

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГП

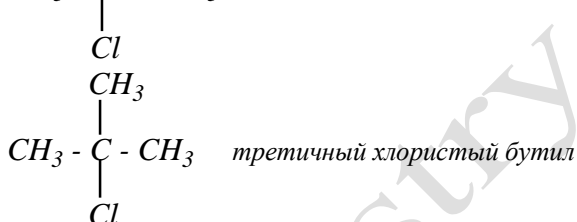
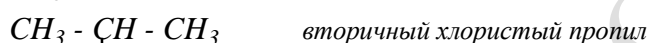
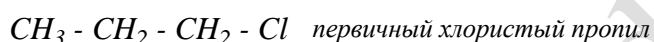
1. Галогенопроизводные (ГП) - соединения, содержащие в своем составе один или несколько атомов галогена, кроме углерода и водорода. Общая формула ГП – $R - Hal$, где $Hal - F, Cl, Br, I$.

2. Если в составе соединения один галоген, то это *моногогалогенопроизводное*, например C_2H_5Cl ; а если два и более галогена, то – *полигалогенопроизводное*, например, $C_2H_4Cl_2, CCl_4$.

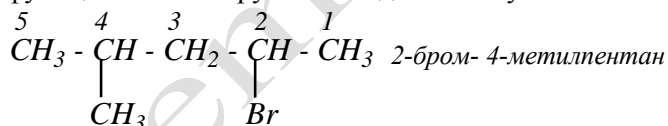
3. ГП называют по рациональной и систематической (международной) номенклатуре.

По *рациональной номенклатуре* называют галоген с добавлением окончания – *истый* и радикал, с которым он связан.

Галогенопроизводные могут быть *первичные, вторичные, третичные*, в зависимости от того, у какого углеродного атома находится галоген, в этом случае к названию прибавляют соответствующие обозначения, например:



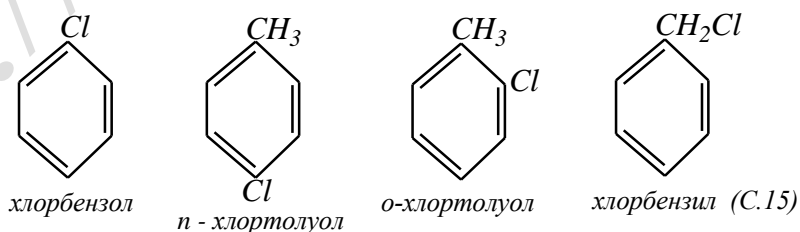
4. По *систематической номенклатуре* ГП называют как углеводород, но перед названием углеводорода помещают название галогена и цифру, указывающую его положение. Выбор главной цепи и её нумерация определяются функциональной группой – в данном случае галогеном, например:



5. Ароматические галогенопроизводные, как и другие производные ароматических углеводородов, разделяются на две группы:

- 1) соединения, содержащие галоген в ядре,
- 2) соединения, содержащие галоген в боковой цепи.

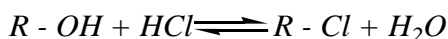
Например:



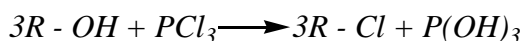
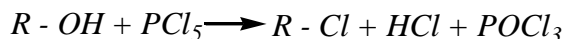
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГП

6. ГП получают из алканов, алкенов, алкинов.

7. Часто галогенопроизводные получают замещением гидроксогруппы спиртов на галоген действием галогеноводородов:

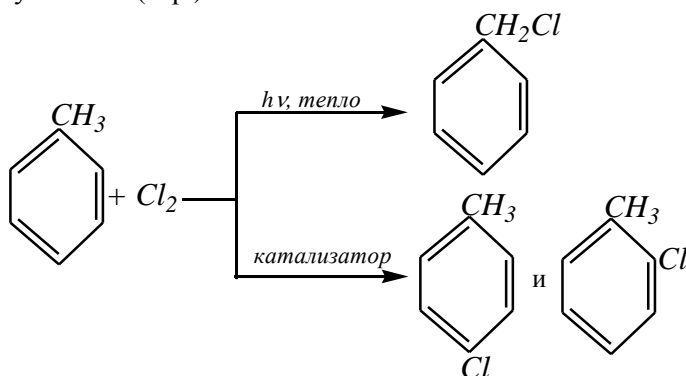


или галогенидов фосфора:



Легче всего (без катализатора) замещается галогеном гидроксогруппа у третичного атома углерода. В первичных спиртах при действии галогеноводорода гидроксогруппа замещается на галоген только в присутствии катализатора: кислот, галогенидов цинка и т.д.

8. Ароматические галогенопроизводные получают при галогенировании ароматических углеводородов в различных условиях (стр.).



