

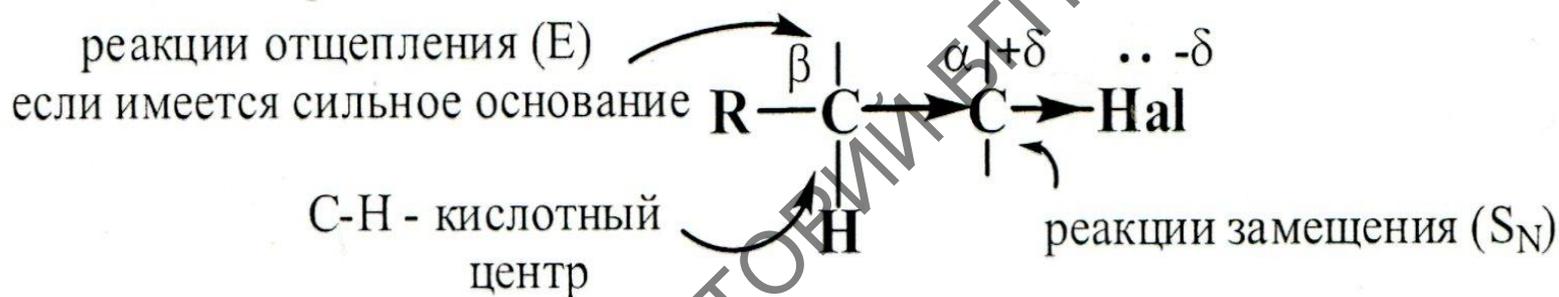
# Лекция 19

## Реакции элиминирования галогеналканов

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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;
- СН-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 же в реакционной среде имеется сильное основание (**основание Брэнстеда**), то в этом случае реакция может протекать с участием **СН-кислотного центра**. Результатом такой реакции является **элиминирование** (отщепление) атомов **водорода** и **галогена** от соседних углеродов.

# Лекция 19

## Галогеналканы

### Реакции элиминирования

- Реакция **элиминирования** (E) для галогенводородов – отщепление **протона** и **галоген-иона** от атомов углерода с образованием **кратной** углерод-углеродной связи.
- В связи с тем, что в процессе реакции от молекулы субстрата отщепляются атом **водорода** и **галогена**, то такие реакции называются дегидрогалогенированием.

РЕПОЗИТОРИЙ БГТУ

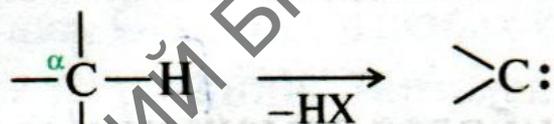
# Лекция 19

## Галогеналканы

### Реакции элиминирования

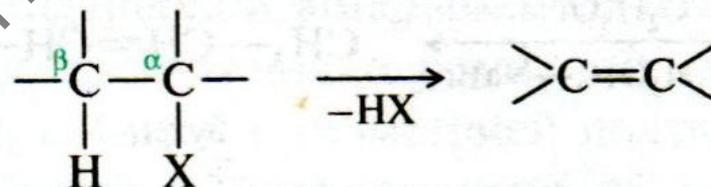
- В зависимости от расположения отщепляющихся атомов водорода и галогена возможны три типа реакций элиминирования:

$\alpha$ -Элиминирование



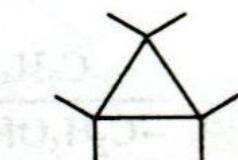
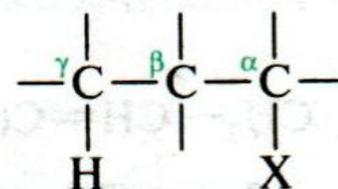
карбен

$\beta$ -Элиминирование



алкен

$\gamma$ -Элиминирование



трехчленный  
цикл

# Лекция 19

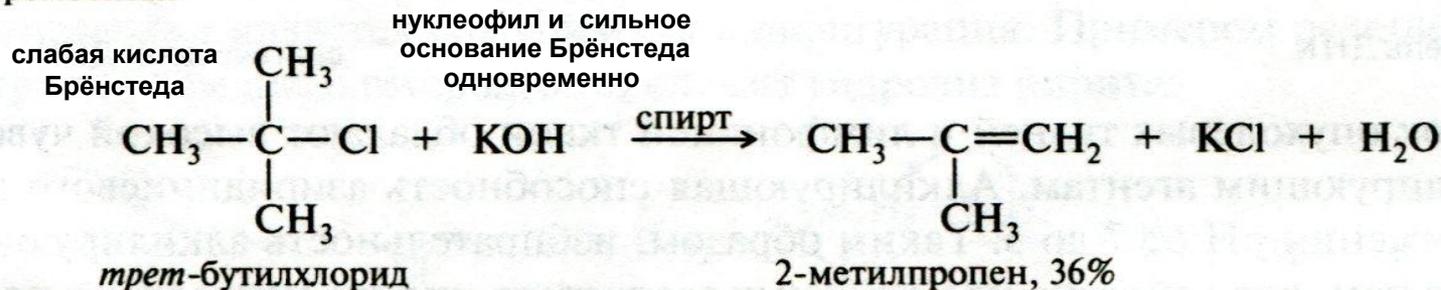
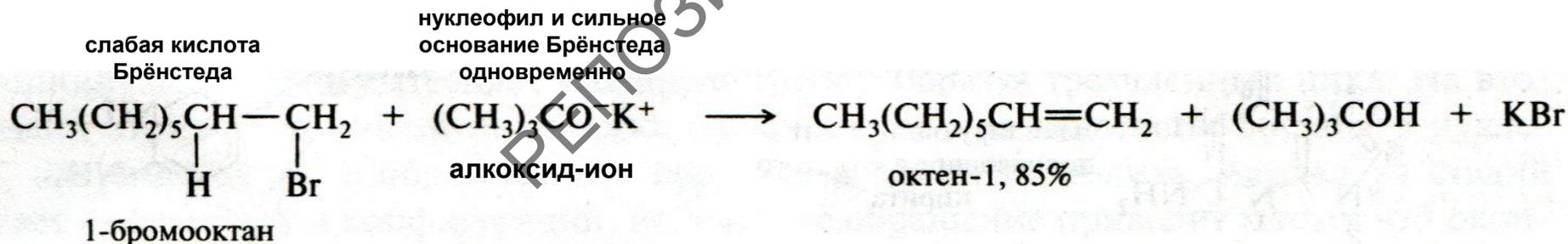
## Галогеналканы

### Реакции элиминирования

$\beta$ -Элиминирование - наиболее распространенный тип реакций:

- в процессе реакции дегидрогалогенирования *нуклеофил*, который в то же время является и *основанием*, вытесняет *галоген* и отщепляет *протон* от  $\beta$ -*СН-кислотного* центра;
- для отрыва протона от слабой *СН-кислоты* нужно *сильное основание*;
- для проведения реакций элиминирования обычно применяют *алкоксид-ионы в среде соответствующего спирта* или *концентрированные растворы щелочи*;
- реакция характеризуется кинетикой второго порядка. Скорость ее пропорциональна концентрациям *основания* и *субстрата*:

$$v = k[B^-][RX].$$

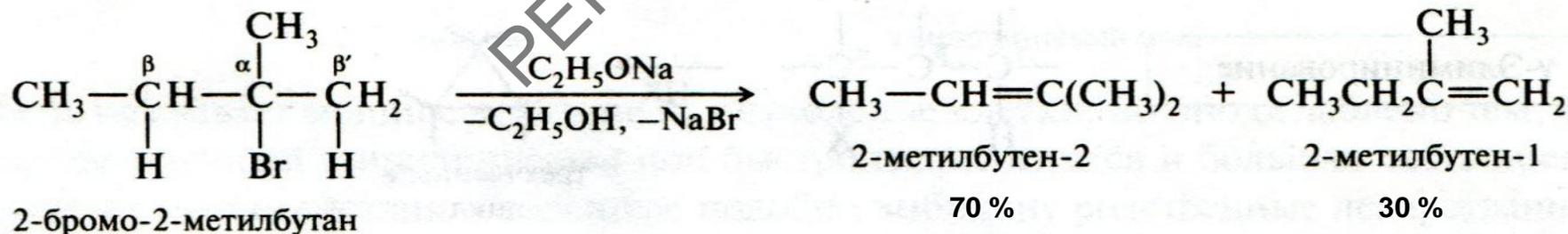
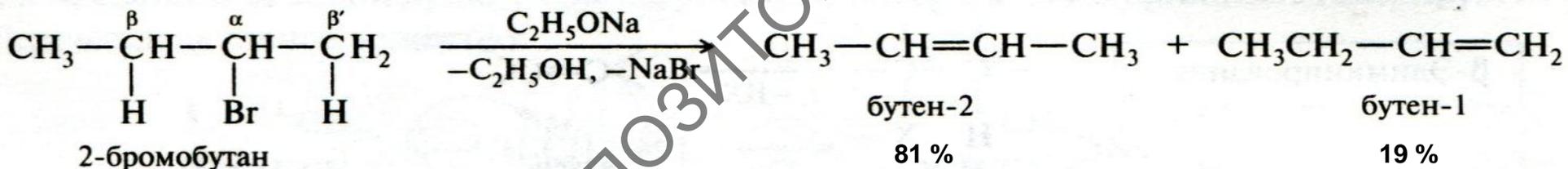


# Лекция 19

## Галогеналканы

### Реакции элиминирования

- Если в исходном *субстрате* есть альтернативная возможность отщепления *протонов* от  $\beta$ - и  $\beta'$ -атомов углерода, то может образоваться смесь *алкенов*;
- Для предсказания преобладающего *продукта реакции* дегидрогалогенирования руководствуются *правилом Зайцева* (1875): «**в большинстве реакций дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода**».
- В результате образуются наиболее замещенные (наиболее термодинамически стабильные) *алкены*:



Схемы реакций мономолекулярного элиминирования галогеналканов по Зайцеву

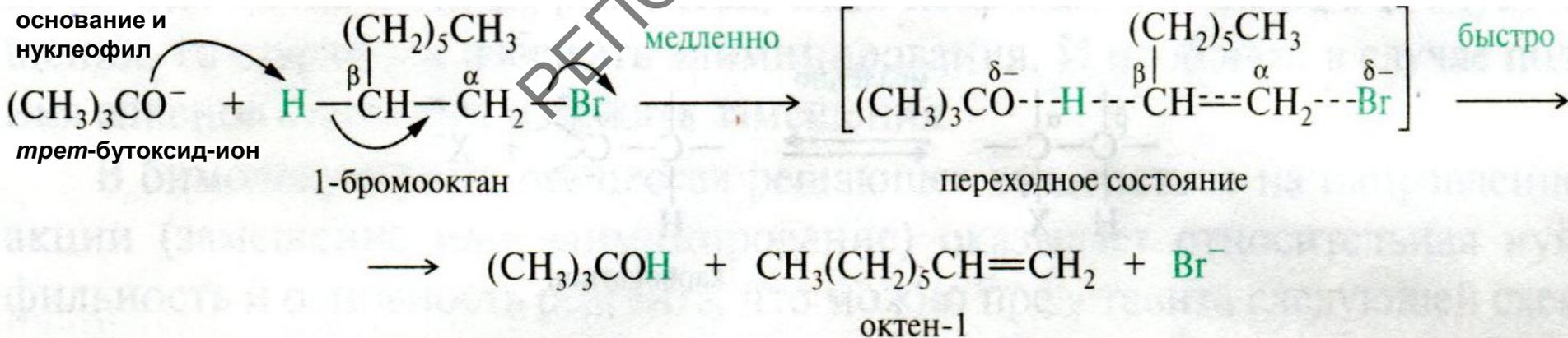
# Лекция 19

## Галогеналканы

### Бимолекулярное элиминирование

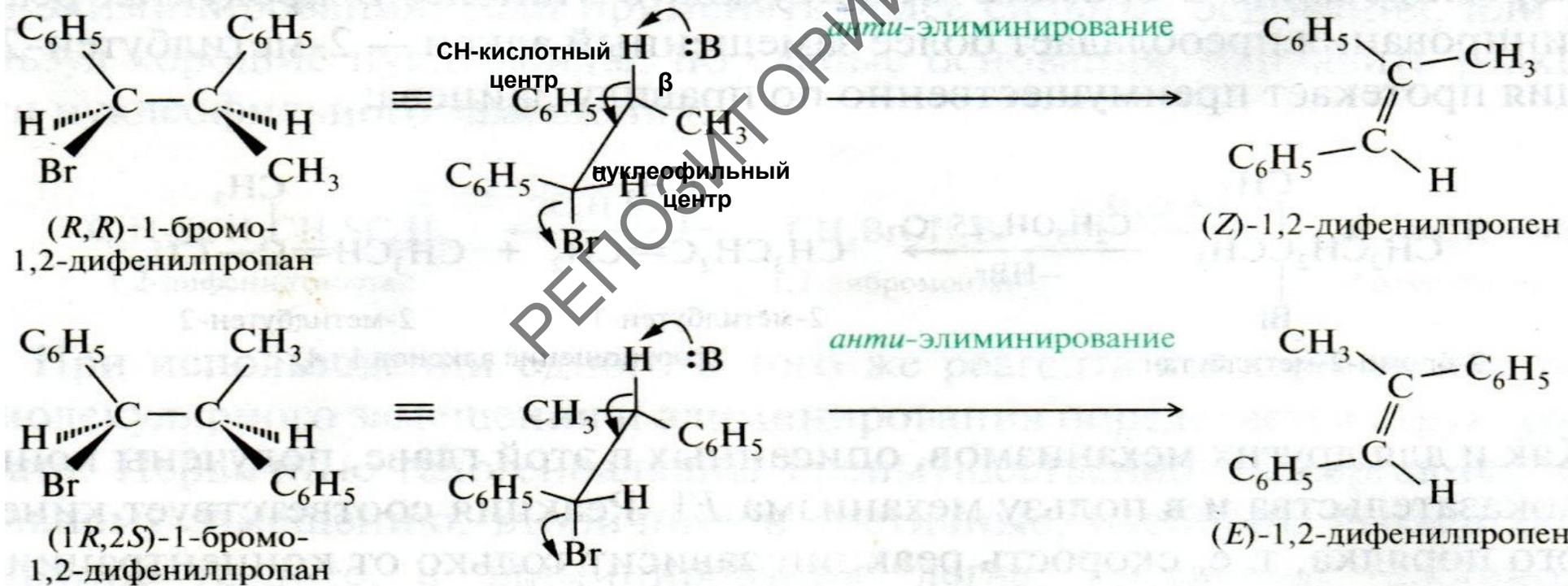
Представленная ниже реакция образования *октена-1* из *1-бромookтана* протекает по механизму *бимолекулярного элиминирования (E 2)*:

- по механизму *E2* происходит дегидрогалогенирование *первичных и вторичных галогеналканов* с небольшими по объему заместителями у реакционных центров;
- реагент основание (нуклеофил) *трет-бутоксид-ион* – отрывает *протон* от  $\beta$ -атома углерода и одновременно вытесняет *бромид-ион* из *1-бромookтана (субстрата)*;
- лимитирующей стадией этого согласованного процесса является достижение *переходного состояния*;
- переходное состояние характеризуется наличием *частично расщепившихся связей C-Br и C-H* и *частично образовавшихся O-H и  $\pi$ -связи*:



Одной из важных характеристик реакции E2 является пространственная направленность реакции:

- бимолекулярное отщепление протекает как **анти-элиминирование (транс-элиминирование)**, когда атом **водорода** и **галогена** уходят из молекулы субстрата в **противоположных** направлениях;
- это означает, что в субстратах атом **водорода** и **галогена** должны находиться в **антиперипланарной** конформации;
- в **антиперипланарной** конформации требуется **меньше** энергии для достижения переходного состояния, а активированный **комплекс** обладает геометрией, **сходной** с геометрией получающегося **алкена**.



# Лекция 19

## Галогеналканы

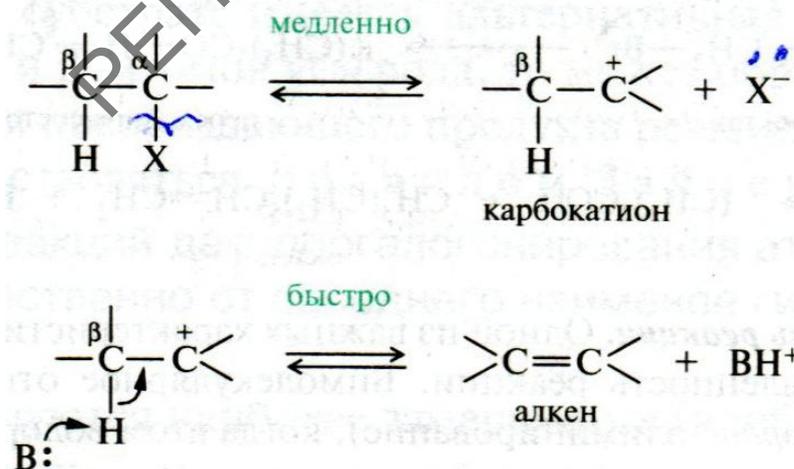
### Мономолекулярное элиминирование

По механизму мономолекулярного элиминирования осуществляется:

- **дегидрогалогенирование третичных и вторичных галогеналканов;**
- вторичные и третичные галогеналканы должны содержать **объемные заместители** у реакционных центров.

Реакция представляет собой **двухстадийный** процесс:

- стадией, определяющей скорость реакции, является **отщепление галогена** с образованием **карбокатиона**.
- за этой стадией следует быстрая атака **основанием протона у β-атома углерода**, и в результате образуется **кратная связь**:
- реакционная способность галогеналканов в реакциях, протекающих по механизму **E1**, определяется **стабильностью образующихся карбокатионов** - третичные  вторичные  первичные.



