

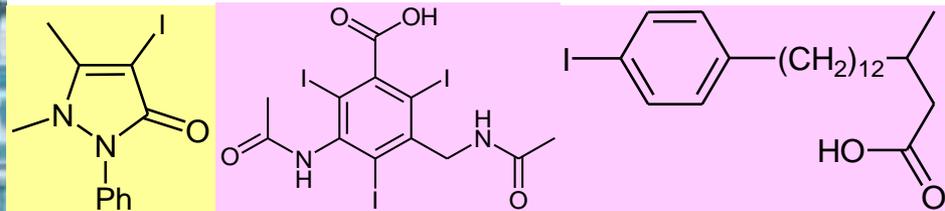
ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ

Лекция № 1

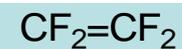
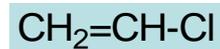
1. Классификация органических галогенидов
2. Номенклатура органических галогенидов
3. Методы получения органических галогенидов
4. Физические свойства органических галогенидов



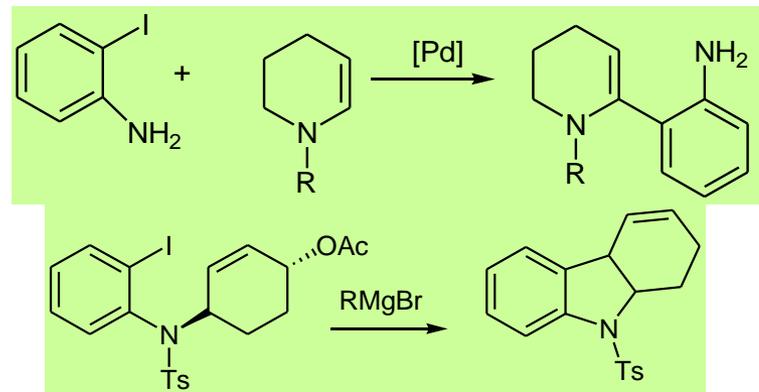
друг и галогениды



Медицинские диагностикумы



Мономеры для полимеров

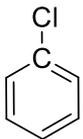


Полупродукты
органического синтеза

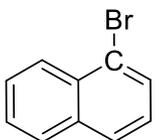
Классификация органических галогенидов

Ароматические галогениды

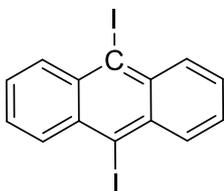
C_{sp^2}



Хлорбензол



1-Бромнафталин

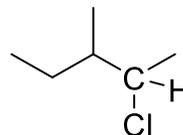


9, 10-Диодантрацен

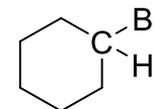
Алифатические галогениды

Алкилгалогениды

$C_{sp^3} - Hal$



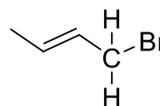
3-метил-2-хлорпентан



бромциклогексан

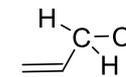
Соединения с атомом галогена
в α -положении к кратной связи

Аллилгалогениды



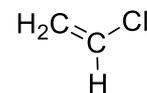
(E)-1-бромбут-2-ен

Пропаргилгалогениды



3-Хлорпроп-1-ин

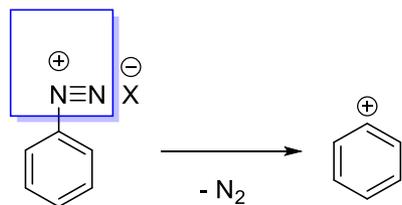
Винилгалогениды C_{sp^2}



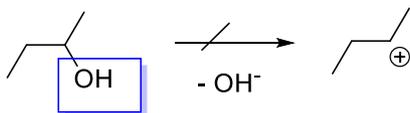
Хлорэтен

Уходящая группа — атом либо группа (как заряженная, так и нейтральная), отщепляющиеся в ходе химической реакции от атома, входящего в состав реагирующего субстрата.

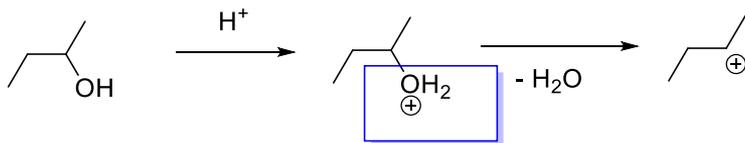
Хорошо уходящая группа — группа, которая в результате отщепления в ходе реакции образует относительно стабильную частицу, либо нейтральную молекулу.



Диазогруппа – хорошо уходящая группа



Гидроксильная группа – плохо уходящая группа



Вода – хорошо уходящая группа

Хорошо уходящие группы: I^- ($Cl < Br < I$), $-OTs$, $-OTf$

Номенклатура органических галогенидов

Тривиальная:

CHCl_3 - хлороформ CHI_3 - иодоформ

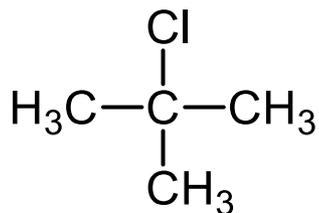
CHBr_3 – бромформ $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - хлоропрен

Рациональная: название по углеводородному радикалу, с которым связан галоген (по типу неорганических солей)

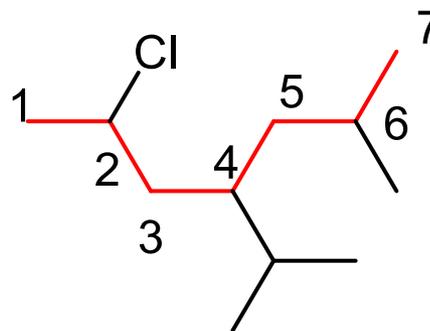
- NaCl - хлорид натрия
- $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$ - этилхлорид (хлористый этил)
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ - винилхлорид (хлористый винил)
- CH_2Cl_2 - метиленхлорид (хлористый метилен)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ - бензилхлорид (хлористый бензил)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ - бензилиденхлорид

Систематическая номенклатура ИЮПАК

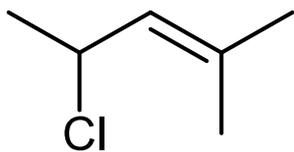
Нумеруют углеводород и к его названию прибавляют название галогена с указанием положения:



2-метил-2-хлорпропан



4-изопропил-6-метил-2-хлоргептан



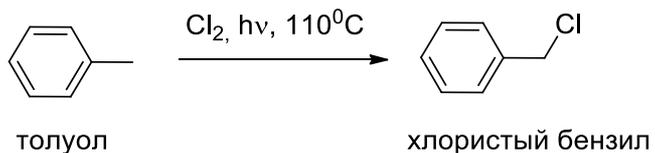
2-метил-4-хлорпент-2-ен

Порядок нумерации определяет кратная связь.

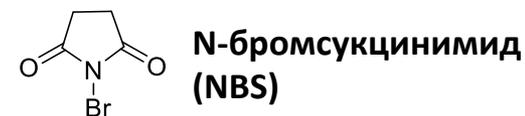
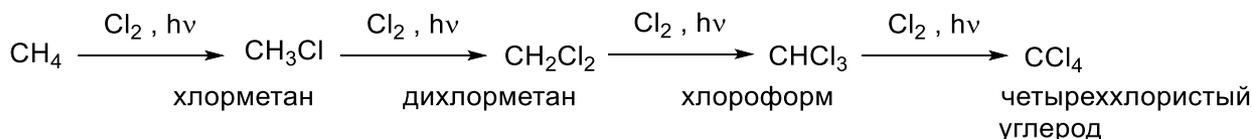
Методы получения органических галогенидов

1. Получение алкилгалогенидов

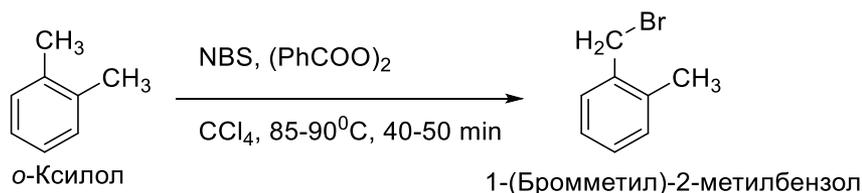
1.1 Радикальное галогенирование алканов и алкилбензолов (см. «Алканы», «Арены»)



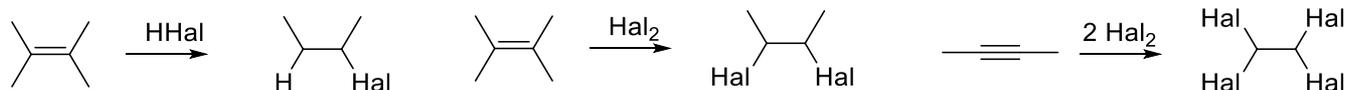
Галогенирующие агенты:
 Cl_2 , Br_2 , SO_2Cl_2 (сульфурил хлорид), NBS



Прямое галогенирование алканов и гомологов бензола – наиболее распространенный промышленный метод получения галогенопроизводных



1.2. Электрофильное галогенирование алкенов и алкинов (см. «Алкены», «Алкины»)

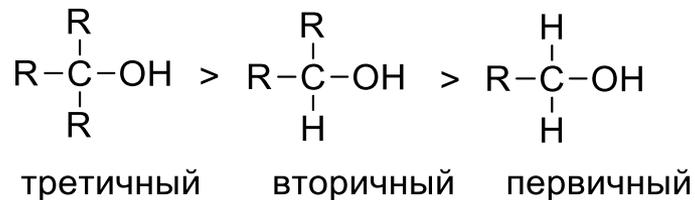


Методы синтеза алкилгалогенидов

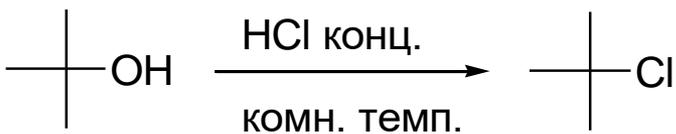
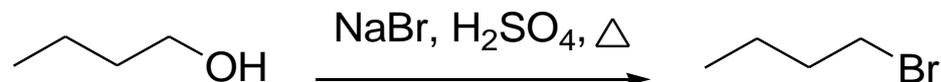
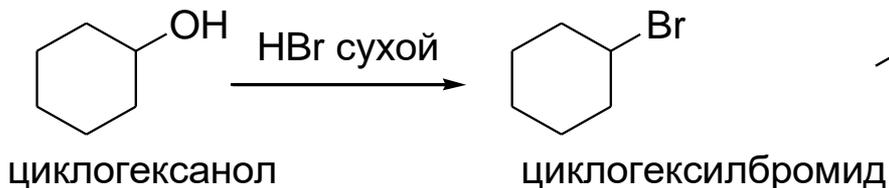
1.3 Нуклеофильное замещение спиртов

Реагенты галогенирования: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$

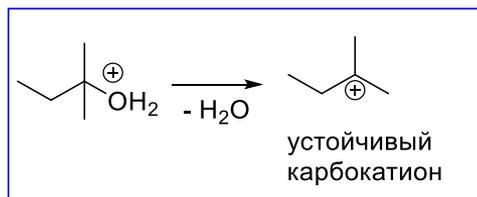
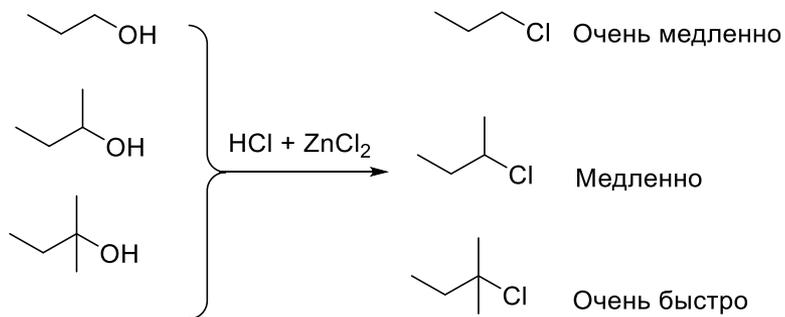
Порядок активности



