

Министерство науки и высшего образования РФ  
ФГБОУ ВО  
«Самарский государственный технический университет»  
Химико-технологический факультет  
Кафедра органической химии



Направление подготовки  
18.03.01 «Химическая технология»  
04.03.02 «Химия, физика и механика  
материалов»

## Органическая химия

### Лекция №14

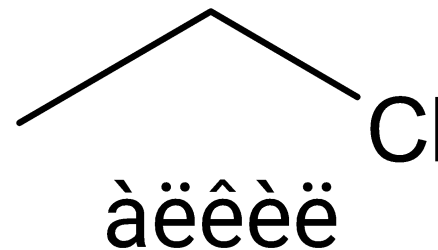
# Тема: Галогенпроизводные углеводов

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н.  
Самара

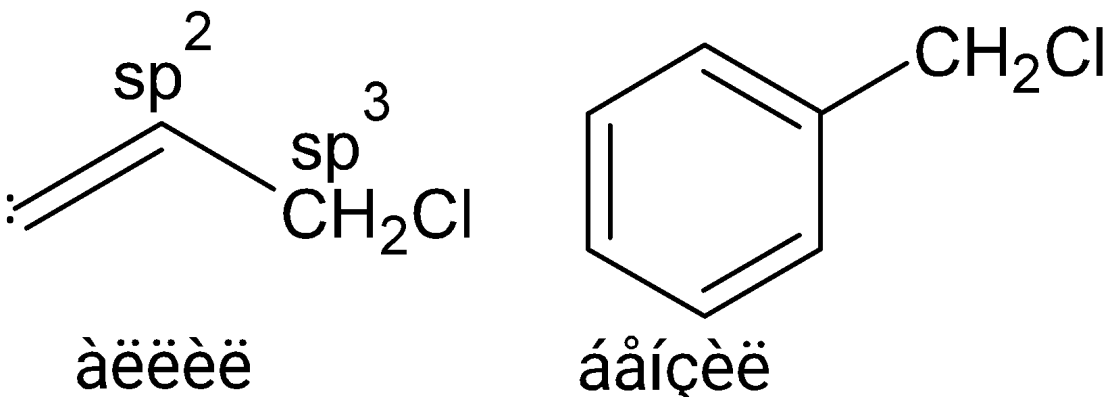
# I. Классификация

По типу атома C – Hal:

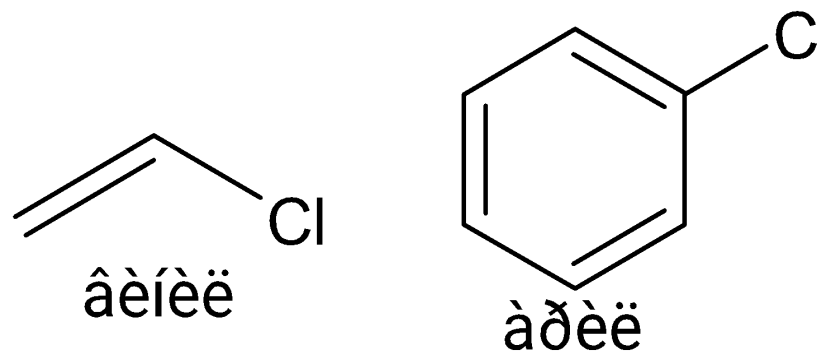
$C_{sp^3}$  (обычная реакционная способность):



$C_{sp^3} - C_{sp^2}$  (повышенная подвижность):



$C_{sp^2}$  (сниженная подвижность):



# Классификация



- По количеству атомов галогенов: моно/ди/три/тетра ...
- По типу галогена: бромиды, йодиды, фториды, хлориды
- По типу атома С, с которым связан галоген: первичные, вторичные, третичные.

# Номенклатура



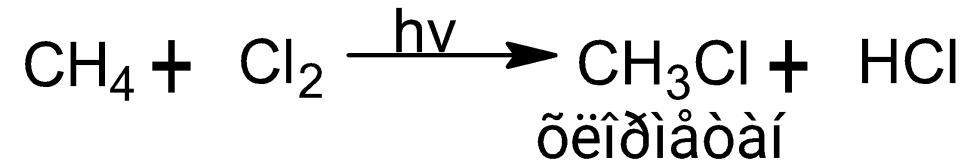
Номенклатура - по IUPAC или рац.: радикал + бромид/хлорид, например этилхлорид.

Нумерация заместителя, который первый по алфавиту, в случае исчерпывающего галогенирования – приставка пер-, например, перфторэтан.

# Галогенпроизводные со связью Csp<sup>3</sup>-Hal. Получение

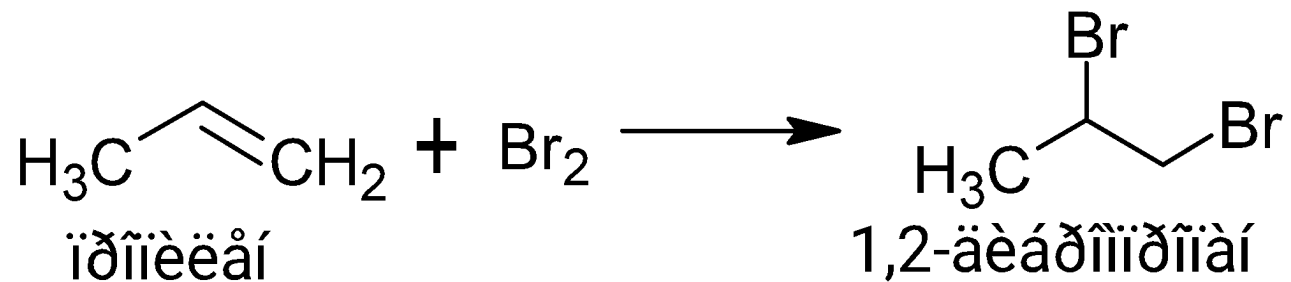


1. Галогенирование алканов S<sub>R</sub>:



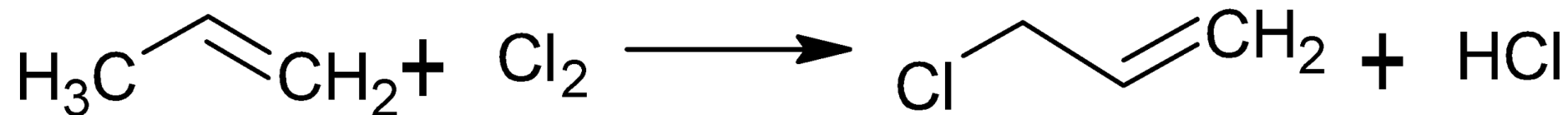
При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше вплоть до полного замещения водорода.

2. Присоединение галогенводородов к алкенам Ad<sub>E</sub> и Ad<sub>R</sub>:

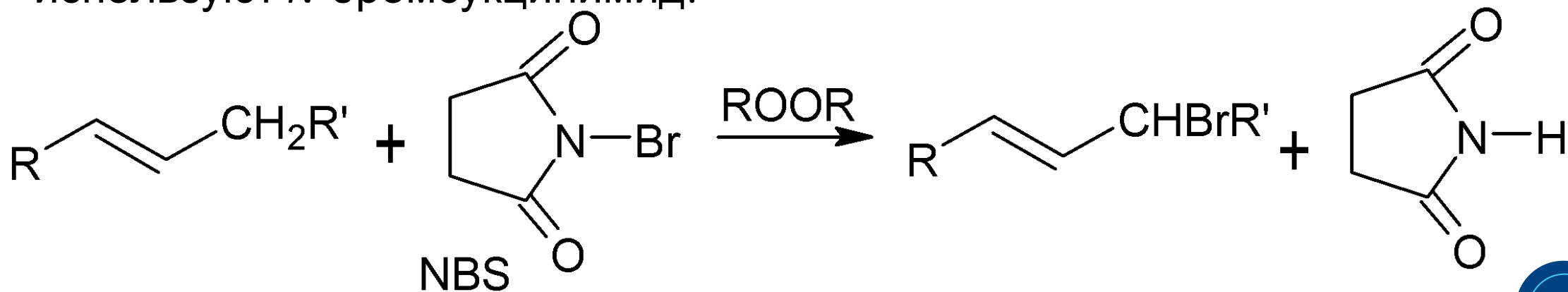


# Галогенпроизводные со связью $Csp^3-NaI$ . Получение

Аллильное хлорирование алканов можно осуществить при высоких температурах (400-500°C) в парой фазе( $S_R$ ):



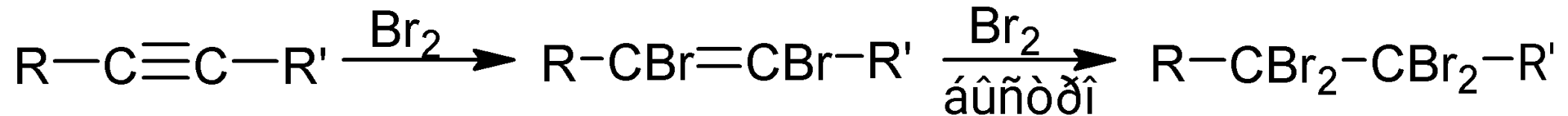
Для аллильного бромирования алканов в качестве реагента используют *N*-бромсукцинимид:



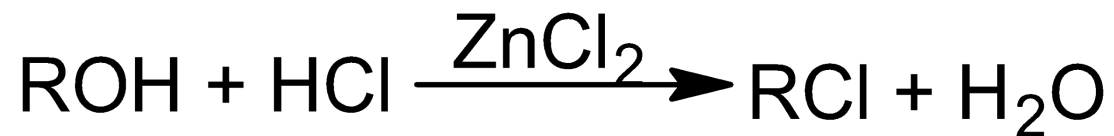
# Галогенпроизводные со связью $Csp^3-Hal$ . Получение



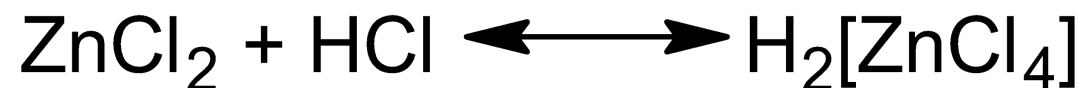
3. Присоединение к алкинам галогенводородов и галогенов:



4. Из спиртов: замещение  $OH$ -группы, взаимодействие галогенводородов со спиртами:



Катализ хлоридом цинка связан с образованием более сильной протонной кислоты:

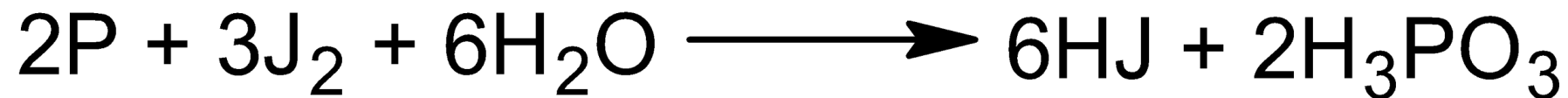


# Галогенпроизводные со связью $Csp^3-Hal$ .

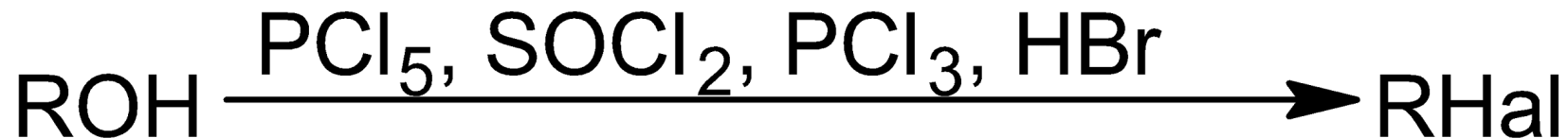
## Получение



В качестве гидрогалогенирующих реагентов можно использовать комбинации «соль – кислота», например,  $KBr + H_2SO_4$  или смесь, *in situ* дающую галогенводород:



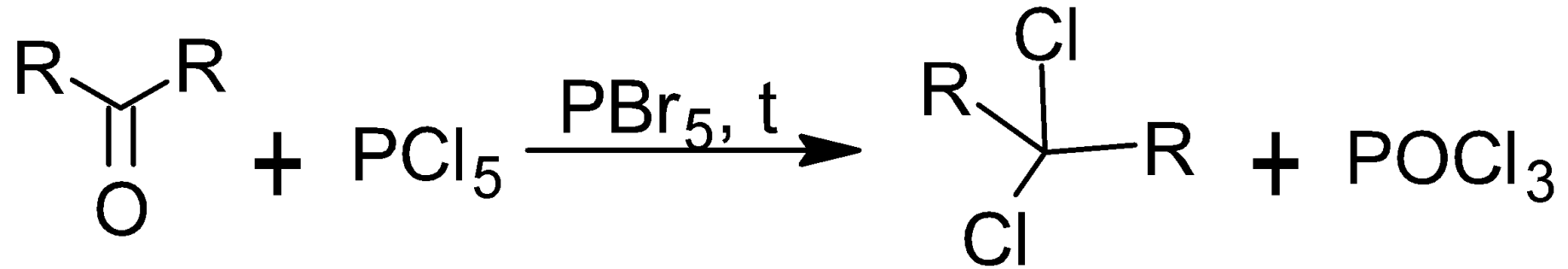
Реакция спиртов и галогенангидридов кислот ( $PCl_3$ ,  $PBr_3$ ,  $PCl_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $PJ_3$  и др.):



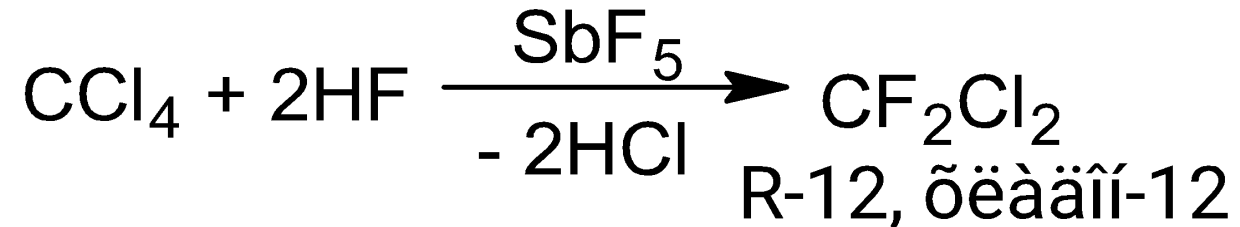


# Галогенпроизводные со связью $Csp^3-NaI$ . Получение

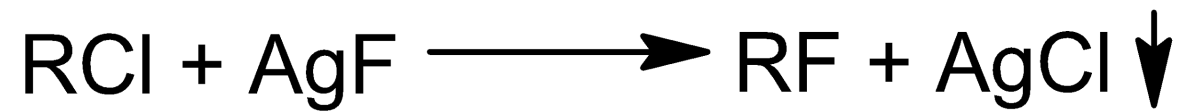
5. Из альдегидов и кетонов:



6. Замещение одного галогена на другой:



7. Реакция Финкельштейна:



# Фреоны (хладоны)



**Фреоны (хладоны)** — галогеноалканы, фтор- и хлорсодержащие производные насыщенных углеводородов (главным образом метана и этана), используемые как хладагенты в холодильных машинах.

Кроме атомов фтора, в молекулах фреонов содержатся обычно атомы хлора, реже — брома. Название «фреон» фирмы DuPont (США). В СССР и РФ укоренился термин «хладоны».

# Физические и химические свойства фреонов



Фреоны — бесцветные газы или жидкости, без запаха. Хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, очень плохо — в воде и полярных растворителях.

Фреоны очень инертны в химическом отношении, поэтому они не горят на воздухе, невзрывоопасны даже при контакте с открытым пламенем. Устойчивы к действию кислот и щелочей.

# Номенклатура фреонов



По международному стандарту ISO № 817-74 техническое обозначение фреона (хладона) состоит из буквенного обозначения R (от слова refrigerant) и цифрового обозначения:

первая цифра справа — это числа атомов фтора в соединении;

вторая цифра справа — это число атомов водорода в соединении плюс единица;

третья цифра справа — это число атомов углерода в соединении минус единица (для соединений метанового ряда нуль опускается);

# Номенклатура фреонов



число атомов хлора в соединении находят вычитанием суммарного числа атомов фтора и водорода из общего числа атомов, которые могут соединяться с атомами углерода;

для циклических производных в начале определяющего номера ставится буква С;

в случае, когда на месте хлора находится бром, в конце определяющего номера ставится буква В и цифра, показывающая число атомов брома в молекуле.

в случае, когда на месте хлора находится иод, в конце определяющего номера ставится буква I и цифра, показывающая число атомов иода в молекуле.

# Некоторые представители



1) Тетрафторметан  $\text{CF}_4$  — фреон-14, хладон-14.

В микроэлектронике, отдельно, или в сочетании с кислородом применяется как плазменный протравливатель на кремнии, диоксиде кремния или нитриде кремния.

2) Дифтордихлорметан  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ . (фреон-12, хладон-12, CFC-12, R-12. Используется как холодильный агент и в качестве пропеллента в аэрозольных баллонах.

3) Фторотан  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$  (международное наименование —галотан) — мощное средство для ингаляционного наркоза.

### III. Физические свойства



$\rho > 1$ , возрастает от F к I. Газы: **F**:  $C_1-C_4$ ; **Cl**:  $C_2-C_3$ ; **Br**:  $C_2$ .

Остальные — жидкости.  $T_{пл}$  растёт с увеличением порядкового номера Hal. Высшие — твёрдые вещества. В воде практически нерастворимы.

