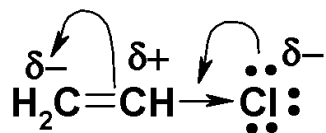


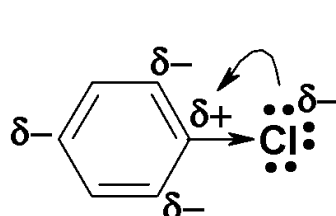
Галогеналкены. Галогенарены.

Реакционная способность галогенов со связью $C_{sp^2}-Hal$



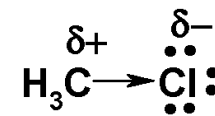
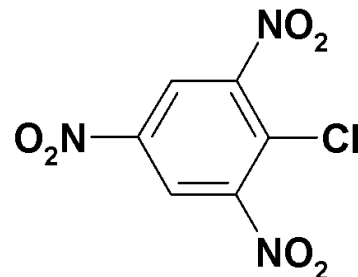
$-I, +M$

$E=416$ кДж/моль



$-I, +M$

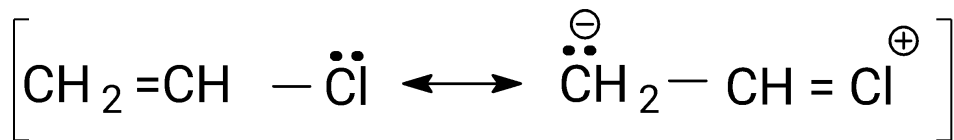
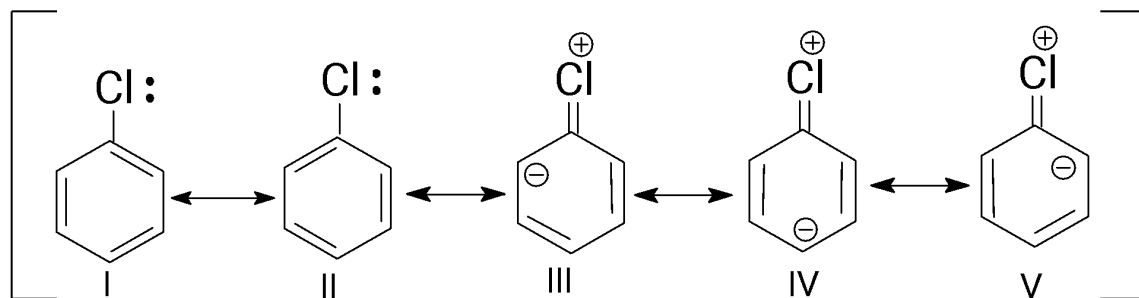
$E=344$ кДж/моль



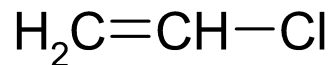
$-I$

$E=293$ кДж/моль

Активность в реакциях S_NAr возрастает



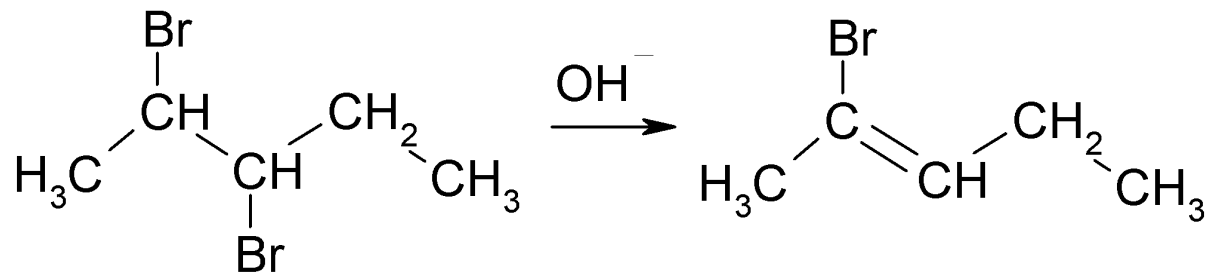
Галогеналкены



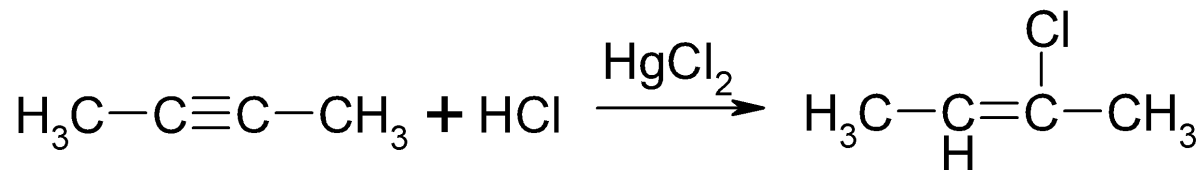
хлорэтен,
хлорвинил

Методы синтеза галогеналкенов

Дегидрогалогенирование vicinalных дигалогеналканов

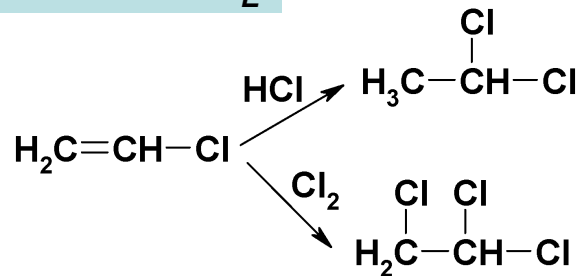


Присоединение галогенводородов к алкинам



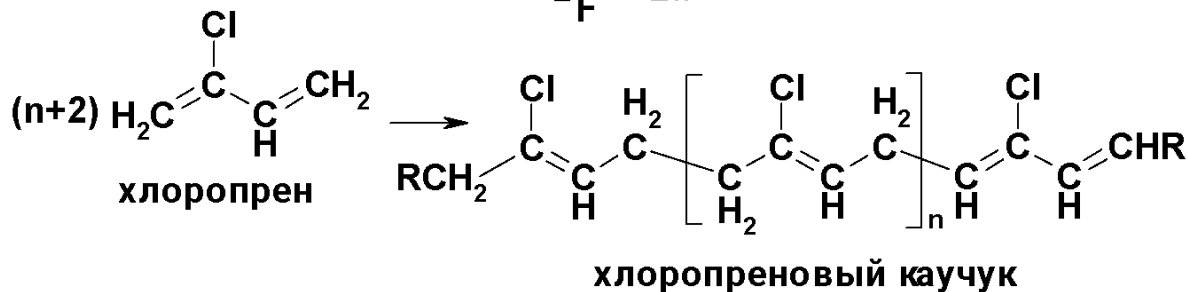
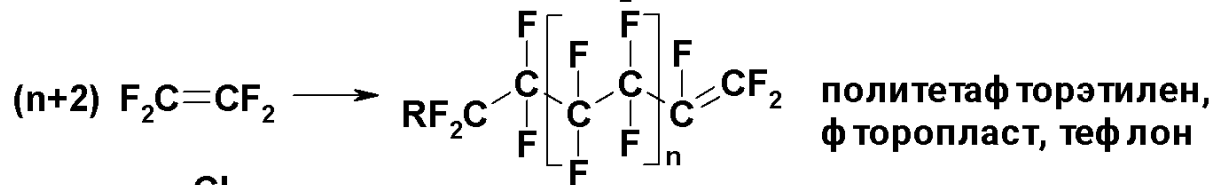
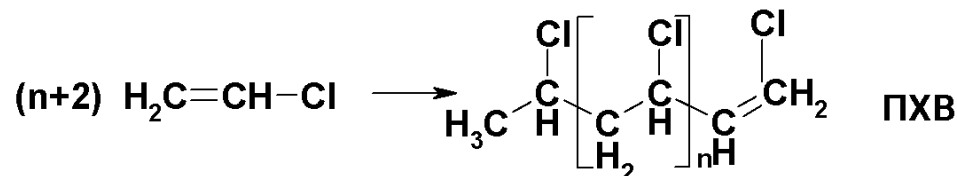
Химические свойства

Реакции Ad_E

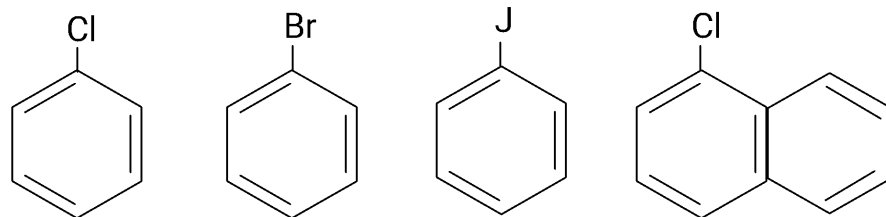


Скорость реакции ниже, чем для алкенов.
Почему?

Полимеризация

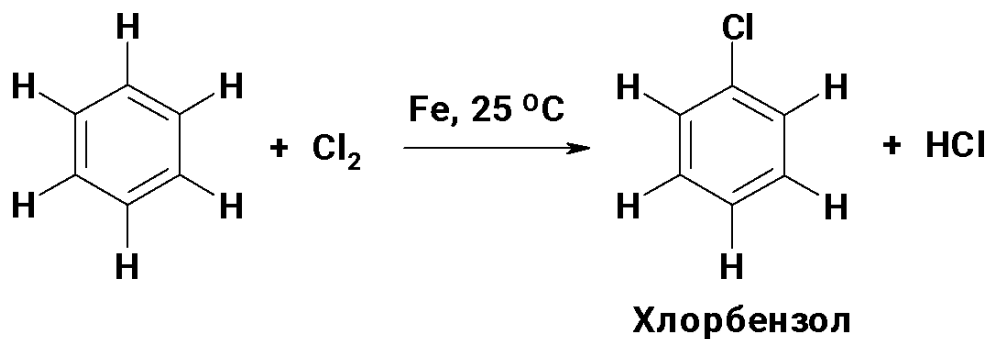


ГАЛОГЕНАРЕНЫ

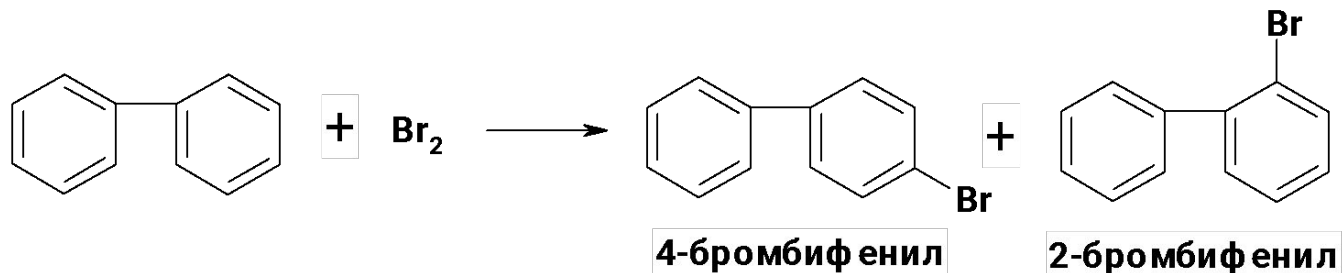


Методы синтеза галогенаренов

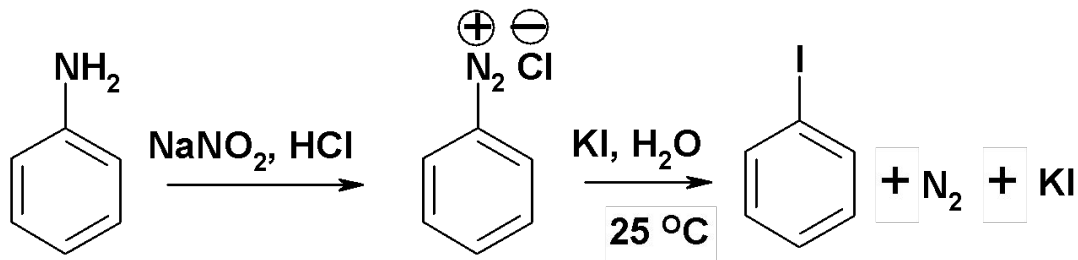
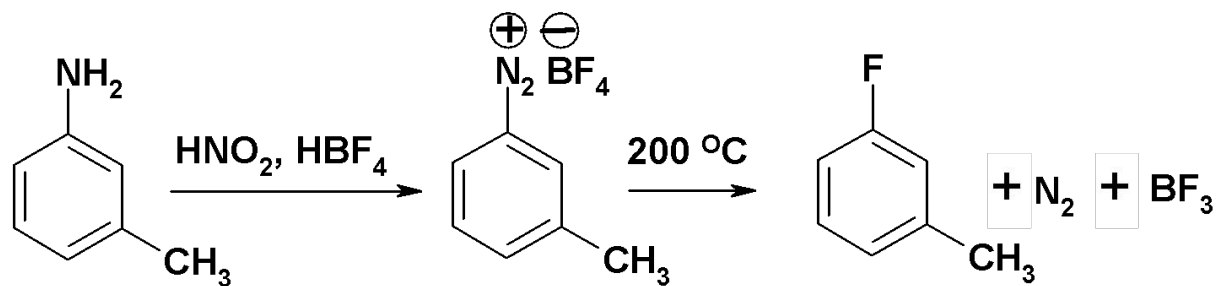
Хлорирование и бромирование аренов. Реакции S_EAr



Галогенирующие
реагенты: Cl_2 , Br_2
Катализаторы: кислоты
Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3)

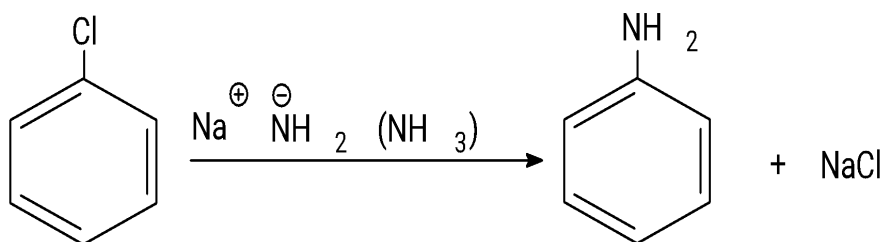


Получение фтор-, иодбензола через соли диазония



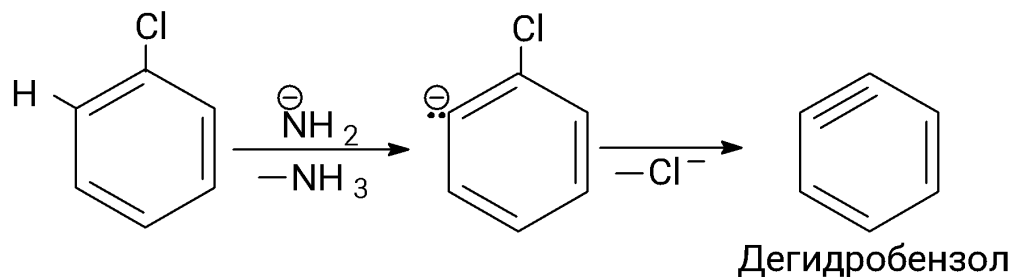
Химические свойства

Нуклеофильное замещение, протекающее через стадию образования дегидробензола. Отщепление – присоединение. Ариновый механизм.

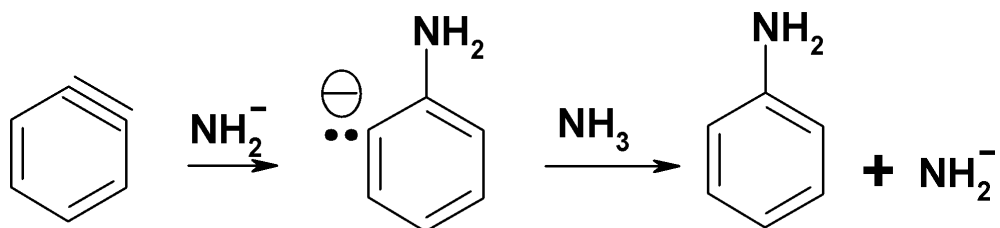


Механизм реакции

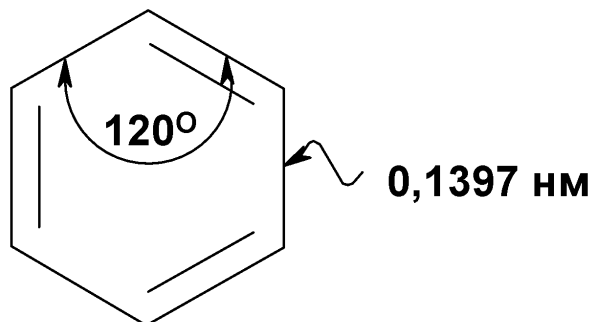
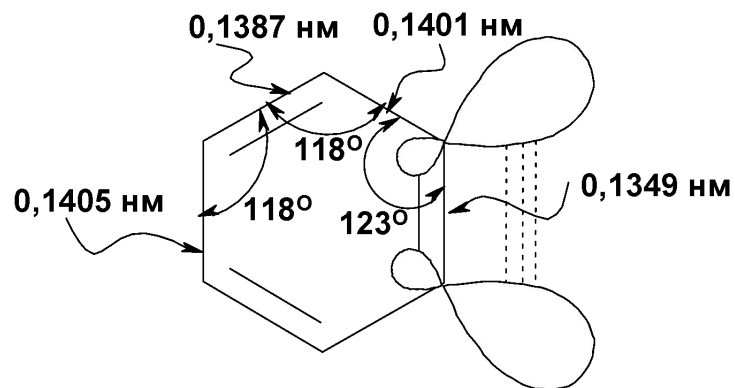
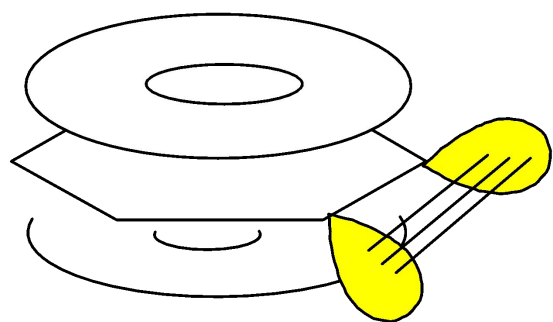
Первая стадия - отщепление хлороводорода с образованием дегидробензола.

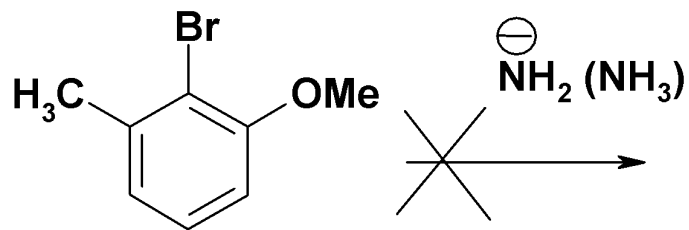
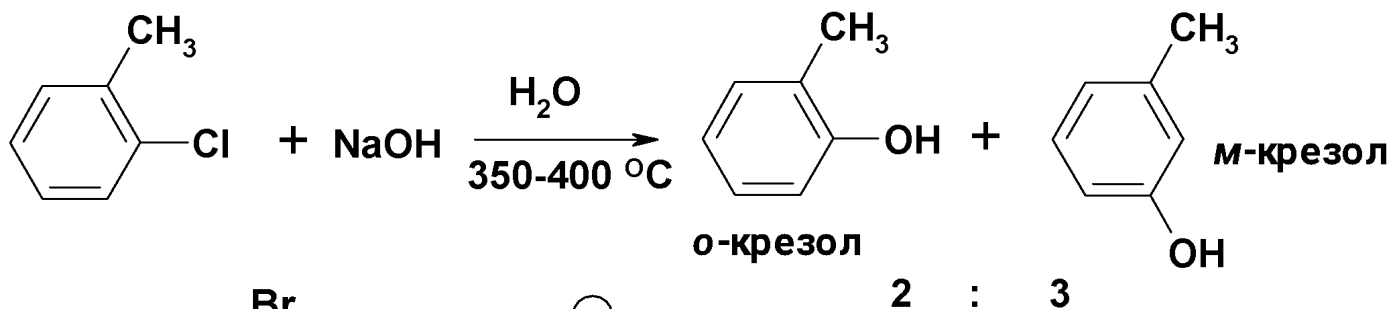
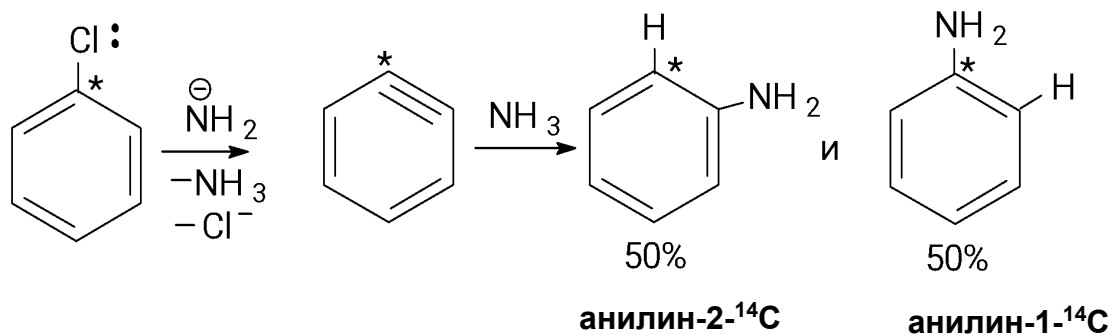


Вторая стадия - присоединение аммиака к дегидробензолу.

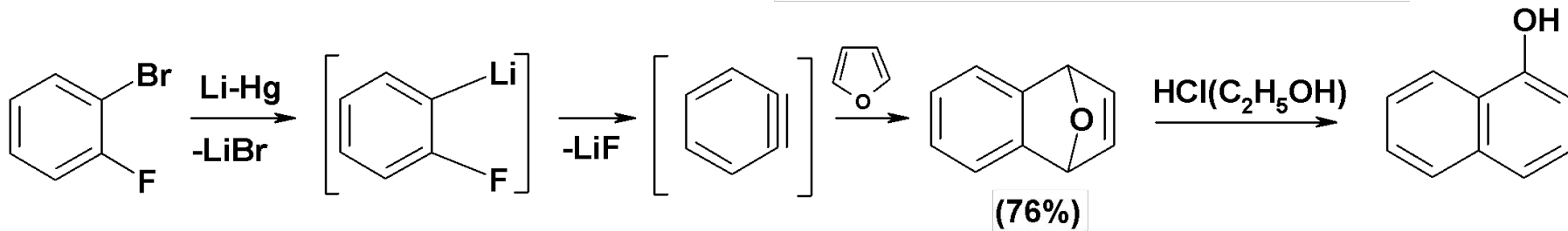


Строение дегидробензола



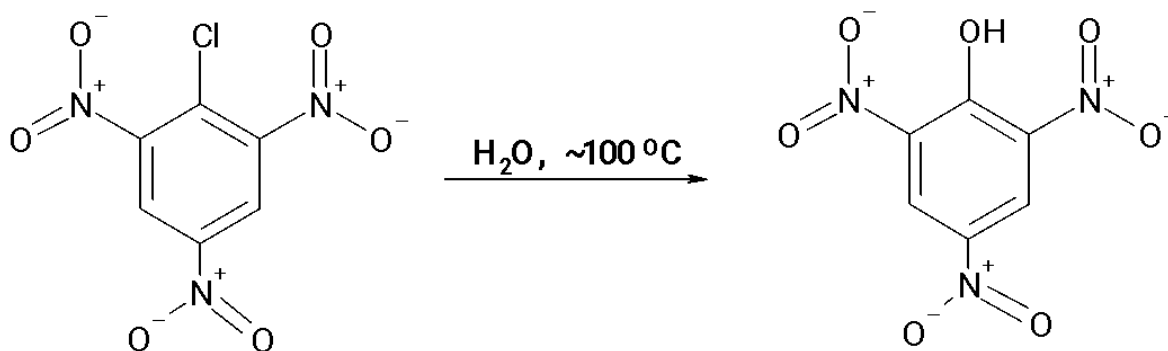
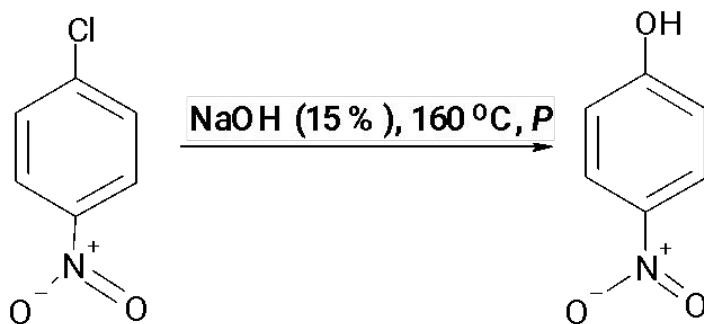
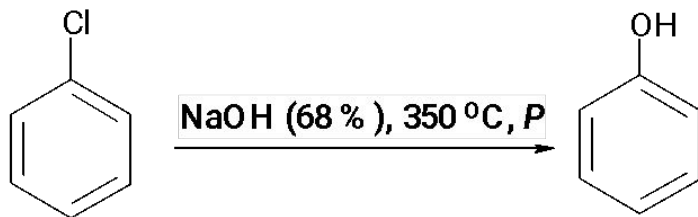


реакция не идет по ариновому, механизму т.к. отсутствуют атомы водорода в о-положениях к брому



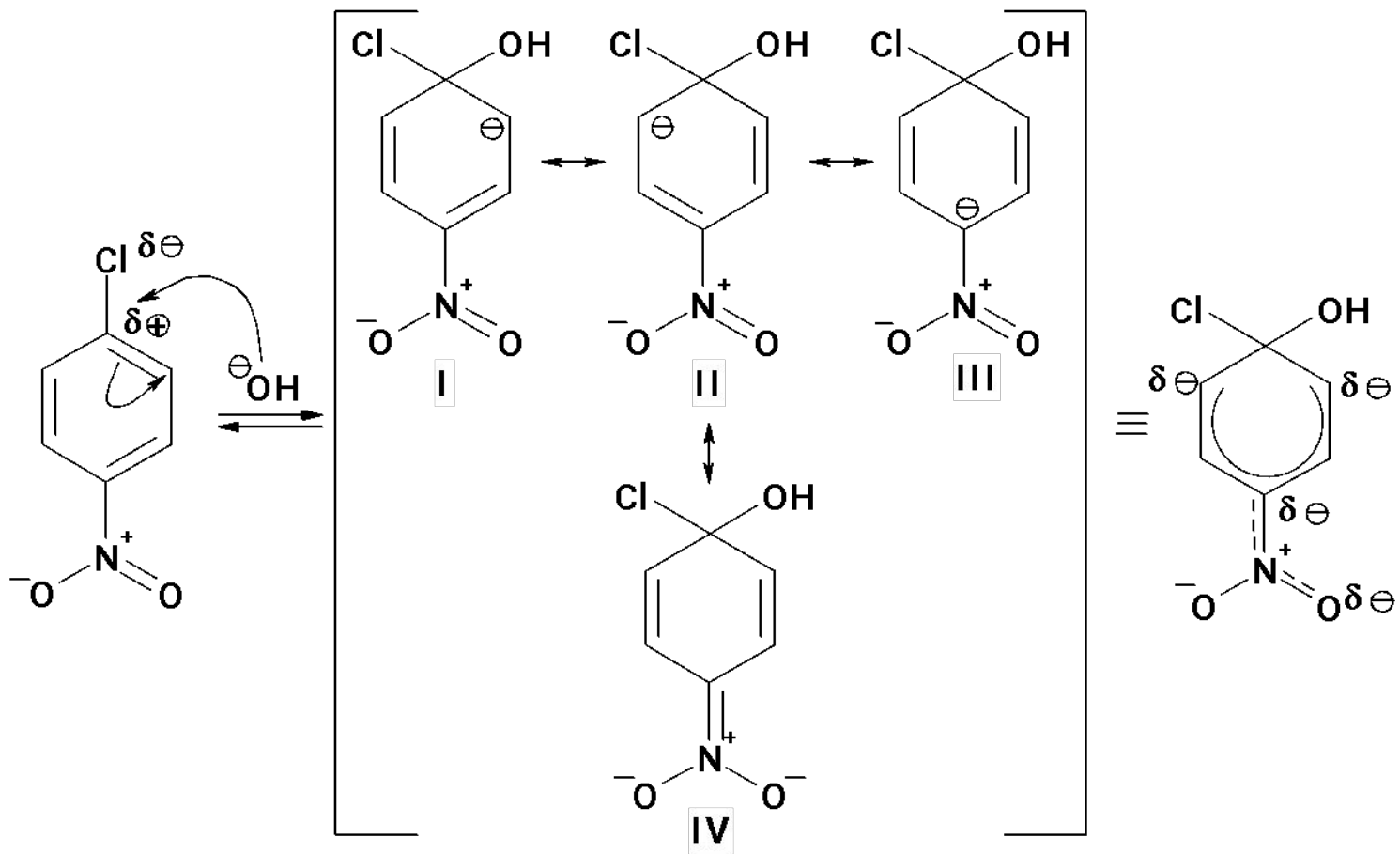
11-оксатрицикло[6.2.1.0^{2,7}]ундеак-2,4,6,9-тетраен

Бимолекулярное нуклеофильное замещение путем присоединения - отщепления S_N2Ar



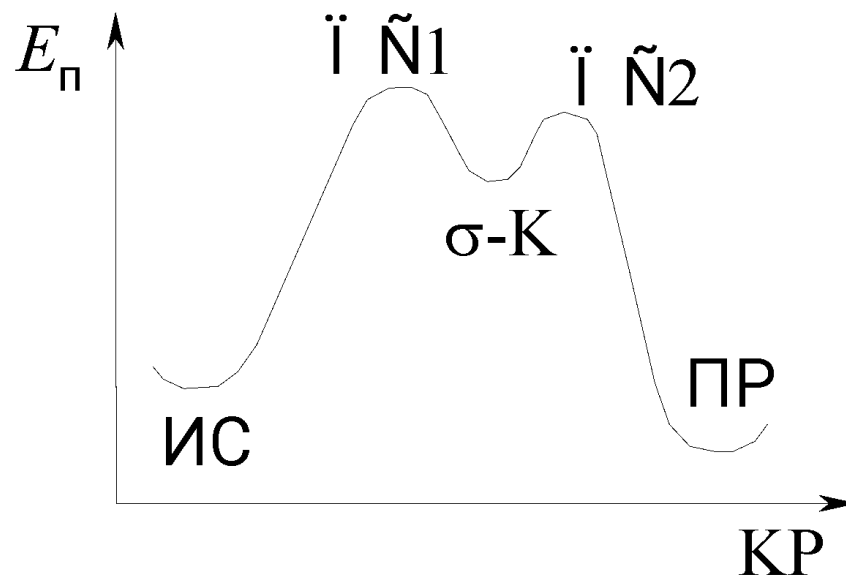
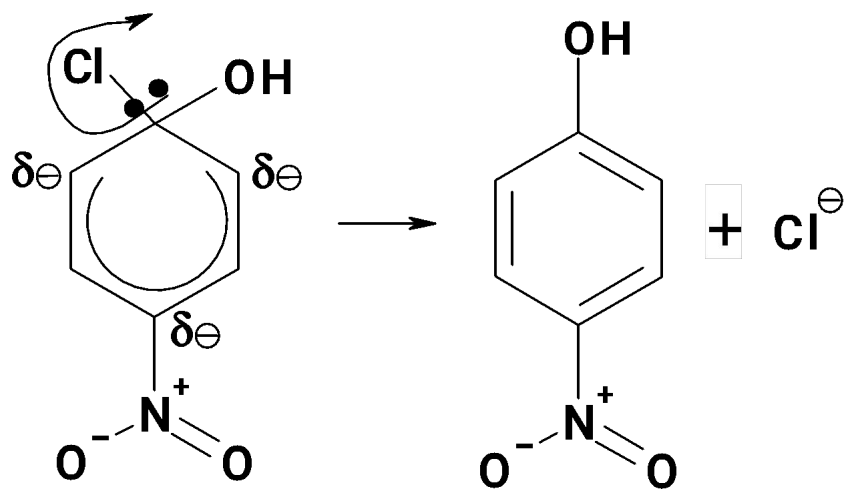
Механизм S_N2Ar

Первая стадия (присоединение) – медленная



Анионный σ -комплекс
(комплекс Мейзенгеймера)

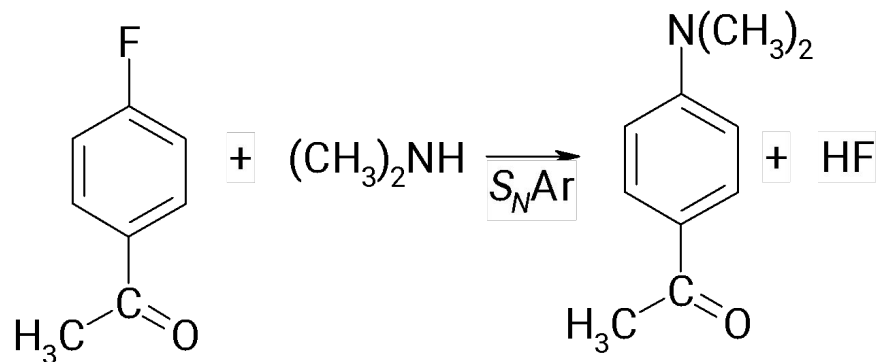
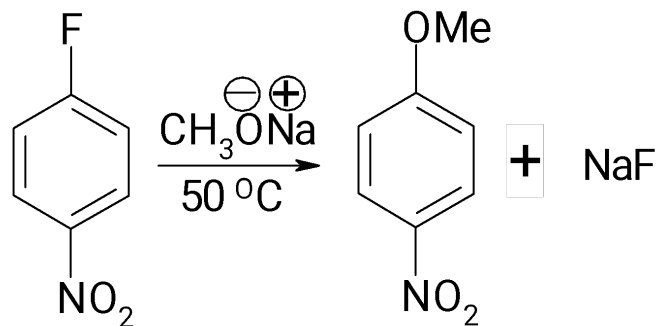
Вторая стадия (отщепление) - быстрая



Энергетическая диаграмма реакции S_N2Ar

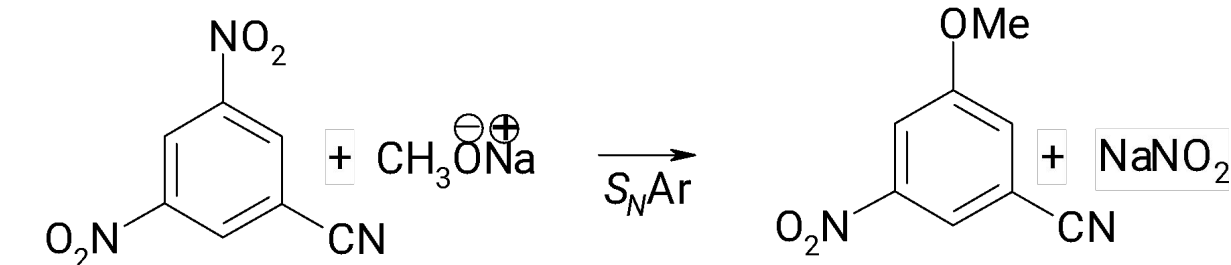
Реакционная способность галогенов.

F (312) >> Cl (1) > Br (0,74) > I (0,36)



4-Фторацетофенон

4-Диметиламиноацетофенон

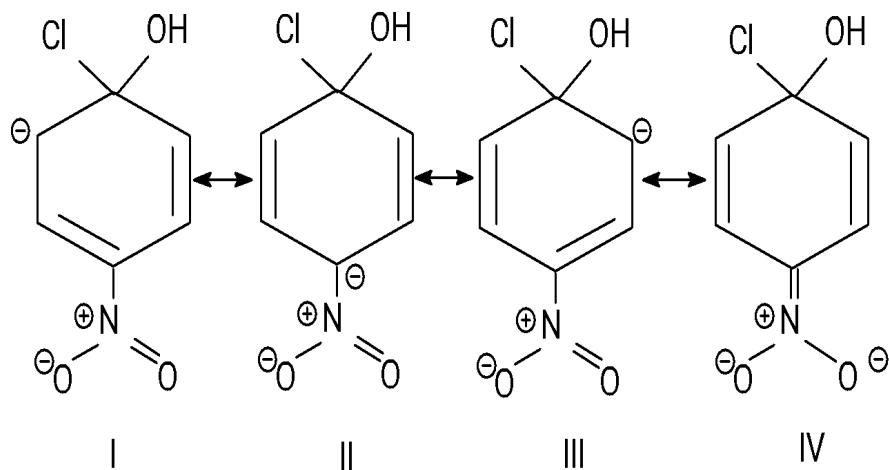


3,5-Динитробензонитрил

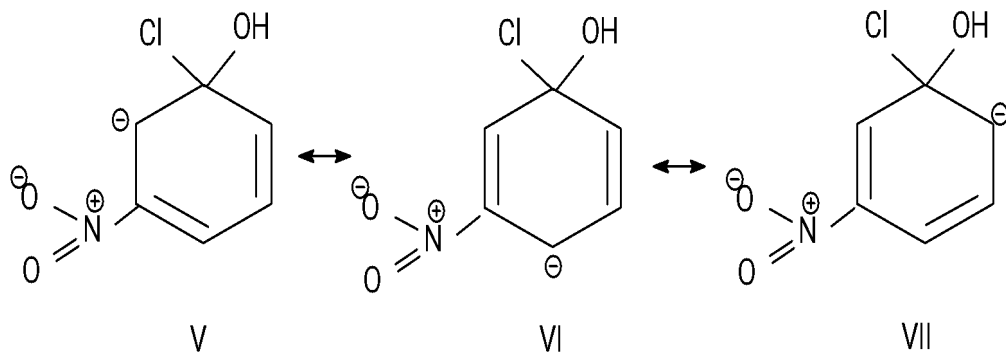
3-Метокси-5-нитробензонитрил

	Длина связи, нм	Прочность связи, кДж/моль
F	0,1381	435
Cl	0,1767	293
Br	0,1940	238
I	0,2140	180

Ориентация при нуклеофильном замещении в ароматическом кольце

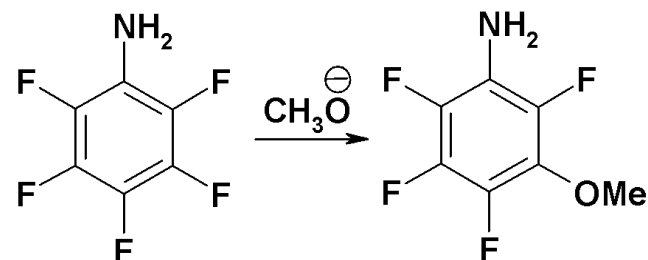
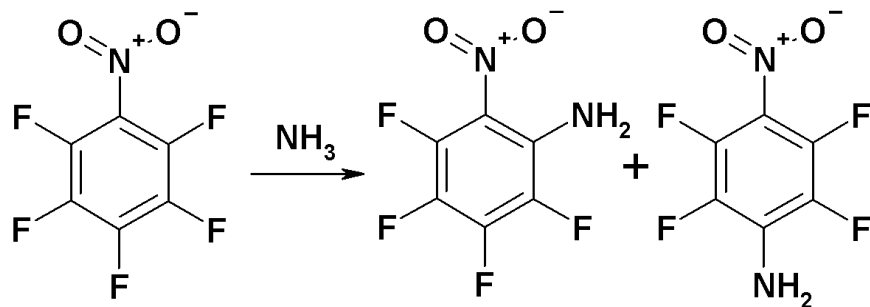


пара-σ-комплекс

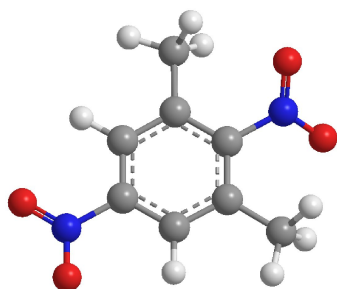
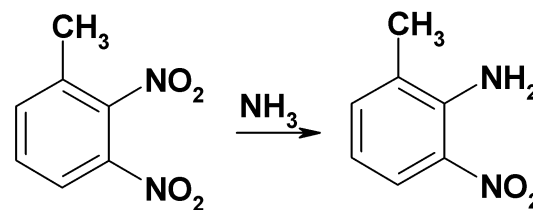
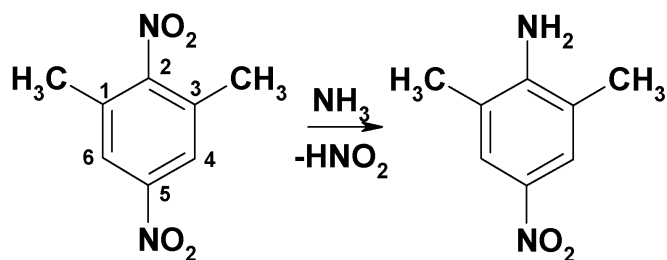


мета-σ-комплекс

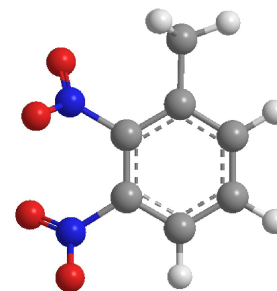
Электронные факторы



Стерические факторы



Одна из NO_2 групп выведена из плоскости ароматического кольца, не участвует в сопряжении, не стабилизирует комплекс Мейзенгеймера

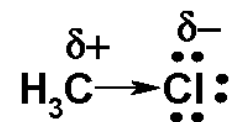
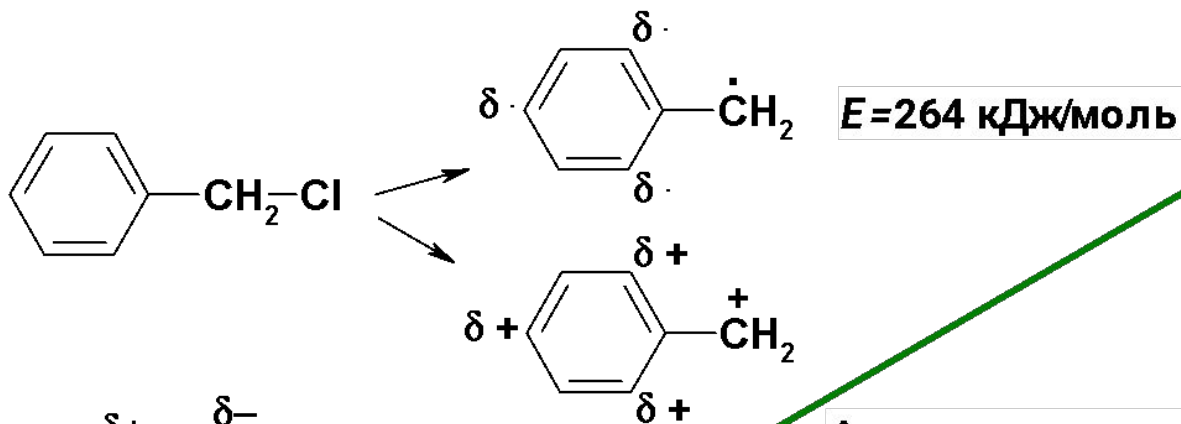
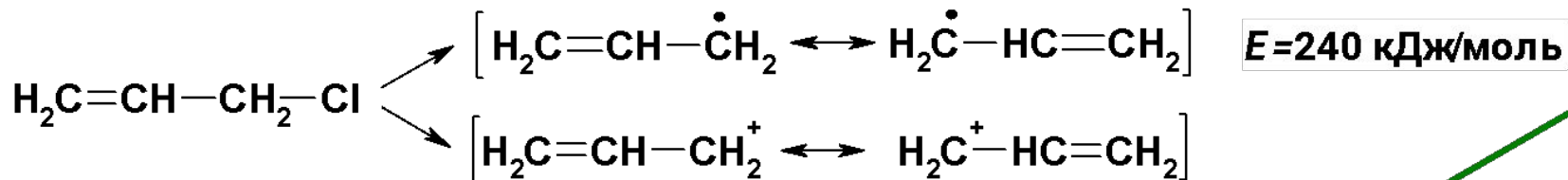


Электрофильное ароматическое замещение $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$

Галогены дезактивирующие *o*-, *p*-ориентанты

Галогеналкены и галогенарены $C_{sp^2}-C_{sp^3}-Hal$

Реакционная способность галогенуглеводородов со связью $C_{sp^2}-C_{sp^3}-Hal$

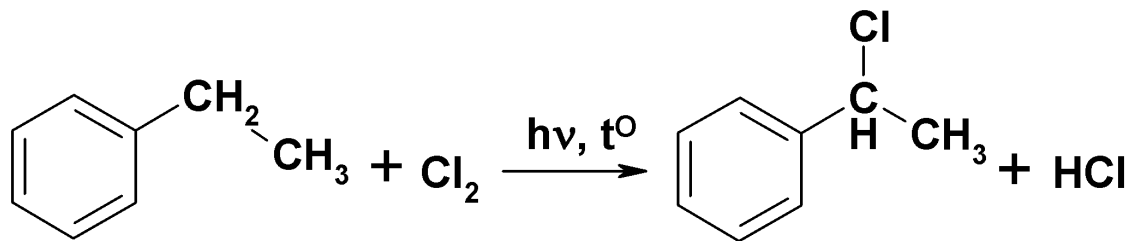
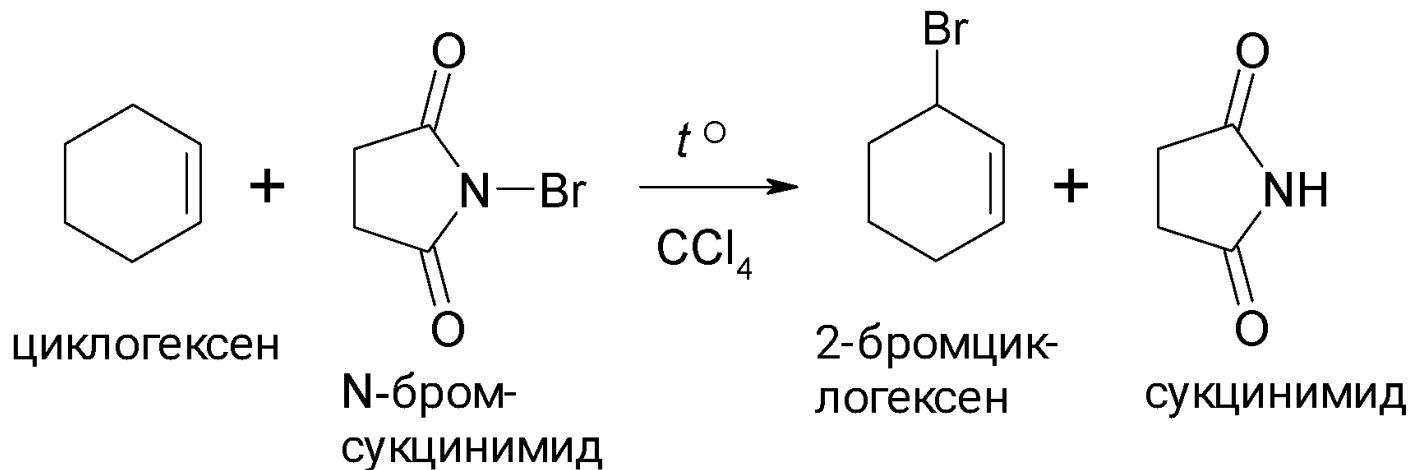
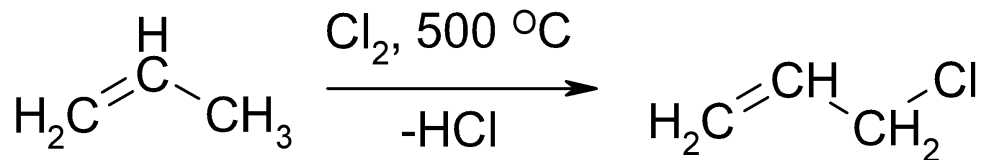


-I
E=293 кДж/моль

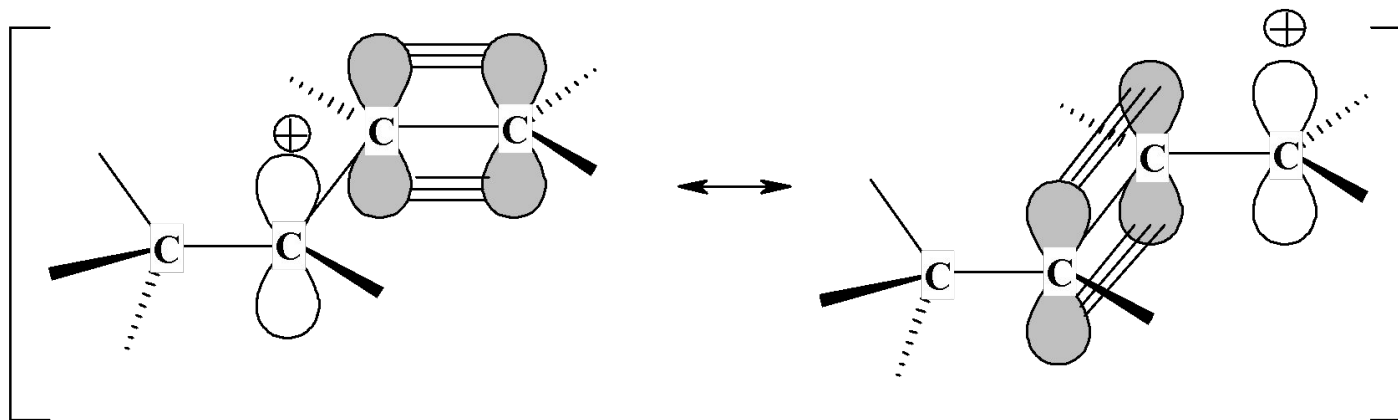
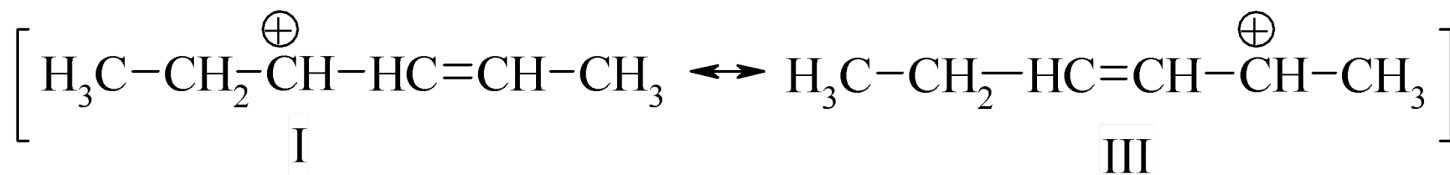
Активность в реакциях S_N и S_R убывает

Методы синтеза

Аллильное галогенирование (S_R).

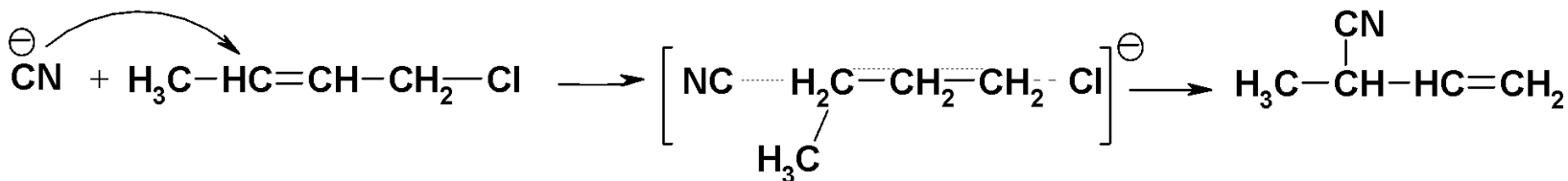
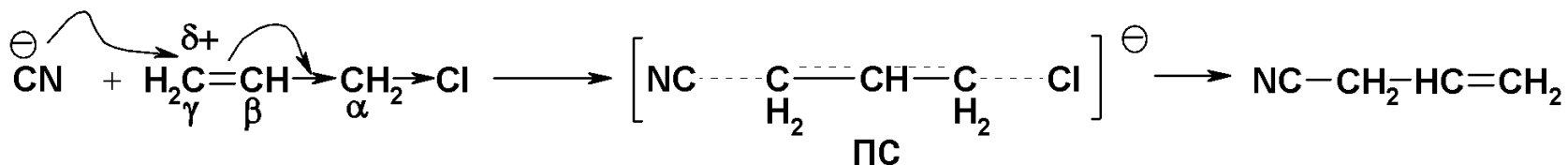


Химические свойства

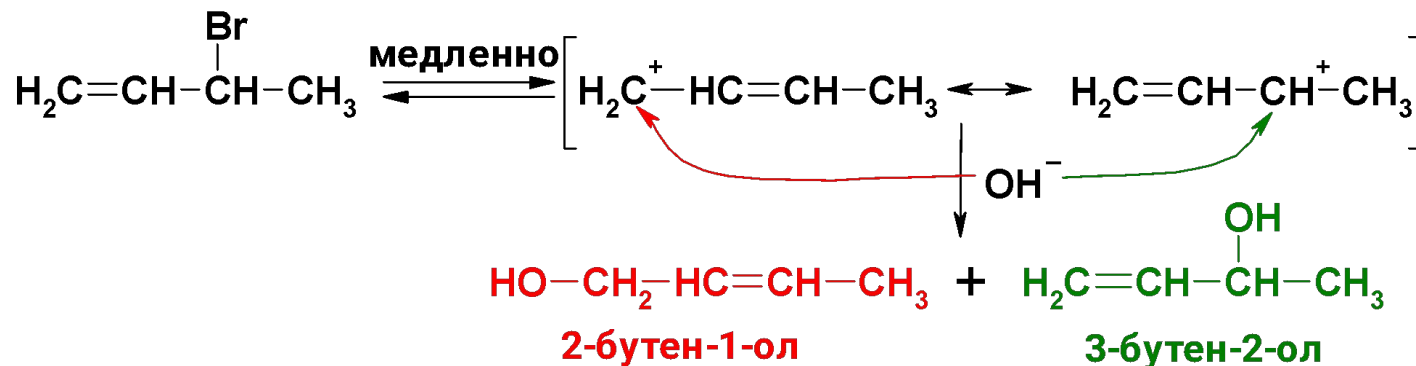


Реакции S_N . Аллильная перегруппировка.

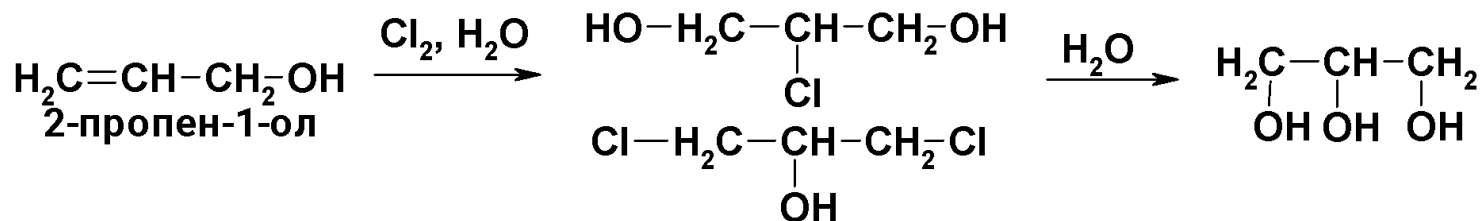
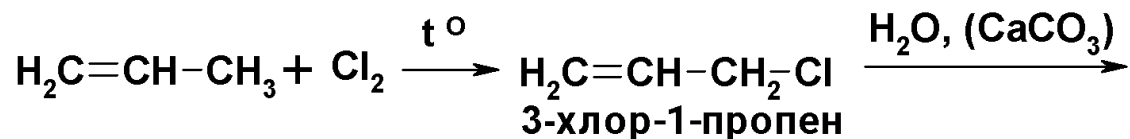
Механизм S_N2



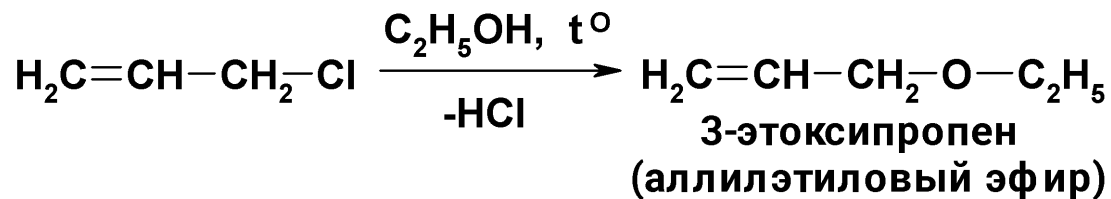
Механизм S_N1



Синтез глицерина.



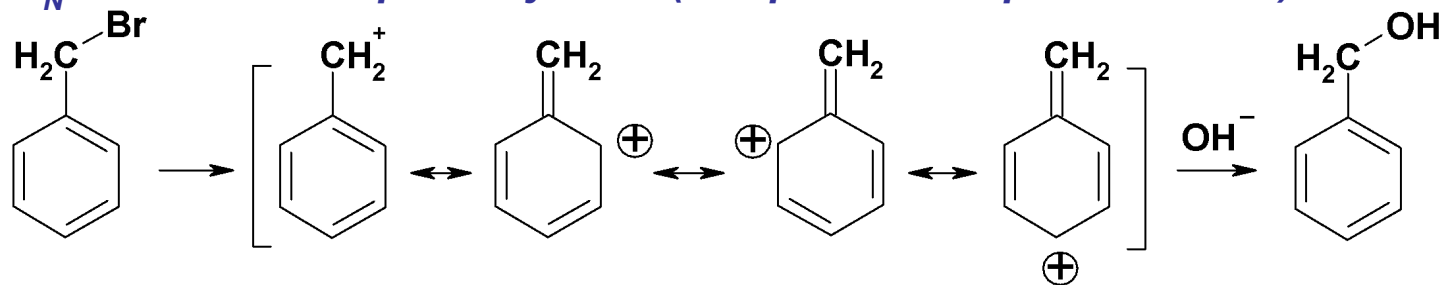
Замещение аллильного галогена на алкокси-группу (S_N).



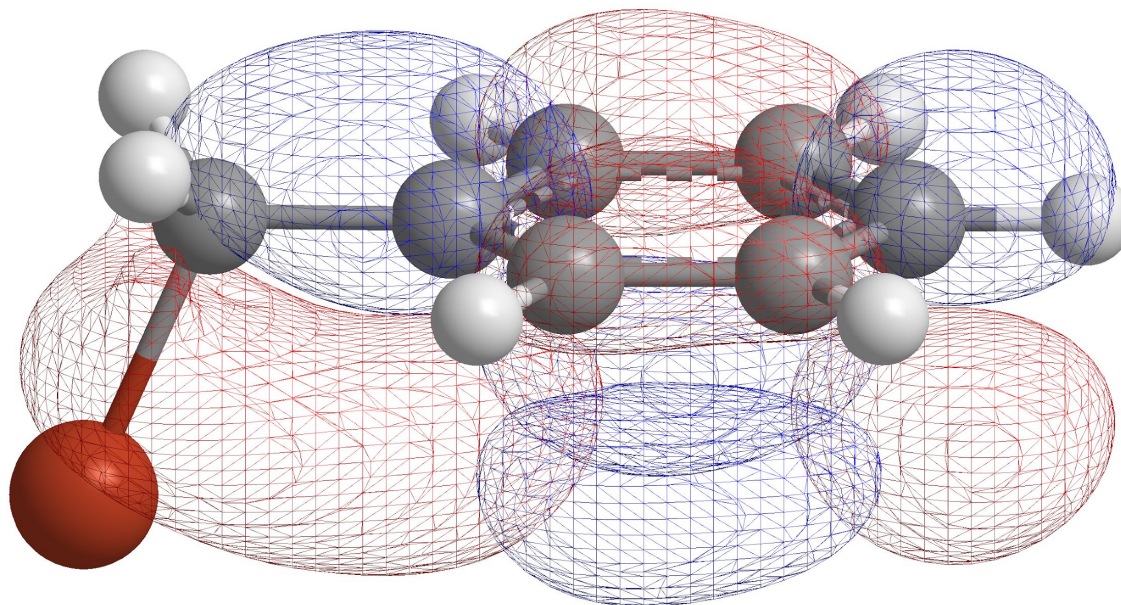
Подвижность аллильного галогена позволяет проводить замещение с использованием нейтрального нуклеофила

Бензилгалогениды вступают в реакцию S_N1 .

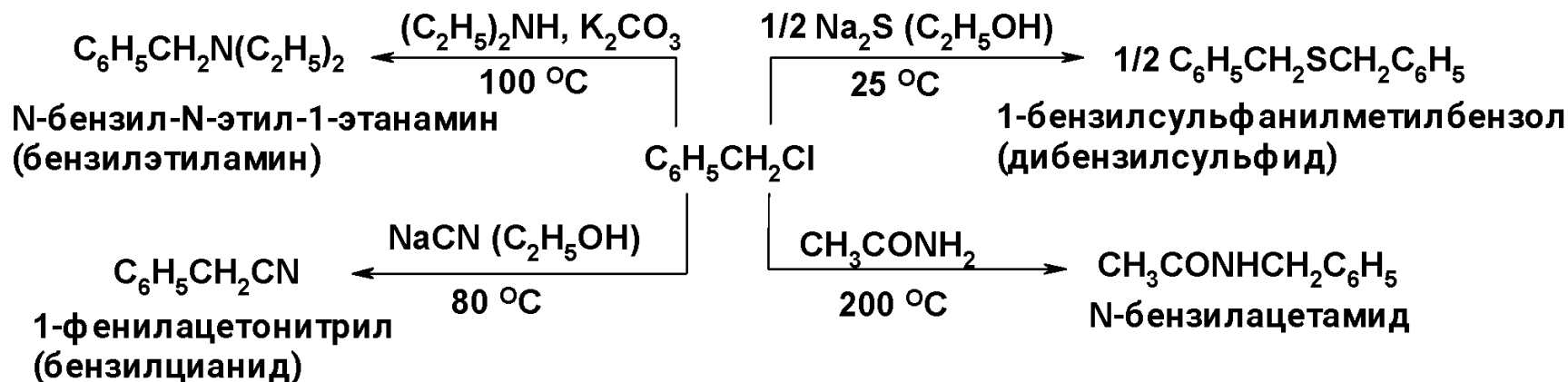
S_N2 механизм не реализуется (стерические препятствия).



НВМО бромистого бензила



Примеры реакций алкилирования бензилхлоридом (S_N).



Бензилгалогениды – лакриматоры.

