**Лекція 6**

**МЕХАНІЗМИ І НАПРЯМКИ ПРОХОДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ**

#### 1. Радикальне заміщення в алканах

#### 2. Електрофільне приєднання до ненасичених сполук

#### 3. Електрофільне заміщення в ароматичних сполуках

## 1. Радикальне заміщення в алканах

*Алкани можуть вступати у відносно невелику кількість реакцій. Та й вони відбуваються тільки в жорстких умовах, і, як правило, утворюються суміші продуктів.* Звичайно, це *вільнорадикальні ланцюгові реакції*. Це можна пояснити тим, що тільки дуже реакційноздатна частинка – атом або вільний радикал – може атакувати молекулу алкану. Виникнення цієї активної частинки вимагає жорстких умов. При атаці реакційноздатна частинка відщеплює Гідроген від алкану, сам алкан при цьому перетворюється в реакційноздатну частинку, яка продовжує реакцію.   
Але молекула алкану містить велику кількість атомів Гідрогену і продукт, що утворюється, залежить від того, який атом Гідрогену буде відщеплюватися. Хоч атом або вільний радикал, що атакує, може виявляти певну селективність, вони можуть відщеплювати Гідроген від будь-якої частини молекули і при цьому можуть утворюватися різні ізомерні продукти.

Під дією ультрафіолетового випромінювання або при 250-400˚С хлор або бром перетворюють алкани в хлоро- або бромоалкани. Одночасно виділяється еквівалентна кількість гідроген хлориду або гідроген броміду.

Фторування відбувається елементарним флуором дуже активно з деструкцією органічної сполуки. Пряме йодування звичайно не відбувається, оскільки радикал І· хоча і легко утворюється, але є недостатньо активним для відщеплення атому Гідрогену від алкану.



Реакційна здатність галогенів:

F2 > Cl2 > Br2 > I2

#### **Механізм галогенування алканів**



1)



2)

3)

Потім повторюються стадії 2, 3, 2, 3 і далі до обриву ланцюга:



4)

5)

6)

Напрямок реакції, тобто який алкілгалогенид утворюється в результаті реакції, залежить від того, який алкільний радикал утворюється.



А це в свою чергу залежить від будови алкану і від того, який Гідроген відщеплюється. Наскільки швидко відбувається утворення алкілгалогеніду, залежить від швидкості утворення алкільного радикала. Стадія (2) проходе повільніше, ніж стадія (3), і тому контролює швидкість всієї реакції. Утворення алкільного радикала відбувається важко, але якщо радикал утворився, то він легко перетворюється в алкілгалогенід.

Фактори, що визначають найбільш реакційно здатне місце молекули. Як приклад розглянемо хлорування пропану.

1. частота зіткнення (вона повинна бути однаковою)
2. імовірність орієнтації у просторі.



Співвідношення первинних і вторинних атомів Гідрогену в молекулі пропану 6:2 чи 3:1, тому можна провістити співвідношення продуктів реакції 3:1, однак, два продукти утворюються приблизно в однакових кількостях 3:3. Сприятливих зіткнень з вторинним Гідрогеном в 3 рази більше, ніж з первинним. Це означає, що енергія активації для відщеплення вторинного атома Гідрогену менша, ніж для відщеплення первинного. Швидкість відщеплення атомів Гідрогену змінюється в наступному порядку:

третинний > вторинний > первинний

Реакційна здатність Гідрогену залежить головним чином від того, який атом Гідрогену відщеплюється – первинний, вторинний чи третинний.

Відносно алкана, з якого утворюється кожний радикал, стійкість вільних радикалів змінюється в ряду:

третинний > вторинний > первинний > СН3·



Це можна пояснити з точки зору гіперкон’югації. Делокалізація неспареного електрону за рахунок перекриття р-орбіталі, яка зайнята неспареним електроном, і   
σ-орбіталями алкільної групи. В результаті три електрони: неспарений електрон і електронна пара зв’язку С–Н допомагають утримувати три ядра: два атоми Карбону і один атом Гідрогену. У випадку третинного радикала гіперкон’югацій може бути 9, вторинного – 6, первинного – 3, метильного – 0. Чим більше гіперкон’югацій, тим більш стійкий радикал.

Легкість утворення вільних радикалів:

третинний > вторинний > первинний > СН3·.

Чим більш стійкий вільний радикал, тим легше він утворюється і реакція буде протікати в напрямку утворення цього радикалу.

В реакціях з алканами атом Брому значно більш селективний (менш реакційно здатний, більш вибірковий), ніж атом Хлору. Чим менша реакційна здатність реагенту, тим більша його селективність. Бромування, на відміну від хлорування, призводить до утворення броміду в іншому співвідношенні:



При підвищеній температурі (500-600˚С) пропілен СН3СН=СН2 хлорується з утворенням хлористого алілу, а не приєднує хлор по подвійному зв’язку (бром в таких реакціях веде себе аналогічно).



Алільний радикал внаслідок делокалізації неспареного електрона, за рахунок взаємодії з сусіднім π-зв’язком, буде більш стійкий, ніж ізопропільний радикал (дві рівнозначні резонансні структури різняться тільки положенням подвійного зв’язку та неспареного електрона):



В той час як ізопропільний радикал стабілізується за рахунок тільки гіперкон’югації (п’ять сусідніх атомів гідрогену). Тому легкість відщеплення атомів Гідрогену змінюється в ряду:

*алільний > третинний > вторинний > первинний > СН4 > вінільний*

Звідси витікає ряд легкості утворення вільних радикалів:

*алільний > третинний > вторинний > первинний > СН3· > вінільний*

Стійкість вільних радикалів відносно вуглеводнів, з яких вони утворюються, змінюються в наступному порядку:

*алільний > третинний > вторинний > первинний > СН3· > вінільний.*

#### **Галогенування алкілбензенів в боковий ланцюг**

В алкілбензенах з більш складним боковим ланцюгом, ніж метил, існує декілька місць для атаки і може утворюватися декілька ізомерів.

При бромуванні утворюється один продукт реакції:



Реакція проходить по вільнорадикальному механізму:



Бензильний радикал внаслідок делокалізації за рахунок перекриття р-орбіталі неспареного електрона з π-хмарою кільця буде більш стійкий, ніж аліфатичні радикали (резонансні структури показують, що дійсно неспарений електрон нелокалізований в боковому ланцюгу, а делокалізований, розподілений по кільцю).



Тому бензильні радикали легко утворюються і стійкі.

Ряд стійкості вільних радикалів має вигляд:

алільний, бензильний > третинний > вторинний > первинний > СН3· > вінільний

При хлоруванні внаслідок високої реакційної здатності хлору (меншій селективності, тобто меншій вибірковості) утворюється суміш продуктів.



Але переважає продукт, який утворюється через проміжну частинку – бензильний радикал.

## 2. Електрофільне приєднання до ненасичених сполук

#### **Приєднання гідроген галогенідів**

Алкени реагують з гідроген хлоридом, гідроген бромідом або гідроген йодидом з утворенням відповідних алкілгалогенідів. Реакційна здатність гідрогенгалогенідів:   
HI > HBr > HCl > HF



Пропілен може дати два продукти реакції – н-пропіл- або ізопропілгалогенід – в залежності від напрямку приєднання, тобто від того, до якого атому Карбону приєднується Гідроген і до якого галоген. Основний продукт – ізопропілгалогенід:



Орієнтація в реакціях приєднання реагента НХ до алкенів залежить від того, до якого атома Карбону подвійного зв’язку приєднується Н і до якого – Х. Приєднання йде за правилом Марковнікова. При йонному приєднанні кислоти до подвійного зв’язку С=С Гідроген кислоти приєднується до атома Карбону, який зв’язаний з найбільшою кількістю атомів Гідрогену.

Приєднання йде по механізму електрофільного приєднання. Приєднання кислоти НХ відбувається у дві стадії:



Перша стадія полягає в утворенні карбонієвого катіону.



Друга стадія – це приєднання основи :Х до карбкатіона. Стадія (1) визначає швидкість всієї реакції.

Такий механізм знаходиться у відповідності з напрямком приєднання кислих реагентів та впливом структури на відносну реакційну здатність.



Напрямок реакції залежить від того, який проміжний карбкатіон утворюється.

Електрофільне приєднання до подвійного зв’язку С=С відбувається через стадію утворення найбільш стійкого карбкатіона:

*третинний > вторинний > первинний*

За рахунок електронодонорного індукційного ефекту (+І-ефект) алкільних груп відбувається компенсація позитивного заряду на атомі Карбону (в третинному карбкатіоні спостерігається більш сильна компенсація позитивного заряду і тому він більш стійкий):



Швидкість приєднання протону до подвійного зв’язку залежить від стійкості карбкатіону, що утворюється. Цей фактор визначає не тільки напрямок приєднання, але й відносну реакційну здатність різних алкенів по відношенню до кислот:



Механізм електрофільного приєднання узгоджується з перегрупуванням. Оскільки реакції електрофільного приєднання йдуть через стадію утворення карбонієвих йонів, то, якщо це можливо, вони супроводжуються перегрупуванням з утворенням більш стійких карбкатіонів.



1,2-Міграція перетворює вторинний карбкатіон в більш стійкий третинний.

#### **Приєднання до заміщених алкенів**

Необхідно відмітити, що правило Марковнікова використовується тільки для незаміщених алкенів. Для ненасичених сполук, які містять ті чи інші замісники у подвійного зв’язку виникають певні труднощі.

Наприклад, сполука Y–СН=СН2. Якщо Y більш електронегативний елемент, ніж Гідроген, то гідрогенгалогенід повинен приєднатися так, щоб Гідроген з НХ направився до групи Y–CH=, а Х – до групи =СН2.

Таким чином, приєднання буде йти проти правила Марковнікова:



Цей випадок відбувається тоді, коли Y володіє електроноакцепторним індукційним   
(–І-ефект) чи мезомерним (–М-ефект) ефектами, і не містить неподільну пару електронів.



Оскільки поруч з атомом Карбону, що несе позитивний заряд, розташовуються електроноакцепторні групи, які збільшують позитивний заряд більше, ніж в первинних карбкатіонах, то, таким чином, зменшується стійкість вторинних карбкатіонів в порівнянні з первинними.

Якщо Y володіє електронодонорним індукційним (+І-ефект) чи мезомерним (+М-ефект) ефектами, то Гідроген буде приєднуватися до більш гідрогенізованого атома Карбону



Наприклад:



Хлор володіє негативним індукційним ефектом (–І), але позитивним мезомерним ефектом (+М). За рахунок +М-ефекту Хлор подає електронну густину, тим самим зменшуючи позитивний заряд на атомі Карбону. В теорії резонансу карбкатіон (1) можна уявити у вигляді двох резонансних структур.



Карбкатіон (2) – тільки однією структурою .

Це говорить про те, що карбкатіон (1) більш стійкий, ніж карбкатіон (2) і тому легше утворюється.

#### **Приєднання HBr у присутності пероксидів**

Приєднання HСl та HI до алкенів в будь-якому випадку йде за правилом Марковнікова.

Хараш і Майо встановили, що HBr приєднується в присутності пероксидів проти правила Марковнікова, а у відсутності пероксидів – за правилом Марковнікова:



Ця зміна напрямку в присутності пероксидів називається “**перекисним ефектом**“. *Перекисний ефект відомий тільки для HBr.*

#### Механізм приєднання HBr в присутності пероксидів

Пероксиди ініціюють вільнорадикальну реакцію.

Суть механізму полягає в тому, що Гідроген і Бром приєднуються до подвійного зв’язку у вигляді атомів, а не йонів, проміжними сполуками є вільні радикали, а не йони карбонію. Це ланцюгова реакція.



Спочатку розкладається пероксид з утворенням вільних радикалів. Вільні радикали відщеплюють Гідроген від HBr, залишаючи атом Брому. Атом Брому приєднується до подвійного зв’язку, перетворюючи алкен в більш стійкий радикал (в даному випадку – вторинний). Такий радикал відщеплює Гідроген від HBr.



#### **Електрофільне приєднання до спряжених дієнів**

У випадку спряжених дієнів дуже часто реагент може приєднуватися не тільки до сусідніх атомів Карбону (1,2-приєднання), але також і до двох кінців спряженої системи (1,4-приєднання).



Як приклад розглянемо механізм приєднання гідроген броміду до 1,3-гексадієну.



На першій стадії відбувається приєднання протону до другого атома Карбону (С–2) з утворенням карбкатіону (1), а не до третього атому Карбону (С–3) з утворенням карбкатіону (2). Не зважаючи на те, що карбкатіони (1) і (2) вторинні переважно утворюється більш стійкий алільний карбкатіон (1). Позитивний заряд нелокалізований тільки на третьому атомі Карбону, а делокалізований між трьома атомами Карбону. Алільний карбкатіон можна уявити двома рівноцінними резонансними структурами:



Цим можна пояснити стійкість алільного карбкатіону. Стійкість карбкатіонів змінюється в наступному ряду:

алільний > третинний > вторинний > первинний > СН3+.

