

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные углеводородов

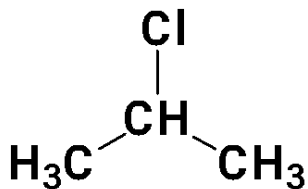
Классификация

1. От природы галогена:

Различают фтористые, хлористые, бромистые, иодистые галогенопроизводные.

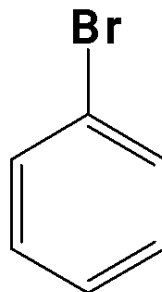
2. От природы углеводородного остатка R:

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



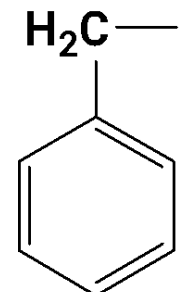
изопропилхлорид
хлористый изопропил

2-хлорпропан



фенилбромид
бромистый фенил

бромбензол



бензилиодид
иодистый бензил

фенилиодметан
иодметилбензол

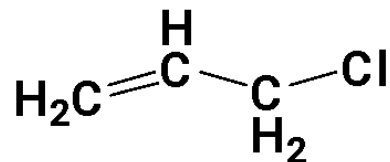
3. По характеру C в sp^3 -гибридном состоянии, с которым связан галоген:

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

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 .

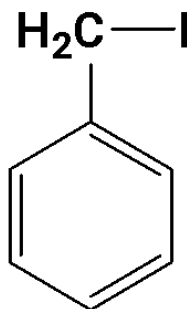


аллилхлорид

хлористый аллил

3-хлорпропен-1

первичный



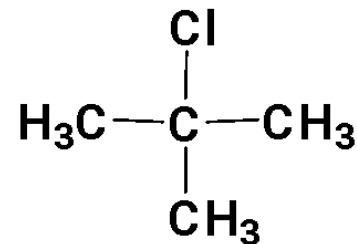
бензилиодид

иодистый бензил

фенилиодметан

иодметилбензол

первичный



трет-бутилхлорид

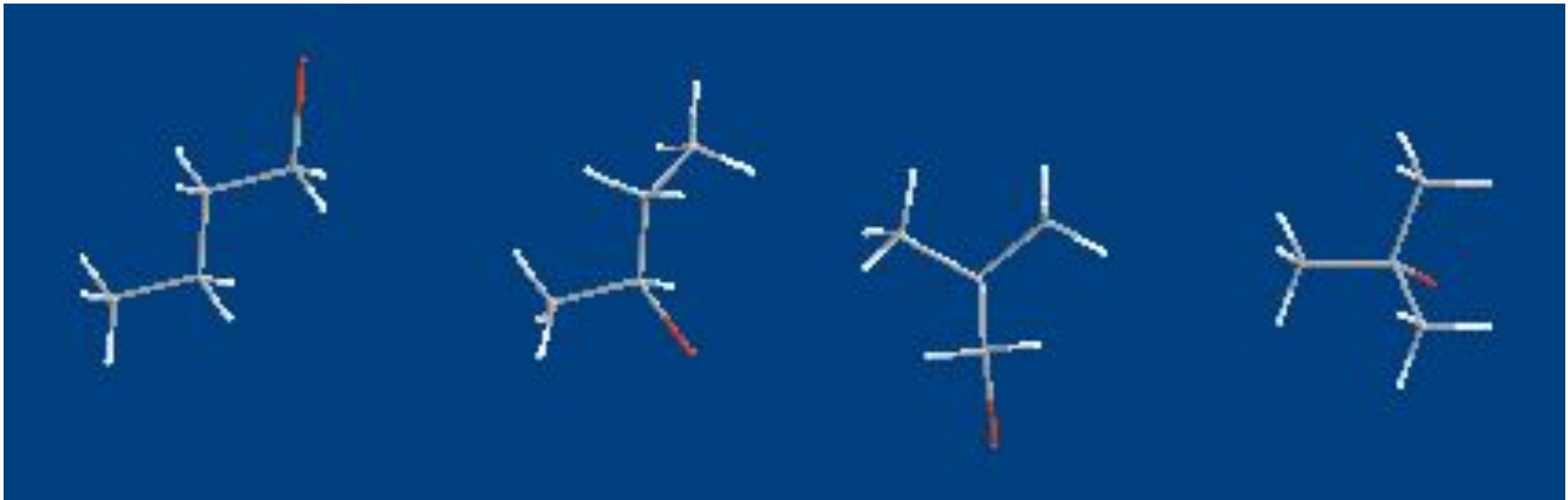
хлористый трет-бутил

2-метил-2-хлорпропан

третичный

Изомерия

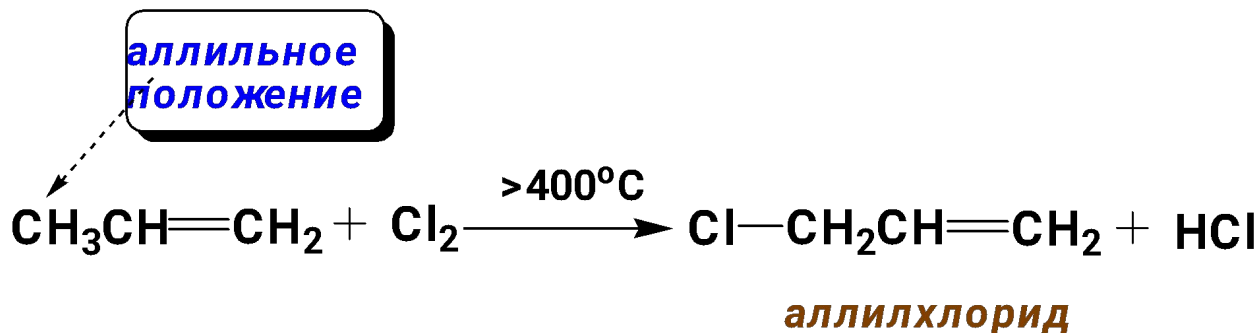
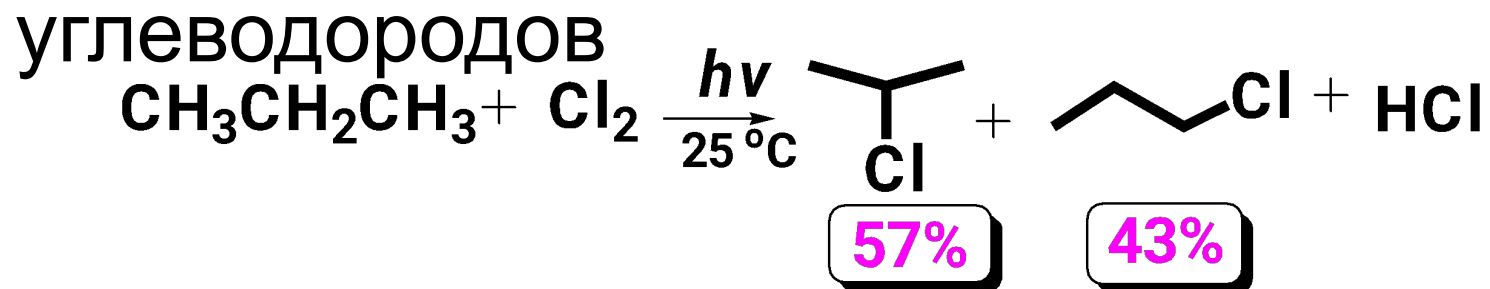
- Изомерия обусловлена изомерией углеродного скелета и положением галогена в цепи.
- Пространственная изомерия связана с присутствием хирального углерода

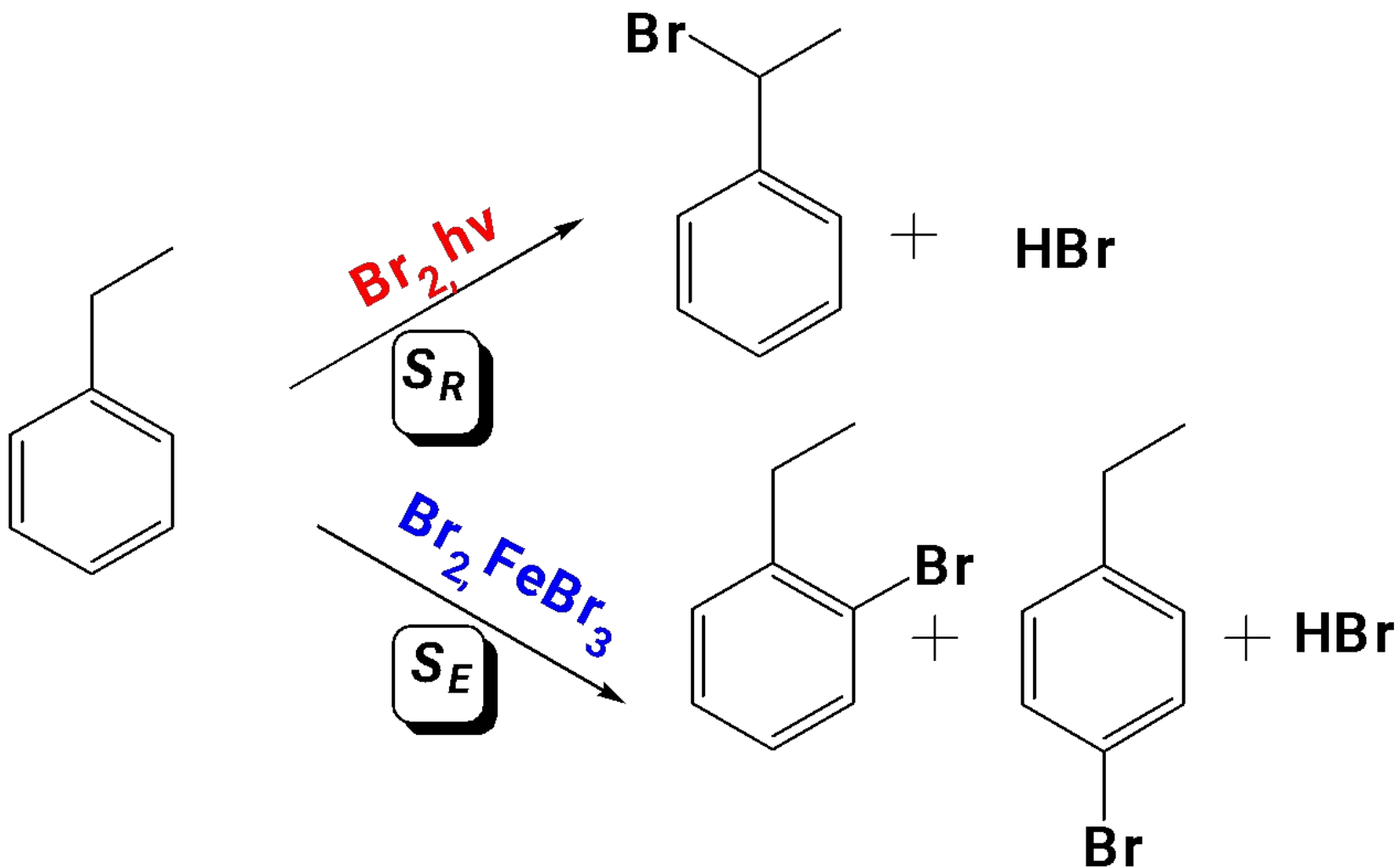


МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

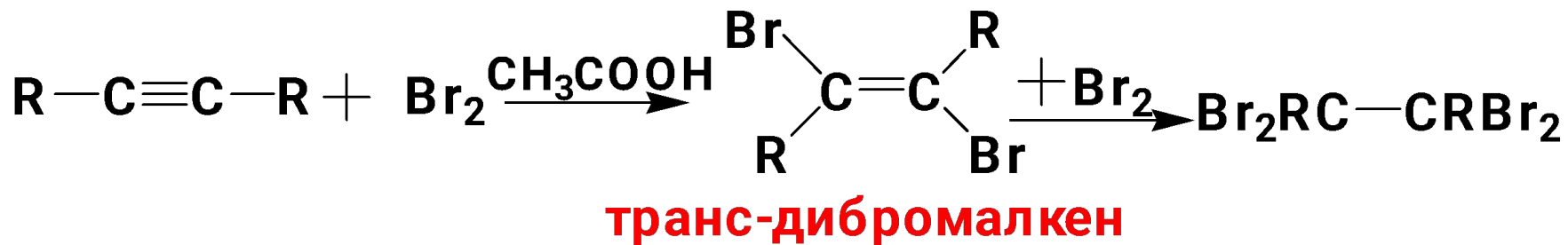
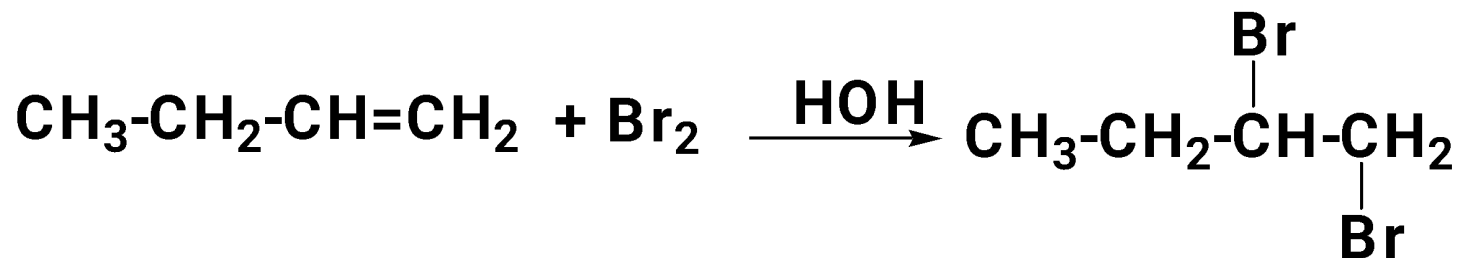
- 1. Прямое галогенирование

углеводородов

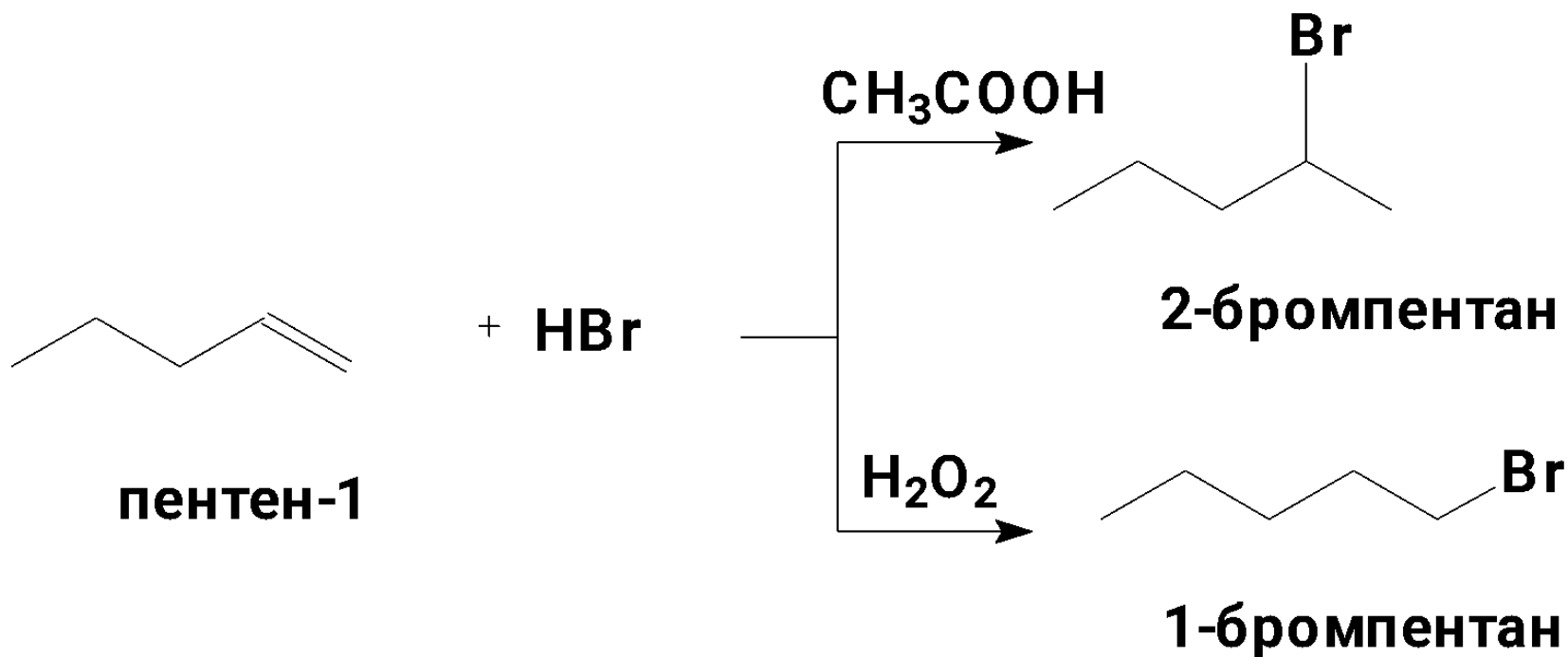




2. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам.

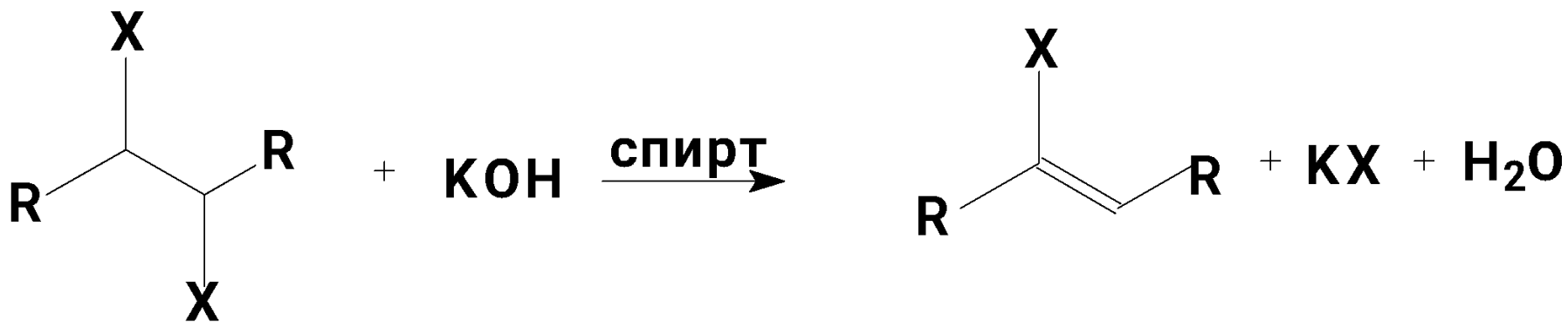


3. Гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов.

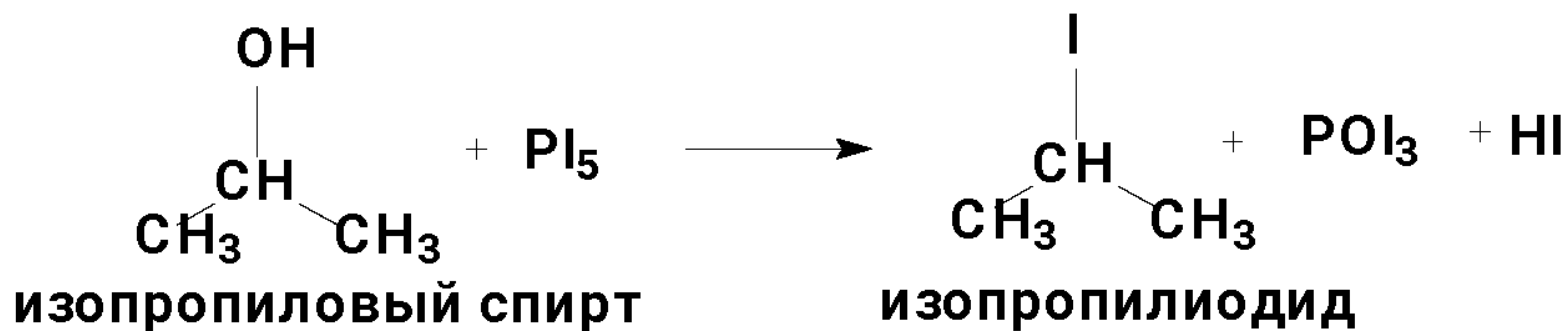
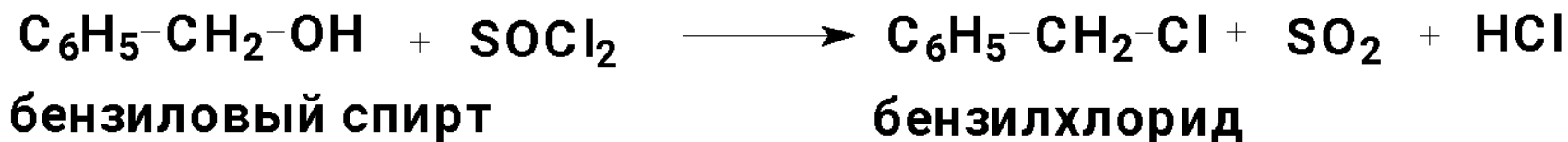
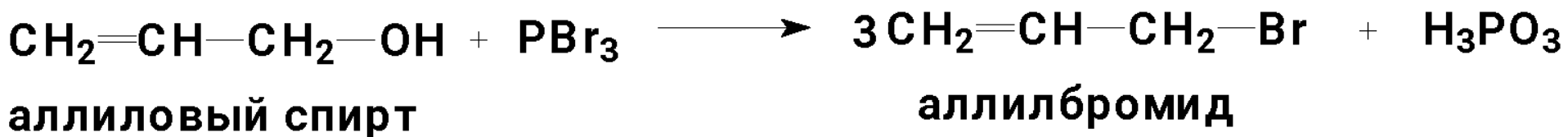


4. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов.

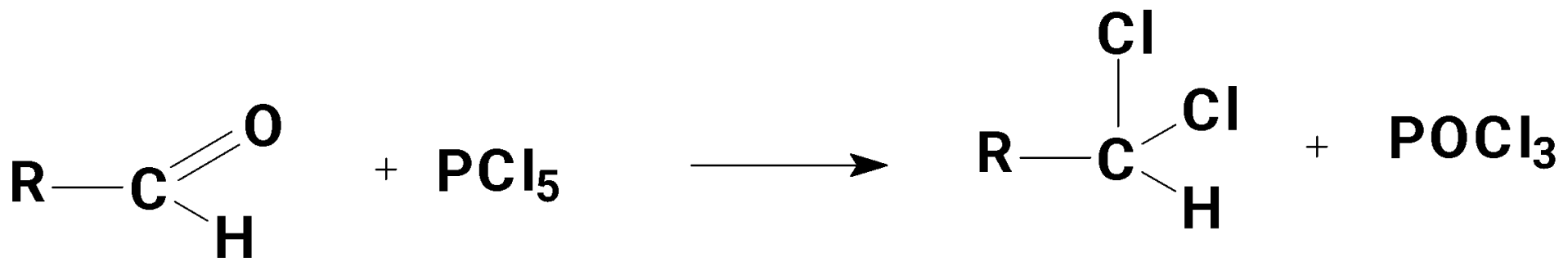
- Это способ получения **винилгалогенидов**:



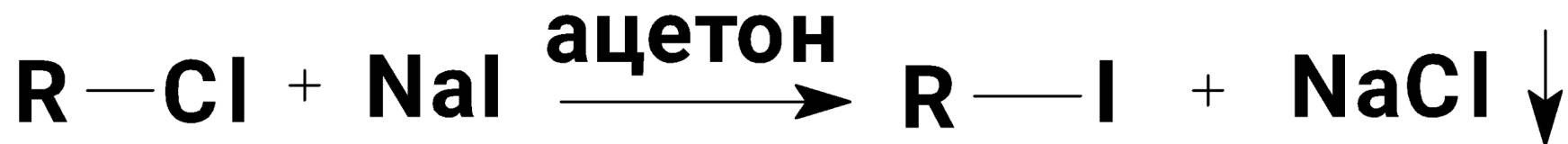
Удобными являются также методы:



6. Получение из альдегидов и кетонов.



7. Получение иодпроизводных реакцией Финкельштейна



8. Получение фторалканов.



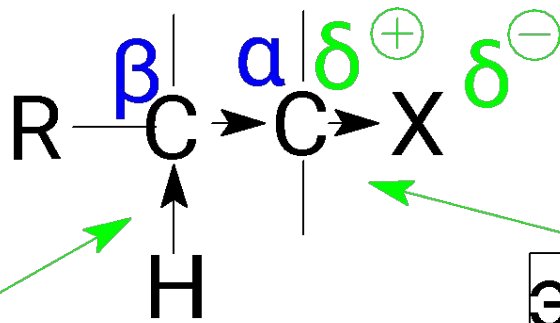
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- 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.**
- **Таблица физических характеристик связей C-NaI представлена на стр.254, учебник.**

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



СН-кислотный центр

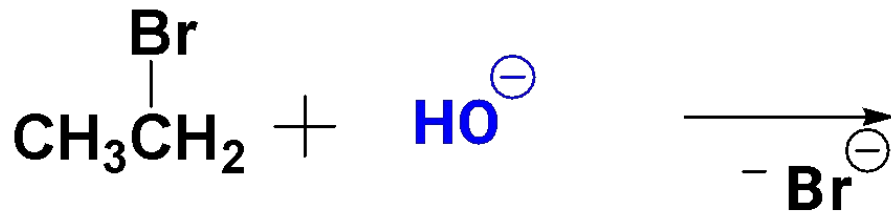
электрофильный центр

1. Электрофильный центр (α -атом углерода) возникает вследствие поляризации связи C-Hal и может подвергаться атаке нуклеофилом. В результате происходит замещение галогена на нуклеофил, т. е. осуществляется реакция нуклеофильного замещения.
2. Если в реакционной среде имеется сильное основание, то реакция идет по SN-кислотному центру. Результатом такой реакции является элиминирование (отщепление) атомов водорода и галогена от соседних атомов углерода.
3. Галогенопроизводные могут реагировать с металлами, в результате чего получают металлоорганические соединения RMX

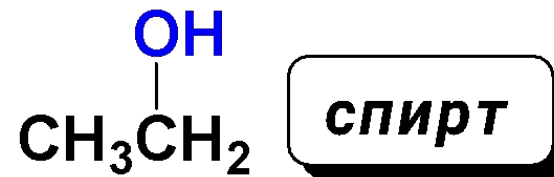
1. Реакции нуклеофилов– наиболее распространенные превращения галогеналканов.

- Именно эти реакции позволяют
вводить в органические соединения
самые разнообразные
функциональные группы.**

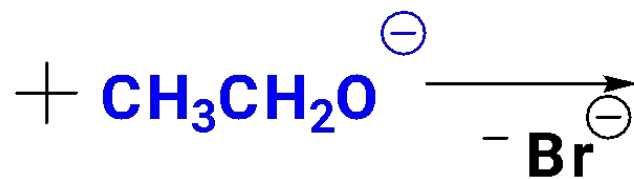
Примеры S_N реакций:



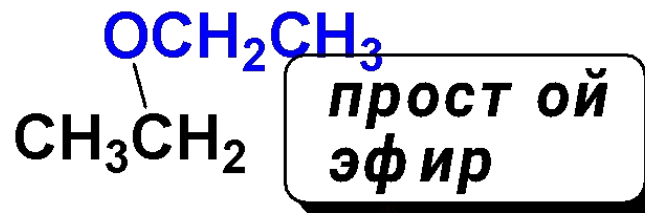
гидроксид ион



этанол

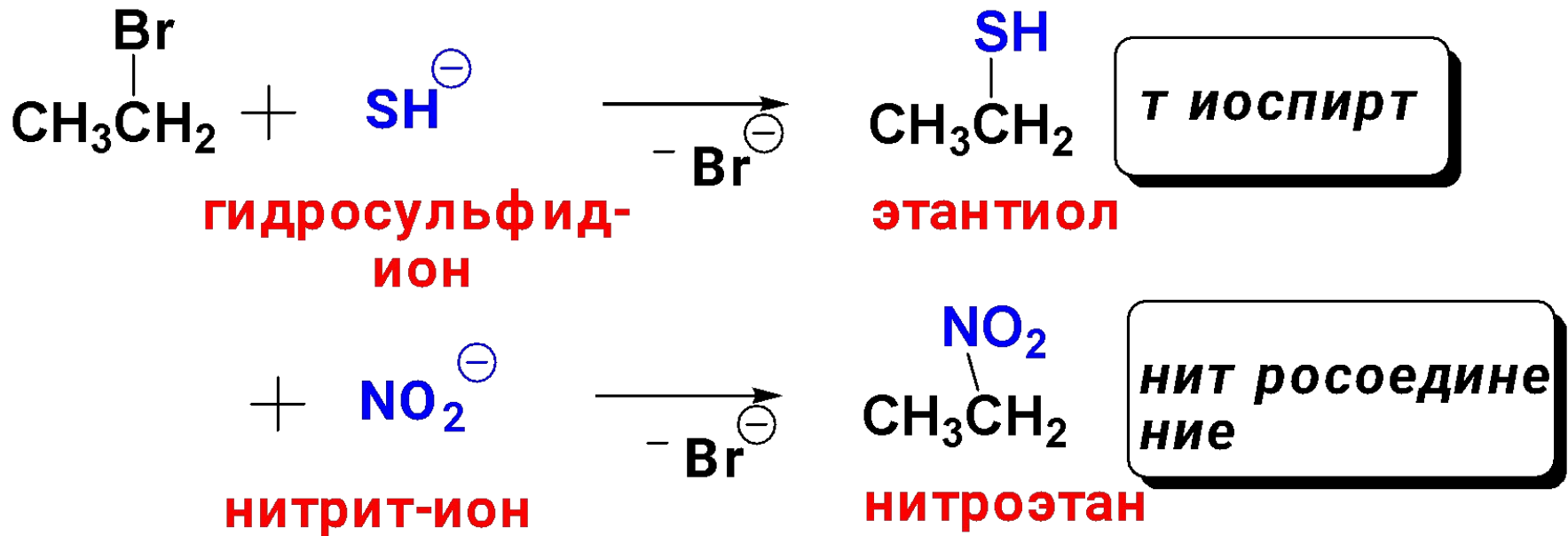


этоксид ион

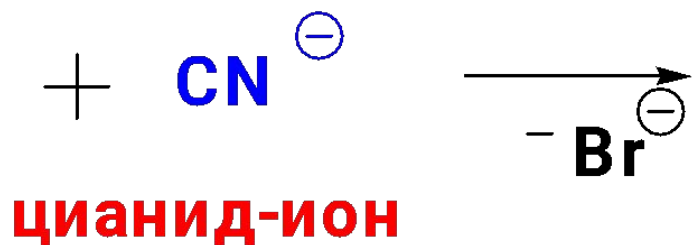
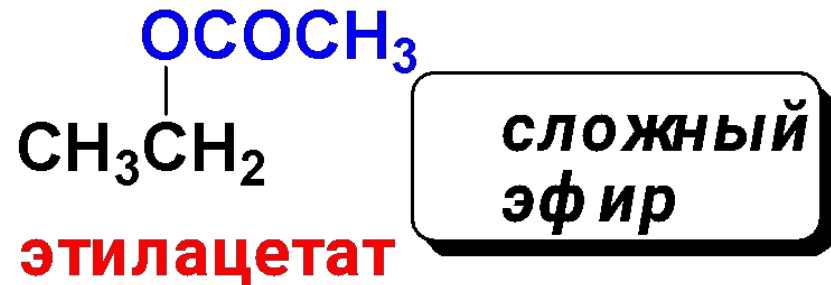


диэтиловый эфир

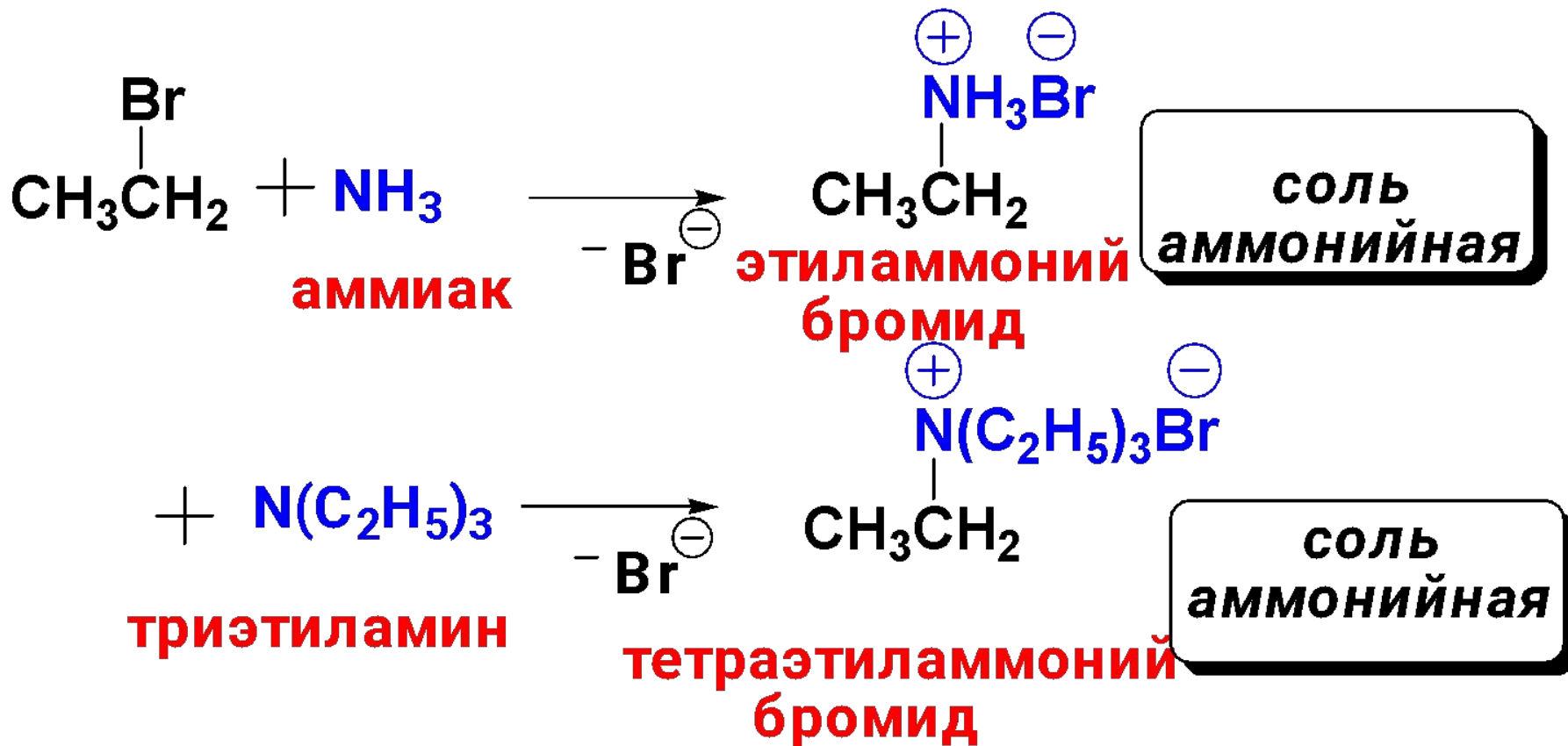
Примеры S_N реакций:



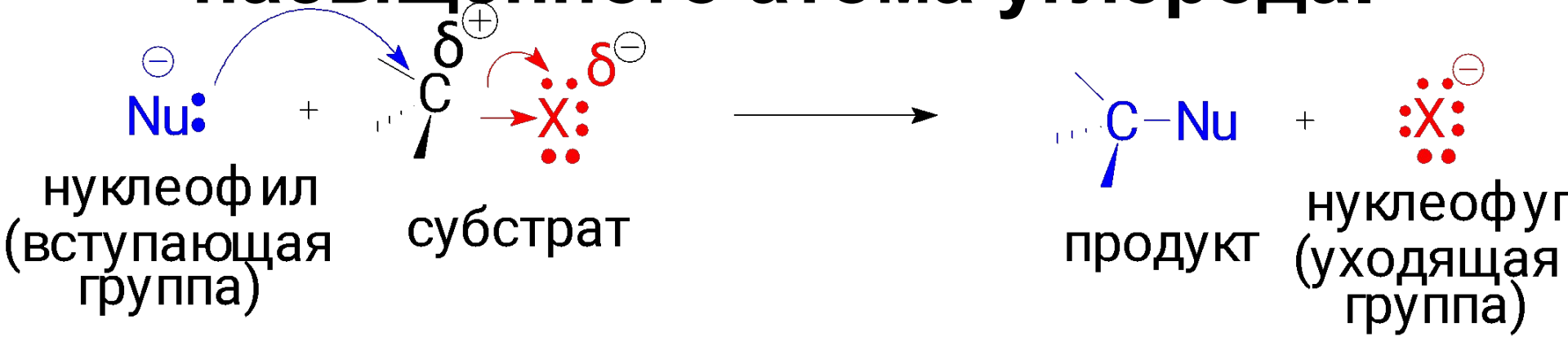
Примеры S_N реакций:



Примеры S_N реакций:



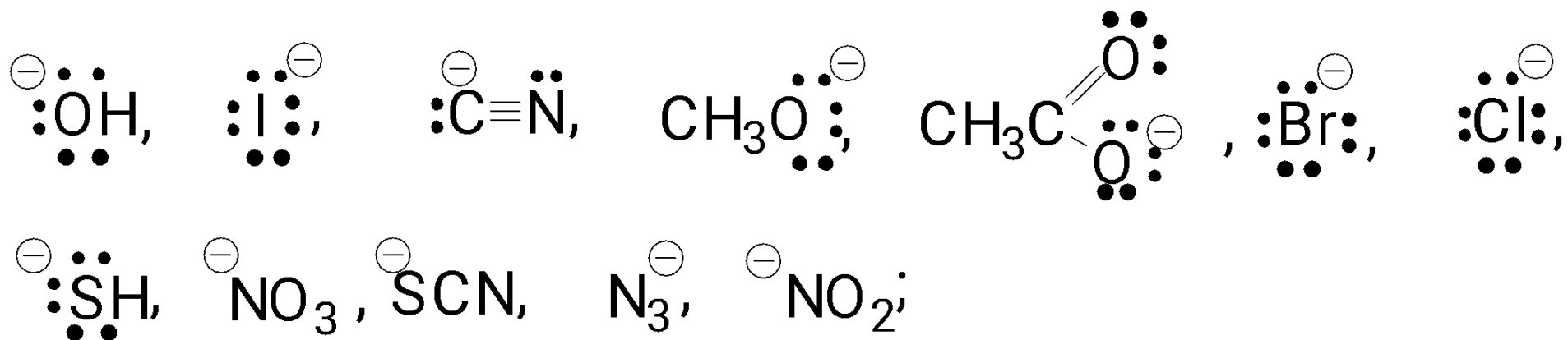
Эти реакции идут по типу нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.



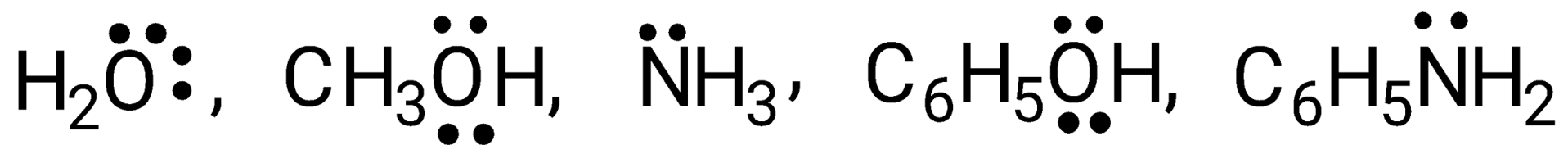
- Согласно схеме нуклеофил Nu: со своей электронной парой замещает в субстрате группу X, уходящую со своей электронной парой в виде аниона

- **Нуклеофильные реагенты - это частицы (атомы или молекулы) доноры электронной пары при образовании связи с любым элементом, кроме водорода.**
- **Нуклеофилы подразделяют по признаку наличия или отсутствия отрицательного заряда**

Нуклеофилы – отрицательно заряженные ионы:



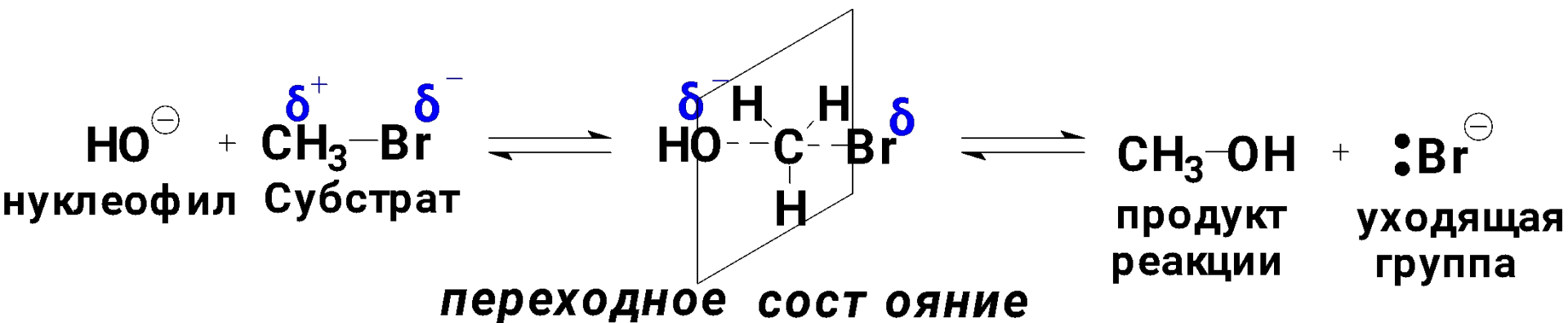
Нуклеофилы – нейтральные молекулы:



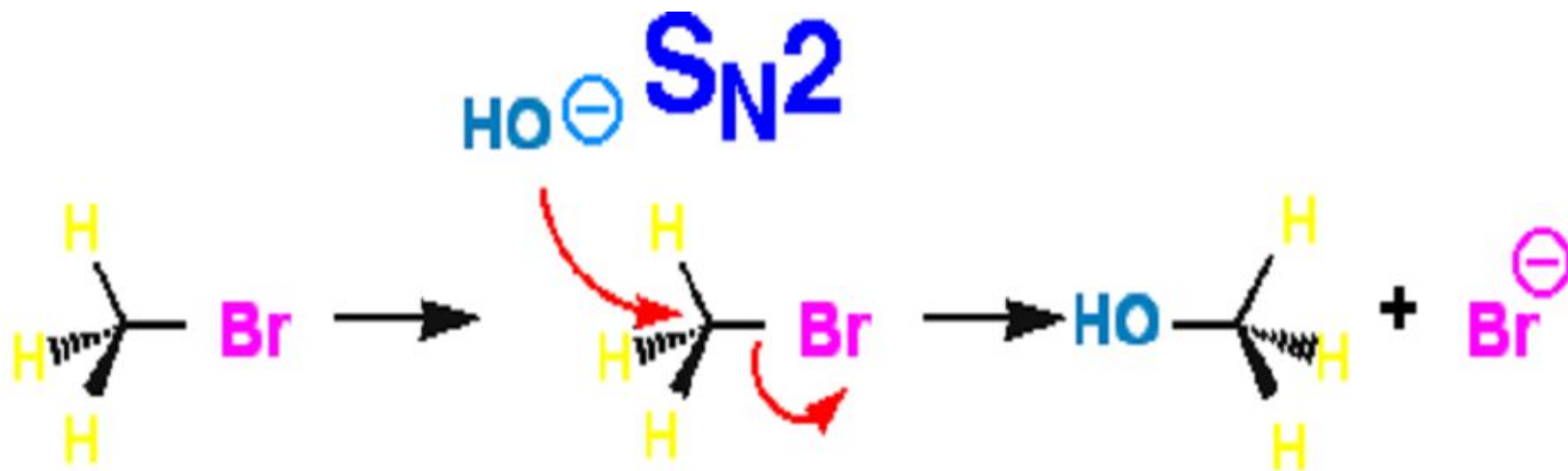
Реакции нуклеофильного замещения идут по одной из следующих схем:

- бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2);
- мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1).

МЕХАНИЗМ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_N2)



МЕХАНИЗМ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_N2)

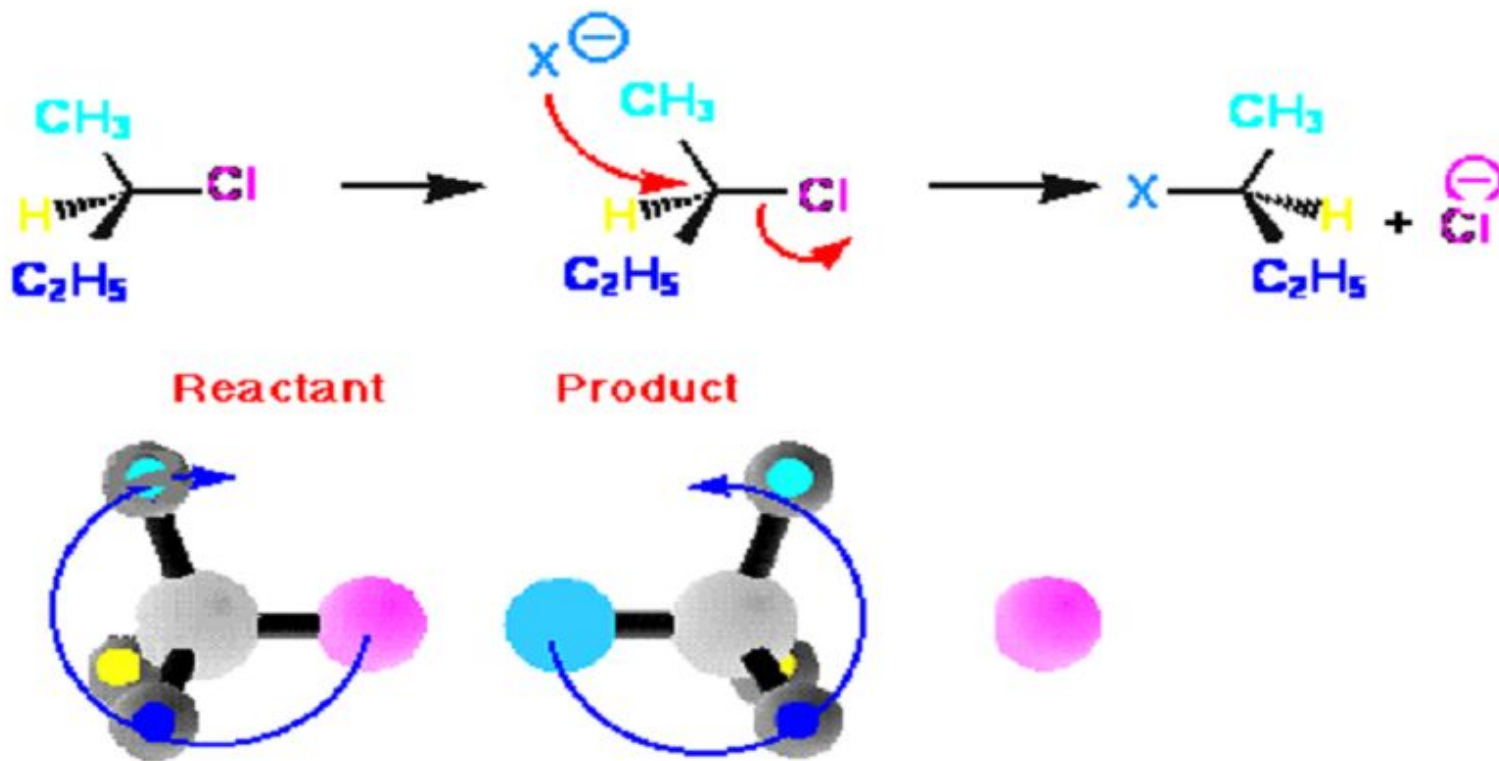


The S_N2 reaction involves the attack of a nucleophile HO^\ominus from the backside and the simultaneous loss of a leaving group (in this case Br^\ominus).

Кинетика реакции:

$$***V = k[\text{субстрат}] [\text{реагент}]***$$

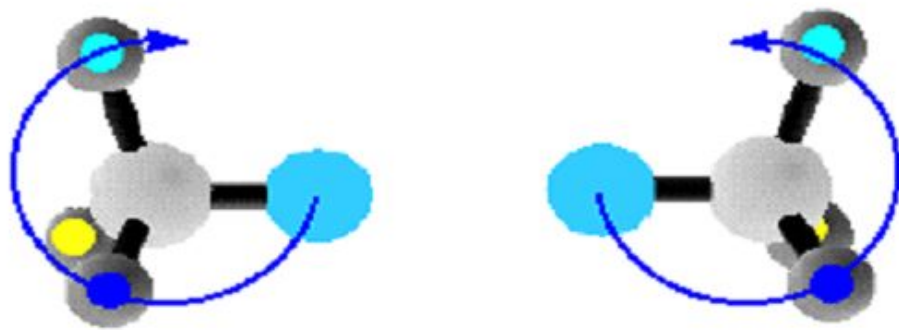
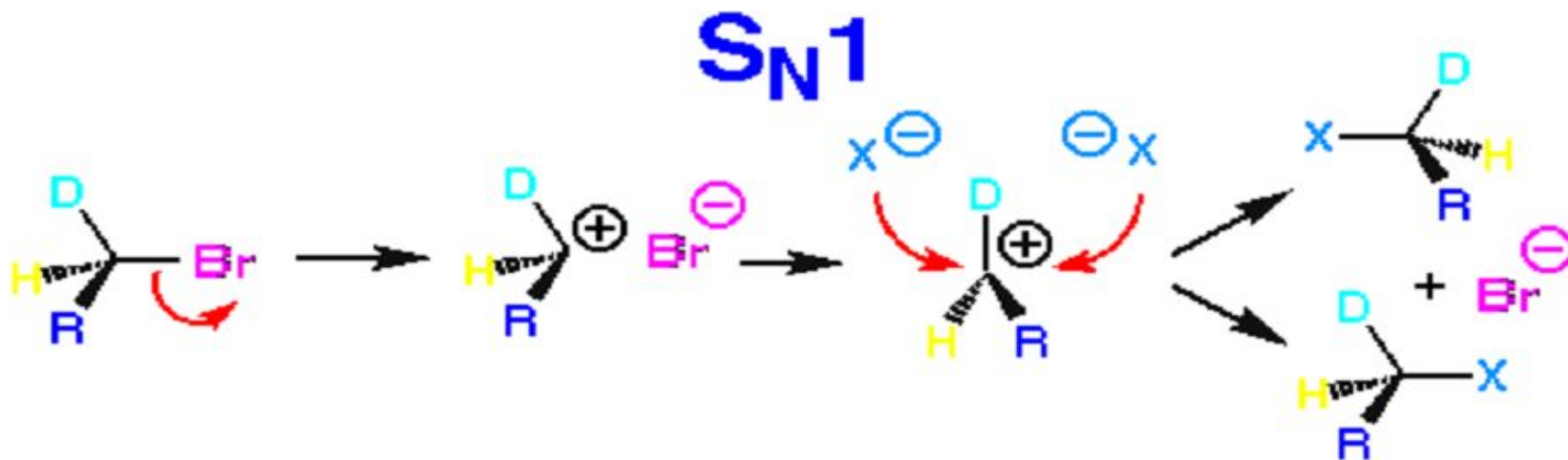
Стереохимический результат:



The product has the **opposite stereochemistry**. This is usually the case in an **SN2** reaction.

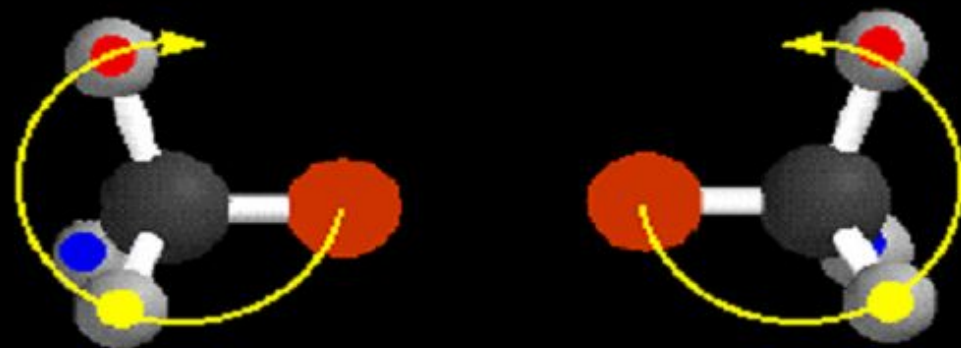
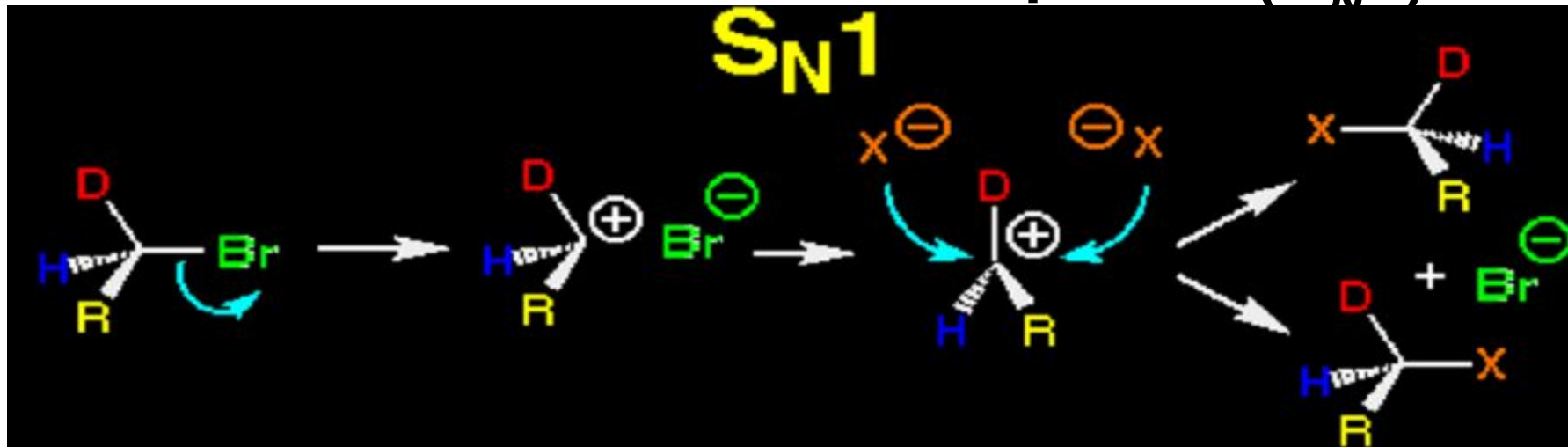
Для оптически активных субстратов – обращение конфигурации, так как атака реагента происходит с «тыла».

МЕХАНИЗМ МОНОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_N1)



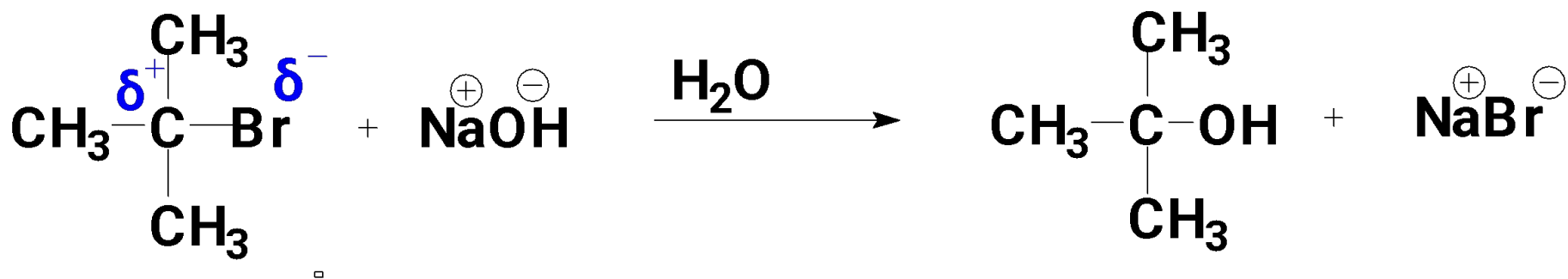
Notice that **two products** are formed. In this case, where the carbon is chiral, **enantiomers** are formed.

МЕХАНИЗМ МОНОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_N1)



Notice that **two products** are formed. In this case, where the carbon is chiral, **enantiomers** are formed.

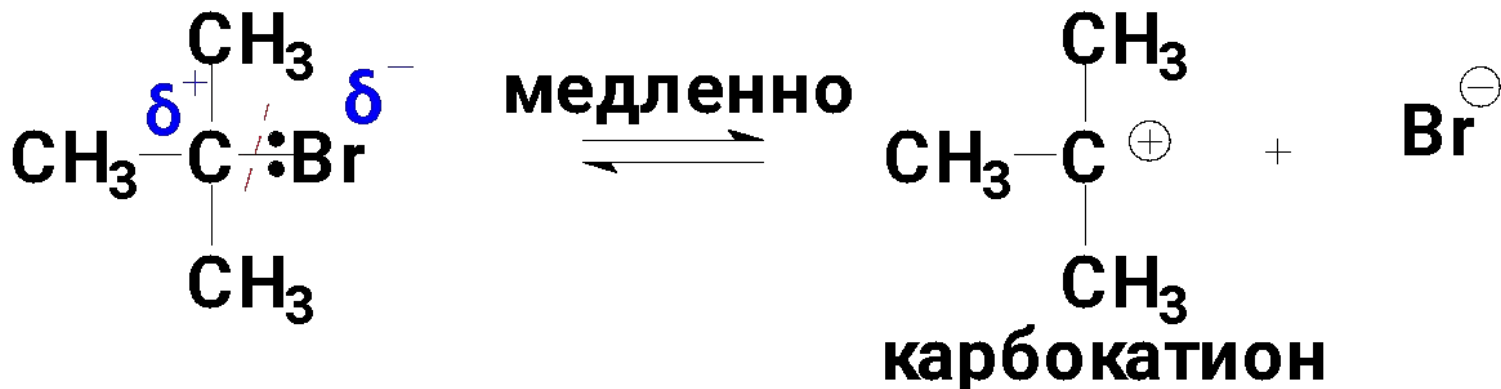
Пример такой реакции - щелочной гидролиз трет-бутилбромида:



- Реакция асинхронна, разрыв связи C-Br и образование новой связи C-O по времени не совпадает.

Процесс происходит в две стадии:

1 стадия



2 стадия

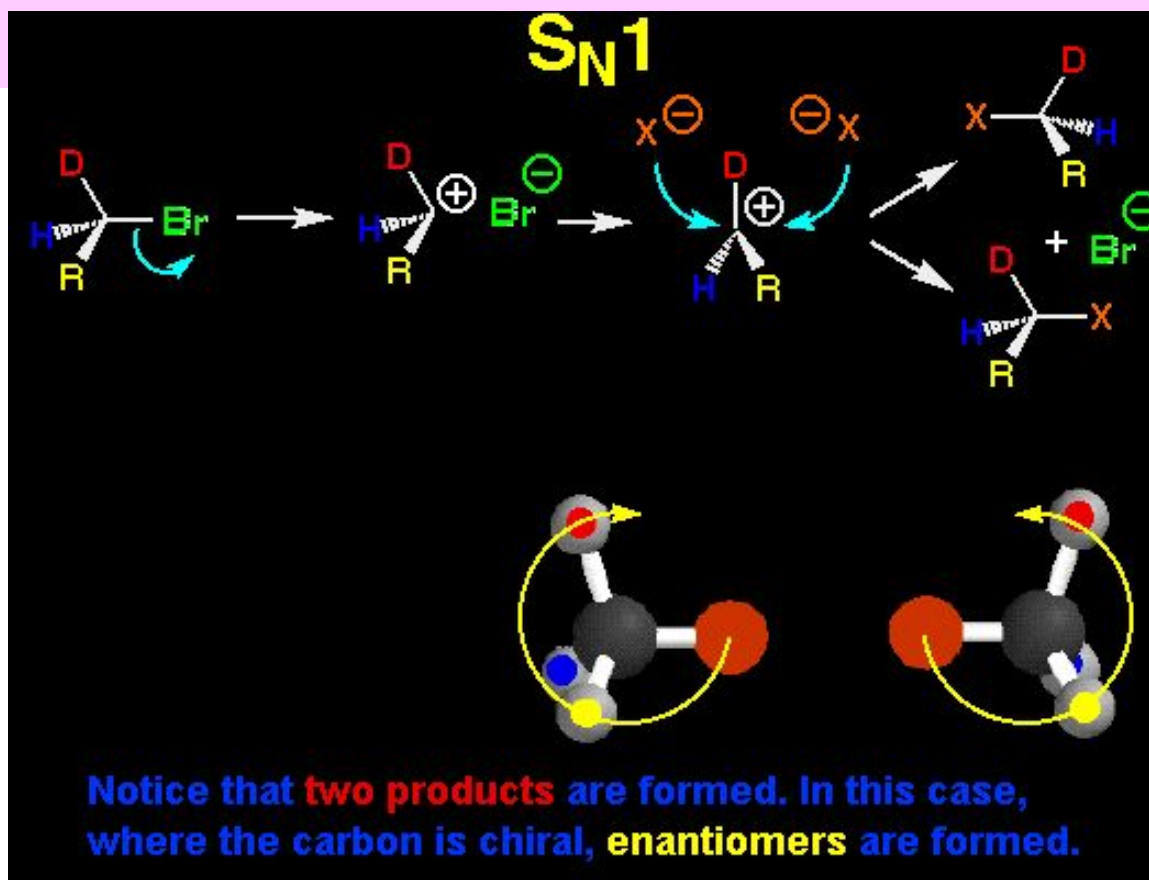


Кинетика реакции:

$$V = k[\text{субстрат}]$$

Концентрация нуклеофила на скорость реакции не влияет.

Стереохимический результат:



При участии в реакции оптически активного субстрата происходит потеря оптической активности вследствие рацемизации.

Факторы, влияющие на ход нуклеофильного замещения

- 1. Строение субстрата.**
- 2. Природа уходящей группы.**
- 3. Природа растворителя.**
- 4. Нуклеофильность реагента**

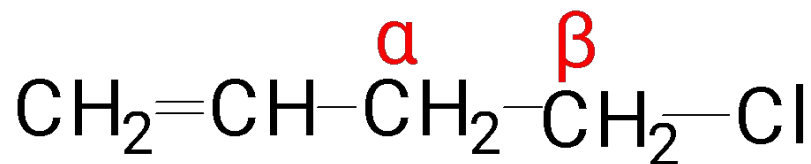
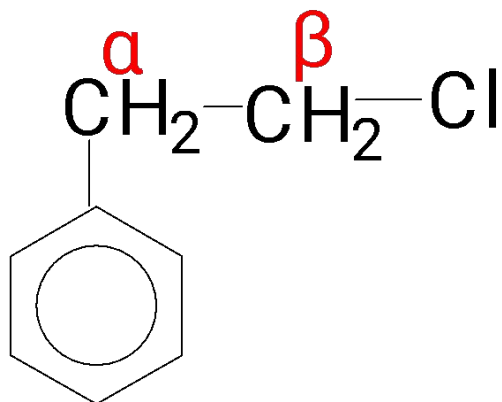
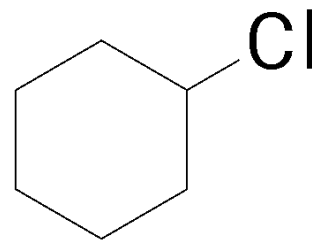
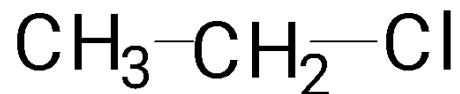
Строение субстрата.

- Природа углеводородного радикала, связанного с галогеном, играет важную роль.
- С точки зрения реакционной способности все галогенопроизводные можно разделить на 3 типа:

- а) Соединения с нормальной реакционной способностью (нормальной подвижностью галогена в S_N реакциях);
- б) Соединения с пониженной реакционной способностью (*пониженной* подвижностью галогена в S_N реакциях);
- а) Соединения с повышенной реакционной способностью (повышенной подвижностью галогена в S_N реакциях).

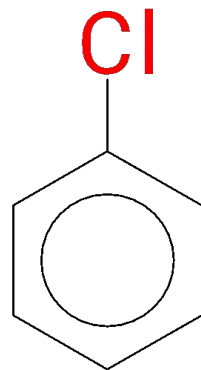
Соединения с нормальной реакционной способностью

– галогенопроизводные алканов, циклоалканов, а также непредельных и ароматических углеводородов с галогеном, удаленным от π-системы более чем на одну связь, т.е. расположенного у β-углерода и дальше:

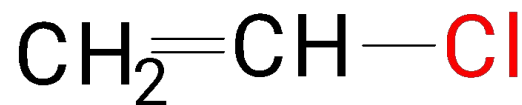


Соединения с пониженной реакционной способностью

– галогенопроизводные аренов и ароматических углеводородов с галогеном, непосредственно связанным с одним из атомов углерода двойной связи, т. е. в которых имеется связь Csp^2-Hal :



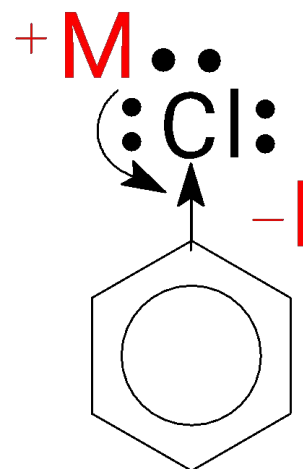
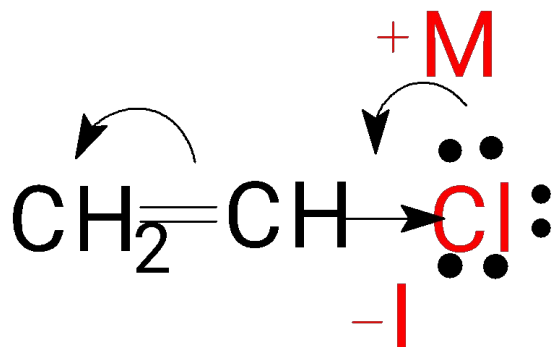
хлорбензол



винилхлорид

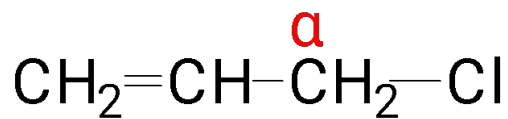
Галогенопроизводные этого типа очень инертны в SN реакциях, атом галогена замещается с трудом в жестких условиях.

Вследствие +M эффекта связь C-Cl в этих соединениях становится короче, прочнее и менее полярной. (Таблица сравнительных характеристик связи C-Cl представлена на стр.261, учебник).

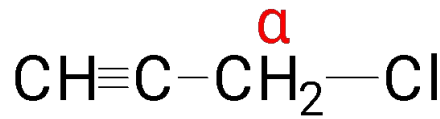


Соединения с повышенной реакционной способностью

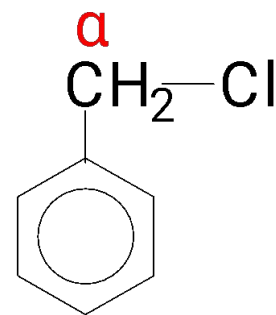
– галогенопроизводные углеводородов с галогеном, связанным с α -углеродным атомом при двойной связи, т. е. в которых имеется связь Csp^2-CH_2-Hal :



аллилхлорид



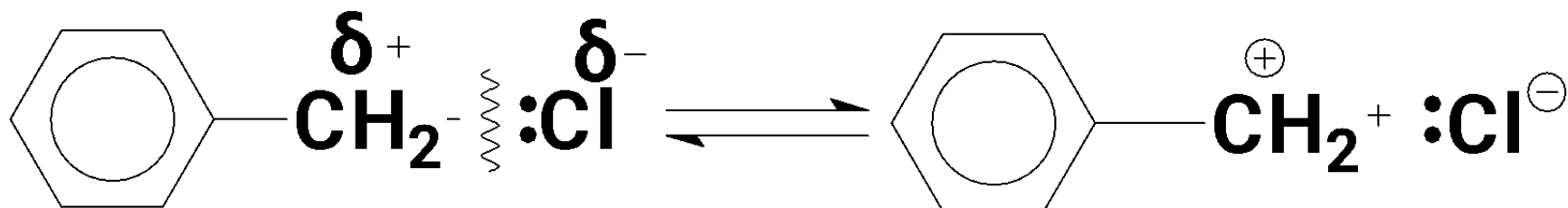
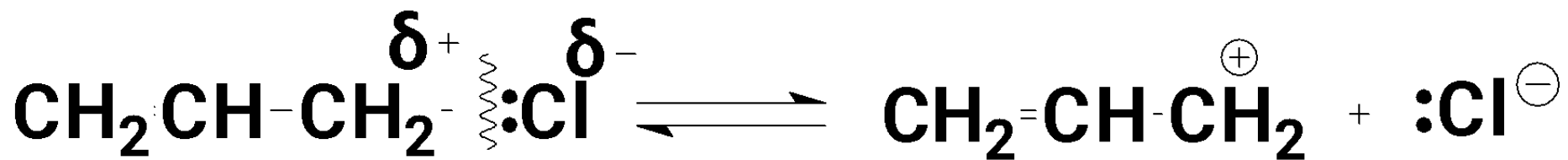
пропаргилхлорид



бензилхлорид

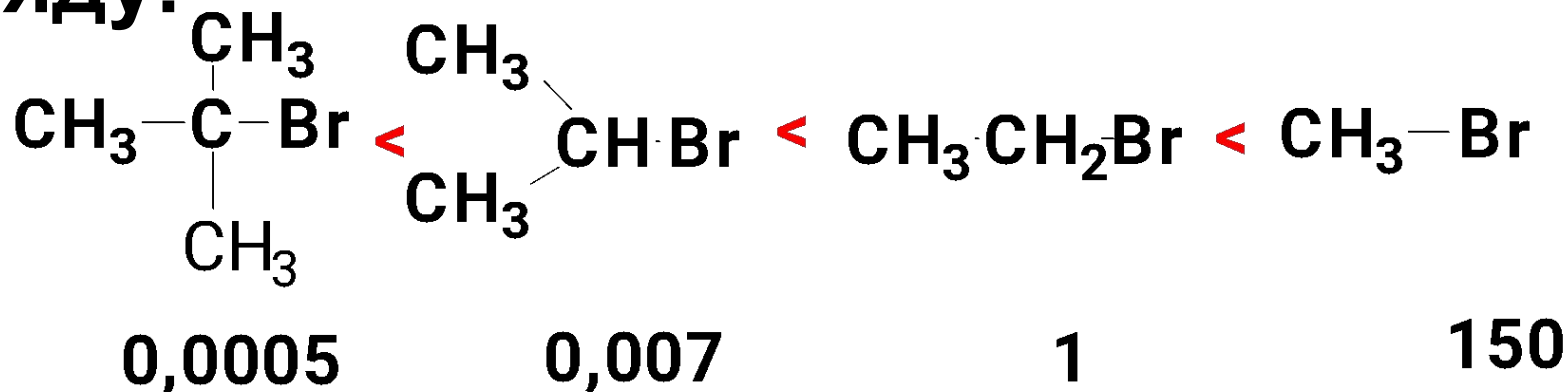
Для этих соединений S_N реакции протекают быстрее и легче, чем галогенопроизводные с нормальной реакционной способностью.

Причина – пониженная энергия диссоциации связи C-Hal по сравнению с соединениями других двух групп из-за стабильности образующихся карбокатионов, образующихся после разрыва связи C-Hal



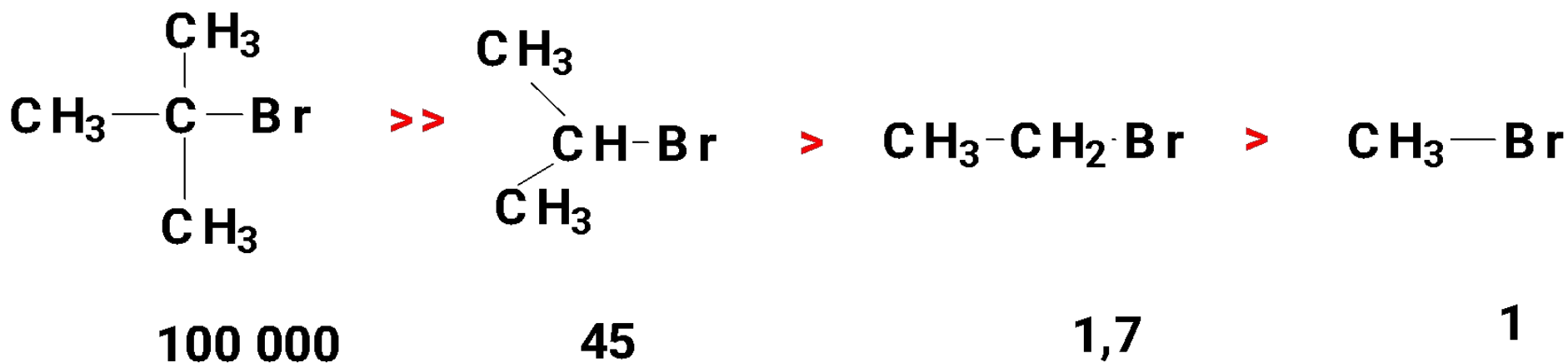
- Природа R влияет и на предпочтительность реализации замещения по (S_N1) или (S_N2) механизмам.
- Склонность субстрата вступать в (S_N1) или (S_N2) реакции зависит от пространственного строения заместителя и от энергии диссоциации связи C-Hal.

- В случае S_N2 реакции определяющим является *стерический фактор*: большие по объему R при атоме С уменьшают реакционную способность субстрата, так как затрудняют подход заместителя с тыла и создают препятствия для пентакоординационного переходного состояния. Поэтому тенденция к S_N2 реакциям и их скорость увеличиваются в ряду:



↔ ñêî ðî ñòü S_N2 ðàñòàòò

- **SN1 Реакции могут протекать для тех субстратов, у которых связь C-Hal легко диссоциирует с образованием стабильного карбокатиона. Поэтому тенденция к SN1 реакциям и их скорость увеличиваются в ряду:**



← скорость S_N1 растет

Таким образом, **третичные** субстраты обычно вступают в **SN1**, а **первичные** – **SN2-реакции**.

Субстраты **вторичные**, а также **бензильного** и **аллильного** типа могут реагировать по **SN1** или **SN2** –механизмам в зависимости от природы растворителя.

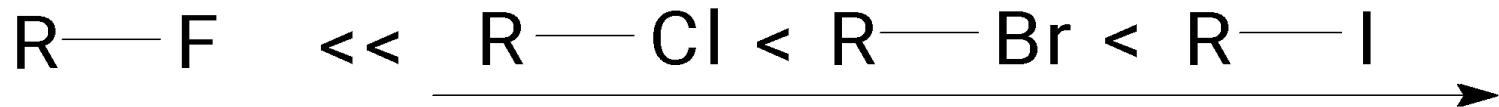
Влияние природы уходящей группы (нуклеофуга)

Хорошие уходящие группы бедны энергией, т.е. являются устойчивыми ионами или нейтральными молекулами.

Плохие уходящие группы богаты энергией; в них невелика или отсутствует степень делокализации отрицательного заряда.

В ряду алкилгалогенидов реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения изменяется следующим образом:

SN2-механизм



В ряду алкилгалогенидов реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения изменяется следующим образом:

Влияние природы растворителя.

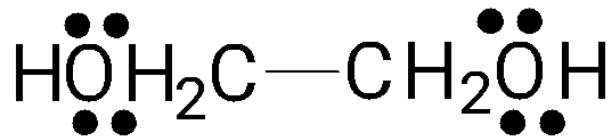
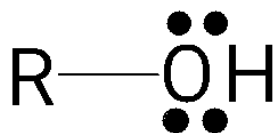
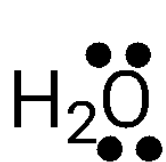
Роль полярного растворителя:

- 1) принимает участие в ионизации молекул исходных веществ;**
- 2) стабилизирует образующиеся ионы за счёт их сольватации;**
- 3) стабилизирует переходное состояние.**

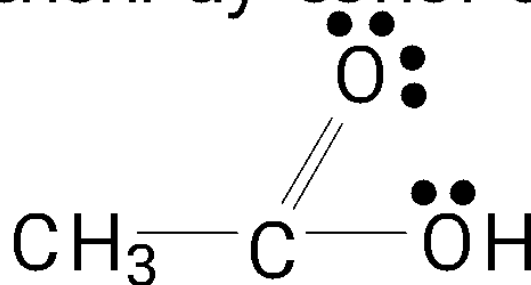
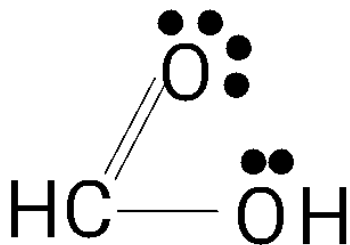
По сольватирующей способности растворители делят на протонные и апротонные.

К протонным относятся легко ионизируемые растворители, содержащие подвижные атомы водорода, такие, как:

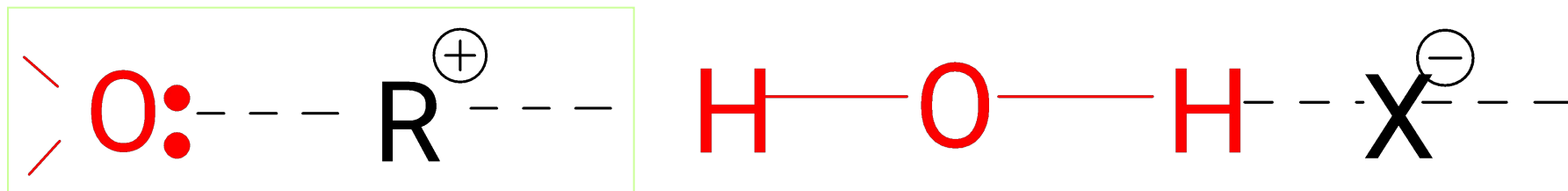
H_2O , NH_3 , $\text{R}-\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



HCOOH , CH_3COOH

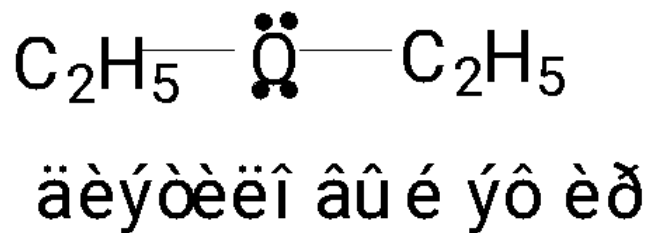
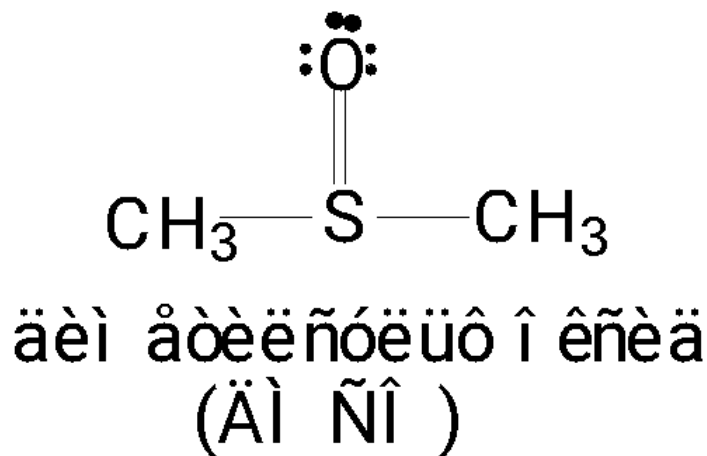
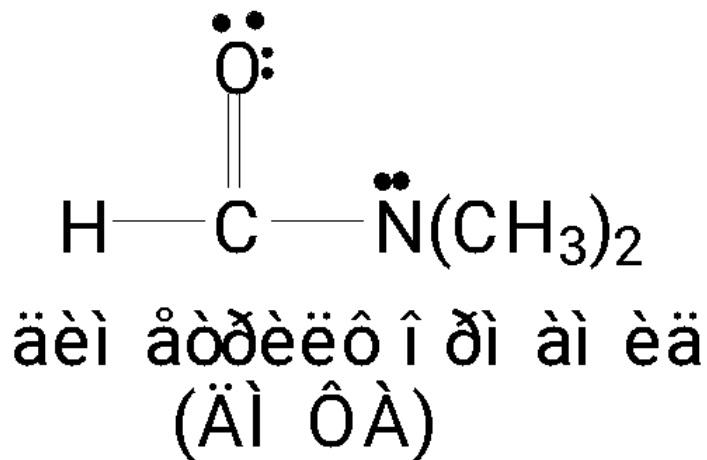
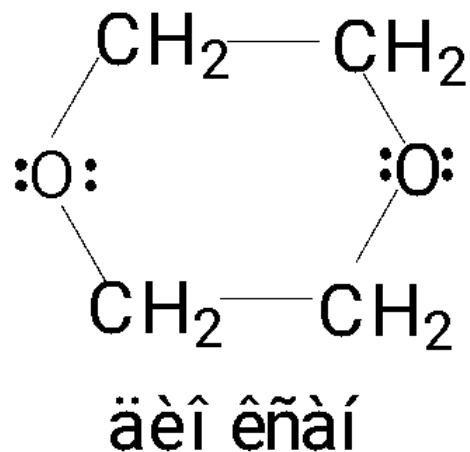
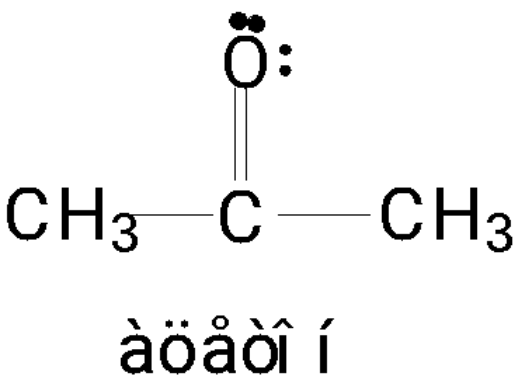


Эти растворители за счёт неподелённых электронных пар хорошо сольватируют катионы, а за счет образования водородных связей также сольватируют и анионы :

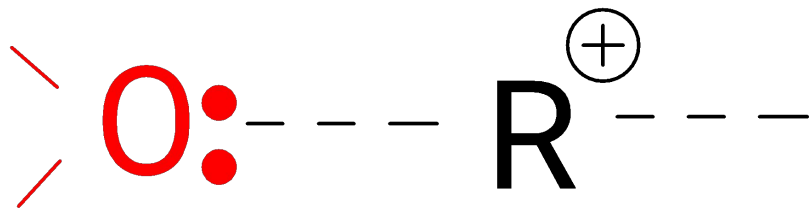


Поэтому они способствуют протеканию реакций по механизму S_N1 , где образуются катионы и анионы.

Апротонные полярные растворители



Апротонные полярные растворители за счёт неподелённых электронных пар гетероатомов хорошо сольватируют катионы. Анионы не сольватируют, т.к. они не способны к образованию водородных связей. Таким образом, в этих растворителях нуклеофилы оказываются как бы «обнажёнными» и сохраняют свою активность по отношению к субстрату. В результате облегчается протекание S_N2 -реакций.



- Таким образом, характер растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакций и её механизм. Это позволяет, подбирая растворитель, направлять реакцию по нужному механизму и получать **целевые продукты**, например в случае аллильной перегруппировки или участия в реакции амбидентных нуклеофилов.

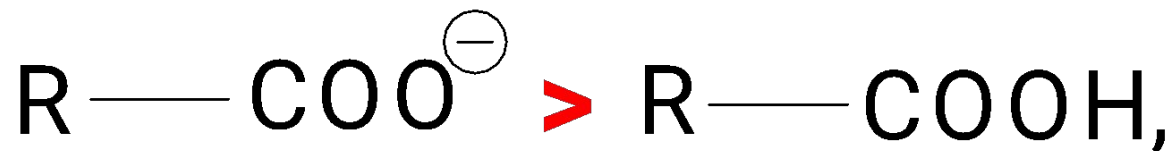
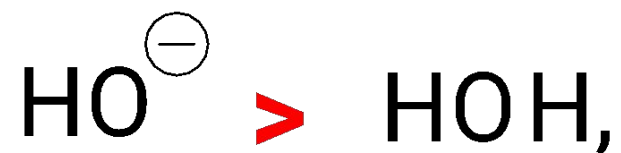
Влияние нуклеофильности реагента.

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.**

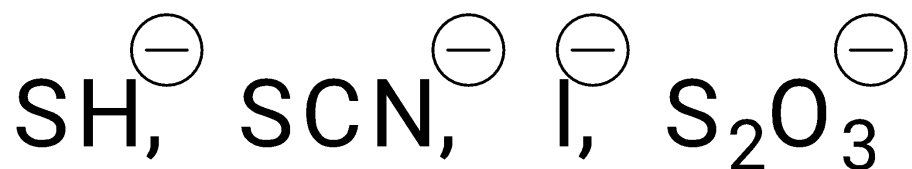
а) Между основностью реагента и его нуклеофильностью имеется определённая связь. В первом приближении нуклеофильность пропорциональна основности.



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**



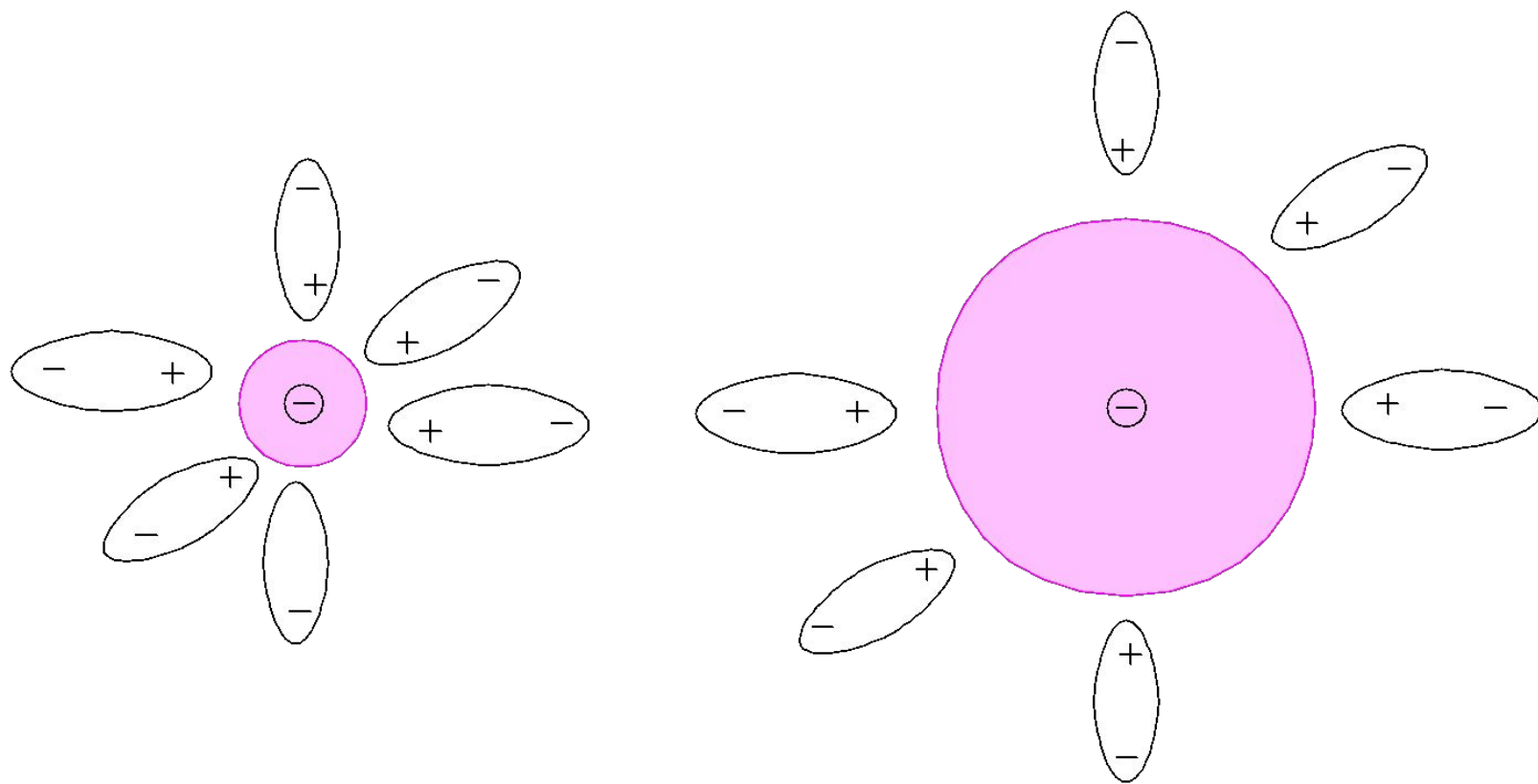
обладают высокой нуклеофильностью в растворителях различного типа.

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

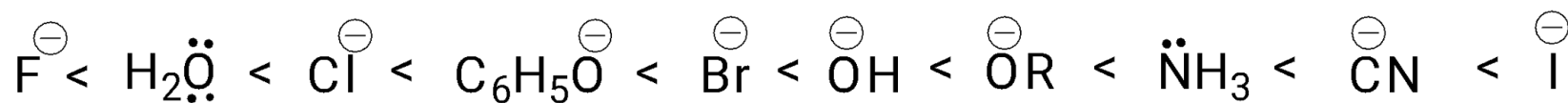


- В полярных растворителях ионы находятся в сольватированном состоянии, и чем сильнее сольватирован анион, тем меньше его нуклеофильность. В больших анионах степень сольватации меньше. Поэтому больший анион освобождается от растворителя с меньшей затратой энергии.**

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

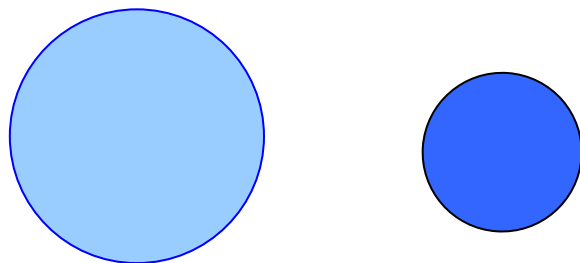


Реагенты по возрастанию их нуклеофильности в S_N2-реакциях в протонных растворителях можно расположить таким образом:



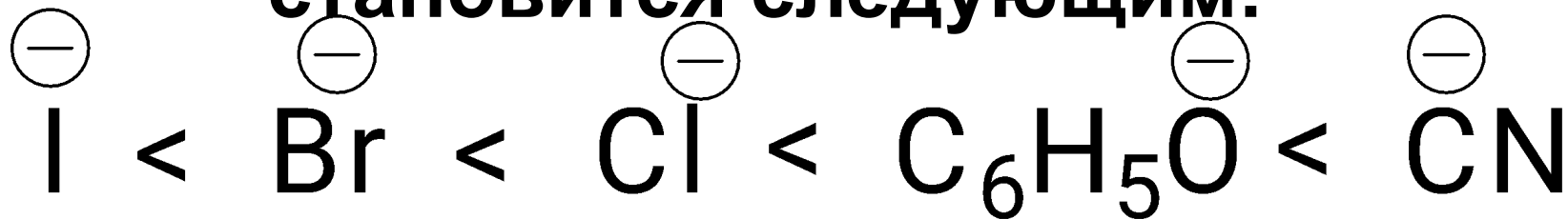
Í óêëåî ô èëüí î ñòü âî çðàñòààò ñ óââëè÷áì èáì ìî èÿðçóáì î ñèè

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:

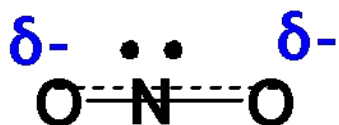


- Таблица сравнения S_N1 - и S_N2 -реакций
представлена
на стр. 268, Учебник.

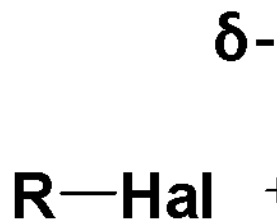
Особенность реакций нуклеофильного замещения с амбидентными

нуклеофилами (стр. 269, Учебник).

Нуклеофил, содержащий два реакционных центра, называется амбидентным.



нитрит ион



S_N2

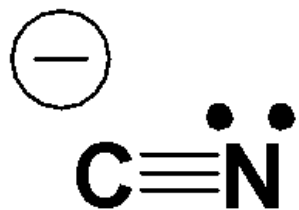


нитроалкан

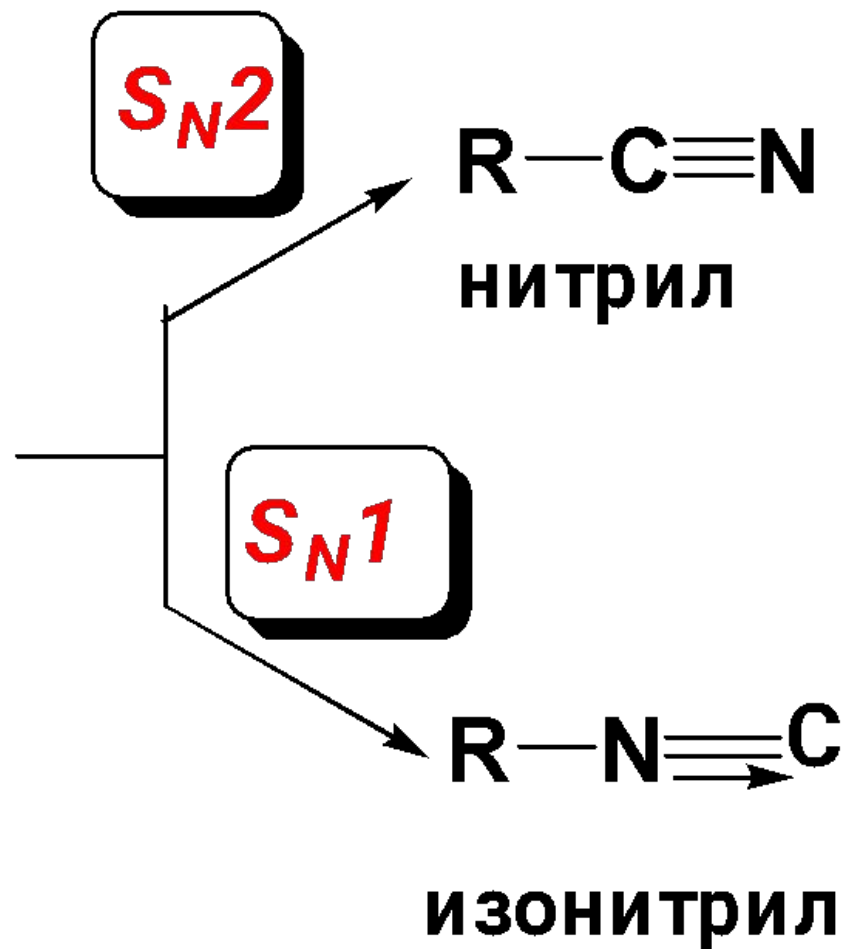
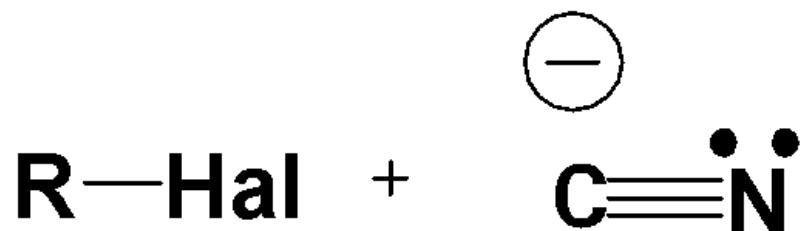
S_N1



эфир азотистой кислоты



цианид ион

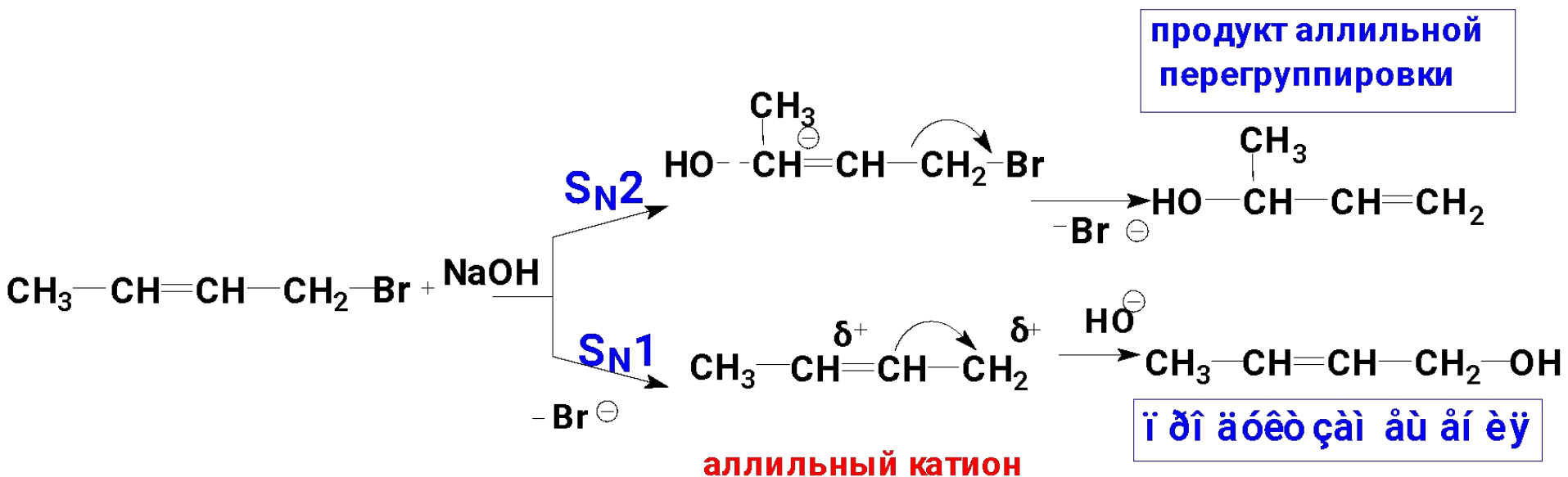


Правило Корнблюма:

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

Аллильная перегруппировка.

- Реализуется при нуклеофильном замещении в аллильных соединениях.

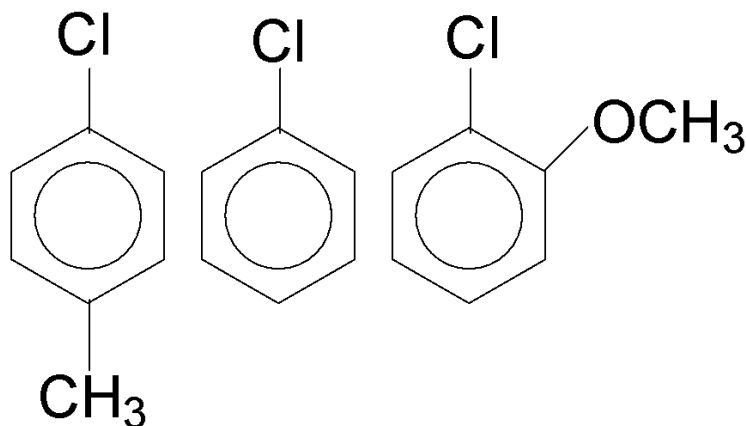


В $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях – продукт аллильной перегруппировки,
а в $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциях – смесь обычного продукта замещения
и продукта аллильной перегруппировки.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРИЛГАЛОГЕНИДАХ

Активированные и неактивированные арилгалогениды.

Для арилгалогенидов характерна низкая реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения (причины см. стр. 262, Учебник).



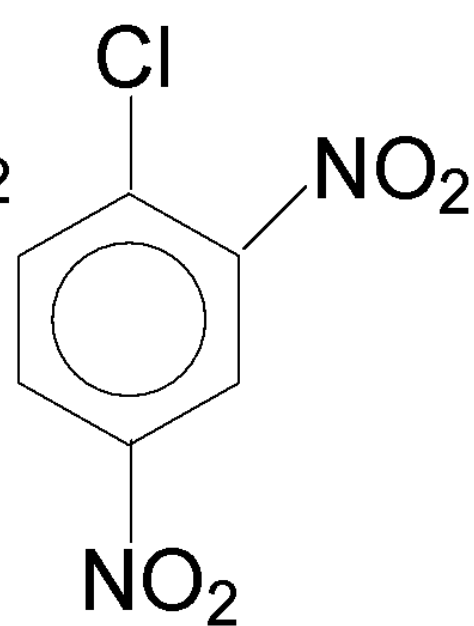
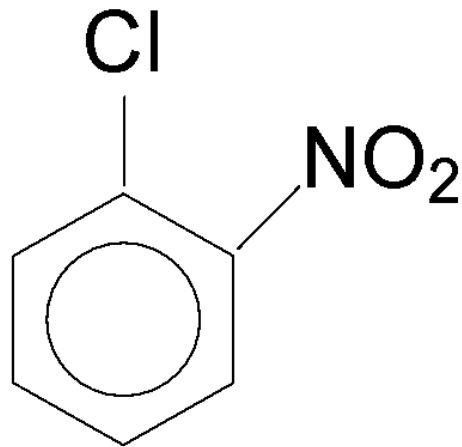
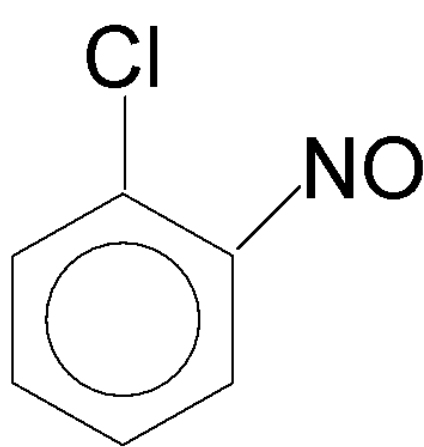
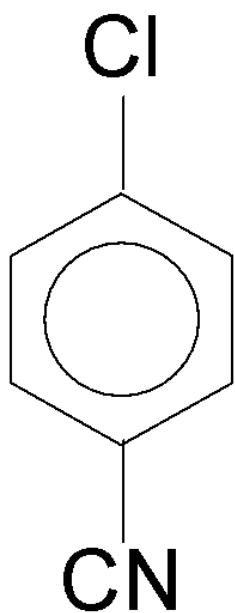
неактивизированные арилгалогениды

- **Подвижность галогена можно увеличить введением в о- или п-положение сильных электроноакцепторных групп, обладающих –I- и –M-эффектами (-NO₂, -N=O, -CN и др.). За счёт электроноакцепторных свойств) эти заместители:**

- 1) **уменьшают электронную плотность бензольного кольца, особенно в –о и п-положениях, вследствие чего у реакционного центра , связанного с галогеном увеличивается дефицит электронов и облегчается нуклеофильная атака.**

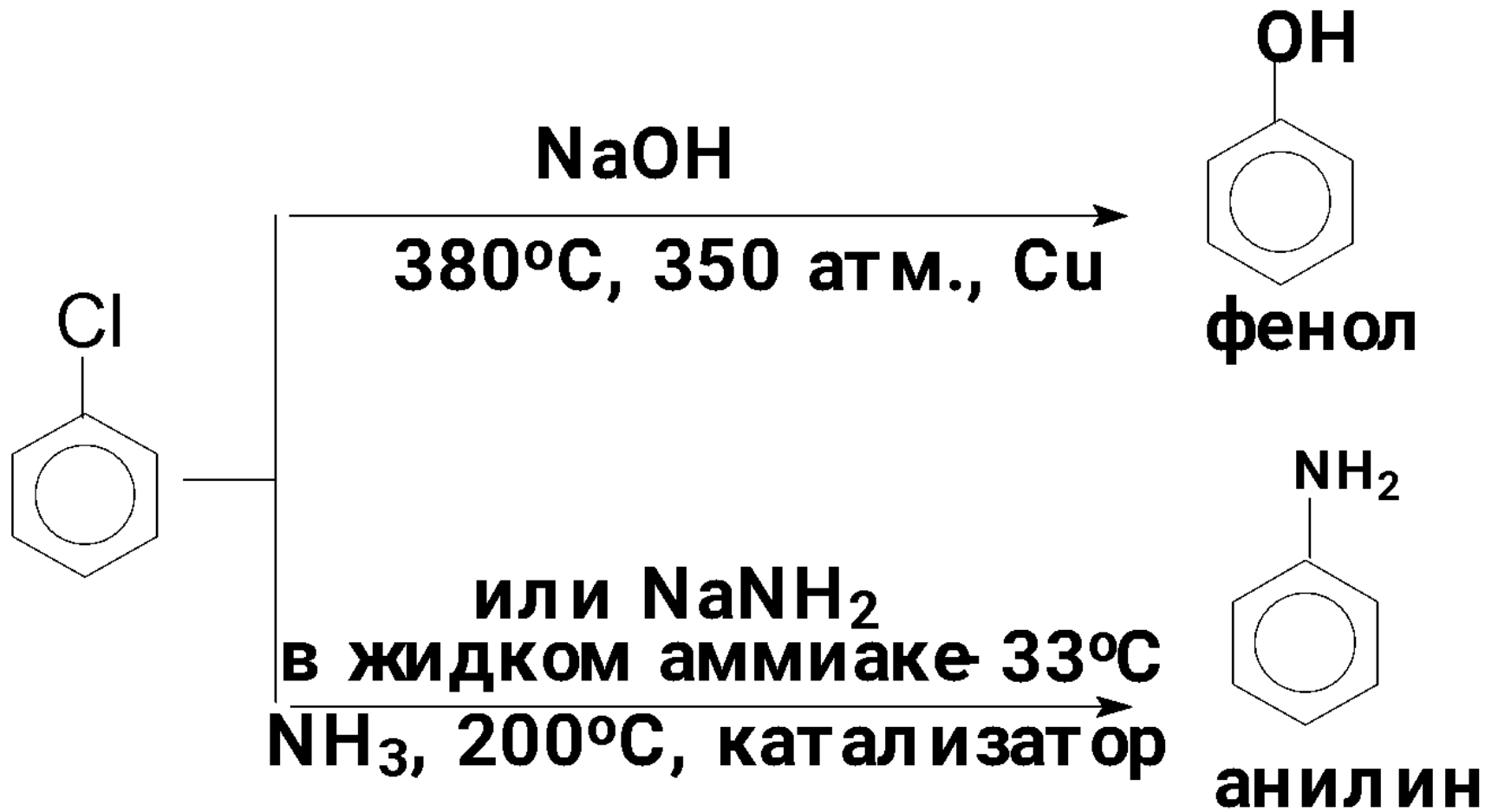
- 2) **принимая участие в делокализации отрицательного заряда, электроноакцепторные группы стабилизируют образующийся в лимитирующей стадии σ -аддукт, имеющий характер аниона.**

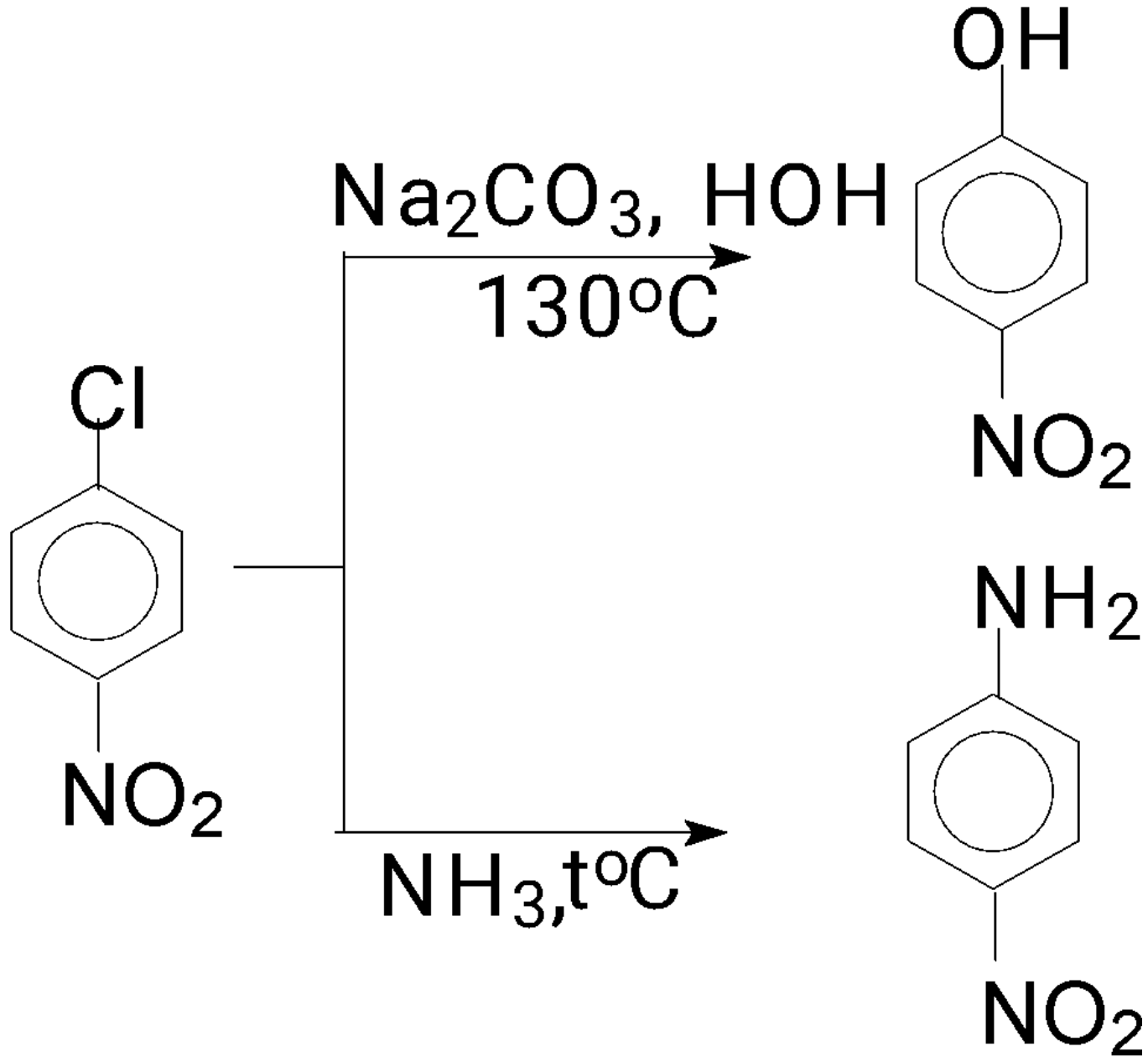
Арилгалогениды, содержащие в о- или п-положении к галогену электроноакцепторные заместители, называют активированными.



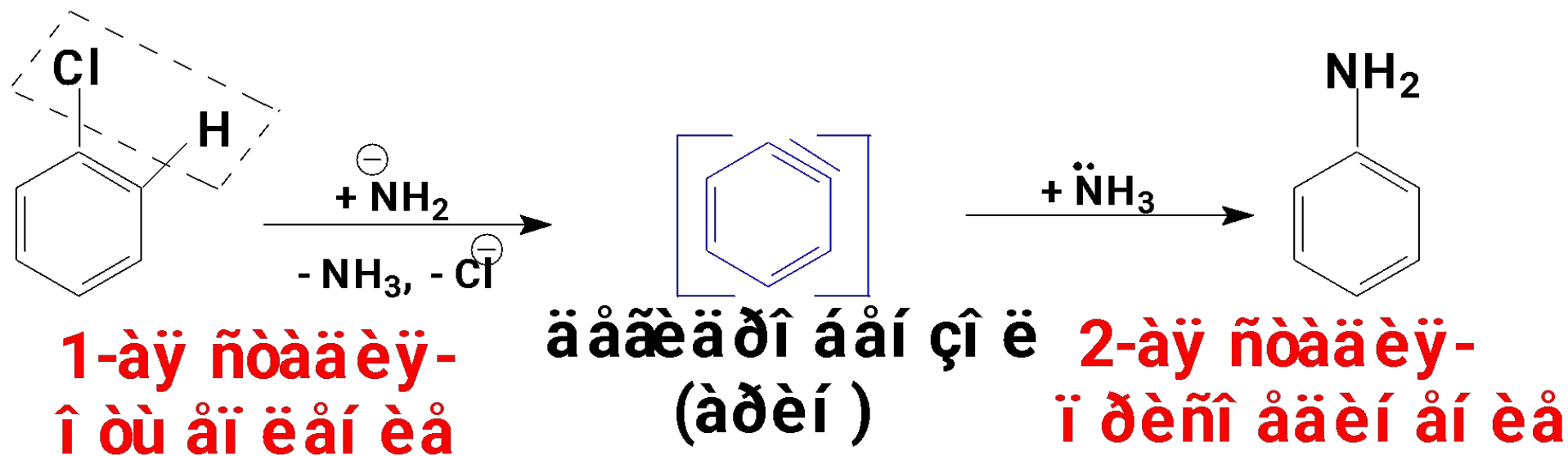
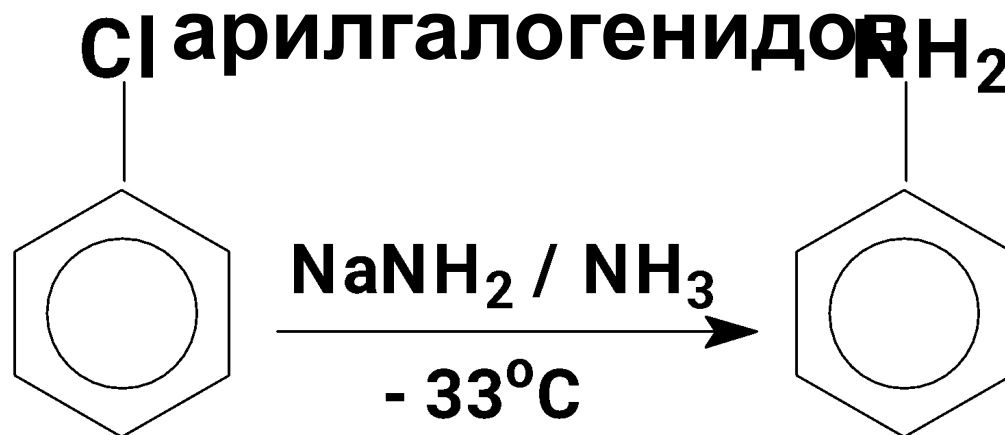
активизированные арилгалогениды

Сравним условия реакций нуклеофильного замещения:

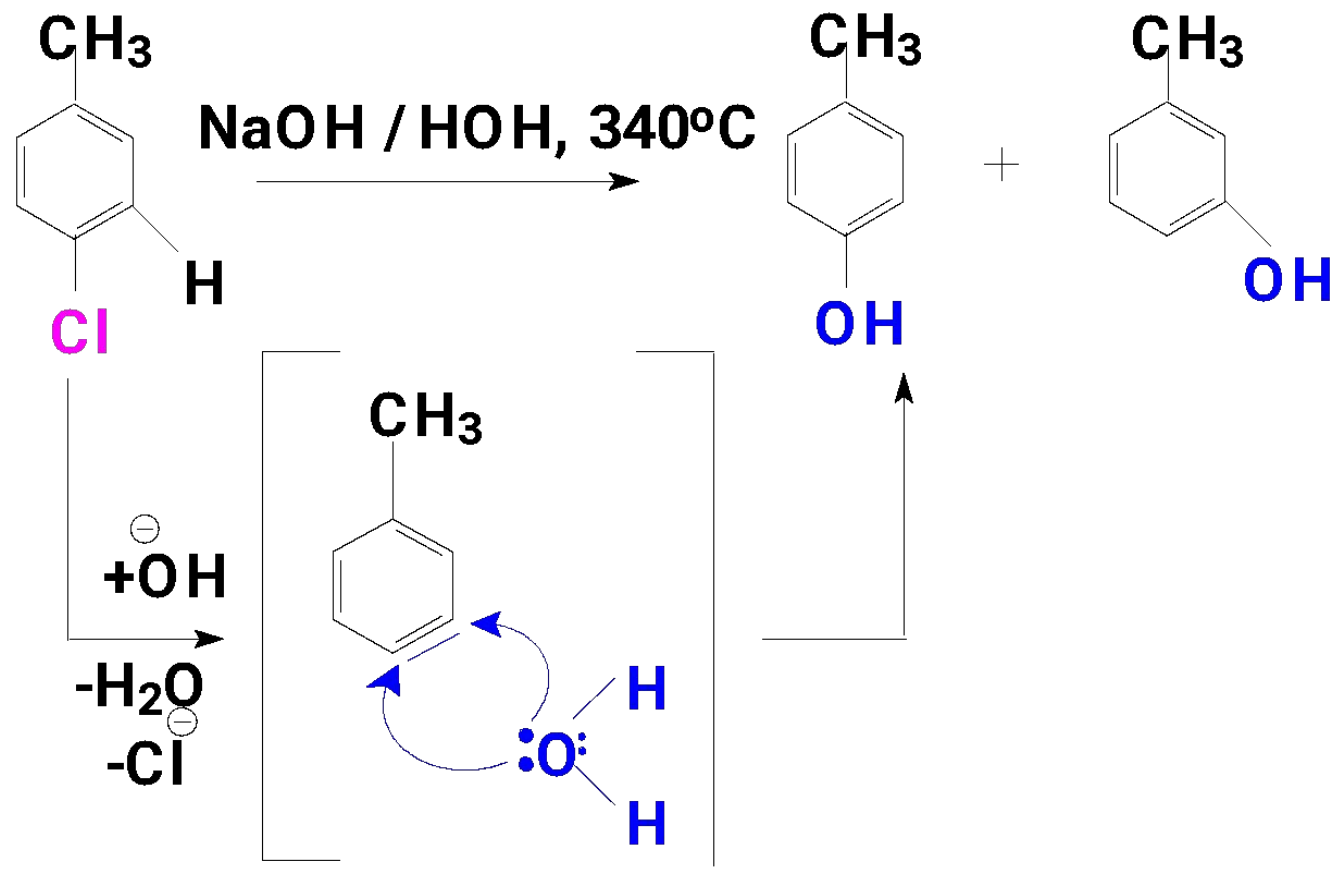




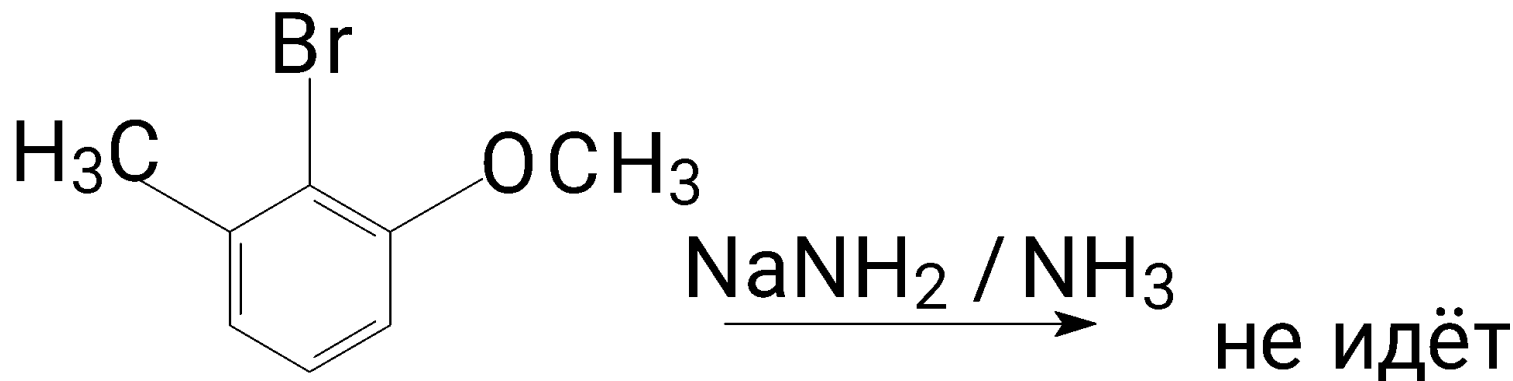
Механизм реакций нуклеофильного замещения у неактивированных



В реакциях неактивированных арилгалогенидов нуклеофил не всегда занимает то положение, которое освобождает галоген. Например, при гидролизе п-хлортолуола получается смесь п- и м-крезолов:

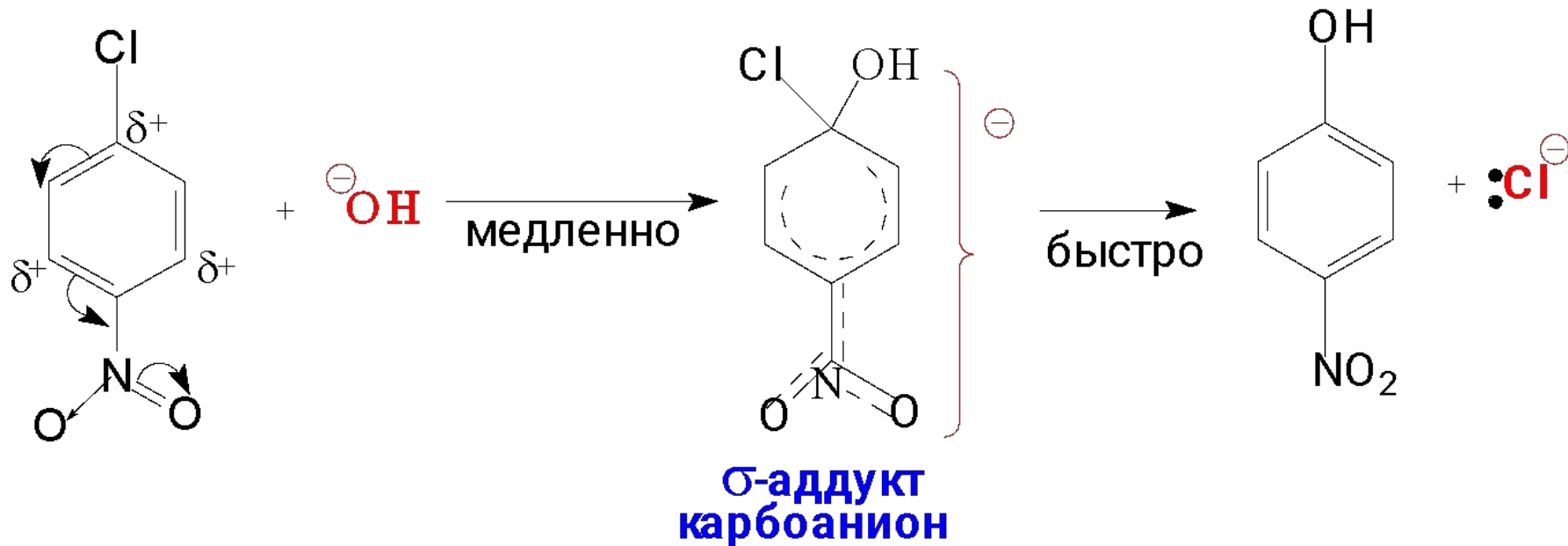
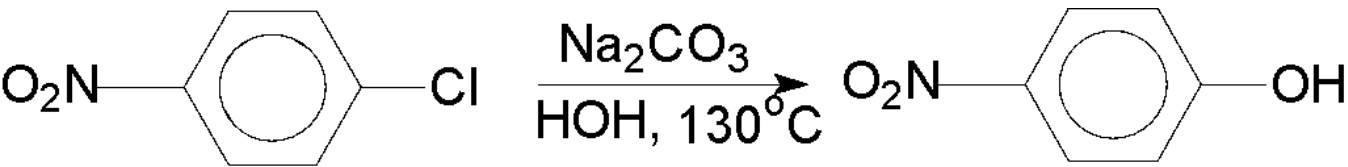


Арилгалогениды, содержащие два заместителя в о-положениях к галогену, не способны к S_N -реакциям, так как в этом случае образование ариана невозможно вследствие отсутствия атомов водорода, необходимых для осуществления элиминирования.

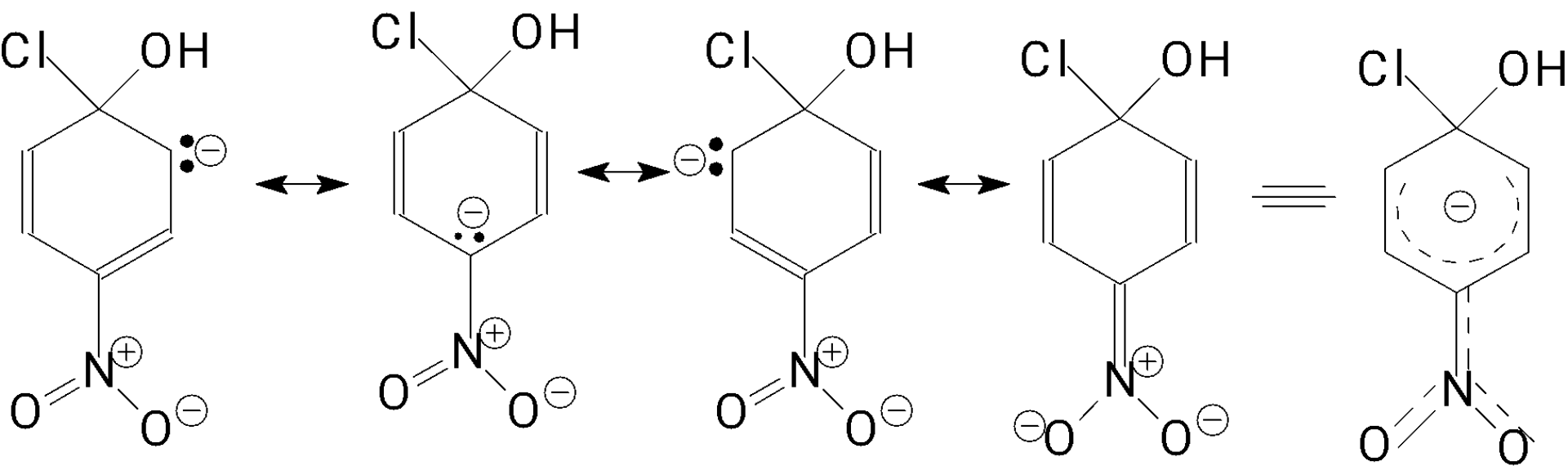


Механизм реакций нуклеофильного замещения у активированных арилгалогенидов.

На примере гидролиза п-нитрохлорбензола.

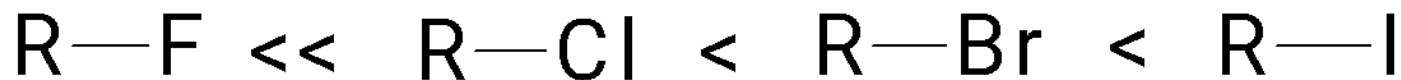
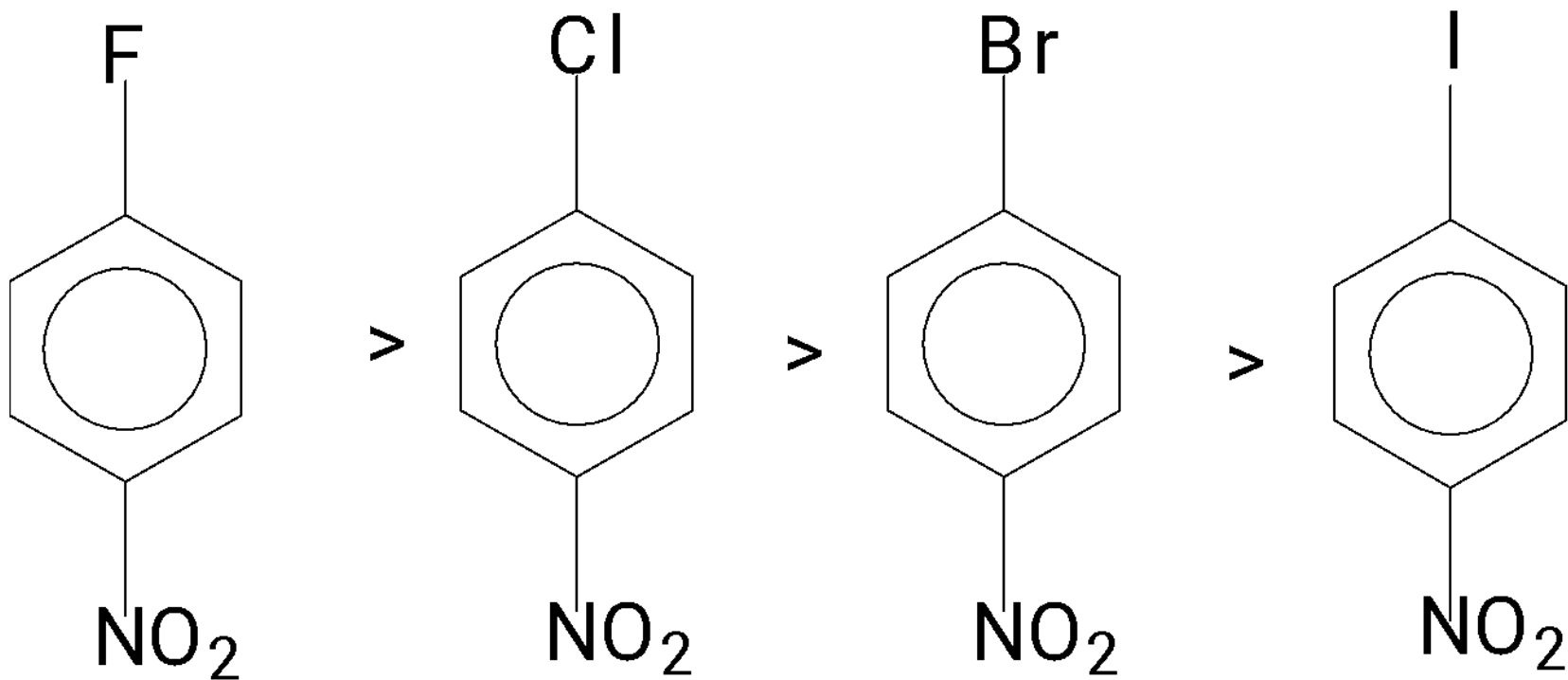


- **Образование δ -аддуктов у арилгалогенидов с электроноакцепторными заместителями выгодно, так как эти заместители оттягивают электроны, стабилизируя карбоанионный δ -аддукт.**



- Т.к. в лим-стадии участвуют два вещества реакция по своему типу относится к S_N2 аром.
- Сравнение реакций S_N2 аром и S_N2 у насыщенного атома углерода приведено на стр. 276 Учебника.

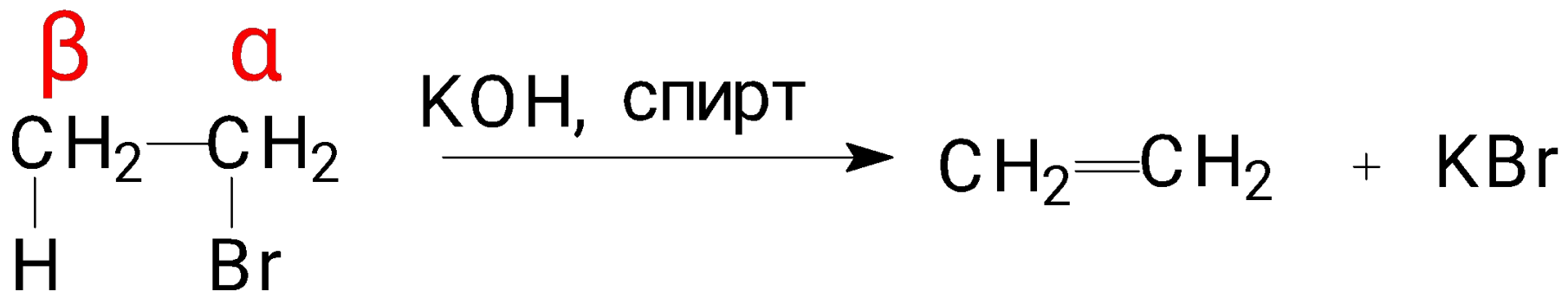
**Ряд активности активированных
арилгалогенидов в зависимости от природы
галогена обращается:**



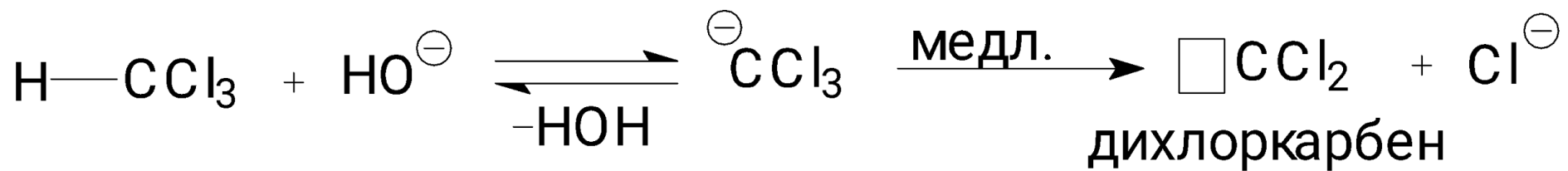
2. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Нуклеофильные реагенты являются также основаниями, способными отщеплять протон, поэтому S_N сопровождается дегидрогалогенированием (элиминированием $HHal$).

1,2- или β -элиминирование:

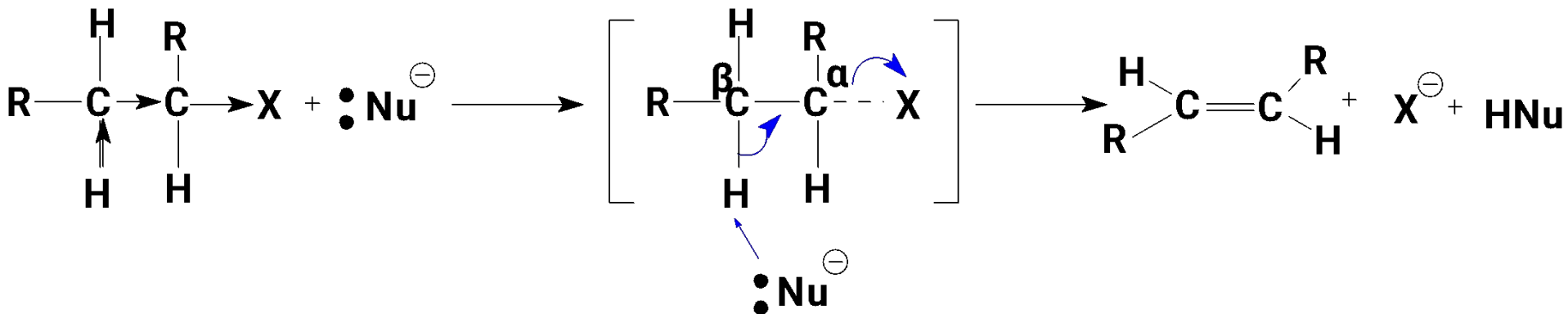


α -элиминирование:

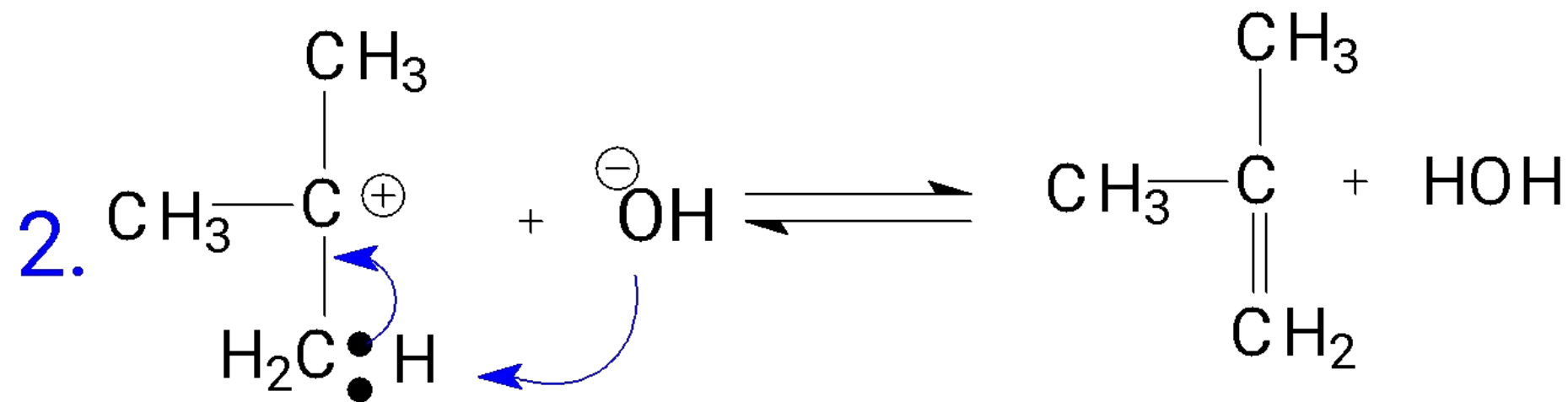


β -Элиминирование может протекать по E1 и E2

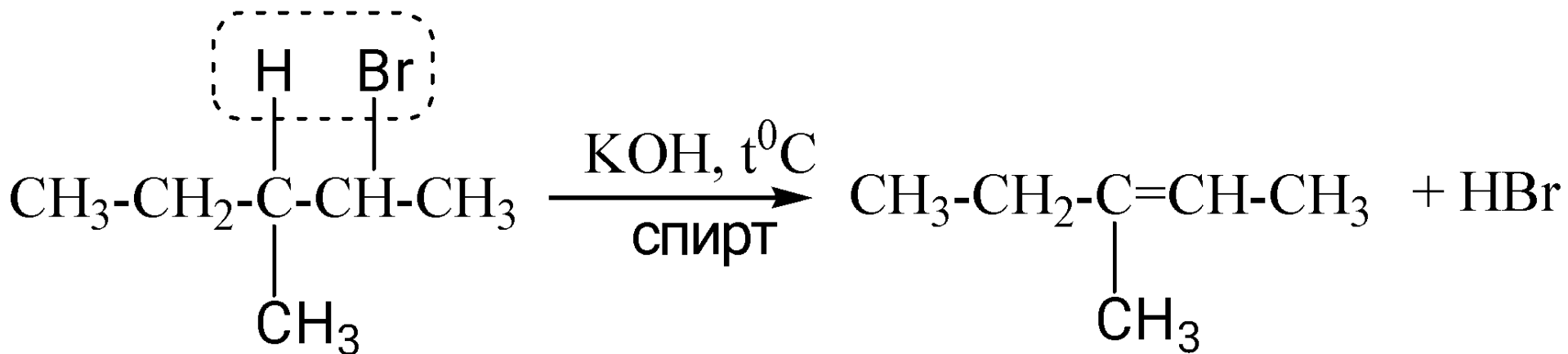
- E2 механизм:



E1 механизм:



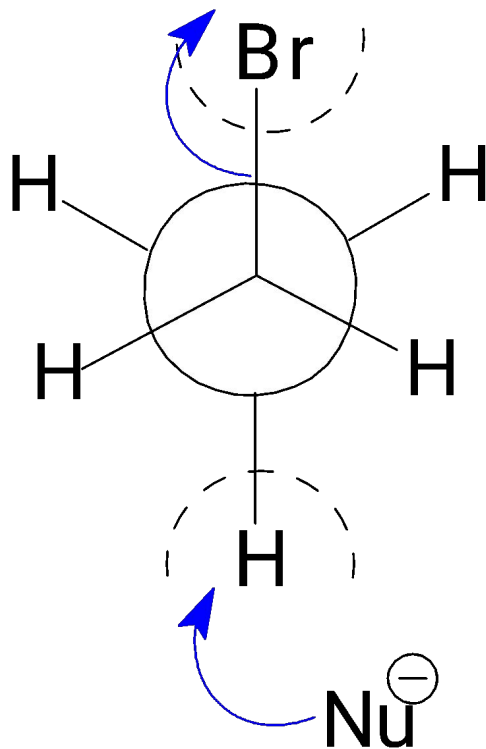
Направление и стереохимия реакций элиминирования.



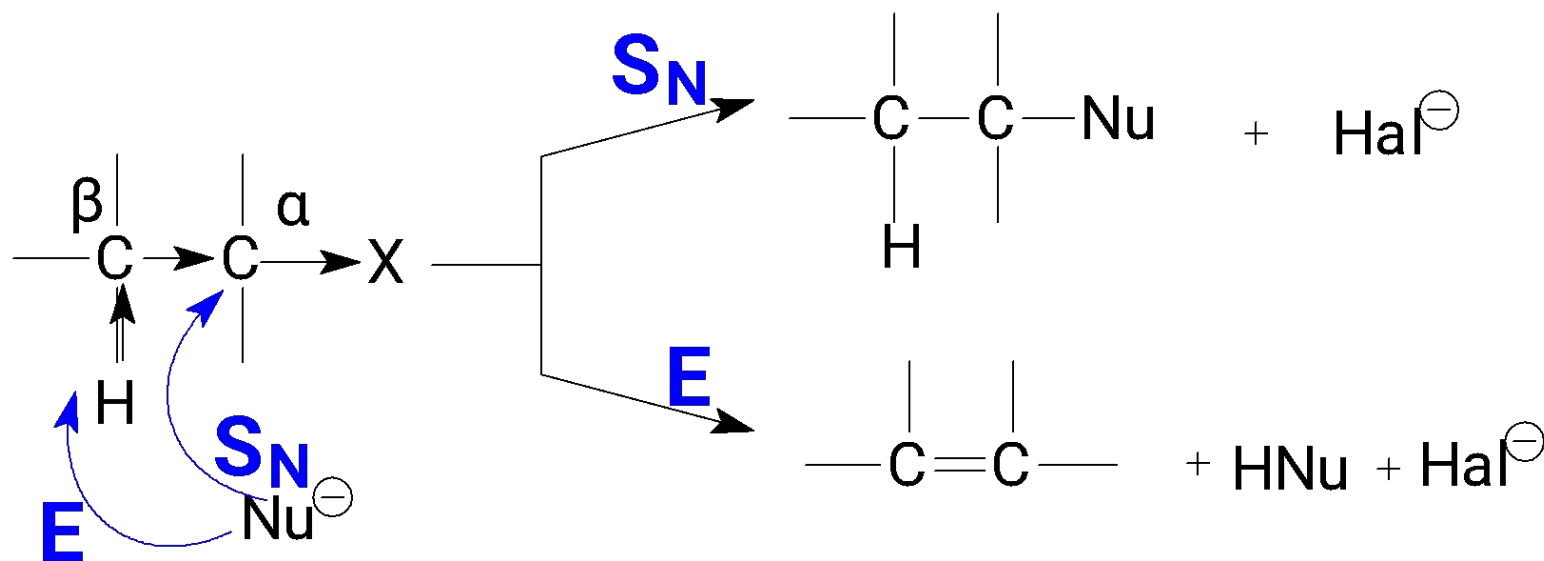
- в соответствии с правилом Зайцева:
- Правило Зайцева не соблюдается при наличии пространственных препятствий в субстрате и использовании объемных реагентов (см. стр. 279-280 Учебник).

Стереохимия элиминирования

- по E2 механизму: транс-элиминирование, т. к. обеспечивает максимальное удаление уходящих атомов.

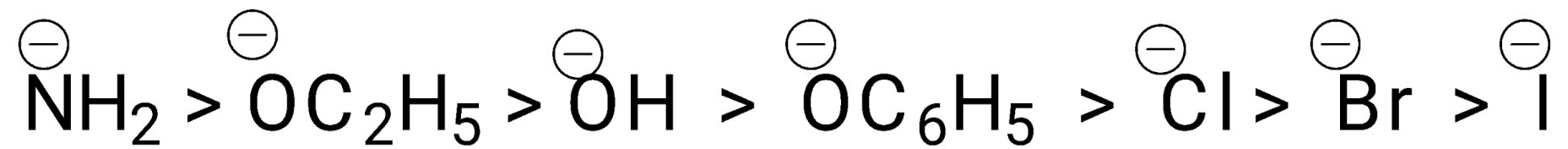


Факторы, влияющие на соотношение реакций замещения и элиминирования.



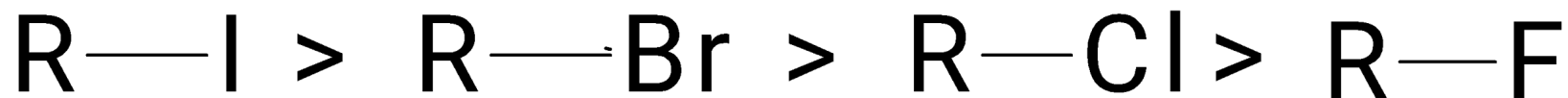
- а) основность реагента;
- б) строение субстрата;
- в) температура реакции.

а) Основность реагента как средство к протону увеличивает вклад E-реакций:



б) строение субстрата

- В зависимости от природ Hal при одинаковом R скорость отщепления изменяется в соответствии с прочностью связи C- Hal:



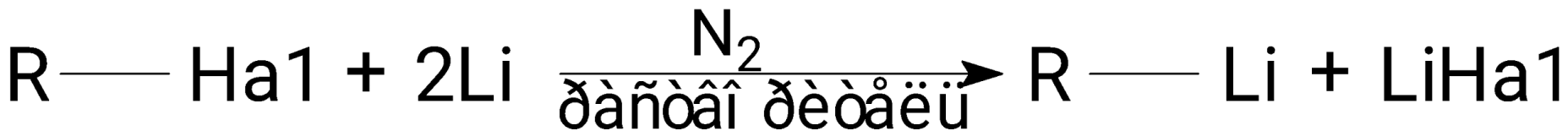
Элиминирование более характерно для третичных и менее для первичных алкилгалогенидов.

в) температура реакции.

- **Повышение температуры увеличивает вклад E-реакций.**

3. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ С МЕТАЛЛАМИ

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



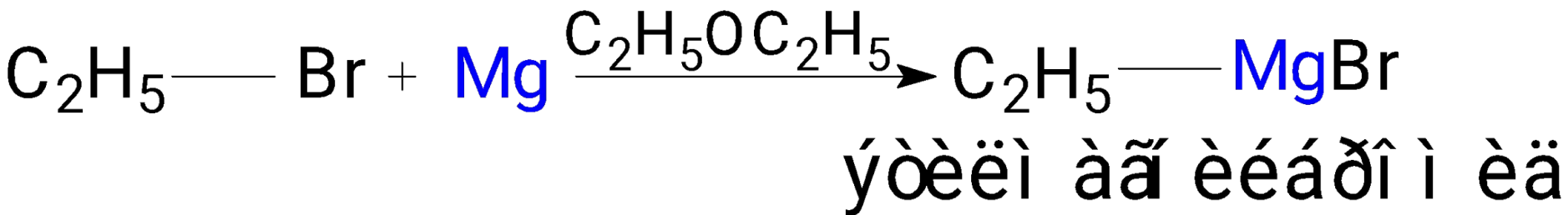
Литийарилы менее реакционноспособны, чем литийалкилы

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 :

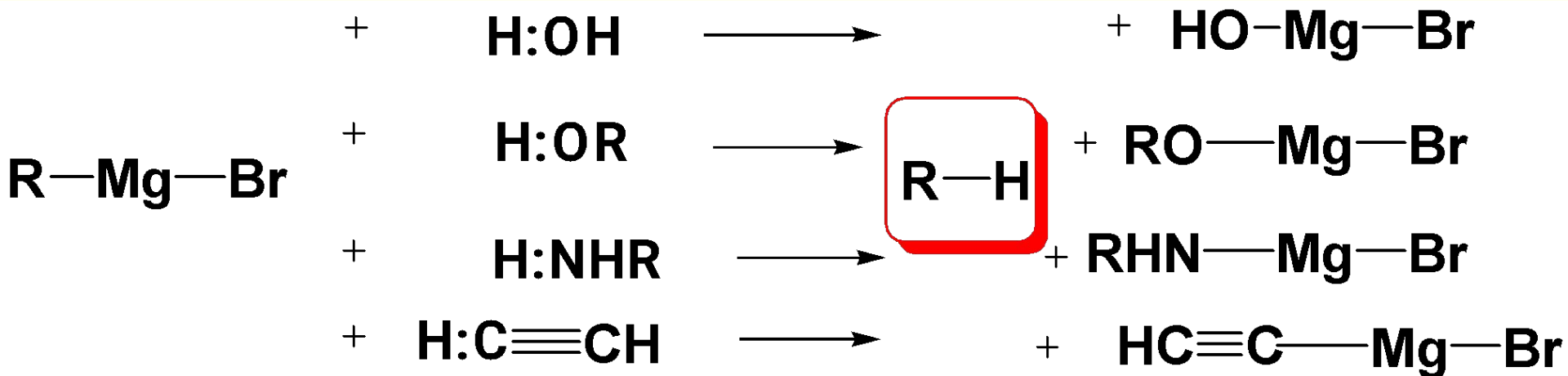
- 1) эфир растворяет RMgX , удаляя его с поверхности металла, что способствует протеканию реакции до конца. Растворение происходит за счёт сольватации эфиром .
- 2) Диэтиловый эфир имеет низкую $T_{\text{кип}}$. ($34,8^\circ\text{C}$) и «подушка» паров над раствором защищает RMgX от окисления O_2 воздуха.

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

Реакции магнийорганических соединений.

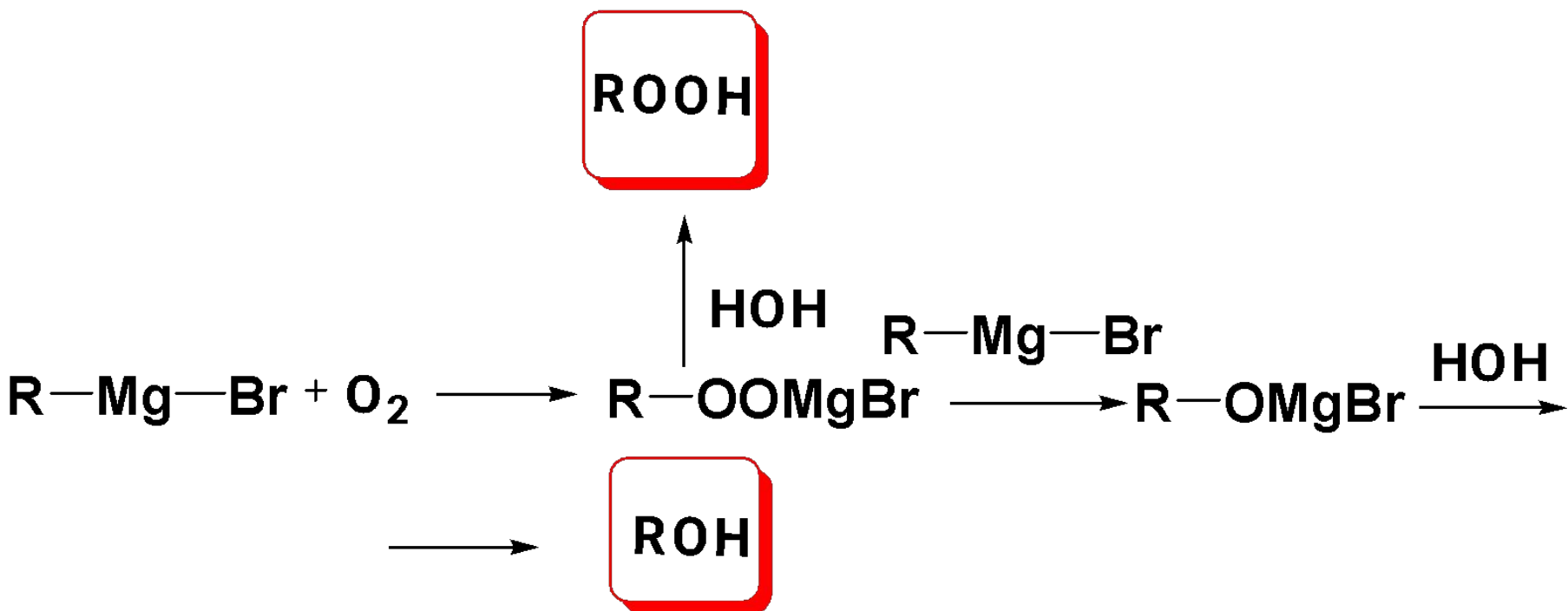
- В реактивах Гриньяра связь достаточно полярна, что определяет карбанионный характер атома углерода, и позволяет рассматривать их как нуклеофильные реагенты.
- 1). Взаимодействие с соединениями, имеющими подвижный атом водорода.

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.

