Лекция 5. Галогенпроизводные углеводороды

План лекции:

1. *Галогенпроизводные углеводородов.*
2. *Изомерия, номенклатура.*
3. *Способы получения из спиртов, алканов, алкенов, аренов.*
4. *Механизм реакций нуклеофильного замещения.*
5. *Основные характеристики S_N1, S_N2 реакций.*
6. *Реакции элиминирования.*

Галогенпроизводными называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены атомами галогенов (фтор-, хлор-, бром-, йодопроизводные). По числу атомов галогена, содержащихся в молекуле, их подразделяют на моно-, ди-, тризамещенные и т.д. В зависимости от природы углеводородного радикала галогенпроизводные делятся на:

алифатические $CH_3–CH_2–Br$ - бромэтан

алициклические *ароматические.*



фторбензол



хлорциклогексан

Номенклатура и изомерия

При составлении названий алифатических галогенсодержащих соединений цифрой указывают положение галогена, называют его, а затем называют главную углеродную цепь, нумеруя с того конца, ближе к которому находится атом галогена.

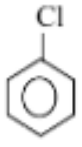
$CH_3–CH_2–CH_2–I$

1- йодпропан

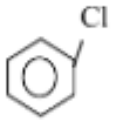
$$CH_3–\underset{\displaystyle I}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}–CH_3$$

2-иод-2- метилпропан

При составлении названий алициклических и ароматических галогенпроизводных за родоначальную структуру принимает карбоцикл.



хлорбензол

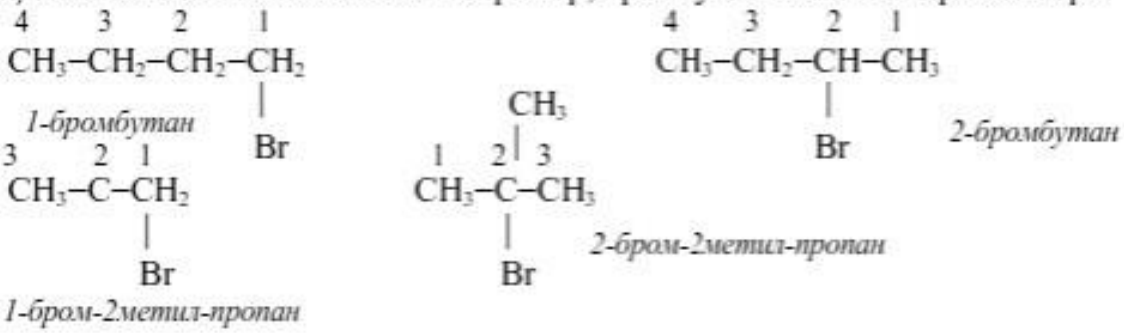


1,2-дихлорбензол



1,4-дихлорбензол

Структурная изомерия галогенпроизводных зависит *от изомерии углеродной цепи и положения галогена.* Например, бромбутан имеет четыре изомера.

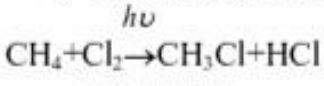


Способы получения

Исходными веществами могут служить углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны.

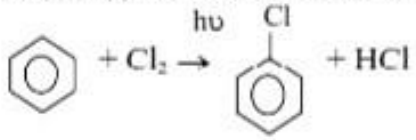
Получение из углеводородов

1. Взаимодействие галогенов с алканами (реакция замещения)



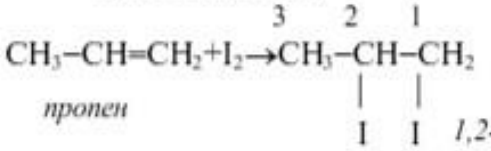
хлорметан

2. Взаимодействие галогенов с циклоалканами (реакция замещения)



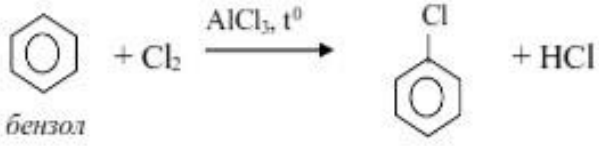
циклогексан *хлорциклогексан*

3. Взаимодействие галогенов с алкенами и алкинами (реакции присоединения)



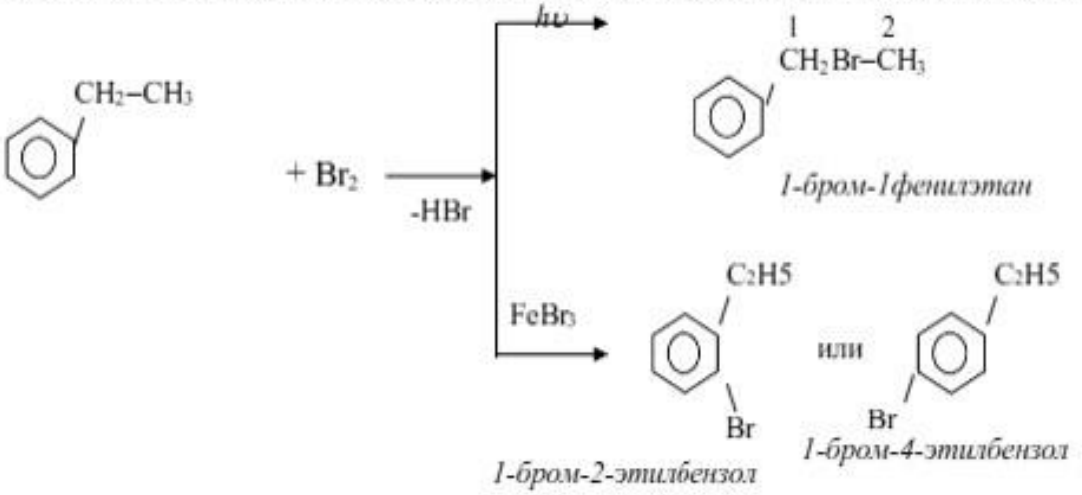
пропен *1,2-дийодпропан*

4. Взаимодействие галогенов с аренами (реакции замещения)



бензол *хлорбензол*

Для гомологов реакция происходит двумя путями в зависимости от условий.



5. Взаимодействие галогенводородов с алкенами и аминами (реакции присоединения).

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_3{-}C(Cl){=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3{-}C(Cl)_2{-}CH_3$$

2-хлорпропен *2,2-дихлорпропан*

6. Получение из спиртов

а) взаимодействие с галогеноводородами

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4(конц)} CH_3{-}CH_2{-}Br + H_2O$$

этанол *бромэтан*

H_2SO_4(конц) связывает воду.

б) взаимодействие с галогенидами фосфора (III) и (V).

$$3CH_3{-}CH_2{-}CH + PI_3 \rightarrow 3\ CH_3{-}CH_2{-}I + H_3PO_4$$

этанол *йодэтан*

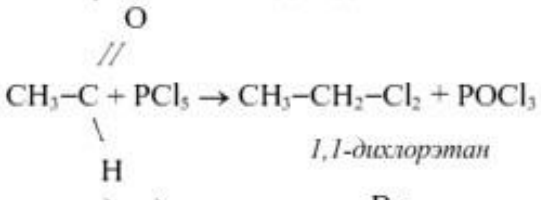
$$CH_3OH + PCl_5 \rightarrow CH_3Cl + HCl + POCl_3$$

метанол *хлорметан*

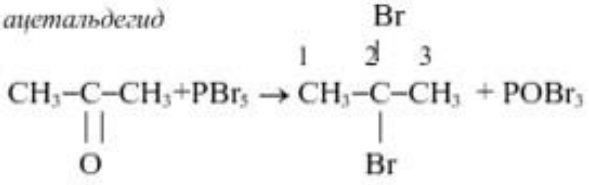
в) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + HCl + SO_2$

Пропанол-1 *тионилхлорид* *1-хлорпропан*

7. Получение из альдегидов и кетонов



ацетальдегид *1,1-дихлорэтан*



2,2 дибромпропан

Физические свойства

По числу атомов углерода:

- низшие – газы или жидкости
- средние – жидкости
- высшие – жидкости или твердые

При одинаковых радикалах температуры кипения возрастают в ряду фтор-, хлор-, бром-, йодзамещенные. Хлориды легче воды, бромиды и йодиды тяжелее воды. Низшие галогенпроизводные не растворимы в воде, растворяются в органических растворителях, токсичны, обладают наркотическим действием.

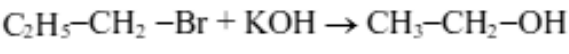
Фторпроизводные отличаются от других галогенпроизводных. Фторуглероды (углеводороды, в молекулах которых все атомы водорода замещены на фтор) устойчивы, не горючи и нетоксичны. Соединения, содержащие атомы фтора и хлора одновременно, называют *фреонами*. Они используются в качестве хладоагентов (холодильники, кондиционеры).

Для качественного обнаружения хлор- и бромпроизводных их вносят на медной проволоке в пламя горелки, пламя окрашивается в зеленый цвет. Это метод используется в органическом и фармацевтическом анализе.

Химические свойства

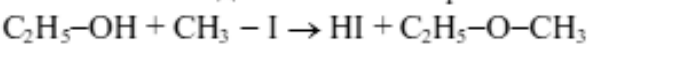
Связь C – Hal полярна, т.к. галогены являются более электроотрицательными элементами, чем атом углерода.

1. Взаимодействие со щелочами



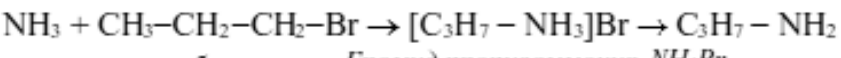
бромэтан *этанол*

2. Взаимодействие со спиртами



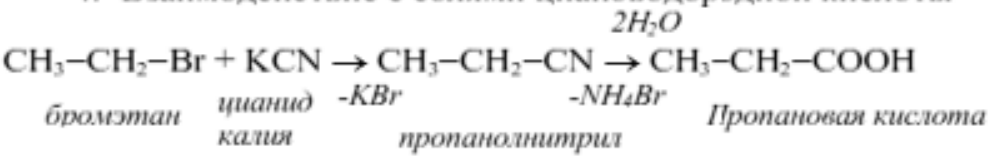
этанол *йодметан* *метилэтиловый эфир*

3. Взаимодействие с аммиаком *-NH_3*



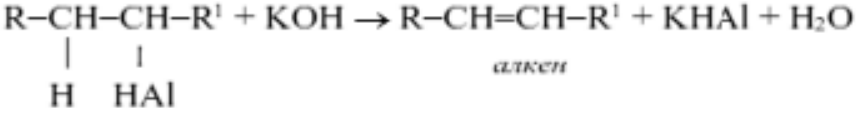
бромпропан *Бромид пропиламмония-NH_4Br* *пропиламин*

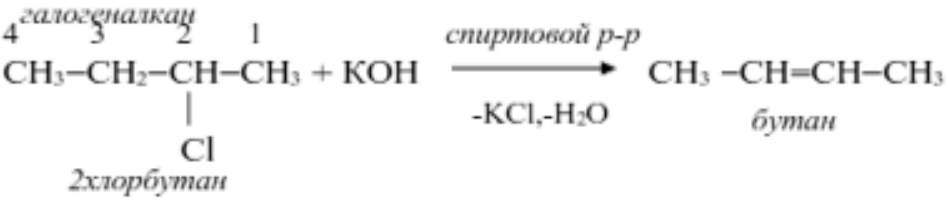
4. Взаимодействие с солями циановодородной кислоты



Эта реакция позволяет изменить углеродную цепь.

5. Реакция дегидрогалогенирования

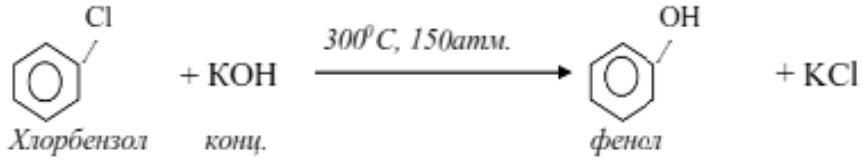


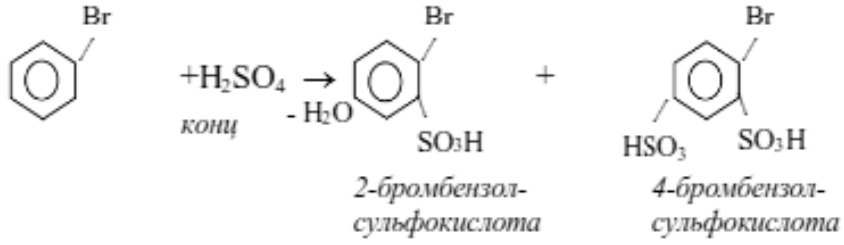


Правило Зайцева – атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода (отС-3, а не от С-1).

Реакции ароматических галогенпроизводных

Галогенарены не вступают в большинство химических реакций, характерных галогенпроизводных.





Отдельные представители

Хлорэтан – C_2H_5Cl – в обычных условиях газ, при t < 12⁰C – бесцветная жидкость, огнеопасна. При попадании на кожу быстро испаряется, вызывает резкое охлаждение и понижение чувствительности кожи. Используется для местной анестезии, при травмах.

2-бром – 1,1,1-трифтор-2-хлорэтан (фторотан) – $CF_3CHClBr$ –бесцветная жидкость ($t_{кип}$=51⁰C), не горюч, наркотик, применяется для наркоза.

Тетрахлорметан (CCl_4) – бесцветная жидкость, тяжелее воды. Не горюч, при соприкосновении с огнем легко испаряется, пары стелются над поверхностью пламени и ограничивают доступ кислорода, на этом основано использование CCl_4 в огнетушителях.

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 – летучий газ ($t_{кип}$= -30^{0}C), не горюч, не ядовит, не вызывает коррозии металлов, не меет запаха, термостоек до 550^{0}C, применяется как хладоагент (фреон).

Хлорэтилен (винилхлорид) CH_2=CHCl – при обычных условиях газ, получают из ацетилена

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2=\underset{|}{\underset{Cl}{CH}}$$

Легко полимеризуется: $n(CH_2=\underset{|}{\underset{Cl}{CH}}) \rightarrow (-CH_2-\underset{|}{\underset{Cl}{CH}}-)_n$

поливинилхлорид

Применяется для изоляционных материалов, искусственной кожи, пленок, грампластинок.

Трихлорметан $CHCl_3$ (хлороформ) – бесцветная тяжелая жидкость со сладковатым удушливым запахом, обладает наркотическим действием, впервые был применен для наркоза Н.И. Пироговым в 1848г. На свету под действием кислорода воздуха разлагается с образованием фосгена – высокотоксичного вещества.

$$\underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{[O]} Cl-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl \xrightarrow{[O]} \underset{\text{фосген}}{CO_2} + Cl_2$$

Трийодметан (йодоформ) CHI_3 – твердое вещество с резким запахом, не растворим в воде, плохо растворим в спирте, растворяется в эфире. Применяется как антисептик.

Нуклеофильное замещение (S_N). Реакции нуклеофильного замещения легко происходят в полярных растворителях и сопровождаются гетеролитическим расщеплением σ-связи C-Hal.

Реакции нуклеофильного замещения S_N в общем виде можно представить следующим образом:

$R\text{-}Hal + :N \rightarrow R\text{-}N + Hal^-$

субстрат нуклеофил продукт уходящая группа

Примеры нуклеофилов:

а) O-содержащие - щелочи, вода(гидролиз), алкоголяты, спирты (алкоголиз);

б) N-содержащие - амины, аммиак (аммонолиз), нитриты;

в) S-содержащие - сероводород, сульфиды щелочных металлов, роданиды;

г) C-содержащие - циановодород, цианиды щелочных металлов, ацетилениды щелочных металлов;

д) амбидентные нуклеофилы - нитраты, нитриты, цианиды, роданиды.

Реакционная активность галогенпрозводных в реакциях нуклеофильного типа уменьшается в следующем направлении: бензил- и аллилгалогениды > алкилгалогениды (третичные> вторичные >первичные) > винил- и арилгалогениды; в зависимости от природы галогена - иодпрозводные > бромпроизводные > хлорпроизводные > фторпроизводные.

Реакции нуклеофильного замещения у атома углерода в состоянии sp^3-гибридизации протекают по двум механизмам: *бимолекулярное нуклеофильное замещение* (***S_N2***) и *мономолекуляное нуклеофильное замещение* (***S_N1***).

Бимолекулярное нуклеофильное замещение протекает в одну стадию. Разрыв старой σ-связи C-HaI и образование новой σ-связи C-N происходят одновременно. Скорость реакции зависит от концентрации и субстрата, и нуклеофила. Реакции ***S_N2-mun***а более характерны для первичных алкилгалогенидов. Если нуклеофильное замещение происходит у асимметрического атома углерода, то имеет место обращение конфигурации, т.е. в результате реакции образуется продукт противоположной конфигурации.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение протекает в две стадии. На первой стадии под действием растворителя в субстрате происходит гетеролитический разрыв σ-связи C-Hal, в результате чего образуется карбокатион. Процесс протекает медленно и определяет скорость реакции в целом. На второй стадии карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом, давая продукт замещения. Скорость реакции зависит только от концентрации субстрата, поскольку нуклеофил не участвует в лимитирующей стадии процесса. Реакции ***S_N1-mun***а более характерны для бензил- и аллилгалогенидов, третичных алкилгалогенидов. Если нуклеофильное замещение происходит у асимметрического атома углерода, то, как правило, образуется рацемическая смесь.

Сила нуклеофила зависит от ряда факторов:

1) отрицательно заряженные нуклеофилы сильнее, чем нейтральные молекулы - $OH^- > H_2O$; $RO^- > ROH$; $NH_2^- > NH_3$;

2) для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома нуклеофильность уменьшается:

$NH_2^- > OH^- > F^-$ и $R_3C^- > RNH_2^- > RO^- > F^-$;

3) электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные – уменьшают нуклеофильность реагента. Например, для кислородсодержащих нуклеофилов установлен следующий ряд реакционной способности: $RO^- > OH^- > RCOO^- > ArO^-$.

4) для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра нуклеофильность реагента увеличивается: $RS^- > RO^-$ и $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

На скорость и механизм реакций нуклеофильного замещения оказывает влияние природа растворителя. Протеканию реакции по механизму S_N1 способствуют сильноионизирующие растворители. К ним относятся полярные протонные растворители (вода, спирты, карбоновые кислоты); влияние растворителя на S_N2-реакции проявляется в меньшей степени.

Реакции элиминирования (отщепление)

Реакции отщепления и нуклеофильного замещения всегда протекают параллельно, поскольку реагенты в этих реакциях являются нуклеофилами и основаниями. Соотношение продуктов отщепления и замещения зависит от природы реагентов и условий проведения реакции. Протеканию реакции отщепления способствуют высокая основность реагента, малополярные растворители, высокая температура.

Реакции отщепления более характерны для галогеналканов, при этом склонность галогенпроизводных к реакциям отщепления возрастает в ряду: первичные < вторичные < третичные.

Отщепление протекает под действием сильных оснований – концентрированных растворов гидроксидов щелочных металлов в спирте, алкоголятов или амидов щелочных металлов. Основания отщепляют протон у менее гидрированного ß-углеродного атома, при этом образуется наиболее замещенный при двойной связи алкен (*правило Зайцева)*: CH_3 -$\underline{CH_2}$-C$\underline{HBr}$-CH_3 + КОН (спирт) → CH_3-CH=CH-CH_3 + KBr

Реакции Е-типа могут протекать по мономолекулярному (Е1) или бимолекулярному (Е2) механизмам.

Взаимодействие с металлами.

Галогенпроизводные углеводородов реагируют с металлами с образованием металлорганических соединений или продуктов их дальнейшего превращения.

Наиболее известные превращения - это взаимодействие с щелочными и щелочноземельными металлами.

а) Реакция Вюрца

Реакция используется для получения углеводородов: 2 R-Br + 2Na → R-R + 2NaBr

б) Образование магнийорганических соединений (реактива Гриньяра):

R- Br + Mg (абсолют. эфир) → R-Mg BrРеактив Гриньяра широко используется в органическом синтезе для получения спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот.

Применение галогенпроизводных соединений:

1. растворители неполярных и слабополярных веществ - смол, жиров, восков, лаков, каучуков, битумов, серы и др.;
2. как хладоагенты, распылители (фреоны) нашли широкое применение в бытовых холодильниках, кондиционерах и аэрозольных бытовых баллончиках;
3. антипирены (противопожарные средства), используются для защиты от возгорания древесины, тканей, пластмасс и т.д.;
4. крупнотоннажные производства полимеров - поливинилхлорида, политетрафторэтилена;
5. сырье для получения глицерина, фенола, пикриновой кислоты, лекарственных средств, инсектицидов.

-В 1847 году Дж. Симпсон, русский хирург Н.И. Пирогов впервые хлороформ использовали для общего наркоза.

-В 1855 г. французский химик Шарль Адольф Вюрц разработал способ получения углеводородов нагреванием галогеналканов с металлическим натрием.
-В 1875 г. выдающимся русским химиком Александром Михайловичем Зайцевым открыта закономерность в направлении реакций отщепления, которая носит название *правило Зайцева*.
-Хлороформ $HCCl_3$, хлорэтан используются в качестве анестезирующих веществ, арены с галогеном в боковой цепи - лакриматоров.
-Пестициды - полихлорпроизводные ароматических и алициклических углеводородов, например ДДТ - дихлордифенилтрихлорэтан, гексохлоран, хлордан, дильдрин, характеризуются высокой токсичностью, высокой стойкостью к разрушению.
-1,4-дихлорбензол - средство от моли, кристаллическое вещество со сладким запахом, пары тяжелее воздуха, проникают в толщу одежды. -Отравляющие вещества - иприт, диоксин.
-Политетрафторэтилен (тефлон) $(-CF_2 - CF_2 -)_n$ - полимер, устойчивый к действию концентрированных кислот, щелочей, окислителей, поэтому его называют «кожей носорога», «алмазным сердцем».

Контрольные вопросы:

1. Какие углеводороды являются галогенпроизводными?
2. В чем заключается механизм реакций нуклеофильного замещения?
3. Что такое реакция элиминирование?

Рекомендуемая литература:

1. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы: учебник для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 143 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09419-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/585896/p.28

2. Гаршин, А. П. Органическая химия: учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 189 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20434-6. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/584325/p.3

3 Каминский, В. А. Органическая химия: учебник для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 583 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20926-6. — Текст: электронный — URL: https://urait.ru/bcode/590051/p.528.

4. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-53553-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/508910.

5. Реутов, О.А. и др. Органическая химия: В 4-х ч. /О.А. Реутов, А.И Курц, К.П. Бутин.- 3-е изд.- М.:БИНОМ, 2011.