

## Лекция 20

# Ароматические галогенпроизводные

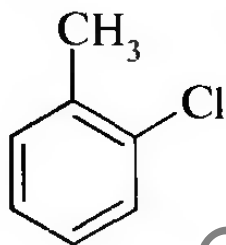
РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

# Лекция 20

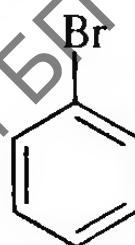
## Ароматические галогенпроизводные

### Классификация: галогенарены и арилгалогениды

- **галогенарены** — соединения, у которых атомы галогена непосредственно связаны с бензольным кольцом:

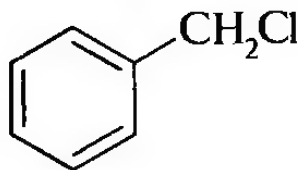


o-хлортолуол



бромбензол

- **арилалкилгалогениды** — соединения, содержащие атомы галогена в боковой цепи (алкильном радикале):

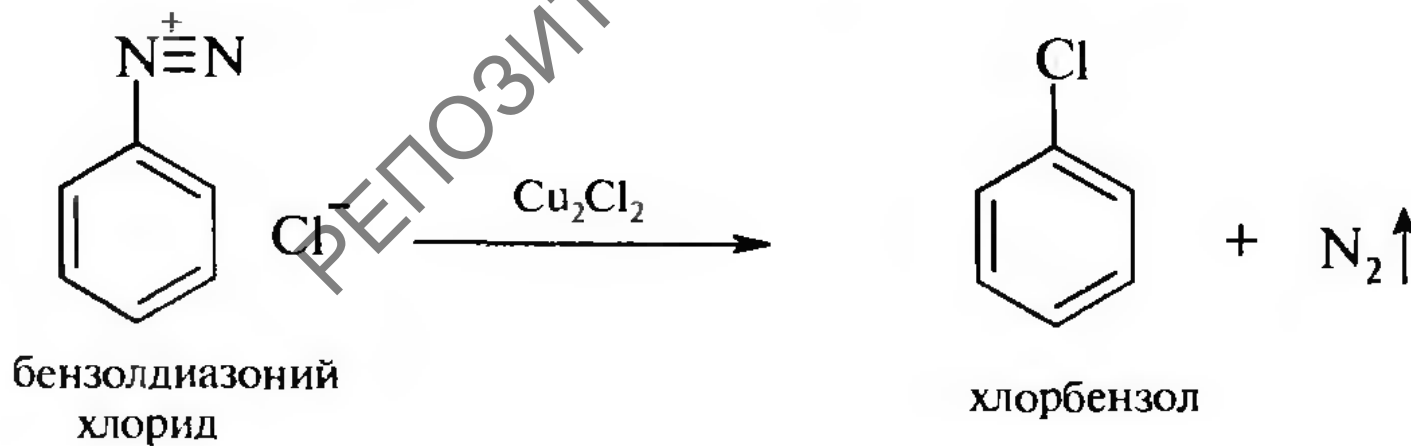
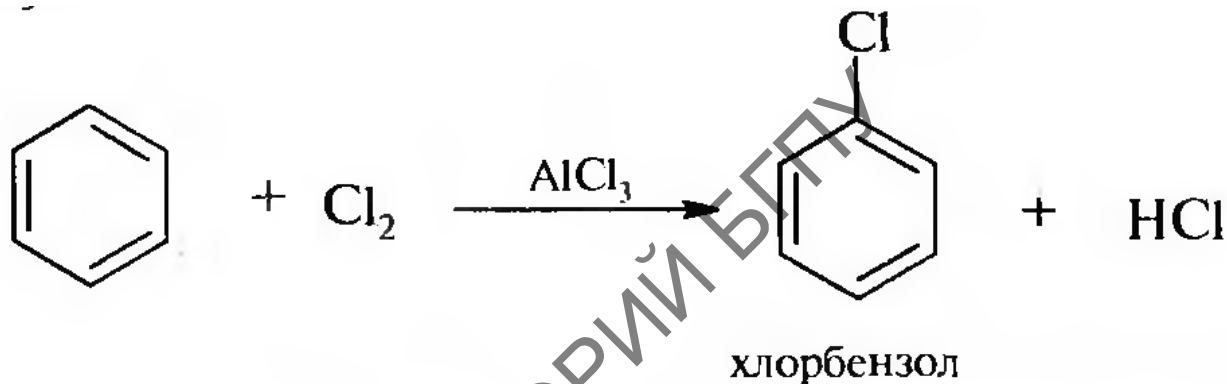


бензилхлорид

# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

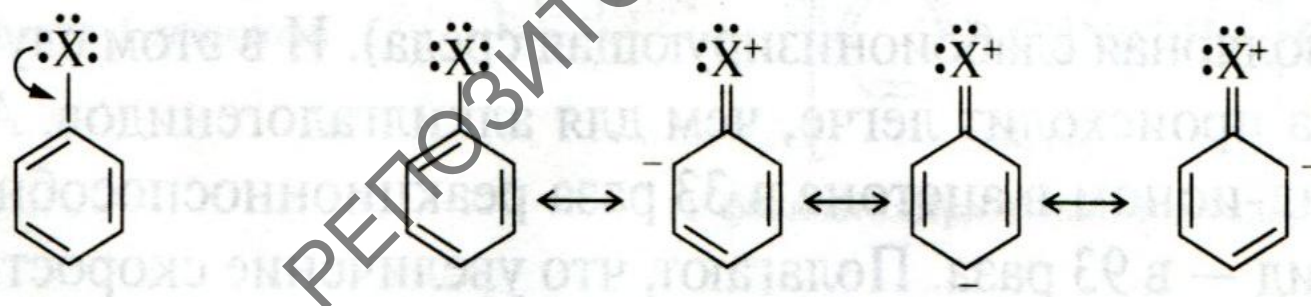
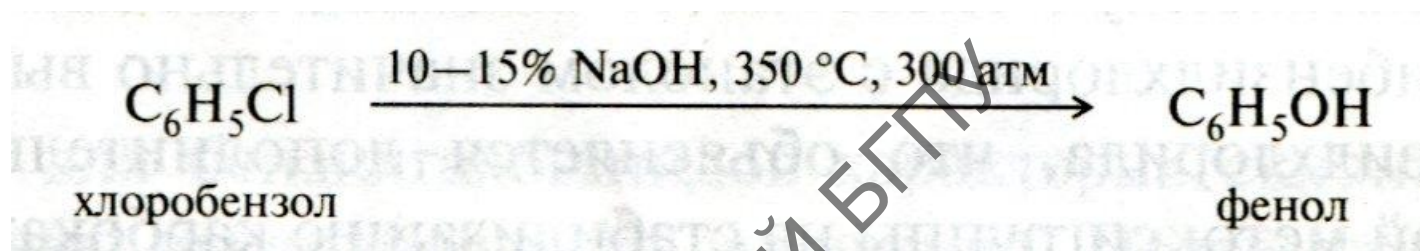
### Способы получения галогенаренов



# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Химические свойства галогенаренов



Придельные мезомерные структуры арилгалогенидов

## Лекция 20

### Ароматические галогенпроизводные

### Физические свойства галогенаренов

Длины связей C-Hal некоторых хлоро- и бромовуглеводородов

Название	Формула	Длина связи, нм
Хлорэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0,177
Бромэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	0,194
Хлорэтен	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	0,172
Бромэтен	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	0,189
Хлоробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0,170
Бромобензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,185

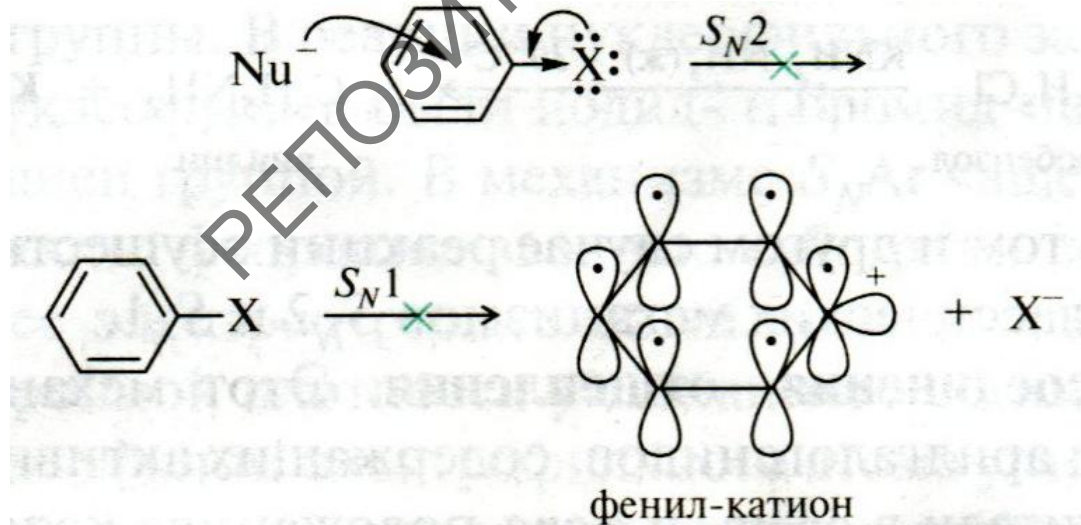
Как видно из данных таблицы 1 связь углерод-галоген в *арилгалогенидах* короче, а, следовательно, и прочнее, чем в *алкилгалогенидах*

# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Химические свойства: реакции нуклеофильного замещения

- Арилгалогениды не реагируют с нуклеофильными агентами ни по механизму **бимолекулярного**, ни по механизму **мономолекулярного** замещения.
- В первом случае **ароматическое** кольцо затрудняет атаку с тыла и достижение переходного состояния в реакциях по механизму  $S_N2$ .
- Реакция, идущая по механизму  $S_N1$ , должна была бы приводить к образованию **интермедиата**, которым в данном случае являлся нестабильный **фенил-катион**.
- В **фенил-катионе** вакантной является  **$sp^2$ -гибридная орбиталь**, расположенная в **перпендикулярной** плоскости по отношению к  **$p$ -орбиталям кольца**, в связи с чем, становится **невозможной** делокализация положительного заряда с участием  $\pi$ -системы кольца:

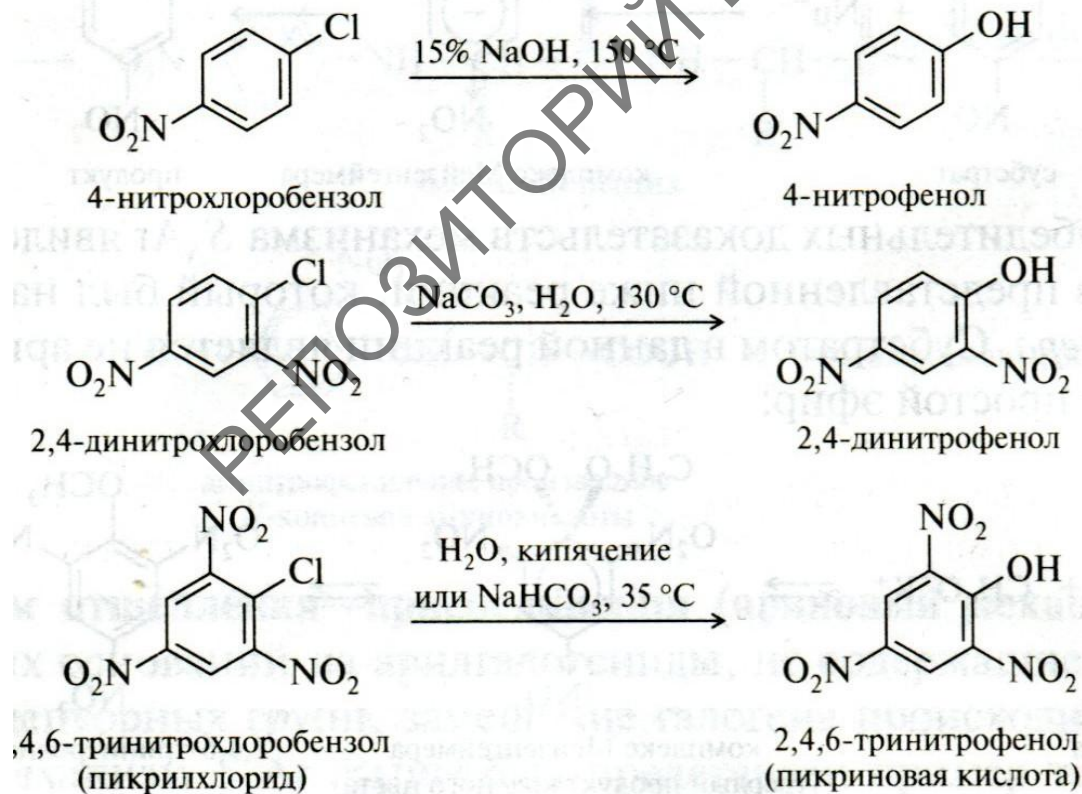


Электронная структура фенил-катиона

# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные Химические свойства галогенаренов

- **Электронакцепторные** заместители (обычно **нитрогруппы**) в **орто-** и **пара-**положениях кольца по отношению к **галогену** значительно **облегчают** протекание реакции нуклеофильного замещения.
- Одна **нитрогруппа**, введенная в кольцо, увеличивает скорость реакции в **10 в 6 степени** раз, две **нитрогруппы** – в **10 в 15 степени** раз:



## Лекция 20

# Ароматические галогенпроизводные

## Химические свойства галогенаренов

- Для **осуществления** реакции используется **сильное основание** и **неводная среда**, как, например, в реакции превращения **хлорбензола** в **анилин** под действием **амида калия** в жидком **аммиаке**:

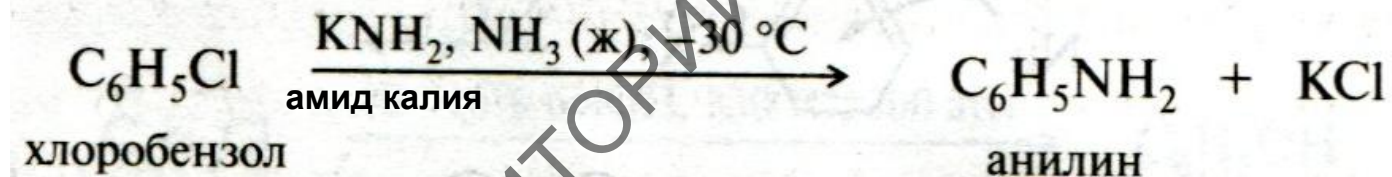


Схема реакции превращения хлорбензола в анилин



# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Галогенарены: реакция присоединения-отщепления ( $S_NAr$ )

- Механизм реакций **присоединения-отщепления**, обозначаемый  $S_NAr$ , характерен для **арилгалогенидов**, содержащих **активирующие электрон-акцепторные заместители** в **орто-** и **пара-**положениях кольца.
- Реакция осуществляется в **две** стадии, из которых **лимитирующей** обычно является **первая стадия**.
- На **первой** стадии происходит **атака** нуклеофилом атома углерода, связанного с **галогеном**, с образованием **интермедиата** – **анионного аналога  $\sigma$ -комплекса**.
- На **второй** стадии от **интермедиата** **отщепляется** **уходящая группа**.



Механизм реакции присоединения-отщепления  $S_NAr$  у арилгалогенидов

# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Галогенарены: реакция присоединения-отщепления



Схема образования комплекса Мейзенгеймера в результате реакции, протекающей по  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -механизму

# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Галогенарены: реакция присоединения-отщепления

- При образовании **комплекса Мезенгеймера** происходит нарушение **ароматичности** π-системы кольца.
- **Акцепторная нитрогруппа**, оттягивая электронную плотность, **стабилизирует интермедиант** и тем самым **облегчает** протекание реакции:



Схема стабилизации интермедианта Мезенгеймера в реакциях, протекающих по  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -механизму

# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Галогенарены: реакция отщепления-присоединения

- При взаимодействии **1-<sup>14</sup>С-хлорбензола** с **амидом калия** образуется **анилин**, в почти равных количествах **меченный** по положениям **1 и 2** кольца:

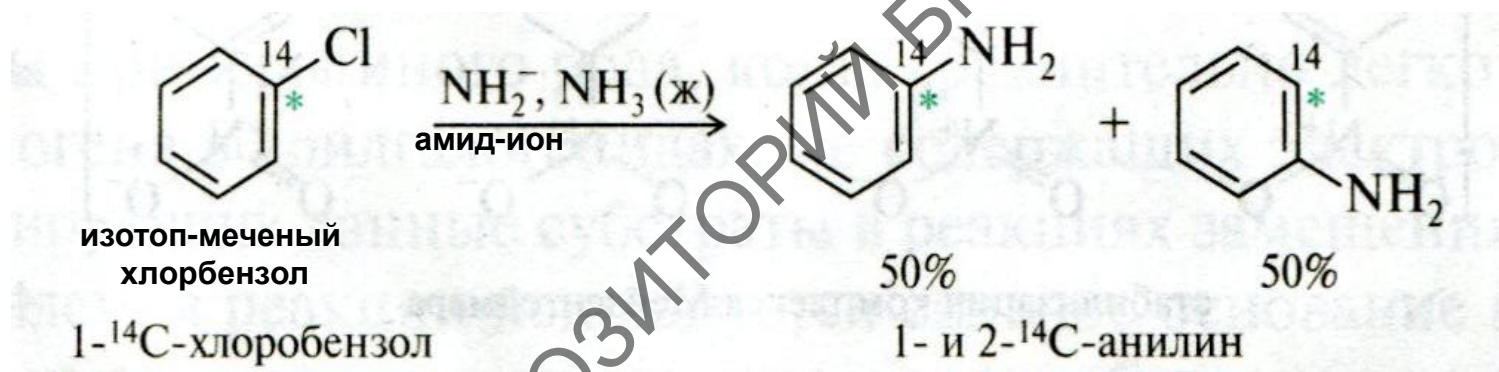


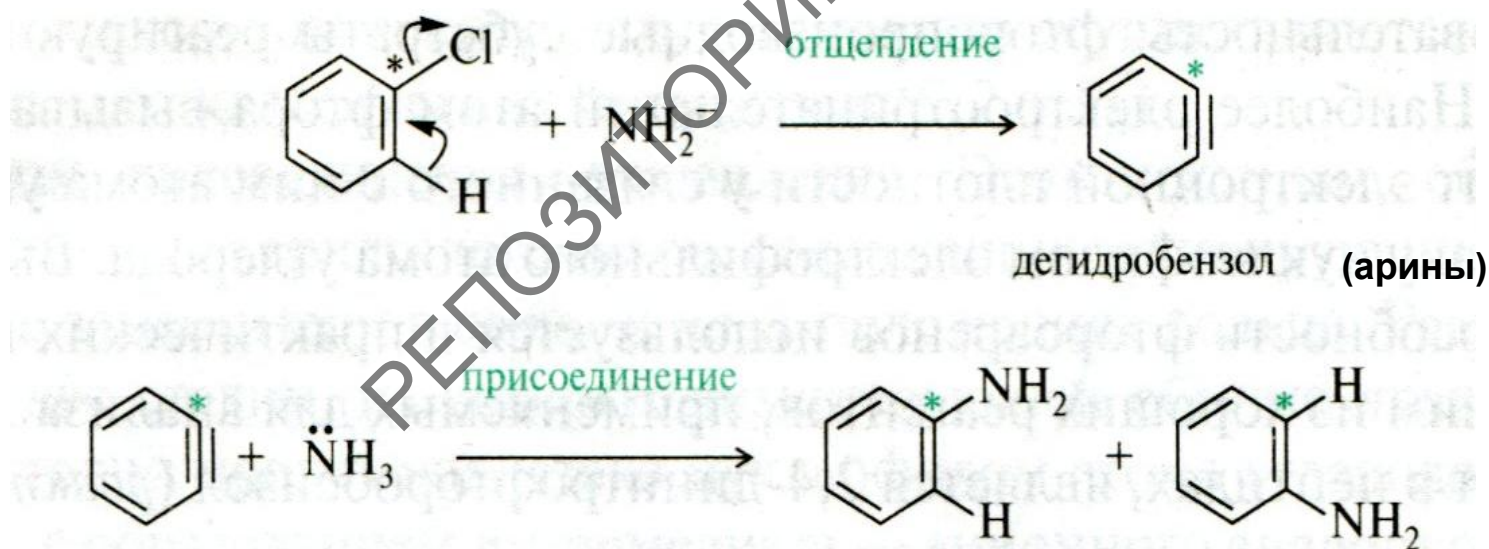
Схема реакции превращения 1-<sup>14</sup>С-хлорбензола в анилин

## Лекция 20

### Ароматические галогенпроизводные

#### Галогенарены: реакция отщепления-присоединения

- Такой **результат** можно объяснить с помощью **механизма**, включающего **отщепление** атома водорода и хлора от соседних атомов углерода с образованием **интермедиата** и последующим **присоединением** реагента к **интермедиату**:

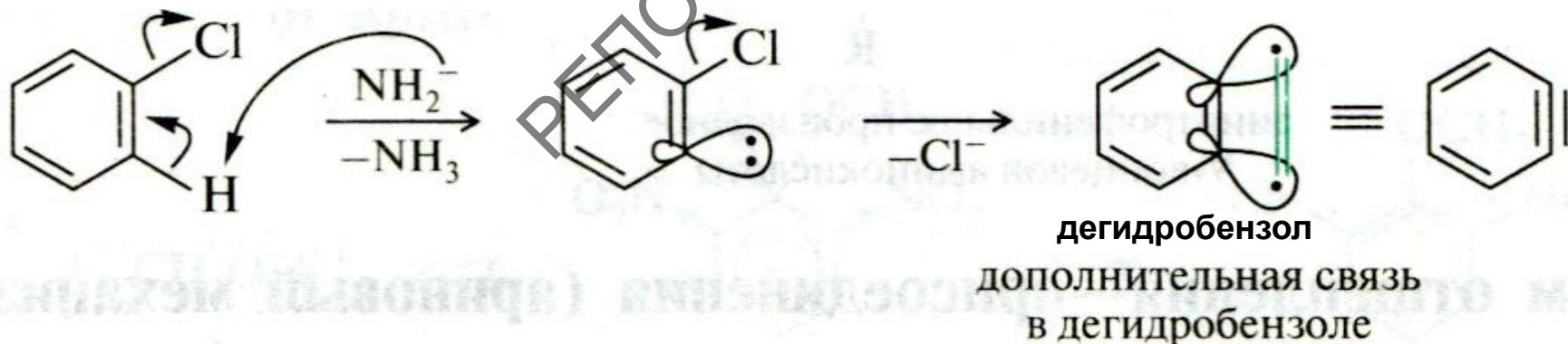


# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Галогенарены: реакция отщепления-присоединения

- Расщепляющиеся в субстрате  $\sigma$ -связи  $C-H$  и  $C-Cl$  **перпендикулярны** ароматической системе  $\pi$ -электронов.
- После элиминирования  $H$  и  $Cl$  дополнительная « $\pi$ »-связь образуется при **боковом перекрывании** гибридных  $sp^2$ -орбиталей.
- **Дополнительная « $\pi$ » связь** лежит в плоскости  $\sigma$ -связей, **перпендикулярных** ароматическому секстету.
- Два электрона локализованы на формальной  **$\pi$ -орбитали**, которая **охватывает** только **два атома углерода**.
- **Интермедиат** может быть **атакован** реагентом по **любому** из двух атомов углерода дополнительной связи. Именно поэтому **половина** изотопного  $^{14}C$ -бензола содержало аминогруппу у **соседнего с меченым** атомом углерода.

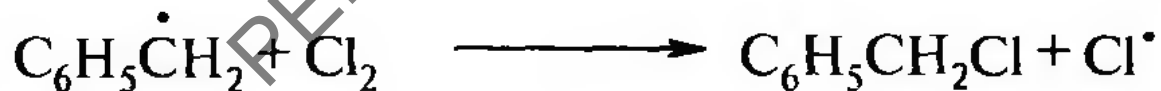
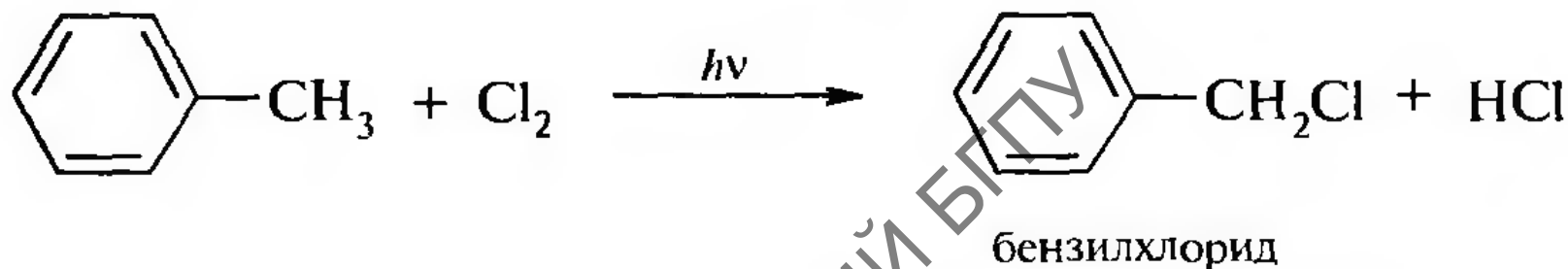


Электронная схема механизма отщепления-присоединения

## Лекция 20

### Ароматические галогенпроизводные

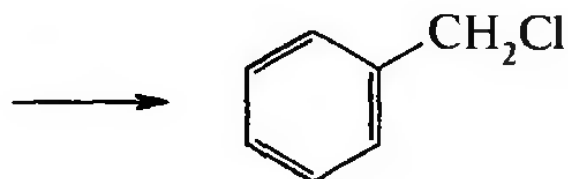
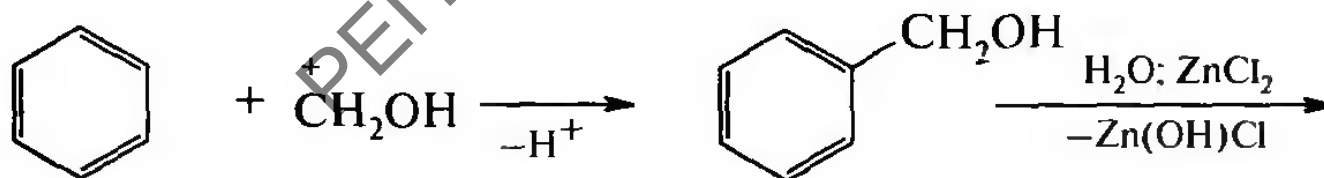
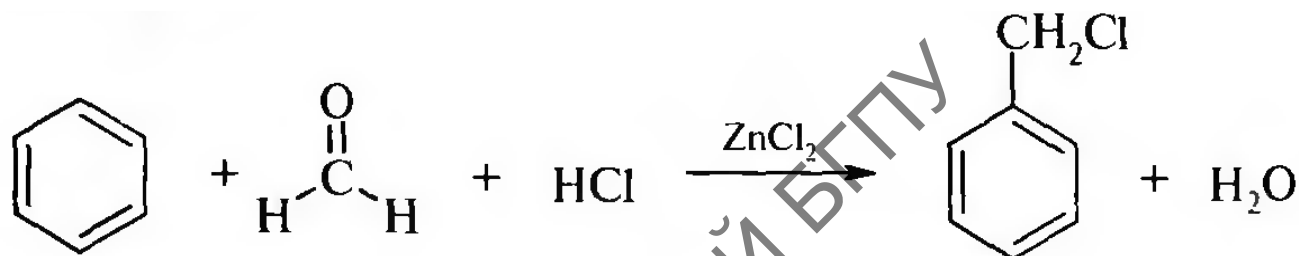
### Арилалкилгалогениды: способы получения - галогенирование



# Лекция 20

## Ароматические галогенпроизводные

### Арилалкилгалогениды: способы получения - хлорметилирование





# Лекция 20

## Аллилгалогениды

### Реакции нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>1

- Аллил- и бензолгалогениды очень легко вступают в реакции нуклеофильного замещения.
- Например, гидролиз аллил- и бензилбромидов осуществляется кипячением с водой, а при использовании вместо воды (слабый нуклеофил) — водного раствора гидроксид натрия (сильный нуклеофил) — реакция происходит при комнатной температуре:

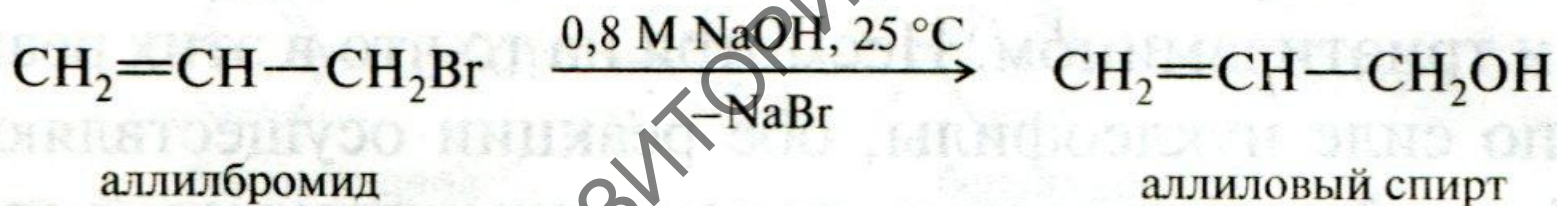


Схема реакции нуклеофильного замещения у аллилгалогенидов

# Лекция 20

## Аллилгалогениды

### Реакции нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>1

- Гидролиз 3-хлорбутена-1 и 1-хлорбутена-2 протекает с одной и той же скоростью, хотя 3-хлорбутен-1 относится к вторичным галогенпроизводным, а 1-хлорбутен-2 - к первичным галогенпроизводным.
- В результате каждой из этих реакций образуются одни и те же продукты:

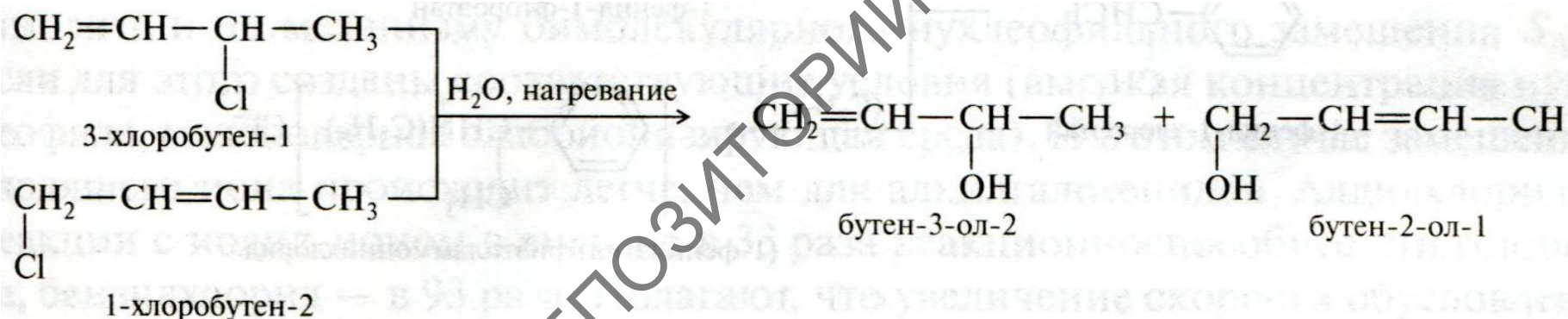
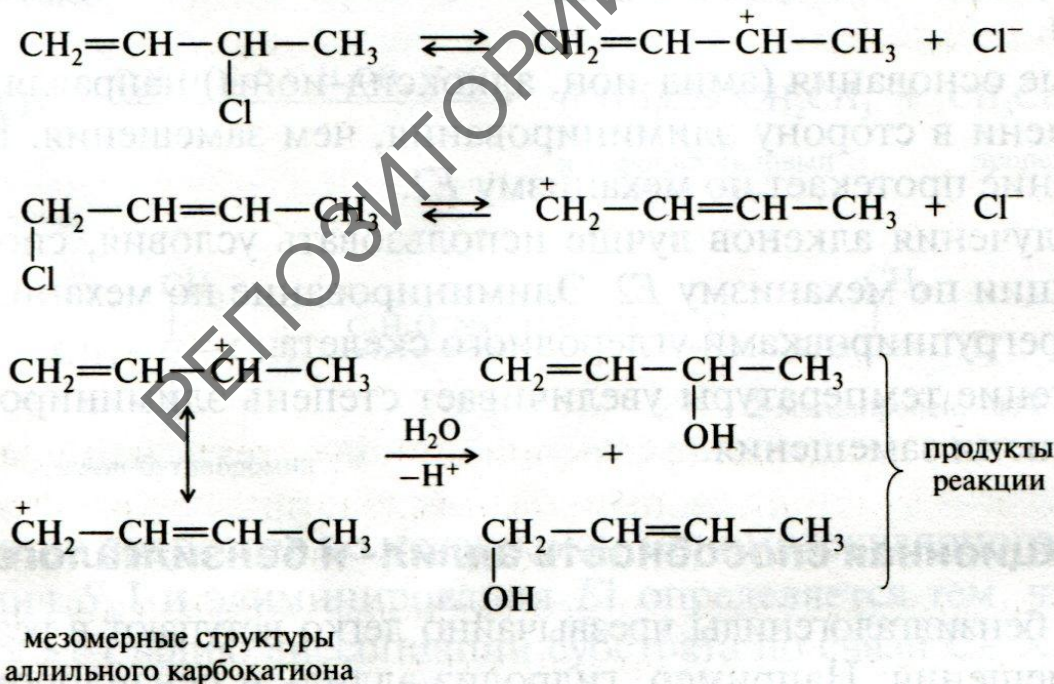


Схема реакций нуклеофильного замещения в первичных и вторичных аллилгалогенидах

- Реакция протекает по механизму **мономолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N1$** .
- **Каждый** из рассматриваемых **субстратов** образует **карбокатион аллильного типа**.
- **Аллильный карбокатион** стабилизирован вследствие сопряжения вакантной **p-орбитали** с соседней  **$\pi$ -связью** и делокализации заряда по **сопряженной системе**.
- Для каждого из исходных субстратов **карбокатион аллильного типа** может быть представлен **граничными каноническими структурами** с различным распределением **положительного заряда**.
- Взаимодействие **аллильного карбокатиона** на второй стадии с **нуклеофилом** (водой) приводит к образованию **смеси спиртов**.
- Реакционная способность **аллилгалогенидов** в реакциях нуклеофильного замещения обусловлена **стабильностью интермедиата (аллильного карбокатиона)**, что **уменьшает энергию активации**,



**Схема реакции нуклеофильного замещения у аллилгалогенидов: образование мезомерных форм карбокатиона**

# Лекция 20

## Бензилгалогениды

### Реакции нуклеофильного замещения: механизм S<sub>N</sub>1

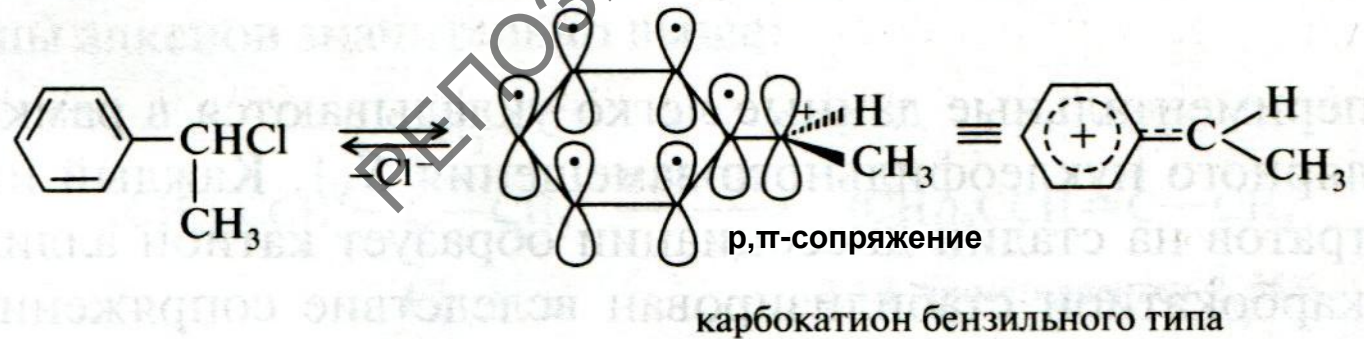
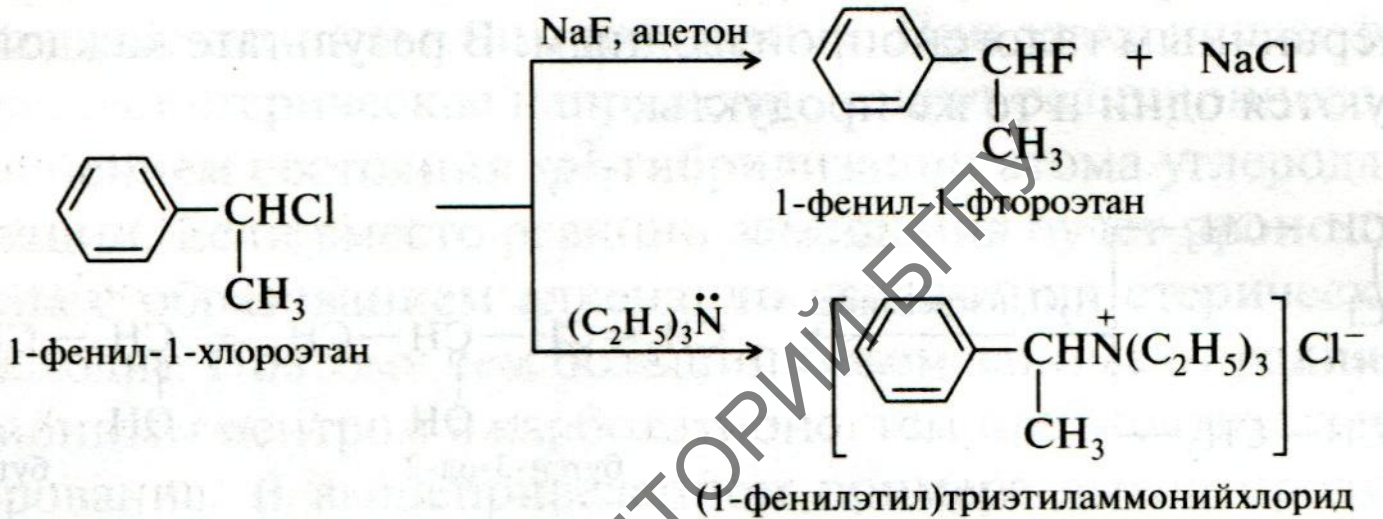


Схема реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения бензилгалогенидов

# Лекция 20

## Бензилгалогениды

### Реакции нуклеофильного замещения: механизм S<sub>N</sub>1

- При использовании оптически активного (*S*)-1-фенил-1-хлорэтана в результате реакции образуется 51% продукта с *R*-конфигурацией и 49% продукта с *S*-конфигурацией, т.е. реакция протекает с рацемизацией на 98%:



**Сtereoхимия реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения бензилгалогенидов: образование обращённых структур продуктов реакции**

# Лекция 20

## Бензилгалогениды

### Реакции мономолекулярно нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>2:

- Образующийся в результате диссоциации субстрата на **медленной** стадии **бензильный карбкатион** стабилизирован вследствие **делокализации положительного заряда** по сопряженной системе ароматического кольца.
- Заместители, которые **стабилизируют интермедиат**, будут повышать **реакционную способность бензилгалогенидов**.
- Например, скорость взаимодействия **4-метоксибензилхлорида** с этанолом выше, чем незамещенного **бензилхлорида**, что объясняется **дополнительным влиянием метоксигруппы на стабилизацию карбкатиона**:



Электронная структура карбкатиона 4-метоксибензилхлорида в реакции мононуклеофильного замещения бензилгалогенидов

# Лекция 20

## Бензилгалогениды

### Реакции бимолекулярно нуклеофильного замещения: $S_N2$

- Нуклеофильное замещение в ряду аллил- и бензилгалогенидов может протекать и по механизму **бимолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N2$** , если для этого созданы соответствующие условия:
  - высокая концентрация нуклеофила;
  - малополярная слабоионизирующая среда.
- Увеличение скорости обусловлено **стабилизацией переходного состояния** за счет **сопряжения орбитали  $p$ -типа**, возникающей у атакуемого атома углерода в переходном состоянии, **с  $\pi$ -орбиталью** соседней двойной связи:



Электронная формула карбокатиона в реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения аллилгалогенидов