

Теоретические основы органической ХИМИИ

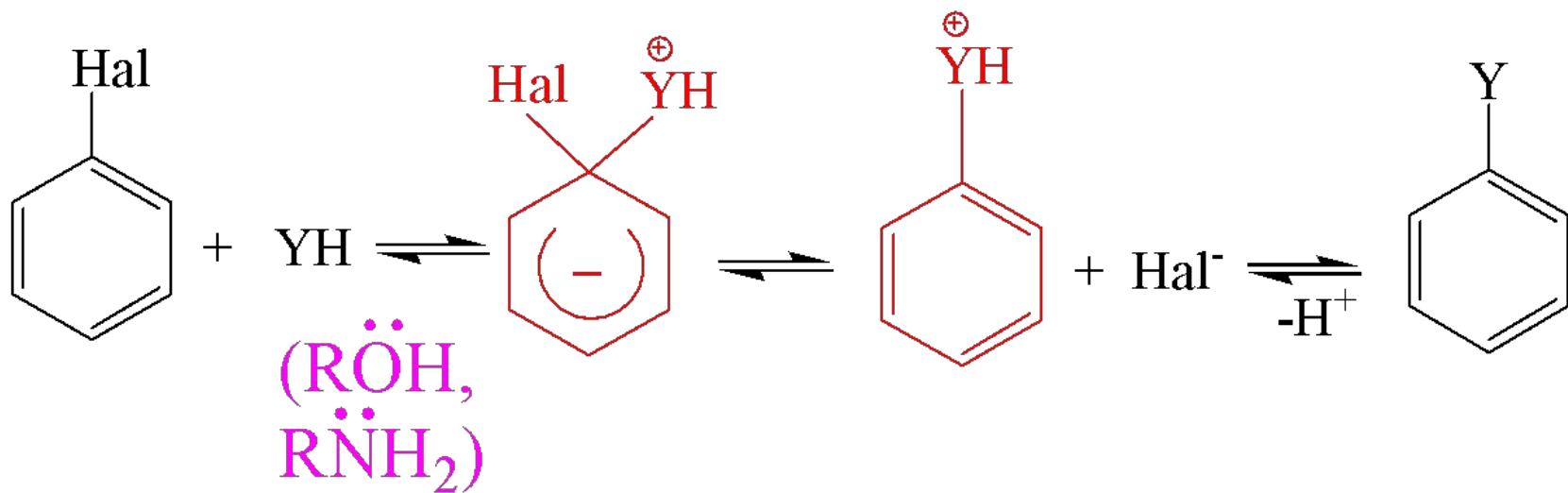
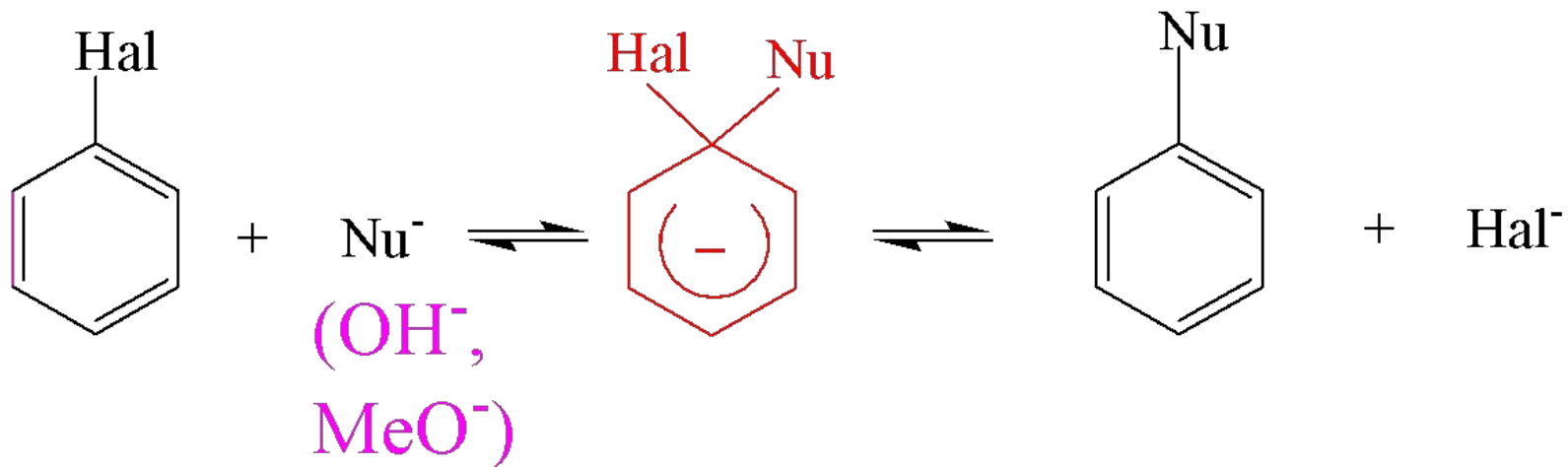
Механизмы нуклеофильного ароматического замещения

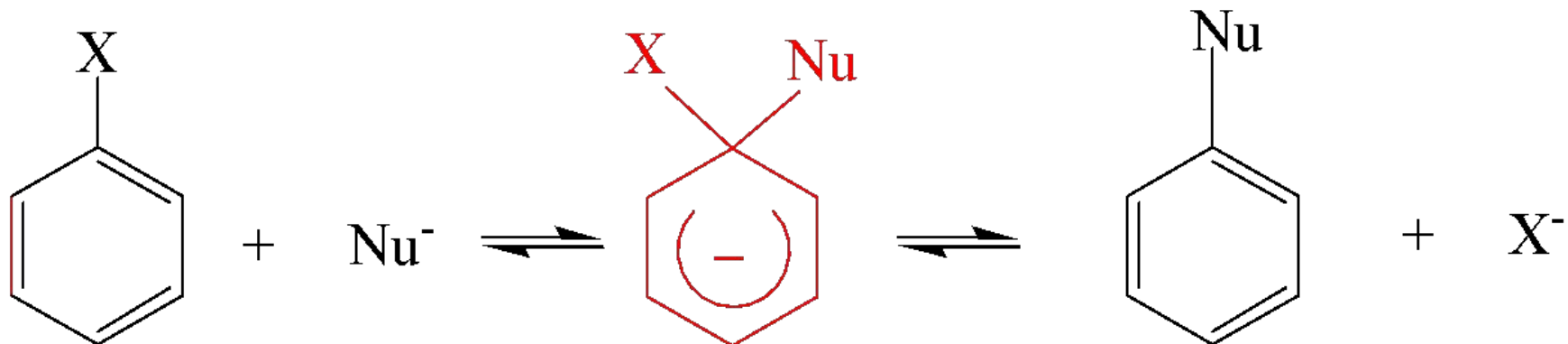
Лекция 30

(электронно-лекционный курс)

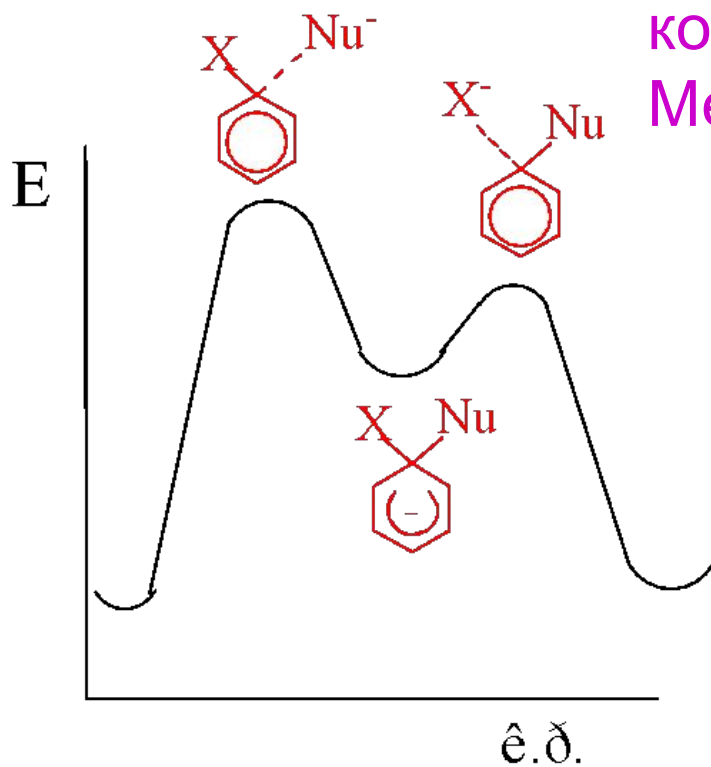
Проф. Бородкин Г.И.

Нуклеофильное замещение S_N2



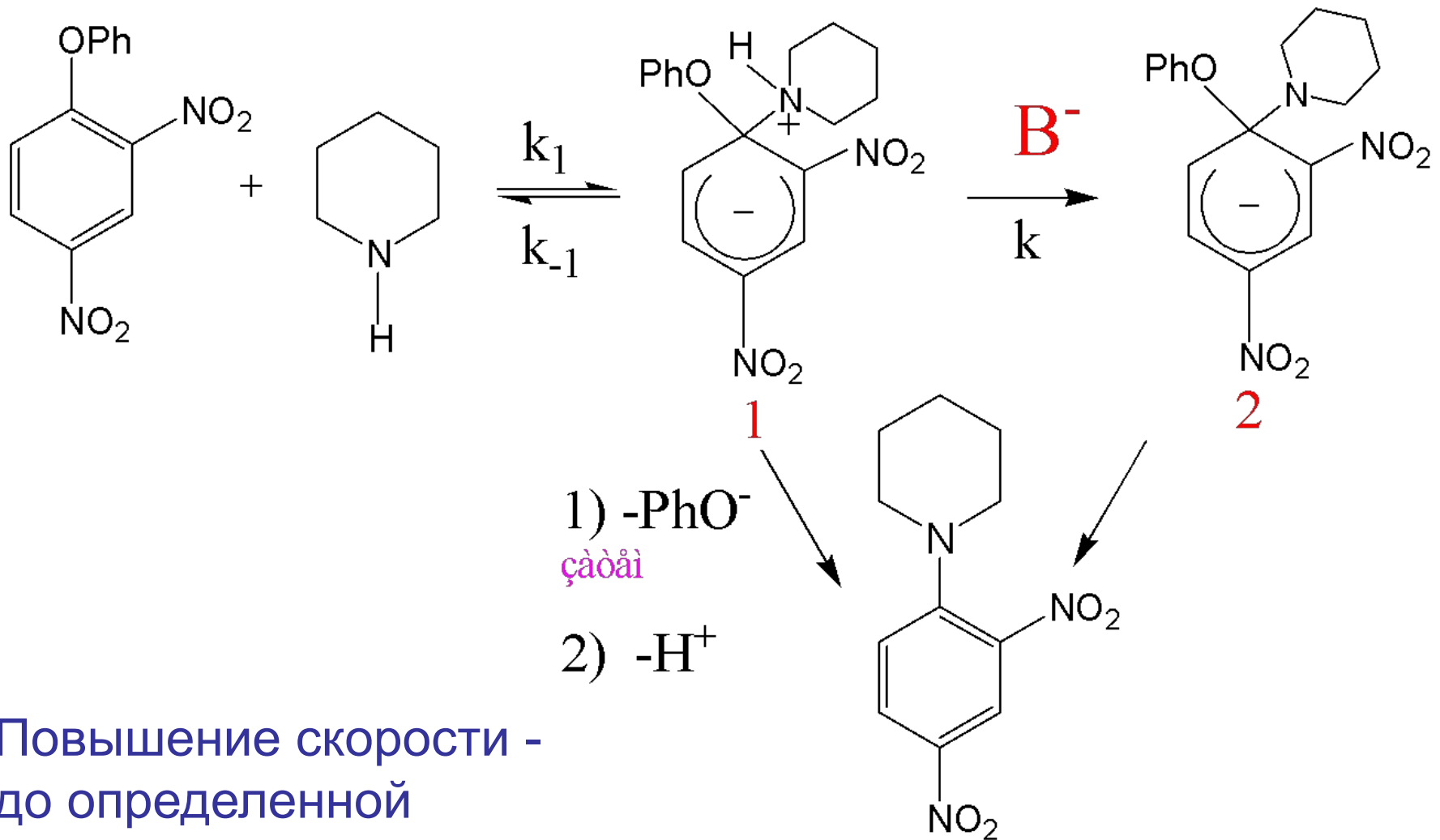


КОМПЛЕКС
Мезенгеймера



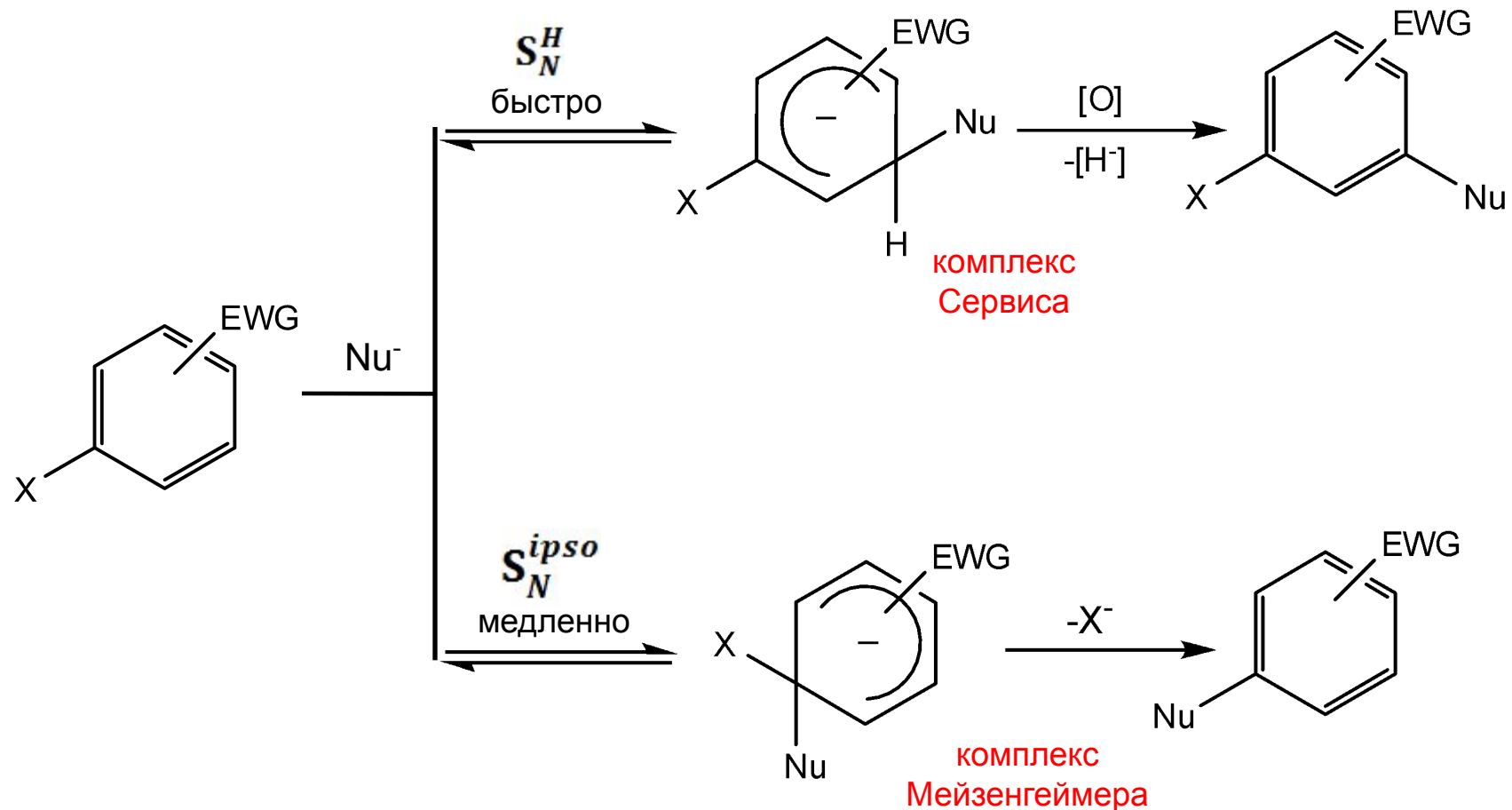
1. Скорость ~ не зависит от X
2. $\lg(k_X/k_H) = \rho \sigma_X^-$
3. Катализ основаниями

Катализ основаниями



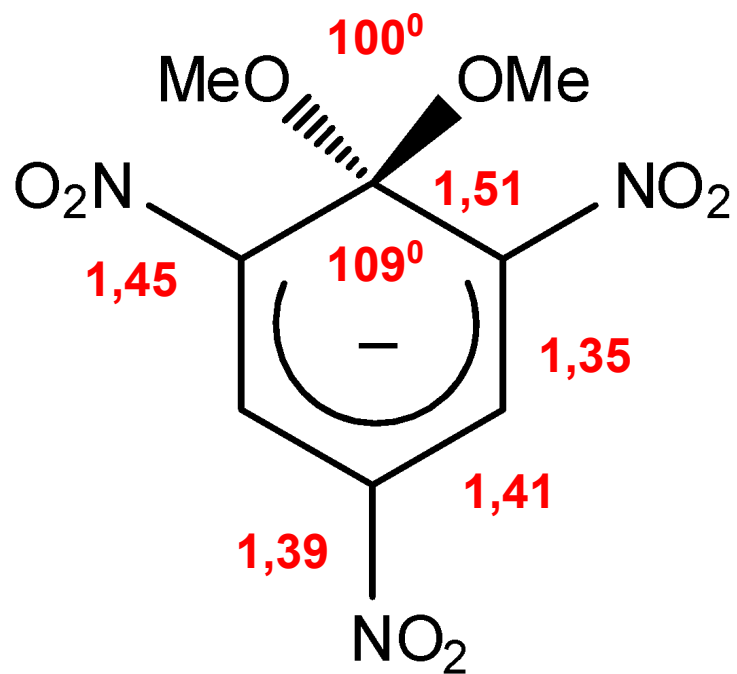
Повышение скорости -
до определенной
концентрации B^- [OH^-]
(в диоксане- воде)

Механизм S_NAr (присоединение-отщепление)



X – уходящая группа, **EWG** (Electron-withdrawing group) – электроноакцепторная группа

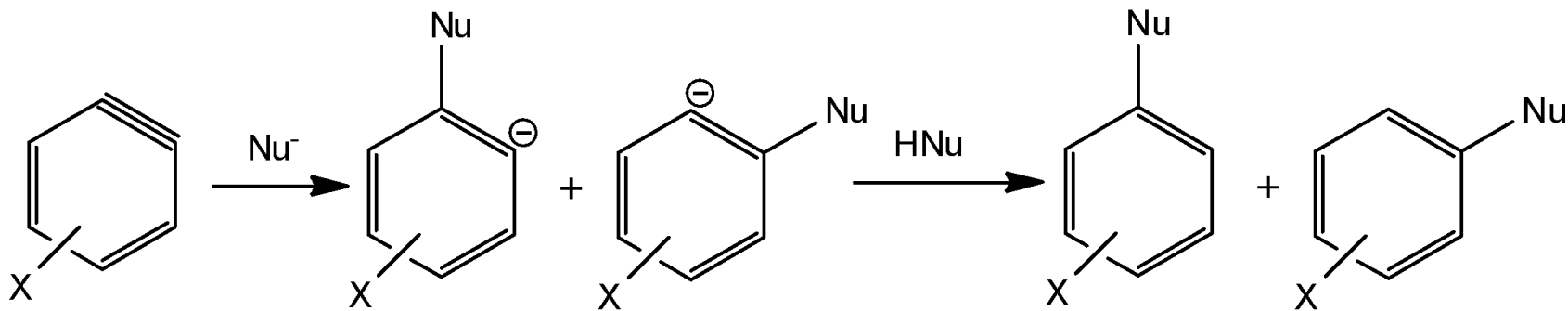
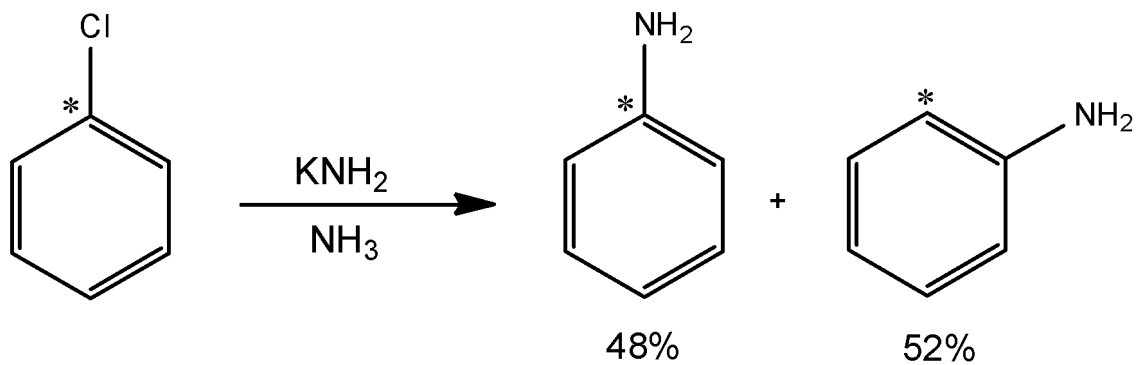
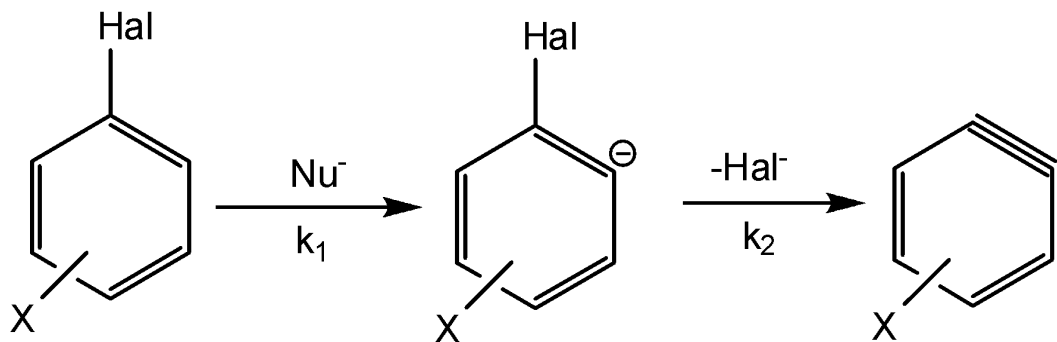
PCA



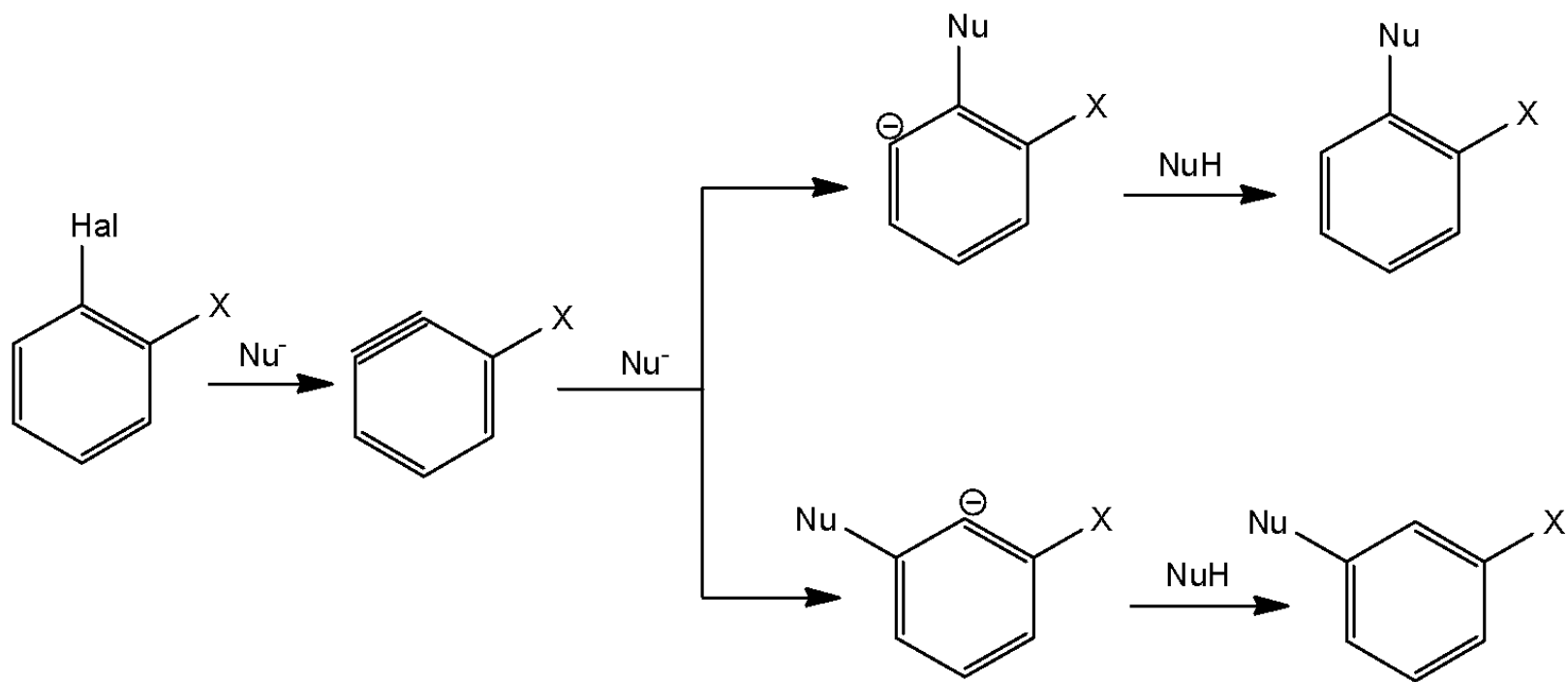
J. Meisenheimer
(1876 – 1934)

цикл и нитрогруппы лежат в одной плоскости

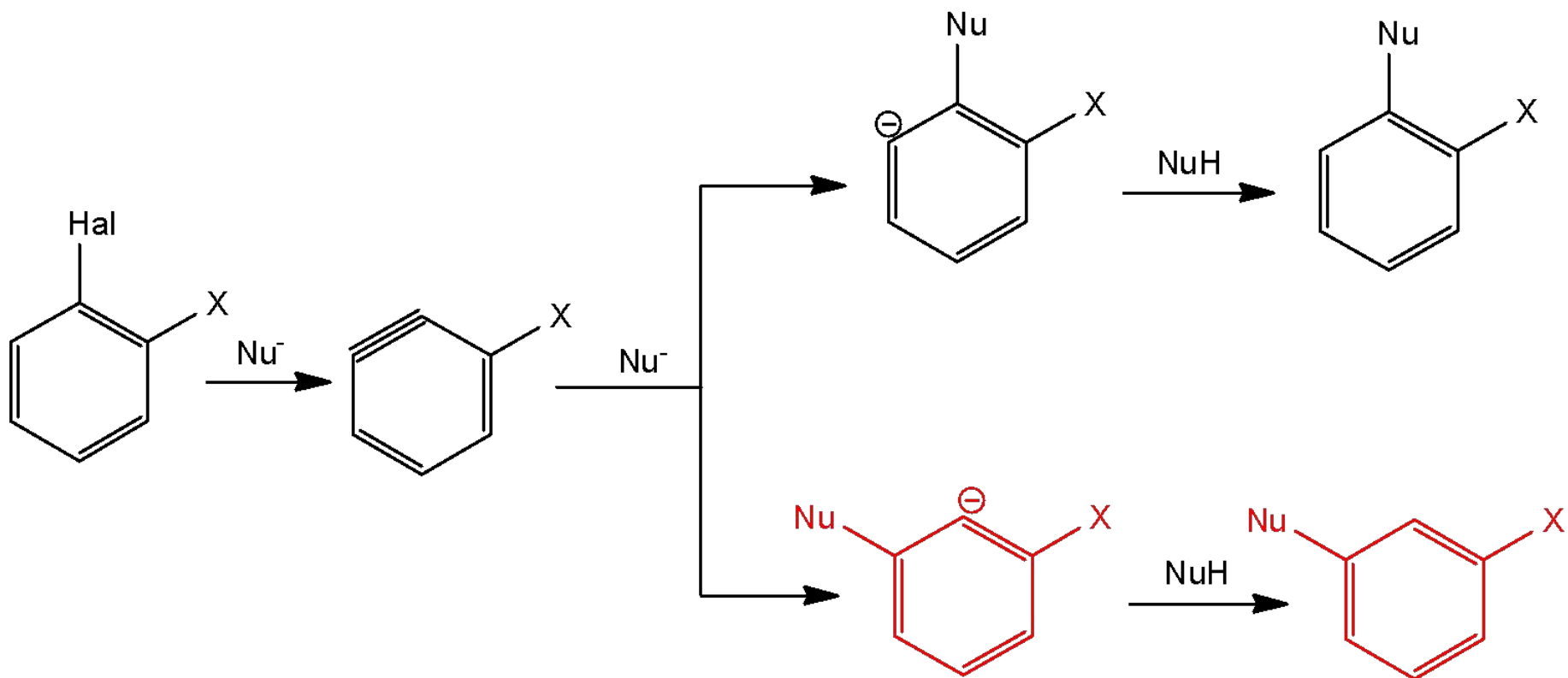
Реакции кинезамещения (аринный мх)



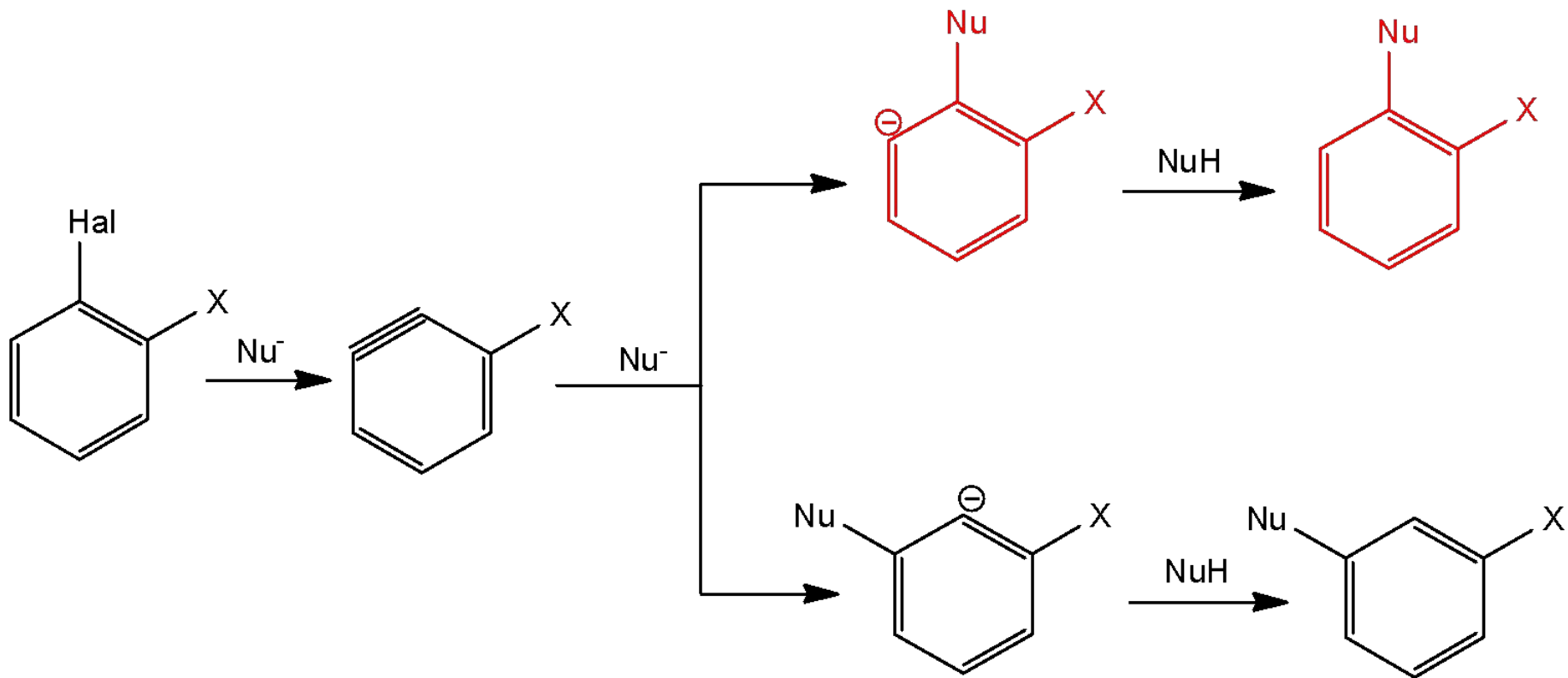
Влияние заместителей X



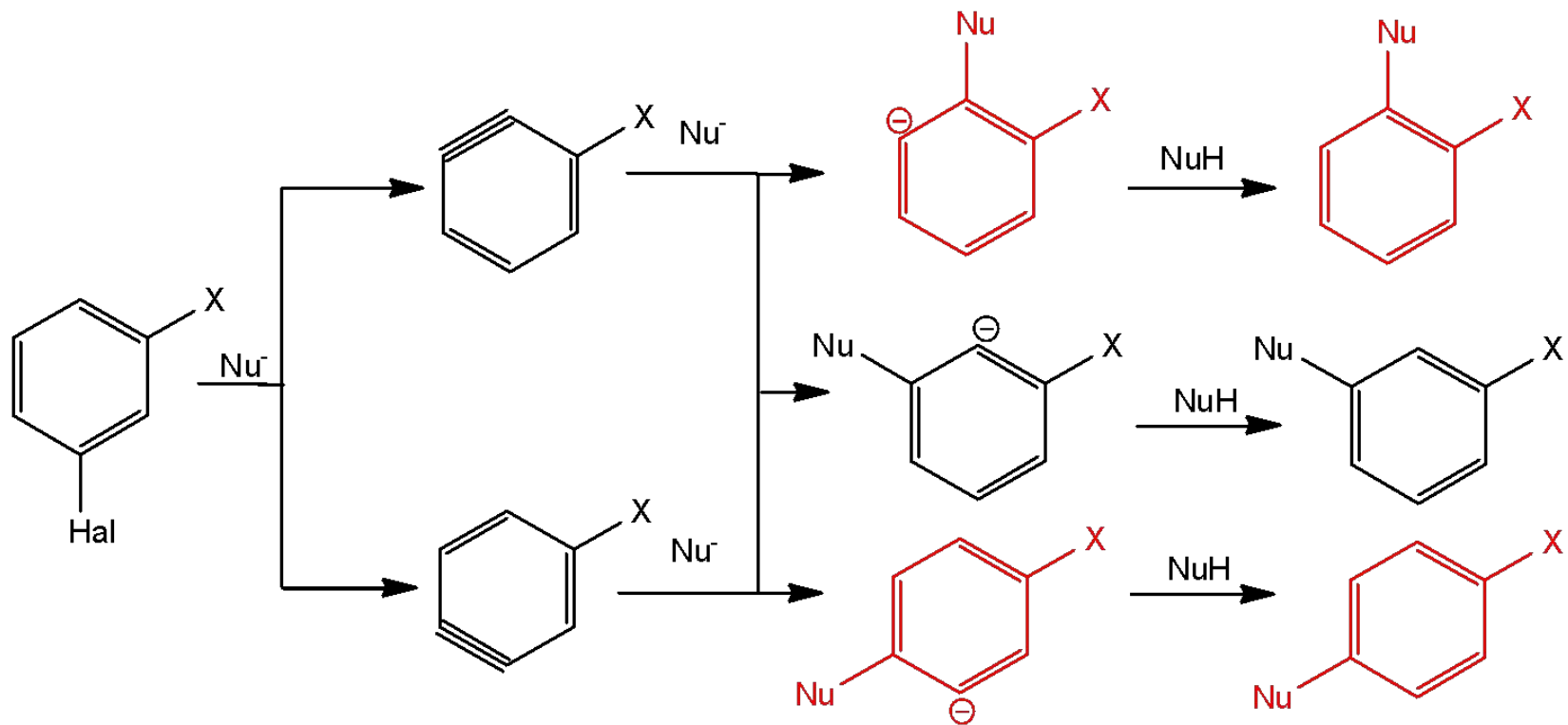
Заместитель акцептор, -I-эффект



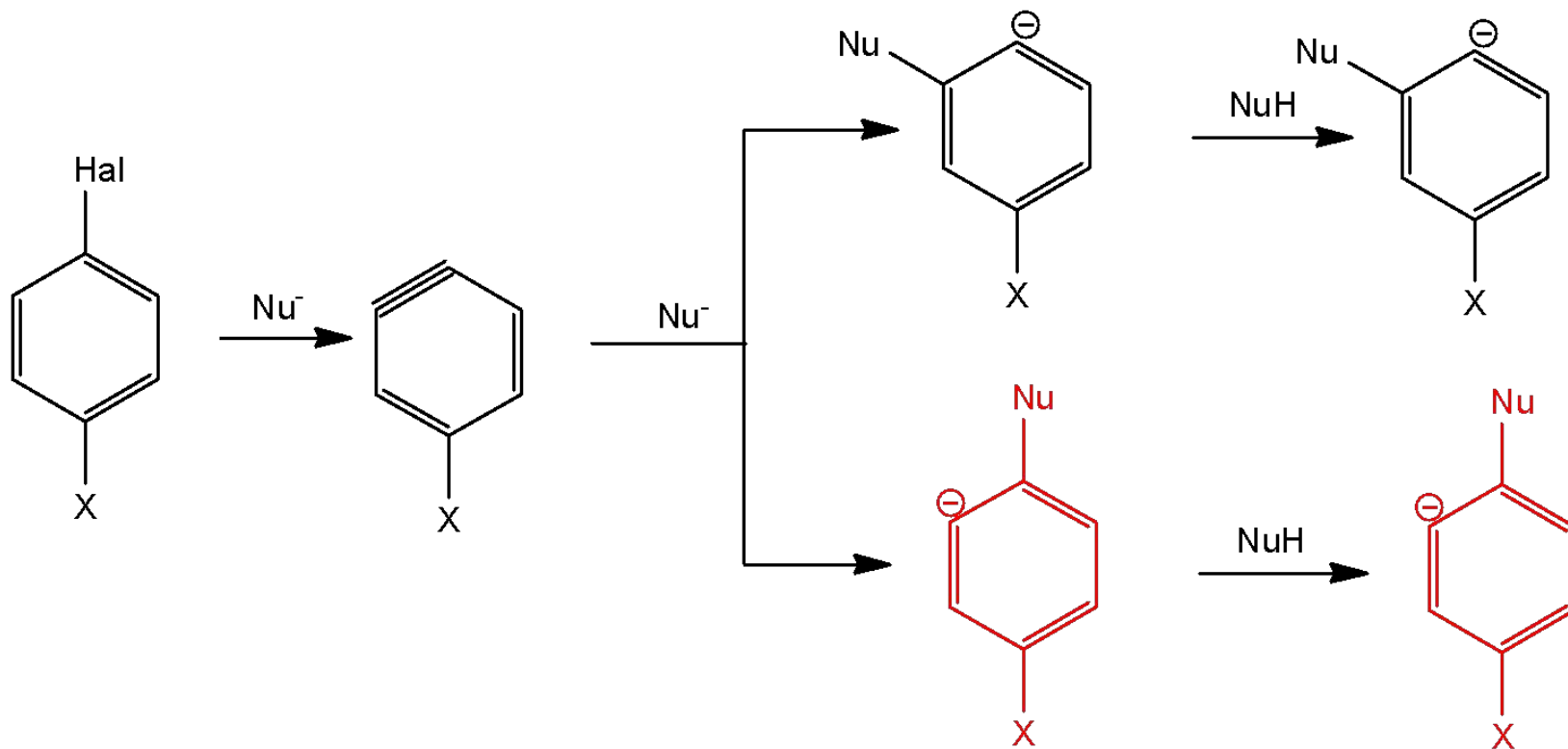
Заместитель донор, +I-эффект



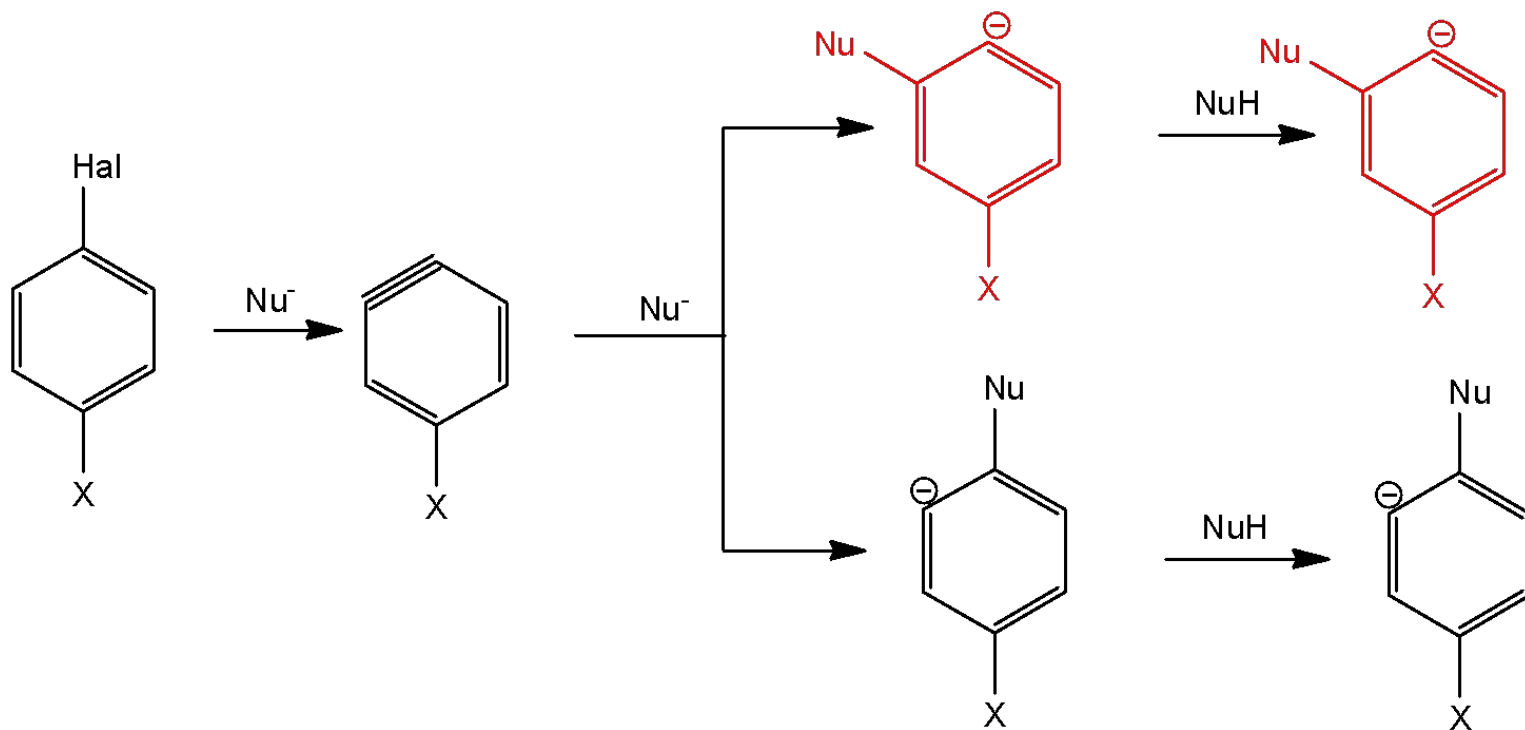
X – донор, +I-эффект



Заместитель акцептор, -I-эффект



Заместитель донор, + I эффект



МЕХАНИЗМ S_{RN}1

(С УЧАСТИЕМ АНИОН-РАДИКАЛОВ)

1. Инициирование: $\text{ArX}^- + e \longrightarrow \text{ArX}^{\cdot-}$
2. Развитие цепи:

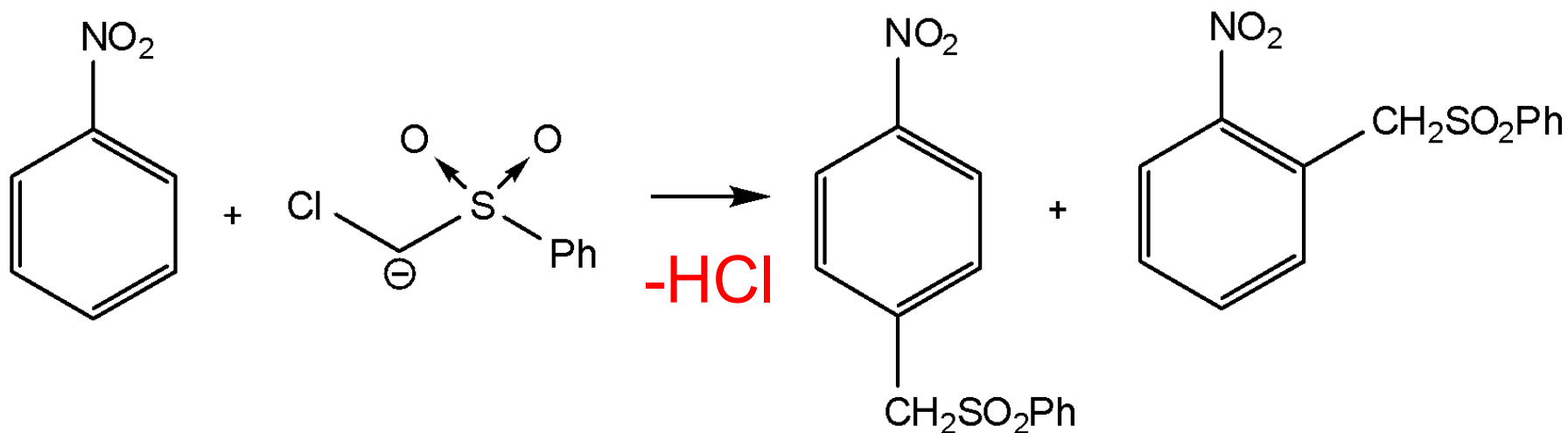
$$\text{ArX}^{\cdot-} \longrightarrow \text{Ar}^{\cdot} + \text{X}^-$$

$$\text{Ar}^{\cdot} + \text{Nu}^- \longrightarrow \text{ArNu}^{\cdot-}$$

$$\text{ArNu}^{\cdot-} + \text{ArX} \longrightarrow \text{ArNu} + \text{ArX}^{\cdot-}$$
3. Обрыв цепи: $\text{Ar}^{\cdot} + \text{растворитель} \longrightarrow \text{ArH}$

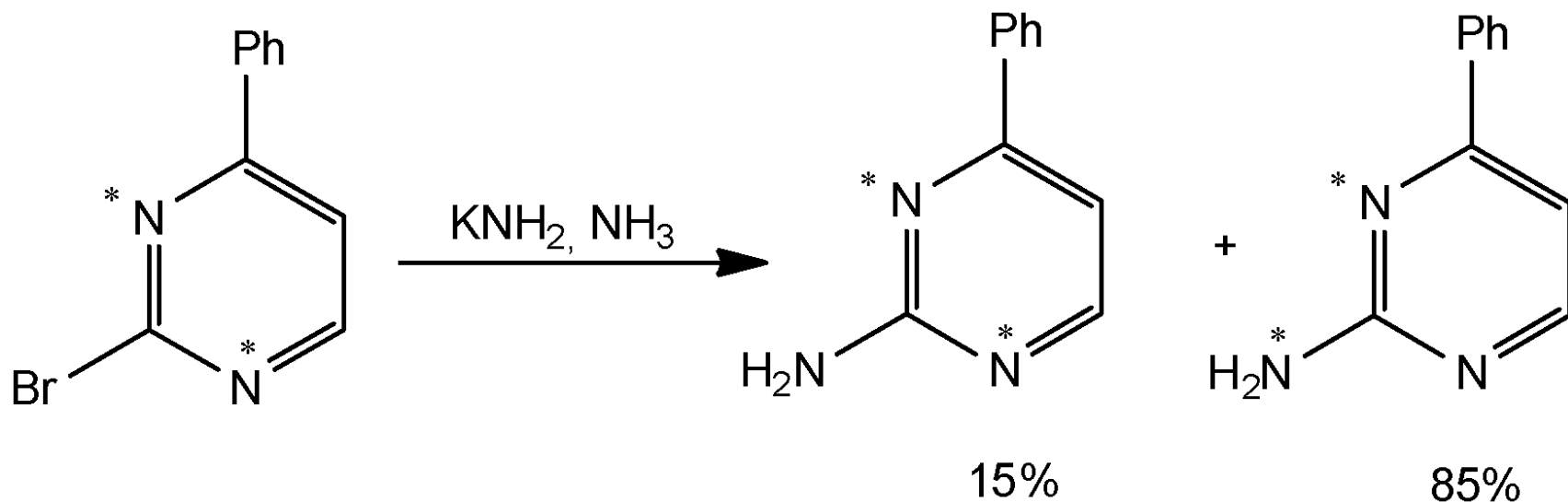
ВИКАРИОЗНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

“vicarious” – действующий вместо другого



МЕХАНИЗМ ANRORC

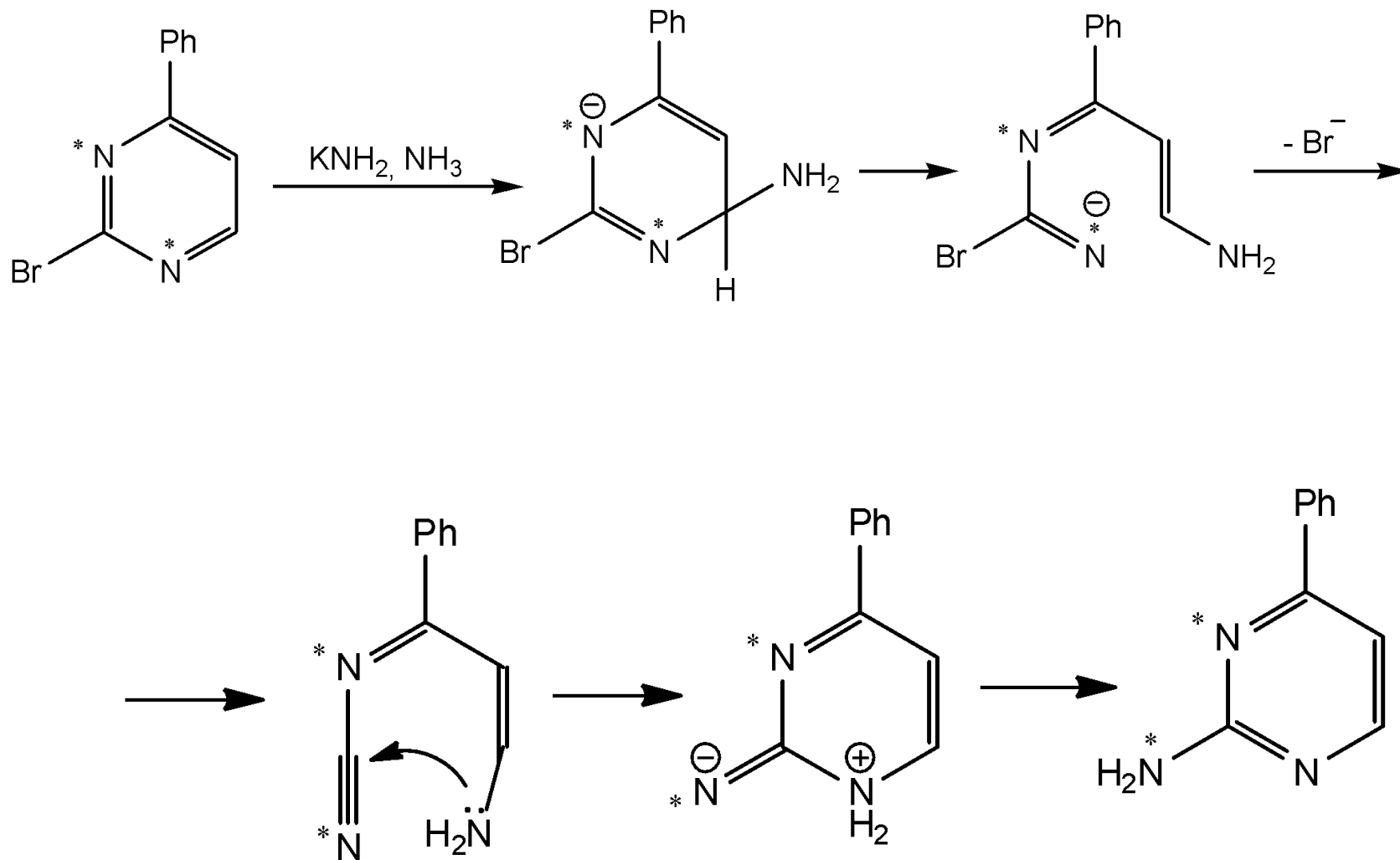
(Addition of **N**ucleophile, **R**ing **O**pening and **R**ing **C**losure)



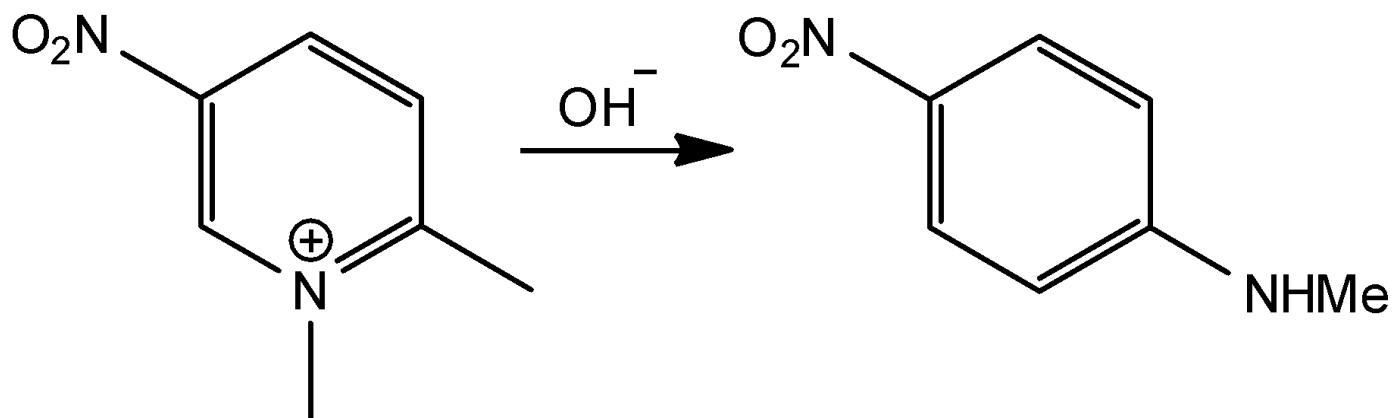
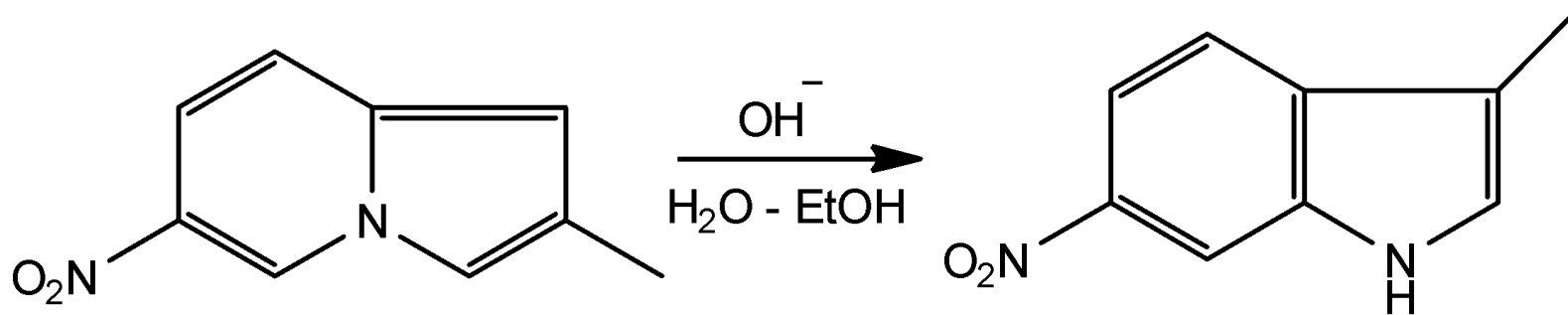
Продукт S_NAr

Продукт ANRORC

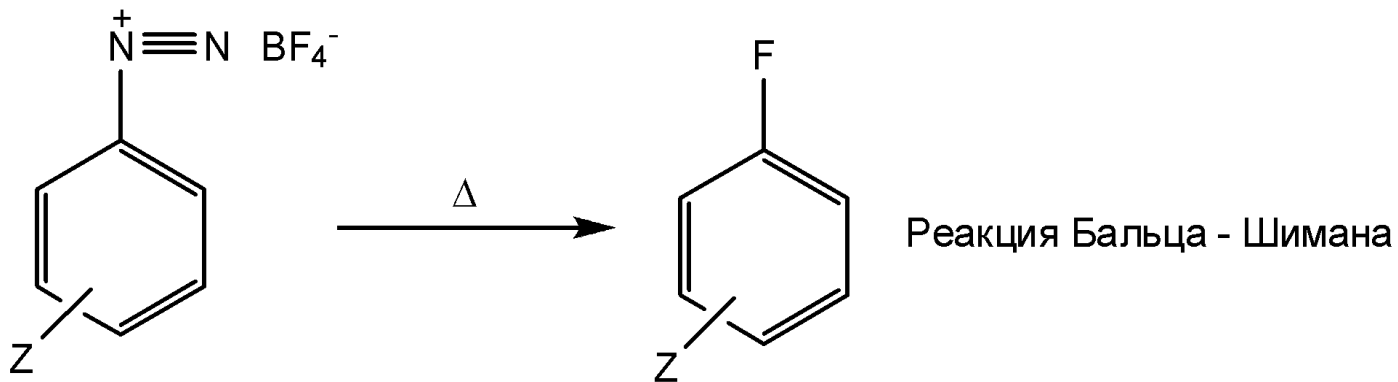
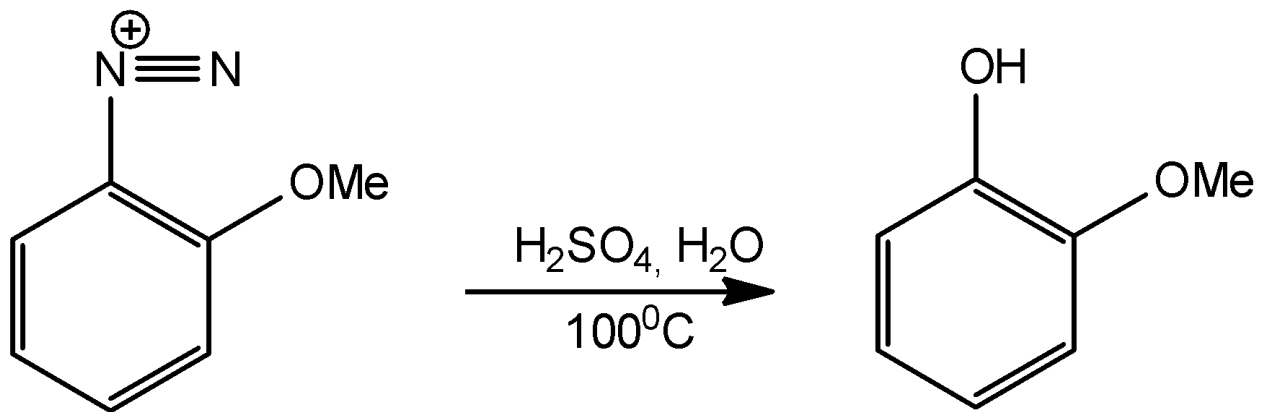
Механизм ANRORC



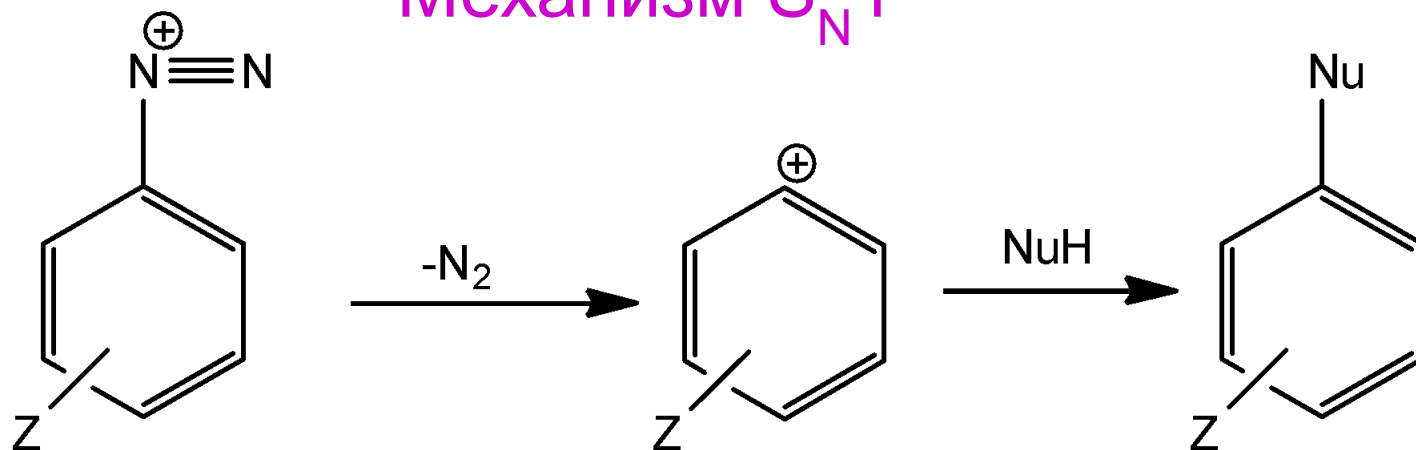
Примеры ANRORC



Мономолекулярное замещение S_N1



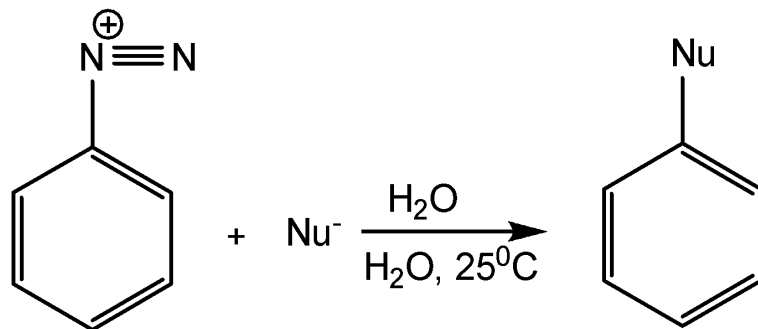
Механизм S_N1



Гидролиз: 1) скорость реакции не зависит от концентрации воды

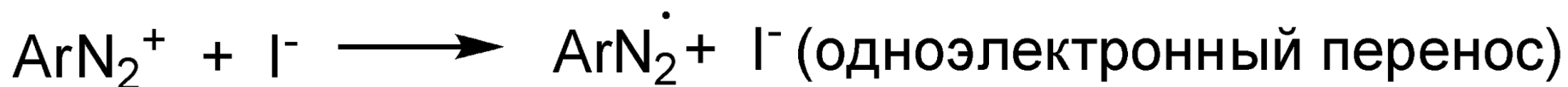
2) добавка других нуклеофилов приводит к образованию смеси продуктов, но не влияет на скорость реакции.

SET (Single Electron Transfer)

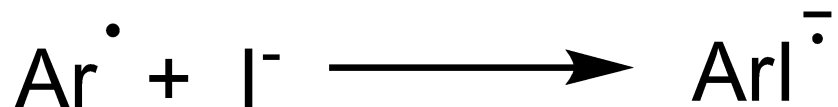
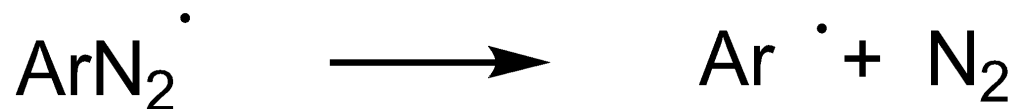


где $\text{Nu}^- = \text{I}^-, \text{SCN}^-, (\text{RO})_2\text{PO}^-$

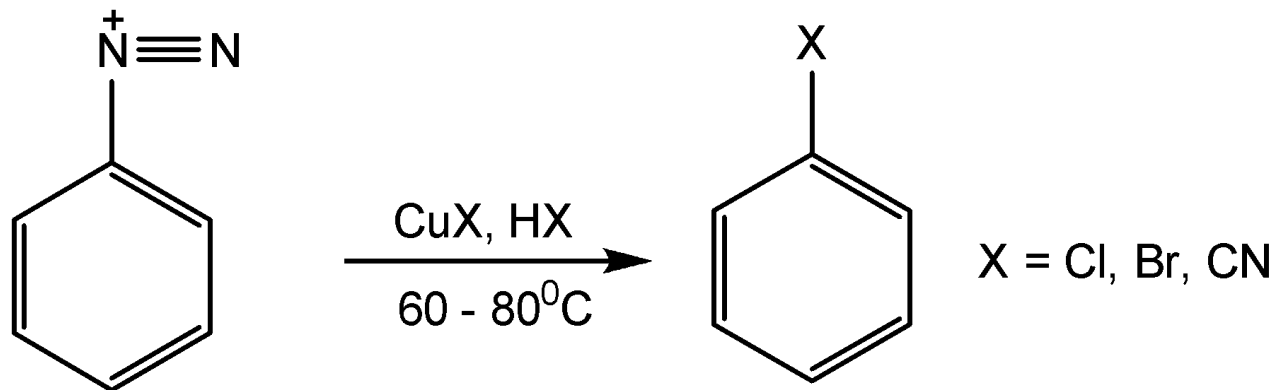
Инициирование цепи:



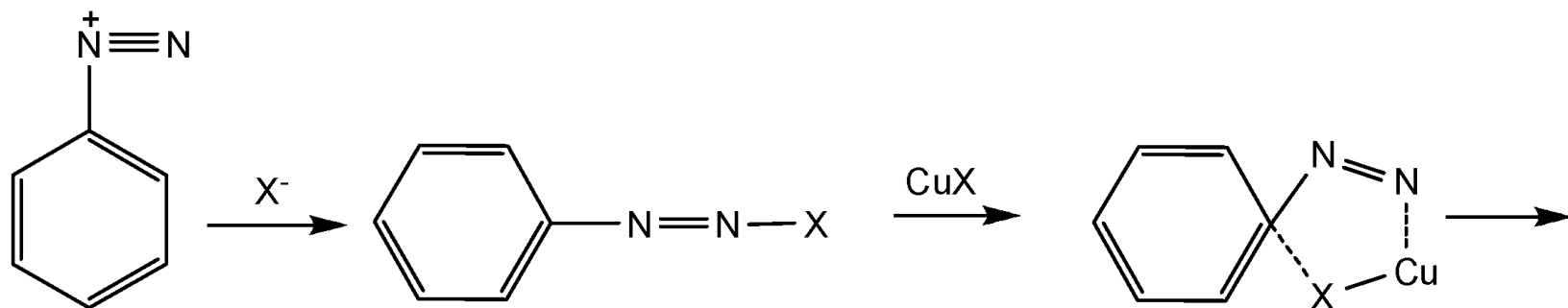
Развитие цепи:



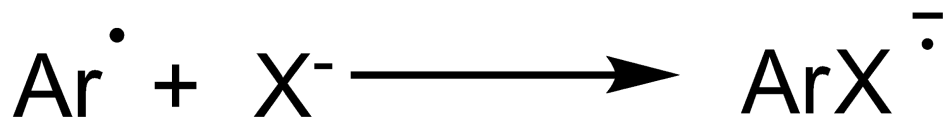
Реакция Зандмейера



1.



2.



3.

