Галогенорганические соединения

В 1872г. российский учёный-химик Фридрих Конрад Бейльштейн предложил качественный метод определения галогенов (кроме фтора) в образце – «проба Бейльштейна». Метод основан на образовании летучих галогенидов меди, окрашивающих пламя в зелёный цвет. Проба широко использовалась как экспресс-анализ. Сегодня, несмотря на мощный арсенал физико-химических методов анализа, химики-синтетики до сих пор прибегают к пробе Бейльштейна, и как 150 лет назад с замиранием сердца ждут появление зеленой окраски пламени.

1. Классификация галогенорганических соединений
2. Номенклатура галогенорганических соединений
3. Строение галогенорганических соединений
4. Физические свойства галогенорганических соединений
5. Методы получения галогенорганических соединений

5.1. Получение алкилгалогенидов

5.2. Получение аллил- и винилгалогенидов

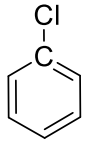
5.3. Получение арилгалогенидов

1. Классификация галогенорганических соединений

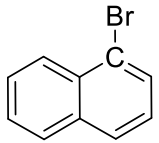
Галогенорганические соединения (органические галогениды) *— органические вещества, содержащие хотя бы одну связь* ***C-Hal*** *— углерод-галоген.*

Ароматические галогениды

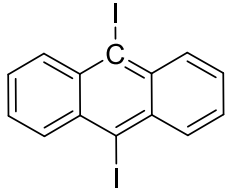
$C_{sp}2$



Хлорбензол



1-Бромнафталин



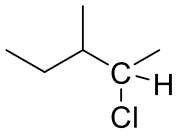
9, 10-Дииодантрацен

Алифатические галогениды

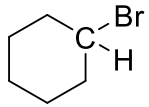
Галогеналканы (алкилкалогениды)

Галогенциклоалканы

C_{sp3} - Hal



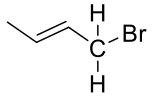
3-метил-2-хлорпентан



бромциклогексан

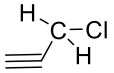
Соединения с атомом галогена в α-положении к кратной связи

Аллилгалогениды



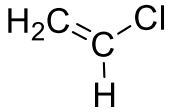
(*E*)-1-бромбут-2-ен

Пропаргилгалогениды



3-Хлорпроп-1-ин

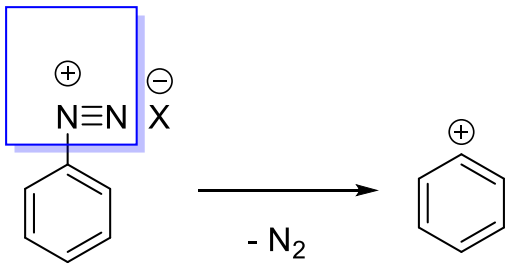
Винилгалогениды C_{sp2}



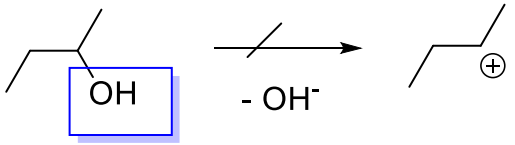
Хлорэтен

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

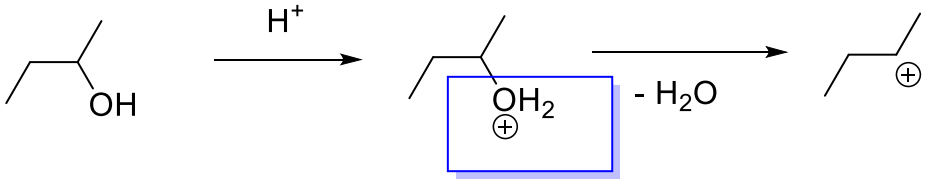
Хорошо уходящая группа *— группа, которая в результате отщепления в ходе реакции образует относительно стабильную частицу, либо нейтральную молекулу.*



Диазогруппа – хорошо уходящая группа



Гидроксильная группа – плохо уходящая группа



Вода – хорошо уходящая группа

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

2. Номенклатура галогенорганических соединений

Тривиальная:

$CHCl_3$ - хлороформ CHI_3 -иодоформ

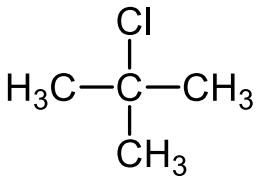
$CHBr_3$ – бромоформ $H_2C=CCl-CH=CH_2$ - хлоропрен

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

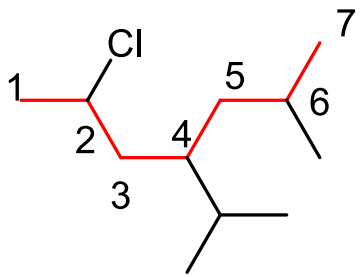
- NaCl - хлорид натрия
- CH_3CH_2-Cl - этилхлорид (хлористый этил)
- CH_2=CH-Cl - винилхлорид (хлористый винил)
- CH_2Cl_2 - метиленхлорид
- $C_6H_5CH_2Cl$ - бензилхлорид (хлористый бензил)
- $C_6H_5CHCl_2$ - бензилиденхлорид

Систематическая номенклатура ИЮПАК

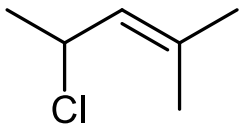
Нумеруют углеводород и к его названию прибавляют название галогена с указанием положения:



2-метил-2-хлорпропан

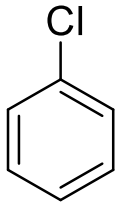


4-изопропил-6-метил-2-хлоргептан

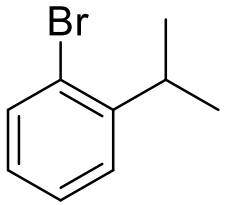


2-метил-4-хлорпент-2-ен

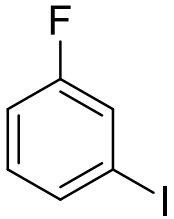
Порядок нумерации определяет кратная связь.



хлорбензол



1-бром-2-изопропилбензол



1-иод-3-фторбензол

3. Строение галогенорганических соединений

Ключевым фактором является характер связи C-Hal

$$\overset{\delta+}{C} \longrightarrow \overset{\delta-}{Hal}$$

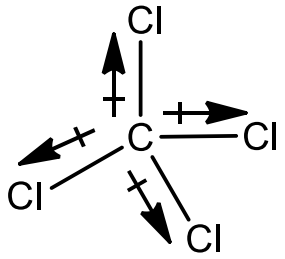
Дипольный момент в молекулах галогеналканов

Молекула	Электроотрицательность галогена	Длина связи C—X, Å	Дипольный момент, D
CH_3F	4,0	1,39	1,85
CH_3Cl	3,0	1,78	1,87
CH_3Br	2,8	1,93	1,81
CH_3I	2,5	2,14	1,62

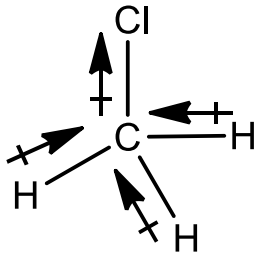
Галогеналканы являются электрофилами (алкилирующие агенты)

Если молекулярный дипольный момент отличен от нуля, молекула называется *полярной.* ***НО***

Неполярное соединение



$\mu = 0$ Д



$\mu = 1.86$ Д

Полярное соединение

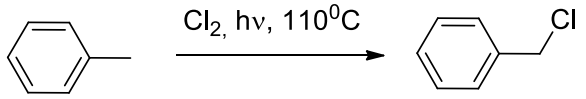
4. Физические свойства галогенорганических соединений

- 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 $t^o_{кип}$, $t^o_{пл}$, 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.

5. Методы получения органических галогенидов

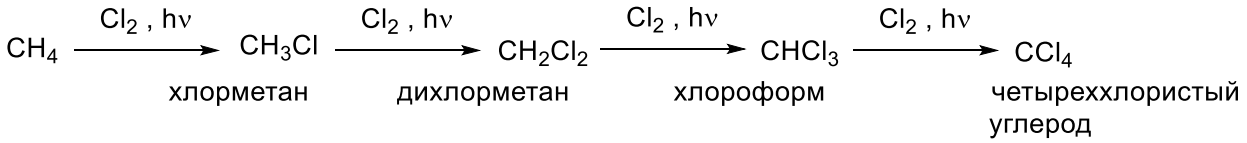
5.1. Получение алкилгалогенидов

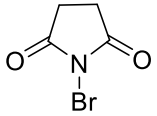
5.1.1 Радикальное галогенирование алканов и алкилбензолов (см. «Алканы», «Арены»)



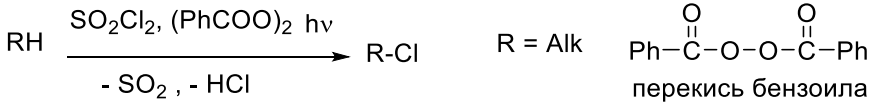
толуол хлористый бензил

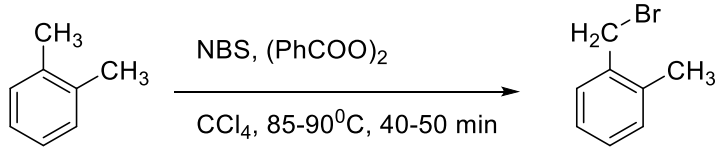
Галогенирующие агенты: Cl_2, Br_2, SO_2Cl_2 (сульфурил хлорид), NBS





N-бромсукцинимид (NBS)

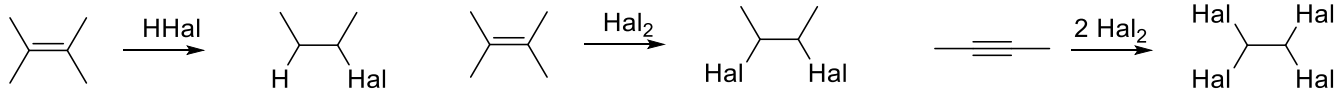




о-Ксилол 1-(Бромметил)-2-метилбензол

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

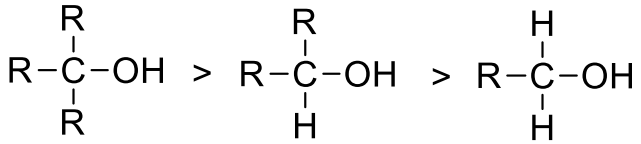
5.1.2. Электрофильное галогенирование алкенов и алкинов (см. «Алкены», «Алкины»)



5.1.3 Нуклелфильное замещение спиртов

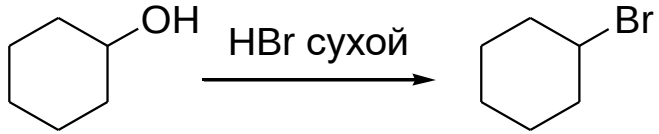
Реагенты галогенирования: HI > HBr > HCl >>HF

Порядок активности

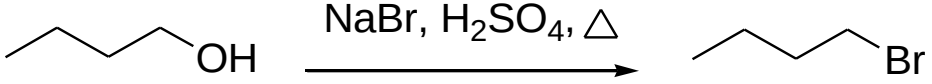


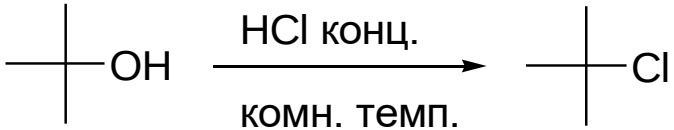
третичный вторичный первичный

Уменьшение реакционной способности



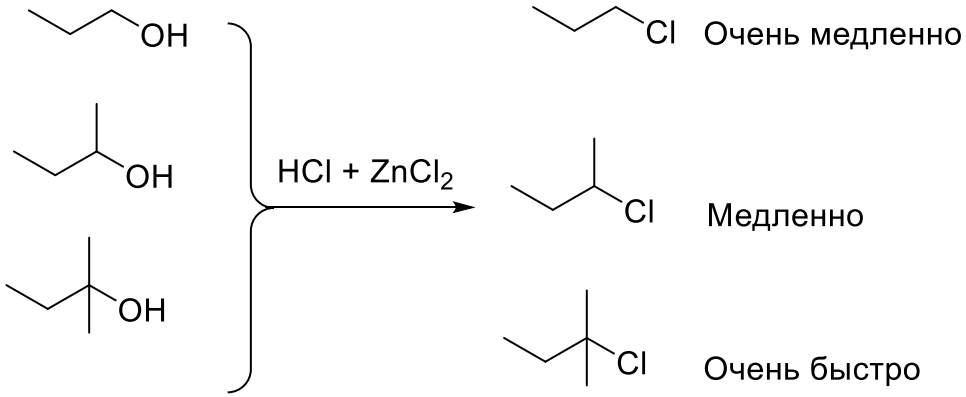
циклогексанол циклогексилбромид

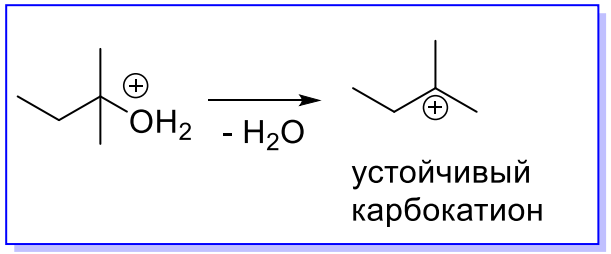




$HCl + ZnCl_2$

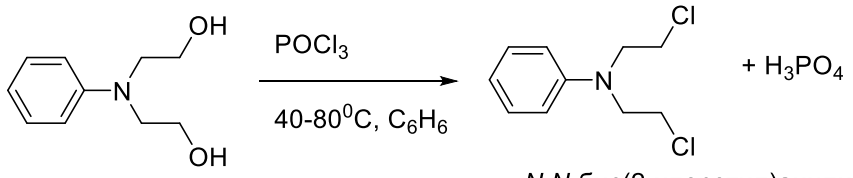
Реактив Лукаса





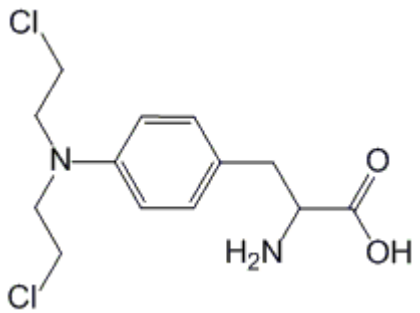
5.1.3 Нуклелфильное замещение спиртов

Реагенты галогенирования: PCl_5, $PHal_3$, $POCl_3$

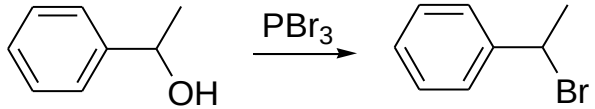


2,2'-(фенилазанедил)бис(этан-1-ол)

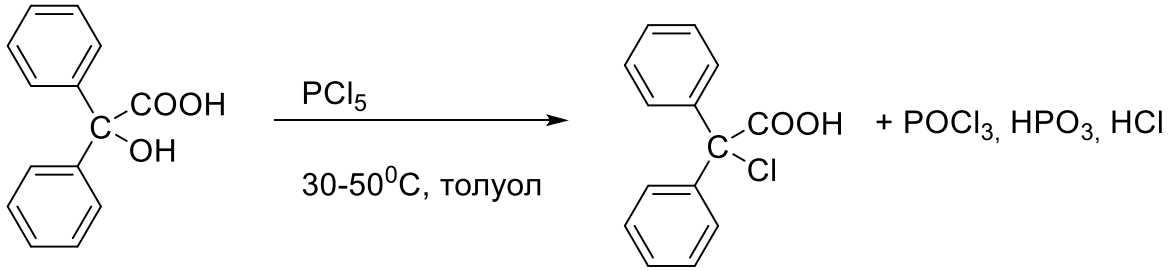
N,*N*-бис(2-хлорэтил)анилин
(полупродукт в синтезе сарколизина)



Сарколизин, противоопухолевый лекарственный препарат



1-фенилэтанол 1-бром-1-фенилэтан



2-гидрокси-2,2-дифенилуксусная кислота

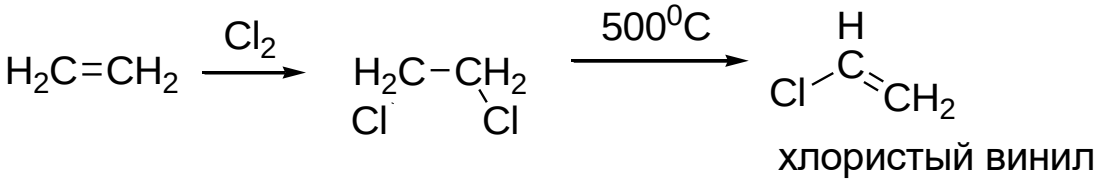
PCl_5 – самый дорогой из хлоридов фосфора, используется редко

Реагенты галогенирования: $SOCl_2$ - тионилхлорид

$$ROH + SOCl_2 \xrightarrow[-\ HCl]{} R\text{-}Cl + SO_2$$

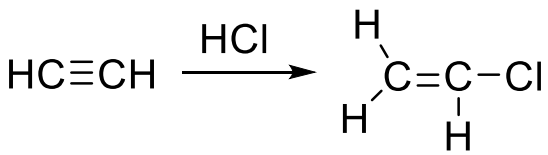
Реакция гидроксилсодержащих соединений с $SOCl_2$ – самый распространенный в химико-фармацевтической промышленности метод получения хлоридов

5.2. Получение аллил- и винилгалогенидов

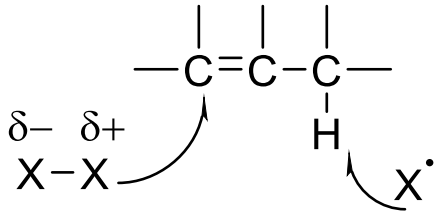


хлористый винил

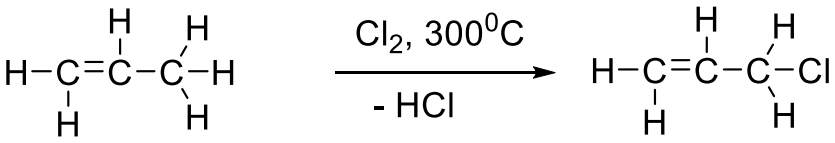
Термический крекинг



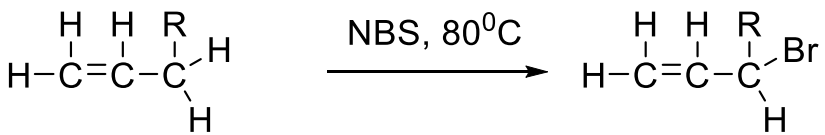
Ионная атака Ad_E

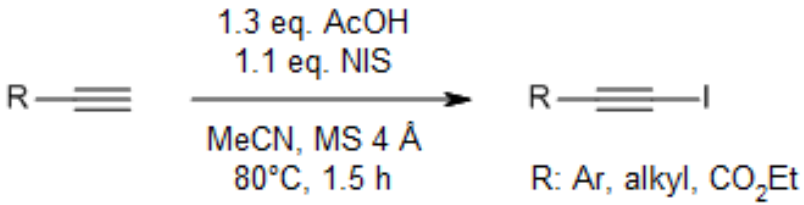


Свободнорадикальная атака (S_R)



3-Хлорпроп-1-ен,
аллилхлорид



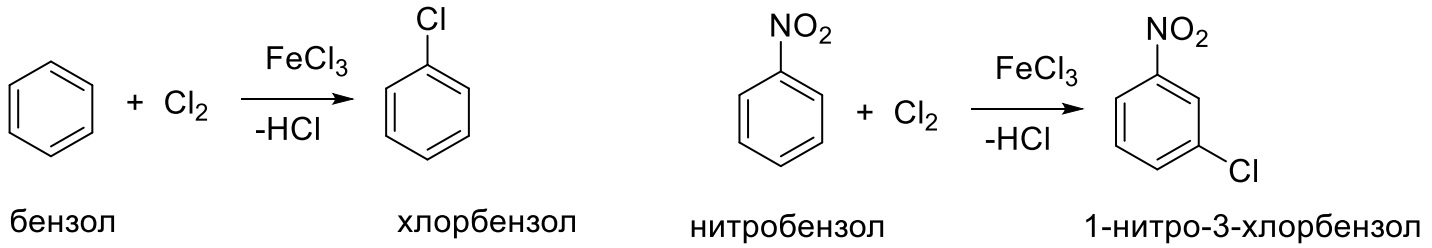


Synlett, **2020**, *31*, 1102-1106.

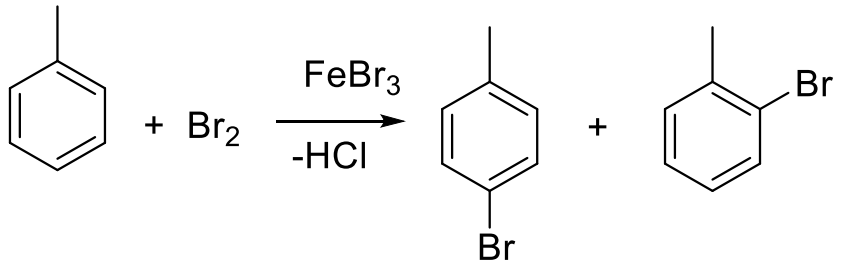
5.3. Получение арилгалогенидов

5.3.1. Электрофильное галогенирование S_E

См. «Арены»



бензол хлорбензол нитробензол 1-нитро-3-хлорбензол



толуол *п*-бромтолуол *о*-бромтолуол

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

Относительные скорости бромирования аренов PhZ

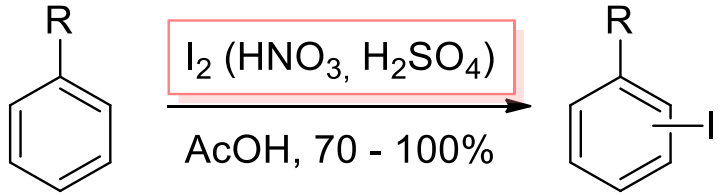
Z = OH > OMe > NHAc > Me > H > Cl > NO2

10^{11} 10^{9} 10^{8} 10^{2} 1 0.1 10^{-6}

Электрофильное иодирование ароматических систем. Успехи Томской школы химиков-органиков

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

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

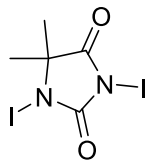


R = EDG or EWG

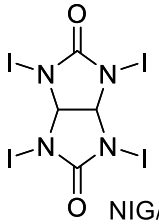
Разработана новая реакция прямого иодирования аренов – метод Тронова-Новикова

EDG – электроноакцепторные группы
EWG – электронодонорные группы

Электрофильное иодирование ароматических систем. Успехи Томской школы химиков-органиков



(DIH)/H_2SO4



NIG/H_2SO_4

I_2 / HNO_3 /H_2SO_4

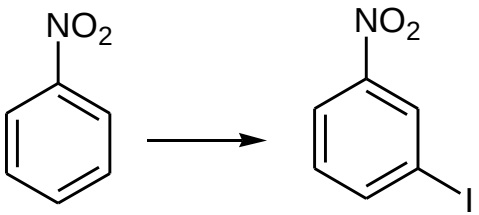
ICl /Ag_2SO_4 / H_2SO_4

$Me_4N^+ICl_2^-$ / H_2SO_4

$Me_4N^+ICl_2^-$ /Ag_2SO_4 / H_2SO_4

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

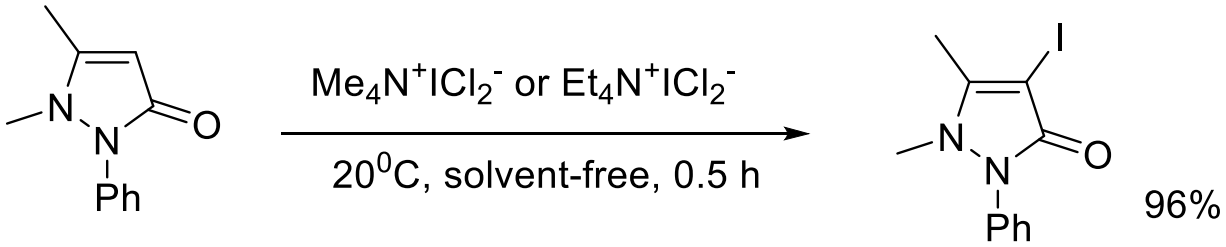
Виктор Дмитриевич Филимонов, д.х.н., профессор, заведовал кафедрой БИОХ 1984-2014



NIS / H_2SO_4 / 0^0C / 1.5h / 80%
TIG / H_2SO_4 / 0^0C / 1.5h / 75%
DIH / H_2SO_4 / 0^0C / / 0.5h / 85%
ICl / Ag_2SO_4 / H_2SO_4 20^0C / 0.25h / 74%
Me_4NICl_2 / Ag_2SO_4 / H_2SO_4 / 20^0C / 0.25h / 90%

Электрофильное иодирование ароматических систем. Успехи Томской школы химиков-органиков

Синтез иодантипирина в отсутствие растворителя



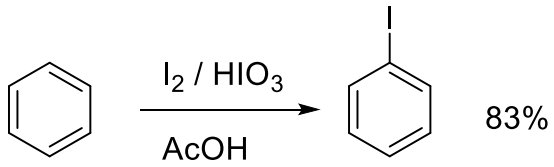
96%

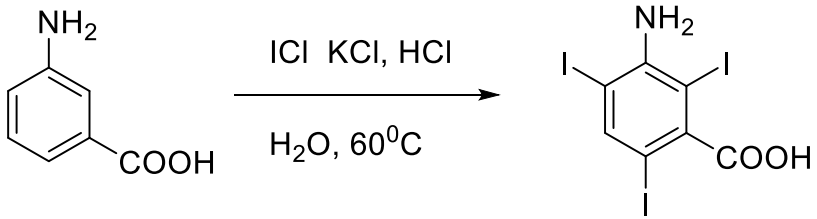
AIk_4NICl_2

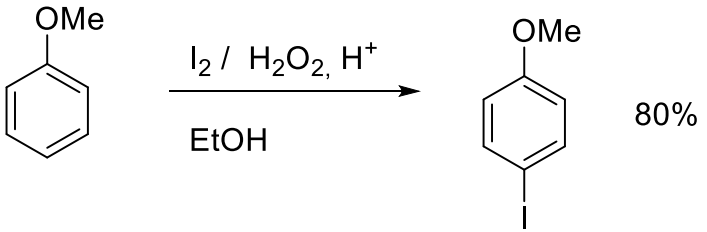
Антипирин

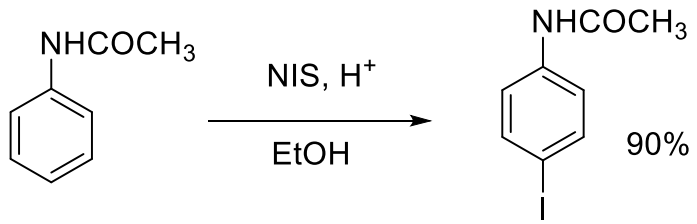
Важно учитывать активность субстрата и реагента!

Реагенты для активированных ароматических субстратов

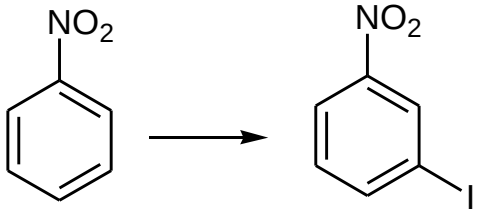








Реагенты для дезактивированных ароматических субстратов

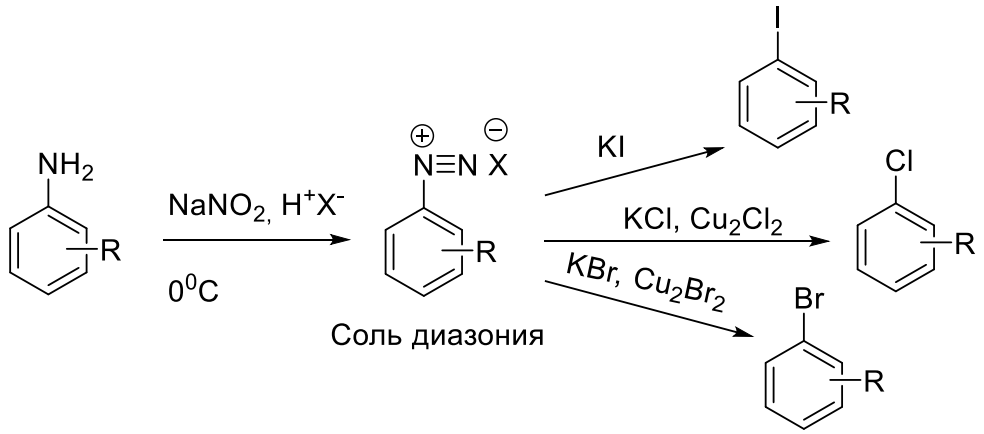
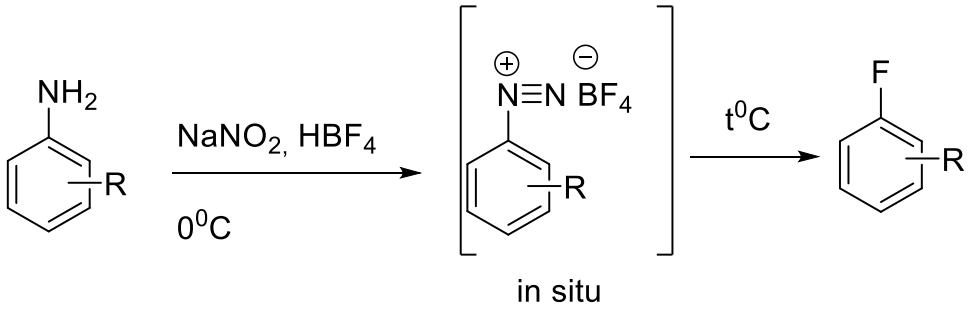


I_2 / H_2SO_4, HNO_3/ 20^0C/ 1h/ 75%
NIS / H_2SO_4 / 0^0C / 1.5h / 80%
TIG / H_2SO_4 / 0^0C / 1.5h / 75%
DIH / H_2SO_4 / 0^0C / / 0.5h / 85%
ICl / Ag_2SO_4 / H_2SO_4 20^0C / 0.25h / 74%
Me_4NICl_2 / Ag_2SO_4 / H_2SO_4 / 20^0C / 0.25h / 90%

5.3.2. Синтез арилгалогенидов из анилинов через реакцию диазотировния

Более подробна будет рассмотрена в теме «Ароматические соли диазония»

Реакция Зандмейера



Реакция Шимана