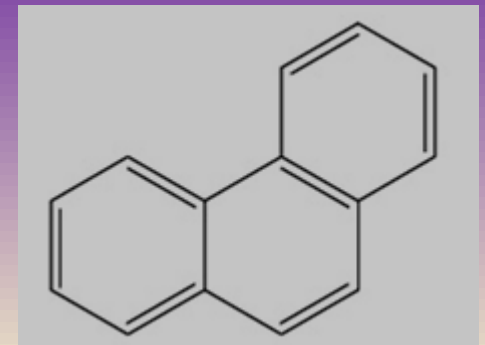
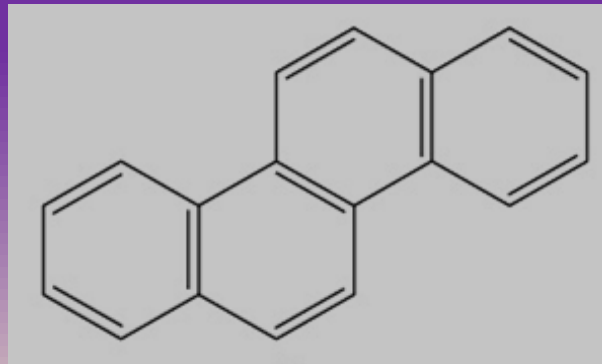
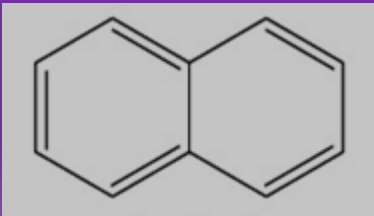
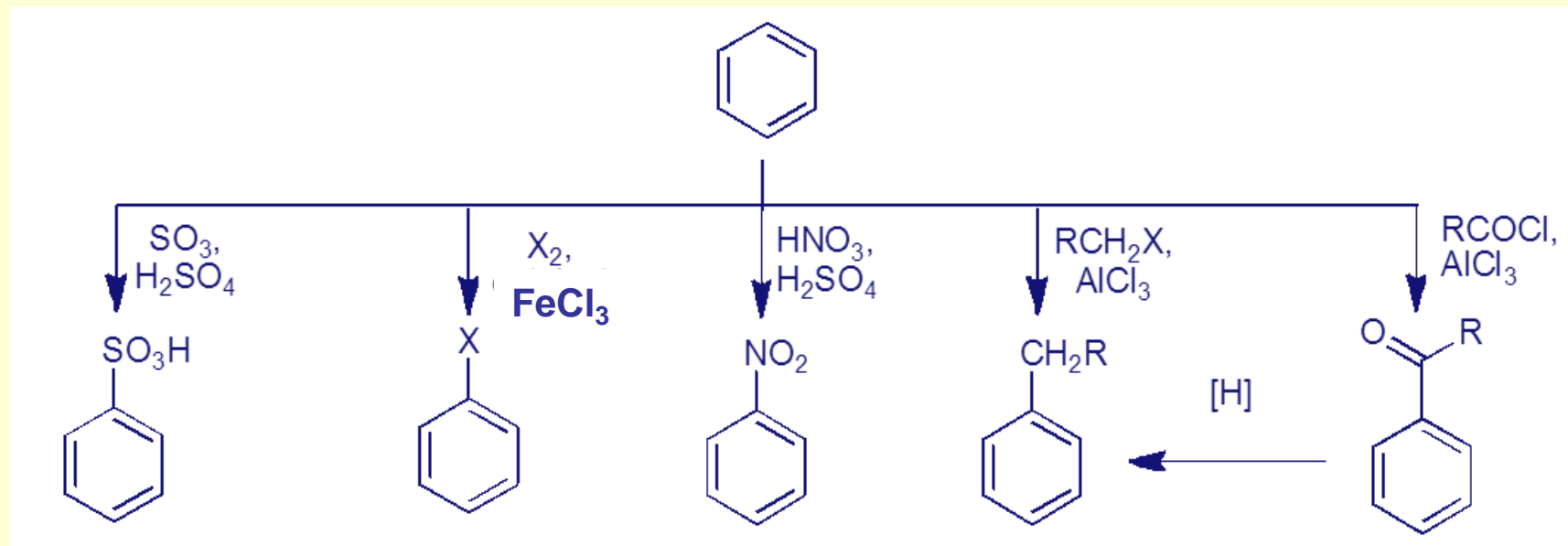


Органическая химия

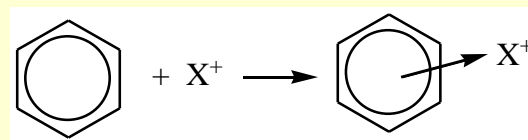
Ароматические соединения - III часть



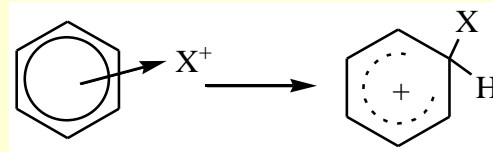
Электрофильные реакции замещения



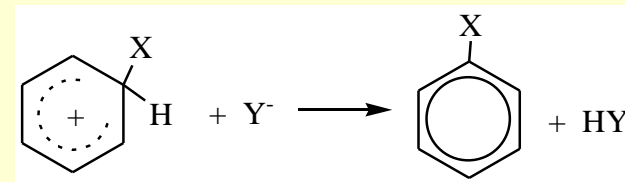
1 стадия образование π -комплекса



2 стадия образование σ -комплекса

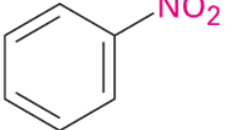
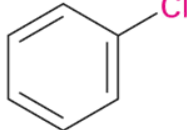
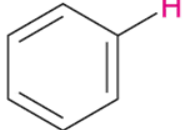
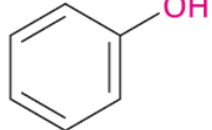



3 стадия превращение σ -комплекса в ароматический продукт замещения путем отщепления атома водорода в виде протона



Электрофильные реакции замещения

Скорость нитрования

			
6×10^{-8}	0.033	1	1000

Возрастает 

X	(Содержание%)			X	(Содержание %)		
	<u>орто-</u>	<u>мета-</u>	<u>пара-</u>		<u>орто-</u>	<u>мета-</u>	<u>пара-</u>
<u>(мета- дезактиваторы)</u>				<u>(орто- и пара- дезактиваторы)</u>			
-N(CH ₃) ₃	2	89	11	-F	13	1	86
-NO ₂	7	91	2	-Cl	35	1	64
-CO ₂ H	22	77	2	-Br	43	1	56
-CN	17	81	2	-I	45	1	54
-CO ₂ CH ₂ CH ₃	28	72	2	<u>(орто- и пара- активаторы)</u>			
-COCH ₃	26	72	2	-CH ₃	63	3	34
-CHO	19	72	9	-OH	50	0	50
				-NHCOCH ₃	19	2	79

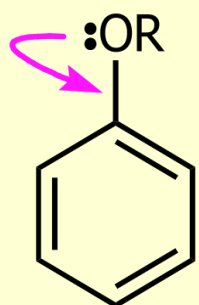
Ориентация в бензольном кольце

Заместители (ориентанты) первого рода

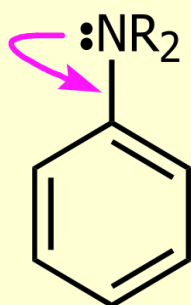
-OH, -OR, -OCOR, -SH, -NH₂, -NHR, (галогены)

EDG (electron-donating group)

электронодонорные свойства

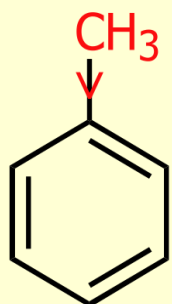
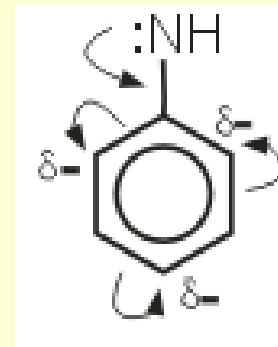
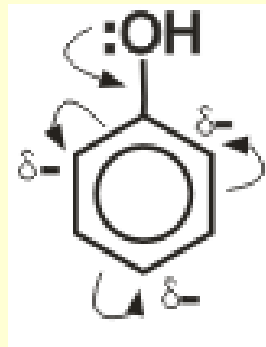


or



Мезомерный эффект (+M)

Активация кольца через резонансный эффект



Индуктивный эффект (+I)

Активация кольца через положительный индуктивный эффект

Мезомерный эффект сильнее индуктивного эффекта

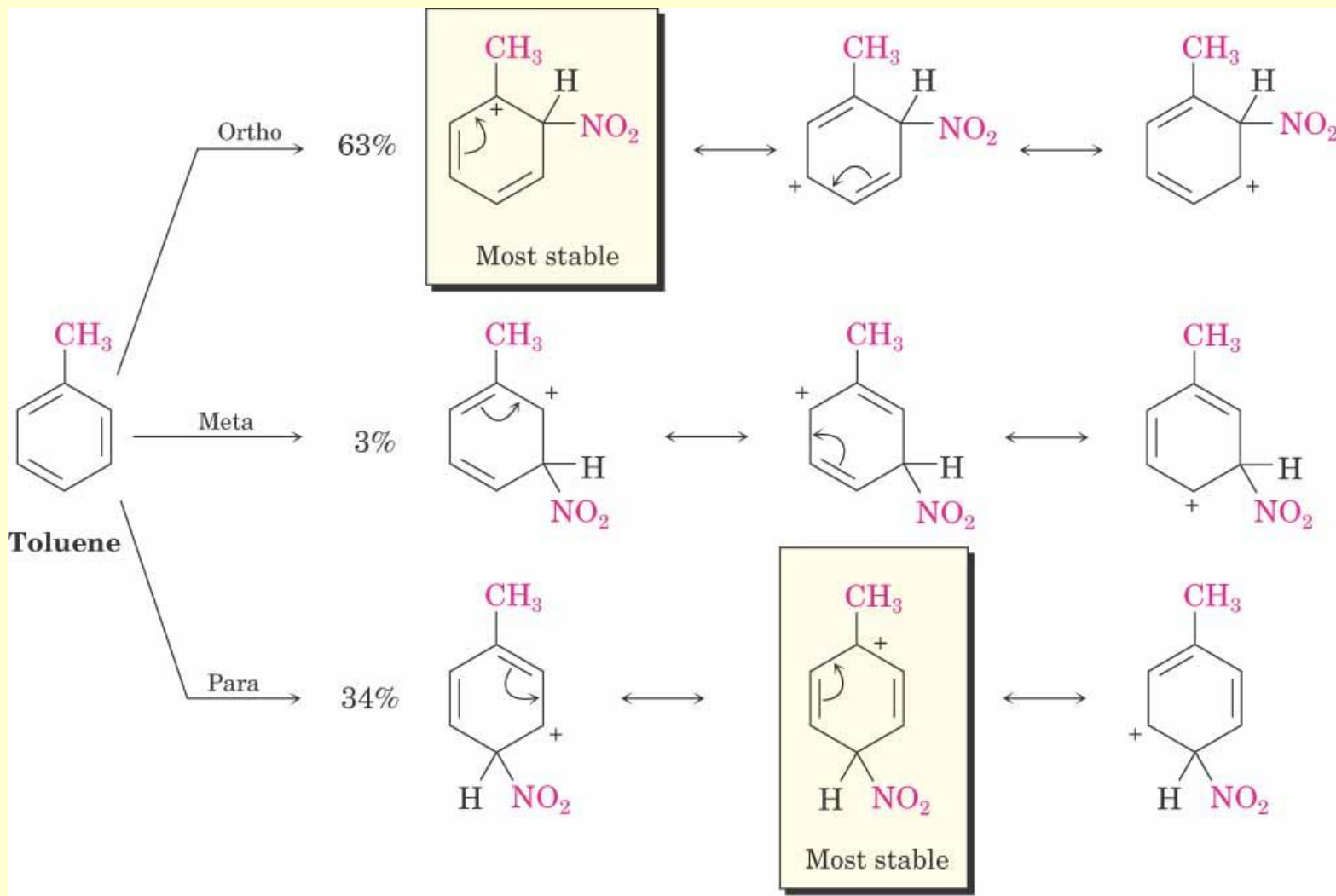
Реакционная способность: электронная плотность повышается, что ведет к увеличению реакционной способности по сравнению с бензолом

Ориентация: орто- и пара- положения

Ориентация в бензольном кольце

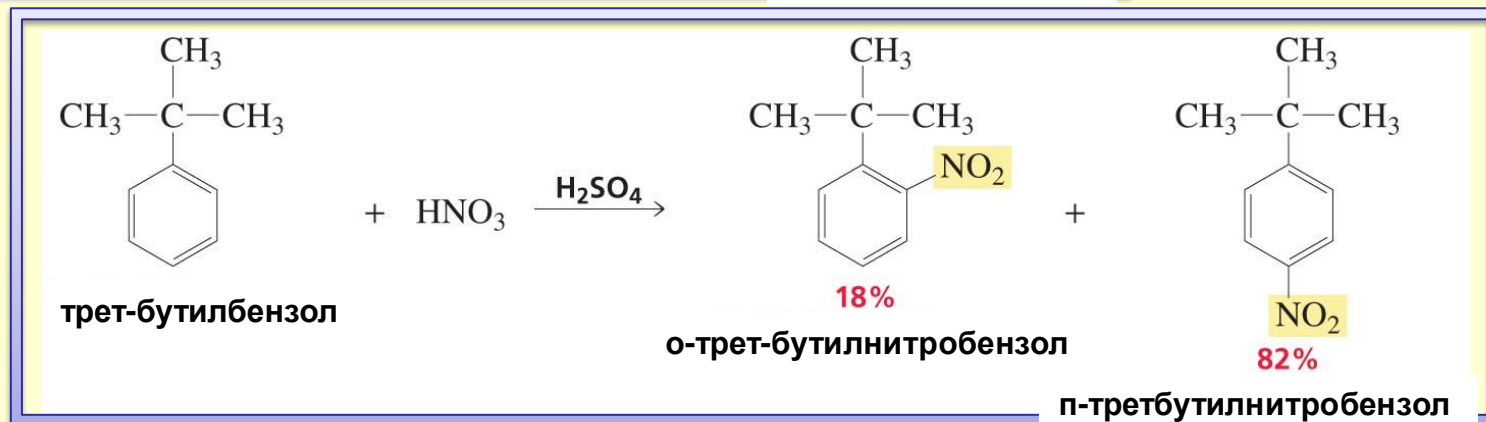
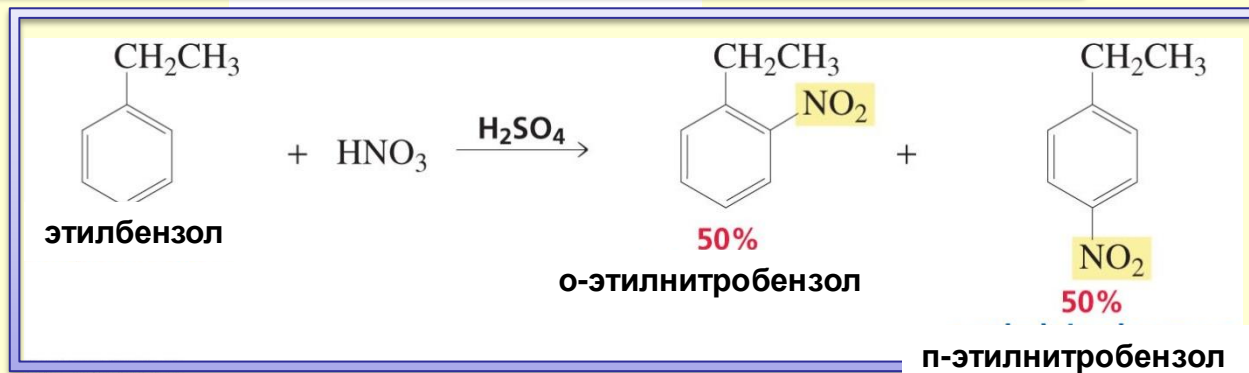
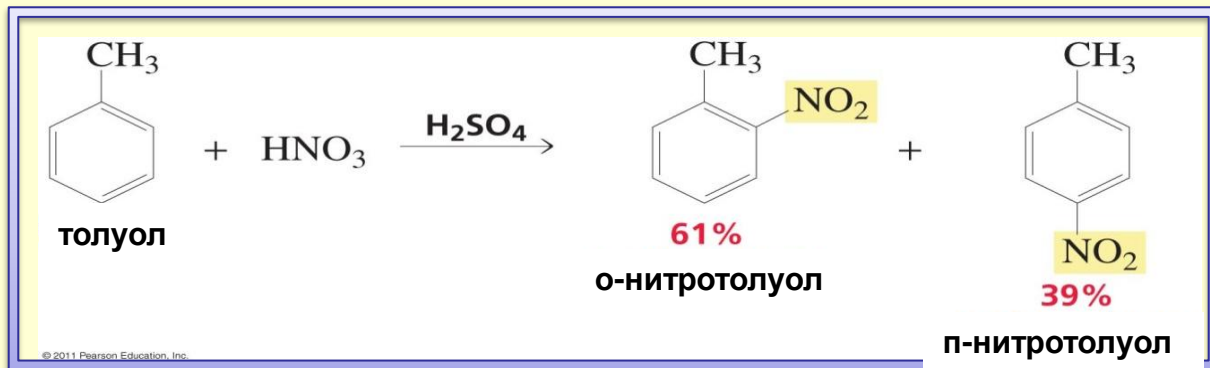
Заместители (ориентанты) первого рода

