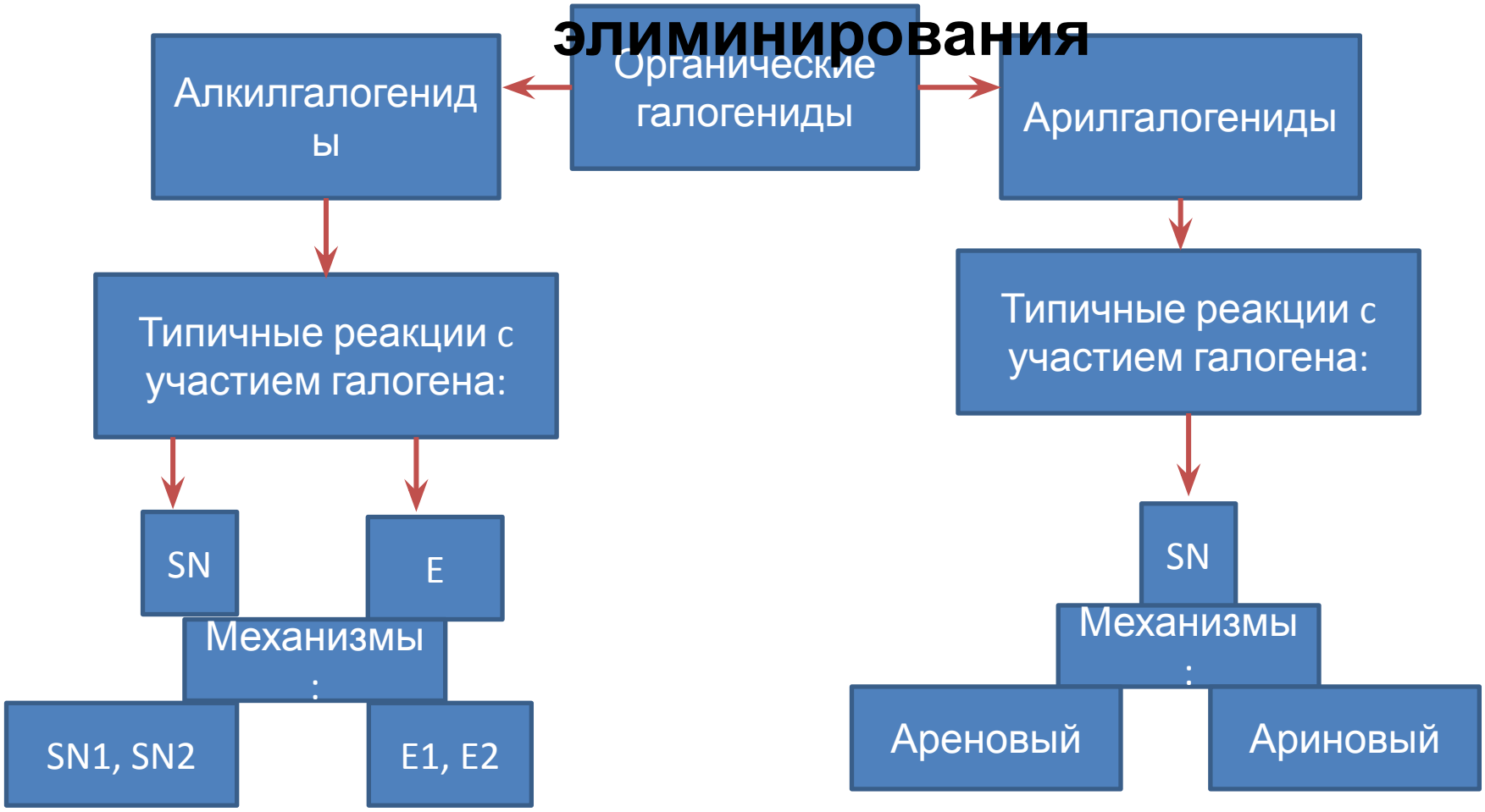
Органические галогениды. Механизмы реакций нуклеофильного замещения и элиминирования



