ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены галогеном.

$$\boxed{R - X}$$

где R – углеводородный радикал; X = F, Cl, Br или I.

Если R = $\mathbf{C_nH_{2n+1}}$, т. е. является алкильным радикалом, то галогенопроизводные называются *алкилгалогенидами* или галогеналканами.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

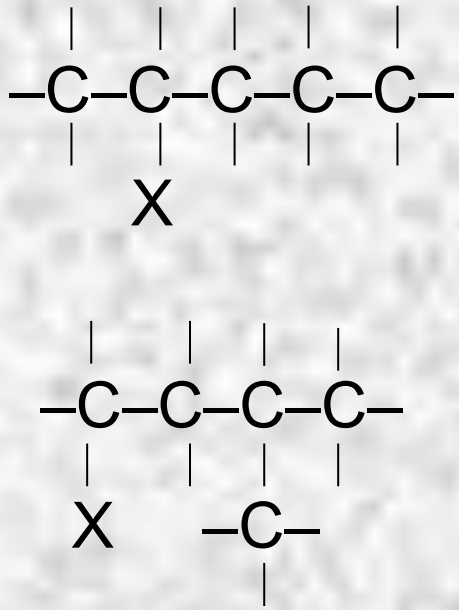
ИЗОМЕРИЯ R – X. НОМЕНКЛАТУРА

Изомерия $C_nH_{2n+1}X$ обусловлена:

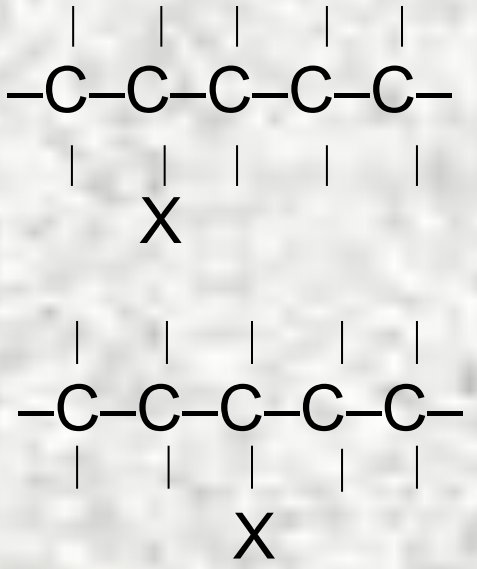
а) изомерией углеродного скелета;

б) положением галогена;

а)



б)



ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

НОМЕНКЛАТУРА R – X

1. Рациональная номенклатура = название радикала R + название галогена X

Причем название X ставится либо перед, либо после названия радикала:

CH_3Cl

хлористый метил (метилхлорид)

$CH_3 – CH_2 – CH_2 – Br$

бромистый пропил (пропилбромид)

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

2. Заместительная номенклатура:

$$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{\underset{|}{\overset{CH_3}{CH}}}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{\underset{|}{\overset{Cl}{CH}}}-\overset{1}{CH_3}$$

4-метил-2-хлорпентан

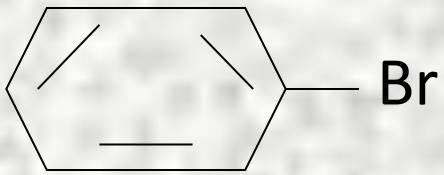
$$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{CH}=\overset{3}{\underset{|}{\overset{H_3C}{C}}}-\overset{2}{\underset{|}{CH}}-\overset{1}{CH_2Cl}-CH_3$$

3-метил-1хлор-2-этилпентан-3

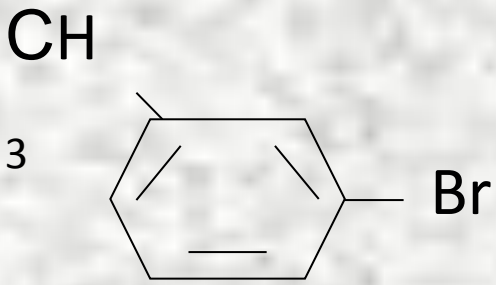
ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

АРИЛГАЛОГЕНИДЫ

Общая формула Ar – X; в этих соединениях галоген непосредственно связан с атомом углерода ароматического кольца (**поэтому мало подвижен**!!):



бромбензол



1-бром-3-метилбензол

(М-бромтолуол)

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

МЕТОДЫ СИНТЕЗА R – X

(звездочкой (*) отмечены методы, используемые также в промышленности).

1. Из спиртов:

действием галогеноводородов (HX) и галогенидов фосфора (PX):

<u>Общая схема:</u>

$$R-OH \xrightarrow[PX_3, PX_5]{HX\ или} R-X$$

спирт **алкилгалогенид**

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

МЕТОДЫ СИНТЕЗА R – X. ПРИМЕРЫ:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[\text{или } (NaBr + H_2SO_4)]{\text{конц. HBr, t °C}} CH_3CH_2Br$$

этанол **бромистый этил**

$$3C_2H_5OH + PCl_3 \longrightarrow 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$$

2*. Галогенирование углеводородов:

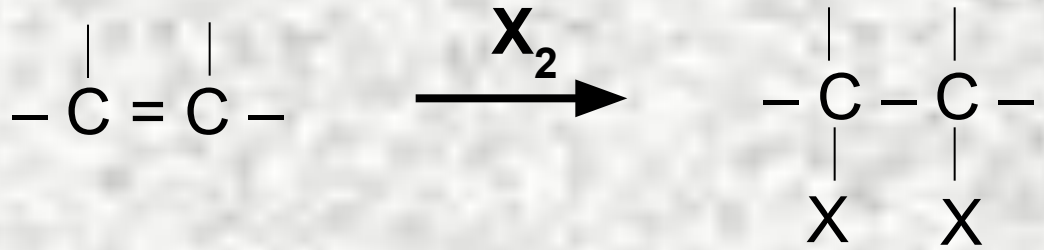
$$R{-}H + X_2 \longrightarrow R{-}X + HX$$

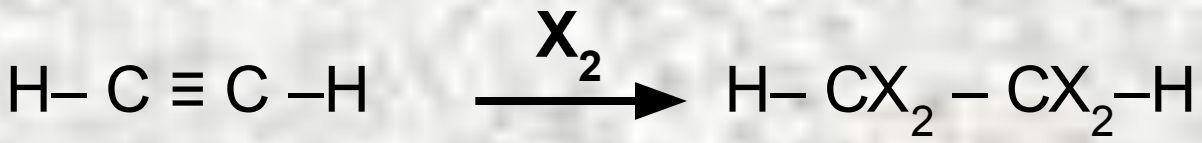
алкан **(X = Cl, Br)**

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

3*. Присоединение галогеноводородов к алкенам:

4*. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам:





ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

Промышленные способы:

1.1. Галогенирование алканов (обычно образуются смеси изомеров, что несколько снижает ценность метода):

$$CH_4 \xrightarrow[t^0C]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[t^0C]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[t^0C]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$$

метан

1.2. Присоединение галогеноводородов и галогенов к алкенам и алкинам:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{HCl,\ HgCl_2} CH_2{=}CH{-}Cl$$

ацетилен **хлористый винил**

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \underset{Cl}{CH_2} - \underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow{500°C} CH_2{=}CH{-}Cl$$

этилен **хлористый винил**

Реакции элиминирования идут в соответствии с **правилом Зайцева**:

Отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Современная формулировка: реакции отщепления идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов.

Такие алкены обладают более низкой энергией.

$$CH_3{-}\underset{H}{CH}{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{H}{CH_2} + KOH/\text{спирт} \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + KBr + H_2O$$

бутен-2
~80%

$$CH_3{-}\underset{H}{CH}{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{H}{CH_2} + KOH/\text{спирт} \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + KBr + H_2O$$

бутен-1
~20%

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА R – X

1. Температура плавления и кипения R – X > Температура плавления и кипения R – H ?

2. При данном R температура кипения повышается в ряду:

R–F < R–Cl < R–Br < R–I ?

3. Растворимость R – X: хотя R – X – полярные соединения, они нерастворимы в воде (***почему ?***), но хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

РАСТВОРИМОСТЬ: ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Старинное правило:

«ПОДОБНОЕ РАСТВОРЯЕТСЯ В ПОДОБНОМ»

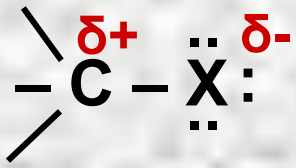
(*Растворяемое вещество*) (*Растворитель*)

Компонент **А** ⟷ Компонент **В**

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА R – X

Характерной чертой RX является наличие группировки:



Анализ строения позволяет отметить следующее:

1. функциональная группа не имеет кратных связей, поэтому не склонна к реакциям присоединения;

2. галогены как элементы более электроотрицательные, чем углерод, создают на связанном с ними атоме углерода частичный положительный заряд (**δ+**).

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

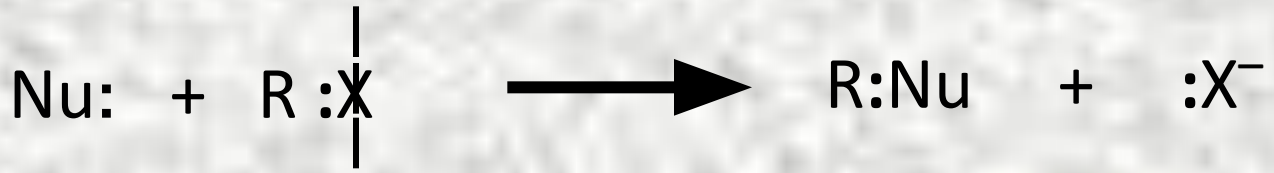
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА R – X

Отмеченные обстоятельства заставляют предположить: **Наиболее характерными реакциями галогенпроизводных будут реакции нуклеофильного замещения (S_N – реакции).**

- «S» - от слова **«substitution»** - замещение;

«N» - от слова **«nucleophilic».**

В S_N – реакциях происходит атака нуклеофила :Nu (т.е. реагента, предоставляющего электронную пару) на атом углерода с вытеснением галогена в виде $:X^-$



ПРИМЕРЫ НУКЛЕОФИЛОВ:

а) Анионы: HO^- (гидроксил-анион)
RO^- (алкоголят-ионы)
$RCOO^-$ (ионы органических кислот)
CN^- (цианид-ион)

б) Нейтральные молекулы: $H_2\ddot{\underset{..}{O}}$, $\ddot{N}H_3$ и их производные $R\ddot{\underset{..}{O}}R$, $\ddot{N}H_2R$, $\ddot{N}HR_2$, $\ddot{N}R_3$ – нуклеофильные свойства нейтральных молекул обусловлены свободной электронной парой.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:
примеры реакций

$$\overset{\delta+}{C_2H_5}\overset{\delta-}{Cl} + \overset{+}{K}\overset{-}{OH} \longrightarrow C_2H_5OH + KCl$$

$$CH_3CH_2Cl + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + HCl$$

этилхлорид **этанол**

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

ОБШАЯ СХЕМА:

$$R{:}X + {:}Nu \longrightarrow R{:}Nu + {:}X^-$$

ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

1. $R{:}X + {:}OH^- \longrightarrow R{:}OH + {:}X^-$

спирт

2. $R{:}X + H_2O{:} \longrightarrow R{:}OH + H{:}X$

спирт

3. $R{:}X + {}^-{:}OR' \longrightarrow R{:}OR' + {:}X^-$

простой эфир

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

4. $R{:}X + {}^{-}{:}C \equiv CR' \longrightarrow R{:}C \equiv CR' + {:}X^{-}$

алкин

5. $R{:}X + Na{:}R' \longrightarrow R{:}R' + {:}X^{-}$

алкан

6. $R{:}X + {:}I^{-} \longrightarrow R{:}I + {:}X^{-}$

иодистый алкил

7. $R{:}X + {:}CN^{-} \longrightarrow R{:}CN + {:}X^{-}$

нитрил

8. $R{:}X + R'COO{:}^{-} \longrightarrow R'COO{:}R + {:}X^{-}$

сложный эфир

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

9. $R{:}X + {:}NH_3 \longrightarrow [R{:}NH_3]^+{:}X^- \xrightarrow{:NH3} R{-}NH_2$

амин

10. $R{:}X + {:}NH_2R' \longrightarrow [R{:}NH_2R']^+X^- \longrightarrow RNHR' + HX$

вторичный амин

реакция Фриделя – Крафтса:

11. $R{:}X + ArH \xrightarrow{AlCl_3} Ar - R$

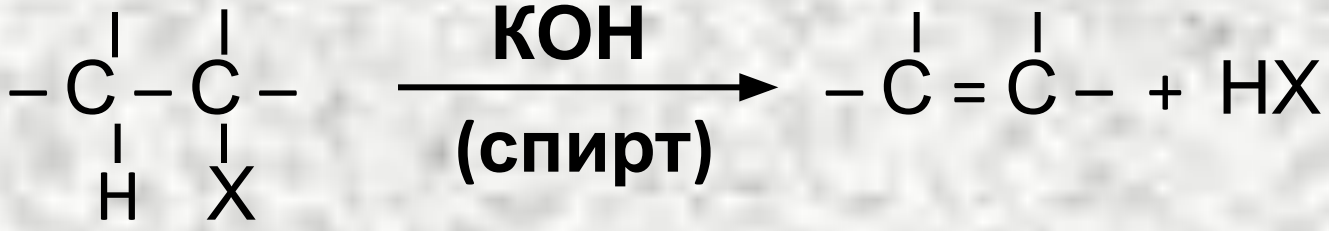
арен **алкилбензол**

12. и др.

…

ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

2) Дегидрогалогенирование: отщепление



3) Синтез реактива Гриньяра:

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Важнейшие представители

Ненасыщенные галогенопроизводные могут вступать в реакции присоединения, обладая способностью легко полимеризовываться, образуя высокомолекулярные вещества:

<u>Примеры:</u>

1. $nCH_2{=}CHCl \longrightarrow [{-}CH_2{-}CHCl{-}]_n$

винилхлорид — поливинилхлорид

2. $nCF_2{=}CF_2 \longrightarrow [{-}CF_2{-}CF_2{-}]_n$

тетрафторэтилен — тефлон

3. $nCH_2{=}CHF \longrightarrow [{-}CH_2{-}CHF{-}]_n$

фторэтен — поливинилфторид

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

4. $nCH_2{=}CF_2 \longrightarrow [{-}CH_2{-}CF_2{-}]_n$

1,1-дифторэтан — поливинилиденфторид

5. $nCF_2{=}CFCl \longrightarrow [{-}CF_2{-}CFCl{-}]_n$

1,1,2-трифтор-2-хлорэтен — политрифтор-хлорэтилен

Фреоны (CF_2Cl_2)– галогеналканы, фторсодержащие производные насыщенных углеводо-родов, используемые как хладагенты. Это бесцветные газы или жидкости, без характерного запаха, очень инертны, не горят в воздухе,взрывобезопасны.