-OH, -OR, -OCOR, -SH, -NH₂, -NHR, (галогены)



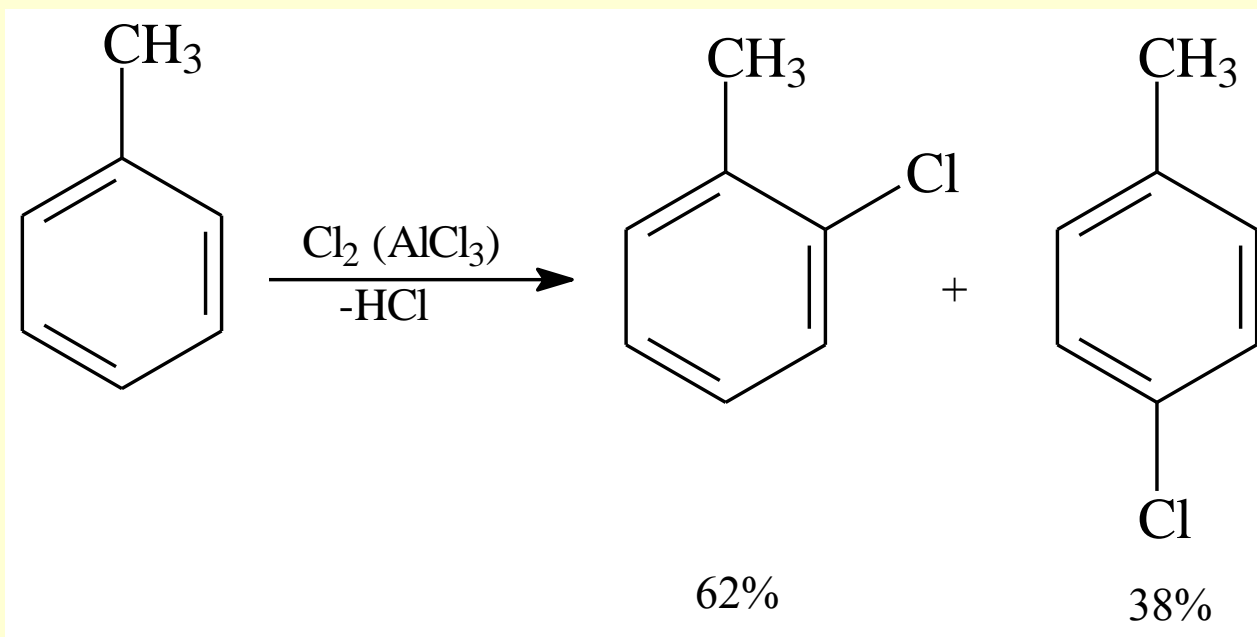
Ориентация в бензольном кольце

Заместители (ориентанты) первого рода
-OH, -OR, -OCOR, -SH, -NH₂, -NHR, (галогены)



Ориентация в бензольном кольце

Заместители (ориентанты) первого рода
-OH, -OR, -OCOR, -SH, -NH₂, -NHR, (галогены)



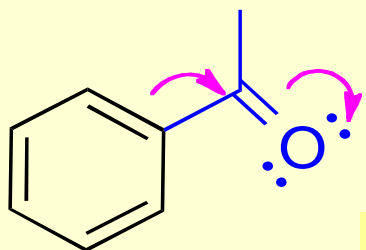
Ориентация в бензольном кольце

Заместители (ориентанты) второго рода

-CN, -CF₃, -COOH, -SO₃H, -CHO, -COR, -COOR, -NO₂

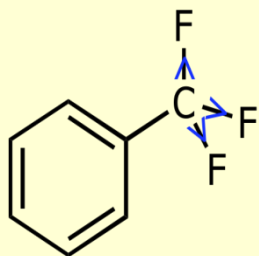
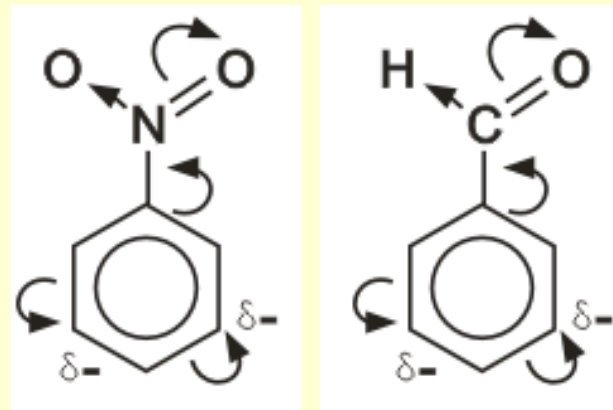
EWG (electron-withdrawing group)

электроноакцепторные свойства



Мезомерный эффект (-M)

Дезактивация кольца через резонансный эффект



Индуктивный эффект (-I)

Дезактивация кольца через отрицательный индуктивный эффект

Мезомерный эффект сильнее индуктивного эффекта

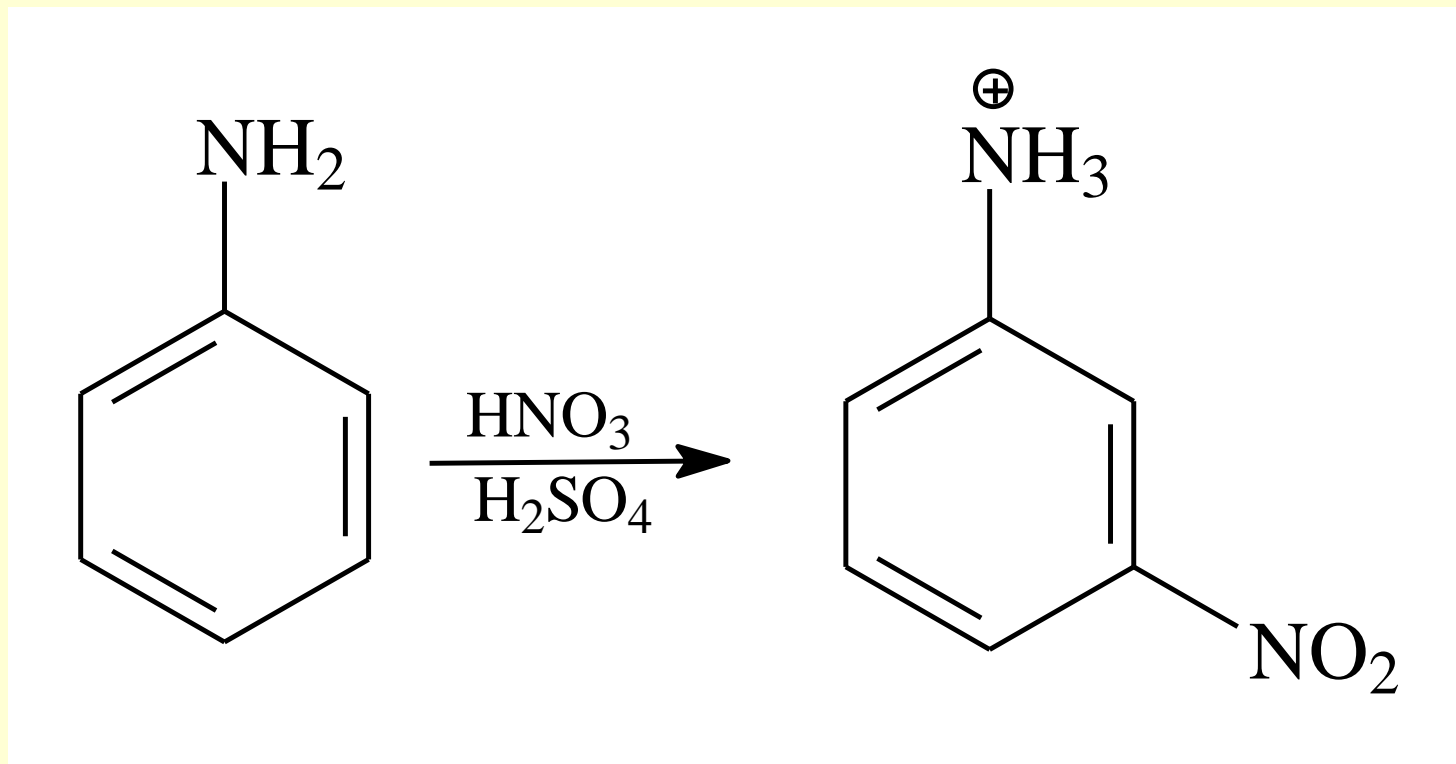
Реакционная способность: электронная плотность понижается, что ведет к снижению реакционной способности по сравнению с бензолом

Ориентация: *мета-положение*

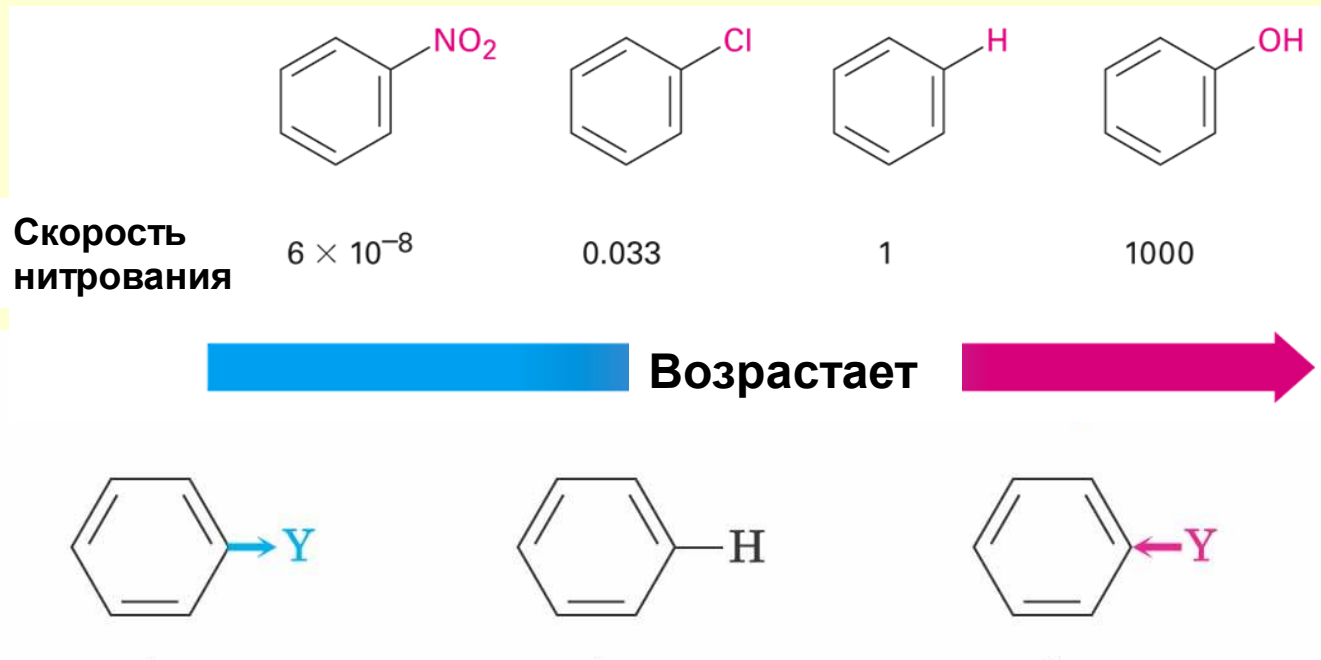
Ориентация в бензольном кольце

Заместители (ориентанты) второго рода

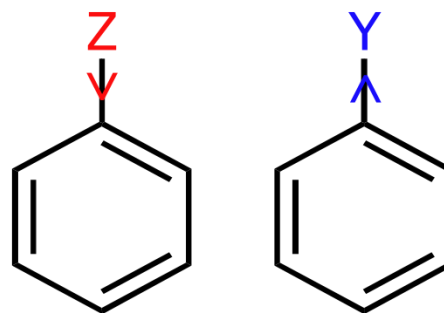
-CN, -CF₃, -COOH, -SO₃H, -CHO, -COR, -COOR, -NO₂



Электрофильные реакции замещения



Электронная плотность повышается.
Кольцо реагирует с E^+ быстрее по сравнению с бензолом

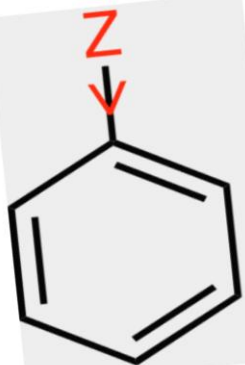


Электронная плотность понижается.
Кольцо реагирует с E^+ медленнее по сравнению с бензолом

EDG (electron-donating group)

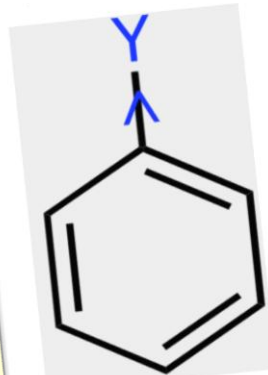
EWG (electron-withdrawing group)

Классификация заместителей



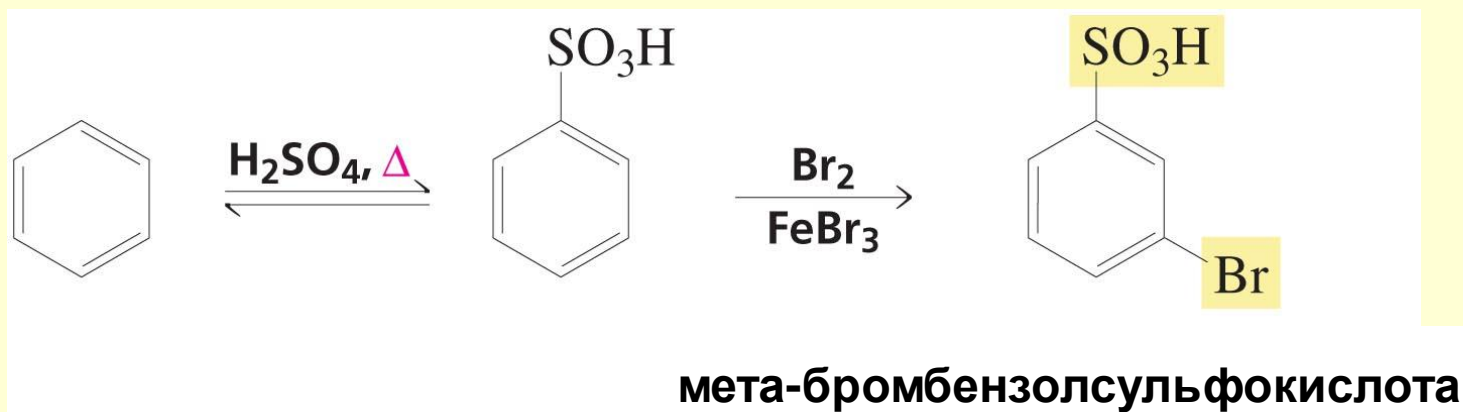
Y (EDG)	Реакционная способность	Ориентация
$-\text{NH}_2, -\text{NR}_2$ $-\text{OH}, -\text{O}^-$	Сильные активаторы	<i>орто-</i> <i>пара-</i>
$-\text{NHCOR}$ $-\text{OR}$	Умеренные активаторы	<i>орто-</i> <i>пара-</i>
$-\text{R}$ (alkyl) $-\text{Ph}$	Слабые активаторы	<i>орто-</i> <i>пара-</i>
$-\text{H}$	-	-

Классификация заместителей

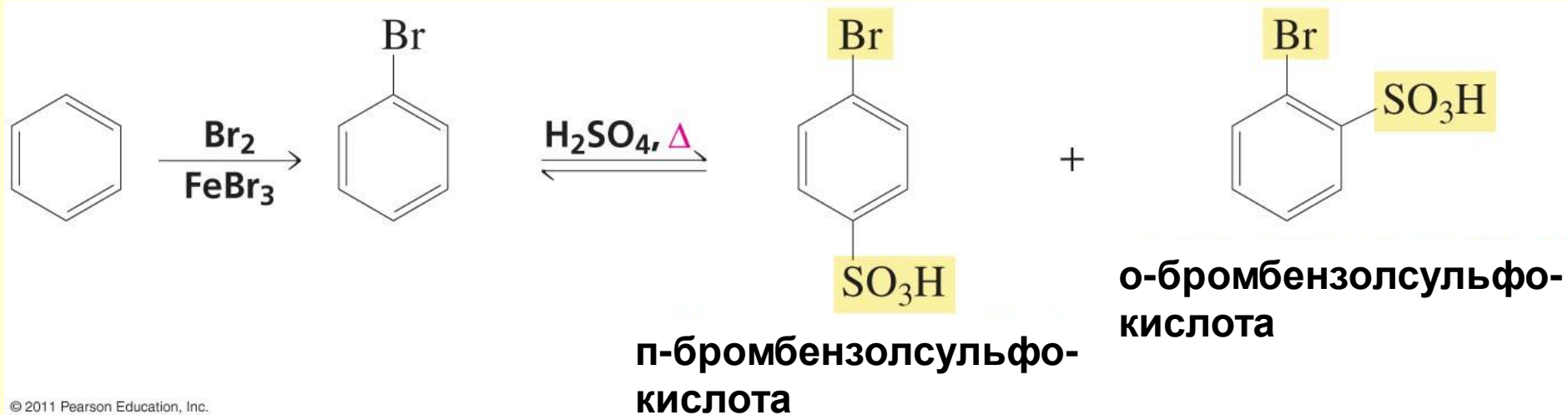


Y (EWG)	Реакционная способность	Ориентация
-F, Cl, Br, I	Слабые дезактиваторы	<i>орто- пара-</i>
-COOR, -COR, -CHO, -COOH, -SO ₃ H, -CN	Умеренные дезактиваторы	<i>мета-</i>
-CF ₃ , -Cl ₃ , -NO ₂ , - [⊕] NR ₃	Сильные дезактиваторы	<i>мета-</i>

Примеры реакций

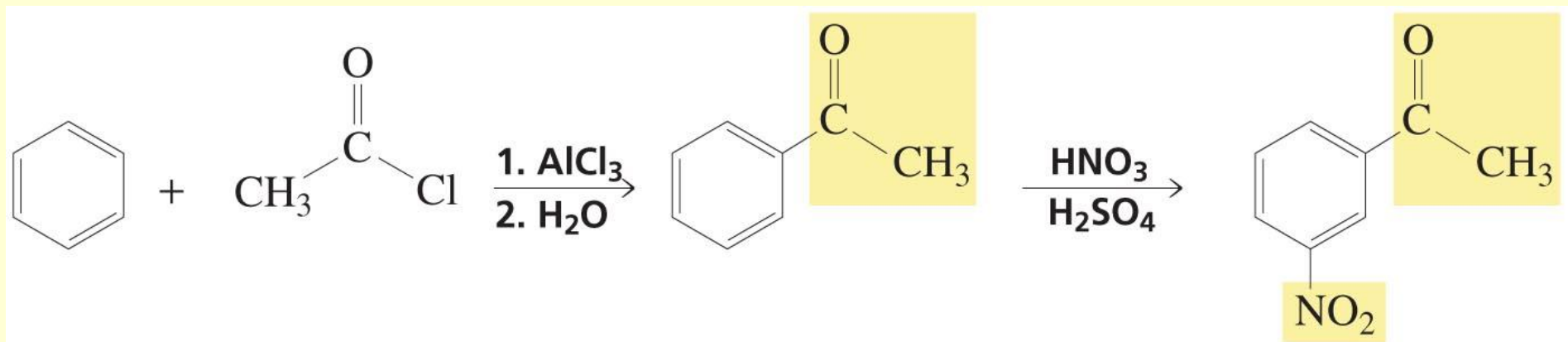


© 2011 Pearson Education, Inc.



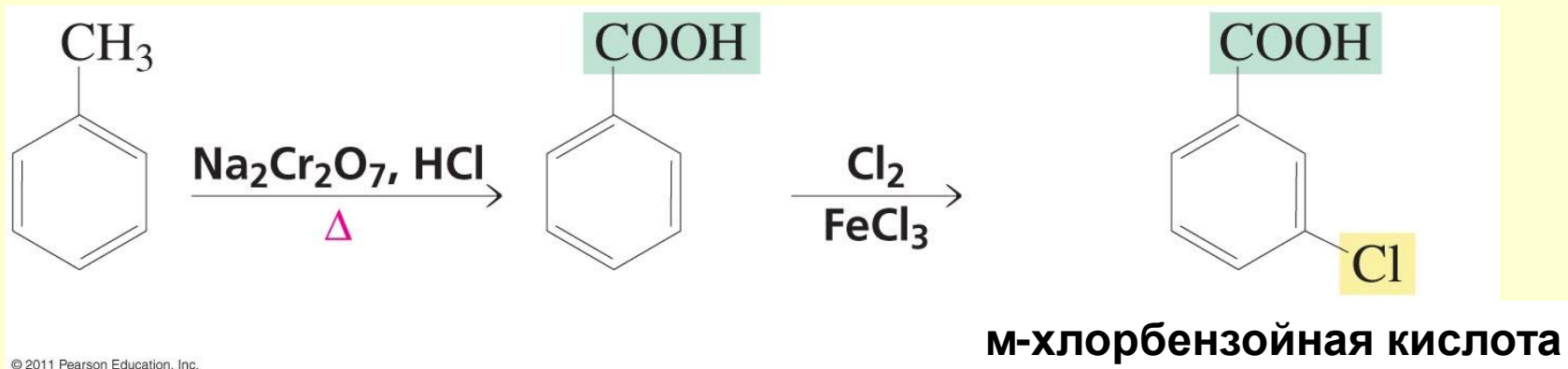
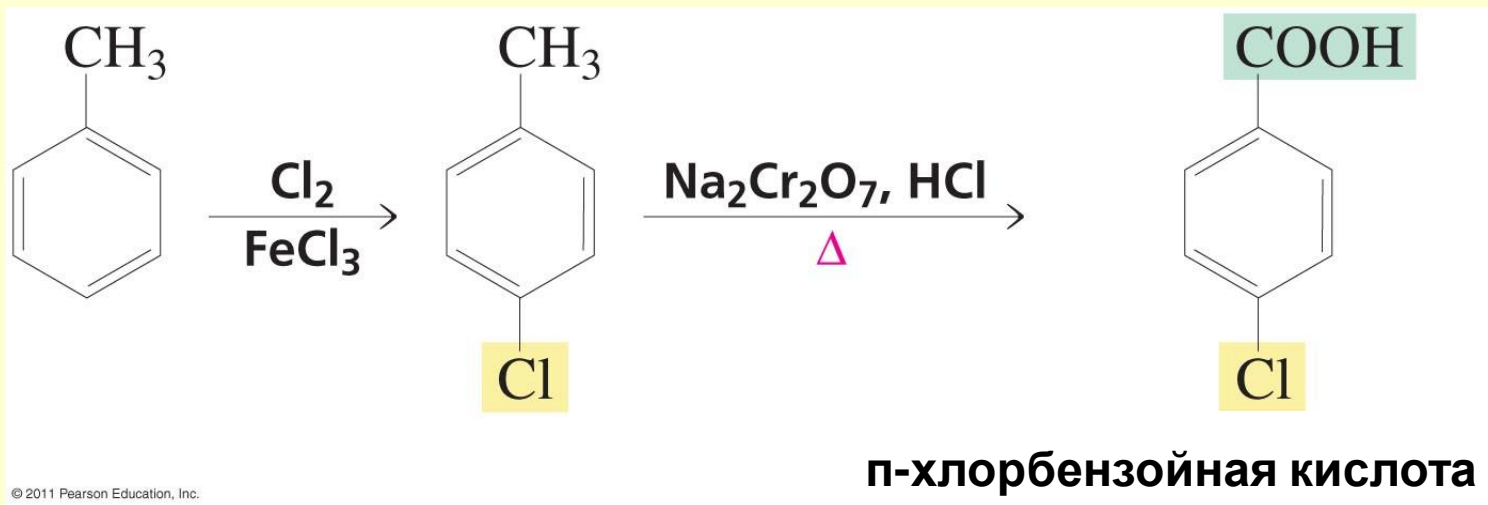
© 2011 Pearson Education, Inc.