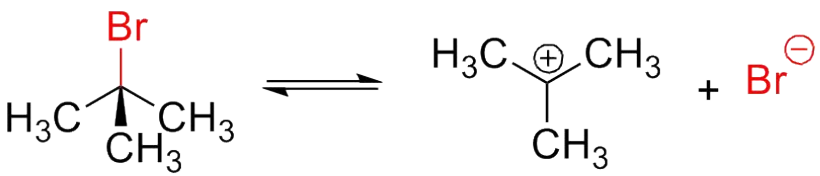
Типовые реакции алифатического нуклеофильного замещения с участием алкилгалогенидов

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	$RX + R'–C{\equiv}C^- \rightarrow R'–C{\equiv}C–R + X^-$

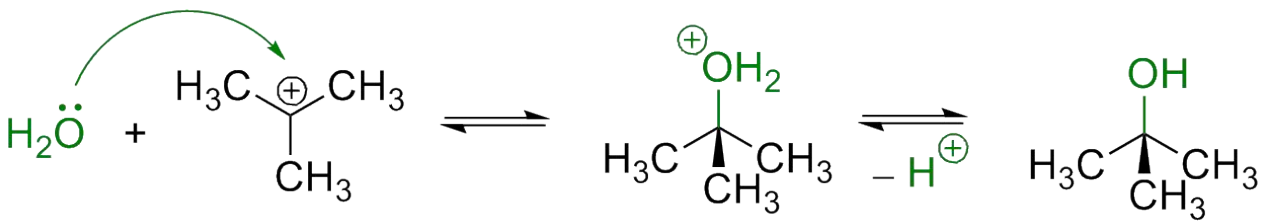
Механизм реакции S_N1

(реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения)

(*substitution nucleophilic monomolecular*)



<u>Стадия 1:</u>
Ионизация субстрата, с образованием карбокатиона (медленная стадия):

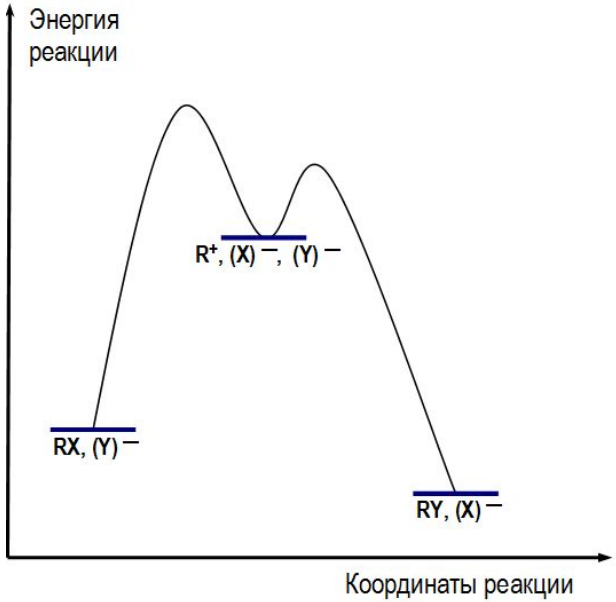


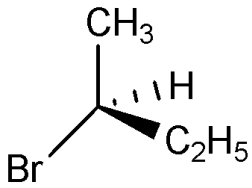
<u>Стадия 2:</u>
Нуклеофильная атака карбкатиона (быстрая стадия):

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

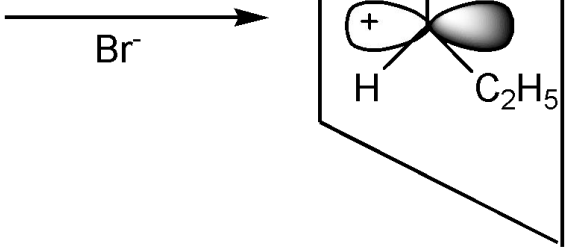
Стадия 2: $R^{+} + Y^{-} \rightarrow R{-}Y$

Скорость реакции = k × [RX]

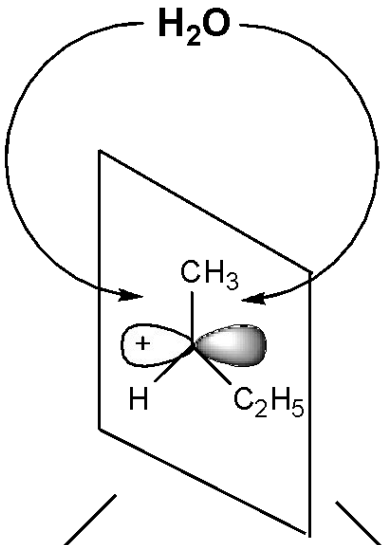


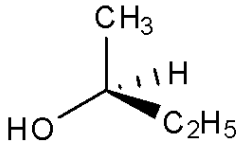


D(+)-2-Бромбутан
Молекула хиральна

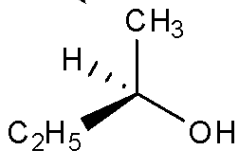


Карбкатион плоский
Ахирален





D(+)-2-Бутанол



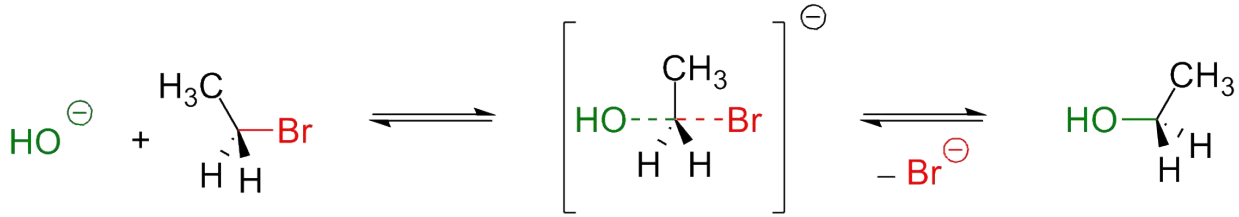
L(-)-2-бутанол

Эквимолекулярная смесь - рацемат
оптически неактивна

Механизм реакции S_N2

реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

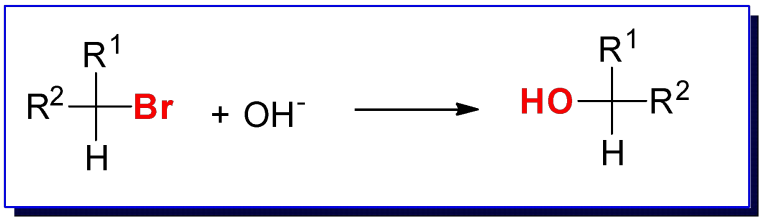
(*substitution nucleophilic bimolecular)*



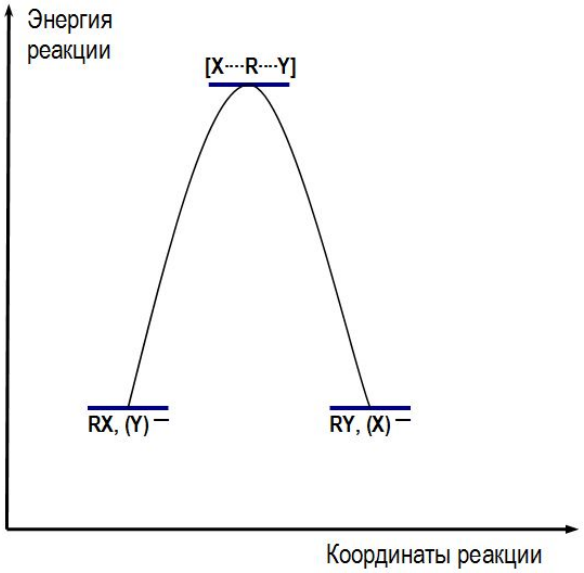
<u>Одна стадия:</u>
Атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно, интермедиат не образуется

$R{-}X + Y^- \rightarrow [Y{\cdots}R{\cdots}X]^- \rightarrow R{-}Y + X^-$

Скорость реакции = k × [RX] × [Y]

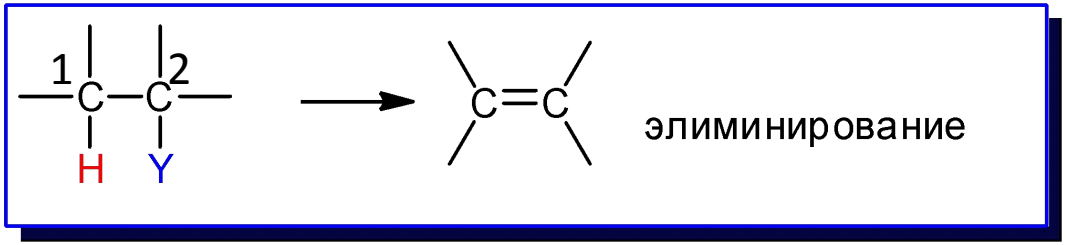


В реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения атакующий нуклеофил стехиометрически инвертирует молекулу, в которой он замещает уходящую группу



Сравнительный фактор	S_N1	S_N2
Скорость реакции	k × [RX]	k × [RX] × [Y]
Стереохимический 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:

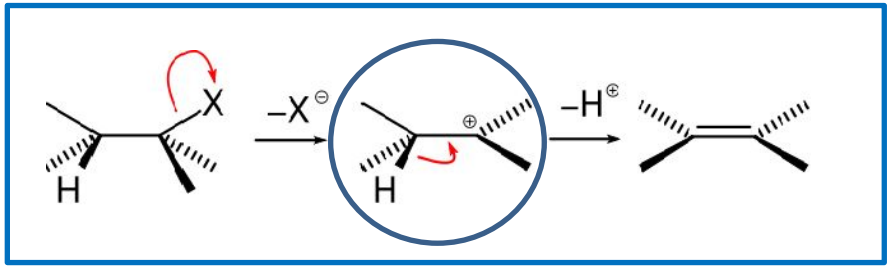
HHal → **дегидрогалогенирование**

H Нейтральная молекула → **расщепление ониевых солей**

HOH → **дегидратация**

Уходящая группа

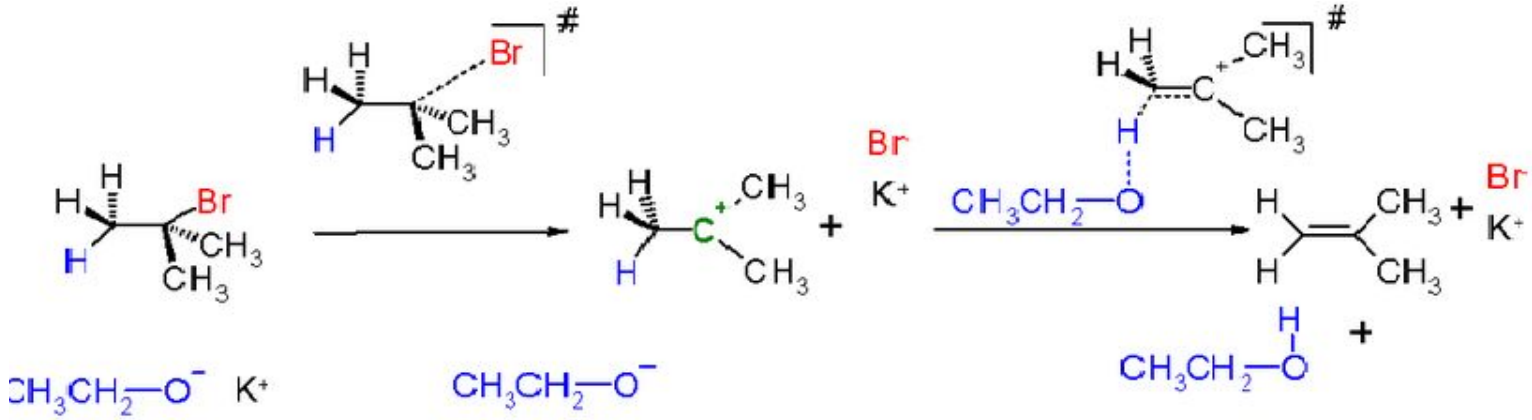
Механизм E1
(мономолекулярное элиминирование)



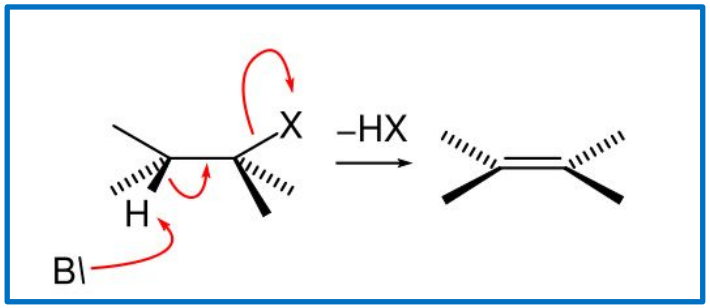
Скорость реакции = k × [RX]

Лимитирующая стадия – образование карбокатиона

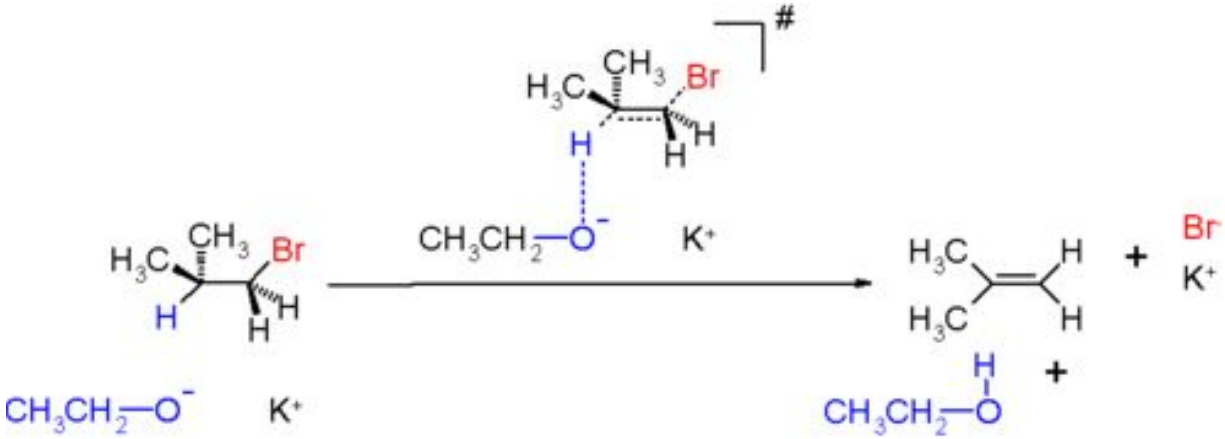
Возможны перегруппировки карбокатиона



Механизм E2
(бимолекулярное элиминирование)



Скорость реакции = k × [RX] × [B]



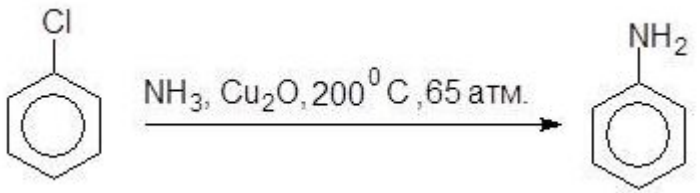
Стереоэлектронные ограничения E2:
Связи, разрывающиеся в активированном комплексе E2 должны быть в транс-положении по отношению друг к другу

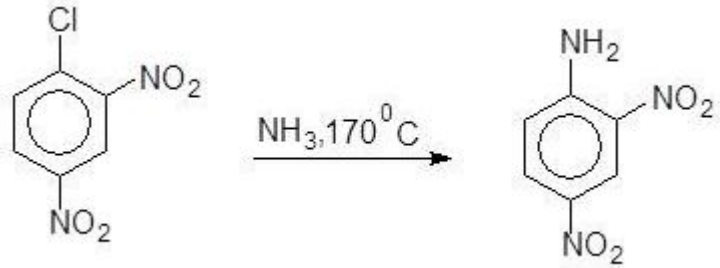
- Реакции замещения и элиминирования являются конкурирующими (SN1/E1 и SN2/E2), поскольку протекают через одно и то же переходное состояние

Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

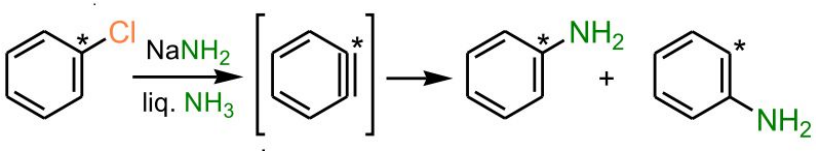
Типичные реакции арилгалогенидов	$ArX + HO^- \rightarrow ArOH + X^-$
Получение фенолов	$ArX + RO^- \rightarrow ArOR + X^-$
Получение простых эфиров	$ArBr + HNR_2 \rightarrow ArNR_2 + HBr$
Получение замещенных аминов	

Реакции нуклеофильного замещения арилгалогенидов

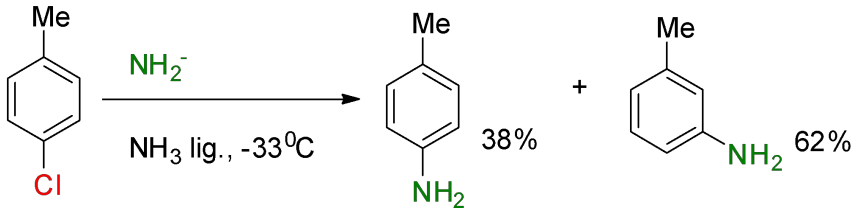


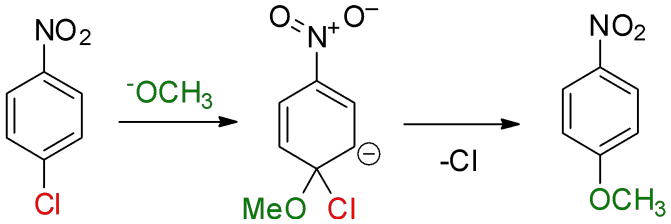
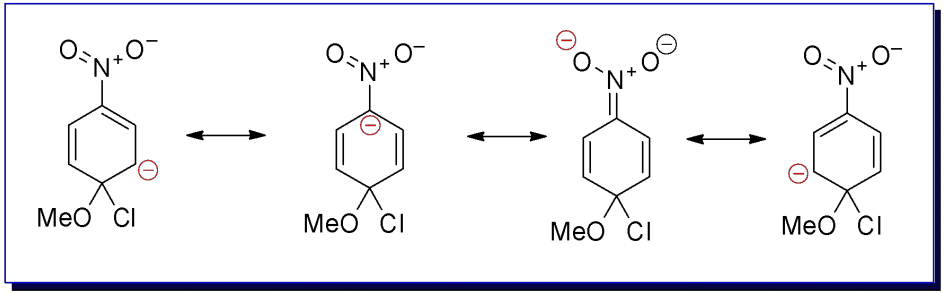


Ариновый механизм



дегидробензол



Ареновый механизм (S_NAr)

(*substitution nucleophilic aromatic*)