

# Aromatyczne

dr inż. Piotr Niemieć

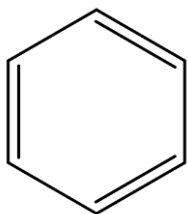
Katedra Chemii

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

Mail: [p\\_niemiec@atar.edu.pl](mailto:p_niemiec@atar.edu.pl)

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>



$C_6H_6$ :

$6\sigma$ : C-C ( $sp^2-sp^2$ );

Wszystkie wiązania C-C  
identyczne ( $\sim 134$  pm)

$6\sigma$ : C-H ( $sp^2-s$ );

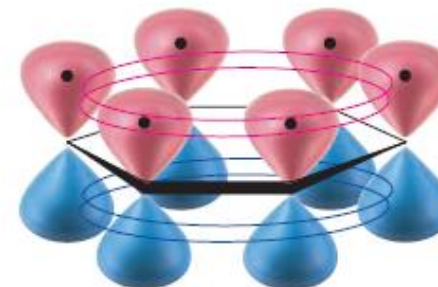
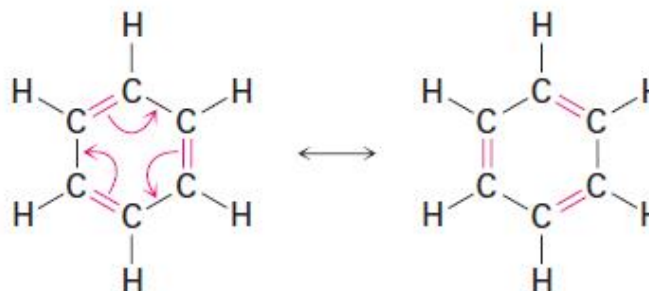
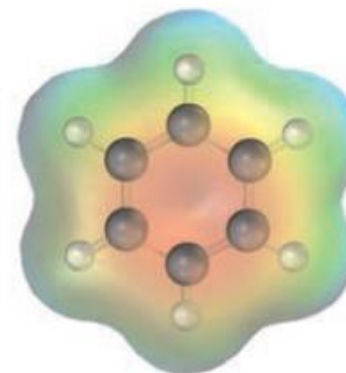
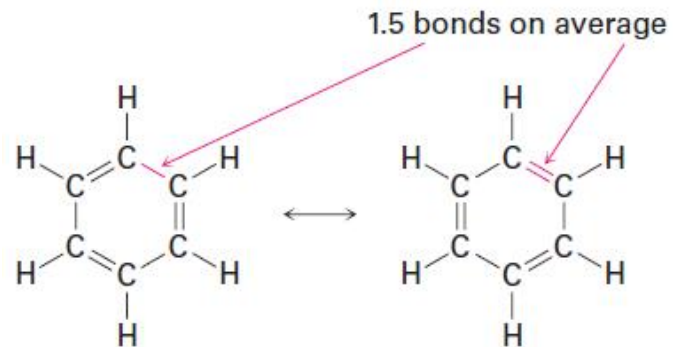
Wszystkie H równocenne

$3\pi$ : C-C ( $p_z-p_z$ );

Pierścień płaski- 2D;

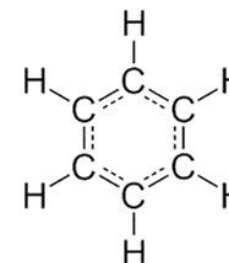
dł. C $\approx$ C ok. 139 pm;

$\varphi$ :  $120^\circ$ ;

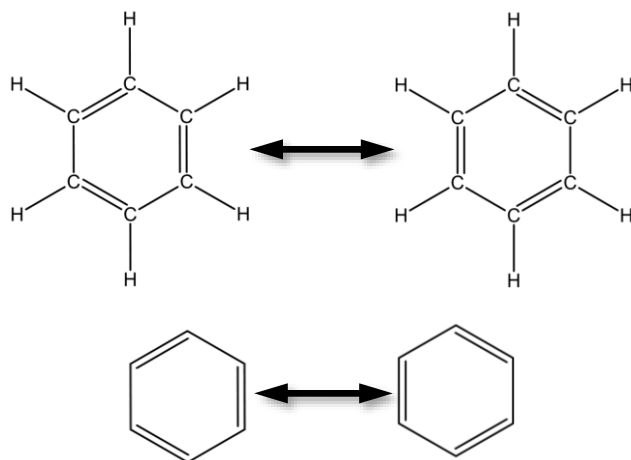


Benzen może tworzyć:

- ❑ Jedną **monopodstawioną** pochodne:  $C_6H_5Z$  – brak izomerów położenia podstawnika;
- ❑ Trzy **dipodstawione** pochodne:  $C_6H_4YZ$  – izomery orto, meta i para;
- ❑ Sześć lub dziesięć **tripodstawionych**:  $C_6H_3Y_2Z$  (6) lub  $C_6H_3YZX$  (10)



ONE RING TO RULE THEM ALL.



## Cząsteczka benzenu:

- ☐ jest tworem dynamicznym: „... forma ta kpiąco wirowała przed moimi oczyma...”;
- ☐ opisana jest za pomocą dwóch struktur nieustannie zmieniających się jedna w drugą;
- ☒ **ŻADNEJ ZE STRUKTUR NIE MOŻNA WYODRĘBNIĆ!**
- ☐ Spełniają warunki rezonansu – różnią się tylko rozmieszczeniem elektronów;

Istnieje wiele związków aromatycznych nie podobnych do benzenu.

## Jakie są ich wspólne właściwości?

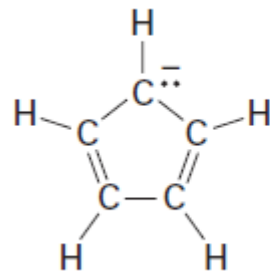
1. Wysoki stopień nienasycenia;
2. Niereaktywne w reakcjach addycji;
3. Reaktywne w reakcji substytucji;
4. Związki cykliczne – pierścienie sześciolub pięcioczłonowe;
5. Budowa płaska;

1. Cząsteczka związku aromatycznego musi zawierać chmury zdelokalizowanych elektronów  $p$  powyżej i poniżej płaszczyzny pierścienia;
2. Chmury te muszą zawierać:  
 **$(4n+2)$  elektronów  $\pi$ ; - warunek Hückla,**  
 gdzie:  $n$  – liczba całkowita:  $n=0,1,2,\dots$ ;

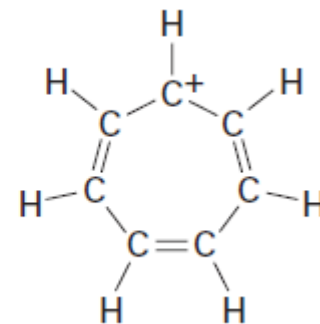
Cząsteczka aromatyczna:

1. cykliczna;
2. sprzężona;
3. Płaska;
4.  $4n+2$  el.  $\pi$ ;
5. Każdy z atomów musi mieć orbital  $p$ ;

Kation/anion/obojętna ?



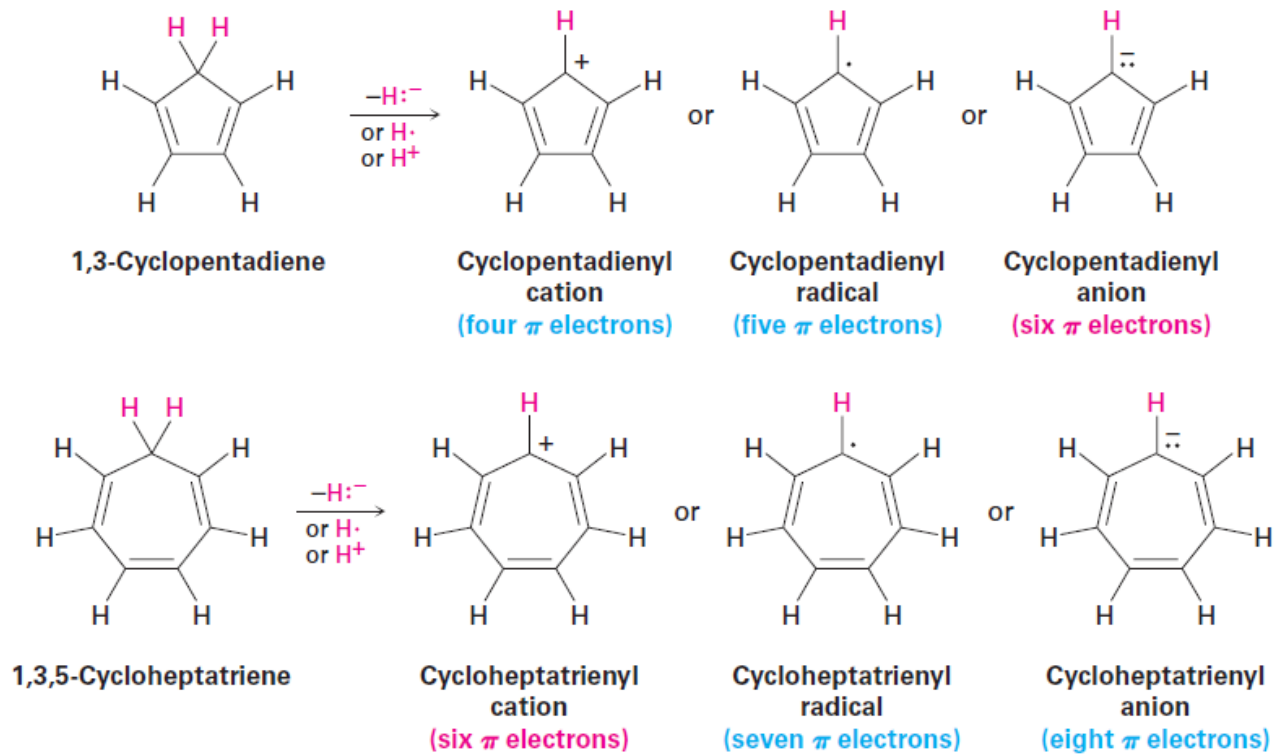
anion cyklopentadienylowy



kation cykloheptatrienowy

W jaki sposób powstają?

1. Bierzemy obojętne węglowodory z których powstały jony,
2. Usuwamy z każdej z cząsteczek 1 atom H;
3. Zmiana hybrydyzacji  $sp^3 \rightarrow sp^2$ :
  1. Usuwamy atom wodoru z obydwoma elektronami – czyli anion wodorowy – produkt jako kation;
  2. Usuwamy atom wodoru z jednym elektronem – czyli rodnik – produkt rodnik węglowodorowy;
  3. Usuwamy atom wodoru bez elektronów – czyli kation (proton) – produkt anion;



- Każda z tych struktur jest hybrydą pięciu lub siedmiu równocennych struktur z ładunkiem lub niesparowanym elektronem kolejno na każdym atomie węgla;
- Pozostałe (nie aromatyczne) związki nie wykazują odpowiedniej trwałości – są bardzo reaktywne i trudne do otrzymania;

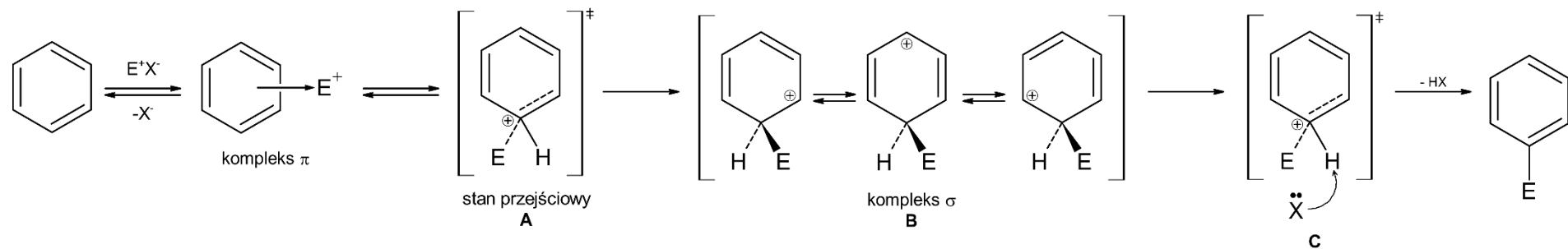
Substytucja elektrofilowa:

- duża gęstość elektronów  $\pi \Rightarrow$  oddziaływanie z elektrofilami ( $+\delta/+$ );

**Faza 1:** elektrofil oddziałuje z elektronami  $\pi$  arenu, tworząc niestabilny związek zwany kompleksem  $\pi$  (**A**);

- po dostarczeniu energii elektrofil zostaje związany z konkretnym atomem węgla wiązaniem  $\sigma$  (stąd nazwa produktu pośredniego **B** - kompleks  $\sigma$ );
- ładunek dodatni = zdelokalizowany  $\Rightarrow$  struktury mezoмерыczne (stabilizacja)

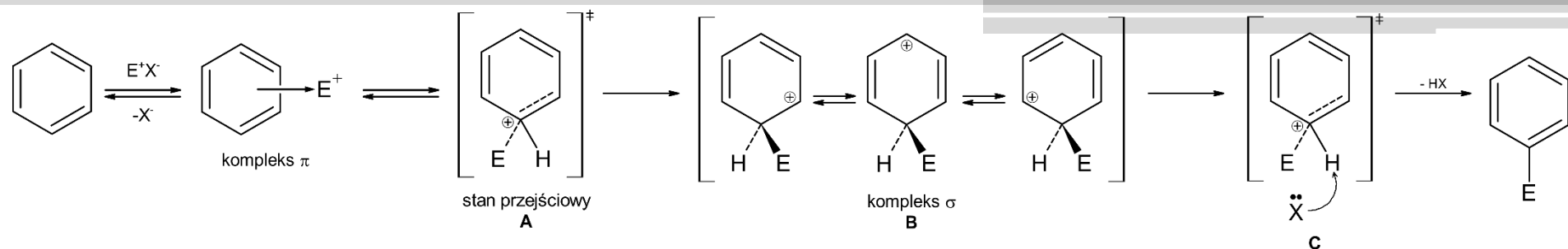
**Faza 2:** oderwanie protonu (**C**), co prowadzi do powstania produktu aromatycznego



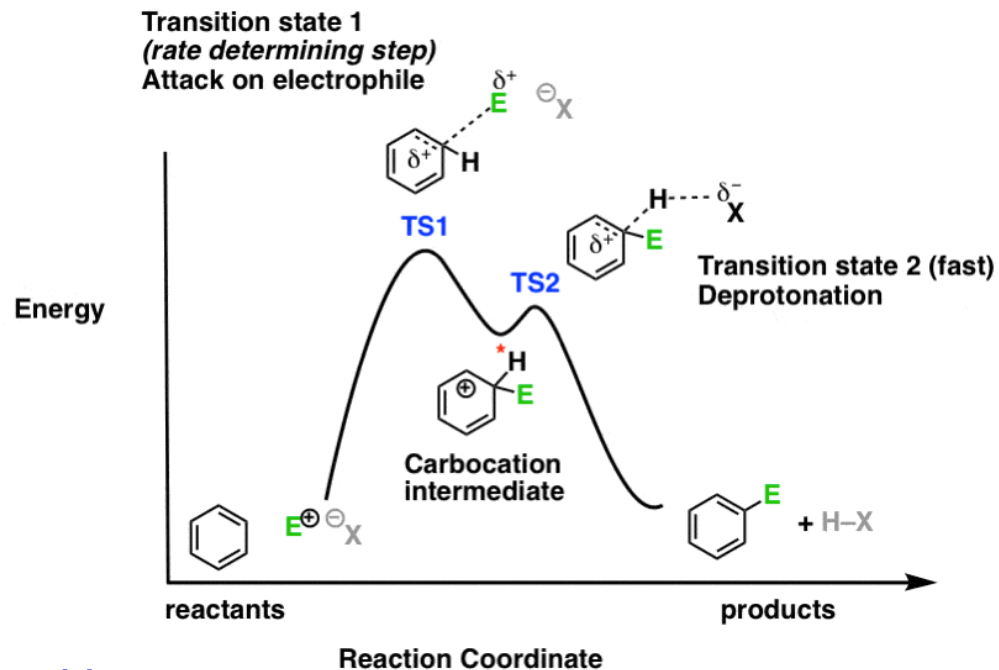
**Etap limitujący powstawanie  $\sigma$ -kompleksu;**

- utworzenie reaktywnego elektrofilu  $\Rightarrow$  katalizator;
  - różne katalizatory
  - odmienny mechanizm działania;
  - identyczne efekt = tworzenie elektrofilu

# AROMATYCZNE REAKCJE S<sub>E</sub>

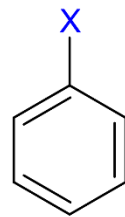
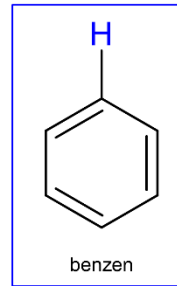


## Electrophilic Aromatic Substitution: Reaction Energy Diagram

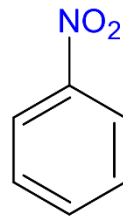


Etap limitujący powstawanie σ-kompleksu;

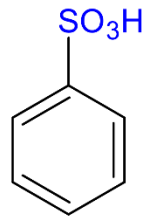
- utworzenie reaktywnego elektrofilu ⇒ katalizator;
  - różne katalizatory
  - odmienny mechanizm działania;
  - identyczne efekt = tworzenie elektrofilu



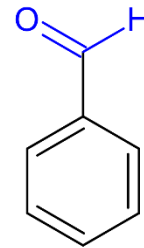
halogenowanie



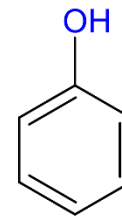
nitrowanie



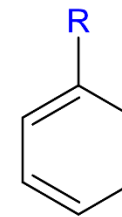
sulfonowanie



acylowanie



hydroksylowanie



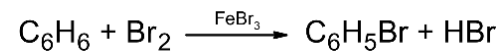
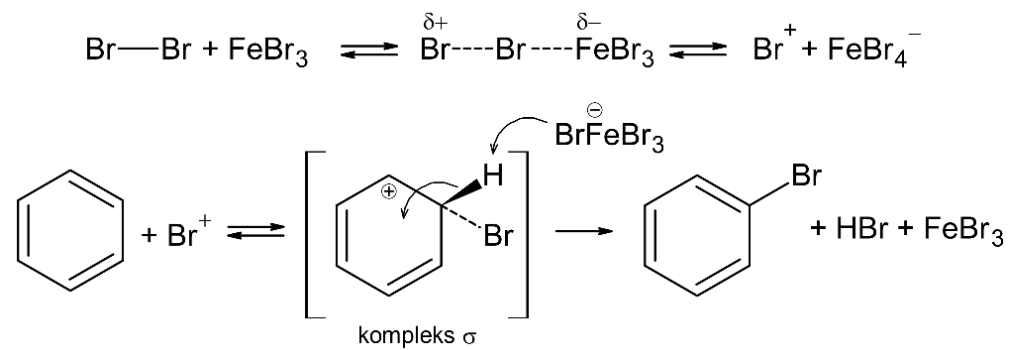
alkilowanie

S<sub>E</sub> można wprowadzić do pierścienia:

- Halogen – X – (-F, -Cl, -Br, -I);
- Grupę nitrową (-NO<sub>2</sub>);
- Grupę sulfonową (-SO<sub>3</sub>H);
- Grupę acylową (-COR)
- Hydroksylową (-OH);
- Grupę alkilową (-R);

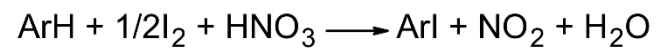
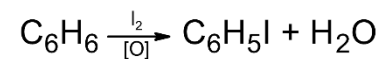
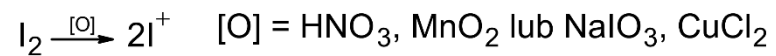
## Halogenowanie:

- katalizator (chlorowania lub bromowania) jest halogenek żelaza(III);
  - atom żelaza w halogenku żelaza(III) posiada lukę elektronową  $\Rightarrow$  kwas Lewisa;
  - cząsteczka halogenu posiada pary elektronowe  $\Rightarrow$  zasada Lewisa;
  - formy związku  $X_2 \cdot FeX_3$  są ze sobą w równowadze i mają właściwości elektrofilowe;
    - najbardziej reaktywny jest wolny jon halogeniowy:  $X^+$ ;



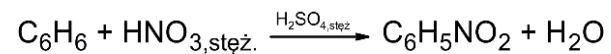
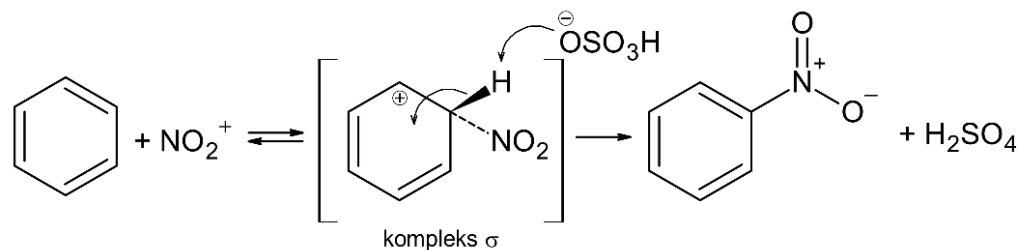
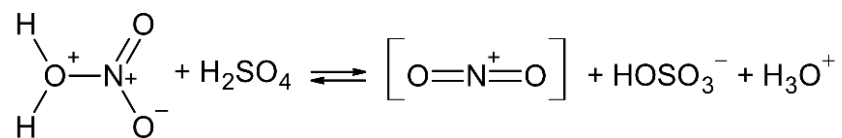
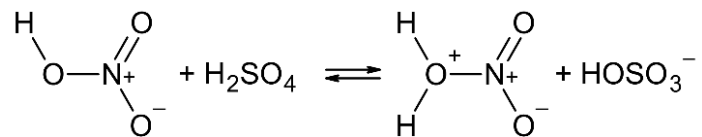
## Halogenowanie – jodowanie:

- elektrofil, czyli kation jodoniowy, powstaje w wyniku utlenienia jodu cząsteczkowego,
  - kwasem azotowym(V),
  - tlenkiem manganu(IV)
  - jodanem(V) sodu (najczęściej);
- kation jodoniowy reaguje z arenem według mechanizmu substytucji elektrofilowej



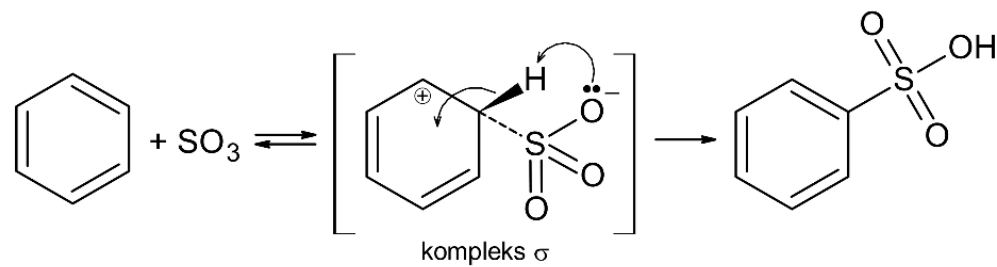
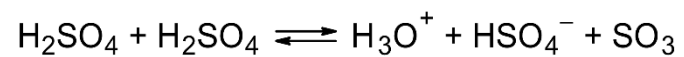
## Nitrowanie:

- źródłem elektrofilu jest, w zależności od reaktywności arenu,
  - stężony (65-proc.) kwas azotowy(V);
  - „dymiący” (> 95-proc.) kwas azotowy(V)
- katalizator: stężony kwas siarkowy(VI).
  - ułatwia powstawanie elektrofilu, tj. jonu nitroniowego



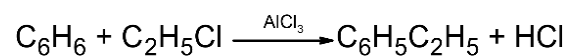
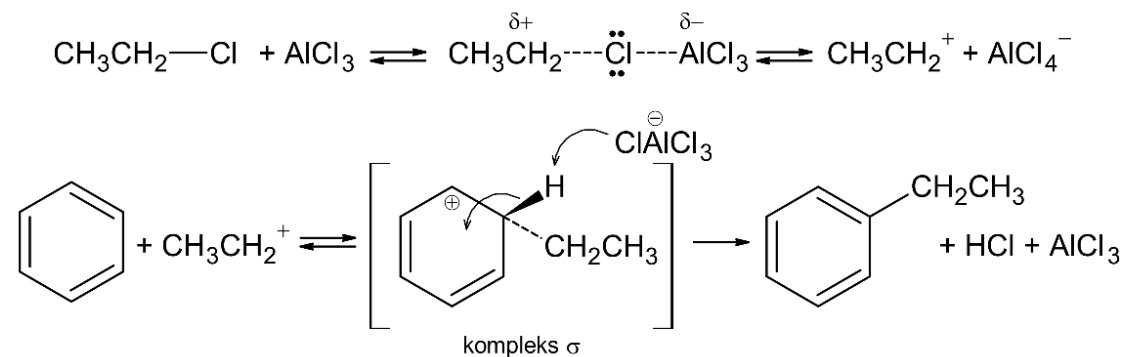
## Sulfonowanie:

- stężony (> 95-proc.) kwasu siarkowy(VI);
- dymiący kwasu siarkowy(VI)
  - dymiący kwas siarkowy czyli tzw. oleum, to roztwór tlenku siarki(VI) w 100-proc. kwasie siarkowym(VI) o różnym, zależnym od potrzeb, stężeniu
- elektrofilem w tej reakcji jest tlenek siarki(VI)
  - silnej polaryzacja trzech wiązań S=O;



## Alkilowanie:

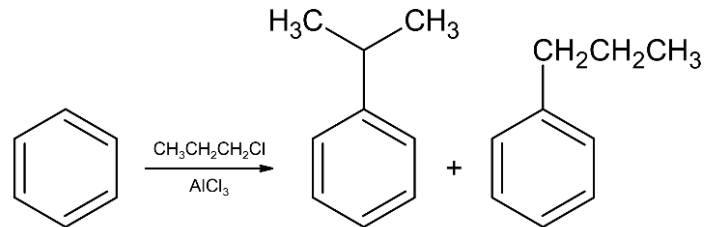
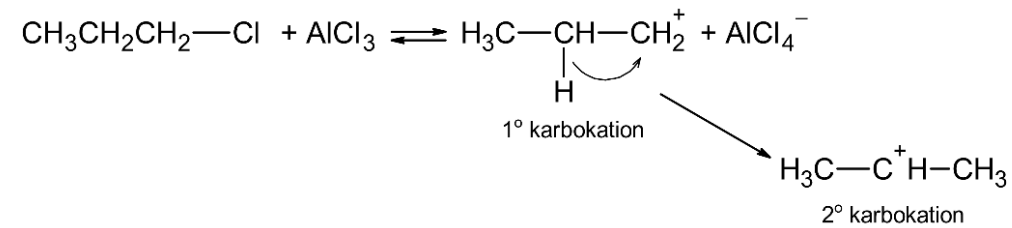
- katalizator (kwas Lewisa): np.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ;
- halogenek alkilowy - pary elektronowe na atomie chlorowca  $\Rightarrow$  zasada Lewisa;
  - w wyniku reakcji z katalizatorem powstają kompleksy typu kwas-zasada = wiązanie węgiel-fluorowiec, w zależności od użytych reagentów, jest w większym lub mniejszym stopniu spolaryzowane
- elektrofil = karbokation;
- reaktywność halogenków maleje w szeregu: jodki > bromki > chlorki; fluorki nie reagują w ogóle;



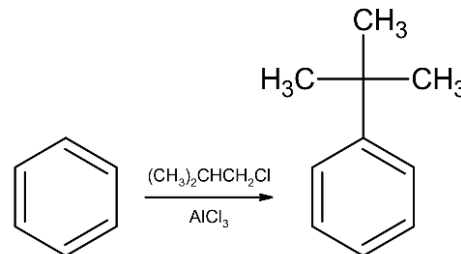
## Alkilowanie:

### 1. Izomeryzacja elektrofilu.

- przegrupowanie karbokationu 1° w 2°;
- w reakcji benzeny z chlorkiem propylu głównym produktem jest izopropylbenzen a nie propylbenzen:



- z tego samego powodu w reakcji benzeny z chlorkiem izobutyli powstaje tert-butylobenzen:



Alkilowanie:

## 2. Polialkilowanie:

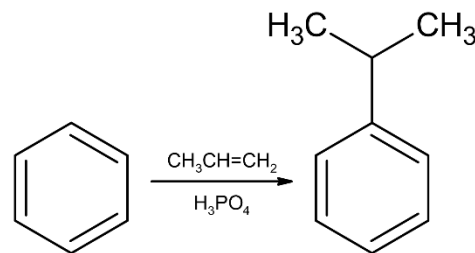
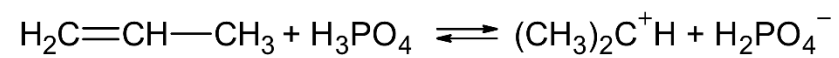
- elektronodonorowy charakter grup alkilowych  $\Rightarrow$  wprowadzenie pierwszego podstawnika do pierścienia aromatycznego zwiększa jego podatność na podstawienie elektrofilowe w porównaniu z benzenem;
- istotne ilości związków podstawionych dwiema, trzema i większą liczbą grup alkilowych;
- sprzyja temu wysoka temperatura i przedłużony czas reakcji;
- ograniczenie polialkilowania  $\Rightarrow$  duży molowy nadmiar benzenu w stosunku do halogenku alkilowego;

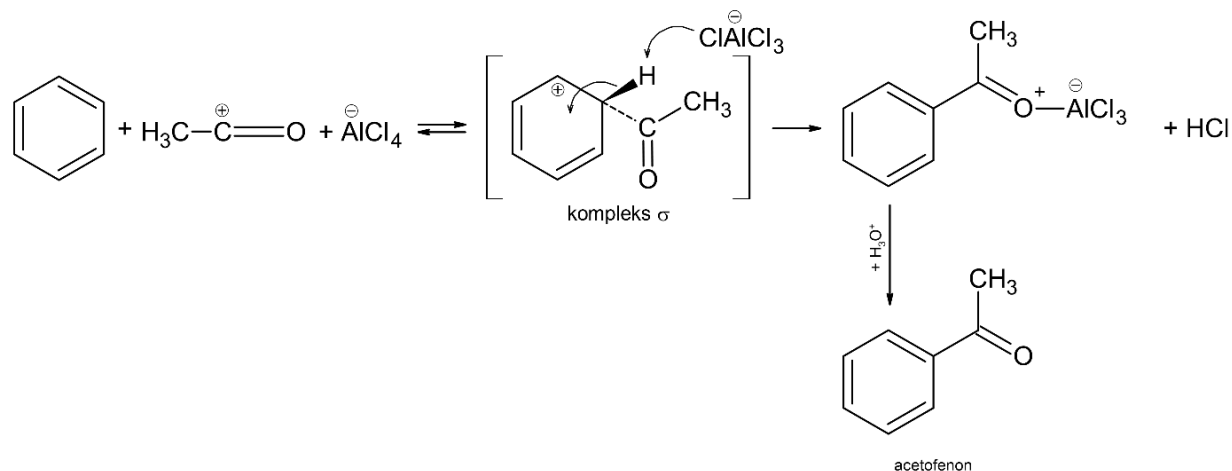
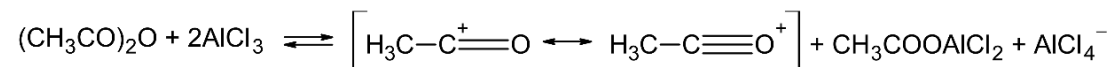
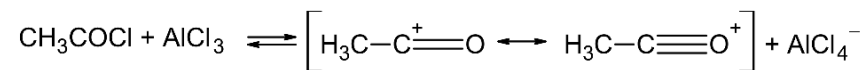
## 3. Reaktywność pierścienia arenu.

- kompleksy halogenków z chlorkiem glinu mają słabe właściwości elektrofilowe,
  - drugi reagent, czyli związek aromatyczny, posiadał zadowalającą gęstość elektronów  $\pi$ ;
- areny podstawione grupami elektronoakceptorowymi, takimi jak:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{COOH}$  itp., nie ulegają alkilowaniu;
- nie prowadzi się reakcji alkilowania aniliny i jej N-alkilo i N,N-dialkilo pochodnych;
  - silne zasadami Lewisa;
  - tworzą z katalizatorem trwałe kompleksy;
- areny podstawione fluorowcami, alkilami lub grupą alkoksylową ( $\text{RO}-$ ) ulegają reakcji Friedla-Craftsa!!!

## Alkilowanie:

- zamiast halogenków alkilowych  $\Rightarrow$  alkohole lub alkeny
  - katalizator: kwasy mineralne:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ;
  - w tych warunkach z alkoholu lub alkenu generowane są odpowiednie karbokationy;



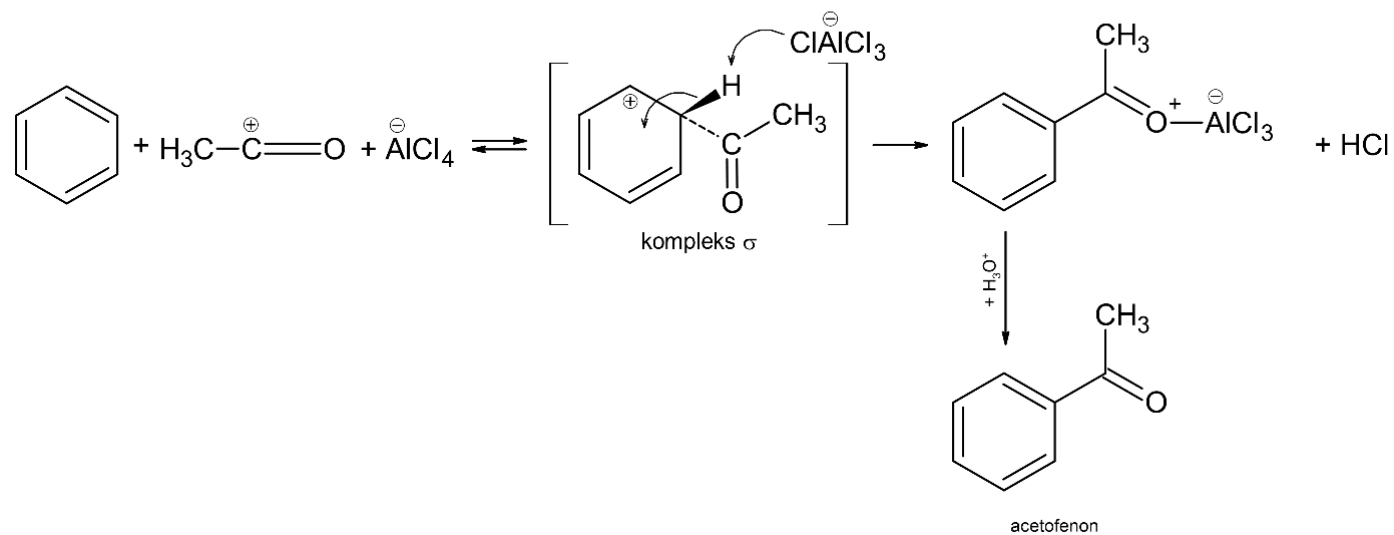
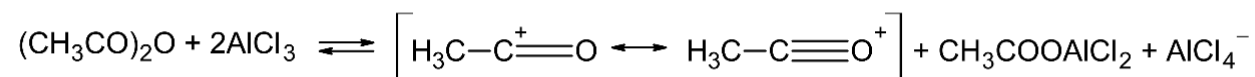
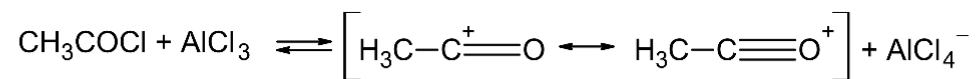


## Acyłowanie:

- chlorek kwasowy (zasada Lewisa);
- chlorek glinu nie jest tylko katalizatorem (patrz alkiłowanie) ale i reagentem;
  - do reakcji acylowania używa się 1,1 mol  $\text{AlCl}_3$  na 1 mol chlorku kwasowego;
  - 2,1 mol  $\text{AlCl}_3$  na 1 mol bezwodnika;
- wprowadzenie pierwszej grupy acylowej, elektronoakceptorowy charakter, zmniejsza gęstość elektronów w obrębie pierścienia aromatycznego = uniemożliwia wprowadzenie drugiej grupy acylowej;
- jony acylińowe nie ulegają przegrupowaniu;

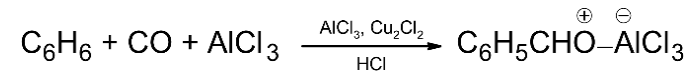
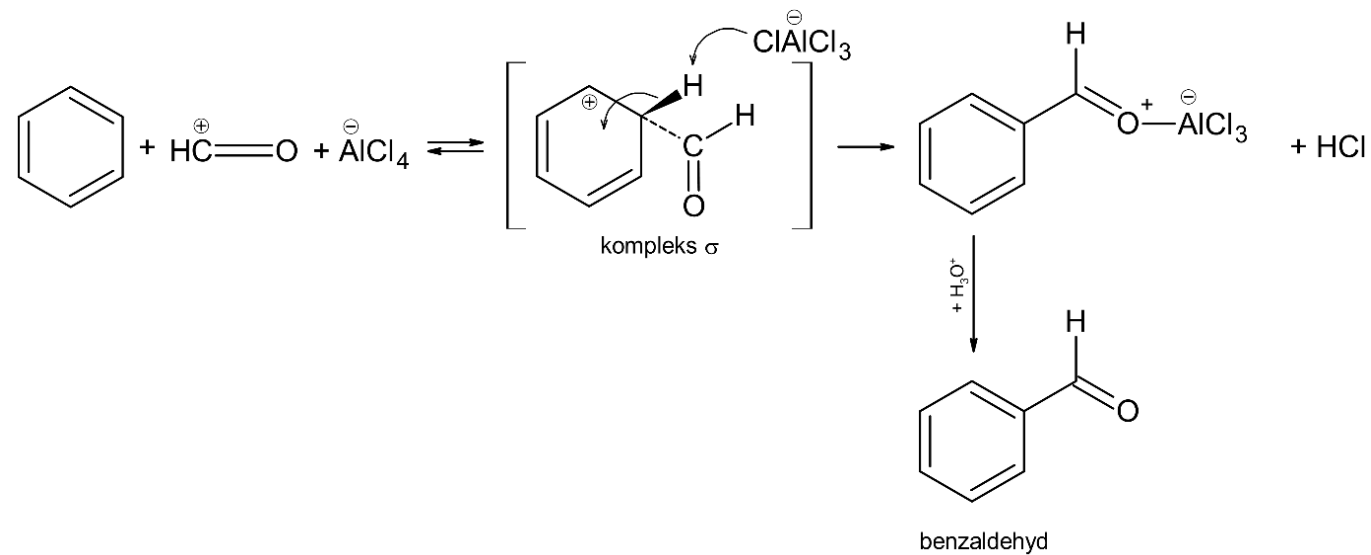
## Acyłowanie:

- podobnie do alkilowania;
- źródłem elektrofilu, kationu acyliowego, jest w tym przypadku bezwodnik lub chlorek kwasowy;



## Formylowanie:

- wprowadzenie grupy aldehydowej,
- działamy tlenkiem węgla(II) i chlorowodem w obecności chlorku glinu i chlorku miedzi(I).
- dla reakcji przeprowadzanej się pod normalnym ciśnieniem, niezbędny jest także udział chlorku miedzi(I) –  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  = katalizator;



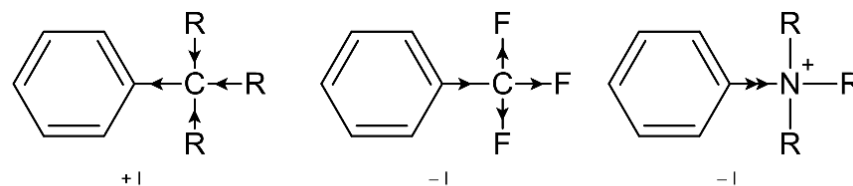
Reakcji nie stosuje się do formylowania fenoli i amin aromatycznych, które tworzą z chlorkiem glinu trwałe kompleksy

Wpływ podstawnika obecnego w pierścieniu aromatycznym, na szybkość reakcji  $S_E$ :

- zależy od rodzaju podstawnika obecnego w podstawianym związku aromatycznym
  - może być większa lub mniejsza od szybkości danej reakcji z udziałem benzenu = do tego równamy;
- podstawnik wpływa na:
  - zmianę całkowitej gęstości elektronowej,
  - jej dystrybucję w obrębie pierścienia aromatycznego poprzez dwa mechanizmy
    - Indukcyjny
    - Mezomeryczny (rezonansowy):

## Efekt indukcyjny:

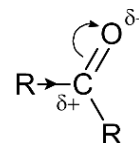
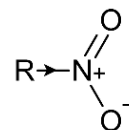
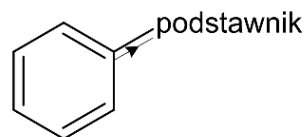
- związany z pierścieniem atom węgla ( $sp^3$ ), jest mniej elektroujemny niż atom węgla w stanie hybrydyzacji  $sp^2$ 
  - polaryzacja wiązania aren-alkil w kierunku pierścienia aromatycznego;
  - **efekt indukcyjny dodatni, +I.**
- w przypadku, kiedy do tego atomu przyłączone są grupy elektronoakceptorowe, np. atomy fluorowców, **efekt indukcyjny ujemny, -I (np. grupa  $CF_3$ );**
  - silny ujemny efekt indukcyjny - grupa amoniowa;
    - większa od węgla elektroujemności atomu azotu;
    - obecność ładunku dodatniego na atomie N;



R = H, alkil

## Efekt indukcyjny:

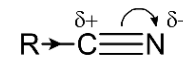
- poza grupami alkilowymi wszystkie inne podstawniki wywierają na pierścień aromatyczny ujemny efekt indukcyjny
  - większą elektroujemnością atomu, za pośrednictwem którego podstawnik jest połączony z pierścieniem aromatycznym, od elektroujemności atomu węgla pierścienia.
- Efekt indukcyjny ujemny będą zatem wywierały następujące podstawniki:



$R \rightarrow NR_2$ ,  $R = H, COR, \text{alkil, aryl}$

$R = H, \text{alkil, aryl, OR, OH}$

$R \rightarrow OR$   $R=OH, COR, \text{alkil, aryl}$



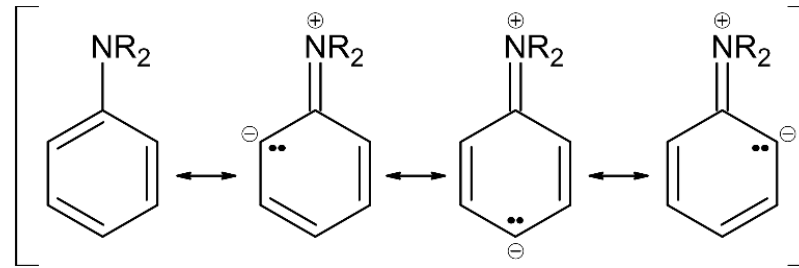
$R \rightarrow X$ ,  $X=F, Cl, Br, I$

$R \rightarrow SO_3H$

## Efekt mezomeryczny:

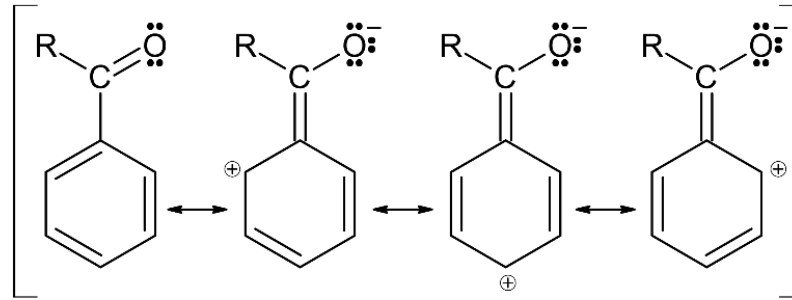
- związany z obecnością elektronów p na atomie, za pośrednictwem którego podstawnik łączy się z pierścieniem lub bezpośrednim sąsiedztwem układu  $\pi$  elektronowego podstawnika i pierścienia;
- sprzężenie p- $\pi$  lub  $\pi$ - $\pi$ ,
  - polega na powstaniu wspólnych dla podstawnika i pierścienia, orbitali cząsteczkowych;
  - delokalizację elektronów w obrębie sprzężonego układu wiązań  $\Rightarrow$  struktury mezomerycznych;
  - najniższą energię ma struktura, w której zachowany jest aromatyczny charakter
- Wyróżniamy:
  - efekt mezomeryczny dodatni +M;
  - efekt mezomeryczny dodatni -M;

- Efekt mezoмерыczny dodatni +M:



- gęstość elektronowa w pierścieniu aromatycznym jest zwiększona w porównaniu z pierścieniem benzenu niepodstawionego

- Efekt mezomeryczny dodatni –M:



- gęstość elektronowa w pierścieniu aromatycznym jest zmniejszona w porównaniu z pierścieniem benzenu niepodstawionego

Wpływ podstawnika obecnego w pierścieniu aromatycznym, na szybkość reakcji  $S_E$ :

- zależy od rodzaju podstawnika obecnego w podstawianym związku aromatycznym
  - może być większa lub mniejsza od szybkości danej reakcji z udziałem benzenu = do tego równamy;
- podstawnik wpływa na:
  - zmianę całkowitej gęstości elektronowej,
  - jej dystrybucję w obrębie pierścienia aromatycznego poprzez dwa mechanizmy
    - Indukcyjny
    - Mezomeryczny (rezonansowy);
- O ostatecznej zmianie gęstości elektronowej decyduje suma obydwu efektów, indukcyjnego i mezomerycznego

Wpływ podstawnika obecnego w pierścieniu aromatycznym, na szybkość reakcji  $S_E$ :

- kierunki działania tych efektów dla różnych podstawników mogą być zgodne lub przeciwne;
- grupy OH czy  $NH_2$ , mimo że charakteryzują się ujemnym efektem indukcyjnym, to, dzięki silnemu, dodatniemu efektowi mezomerycznemu, są podstawnikami silnie elektronodonorowymi;
- grup  $NO_2$  czy  $C(O)R$  obydwa efekty są ujemne - podstawniki te są podstawnikami elektronoakceptorowymi;
- fluorowce – odrębna grupa;
  - wysoka elektroujemność,
  - 3 wolne pary elektronowe na każdym;
    - podobnie jak dla OH czy  $NH_2$  oba efekty są tu przeciwstawne, ale tym razem silniejszym jest efekt indukcyjny, stąd fluorowce są w stosunku do pierścienia aromatycznego podstawnikami elektronoakceptorowymi

Wpływ podstawnika obecnego w pierścieniu aromatycznym, na szybkość reakcji  $S_E$ :

- podstawniki zwiększające gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym, a więc podstawniki elektronodonorowe (dostarczające elektrony do pierścienia), ułatwiają zajście reakcji w porównaniu z tą samą reakcją dla benzenu = AKTYWUJĄCE,
- podstawniki elektronoakceptorowe (wyciągające elektrony z pierścienia) - utrudniają zajście tej reakcji = DEZAKTYWUJĄCE;

Podstawnik wpływa na:

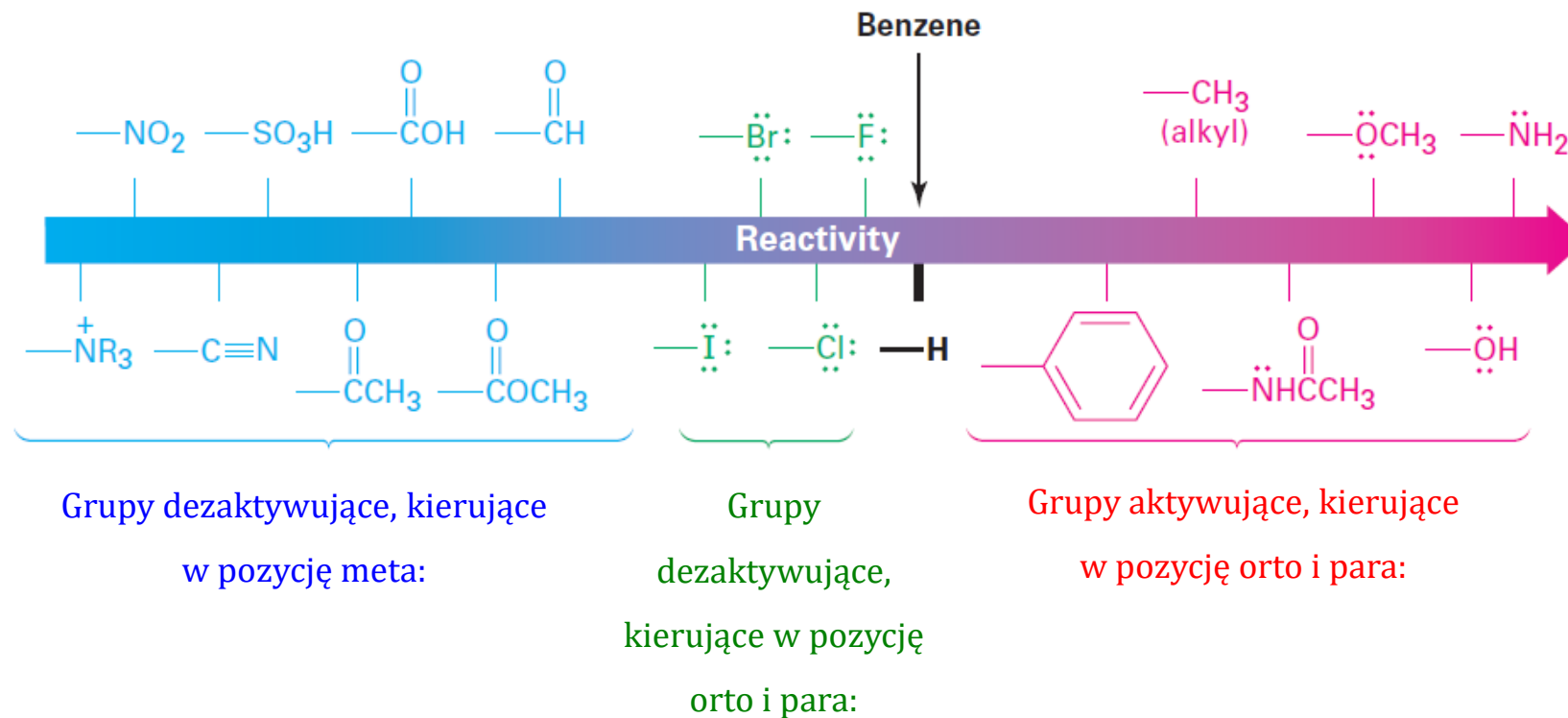
- szybkość reakcji podstawienia elektrofilowego,
- regioselektywność - decyduje, przy którym z atomów węgla reakcja zajdzie;

| Podstawnik                  | [%] izomeru |      |      | Funkcja podstawnika                                       |
|-----------------------------|-------------|------|------|-----------------------------------------------------------|
|                             | orto        | meta | para |                                                           |
| $\text{NO}_2$               | 7           | 91   | 2    | Elektronowoakceptorowe,<br>kierujące w pozycję meta       |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_3$   | 0           | 89   | 11   |                                                           |
| $\text{C}\equiv\text{N}$    | 17          | 81   | 2    |                                                           |
| $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | 24          | 72   | 4    |                                                           |
| $\text{CH}_3$               | 63          | 3    | 34   | Elektronowodonorowe<br>kierujące w pozycję orto i para    |
| $\text{NHCOCH}_3$           | 19          | 2    | 79   |                                                           |
| $\text{Cl}$                 | 35          | 1    | 64   | Elektronowoakceptorowe<br>kierujące w pozycję orto i para |

Podstawniki możemy podzielić na trzy grupy, biorąc pod uwagę ich wpływ na reakcję substytucji elektrofilowej:

1. Podstawniki elektronoakceptorowe - deaktywujące pierścień na podstawienie elektrofilowe i kierujące atak elektrofilu głównie w pozycję meta.
2. Podstawniki elektronodonorowe - aktywujące pierścień na podstawienie elektrofilowe i kierujące atak elektrofilu głównie w pozycję para i orto.
3. Fluorowce - będące podstawnikami słabo elektronoakceptorowymi, ale kierującymi elektrofil w pozycję orto i para.

| Podstawnik                                                                                     | Efekty     |                    |              | Szybkość $S_E$ w stosunku do $C_6H_6$ | Kierunek podstawienia |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------|--------------|---------------------------------------|-----------------------|
|                                                                                                | Indukcyjny | Porównanie efektów | Mezomeryczny |                                       |                       |
| $NH_2, NHR, NR_2, OH$                                                                          | -I         | <<                 | +M           | >>>                                   | orto, para            |
| OR, $OC(O)R$ , NH-C(O)-alkil                                                                   | -I         | <                  | +M           | >>                                    | orto, para            |
| $CH_3$ , alkile                                                                                | +I         |                    | Brak         | >                                     | orto, para            |
| F, Cl, Br, I                                                                                   | -I         | >                  | +M           | <                                     | orto, para            |
| $C(O)NH_2$ , $C(O)OR$ ,<br>$C(O)OH$ , $C(O)R$ ,<br>$C(O)H$ , $NO_2$ , $SO_3H$ ,<br>$C\equiv N$ | -I         |                    | -M           | <<<                                   | meta                  |
| $^+NR_3$ , $CCl_3$ , $CF_3$                                                                    | -I         |                    | brak         | <<<                                   | meta                  |



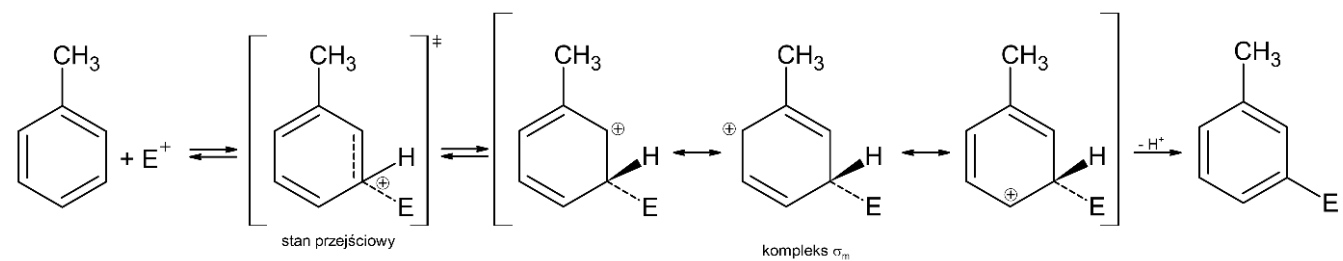
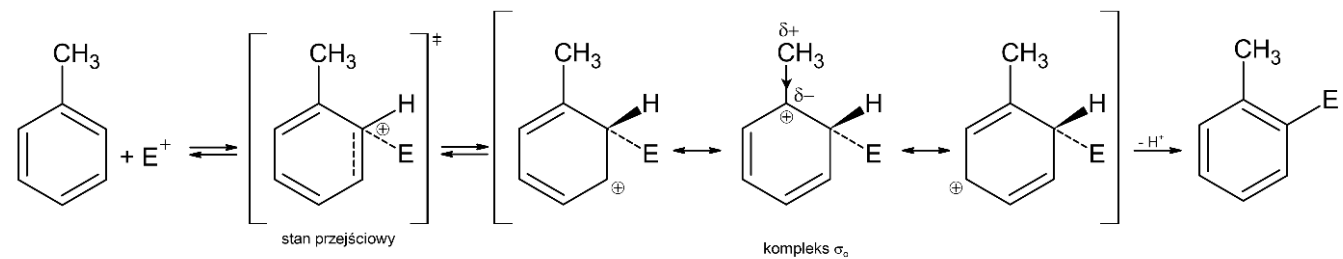
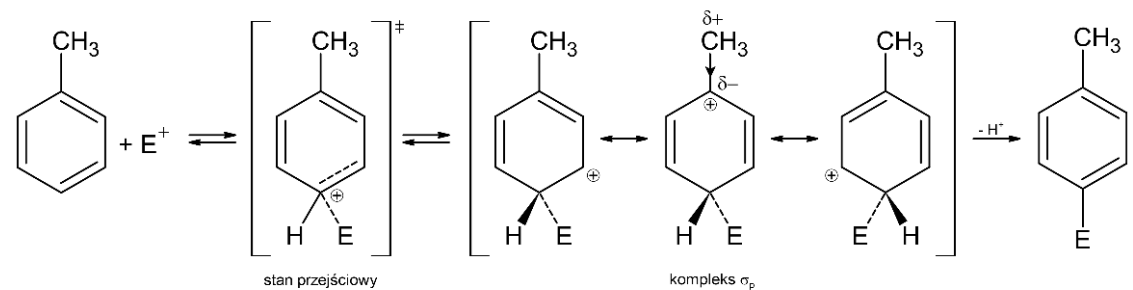
- Wszystkie grupy kierujące w pozycję meta są dezaktywujące;
- Większość grup kierujących w pozycję orto i para są aktywujące z wyjątkiem chlorowców;

Substytucja elektrofilowa – regioselektywność reakcji:

- szybkość podstawienia elektrofilowego zależy od energii wewnętrznej stanu przejściowego:
  - elektrofil znajduje się w dostatecznie bliskiej odległości od konkretnego atomu węgla pierścienia aromatycznego;
- oszacowanie energii stanu przejściowego jest trudne:
  - możliwe jest porównywanie względnych energii powstających produktów pośrednich  $\Rightarrow$  kompleksów  $\sigma_{orto}$ ,  $\sigma_{meta}$  i  $\sigma_{para}$ ;
  - energia stanu przejściowego = energii aktywacji całej reakcji  $S_E$ , jest proporcjonalna do energii tego kompleksu;
- kompleks  $\sigma$  jest karbokationem o jego energii „decyduje” efektywność delokalizacji ładunku dodatniego;

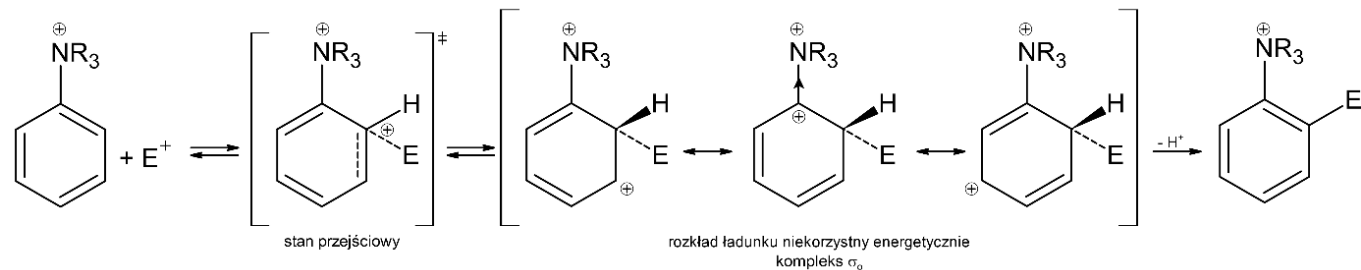
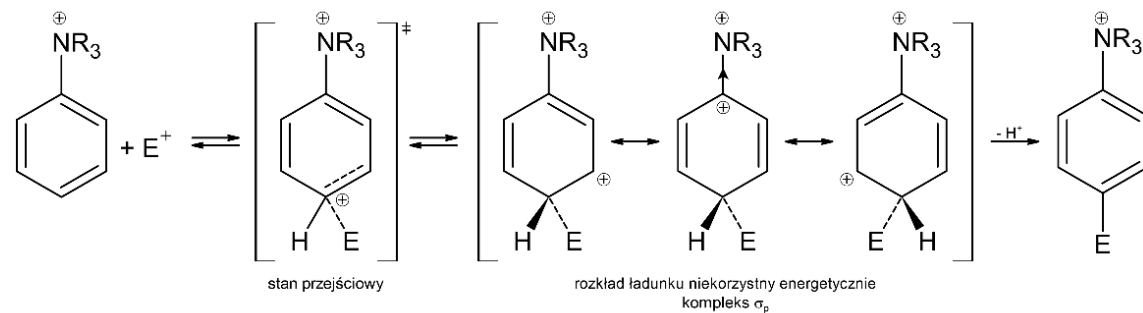
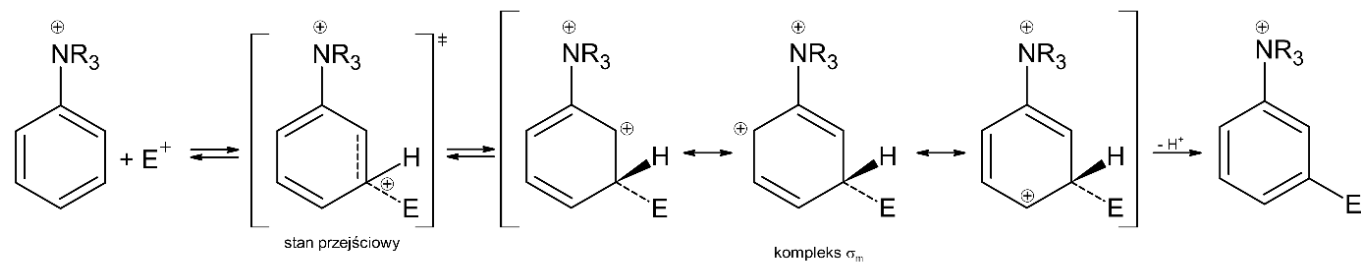
Reakcje podstawienia elektrofilowego z udziałem toluenu:

- grupa  $\text{CH}_3$  bierze udział w delokalizacji tego ładunku  $\Rightarrow +I$ ;
  - stabilizacja karbokationu
  - wyżej rządowe karbokationy;



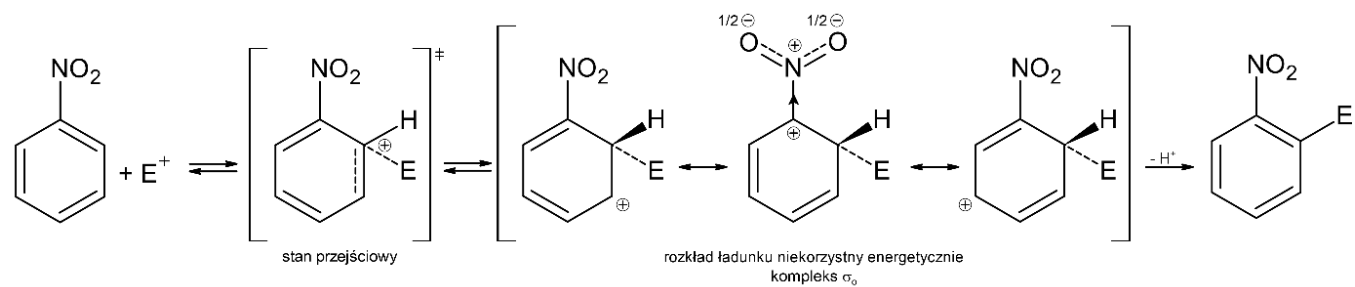
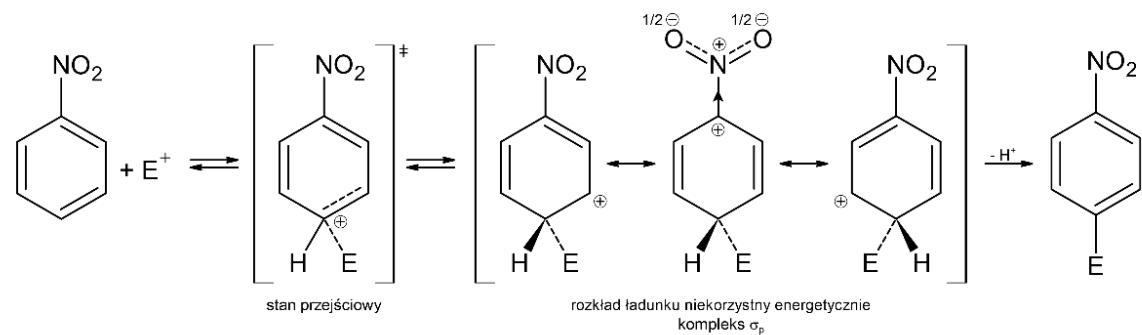
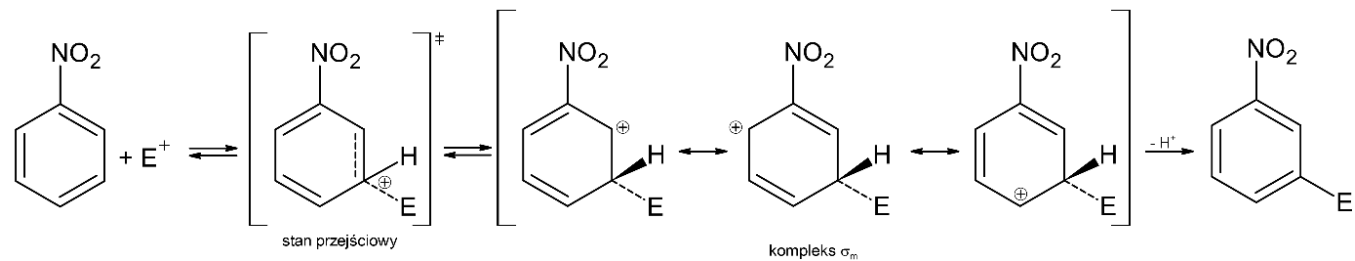
Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem soli amoniowej:

- ujemny efekt indukcyjny podstawnika:  $-I$ ;
  - destabilizacja na skutek oddziaływania ładunków jednoimiennych;
  - jest stabilizacja kompleksu  $\sigma$  dla podstawienia w pozycję meta



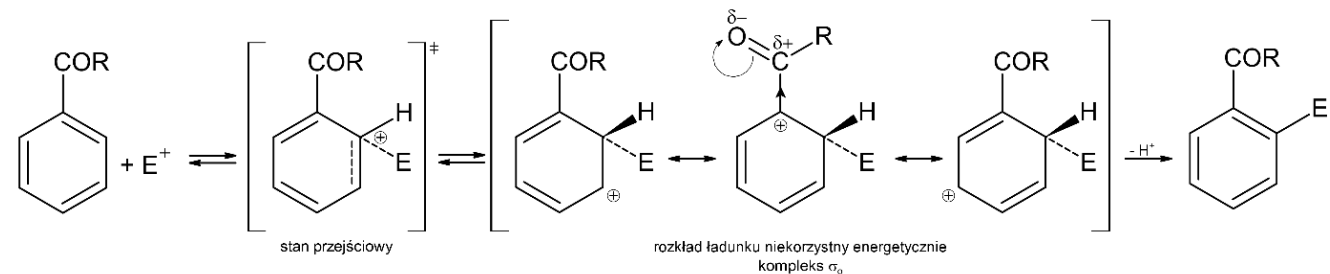
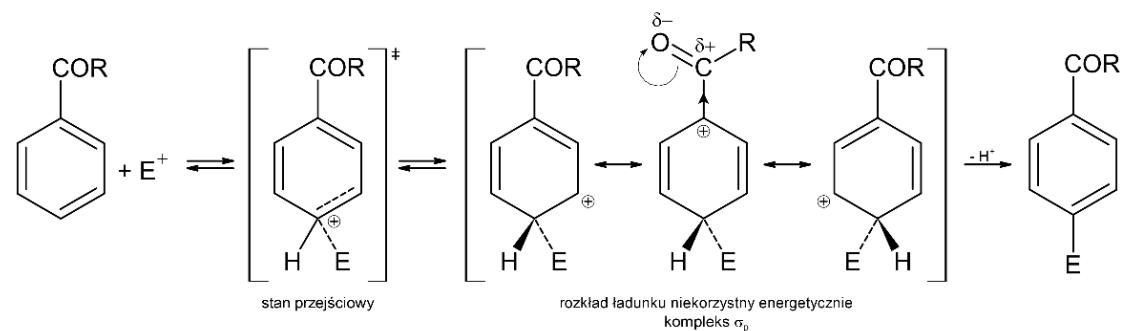
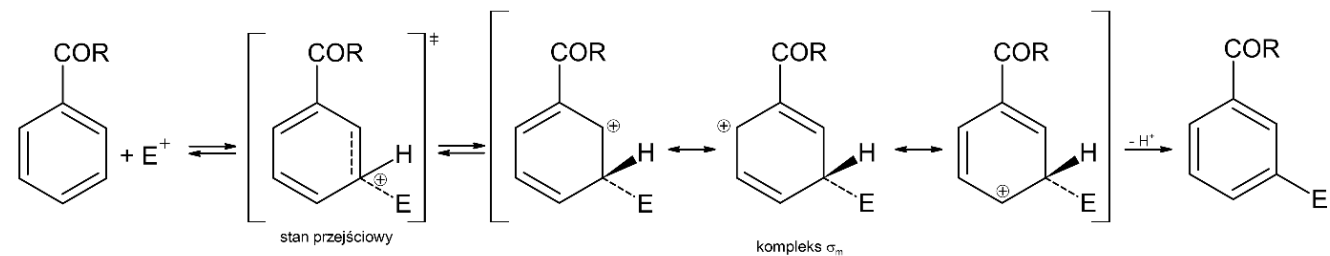
Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem nitrobenzenu:

- ujemny efekt indukcyjny:  $-I$ ;
- ujemny efekt mezomeryczny:  $-M$



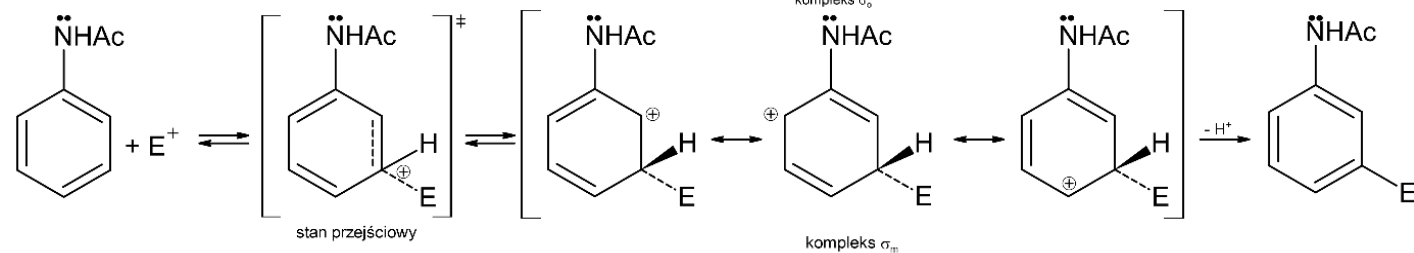
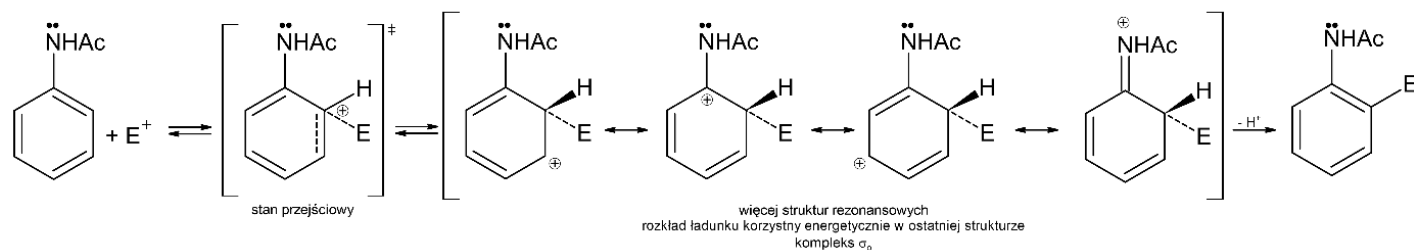
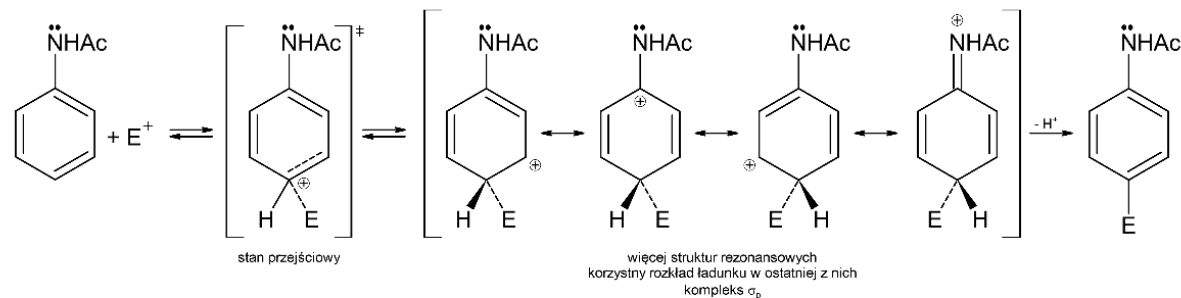
Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem pochodnych benzenu podstawionych grupą  $-C(O)R$ ,  $R = \text{alkil, aryl, OH, OR, NH}_2$ :

- ujemny efekt indukcyjny:  $-I$ ;
- ujemny efekt mezomeryczny:  $-M$



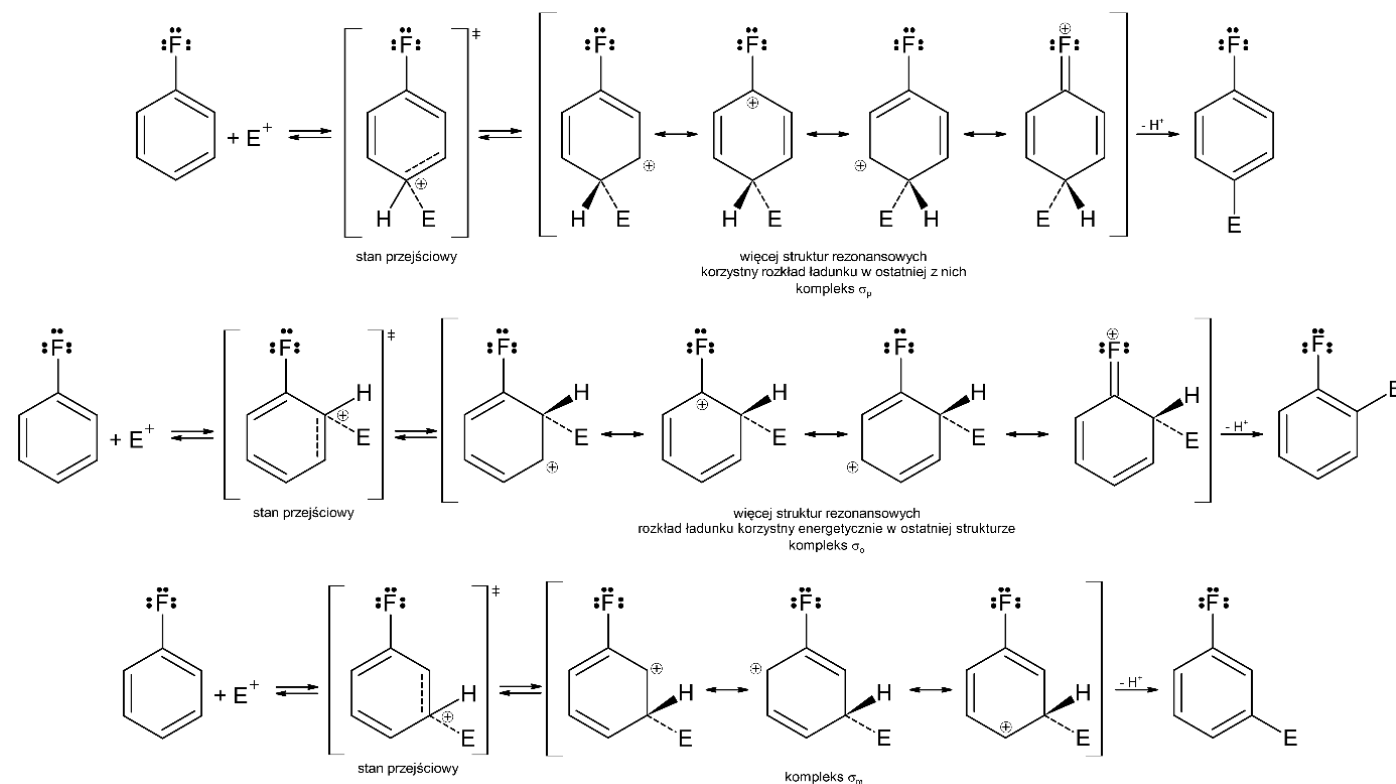
Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem acetanilidu:

- efekt +M;
- 4 zamiast 3 struktur rezonansowych;
- jedna ze struktur – oktet/dublet elektronowy na wszystkich atomach  $\Rightarrow$  bardzo korzystne energetycznie;
  - energia kompleksu  $\sigma$ , dla podstawienia w pozycję para (lub orto) jest niższa



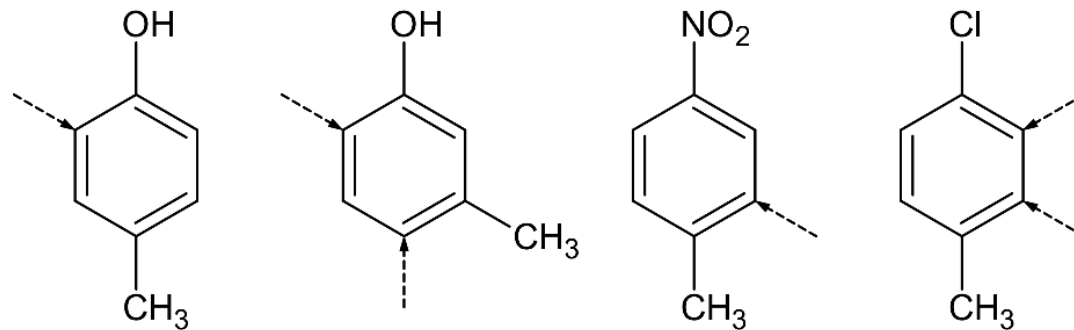
Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem fluorobenzenu:

- ujemny efekt indukcyjny ( $-I$ ) przeważa nad dodatnim efektem mezomerycznym ( $+M$ );
  - fluorowce zmniejszają gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym;
  - reakcje  $S_E$  fluorowcobenzenów przebiegają wolniej niż reakcje benzenu niepodstawionego;



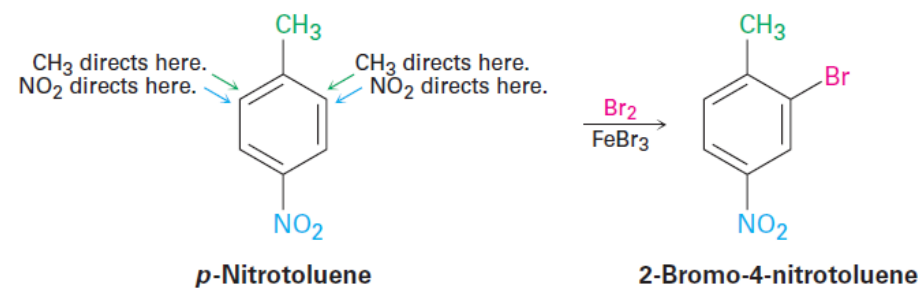
Reakcje podstawienia elektrofilowego z udziałem dipodstawionych pochodnych benzenu:

- rozważając kierunek reakcji należy wziąć pod uwagę wpływ kierujący każdego z nich z uwzględnieniem „mocy” tego wpływu;
- czynniki elektronowe (indukcyjny/mezomeryczny);
- czynniki przestrzenne (steryczne);
  - areny wielopodstawione

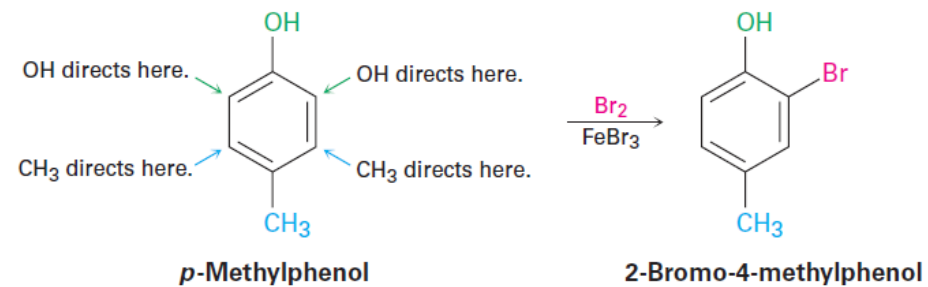


Dalsze podstawienie dipodstawionego benzenu rządzi się tymi samymi efektami: indukcyjnym i rezonansowym

1. Jeżeli wpływ dwóch grup wzmacnia się wzajemnie, to nie ma problemu.

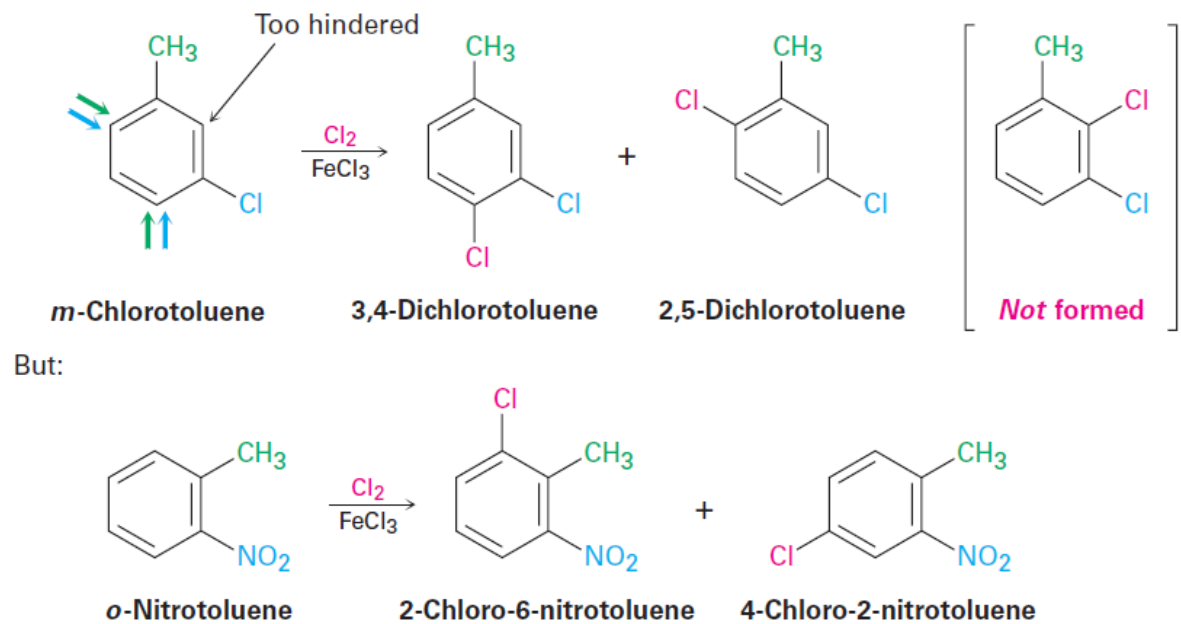


2. Jeżeli wpływy kierujące dwóch grup są sobie przeciwne, silniejsza grupa aktywująca wywiera wpływ dominujący, ale często tworzą się mieszaniny produktów.



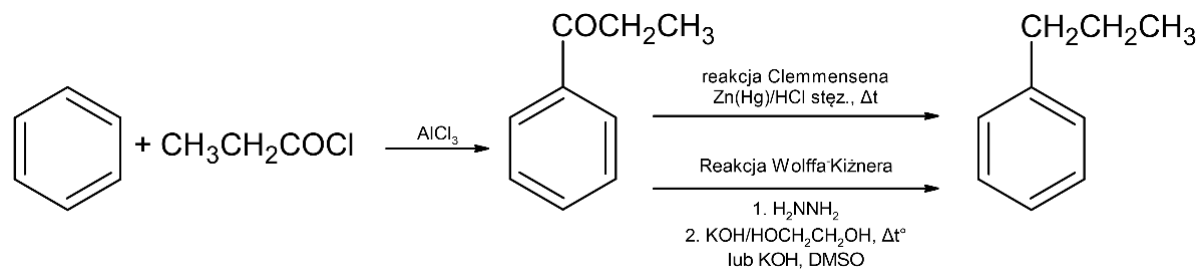
Dalsze podstawienie dipodstawionego benzenu rządzi się tymi samymi efektami: indukcyjnym i rezonansowym

3. Podstawienie trzeciej grupy zachodzi rzadko między dwiema grupami w związku meta-dipodstawionym, ponieważ miejsce ewentualnego podstawienia jest sterycznie zasłonięte..



Wprowadzanie prostych łańcuchów alifatycznych do pierścieni aromatycznych:

- pierwszym etapem reakcji jest acylowanie metodą Friedla-Craftsa,
- redukcja wiązania podwójnego C=O do grupy metylenowej;
  - wybór metody: czy związek redukowany jest wrażliwy na środowisko kwaśne czy zasadowe (?)

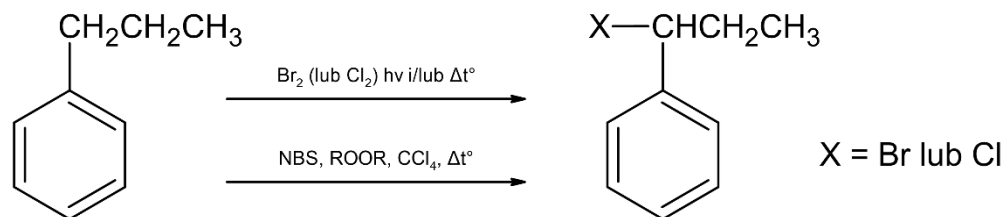


Substytucja rodnikowa w pozycji benzyłowej:

- podstawnik związany z 1° C łańcucha bocznego podstawnik w pozycji benzyłowej;
  - właściwości chemiczne tych podstawników są różne od podstawników znajdujących się przy dalszych atomach węgla,

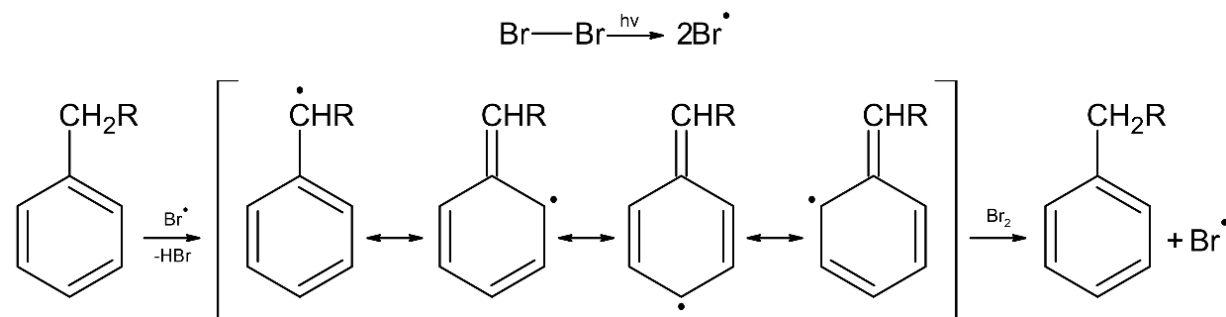
Przykładem może być chlorowanie i bromowanie wolnorodnikowe alkiloarenów,

- duża regioselektywność podstawienia atomu wodoru w pozycji benzyłowej,



Substytucja rodnikowa w pozycji benzyłowej:

- wysoka regioselektywność  $\Rightarrow$  duża trwałość rodnika benzyłowego;
  - niesparowany elektron ma możliwość delokalizacji,
  - etap powstawania rodnika alkilowego determinuje szybkość całego procesu podstawienia wolnorodnikowego;
    - zwiększona podatność na podstawienie rodnikowe atomów wodoru w pozycji allilowej;



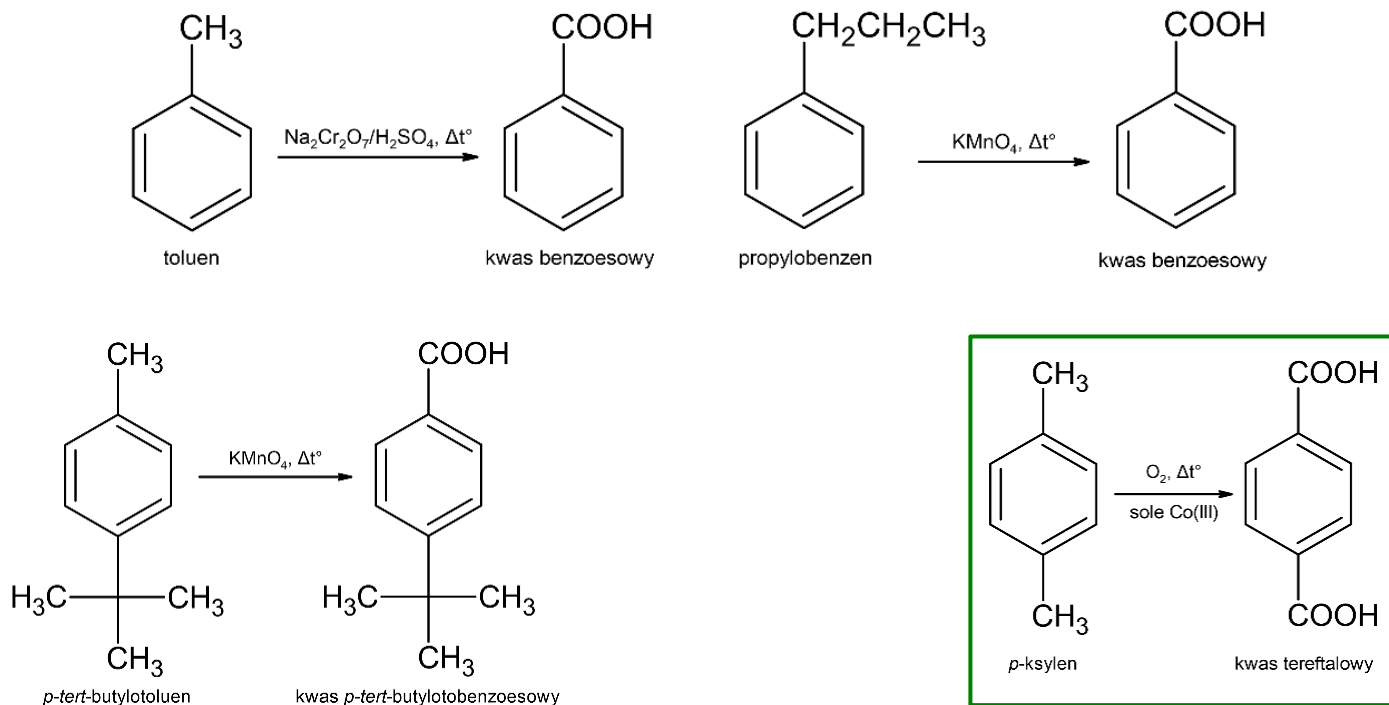
## Utlenianie łańcuchów bocznych:

- alkilowe łańcuchy boczne można utleniać:

- wodnym roztworem manganianu(VII) potasu
- mieszaniną chromową (tzw. chromianka): mieszanina kwasu chromowego(VI) i stężonego kwasu siarkowego(VI);
  - otrzymana przez rozpuszczenie dichromianu(VI) sodu/potasu w stężonym kwasie siarkowym(VI)

w podwyższonej temperaturze

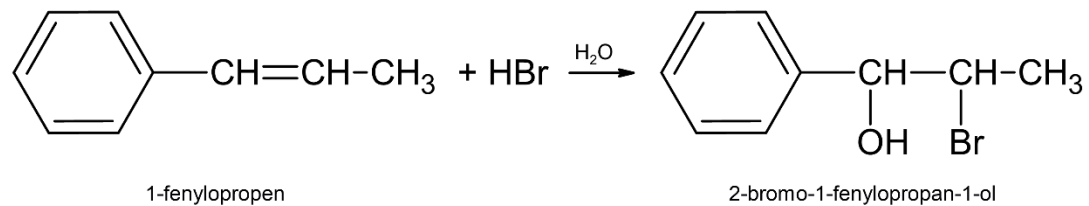
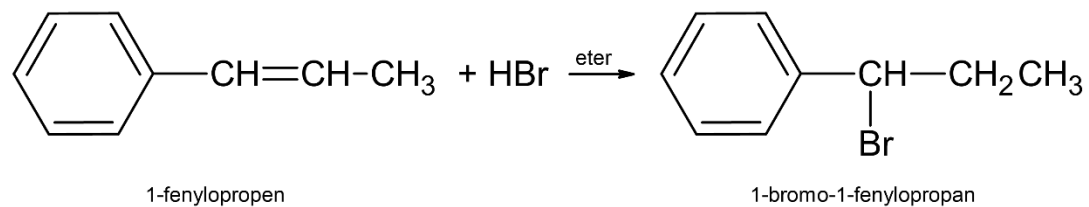
Atom węgla w pozycji benzyłowej przekształca się w grupę karboksylową, a pozostała część łańcucha ulega utlenieniu do ditlenku węgla



metoda przemysłowa:  
katalizator jony kobaltowe

Addycja elektrofilowa w aryloalkenach:

- podstawnik aryłowy przy wiązaniu podwójnym C=C wpływa na regioselektywność reakcji addycji elektrofilowej;



Addycja elektrofilowa w aryloalkenach:

- dlaczego elektrofil do atomu C2 a nie C1?
  - C2 i C1 = 2°;
- większa trwałość karbokationu z ładunkiem dodatnim na benzylovym atomie węgla
  - delokalizacji ładunku w obrębie pierścienia fenylowego = efekt mezomeryczny;

