

Reakcje substytucji elektrofilowej.

Aktywacyjno-dezaktywacyjny oraz kierunkowy charakter podstawników w pierścieniu aromatycznym.

1. Podziel poniżej wymienione podstawniki na dwie grupy:

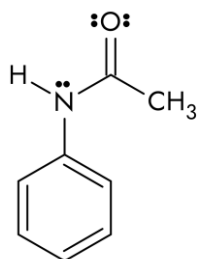
- kierujące w pozycję orto i para,
- kierujące w pozycję meta.

W obrębie każdej z tych grup wskaż podstawniki aktywujące i podstawniki dezaktywujące pierścień aromatyczny w reakcjach substytucji elektrofilowej oraz podaj symbole efektów elektronowych danego podstawnika (+I, -I, +M, -M): $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{Br}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{F}$, $-\text{[NH(CH}_3)_2]^+$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{O}^-$.

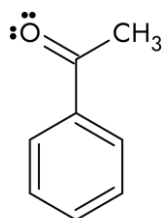
Podstawniki kierujące w pozycję <i>orto</i> i <i>para</i>	Podstawniki kierujące w pozycję <i>meta</i>
Silnie aktywujące:	Silnie dezaktywujące :
Umiarkowanie aktywujące:	Umiarkowanie dezaktywujące:
Słabo aktywujące:	
Słabo dezaktywujące:	



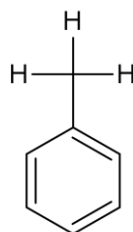
2. Na przykładzie wymienionych związków wyjaśnij wpływ efektów elektronowych podstawników na aktywację bądź dezaktywację pierścienia aromatycznego w reakcjach elektrofilowej substytucji:



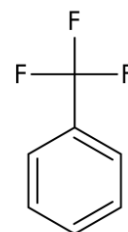
a. acatanilid



b. acetofenon

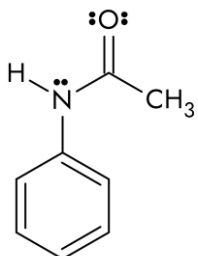


c. toluen

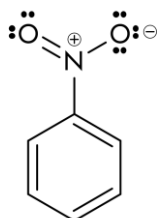


d. (trifluorometylo)benzen

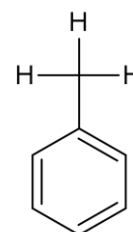
3. Wyjaśnij regioselektywność reakcji nitrowania poniżej wymienionych związków:



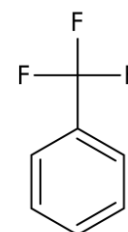
a. acetanilid



b. nitrobenzen



c. toluen



d. (trifluorometylo)benzen

- Uzasadnij dlaczego acetanilid jest mniej reaktywny od aniliny w reakcji S_E .
- Uzasadnij dlaczego octan fenylu jest mniej reaktywny od fenolu w reakcji S_E .
- Wyjaśnij dlaczego w środowisku silnie kwasowym anilina znacznie wolniej ulega reakcji S_E , dając w tych warunkach znaczący udział produktu w pozycję *meta*.
- Wyjaśnij dlaczego (chlorometylo)benzen ulega reakcji nitrowania ok. 35 razy wolniej niż toluen, dając przy tym więcej produktu z grupą nitrową w pozycji *meta* (w porównaniu z toluenem).



