

Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Тема 4. Алифатические галогенпроизводные

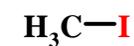
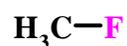
1. Классификация и номенклатура алифатических галогенпроизводных. Строение молекул, оптическая изомерия.
2. Методы получения алифатических галогенпроизводных.
3. Реакционная способность алифатических галогенпроизводных. Механизмы реакций нуклеофильного замещения в алифатическом ряду S_N1 , S_N2 .

Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

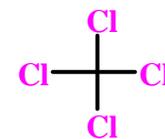
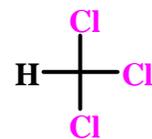
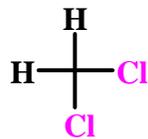
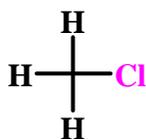
Алифатические галогенпроизводные – продукт замещения одного или нескольких атомов *H* в молекулах углеводородов на галоген (*F, Cl, Br, I*)

Классификация алифатических галогенпроизводных:

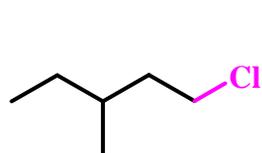
По типу галогена (*фтор-, хлор-, бром-, йодпроизводные*)



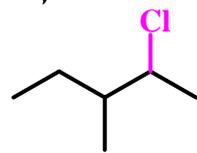
По числу атомов галогена (*моно-, ди-, три-, полигалогенпроизводные*)



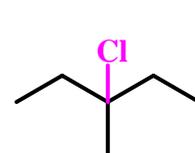
По положению атомов галогена (*первичные, вторичные, третичные, геминальные, вицинальные ...*)



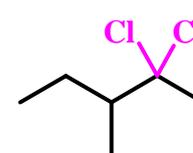
первичные



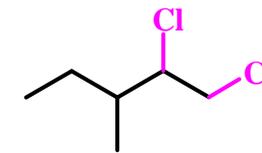
вторичные



третичные

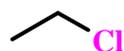


геминальные

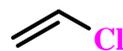


вицинальные

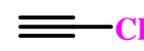
По степени ненасыщенности (*галогеналканы, галогеналкены, галогеналкины*)



хлорэтан



*хлорэтилен,
винилхлорид*



*хлорацетилен,
этинилхлорид*

Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

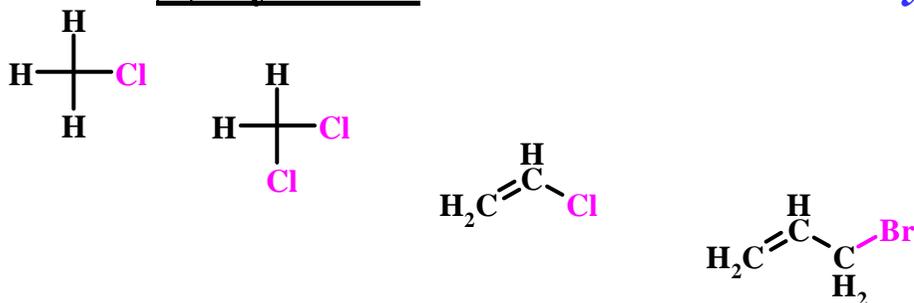
Номенклатура алифатических галогенпроизводных

Правила ИЮПАК: галогены рассматриваются как заместители в главной цепи углеводорода, указываются только в префиксах

При прочих равных условиях нумерацию главной цепи начинают так, чтобы первый упоминаемый заместитель получил меньший номер



Допустимо: **наименование** = углеводородный радикал + галоген



Метил хлорид (**хлористый метил**)
Метилен хлорид (**хлористый метилен**)
Винил хлорид (**хлористый винил**)
Аллил бромид и т.д.

Тривиальные наименования:

CHCl_3 – **хлороформ**
 CHBr_3 – **бромформ**
 CHI_3 – **йодоформ**

Полностью галогенированные производные обозначаются приставкой «**пер-**»:

перфторэтан, **перфторэтилен** и т.д.



Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

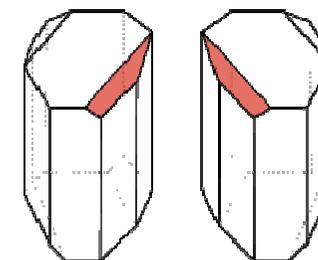
Оптическая изомерия

Хиральность – (геометрическое) свойство (макро- или микроскопического) объекта **не совмещаться со своим зеркальным отображением**

Термин происходит от греческого слова «**χειρ**» – рука (англ. **Chirality**). Иногда встречается термин **handedness** – «рукоподобность»



Хиральность органических соединений (кристаллов Na/NH_4 соли винной кислоты) была впервые обнаружена **Луи Пастером в 1848 г.:**



Условие наличия **хиральности** простых органических молекул – четыре различных заместителя при одном атоме карбона:



Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

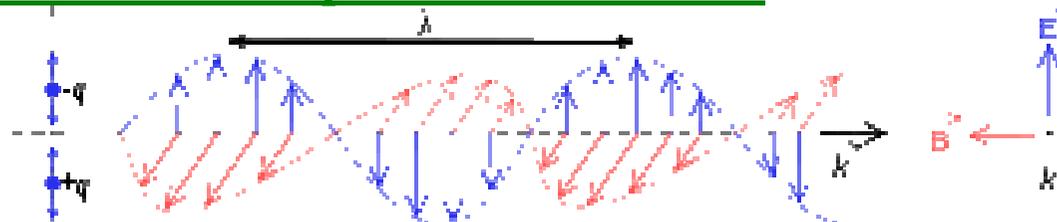
Оптическая изомерия

Оптические изомеры, ЭНАНТИОМЕРЫ – изомерные структуры, являющиеся несовместимыми зеркальными отображениями друг друга

Все основные физические и химические параметры энантиомеров одинаковы, за исключением двух:

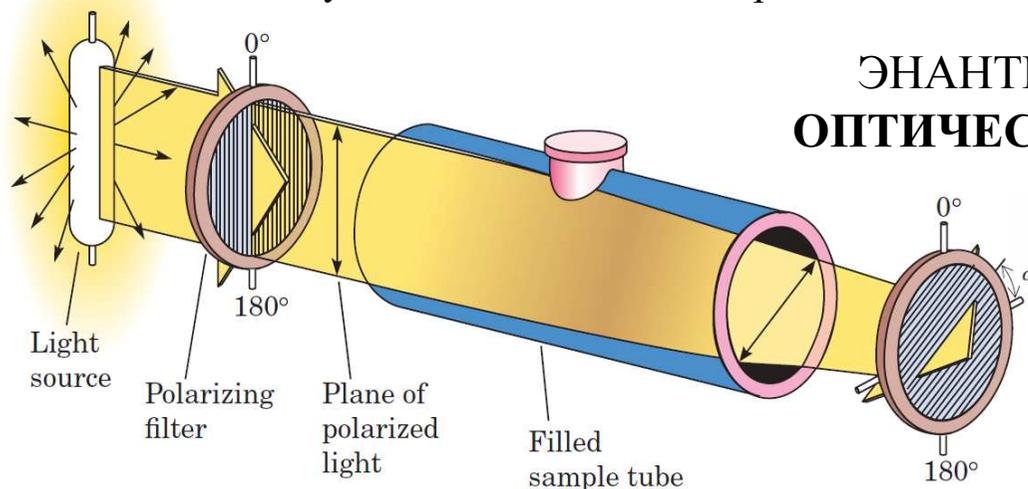
1. Вращение плоскости поляризованного света

Электромагнитное излучение:



Специальные устройства – ПОЛЯРИЗАТОРЫ – позволяют выделить свет, в котором электрические колебания осуществляются вдоль определенной оси в пространстве

Два совмещенных поляризатора с \parallel осями пропускают свет, с \perp – нет

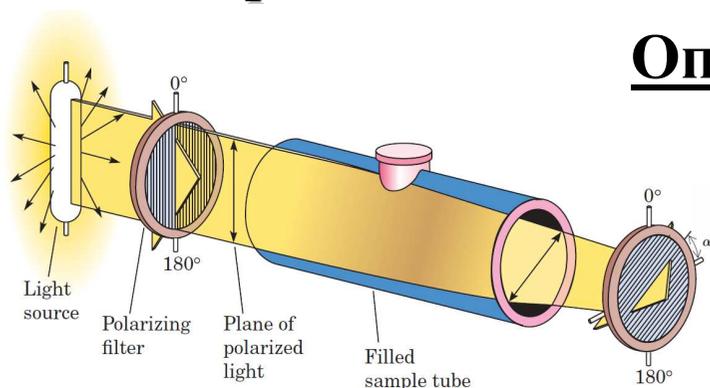


ЭНАНТИОМЕРЫ проявляют **ОПТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ**:

При прохождении поляризованного света через раствор одного из ЭНАНТИОМЕРОВ плоскость поляризации поворачивается на определенный угол.

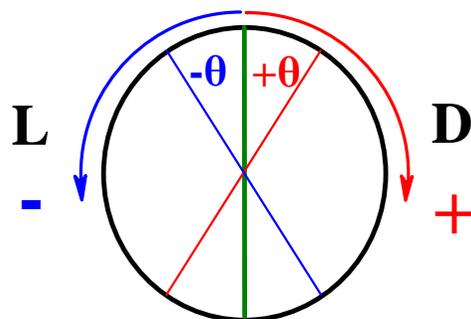
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Оптическая изомерия



ЭНАНТИОМЕРЫ (*оптические антиподы*)
вращают плоскость поляризованного света на один и тот же угол, но в разных направлениях:

Влево,
против часовой стрелки,
L – *levorotatory*,
знак - (минус)



Вправо,
по часовой стрелке,
D – *dextrarotatory*,
знак + (плюс)

Эквимольярная смесь энантиомеров – **РАЦЕМИЧЕСКАЯ СМЕСЬ**
(*рацемат*), **ОПТИЧЕСКИ НЕАКТИВНА!**

2. ЭНАНТИОМЕРЫ демонстрируют различную реакционную способность в реакциях с другими оптически активными веществами, если реакционные центры находятся близко или совпадают с их центрами хиральности

*Скорости
химических
реакций:*

L + L

D + D

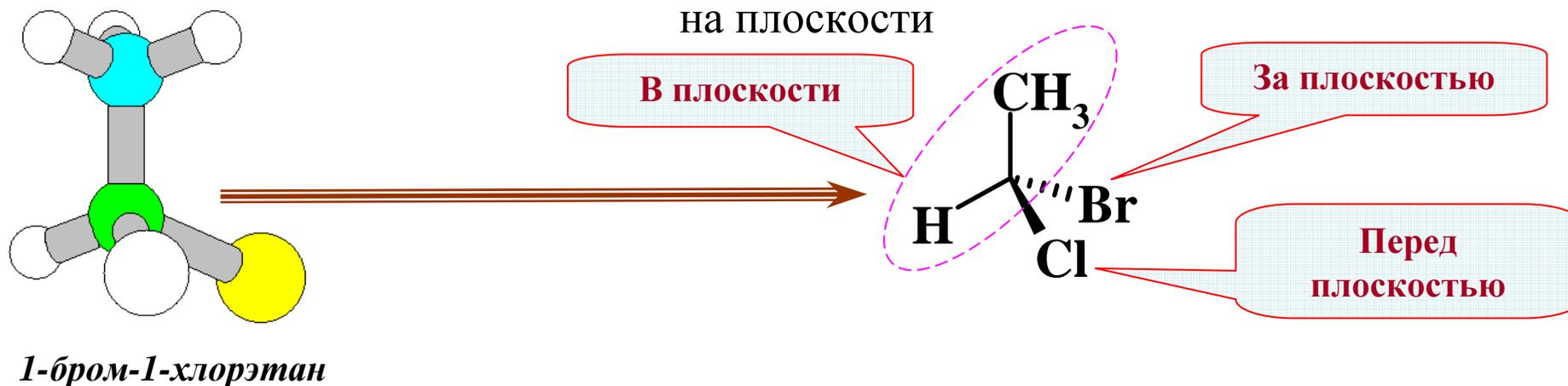
≠

D + L

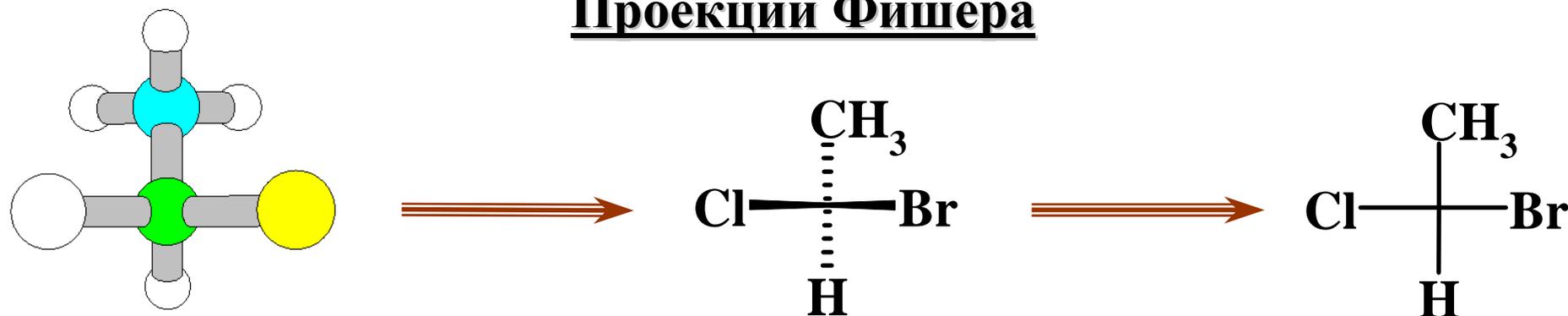
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Оптическая изомерия

Способы изображения трехмерной структуры ЭНАНТИОМЕРОВ



Проекция Фишера



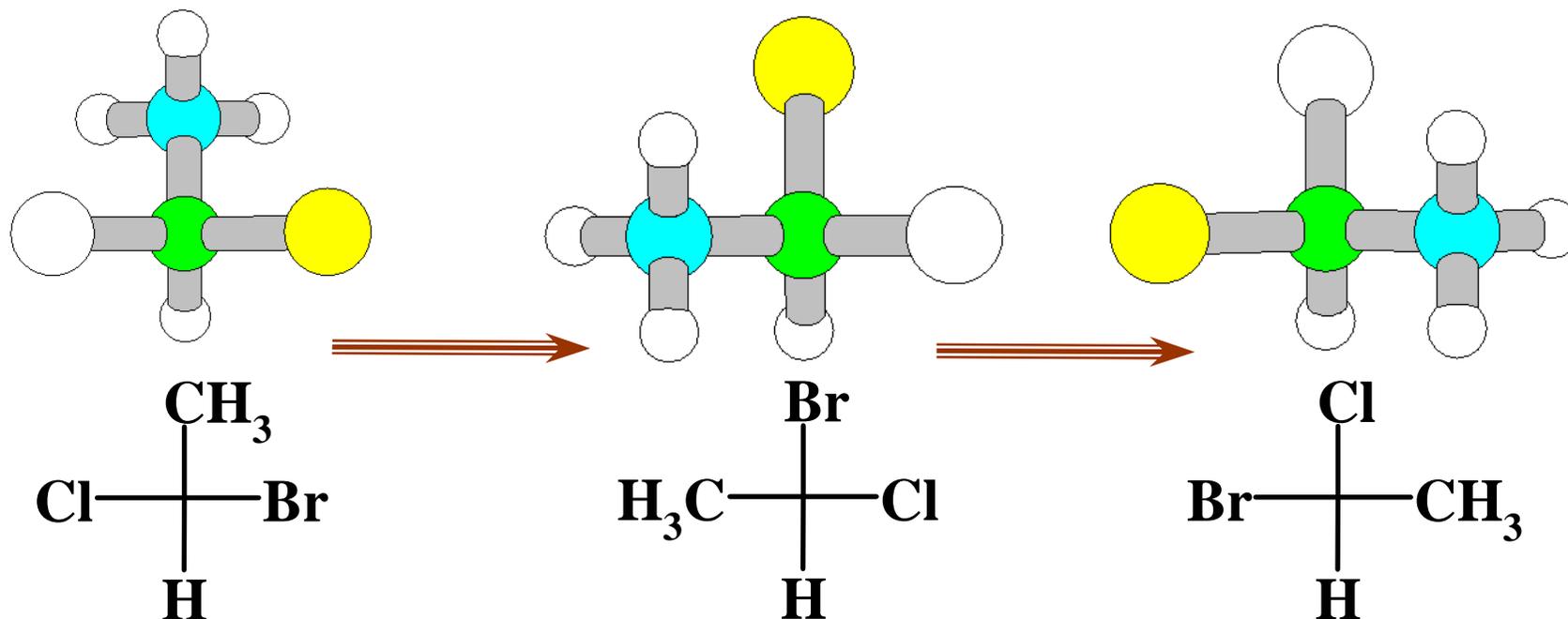
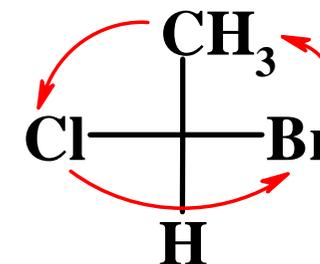
Все действия с проекциями Фишера производятся в плоскости рисунка, возможны повороты только на 180°/360° !!!

Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Оптическая изомерия

Проекция Фишера

Вращение вокруг одной из связей у хирального центра эквивалентно циклической смене положения трех заместителей в проекции Фишера



Замена положения любых двух заместителей **запрещена**, т.к. она изменяет конфигурацию хирального центра, две последовательные перестановки - допустимы

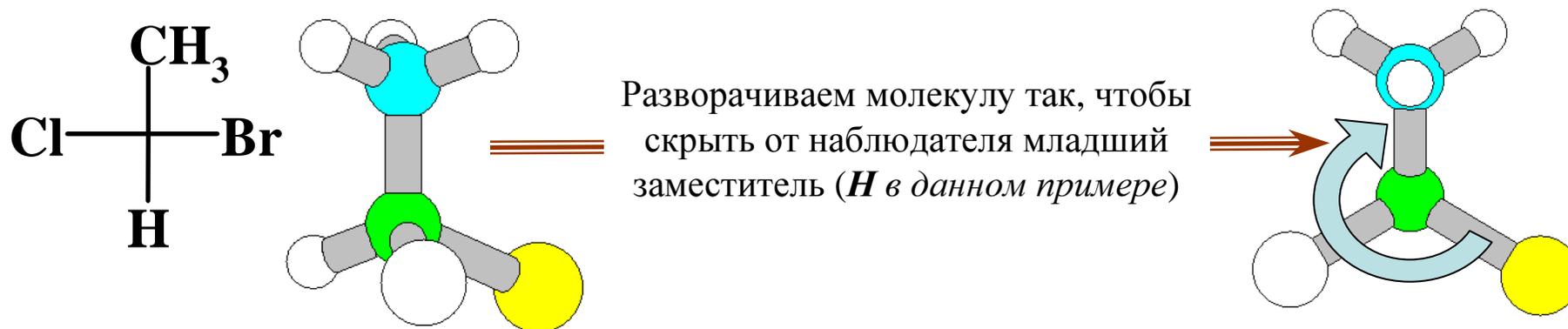
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Оптическая изомерия

Сtereoхимическая номенклатура Ингольда – Кана – Прелога:

Основа – порядок расположения в пространстве заместителей при асимметрическом атоме карбона согласно их старшинству

Заместитель старше, если он присоединен через атом с большим номером в Периодической системе (для изотопов одного элемента старшинство определяется массой). Если элементы одинаковы, смотрят, какой атом находится дальше...
Кратные связи удваивают/утраивают старшинство



Устанавливаем порядок убывания старшинства оставшихся трех заместителей: по часовой стрелке – **R-изомер**, против часовой стрелки – **S-изомер**

R
D

Мнемоническое правило,
облегчающее запоминание

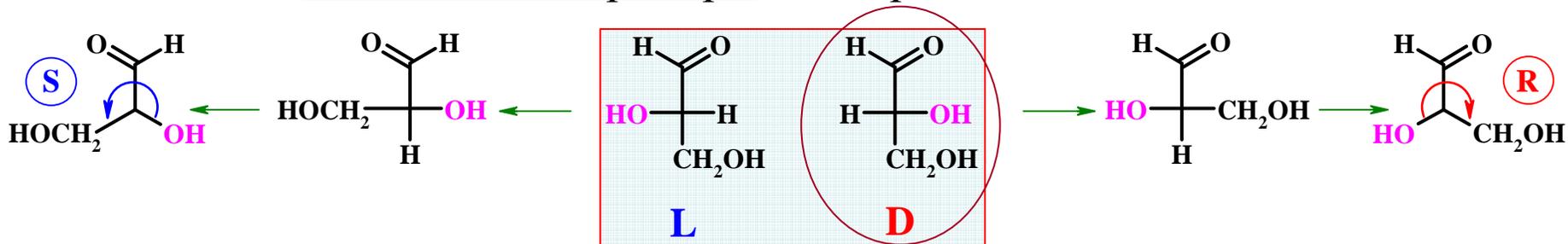
R-1-бром-1-хлорэтан

S
L

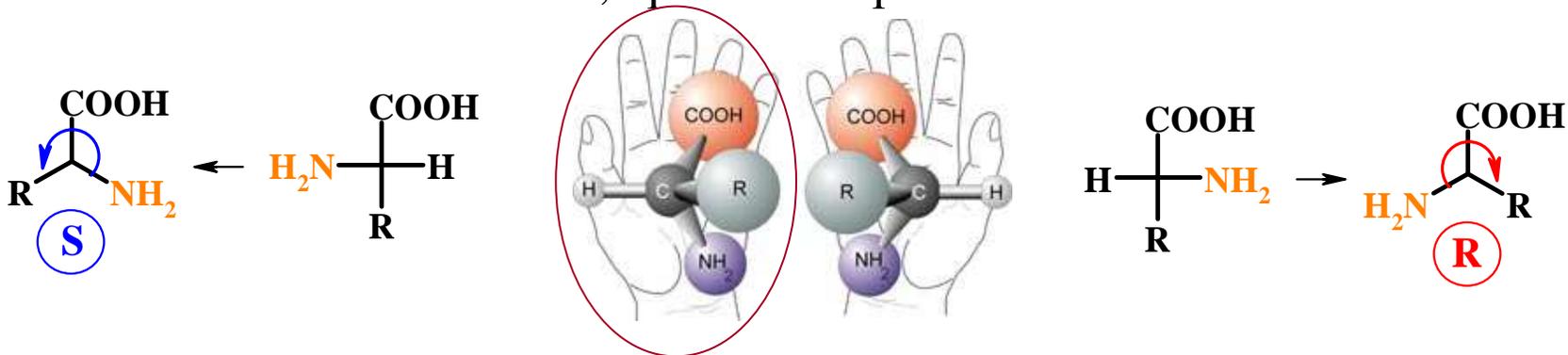
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Оптическая изомерия

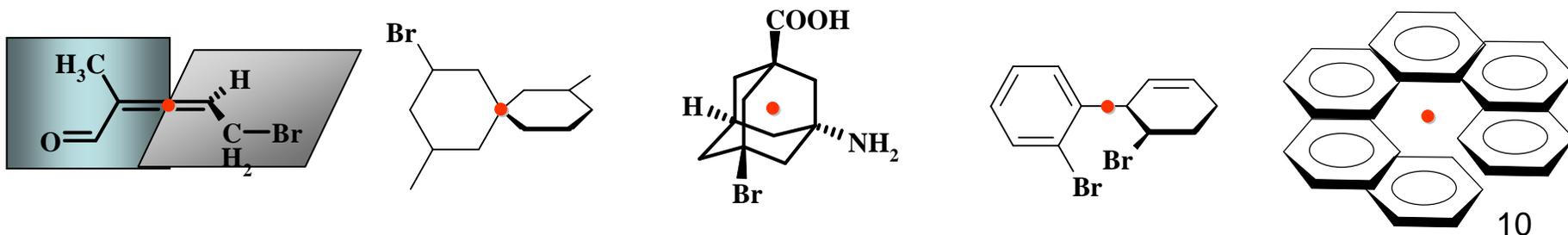
Классические примеры: глицериновый альдегид



α -аминокислоты, красивая картинка из *Википедии*:



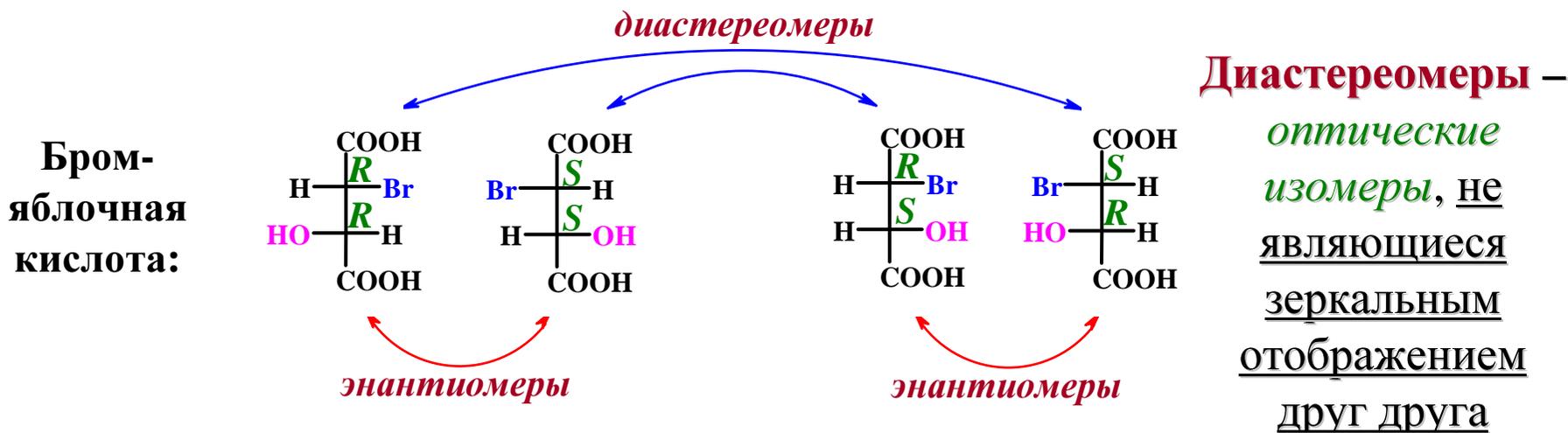
Другие типы оптической изомерии:



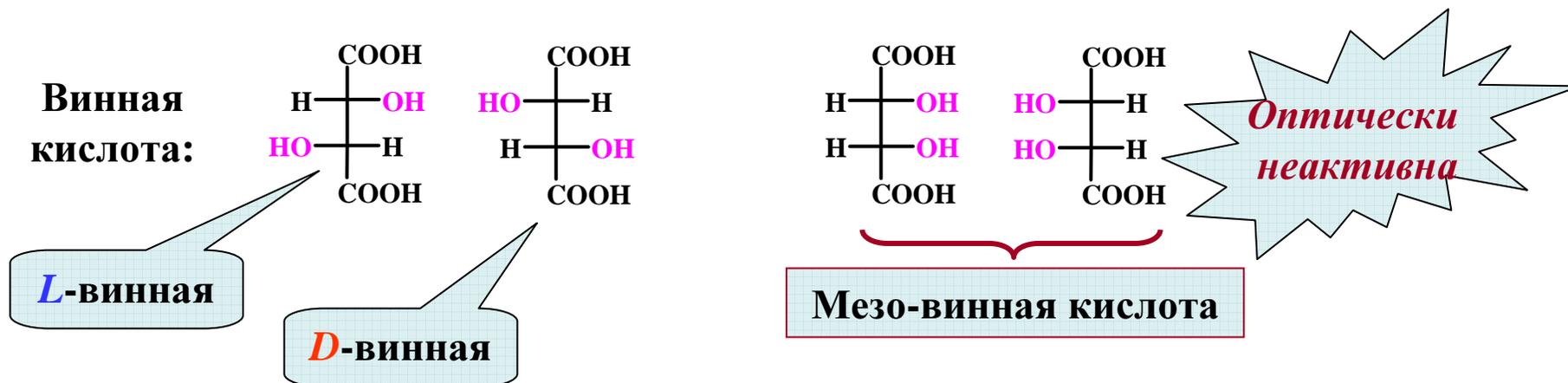
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Оптическая изомерия

Молекулы с (n) хиральными центрами имеют 2^n оптических изомеров



Соотношение 2^n может не соблюдаться для симметричных молекул:



Луи Пастер, 1847, разделение *энантиомеров* винной кислоты (Na/NH₄-соли)

Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Методы получения алифатических галогенпроизводных

1. Прямое галогенирование алканов:

S_R : ТЕМА 2 – алканы

2. Обменные реакции галогеналканов:

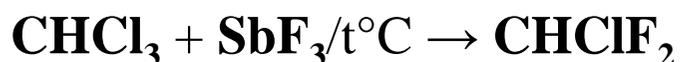
I:



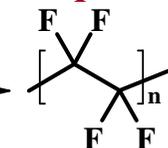
F:



то же с солями Ag, Co, Sb...



тефлон

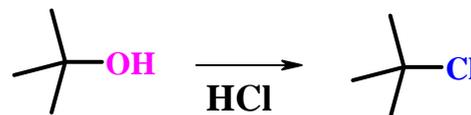


3. Присоединение к алкенам и алкинам:

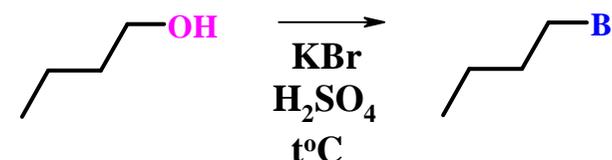
A_E, A_R : ТЕМА 3 – алкены, алкины, алкадиены

4. Галогенирование спиртов:

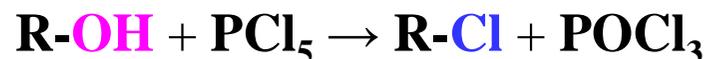
Третичные спирты:



Первичные, вторичные спирты:



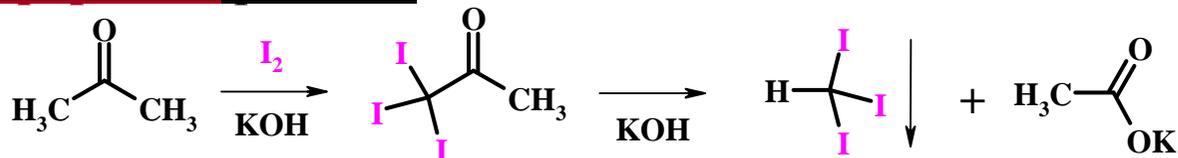
Нагревание с **галогенидами фосфора** или **хлористым тионилом**:



Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Методы получения алифатических галогенпроизводных

5. Галоформная реакция:



Галоформы:

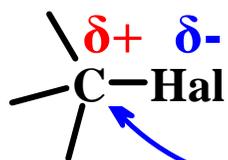
CHCl_3 – хлороформ

CHBr_3 – бромформ

CHI_3 – йодорформ

Качественный тест на **метильную** группу рядом с карбонильной группой

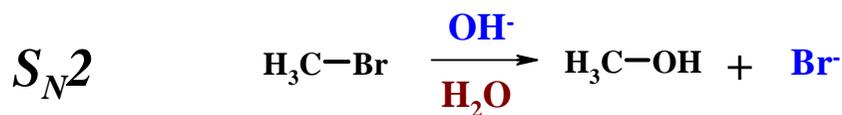
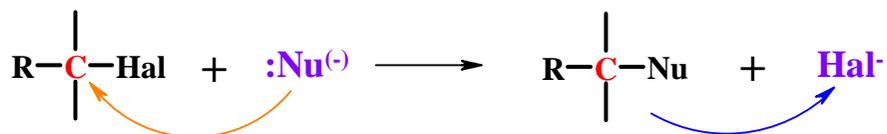
Реакционная способность алифатических галогенпроизводных



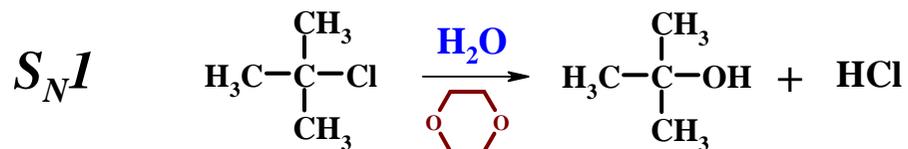
Атом карбона, к которому присоединен **галоген**, приобретает **частичный положительный заряд** и становится **центром нуклеофильной атаки**

Для галогенпроизводных характерны р-ии **нуклеофильного замещения** (S_N1 и S_N2) и **элиминирования** ($E1$ и $E2$)

Реакция нуклеофильного замещения:



$V = k \cdot [\text{CH}_3\text{Br}] \cdot [\text{OH}^-]$
второй кинетический порядок реакции



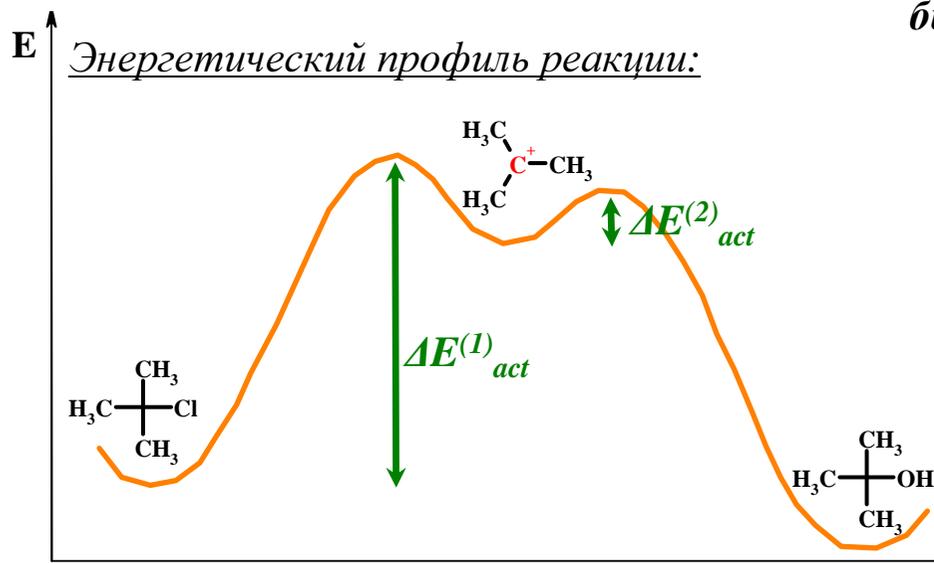
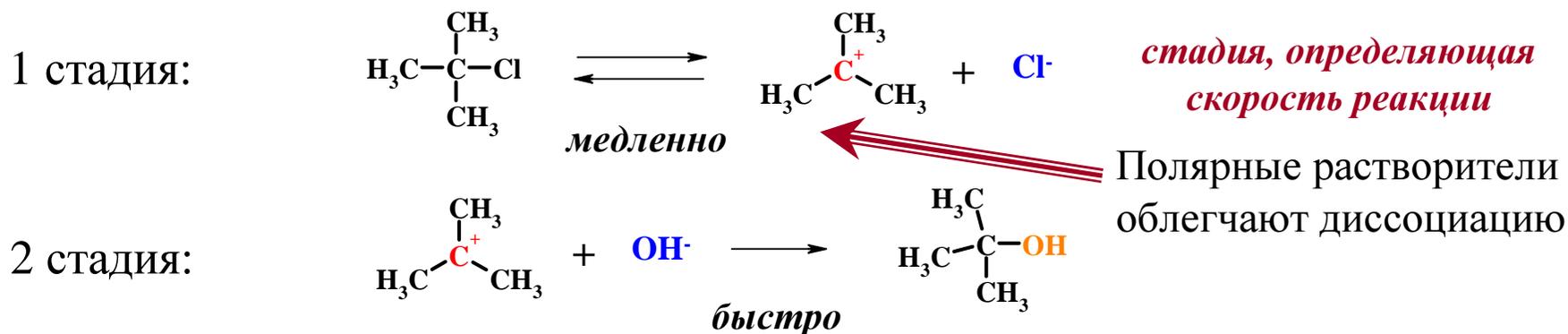
$V = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}]$
первый кинетический порядок реакции

Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

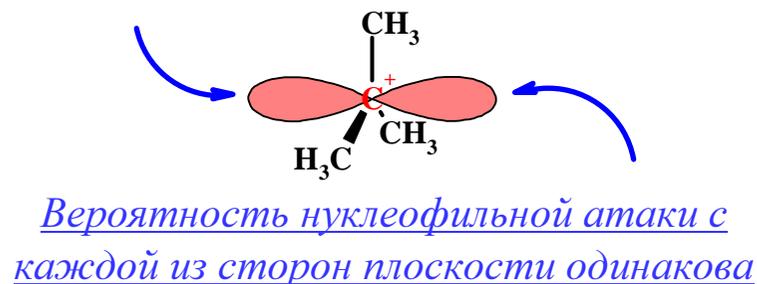
Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

Реакция нуклеофильного замещения 1 порядка предполагает

наличие двух стадий:



Промежуточный **карбокатион** плоский, т.к. **карбокатионный** центр – атом **карбона** в sp^2 гибридном состоянии

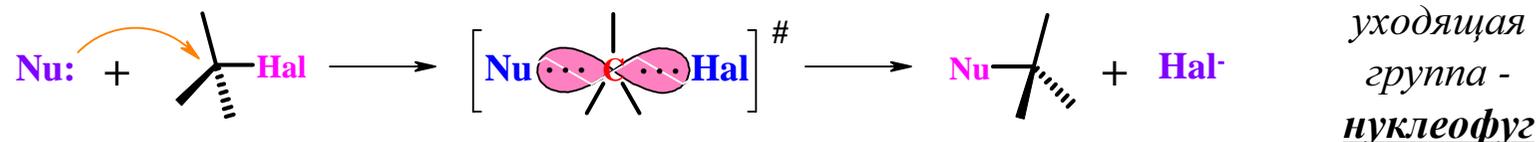


В результате реакции S_N1 оптически активные исходные вещества превращаются в оптически неактивную **рацемическую смесь**

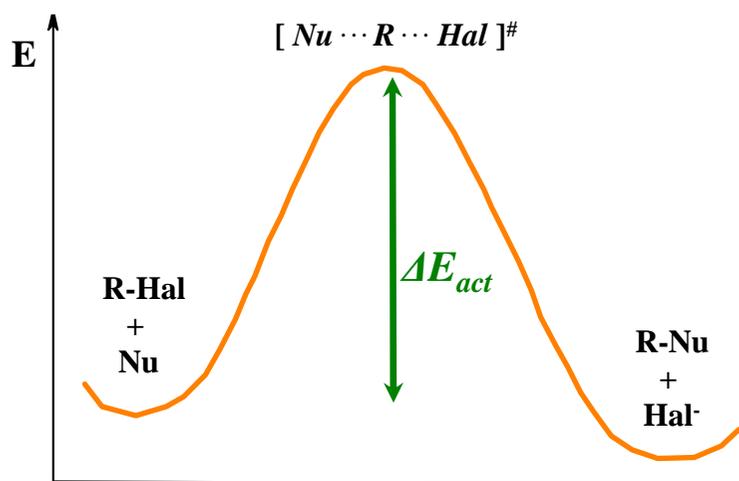
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

Реакция нуклеофильного замещения 2 порядка происходит в одну стадию:



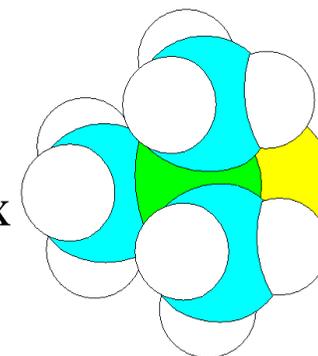
Энергетический профиль реакции:



Вследствие нуклеофильной атаки асимметрического атома карбона с тыльной стороны при реакции S_N2 происходит обращение конфигурации хирального центра (Вальденовское обращение)



Механизм S_N1 характерен для третичных галогенпроизводных, механизм S_N2 – для первичных и вторичных галогенпроизводных



Способность галогенов к замещению: $I > Br > Cl > F$

Активность нуклеофильных реагентов: $NH_2^- > I^- > OH^- > NH_3 > Br^- > Cl^- > H_2O$

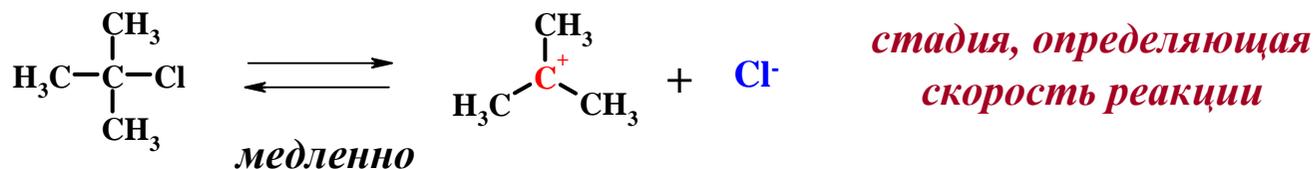
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

Реакции элиминирования

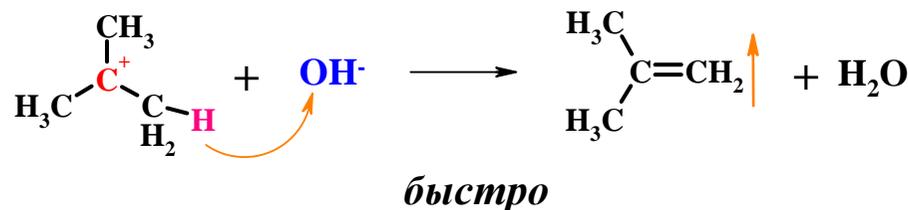
Механизм *E1*:

1 стадия:

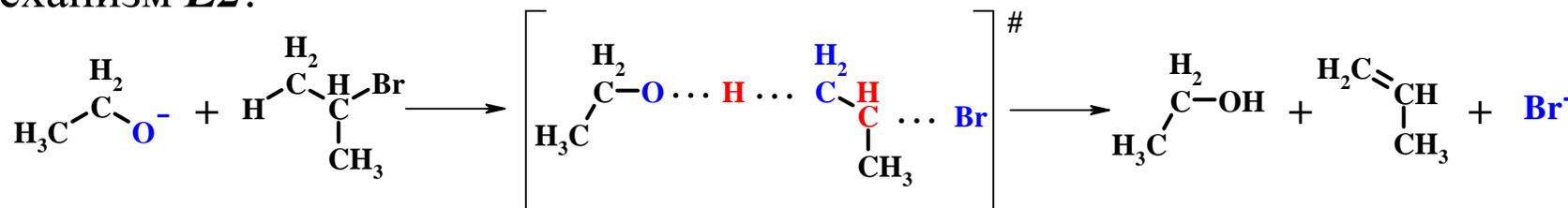


*стадия, определяющая
скорость реакции*

2 стадия:



Механизм *E2*:



Активность нуклеофильных реагентов в реакциях элиминирования *E2*:



Скорость

элиминирования:

третичные > *вторичные* > *первичные* галогеналканы

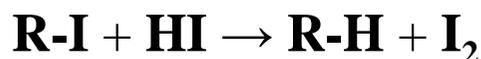


Температура делает *E* предпочтительнее *S_N*

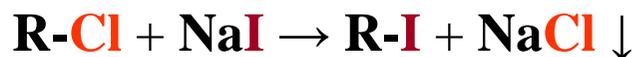
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

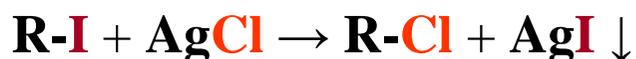
1. Восстановление / дегалогенирование:



2. Обмен (замещение) атомов галогена в ацетоновом растворе (S_N):

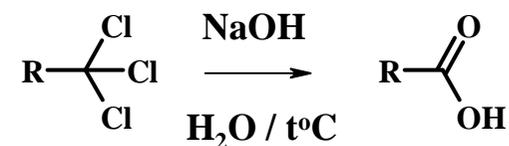
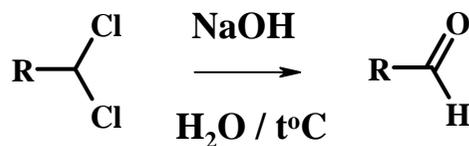
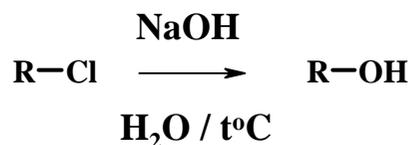


Na соли: обмен *активный* → *менее активный*

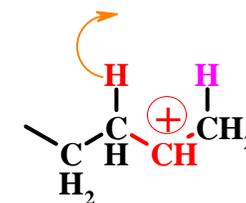
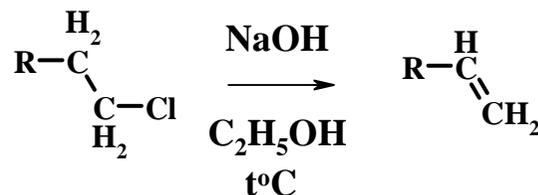


Ag соли: обмен *менее активный* → *активный*

3. Гидролиз (водные щелочные растворы, S_N):



4. Дегидрогалогенирование (спиртовые щелочные растворы, E):

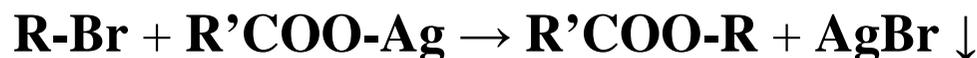


Регулируется правилом Зайцева (отщепление водорода от *наименее гидрогенизированного* атома карбона, который в промежуточных **карбокатионах** характ. более высокой **СН-кислотностью**)

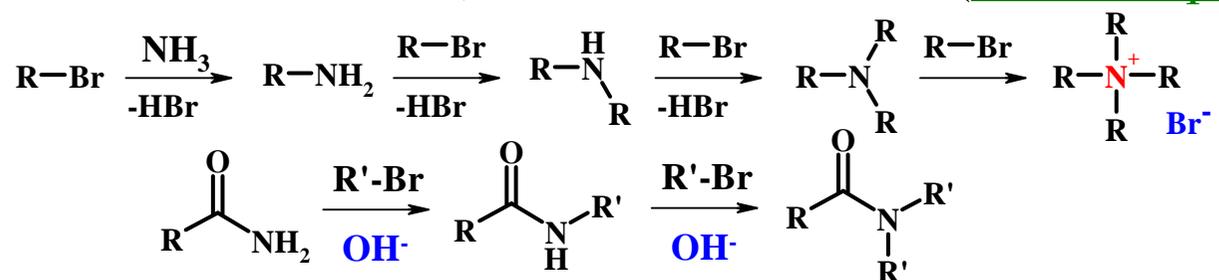
Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

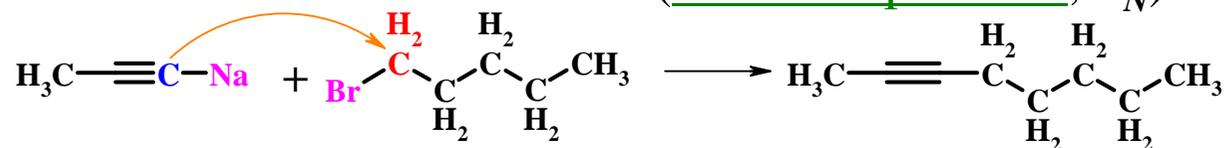
5. Образование этеров и эстеров (О-алкилирование, S_N):



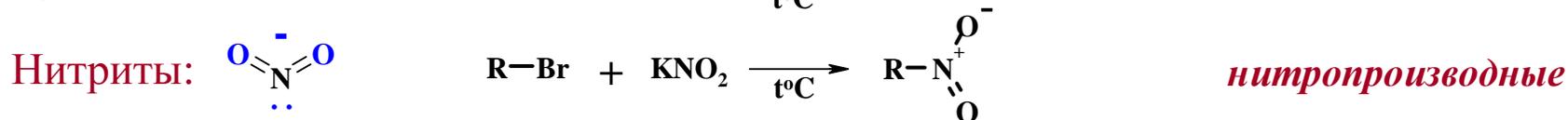
6. Взаимодействие с **аммиаком**, **аминами** и **амидами** (N-алкилирование, S_N):



7. Взаимодействие с солями СН-кислот (С-алкилирование, S_N):



8. Взаимодействие с прочими нуклеофилами (S_N):



9. Нитрование хлороформа:

