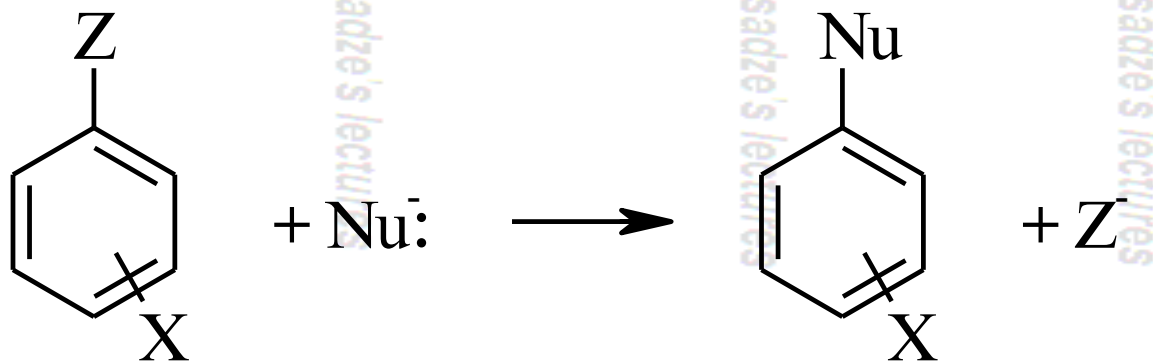


## АРОМАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ



Механизмы:

ОТЩЕПЛЕНИЯ-ПРИСОЕДИНЕНИЯ **Ариновый механизм**

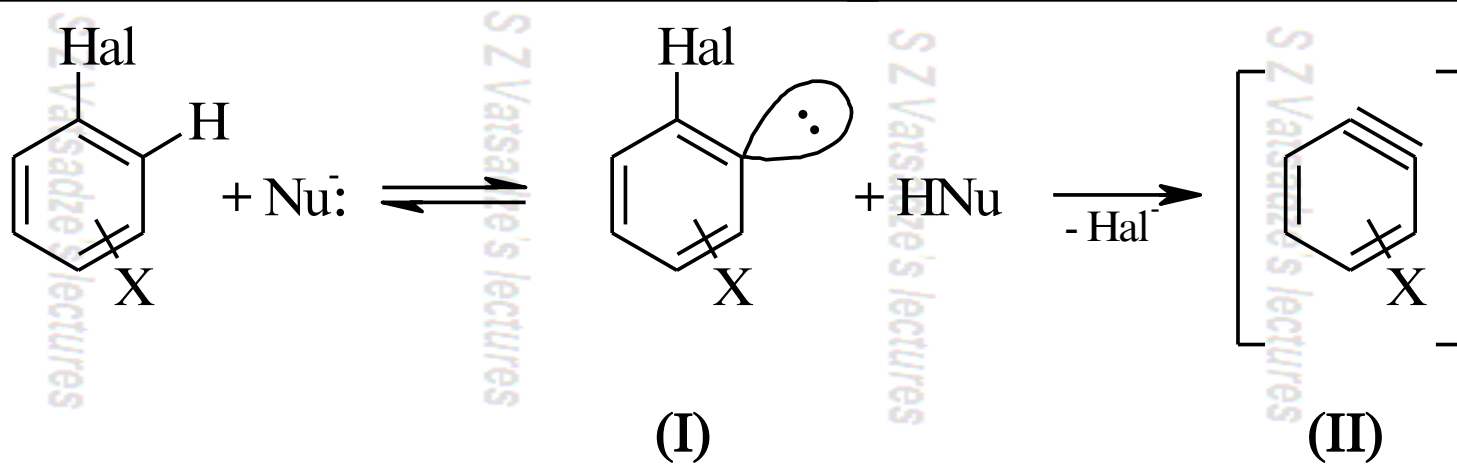
ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ОТЩЕПЛЕНИЯ **S<sub>N</sub>Ar**

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ **S<sub>N</sub>1**

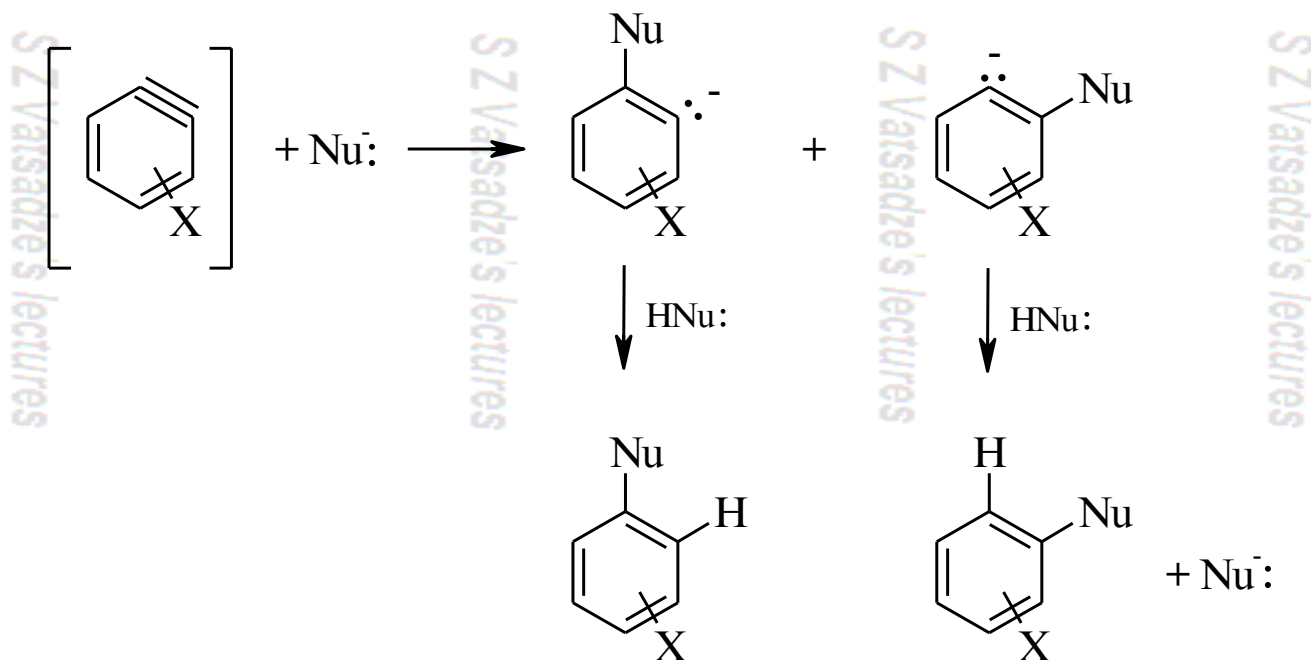
ИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ **S<sub>NR</sub>1**

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ЧЕРЕЗ РАСКРЫТИЕ-ЗАМЫКАНИЕ ЦИКЛА **ANRORC**

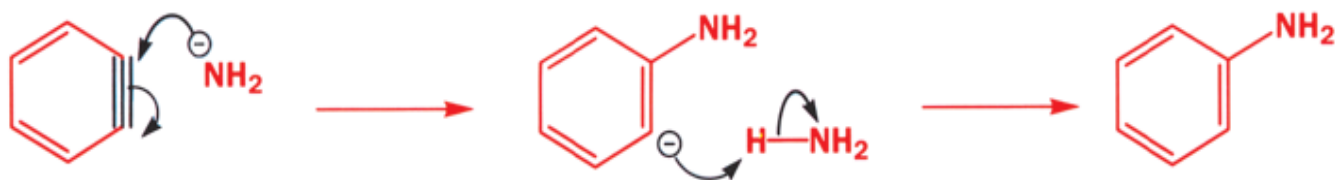
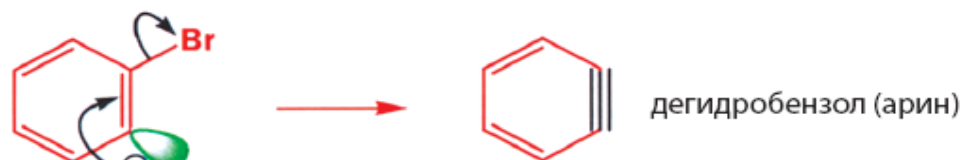
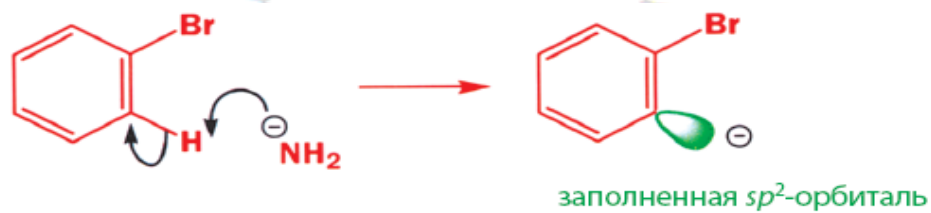
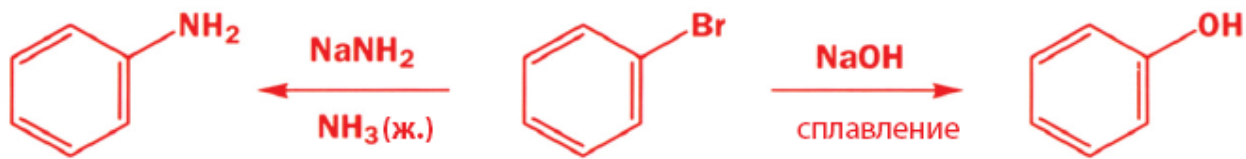
- Отщепление-присоединение



## Реакции аринов



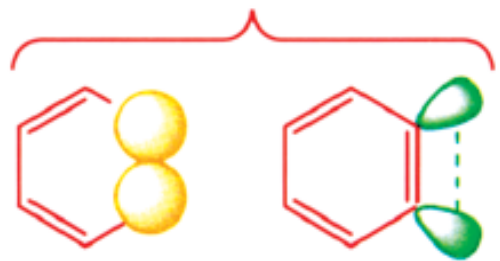
## • Отщепление-присоединение



Строение 1,2-дегидробензола

S Z Vats

π-орбитали дегидробензола



обычная π-связь, две p-орбитали внутри цикла

«ненормальная» π-связь, две sp<sup>2</sup>-орбитали на внешней стороне цикла

S Z Vatsadze's lectures

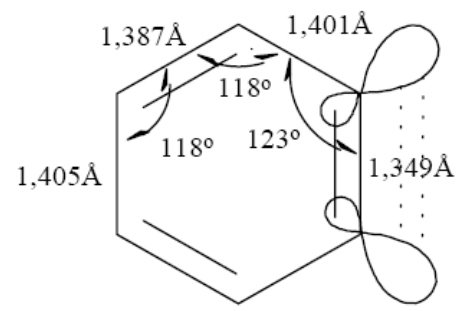
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's II

