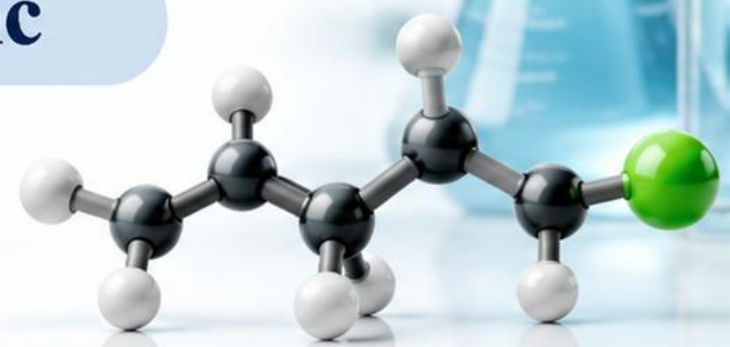
КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ГАЛОГЕН ТУЫНДЫЛАРЫ. ГАЛОГЕНАЛКАНДАРДАҒЫ S_N1 ЖӘНЕ S_N2 РЕАКЦИЯЛАРЫ

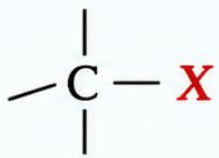
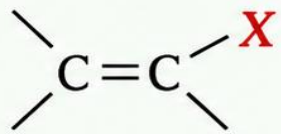
7-дәріс



Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ГАЛОГЕН ТУЫНДЫЛАРЫ

Классификациясы

$C_{sp^3}-Hal$	$C_{sp^2}-Hal$	$C_{sp}-Hal$
		

$C_nH_{2n+1}X$, мұнда X – F, Cl, Br, I.

Біріншілік (1°)	→	$R-CH_2-Hal$
Екіншілік (2°)	→	$(R)_2CH-Hal$
Үшіншілік (3°)	→	$(R)_3C-Hal$

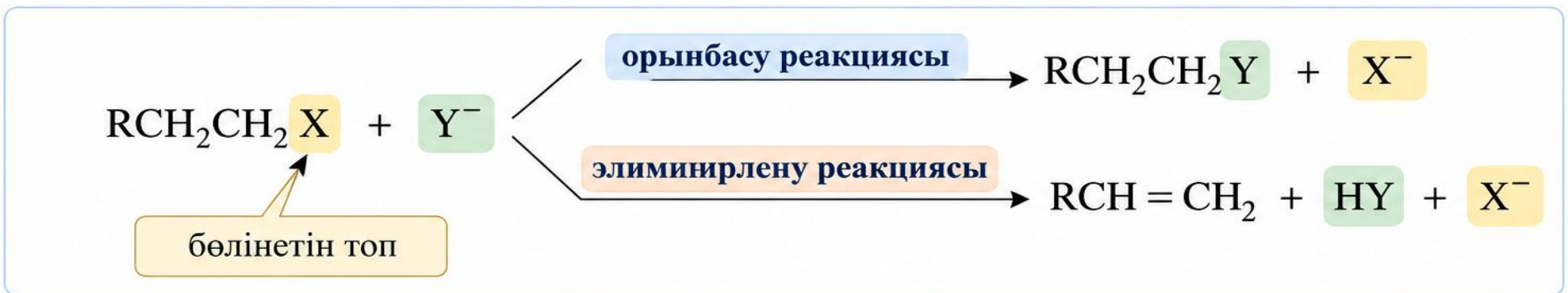
«R–X» – субстрат (галогеналкан),
«Y–Z» – реагент.
«X» – бөлінетін топ (галоген),
«Y» – қосылатын топ (нуклеофил).

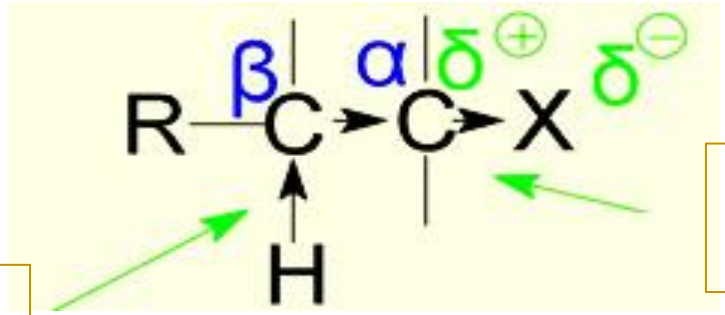


Электр терісті атомдары немесе *электрон-акцепторлы* топтары sp^3 көміртегімен байланысқан органикалық қосылыстар орынбасу немесе элиминирлену реакцияларына түседі.

Орынбасу реакцияларында электр терісті атом немесе электрон-акцепторлы топ басқа атомға немесе топқа ауыстырылады.

Орынбасу реакциясын **нуклеофильді орынбасу реакциясы** деп атайды.





С-Н қышқылдық орталық

электрофильді орталық

Реакция

нуклеофильді орынбасу

элимирлену

металорганикалық қосылыстар түзу

Нуклеофильді орынбасу реакциясы



бөлінетін топ → нуклеофуг

Бөлінетін топ бос бөлшек ретінде тұрақты болса жеңіл алмасады



Бөлінетін топ жеңілдігі

Орынбасу реакциясы - **S**

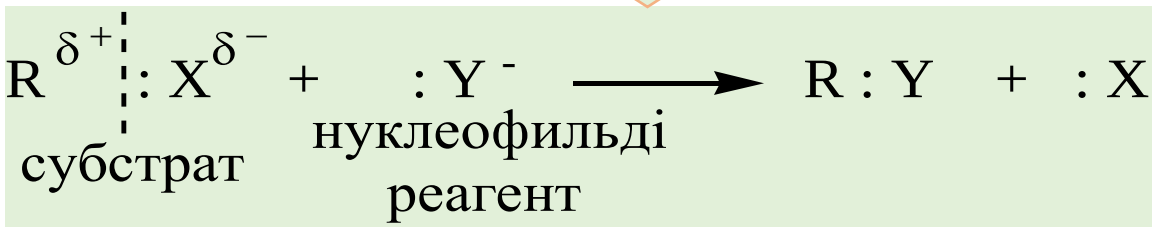


Нуклеофильді орынбасу реакциясы - SN



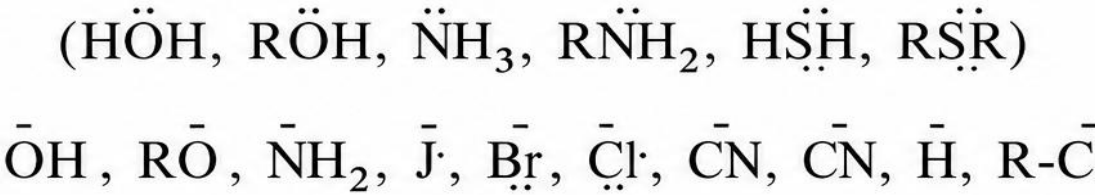
НУКЛЕОФИЛЬДІ ОРЫНБАСУ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Қаныққан С атомындағы нуклеофильді орынбасу реакциялары көбірек зерттелген (К. Ингольд және оның шәкірттері).



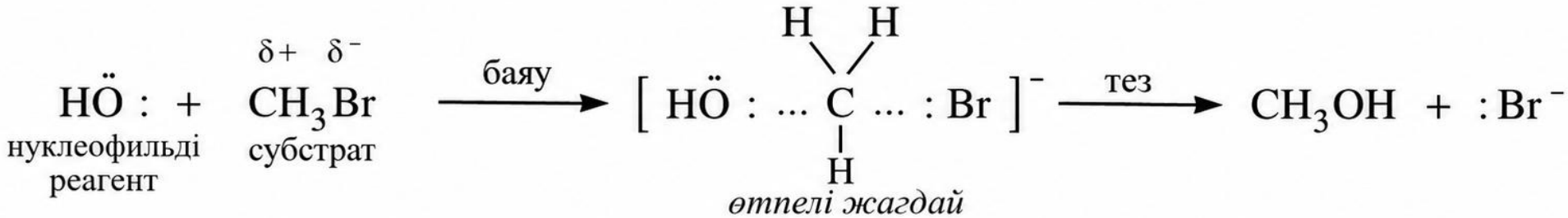
НУКЛЕОФИЛЬДІ ОРЫНБАСУ- ИОНДЫҚ РЕАКЦИЯ.

- Субстрат (RX) поляризацияланған болу керек.
  Субстраттың поляризациялануы X орынбасушының электронакцепторлық қасиетіне байланысты.
- Нуклеофильді реагент (Y^-): субстрат молекуласында оң зарядталған орталықты шабуылдайды. Реакция σ-байланыстың гетеролиттік үзілуімен жүреді,
  Нуклеофильді реагент – электрон жұбының доноры, ал субстрат – оның акцепторы.
  Нуклеофильді реагенттер әр түрлі. Олардың ерекше сипаты бөлінбеген электрон жұптарының болуында.

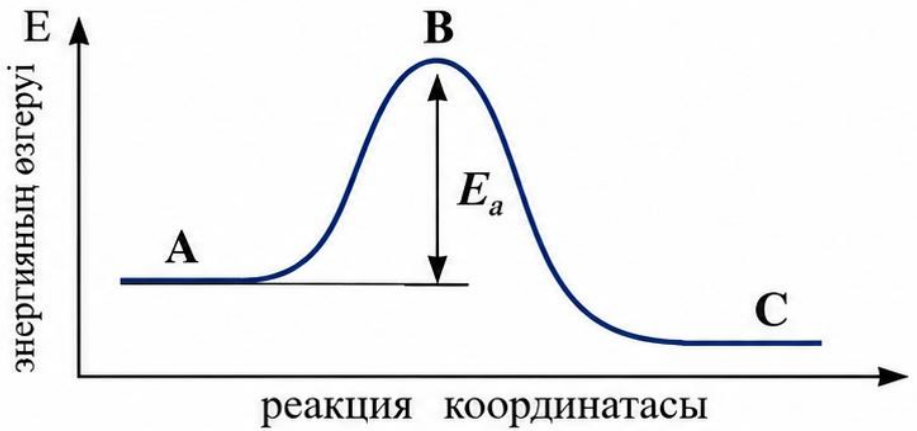




БИМОЛЕКУЛЯРЛЫҚ НУКЛЕОФИЛЬДІ ОРЫНБАСУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ МЕХАНИЗМІ (S_N2)



Реакцияның энергетикалық профилі

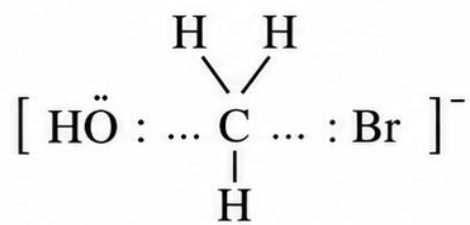


A – бастанқы күйдің энергиясы (HO^-: + CH_3Br),
B – аралық күйдің энергиясы

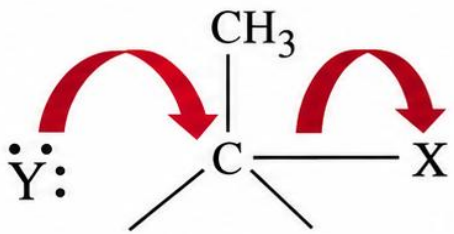
Реакция жылдамдығы

$$U = k[CH_3Br]\,[OH^-]$$

E_a – активтендіру энергиясы;
C – ақтық күйдің энергиясы (CH_3OH + $:Br^-$).

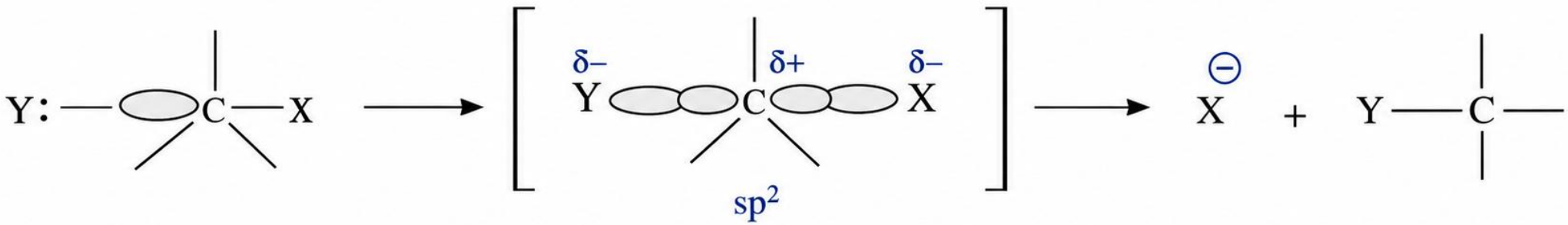


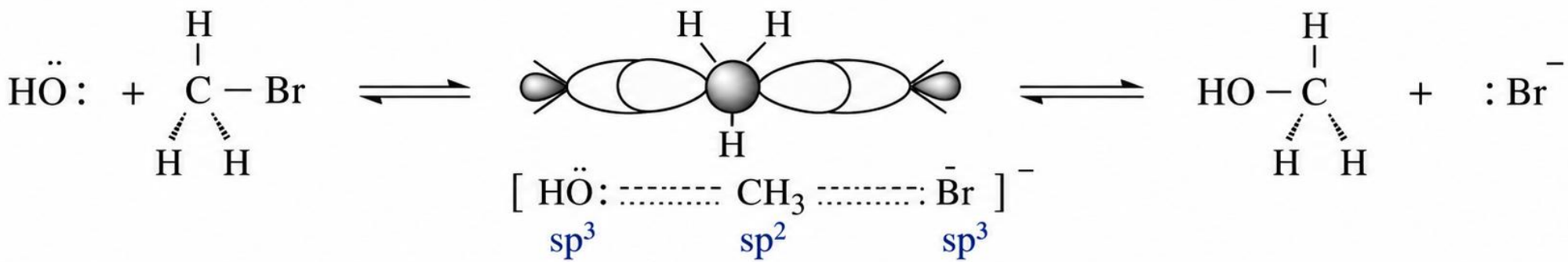
S_N2 БИМОЛЕКУЛЯРЛЫҚ МЕХАНИЗМ



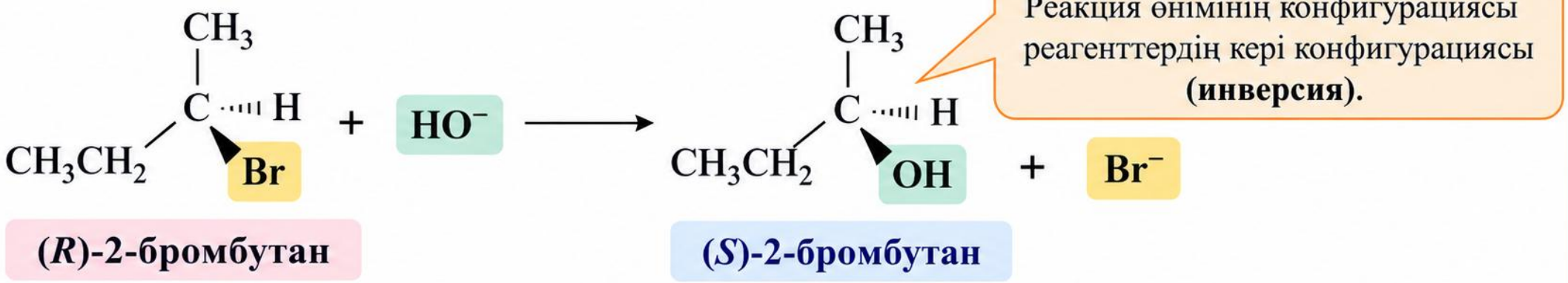
S_N2-типті реакция — синхронды

Бір сатылы процесс

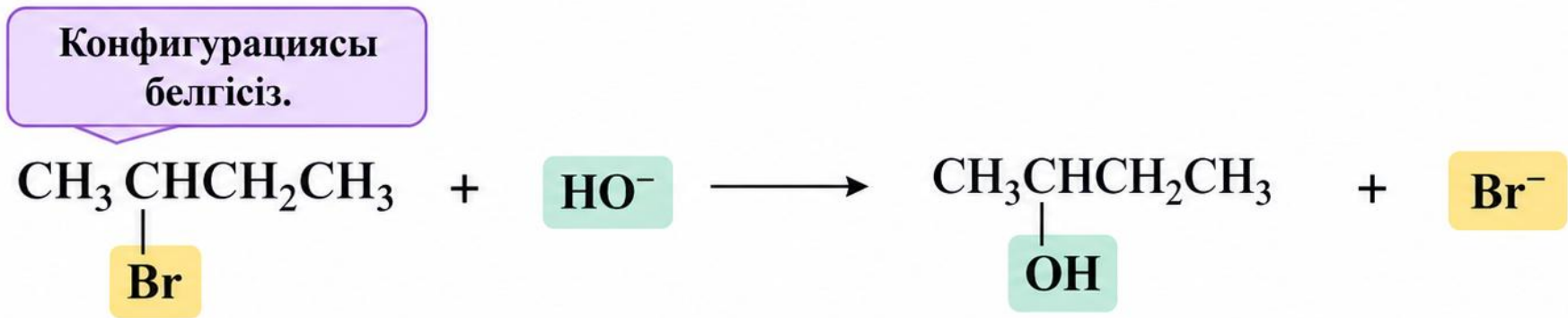




Нуклеофильдік орынбасу реакциясында конфигурацияның өзгеруі (S_N2)



Нуклеофильдік орынбасу реакциясында конфигурациясы белгісіз (S_N1)



S_N2 реакциясына әсер ететін факторлар

Бөлінетін топ

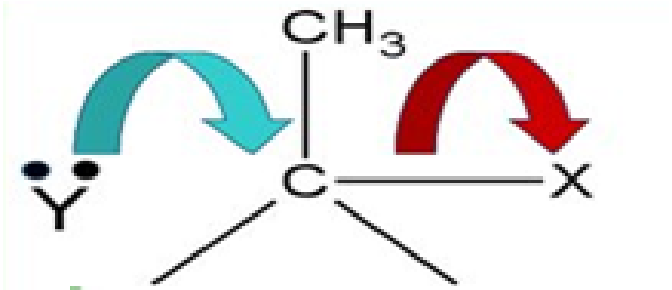
Егер алкил йодид, алкил бромид, алкил хлорид және алкил фторидтің әрқайсысы алкил тобын нуклеофилдермен сондай жағдайда реакцияға енгізгенде алкил йодидтердің реакцияға қабілеттілігінің біршама жоғары, ал алкил фторидтердің қабілеттіліктерінің біршама төмен болады

HO^-	+	RCH_2I	⟶	RCH_2OH	+	I^-	30,000
HO^-	+	RCH_2Br	⟶	RCH_2OH	+	Br^-	10,000
HO^-	+	RCH_2Cl	⟶	RCH_2OH	+	Cl^-	200
HO^-	+	RCH_2F	⟶	RCH_2OH	+	F^-	1

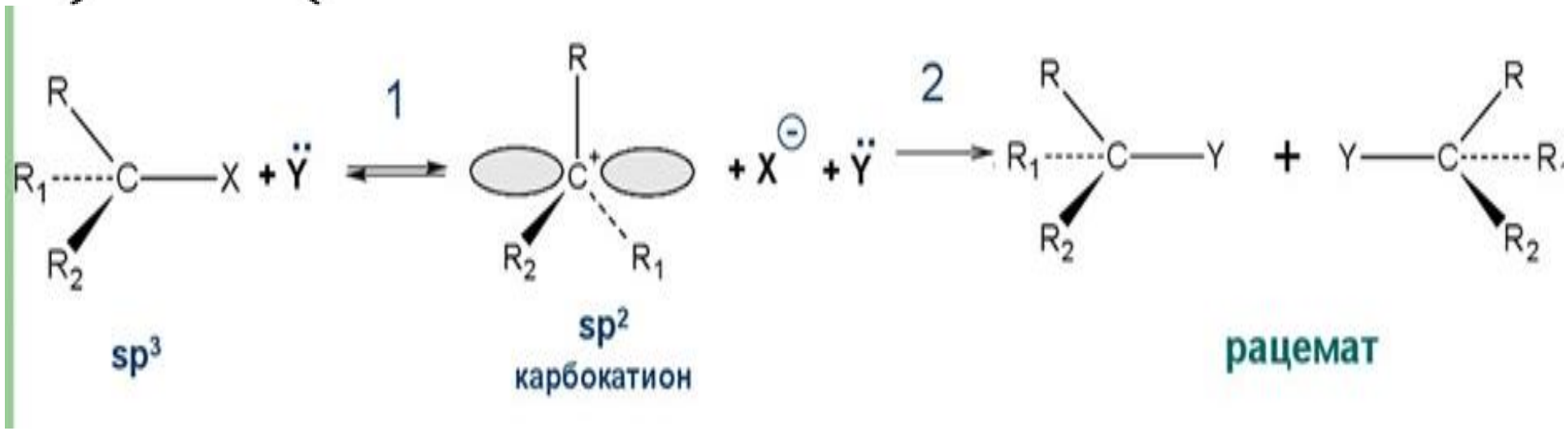
Нуклеофил жалғыз электрон жұбы бар атомдар немесе молекулаларды негіздер, кейде нуклеофильдер

Негіздер мен нуклеофильдердің арасында қандай айырмашылық бар?

S_N1 МОНОМОЛЕКУЛЯРЛЫҚ МЕХАНИЗМ



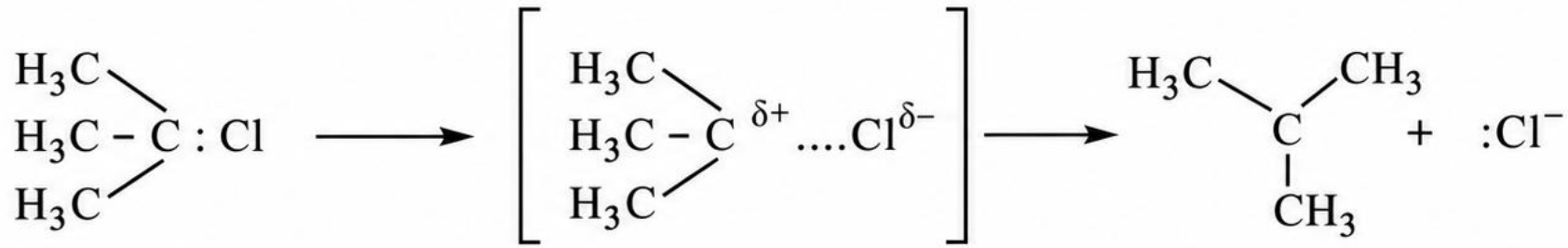
Екі сатылы процесс



1-саты баяу, лимиттеуші,
2-саты жылдам

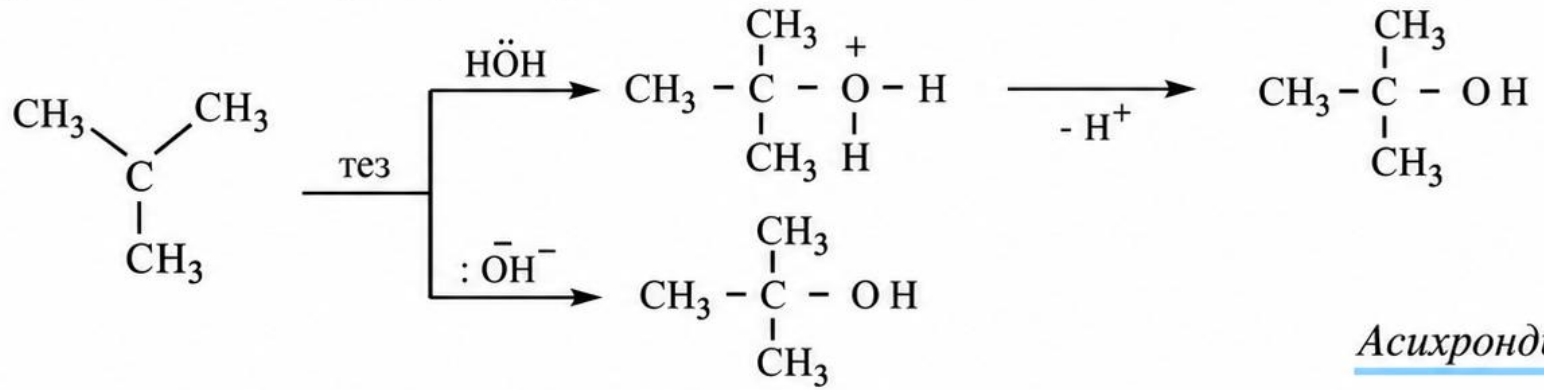
Мономолекулярлық нуклеофильді орынбасу реакциясының механизмі (S_N1)

1- саты



2- саты

реакцияға түсу қабілеттілігі күштірек карбоний ионының нуклеофильмен әрекеттесуі тез жүреді:

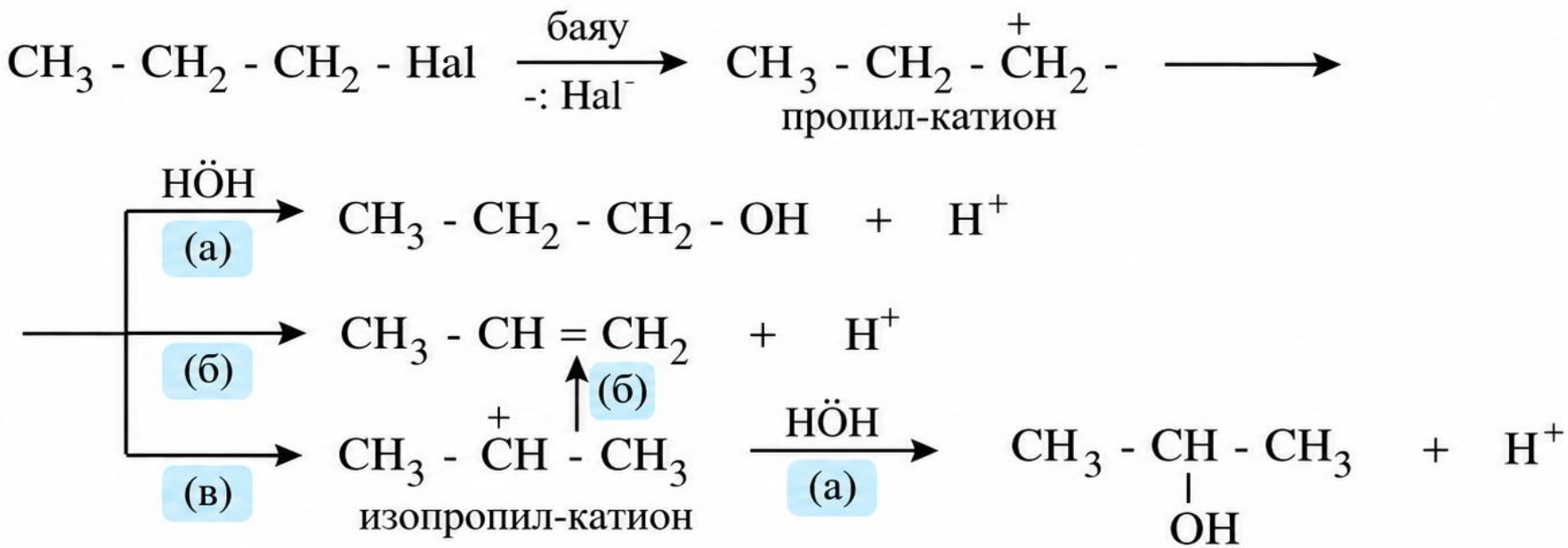


Асихрондық

$$U = k\,[(CH_3)_3\,CCl]$$

1-сатысында түзілген активті карбкатион (карбоний ионы) әр түрлі бағытта әрекеттесуі мүмкін: а) нуклеофильді реагентпен (S_N1); б) протонын беріп алкенге ауысады (E1);

в) тұрақты карбкатионға қайта топтасып (R_N), ары карай (а) және (б) реакцияларына түседі:



Реакция өнімдері: 7% пропанол-1, 28% пропилен және 32% пропанол-2.

Екіншілік спирттің жоғары шығымы изопропил-катионның *н*-пропил-катионмен салыстырғанда тұрақтылығымен түсіндіріледі.

Нуклеофильдік орынбасу реакциясының жылдамдығы мен механизміне әсер етуші факторлар

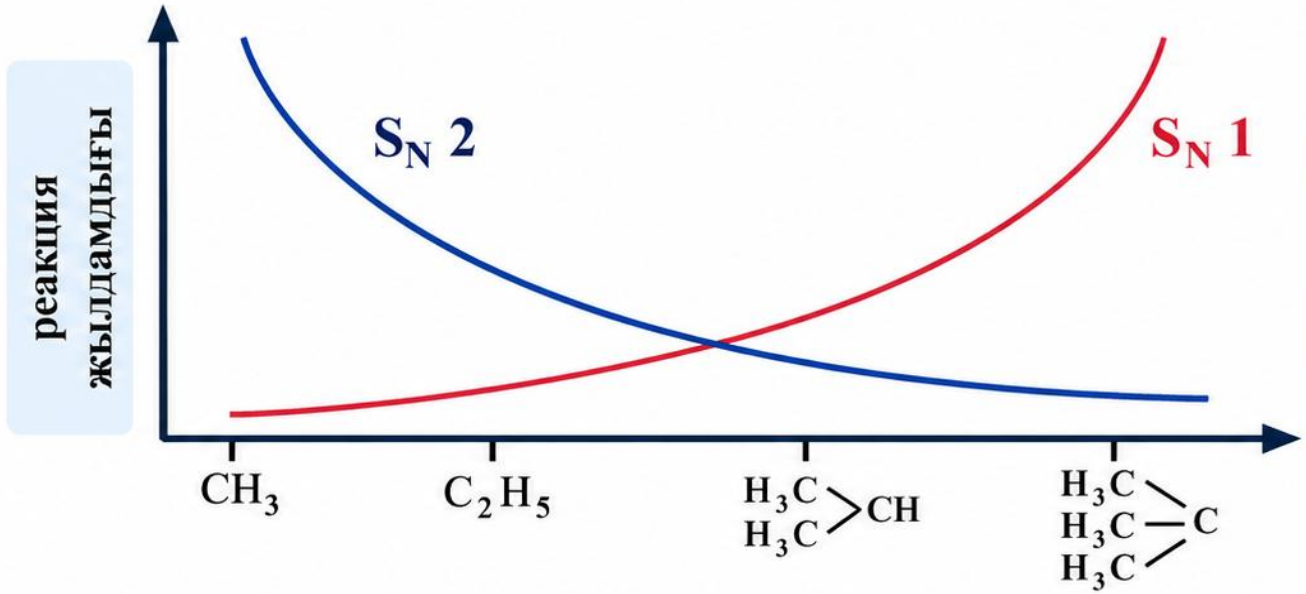
1. Субстрат құрылымының әсері

Нуклеофильдік орынбасу реакциясының механизмі мен жылдамдығы

$$(RX + :Y^- \longrightarrow RY + :X^-)$$

Егер реакцияға метил тобы қатысатын болса, онда бимолекулярлық орынбасу механизмі байқалады (S_N2), яғни нуклеофильді (шабуылдаушы) реагенттен метил тобының С атомына қарай және соңғысынан бөлініп шығатын топқа қарай электрондар синхронды ығысады. Қатардың кейінгі мүшелерінде электрондонорлық қасиеті өседі: орталық С атомынан бөлінетін топқа (Х) электрондардың көшуі көбірек жүрсе, ал нуклеофильдік реагенттен С атомына қарай электрондардың көшуі баяуырақ жүреді.

Үшіншілік бутил тобында электрондонорлық қасиеті күшті байқалады, яғни реакцияның аралық сатысында көміртегінен бөлінуші топшаға (Х) қарай электрондардың ығысуы, нуклеофильді реагенттен орталық көміртегіне қарай электрондардың ығысуынсыз жүреді. Реакция мономолекулярлы механизммен жүреді. Реакцияның молекулярлығы өзгеруімен қатар оның жылдамдығы да өзгереді.



Нуклеофильдік орынбасу реакциясының алкил топтарының құрылысына байланысты механизмі мен жылдамдығының өзгеруі.

Алкил топтарының құрылысына байланысты моно- және бимолекулярлық реакциялардың жылдамдығы мына бағыттарда өзгереді:

S_N2 типті реакция жылдамдығы өседі ←

CH_3-, C_2H_5-, жоғары н-радикалдар,

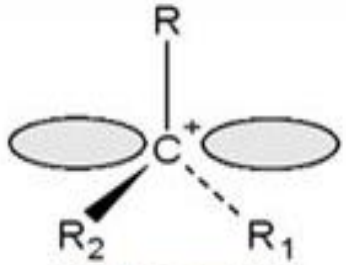
S_N1 типті реакция жылдамдығы өседі →

$(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$

Метилгалогенидтен үшіншілік-бутилгалогенидке ауысқанда мономолекулярлы реакцияның жылдамдығының өсуі, аралық сатыда түзілетінін, карбоний иондарының тұрақтылығының өсуімен түсіндіріледі.

Субстрат құрылысының реакциясы S_N реакциясы жылдамдығына әсері

стабилизация



карбокатион

Реакция артады

1) +I-эффект

$$CH_3Br < C_2H_6Br < (CH_3)_2CHBr < (CH_3)_3CBr$$

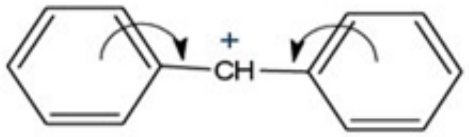
Алкил тобының +*I* эффектісінің артуы

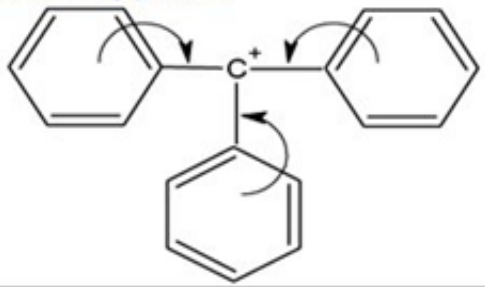
2) +M-эффект

$$CH_3Hal < C_6H_5CH_2Hal < (C_6H_5)_2CHHal < (C_6H_5)_3Hal$$

Фенил тобының +*M* эффектісінің артуы

3) Қосарлану эффектісі





СУБСТРАТ ҚҰРЫЛЫСЫНЫҢ РЕАКЦИЯСЫ SN2 РЕАКЦИЯСЫ ЖЫЛДАМДЫҒЫНА ӘСЕРІ

Электрон акцепторлы топ → SN2 реакциясы артады

1) -*I* эффект

$(CH_3)_3CX < (CH_3)_2CHX < C_2H_5X < CH_3X$

SN2 реакциясының жылдамдығы артады

2) -*M* эффект

3) Субстраттың кеңістіктік құрылымы (стерикалық фактор)

4) Қосарлану эффектісі

2. Орынбасушы топ табиғатының әсері.

Реакция барысында субстрат молекуласына орынбасушы топ өзінің σ-байланыстағы қос электронымен бөлініп шығады. Неғұрлым алшақтап кетуші топ тұрақтырақ және байланыстың диссоциациялану энергиясы кішірек болса, соғұрлым субстрат молекуласында σ-байланыстың гетеролиттік үзілуі жеңіл болады.

Мысалы: метилгалогенидтердің байланыстарының энергиясы 25°С-та шамалары:

Қосылыстар	Байланыстың диссоциациялану энергиясы кДж/моль
CH_3 - F	$452 \cdot 10^3$
CH_3 - Cl	$339 \cdot 10^3$
CH_3 - Br	$285 \cdot 10^3$
CH_3 - J	$226 \cdot 10^3$

CH_3-J байланысы оңай ыдырайды және алкилиодидтер S_N типті реакцияларда басқа алкил галогенидтерге қарағанда реакция қабілеттілігі күштірек.

3. Реагенттің нуклеофильді әсері

Реагенттің субстраттағы оң зарядталған орталығымен әрекеттескенде коваленттік байланысты түзу үшін өзінің ортақтаспаған қос электрондарын беретін қабілеттілігін ***нуклеофильдік*** деп атайды. Нуклеофильдік активтілік немесе нуклеофильдік күші, реагенттің табиғатына және басқа да факторға тәуелді:

- заттың нейтрал молекуласына қарағанда оның анионы толық теріс зарядталған бөлшек, бұл күшті нуклеофильдік сипаты көрсетеді. Мысалы: **RO^-; HO^-; RS^-** – бұл аниондар күшті нуклеофильді реагенттер болып табылады, мынадай типті заттарға қарағанда –



- реагенттің нуклеофильділігі артады, егер де оның құрамында, яғни нуклеофильдік реагенттің реакциялық орталығында электрон тығыздығын арттыратын электрондонорлы орынбасушылар болса, мысалы: **RO^-** және **RN:H** топтарының реакциялық қабілеттілігі **HO^-** және **NH_3** топтарына қарағанда әлдеқайда жоғары, өйткені алкил радикалдарының (R O^-: және R-N:H) оң индукциялық эффектісі болғандықтан.

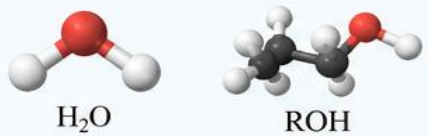
4. Еріткіштердің және катализаторлардың әсері

Еріткіштер мен катализаторларды 3 топқа бөледі:

Бірінші топқа:

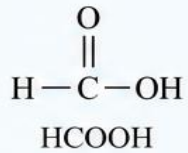
нуклеофилдік және сонымен қатар электрофильдік те қасиеттер көрсететін еріткіштер жатады, мысалы, су- HOH, спирттер- ROH, этиленгликоль –HO- CH_2- CH_2-OH, қышқылдар- HCOOH, аммиак- NH_3, формамид- H-C(O)NH_2.

Бұл қосылыстардың нуклеофилдік қасиеті атомдарында бөлініспеген электрон жұптарының қатысуымен, ал электрофильдік қасиеті сутектік байланыс түзу қабілеттілігімен анықталады. Бұлар реакцияның мономолекулярлық S_N1 механизмі бойынша жүруіне ықпалын тигізеді.



$HO-CH_2-CH_2-OH$

этиленгликоль



HCOOH



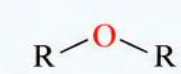
NH_3

Екінші топқа

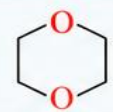
нуклеофилдік қасиеті бар еріткіштер: жай эфирлер (R-O- R), диоксан (:O-$(CH_2$-$CH_2)_2$-O:), ацетон (CH_3-C(O)-CH_3), нитрометан (CH_3- NO_2), N,N- диметилформамид (ДМФА H-C(O)N, ацетонитрил- (CH_3-C≡N), тетраметиленсульфат (сульфолан), диметилсульфоксид (ДМСО) CH_3-S(O)CH_3.

Бұл еріткіштерде бөлініспеген электрон жұптары бар.

Апротонды еріткіштерде S_N2 типті реакциялар жеңіл жүреді.



жай эфирлер



диоксан



ацетон



ДМСО

Үшінші топқа

электрофильдік қасиеттері бар катализаторлар жатады. Бұларға барлық Льюис қышқылдары электрофильдік қасиет көрсетеді. Олар аниондарды тұрақты етеді.

Катиондарды еріткіштермен тұрақтандырады.

Катализаторлар (Льюис қышқылдары) реакцияның мономолекулярлы нуклеофильді орынбасу механизмімен жүруге себепші болады.



Льюис қышқылдары (катализаторлар)



Еріткіш табиғатының S_N реакциясы жылдамдығына әсері

Еріткіш

протондық

Н-байланысы үшін Н доноры бар

Су, аммиак, карбон қышқылы, спирттер

полярлы

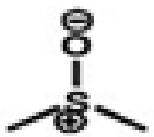
апротондық

Н-байланыс үшін Н доноры жоқ

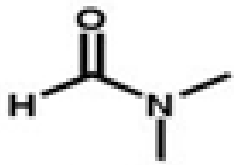
Полярсыз апротондық

Н-байланыс үшін Н доноры жоқ

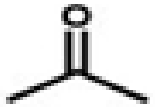
Көмірсутектер
Үшіншілік аминдер
Жай және күрделі Эфирлер
Пиридин



ДМСО



ДМФА



ацетон