# Лекция 19

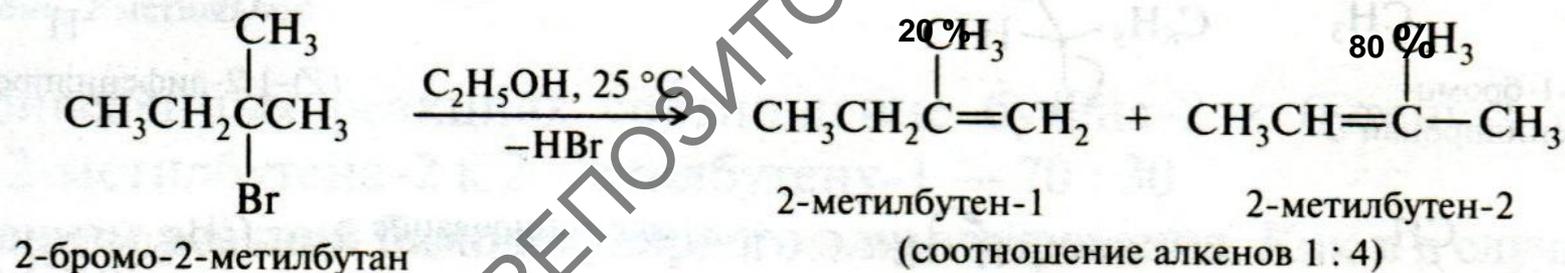
## Галогеналканы

### Мономолекулярное элиминирование

- Реакция соответствует *кинетике первого порядка*, т. е. скорость реакции зависит только от концентрации *субстрата*:

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

- По механизму *мономолекулярного элиминирования* осуществляется дегидробромирование *2-бromo-2-метилбутана* в этаноле.
- В *продуктах* реакции элиминирования (по правилу Зайцева) преобладает более замещенный алкен – *2-метилбутен-2*:



Схемы реакций мономолекулярного элиминирования галогеналканов по Зайцеву

# Лекция 19

## Галогеналканы

### Мономолекулярное элиминирование

- Поскольку в качестве *интермедиатов* в реакциях образуются *карбокатионы*, РМмЭ может сопровождаться *перегруппировками углеродного скелета*.
- Примером подобной *перегруппировки* является образование *2-метилбутена-2* из *неопентилбромид*:

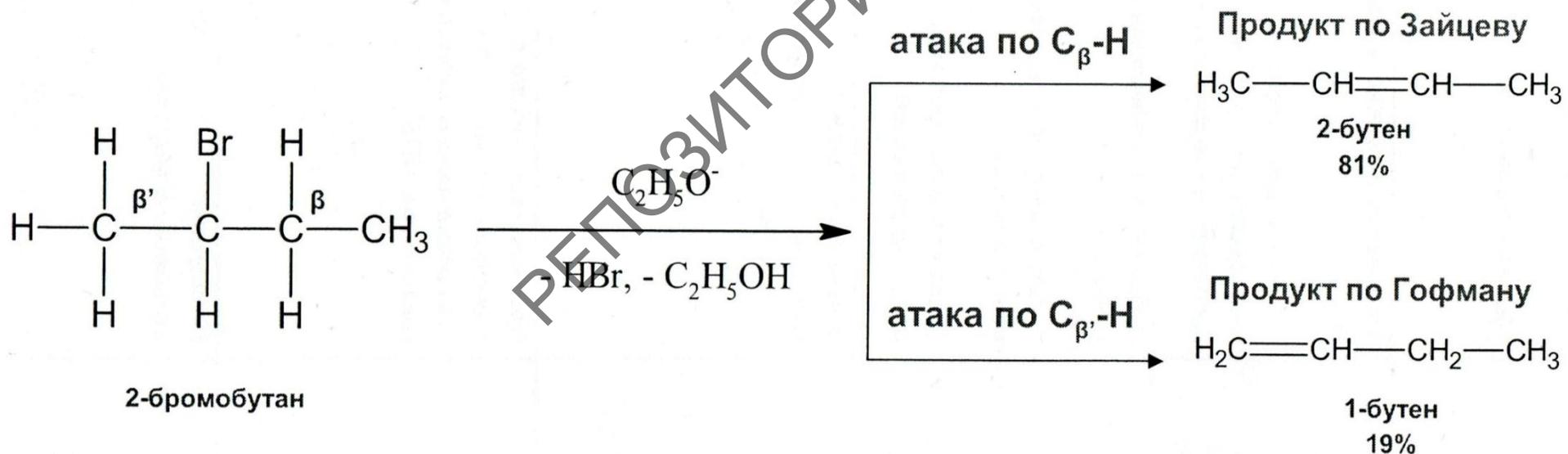


# Лекция 19

## Галогеналканы

### Направление элиминирования: правила Зайцева и Гофмана

- В большинстве реакций дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от соседнего **наименее** гидрогенизированного атома углерода.
- Увеличение числа *алкильных* групп при двойной связи повышает её стабильность.
- Как следствие, в тех случаях, когда выполняется правило Зайцева, следует ожидать образования **наиболее** замещенного алкена.



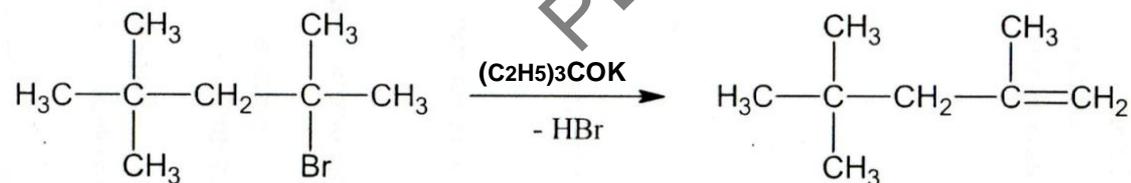
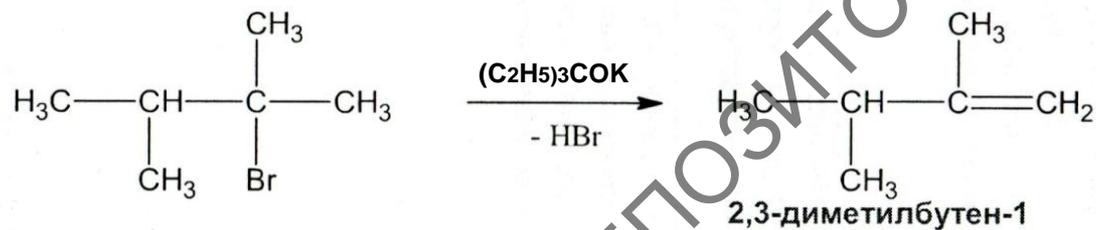
# Лекция 19

## Галогеналканы

### Направление элиминирования: правила Зайцева и Гофмана

- Правило Зайцева выполняется **не всегда**, т.е. атом водорода может отщепляться от соседнего **более** гидрогенизированного атома *углерода* с образованием **менее** замещенного *алкена*.
- Использование **стерически объемных оснований**  $(C_2H_5)_3COK$  способствует протеканию элиминирования по правилу Гофмана

#### 1) Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов



«антизайцевские»  
алкены

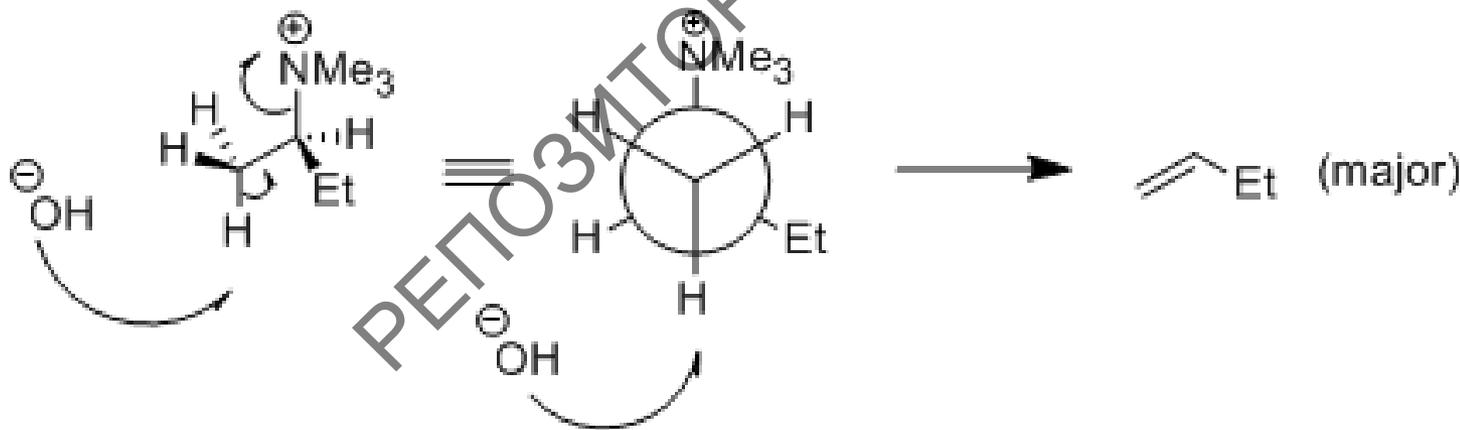


# Лекция 19

## Галогеналканы

### Элиминирование по Гофману

- Элиминирование происходит по **бимолекулярному** механизму ( $E2$ ).
- Основание (реагент) атакует **наиболее доступный** атом водорода (кинетический контроль).
- Происходит  **$\beta$ -анти-элиминирование** *триалкиламинной* группы.
- Образуется **наименее** замещенный алкен.



# Лекция 19

## Галогеналканы

### Особенности элиминирования по Гофману

- При разложении *аммониевых, сульфониевых, фосфониевых* солей с наибольшим выходом образуется **наименее** замещенный алкен.
- Реакция протекает по правилу Гофмана с соединениями, в которых **уходящая группа положительно заряжена** (-N+R<sub>3</sub>, -S+R<sub>2</sub>).
- Правило Гофмана никогда не соблюдается **абсолютно**, всегда образуется **некоторое количество продукта** по правилу Зайцева.
- Использование **стерически объемных оснований** (t-BuOK, Et<sub>3</sub>СОК) **способствует** протеканию элиминирования **по правилу Гофмана**.

# Лекция 19

## Галогеналканы

### Понятие «нуклеофильности» и «основности»

- Все нуклеофилы являются также основаниями Брэнстеда и Льюиса
- Термин **«нуклеофил»** и **«основание»** применяют для описания **одних** и тех же **частиц**, но участвующих в **различных** процессах.
- **Нуклеофильность** – стремление отдать пару электронов **электрофильному атому углерода (карб-катиону)** или другому положительно заряженному атому, **КРОМЕ протона**.
- **Основность** – способность предоставить пару электронов **протону**.
- Под **нуклеофильностью** подразумевают **влияние** основания Льюиса (**нуклеофильный реагент**) на **скорость** реакции нуклеофильного замещения.
- Под **основностью** подразумевают **влияние** основания на кислотно-основное равновесие.

# Лекция 19

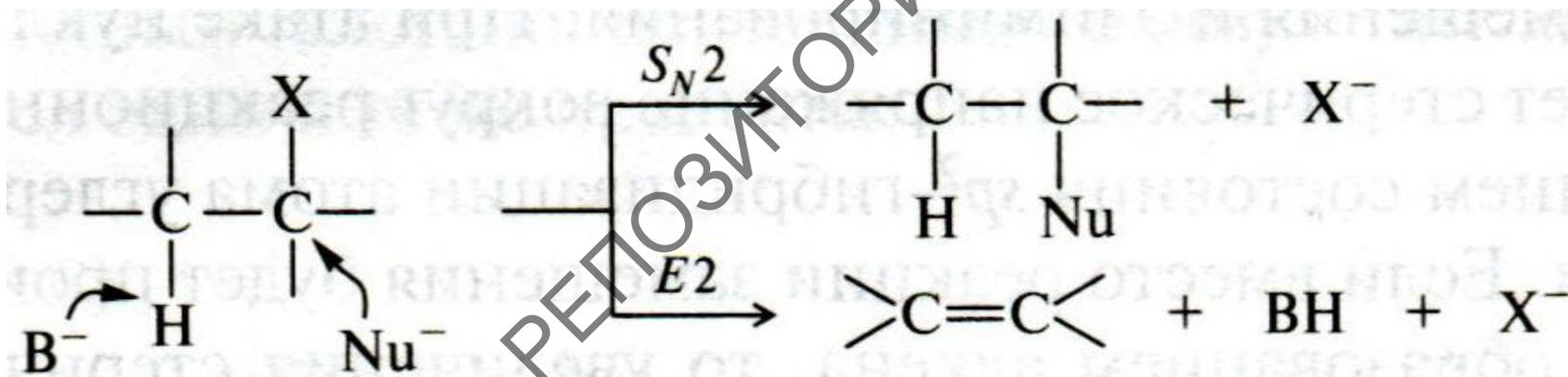
## Галогеналканы

### Конкуренция реакций $\text{H3}$ и $\text{Э}$

В бимолекулярных процессах решающее воздействие на направление реакции (замещение или элиминирование) оказывает:

- - *относительная нуклеофильность*;
- - *относительная основность реагента*.

Что можно представить следующей схемой:



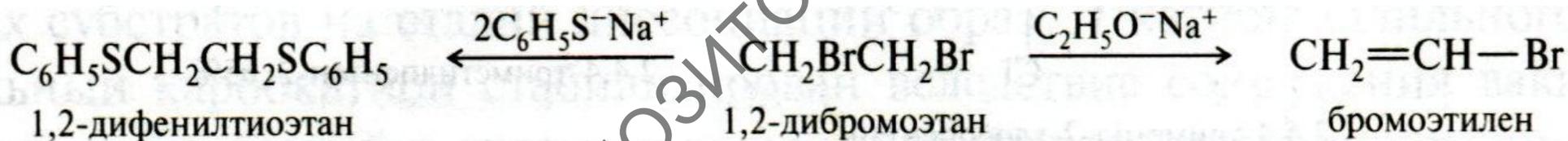
# Лекция 19

## Галогеналканы

### Конкурентность реакций НЗ и Э

Конкурентность РБмЗ и РБмЭ зависит от природы реагента. В связи с этим возможны два варианта:

- при использовании *реагентов - сильных оснований* - преимущественно протекает реакция *элиминирования*;
- при использовании *реагентов сильных как нуклеофил, но слабых как основание*, преимущественно протекает реакция *нуклеофильного замещения*:



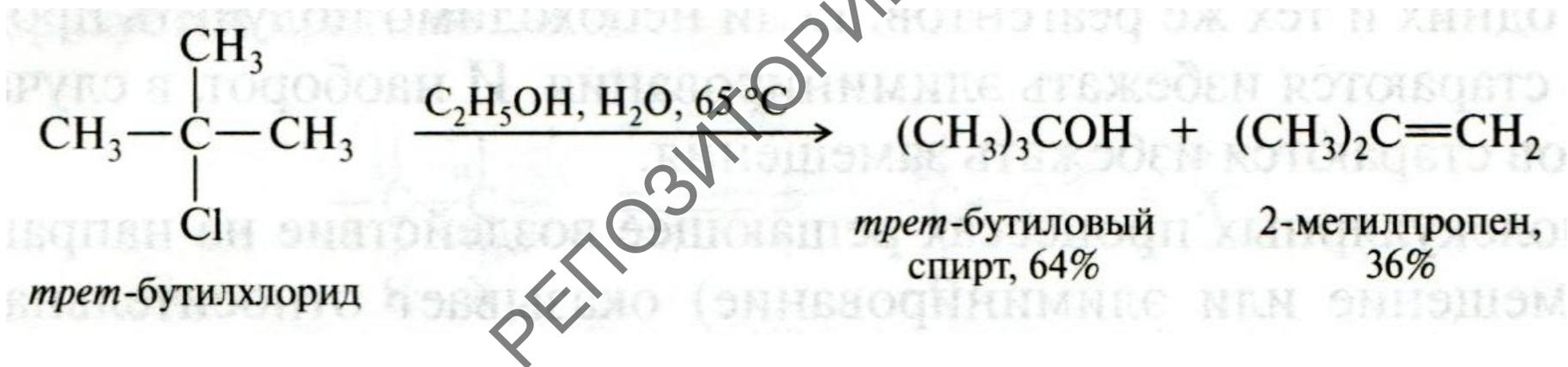


# Лекция 19

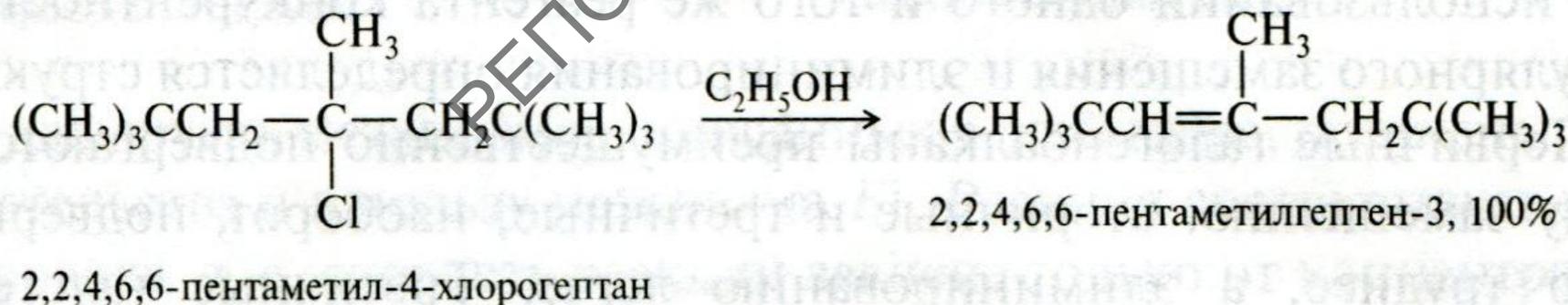
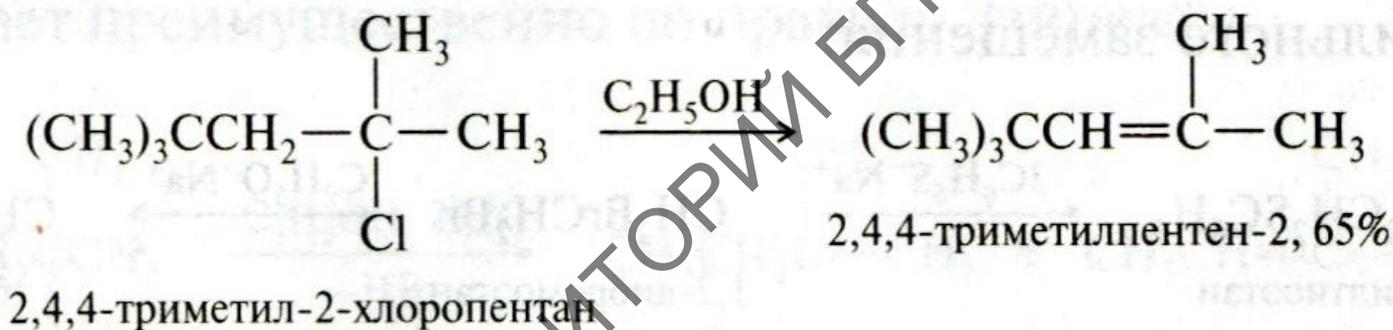
## Галогеналканы

### Конкурентность реакций МмНЗ и МмЭ

- Конкуренция РМмНЗ и РМмЭ определяется тем, что они включают одну и ту же стадию диссоциации субстрата по связи С-Х, лимитирующую скорость реакции в целом.
- В результате образуется смесь *продуктов* замещения и элиминирования, как правило, с преобладанием *продукта* замещения:



- При атаке нуклеофилом *карбокатиона* возрастает стерическое напряжение вокруг реакционного центра, связанное с изменением состояния  $sp^2$ -гибридизации атома углерода в состояние  $sp^3$ -гибридизации.
- Если вместо реакции замещения будет происходить отщепление *протона* с образованием *алкена*, то увеличения стерических напряжений не происходит.
- Чем больший объем занимают радикалы, связанные с реакционным центром в карбокатионе, тем предпочтительнее становится элиминирование.



# Лекция 19

## Галогеналканы

### Конкурентность реакций НЗ и Э

Для прогнозирования предпочтительного направления реакции можно использовать следующие обобщения:

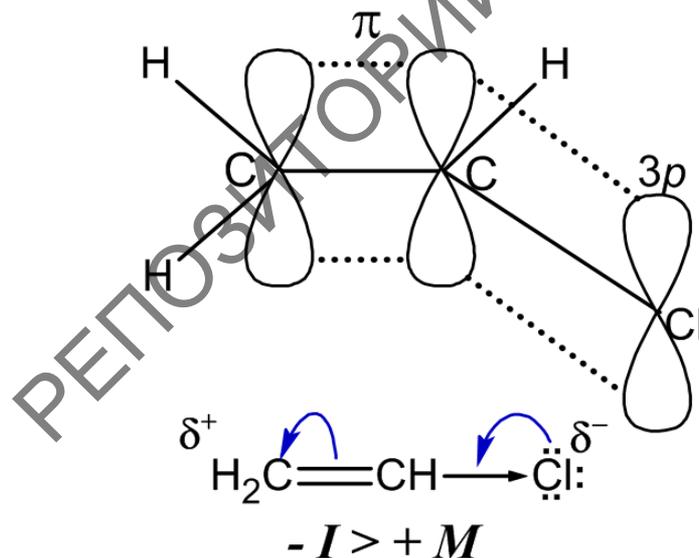
- В более полярных растворителях предпочтительно протекают реакции замещения по сравнению с элиминированием. Так, в водном растворе щелочи протекает реакция замещения, в спиртовом растворе щелочи – реакция элиминирования.
- Сильные основания (амид-ион, алкоксид-ионы) направляют реакцию в большей степени в сторону реакции элиминирования, чем замещения. В этом случае элиминирование протекает по механизму E2.
- Для получения алкенов лучше использовать условия, способствующие течению реакции по механизму E2. Элиминирование по механизму E1 сопровождается перегруппировками углеродного скелета.
- Повышение температуры увеличивает степень элиминирования за счет снижения степени замещения.

# Лекция 19

## Галогеналканы

### Винилгалогениды: винилхлорид

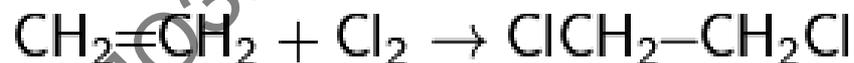
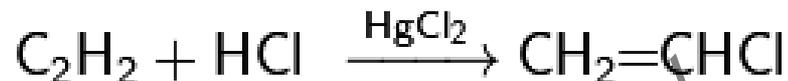
- Укорочение длины связи обусловлено  $p, \pi$ -сопряжением  $\pi$ -орбиталей кратной связи с неподелённой электронной парой атома хлора и образованием единой делокализованной системы  $\pi$ -электронов:



# Лекция 19

## Галогеналканы

### Винилхлорид: способы получения

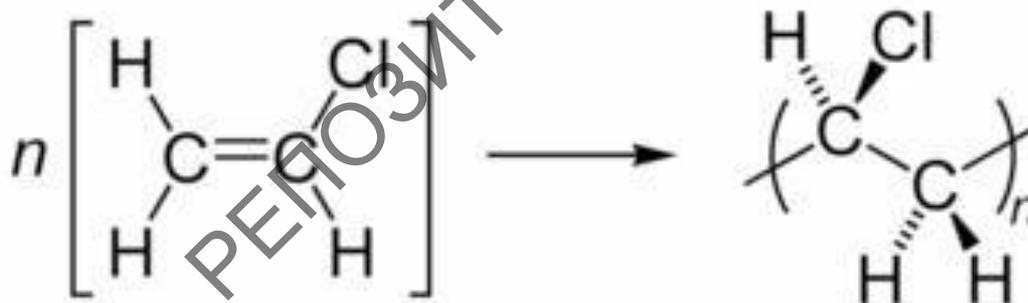


# Лекция 19

## Галогеналканы

### Поливинилхлорид

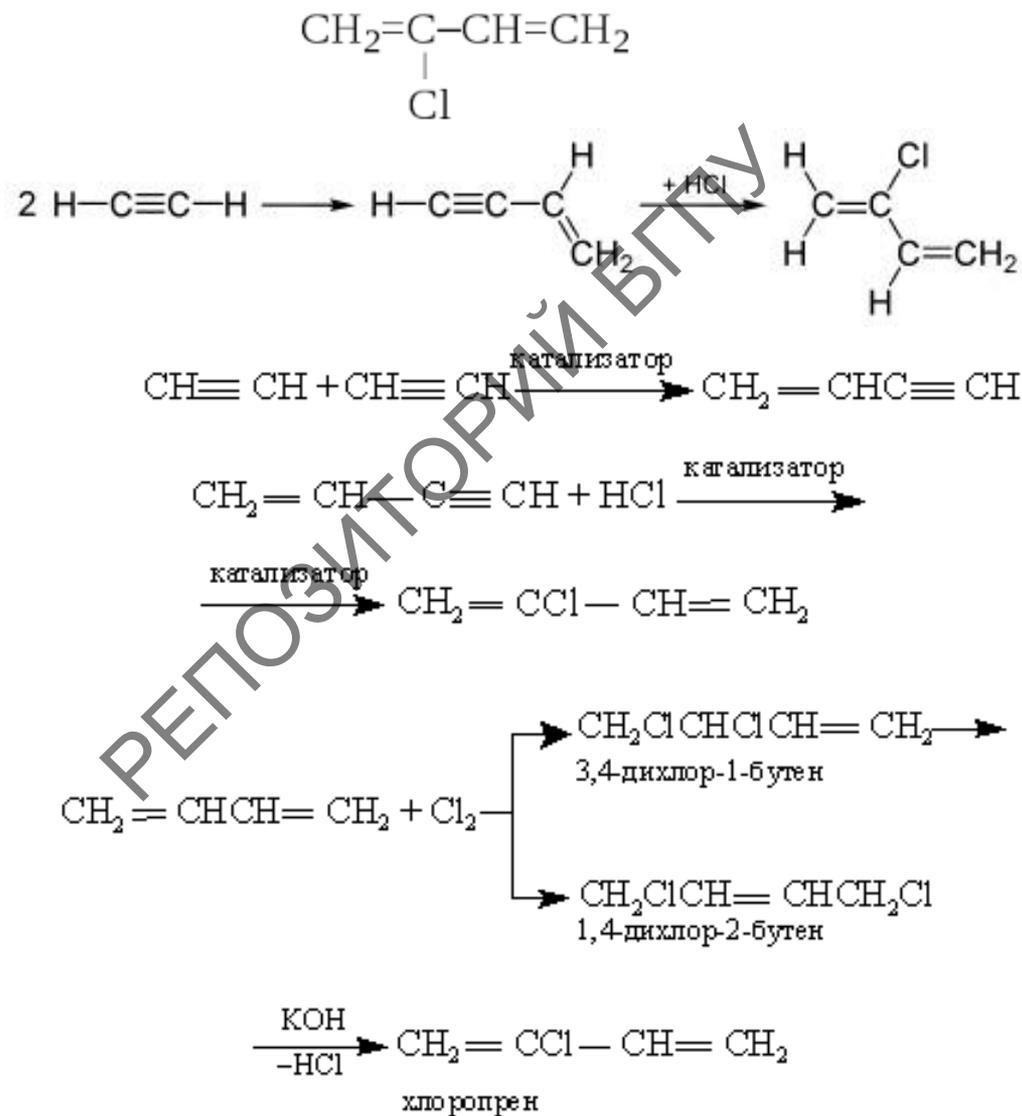
- Под действием оснований, особенно при нагревании, вместо замещения протекают реакции **полимеризации**.
- В отсутствии **кислорода** и **света** при обычных условиях чистый **винилхлорид** может существовать достаточно долго, не претерпевая каких-либо изменений.
- Появление **свободных радикалов**, вызываемое как **фотохимически**, так и **термохимически**, приводит к его быстрой **полимеризации**:



# Лекция 19

## Галогеналканы

### Хлоропрен: способы получения



# Лекция 19

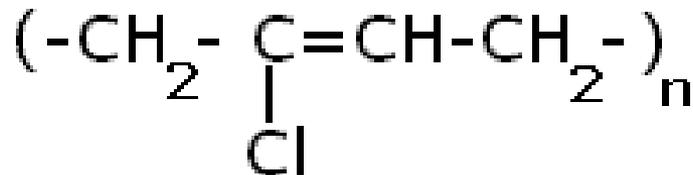
## Галогеналканы

### Полихлоропрен

- Полимеризация *хлоропрена* протекает по радикальному механизму. При комнатной температуре хлоропрен полимеризуется спонтанно с образованием каучукоподобного и губчатого полимеров.



- Полихлоропреновые каучуки (наирит, неопрен) – один из наиболее давно известных видов синтетических каучуков – разработаны компанией «Дюпон» в 1930-х.
- Обладают высокой масло-, бензо-, озоностойкостью.



# Лекция 19

## Галогеналканы

### Полигалогенуглеводороды

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – метилендихлорид

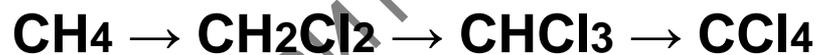
$\text{CHCl}_3$  – хлороформ

$\text{CCl}_4$  – четыреххлористый углерод

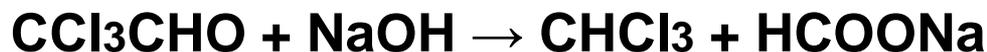
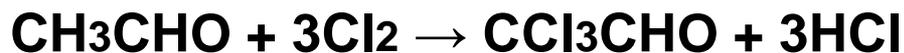
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$  – перфторпропан

### Способы получения

#### 1. Хлорирование метана



#### 2. Галоформная реакция



# Лекция 19

## Галогеналканы

### Полифторпроизводные метана и этана

- Низкомолекулярные *фторуглеводороды* легко сжижаются в *газы* или *летучие жидкости*.

- *Полифторметаны* и *полифторхлорметаны* (CF<sub>4</sub>, CClF<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>F и др.) – являются хладоагентами. Наиболее распространенный *фреон-12* получается по реакциям:



или



- *Дифтордихлорметан* (Ткип. = -30°C) в смеси с *фтортрихлорметаном* (Ткип = -25°C) под техническим названием «*фреон*» широко используется в качестве *хладоагента* для холодильников и кондиционеров, а также в аэрозольных баллонах как *средство для распыления* (кремы, лаки для волос, дезодоранты и т.д.).