

Reakcje benzenu i jego pochodnych



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

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

Reakcja substytucji elektrofilowej

C_6H_6 :

6σ : C-C ($sp^2 - sp^2$);

Wszystkie wiązania C-C
identyczne (~134 pm)

6σ : C-H ($sp^2 - s$);

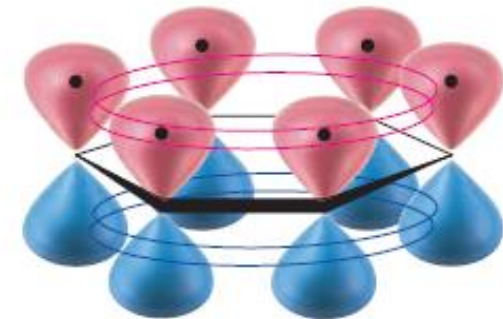
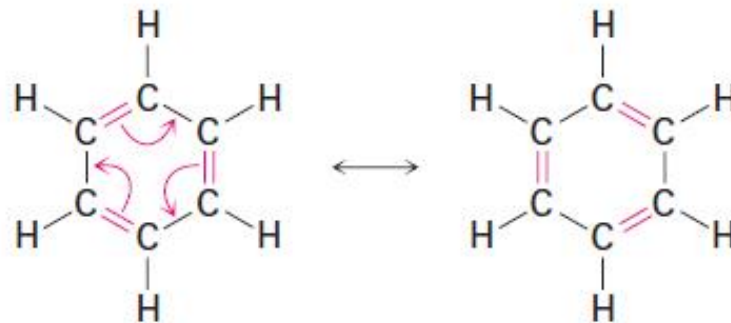
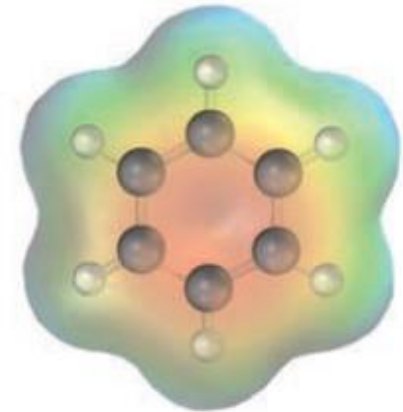
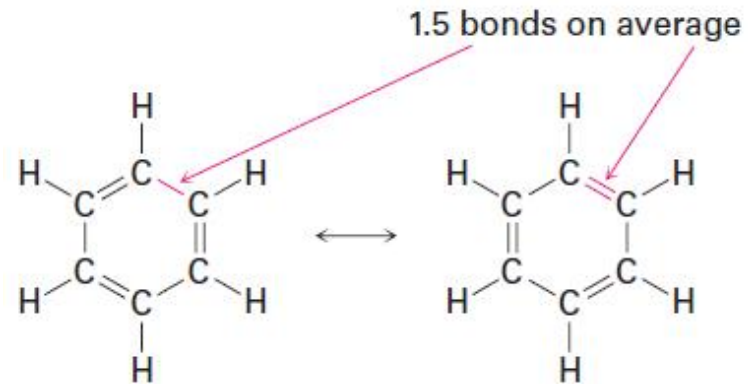
Wszystkie H równocenne

3π : C-C ($p_z - p_z$);

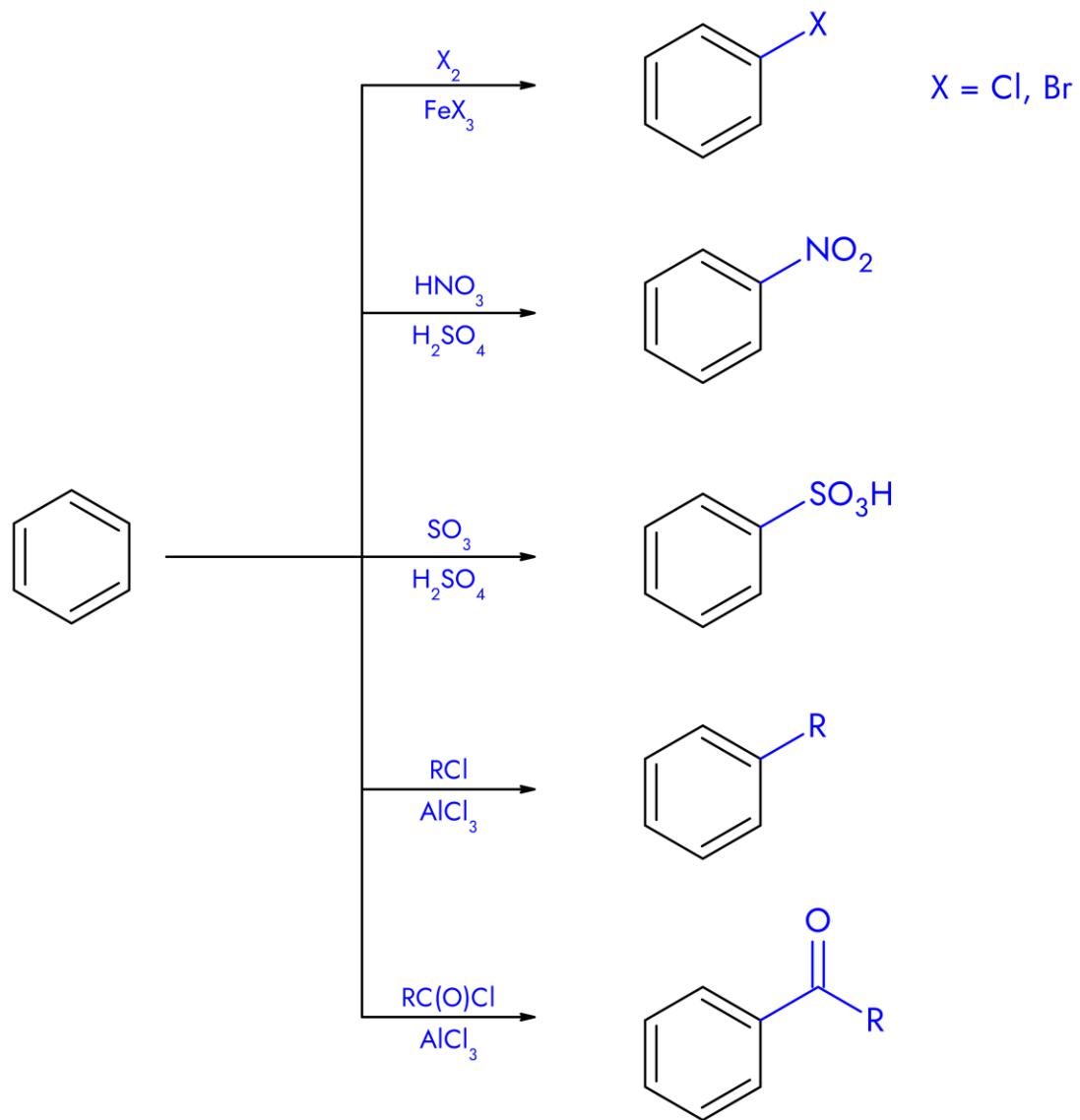
Pierścień płaski - 2D;

dł. $C\equiv C$ ok. 139 pm;

φ : 120° ;



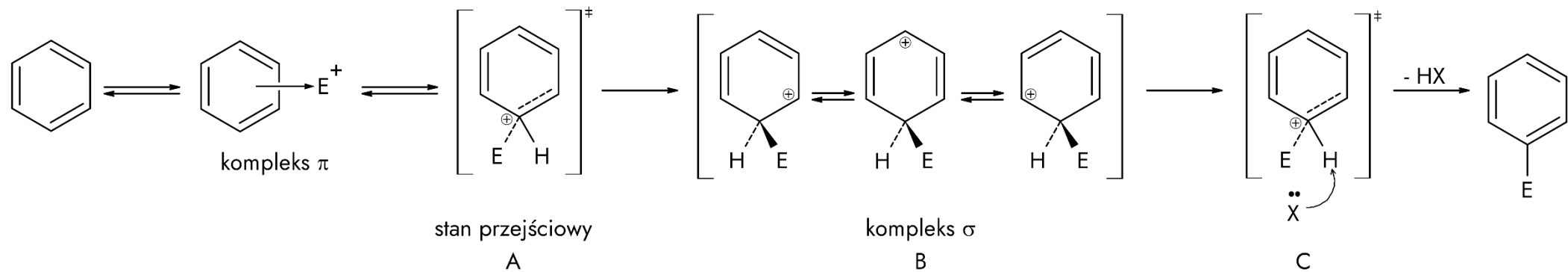
Reakcja substytucji elektrofilowej



S_E można wprowadzić do pierścienia:

- Halogen - X (X = -F, -Cl, -Br, -I);
- Grupę nitrową (-NO₂);
- Grupę sulfonową (-SO₃H);
- Grupę alkilową (-R);
- Grupę acylową (-COR)
- Hydroksylową (-OH);

Reakcja substytucji elektrofilowej



Substytucja elektrofilowa:

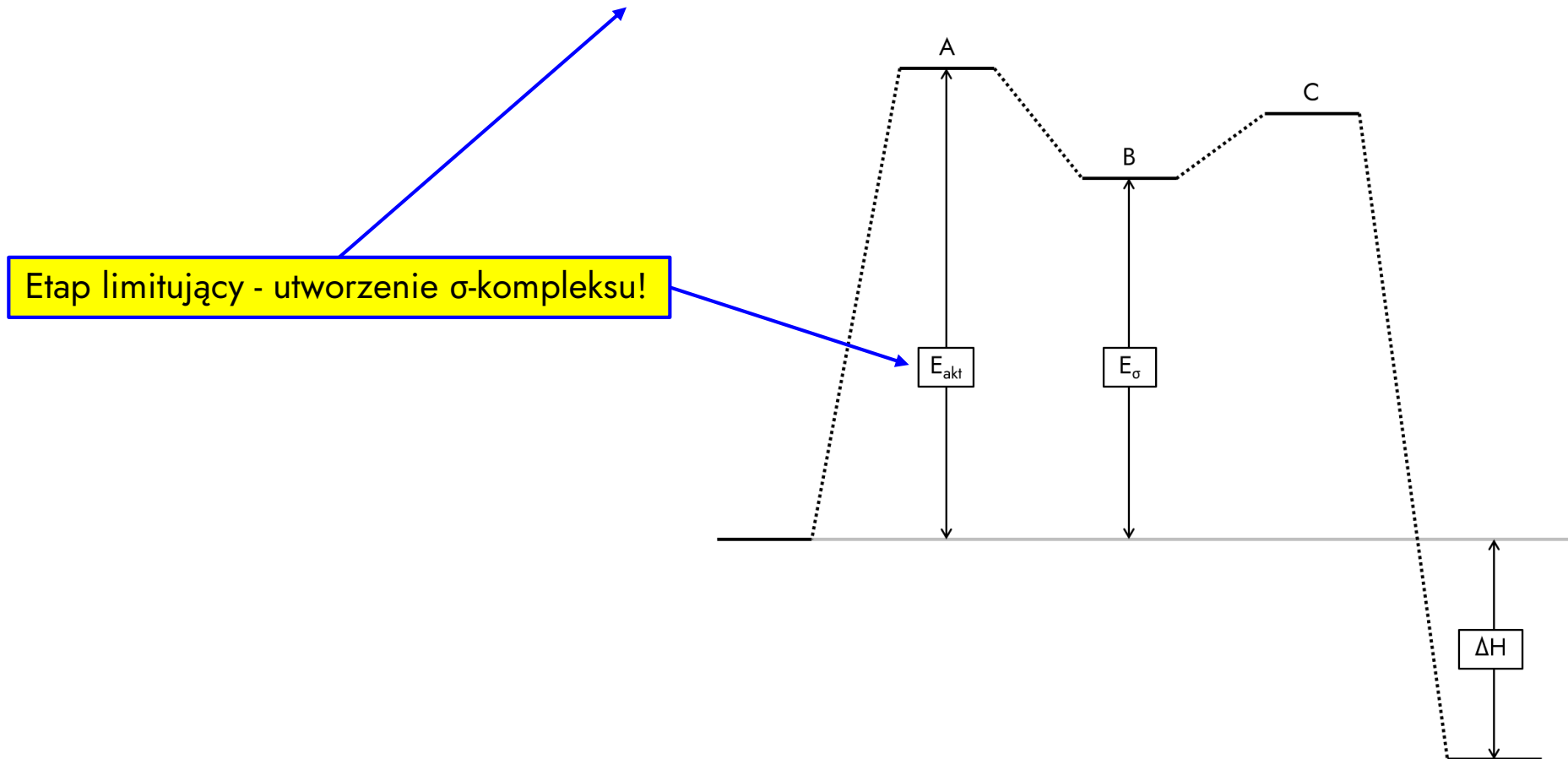
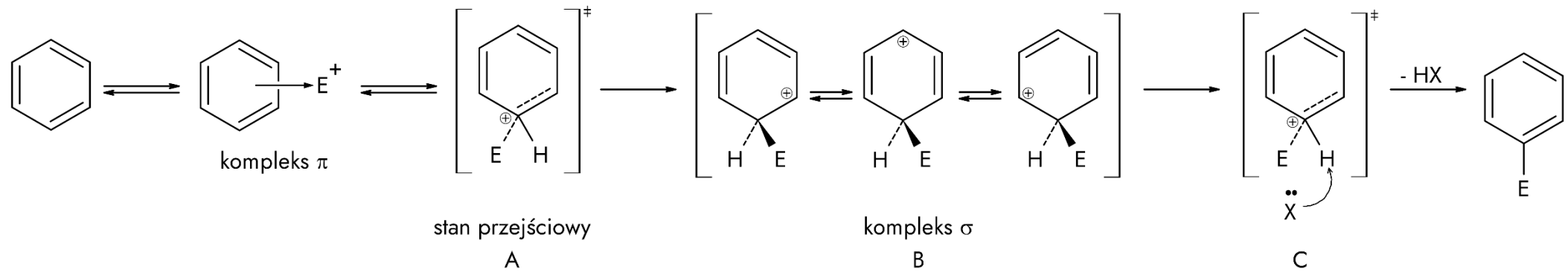
- duża gęstość elektronów $\pi \Rightarrow$ oddziaływanie z elektrofilami ($+\delta/+$);

Etap 1: elektrofil oddziałuje z elektronami π arenu, tworząc dalej niestabilny związek zwany kompleksem π (A);

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

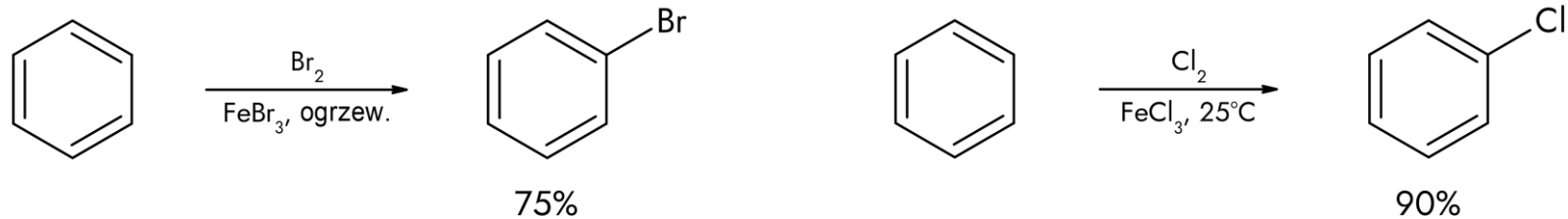
Etap 2: oderwanie protonu (C), co prowadzi do powstania produktu aromatycznego

Reakcja substytucji elektrofilowej

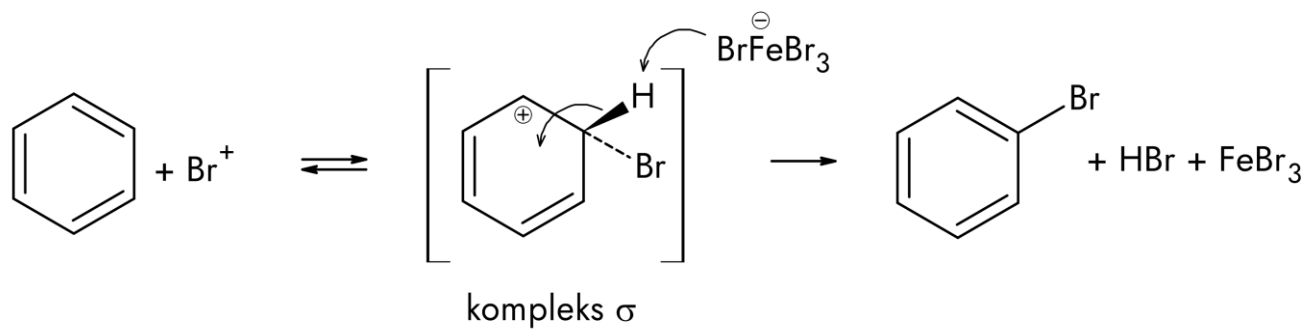
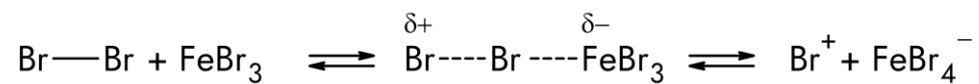


Reakcje związków aromatycznych - halogenowanie

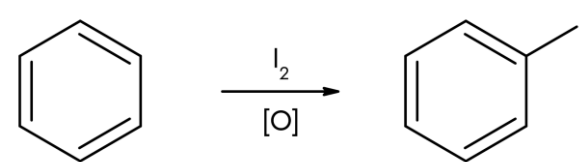
bromowanie i chlorowanie:



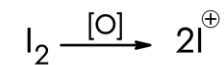
Wytworzenie elektrofila:



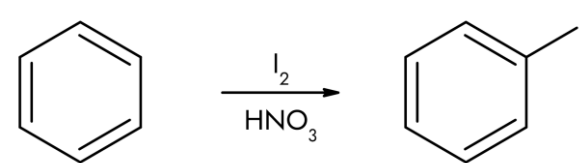
jodowanie:



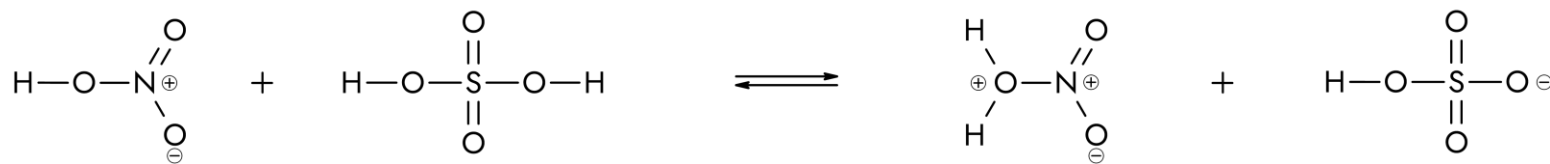
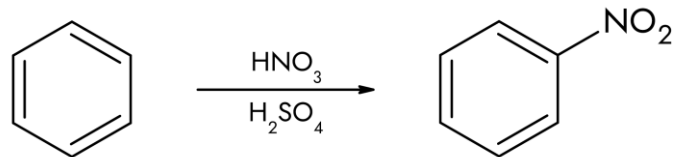
Wytworzenie elektrofila:



[O] = HNO_3 , MnO_2 lub NaIO_3 , CuCl_2

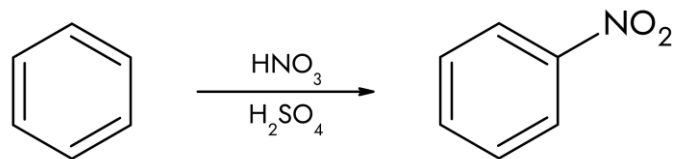


Reakcje związków aromatycznych - nitrowanie

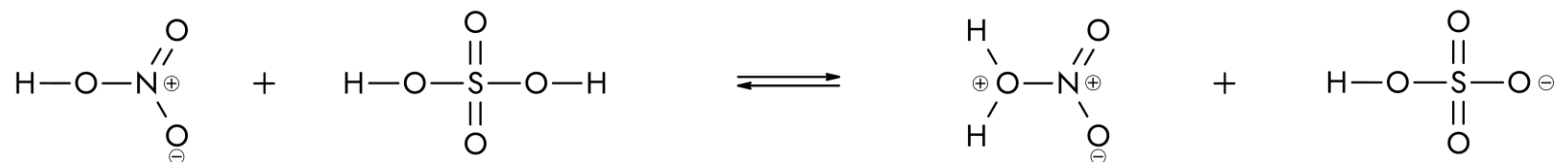


- źródłem elektrofilu jest, w zależności od reaktywności arenu,
 - stężony (65-proc.) kwas azotowy(V);
 - „dymiący” (> 95-proc.) kwas azotowy(V)
- katalizator: stężony kwas siarkowy(VI).
 - ułatwia powstawanie elektrofilu, tj. jonu nitroniowego
- $\text{pK}_a(\text{HNO}_3) = -1,4$
- $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = -9$
- HNO_3 słabszy kwas (formalnie zasada)
- protonowanie HNO_3 sprzyja wytworzeniu NO_2^+
- bez H_2SO_4 nitrowanie zachodzi bardzo wolno

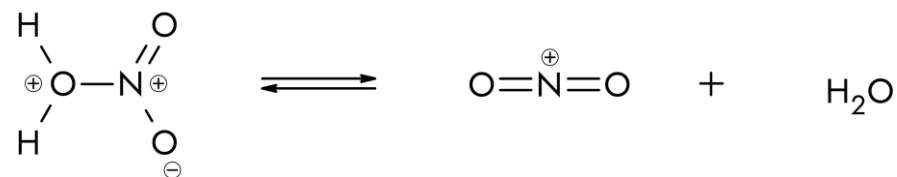
Reakcje związków aromatycznych - nitrowanie



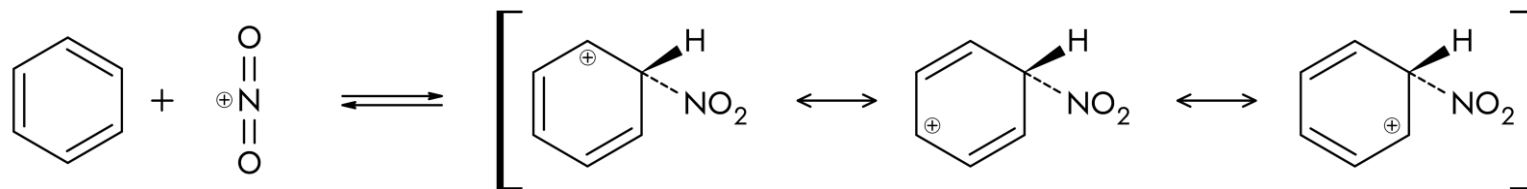
Protonowanie



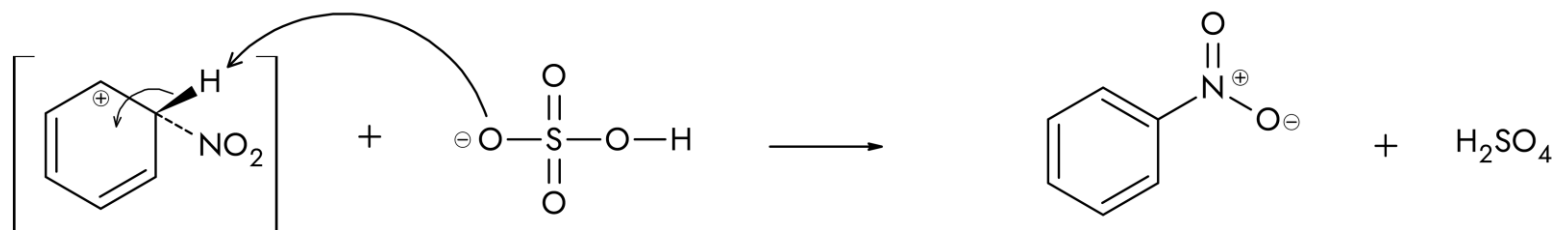
Wytworzenie elektrofilu



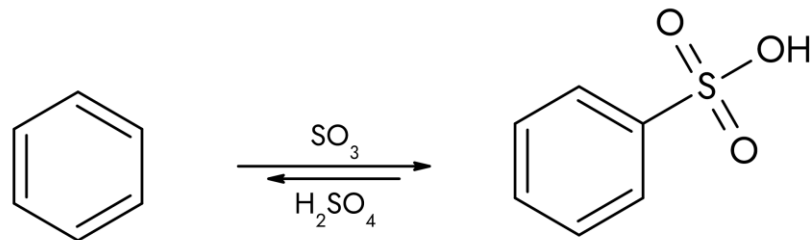
Powstanie kompleksu σ



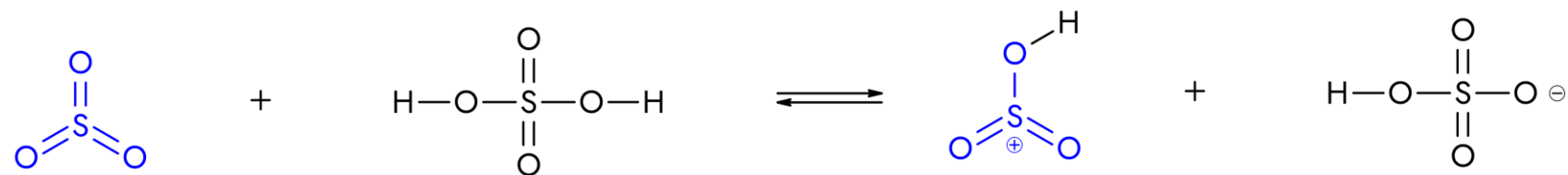
Podstawienie i powrót do aromatyczności



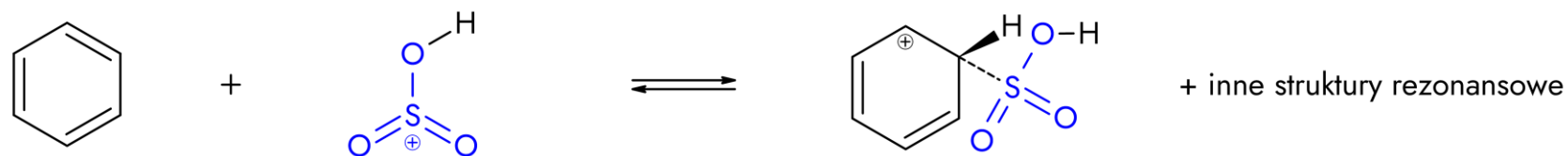
Reakcje związków aromatycznych - sulfonowanie



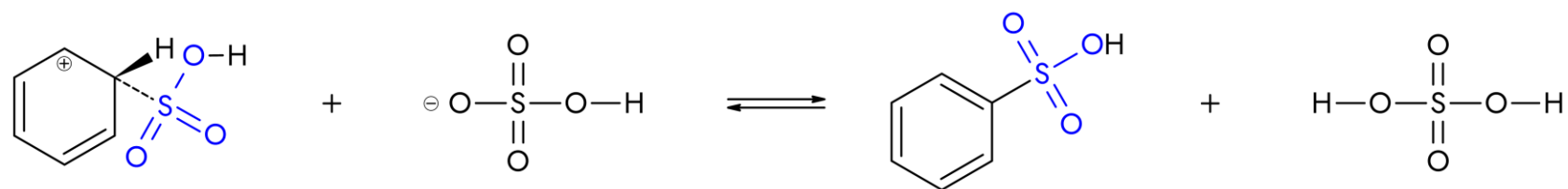
Wytworzenie elektrofili



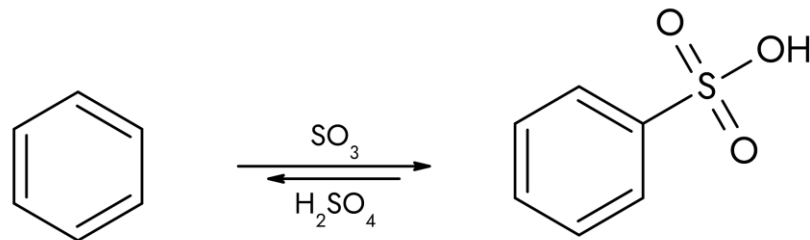
Powstanie kompleksu σ



Podstawienie i powrót do aromatyczności

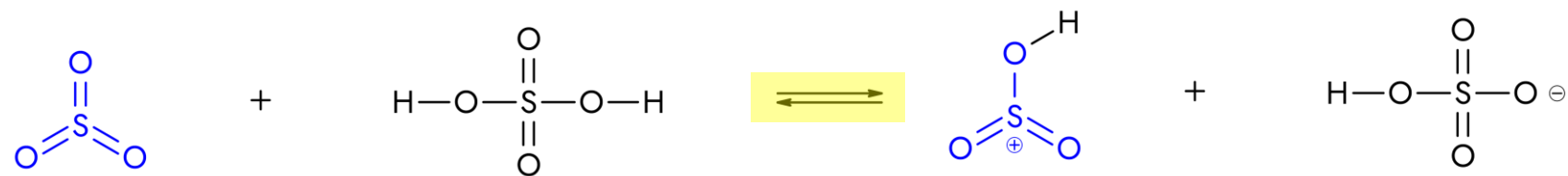


Reakcje związków aromatycznych - sulfonowanie

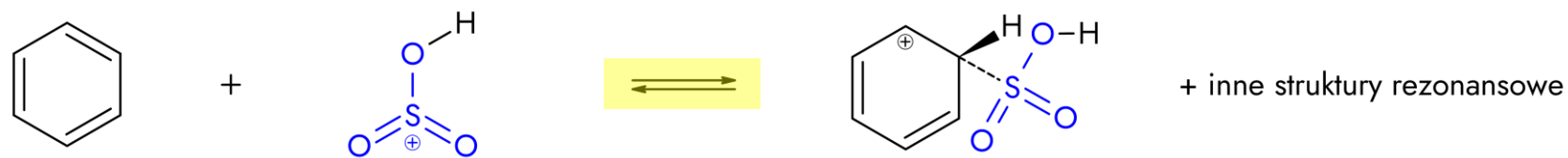


**SULFONOWANIE JEST PROCESEM
ODWRACALNYM,
W OBECNOŚCI: H_2SO_4 (rozcz.) + ΔT**

Wytworzenie elektrofilu



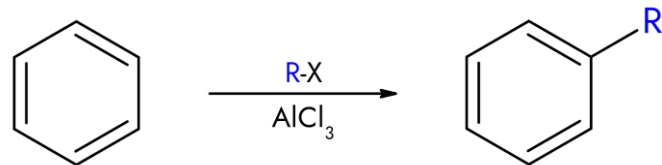
Powstanie kompleksu σ



Podstawienie i powrót do aromatyczności

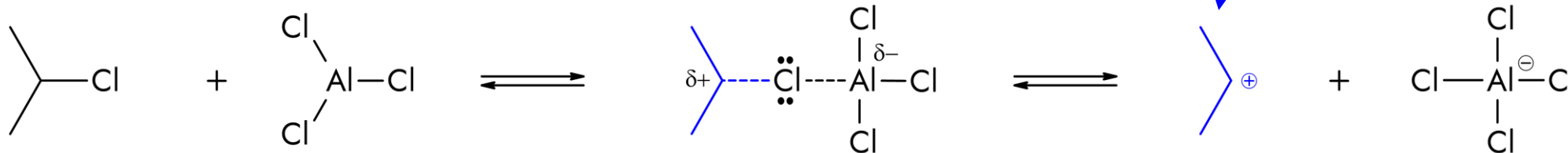


Reakcje związków aromatycznych – alkirowanie Friedla-Craftsa

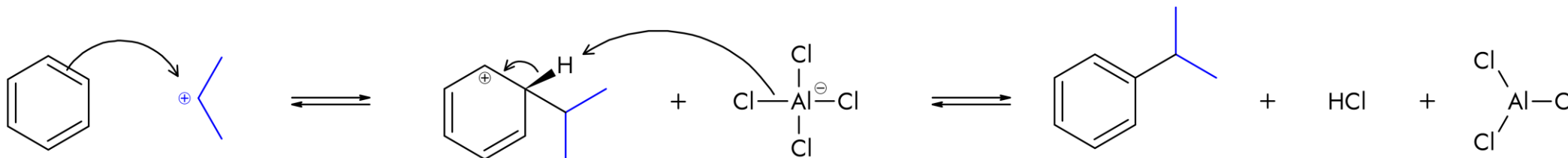


karbokation może ulec przegrupowaniu
najpoważniejsza (nie jedyna) wada metody

Wytworzenie elektrofila

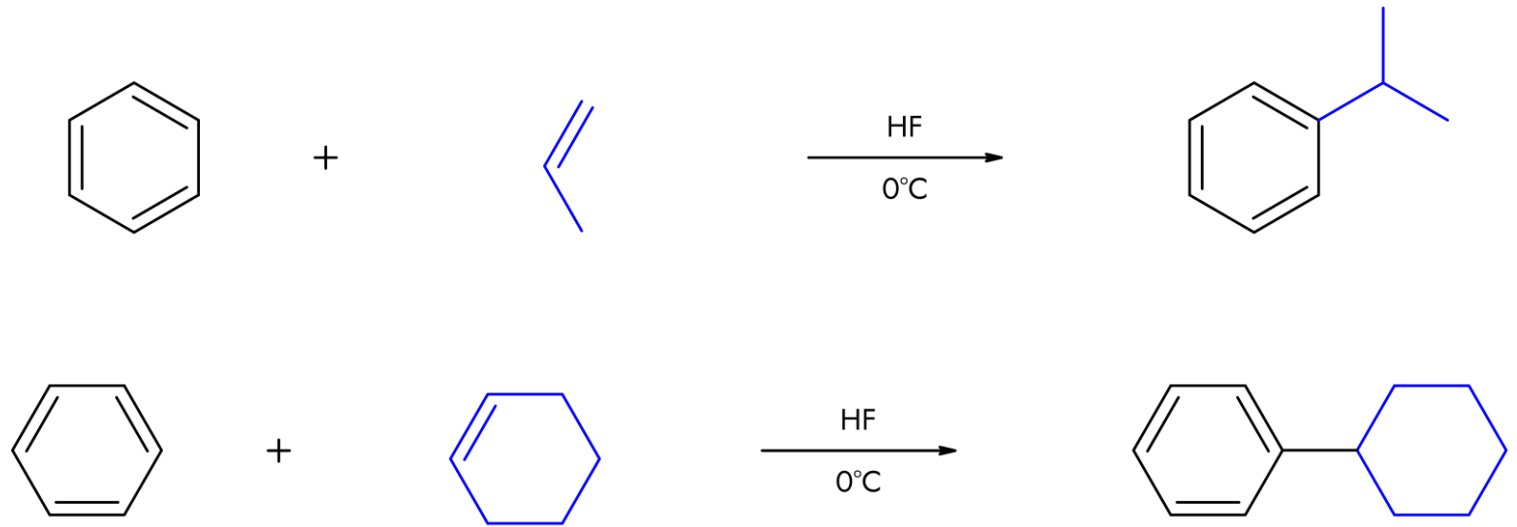


Podstawienie

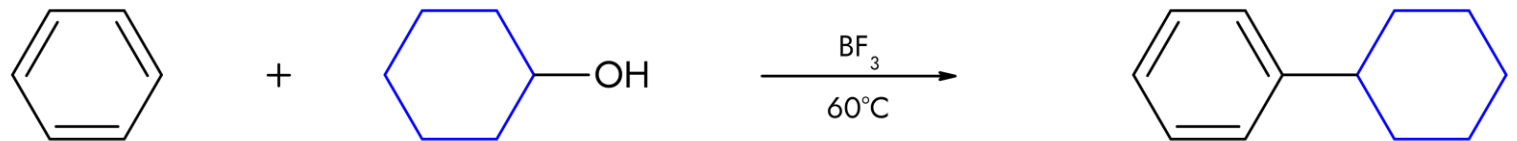


Reakcje związków aromatycznych – alkirowanie Friedla-Craftsa

mieszanina alkenu i kwasu

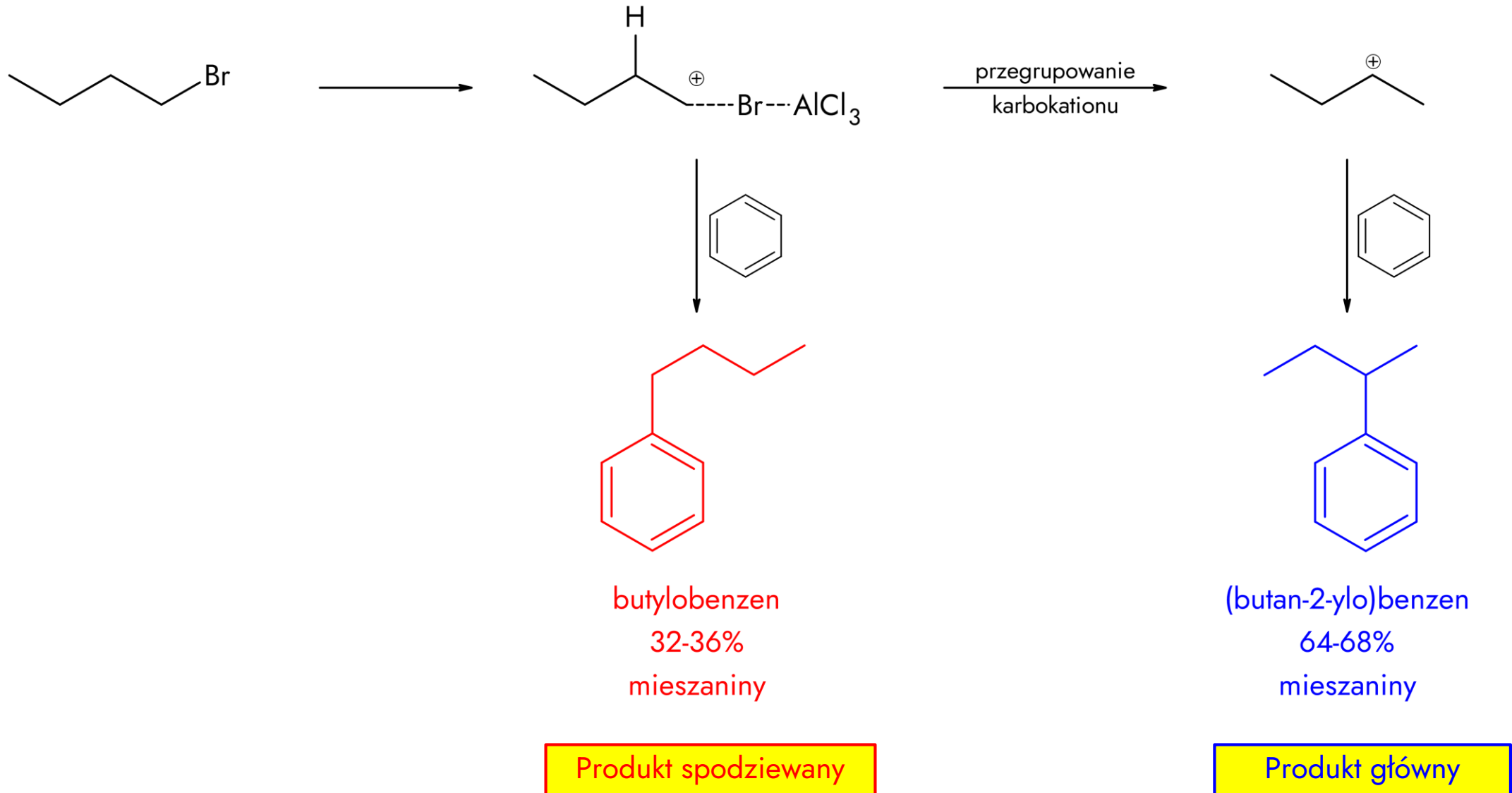


mieszanina alkoholu i kwasu



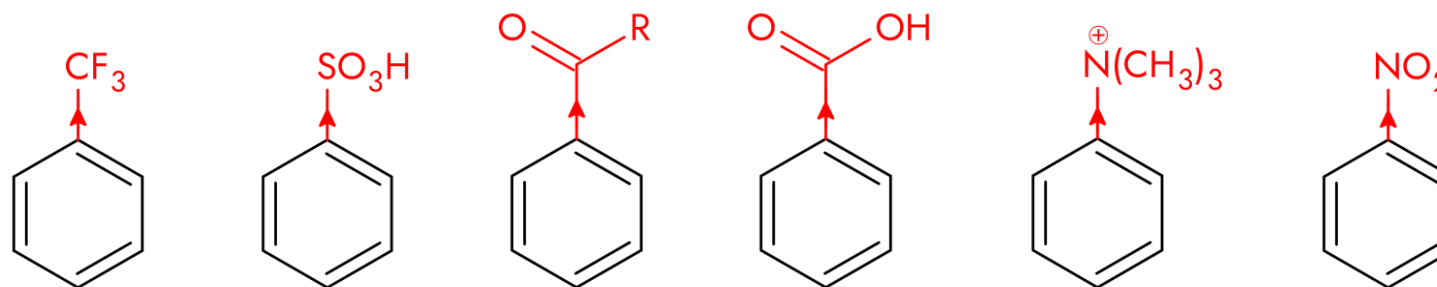
Reakcje związków aromatycznych – alkirowanie Friedla-Craftsa

Ograniczenia reakcji Friedla-Craftsa - **Przegrupowania karbokationów (izomeryzacja elektrofiliu):**



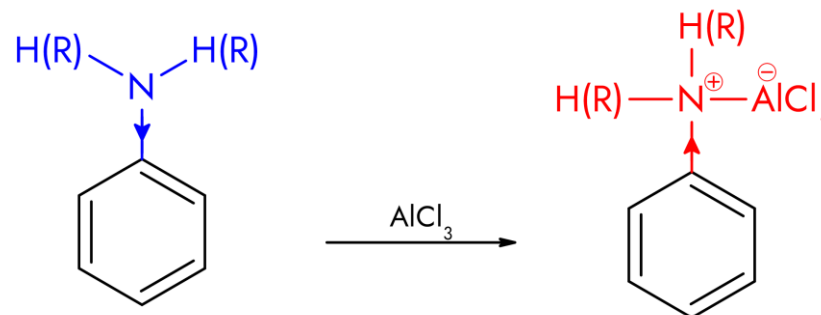
Reakcje związków aromatycznych – alkirowanie Friedla-Craftsa

Ograniczenia reakcji Friedla-Craftsa – Niska reaktywność niektórych związków aromatycznych:



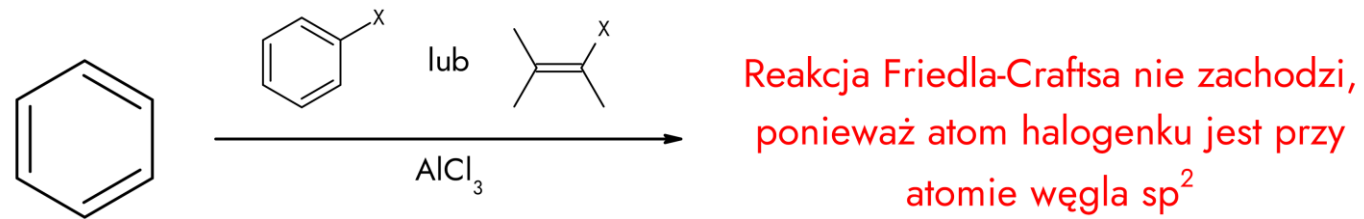
- deficyt elektronów w pierścieniu aromatycznym;
- podstawniki wyciągają elektrony z pierścienia jego nukleofilowość (zdelokalizowany ładunek ujemny)

Możliwa zmiana charakteru grupy pod wpływem katalizatora!!

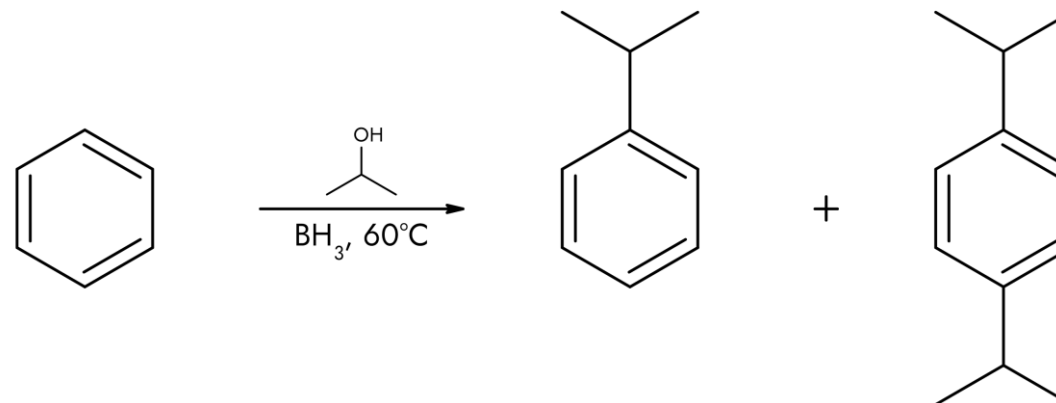


Reakcje związków aromatycznych – alkirowanie Friedla-Craftsa

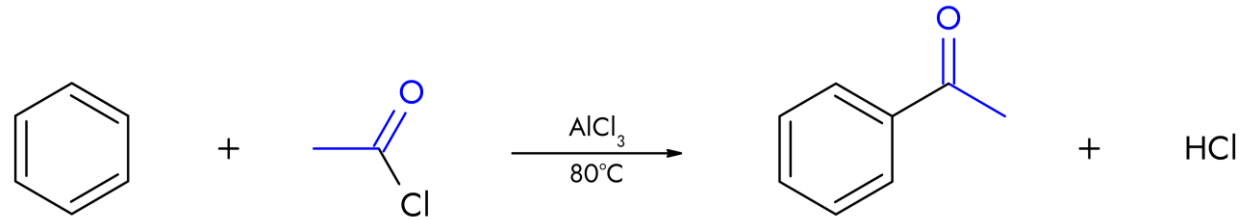
Ograniczenia reakcji Friedla-Craftsa – Brak reaktywności halogenków arylowych i winylowych