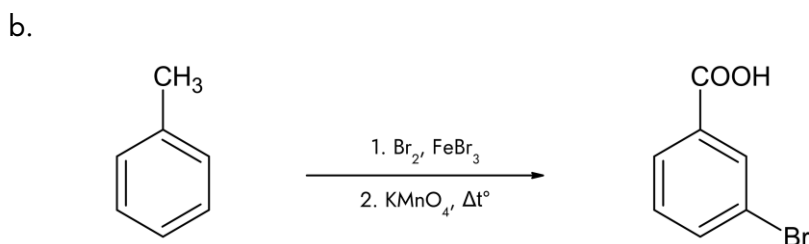
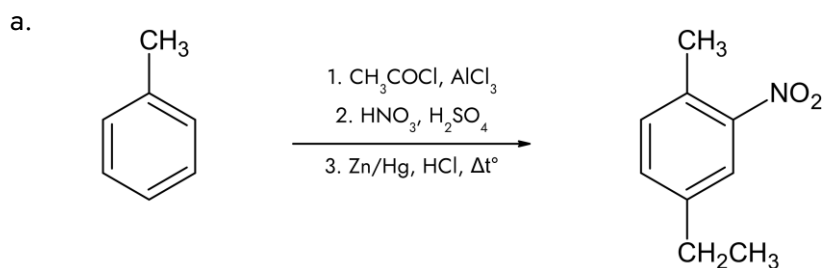
8. Zaproponuj schematy syntez następujących związków, mając do dyspozycji benzen, toluen, inne niezbędne reagenty organiczne zawierające nie więcej niż dwa atomy węgla oraz dowolne reagenty nieorganiczne:

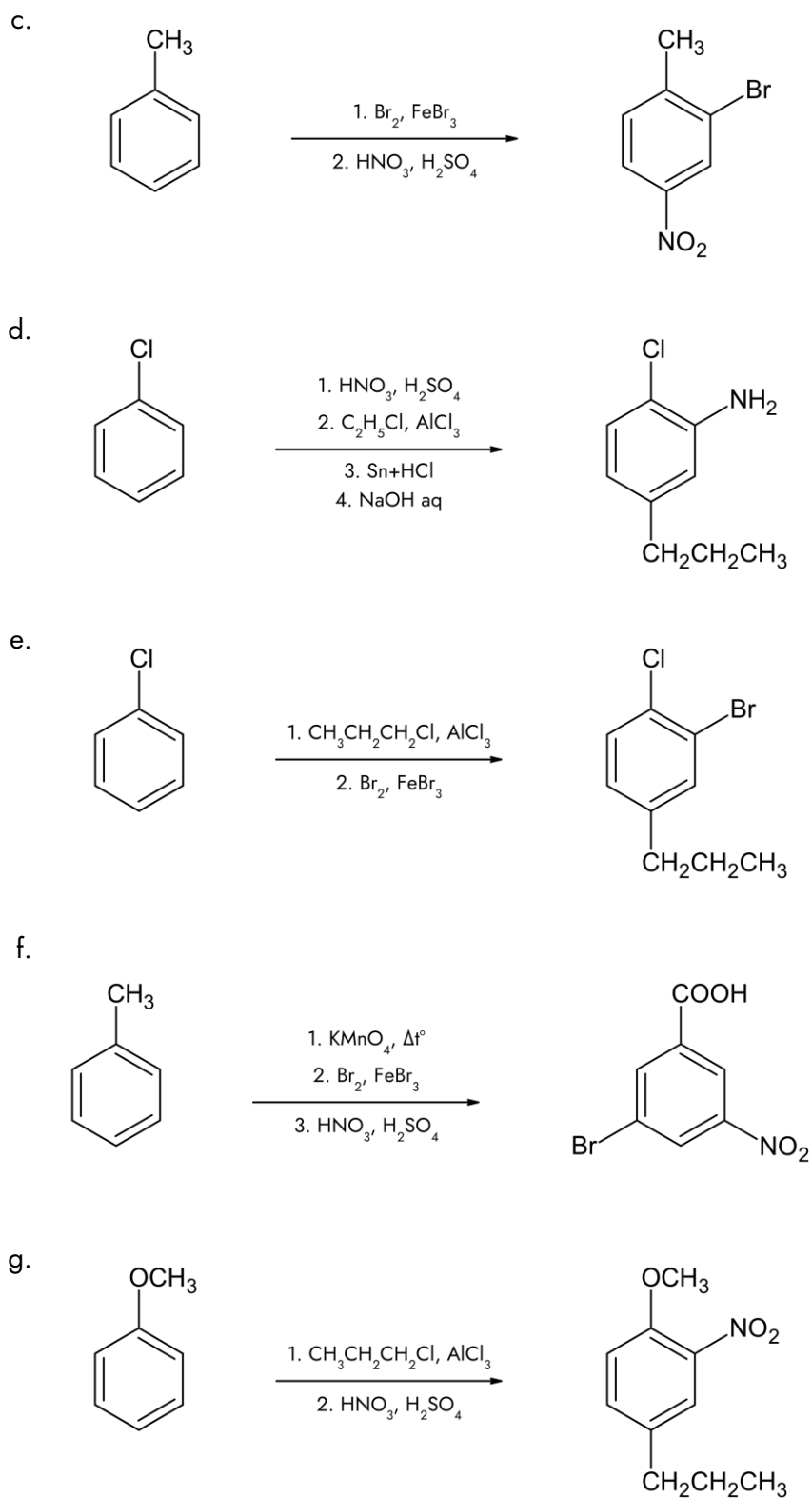
- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| a. 1-bromo-4-nitrobenzenu | b. 1-bromo-3-nitrobenzenu |
| c. 1-chloro-2,4-dinitrobenzenu | d. 1-chloro-3,5-dinitrobenzenu |
| e. kwasu 4-nitrobenzoesowego | f. kwasu 3-nitrobenzoesowego |
| g. 1-(4-chlorofenilo)etan-1-on | h. kwasu 3-chlorobenzenosulfonowego |
| i. 1-(3-etylofenilo)etan-1-on | j. kwasu 4-bromobenzenosulfonowego |

9. Zaproponuj schematy syntez następujących pochodnych kwasu benzoowego z toluenu i dowolnych reagentów nieorganicznych:

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| a. kwasu 2-bromo-4-nitrobenzoesowego | b. kwasu 3-bromo-5-nitrobenzoesowego |
| c. kwasu 4-bromo-5-nitrobenzoesowego | d. kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego |
| e. kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego | f. kwasu 4-bromo-2-nitrobenzoesowego |

10. Wskaż ewentualne błędy w przedstawionych propozycjach syntez, a następnie zaproponuj właściwy tok syntezy danego produktu z podanego substratu (o ile to możliwe).





11. Zaproponuj schematy syntez poniższych związków, w których co najmniej jednym z etapów jest reakcja acylowania Friedla-Craftsa, a substratami są: benzen, toluen oraz odpowiedni chlorek lub bezwodnik kwasowy:

- | | |
|---|--|
| a. butylobenzenu | b. (3-metylobutylo)benzenu |
| c. benzofenonu
(difenylometanon, keton dinfenylowy) | d. (4-aminofenylo)(4-metylofenylo)metanonu |
| e. 1,2-difenyloetan-1-onu
(ketonu benzylo-phenylowego) | f. (4-metylofenylo)(fenylo)metanonu |

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać reakcji wcześniej „wykonanych” w danym zadaniu.

Reakcje w łańcuchu bocznym

12. Zaproponuj schematy syntez następujących związków, stosując jako substrat podstawowy etylobenzen w przykładach a) - d), propylobenzen w przykładach e) - g) oraz dowolne odczynniki nieorganiczne:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| a. etynylobenzenu | b. (prop-1-yn-1-ylo)benzenu |
| c. [(1Z)-prop1-en-1-ylo]benzenu | d. [(1E)-prop1-en-1-ylo]benzenu |
| e. (2-bromopropylo)benzenu | f. 1-fenylopropan-1-olu |
| g. 2-bromo-1-fenylopropan-1-olu | |

W kolejnych syntezach nie trzeba powtarzać reakcji wcześniej „wykonanych” w danym zadaniu.

