

Вопросы к коллоквиуму по теме: «Электрофильное замещение в ароматическом ряду» для группы Ш-ХТ-6

Ароматический характер аренов. Электрофильные агенты и электрофильные частицы в реакции S_E аренов. Роль катализатора в генерации электрофильных частиц.

Механизмы S_E реакций. Двухстадийный бимолекулярный механизм. Σ - и π -комплексы и их выделение. Лимитирующая стадия. Изотопный эффект. Энергетические диаграммы S_E реакций.

Механизм нитрования. Нитроний-катион и доказательство его участия в реакции. Нитрование как пример реакций с одноэлектронным переносом.

Механизм сульфирования. Обратимость этого процесса. Кинетический и термодинамический контроль. Механизм алкилирования, ацилирования, галогенирования, дейтерообмена.

Ориентация замещения. Влияние природы заместителей в субстрате на реакционную способность. Правила ориентации. Классификация заместителей (I и II рода). Активирующие и дезактивирующие *o*- и *n*-ориентанты. Дезактивирующие *m*-ориентанты. Согласованная и несогласованная ориентация. Теория ориентации. Электронные эффекты. Примеры электронного влияния заместителей I и II рода на бензольное ядро. Резонансные структуры σ -комплексов и устойчивость последних. Влияние природы электрофила на селективность реакций. Ипсо-замещение.

Нитрование. Агенты нитрования. Их характеристика. Нитрующая смесь, роль серной кислоты в нитрующей смеси. Нитрование ароматических углеводородов: бензола, его гомологов, нафталина, антрацена. Условия реакций, побочные процессы при нитровании. Синтез моно-, ди- и тринитробензола. Нитротолуолы, тротил. Особенности нитрования нафталина, антрацена, антрахинона.

Нитрование фенолов. Условия реакции. *O*- и *P*-нитрофенолы и их разделение. Получение пикриновой кислоты, ее применение.

Нитрование ароматических аминов. Введение нитрогруппы в *o*- и *n*-положения анилина. Защита аминогруппы. Синтез *m*-нитроанилина. Особенности нитрования ароматических кислот, альдегидов.

Галогенирование. Агенты галогенирования. Хлорирование, бромирование и окислительное йодирование бензольного кольца (S_E). Переносчики галогена. Условия галогенирования в ядро бензола, его гомологов, нафталина, антрацена. Особенности взаимодействия нафталина и антрацена с хлором и бромом. Галогенирование в боковую цепь гомологов бензола (S_R). Реакция хлорметилирования. Галогенирование ароматических аминов и фенолов. Образование трибромфенола как качественная реакция на фенол.

Сульфирование. Сульфирующие агенты. Сульфирование бензола, его производных, нафталина. Влияние температуры на направление реакции. Сульфирование фенолов. Синтез α - и β -нафталинсульфокислот. Особенности сульфирования ароматических аминов. Сульфаниловая и метаниловая кислоты. Сульфирование антрацена и антрахинона. Применение катализаторов в реакции сульфирования. Побочные реакции при сульфировании. Выделение сульфокислот и их идентификация.

C-Ацилирование. Ацилирующие агенты. Ацилирование бензола и его гомологов (реакция Фриделя-Крафтса). Механизм реакции.

Реакция ацилирования дифенила и нафталина. Ацилирование фенолов. Особенности реакции С-ацилирования фенолов. Перегруппировка Фриса.

Формилирование бензола и его гомологов (реакция Гаттермана-Коха, Вильсмейера-Хаака, формилирование цианидом Zn в HCl, нитрилами в присутствии Zn(CN)₂ и HCl). Механизмы реакций.

Формилирование фенолов (реакция Вильсмейера, Гаттермана, Раймера-Тимана). Механизм реакций.

С-Алкилирование. Реакции алкилирования бензола и его гомологов. Алкилирующие агенты и катализаторы алкилирования. Механизм реакции Фриделя-Крафтса. Побочные процессы при алкилировании. Особенности реакции С-алкилирования фенолов.