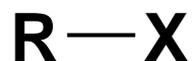
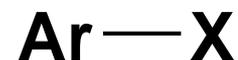


Галогенопроизводные углеводородов



алифатические



ароматические



*Это наиболее простой класс
функциональных производных углеводородов*

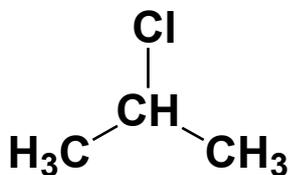
Классификация

1. От природы галогена:

Различают фтористые, хлористые, бромистые, иодистые галогенорпроизводные.

2. От природы углеводородного остатка R:

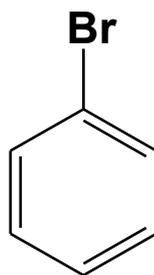
Алифатические (алкилгалогениды или галогеналканы) *R-Hal*, ароматические *Ar-Hal* и жирно-ароматические, содержащие галоген в боковой цепи.



изопропилхлорид

хлористый изопропил

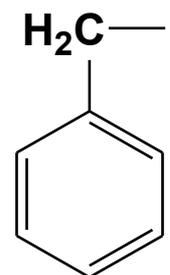
2-хлорпропан



фенилбромид

бромистый фенил

бромбензол



бензилиодид

иодистый бензил

фенилиодметан
иодметилбензол

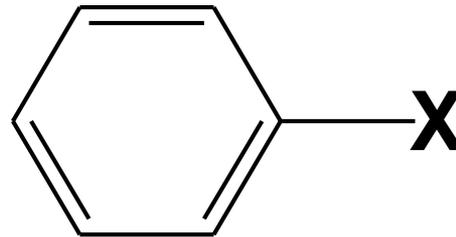
3. По характеру гибридизации атомов С, связанных с атомами галогена

I. Галогенопроизводные со связью Csp^3-X .

II. Галогенопроизводные со связью Csp^2-X



винильные



ароматические

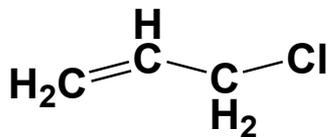
III. Галогенопроизводные со связью $Csp-X$



Номенклатура

Радикально-функциональные названия: строятся путем прибавления названия галогена в форме **прилагательного** перед названием R, или после него с окончанием **-ид**.

По **ИЮПАК** галогены перечисляются в **префиксной** части **названия** .

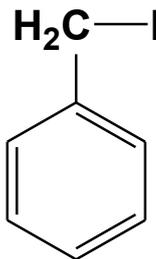


аллилхлорид

хлористый аллил

3-хлорпропен-1

первичный

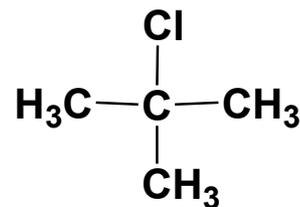


бензилиодид

иодистый бензил

фенилиодметан
иодметилбензол

первичный



трет-бутилхлорид

хлористый *трет*-бутил

2-метил-2-хлорпропан

третичный

Изомерия

- **Изомерия обусловлена изомерией углеродного скелета и положением галогена в цепи.**
- **Пространственная изомерия связана с присутствием хирального углерода**

I. Галогенопроизводные алканов и другие алкилгалогениды

В зависимости от числа атомов галогена в молекуле различают моно-, ди-, три- и т.д. галогенопроизводные углеводородов.

Если все атомы Н в молекуле углеводорода замещены на атомы галогена – **пергалогеналканы (перфтор-, перхлор, пербром- или периодалканы).**

Как было показано выше
галогенопроизводные со связью Csp^3-X
могут быть первичными, вторичными,
третичными, а также аллильными или
бензильными .

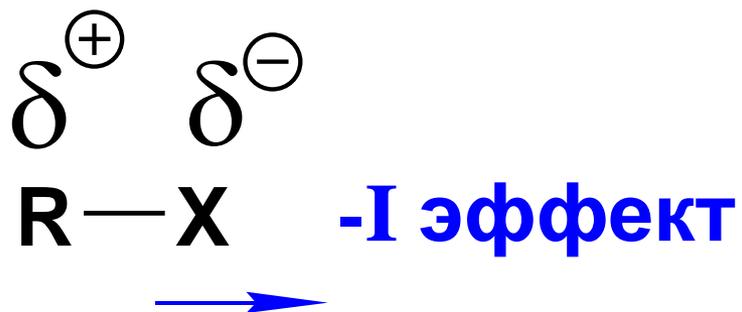
Аллильные и бензильные называются
активированными галогенопроизводными, т.к.
отличаются большей подвижностью галогена в
сравнении с насыщенными галогеналканами

Физические свойства, строение

- Физические свойства галогеналканов зависят от природы и числа атомов галогена в молекуле. Низшие (CH_3Cl) и средние галогеналканы – бесцветные газы или жидкости со своеобразным сладковатым запахом. Нерастворимы в воде и тяжелее воды ($d_{20}^4 > 1$)
- $T_{\text{кип.}}$ увеличивается с увеличением содержания галогенов в молекуле и атомной массы галогена в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ (кроме фтора).
 - Полифторалканы заметно отличаются по свойствам от других галогеналканов.

Таблица физических характеристик связей C-Hal представлена на стр. 254, учебника.

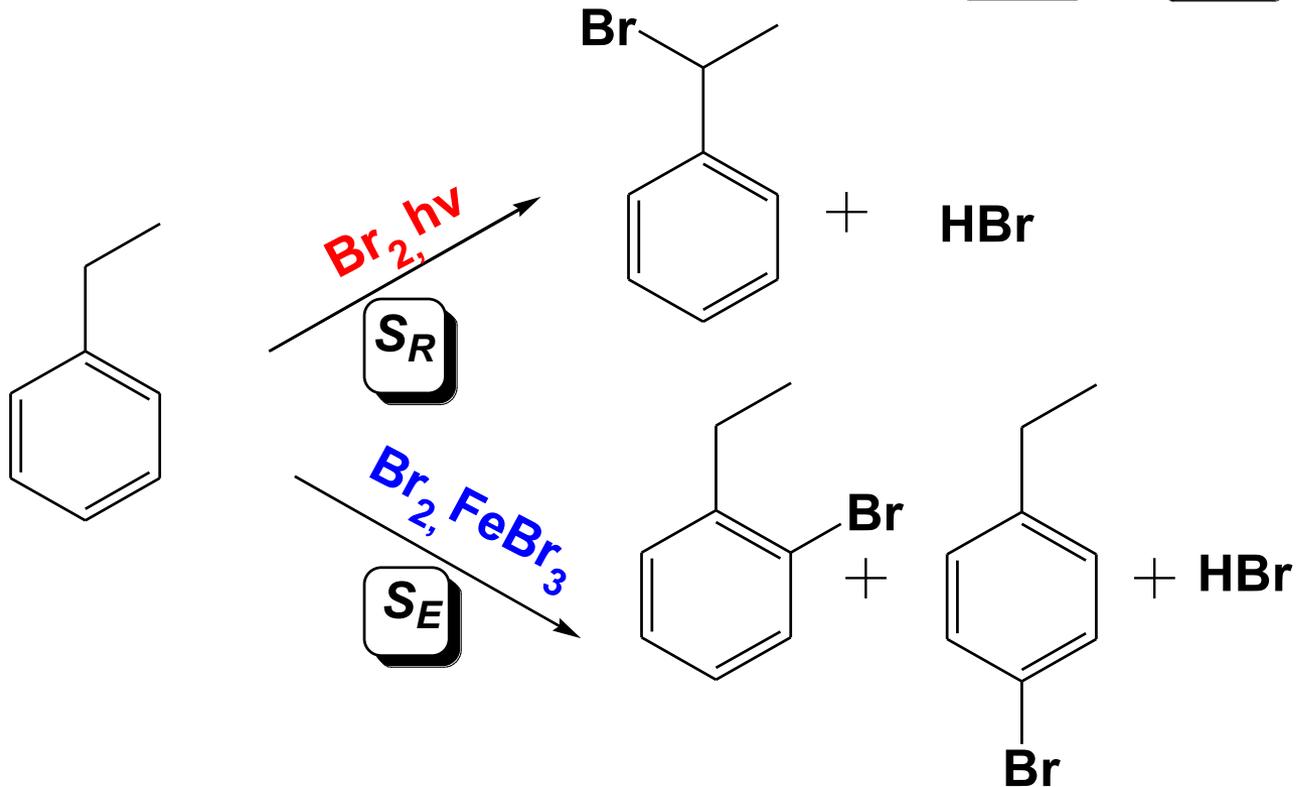
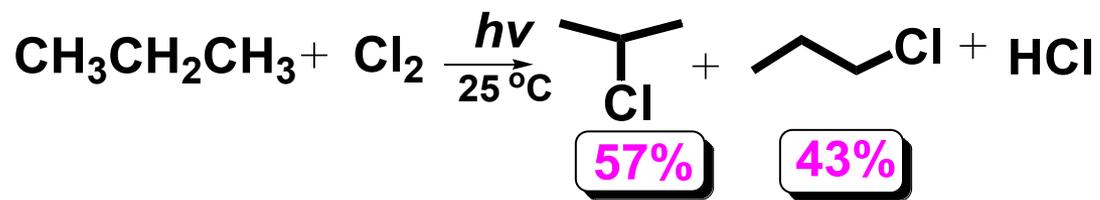
При переходе от фторалканов к иодалканам увеличивается **поляризуемость** связи C–X



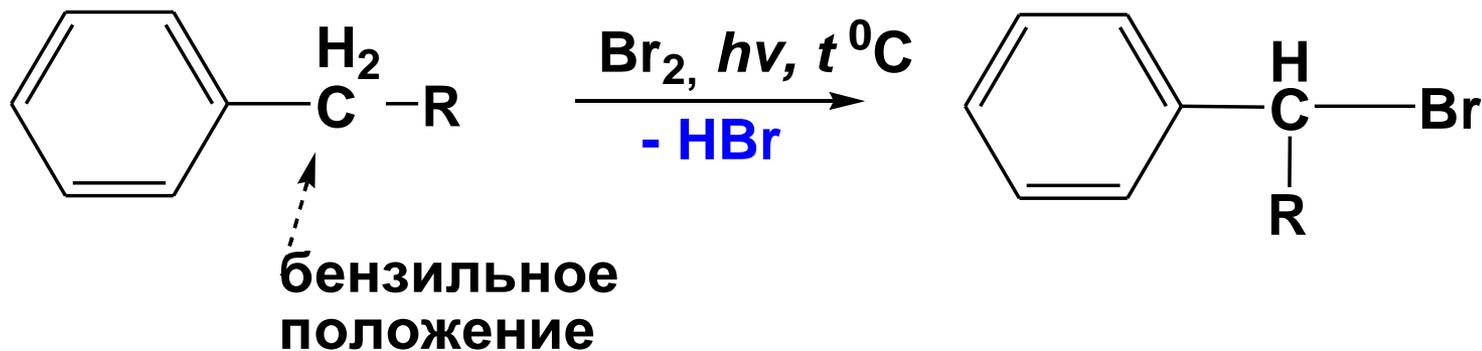
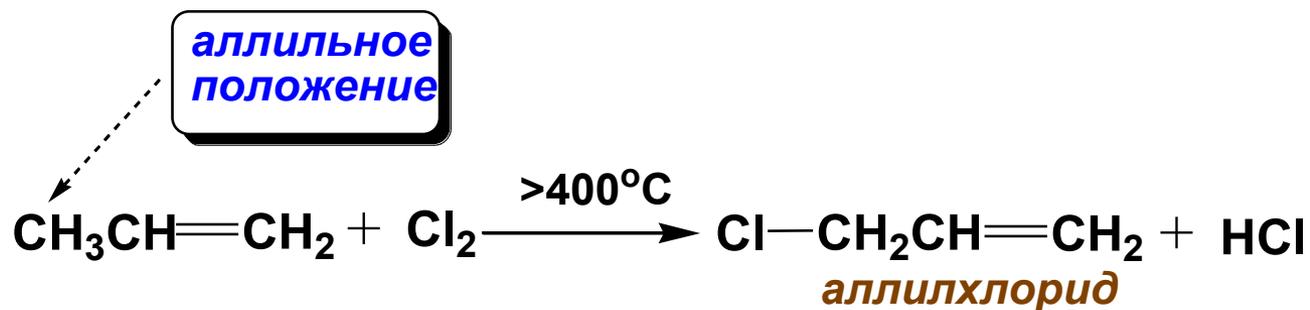
<i>C - F</i>	<i>C - Cl</i>	<i>C - Br</i>	<i>C - I</i>	<i>Связь</i>
<i>443</i>	<i>328</i>	<i>277</i>	<i>240</i>	Энергия, кДж/моль

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

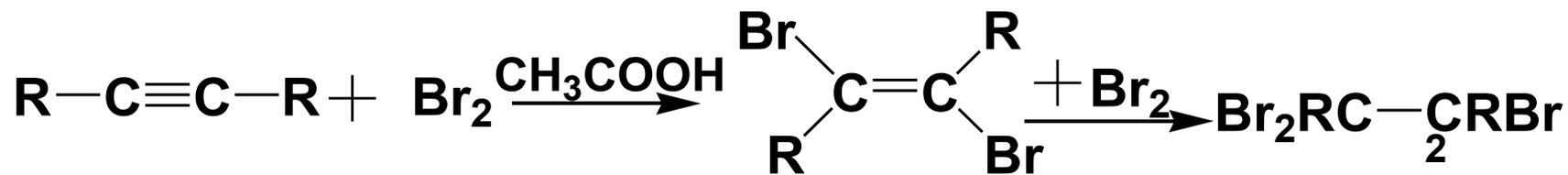
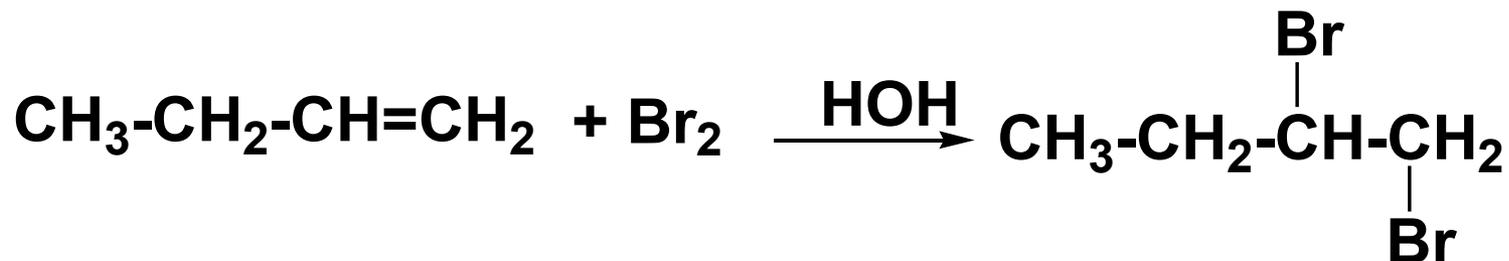
1. Прямое галогенирование углеводородов



2. Аллильное галогенирование алкенов и бензильное галогенирование гомологов бензола

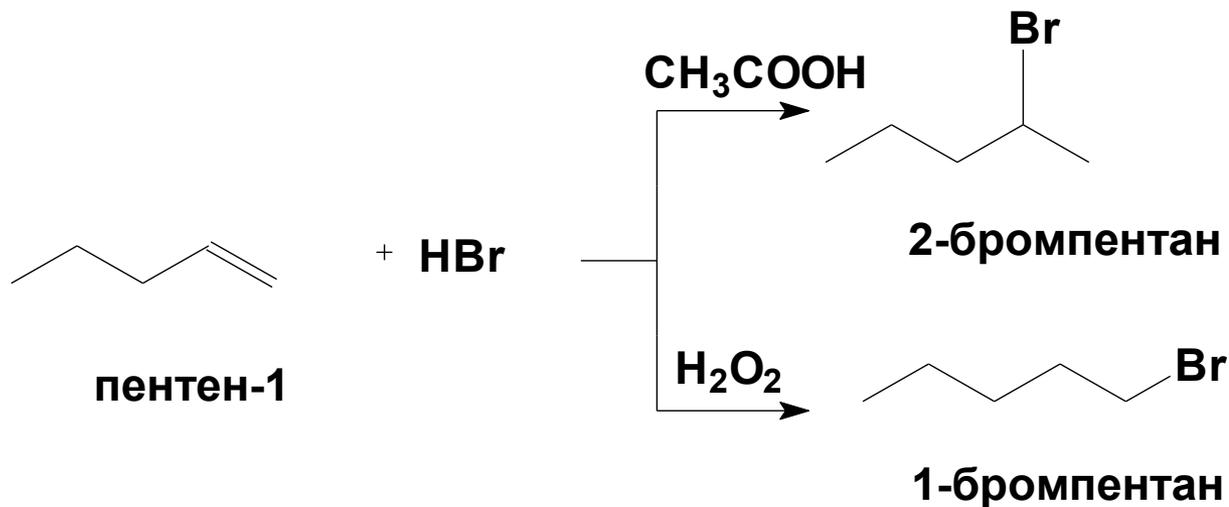


3. Присоединение галогенов к алкенам, алкинам, алкадиенам (см. хим. свойства соответствующих углеводородов)



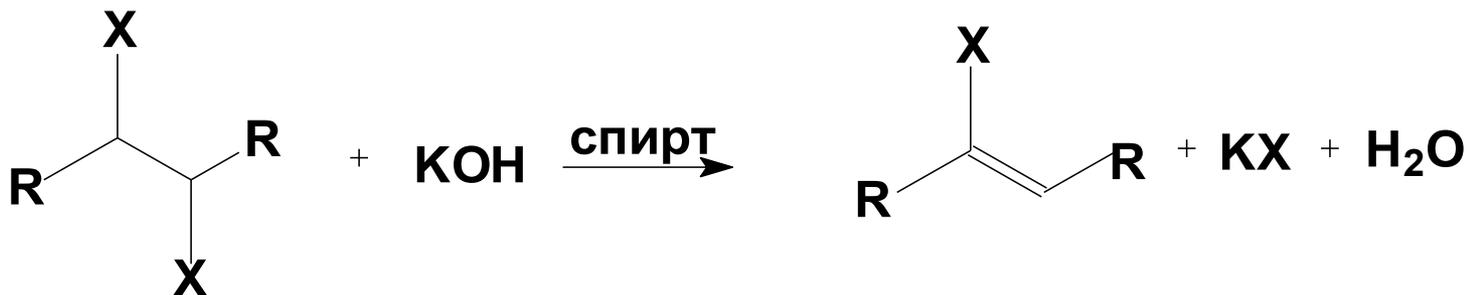
транс-дибромалкен

4. Гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов



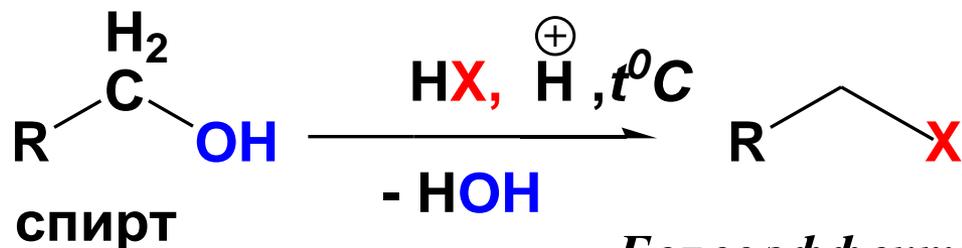
*Против правила
Марковникова*

5. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов. Способ получения **винилгалогенидов**

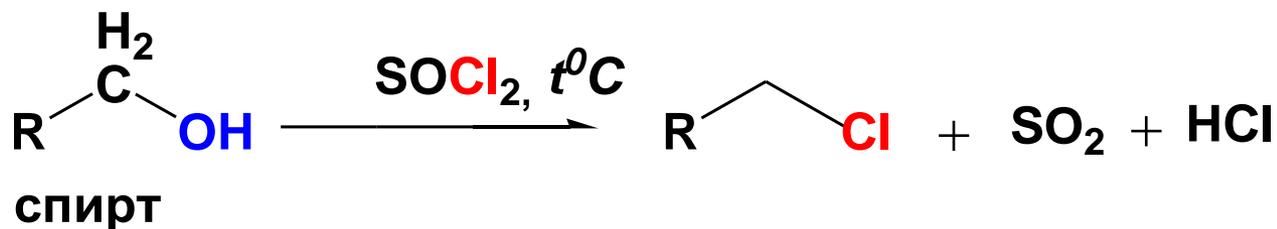


6. Реакции замещения:

- а) замещение гидроксильной (ОН) группы спиртов на галоген

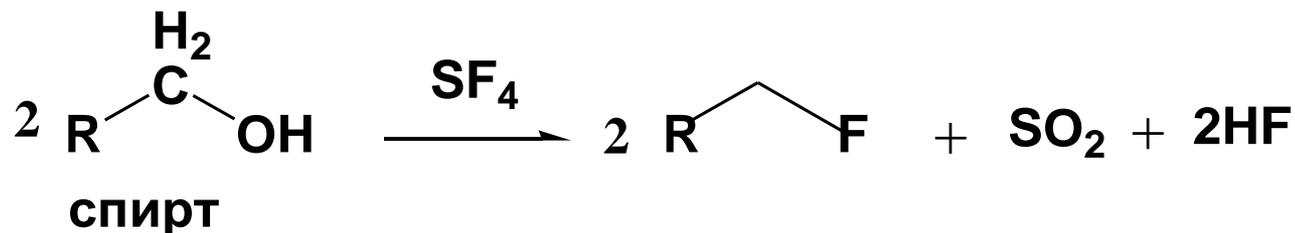


Более эффективны – PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 ,
 SOCl_2 , PBr_5 , PBr_3 , $\text{P}+\text{X}_2$, PI_3

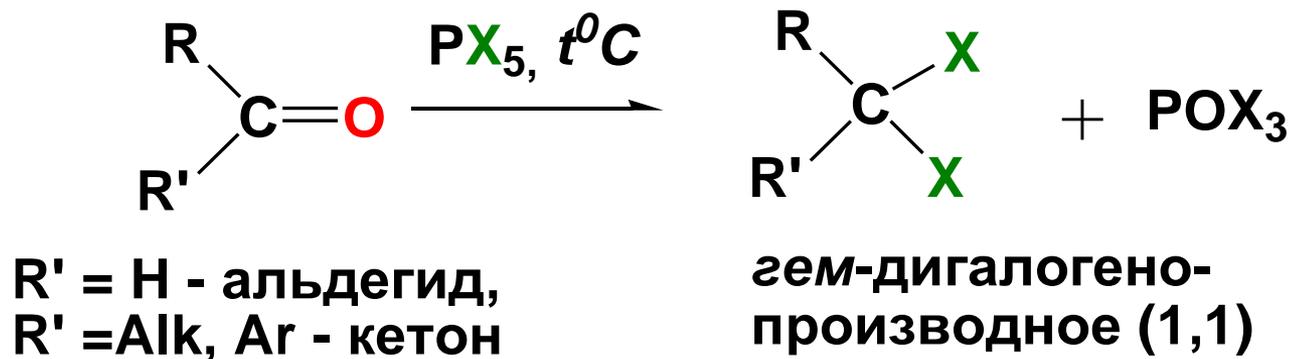


Реакционная способность спиртов уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный.

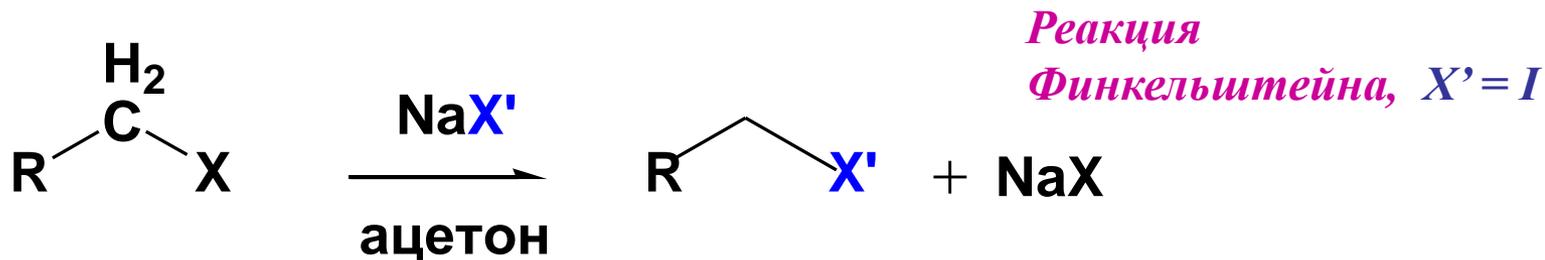
- Реагентом фторирования является SF_4 , $\text{SF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.



- б) замещение атома кислорода карбонильной группы ($>C=O$) на 2 атома галогена *Реагенты - PCl_5 , PBr_5 , SF_4 при нагревании*



- в) замещение галогена на другой галоген

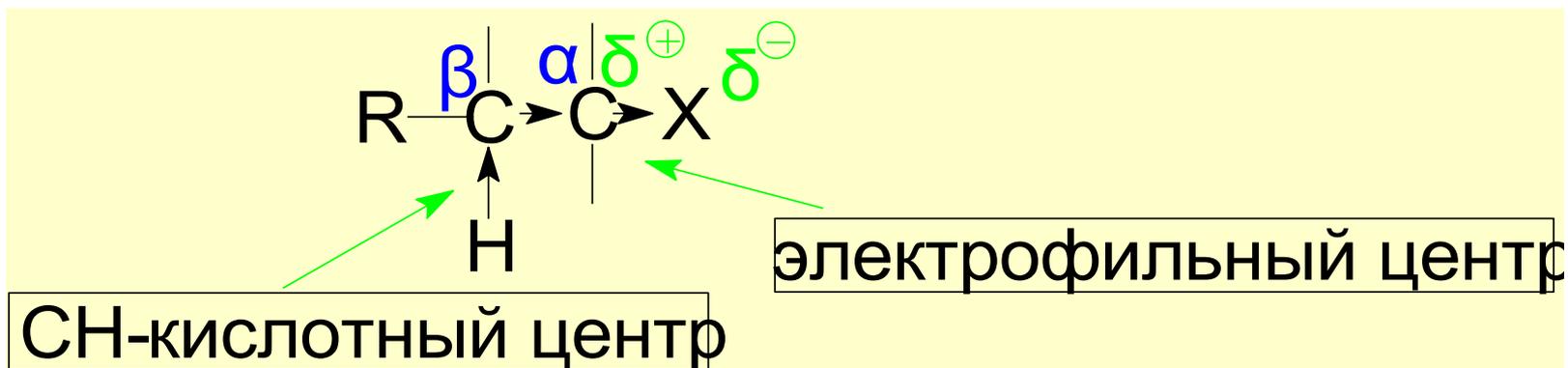


7. Галогенметилирование аренов.

Реакция - хлорметилирования

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галогенопроизводные (алкилгалогениды) обладают высокой реакционной способностью вследствие полярности связи C–X



1. Электрофильный центр (α -атом углерода) возникает вследствие поляризации связи C-Hal и может подвергаться атаке нуклеофилом. В результате происходит замещение галогена на нуклеофил, т. е. осуществляется реакция нуклеофильного замещения.
2. Если в реакционной среде имеется сильное основание, то реакция идет по SN-кислотному центру. Результатом такой реакции является элиминирование (отщепление) атомов водорода и галогена от соседних атомов углерода.
3. Галогенопроизводные могут реагировать с металлами, в результате чего получают металлоорганические соединения RMX или RM
4. Галогенопроизводные могут **восстанавливаться** водородом на обычных катализаторах гидрирования или при нагревании с иодоводородом

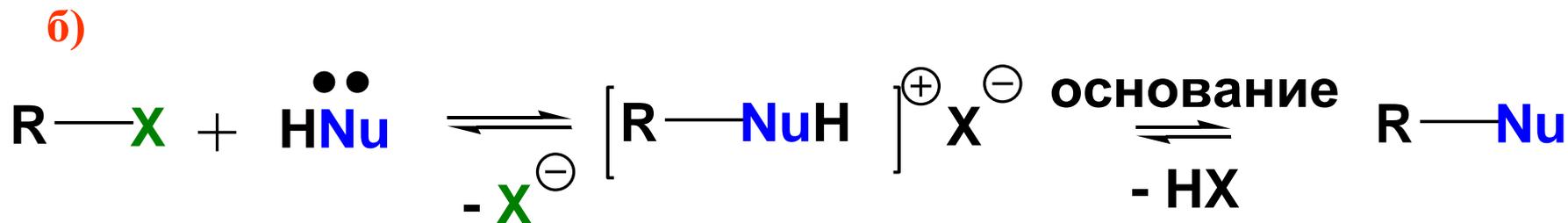
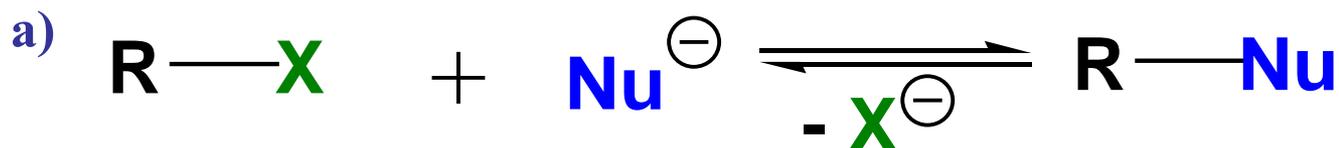
1. Реакции нуклеофилов – наиболее распространенные превращения галогеналканов.

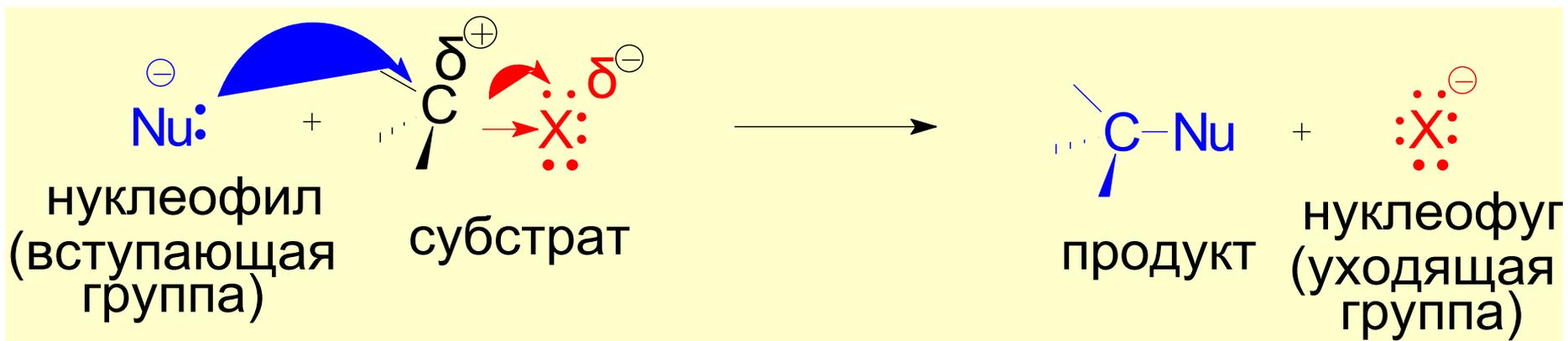
S_N -реакции

В общем виде уравнения реакций галогенопроизводного

а) с нуклеофилом-анионом (Nu^-) и

б) нейтральной молекулой, содержащей атом с неподеленной парой электронов (HNu), следует представить так:

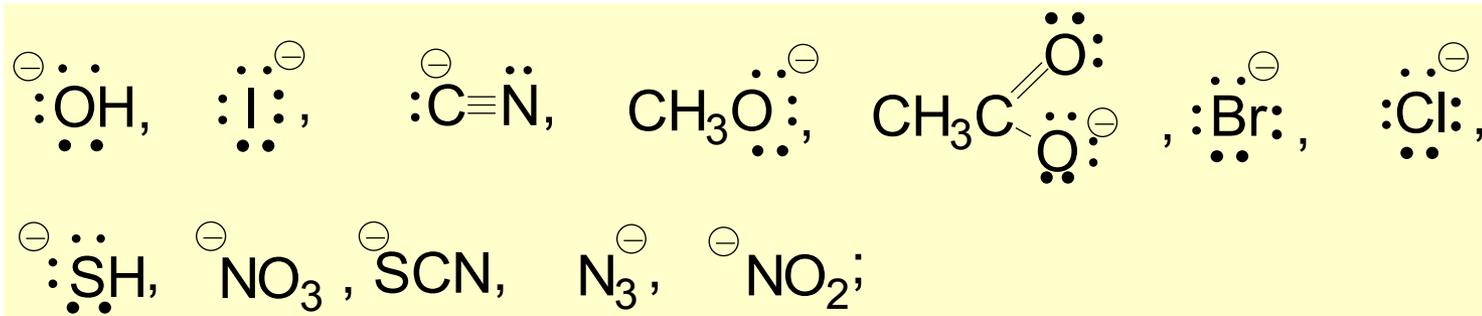




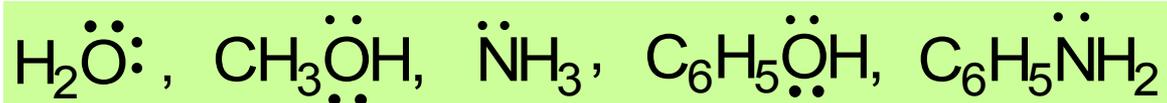
Эти уравнения – суть реакции нуклеофильного замещения

- Согласно схеме нуклеофил Nu: со своей электронной парой замещает в субстрате группу X, уходящую со своей электронной парой в виде аниона
- Нуклеофильные реагенты - это частицы (атомы или молекулы) - доноры электронной пары при образовании новой связи
- Нуклеофилы подразделяют по признаку наличия или отсутствия отрицательного заряда

Нуклеофилы – отрицательно заряженные ионы:

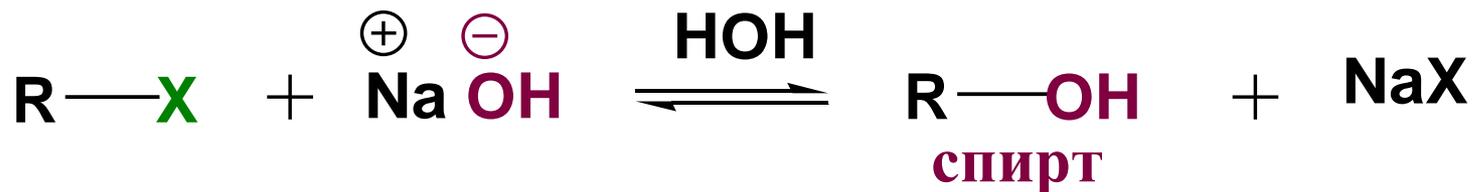


Нуклеофилы – нейтральные молекулы:

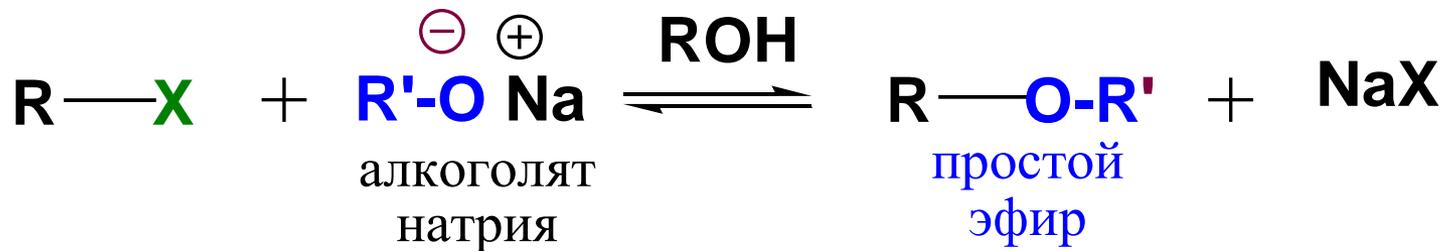


Примеры реакций S_N

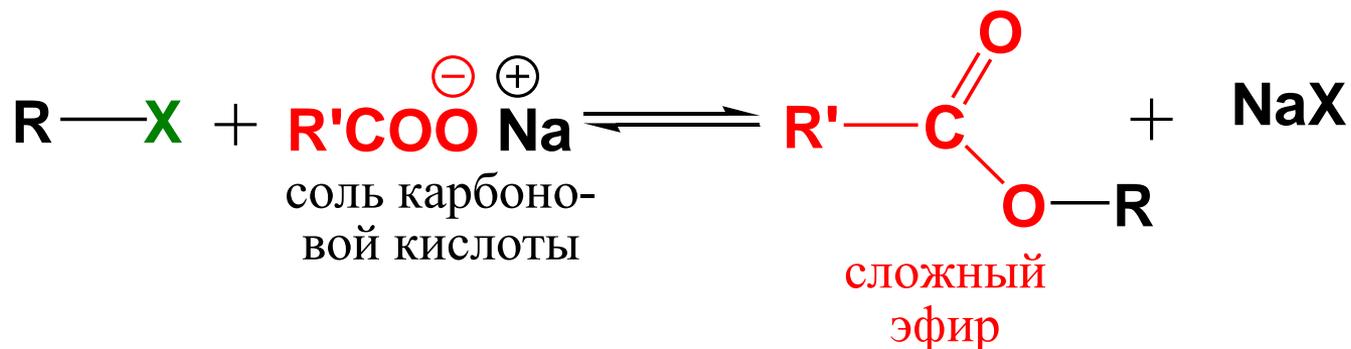
1) Гидролиз галогенопроизводных – получение спиртов



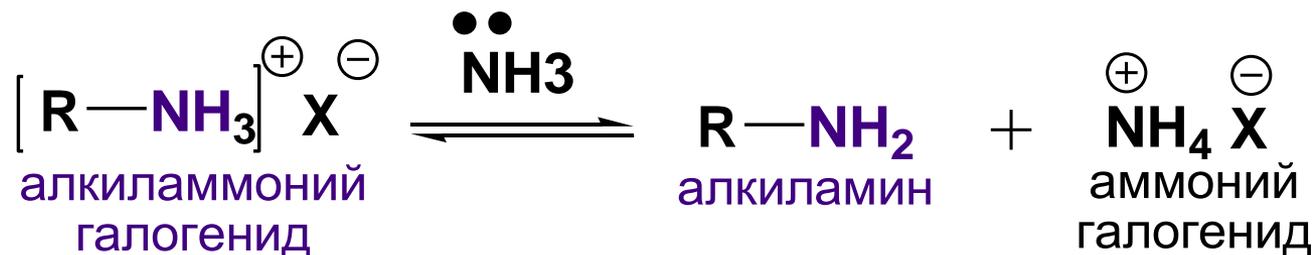
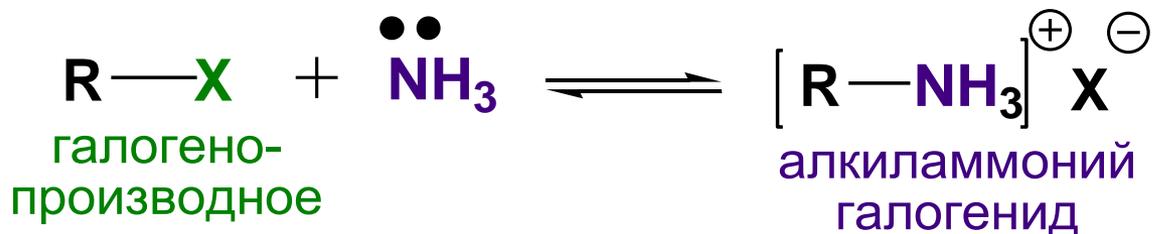
2) Получение простых эфиров



3) Получение сложных эфиров

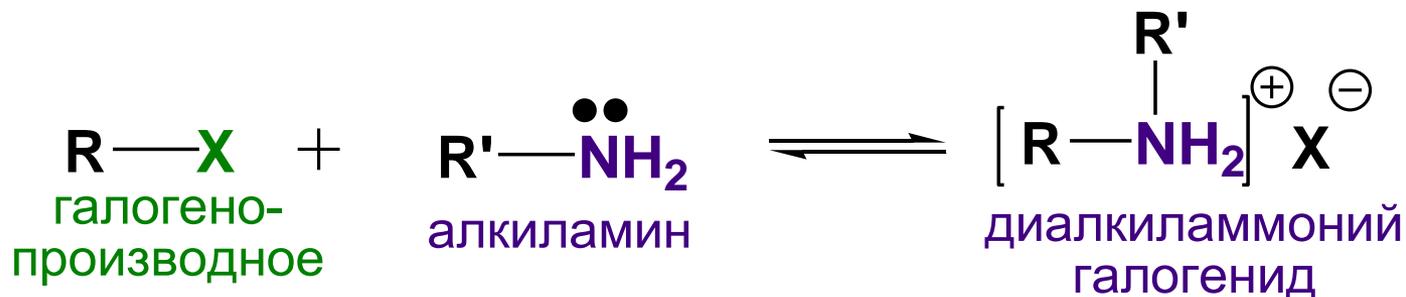


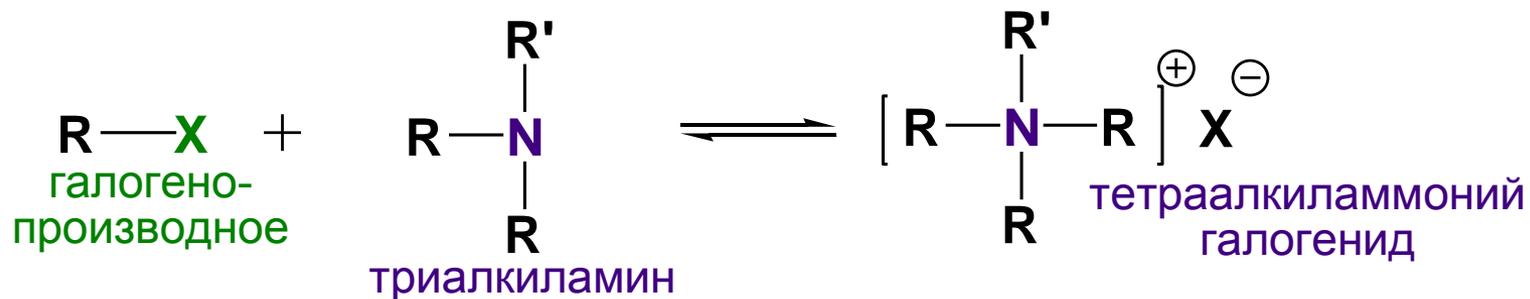
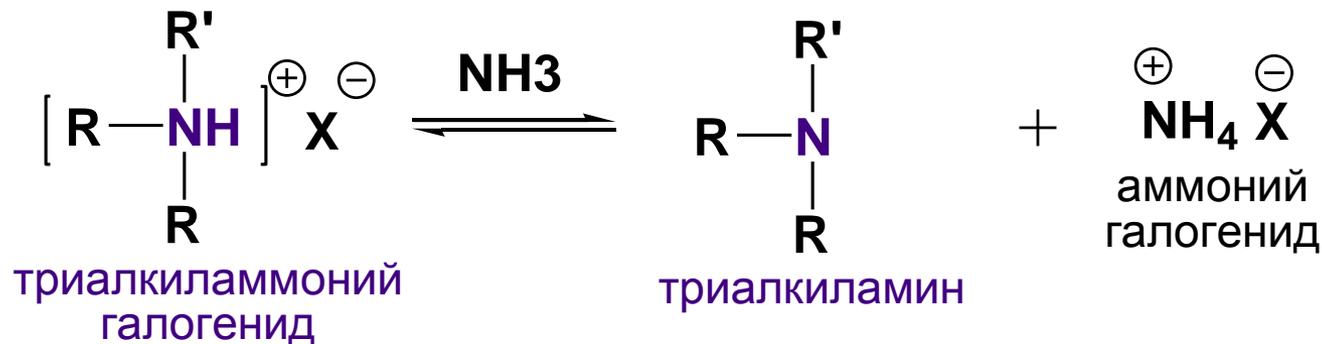
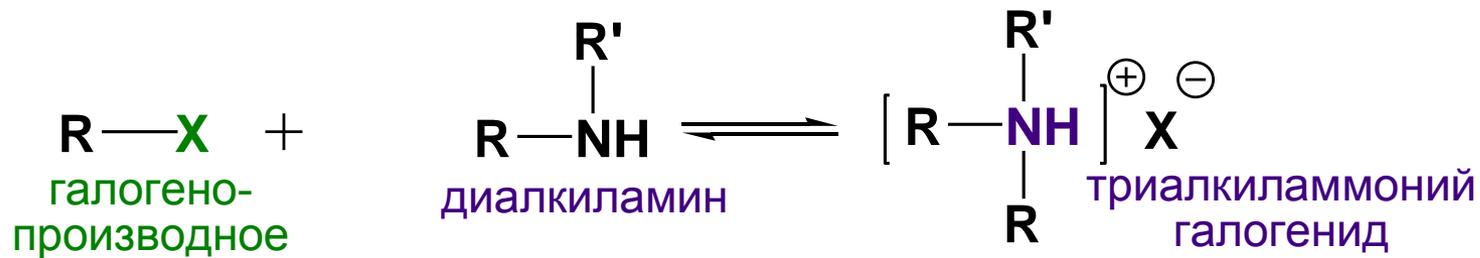
4) Получение аминов – реакция алкилирования аммиака и аминов (реакция Гофмана)



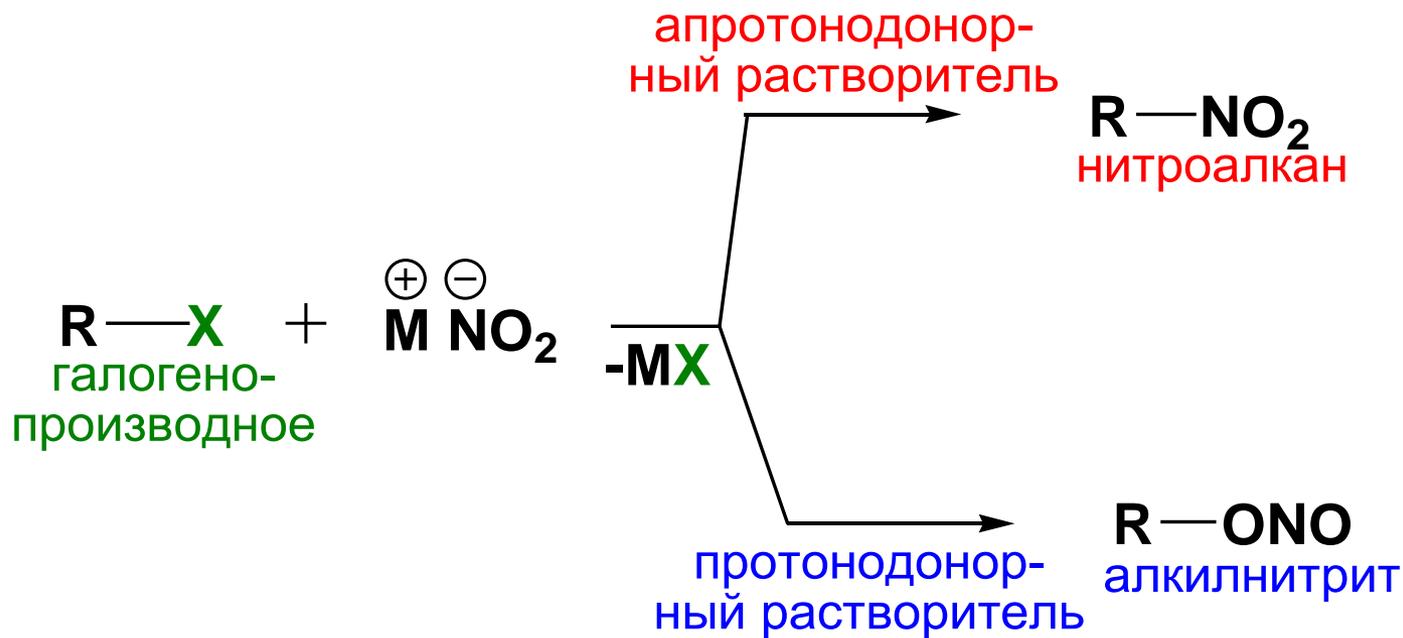
NH₃ - основание, которое разрушает аммонийную соль для получения свободного алкиламина. Могут быть использованы и другие основания – NaOH, KOH и др.

Реакция может быть продолжена

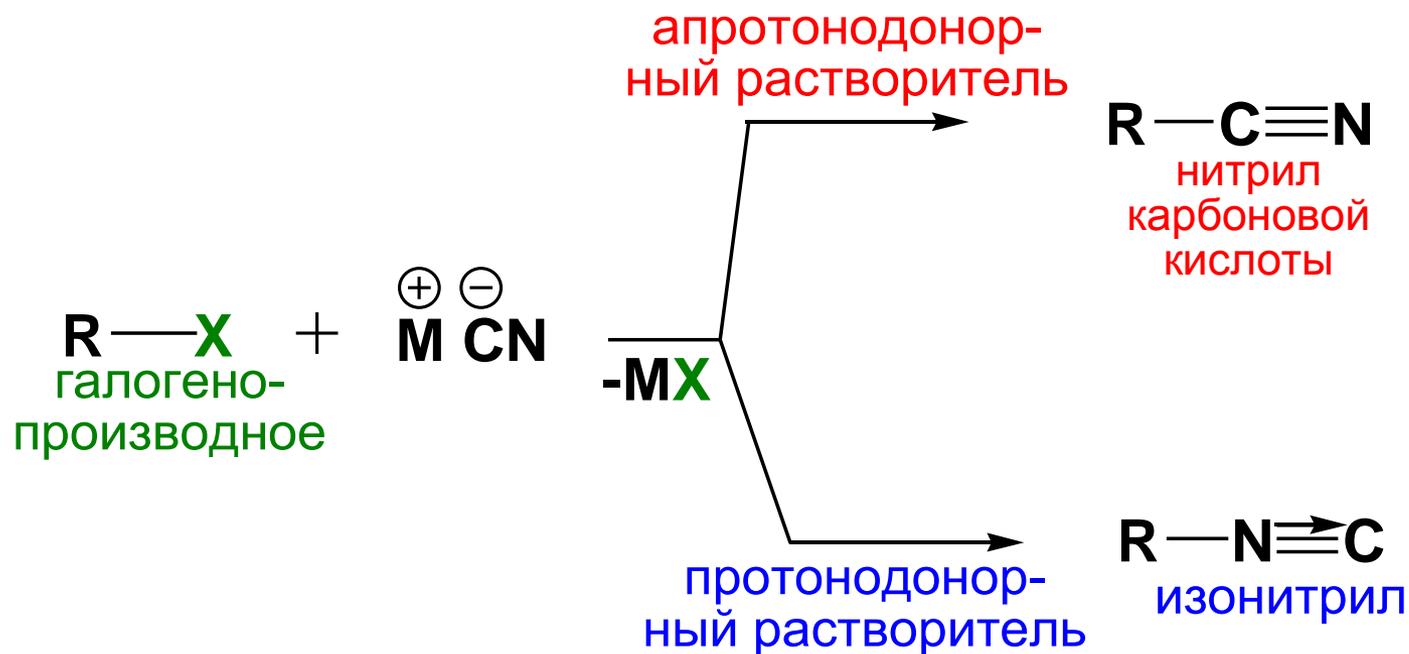




5) Получение нитросоединений (R-NO₂) и алкилнитритов (R-ONO)



6) Получение нитрилов и изонитрилов



7) Синтез алкинов



8) Получение других алкилгалогенидов

*Реакция
Финкельштейна*



Скорость S_N -реакций сильно зависит от ряда факторов – строения и концентрации алкилгалогенида (субстрата), полярности растворителя, концентрации и природы нуклеофила, температуры и др.

Реакции нуклеофильного замещения идут по одной из следующих схем:

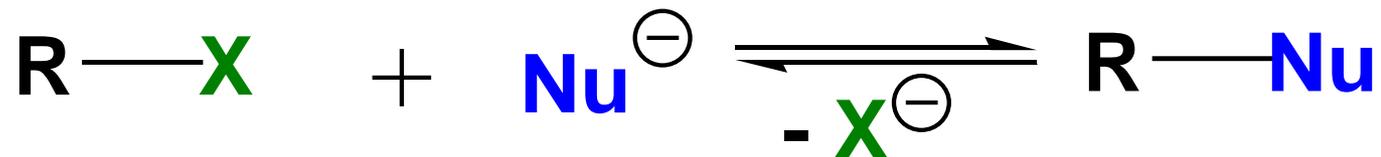
- мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1).**
- бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2);**

Реакции S_N , скорость которых зависит только от концентрации галогенопроизводного (субстрата) и не зависит от концентрации нуклеофильного описываются уравнением реакции 1-ого порядка (мономолекулярные или S_N1 –реакции

Реакции, скорость которых зависит как от концентрации галогенопроизводного (субстрата), так и от концентрации нуклеофильного реагента, описываются уравнением реакции 2-ого порядка (бимолекулярные реакции или S_N2 – реакции).

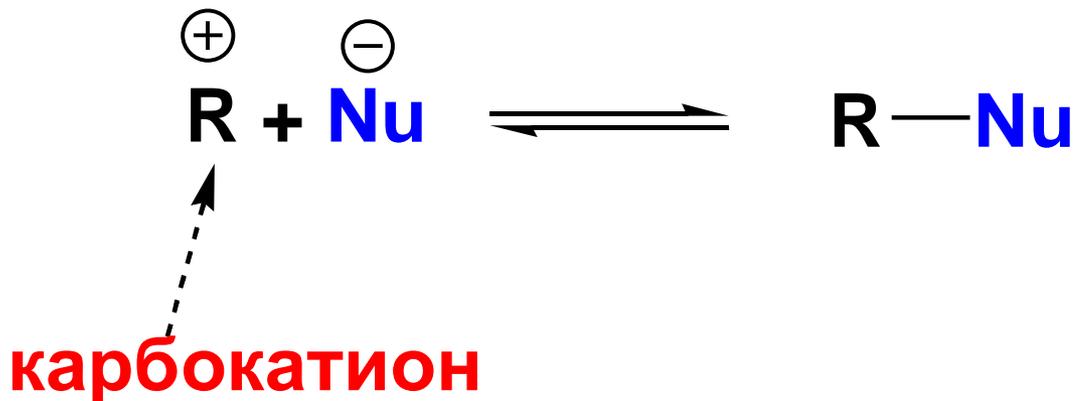
S_N1 –реакции

Уравнение реакции в общем виде



Эти реакции протекают в ДВЕ стадии. 1-ая стадия – ионизация связи С–Х. Эта стадия является лимитирующей

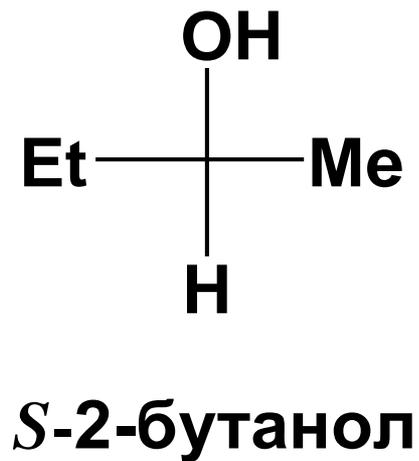
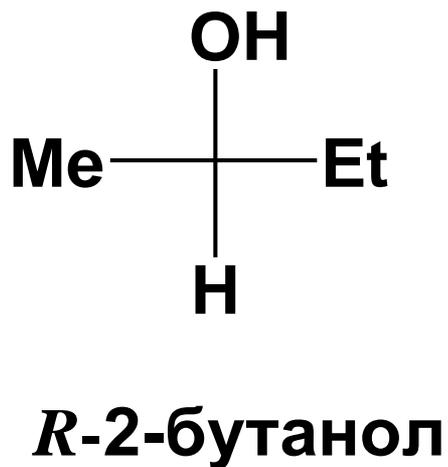
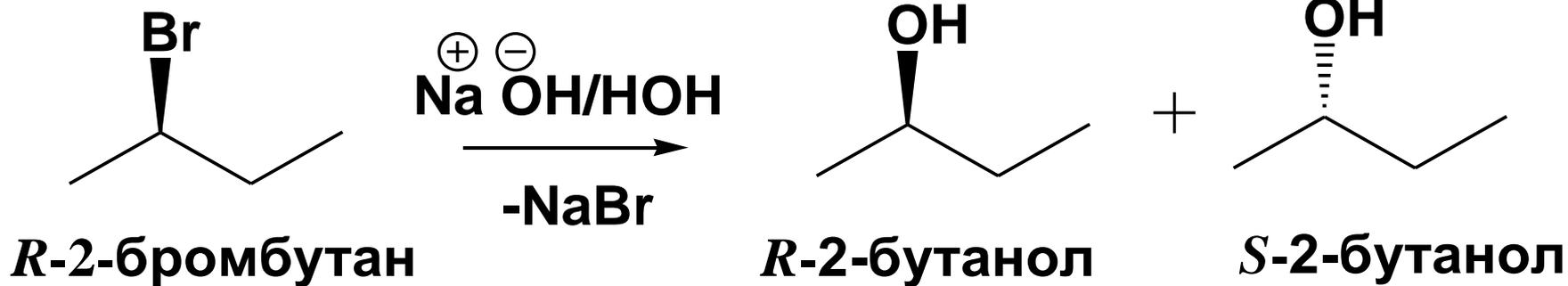
2-стадия (протекает быстро) – взаимодействие карбокатиона с нуклеофильным реагентом



Т.к. суммарная скорость реакции определяется скоростью самой медленной стадии, то для S_N1 реакции она пропорциональна только концентрации субстрата

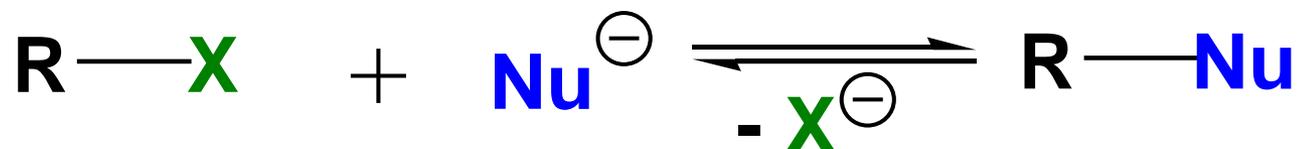
$$V_{S_N1} = k_1[\text{R-X}] - \text{мономолекулярная реакция}$$

- Стереохимический результат реакции S_N1 – **образование рацемической смеси из оптически активного субстрата (оптическая активность в итоге реакции исчезает)**, т.к. на 1^{st} стадии образуется плоский карбокатион. Атом С в sp^2 гибридном состоянии. Его атака нуклеофилом осуществляется равновероятно с обеих сторон плоскости, в которой находится катионный атом углерода и его σ -связи, что ведет к образованию равных количеств обоих энантиомеров



S_N2 –реакции

Уравнение реакции в общем виде

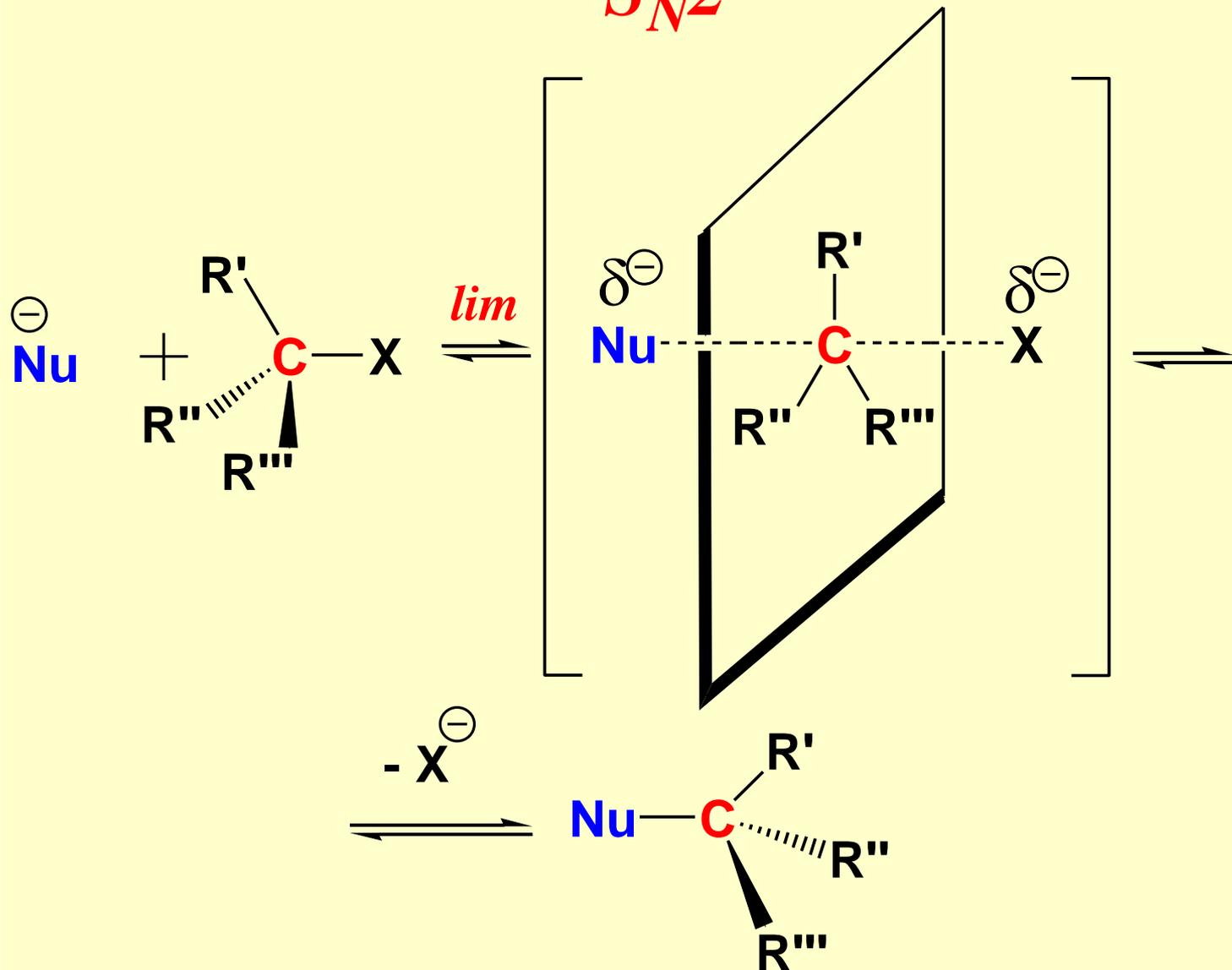


Механизм этой реакции и, в частности, лимитирующая стадия такой реакции представляют собой синхронное образование новой связи C–Nu и разрыв связи C–X.

Это такое переходное состояние, в котором **старая связь ещё не полностью разорвалась, а новая связь ещё не успела полностью сформироваться.**

Энергетически такое переходное состояние наиболее вероятно образуется, если атака нуклеофила будет происходить на атом С со стороны противоположной направлению связи C–X (**«атака с тыла»**).

S_N2



Из механизма реакции следует, что в лимитирующей стадии реакции принимает участие как субстрат, так и реагент. Поэтому выражение для скорости S_N2 реакции имеет вид

$$V_{SN2} = k_2[R-X][Nu] - \text{бимолекулярная реакция}$$

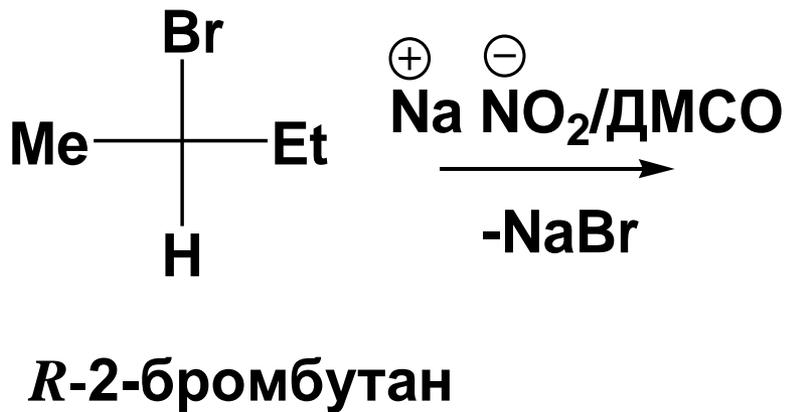
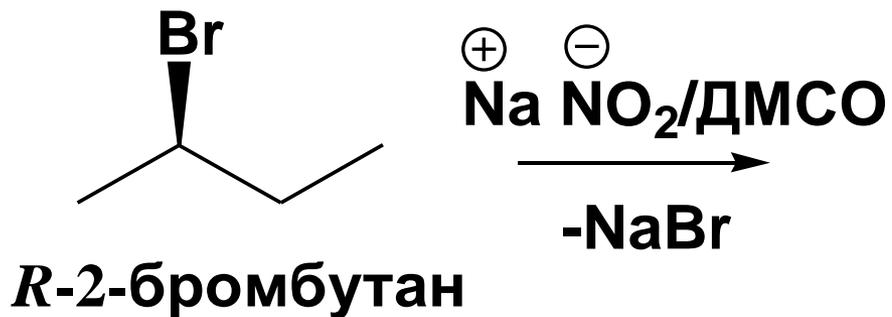
Из механизма реакции видно, что если в реакции S_N2 принимает участие оптически активный субстрат, то в результате S_N2 реакции оптическая активность должна сохраняться, т.к. происходит целенаправленная атака реагентом «с тыла», что приводит к образованию только одного энантиомера.

Очевидно, что в таком случае может изменяться знак оптического вращения (с «-» на «+» и наоборот). Происходит обращение конфигурации и меняется знак вращения поляризованного света.

Такое изменение знака оптической активности впервые наблюдал П.Вальден (1896) –

вальденовское обращение.

Например



Итак, стереохимический результат реакций –

- S_N1 реакции – рацемизация (исчезновение оптической активности за счет образования эквимольных количеств обоих энантиомеров)
- S_N2 реакция – обращение конфигурации;

Факторы, влияющие на ход
нуклеофильного замещения

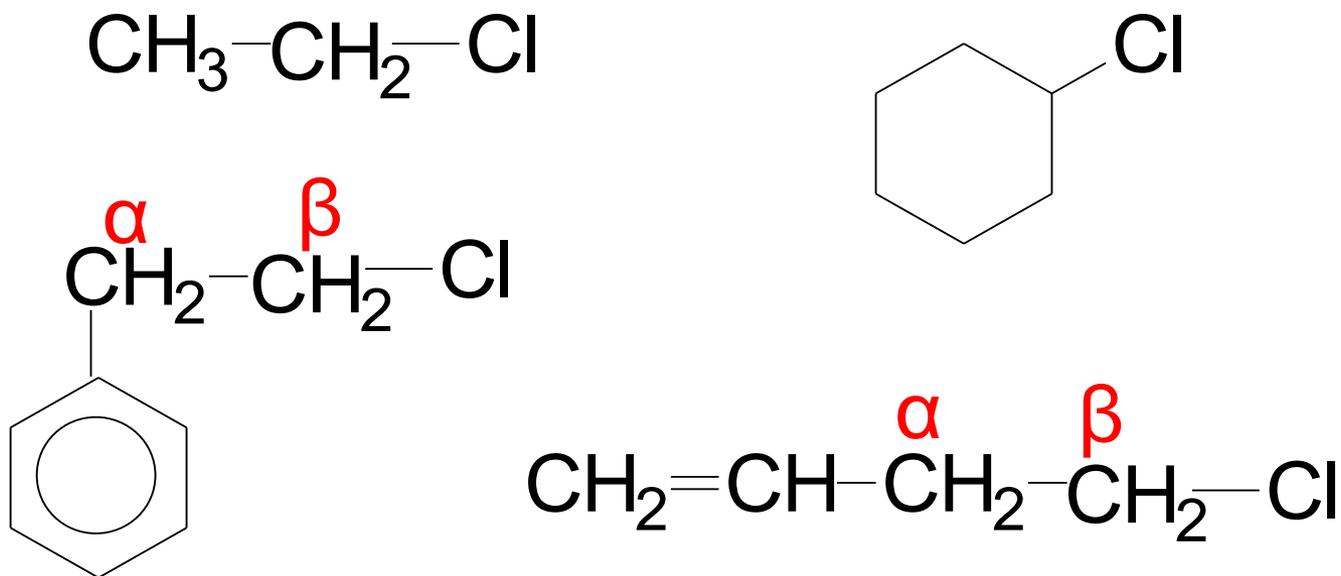
- 1. Строение субстрата.**
- 2. Природа растворителя**
- 3. Нуклеофильность реагента**
- 4. Природа уходящей группы.**

Строение субстрата.

- Природа углеводородного радикала, связанного с галогеном, играет важную роль.
- С точки зрения реакционной способности все галогенопроизводные можно разделить на 3 типа:
 - а) Соединения с нормальной реакционной способностью (нормальной подвижностью галогена в S_N реакциях);
 - б) Соединения с повышенной реакционной способностью (повышенной подвижностью галогена в S_N реакциях).
 - в) Соединения с пониженной реакционной способностью (пониженной подвижностью галогена в S_N реакциях);

Соединения с нормальной реакционной способностью

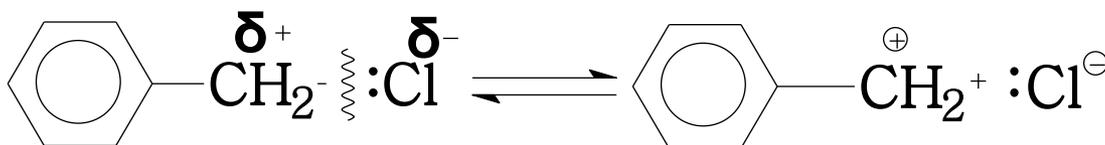
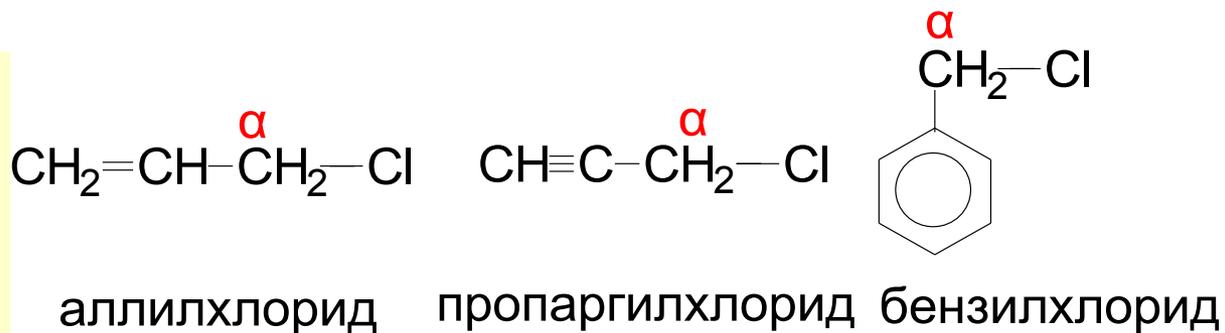
– галогенопроизводные алканов, циклоалканов, а также непредельных и ароматических углеводородов с галогеном, удаленным от π-системы более чем на одну связь, т.е. расположенного у β-углерода и дальше:



Соединения с повышенной реакционной способностью

– галогенопроизводные углеводородов с галогеном, связанным с α -углеродным атомом при двойной связи, т. е. в которых имеется связь Csp^2-CH_2-Hal :

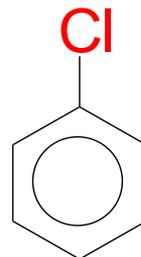
Для этих соединений S_N реакции протекают быстрее и легче. Причина – пониженная энергия диссоциации связи **C-Hal** по сравнению с соединениями других двух групп из-за стабильности карбокатионов, образующихся после разрыва связи **C-Hal**



Соединения с пониженной реакционной способностью

– галогенопроизводные аренов и ароматических углеводородов с галогеном, непосредственно связанным с одним из атомов углерода двойной связи, т. е. в которых имеется связь Csp^2-Hal :

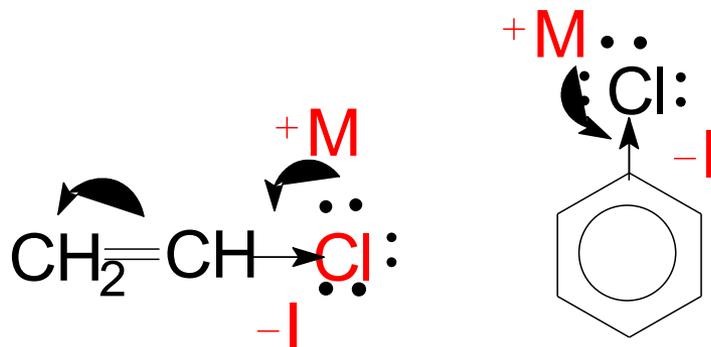
Галогенопроизводные этого типа очень инертны в S_N реакциях, атом галогена замещается с трудом в жестких условиях.



хлорбензол

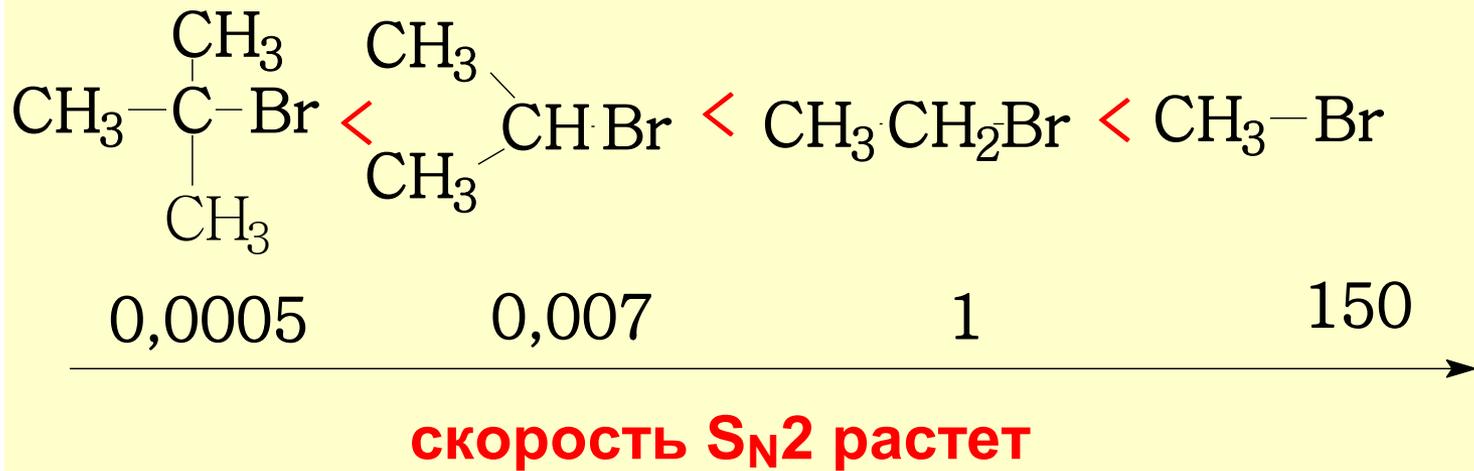


винилхлорид



Вследствие $+M$ эффекта связь **C-Hal** в этих соединениях становится короче, прочнее и менее полярной. (Таблица сравнительных характеристик связи C-Hal представлена на стр.261, учебник).

- В случае S_N2 реакции определяющим является **стерический фактор**: большие по объему R при атоме С уменьшают реакционную способность субстрата, так как затрудняют подход заместителя с тыла и создают препятствия для пентакоординационного переходного состояния. Поэтому тенденция к S_N2 реакциям и их скорость увеличиваются в ряду:



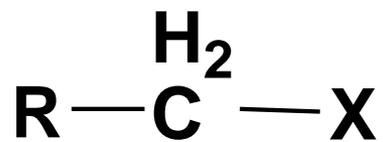
- **S_N1** Реакции могут протекать для тех субстратов, у которых связь **C-Hal** легко диссоциирует с образованием **стабильного карбокатиона**. Поэтому тенденция к S_N1 реакциям и их скорость увеличиваются в ряду:



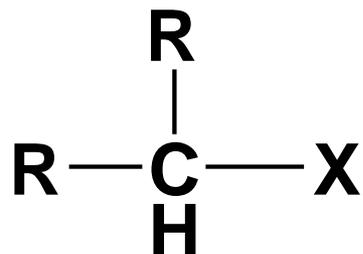
Таким образом, **третичные** субстраты обычно вступают в **S_N1** , а **первичные** – **S_N2** - реакции.

Субстраты вторичные, а также бензильного и аллильного типа могут реагировать по S_N1 или S_N2 –механизмам в зависимости от природы растворителя.

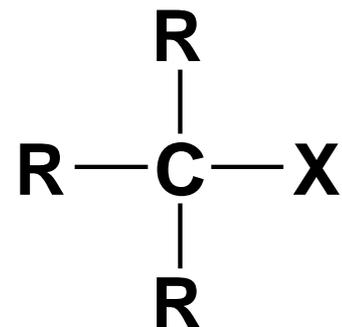
• *Итак*



первичные



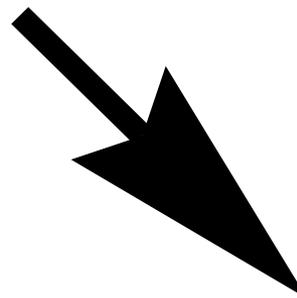
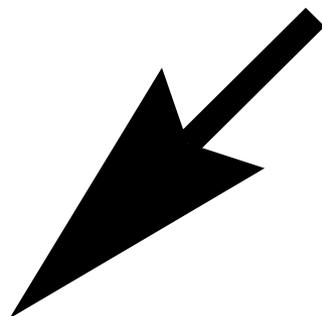
вторичные



третичные



S_N2



S_N1

Влияние природы растворителя

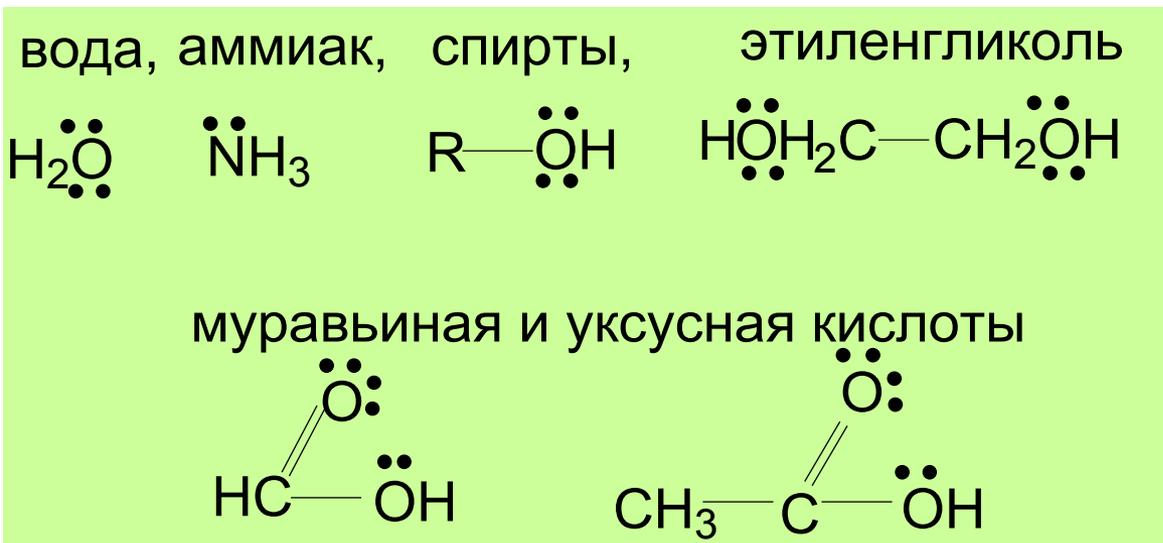
Роль полярного растворителя:

- **1) принимает участие в ионизации молекул исходных веществ;**
- **2) стабилизирует образующиеся ионы за счёт их сольватации;**
- **3) стабилизирует переходное состояние.**

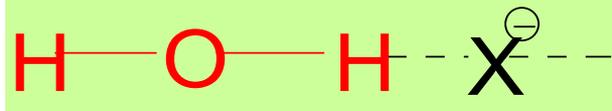
• Лучшими растворителями для S_N1 реакции являются **протонные** растворители, содержащие атомы с неподеленными парами электронов и полярные связи **гетероатом-Н**

Протонные полярные растворители

К **протонным** относятся легко ионизируемые растворители, содержащие подвижные атомы водорода, такие, как:



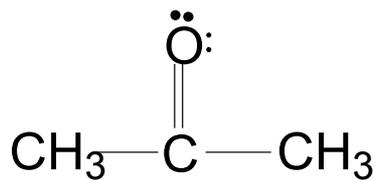
Эти растворители за счёт неподелённых электронных пар хорошо сольватируют катионы, а за счёт образования водородных связей также сольватируют и анионы :



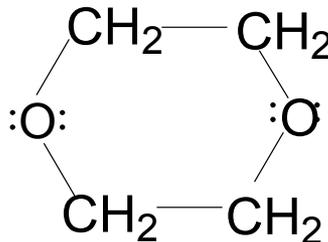
Они способствуют протеканию реакций по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, где образуются катионы и анионы.

Для S_N2 реакций наиболее подходящими растворителями являются **апротонные растворители**, способные сольватировать переходное состояние.

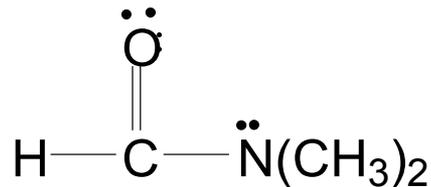
Апротонные полярные растворители



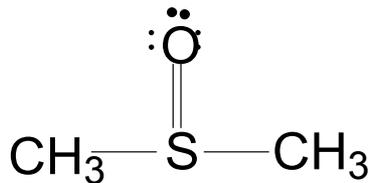
ацетон



диоксан



диметилформамид
(ДМФА)

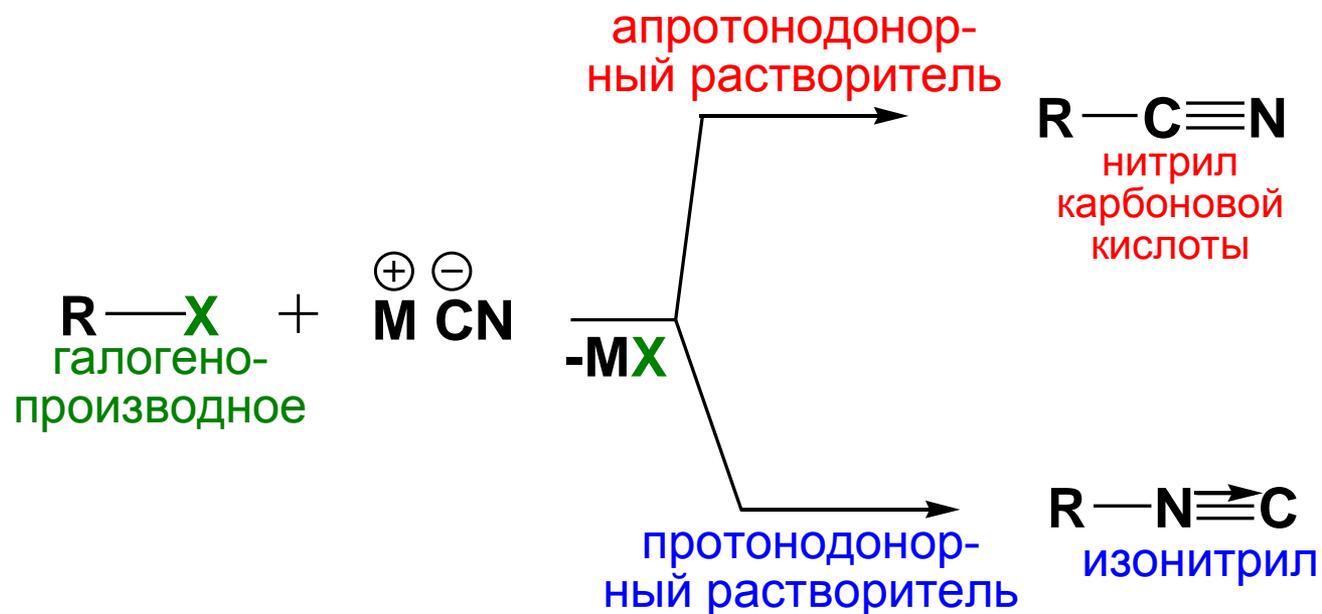


диметилсульфоксид
(ДМСО)



диэтиловый эфир

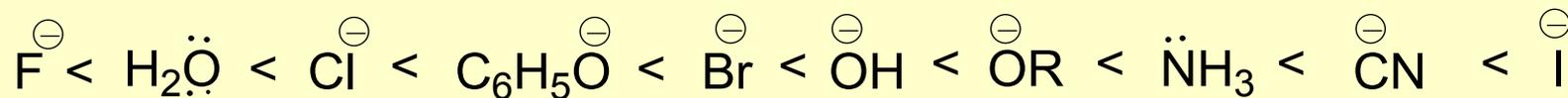
- Таким образом, характер растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакций и её механизм. Это позволяет, подбирая растворитель, направлять реакцию по нужному механизму и **целенаправленно** получать **необходимые соединения**.



Влияние нуклеофильности реагента.

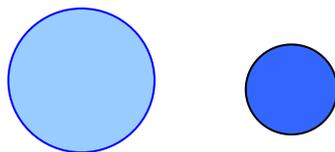
- Нуклеофильность – способность реагента взаимодействовать с электрофильным атомом С за счет своей электронной пары.
- *Нуклеофильность – главная характеристика реагента в S_N2 реакциях.*

Реагенты по возрастанию их нуклеофильности в S_N2 -реакциях в протонных растворителях можно расположить таким образом:

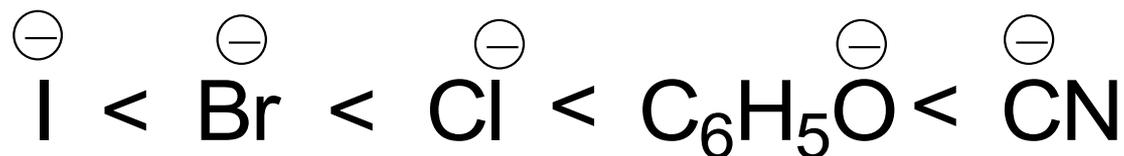


Нуклеофильность возрастает с увеличением поляризуемости

Апротонный растворитель не способен сольватировать анионы за счёт образования водородных связей с ними. Поэтому, в этом случае, анионы малого размера, без сольватных оболочек, имеющие большой «-» заряд, являются более сильными нуклеофилами.



Порядок нуклеофильности в апротонном растворителе диметилформамиде (ДМФА) становится следующим:



- Таблица сравнения *S_N1*- и *S_N2*-реакций представлена на стр. 268, Учебника

Влияние природы уходящей группы (нуклеофуга)

Реакционная способность галогеналкилов
в S_N реакциях уменьшается в ряду



- **Хорошие нуклеофуги – анионы кислородсодержащих кислот – серной, азотной, хлорной, органических сульфокислот.**
- **Плохой нуклеофуг – гидроксильная группа (ОН-группа) спиртов. Поэтому реакцию замещения этой группы проводят в кислой среде, когда она превращается в НОН за счет протонирования**

• Амбидентность нуклеофильных реагентов

- Амбидентные нуклеофилы обладают двумя реакционными центрами и поэтому обладают двойкой реакционной способностью.

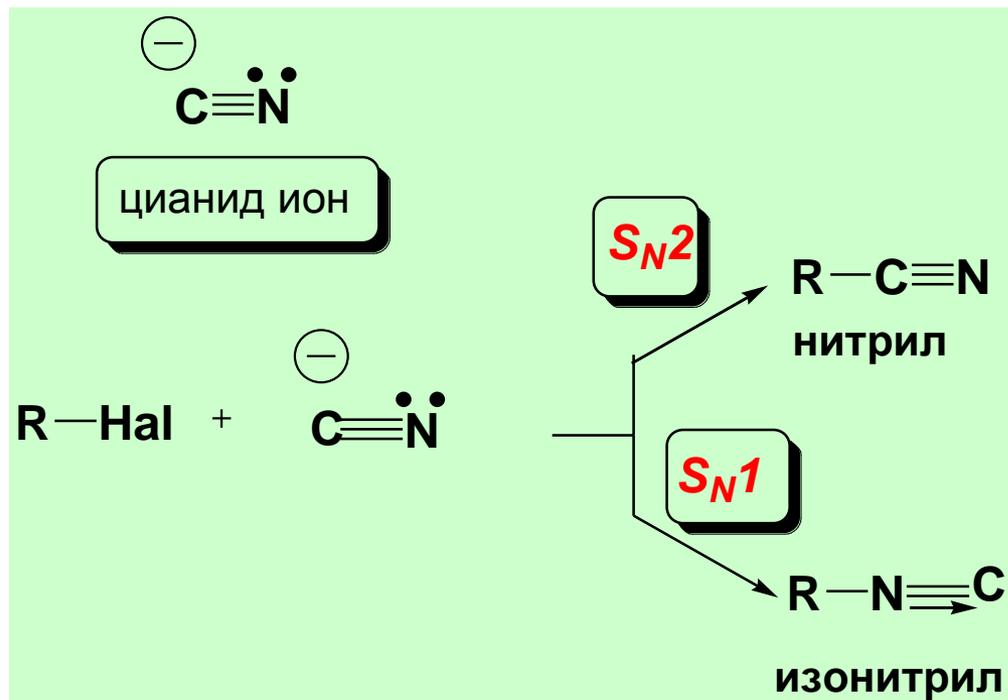
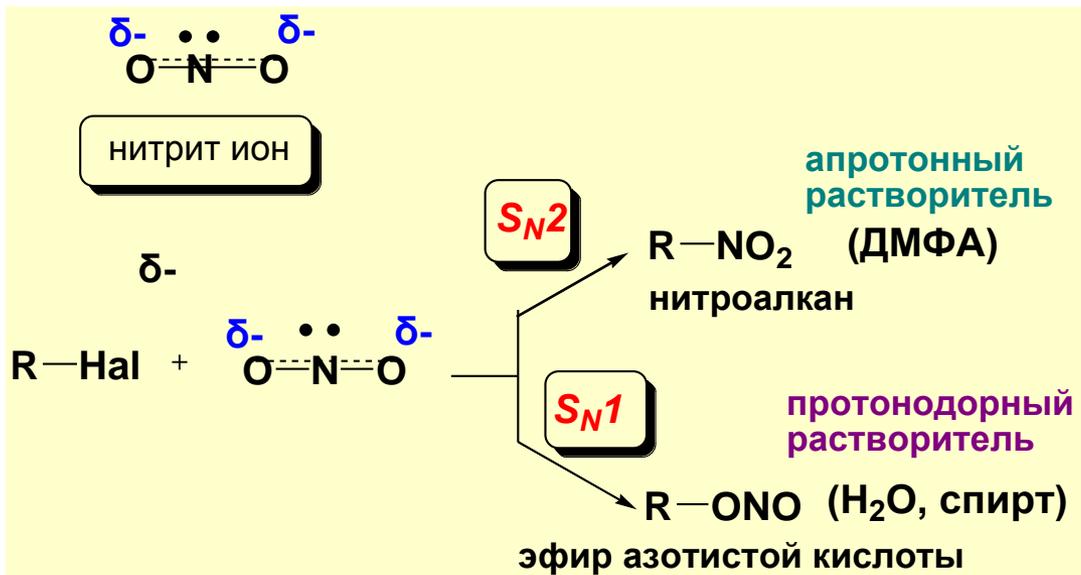
- К таким реагентам относятся анионы



- В зависимости от условий проведения реакции эти анионы могут взаимодействовать с атомом **С** субстрата с участием разных реакционных центров.

- Например нитрит анион $\overset{\ominus}{\text{NO}}_2$

Обладает двумя реакционными центрами – атом **N** и атом **O**
Атом **O** более электроотрицательный атом (более основный),
а атом **N** более нуклеофильный.

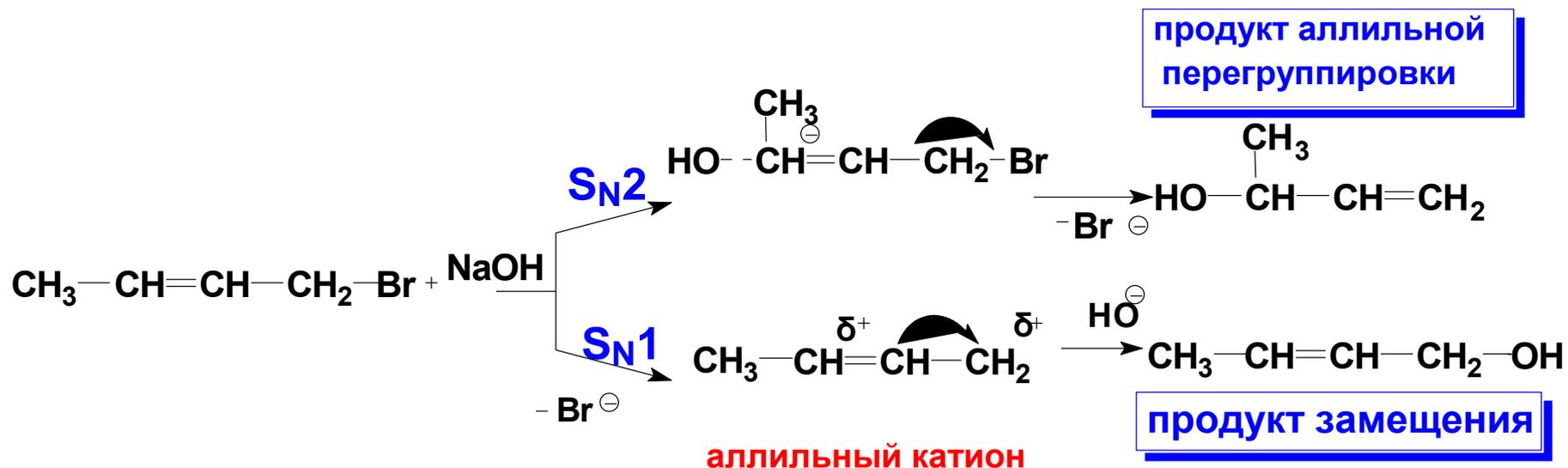


Правило Корнблюма:

- В S_N2 -реакциях атакующим атомом амбидентного нуклеофила будет более нуклеофильный атом, в S_N1 -реакциях – более основный (более электроотрицательный).

Аллильная перегруппировка.

Реализуется при нуклеофильном замещении в аллильных соединениях.



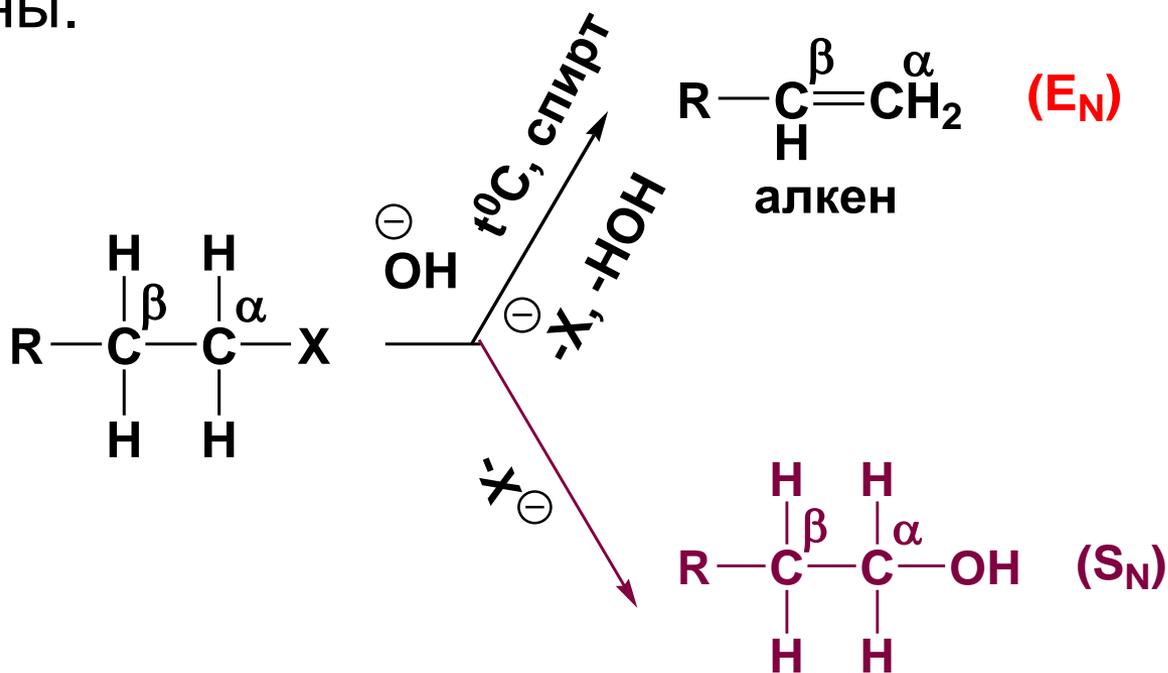
*В S_N2 -реакциях – продукт аллильной перегруппировки,
в S_N1 -реакциях – смесь обычного продукта замещения и
продукта аллильной перегруппировки.*

Реакции элиминирования (отщепления)

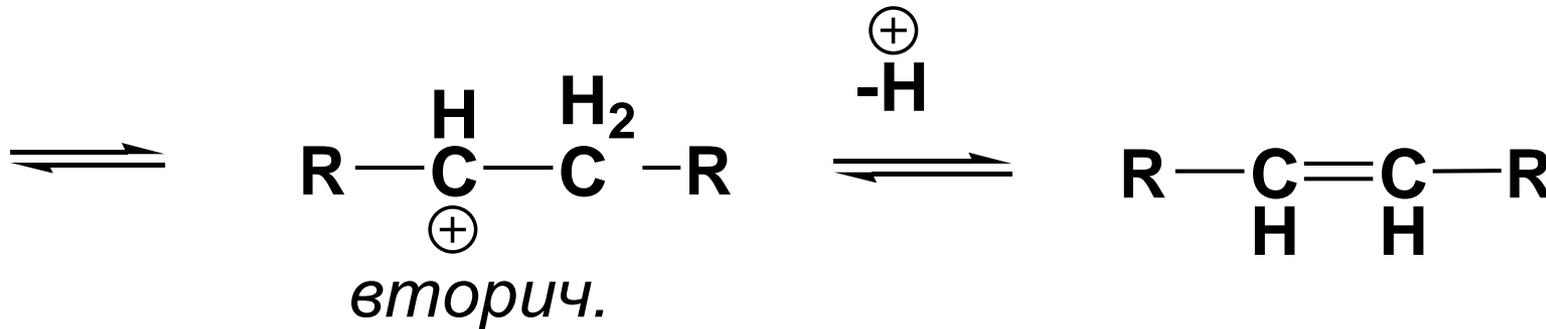
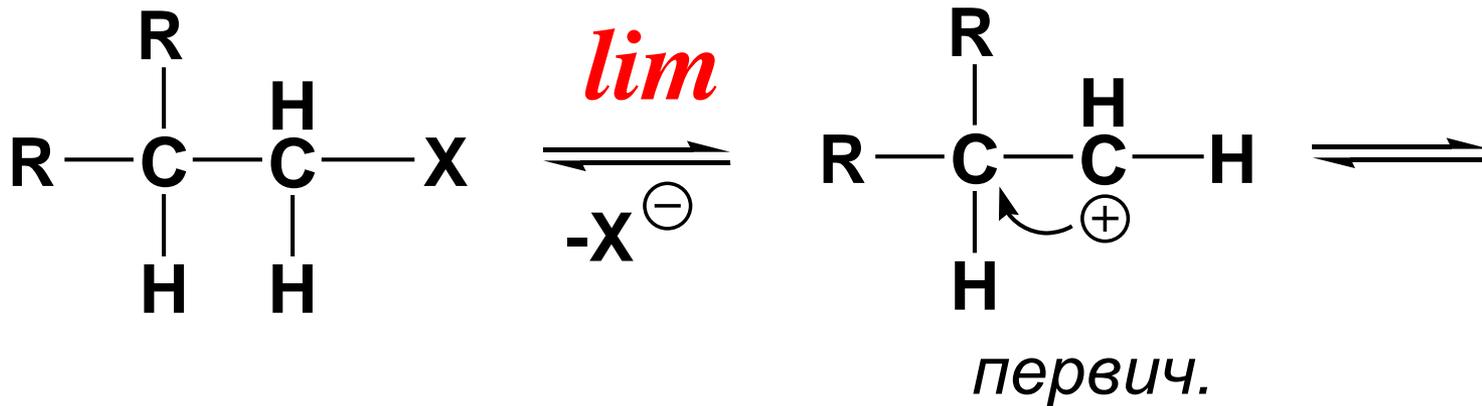
- а) β -элиминирование (образование алкенов)

Символ E_N

- Реакции отщепления представляют собой процесс обратный присоединению к алкенам. Естественно, что в результате β -элиминирования образуются алкены.



Реакции S_N и E_N являются конкурирующими.



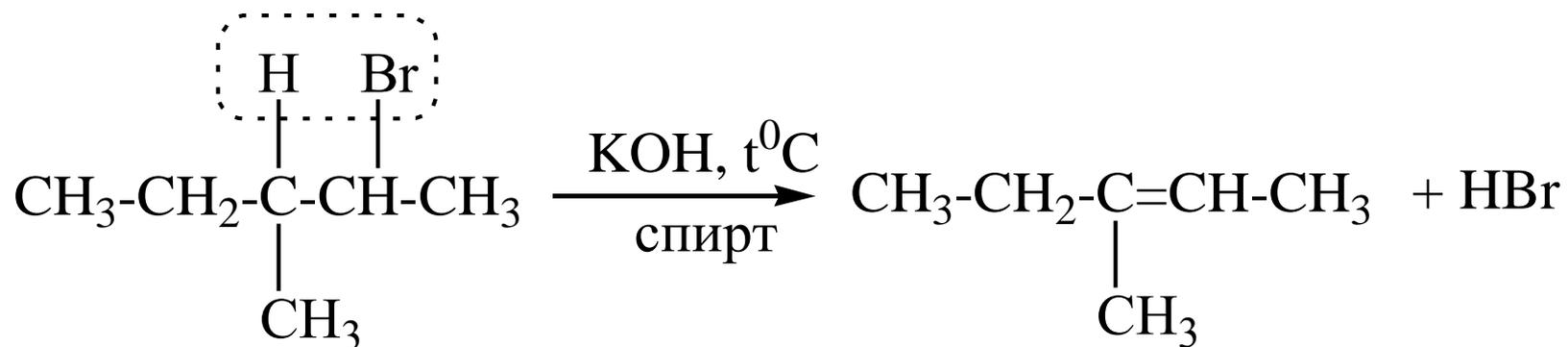
Элиминирование более характерно для третичных и менее для первичных алкилгалогенидов.



в) температура реакции.

- **Повышение температуры увеличивает вклад E-реакций.**

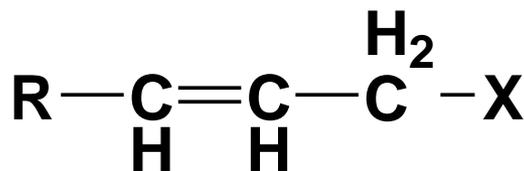
Направление и стереохимия реакций элиминирования.



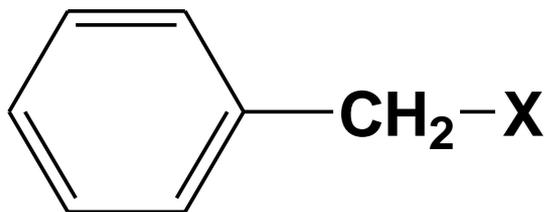
- в соответствии с правилом Зайцева:
- Правило Зайцева не соблюдается при наличии пространственных препятствий в субстрате и использовании объемных реагентов (см. стр. 279-280 Учебник).

S_N реакции активированных алкилгалогенидов

Соединения с повышенной реакционной способностью (повышенной подвижностью галогена в S_N реакциях).



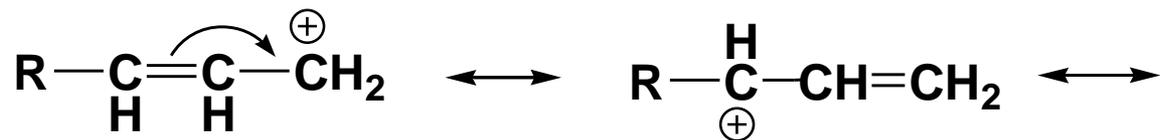
аллильные



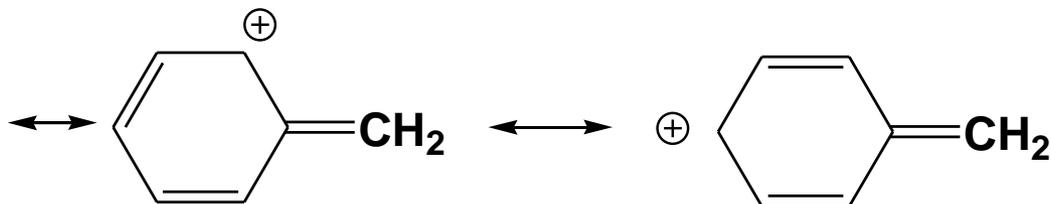
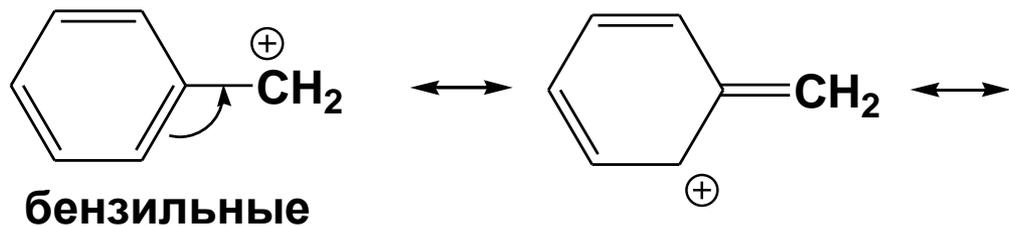
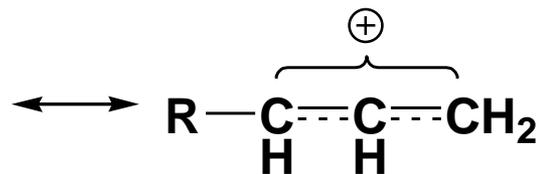
бензильные

Отличаются высокой активностью, как в S_N1 так и в S_N2 реакциях.

- Очевидно, что активность в S_N1 реакциях обусловлена эффективной стабилизацией карбокатиона за счет делокализации положительного заряда

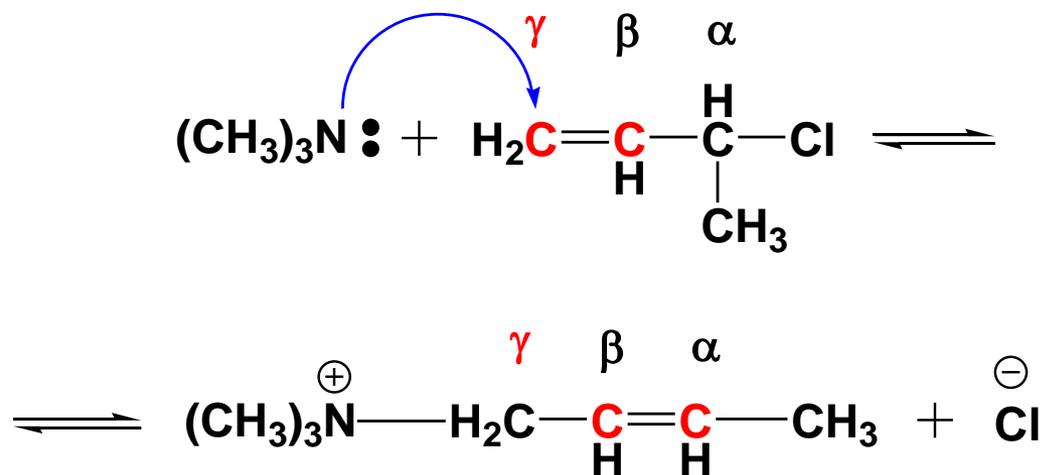


аллильные



Реакции S_N2

- Когда атака реакционного центра в аллигалогенидах затруднена, возможна конкурентная атака нуклеофилом в γ -положение с одновременным сдвигом двойной связи с выталкиванием галогенид-аниона

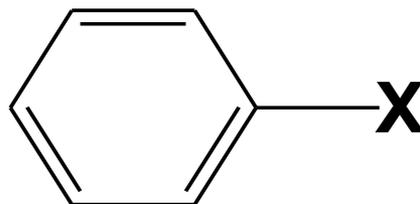


Соединения с **ПОНИЖЕННОЙ** реакционной способностью (пониженной подвижностью галогена в S_N реакциях)

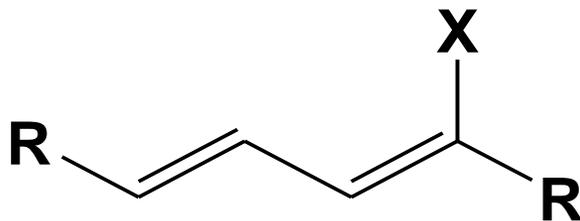
Арил- и винилгалогениды, а также галогеналкадиены



винильные



ароматические



Физические свойства, строение.

Природа связи

- Являются бесцветными жидкостями, обладающими запахом, нерастворимы в воде, тяжелее воды ($d > 1$).

Достаточно ядовиты.

- Полярность связи Csp^2-X меньше, чем Csp^3-X , о чем свидетельствует уменьшение дипольных моментов.

CH_3CH_2-X	2,0 D
$CH_2=CH-X$	1,44 D
C_6H_5-X	1,58 D

- Причиной уменьшения полярности связи является увеличение электроотрицательности атома Csp^2 и взаимодействие неподеленной пары электронов атома галогена с электронами π -связей двойных или ароматического секстета.

*Результирующий эффект приводит к **уменьшению** длины и **упрочнению** связи Csp^2-X в сравнении со связью Csp^3-X .*

*Именно этим объясняется **пониженная** реакционная способность галогенопроизводных со связью Csp^2-X .*

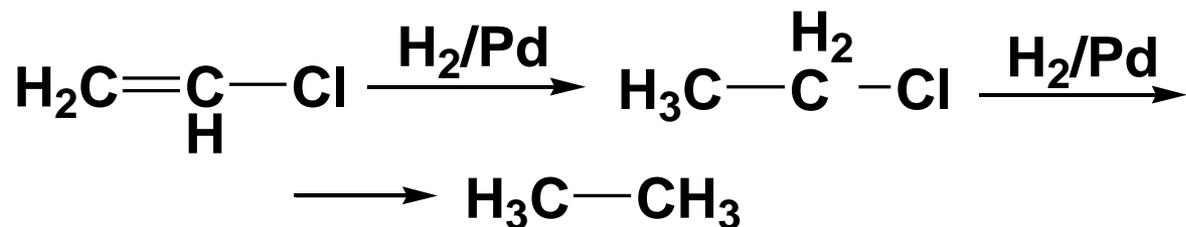
Химические свойства

- **Вступают в реакции двух типов:**
 - 1) замещения галогена;**
 - 2) реакции в углеводородном радикале – реакции присоединения, полимеризации, окисления, отщепления, электрофильного замещения (реакции алкенов и аренов).**

I. Реакции замещения галогенов

- Реакции протекают труднее – связь Csp^2-X и прочнее и короче и менее полярная.
- а) Восстановление водородом.

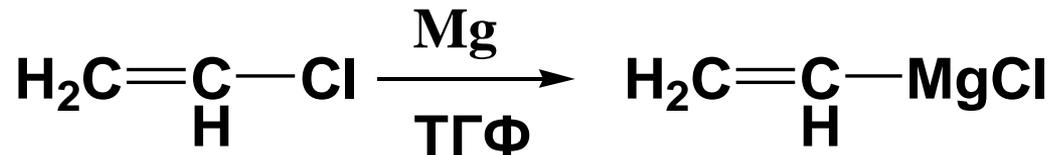
При каталитическом гидрировании винилгалогенидов H_2 сначала присоединяется по двойной связи, а затем происходит восстановление связи $C-X$



Галогенарены гидрируются только при нагревании под давлением, за исключением иодаренов.

- б) Взаимодействие с металлами

Реакция идет медленнее, чем с галогеналканами. Так Mg реагирует только в специальном растворителе (ТГФ)

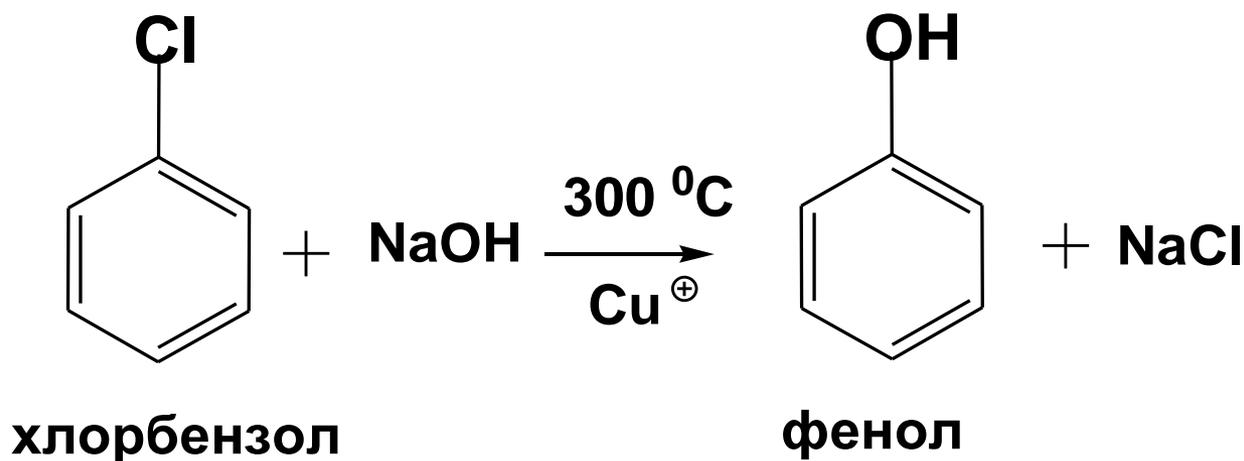


Арилгалогениды также вступают в эту реакцию труднее

•**в) Взаимодействие с нуклеофильными реагентами** (NaOH, NaOR, NH₃, NH₂R и др.)

Галогеналкены при обычных условиях с Nu⁻ не реагируют. При повышенных температурах (200-300 °С) образуются смеси веществ в результате реакций отщепления, присоединения, полимеризации.

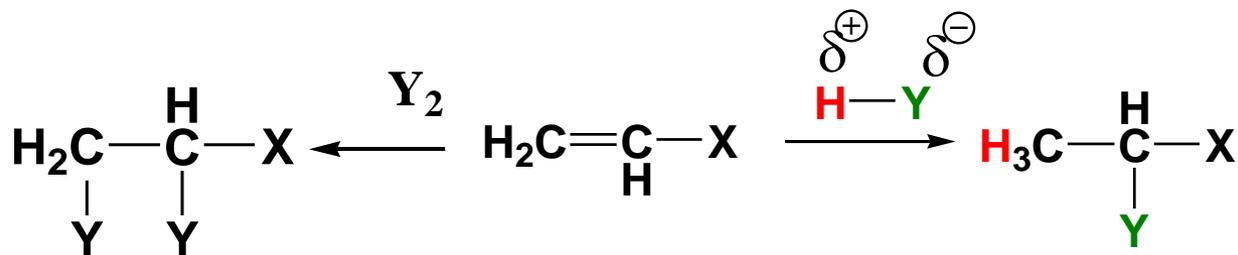
Галогенарены с приведенными выше нуклеофилами реагируют только при температуре выше 200 °С. Таким путем получают фенол, анилин, другие галогенарены



Механизм данной реакции рассмотрен ниже

II. Реакции в углеводородном остатке

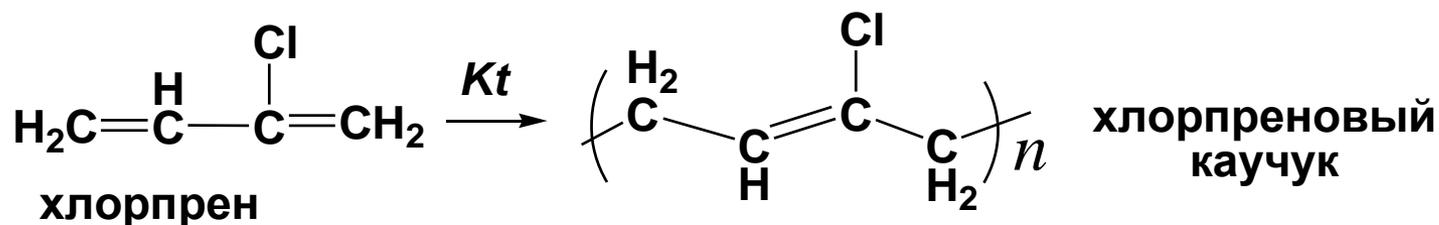
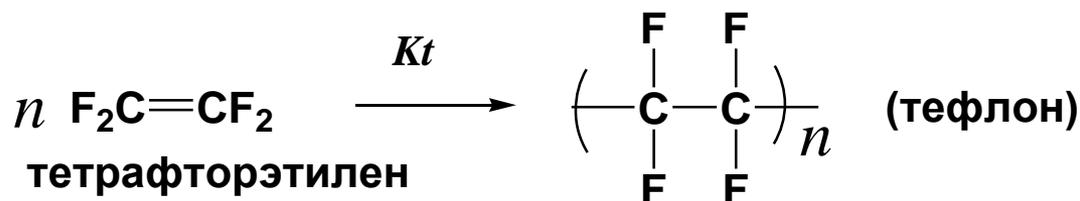
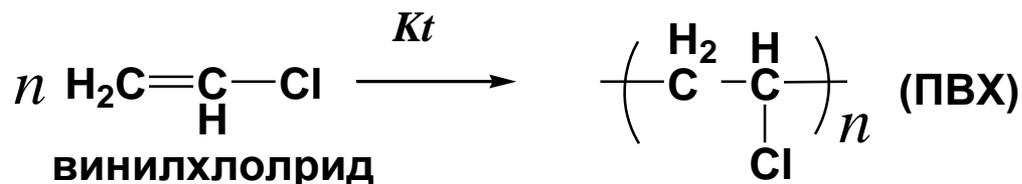
- а) Присоединение электрофильных реагентов



(по правилу
Марковникова)

- б) Полимеризация

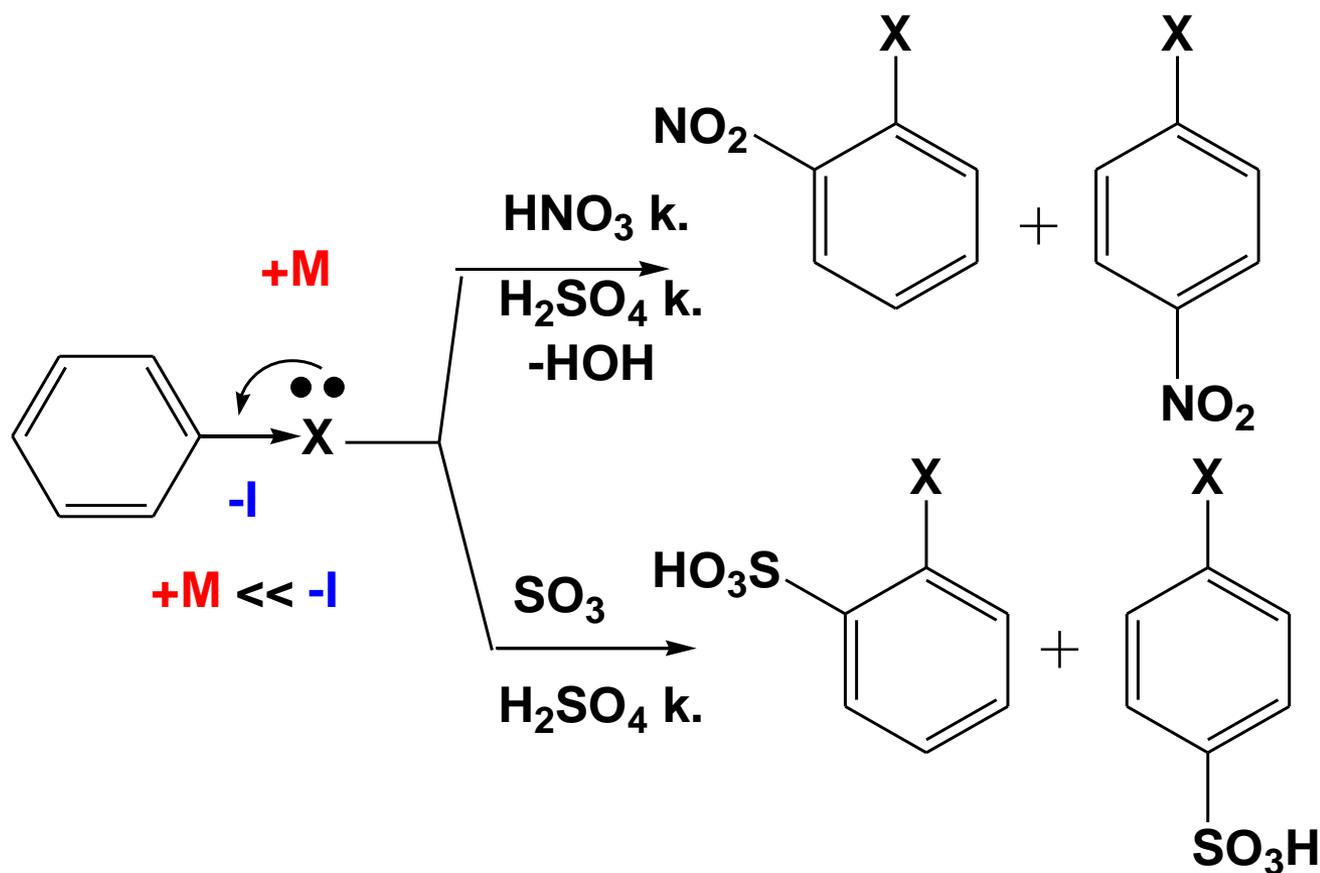
- Протекает очень легко в присутствии соответствующих катализаторов



• в) Реакции S_E в ароматическое кольцо галогенаренов

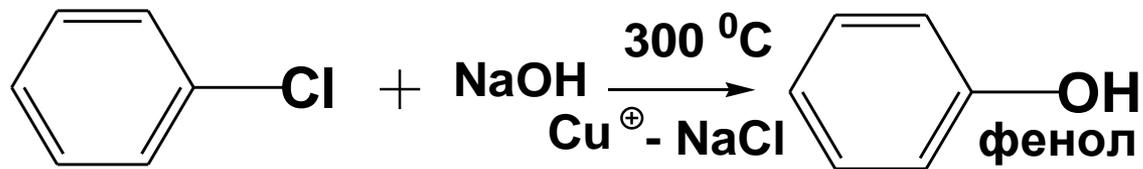
Это – нитрование, сульфирование, галогенирование.

Атомы галогенов являются дезактивирующими заместителями, но *o*- и *p*-ориентантами



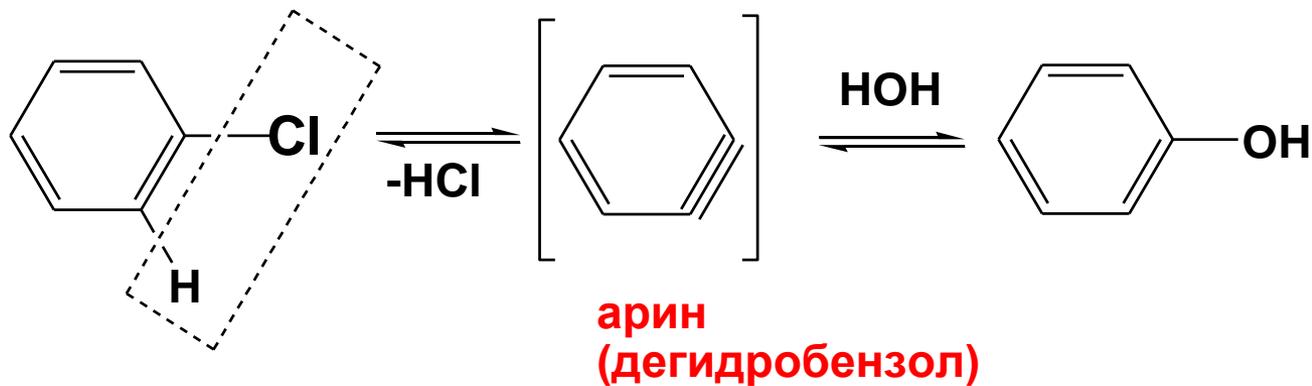
Особенности S_N реакций галогенаренов

- Галогенарены с нуклеофилами реагируют только при температуре выше $200\text{ }^\circ\text{C}$. Таким путем получают фенол, анилин, другие галогенарены



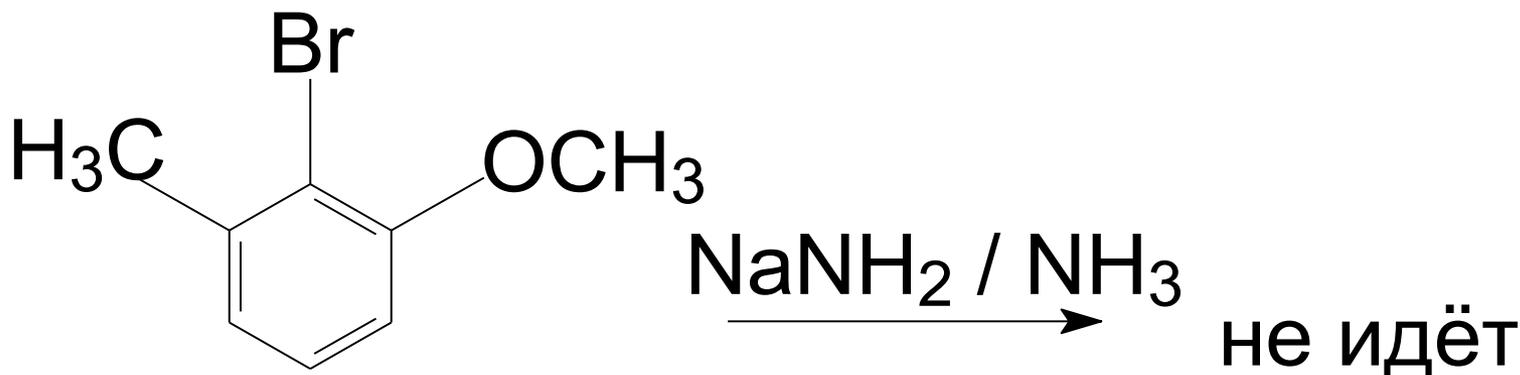
Механизм данной реакции представляет собой

- отщепление HCl и образование **аринового** переходного состояния
- присоединение нуклеофила



Это ариновый механизм реакций ароматического нуклеофильного замещения

Арилгалогениды, содержащие два заместителя в о-положениях к галогену, не способны к S_N -реакциям, так как в этом случае образование ариана невозможно вследствие отсутствия атомов водорода, необходимых для осуществления элиминирования.



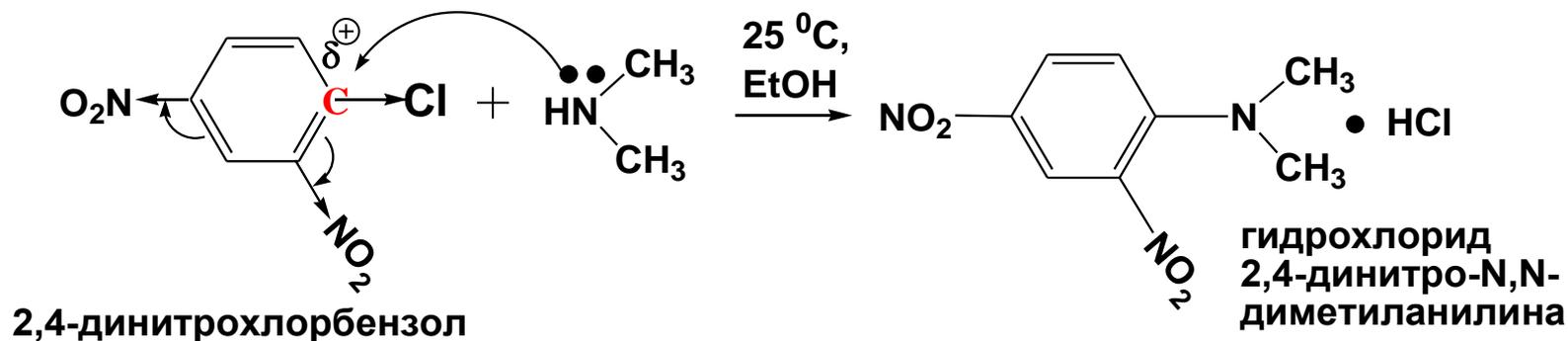
**Ароматические
галогенопроизводные,
содержащие ЭД заместители
в ароматическом цикле,
называются**
неактивированными по
отношению к реакциям S_N
(не путать с реакциями S_E !).

- **Если** в ароматическом цикле кроме галогена **присутствует ЭА заместитель** то **скорость S_N реакции возрастает** (сравнить с S_E !) – **ЭА заместитель** активирует арилгалогенид к реакциям S_N .
- **Такие арилгалогениды называются активированными арилгалогенидами** по отношению к реакциям S_N .

Механизм реакции изменяется

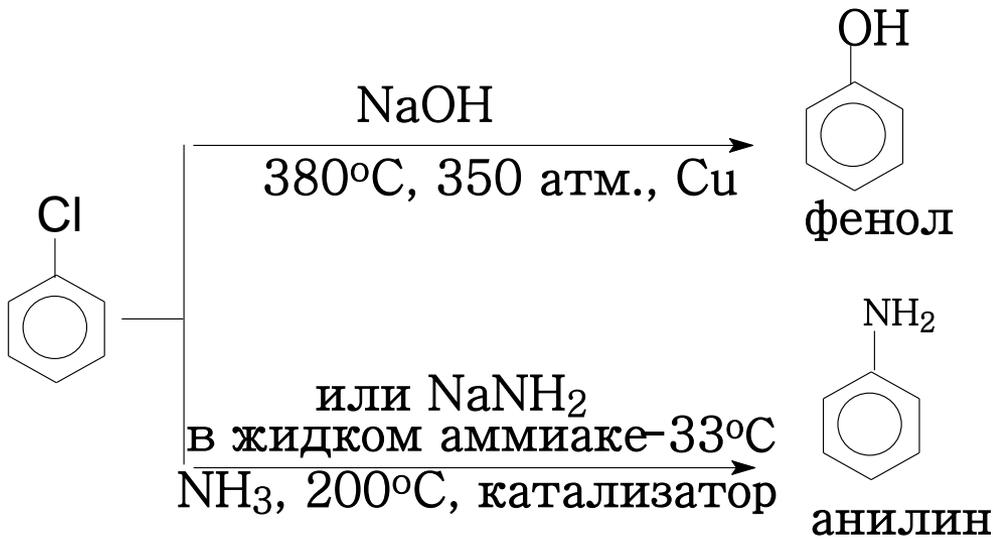
Этот механизм (в отличие от аринового) включает стадии
1) присоединение нуклеофила;
2) отщепление HX. Данный механизм называют **S_N2-ароматическим.**

Следует помнить, что ЭА заместители активируют ароматическое галогенопроизводное к реакциям с нуклеофильными реагентами **только, если они располагаются в о- или п-положениях по отношению к галогену.**

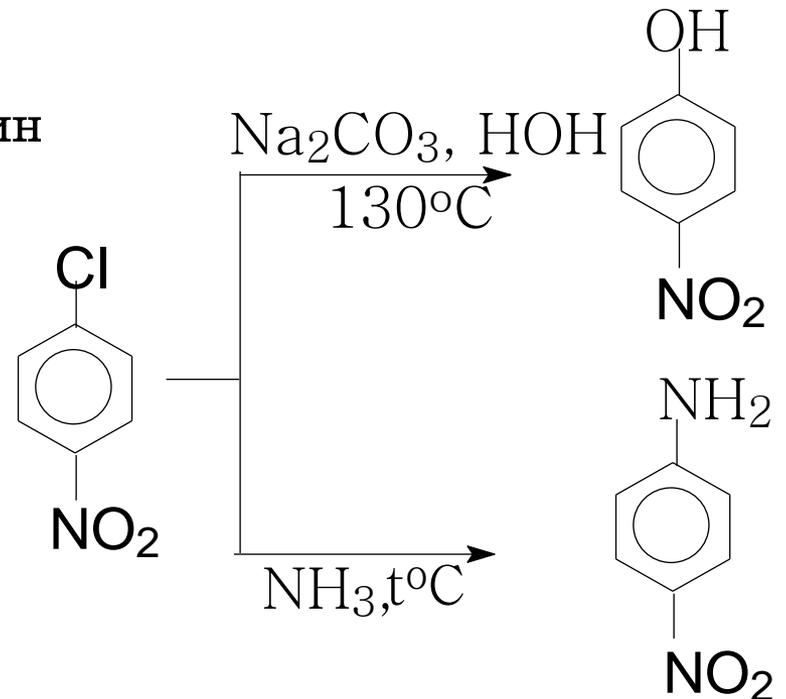


Особенно легко протекает замещение галогена в молекулах, содержащих несколько нитрогрупп. На этом свойстве основана реакция определения концевых аминокислот в пептидах

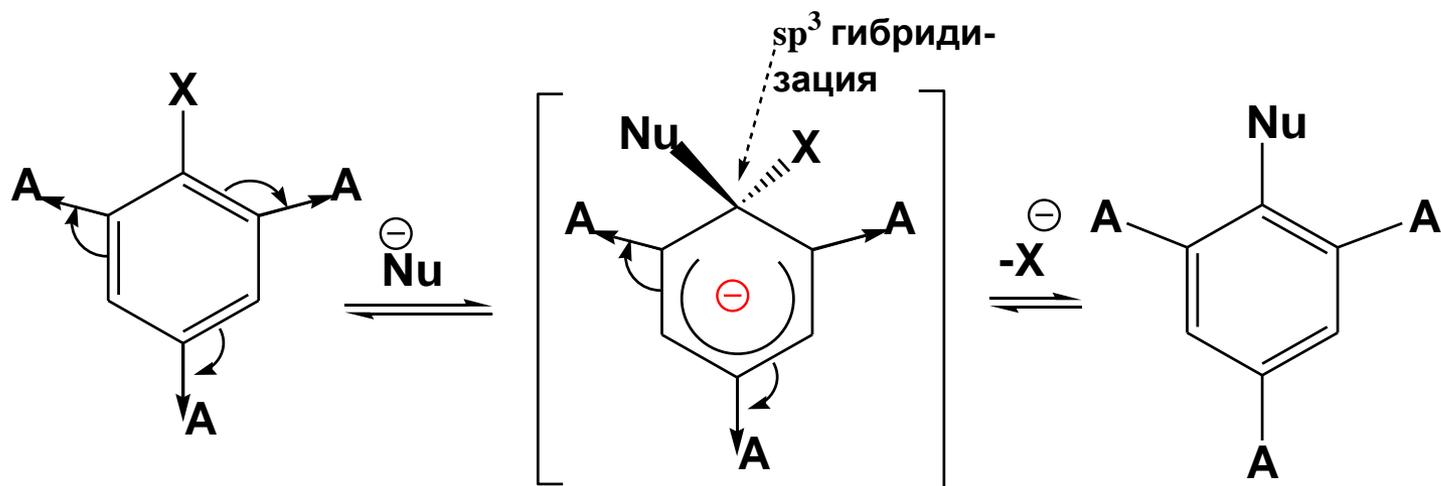
Сравним условия реакций нуклеофильного замещения:



Хлорбензол
(нет ЭА заместителей в о- или п-положениях ароматического цикла)
вступает в эту реакцию в 10^8 раз медленнее

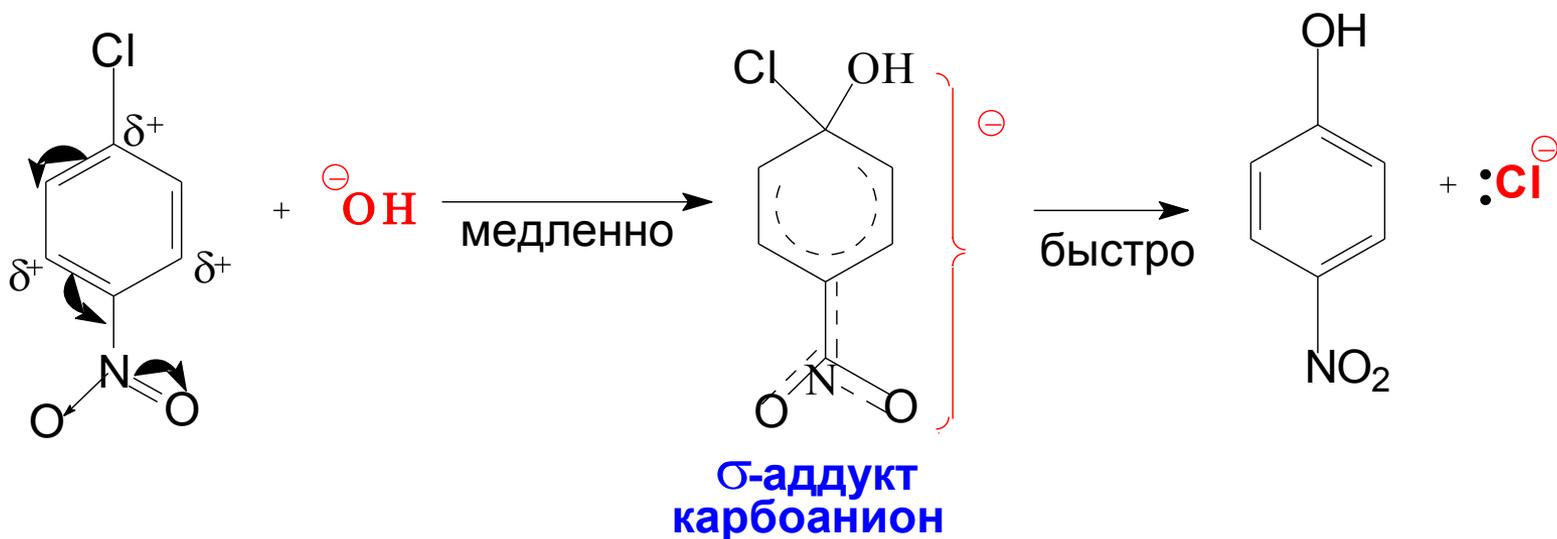
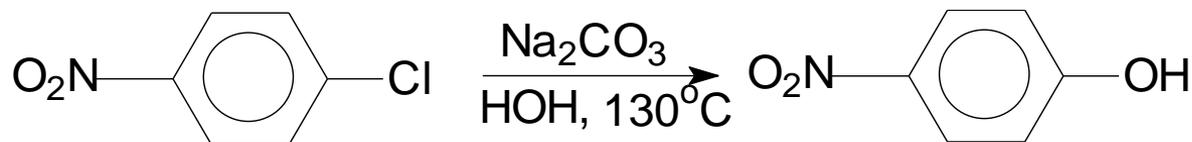


В общем виде механизм этой реакции следует представить так



Механизм реакций нуклеофильного замещения у активированных арилгалогенидов.

На примере гидролиза п-нитрохлорбензола.

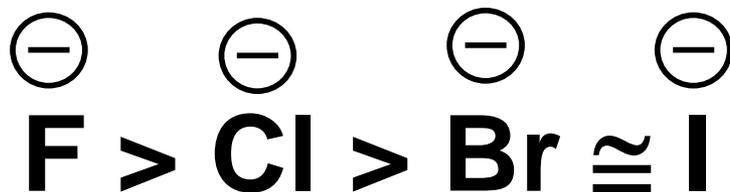


ЭА группы, способствующие протеканию S_N2 -ароматических реакций – NO_2 , NO , CN , N_2^+

- Аддукт, образующийся в промежуточной стадии реакции, в некоторых случаях может быть выделен и называется соединением **Мейзенгеймера**

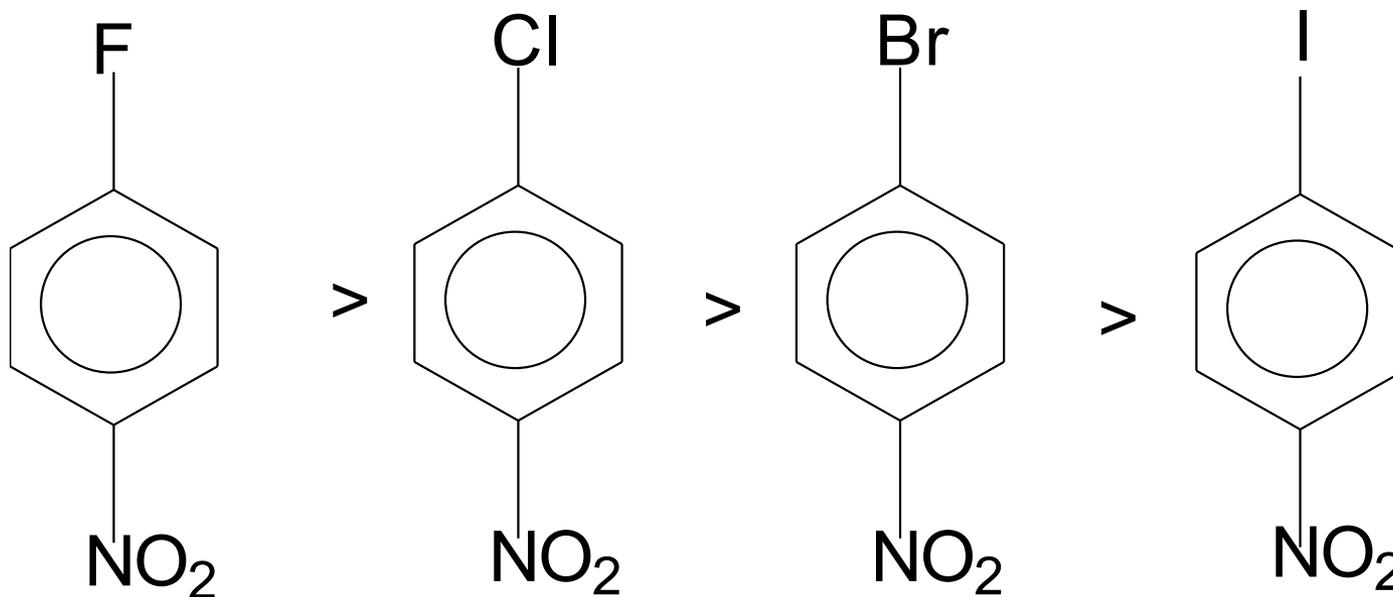
Очевидно, что в S_N2 -ароматических реакциях легкость замещения галогенов будет обратной тому, что имеет место в S_N2 -алифатических.

Самой выгодной уходящей группой в данном случае является



Сравнение реакций S_N2 аром и S_N2 у насыщенного С - атома приведено на стр. 276 Учебника.

Ряд активности активированных арилгалогенидов в зависимости от природы галогена:



РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ С МЕТАЛЛАМИ

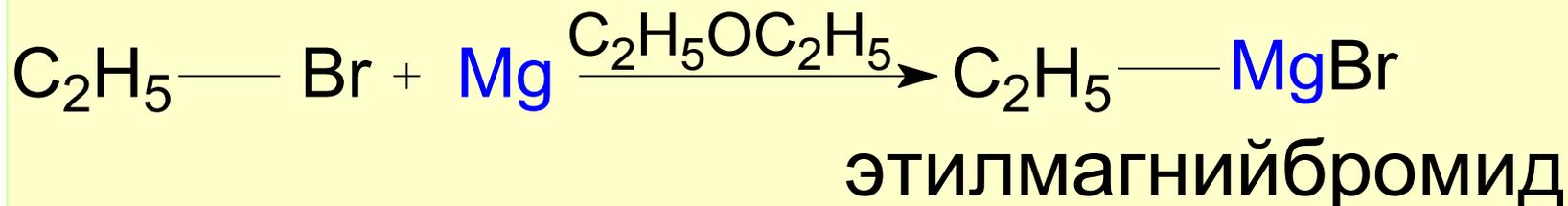
Алкил- и арилгалогениды реагируют с металлами с образованием металлоорганических соединений. Происходит образование связи углерод-металл.

Образование литийалкилов:



Литийарилы менее реакционноспособны, чем литийалкилы

Мg-органические галогениды –реактивы Гриньяра (1912 г. Нобелевская премия).



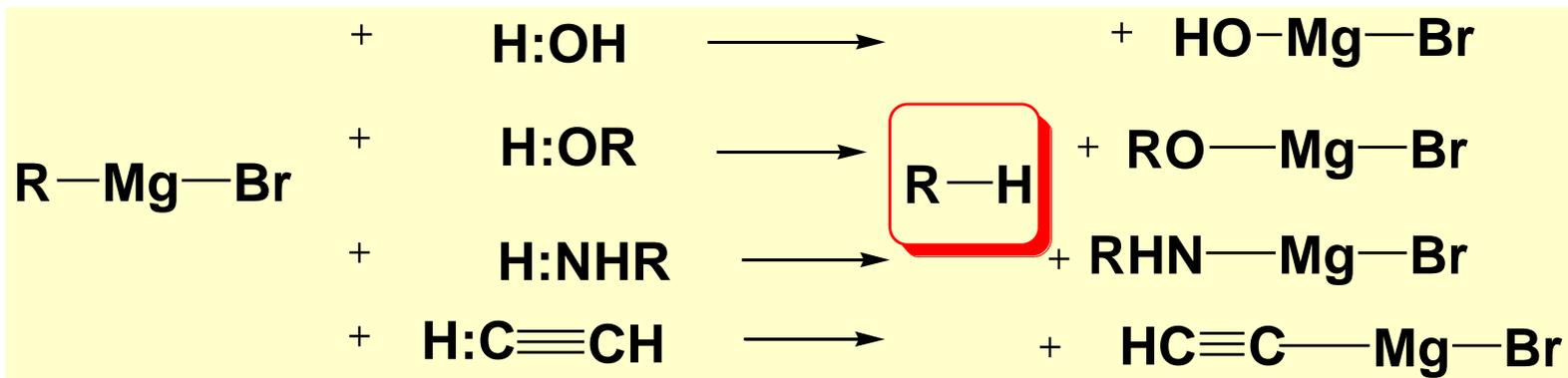
Роль диэтилового эфира :

Эфир растворяет RMgX , удаляя его с поверхности металла, что способствует протеканию реакции до конца. Растворение происходит за счёт сольватации эфиром .

Чаще для получения реактивов Гриньяра используются R-Br , так как R-Cl реагируют вяло, R-I дают малые выходы. n -Алкилгалогениды дают лучшие выходы, чем втор-, а втор - лучшие, чем трет-алкилгалогениды.

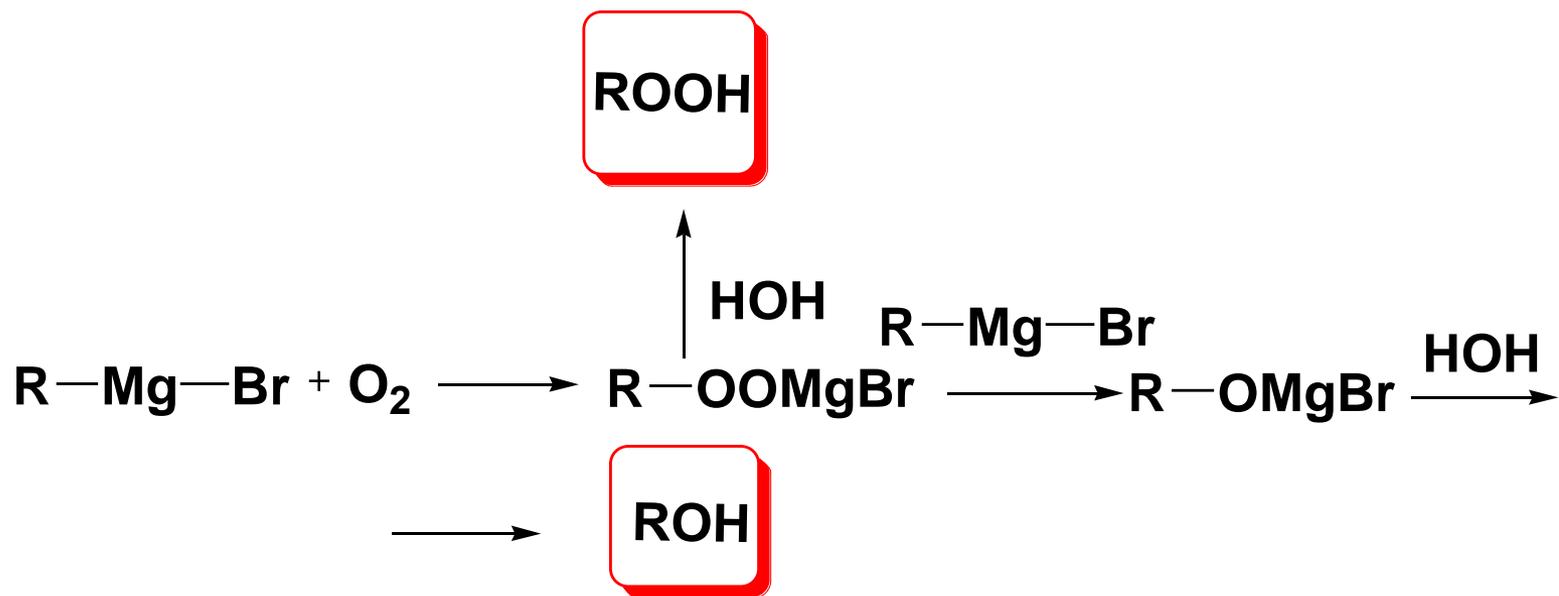
1). Взаимодействие с соединениями, имеющими подвижный атом водорода.

Соединения с подвижным атомом водорода разлагают реактивы Гриньяра с образованием углеводорода и соли магния.

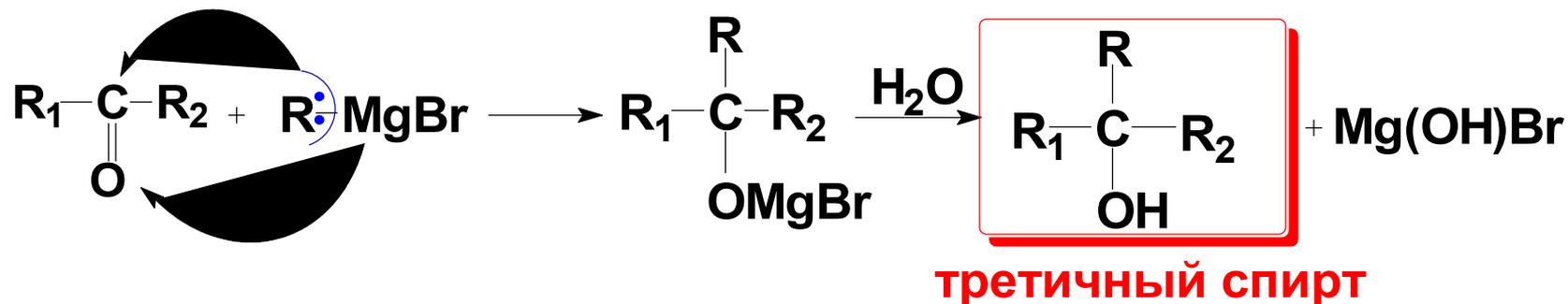
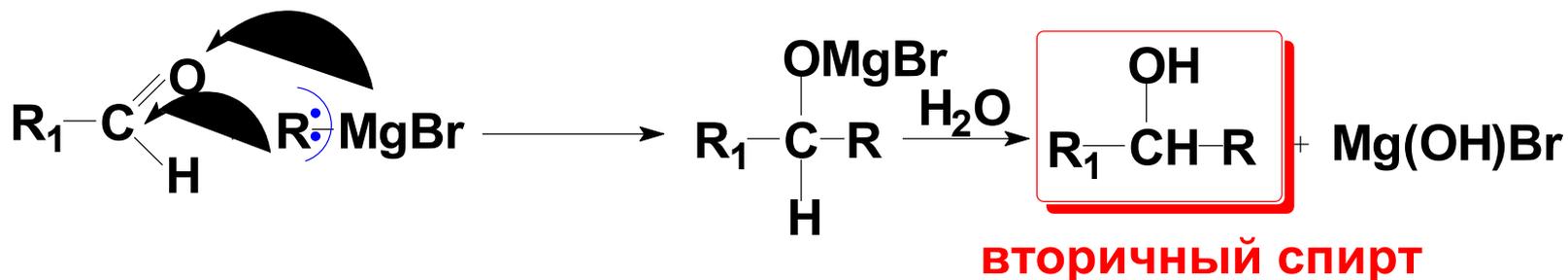
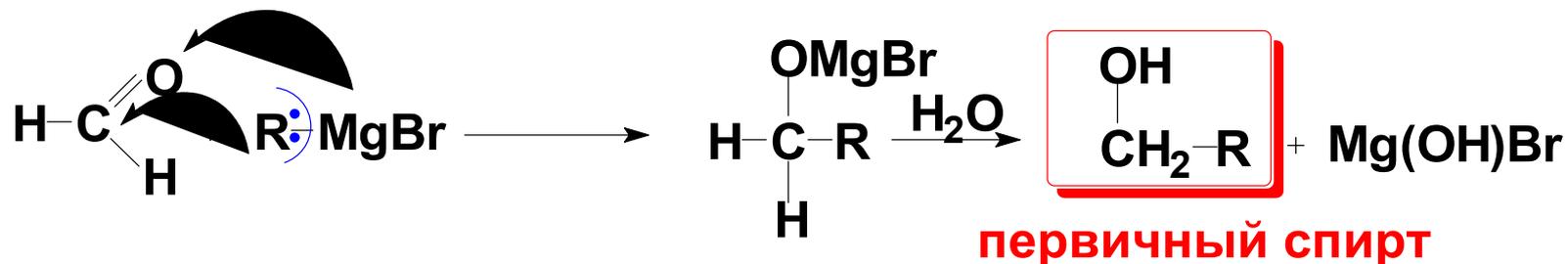


Если в реакции используют CH_3MgI , образуется метан. Измеряя его объём, можно количественно определить соединения с активным водородом (спирты, амины, карбоновые кислоты и др.) – метод Чугаева-Церевитинова.

2) Окисление реактивов Гриньяра.



3. Присоединение к полярным кратным связям.



- *Таким образом, галогенопроизводные углеводородов бывают*
- *А) с нормальной подвижностью галогена (алкилгалогениды);*
- *Б) с повышенной подвижностью галогена (аллил- и бензилгалогениды);*
- *В) с пониженной подвижностью галогена (винил- и аригалогениды)*