

# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

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



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

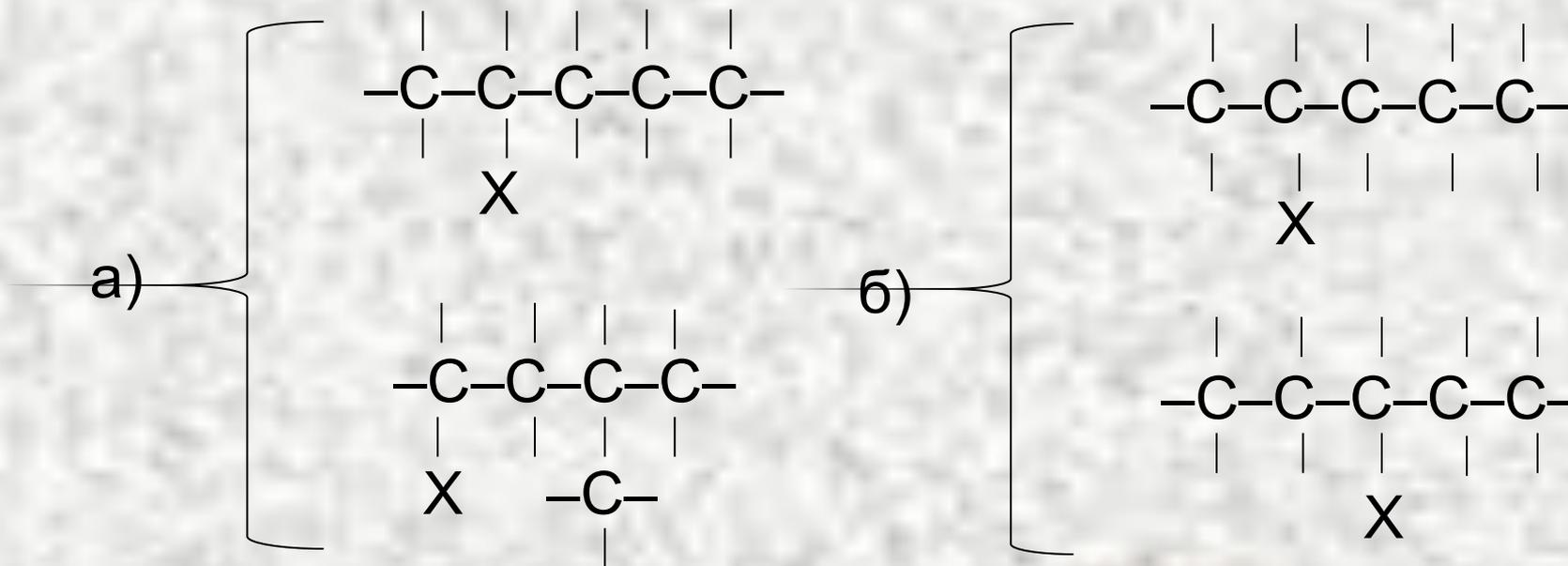
Если  $R = C_n H_{2n+1}$ , т. е. является алкильным радикалом, то галогенопроизводные называются *алкилгалогенидами* или галогеналканами.

# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

## ИЗОМЕРИЯ R – X. НОМЕНКЛАТУРА

Изомерия  $C_n H_{2n+1} X$  обусловлена:

- а) изомерией углеродного скелета;
- б) положением галогена;



# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

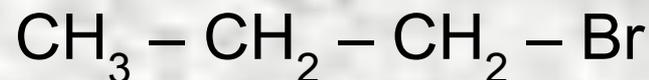
## НОМЕНКЛАТУРА R – X

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

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



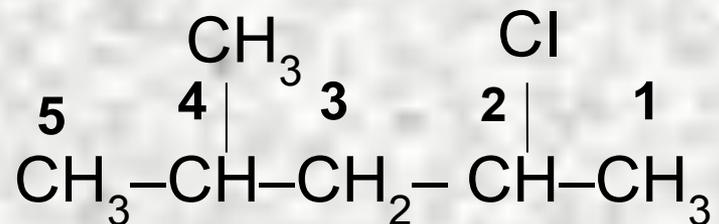
хлористый метил  
(метилхлорид)



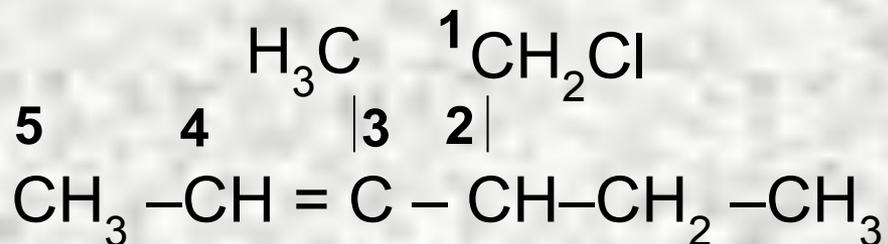
бромистый  
пропил  
(пропилбромид)

# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

## 2. Заместительная номенклатура:



4-метил-2-хлорпентан

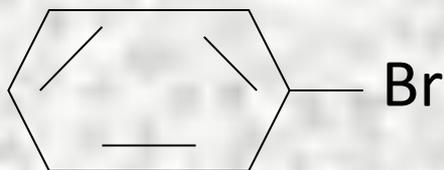


3-метил-1хлор-2-этилпентан-3

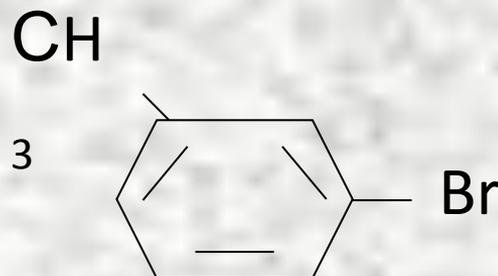
# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

## АРИЛГАЛОГЕНИДЫ

Общая формула  $\text{Ar} - \text{X}$ ; 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:

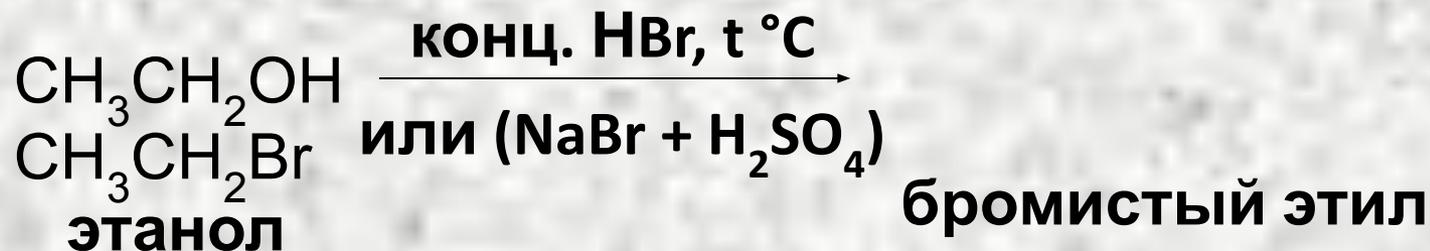
действием галогеноводородов (HX) и галогенидов фосфора (PX):

Общая схема:

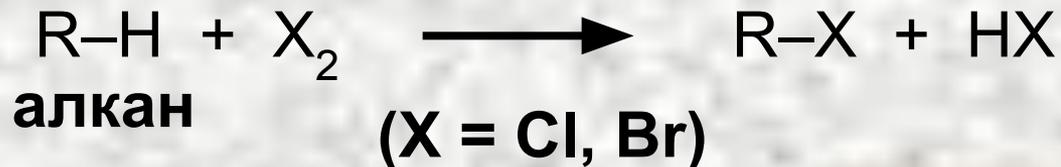


# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

МЕТОДЫ СИНТЕЗА R – X. ПРИМЕРЫ:



2\*. Галогенирование углеводородов:

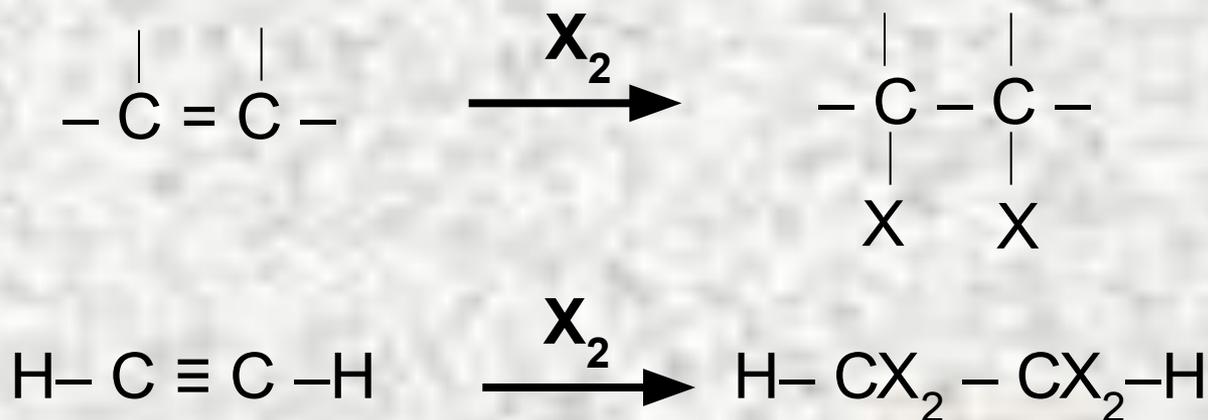


# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

3\*. Присоединение галогеноводородов к алкенам:



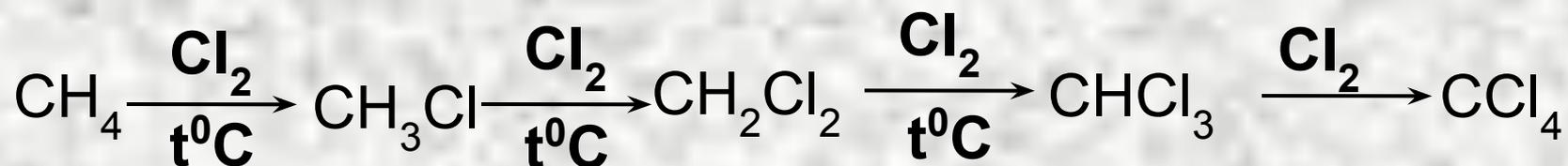
4\*. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам:



# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

## Промышленные способы:

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



**метан**

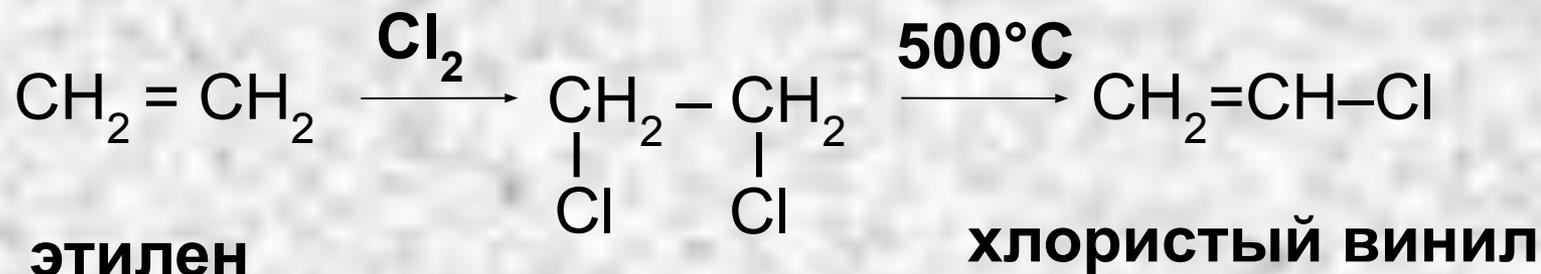
1.2. Присоединение галогеноводородов и галогенов к алкенам и алкинам:



**ацетилен**

**хлористый винил**

## ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

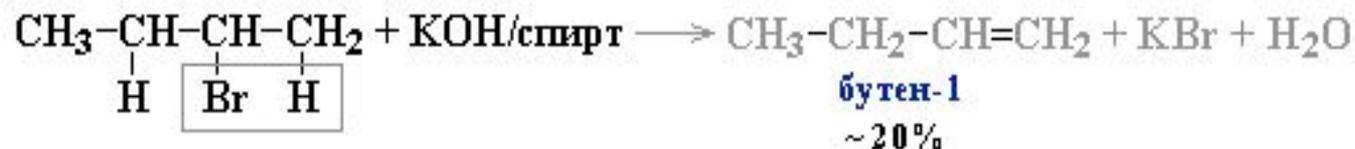
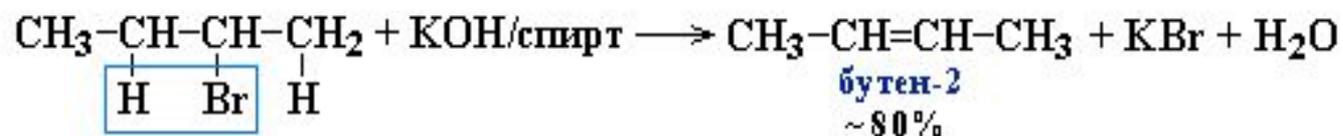


Реакции элиминирования идут в соответствии с **правилом Зайцева**:

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.*



# 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:



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 **A**

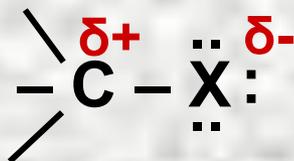


Компонент **B**

# 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 ( $\delta+$ ).

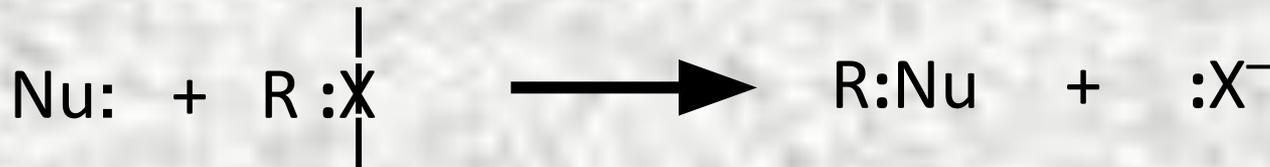
# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

## 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<sup>-</sup>



## ПРИМЕРЫ НУКЛЕОФИЛОВ:

а) Анионы:

$\text{HO}^-$	(гидроксил-анион)
$\text{RO}^-$	(алкоголят-ионы)
$\text{RCOO}^-$	(ионы органических кислот)
$\text{CN}^-$	(цианид-ион)

б) Нейтральные молекулы:  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$  и их производные  $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{R}$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{HR}_2$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{R}_3$  – нуклеофильные свойства нейтральных молекул обусловлены свободной электронной парой.

# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

## *НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ: примеры реакций*

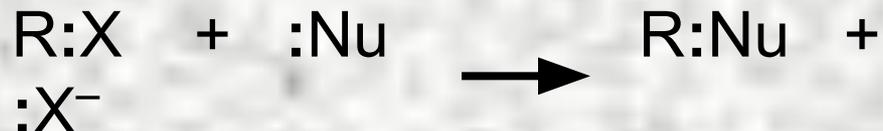


**этилхлорид**

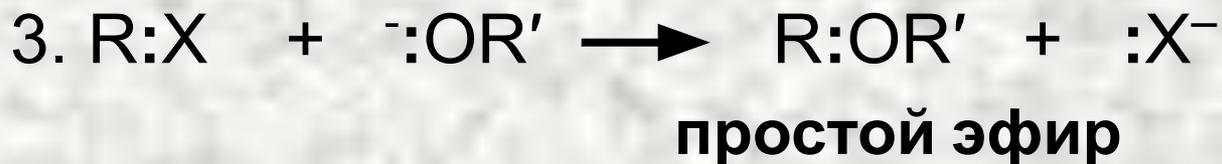
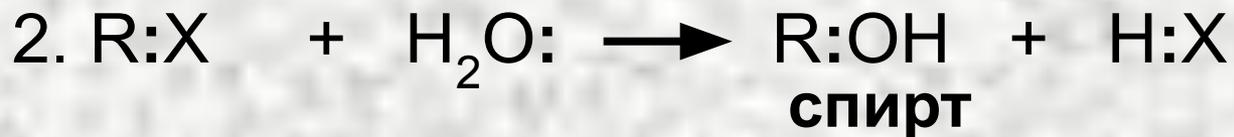
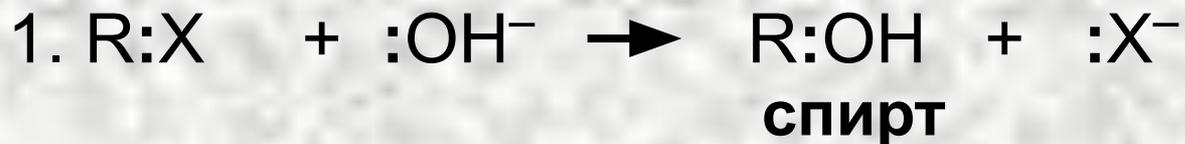
**этанол**

# НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

## ОБЩАЯ СХЕМА:



## ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ



# НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

## *ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ*



**алкин**



**алкан**



**иодистый алкил**



**нитрил**



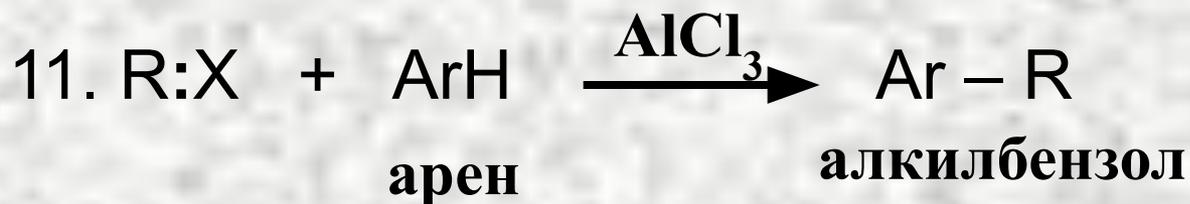
**сложный эфир**

# НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

## ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ



## реакция Фриделя – Крафтса:

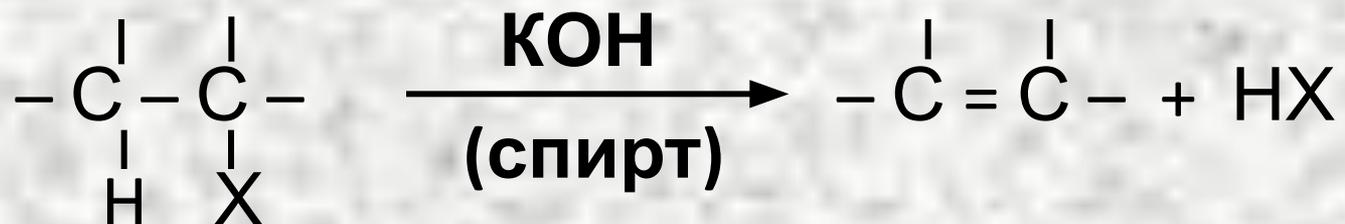


12. и др.

...

# ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

## 2) Дегидрогалогенирование: отщепление



## 3) Синтез реактива Гриньяра:





## ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ



**Фреоны** ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ )– галогеналканы, фторсодержащие производные насыщенных углеводородов, используемые как хладагенты. Это бесцветные газы или жидкости, без характерного запаха, очень инертны, не горят в воздухе, взрывобезопасны.