

19.10.10

S_N (1 семинар)

S_N1

1. Реагент (солюбилят. катионы и анионы; полярная, протонная; HCOOH > H₂O > ROH и т.д.)
2. Строение субстрата (t > RCH₂ > s- > n-)
3. Устойчивость карбониевого иона C⁺ (замест. с +M >> +I)
4. Рацемизация
5. Перегруппировки (s-C⁺ → t-C⁺)
6. E1 (через C⁺, т.е. для t-ROH в H⁺-среде); для R-X (X=Hal, OTs и т.д.) при действии Nu ≡ B ⇒ E2!!

R	V
t-Bu	1
Et-O-CH ₂	10 ⁹

S_N2

1. Реагент (солюбилят. катионы и оставш. свободными анионы: ГМФА >> DMFA > ацетон > Et₂O > спирт очень жестк. сдвигание Краун:
2. Электр. заряд в субстрате (C⁺ 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. смещ. риний в отд. Sp² orbital. E₂
6. Валовен. обращение

Относит. Nu и B (по силе сопряж. к-ты) в рини Nu + CH₃I → Nu-CH₃

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

Относит. скорости риний R-Br $\frac{kJ}{acet}$ (S_N2, рини Финкельштейна)

R	V
CH ₃ CH ₂ CH ₂	10 ⁴ !
C≡C-CH ₂	600
C=C-CH ₂	440
CH ₃	200
Et	1,2
Me ₂ CHCH ₂	0.04
Me ₃ CCH ₂	10 ⁻⁵

Влияние реагента на скорость ф. Вн-Br $\xrightarrow[Sol]{NaN_3}$ Вн-N₃ (S_N2)

Sol	V
CH ₃ OH	1
DMSO	1300
DMFA	2800
MeCN	5000
ГМФА	2000000!!

