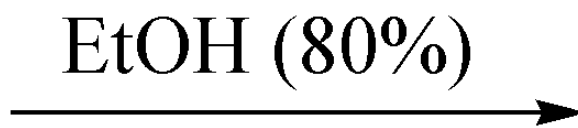
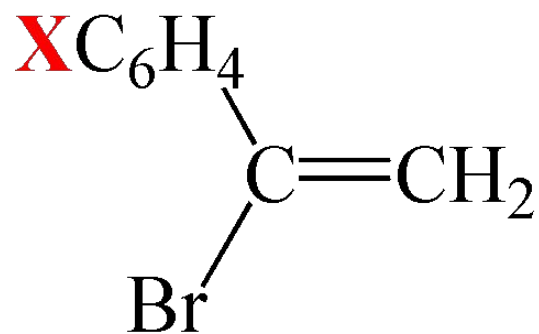


Нуклеофильное замещение у винильного атома углерода

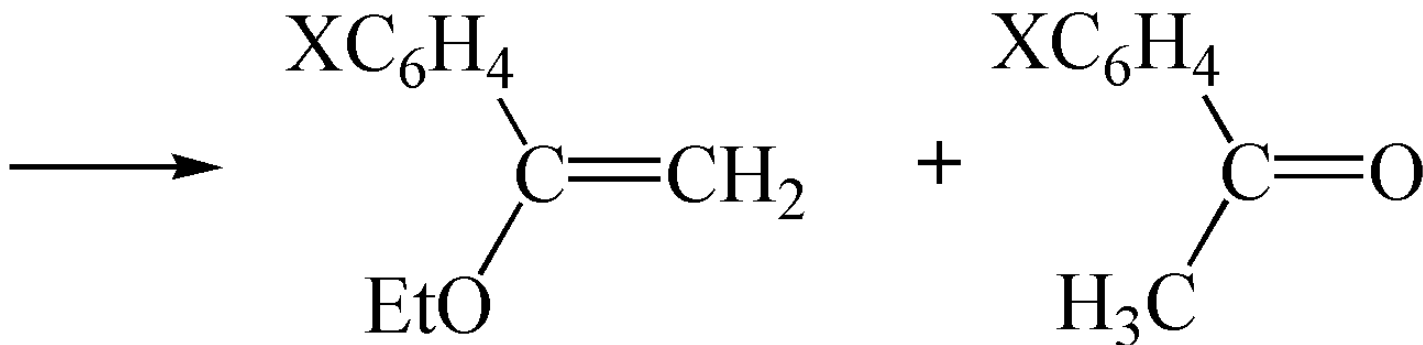
Нуклеофильное замещение у винильного атома углерода

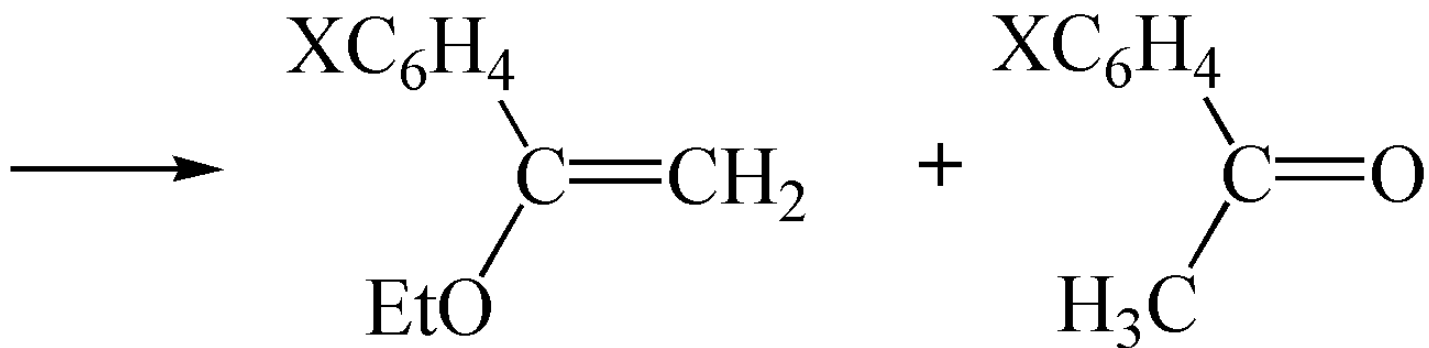
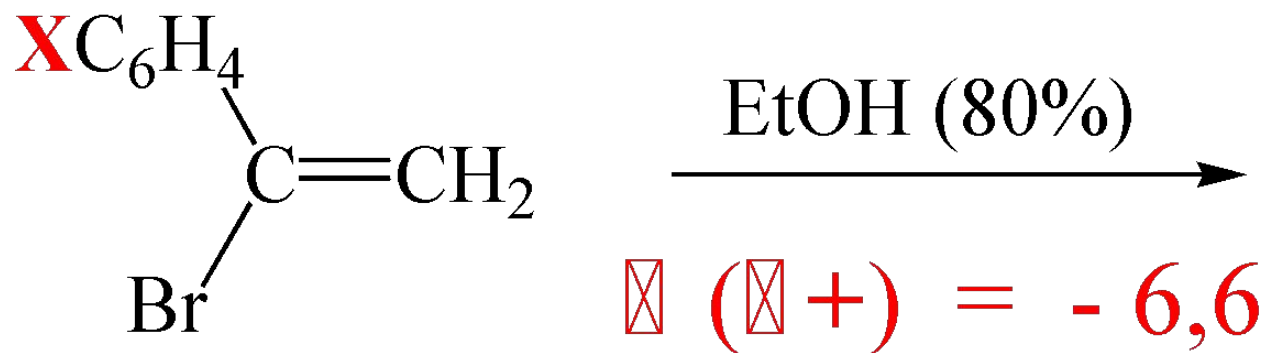
- S_N1
- S_N2
- Присоединение нуклеофила –
отщепление УГ (аналогично S_NAr)
- Присоединение нуклеофила –
присоединение протона – отщепление
протона и УГ
- Отщепление протона и УГ –
присоединение нуклеофила и протона
(аналогично *кине*-замещению) 2

S_N1



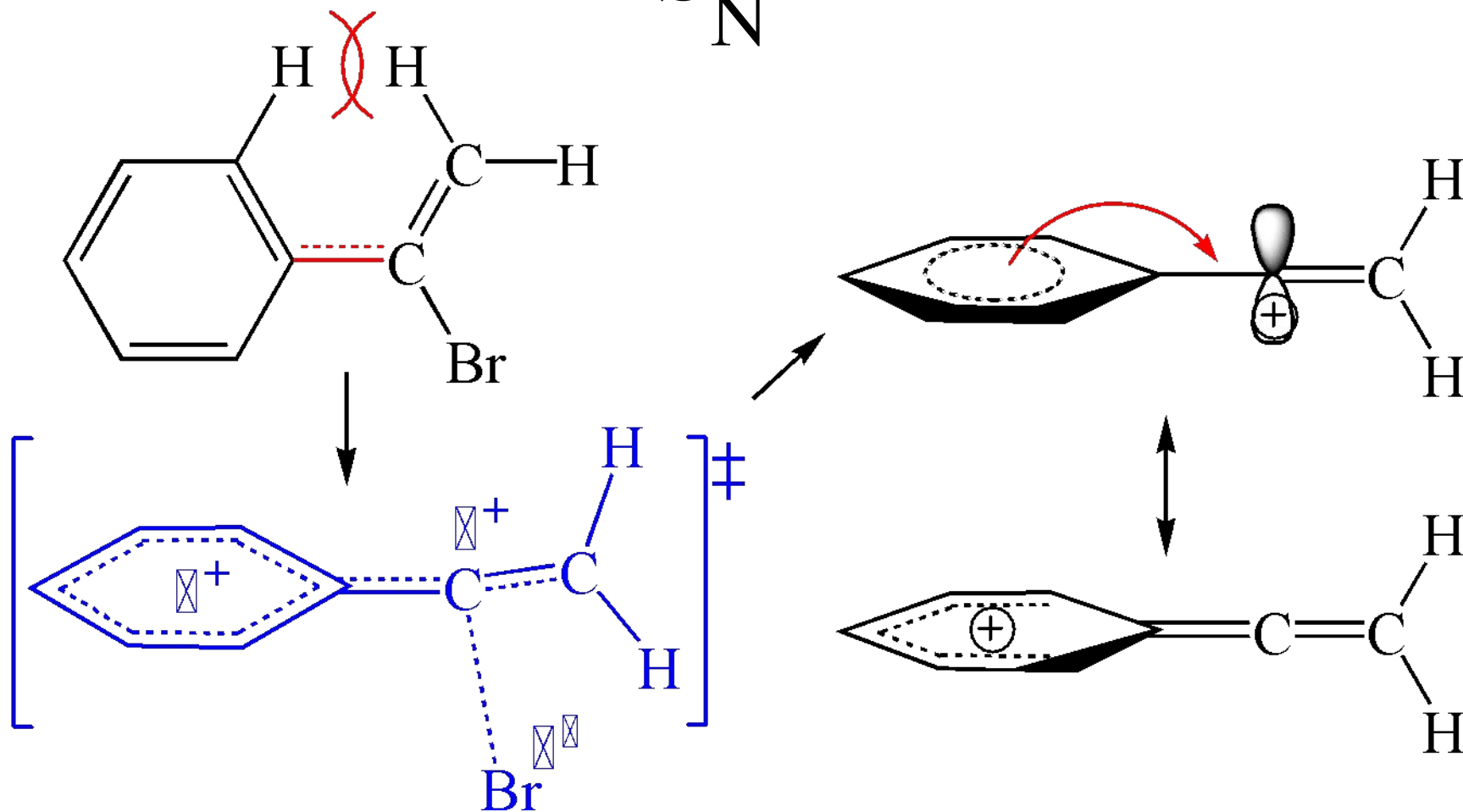
$\sigma (\sigma^+) = -6,6$



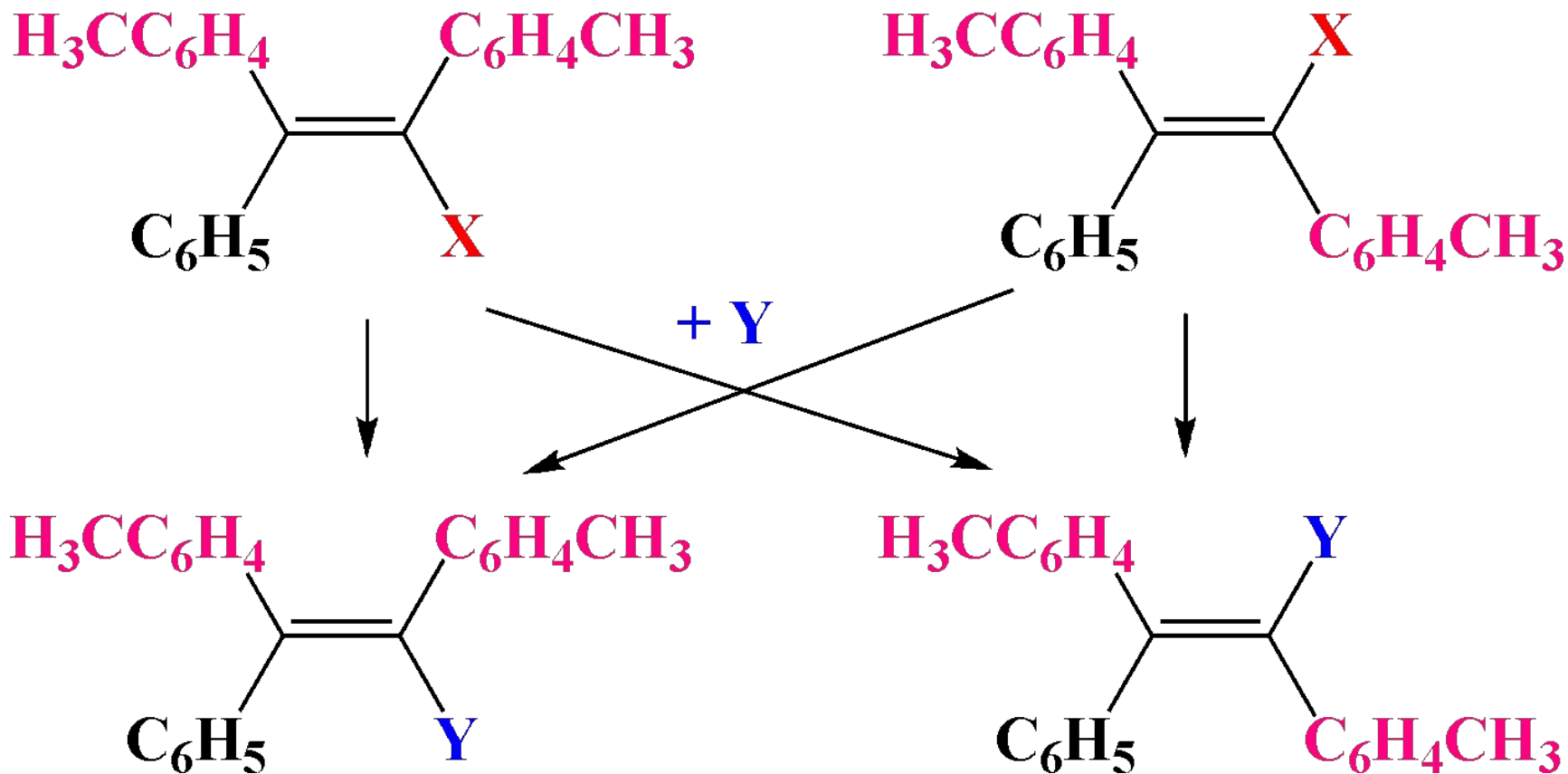


Не зависит от добавок других нуклеофилов,
 Эффект Общего Иона

S_N1



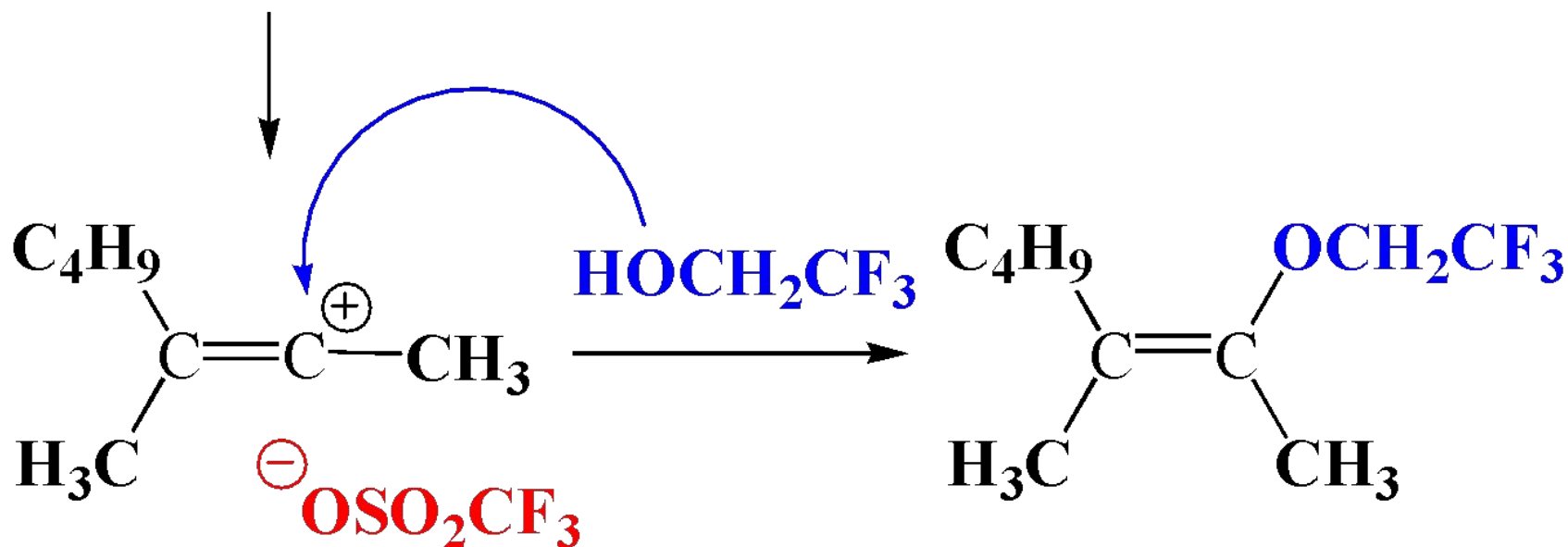
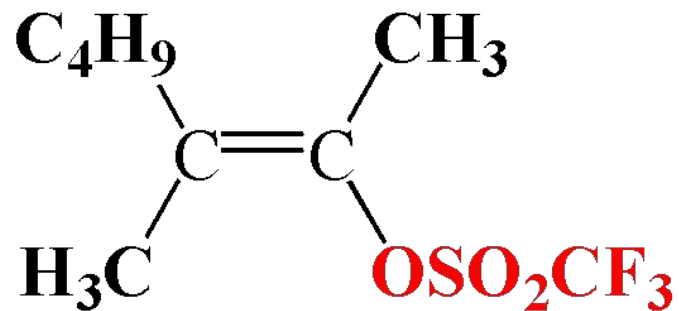
Сопряжённый винильный катион – линейный.
Должен реагировать нестереоспецифично.



Должен реагировать нестереоспецифично.

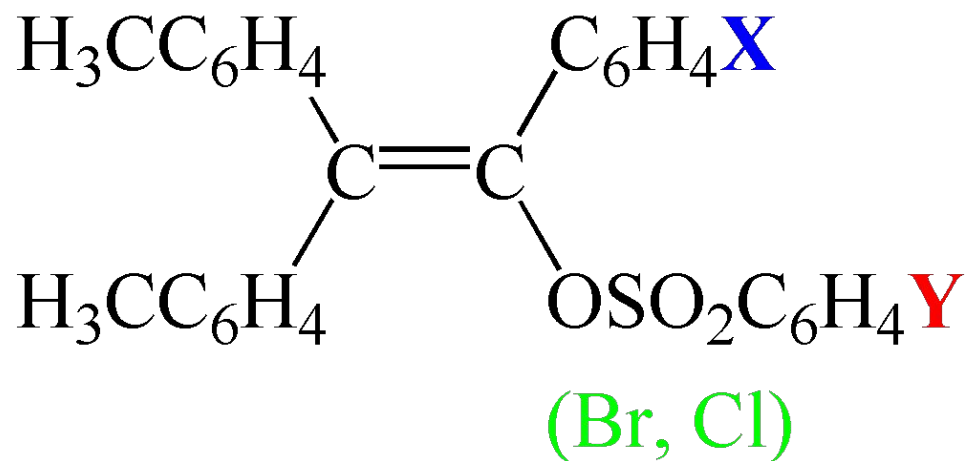
Для обоих изомеров исходного, для любых X и Y - 1 : 1

S_N1 – помните о Ионных Парах !



Преимущественно – обращение конфигурации

S_N1 -полярное влияние заместителя в субстрате и влияние уходящей группы



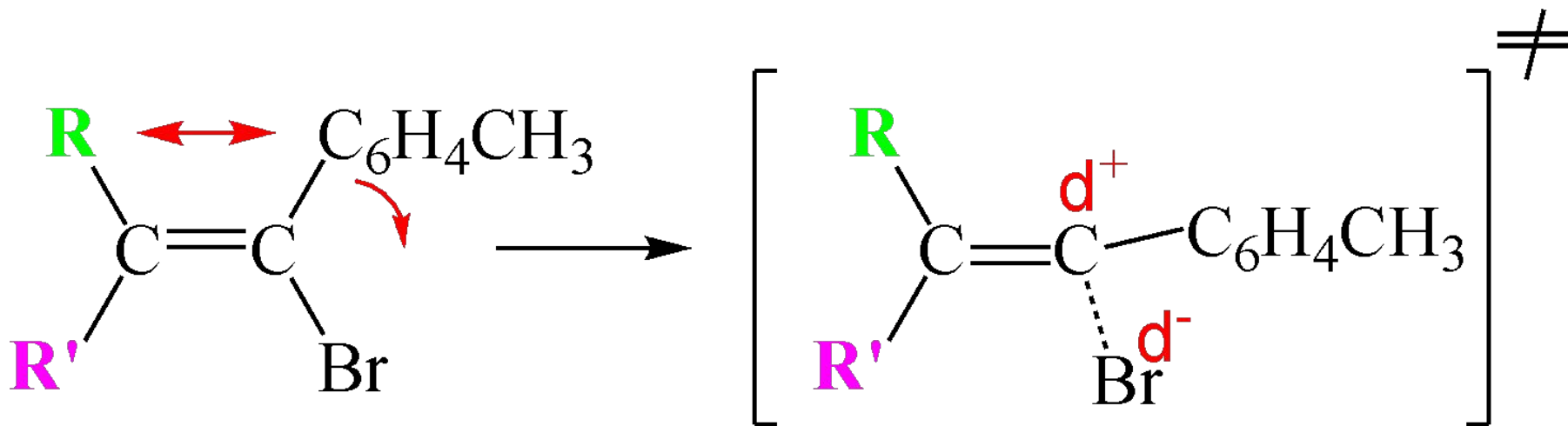
$$\rho_X = -3,6$$

$$\rho_Y = +1,9$$

$$X = \text{CH}_3,$$

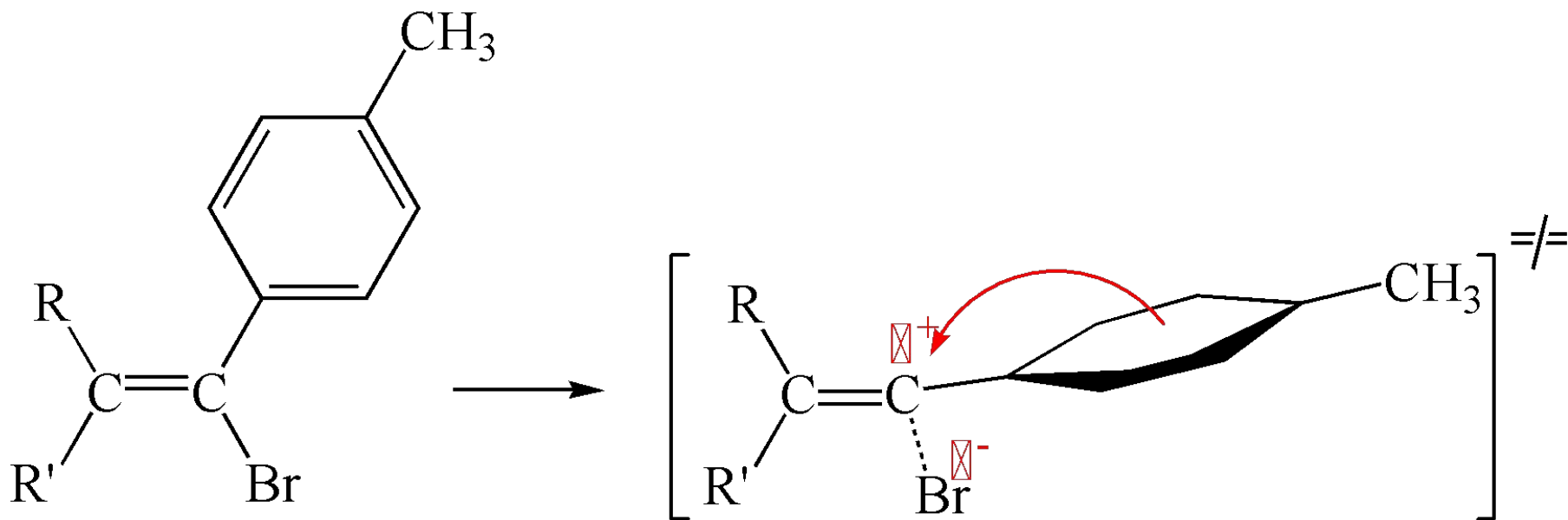
$$k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}} = 53$$

S_N1- стерическое влияние заместителя



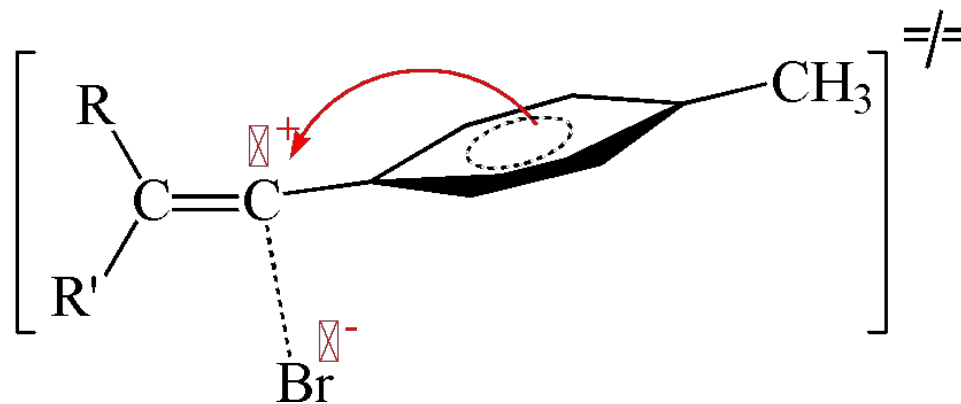
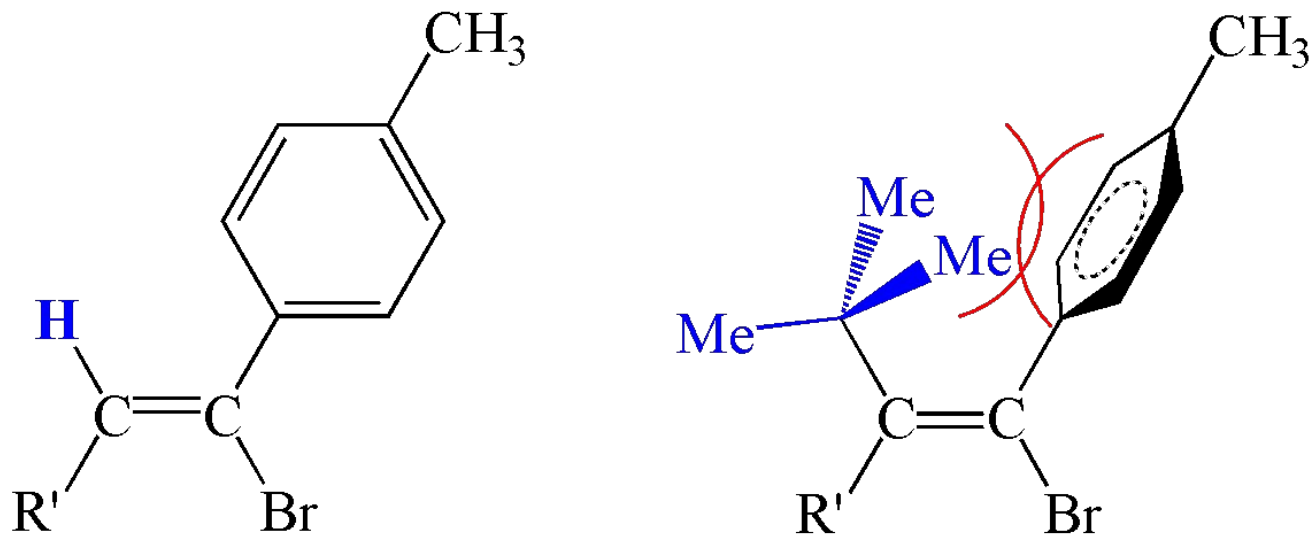
R	H	Me	H	t-Bu	H
R'	H	H	Me	H	t-Bu
<i>k</i>	1	6,9	0,83	1362	0,83

S_N1 - стерическое влияние заместителя



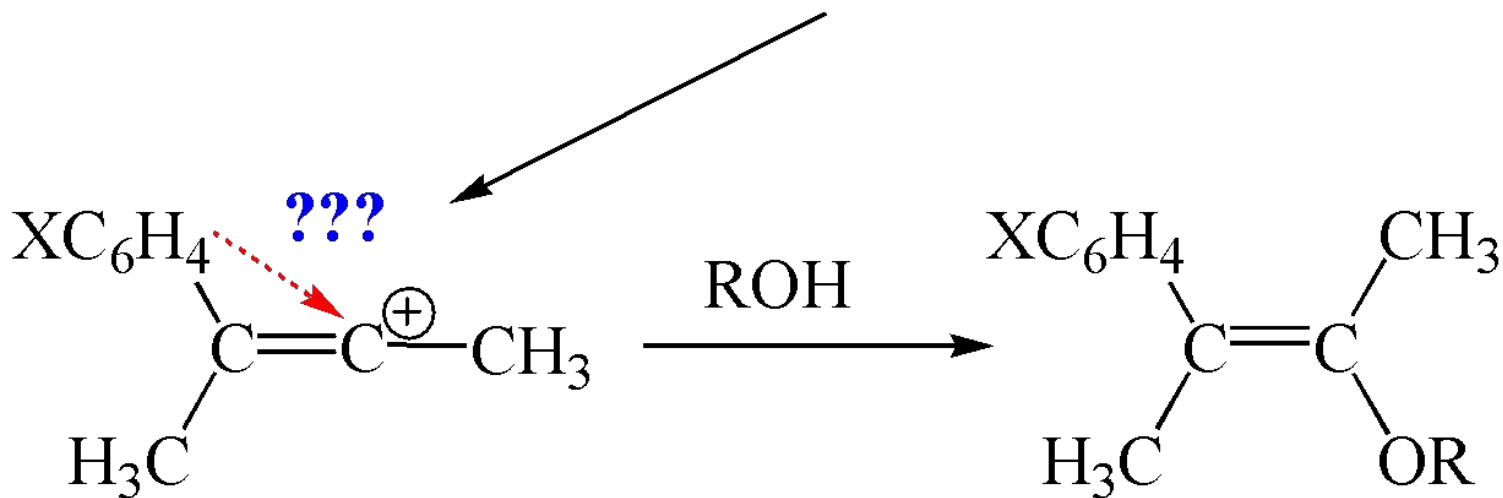
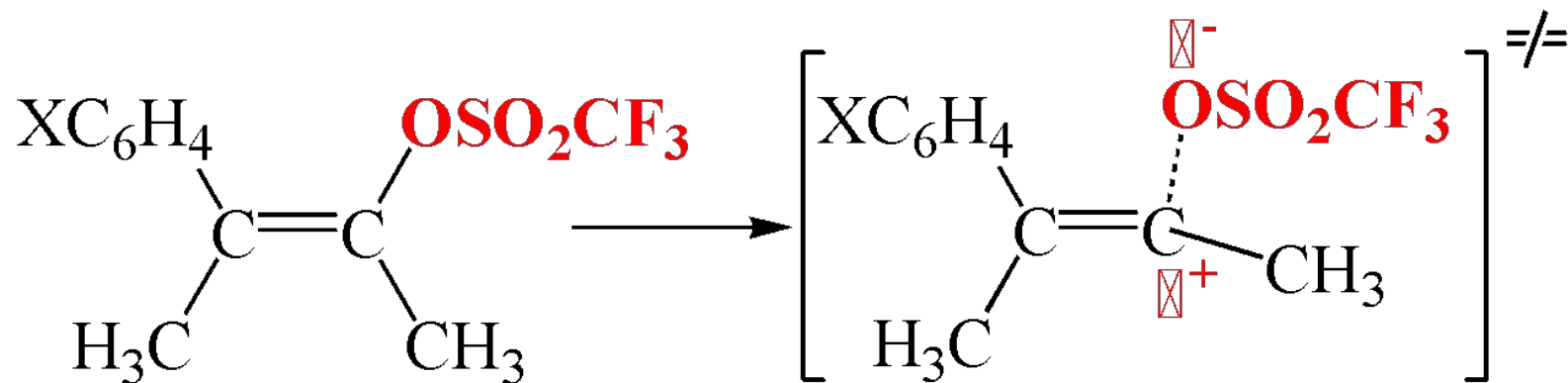
В исходном выгодно копланарное расположение π -систем, в ПС - ортогональное

S_N1 -стерическое влияние заместителя

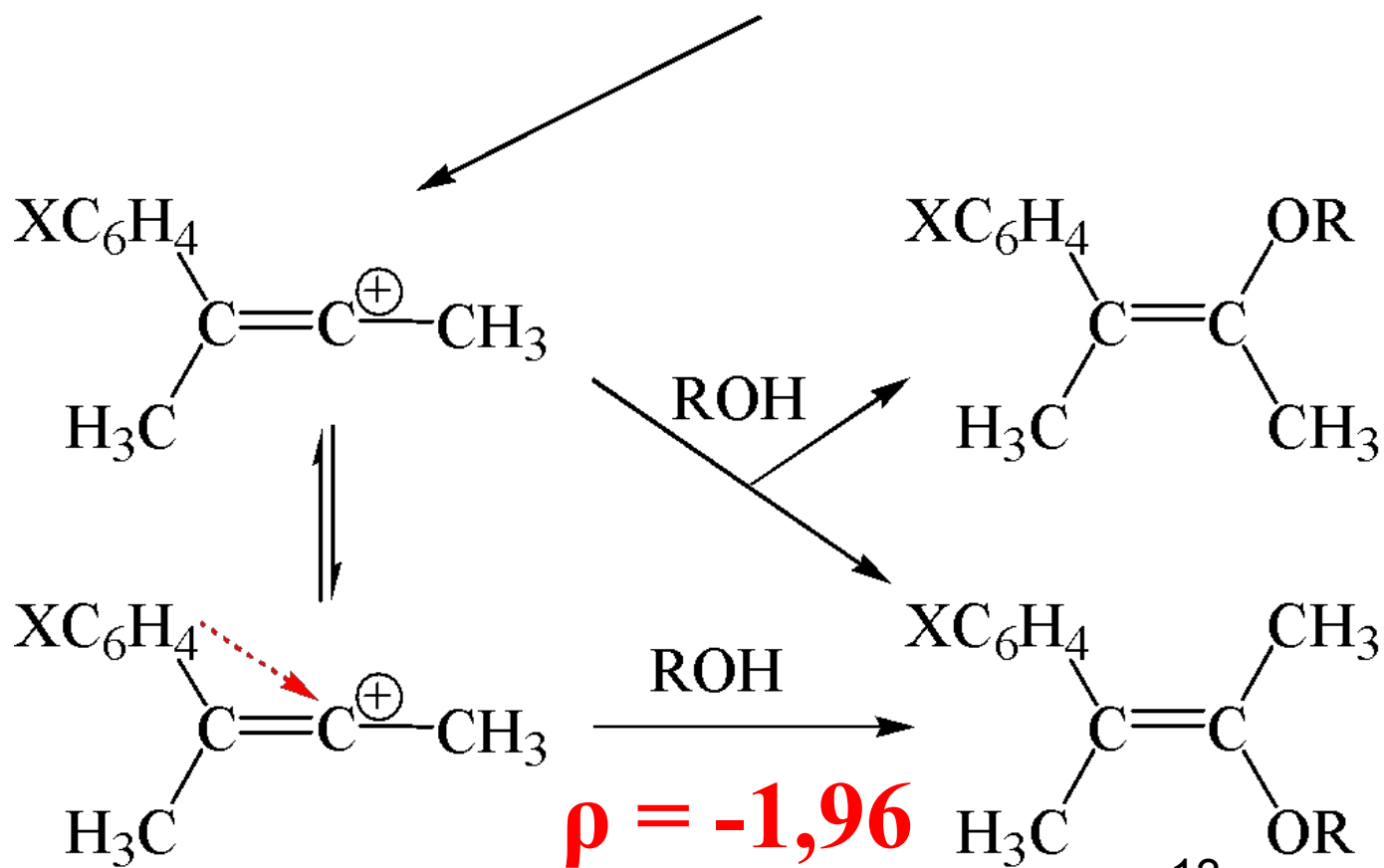
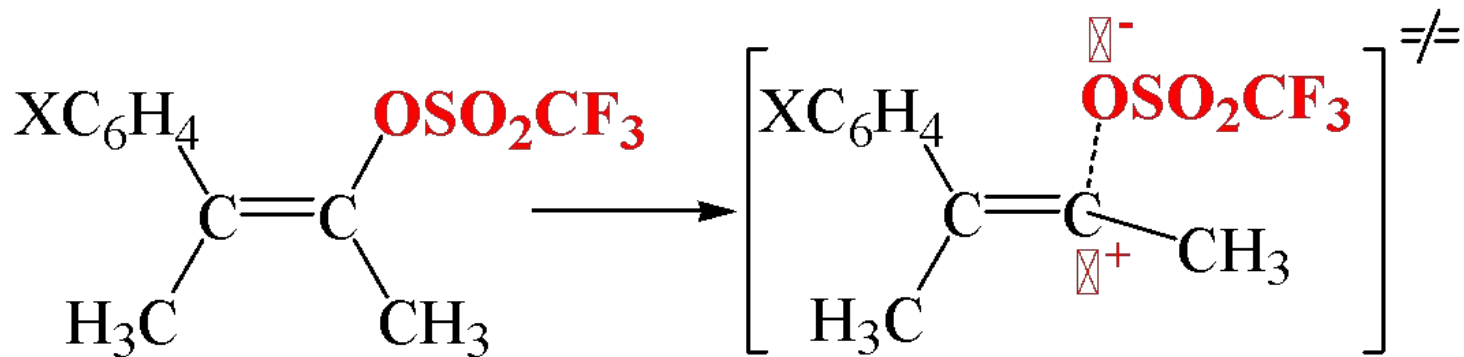


В t -Ви производном в исходном состоянии уже имеется ортогональность, что облегчает превращение в ПС

S_N1 -анхимерное содействие заместителя. Разница *цис*- и *транс*-

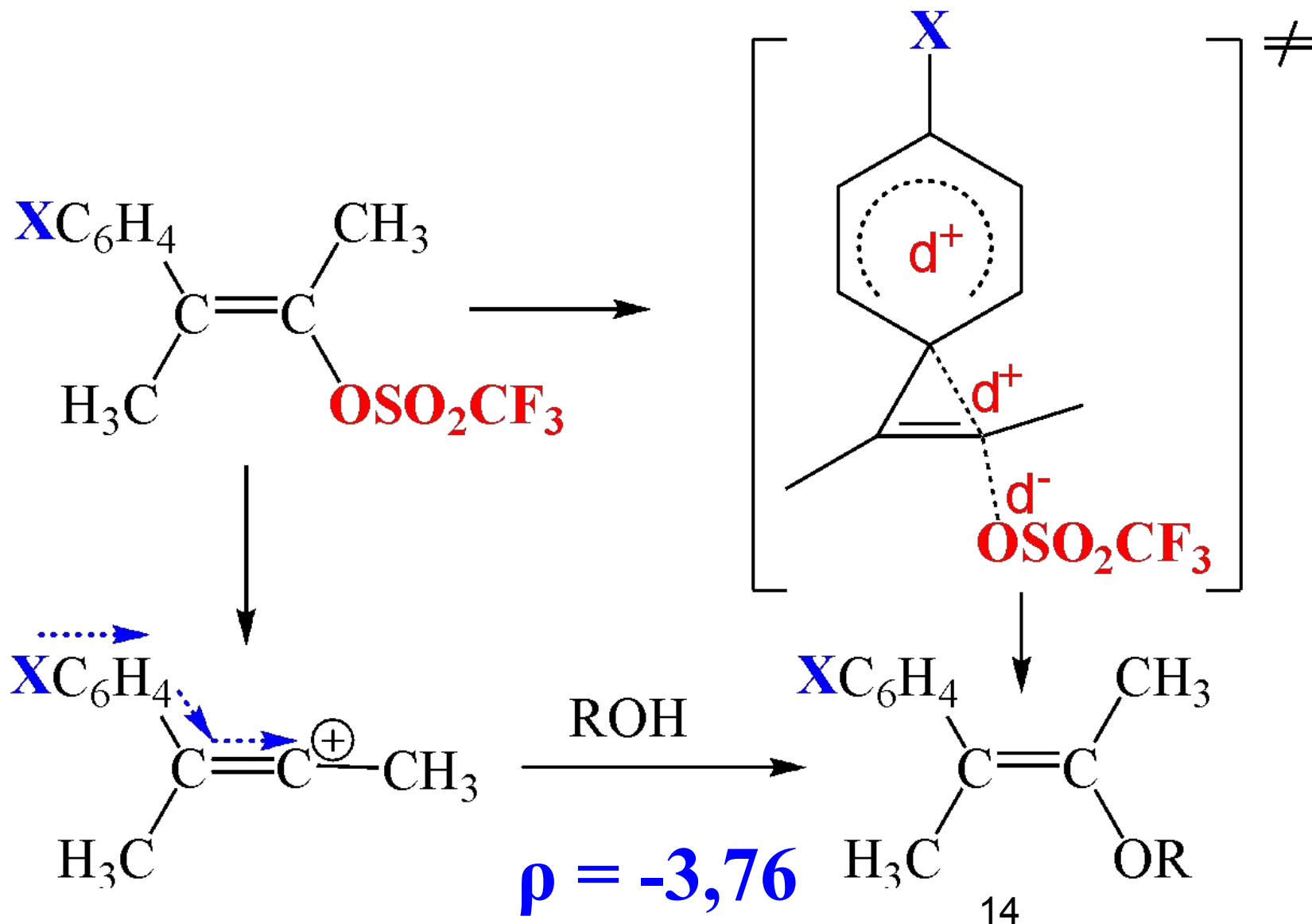


В *Z*-изомере анхимерного содействия нет $\rho = -1,96$

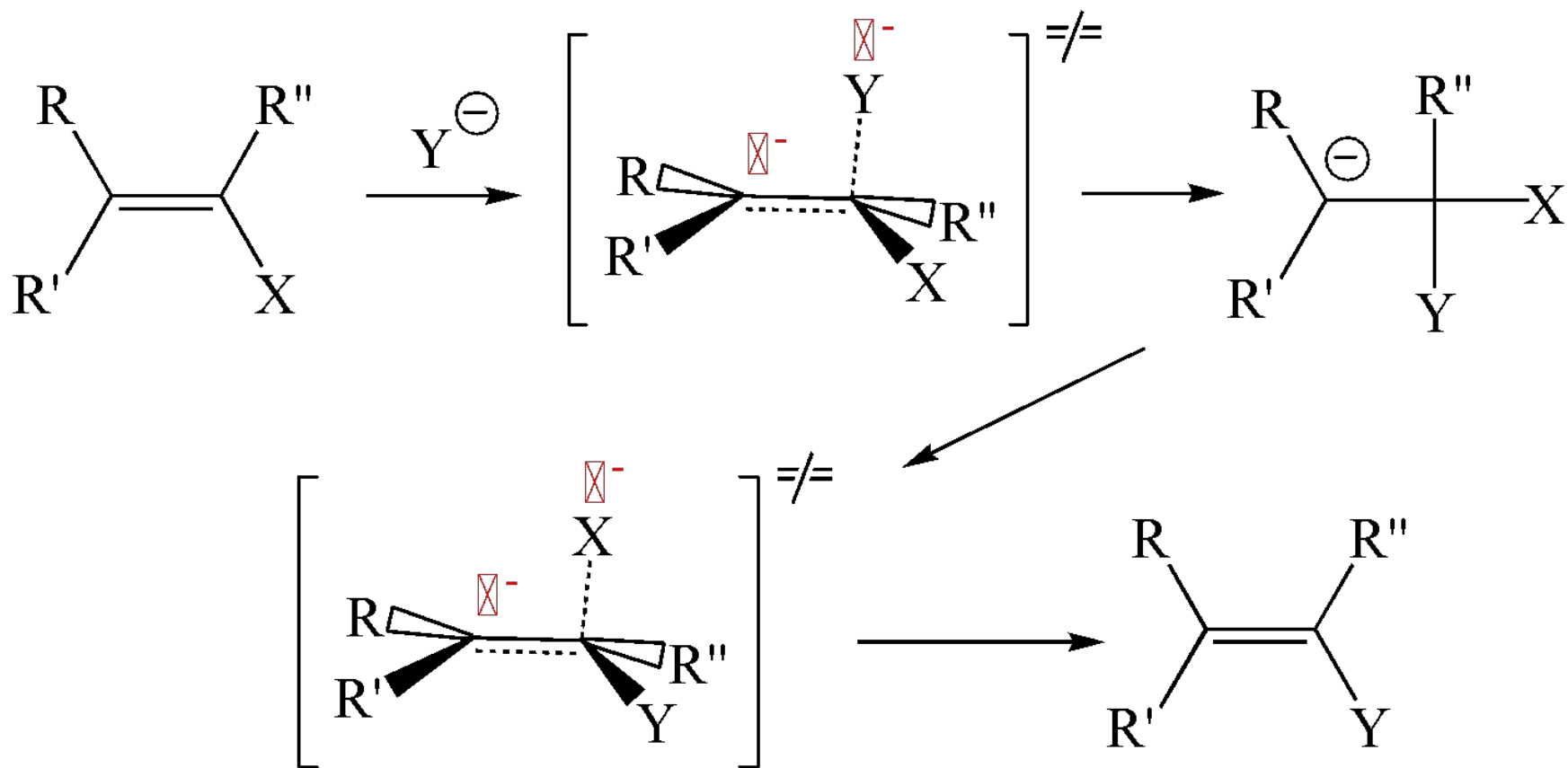


$$\rho = -1,96$$

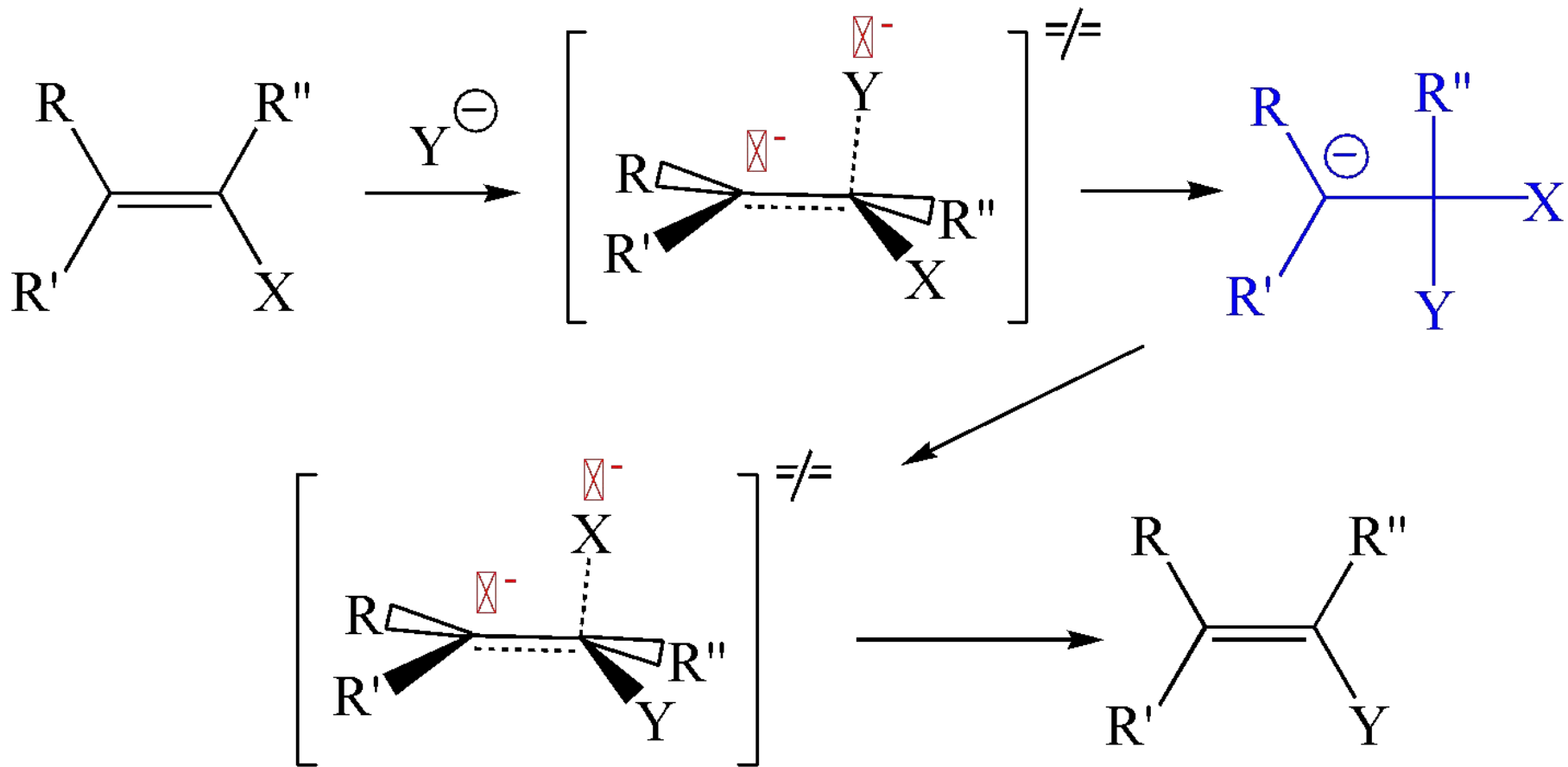
А для *E*-изомера – есть:



Нуклеофильное присоединение - отщепление



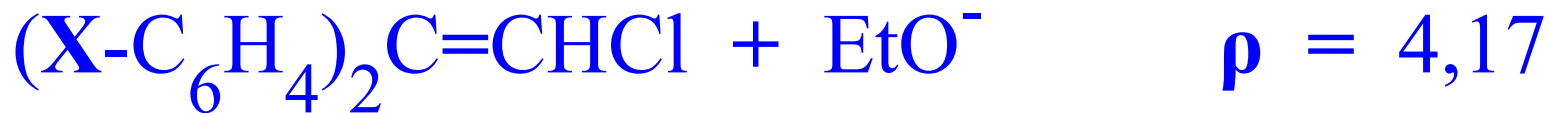
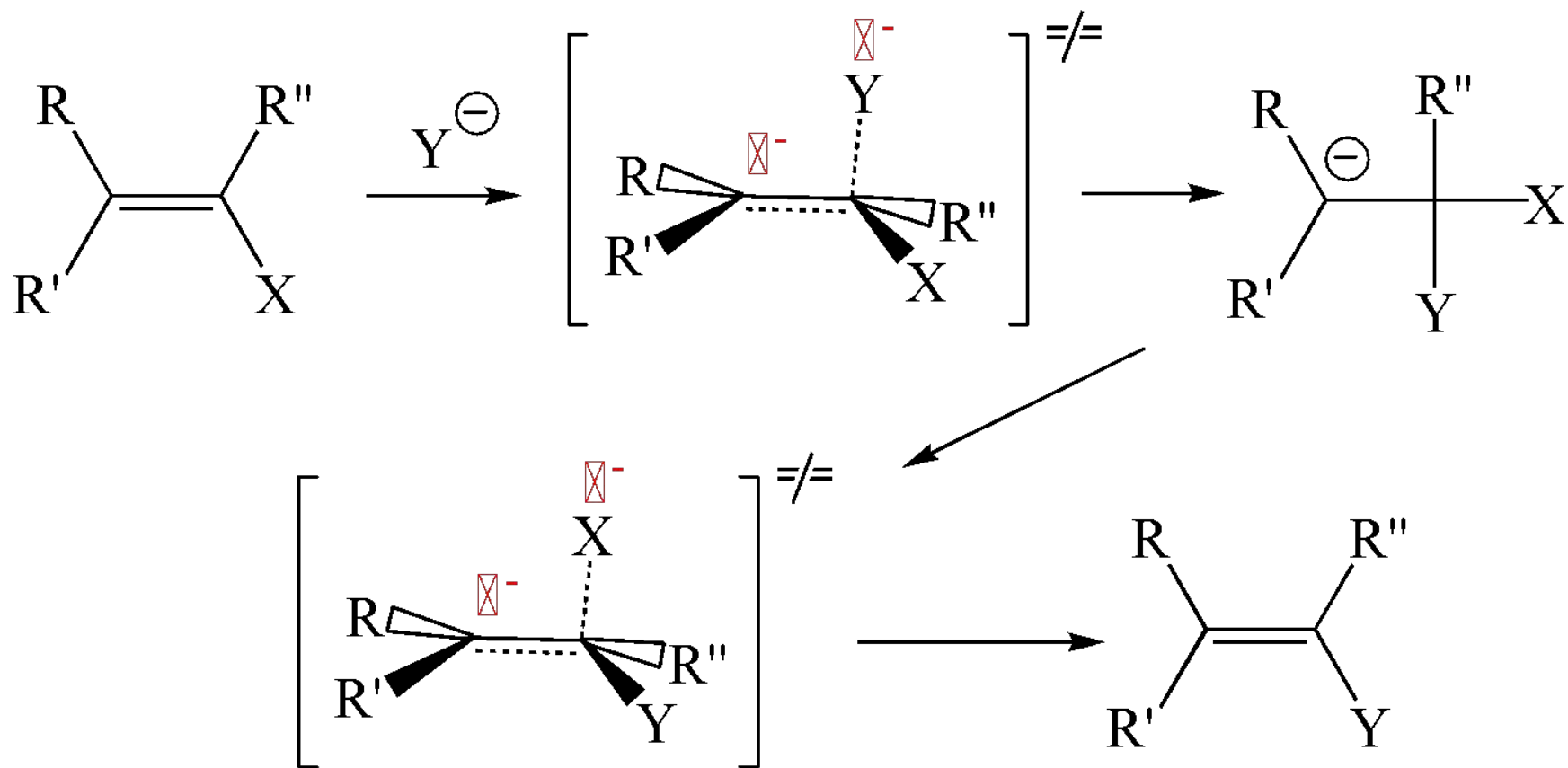
ПС – как в E1cB

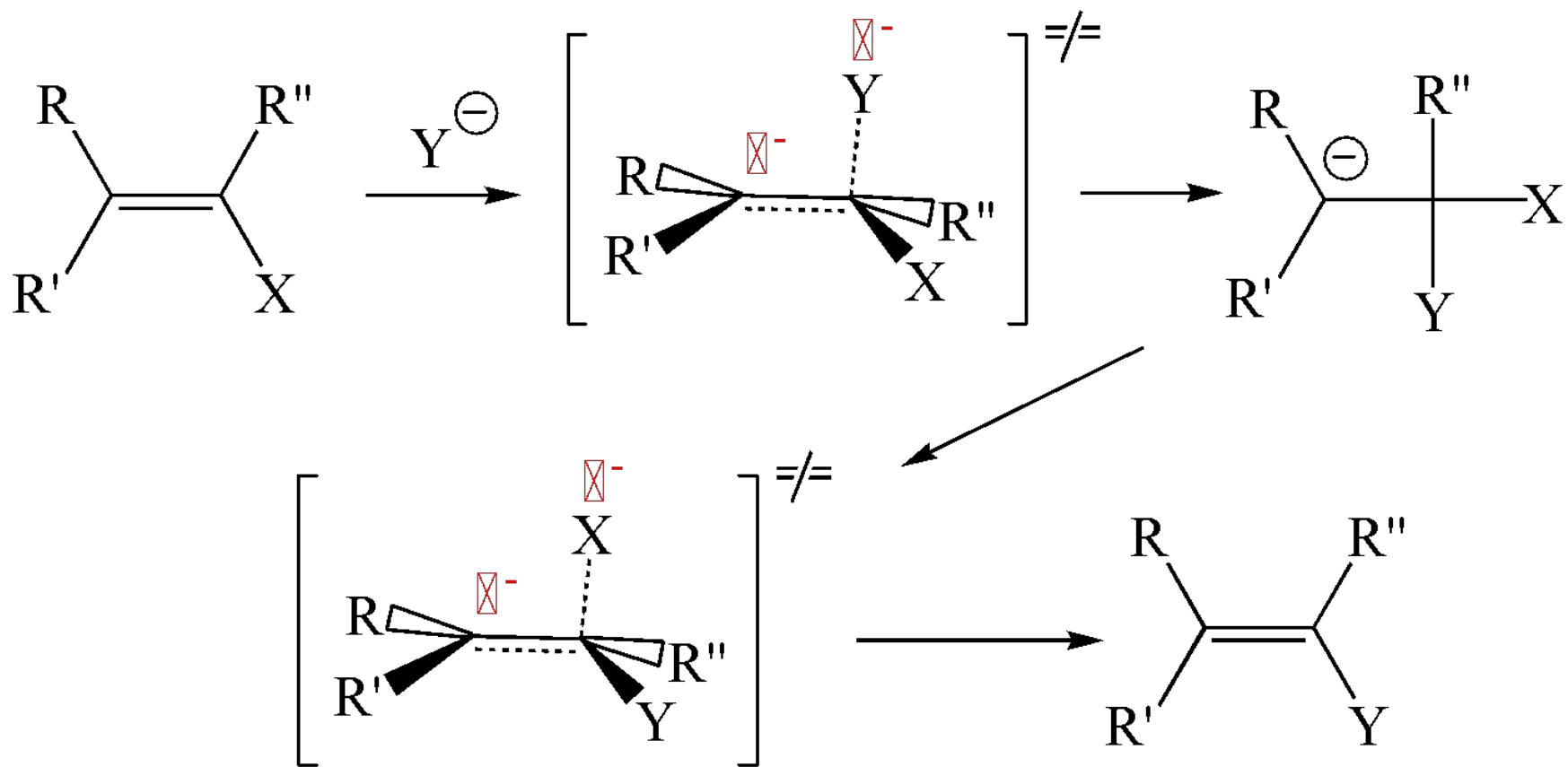


Активирующее влияние β -заместителей (R , R') :

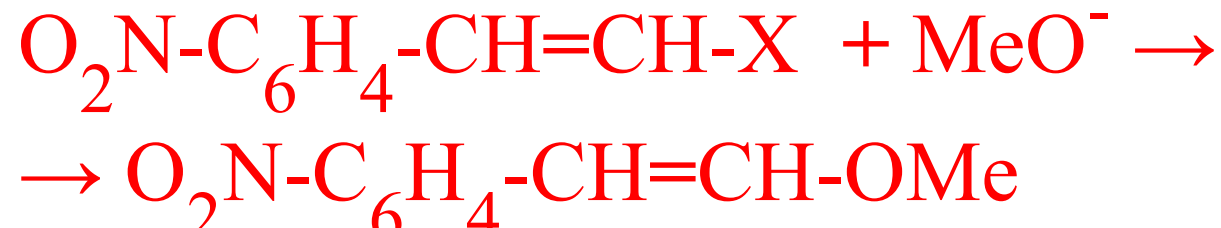
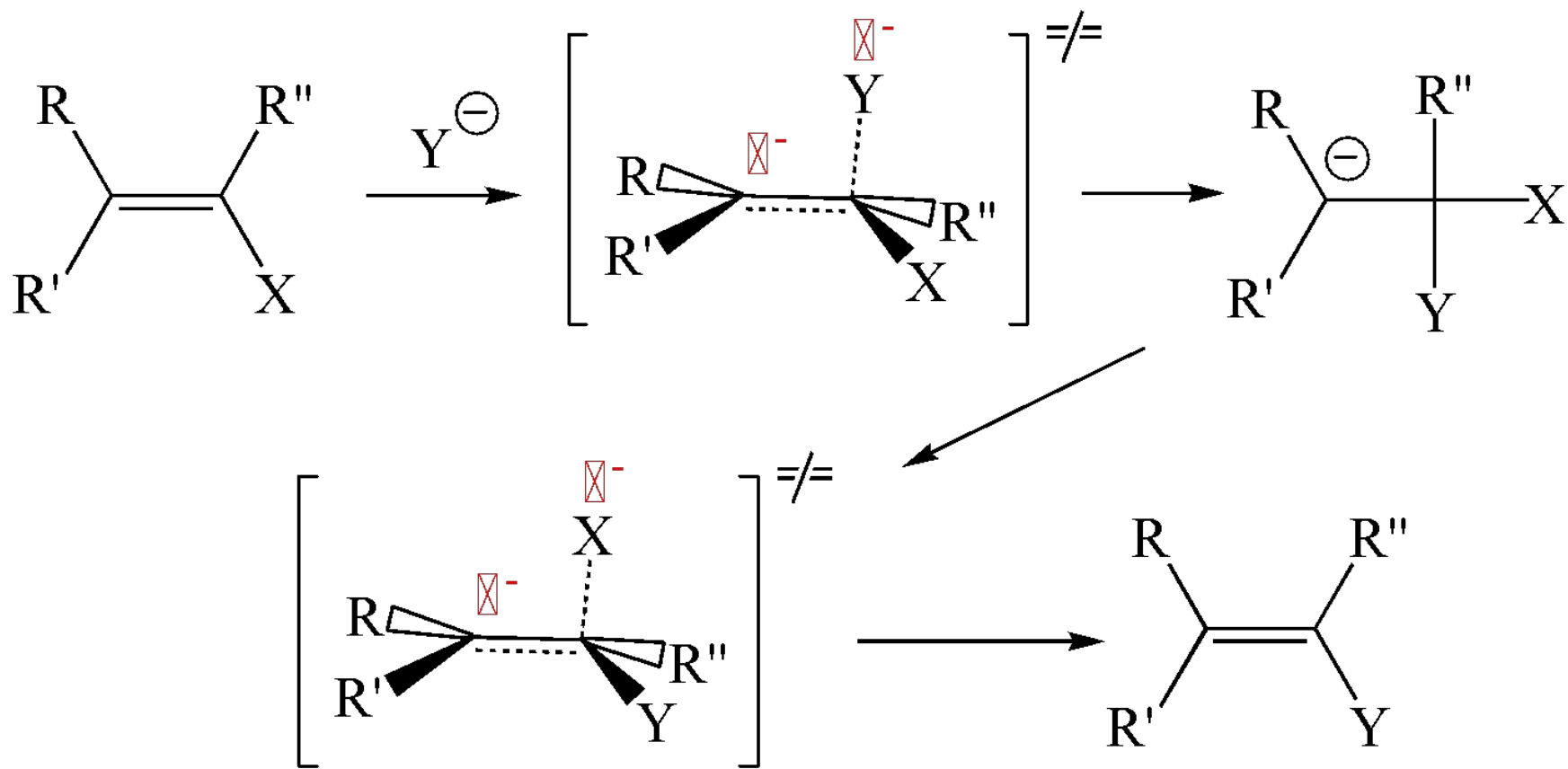


Нуклеофильное присоединение – отщепление - СЛС





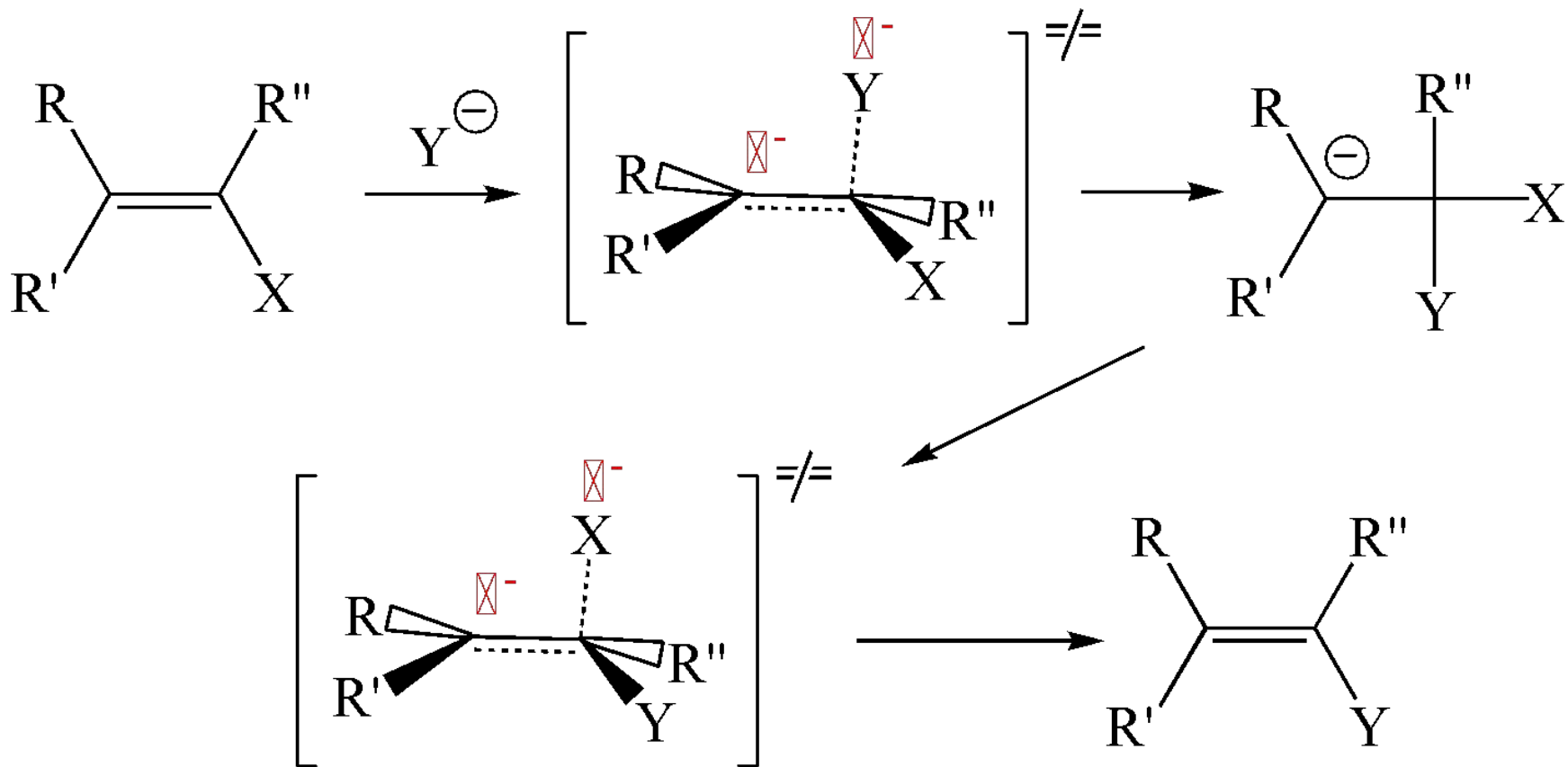
СЛС - 1 → X : F >> Cl > Br > I



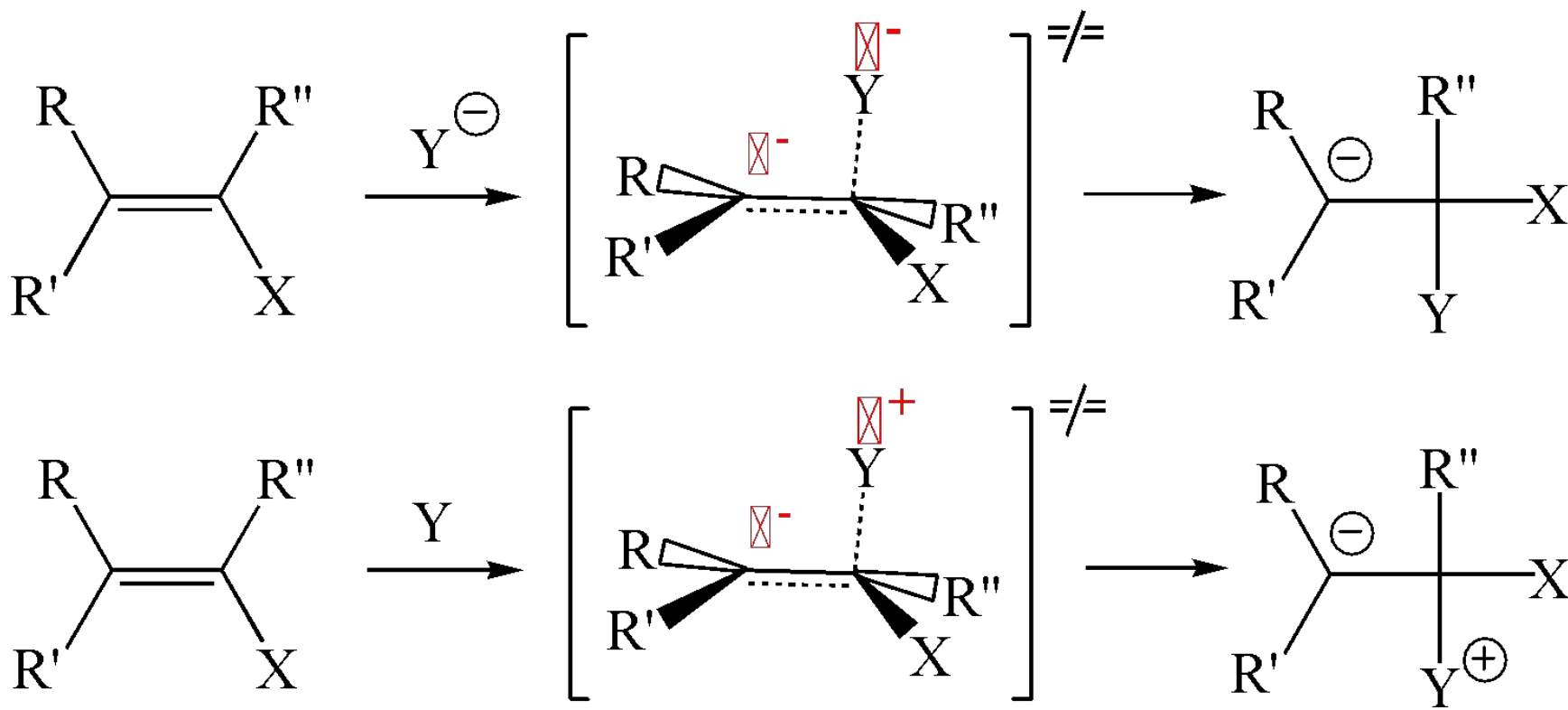
$$k_{\text{F}}/k_{\text{Cl}} = 288$$

$$k_{\text{Cl}}^{19}/k_{\text{Br}} = 1,56$$

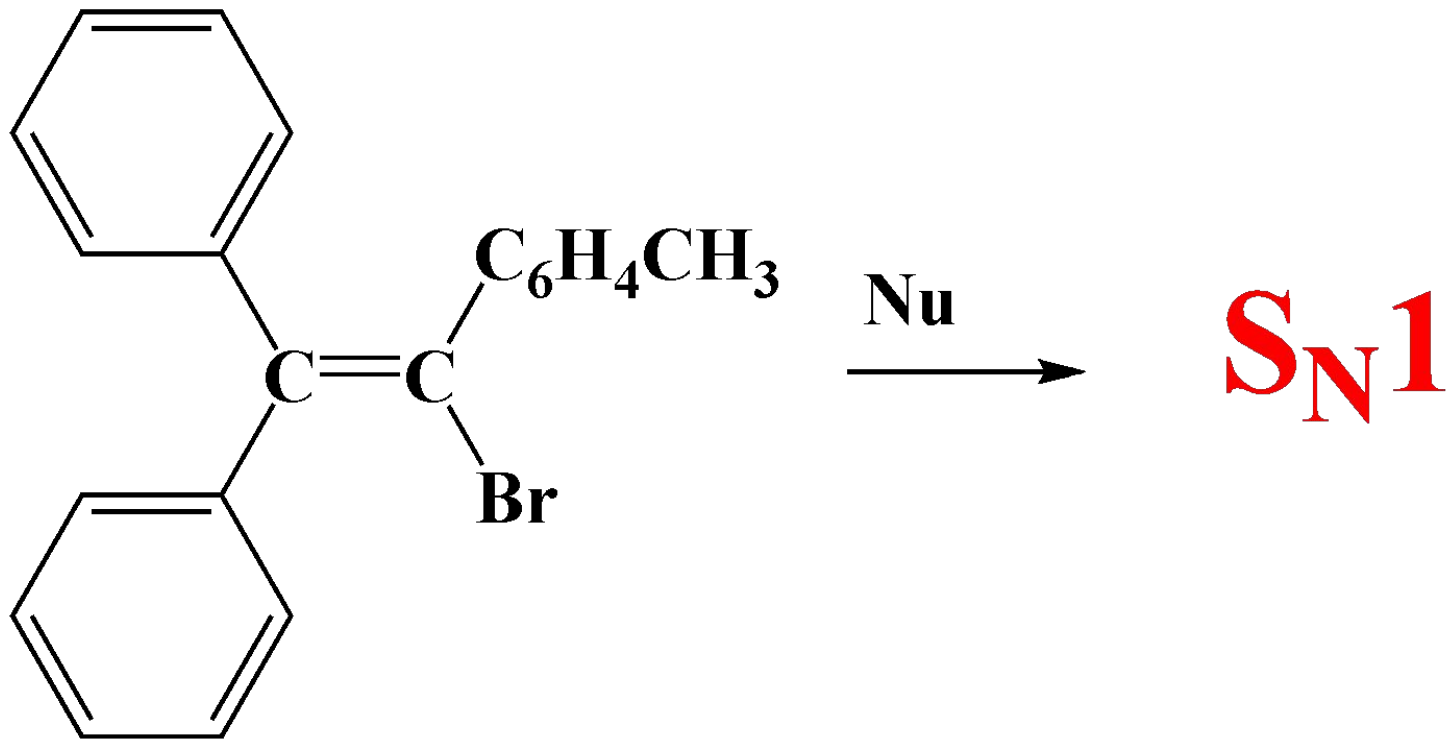
Нуклеофильное присоединение – отщепление, **влияние растворителя**



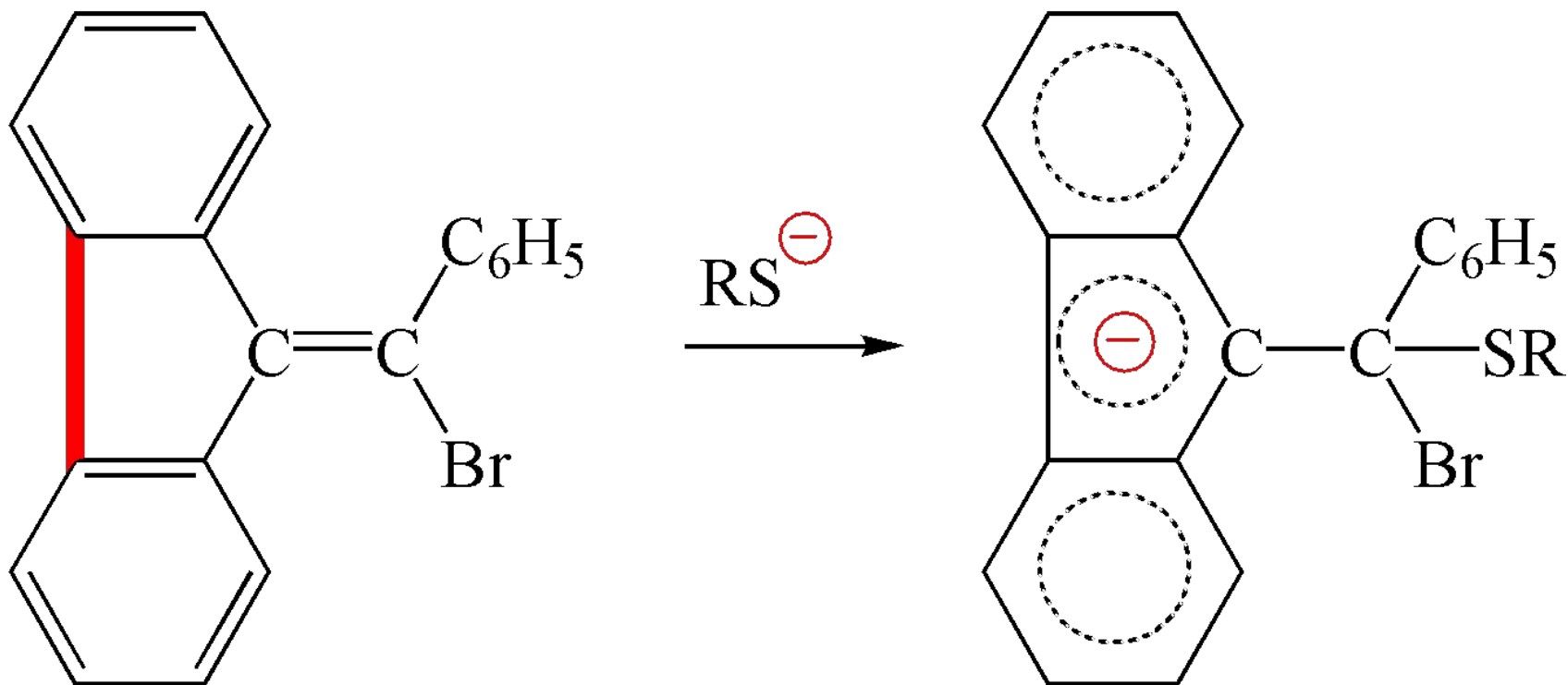
Нуклеофильное присоединение – отщепление, **влияние полярности растворителя**



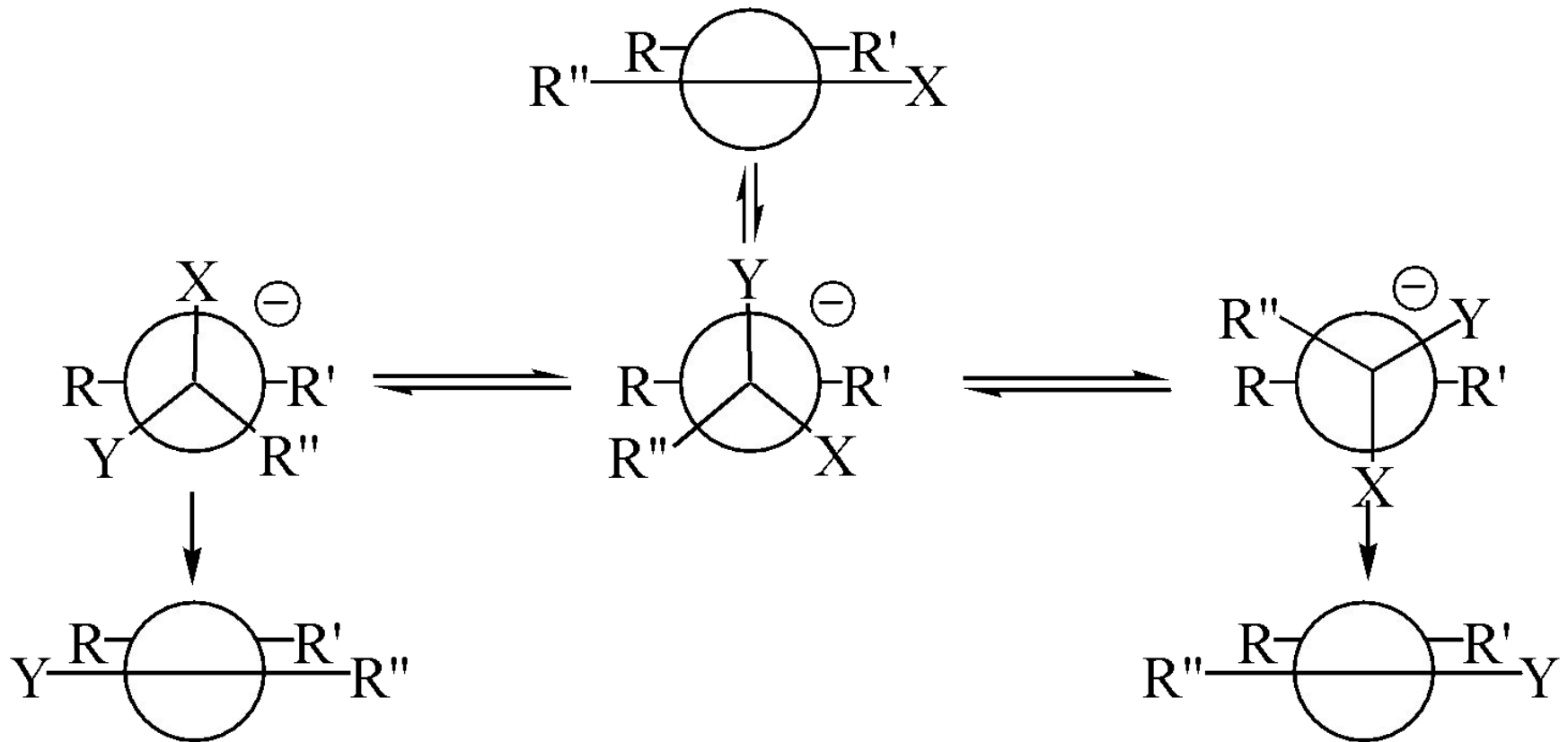
Чувствительность к структурным факторам. Легкость смены механизма



Возможность смены механизма

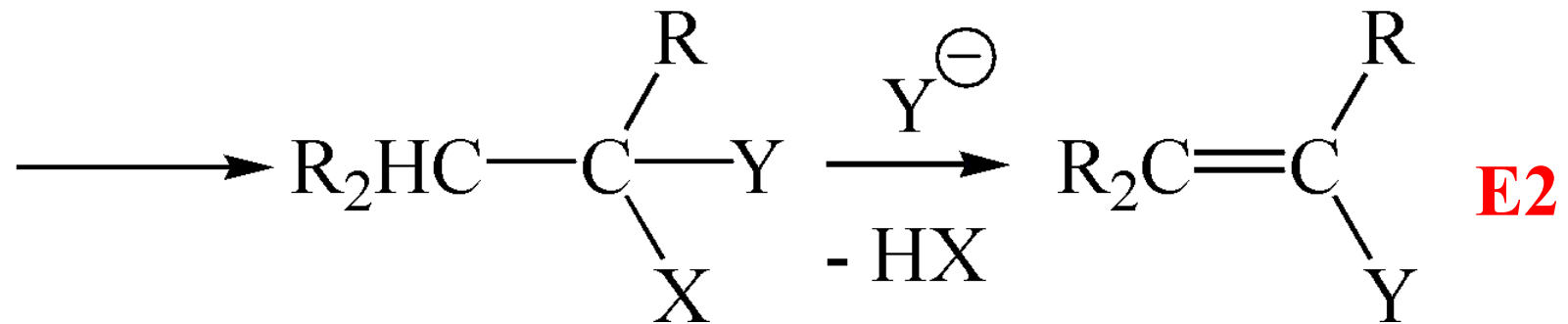
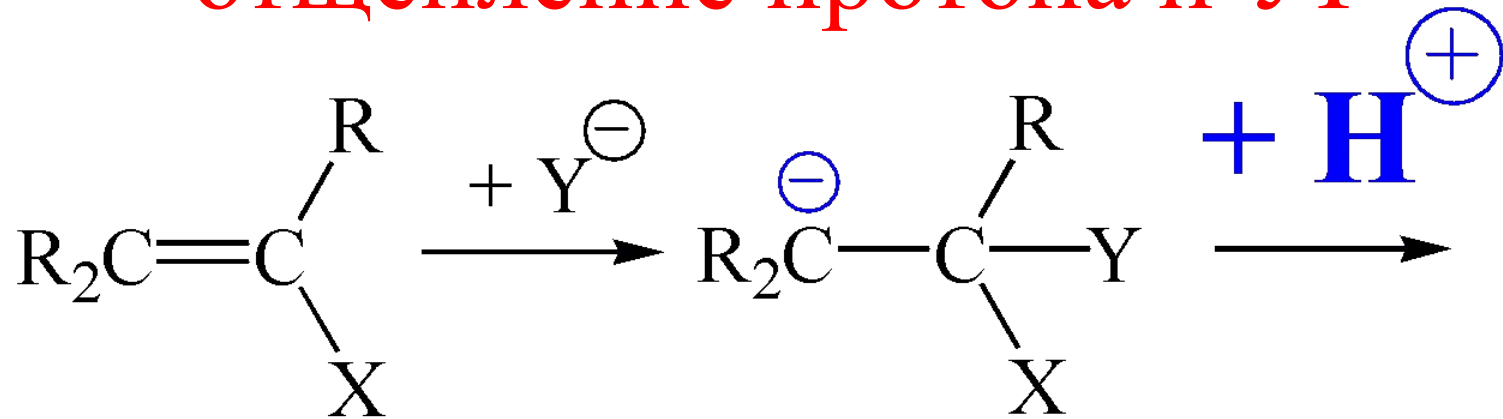


Нуклеофильное присоединение – отщепление, **стереохимия**

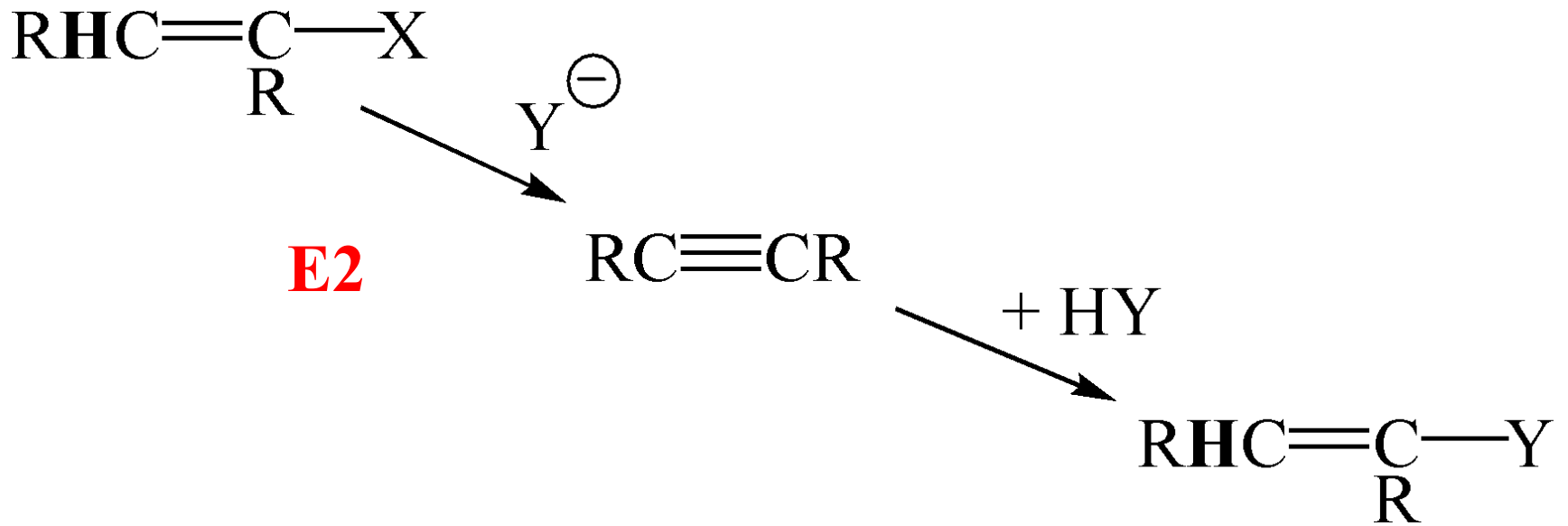


Для стабильных анионов – нестереоселективно
Чем менее устойчив анион – тем больше сохранение

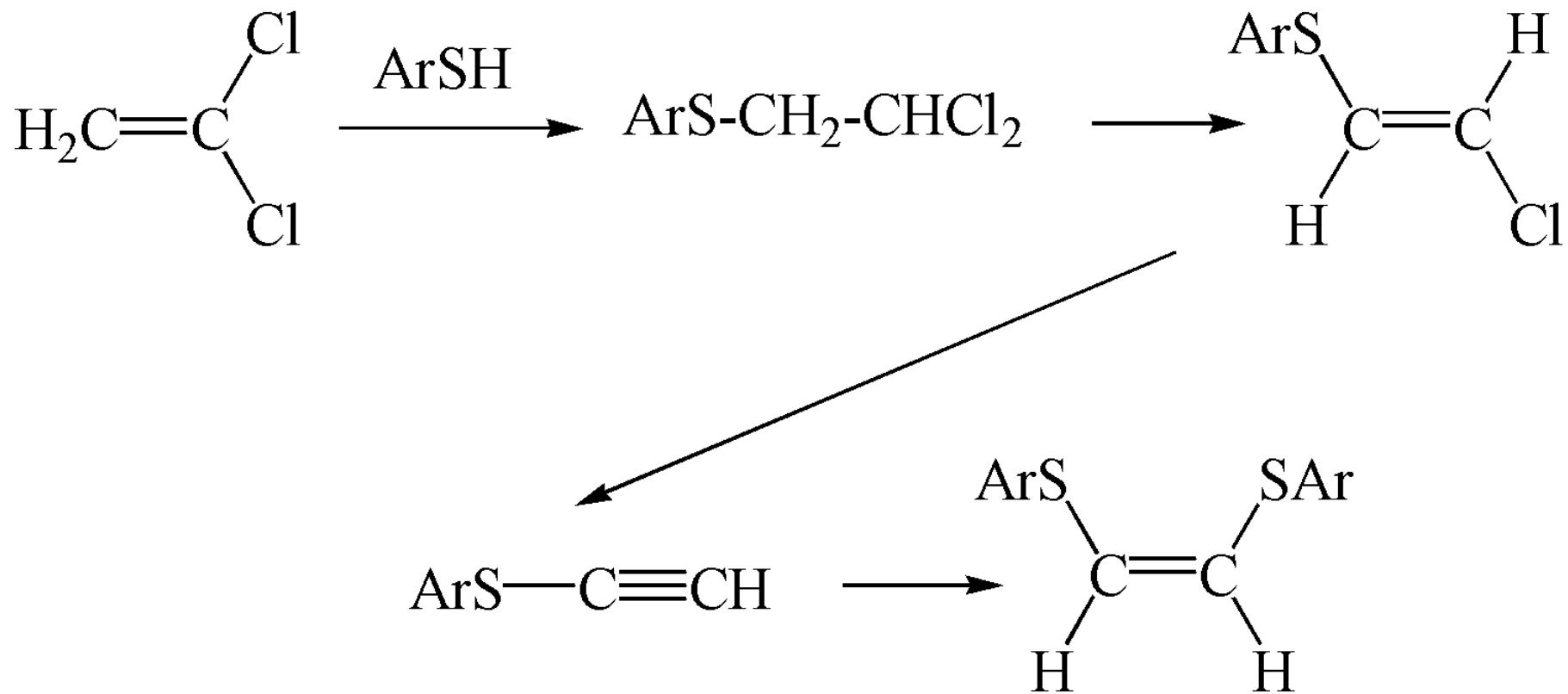
Присоединение нуклеофила –
 – присоединение протона –
 - отщепление протона и УГ



Отщепление - Присоединение



Отщепление - Присоединение



Отщепление – Присоединение

Присоединение - Отщепление

