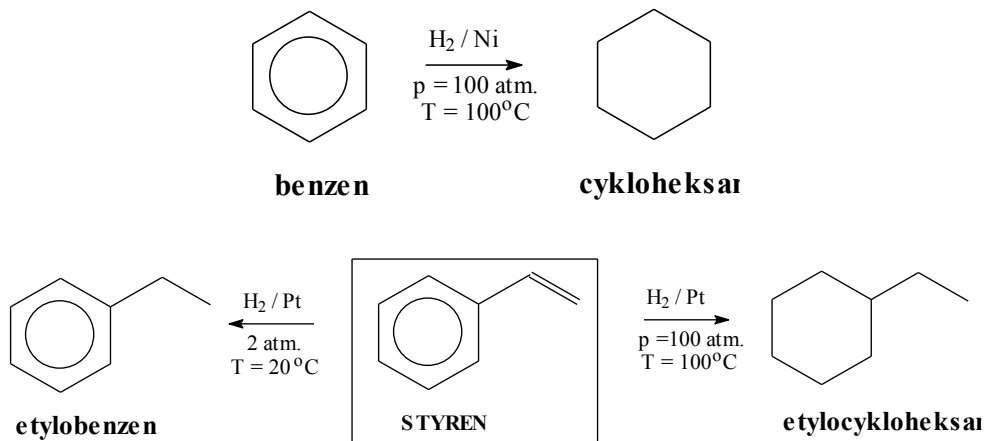




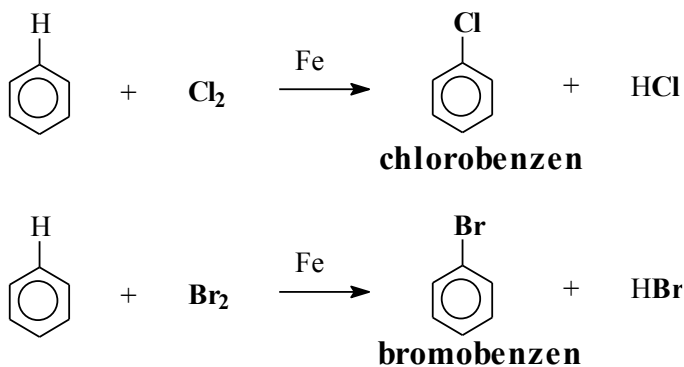
BENZEN - własności chemiczne

1) Redukcja katalityczna wodorem POD WYSOKIM CIŚNIENIEM (do cykloheksanu).
Jako katalizatory najczęściej stosowane są: **Pt, Pd, Ni**

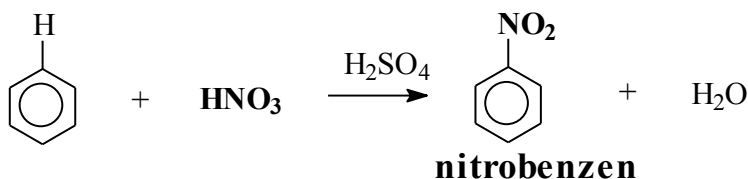


2) Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej Reakcja ma MECHANIZM JONOWY. Układ sześciu elektronów z pierścienia aromatycznego atakuje ELEKTROFIL.

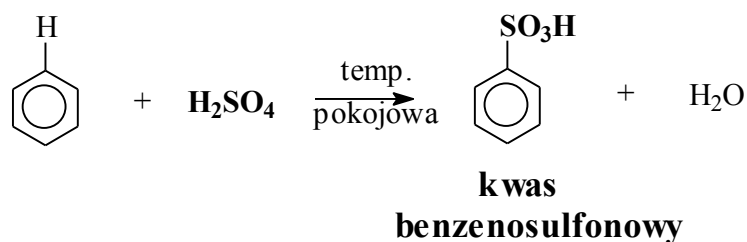
2a. Reakcja z FLUOROWCAMI (HALOGENAMI) – chlorem lub bromem w obecności KWASU LEWISA (FeCl₃, AlCl₃ itp... w praktyce używa się **metalicznego** żelaza w postaci pyłu lub opiłków. Żelazo reaguje z bromem lub chlorem tworząc halogenek żelaza(III) – kwas Lewisa) W reakcji tej tworzą się odpowiednie FLUOROWCOPPOCHODNE BENZENU – **chlorobenzen** lub **bromobenzen**.



2b. Reakcja NITROWANIA – reakcja z MIESZANINĄ NITRUJĄCĄ składającą się z kwasu azotowego stężonego (65%) i stężonego kwasu siarkowego (96%). W reakcji tej tworzy się **nitrobenzen**

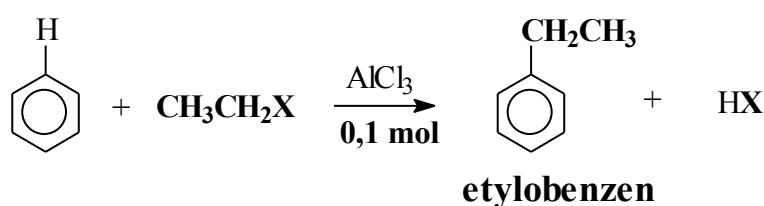


2c. Reakcja SULFONOWANIA – reakcja ze stężonym KWASEM SIARKOWYM w temperaturze pokojowej. W reakcji tej tworzy się **kwas benzenosulfonowy**

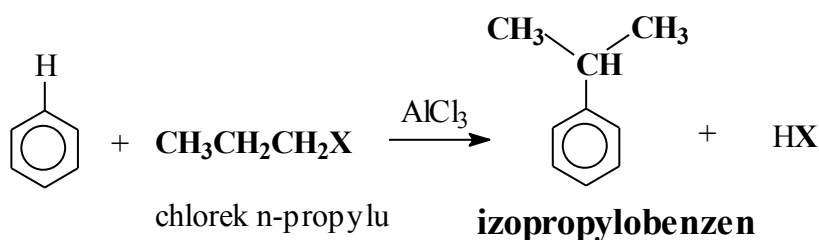


2d. Reakcje ALKILOWANIA – mogą być prowadzona TRZEMA metodami:

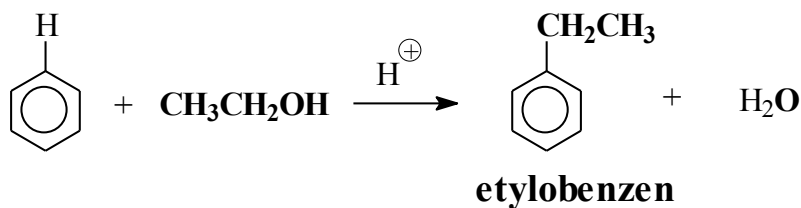
I. Reakcja Friedla-Craftsa – alkilowanie za pomocą FLUOROWCOPOCHODNYCH w obecności kwasu LEWISA (najczęściej AlCl_3).



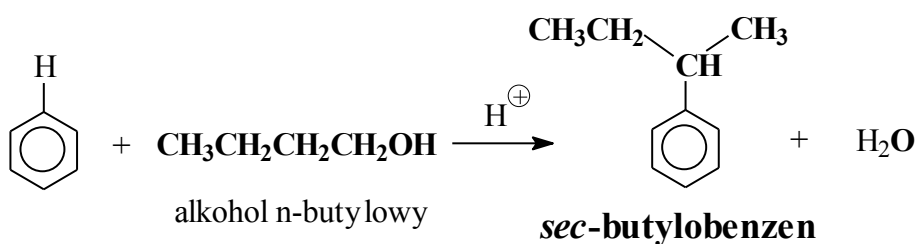
W reakcjach tych obserwuje się często zjawisko PRZEGRUPOWANIA grupy alkilowej



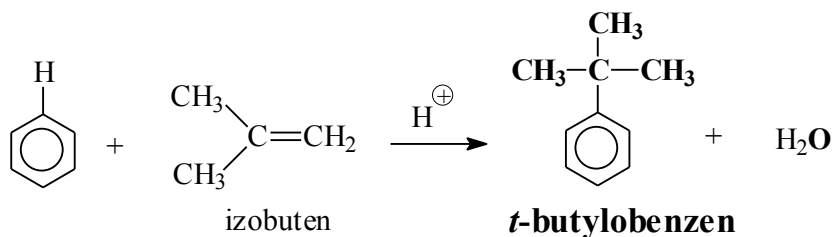
II. Reakcja z ALKOHOLAMI w środowisku kwaśnym



W reakcjach tych również obserwuje się zjawisko PRZEGRUPOWANIA grupy alkilowej

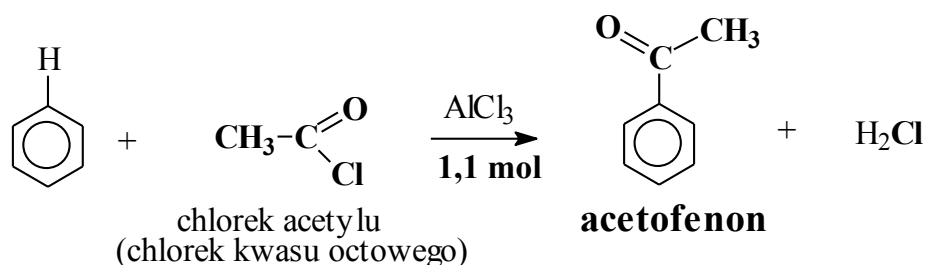


III. Reakcja z ALKENAMI w środowisku kwaśnym. W reakcji tej - w wyniku protonowania wiązania π w alkenie tworzy się najpierw karbokation (zgodnie z regułą Markownikowa tworzy się możliwie najtrwalszy karbokation), który jest czynnikiem elektrofilowym atakowanym przez chmurę elektronów z układu aromatycznego.

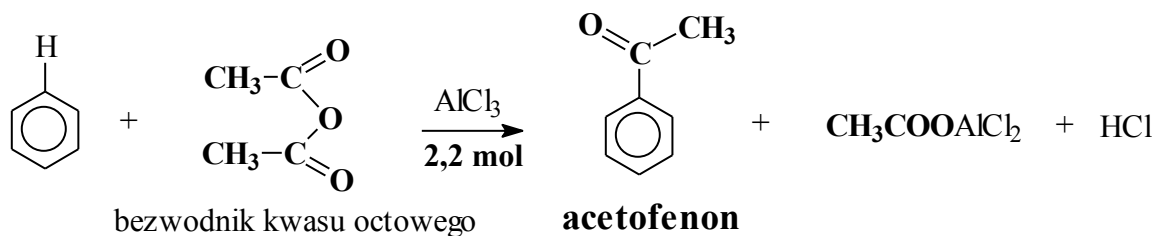


2e. Reakcje ACYLOWANIA Friedla - Craftsa – mogą być prowadzona DWOMA metodami:

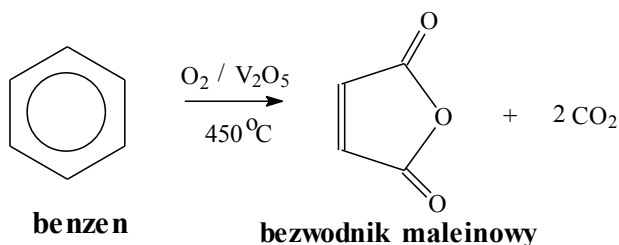
I. Reakcja z CHLORKAMI KWASOWYMI w obecności $AlCl_3$



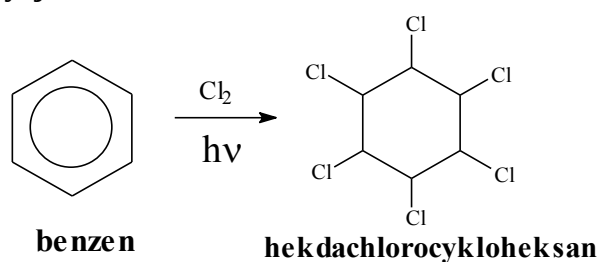
II. Reakcja z BEZWODNIKAMI KWASOWYMI w obecności $AlCl_3$



3) Utlenianie katalityczne tlenem w obecności V_2O_5



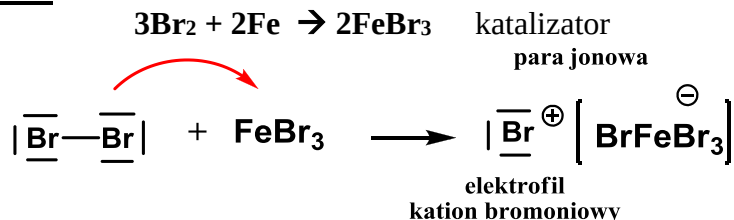
4) Fotochemiczna addycja chloru



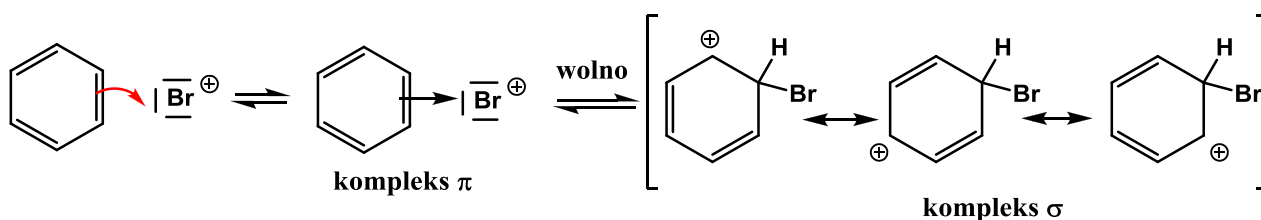
Mechanizmy reakcji

HALOGENOWANIE ARENÓW

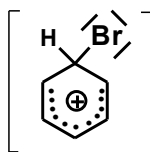
1. Generowanie elektrofila



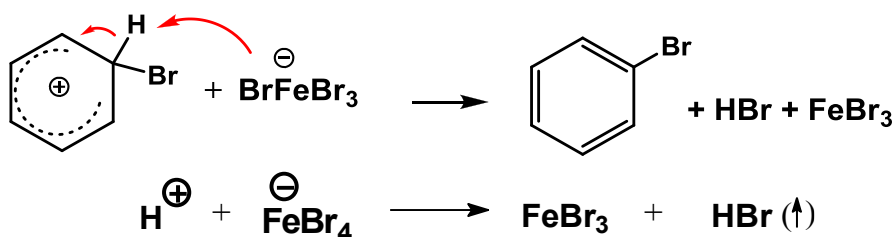
2. Tworzenie kompleksu σ



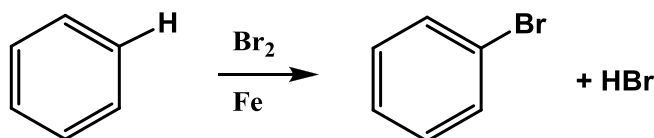
skrócony zapis kompleksu σ



3. Odtworzenie układu aromatycznego i katalizatora



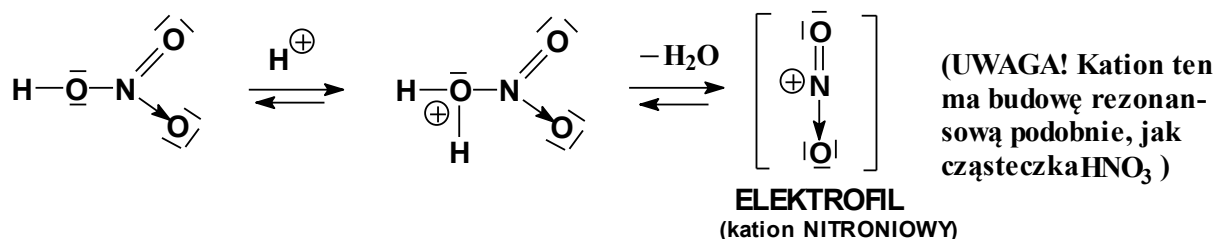
Sumarycznie



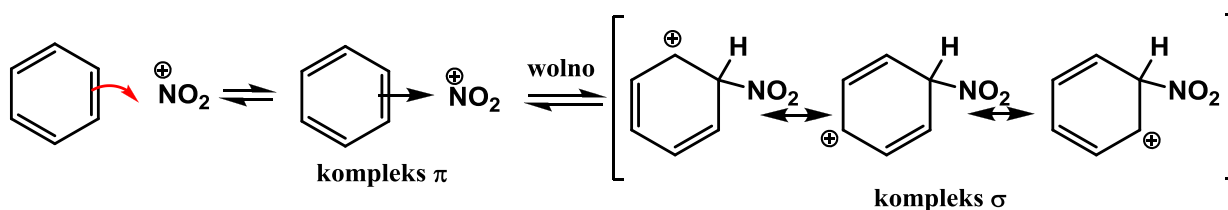
Komentarz: W wyniku oddziaływania chmury elektronów π układu aromatycznego z powstałą (z bromu i FeBr_3) PARĄ JONOWĄ wytwarza się wiązanie typu semipolarnego i powstaje kompleks zwany **kompleksem π** . W kolejnym etapie tworzy się wiązanie σ (sigma) między ELEKTROFIEM i jednym z atomów węgla układu aromatycznego. W powstałym kompleksie (zwanym **kompleksem σ**) atom węgla związany z elektrofilem zmienia hybrydyzację z sp^2 na sp^3 zaś ładunek dodatni jest w nim zdelokalizowany pomiędzy pozostałe pięć atomów węgla. Ostatnim etapem jest eliminacja PROTONU połączona z aromatyzacją układu cyklicznego. Wyeliminowany proton rozkłada anion FeBr_4^- odtwarzając KATALIZATOR (FeBr_3).

NITROWANIE ARENÓW

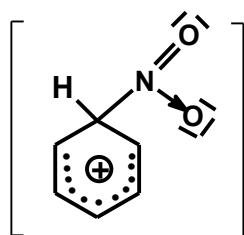
1. Generowanie elektrofila



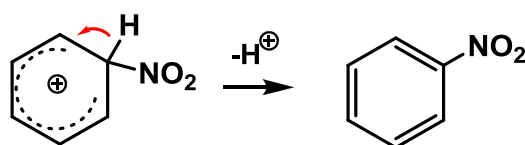
2. Tworzenie kompleksu σ



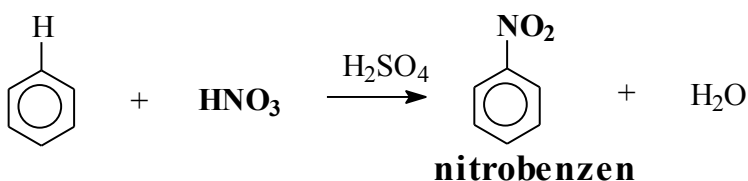
skrócony zapis kompleksu σ



3. Odtworzenie układu aromatycznego



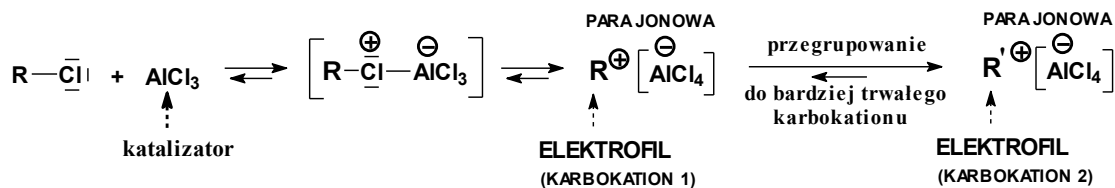
Sumarycznie



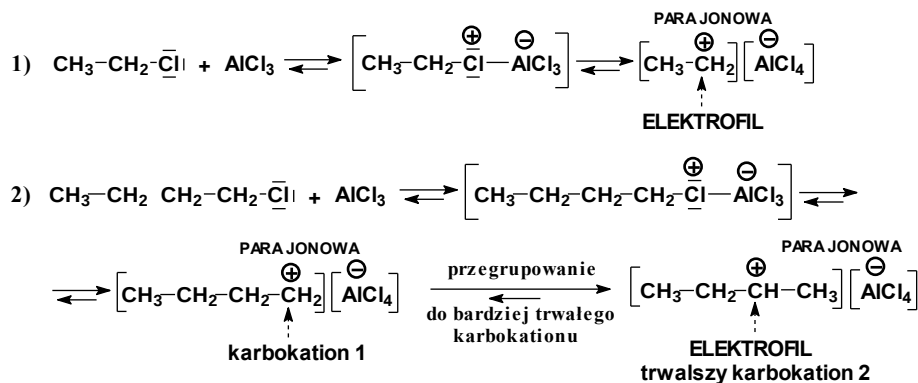
Komentarz: W wyniku oddziaływania chmury elektronów π **układu aromatycznego** z KATIONEM NITRONIOWYM wytwarza się wiązanie typu semipolarnego i powstaje kompleks zwany **kompleksem π** . W kolejnym etapie tworzy się wiązanie σ (sigma) między ELEKTROFILEM i jednym z atomów węgla układu aromatycznego. W powstałym kompleksie (zwanym **kompleksem σ**) atom węgla związany z elektrofilem zmienia hybrydyzację z sp^2 na sp^3 zaś ładunek dodatni jest w nim zdelokalizowany pomiędzy pozostałe pięć atomów węgla. Ostatnim etapem jest eliminacja PROTONU połączona z aromatyzacją układu cyklicznego.

ALKILOWANIE ARENÓW (reakcja Friedla-Craftsa)

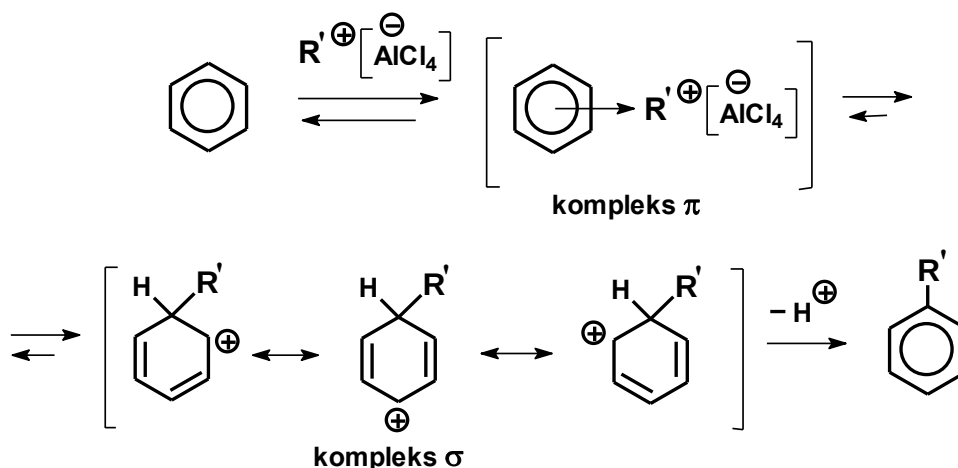
1. Generowanie elektrofila



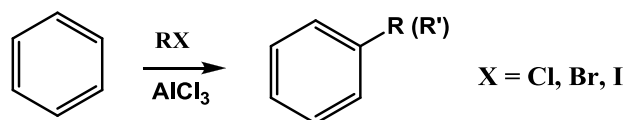
Przykłady:



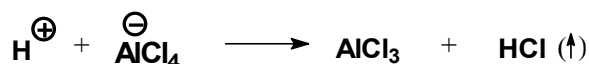
2. Tworzenie kompleksu σ i odtworzenie układu aromatycznego



sumarycznie



3. Odtworzenie katalizatora

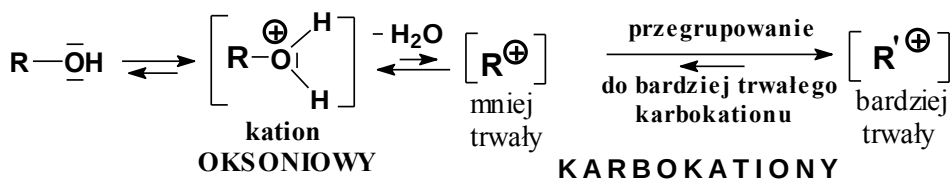


Komentarz: W wyniku oddziaływania chmury elektronów π układu aromatycznego z KARBOKATIONEM wytwarza się wiązanie typu semipolarnego i powstaje kompleks zwany kompleksem π . W kolejnym etapie tworzy się wiązanie σ (sigma) między ELEKTROFILEM i jednym z atomów węgla układu aromatycznego. W powstałym kompleksie (zwanym **kompleksem σ**) atom węgla związany z elektrofilem zmienia hybrydyzację z sp^2 na sp^3 zaś ładunek dodatni jest w nim zdelokalizowany pomiędzy pozostałe pięć atomów węgla. Ostatnim etapem jest eliminacja PROTONU połączona z aromatyzacją układu. Wyeliminowany proton rozkłada anion AlCl_4^- odtwarzając katalizator.

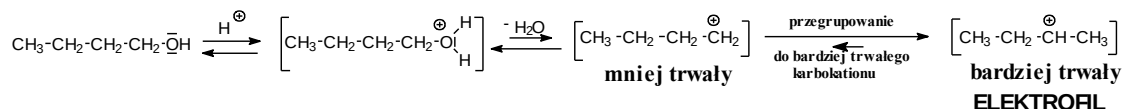
ALKILOWANIE ARENÓW (za pomocą ALKOHOLI lub ALKENÓW)

1. Generowanie elektrofila

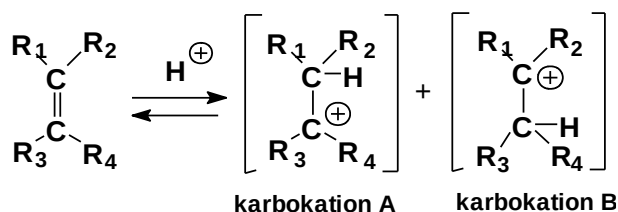
Z ALKOHOLU:



Przykład:

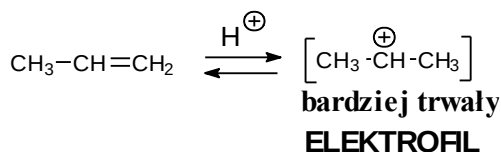


Z ALKENU:

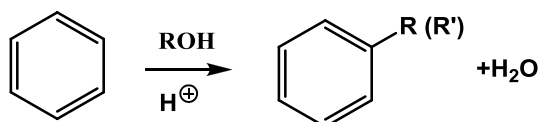
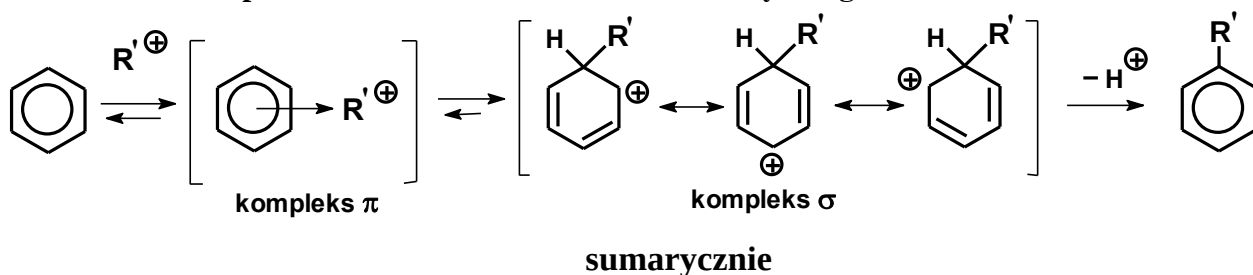


Reguła MARKOWNIKOWA: Jeżeli karbokationy A i B różnią się rzędowością wówczas w reakcji tworzy się karbokation o WYŻSZEJ rzędowości

Przykład:



2. Tworzenie kompleksu σ i odtworzenie układu aromatycznego

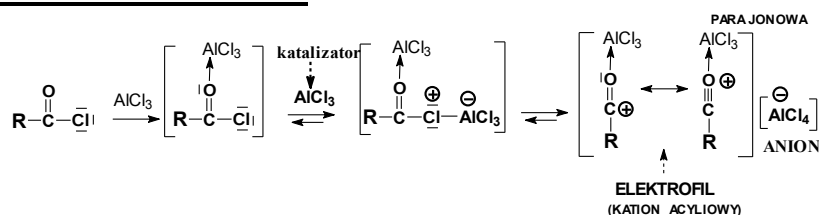


Komentarz: W wyniku oddziaływania chmury elektronów π układu aromatycznego z KARBOKATIONEM wytwarza się wiązanie typu semipolarnego i powstaje kompleks zwany kompleksem π . W kolejnym etapie tworzy się wiązanie σ (sigma) między ELEKTROFILEM i jednym z atomów węgla układu aromatycznego. W powstałym kompleksie (zwanym kompleksem σ) atom węgla związany z elektrofilem zmienia hybrydyzację z sp^2 na sp^3 zaś ładunek dodatni jest w nim zdelokalizowany pomiędzy pozostałe pięć atomów węgla. Ostatnim etapem jest eliminacja PROTONU (czyli katalizatora reakcji) połączona z aromatyzacją układu.

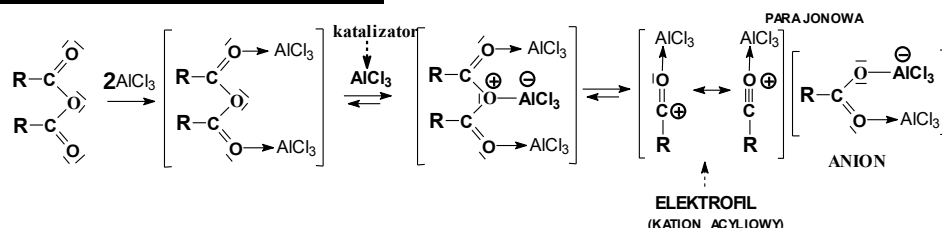
ACYLOWANIE ARENÓW (reakcja Friedla-Craftsa)

1. GENEROWANIE ELEKTROFIŁA

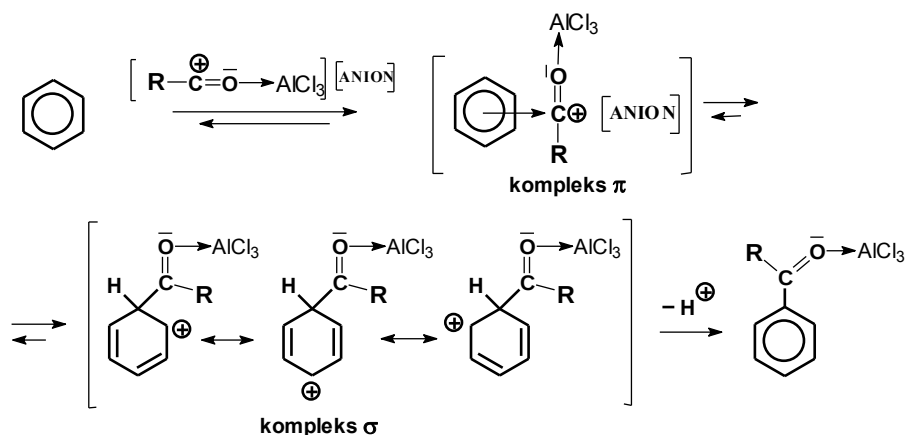
Z CHLORKÓW KWASOWYCH:



Z BEZWODNIKÓW KWASOWYCH:

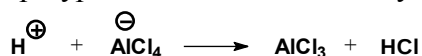


2. Tworzenie kompleksu σ i odtworzenie układu aromatycznego

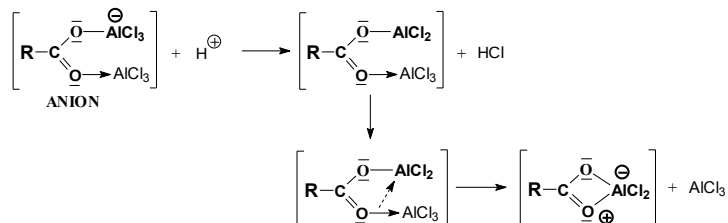


3. Odtworzenie katalizatora

W przypadku chlorków kwasowych:



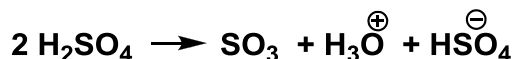
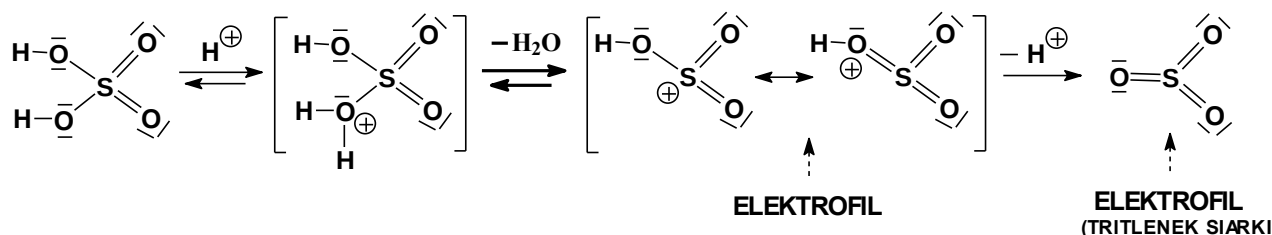
W przypadku bezwodników:



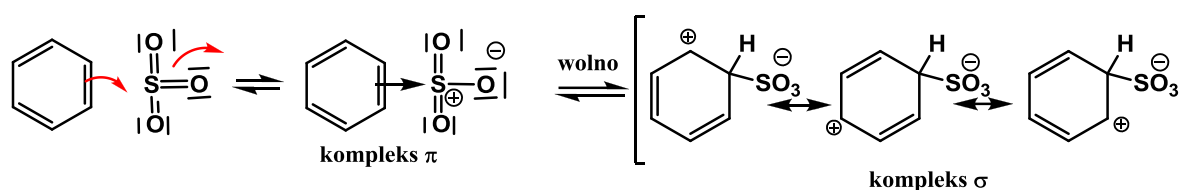
Komentarz: W wyniku oddziaływania chmury elektronów π układu aromatycznego z KATIONEM ACYLIOWYM wytwarza się wiązanie typu semipolarnego i powstaje kompleks zwany **kompleksem π** . W kolejnym etapie tworzy się wiązanie σ (sigma) między ELEKTROFIŁEM i jednym z atomów węgla układu aromatycznego. W powstałym kompleksie (zwanym kompleksem σ) atom węgla związany z elektrofilem zmienia hybrydyzację z sp^2 na sp^3 zaś ładunek dodatni jest w nim zdelokalizowany pomiędzy pozostałe pięć atomów węgla. Ostatnim etapem jest eliminacja PROTONU połączona z aromatyzacją układu.

SULFONOWANIE ARENÓW

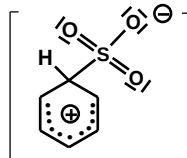
1. Generowanie elektrofila



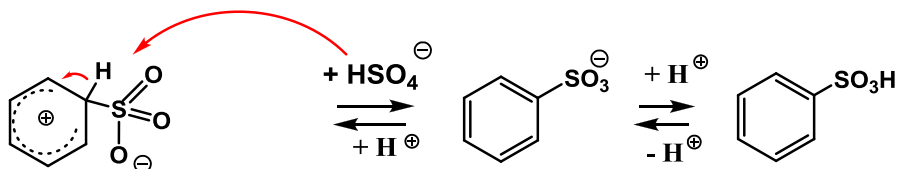
2. Tworzenie kompleksu σ



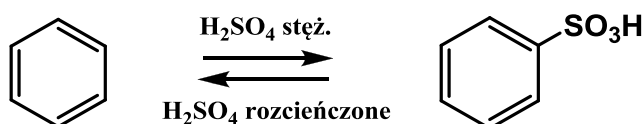
skrócony zapis kompleksu σ



3. Odtworzenie układu aromatycznego



sumarycznie



Komentarz: W wyniku oddziaływania chmury elektronów π układu aromatycznego z TRITLENKIEM SIARKI wytwarza się wiązanie typu semipolarnego i powstaje kompleks zwany **kompleksem π** . W kolejnym etapie tworzy się wiązanie σ (sigma) między ELEKTROFIEM i jednym z atomów węgla układu aromatycznego. W powstałym kompleksie (zwanym kompleksem σ) atom węgla związany z elektrofilem zmienia hybrydyzację z sp^2 na sp^3 zaś ładunek dodatni jest w nim zdelokalizowany pomiędzy pozostałe pięć atomów węgla. Ostatnim etapem jest eliminacja PROTONU połączona z aromatyzacją układu. **Reakcja sulfonowania jest reakcją odwracalną i w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego następuje desulfonowanie.**



Efekty kierujące podstawników

Podstawniki I rodzaju

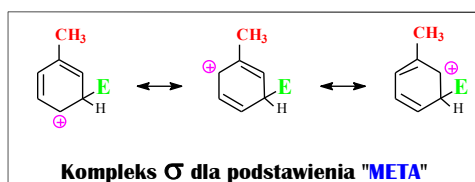
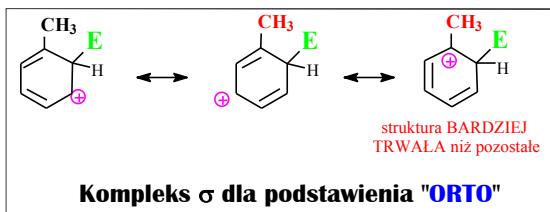
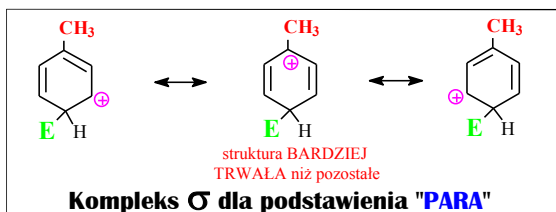
-R (alkil), -OR, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₁R₂, -NHCOR, -SH

Są to podstawniki: a) aktywujące pierścień aromatyczny
b) kierujące w pozycję „orto” i „para”

Wyjaśnienie wpływu kierującego w oparciu o stabilizację kompleksu „sigma”

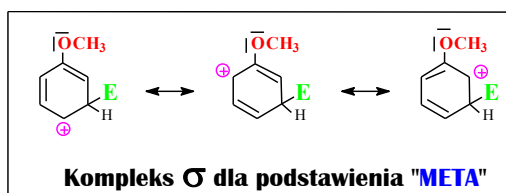
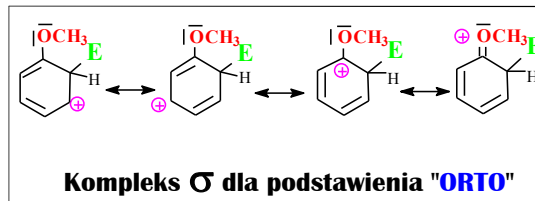
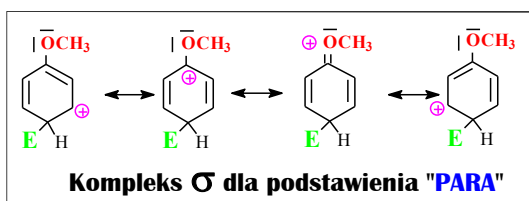
Podstawniki ALKILOWE

Kompleksy SIGMA dla podstawień *orto* i *para* są **TRWALSZE** niż kompleks SIGMA dla podstawienia *meta* ponieważ w przypadku dwu pierwszych kompleksów jedna ze struktur opisujących ich budowę jest karbokationem trzeciorzędowym (karkokationy trzeciorzędowe są trwalsze niż drugorzędowe). Kompleks sigma dla podstawienia *meta* opisywany jest wyłącznie przez karbokationy drugorzędowe



Podstawniki zawierające WOLNĄ PARĘ SPRZĘŻONĄ Z SEKSTETEM AROMATYCZNYM

Kompleksy SIGMA dla podstawień *orto* i *para* są **TRWALSZE** niż kompleks SIGMA dla podstawienia *meta* ponieważ dwa pierwsze z nich są hybrydą czterech struktur granicznych podczas gdy kompleks sigma dla podstawienia *meta* opisywany jest jedynie za pomocą trzech struktur mezoemerycznych.



Podstawniki II rodzaju

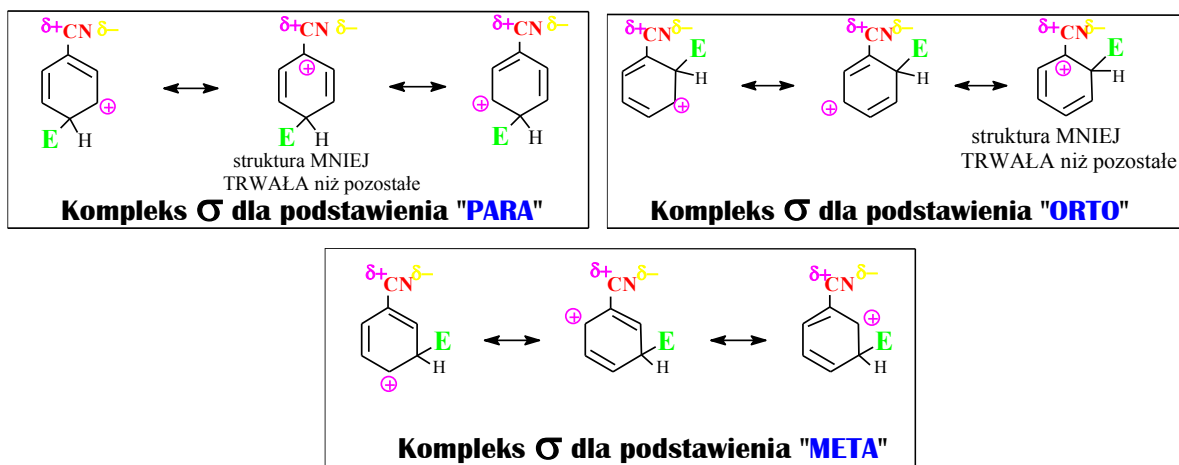
-NO₂, -SO₃H, -COOH, -COOR, -CN, -COR, -CHO, -CCl₃

Są to podstawniki: a) *deaktywujące pierścień aromatyczny*

b) *kierujące w pozycję „meta”*

Wyjaśnienie wpływu kierującego w oparciu o stabilizację kompleksu „sigma”

Kompleks SIGMA dla podstawienia *meta* jest **TRWAŁSZY** niż kompleksy SIGMA dla podstawień *orto* i *para*, ponieważ w przypadku dwu ostatnich kompleksów jedna ze struktur opisujących ich budowę ma znacząco wyższą energię (*a zatem jest mniej trwała*) w porównaniu z pozostałymi strukturami, co jest spowodowane bezpośrednim sąsiedztwem dwu jednoimiennych ładunków elektrycznych.



Podstawniki III rodzaju

-F, -Cl, -Br, -I

Są to podstawniki: a) *deaktywujące pierścień aromatyczny*

b) *kierujące w pozycję „orto” i „para”*

Substytucja elektrofilowa

BIOTECNOLOGIA
CHEMIA ORGANICZNA

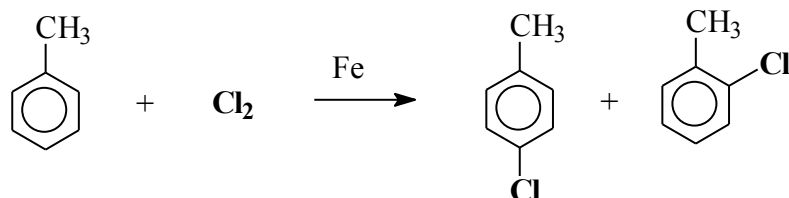
TOLUEN - reakcje S_E

Pierścień aromatyczny w alkilobenzenie (m.in. w toluenie) jest zaktywowany ze względu na indukcyjny wpływ grupy alkilowej.

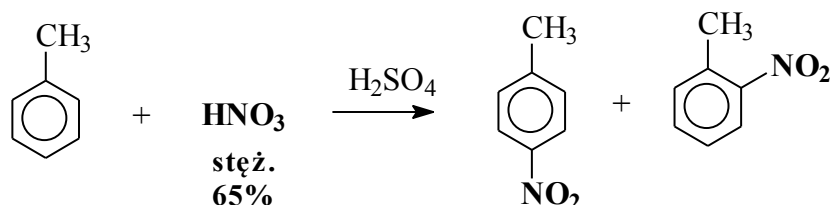
Grupa CH₃ aktywuje pierścień i kieruje w pozycje *orto* i *para*. Toluen ulega wszystkim typom reakcji S_E. **Reakcje bieżą szybciej niż w przypadku benzenu**. Podobnie jest dla wszystkich alkilobenzenów. W przypadku, gdy grupa alkilowa jest "grupą objętościową" (np. grupa *t*-butylowa) w reakcjach S_E uzyskuje się ZDECYDOWANĄ przewagę produktu *para*.

Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej

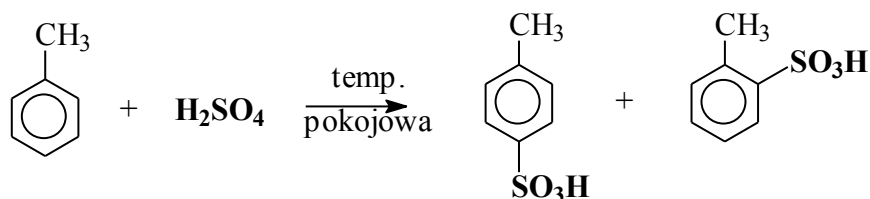
1. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) w obecności kwasu Lewisa Tworzą się dwa produkty



2. **Reakcja NITROWANIA** – reakcja z MIESZANINĄ NITRUJĄCĄ składającą się z kwasu azotowego stężonego (65%) i stężonego kwasu siarkowego (96%). Tworzą się dwa produkty.

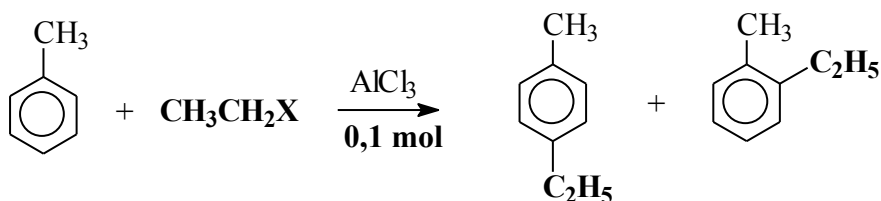


3. **Reakcja SULFONOWANIA** – reakcja ze stężonym KWASEM SIARKOWYM w temperaturze pokojowej.

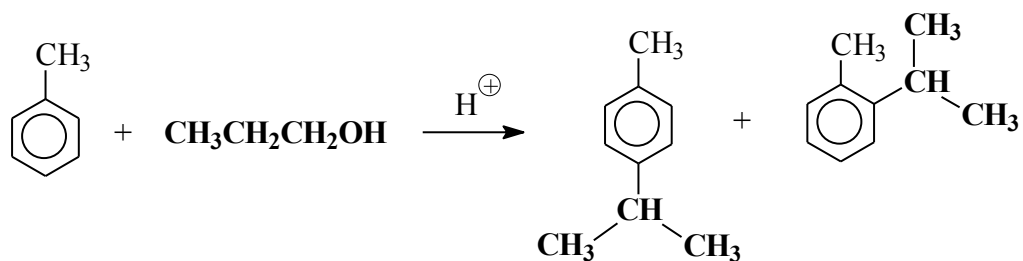


4. **Reakcje ALKILOWANIA** – może być prowadzona TRZEMA metodami:

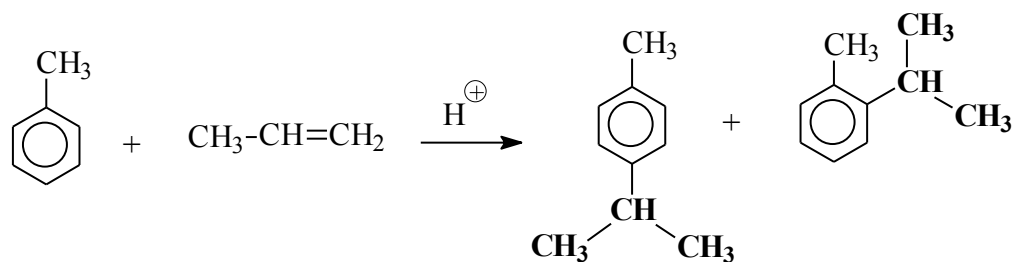
I. **Reakcja Friedla-Craftsa** – alkilowanie za pomocą FLUOROWCOPOCHODNYCH w obecności :kwasu LEWISA (najczęściej AlCl₃)



II. Reakcja z ALKOHOLAMI w środowisku kwaśnym

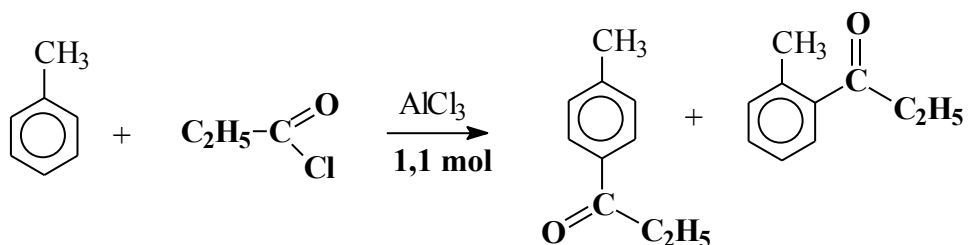


III. Reakcja z ALKENAMI w środowisku kwaśnym

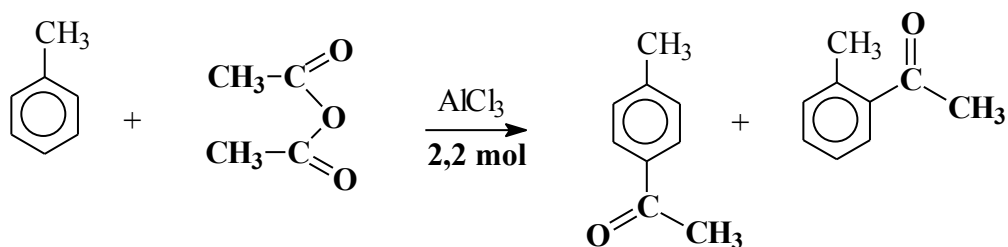


2e. Reakcje ACYLOWANIA Friedla - Craftsa – mogą być prowadzona DWOMA metodami:

I. Reakcja z CHLORKAMI KWASOWYMI w obecności $AlCl_3$



II. Reakcja z BEZWODNIKAMI KWASOWYMI w obecności $AlCl_3$

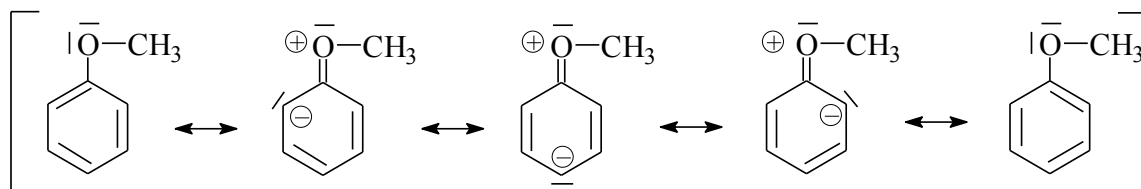


Substytucja elektrofilowa

BIOTECNOLOGIA
CHEMIA ORGANICZNA

ANIZOL - reakcje S_E

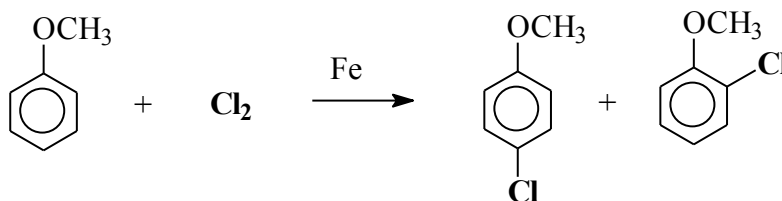
Struktury graniczne ANIZOLU:



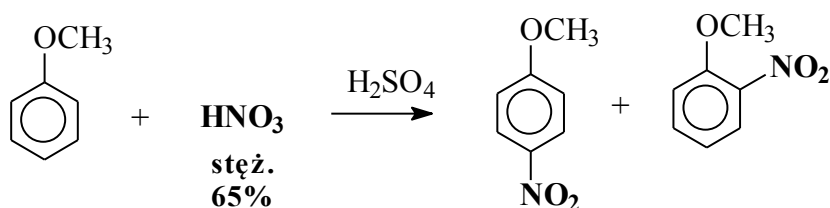
Grupa OCH₃ aktywuje pierścień i kieruje w pozycje *orto* i *para*. Anizol ulega wszystkim typom reakcji S_E. Reakcje bieżą znacznie szybciej niż w przypadku benzenu.

Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej

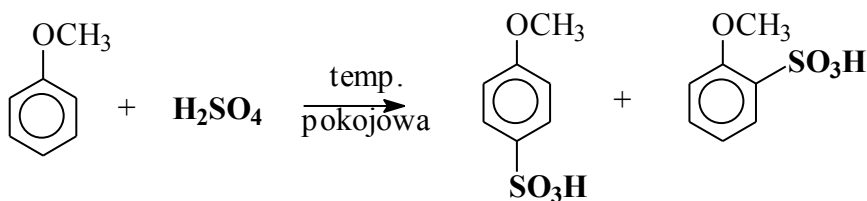
1. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) w obecności kwasu Lewisa Tworzą się dwa produkty



2. **Reakcja NITROWANIA** – reakcja z MIESZANINĄ NITRUJĄCĄ składającą się z kwasu azotowego stężonego (65%) i stężonego kwasu siarkowego (96%). Tworzą się dwa produkty.

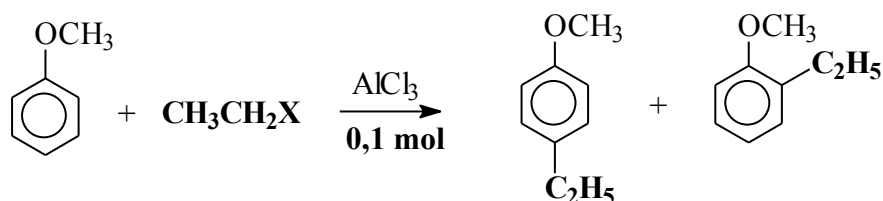


3. **Reakcja SULFONOWANIA** – reakcja ze stężonym KWASEM SIARKOWYM w temperaturze pokojowej.

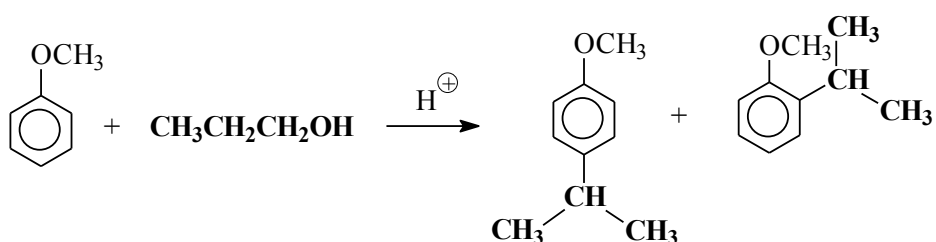


4. **Reakcje ALKILOWANIA** – mog¹ być prowadzona TRZEMA metodami:

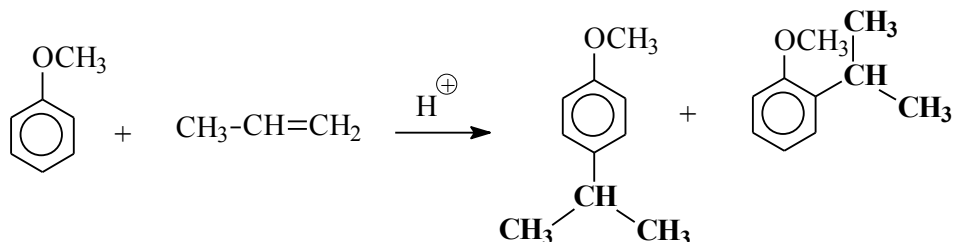
I. Reakcja Friedla-Craftsa – alkiłowanie za pomocą FLUOROWCOPOCHODNYCH w obecności kwasu LEWISA (najczęściej AlCl_3)



II. Reakcja z ALKOHOLAMI w środowisku kwaśnym

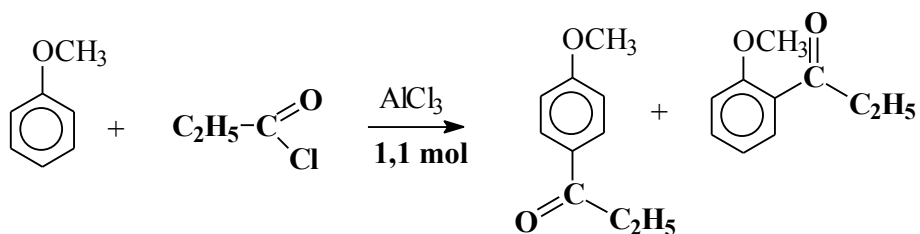


III. Reakcja z ALKENAMI w środowisku kwaśnym

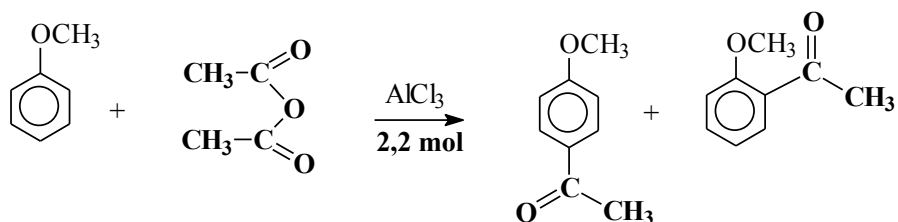


2e. **Reakcje ACYLOWANIA Friedla - Crafts** – mogą być prowadzone DWOMA metodami:

I. Reakcja z CHLORKAMI KWASOWYMI w obecności AlCl_3



II. Reakcja z BEZWODNIKAMI KWASOWYMI w obecności AlCl_3

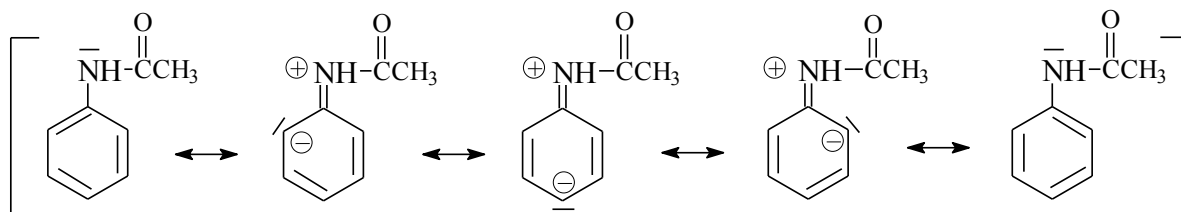


Substytucja elektrofilowa

BIOTECNOLOGIA
CHEMIA ORGANICZNA

ACETANILID - reakcje S_E

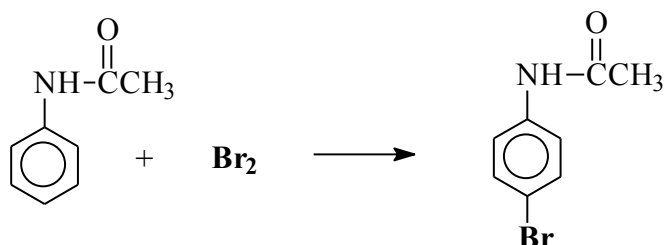
Struktury graniczne ACETANILIDU:



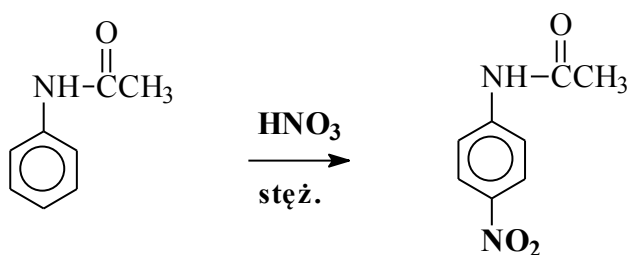
Grupa NHCOCH_3 (grupa acetyloaminowa) aktywuje pierścień bardzo silnie i kieruje w pozycje *orto* i *para*. Z uwagi jednak na stosunkowo duży efekt steryczny można (stosując odpowiednie warunki reakcji - np. niską temperaturę) uzyskać ZDECYDOWANĄ PRZEWAGĘ podstawienia *para*. Acetanilid ulega reakcjom S_E bardzo łatwo. Reakcje te biegną znacznie szybciej niż w przypadku benzenu.

Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej

1. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) PRZEBIEGA BARDZO ŁATWO szybko, bez udziału kwasu Lewisa (Fe , FeCl_3 , AlCl_3 itp) W niskiej temperaturze podstawienie zachodzi w pozycję *para*.



2. **Reakcja NITROWANIA** – reakcja ze stężonym kwasem azotowym) W niskiej temperaturze podstawienie zachodzi w pozycję *para*



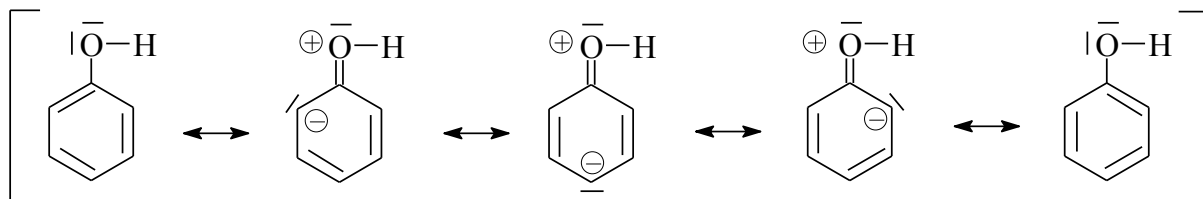
3. **Reakcja SULFONOWANIA** – w niskiej temperaturze przebiega wolno, a w wyższej przebiega rozpad acetanilidu.

4. **Reakcje ALKILOWANIA i ACYLOWANIA** Reakcje Friedla-Craftsa **nie są prowadzone**, ponieważ acetanilid tworzy kompleks z chlorkiem glinu. Reakcje alkiłowania w środowisku kwaśnym w niskiej temperaturze przebiegają wolno, a w wyższej zachodzi rozpad acetanilidu

Substytucja elektrofilowa

FENOL - reakcje S_E

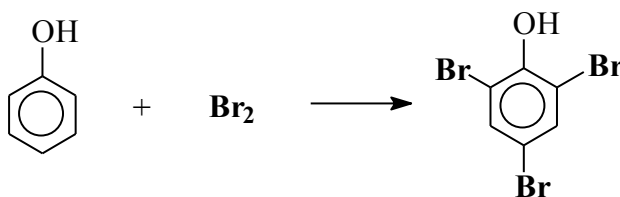
Struktury graniczne FENOLU:



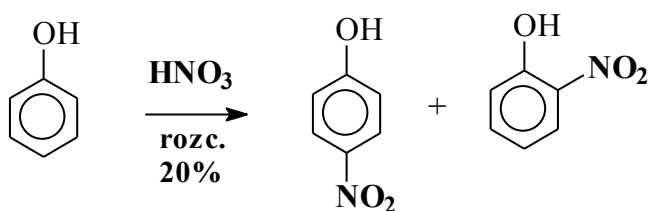
Grupa OH aktywuje pierścień bardzo silnie i kieruje w pozycje *orto* i *para*. **Fenol może ulegać reakcjom S_E bardzo łatwo** Ulega niemal wszystkim typom reakcji S_E. Reakcje te bieżą znacznie szybciej niż w przypadku benzenu.

Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej

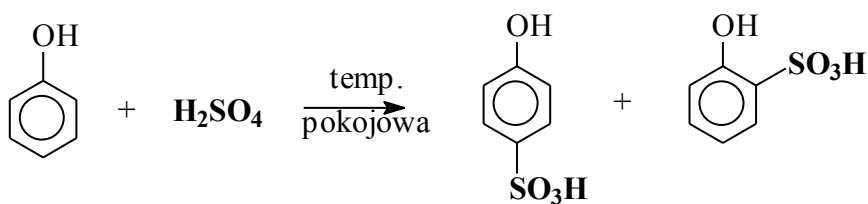
1. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) PRZEBIEGA BARDZO ŁATWO szybko, bez udziału kwasu Lewisa (Fe, FeCl₃, AlCl₃ itp) a z wodą bromową przebiega **od razu w trzy pozycje** (podstawienie zachodzi w dwie pozycje *orto* i w jedną pozycję *para*)



2. **Reakcja NITROWANIA** – reakcja z rozcieńczonym kwasem azotowym (20%). Tworzą się dwa produkty. Reakcja przebiega z małą wydajnością ze względu na uboczny proces utleniania fenolu przez kwas azotowy



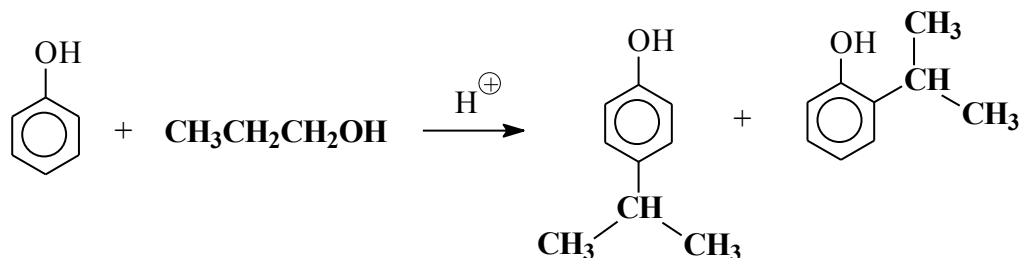
3. **Reakcja SULFONOWANIA** – w zależności od temperatury reakcji można uzyskać przewagę produktu *orto* (niska temp.) lub *para* (wyższa temp.)



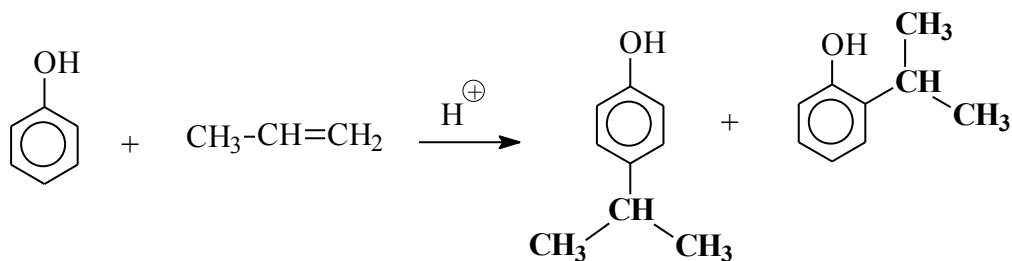
4. Reakcje ALKILOWANIA – mogą być prowadzona DWOMA metodami:

I. Reakcja Friedla-Craftsa – na ogół nie stosuje się ponieważ fenol reaguje z chlorkiem glinu tworząc sól

II. Reakcja z ALKOHOLAMI w środowisku kwaśnym



III. Reakcja z ALKENAMI w środowisku kwaśnym.



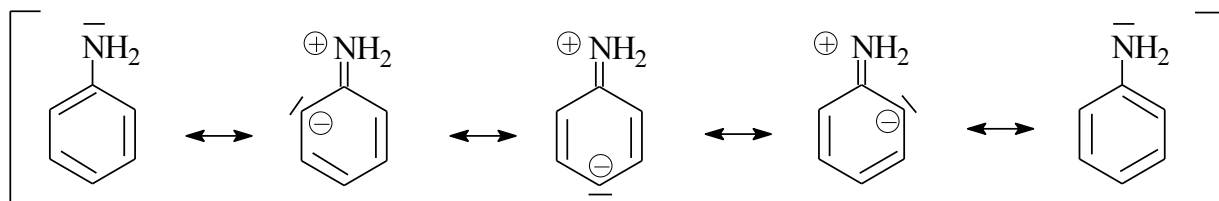
2e. Reakcje ACYLOWANIA Friedla - Craftsa – na ogół nie stosuje się ponieważ fenol reaguje z chlorkiem glinu tworząc sól:

Substytucja elektrofilowa

BIOTECNOLOGIA
CHEMIA ORGANICZNA

ANILINA – reakcje S_E

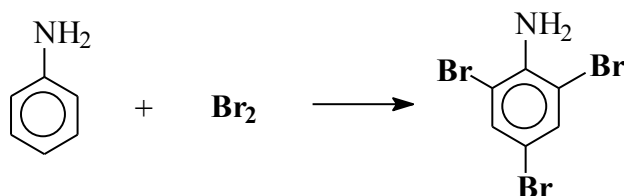
Struktury graniczne ANILINY:



Grupa NH₂ aktywuje pierścień bardzo silnie i kieruje w pozycje *orto* i *para*. **Anilina może ulegać reakcjom S_E bardzo łatwo** (i znacznie szybciej niż benzen). Niewiele jednak tego typu reakcji daje się w praktyce przeprowadzić z uwagi na zasadowe własności aniliny.

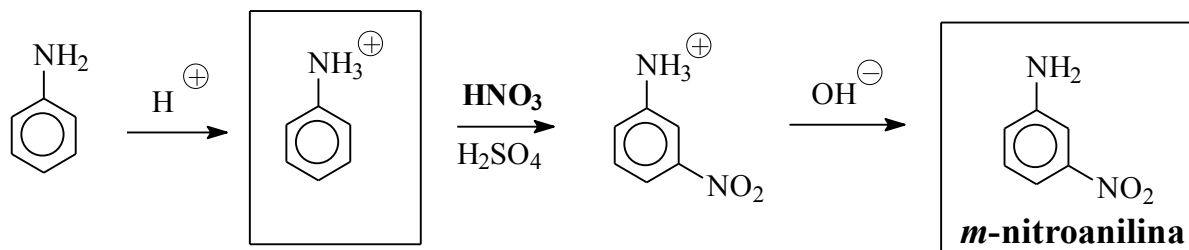
Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej:

1. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) PRZEBIEGA BARDZO ŁATWO (np. z wodą bromową), szybko, bez udziału kwasu Lewisa (Fe, FeCl₃, AlCl₃ itp) i **od razu w trzy pozycje** (podstawienie zachodzi w dwie pozycje *orto* i w jedną pozycję *para*)



2. **Reakcja NITROWANIA** – NIE PRZEBIEGA w oczekiwany sposób ponieważ:

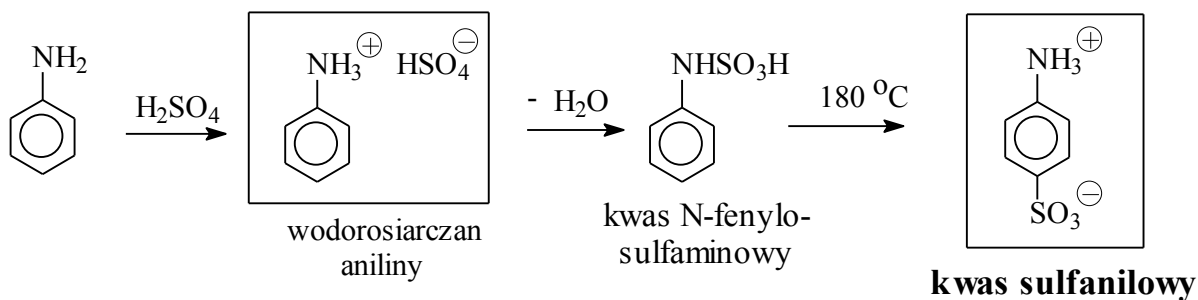
- w mieszaninie nitrującej następuje bardzo szybkie protonowanie grupy aminowej i tworzy się sól amoniowa, w której z pierścieniem związana jest już grupa NH₃⁺, która jest podstawnikiem drugiego rodzaju (dezaktywującym i kierującym w pozycję meta)
- mieszanina nitrująca ma silne własności utleniające i utlenia niesprotonowaną anilinę



mała wydajność

3. **Reakcja SULFONOWANIA – NIE PRZEBIEGA** w typowy sposób ponieważ:

- pod wpływem kwasu siarkowego następuje bardzo szybkie protonowanie grupy aminowej i tworzy się sól amoniowa (patrz punkt 2). Utworzony wodorosiarczan aniliny ulega dehydratacji i przechodzi w kwas **N-fenylosulfaminowy** (anilid kwasu siarkowego). Dopiero pod wpływem ogrzewania do temp. 180 °C następuje przegrupowanie i powstaje **KWAS SULFANILOWY**



4. **Reakcje ALKILOWANIA NIE PRZEBIEGAJĄ !:**

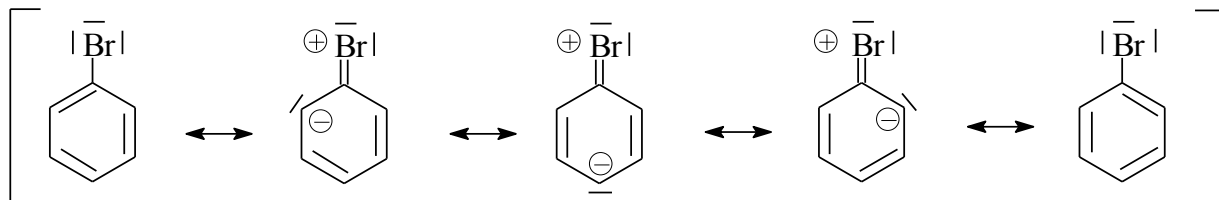
Reakcja Friedla-Craftsa – NIE PRZEBIEGA ponieważ aminy tworzą trwałe kompleksy z chlorkiem glinu

Reakcja z ALKOHOLAMI lub ALKENAMI w środowisku kwaśnym NIE PRZEBIEGA ze względów omówionych w punkcie 2. (kation NH_3^+ jest podstawnikiem drugiego rodzaju)

5. **Reakcje ACYLOWANIA Friedla - Craftsa NIE PRZEBIEGAJĄ** ze względów omówionych w punkcie 4

BROMOBENZEN - reakcje S_E

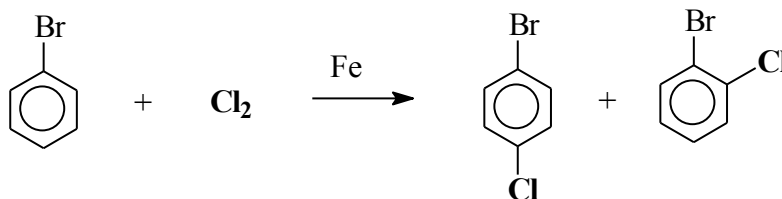
Struktury graniczne BROMOBENZENU:



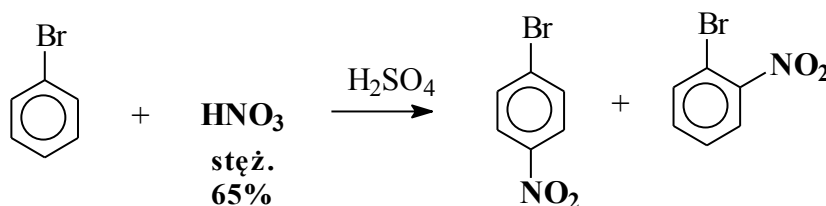
Grupa Br dezaktywuje pierścień, ale kieruje w pozycje *orto* i *para*. Bromobenzen ulega wszystkim typom reakcji S_E. **Reakcje biegną wolniej niż w przypadku benzenu.**

Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej:

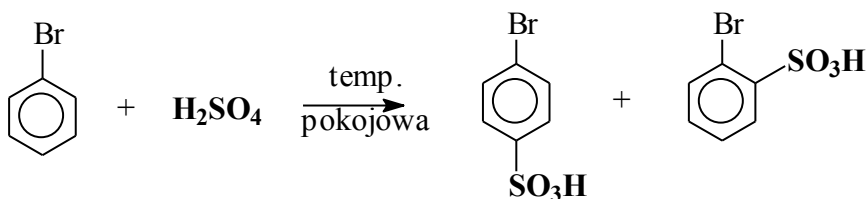
1. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) w obecności kwasu Lewisa. Tworzą się dwa produkty



2. **Reakcja NITROWANIA** – reakcja z MIESZANINĄ NITRUJĄCĄ składającą się z kwasu azotowego stężonego (65%) i stężonego kwasu siarkowego (96%). Tworzą się dwa produkty.

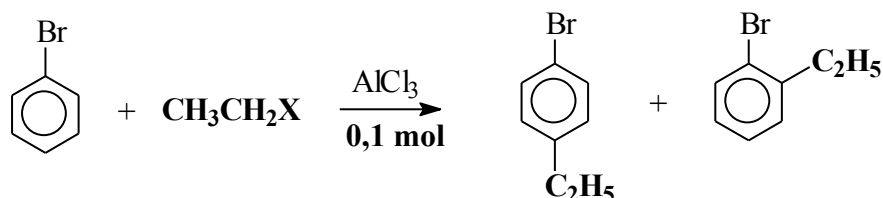


3. **Reakcja SULFONOWANIA** – reakcja ze stężonym KWASEM SIARKOWYM w temperaturze pokojowej. W reakcji tej tworzy się **kwas benzenosulfonowy**

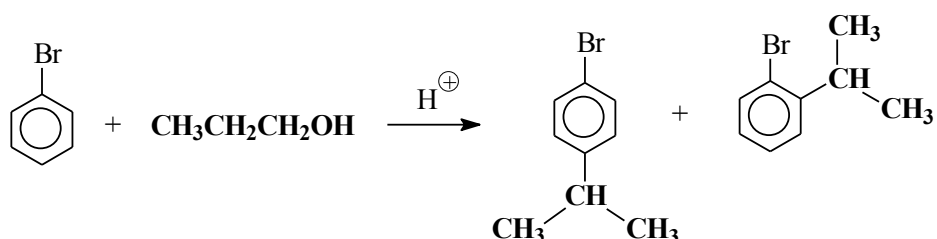


4. **Reakcje ALKILOWANIA** – mogą być prowadzona TRZEMA metodami:

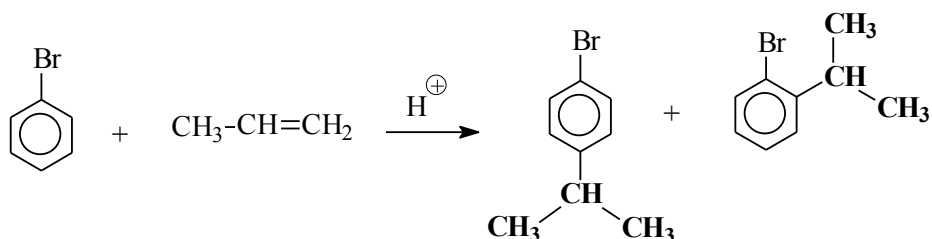
I. Reakcja Friedla-Craftsa – alkiłowanie za pomocą FLUOROWCOPOCHODNYCH w obecności kwasu LEWISA (najczęściej AlCl_3)



II. Reakcja z ALKOHOLAMI w środowisku kwaśnym

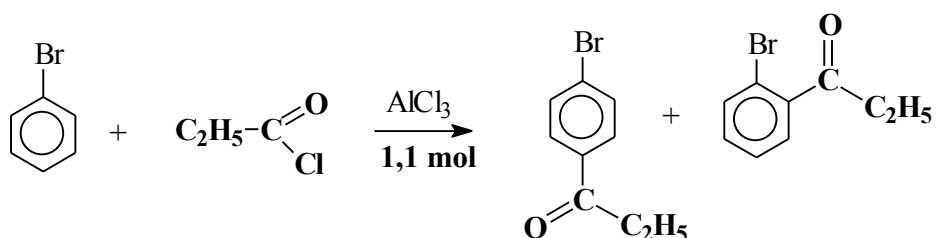


III. Reakcja z ALKENAMI w środowisku kwaśnym.

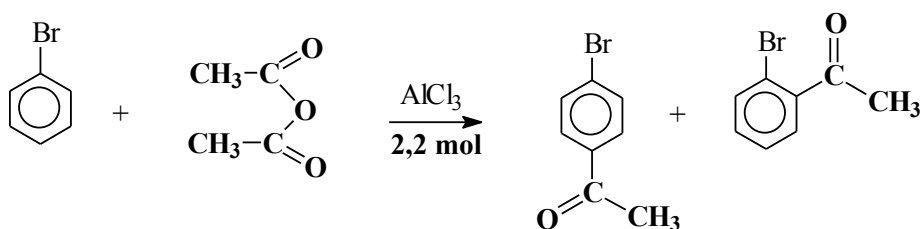


2e. **Reakcje ACYLOWANIA Friedla - Craftsa** – mogą być prowadzone DWOMA metodami:

I. Reakcja z CHLORKAMI KWASOWYMI w obecności AlCl_3

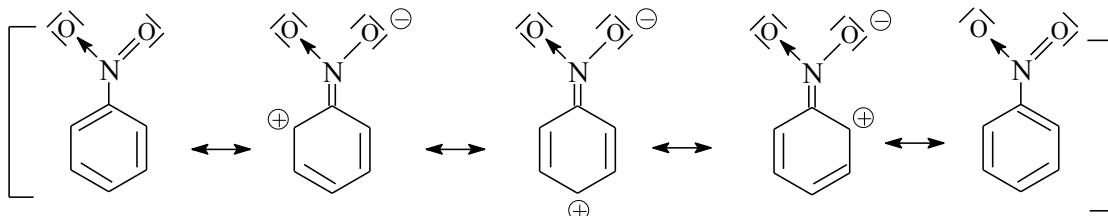


II. Reakcja z BEZWODNIKAMI KWASOWYMI w obecności AlCl_3



NITROBENZEN - reakcje S_E

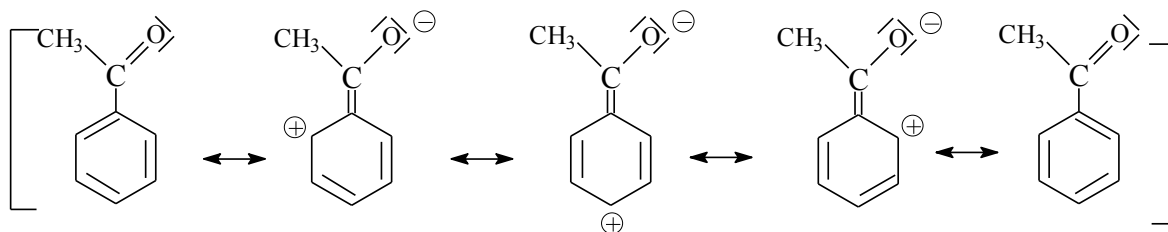
Struktury graniczne NITROBENZENU:



Grupa NO₂ deaktywuje pierścień i kieruje w pozycje *meta*. Nitrobenzen nie ulega reakcjom alkiłowania i acylowania. Reakcje biegają znacznie wolniej niż w przypadku benzenu i wymagają zastosowania OSTRZEJSZYCH warunków (np. bardziej stężonego kwasu lub wyższej temperatury).

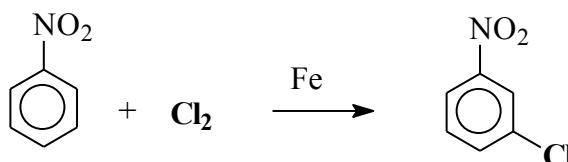
Podobnie zachowują się pochodne zawierające inne podstawniki II rodzaju.

Struktury graniczne ACETOFENONU:

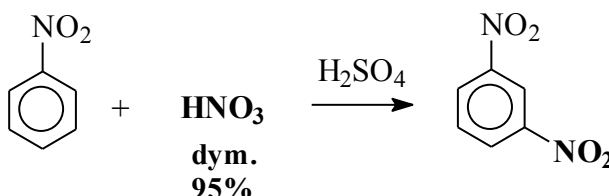


Reakcje SUBSTYTUCJI elektrofilowej NITROBENZENU

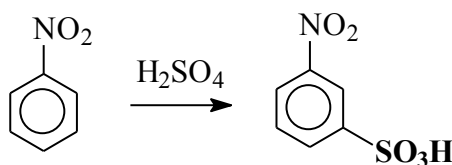
1. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) w obecności kwasu Lewisa Tworzy się jeden produkt



2. **Reakcja NITROWANIA** – reakcja z MIESZANINĄ NITRUJĄCĄ składającą się z kwasu azotowego dymiącego (95%) i stężonego kwasu siarkowego (96%). Tworzy się jeden produkt.



3. **Reakcja SULFONOWANIA**



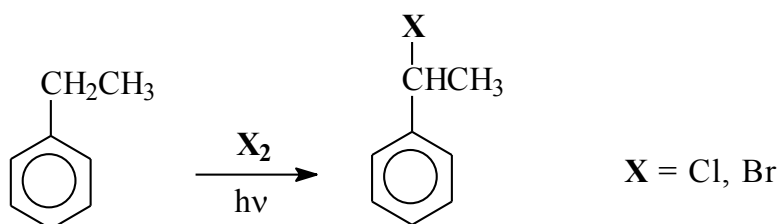
4. **Reakcje ALKILOWANIA i ACYLOWANIA** nie przebiegają



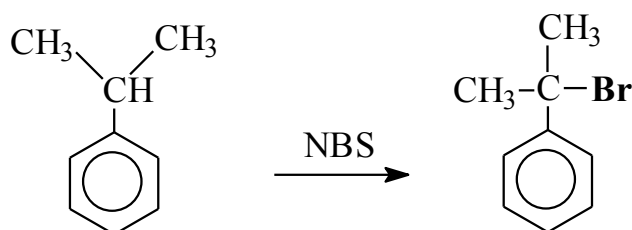
Alkiloareny - reakcje w łańcuchach bocznych

1. Halogenowanie w pozycji benzyłowej

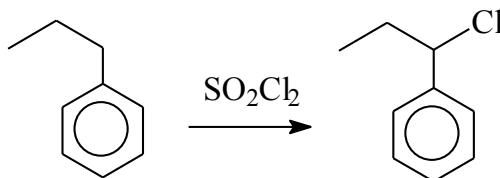
1a. Reakcja z chlorem lub bromem w obecności światła – reakcja ta ma mechanizm rodnikowy. W przewodzie tworzy się produkt substytucji przy atomie węgla związanym bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym (pozycja benzyłowa)



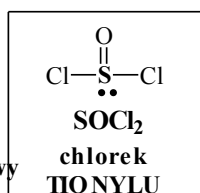
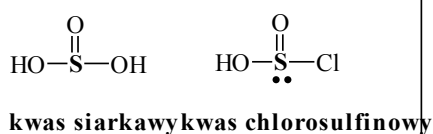
1b. Reakcja bromowania za pomocą NBS – (NBS – N-bromimid kwasu bursztynowego) Podobnie, jak w przypadku alkenów, substytucja przebiega w pozycji α w stosunku do układu elektronów π . W przypadku arenów jest to pozycja benzyłowa



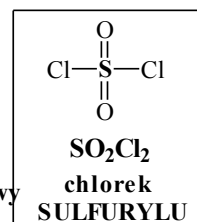
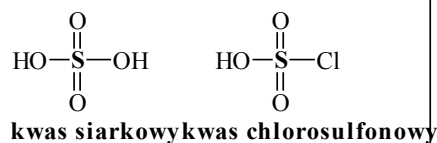
1b. Reakcja chlorowania za pomocą SO_2Cl_2 (chlorek sulfurylu) – atom chloru podstawia się w pozycji benzyłowej



TLENOCHLORKI SIARKI

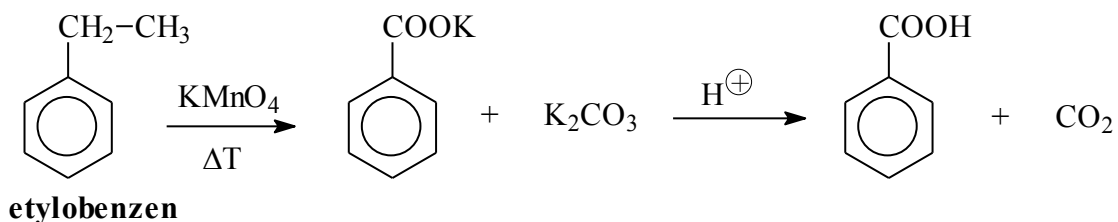
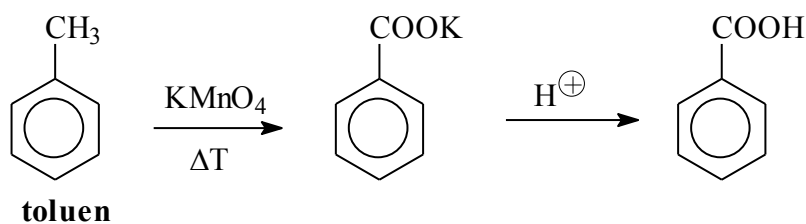


wymienia grupę OH na Cl



wymienia H na Cl

2. Utlenianie łańcuchów bocznych za pomocą KMnO_4 na gorąco – w reakcji tej następuje rozpad wiązania między atomami węgla α i β



3. Reakcje addycji w łańcuchu bocznym

Reakcja addycji do α, β nienasyconych pochodnych benzenu przebiegają z utworzeniem produktu typu benzyłowego (ze względu na większą trwałość kationu benzyłowego)

