

УДК 544.43+547.572

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ

### FRIEDEL-KRAFTS ALKYLATION

©Дмитриева А. А.

Тверской государственный технический университет  
г. Тверь, Россия, [science@science.tver.ru](mailto:science@science.tver.ru)

©Dmitrieva A.

Tver State Technical University  
Tver, Russia, [science@science.tver.ru](mailto:science@science.tver.ru)

©Степачёва А. А.

канд. хим. наук,  
Тверской государственный технический университет  
г. Тверь, Россия, [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

©Stepacheva A.

Ph.D., Tver State Technical University  
Tver, Russia, [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

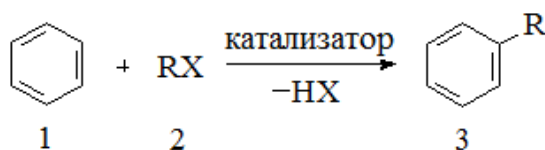
*Аннотация.* Рассматривается механизм реакции алкилирования ароматических соединений по Фриделю–Крафтсу. В отличие от реакции ацилирования, алкилирование является обратимым процессом. Общий принцип реакции состоит в промежуточном образовании карбениевых ионов, способных реагировать как электрофил в ароматических реакциях электрофильного замещения. Устанавливается, что механизм данной реакции обеспечивается обнаружением  $\sigma$ -комплекса при низких температурах. Рассматривается возможность использования внутримолекулярного варианта алкилирования Фриделя–Крафтса, отмечаются ограничения применимости реакции в целом.

*Abstract.* The mechanism of the reaction of alkylation of aromatic compounds according to Friedel–Crafts is considered. Unlike the acylation reaction, alkylation is a reversible process. The general principle of the reaction is the intermediate formation of carbenium ions capable of reacting as an electrophile in the aromatic reactions of electrophilic substitution. It is established that the mechanism of this reaction is ensured by the detection of the  $\sigma$ -complex at low temperatures. The possibility of using the intramolecular variant of Friedel–Crafts alkylation is considered; limitations of the applicability of the reaction as a whole are noted.

*Ключевые слова:* реакция Фриделя–Крафтса, алкилирование, механизм.

*Keywords:* Friedel–Crafts reaction, alkylation, mechanism.

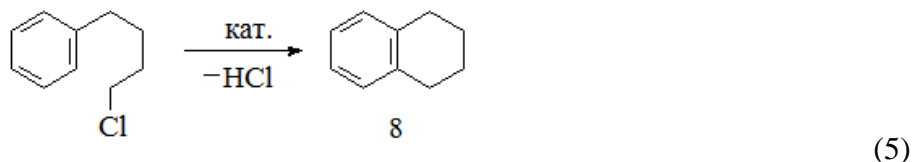
Алкилирование ароматических соединений протекает в соответствии с реакцией (1):



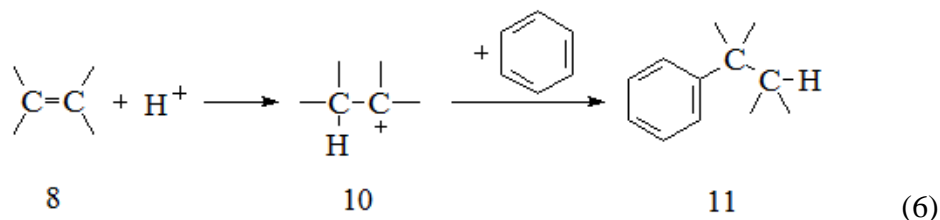
(1)



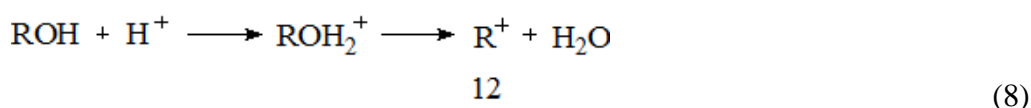
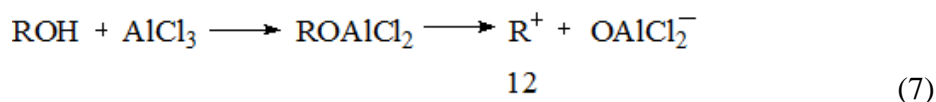
Внутримолекулярный вариант [3] реакции Фриделя-Крафтса также является синтетически пригодным, особенно для закрытия шестичленных колец, например, синтез тетралина 8; но пяти- и семичленные кольца также доступны (реакция 5):



Алкилирование с алкенами может быть катализировано протонами. Углерод-углеродная двойная связь алкена протонируется в соответствии с правилом Марковникова с получением карбениевого иона 10, который затем вступает в реакцию по описанному механизму с выделением алкилированного ароматического продукта 11 (реакция 6):



Спирты могут быть превращены в активные соединения путем реакции с кислотой Льюиса, например  $AlCl_3$ , или путем протонирования и последующей потерей  $H_2O$  с получением иона карбения 12 (реакции 7 и 8).



В отличие от ацилирования по Фриделю-Крафтсу, алкилирование является обратимой реакцией. Это качество может быть использовано для региоселективного синтеза замещенных ароматических производных [6]. Трет-бутиловая группа может быть использована в качестве крупной защитной группы, которая может быть удалена позднее. В следующем примере должен быть синтезирован орто-замещенный фенол: без трет-бутиловой группы наблюдается пара-замещенное по отношению к заместителю R, обычная реакционная способность по отношению к входящему второму заместителю, может привести к смеси или отдельно к орто- и пара-замещенным продуктам. С помощью трет-бутиловой группы, блокирующей пара-положение, сульфирование происходит только в орто-положение относительно R. После превращения сульфоновой кислоты в фенол и удаления трет-бутиловой группы достигается получение орто-замещенного фенола 13 (реакция 9):



Список литературы:

1. Friedel C., Crafts J. M. Organic chemistry // Journal of the Chemical Society. 1877. V. 32. P. 725-791.
2. Price C. C. The Alkylation of Aromatic Compounds by the Friedel-Crafts Method // Organic Reactions. 1946. V. 3. P. 1-82.
3. Olah G. A. Friedel-Crafts and Related Reactions // Wiley, New York. 1963. V. 1; 1964. V. 2.
4. Taylor R. Electrophilic Aromatic Substitution // Wiley, New York. 1990. P. 187-203.
5. Olah G. A., Kuhn S. J. Aromatic Substitution. VI. Intermediate Complexes and the Reaction Mechanism of Friedel-Crafts Alkylations and Acylations // Journal of the American Chemical Society. 1958. V. 80. P. 6541-6545.
6. Effenberger F. Neues über die elektrophile Aromatensubstitution // Chemie in unserer Zeit. 1979. V. 13. P. 87-94.
7. Yakobson G. G., Furin G. G. Antimony Pentahalides as Catalysts of Friedel-Crafts Type Reactions // Synthesis. 1980. V. 5. P. 345-364.
8. Olah G. A., Iyer P. S., Prakash G. K. S. Perfluorinated Resinsulfonic Acid (Nafion-H<sup>®</sup>) Catalysis in Synthesis // Synthesis. 1986. V. 7. P. 513-531.
9. Jorgensen K. A. Asymmetric Friedel-Crafts Reactions: Catalytic Enantioselective Addition of Aromatic and Heteroaromatic C-H Bonds to Activated Alkenes, Carbonyl Compounds, and Imines // Synthesis. 2003. V. 7. P. 1117-1125.

References:

1. Friedel, C., & Crafts, J. M. (1877). Organic chemistry. *Journal of the Chemical Society*, 32, 725-791
2. Price, C. C. (1946). The Alkylation of Aromatic Compounds by the Friedel-Crafts Method. *Organic Reactions*, 3, 1-82
3. Olah, G. A. (1963; 1964). Friedel-Crafts and Related Reactions. *Wiley*, 1; 2.
4. Taylor, R. (1990). Electrophilic Aromatic Substitution. *Wiley*, 187-203
5. Olah, G. A., & Kuhn, S. J. (1958). Aromatic Substitution. VI. Intermediate Complexes and the Reaction Mechanism of Friedel-Crafts Alkylations and Acylations. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 6541-6545
6. Effenberger, F. (1979). Neues über die elektrophile Aromatensubstitution. *Chemie in unserer Zeit*, 13, 87-94
7. Yakobson, G. G., & Furin, G. G. (1980). Antimony Pentahalides as Catalysts of Friedel-Crafts Type Reactions. *Synthesis*, 5, 345-364.
8. Olah, G. A., Iyer, P. S., & Prakash, G. K. S. (1986). Perfluorinated Resinsulfonic Acid (Nafion-H<sup>®</sup>) Catalysis in Synthesis. *Synthesis*, 7, 513-531
9. Jorgensen, K. A. (2003). Asymmetric Friedel-Crafts Reactions: Catalytic Enantioselective Addition of Aromatic and Heteroaromatic C-H Bonds to Activated Alkenes, Carbonyl Compounds, and Imines. *Synthesis*, 7, 1117-1125

Работа поступила  
в редакцию 22.07.2017 г.

Принята к публикации  
26.07.2017 г.

Ссылка для цитирования:

Дмитриева А. А., Степачева А. А. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №8 (21). С. 43-48. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/dmitrieva-1> (дата обращения 15.08.2017).

Cite as (APA):

Dmitrieva, A., & Stepacheva, A. (2017). Friedel-Krafts alkylation. *Bulletin of Science and Practice*, (8), 43-48