На другій стадії броманіон може приєднуватися до обох атомів Карбону.



Необхідно вказати ще на одну важливу обставину. Відносні кількості 1,2- і 1,4-продуктів, які утворюються, залежать від умов реакції (температури, природи розчинника, тривалості процесу). При звичайних умовах реакції рівновага досягається порівняно швидко, і у рівноважній суміші 1,4-сполука буде основним продуктом, що вказує на його більшу стійкість в порівнянні з продуктом 1,2-приєднання. Проте 1,2-продукт утворюється швидше; він переважає в тому випадку, якщо реакція проводиться при низьких температурах. Тому, найбільш стійкий ізомер не завжди являється тим, який утворюється найбільш швидко (розділ 2, мал.2.5).

#### **Приєднання до спряжених алкенілбензенів**

Взагалі приєднання несиметричного реагенту (XY) до подвійного зв’язку може привести до утворення двох продуктів. Який продукт утворюється розглянемо на прикладі приєднання гідроген броміду (HBr) до 1-фенілпропену. На першій стадії приєднується протон з утворенням карбкатіону, на другій – до карбкатіону приєднується бромід-іон.



На першій стадії утворюється більш стійкий бензильний карбкатіон, а не альтернативний вторинний карбкатіон.

Стійкість бензильного карбкатіона відносно сполук, з яких він утворюється, можна пояснити внеском резонансних структур за участю бензенового кільця. І карбкатіон, і сполуку, з якої він утворюється, можна уявити як гібрид структур Кекуле. Крім того карбкатіон може бути зображений ще трьома структурами, в яких позитивний заряд делокалізований на атомах Карбону в орто- і пара-положеннях бензенового кільця. Внески цих структур стабілізують карбкатіон незалежно від того, з якої точки зору розглядають це питання: резонансу або делокалізації заряду:



Карбкатіони по стійкості можна розташувати в ряд:

бензильний, алільний > третинний > вторинний > первинний > СН3+

В цьому ж порядку змінюється легкість утворення карбкатіонів:

бензильний, алільний > третинний > вторинний > первинний > СН3+

## 3. Електрофільне заміщення в ароматичних сполуках

При електрофільному заміщенні бензенове кільце атакується електрофілом, який може бути катіоном чи полярною молекулою.

Загальний механізм електрофільного заміщення в ароматичних сполуках.



На першій стадії реакції як проміжний продукт утворюється донорно-акцепторний комплекс (π-комплекс). В π-комплексі ароматична система ще зберігається. На другій стадії реакції π-комплекс переходить в σ-комплекс. В цьому випадку вже має місце утворення аренієвого йону (порушується ароматична система). В цьому комплексі 4-π-електрони делокалізовані на п’яти атомах Карбону. σ-Комплекс легко перетворюється в стабільну систему бензену з відщепленням Е+ або Н+. В більшості випадків більш легко відбувається відщеплення протону, і утворюється заміщений бензен. Як проміжна частинка утворюється інший π-комплекс, в якому електрофільною частинкою є протон. В загальному випадку стадією, що визначає швидкість реакції є утворення σ-комплексу.

Розглянемо, наприклад, галогенування бензену, толуену, нітробензену.







Толуен бромується швидше і в більш м’яких умовах, ніж бензен (причому утворюється два продукту реакції). Нітробензен бромується важче ніж бензен.

Будь-яка група, що зв’язана з бензеновим кільцем, впливає на реакційну здатність кільця і визначає орієнтацію заміщення.

Коли електрофільний реагент атакує ароматичне кільце, саме природа групи, що знаходиться в кільці, визначає наскільки легко відбувається атака та її напрямок. Група, під впливом якої кільце стає більш активним ніж кільце бензену, називають активуючею групою, а група, яка знижує реакційну здатність кільця в порівнянні з бензеном, називається дезактивуючею групою. Група, яка спрямовує атаку в орто- і пара-положення, називається орто-, пара-орієнтантом. Група, яка спрямовує атаку в мета-положення, називається мета-орієнтантом. Усі замісники поділяються на дві групи: замісники першого і другого роду.

*Замісники першого роду.* Вони активують бензенове ядро і полегшують вторинне електрофільне заміщення; при цьому перший замісник спрямовує новий замісник в орто- і пара-положення. До замісників першого роду відносяться атоми та групи атомів, які виявляють +М, або, як алкільні групи, +І-ефекти:



Особливе положення займають галогени, які хоч і орієнтують, завдяки своєму +М-ефекту, в орто- і пара-положення, однак, із-за –І-ефекту ускладнюють процес заміщення (дезактивують кільце).

*Замісники другого роду.* Вони дезактивують бензенове ядро та ускладнюють вторинне електрофільне заміщення і при цьому новий замісник вступає в мета-положення. До замісників другого роду відносяться атоми або групи атомів, які володіють –І-ефектом, і які не виявляють +М-ефект, а також які володіють –М-ефектом:



Різниця в дії орієнтантів першого та другого роду виявляється внаслідок їх впливу на стабільність аренового йону. Розглянемо, наприклад, толуен, фенол, нітробензен: (Х= CH3, OH, NO2).

Резонансні структури σ-комплексу при орто-, пара- і мета-заміщенні мають вигляд:

σ-Комплекс при о-заміщенні:



σ-Комплекс при п-заміщенні:



σ-Комплекс при м-заміщенні



Так як σ-комплекс несе позитивний заряд, то електронодонорні замісники стабілізують σ-комплекс, що прискорює реакції:



Електроноакцепторні замісники дестабілізують σ-комплекс, що веде до зменшення реакційної здатності (позитивний заряд збільшується):



#### **Орієнтація**

Активуючі групи активують усі положення бензенового кільця (навіть мета-положення в цієї сполуці являються більш реакційноздатними, ніж будь-яке положення в бензені). Активуючі групи спрямовують заміщення в орто- і пара-положення тому що активує орто- і пара-положення в більшому ступені, ніж мета-положення.

Дезактивуюча група дезактивує усі положення в кільці, в тому числі і мета-положення. Вона спрямовує заміщення в мета-положення, тому що вона дезактивує орто- і пара-положення в більшій мірі, ніж мета-положення. Таким чином, як орто-, пара-, так і мета-орієнтація виникають тому, що вплив якої-небудь активуючої або дезативуючої кільце групи, більш сильний в орто- і пара-положення.

Порівняємо карбонієві йони, що утворюються при орто-, пара- і метазаміщенні в толуені, який містить активуючу СН3-групу

Атака в пара-положення:



Атака в мета-положення:



Атака в орто-положення



Структури 2 і 8 особливо стійкі, так як в даному випадку позитивний заряд компенсується в більшій мірі. Хоч група СН3 подає електрони до всіх атомів Карбону кільця, завдяки більшому внеску структур 2 і 8 гібридний йон в пара- і орто-положеннях буде більш стійкий, ніж в мета-положенні. Тому пара- і орто-заміщення проходять швидше.

Порівняємо пара- і орто-атаку з мета-атакою в нітробензені, який містить дезактивуючу нітрогрупу.

Атака в пара-положення:



Атака в мета-положення:



Атака в орто-положення:



В структурах 2 та 8 позитивний заряд розташований на атомі Карбону, з яким зв’язана нітрогрупа. Хоча нітрогрупа стягує електрони від усіх атомів Карбону, особливо вона впливає на близький атом Карбону в структурах 2 та 8. Ці структури дуже нестійкі і в меншому ступені стабілізують йон. Йон, що утворюється у випадку пара- чи орто-атаки, менш стійкий, ніж йон, який утворюється при мета-атаці.

Таким чином, в нітробензені орто- і пара-заміщення проходять повільніше, ніж мета-заміщення, внаслідок того, що електроноакцепторний вплив нітрогрупи здійснюється більш ефективно при атаці в орто- і пара-положення до цієї групи.

Розглянемо заміщення в фенолі.

Атака в пара-положення:



Атака в мета-положення:



Атака в орто-положення



При атаці в пара- і орто-полження крім трьох структур, в яких позитивний заряд знаходиться на атомі Карбону, існують структури 4 та 11, де заряд знаходиться на атомі Оксигену. Ці структури особливо стійкі, так як кожний атом має повний октет електронів.

Аналогічно для аніліну та інших похідних бензену, які містять групи



#### **Орієнтація в дизаміщених бензенах**

Наявність двох замісників в бензеновому кільці утруднює проблему орієнтації. Але і тут дуже часто можна передбачити напрямок реакції.

Два замісника можуть бути розташовані так, що орієнтація одного буде посилювати орієнтацію іншого.



Така орієнтація називається співпадаюча.

Але якщо вплив однієї групи протилежний впливу іншої, в такому випадку важко передбачити головний продукт. Але в деяких випадках можливо передбачити напрямок реакції за допомогою наступних правил.

1. Вплив сильно активуючих груп звичайно переважає над впливом дезактивуючих або слабо активуючих груп. Різниця в орієнтуючий силі наступна:



Різниця в орієнтуючий дії повинна бути великою, в останньому випадку може бути суміш продуктів:



2. Заміщення тільки в незначному ступені спрямовується в положення, яке знаходиться між двома замісниками (стеричні перешкоди):



#### **Нітрування**

Діючим електрофільним агентом при нітруванні є йон нітрозонію (NO2+), який потенціально існує в цілому ряді сполук:

та ін.



Їх схильність до утворення йону нітрозонію збільшується з підвищенням електронегативності замісника, який зв’язаний з нітрогрупою.

Механізм нітрування:



Умови, в яких проводять нітрування, залежать від природи ароматичної сполуки. Нітрування бензену ведуть при температурі до 50˚С нітруючою сумішшю. При температурі більше 50˚С збільшується побічна реакція – утворення динітробензену. Алкільні похідні бензену нітруються легше ніж бензен. Толуен нітрується вже при кімнатній температурі. Відносно висока реакційна здатність толуену пояснюється тим, що СН3-група активує ароматичне ядро за рахунок +І-ефекту. Дія алкільних груп в реакціях нітрування відрізняється не лише по ступеню активації ядра, але і по напрямку орієнтації. При збільшенні об’єму замісника вихід орто-ізомеру зменшується внаслідок просторових утруднень. Нафтален нітрується легше ніж бензен: концентрованою нітратною кислотою. Нітрогрупа вступає переважно в α-положення. Це пояснюється більшою стійкістю проміжного σ-комплексу.



(α-заміщення – дві однакові резонансні структури, β-заміщення – одна резонансна структура).

Антрацен нітрується ще легше, ніж нафтален (ацетилнітратом – м’яким нітруючим агентом).



Нітрування ароматичних сполук, що містять сильноактивуючі електронодонорні замісники, відбувається в м’яких умовах. Наприклад, мононітрофеноли одержують нітруванням розведеної нітратної кислоти при 20˚С.

При нітруванні амінів сильними кислотами утворюються солі, ароматичне ядро зв’язано з NH3+-групою – мета-орієнтантом. В жорстких умовах одержують мета-ізомер. Для одержання орто- і пара-ізомерів аміногрупу захищають ацилюванням, а потім нітрують. Захист знімають гідролізом.



Нітрування ароматичних сполук, що містять в ядрі електронодонорні замісники (NO2, COOH, CHO), проводять в більш жорстких умовах в порівнянні з бензеном. Так як нітрогрупа дезактивує ядро реакцію проводять при температурі 90-100˚С дією суміші калій нітрату і концентрованої сульфатної кислоти. Основний продукт реакції – мета-продукт. Тринітробензен утворюється з мета-динітробензену дуже важко (димляча нітратна кислота і концентрована сульфатна кислота).

Друга нітрогрупа при нітруванні α-нітронафталену входить у незаміщене кільце.



#### Сульфування

Безпосередньо сульфуючим агентом є сірчаний ангідрид або катіон HSO3+:



В залежності від температури реакції одержуються різні продукти.

При сульфуванні толуену сульфатною кислотою з підвищенням температури зменшується вихід орто-ізомеру і збільшується вихід пара- і мета-ізомерів. При сульфуванні нафталену при 50˚С утворюється α-нафталенсульфокислота, а при 160˚С – β-ізомер. В м’яких умовах при низькій температурі сульфогрупа вступає в найбільш реакційне положення. Цей продукт і легше гідролізується. Сприяє цьому висока температура. Тому при підвищенні температури лабільний ізомер десульфується, утворюється вуглеводень, який повільно сульфується в більш стійкий ізомер.

Ароматичні сполуки, що містять електронодонорні замісники сульфуються дуже легко.

Для одержання моносульфокислот первинних амінів застосовують метод запікання, при якому спочатку одержують сіль аніліну. При нагріванні сіль аніліну витрачає воду і перетворюється в сульфанілову кислоту.



#### Галогенування

Агентами галогенування в першу чергу є самі галогени. Хлор, бром, йод в неполярних розчинниках реагують дуже повільно. Під дією сильнополярних розчинників або кислот Л’юїса (AlCl3, FeCl3) галоген поляризується. Електрофільне заміщення полегшується.



Реакційна здатність галогенів збільшується від йоду до хлору. Так як флуор сильний окисник, при безпосередньому фторуванні флуором відбувається обвуглення органічних сполук. Йод слабкий електрофільний реагент, тому пряме йодування здійснити не вдається.

Вступ одного атому Хлору або Брому в молекулу бензену здійснюють при кімнатній температурі дією галогену в присутності каталізатора – FeCl3 або AlCl3. При введенні в молекулу бензену двох атомів галогену утворюється суміш орто- і пара-дигалогенбензенів.

При прямому галогенуванні толуену та інших гомологів бензену, реакція може йти по двом напрямкам в залежності від умов проходження: у присутності каталізатору – в ядро, при освітленні або нагріванні – в боковий ланцюг.



Поліциклічні ароматичні вуглеводні галогенуються легше моноциклічних. Нафтален, антрацен, фенантрен можна бромувати без каталізатору. Феноли галогенуються дуже легко. При взаємодії фенолу з бромною водою при кімнатній температурі випадає осад 2,4,6-трибромофенолу. При дії надлишку бромної води утворюється 2,4,4,6-тетрабром-2,5-циклогексадієнон.



Якщо галогенування фенолу проводити в розчиннику низької полярності (хлороформ, чотирихлористий вуглець або сірковуглець), то реакцію можна направити в бік моногалогенування.



Високополярний розчинник, вода, може прискорювати галогенування або а) завдяки йонізації фенолу, що дає дуже реакційноздатний фенолят-іон, або б) стабілізуючи полярний перехідний стан на стадії утворення проміжного карбонієвого йону.

Ароматичні аміни, як і феноли, галогенуються дуже легко. Так як аміни утворюють солі з гідроген галогенідними кислотами, які утворюються в процесі реакції, їх спочатку ацилюють. Галогенування ароматичних сполук, які містять електроноакцепторні замісники, відбувається повільно і переважно утворюються мета-ізомери. Тому для його здійснення необхідні більш жорстокі умови.

#### **Алкілування за Фріделем-Крафтсом**

Алкілування за Фріделем-Крафтсом являє собою складний процес. Реакція відбувається за механізмом:



Електрофільна активність алкілгалогенідів збільшується від первинних до третинних. Реакційна здатність зменшується від фтористого алкіла до іодистого алкіла.

Розглянемо орієнтацію. Наприклад, толуен в основному дає о- і п-ксилен при дії хлористого метилу та AlCl3 при 0˚С; однак при більш високих температурах утворюється в основному мета-ізомер:



Крім того, о- і п-ксилени, що утворилися, легко перетворюються в м-ксилен при обробці AlCl3 та HCl при 80˚С.

Крім алкілгалогенідів, як алкілувальні агенти, можна використовувати спирти і алкени.



Реакція з алкенами відбувається за правилом Марковнікова.

Побічні процеси при алкілуванні за Фріделем-Крафтсом.

Дуже часто у процесі заміщення відбувається ізомеризація алкілувального агенту з утворенням більш стійкого проміжного карбкатіона:



#### **Ацилювання за Фріделем-Крафтсом**

Ацилювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем-Крафтсом є важливим методом синтезу алкілароматичних кетонів, з яких відновленням можна одержати більш складні ароматичні вуглеводні. В протилежність алкілуванню при ацилюванні ізомеризація відсутня.

Як ацилювальні агенти використовують галогенангідриди і ангідриди кислот:



Реакційна здатність галогенангідридів кислот в реакціях Фріделя-Крафтса збільшується від флуор- до йодангідридів. Ацилювальний агент займає великий об’єм, тому основним продуктом ацилювання є пара-ізомер.

Ацилювання за Фріделем-Крафтсом застосовується до ароматичних вуглеводнів, галогенованих вуглеводнів з реакційноздатними гетероциклами. Ароматичні аміни утворюють з каталізатором комплекс, який не ацилюється. Аміногрупу треба захистити.

Феноли реагують з утворенням естерів:



Потім у присутності каталізатору естери перегруповуються в оксикетони.



Ароматичні сполуки з сильнодезактивуючими замісниками (COR, NO2, CN) в реакцію ацилювання не вступають взагалі, якщо тільки дія цих груп не компенсується додатковими окси-, алкіл- чи аміногрупами.