

(региоселективность). Для определения *положения* вступления второго заместителя используют эмпирически найденные приближенные правила, сформулированные ниже.

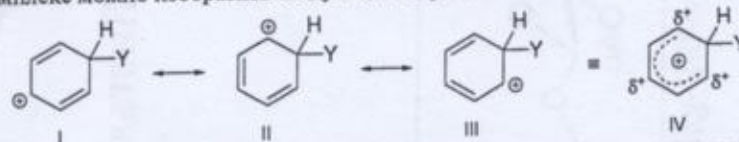
- Заместители «первого рода» направляют второй заместитель преимущественно в орто- и пара-положения.* К заместителям первого рода относятся группы или атомы, которые усиливают основные свойства ядра (см. заместители в рядах [Г.5.5]), и галогены.
- Заместители «второго рода» направляют второй заместитель преимущественно в мета-положение.* К заместителям второго рода относятся заместители, которые уменьшают реакционную способность бензольного кольца (см. заместители в рядах [Г.5.6]), за исключением галогенов.

Повышение или понижение реакционной способности ароматических соединений (влияние на легкость замещения), вызванное уже имеющимся в ядре заместителем, ничего не говорит о его влиянии на направление замещения. Объяснение правил ориентации основано на анализе мезомерных граничных структур монозамещенных ароматических соединений. При этом предполагается, что заместители не только влияют на *общую основность* ядер в основном состоянии, но и у отдельных ядер углеродных атомов создают различную плотность электронов.

В случае заместителей — эффективных доноров электронов (ОН, ОР, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>) — квадраты коэффициентов, относящихся к атомам углерода в *о*- и *п*-положениях, указывают на повышенную электронную плотность уже в основном состоянии. Это подтверждается также данными спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С. Таким образом, для аренов с заместителями указанного типа на основе анализа мезомерных структур можно в принципе предсказать направление вторичного замещения. В случае аренов с акцепторными заместителями (галогены, NO<sub>2</sub>, CN и др.) результаты изучения спектров ЯМР <sup>13</sup>С не во всех случаях совпадают с обусловленной мезомерным эффектом поляризацией. Следовательно, одной только электронной плотностью в основном состоянии нельзя объяснить ориентацию повторного замещения. Единое объяснение направляющего эффекта донорных и акцепторных заместителей на вторичное замещение в аренах можно дать, рассмотрев энергетическое состояние  $\sigma$ -комплекса.

Образующийся  $\sigma$ -комплекс определяет, в какое положение (*орто*-, *пара*- или *мета*-) вступает новый заместитель, так как имеющиеся в кольце заместители оказывают различное влияние на энергию активации трех возможных переходных состояний (см. ниже). Различия в энергиях активации обуславливают, согласно уравнению Аррениуса (В.25), различия в скоростях конкурирующих стадий. Поскольку энергии переходных состояний, приводящих к трем возможным  $\sigma$ -комплексам, неизвестны, вместо них рассматривают энергии  $\sigma$ -комплексов. Предполагается, что неточность, связанная с этим упрощением, невелика. Это позволяет представить себе энергию  $\sigma$ -комплекса и энергию переходного состояния (которое приводит к  $\sigma$ -комплексу) для *орто*-, *пара*- и *мета*-заместителей (рис. В.35).

$\sigma$ -Комплекс можно изобразить следующим образом:



[Г.5.8]

Из этих формул видно, что в *орто*- и *пара*-положениях относительно атакующего заместителя Y появляются частичные положительные заряды; суммарно это изображено формулой IV. Вследствие наличия положительного заряда  $\sigma$ -комплекс представляет собой богатую энергией систему. Чем более делокализован заряд внутри мезомерной системы, тем стабильнее, т. е. тем беднее энергией данная система. Для оценки энергии  $\sigma$ -комплекса нужно, таким образом, исследовать, в какой степени уже имеющийся заместитель может способствовать дальнейшей делокализации положительного заряда в комплексе. Если в ядре уже имеется электронодонорный *+I*-заместитель X, то он может компенсировать частичный положительный заряд тем больше, чем ближе к заряду он расположен. Следовательно, заместитель X, находясь в *орто*- и *пара*-положениях к группе Y, компенсирует заряд сильнее, чем в *мета*-положении:

электронную плот-

+I  
-I [Г.5.5]  
+I

и следующих групп:

-I  
<-I [Г.5.6]  
-I

ость ароматического  
рофильном замеще-  
зонафталине второй  
нафталине — в уже

иофен или пиррол,  
етственно, сера или  
например пиридине,  
кими объяснениями  
иках.)

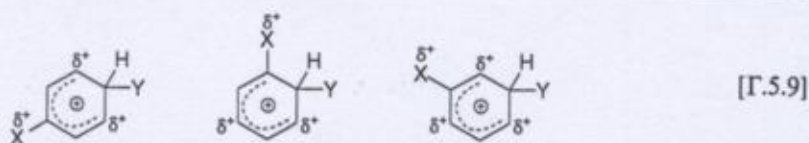
трофильными свой-  
ная специфичность),  
льшое значение для  
ском кольце.

введен второй элект-  
различных варианта

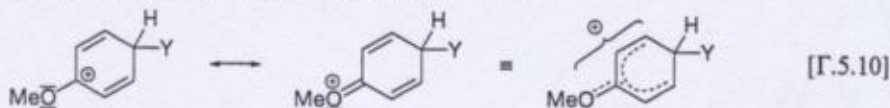
кт [Г.5.7]

еленное направляю-  
е или иные изомеры

ожение арена («инсо-за-  
руппами при получении  
м. разд Г.5.1.4).

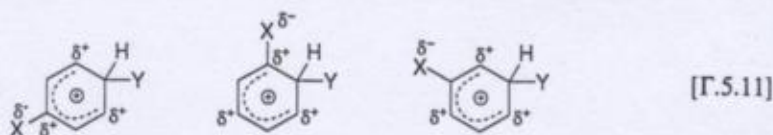


Такое же действие оказывают и  $+M$ -заместители, например:



Поэтому в случае  $+I$ - или  $+M$ -заместителей энергия активации образования  $\sigma$ -комплекса при *орто*- и *пара*-замещениях меньше, чем при *мета*-замещении; *орто*- и *пара*-производные образуются быстрее (*орто*- и *пара*-ориентация заместителей).

Напротив,  $-I$ - или  $-M$ -заместитель увеличивает положительный частичный заряд тем сильнее, чем ближе он к нему находится, т. е. в *орто*- и *пара*-положениях (по сравнению с *мета*-положением):



Следовательно, в этом случае энергия активации наименьшая для *мета*-замещения, и эта реакция протекает быстрее (*мета*-ориентация заместителей).

Если заместители проявляют  $-I$  и  $+M$ -эффекты, то в положительно заряженном, а следовательно, сильноэлектрофильном  $\sigma$ -комплексе преобладает донорное влияние, вытекающее из наличия свободной электронной пары. Таким образом, подобные заместители понижают энергию активации, необходимую для образования *орто*- и *пара*-продуктов замещения. Это относится и к галогенам, хотя последние принадлежат к заместителям, затрудняющим замещение (понижение общей основности ядра, так как в основном состоянии  $+M < -I$ ; см. ряды [Г.5.6])!

Эти закономерности справедливы только для кинетически контролируемых реакций (см. разд. В,3.2). Если условия реакции способствуют образованию термодинамически контролируемых продуктов, то необходимо принимать в расчет изомеризацию, которая приводит к значительному изменению соотношения между *орто*- и *пара*-продуктами (см., например, сульфирование и алкилирование по Фриделю — Крафтсу).

Вот несколько примеров электрофильного вторичного замещения в аренах. Электрофильное замещение нитробензола происходит преимущественно в *мета*-положение; оно протекает быстрее, чем с бензолом. Для анилина и фенола электрофильное замещение происходит преимущественно в *орто*- и *пара*-положения; оно протекает легче, чем для бензола. Для хлорбензола наблюдают главным образом *орто*- и *пара*-замещение, однако по сравнению с бензолом оно затруднено.

(Как влияет солеобразование фенола и анилина на легкость и положение замещения при введении в эти соединения второго заместителя?)

У незамещенного нафталина электрофильное замещение протекает преимущественно в  $\alpha$ -положение (см., однако, схему [Г.5.21]).

Обратите внимание на легкость и направленность электрофильного замещения у гетероциклов: теофена, пиррола (по аналогии с фенолом), пиридина (по аналогии с нитробензолом), индола, N-оксида пиридина и др.

Кр  
щения  
первук  
шение  
это мо  
ний. С  
ческое  
ровани  
*орто*-  
привод  
тилбен  
Есл  
ствие с  
де, чем  
ет *ор*  
и спис

Рег  
ратим  
ввести  
замещ  
первом  
виде и  
ве заш  
бром).  
как за  
Пр  
но рас  
В,5.2),

### 5.1.3.

Дейсти  
тион (I

А  
бывать  
нитруе  
шем ох  
Образу  
очень с  
рожнос  
мому б  
Het  
Chem.,  
Пр  
Chem.  
Lin H.  
Мир, 1