

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

- **Наличие высокой энергии сопряжения ароматической системы кольца обуславливает его устойчивость, поэтому арены вступают предпочтительно в реакции с сохранением ароматичности, т. е. реакции электрофильного замещения.**

ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_E)

1.1. Галогенирование. Бензол реагирует с Cl_2 и Br_2 в присутствии Kt : безводных галогенидов Al (AlCl_3 , AlBr_3), Fe (FeCl_3 , FeBr_3), Sn (SnCl_4) и Ti (TiCl_4).

1.2. Нитрование. Бензол нитруется нитрующей смесью – $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

1.3. Сульфирование. Сульфлирующие агенты – конц. серная кислота и олеум.

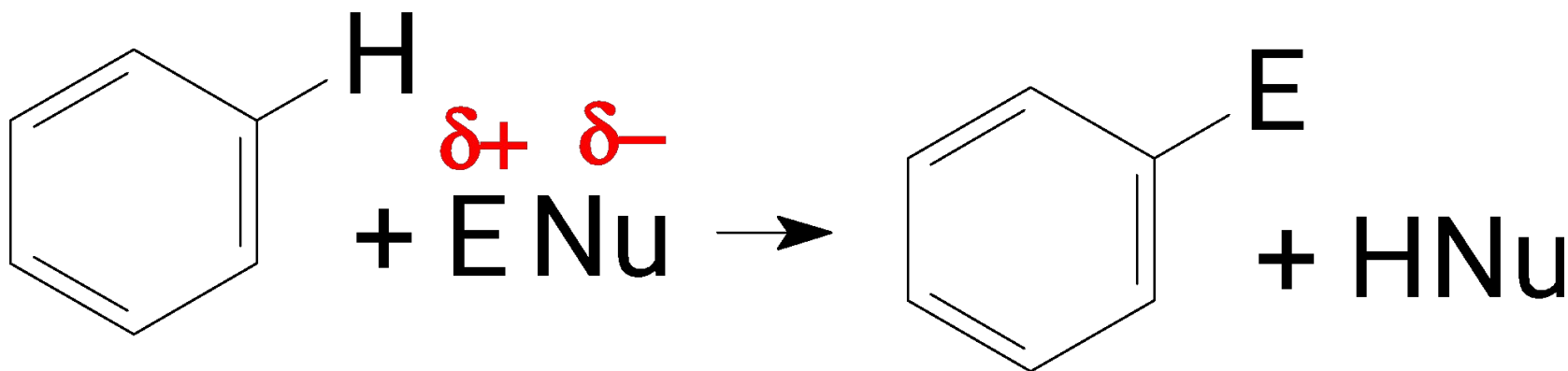
1.4. Алкилирование. В качестве реагентов используют галоидные алкилы, алкены; катализатора - кислоты Льюиса. Соединения с электроноакцепторными заместителями, дезактивирующими кольцо, в эту реакцию не вступают;

1.5. Ацилирование. Ацилирование – метод синтеза ароматических кетонов. В качестве ацилирующих агентов используют хлорангидриды (RCOCl) или ангидриды кислот $(\text{RCO})_2\text{O}$, катализатора - кислоты Льюиса

- Электрофильными реагентами являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам. Это могут быть как положительно заряженные частицы (**катионы NO_2 , Br и др.**), так и нейтральные молекулы, содержащие атомы с вакантными атомными орбиталями.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

1. Схема и механизм реакции электрофильного замещения бензола.

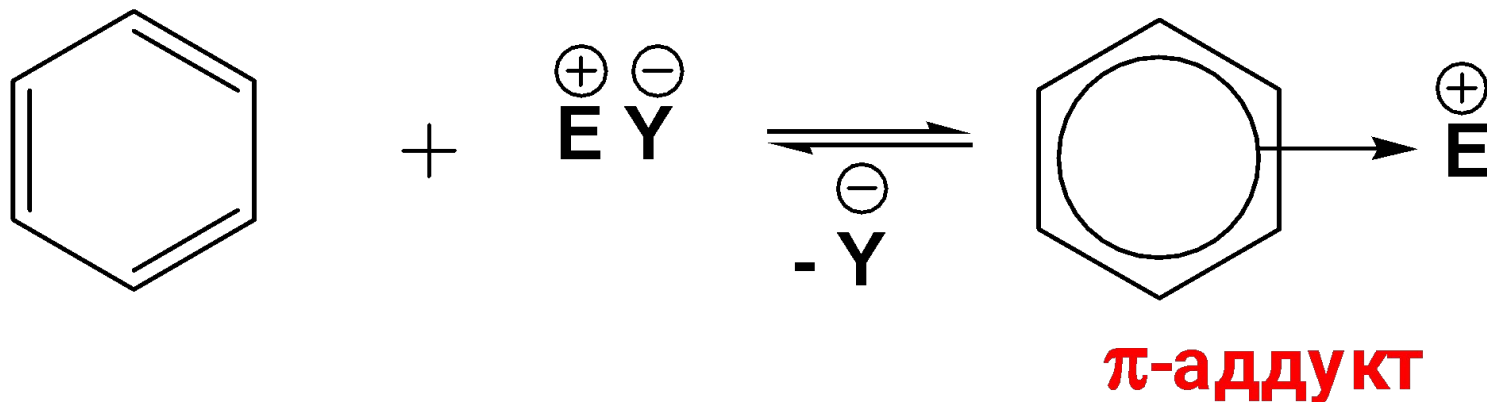


Механизм: S_E

Стадии механизма:

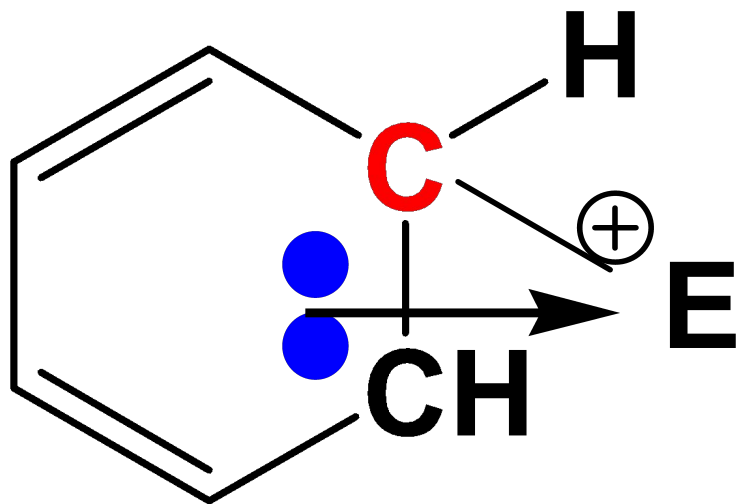
- Активация реагента; (получение активной формы электрофила);
- образование π -аддукта;
- образование σ -аддукта (*lim*);
- стадия отщепления протона;
- регенерация катализатора.

