

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

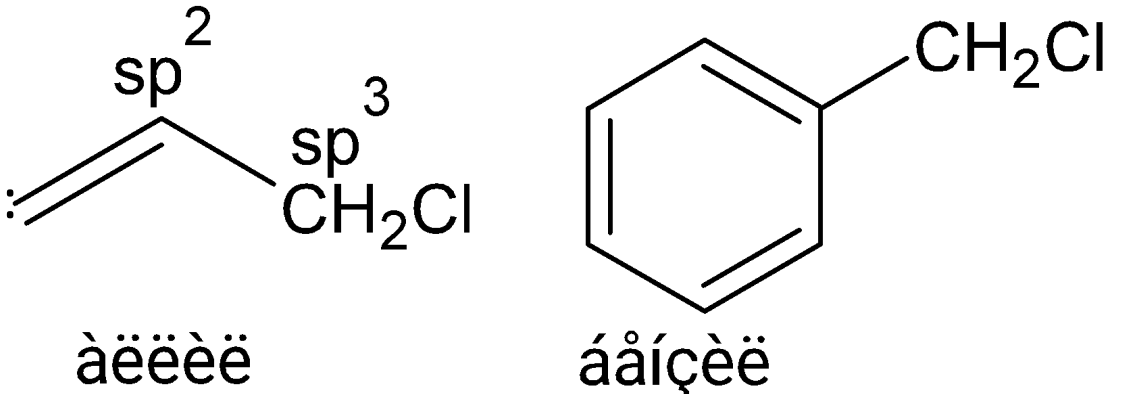
I. Классификация

По типу атома C – Hal:

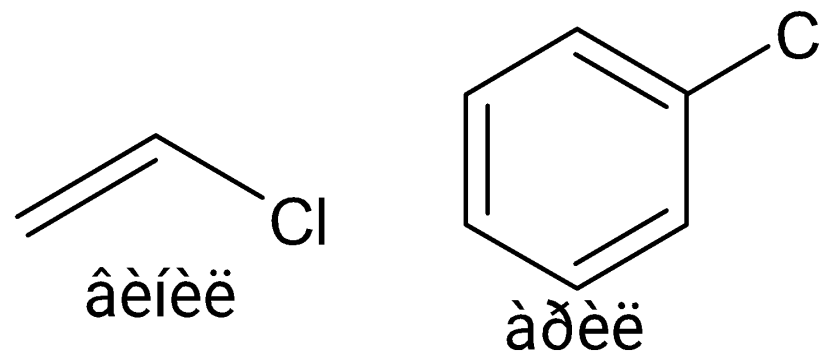
C_{sp^3} (обычная реакционная способность):



$C_{sp^3} - C_{sp^2}$ (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



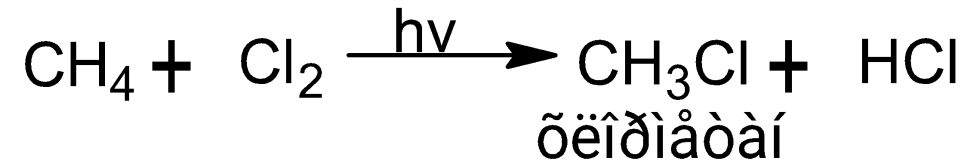
Номенклатура - по IUPAC или рац.: радикал + бромид/хлорид, например этилхлорид.

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

Галогенпроизводные со связью Csp³-Hal. Получение

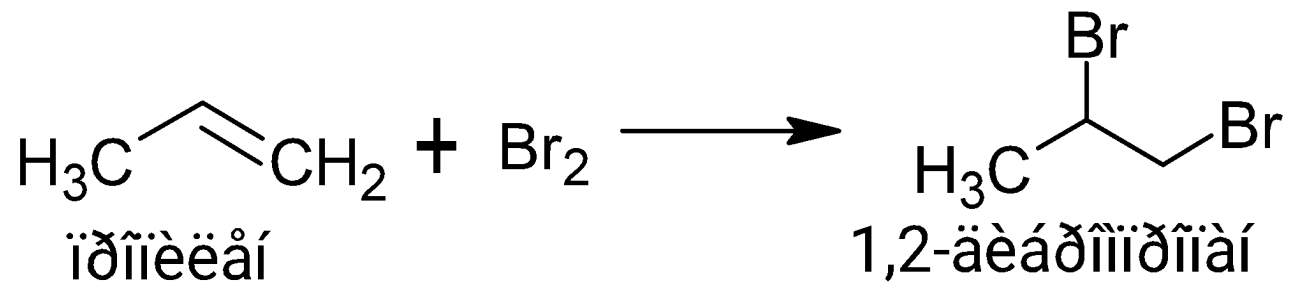


1. Галогенирование алканов S_R:



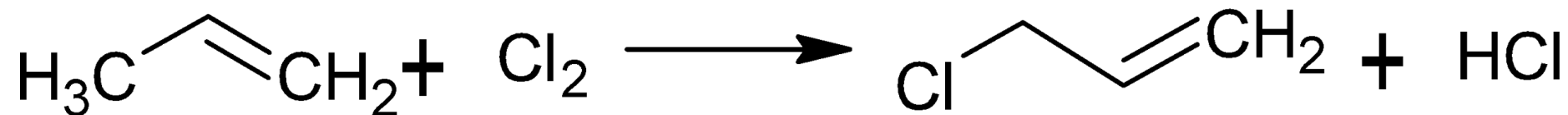
При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше вплоть до полного замещения водорода.

2. Присоединение галогенводородов к алкенам Ad_E и Ad_R:

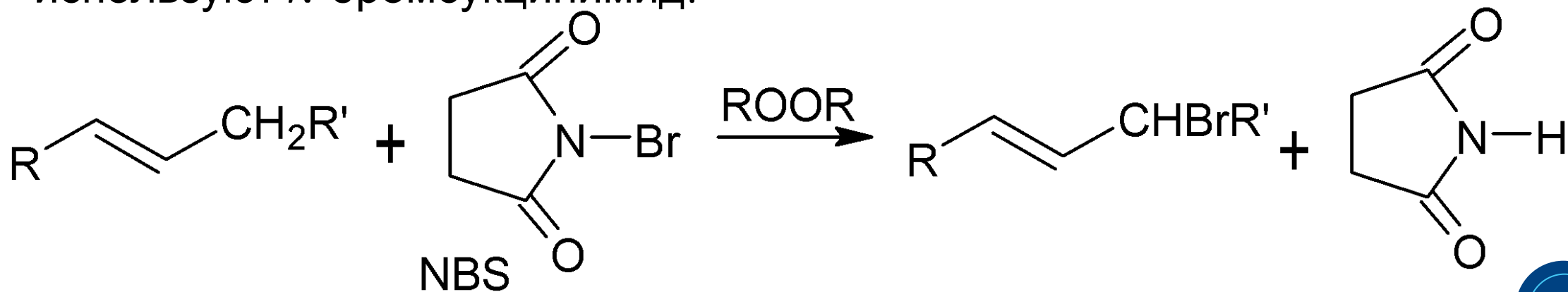


Галогенпроизводные со связью Csp^3-NaI . Получение

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



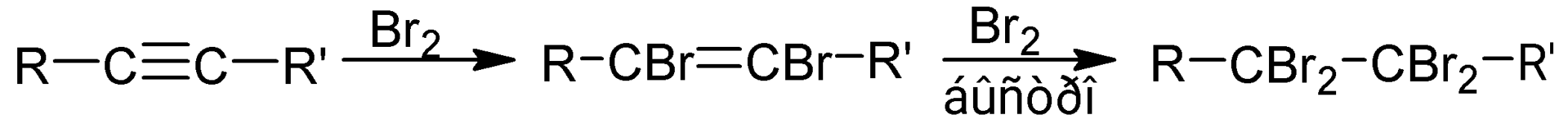
Для аллильного бромирования алканов в качестве реагента используют *N*-бромсукцинимид:



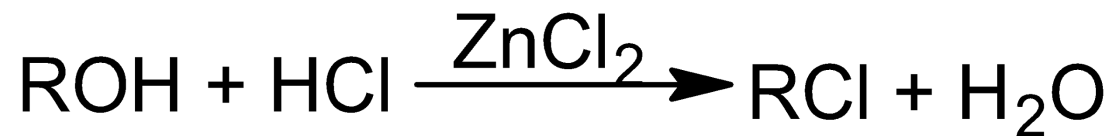
Галогенпроизводные со связью Csp^3-Hal . Получение



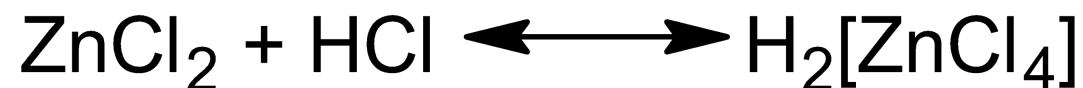
3. Присоединение к алкинам галогенводородов и галогенов:



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



Катализ хлоридом цинка связан с образованием более сильной протонной кислоты:

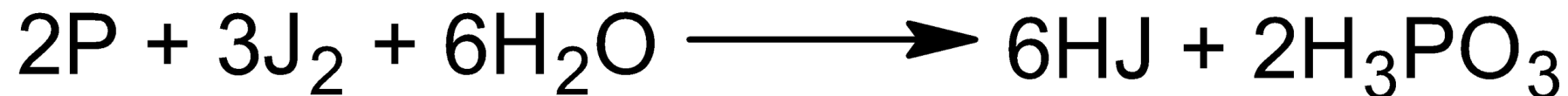


Галогенпроизводные со связью Csp^3-Hal .

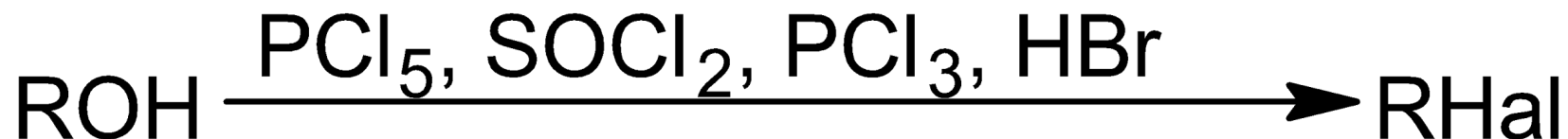
Получение



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

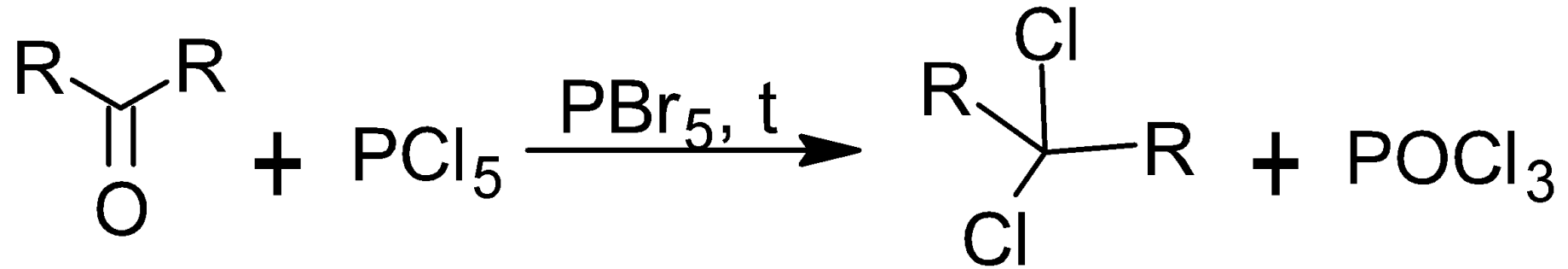


Реакция спиртов и галогенангидридов кислот (PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , $SOCl_2$, PJ_3 и др.):

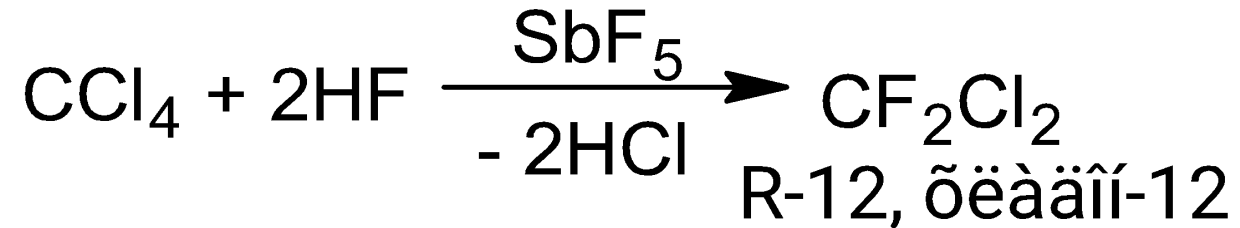


Галогенпроизводные со связью Csp^3-NaI . Получение

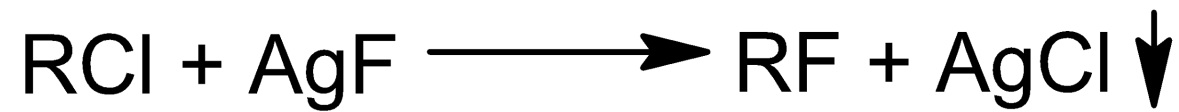
5. Из альдегидов и кетонов:



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 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 CCl_2F_2 . (фреон-12, хладон-12, CFC-12, R-12. Используется как холодильный агент и в качестве пропеллента в аэрозольных баллонах.

3) Фторотан CF_3CHClBr (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

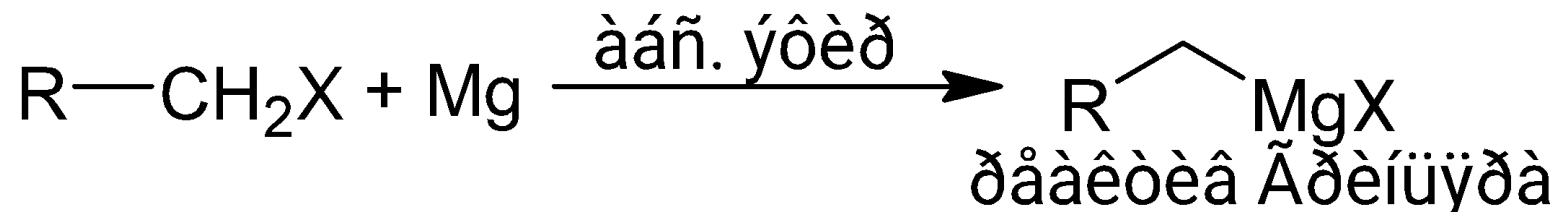
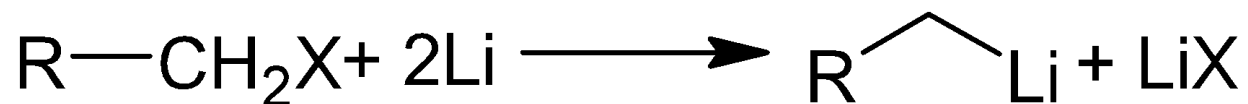
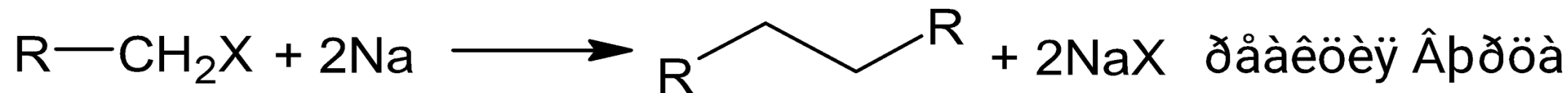


	Длина связи	Энергия связи	Дипольный момент	Поляризуемость
F Cl Br I	Увеличивается ↓	Увеличивается ↑	Увеличивается ↑	Увеличивается ↓

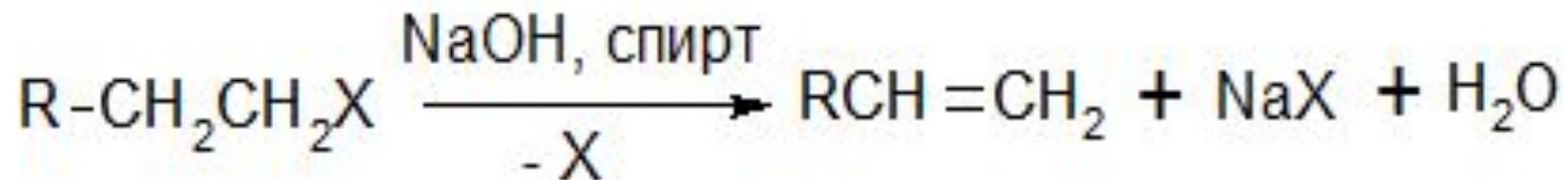
IV. Химические свойства



1. Взаимодействие с металлами:



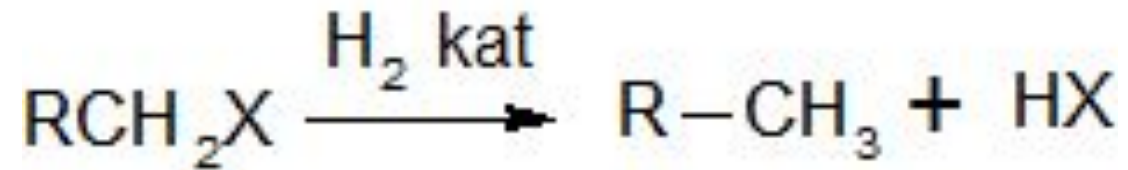
2. Элиминирование по правилу Зайцева (получение алкенов):



IV. Химические свойства

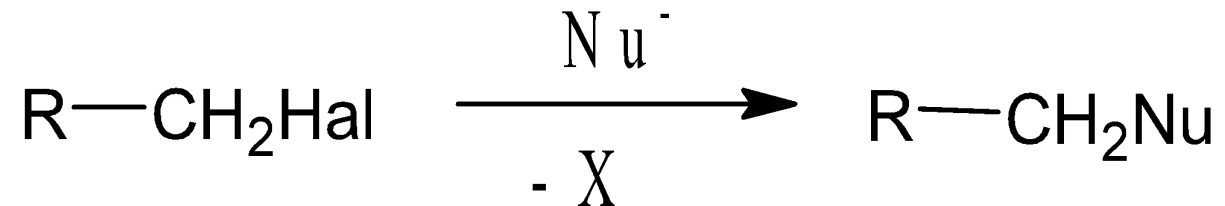


3. Восстановление:

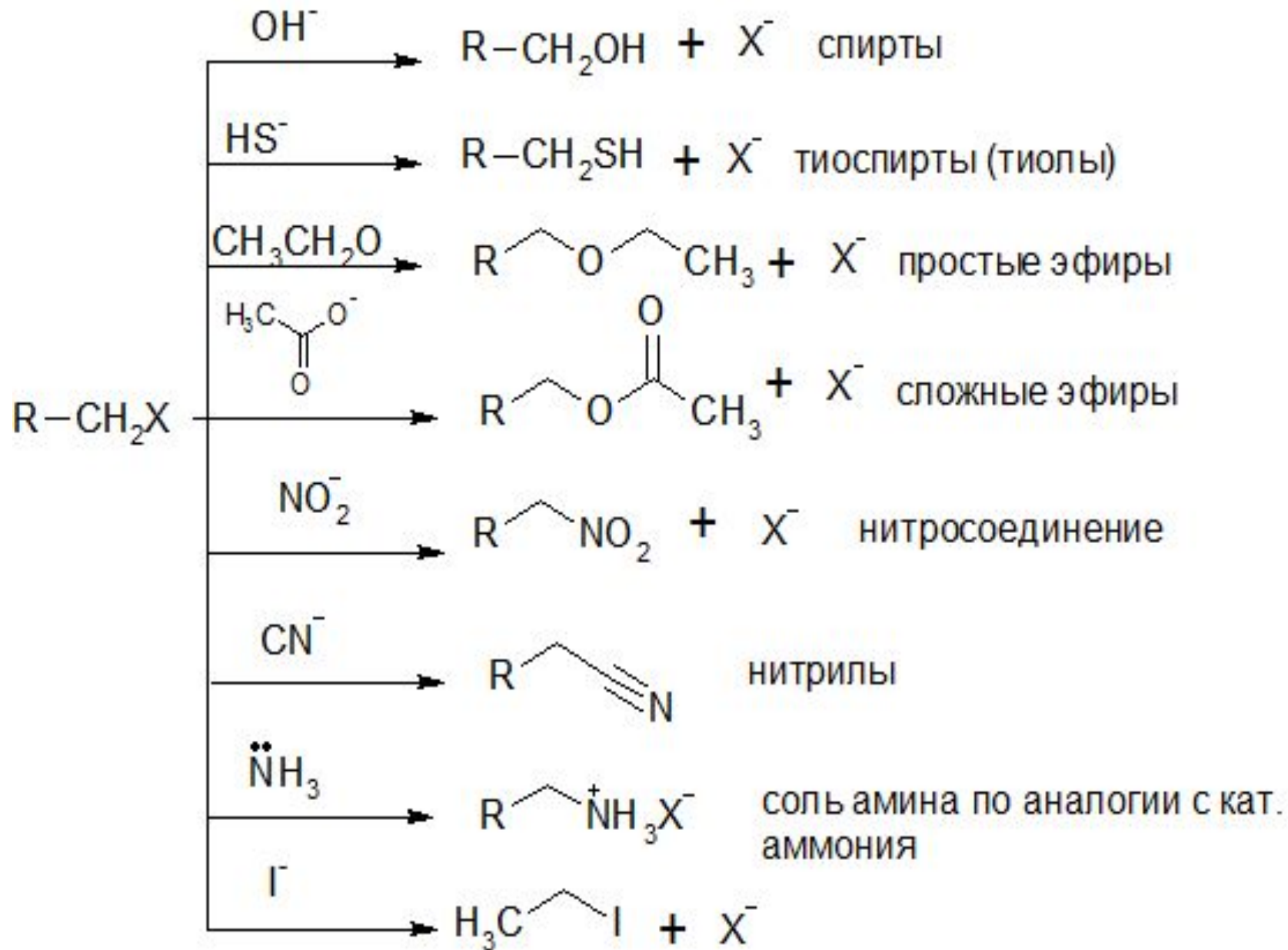


(или HI или Na+спирт)

4. Нуклеофильное замещение S_N :



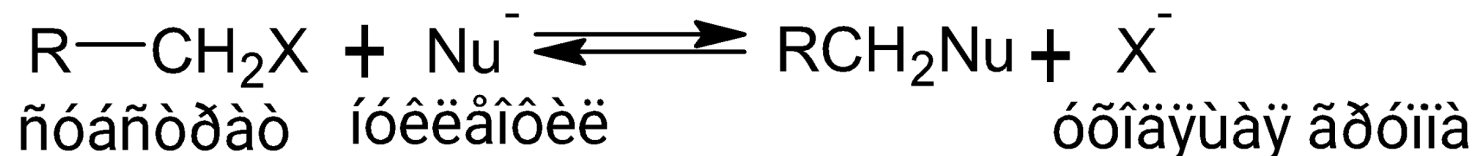
IV. Химические свойства. Примеры



IV. Химические свойства



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



Нуклеофилы:

1. OH^- , SH^- , CN^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, CH_3COO^-
2. Нейтральные молекулы: NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т.д.

IV. Химические свойства



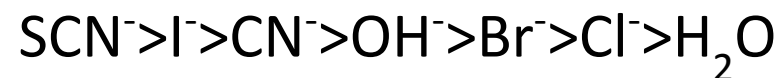
Нуклеофильные свойства зависят от \bar{e} -плотности на атоме и от его поляризуемости, т.е. от положения атома в ПС. Чем правее в периоде, тем больше способность \bar{e} -пары участвовать в образовании связи.



Сверху вниз нуклеофильность увеличивается:



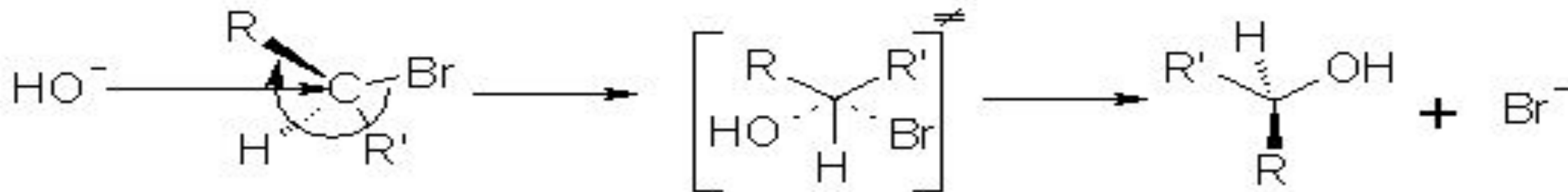
\bar{e} -донорные группы увеличивают нуклеофильность, \bar{e} -акцепторные — уменьшают.



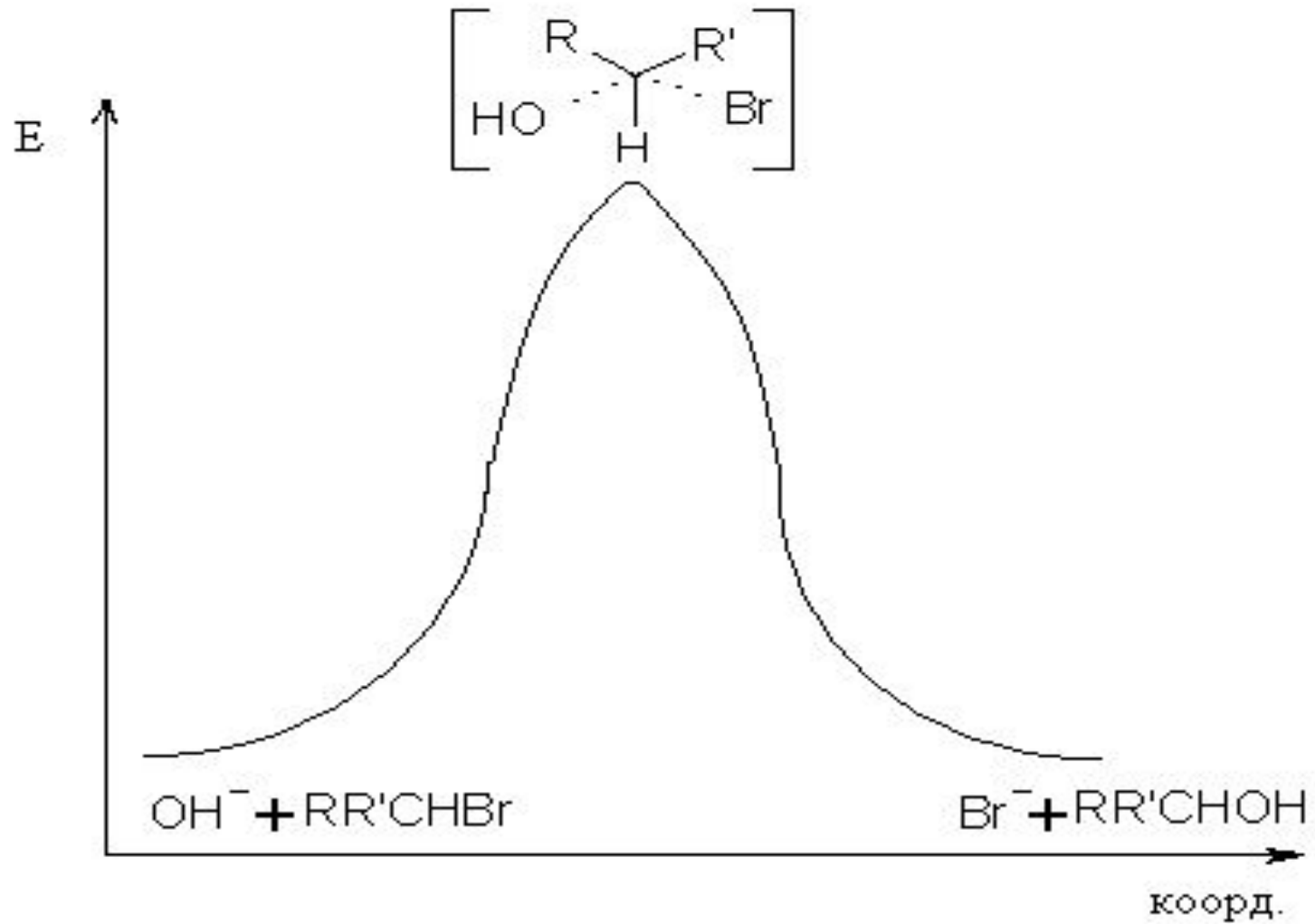
Химические свойства. Нуклеофильное замещение

Нуклеофильное замещение может протекать по механизмам S_N1 и S_N2 .

S_N2 : (первичные и часть вторичных):

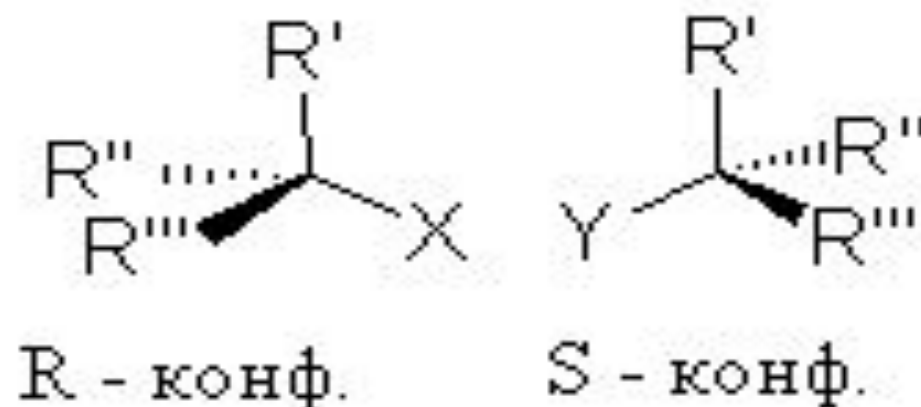


Химические свойства. Нуклеофильное замещение



Химические свойства. Нуклеофильное замещение

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

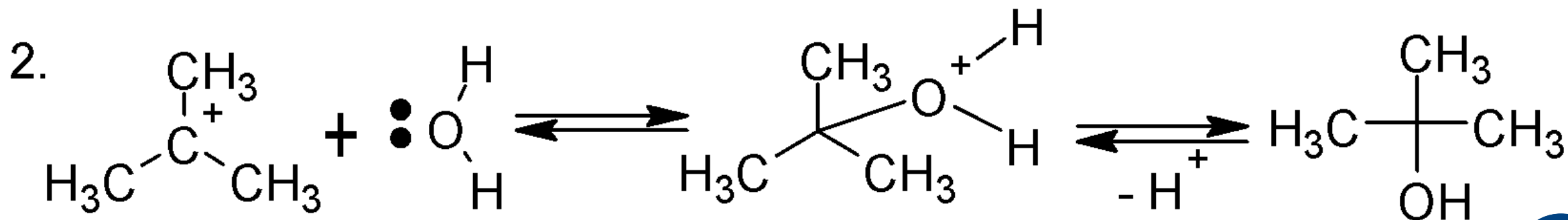
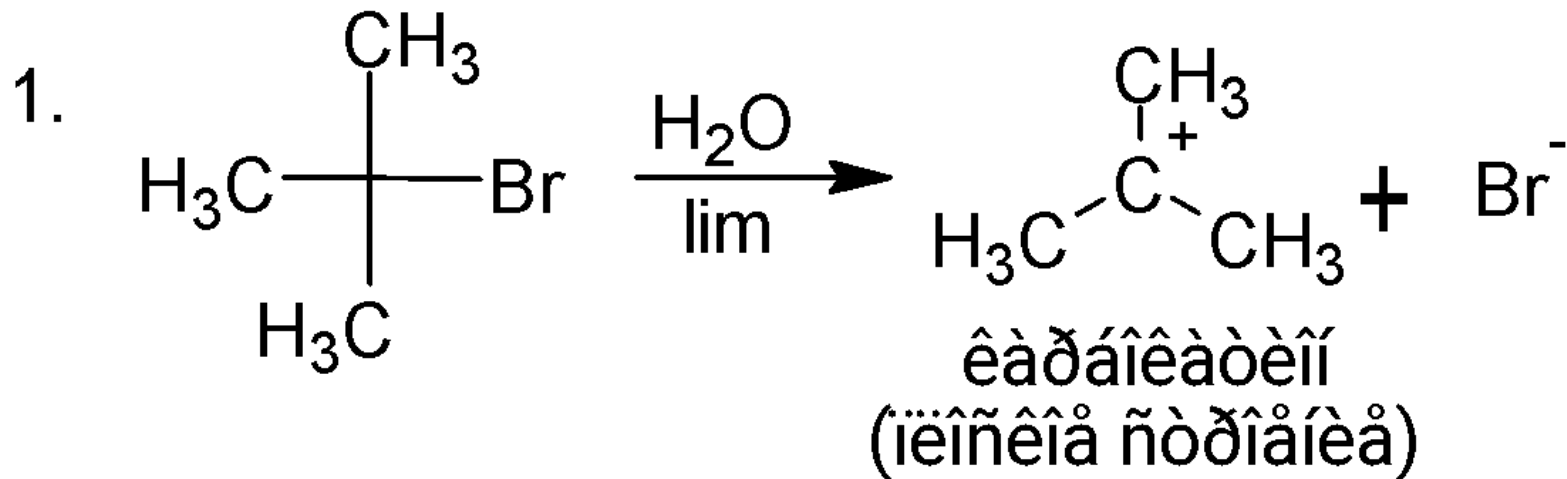


Скорость реакции: первичный > вторичный >> третичный

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

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

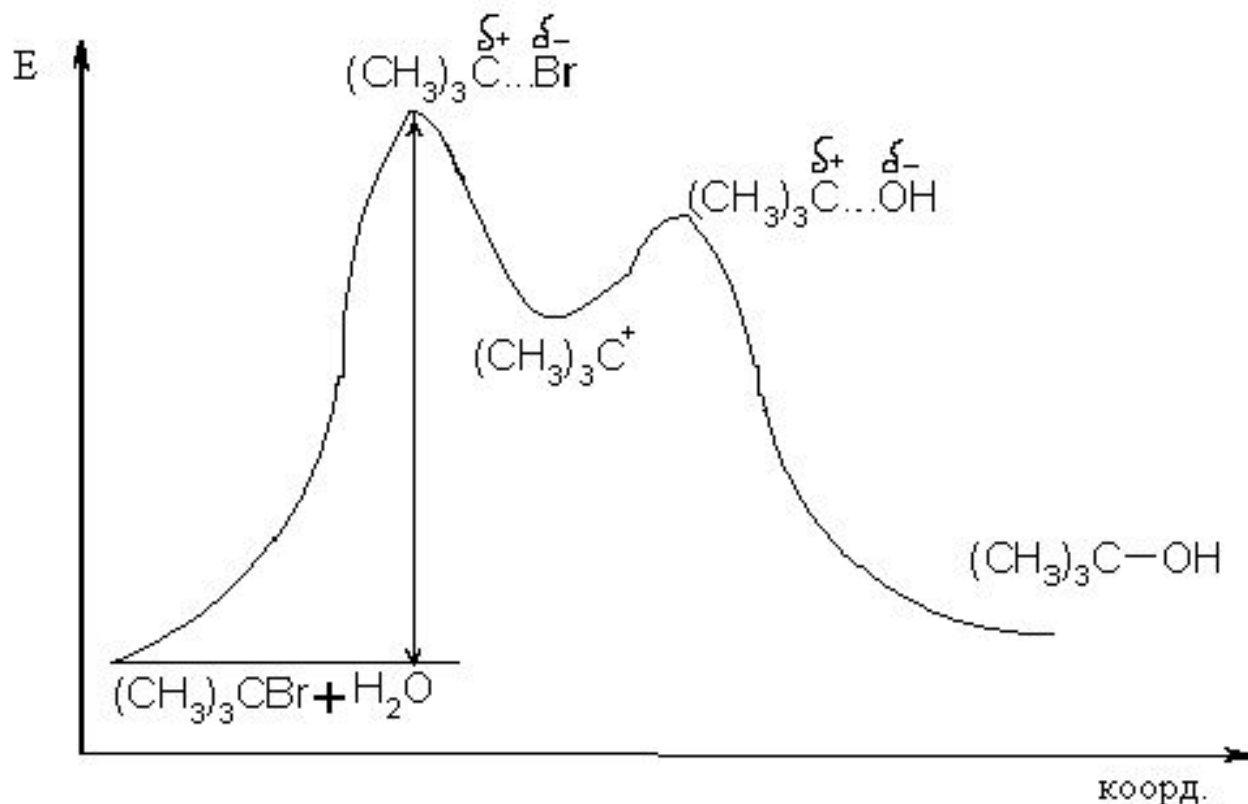
Если исходное соединение оптически активно, то происходит рацемизация, т.к. Nu способен атаковать плоский катион с любой стороны.

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

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

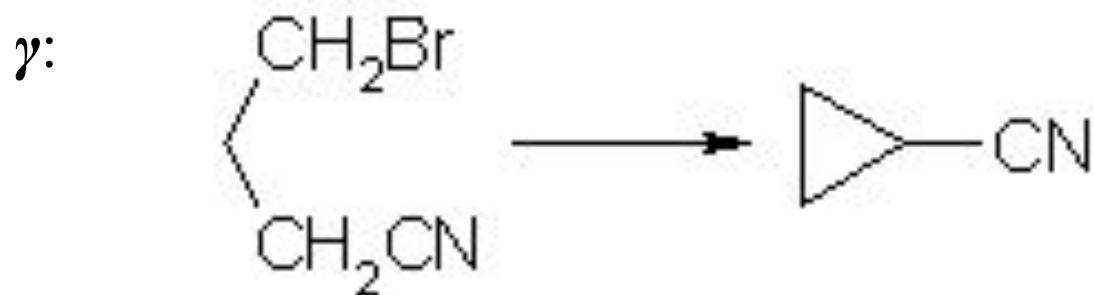
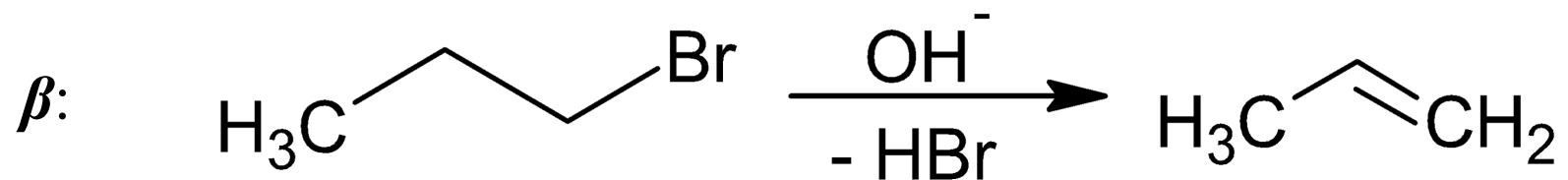
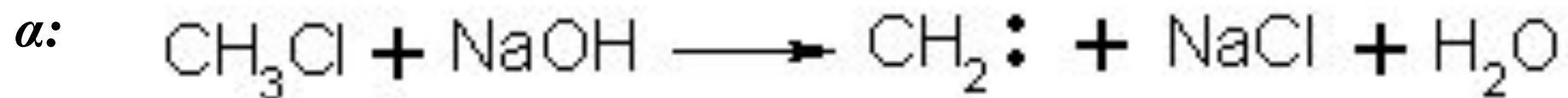


Вторичные галогенпроизводные часто реагируют по смешанному механизму $S_N1 + S_N2$.



Химические свойства. Элиминирование

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



Химические свойства. Конкурирование нуклеофильного замещения и элиминирования



Конкурирующие реакции — E2 и S_N2.

Реакции E2 и S_N2 протекают одновременно.

На соотношение влияют следующие факторы:

1. Сильные основания: NH₂⁻, EtO⁻ способствуют протеканию реакции E2, а сильные нуклеофилы (более слабые основания: J⁻, NH₃) – протеканию S_N2.
2. Увеличение объёма Nu способствует протеканию E2.
3. В более полярных растворителях протекает S_N2. В спиртовом растворе щёлочи — E2.
4. Повышение t° увеличивает скорость отщепления.

Химические свойства. Конкурирование нуклеофильного замещения и элиминирования

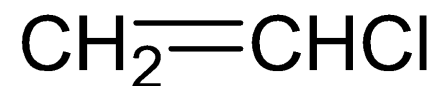
Конкуренция E1 и S_N1:

1. Увеличение числа и объёма заместителей затрудняет S_N1 и делает более выгодной E1.
2. Протонные растворители (вода, спирты, кислоты: CH₃COOH, HCOOH) ускоряют E1.
3. Чем выше t°C, тем более выгодна реакция E1.

Полигалогенпроизводные — самостоятельное изучение.

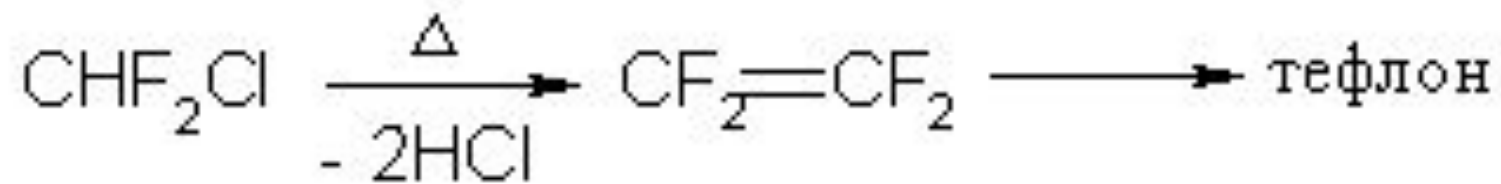
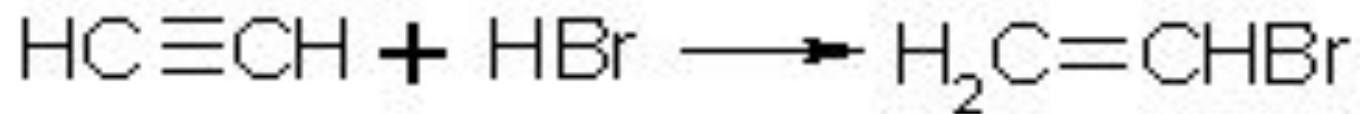
Ненасыщенные галогенпроизводные

А) Винилгалогениды



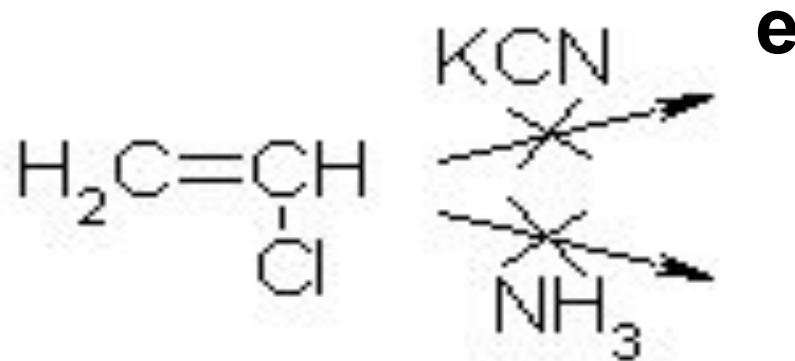
> 20 изделий

Получение:

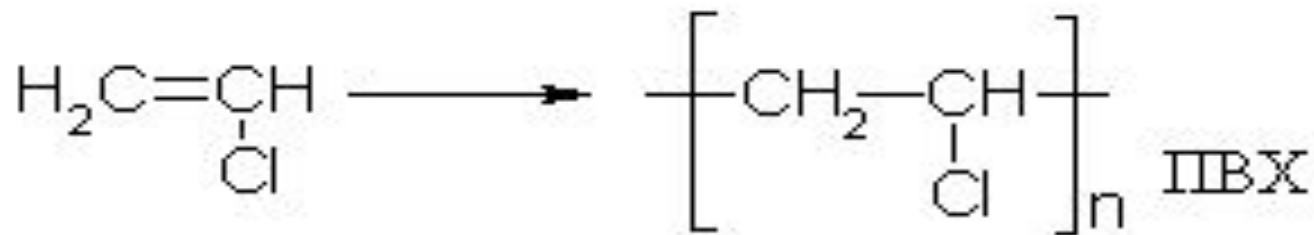
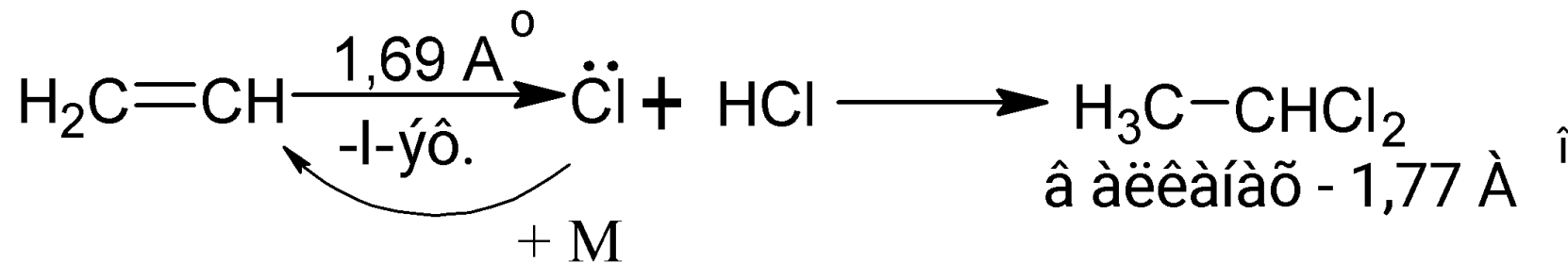


Ненасыщенные

Химические свойства: Γ

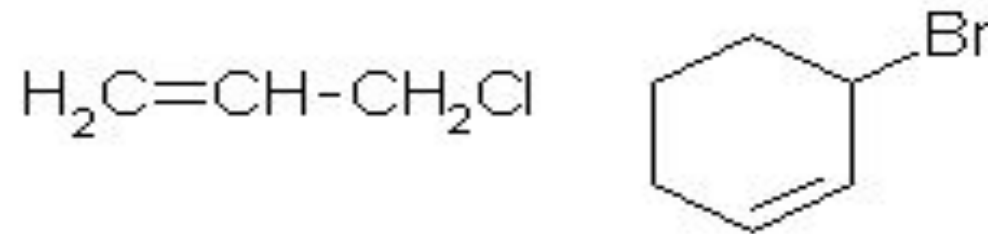


По S_N не реагирует из-за двойной связи. Характерны реакции Ad_E , протекающие по правилу Марковникова, но затруднены.

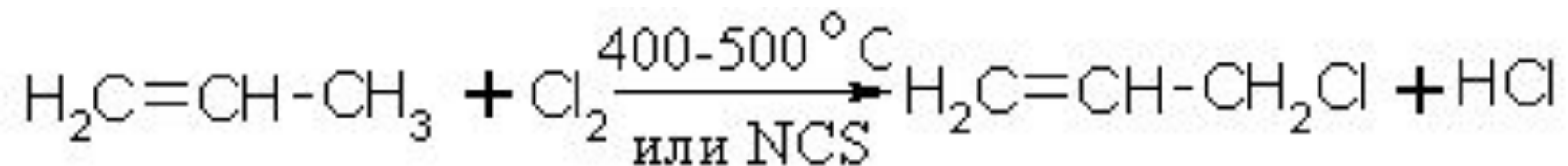


Ненасыщенные галогенпроизводные

Б) Аллилгалогениды



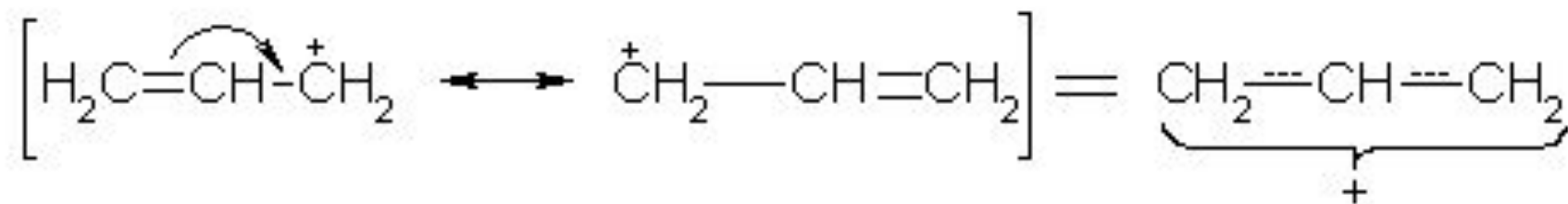
Получают реакцией аллильного замещения:



Ненасыщенные галогенпроизводные

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

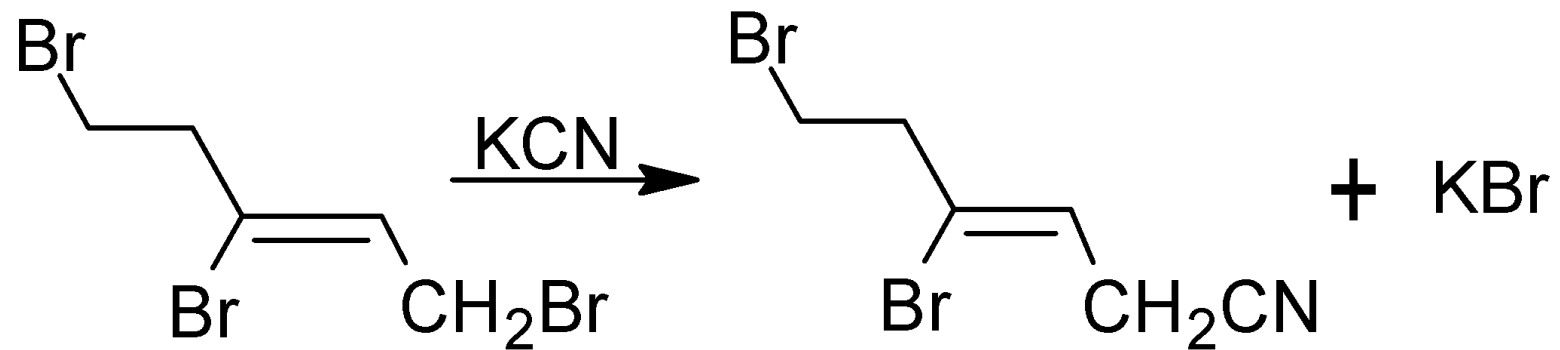
Существует две резонансных структуры для аллильного карбокатиона:



Стабилизированный катион за счёт π-связи облегчает S_N .

