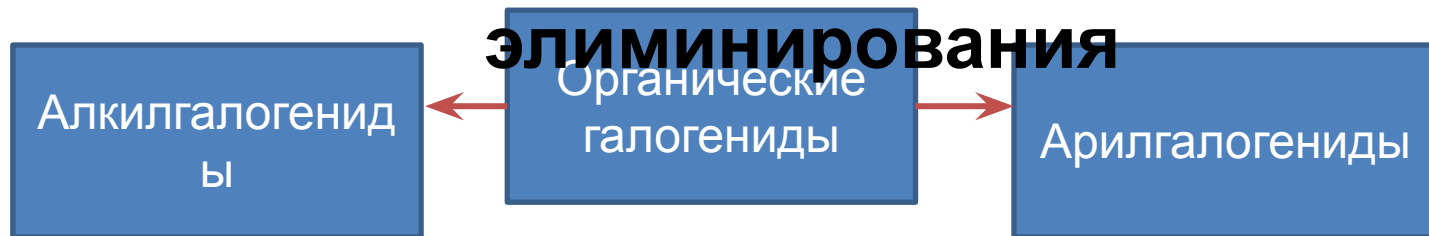


Органические галогениды.

Механизмы реакций нуклеофильного замещения и элиминирования



Типичные реакции с участием галогена:

SN

E

Механизмы

:

SN1, SN2

E1, E2

Типичные реакции с участием галогена:

SN

Механизмы

:

Ареновый

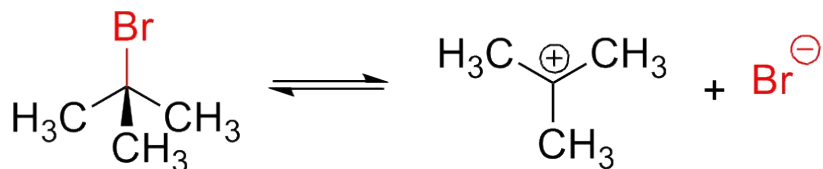
Ариновый

Типовые реакции алифатического нуклеофильного замещения с участием алкилгалогенидов

Название	Реакция
Гидролиз алкилгалогенидов	$R-X + HO^- \rightarrow R-OH + X^-$
Алкилирование алкилгалогенидами	$R-X + R'O^- \rightarrow ROR' + X^-$
	$R-X + R'S^- \rightarrow R-S-R' + X^-$
	$R-X + H_2S \rightarrow R-SH + HX$
Алкилирование аминов	$R-X + R'NH_2 \rightarrow R-NHR' + HX$
	$R-X + NH_3 \rightarrow R-NH_2 + HX$
Реакции с участием ацетиленовой группы	$RX + R'-C \equiv C^- \rightarrow R'-C \equiv C-R + X^-$

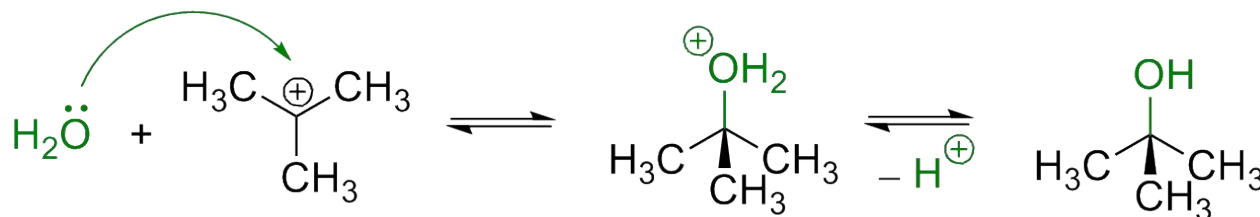
Механизм реакции S_N1

(реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения)
(*substitution nucleophilic monomolecular*)



Стадия 1:

Ионизация субстрата, с образованием карбокатиона (медленная стадия):



Стадия 2:

Нуклеофильная атака карбокатиона (быстрая стадия):

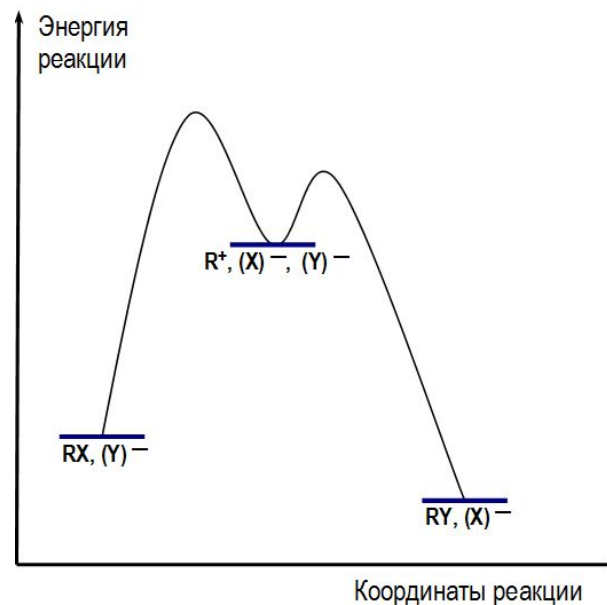
Стадия 1: $\text{R}-\text{X} \rightarrow \text{R}^+ +$

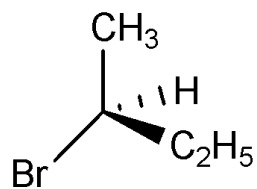
X^-

Стадия 2: $\text{R}^+ + \text{Y}^- \rightarrow$

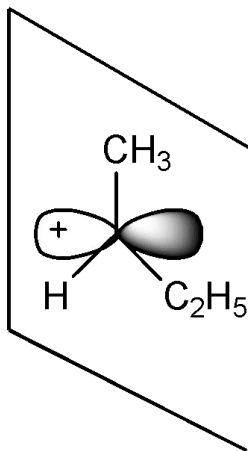
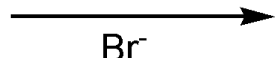
$\text{R}-\text{Y}$

Скорость реакции = $k \times [\text{RX}]$

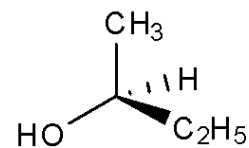
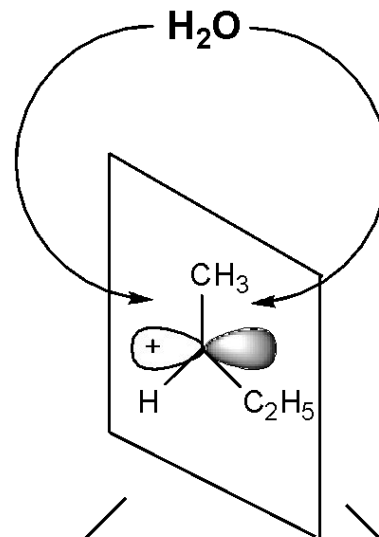




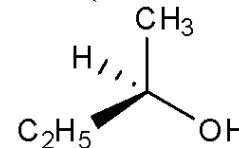
D(+)-2-Бромбутан
Молекула хиральна



Карбкатион плоский
Ахирален



D(+)-2-Бутанол



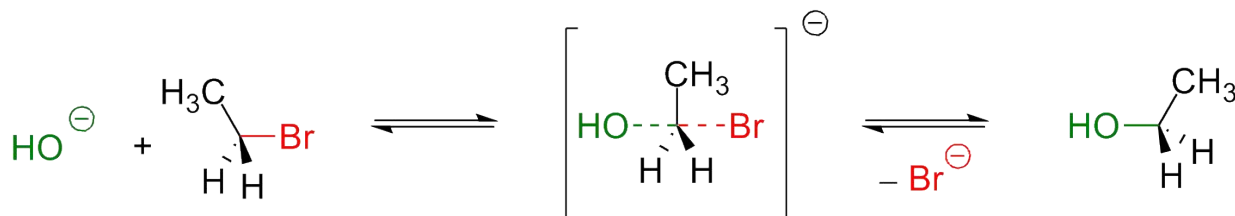
L(-)-2-бутанол

Эквимолекулярная смесь - рацемат
оптически неактивна

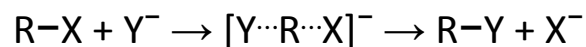
Механизм реакции S_N2

реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

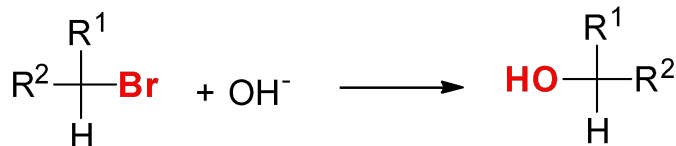
(*substitution nucleophilic bimolecular*)



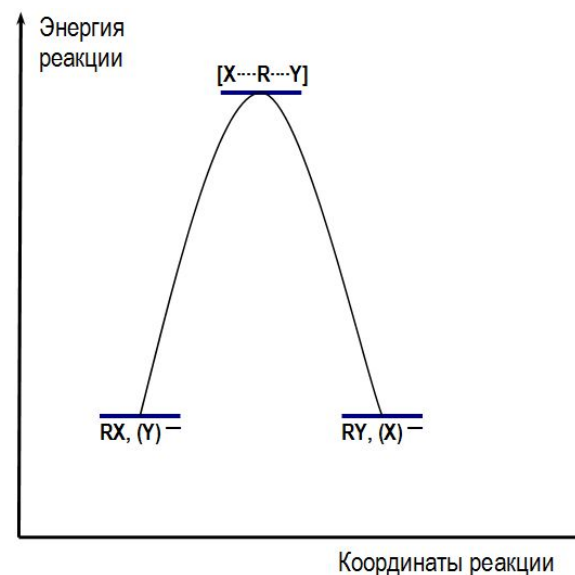
Одна стадия:
Атака нуклеофила и
отщепление
уходящей группы
происходит
одновременно,
интермедиат не
образуется



Скорость реакции = $k \times [\text{RX}] \times [\text{Y}]$



В реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения атакующий нуклеофил стехиометрически инвертирует молекулу, в которой он замещает уходящую группу

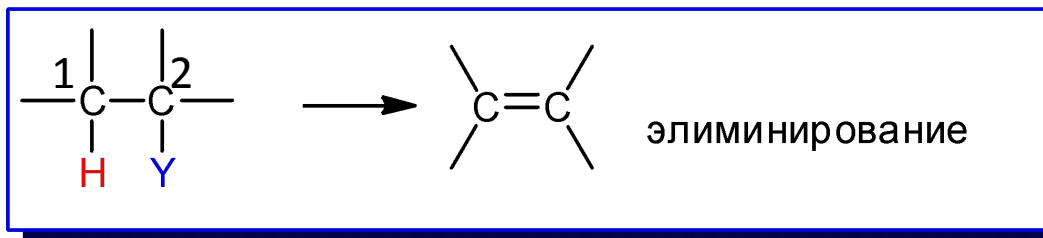


Сравнительный фактор	S_N1	S_N2
Скорость реакции	$k \times [RX]$	$k \times [RX] \times [Y]$
Сtereoхимический результат	рацемизация	инверсия
Предпочтительный растворитель	полярный протонный	полярный апротонный

Влияние структуры субстрата на скорость реакции

CH_3-X	реакция не идёт	очень хорошо
$R-CH_2-X$	реакция не идёт	хорошо
R_2CH-X	реакция идёт	реакция идёт
R_3C-X	очень хорошо	реакция не идёт
$R-CH=CH-CH_2-X$	реакция идёт	хорошо
$C_6H_5-CH_2-X$	реакция идёт	хорошо
$R-CO-CH_2-X$	реакция не идёт	отлично
$R-O-CH_2-X$	отлично	хорошо
R_2N-CH_2-X	отлично	хорошо

1,2-Элиминирование (Механизмы E1 и E2)



Если XY:

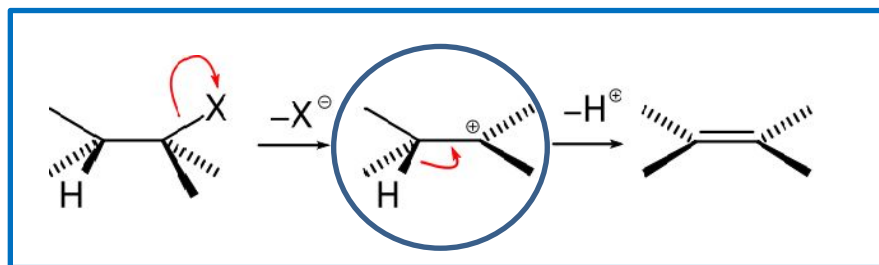
$\text{HNaI} \longrightarrow$
дегидрогалогенирование

H Нейтральная молекула $\longrightarrow$
расщепление ониевых солей

$\text{HOH} \longrightarrow$
дегидратация

Уходящая
группа

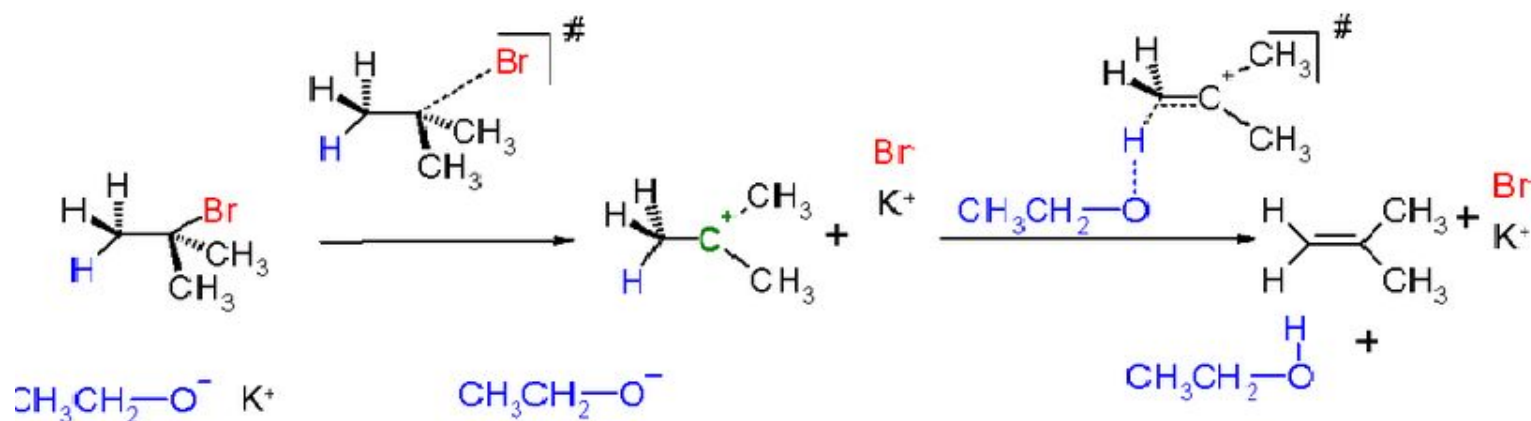
Механизм E1 (мономолекулярное элиминирование)



Скорость реакции = $k \times [RX]$

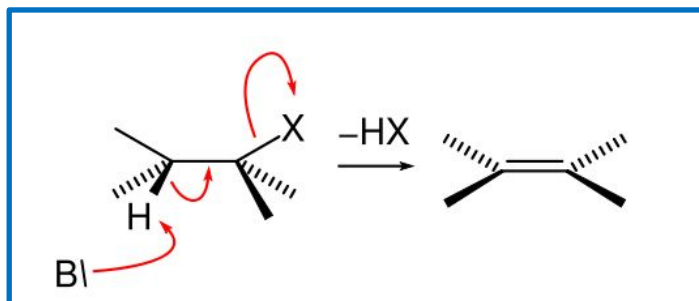
Лимитирующая стадия –
образование
карбокатиона

Возможны
перегруппировки
карбокатиона

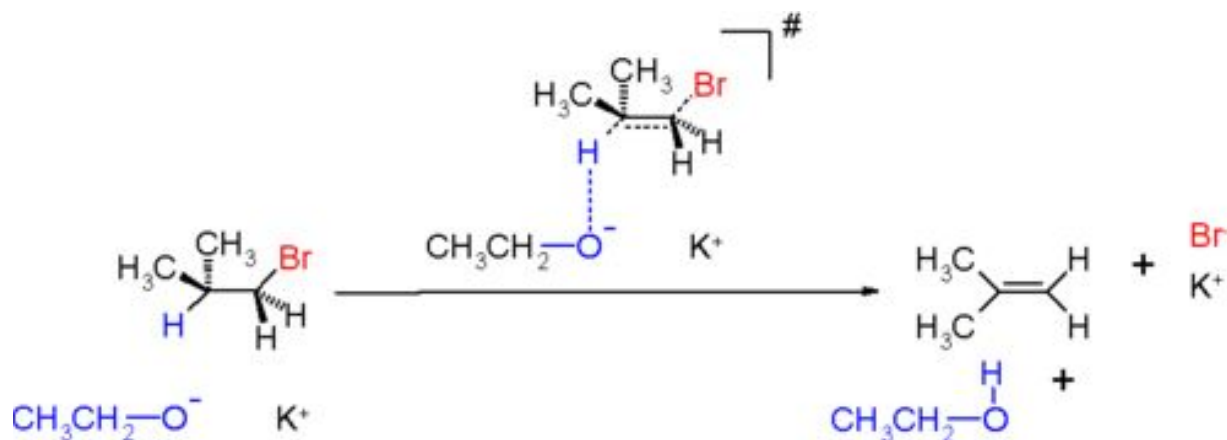


Механизм E2

(бимолекулярное элиминирование)



Скорость реакции = $k \times [RX] \times [B]$



Стереoeлектронные ограничения E2:

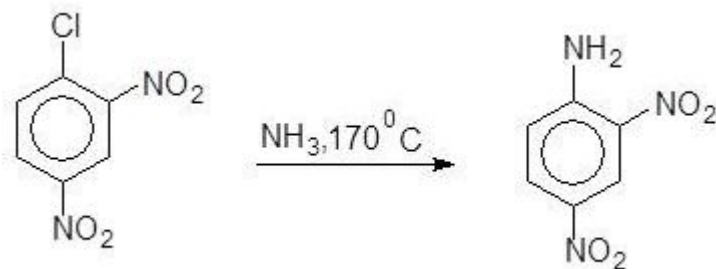
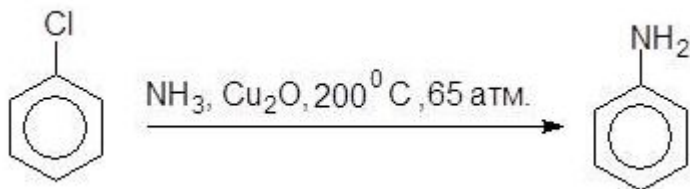
Связи, разрывающиеся в активированном комплексе E2 должны быть в транс-положении по отношению друг к другу

- Реакции замещения и элиминирования являются конкурирующими ($SN1/E1$ и $SN2/E2$), поскольку протекают через одно и то же переходное состояние

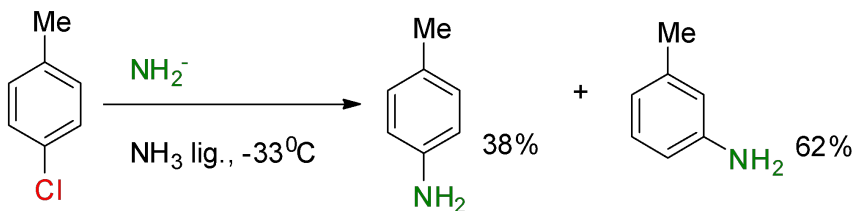
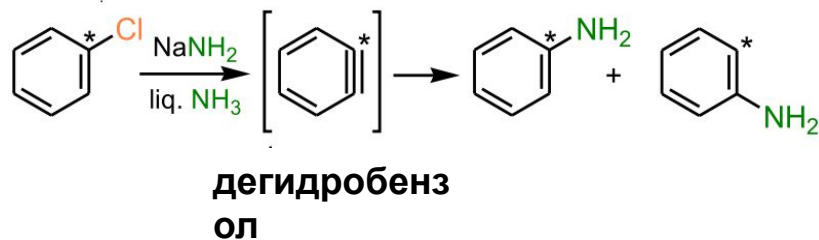
Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

Типичные реакции арилгалогенидов	
	$\text{ArX} + \text{HO}^- \rightarrow \text{ArOH} + \text{X}^-$
Получение фенолов	
	$\text{ArX} + \text{RO}^- \rightarrow \text{ArOR} + \text{X}^-$
Получение простых эфиров	
	$\text{ArBr} + \text{HNR}_2 \rightarrow \text{ArNR}_2 + \text{HBr}$
Получение замещенных аминов	

Реакции нуклеофильного замещения арилгалогенидов



Ариновый механизм



Ареновый механизм ($S_N\text{Ar}$) (substitution nucleophilic aromatic)