Уменьшение реакционной способности



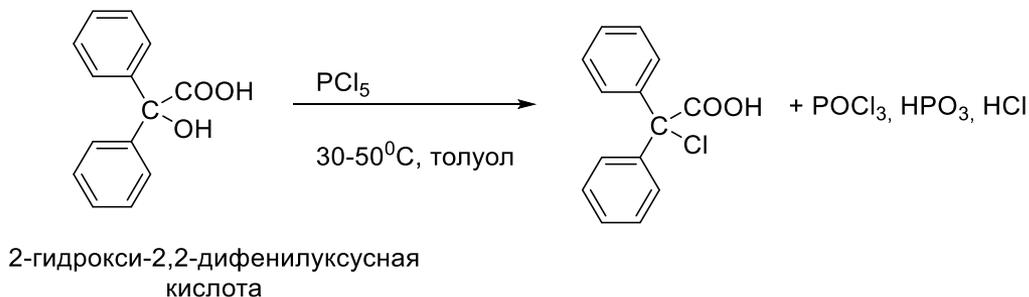
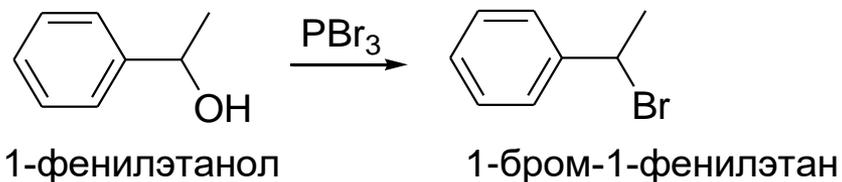
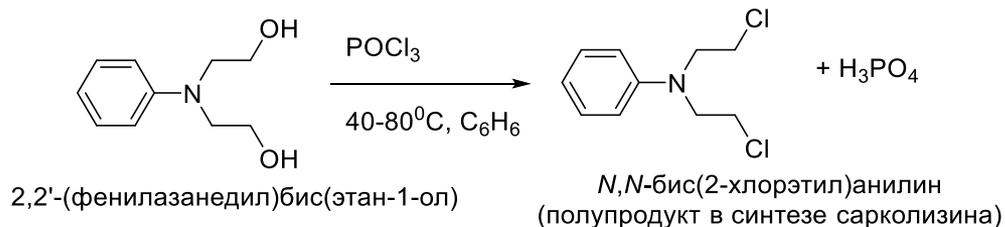
$\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$
Реактив Лукаса



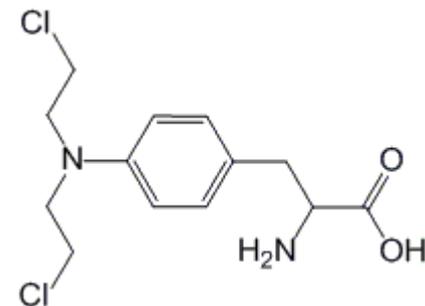
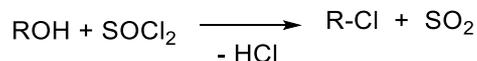
Методы синтеза алкилгалогенидов

1.3 Нуклеофильное замещение спиртов

Реагенты галогенирования: PCl_5 , PNaI_3 , POCl_3



Реагенты галогенирования: SOCl_2 - тионилхлорид

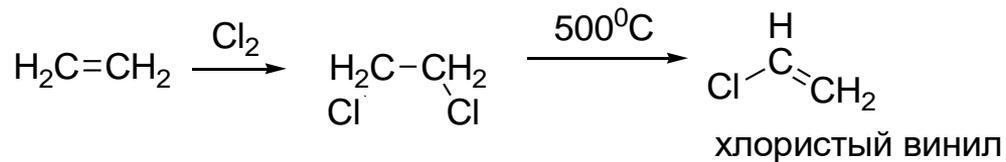


*Сарколизин,
противоопухолевый
лекарственный препарат*

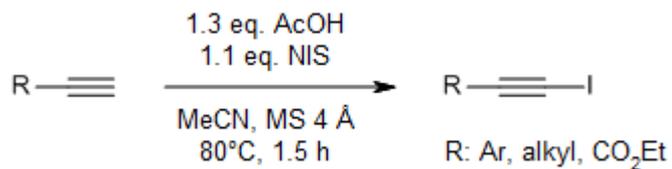
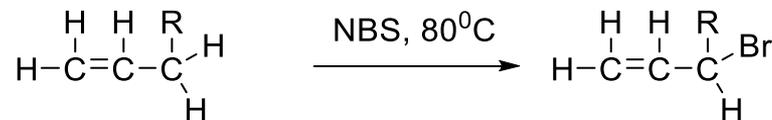
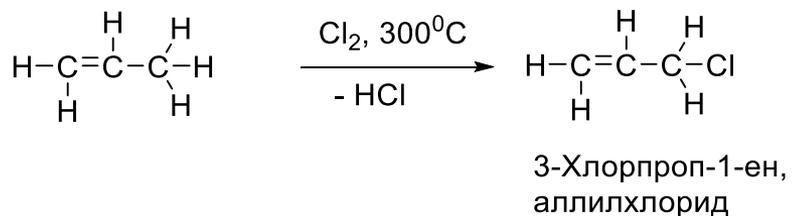
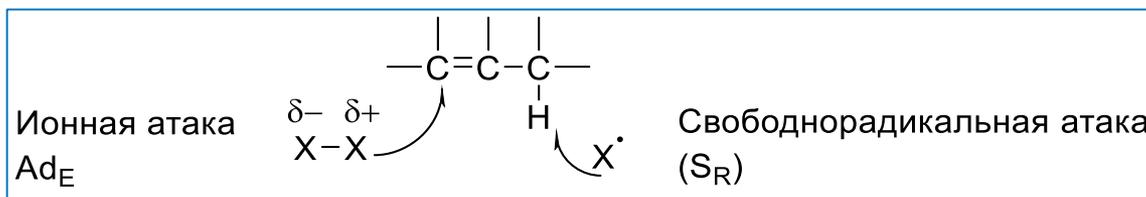
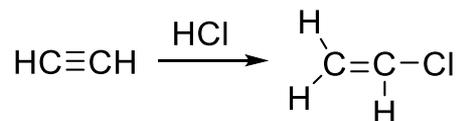
PCl_5 – самый дорогой из хлоридов фосфора, используется редко

Реакция гидроксилсодержащих соединений с SOCl_2 – самый распространенный в химико-фармацевтической промышленности метод получения хлоридов

Методы синтеза аллил- и винилгалогенидов



Термический крекинг

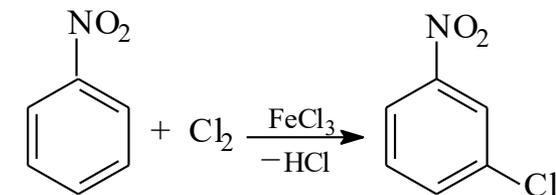
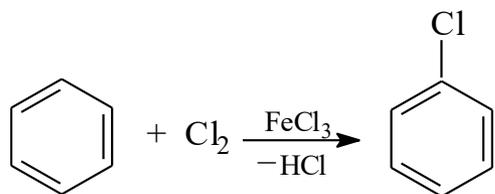


Synlett, **2020**, *31*, 1102-1106.

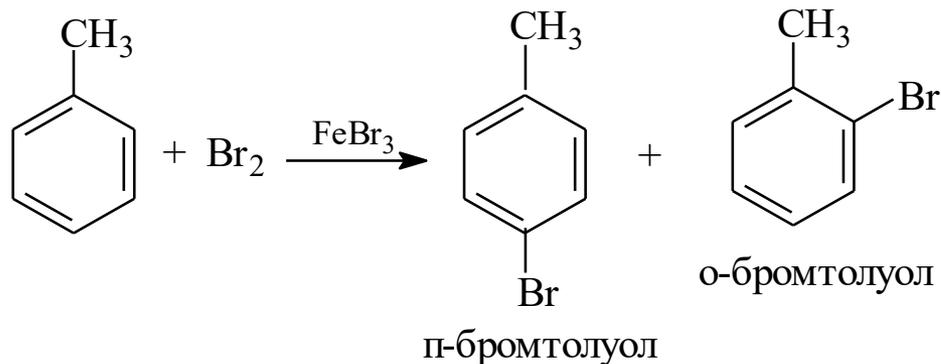
Методы синтеза арилгалогенидов

1. Электрофильное галогенирование S_E

См. «Арены»



