

Галогенпроизводные углеводородов

Лекция №8

Галогенуглеводороды – это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на галогены.

Галогенуглеводороды

Алкилгалогениды

Винилгалогениды

Аллилгалогениды

первичные



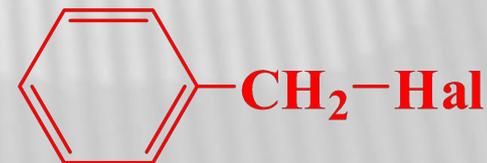
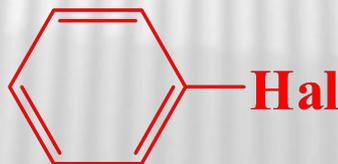
вторичные



Арилгалогениды

Бензилгалогениды

третичные

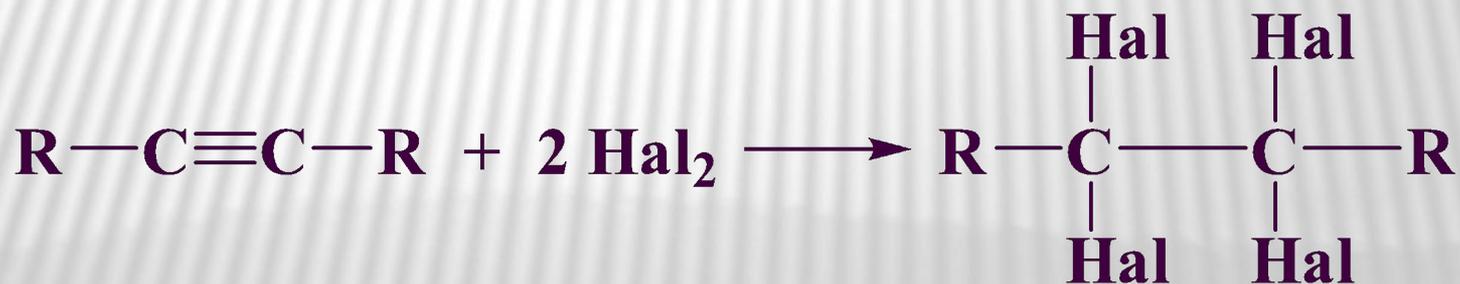


Способы получения галогенуглеводородов

Галогенирование насыщенных углеводородов



Галогенирование ненасыщенных углеводородов



Способы получения галогенуглеводородов

- ✓ **Гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов**



- ✓ **Галогенирование ароматических углеводородов**



Способы получения галогенуглеводородов

✓ Замещение гидроксигруппы в спиртах на галоген

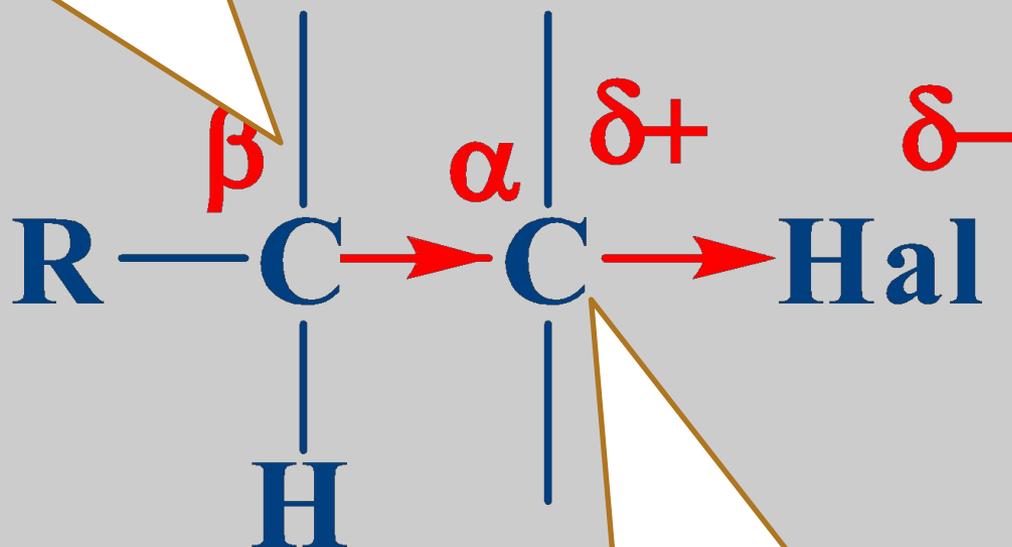


Удобные реагенты для замещения OH-группы в спиртах – галогениды фосфора (III), фосфора (V), тионилхлорид.



Реакционные центры в галогенуглеводородах

СН-кислотный центр
(реакции элиминирования E)



Электрофильный центр
(реакции нуклеофильного
замещения S_N)

Реакции нуклеофильного замещения



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

F⁻

Cl⁻

Br⁻

I⁻

Легкость отщепления уходящих групп

Нуклеофилы

Кислородсодержащие нуклеофилы (NaOH ,
 RONa , RCOONa)

Серосодержащие нуклеофилы
(NaSH , H_2S , RSNa , RSH)

Азотсодержащие нуклеофилы
(NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N , NaNO_2 ,
 NaN_3)

Углеродсодержащие нуклеофилы
(NaCN , $\text{RC}\equiv\text{CNa}$)

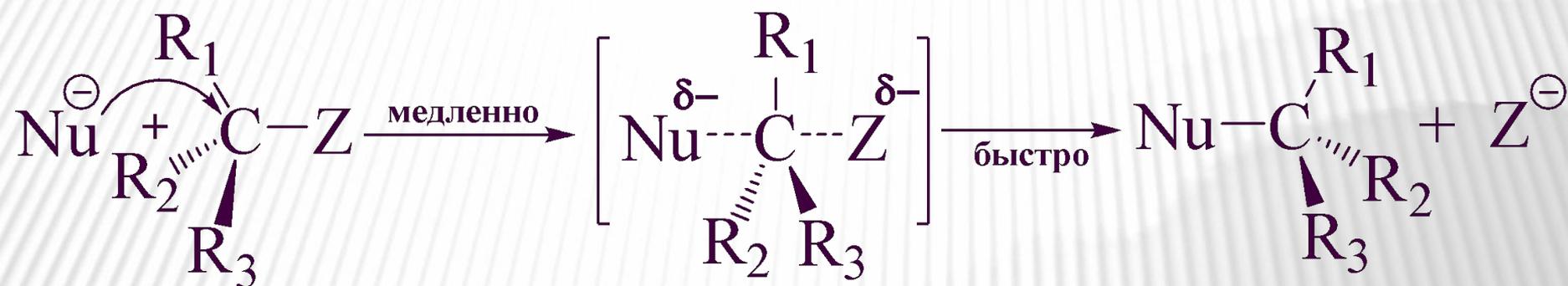
Галогенсодержащие нуклеофилы
(MeHal)

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.
- ✓ Stereoхимическим 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

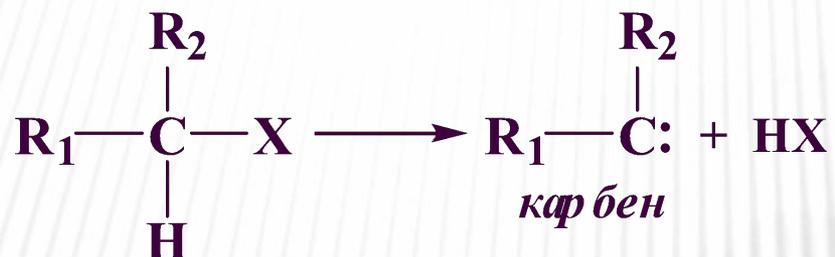


✓ в группе ПСЭ нуклеофильность возрастает сверху вниз (тогда как основность падает)

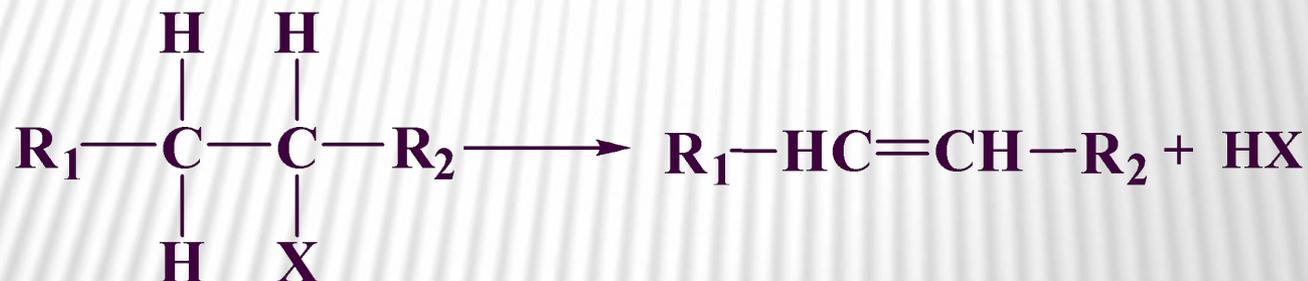


Реакции элиминирования

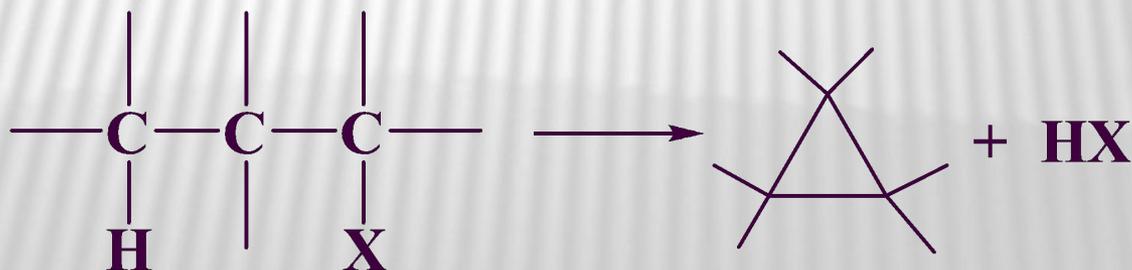
✓ α -Элиминирование



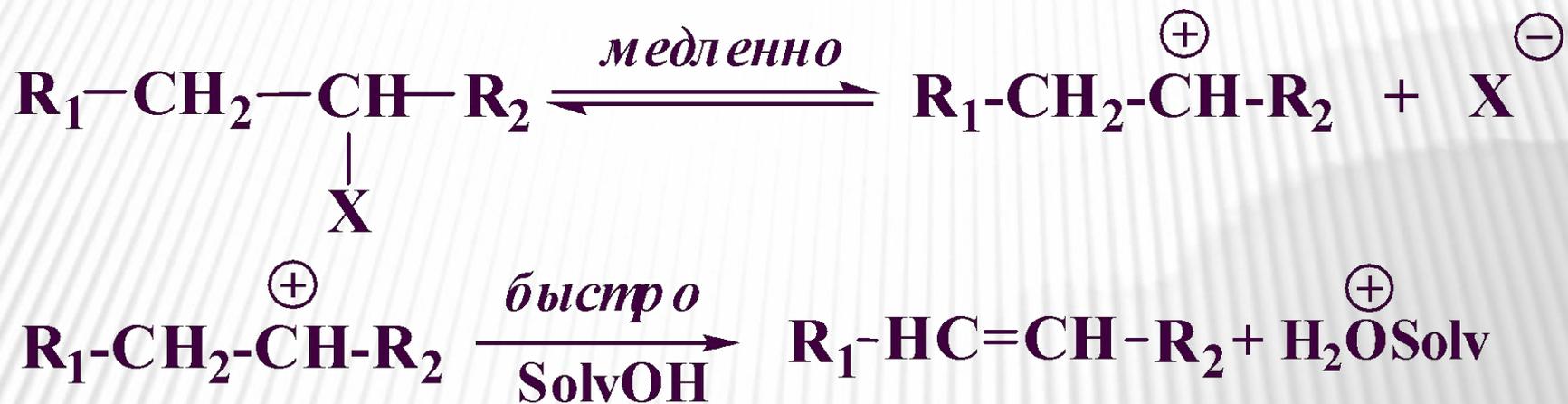
✓ β -Элиминирование



✓ γ -Элиминирование

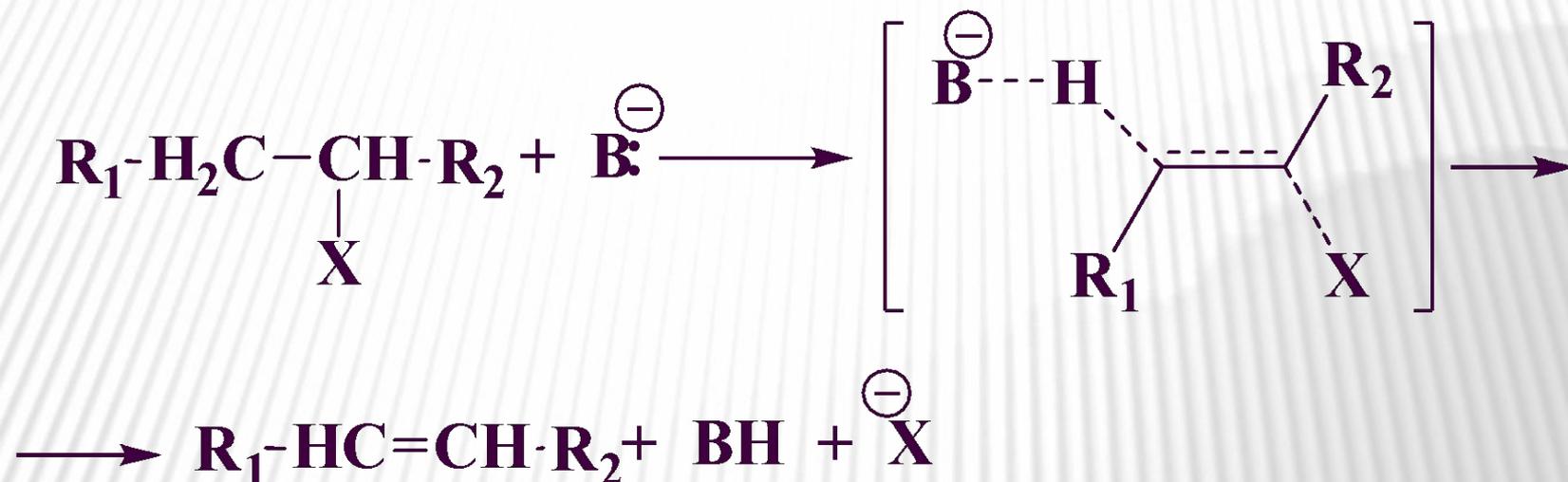


Мономолекулярное элиминирование E1



- ✓ 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.

Конкуренентность реакций S_N и E

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

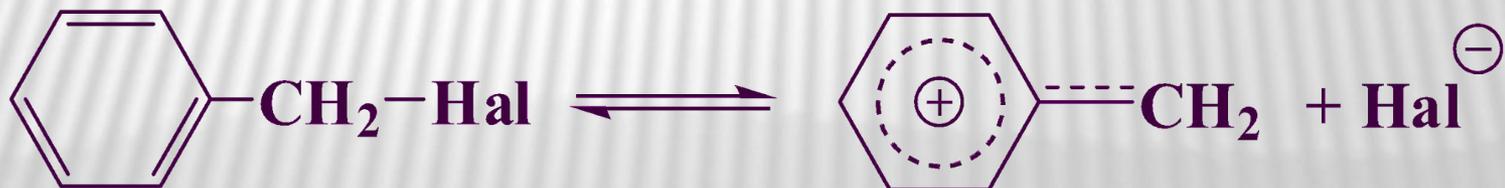
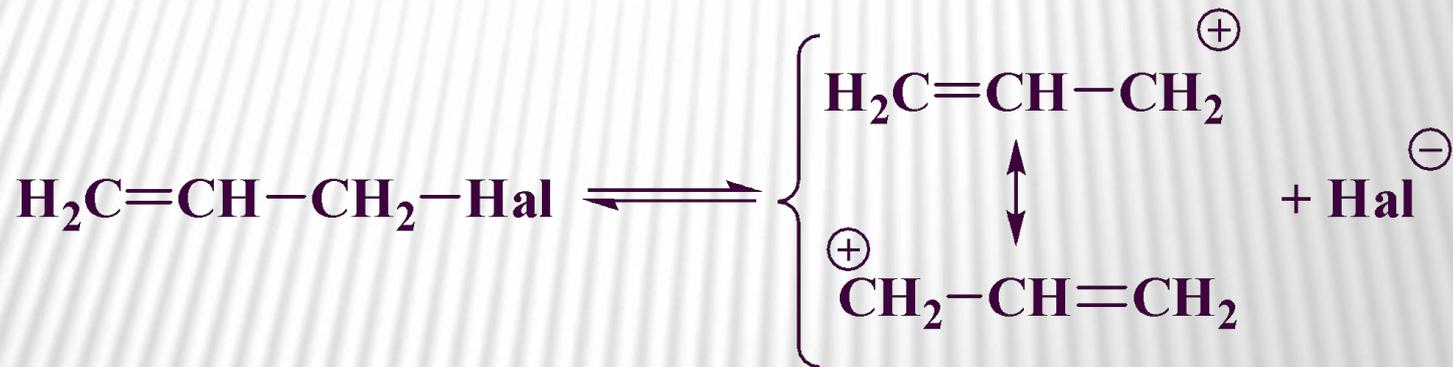
*(спиртовой раствор щелочи – реакция элиминирования;
водный раствор щелочи – реакция замещения).*

✓ 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.