



**НАО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ»**

ЛЕКЦИЯ 2
«Типы химических реакций в органической химии»

Лектор: к.х.н., ассоц.проф. Дюсебаева М.А

Алматы, 2020



Монофункциональные производные углеводов

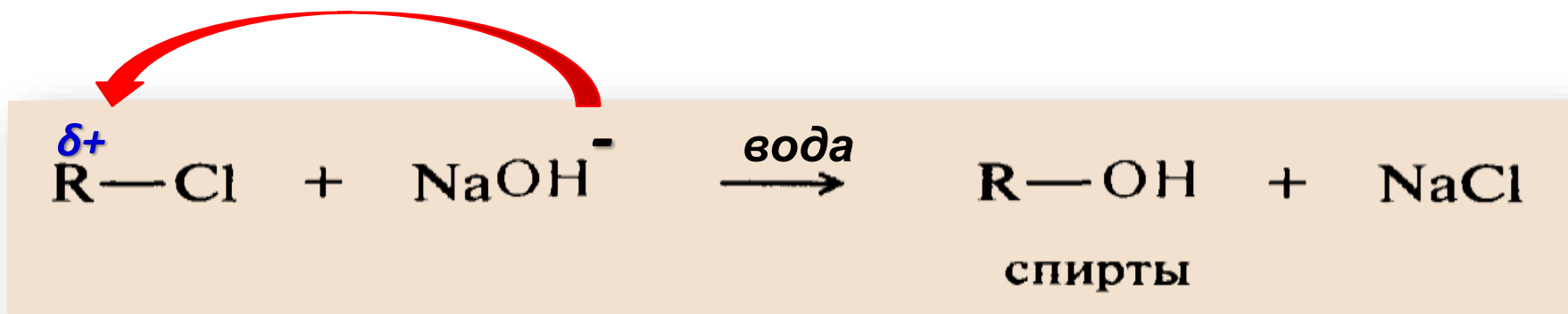


Реакционные центры в спиртах, тиолах, аминах и галогенопроизводных



Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

Нуклеофильность - способность к взаимодействию с атомом С, несущим частичный или полный + заряд, т. е. сродство к углероду.

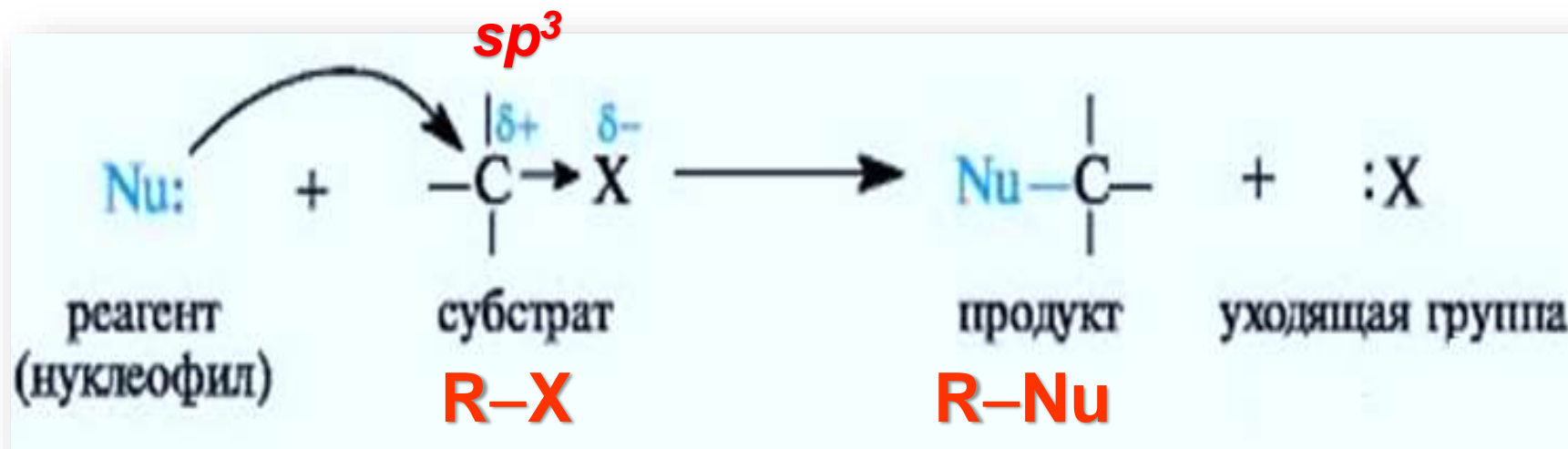




Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения, S_N

$C\ sp^3$

(от англ. substitution nucleophilic)



*алкилирование
нуклеофила*

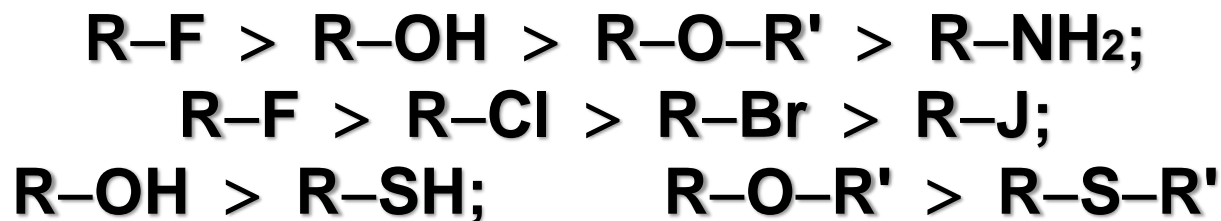




Прогнозирование результата реакции:

1. Связь в молекуле $R-X$ (субстрат) должна быть достаточно поляризована в сторону X .

Реакционная способность производных алифатического ряда :



$\delta+$



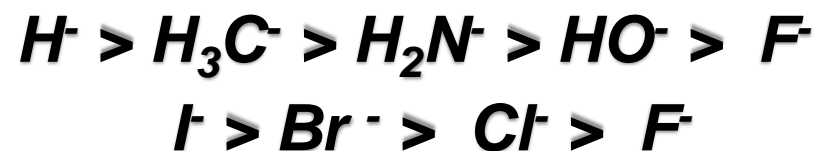


2. Оценочные критерии нуклеофильности:

- нуклеофильность заряженного нуклеофила выше, чем соответствующей нейтральной молекулы:



- анионы тем более нуклеофильны, чем менее ЭО атом, несущий - заряд и чем больше размер атома:



δ^+





3. Замещаемый **X** по нуклеофильности должен уступать атакующему **Nu**

- *чем больше размер атома, тем выше нуклеофильность его аниона:*



качество уходящих групп

Хорошие уходящие группы (ХУГ) - галогенид-ионы.

Плохие уходящие группы (ПУГ) - сильные основания HO^- , RO^- и NH_2^- .

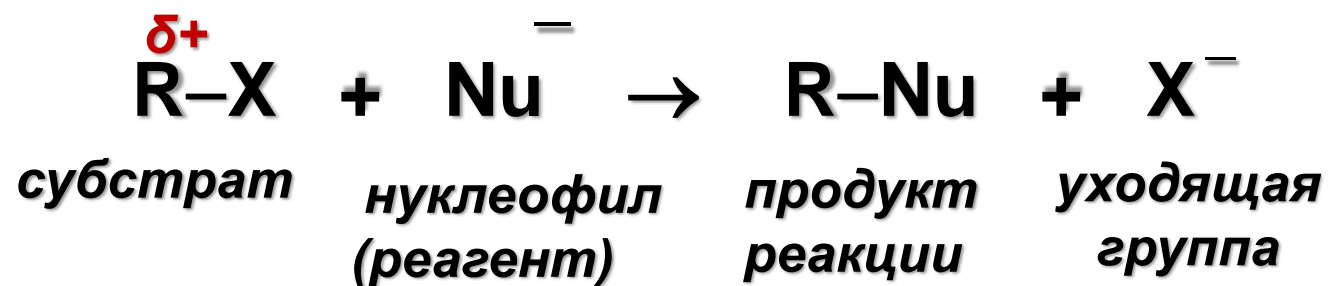
δ^+





Бимолекулярное нуклеофильное замещение,
SN2 :

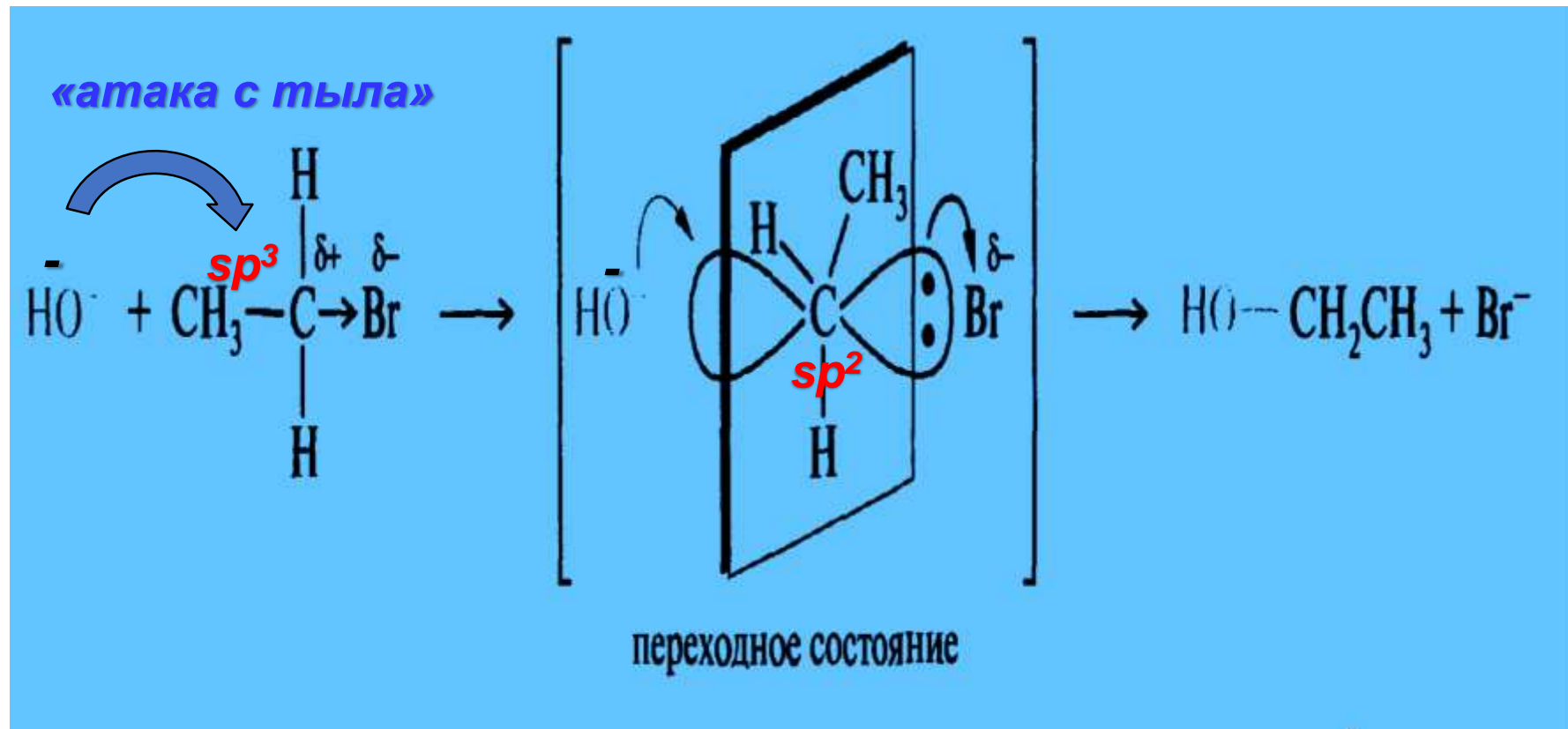
**согласованный , синхронный механизм
(ассоциативный).**



1. Кинетический признак

$$\bullet v = k \cdot [\text{RX}] \cdot [\text{Nu}]^-$$

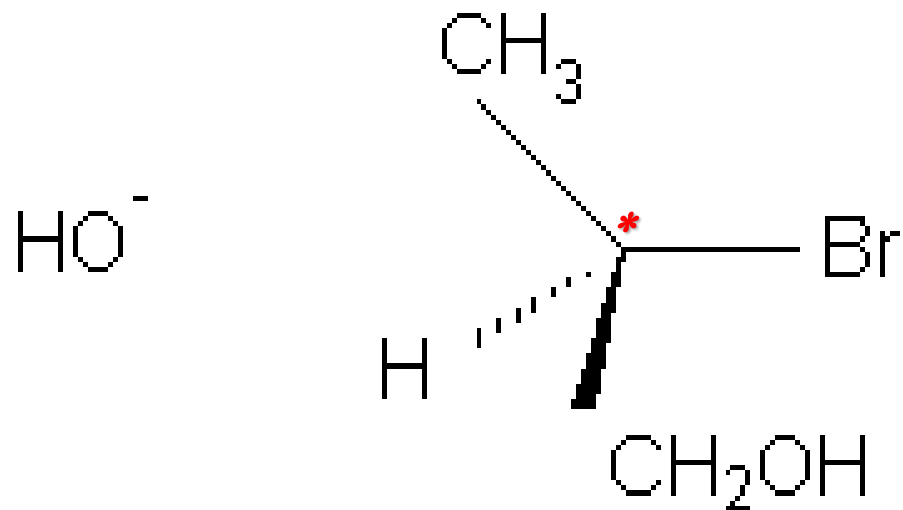
скорость реакции





2. Стереохимия реакции S_N2

**«ПОЛНОЕ ОБРАЩЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ»,
«ВАЛЬДЕНОВСКОЕ ОБРАЩЕНИЕ»**



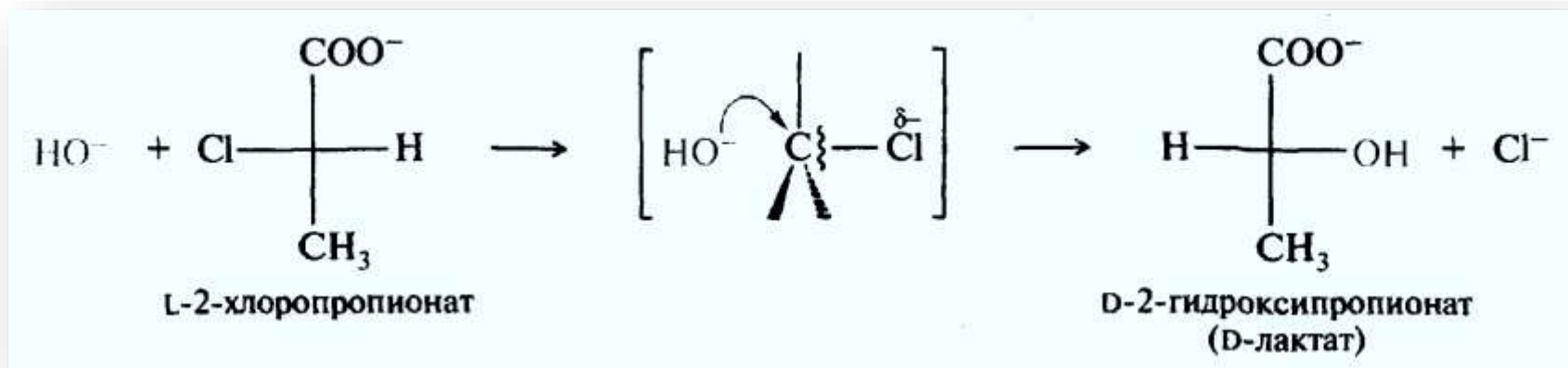


**Вальден
Павел Иванович –**
известный русский,
латышский, немецкий
химик, ординарный
академик Императорской
Академии Наук.

1863-1957

1895 г. «Вальденовское обращение»



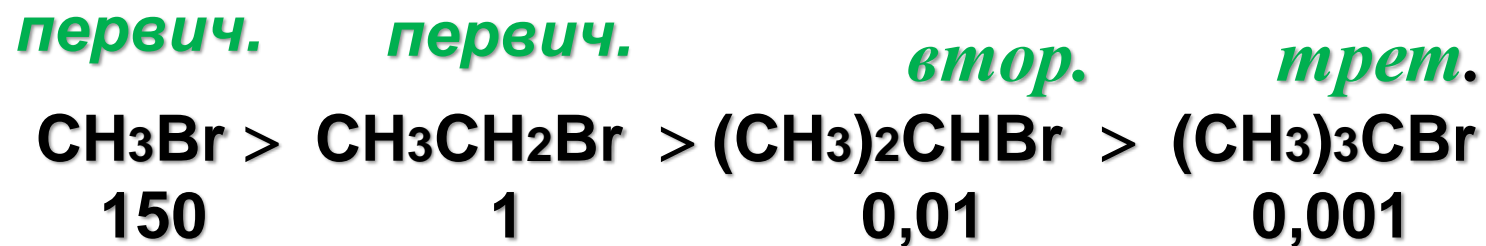


«ПОЛНОЕ ОБРАЩЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ»



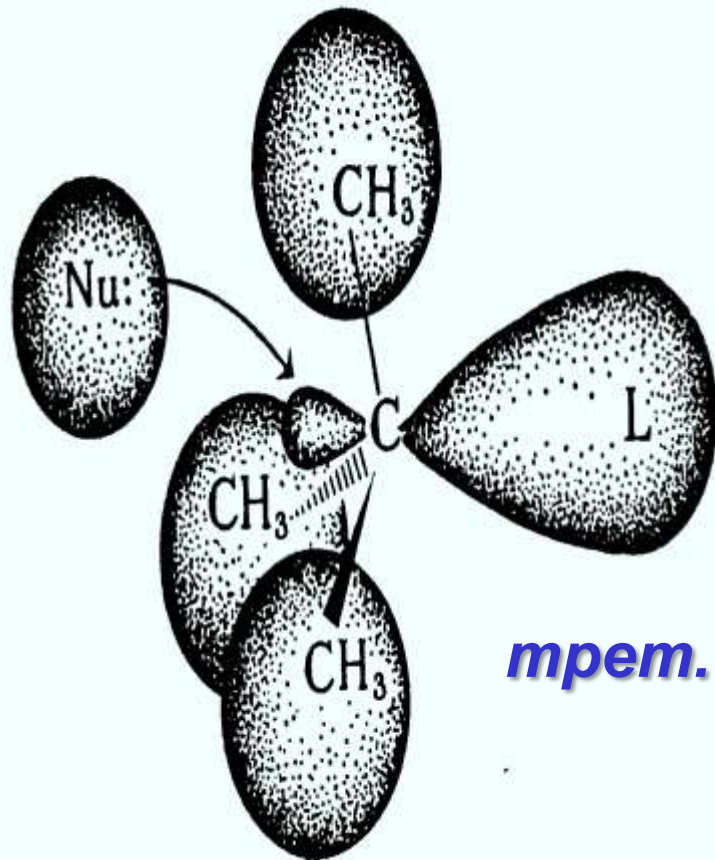
3. Влияние степени замещения реакционного центра

Относительные скорости реакции S_N2 :



Субстраты CH_3X и RCH_2X

первич. галогеналканы



стерические препятствия S_N2 -реакции

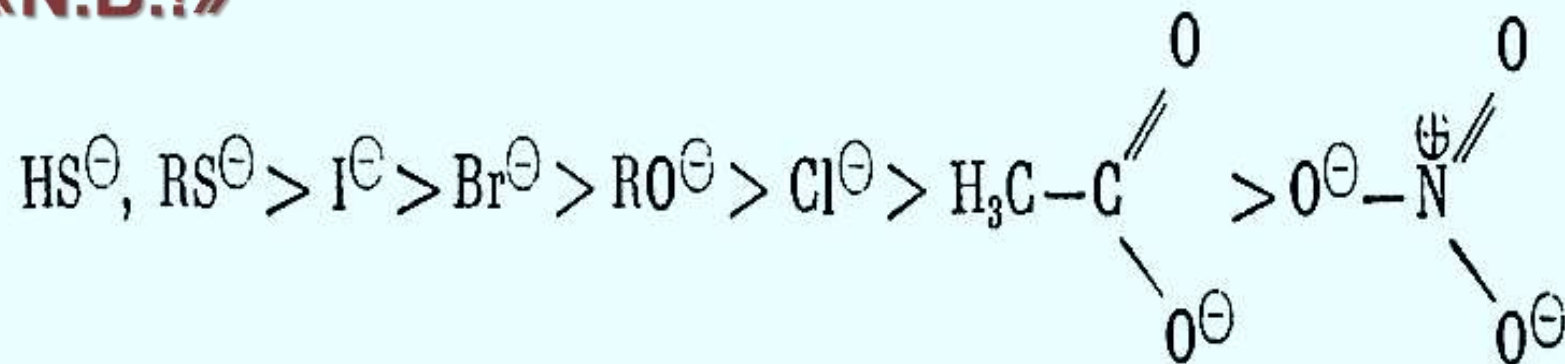
трет. галогеналкан



4. Нуклеофильная реакционная способность реагента

Общий порядок реакционной способности нуклеофилов

«N.B.!»



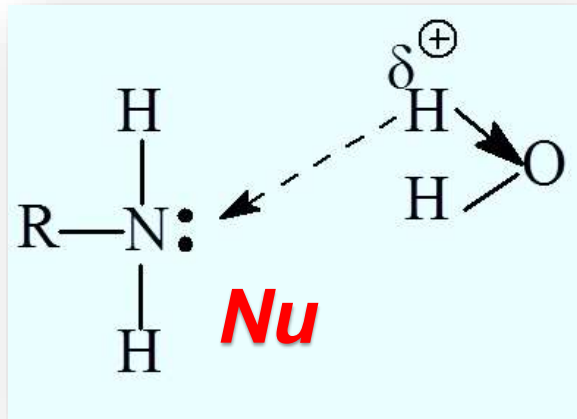
меркаптид > иодид > бромид > алкоксид > хлорид > ацетат > нитрат

Важна сила нуклеофильного реагента!



• 5. Влияние растворителя.

- Чем полярнее растворитель, тем менее вероятно протекание реакции по механизму S_N2



**Нужен
неполярный
растворитель!**

**Сольватация анионов и молекул с
неподелёнными электронными парами
понижает их нуклеофильность и
реакционную способность**



6. Уходящая группа

Замещаемый \bar{X} по нуклеофильности должен уступить атакующему Nu^-

- *чем больше размер атома, тем выше нуклеофильность его аниона:*



качество уходящих групп



Уменьшение способности к замещению в реакциях S_N



ХУГ- наиболее слабые основания (галогенид-ионы);

ПУГ – сильные основания (OH^- , RO^- , NH_2^-)



Преобразование ПУГ в ХУГ

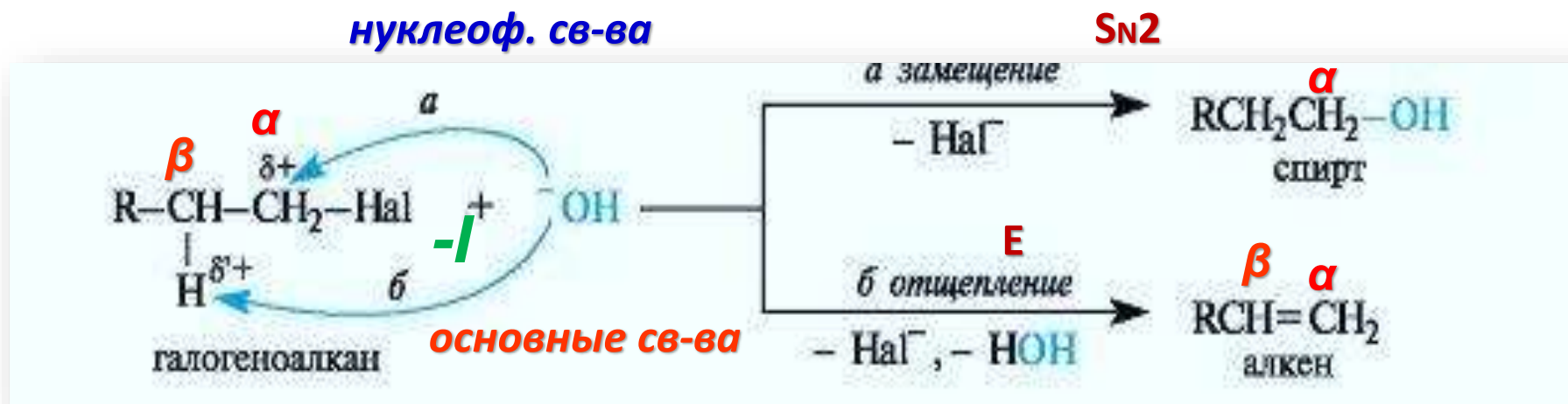


ПУГ

ХУГ



Реакции элиминирования – конкурирующая реакция



СН-
кислотный
центр



Мономолекулярное нуклеофильное замещение,

S_N1

(асинхронный механизм, диссоциативный).



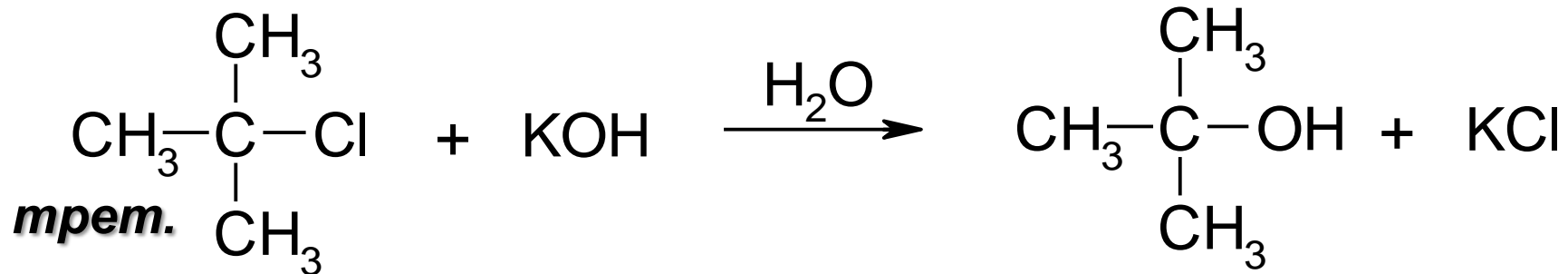
1. Кинетический признак

$$v = k \cdot [RX],$$

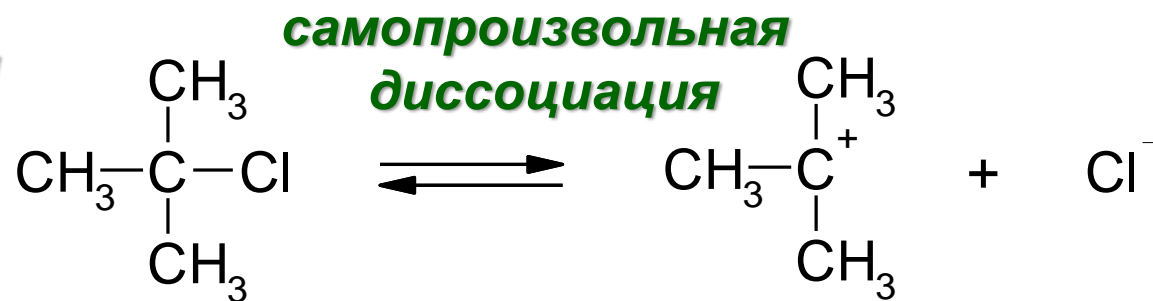


Реакции трет.алкилгалогенидов

S_N1

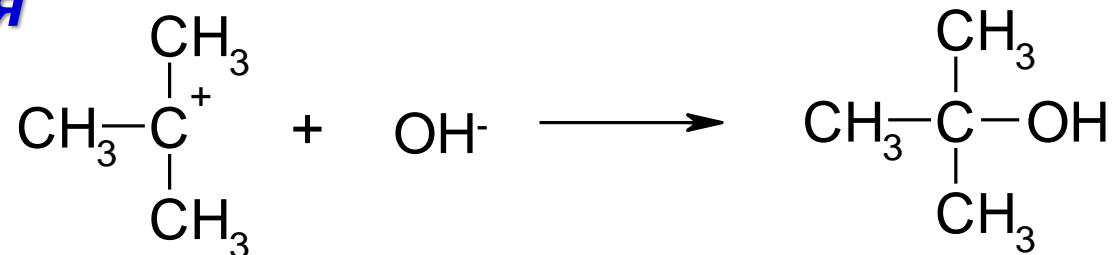


1 стадия



2 стадия

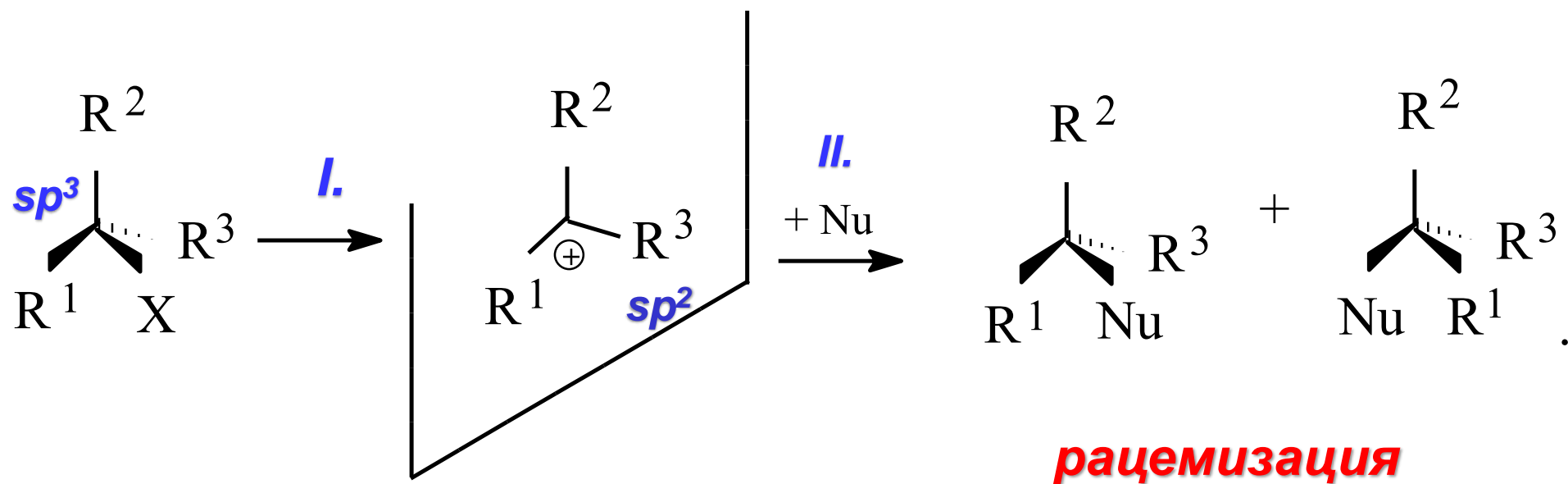
медленная стадия

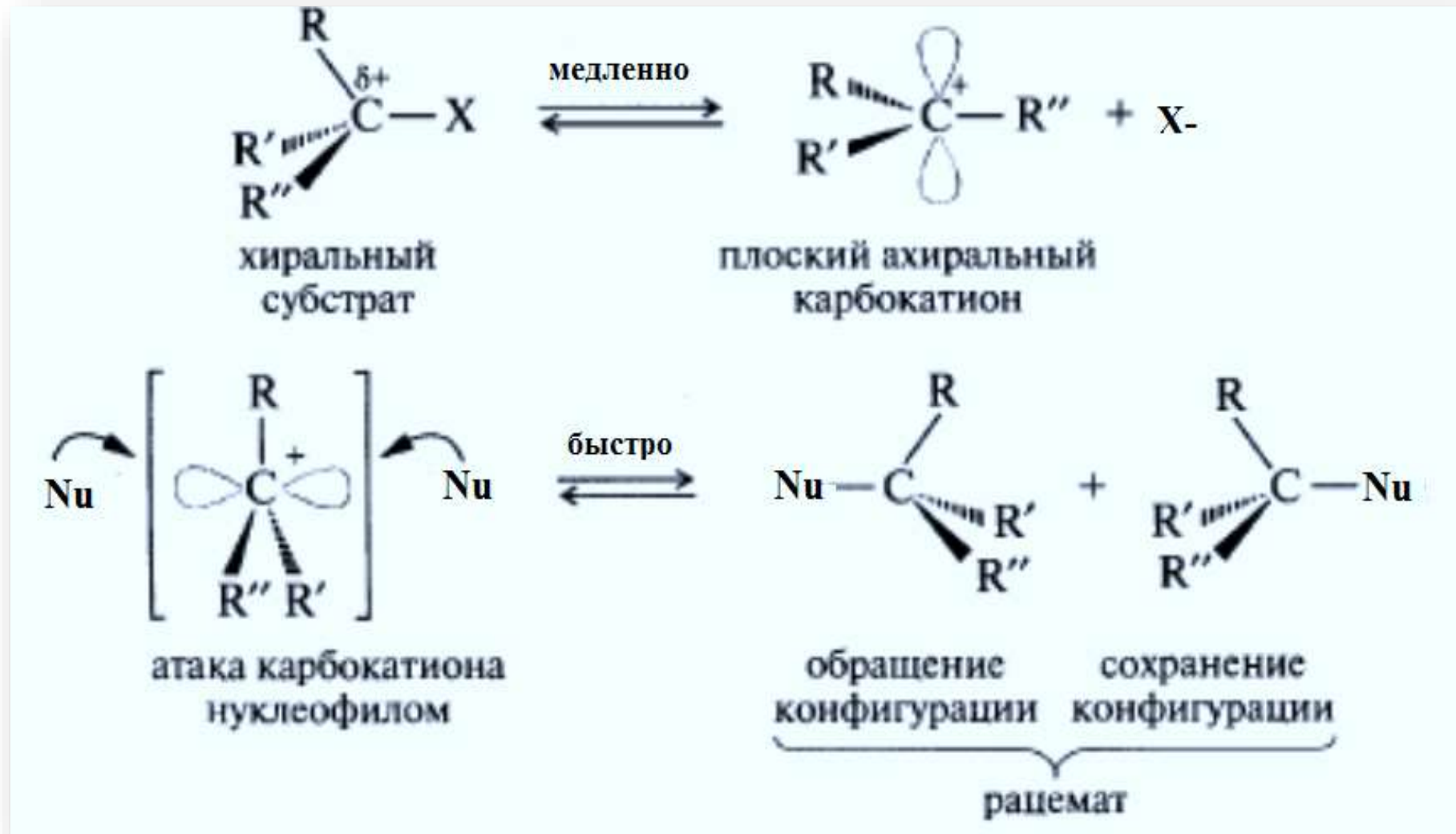




2. Стереохимия реакции S_N1

Стереохимический признак

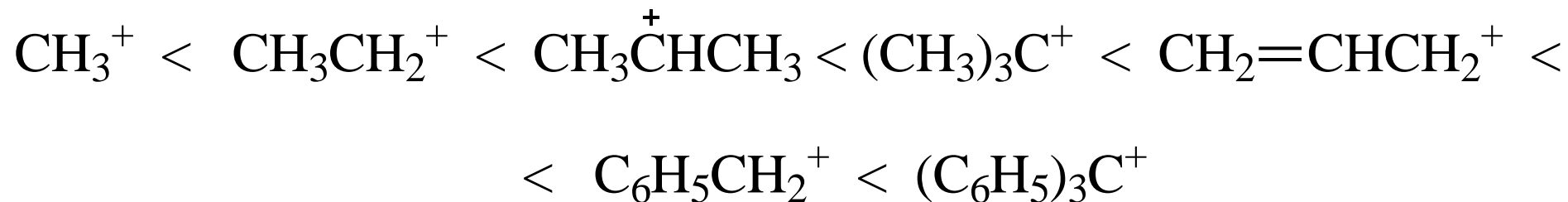






3. Влияние R-

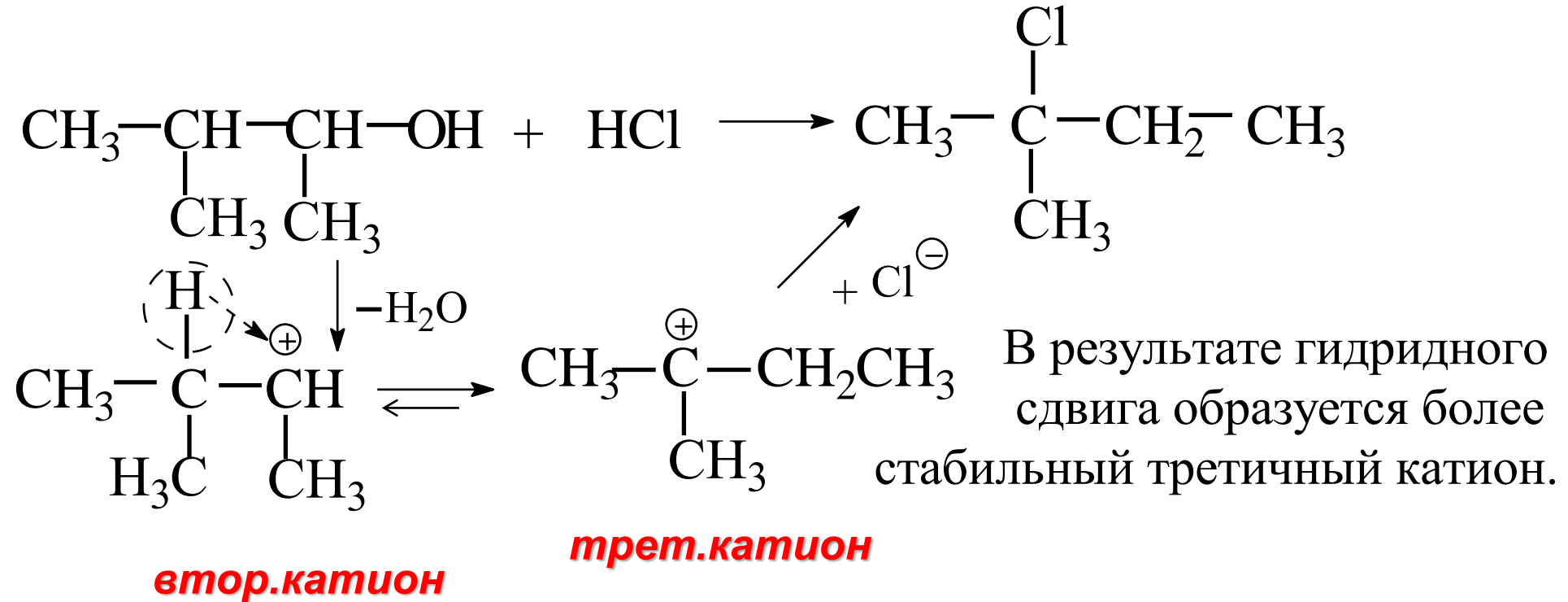
стабильность возникающего карбкатиона



*(возможность перегруппировок) **R**⁺*

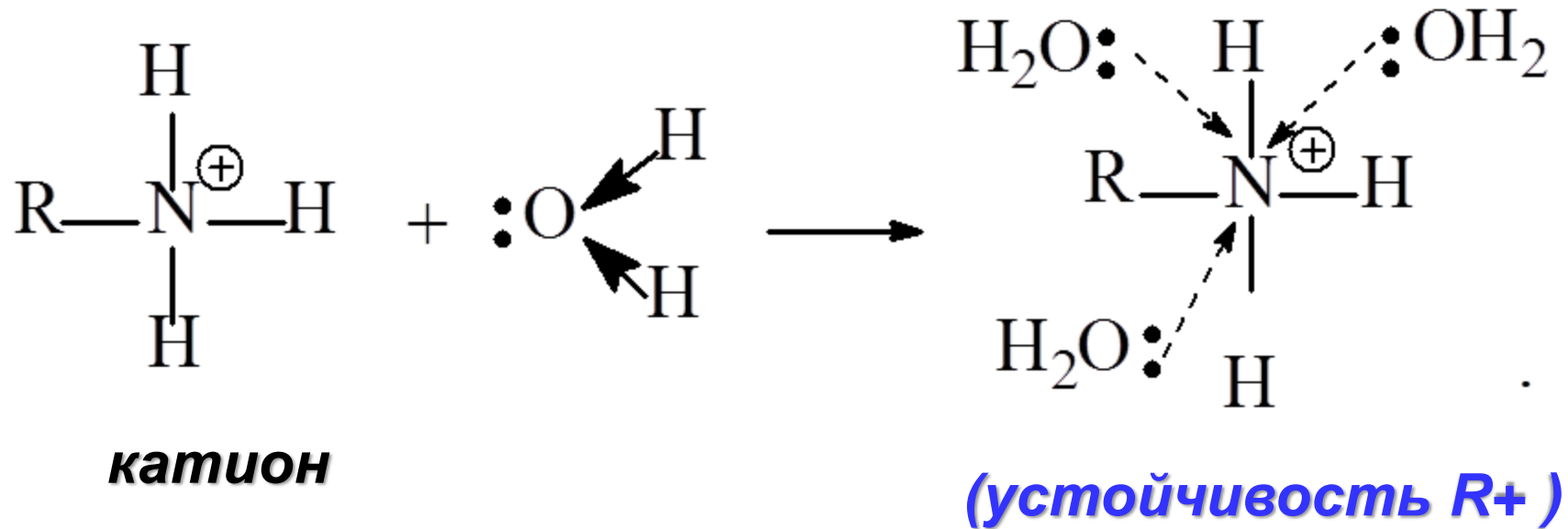


"1,2-гидридный сдвиг"





- 4. **Нужен полярный растворитель!**
(вода, спирт, уксусная кислота)





- **5. Сила нуклеофила – не влияет**
(нейтральные реагенты C_2H_5OH)•

- **6. Уходящая группа**
(ряд способности быть УГ – одинаковый для $SN1$
и $SN2$)



Спасибо за внимание!

