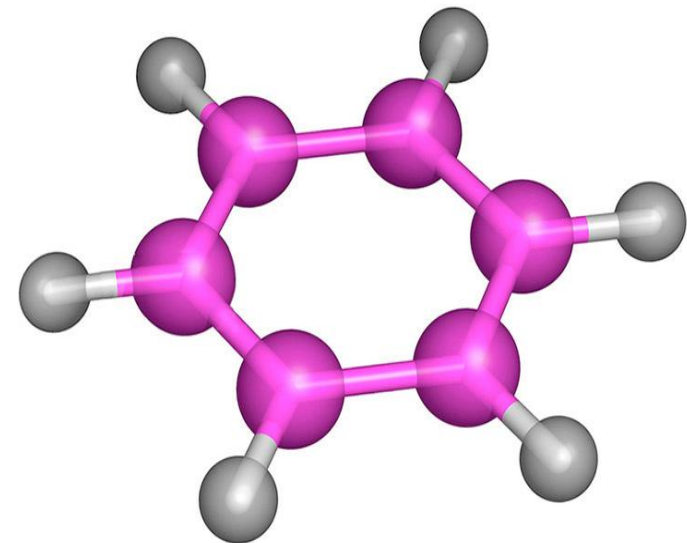
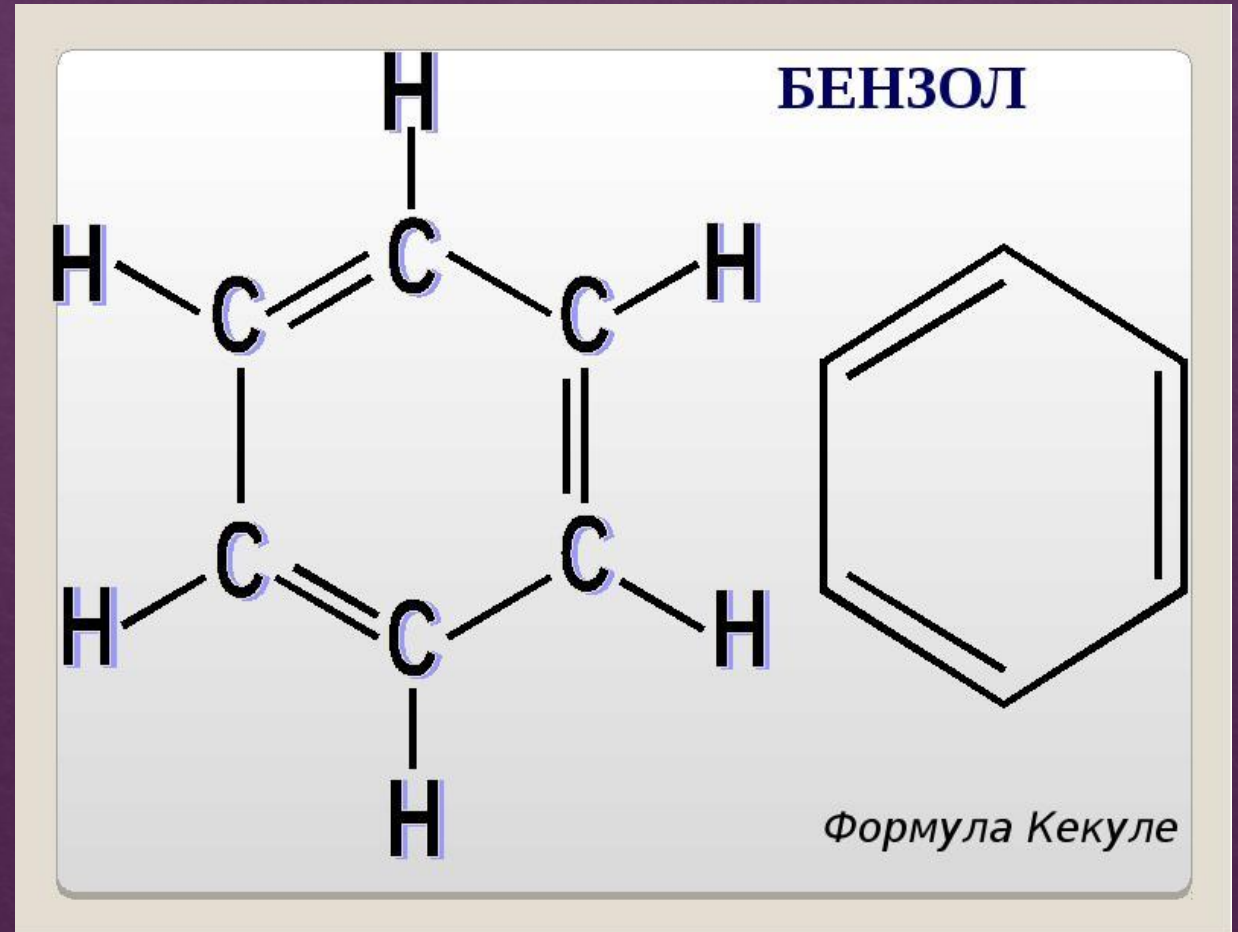


Ароматические углеводороды. Галогенопроизводные



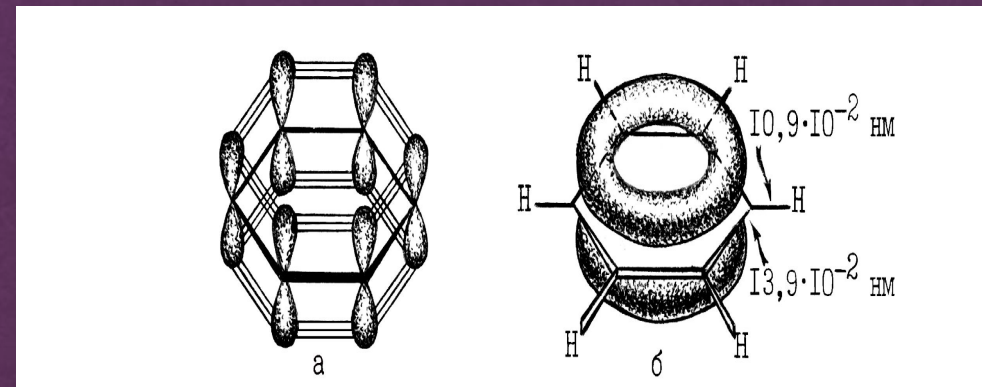
Ароматичность карбоциклических соединений

- ♦ Ароматичность — способность некоторых непредельных соединений легко вступать в реакции замещения, устойчивость к действию окислителей, температуры и т.д.
- ♦ Бензол (C_6H_6) — важнейший представитель ароматических углеводородов.

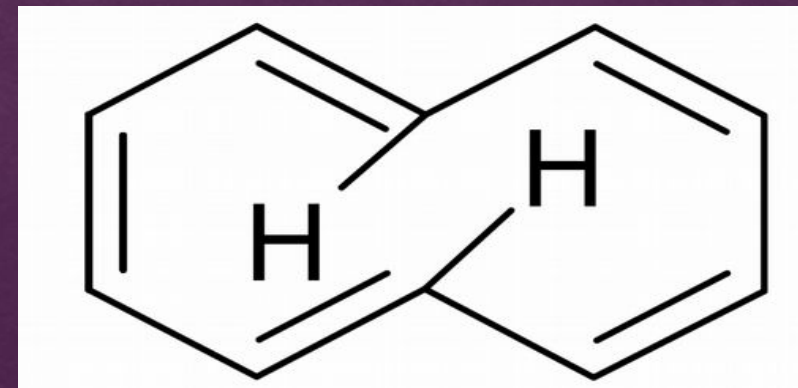


Современное представление о строении атома бензола

- ♦ 6 Атомов углерода, связанные друг с другом сигма-связями одинаковой длины – 0,140 нм, образуют правильный 6-тиугольник, где все 6 атомов углерода расположены в одной плоскости. Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В результате сопряжения p -электронов p -орбиталей 6-ти атомов углерода образуется единое π -электронное облако, расположенное над и под кольцом, причём эти электроны не связаны с каким-либо одним атомом углерода и могут перемещаться относительно этих атомов. Такая полная симметричность бензольного ядра, обусловленная сопряжением, придаёт ему особую устойчивость.



- ♦ Необходимым условием сопряжения является параллельность p -орбиталей, образующих π -связи, в противном случае сопряжение нарушается и система теряет ароматические свойства. Что происходит из-за близкого расположения в пространстве и взаимного отталкивания атомов водорода.
- ♦ Сопряжение в ароматическом цикле не должно иметь разрывов.

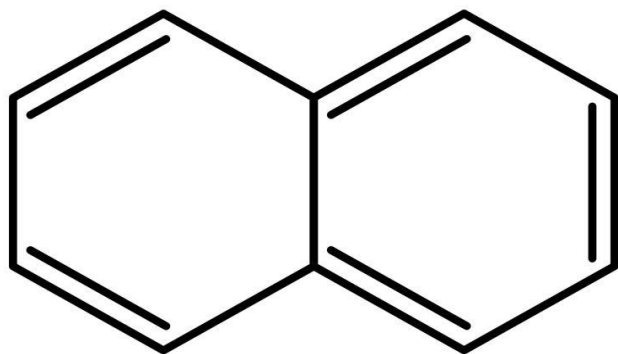


Циклодекапентен-аннулен

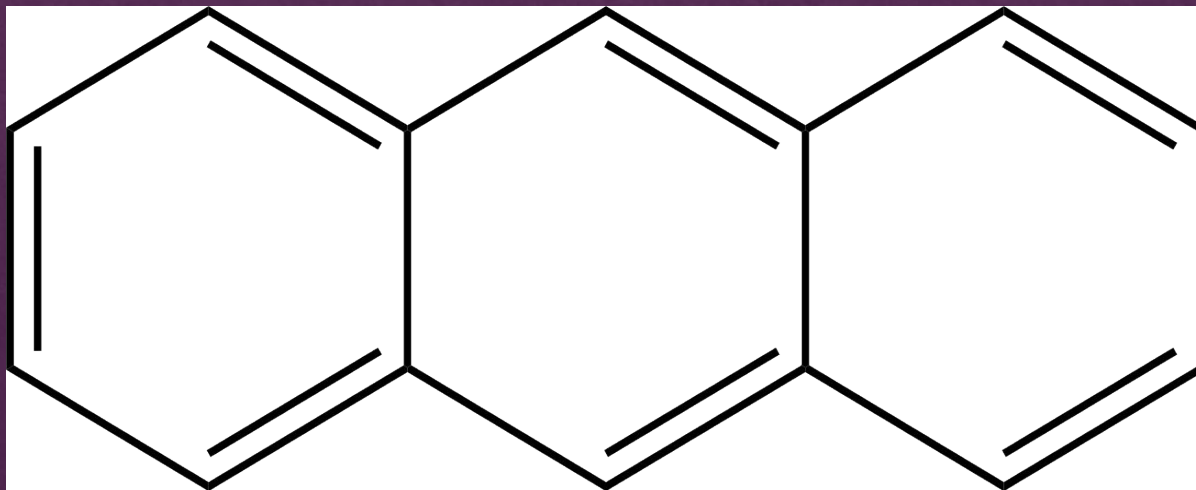
Правило Хюккеля

- В 1931 г. Хюккель на основании квантово-механических расчётов сформулировал правило, гласящее, что соединение должно проявлять ароматические свойства, если в его молекуле содержится плоское кольцо с $(4n + 2)$ обобщёнными электронами, где n может принимать значения 0,1,2,3 и т.д. Согласно этому правилу, системы, содержащие 6,10,14 и т.д. обобщённых электронов, являются ароматическими (бензол ($n=1$), нафталин ($n=2$), антрацен ($n=3$))

Нафталин



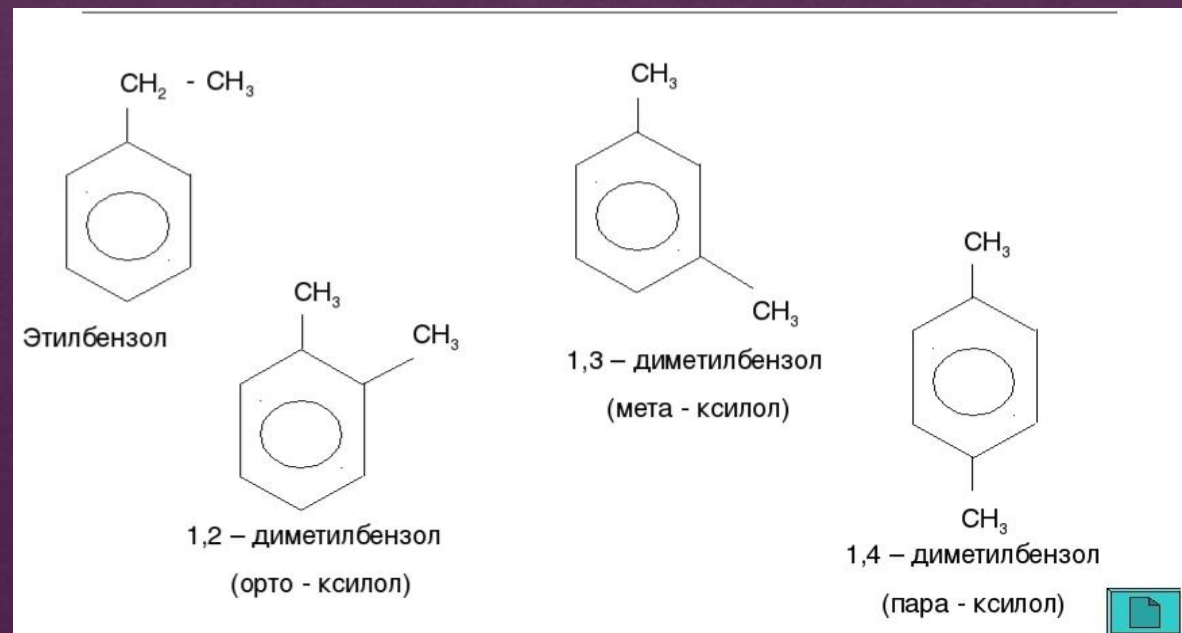
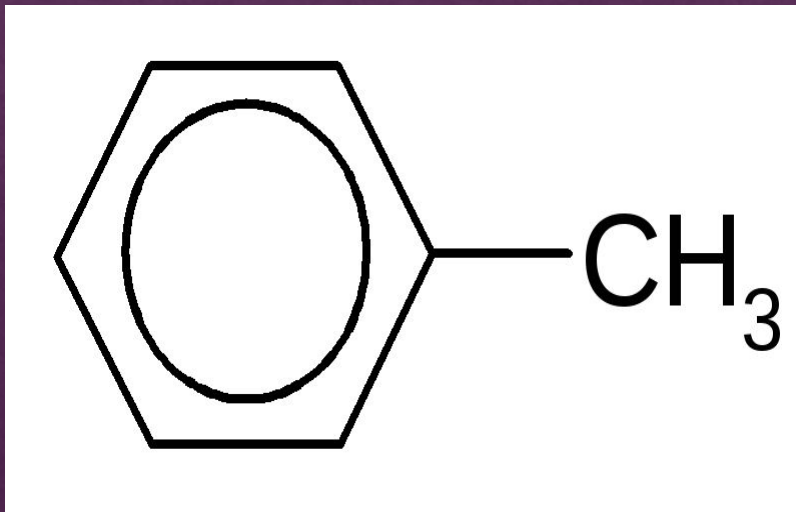
Антрацен



Номенклатура и изомерия углеводородов ряда бензола

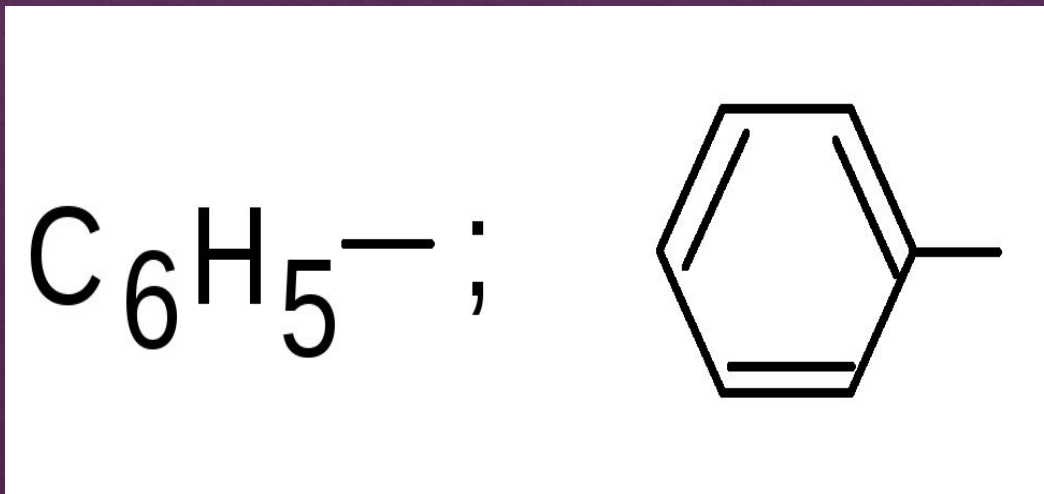
- ♦ Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6}
- ♦ Первый гомолог бензола – метилбензол (толуол) – не имеет изомеров положения.
- ♦ Второй гомолог – этилбензол – может существовать в 4-х изомерных формах

Толуол

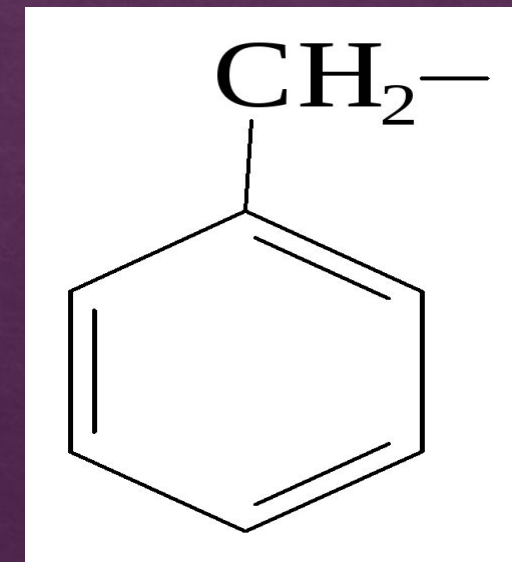


Радикалы ароматических углеводородов – арилы (Ar)

- ♦ Радикал (остаток) бензола C_6H_5- - *фенил* и часто обозначается Ph;
- ♦ Радикал C_7H_7- - *бензил*
- ♦ Названия радикалов гомологов бензола производят от названий соответствующих углеводородов, добавляя к корню суффикс *-ил* (*толил, ксилл и т.д.*) и обозначают буквами (o-, m-, p-) или цифрами положения боковых цепей.

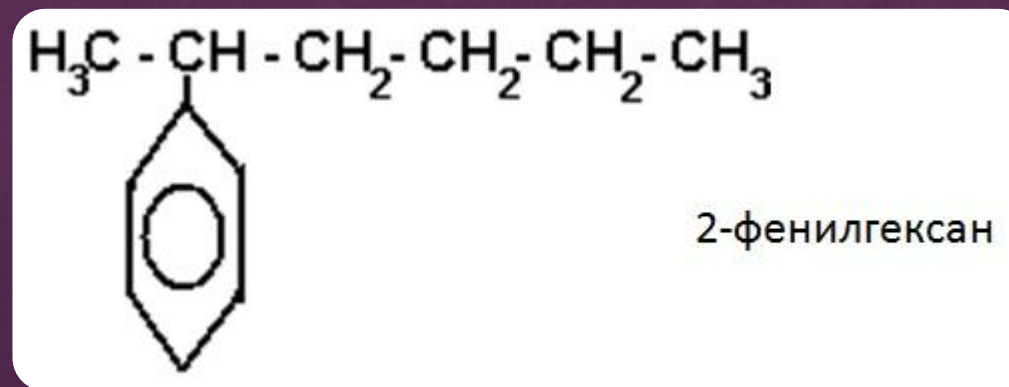
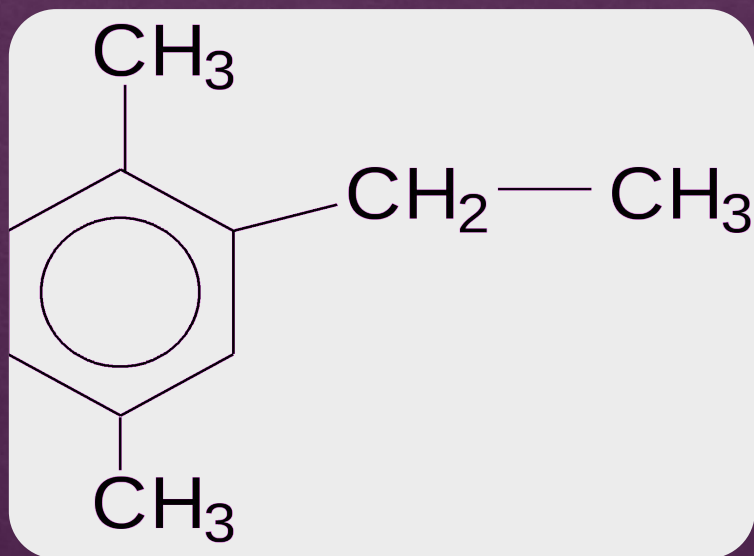


Фенил



Бензил

- ◆ Называя сложные производные бензола выбирают тот порядок нумерации, при котором сумма цифр номеров заместителей будет наименьшей;
- ◆ Названия высших гомологов бензола часто производят не от названия ароматического ядра, а от названия боковой цепи, т.е. рассматривают как производные алканов.



Методы получения аренов

- ◆ **1. Переработка нефти.** В большом количестве углеводороды этого ряда содержатся в некоторых сортах нефти. К тому же, так как ядро бензола энергетически очень «выгодная» система, соединения ароматического ряда образуются при многих процессах. Например, при каталитическом и термическом крекинге нефтей, даже не содержащих аренов, они образуются вследствие превращений других углеводородов.
- ◆ **2. Переработка каменного угля.** В отгоняющемся каменноугольном дёгте содержание соединений ароматического ряда достигает нескольких десятков процентов.
- ◆ **3. Синтез Фриделя – Крафтса.**

Физические свойства

- ◆ Низшие члены гомологического ряда бензола – бесцветные жидкости с характерным запахом.
- ◆ Плотность и показатель преломления у них значительно выше, чем у алканов и алкенов. Температура плавления тоже заметно выше.
- ◆ Из-за высокого содержания углерода все ароматические соединения горят сильно коптящим пламенем.
- ◆ Все арены нерастворимы в воде и хорошо растворимы в большинстве органических растворителей.



Индуктивный и мезомерный эффект

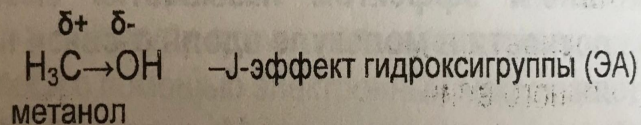
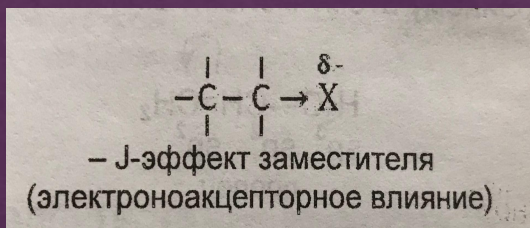
- ◆ **Индуктивный эффект** — смещение электронной плотности в молекуле вдоль сигма-связи под влиянием заместителя или передача электронного влияния заместителя по цепи сигма-связей.
- ◆ ИЭ обозначают — «J», в формулах его показывают прямой стрелкой, указывающей направление смещения электронов.
- ◆ **Мезомерный эффект** — перераспределение электронной плотности в молекуле с участием пи-связей или передача электронного влияния заместителей в сопряжённой (делокализованной) системе.
- ◆ МЭ обозначают — «M», в формулах его изображают изогнутой стрелкой, указывающей направление смещения электронов.
- ◆ **Электронные эффекты лежат в основе современной трактовки учения А.М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекуле и являются важным фактором, определяющим реакционную способность соединений и направление течения реакций.*

Положительные и отрицательные электронные эффекты заместителей

Отрицательный электронный эффект

(-J, -M)

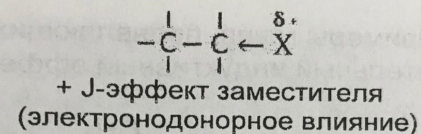
- ◆ Заместитель оттягивает электронную плотность на себя из углеродной цепи. При этом электронная плотность в цепи понижается, а на заместителе возникает частичный отрицательный заряд.
- ◆ Такой заместитель — электроноакцепторный



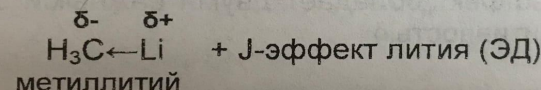
Положительный электронный эффект

(+J, +M)

- ◆ Заместитель отталкивает от себя электронную плотность на углеродную цепь. При этом электронная плотность в цепи повышается, а на заместителе появляется частичный положительный заряд.
- ◆ Такой заместитель — электронодонорный



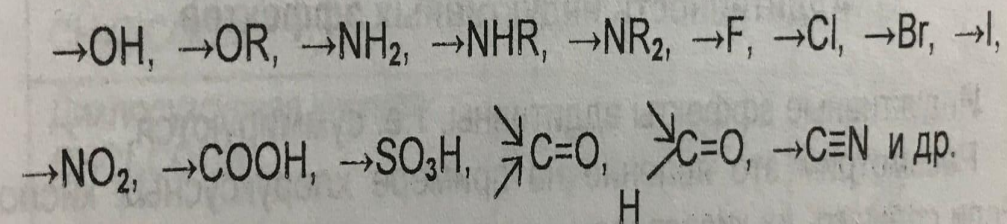
Например, металлы в металлоорганических соединениях проявляют положительный индуктивный эффект и являются электронодонорными заместителями.



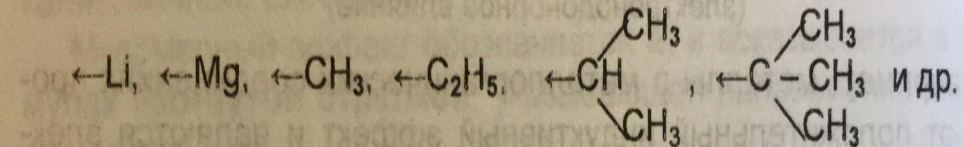
Индуктивный эффект

- ◇ - J проявляет большинство функциональных групп органических соединений, т.к. они содержат атомы с высокой электроотрицательностью: O, N, S и др. Кроме того, во многих функциональных группах содержатся кратные связи, обладающие повышенной электронной плотностью по сравнению с одинарными связями.
- ◇ +J проявляют атомы металлов и предельные углеводородные радикалы – алкилы. +J – эффект алкильных групп возрастает с увеличением числа атомов углерода и разветвленности.
- ◇ * Индуктивный эффект атома водорода и полярности связи C – H условно приняты за 0.
- ◇ * Индуктивный эффект обладает двумя важными свойствами: затуханием и аддитивностью.

Примеры групп, проявляющих отрицательный индуктивный эффект (-J)

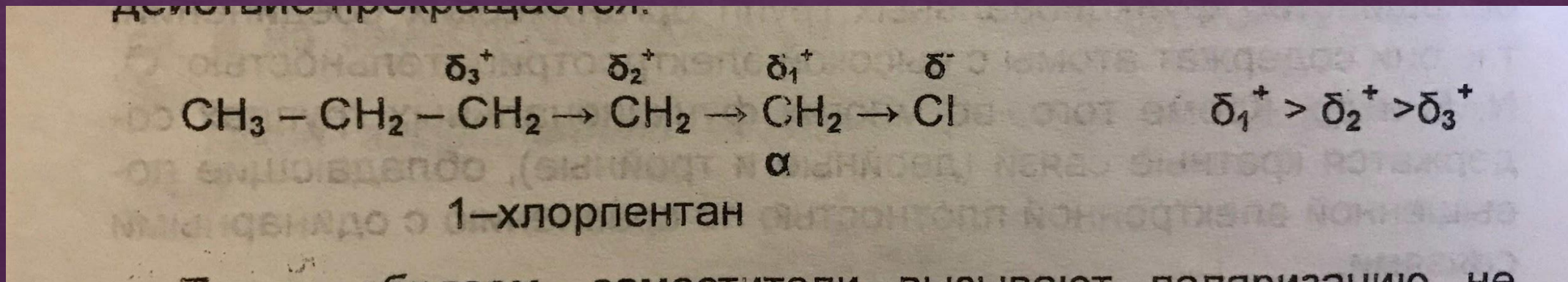


Примеры групп, проявляющих положительный индуктивный эффект (+J)



Затухание индуктивного эффекта

- ◆ ИЭ заместителя распространяется на несколько близлежащих атомов углеродной цепи. По цепи сигма-связей ИЭ передаётся с затуханием (ослаблением). Наиболее сильно действие эффекта проявляется на α -углеродном (ближайшем) атоме цепи по отношению к заместителю. Затем, из-за слабой поляризуемости (малой подвижности) σ – связи, эффект затухает и к четвёртому атому С его действие прекращается.
- ◆ Т.о., заместители вызывают поляризацию не только «своей», но и соседних σ – связей, постепенно ослабляя влияние.

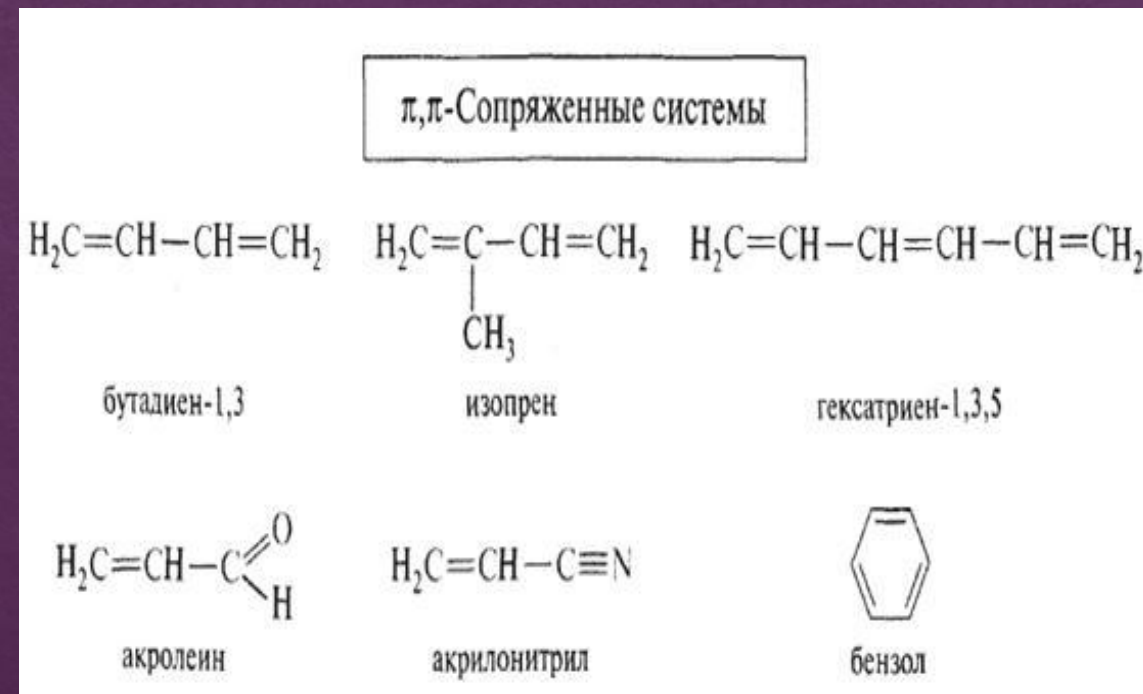


Аддитивность индуктивных эффектов

- ◆ ИЭ аддитивны, т.е. суммируются.
- ◆ Пример. При сравнении кислотности хлоруксусных кислот видно, как с увеличением числа атомов Cl, замещающих атомы H в радикале CH₃-, закономерно усиливаются кислотные свойства молекул.
- ◆ Уксусная кислота CH₃ – COOH – слабый электролит. Атомы хлора, появляясь в радикале CH₃-, оттягивают на себя электронную плотность от группы –COOH и увеличивают подвижность атома водорода в ней, т.е. способность к диссоциации. Поэтому монохлоруксусная кислота CH₂Cl – COOH – более сильная кислота, чем CH₃COOH; дихлоруксусная кислота CHCl₂ – COOH – ещё более сильная, а относительно трихлоруксусной кислоты CCl₃ – COOH известно, что по кислотности она близка к соляной кислоте HCl.

Мезомерный эффект. Сопряжённые системы. Типы сопряжения

- Мезомерные эффекты возникают в сопряжённых системах.
- Например, в бутадиене – 1,3 две двойные связи расположены через одну одинарную связь – π, π – сопряжение (тип сопряжения, когда 2 или более кратных связей чередуются с одинарными связями).
- В бутадиене – 1,3 связи вступают в сопряжение, электронная плотность перераспределяется, вместо локального расположения двух π -связей по концам молекулы возникает единая π -система, охватывающая все 4 атома углерода.
- Сопряжение (мезомерия, от греч. *Mesos* – средний) – явление выравнивания, делокализации связей в молекуле, частице.
- Выравнивание электронной плотности происходит по всей цепи сопряжения, без затухания.



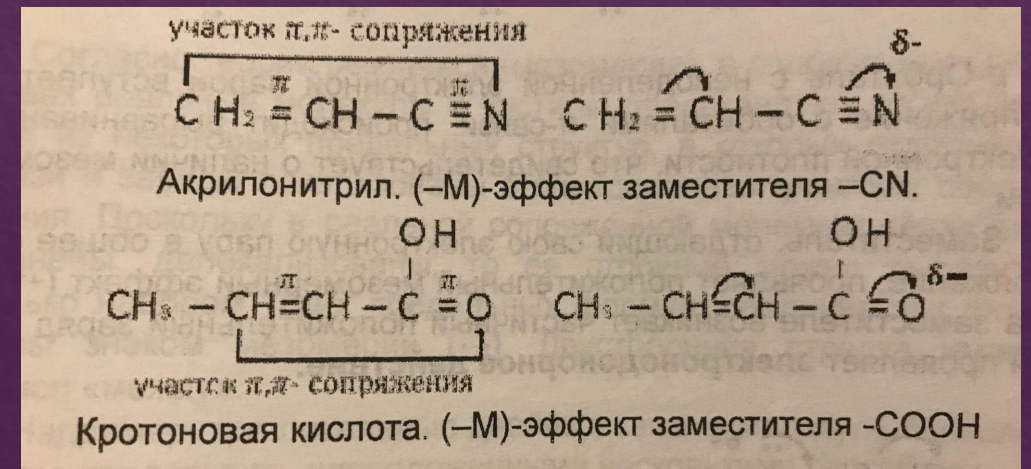
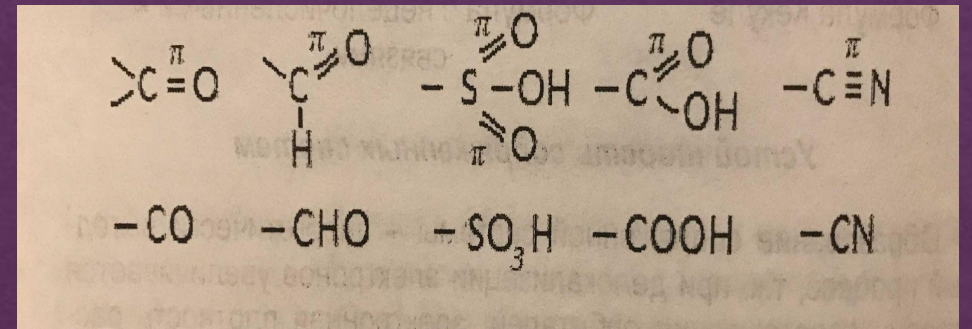
Ненаправленный мезомерный эффект в сопряжённых системах без заместителей

- ◆ Выравнивание электронной плотности в бутадиене-1,3 и бензоле представляет собой проявление мезомерного эффекта. В данном случае мезомерный эффект не имеет знака и является ненаправленным — делокализованная электронная плотность распределяется в молекуле симметрично.
- ◆ Т.о., в π, π — сопряжённых системах с углеродной цепью без заместителей имеет место ненаправленный мезомерный эффект М.
- ◆ В сопряжённых системах с заместителями, в зависимости от их свойств, мезомерный эффект имеет знак и направлен к заместителю ($-M$ заместителя) или от заместителя ($+M$ заместителя).

Отрицательный мезомерный эффект (-M) в π, π -сопряжённых системах с заместителями

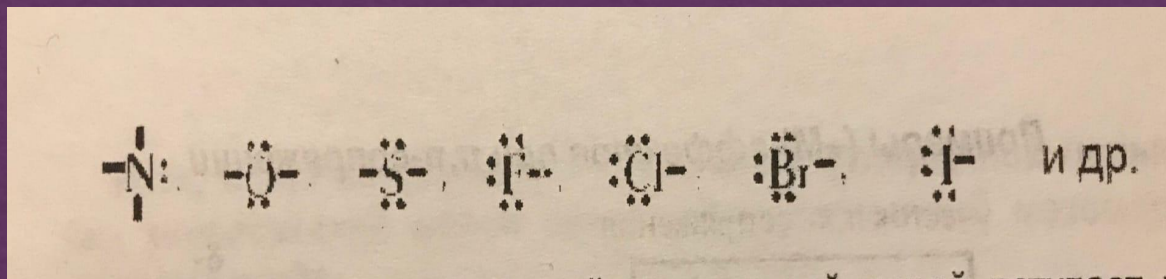
- Если в π, π -сопряжённой системе появляются функциональные группы, то они, как правило, имеют высокую электроотрицательность за счёт содержания атомов O, N, S и др.
- Т.о., на участке π, π -сопряжения, наряду с выравниванием электронной плотности происходит её одностороннее смещение к заместителю. Заместитель при этом оказывает на цепь отрицательный мезомерный эффект и электроноакцепторное влияние.
- Примером молекулы с отрицательным мезомерным эффектом — винилацетилен. Он содержит углерод в sp — гибридизации

Электроотрицательные группы



Положительный мезомерный эффект в p,π-сопряжённых системах

- ◆ Р,π – сопряжение – это такой тип сопряжения, когда кратные связи чередуются с атомами, имеющими неподелённые электронные пары.
- ◆ Р-Орбиталь с неподелённой электронной парой вступает в сопряжение с орбиталями π-связи, происходит выравнивание электронной плотности, что свидетельствует о наличии мезомерии.
- ◆ Заместитель, отдающий свою электронную пару в общее сопряжение, проявляет +М. На заместителе возникает частичный положительный заряд – он проявляет электронодонорное действие.



Примеры +М-эффектов при p,π-сопряжении

<p>цепь p,π- сопряжения</p> <p>$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$</p>	Винилхлорид +М-эффект атома Cl
<p>цепь p,π- сопряжения</p> <p>$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{H}$</p>	Виниловый спирт +М-эффект группы -ОН
<p>цепь p,π- сопряжения</p> <p>$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$</p>	Диметилвиниламин +М-эффект группы -N(CH ₃) ₂
<p>цепь p,π- сопряжения</p> <p>$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_3$</p>	Винилметиловый эфир +М-эффект группы -OCH ₃
<p>цепь p,π- сопряжения</p> <p>$\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{H}$</p>	Карбоновая кислота +М-эффект группы -ОН

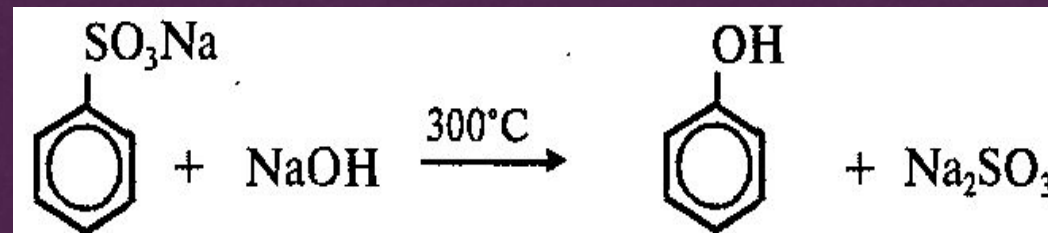


Химические свойства

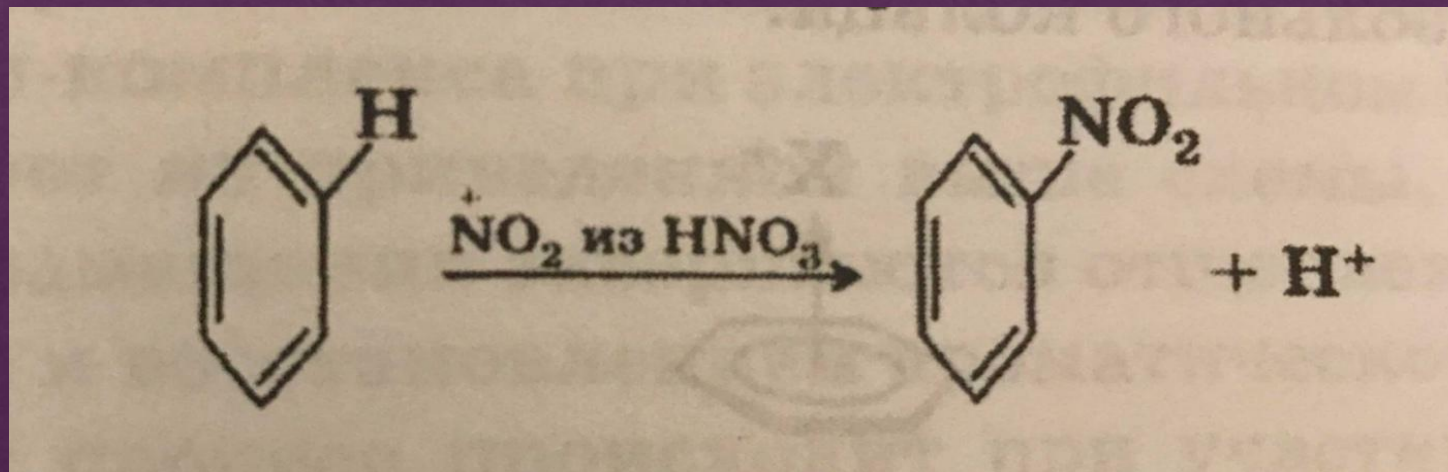
- ◆ Бензол в обычных условиях не присоединяет бром и не обесцвечивает бромную воду. Раствор перманганата калия не обесцвечивается при взбалтывании с бензолом.
- ◆ Для аренов характерны реакции замещения.
- ◆ Ароматический характер бензола выражается в том, что это соединение, по составу являясь непредельным, в целом ряде химических реакций проявляет себя как предельное соединение, для него характерны химическая устойчивость, трудность реакций присоединения. Только в особых условиях (катализаторы, облучение) бензол ведёт себя так, будто в его молекуле имеются 3 двойные связи.

Классификация реакций замещения

- ◆ При замещении в бензольном кольце возможны 3 типа реакций в зависимости от природы атакующей частицы:
- ◆ 1. **Радикальное замещение.** Атакующий агент – радикал, несущий неспаренный электрон, то водород, связанный с атомом углеродного ядра, отщепляется с одним из электронов электронной пары сигма-связи.
- ◆ 2. **Нуклеофильное замещение.** При действии несущих отрицательный заряд нуклеофильных частиц на замещённый бензол, где X – заместитель, отщепляющаяся группа X (с минусом) уходит вместе с парой сигма-электронов, ранее осуществляющих её связь с ядром.
- ◆ *Для успешного протекания этих реакций в ядре должен находиться дополнительно 1 или 2 сильных электроноакцепторный заместителя (-NO₂, -SO₃H, -CF₃)

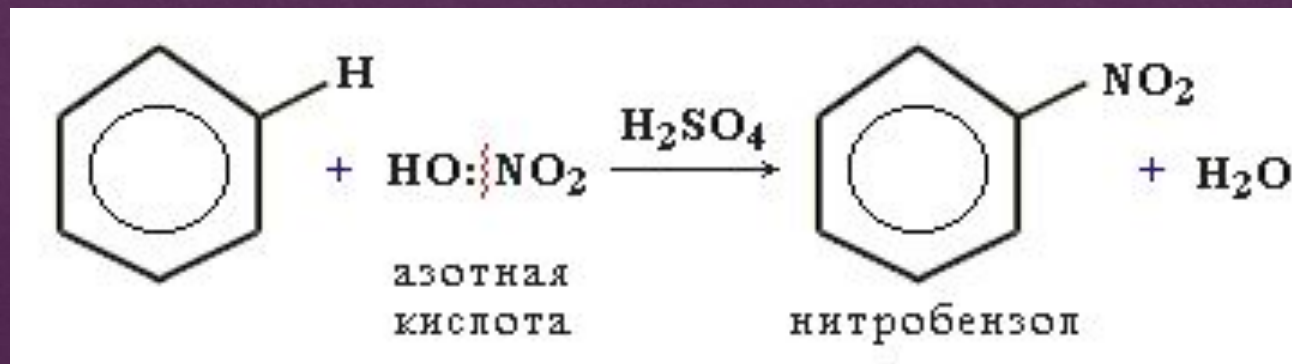


- ◆ **3. Электрофильное замещение.** Атакующий реагент несёт на атоме, вступающем в связь с углеродным атомом бензольного ядра, положительный заряд либо имеет ярко выраженный катионоидный характер и образует новую связь за счёт пары электронов, ранее осуществлявшей связь С – Н. Замещающийся атом Н уходит в виде протона.
- ◆ * Реакции такого типа наиболее характерны для аренов



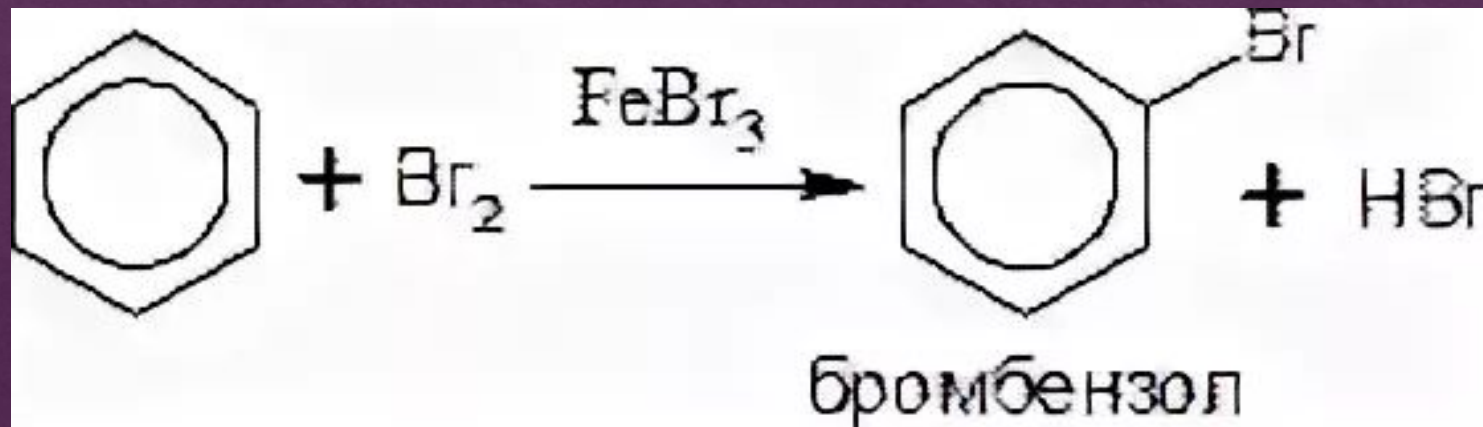
Реакции замещения

- ◆ **1. Нитрование** смесью азотной и серной кислот обычно происходит в результате атаки бензольного кольца ионом нитрония NO_2^+ , образующимся при взаимодействии азотной и серной кислот.
- ◆ Ион нитрония атакует ароматическое ядро, давая нитропроизводное.
- ◆ Присутствие в реакционной смеси заметных количеств воды мешает реакции, т.к. вода, сдвигая равновесие, уменьшает количество нитроний-катиона.



◆ **2. Галогенирование.**

- ◆ Применяют катализаторы – безводные галогены алюминия или железа, вызывающие поляризацию или даже гетеролитическую диссоциацию молекулы галогена.
- ◆ Положительный конец диполя атакует ароматическое соединение, а отрицательный входит в состав комплекса с катализатором



◆ *3. Алкилирование по Фриделю – Крафтсу.*

- ◆ Реакцию проводят с помощью галогеналкилов в присутствии хлорида алюминия.
- ◆ Роль катализатора в этой реакции та же, что и при реакции галогенирования.
- ◆ В качестве алкилирующих агентов могут применяться также непредельные соединения и спирты в присутствии сильных минеральных кислот. Роль кислоты состоит в том, чтобы агент перевести в соответствующий карбокатион

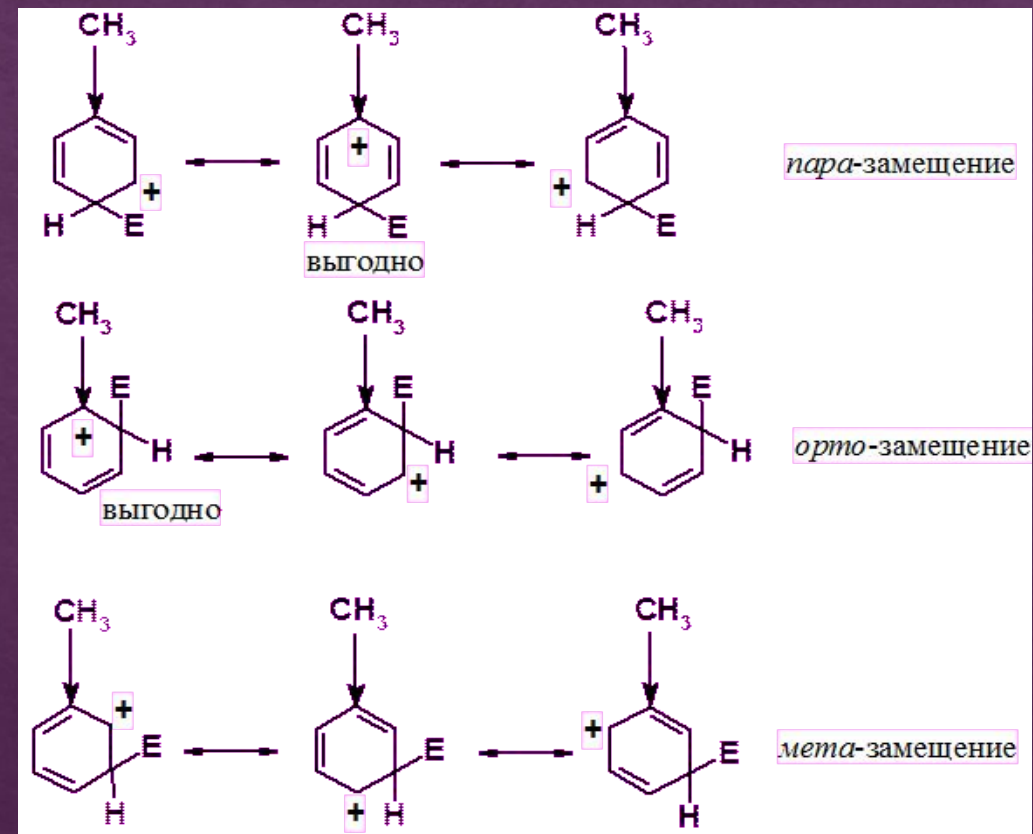


- ◆ **4. Ацилирование** (введение остатка кислоты RCO -).
- ◆ В качестве ацилирующих агентов используют галогенангидриды и ангидриды кислот.
- ◆ Катализатор — хлорид алюминия.



Реакционная способность аренов при электрофильном замещении

- ◆ Молекула бензола симметрична, все атомы углерода равноценны, поэтому электрофильная частица при образовании сигма-комплекса может атаковать с равной вероятностью любой из атомов углерода.
- ◆ Если же электрофильная частица взаимодействует с монозамещённым ароматическим углеводородом, то она атакует атом углерода с наибольшей электронной плотностью. В зависимости от природы заместителя могут образоваться 3 типа дизамещённых продуктов:

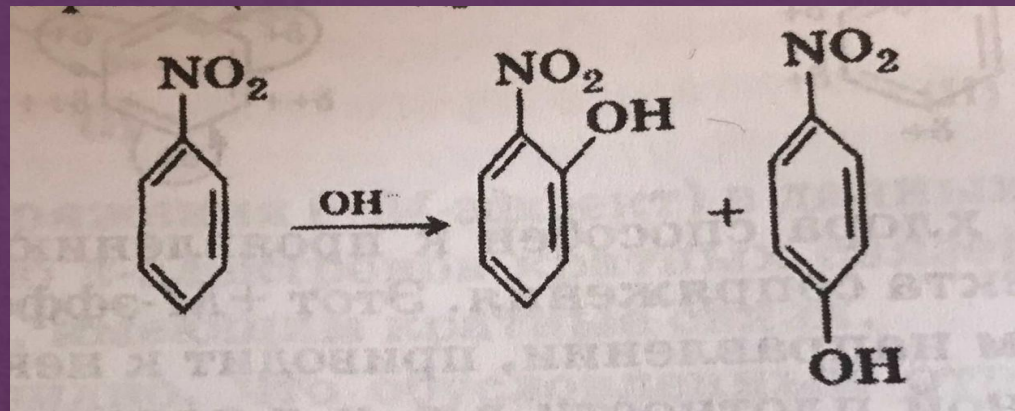




Закономерности по влиянию заместителей на ориентацию при электрофильном замещении

- ◆ При сопоставлении уже имеющихся заместителей в бензольном ядре по их направляющему действию при атаке электрофильной частицы можно получить 2 ряда:
- ◆ 1. группы, направляющие новый заместитель в орто- и пара- положения (относятся функциональные группы, не содержащие кратных связей): OH, NH₂, NHR, NR₂, OR, CH₃ (и любой алкил), SH, SR, NHCOR, Hal – эти заместители – заместители 1-го рода/орто-пара-ориентанты;
- ◆ 2. группы, направляющие новый заместитель в мета-положение (содержат кратные связи): NH₃, NO₂, SO₃H, CHal, CHO, COR, COOH, COOR, CN – заместители 2-го рода/мета-ориентанты.
- ◆ *Наиболее сильные ориентанты стоят вначале и наиболее слабые в конце.
- ◆ Замещение в производных бензола, содержащих ориентанты 1-го рода (кроме галогена) идёт легче, чем в самом бензоле. Замещение в производных бензола, содержащих заместитель второго рода, идёт труднее, чем в бензоле.

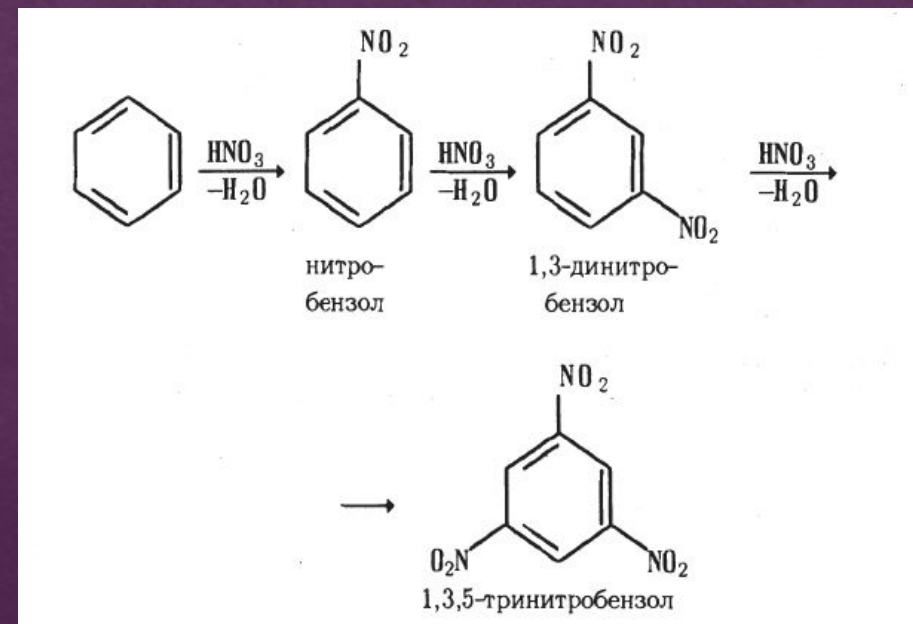
Пример



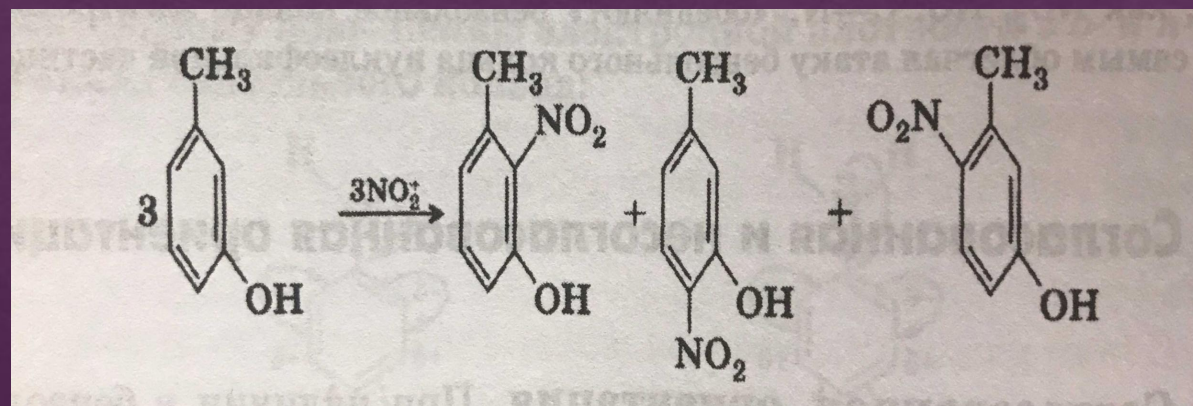
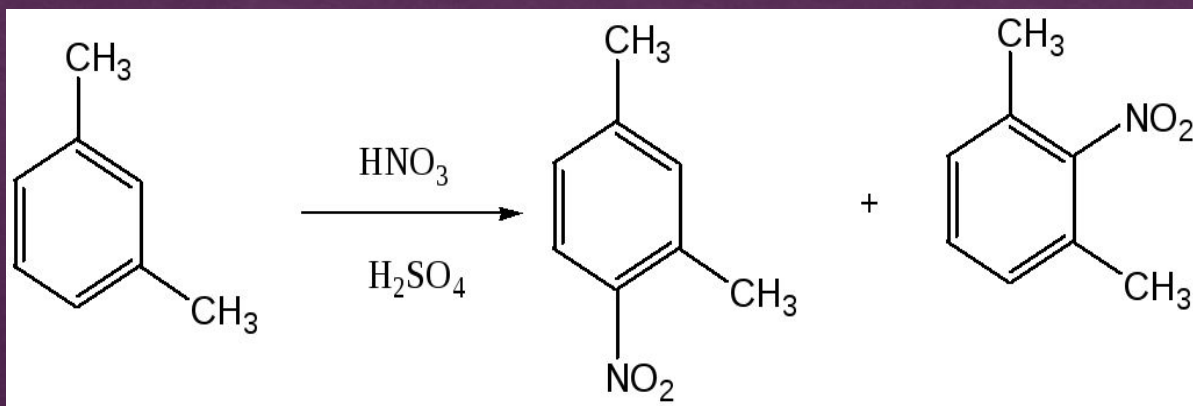
- ♦ ИЭ группы NO_2 – отрицательный, т.к. здесь есть кратная связь и атом кислорода является электроотрицательным. След-но, электронная плотность из ядра перемещается к заместителю, на атомах C ядра возникает недостаточная электронная плотность.
- ♦ МЭ NO_2 – отрицательный. Пи-связь в заместителе и расположенная через одну одинарную связь пи-система бензольного ядра составляют цепь π, π -сопряжения. Пи-электроны кратной связи заместителя вступают в сопряжение с пи-электронами бензольного ядра. Если в π, π -сопряжении имеется заместитель с электроотрицательным атомом (здесь кислород), то заместитель притягивает к себе электронную плотность. При этом, бензольное ядро обедняется электронной плотностью, преимущественно в орто- и пара- положениях.

Согласованная ориентация

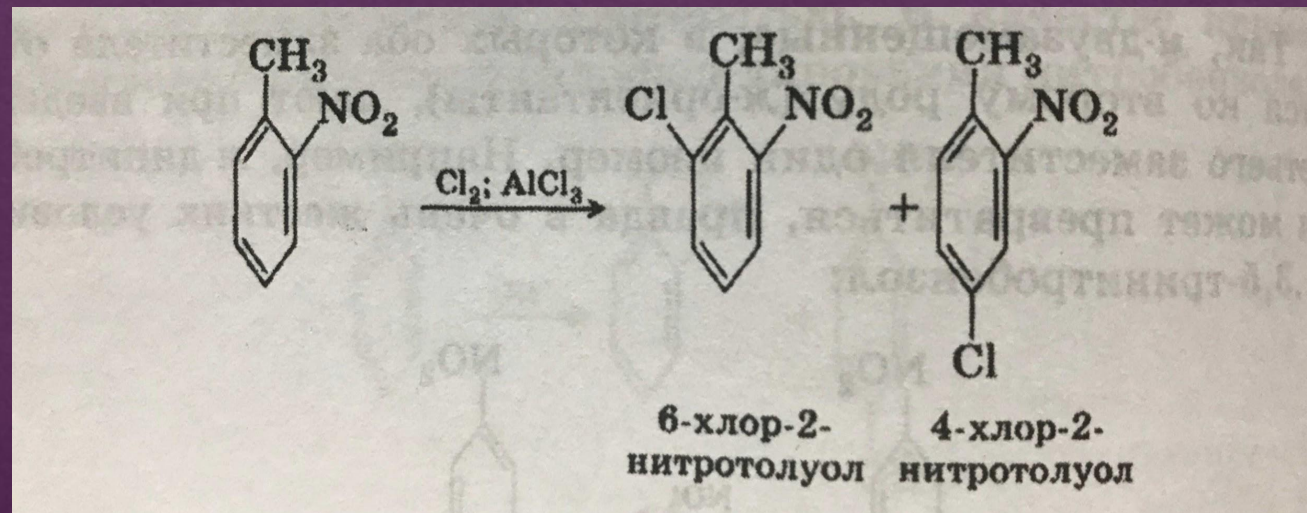
- ◆ При наличии в бензольном ядре 2-х заместителей их ориентирующее влияние может быть согласованным, когда они направляют третий заместитель в одно и то же положение. Это характерно для:
 - 1) м-двузамещённых, в которых оба заместителя принадлежат к одному роду (к 1-му или 2-му);
 - 2) о- и п-двузамещённых, содержащих заместители различных родов.
- ◆ Пример: м-двузамещённые, в которых оба заместителя относятся ко 2-му роду, дают при введении третьего заместителя один изомер.



- ◆ Пример2: м-двузамещённые, содержащие заместители первого рода (о- и п-ориентанты), могут дать до 3-х изомеров. Если заместители в исходном соединении одинаковы, то 2 изомера.



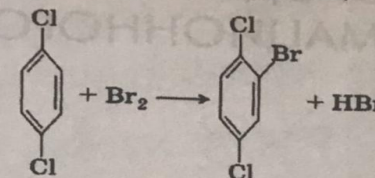
- ◆ Пример3: о-двузамещённые, содержащие заместители различных родов, тоже имеют 2 изомера.



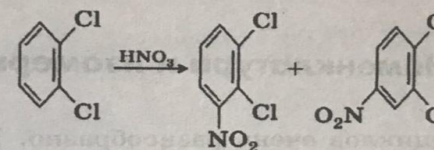
Несогласованная ориентация

- ◆ Двухзамещённые бензолы, в которых один из заместителей направляет новые группы в иные положения, чем второй заместитель. Для этих соединений характерно наличие двух заместителей одного рода, находящихся в *o*- и *p*-положении друг к другу, или двух заместителей различных родов, расположенных в *m*-положении.
- ◆ В таких случаях несогласованной ориентации ориентирующие влияния конкурируют между собой, и в результате может образоваться много различных изомеров.

С образованием только одного изомера (вследствие равноценности имеющихся атомов водорода ядра) идет замещение в *p*-двухзамещенных бензола с одинаковыми заместителями (например, в *p*-дихлорбензоле, *p*-ксилоле):

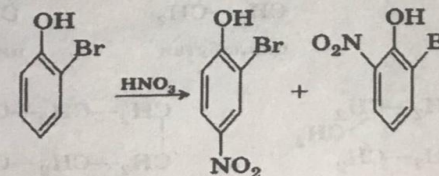


Соединения с одинаковыми заместителями в *o*-положении обычно образуют смесь двух изомеров. Например, при нитровании *o*-дихлорбензола получается как 3-нитро-, так и 4-нитрозамещенное:

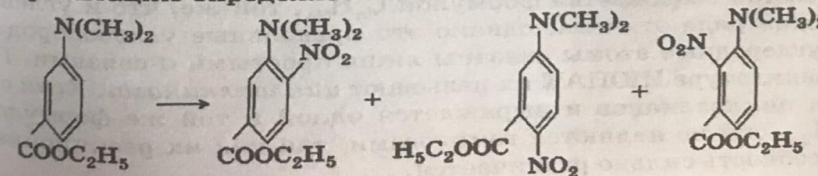


несогласованная ориентация

Если заместители обладают разной ориентирующей силой, то, как правило, ориентацию определяет более сильный ориентант (здесь *OH*-группа):

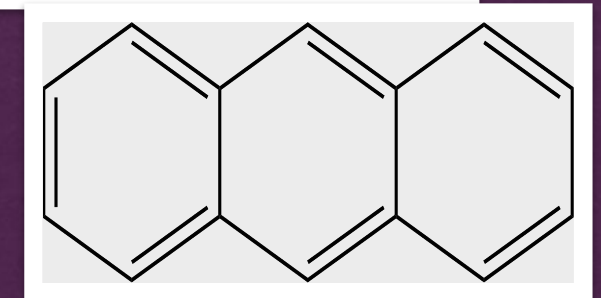
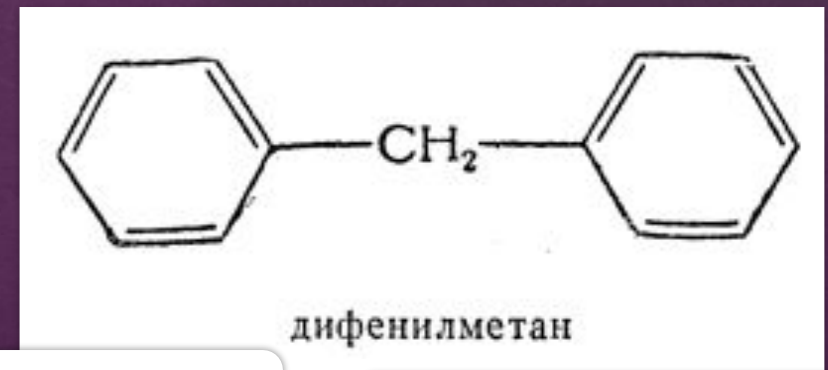
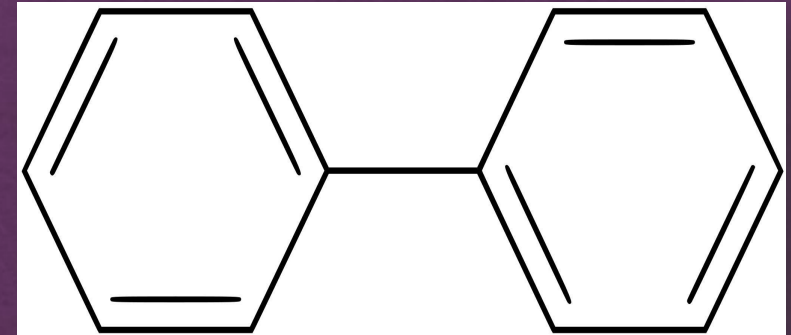


Если в молекуле бензола имеются заместители I и II родов, то ориентацию определяет в основном заместитель I рода:



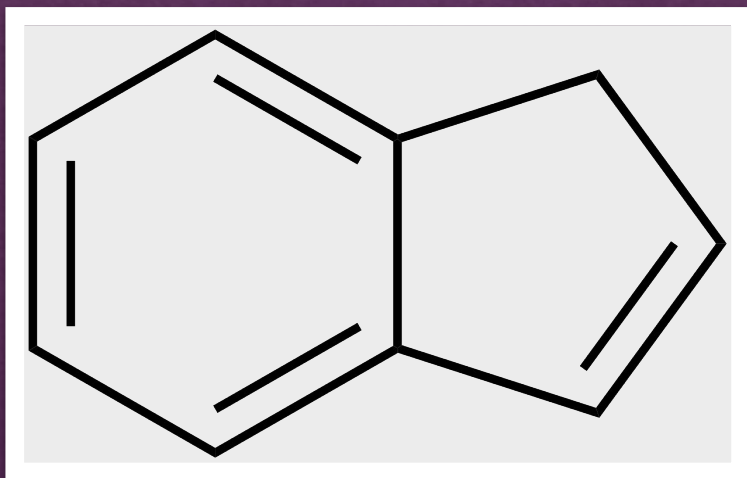
Полициклические (многоядерные) ароматические соединения

- ♦ Вещества, содержащие несколько бензольных циклов.
- ♦ 1. 2 или более бензольных цикла могут быть непосредственно связаны друг с другом (дифенил);
- ♦ 2. 2 или более бензольных цикла, содержащихся в молекуле, могут быть разделены одной или несколькими метиленовыми группами (дифенилметан)
- ♦ 3. 2 или более бензольных цикла могут быть сконденсированы, т.е. могут иметь 2 или более общих углеродных атомов, входящих одновременно в состав соседних циклов (нафталин, антрацен, фенантрен)

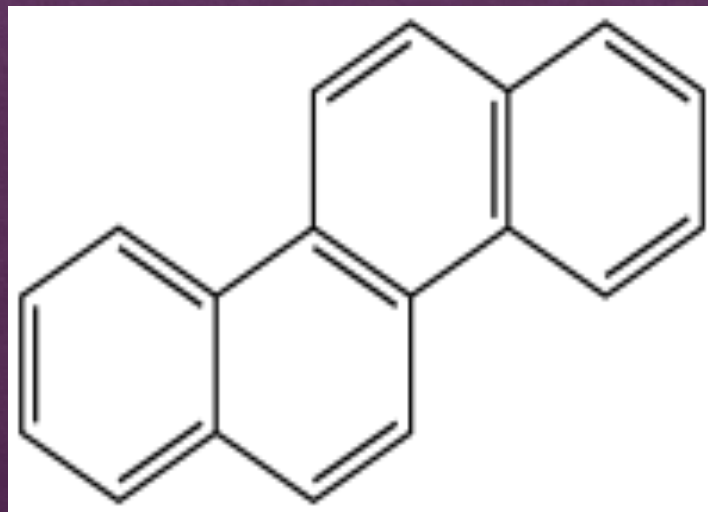


Другие конденсированные системы

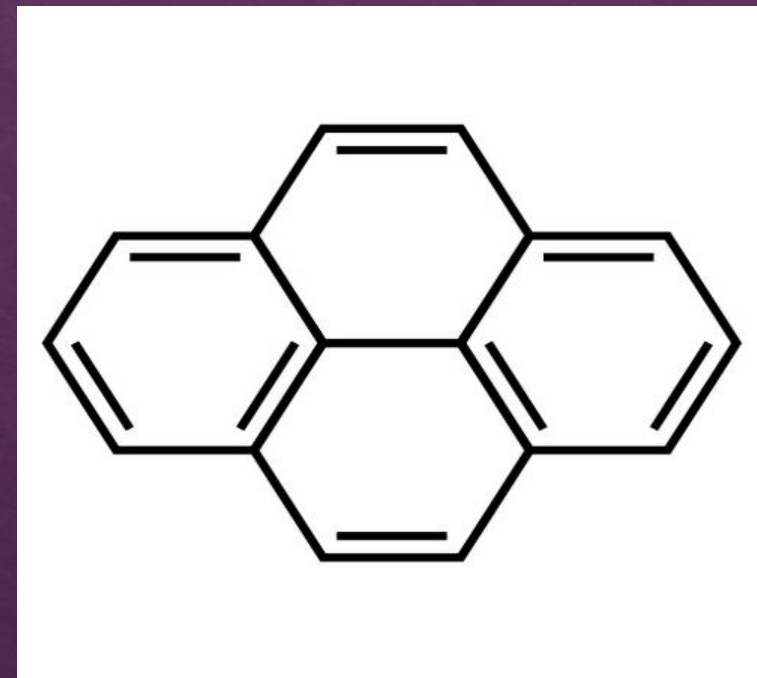
- ◆ Наряду с нафталином, антраценом и фенантреном в каменноугольном дёгте содержится большое число других углеводородов с конденсированными циклами



Инден



Хризен



Пирен

Идентификация аренов

- ◆ Если углеводород является непредельным по составу, но не даёт типичных реакций присоединения, то с большой степенью вероятности он относится к производным бензола.
- ◆ Для идентификации аренов используют реакцию нитрования смесью азотной кислоты и серной кислот.

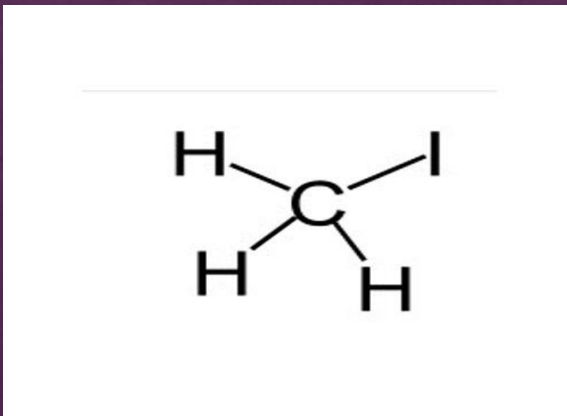


Галогенопроизводные углеводородов

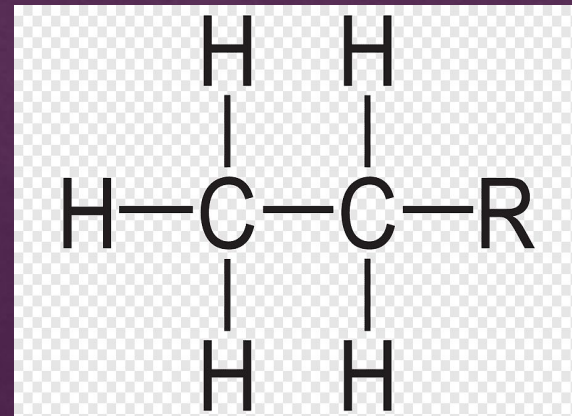
- ◇ Это органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов.
- ◇ В зависимости от числа атомов водорода, замещённых галогеном, различают моно-, ди-, тригалогенопроизводные и т.д.:
- ◇ CH_3Cl – метилхлорид
- ◇ CH_2Cl_2 – метиленхлорид
- ◇ CHCl_3 – хлороформ
- ◇ CCl_4 – тетрахлорид углерода

Изомерия и номенклатура

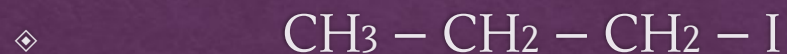
- ♦ Моногалогенпроизводные предельных углеводородов называются алкилгалогенидами.
- ♦ Общая формула $C_nH_{2n+1}X$, где X – F, Cl, Br, I
- ♦ В молекулах метана и этана все атомы водорода равноценны. Замещение атома H в метане/этано каким-либо галогеном даёт только одно галогенопроизводное



Метилйодид
Йодистый метил



- ◆ Из пропана, замещая водород на галоген, можно получить 2 изомерных галогенопроизводных:



- ◆ йодистый пропи́л



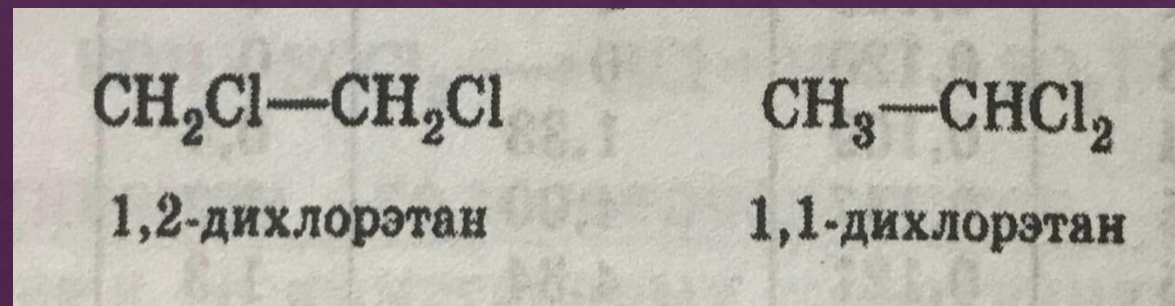
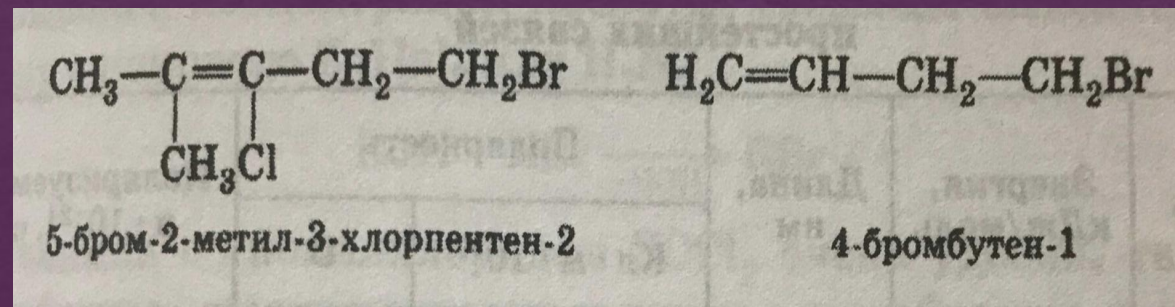
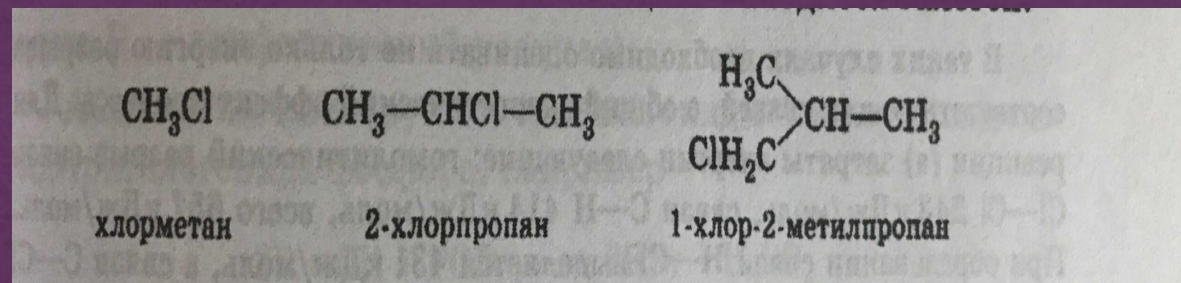
вторичный йодистый пропи́л

- Из бутана можно произвести 4 изомера:
- 1) бути́лйодид
- 2) вторичный бути́лйодид
- 3) 1-йод-2-метилпропан
- 4) 2-йод-2-метилпропан

- ◇ Названия простых 2-хвалентных радикалов, получающихся отнятием 2-х атомов Н от 2-х соседних атомов углерода, обычно производят от названий соответствующих алкилов, присоединяя к ним **-ен**:
- ◇ $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ – этиленхлорид
- ◇ $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ – пропиленхлорид
- ◇ Названия радикалов, получающихся отнятием 2-х атомов Н, имеют суффикс **-иден**
- ◇ $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$ – хлористый этилиден
- ◇ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHI}_2$ – йодистый пропилиден
- ◇ Углеводородные радикалы дигалагенопроизводных, в которых атомы галагена находятся при 2-х крайних атомах углерода, состоят из ряда остатков CH_2 , или метиленов, соответственно строятся и их названия:
- ◇ $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ – хлористый триметилен
- ◇ $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$ – бромистый пентаметилен
- ◇ Галогенопроизводные, у которых все имевшиеся в молекуле атомы Н замещены на галоген, называются пергалогенопроизводными:
- ◇ CF_3CF_3 – перфторэтан
- ◇ $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ - перфторэтилен

Номенклатура иупак

- ◆ Названия галогенсодержащих соединений производятся от названий углеводородов, впереди ставится название галогена и цифра, обозначающая, при каком атоме углерода от начала цепи находится галоген.
- ◆ Если в углеводороде присутствуют и кратная связь, и атом галогена, то начало нумерации определяет кратная связь.
- ◆ Ди- и полигалогенопроизводные называются по тем же правилам, что и моногалогенопроизводные



Методы получения

- ◆ **1. Действие галогенов на предельные углеводороды при облучении светом (реакция металепсии)**
- ◆ $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$
- ◆ Замещение может идти и дальше с образованием полигалогенпроизводных.
- ◆ Фтор не используют, так как он действует слишком бурно
- ◆ Йодопроизводные этим методом получить нельзя, так как образующийся HI - сильный восстановитель.

◆ **2. Получение из спиртов.**

◆ Самые распространённые способы – действие на спирты галогенидов фосфора или серы и галогеноводородных кислот.

◆ 1) Взаимодействие пентагалогенидов фосфора со спиртами в мягких условиях:



◆ $POCl_3$ оксид-трихлорид фосфора



◆ 4) При реакции с тионилхлоридом все побочные выделяющиеся вещества газообразны и уходят из зоны реакции:



◆ **3. Присоединение галогеноводородов к алкенам**

◆ **4. Получение фтористых алкилов.**

◆ Действием фторида серебра на йодистые алкилы



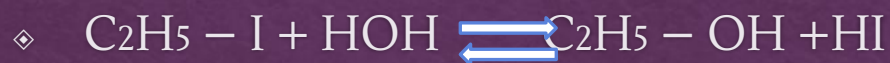


Химические свойства

- ♦ Атом любого галогена обладает большим сродством к электрону, чем атом углерода, сигма-связь $C - Hal$ в алкилгалогенидах сильно поляризована, так что отрицательный полюс диполя находится на атоме галогена. Этот индуктивный эффект, следствием которого является возникновение пониженной электронной плотности на атоме углерода, связанным с галогеном, определяет все реакции галогенов. Из-за индуктивного эффекта молекула полярна даже в нереагирующем состоянии.
- ♦ Поляризуемость – способность увеличивать полярность связи при подходе атакующего реагента. Поляризуемость связи тем больше, чем более объёмиста и подвижна электронная оболочка атомов, образующих связь. Способность к поляризуемости хорошо прослеживается в ряду связей $C - Hal$. Полярность связей $C - F$, $C - Cl$, $C - Br$, $C - I$ довольно близка, поляризуемость связи $C - I$ значительно больше, чем $C - F$. В соответствии с этим во всех реакциях нуклеофильного замещения йодпроизводные максимально активны, а фторпроизводные практически нереакционноспособны.

1. Реакция гидролиза

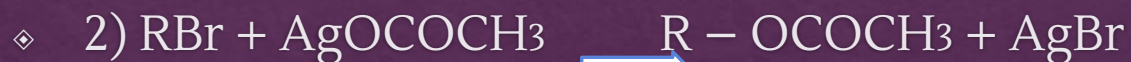
◇ А) При действии свежеприготовленного гидроксида серебра и даже воды (особенно в присутствии щелочей) галогеналкилы дают спирты:



◇ Б) Реакции алкилгалогенидов с некоторыми нуклеофильными реагентами:



◇ меркаптан



◇ Сложный эфир



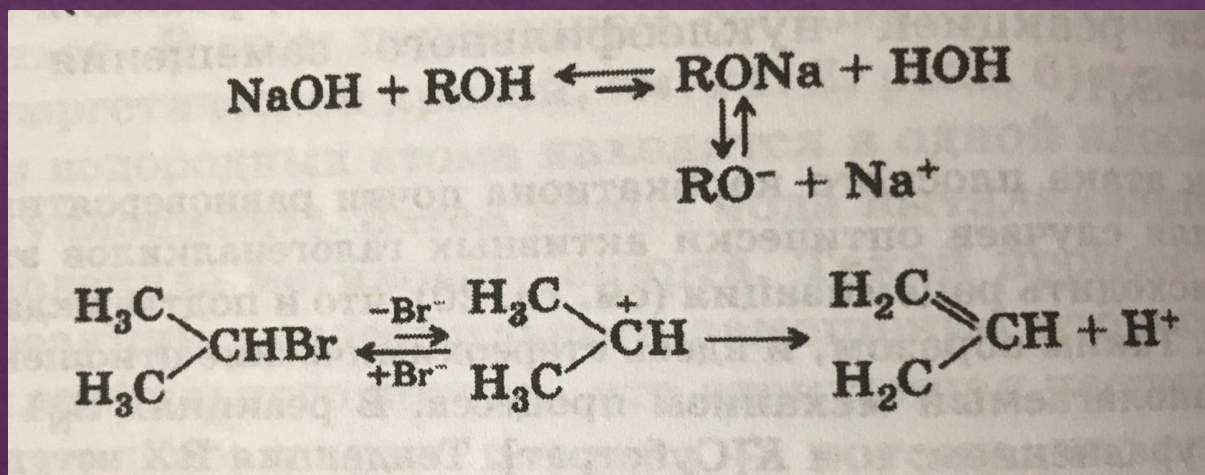
◇ нитрил



◇ Соль амина

2. Реакция β-элиминирования

- ◆ При действии на алкилгалогениды спиртовых растворов щелочей образуются алкены.



- ◆ 3. Реакция Вюрца

Методы идентификации

- ◆ Присутствие галогена в молекуле органического соединения доказывают пробой на галоген по Бейльштейну или восстановлением вещества натрием в спирте с последующим определением иона галогена реакцией с нитратом серебра в кислой среде

Опыт «проба Бейльштейна»



Возьмем не слишком тонкую медную проволоку без изоляции, зачистим ее и загнем один конец петелькой. В петле укрепим кусочек пористой керамики ("кипелку").

Прокалим этот конец проволоки в несветящейся зоне пламени горелки, пока не исчезнет зеленая окраска пламени.

Затем погрузим петельку в исследуемую жидкость или поместим на нее пробу твердого вещества. Если теперь снова внести проволоку в несветящуюся зону пламени, то присутствие галогена обнаруживается по зеленому (иод) или голубовато-зеленому (хлор, бром) окрашиванию пламени.

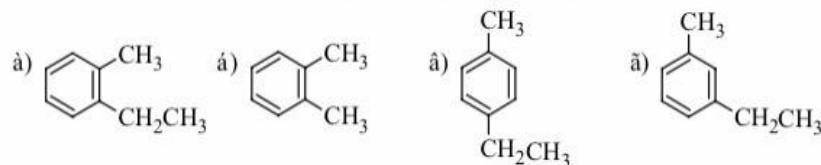
Правда, эта проба очень чувствительна. Поэтому часто галоген обнаруживается даже в том случае, когда исследуемое вещество загрязнено малым количеством содержащей галоген примеси. Некоторые соединения (муравьиная и бензойная кислоты, различные неорганические вещества) мешают определению, так как они сами окрашивают пламя в зеленый цвет.



Домашнее задание

- ◆ 1. Написать конспект по ди-, три- и полигалогенпроизводным, непредельным галогенпроизводным, ароматическим галогенпроизводным (можно сдать до середины октября);
- ◆ 2. Выучить способы получения и химические свойства аренов и галогенов;
- ◆ 3. Уметь называть арены и галогены по ИЮПАК;
- ◆ 4. Подготовиться к тесту «Арены»;
- ◆ 5. Подготовиться к лабораторной работе №1 «Углеводороды. Галогенопроизводные углеводородов» (фото лабораторной см. ниже)

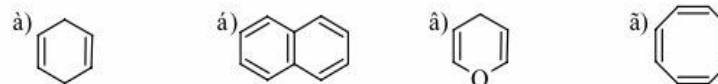
1. Укажите формулу *o*-этилтолуола.



2. Укажите ориентант 2-го рода.

а) $-\text{NH}_2$ б) $-\text{OCH}_3$ в) $-\text{COOH}$ г) $-\text{Cl}$

3. Укажите ароматическое соединение.



4. Укажите реакцию электрофильного замещения.



5. Что получится при бромировании фенола?

