

Органические галогениды. Решение задач

Часть 1. Алкилгалогениды



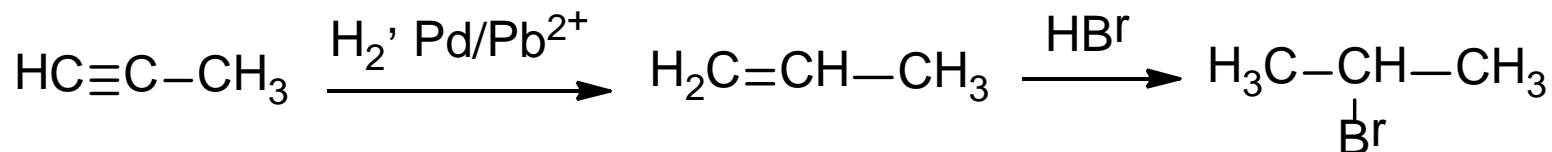
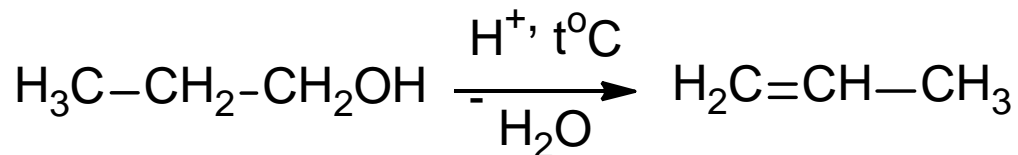
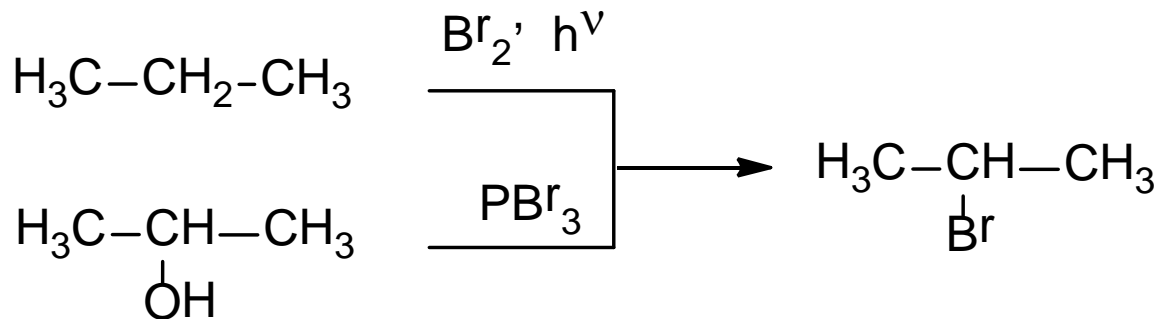
**И в мире нет таких вершин,
Что взять нельзя!
Владимир Высоцкий**

**Преподаватель – Сарычева
Тамара Александровна, к.х.н.,
доцент НОЦ Н.М. Кижнера**

Способы получения галогенидов

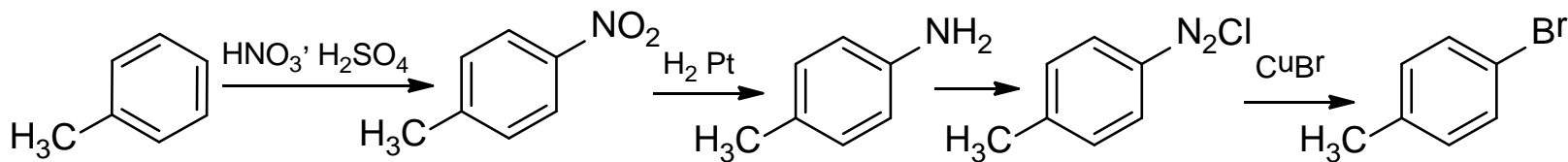
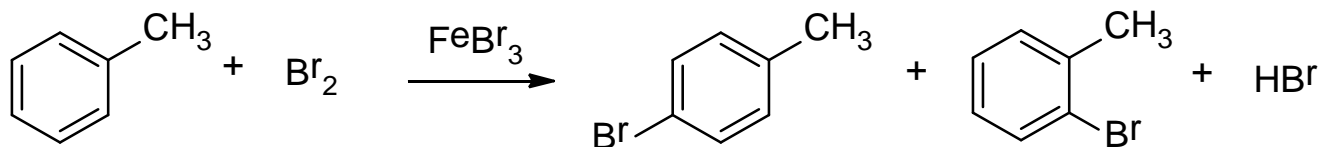
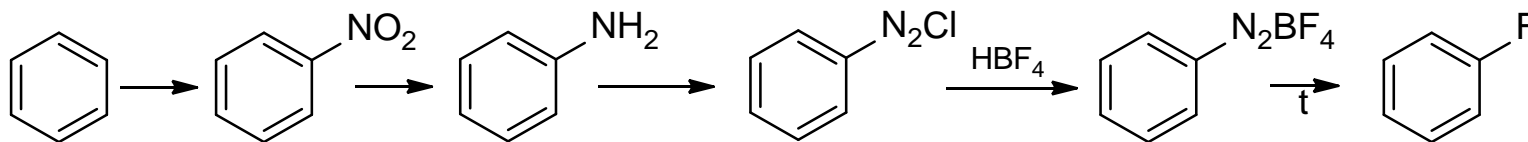
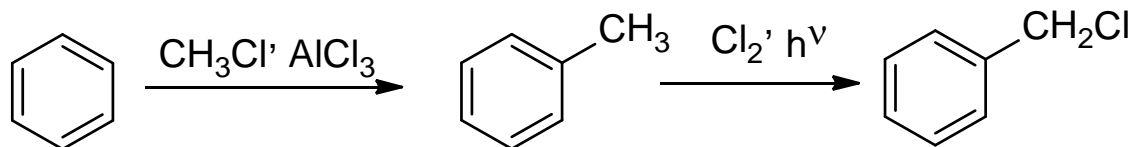
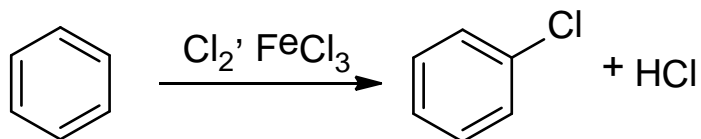
Задача 1. Получите бромистый изопропил, исходя из следующих соединений: пропан; пропиловый спирт; изопропиловый спирт и метилацетилен.

РЕШЕНИЕ:

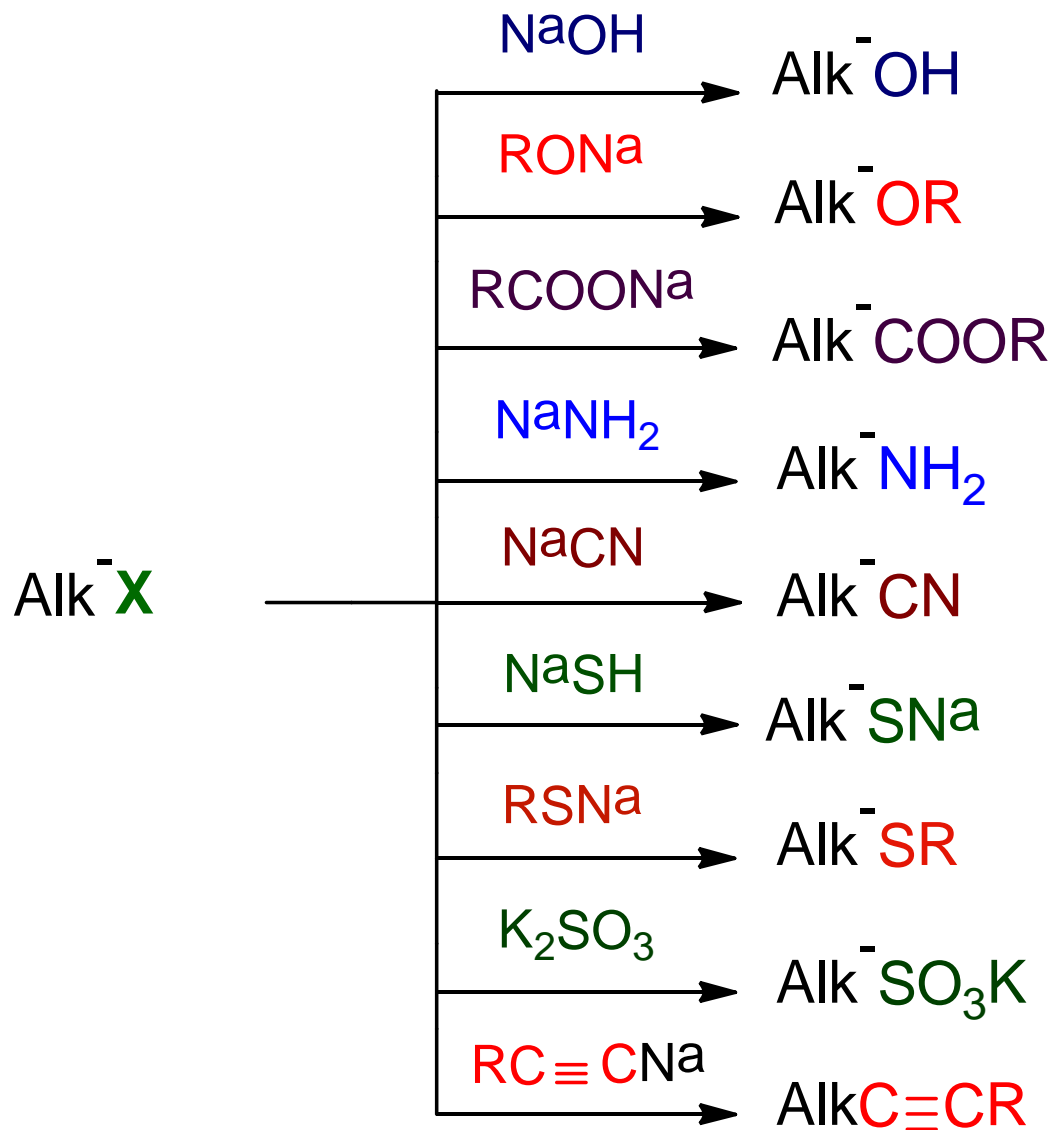


Задача 2. Из бензола получите: хлорбензол; бензилхлорид; фторбензол и *п*-бромтолуол.

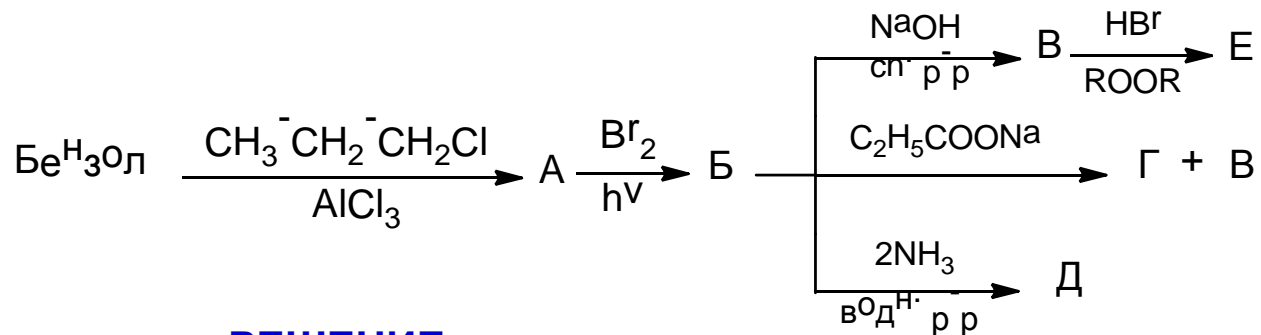
РЕШЕНИЕ:



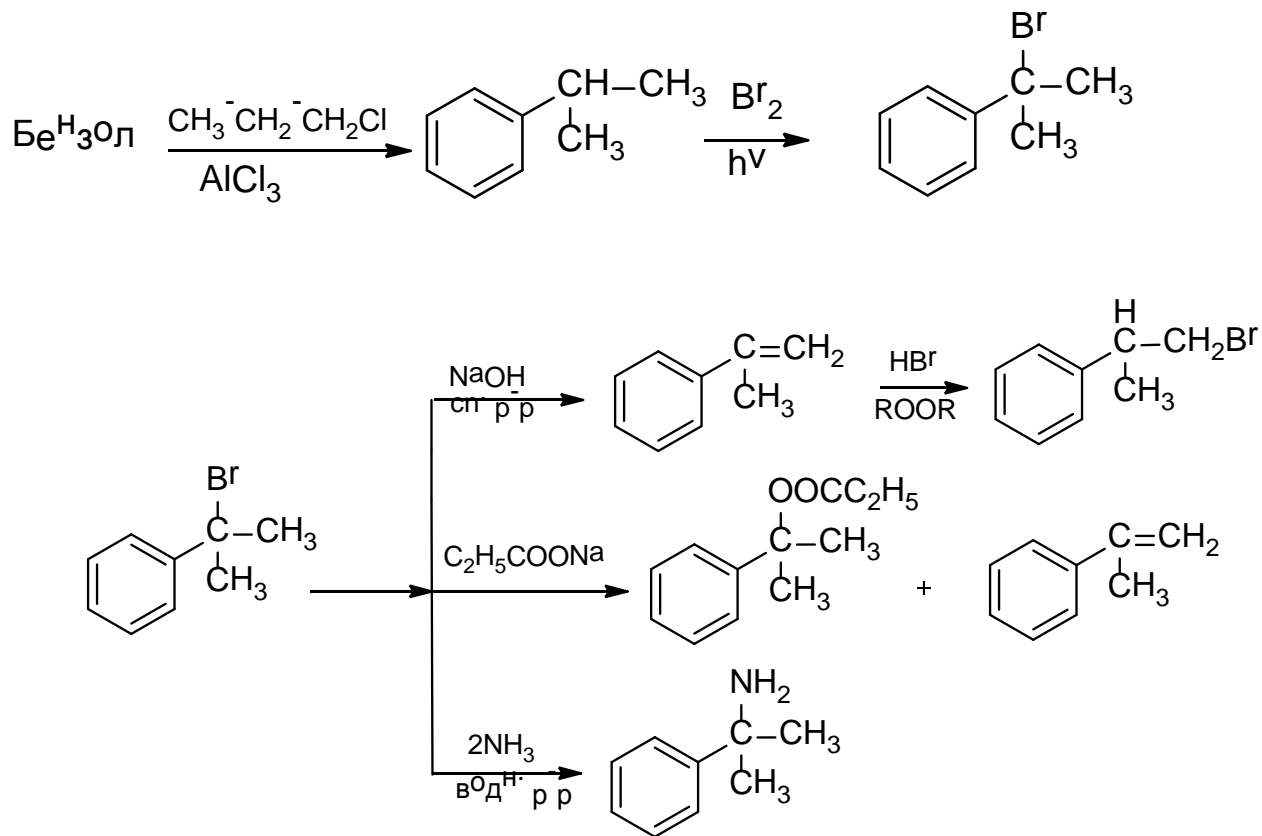
Нуклеофильное замещение галогена



Задача 3. Осуществите следующие превращения:

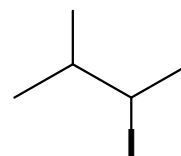
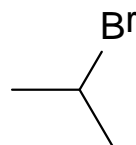
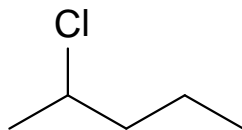
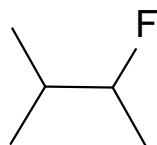
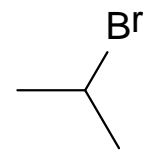
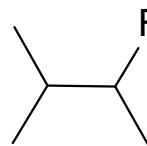
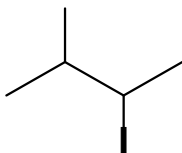
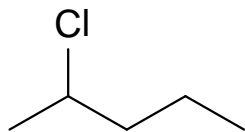
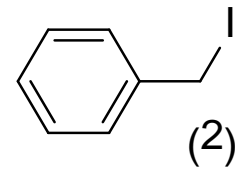
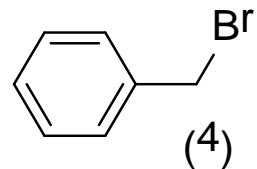
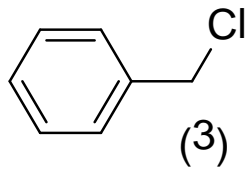
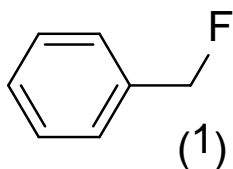
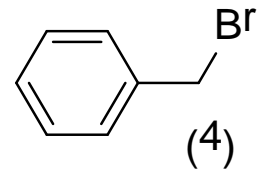
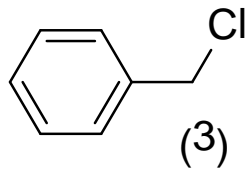
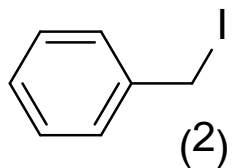
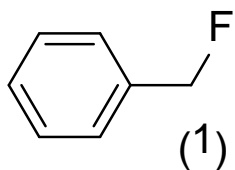


РЕШЕНИЕ:



Зависимость реакционной способности от природы галогена

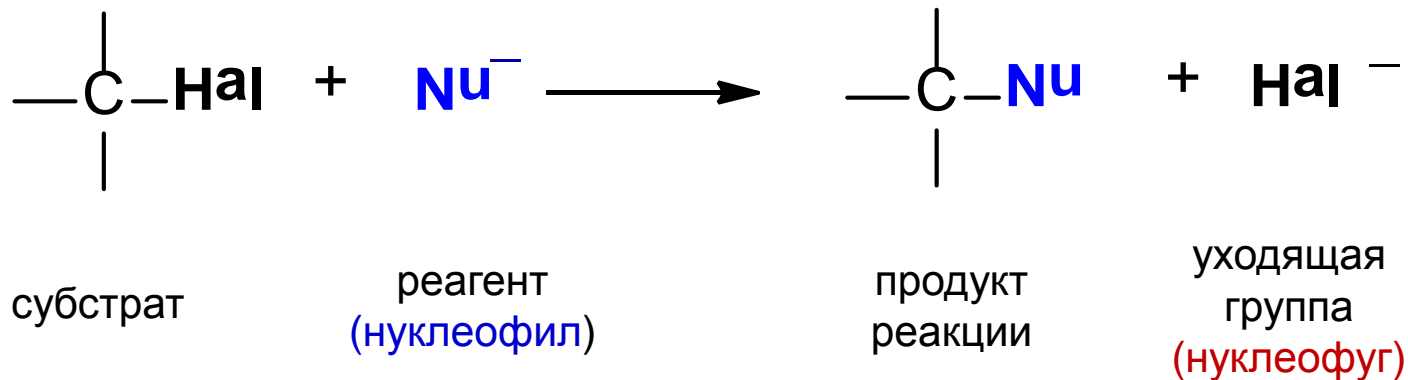
Задача 4. Расположите в ряд по увеличению относительной реакционной способности в реакции S_N следующие соединения:



Механизмы реакций нуклеофильного замещения

Вспомним механизмы S_N1 и S_N2

Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах включает разрыв связи $C-Hal$ и образование новой связи $C-Nu$:

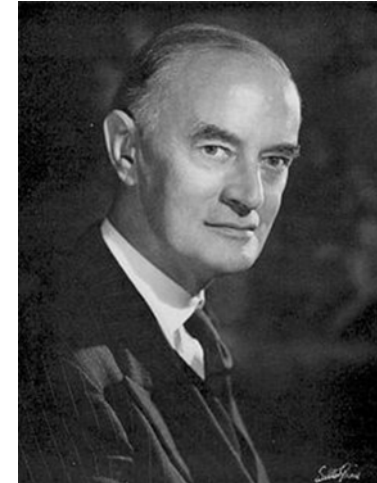


Процессы разрыва старой связи и образование новой могут происходить одновременно (синхронно), или последовательно (асинхронно). Для этого типа реакций наиболее распространены два механизма: S_N1 (асинхронный) и S_N2 (синхронный).

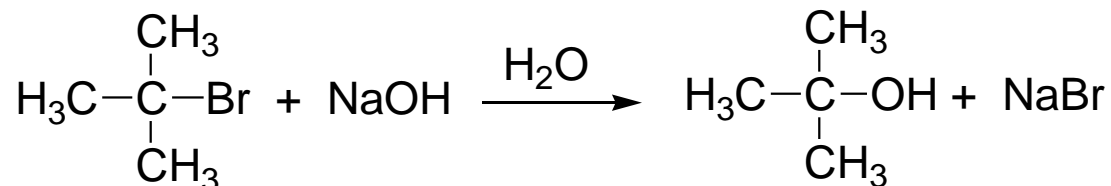
Механизм S_N1

S_N1 – замещение нуклеофильное мономолекулярное
(Substitution Nucleophilic unomolecular)

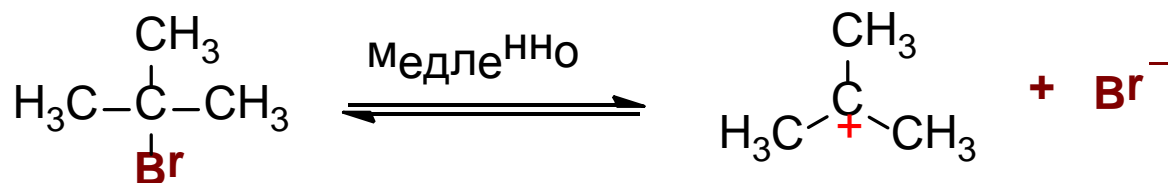
По этому механизму легче реагируют алкилгалогениды, образующие наиболее **стабильные карбокатионы**.



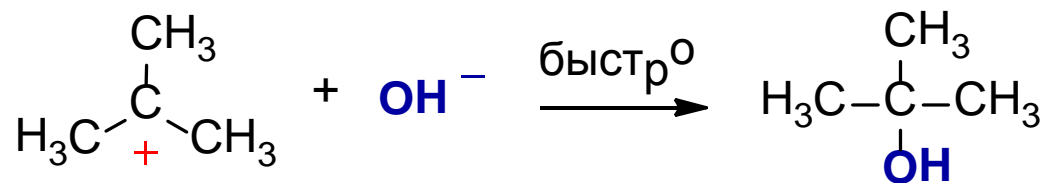
Кристофер
Ингольд



Первая стадия (лимитирующая):



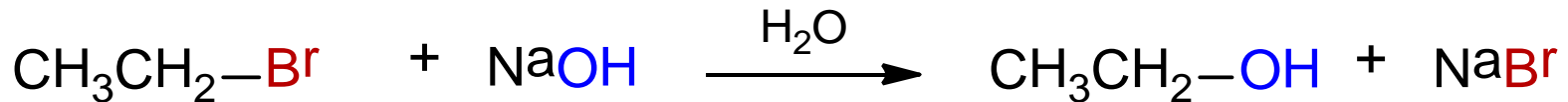
Вторая стадия:



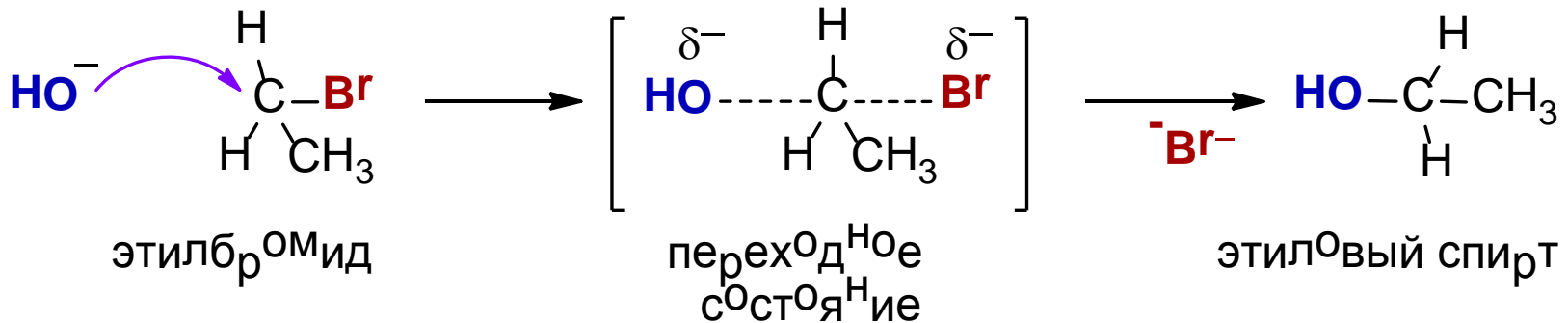
Механизм S_N2

Замещение нуклеофильное бимолекулярное
(Substitution Nucleophilic bimolecular).

$$V = k[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]$$

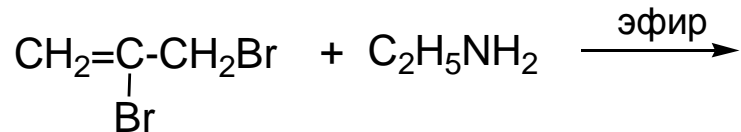


Реакция представляет собой одностадийный процесс, протекающий через переходное состояние.

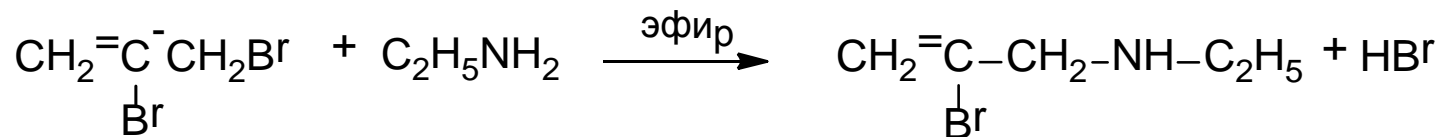


Данный механизм наиболее предпочтителен для **пространственно не затрудненных** алкилгалогенидов

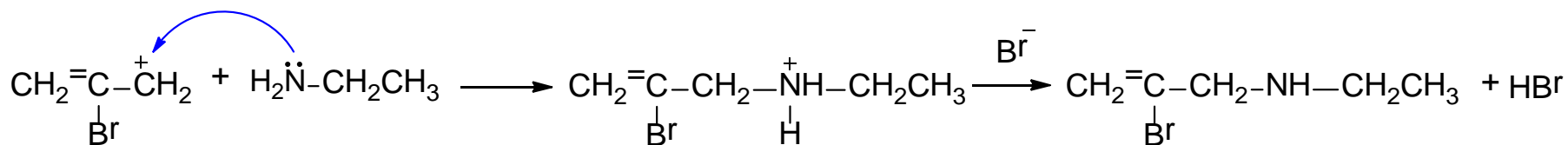
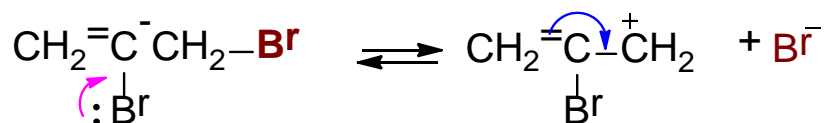
Задача 5. Закончите следующую реакцию и приведите наиболее вероятный механизм её протекания и его обоснование:



РЕШЕНИЕ:

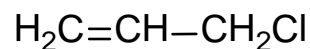
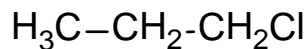
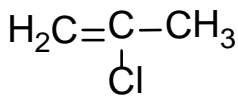
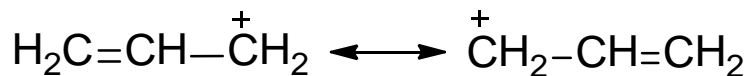
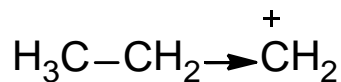
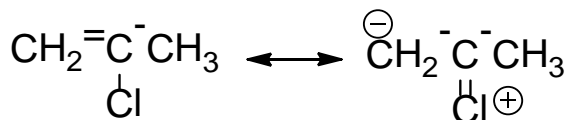
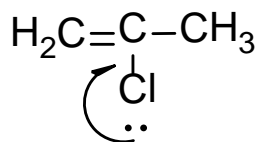
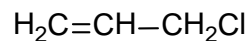
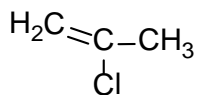
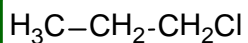


Наиболее вероятно протекание реакции по механизму S_N1



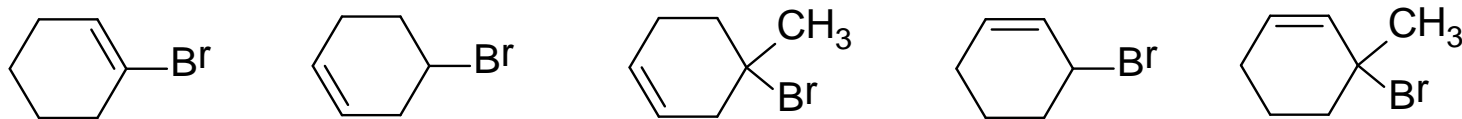
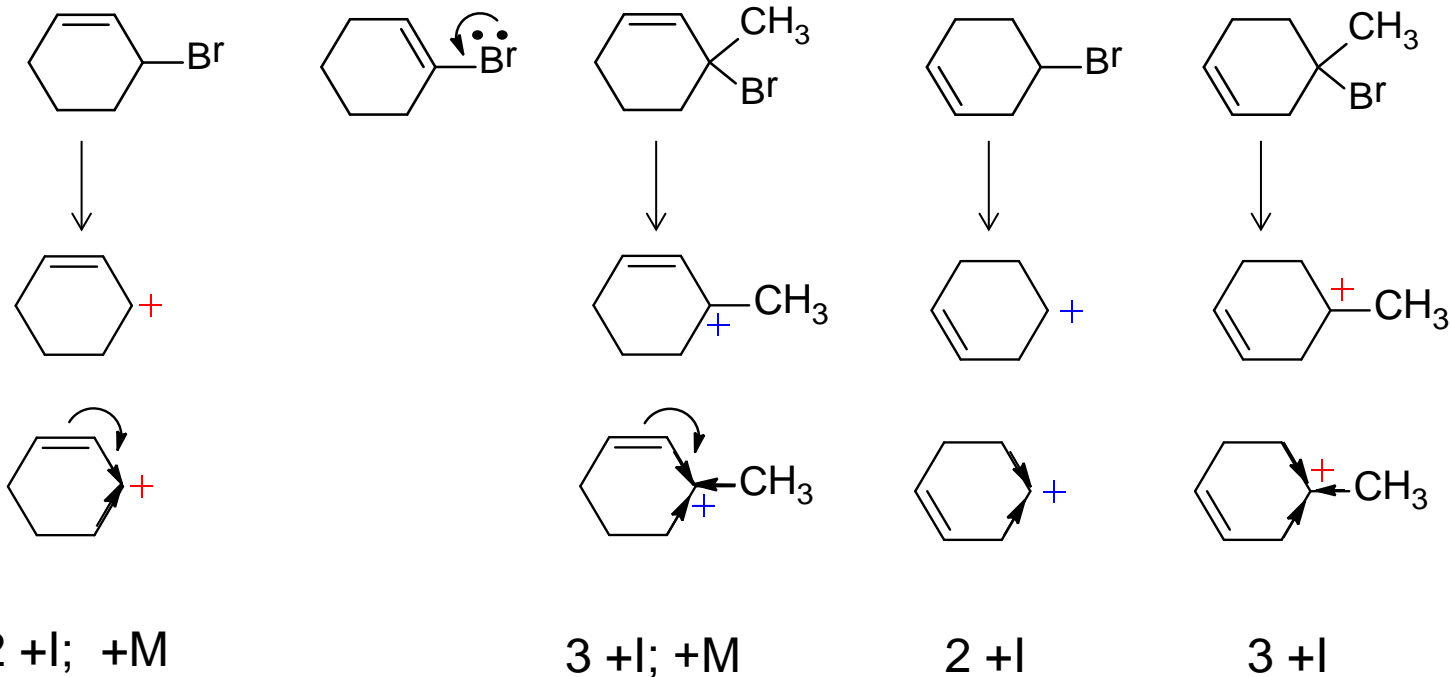
Реакционная способность алкилгалогенида в зависимости от строения

Задача 6. Укажите, в каком из соединений каждого ряда подвижность хлора будет наибольшей. Расположите соединения в порядке увеличения подвижности галогена в реакциях S_N1, дайте объяснение выбранному порядку.

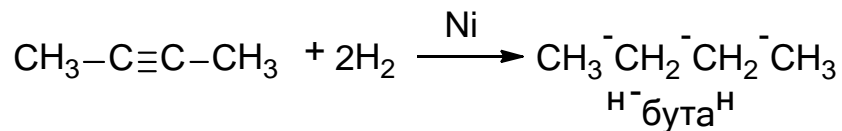
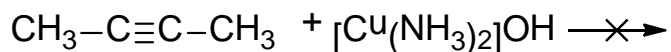
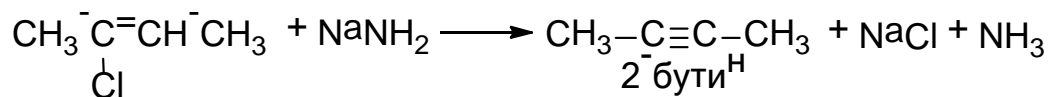
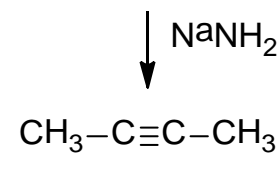
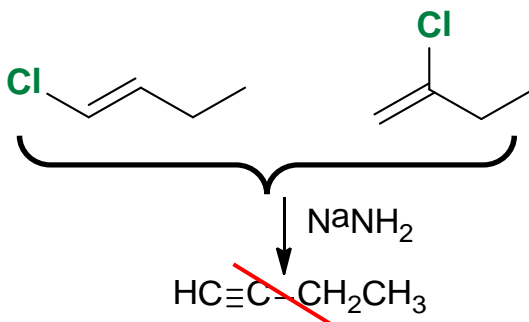
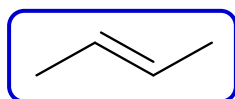
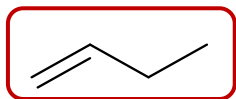
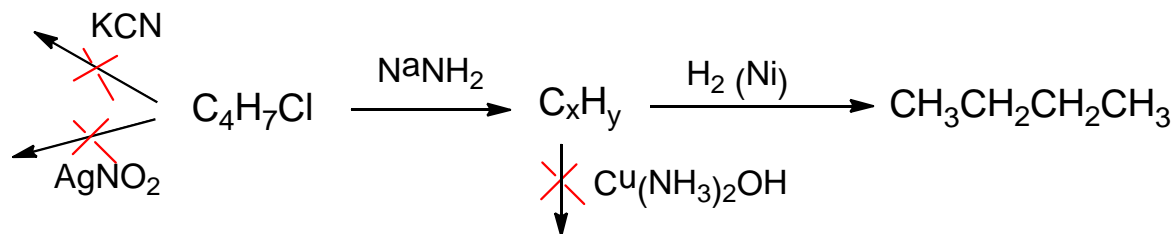


Увеличение подвижности галогена

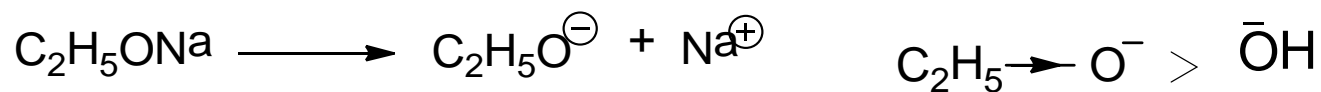
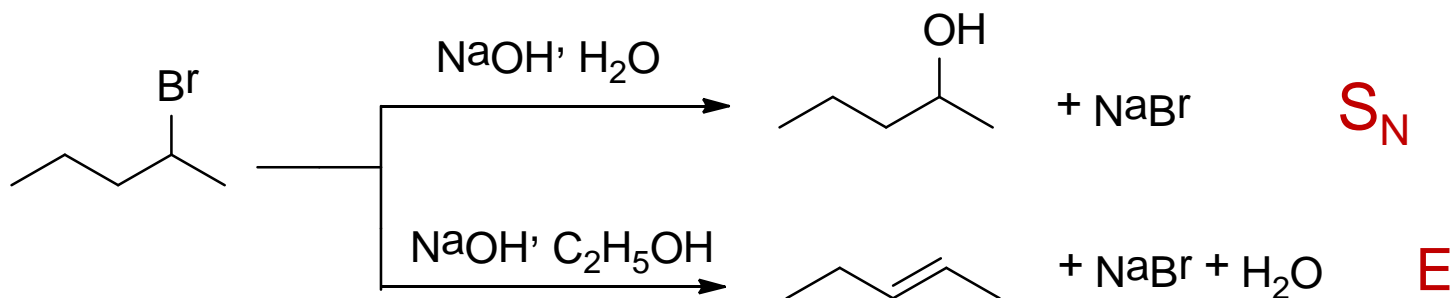
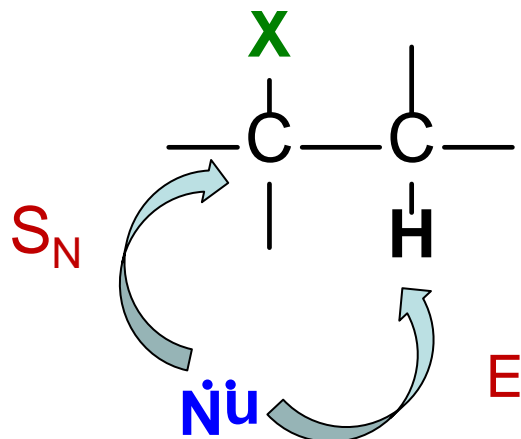
Задача 7. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке увеличения реакционной способности в реакциях S_N1 . Обоснуйте свой выбор. Приведите механизм реакции.



Задача 8. Определите строение вещества состава C_4H_7Cl , которое не реагирует ни с $AgNO_2$, ни с KCN . При нагревании исходного вещества с $NaNH_2$, образуется углеводород, который не реагирует с аммиачным раствором закиси МЕДИ, а при каталитическом гидрировании превращается в *n*-бутан. Напишите уравнения перечисленных реакций.

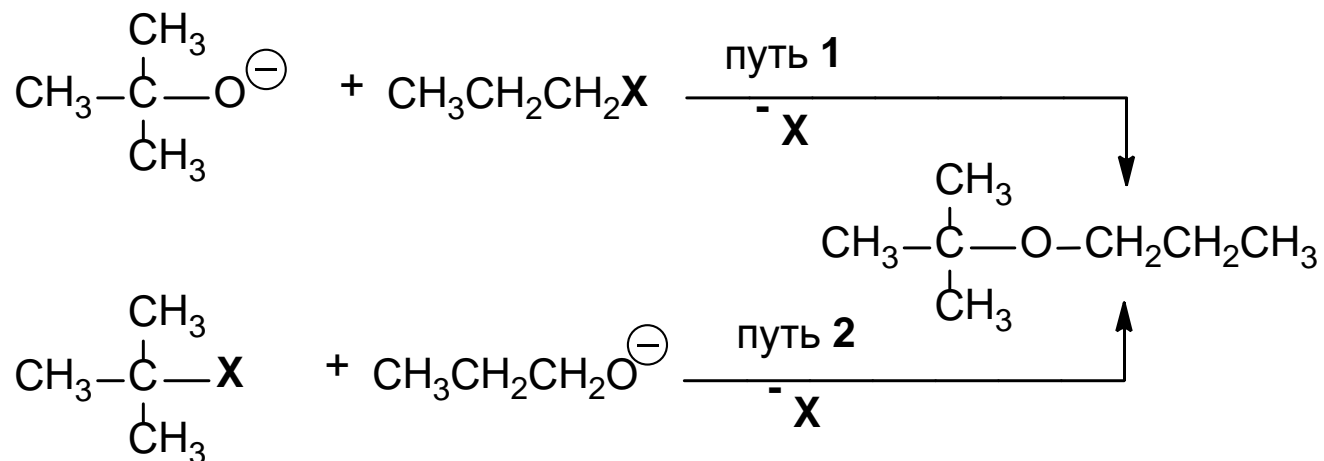


Конкуренция реакций замещения и элиминирования



За счет индуктивного эффекта этокси группа более сильное основание, чем гидроксил, и поэтому вызывает отщепление

Задача 8. Пропил-трет-бутиловый эфир в принципе можно получить двумя различными путями:



Фактически один из этих путей дает эфир, другой – приводит к алкену. Какой путь дает эфир и какой – алкен? Объясните это различие в направлениях реакции.