

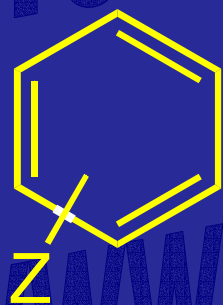
# Лекция 16

## Реакция электрофильного замещения.

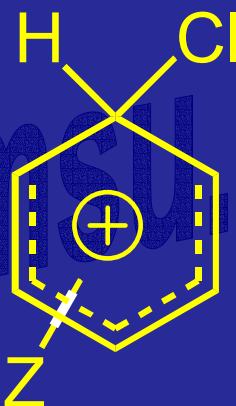
- ◆ Docendo discimus
- ◆ Обучая других, мы учимся сами

- ◆ Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных. Хлорирование, бромирование и иодирование аренов, содержащих донорные (фенолы и анилины) и акцепторные заместители.
- ◆ Сульфирование. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Обратимость реакции сульфирования и использование в качестве защитной группы. Превращения сульфогруппы. Другие S-электрофилы, синтез дибензотиофена и аминобензотиазолов (роданирование). Электрофильное гидроксильное пероксидом водорода.
- ◆ Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов. Гидроксиалкилирование, синтез бакелита и каликсаренов, реакция хлорметилирования.
- ◆ Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Синтез нафталинов, антраценов и фенантронов. Перегруппировка Фриса.
- ◆ Формилирование по Гаттерману-Коху (использование окиси углерода), формилирование по Гаттерману (синильная кислота, цианиды) и другие родственные реакции. Формилирование по Вильсмейеру-Хааку. Карбоксилирование фенолов. Реакция Кольбе, региохимия.

# Галогенирование аренов



медленно



быстро

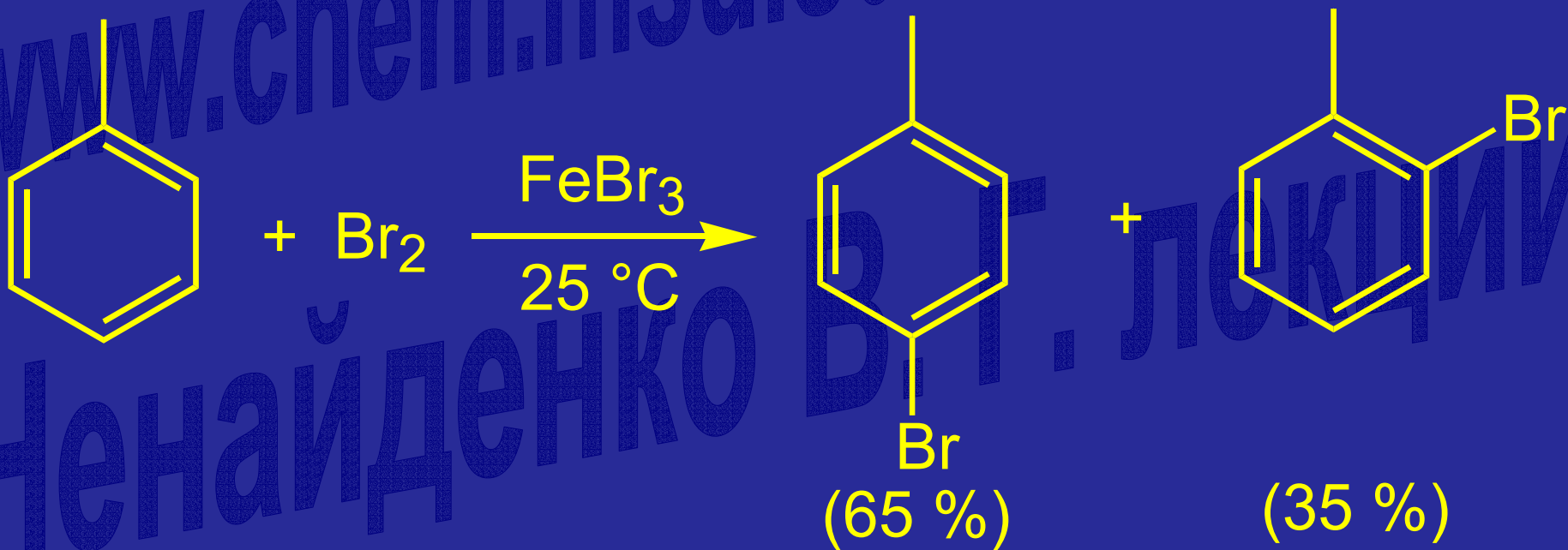
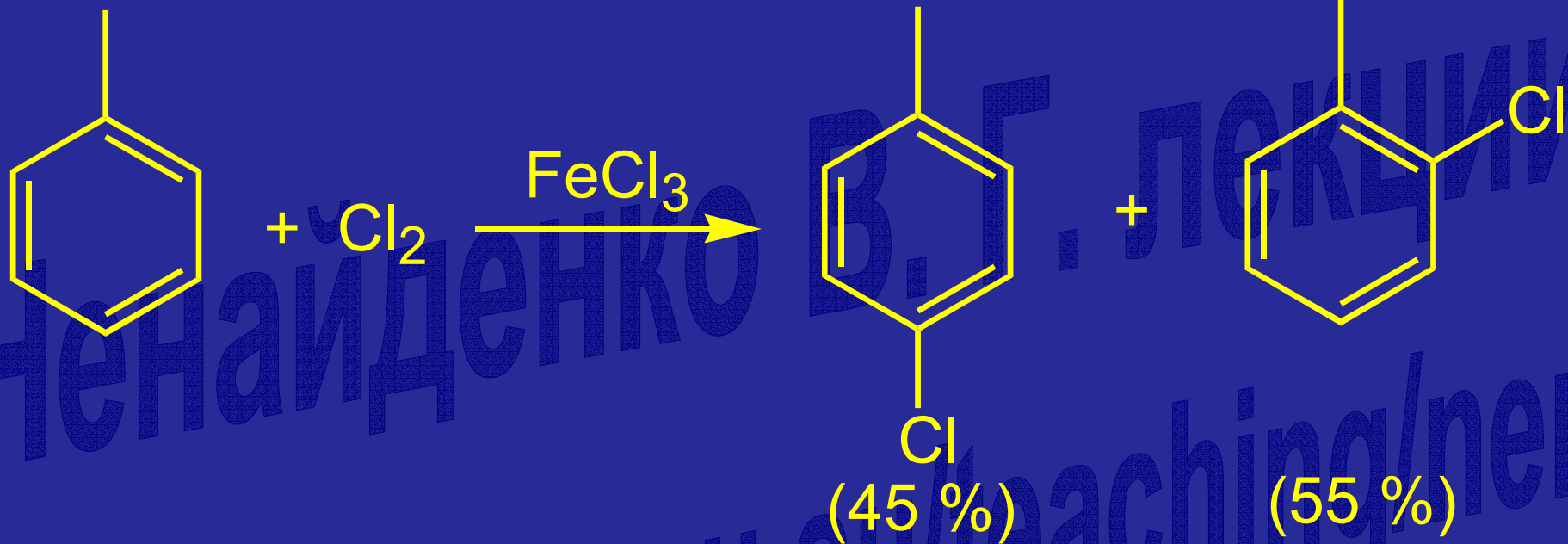


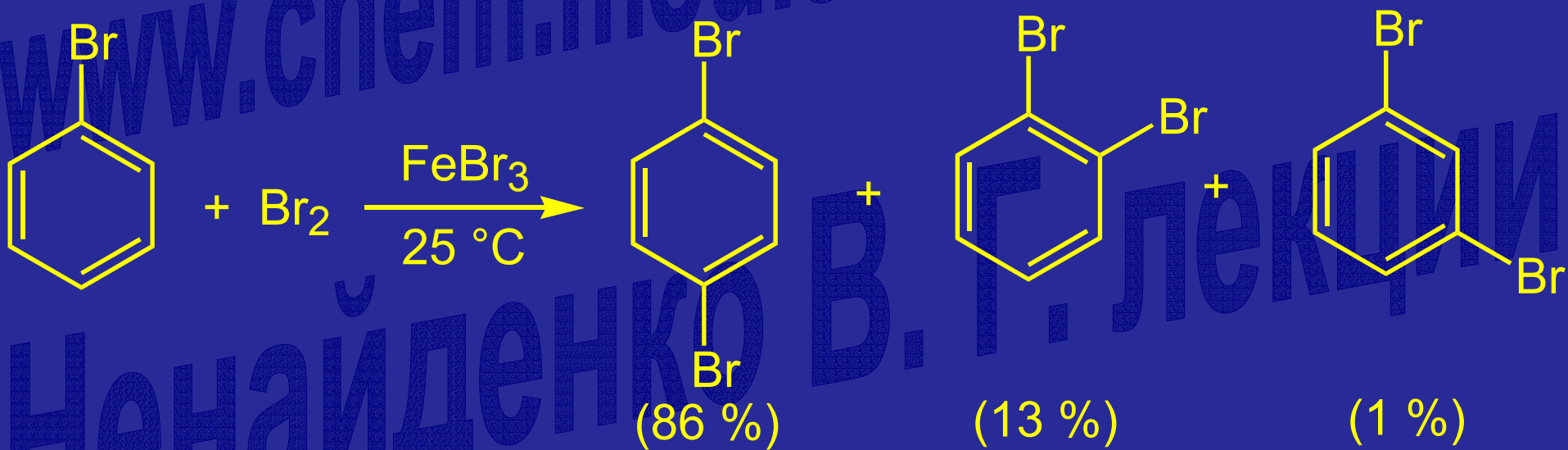
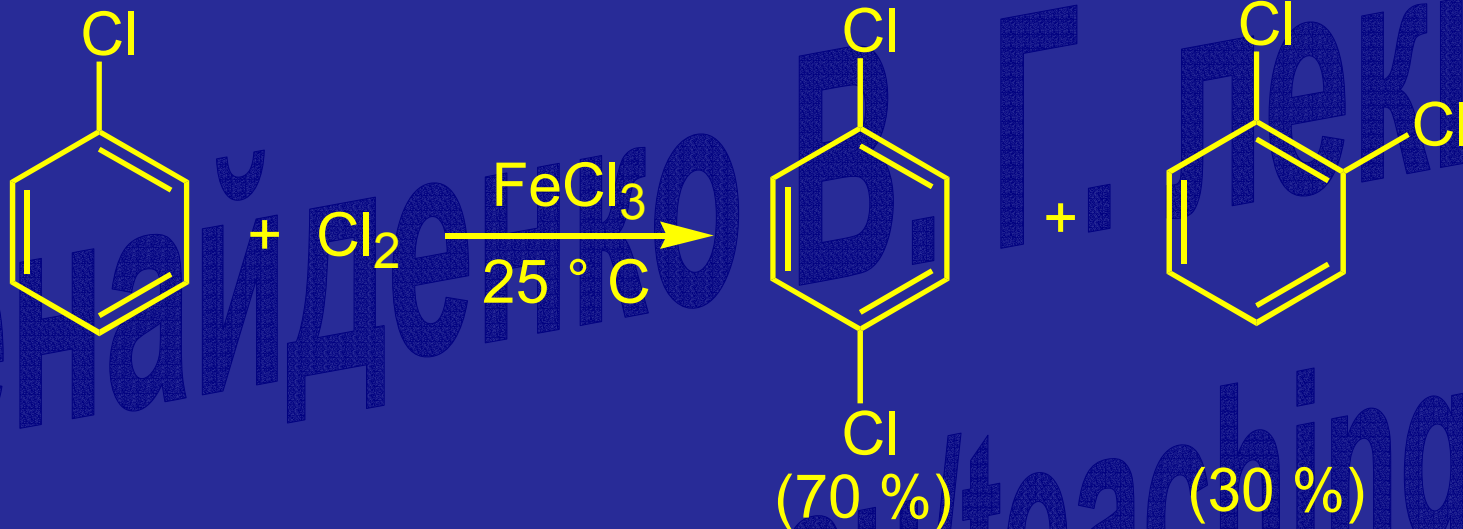
+ HCl + FeCl<sub>3</sub>

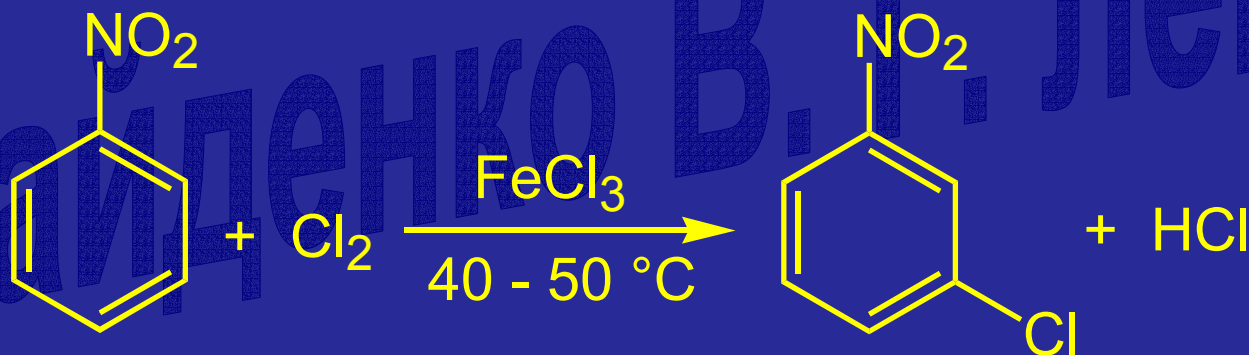
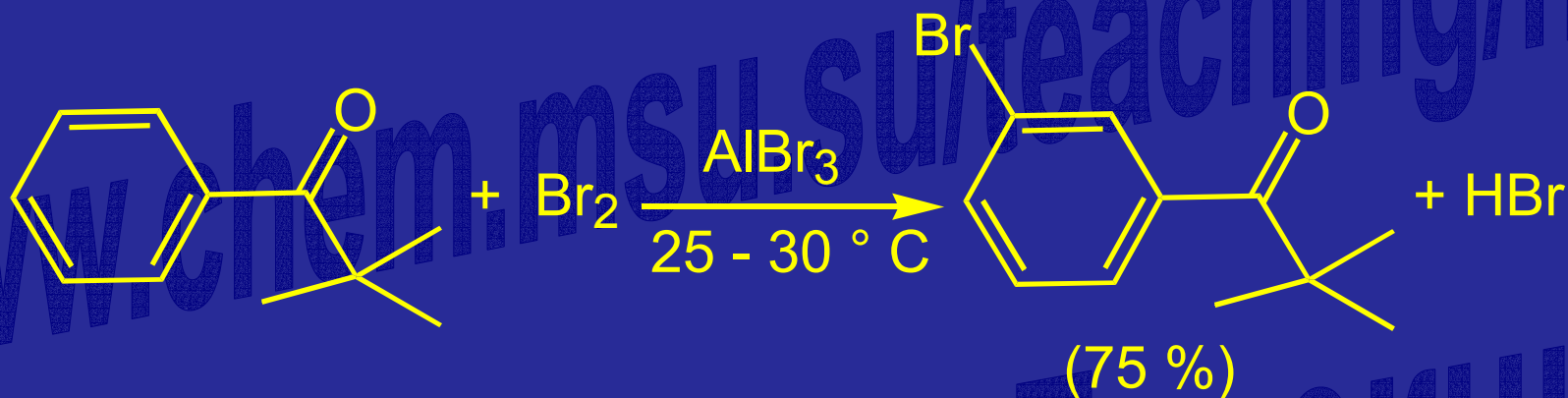
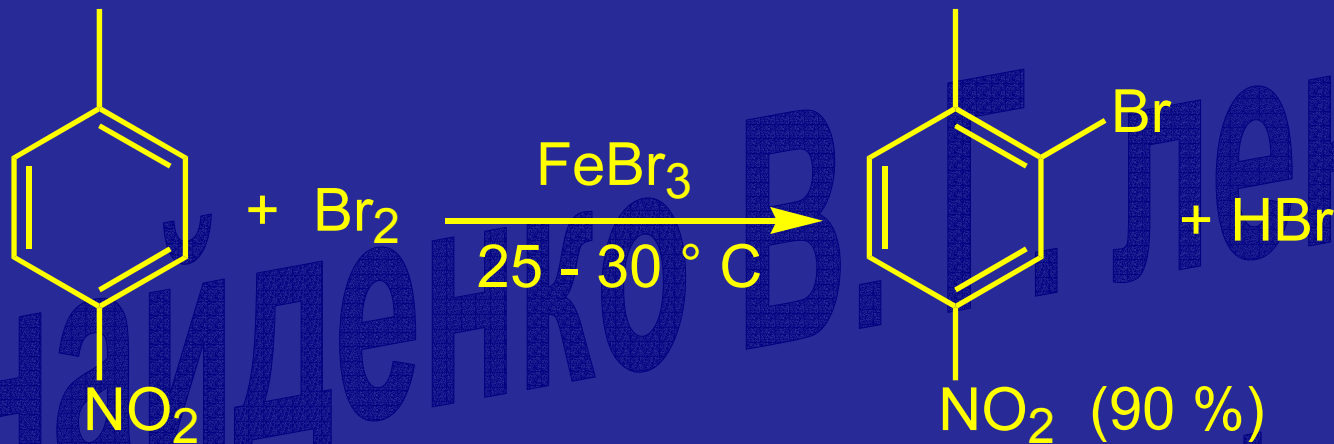


σ-комплекс

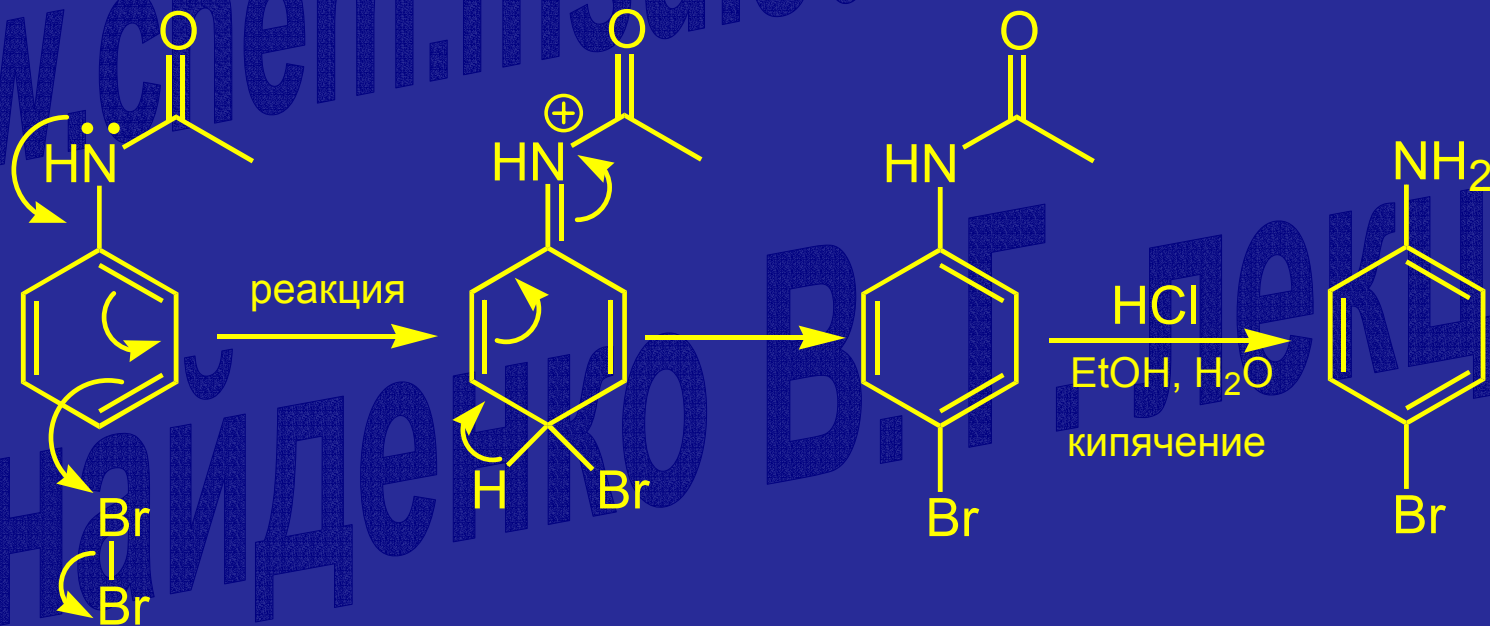
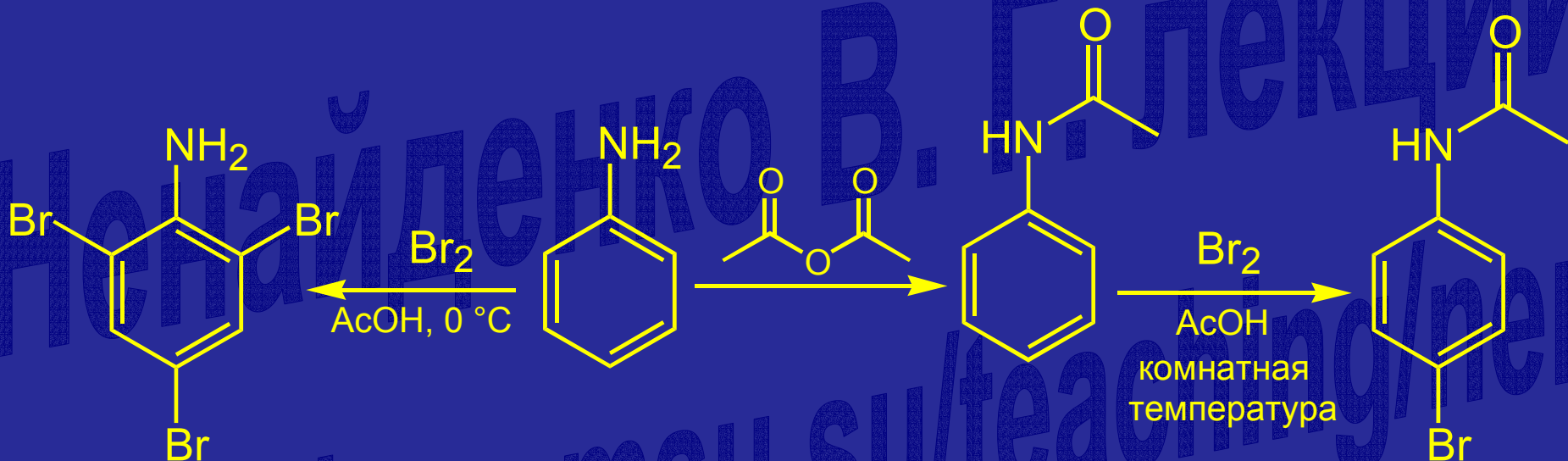




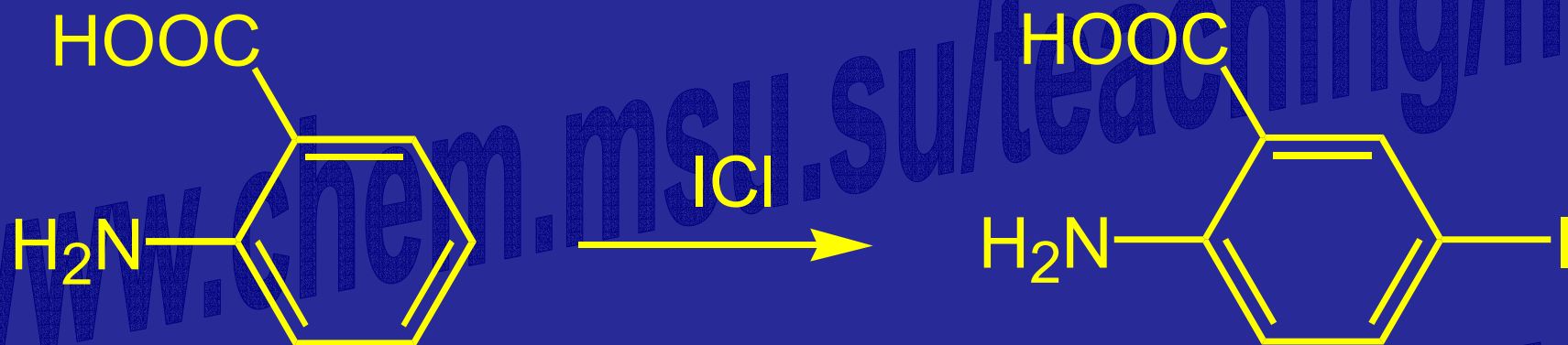
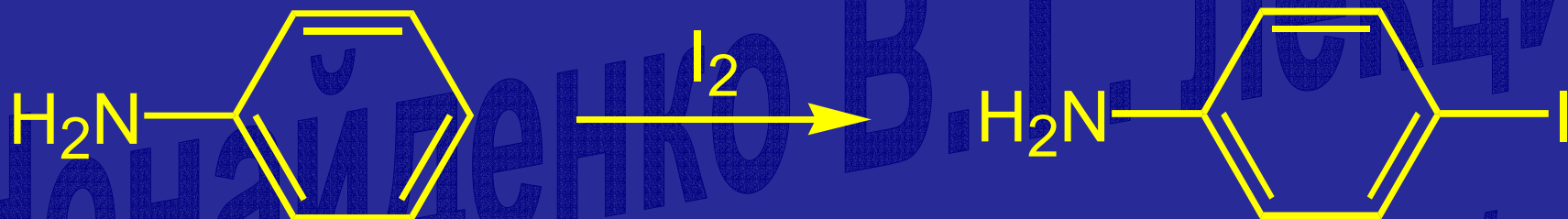




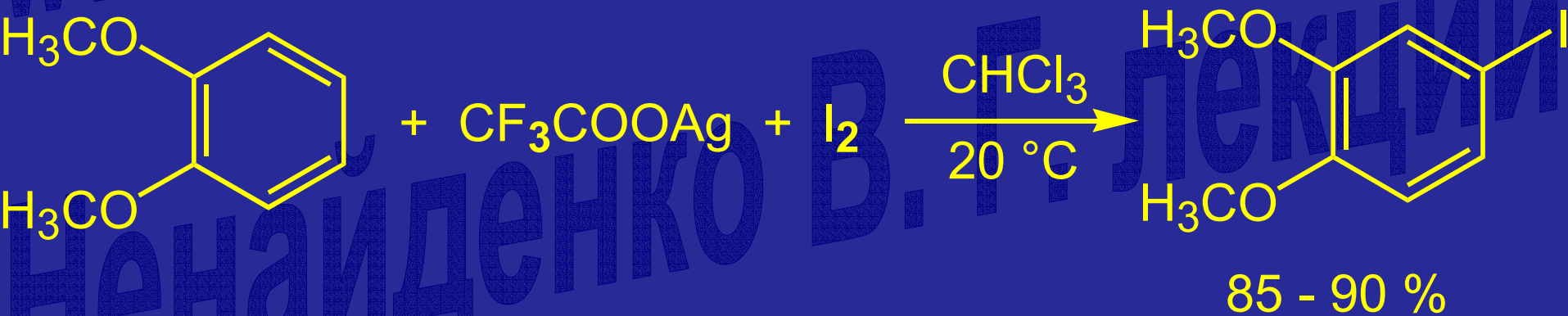
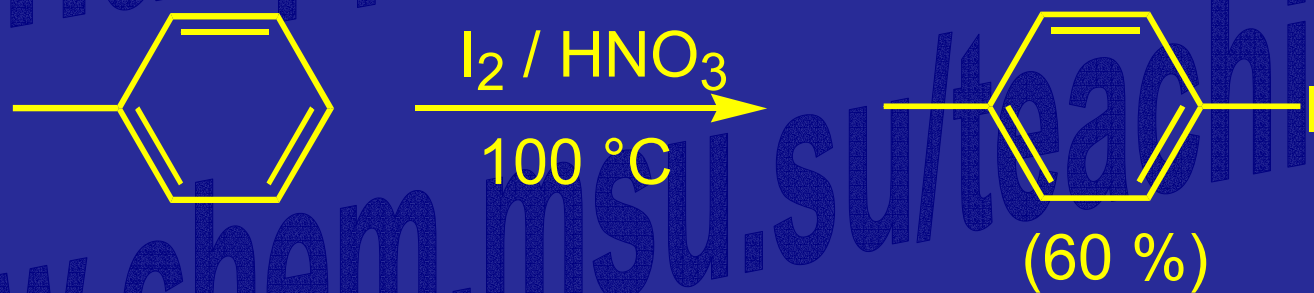
# Анилины необходимо защищать

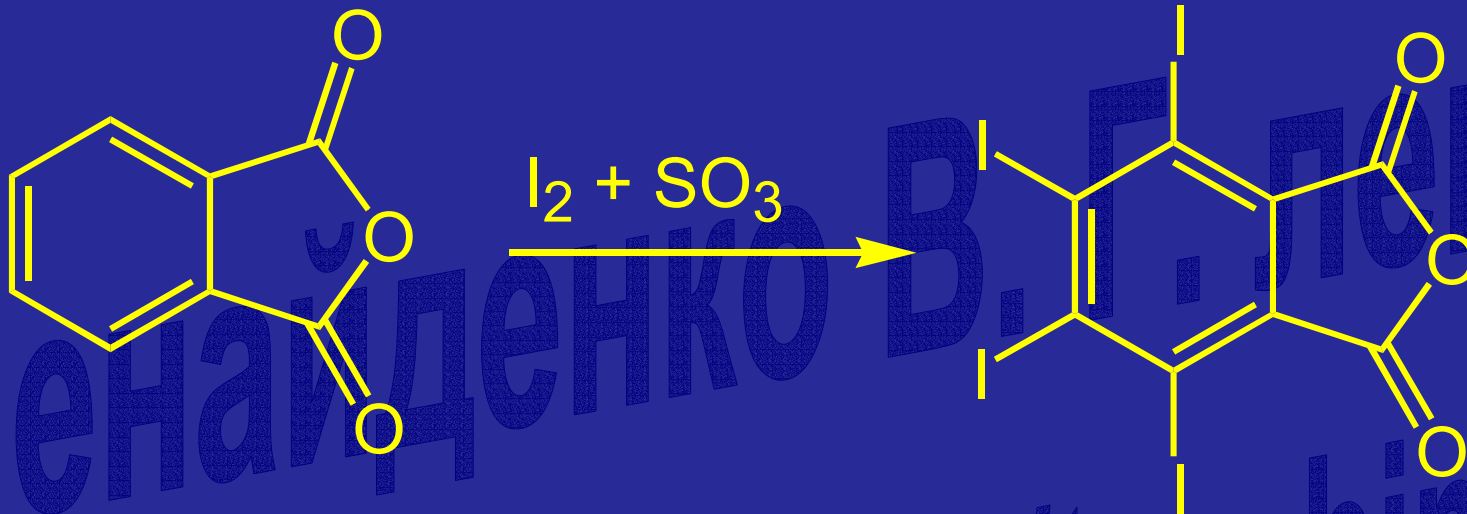


# Иодирование аренов









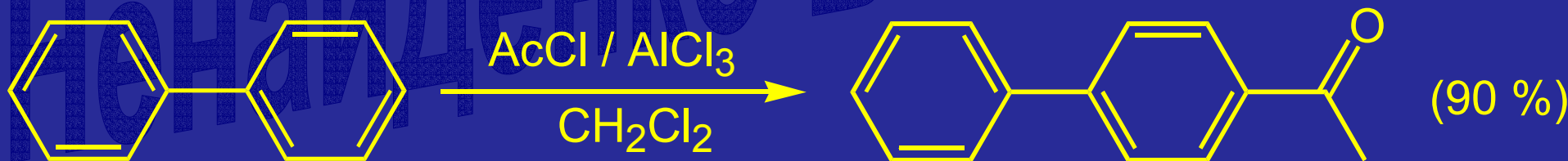
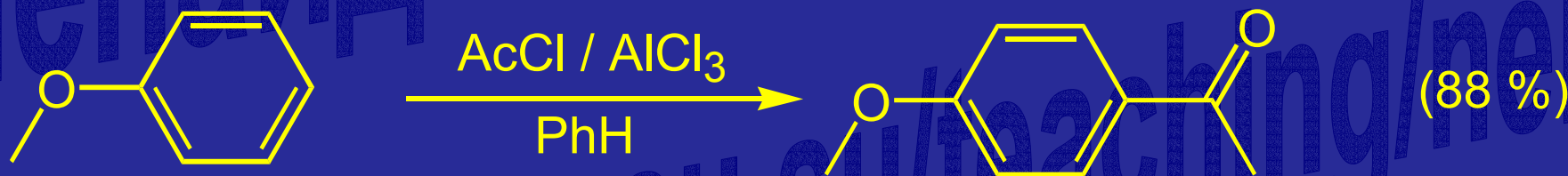
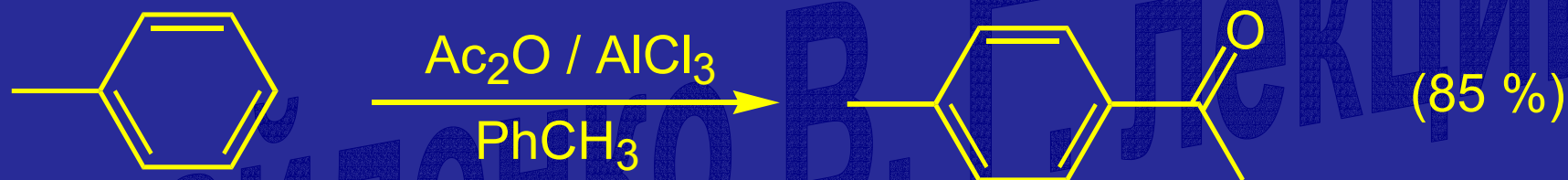
Фторирование  $F_2$  нельзя!  
Необходимо использовать другие методы!

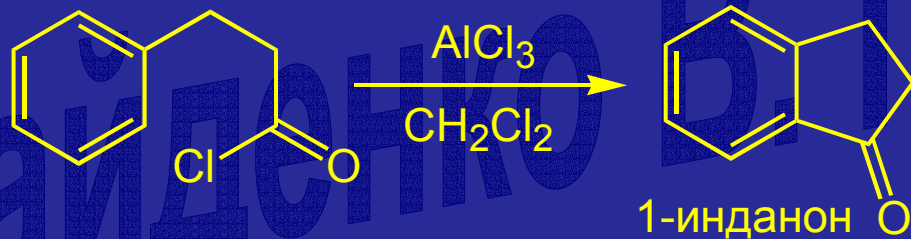
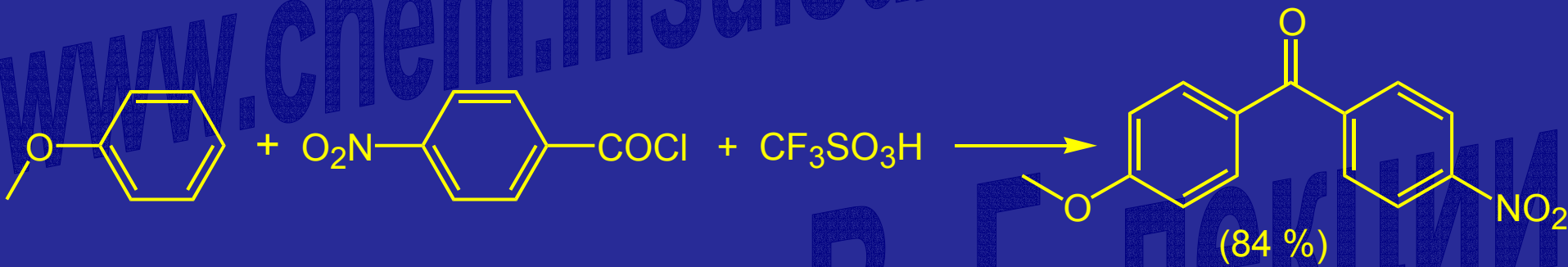
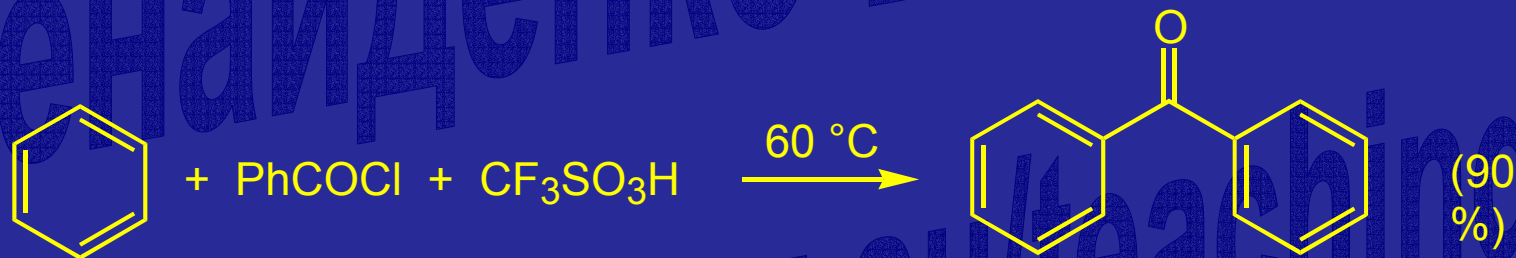
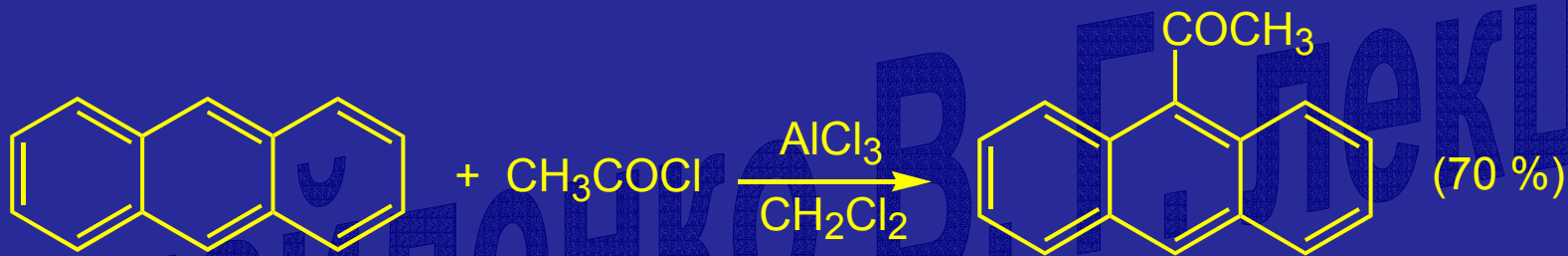
Ненайденко В. Г. лекции

[www.chem.msu.su/teaching/nen](http://www.chem.msu.su/teaching/nen)

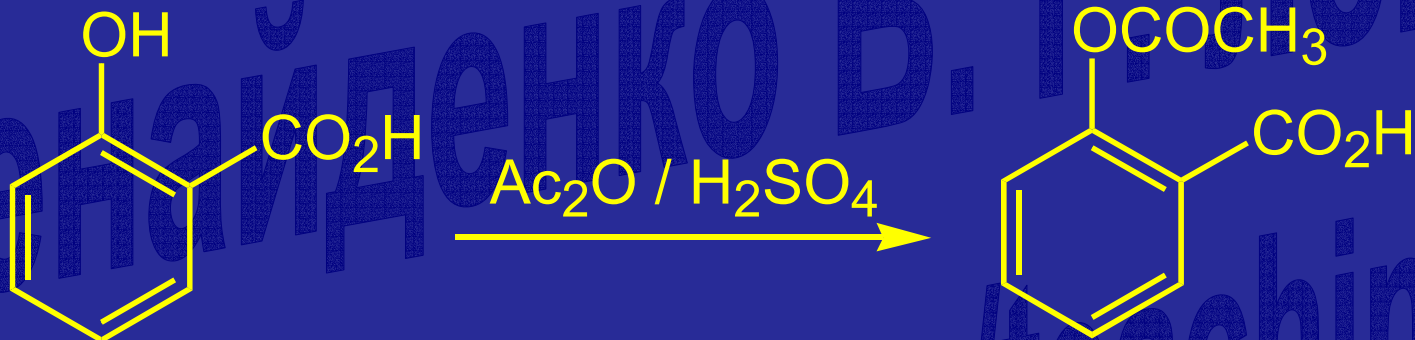
Ненайденко В. Г. лекции

# Ацилирование по Фриделю-Крафтсу пара-селективно

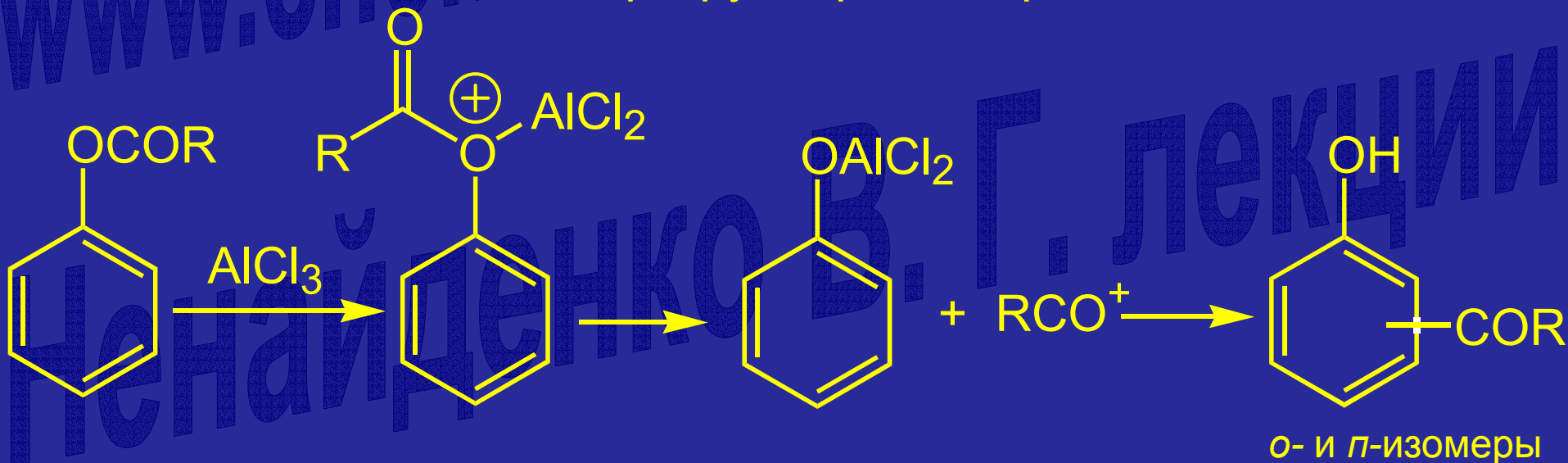




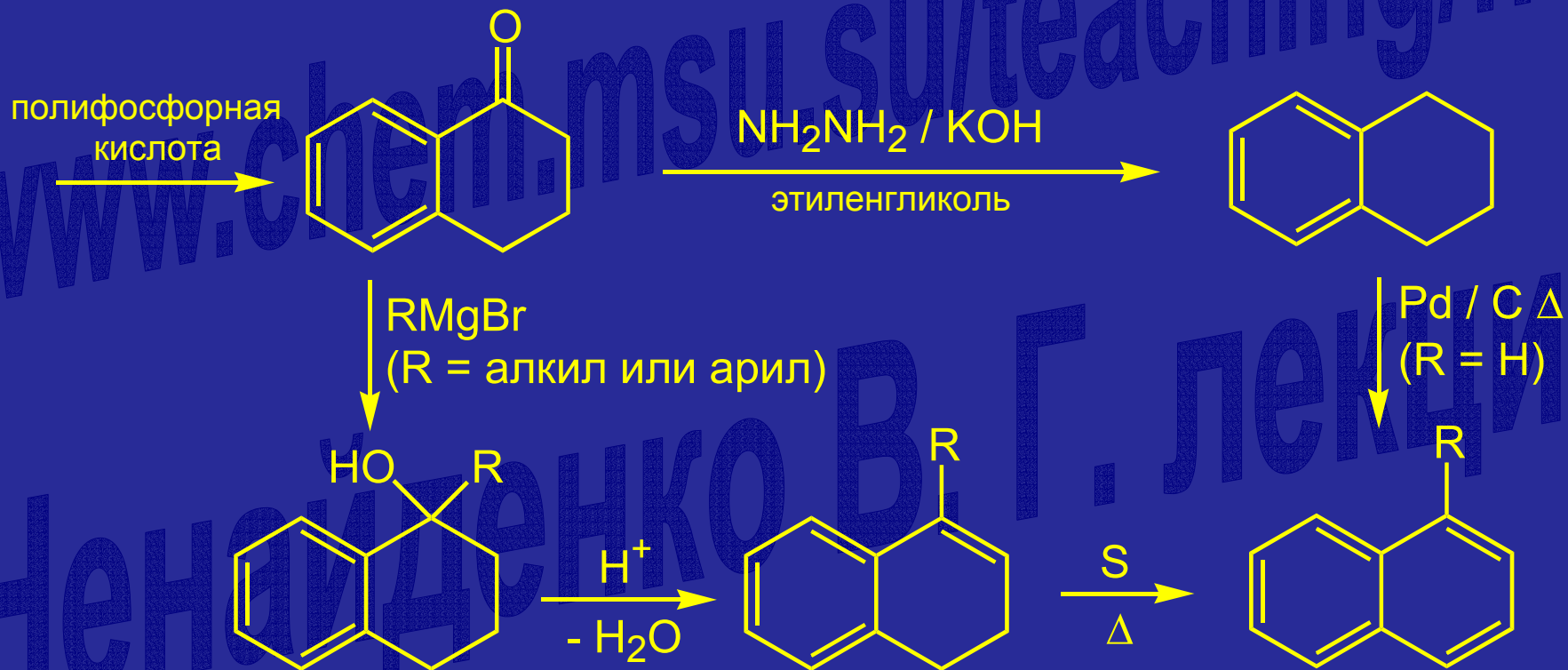
# Ацилирование фенолов



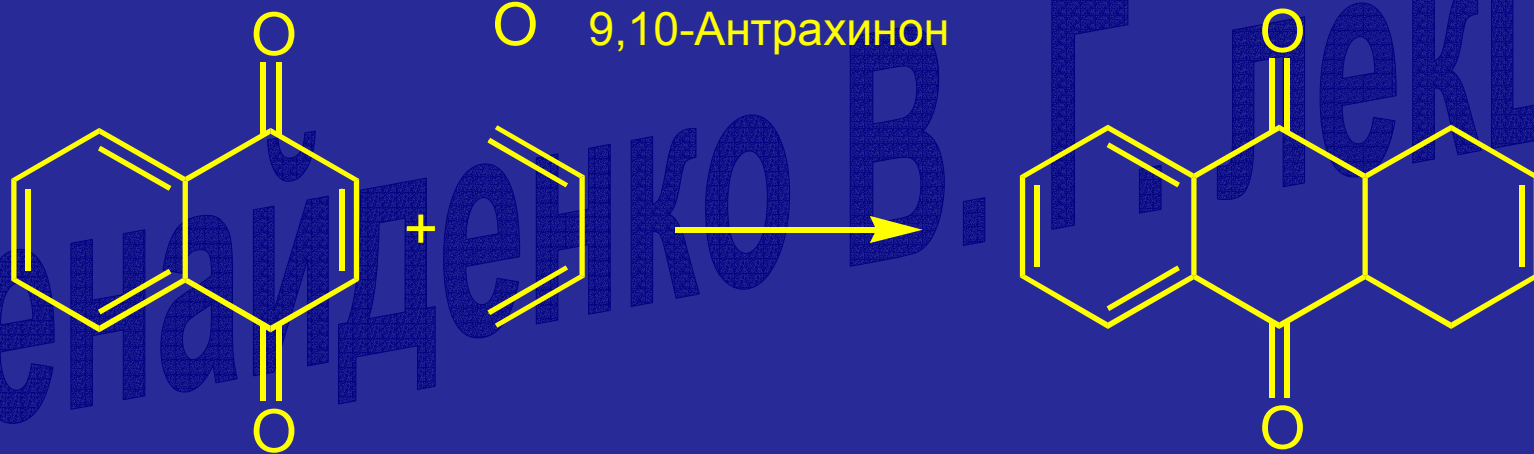
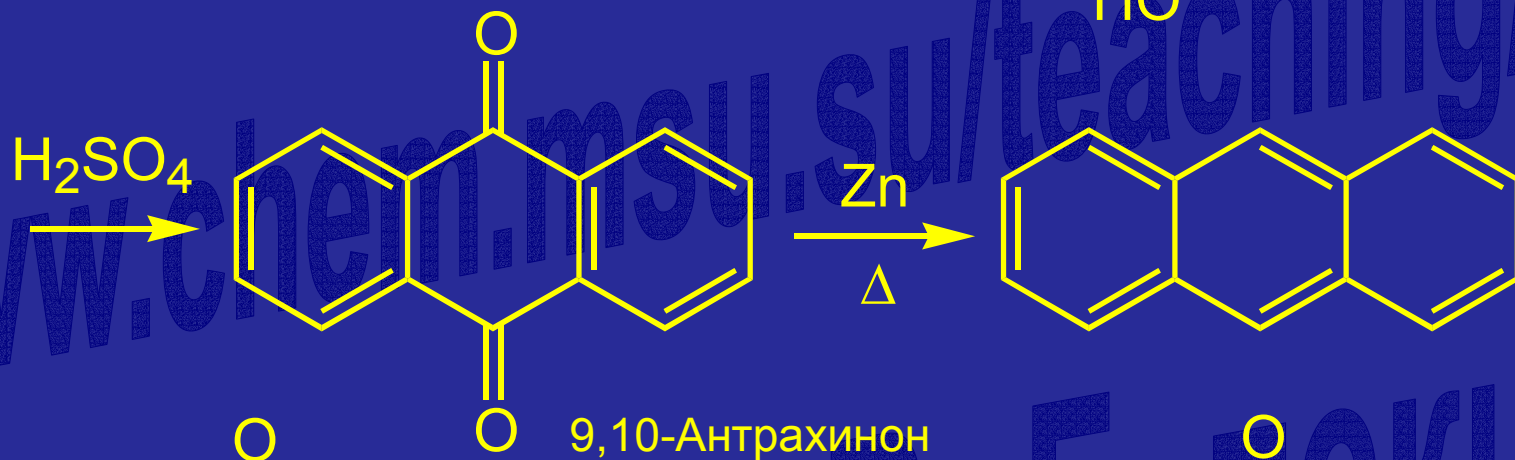
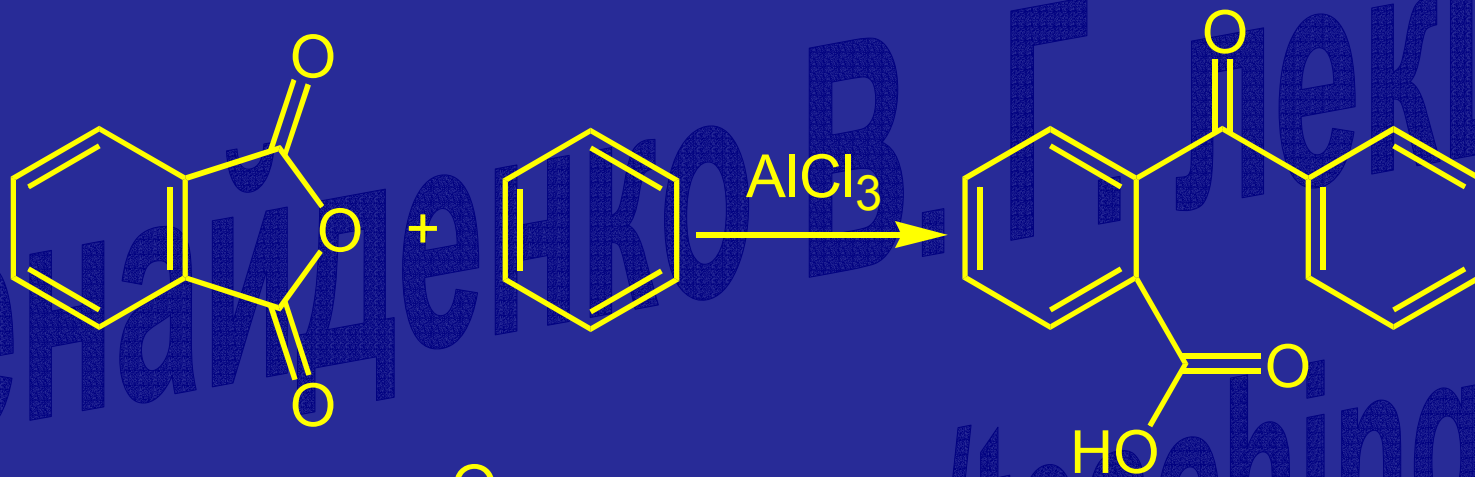
Перегруппировка Фриса



# Синтез замещенных нафталинов

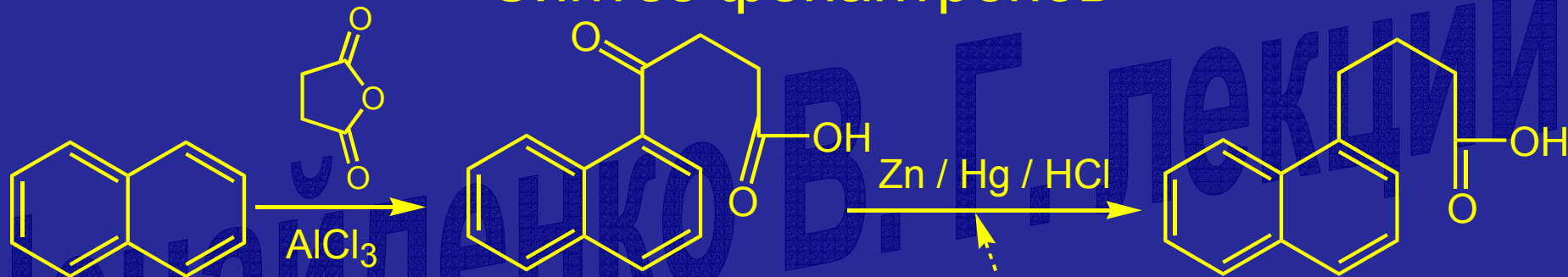


# Синтез антраценов



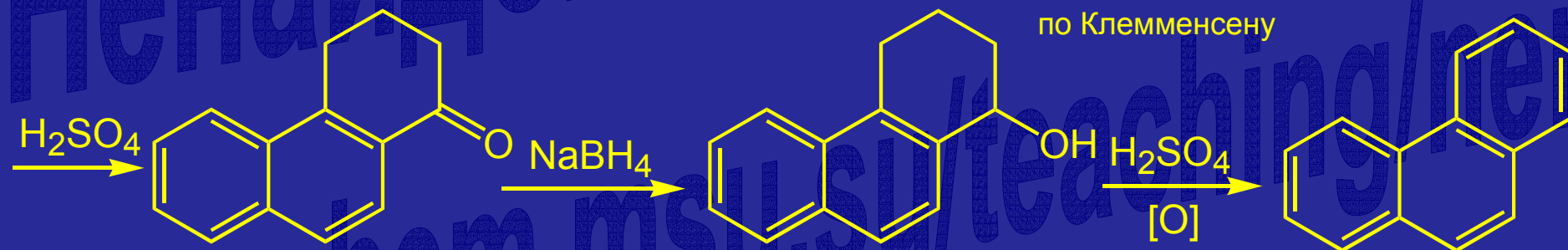


# Синтез фенантронов



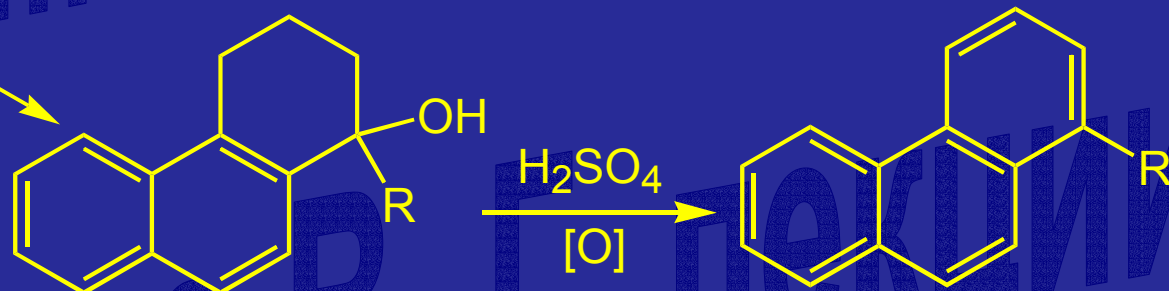
$\text{Zn} / \text{Hg} / \text{HCl}$

восстановление по Клемменсену

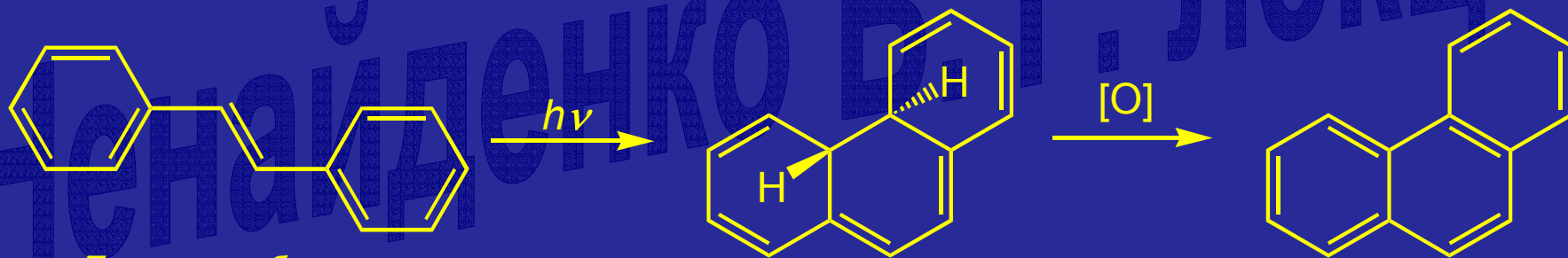


$\text{H}_2\text{SO}_4$  [O]

$\text{RMgBr}$

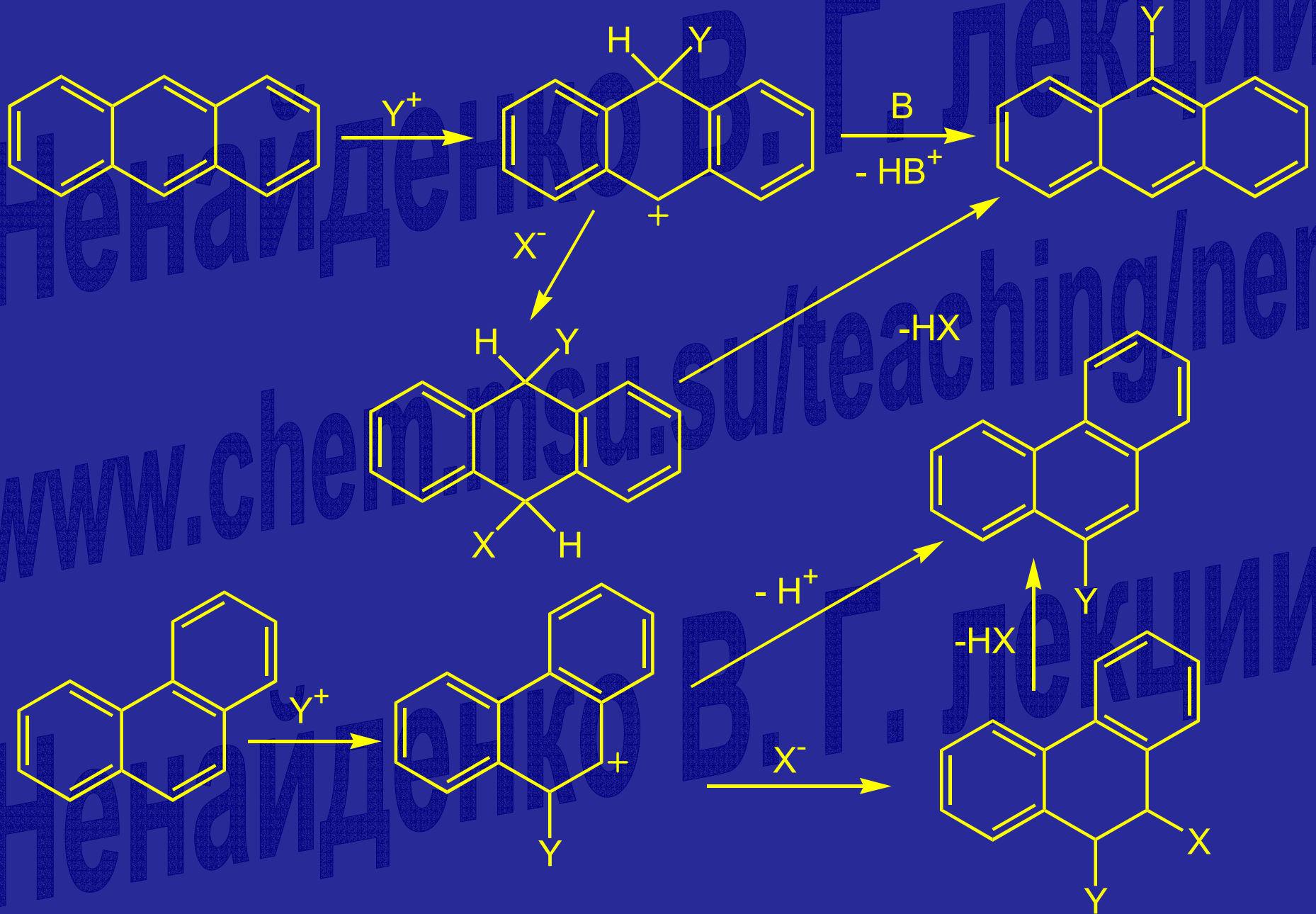


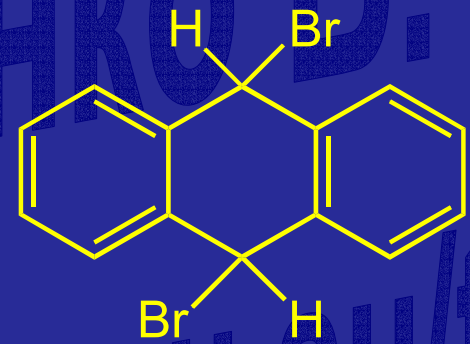
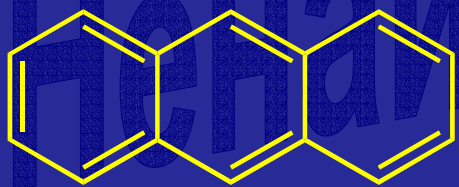
$\text{H}_2\text{SO}_4$  [O]



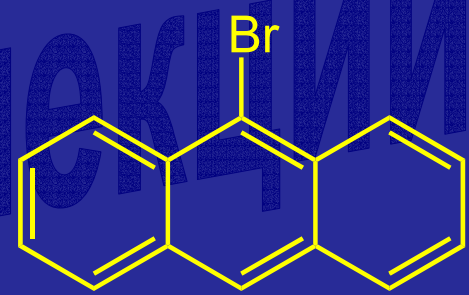
Транс-стильбен

# Образование аддуктов присоединения для антрацена и фенантрена

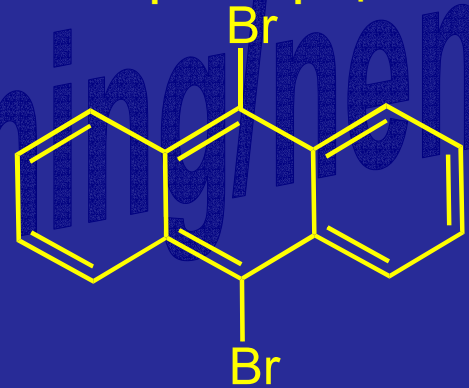
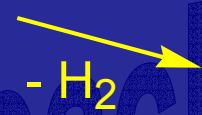




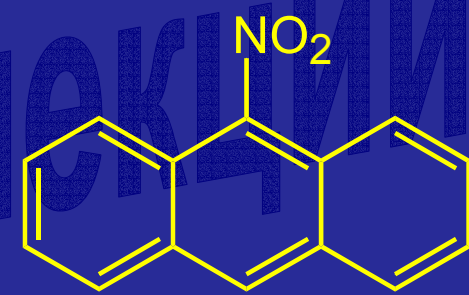
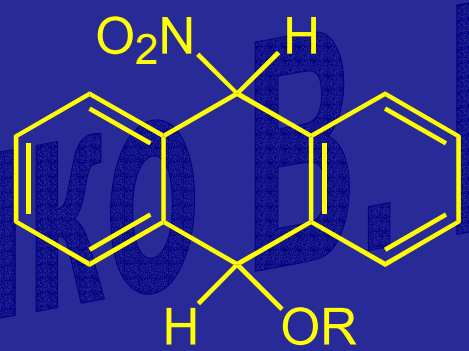
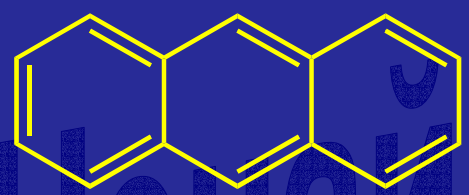
9,10-Дибром-9,10-дигидроантрацен



9-Бромантрацен

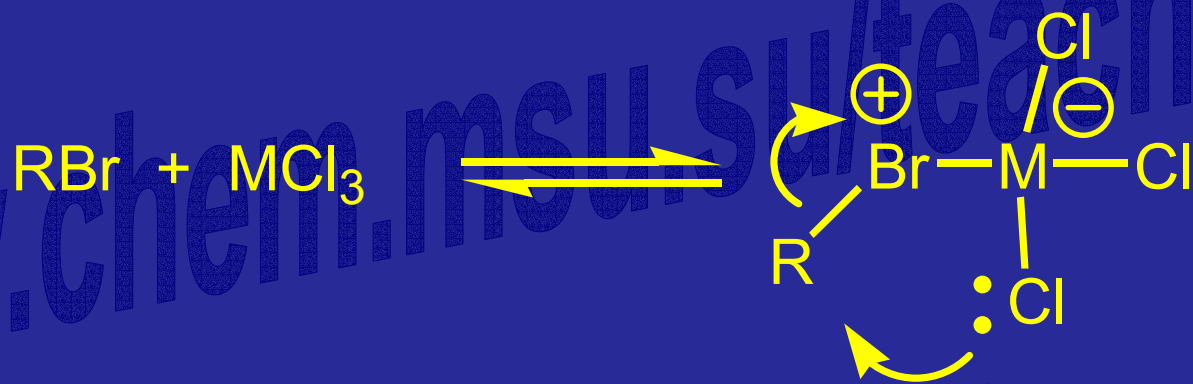


9,10-Дибромантрацен



9-Нитроантрацен

# Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



молекулярный  
комплекс



координационный  
аддукт

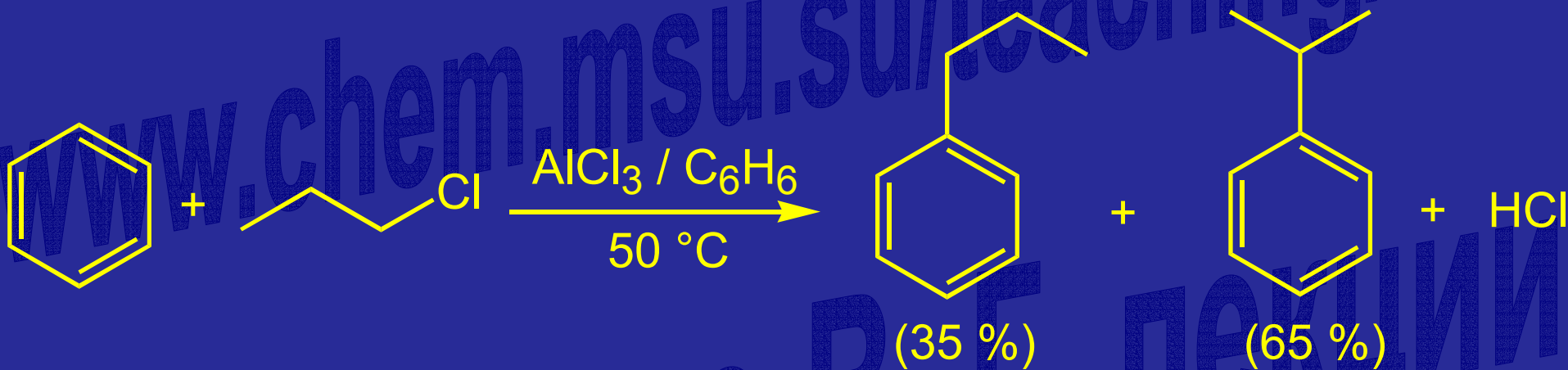


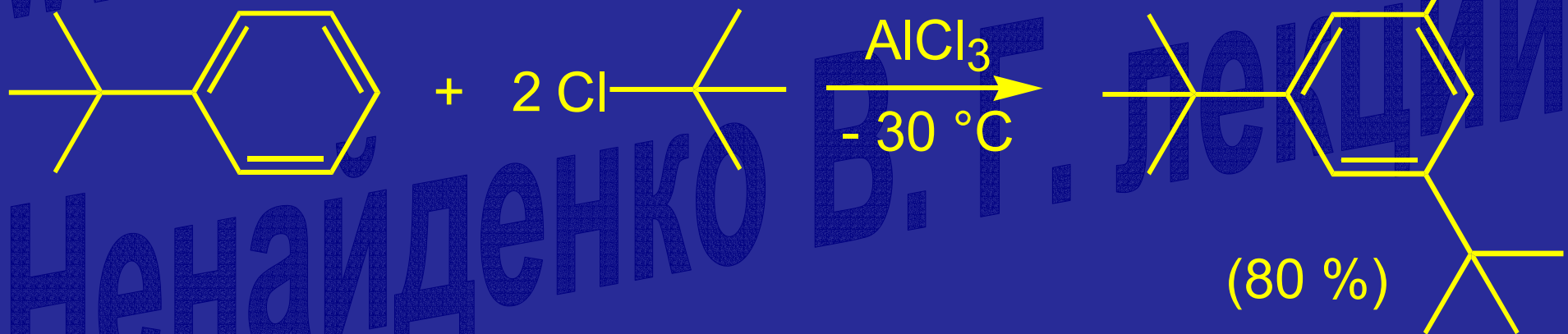
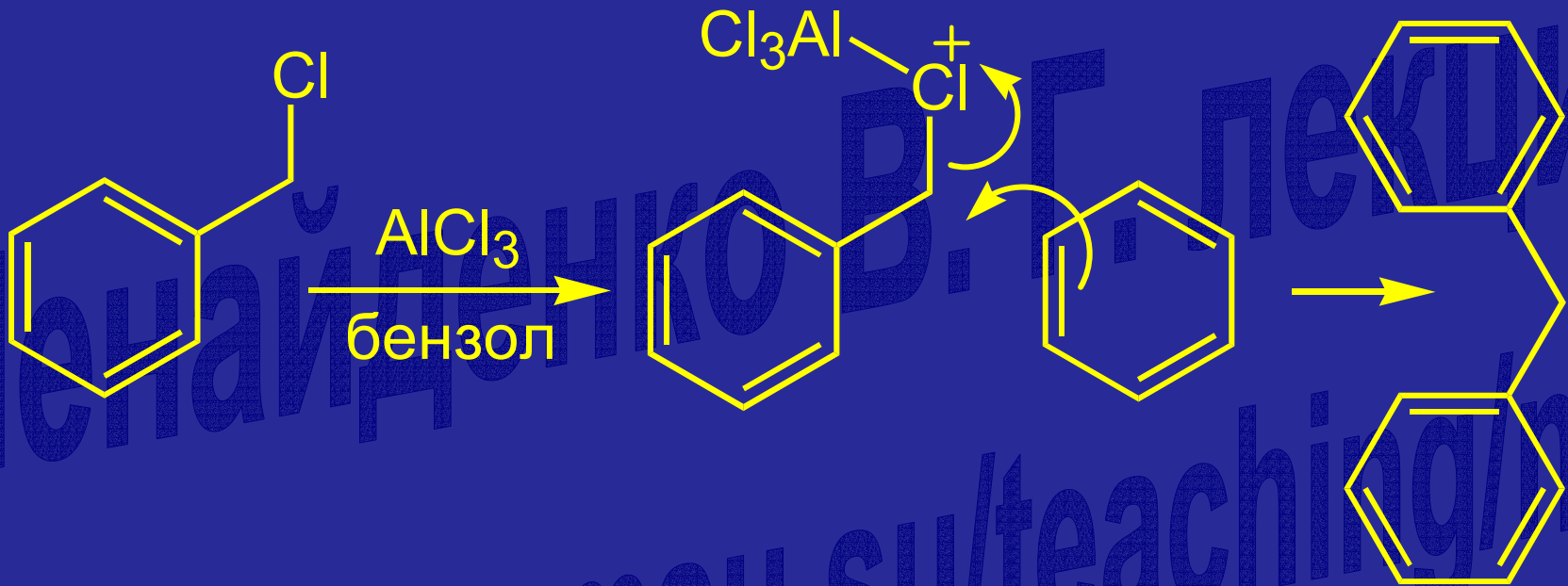
ионная  
пара



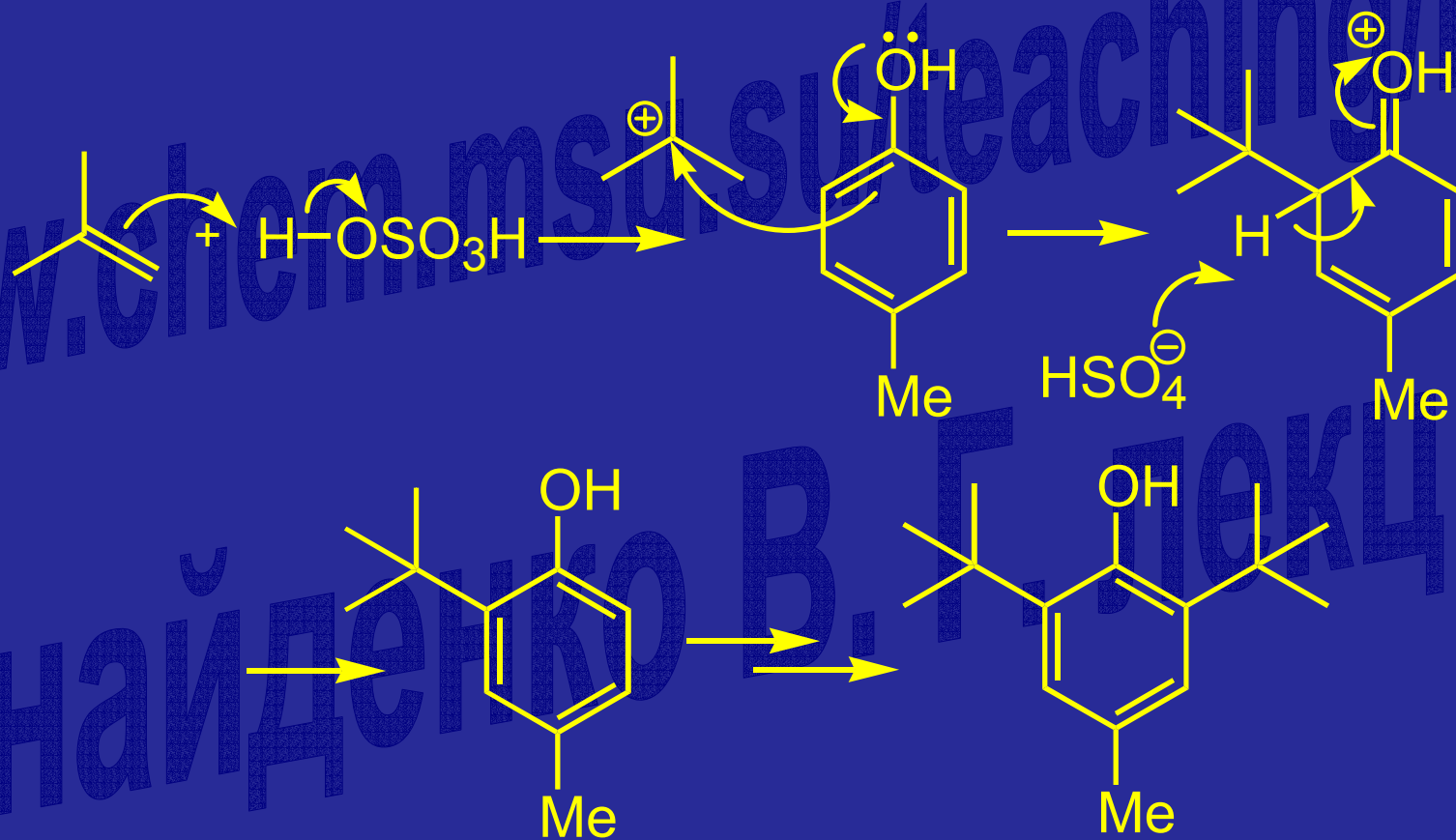
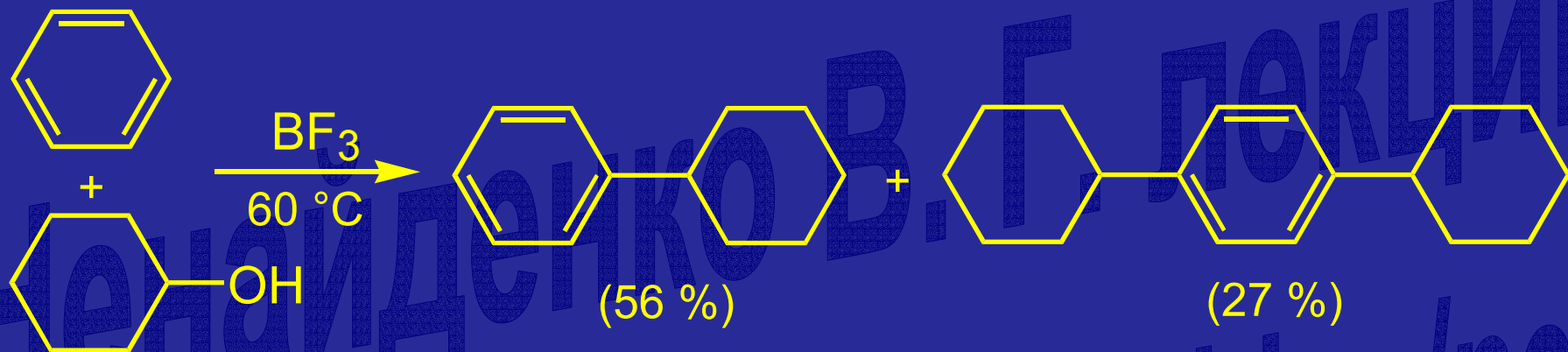
свободные  
ионы

# Алкилирование алкилгалогенидами

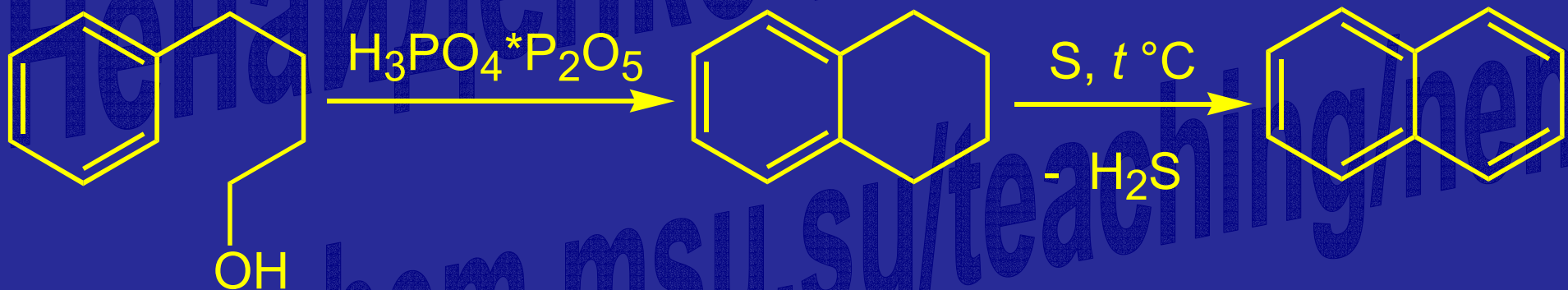




# Алкилирование спиртами



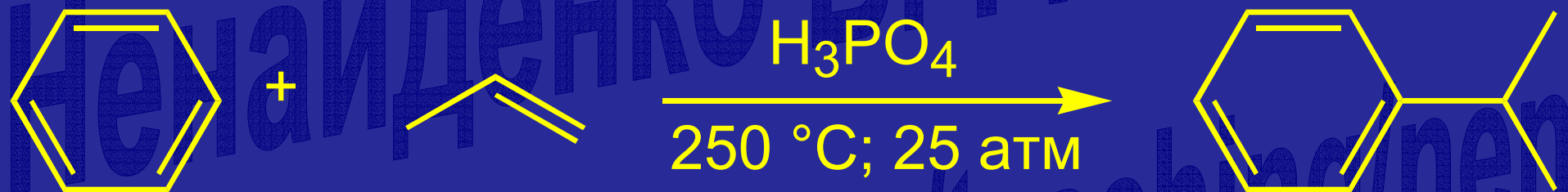
# Внутримолекулярное алкилирование



флуорен



# Алкилирование алкенами

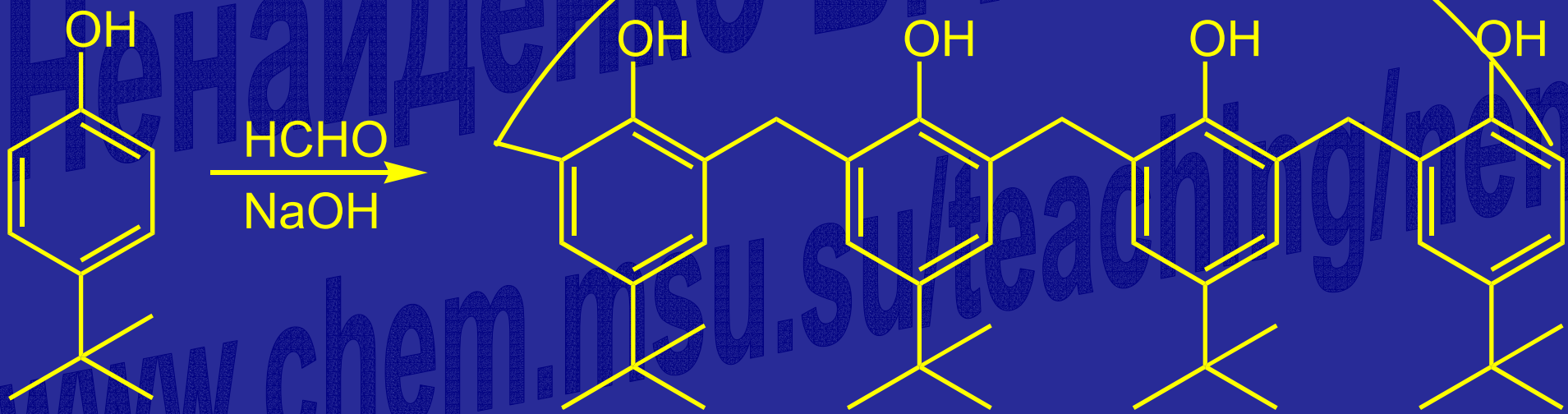


# Синтез бакелита (фенолформальдегидная смола)



Бакелит

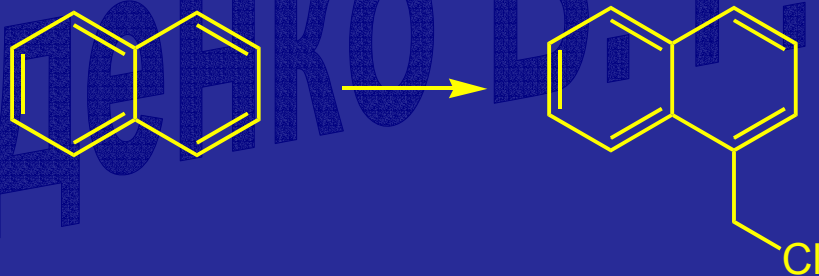
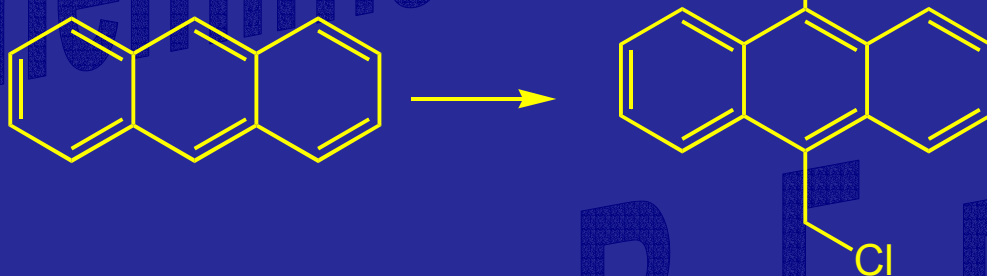
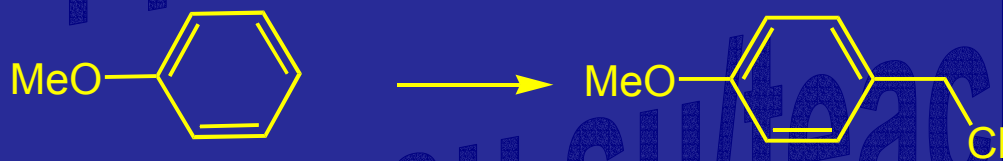
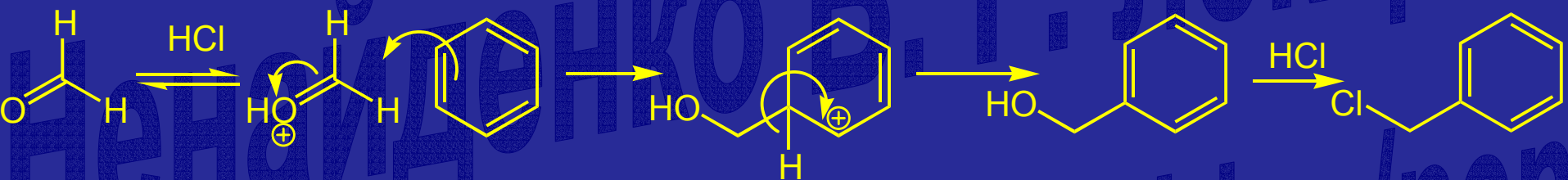
# Синтез каликсаренов



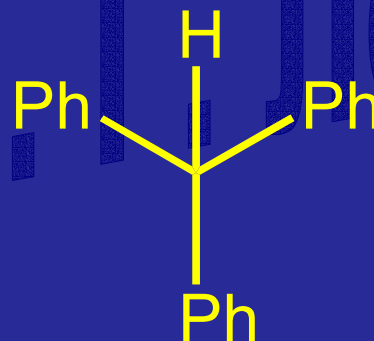
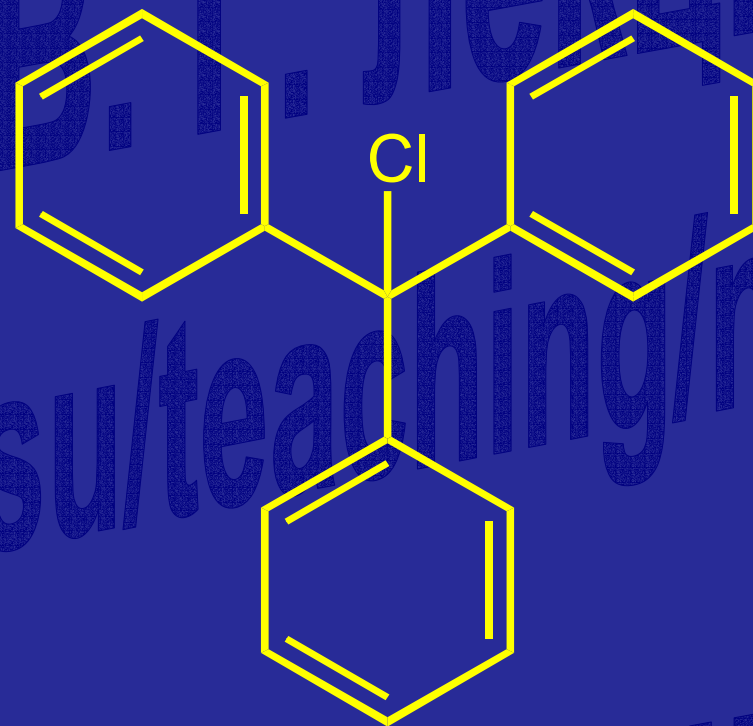
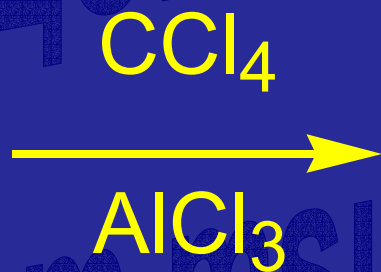
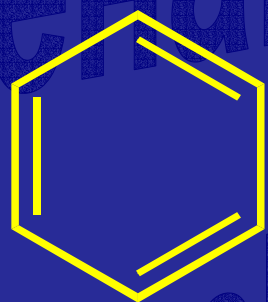
каликс-4-арен



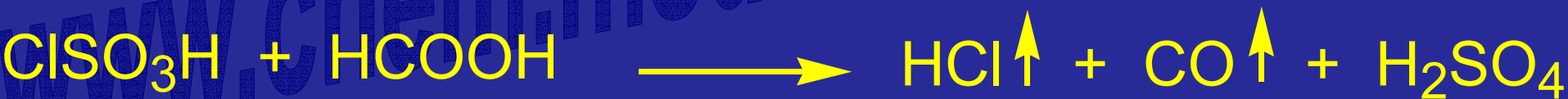
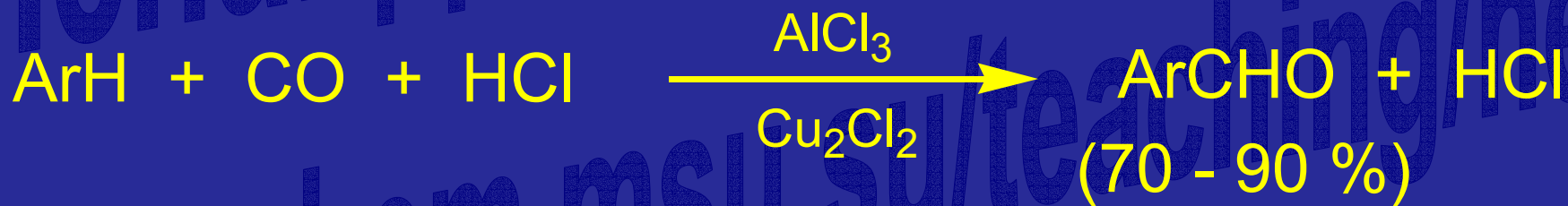
# Хлорметилирование

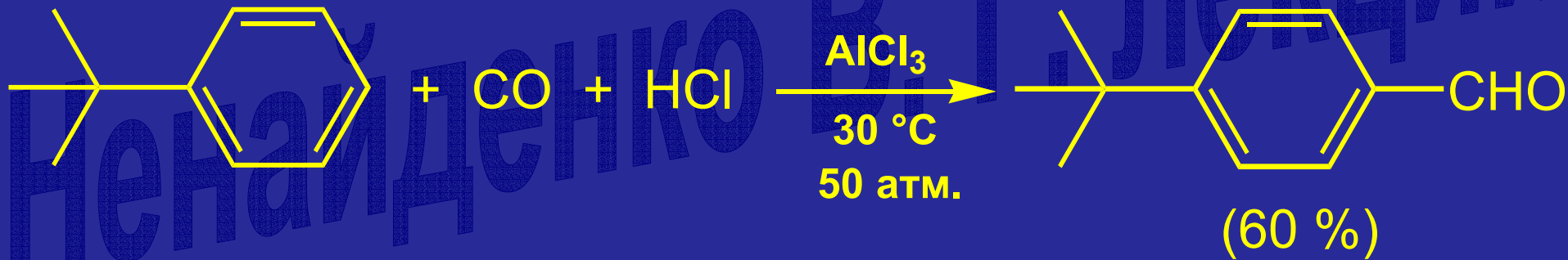
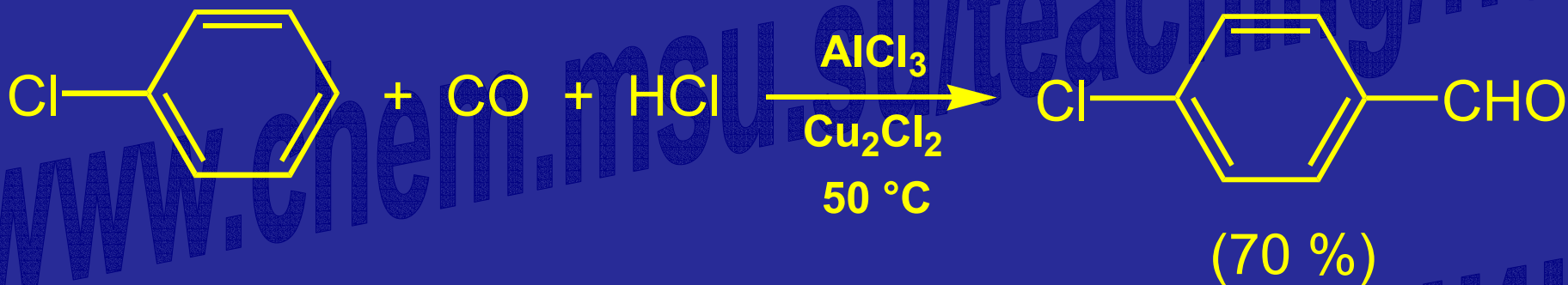
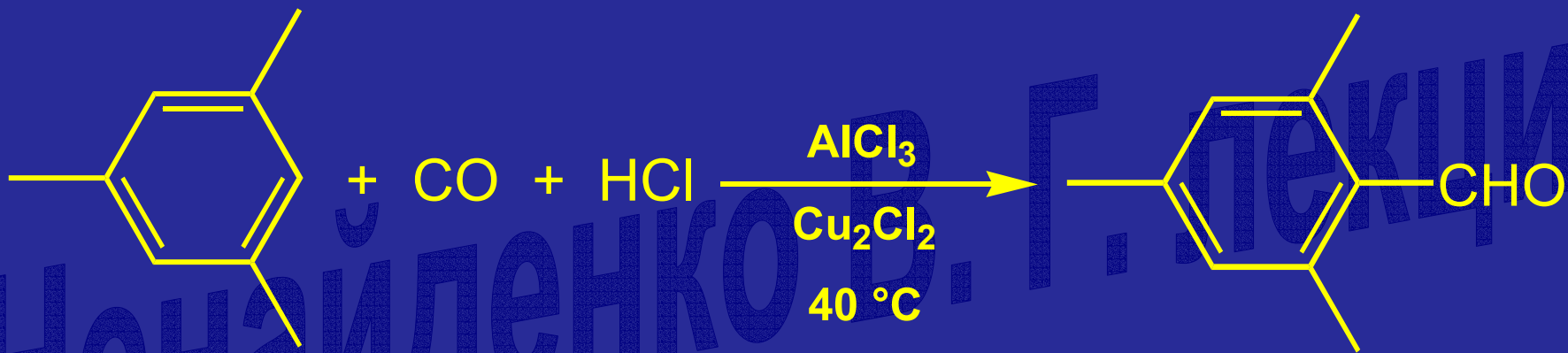


# Получение триарилметанов



## Формилирование по Гаттерману-Коху

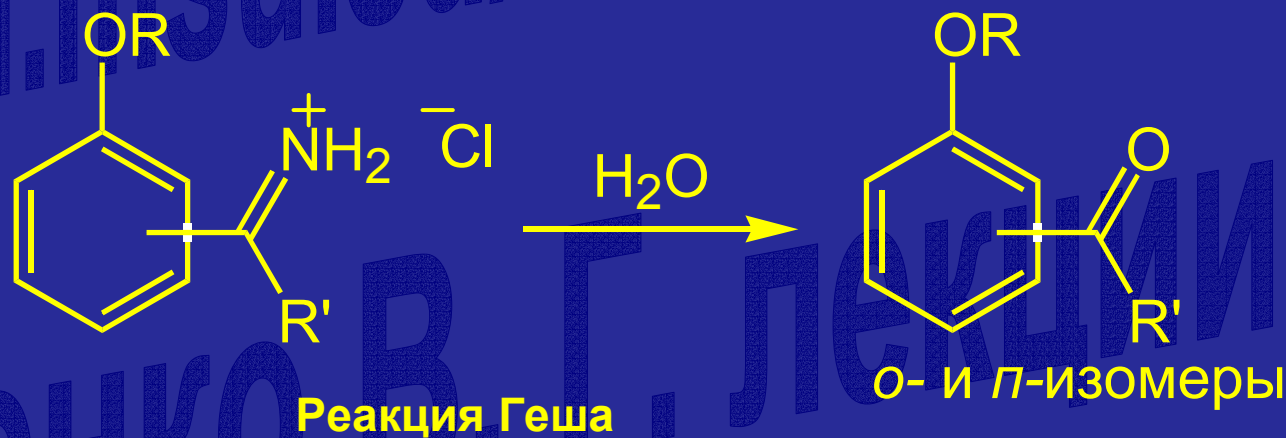




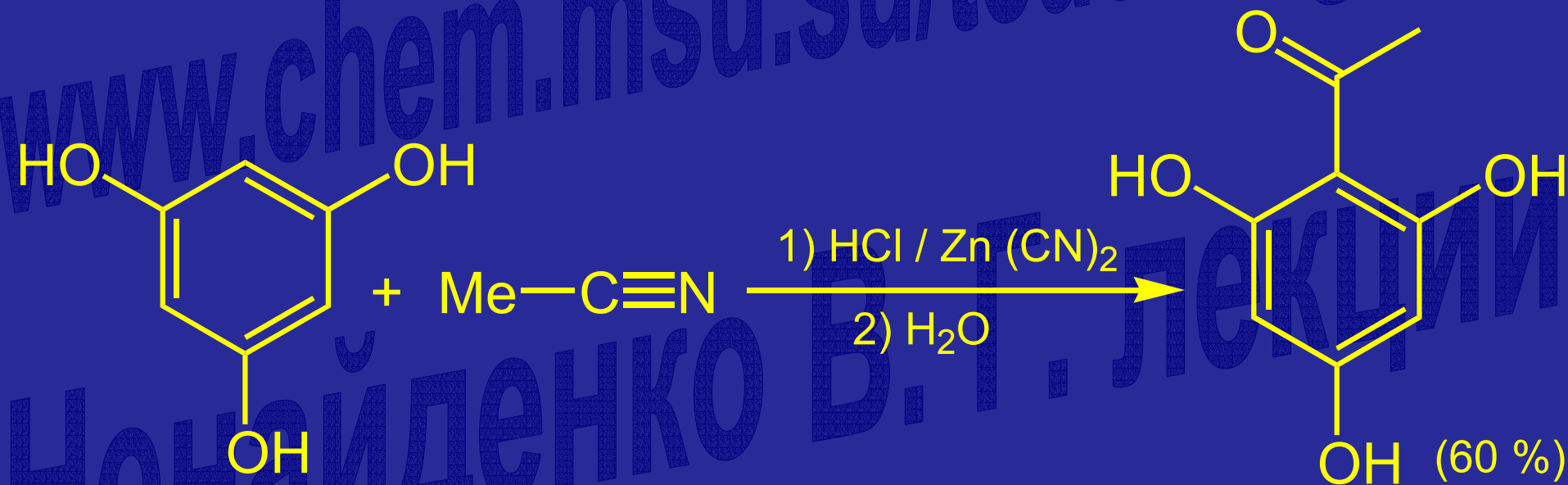
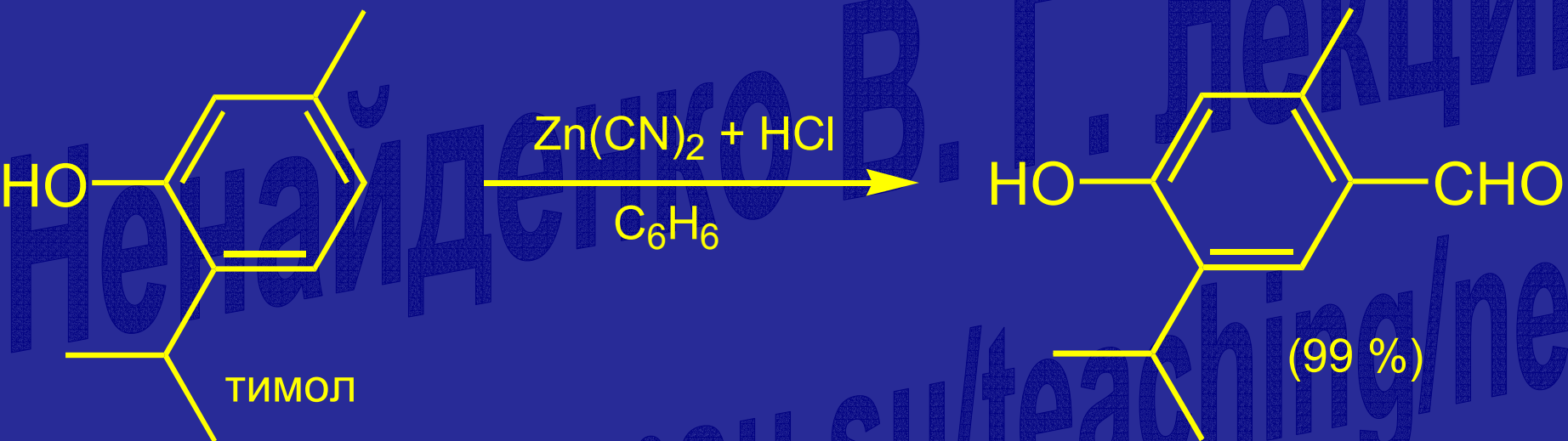
# Формилирование по Гаттерману-Адамсу



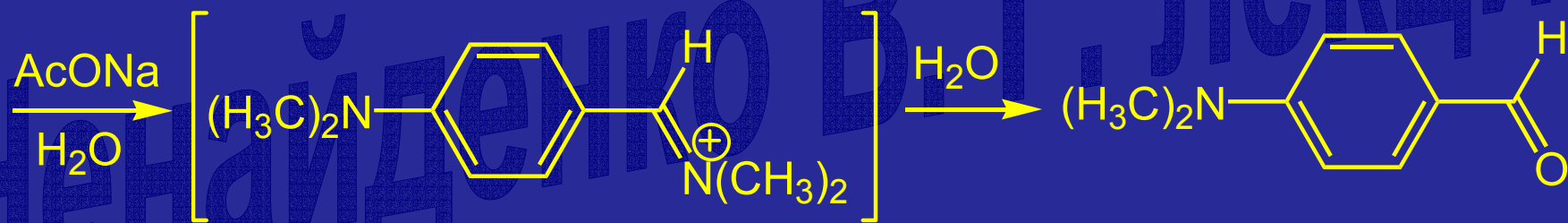
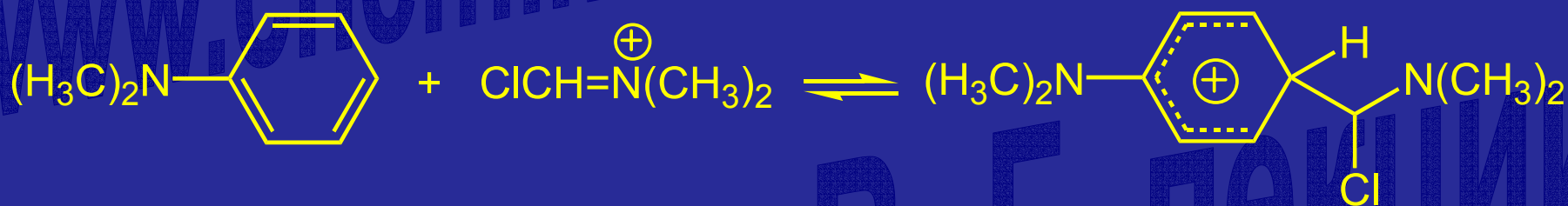
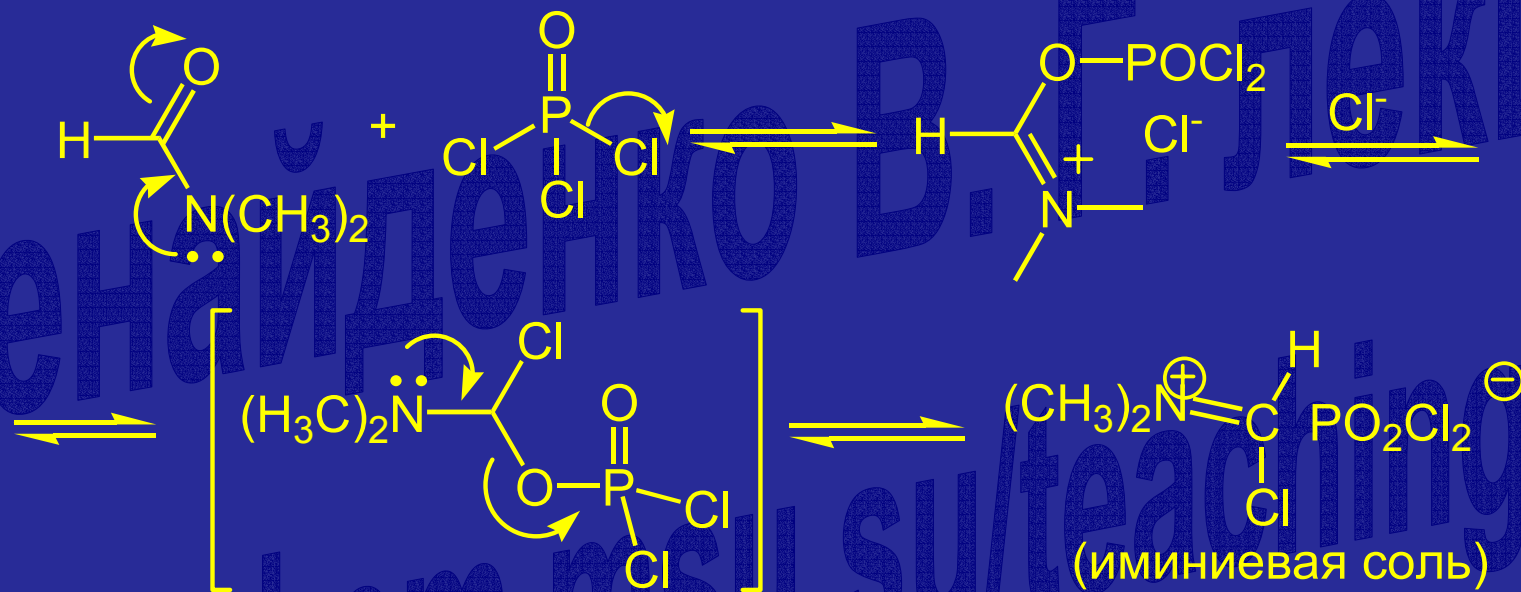
$R'CN$   
 $HCl / ZnCl_2$   
(R = алкил)





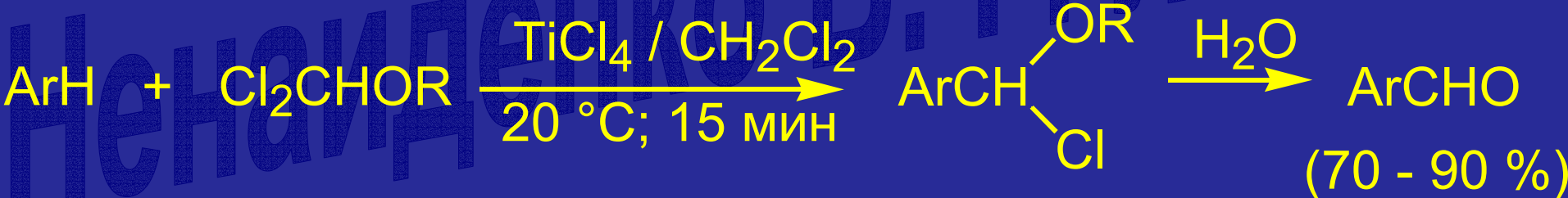
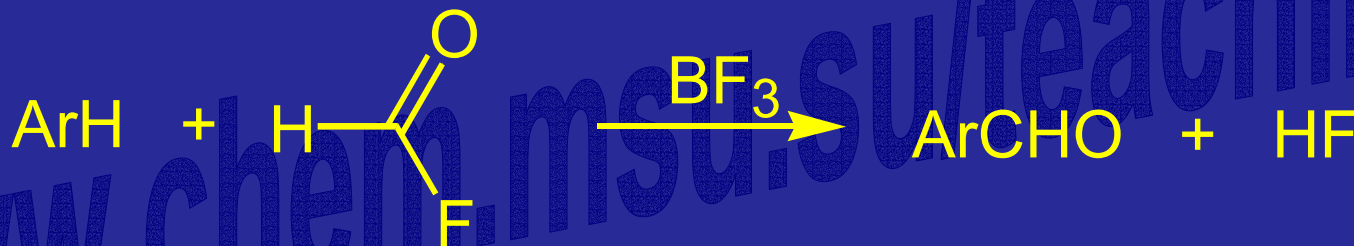
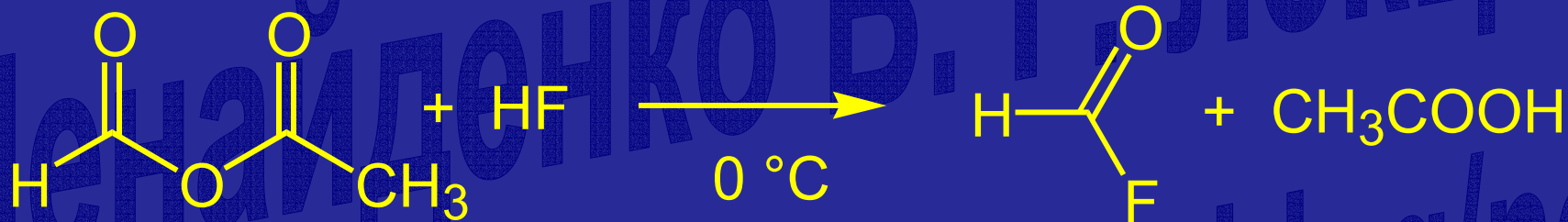


# Реакция Вильсмейера-Хаака

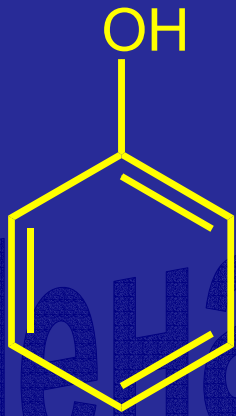


(99 %)

## Другие методы формилирования



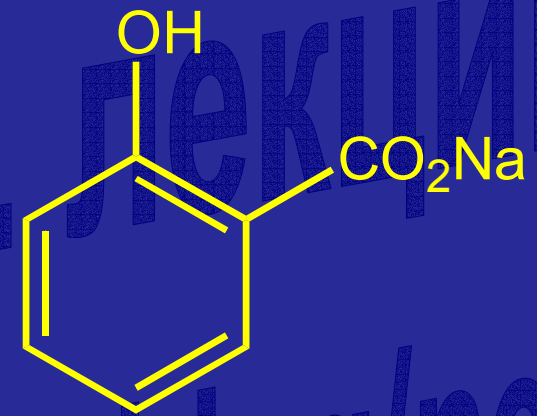
# Реакция Кольбе



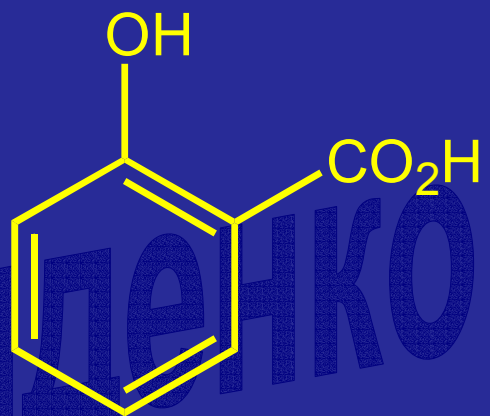
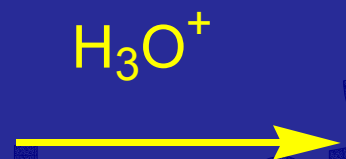
фенол  $pK_a$  10



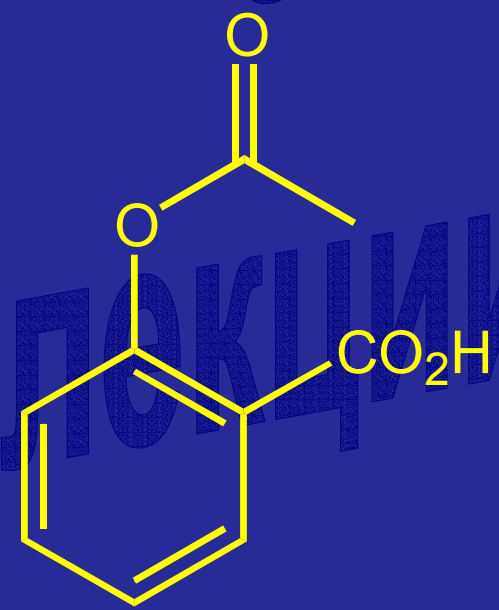
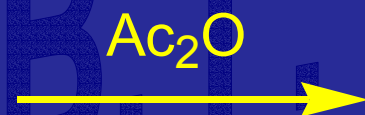
фенолят натрия



салицилат натрия



салициловая кислота



аспирин

# Региохимия реакции Кольбе

