

19.10.10

# S<sub>N</sub> (1 семинар)

## S<sub>N</sub>1

1. Р-группы (сольватир. катионы и анионы; полярная, протонная):  
HCOOH > H<sub>2</sub>O > ROH и т.д.
2. Строение субстрата (t > RCH<sub>2</sub> > s- > n-)
3. Устойчивость карбониевого иона C<sup>+</sup> (замест. с +M >> +I)
4. Рацемизация
5. Перегруппировки (s-C<sup>+</sup> → t-C<sup>+</sup>)
6. E1 (через C<sup>+</sup>, т.е. для t-ROH в H<sup>+</sup>-среде);  
для R-X (X=Hal, OTs и т.д.) при действии  
Nu ≡ B ⇒ E2!!

R	V
t-Bu	1
Et-O-CH <sub>2</sub>	10 <sup>9</sup>

## S<sub>N</sub>2

1. Р-группы (сольватир. катионы и оставш. свободными анионы: ГМФА >> >DMFA > ацетон > Et<sub>2</sub>O > спирт  
очень жестк. сдвигание Краун:
2. Электр. заряд в субстрате (C<sup>+</sup>-замест. с -M > -I)
3. Простр. препятствия в субстрате (n- > s-  
(для t-RX только E2))
4. Nu реагента (см. табл. ниже)
5. Уходящая группа (нуклеофуг),  
чем ниже ее энергия, тем выше вер-  
сность р-ции в отд. Sp<sup>2</sup> orbital. E<sub>2</sub>
6. Валовен. обращение

Относит. Nu и B (по силе сопр-ции к-т-т)  
в р-ции Nu + CH<sub>3</sub>I → Nu-CH<sub>3</sub>

Nu	порядок относит. нуклеоф.	pKa сопр-н. к-т-т
CH <sub>3</sub> OH	0	-1.7
F <sup>-</sup>	2.7	-2.2
AcO <sup>-</sup>	4.3	3.45
Cl <sup>-</sup>	4.4	4.75
Me <sub>2</sub> S <sup>-</sup>	5.3	-5.7
NH <sub>3</sub>	5.5	-
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.8	9.25
PhO <sup>-</sup>	5.8	4.74
Br <sup>-</sup>	5.8	9.9
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	5.8	-7.7
HO <sup>-</sup>	6.3	16
Et <sub>3</sub> N	6.5	15.7
CN <sup>-</sup>	6.7	10.7
I <sup>-</sup>	6.7	9.3
J <sup>-</sup>	7.4	-10.7
Et <sub>3</sub> P	7.4	6.7
PhS <sup>-</sup>	8.7	6.7
Ph <sub>2</sub> Sn <sup>-</sup>	9.9	6.5
Ph <sub>2</sub> Sn <sup>-</sup>	11.5	-

Относит. скорости р-ции R-Br  $\frac{KJ}{\text{ацетон}}$   
(S<sub>N</sub>2, р-ция Финкельштейна)

R	V
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	10 <sup>4</sup> !
C≡C-CH <sub>2</sub>	600
C=C-CH <sub>2</sub>	440
CH <sub>3</sub>	200
Et	1,2
Me <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	0.04
Me <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup>

Влияние р-группы на скорость р-ции  
Bu-Br  $\xrightarrow[\text{Sol}]{\text{NaN}_3}$  Bu-N<sub>3</sub> (S<sub>N</sub>2)

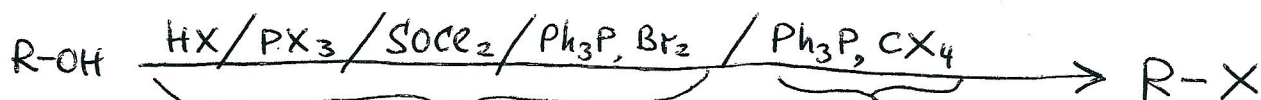
Sol	V
CH <sub>3</sub> OH	1
DMSO	1300
DMFA	2800
MeCN	5000
ГМФА	2000000!!

Относит. скорости сольволиза  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})-\text{Y}$  в 80%-ном возм.  $\text{EtOH}$ ,  $75^\circ\text{C}$  ( $\text{S}_{\text{N}}1$ )  
 (влияние уходящей группы Y)

Y	V	Y	V
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	$1.4 \cdot 10^8$	$\text{Br}^-$	14
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	$4.4 \cdot 10^5$	$\text{CF}_3\text{COO}^-$	2.1
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ (TsO <sup>-</sup> )	$3.7 \cdot 10^4$	$\text{Cl}^-$	1.0
$\text{J}^-$	91	$\text{F}^-$	$10^{-5}$
		$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1.4 \cdot 10^{-6}$

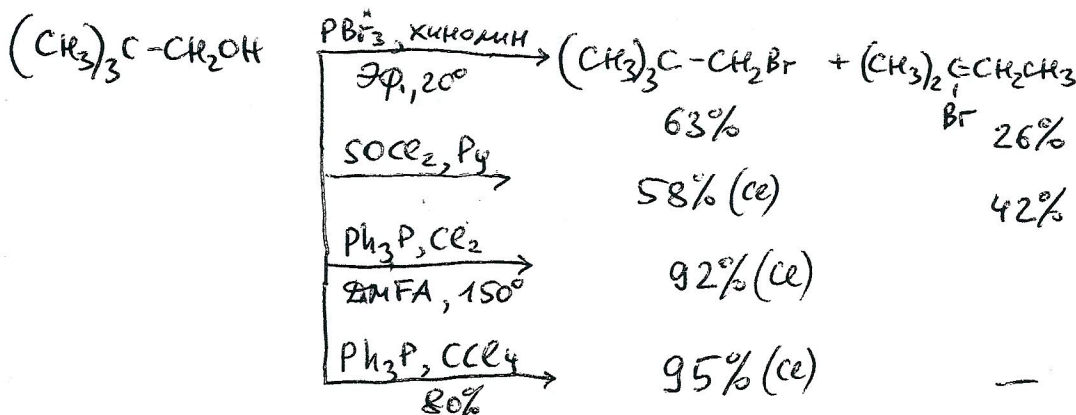
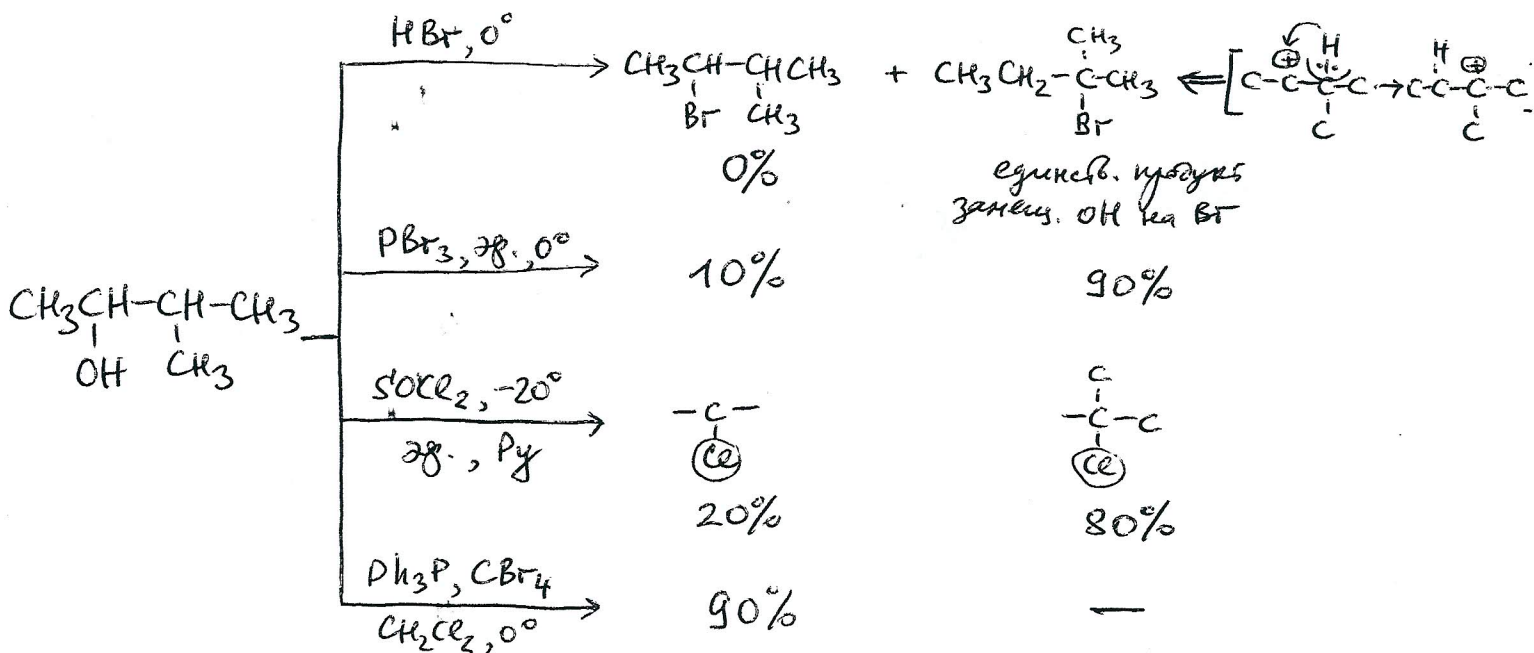
P.S. Для  $\text{S}_{\text{N}}2$  р-ции разница в T много меньше  
 (см. курсовую Н.В. Лукашук)  
 разлет  $\text{S}_{\text{N}}2$  24

$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{J}^-$	TsO <sup>-</sup>
0.02	1	2	6



все эти реагенты генерируют  $\text{H}^+$ , т.е. стереоселективное получ. оптич. активных  $\text{S-R-X}$  не возможно

- $(\text{S})-\text{ROH} \rightarrow (\text{R})-\text{R-X}$   
т.е. инв.  $\text{S}_{\text{N}}2$  для  $\text{S-ALK}$
- $\text{R}'-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R}'-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{X}$   
т.е. без ионной перегрупп. 100%



Задачи!  
 Сб. 2.1, с. 10 №№  
 4, 25а-б, 7, 9, 10, 14, 17

Мех-мы р-ции ROH с 1)  $\text{PX}_2$  2)  $\text{Ph}_3\text{P, Br}_2$  3)  $\text{Ph}_3\text{P, CCl}_4$  и механизмы  $\Rightarrow$  самостоятел. чх