

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

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



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

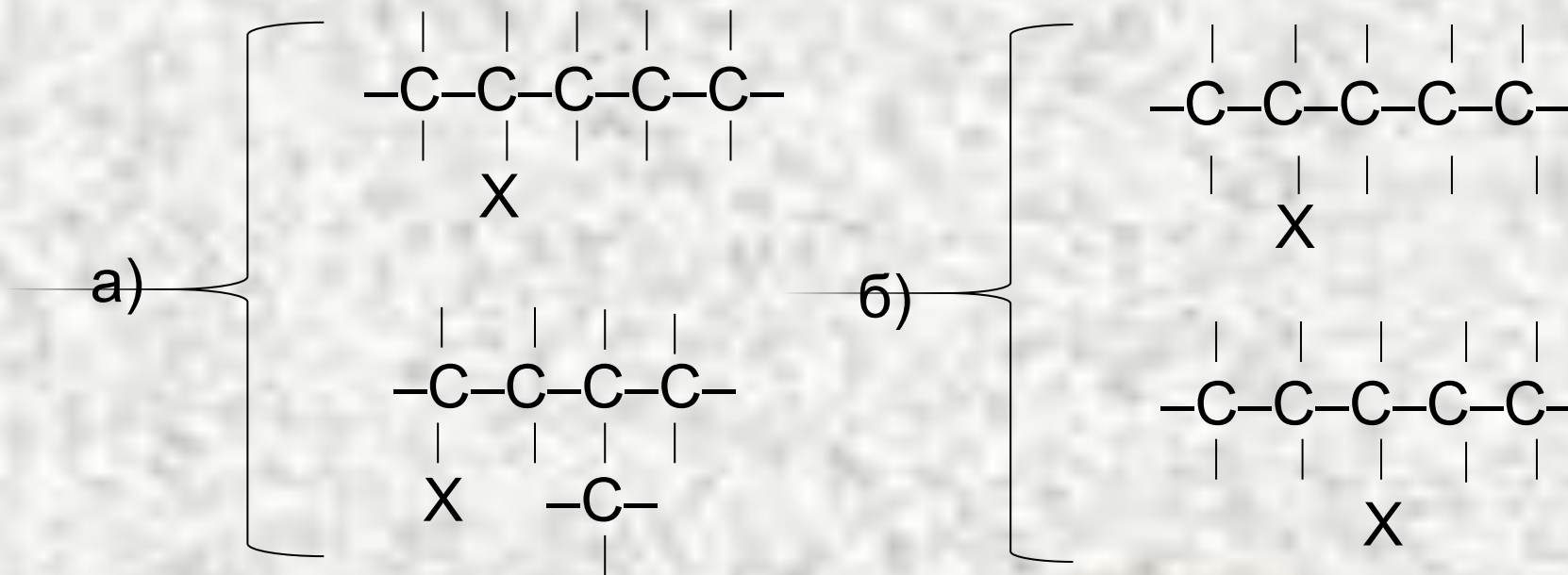
Если $R = C_n H_{2n+1}$, т. е. является алкильным радикалом, то галогенопроизводные называются *алкилгалогенидами* или галогеналканами.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

ИЗОМЕРИЯ R – X. НОМЕНКЛАТУРА

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

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

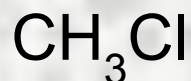


ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

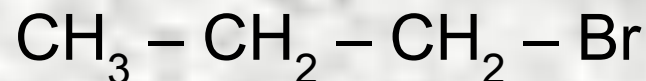
НОМЕНКЛАТУРА R – X

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

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



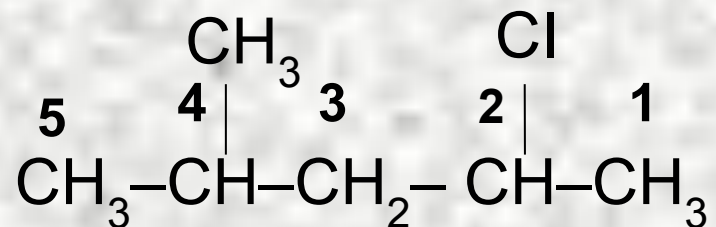
хлористый метил
(метилхлорид)



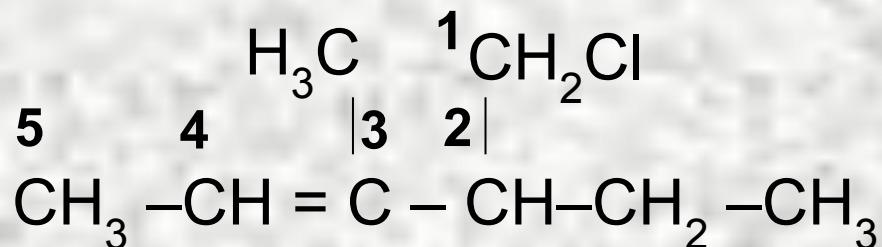
бромистый
пропил
(пропилбромид)

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

2. Заместительная номенклатура:



4-метил-2-хлорпентан

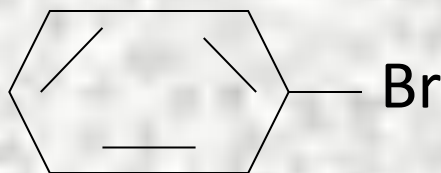


3-метил-1хлор-2-этилпентан-3

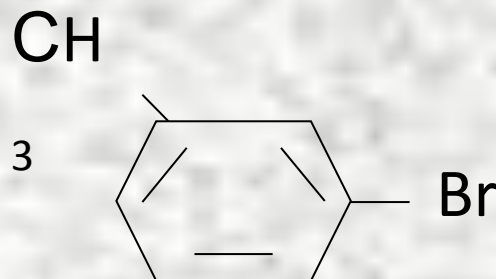
ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

АРИЛГАЛОГЕНИДЫ

Общая формула $Ar - X$; 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:

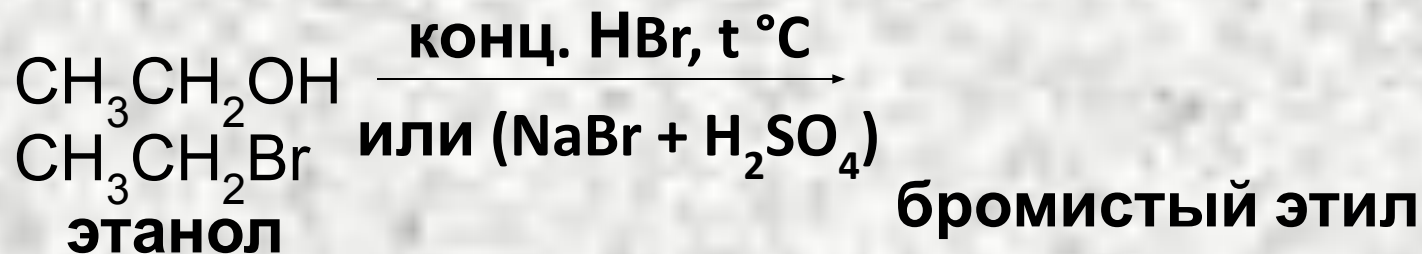
действием галогеноводородов (HX) и галогенидов фосфора (PX):

Общая схема:

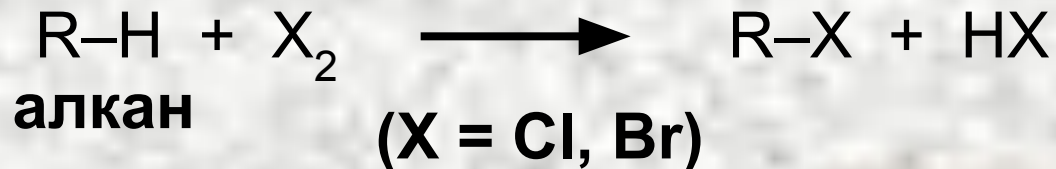


ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

МЕТОДЫ СИНТЕЗА R – X. ПРИМЕРЫ:



2*. Галогенирование углеводородов:

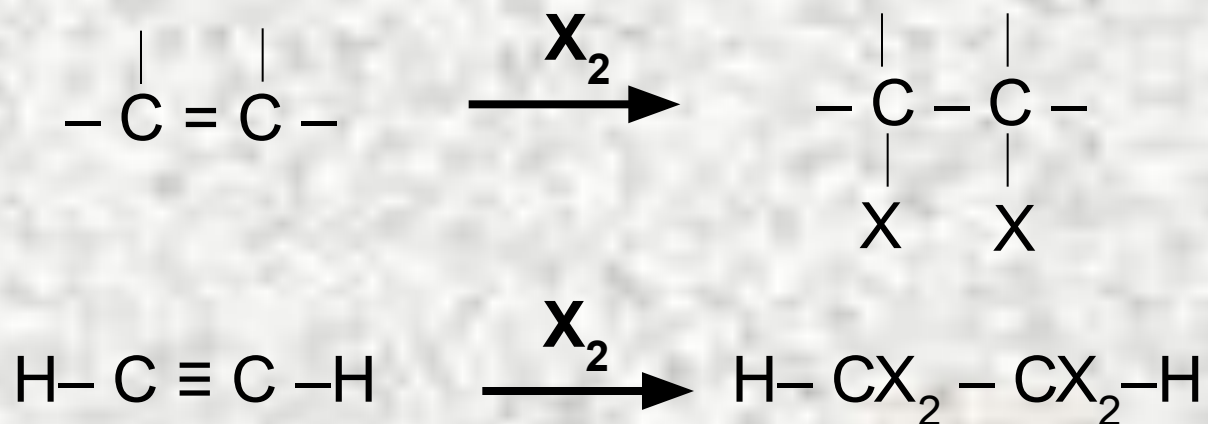


ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

3*. Присоединение галогеноводородов к алкенам:



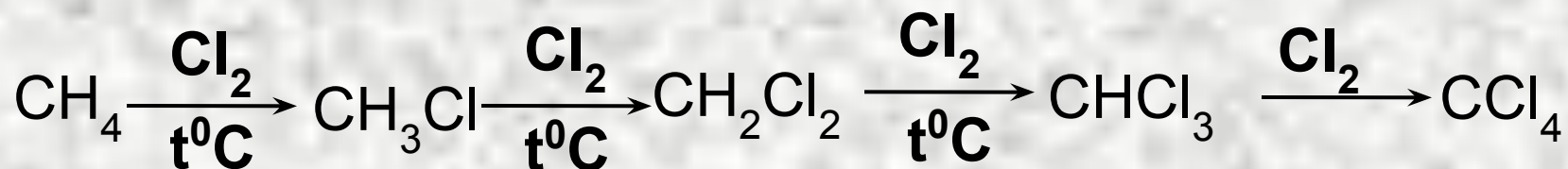
4*. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам:



ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

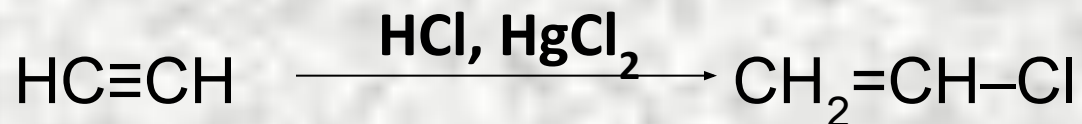
Промышленные способы:

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



метан

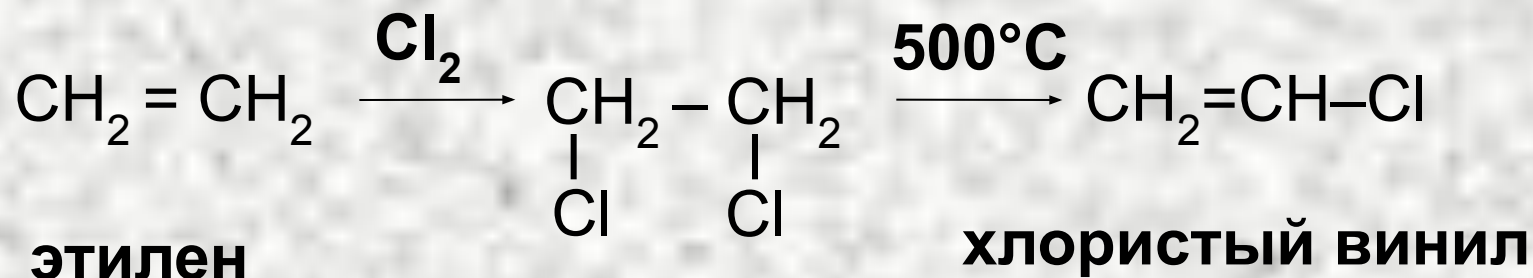
1.2. Присоединение галогеноводородов и галогенов к алкенам и алкинам:



ацетилен

хлористый винил

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ. ПОЛУЧЕНИЕ

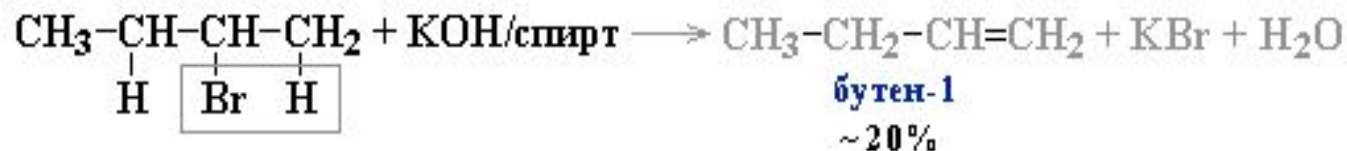
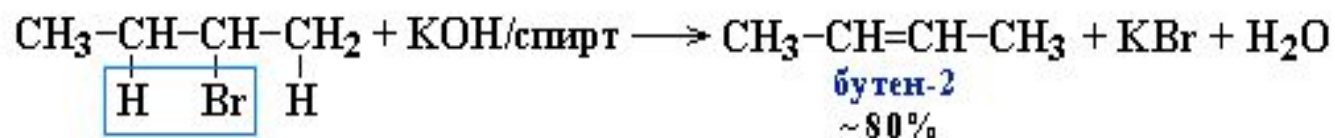


Реакции элиминирования идут в соответствии с **правилом Зайцева**:

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**

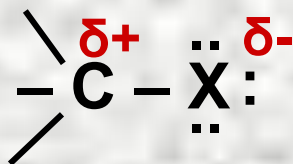


Компонент **B**

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 ($\delta+$).

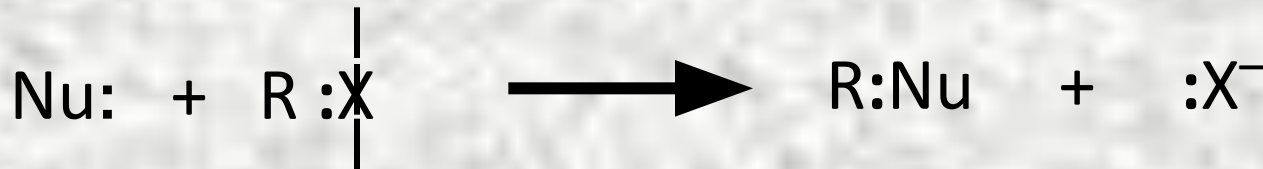
ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

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⁻



ПРИМЕРЫ НУКЛЕОФИЛОВ:

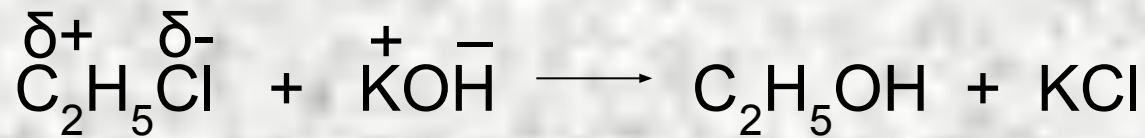
а) Анионы:

| | |
|-----------------|----------------------------|
| HO^- | (гидроксил-анион) |
| RO^- | (алкоголят-ионы) |
| RCOO^- | (ионы органических кислот) |
| 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

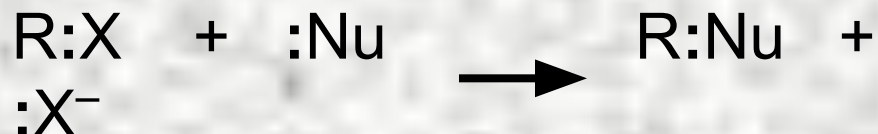


этилхлорид

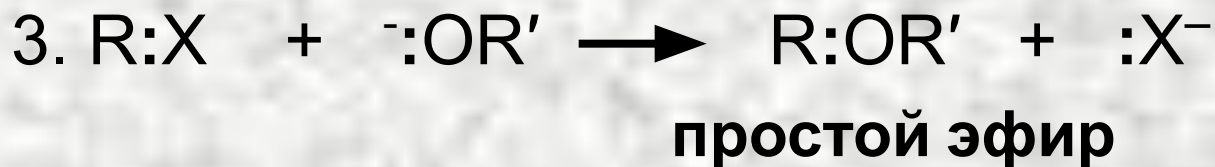
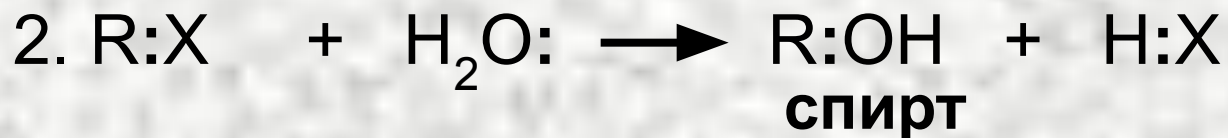
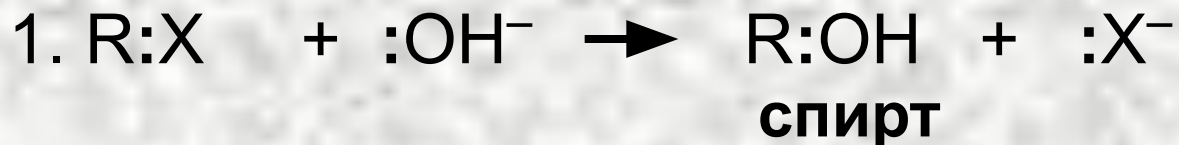
этанол

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

ОБЩАЯ СХЕМА:

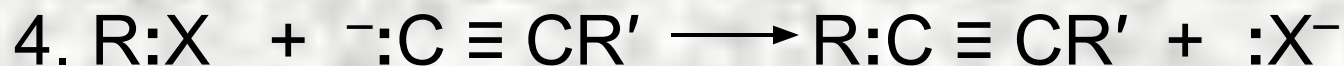


ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ



НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

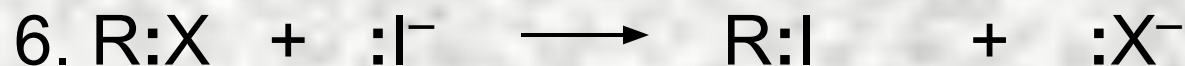
ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ



алкин



алкан



иодистый алкил



нитрил



сложный эфир

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ:

ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ



реакция Фриделя – Крафтса:

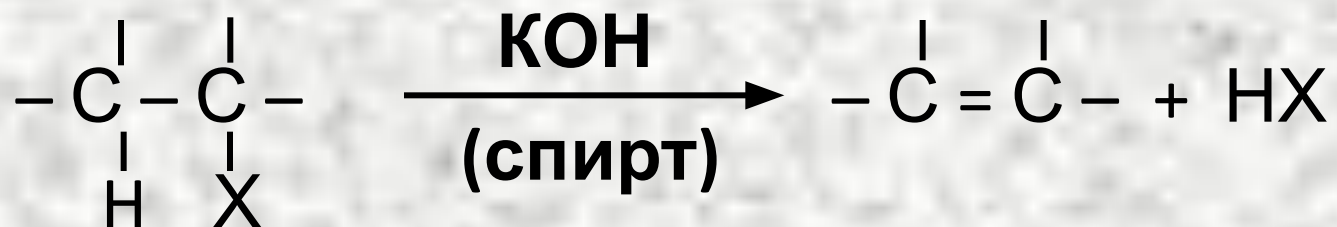


12. и др.

...

ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

2) Дегидрогалогенирование: отщепление



3) Синтез реактива Гриньяра:



ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ



Фреоны (CF_2Cl_2)– галогеналканы, фторсодержащие производные насыщенных углеводородов, используемые как хладагенты. Это бесцветные газы или жидкости, без характерного запаха, очень инертны, не горят в воздухе, взрывобезопасны.