

Дисциплина «Дополнительные главы органической химии»

Органические галогениды. Решение задач

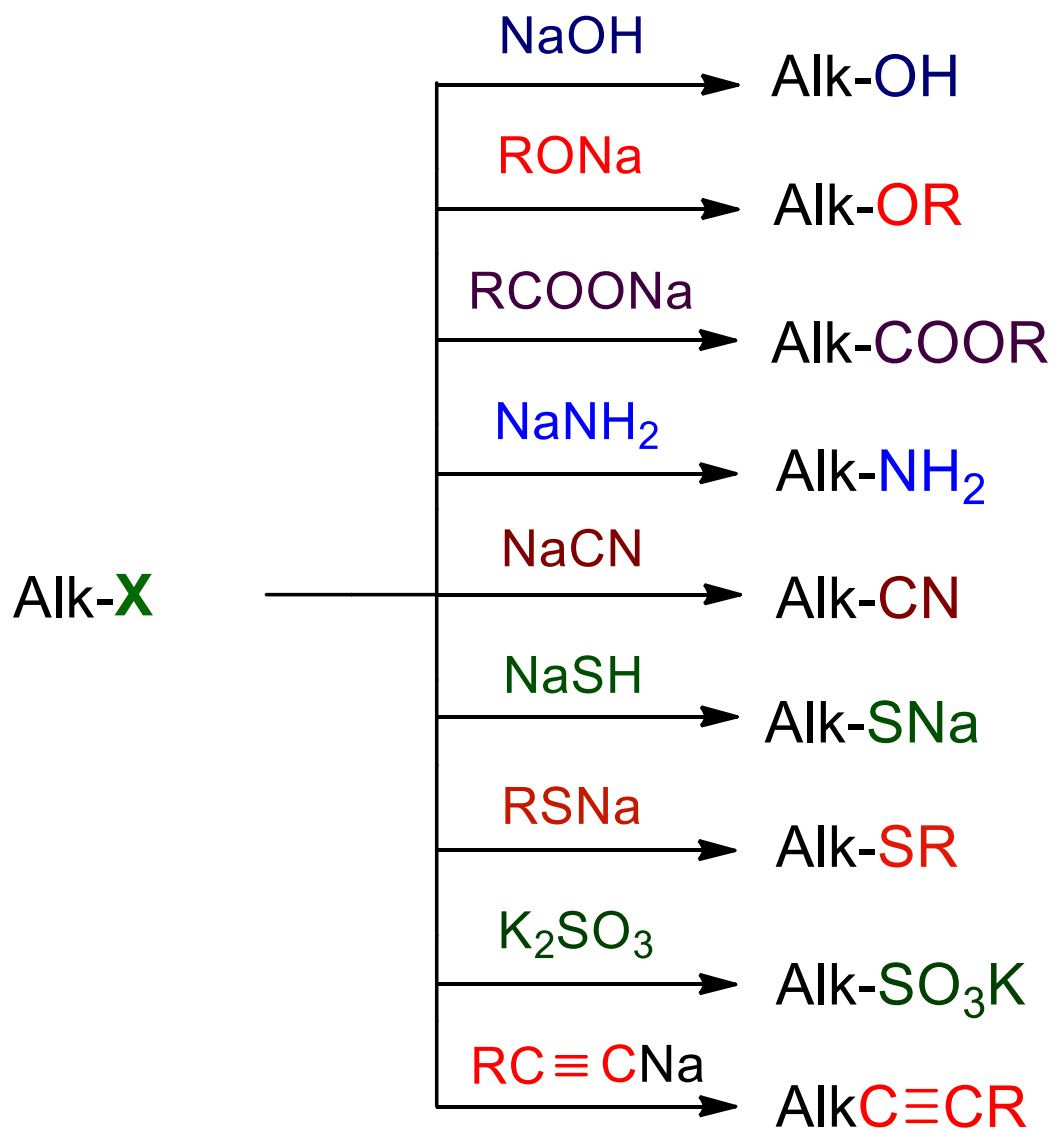
Часть 1. Алкилгалогениды



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

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

Нуклеофильное замещение галогена

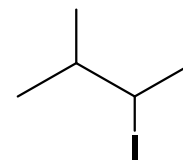
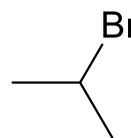
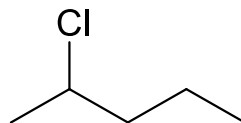
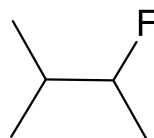
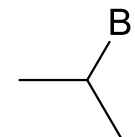
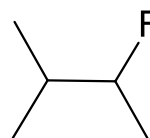
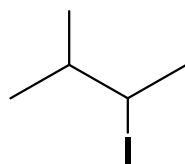
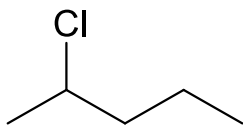
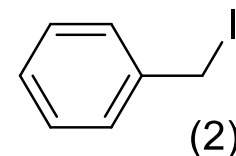
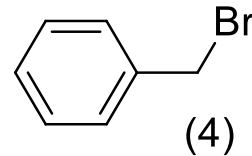
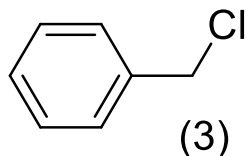
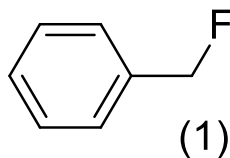
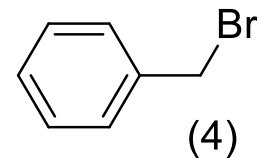
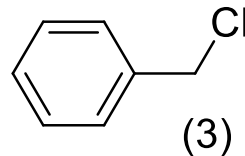
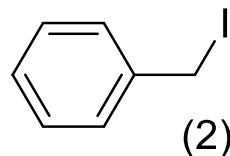
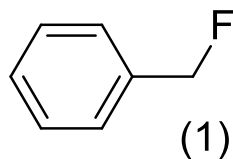


Зависимость реакционной способности от природы галогена

Задача 1. Расположите в ряд по увеличению относительной реакционной способности в реакции S_N следующие соединения:

F
Cl
Br
I

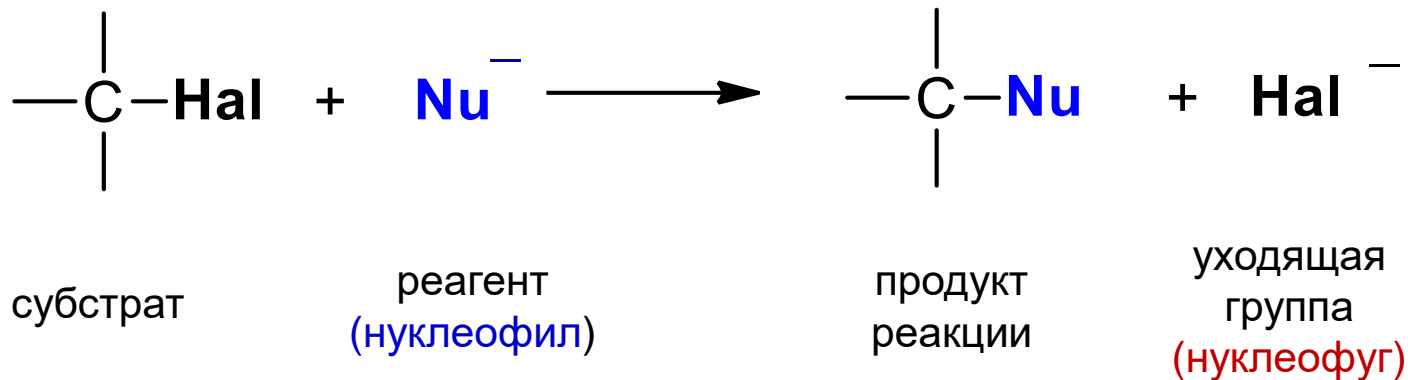
Радиус атома растёт



Механизмы реакций нуклеофильного замещения

Вспомним механизмы S_N1 и S_N2

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

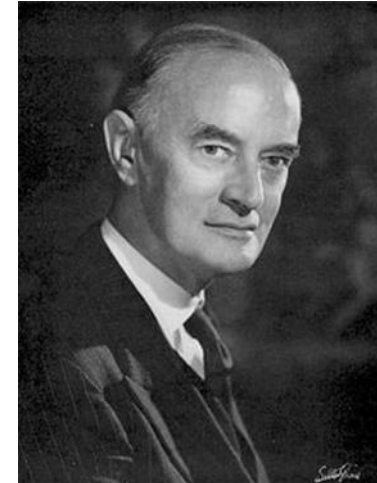


Процессы разрыва старой связи и образование новой могут происходить одновременно (синхронно), или последовательно (асинхронно). Для этого типа реакций наиболее распространены два механизма: S_N1 (асинхронный) и S_N2 (синхронный).

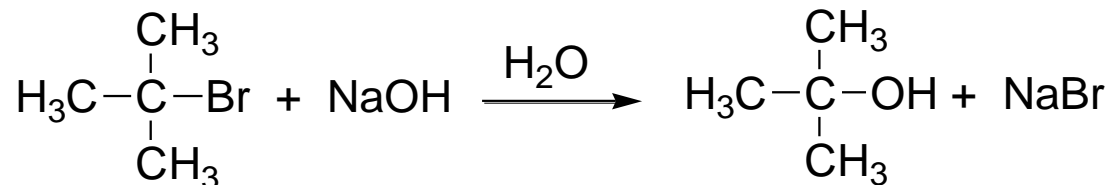
Механизм S_N1

S_N1 – замещение нуклеофильное мономолекулярное
(Substitution Nucleophilic unomolecular)

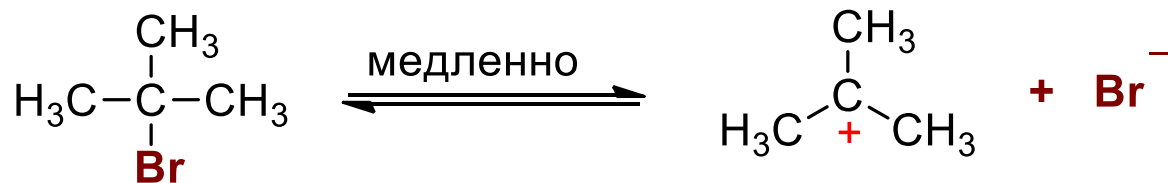
По этому механизму легче реагируют алкилгалогениды, образующие наиболее **стабильные карбокатионы**.



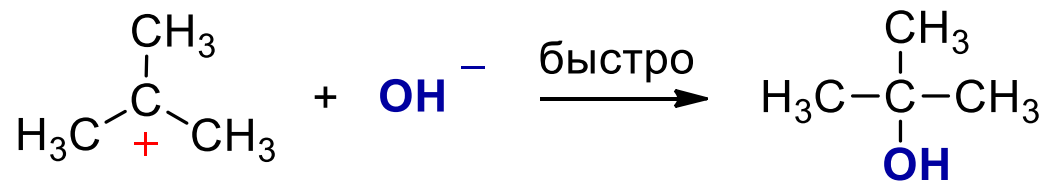
Кристофер
Ингольд



Первая стадия (лимитирующая):



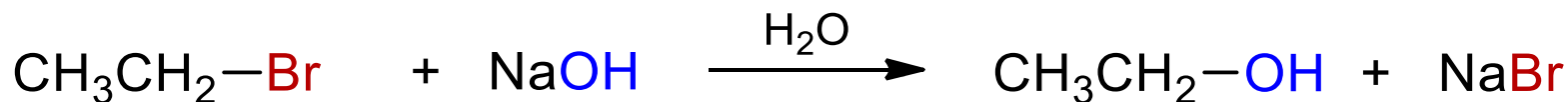
Вторая стадия:



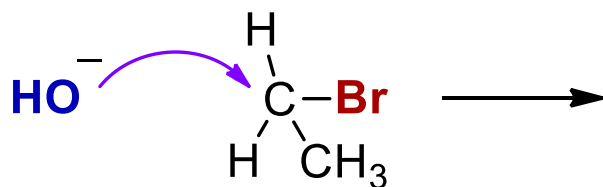
Механизм S_N2

Замещение нуклеофильное бимолекулярное
(Substitution Nucleophilic bimolecular).

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



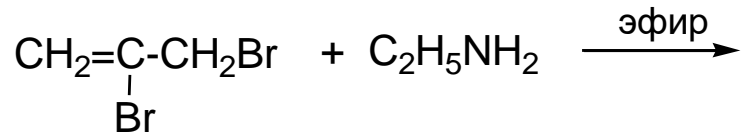
Реакция представляет собой одностадийный процесс, протекающий через переходное состояние.



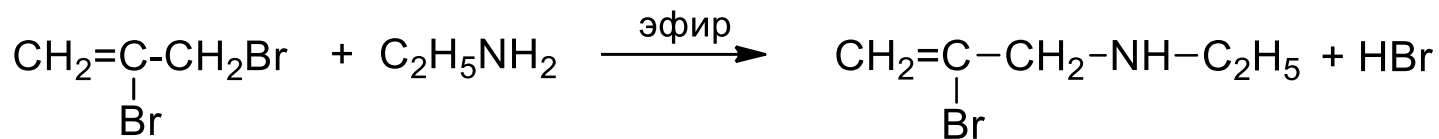
этилбромид

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

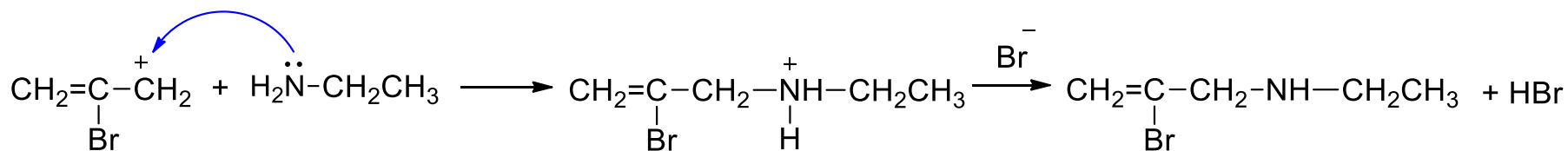
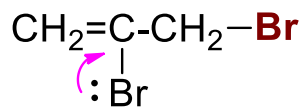
Задача 2. Закончите следующую реакцию и приведите наиболее вероятный механизм её протекания и его обоснование:



РЕШЕНИЕ:

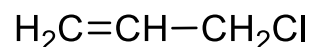
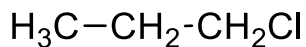
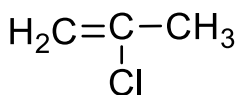
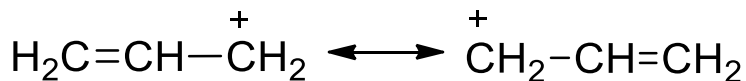
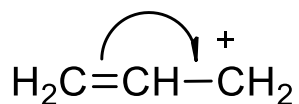
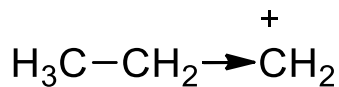
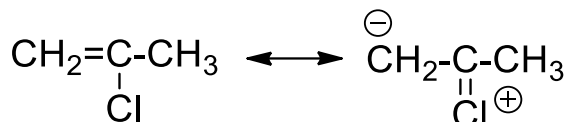
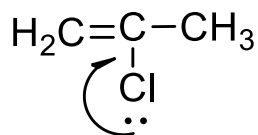
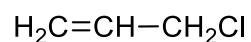
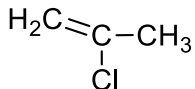
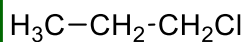


Наиболее вероятно протекание реакции по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$



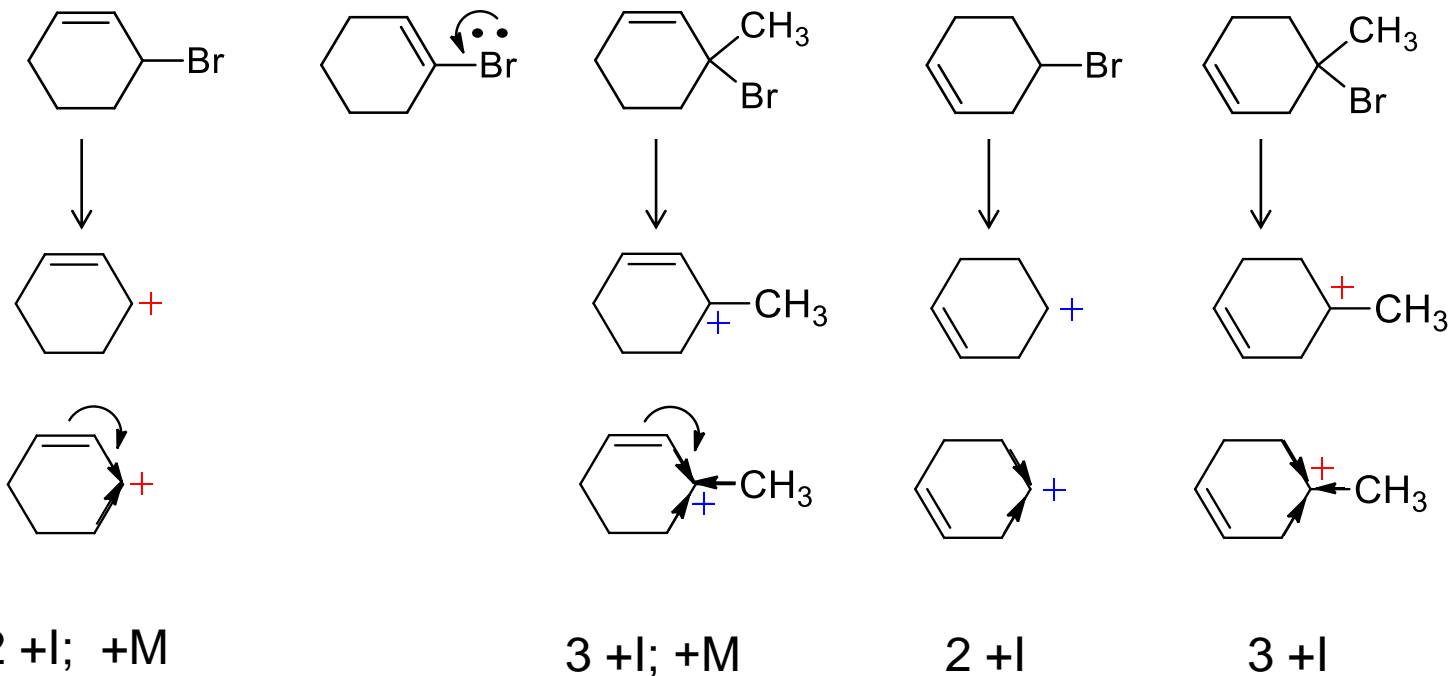
Реакционная способность алкилгалогенида в зависимости от строения

Задача 3. 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.

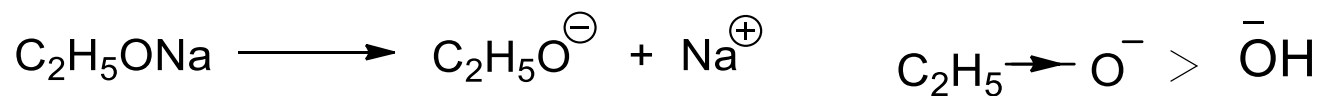
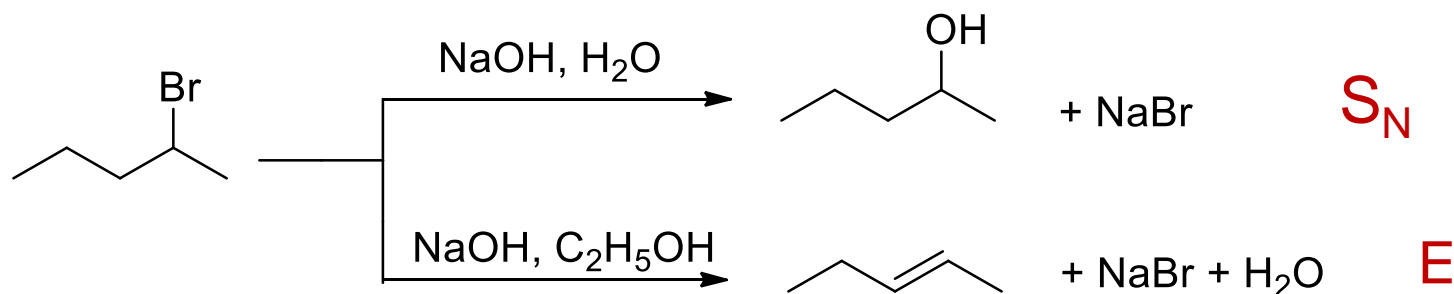
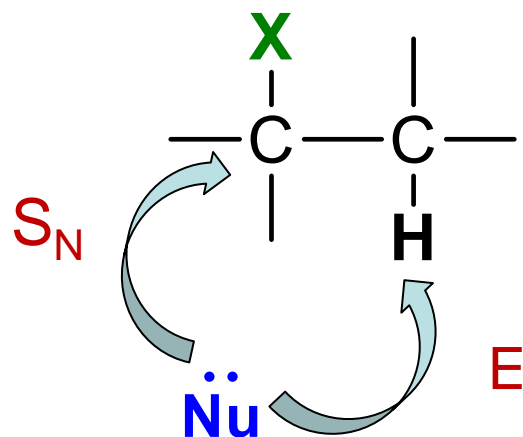


Увеличение подвижности галогена \longrightarrow

Задача 4. Расположите перечисленные ниже вещества в порядке увеличения реакционной способности в реакциях S_N1 . Обоснуйте свой выбор. Приведите механизм реакции.

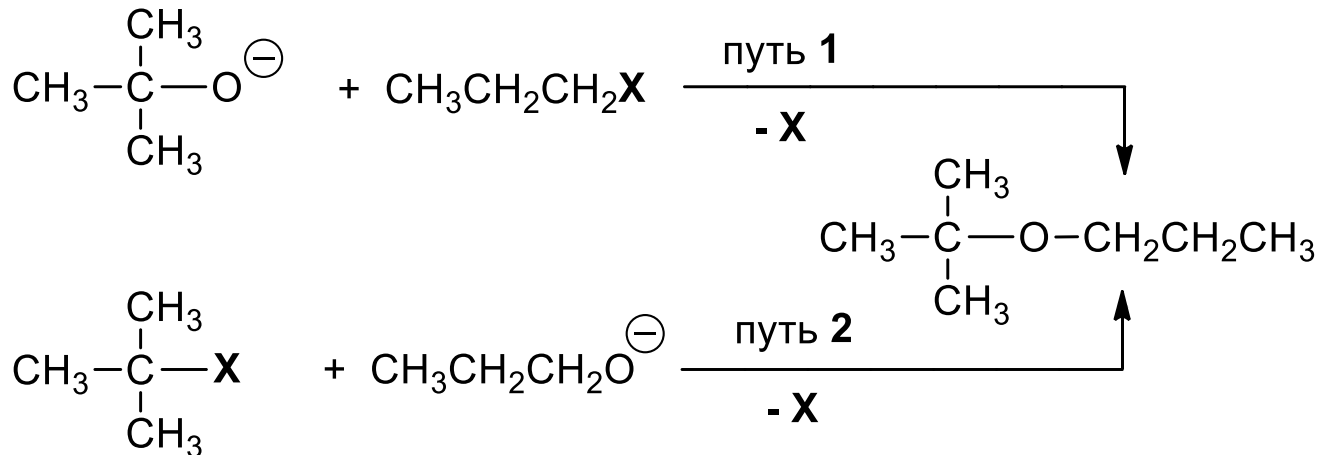


Конкуренция реакций замещения и элиминирования

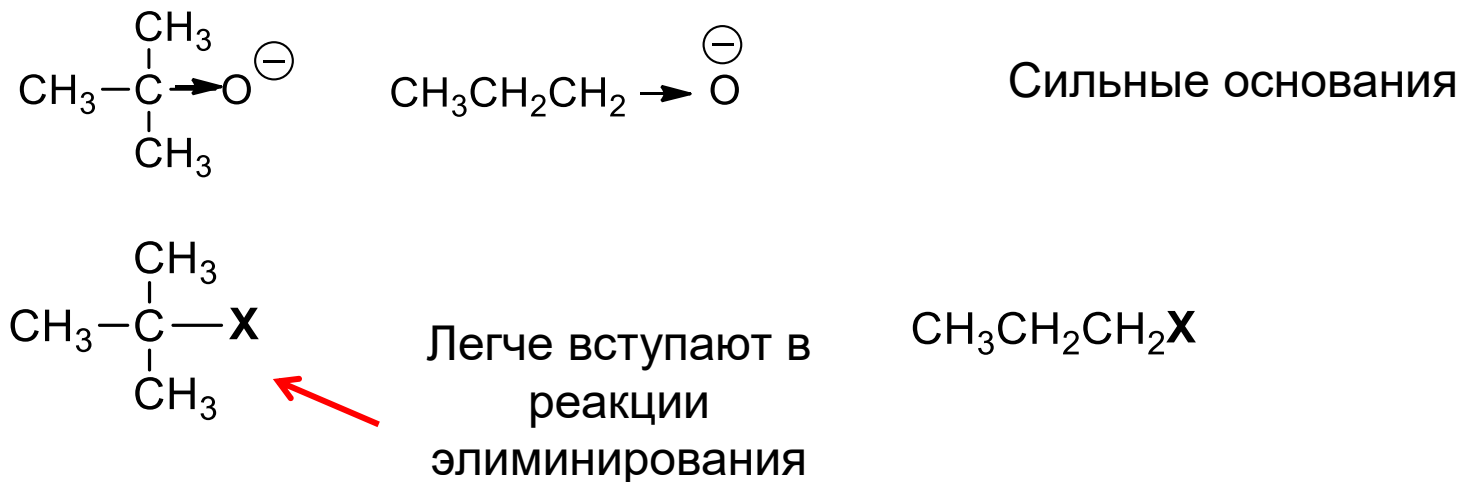


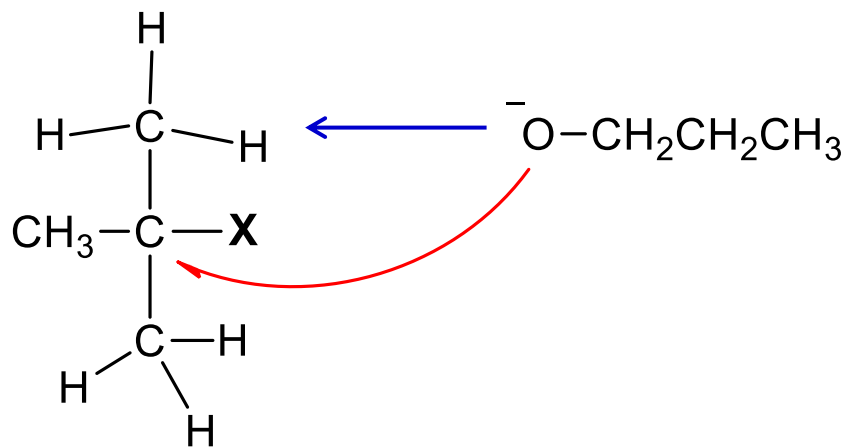
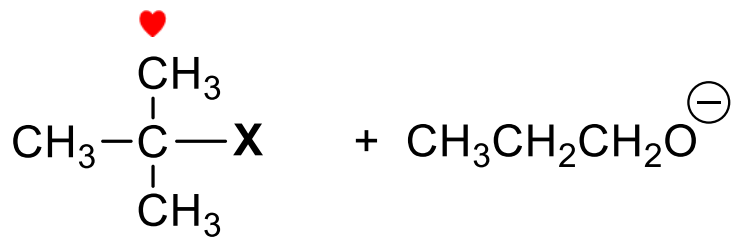
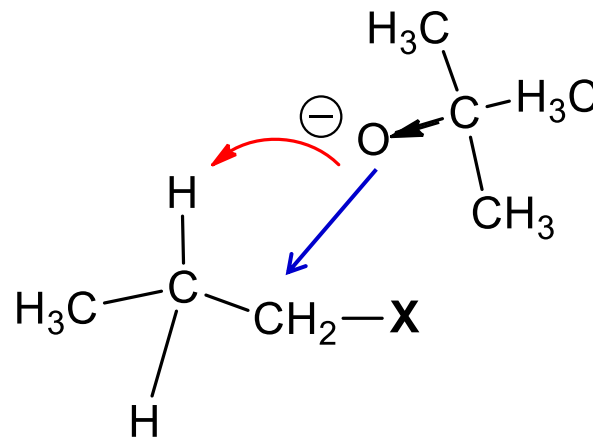
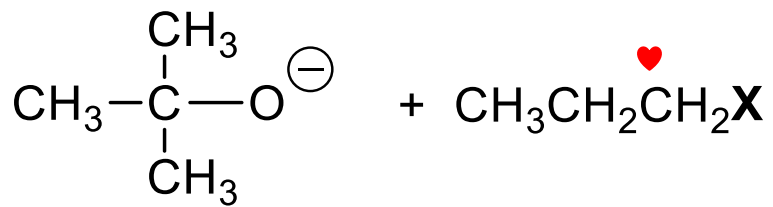
За счет индуктивного эффекта этокси группа более сильное основание, чем гидроксил, и поэтому вызывает отщепление

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

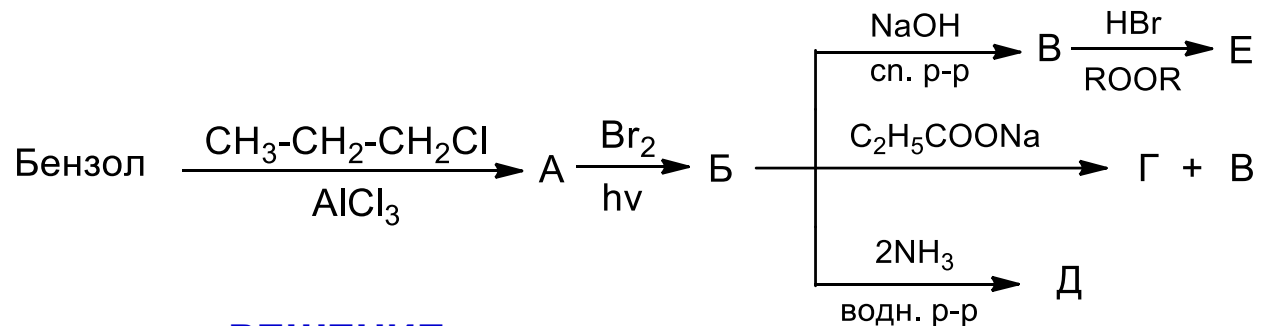


Фактически один из этих путей дает эфир, другой – приводит к алкену. Какой путь дает эфир и какой – алкен? Объясните это различие в направлениях реакции.





Задача 6. Осуществите следующие превращения:



РЕШЕНИЕ:

