

ОРГАНИКА – 4

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ



customizers-club.narod.ru



chat-behigh.org

Назовите вещества

- Наркоз:

хлороформ $\text{CHCl}_3 \rightarrow$

фторотан (галотан) CHClBr-CF_3

- Тушение пожаров:

четырёххлористый углерод $\text{CCl}_4 \rightarrow$

бромхлорметан CH_2BrCl

- Хладагенты:

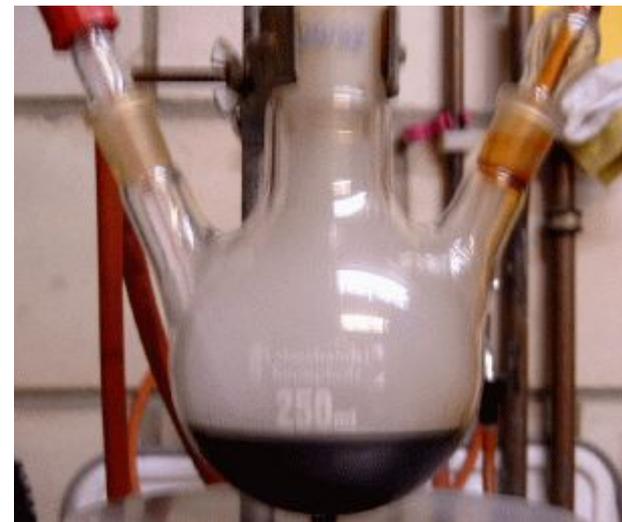
фреон-115 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Cl} \rightarrow$

фреон-134А $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$

Получение

- хлорирование и бромирование алканов: S_R
- присоединение $H\text{Hal}$ и Hal_2 по кратной связи: A_E или A_R (против правила Марковникова)
- замена $=\text{O}$ на Hal_2 : S_N
 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{PCl}_5 = \text{CH}_3\text{CHCl}_2 + \text{POCl}_3$
- замена $-\text{OH}$ на $-\text{Hal}$: S_N
 $\text{ROH} + \text{HHal} \rightleftharpoons \text{RHal} + \text{H}_2\text{O} \quad (t^\circ)$
 $3\text{ROH} + \text{PCl}_3 = 3\text{RCl} + \text{P}(\text{OH})_3$
 $\text{ROH} + \text{PCl}_5 = \text{RCl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$
 $\text{ROH} + \text{SOCl}_2 = \text{RCl} + \text{HCl} + \text{SO}_2$
- хлорирование и бромирование аренов по Фриделю-Крафтсу: S_E

Бромирование бензола
versuchschemie.de



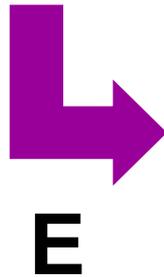
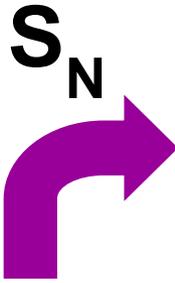
Строение и свойства



Молекула полярна, на атоме С рядом с галогеном понижена электронная плотность →
нуклеофильные реакции

2 пути:

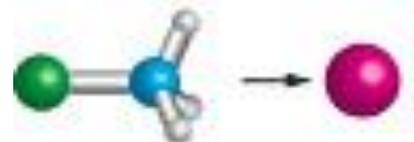
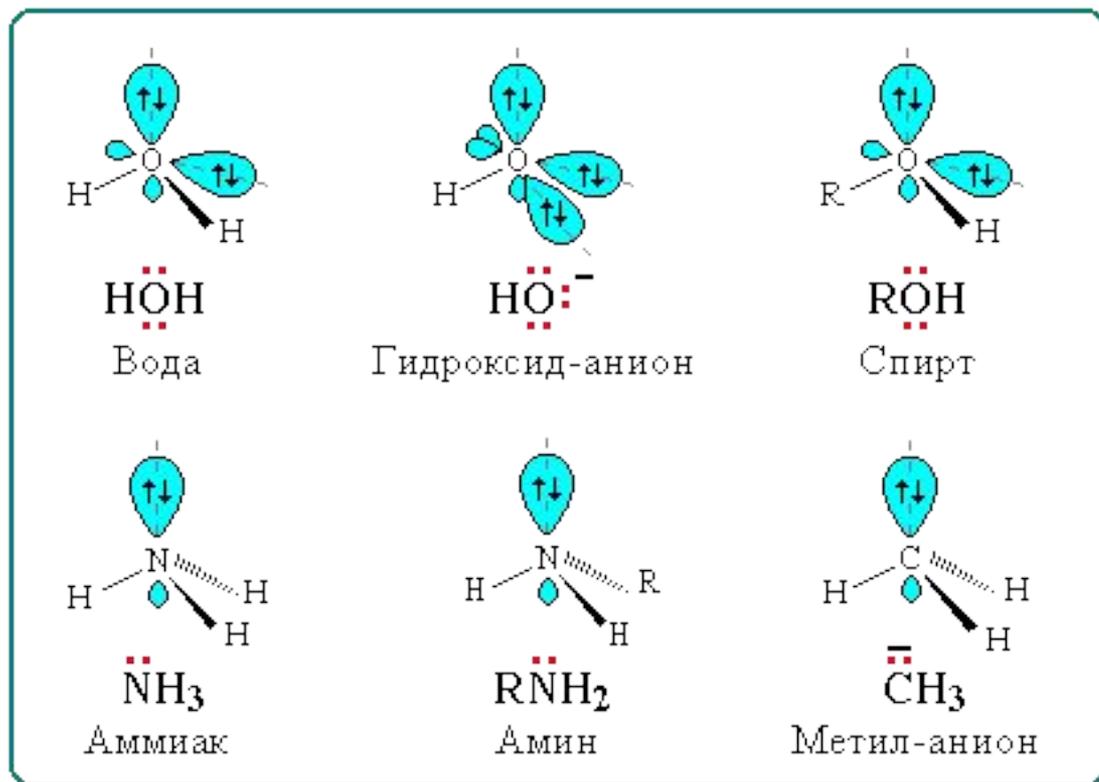
- замена Hal на другой заместитель – нуклеофильное замещение (nucleophilic substitution) **S_N**
- отщепление HHal – элиминирование **E**



Нуклеофильное замещение

Нуклеофил – «любитель ядер»

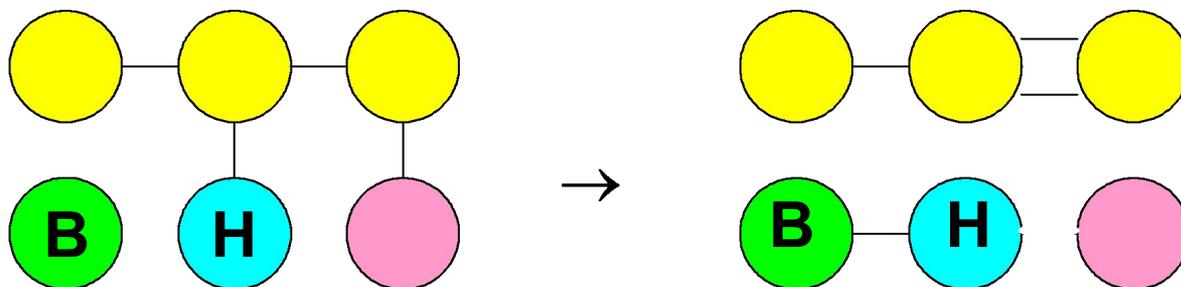
Примеры нуклеофилов? ▶



Примеры S_N

- $RHal + NaOH \rightarrow ROH + NaHal (t^{\circ})$
 $R-CHHal_2 \rightarrow R-CH=O, R-CHHal_3 \rightarrow R-COOH$
- $RHal + NH_3 \rightarrow RNH_3Hal (\rightarrow RNH_2)$ р-ия Гофмана
 $RHal + RNH_2 \rightarrow R_2NH_2Hal (\rightarrow R_2NH)$
 $\rightarrow \dots R_3N, [R_4N]^+$
- $RHal + RCOONa \rightarrow RCOOR + NaHal$
- $RHal + RONa \rightarrow ROR + NaHal$
- $RHal + NaCN \rightarrow RCN$ (наращивание цепи) + $NaHal$
- $RHal + NaI \rightarrow RI + NaHal$
- $RHal + RC\equiv CNa \rightarrow RC\equiv CR$ (наращивание цепи) + $NaHal$
- $RHal + KNO_2 \rightarrow RNO_2 + KHal$
- $RBr + KF \rightleftharpoons RF + KBr$ (при t°)
- $RCl + NaI \rightarrow RI + NaCl \downarrow$ (в ацетоне)
- $RHal + LiAlH_4 \rightarrow RH + LiHal + AlH_3$

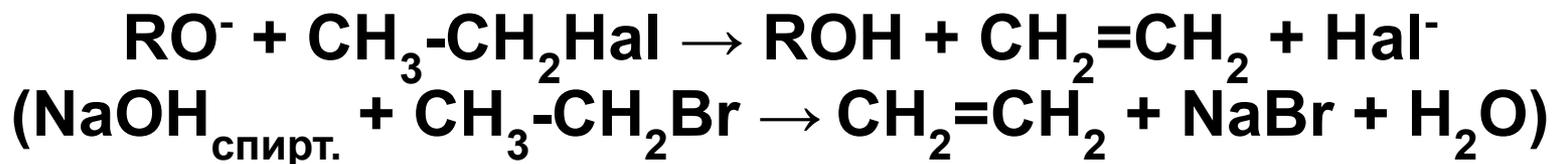
Элиминирование



Кислотно-основная реакция

Атакующая частица – основание В

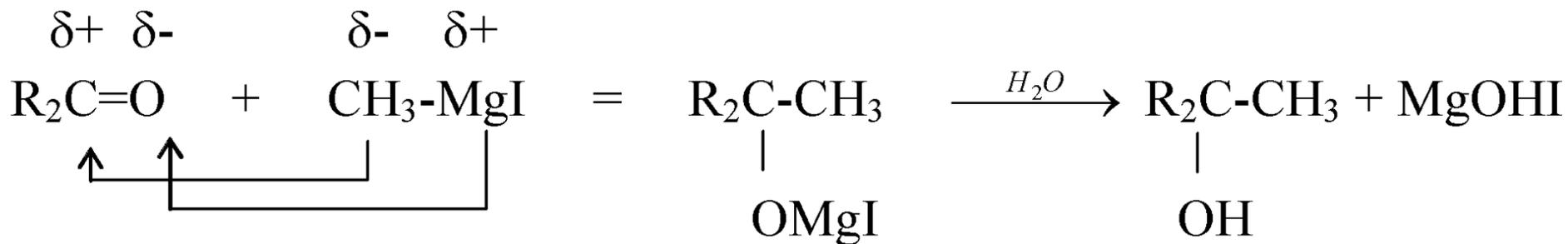
Основание отрывает H^+



Магнийорганический синтез



реактив Гриньяра, серое вещество



A_N

кетон → третичный спирт,
альдегид → вторичный спирт,
формальдегид → первичный спирт,
CO₂ → кислота,
кислота → кетон,
муравьиная кислота → альдегид.



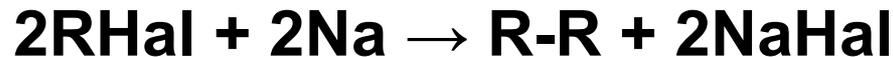
Задачи

Пишем реакции:

- $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{CHMgI}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=O} + \text{CH}_3\text{MgBr}$
- $\text{CH}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_3\text{CMgI}$
- $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$
- $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{MgI}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{MgBr}$

Другие реакции

- Реакция Вюрца



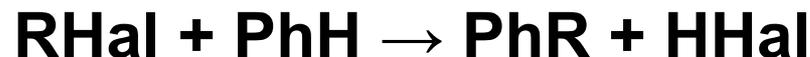
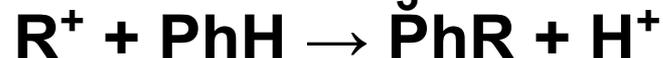
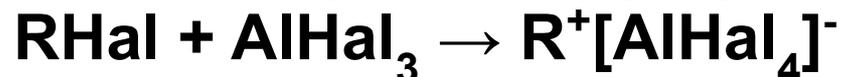
- Образование металлоорганических соединений



- Дегалогенирование



- Реакции Фриделя-Крафтса



- S_R: галогенирование



1,0 4,2 2,2 0,7 - относительные выходы
(куда пойдет 2-й хлор)

Нитросоединения (бонус)

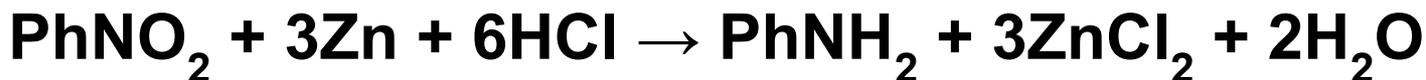
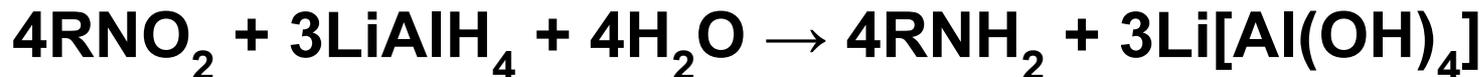
Получение:

- $\text{RH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (t}^\circ, \text{S}_\text{R})$
- $\text{RHal} + \text{KNO}_2 \rightarrow \text{RNO}_2 + \text{KHal} \text{ (S}_\text{N})$
- $\text{PhH} + \text{HNO}_{3 \text{ конц}} \rightarrow \text{PhNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}}, \text{S}_\text{E})$



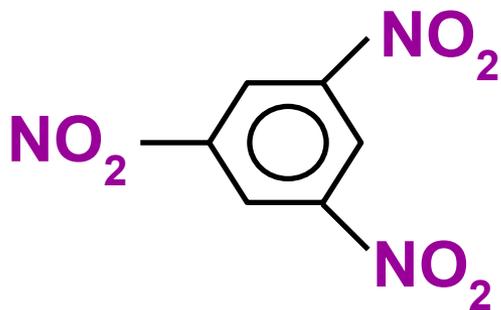
Свойства:

- Восстановление

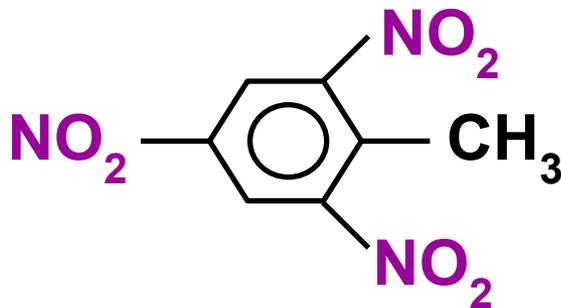


(реакция Зинина)

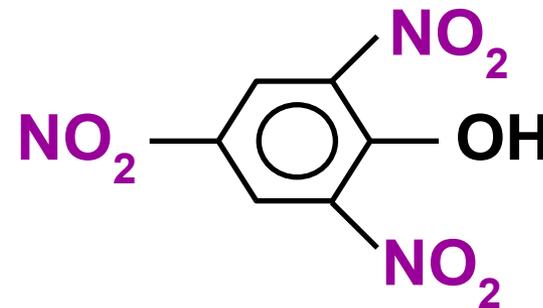
Несколько нитрогрупп



тринитробензол



тринитротолуол

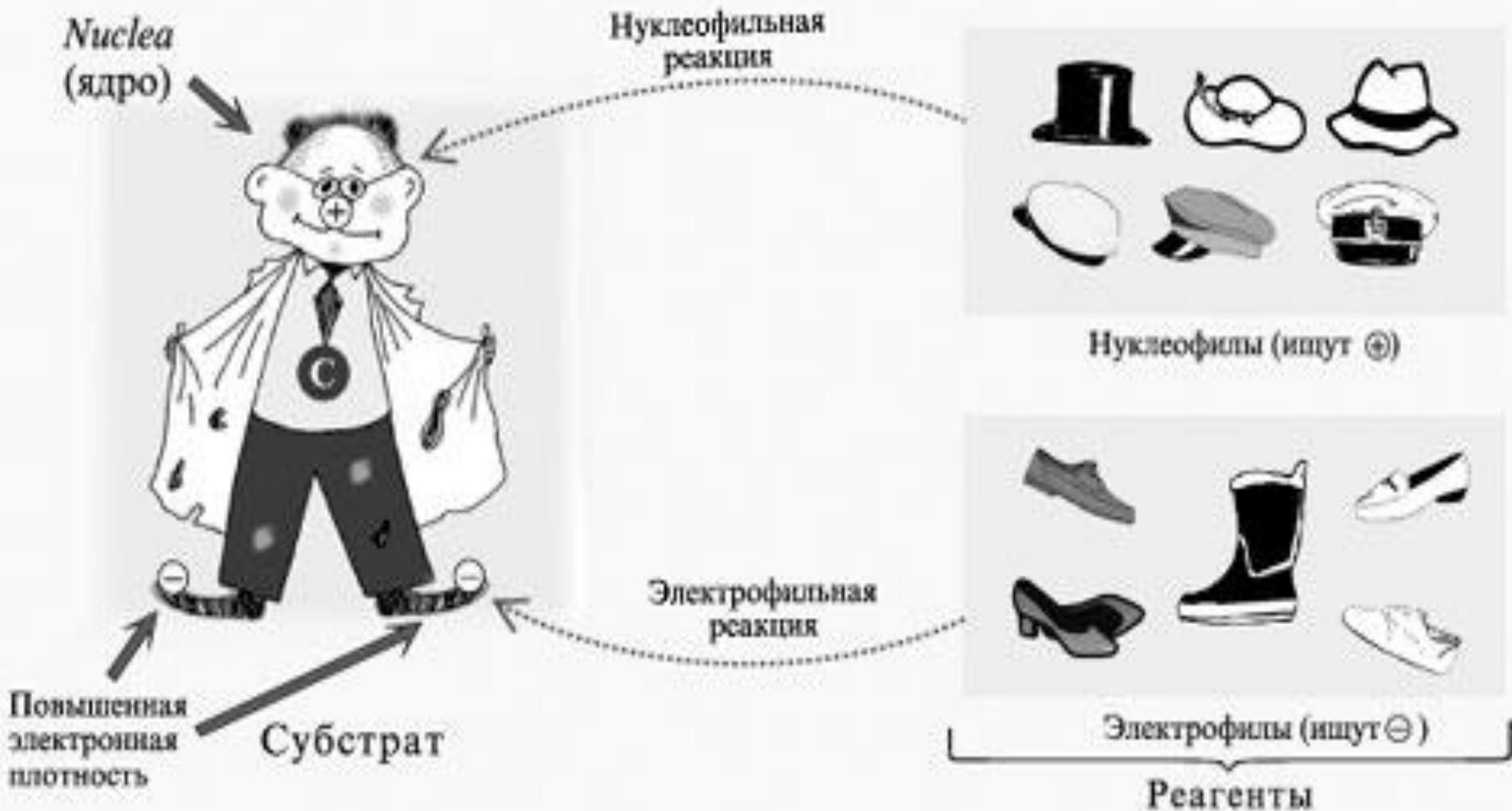


пикриновая кислота

Нитрогруппы стягивают электронную плотность →

1. Увеличение кислотности (фенол $K = 10^{-10}$, пикриновая кислота $K = 4,2 \cdot 10^{-1}$)
2. Взрывчатость

Электрофилы и нуклеофилы



Нюансы S_N



- Активность в S_N:
RF < RCl < RBr < RI
(→ уменьшается энергия связи)
- Скорость S_N1 у RHal:
метил < перв < втор < трет
(→ растет устойчивость карбокатионов)
- Скорость S_N2 у RHal:
метил > перв > втор > трет
(→ растут стерические затруднения переходного состояния)



Нюансы элиминирования



- Конкуренция S_N и E

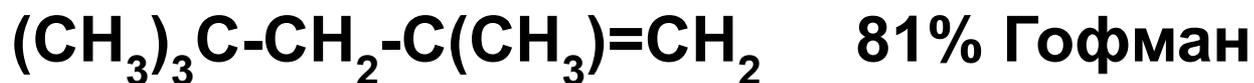
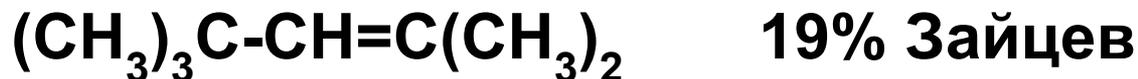
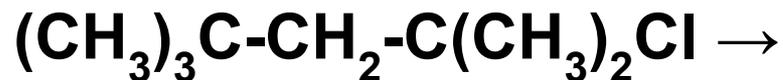
Элиминированию способствуют:

- сильное основание – слабый нуклеофил

- стерические затруднения нуклеофильной атаки на С (рогатый субстрат)

- Правило Зайцева – Н уходит оттуда, где его меньше → т/д устойчивый продукт

- Правило Гофмана – Н не уходит от С, экранированного от атаки основания



Ароматические нитросоединения



© Thomas Seilnacht

Динитробензол
versuchscheme.de



Орто-, мета- и пара-нитротолуолы
seilnacht.com



Нуклеофилы

- частицы с отрицательным зарядом (анионы)



- молекулы, содержащие атомы N, O, S, P с неподеленной электронной парой



- молекулы, содержащие кратные связи C-C

