Реферат по

Органической химии.

тема:

“Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду”

Оглавление:

|  |  |
| --- | --- |
| Электрофильное замещение в бензольном кольце | 2 |
| Правила ориентации электрофильного замещения в бензольном кольце | 4 |
| Реакция Фридела-Крафтса | 8 |
| Галогенирование | 10 |
| Сульфирование | 11 |
| Нитрование | 13 |
|  |  |
|  |  |

Электрофильное замещение в бензольном кольце.

В реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце атом водорода замещается на электрофильный реагент при сохранении ароматического характера исходного соединения:

.

Механизм электрофильного замещения можно записать так:

.

1-я стадия: образование п-комплекса. В этом случае образуется слабая связь между п-электронным облаком бензольного кольца и электрофильным реагентом с дефицитом электронной плотности при сохранении ароматического секстета. Электрофильный реагент располагается обычно перпендикулярно плоскости кольца вдоль его оси симметрии. Эта стадия протекает быстро и не влияет на скорость реакции. Существование п-комплекса доказывается методом УФ-спетроскопии.

.

2-я стадия: образование б-комплекса. Эта стадия медленная и практически не обратимая. Образуется ковалентная б-связь между электрофилом и атомом углерода бензольного кольца, при этом атом углерода переходит из sp² в sp³-валентное состояние с нарушением ароматического секстета и образованием циклогексадиенильного катиона (иона бензоления). Катион бензоления вместе с противоионом образуют ионное соединение, хорошо проводящее электрический ток. В ионе бензоления все атомы углерода расположены в одной плоскости, а заместители у sp³-гибридизованного атома углерода перпендикулярно ей.

.

Электрофильный реагент присоединяется за счет двух электронов п-электронного облака бензольного кольца с нарушением ароматического секстета. Устойчивость циклогексадиенильного катиона обусловлена делокализацией положительного заряда с образованием мезомерной частицы, в которой четыре п-элект-рона делокализованы в поле пяти ядер.

Истинное строение иона бензоления промежуточное между тремя предельными структурами, реально не существующими (п,р-сопряжение), положительный заряд локализован преимущественно в о- и п-положениях к месту присоединения электрофила.

Придельные структуры б-комплекса:

.

Мезоформулы:

.

Бензолениевые ионы мало устойчивы и высокореакционны, но существуют длительное время в сильной кислоте или сильнокислой среде, где противоион не обладает нуклеофильными свойствами и не будет отщеплять протон.

3-я и 4-я стадии: образование второго п-комплекса и ароматизация. б-комплекс может превращаться в новый мало устойчивый п-комплекс, который под воздействием основания, обычно противоиона, депротонируется. При этом восстанавливается ароматическая система: атом углерода переходит из sp³ в sp²-валентное состояние и замыкается ароматический секстет.

.

б-комплекс п-комплекс

.

Первые две стадии электрофильного замещения у ароматических соединений аналогичны электрофильному присоединению к алкенам, а 3-я и 4-я стадии отличаются. Вместо присоединения нуклеофильного реагента к карбокатиону отщепляется протон. Так как образуется энергетически более устойчивая ароматическая система (1) по сравнению с диеновой (2):

.

Правила ориентации электрофильного замещения в бензольном кольце.

Все заместители делятся на два типа: первого рода (о- и п-ориентанты) и второго рода (м-ориентанты).

.

Заместители первого рода, кроме Alk-группы, более электроотрицательны, чем углерод, поэтому они уменьшают электронную плотность кольца по механизму отрицательного индуктивного эффекта (-I-эффект). Однако в большинстве заместителей первого рода атом, связанный с бензольным кольцо, имеет неподеленную пару электронов, способную вступать в р,п-сопряжение (+М-эффект). Относительная сила -I и +М-эффектов и определяет реакционную способность соединения.

Заместители второго рода более электроотрицательны, чем углерод (-I-эффект) и, кроме NR -группы, имеют п-связи, способные вступать в сопряжение с бензольным кольцом.

|  |  |
| --- | --- |
| Орто-, пара-ориентанты | Мета-ориентанты |
| Активирующие:  -O  -NH, -NHR, -NR  -OH, -OR  -NHCOR  -SH, -SR  -Alk, -Aч  Дезактивирующие:  -F, -Cl, -Bч, -I | Дезактивирующие  -NR  -NO  -SOH  -COR  -CHO  -COOH, -COOR  -CN  -CCl  -CF  -CHNO и др. |

Некоторые алкильные группы, несущие электроноакцепторные заместители, являются м-ориентантами и дезактивируют кольцо. Электрофильный реагент в таких соединениях преимущественно вступает в м-положения. Такими заместителями являются:

Существуют два метода для определения реакционной способности соединений и места преимущественного вступления в кольцо: статистический и динамический.

1.Статистический подход - основан на учёте положения: электрофильный реагент, обладающий дефицитом электронной плотности, будет преимущественно атаковать те положения кольца, где электронная плотность максимальна.

о,п-ориентанты: если в кольце присутствует заместитель с неподелённой электронной парой, для которого +М-эффект (р,п-) больше -I-эффекта, тогда все положения кольца имеют повышенную электронную плотность по сравнению с бензолом. Реакционная плотность такого соединения выше незамещённого бензола. Наибольший избыточный заряд сосредотачивается в о- и п-положениях к заместителю, куда и вступает преимущественно электрофильный реагент.

.

м-ориентанты уменьшают электронную плотность кольца, но особенно сильно в о- и п-положениях. Поэтому преимущественно электрофильный реагент вступает в м-положения, выбирая места наименьшей дезактивации.

.

2.Динамический подход. Различие в действии ориентантов является следствием их влияния на стабильность образующегося в промежуточной стадии бензолениевого иона (б-комплекса). Чем выше устойчивость интермедиата, тем меньше энергия активации.

о,п-ориентанты. Ориентация в о- и п-положения к заместителю первого рода предпочтительнее, б-комплекс более устойчив вследствии сильно делокализации заряда 6 в делокализации заряда принимает участие группа ОН. Соответственно уменьшается свободная энергия активации переходного состояния в стадии образования б-комплекса. В случае вступления электрофила в м-положение стабилизация за счёт группы ОН невелика.

.

м-ориентанты. Анализ предельных структур б-комплексов показывает, что второй заместитель будет преимущественно вступать в м-положение к заместителю второго рода. Потому что только в этом случае заместитель не будет мешать делокализации положительного заряда в трех позициях кольца б-комплекса. Образование б-комплекса с положением электрофила в о- и п-положениях мало вероятно, так как положительный заряд локализован лишь в двух положениях кольца.

.

Правила ориентации имеют относительный характер и указывают лишь на преимущественное место вступления второго заместителя. Чаще всего образуются все три изомера в том или ином соотношении.

Ориентация в дизамещённых производных бензола.

Если в кольце уже есть два заместителя, то реакционная способность и место вступления третьегозаместителя определяется распределением электронной плотности в кольце с учётом их I- и М-эффектов. Действию электрофила подвержены положения с наибольшей электронной плотностью или приводящие к наиболее устойчивому б-комплексу.

В кольце два заместителя одного рода:

а) Два о, п-ориентанта. В этом случае наибольшая реакционная способность наблюдается у соединений с м-положением заместителя (согласованная ориентация).

б) Два м-ориентанта. Такие соединения проявляют низкую реакционную способность, однако из трёх изомеров наибольшую активность проявляют м-изомеры (согласованная ориентация).

Реакция Фриделя-Крафтса.

Реакция Фриделя-Крафтса - алкилирование или ацилирование ароматических соединений в присутствии катализаторов - кислот Льюиса (AlCl, BF, FeCl) или минеральных кислот (HF, HPO и др.). В качестве алкилирующих средств используются алкилгалогенидыб алкены и спирты, а в качестве ацилирующих - ацилгалогениды:

Алкилирование:

Ацилирование:

Алкилирование:

Алкилгалогениды наиболее распространенные алкилирующие средства.

Образование электрофильного реагента: центральный атом катализатора образует б-комплекс, в котором связь углерод - галоген сильно ослаблена и легко разрывается с образованием ионной пары:

CH-CH-Cl + AlCl [CHCH-Cl-AlCl] CHCH + AlCl

Активность алкилгалогенидов уменьшается в ряду: AlkF > AlkCl > > AlkBч > AlkI (в порядке уменьшения сродства галогена к атому алюминия). На активность алкилгалогенидов влияет строение алкильной цепочки: третичные более активны, чем вторичные, которые активнее первичных, это обусловлено устойчивостью образующихся карбокатионов.

Реакция электрофильного замещения обратима:

.

Реакцией Фриделя-Крафтса приводит к образованию изомеров. Например, алкилирование бензола н-пропилхлоридом приводит к образованию 70% изопропилбензола (кумола):

CH + CHCHCHCl CH-CH-CH + CHCHCHCH

70% CH 30%

Это можно объяснить перегруппировкой первичного н-пропильного катиона в изопропильный:

H

CHCHCH-Cl-AlCl [CH-CH-CH CH-CH-CH] AlCl

Алкены и спирты так же широко используются в реакциях Фриделя-Крафтса. Например, для получение кумола применяют пропилен:

CH

CH + CH=CH-CH CH-CH-CH

Алкилирование идёт, если галогенид алюминия содержит следы галогеноводорода (сокатализатора):

HX + AlX H [AlX]

CHCH=CH + H [AlX] [CH-CH-CH] AlX

Алкены вступают в реакцию алкилирования и в присутствии минеральных кислот (HF или HPO):

CH-CH=CH + HPO [CH-CH-CH] HPO

Спирты тоже участвуют в алкилировании в присутствии кислот Льюиса или минеральных кислот:

R-O + BF R [HOBF]

H

В реакцию Фриделя-Крафтса вступают и алкильные производные бензола. Реакция неселективна% кроме моноалкилированного соединения образуется ди- и полиалкилзамещённые:

Моноалкилзаменщённые более реакционноспособны, чем бензол (Alk-группа - заместитель первого рода), и легче вступают в реакции электрофильного замещения. Реакция Фриделя-Крафтса обратима, при нагревании происходит перегруппировка о- и п-диалкилбензолов в термически более устойчивый м-диакилбензол. В реакцию Фриделя-Крафтса не вступают соединения с заместителями второго рода, дезактивирующими кольцо.

Галогенирование.

1.Хлорирование бензола: реакция экзотермическая , по этому введение галогена осуществляется в присутствии катализатора (кислот Льюиса) в жидкой фазе, без нагревания. Наиболее часто используют хлорид железа (III).

2Fe + 3Cl 2FeCl

Cl-Cl + FeCl Cl Cl FeCl Cl-Cl-FeCl [ Cl ][FeCl]

Реакция протекает в инертном растворителе.

Бензольное кольцо атакуется неионизированным комплексом, а разрыв связи Hal-Hal идёт на стадии образования бензолениевого катиона. Отсутствие изотопного эффекта указывает на то, что стадия образования б-комплекса самая медленная стадия процесса.

При избытке хлора хлорирование может проходить по ступенчатой схеме. Вместе с хлорбензолом образуется о- и п-дихлорбензолы.

Сульфирование.

В качестве реагентов при сульфировании используется серная кислота и олеум. Сульфирование обратимо и может сопровождаться образованием продуктов вторичного замещения - диарилсульфона:

Aч-H + HOSOOH AчSO OH + HO

AчSOOH + HAч AчSOAч + HO

Сульфон не образуется при избытке серной кислоты, избыток серной кислоты используют потому, что при уменьшении её концентрации резко уменьшается скорость сульфирования, начинает преобладать обратная реакция - гидролиз.

В качестве сульфирующего реагента может выступать оксид серы (YI). Îáðàçîâàíèå îêñèäà ñåðû (YI) может происходить в результате автопротолиза серной кислоты:

H

HOSOOH + H-OSOOH HOSOO-H + OSOOH

HOSOO-H HO + HOS HO + S

H O

Высокая электрофильность серы обусловлена высокой полярностью связе S-O. Это приводит к тому, что в стадии образования б-комплекса у серы освобождается свободная орбиталь, способная образовать б-связь с двумя п-электронами кольца.

Сульфирование:

.

При сульфировании все стадии процесса обратимы. В случае сульфирования олеумом, в котором нет сильного основания - воды, способствующего отщеплению протона от б-комплекса, скорость определяется стадией отщепления протона, присутствует изотопный эффект. Если сульфируют купоросным маслом, в котором есть вода, то самой медленной является стадия образования б-комплекса, изотопный эффект отсутствует.

Нитрование.

Нитрование может происходить под действием разных нитрующих реагентов: концентрированной или разбавленной азотной кислоты; нитрующей смеси (смеси азотной и серной кислот); смеси нитрата калия и серной кислоты: KNO + HSO KHSO + HNO; смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом:

O O O

CH-C-O-C-CH + HO:NO CH-C-O-NO (ацетилнитрат)

Электрофильную атаку бензольного кольца осуществляет нитроний-катион, образующийся из нитрующей смеси:

HNO + 2HSO NO + HO + 2HSO

Нитрование происходит по обычному механизму, изотопный эффект отсутствует:

Катион нитрония, атомы азота находятся в sp-гибридизации, не содержит свободных орбиталей. В п-комплексе он располагается вдоль оси симметрии бензольного кольца, сохраняя sp-гибридизацию. В стадии б-комплекса атом азота переходит в sp-гибридизацию.