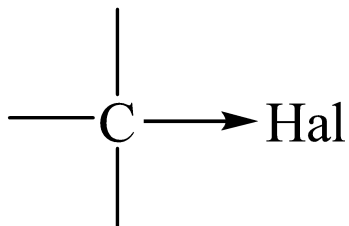


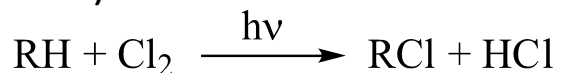
I алогенпроизводные

алканов



Методы получения

1. Галогенирование углеводородов (реакция металепсии Дюма)

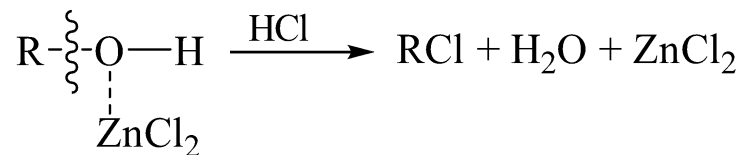
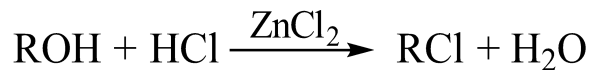


Цепная свободнорадикальная реакция

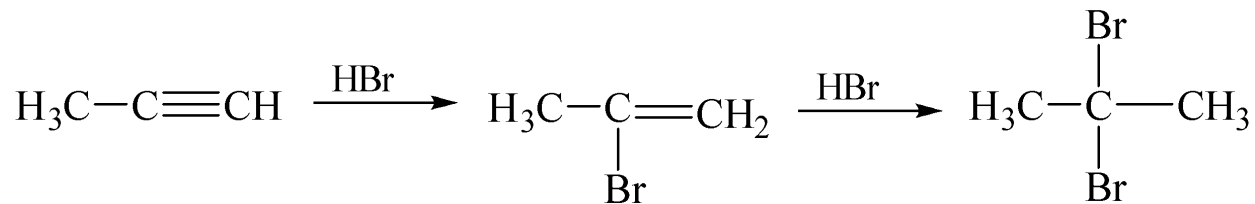
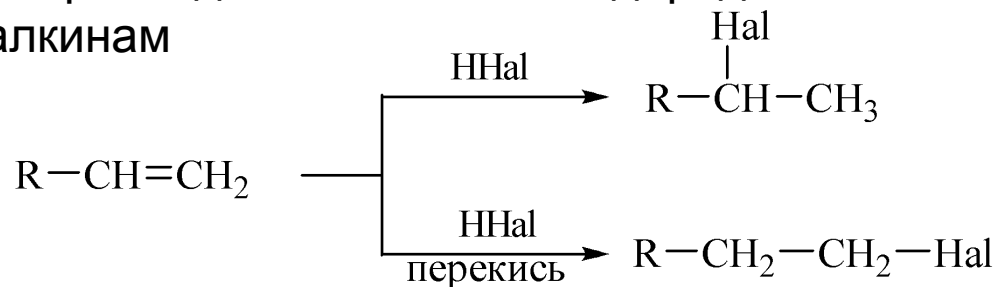
2. Взаимодействие спиртов с галогенводородами



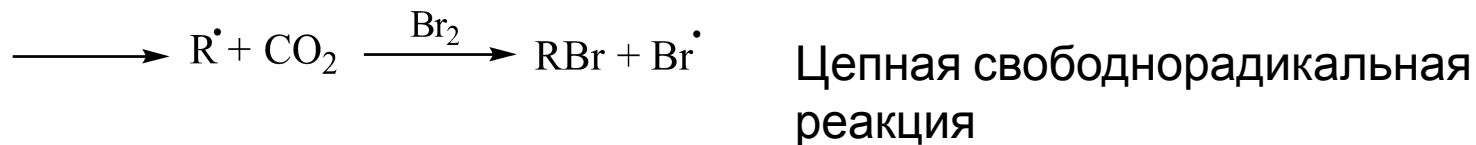
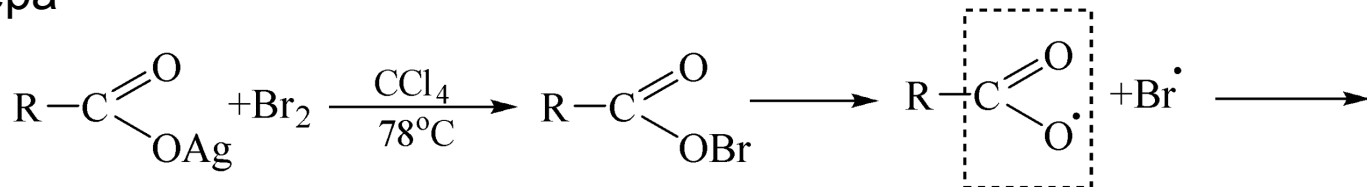
$\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$ – реактив Лукаса



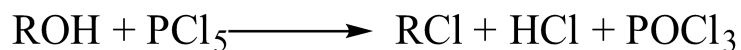
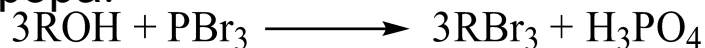
3. Присоединение галогенводородов и галогенов к олефинам и алкинам



4. Реакция Бородина-Хунсдиккера

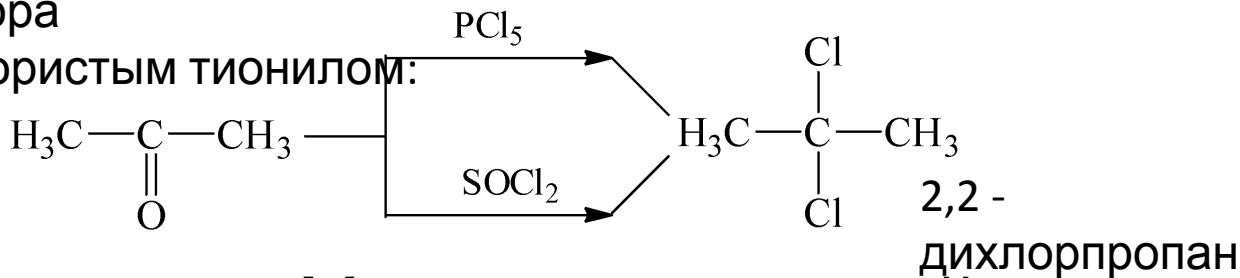


5. Взаимодействие спиртов с галогенидами фосфора:



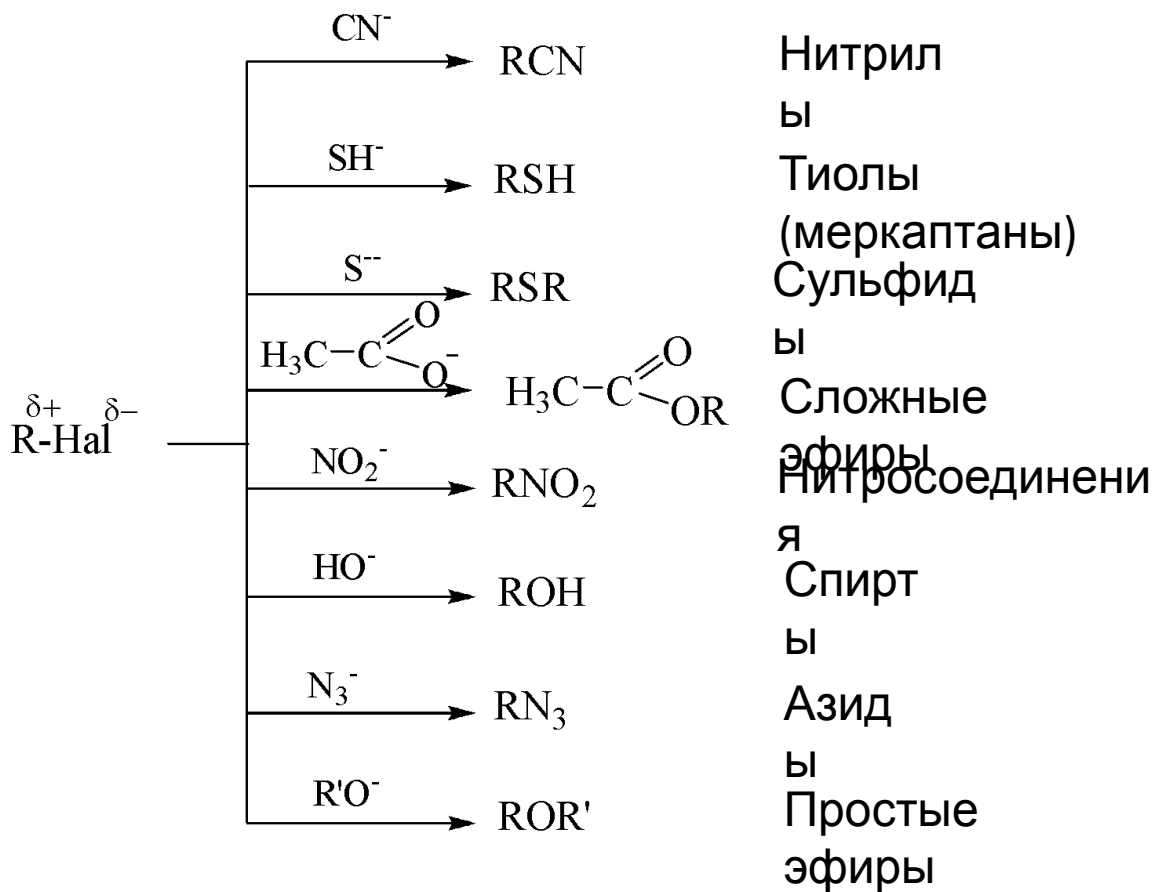
6. Взаимодействие карбонильных соединений с галогенидами фосфора

и хлористым тиониллом:



Химические свойства

Галогенпроизводные углеводородов – мощные алкилирующие агенты

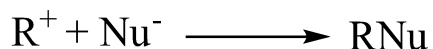
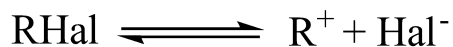


Замещение протекает по двум механизмам:

1. Мономолекулярное нуклеофильное замещение S_N1 (формально мономолекулярное)

$$\omega = k_1[RHal]$$

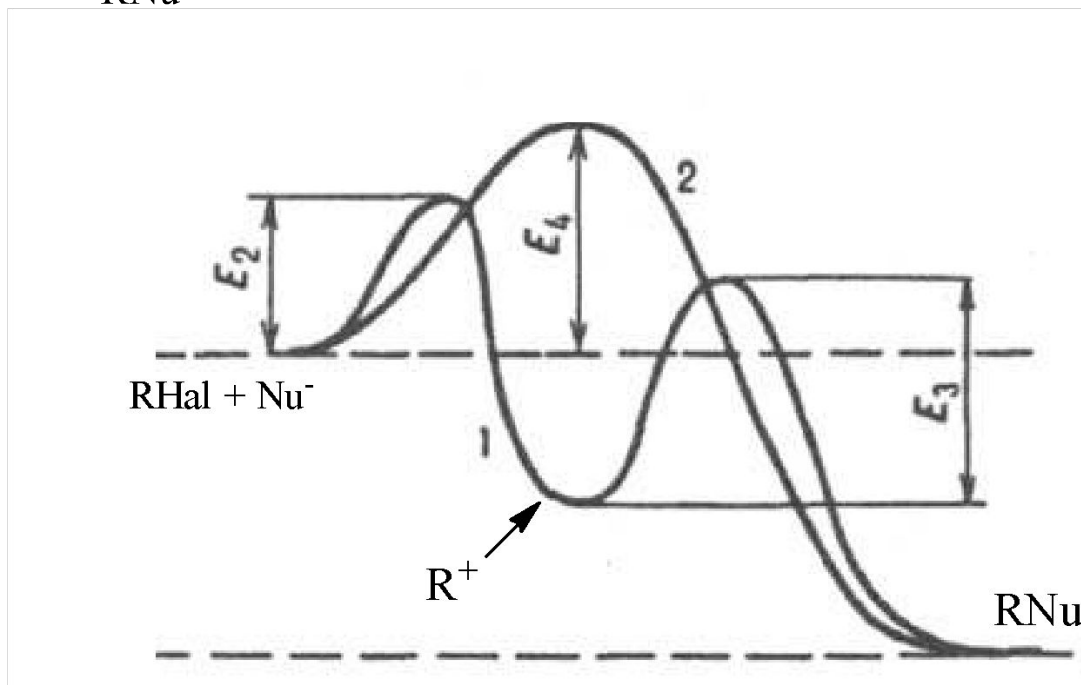
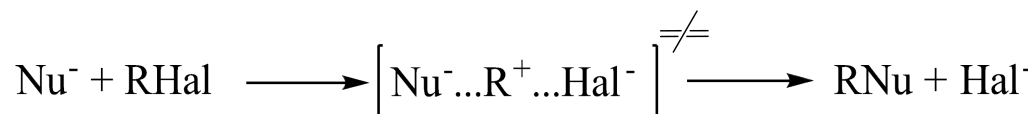
Скорость пропорциональна только концентрации субстрата и подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.



2. Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2

$$\omega = k_1[RHal][Nu^-]$$

Скорость подчиняется кинетическому уравнению второго порядка.

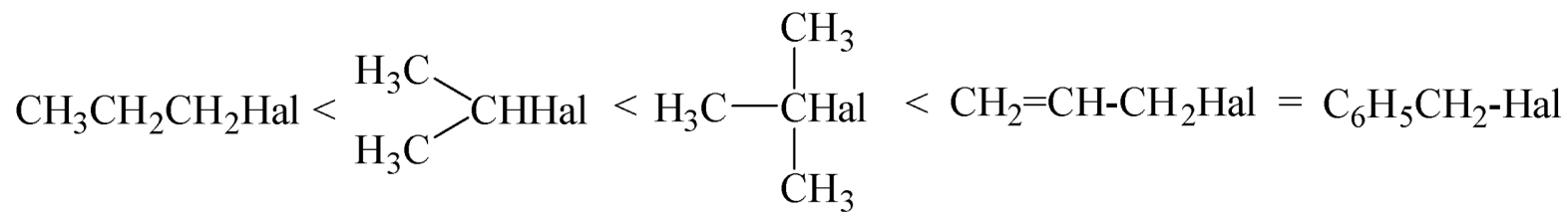


Факторы, благоприятствующие протеканию нуклеофильного замещения по

механизму S_N1

1. Стабильность карбокатиона

Реакционная способность галогенпроизводных возрастает в том же порядке, что и устойчивость карбокатионов, образующихся в скоростьлимитирующих стадиях



2. Природа уходящей

группы

Связь	Энергия связи (ккал/моль)	Длина связи (нм)
C – F	107,0	0,141
C – Cl	66,5	0,176
C – Br	54,0	0,191
C – J	46,5	0,210

В ряду связей C–F, C–Cl, C–Br, C–J увеличивается длина связи и поляризуемость, снижается ее прочность. HJ – самая сильная кислота, соответствует лучшей уходящей группе J⁻.

Соли серебра катализируют реакции S_N1

3. Природа нуклеофильного реагента

Скорость реакций S_N1 не зависит от природы нуклеофильного реагента и его концентрации.

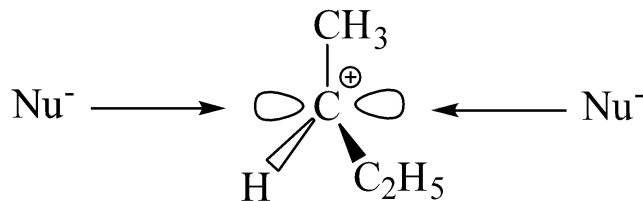
4. Природа растворителя

Протеканию реакций способствуют полярные протонные растворители с высокой ионизирующей способностью. Растворитель сольватирует галогенид-ион за счет водородных связей (специфическая сольватация)



5. Сtereoхимический результат реакции - рацемат

Карбокатион плоский, атака нуклеофилом равновероятная с обеих сторон



Образующаяся эквимольная смесь оптических антиподов, не обладающая оптической активностью (рацемат)

Факторы, благоприятствующие протеканию нуклеофильного замещения по

механизму S_N2

1. Стабильность

карбокатиона

Первичный R⁺ > Вторичный R⁺ >> Третичный

R⁺



Относительная скорость 30 1 0,03

0

Низкая реакционная способность третичных галогенидов объясняется пространственными препятствиями, создаваемыми алкильными группами при α-углероде, для атаки нуклеофилом с тыльной стороны.

2. Природа уходящей группы. Аналогично

S_N1



3. Природа нуклеофильного

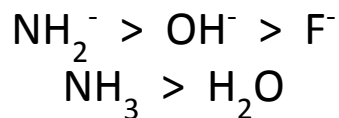
реагента

Анионы значительно более сильные нуклеофилы, чем сопряженные им кислоты



Для протонных растворителей:

а) Нуклеофильность реагентов в одном периоде совпадает с рядом основности, т. е. убывает слева направо в периоде



б) Нуклеофильность группы увеличивается сверху

вниз:



(изменение поляризуемости электронных оболочек).

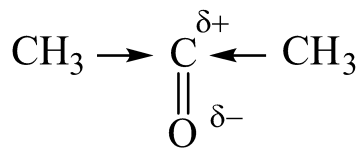
Для диполярных апротонных растворителей сольватации анионов нет и ряд нуклеофильности иной:



4. Природа

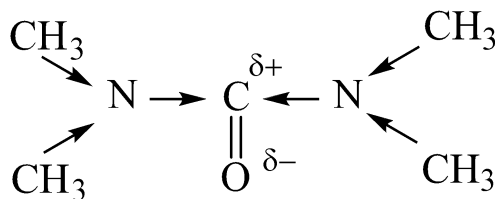
растворителя

Бимолекулярному нуклеофильному замещению способствуют полярные апротонные растворители, сольватирующие катионы



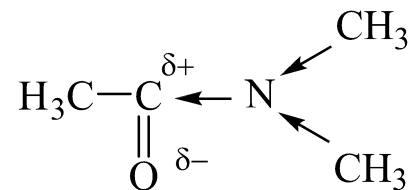
Ацето

н



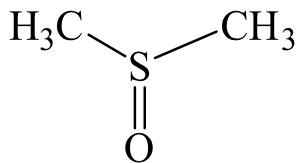
Тетраметилмочеви

на
ТММ

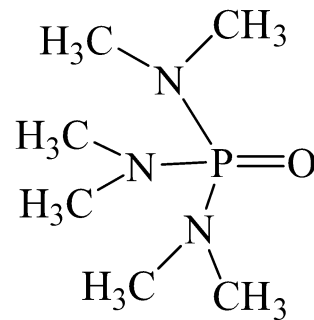


Диметилформами

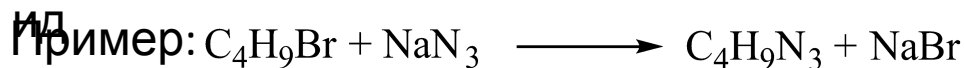
д



Диметилсульфокс



Гексаметилтриамидофосфат ГМФТА



Растворитель	Относительная скорость
Метанол	1
ДМСО	1300
ДМФА	2800
Ацетонитрил	5000
ГМФТА	200000

5. Сtereoхимический результат реакции – обращение конфигурации (инверсия)

