

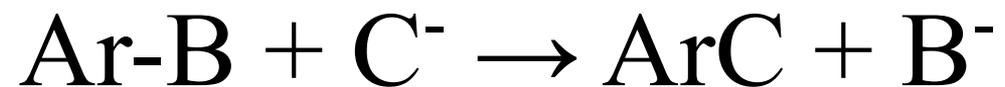
***Лучший способ избавиться
от искушения – поддаться***

ему

Оскар Уайльд

Реакции ароматического нуклеофильного замещения

Реакции S_NAr



Ароматические соединения

- Характерны реакции замещения, в первую очередь электрофильного, вследствие высокой электронной плотности ароматического кольца, которое притягивает положительные, а не отрицательные частицы.

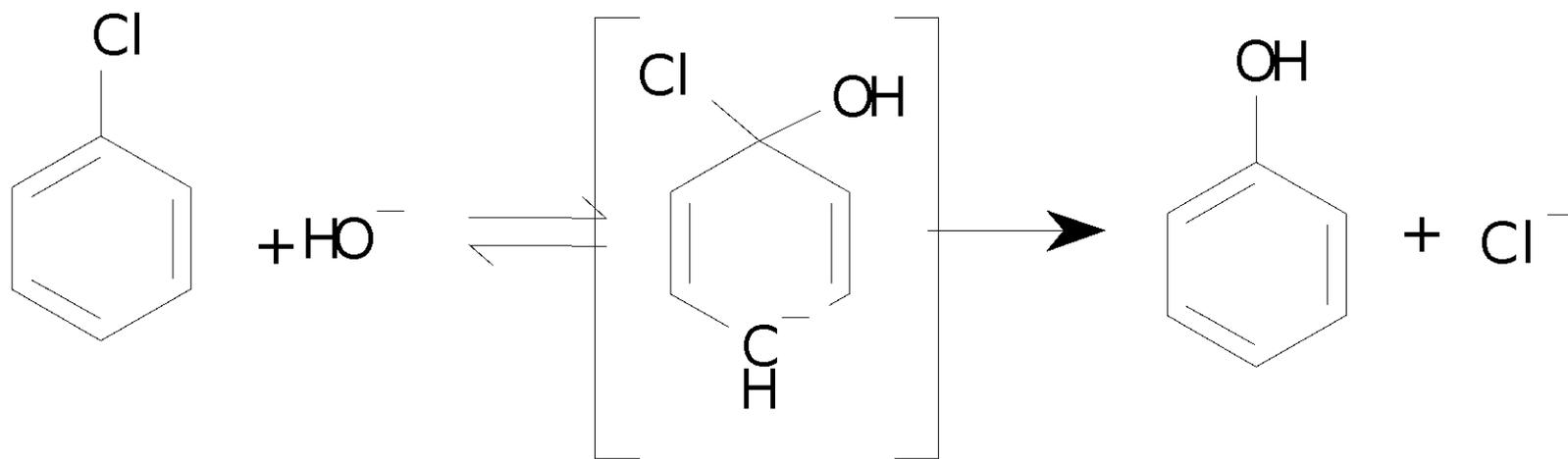
Нуклеофильное замещение в ароматических и гетероароматических системах

- 1) реакции, активируемые электроноакцепторными группами в *орто*- и *пара*-положениях к уходящей группе;
- 2) реакции, катализируемые очень сильными основаниями и протекающие через образование ариновых интермедиатов;
- 3) реакции, инициируемые донорами электронов;
- 4) реакции, в которых азот в соли диазония замещается нуклеофилом

S_NAr

- **нуклеофуги** - уходящие частицы: NaI^- , RO^- , NO_2^- и др., в том числе и водород.
- Эта область органической химии в последние десятилетия особенно интенсивно развивается, в ней было открыто несколько новых механизмов.

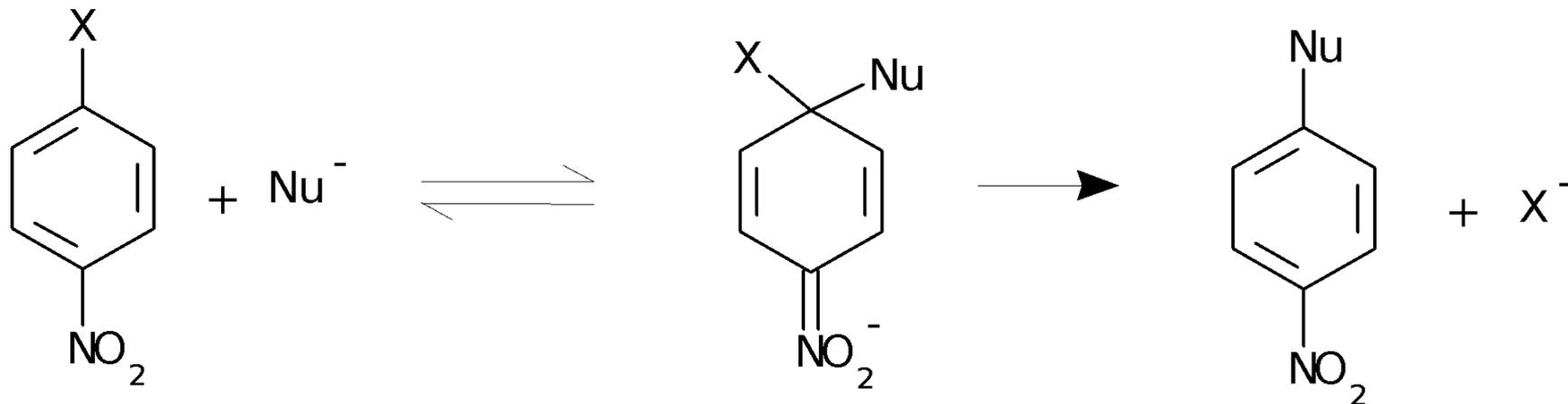
S_NAr (сходен с тетраэдрическим)



S_NAr

- Ускоряется в присутствии электроноакцепторных заместителей (особенно в орто- и пара-положениях), катализаторов, π -комплексованием, в гетероциклах атомом азота (α и γ -положения), N-оксидной функцией
- Тормозится в присутствии электронодонорных заместителей

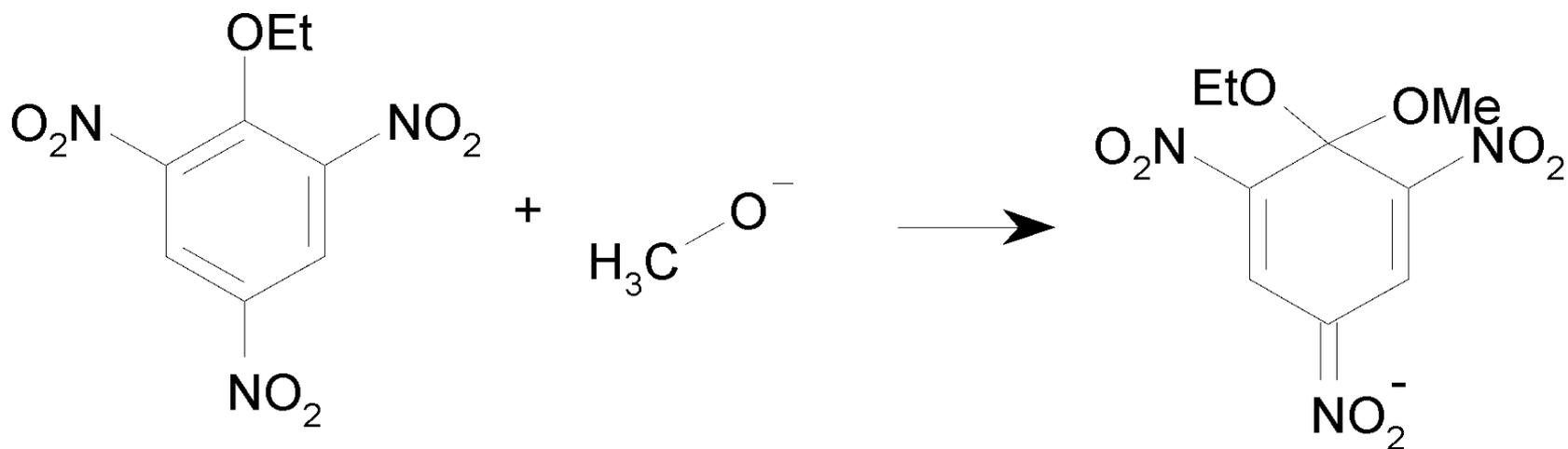
Классический механизм S_NAr



σ -комплексы Джексона-Мейзенгеймера-Яновского могут быть обнаружены спектроскопическими методами (особенно ЯМР).

Соль Мезенгеймера

1902 г. – ЯМР, РСА

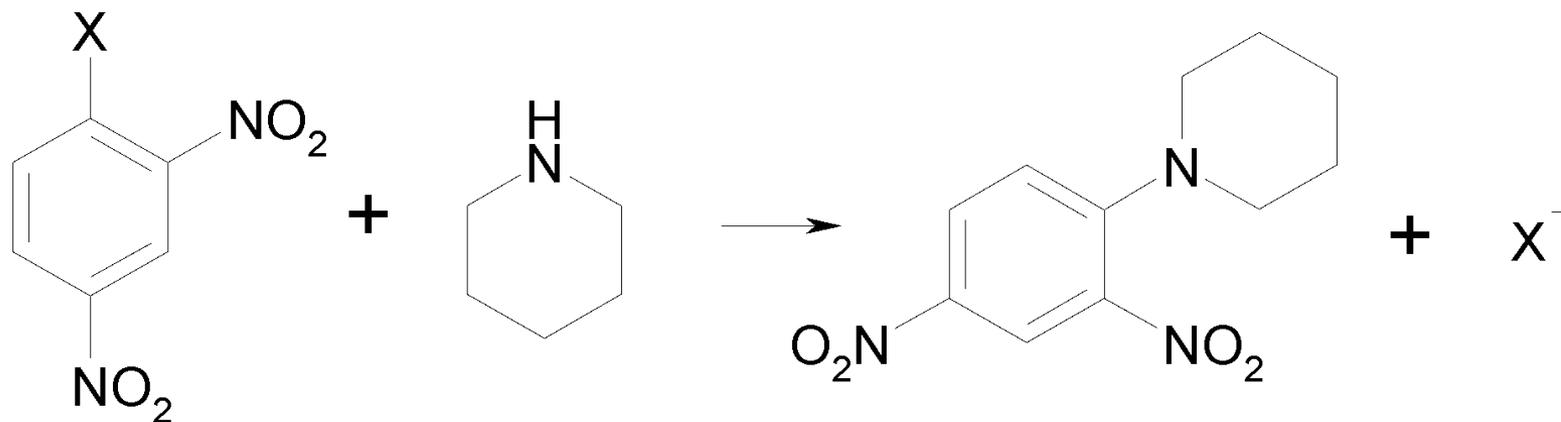


S_NAr

Первая стадия – лимитирующая

$X = Cl, Br, I, SOPh, SO_2Ph$

$$k_{\max}/k_{\min} = 5$$



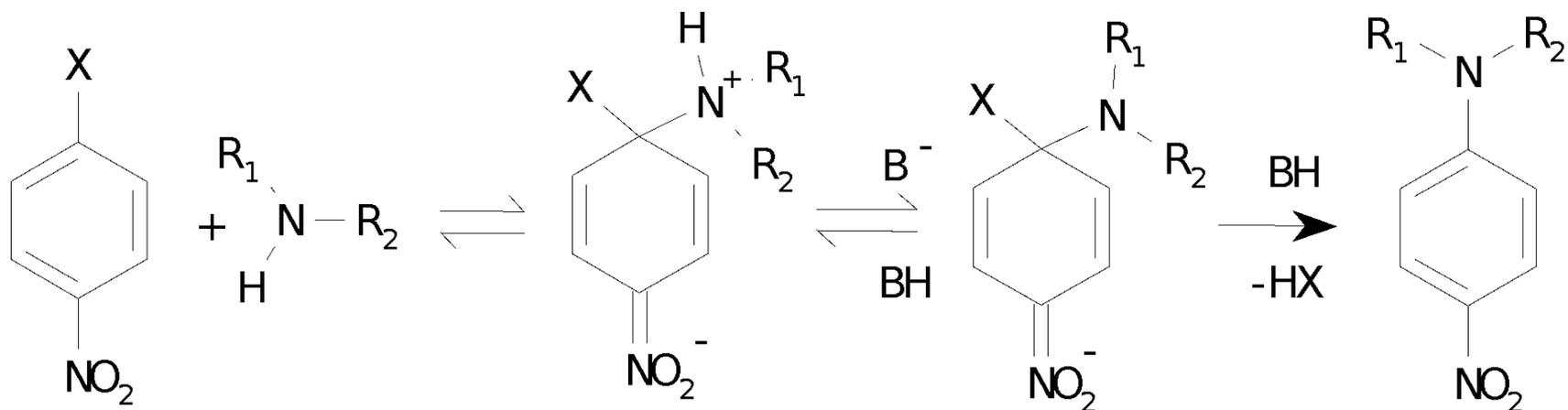
S_NAr

Реакционная способность уходящих
групп

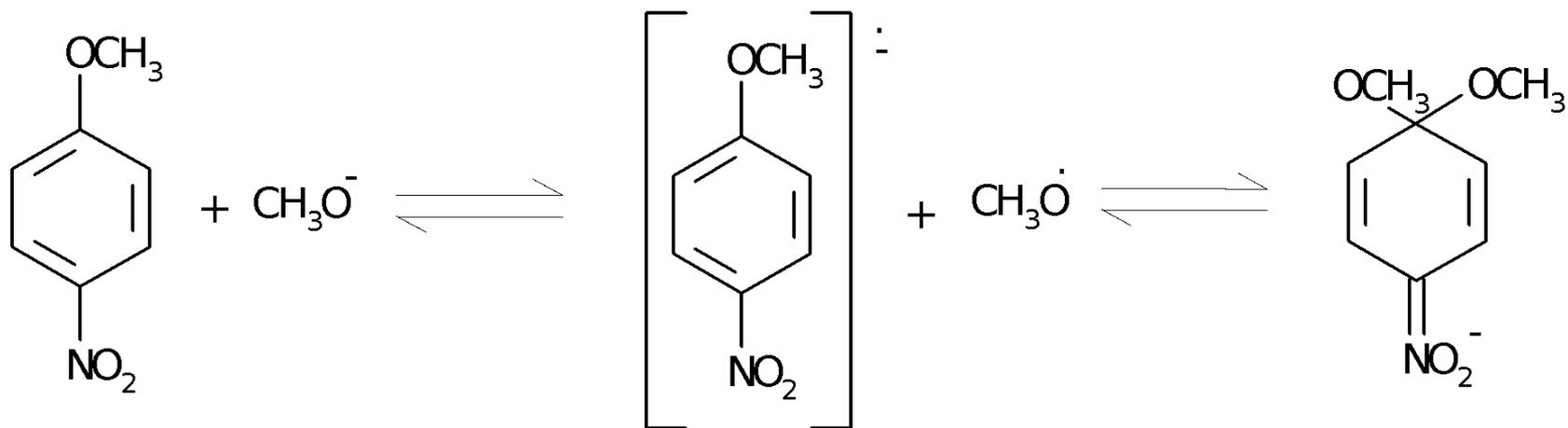
F, NO₂, OTs, SOPh, Cl, Br, I, N₃, OAr, OR,
SR, SO₂R, NH₂

SB-GA (Specific Base - General Acid)

- Баннет: протекает через образование цвитерионного σ -комплекса (часто депротонирование –лимитирующая стадия)

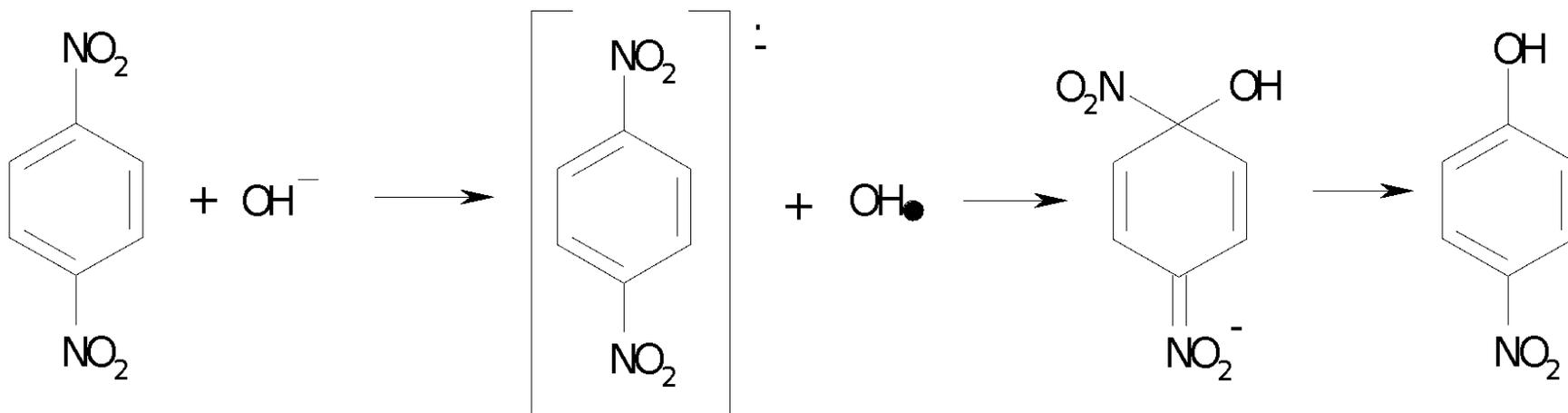


S_NAr с переносом электрона



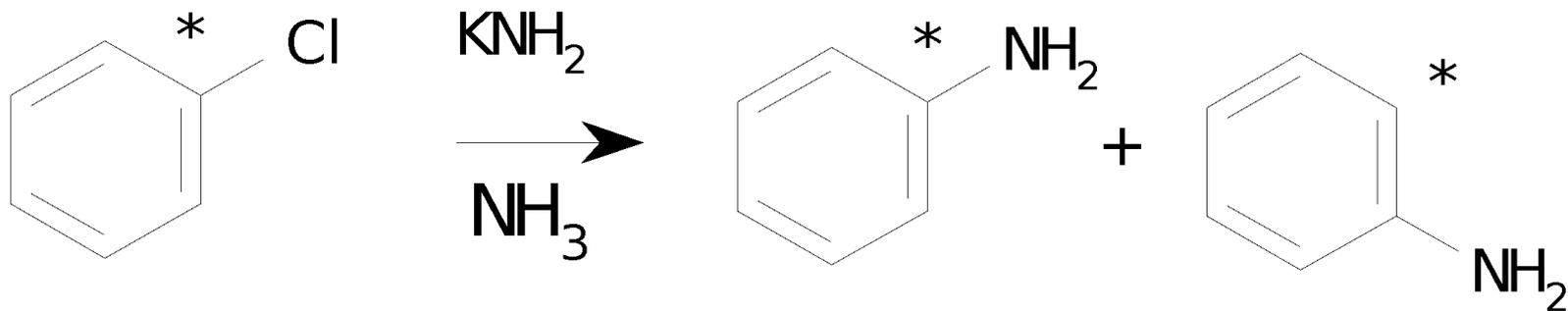
- Присутствие радикалов было доказано методом ЭПР

S_NAr с переносом электрона

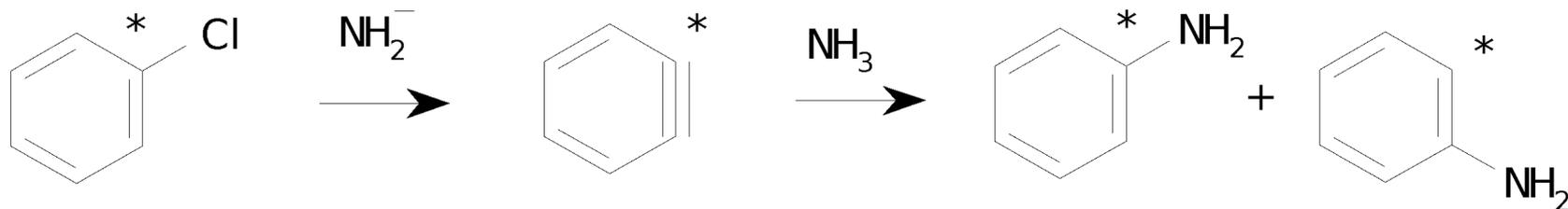


Ариновый и гетероариновый механизм

- Робертс в 1953 году:

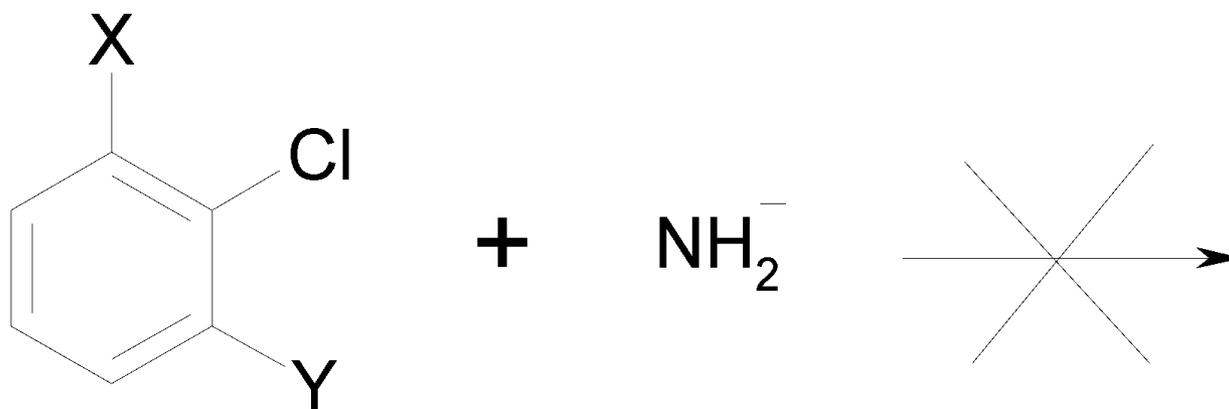


Ариновый и гетероариновый механизм

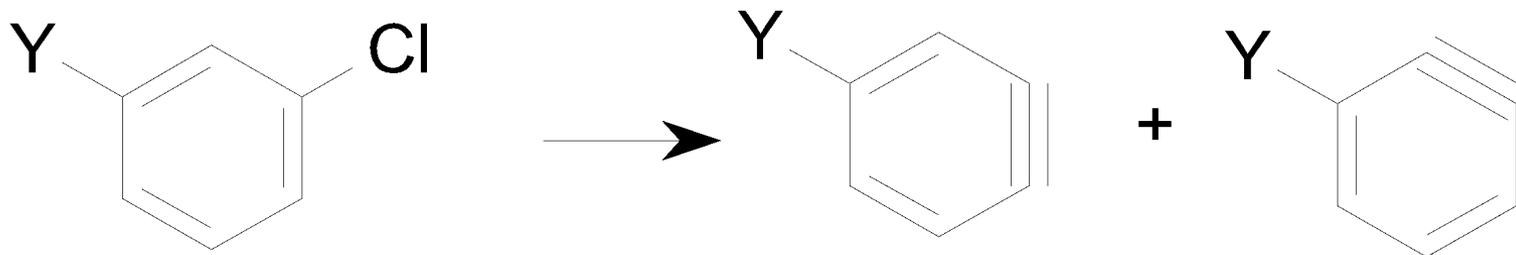


- побочные реакции циклоприсоединения, Дильса-Альдера и др.
- В 1973 г. Чапман выделил бензин в матрице аргона при 8^0K (ИК спектр)

Ариновый и гетероариновый механизм

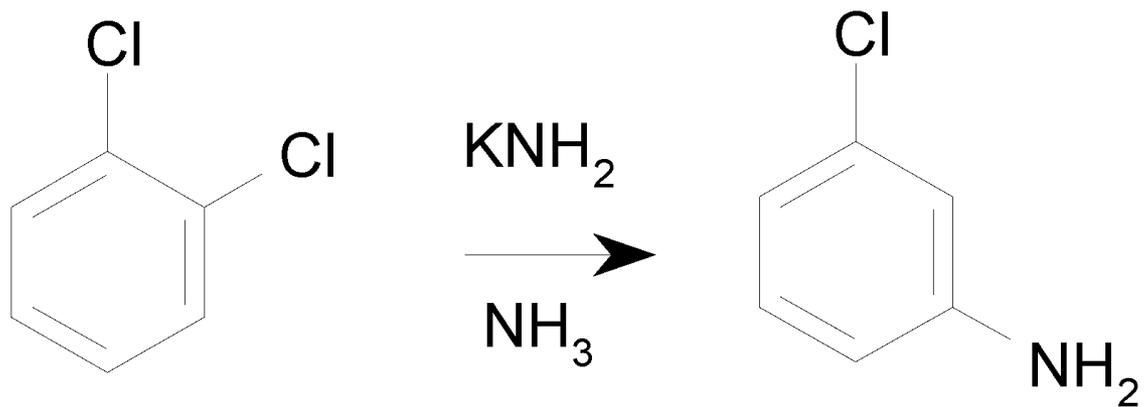


Ариновый и гетероариновый механизм

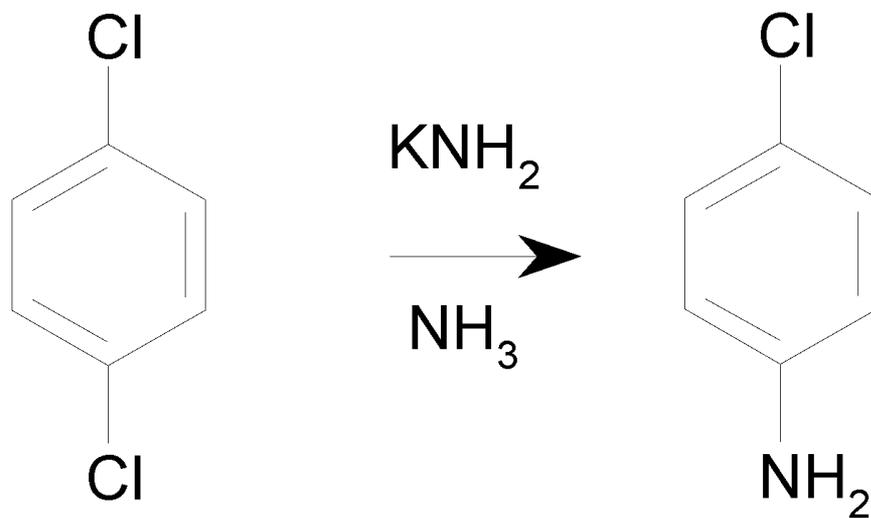


- Отщепляется более кислый водород (акцепторы – от орто-положения)

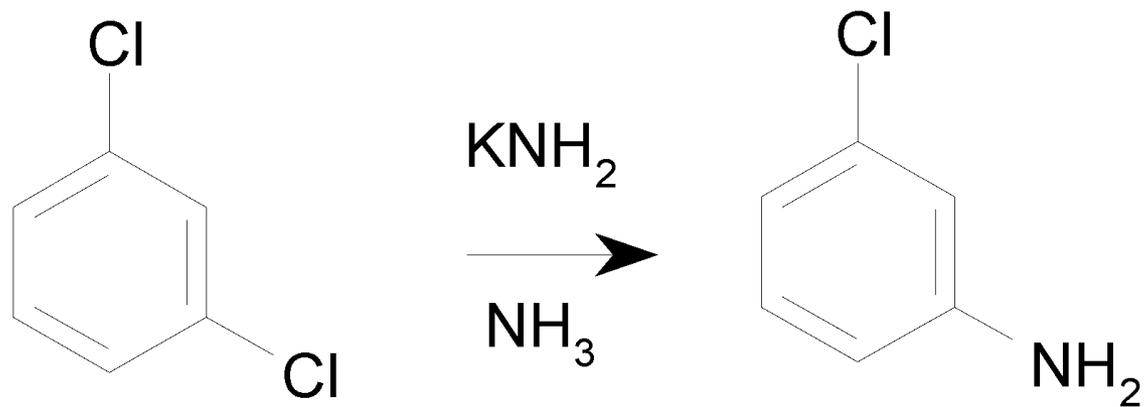
Ариновый и гетероариновый механизм



Ариновый и гетероариновый механизм



Ариновый и гетероариновый механизм



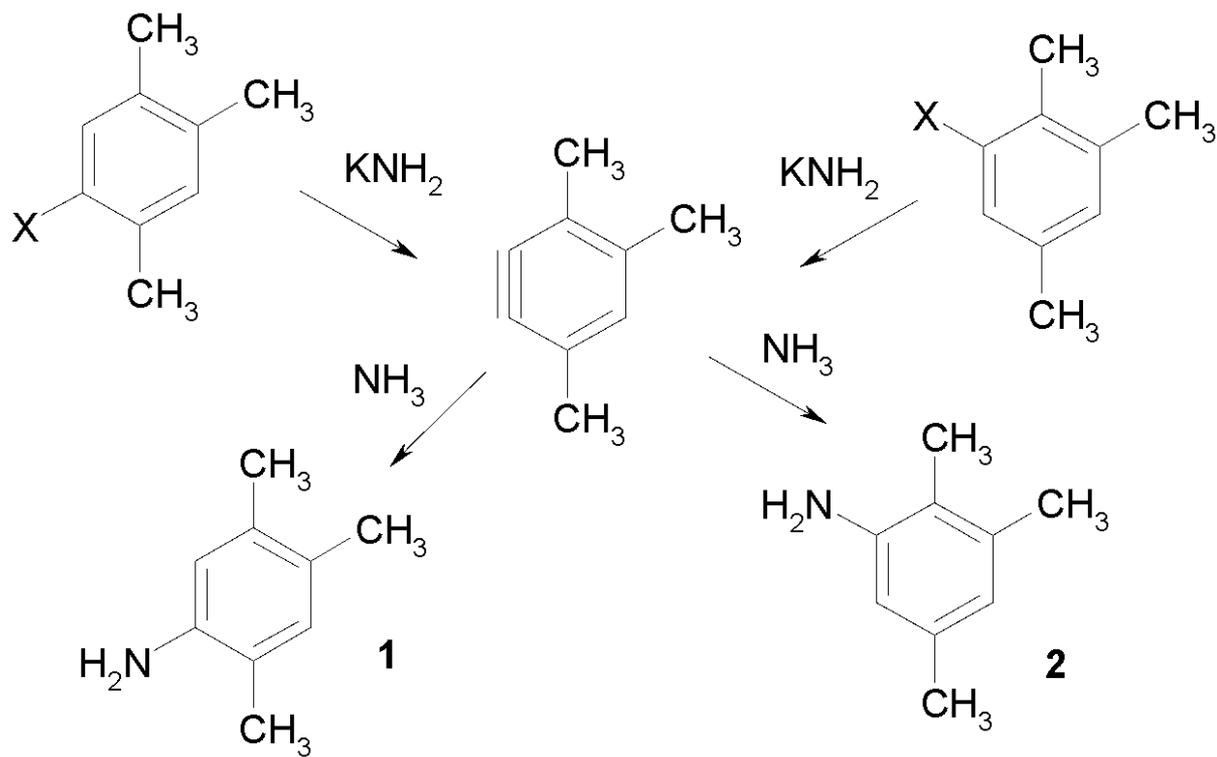
Механизм $S_{RN}1$

Баннет и Ким

1970 г.

Механизм $S_{RN}1$

2:1 = 1.46



Механизм $S_{RN}1$

- Для йода

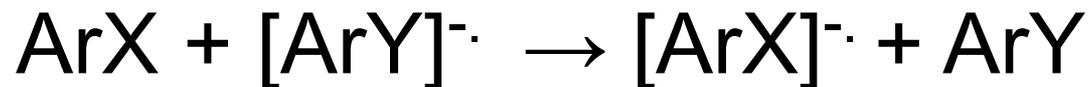
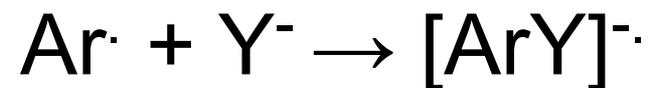
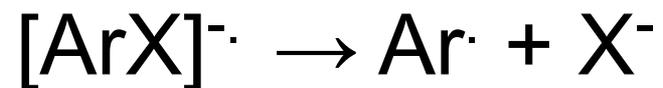
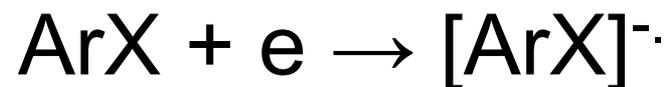
$$2:1 = 0.63 \text{ или } 2:1 = 5.9$$

В присутствии радикальных ловушек

$$2:1 = 1.5$$

В присутствии металлического калия
только продукты без перегруппировки

$S_{RN}1$



$S_{RN}1$

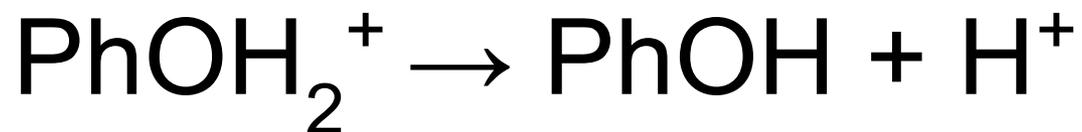
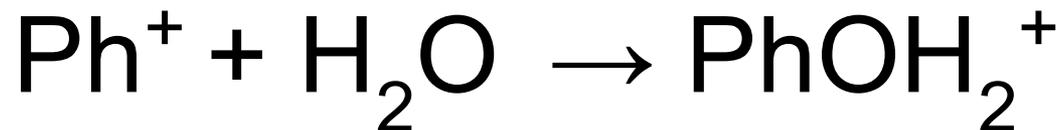
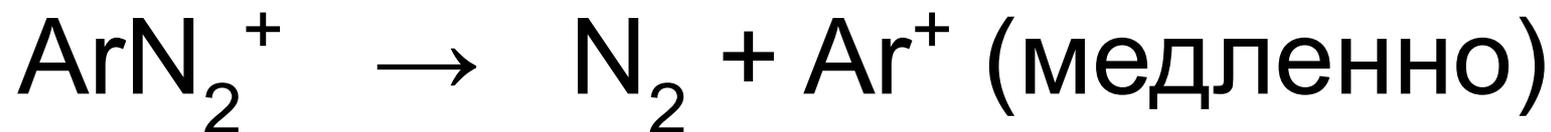
- Не нужна активация сильно электроноакцепторными группами
- Отсутствует чувствительность к стерическим препятствиям
- Эффективно фотостимулирование или электрохимическое инициирование

$S_{RN}1$

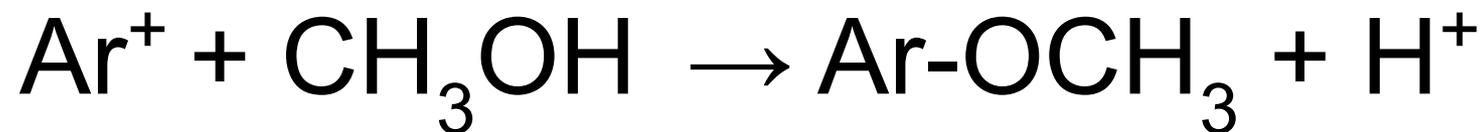
- Метод позволяет превратить:



S_N1Ar



S_N1Ar



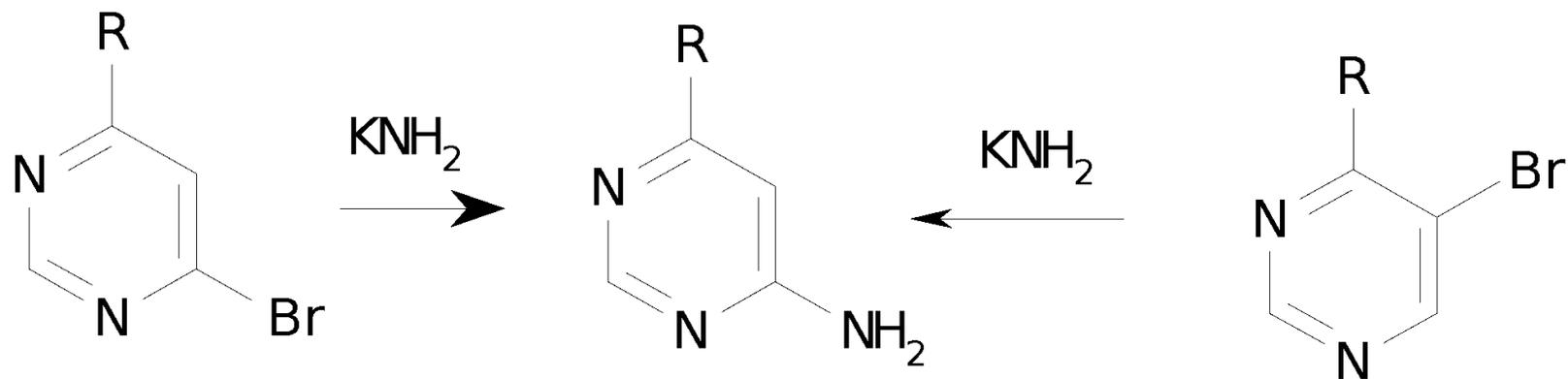
S_N1Ar

- 1) Скорость не зависит от [Nu]
- 2) Влияние заместителей в ароматическом кольце
- 3) $Ar^{15}N^+ \equiv N \leftrightarrow ArN^+ \equiv N^{15}$