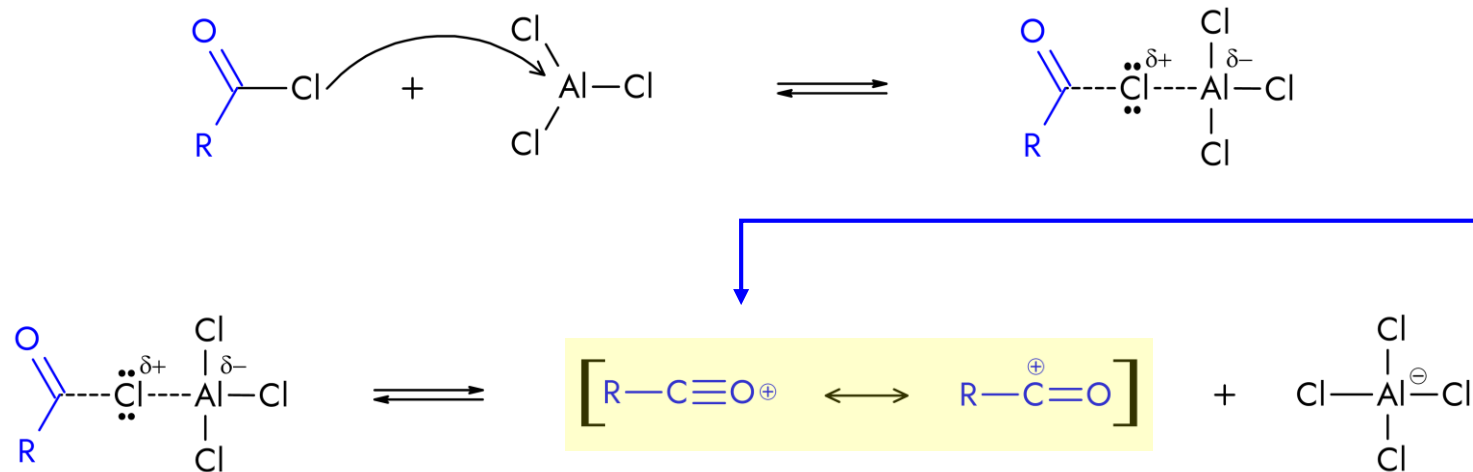
Ograniczenia reakcji Friedla-Craftsa – Tendencja do polalkilowania



Reakcje związków aromatycznych – acylowanie Friedla-Craftsa

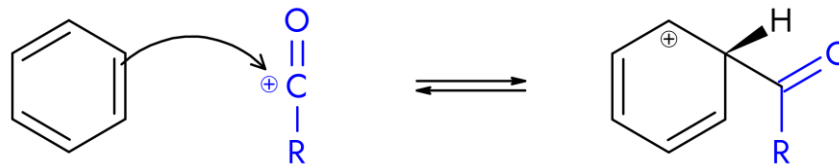


Wytworzenie elektrofila



Jony acyliowe nie ulegają przegrupowaniu!!!
Stabilizacja rezonansem!

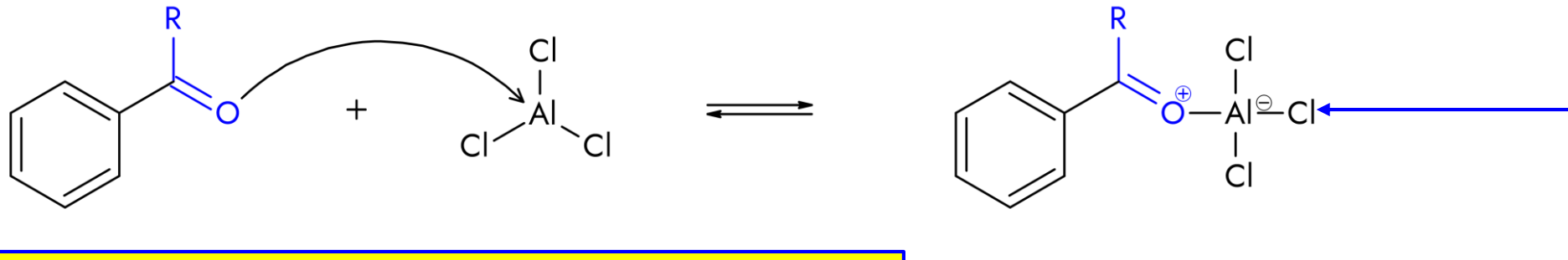
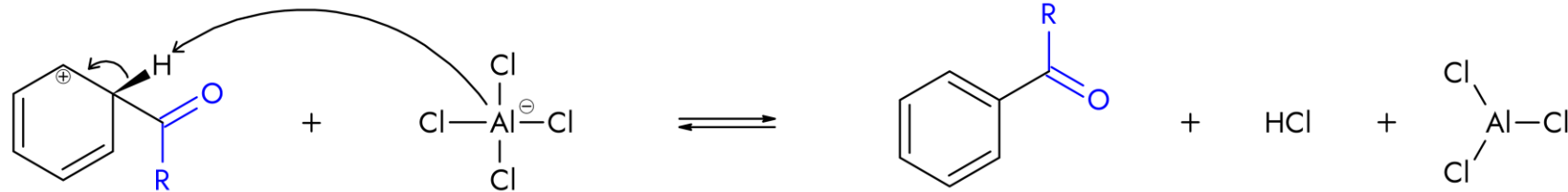
Podstawienie z utworzeniem jonu areniowego



Grupa $\text{C}(\text{O})\text{R}$ - wyciąga elektrony - zapobiega polalkilowaniu

Reakcje związków aromatycznych – acylowanie Friedla-Craftsa

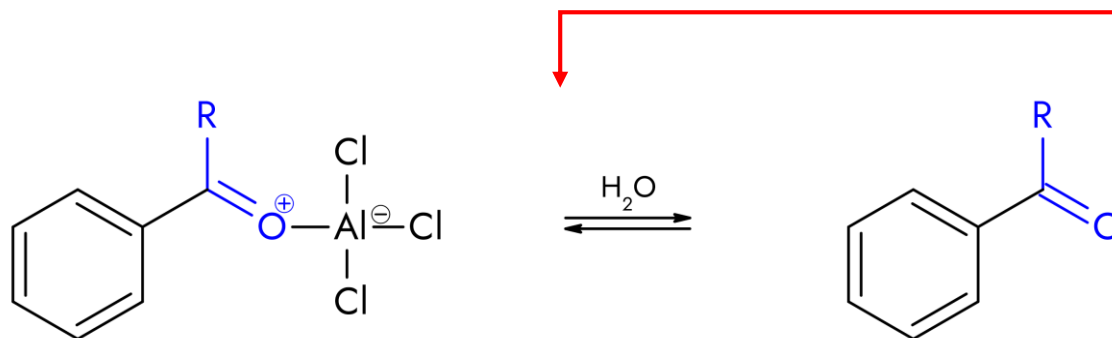
Usunięcie protonu prowadzi do powstania ketonu aryłowego



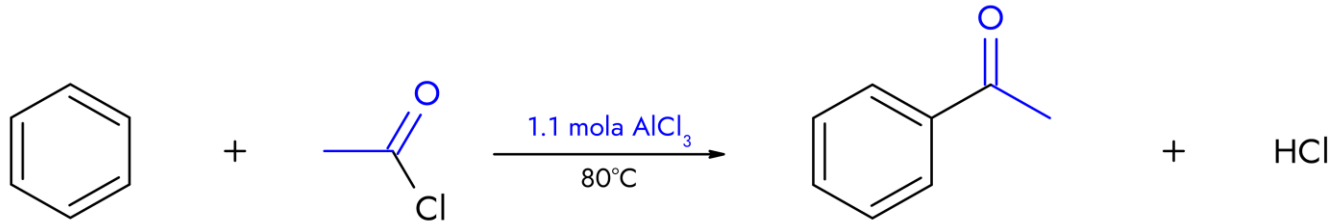
Keton reaguje jako kwas Lewisa z AlCl_3 do kompleksu

występowanie produktu w postaci kompleksu z AlCl_3 ma konsekwencje w praktyce:

- konieczność użycia R(O)Cl i AlCl_3 w odpowiedniej proporcji molowej ok.: 1,1 : 1
- konieczność rozkładu kompleksu keton- AlCl_3 w celu wydzielenia produktu reakcji (ketonu)

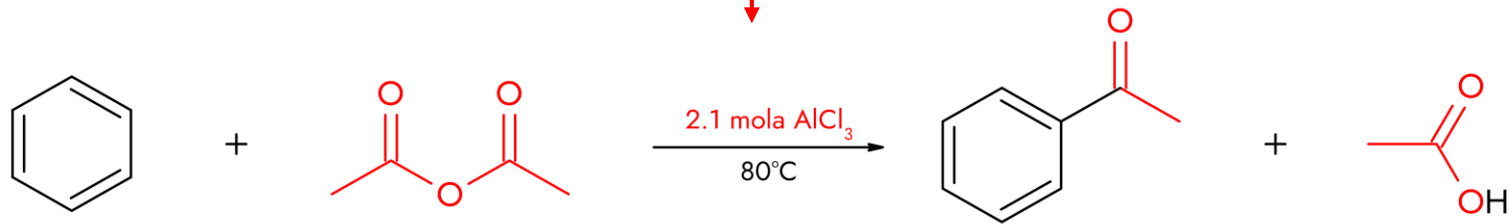


Reakcje związków aromatycznych – acylowanie Friedla-Craftsa, za pomocą chlorku lub bezwodnika kwasowego



chlorki kwasowe
są bardziej reaktywne niż
bezwodniki kwasowe

- AlCl_3 jako reagent a nie katalizator,
- stosunek molowy benzenu względem:
 - chlorku kwasowego (1,1 : 1)!!!
 - bezwodniku (2,1 : 1)!!!



Reakcje związków aromatycznych – alkilowanie vs. acylowanie Friedla-Craftsa

Alkilowanie F-C

Wady	1. Przegrupowanie karbokationu alkilowego (elektrofila)
	2. Polialkilowanie - grupa alkilowa ma charakter elektronodonorowy - wprowadzenie pierwszej grupyalkilowej zwiększa podatność pierścienia benzenowego na dalsze podstawienie elektrofilowe; polialkilowanie ogranicza stosowanie dużego nadmiaru benzenu w stosunku do RCl
	3. Reakcji ulegają tylko pochodne benzenu z podstawnikami: -R - alkil; -OR - alkoksyl, X - halogen (-Cl, -Br, -F)
Zalety	Stosowanie kwasu Lewisa w małej ilości

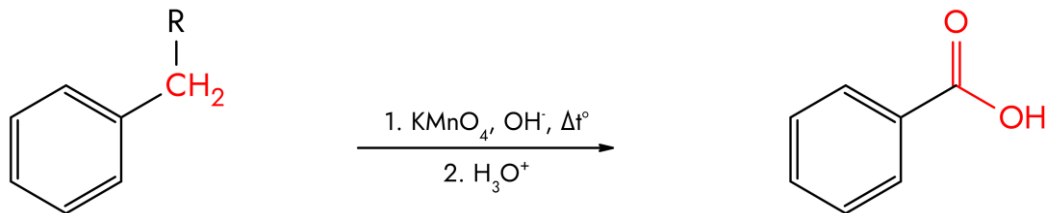
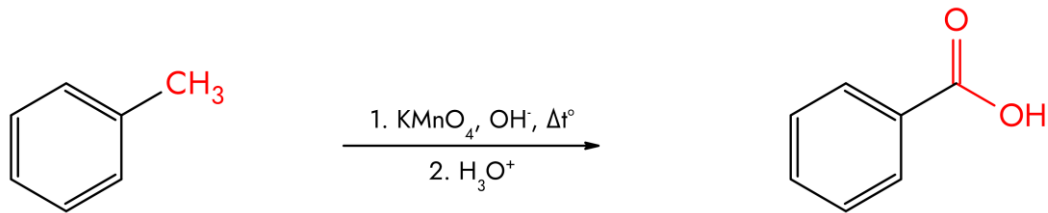
Acylowanie F-C

Wady	1. Stosowanie kwasu Lewisa w ilości ponadstechiometrycznej
	2. Niemożność syntezy aldehydu benzoowego (chlorek formylu nie istnieje), syntezę trzeba wykonać w innych warunkach
	3. Reakcji ulegają tylko pochodne benzenu z podstawnikami: -R - alkil, -OR - alkoksyl, X - halogen (-Cl, -Br, -F)
Zalety	Brak przegrupowania kationu acyliowego (elektrofila)
	2. Brak poliacylowania - grupa acylowy ma charakter elektronoakceptorowy – wprowadzenie pierwszej grupy acylowej zmniejsza podatność pierścienia benzenowego na dalsze podstawienie elektrofilowe
	3. Możliwość redukcji ketonów alkilowo-arylowych do odpowiednich alkilobenzenów (nieдоступnych przez alkilowanie F.-C. z powodu przegrupowania karbokationu)

Reakcje związków aromatycznych – reakcje w łańcuchu bocznym - utlenianie

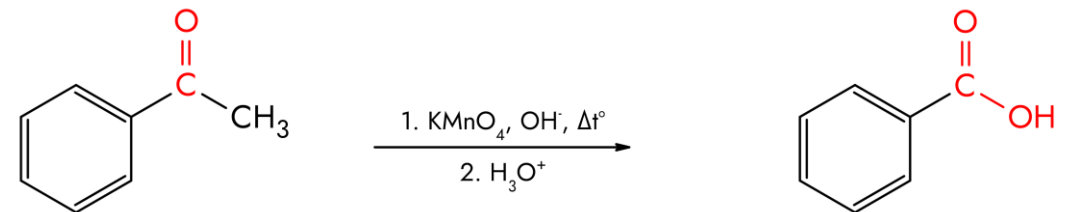
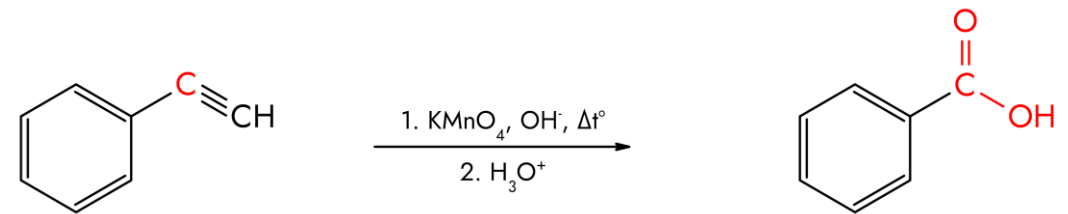
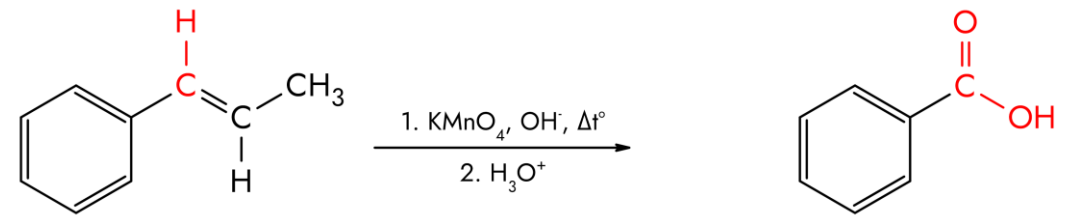
Utleniacz: KMnO_4 , OH^- , Δ lub $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4

Podstawniki alkilowe:



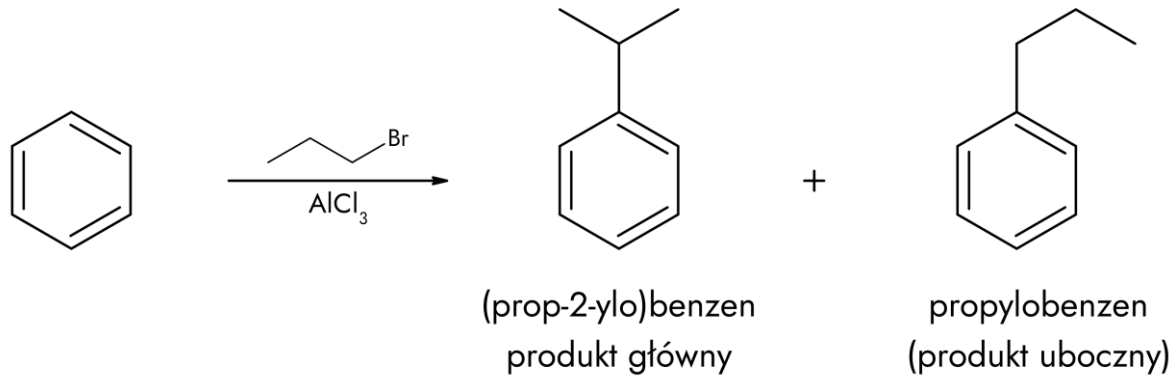
- Początek na benzyłowym atomie C - oderwanie atomu H,
- Nie ulegają podstawniki z 4° węglem benzyłowym

Podstawniki alkenylowe, alkinowe i grupy poboczne:

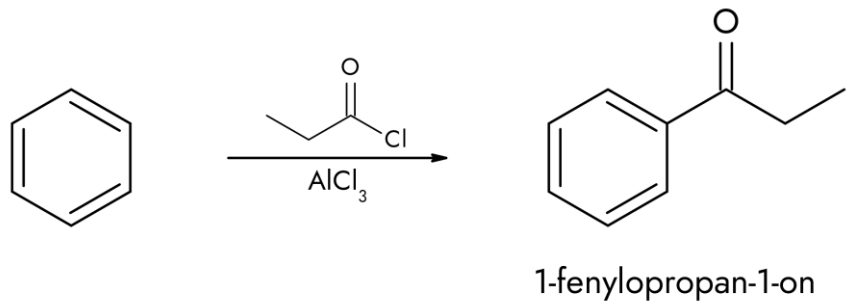


Reakcje związków aromatycznych – reakcje w łańcuchu bocznym – redukcja – rada na przegrupowanie

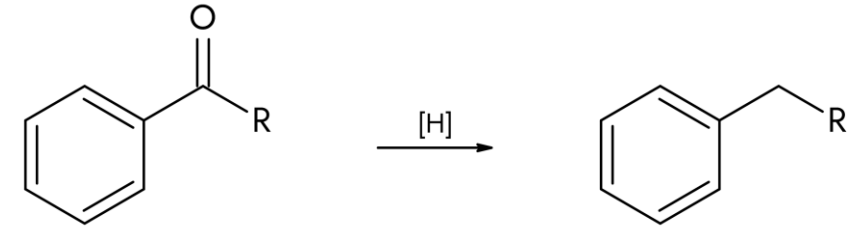
Alkilowanie F-C



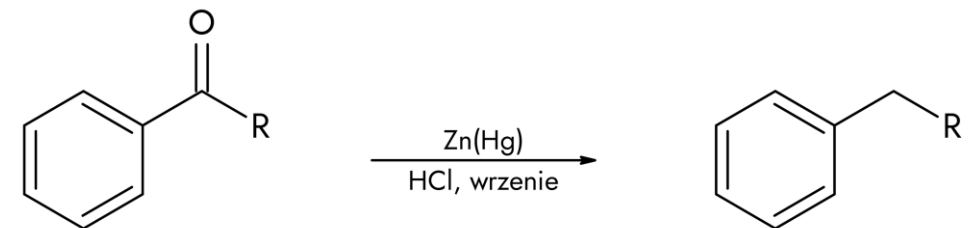
Acylowanie F-C



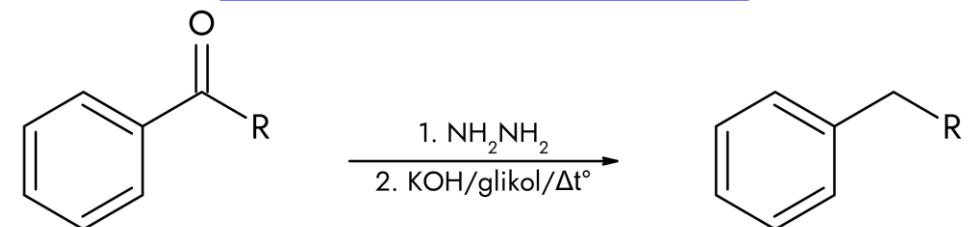
Redukcja związków karbonylowych:



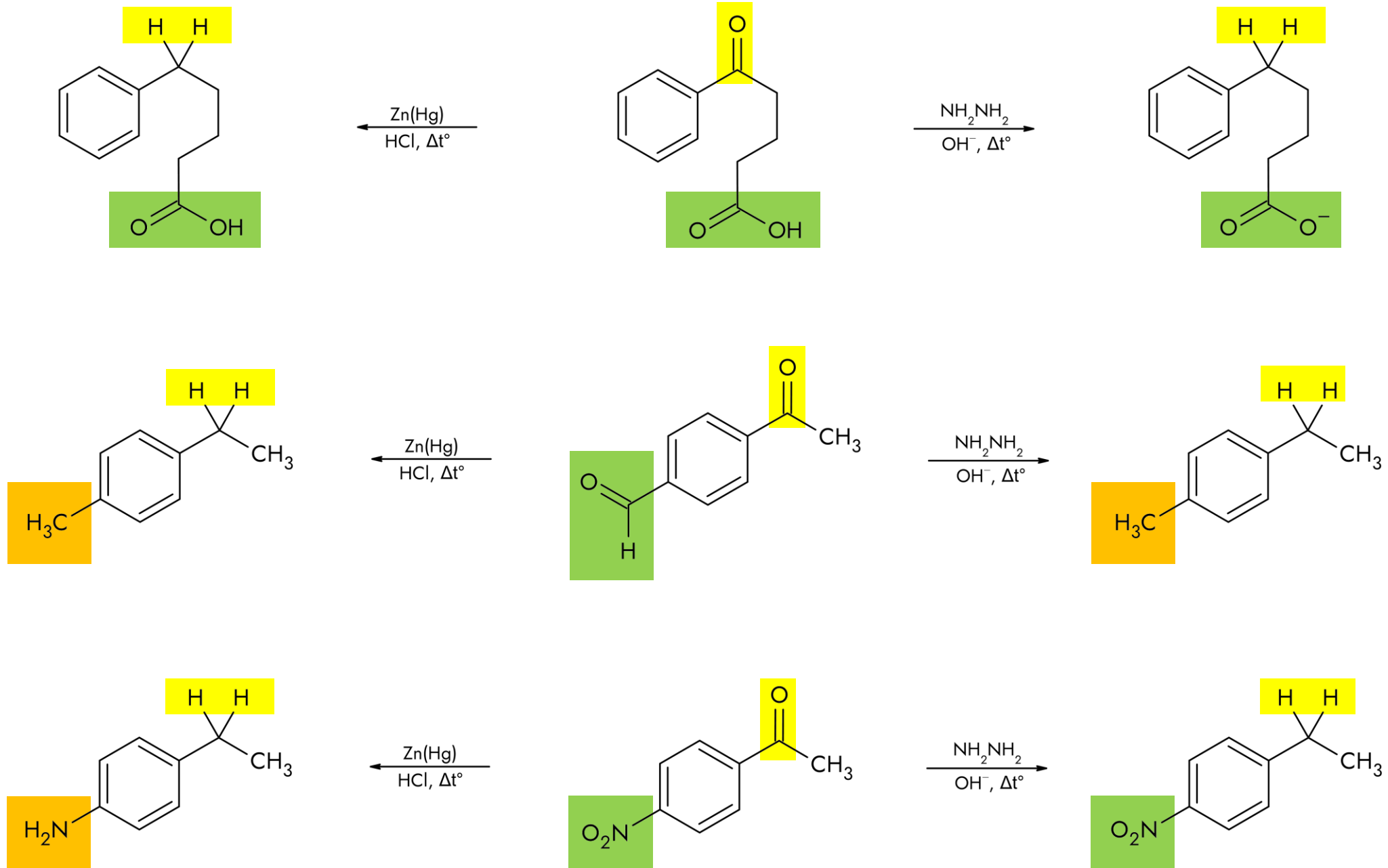
Redukcja Clemmensena:



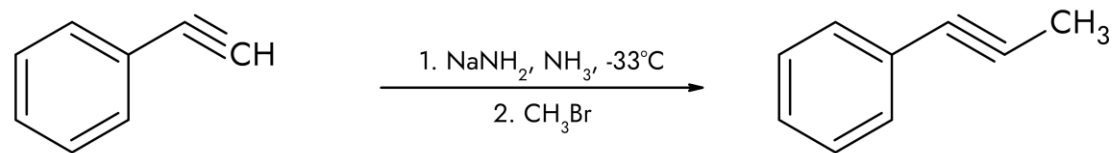
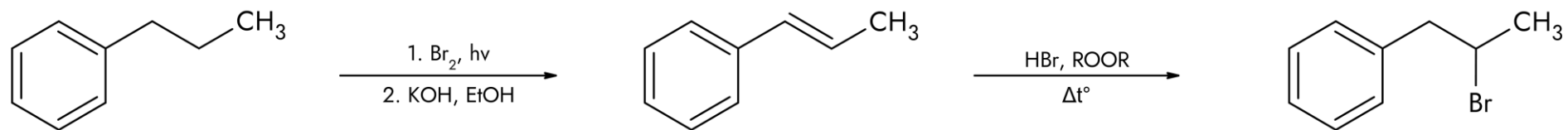
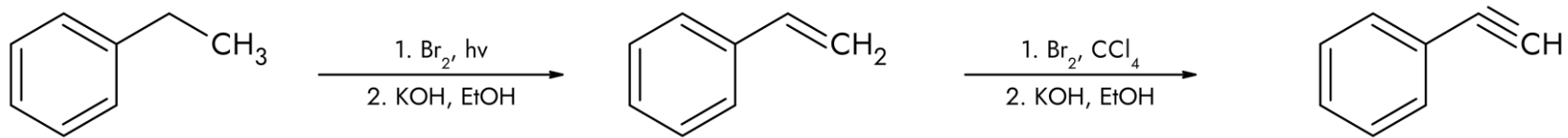
Reakcja Wolffa-Kiznera



Reakcje związków aromatycznych – dobór warunków reakcji redukcji ketonu alkilowo-arylowego

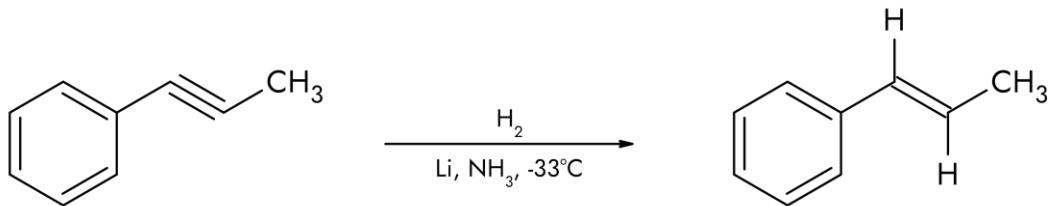
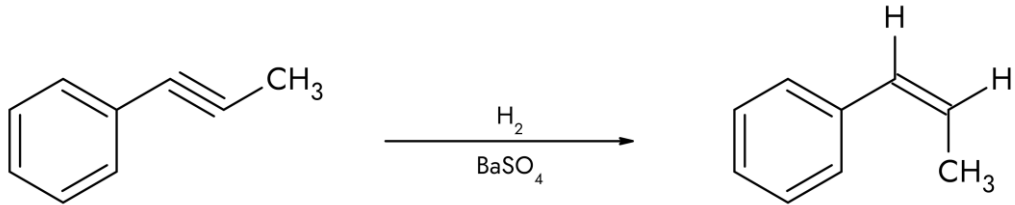


Reakcje związków aromatycznych – reakcje w łańcuchu bocznym - inne

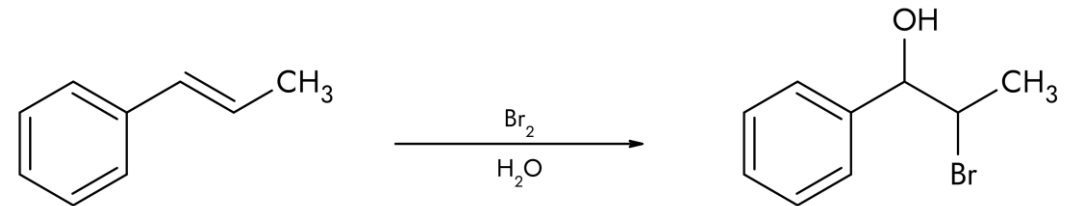
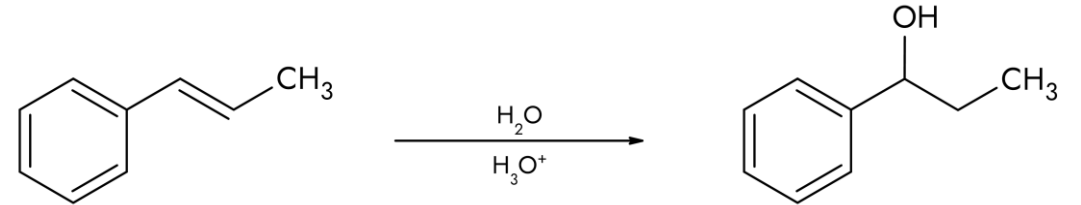


Reakcje związków aromatycznych – reakcje w łańcuchu bocznym - inne

Uwodornienie

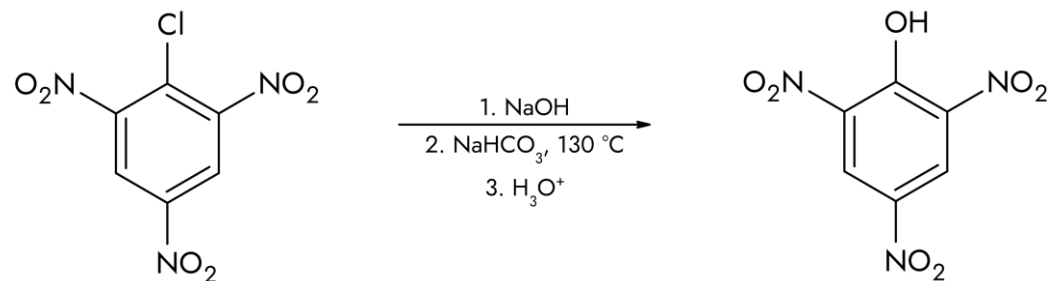
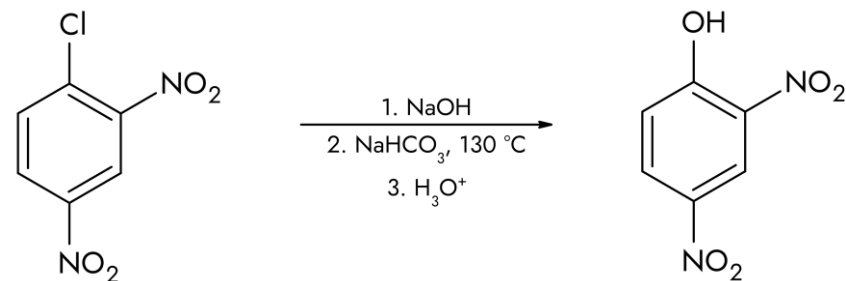
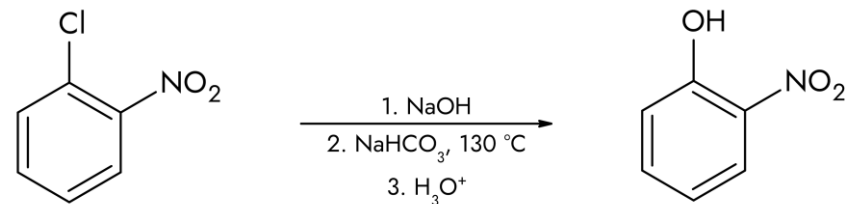
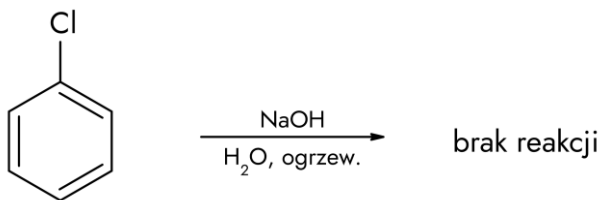


Reakcja z $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ i $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$



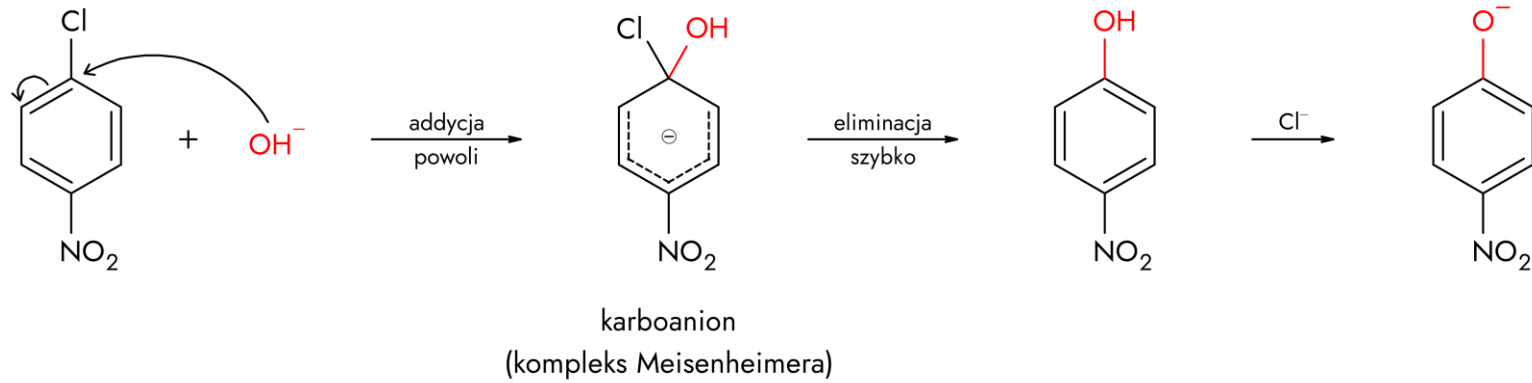
Reakcje związków aromatycznych – nukleofilowa substytucja aromatyczna

Wpływ grup silnie wyciągających elektrony

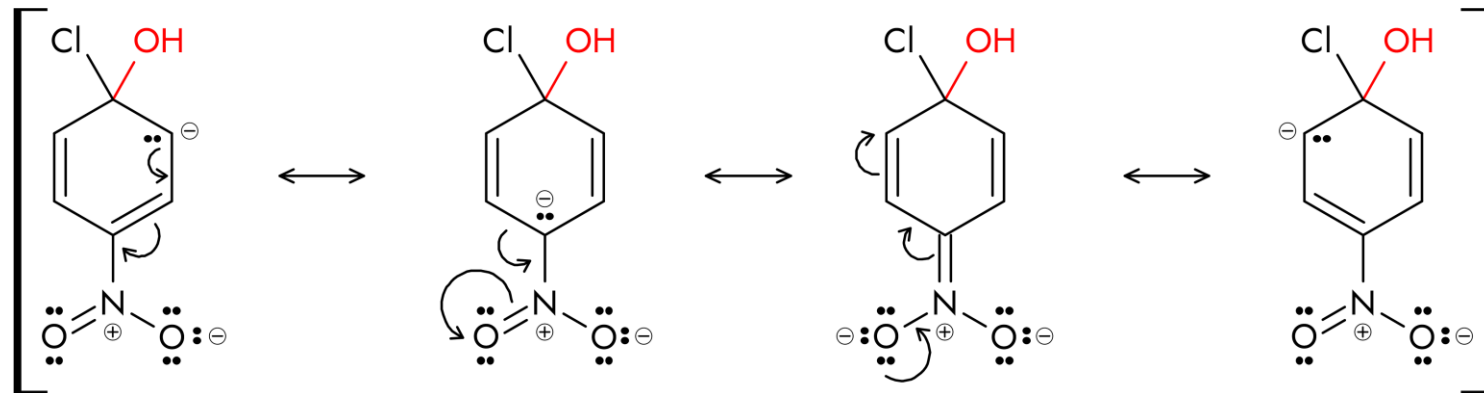


Reakcje związków aromatycznych – nukleofilowa substytucja aromatyczna

mechanizm:

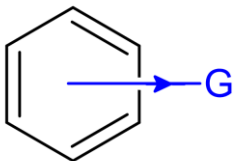


stabilność kompleksu σ

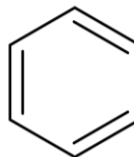


struktura najtrwalsza
ujemne ładunki na atomach tlenu

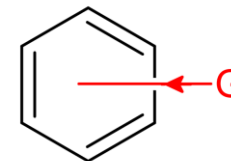
Reakcje związków aromatycznych – aktywacyjno-dezaktywacyjny wpływ podstawników



Charakter dezaktywacyjny – spadek gęstości elektronowej w pierścieniu



Poziom odniesienia



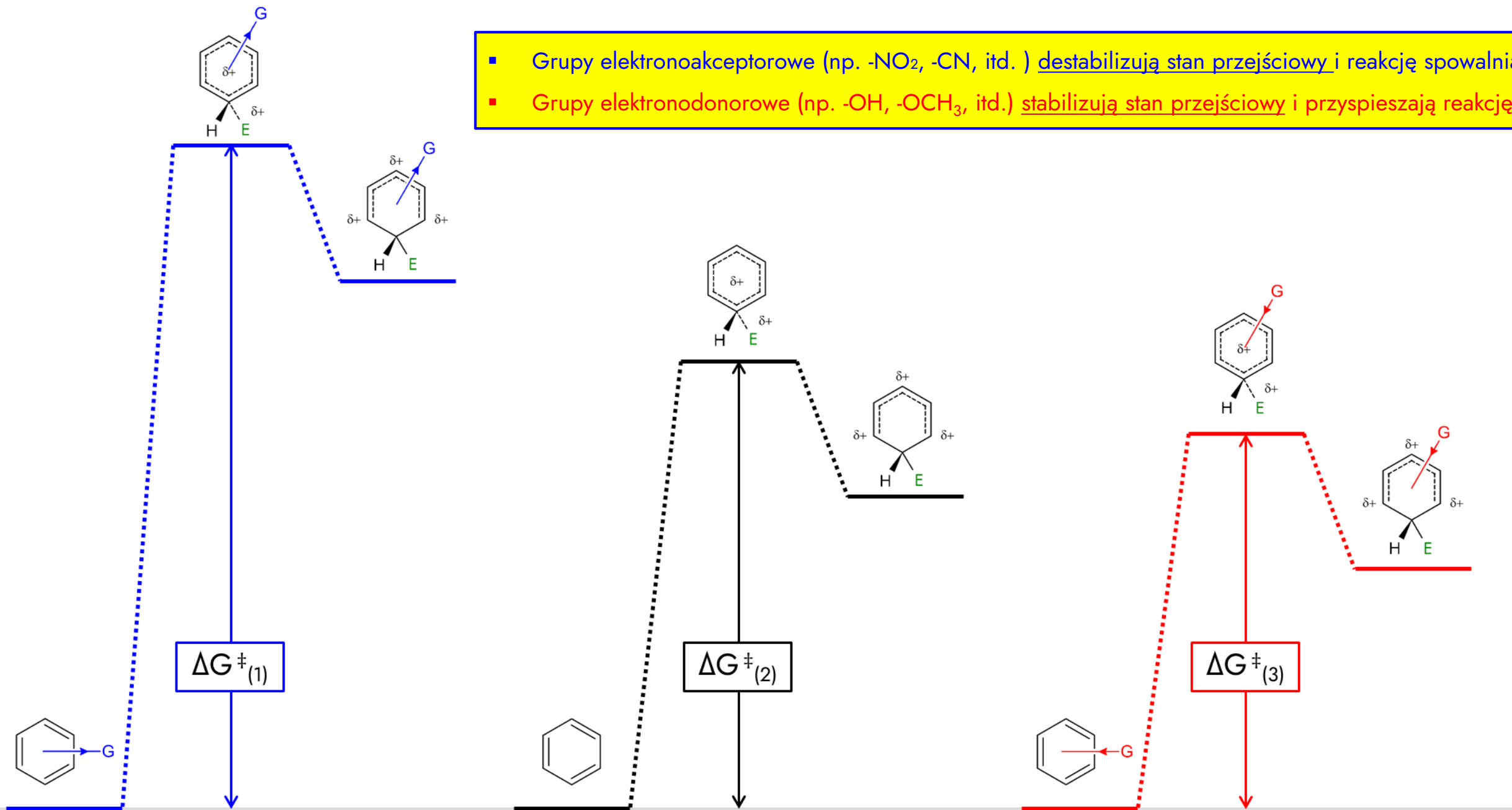
Charakter aktywacyjny – wzrost gęstości elektronowej w pierścieniu

Używając ogólnego symbolu G dla podstawników, można stwierdzić:

- G przyspiesza reakcję (jest aktywujący), gdy przekazuje elektrony do jonu areniowego.
- G spowalnia reakcję (jest dezaktywujący), gdy odbiera elektrony z jonu areniowego.

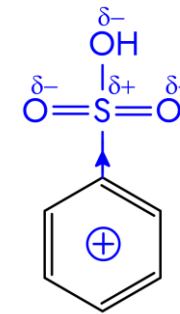
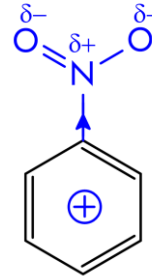
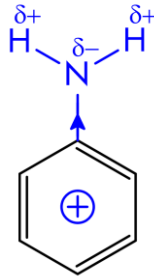
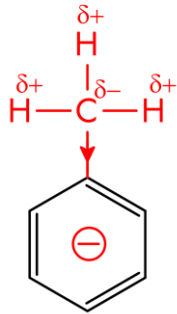
Reakcje związków aromatycznych – aktywacyjno-dezaktywacyjny wpływ podstawników

- Grupy elektronoakceptorowe (np. $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, itd.) destabilizują stan przejściowy i reakcję spowalniają.
- Grupy elektronodonorowe (np. $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, itd.) stabilizują stan przejściowy i przyspieszają reakcję.

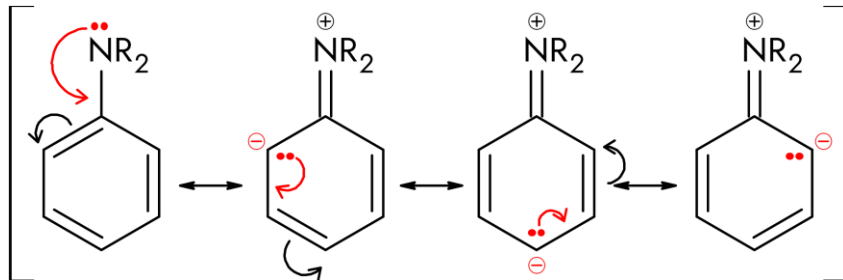


Reakcje związków aromatycznych – aktywacyjno-dezaktywacyjny wpływ podstawników

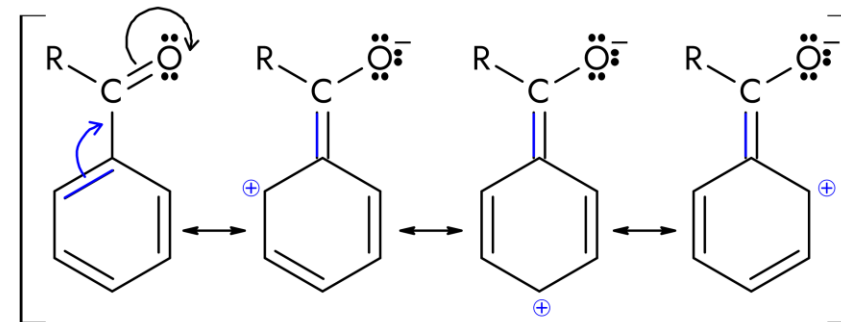
Efekty indukcyjne:



Efekty mezomeryczne:

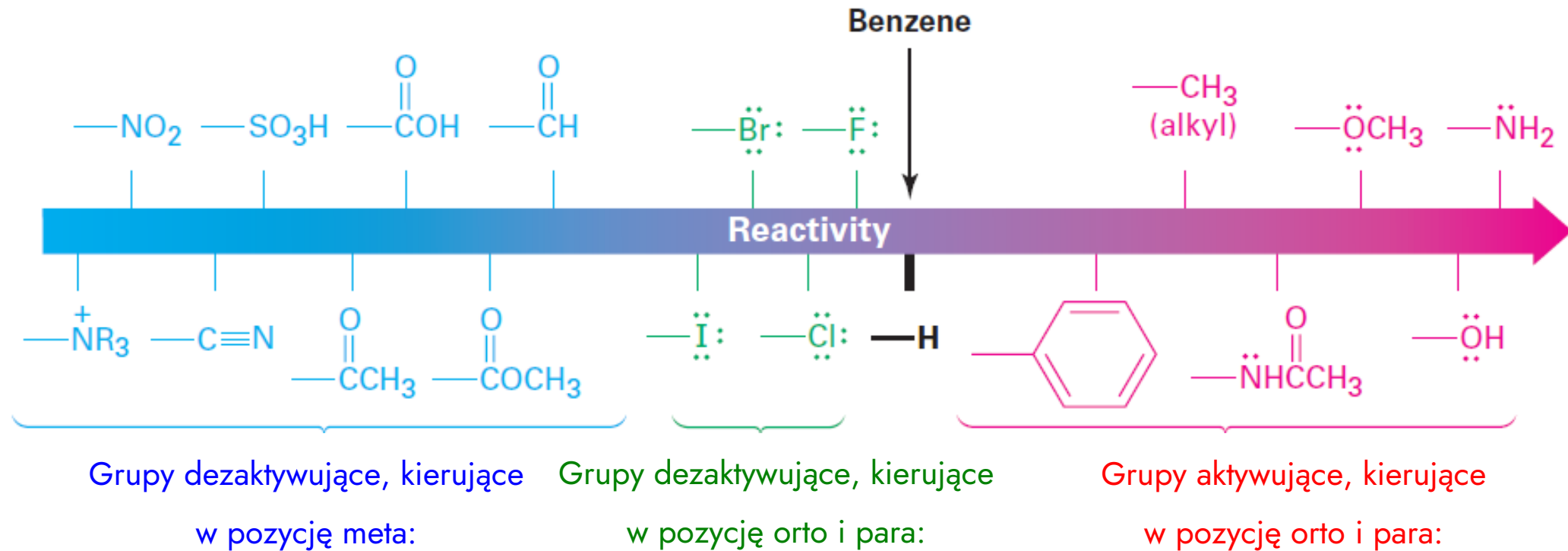


Elektrony są "dostarczane" do pierścienia
Efekt +M



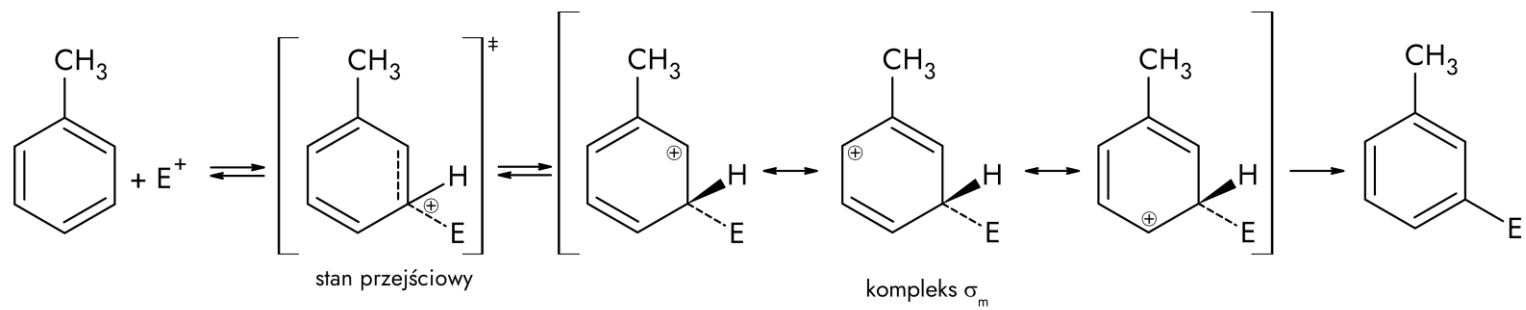
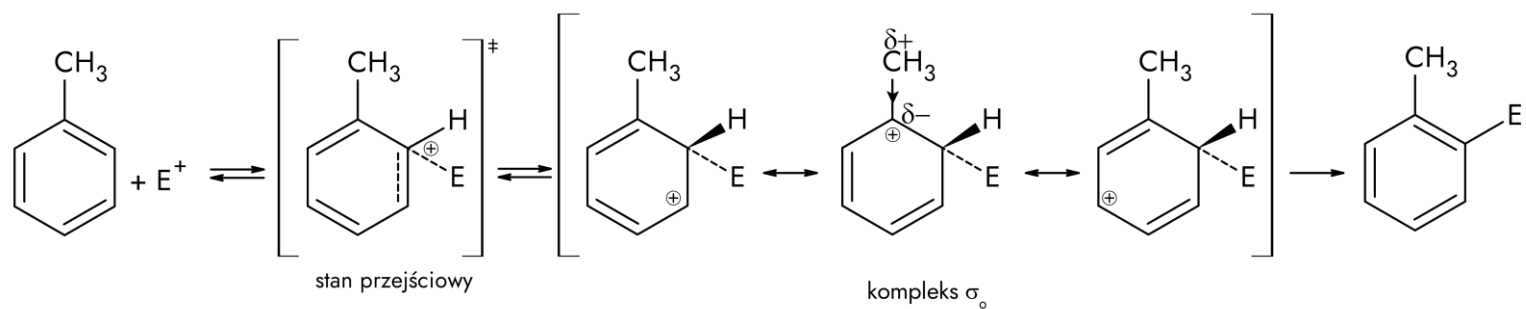
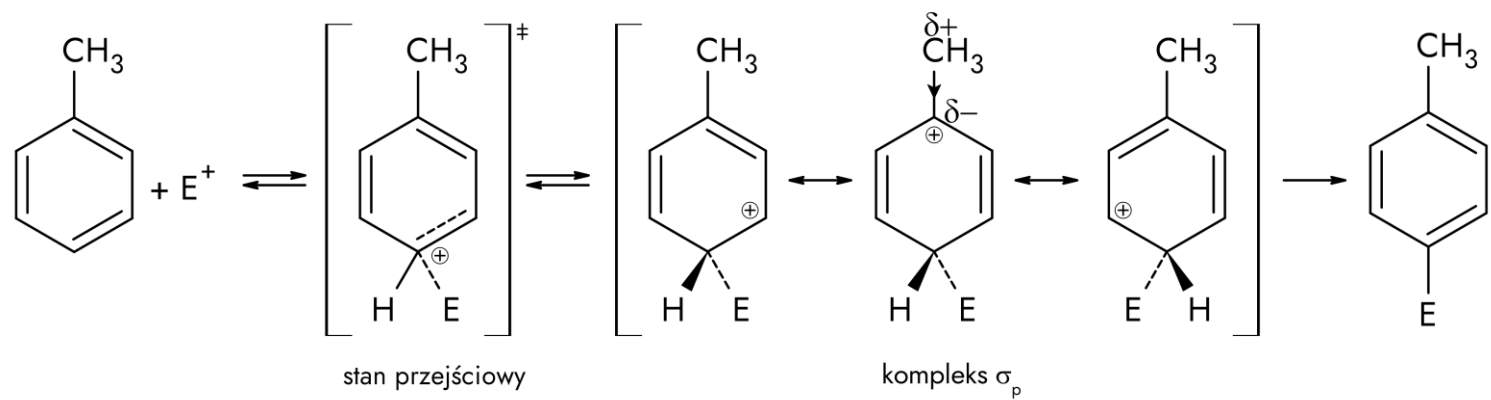
Elektrony są "wyciągane" z pierścienia
Efekt -M

Reakcje związków aromatycznych – aktywacyjno-dezaktywacyjny charakter podstawników



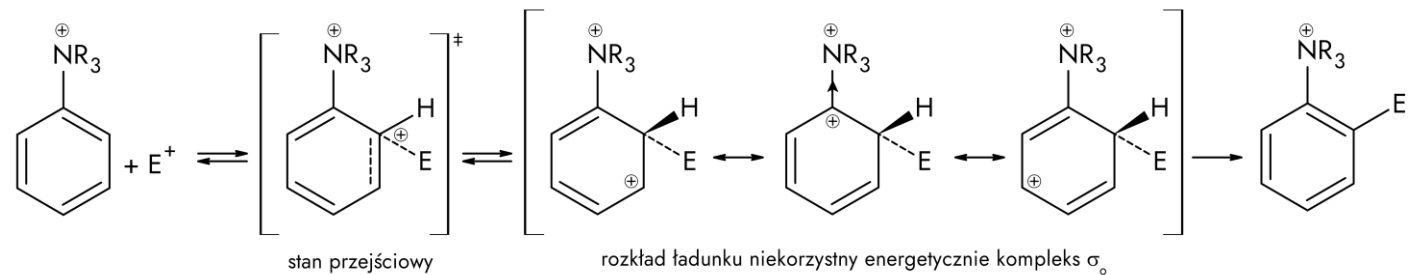
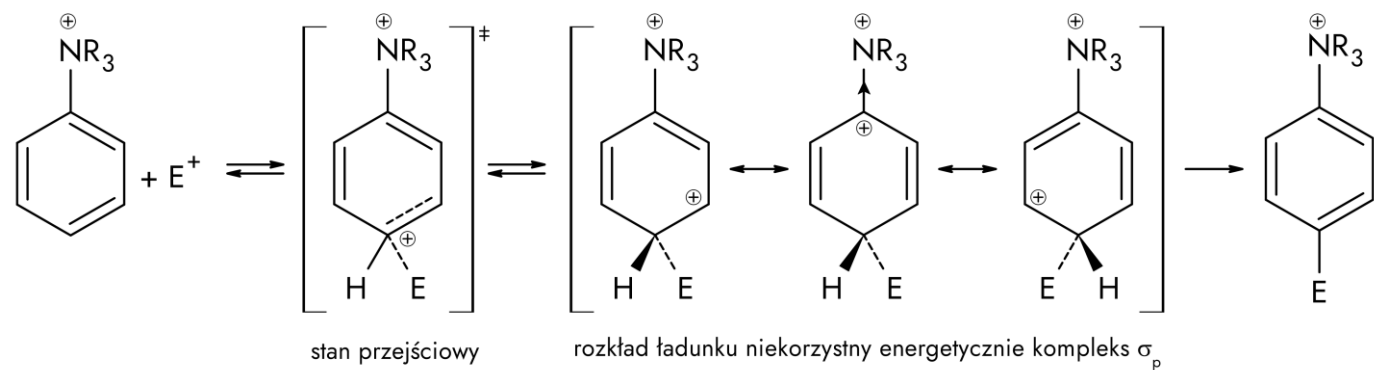
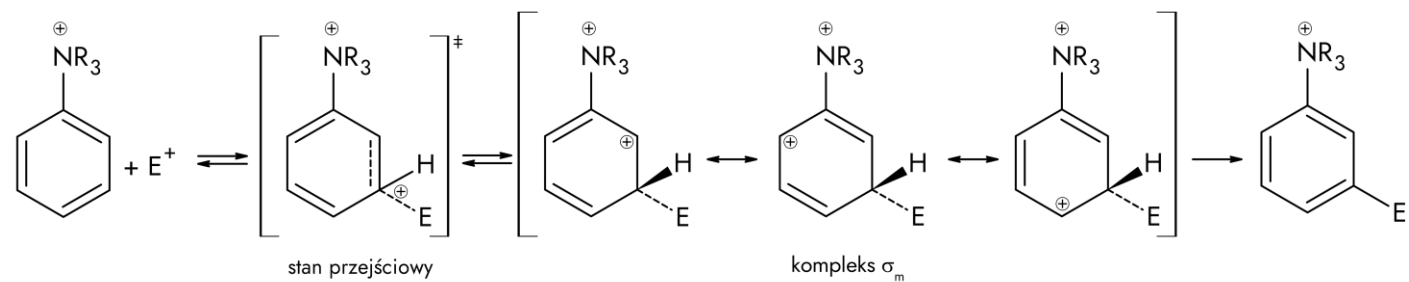
- Wszystkie grupy kierujące w pozycję meta są dezaktywujące;
- Większość grup kierujących w pozycję orto i para są aktywujące z wyjątkiem chlorowców;

Reakcje związków aromatycznych – kierunkowy charakter podstawników



$$E\sigma_p \sim E\sigma_o < E\sigma_m \Rightarrow E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o < E^\ddagger_m$$

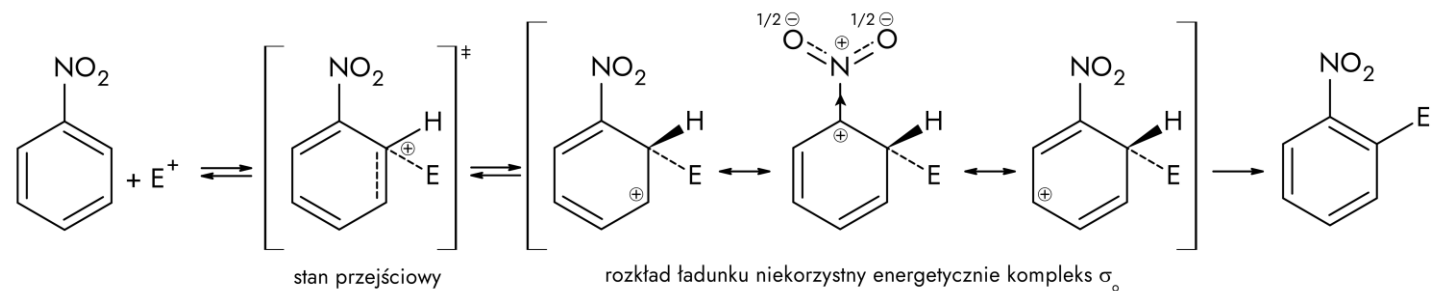
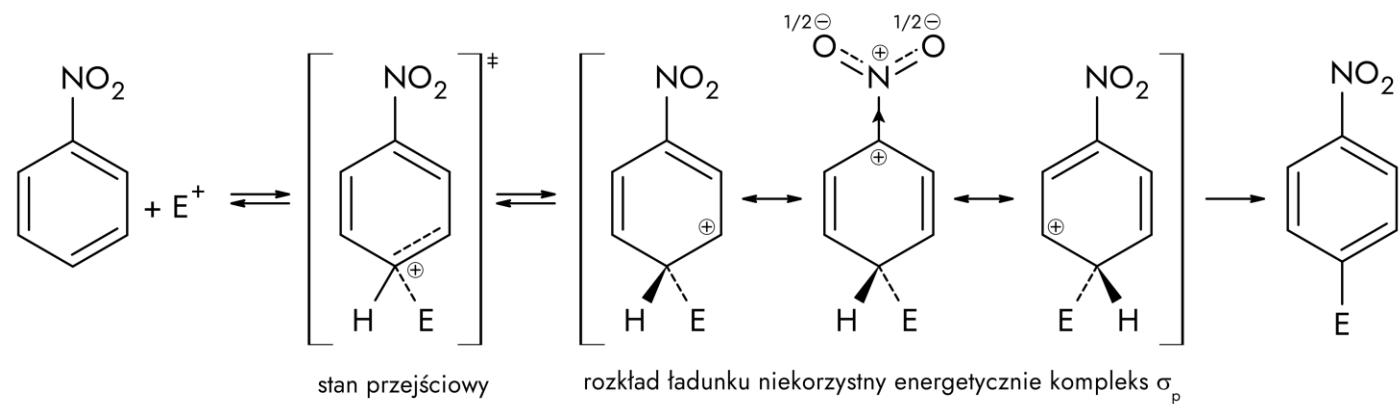
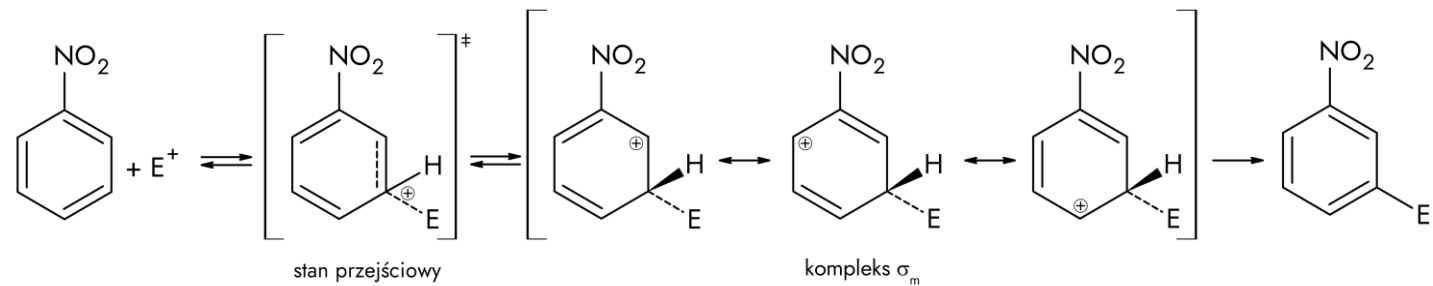
Reakcje związków aromatycznych – kierunkowy charakter podstawników



$$E\sigma_m < E\sigma_p \sim E\sigma_o \Rightarrow E^\ddagger_m < E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o$$

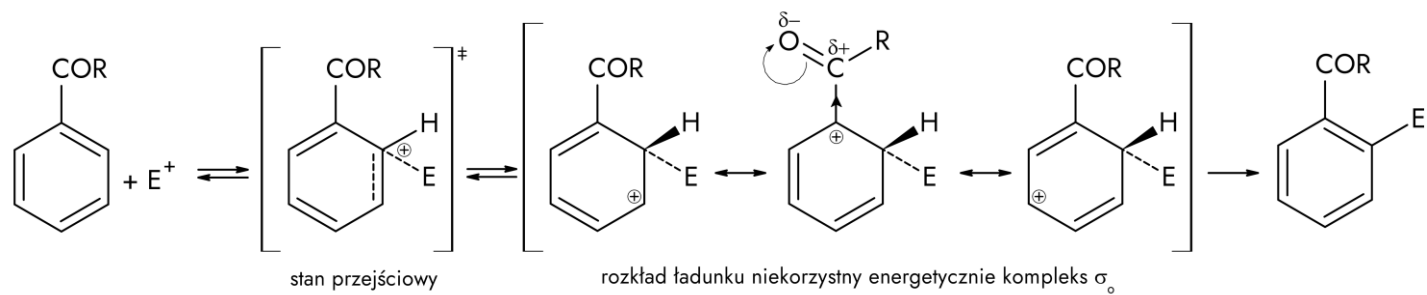
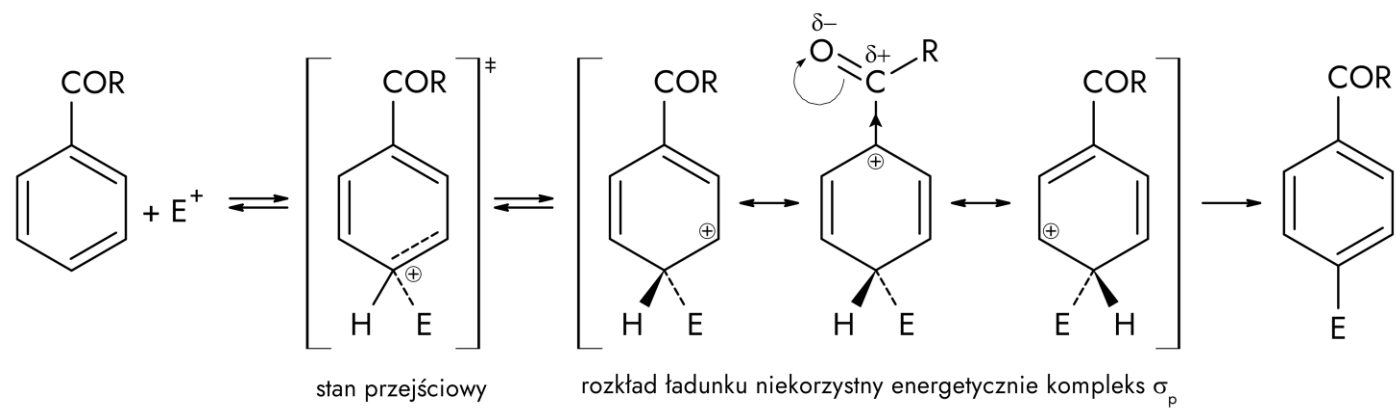
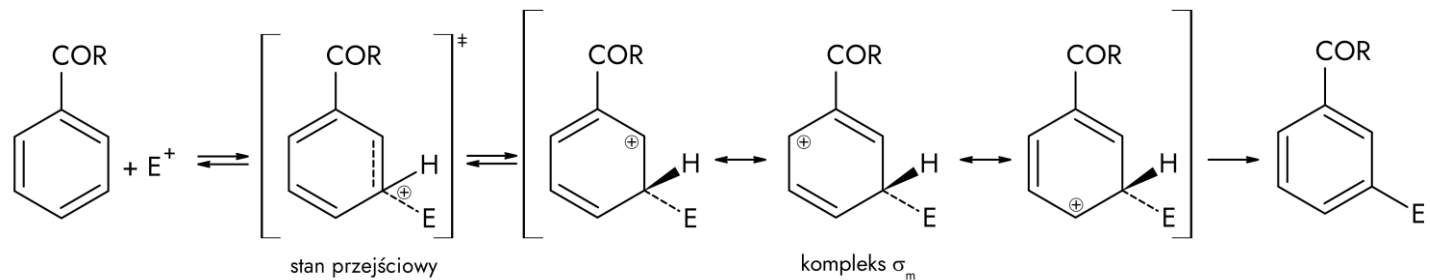
Reakcje związków aromatycznych – kierunkowy charakter podstawników

Grupa nitrowa ($-\text{NO}_2$) i karbonylowa ($-\text{C(O)R}$, gdzie R = alkil, aryl, OH, OR i NH_2) ($-I$, $-M$):



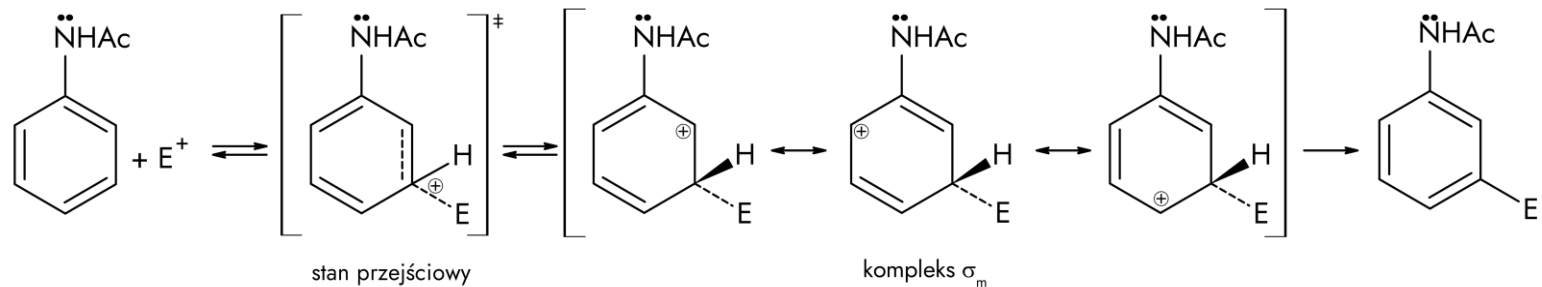
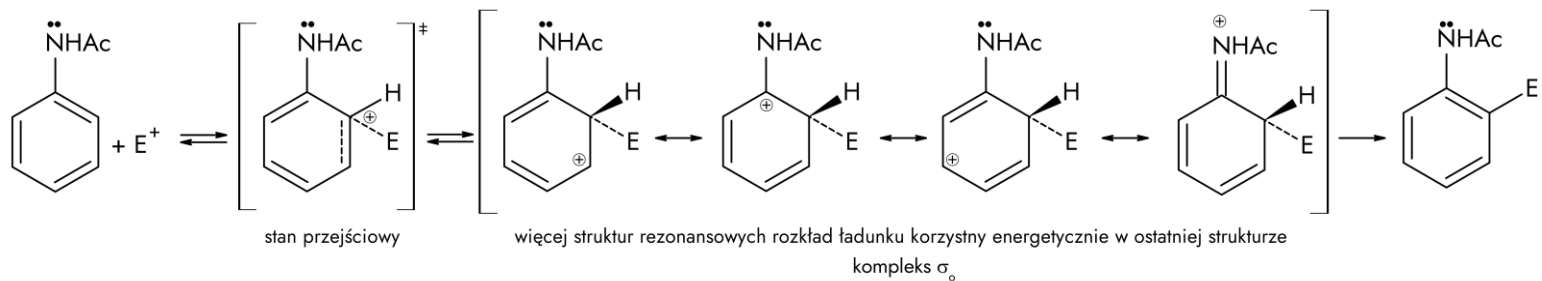
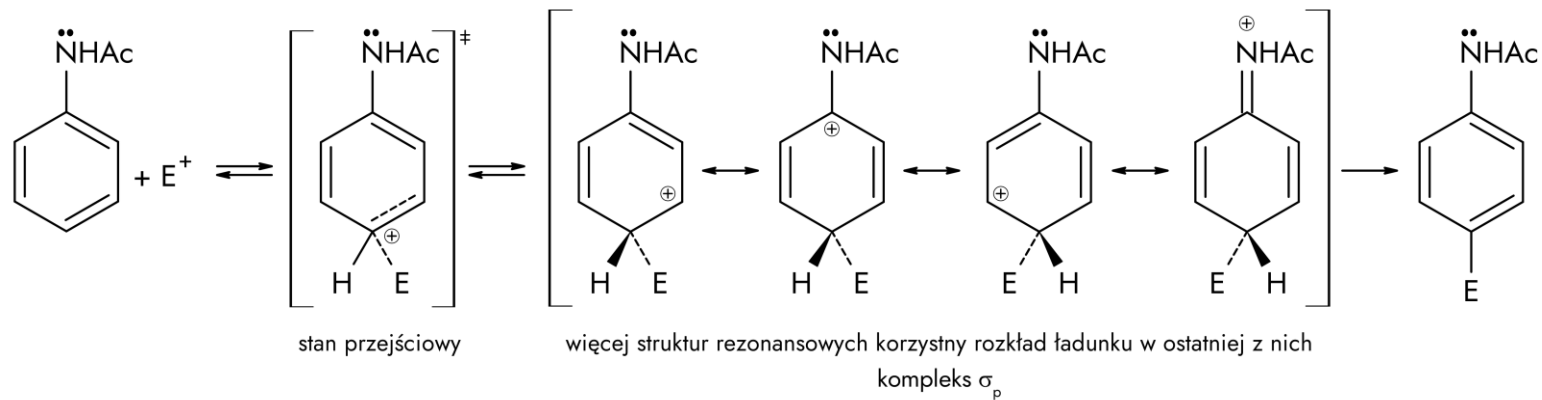
$$E\sigma_m < E\sigma_p \sim E\sigma_o \Rightarrow E^\ddagger_m < E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o$$

Reakcje związków aromatycznych – kierunkowy charakter podstawników



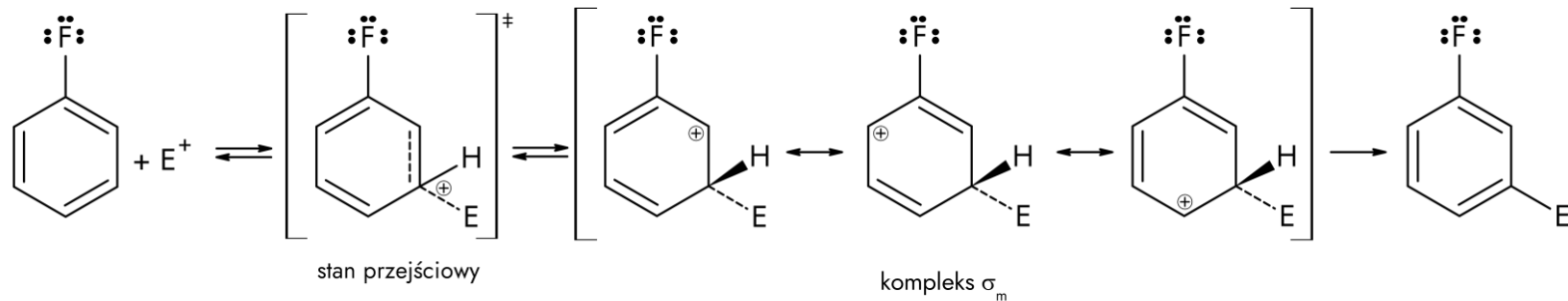
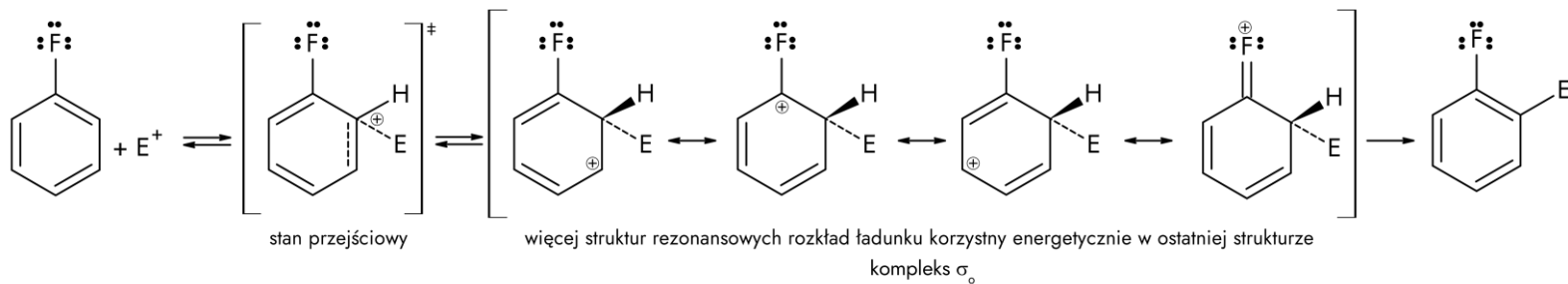
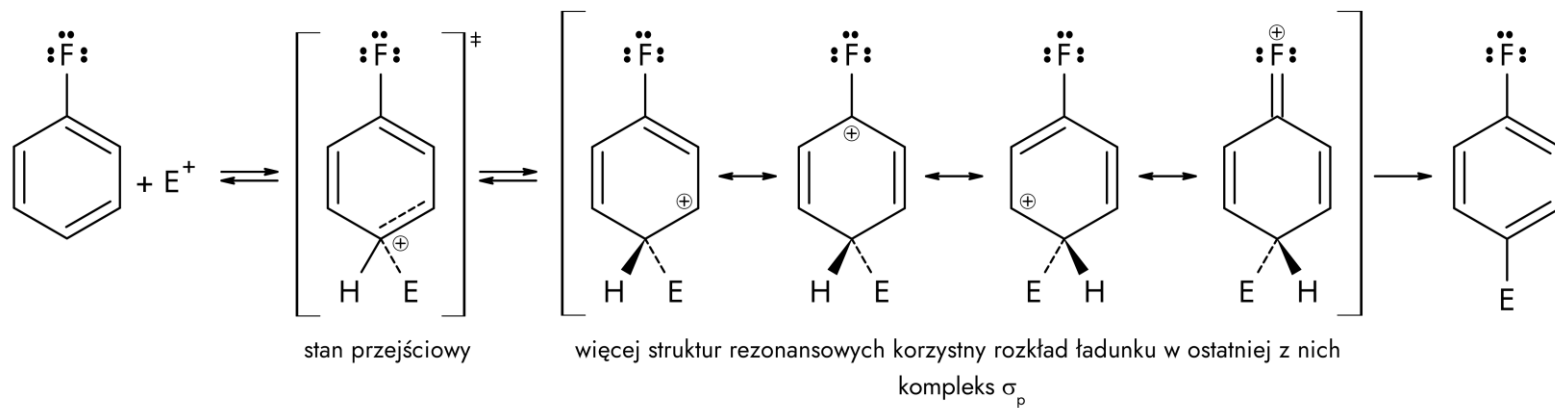
$$E\sigma_m < E\sigma_p \sim E\sigma_o \Rightarrow E^\ddagger_m < E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o$$

Reakcje związków aromatycznych – kierunkowy charakter podstawników



$$E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} < E_{\sigma_m} < \Rightarrow E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o < E^\ddagger_m$$

Reakcje związków aromatycznych – kierunkowy charakter podstawników



$$E\sigma_p \sim E\sigma_o < E\sigma_m < \Rightarrow E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o < E^\ddagger_m$$

Reakcje związków aromatycznych – kierunkowy charakter podstawników

Podstawniki kierujące w pozycję orto i para	Podstawniki kierujące w pozycję meta
Silnie aktywujące: -OH, (+M, -I) -NH ₂ , -N(CH ₃) ₂ , (+M, -I) -O ⁻ , (+M, +I)	Silnie dezaktywujące: -NO ₂ , (-M, -I) -[NH(CH ₃) ₂] ⁺ , (-I) -CF ₃ , (-I)
Umiarkowanie aktywujące: -NHCOCH ₃ , (+M, -I) -OCOCH ₃ , (+M, -I) -OCH ₃ , (+M, -I)	Umiarkowanie dezaktywujące: -CN, (-M, -I) -CHO, (-M, -I) -COCH ₃ , (-M, -I) -COOH, (-M, -I) -COOCH ₃ , (-M, -I) -SO ₃ H, (-M, -I)
Słabo aktywujące: -CH ₃ , (+I)	
Słabo dezaktywujące: -F, -Cl, -Br, (+M, -I)	