

Лекция 17

Нуклеофильное ароматическое замещение

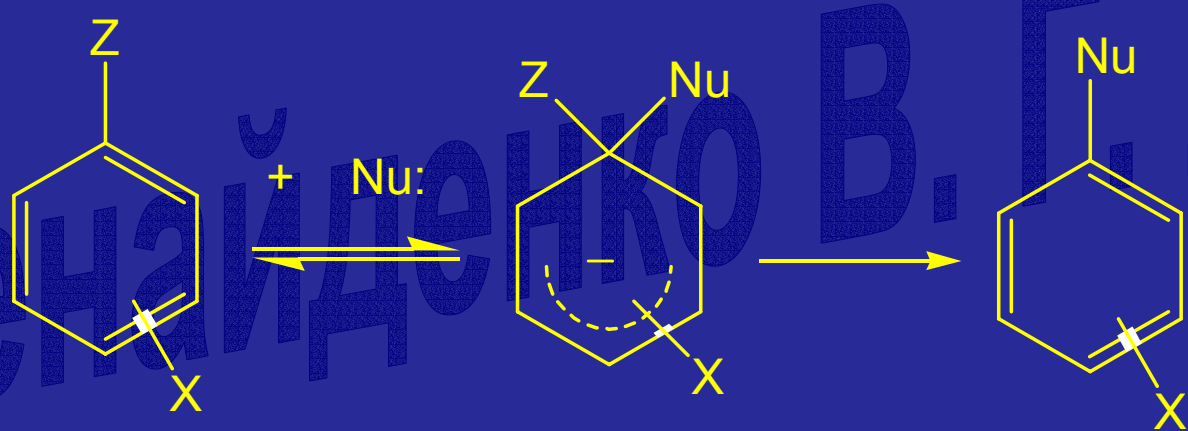
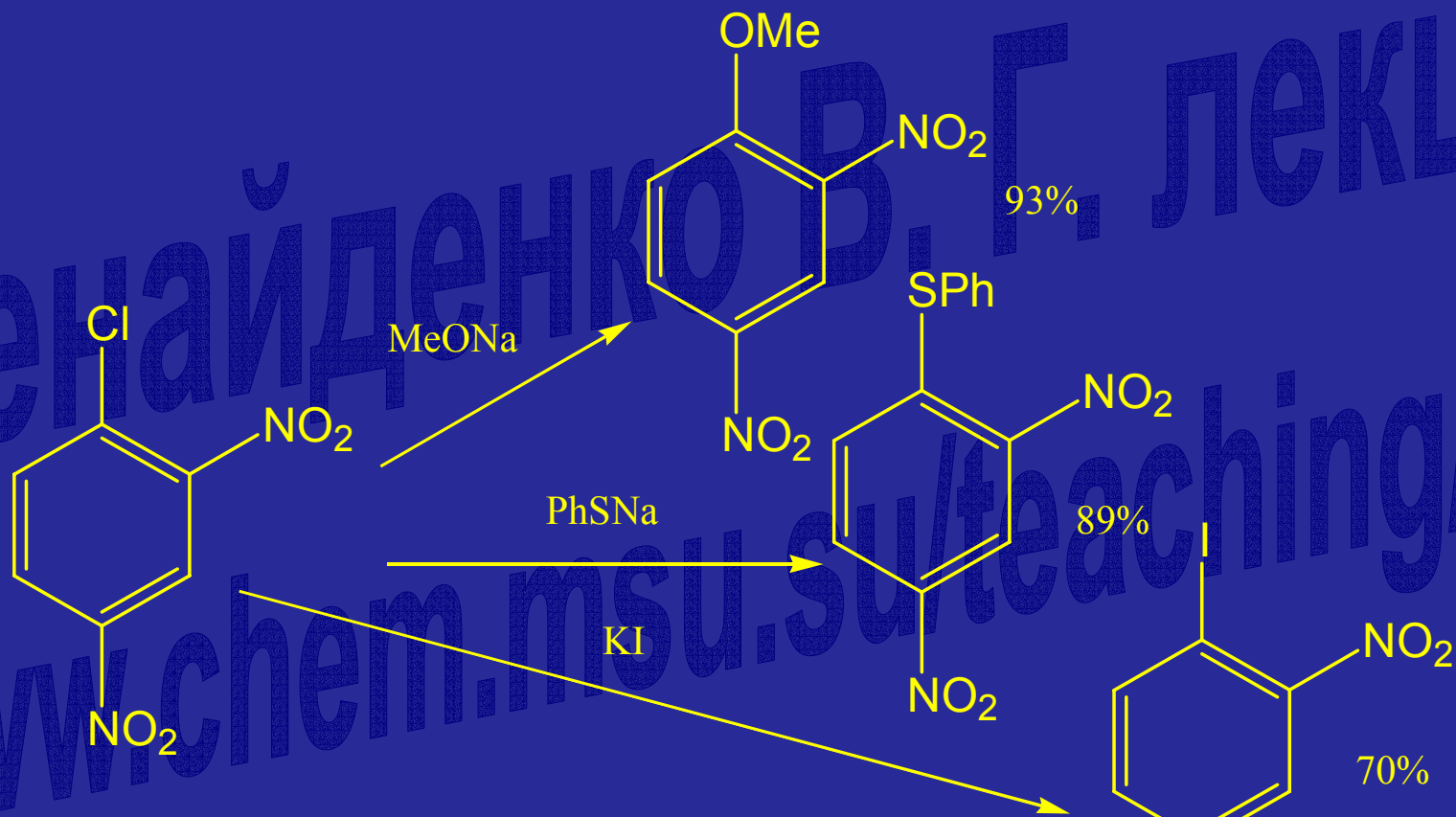
- ◆ Dubitando ad veritatem pervenimus
Сомневаясь мы приходим к истине

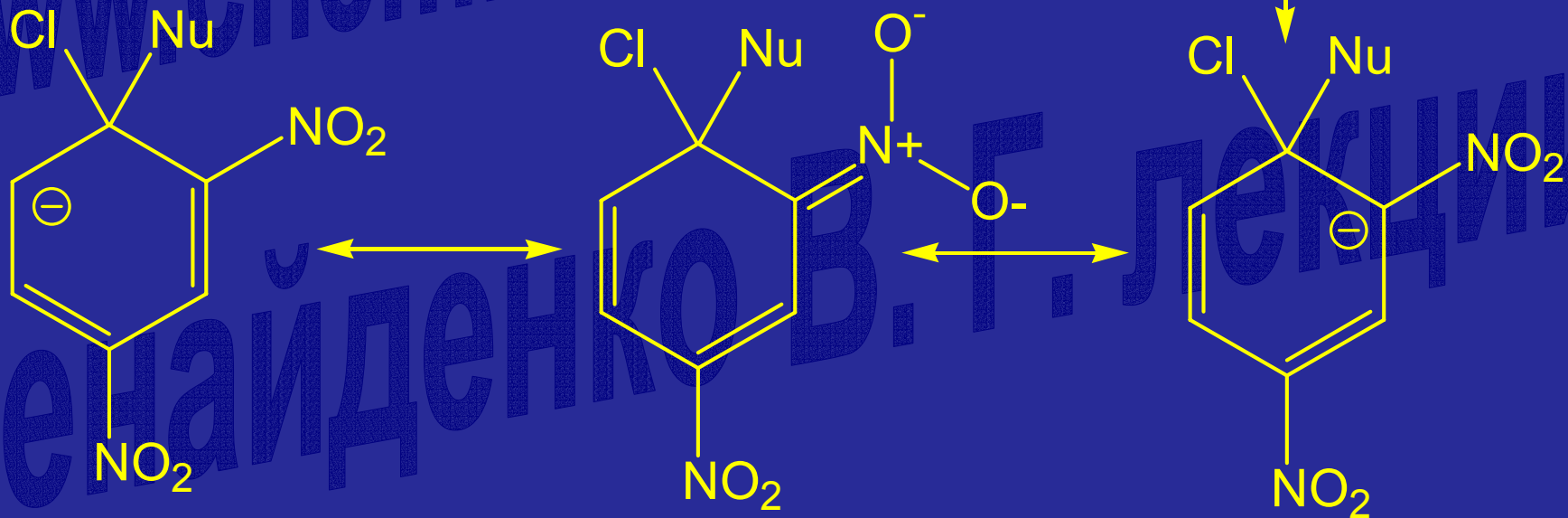
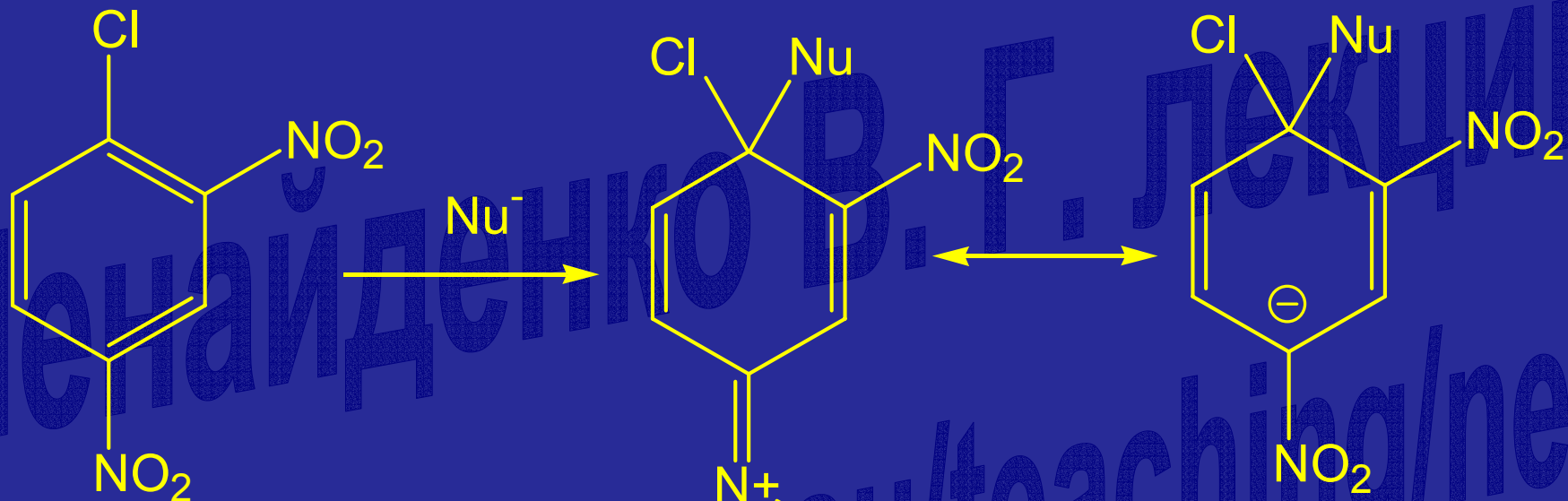
- ◆ Бимолекулярный механизм S_NAr замещение в ряду галогенаренов, замещение нитро-группы. Активирующие группы и ориентация. Комплексы Мейзенгеймера. Понятие о фторхинолоновых антибиотиках.
- ◆ Замещение гидрид-иона с последующим окислением (NASH). Викариозное нуклеофильное замещение, примеры реакций с нитробензолом, аминирование с использованием гидроксилamina.
- ◆ Ариновый механизм, строение и реакционная способность дегидробензола (региохимия присоединения нуклеофилов, реакции с диенами, синтез триптицена), методы синтеза из галогенбензолов, о-аминобензойной кислоты, понятие и гетероароматических и полиароматических производных дегидробензола.
- ◆ Анион-радикальный механизм SRN синтетические возможности, механизм. Мономолекулярный механизм для солей диазония $SN1$. Катализ комплексами Pd и Ni. Другие (ANRORC)

Ароматическое нуклеофильное замещение

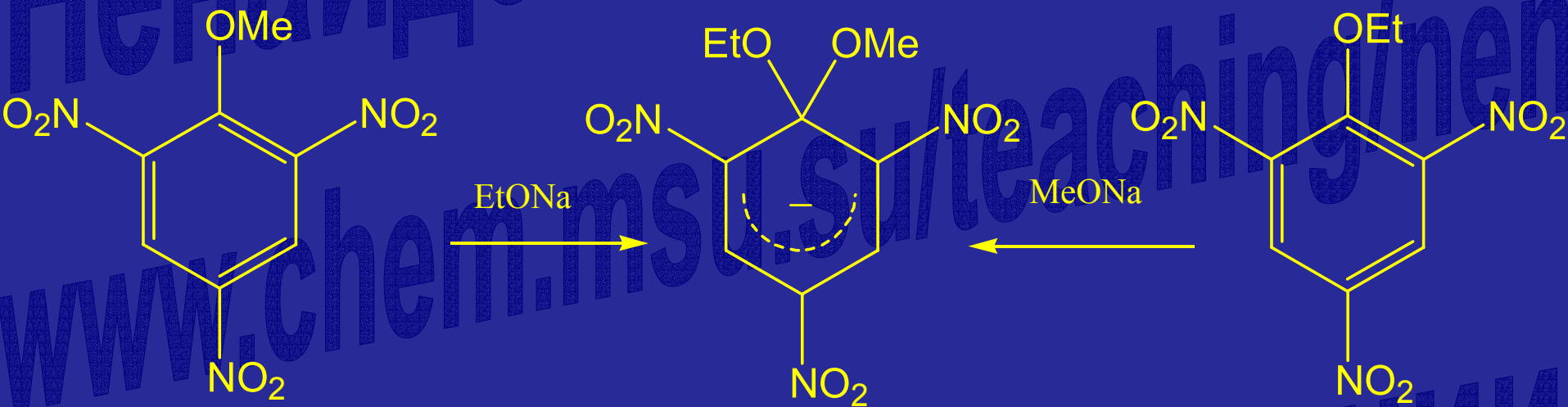
- ◆ S_NAr
- ◆ Ариновый механизм
- ◆ NASH Замещение гидрид-иона (окисление)
- ◆ Викариозное замещение
- ◆ S_{RN} анион-радикальный механизм
- ◆ S_N1
- ◆ Катализ комплексами Pd и Ni
- ◆ Другие (ANRORC)

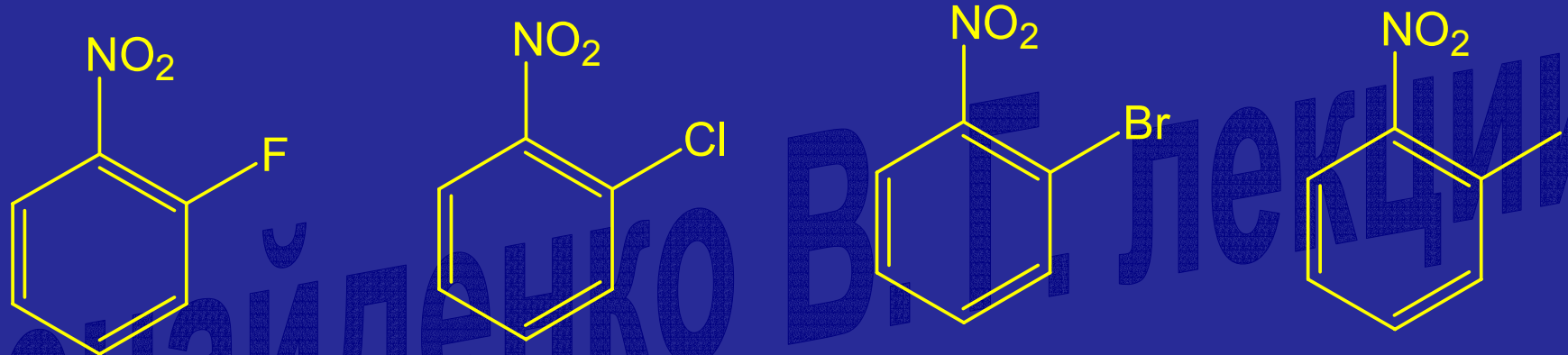
Механизм S_NAr включает образование анионного σ -комплекса





Комплексы Мейзенгеймера



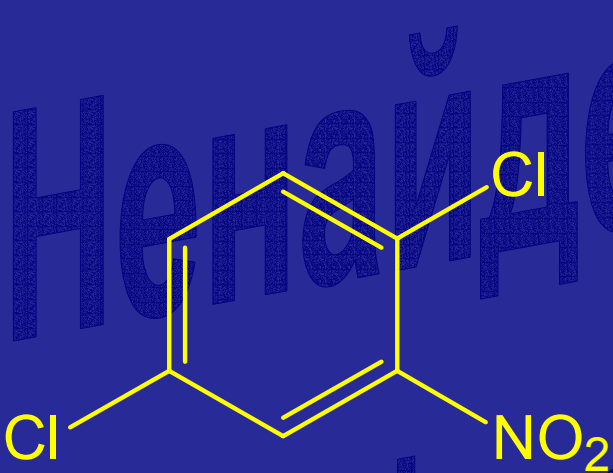


ускорение замещения

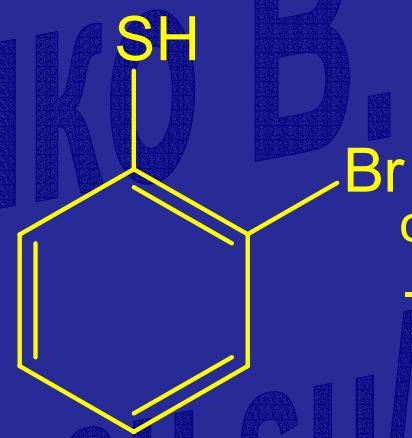


Ac 0.013 CN 0.031 MeSO₂ 0.053 NO₂ 1

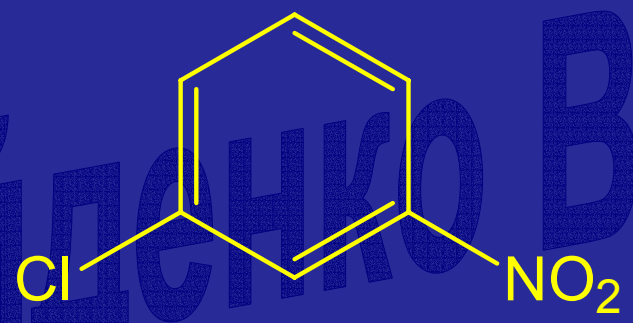
относительная скорость реакции



+



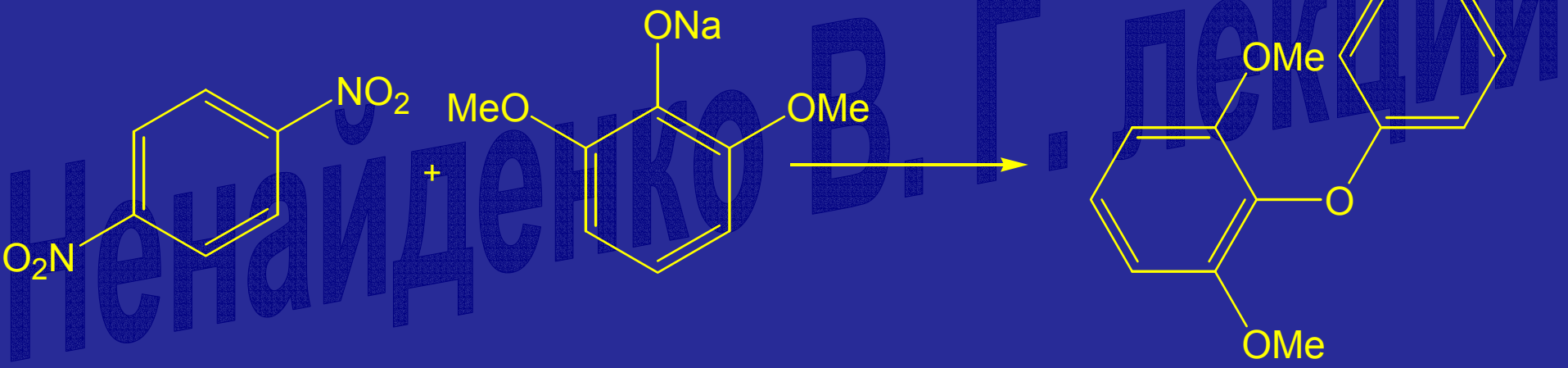
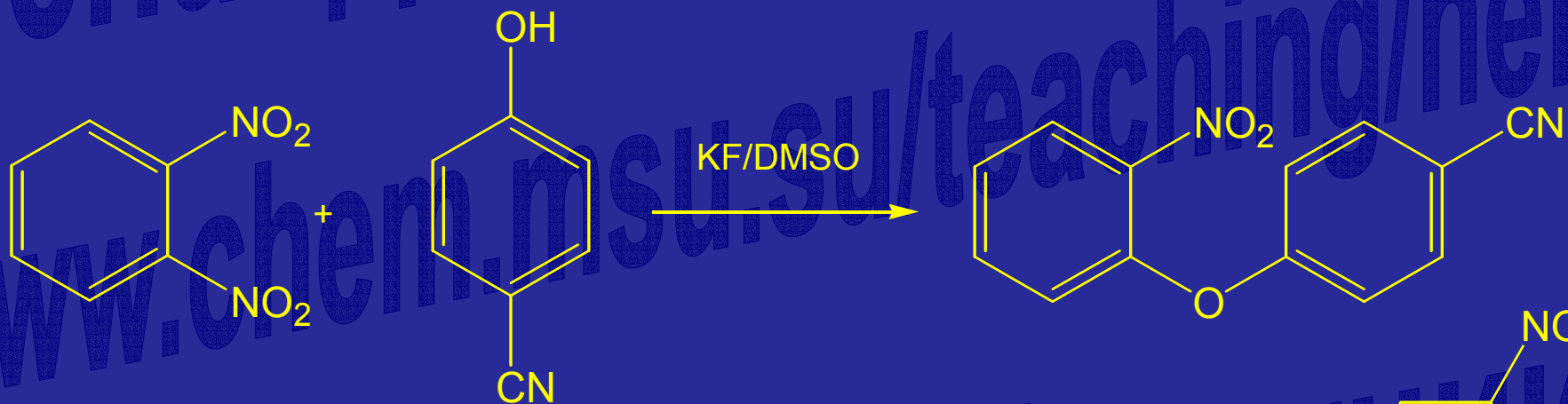
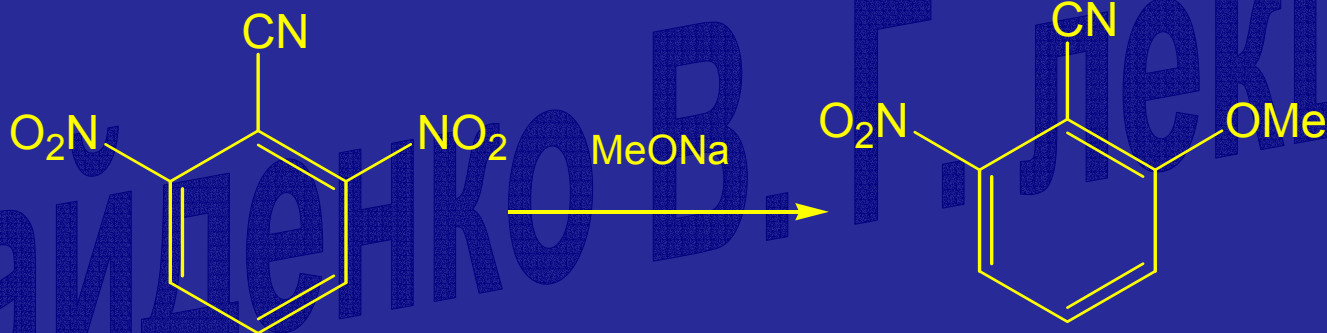
основание



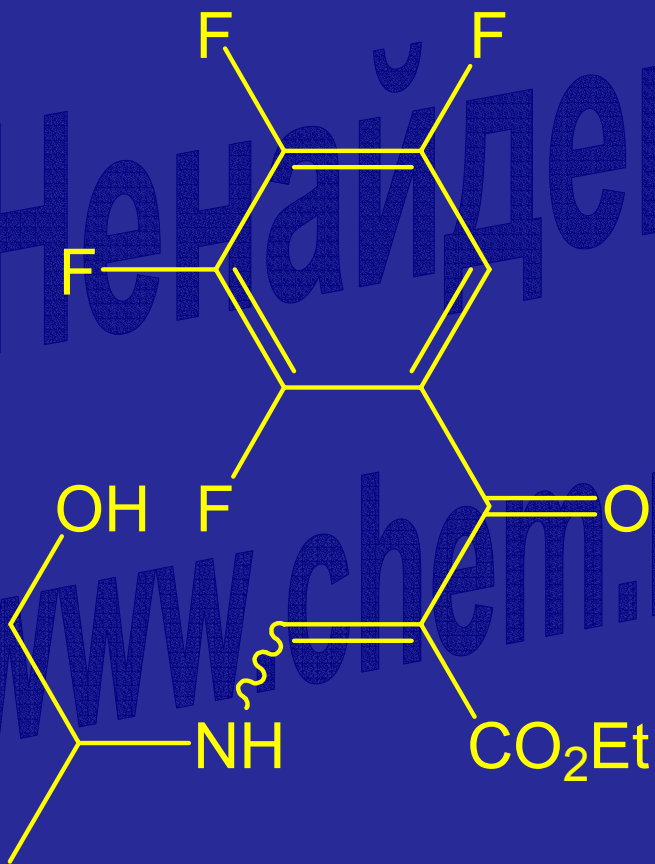
OH⁻



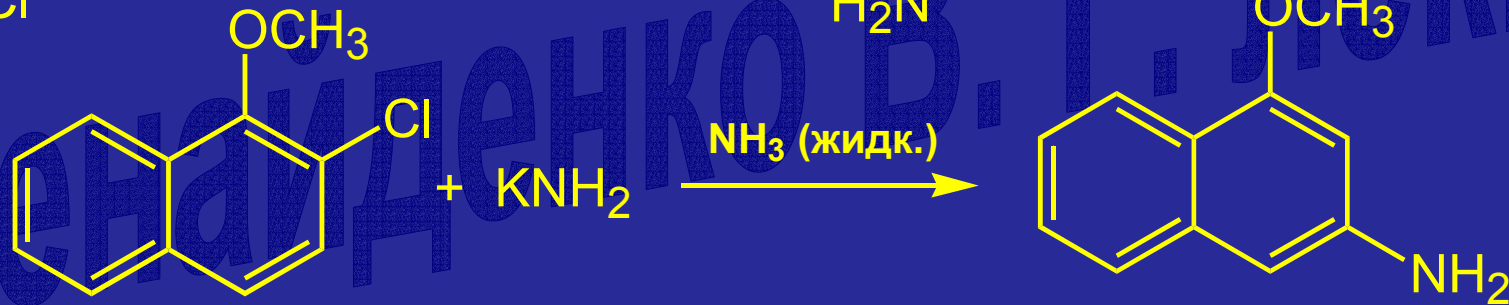
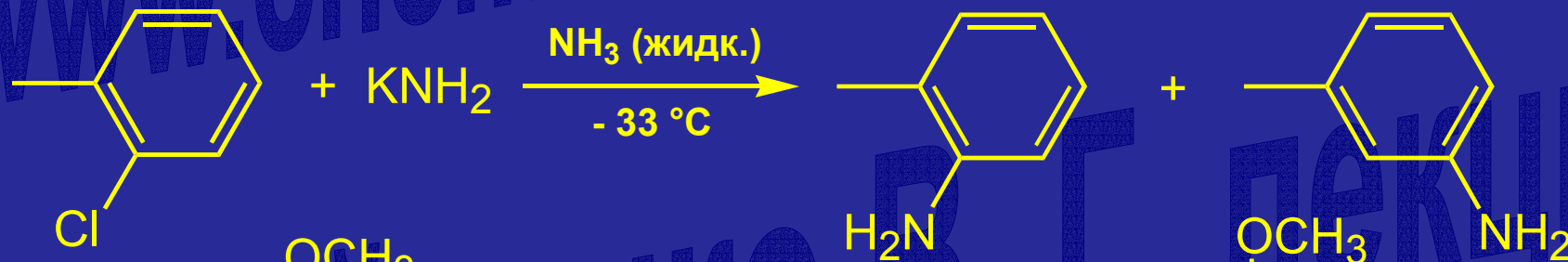
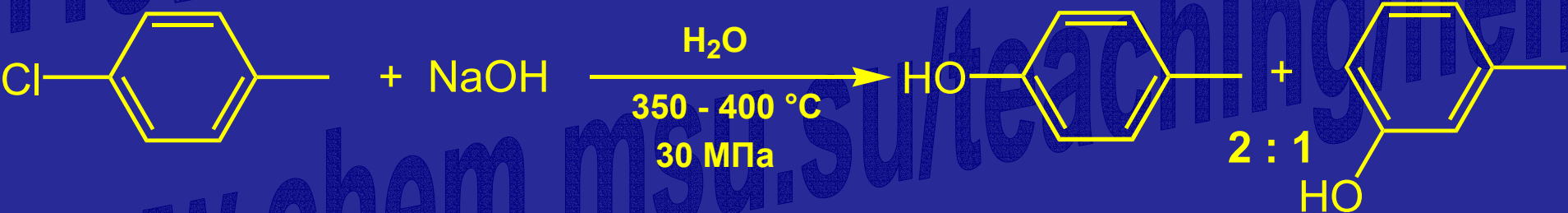
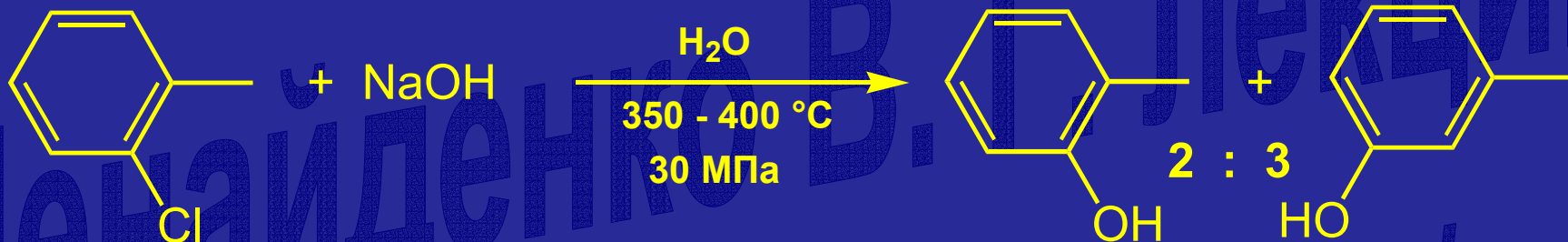
Нитро-группа тоже может замещаться

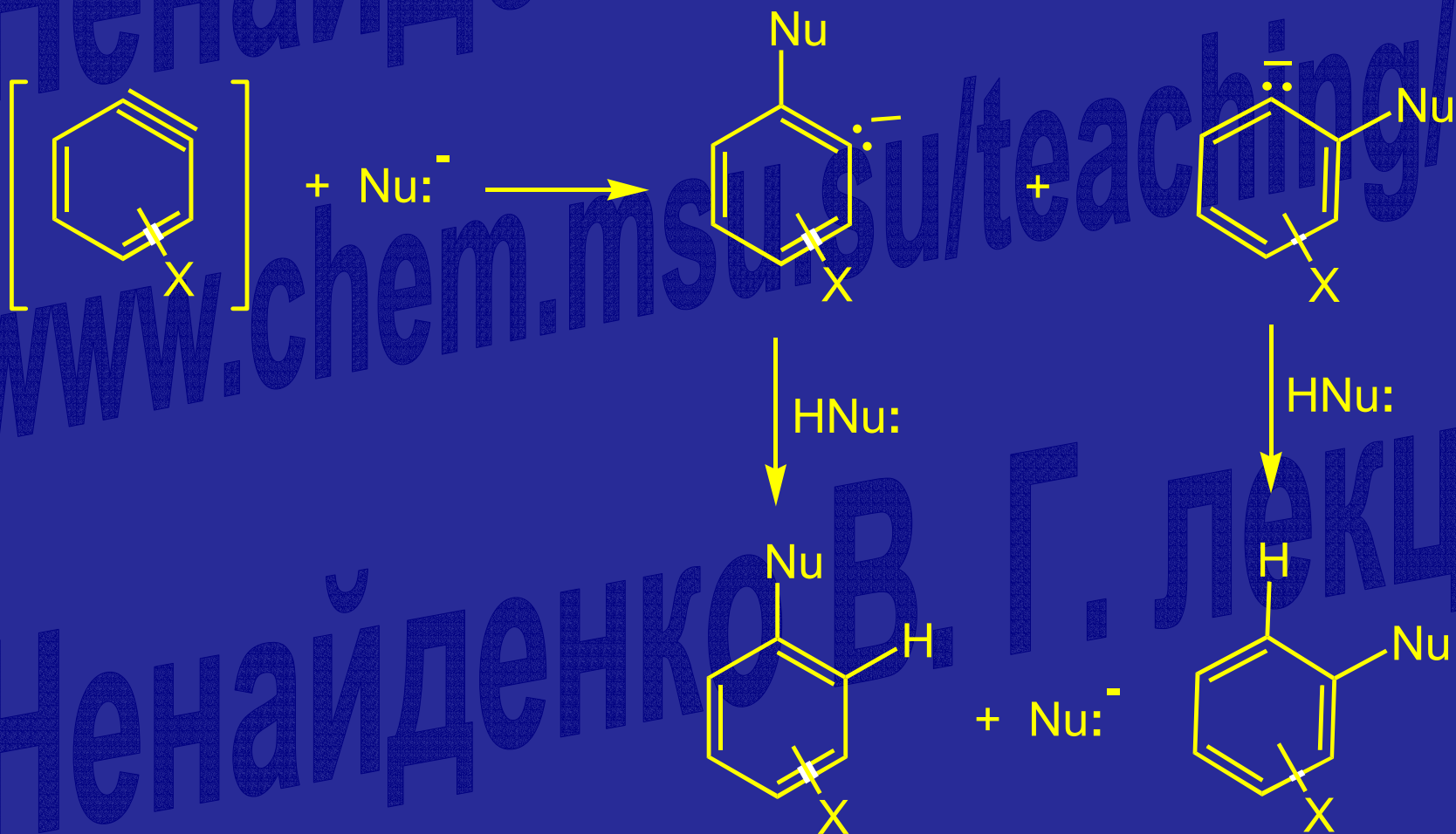
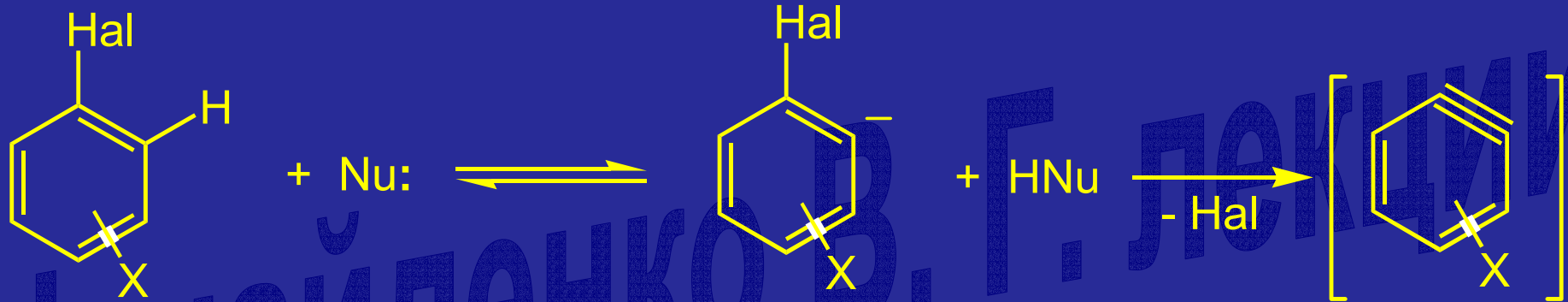


Фторхинолоновые антибиотики



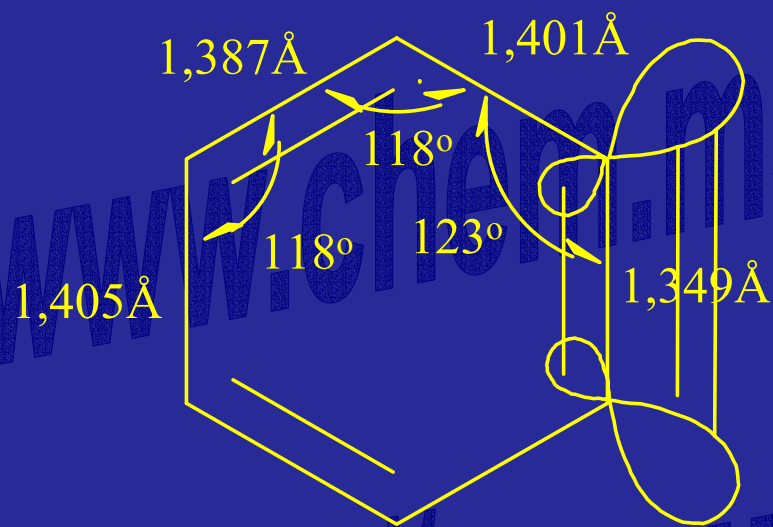
Ариновый механизм (дегидробензол)



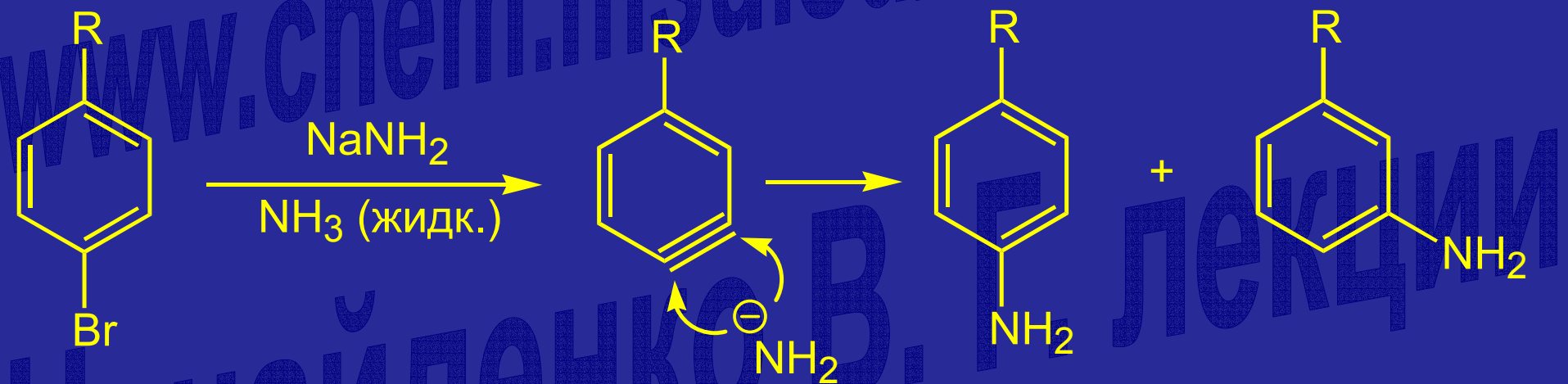
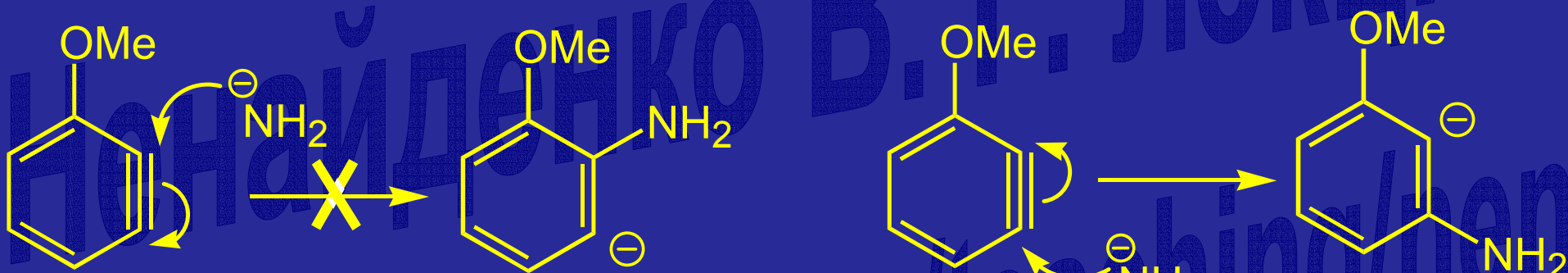


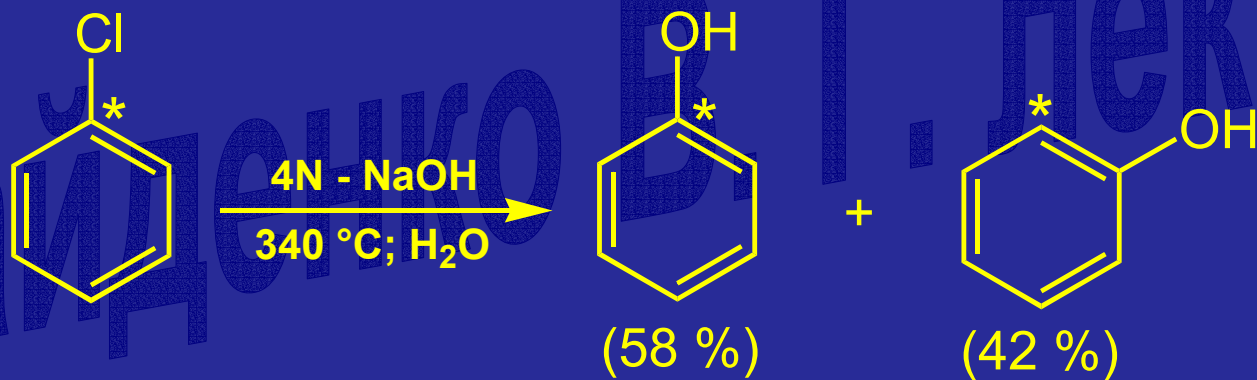
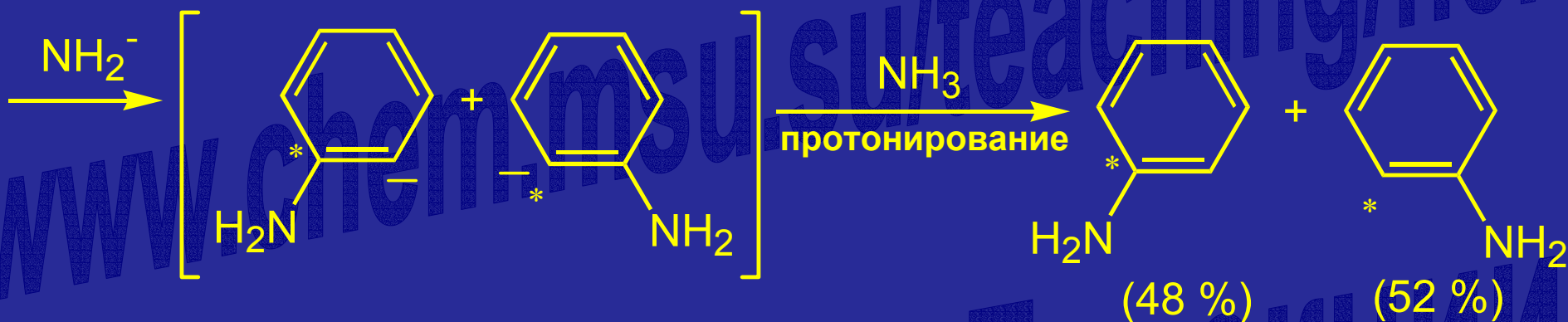
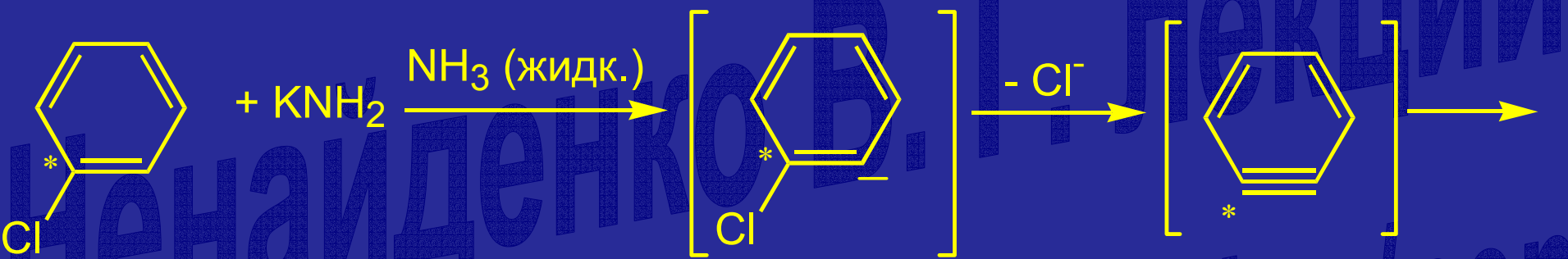
Строение дегидробензола

область перекрывания боковой
 π -связи в дегидробензоле

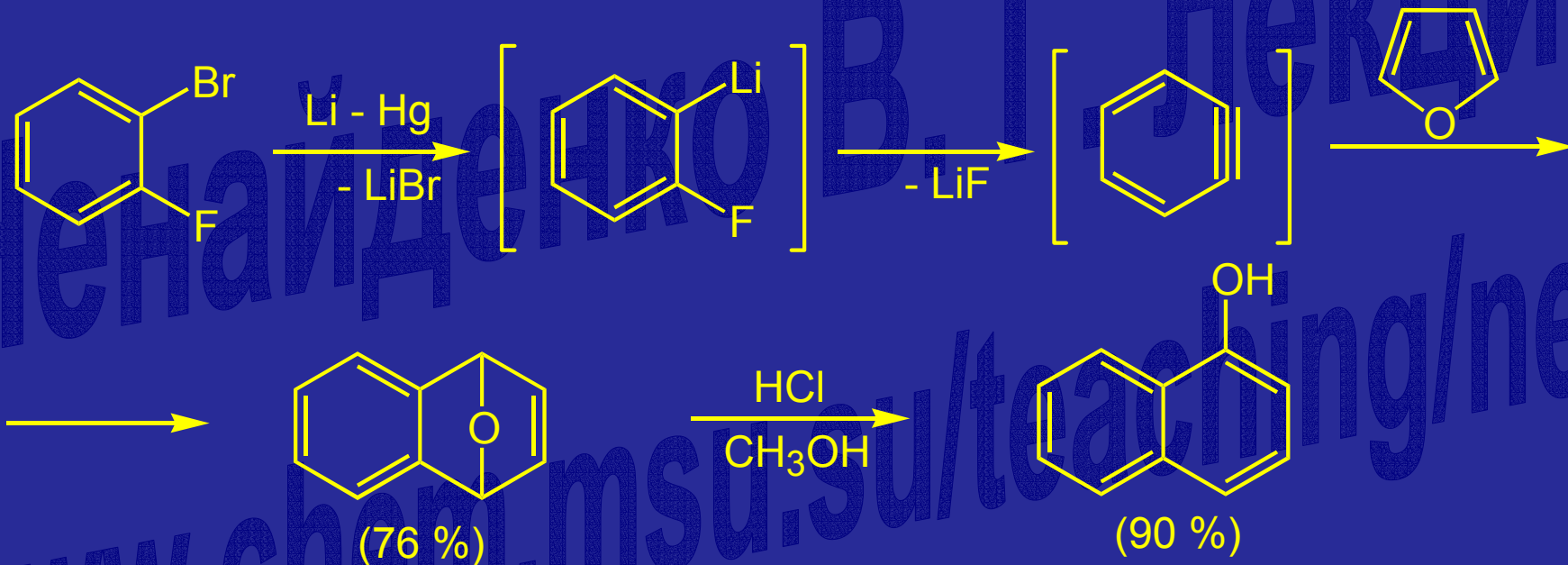


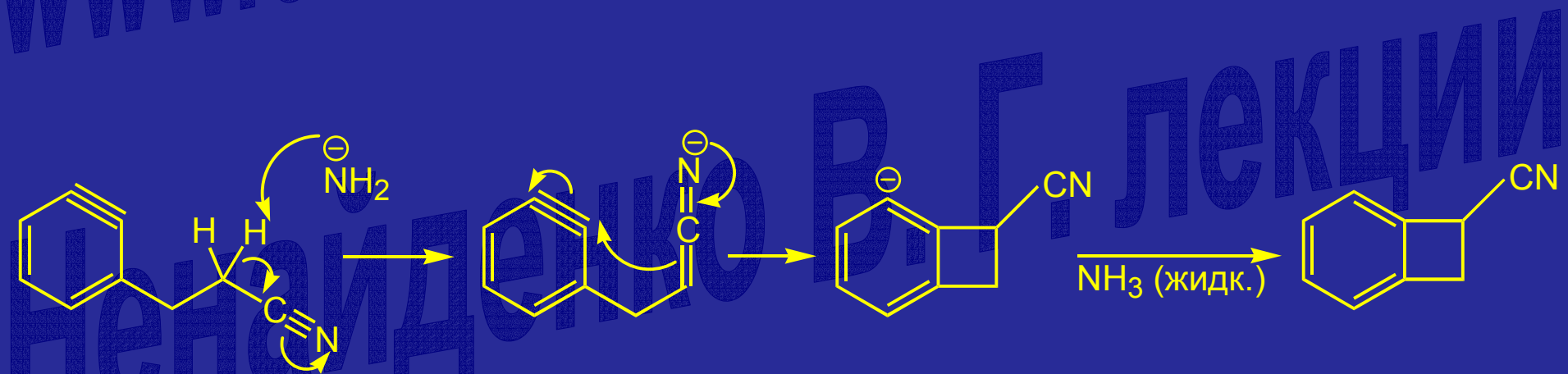
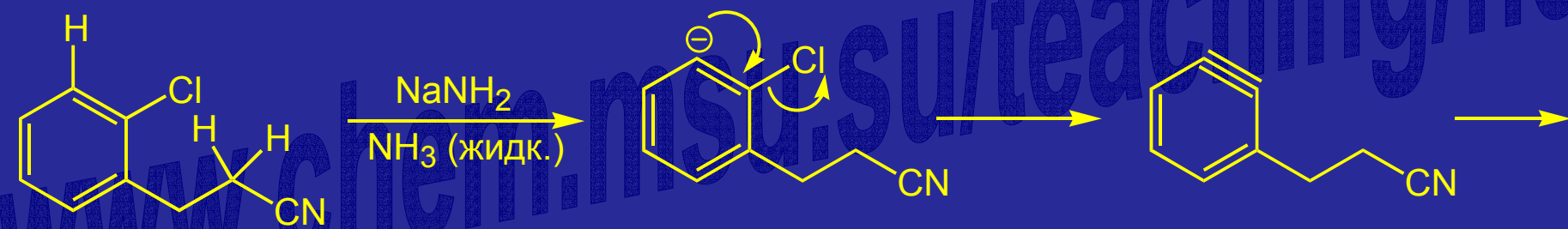
Региохимия замещения

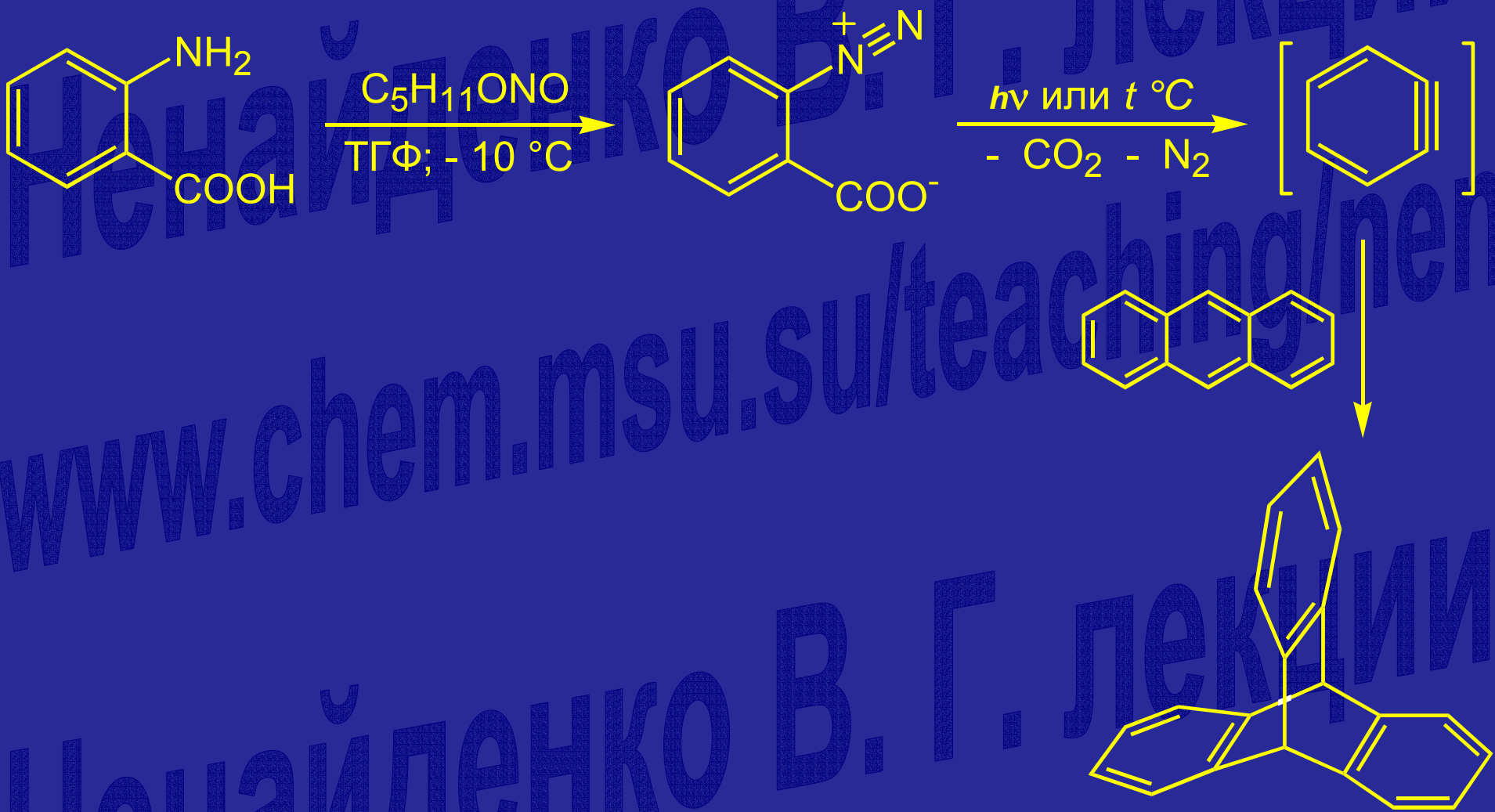




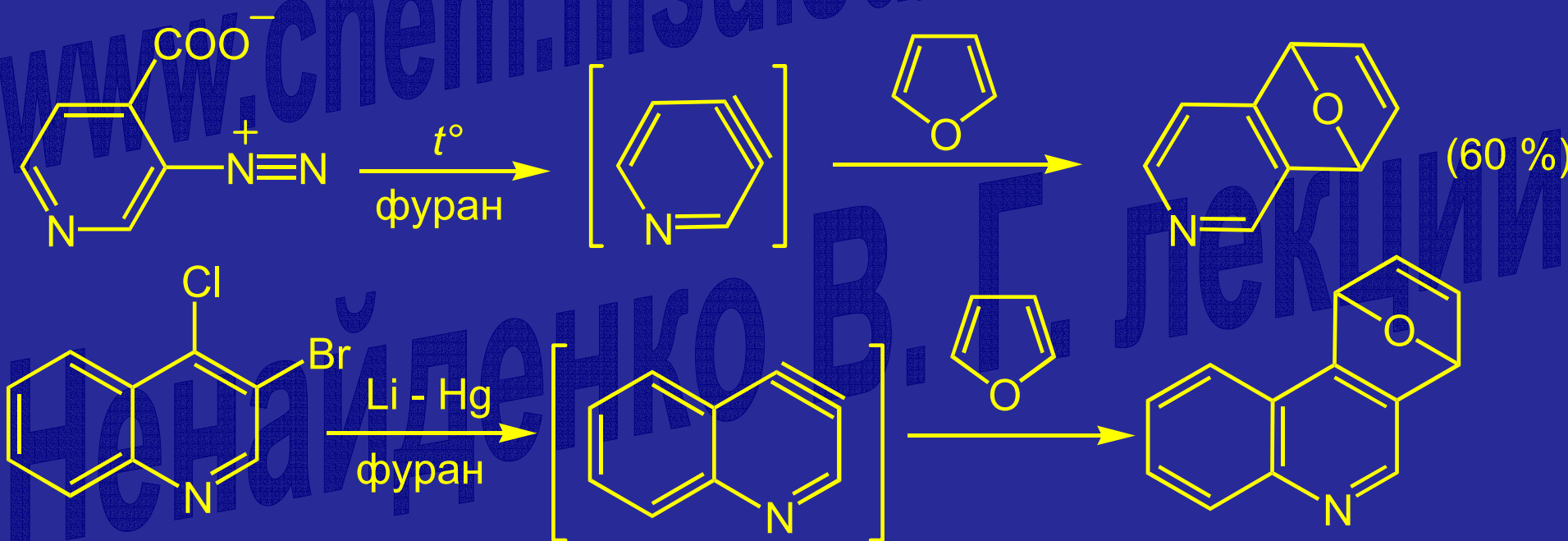
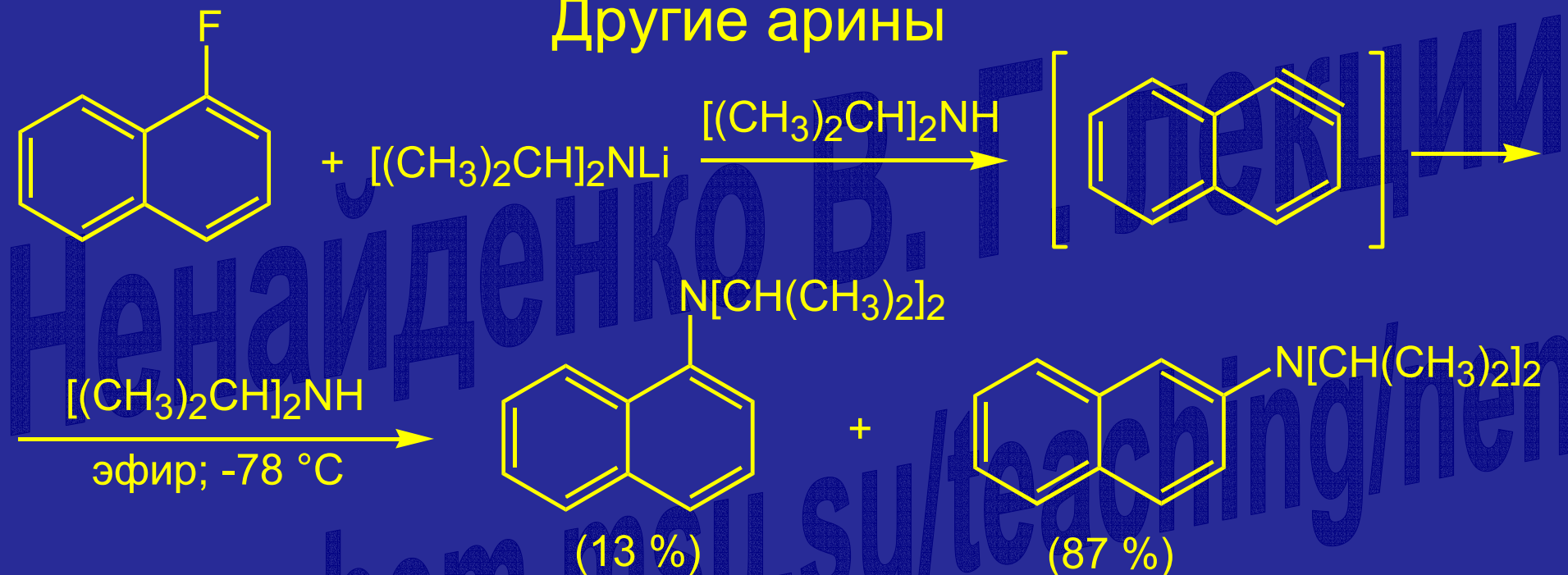
Другие методы генерирование дегидробензола



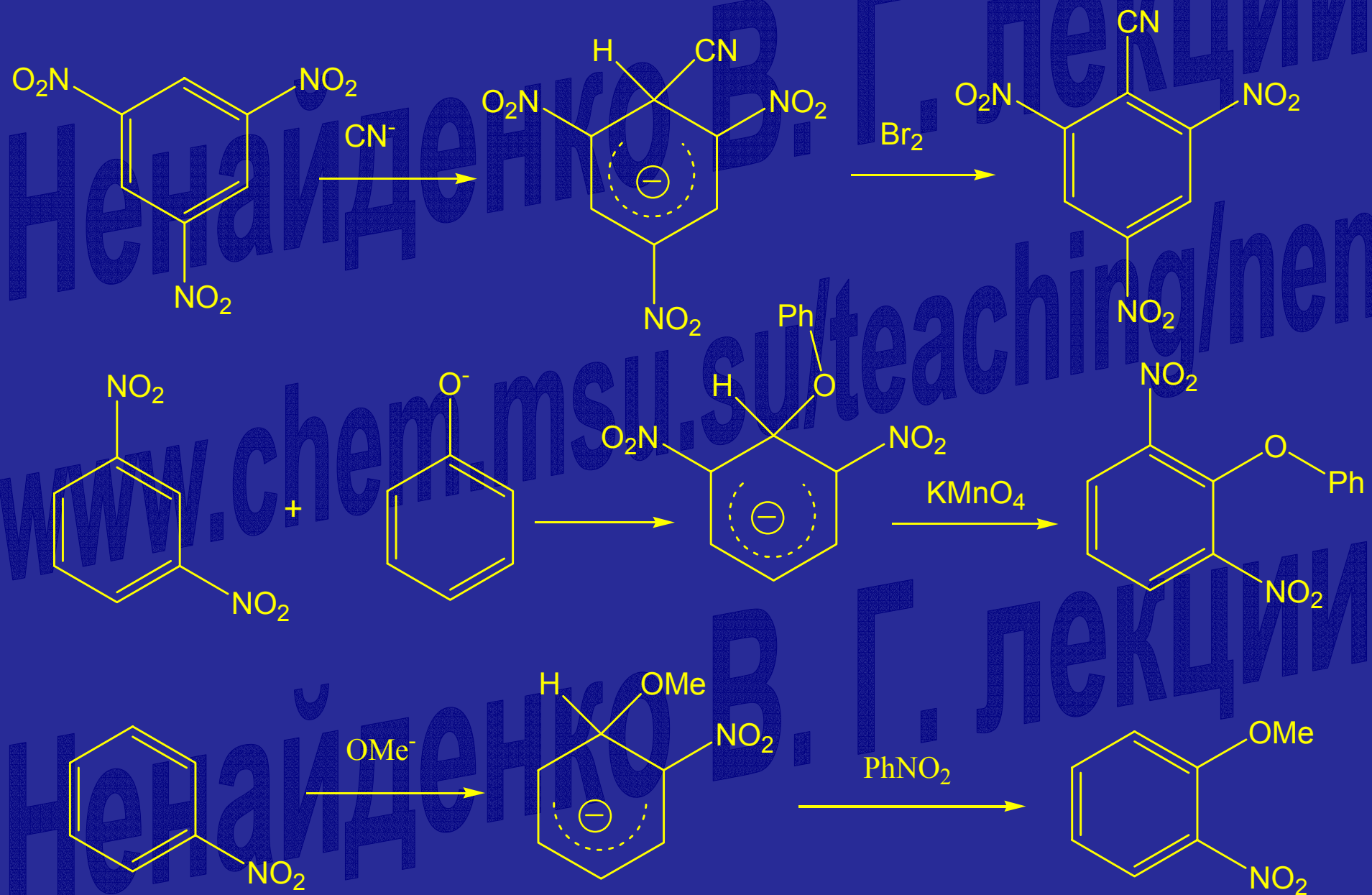




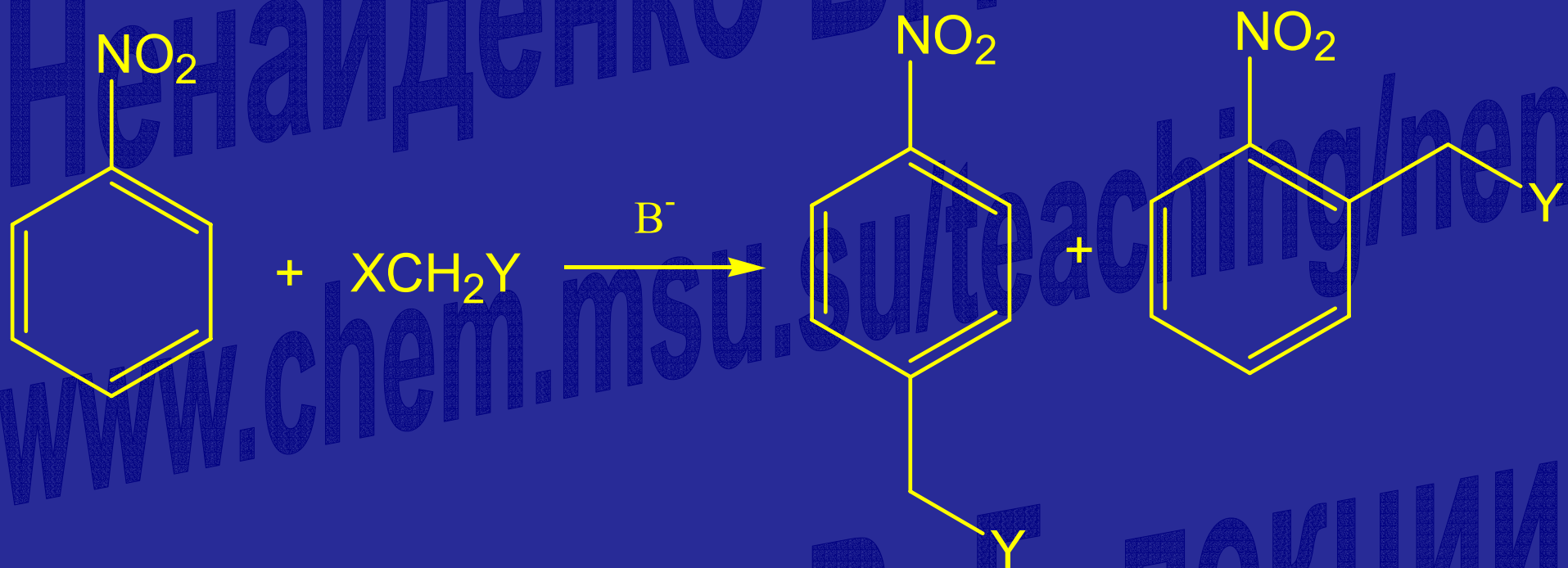
Другие арины



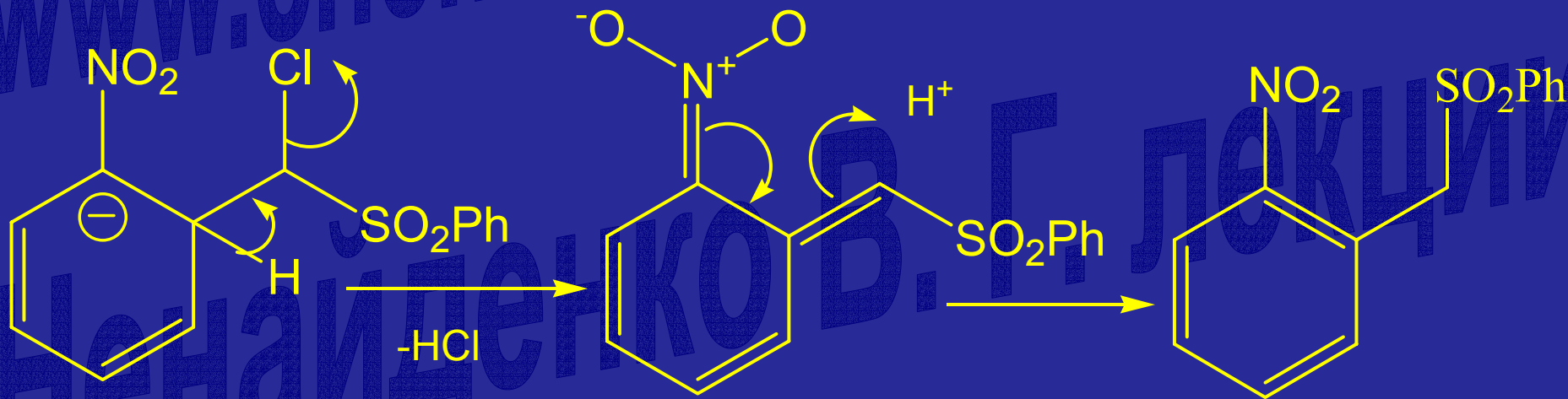
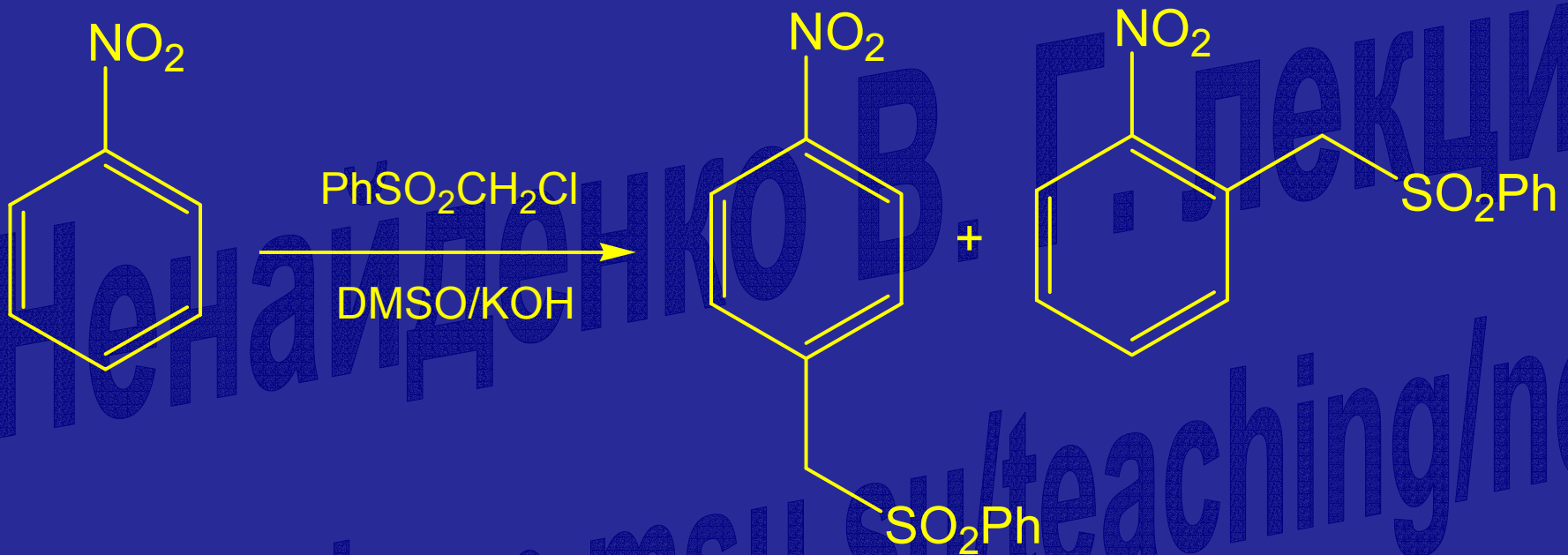
Нуклеофильное замещение гидрид-иона (NASH)

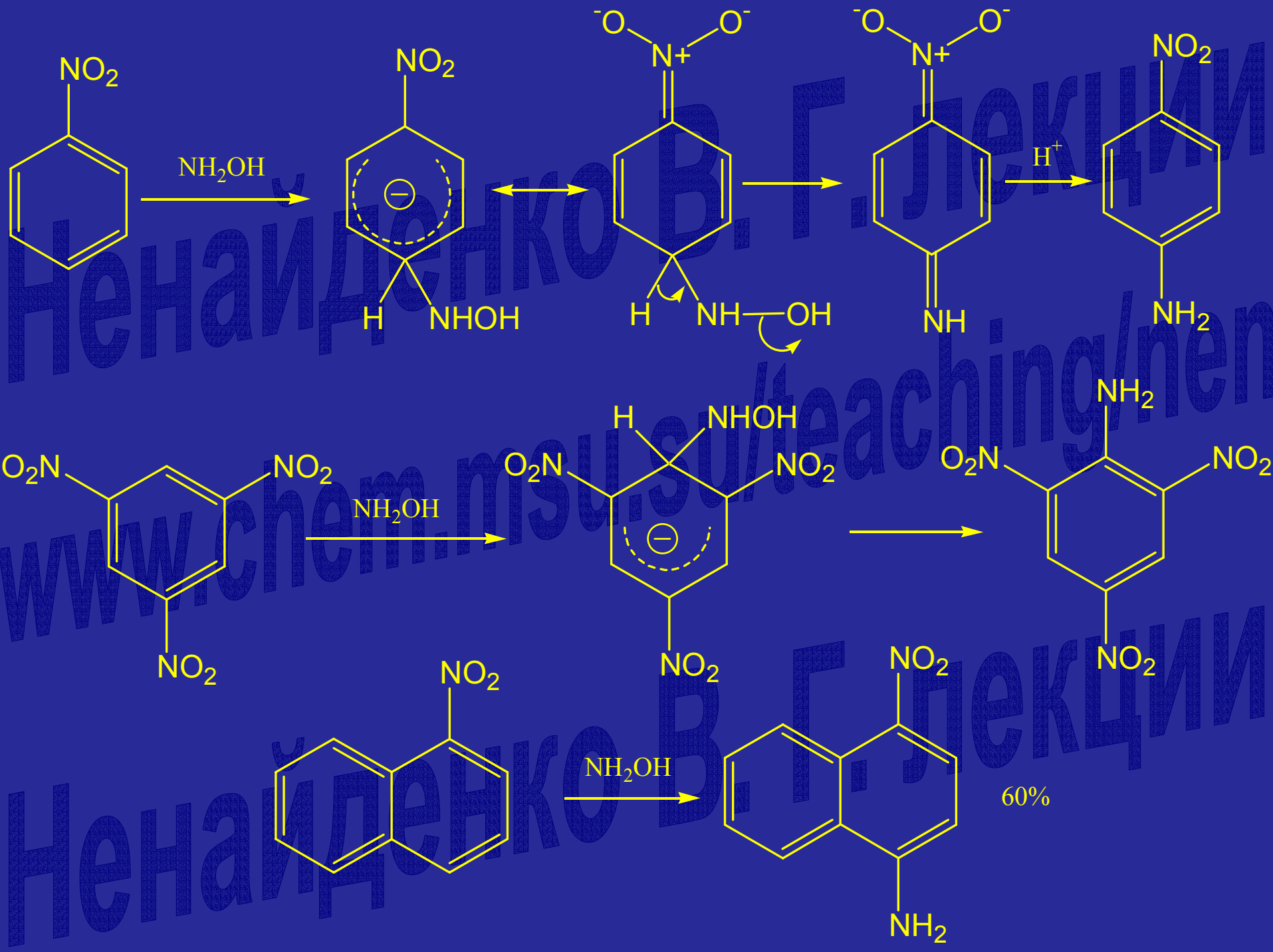


Викариозное нуклеофильное замещение

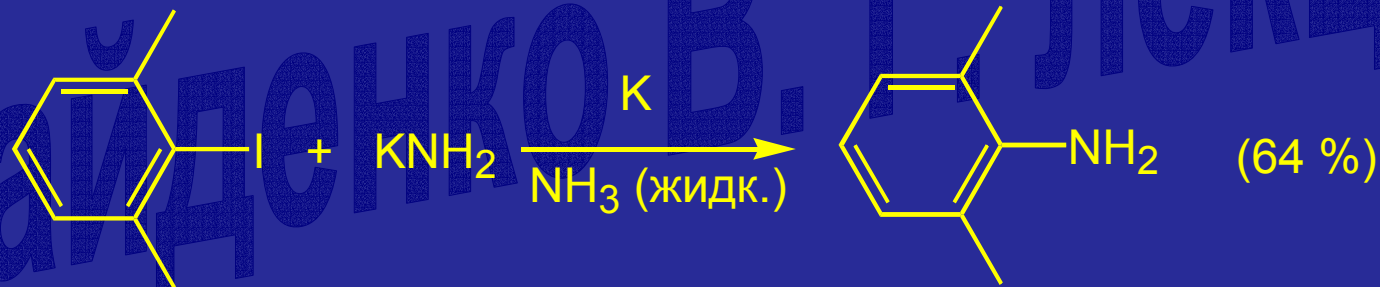
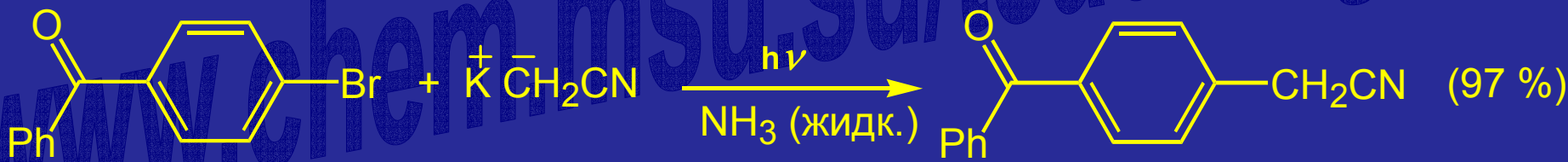
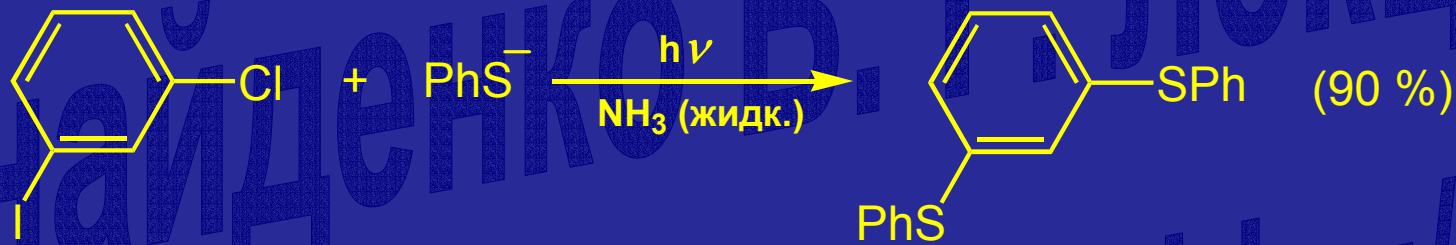


Y- акцепторная группа CO_2R , SO_2R , CN
X- уходящая группа Cl , Br , RO , RS





S_{RN} анион-радикальный механизм

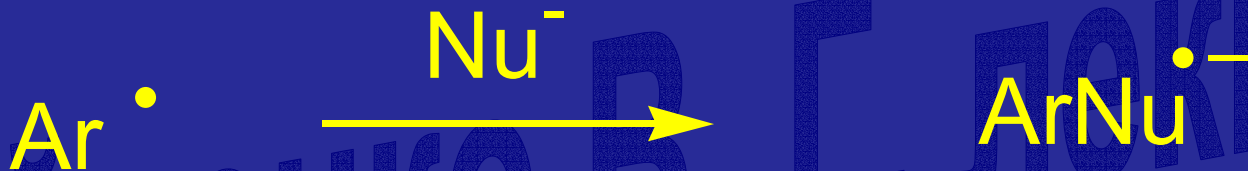


Механизм S_{RN}

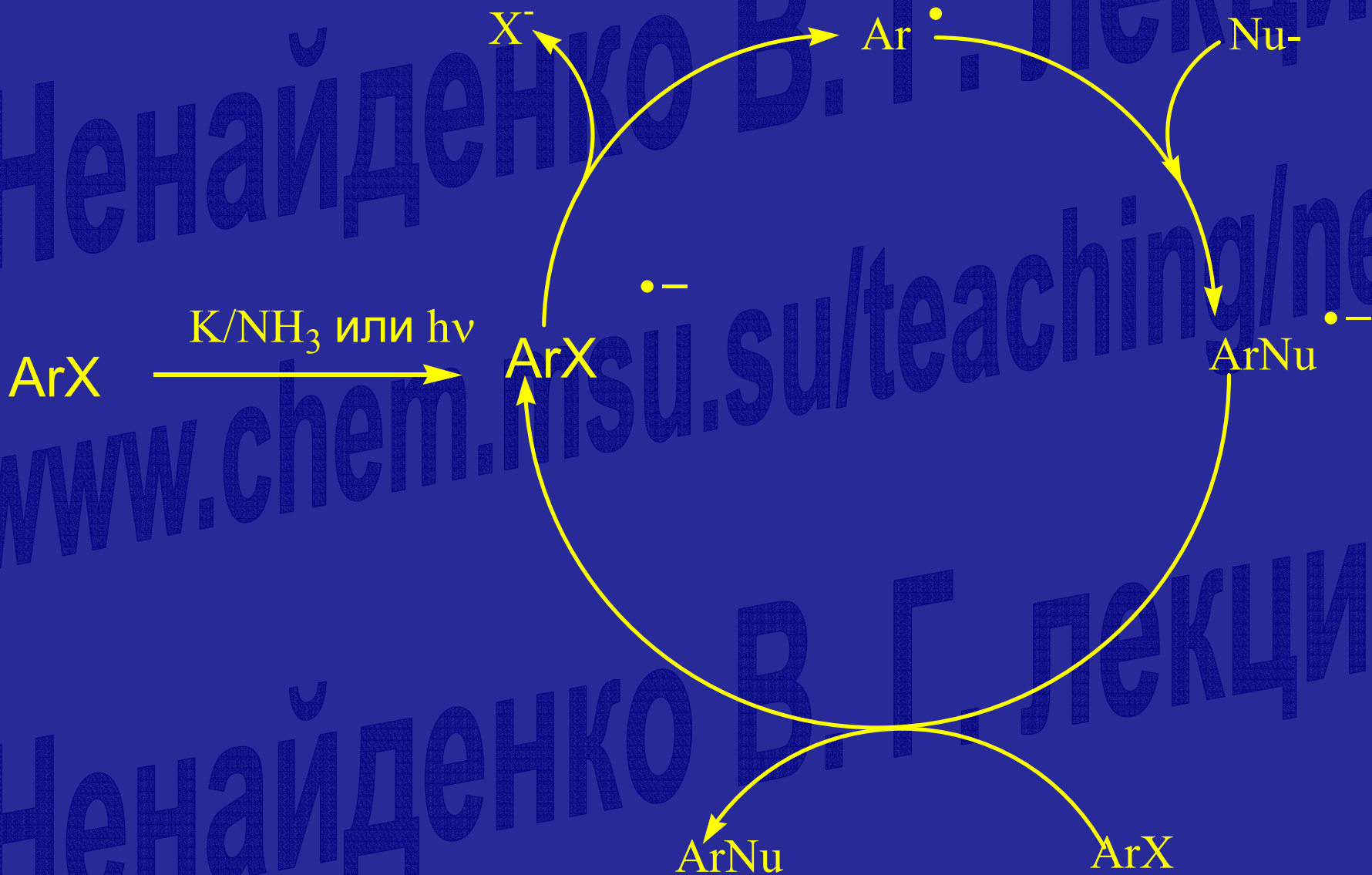
зарождение цепи

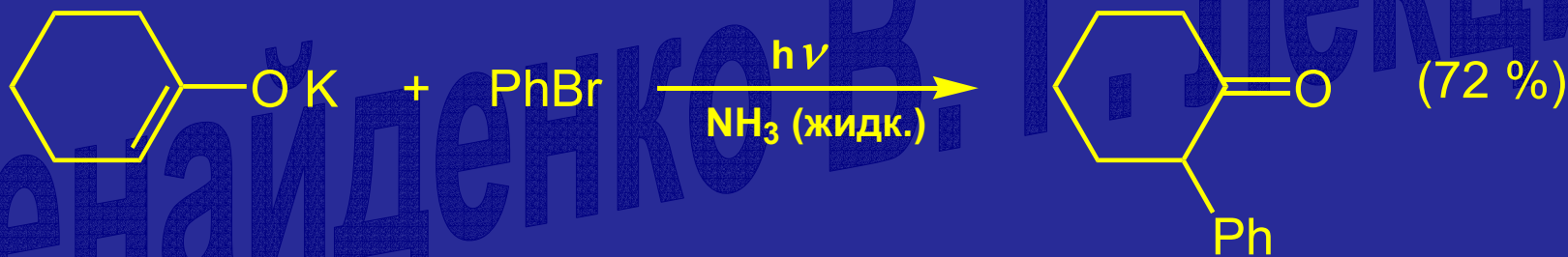
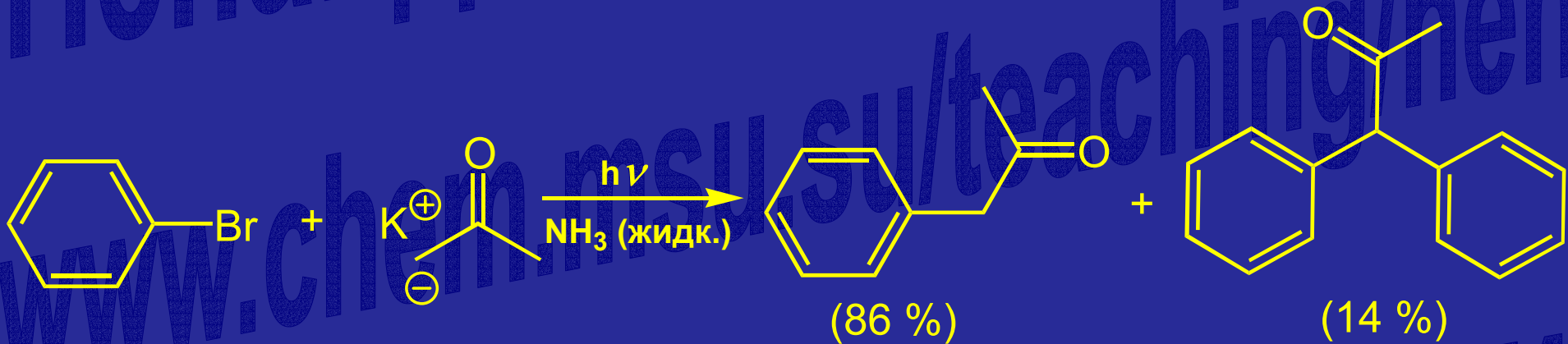


развитие цепи

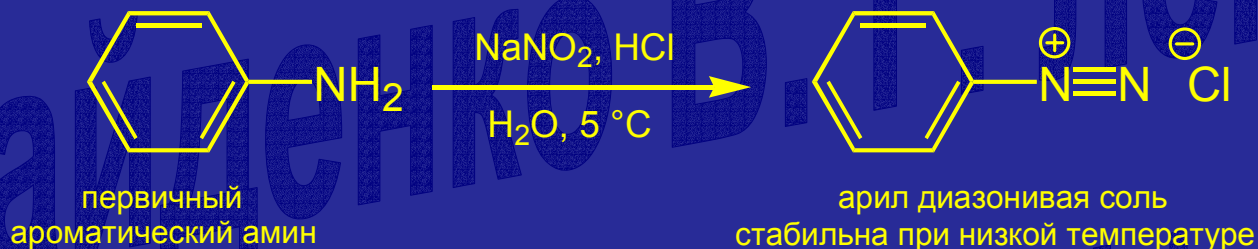


Каталитический цикл S_{RN}

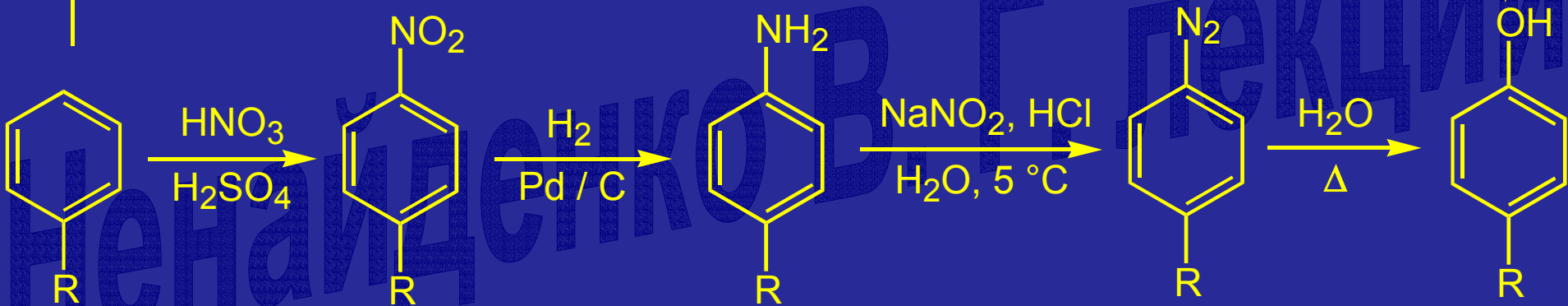




S_N1 – мономолекулярный механизм

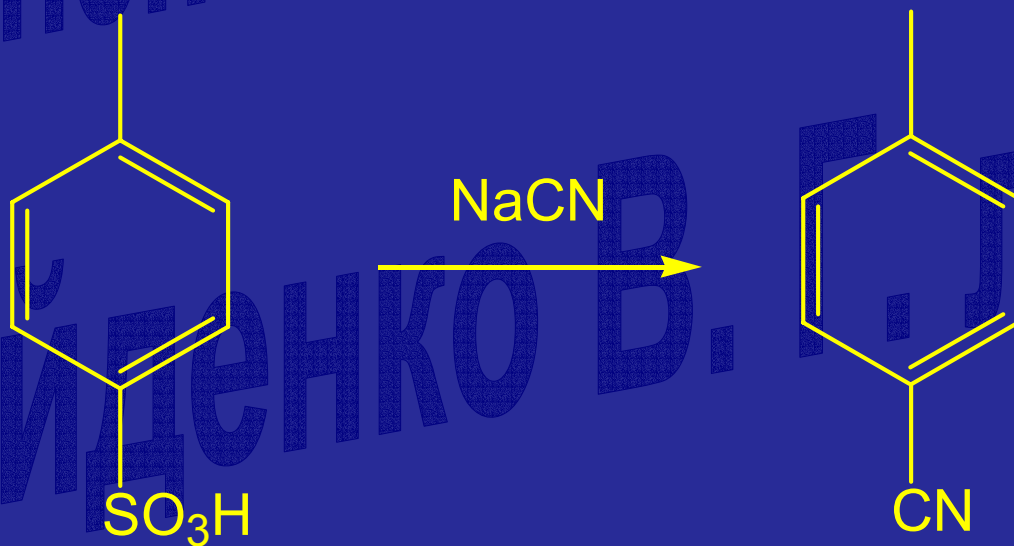


нельзя осуществить напрямую; нет подходящих реагентов

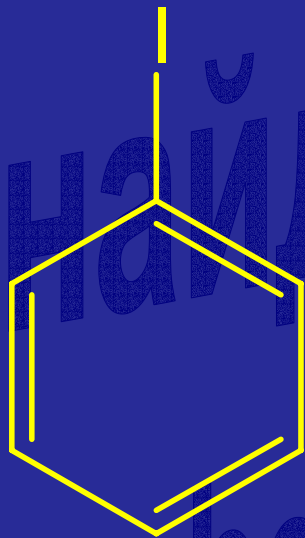




Некоторые препаративные реакции



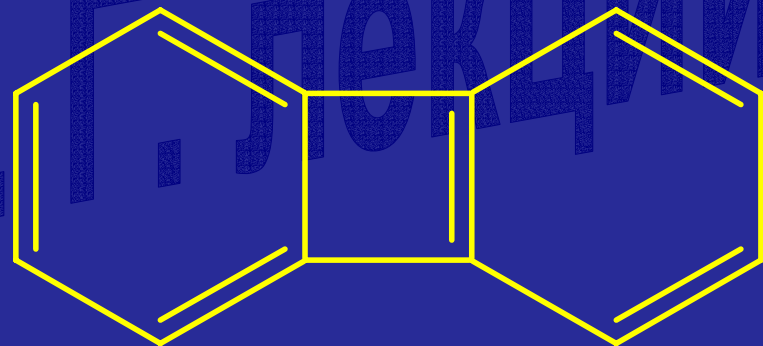
Реакция Ульмана

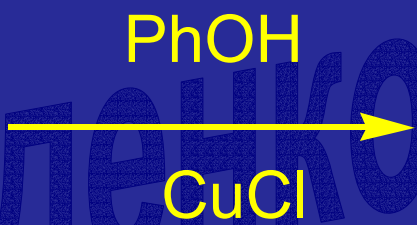
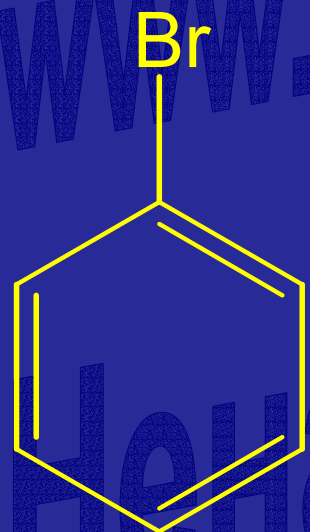
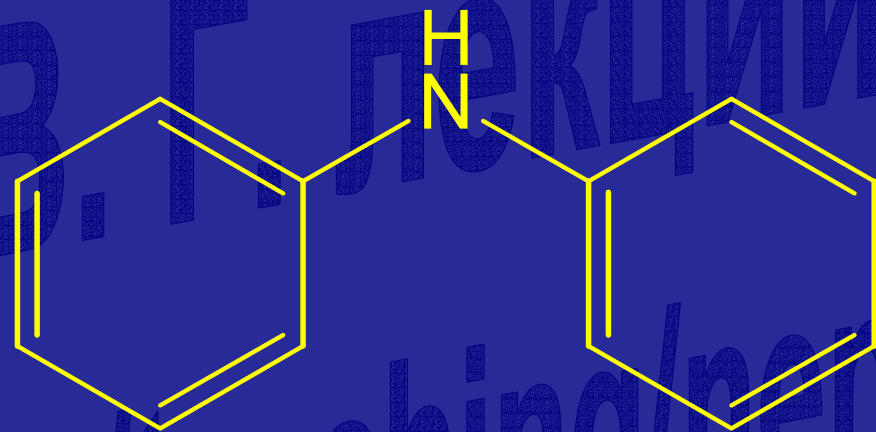
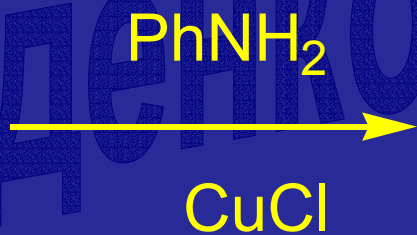
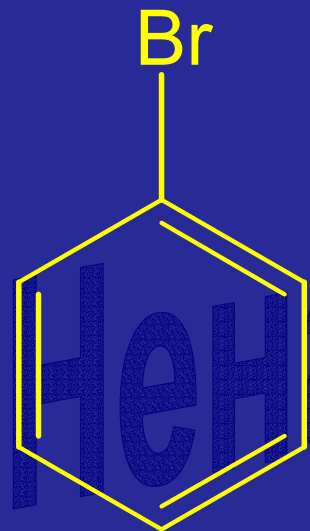


Cu

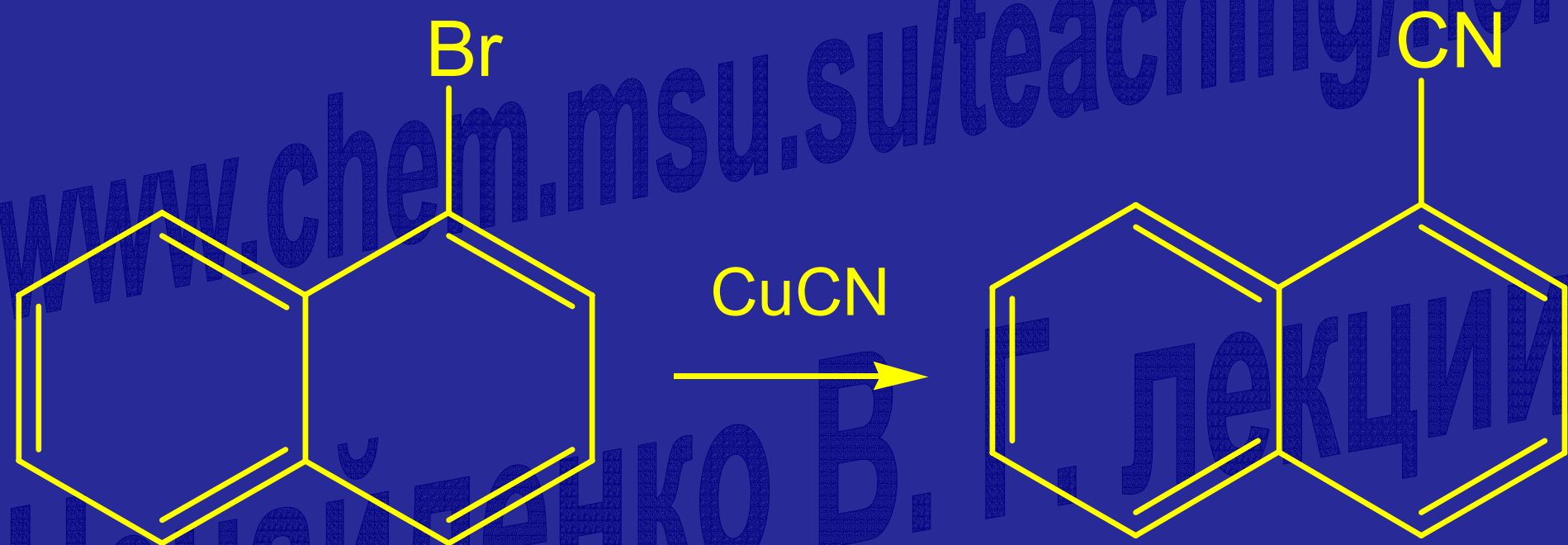


Cu

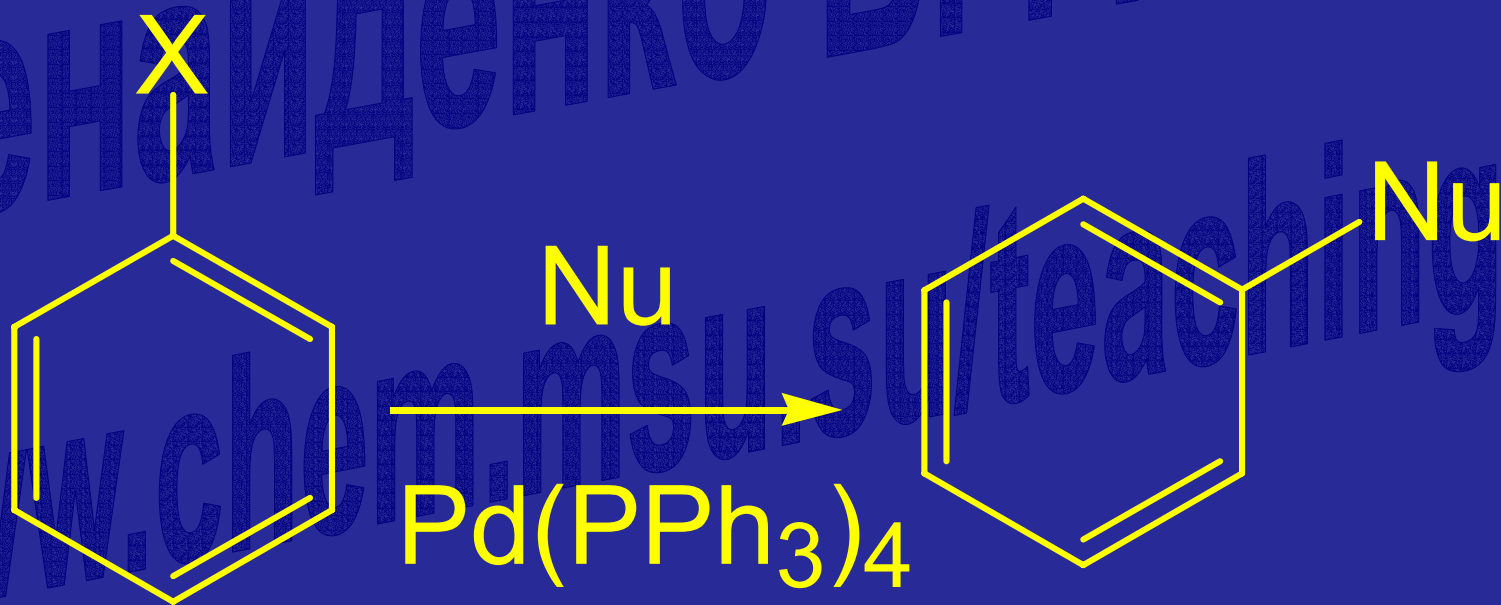




Реакция Розенмунда-Брауна



Катализ комплексами Pd и Ni



Nu - RMet, NH₂R, PHR₂, RSH, ROH

X - I, Br, Cl (плохо), OTf