# III. Физические свойства. Характеристика связи C—Hal



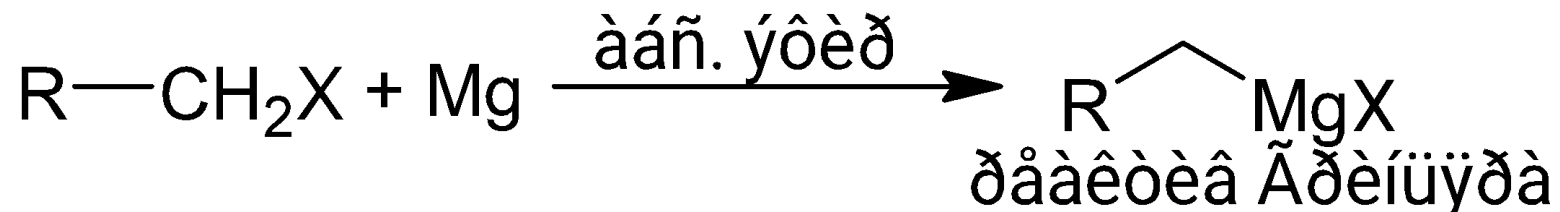
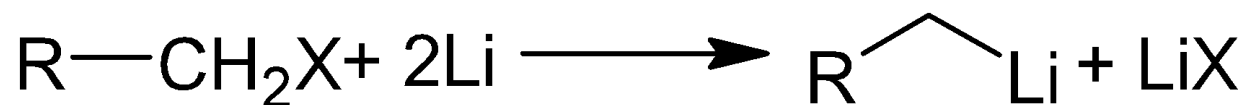
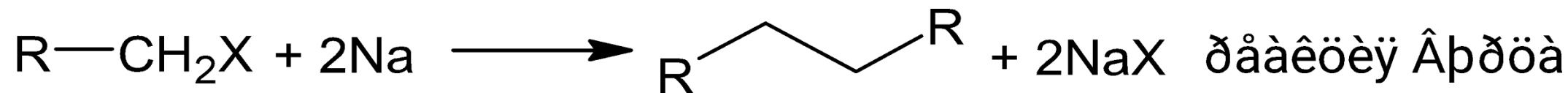
	Длина связи	Энергия связи	Дипольный момент	Поляризуемость
F Cl Br I	Увеличивается ↓	Увеличивается ↑	Увеличивается ↑	Увеличивается ↓



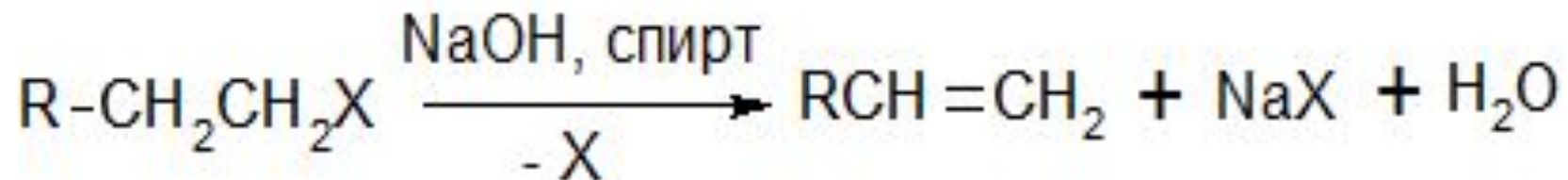
## IV. Химические свойства



1. Взаимодействие с металлами:



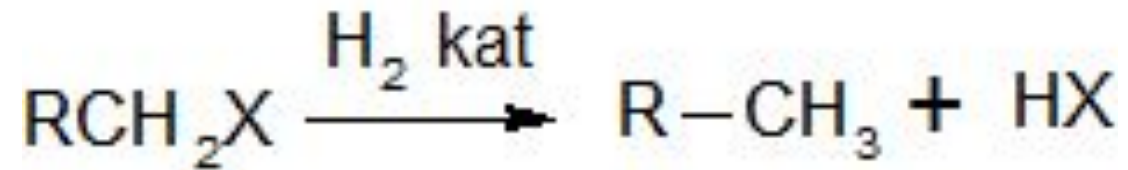
2. Элиминирование по правилу Зайцева (получение алкенов):



## IV. Химические свойства

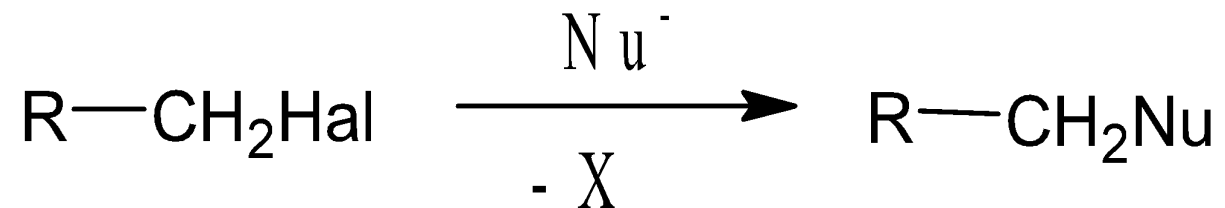


3. Восстановление:

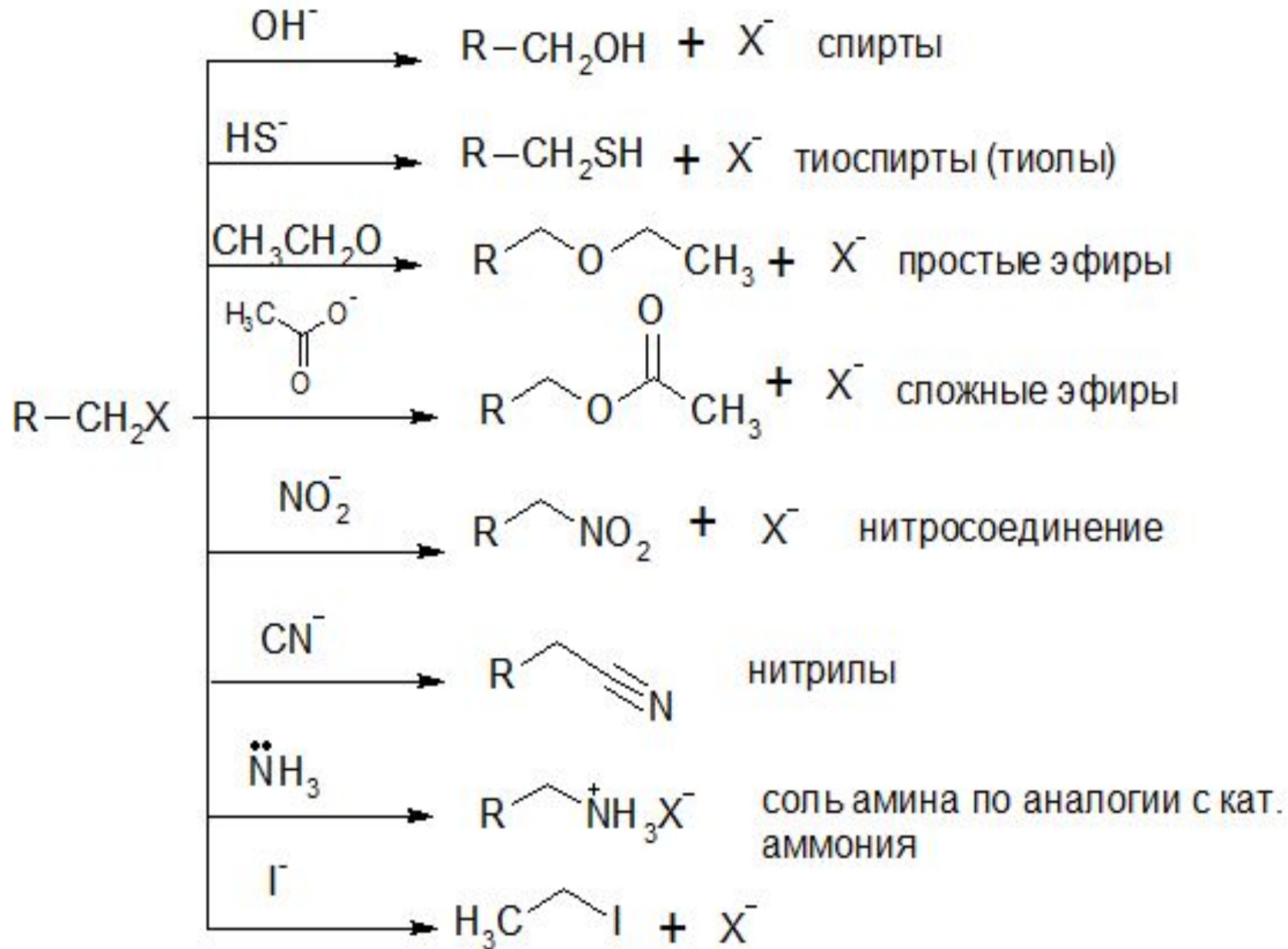


(или Ni или Na+спирт)

4. Нуклеофильное замещение  $S_N$ :



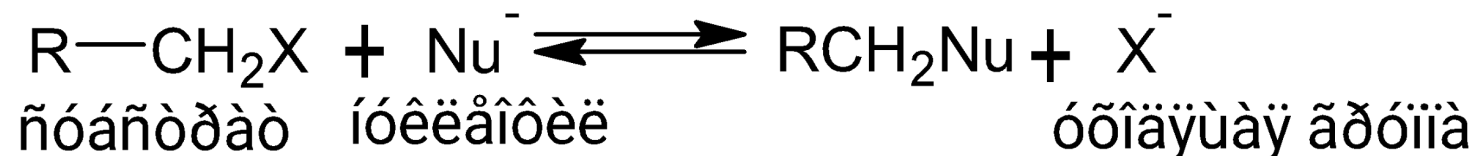
# IV. Химические свойства. Примеры



## IV. Химические свойства



**Нуклеофилом** называется атом или частица, которая может отдать  $\bar{e}$ -пару любому элементу, отличному от водорода.



Нуклеофилы:

1.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$
2. Нейтральные молекулы:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и т.д.

## IV. Химические свойства



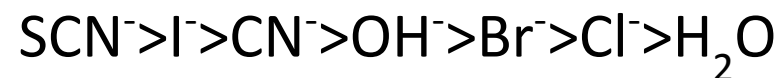
Нуклеофильные свойства зависят от  $\bar{e}$ -плотности на атоме и от его поляризуемости, т.е. от положения атома в ПС. Чем правее в периоде, тем больше способность  $\bar{e}$ -пары участвовать в образовании связи.



Сверху вниз нуклеофильность увеличивается:



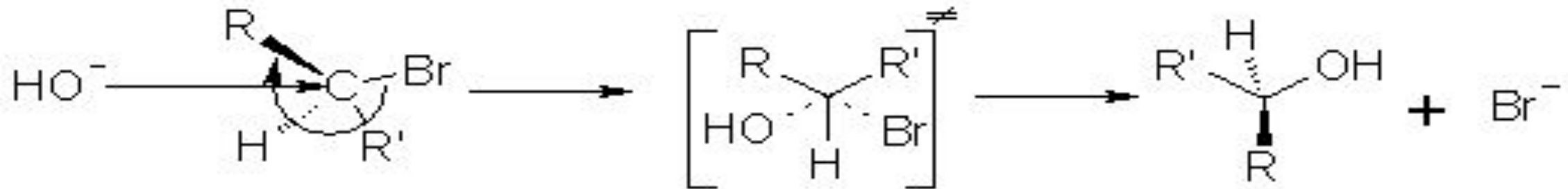
$\bar{e}$ -донорные группы увеличивают нуклеофильность,  $\bar{e}$ -акцепторные — уменьшают.



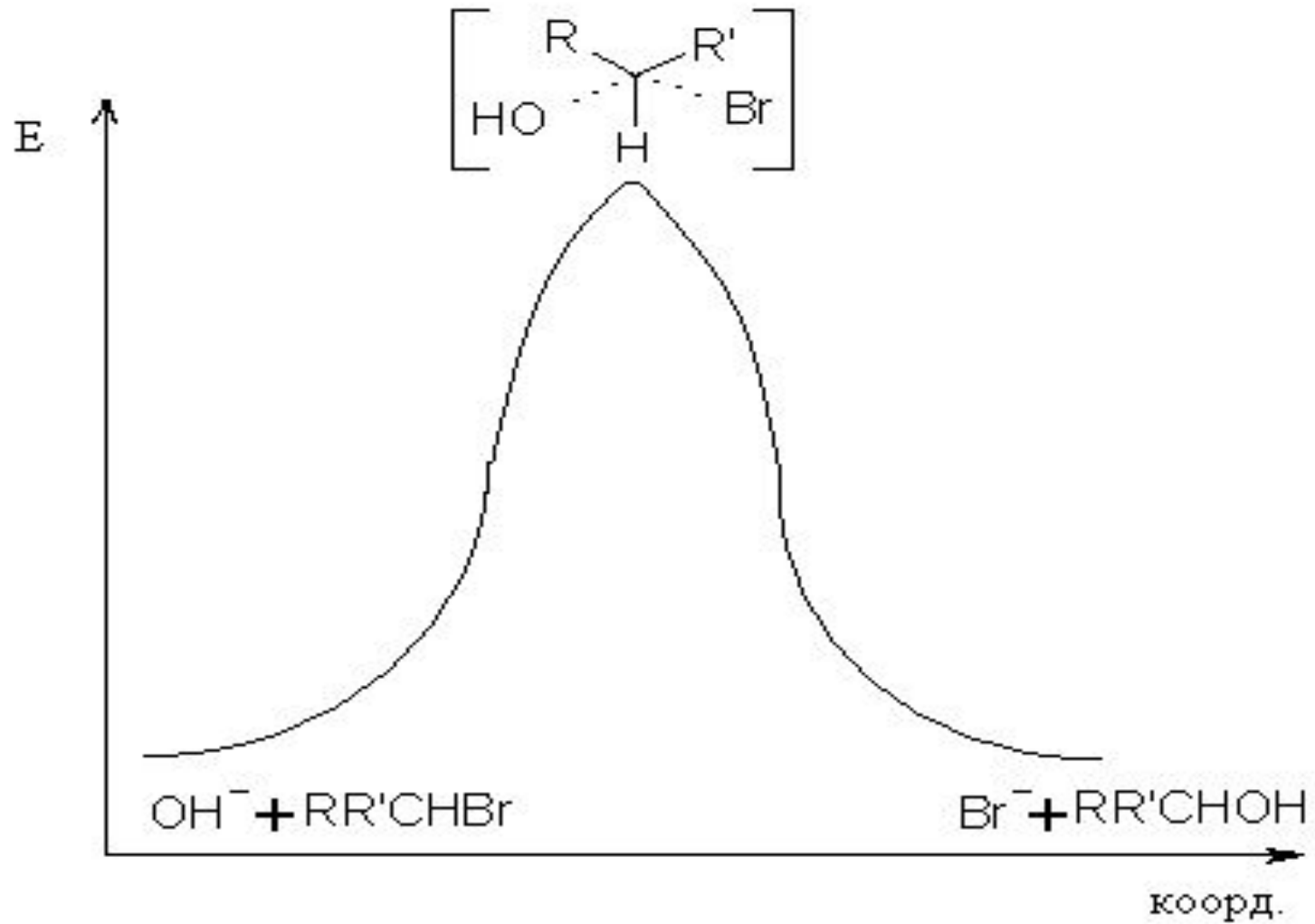
# Химические свойства. Нуклеофильное замещение

Нуклеофильное замещение может протекать по механизмам  $S_N1$  и  $S_N2$ .

$S_N2$ : (первичные и часть вторичных):

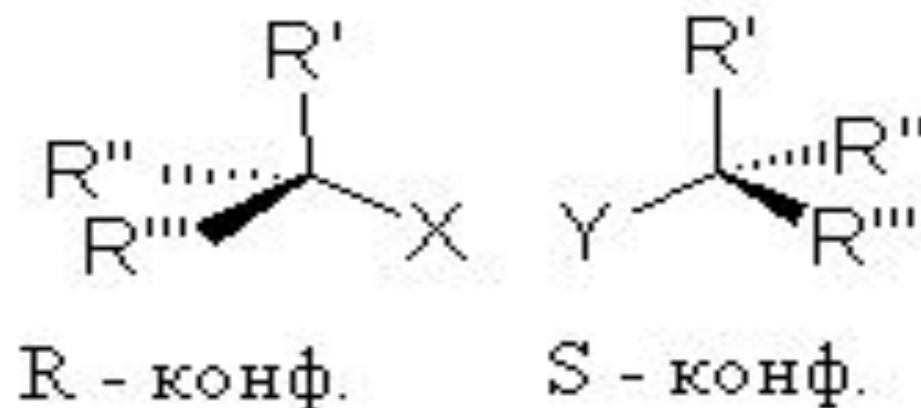


# Химические свойства. Нуклеофильное замещение



# Химические свойства. Нуклеофильное замещение

$S_N2$  — одностадийный синхронный процесс, сопровождается обращением конфигурации (вальденовское обращение):



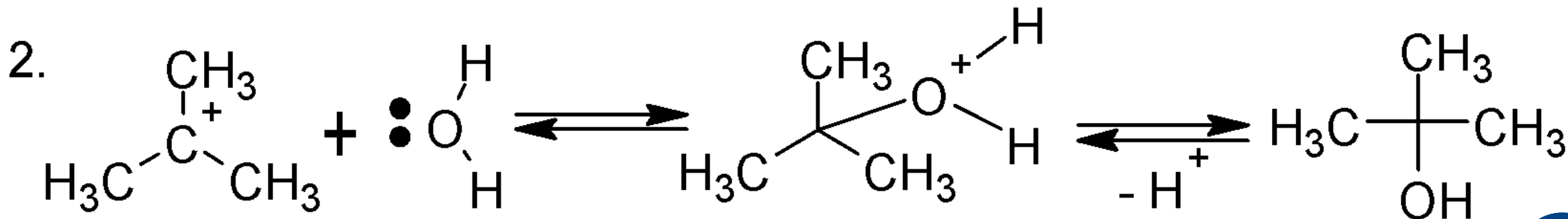
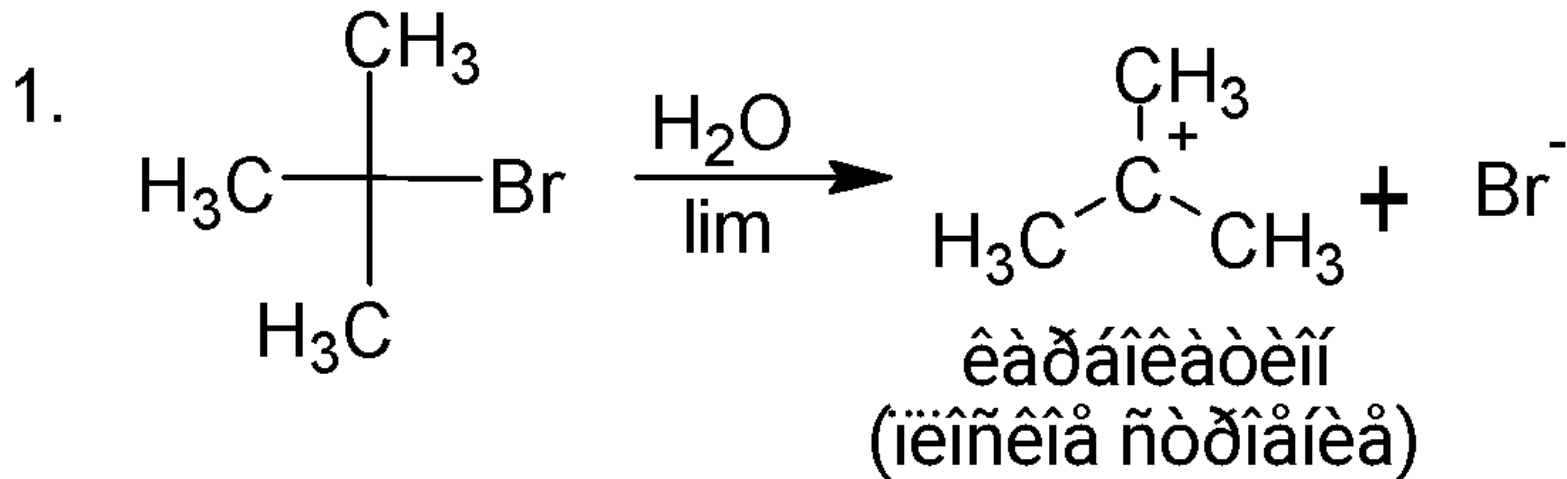
Скорость реакции: первичный > вторичный >> третичный

$$v = k[\text{OH}^-][\text{RR}'\text{CHBr}]$$



# Химические свойства. Нуклеофильное замещение

$S_N1$ . По механизму  $S_N1$  идёт гидролиз *трет*-бутилбромида, который состоит из двух стадий (третичные и часть вторичных):



# Химические свойства. Нуклеофильное замещение

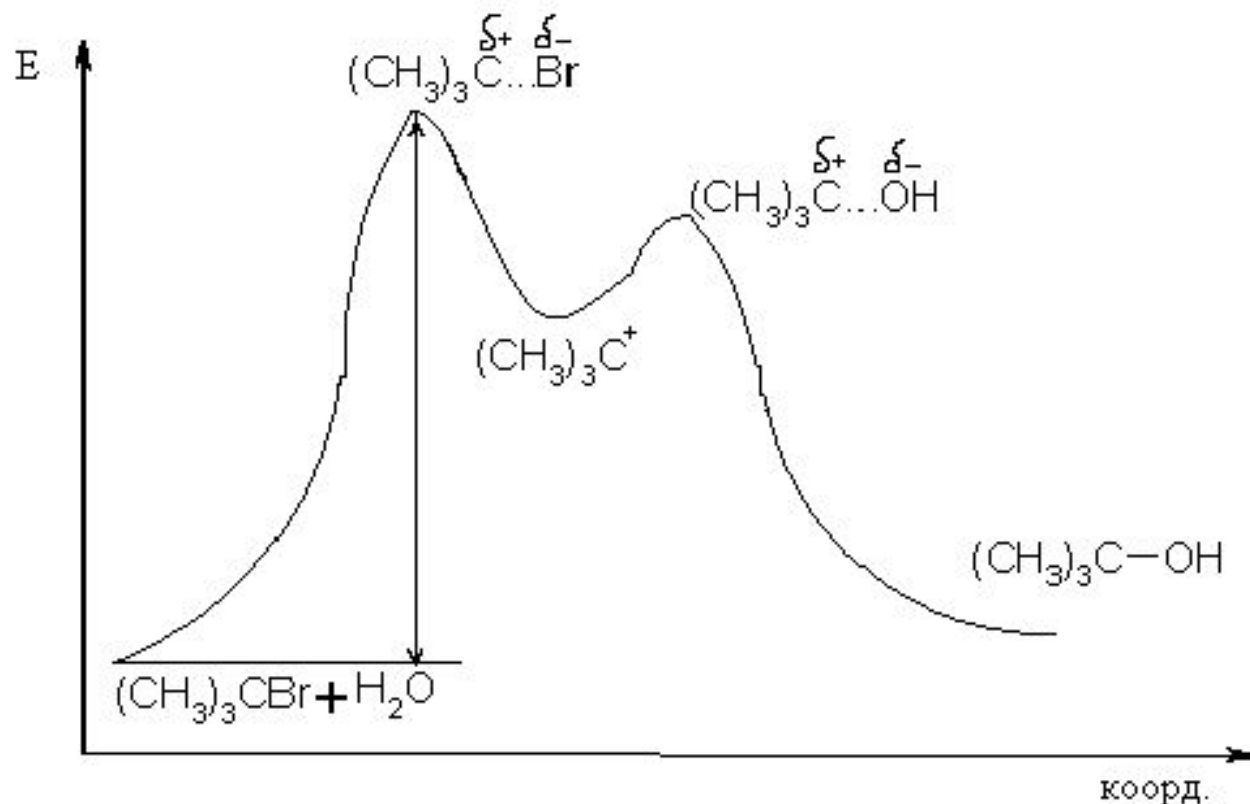
Если исходное соединение оптически активно, то происходит рацемизация, т.к.  $Nu$  способен атаковать плоский катион с любой стороны.

Скорость: третичный > вторичный >> первичный, т.к. *трет*-катионы наиболее стабильны.

$$v = k[(CH_3)_3CBr]$$

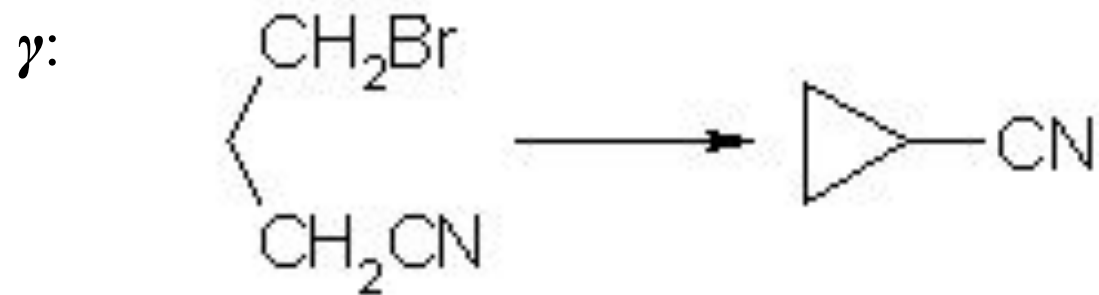
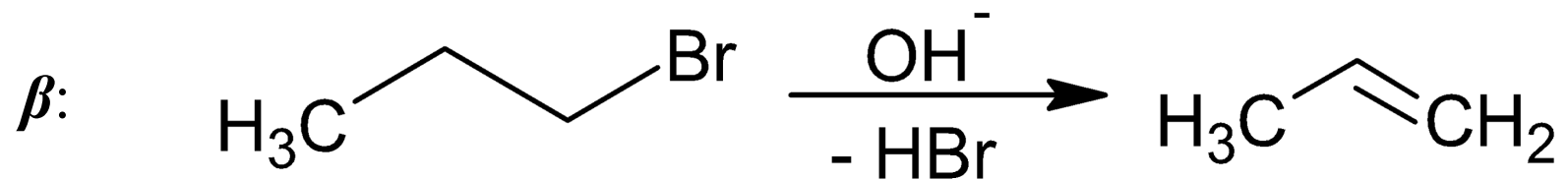


Вторичные галогенпроизводные часто реагируют по смешанному механизму  $S_N1 + S_N2$ .



# Химические свойства. Элиминирование

1. Реакции элиминирования: E1 и E2 (см. алкены)



# Химические свойства. Конкурирование нуклеофильного замещения и элиминирования



Конкурирующие реакции — E2 и S<sub>N</sub>2.

Реакции E2 и S<sub>N</sub>2 протекают одновременно.

На соотношение влияют следующие факторы:

1. Сильные основания: NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, EtO<sup>-</sup> способствуют протеканию реакции E2, а сильные нуклеофилы (более слабые основания: J<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>) – протеканию S<sub>N</sub>2.
2. Увеличение объёма Nu способствует протеканию E2.
3. В более полярных растворителях протекает S<sub>N</sub>2. В спиртовом растворе щёлочи — E2.
4. Повышение t° увеличивает скорость отщепления.

# Химические свойства. Конкурирование нуклеофильного замещения и элиминирования

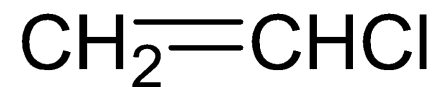
Конкуренция E1 и S<sub>N</sub>1:

1. Увеличение числа и объёма заместителей затрудняет S<sub>N</sub>1 и делает более выгодной E1.
2. Протонные растворители (вода, спирты, кислоты: CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH) ускоряют E1.
3. Чем выше t°C, тем более выгодна реакция E1.

*Полигалогенпроизводные — самостоятельное изучение.*

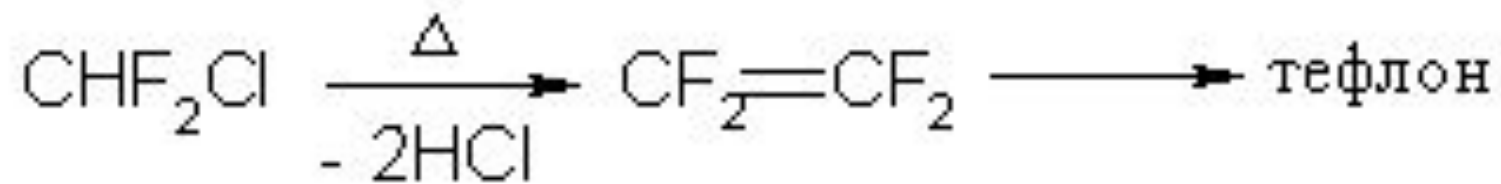
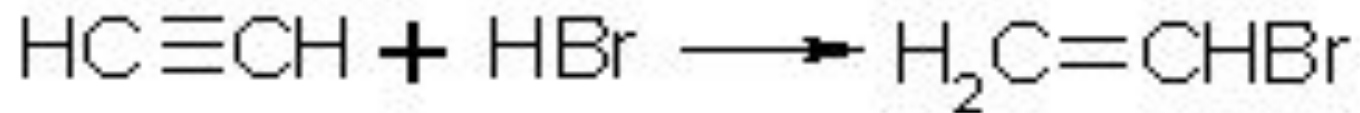
# Ненасыщенные галогенпроизводные

## А) Винилгалогениды



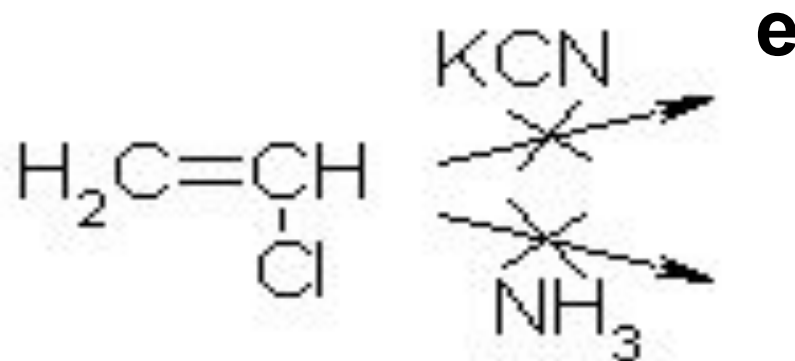
> 20 ì ëí . ò/ãî ä

Получение:

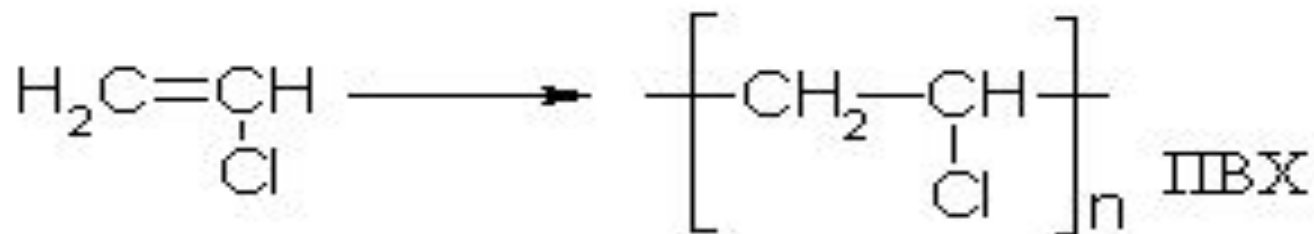
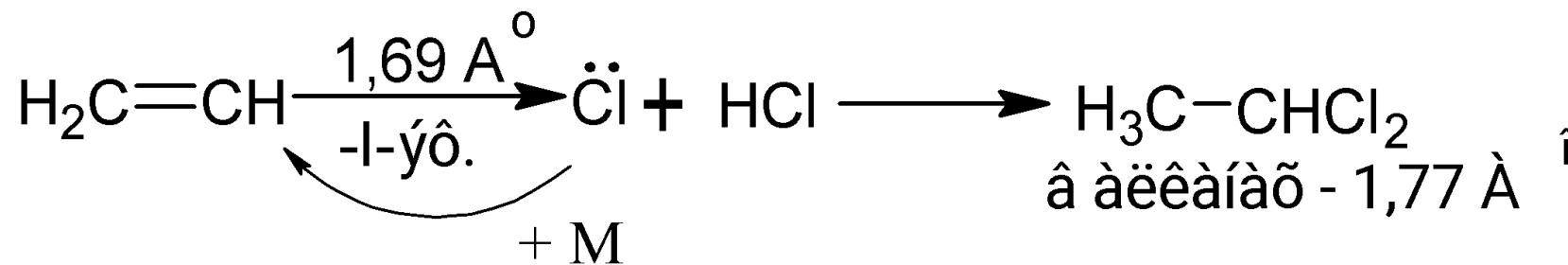


# Ненасыщенные

Химические свойства:  $\Gamma$

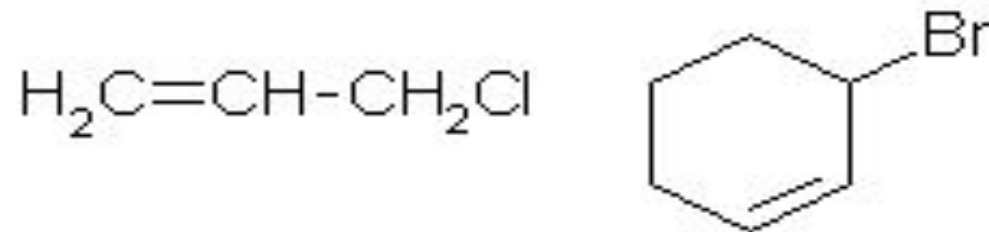


По  $S_N$  не реагирует из-за двойной связи. Характерны реакции  $Ad_E$ , протекающие по правилу Марковникова, но затруднены.

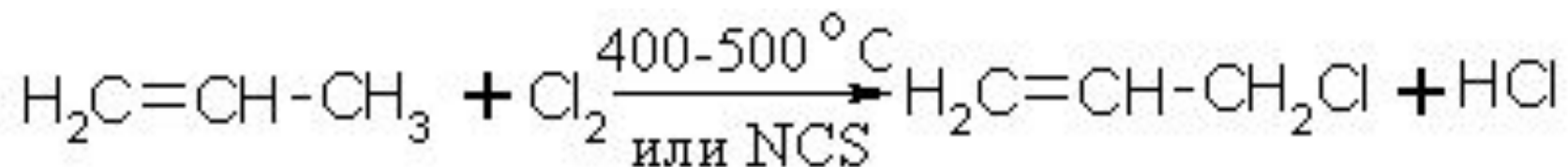


# Ненасыщенные галогенпроизводные

## Б) Аллилгалогениды



Получают реакцией аллильного замещения:

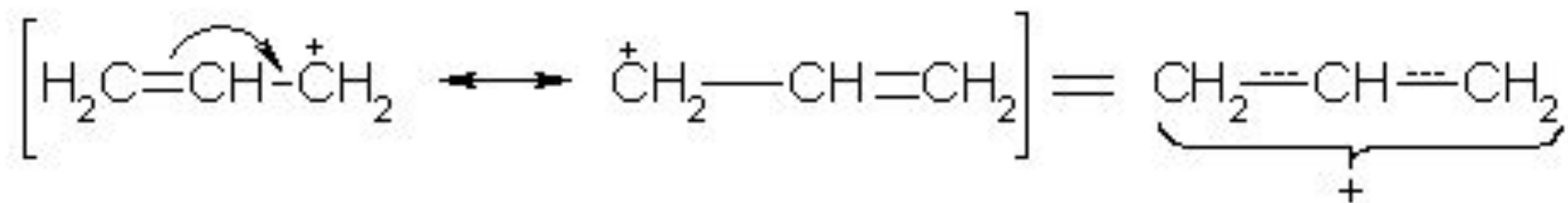




# Ненасыщенные галогенпроизводные

Для введения брома – NBS – используют реакцию Воля-Циглера (см. химические свойства).

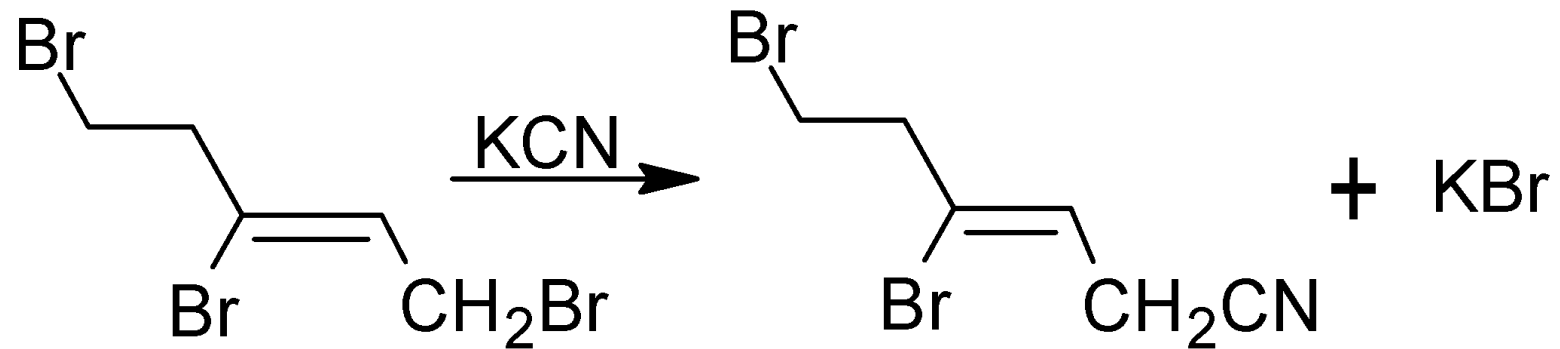
Существует две резонансных структуры для аллильного карбокатиона:



Стабилизированный катион за счёт π-связи облегчает  $S_N$ .

# Ненасыщенные галогенпроизводные

$S_N1$ :



Замещение брома происходит только в аллильном положении.

# Ненасыщенные галогенпроизводные

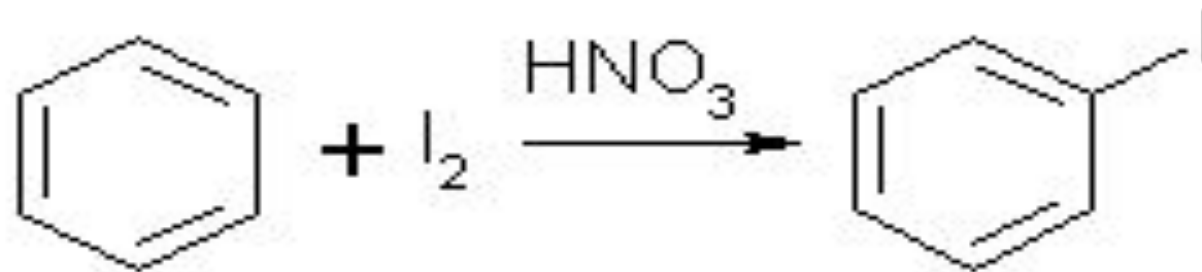
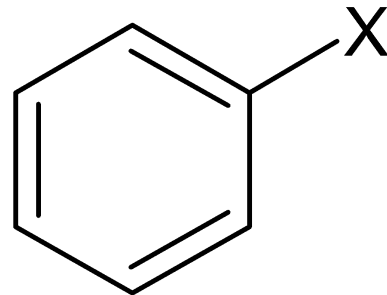
В) Атом галогена изолирован от двойной связи:



Нет взаимного влияния атома галогена и двойной связи. Соединения реагируют как типичные алкены или алкилгалогениды.

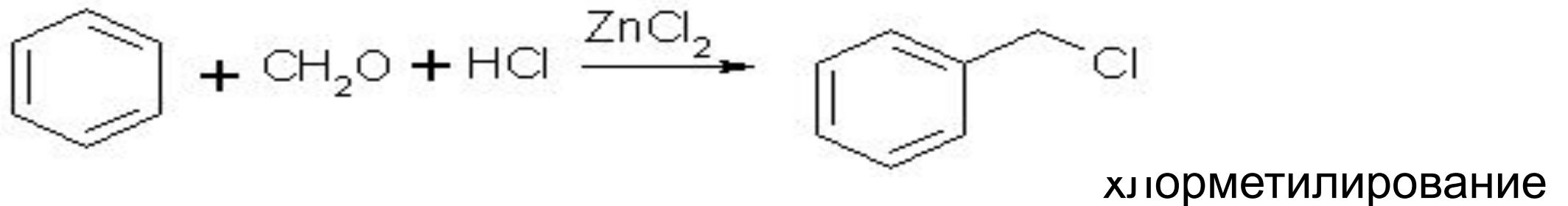
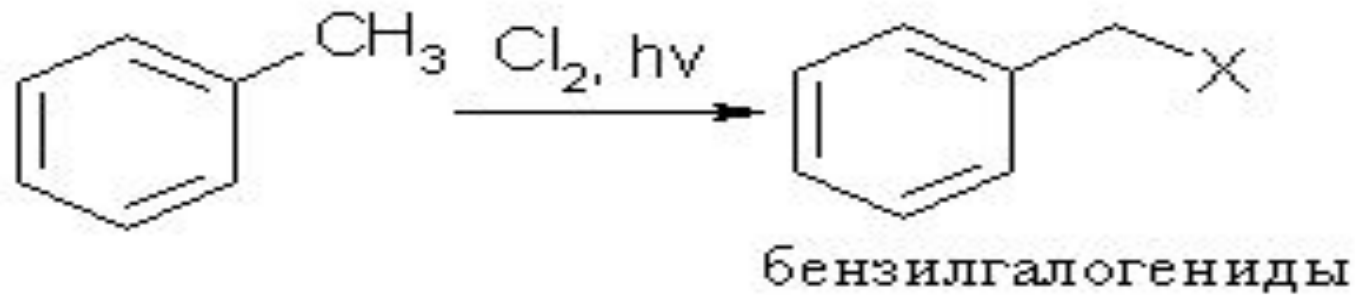
# Ароматические галогенпроизводные. Получение

А) Атом галогена в бензольном кольце:



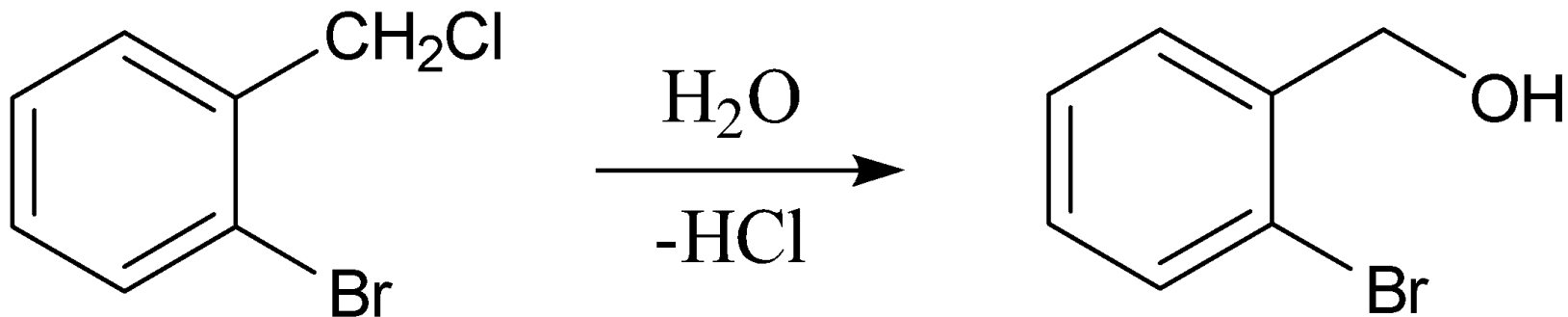
# Ароматические галогенпроизводные. Получение

Б) Атом галогена в боковой цепи:



# Ароматические галогенпроизводные. Химические свойства

A)



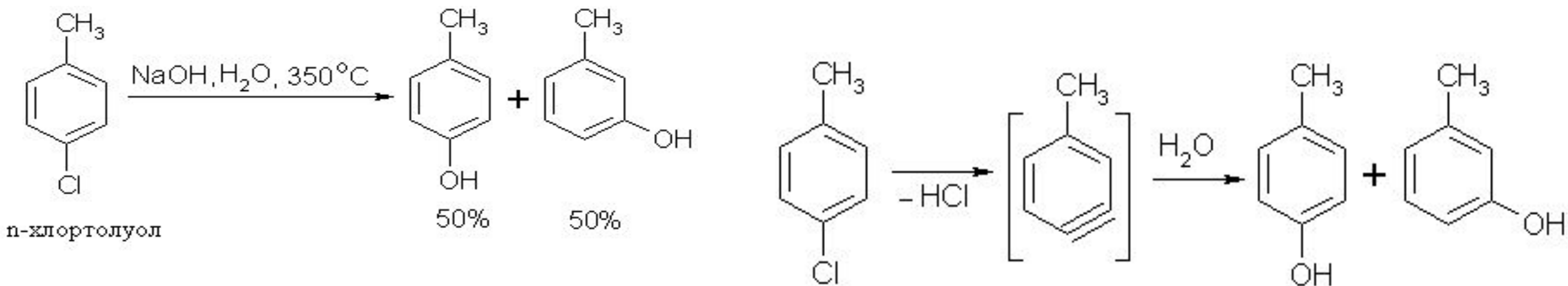
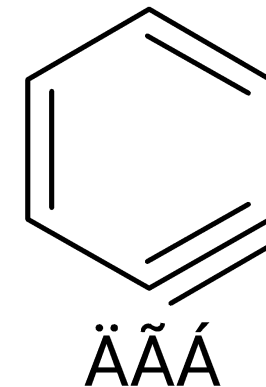
Бензилгалогениды по поведению напоминают аллилгалогениды (очень реакционноспособны).

# Ароматические галогенпроизводные. Химические свойства

Б) Ароматические галогенпроизводные не подвергаются реакциям замещения в обычных условиях.

Длина связи Ar–Cl - 1,67Å.

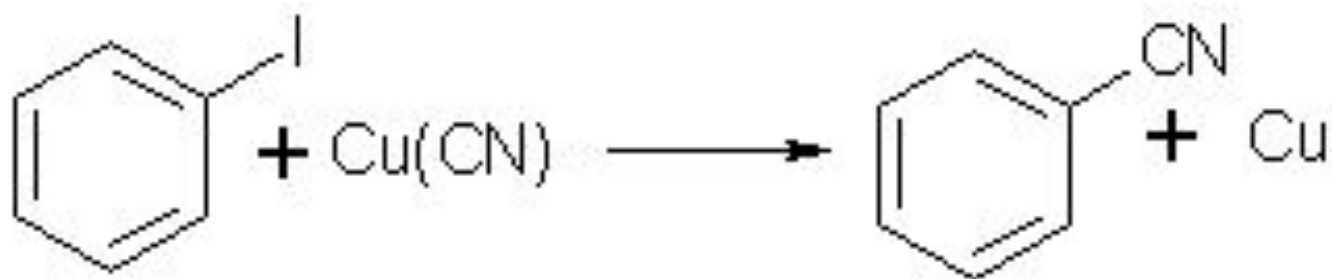
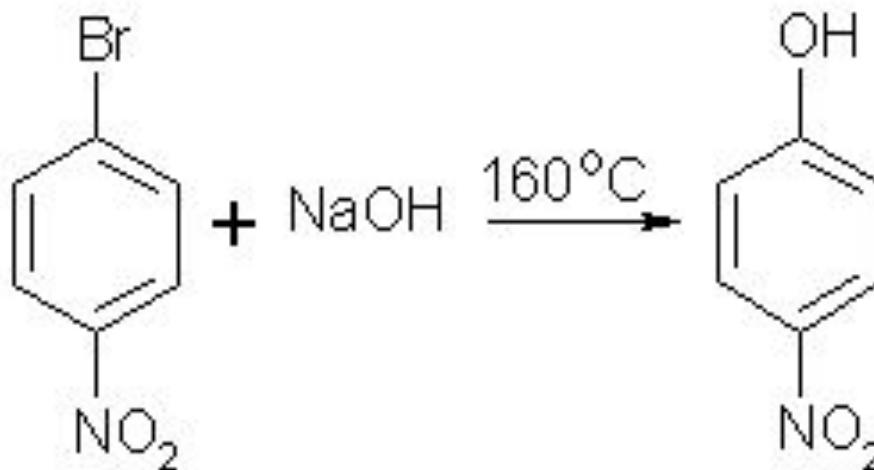
Замещение атома галогена протекает в жёстких условиях по механизму «Отщепление – присоединение» через дигидробензол – ДГБ (бензин).



Происходит присоединение воды по тройной связи, а не замещение.

# Нуклеофильное замещение в активированных галогенаренах

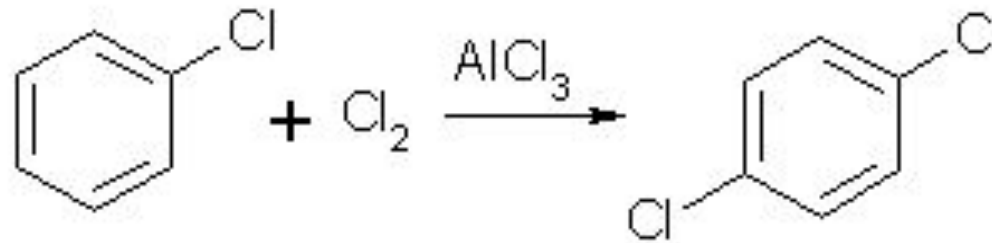
Если арены содержат сильную акцепторную группу в *орто*- или *пара*-положении, то такая система называется активированной. Характерны реакции  $S_NAr$  (см. лк. Арены).



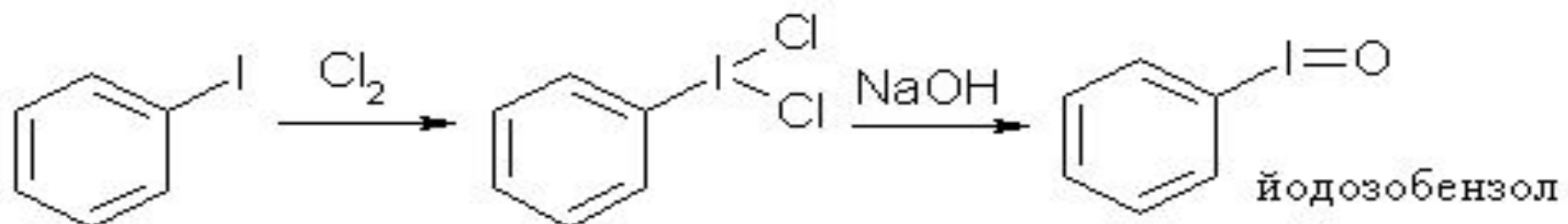
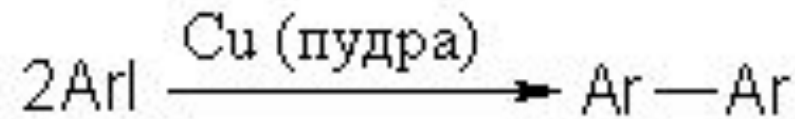


# Замещение в активированных галогенаренах

Электрофильное замещение  $S_E$  в *пара*-положение:



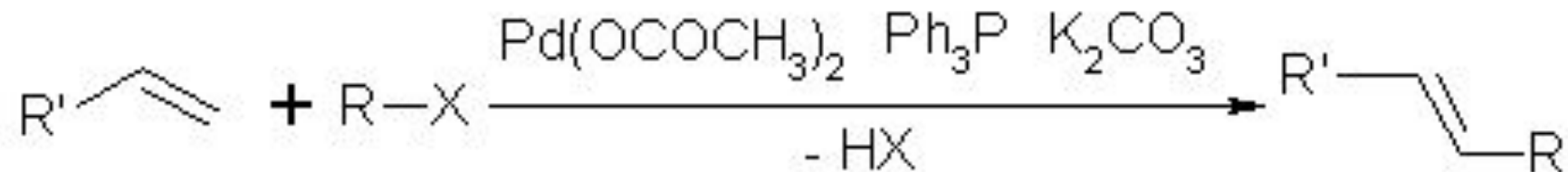
Р.Ульмана



# Замещение в активированных галогенаренах

*Реакции кросс-сочетания – самостоятельное изучение.*

1. Реакция Хека:



2. Реакция Соногашира:

