

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 21.11.2017 16:59:35

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf75e943df4a4851fda56d089

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



### ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Методические указания к практическим занятиям и  
самостоятельной работы по курсу «Механизмы органических  
реакций» для студентов направления подготовки 04.03.01, 04.04.01  
«Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и  
прикладная химия»

Курск 2017



## СОДЕРЖАНИЕ

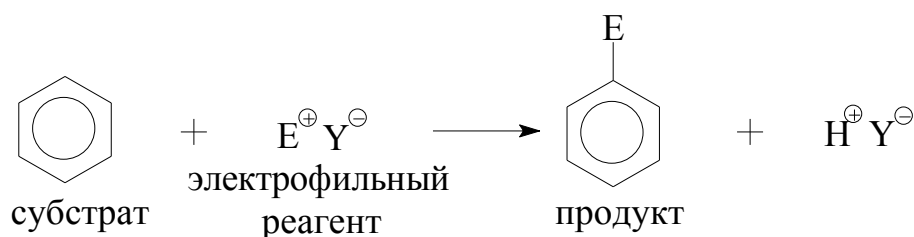
с

1 Краткие теоретические сведения . . . . .	4
2 Тестовые задания. . . . .	8
3 Задания для самоподготовки . . . . .	13
Литература. . . . .	17

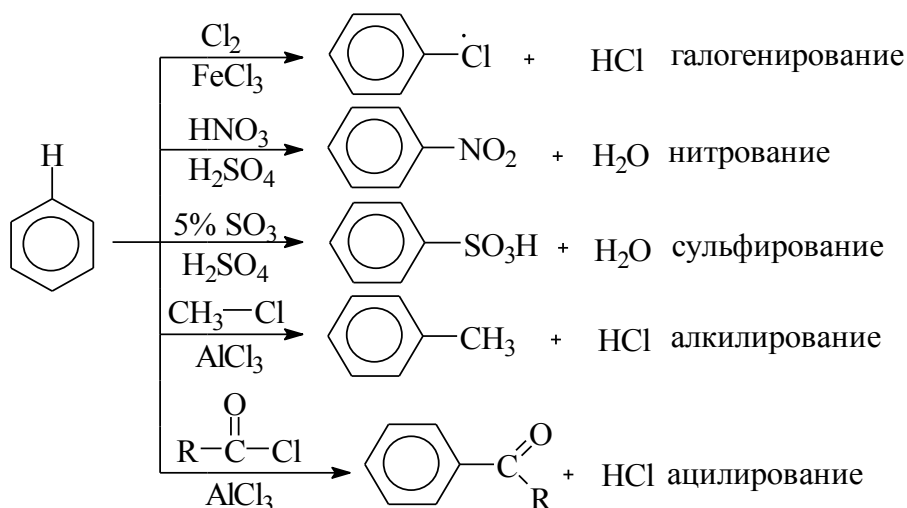
## 1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Для ароматических соединений, к которым относят бензол и его производные, нафталин, антрацен, пяти- и шестичленные гетероциклические соединения характерны реакции электрофильного замещения. В качестве атакующего агента выступает электрофил, который может иметь положительный заряд, вакантную орбиталь.

Реакции электрофильного замещения, обозначаемые символом  $S_E$ , на примере бензола можно представить следующим образом:

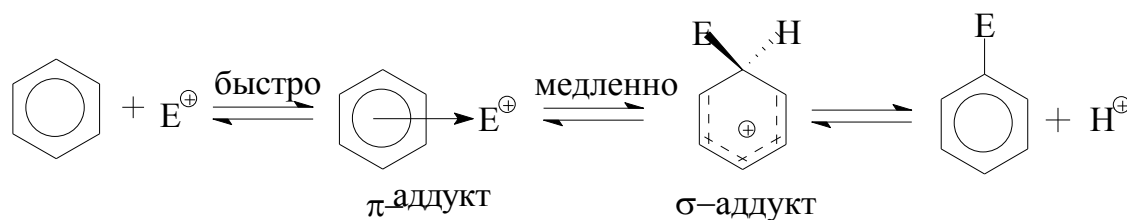


Типичными реакциями электрофильного замещения в бензольном кольце, протекающими по одному и тому же механизму, являются реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования и ацилирования.



*Механизм  $S_E$ -* включает три стадии:

- 1 – образование  $\pi$ -комплекса; 2 – образование  $\sigma$ -комплекса;
- 3 – отщепление протона, и представлен следующей схемой



Ароматическое электрофильное замещение – двухстадийная реакция присоединения-отщепления с промежуточным образованием аренииевого иона, называемого  $\sigma$ -комплексом, как правило, короткоживущий. Такой механизм получил название  $S_EAr$ , т.е.  $S_E$  (аренииевый).

Для реакций монозамещенных бензолов могут существовать четыре  $\sigma$ -комплекса: *орто*-, *мета*-, *пара*- и *инсо*-. Из *орто*-, *мета*-, *пара*-  $\sigma$ -комплексов образуются продукты замещения водорода (путем отщепления протона), а из *инсо*-комплекса может образоваться продукт замещения группы X путем отщепления катиона  $X^+$ .

Скорость реакции электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре меняется при переходе от бензола к его производным – зависит от числа и природы имеющихся в ядре заместителей.

Электронодонорные заместители ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ), повышающие общую электронную плотность в ядре, стабилизируют  $\sigma$ -комплекс, облегчают и ускоряют реакции электрофильного замещения.

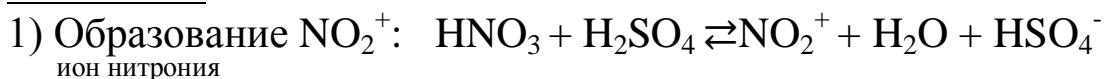
Электроноакцепторные заместители ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ ) понижают электронную плотность в кольце, дестабилизируют  $\sigma$ -комплекс, вследствие чего реакция электрофильного замещения затрудняется и протекает более медленно.

Различают: активирующие *орто*-, *пара*- ориентирующие группы:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{NHAc}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{OAc}$ ,  $\text{Alk}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{NHC(O)R}$ ,  $\text{OC(O)R}$ , которые проявляют +*Жи* +*М*эффекты, а также дезактивирующие *орто*-, *пара*- ориентирующие группы:  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ .

Дезактивирующие *мета*-ориентирующие группы:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$ ,  $\text{SOR}$ ,  $\text{C(O)R}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NR}_3^+$ ,  $\text{CCl}_3$ . Они проявляют -*Жи* -*М*эффекты.

Механизм реакции рассмотрим на примере нитрования метоксибензола, содержащего группу ориентирующую электрофильную частичку в *орто*- и *пара*-положения.

Механизм:



2) Образование  $\pi$ -комплекса (встреча субстрата и частички):

Субстрат

$\pi$ -комплекс

3) Ориентирование частички в  $\delta^-$ :

$\pi$ -комплекс

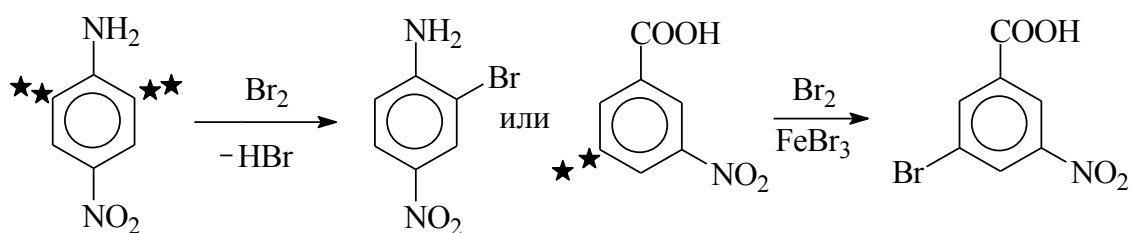
$\sigma$ -комплекс

4) Регенерация катализатора:



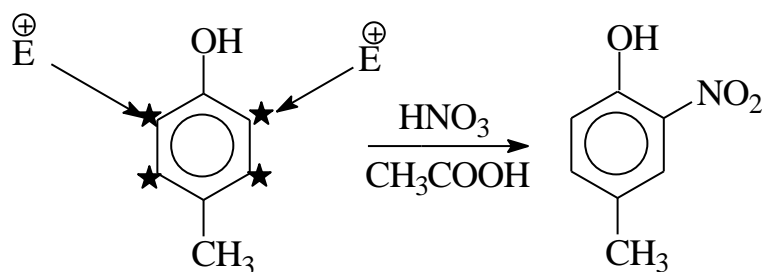
Направление реакции электрофильного замещения в ряду производных бензола зависит от количества и природы заместителей.

В случае согласованной ориентации заместителей, когда оба заместителя направляют электрофил в одни и те же положения бензольного кольца:

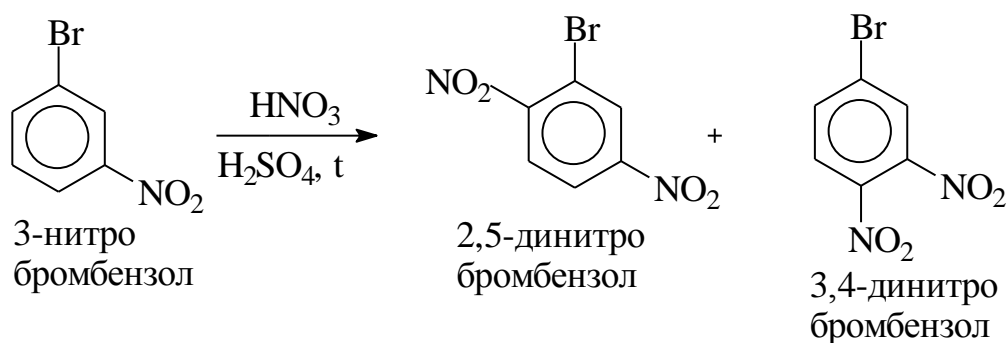


В случае несогласованной ориентации заместителей:

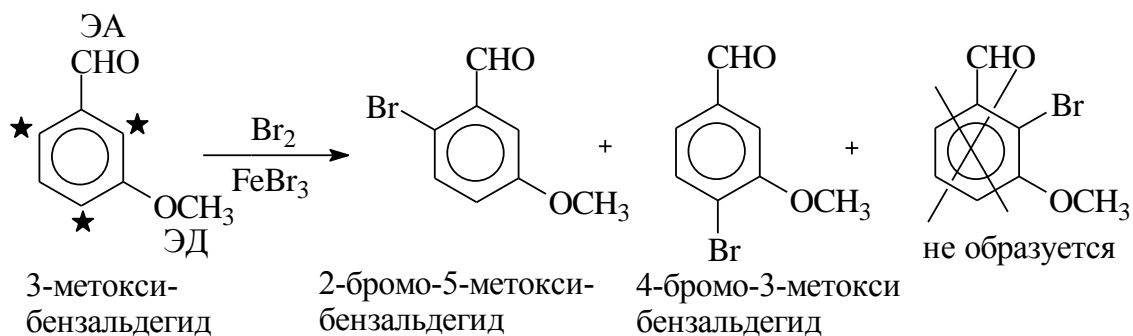
1) если оба заместителя *электронодонорные*, то ориентацию определяет *более сильная* электронодонорная группа:



2) при наличии двух *электроноакцепторных* заместителей в молекуле ориентацию определяет *более слабая* электроноакцепторная группа, например, бром в 3-нитробромбензоле:



3) если с кольцом связаны электронодонорные и электроноакцепторные заместители, то направление атаки электрофила определяет *активирующая* реакцию группа, т.е. *электронодонор*:



Электрофильное замещение водорода в ароматических гетероциклических соединениях протекает по механизму описанному выше.

## 2 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1 К электроннодонорным заместителям относят

- а)  $\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}$
- б)  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$
- в)  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $\text{COH}$ ,  $-\text{COR}$
- г)  $\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$

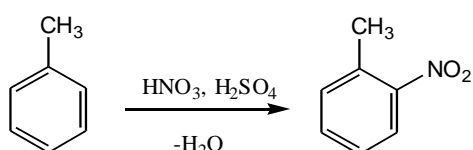
2 Если оба заместителя электронодонорные, то ориентацию в реакциях электрофильного замещения, определяет

- а) более слабая электроннодонорная группа
- б) более сильная электроннодонорная группа
- в) более слабая электроноакцепторная группа
- г) более сильная электроноакцепторная группа

3 К электроноакцепторным заместителям относят

- а)  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$
- б)  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$
- в)  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$
- г)  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $\text{OR}$

4 Приведенная реакция проходит по механизму



- а) нуклеофильного замещения; б) нуклеофильного присоединения;



в) электрофильного замещения; г) радикального замещения.

5 К ориентантам I рода в ароматическом ряду относят

- а) аминогруппу и цианогруппу; б) карбоксигруппу;  
в) нитрогруппу; г) гидроксигруппу.

6 К ориентантам II рода в ароматическом ряду относят

- а) аминогруппу и цианогруппу; б) карбоксигруппу; в) метильную группу; г) гидроксигруппу.

7 К *мета*-ориентантам относят:

- а)  $\text{CCl}_3$ ; б)  $\text{Cl}$ ; в)  $\text{Br}$ ; г)  $\text{J}$

8 Что называют арениевым ионом?

- а)  $\sigma$ -комплекс; б)  $\pi$ -комплекс; в)  $\text{H}^+$ ; г)  $\text{E}^+$ .

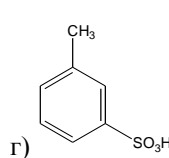
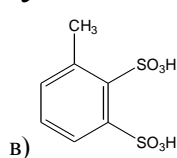
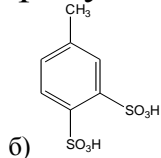
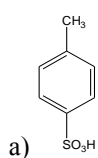
9 Самый высокий энергетический барьер в реакциях электрофильного замещения связан?

- а) с образованием  $\sigma$ -комплекса; б) с образованием  $\pi$ -комплекса;  
в) с отщеплением  $\text{H}^+$ ; г) с образованием  $\pi$ -комплекса и  $\sigma$ -комплекса.

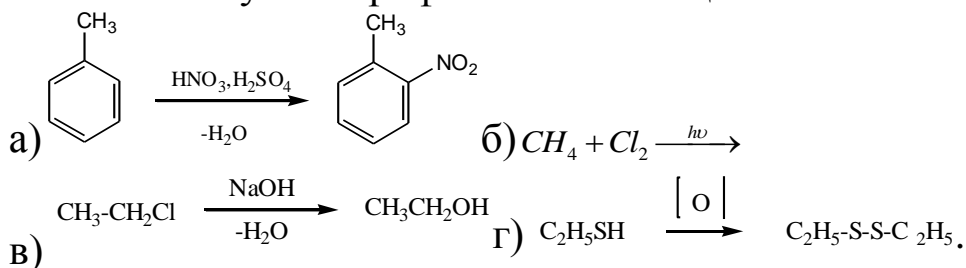
10 Из предложенных формул выберите формулу соединения, полученного по схеме:

- а)                                      б)                                      в)                                      г) осмоляется.

11 При сульфировании толуола серной кислотой в качестве основного продукта получают



12 Из приведенных реакций выберите реакцию, которая проходит по механизму электрофильного замещения



13 Какое из предложенных соединений не вступает в реакцию алкилирования по Фриделю-Крафтсу в присутствии хлорида алюминия

а) толуол; б) бензолсульфокислота; в) анилин; г) нитробензол

14 Какое из предложенных соединений не вступает в реакцию алкилирования по Фриделю-Крафтсу в присутствии хлорида алюминия

а) толуол; б) бензолсульфокислота; в) ацетанилид; г) фенол

15 Какое из предложенных соединений не вступает в реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу

а) толуол; б) бензолсульфокислота; в) анилин; г) нитробензол

16 Какое из предложенных соединений не вступает в реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу

а) толуол; б) фенол; в) бензальдегид; г) нитробензол

17 Выберите основной продукт реакции электрофильного замещения *m*-нитробензойной кислоты при действии йодистого метила в присутствии хлорида алюминия при нагревании

а) 2-метил-3-нитробензойная кислота; б) 4-метил-3-нитробензойная кислота; в) 5-метил-3-нитробензойная кислота; г) 6-метил-3-нитробензойная кислота

18 Выберите продукты, которые можно получить при нитровании нитрующей смесью 2-гидроксибензойной кислоты

а) 2-гидрокси-3-нитробензойная кислота; б) 2-гидрокси-3,5-динитробензойная кислота; в) 2-гидрокси-3,6-динитробензойная кислота; г) 2-гидрокси-3,5-динитробензойная кислота

19 Выберите продукты, которые можно получить при нитровании нитрующей смесью 4-гидроксибензойной кислоты

а) 4-гидрокси-3-нитробензойная кислота; б) 4-гидрокси-3,5-динитробензойная кислота; в) 4-гидрокси-3,6-динитробензойная кислота; г) 4-гидрокси-3,5-динитробензойная кислота

20 Выберите продукты, которые можно получить при нитровании нитрующей смесью 3-метилфенола

а) 3-метил-2,6-динитрофенол; б) 3-метил-2,5,6-тринитрофенол; в) 3-метил-2,4,6-тринитрофенол; г) 3-метил-2,4,5-тринитрофенол

21 Выберите продукты, которые можно получить при нитровании нитрующей смесью 4-гидроксифенола

а) 4-гидрокси-2,6-динитрофенол; б) 3-гидрокси-2,5,6-тринитрофенол; в) 4-гидрокси-2,4,6-тринитрофенол; г) 4-гидрокси-3,5-динитрофенол

22 Какой продукт образуется из бензола по реакции Гаттермана-Коха

а) бензойная кислота; б) бензальдегид; в) анилин; г) толуол

23 Для нафталина характерны реакции

а) нуклеофильного замещения; б) нуклеофильного присоединения; в) электрофильного присоединения; г) электрофильного замещения

24 Для пиррола характерны реакции

а) нуклеофильного присоединения-отщепления; б) нуклеофильного присоединения; в) электрофильного присоединения; г) электрофильного замещения

25 По активности в реакциях электрофильного замещения гетероциклические соединения расположены в ряду

а) пиридин>пиррол>тиофен; б) фуран>тиофен>пиридин; в) фуран>тиофен>пиррол; г) пиридин>тиофен>пиррол

26 По активности в реакциях электрофильного замещения гетероциклические соединения расположены в ряду

а) пиррол>фуран>пиридин; б) фуран>тиофен>пиридин; в) фуран>пиридин> пиррол; г) пиридин>тиофен>пиррол

27 По активности в реакциях электрофильного замещения гетероциклические соединения расположены в ряду

- а) пиридин>пиррол>тиофен; б) тиофен>пиррол>фуран;  
в) пиридин>фуран> тиофен; г) пиридин>тиофен>пиррол

28 По активности в реакциях электрофильного замещения гетероциклические соединения расположены в ряду

- а) пиридин>пиррол>тиофен; б) тиофен>пиррол>фуран;  
в) тиофен>пиридин> фуран; г) пиридин>тиофен>пиррол

29 Реакции электрофильного замещения в пиридине проходят

- а) в  $\alpha$ -положение; б)  $\beta$ -положение; в)  $\gamma$ -положение; г)  $\gamma, \beta$ -положения

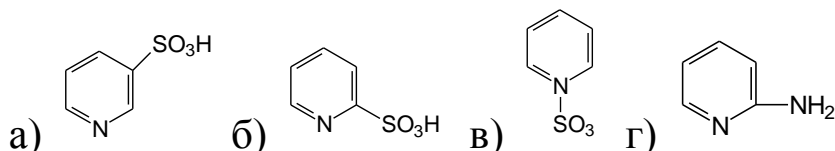
30 Реакции электрофильного замещения в пирроле проходят

- а) в  $\alpha$ -положение; б)  $\beta$ -положение; в)  $\gamma$ -положение; г)  $\alpha, \beta$ -положения

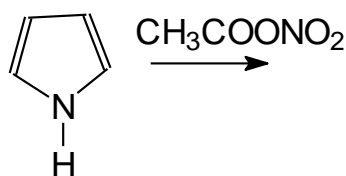
29 Реакции электрофильного замещения в фуране проходят

- а) в  $\alpha$ -положение; б)  $\beta$ -положение; в)  $\beta, \beta$ -положение; г)  $\alpha, \beta$ -положения

30 При действии олеума на пиридин образуется

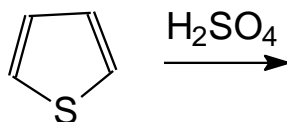


31 При нитровании пиррола ацетилнитратом образуется



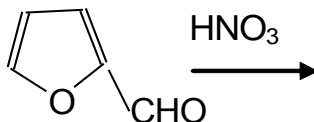
- а) 4-нитропиррол; б) 5-нитропиррол; в) 2-нитропиррол; г) 3-нитропиррол

32 При сульфировании тиофеном серной кислотой образуется



- а) смола; б) тиофен-3-сульфокислота; в) тиофен-4-сульфокислота;  
г) тиофен-2-сульфокислота

33 При нитровании фурфурола нитрующей смесью образуется



- а) смола; б) 4-нитрофурфурол; в) 5-нитрофурфурол;  
г) 3-нитрофурфурол

34 При сульфировании имидазола серной кислотой образуется

- а) имидазол-4-сульфокислота; б) имидазол-3-сульфокислота;  
в) имидазол-2-сульфокислота; г) смола

### 3 ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1 Для каких классов соединений характерны реакции электрофильного замещения? Приведите примеры и ответ обоснуйте.

2 С чем связана склонность ароматических соединений к реакциям электрофильного замещения? Ответ обоснуйте.

3 Дайте классификацию электрофилов по их силе.

4 Напишите реакции образования сильных электрофилов, электрофилов средней силы и слабых электрофилов.

5 Какой электрофил применяют в реакциях меркурирования? Напишите реакции его образования.

6 Какой электрофил применяют в реакциях нитрозирования? Напишите реакции его образования.

7 Является ли реакция азосочетания реакцией, проходящей по механизму электрофильного замещения? Напишите реакцию азосочетания производного бензола с хлоридом фенилдиазонием.

8 Дайте понятие реакциям электрофильного *ипсо*-замещения. В чем отличие ее от реакций замещения водорода в бензольном кольце? Приведите пример.

9 Какой продукт образуется при нитровании нитрующей смесью *n*-ксилола? Напишите уравнение реакции и механизм.

10 Напишите реакцию получения 4-бром-1-нитробензола из 1,4-дибромбензола. По какому механизму проходит данная реакция?

11 В каких случаях применяют реакции электрофильного замещения, если они проходят как *ипсо*-замещение? Приведите примеры.

12 Из бензола по реакции Вильсмейра-Хаака получите бензальдегид. Напишите образование электрофильной частички и приведите механизм реакции.

13 Напишите получение бензальдегида из бензола по реакции Гаттермана-Коха и реакции Гаттермана-Адамса. По какому механизму проходят данные реакции?

14 Используя метод классических резонансных структур  $\sigma$ -комплексов, объясните почему электрофильное замещение в феноле проходит в *орто*- и *пара*-положения.

15 Используя метод классических резонансных структур  $\sigma$ -комплексов, объясните почему электрофильное замещение в толуоле проходит в *орто*- и *пара*-положения.

16 Используя метод классических резонансных структур  $\sigma$ -комплексов, объясните почему электрофильное замещение в бензойной кислоте проходит в *мета*-положение.

17 Используя метод классических резонансных структур  $\sigma$ -комплексов, объясните почему электрофильное замещение в бензонитриле проходит в *мета*-положение.

18 Используя метод классических резонансных структур  $\sigma$ -комплексов, объясните почему электрофильное замещение в бензальдегиде проходит в *мета*-положение.

19 Напишите реакции нитрования *m*-ксилола нитрующей смесью. Приведите механизм реакции. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенным реакциям.

20 Напишите реакцию метилирования *m*-нитробензойной кислоты йодистым метилом в присутствии хлорида алюминия. Приведите механизм реакции. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенной реакции.

21 Напишите реакцию метилирования *o*-гидроксibenзойной кислоты йодистым метилом в присутствии хлорида алюминия. Приведите механизм реакции. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенной реакции.

22 Напишите реакцию метилирования *p*-гидроксibenзойной кислоты йодистым метилом в присутствии хлорида алюминия. Приведите механизм реакции. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенной реакции.

23 Реакции электрофильного замещения описываются кинетическим уравнением второго порядка. Докажите это утверждение.

24 Будет ли анилин алкилироваться в присутствии хлорида алюминия? Объясните данное явление. Какие комплексы могут образовываться?

25 Напишите механизм реакции при взаимодействии бензола с бромом в присутствии бромида алюминия. На какой стадии образуется бензеновый ион?

26 Напишите реакцию образования изопропилбензола из бензола с использованием в качестве атакующего агента 2-пропанола. Напишите механизм реакции.

27 Из бензойной кислоты получите *m*-этилбензойную кислоту, если в качестве атакующего агента взяты йодистый этил или этилен. Для последней реакции приведите механизм.

28 Из анилина получите *m*-нитроанилин. Напишите механизм реакции.

29 Напишите механизм реакции сульфирования пиридина смесью нитрата калия и концентрированной серной кислотой. Какой продукт образуется? Назовите его. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенной реакции.

30 Напишите механизм реакции сульфирования тиофена концентрированной серной кислотой. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенной реакции.

31 Напишите механизм реакции сульфирования тиофена  $\text{SO}_3$ . Какой продукт образуется? Назовите его. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенной реакции.

32 Напишите реакцию взаимодействия бензальдегида с бромом в присутствии бромида алюминия. Докажите с помощью резонансных структур  $\sigma$ -комплексов прохождение электрофильного замещения согласно предложенной реакции.

33 Напишите реакцию сульфирования нафталина концентрированной серной кислотой при  $160^\circ\text{C}$ . Приведите механизм реакции. Какой основной продукт сульфирования будет образовываться, если реакцию проводят при  $60^\circ\text{C}$ ?



**Литература:**

1. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.2. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 517 с.
2. Петров А.А. Органическая химия[Текст]: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.
3. Березин Б.Д. Курс современной органической химии[Текст]:учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.
4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008.
5. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание / Р.Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560 с.
6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс [Текст]: - М.:Химия, 2000. – 172 с.