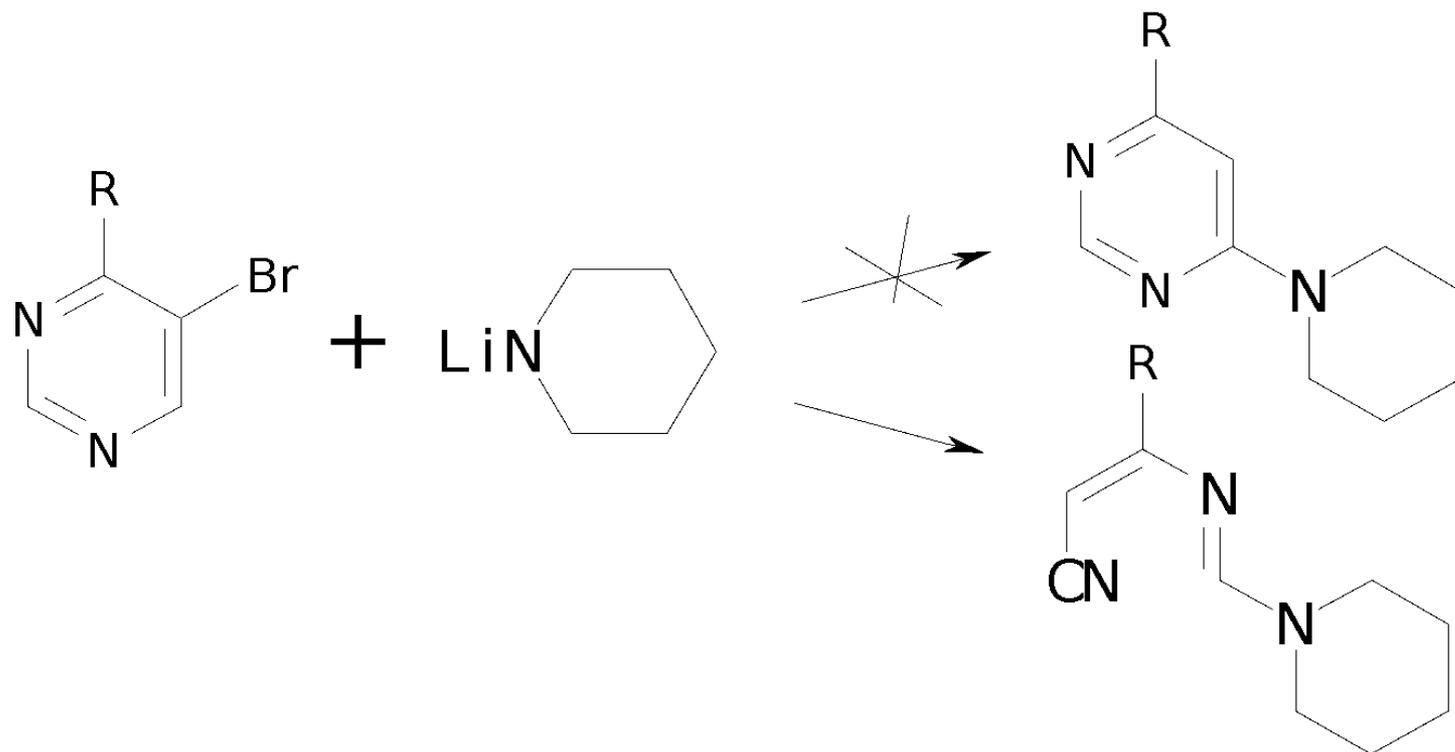
S_N (ANRORC)

- Этот механизм был открыт Ван-дер-Плассом в 70-е гг.
- Название расшифровывается -
присоединение нуклеофила,
раскрытие ароматического кольца,
закрытие цикла.

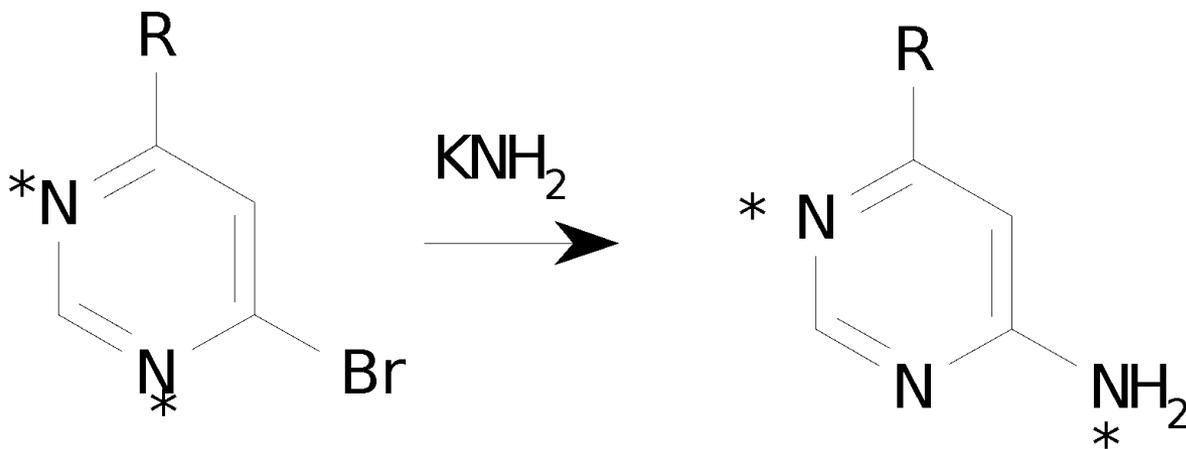
S_N (ANRORC)



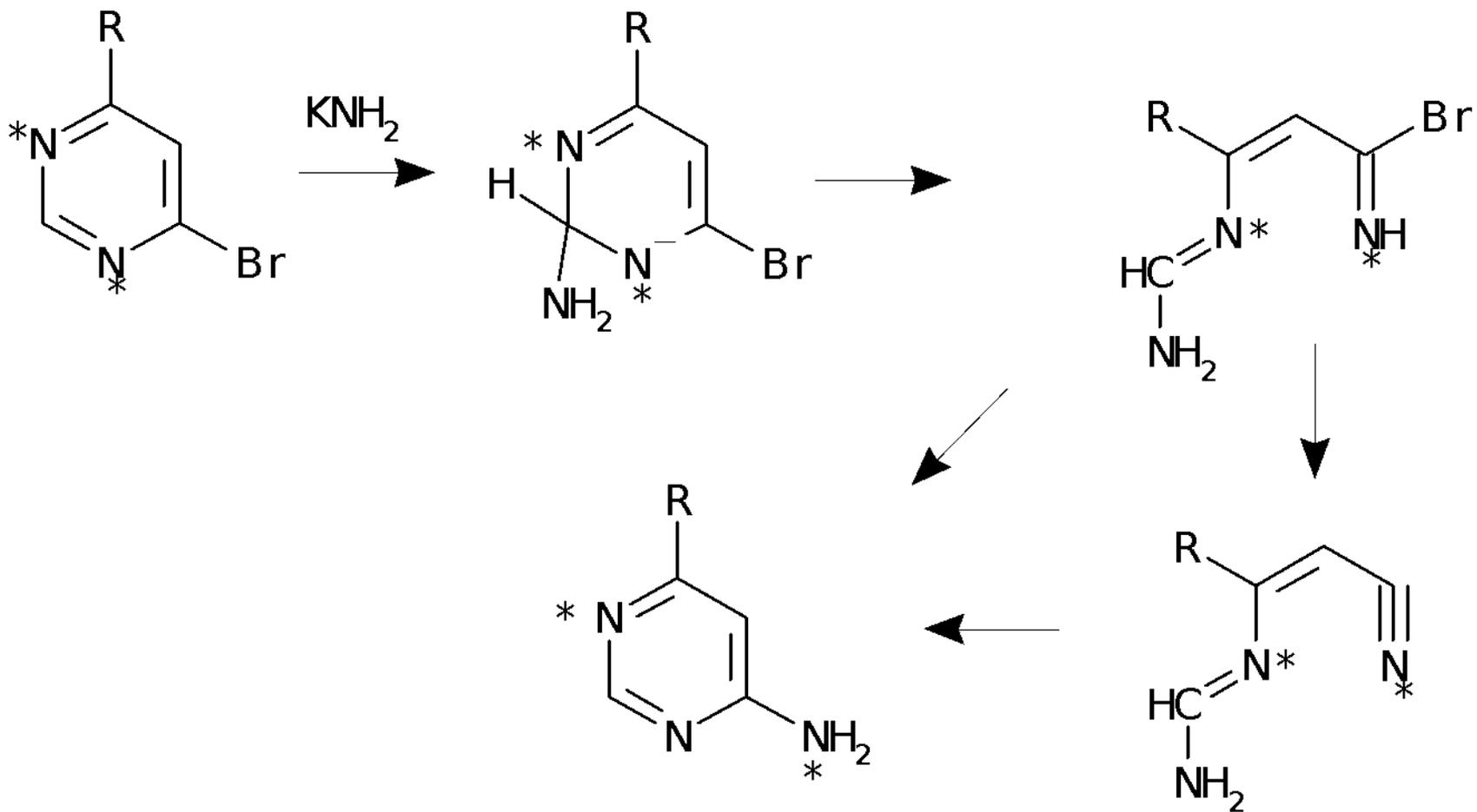
$S_N(ANRORC)$



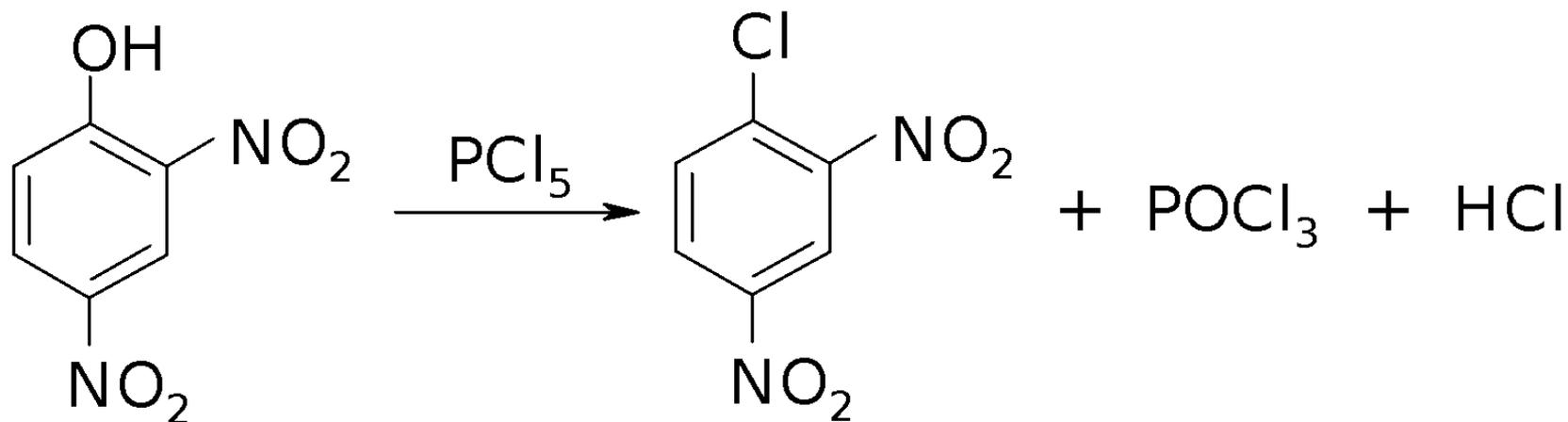
$S_N(ANRORC)$ (83% переместилась метка)



$S_N(\text{ANRORC})$



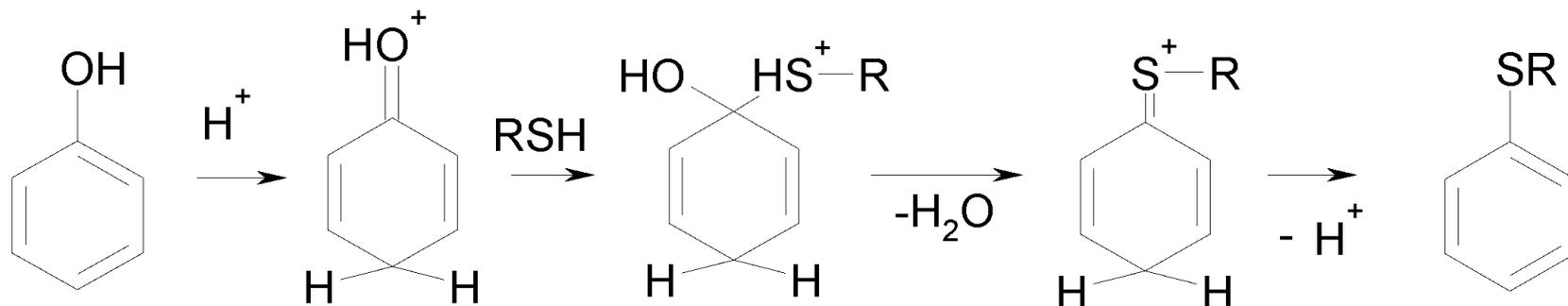
Замещение гидроксигруппы



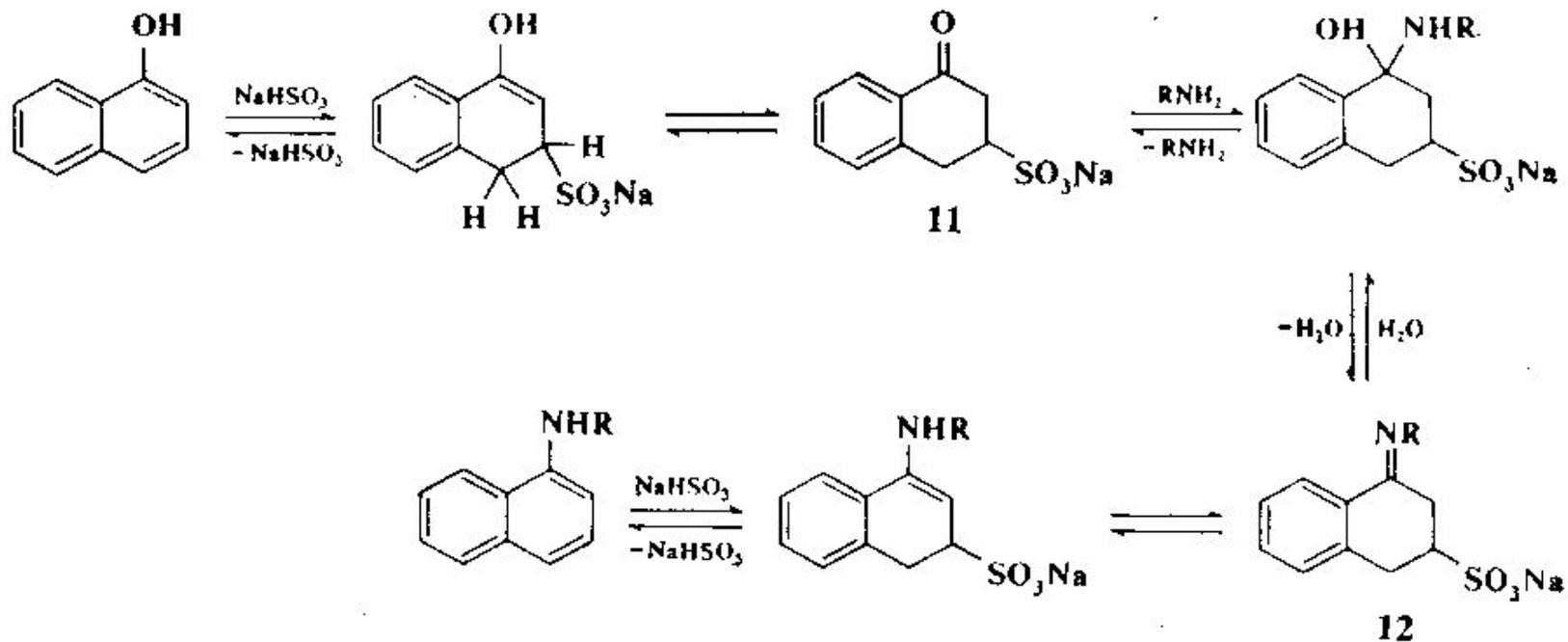
2,4-Динитрофенол

2,4-Динитро-
хлорбензол

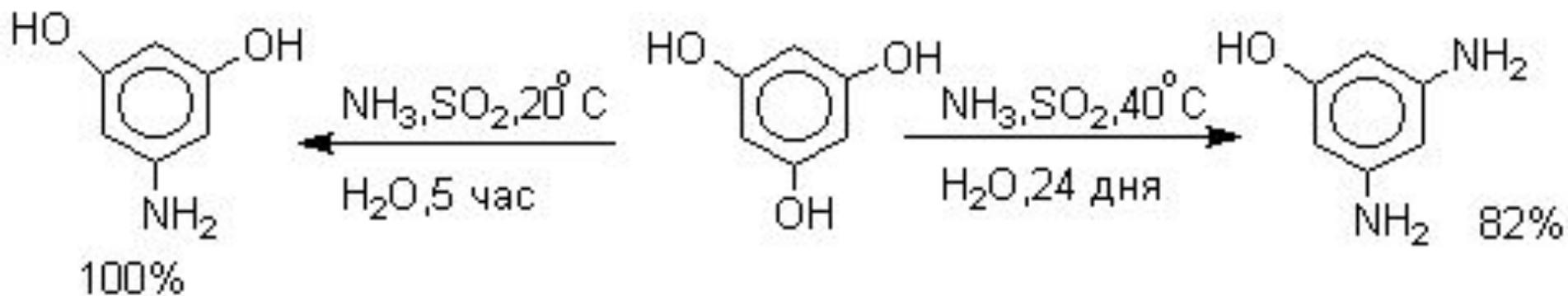
Реакция S_NAr в кислой среде



Реакция Бухерера



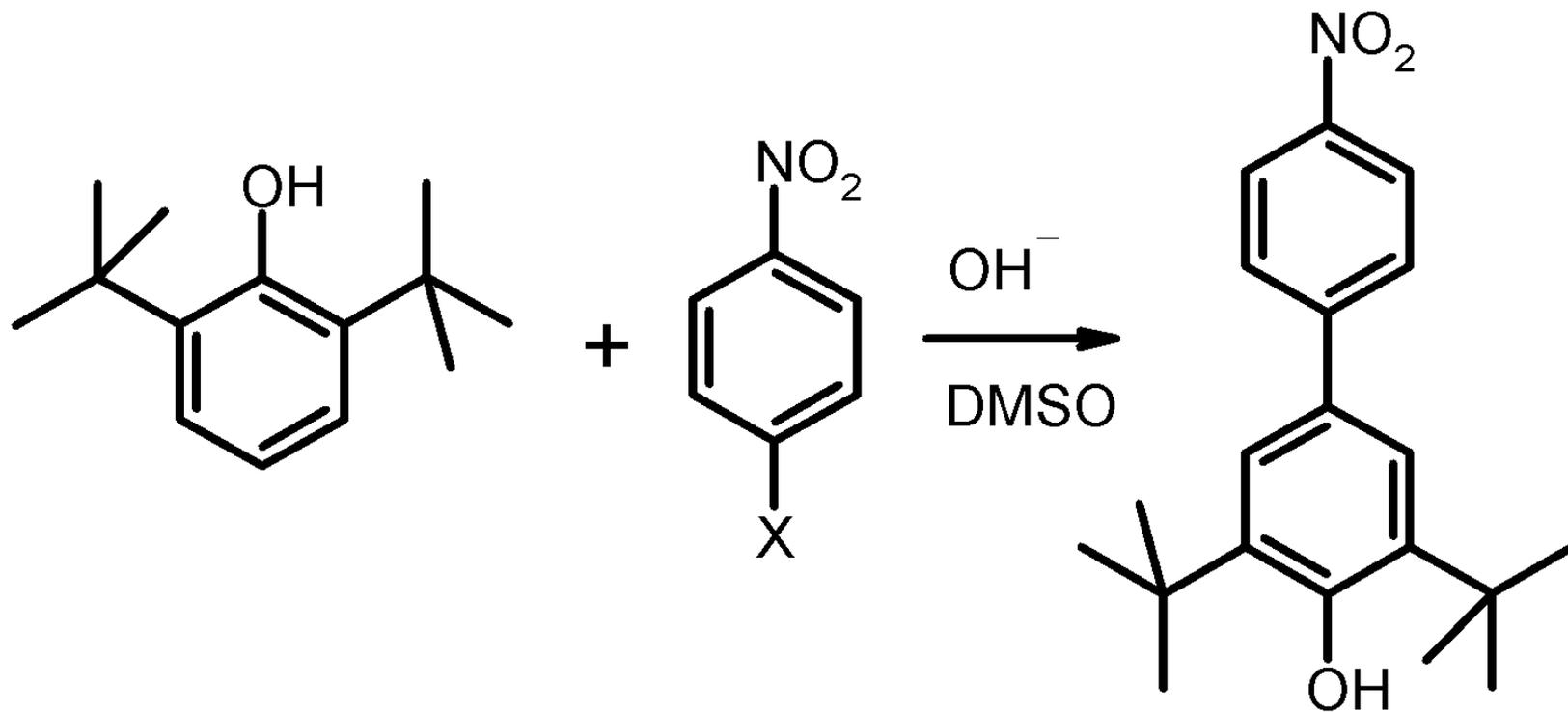
Реакция Бухерера



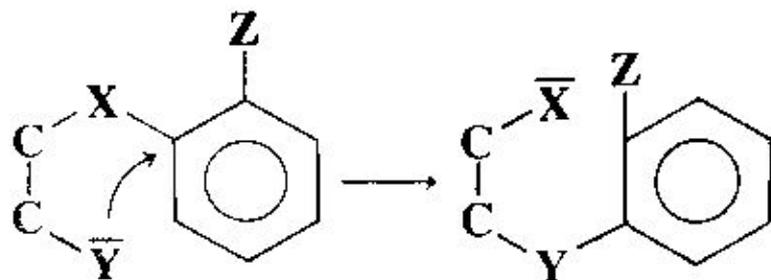
Реакция Ульмана



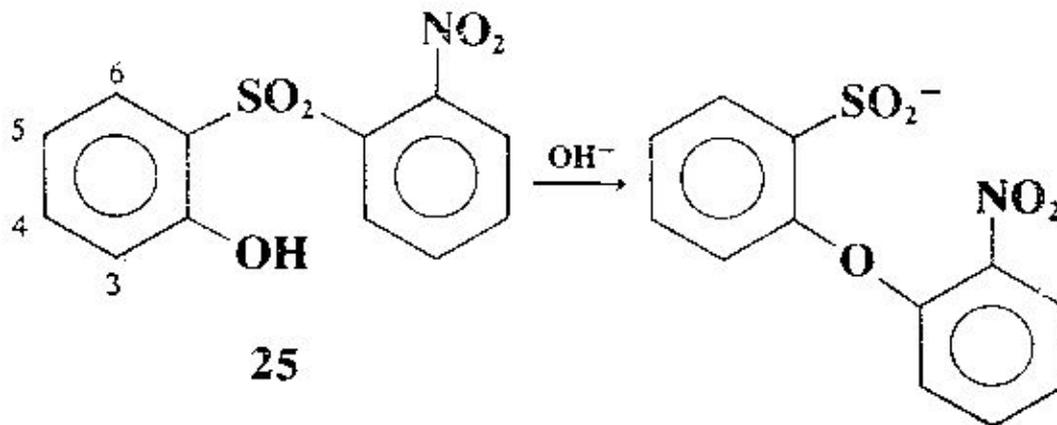
Фенолы – С-нуклеофилы



Перегруппировка Смайлса



ьным примером служит перегруппировка:



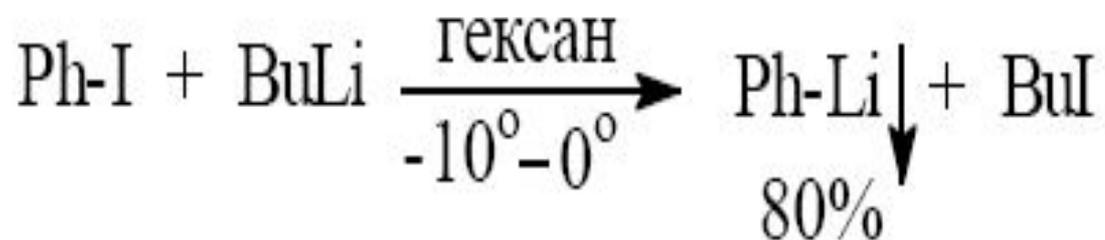
Реакция Ульмана



Реакция Стефена-Кастро



Получение



Получение кислот

