

Электрофильное замещение в ароматических системах

Лекция 6



Строение молекулы бензола

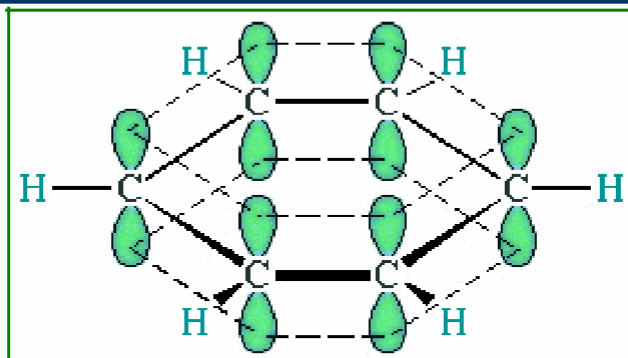
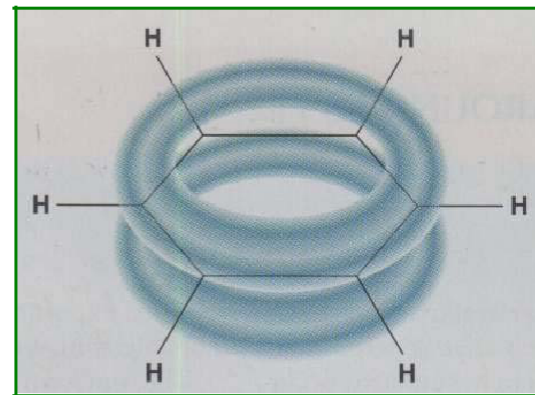
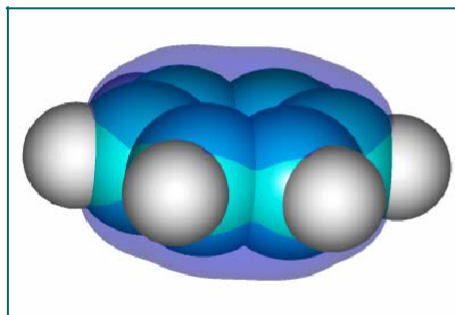


Схема образования π -связей
в молекуле бензола



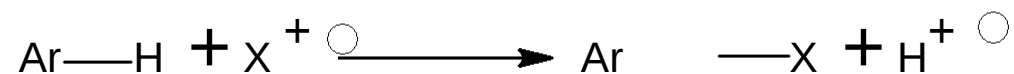
Делокализация электронной
плотности в молекуле бензола



Масштабная модель молекулы бензола с обозначением
делокализованного π -электронного облака

Вывод

Для ароматических соединений
характерные реакции
электрофильного замещения (S_E)



Электрофилы

Электрофильные реагенты (E , E^+) – это частицы, образующие новые ковалентные связи за счет пары электронов партнера

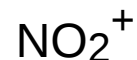
- положительно заряженные ионы



протон



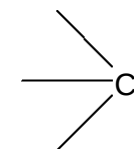
галоген-катионы



нитроил-катион

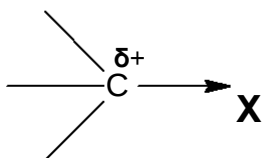


нитрозил-катион



карбокатион

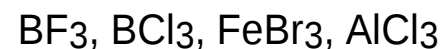
- нейтральные молекулы, имеющие электронодефицитный центр



X – группа с – I- и/или
– M-эффектом



Триоксид серы

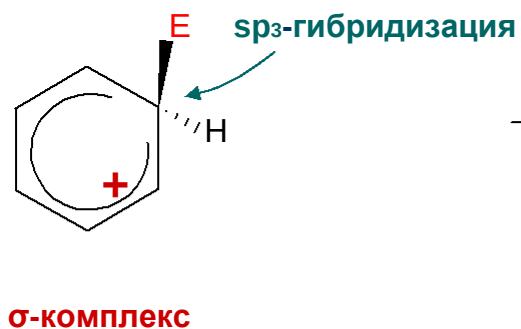
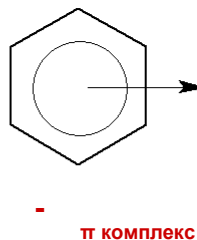
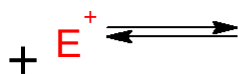
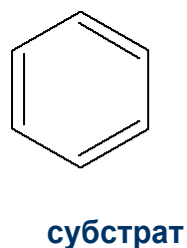


Кислоты Льюиса

Механизм реакций S_E в ароматическом кольце

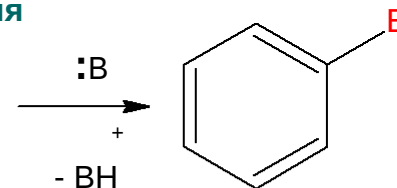
Образование π -комплекса

быстро



Стабилизация σ -комплекса

быстро

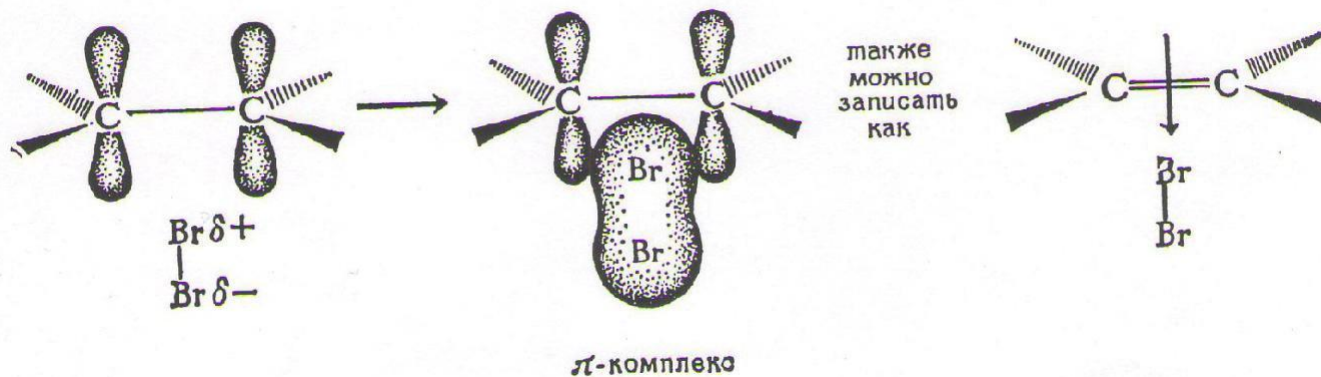


продукт

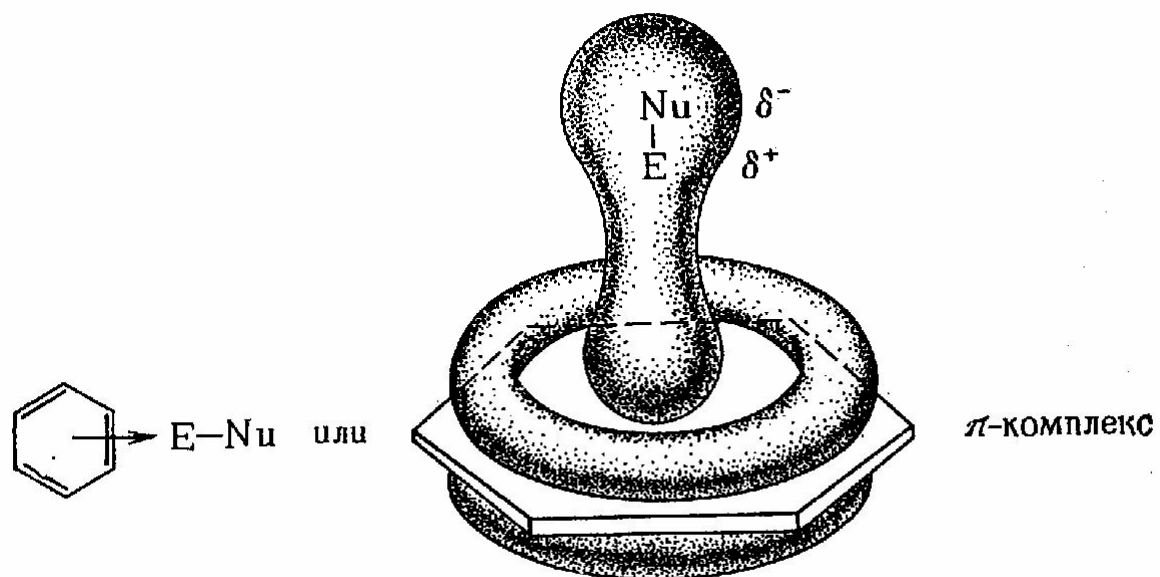
Образование σ -комплекса

медленно

Образование π -комплекса



A_E



S_E

Влияние электрофильного агента на реакционную способность SE

Кислоты Льюиса – акцепторы пары электронов

агенты нитрования > агенты сульфирования > галогены >

агенты нитрозирования > агенты хлорметилирования > diazonийкатионы

В каждой группе активность электрофильного агента варьирует в широких пределах

Влияние строения субстрата на S_E

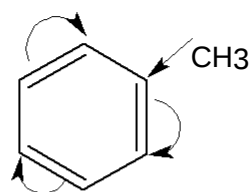
- 1) Как заместитель в бензольном кольце влияет на скорость S_E в целом?
- 2) Как заместитель в бензольном кольце влияет на направление атаки электрофильного агента (региоспецифичность реакций S_E)?

Правила ориентации в монозамещенных аренах

Ориентирующее влияние заместителей обуславливают:

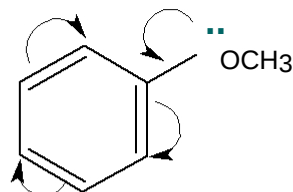
1) Электронные эффекты заместителей (статический фактор):

распределение электронной плотности в молекуле субстрата

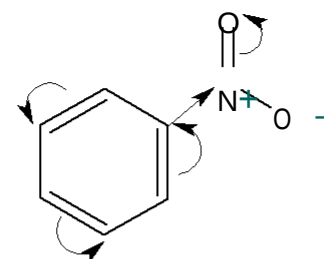


толуол

орто- и *пара*-положения активируются
больше, чем *мета*-положения

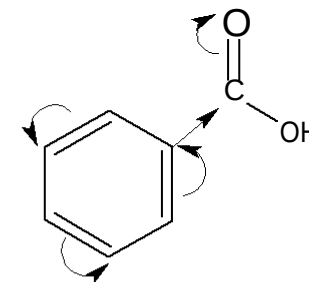


метоксибензол



нитробензол

орто- и *пара*-положения дезактивируются
больше, чем *мета*-положения



бензойная кислота

2) Стабильность образующихся σ -комплексов (динамический фактор): стабилизирующее или дестабилизирующее влияние заместителя

Заместители	Тип эффекта	Влияние на реакционную способность	Преобладающее ориентирующее действие
Заместители I рода: электронодонорные, активирующие группы			
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH	+M >> -I	+++	<i>орто- и пара-</i>
-O ⁻	+M, +I	+++	
-NHCOCH ₃ (-NHCOR), -OCH ₃ (-OR)	+M > -I	++	
-CH ₃ и другие алкильные группы	+I	+	
-C ₆ H ₅ , -CH=CH ₂	+M > -I	+	
-F, -Cl, -Br, -I	-I > +M	-	
Заместители II рода: электроноакцепторные, дезактивирующие группы			
-C≡N, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -SO ₃ H	-I, -M	--	<i>мета-</i>
-NR ₃ ⁺ , -CF ₃ , -CCl ₃	-I	---	
-NO ₂ , -N ₂ ⁺	-I, -M	---	

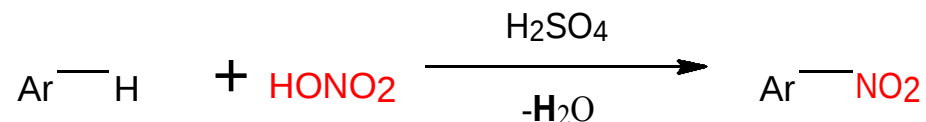
Активируют сильно (+++), умеренно (++) , слабо (+); дезактивируют сильно (---), умеренно (--), слабо (—)

Реакции электрофильного замещения (S_E) аренов

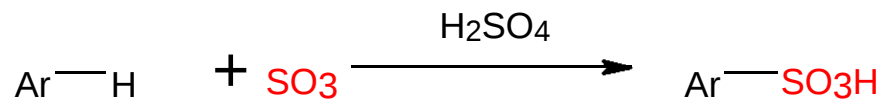
1) Галогенирование



2) Нитрование



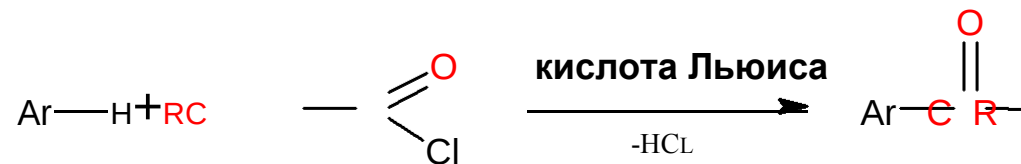
3) Сульфирование



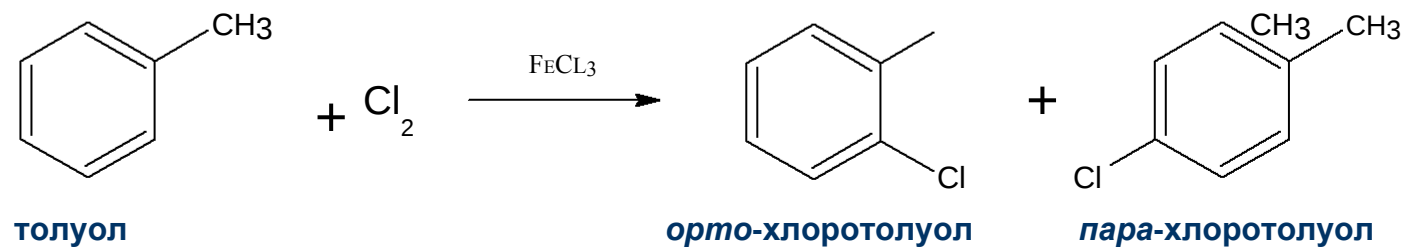
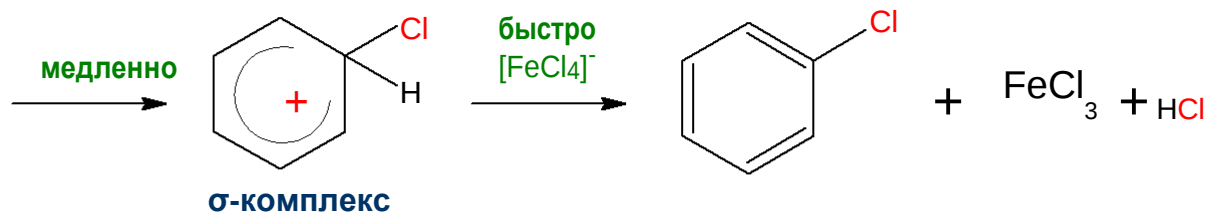
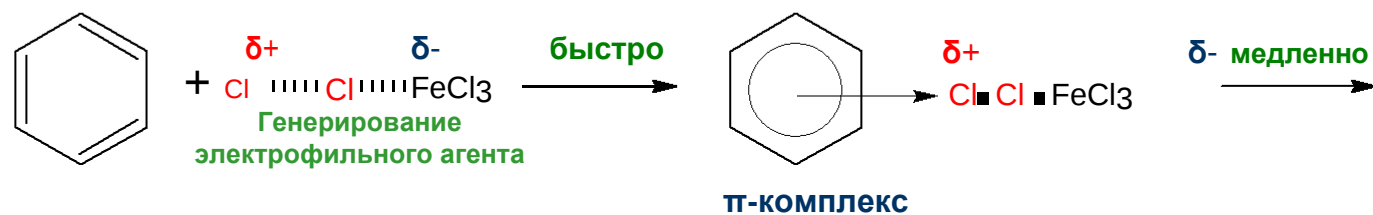
4) Алкилирование



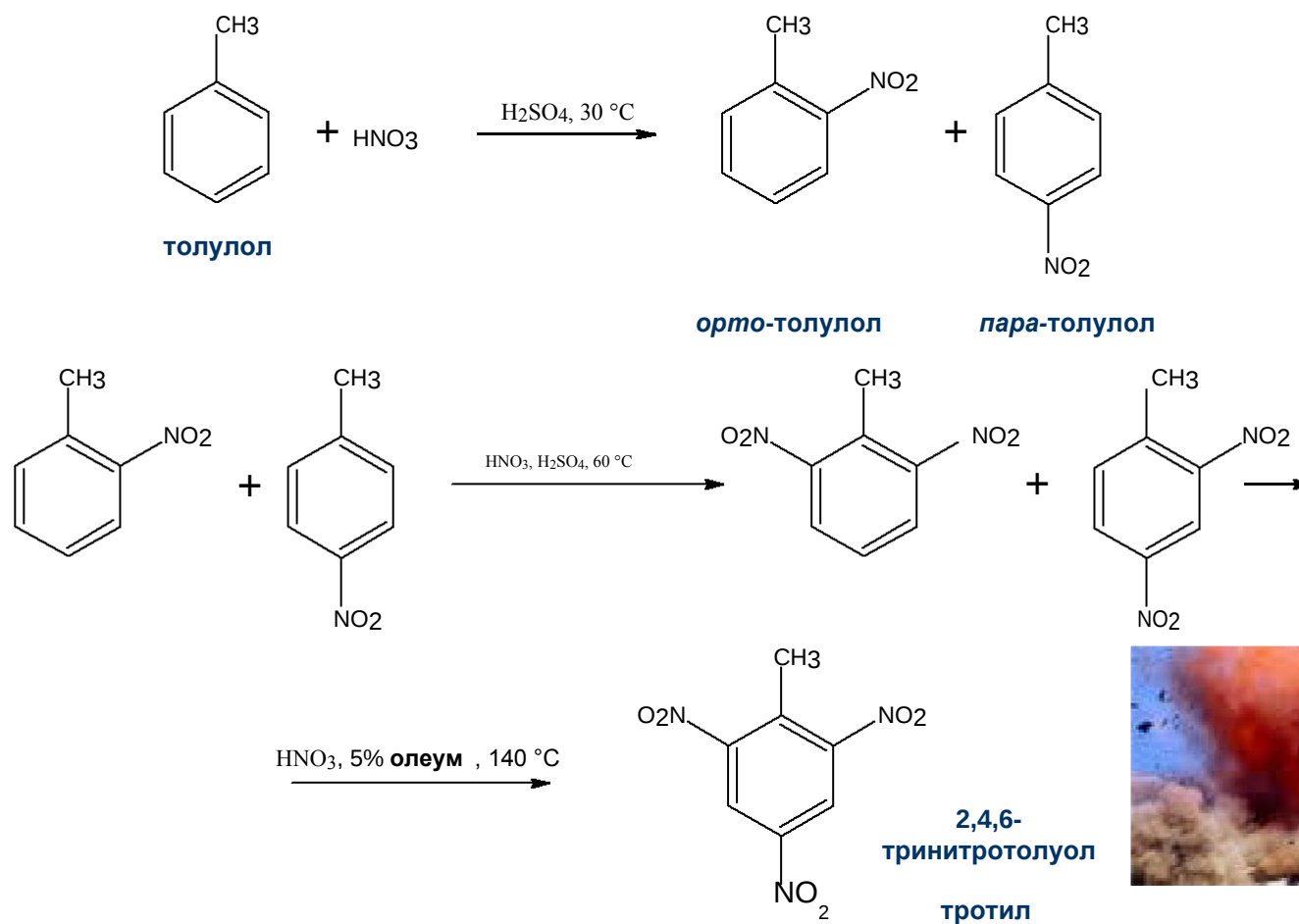
5) Ацилирование



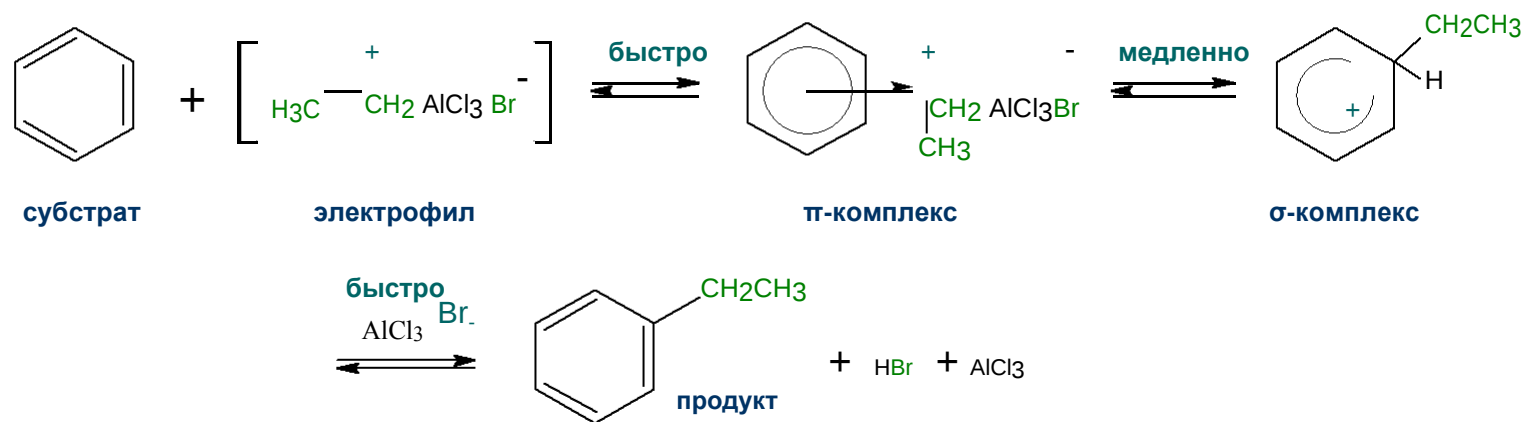
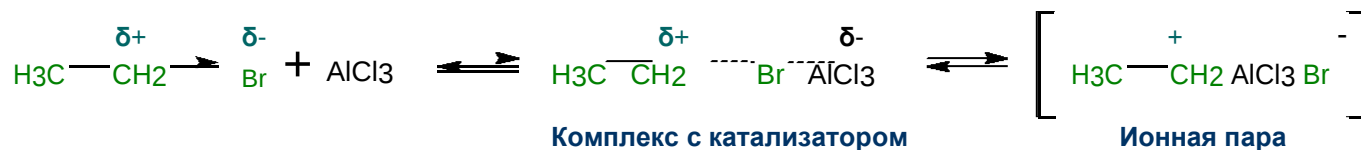
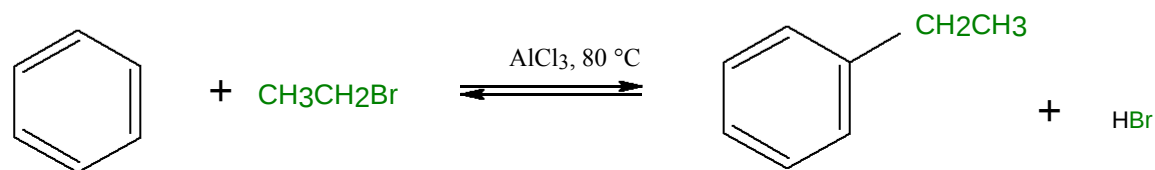
Галогенирование моноядерных аренов



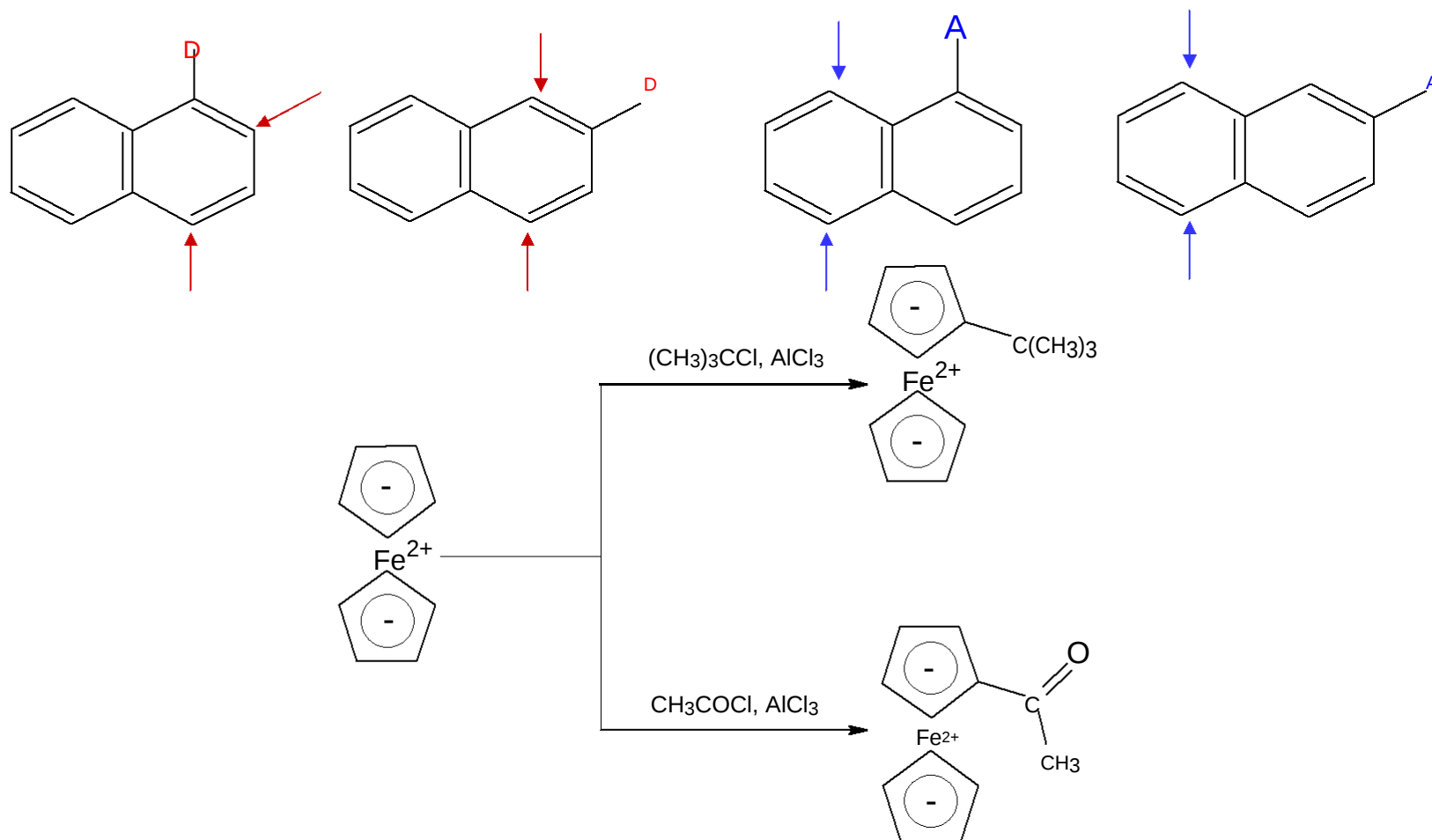
Нитрование моноядерных аренов: синтез 2,4,6-тринитротолуола



Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

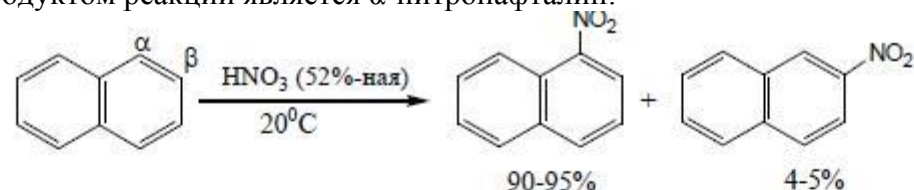


Реакции S_E конденсированных аренов и небензоидных ароматических систем

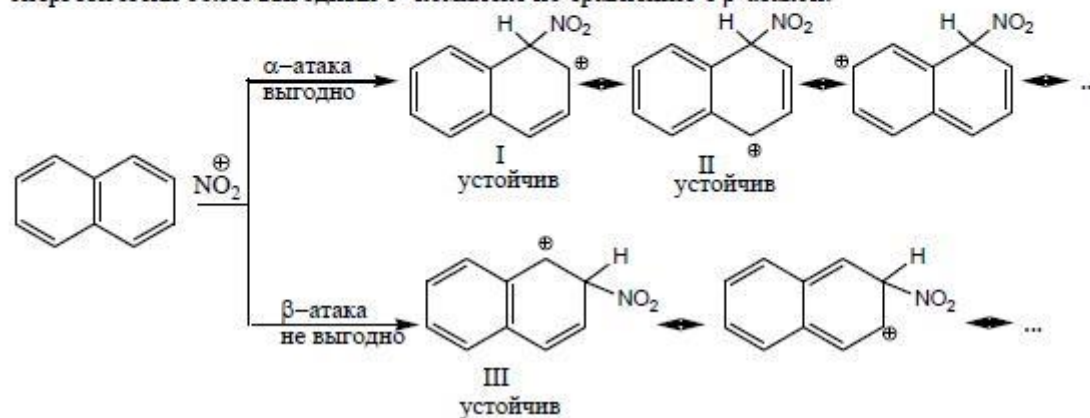


Нитрование конденсированных аренов

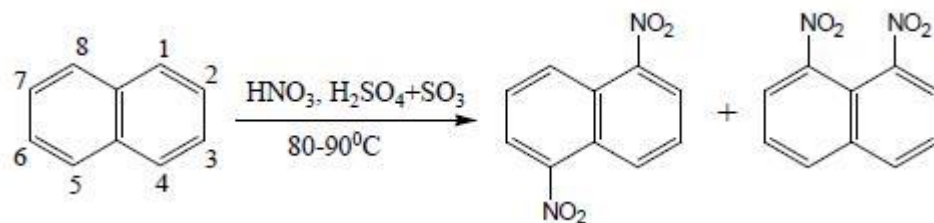
Нафталин нитруется легче, чем бензол нитрующей смесью или концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре или при слабом нагревании. Основным продуктом реакции является α -нитронафталин:



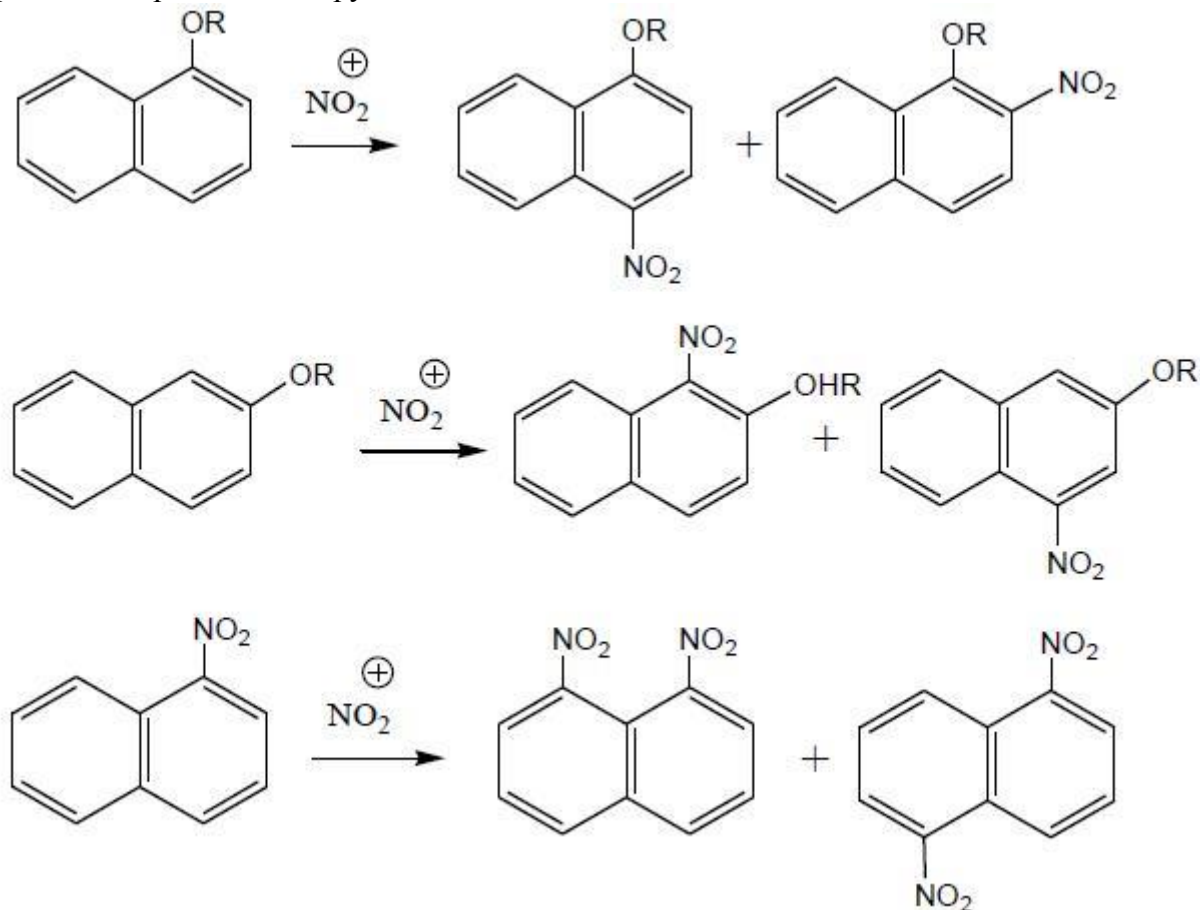
Объяснить это можно тем, что при атаке электрофила в α -положение возникает энергетически более выгодный σ -комплекс по сравнению с β -атакой:



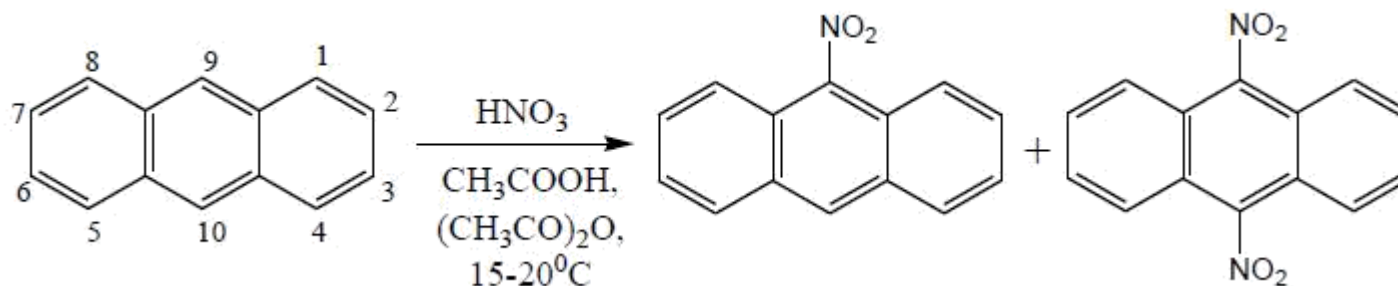
Структуры I, II и III более устойчивы, так как в них сохраняется полная энергия резонансной стабилизации одного бензольного кольца (~ 150 кДж/моль). При α -атаке в резонансе участвуют две устойчивые структуры (I и II), а при β -атаке – лишь одна (III), что и делает предпочтительным нитрование в α -положение. β -Нитронафталин получают косвенным путем (из солей β -нафтильдиазония). При нитровании нафталина концентрированной азотной кислотой и олеумом при $80-90^{\circ}\text{C}$ образуется смесь продуктов α -дизамещения 1,5- и 1,8-динитронафталинов в соотношении 2:1:



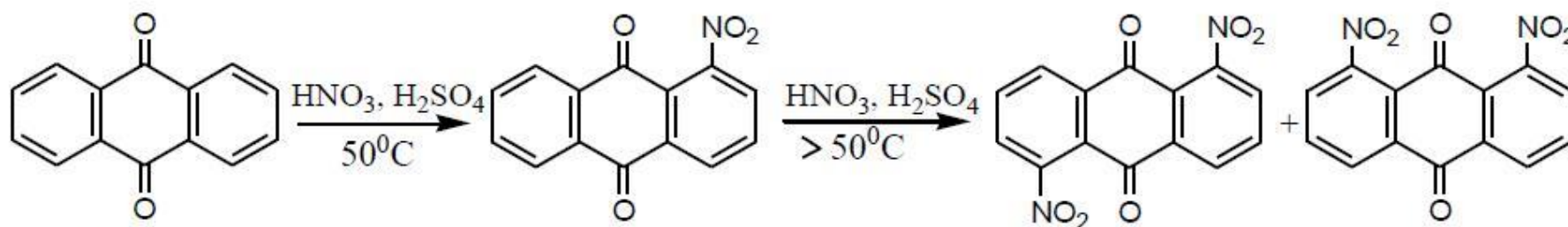
При нитровании монозамещенных нафталина наблюдаются закономерности, характерные для реакций электрофильного замещения: нитрогруппа вступает преимущественно в α -положение бензольного кольца, содержащего электронодонорный заместитель, а при наличии электроноакцепторного – направляется в другое кольцо:



Антрацен нитруется легче нафталина по наиболее активным 9 и 10 положениям (*мезо*-положения). При действии на антрацен смеси азотной и уксусной кислот и уксусного ангидрида при 15 – 20°C образуется смесь 9 – нитро – и 9,10 – динитроантраценов:



Концентрированная азотная кислота окисляет антрацен до антрахинона, который из-за наличия дезактивирующих карбонильных групп трудно вступает в реакции Се. При его нитровании нитрующей смесью при 50°C образуется 1-нитроантрахинон, а в более жестких условиях смесь 1,5- и 1,8-динитроантрахинонов:

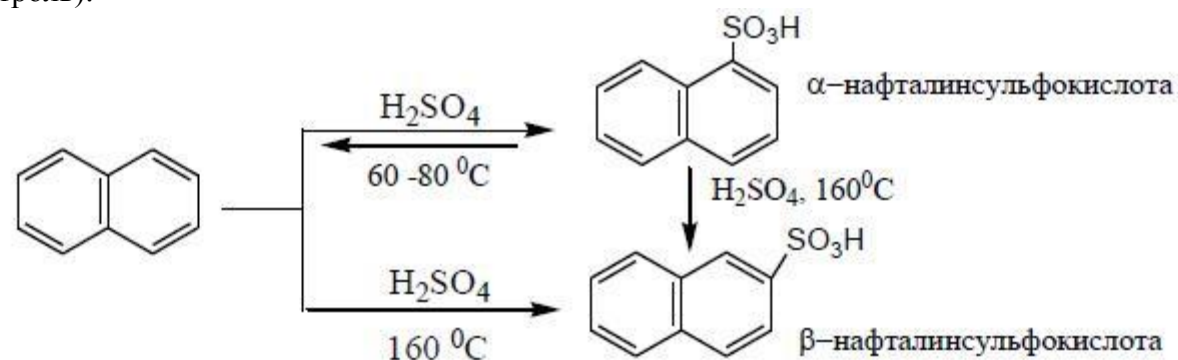


По способности к нитрованию ароматические углеводы можно расположить в следующий ряд активности:

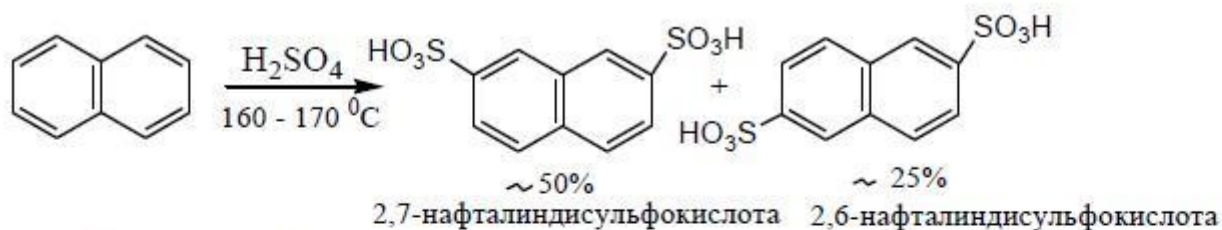


Сульфирование конденсированных аренов.

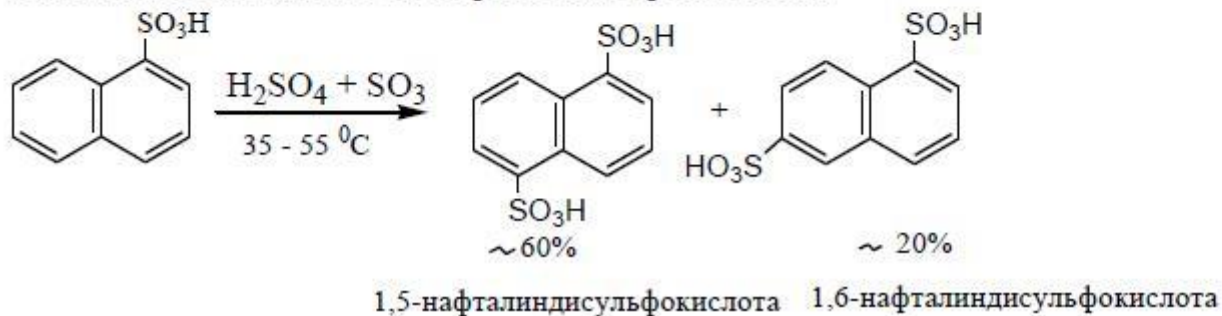
Сульфирование нафталина является классическим примером влияния температуры на направление реакции (кинетический и термодинамический контроль):



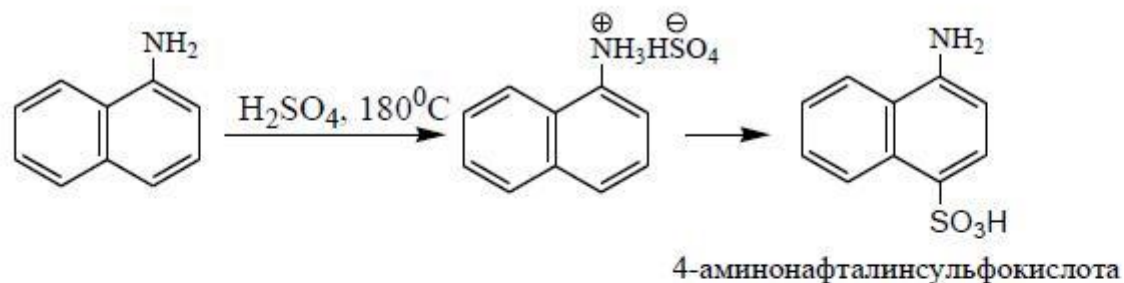
При сульфировании моногидратом (100% H_2SO_4) при $60-80^\circ\text{C}$ получается α -нафталинсульфокислота (кинетически контролируемый продукт), при 160°C β -нафталинсульфокислота (термодинамически контролируемый продукт). Выше 160°C образуются дисульфокислоты, преимущественно 2,7- и 2,6-нафталиндисульфокислоты:



Если α -сульфокислоту, подвергнуть действию олеума при $35-55^\circ\text{C}$, то получается смесь, состоящая в основном из 1,5- и 1,6-нафталиндисульфокислот. Сульфирование в положение 8 не идет из-за стерических препятствий:

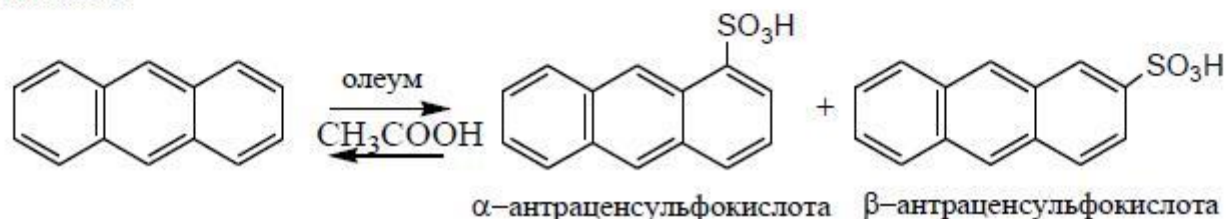


Таким образом, в дисульфокислотах нафталина сульфогруппы расположены в разных ядрах, поскольку в первоначально образующейся моносulfокислоте электроноакцепторная SO_3H -группа дезактивирует ядро, в котором она находится. Производные нафталина, содержащие в одном из циклов сильные электронодонорные заместители (NH_2 , OH), сульфируются в свободные α -положения активированного кольца. Так, 1-аминонафталин, подобно анилину, сульфируется методом «запекания» до 4-аминонафталинсульфокислоты (нафтионовая кислота):

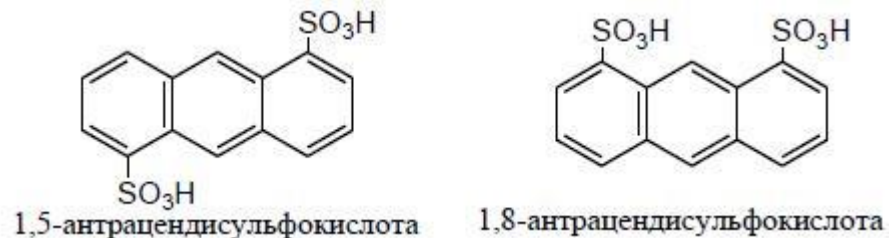


Продукты сульфирования гидрокси- и аминонафталинов имеют важное практическое значение в синтезе азокрасителей.

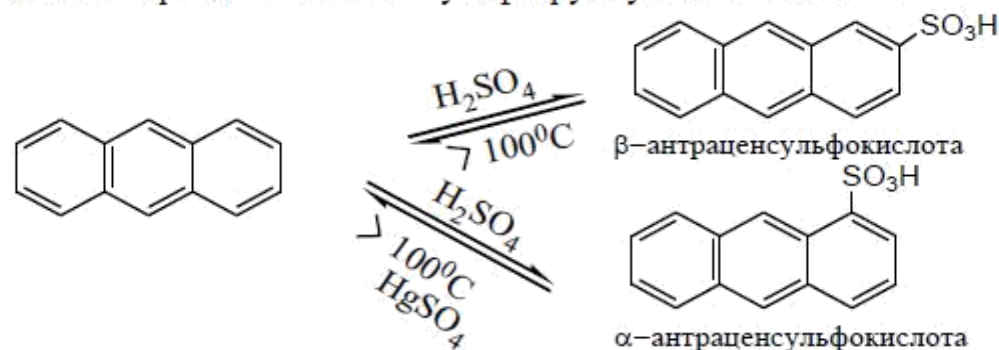
Сульфирование антрацена мало исследовано. При действии на антрацен олеума в уксусной кислоте получается смесь равных количеств α -антрацен- и β -антрацен-сульфокислот:



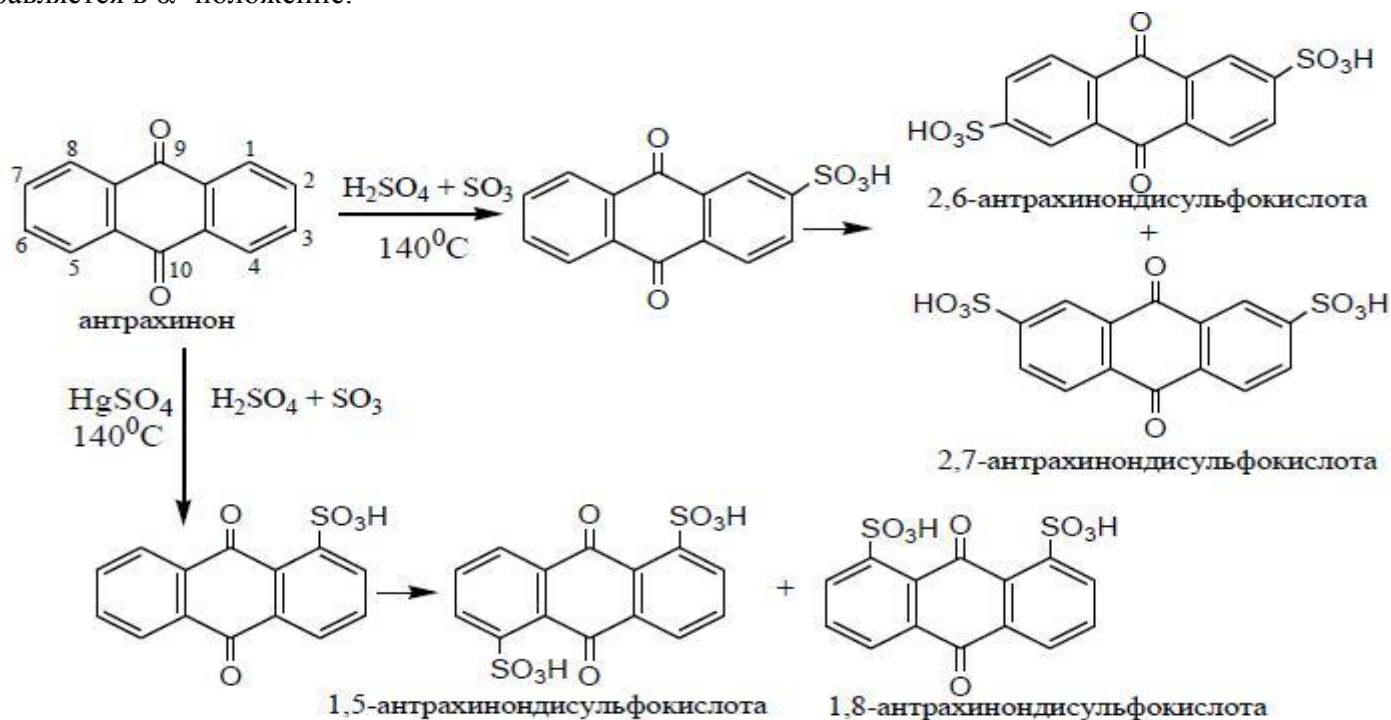
Вероятно, первичным продуктом реакции является 9-антраценсульфокислота, которая вследствие легкости десульфирования превращается в термодинамически более устойчивые α - и β -антраценсульфокислоты. При использовании концентрированной серной кислоты или моногидрата при 25°C образуются 1,5- и 1,8- антрацендисульфокислоты:



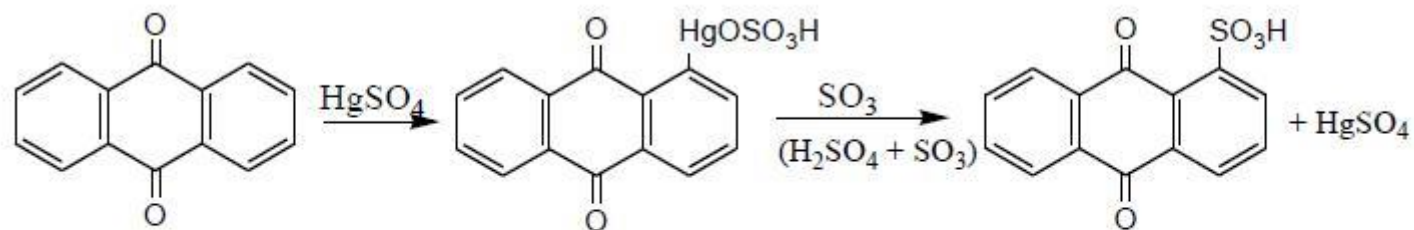
Серная кислота или бисульфат щелочного металла при температуре выше 100°C позволяет получить β -изомер. При проведении реакции в присутствии соли ртути удается изменить направление процесса - ввести сульфогруппу в α -положение:



Влияние солей ртути на направление реакции было обнаружено в 1891 г. М.А. Ильинским при сульфировании антрахинона. В жестких условиях (30-40%-ный олеум, 140°C) сульфогруппа вступает в β -положение одного из бензольных ядер антрахинона, а получившаяся моносulfокислота в тех же условиях сульфируется далее до 2,6- и 2,7- дисulfокислот. В присутствии солей ртути сульфогруппа направляется в α -положение:



Полагают, что в присутствии сульфата ртути (II) происходит меркурирование наиболее активного α -положения, а затем α -меркурсульфат превращается в α -сульфокислоту:



α - и β - Сульфокислоты антрахинона используют для синтеза ализариновых красителей.