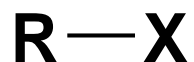
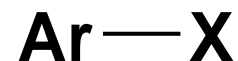


# Галогенопроизводные углеводородов



алифатические



ароматические



*Это наиболее простой класс  
функциональных производных углеводородов*

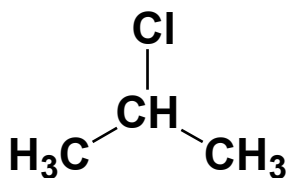
# Классификация

## 1. От природы галогена:

Различают фтористые, хлористые, бромистые, иодистые галогенорпроизводные.

## 2. От природы углеводородного остатка R:

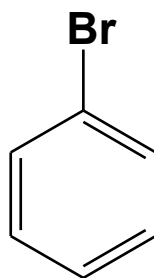
Алифатические (алкилгалогениды или галогеналканы) **R-Hal**, ароматические **Ar-Hal** и жирно-ароматические, содержащие галоген в боковой цепи.



изопропилхлорид

хлористый изопропил

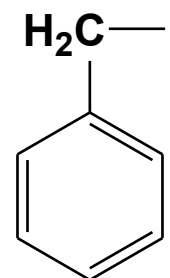
2-хлорпропан



фенилбромид

бромистый фенил

бромбензол



бензилиодид

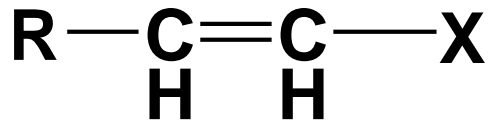
иодистый бензил

фенилиодметан  
иодметилбензол

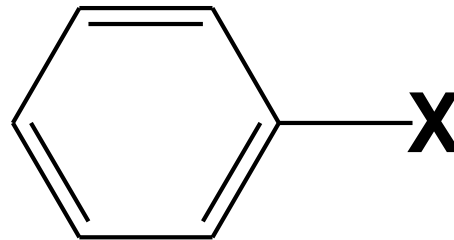
### 3. По характеру гибридизации атомов С, связанных с атомами галогена

#### I. Галогенопроизводные со связью $Csp^3-X$ .

**II. Галогенопроизводные со связью  $Csp^2-X$**



**винильные**



**ароматические**

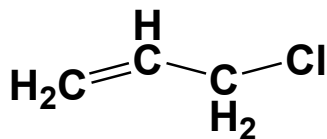
**III. Галогенопроизводные со связью  $Csp-X$**



# 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 .

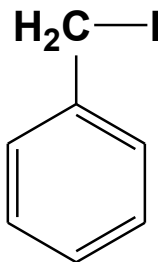


аллилхлорид

хлористый аллил

3-хлорпропен-1

первичный

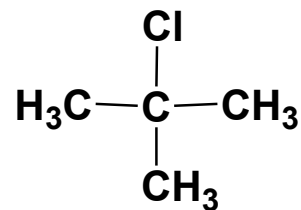


бензилиодид

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**

# *1. 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

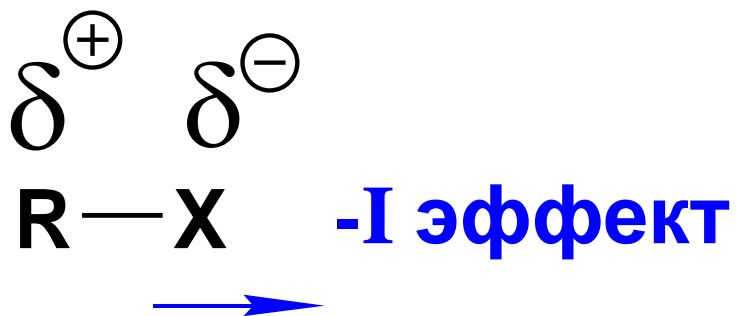


## Физические свойства, строение

- Физические свойства галогеналканов зависят от природы и числа атомов галогена в молекуле. Низшие ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) 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.

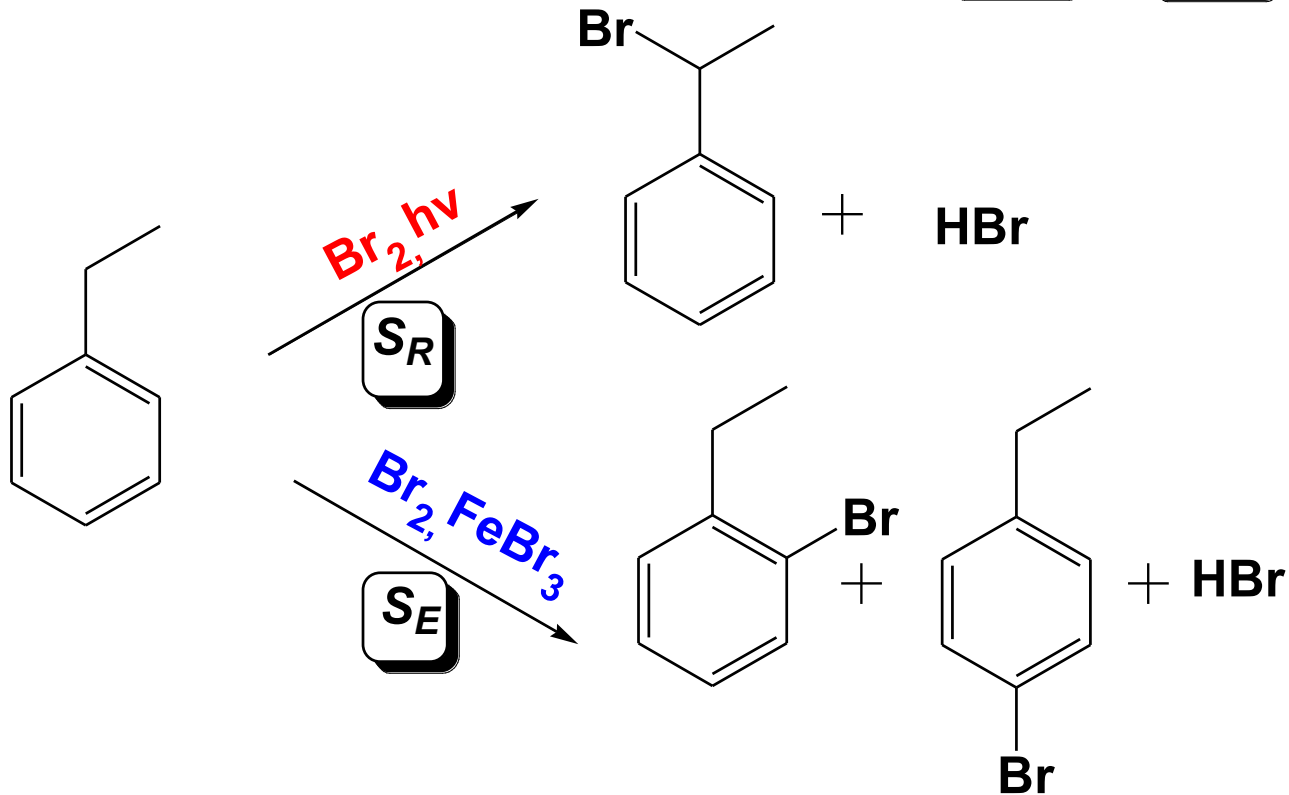
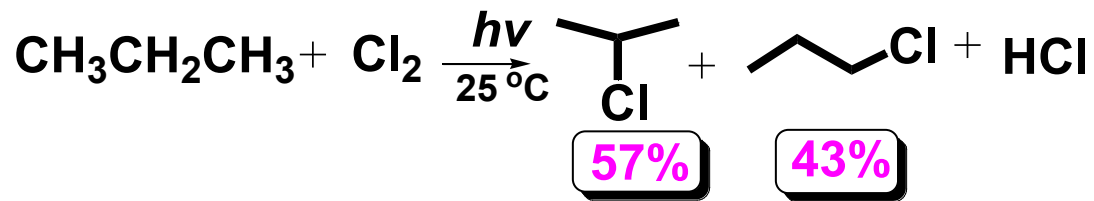
При переходе от фторалканов к иодалканам увеличивается **поляризуемость** связи C–X



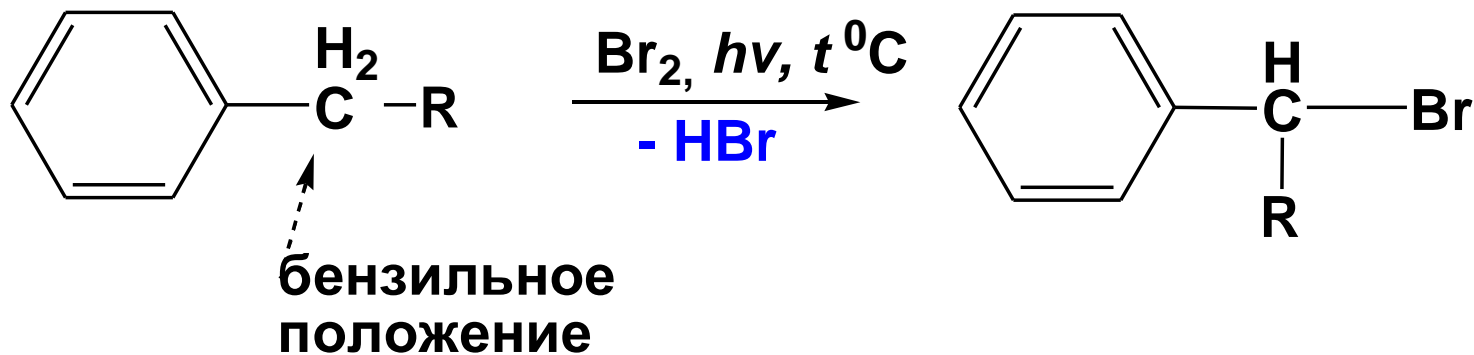
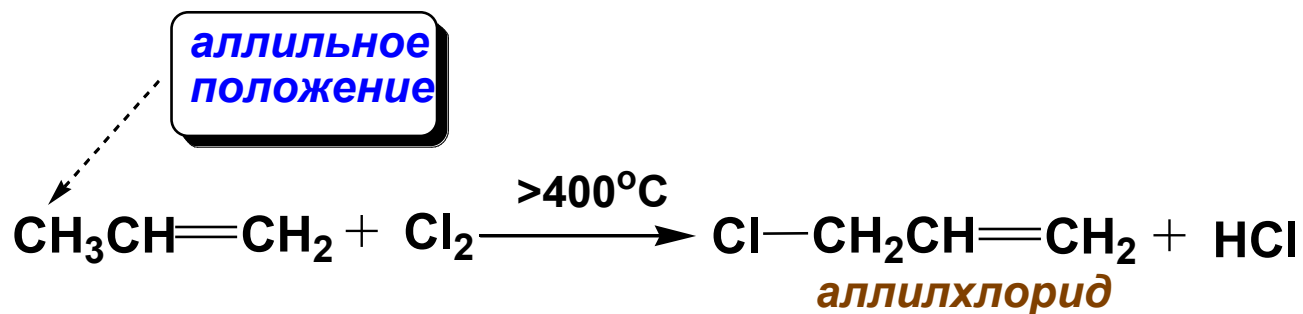
<i>C - F</i>	<i>C - Cl</i>	<i>C - Br</i>	<i>C - I</i>	<i>Связь</i>
<i>443</i>	<i>328</i>	<i>277</i>	<i>240</i>	Энергия, кДж/моль

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

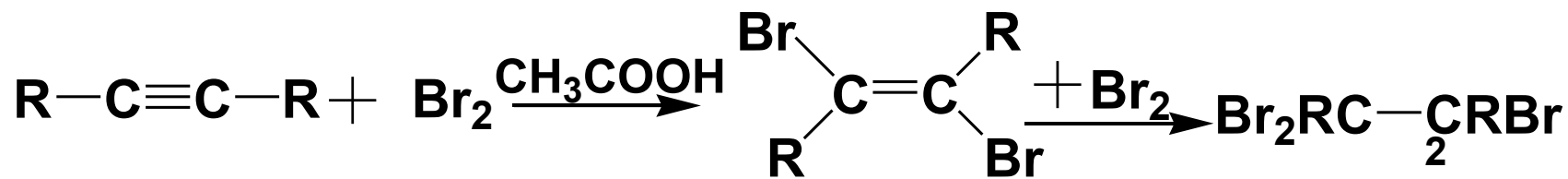
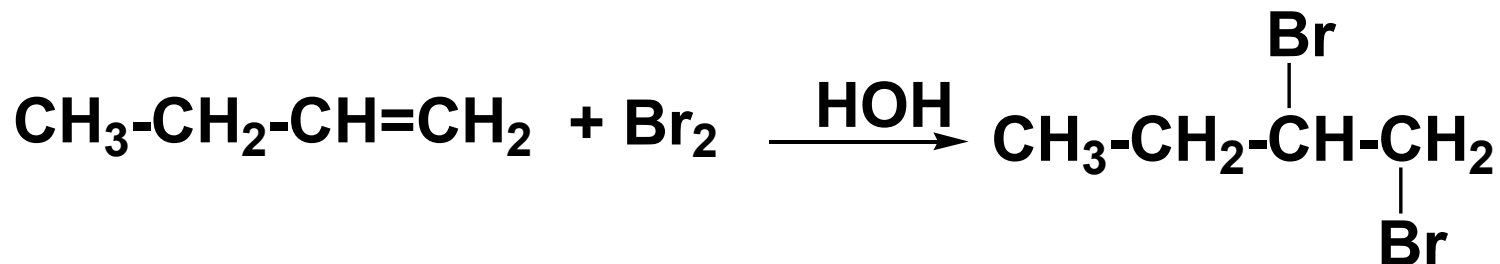
## 1. Прямое галогенирование углеводородов



## 2. Аллильное галогенирование алкенов и бензильное галогенирование гомологов бензола

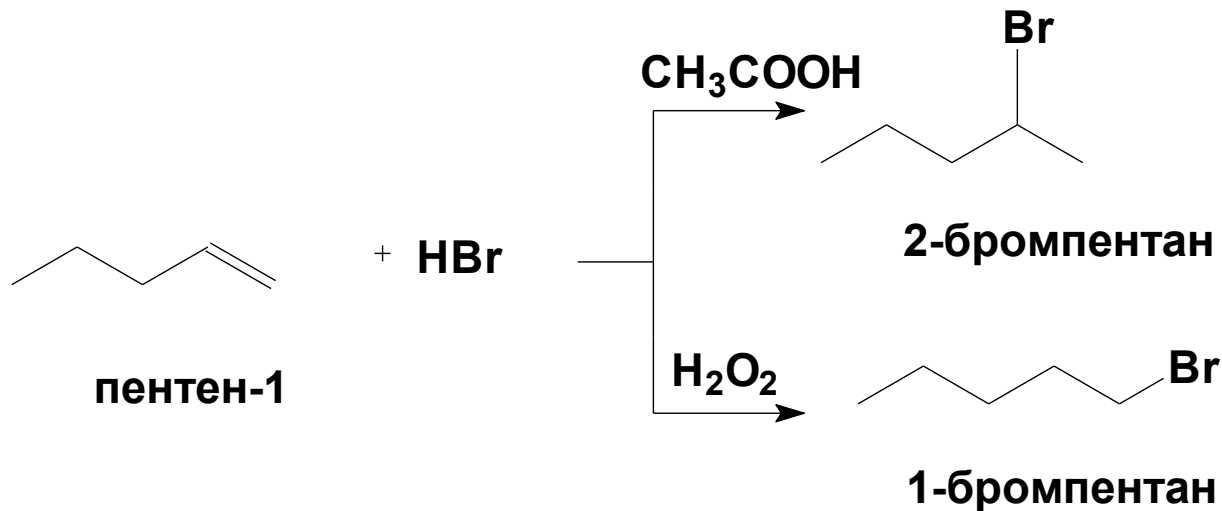


3. Присоединение галогенов к алкенам, алкинам, алкадиенам (см. хим. свойства соответствующих углеводородов)



транс-дибромалкен

#### 4. Гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов



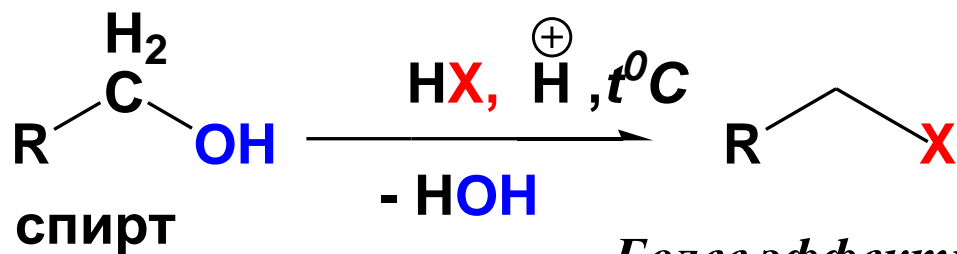
*Против правила  
Марковникова*

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

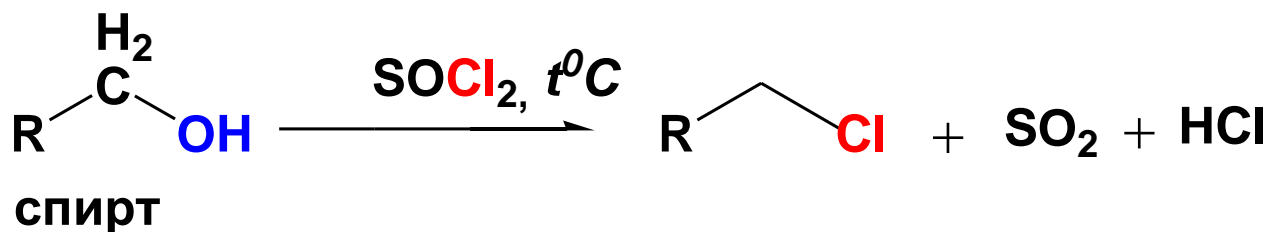


## 6. Реакции замещения:

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

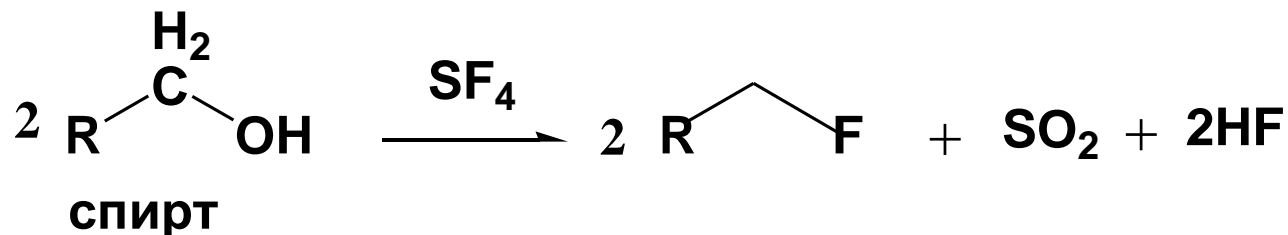


Более эффективны –  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  
 $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{P}+\text{X}_2$ ,  $\text{PI}_3$

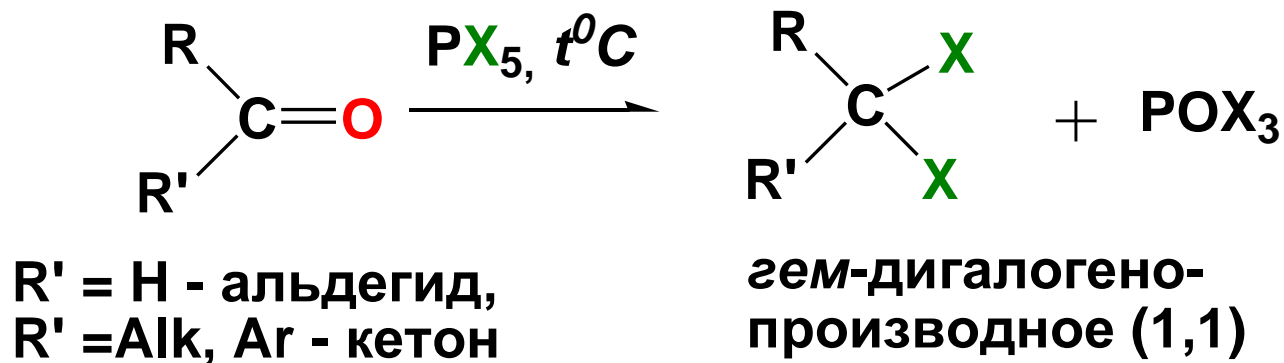


*Реакционная способность спиртов уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный.*

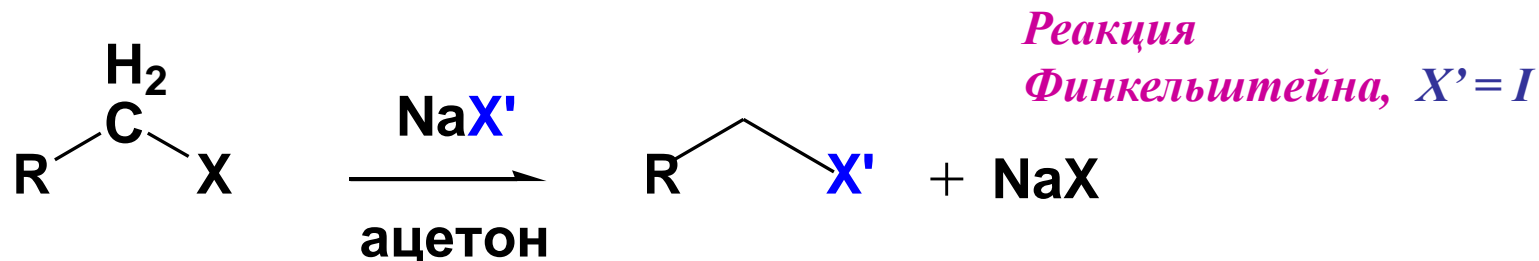
- Реагентом фторирования является  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .



- 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



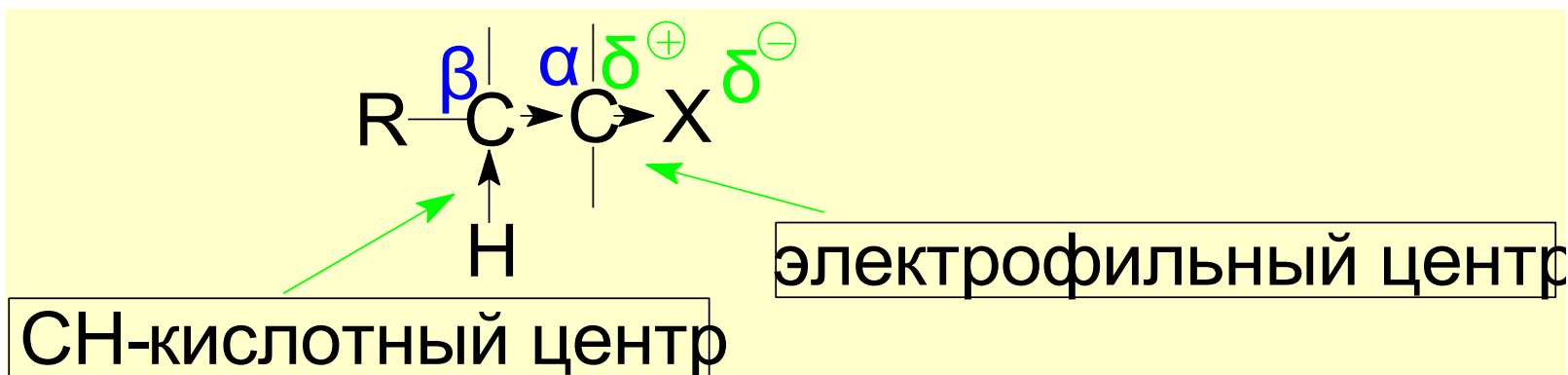


## *7. Галогенметилирование аренов.*

**Реакция - хлорметилирования**

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

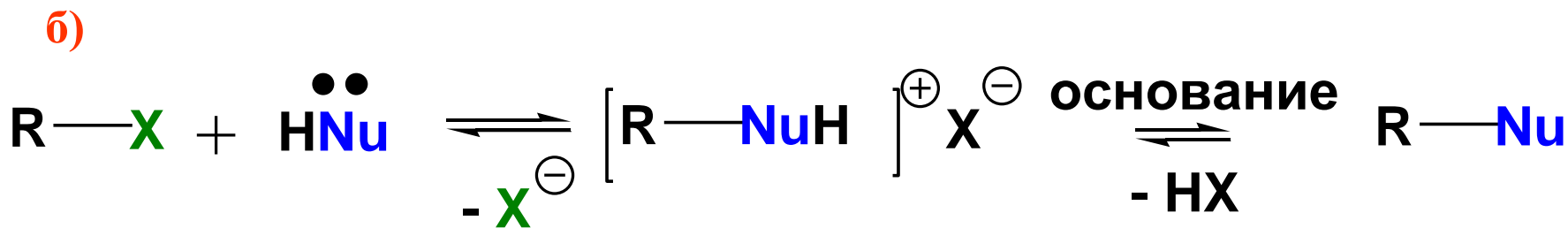
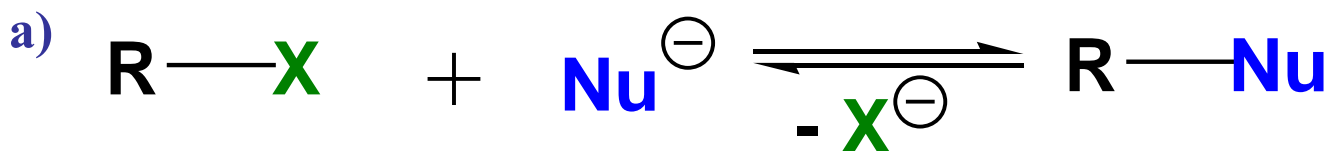


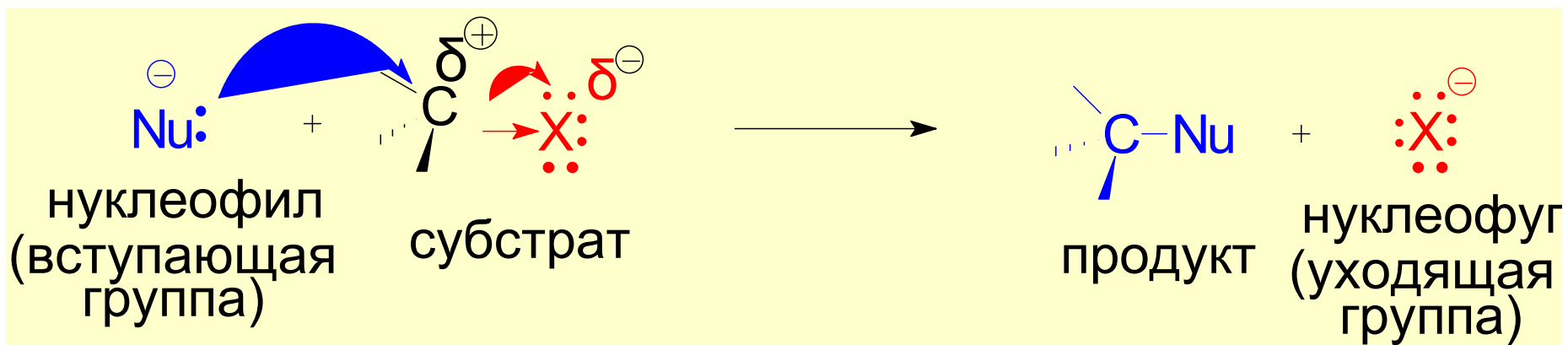
1. Электрофильный центр ( $\alpha$ -атом углерода) возникает вследствие поляризации связи C-Hal и может подвергаться атаке нуклеофилом. В результате происходит замещение галогена на нуклеофил, т. е. осуществляется реакция нуклеофильного замещения.
2. Если в реакционной среде имеется сильное основание, 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 ( $\text{Nu}^-$ ) и  
б) нейтральной молекулой, содержащей атом с неподеленной парой электронов ( $\text{HNu}$ ), следует представить так:

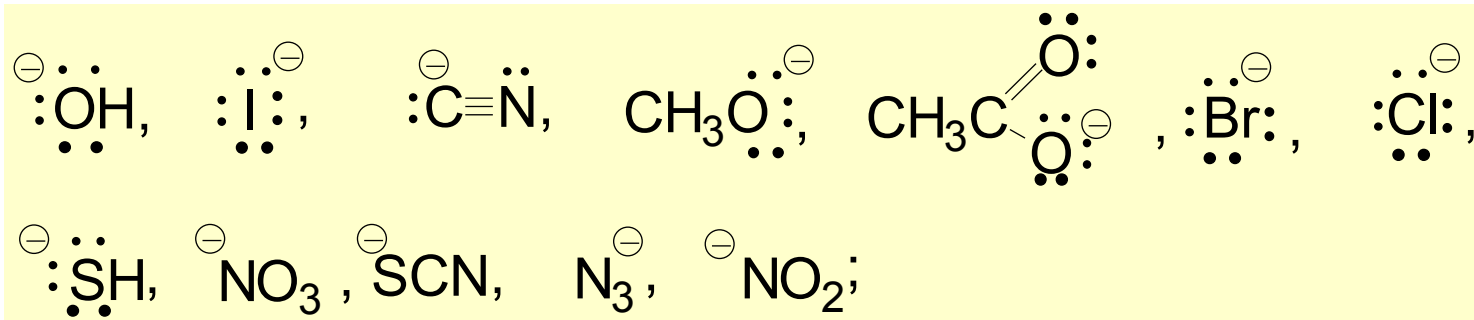




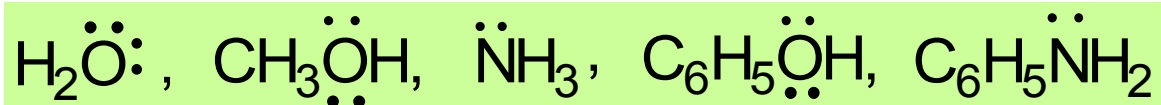
**Эти уравнения – суть реакции нуклеофильного замещения**

- 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:*

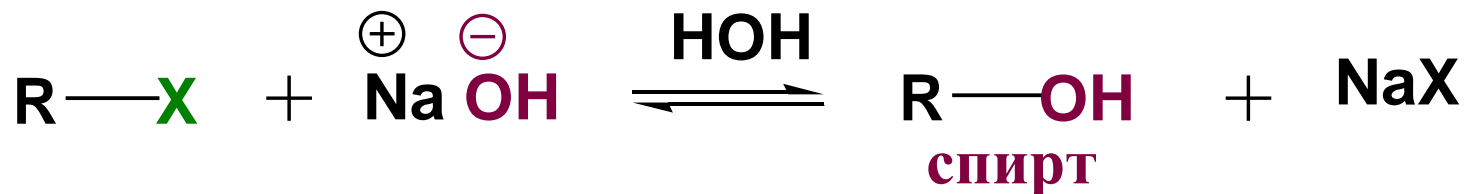


*Нуклеофилы – нейтральные молекулы:*

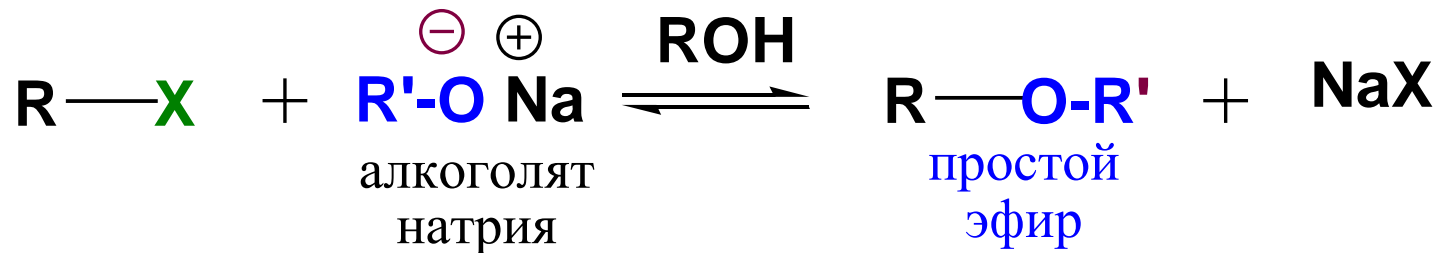


## Примеры реакций $S_N$

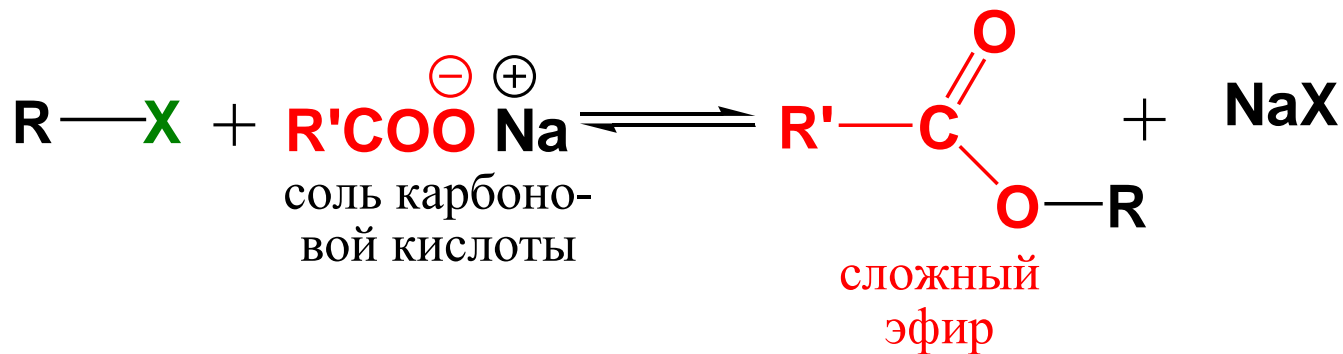
### 1) Гидролиз галогенопроизводных – получение спиртов



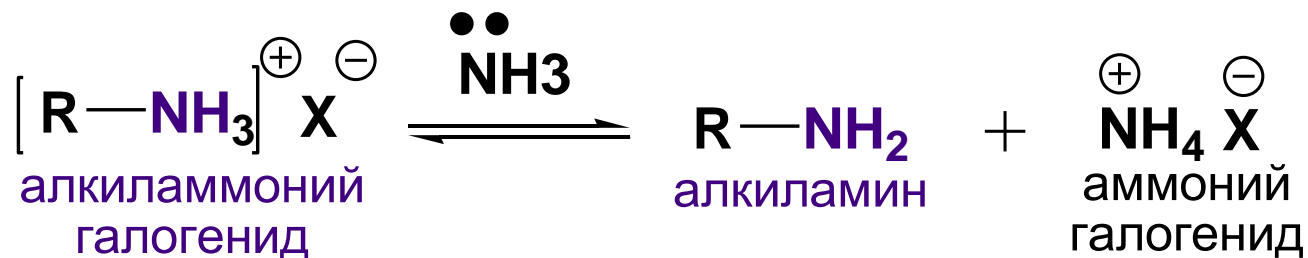
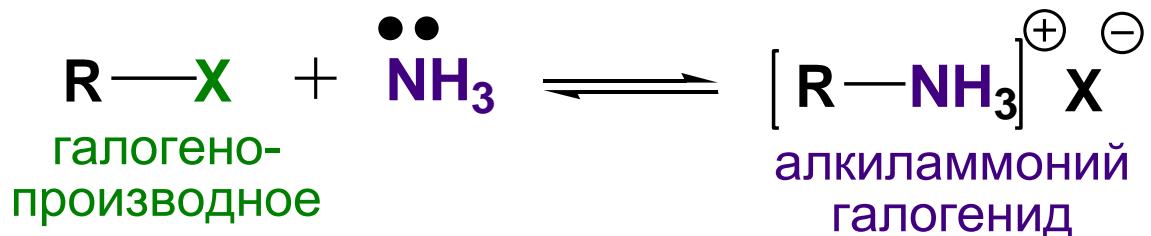
### 2) Получение простых эфиров



### 3) Получение сложных эфиров



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

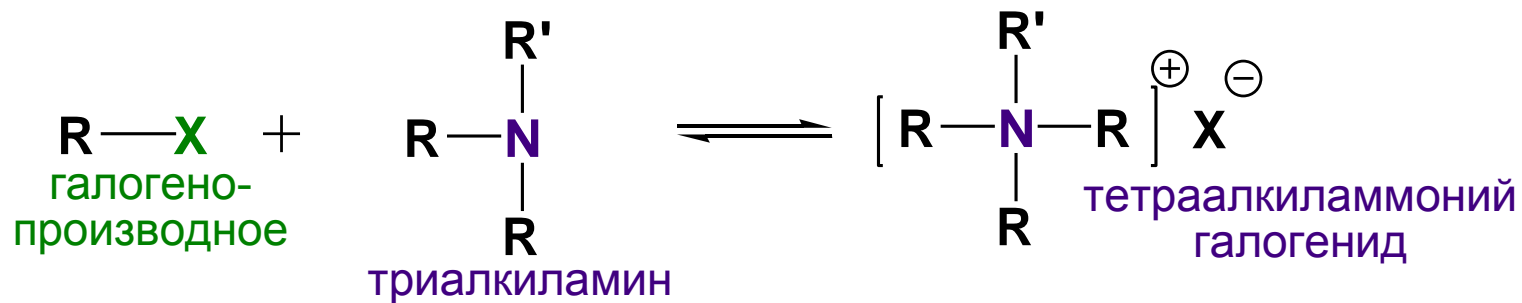
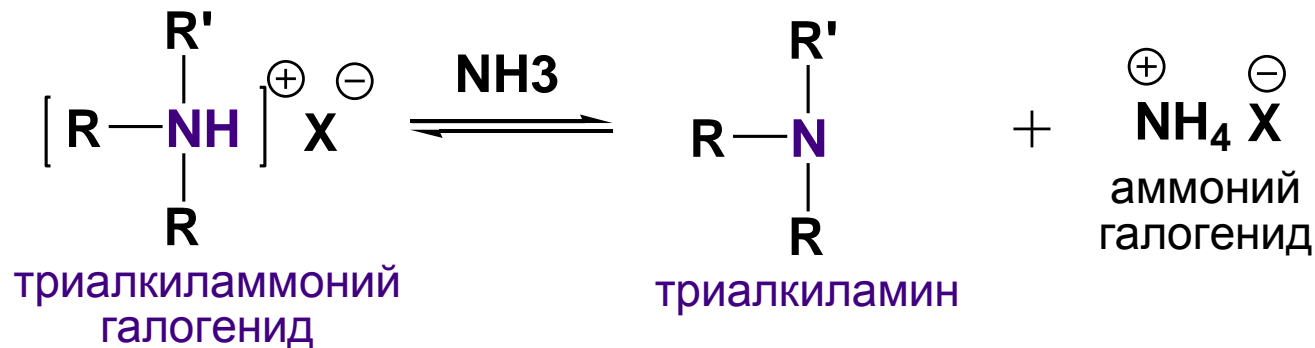
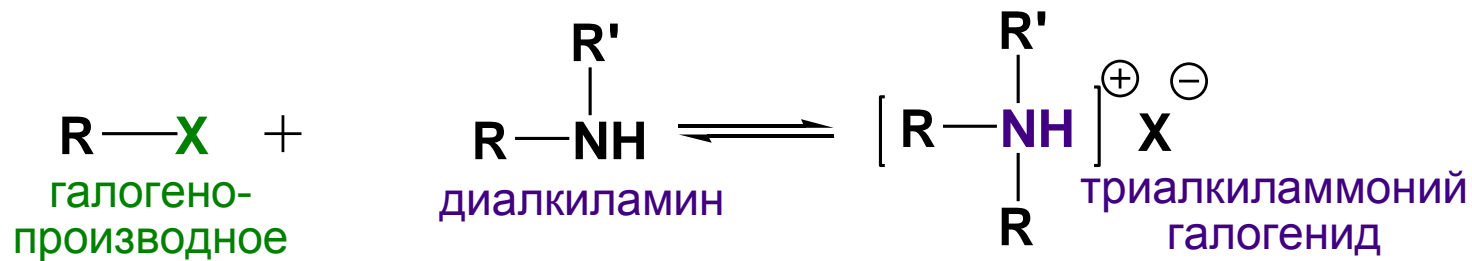


*NH<sub>3</sub> - основание, которое разрушает аммонийную соль для получения свободного алкиламина. Могут быть использованы и другие основания – NaOH, KOH и др.*

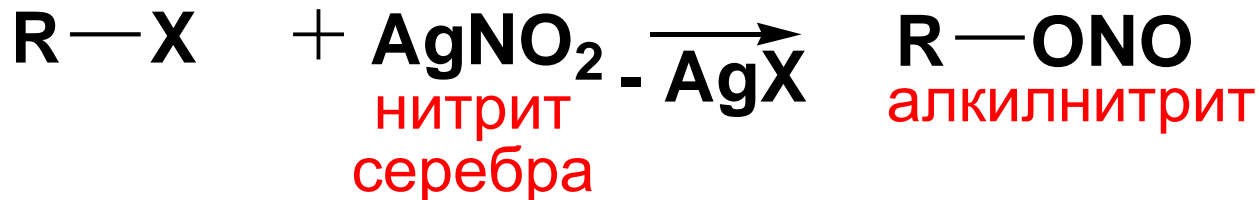
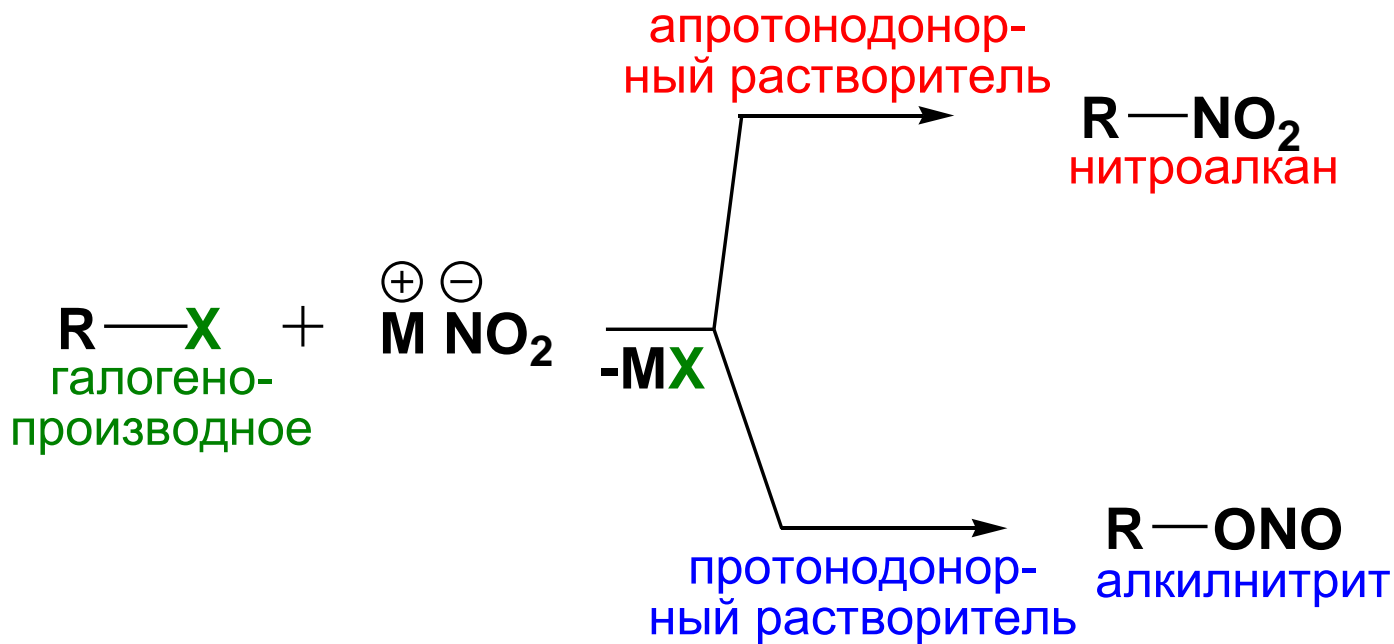


*Реакция может быть продолжена*

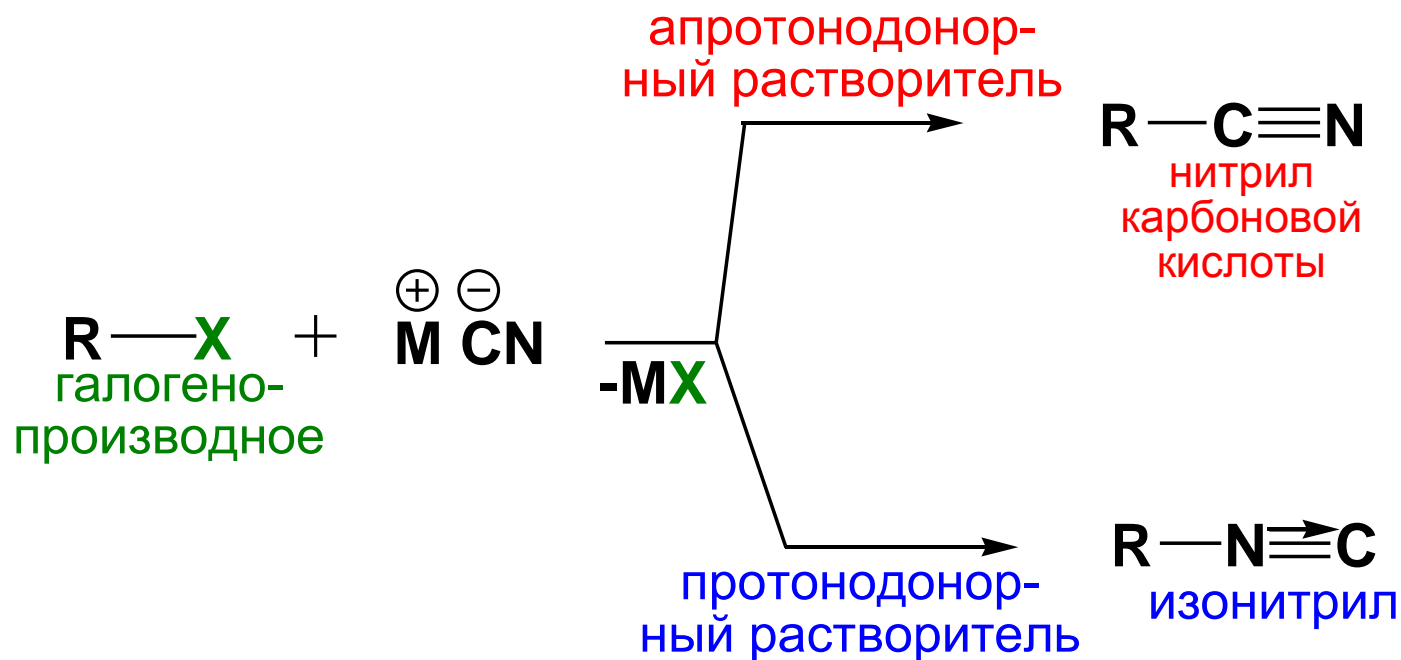




## 5) Получение нитросоединений (R-NO<sub>2</sub>) и алкилнитритов (R-ONO)



## 6) Получение нитрилов и изонитрилов

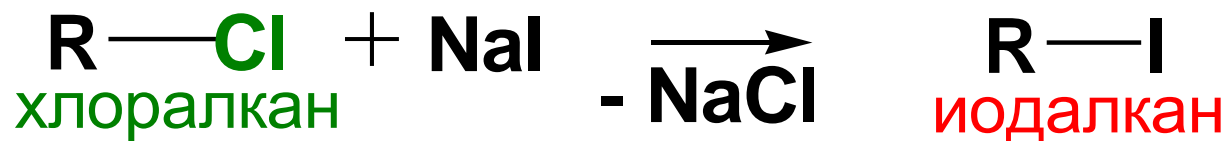


## 7) Синтез алкинов



## 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:**

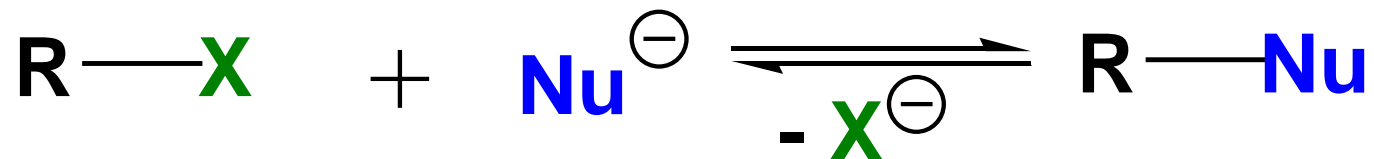
- **мономолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N1$ ).**
- **бимолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N2$ );**

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<sub>N</sub>1 –реакции

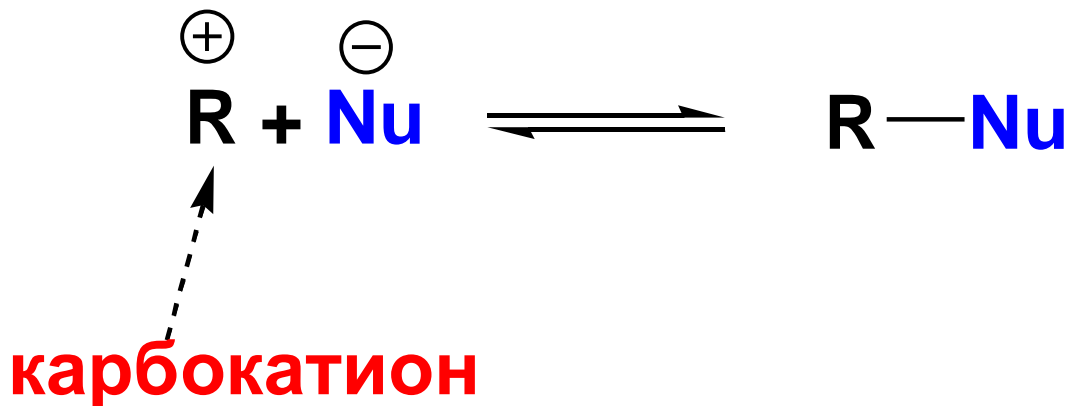
*Уравнение реакции в общем виде*



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



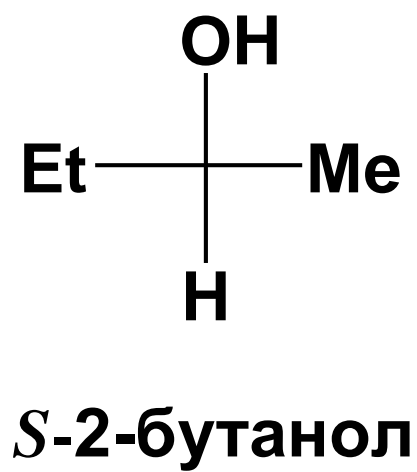
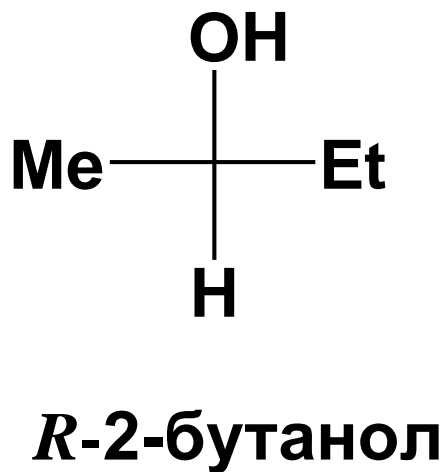
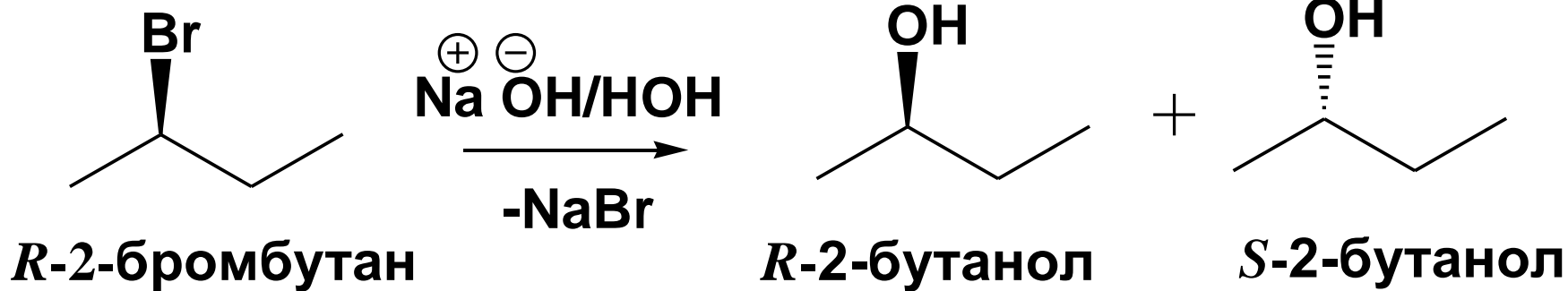
2-стадия (протекает быстро) – взаимодействие карбокатиона с нуклеофильным реагентом



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

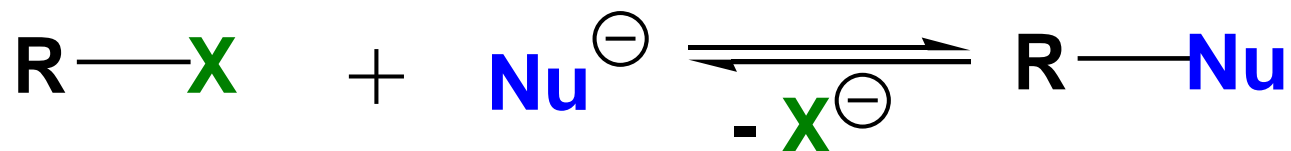
$$V_{S_N1} = k_1[\text{R-X}] - \text{мономолекулярная реакция}$$

- 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  $\sigma$ -связи, что ведет к образованию равных количеств обоих энантиомеров



## S<sub>N</sub>2 –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»**).



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

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

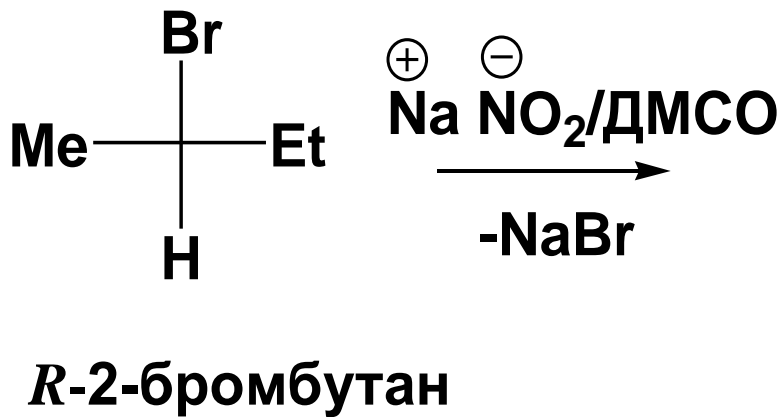
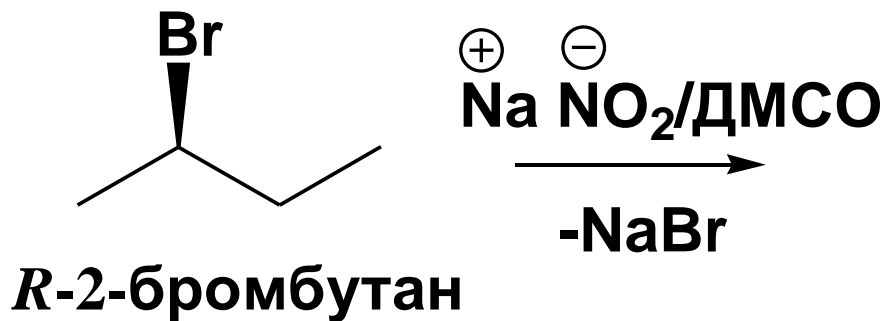
Из механизма реакции видно, что если в реакции  $S_N2$  принимает участие оптически активный субстрат, то в результате  $S_N2$  реакции оптическая активность должна сохраняться, т.к. происходит целенаправленная атака реагентом «с тыла», что приводит к образованию только одного энантиомера.

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

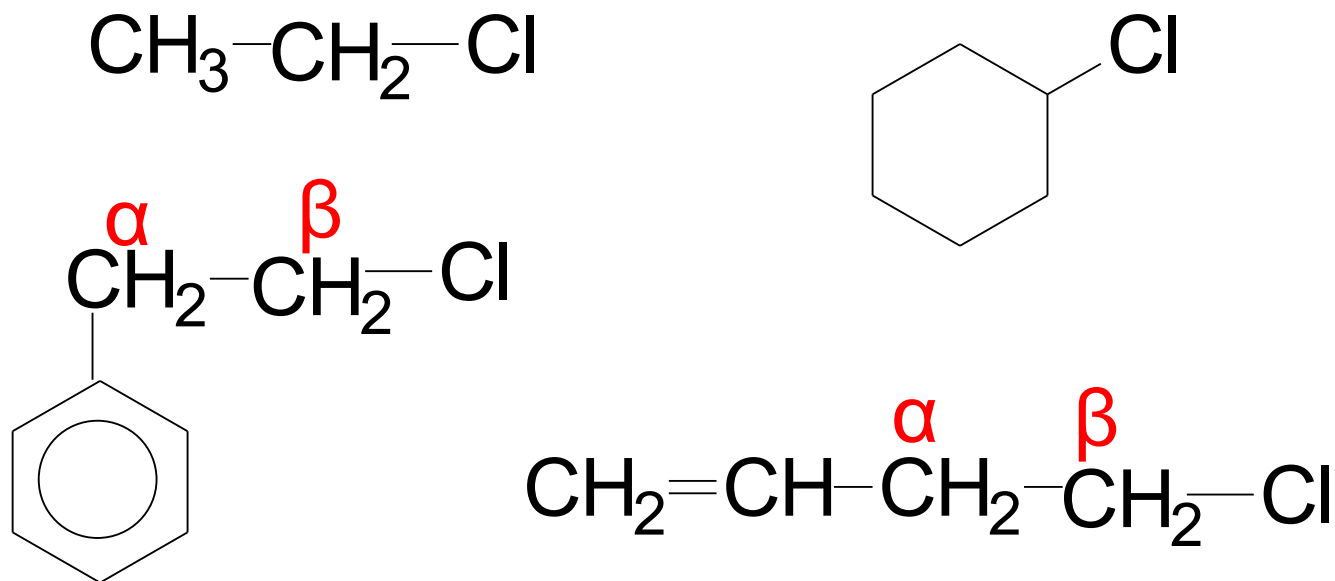
- 1. Строение субстрата.**
- 2. Природа растворителя**
- 3. Нуклеофильность реагента**
- 4. Природа уходящей группы.**

# 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

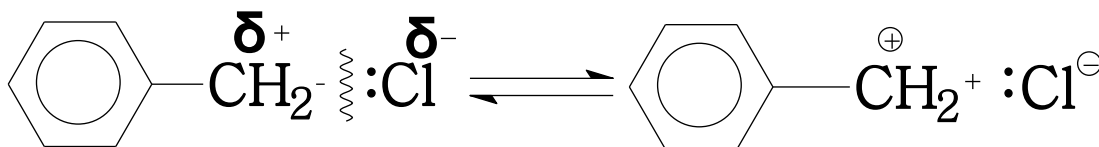
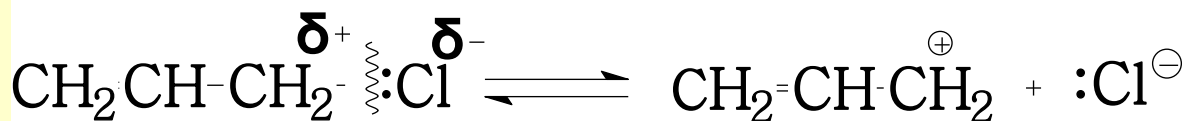
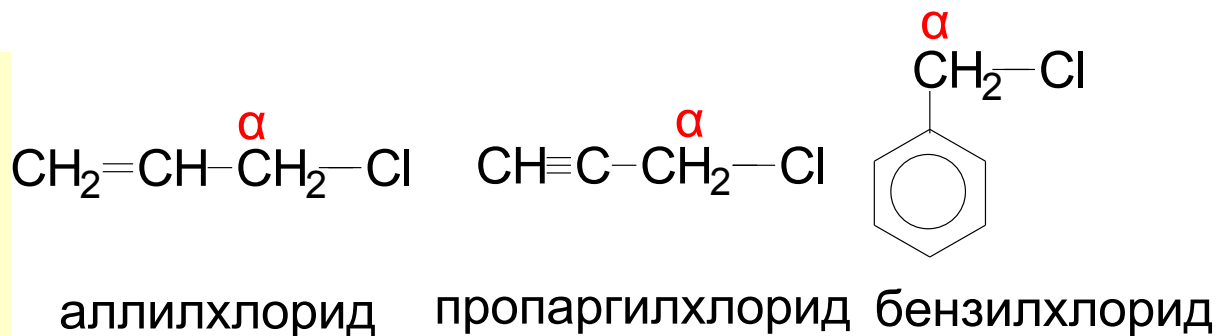
– галогенопроизводные алканов, циклоалканов, а также непредельных и ароматических углеводородов с галогеном, удаленным от π-системы более чем на одну связь, т.е. расположенного у β-углерода и дальше:



# Соединения с повышенной реакционной способностью

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

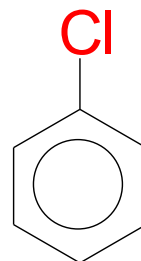
Для этих соединений  $S_N$  реакции протекают быстрее и легче. Причина – пониженная энергия диссоциации связи **C-Hal** по сравнению с соединениями других двух групп из-за стабильности карбокатионов, образующихся после разрыва связи **C-Hal**



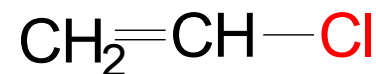
# Соединения с пониженной реакционной способностью

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

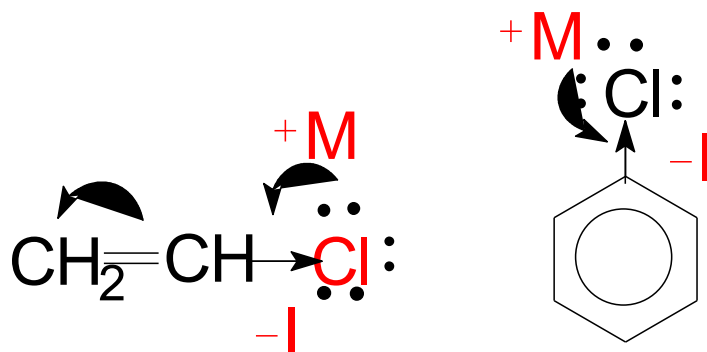
Галогенопроизводные этого типа очень инертны в  $S_N$  реакциях, атом галогена замещается с трудом в жестких условиях.



хлорбензол

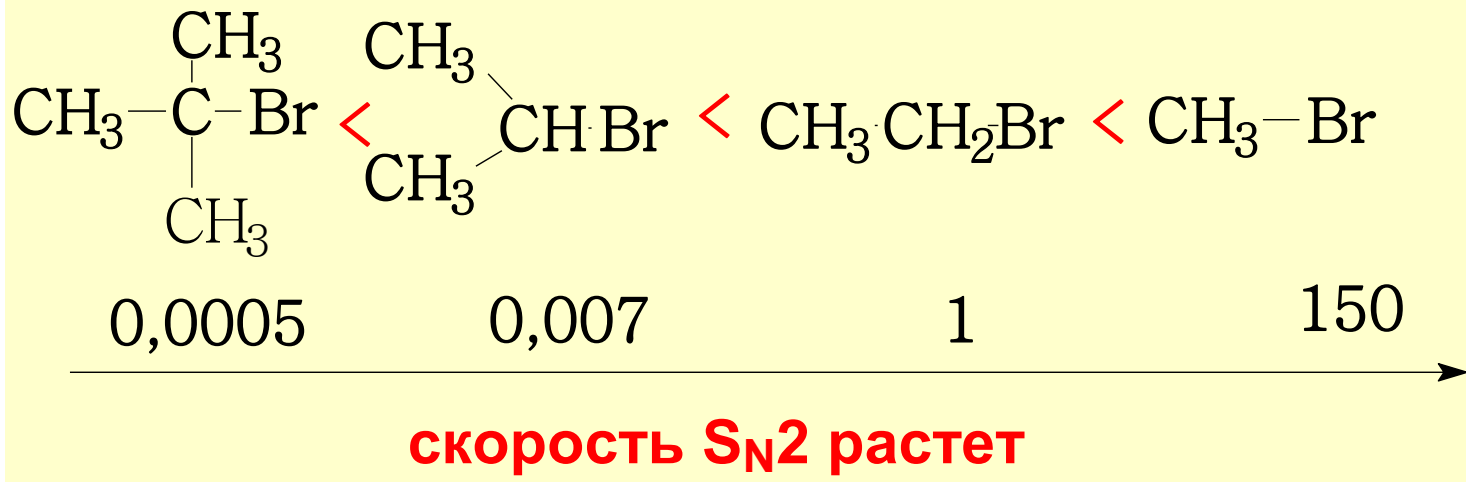


винилхлорид

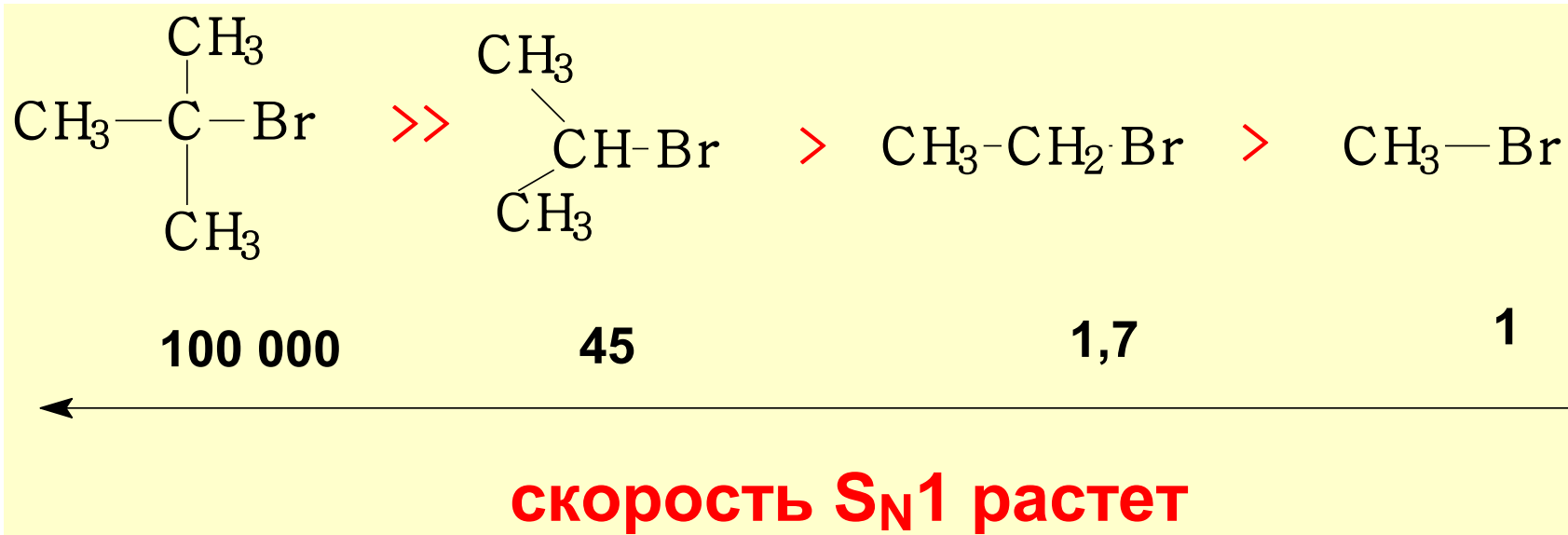


Вследствие  $+M$  эффекта связь **C-Hal** в этих соединениях становится короче, прочнее и менее полярной. (Таблица сравнительных характеристик связи C-Hal представлена на стр.261, учебник).

- 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:

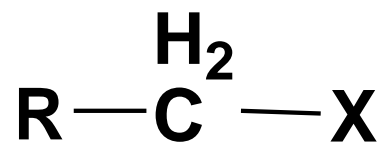




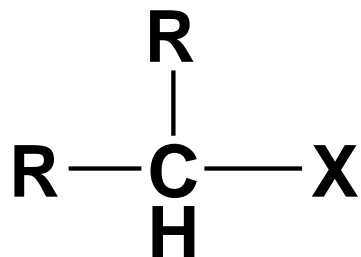
Таким образом, **третичные** субстраты обычно вступают в  **$S_N1$** , а **первичные** –  **$S_N2$**  - реакции.

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

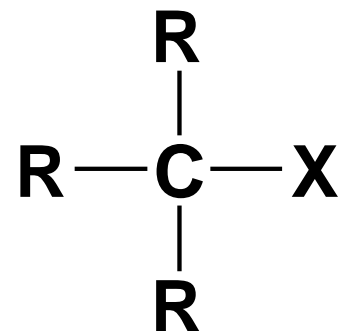
• *Итак*



первичные



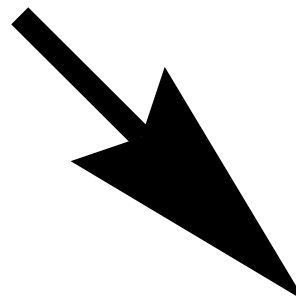
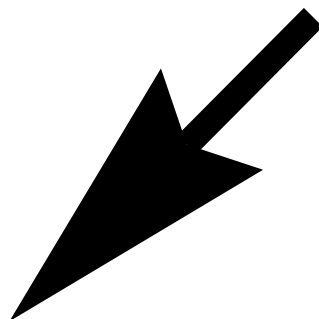
вторичные



третичные



$S_N2$



$S_N1$

## Влияние природы растворителя

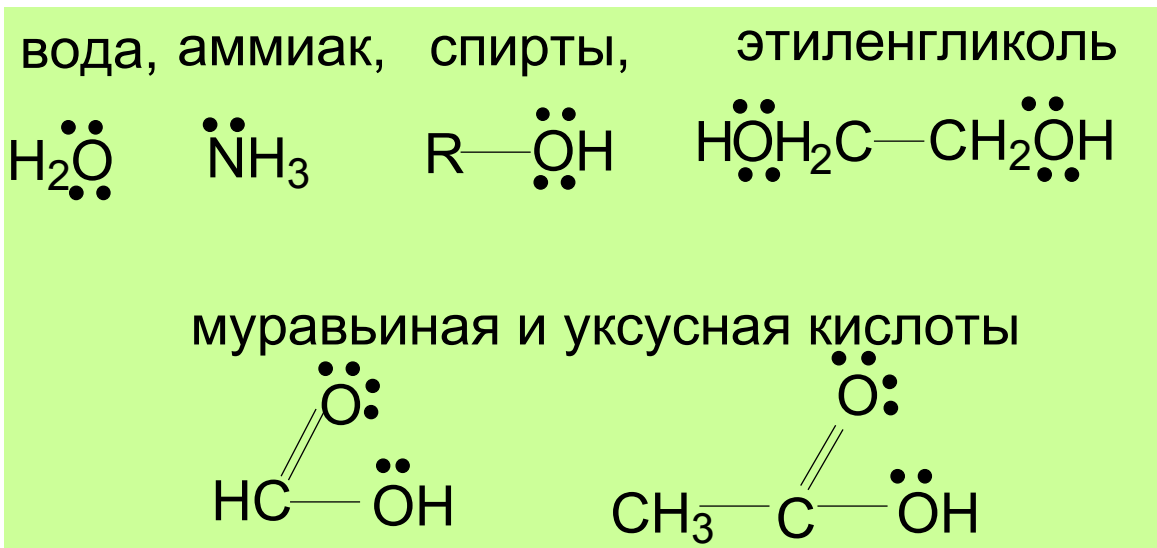
### Роль полярного растворителя:

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

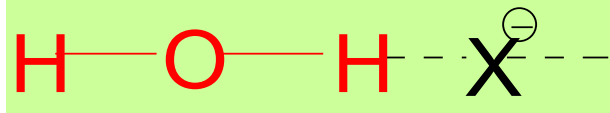
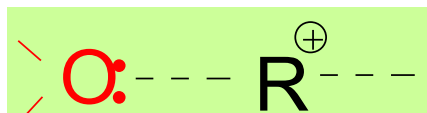
- Лучшими растворителями для  $S_N1$  реакции являются **протонные** растворители, содержащие атомы с неподеленными парами электронов и полярные связи **гетероатом-Н**

## Протонные полярные растворители

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



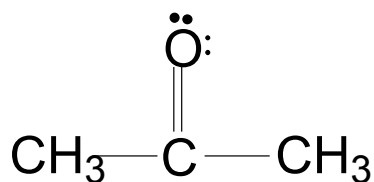
Эти растворители за счёт неподелённых электронных пар хорошо сольватируют катионы, а за счёт образования водородных связей также сольватируют и анионы :



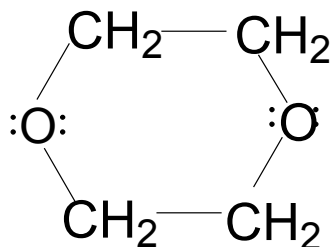
Они способствуют протеканию реакций по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$ , где образуются катионы и анионы.

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

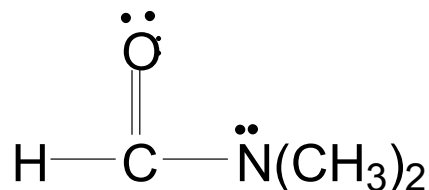
## Апротонные полярные растворители



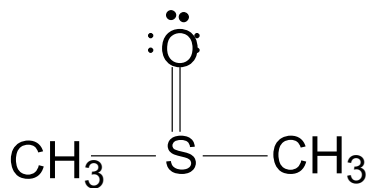
ацетон



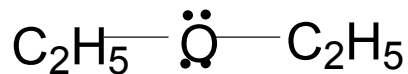
диоксан



диметилформамид  
(ДМФА)

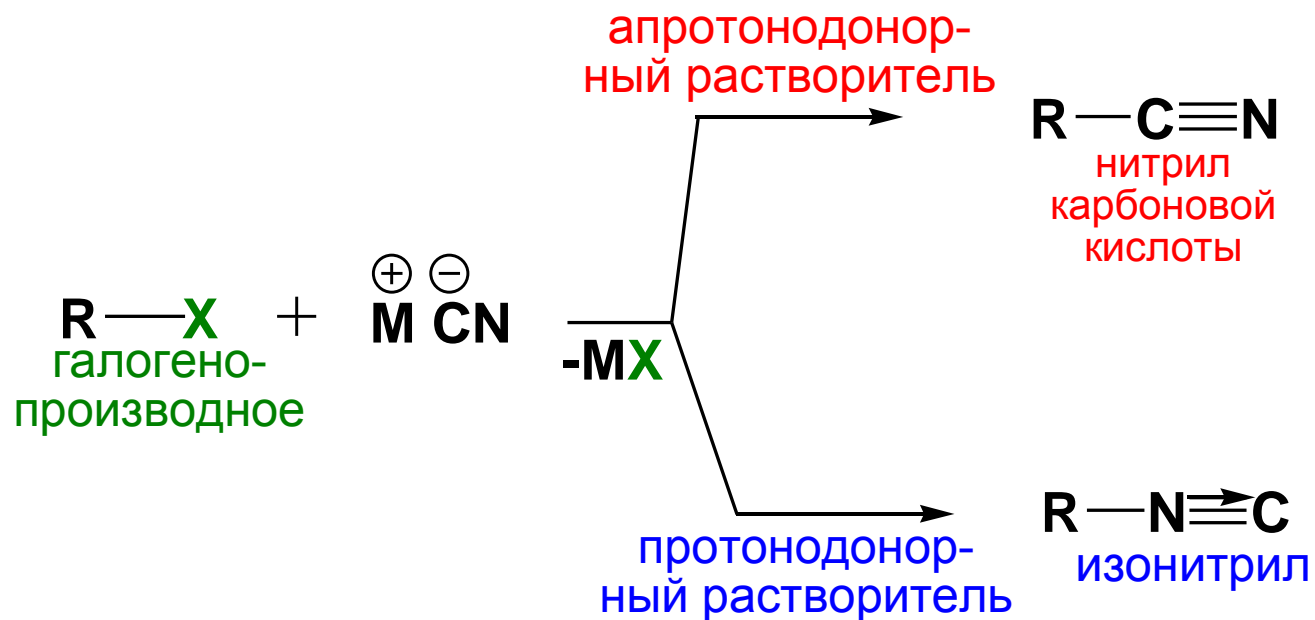


диметилсульфоксид  
(ДМСО)



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**.

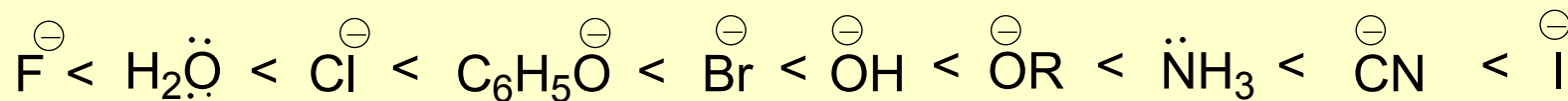




# Влияние нуклеофильности реагента.

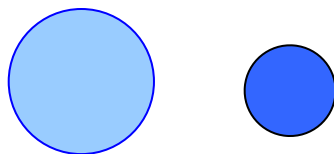
- **Нуклеофильность** – способность реагента взаимодействовать с электрофильным атомом С за счет своей электронной пары.
- ***Нуклеофильность – главная характеристика реагента в  $S_N2$  реакциях.***

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

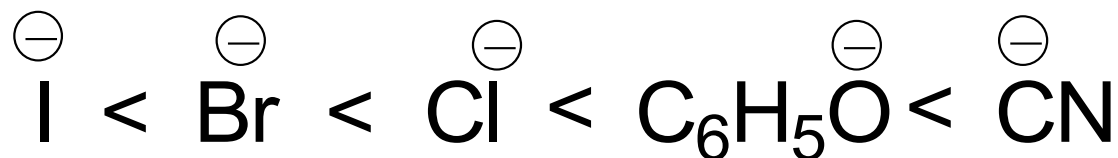


Нуклеофильность возрастает с увеличением поляризуемости

**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<sub>N</sub>1*- и *S<sub>N</sub>2-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.

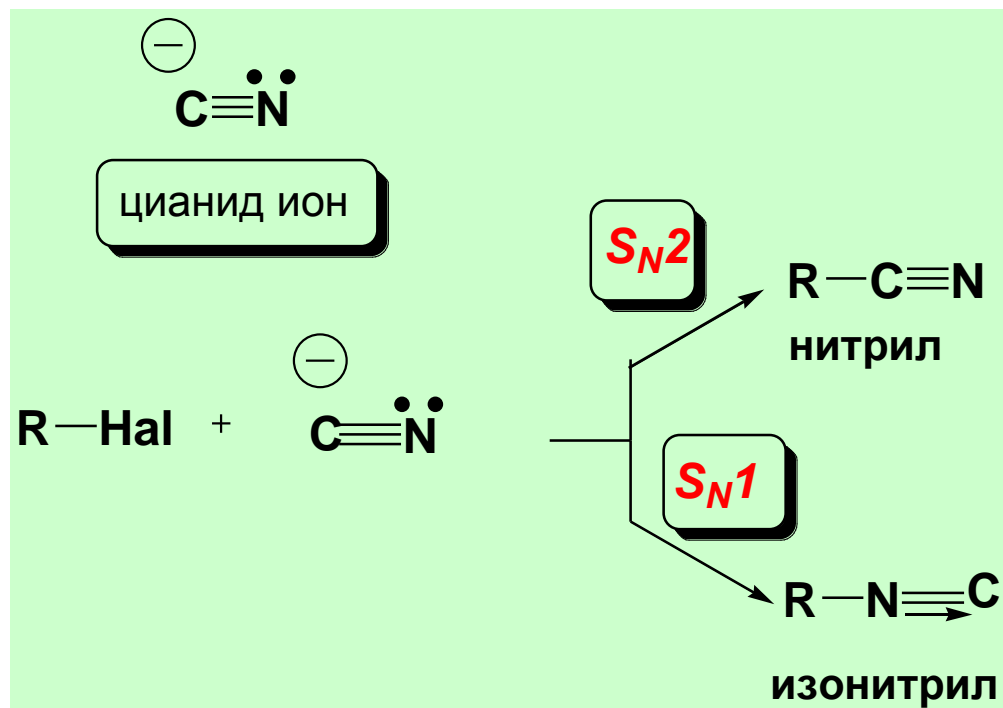
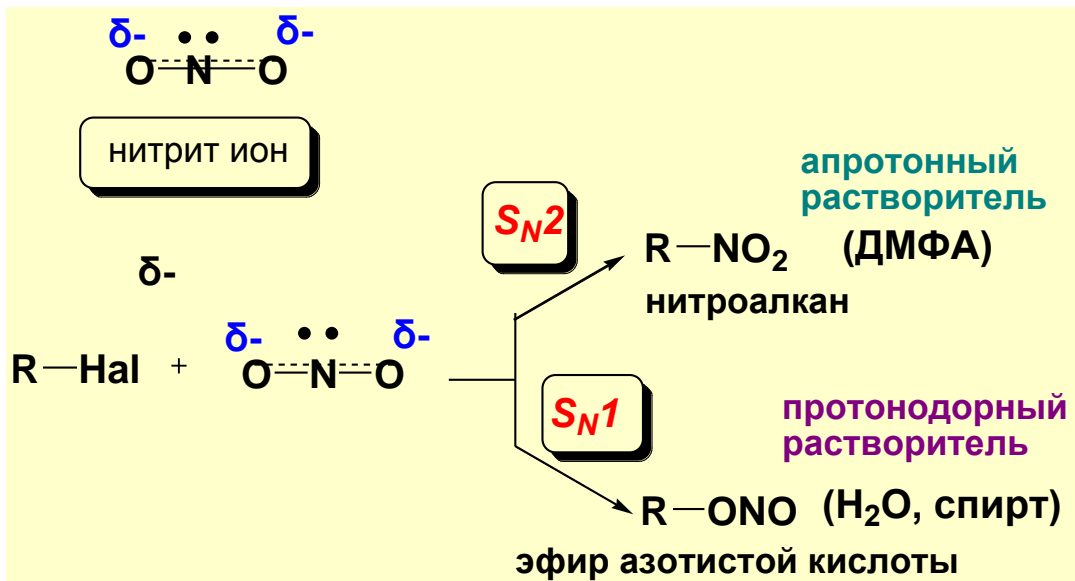
- К таким реагентам относятся анионы



- 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.



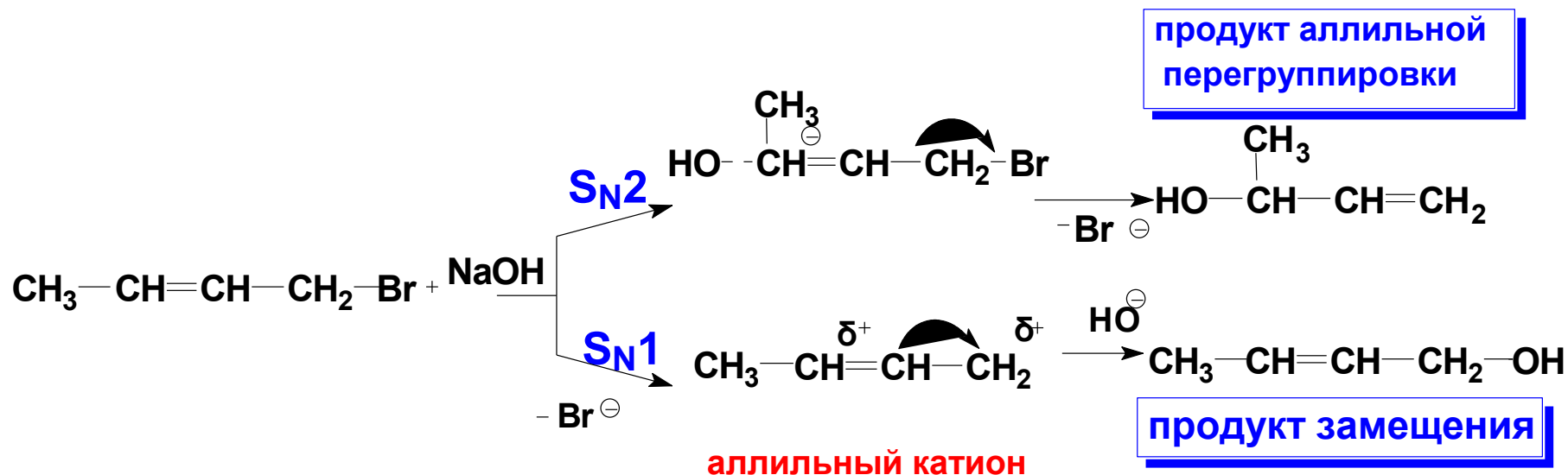
# Правило Корнблюма:

- 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.



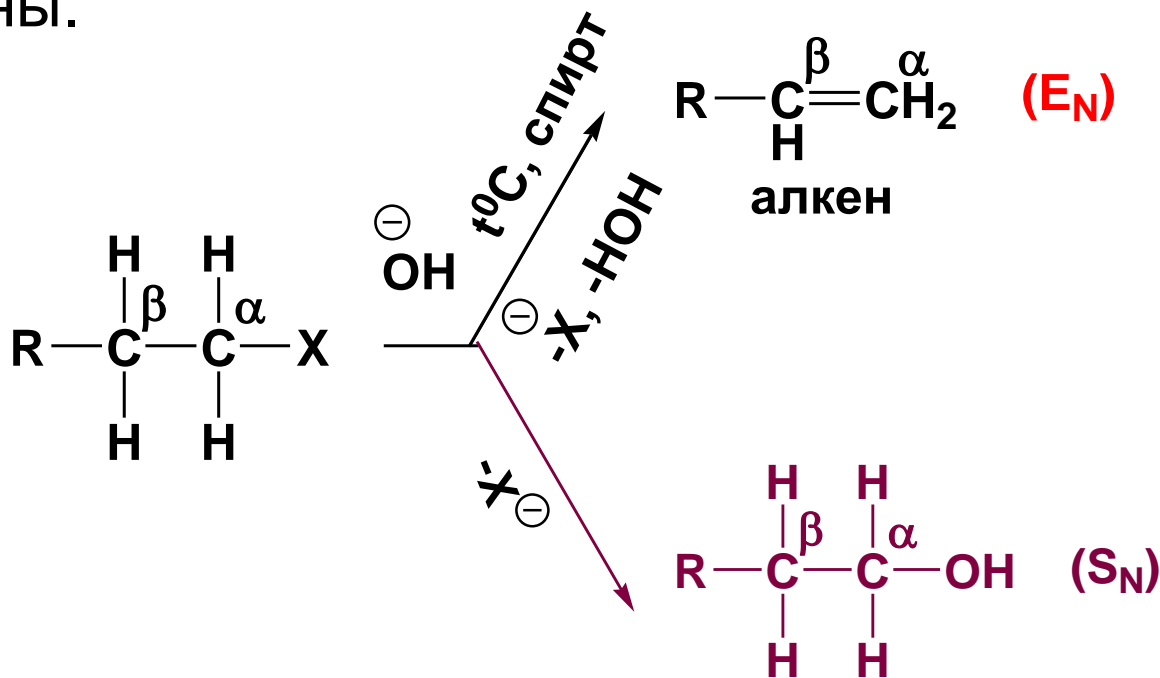
*В  $S_N2$ -реакциях – продукт аллильной перегруппировки,  
в  $S_N1$ -реакциях – смесь обычного продукта замещения и  
продукта аллильной перегруппировки.*

## Реакции элиминирования (отщепления)

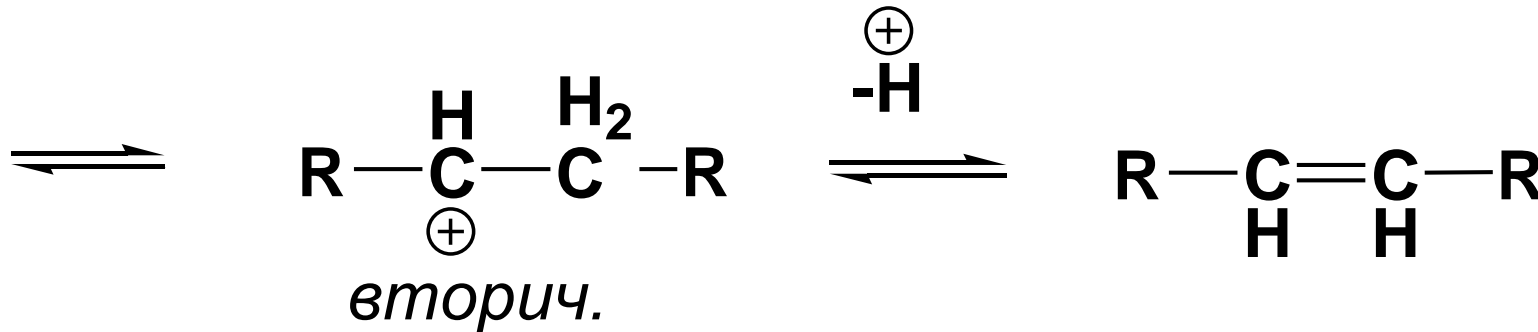
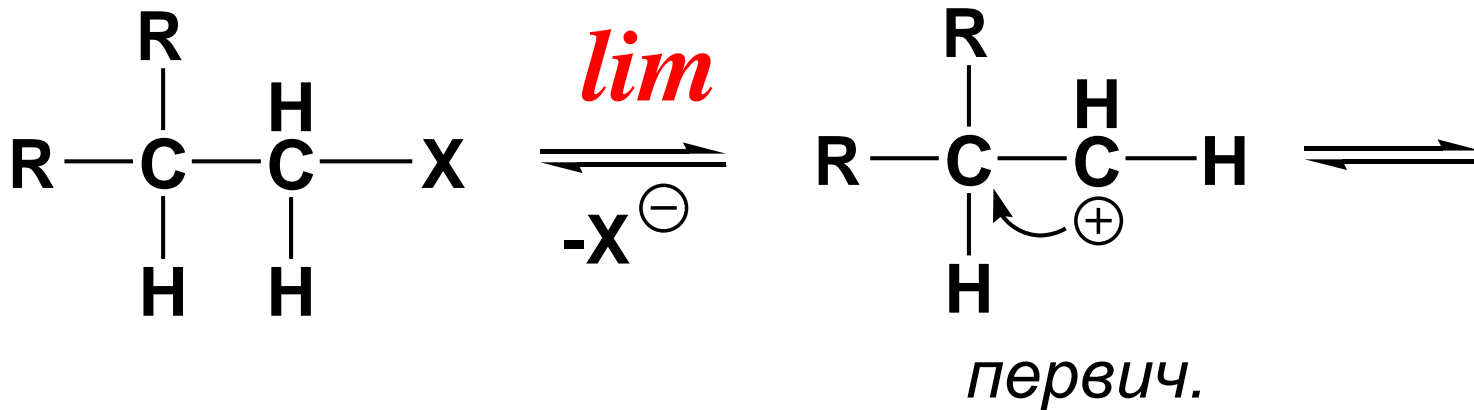
- а)  $\beta$ -элиминирование (образование алкенов)

### Символ $E_N$

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



Реакции  $S_N$  и  $E_N$  являются конкурирующими.



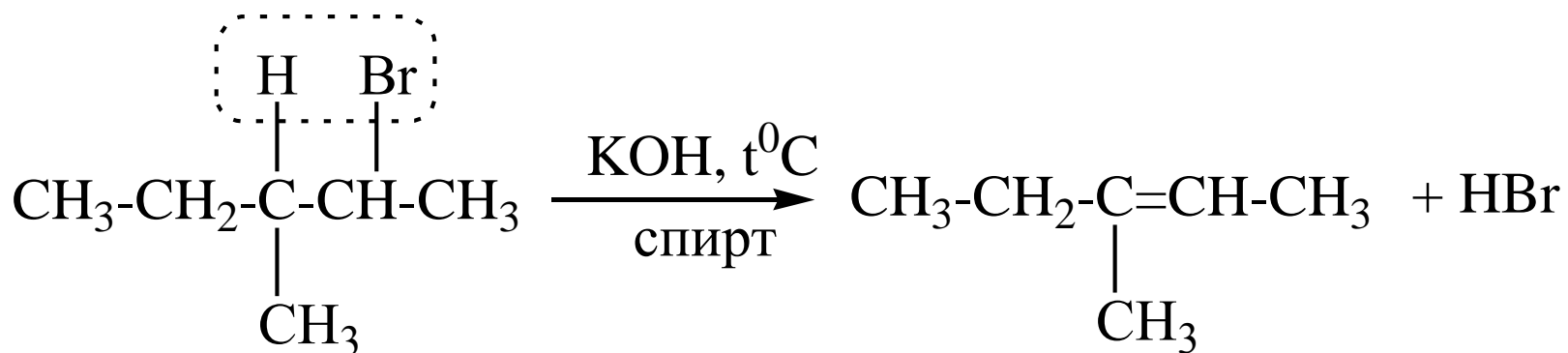
Элиминирование более характерно для третичных и менее для первичных алкилгалогенидов.



в) температура реакции.

- Повышение температуры увеличивает вклад E-реакций.

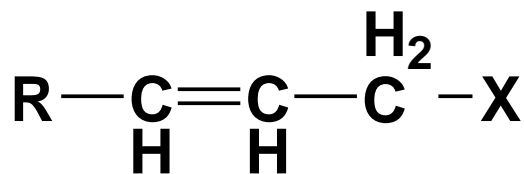
## Направление и стереохимия реакций элиминирования.



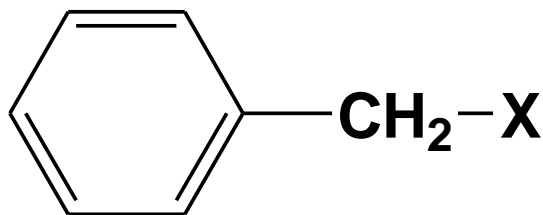
- в соответствии с правилом Зайцева:
- Правило Зайцева не соблюдается при наличии пространственных препятствий в субстрате и использовании объемных реагентов ( см. стр. 279-280 Учебник).

# $S_N$ реакции активированных алкилгалогенидов

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



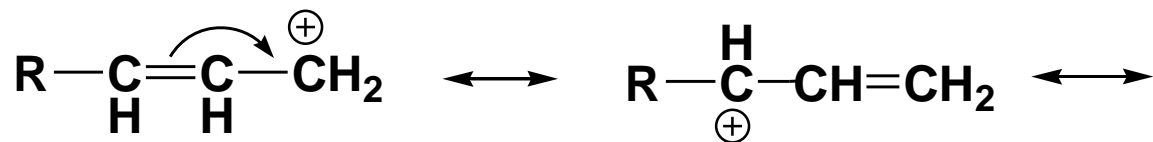
аллильные



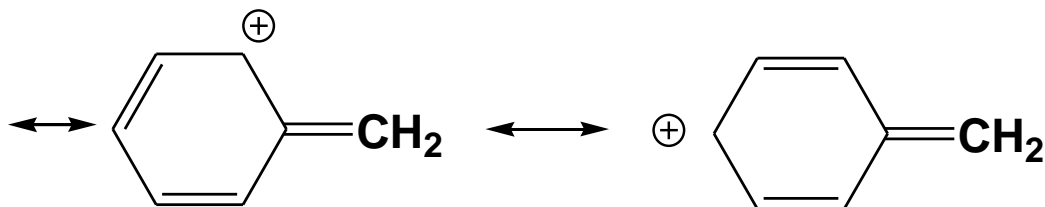
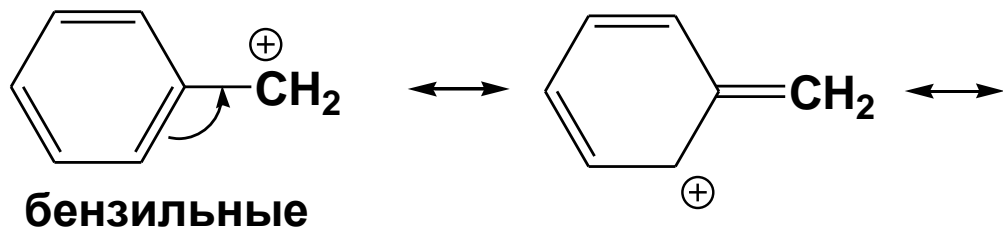
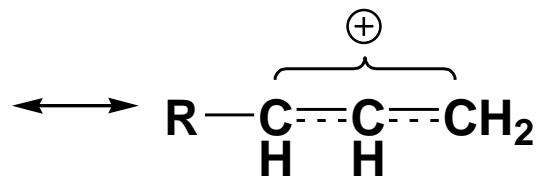
бензильные

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

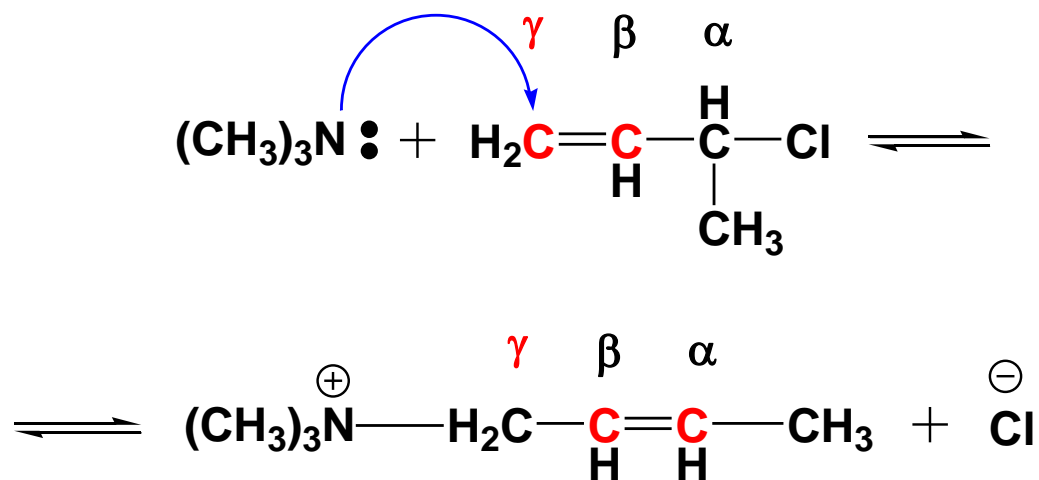


аллильные



# Реакции $S_N2$

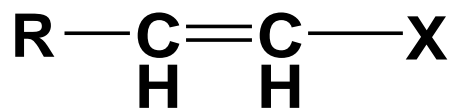
- Когда атака реакционного центра в аллигалогенидах затруднена, возможна конкурентная атака нуклеофилом в  $\gamma$ -положение с одновременным сдвигом двойной связи с выталкиванием галогенид-аниона



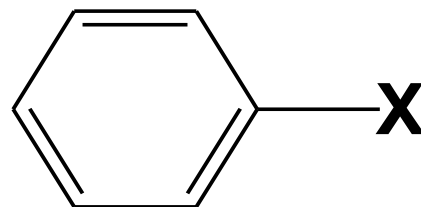


Соединения с ПОНИЖЕННОЙ реакционной способностью (пониженной подвижностью галогена в  $S_N$  реакциях)

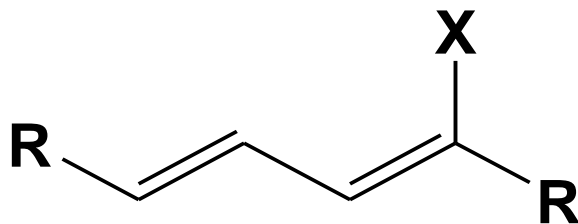
Арил- и винилгалогениды, а также галогеналкадиены



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  $\pi$ -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  $Csp^2-X$  .*

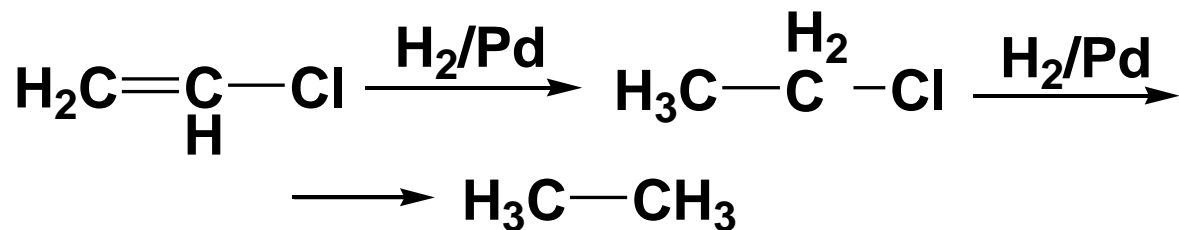
# Химические свойства

- **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.

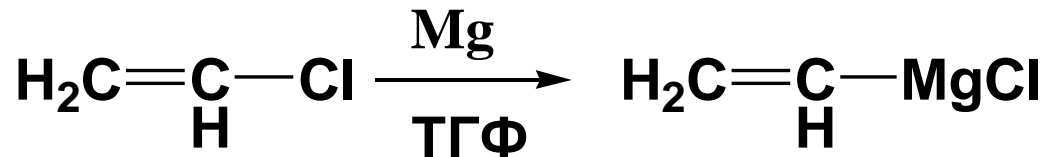
При каталитическом гидрировании винилгалогенидов  $H_2$  сначала присоединяется по двойной связи, а затем происходит восстановление связи  $C-X$



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)

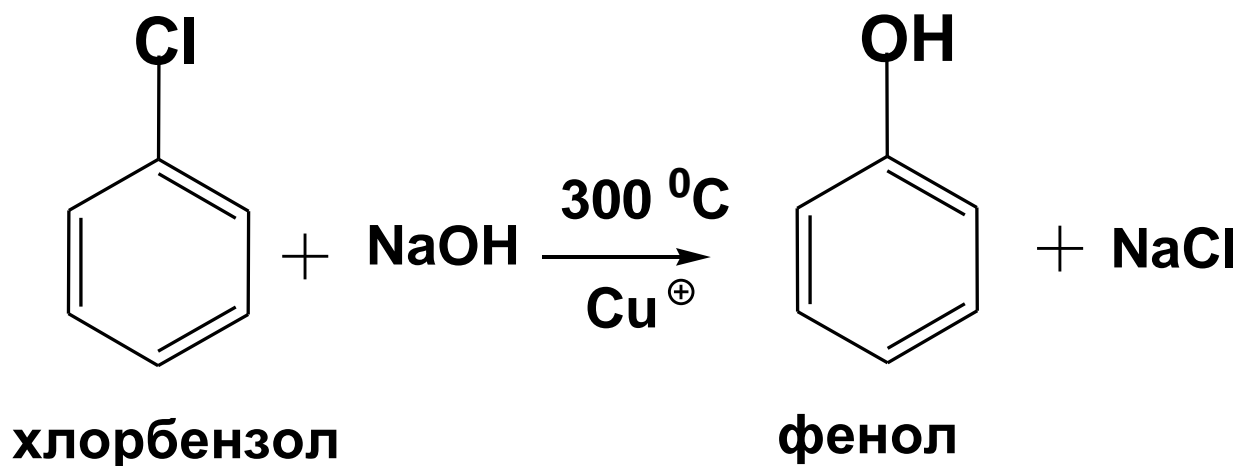


**Арилгалогениды также вступают в эту реакцию труднее**

•**в) Взаимодействие с нуклеофильными реагентами** (NaOH, NaOR, NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>R и др.)

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

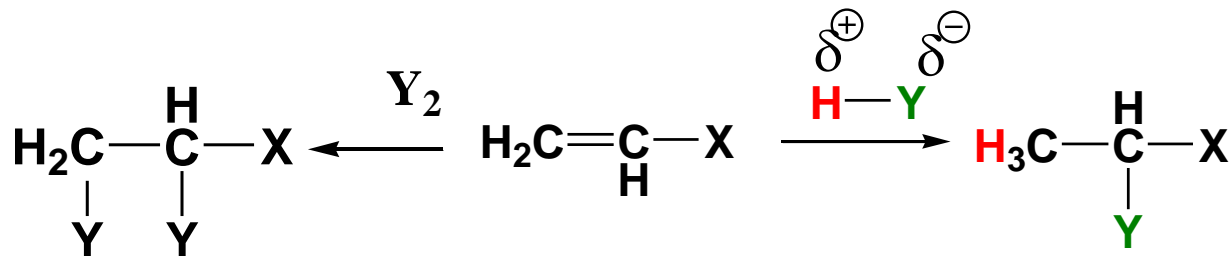
**Галогенарены** с приведенными выше нуклеофилами реагируют только при температуре выше 200 °С. Таким путем получают фенол, анилин, другие галогенарены



*Механизм данной реакции рассмотрен ниже*

## II. Реакции в углеводородном остатке

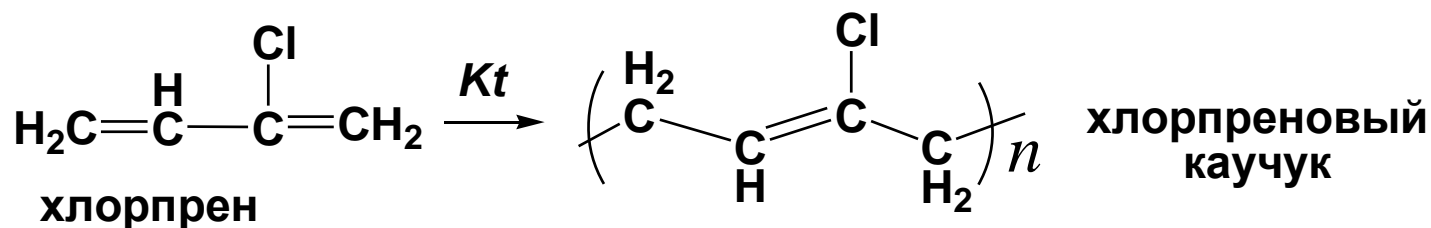
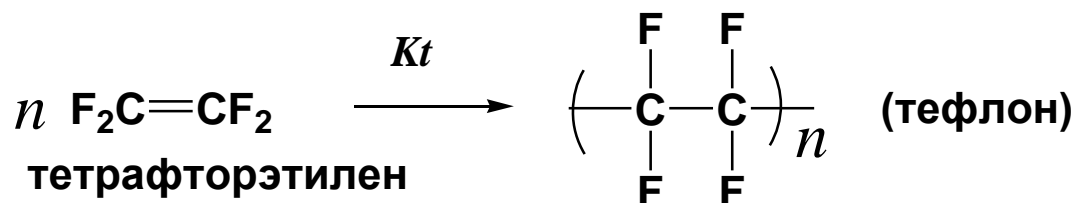
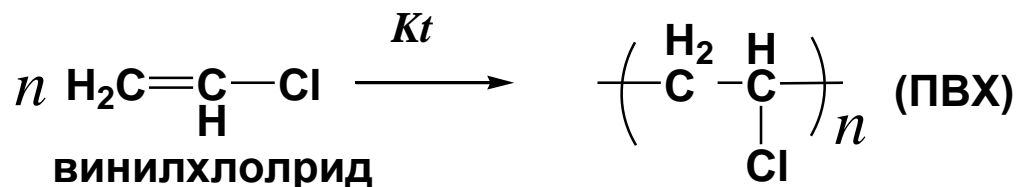
- а) Присоединение электрофильных реагентов



(по правилу  
Марковникова)

- б) Полимеризация

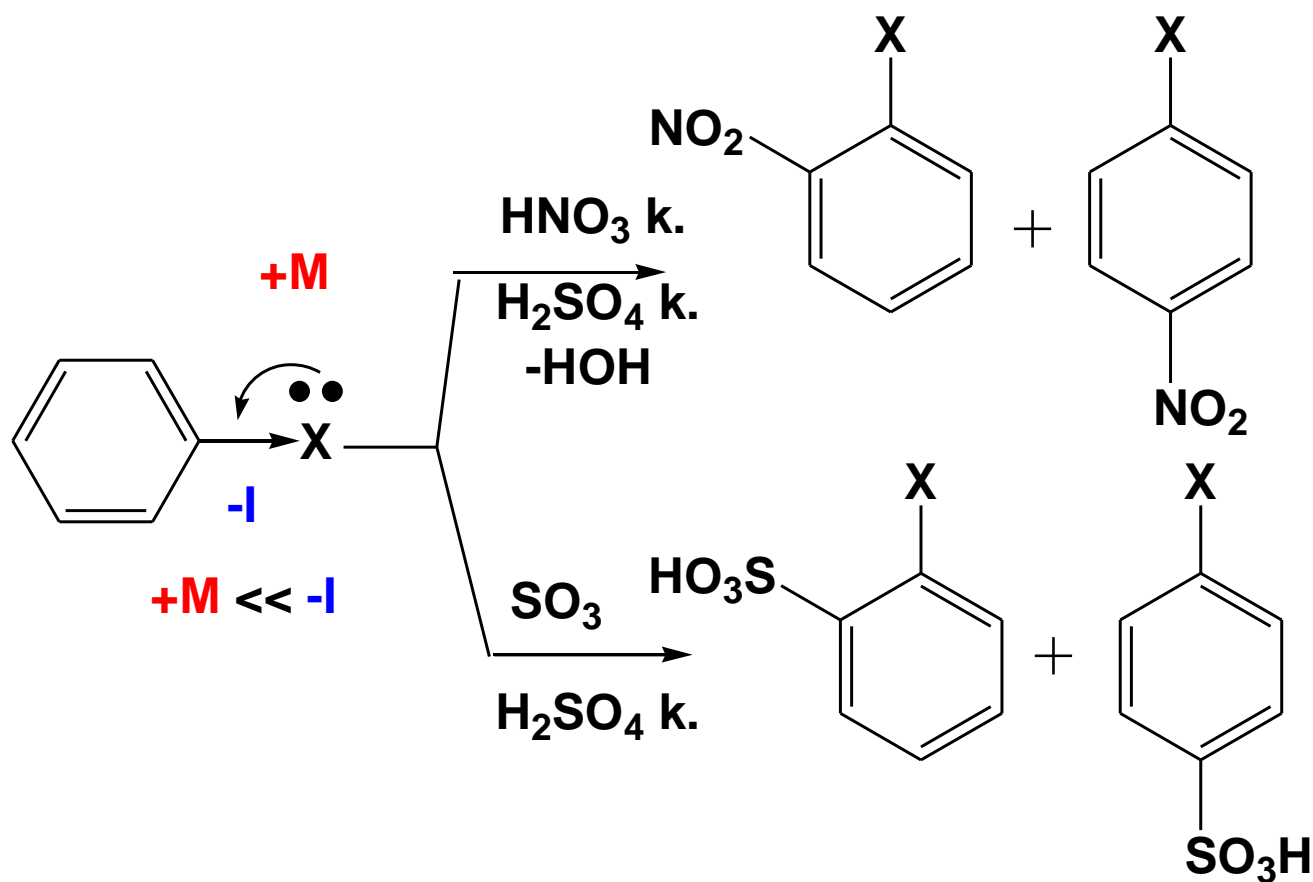
- Протекает очень легко в присутствии соответствующих катализаторов



# • в) Реакции S<sub>E</sub> в ароматическое кольцо галогенаренов

Это – нитрование, сульфирование, галогенирование.

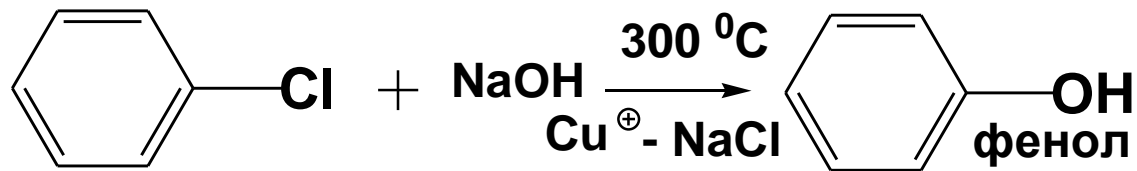
Атомы галогенов являются дезактивирующими заместителями, но *o*- и *p*-ориентантами





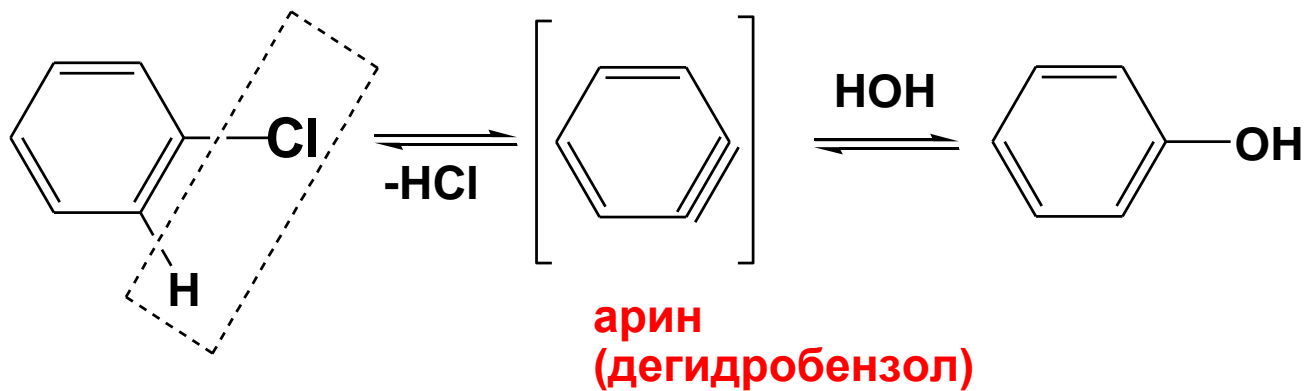
# Особенности $S_N$ реакций галогенаренов

- 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

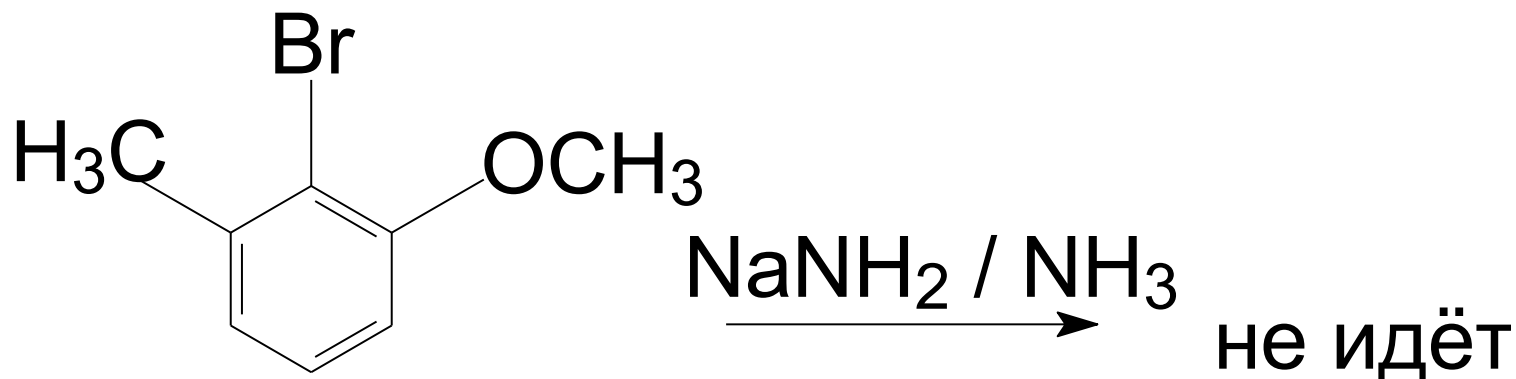
- отщепление HCl и образование **аринового** переходного состояния
- присоединение нуклеофила



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  $S_E$ !).**

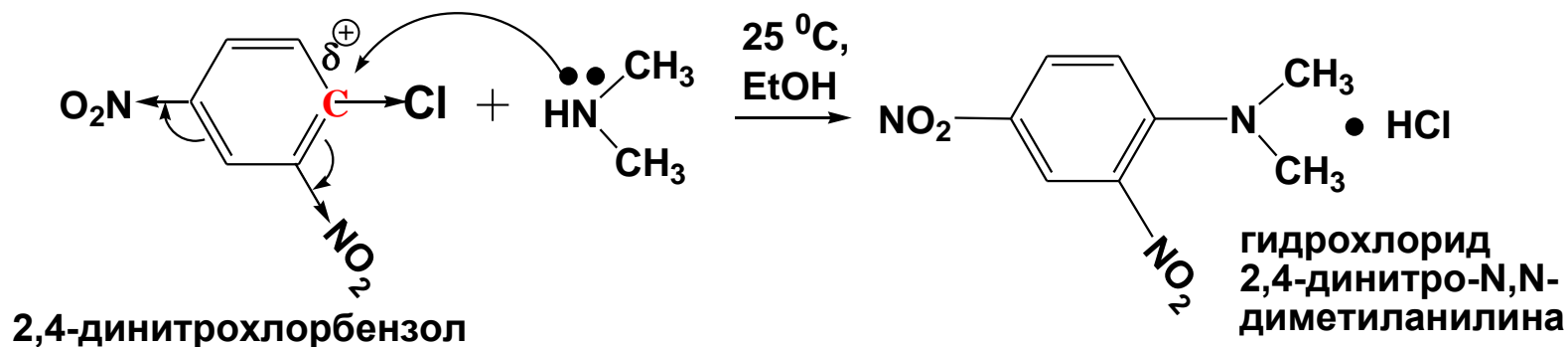
- **Если** в ароматическом цикле кроме галогена **присутствует ЭА заместитель** то **скорость  $S_N$  реакции возрастает** (сравнить с  $S_E$ !) – **ЭА заместитель** активирует арилгалогенид к реакциям  $S_N$ .

- **Такие арилгалогениды называются активированными арилгалогенидами** по отношению к реакциям  $S_N$ .

## Механизм реакции изменяется

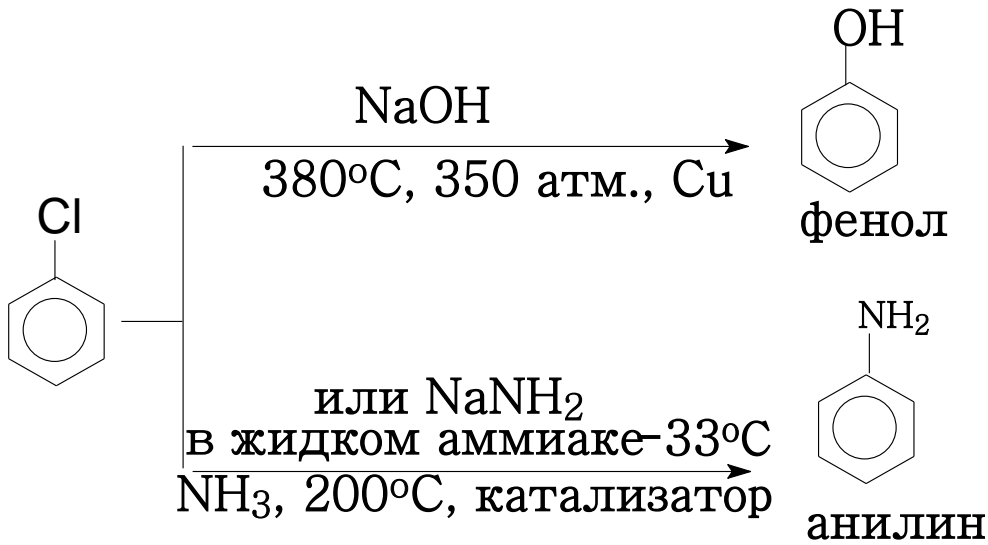
Этот механизм (в отличие от аринового) включает стадии  
1) присоединение нуклеофила;  
2) отщепление НХ. Данный механизм называют  **$S_N2$ -ароматическим.**

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.

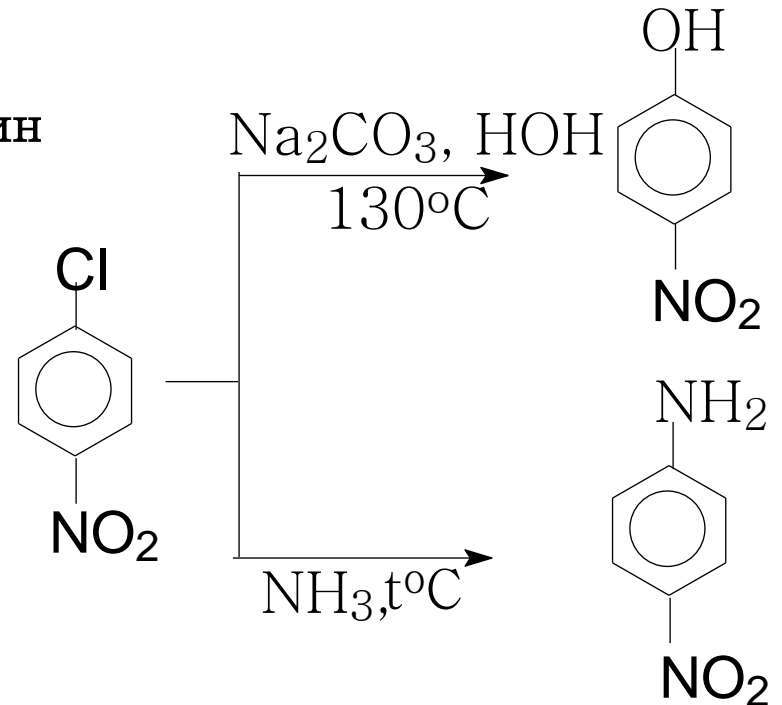


**Особенно легко протекает замещение галогена в молекулах, содержащих несколько нитрогрупп. На этом свойстве основана реакция определения концевых аминокислот в пептидах**

# Сравним условия реакций нуклеофильного замещения:

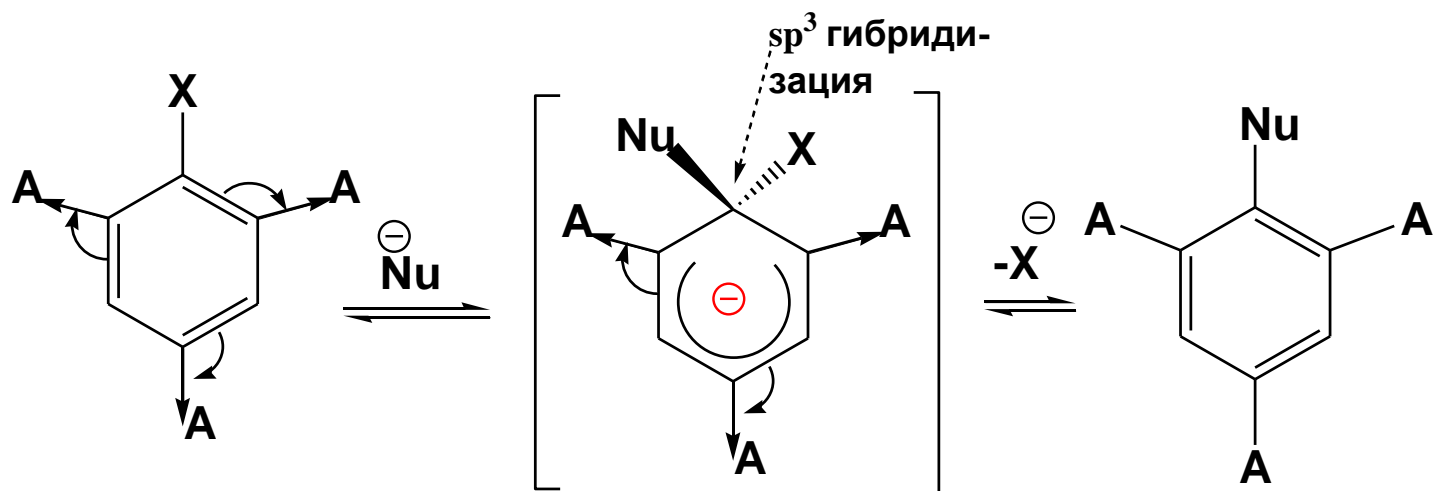


**Хлорбензол**  
(нет ЭА заместителей в  
о- или п-положениях  
ароматического цикла)  
вступает в эту реакцию в  
 $10^8$  раз медленнее



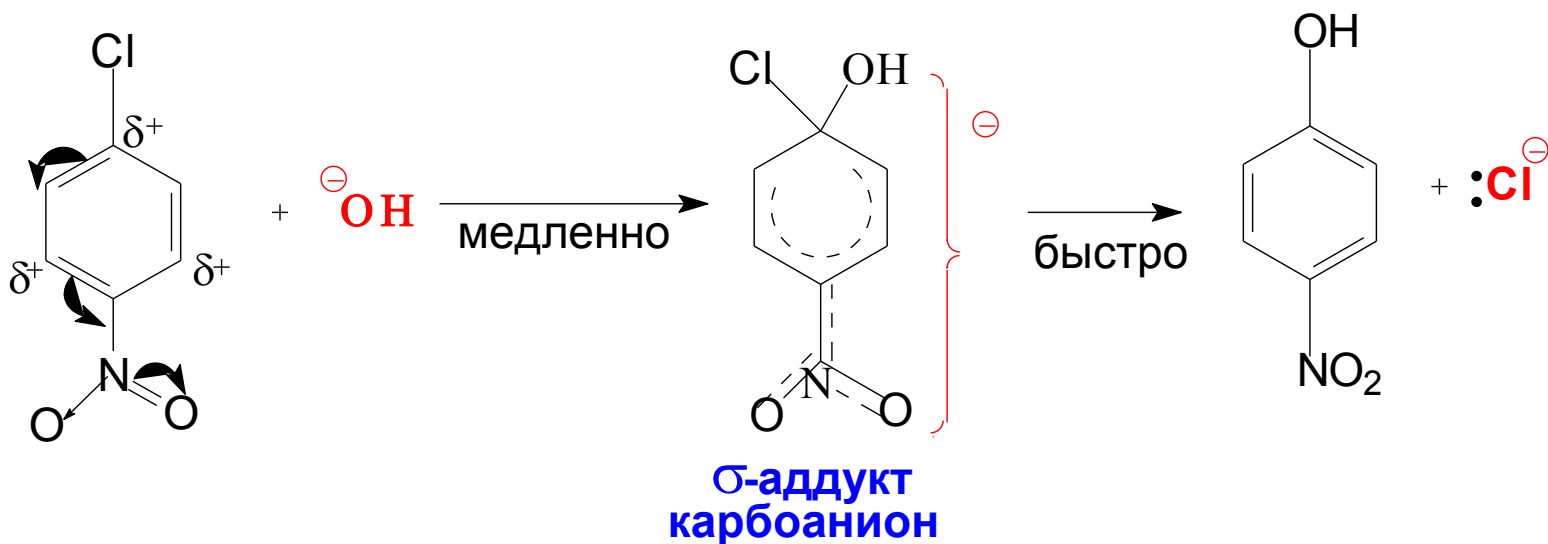
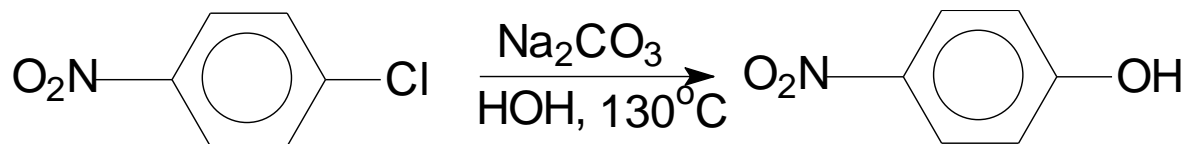


В общем виде механизм этой реакции следует представить так



# Механизм реакций нуклеофильного замещения у активированных арилгалогенидов.

На примере гидролиза п-нитрохлорбензола.

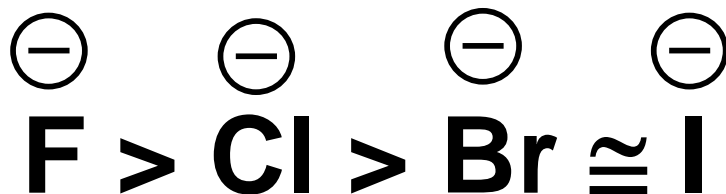


## ЭА группы, способствующие протеканию $S_N2$ -ароматических реакций – $NO_2$ , $NO$ , $CN$ , $N_2^+$

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

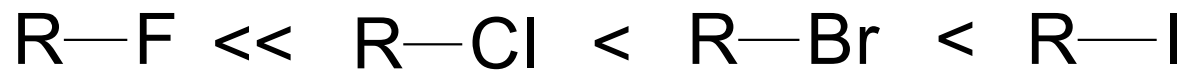
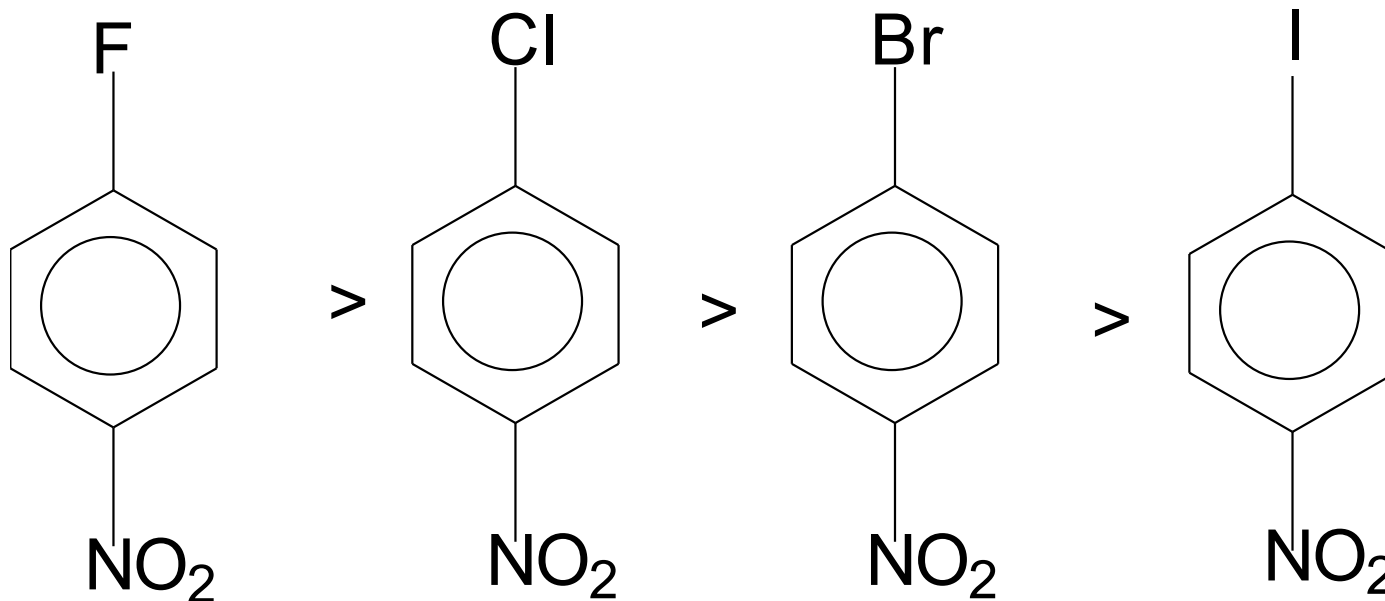
Очевидно, что в  $S_N2$ -ароматических реакциях легкость замещения галогенов будет обратной тому, что имеет место в  $S_N2$ -алифатических.

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.

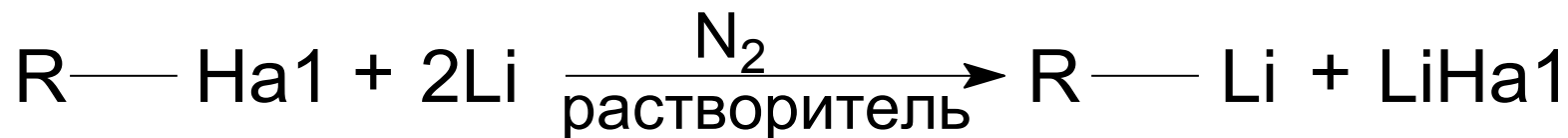
**Ряд активности активированных арилгалогенидов в зависимости от природы галогена:**



# РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ С МЕТАЛЛАМИ

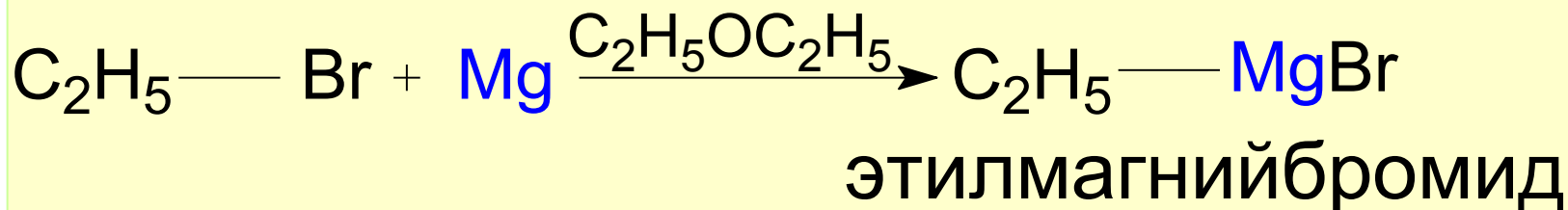
Алкил- и арилгалогениды реагируют с металлами с образованием металлоорганических соединений. Происходит образование связи углерод-металл.

*Образование литийалкилов:*



Литийарилы менее реакционноспособны, чем литийалкилы

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



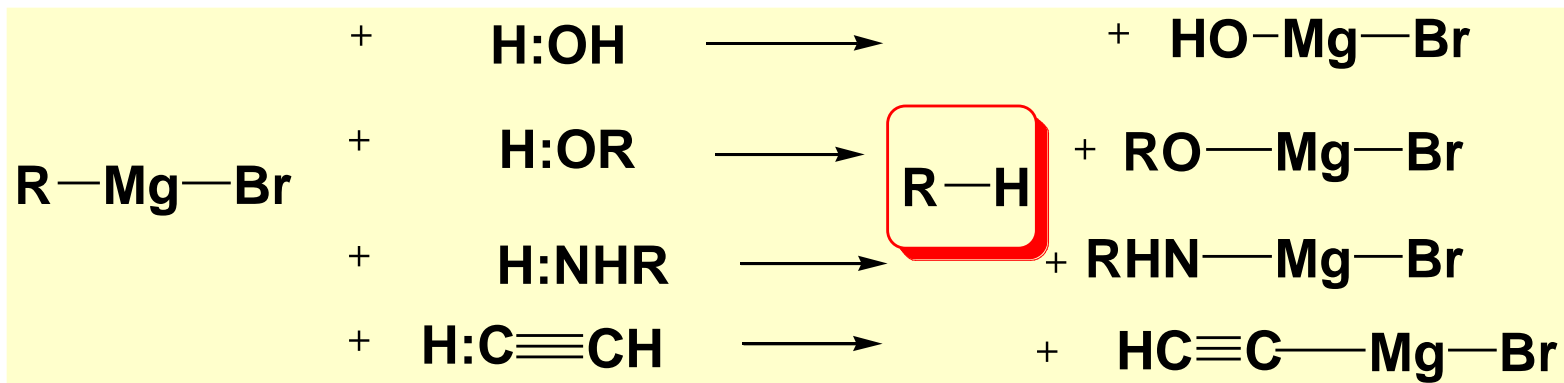
**Роль диэтилового эфира :**

**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.

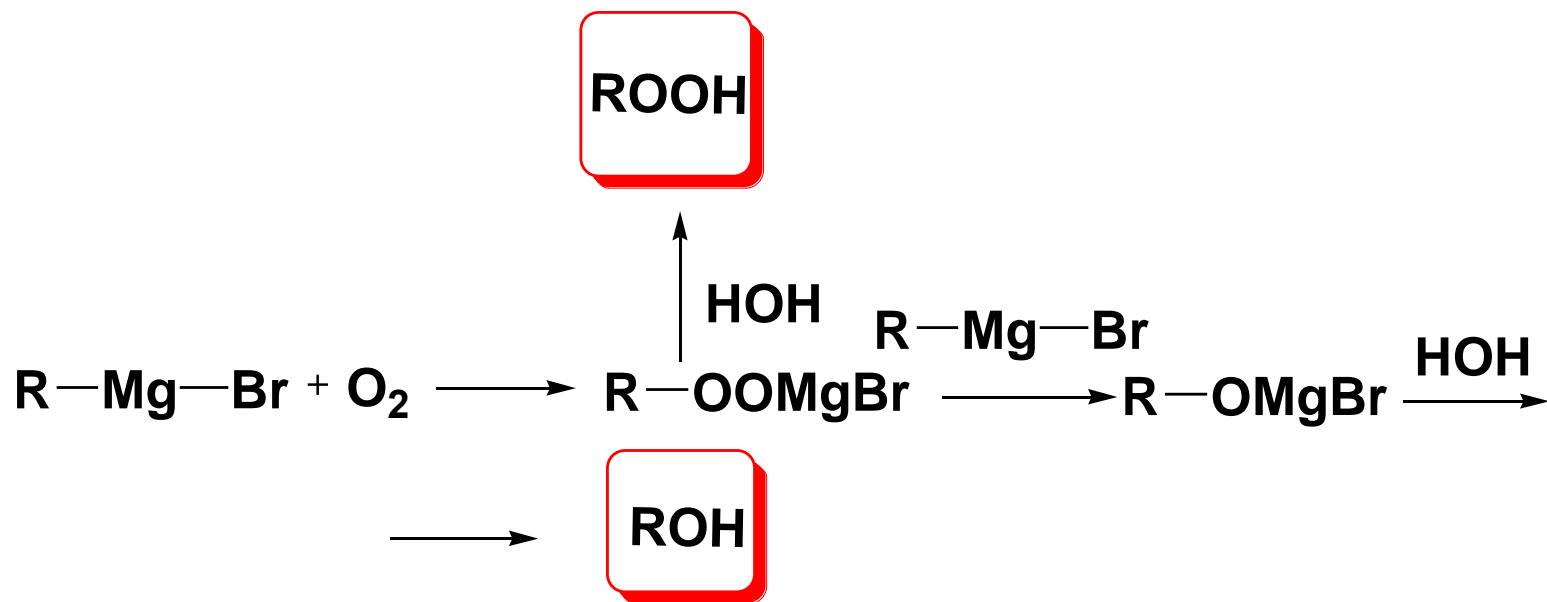
Соединения с подвижным атомом водорода разлагают реактивы Гриньяра с образованием углеводорода и соли магния.



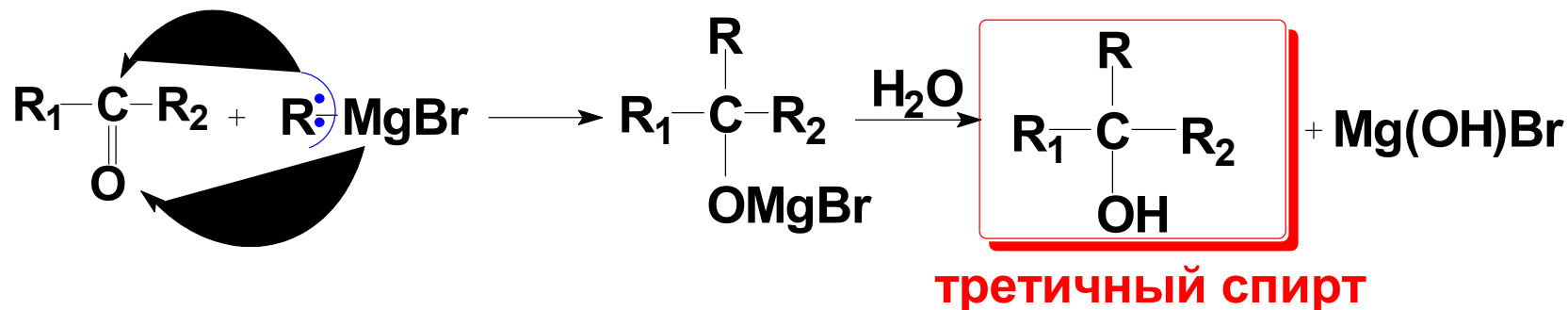
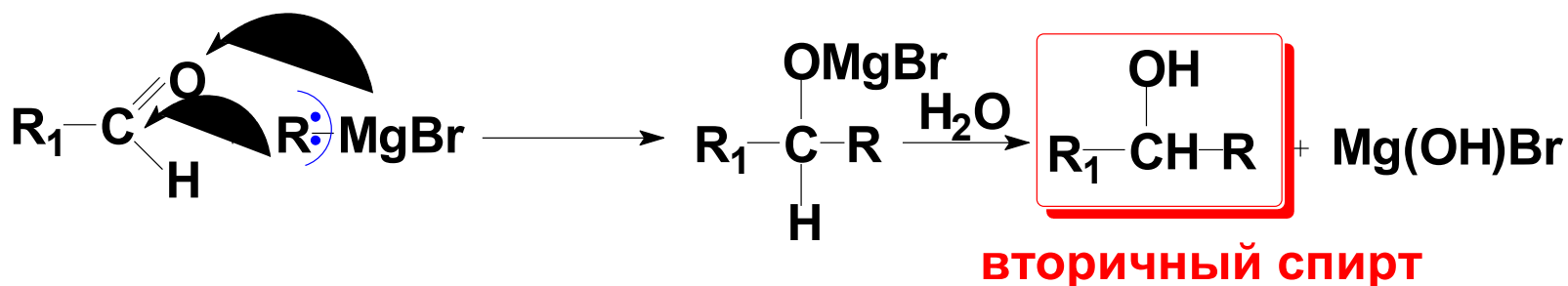
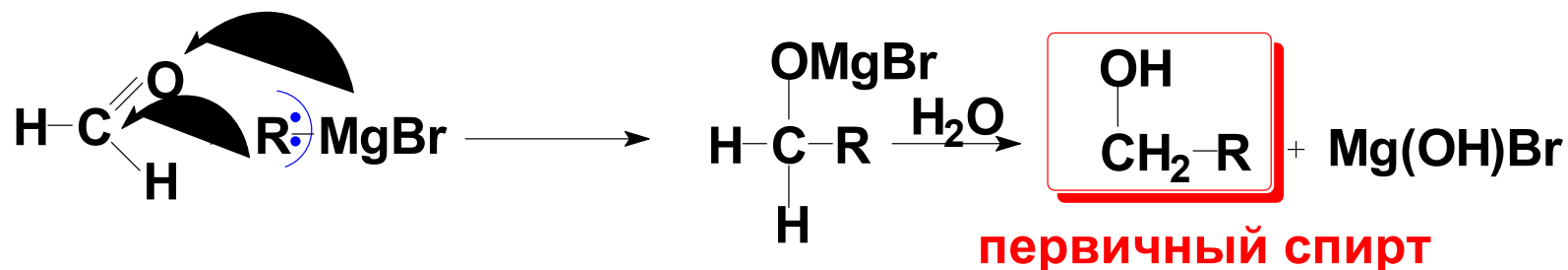
Если в реакции используют  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , образуется метан. Измеряя его объём, можно количественно определить соединения с активным водородом (спирты, амины, карбоновые кислоты и др.) – метод Чугаева-Церевитинова.



## 2) Окисление реактивов Гриньяра.



### 3. Присоединение к полярным кратным связям.



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