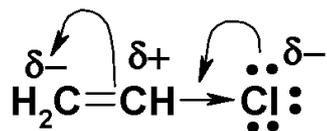


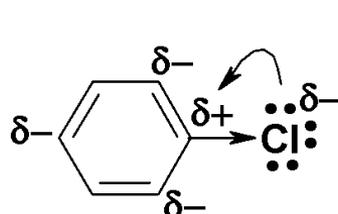
# Галогеналкены. Галогенарены.

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



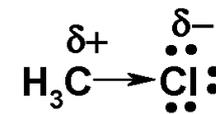
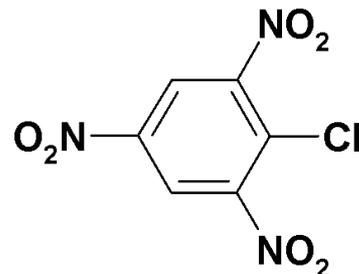
$-I, +M$

$E=416$  кДж/моль



$-I, +M$

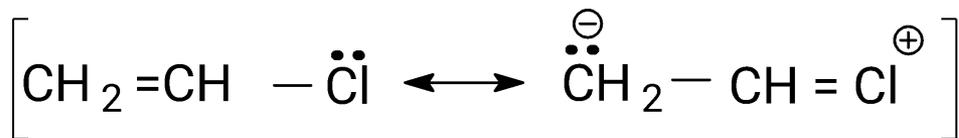
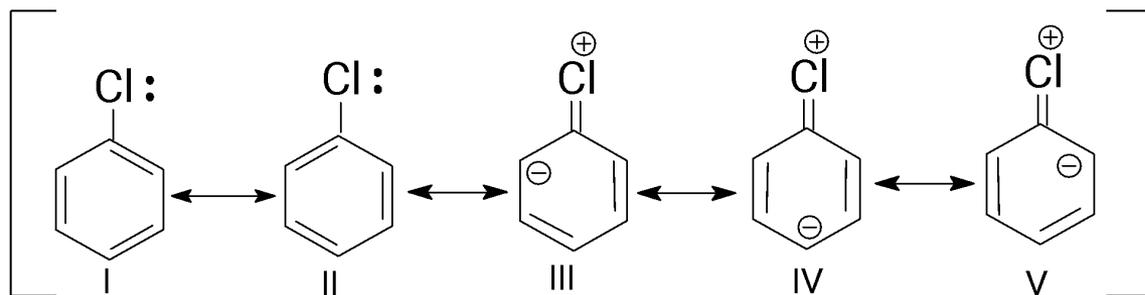
$E=344$  кДж/моль



$-I$

$E=293$  кДж/моль

Активность в реакциях  $S_NAr$  возрастает



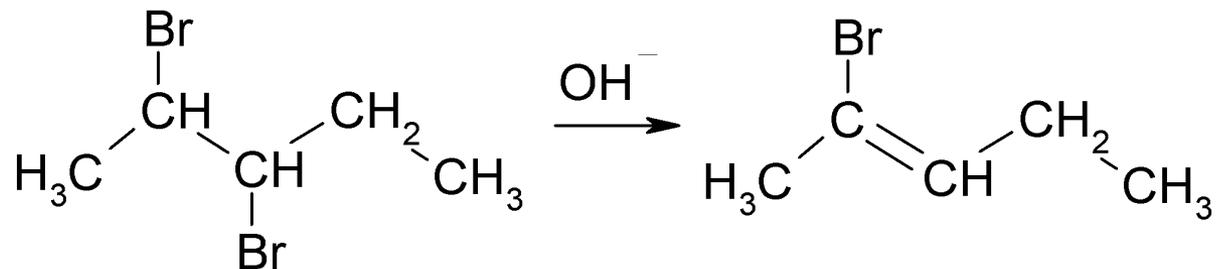
## Галогеналкены



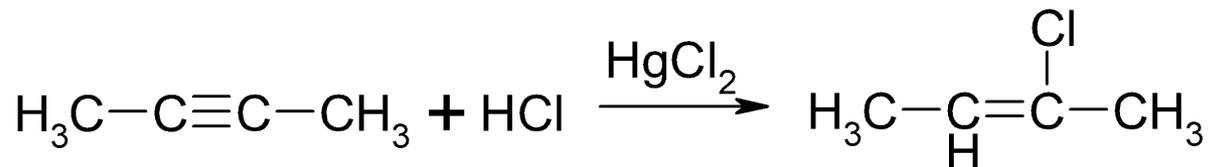
хлорэтен,  
хлорвинил

## Методы синтеза галогеналкенов

### Дегидрогалогенирование vicinalных дигалогеналканов

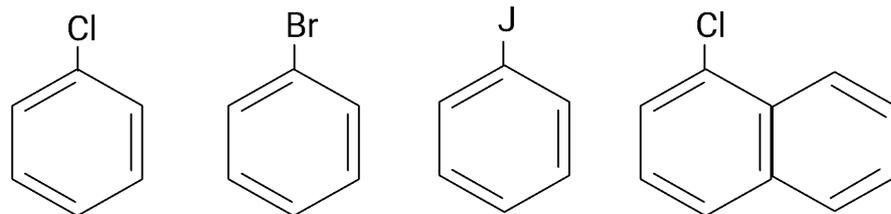


### Присоединение галогенводородов к алкинам



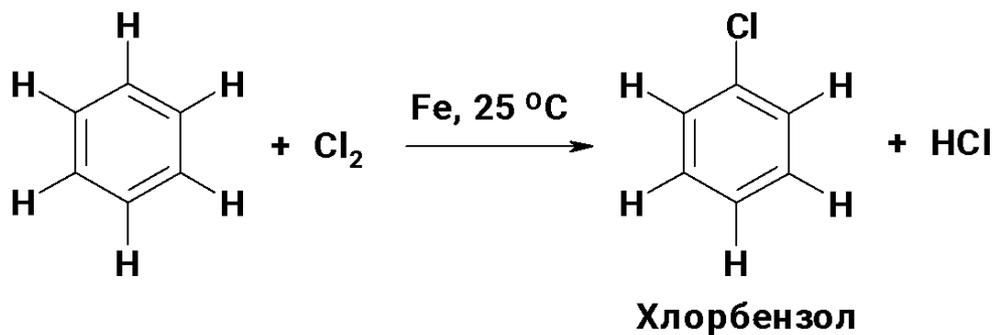


# ГАЛОГЕНАРЕНЫ

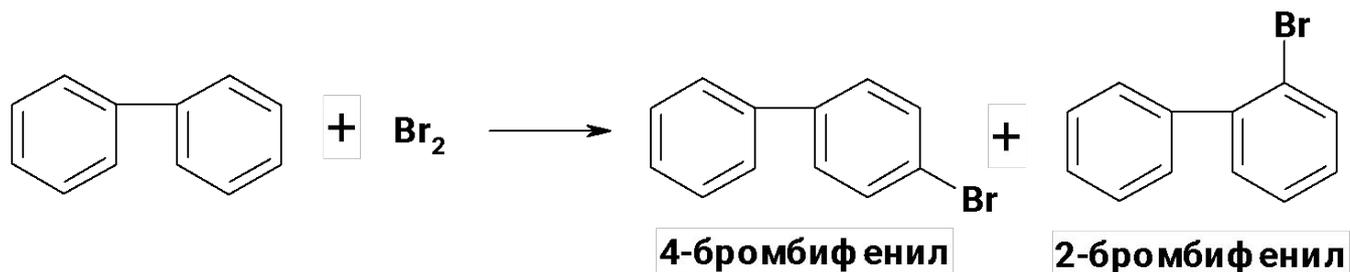


## Методы синтеза галогенаренов

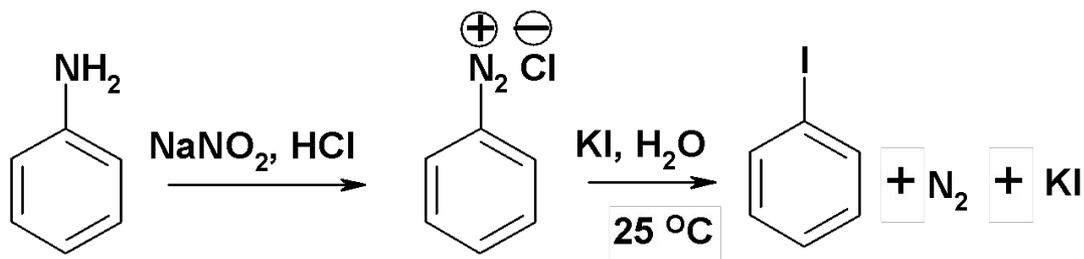
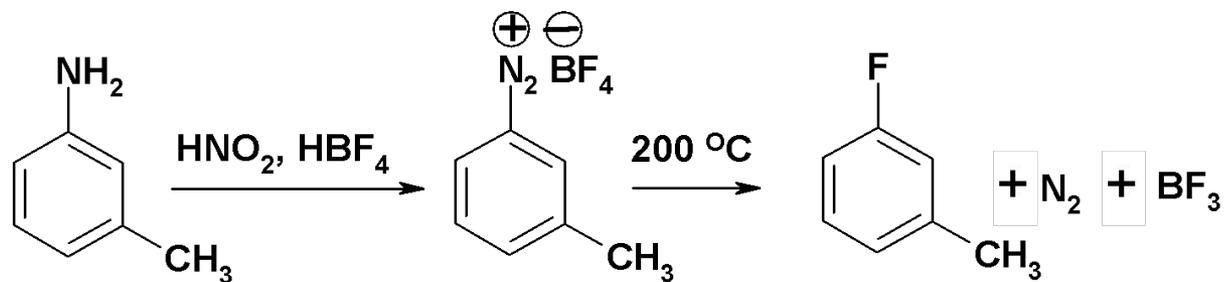
### Хлорирование и бромирование аренов. Реакции $S_EAr$



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

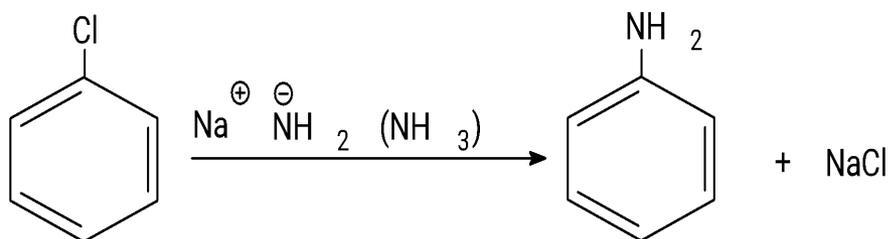


## Получение фтор-, иодбензола через соли диазония



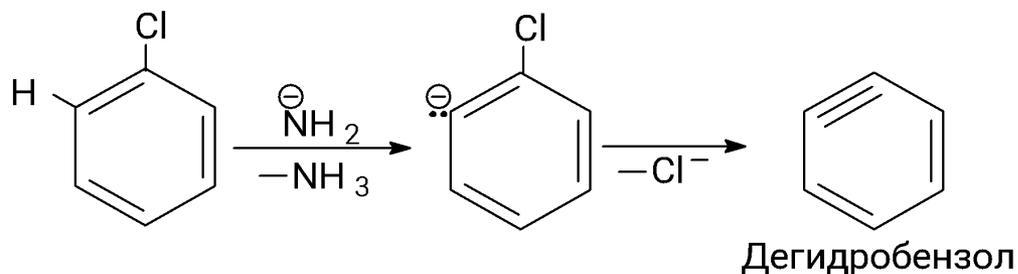
## Химические свойства

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

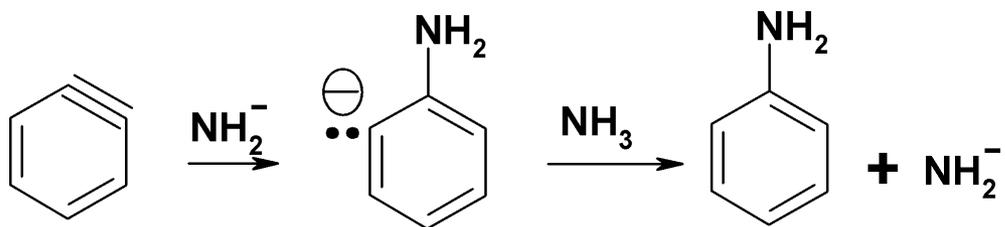


## Механизм реакции

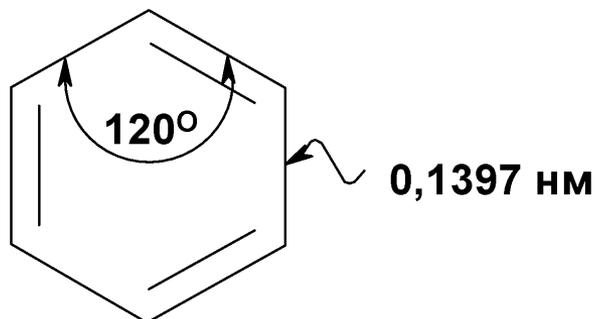
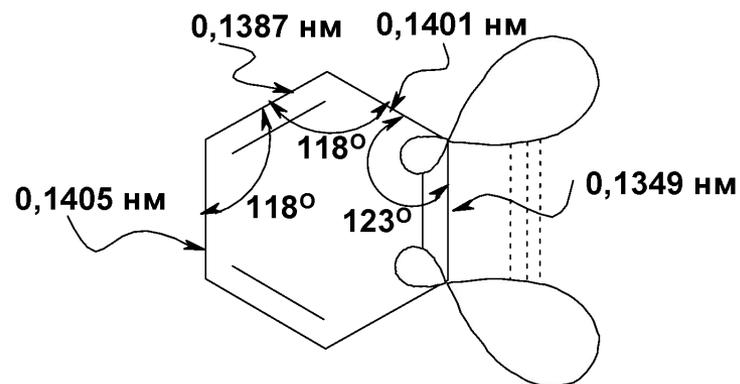
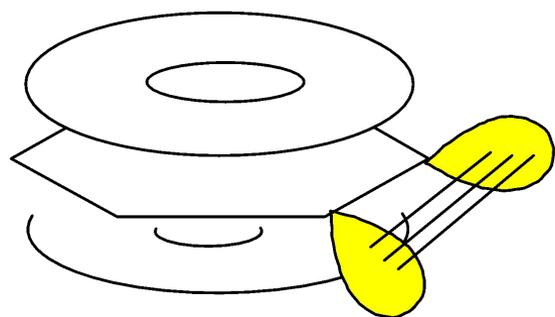
*Первая стадия* - отщепление хлороводорода с образованием дегидробензола.

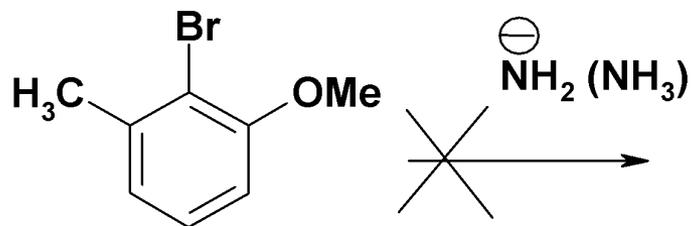
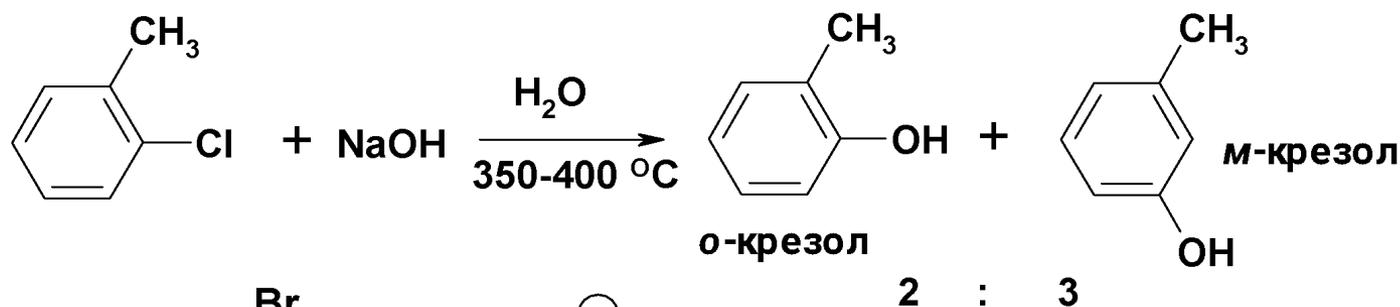
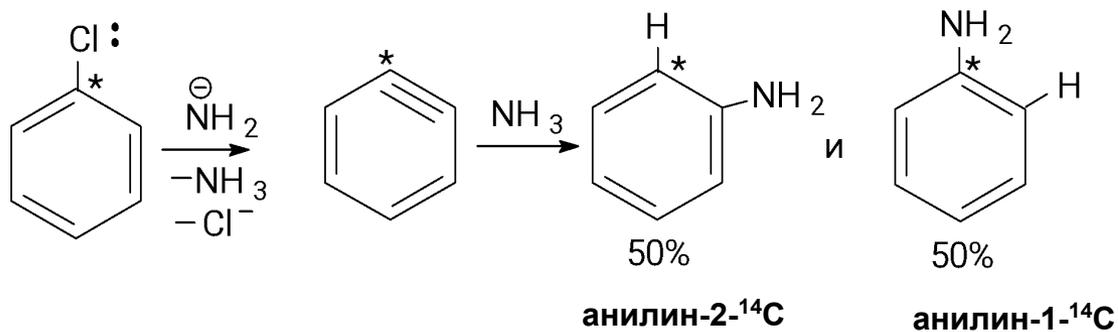


**Вторая стадия** - присоединение аммиака к дегидробензолу.

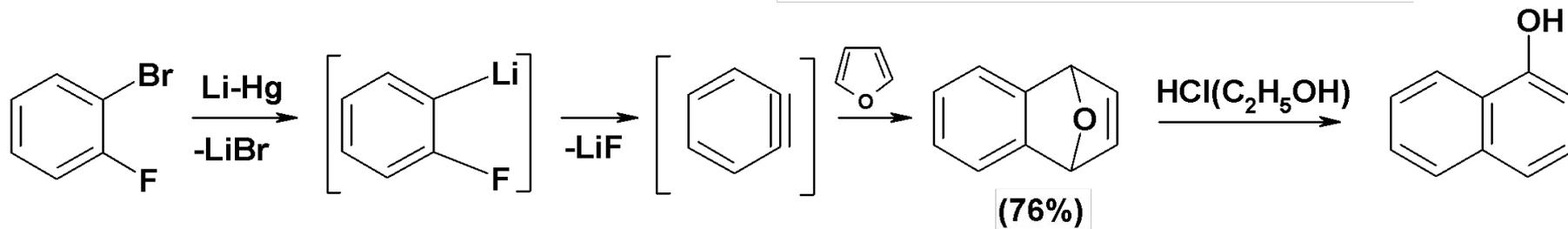


**Строение дегидробензола**



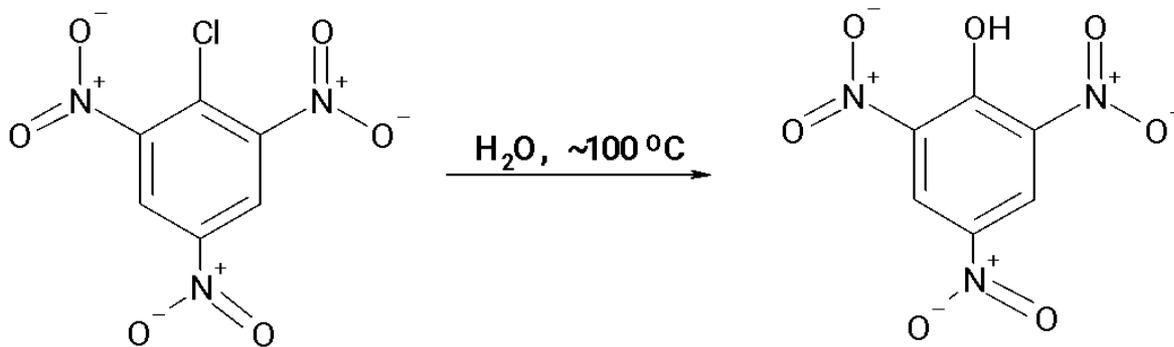
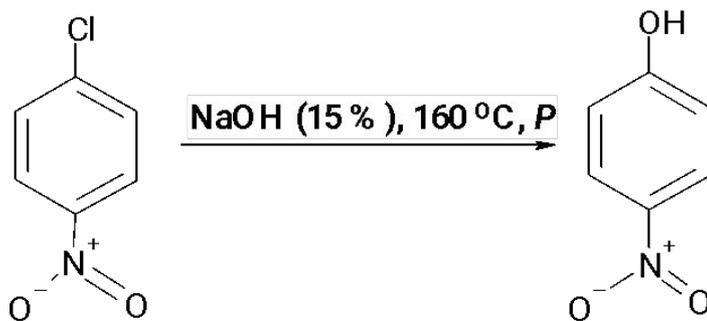
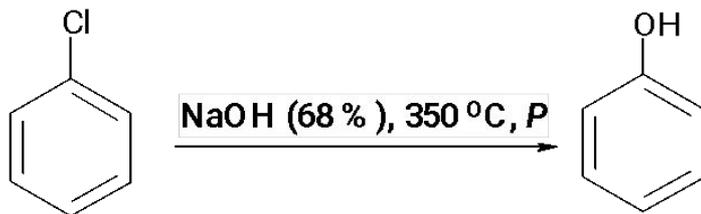


реакция не идет по ариновому, механизму т.к. отсутствуют атомы водорода в о-положениях к брому



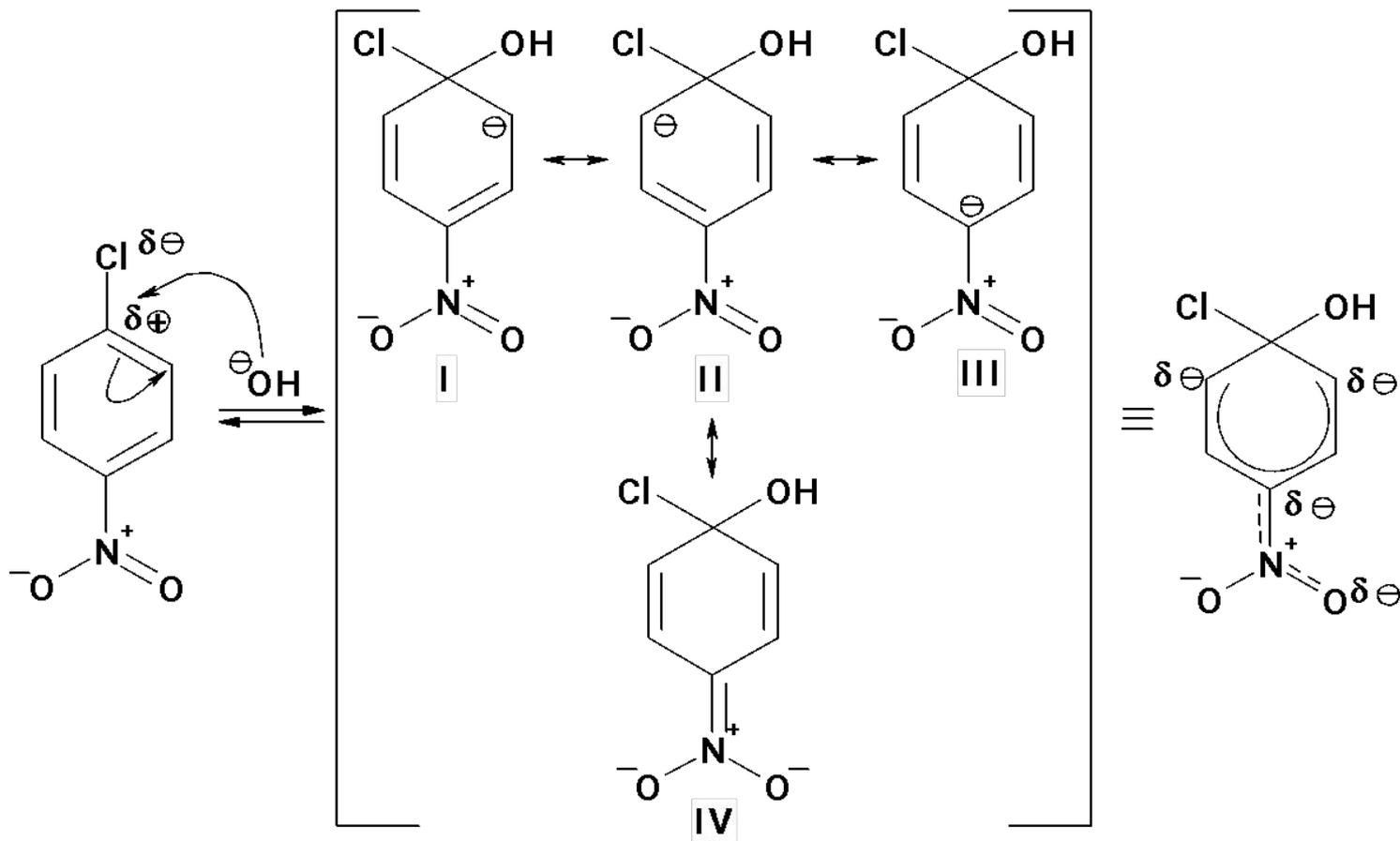
11-оксатрицикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ундеак-2,4,6,9-тетраен

## Бимолекулярное нуклеофильное замещение путем присоединения - отщепления $S_N2Ar$



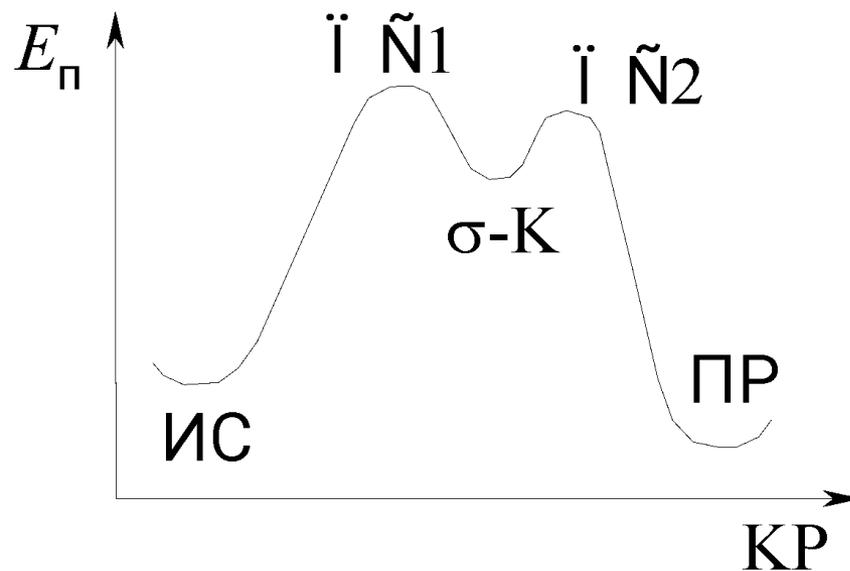
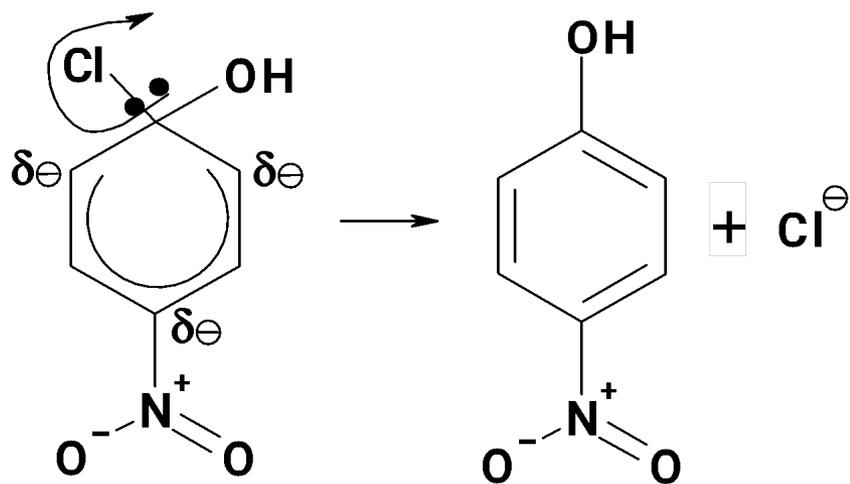
# Механизм $S_N2Ar$

*Первая стадия* (присоединение) – медленная



Анионный  $\sigma$ -комплекс  
(комплекс Мейзенгеймера)

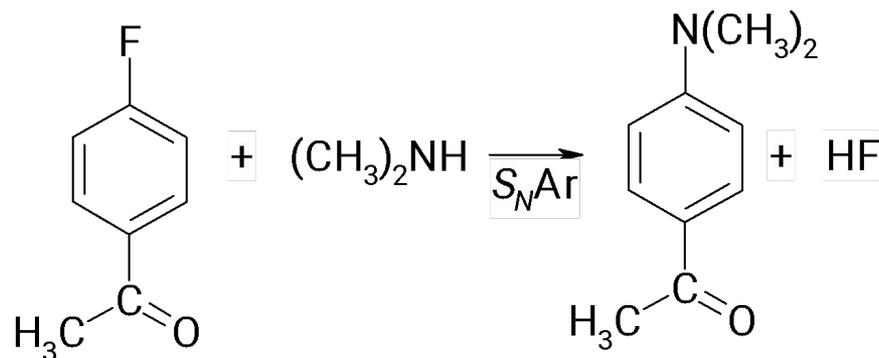
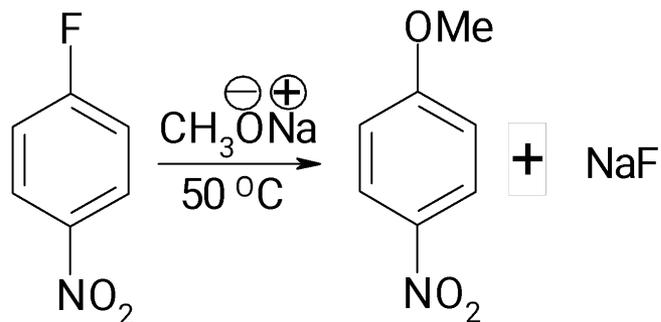
**Вторая стадия** (отщепление) - быстрая



**Энергетическая диаграмма реакции  $S_N2Ar$**

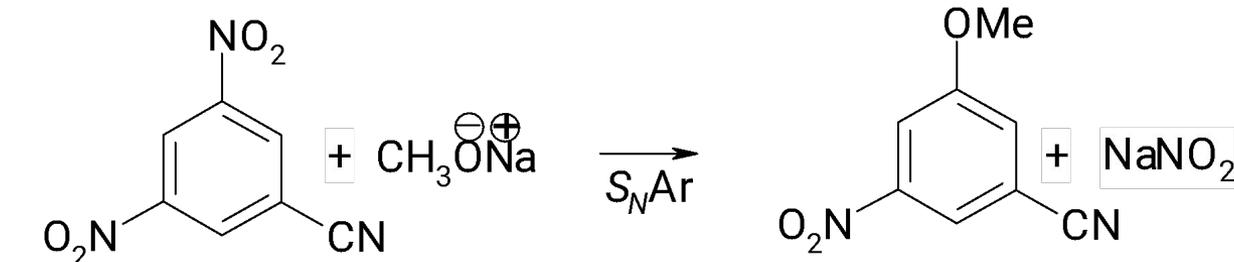
## Реакционная способность галогенов.

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



4-Фторацетофенон

4-Диметиламиноацетофенон

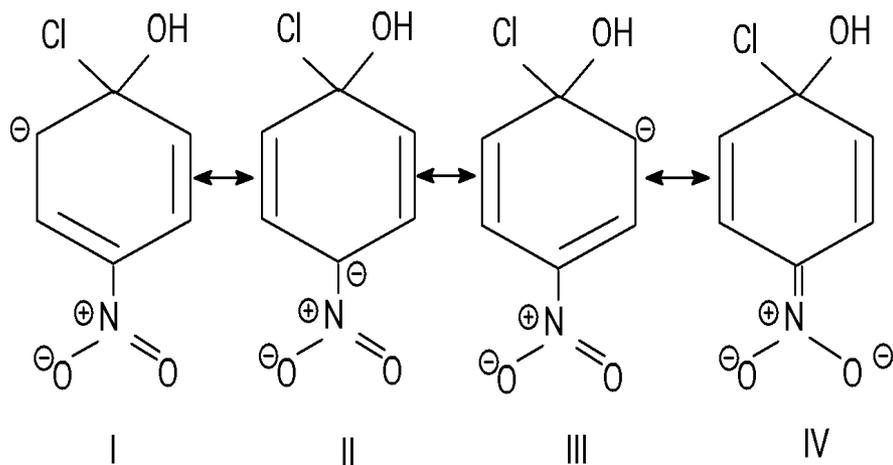


3,5-Динитробензонитрил

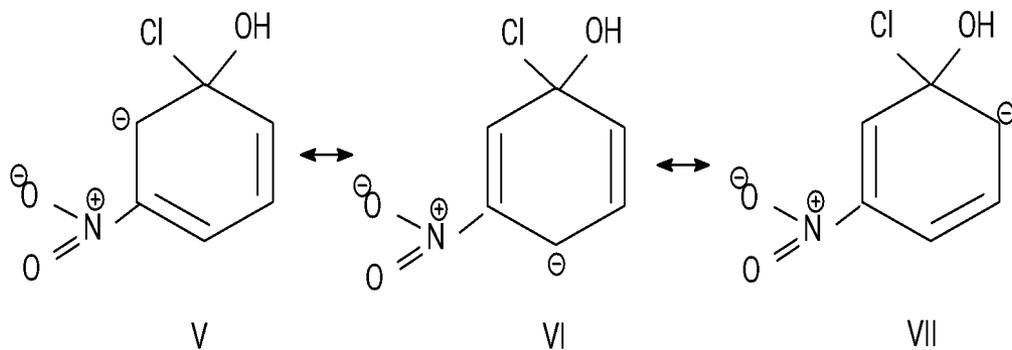
3-Метокси-5-нитробензонитрил

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

# Ориентация при нуклеофильном замещении в ароматическом кольце

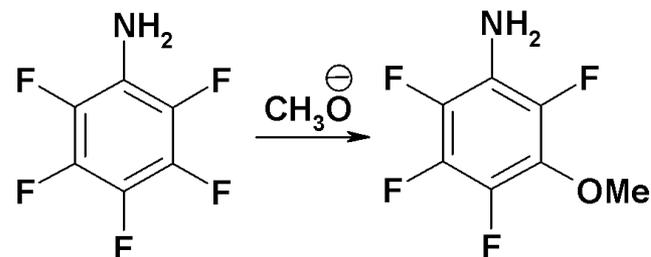
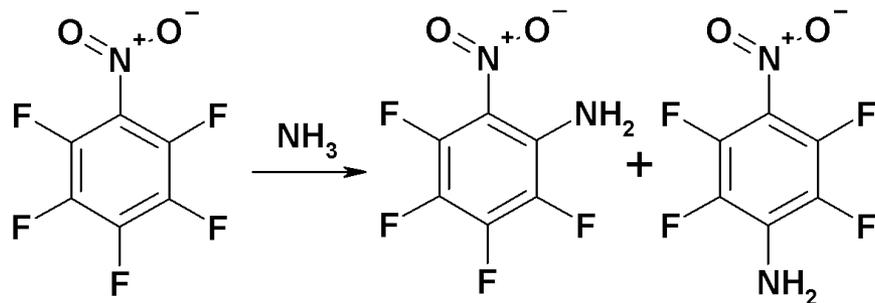


*пара-σ-комплекс*

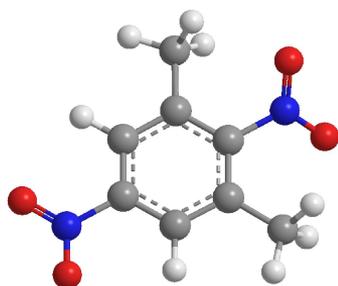
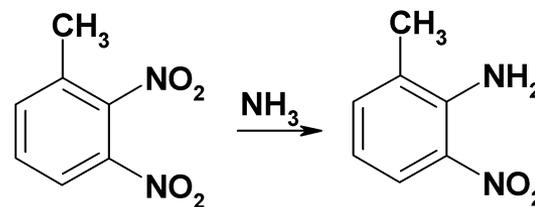
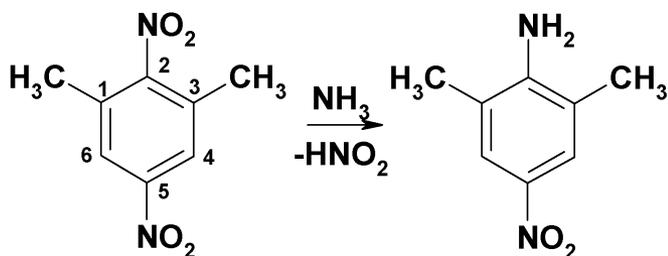


*мета-σ-комплекс*

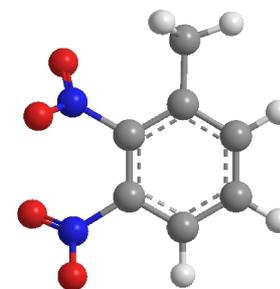
## Электронные факторы



## Стерические факторы



Одна из  $\text{NO}_2$  групп выведена из плоскости ароматического кольца, не участвует в сопряжении, не стабилизирует комплекс Мейзенгеймера

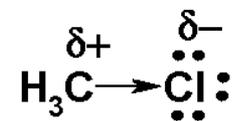
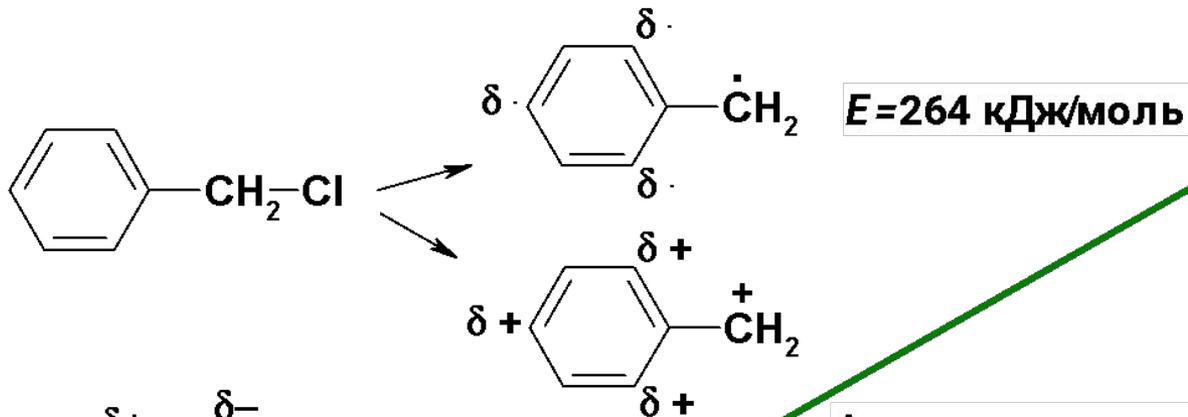
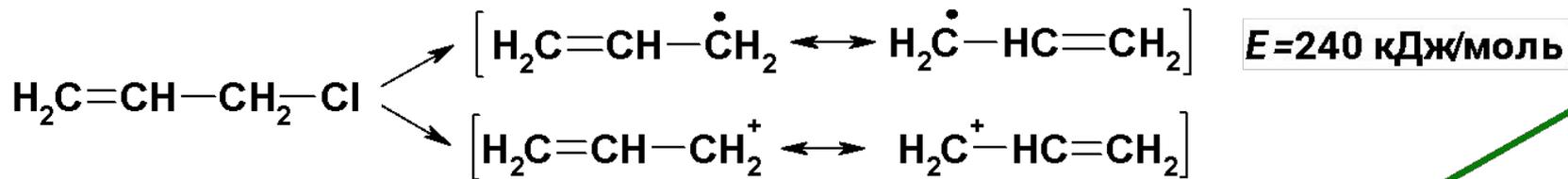


## Электрофильное ароматическое замещение $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$

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

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

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

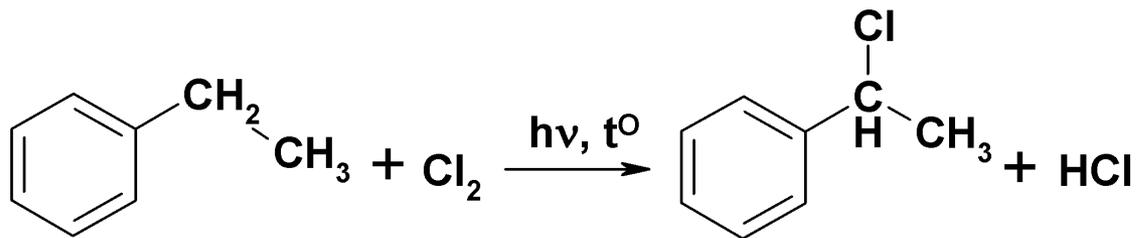
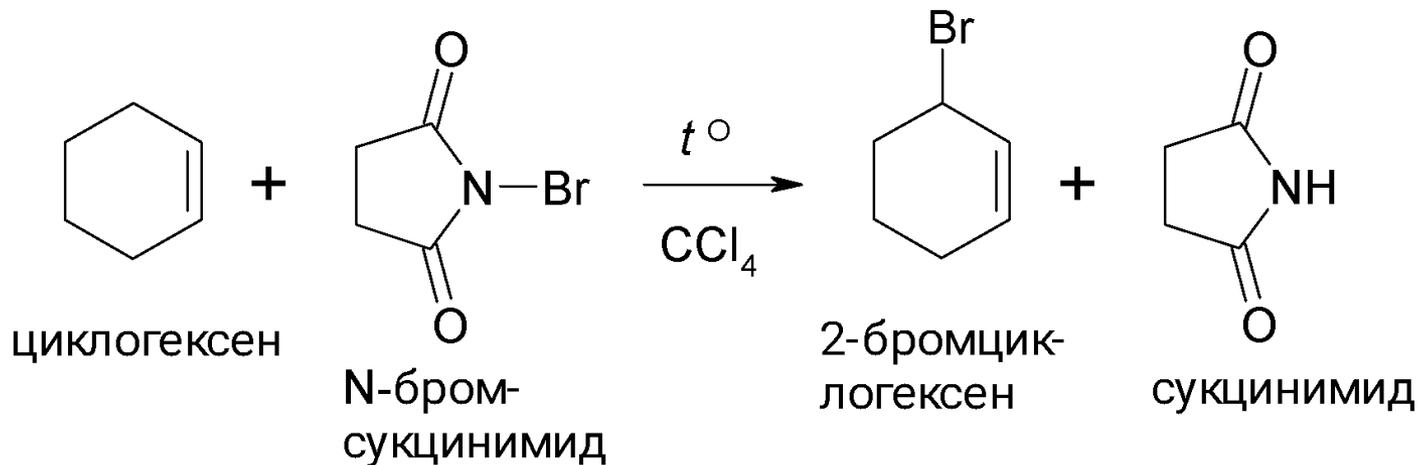
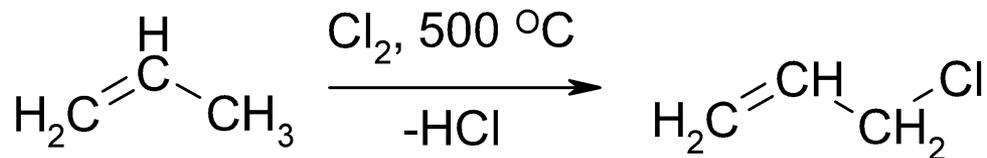


-I  
E=293 кДж/моль

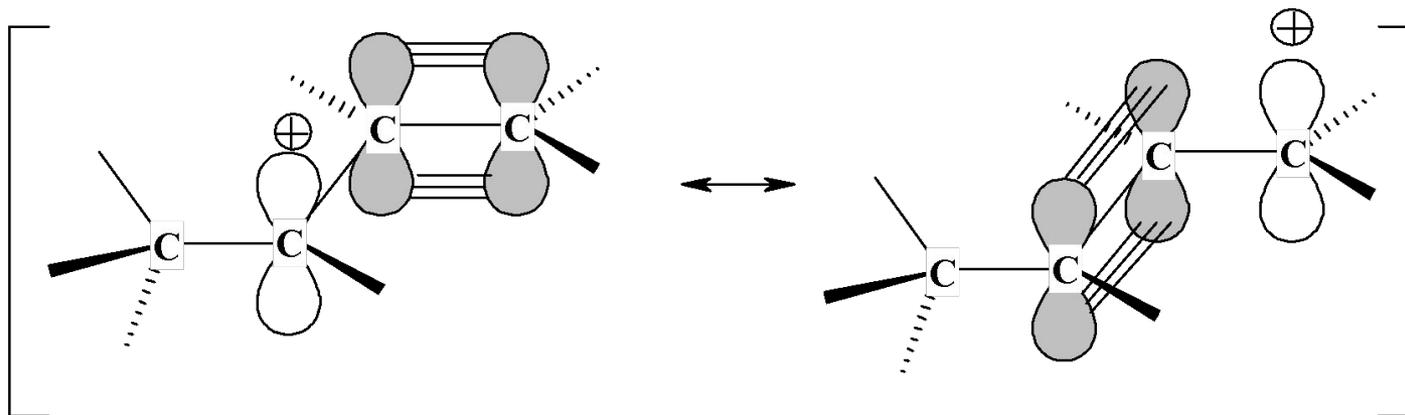
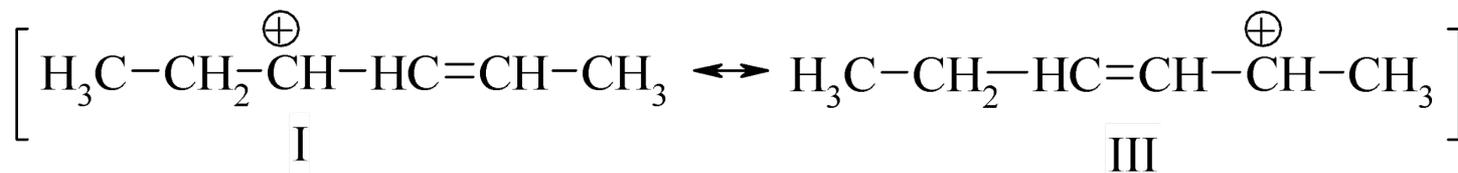
Активность в реакциях  $S_N$  и  $S_R$  убывает

## Методы синтеза

### Аллильное галогенирование ( $S_R$ ).

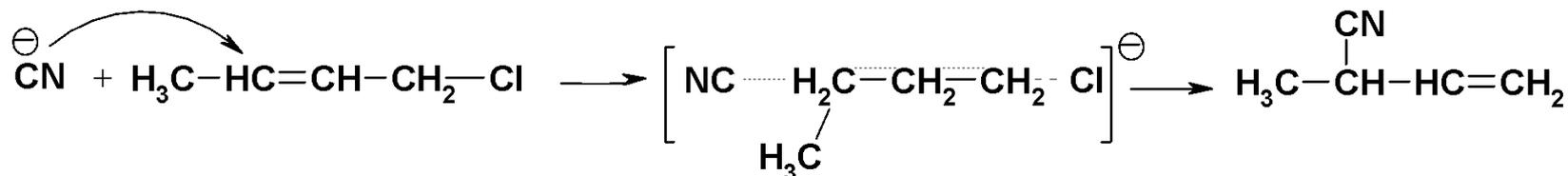
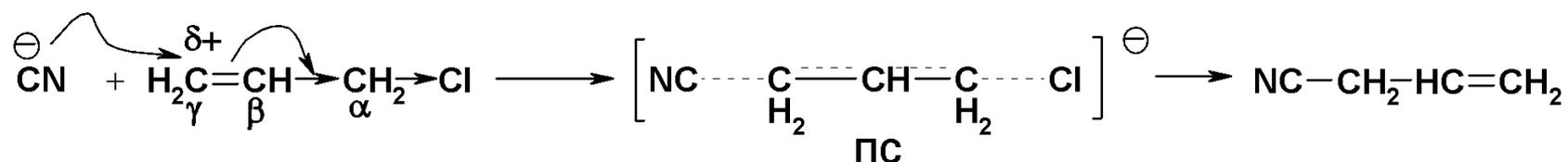


## Химические свойства

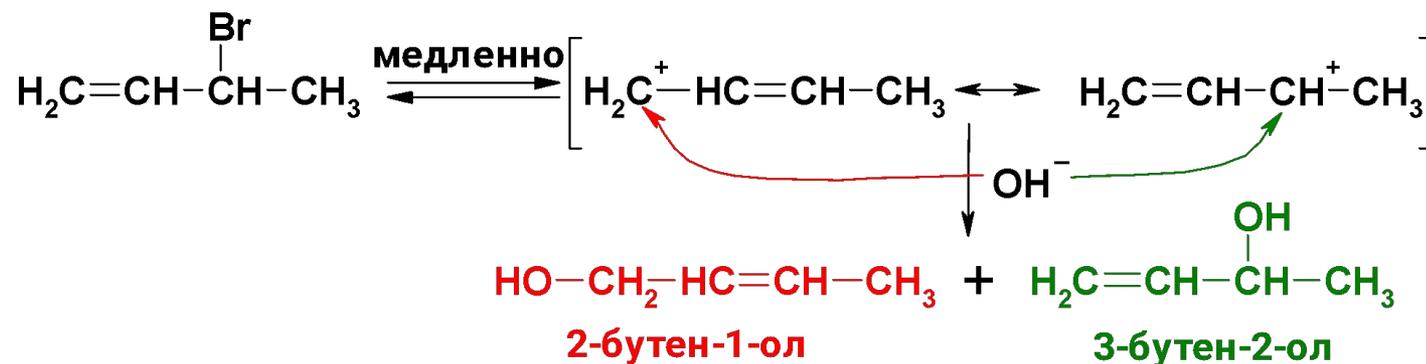


## Реакции $S_N$ . Аллильная перегруппировка.

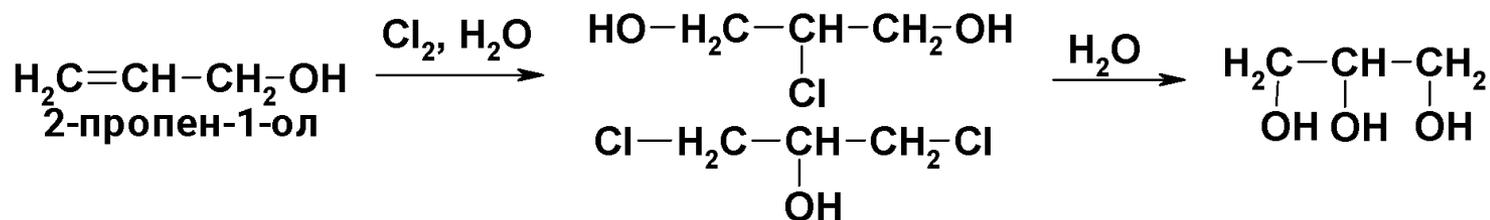
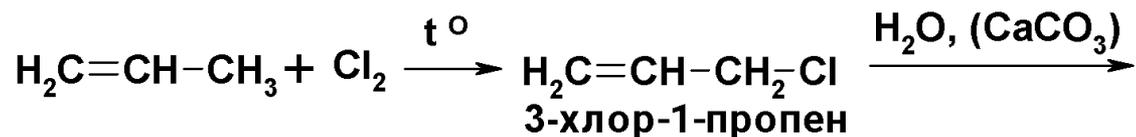
### Механизм $S_N2$



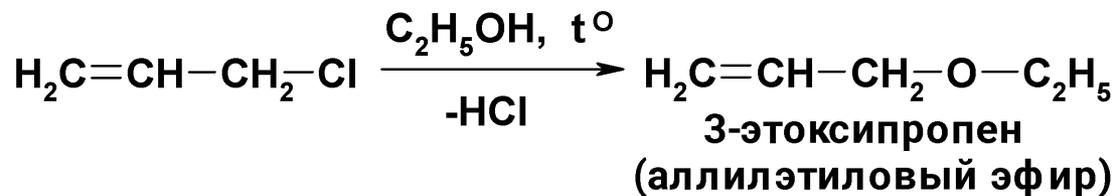
### Механизм $S_N1$



## Синтез глицерина.



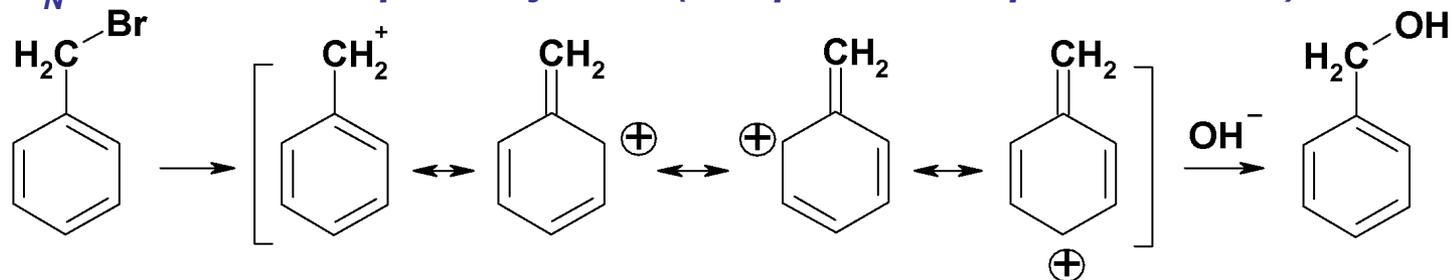
## Замещение аллильного галогена на алкокси-группу ( $S_N$ ).



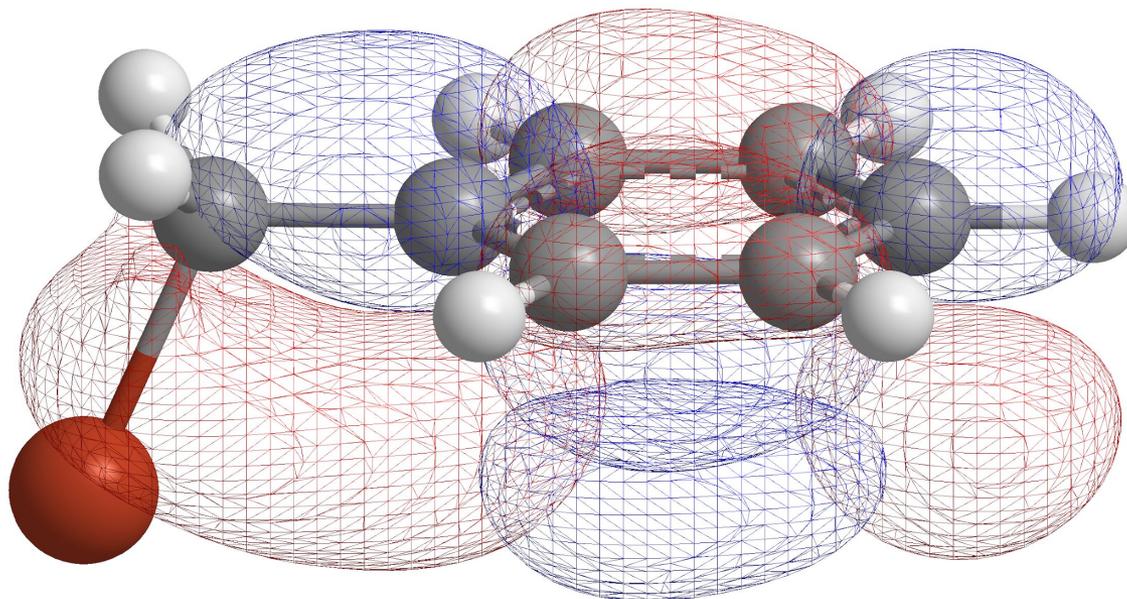
*Подвижность аллильного галогена позволяет проводить замещение с использованием нейтрального нуклеофила*

**Бензилгалогениды вступают в реакцию  $S_N1$ .**

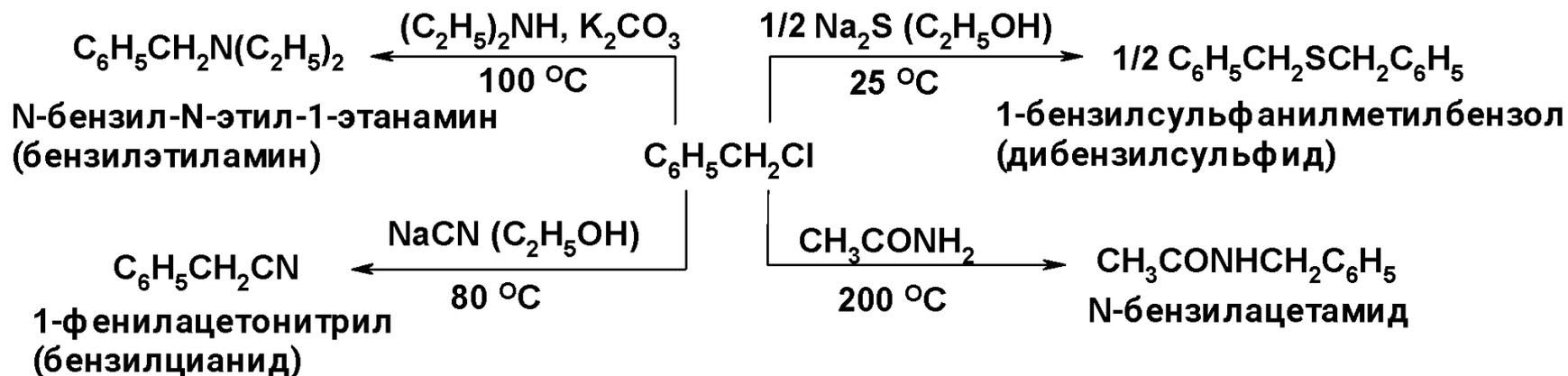
**$S_N2$  механизм не реализуется (стерические препятствия).**



**НВМО бромистого бензила**



## Примеры реакций алкилирования бензилхлоридом ( $S_N$ ).



Бензилгалогениды – лакриматоры.

