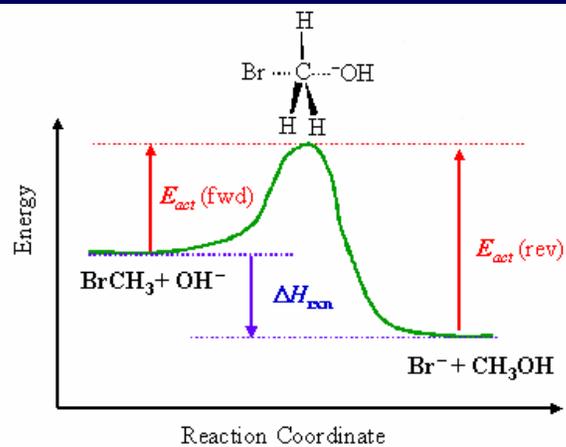
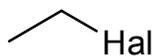


# ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

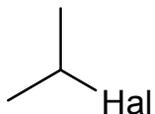


# Характерные представители

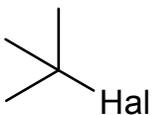
## Алифатические галогениды



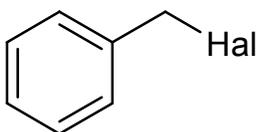
первичный



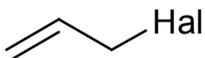
вторичный



третичный

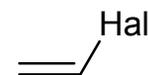


бензильный

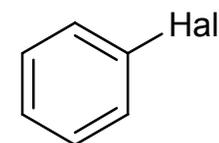


аллильный

## Непредельные галогениды



винильный

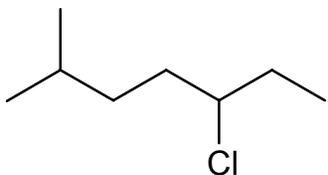


арильный

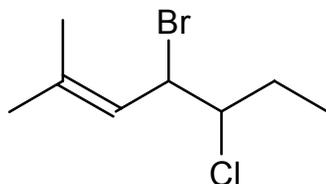
Hal= F, Cl, Br, I

на самом деле такое деление в достаточной степени условно: принципиально важно, с каким атомом углерода (насыщенным или ненасыщенным) связан галоген

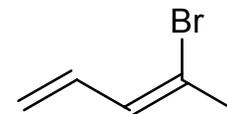
# Номенклатура галогенпроизводных



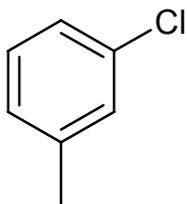
2-метил-5-хлоргептан



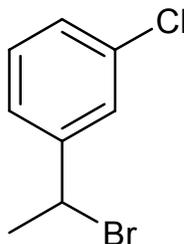
4-бром-2-метил-5-хлоргептен-2



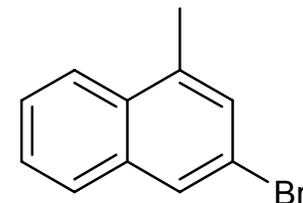
(3Z)-4-бромпентадиен-1,3



1-метил-3-хлорбензол  
1-chloro-3-methylbenzene

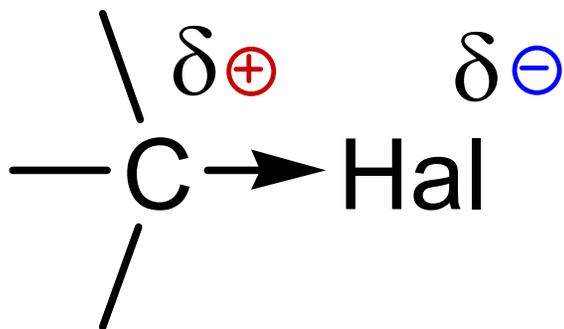


1-(1-бромэтил)-3-хлорбензол



3-бром-1-метилнафталин

## Природа связи C-Hal



Электроотрицательность  
(по Полингу)

<b>C</b>	<b>2.5</b>
<b>F</b>	<b>4.0</b>
<b>Cl</b>	<b>3.0</b>
<b>Br</b>	<b>2.8</b>
<b>I</b>	<b>2.5</b>

Полярность связи C-Hal

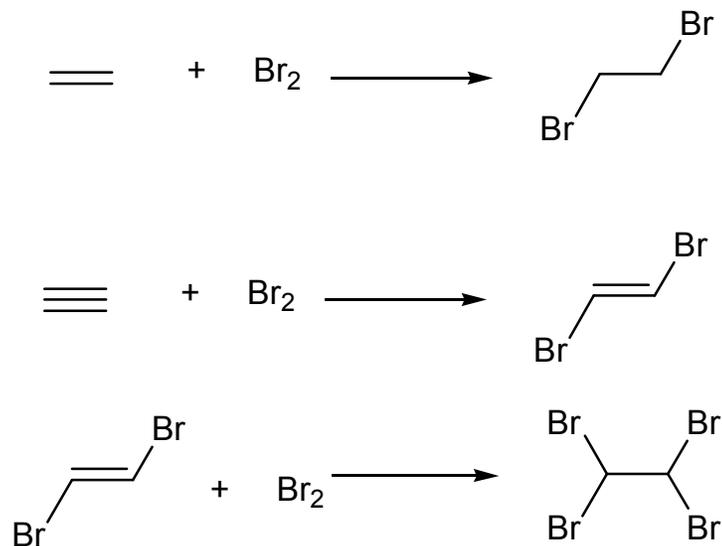


Поляризуемость связи C-Hal

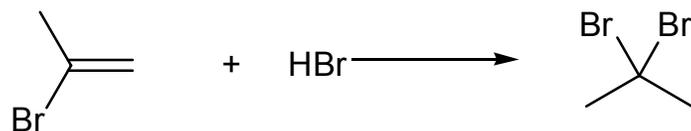
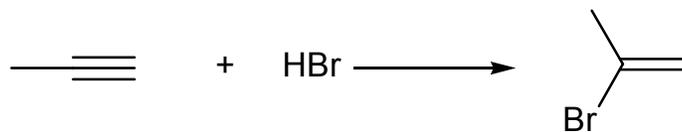
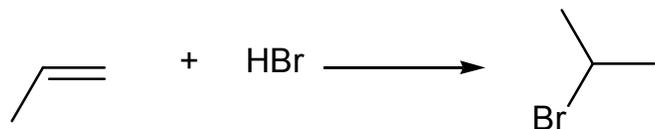


# Методы получения галогенпроизводных

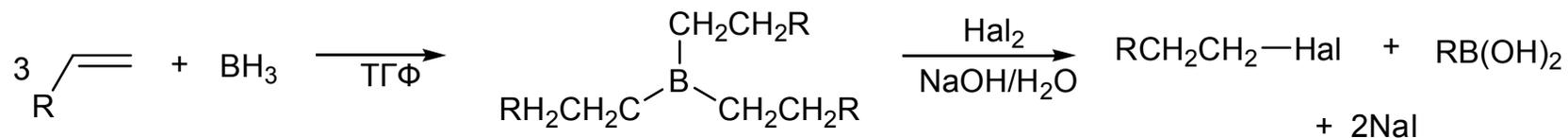
## 1. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам



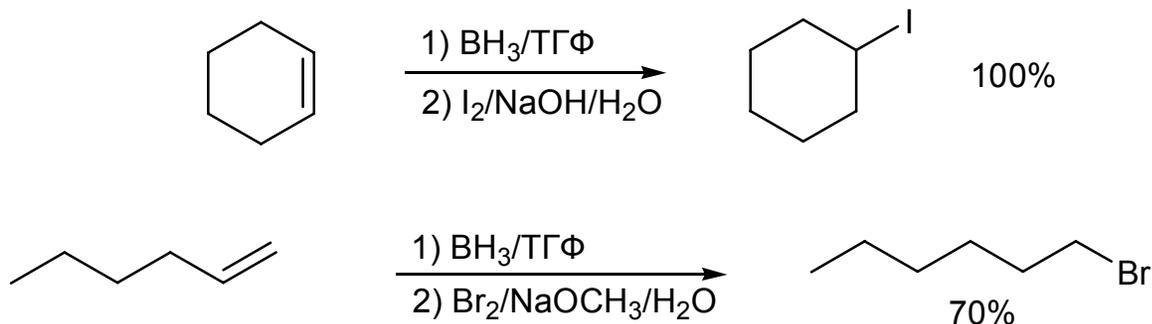
## 2. Присоединение галогеноводородов к алкенам и алкинам



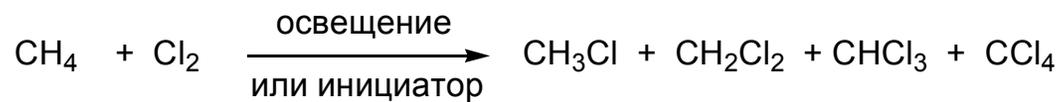
### 3. Взаимодействие алкилборанов с галогенами



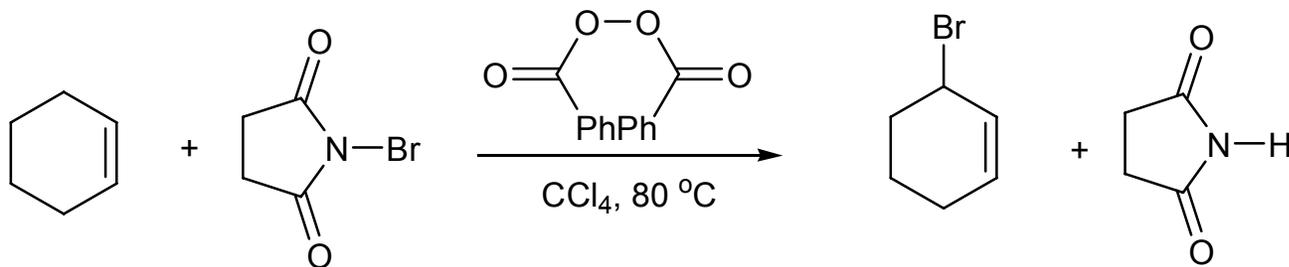
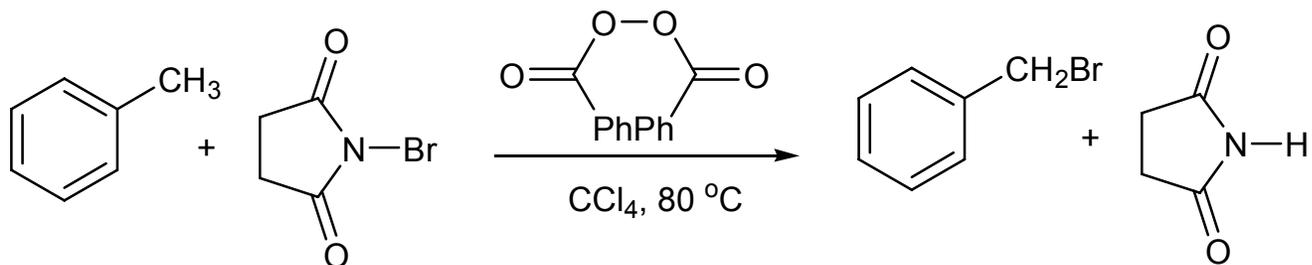
Примеры реакций:



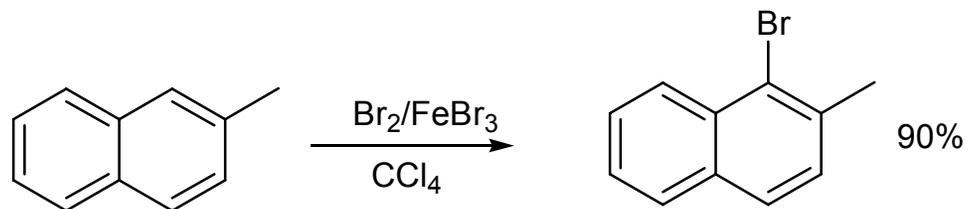
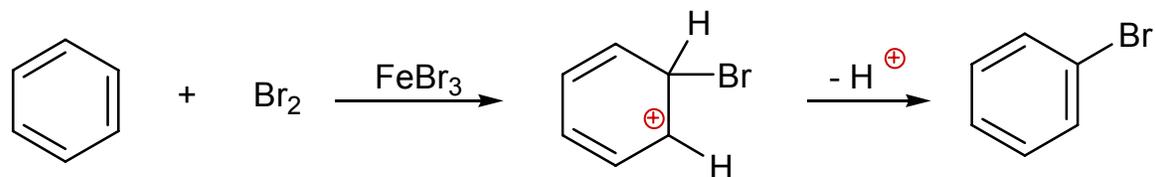
## 4. Свободнорадикальное хлорирование и бромирование



## 5. Аллильное и бензильное бромирование с использованием N-бромсукцинимиды по Волю-Циглеру



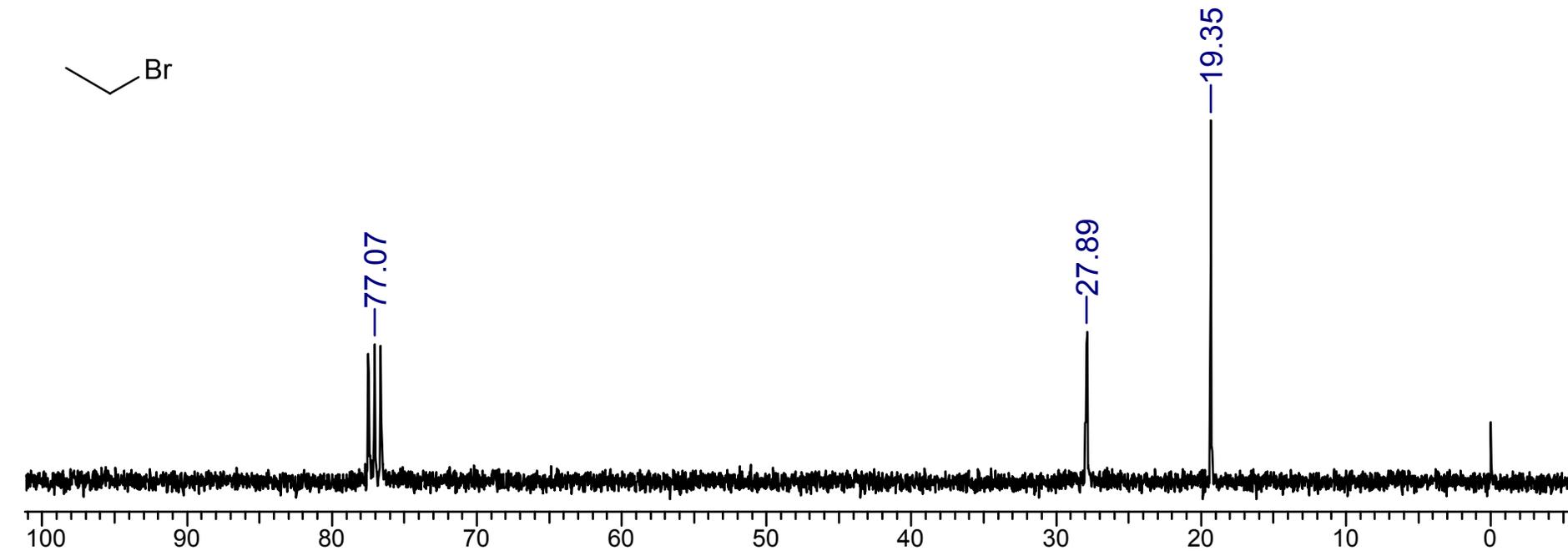
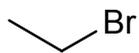
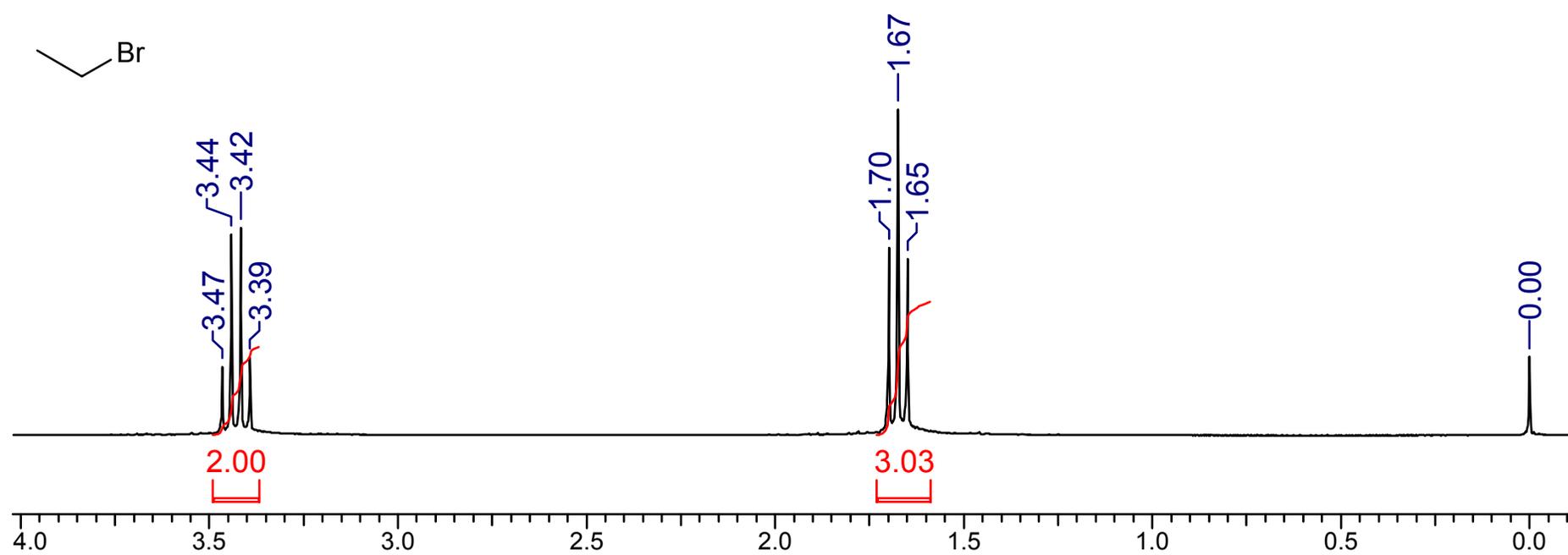
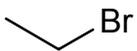
## 6. Получение арилгалогенидов электрофильным галогенированием аренов

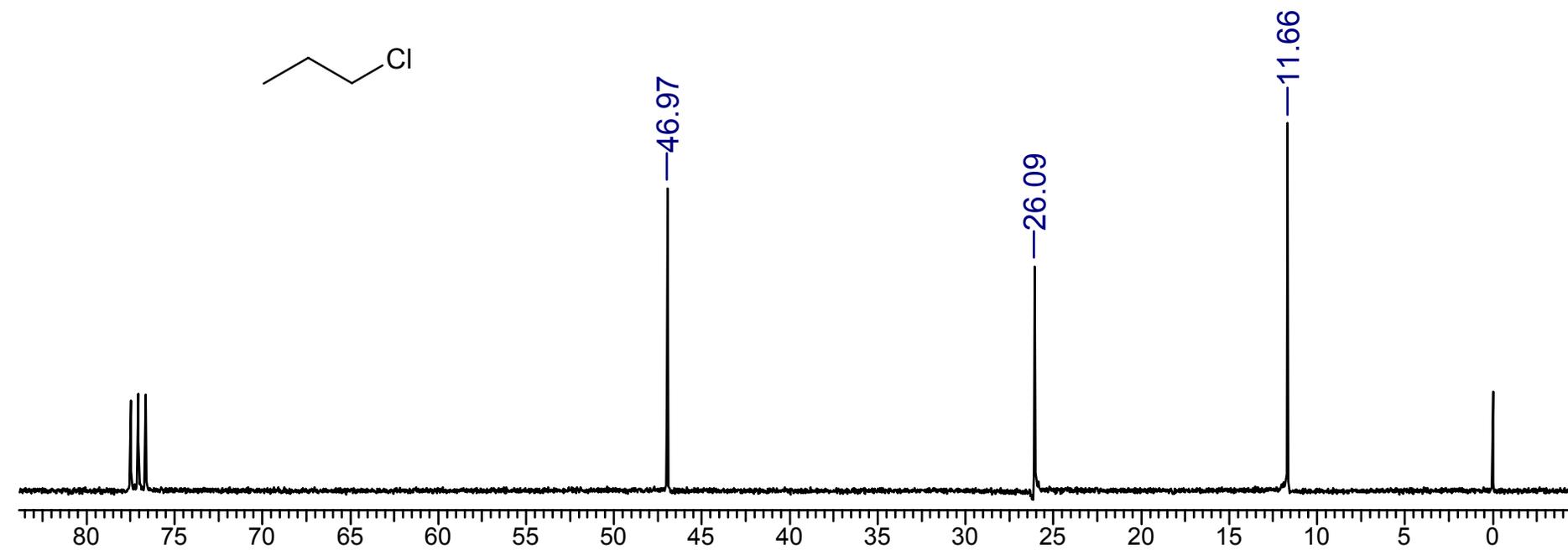
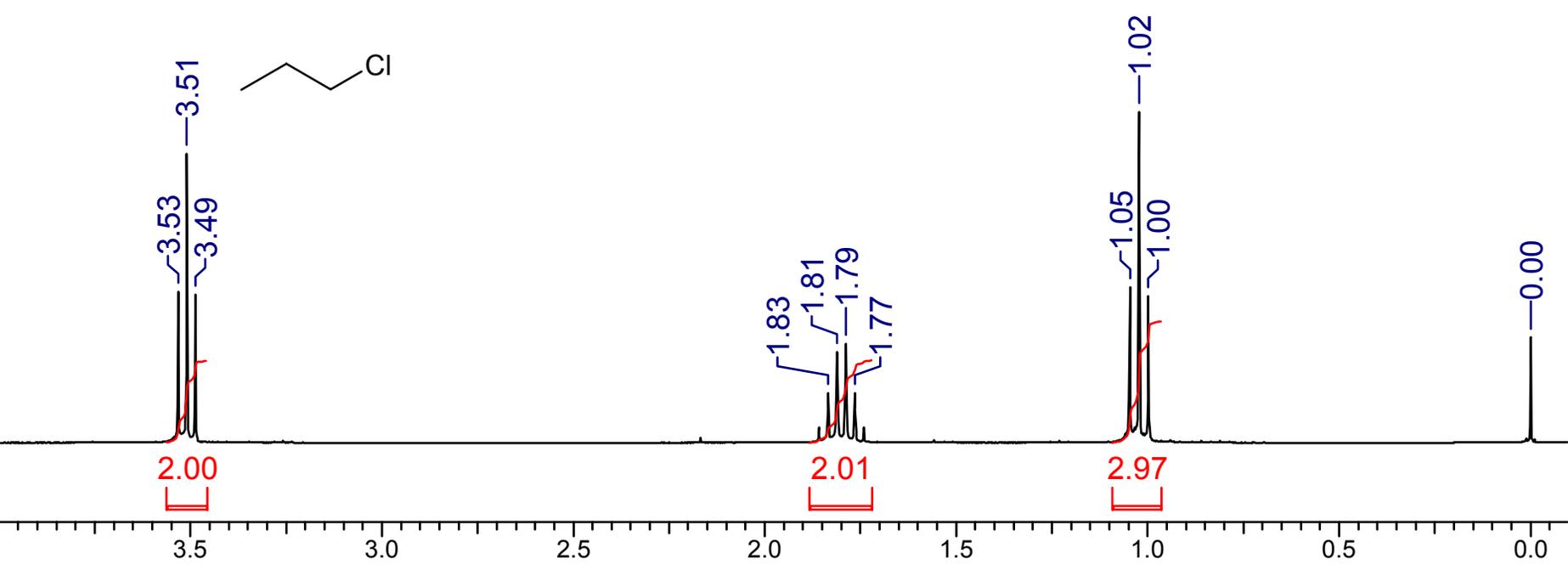


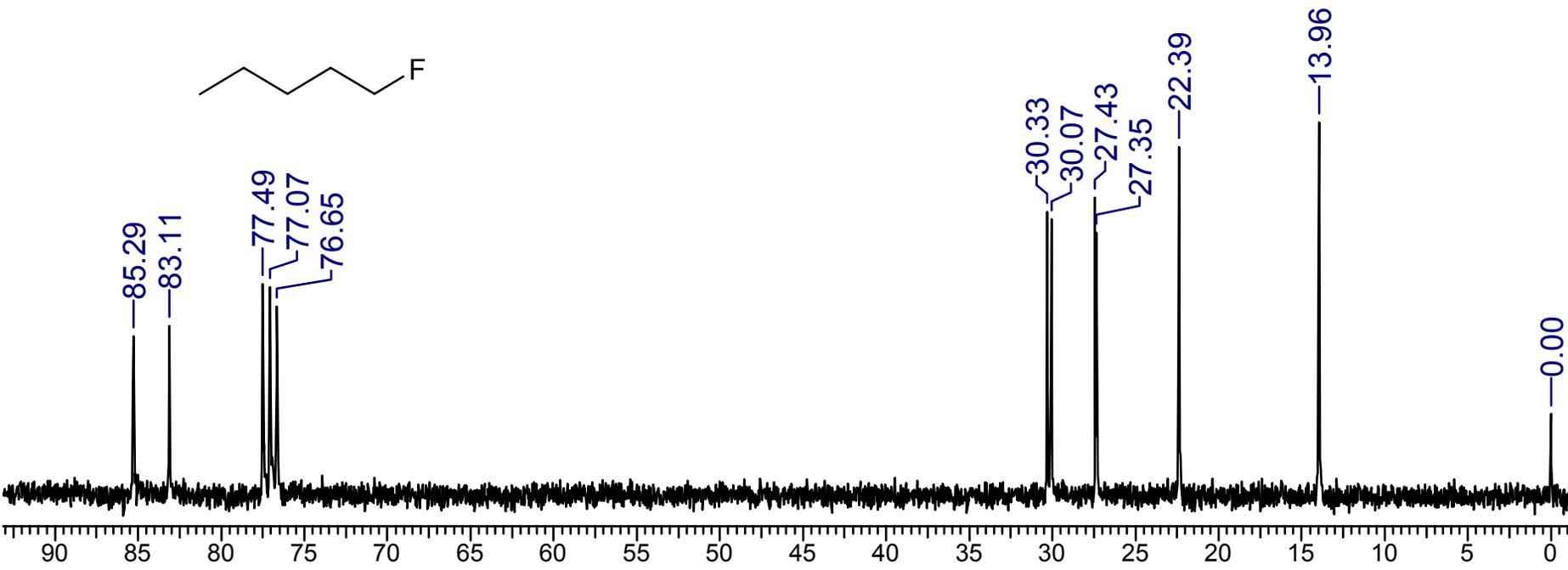
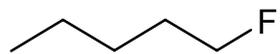
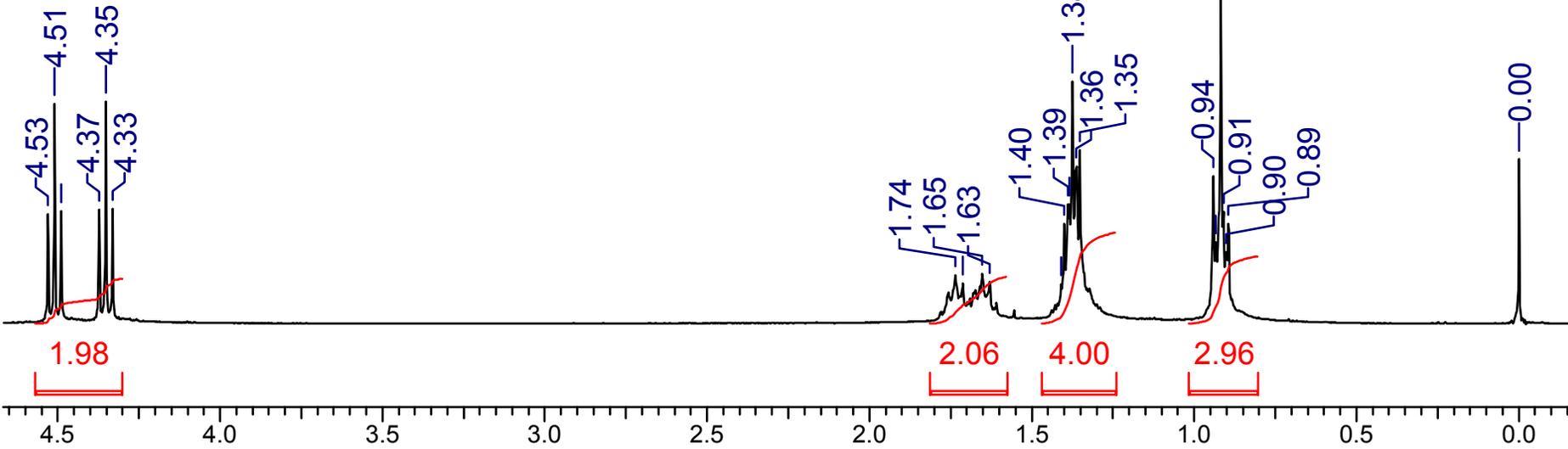
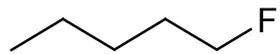
## Физические свойства галогенпроизводных

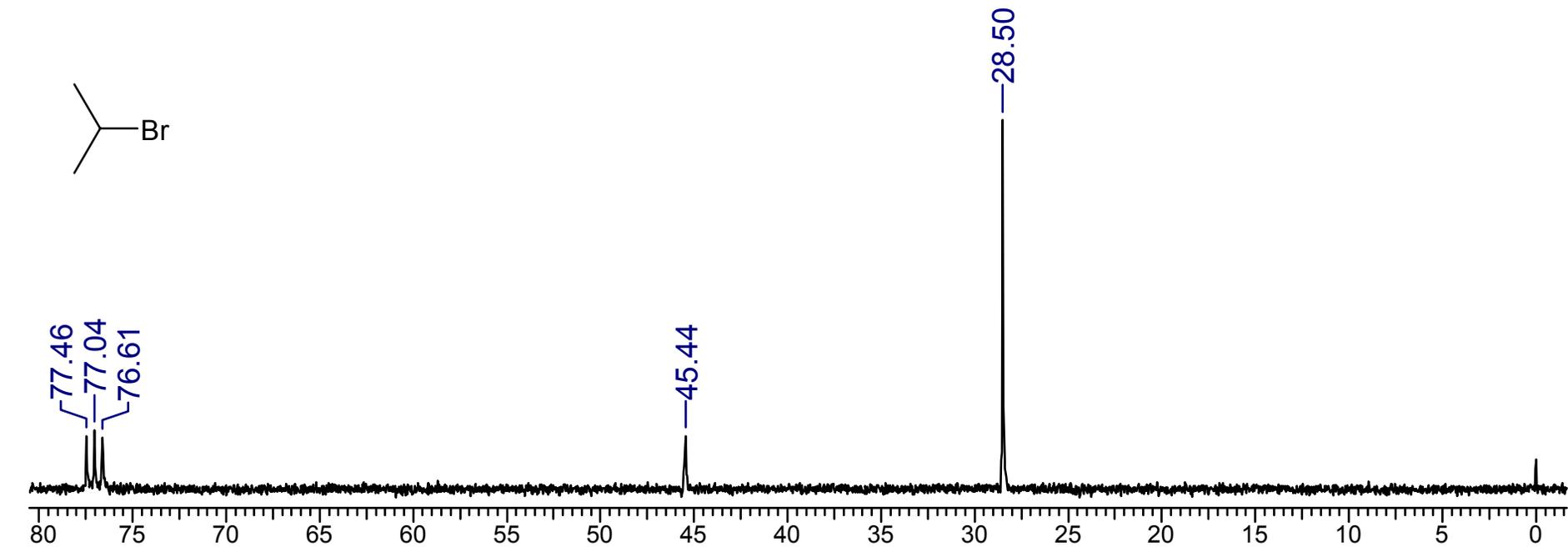
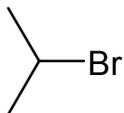
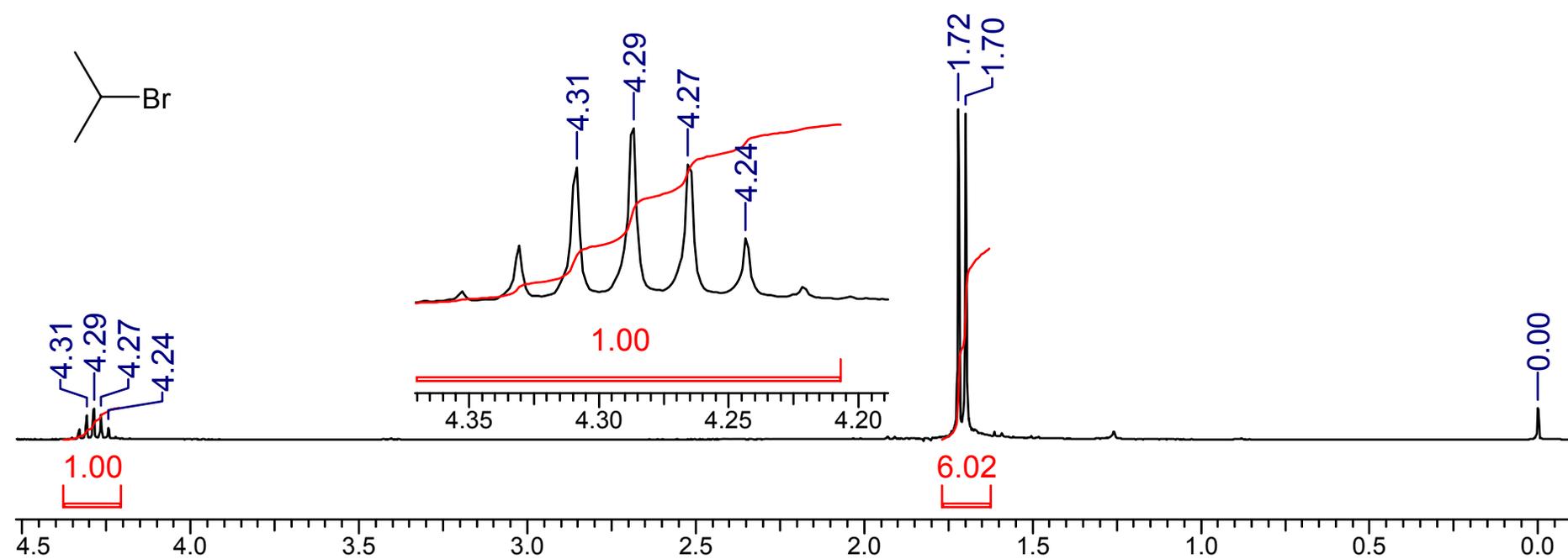
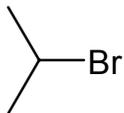
Естественно, температура кипения и плотность галогеналканов выше, чем у исходных алканов

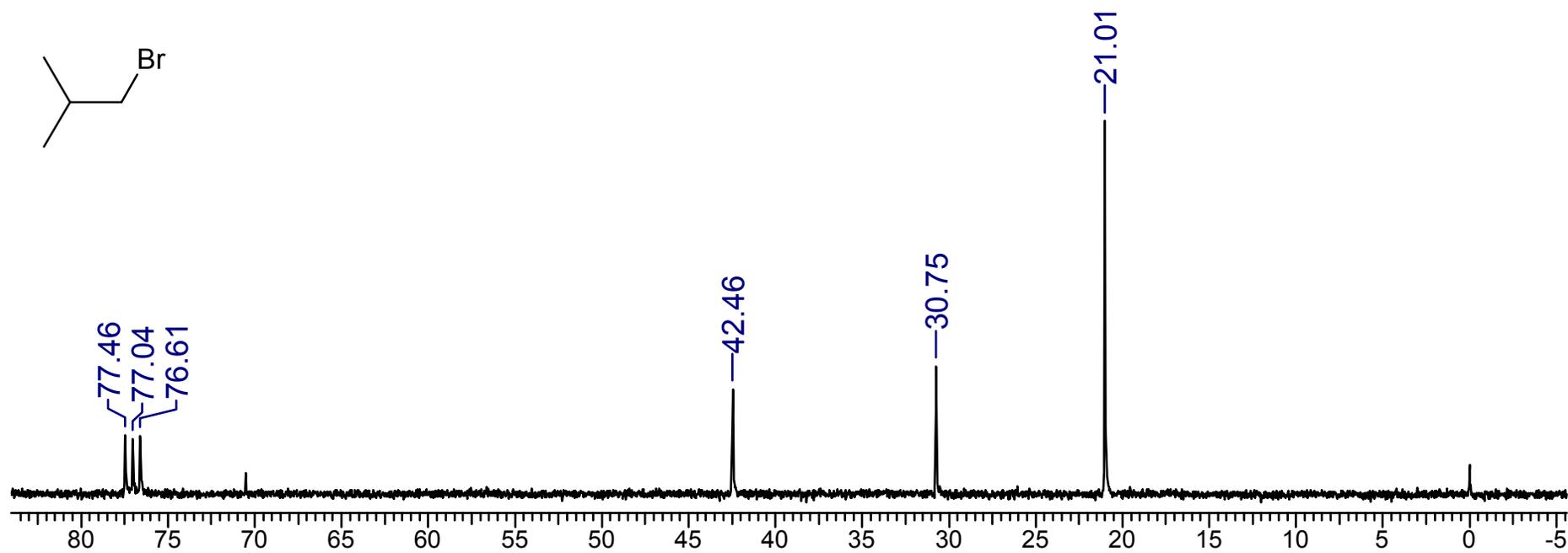
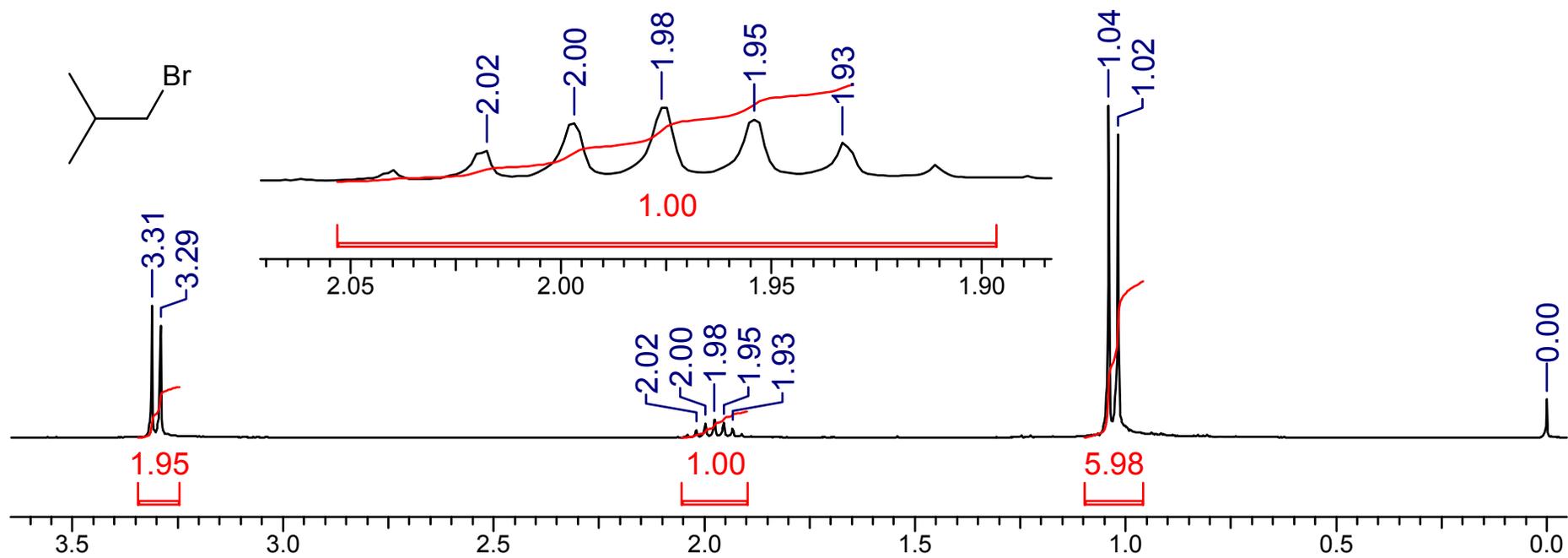
Производное метана	Ткип. (плотность)
Me-H	-161 (0.42)
Me-F	-78 (0.88)
Me-Cl	-24 (0.99)
Me-Br	+4 (1.73)
Me-I	+42 (2.28)

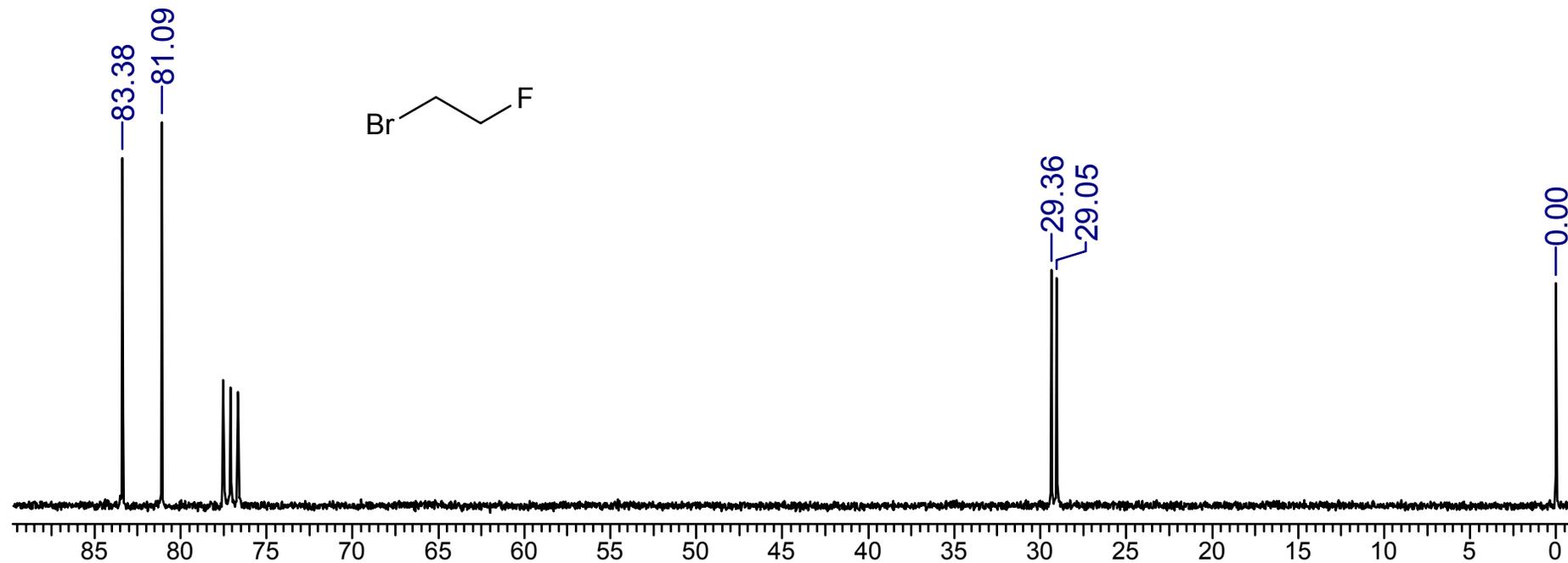
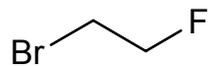
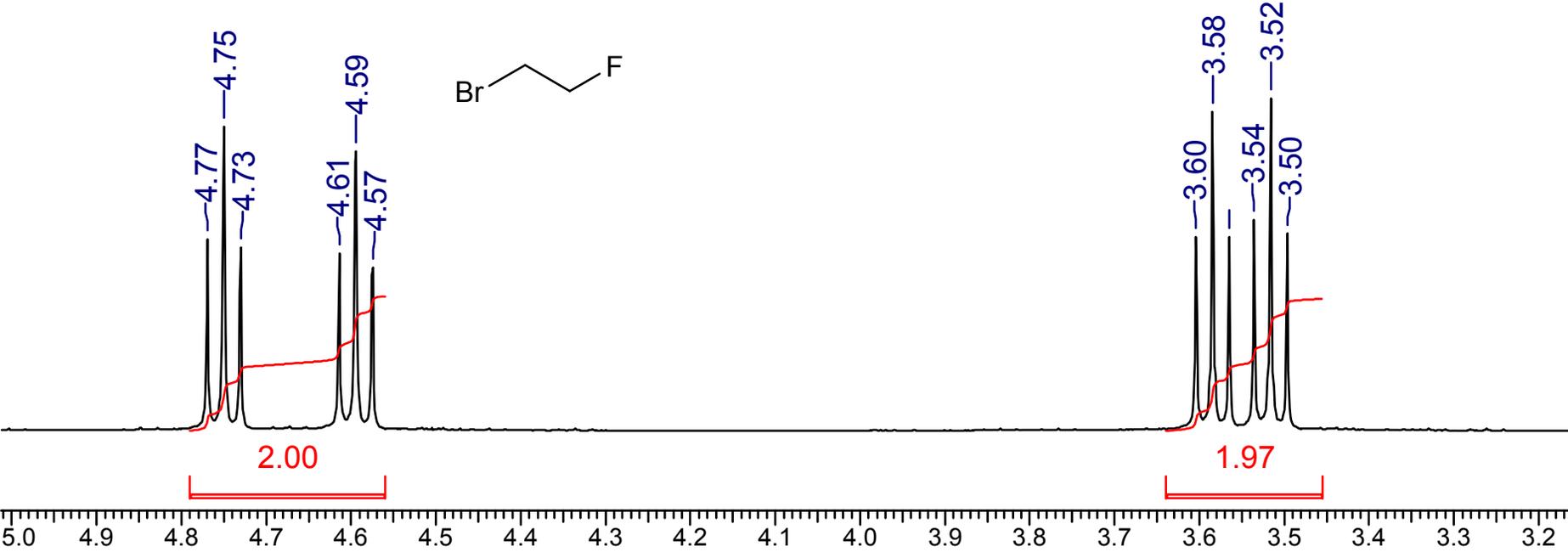
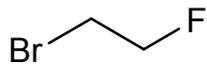


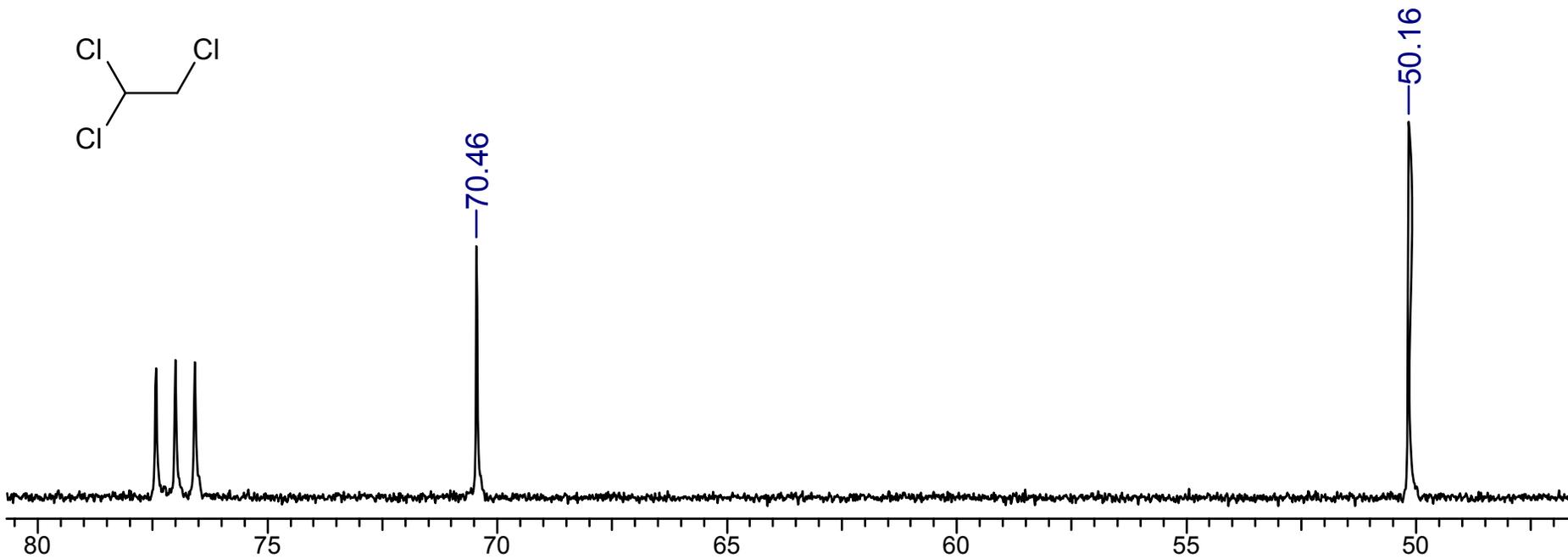
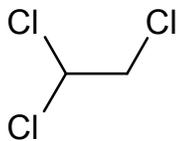
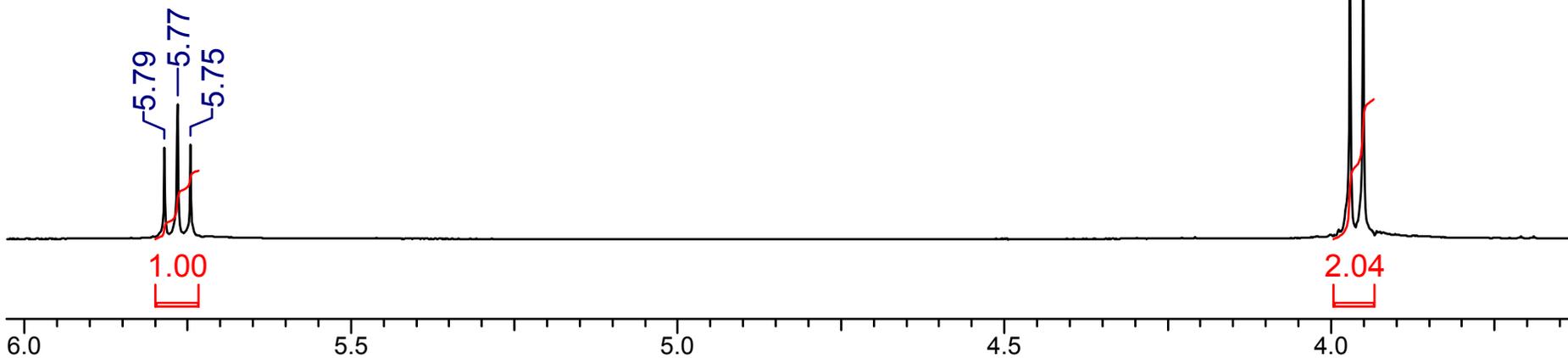
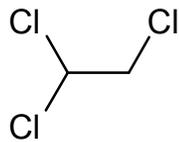


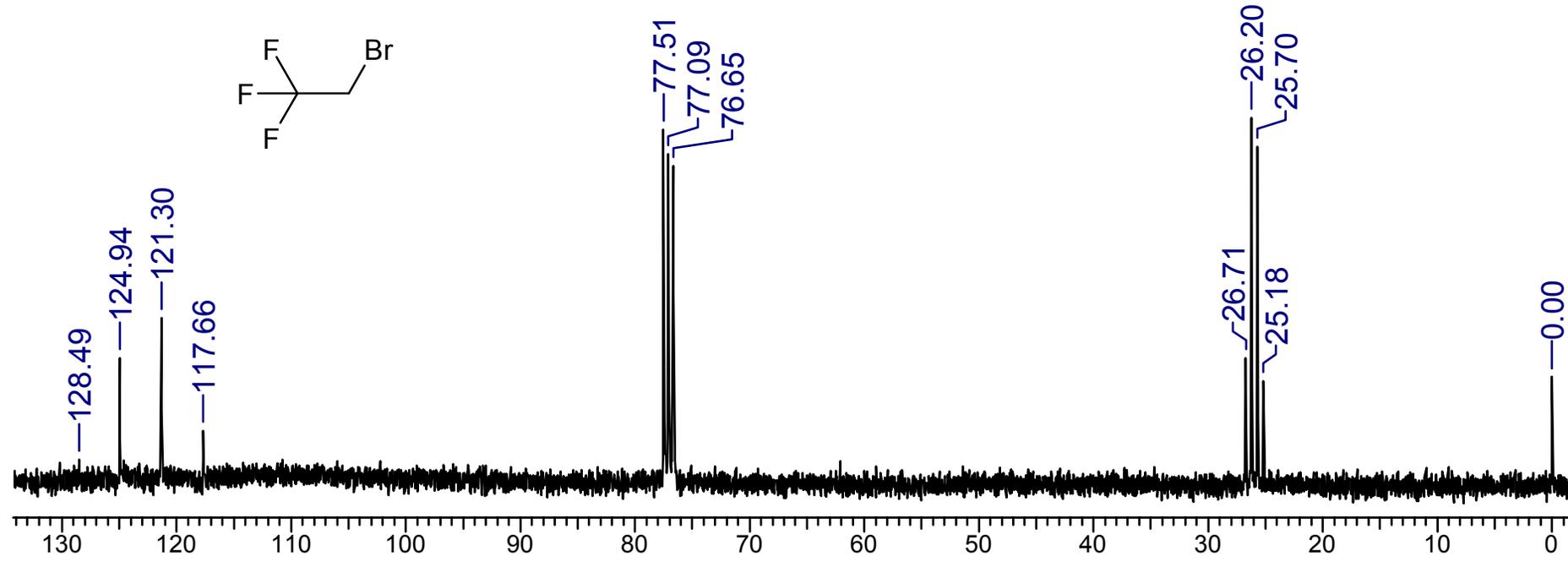
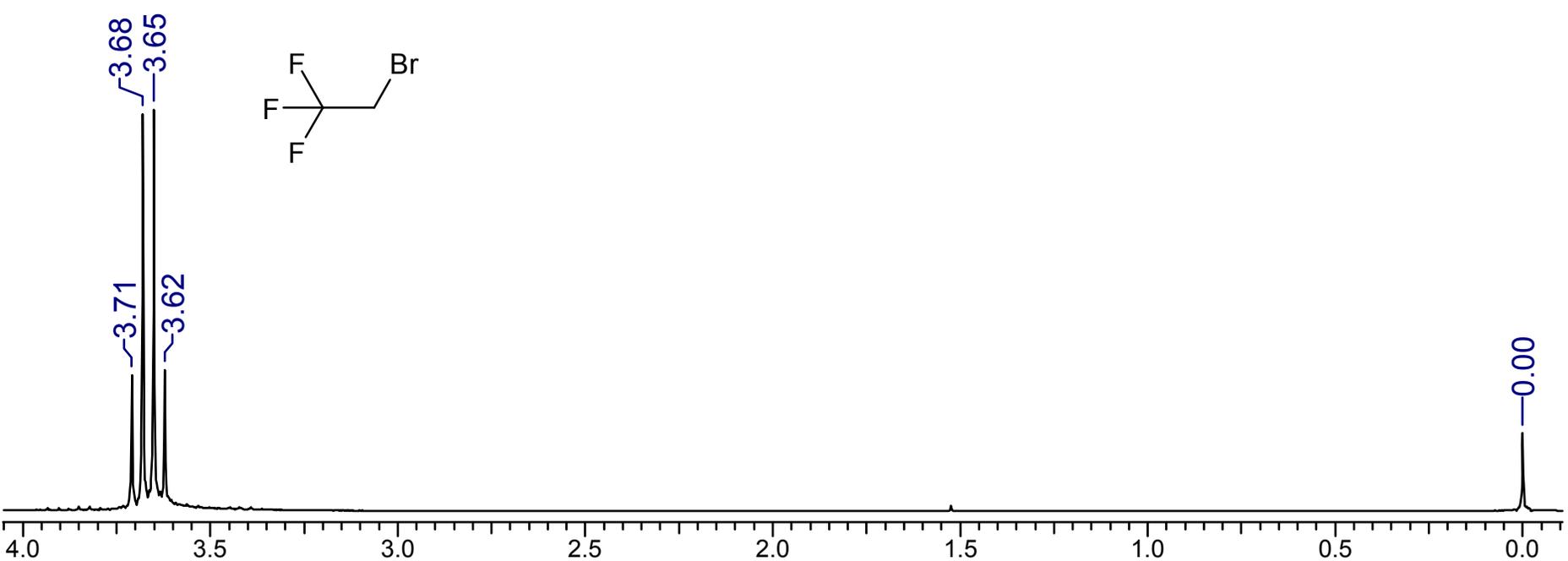


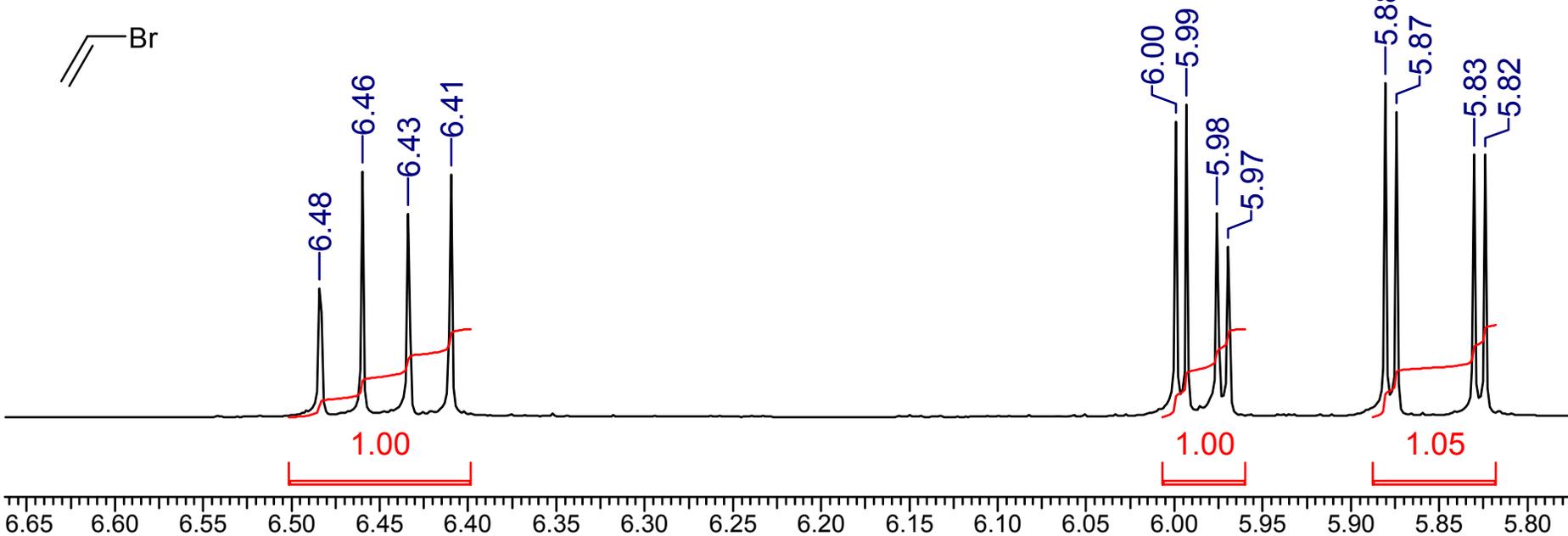






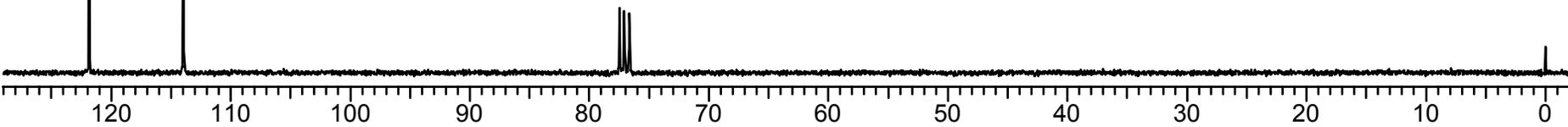
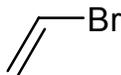


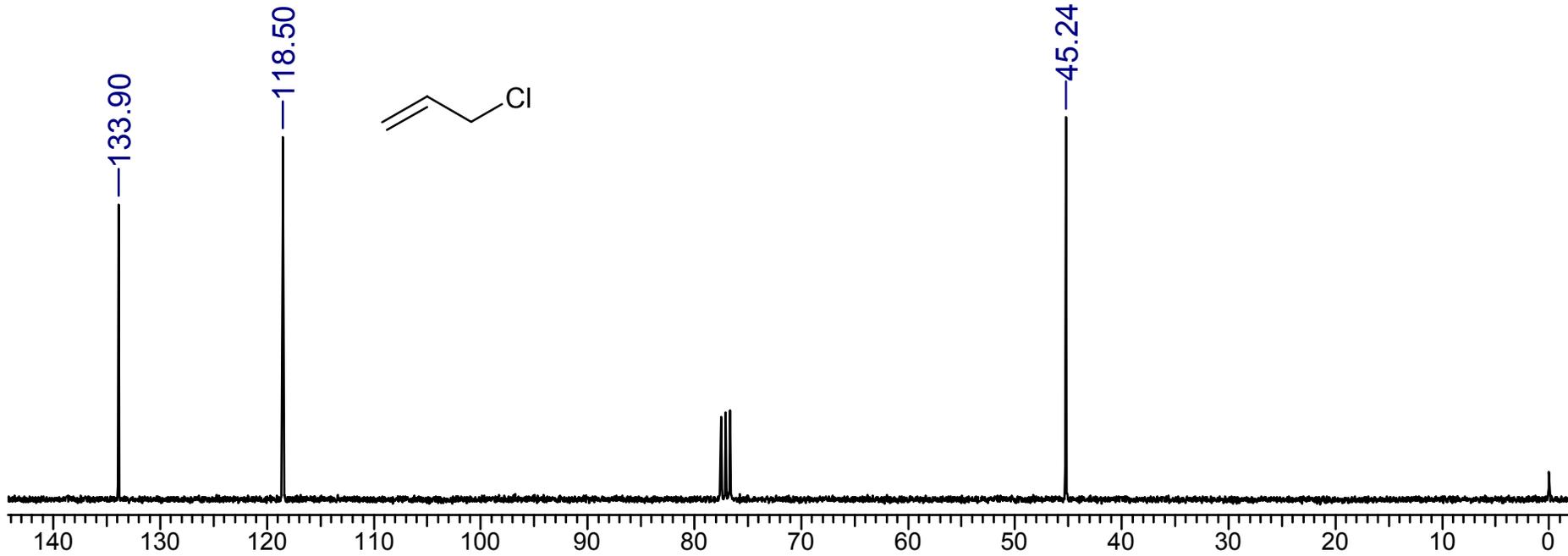
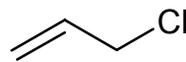
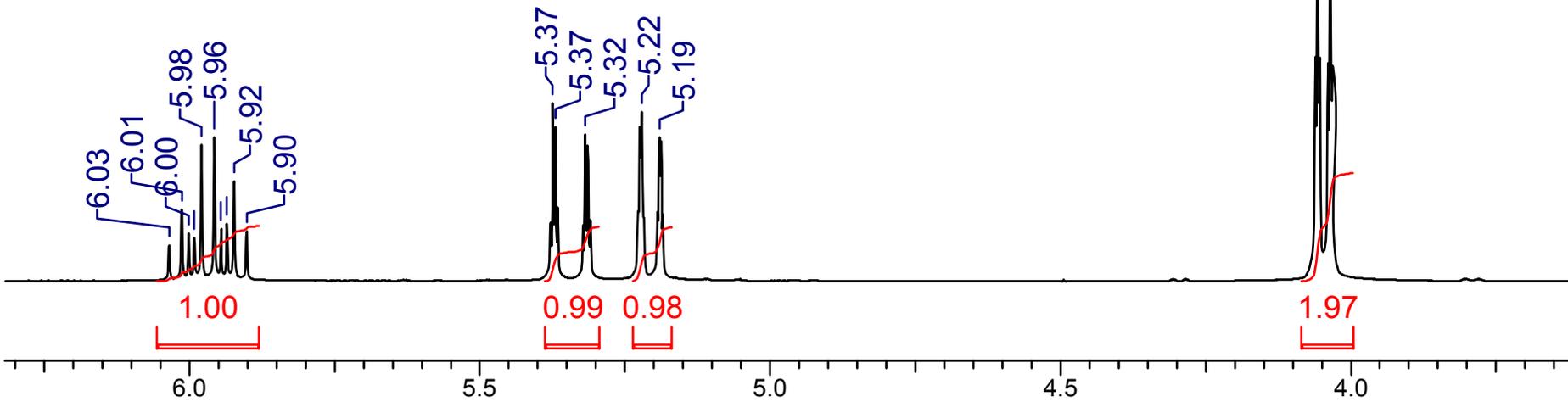
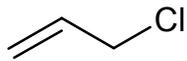


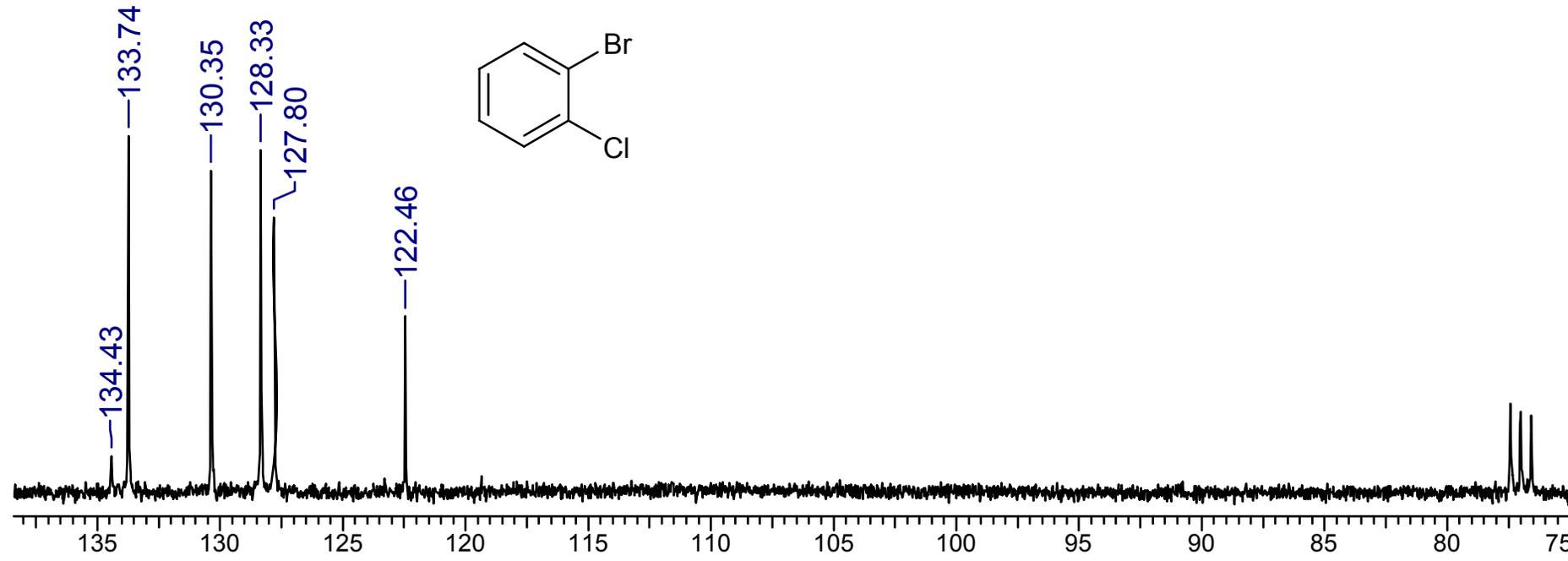
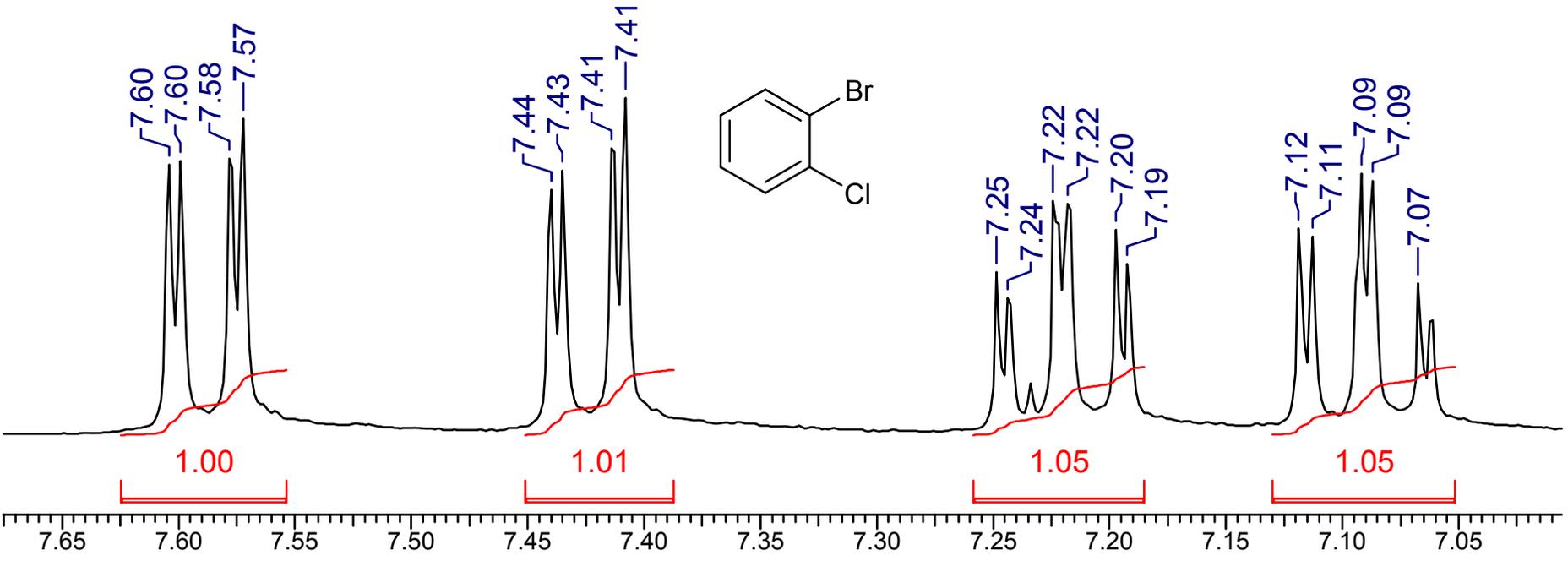


121.85

113.94

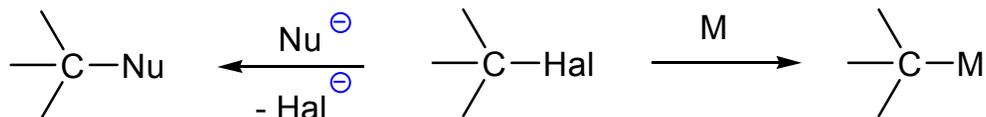






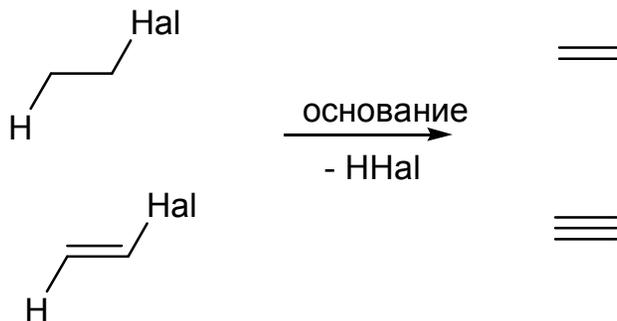
# Химические свойства

1. Взаимодействие с металлами с образованием **металлоорганических соединений**



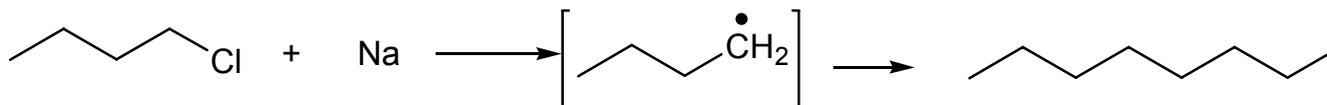
2. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами с образованием продуктов **замещения**

3. Взаимодействие с основаниями с образованием продуктов дегидрогалогенирования (**алкенов** и **алкинов**)

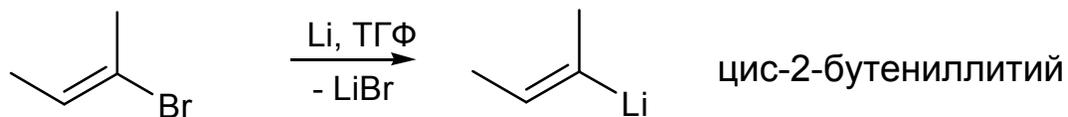
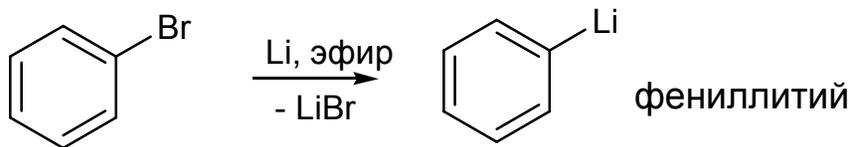
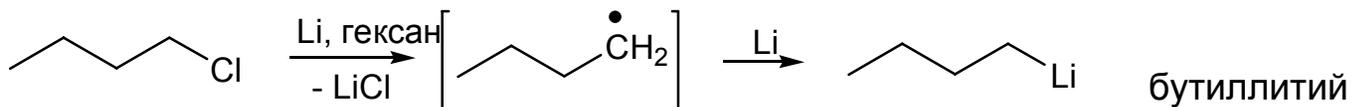


## Взаимодействие с металлами с образованием металлоорганических соединений

**Натрий** реагирует с алкилгалогенидами с образованием продуктов сдвояивания (реакция Вюртца)

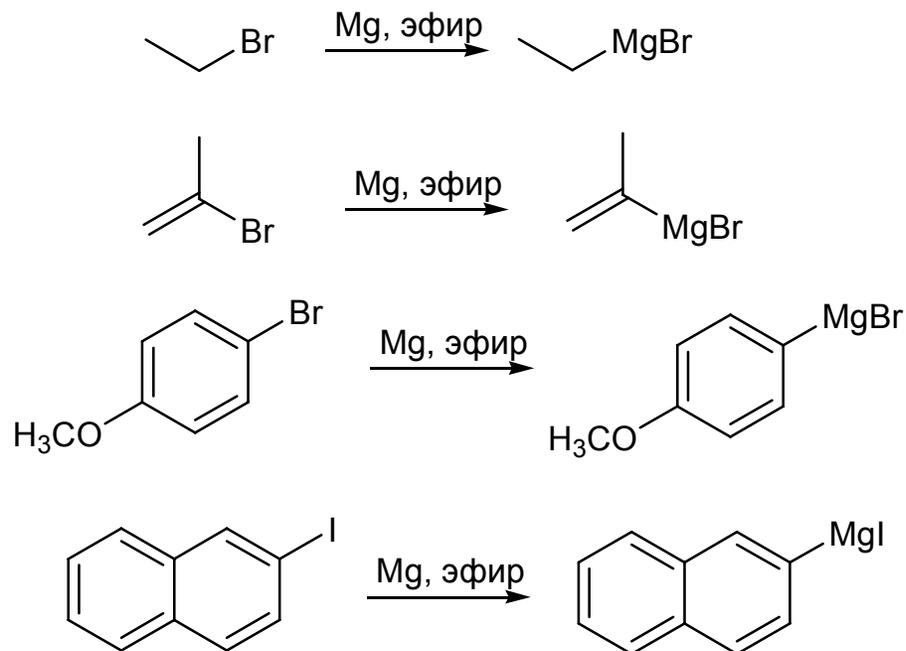


**Литий** – более эффективный восстановитель, чем натрий. Реакция алкилгалогенида с литием приводит к образованию литийорганического соединения.



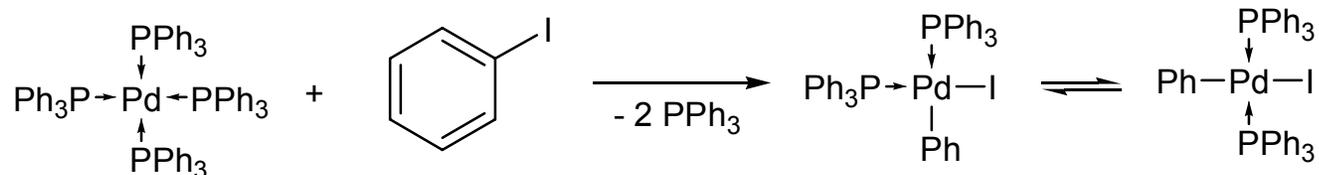
Реакция протекает как в гексане, так и в эфирных растворителях

Магний реагирует с алкилгалогенидами аналогично литию, при этом получается магнийорганическое соединение (**реактив Гриньяра**).



Формально, в ходе реакции магний внедряется по связи C-Hal. Как правило реакция идет в эфирных растворителях (необходимо для сольватации магния).

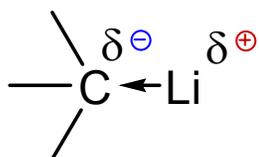
Алкил-, винил- и арилгалогениды реагируют с производными **поздних переходных металлов** (Pd(0), Rh(I) и т.д.) в низших степенях окисления:



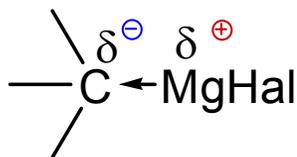
Подобные взаимодействия лежат в основе многих катализируемых этими металлами реакций галогенпроизводных.

Реакционная способность литий- и магнийорганических соединений:

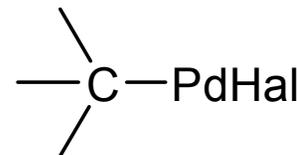
Распределение электронной плотности по связи C-Металл



Практически **ионная** связь

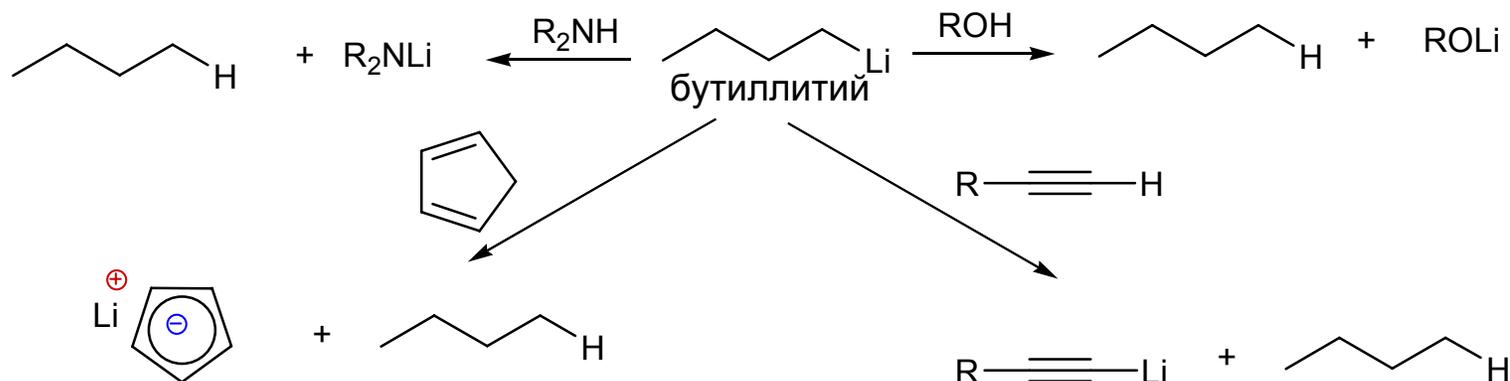


**Полярная** связь



**Малополярная** связь

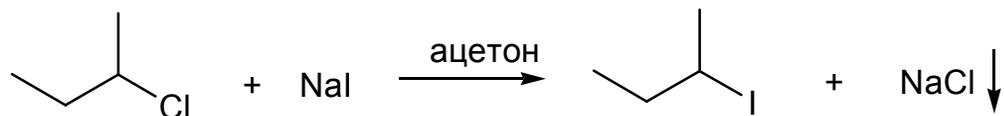
Литийорганические соединения – сильнейшие **основания**



Наиболее распространенное коммерчески доступное соединение – бутиллитий – легко реагирует с кислотами с  $pK_a > \sim 35$ . Магнийорганические соединения в качестве оснований используются реже.

## Взаимодействие с нуклеофильными реагентами

Рассмотрим взаимодействие 2-хлорбутана с иодидом натрия в ацетоне (реакция Финкельштейна), приводящее к продукту замещения 2-иодбутану (**реакция замещения**).



Эта реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов.

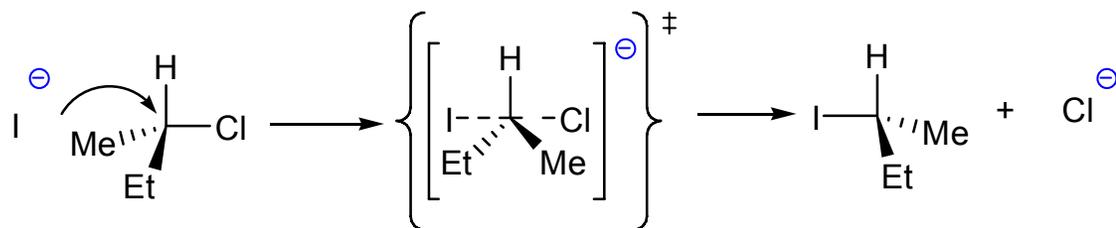
$$V = k[\text{BuCl}][\text{NaI}]$$

Вопросы:

Каков **механизм** замещения?

Какова его **стереохимия**?

Геометрия процесса:



Иодид-анион атакует молекулу 2-хлорбутана с тыльной стороны.

Переходное состояние реакции представляет собой аддукт иодид-аниона и 2-хлорбутана.

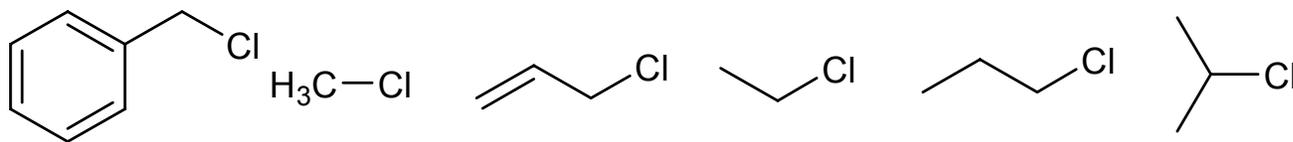
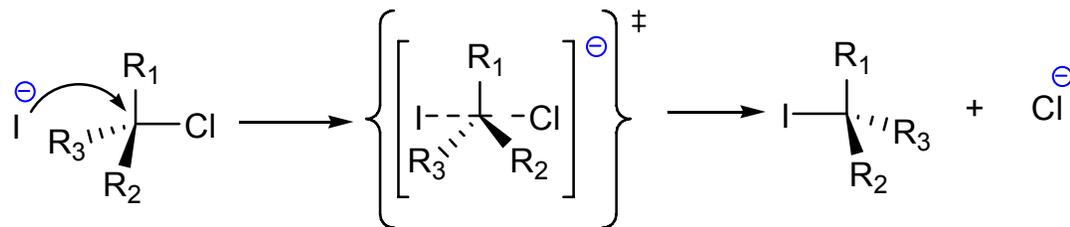
Происходит замещение хлораниона иоданионом – нуклеофильное замещение.

Иодид-анион – нуклеофил, а хлор-анион – уходящая группа.

Следствия:

1. Реакция имеет **первый порядок** как по иодид-аниону (NaI), так и по 2-хлорбутану. Поэтому, в нашем случае, нуклеофильное замещение **бимолекулярное** – **S<sub>N</sub>2**
2. В ходе замещения происходит **обращение** конфигурации углерода (Вальденовское обращение) – из (R)-2-хлорбутана образуется (S)-2-иодбутан и наоборот.
3. Обработка чистого энантиомера 2-иодбутана иодидом натрия приведет к **рацемизации**.

Влияние природы радикала на скорость процесса



относительная  
скорость  
замещения

200

200

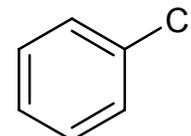
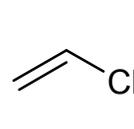
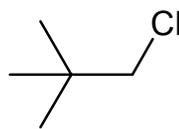
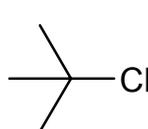
79

2.5

1.1

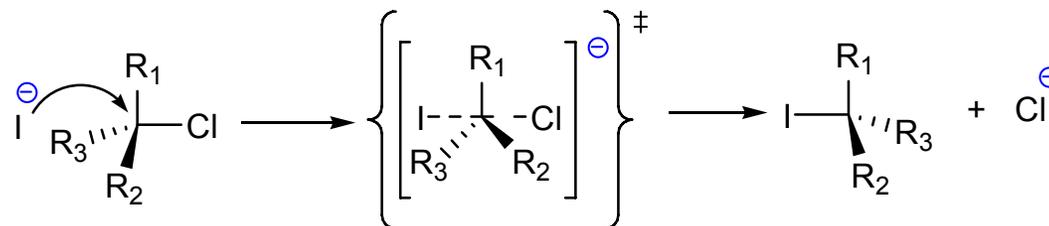
0.02

Соединения:

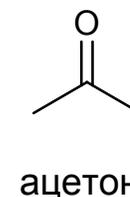
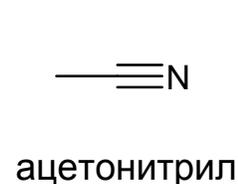
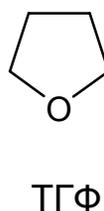
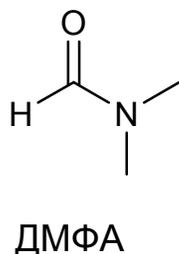
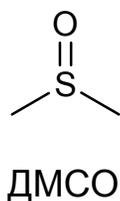


практически  
не реагируют!

Влияние природы **растворителя** на скорость процесса

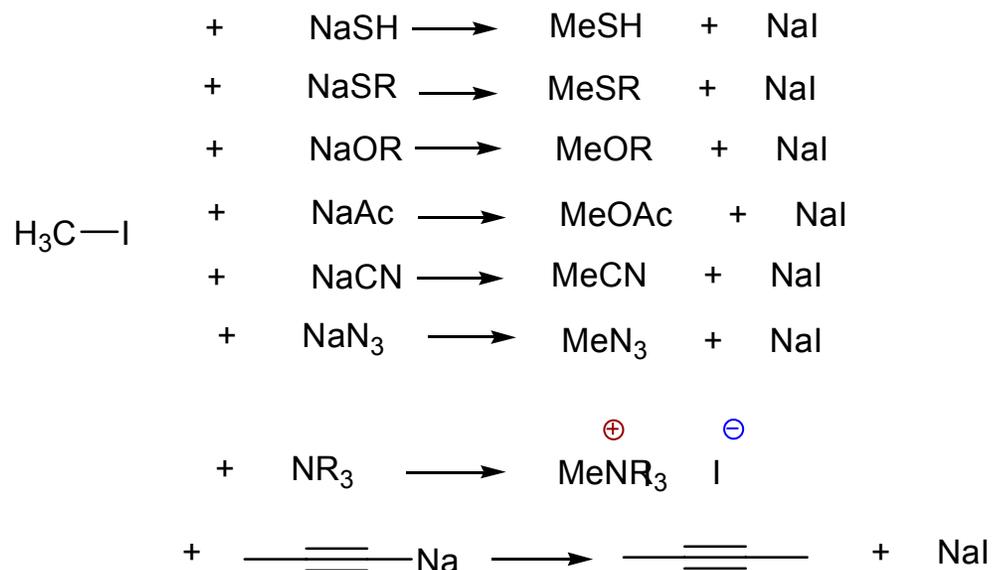


- Атакует иодид-анион. В **протонных растворителях** (вода, спирты, кислоты) он будет сольватирован, что понижает его реакционную способность. В **апротонных растворителях** (ДМФА, ДМСО, ТГФ, ацетонитрил, ацетон и т.д.) иодид-анион – «голый» (сольватирован только противоион), и его активность намного выше.



-Высокая полярность растворителя для протекания процесса не требуется, так как переходное состояние менее полярно, чем исходный иодид-анион

Влияние природы **нуклеофила** на скорость процесса

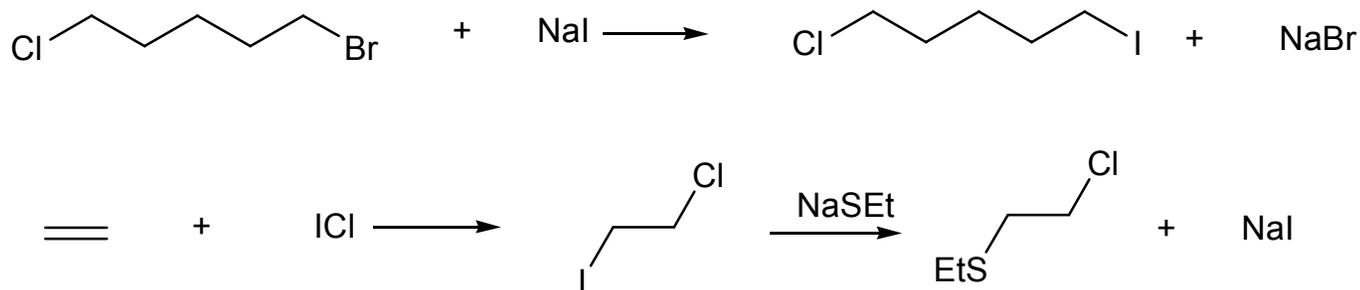


В **протонном** растворителе наиболее активны «**мягкие**» нуклеофилы (несольватированные)

В **апротонном** растворителе наиболее активны «**жесткие**» нуклеофилы

**Заряженный** нуклеофил **лучше**, чем **незаряженный** ( $\text{RO}^-$  лучше, чем  $\text{ROH}$ )

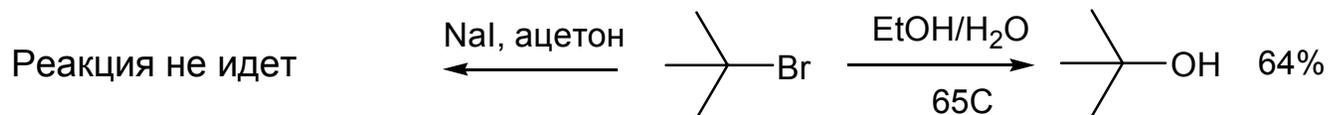
Влияние природы **уходящей группы** на скорость процесса



Чем стабильнее и чем более поляризуема уходящая группа, тем лучше.



Интересный эксперимент:

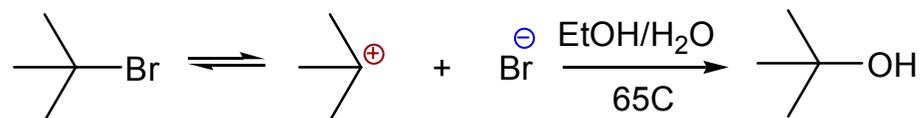


Кинетика реакции с водой отличается от кинетики бимолекулярного замещения:

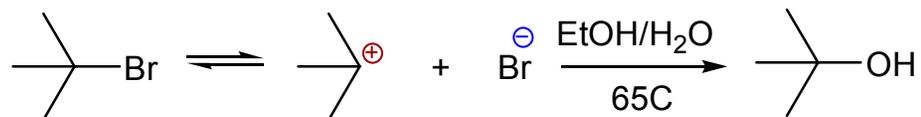
$$V = k[\text{tBuBr}]$$

Реакция **первого** порядка!

Механизм:

**Мономолекулярное** нуклеофильное замещение – **S<sub>N</sub>1**

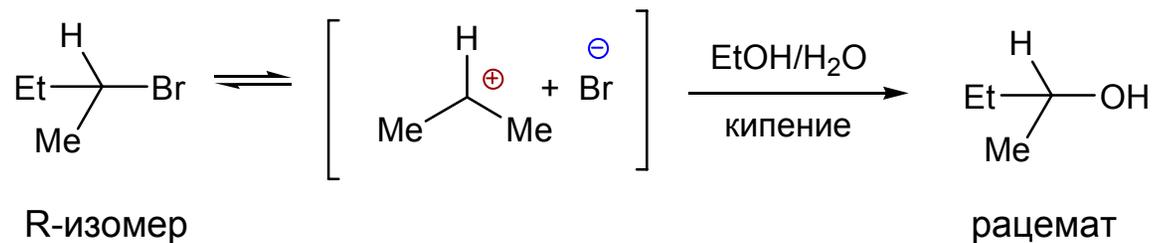
Если механизм



верен, то

- в процессе реакции должна протекать **рацемизация** (карбокатион **плоский**);
- скорость реакции должна **расти** с повышением **полярности** растворителя (полярный интермедиат);
- процесс должен сопровождаться различными **перегруппировками** (карбокатионы склонны к перегруппировкам);
- реакция должна идти хорошо для третичных, алкильных и аллильных радикалов и плохо - для первичных и вторичных

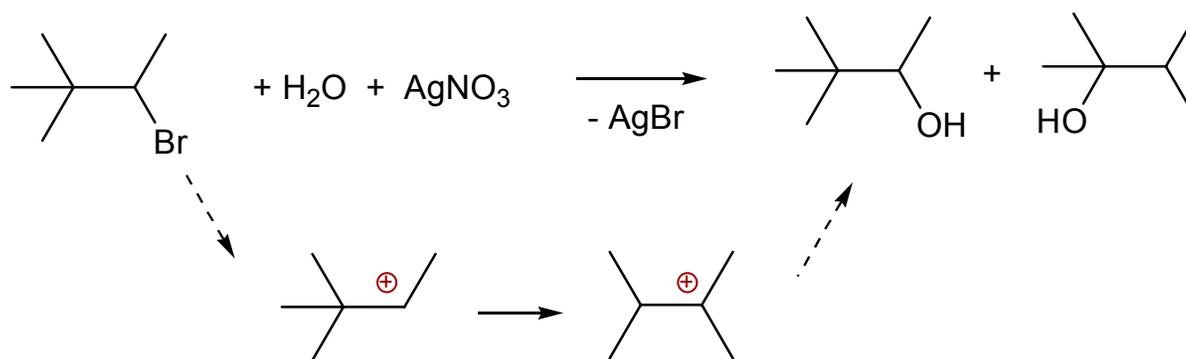
**Рацемизация** в процессе  $S_N1$  реакций



Причина: **плоский** (ахиральный) интермедиат

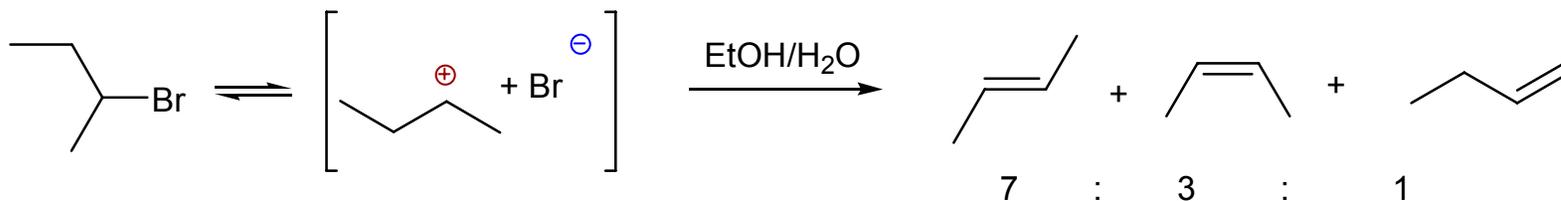
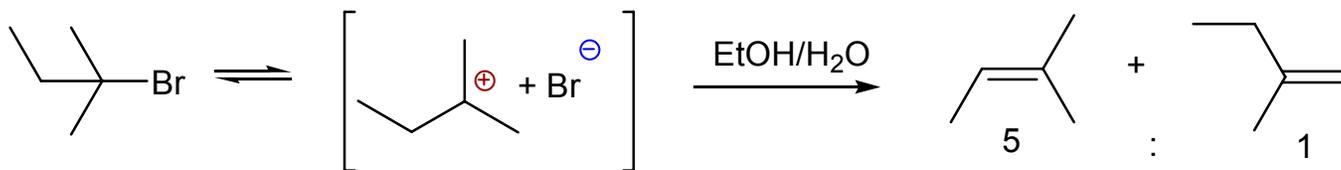
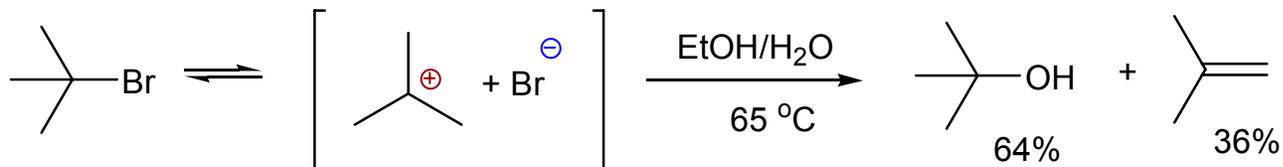
**Перегруппировки** в процессе реакций  $S_N1$ 

Сдвиг алкильной группы



Движущая сила сдвига алкильной группы – образование более **стабильного карбокатиона** (третичный вместо вторичного)

## Побочные реакции

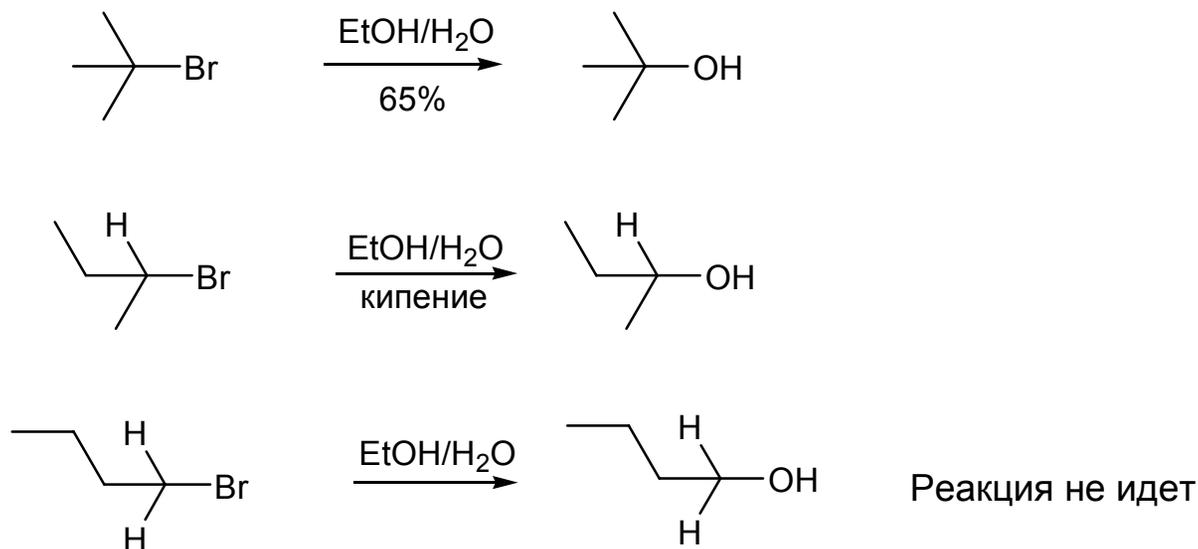


Селективность элиминирования как правило отсутствует

Более замещенных алкенов получается больше, чем менее замещенных

Транс-изомеры образуются с более высокими выходами, чем цис-изомеры

Влияние природы радикала на ход реакции  $S_N1$



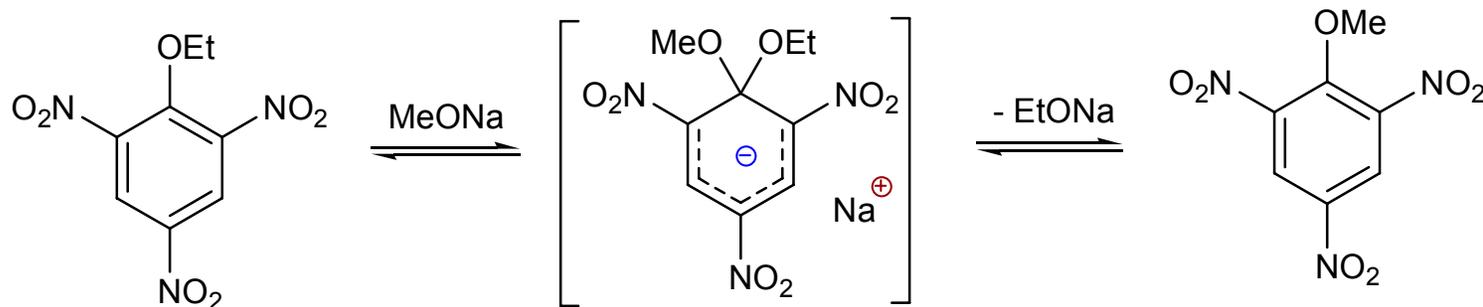
Третичные галогениды – самые активные, вторичные тоже реагируют, но медленнее, первичные **практически не вступают** в реакции по механизму  $S_N1$

Сопоставление реакций нуклеофильного замещения, протекающих по механизмам  $S_N1$  и  $S_N2$ :

Характеристика	$S_N1$	$S_N2$
Растворитель	Только полярный: вода, спирт и т.д.	Апротонный растворитель средней полярности
Радикал в R-Hal	Третичный > вторичный >> первичный Бензил- и аллилгалогениды – активны; арил- и винилгалогениды - неактивны	первичный > вторичный >> третичный Бензил- и аллилгалогениды – активны; арил- и винилгалогениды - неактивны
Конфигурация при C	В процессе реакции происходит рацемизация	Обращается в процессе реакции
Перегруппировки в процессе	В процессе реакции часто происходят перегруппировки	В процессе реакции перегруппировки не происходят
Выходы	средние	высокие
Синтетическая применимость	средняя	высокая

Арил- и винилгалогениды малоактивны в реакциях нуклеофильного замещения, идущих по классическим механизмам  $S_N1$  и  $S_N2$ .

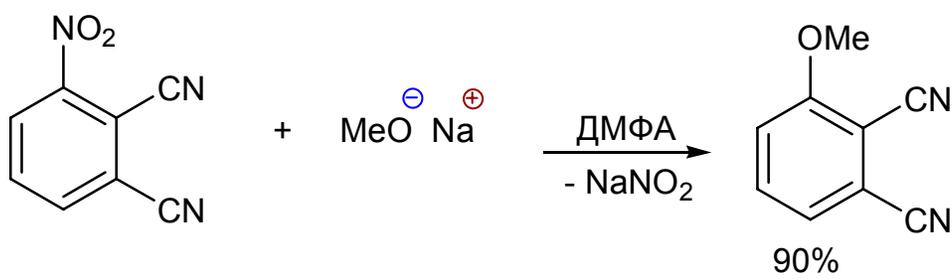
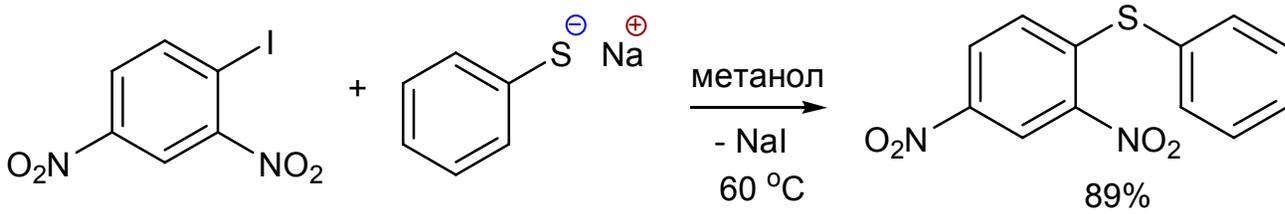
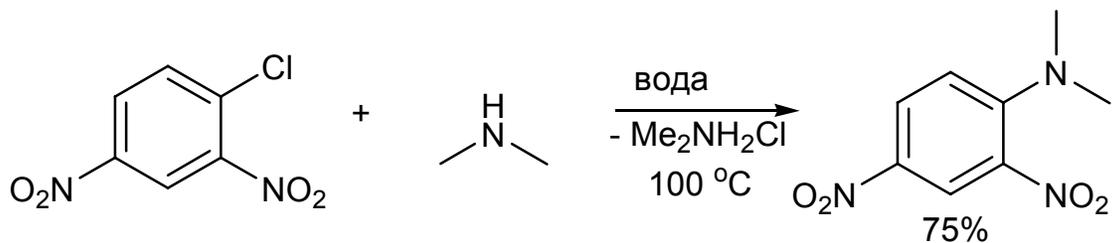
Но, арилгалогениды, содержащие акцепторные группы в кольце легко реагируют с нуклеофилами. Например:



Комплекс **Мейзенгеймера**

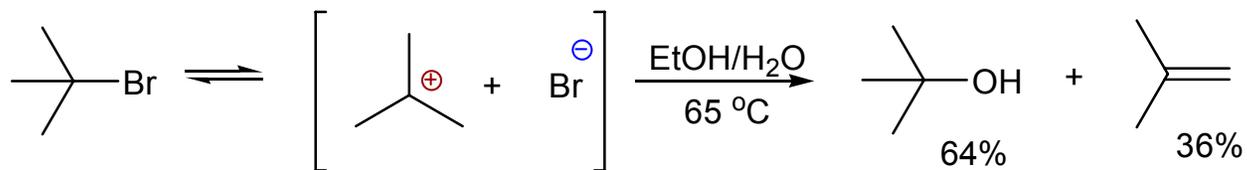
Такие процессы протекают через образование анионных интермедиатов типа комплекса Мейзенгеймера.

Примеры:



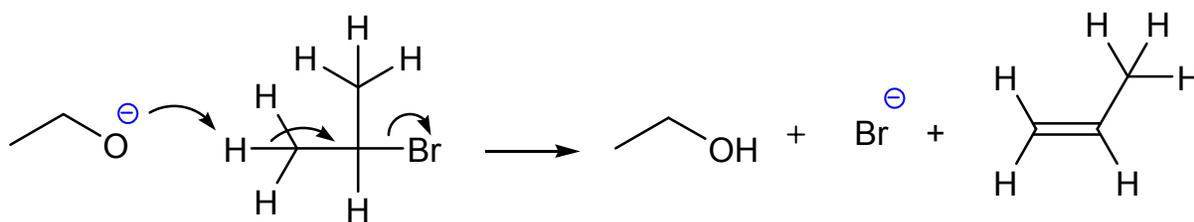
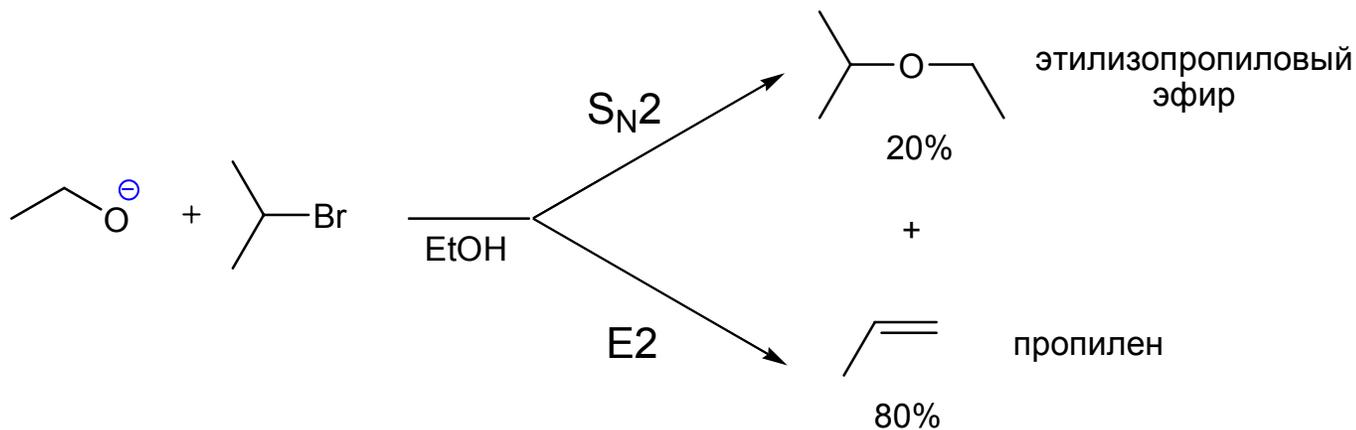
## Элиминирование

## E1 (мономолекулярное элиминирование)



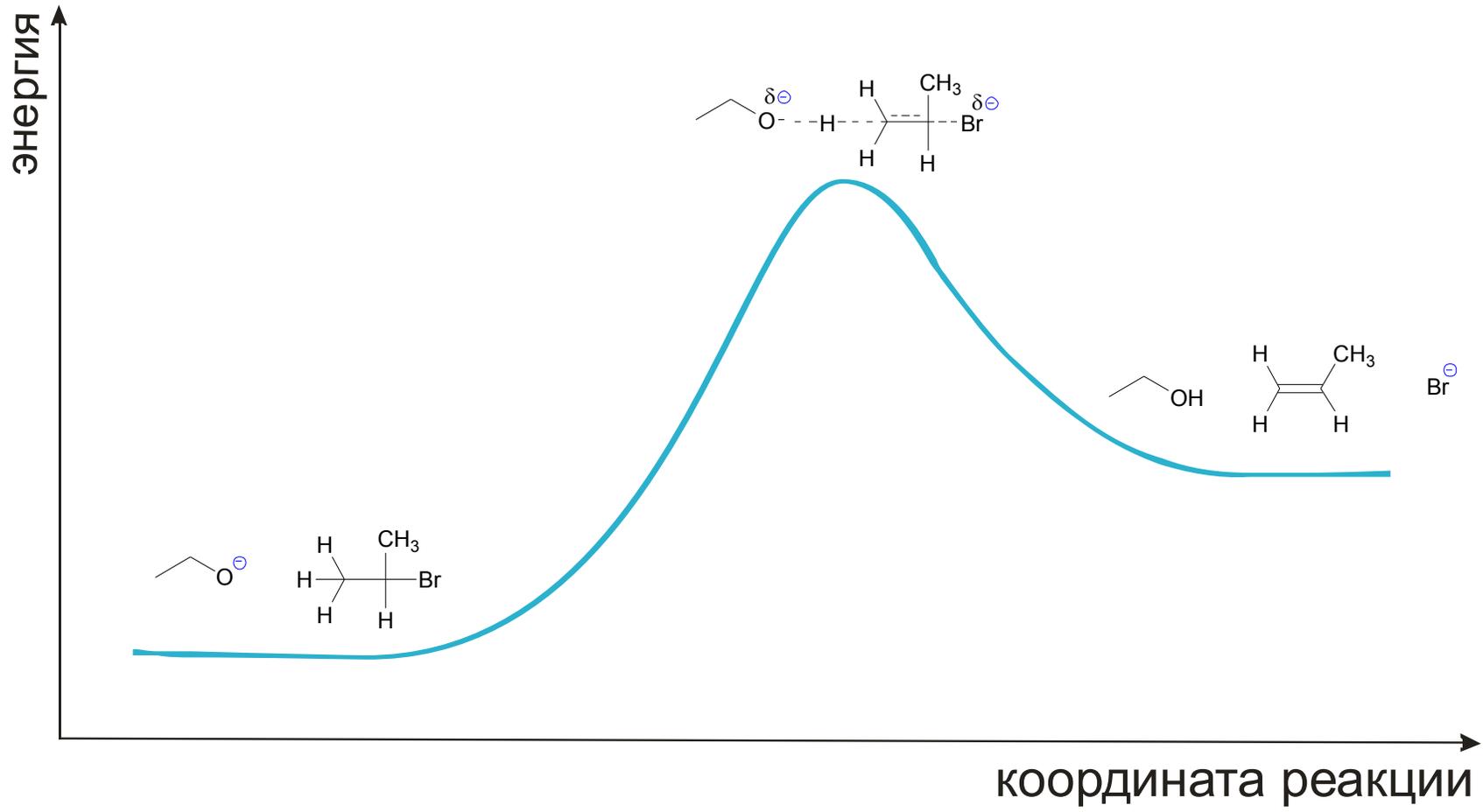
$$V = k[\text{tBuBr}]$$

**E2 (бимолекулярное элиминирование)**

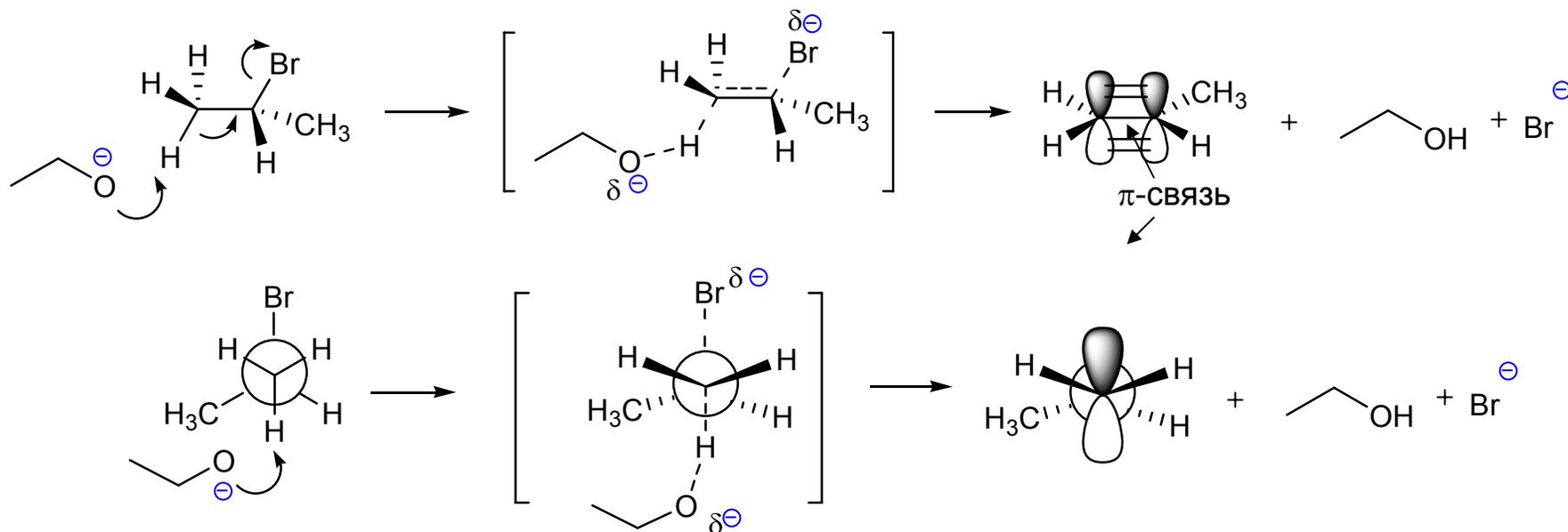


$$V = k[iPrBr][EtONa]$$

Энергетический профиль элиминирования E2

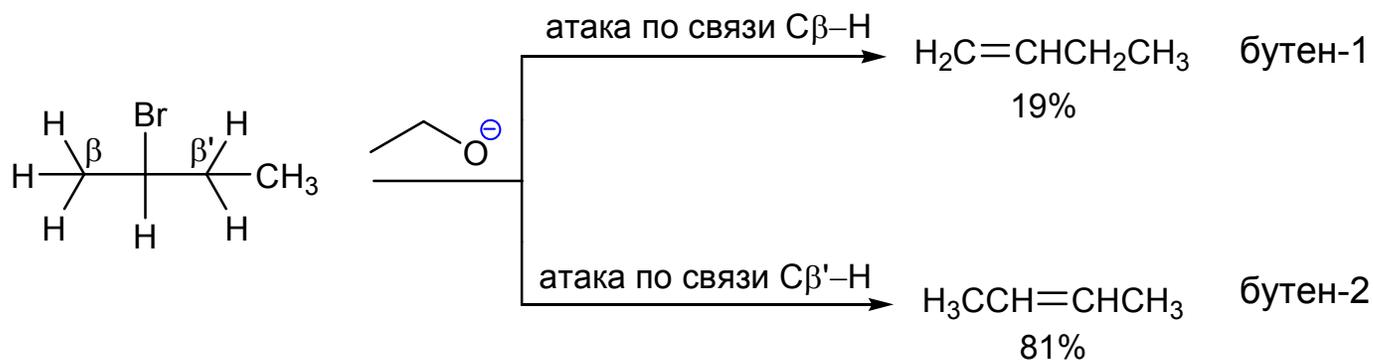


Сtereoхимия элиминирования E2



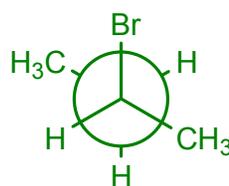
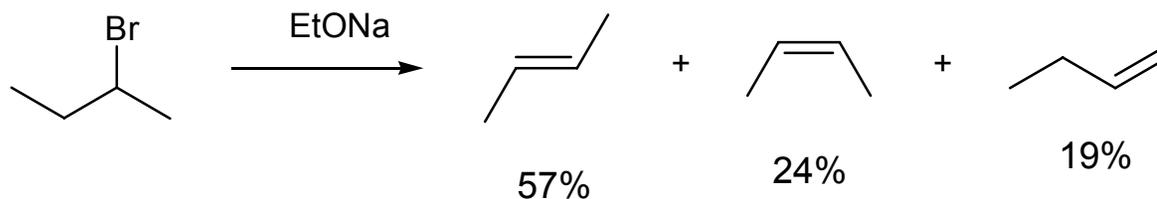
Важно: элиминирование E2 – **анти**-процесс!

Направление элиминирования E2

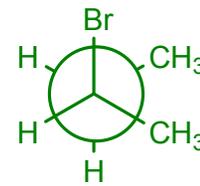


Правило **Зайцева**: при элиминировании, главным образом, образуется **наиболее замещенный алкен**

Цис-/транс- селективность при E2 элиминировании



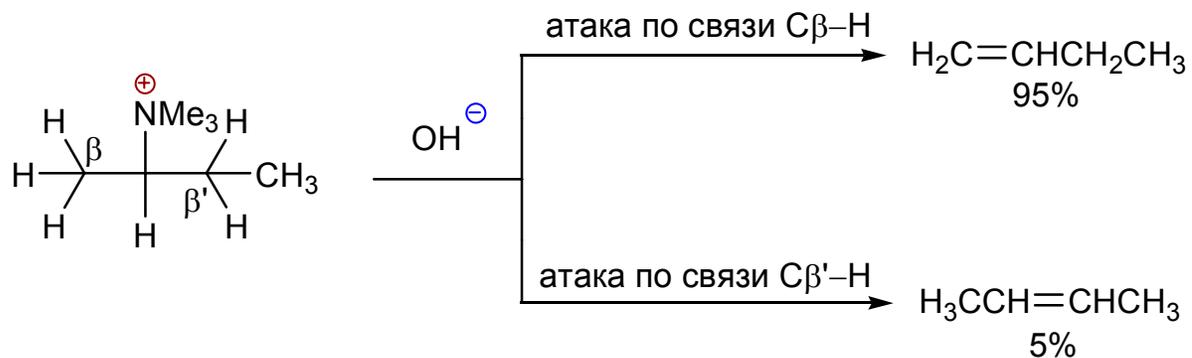
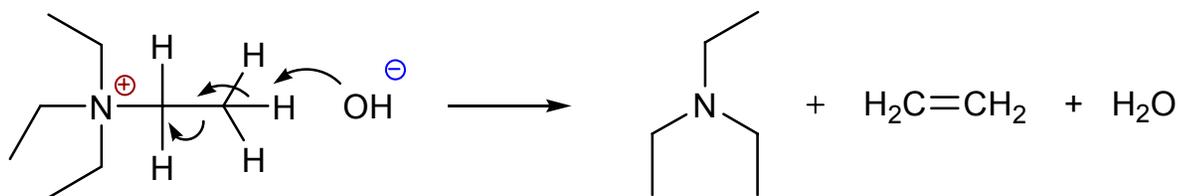
Предпочтительная  
конформация



Менее предпочтительная  
конформация

Исключение из правила Зайцева

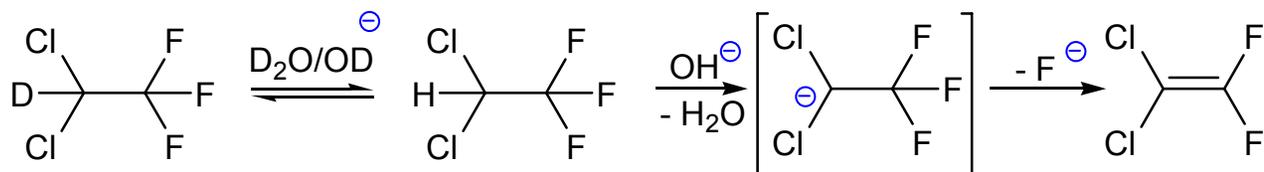
Реакция **Гофмана**:



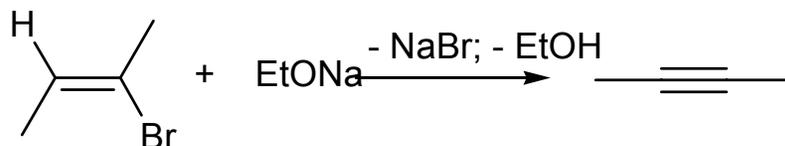
Реакция Гофмана протекает с образованием **наименее** замещенного алкена.

### Другие реакции элиминирования

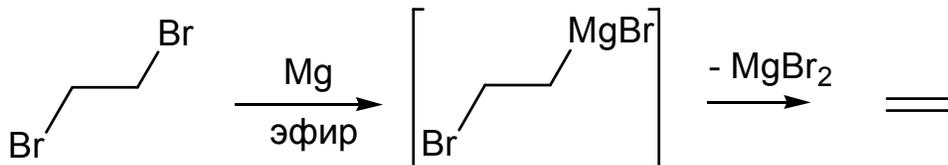
Галогеналканы, содержащие сильноакцепторные группы превращаются в алкены последовательным депротонированием и выбросом галогенид-аниона:



Винилбромиды под действием оснований превращаются в алкины

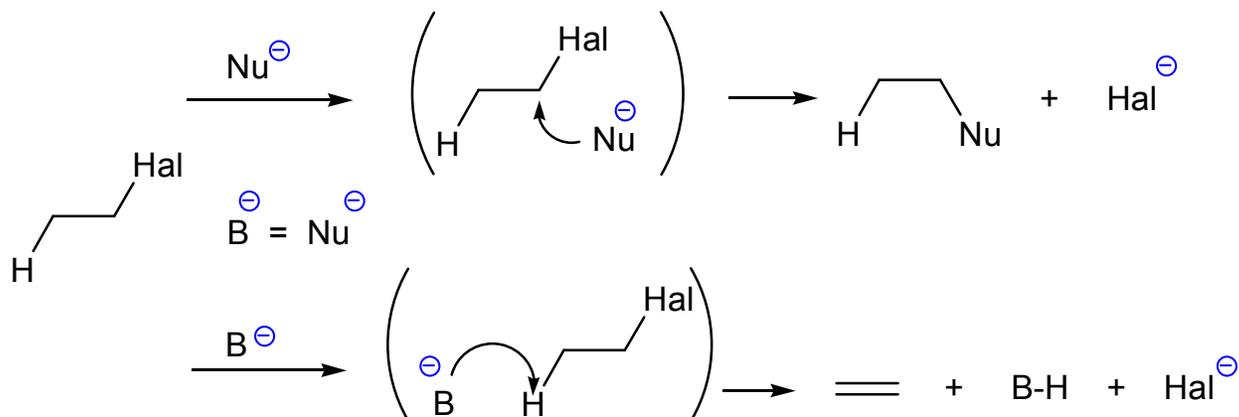


1,2-дигалогениды под действием металлов превращаются в алкены



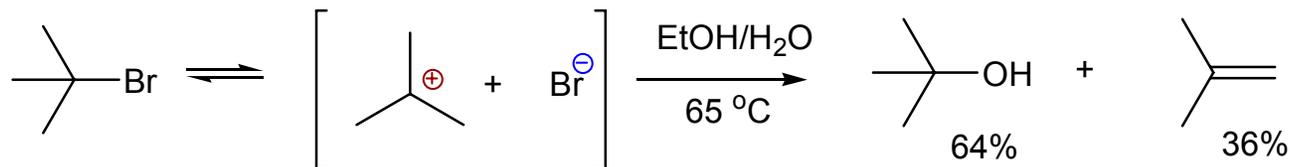
## Конкуренция между реакциями нуклеофильного замещения и элиминирования

- Бимолекулярные процессы



- Сильные основания-нуклеофилы повышают выход алкена;
- Дополнительные заместители при С повышает выход алкена;
- Повышение температуры приводит к более высокому выходу алкена
- Чем менее нуклеофильно основание, тем выше выход продукта элиминирования, поэтому, например,  $t\text{BuONa}$  всегда дает больше алкена, чем  $\text{MeONa}$

- Мономолекулярные процессы



Соотношение между продуктами замещения и элиминирования для мономолекулярных процессов мало зависит от природы растворителя.

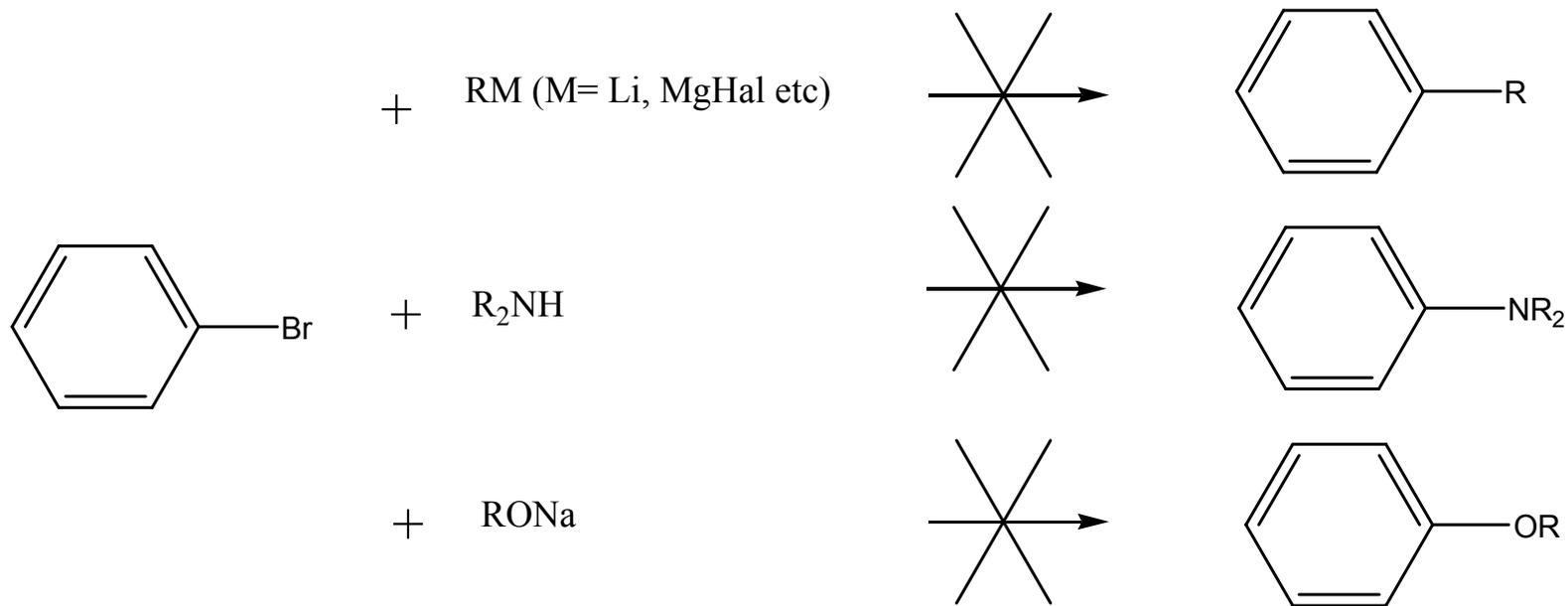
Обычно, получается больше продуктов замещения, чем элиминирования

Общий вывод:

и для получения алкенов, и для проведения нуклеофильного замещения обычно используют бимолекулярные реакции, идущие по механизмам E2 и S<sub>N</sub>2, соответственно.

Мономолекулярные процессы неселективны и позволяют получить только средние выходы продуктов.

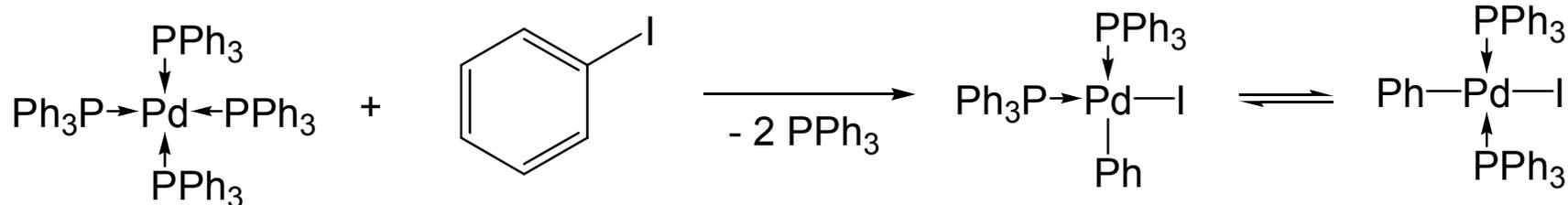
## Реакции кросс-сочетания и подобные процессы



В общем случае арилгалогениды и винилгалогениды не реагируют напрямую даже с очень сильными нуклеофилами!

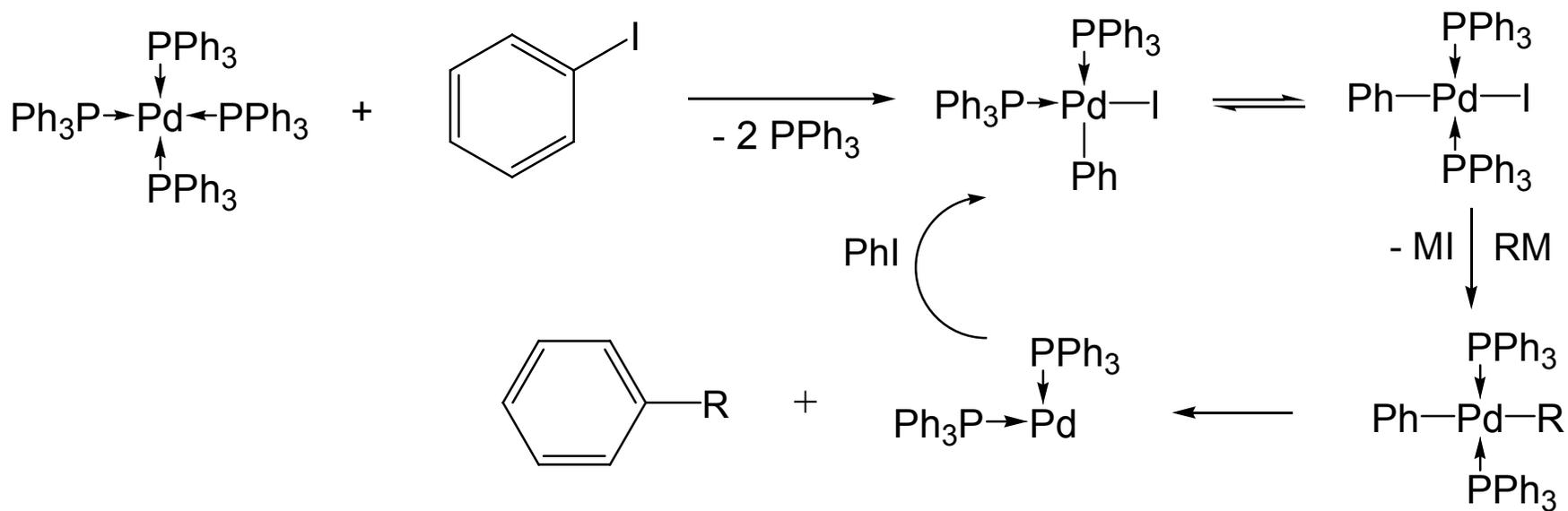
## Реакции кросс-сочетания и подобные процессы

Алкил-, винил- и арилгалогениды реагируют в мягких условиях с производными **поздних переходных металлов** (Pd(0), Rh(I) и т.д.) в низших степенях окисления:

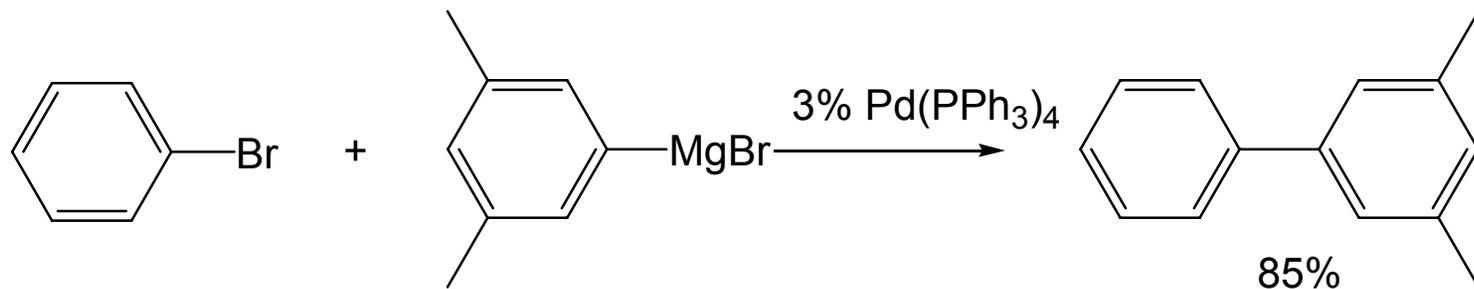


Образующиеся интермедиаты со связью М-С способны взаимодействовать с нуклеофилами **в координационной сфере металла**.

## Схема реакции **кросс-сочетания**:



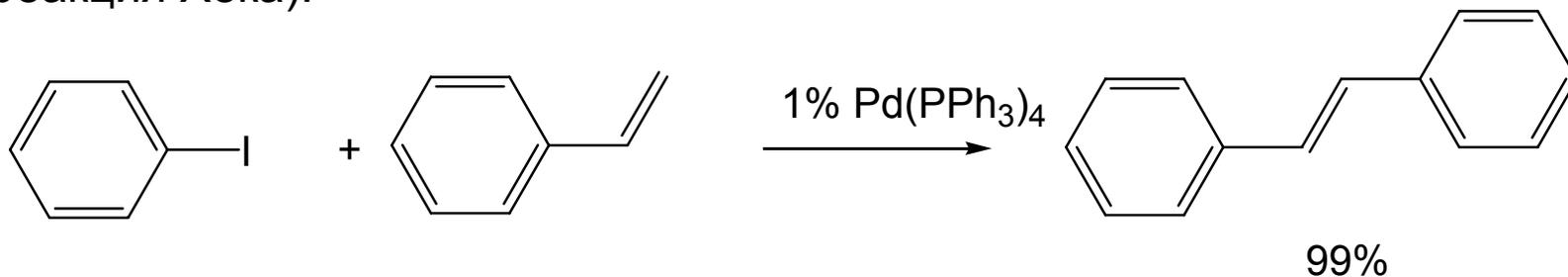
Пример:



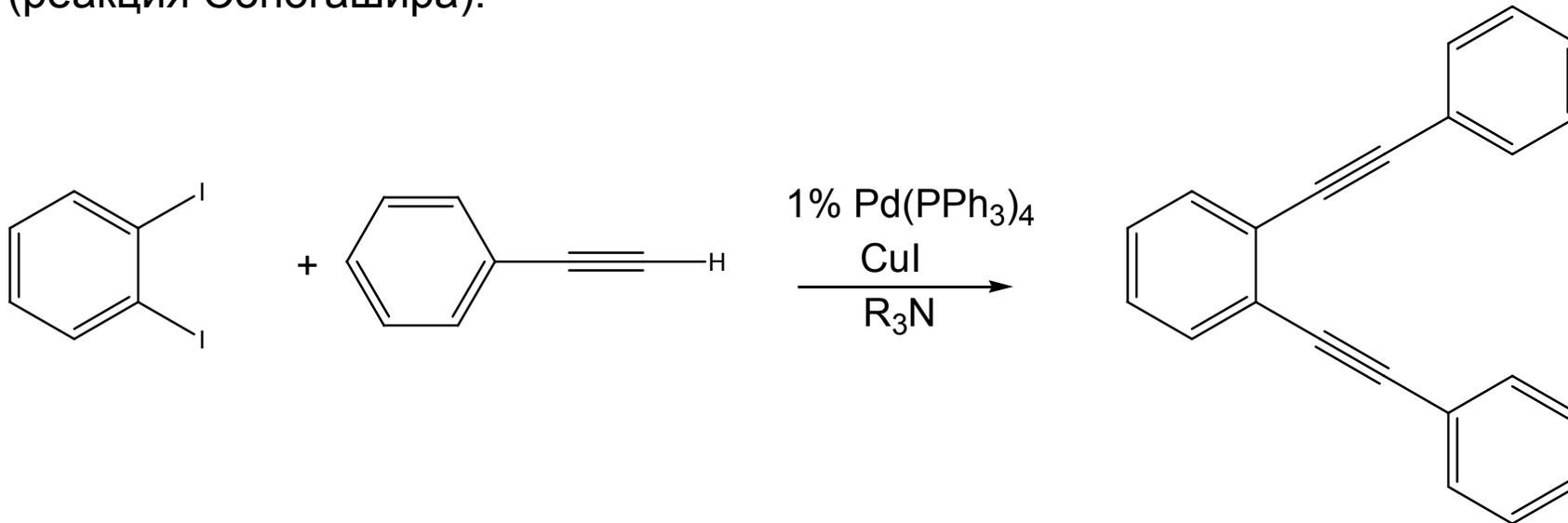
Иногда в качестве катализаторов используются соли никеля

## Многообразие палладийкатализируемых реакций кросс-сочетания:

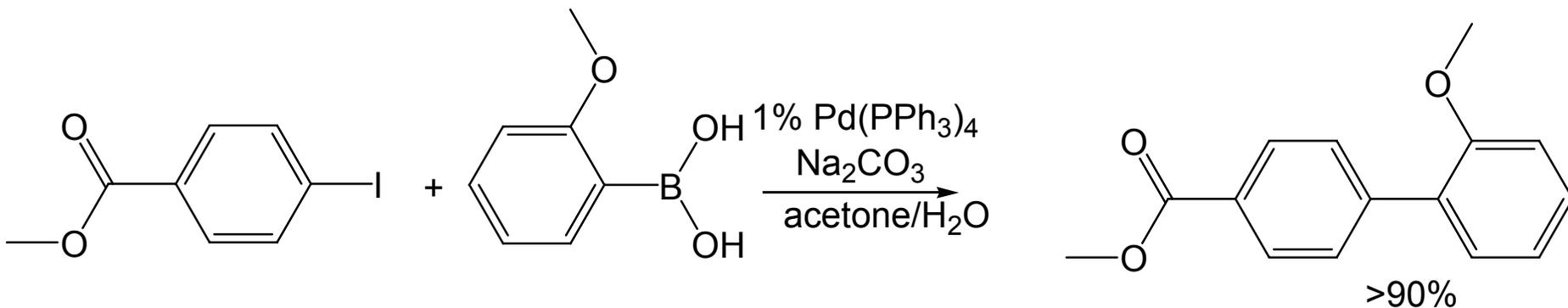
Взаимодействие арилгалогенидов с алкенами с образованием транс-алкенов (реакция Хека):



Взаимодействие арилгалогенидов с алкинами с образованием ацетиленов (реакция Соногашира):

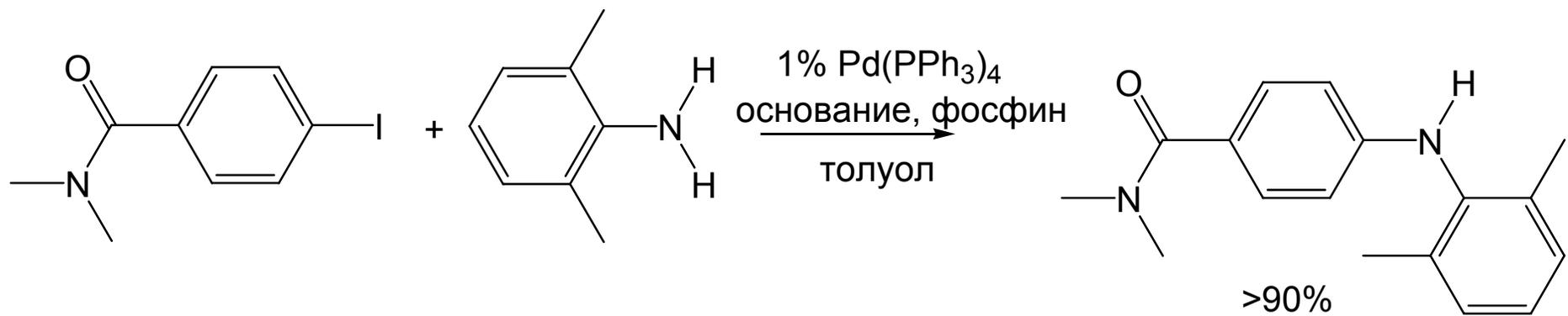


Взаимодействие арилгалогенидов с борными кислотами с образованием C-C связи (реакция Сузуки):



Реакция идет в присутствии воды!!!

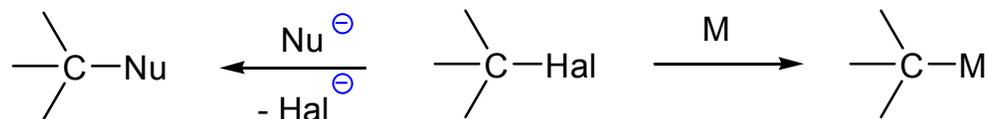
Взаимодействие арилгалогенидов с аминами с образованием ариламинов:



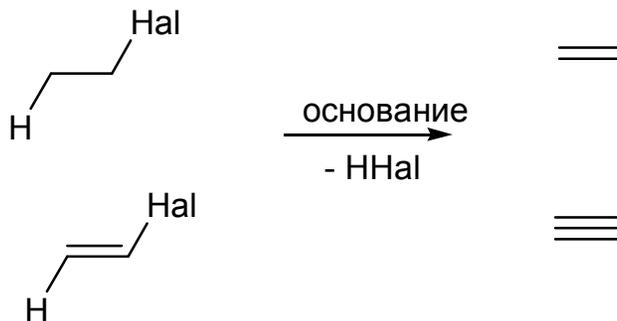
# Химические свойства

1. Взаимодействие с металлами с образованием **металлоорганических соединений**

2. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами с образованием продуктов **замещения**



3. Взаимодействие с основаниями с образованием продуктов дегидрогалогенирования (**алкенов** и **алкинов**)



## Отдельные представители

**Хлорметан  $\text{CH}_3\text{Cl}$**  – бесцветный газ со сладковатым запахом; т.пл.  $-96,7\text{ }^\circ\text{C}$ , т.кип.  $-23,76\text{ }^\circ\text{C}$ .

получают взаимодействием метанола с  $\text{HCl}$  в газовой или жидкой фазе в присутствии катализаторов, а также хлорированием метана.

Применяют для производства тетраметилсвинца, метил-целлюлозы, метилхлорсиланов, для получения четвертичных аммониевых оснований. Мировое производство – сотни тысяч тонн.

**Метиленхлорид (дихлорметан)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$**  – бесцветная жидкость со сладковатым запахом; т.пл.  $-96,7\text{ }^\circ\text{C}$ , т.кип.  $40,1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{4}^{20}$  1,336.

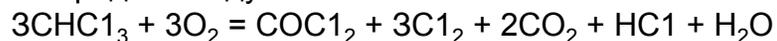
получают совместно с хлороформом хлорированием метана в паровой фазе при  $510\text{-}520\text{ }^\circ\text{C}$  и соотношении метан:хлор, равном 5:1.

В основном используется в качестве растворителя.

**Хлороформ (трихлорметан)  $\text{CHCl}_3$**  – бесцветная жидкость со сладковатым запахом; т. пл.  $-63,5\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $61,1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{4}^{20}$  1,4832.

получают совместно с метиленхлоридом хлорированием метана в паровой фазе при  $510\text{-}520\text{ }^\circ\text{C}$  и соотношении метан:хлор 5:1.

На свету медленно окисляется кислородом воздуха:



В основном используется в качестве растворителя, ранее применялся для производства хладона 22.

**Четыреххлористый углерод** – бесцветная жидкость со сладковатым запахом; т. пл.  $-22,96\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $76,7\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{4}^{20}$  т. пл.  $-22,96\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $76,7$ .

Получают хлорированием углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_3$  в паровой фазе при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

В соответствии с Монреальским протоколом 1987 года наряду с рядом фреонов отнесен к запрещенным химическим соединениям, к 1990 году производство упало втрое и продолжает сокращаться.

В настоящее время находит применение почти исключительно в лабораторной практике, в качестве растворителя.

## Отдельные представители

**Фреоны (хладоны)** - насыщенные фторуглероды или полифторуглеводороды (часто содержат также атомы Cl, реже - Br).

Торговые названия состоят из фирменного названия (в России - хладон, в США - фреон, по международному стандарту - буква R) и цифрового обозначения, в котором первая цифра - число атомов C минус единица (для замещенных метанов эта цифра опускается), вторая - число атомов H плюс единица, третья - число атомов F (если число атомов F больше 9, то ставится дефис и далее цифра, указывающая на число атомов F в молекуле).

Пример: дифторхлорметан  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  - хладон 22, декафторбутан  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  - хладон 31-10. Если молекула содержит Br, ставится буква B и цифра, показывающая число атомов Br, например, дифторхлорбромметан  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  называется хладоном 12B1. При наличии цикла перед цифровым обозначением ставится буква C, например, перфторциклобутан называется хладоном C318.

Хладоны ранее широко использовались как рабочие тела в промышленных и бытовых холодильных агрегатах и кондиционерах; пропелленты для аэрозолей; порообразователи; инертные р-рители.

Однако оказалось, что некоторые хлор- и бромсодержащие хладоны в верхних слоях атмосферы разлагаются с образованием атомарных хлора и брома, которые, в свою очередь, вступают в реакцию с озоном, что приводит к **разрушению** озонового слоя планеты ("**озоновые дыры**"). В 1985 была подписана Венская конвенция по защите озонового слоя, а в 1987 в Монреале принят Протокол, подписанный всеми основными странами, производящими хладоны, в котором был определен перечень озonoактивных хладонов 11, 12, 22, 113, 114, 115, 12B1, 13B1, 114B2. В 2000 году их производство прекращено.

Однако некоторые, "безопасные" марки хладонов производятся до сих пор.

**Винилхлорид  $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{Cl}$**  – бесцветный газ со сладковатым запахом; т.пл.  $-158,4\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $-13,8\text{ }^\circ\text{C}$ .

Получают гидрохлорированием ацетиленом или же хлорированием/дегидрохлорированием этилена.

Применяют для производства поливинилхлорида и различных сополимеров.

Мировое производство – более 10 млн. тонн в год.

## Отдельные представители

**1,2-Дихлорэтан  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$**  – бесцветная жидкость со сладковатым запахом; т. пл. - 35,36 °С, т. кип. 83,47 °С;  $d_4^{20}$  1,253.

получают хлорированием этилена в жидкой фазе в присут.  $\text{FeCl}_3$  при 50-100 °С или окислительным хлорированием этилена в паровой фазе (кат. -  $\text{CuCl}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при 210-260 °С.

В основном используется для производства винилхлорида, а также этилендиамина, этиленгликоля, полисульфидных каучуков; как растворитель.

**Хлоропрен  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$**  – бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл. -130,0 °С; т. кип. 59,4 °С,  $d_4^{20}$  0,9565.

получают хлорированием-дегидрохлорированием бутадиена или же каталитическим ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ) гидрохлорированием винилацетилена.

В основном используется в производстве хлоропреновых (маслостойких) каучуков.

## Программа

### **Алифатические галогенпроизводные.**

Номенклатура, изомерия и физические свойства алкилгалогенидов.

Природа связи C-Hal. Способы получения: галогенирование углеводородов, присоединение галогенов и галогеноводородов к непредельным соединениям, замещение гидроксильной группы на галоген в спиртах.

Химические свойства. Понятие о нуклеофильных агентах. Реакции нуклеофильного замещения галогена на гидроксильную, алкоксильную, амино-, циано-группы и др. Механизм нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $SN_1$  и  $SN_2$ ). Зависимость механизма нуклеофильного замещения от структуры исходного соединения (электронные и пространственные факторы), нуклеофильности реагента, природы уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их стабильность, перегруппировки карбокатионов. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения. Реакции элиминирования ( $E_1$  и  $E_2$ ). Конкуренция реакций замещения и элиминирования.

Реакция алкилгалогенидов с магнием (реактив Гриньяра) и литием (литийорганические соединения). Природа связи углерод-металл, применение магнийорганических соединений в органическом синтезе (реакции с карбонильными соединениями, углекислотой, спиртами, водой).

Полигалогеналканы. Хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод.

Галоформная реакция.

### **Непредельные галогенпроизводные.**

Методы получения, сравнение реакционной способности аллил-, винил-, и алкилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения.

Арилгалогениды. Получение (условия введения галогена в ядро и в боковую цепь).

Различие в подвижности галогена в бензил- и фенилгалогенидах (сравнить с алкил-, винил- и аллилгалогенидами).