

# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Тема 4. Алифатические галогенпроизводные

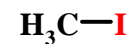
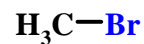
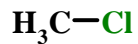
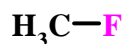
1. Классификация и номенклатура алифатических галогенпроизводных. Строение молекул, оптическая изомерия.
2. Методы получения алифатических галогенпроизводных.
3. Реакционная способность алифатических галогенпроизводных. Механизмы реакций нуклеофильного замещения в алифатическом ряду  $S_N1$ ,  $S_N2$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

# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

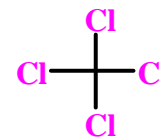
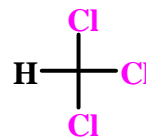
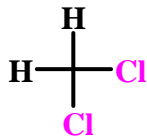
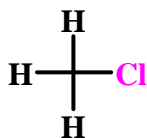
Алифатические галогенпроизводные – продукт замещения одного или нескольких атомов **H** в молекулах углеводородов на галоген (**F**, **Cl**, **Br**, **I**)

## Классификация алифатических галогенпроизводных:

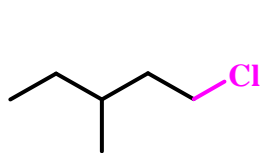
По типу галогена (*фтор-, хлор-, бром-, йодпроизводные*)



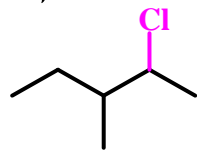
По числу атомов галогена (*моно-, ди-, три-, полигалогенпроизводные*)



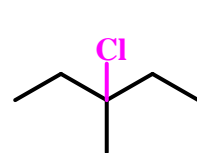
По положению атомов галогена (*первичные, вторичные, третичные, геминальные, вицинальные ...*)



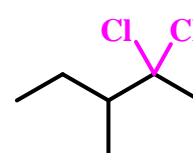
*первичные*



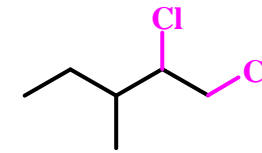
*вторичные*



*третичные*

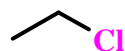


*геминальные*

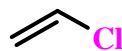


*вицинальные*

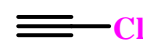
По степени ненасыщенности (*галогеналканы, галогеналкены, галогеналкины*)



*хлорэтан*



*хлорэтилен,  
винилхлорид*



*хлорацетилен,  
этинилхлорид*

# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

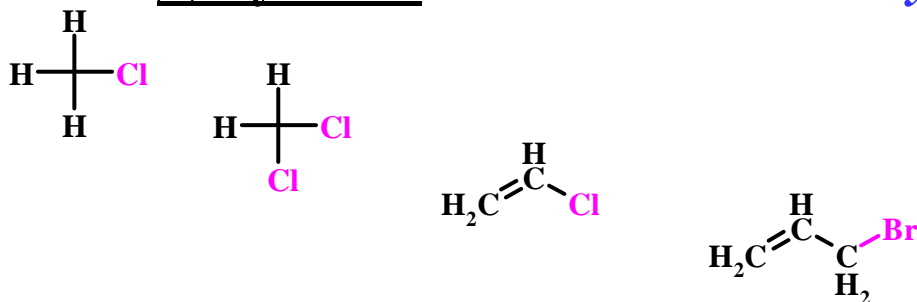
## Номенклатура алифатических галогенпроизводных

**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



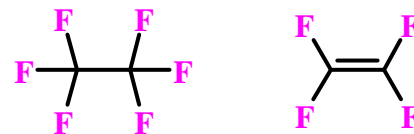
Метил хлорид (**хлористый метил**)  
Метилен хлорид (**хлористый метилен**)  
Винил хлорид (**хлористый винил**)  
Аллил бромид и т.д.

Тривиальные наименования:

$\text{CHCl}_3$  – **хлороформ**  
 $\text{CHBr}_3$  – **бромформ**  
 $\text{CHI}_3$  – **йодоформ**

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

**перфторэтан**, **перфторэтилен** и т.д.



# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

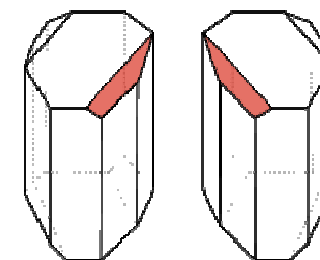
## Оптическая изомерия

**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  $\text{Na}/\text{NH}_4$  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

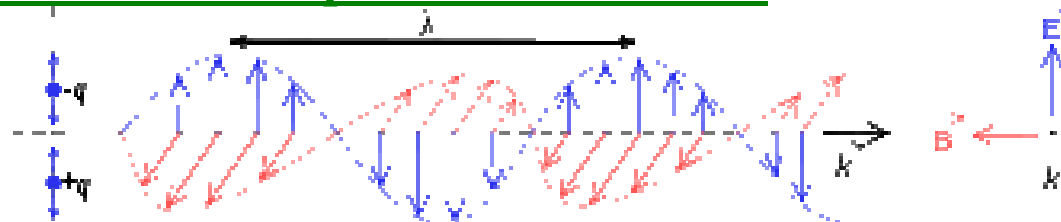
## Оптическая изомерия

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

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

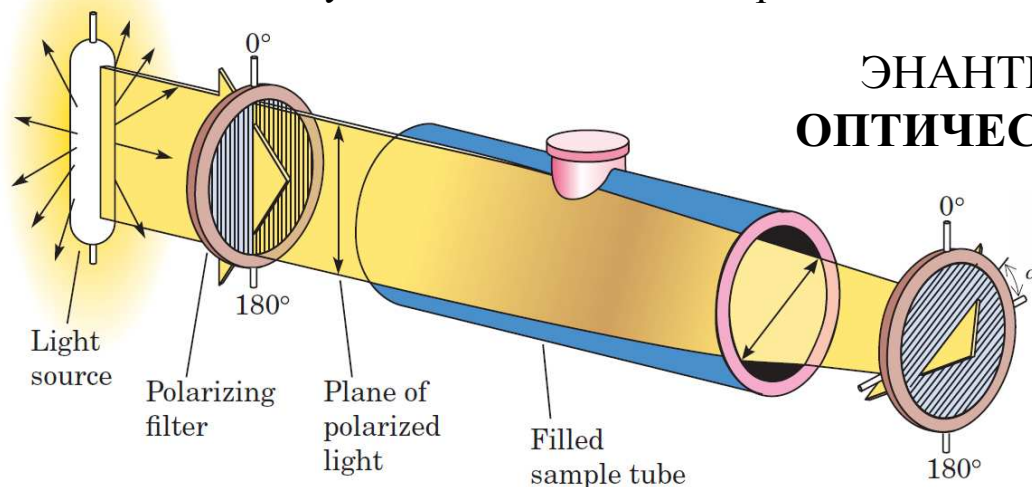
### 1. Вращение плоскости поляризованного света

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

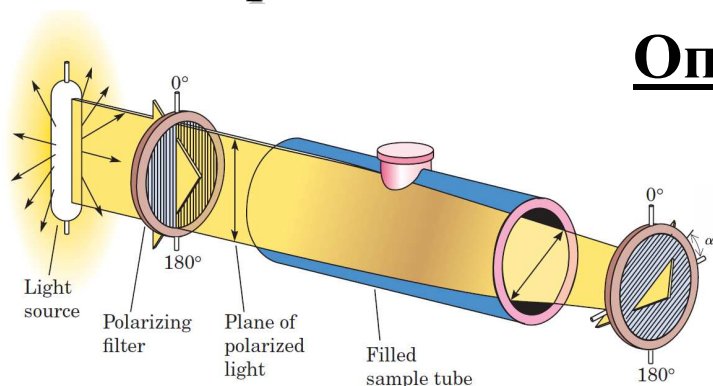


ЭНАНТИОМЕРЫ проявляют **ОПТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ**:

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

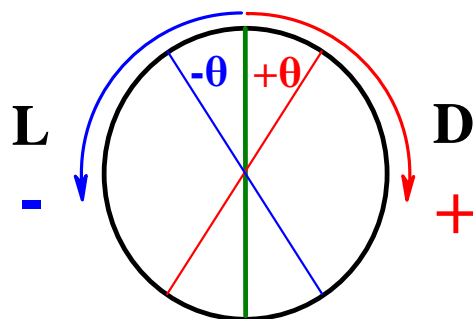
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## 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**

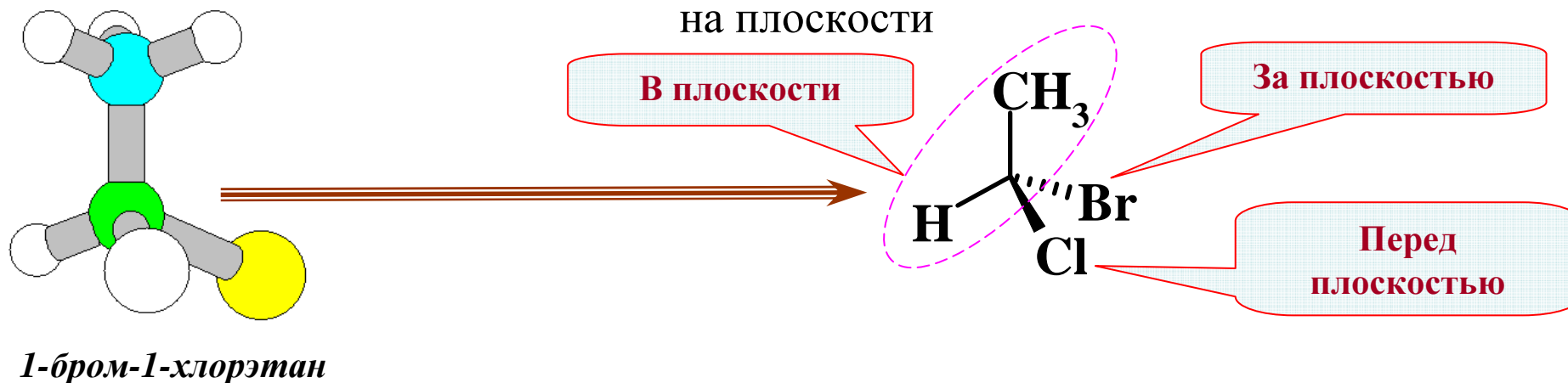
**≠**

**D + L**

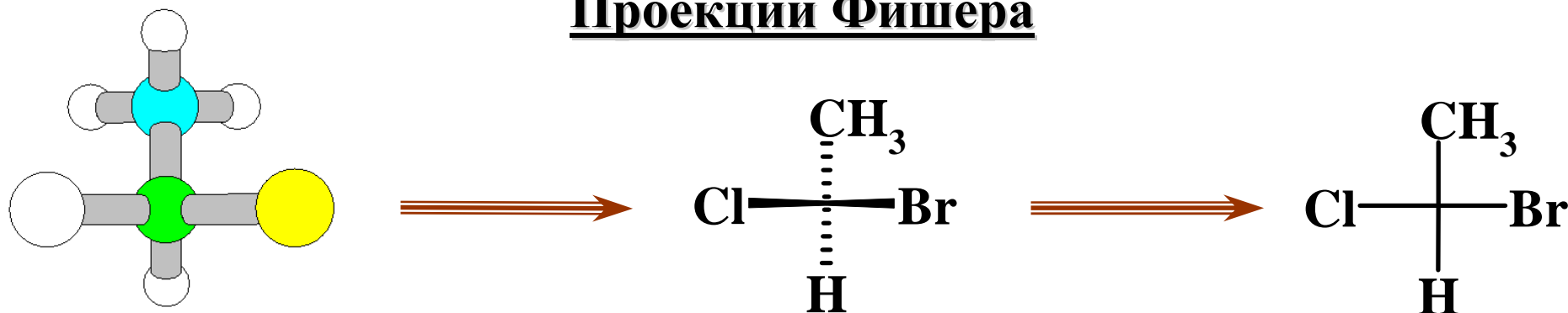
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Оптическая изомерия

Способы изображения трехмерной структуры ЭНАНТИОМЕРОВ



## Проекция Фишера



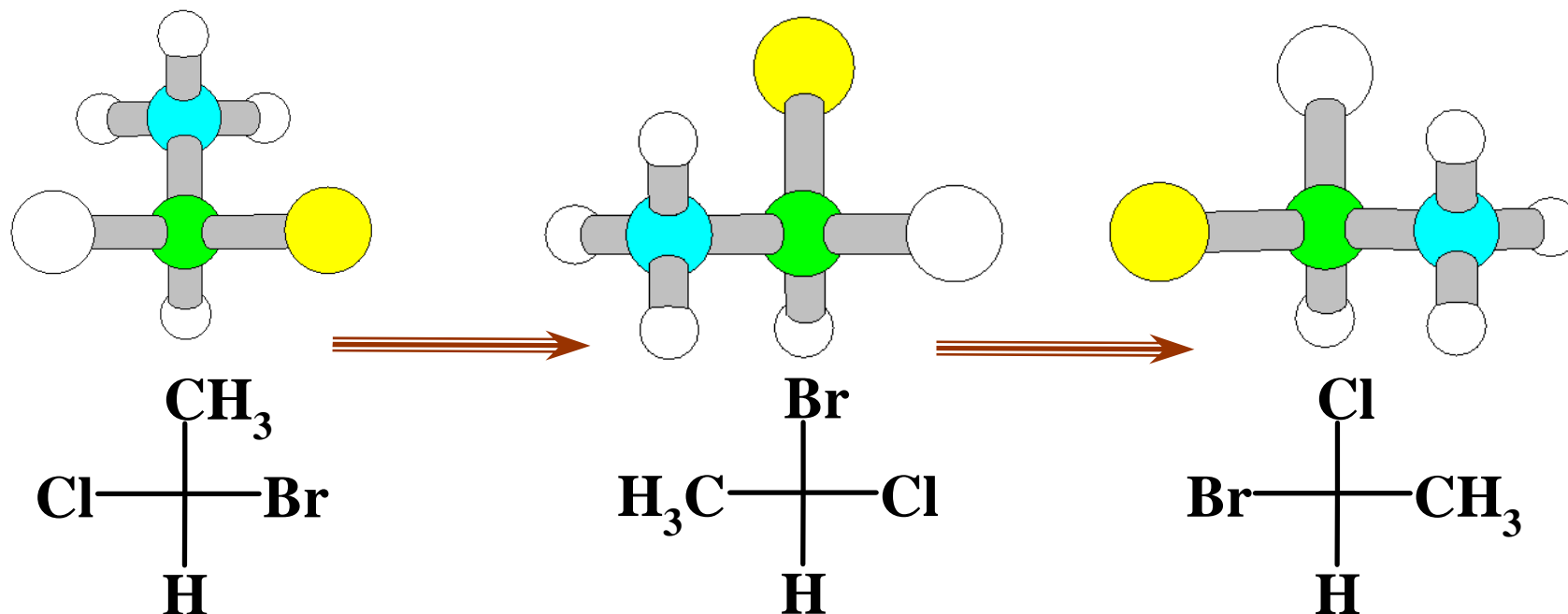
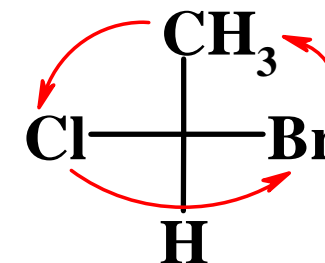
Все действия с проекциями Фишера производятся в плоскости рисунка, возможны повороты только на 180°/360° !!!

# 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



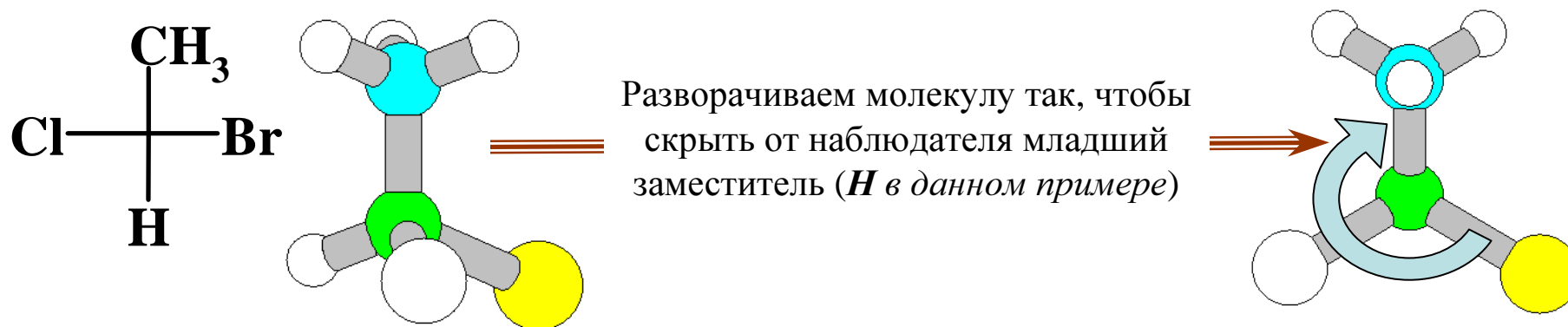
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## 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

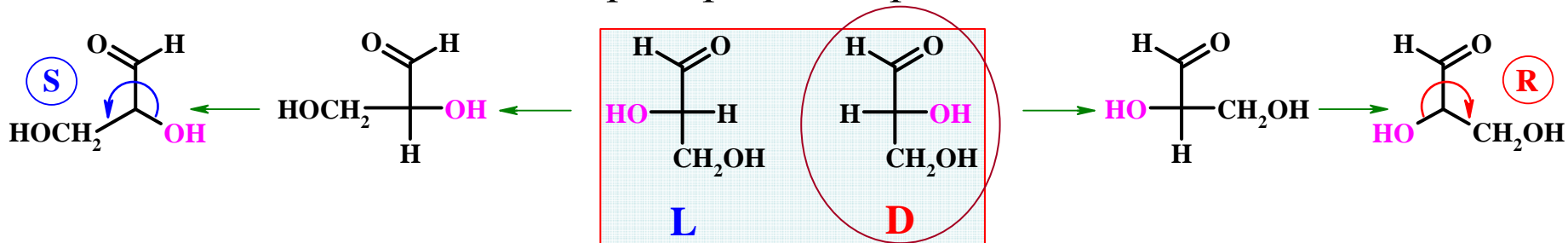
*R-1-бром-1-хлорэтан*

**S**  
*L*

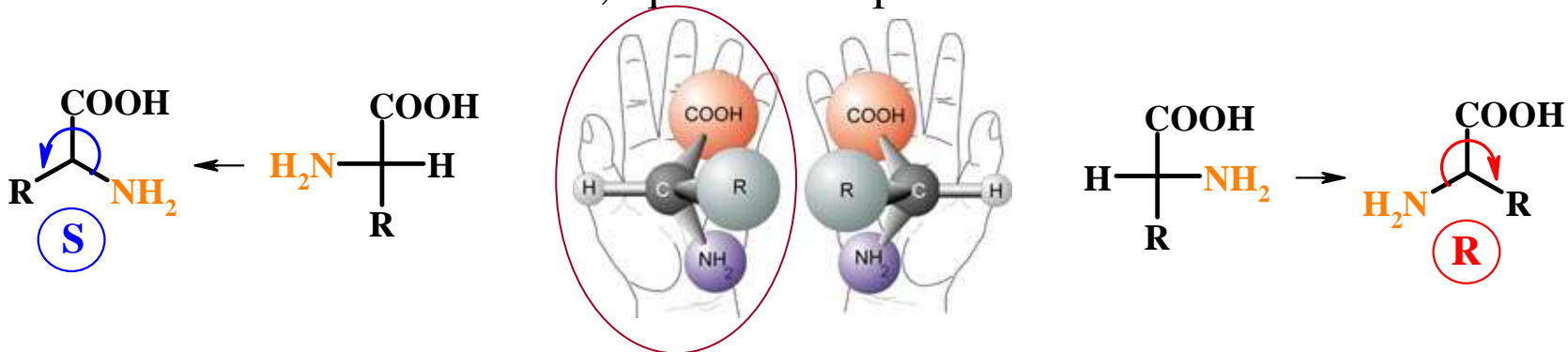
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Оптическая изомерия

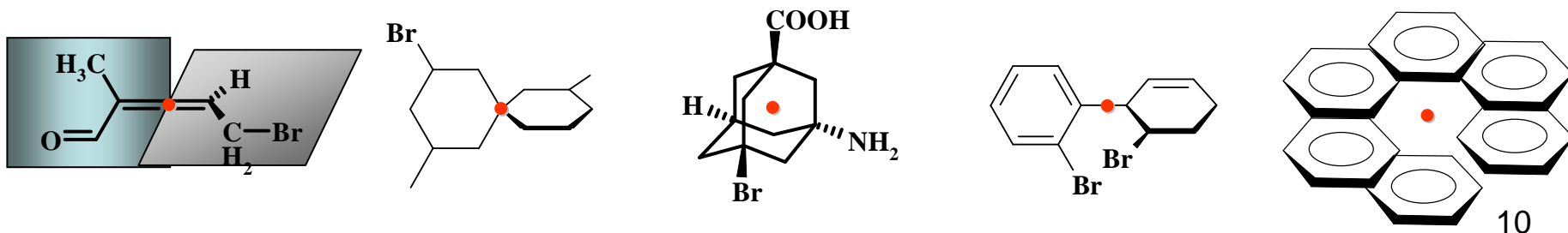
Классические примеры: глицериновый альдегид



$\alpha$ -аминокислоты, красивая картинка из *Википедии*:



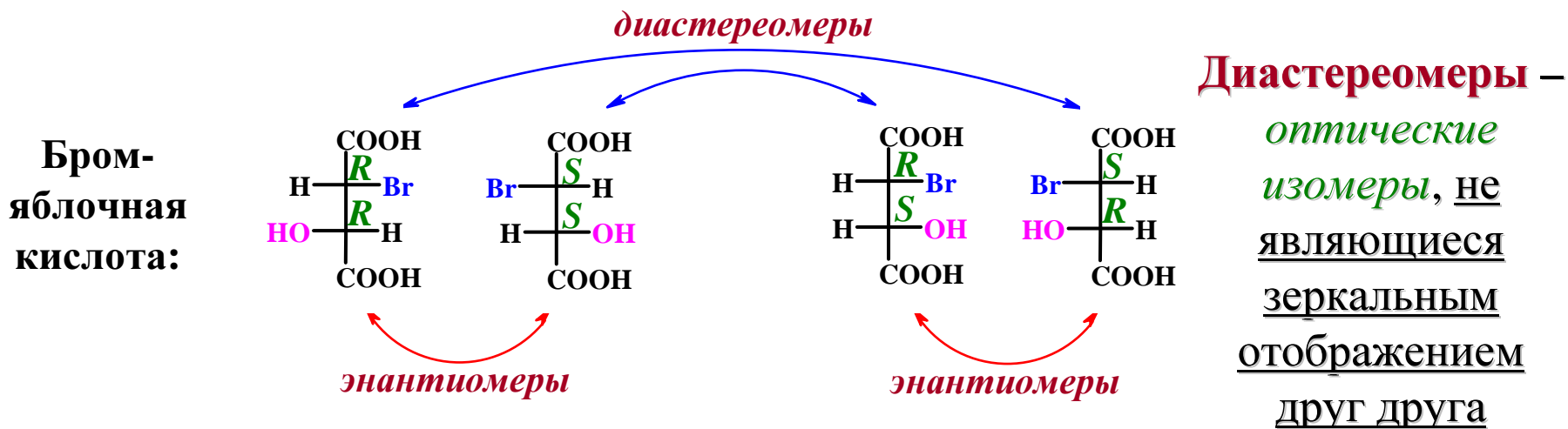
**Другие типы оптической изомерии:**



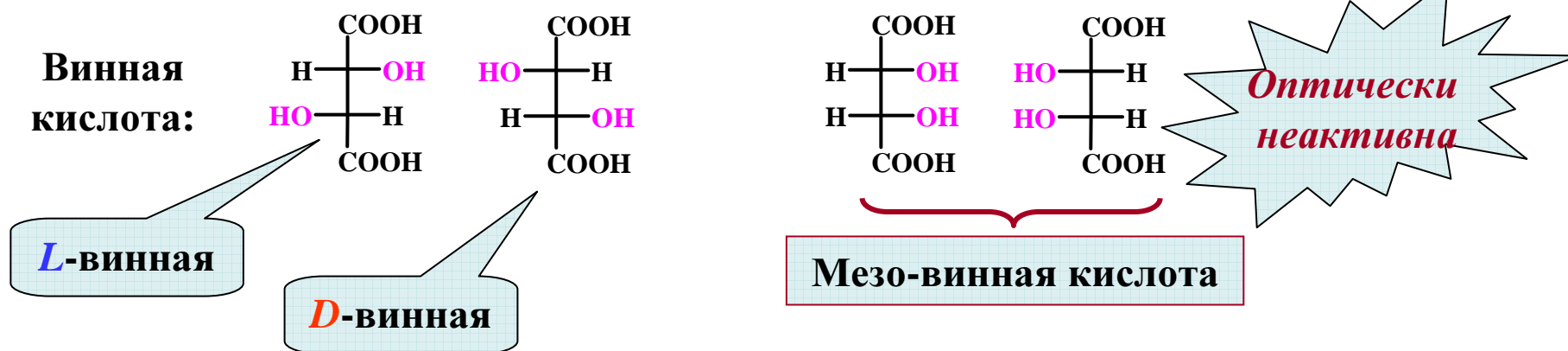
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## 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/NH<sub>4</sub>-соли)

# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Методы получения алифатических галогенпроизводных

1. Прямое галогенирование алканов:

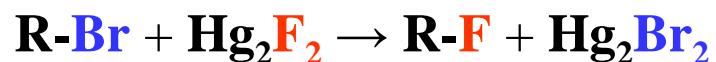
$S_R$ : ТЕМА 2 – алканы

2. Обменные реакции галогеналканов:

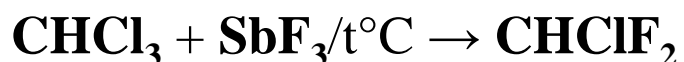
**I:**



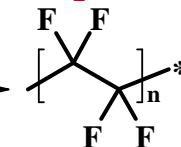
**F:**



то же с солями Ag, Co, Sb...



*тефлон*

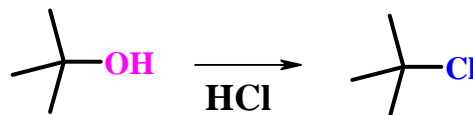


3. Присоединение к алкенам и алкинам:

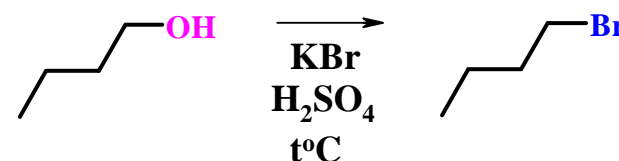
$A_E, A_R$ : ТЕМА 3 – алкены, алкины, алкадиены

4. Галогенирование спиртов:

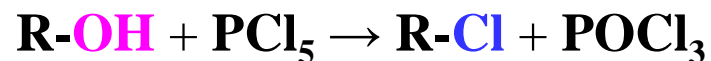
Третичные спирты:



Первичные, вторичные спирты:



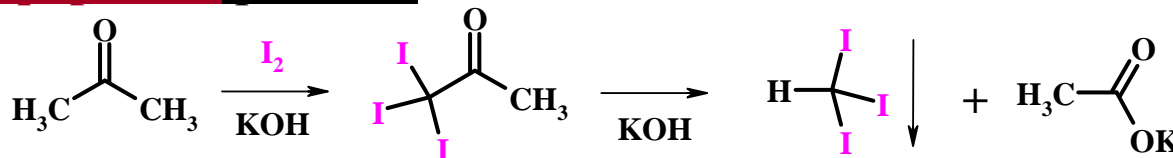
Нагревание с **галогенидами фосфора** или **хлористым тионилом**:



# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Методы получения алифатических галогенпроизводных

### 5. Галоформная реакция:



Галоформы:

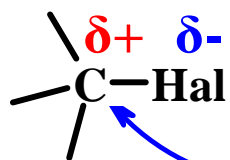
$\text{CHCl}_3$  – хлороформ

$\text{CHBr}_3$  – бромформ

$\text{CHI}_3$  – йодорформ

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

### Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

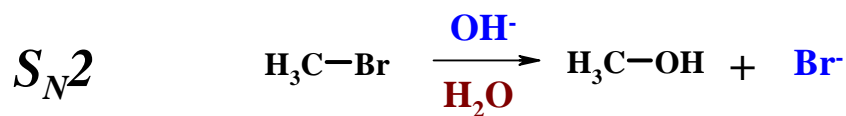
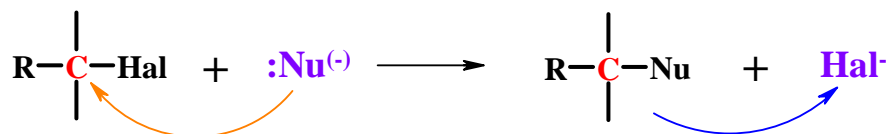


Атом карбона, к которому присоединен **галоген**, приобретает **частичный положительный заряд** и становится **центром нуклеофильной атаки**

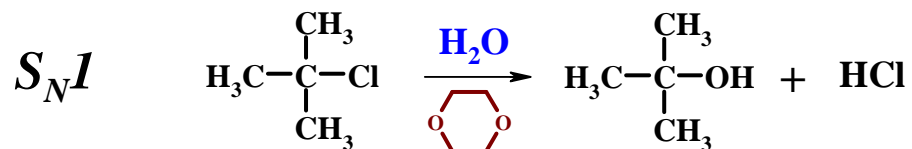
**Nu:**

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*



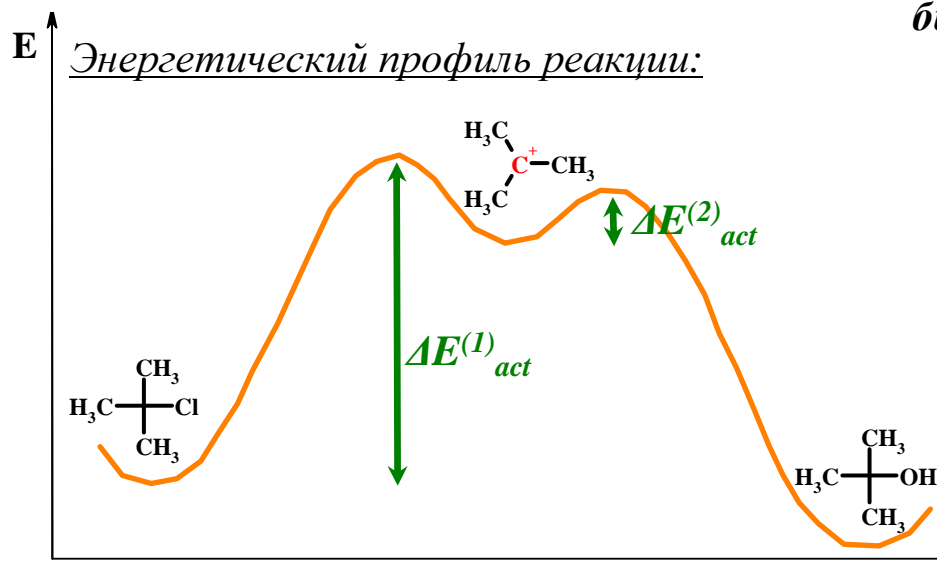
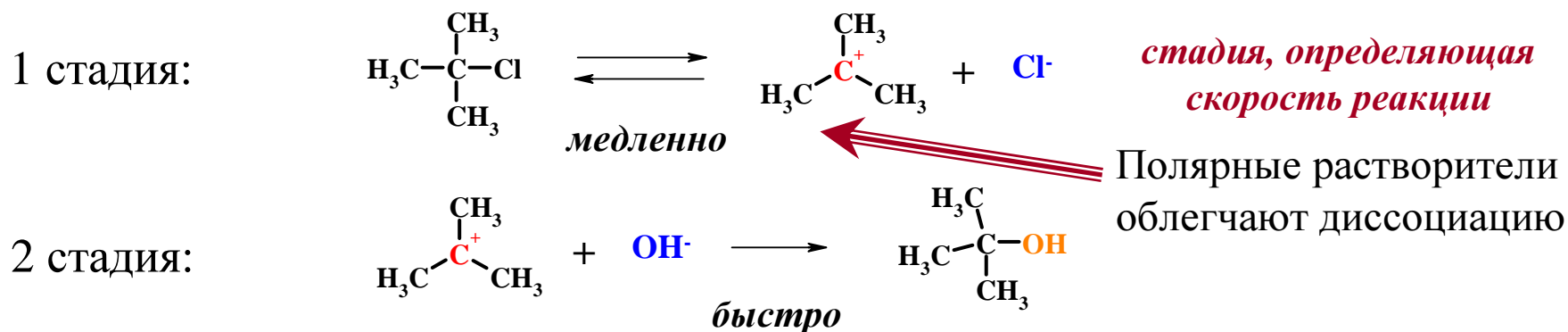
$V = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}]$   
*первый кинетический  
порядок реакции*

# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

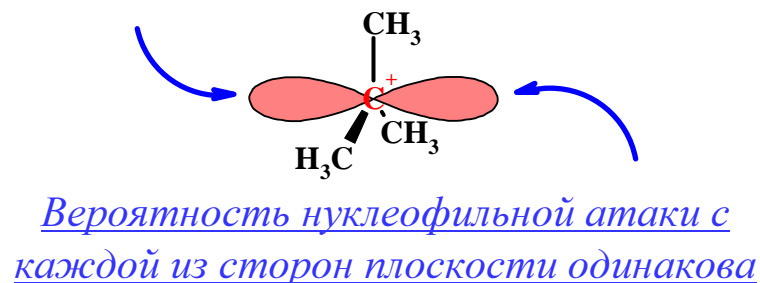
## Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

Реакция нуклеофильного замещения 1 порядка предполагает

наличие двух стадий:



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

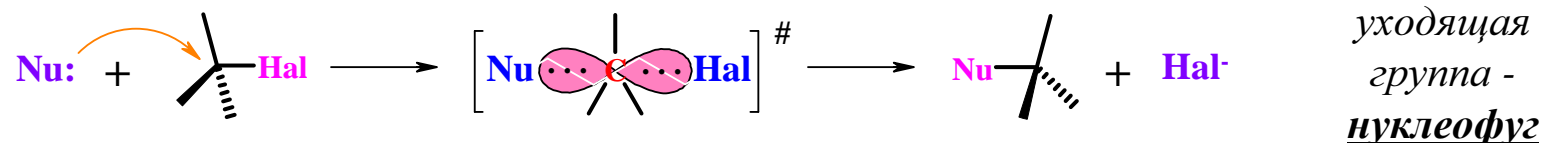


В результате реакции  $S_N1$  оптически активные исходные вещества превращаются в оптически неактивную **рацемическую смесь**

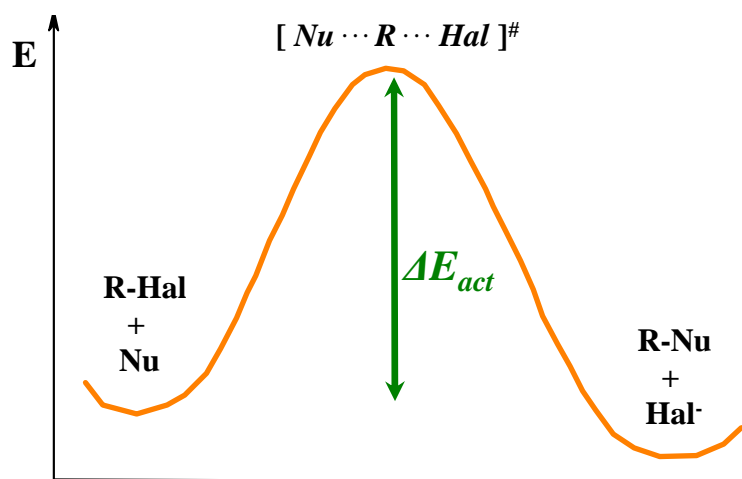
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

Реакция нуклеофильного замещения 2 порядка происходит в одну стадию:



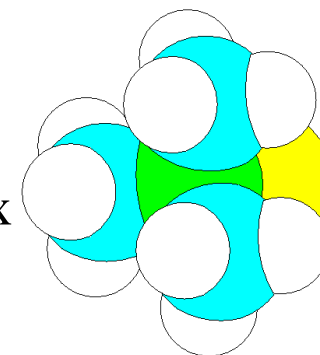
Энергетический профиль реакции:



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

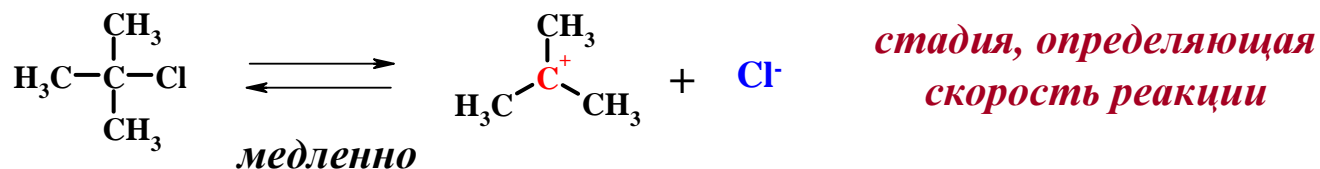
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

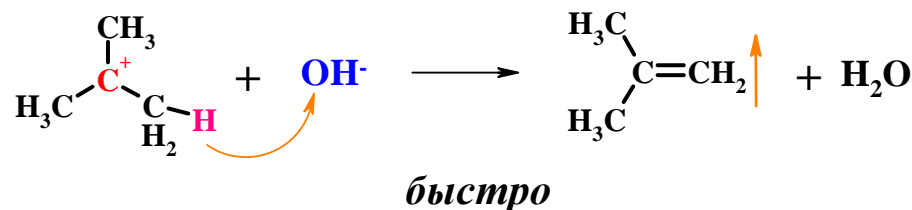
### Реакции элиминирования

Механизм *E1*:

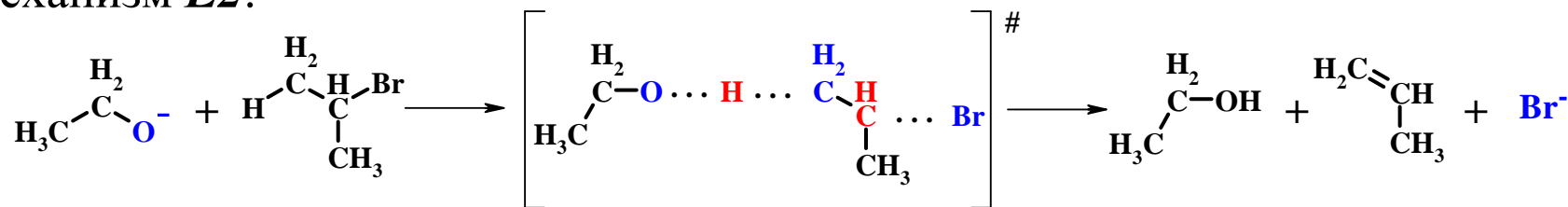
1 стадия:



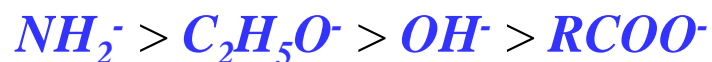
2 стадия:



Механизм *E2*:



Активность нуклеофильных реагентов в реакциях элиминирования *E2*:



Скорость

элиминирования:

*третичные* > *вторичные* > *первичные* галогеналканы



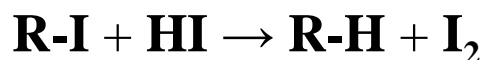
Температура делает *E* предпочтительнее *S<sub>N</sub>*



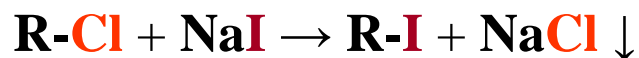
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

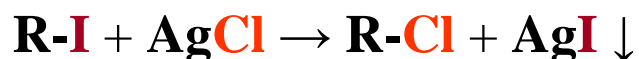
1. Восстановление / дегалогенирование:



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

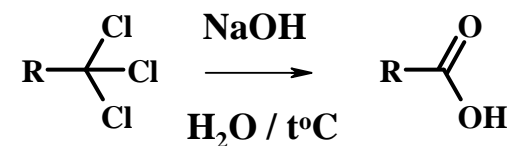
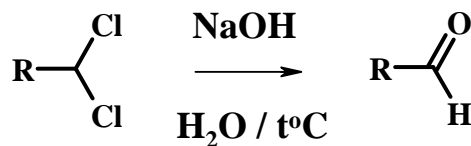
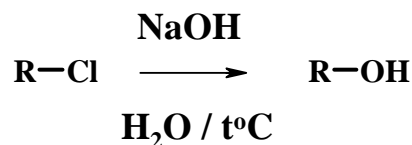


Na соли: обмен *активный* → *менее активный*

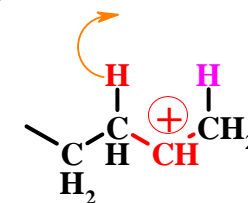
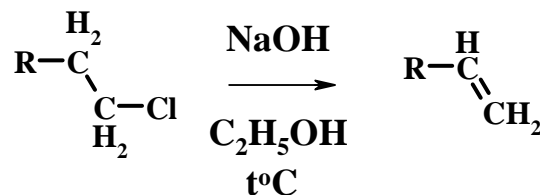


Ag соли: обмен *менее активный* → *активный*

3. Гидролиз (водные щелочные растворы,  $S_N$ ):



4. Дегидрогалогенирование (спиртовые щелочные растворы,  $E$ ):

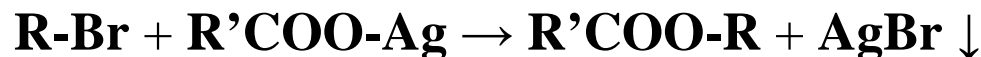


Регулируется правилом Зайцева (отщепление водорода от *наименее гидрогенизированного* атома карбона, который в промежуточных **карбокатионах** характ. более высокой **СН-кислотностью**)

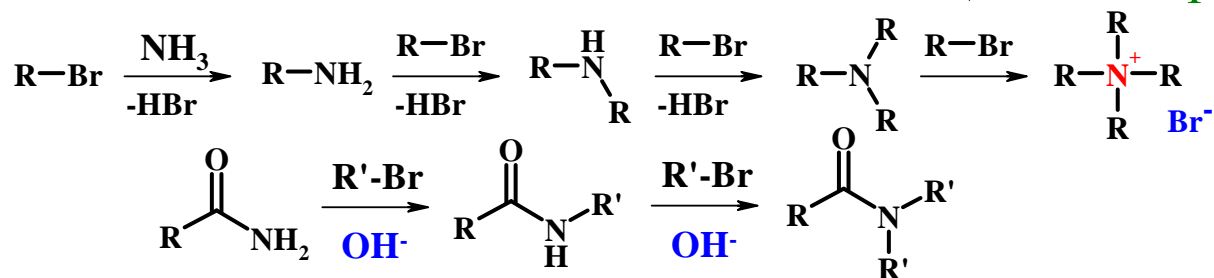
# Органическая химия (Б/Т-4) – галогенпроизводные

## Реакционная способность алифатических галогенпроизводных

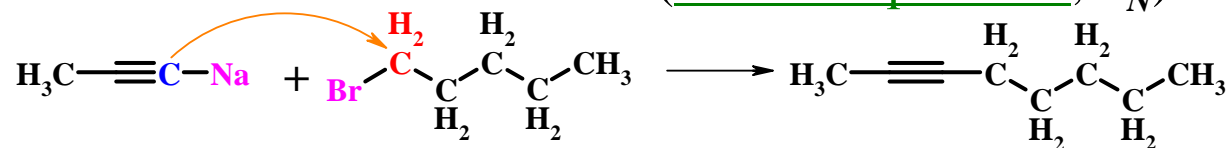
5. Образование этеров и эстеров (О-алкилирование,  $S_N$ ):



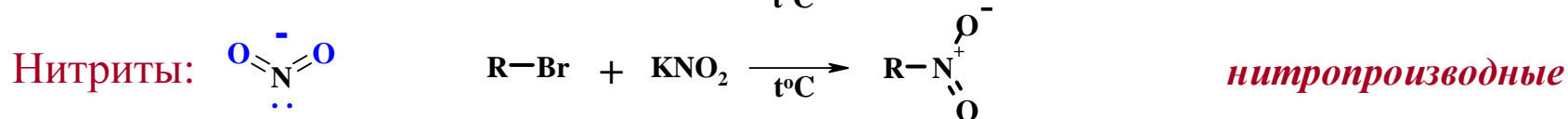
6. Взаимодействие с **аммиаком**, **аминами** и **амидами** (N-алкилирование,  $S_N$ ):



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



8. Взаимодействие с прочими нуклеофилами ( $S_N$ ):



9. Нитрование хлороформа:

