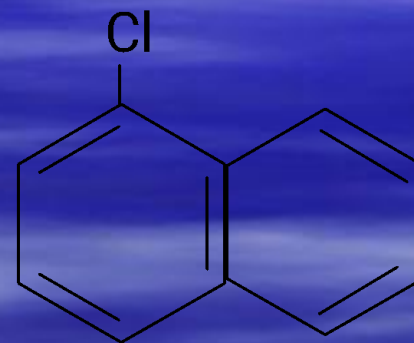
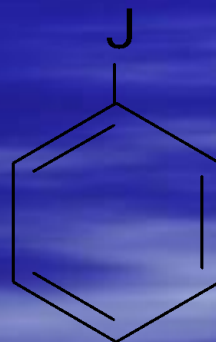
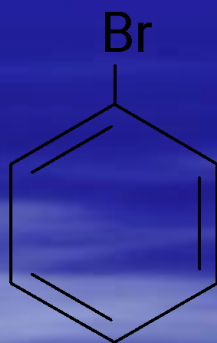
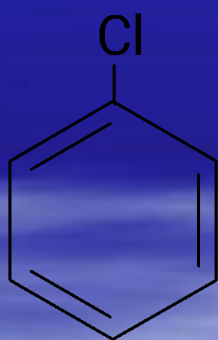


Галогенарены



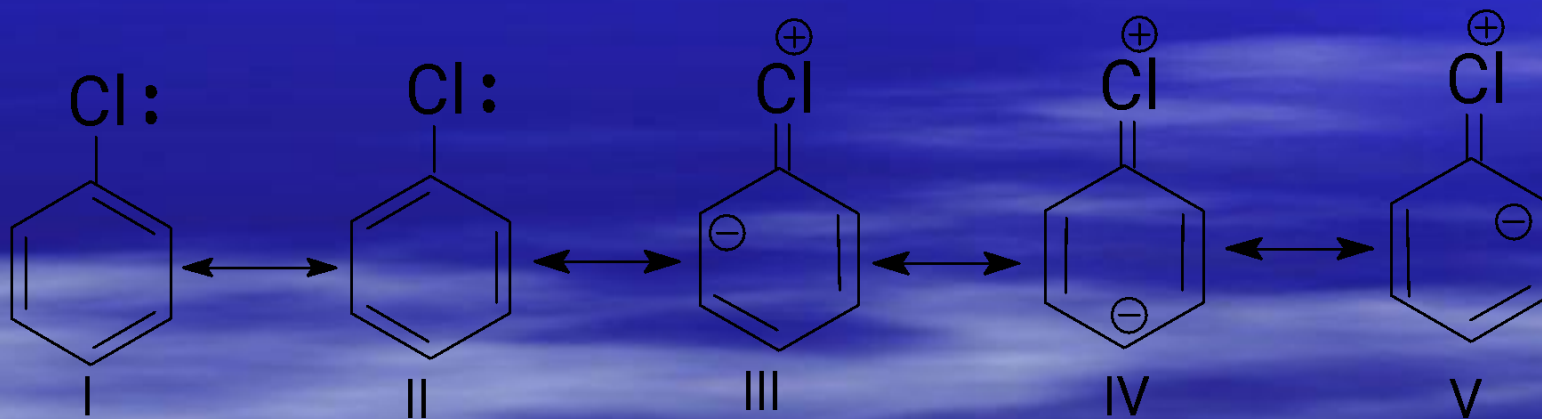
Галогенарены

Галогенаренами называются соединения, содержащие атом галогена, связанный непосредственно с ароматическим кольцом.



Галогенарены

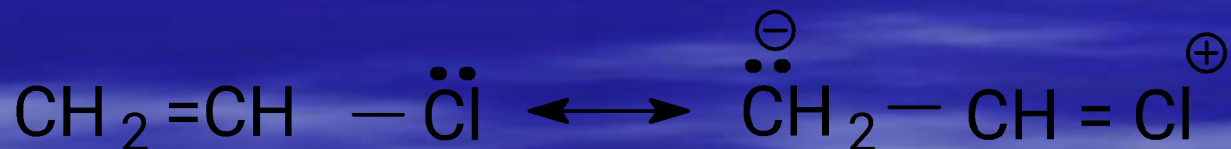
Галогенарены не реакционноспособны в реакциях нуклеофильного замещения, которые характерны для галогеналканов. Низкая реакционная способность галогенаренов обусловлена двумя факторами: (1) делокализацией электронов вследствие резонанса и (2) более высокой энергией σ -связи.



Галогенарены

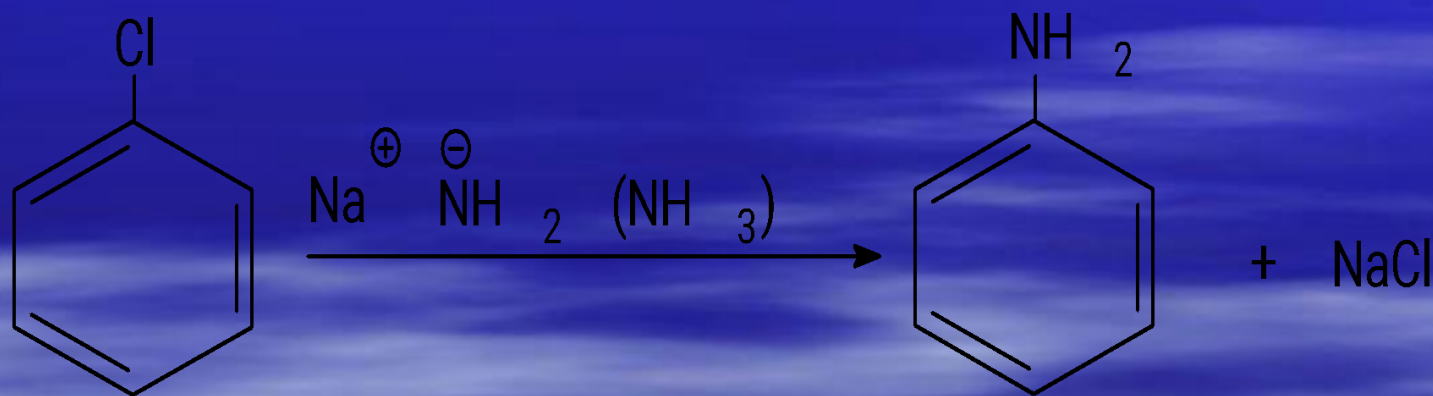
В галогеналканах углерод, соединенный с галогеном, находится в sp^3 -гибридном состоянии. В галогенаренах атом углерода, связанный с галогеном, находится в sp^2 -состоянии, поэтому связь углерод-галоген в галогенаренах короче и прочнее, чем в галогеналканах.

Подобным же образом можно объяснить низкую реакционную способность винилгалогенидов $\text{CH}_2 = \text{CH-X}$.



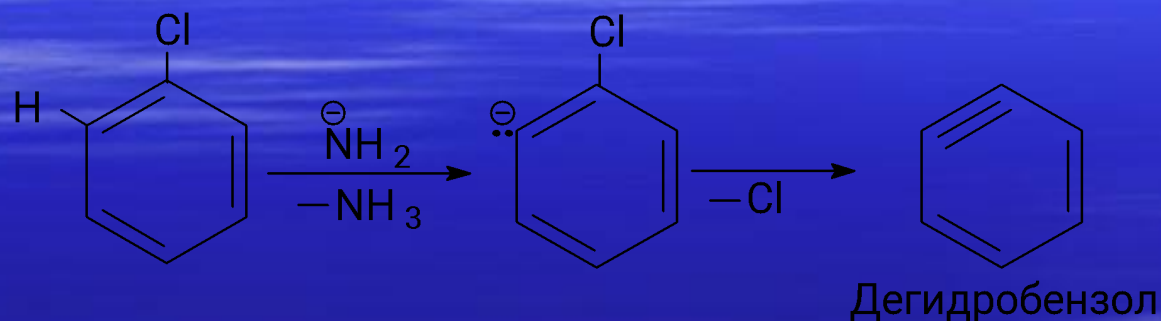
Галогенарены

Нуклеофильное замещение, протекающее через стадию образования дегидробензола, - отщепление - присоединение

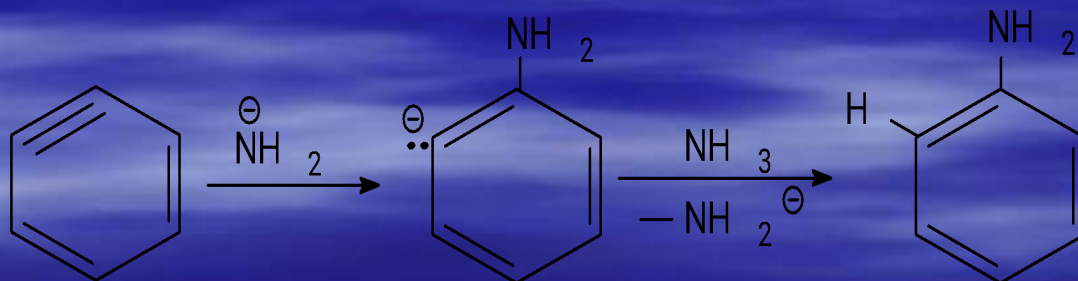


Галогенарены

Первая стадия - отщепление хлороводорода с образованием дегидробензола

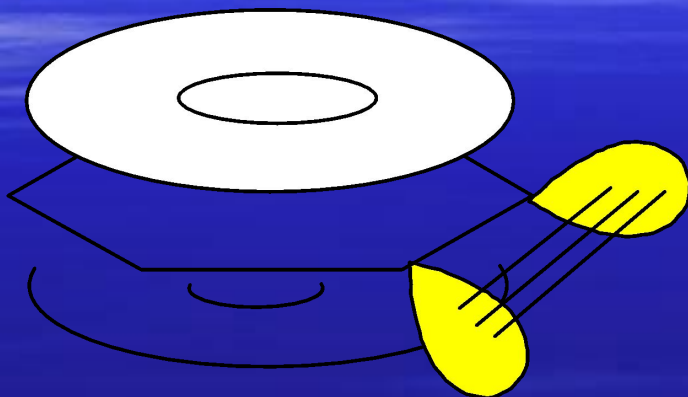


Вторая стадия - присоединение аммиака к дегидробензолу.



Галогенарены

Строение дегидробензола

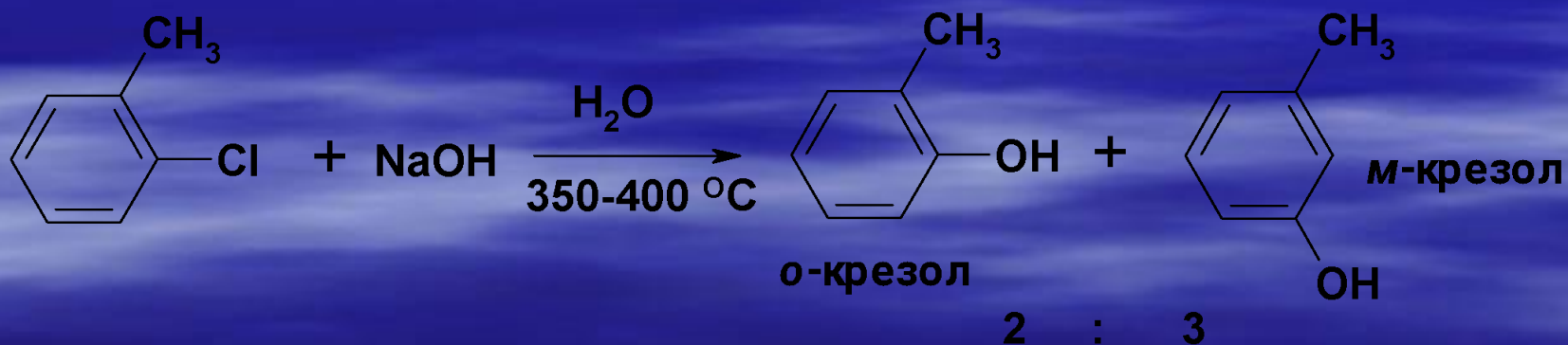
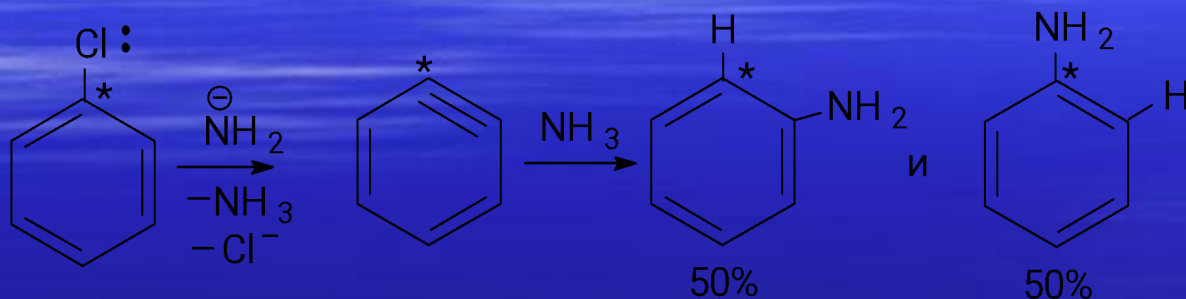


Новая связь
довольно слабая и
дегидробензол очень
реакционноспособен.

В дегидробензоле дополнительная связь образована между атомами углерода за счет бокового перекрывания sp^2 -орбиталей, эта связь мало взаимодействует с π -электронным облаком кольца

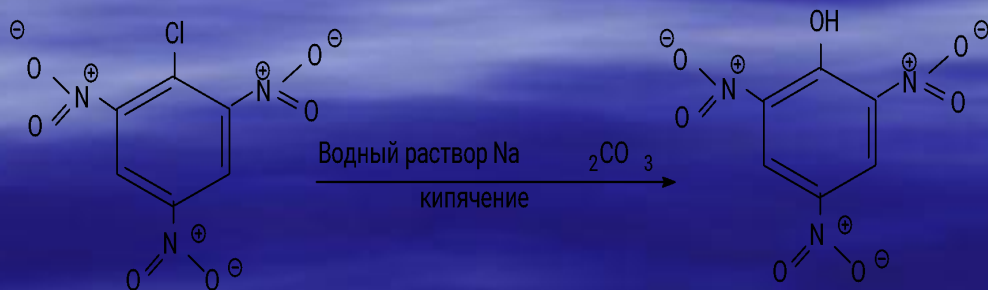
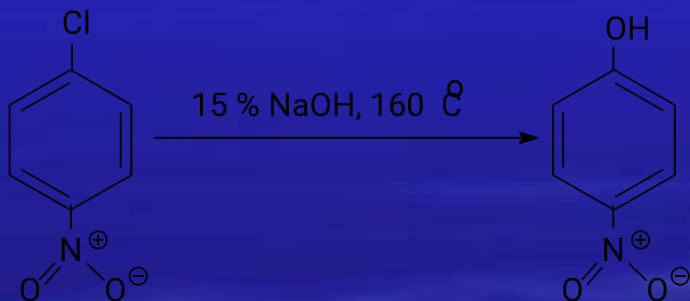
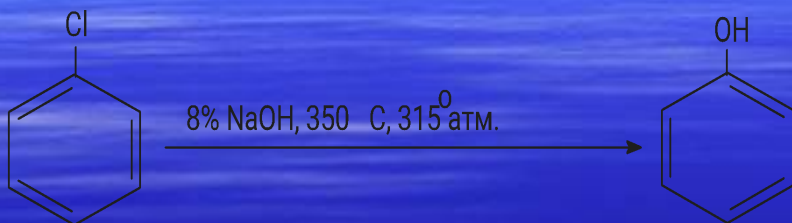
Галогенарены

Отщепление - присоединение



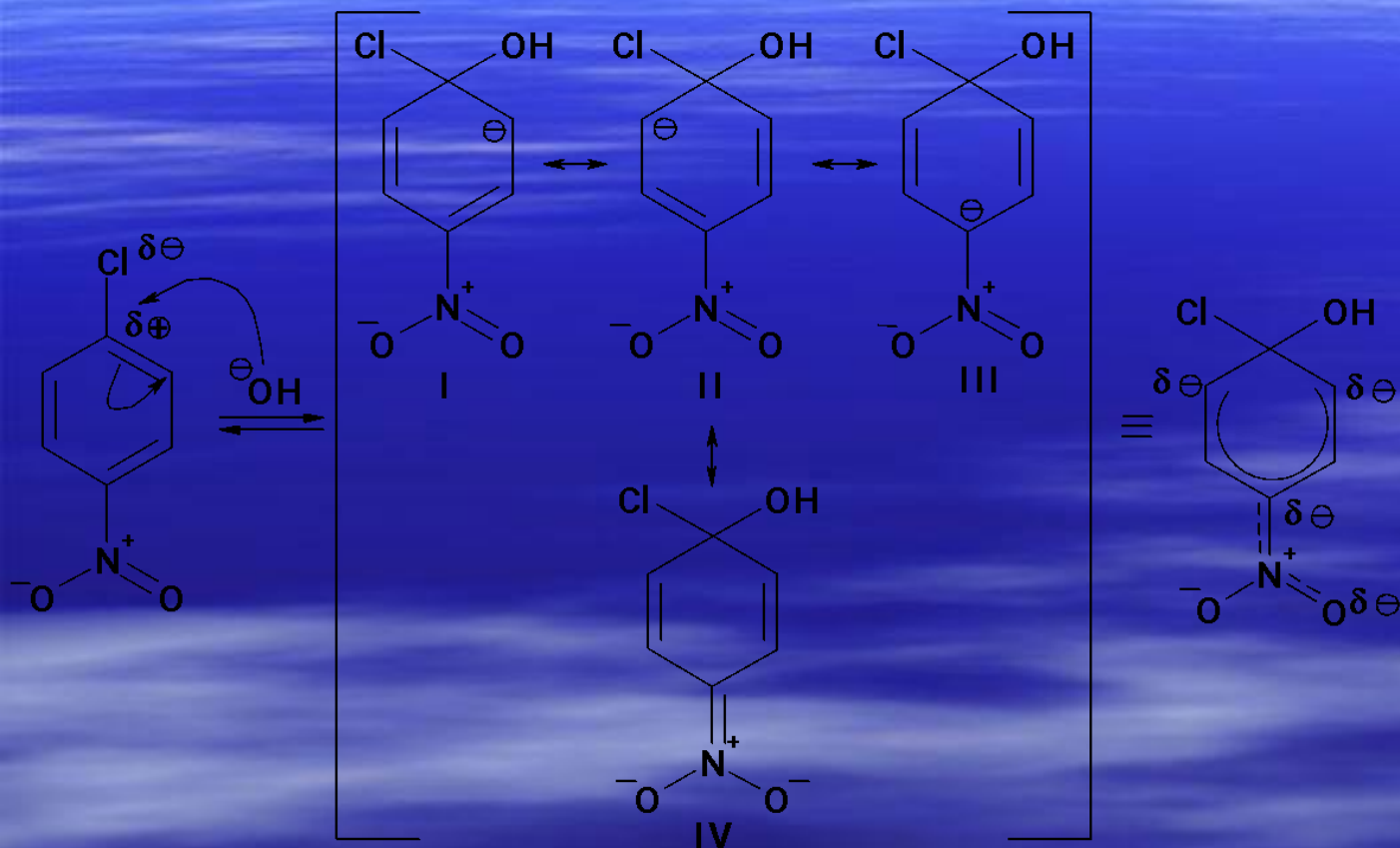
Галогенарены

Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2Ar



Механизм S_N2Ar

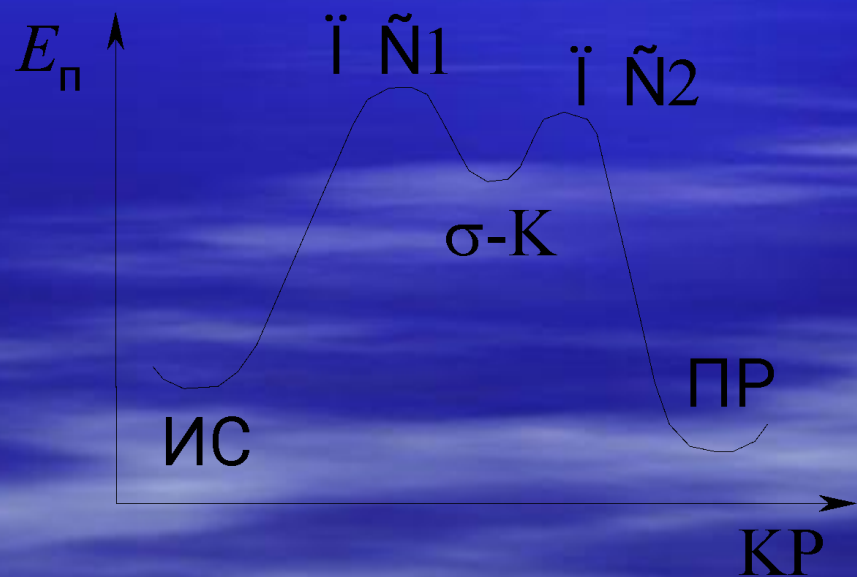
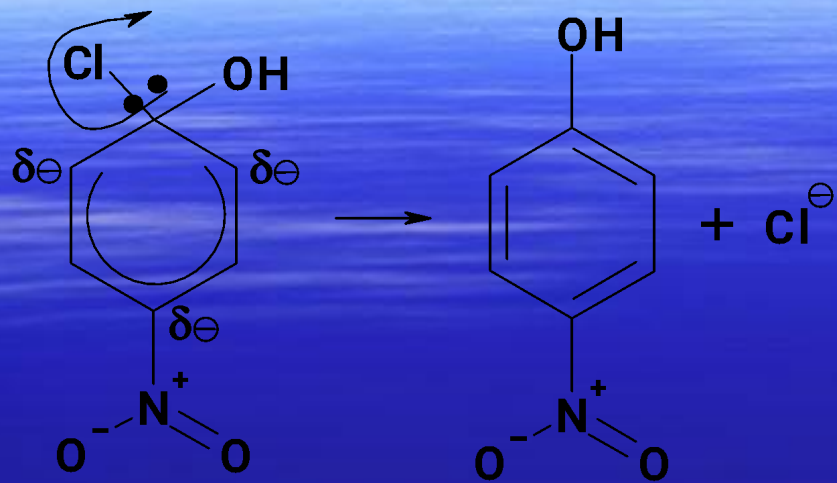
Первая стадия - медленная



Анионный σ -комплекс
(комплекс Мейзенгеймера)

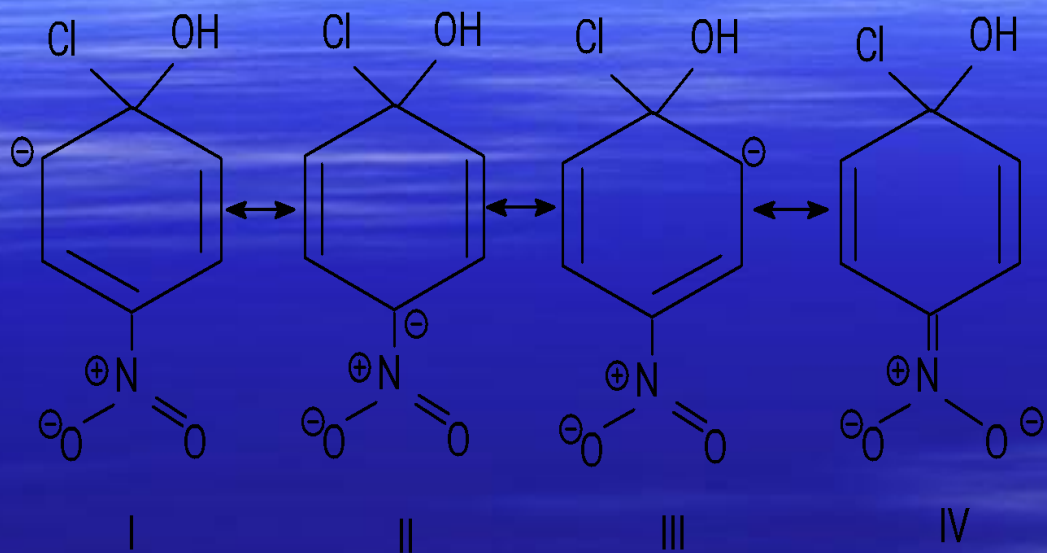
В карбанионе шесть электронов делокализованы на p -орбиталях пяти атомов углерода, находящихся в sp^2 -гибридном состоянии; избыточная электронная плотность распределена между углеродами в орто-, пара-положениях кольца (I, II и III структуры) и кислородом нитрогруппы (IV)

Вторая стадия - быстрая



Энергетическая диаграмма реакции S_NAr

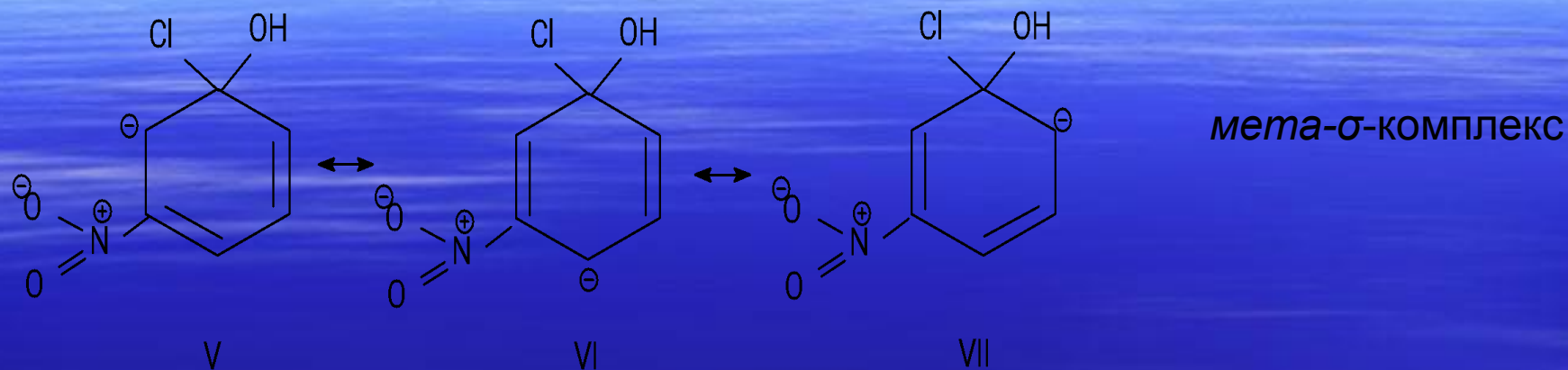
Ориентация при нуклеофильном замещении в ароматическом кольце



пара-σ-комплекс

Распределение электронов: В *пара-σ-комплекс* отрицательный заряд распределен между тремя атомами углерода (границные структуры I, II, III) и атомом кислорода нитрогруппы (структура IV).

Ориентация при нуклеофильном замещении в ароматическом кольце



В *мета-σ*-комплексе нитрогруппа не принимает участия в распределении отрицательного заряда, следовательно, в *мета-σ*-комплексе отрицательный заряд распределен в меньшей степени (структуры V, VI, VII), чем в *пара-σ*-комплексе, поэтому он образуется медленнее, чем *пара-σ*-комплекс.

В ориентации при нуклеофильном и электрофильном замещении в ароматическом ряду много общего: заместитель оказывает наиболее сильное влияние на скорость замещения, если он находится в орто- или пара-положениях к месту атаки, так как именно в этих положениях возникает максимальный заряд в промежуточном ионе.