- 1) Реакция начинается с атаки электрофила и образования π -аддукта (π -комплекса, КПЗ)

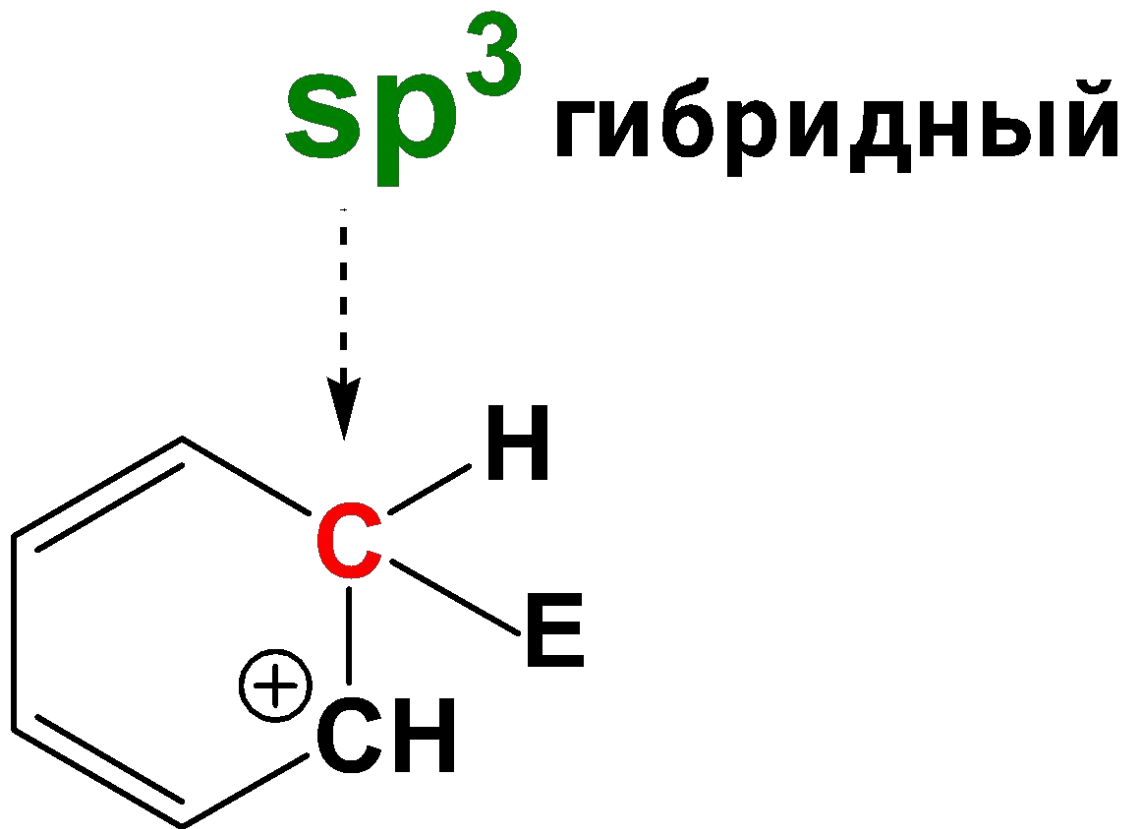


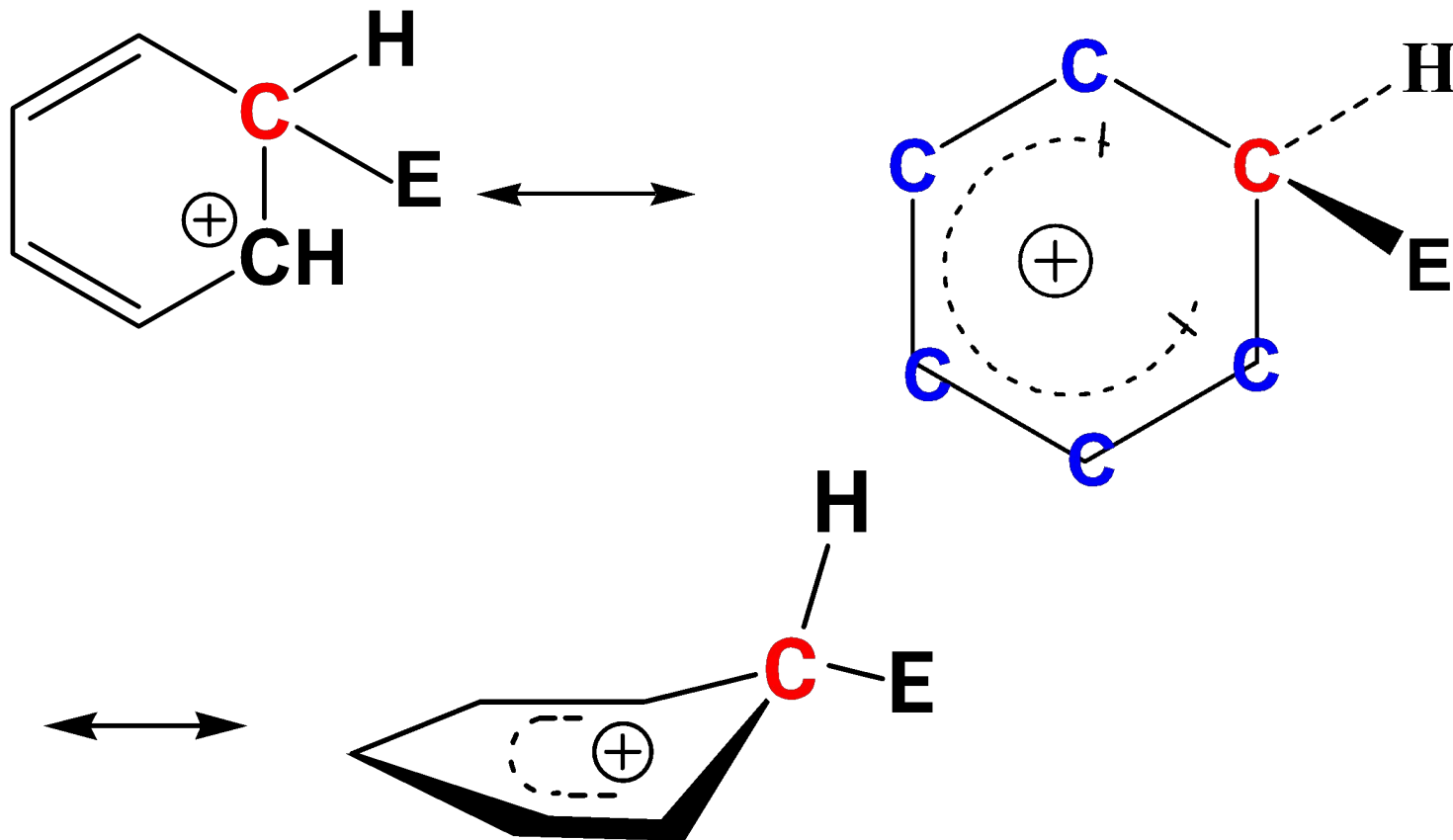
- 2) π -аддукт превращается в новую частицу, в которой возникает новая σ -связь **C-E**. Это - σ -аддукт.

- Сопряженная система бензола включает 6 электронов. На образование новой связи требуется 2 электрона, которые выводятся из сопряжения.
- Рассмотрим процесс образования **σ -аддукта**. Для этого 2 электрона из шести изобразим виде точек



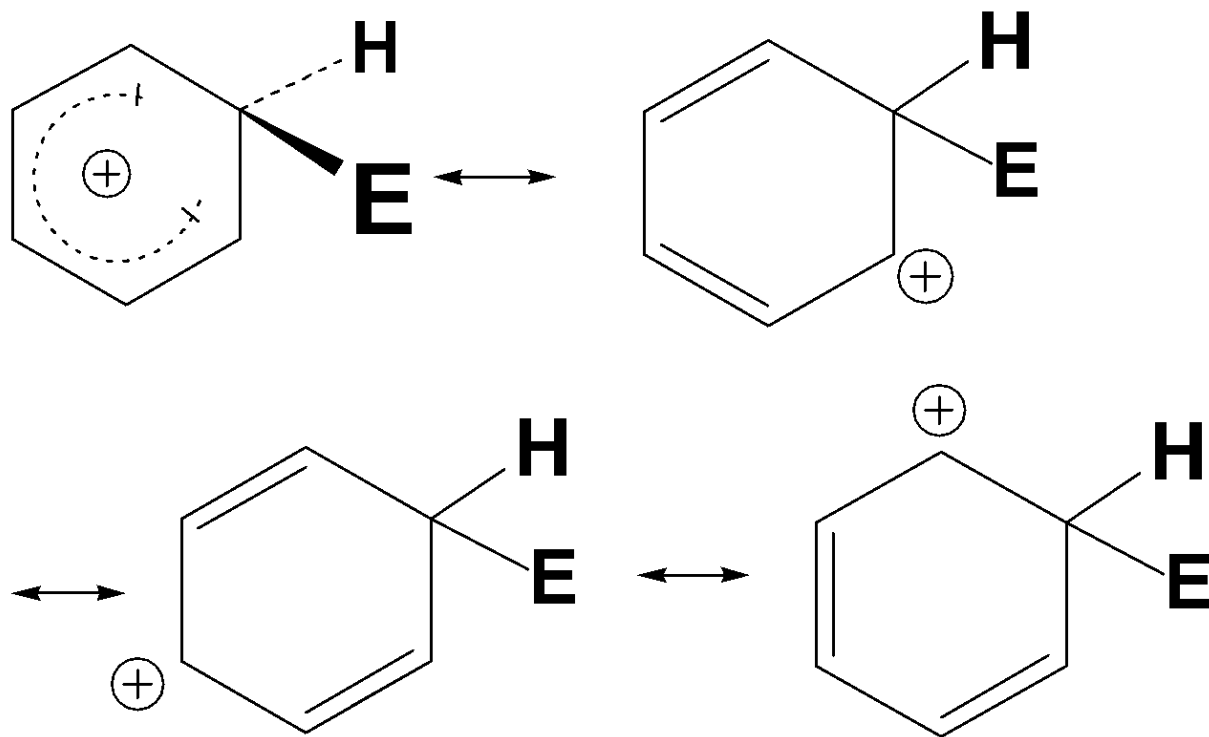
- Оставшиеся 4 электрона распределяются по пяти атомам С цикла бензола, т.к. шестой атом выходит из сопряжения вследствие образования 4-ой σ -связи. Очевидно, что этот атом С становится sp^3 гибридным.



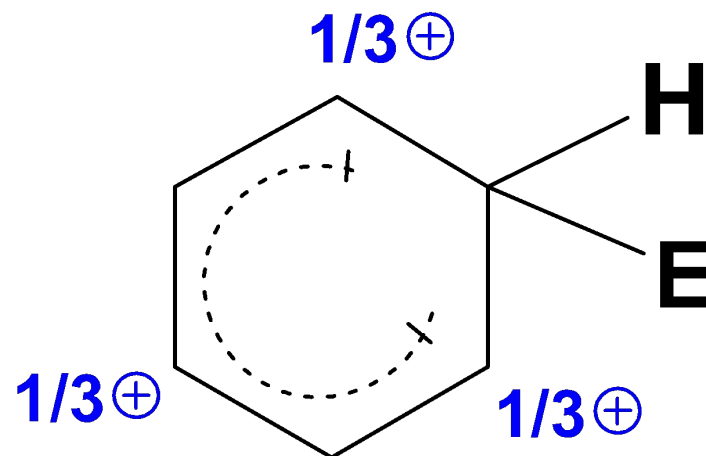


- **σ -аддукт является сопряженным карбокатионом, в котором положительный заряд делокализован по пяти атомам С. Шестой атом С находится в sp^3 -гибридном состоянии и в делокализации участия не принимает**

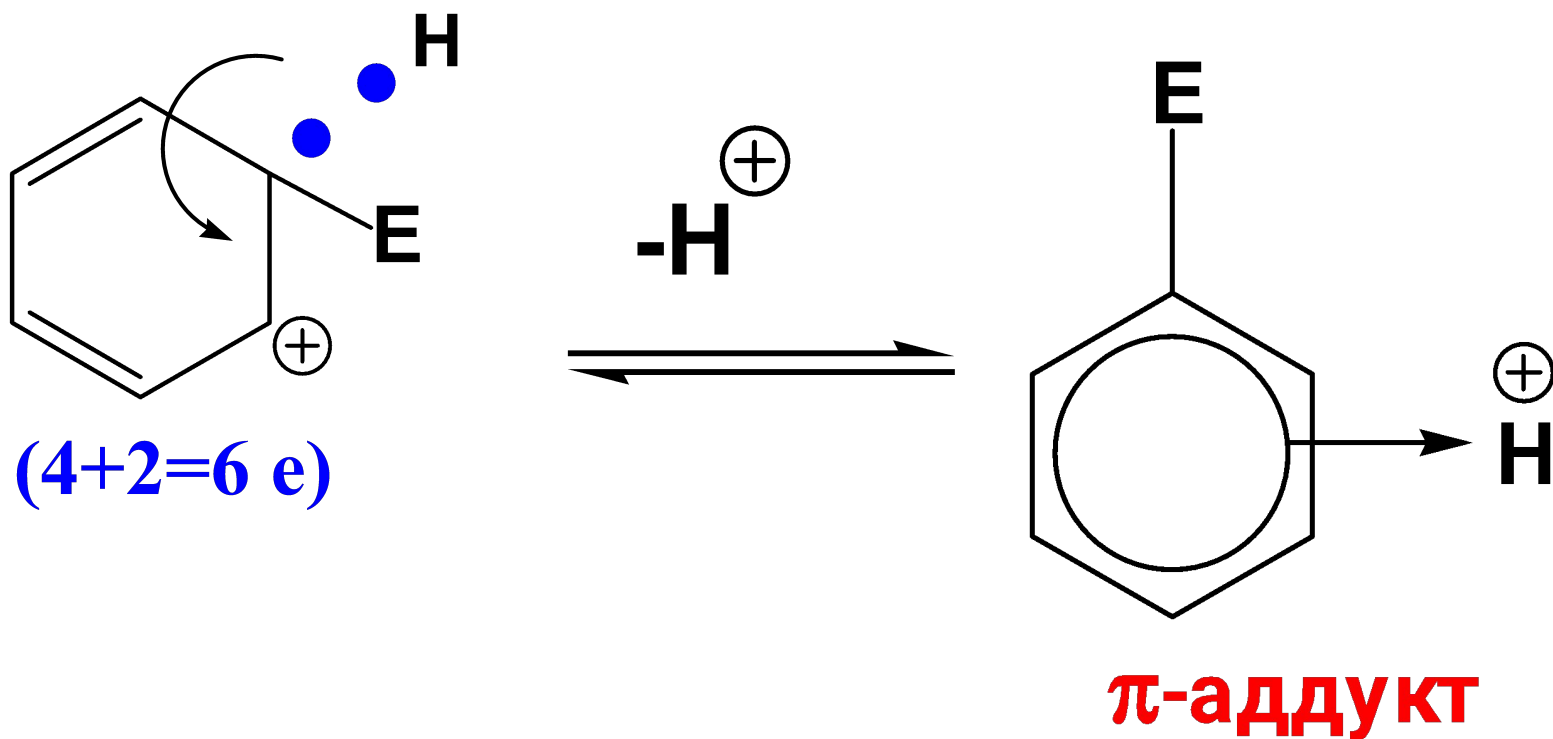
Распределение электронной плотности в σ -аддукте можно изобразить с использованием резонансных структур



Эти структуры показывают, что сравнительно больший положительный заряд в σ -аддукте сосредоточен на трех из пяти атомов С, а именно в *о*- и *п*-положениях по отношению к атому, связавшемуся с электрофилом

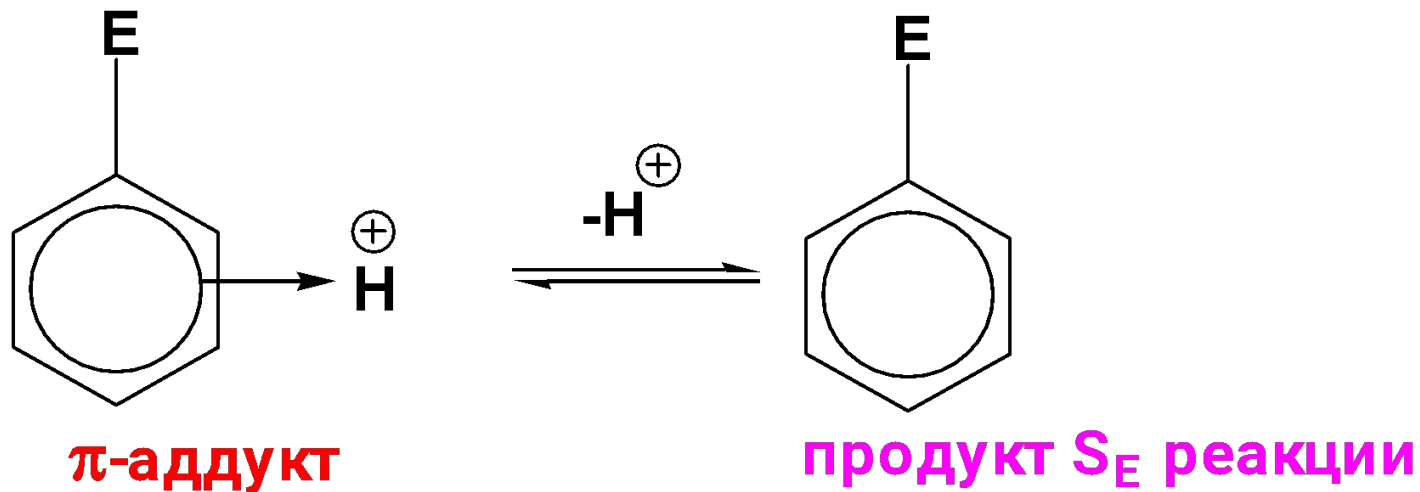


σ -Аддукт легко превращается опять в стабильную систему бензола за счет возвращения в сопряжение электронной пары связи С-Н и отщепления протона (H^+). В этом случае σ -аддукт выступает в роли С-Н кислоты.



В качестве промежуточного комплекса уходящий протон, как электрофил, образует новый π -аддукт, за счет взаимодействия с вновь созданной сопряженной системой ароматического цикла

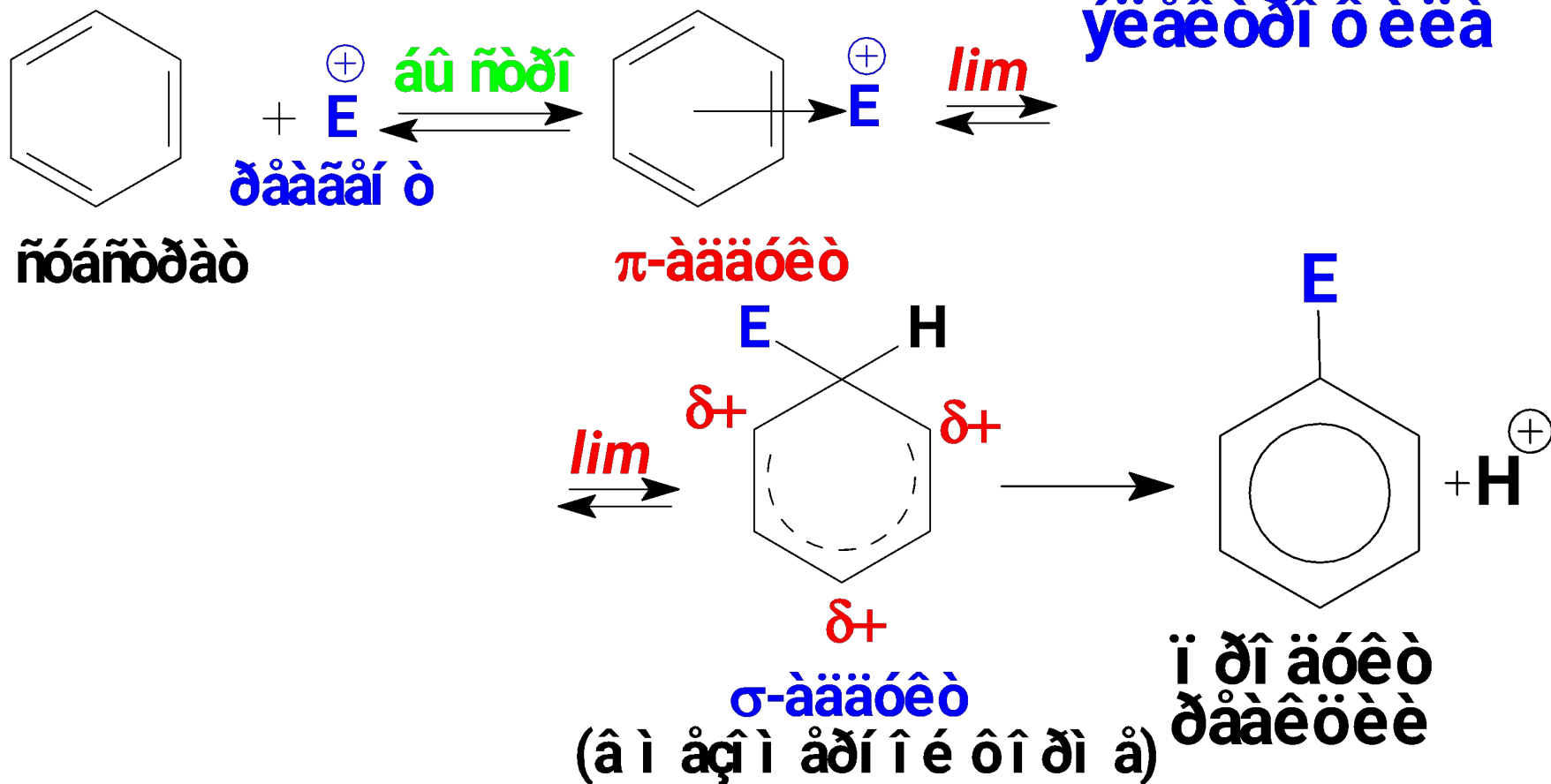
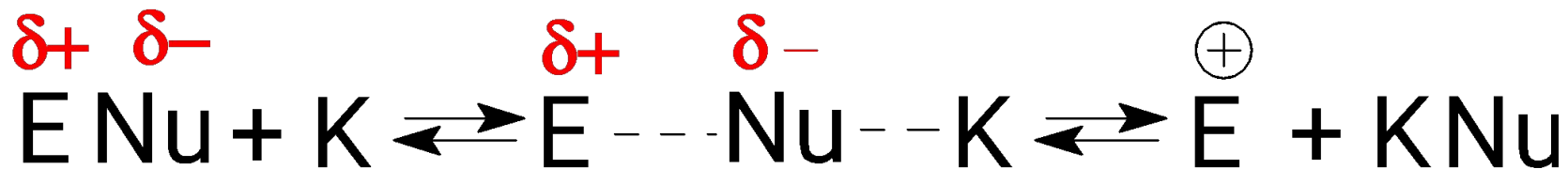
Новый π -аддукт путем окончательного отщепления протона превращается в продукт реакции



Следует запомнить, что атакующая частица данной реакции является электрофилом.

**Уходящая частица (в данном случае протон H^+)
называется электрофугом**

Механизм S_E-реакции



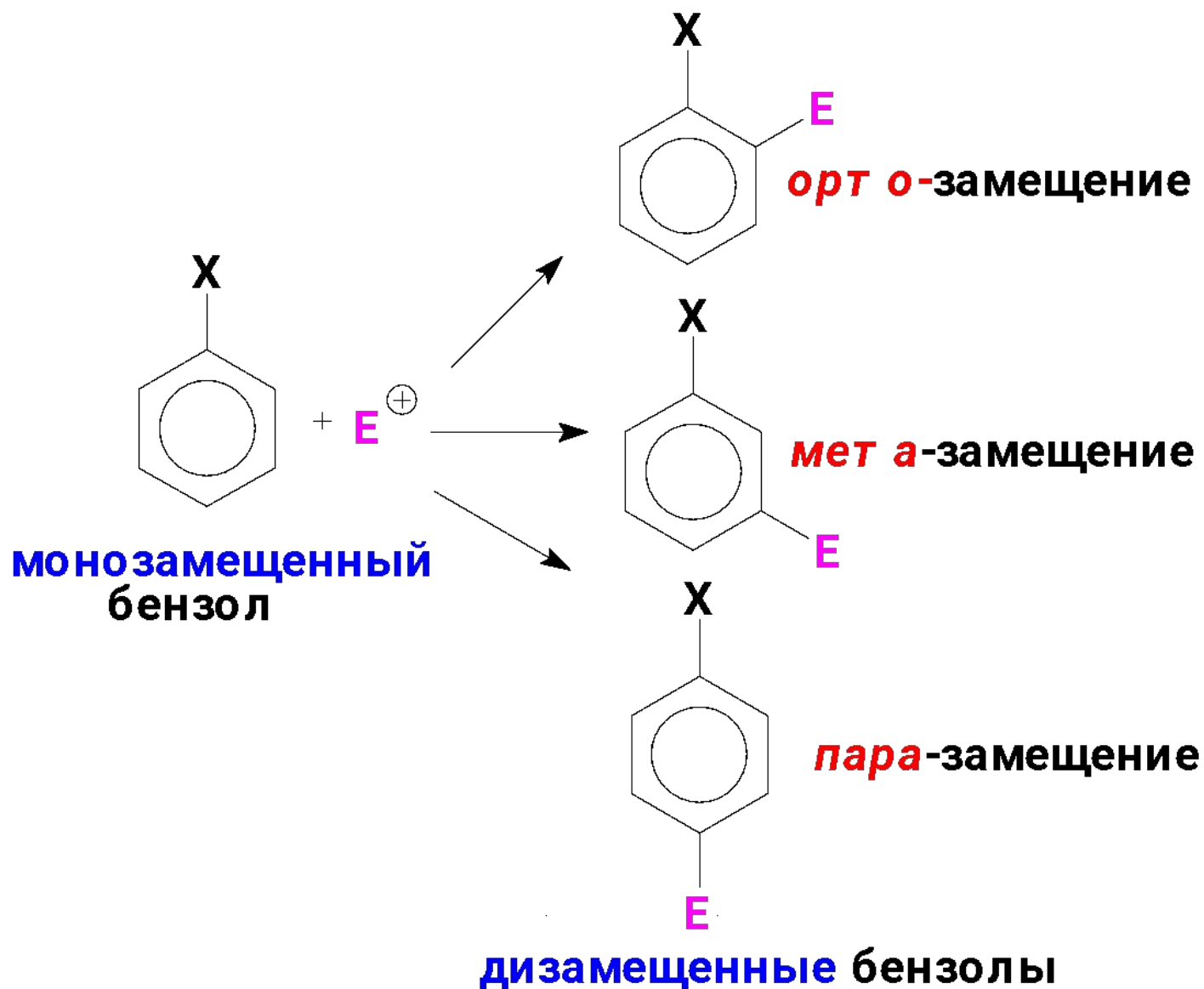
3. Влияние заместителей на скорость и направление S_E -реакций в монозамещенных бензолах

Заместители в бензольном кольце нарушают равномерность распределения π -электронного облака и оказывают влияние на его реакционную способность.

Заместитель **X** оказывает влияние на:

- а) скорость S_E -реакции** (по сравнению бензолом);
- б) направление S_E -реакции**

В общем случае замещение Н в монозамещенных бензолах может протекать в трёх направлениях:



По своему влиянию на ориентацию в S_E -реакциях все заместители X делятся на:

1) орто-, пара-ориентанты (ориентанты I-го рода);

2) мета-ориентанты (ориентанты II-го рода).

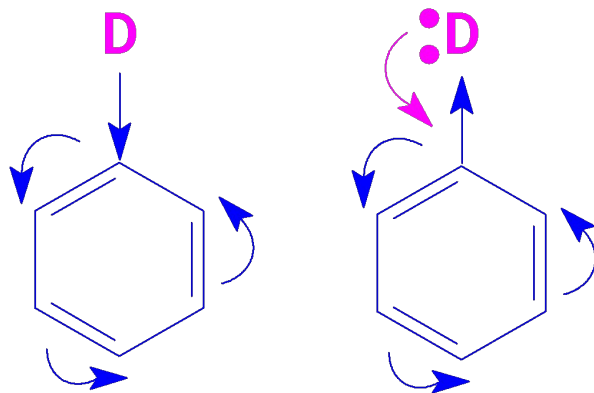
По влиянию на скорость S_E -реакций заместители являются:

- **активирующими;**
- **дезактивирующими.**

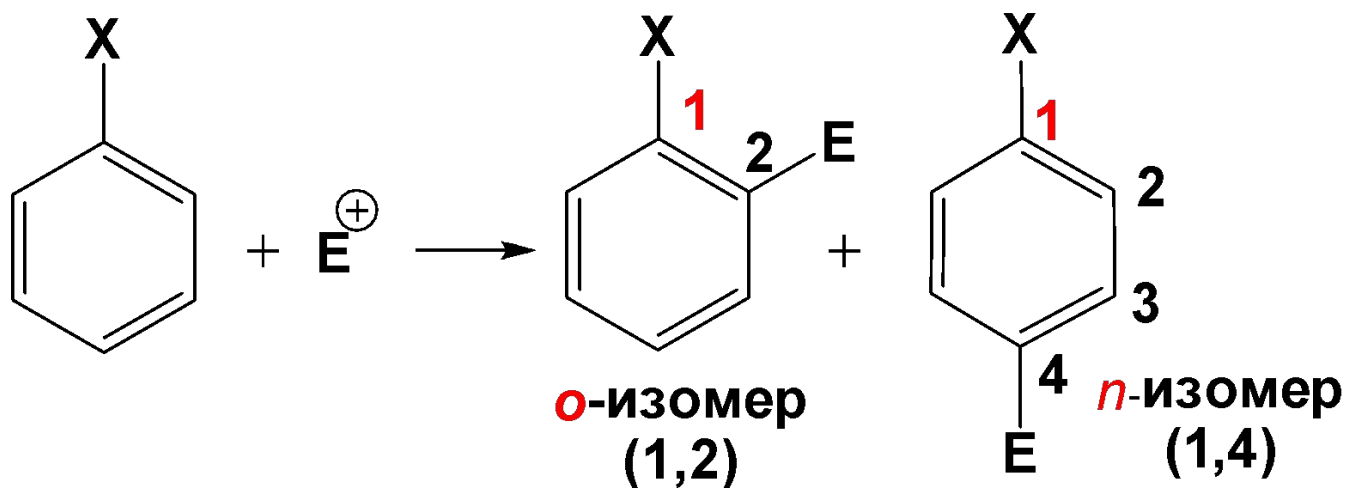
Все **ЭД** заместители являются **активирующими**. Они активируют бензольное кольцо, повышают скорость S_E -реакции, являются *орто*-, *пара*-ориентантами, **т.е. I-го рода**.

Все **ЭА** заместители являются **дезактивирующими**. Они дезактивируют бензольное кольцо, уменьшают скорость S_E -реакции являются *мета*-ориентантами, **т.е. II-го рода** (кроме галогенов).

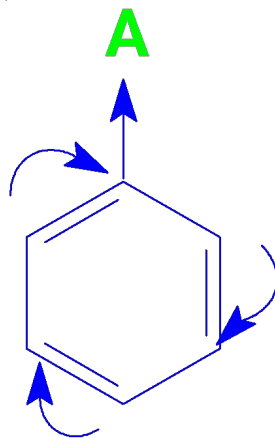
- **Заместители I рода – о-, п-ориентанты.** Они направляют электрофильный реагент в о- и п-положения ароматического кольца.



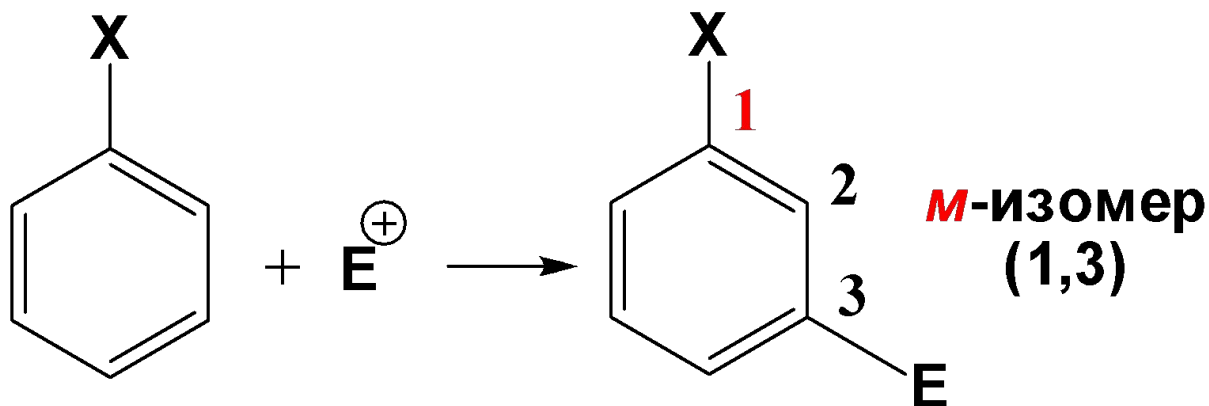
+I- или +M- > -I эффект



- **Заместители II рода – м-ориентанты.**
- Они направляют электрофильный реагент в м-положение ароматического кольца.



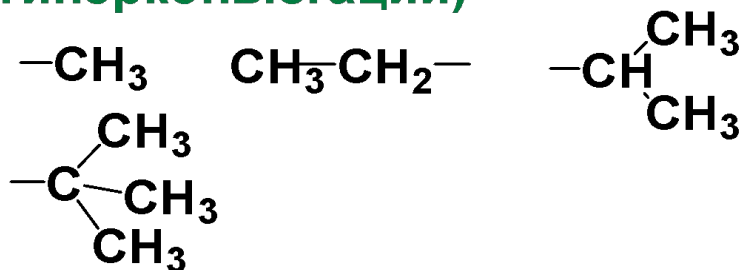
-I- или -M-, -I эффект



орто-, пара-Ориентанты (заместители I рода)

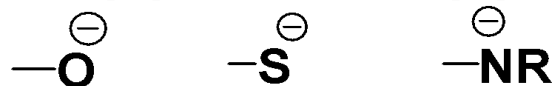
- Относятся все электронодонорные заместители, а также галогениды
- ЭД-заместители стабилизируют π - и σ -аддукты и облегчают их образование
- 1) ЭД-заместители (**D**):

а) алкильные заместители
(+I -эффект, эффект гиперконъюгации)

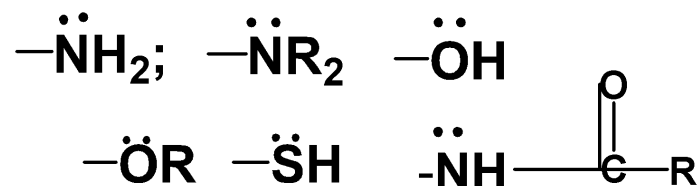


$-\text{CH}_2^-\text{M}^+$ и др.

б) анионные заместители
(+I -эффект, + M -эффект)



в) (-I -эффект < M -эффекта)



2) Галогениды

(-I -эффект >> + M -эффект)

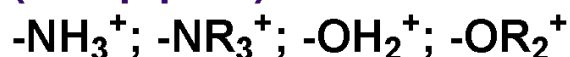


мета-Ориентанты (заместители II рода)

- Относятся **электроноакцепторные** заместители
- **ЭА-заместители дестабилизируют π - и σ -аддукты и затрудняют их образование**
- **ЭА-заместители (A):**

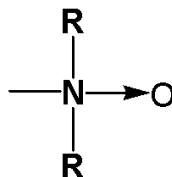
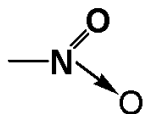
а) **ониевые катионы или катионные заместители**

(-I -эффект)

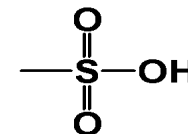
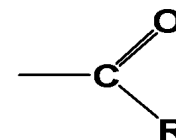
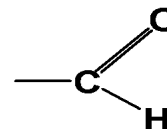
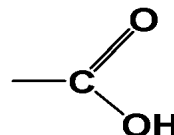


б) **группы с донорноакцепторными связями**

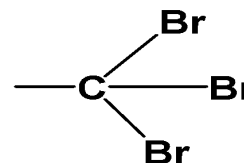
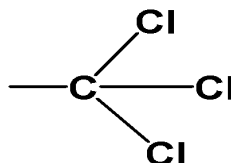
(-I -эффект, -M -эффект)



в) **группы, содержащие кратные связи с гетероатомами**
(-I -эффект, -M -эффект)

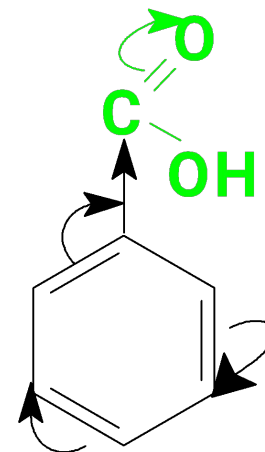


г) **группы содержащие гетероатомы с высокой ЭО**
(-I -эффект)



- Заместители, принадлежащие к данной группе, обладают сильным **«электрооттягивающим»** влиянием по отношению к ароматическому кольцу (-I и -M-эффекты). Это приводит к тому, что электронная плотность в ароматической системе снижается. Очевидно, что **ЭА** группы не стабилизируют σ -аддукты, которые представляют собой частицы с электронодефицитными свойствами
- Снижение электронной плотности в ароматическом цикле, также как и повышение, происходит неравномерно.
- Более всего электронная плотность снижается в о- и п-положениях цикла.

В м-положениях ароматического цикла имеет место область сравнительно большей электронной плотности. Поэтому E^+ предпочтительно атакует именно м-положения, что приводит к образованию продуктов м-замещения.



**бензойная
кислота**

Заместители **смешанного типа**

($-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHCl}_2$) не обладают выраженным эффектом ориентации.

В этом случае в реакциях образуется смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных продуктов.

Влияние заместителей на направление S_E -реакций в дизамещенных бензолах

В дизамещенных производных бензола возможно 2 типа ориентирующего влияния заместителей:

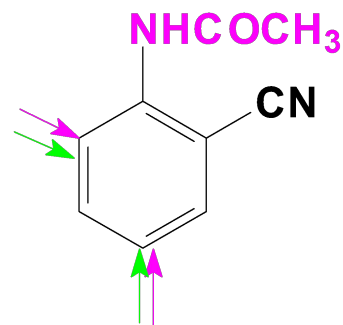
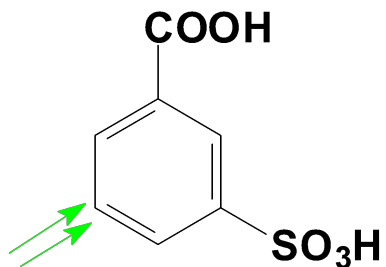
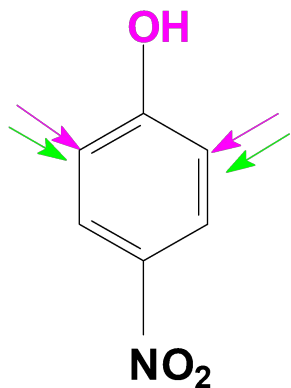
1) **согласованная ориентация**: оба заместителя направляют E^+ в одни и те же положения кольца.

2) **несогласованная ориентация**:

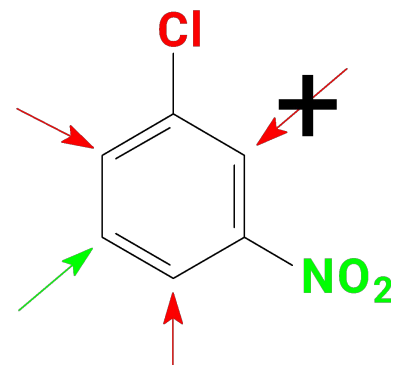
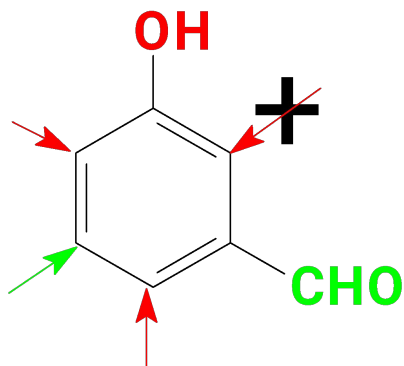
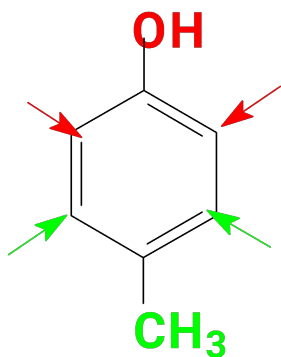
Заместители направляют E^+ в **разные** положения кольца, конкурируют между собой. В реакции образуется смесь продуктов. В этих случаях ориентацию электрофила в основном определяет:

- а) более **сильный ЭД** заместитель; или
- б) если нет ЭД, то более **слабый ЭА** заместитель.

Примеры согласованной ориентации:



Примеры несогласованной ориентации:



Стерический (пространственный) фактор

E^+ преимущественно атакует *п*-положение, если:

- а) имеется объемный заместитель в кольце;
- б) E^+ большой по объему;
- в) оба (заместитель и E^+) объемные.