Примеры реакций



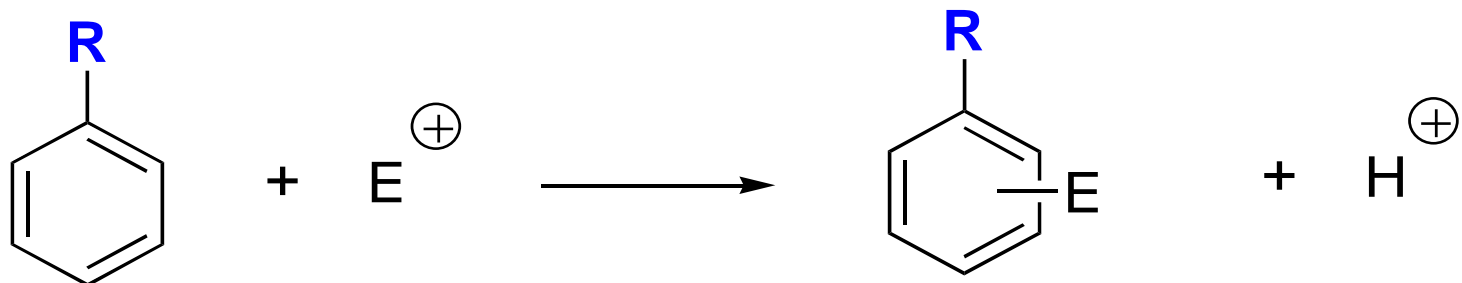
мета-нитроацетофенон

Примеры реакций



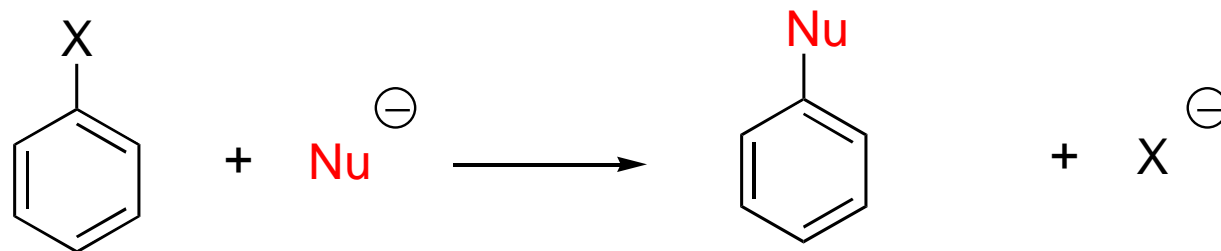
Реакции замещения в ароматическом кольце

Электрофильное замещение



Нуклеофил

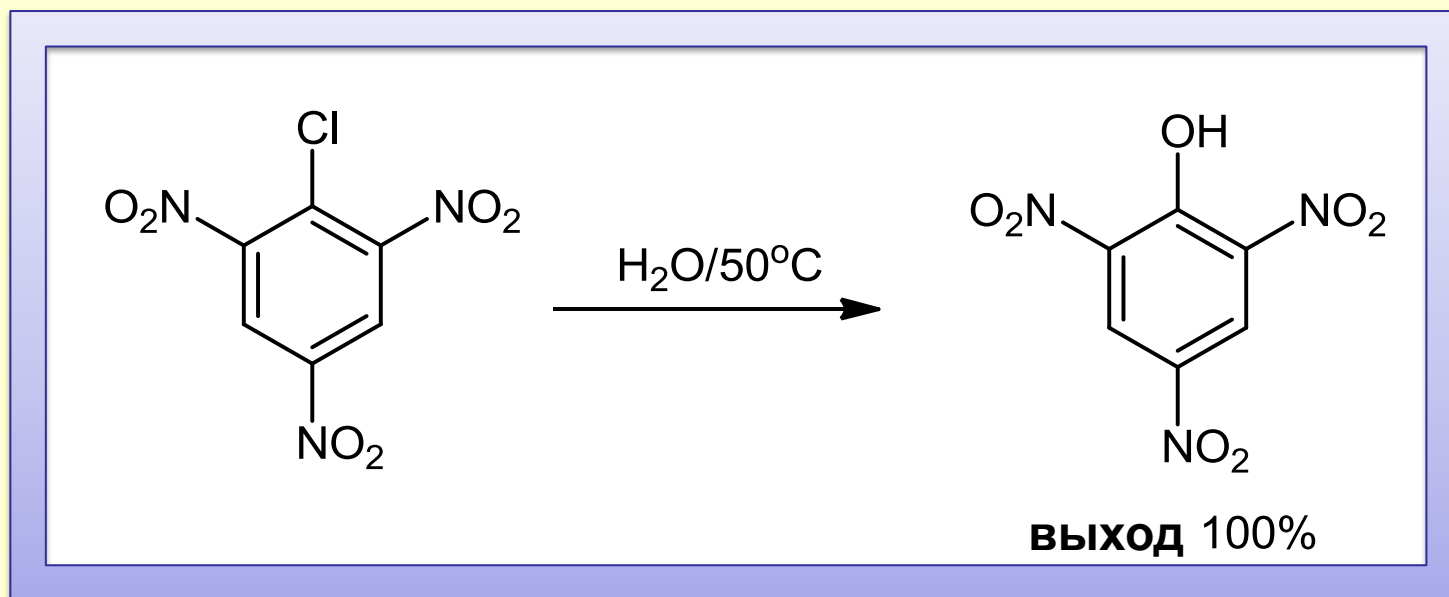
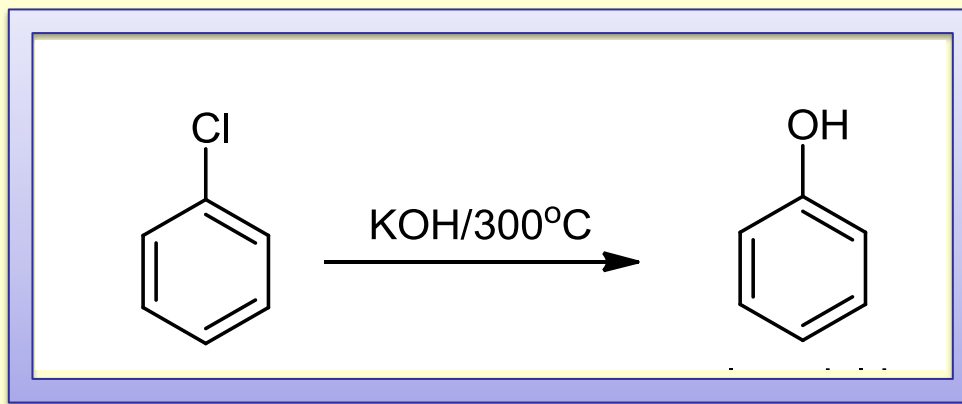
Нуклеофильное замещение



Электрофил

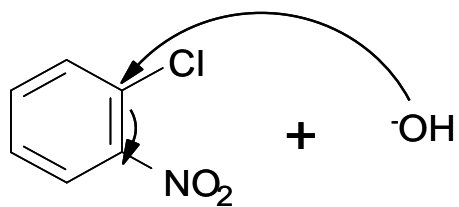
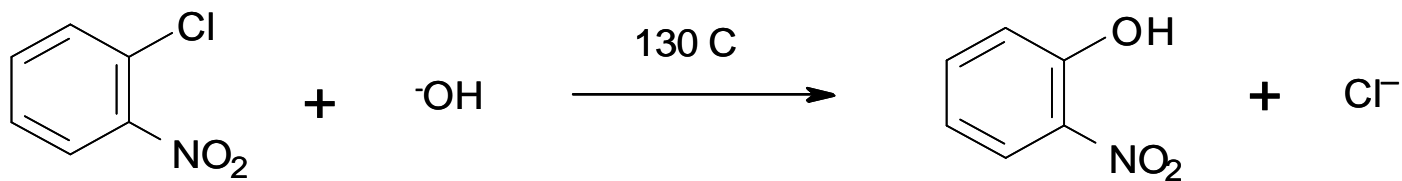
X = уходящая группа

Нуклеофильное ароматическое замещение

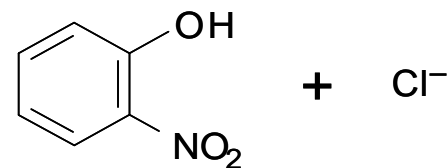
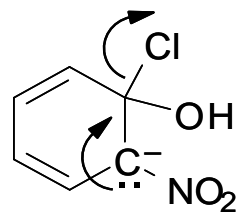


Реакции нуклеофильного ароматического замещения ускоряются электроноакцепторными заместителями !

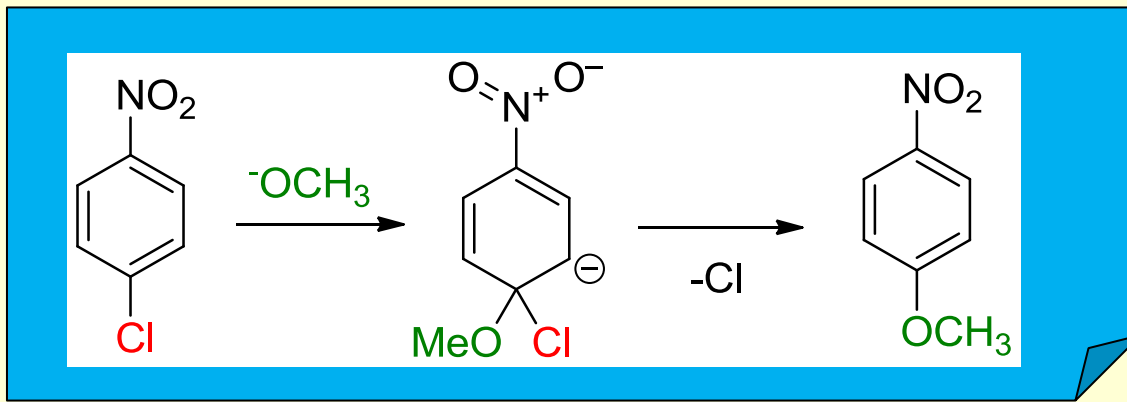
S_NAr механизм



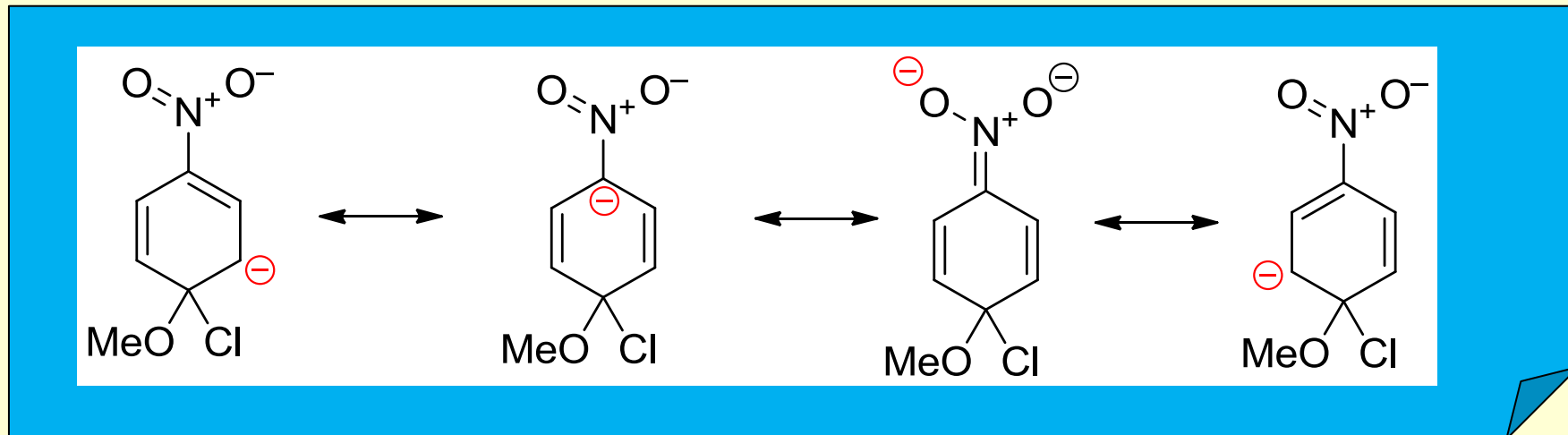
комплекс Мейзенгеймера



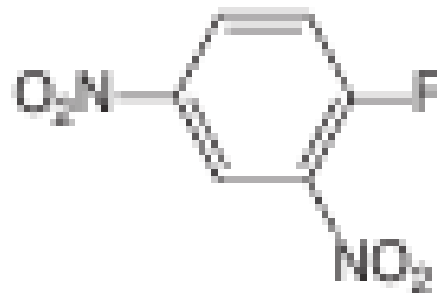
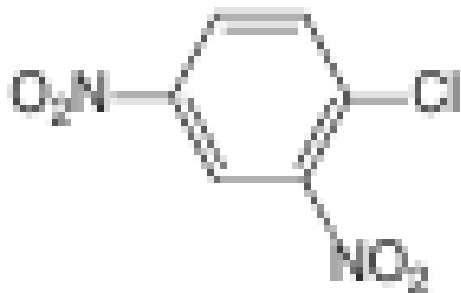
S_NAr механизм



**Промежуточный комплекс (комплекс Мейзенгеймера)
(стабилизируется электроноакцепторными группами)**

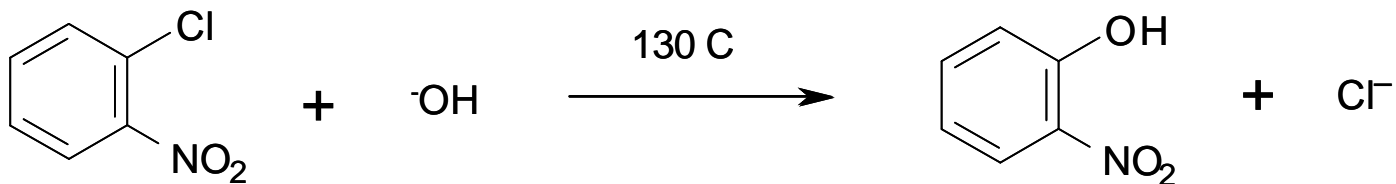


S_NAr механизм

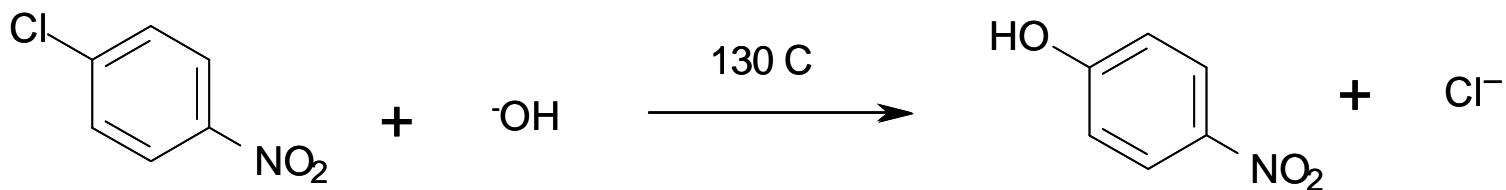


Увеличение реакционной способности

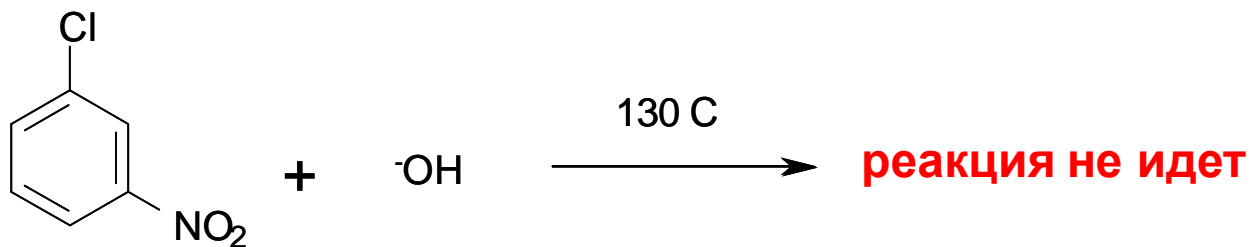
S_NAr механизм



о-хлорнитробензол

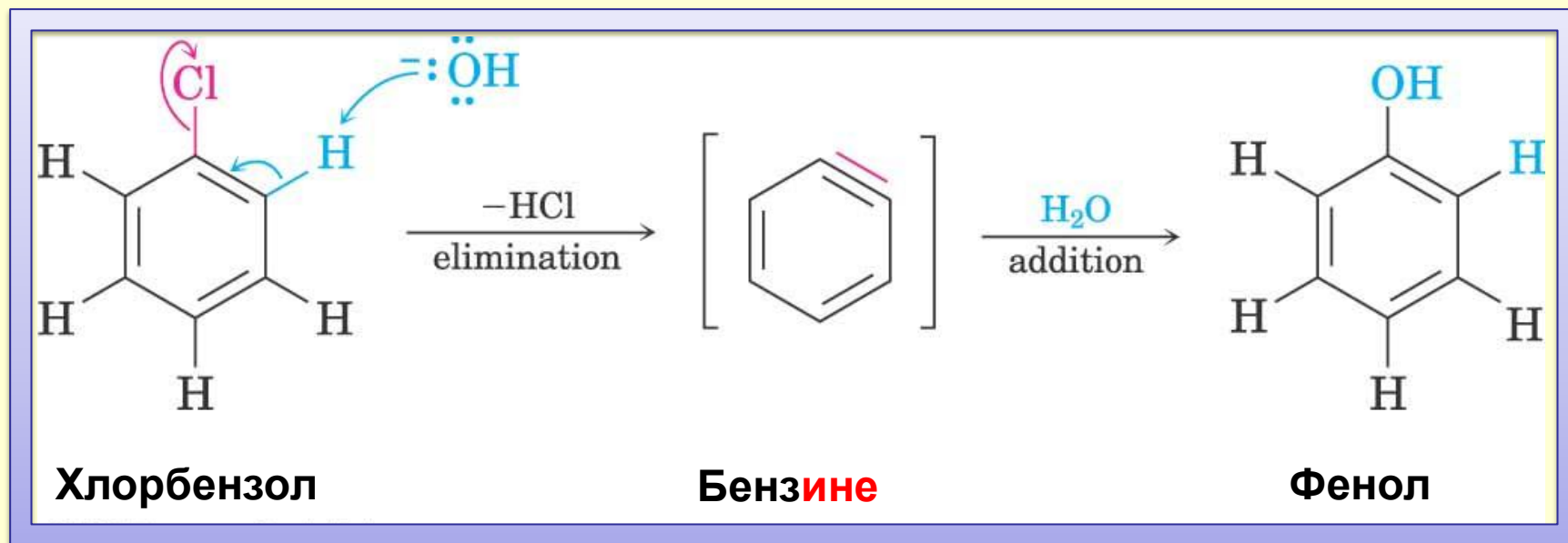
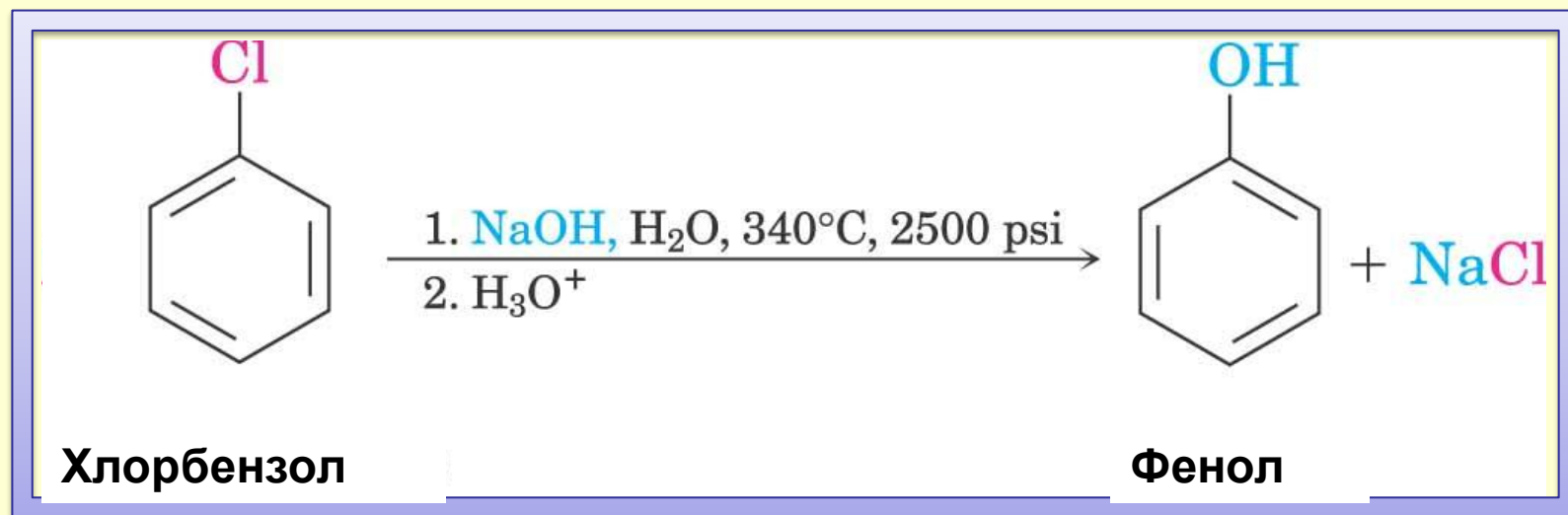


п-хлорнитробензол

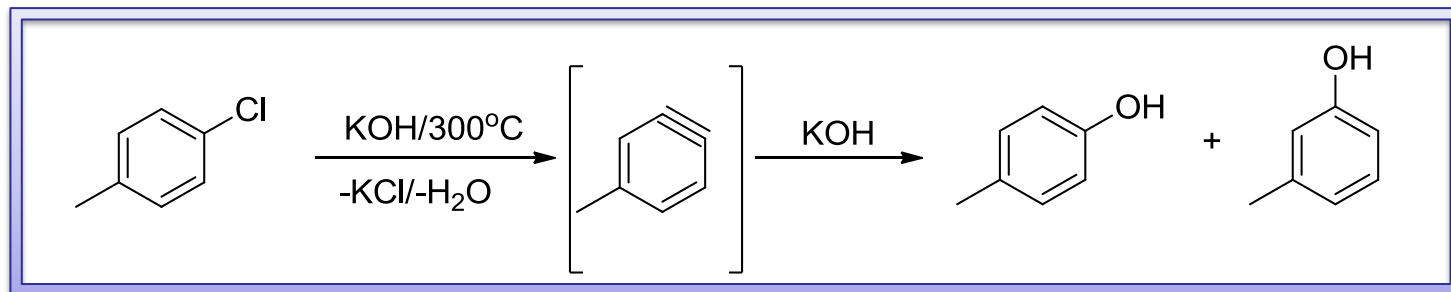
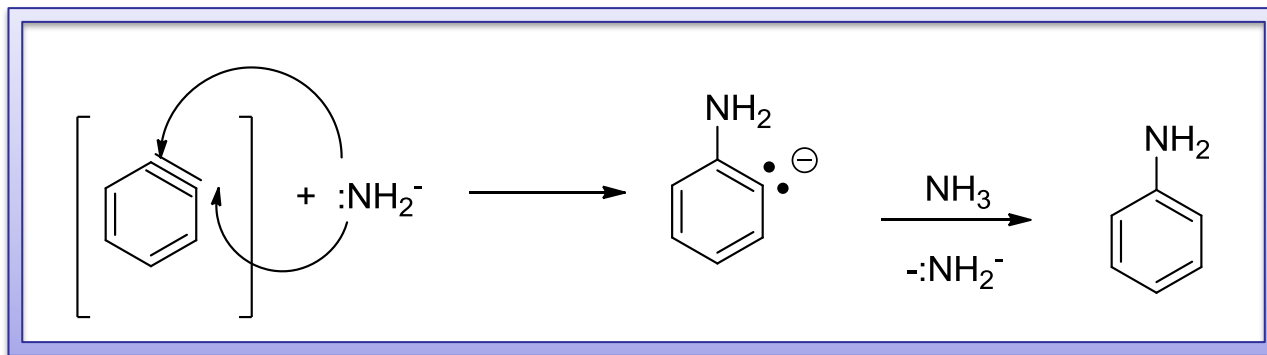
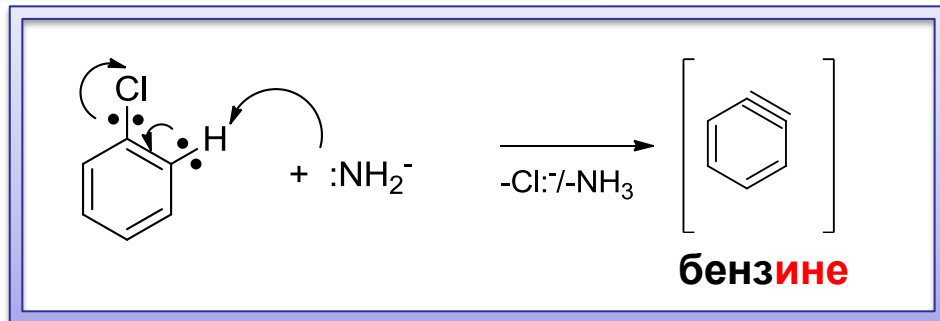
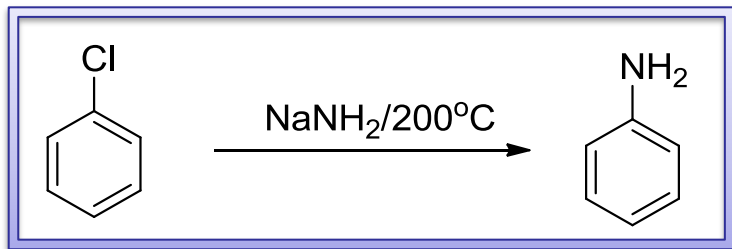


м-хлорнитробензол

Механизм элиминирования-присоединения



Механизм элиминирования-присоединения



Механизм элиминирования-присоединения

