

Лекция 18

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКАНОВ

РЕПОЗИТОРИЙ ИТГУ

Галогенопроизводными углеводородов, или галогеноуглеводородами, называют производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогена.

В зависимости от природы галогена различают фторо-, хлоро-, бромо- и иодопроизводные углеводородов.

МОНОГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ R-Hal

R-F
фториды

R-Cl
хлориды

R-Br
бромиды

R-I
йодиды

Атомы галогена, если их несколько в молекуле, могут находиться как у разных, так и у одного атома углерода. К тому же атомы галогена могут быть одинаковыми или различными. Это обуславливает разнообразие типов полигалогенопроизводных.

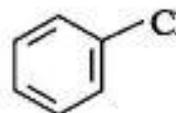
В зависимости от природы органического радикала галогенопроизводные могут принадлежать к *алифатическому* или *ароматическому* ряду.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ



2-бромобутан

АРОМАТИЧЕСКИЕ

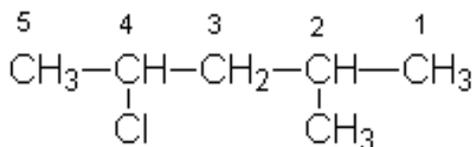


хлоробензол

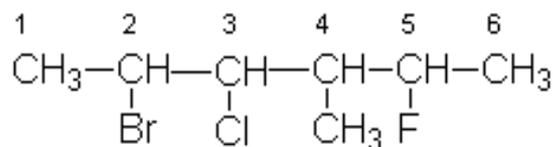
Лекция 18

Галогензамещенные алканы

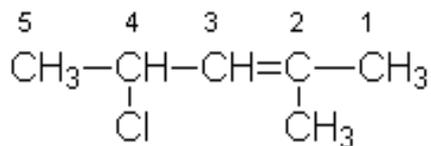
Номенклатура



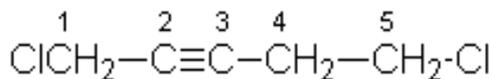
2-метил-4-хлорпентан



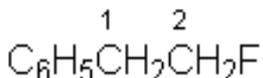
2-бром-4-метил-4-фтор-
-3-хлоргексан



2-метил-4-хлорпентен-2



1,5-дихлорпентин-2



1-фенил-2-фторэтан

По заместительной номенклатуре:

- указывается номер атома (углерода), к которому крепится галоген;
- называется сам галоген (если галогенов несколько, то их названия указываются в алфавитном порядке);
- называется сам углеводород соответственно количеству атомов (углерода).

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

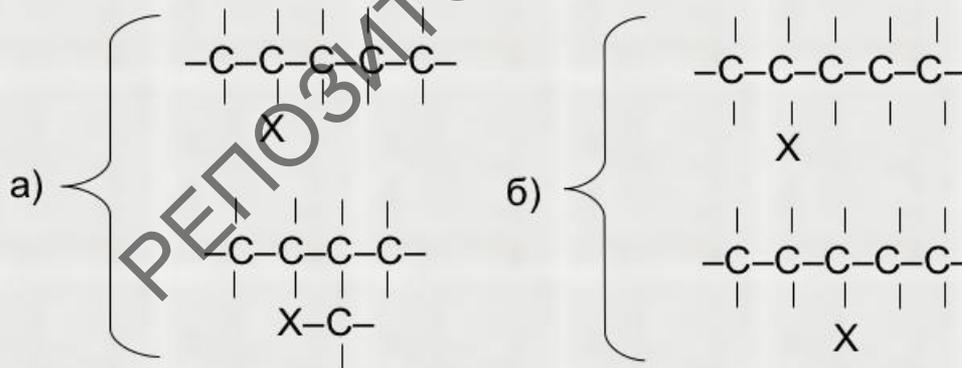
Изомерия

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

ИЗОМЕРИЯ R – X. НОМЕНКЛАТУРА

Изомерия $C_n H_{2n+1} X$ обусловлена:

- а) изомерией углеродного скелета;
- б) положением галогена;

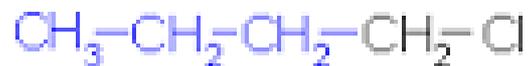


Лекция 18

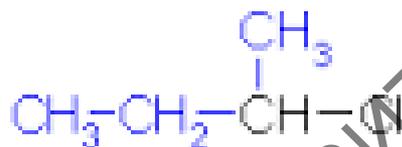
Галогензамещенные алканы

Классификация

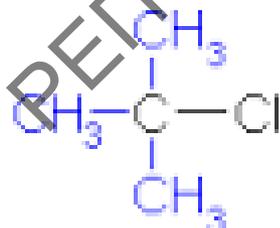
- Галогеналканы подразделяются на первичные, вторичные и третичные в зависимости от того, с каким атомом водорода связан галогеналкан:



первичный бутилхлорид



вторичный бутилхлорид



третичный бутилхлорид

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Связь углерод-галоген: прочность, полярность и поляризуемость

- Природа галогена обуславливает **прочность, полярность и поляризуемость** связи **углерод-галоген**, что, в конечном счете, определяет **реакционную способность** конкретного **галогеналкана**.
- Ниже приведены энергии (прочность) **гомолитического разрыва** связей **sp³-X**:

CH ₃ -H	435
CH ₃ -CH ₃	368
CH ₃ -F	456
CH ₃ -Cl	351
CH ₃ -Br	293
CH ₃ -I	234 кДж/моль

- Наиболее **прочной** является связь **C-F**, для ее разрыва требуется **больше** энергии, чем C-H или C-C.
- **Прочность** связи C-X закономерно **уменьшается** при переходе от **фтора**, хлора, брома к **йоду**.

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Связь углерод-галоген: полярность и поляризуемость

- Связь **углерод-фтор** наиболее **полярна**: ковалентный радиус атома **фтора** значительно **меньше**, ковалентного радиуса атомов **хлора, брома** и **йода**.
- Для **реакционной способности** галогензамещенных алканов важное значение имеет не только **полярность**, но и **поляризуемость** связи.
- **Поляризуемость** связи – **легкость смещения** электронного облака связи к галогену под внешним воздействием.
- Поляризуемость **растет** с **увеличением** радиуса атома и **уменьшением** его заряда. Среди рассматриваемых связей **наиболее** поляризуемой является связь **углерод-йод**.
- В ряду галогенид-ионов наиболее **стабилен иодид-ион**, затем **бромид-ион** и **хлорид-ион**, наименее стабилен **фторид-ион**.
- Таким образом, с учетом прочности и поляризуемости связей углерод-галоген и стабильности уходящего аниона галогеналканы располагаются в следующий **ряд** по **уменьшению** реакционной способности в **реакциях нуклеофильного замещения**:

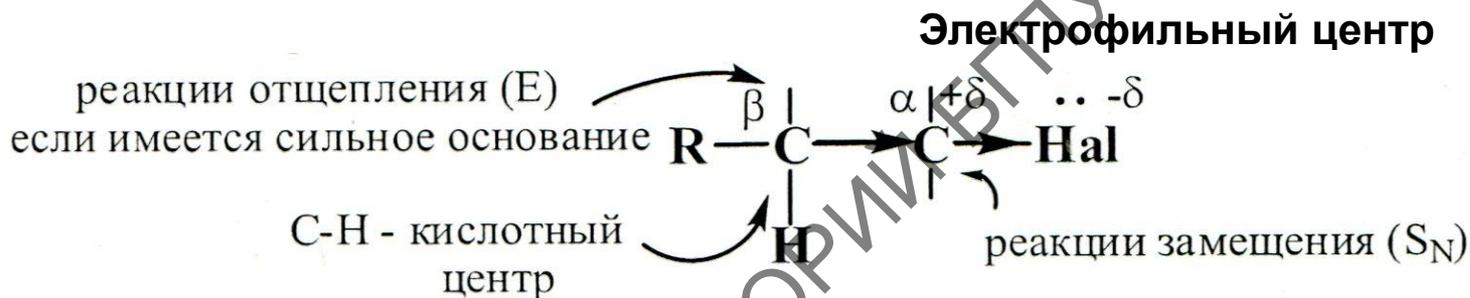


Реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения уменьшается

-----□

Наличие в молекуле **электроотрицательного атома галогена** приводит к **перераспределению** электронной плотности, в результате чего возникают **два реакционных центра**:

- **электрофильный центр** - атом **углерода**, связанный с **галогеном**;
- **C-H-кислотный центр** - полярная связь **C-H** у атома **углерода** в **β-положении** к галогену.



- Электрофильный центр (α -атом углерода) возникает вследствие **поляризации** связи **C-Hal** и может подвергаться атаке **нуклеофилом**. В результате такого **взаимодействия** происходит **замещение** галогена на нуклеофил, т.е. осуществляется **реакция нуклеофильного замещения**.
- Если в **реакционной среде** имеется **сильное основание**, то в этом случае **реакция** может протекать с участием **C-H-кислотного центра**. Результатом такой **реакции** является **элиминирование** (отщепление) атомов **водорода** и **галогена** от соседних атомов **углерода**.

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Схема реакции электрофильного замещения в галогеналканах

- Атака **нуклеофилом** электрофильного атома углерода в галогенсодержащем субстрате приводит к **гетеролитическому** разрыву связи углерод-галоген и замещению галогена. Галоген является в данном случае **уходящей группой (нуклеофугом)**.
- Возникающая в продукте **ковалентная связь** образуется за счет **пары электронов**, которую приносит **нуклеофил**.
- К уходящей группе переходит **пара электронов** бывшей связи **галоген-углерод** субстрата:



Схема реакции нуклеофильного замещения sp^3 -гибридизованного атома углерода в галогензамещенных алканах

C-I C-Br C-Cl C-F

Реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения уменьшается

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Реакции нуклеофильного замещения галогеналканов

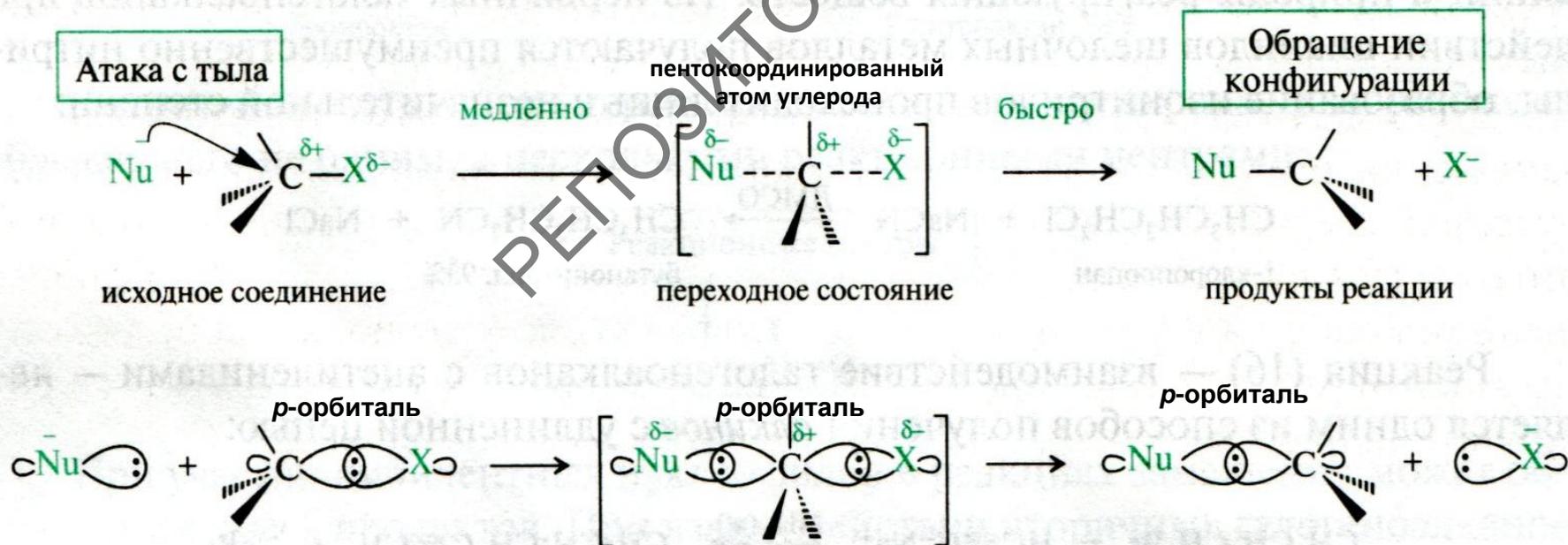
- В 30-х годах XX столетия на основе фундаментальных исследований кинетики и стереохимии реакций было предложено два граничных механизма нуклеофильного замещения:
 - *бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2 («S» - от слова substitution – замещение; «N» от слова – nucleophilic – нуклеофильный);*
 - *мономолекулярное нуклеофильное замещение S_N1 .*

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Механизм реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

- Протекающая по механизму S_N2 реакция является одностадийным синхронным процессом.
- Нуклеофил атакует субстрат со стороны, противоположной нуклеофугу (такое направление реакции называют «атакой с тыла»).
- Образование связи с нуклеофилом протекает одновременно с разрывом связи между атомом углерода и уходящим галогенид-ионом.
- При переходном состоянии нуклеофил и нуклеофуг связаны с центральным атомом углерода посредством $2p$ -орбитали атома углерода и свободных пар электронов нуклеофила и уходящего иона.

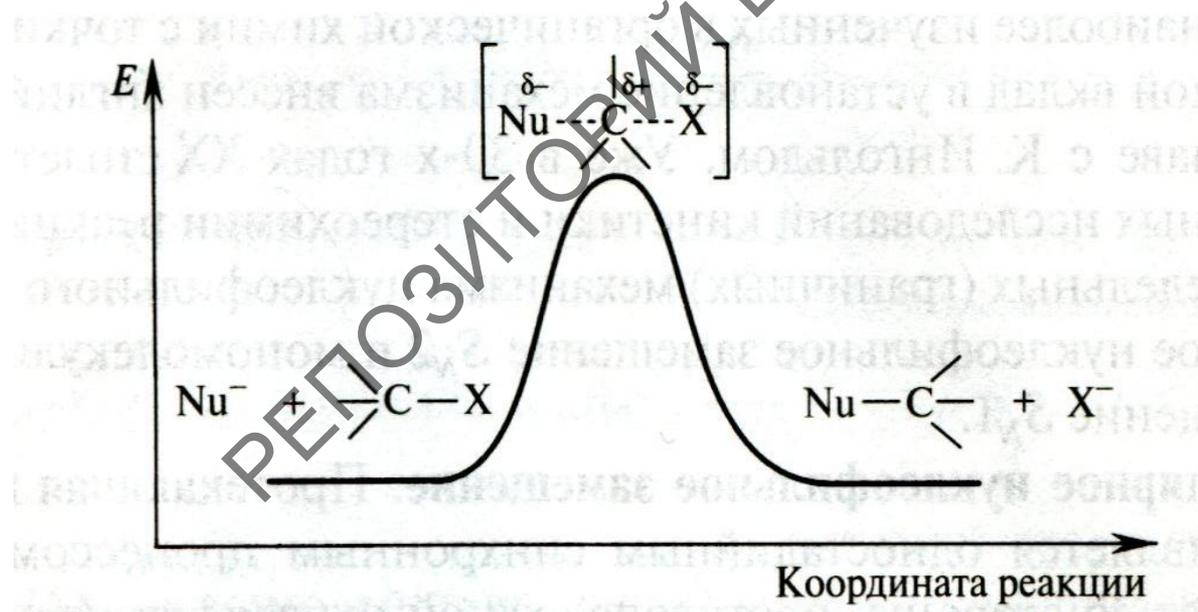


Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Энергетический профиль реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

- Достижение переходного состояния определяет скорость реакции в целом.
- Переходное состояние соответствует максимуму на энергетическом профиле пути реакции:



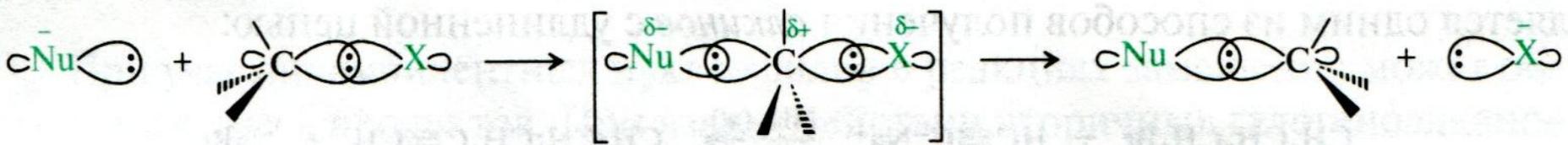
Энергетическая диаграмма реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Стереохимия реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

- В переходном состоянии три связи атома углерода располагаются в одной плоскости (как спицы в колесе).
- Возникающая связь с нуклеофилом и разрывающаяся связь с нуклеофугом направлены перпендикулярно к плоскости (как ось в колесе).
- По мере отрыва галогенид-иона происходит возврат в тетраэдрическое состояние реагирующего атома углерода с **иной** конфигурацией заместителей относительно реакционного центра. Такой процесс сравнивают с выворачиванием зонтика от сильного ветра.



Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Сtereoхимия реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

- Другим доказательством бимолекулярности механизма нуклеофильного замещения является стереохимия реакции.
- Поскольку реакция приводит к получению соединения, конфигурация которого противоположна исходному, это означает, что реакция, протекающая по механизму ***S_N2***, происходит с *обращением* конфигурации.
- Это обстоятельство особенно важно, когда реакционным центром в субстрате служит асимметрический атом углерода. Так, в результате гидролиза (*S*)-2-бромookтана образуется (*R*)-октанол-2:

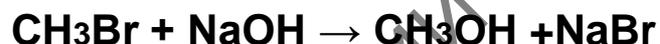


Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Кинетика реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

- Примером реакции, протекающей по механизму **бимолекулярного нуклеофильного замещения**, является **гидролиз бромметана** в водном растворе щелочи:



- Скорость этой реакции **пропорциональна** концентрациям **субстрата** и **реагента**:

$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{HO}^-].$$

- Увеличение **концентрации** любого из реагирующих веществ вызывает увеличение **скорости реакции**, что свидетельствует о бимолекулярном процессе.
- Кинетика **бимолекулярного процесса** соответствует уравнению скорости реакции **второго порядка**, **первого порядка** по субстрату и **первого порядка** по нуклеофилу.

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Влияние растворителя на реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

- Гидролиз *метилбромид*а может осуществляться в **нейтральном** водном растворе под действием молекул воды как **нуклеофильных реагентов**.
- Однако в этом случае реакция протекает очень **медленно** и с **незначительным** выходом.
- Добавление в водный раствор **щелочи** т.е. появление в реакционной среде более **сильных нуклеофильных реагентов** (гидроксид-ионов), увеличивает скорость реакции гидролиза *метилбромид*а более чем в **5000** раз.

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Нуклеофильность реагента в реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения

- **Нуклеофильность** – стремление отдать пару электронов электрофильному атому углерода или другому положительно заряженному атому, кроме протона.
- Под **нуклеофильностью** подразумевают влияние основания Льюиса (галогенид-ионов) на скорость реакции нуклеофильного замещения.
- Порядок **нуклеофильности галогенид-ионов** в протонсодержащих растворителях изменяется в ряду:



Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Механизм реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения

- По механизму **бимолекулярного электрофильного замещения S_N2** реагируют преимущественно **первичные** и **вторичные галогеналканы** с **небольшими** по объему заместителями у реакционного центра.
- **Третичные галогеналканы** реагируют по иному механизму: механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения **S_N1** .

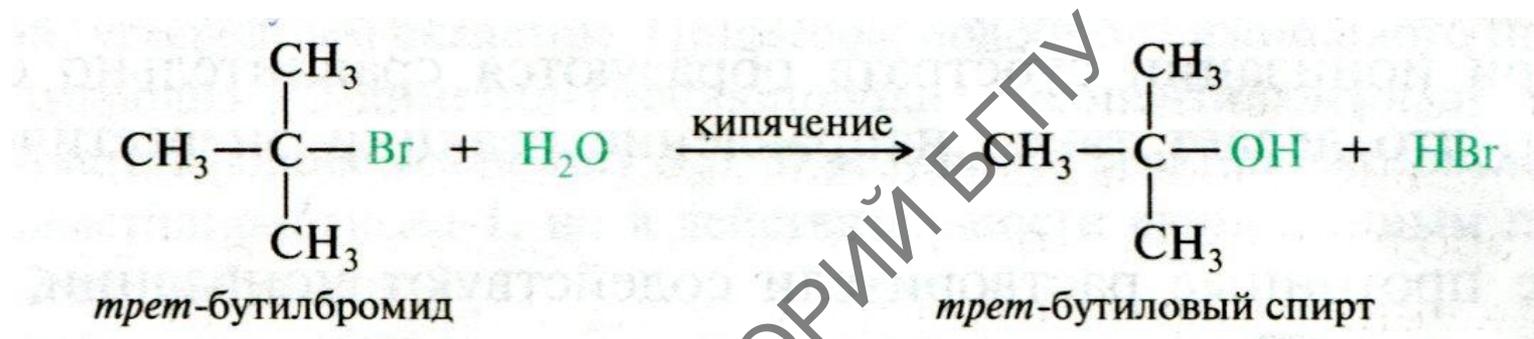
РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения

- Гидролиз *трет*-бутилбромида происходит в воде с образованием *трет*-бутилового спирта:



- Добавка в водный раствор **щелочи** и увеличение ее концентрации не приводит к **ускорению** реакции.
- Скорость реакции в этом случае зависит только от **концентрации субстрата**.
- Скорость реакции не зависит от **концентрации реагента** и может быть выражена уравнением:

$$v = k[\text{RX}].$$

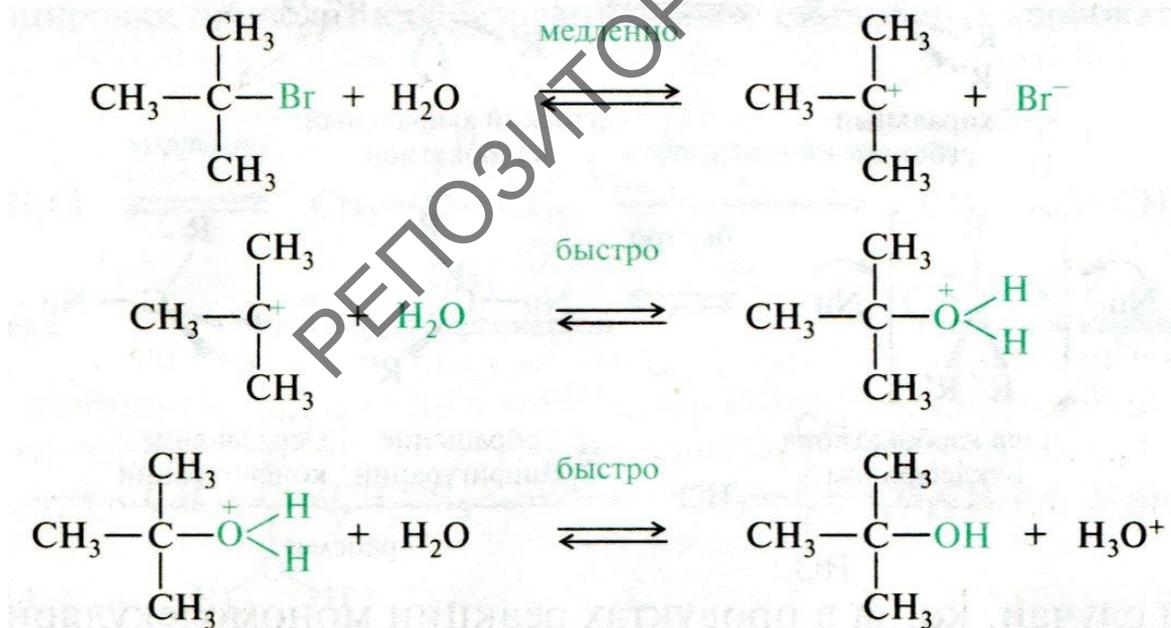
- Такой механизм называется **мономолекулярным** нуклеофильным замещением **S_N1**.

Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения

- Реакция по механизму **SN1** не является **согласованным** процессом и включает **несколько** стадий.
- На **первой** медленной стадии происходит **ионизация** субстрата с образованием **карбкатиона**.
- На **второй** стадии **карбкатион** быстро реагирует с **нуклеофилом** и после **отщепления** протона превращается в **конечный** продукт:

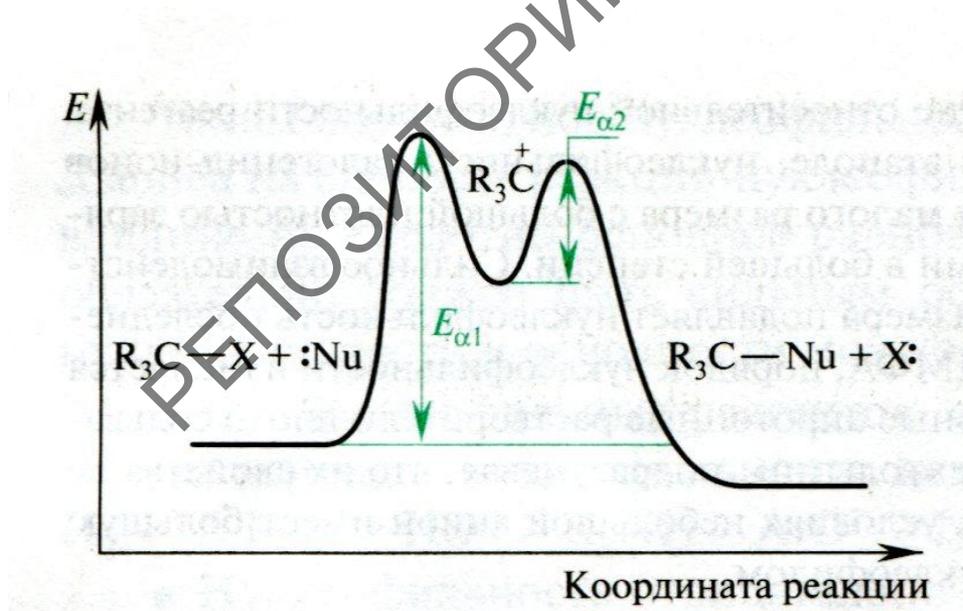


Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Энергетический профиль реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения

- **Первая** стадия – **ионизации** – характеризуется более **высокой** энергией активации. Интермедианту (карбокатиону) соответствует потенциальная яма на кривой.
- **Вторая** стадия, приводящая к образованию **новой** ковалентной связи, имеет невысокий энергетический барьер.



Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения

- По механизму S_N1 происходит нуклеофильное замещение **третичных** галогеналканов и **вторичных** галогеналканов с **объемными радикалами** у электрофильного центра.
- **«Двухстадийное»** течение реакции обусловлено **электронными** и **пространственными** факторами.
- Во-первых, в **третичных** субстратах **затруднена** атака реагентом «с тыла» вследствие **пространственных** препятствий, создаваемых **объемными** заместителями.
- Во-вторых, при **ионизации** субстрата образуются сравнительно **стабильные карбокатионы**, что делает такое направление реакции **энергетически** более **выгодным**.
- Полярные **протонные** растворители **содействуют** ионизации, **разрыхляя** связи углерод-галоген и **сольватируя** катион и анион, тем самым **снижая энергию активации**.

Стереохимия реакции мононуклеофильного замещения

- В исходном субстрате реакционным центром является **тетраэдрический атом углерода (sp^3 -гибридизация)**.
- В процессе ионизации образуется **карбокатион**, в котором три связи с положительно заряженным **sp^2 -гибридизованным** атомом углерода располагаются в **одной плоскости**.
- Нуклеофильный реагент может с **одинаковой** вероятностью атаковать **плоский** карбокатион с **любой** стороны.
- В зависимости от того, с какой стороны происходит **атака** образуются продукты с **сохранённой** и **обращённой** конфигурацией.
- Стехиометрическим **результатом** реакции является **рацемизация**.



Лекция 18

Галогензамещенные алканы

Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения

- Известны случаи, когда в реакциях мономолекулярного нуклеофильного замещения **преобладает** энантиомер с **обращенной** конфигурацией.
- Например, при гидролизе **(R)-2,6-диметил-6-хлорооктана** образуется соответствующий спирт, состоящий на **40%** из энантиомера с сохраненной **R-конфигурацией** и на **60%** из энантиомера с **обращенной S-конфигурацией**, т. е. **полной** рацемизации не происходит.
- Объяснение этого факта заключается в том, что **атака** нуклеофильным реагентом происходит **раньше**, чем хлорид-ион **полностью** отойдет от **карбокатиона**. «**Медленный**» уход хлорид-иона обусловлен наличием объемных радикалов у электрофильного центра.
- Такой **уходящий** хлорид-ион **затрудняет** атаку карбокатиона нуклеофилом с **фронтальной** стороны, и поэтому рацемизация протекает не на 100%:

