

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные углеводородов

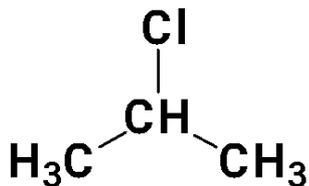
Классификация

1. От природы галогена:

Различают фтористые, хлористые, бромистые, иодистые галогенопроизводные.

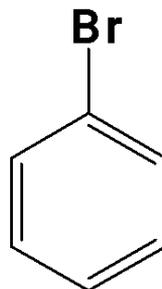
2. От природы углеводородного остатка R:

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



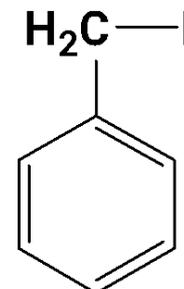
изопропилхлорид
хлористый изопропил

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



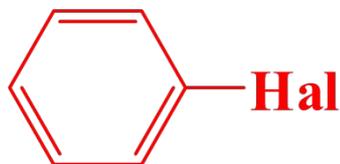
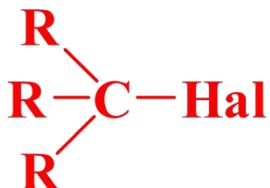
вторичные



Арилгалогениды

Бензилгалогениды

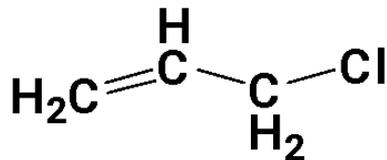
третичные



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 .

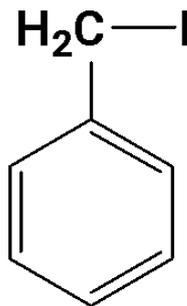


аллилхлорид

хлористый аллил

3-хлорпропен-1

первичный

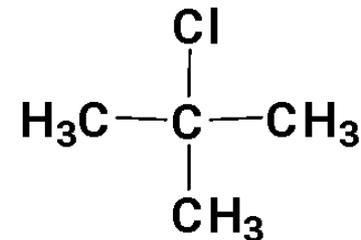


бензилиодид

иодистый бензил

фенилиодметан
иодметилбензол

первичный



трет-бутилхлорид

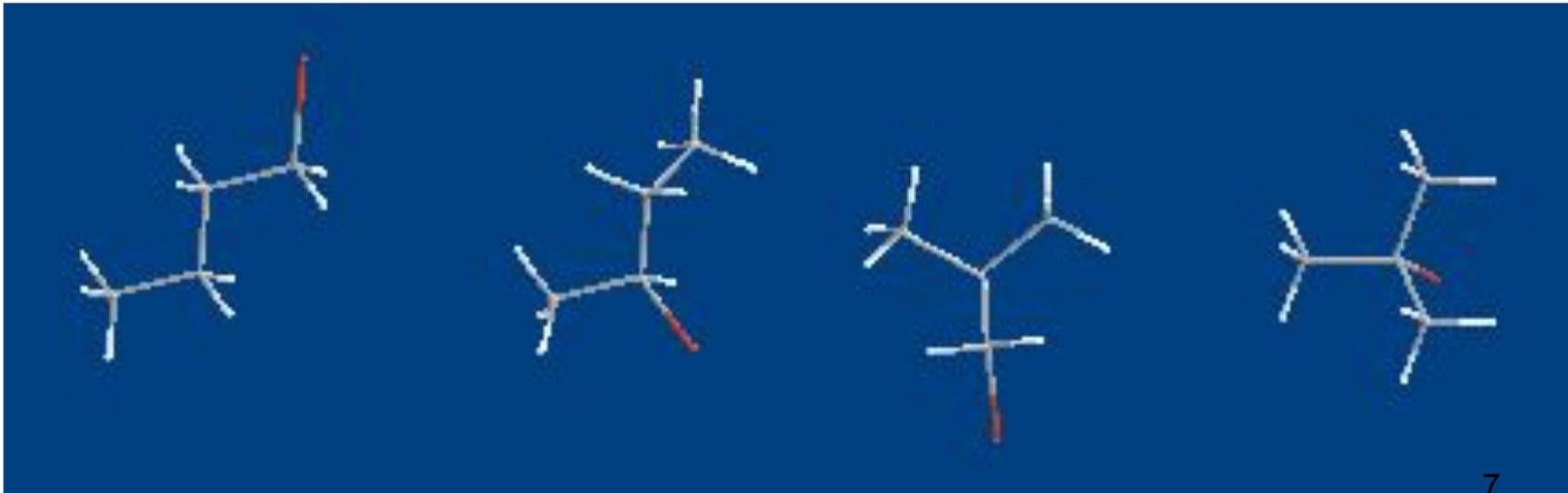
хлористый трет-бутил

2-метил-2-хлорпропан

третичный

Изомерия

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

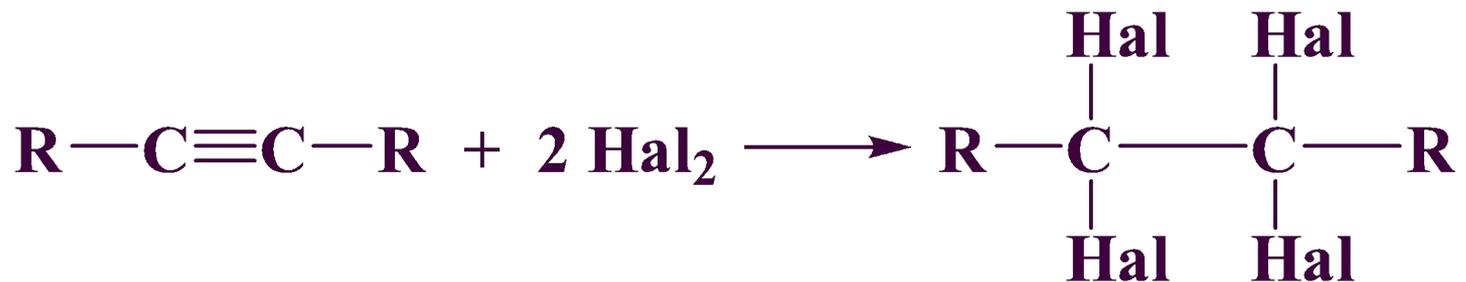


Способы получения галогенуглеводородов

✓ Галогенирование насыщенных углеводородов



✓ Галогенирование ненасыщенных углеводородов



Способы получения галогенуглеводородов

- ✓ **Гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов**



- ✓ **Галогенирование ароматических углеводородов**



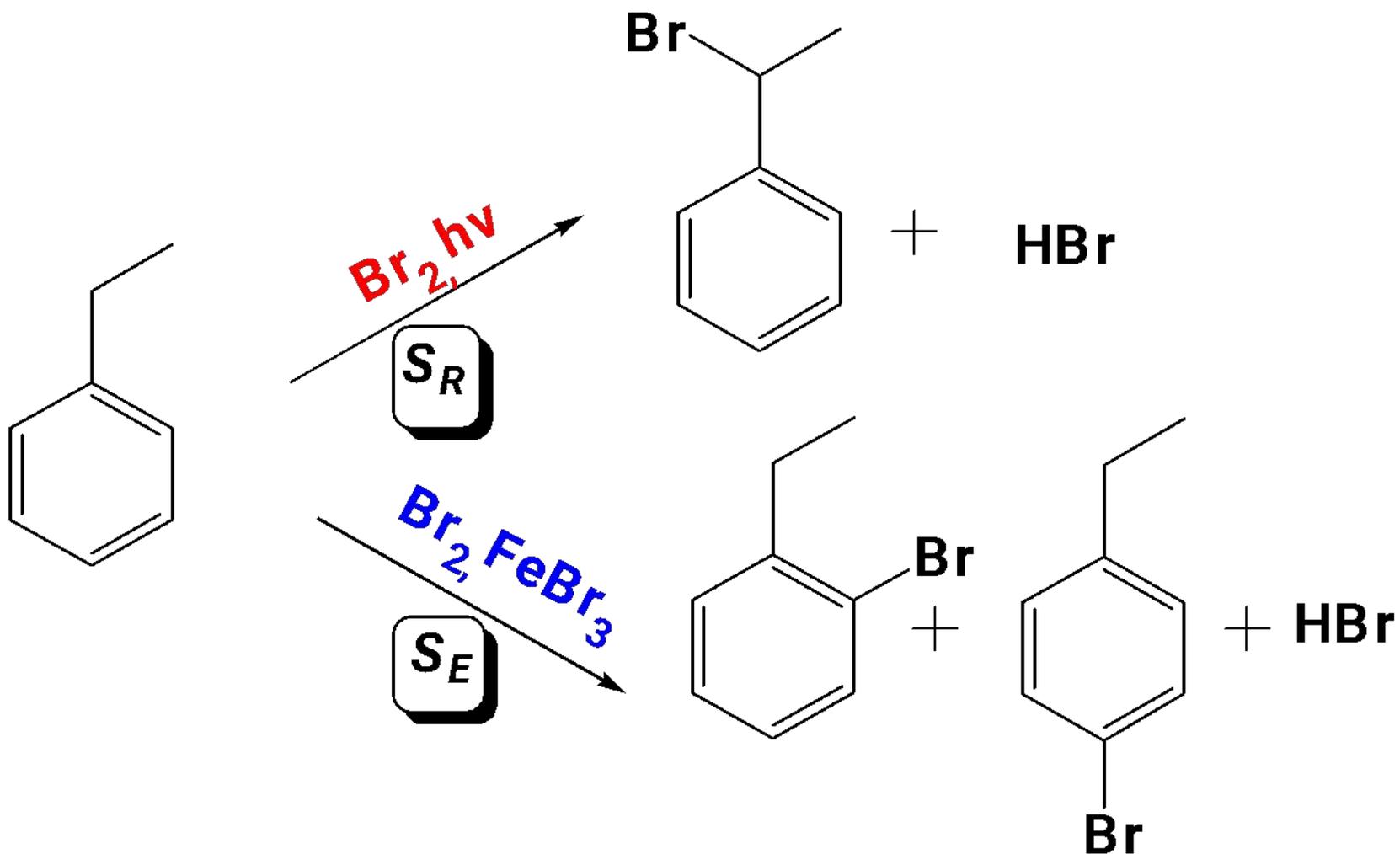
Способы получения галогенуглеводородов

✓ Замещение гидроксигруппы в спиртах на галоген



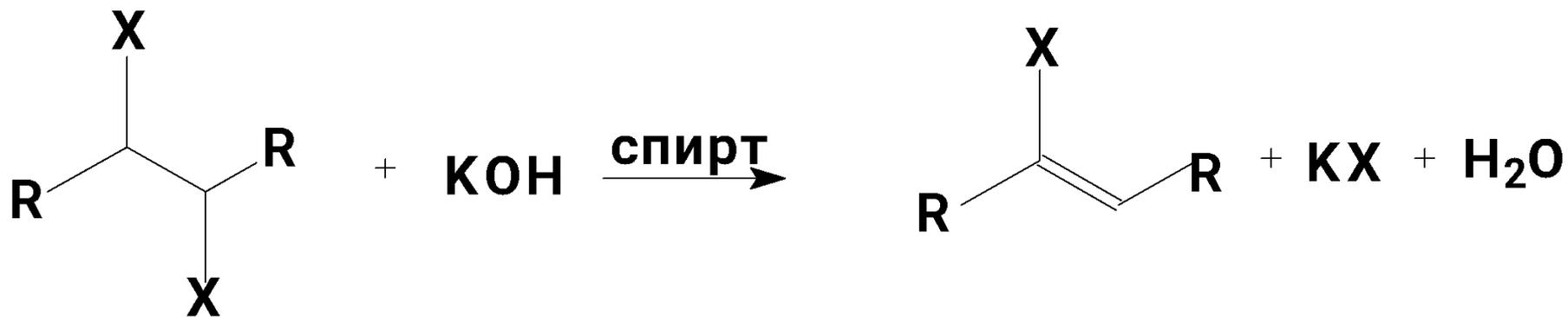
Удобные реагенты для замещения OH-группы в спиртах – галогениды фосфора (III), фосфора (V), тионилхлорид.





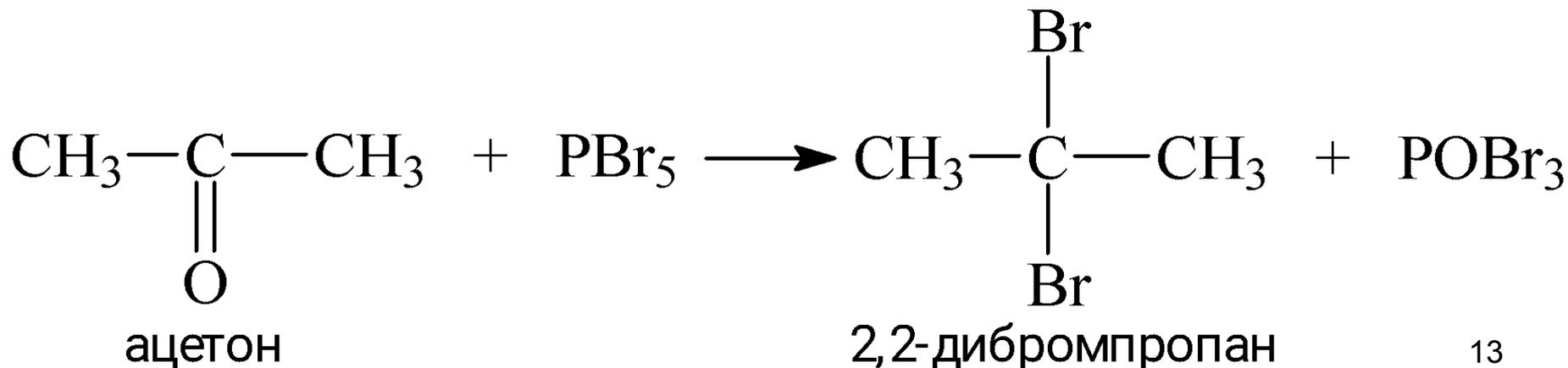
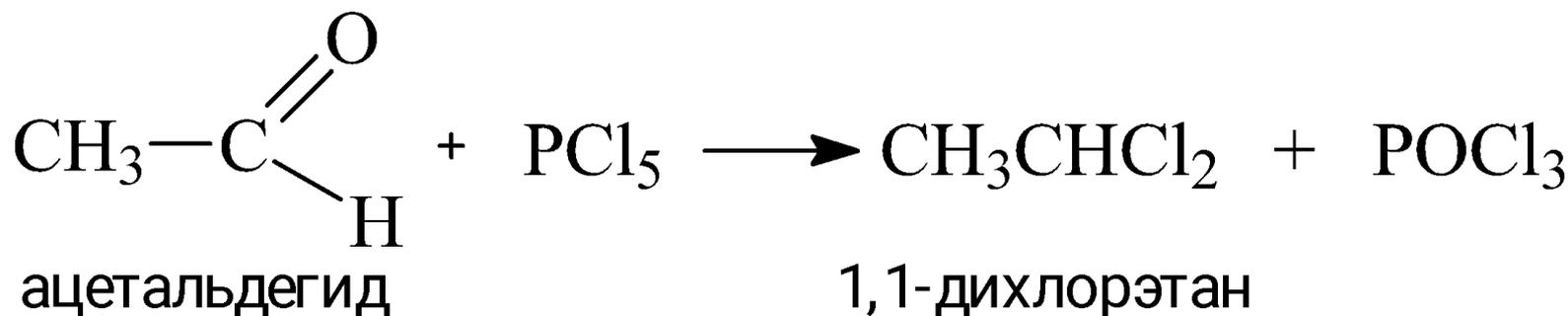
Дегидрогалогенирование дигалогеналканов.

- Это способ получения
винилгалогенидов:

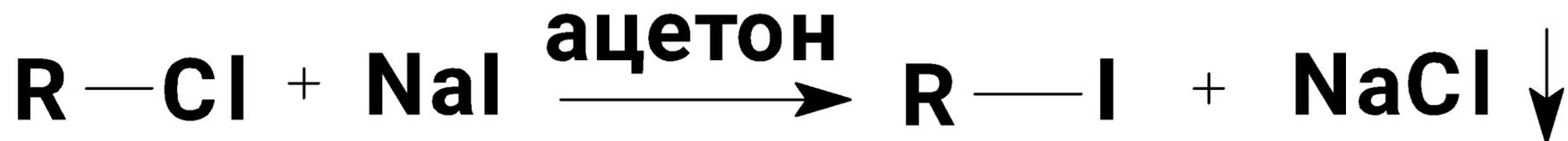


Галогенпроизводные углеводородов

Получение из альдегидов и кетонов



Получение иодпроизводных реакцией Финкельштейна



Получение фторалканов.



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

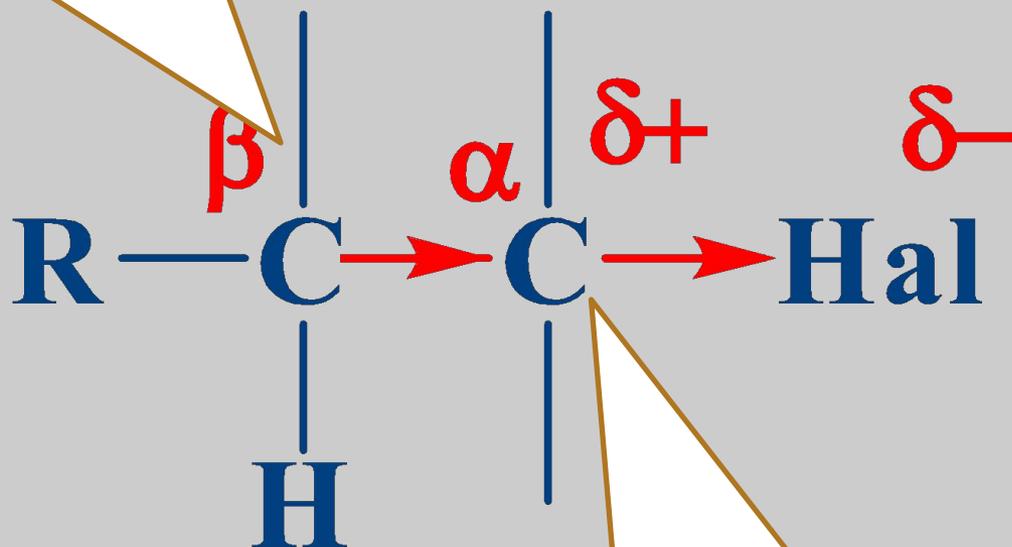
- Физические свойства галогеналканов зависят от природы и числа атомов галогена в молекуле. Низшие и средние галагеналканы – бесцветные газы или жидкости со своеобразным сладковатым запахом.
- Т. кип. галогеналканов с одинаковым R повышаются с увеличением атомной массы галогена в ряду $F < Cl < Br <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

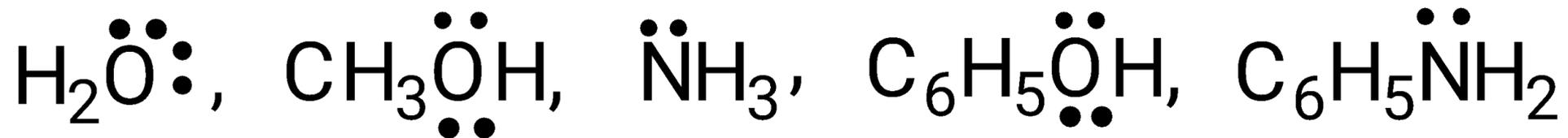
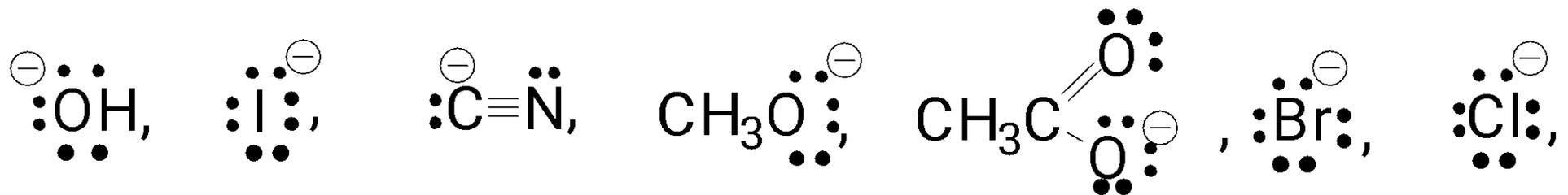
Реакционные центры в галогенуглеводородах

СН-кислотный центр
(реакции элиминирования E)



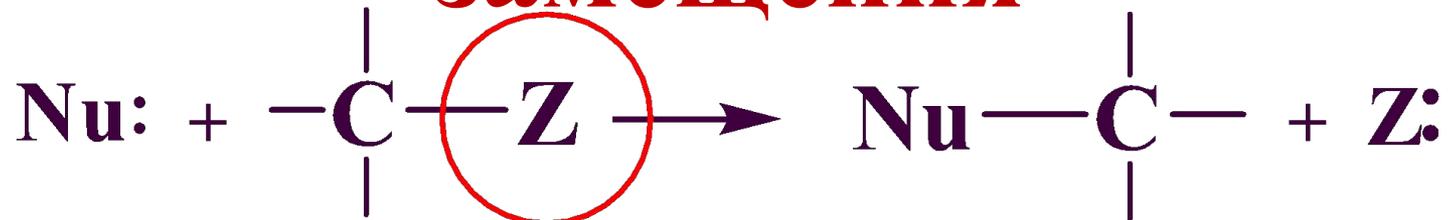
Электрофильный центр
(реакции нуклеофильного
замещения S_N)

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⁻

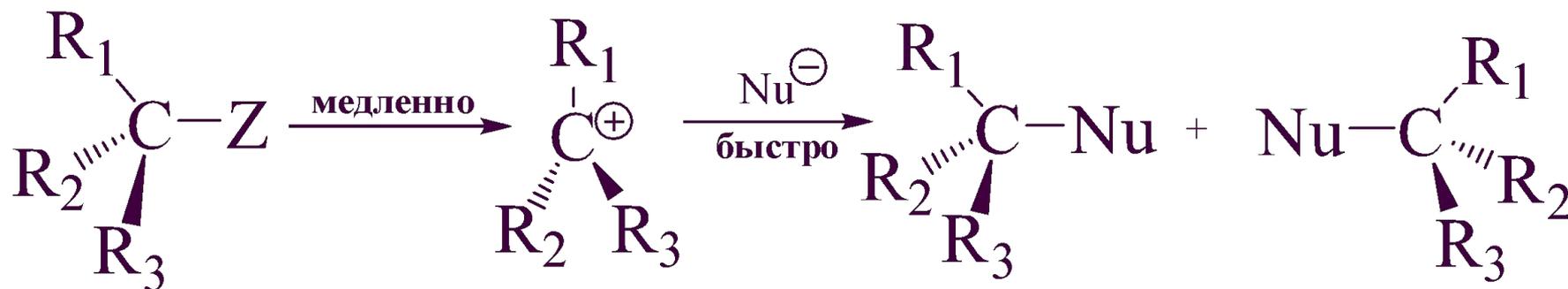
Cl⁻

Br⁻

I⁻

Легкость отщепления уходящих групп

Мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1)



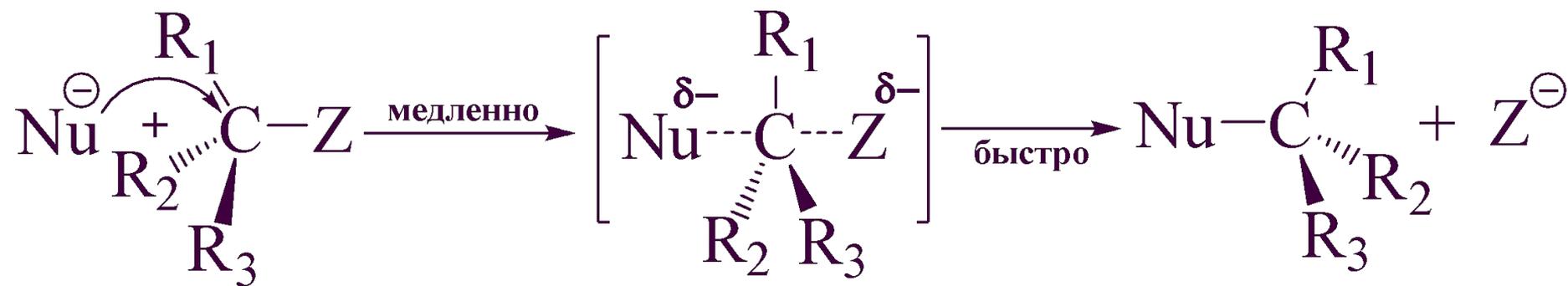
✓ Лимитирующей стадией реакции является ионизация субстрата, приводящая к образованию плоского карбокатиона. Чем стабильнее образующийся карбокатион, тем выше скорость реакции. Т.о., реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный.

✓ Скорость реакции не зависит от природы и концентрации нуклеофила.

✓ 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)



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.**

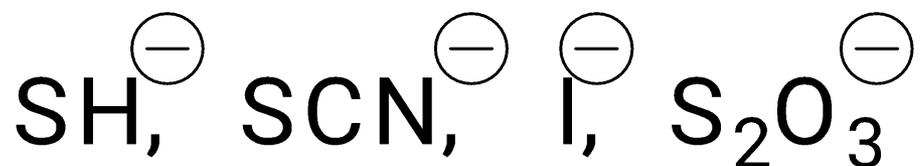
а) Между основностью реагента и его нуклеофильностью имеется определённая связь. В первом приближении нуклеофильность пропорциональна основности.



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**



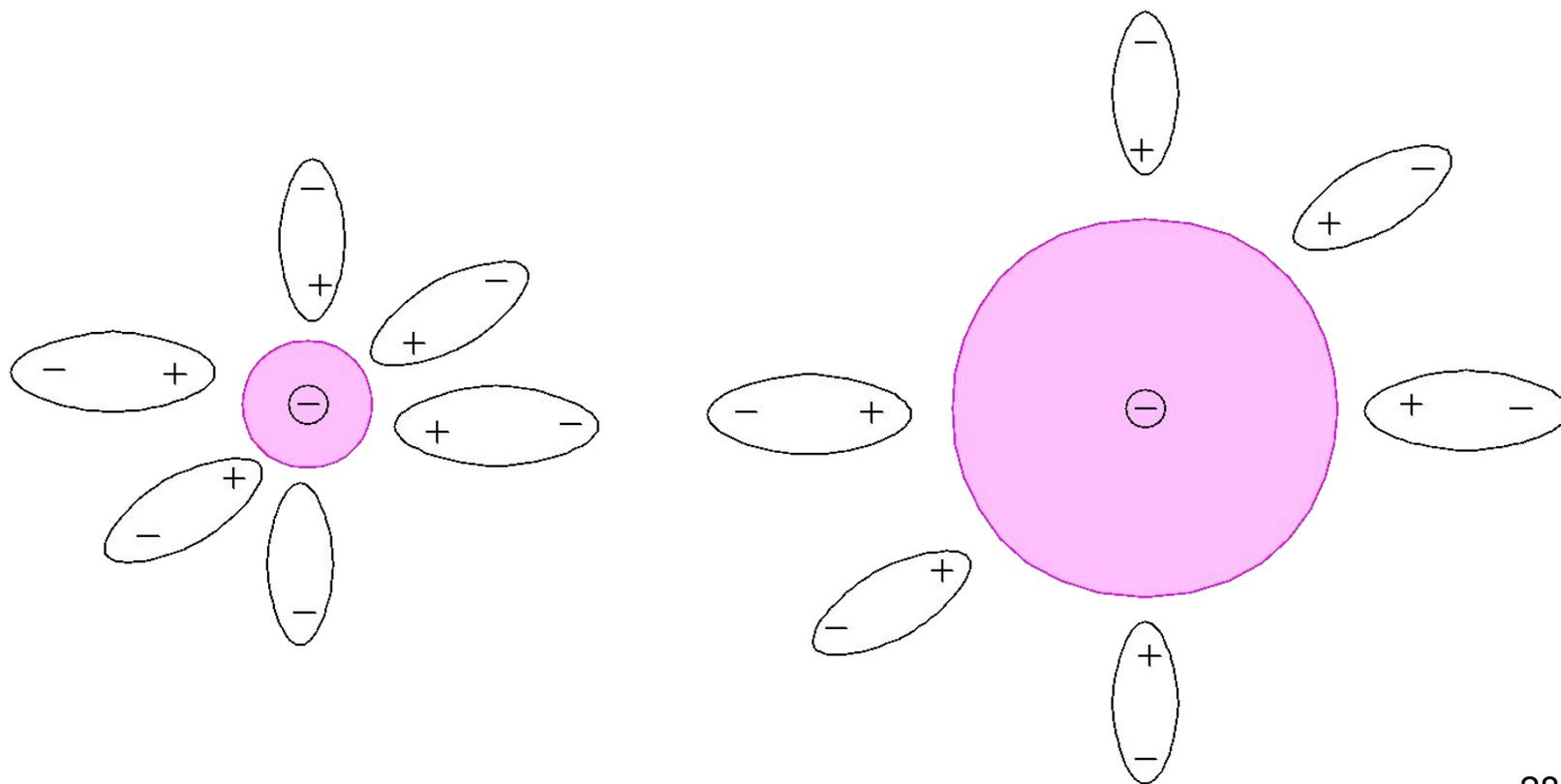
обладают высокой нуклеофильностью в растворителях различного типа.

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

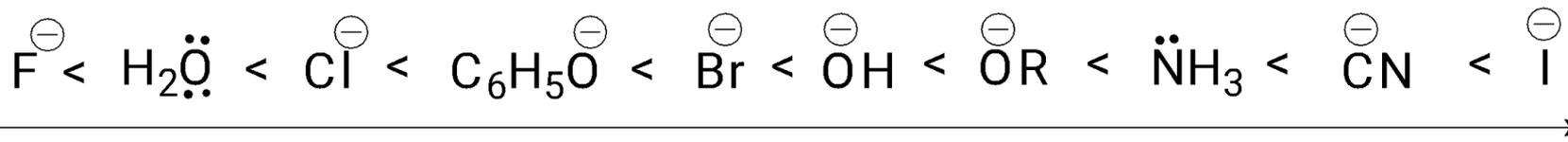


- В полярных растворителях ионы находятся в сольватированном состоянии, и чем сильнее сольватирован анион, тем меньше его нуклеофильность. В больших анионах степень сольватации меньше. Поэтому больший анион освобождается от растворителя с меньшей затратой энергии.**

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

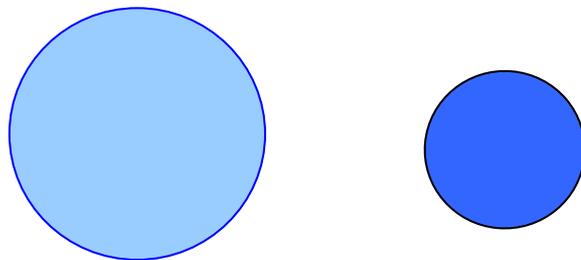


Реагенты по возрастанию их нуклеофильности в S_N2-реакциях в протонных растворителях можно расположить таким образом:

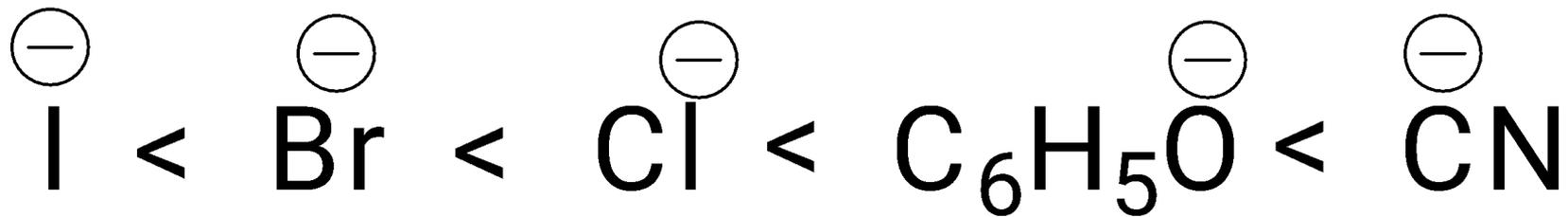


Í óêëâî ô èëüí î ñòü âî çðàñòààò ñ óââëè÷áì èáì ì î ëÿðèçóáì î ñèè

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:**

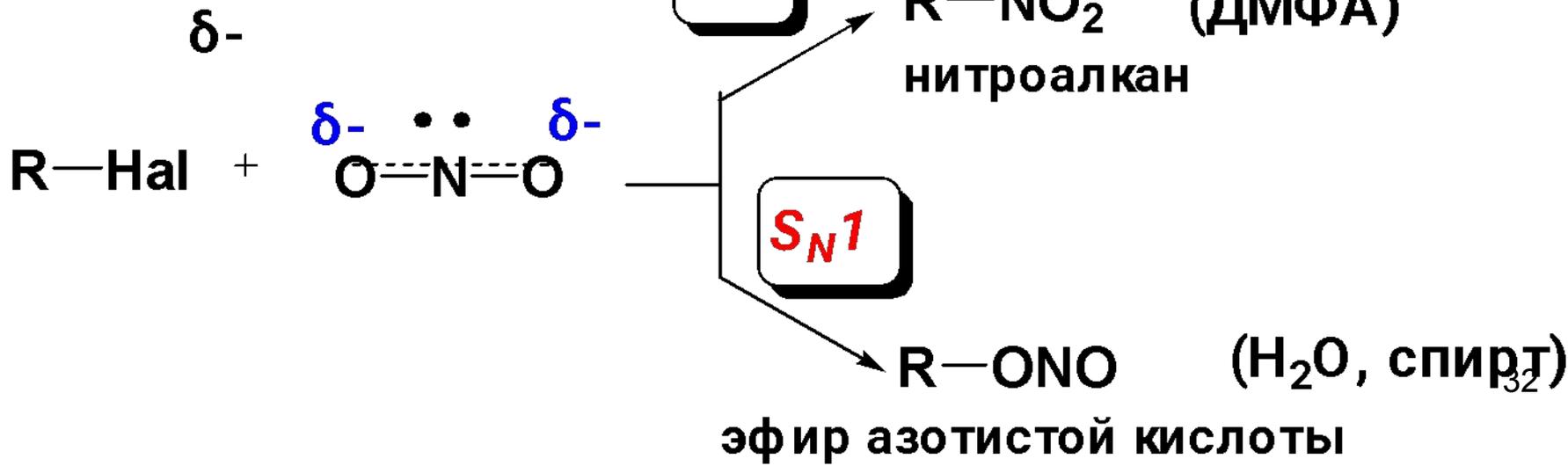


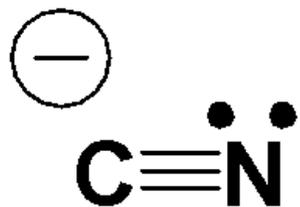
Особенность реакций нуклеофильного замещения с амбидентными нуклеофилами

Нуклеофил, содержащий два реакционных центра, называется амбидентным.

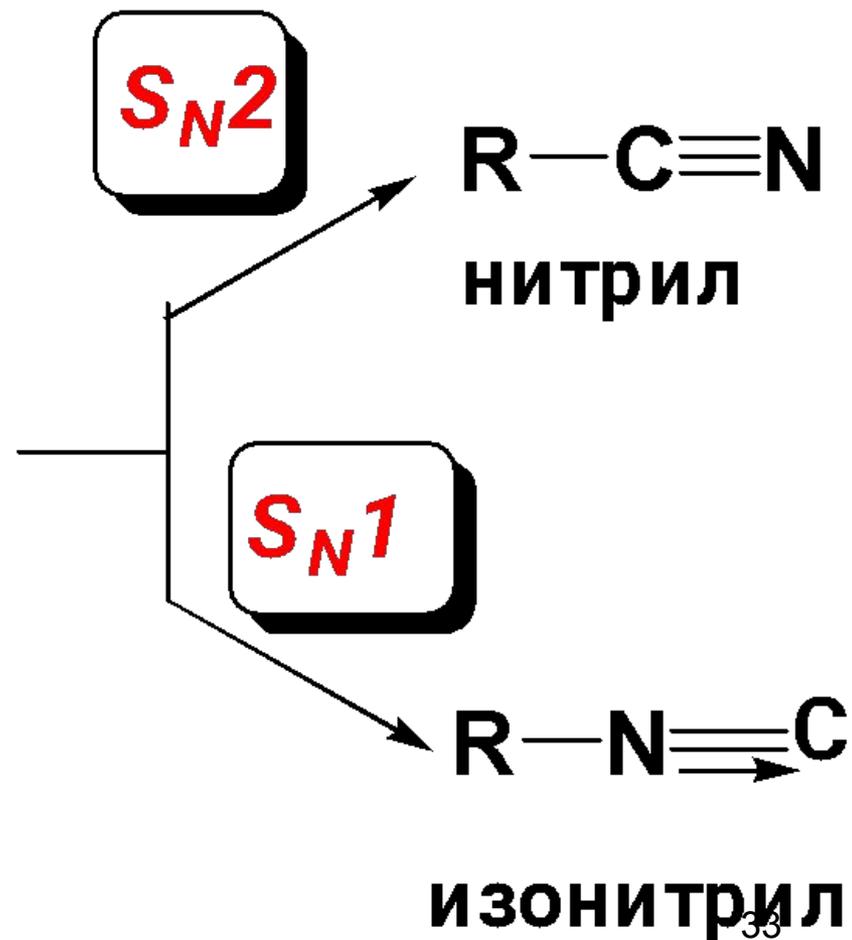
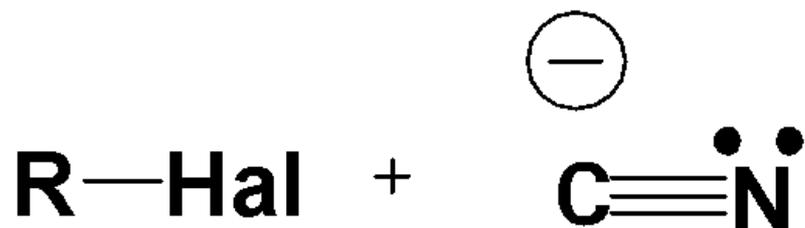


нитрит ион





цианид ион

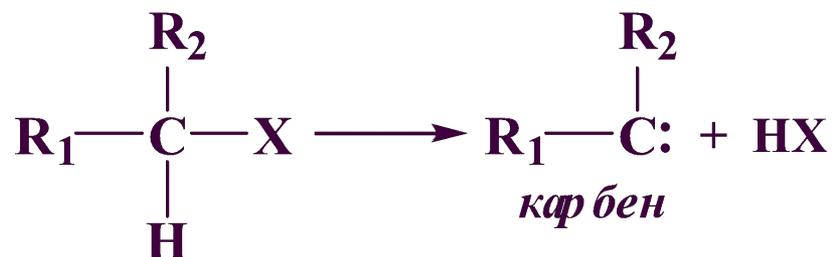


Правило Корнблюма:

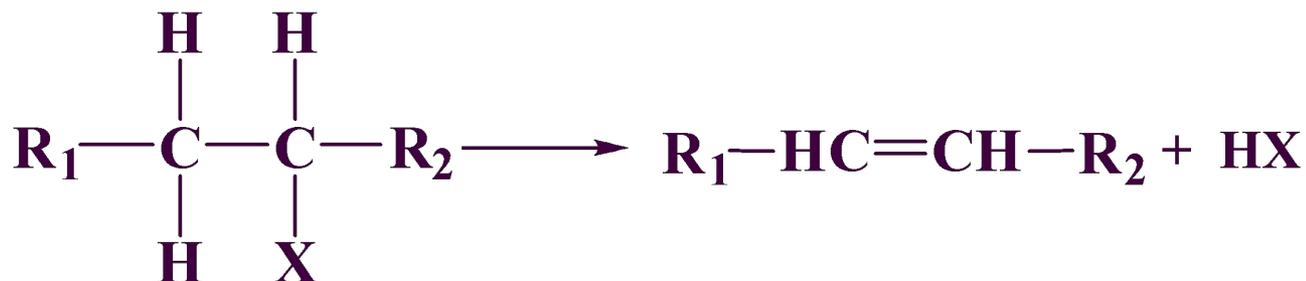
- В S_N2 -реакциях атакующим атомом амбидентного нуклеофила будет более нуклеофильный атом, а в S_N1 -реакциях – более основный (более электроотрицательный).

Реакции элиминирования

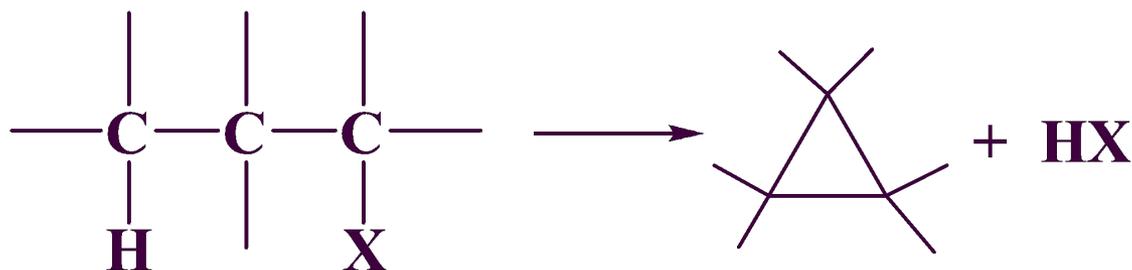
✓ α-Элиминирование



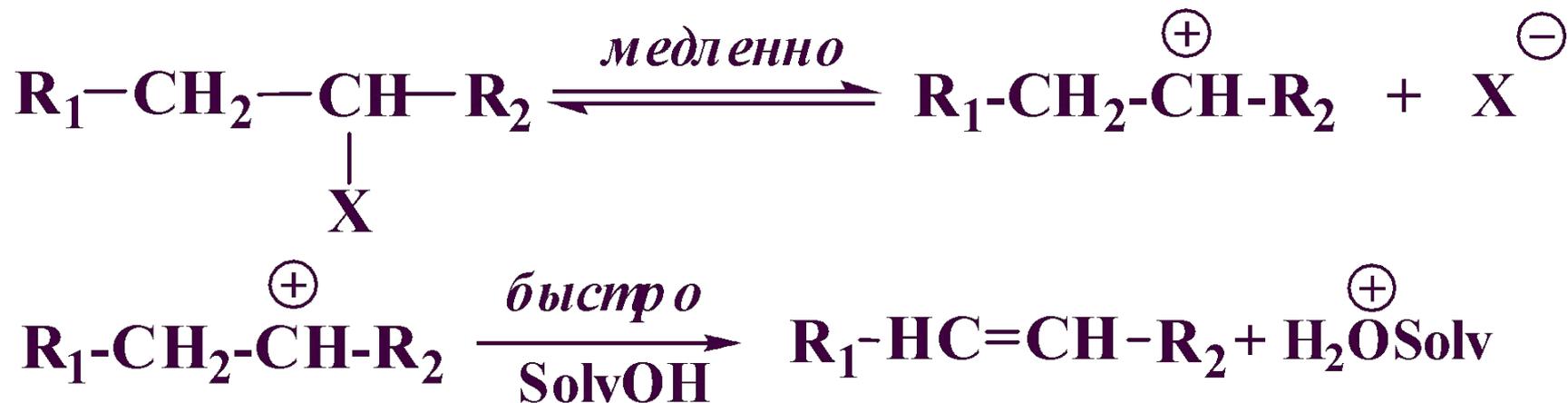
✓ β-Элиминирование



✓ γ-Элиминирование

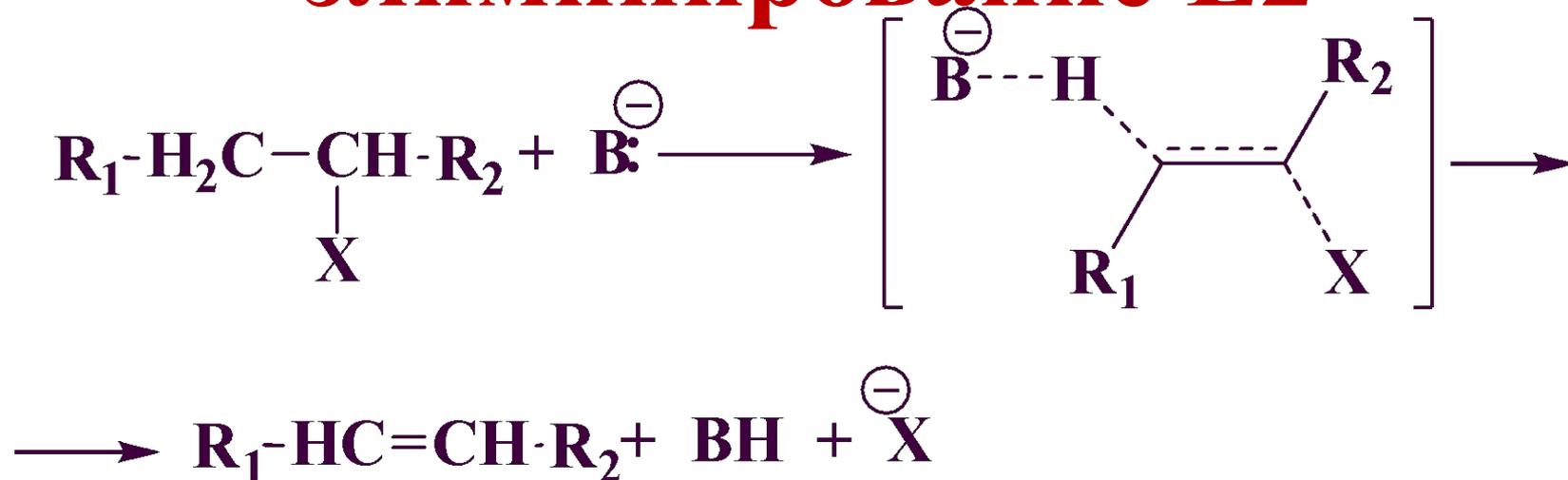


Мономолекулярное элиминирование E1



- ✓ 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

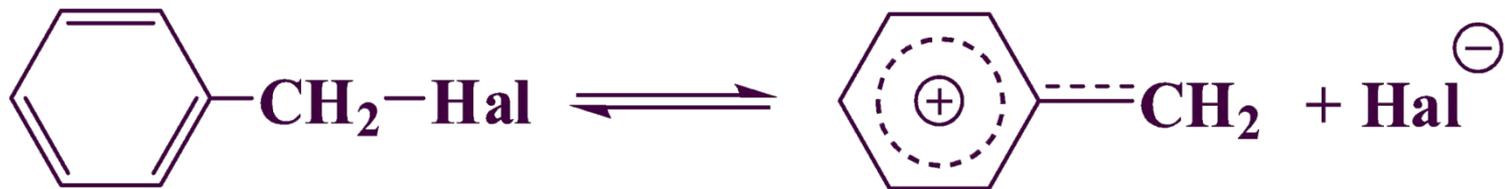
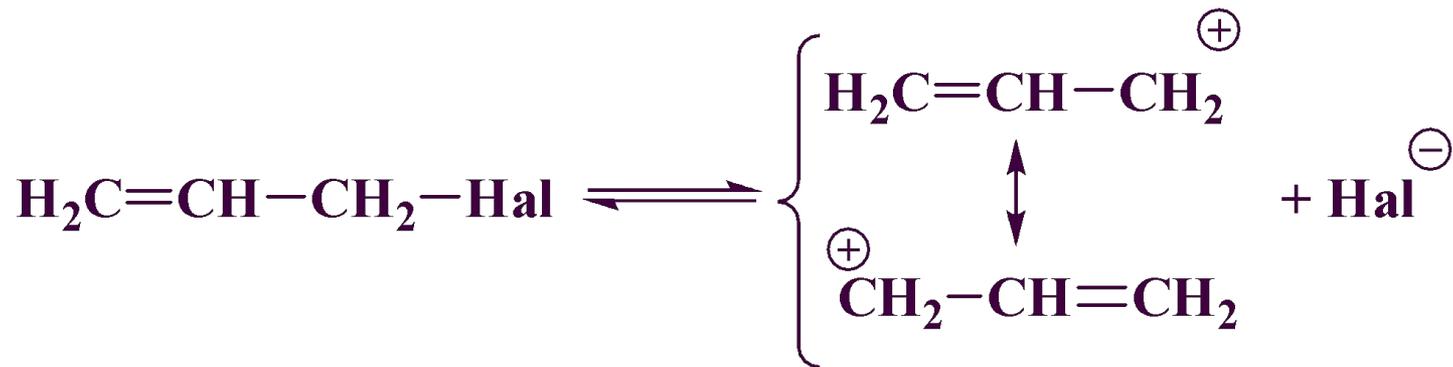
*(спиртовой раствор щелочи – реакция элиминирования;
водный раствор щелочи – реакция замещения).*

✓ 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

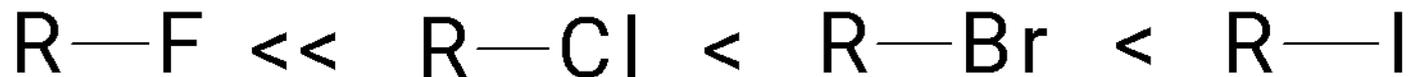
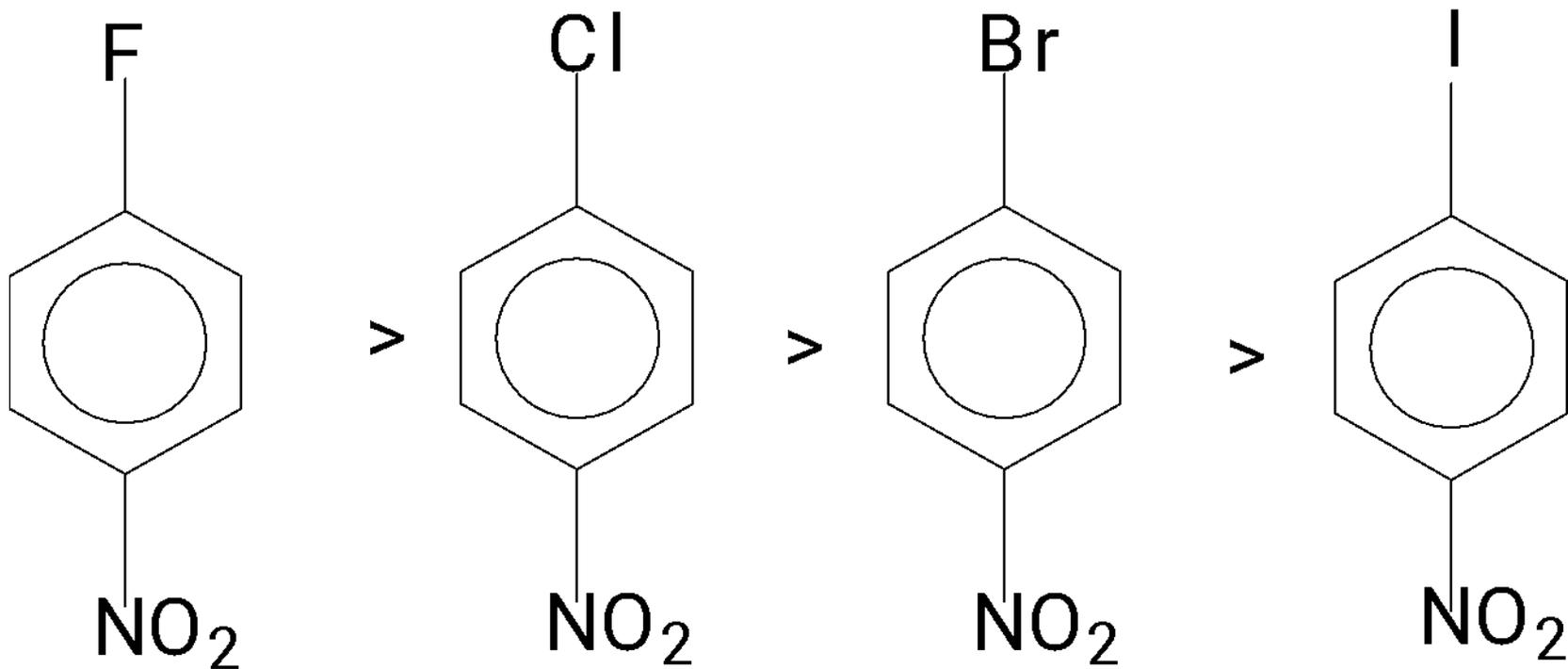
- ✓ Легко вступают в реакции нуклеофильного замещения как по механизму S_N1 , так и по механизму S_N2 .
- ✓ Механизм S_N1 реализуется чаще, так как на промежуточной стадии образуется устойчивый карбокатион.



Реакционная способность винил- и арилгалогенидов

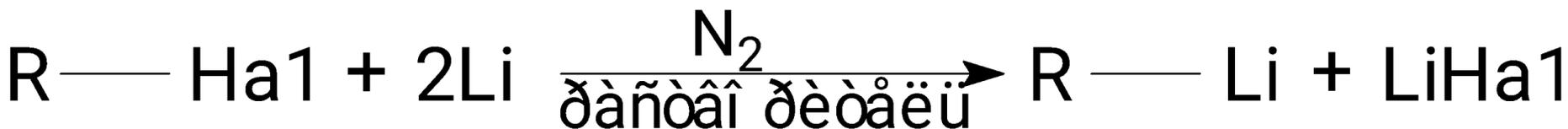
- ✓ Винил- и арилгалогениды содержат атом галогена, находящийся в сопряжении с кратной связью или бензольным кольцом, поэтому они устойчивы к нуклеофильному замещению по механизмам S_N1 и S_N2 .
- ✓ Арилгалогениды вступают в реакции нуклеофильного замещения по альтернативным механизмам:
 - присоединения-отщепления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



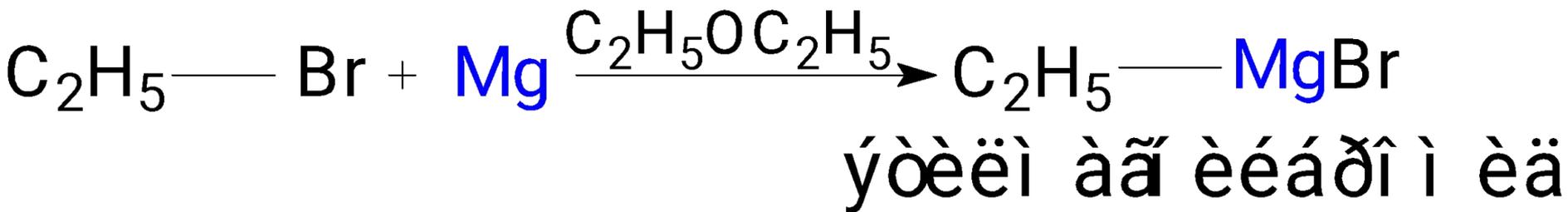
Литийарилы менее реакционноспособны, чем литийалкилы

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 :

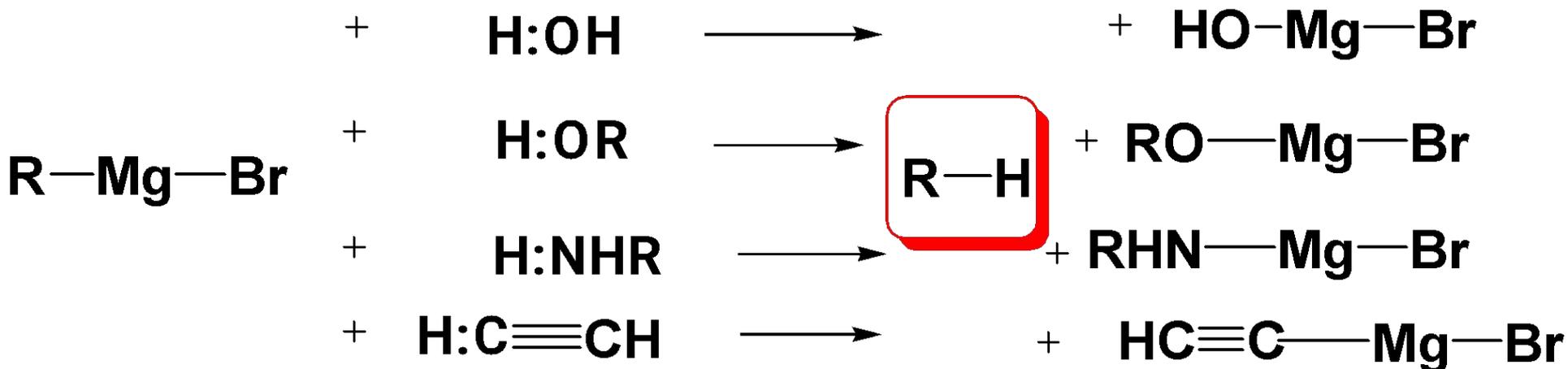
- 1) эфир растворяет RMgX , удаляя его с поверхности металла, что способствует протеканию реакции до конца. Растворение происходит за счёт сольватации эфиром .
- 2) Диэтиловый эфир имеет низкую $T_{\text{кип}}$. ($34,8^\circ\text{C}$) и «подушка» паров над раствором защищает RMgX от окисления O_2 воздуха.

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

Реакции магнийорганических соединений.

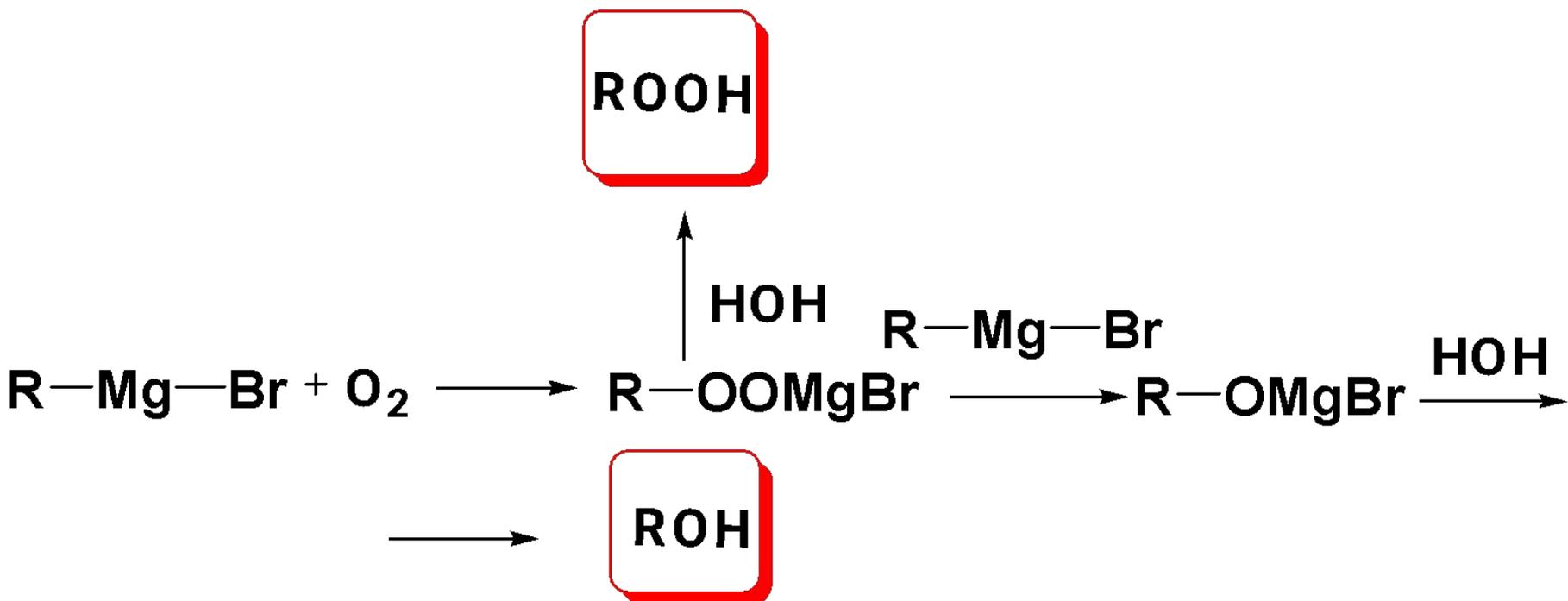
- В реактивах Гриньяра связь достаточно полярна, что определяет карбанионный характер атома углерода, и позволяет рассматривать их как нуклеофильные реагенты.
- 1). Взаимодействие с соединениями, имеющими подвижный атом водорода.

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



Если в реакции используют CH_3MgI , 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.

