

Глава IX

ТЕОРИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ У АРОМАТИЧЕСКОГО АТОМА УГЛЕРОДА

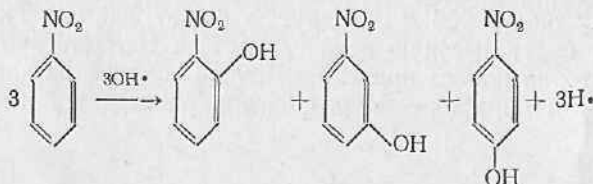
1. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

При замещении в бензольном кольце возможны три типа реакций в зависимости от природы атакующей частицы.

Радикальное замещение;



Если атакующий агент ($R\cdot$) — радикал, несущий неспаренный электрон, то водород, связанный с атомом углерода ядра, отщепляется с одним из пары σ -электронов. Такой тип замещения называется *радикальным*. Примером радикального замещения может служить реакция гидроксилирования нитробензола в присутствии перекиси

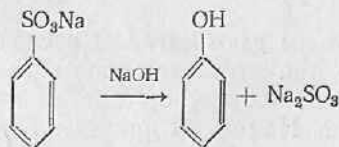


В результате этой реакции получают все три изомерных продукта, так как атакующая частица не несет заряда и ей почти безразлично распределение электронной плотности в атакуемой молекуле.

Нуклеофильное замещение



При действии несущих отрицательный заряд нуклеофильных частиц на замещенный бензол C_6H_5A (где A — заместитель) отщепляющаяся группа A^- уходит вместе с парой σ -электронов, ранее осуществляющих ее связь с ядром. Примером может служить реакция Na -соли бензолсульфокислоты со щелочью. Эта реакция лежит в основе промышленного метода получения фенола:



Электрофильное замещение



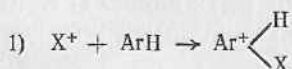
Во всех реакциях этого типа атакующий реагент (X^+) несет на атоме, вступающем в связь с углеродным атомом бензольного ядра,

положительный заряд и образует новую связь за счет валентной пары электронов, ранее осуществлявшей связь С — Н. Замещающийся атом водорода уходит в виде протона (H⁺).

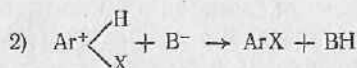
2. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Для соединений ароматического характера, имеющих замкнутую π-электронную систему, наиболее характерны реакции с электрофильными агентами.

С помощью кинетических методов показано, что большинство реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду протекает по двухстадийному механизму. На первой, медленной, стадии происходит нарушение ароматической системы и переход атакуемого атома углерода ядра в состояние sp^2 -гибридизации:

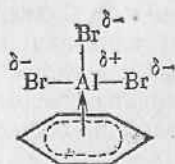


Вторая, быстрая, стадия сопровождается восстановлением ароматической структуры и вследствие выигрыша энергии протекает легко и быстро:



Следует заметить, что протекание первой стадии обычно осуществляется с промежуточным образованием так называемого π-комплекса. π-Комплексы представляют собой координационные соединения, в которых донором являются ароматические соединения (или олефины), имеющие легко поляризуемые π-электроны, а акцепторами — галогены, галогеноводороды, сильные минеральные кислоты, безводные галогениды и тому подобные соединения, имеющие по разным причинам средство к электронам.

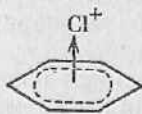
π-Комплексы не являются истинными химическими соединениями, в которых электрофильная частица связывается ковалентной связью с конкретным атомом реагирующего вещества. π-Комплексы, образуемые бензолом, очевидно, построены объемно, так как наибольшая π-электронная плотность ароматических соединений расположена по обе стороны бензольного кольца. Например, π-комплекс бензола с бромистым алюминием схематически можно изобразить так:



В этом комплексе алюминий, стремясь достроить свою электронную оболочку до октета, взаимодействует с π -электронным облаком бензольного кольца, при этом атомы углерода сохраняют состояние sp^2 -гибридизации. При реакции хлористого алюминия с хлором образуется катион хлора:



который дает с бензолом π -комплекс аналогичного строения:



Первой ступенью взаимодействия ароматических соединений с электрофильным агентом X^+ при реакциях электрофильного замещения является образование π -комплекса, который медленно, лимитируя скорость всей реакции, перегруппировывается в карбокатион (σ -комплекс).

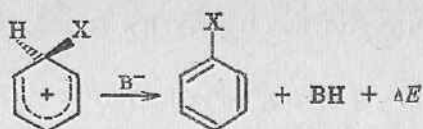
В отличие от π -комплексов σ -комплексы представляют собой истинно химические соединения, в которых электрофильный агент X^+ образует ковалентную связь за счет двух π -электронов одной из связей бензольного кольца. Таким образом, при образовании σ -комплекса электрофильный агент внедряется в ароматическую молекулу более «глубоко», чем в π -комплексе. В σ -комплексе один из атомов углерода бензольного кольца переходит в состояние sp^3 -гибридизации, в котором все четыре связи направлены под углом 109° . При этом нарушается симметрия бензольного кольца, а группа X^+ и атом водорода оказываются в положении, перпендикулярном плоскости кольца:



σ -комплекс

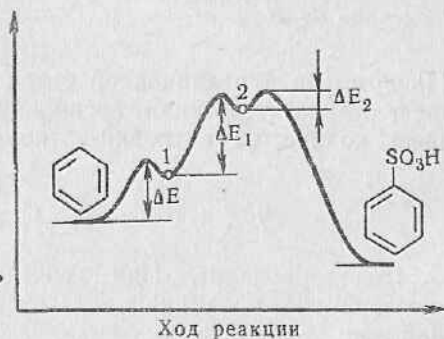
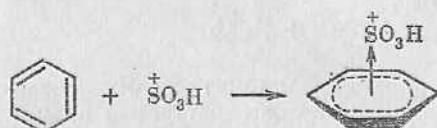
Оставшиеся четыре π -электрона бензольного кольца равномерно распределяются между пятью атомами углерода, образуя «структуру циклопентадиентилкатиона». Эта структура менее устойчива, чем ароматическая (примерно на 20 ккал/моль). В настоящее время выделены соединения, имеющие структуры, приписываемые σ -комплексам, и их строение строго доказано спектроскопически.

Как следует из приведенной схемы, реакции электрофильного замещения завершаются отщеплением от σ -комплекса протона и восстановлением ароматической системы. Как правило, этот процесс происходит при участии обладающего основными свойствами аниона B^- , присутствующего в реакционной среде, и сопровождается выделением энергии:



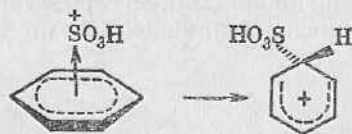
Энергетические изменения при реакции электрофильного замещения графически изображены на рис. 43.

Рассмотрим реакцию сульфирования бензола. Первой стадией процесса является образование π -комплекса между катионом SO_3H^+ и π -электронным секстетом бензольного ядра. На энергетической кривой (рис. 43) этому π -комплексу соответствует точка 1, для достижения которой нужно преодолеть активационный барьер ΔE :

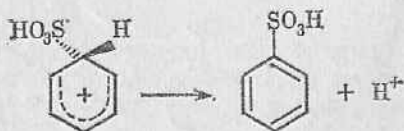


При дальнейшем ходе реакции π -комплекс перегруппировывается в σ -комплекс с преодолением барьера активации ΔE_1 :

Рис. 43. Энергетические изменения при реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду



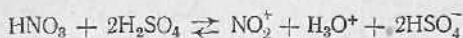
И наконец, при дальнейшем ходе процесса σ -комплекс с выбросом протона в экзотермической реакции превращается в бензолсульфокислоту с преодолением барьера активации ΔE_2 :



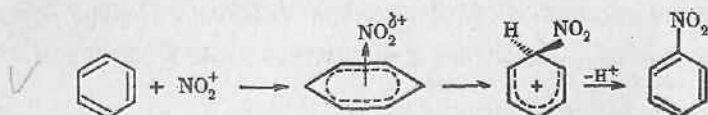
При ароматическом замещении атакующей частицей не всегда является реагент в том же состоянии, в котором он был введен в реакционную смесь. Рассмотрим отдельные реакции замещения, обращая внимание на природу атакующего агента.

Нитрование. Нитрование ароматических соединений смесью азотной и серной кислот обычно происходит в результате атаки бензольного кольца не молекулой азотной кислоты, а ионом нитрония

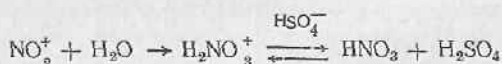
NO_2^+ . Доказано, что этот ион образуется из азотной и серной кислот по реакции:



Ион нитрования атакует ароматическое ядро, давая нитропроизводное:



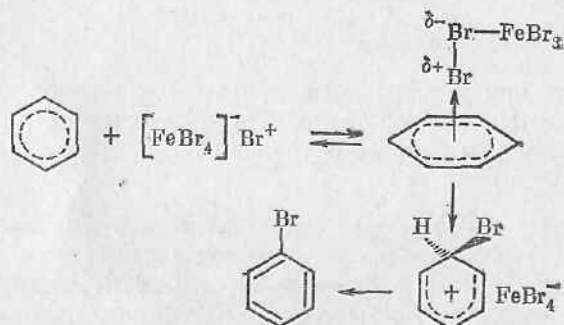
Присутствие в реакционной смеси заметных количеств воды ухудшает результат реакции, поскольку вода, сдвигая равновесие, уменьшает количество нитроний-катиона:



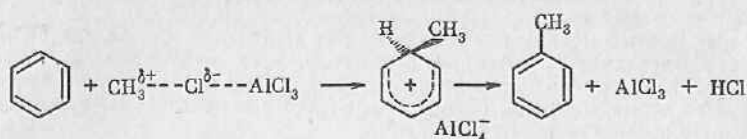
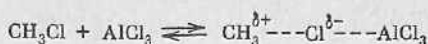
Галогенирование. При галогенировании ароматических соединений обычно применяют катализаторы, например хлористый алюминий или хлорное железо, вызывающие поляризацию или даже гетеролитическую диссоциацию молекулы галогена:



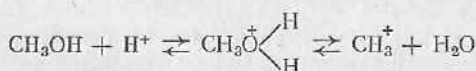
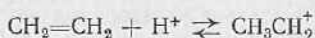
Положительный конец диполя атакует ароматическое соединение, а отрицательный входит в состав комплекса с катализатором:



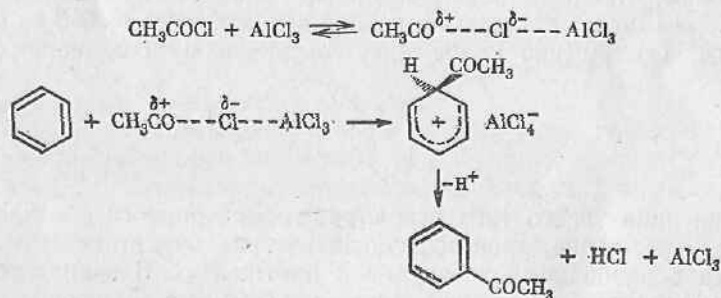
Алкилирование. Алкилирование ароматических соединений обычно проводят галогеналкилами в присутствии хлористого алюминия. Эта реакция известна под названием алкилирования по Фриделю—Крафту. Роль катализатора в этой реакции в основном та же, что и при реакции галогенирования, — он продуцирует положительно заряженный карбониевый ион:



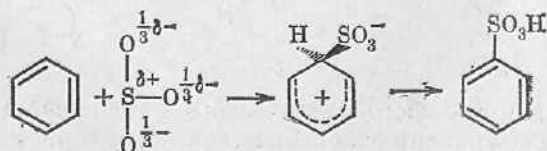
В качестве алкилирующих агентов могут применяться также непредельные соединения и спирты в присутствии сильных минеральных кислот. В этом случае роль кислоты состоит в том, чтобы алкен или спирт перевести в соответствующий карбокатион:



Ацилирование. Ацилирование и алкилирование имеют много общего. В качестве ацилирующих агентов чаще всего используют галогенангидриды и ангидриды кислот. Катализатором обычно служит хлористый алюминий:

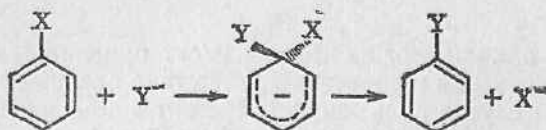


Сульфирование. Сульфирование, как правило, проводят концентрированной серной кислотой при нагревании. Сульфлирующим агентом является молекула серного ангидрида, в которой атом серы обладает свойствами сильного электрофила:



3. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Общепринятый механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ряду включает двухстадийное протекание реакции аналогично тому, как это было описано для электрофильного замещения. Первая стадия заключается в атаке нуклеофилом Y^- атома углерода, обычно связанного с заместителем, приводящей к образованию промежуточного соединения:

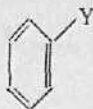


Разумеется, в таком промежуточном соединении ароматическая система нарушена, так как тип гибридизации атома углерода в реакционном центре переходит из sp^2 в sp^3 . На второй стадии отщепление аниона X^- приводит к восстановлению ароматической системы, а результатом реакции является нуклеофильное замещение X на Y.

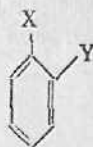
Электроноакцепторные группы, находящиеся в бензольном ядре, такие как NO_2 , NO , $C\equiv N$, «обедняют» бензольное кольцо электронами, тем самым облегчая атаку бензольного кольца нуклеофильной частицей.

4. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ

Молекула бензола симметрична, и все атомы углерода совершенно равноценны, поэтому электрофильная частица при образовании σ -комплекса может атаковать с равной вероятностью любой из атомов углерода. Совершенно иначе идет замещение в соединениях типа



В соединениях такого типа симметрия π -электронного облака нарушена и, естественно, электрофильная частица будет атаковать атом углерода с наибольшей электронной плотностью. В зависимости от природы заместителя при электрофильном замещении монозамещенных ароматических углеводородов могут образовываться три типа дизамещенных продуктов:



орто-



мета-

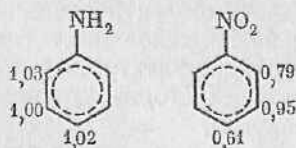


пара-

На основании большого фактического материала, а в последнее время и с помощью квантовомеханических методов расчета оказывает-

ся возможным заранее предсказать, какое из доступных для замещения положений ядра будет замещаться предпочтительно.

Из диаграмм распределения электронных плотностей в молекулах анилина и нитробензола



видно, что электронная плотность в анилине наибольшая в орто- и пара-положениях и, следовательно, замещение будет проходить преимущественно именно в этих положениях. Напротив, атака любой электрофильной частицей молекулы нитробензола будет направлена в мета-положение ядра. Однако методы квантовомеханического расчета требуют специальной подготовки и зачастую весьма трудоемки. Наличие же обширного фактического материала позволяет сформулировать простые, но важные закономерности по влиянию заместителей на ориентацию при электрофильном замещении.

При сопоставлении уже имеющихся заместителей в бензольном ядре по их направляющему действию на атакующую электрофильную частицу можно получить два ряда:

1. Группы, направляющие новый заместитель в орто- и пара-положения: CH_3 (и любой алкил), OH , OR , SH , SR , NH_2 , NR_2 , NHCOR , Cl , Br , I , F . Эти заместители называются *заместителями I рода*, или *орто-пара-ориентантами*.

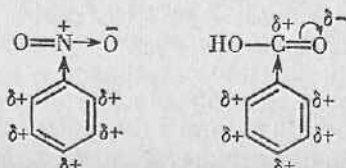
2. Группы, направляющие новый заместитель в мета-положение: NO_2 , SO_3H , CHO , COOH , COOR , COR , CCl_3 , CN , NH_3^+ , NR_3^+ — *заместители II рода*, или *мета-ориентанты*.

Замещение в производных бензола, содержащих ориентанты первого рода (кроме атомов галогена), как правило, идет легче, чем в самом бензоле. Замещение в производных бензола, содержащих заместитель второго рода, идет труднее, чем в самом бензоле.

Любой заместитель взаимодействует с бензольным кольцом двояко: во-первых, оказывает на него индуктивное влияние ($\pm I$ -эффект) и, во-вторых, может участвовать в сопряжении с бензольным кольцом ($\pm M$ -эффект).

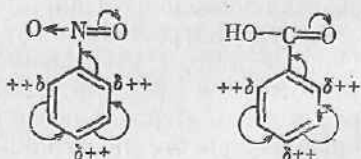
Индуктивное влияние и сопряжение приводят к значительному изменению электронной плотности на атомах углерода бензольного кольца.

Рассмотрим сначала производные бензола, содержащие заместители второго рода: нитробензол и бензойную кислоту:



В обоих случаях атом, непосредственно соединенный с бензольным ядром, частично заряжен положительно: атом азота в нитробензоле — за счет семиполярной связи $\overset{+}{N} \rightarrow \overset{-}{O}$, а атом углерода карбоксильной группы бензойной кислоты — за счет поляризации связи $C=O$. Это приводит к сдвигу σ -электронов связи ядра с этим атомом по направлению от кольца, и такое индуктивное влияние ($-I$ -эффект) вызывает «обеднение» ядра электронами и появление некоторого положительного заряда у всех атомов углерода бензольного кольца (показано прямыми стрелками).

Сопряжение кратных связей заместителя с π -электронами бензольного кольца приводит к смещению электронной плотности другого типа:

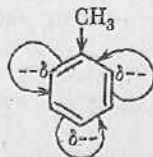


Эффект сопряжения ($-M$ -эффект) в данных случаях приводит к смещению π -электронов кратных связей в направлении к гетероатомам, имеющим кратные связи.

Из схемы видно, что обусловленный отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ -эффект) положительный заряд орто- и пара-атомов углерода еще более увеличивается, так как именно от этих атомов оттягиваются π -электроны вследствие отрицательного эффекта сопряжения, а в мета-положениях электронная плотность, наоборот, несколько увеличивается.

Так как атака электрофильной частицы идет по месту с наибольшей электронной плотностью, то в этом случае при реакции электрофильного замещения будут в первую очередь образовываться мета-изомеры.

Иным должно быть распределение электронной плотности при наличии заместителя первого рода, например метильной группы:

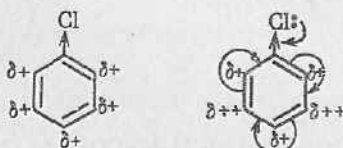


толуол

Положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект) метильной группы сообщает ядру бензола повышенную электронную плотность, причём наибольшую в орто- и пара-положениях.

Иначе распределяется электронная плотность в том случае, когда заместителем является атом галогена (например, хлора). Как известно, хлор обладает большим отрицательным индуктивным эффектом.

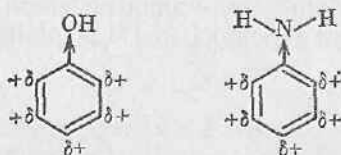
Этот $-I$ -эффект, как и $-I$ -эффект нитрогруппы, вызывает общее обеднение бензольного кольца электронами и появление частичного положительного заряда у всех атомов углерода (показано прямыми стрелками). Однако сопряжение свободной электронной пары атома Cl иное, чем в нитрогруппе. Атом хлора способен к проявлению положительного, но малого по величине эффекта сопряжения. Этот $+M$ -эффект приводит к некоторому повышению электронной плотности в *o*- и *p*-положениях:



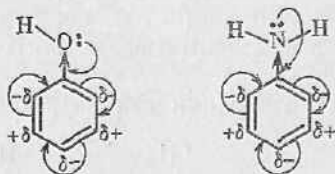
Поэтому замещение в первую очередь идет в орто- и пара-положении по отношению к атому галогена, но, естественно, труднее, чем в незамещенном бензоле ($-I$ -эффект велик, а $+M$ -эффект мал).

Третий типичный случай — наличие заместителя, обладающего небольшим отрицательным индуктивным эффектом ($-I$) и большим положительным эффектом сопряжения ($+M$). К таким заместителям относятся, например, группы OH и NH_2 .

В молекулах фенола или анилина индуктивный эффект ($-I$) вызывает очень небольшую недостаточность электронной плотности на всех атомах углерода:



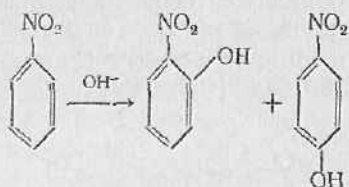
Однако сопряжение свободной электронной пары атома азота в NH_2 -группе или атома кислорода в OH-группе приводит к значительному повышению электронной плотности в *o*- и *p*-положениях бензольного кольца:



Естественно, что электрофильная атака будет идти в *o*- и *p*-положения и легче, чем в молекуле бензола.

Следует отметить, что при реакциях нуклеофильного замещения ориентирующее действие заместителей будет противоположным, так как нуклеофильная частица атакует места с наименьшей электронной

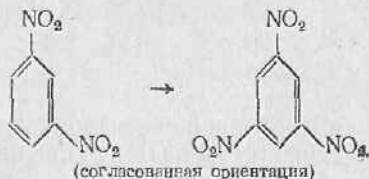
плотностью. В качестве примера можно привести реакцию гидроксирования нитробензола (не путать с радикальным замещением в присутствии перекиси бензоила):



3. СОГЛАСОВАННАЯ И НЕСОГЛАСОВАННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ

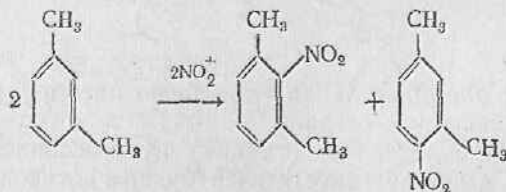
При наличии в бензольном ядре двух заместителей ориентирующее влияние обоих заместителей может быть согласованным, т. е. они направляют третий заместитель в одно и то же положение. Это характерно для мета-двузамещенных, в которых оба заместителя принадлежат к одному роду (безразлично, к первому или второму), и у орто- и пара-двузамещенных, содержащих заместители различных родов.

Так, мета-двузамещенные, в которых оба заместителя относятся ко второму роду (мета-ориентанты), дают при введении третьего заместителя один изомер. Например, *м*-динитробензол может превратиться, правда в очень жестких условиях, в 1,3,5-тринитробензол:



В отличие от этого мета-двузамещенные, содержащие заместители первого рода (орто- и пара-ориентанты), могут дать до трех изомеров (или, если заместители в исходном соединении одинаковы, то два изомера).

м-Ксилол дает при нитровании два нитросоединения:



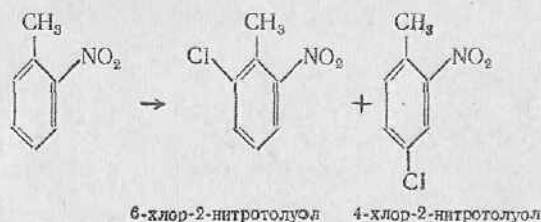
(согласованная ориентация)

При нитровании *m*-крезола образуются три изомерных нитросоединения:



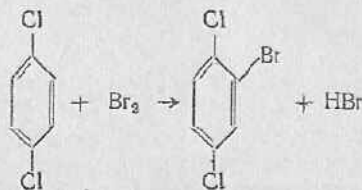
Орто-двузамещенные, содержащие заместители различных родов, также дают два изомера.

Примером соединений с заместителями различных родов в орто-положении и согласованной ориентацией может служить *o*-нитротолуол. Например, при хлорировании *o*-нитротолуола в качестве главного продукта образуется 6-хлор-2-нитротолуол и в меньшем количестве 4-хлор-2-нитротолуол:



Имеются и такие двузамещенные бензолы, в которых один из заместителей направляет новые группы в иные положения, чем второй заместитель. Для этих соединений характерно наличие двух заместителей одного рода, находящихся в орто- и пара-положении друг к другу, или двух заместителей различных родов, расположенных в мета-положении. В таких случаях несогласованной ориентации ориентирующие влияния конкурируют между собой, и в результате может образоваться много различных изомеров.

С образованием только одного изомера (вследствие равноценности имеющихся атомов водорода ядра) идет замещение в *p*-двузамещенных бензола с одинаковыми заместителями (например, в *p*-дихлорбензоле, *p*-ксилоле):



Соединения с одинаковыми заместителями в орто-положении обычно образуют смесь двух изомеров. Например, при нитровании *o*-дихлорбензола получается как 3-нитро-, так и 4-нитрозамещенное:

