

# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

## Галогенопроизводные углеводородов

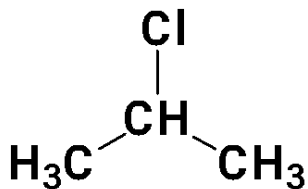
### *Классификация*

#### 1. От природы галогена:

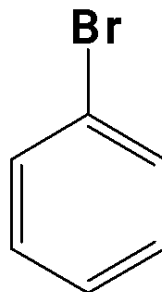
Различают фтористые, хлористые, бромистые, иодистые галогенопроизводные.

## 2. От природы углеводородного остатка R:

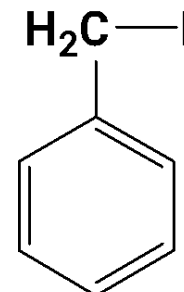
- Алифатические (алкилгалогениды или галогеналканы) R-Hal, ароматические Ar-Hal и жирно-ароматические, содержащие галоген в боковой цепи.



изопропилхлорид  
хлористый изопропил  
2-хлорпропан



фенилбромид  
бромистый фенил  
бромбензол



бензилиодид  
иодистый бензил  
фенилиодметан  
иодметилбензол

### 3. По характеру C в $sp^3$ -гибридном состоянии, с которым связан галоген:

- Первичные –  $R-CH_2- Hal$ ,
- вторичные  $(R)_2CH- Hal$ ,
- третичные  $(R)_3C- Hal$ .

# Галогенуглеводороды

Алкилгалогениды

Винилгалогениды

Аллилгалогениды

первичные



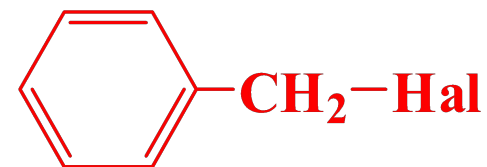
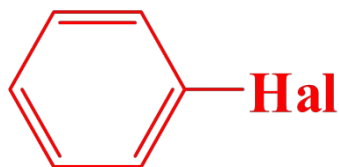
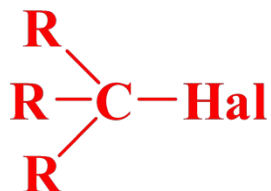
вторичные



Арилгалогениды

Бензилгалогениды

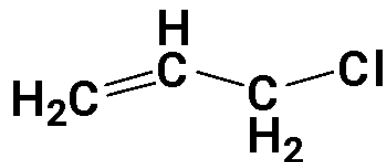
третичные



# Номенклатура

**Радикально-функциональные названия:** строятся путем прибавления названия галогена в форме **прилагательного** перед названием R, или после него с окончанием **–ид**.

По **ИЮПАК** галогены перечисляются в **префиксной** части названия .

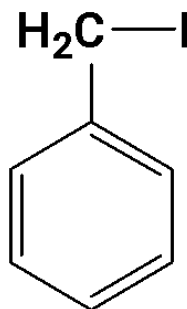


аллилхлорид

хлористый аллил

3-хлорпропен-1

первичный

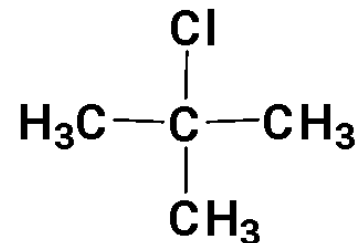


бензилиодид

иодистый бензил

фенилиодметан  
иодметилбензол

первичный



трет-бутилхлорид

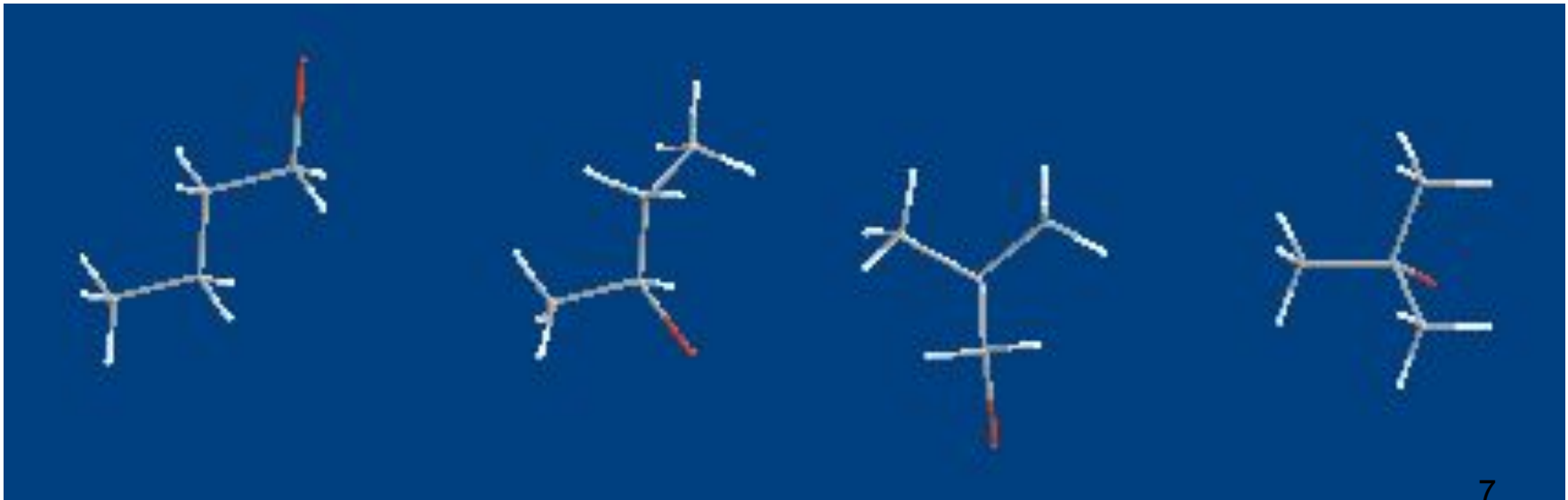
хлористый трет-бутил

2-метил-2-хлорпропан

третичный

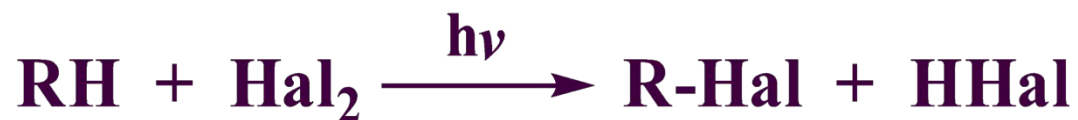
# Изомерия

- Изомерия обусловлена изомерией углеродного скелета и положением галогена в цепи.
- Пространственная изомерия связана с присутствием хирального углерода

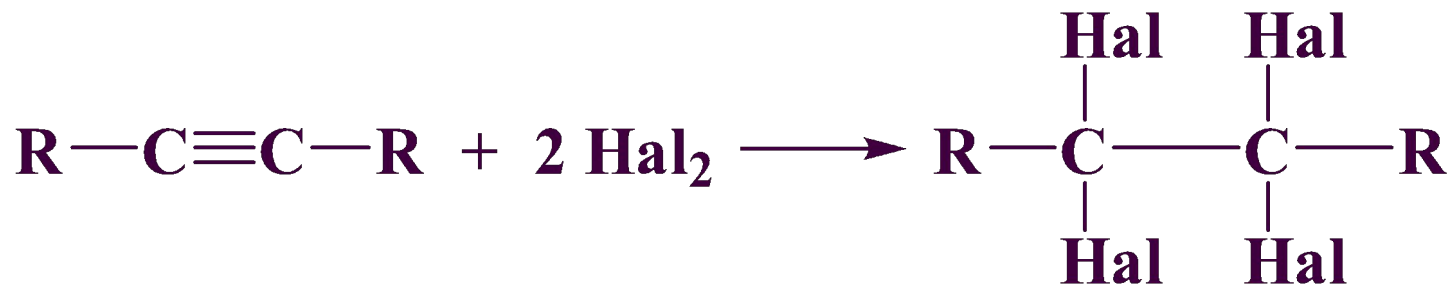


# Способы получения галогенуглеводородов

## ✓ Галогенирование насыщенных углеводородов



## ✓ Галогенирование ненасыщенных углеводородов





# Способы получения галогенуглеводородов

- ✓ **Гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов**



- ✓ **Галогенирование ароматических углеводородов**



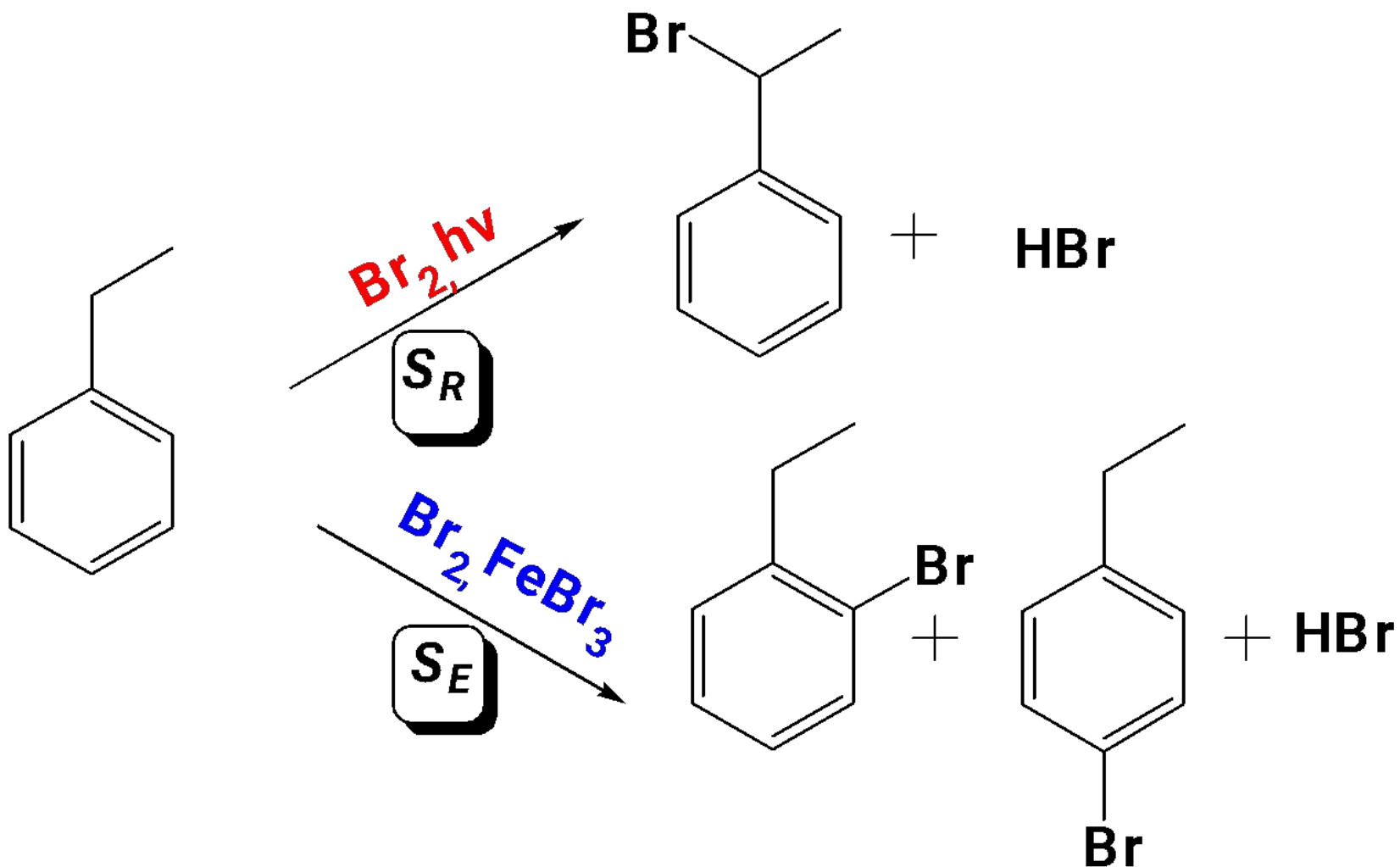
# Способы получения галогенуглеводородов

## ✓ Замещение гидроксигруппы в спиртах на галоген



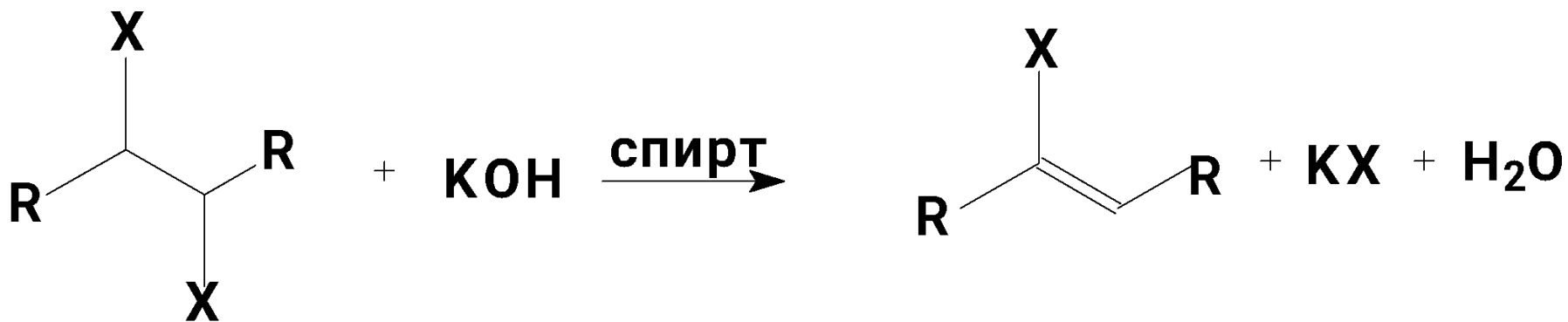
Удобные реагенты для замещения OH-группы в спиртах – галогениды фосфора (III), фосфора (V), тионилхлорид.





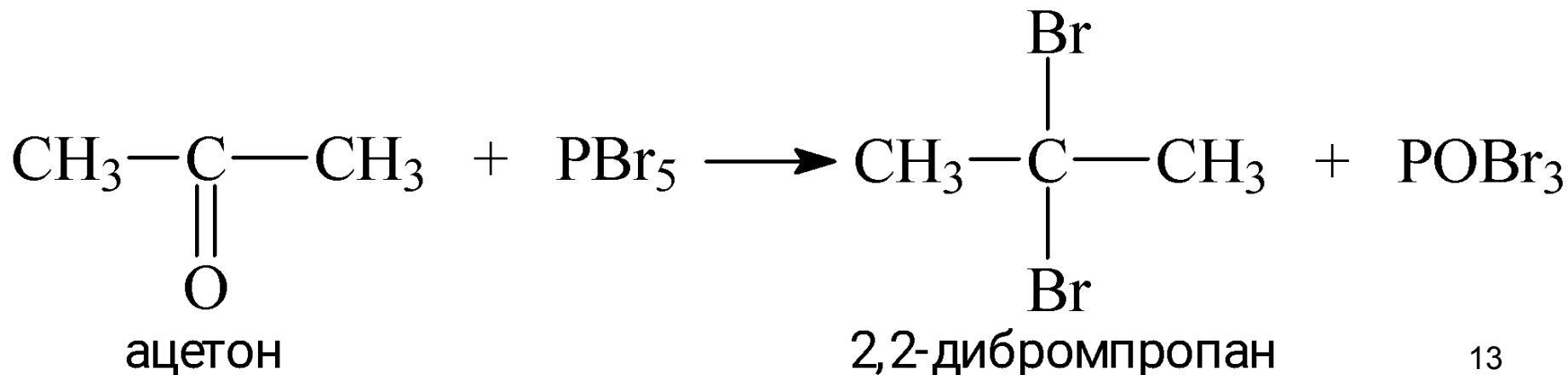
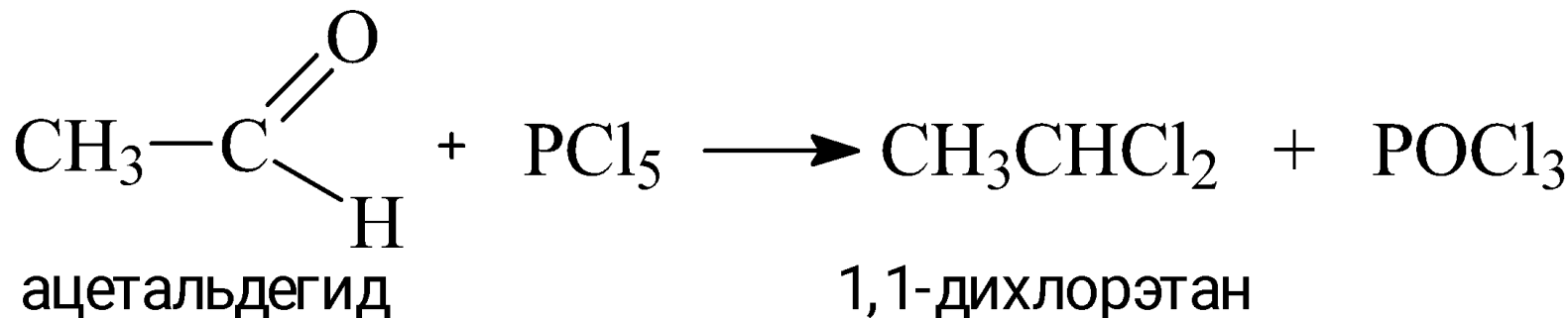
# Дегидрогалогенирование дигалогеналканов.

- Это способ получения  
**винилгалогенидов:**



# Галогенпроизводные углеводородов

Получение из альдегидов и кетонов



# Получение иодпроизводных реакцией Финкельштейна



# Получение фторалканов.



# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Физические свойства галогеналканов зависят от природы и числа атомов галогена в молекуле. Низшие и средние галагеналканы – бесцветные газы или жидкости со своеобразным сладковатым запахом.
- Т. кип. галогеналканов с одинаковым R повышаются с увеличением атомной массы галогена в ряду  $F < Cl < Br < I$ .
- Высшие гомологи , а также полигалогенпроизводные – бесцветные крист. в-ва.

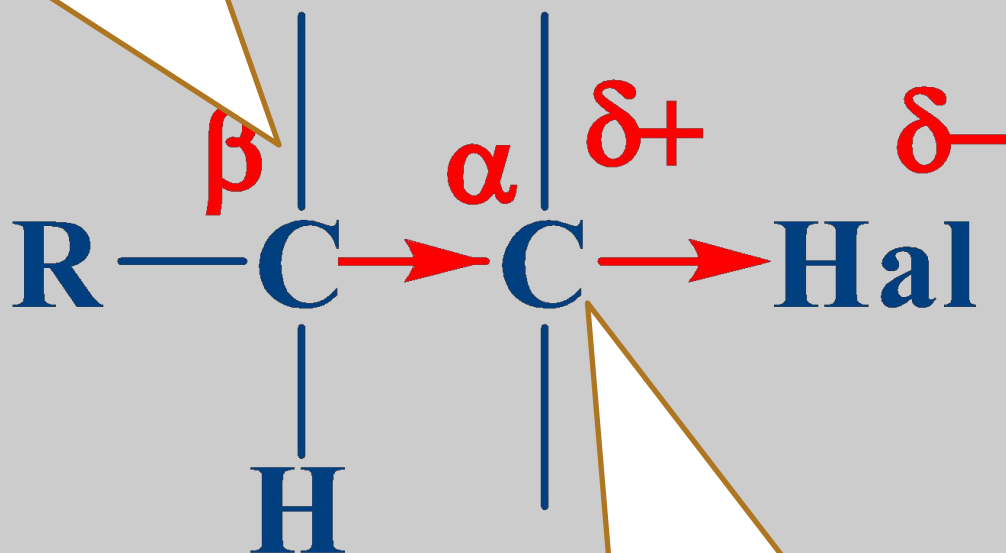
- Полифторалканы заметно отличаются по свойствам от других галогеналканов.
- Переход от одного галогена к другому заметно отражается на изменении относительной плотности веществ. Однозамещенные хлороалканы легче воды, Br- и I-производные – тяжелее.
- С увеличением атомного радиуса галогена увеличивается показатель преломления. I-производные имеют наиболее высокие показатели преломления.



- **Галогеноуглеводороды – полярные соединения, но они почти нерастворимы в воде , так как не образуют с ней водородных связей, и растворимы в спиртах и других орг. растворителях.**

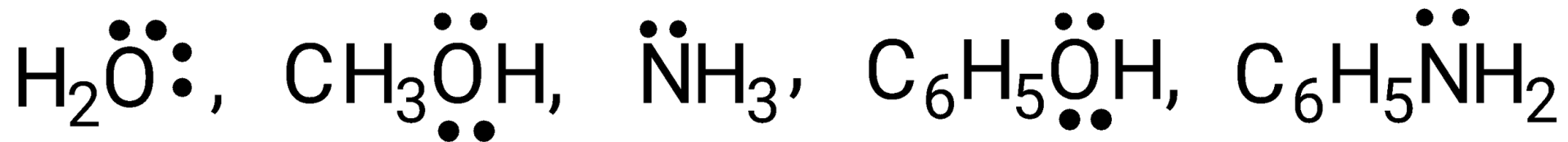
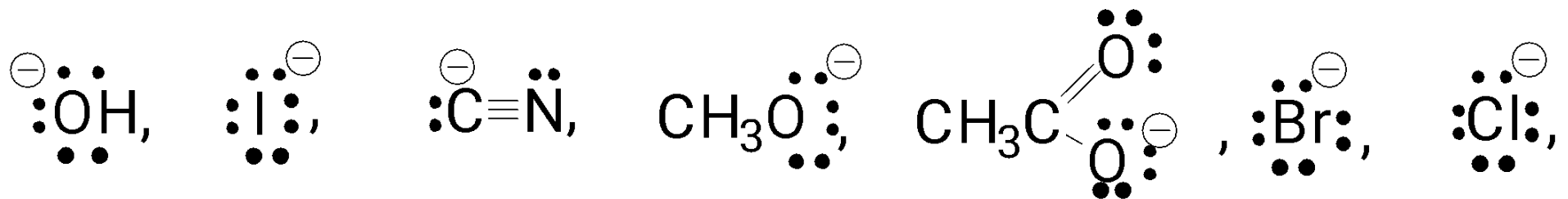
# Реакционные центры в галогенуглеводородах

СН-кислотный центр  
(реакции элиминирования E)



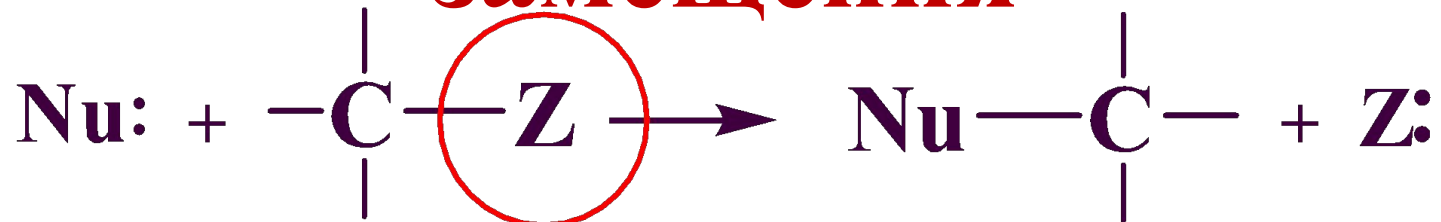
Электрофильный центр  
(реакции нуклеофильного  
замещения  $S_N$ )

# Нуклеофилы – отрицательно заряженные ионы:



# Реакции нуклеофильного

## замещения



*уходящая группа  
(нуклеофуг)*

Чем стабильнее уходящая группа как свободная частица (или чем сильнее для нее сопряженное основание), тем легче она замещается.

**F<sup>-</sup>**

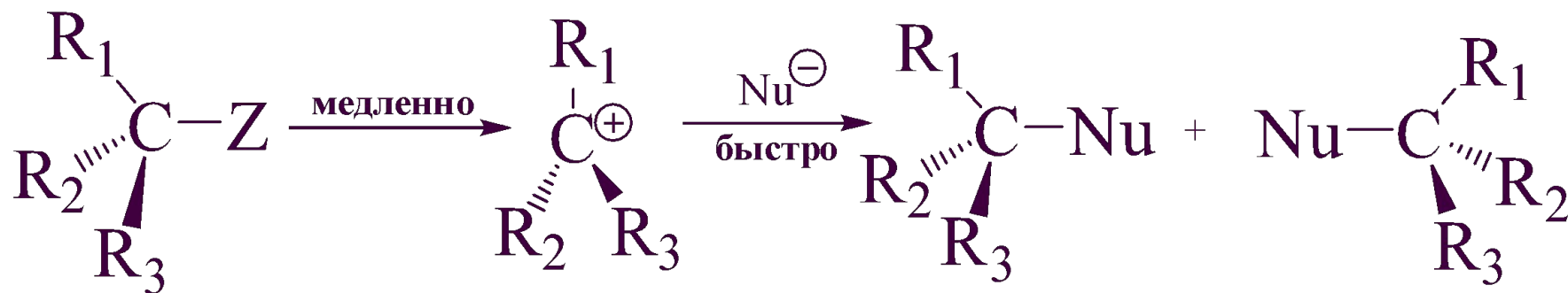
**Cl<sup>-</sup>**

**Br<sup>-</sup>**

**I<sup>-</sup>**

**Легкость отщепления уходящих групп**

# Мономолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N1$ )



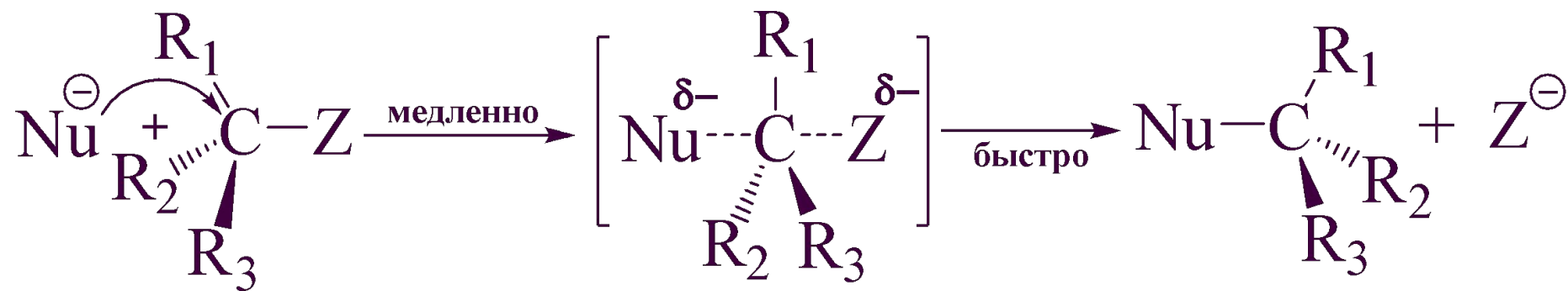
✓ Лимитирующей стадией реакции является ионизация субстрата, приводящая к образованию плоского карбокатиона. Чем стабильнее образующийся карбокатион, тем выше скорость реакции. Т.о., реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный.

✓ Скорость реакции не зависит от природы и концентрации нуклеофила.

✓ Стереохимическим результатом реакции является рацемизация.

✓ Реакция может сопровождаться перегруппировками карбокатионов на промежуточной стадии.

# Бимолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N2$ )



✓ Реакция является одностадийным синхронным процессом, протекающим через переходное состояние с пентакоординированным атомом углерода. Чем доступнее реакционный центр для атаки нуклеофилом, тем выше скорость реакции. Т.о., реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в ряду: **третичный** < **вторичный** < **первичный**.

✓ Скорость реакции зависит от природы и концентрации нуклеофила.

✓ Stereoхимическим результатом реакции является обращение конфигурации (нуклеофил осуществляет атаку «с тыла»).

# Нуклеофильность

**Нуклеофильность** – это способность отдать пару электронов электрофильному атому углерода или другому положительно заряженному атому, кроме протона.

✓ нуклеофильность отрицательно заряженных нуклеофилов выше, чем у соответствующих сопряженных кислот;

✓ в периоде ПСЭ нуклеофильность изменяется параллельно с основностью



✓ в группе ПСЭ нуклеофильность возрастает сверху вниз (тогда как основность падает)



# Влияние нуклеофильности реагента.

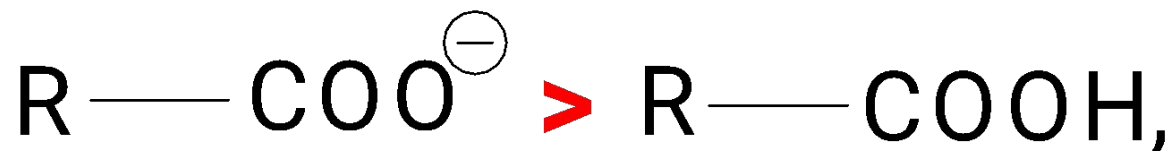
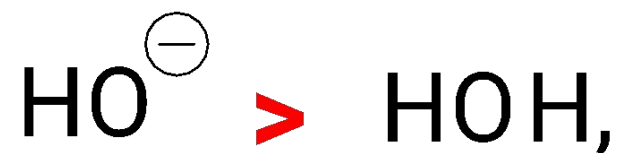
Активность нуклеофила сказывается на скорости реакций типа  $S_N2$ , поскольку он принимает участие в лимитирующей стадии процесса.

Нуклеофильность зависит от:

- а) основности реагента,
- б) поляризуемости реагента,
- в) природы растворителя.



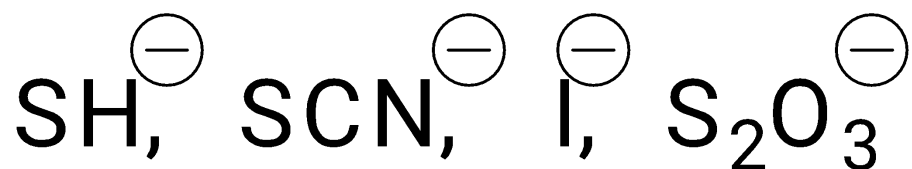
**а) Между основностью реагента и его нуклеофильностью имеется определённая связь. В первом приближении нуклеофильность пропорциональна основности.**



**т.е. анионы - более сильные основания и более сильные нуклеофилы.**

**б) Нуклеофильность определяется ещё и поляризуемостью. Чем больше размер атома, тем выше его нуклеофильность.**

- Легкополяризуемые реагенты**



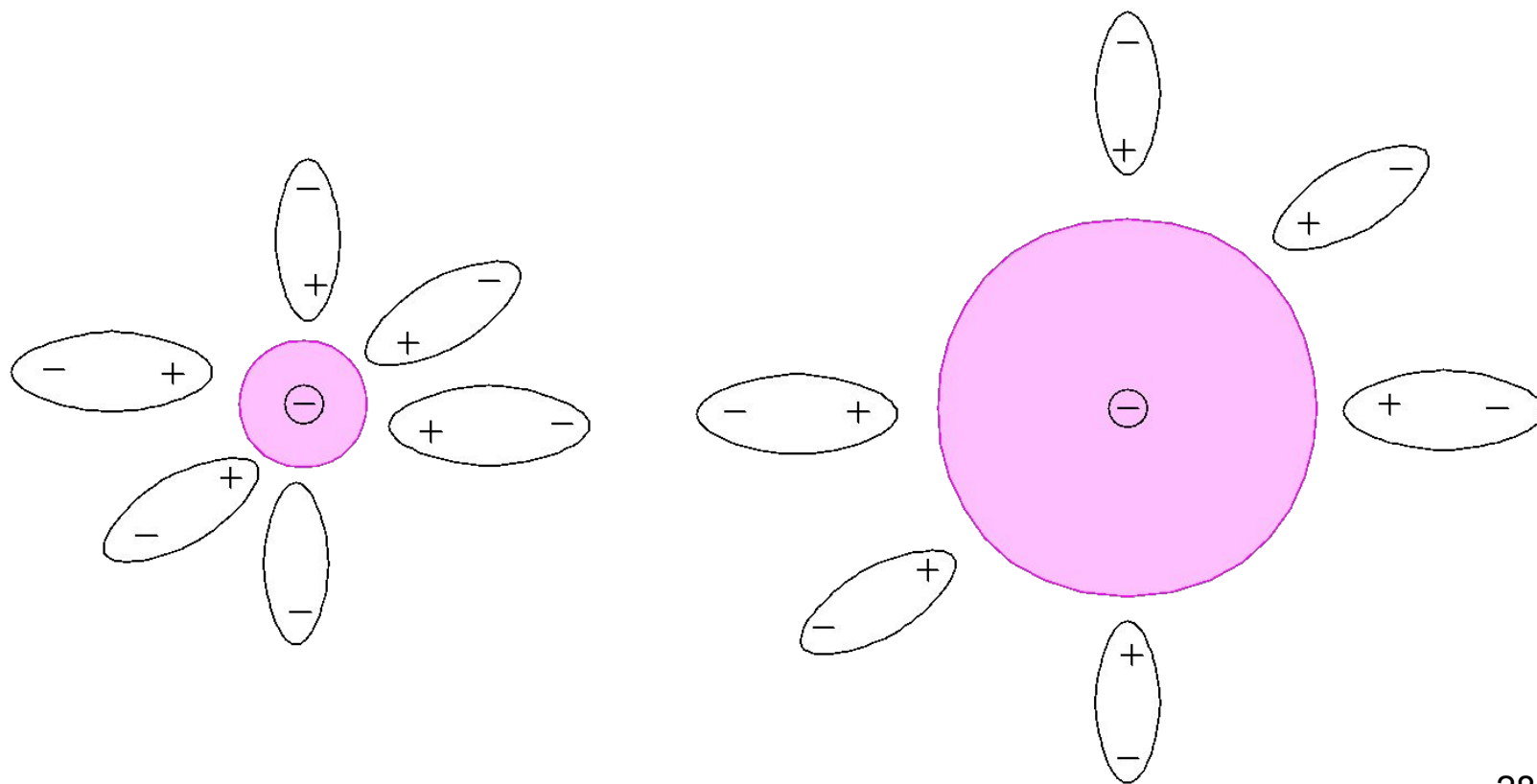
**обладают высокой нуклеофильностью в растворителях различного типа.**

**в) На нуклеофильность слабополяризуемых ионов значительное влияние оказывает природа растворителя.**

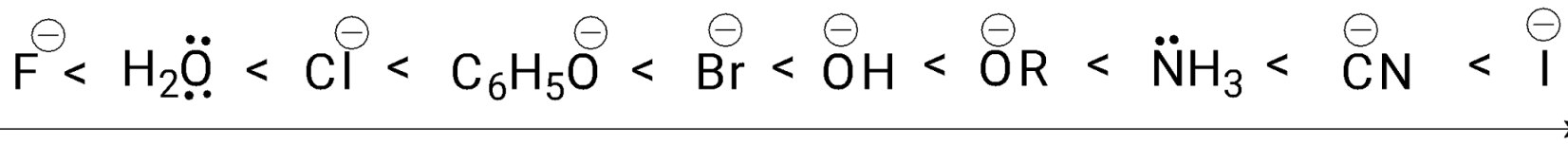


- В полярных растворителях ионы находятся в сольватированном состоянии, и чем сильнее сольватирован анион, тем меньше его нуклеофильность. В больших анионах степень сольватации меньше. Поэтому больший анион освобождается от растворителя с меньшей затратой энергии.**

**Сильное взаимодействие между растворителем и анионом малого размера подавляет его нуклеофильность.**

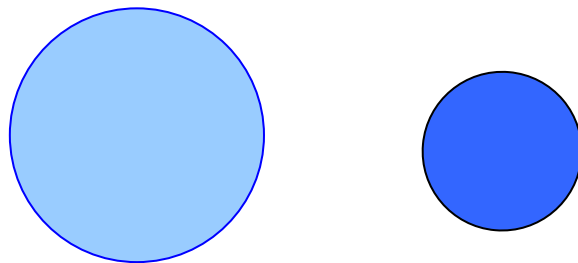


Реагенты по возрастанию их нуклеофильности в S<sub>N</sub>2-реакциях в протонных растворителях можно расположить таким образом:

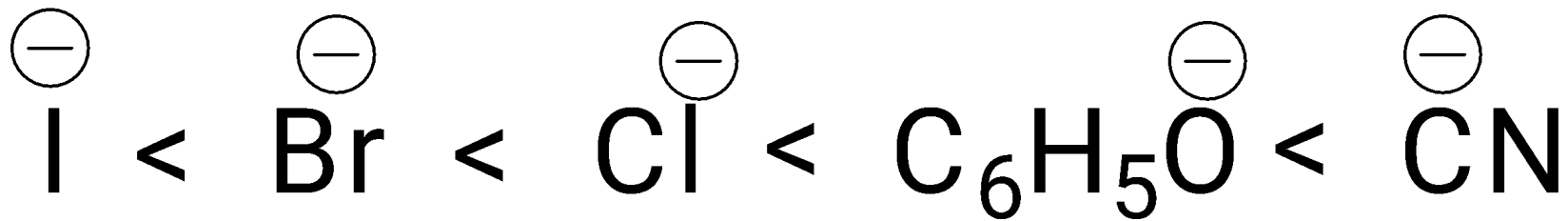


Í óêëâî ô èëüí î ñòü âî çðàñòààò ñ óââëè÷áì èáì ì î ëÿðçóâì î ñèè

**Апротонный растворитель не способен сольватировать анионы за счёт образования водородных связей с ними, поэтому анионы в этом случае «обнажённые», т.е. без сольватных оболочек. Поэтому анион малого размера, имеющий большой «-» заряд, является более сильным нуклеофилом.**

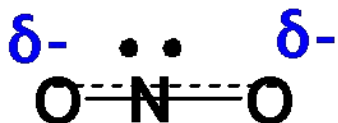


**Порядок нуклеофильности в  
апротонном растворителе  
диметилформамиде (ДМФА)  
становится следующим:**

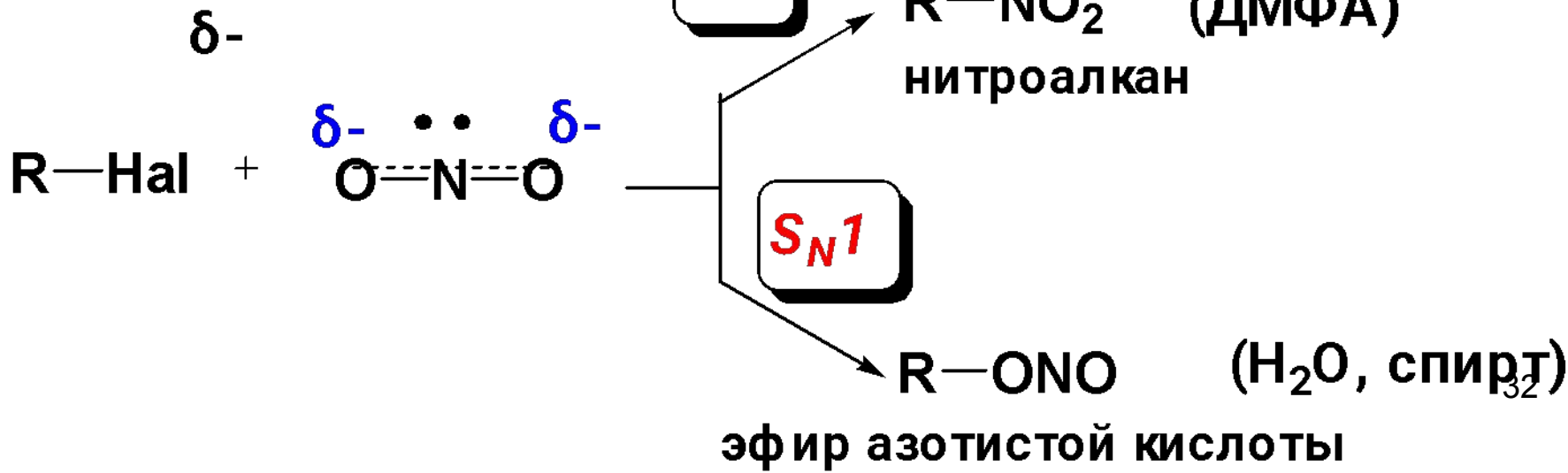


# Особенность реакций нуклеофильного замещения с амбидентными нуклеофилами

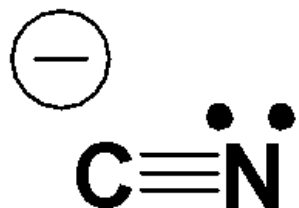
Нуклеофил, содержащий два реакционных центра, называется амбидентным.



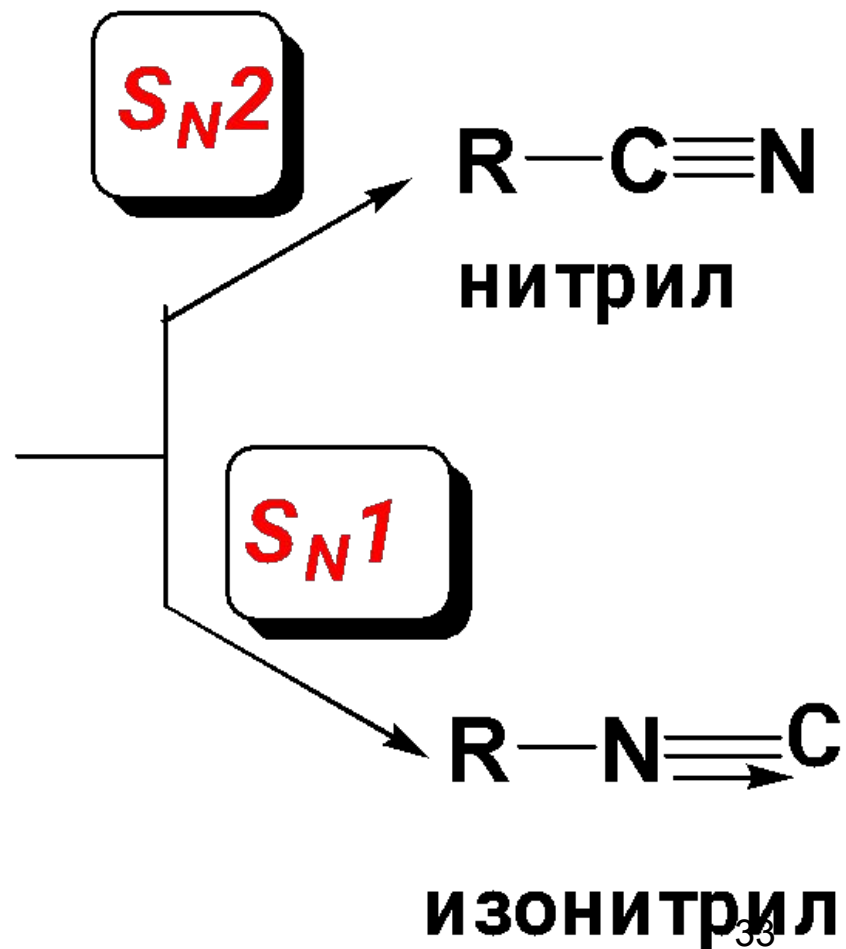
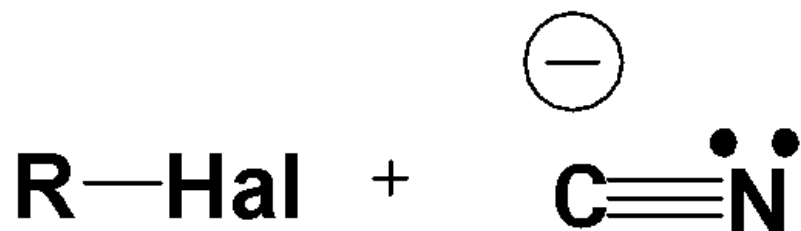
нитрит ион







цианид ион



# Правило Корнблюма:

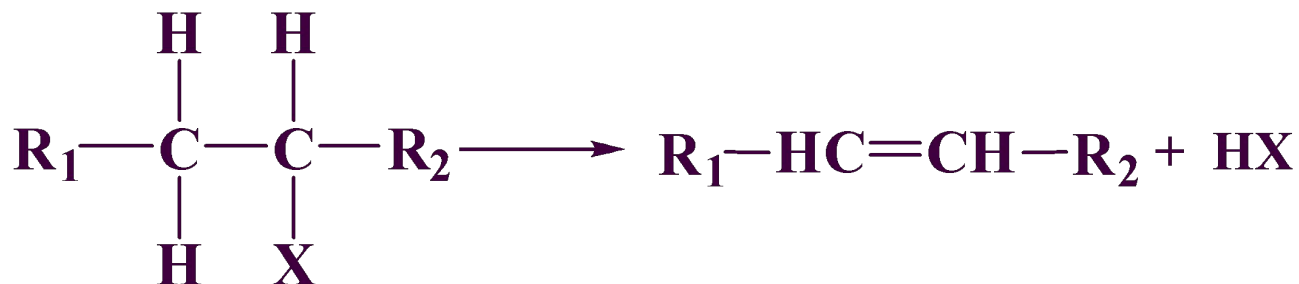
- В  $S_N2$ -реакциях атакующим атомом амбидентного нуклеофила будет более нуклеофильный атом, а в  $S_N1$ -реакциях – более основный (более электроотрицательный).

# Реакции элиминирования

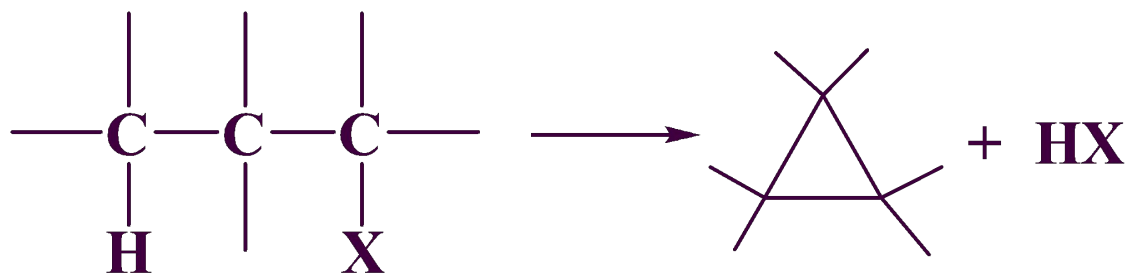
## ✓ α-Элиминирование



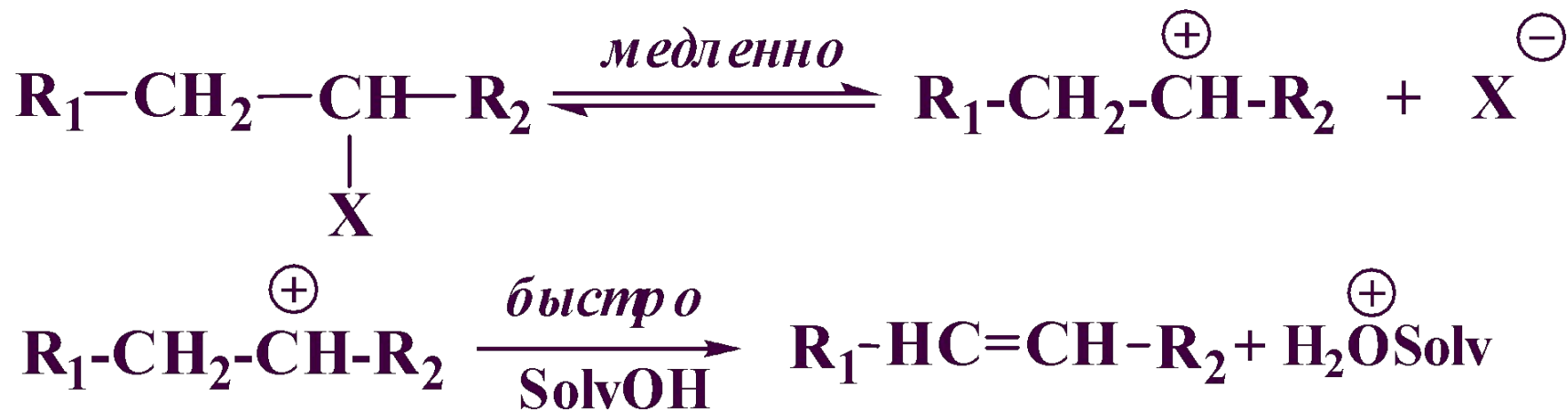
## ✓ β-Элиминирование



## ✓ γ-Элиминирование

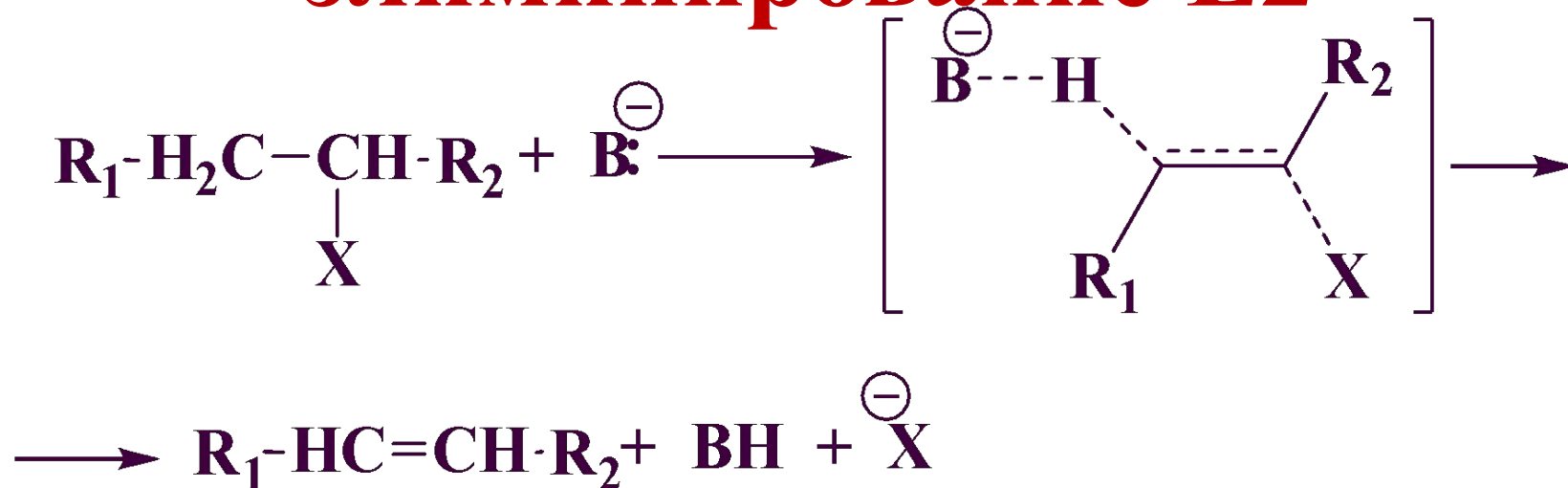


# Мономолекулярное элиминирование E1



- ✓ Лимитирующей стадией реакции является ионизация субстрата. Реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный.
- ✓ Реакция сопровождается перегруппировками промежуточно образующихся карбокатионов.
- ✓ Реакция подчиняется правилу Зайцева.

# Бимолекулярное элиминирование E2



- ✓ Реакция является одностадийным синхронным процессом. Реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в ряду: третичный < вторичный < первичный.
- ✓ Реакция является стереоспецифической, так как уходящая группа и протон могут одновременно отщепиться только из *анти*-конформации.

# Конкурентность реакций $S_N$ и E

✓ В более полярных растворителях предпочтительнее протекают реакции нуклеофильного замещения, чем элиминирования

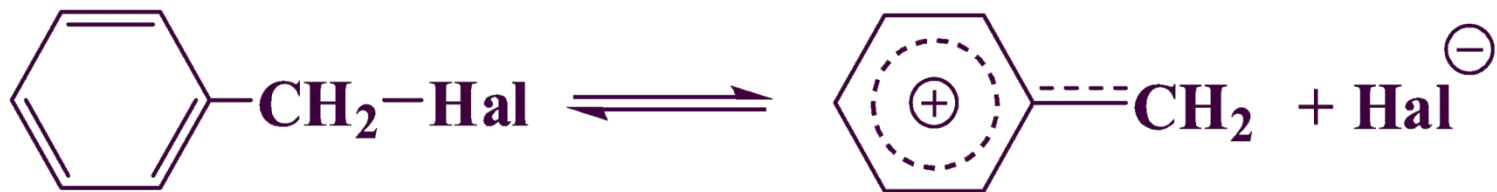
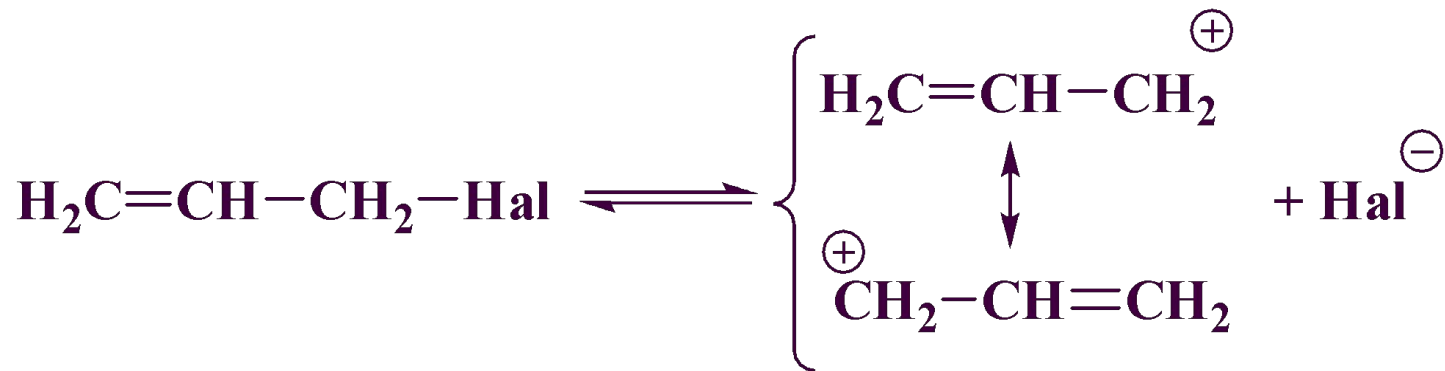
*(спиртовой раствор щелочи – реакция элиминирования;  
водный раствор щелочи – реакция замещения).*

✓ Нуклеофилы, являющиеся сильными основаниями, направляют реакцию предпочтительнее в сторону элиминирования по механизму E2, чем в сторону нуклеофильного замещения.

✓ Повышение температуры способствует реакции элиминирования.

# Реакционная способность аллил- и бензилгалогенидов

- ✓ Легко вступают в реакции нуклеофильного замещения как по механизму  $S_N1$ , так и по механизму  $S_N2$ .
- ✓ Механизм  $S_N1$  реализуется чаще, так как на промежуточной стадии образуется устойчивый карбокатион.

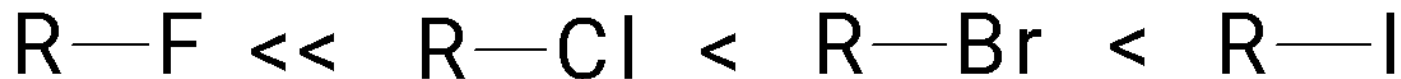
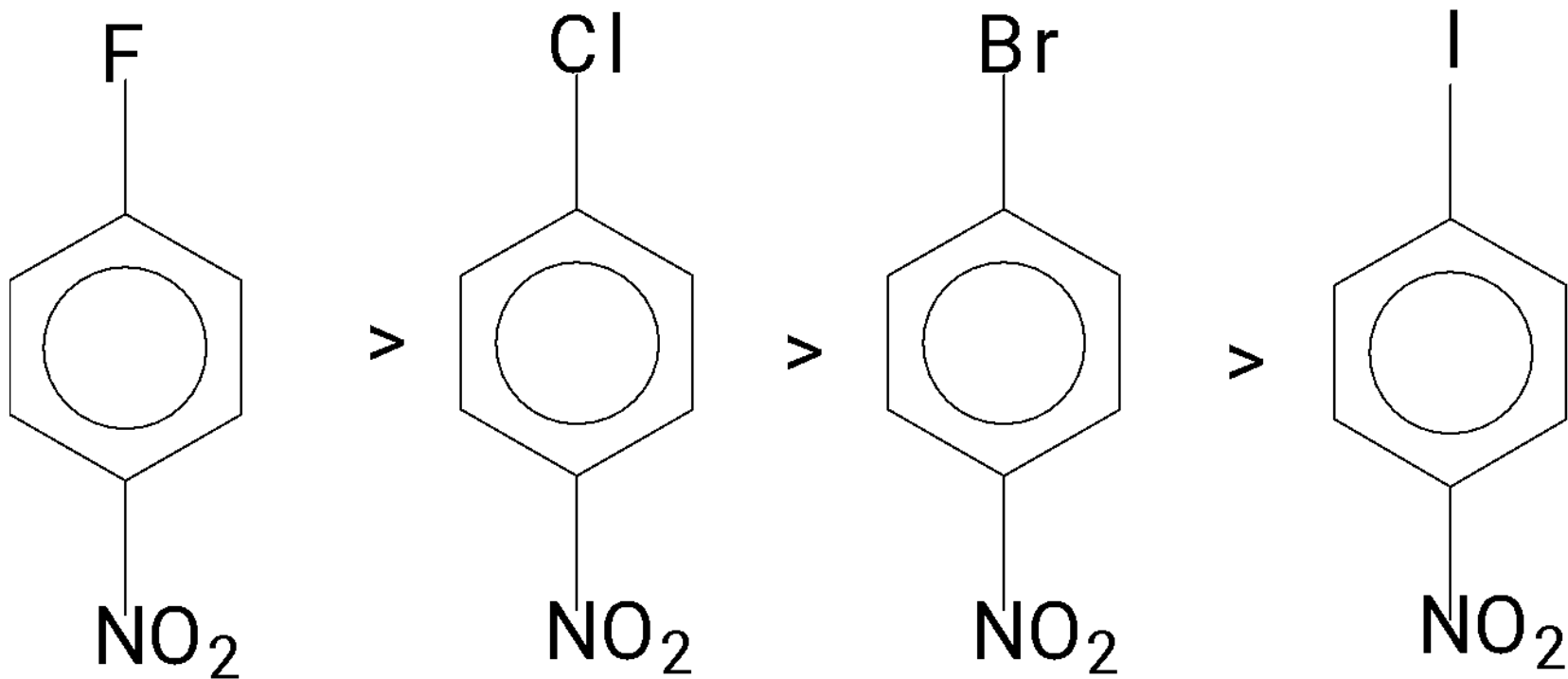


# Реакционная способность винил- и арилгалогенидов

- ✓ Винил- и арилгалогениды содержат атом галогена, находящийся в сопряжении с кратной связью или бензольным кольцом, поэтому они устойчивы к нуклеофильному замещению по механизмам  $S_N1$  и  $S_N2$ .
- ✓ Арилгалогениды вступают в реакции нуклеофильного замещения по альтернативным механизмам:
  - присоединения-отщепления ( $S_NAr$ );
  - отщепления-присоединения.

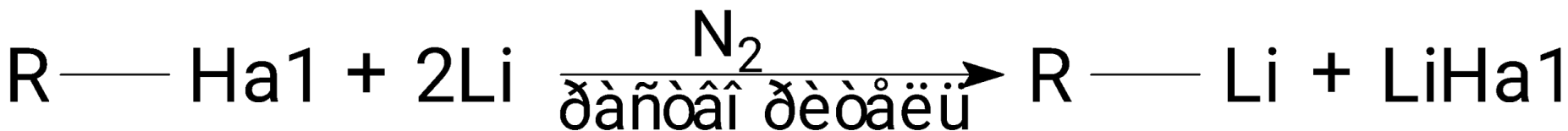


**Ряд активности активированных  
арилгалогенидов в зависимости от природы  
галогена обращается:**



# 3. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ С МЕТАЛЛАМИ

- Алкил- и арилгалогениды реагируют с металлами с образованием металлоорганических соединений. Происходит образование связи углерод-металл.
- Образование литийалкилов:



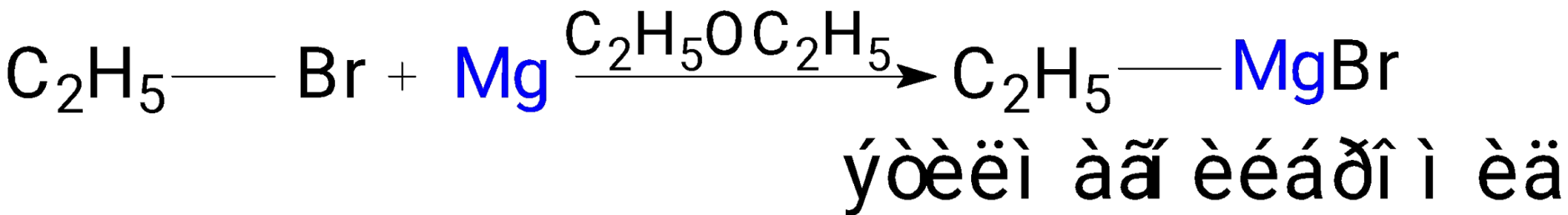
Литийарилы менее реакционноспособны, чем литийалкилы

**Li образует ковалентную связь с углеродом, в то время как Na-производные в основном ионные соединения. Они очень реакционноспособны, и реакцию трудно остановить на стадии образования Na-алкилов: образовавшееся Na-органическое соединение реагирует со второй молекулой галогенопроизводного по реакции Вюрца.**

При переходе от R-Ha1 к Li - и Na-органическим соединениям происходит **обращение поляризации атома углерода от карбокатионного типа к карбанионному.**

Поэтому Li -алкилы и Na-алкилы – **сильнейшие C-основания и C-нуклеофилы.**

# Мg-органические галогениды – реактивы Гриньяра ( 1912 г. Нобелевская премия).



Роль диэтилового эфира :

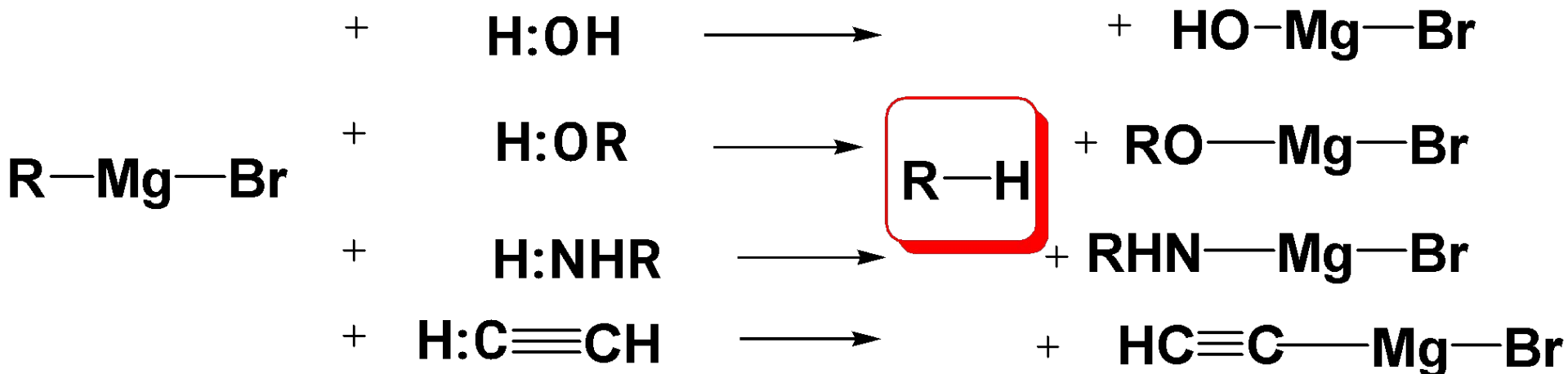
- 1) эфир растворяет  $\text{RMgX}$ , удаляя его с поверхности металла, что способствует протеканию реакции до конца. Растворение происходит за счёт сольватации эфиром .
- 2) Диэтиловый эфир имеет низкую  $T_{\text{кип}}$ . ( $34,8^\circ\text{C}$ ) и «подушка» паров над раствором защищает  $\text{RMgX}$  от окисления  $\text{O}_2$  воздуха.

Чаще для получения реактивов Гриньяра используются  $\text{R-Br}$ , так как  $\text{R-Cl}$  реагируют вяло,  $\text{R-I}$  дают малые выходы. Н- Алкилгалогениды дают лучшие выходы, чем втор-, а втор- лучшие, чем трет,  
алкилгалогениды.

# Реакции магнийорганических соединений.

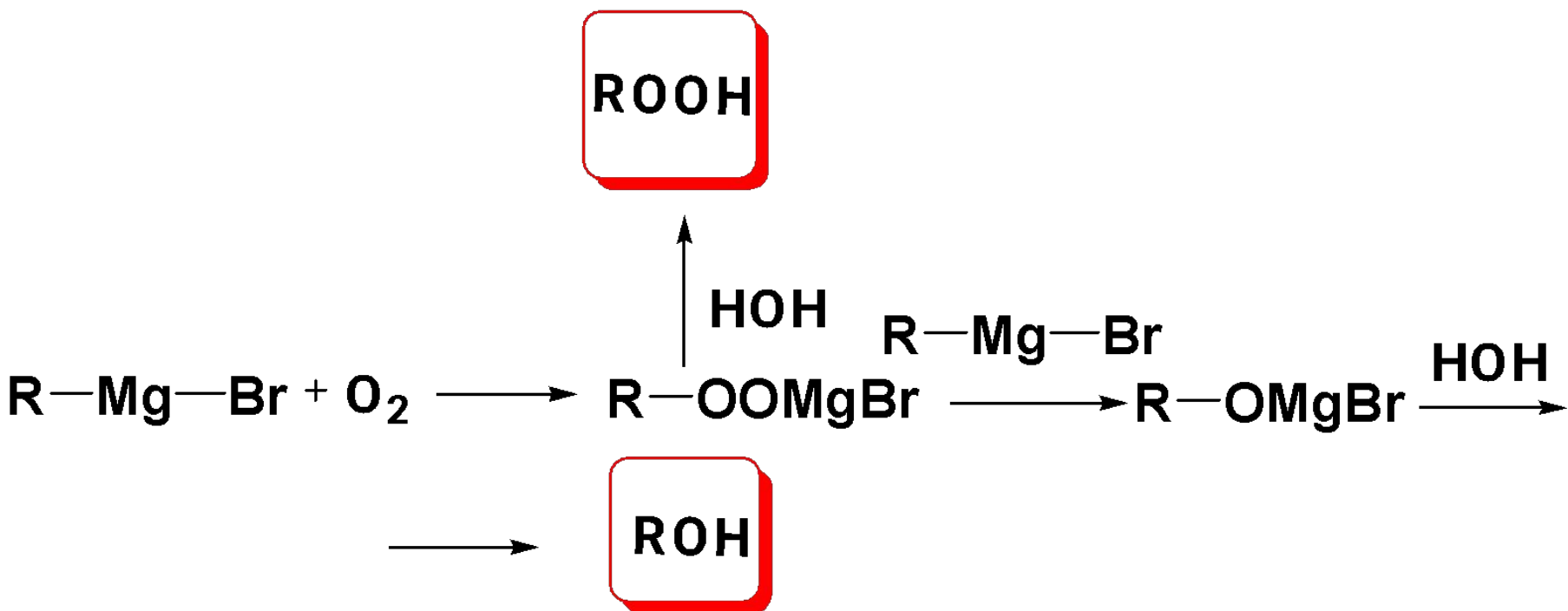
- В реактивах Гриньяра связь достаточно полярна, что определяет карбанионный характер атома углерода, и позволяет рассматривать их как нуклеофильные реагенты.
- 1). Взаимодействие с соединениями, имеющими подвижный атом водорода.

Соединения с подвижным атомом водорода разлагают реактивы Гриньяра с образованием углеводорода и соли магния.



Если в реакции используют  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , образуется метан. Измеряя его объём, можно количественно определить соединения с активным водородом (спирты, амины, карбоновые кислоты и др.) – метод Чугаева-Церевитинова.

## 2) Окисление реактивов Гриньяра.





### 3. Присоединение к полярным кратным связям.

