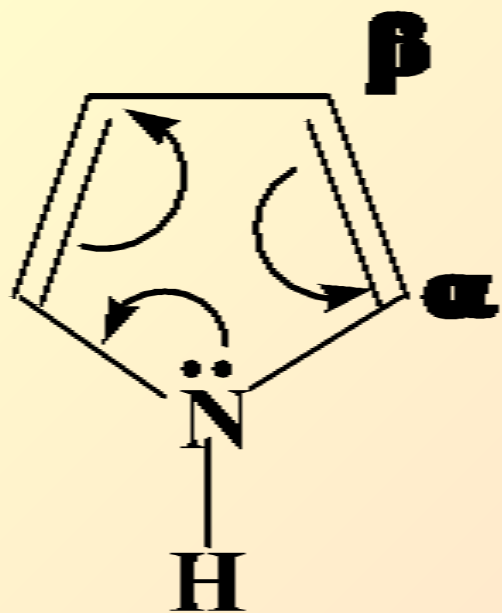
β -нафталин
сульфокислота

α -нафталин
сульфокислота

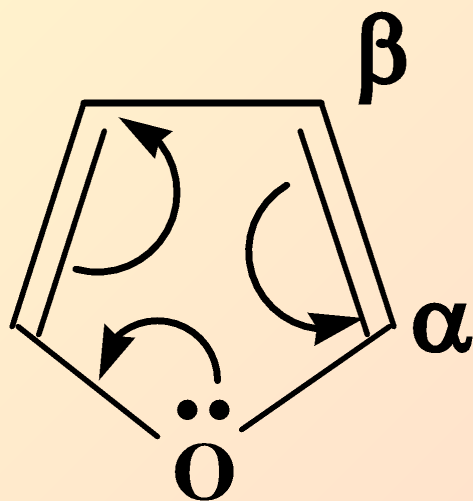
*5.3. Реакции S_E в
гетероциклических соединениях*

**Гетероатомы в
ароматических системах
могут оказывать
активирующее (пиррол,
фуран, тиофен) и
дезактивирующее влияние
(пиридин)**

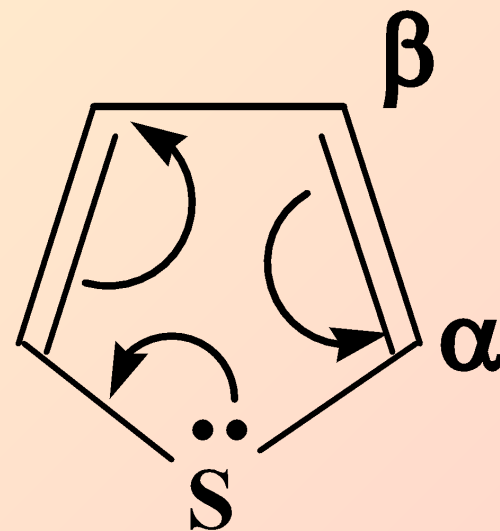
Пиррол, фуран и тиофен по сравнению с бензолом являются π -избыточными (суперароматическими системами), следствием этого является их более высокая реакционная способность по сравнению с бензолом в S_E -реакциях, и они протекают преимущественно в α -положении



Пиррол

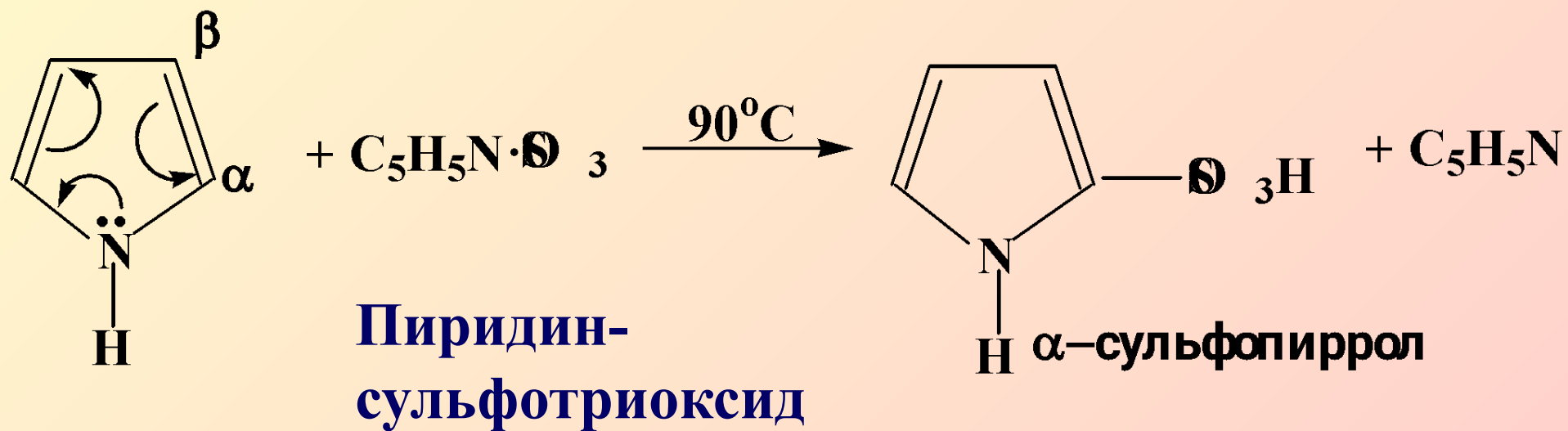


Фуран



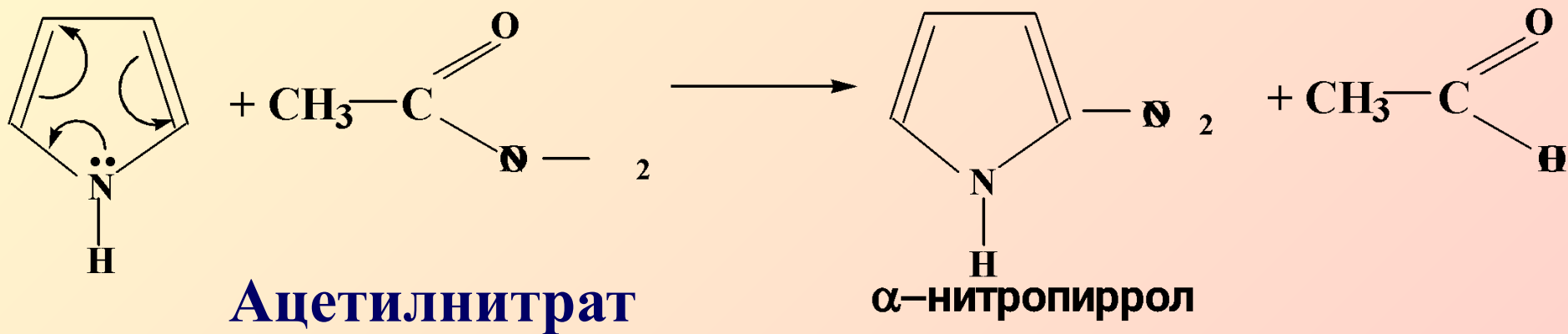
Тиюфен

Сульфирование пиррола

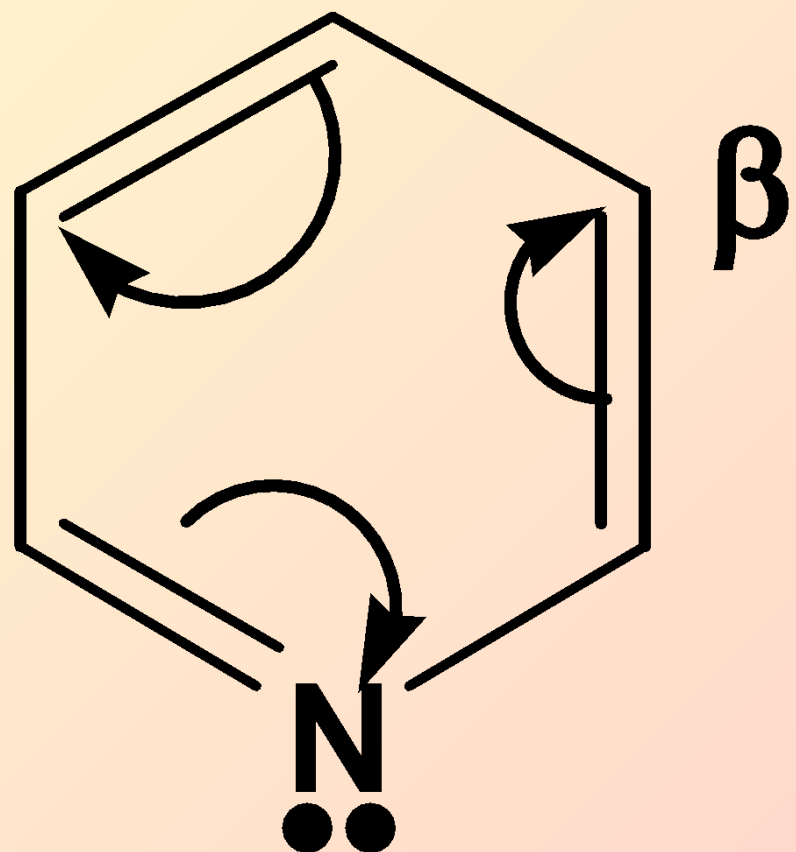


Пиррол ацидофобен

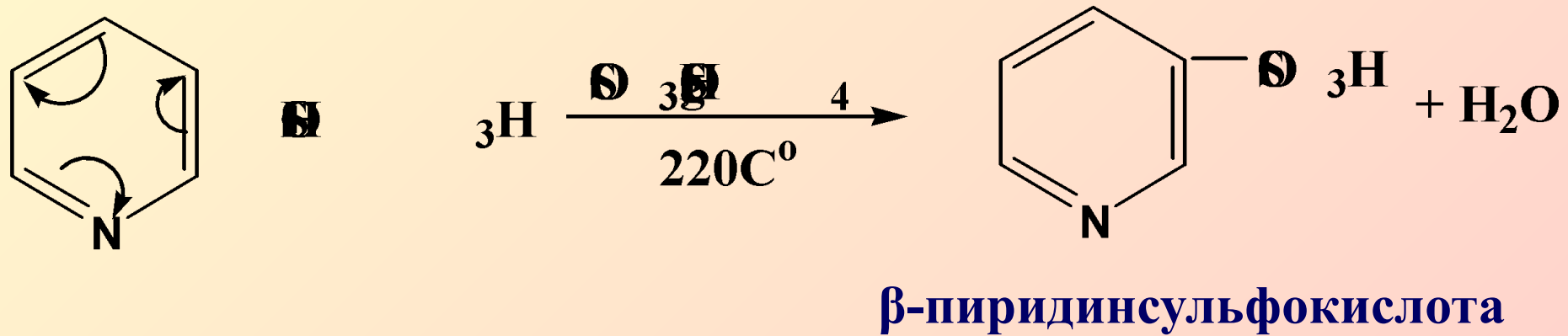
Нитрование пиррола

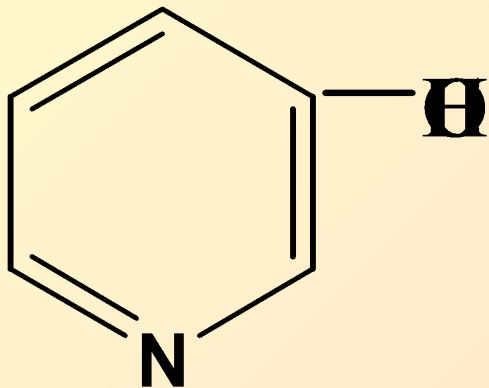


Пиридин является π -недостаточной ароматической системой. Общая электронная плотность в ароматическом кольце понижена по сравнению с бензолом и смещена к азоту, поэтому реакции S_E затруднены и протекают преимущественно в β -положение

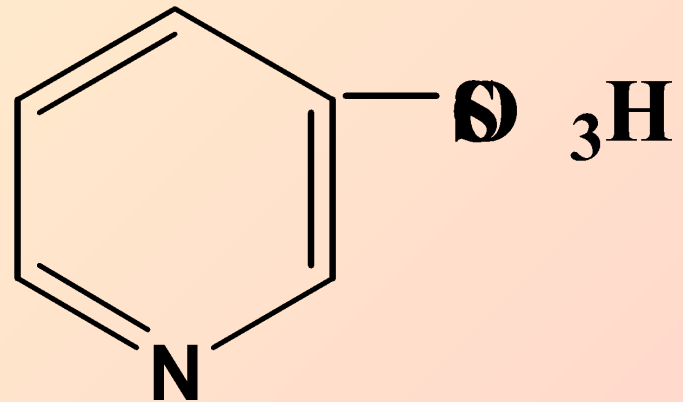


Сульфирование пиридина



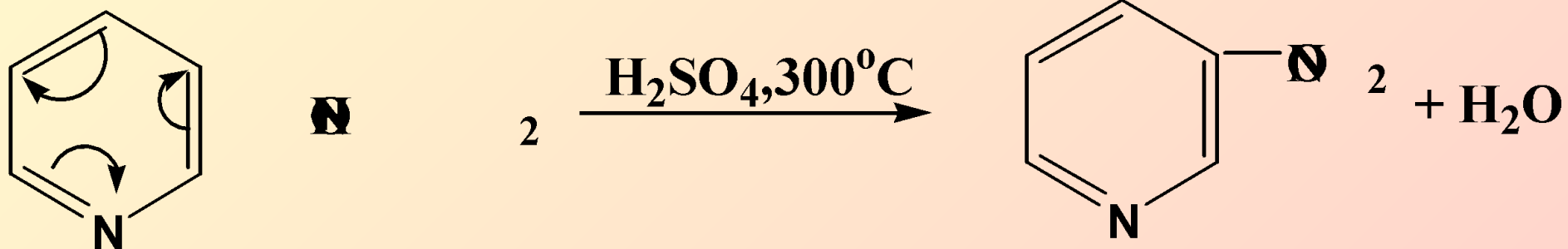


Никотиновая кислота
Пиридин-3-карбоновая
кислота



Антивита́мин
никоти́новой кислоты
Пиридин-3-сульфо́кислота

Нитрование пиридина



β-нитропиридин

**Благодарим
за внимание !**