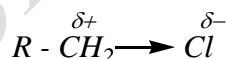
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

9. Физические свойства ГП зависят от природы галогена, от величины и строения радикала, т.е. закономерности такие же, как во всех гомологических рядах. Первые четыре члена фторпроизводных, два хлорпроизводных и бромистый метил – газы. Все остальные галогеналкилы – жидкости, а высшие – твердые вещества.

10. ГП – один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений, с их помощью вводят алкильные радикалы в различные органические соединения. Высокая реакционная способность ГП обусловлена повышенной полярностью связи $C - Hal$.

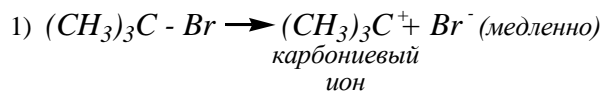
11. Характерный тип реакции ГП – *замещение*, т.к. между галогеном и углеродом σ -связь, которая разрывается и галоген замещается на другой атом или группу атомов.

12. Механизм реакции замещения – *нуклеофильный* (S_N). Это объясняется тем, что связь $C - Hal$ полярна. Галоген более электроотрицательный атом, чем углерод, и он оттягивает на себя электронную плотность, в результате на нем возникает частично отрицательный заряд (δ^-), а на углероде – частично положительный (δ^+):



В реакциях происходит гетеролитический разрыв связи $C - Hal$, в результате чего к углероду будет подходить нуклеофильная (отрицательно заряженная) частица.

13. Реакции нуклеофильного замещения ГП могут быть первого порядка (S_N1) и второго (S_N2), что зависит от строения радикала. Реакции замещения S_N1 характерны для третичных галогеналкилов. Из-за объемных заместителей подход реагента к углеродному атому затруднен, и реакция идет в две стадии. Первая стадия – обратимая диссоциация галогеналкила на ионы под влиянием молекул растворителя:



Скорость этой реакции мала и определяет скорость всей реакции замещения. Образующийся карбониевый ион быстро взаимодействует с реагентом или молекулой растворителя, образуя конечный продукт замещения:



При таком механизме скорость реакции определяется медленной стадией (первой) и зависит только от концентрации галогеналкила (мономолекулярная реакция).

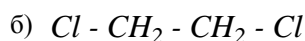
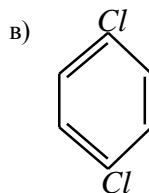
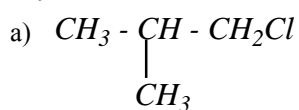
Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2 характерно для первичных галогеналкилов.

Отрицательный ион реагента, например, OH^- , атакует молекулу бромистого метила, вытесняя бром в виде иона. Причем разрыв связи $C - Br$ и образование новой связи $C - O$ происходит одновременно:

18. Для ГП характерны, упомянутые ранее, реакции алкилирования (Фриделя - Крафтса), реакции Вюрца.

Пример 1

Охарактеризуйте и назовите следующие соединения:



Решение:

Соединение (а) является моногалогенопроизводным ациклического ряда, первичное галогенопроизводное, насыщенное.

По рациональной номенклатуре – первичный хлористый изобутил.

По международной номенклатуре – 1-хлор-2-метилпропан.

Соединение (б) – дигалогенопроизводное ациклического ряда, насыщенное.

Названия:

Хлористый этилен – по рациональной номенклатуре (радикал $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ называется этилен) и 1,2-дихлорэтан по международной номенклатуре.

Соединение (в) – дигалогенопроизводное циклического ряда (ароматического), ненасыщенное.

Названия:

п-дихлорбензол – по рациональной номенклатуре и 1,4-дихлорциклогексатриен-1,3,5 – по международной номенклатуре.

Пример 2

Напишите схемы получения хлорвинила из алкана и алкина.

Решение:

Схема получения хлористого винила из этана:

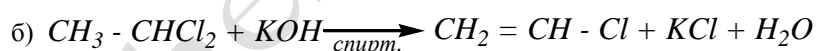
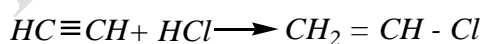


Схема получения из ацетилена:



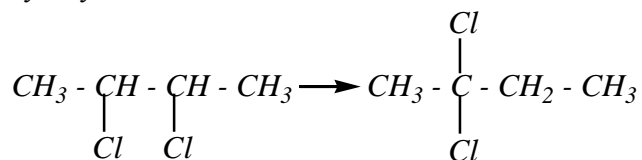
Пример 3

Осуществите следующее превращение:

2,3 – дихлорбутан \longrightarrow 2,2 – дихлорбутан.

Решение:

Необходимо написать формулы указанных соединений:



Схемы превращений:

