

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 21.11.2020

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943d44a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



Реакции нуклеофильного замещения, протекающие по механизмам S_N1 и S_N2

Методические указания к самостоятельной работе и практическим занятиям по курсу «Механизмы органических и гетероциклических реакций» для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия»

Курск 2020

УДК 547 (075.8)

Составитель: Л. М. Миронович

Рецензент:

кандидат химических наук, доцент С.Д.Пожидаева

Реакции нуклеофильного замещения, протекающие по механизмам S_N1 и S_N2 : методические указания к самостоятельной работе и практическим занятиям по курсу «Механизмы органических и гетероциклических реакций» для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л. М. Миронович. Курск, 2020, 13 с. Библиогр.: 13 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения механизмов органических реакций нуклеофильного замещения, протекающих по механизмам S_N1 и S_N2 цикла курса «Механизмы органических и гетероциклических реакций» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 09.09.2020. Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 0,75 Уч.-изд.л. 0,69 Тираж 50 экз. Заказ.256 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

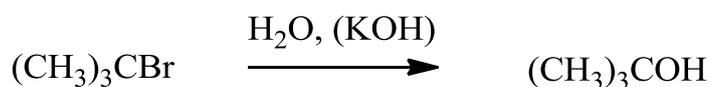
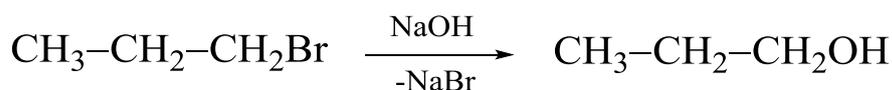
СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Краткие теоретические сведения	4
2. Тестовые задания.	8
3. Вопросы для самопроверки.	11
Литература.	13

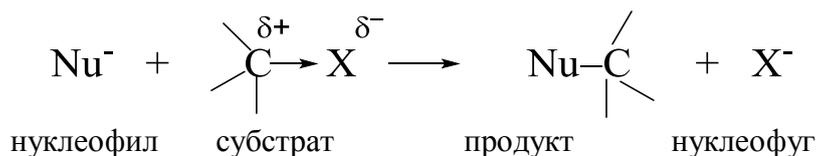
Краткие теоретические сведения

Для органических соединений, которые содержат функциональные группы (галогены, амино-, тиольную, гидроксильную группы) у насыщенного атома углерода, находящегося в sp^3 -гибридном состоянии, характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N). Реакции, в которых атаку осуществляет нуклеофил с неподеленной парой электронов, называют реакциями нуклеофильного замещения (англ. *Nucleophilic substitution reaction*). Уходящая группа в реакциях нуклеофильного замещения носит название *нуклеофуг*.

Общий вид реакций нуклеофильного замещения:



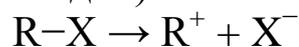
В общем виде реакции нуклеофильного замещения можно представить в виде схемы:



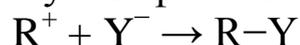
Различают реакции, проходящие по механизмам мономолекулярного замещения и бимолекулярного замещения.

Механизм реакции S_N1 или реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения (англ. *Substitution nucleophilic unimolecular*) включает стадии:

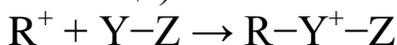
1. Ионизация субстрата с образованием карбокатиона (медленная стадия):



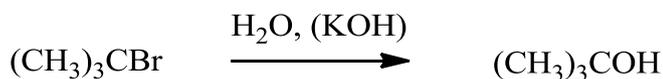
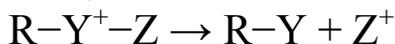
2. Нуклеофильная атака карбокатиона (быстрая стадия):



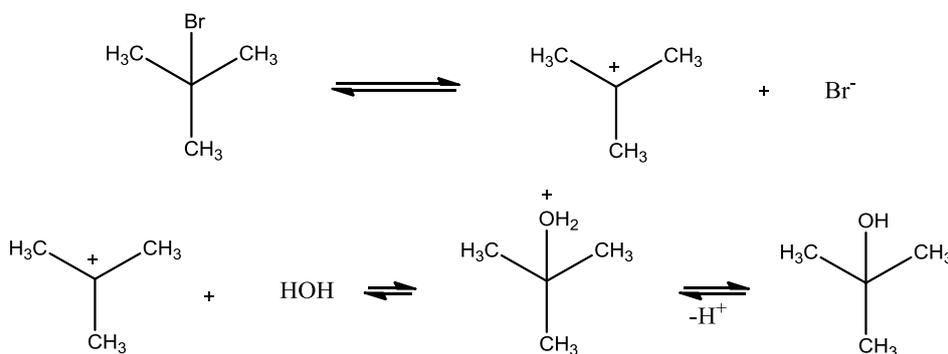
или (если в качестве нуклеофила выступает нейтральная частица):



3. Отщепление катиона (быстрая стадия):



Механизм:

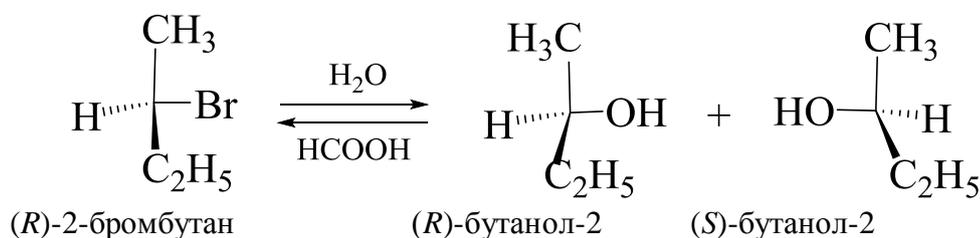


Скорость реакции S_N1 не зависит от концентрации нуклеофила и прямо пропорциональна концентрации субстрата.

Скорость реакции = $k \times [RX]$.

Так как в процессе реакции образуется карбокатион, его атака (в идеальных условиях без учёта фактора влияния заместителей) нуклеофилом может происходить с обеих сторон, что приводит к рацемизации образующегося продукта.

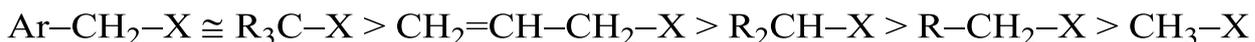
Оптически активные функционально замещенные углеводороды образуют рацемическую смесь продуктов реакции.



Реакции проводят в полярных протонных растворителях, например воде. Применяют электрофильный катализ (кислоты Льюиса).

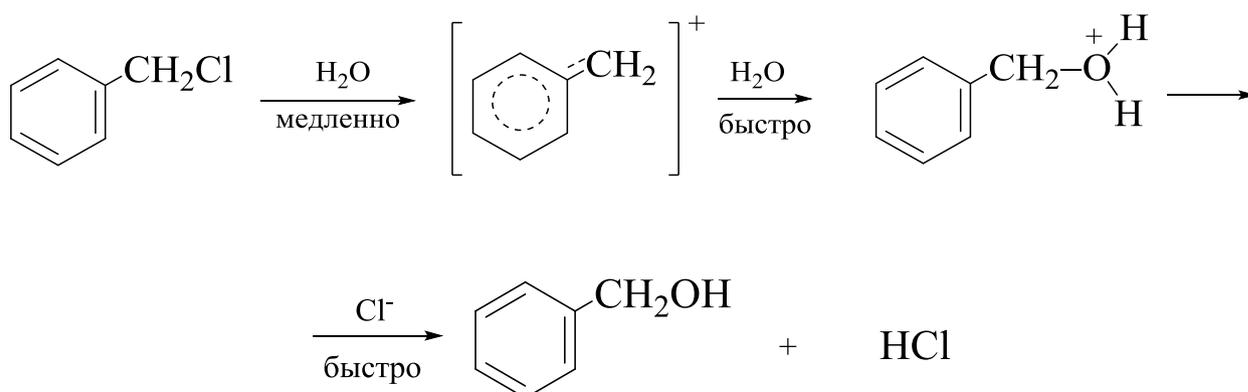
S_N1 механизм реализуется только в случае относительной устойчивости промежуточного карбокатиона, поэтому обычно реагируют третичные $((R)_3C-X)$ и вторичные $((R)_2CH-X)$ алкил производные.

Прохождение реакции по механизму S_N1 определяется устойчивостью карбокатиона. Устойчивость карбокатионов падает в ряду:



В идеальном случае природа нуклеофила не влияет на скорость реакции S_N1 , так как лимитирующая стадия этого процесса от этого не зависит. В то же время, природа реагента может оказать влияние на ход процесса и конечный продукт реакции.

Через образование устойчивого бензил-катиона проходит гидролиз и алкоголиз бензилхлорида.



Механизм реакции S_N2 (бимолекулярного нуклеофильного замещения) (англ. *Substitution nucleophilic bimolecular*) проходит в одну стадию.



При этом атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно:

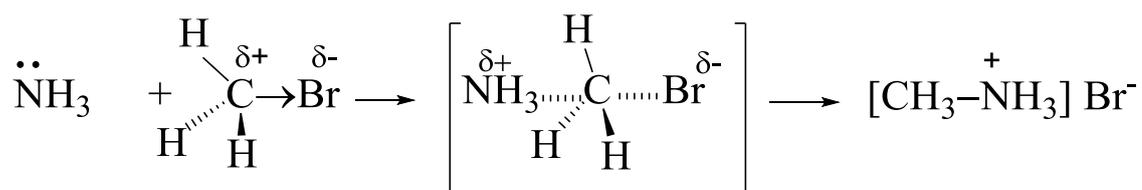


Скорость реакции S_N2 зависит как от концентрации нуклеофила, так и концентрации субстрата.

$$\text{Скорость реакции} = k \times [\text{RX}] \times [\text{Y}]$$

Так как в процессе реакции атака нуклеофила может проходить только с одной стороны, то результатом реакции является стереохимическая инверсия образующегося продукта.

Рассмотрим механизм реакции на примере алкилирования по Гофману.



Природа нуклеофила оказывает существенное влияние на скорость и механизм реакции замещения. Фактором, количественно описывающим влияние, является нуклеофильность. Для реакций S_N2 можно выделить следующие принципы, по которым определяется влияние природы нуклеофила:

- Отрицательно заряженный нуклеофил (например, NH_2^-) всегда сильнее, чем его сопряженная кислота (NH_3), при условии, что она также проявляет нуклеофильные свойства.
- При сравнении нуклеофилов, атакующие атомы, которых находятся в одном периоде периодической системы им. Д. И. Менделеева, изменение их силы соответствует изменению их основности: $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$.
- Сверху вниз в периодической системе нуклеофильность обычно возрастает: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.
- Исключение из предыдущего пункта:
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
- Чем свободнее нуклеофил, тем он сильнее.
- Если в положении, соседствующем с атакуемым атомом, имеются свободные электронные пары, нуклеофильность возрастает (*α -эффект*): $\text{HOO}^- > \text{HO}^-$; $\text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_3$.

Классификация нуклеофилов приведена в таблице 1.

Степень нуклеофильности	Нуклеофилы	Относительная активность

Очень сильные нуклеофилы	I ⁻ , HS ⁻ , RS ⁻	$>10^5$
Сильные нуклеофилы	Br ⁻ , HO ⁻ , RO ⁻ , N ₃ ⁻ , ⁻ CN	10^4
Умеренные нуклеофилы	NH ₃ , Cl ⁻ , F ⁻ , RCOO ⁻	10^3
Слабые нуклеофилы	H ₂ O, RNO	1
Очень слабые нуклеофилы	RCOOH	10^{-2}

На скорость реакции влияет природа уходящей группы. Эмпирически можно руководствоваться следующим правилом — уходящая группа отщепляется тем легче, тем стабильнее она как самостоятельная частица. Хорошими нуклеофугами являются следующие группы: N₂⁺, OClO₃⁻, OTs⁻, FSO₃⁻, CF₃SO₃⁻, CH₃SO₃⁻

Не для всех реакций можно чётко определить механизм, по которому они протекают, так как чистый S_N1 или S_N2 являются всего лишь идеальными (предельными) модельными случаями.

Тестовые задания

1. Что такое нуклеофильность?

- величина кинетическая и влияет исключительно на скорость реакции;
- относительная величина, характеризующая способность влияния нуклеофуга на скорость химической реакции нуклеофильного замещения;
- нейтральная молекула или отрицательно заряженная частица способная отдавать пару электронов при образовании связи с любым атомом, кроме водорода;
- величина кинетическая и не влияет на скорость реакции.

2. Скорость реакции S_N2 зависит от:

- только от концентрации нуклеофила;
- концентрации нуклеофила и обратно пропорциональна концентрации субстрата;
- от концентрации нуклеофила и концентрации субстрата;
- только от концентрации субстрата.

3. Какие стадии в себя включает механизм реакции S_N1?

а) ионизация субстрата с образованием карбокатиона.

Нуклеофильная атака на карбокатион;

б) гидратация. Присоединение спирта с образованием простого эфира. Присоединение хлорангидридов и/или карбоновых кислот;

в) реакция Риттера, тримеризация нитрилов, гидролиз нитрилов и изонитрилов;

г) карбонилирование, присоединение аммиака и/или аминов, присоединение хлорангидридов и/или карбоновых кислот.

4. Какое уравнение применяют на практике для определения скорости реакции, идущей по механизму S_N2 ?

а) Клайзена; б) Свена-Скотта; в) Бутлерова; г) Лебедева.

5. Реакции по механизму S_N2 протекают:

а) при действии слабых нуклеофилов;

б) при действии слабых оснований;

в) при действии сильных нуклеофилов;

г) при действии слабых и сильных нуклеофилов.

6. Скорость реакции по механизму S_N1 описывается кинетическим уравнением:

а) первого порядка; б) нулевого порядка;

в) третьего порядка; г) второго порядка.

7. Скорость реакции S_N1 не зависит от:

а) концентрации нуклеофила;

б) концентрации нуклеофила и прямо пропорциональна концентрации субстрата;

в) как от концентрации нуклеофила, так и концентрации субстрата;

г) концентрации субстрата.

8. Выберите растворители, которые применяют в реакциях S_N1 :

а) хлороформ, спирт; б) бензол, спирт;

в) уксусная кислота, спирт; г) гексан, спирт.

9. Для получения этилбромиды по предложенной схеме используют

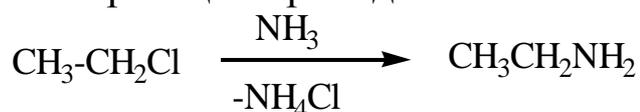


- а) разбавленный водный раствор бромистоводородной кислоты;
 б) раствор брома в воде;
 в) спиртовой раствор брома;
 г) бромид калия в разбавленной серной кислоте.

10. Какая реакция служит примером реакции S_N1 ?

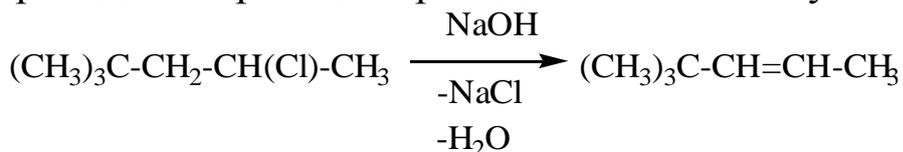
- а) гидролиз *трет*-бутилбромида;
 б) гидролиз 2-бромпропионата;
 в) гидролиз этилбромида;
 г) гидролиз фенола.

11. Приведенная реакция проходит по механизму



- а) S_N1 ; б) S_N2 ; в) S_N ; г) E .

12. Приведенная реакция проходит по механизму



- а) S_N1 ; б) S_N2 ; в) S_N ; г) E .

13. Какие стадии в себя включает механизм реакции S_N1 ?

- а) Ионизация субстрата с образованием карбокатиона;
 нуклеофильная атака на карбокатион.
 б) Гидратация; присоединение спирта с образованием простого эфира; присоединение хлорангидридов и/или карбоновых кислот.
 в) Реакция Риттера; тримеризация нитрилов; гидролиз нитрилов и изонитрилов.
 г) Карбонилирование; присоединение аммиака и/или аминов;
 присоединение хлорангидридов и/или карбоновых кислот.
 и концентрации субстрата;
 г) концентрации субстрата.

14. Какая реакция является примером реакции S_N2 ?

- а) гидролиз *трет*-бутилбромида; б) гидролиз 2-бромпропионата;
 в) гидролиз этилбромида; г) гидролиз фенола.

15. Какая реакция служит примером реакции S_N1 ?

- а) гидролиз *трет*-бутилбромид; б) гидролиз 2-бромпропионата;
в) гидролиз этилбромид; г) гидролиз фенола.

16. Реакции по механизму S_N2 протекают:

- а) при действии слабых нуклеофилов;
б) при действии слабых оснований;
в) при действии сильных нуклеофилов;
г) при действии слабых и сильных нуклеофилов.

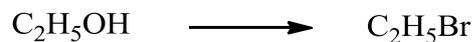
17. Через одностадийный синхронный процесс протекают реакции по механизму

- а) S_N1 б) S_N2 в) S_N г) S_N1-E

18. Из приведенных частичек выберите нуклеофил

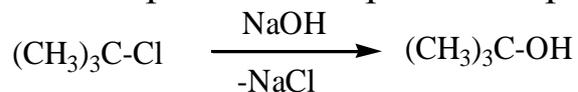
- а) SO_3 б) H_2O в) H^+ г) Br^+

19. Для получения этилбромида по предложенной схеме используют



- а) разбавленный водный раствор бромистоводородной кислоты;
б) раствора брома в воде; в) спиртовой раствор брома; г) бромидом калия в разбавленной серной кислоте.

20. Приведенная реакция проходит по механизму



- а) S_N1 б) S_N2 в) S_N г) E

Вопросы для самоподготовки

1. Объясните, почему для органических соединений, содержащих функциональные группы (галогены, амино-, тиольную, гидроксильную группы) у насыщенного атома углерода, находящегося в sp^3 -гибридном состоянии, характерны реакции нуклеофильного замещения.

2. Приведите примеры нуклеофильных частичек и сравните их нуклеофильность.
3. Напишите механизм реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения в общем виде.
4. Дайте понятие переходному состоянию.
5. Напишите реакцию взаимодействия этилбромидом с гидросульфитом натрия. По какому механизму протекает реакция? Напишите механизм реакции.
6. Напишите реакцию гидролиза пропилбромидом в щелочной среде. Приведите механизм реакции.
7. Напишите реакцию гидролиза бензилбромидом в щелочной среде. Приведите механизм реакции.
8. По какому механизму S_N1 или S_N2 протекает гидролиз *трет*-бутилбромидом? Приведите механизм реакции.
9. Получите диэтиловый эфир, используя в качестве субстрата этилбромид. Какой нуклеофил необходимо взять? Напишите механизм реакции.
10. Получите этилацетат, используя в качестве субстрата этилбромид. Какой нуклеофил для этого надо взять? По какому механизму проходит реакция. Приведите механизм реакции.
11. Можно ли на основе пропилбромидом получить бутаннитрил? Какой нуклеофил Вы предлагаете использовать? Напишите реакцию и механизм реакции.
12. Можно ли получить нитроэтан из этанбромидом? По какому механизму проходит реакция? Напишите реакцию и приведите ее механизм.
13. Напишите реакцию гидролиза аллилхлоридом. По какому механизму протекает реакция? Напишите механизм реакции.
14. Алкоголиз бензилхлоридом протекает по механизму S_N1 . Напишите реакцию и приведите механизм.
15. Как влияет полярность растворителя на прохождение реакций по механизму S_N ?

16. Как влияет полярность растворителя на прохождение реакций по механизму S_N2 ?

17. Перечислить хорошие уходящие группы в реакциях нуклеофильного замещения. Объясните.

18. Напишите механизм реакции Габриэля.

Литература:

1. В. Ф. Травень. Органическая химия: учебное пособие / В. Ф. Травень / М.: БИНОМ – 2013. – Т. 2. – 582 с.
2. Петров О.А.. Органическая химия. Реакции нуклеофильного замещения: учебное пособие / О.А.Петров, Е.М.Кувшинова, О.Г. Хелевина, Л.Ж.Гусева // Иваново: ИГХТУ. – 2010. – С. 56.
3. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А.Петров, Х.В.Бальян, А.Т.Трощенко / Спб.: 2002. – 624 с.
4. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д.Березин, Д.Б.Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.