ize's lectures

S Z Vatsadze's II

ize's lectures

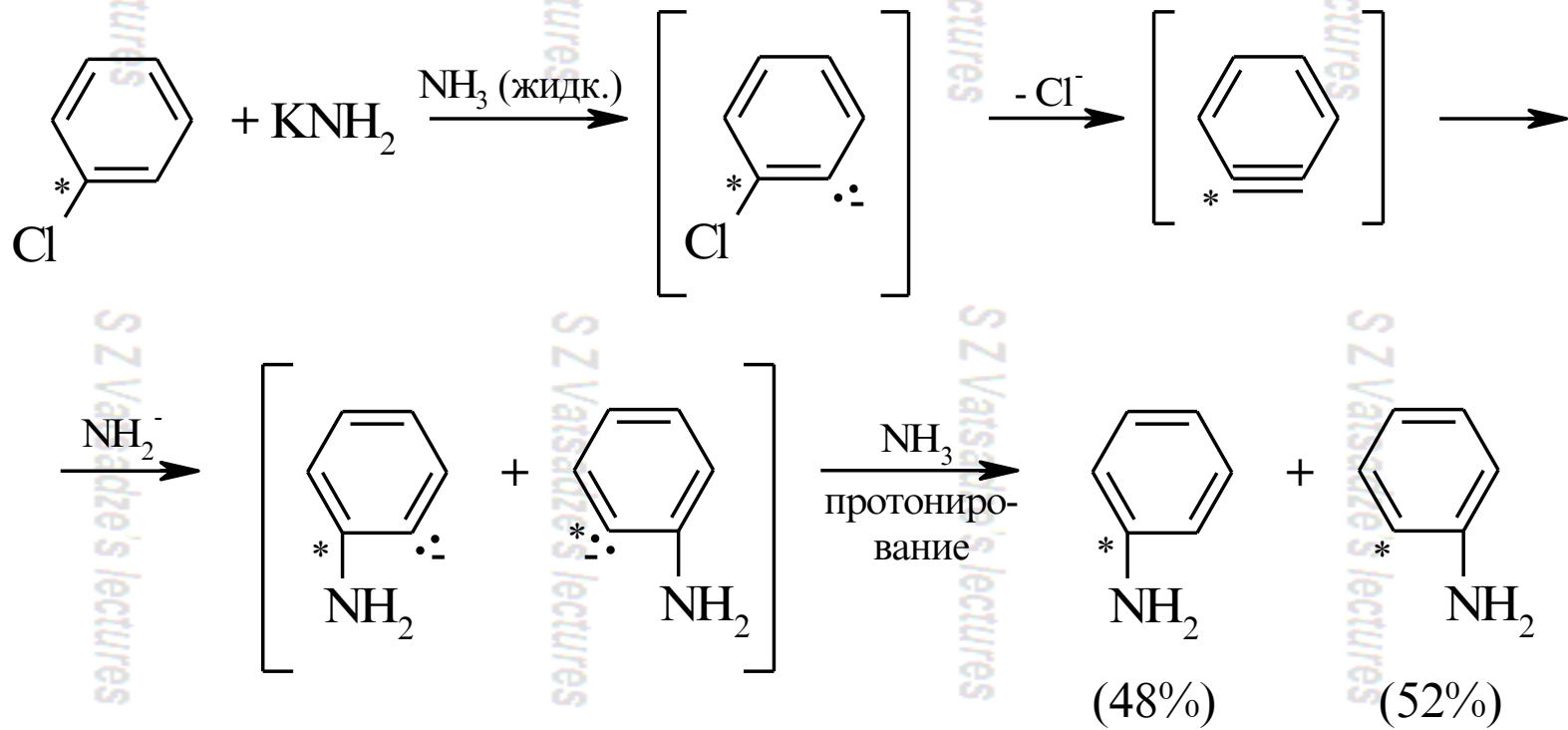


область перекрывания боковой π-связи в дегидробензоле



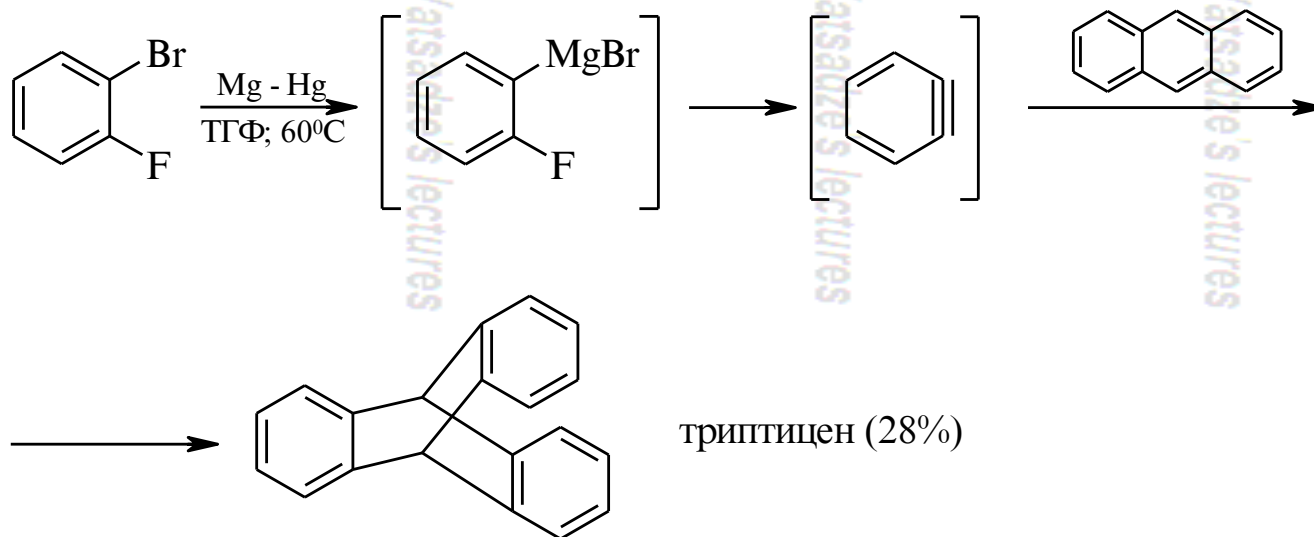
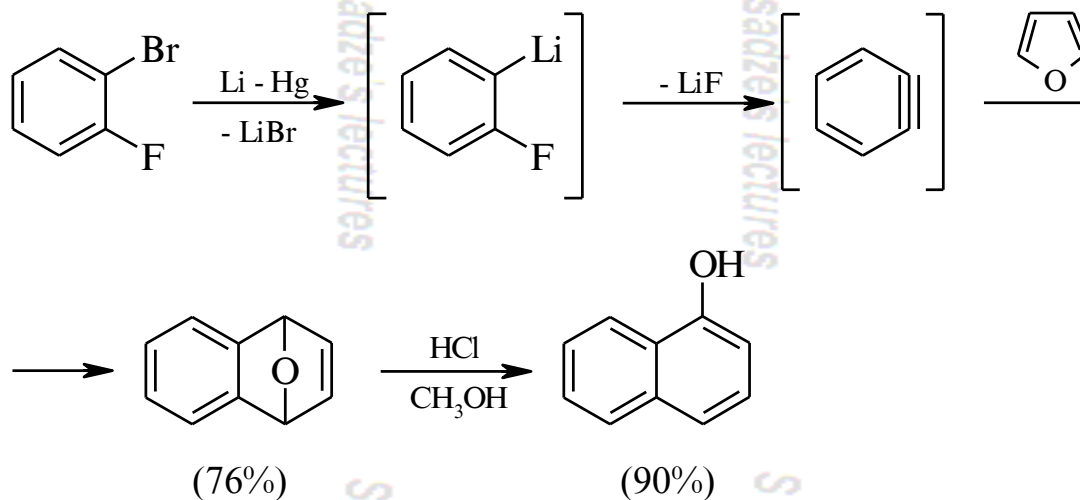
- Отщепление-присоединение

Одно из доказательств  
механизма



- Отщепление-присоединение

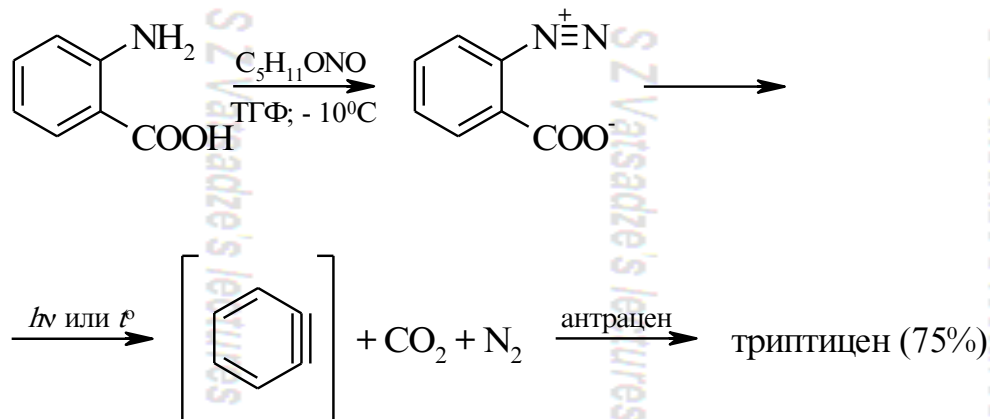
## Перехват аринов диенами



• Способы генерации 1,2-дегидробензола

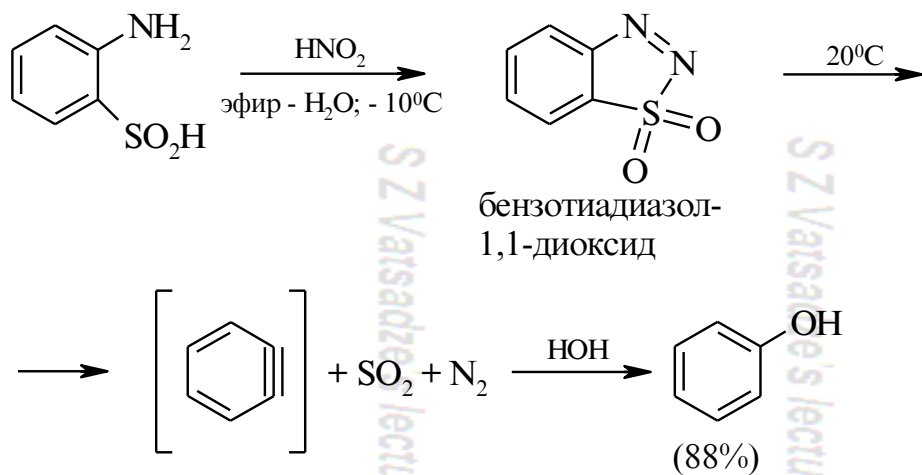
20. Ароматическое замещение

S Z Vatsadze's lectures



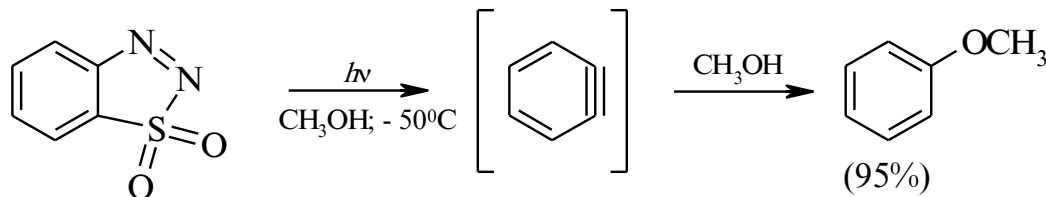
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

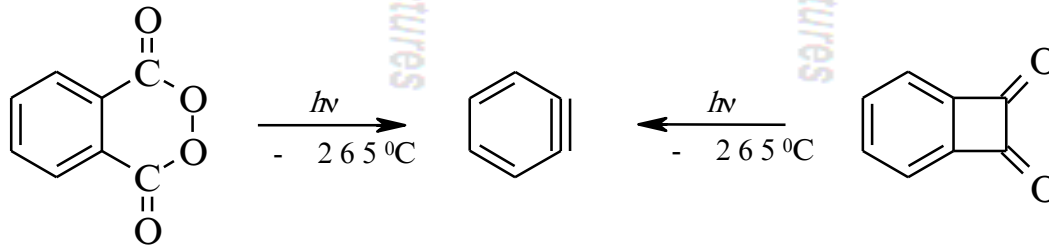
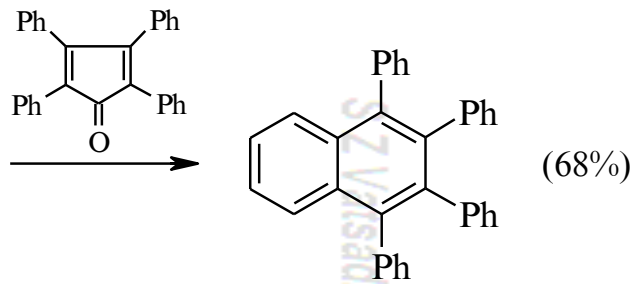
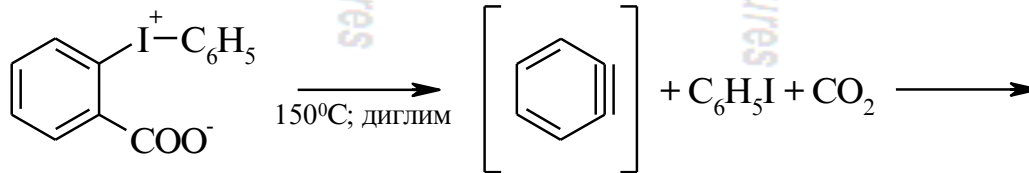
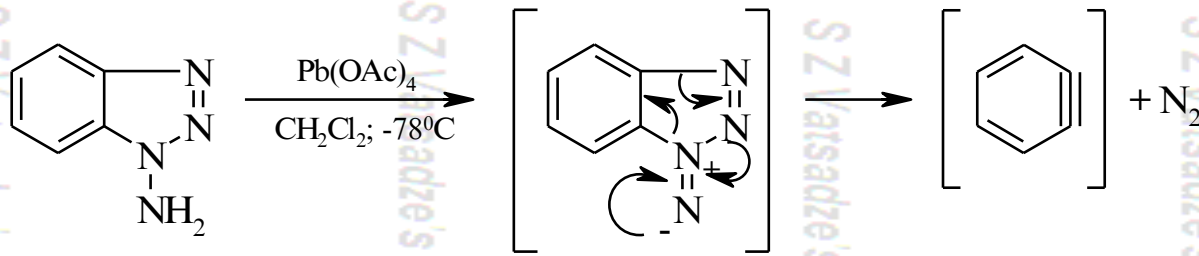


S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

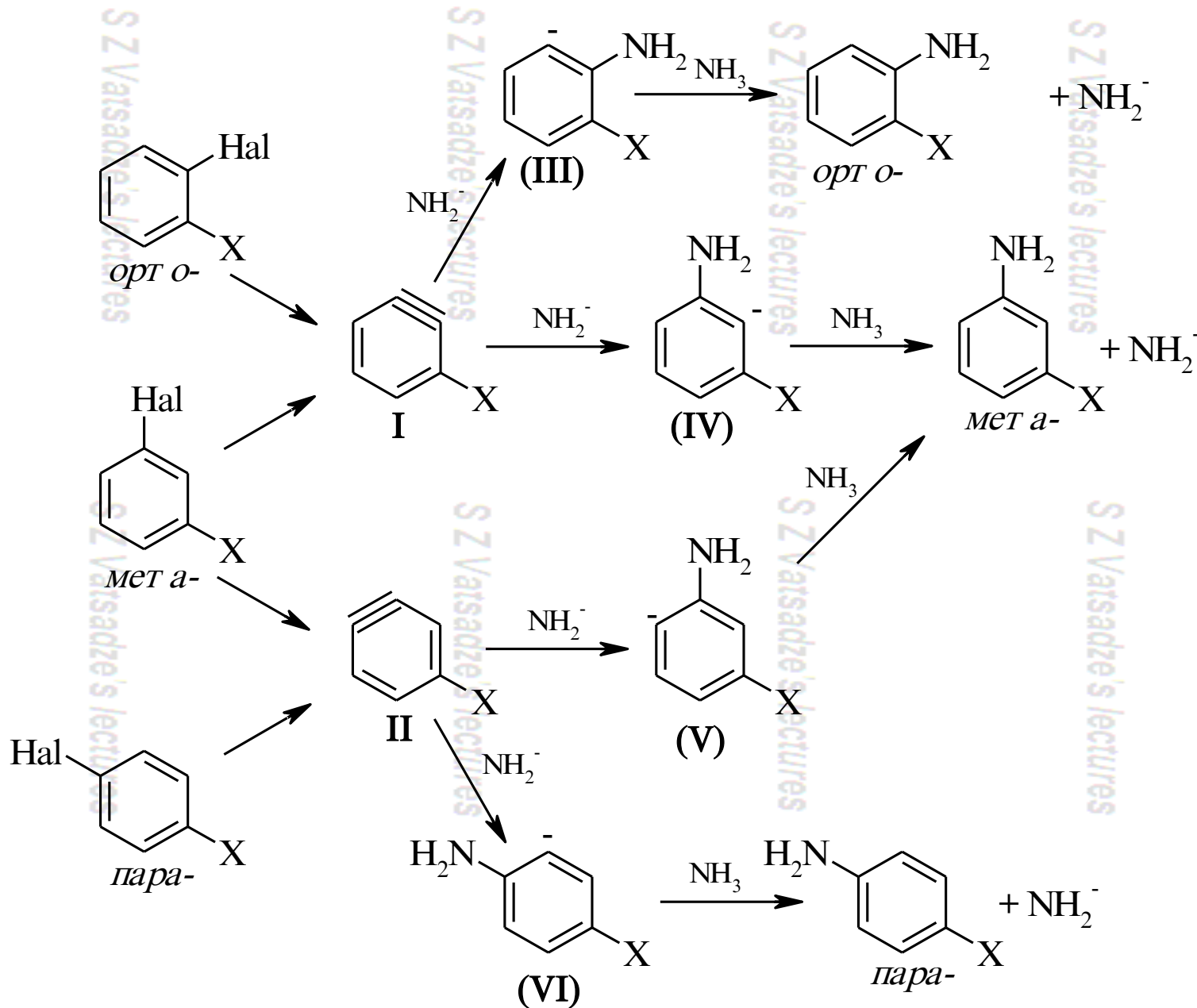


- Способы генерации 1,2-дегидробензола





- Региохимия замещения

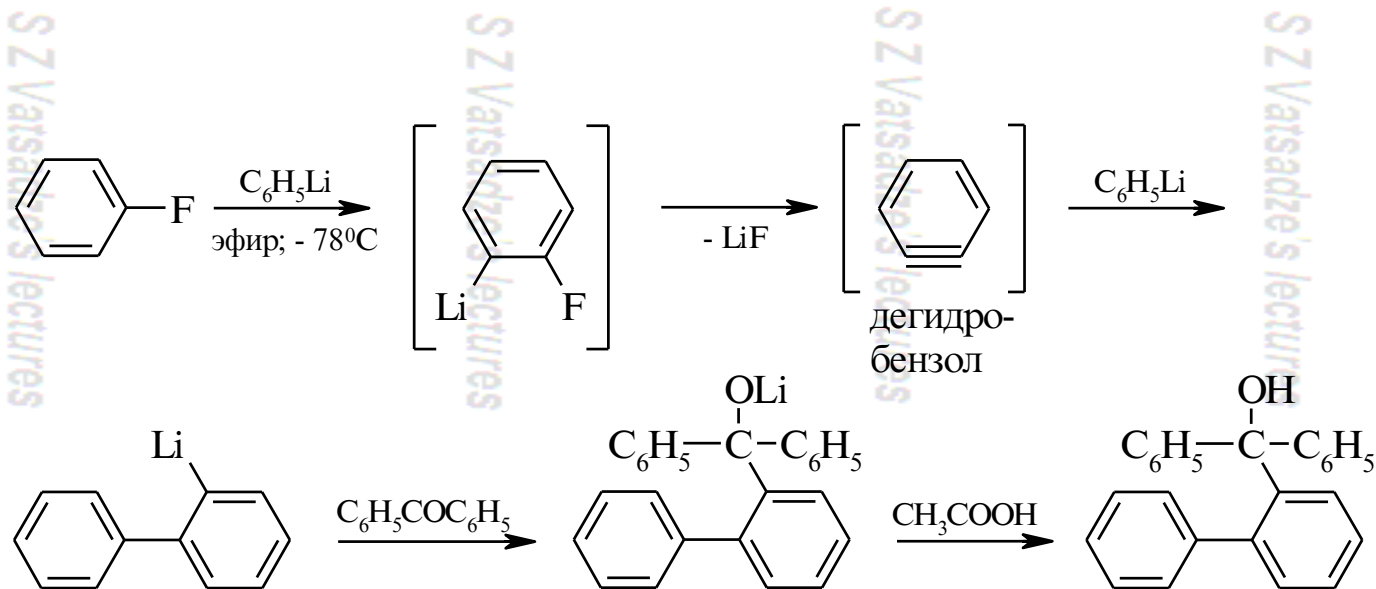
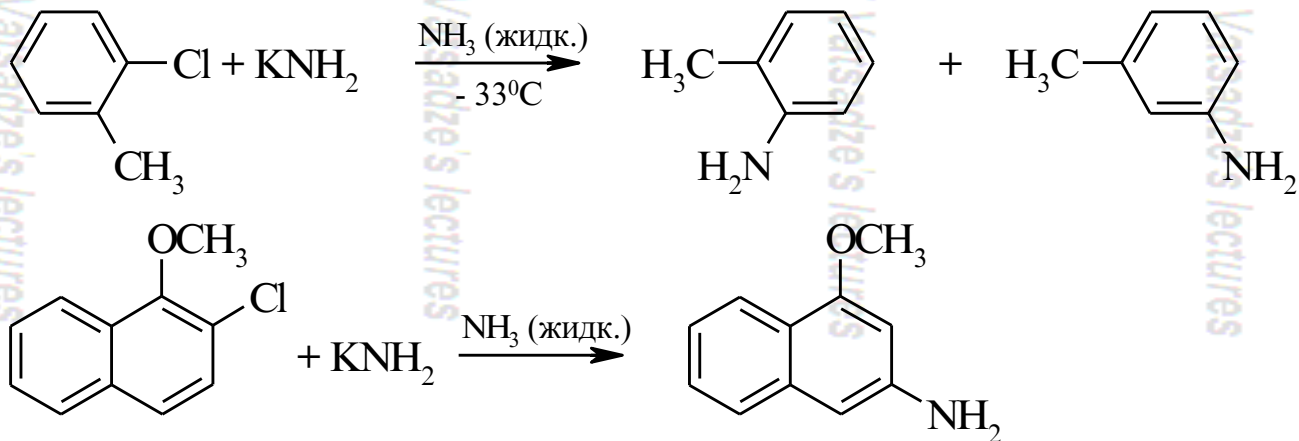


Продукты реакции  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Br}$  с  $\text{KNH}_2/\text{NH}_3$  (%)

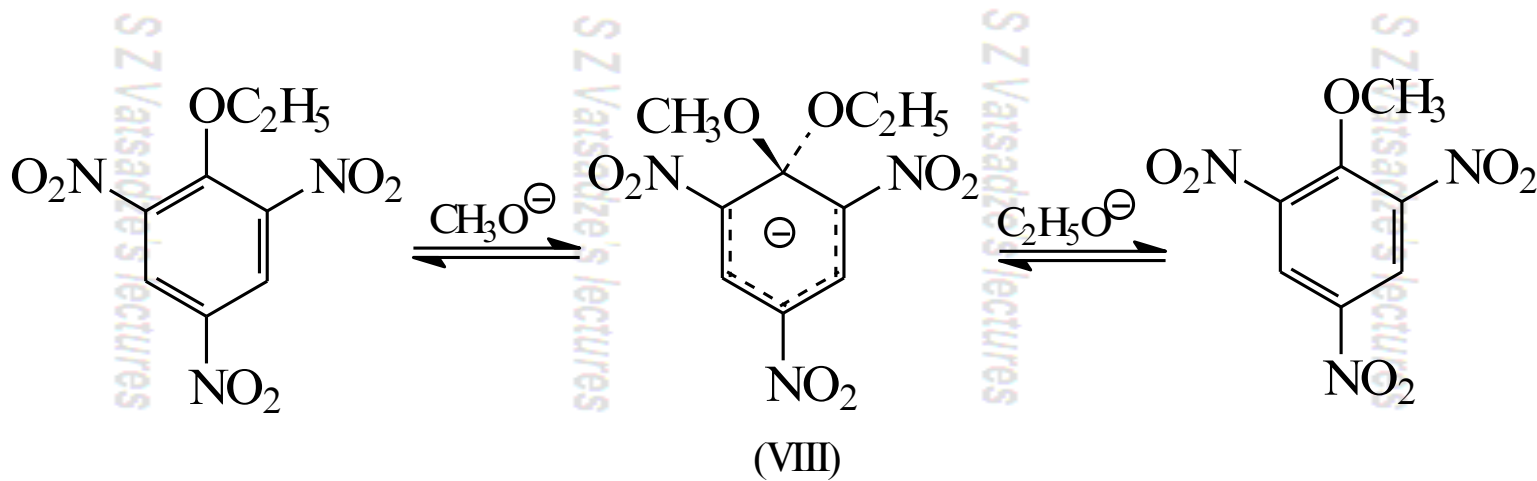
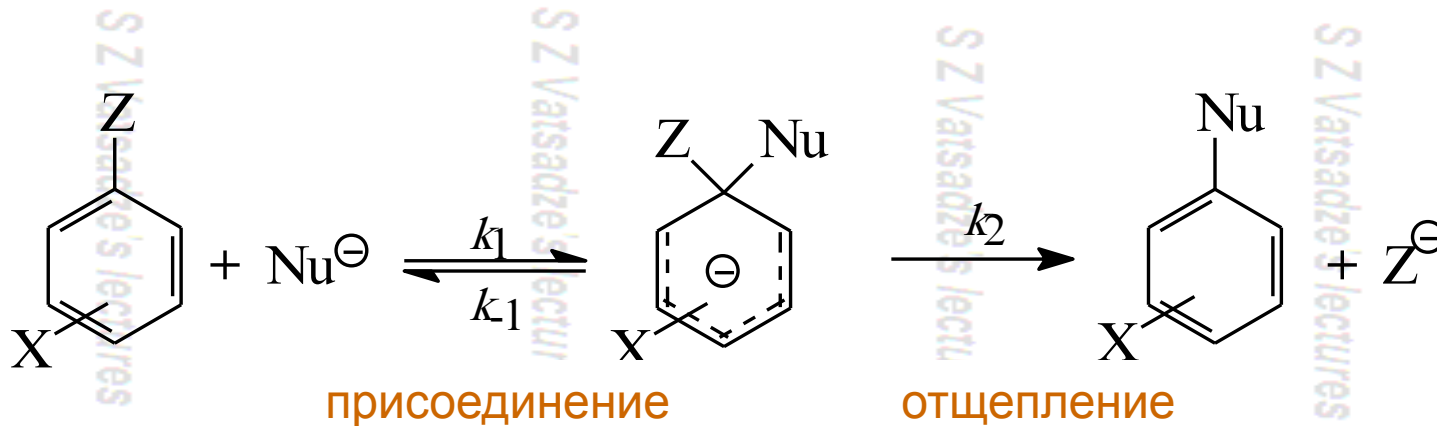
X	Для <i>орто</i> - $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (через I)		Для <i>пара</i> - $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (через II)	
	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
F	< 1	> 99	20 – 25	75 – 80
CN	10 – 15	85 – 90	0 – 5	95 – 100
OCH <sub>3</sub>	0 – 5	95 – 100	45 – 50	50 – 55
CH <sub>3</sub>	55	45	60	40
O <sup>-</sup>	85 - 90	10 - 15	100	0

• Отщепление-присоединение:  
примеры реакций

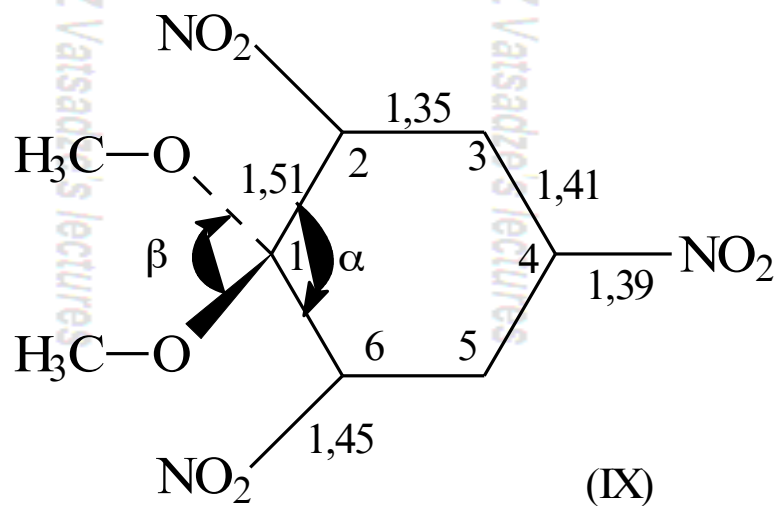
20. Ароматическое замещение



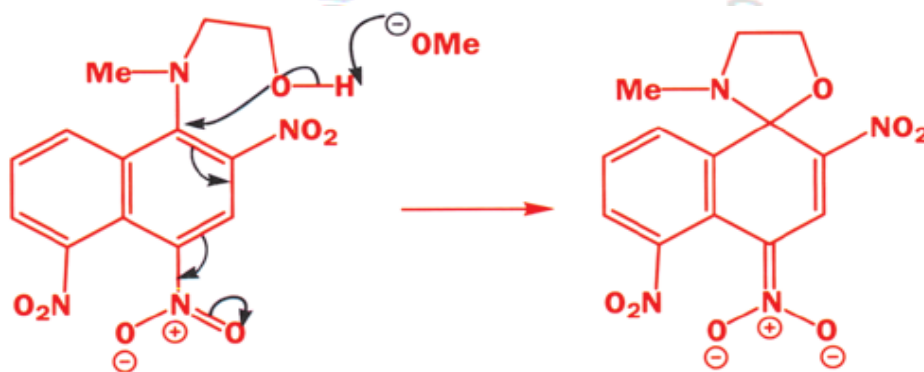
- Присоединение-отщепление



- Комплексы Мейзенгеймера

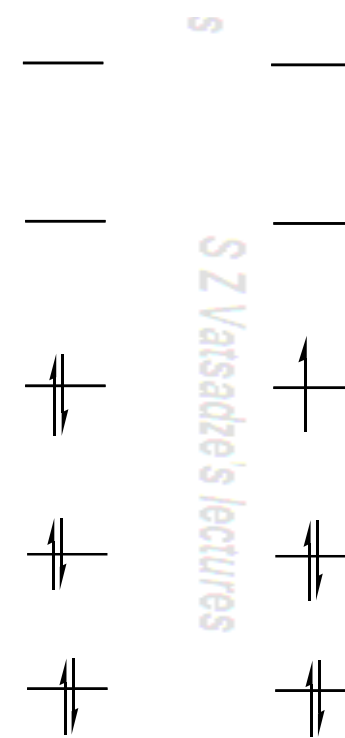
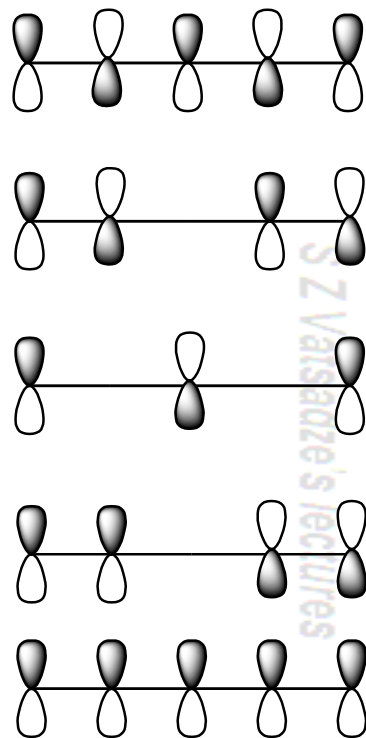
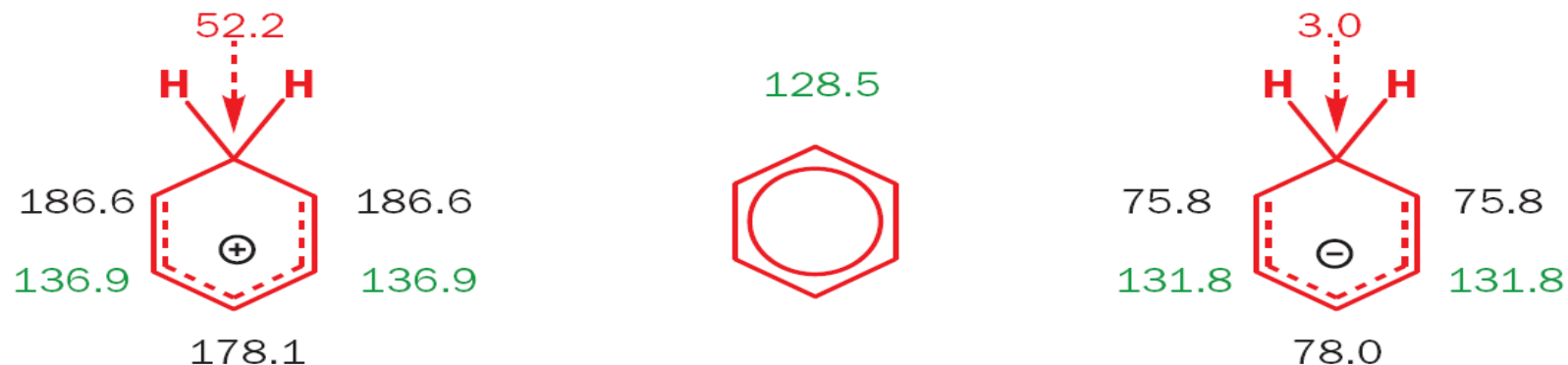


(длины связей даны в Å)



устойчивое  
красное  
соединение

• Присоединение-отщепление



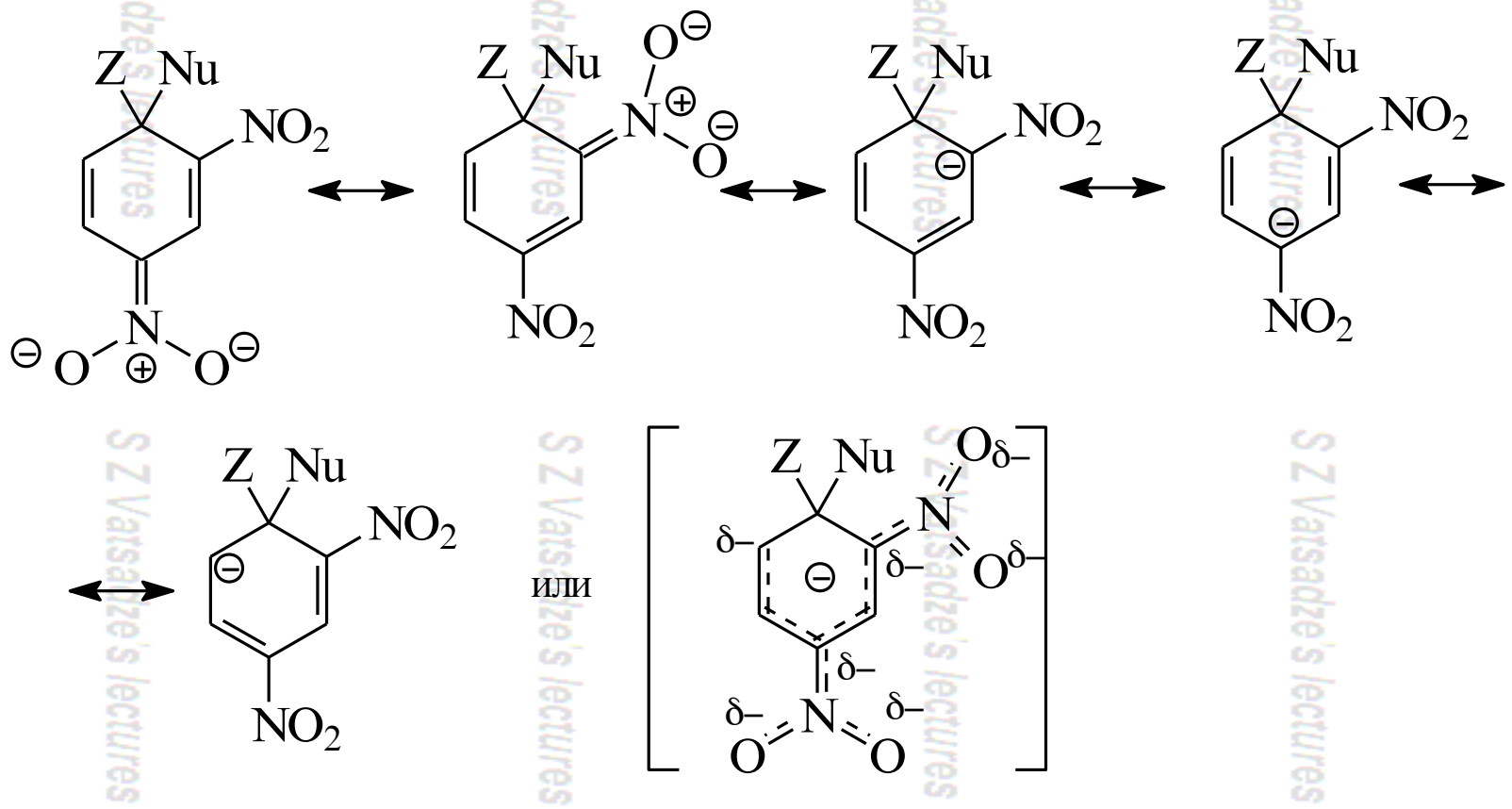
(Цикло)пентадиенил

анион

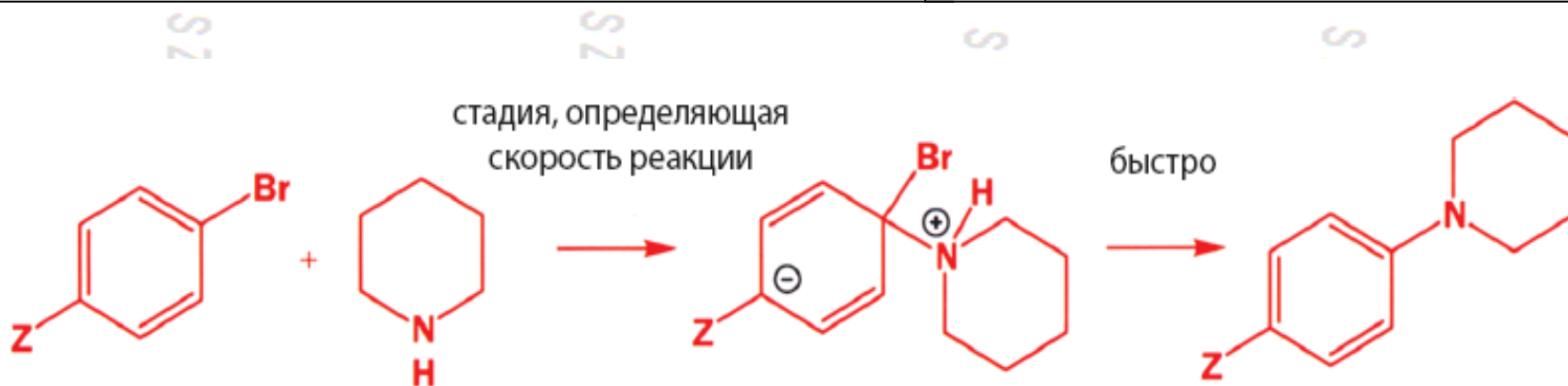
радикал

катион

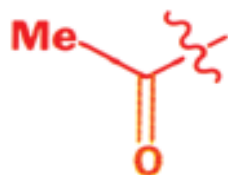
• Присоединение-отщепление



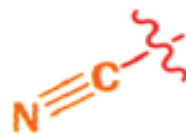
- Присоединение-отщепление



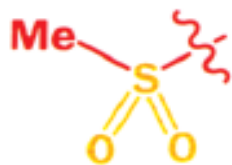
$Z =$



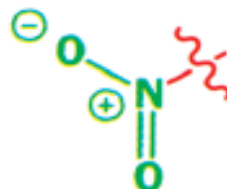
$k_{\text{rel}} = 0,013$



$k_{\text{rel}} = 0,031$



$k_{\text{rel}} = 0,053$

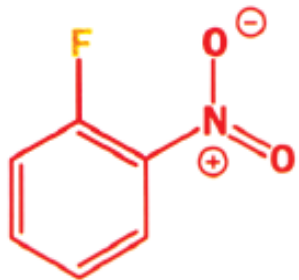


$k_{\text{rel}} = 1,0$



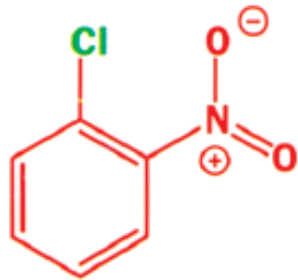
- Присоединение-отщепление

Реакционная способность 2-галоген-1-нитробензолов в реакциях нуклеофильного ароматического замещения

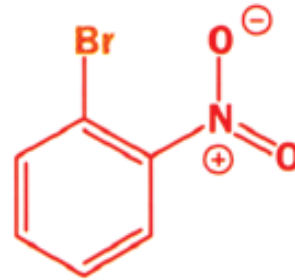


самая быстрая  
реакция

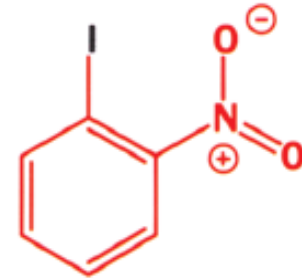
>>



~



>



самая медленная  
реакция

S Z Vatsadze's /k

S Z Vatsadze's /k

S Z Vatsadze's

S Z Vatsadze's

dze's lectures

dze's lectures

dze's lectures

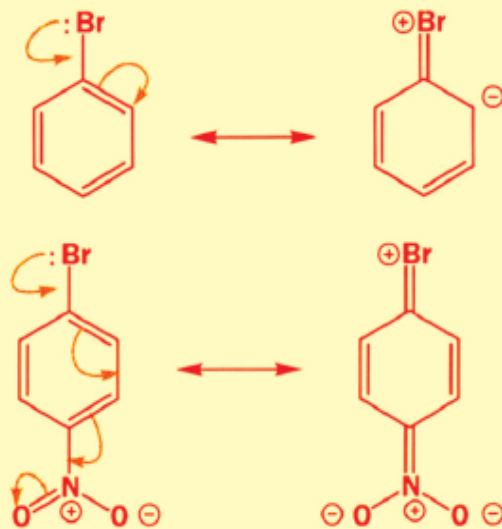
dze's lectures

- Присоединение-отщепление

### Опасность для интеллектуального здоровья!

В некоторых учебниках утверждается, что нуклеофильное ароматическое замещение не происходит в случае простых арилгалогенидов вследствие сопряжения между неподеленными парами электронов атома галогена и ароматической системой.

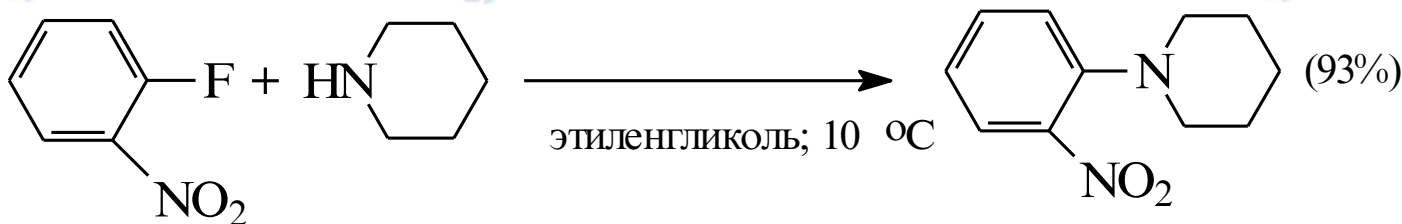
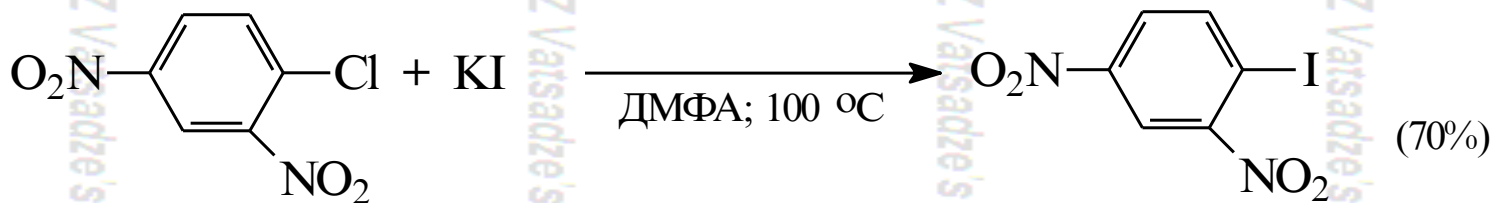
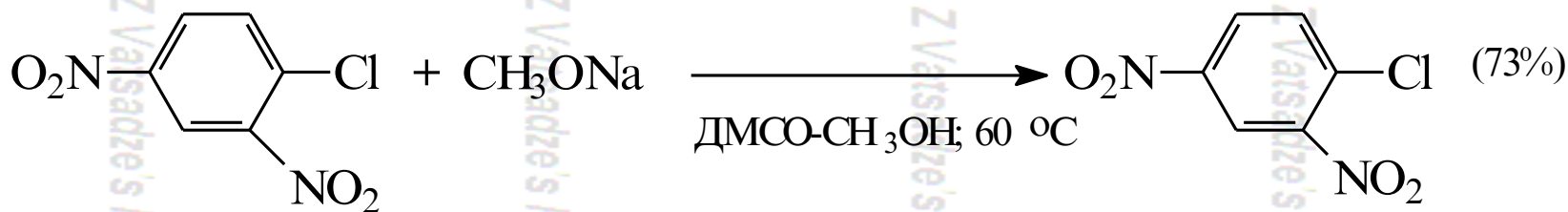
На этом основании можно предположить, что реакцию можно остановить, сделав связь C-Br более прочной. Это нонсенс. Реакция не протекает в случае простых арилгалогенидов, поскольку для нее нет приемлемого механизма. Легко показать, что указанная в учебниках причина неверна. Сопряжение в этом нитросоединении намного больше, чем в бромбензоле, так что оно должно быть еще менее реакционноспособным.



В действительности, как вы знаете, это соединение намного более реакционноспособно по отношению к нуклеофилам. Ошибочная причина, указанная в учебниках, могла бы также означать, что фторид-ион значительно менее эффективен в качестве уходящей группы в данных реакциях, поскольку аналогичное сопряжение еще сильнее в случае фтора, чем других галогенов, так как его  $p$ -орбиталь соответствует по размеру ( $2p$ )  $p$ -орбитали атома углерода, с которой происходит сопряжение. Вы уже знаете, что на самом деле ситуация противоположна.

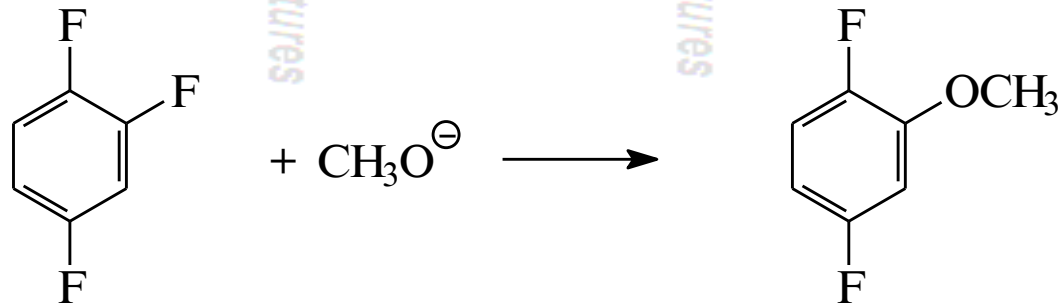
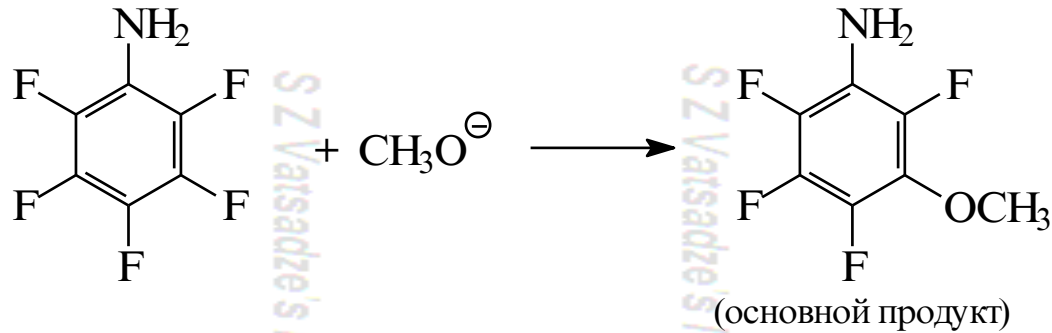
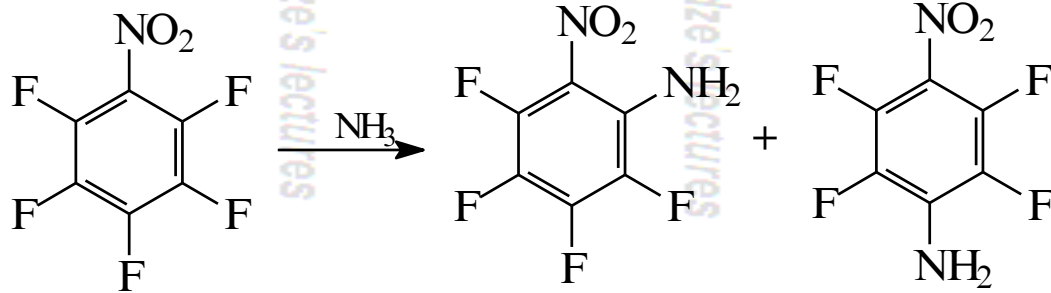
Прочность связи с уходящей группой не влияет на эффективность реакции нуклеофильного ароматического замещения, поскольку это связь не разрывается на стадии, определяющей скорость реакции. Поймите механизм, и все это станет ясно.

- Присоединение-отщепление: примеры реакций



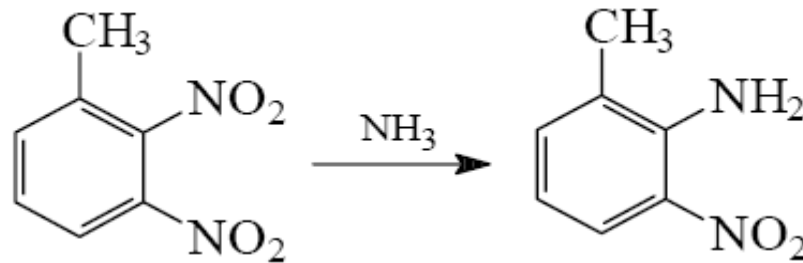
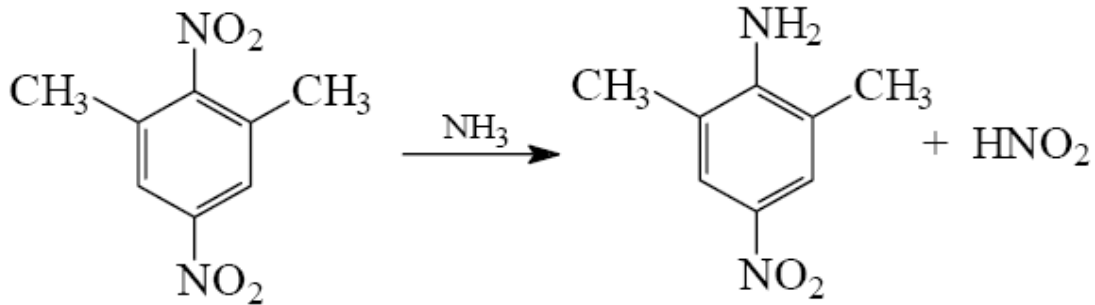
## • Присоединение-отщепление

Ориентация при замещении



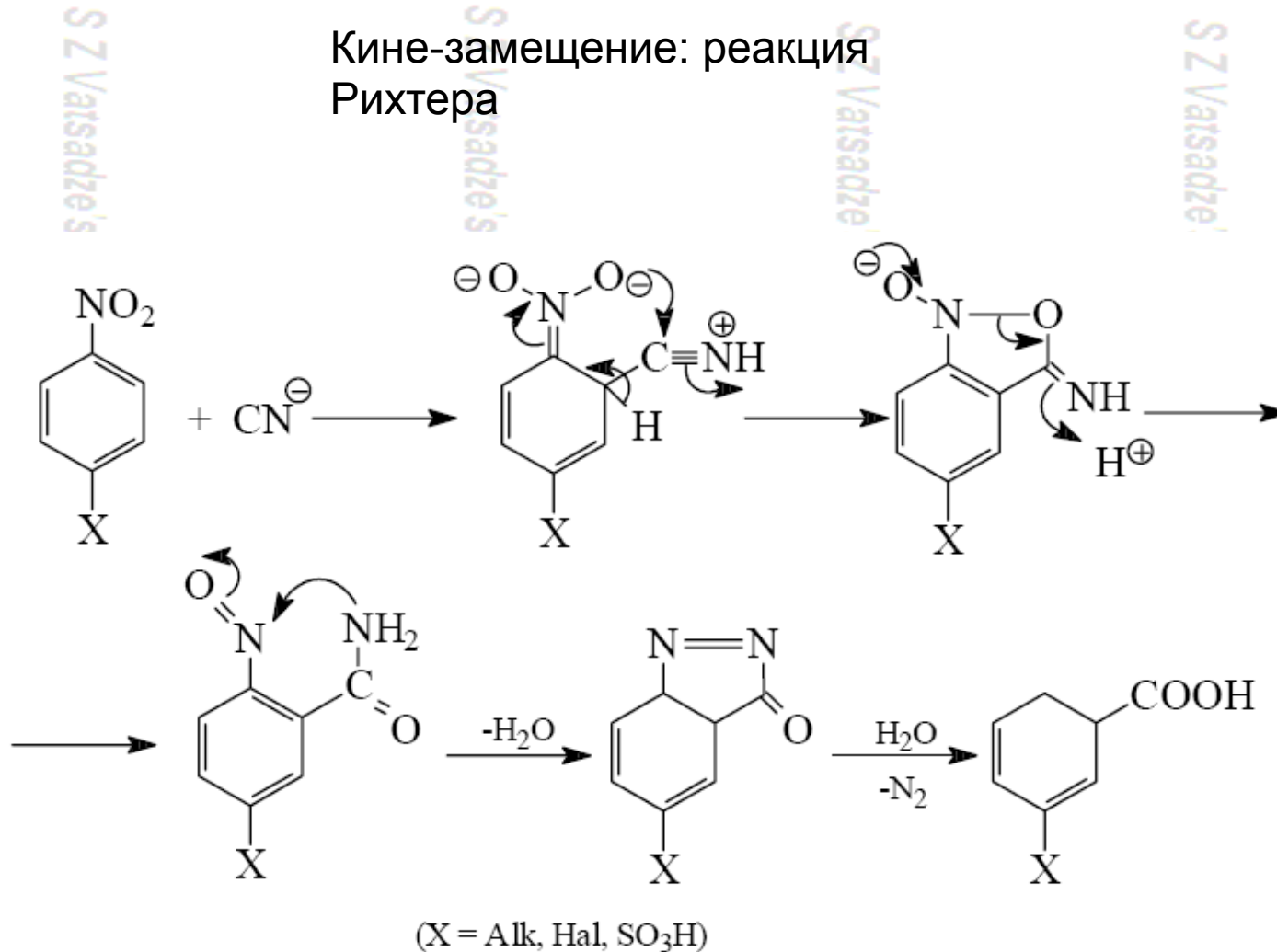
## • Присоединение-отщепление

Пространственные эффекты



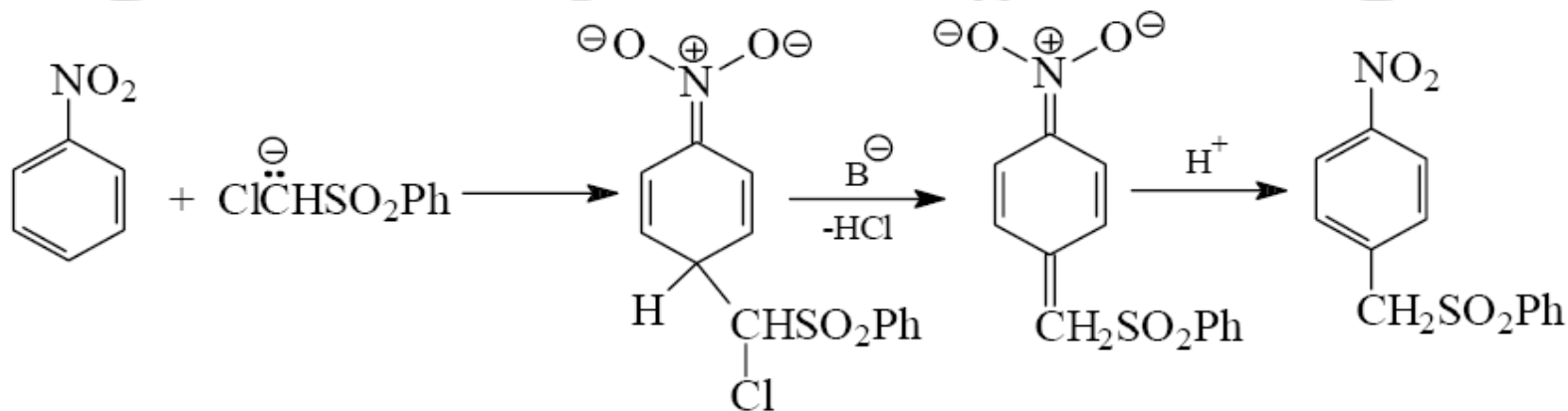
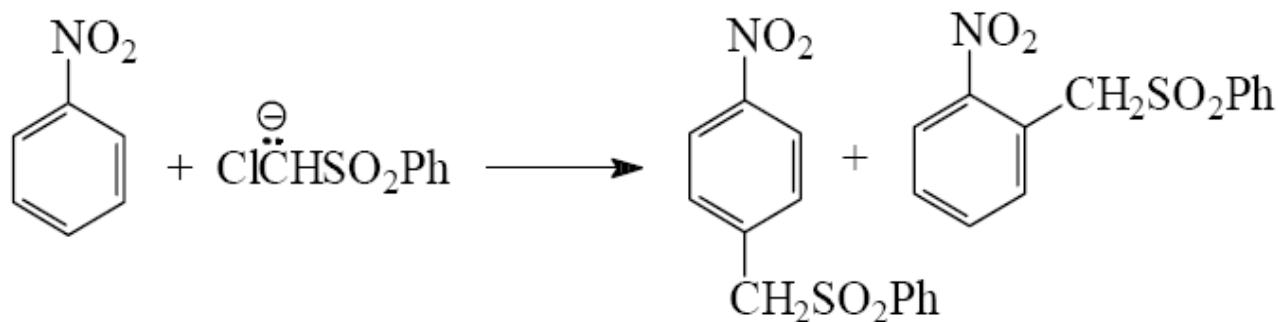
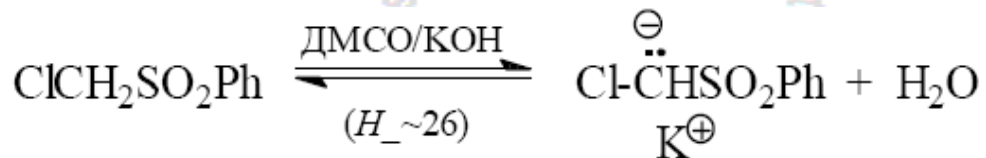
• Присоединение-отщепление

Кине-замещение: реакция Рихтера



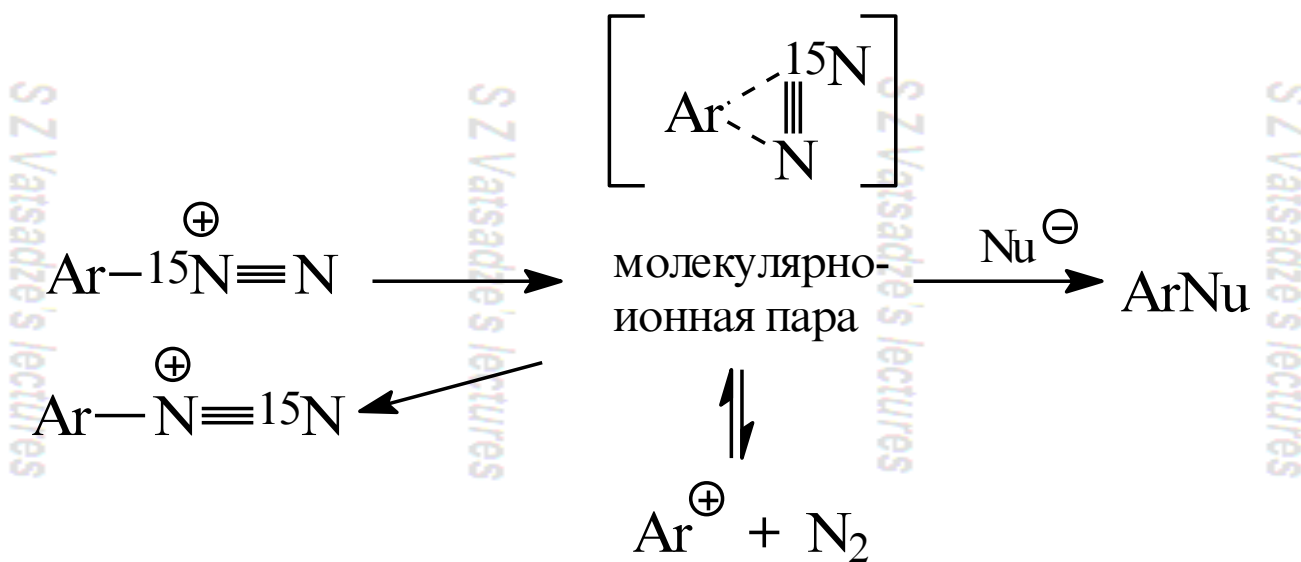
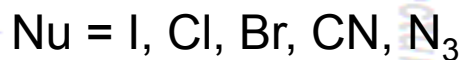
- Присоединение-отщепление

Викариозное замещение –  
замещение «гидрида»!



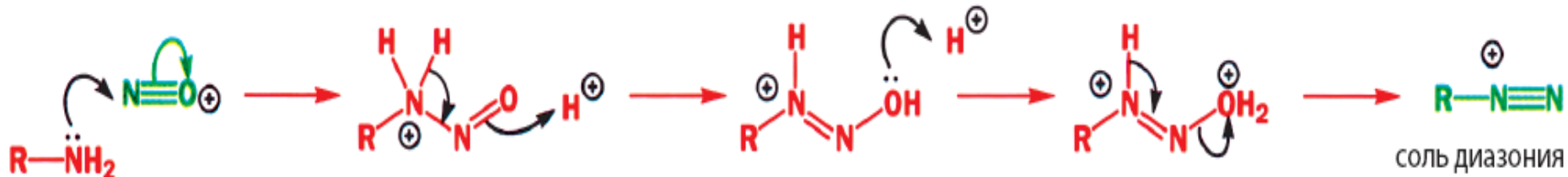
анионный  $\sigma$ -комплекс

- Мономолекулярный механизм

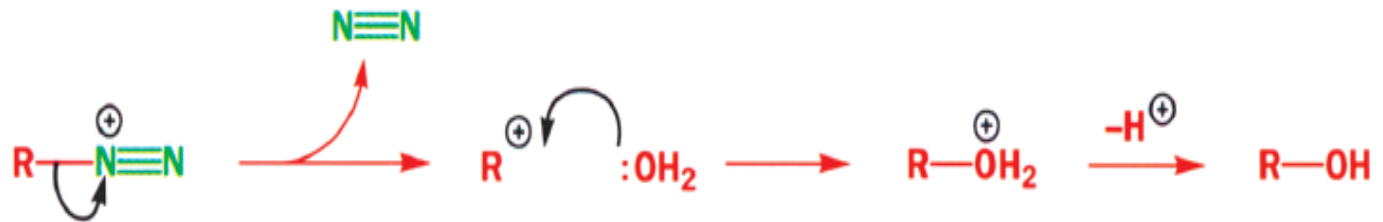




Мономолекулярный механизм



Алифат.



Аромат.



- Мономолекулярный механизм

S Z Varsad

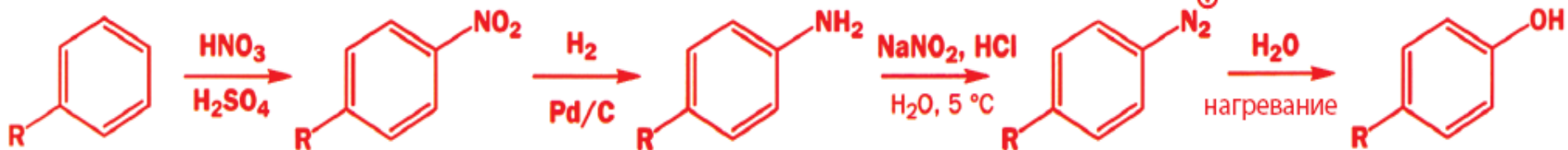
S Z Varsad

S Z Varsad

S Z Varsad

эта реакция не может быть проведена напрямую, так как не существует реагента, эквивалентного «OH<sup>+</sup>»

X

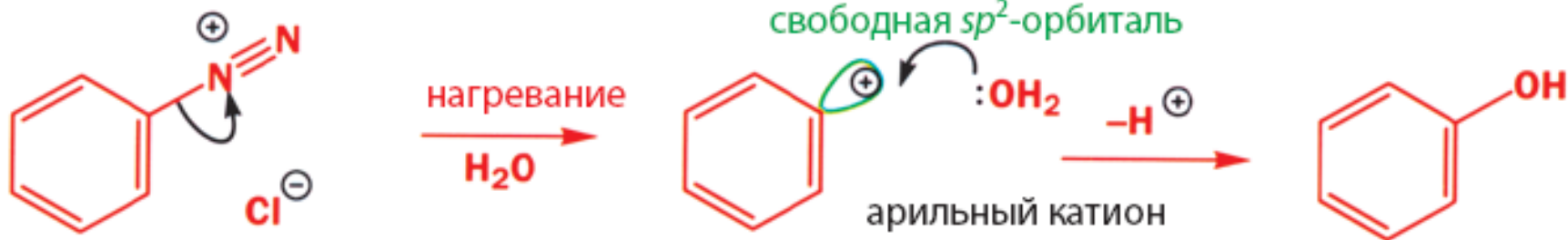


S Z Vars

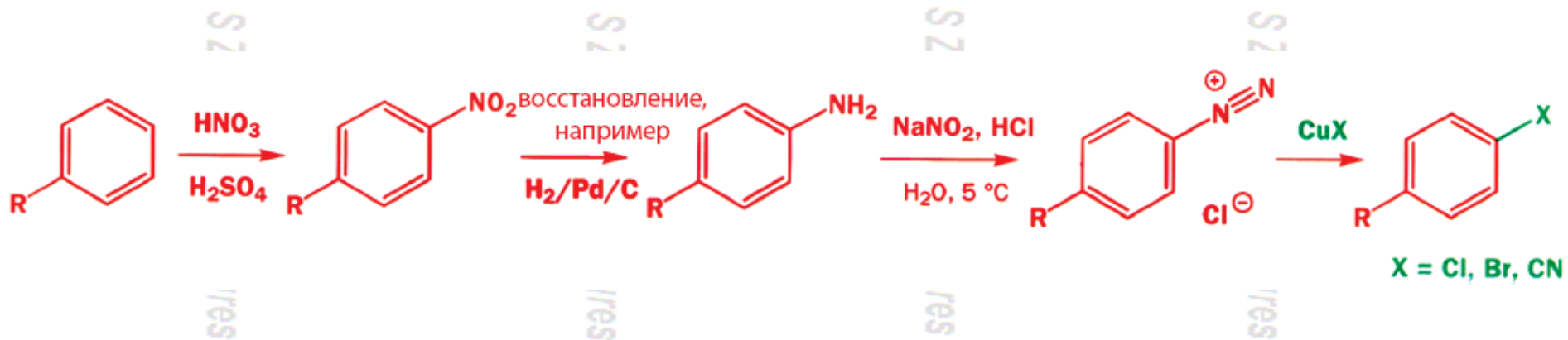
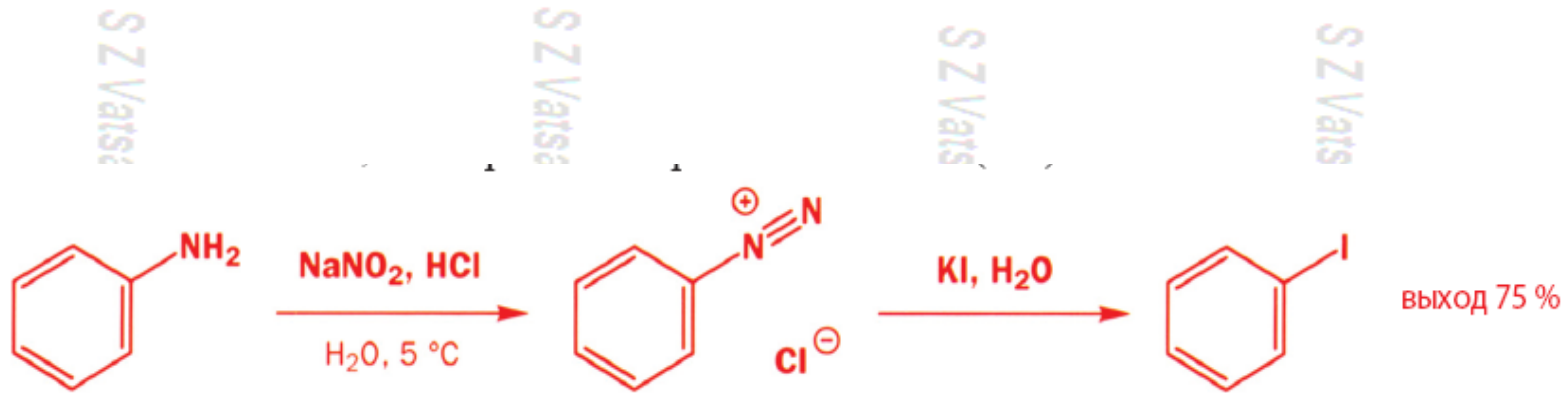
S Z Vars

S Z Vars

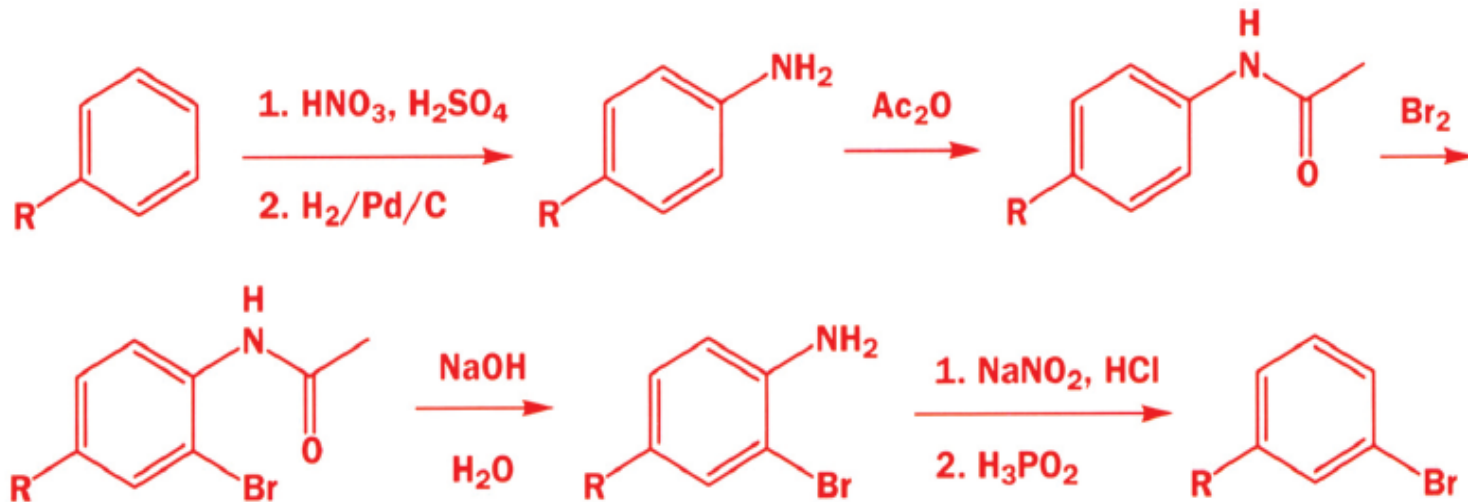
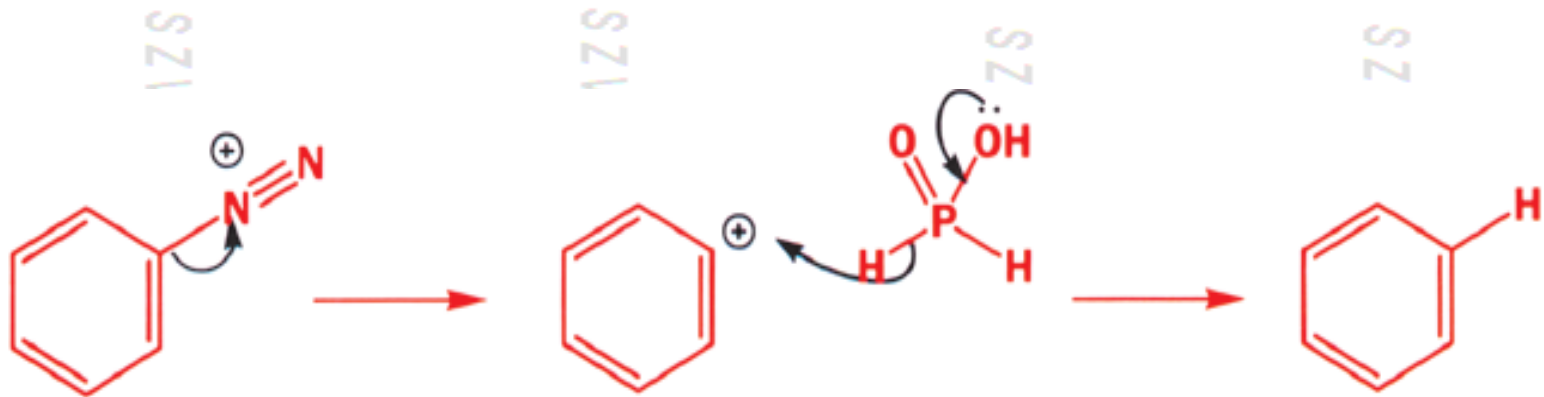
S Z Vars



## • Мономолекулярный механизм



- Мономолекулярный механизм

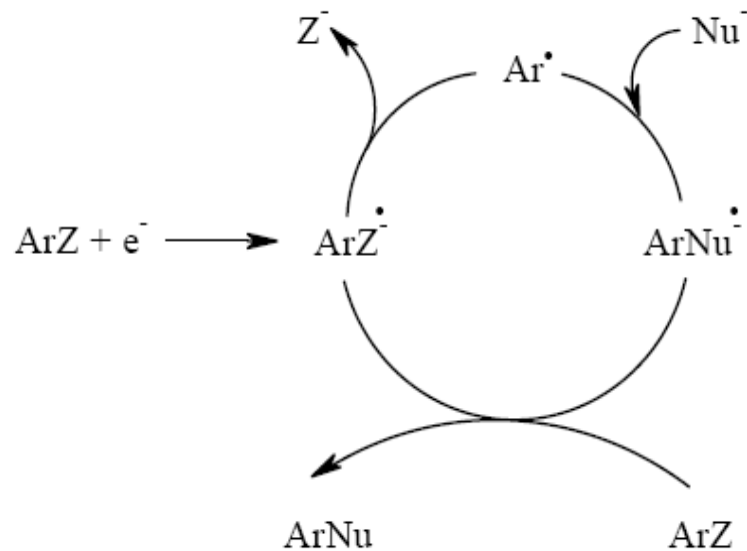
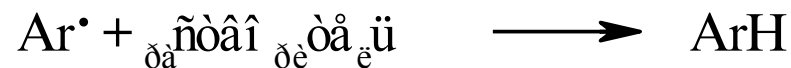
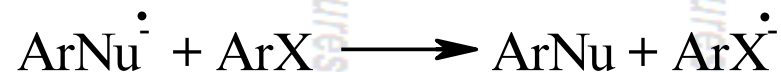
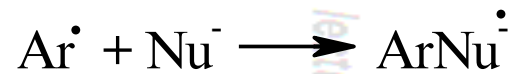
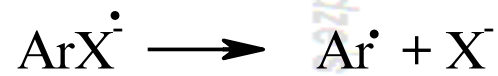
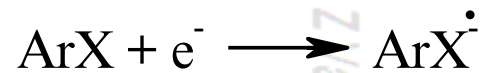


- Ион-радикальный механизм

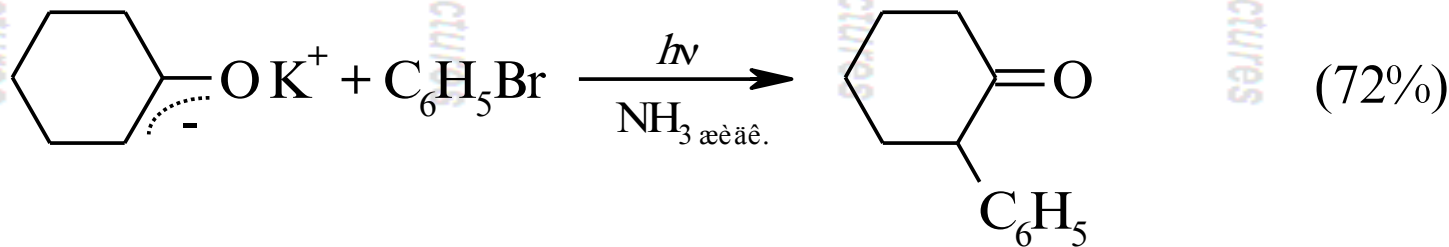
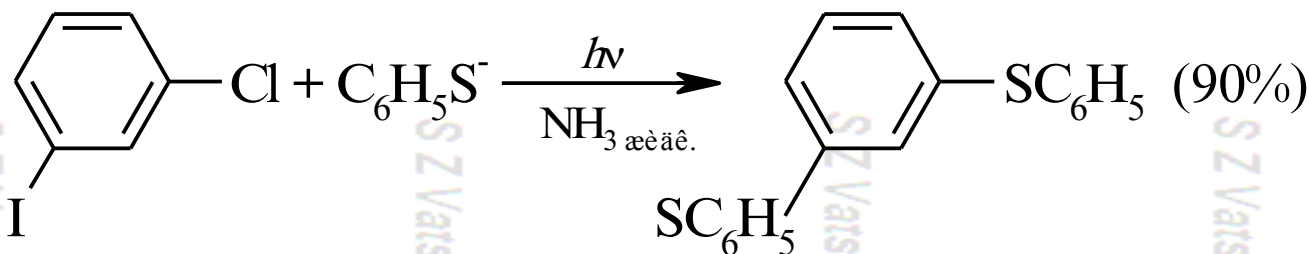
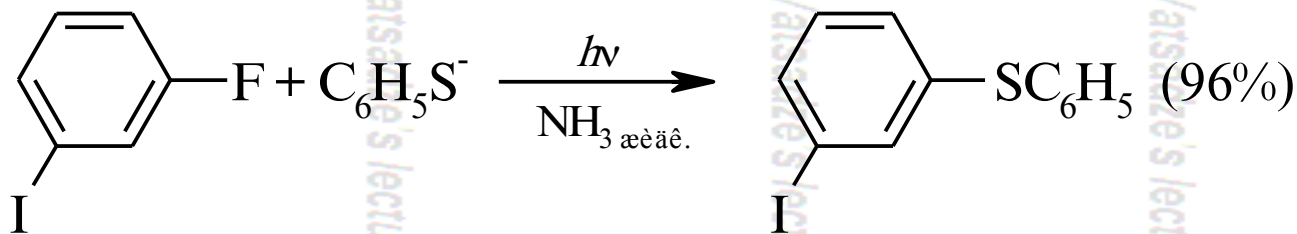
*èí èöèèðî âàí èå*

*ðàçàè ò èå öäï è*

*î áðûâ öäï è*

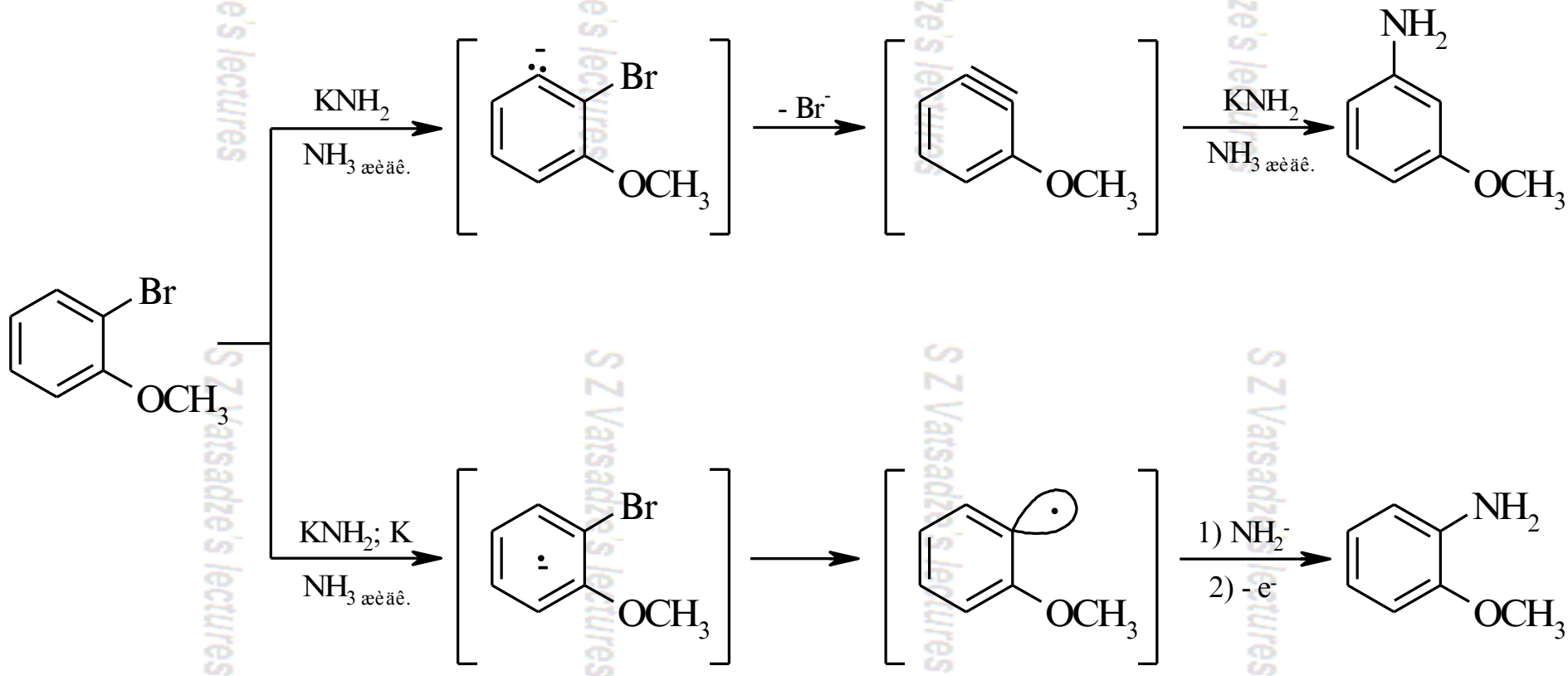


## • Ион-радикальный механизм



- Ион-радикальный механизм

Различие в продуктах аринового и ион-радикального механизмов



Addition of Nucleophile followed by Ring Opening and Ring Closure