нитробензол

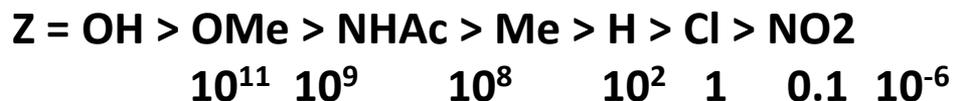


п-бромтолуол

о-бромтолуол

Влияние заместителей в субстрате на скорость галогенирования проявляется сильнее, чем в других реакциях S_E

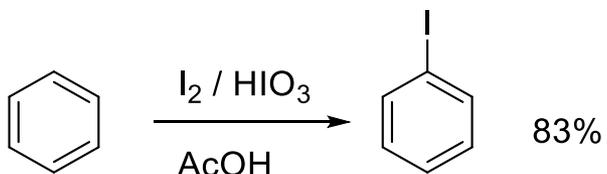
Относительные скорости бромирования аренов PhZ



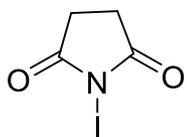
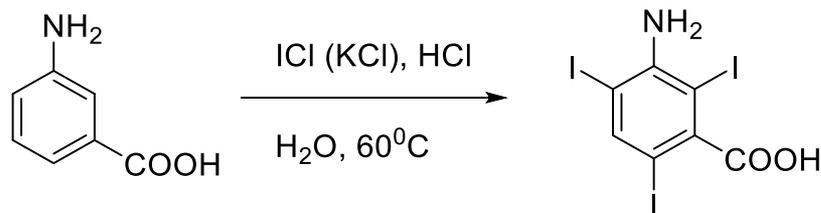
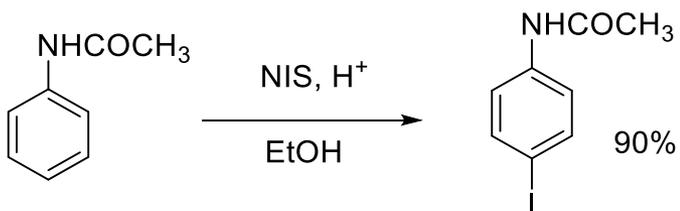
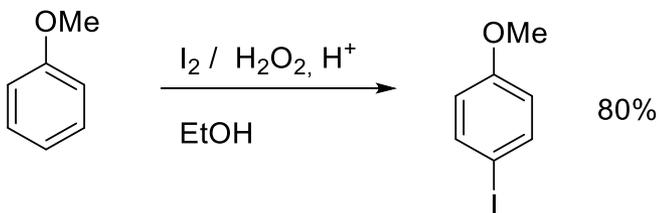
Методы синтеза арилгалогенидов

1. 2 Электрофильное иодирование ароматических систем

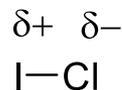
Иодирование активированных ароматических субстратов



Молекулярный иод используется в присутствии окислителей



NIS – N-иодсукцинимид



Хлорид иода

Иодирование дезактивированных ароматических субстратов



Борис Владимирович Тронов, д.х.н., профессор, Заслуженный деятель науки и образования СССР. Один из основателей Сибирской школы химиков-органиков. Заведовал кафедрой органической химии 1924-1960 г.г.



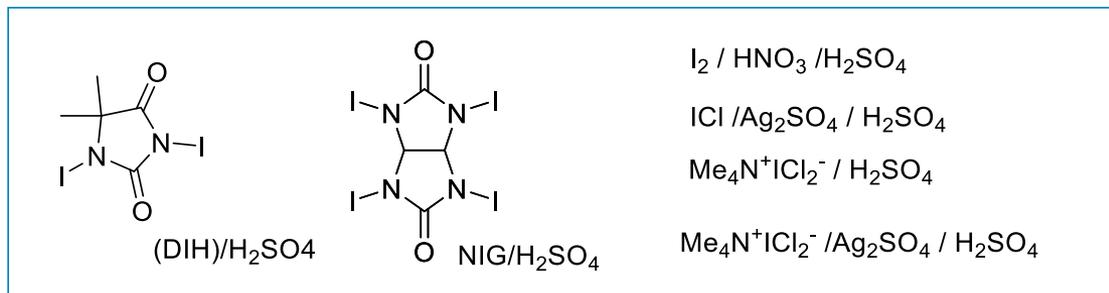
Автономий Николаевич Новиков, д.х.н., профессор. Заведовал кафедрой органической химии 1979-1984г.г.



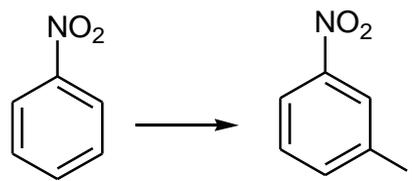
Разработана новая реакция прямого иодирования аренов – метод Тронова-Новикова



Витольд Казимирович Чайковский, д.х.н., профессор

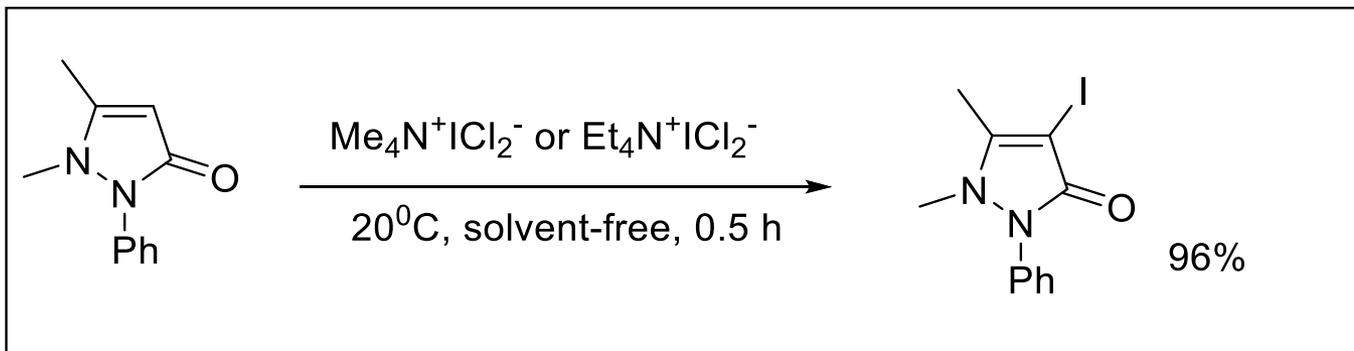


Виктор Дмитриевич Филимонов, д.х.н., профессор, заведовал кафедрой БИОХ 1984-2014



NIS / H₂SO₄ / 0°C / 1.5h / 80%;
 DIH / H₂SO₄ / 0°C // 0.5h / 85%
 TIG / H₂SO₄ / 0°C / 1.5h / 75%; ICl / Ag₂SO₄ / H₂SO₄ 20°C / 0.25h / 74%
 Me₄NICl₂ / Ag₂SO₄ / H₂SO₄ / 20°C / 0.25h / 90%

Синтез иодантипирина в отсутствие растворителя



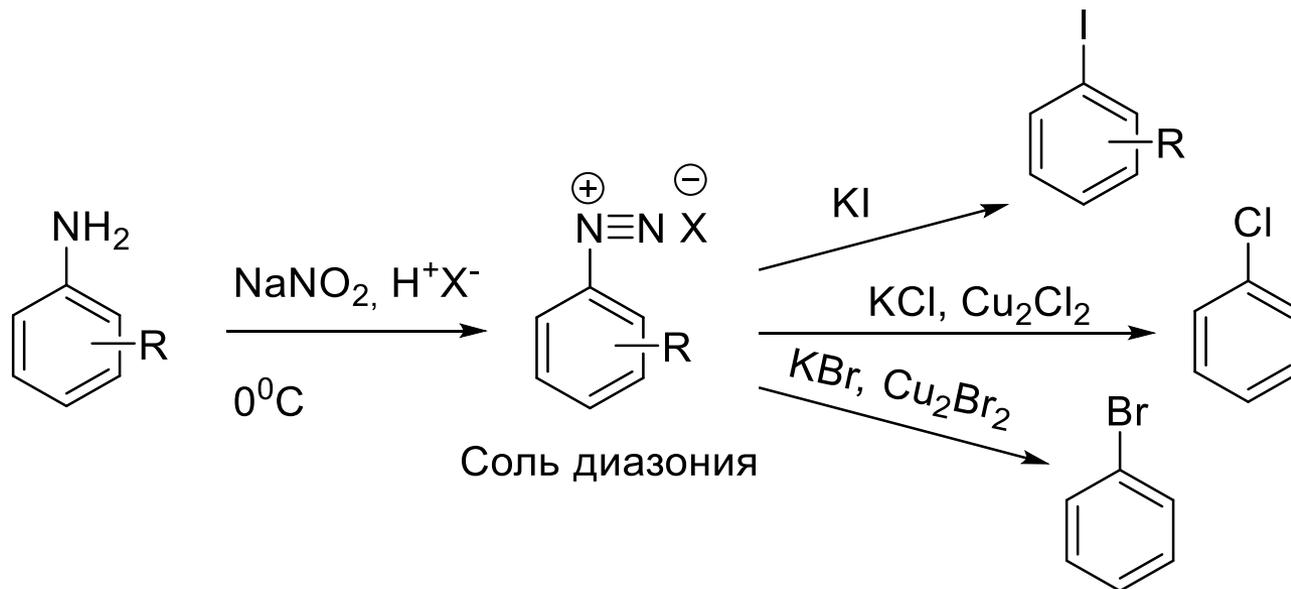
Антипирин



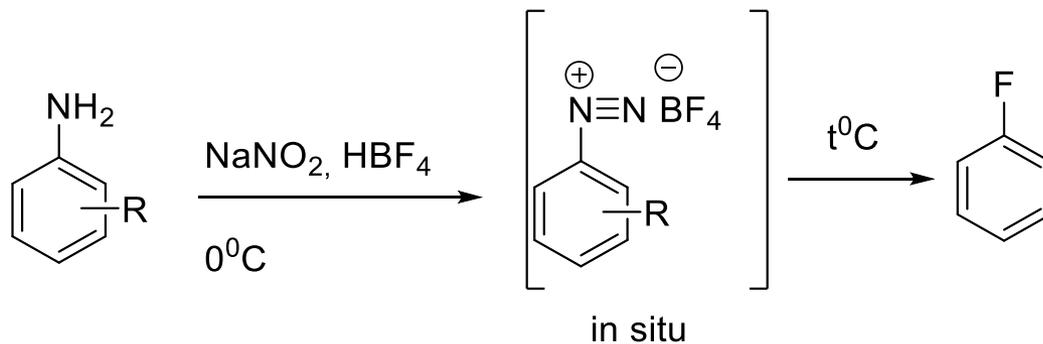
Методы синтеза арилгалогенидов

2. Из ароматических аминов.

2.1. Реакция Зандмейера



2. 2. Синтез ароматических фторидов. Реакция Шимана



Физические свойства органических галогенидов

- Галогенопроизводные углеводородов - бесцветные газы или жидкости со своеобразным запахом;
- В воде практически нерастворимы и в большинстве случаев тяжелее ее.
- При введении в молекулу углеводородов атомов галогена вместе с увеличением молекулярного веса, увеличиваются $t^{\circ}_{\text{кип}}$, $t^{\circ}_{\text{пл}}$, d .
- Эти константы возрастают при переходе от фторпроизводных к иодпроизводным, от моногалогенидов к полигалогенидам.
- При переходе к полигалогенидам снижаются горючесть, воспламеняемость органических галогенидов. Например, CCl_4 - применяется для тушения пожаров.