Ненасыщенные галогенпроизводные

S_N1 :



Замещение брома происходит только в аллильном положении.

Ненасыщенные галогенпроизводные

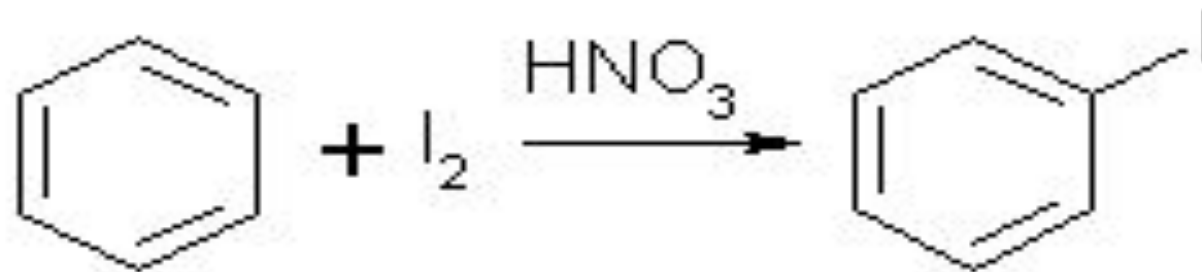
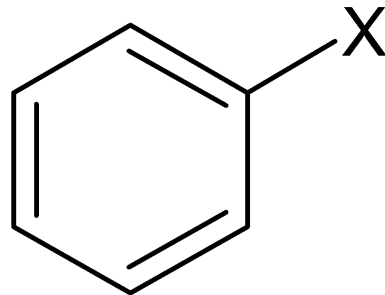
В) Атом галогена изолирован от двойной связи:



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

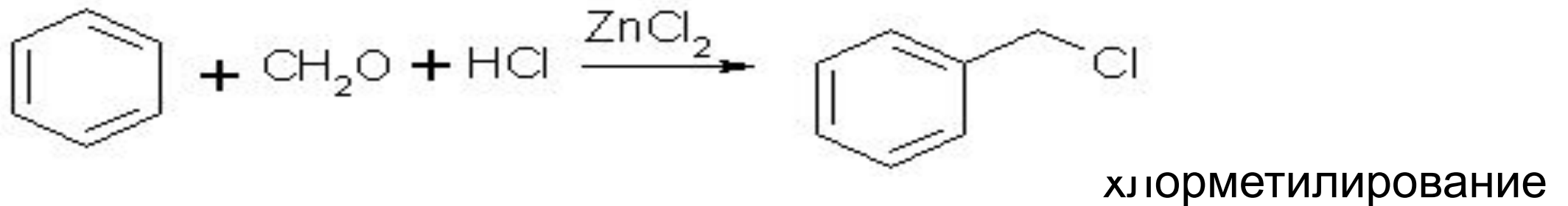
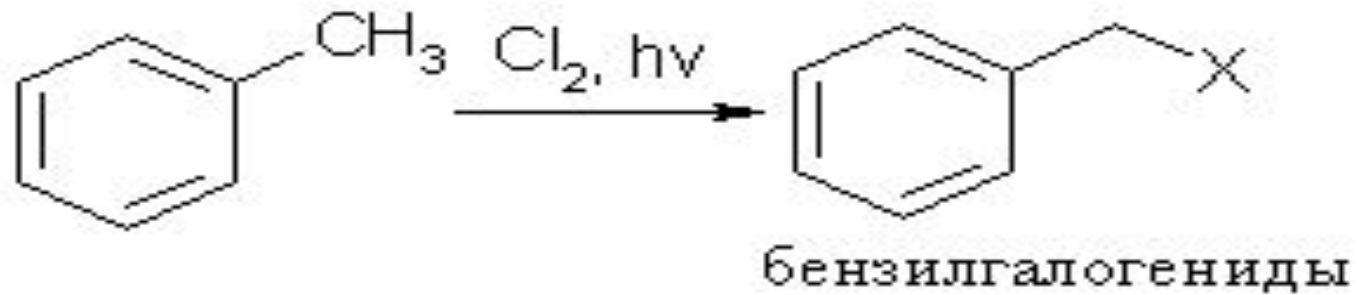
Ароматические галогенпроизводные. Получение

А) Атом галогена в бензольном кольце:



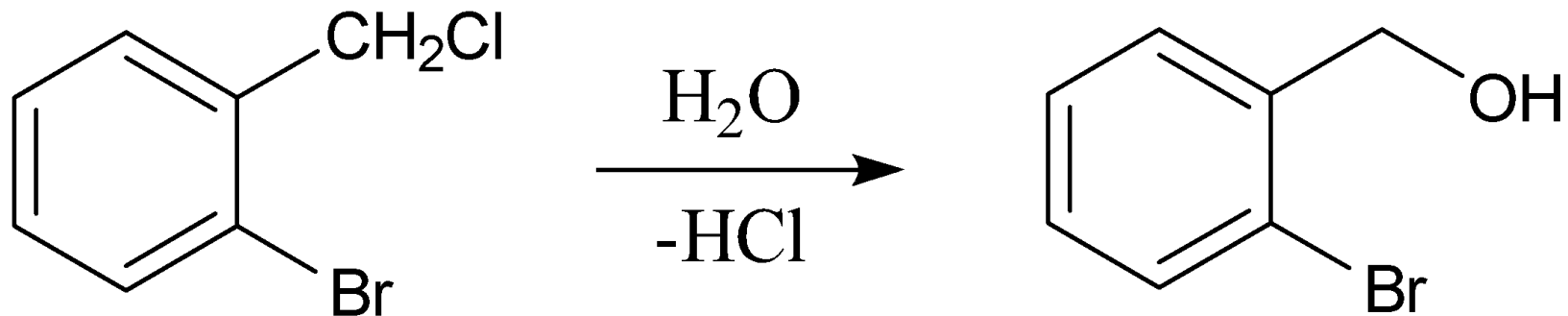
Ароматические галогенпроизводные. Получение

Б) Атом галогена в боковой цепи:



Ароматические галогенпроизводные. Химические свойства

A)



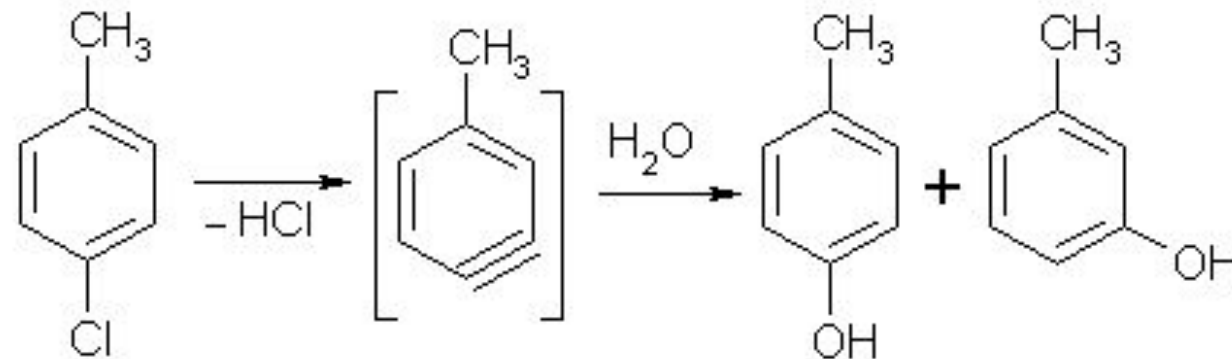
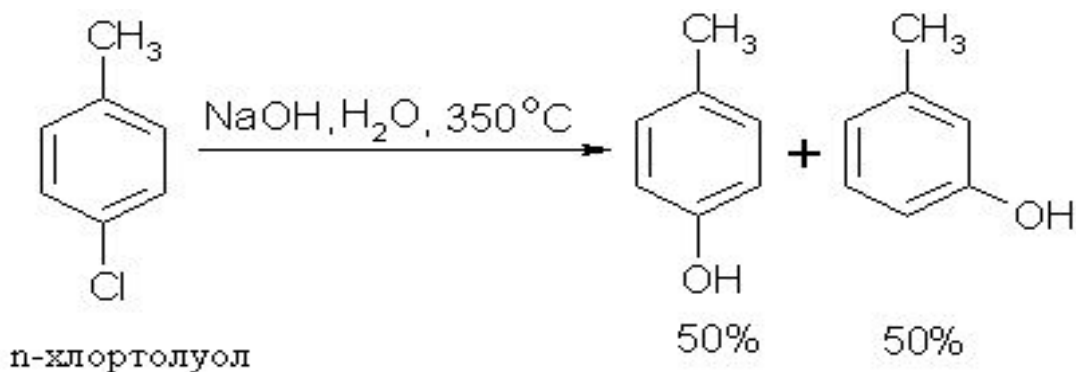
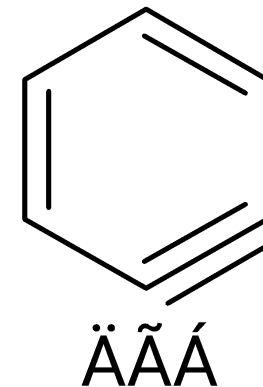
Бензилгалогениды по поведению напоминают аллилгалогениды (очень реакционноспособны).

Ароматические галогенпроизводные. Химические свойства

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

Длина связи Ar–Cl - 1,67Å.

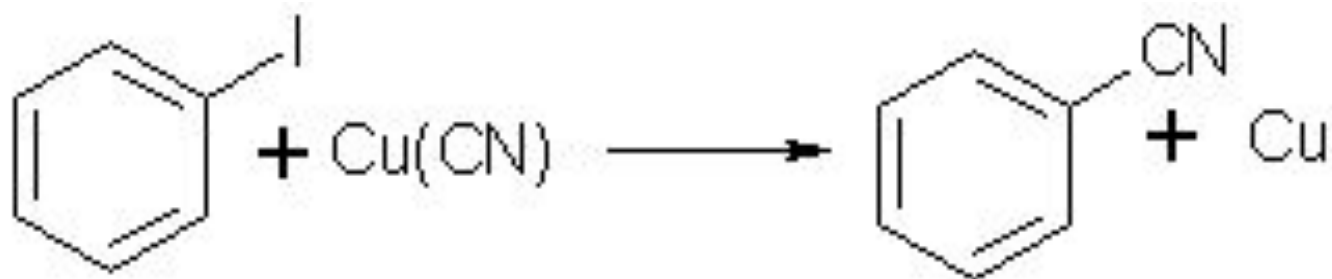
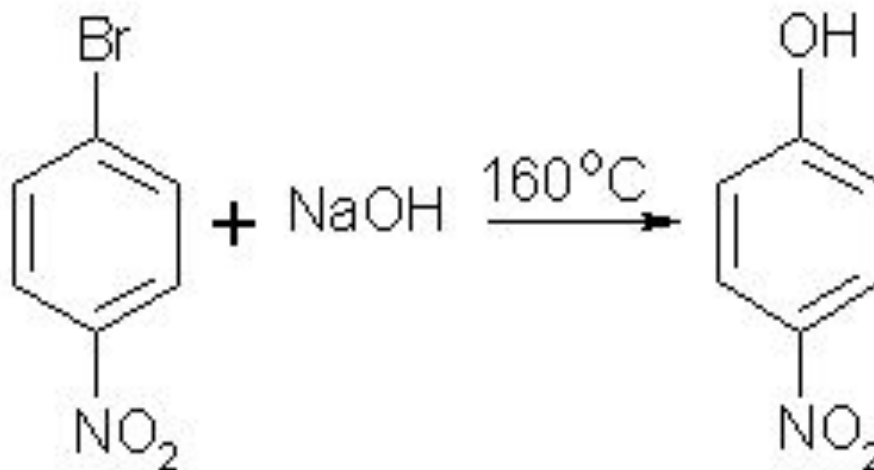
Замещение атома галогена протекает в жёстких условиях по механизму «Отщепление – присоединение» через дигидробензол – ДГБ (бензин).



Происходит присоединение воды по тройной связи, а не замещение.

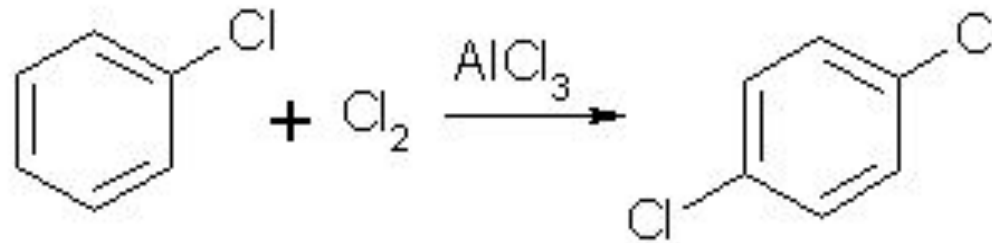
Нуклеофильное замещение в активированных галогенаренах

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

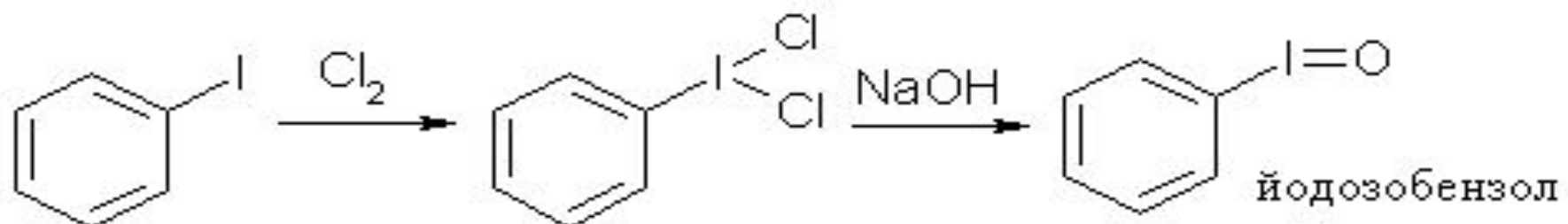
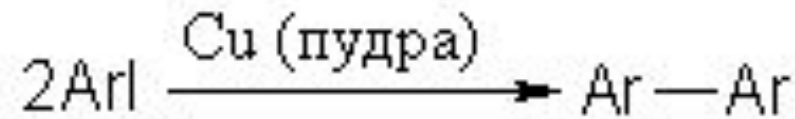


Замещение в активированных галогенаренах

Электрофильное замещение S_E в *пара*-положение:



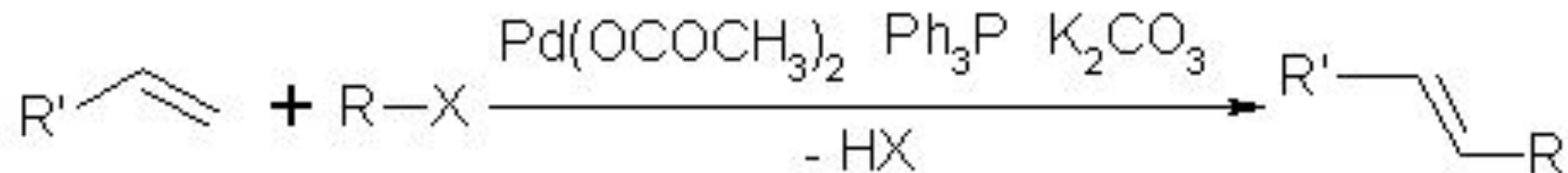
Р.Ульмана



Замещение в активированных галогенаренах

Реакции кросс-сочетания – самостоятельное изучение.

1. Реакция Хека:



2. Реакция Соногашира:

