

Лекции по органической химии



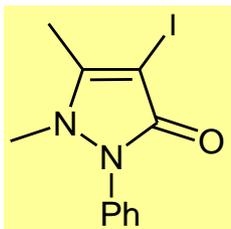
Органические галогениды

Лектор – Сарычева Тамара Александровна,
к.х.н., доцент НОЦ Н.М. Кижнера

**Хорошее начало –
половина дела.
Платон**

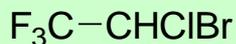
Применение галогенидов

Галогенпроизводные – биологически активные соединения. Они находят широкое применение в органическом синтезе, биохимии, медицине

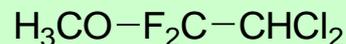


Иодантипирин

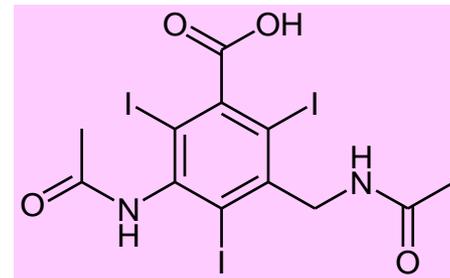
Средства для ингаляционного наркоза



фторотан

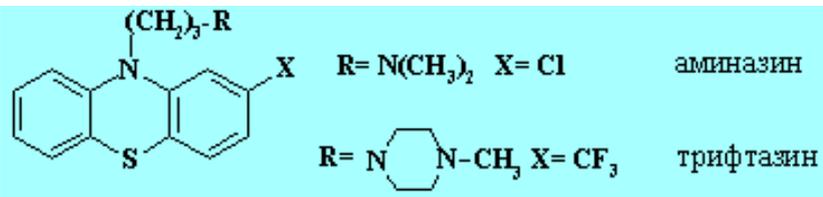


метоксифлуран

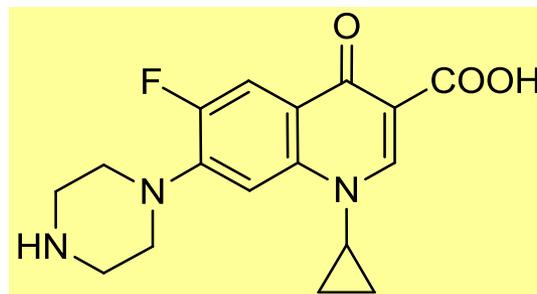


Диагностикумы

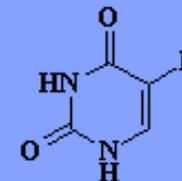
Нейролептики



Аминазин – 2-хлор-10-(3-метилдиаминопропил)-фенотиазин



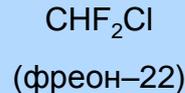
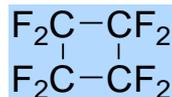
Ципролет (цифран, ципрофлоксацин)



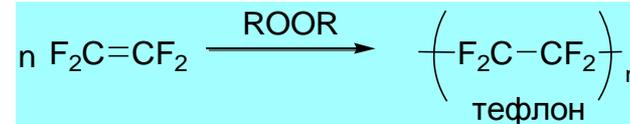
фтор урацил, противоопухолевый препарат

Перфтордекалин ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$)
газопереносящая среда для кровезаменителей и перфузии изолированных органов

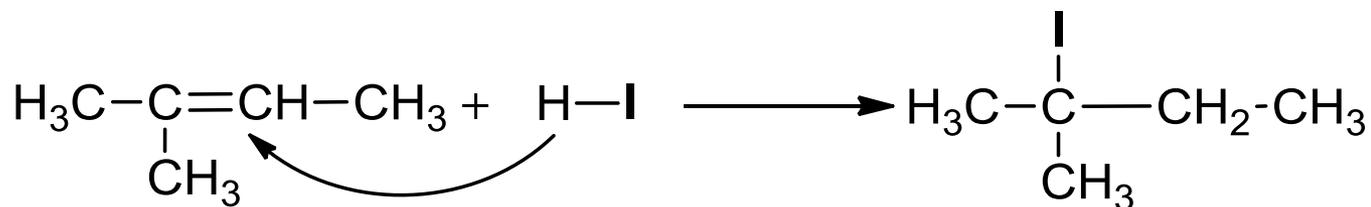
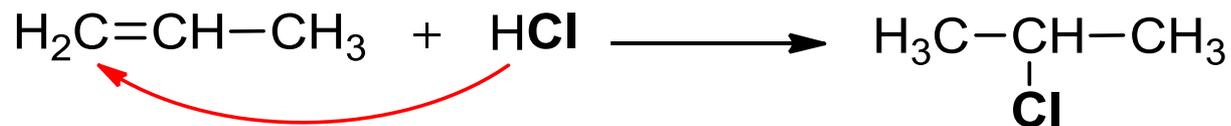
Фреоны, хладогенты



Тефлон, фторопласт-4



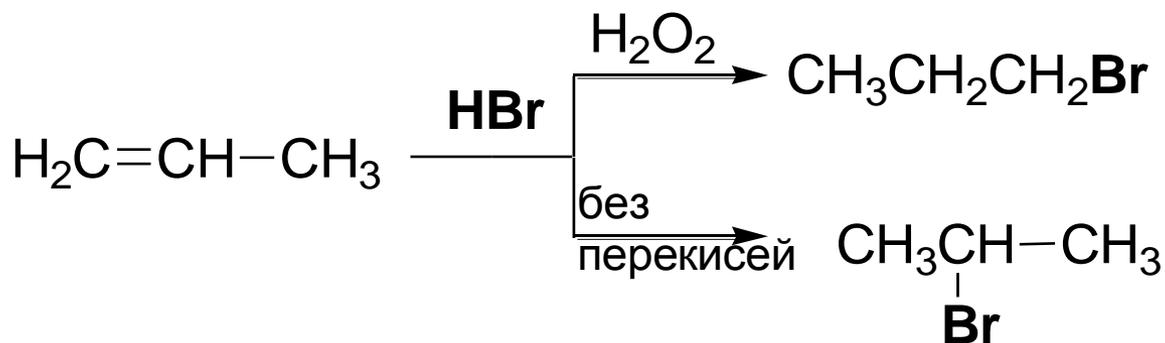
Алкены реагируют с HCl, HBr и HI с образованием соответствующих алкилгалогенидов:



2-метил-2-бутен

2-иод-2-метилбутан

(Механизм реакции A_E)



(Механизм реакции A_R)

(Механизм реакции A_E)

Иодирование ароматических соединений

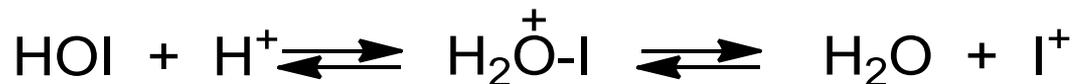
Из всех галогенов иод обладает самой низкой электрофильностью. Для его активации применяют окислители или соли серебра (реже соли меди и ртути).

В качестве окислителей используют HNO_3 , HIO_3 , HIO_4 , SO_3 , H_2O_2 и ряд других.

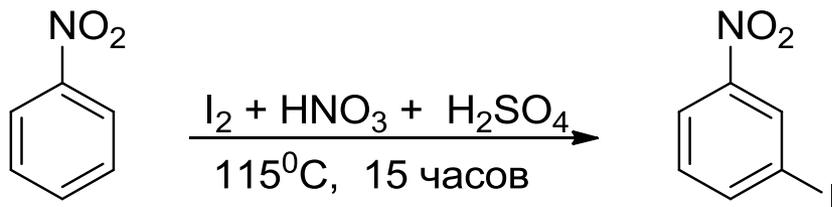
Роль окислителя заключается в окислении I_2 до 2I^+ :



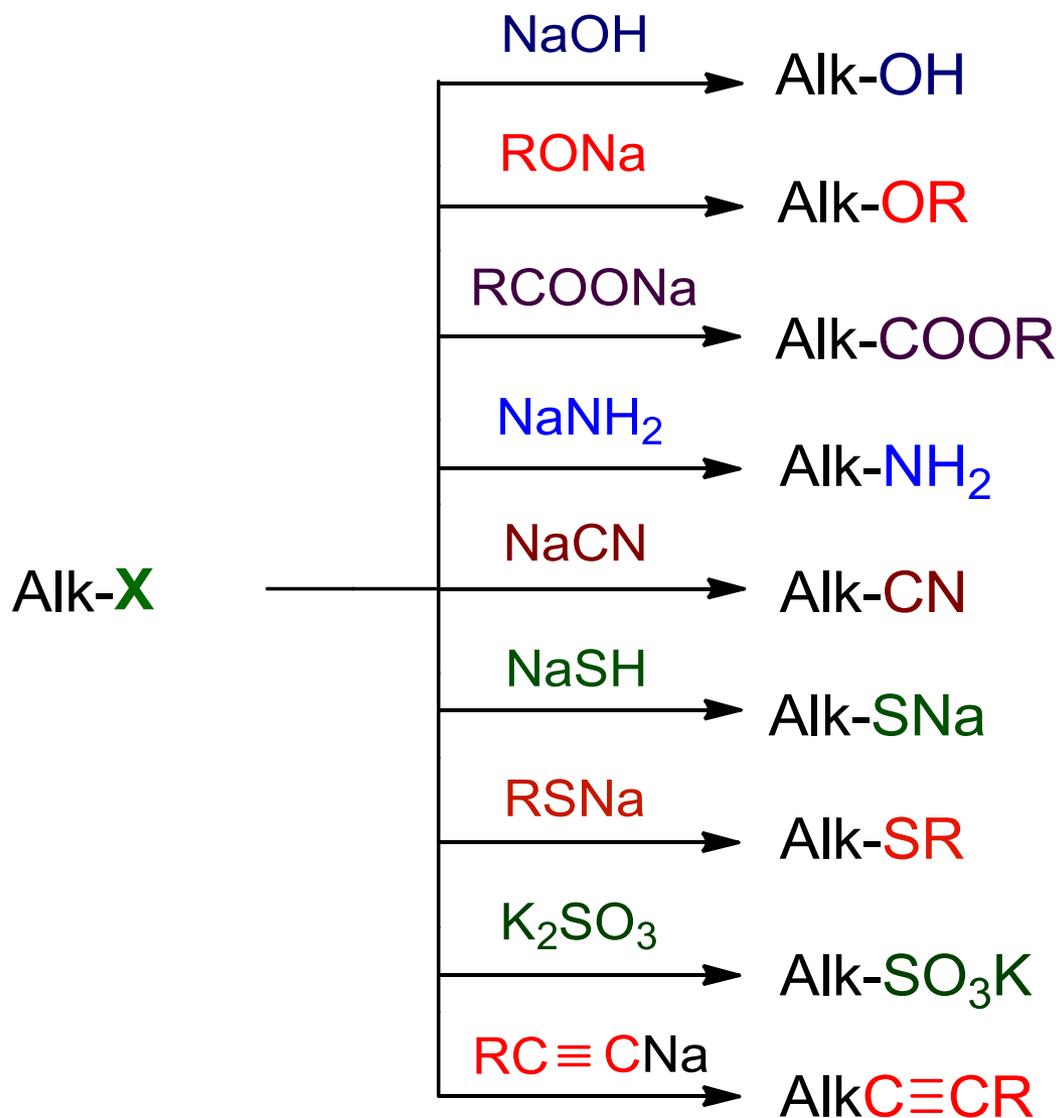
Для усиления диссоциации HOI необходим протонный катализ, осуществляемый, как правило, добавками H_2SO_4 :



Реакция Тронова-Новикова

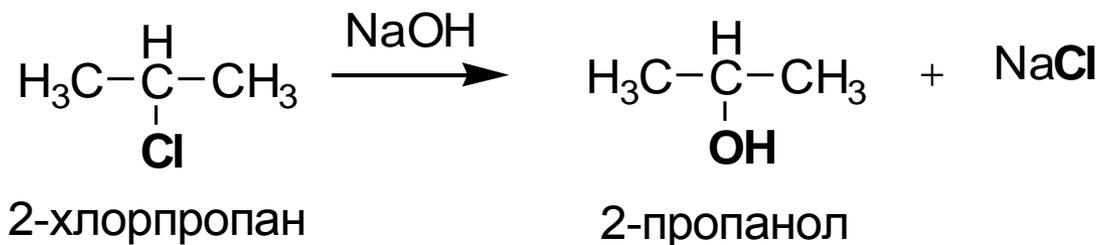


Нуклеофильное замещение галогена

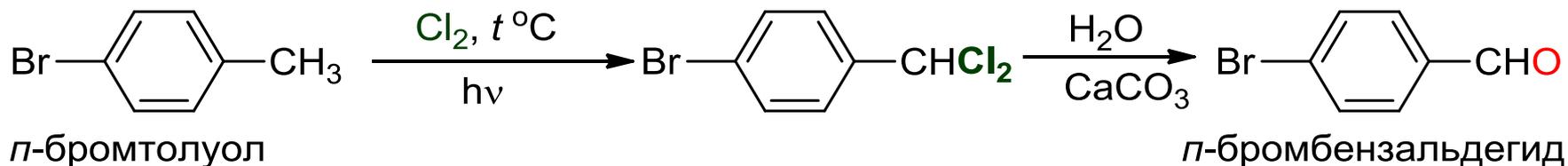
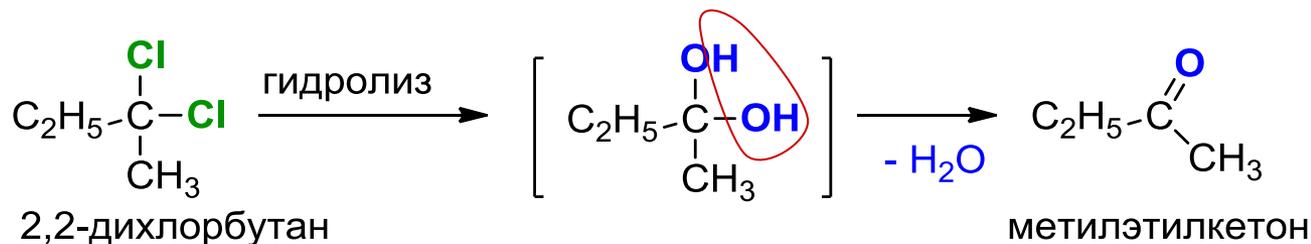


Нуклеофильное замещение галогена в алкилгалогенидах

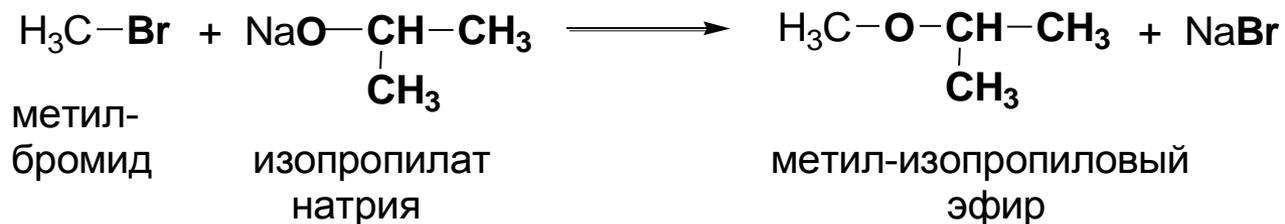
Получение спиртов



Получение карбонильных соединений

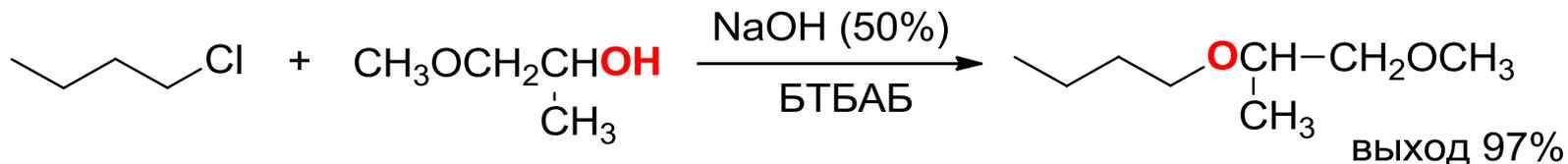
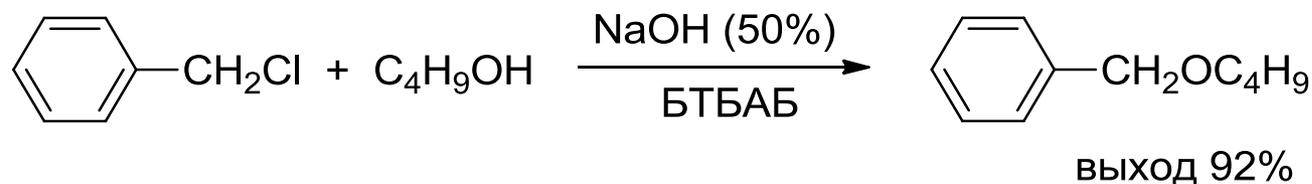


Получение простых эфиров (синтез Вильямсона)

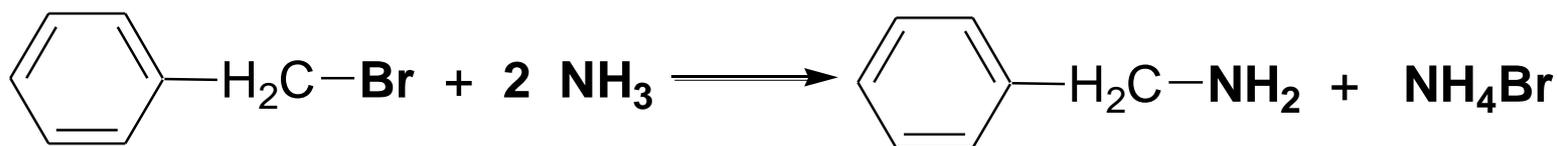


Межфазный катализ - МФК

Четвертичные соли аммония R_4NBr

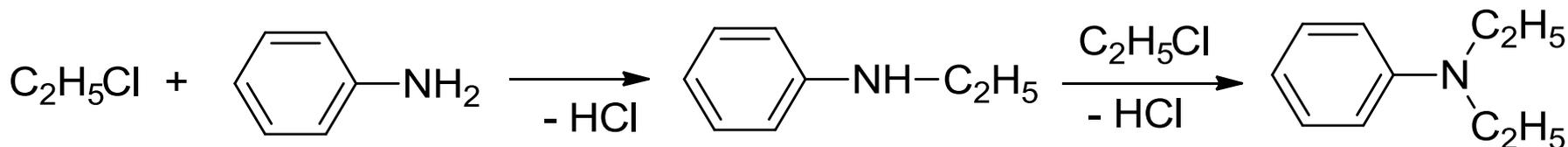


Получение аминов

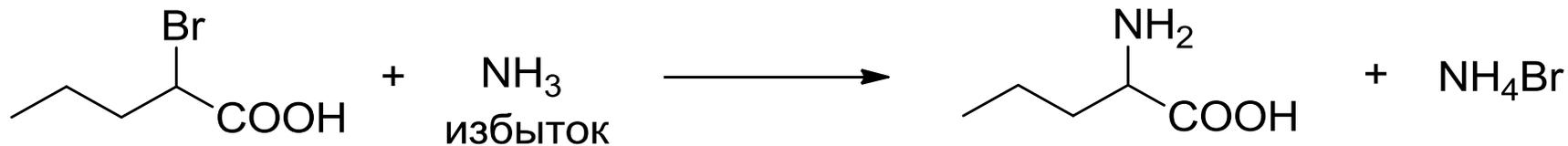


бензилхлорид

бензиламин



Получение α -аминокислот

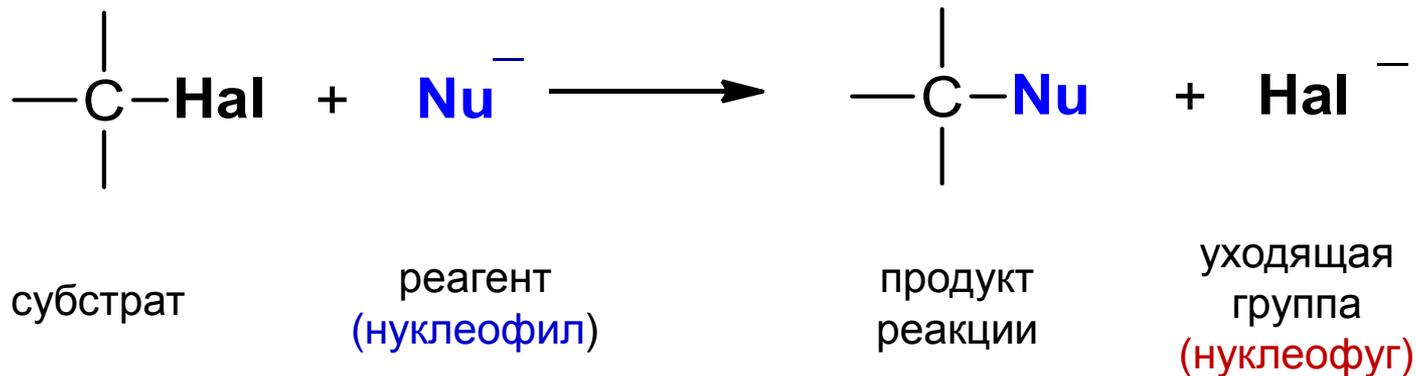


выходы 60-70%

α -аминокапроновая
кислота

Механизмы реакций нуклеофильного замещения

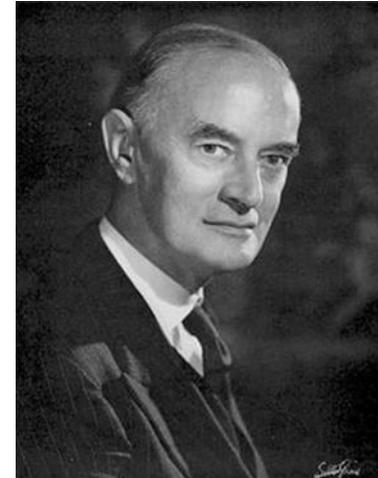
Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах включает разрыв связи **C–Hal** и образование новой связи **C–Nu**:



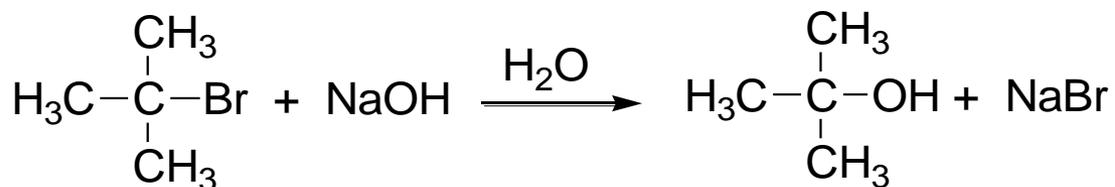
Процессы разрыва старой связи и образование новой могут происходить одновременно (синхронно), или последовательно (асинхронно). Для этого типа реакций наиболее распространены два механизма: **S_N1** (асинхронный) и **S_N2** (синхронный).

Механизм S_N1

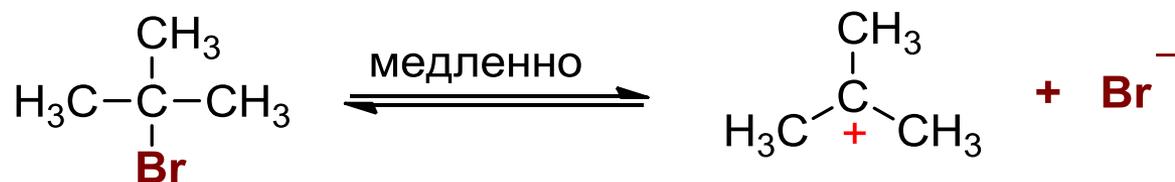
S_N1 – замещение нуклеофильное мономолекулярное
(Substitution Nucleophilic unomolecular)



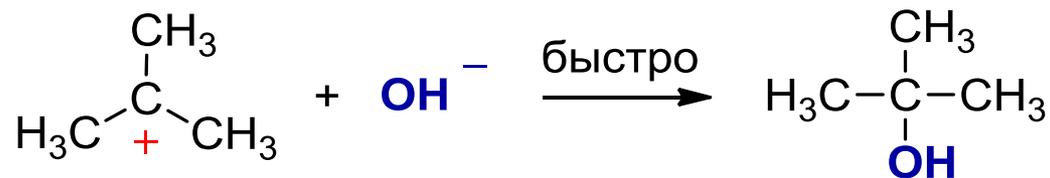
Кристофер
Ингольд



Первая стадия (лимитирующая):



Вторая стадия:



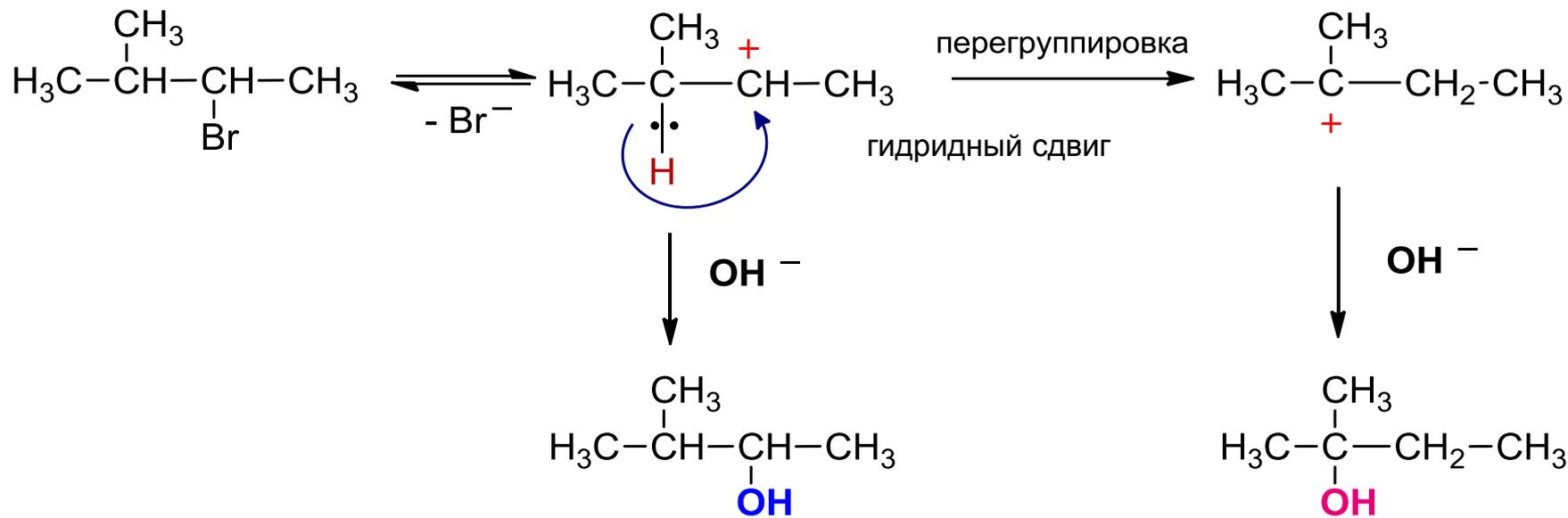
Доказательства механизма S_N1

1. Изучение кинетики реакции

$$V = k[RBr]$$

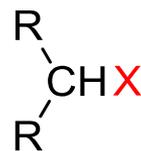
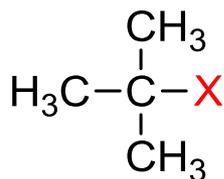
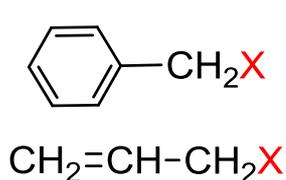
V – скорость реакции;
 k – константа скорости реакции;
 $[RBr]$ – концентрации субстрата.

2. Перегруппировка карбокатионов



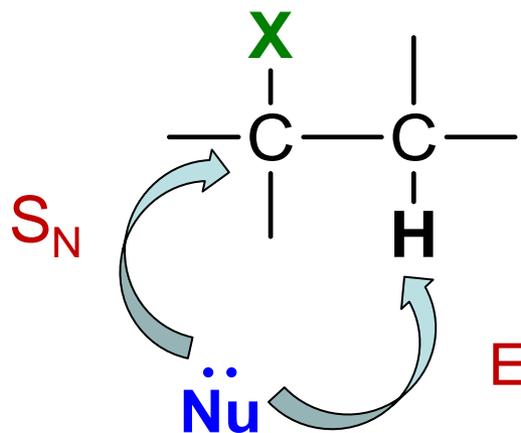
Реакционная способность алкилгалогенидов в S_N1 -реакции зависит от *устойчивости образующегося карбокатиона*.

Аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный > CH_3X



Снижение реакционной способности алкилгалогенидов

Реакции замещения (S_N) в алкилгалогенидах конкурируют с реакциями элиминирования (E).

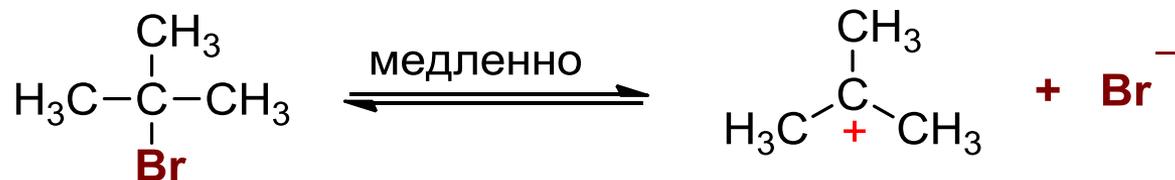


Механизм реакции E1



E1-механизм – это мономолекулярное элиминирование

Первая стадия (лимитирующая):



Вторая стадия:

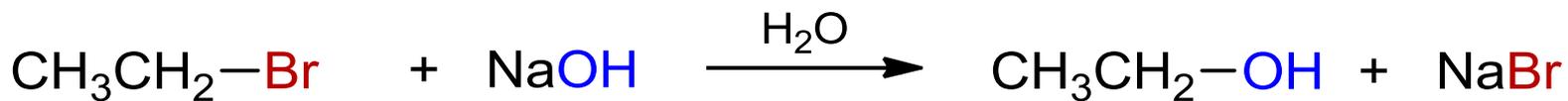


$$V_{\text{E1}} = k[\text{AlkBr}]$$

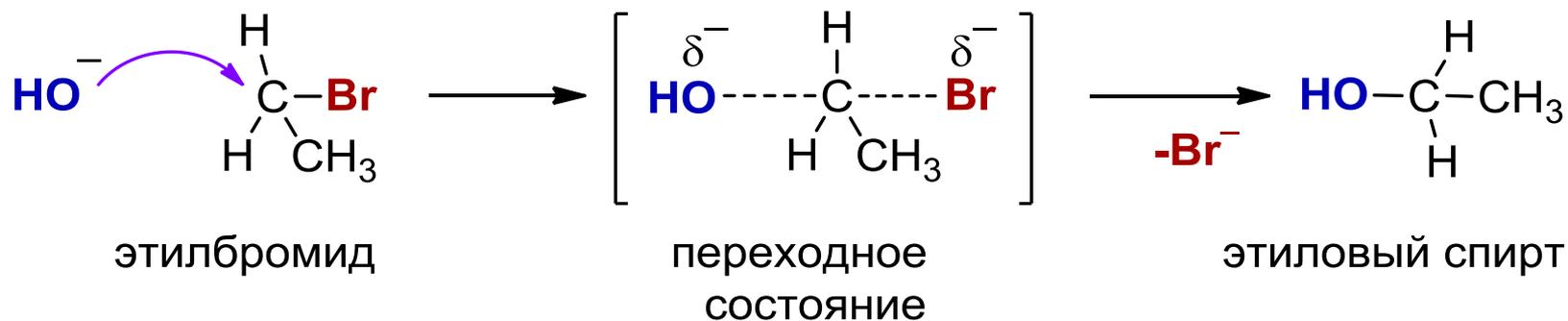
Механизм S_N2

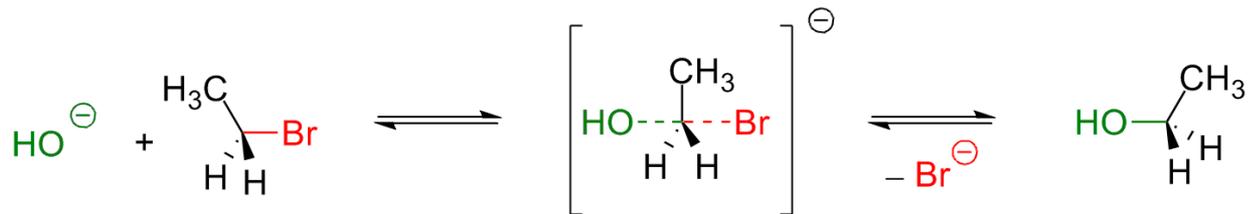
Замещение нуклеофильное бимолекулярное
(Substitution Nucleophilic bimolecular).

$$V = k[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]$$



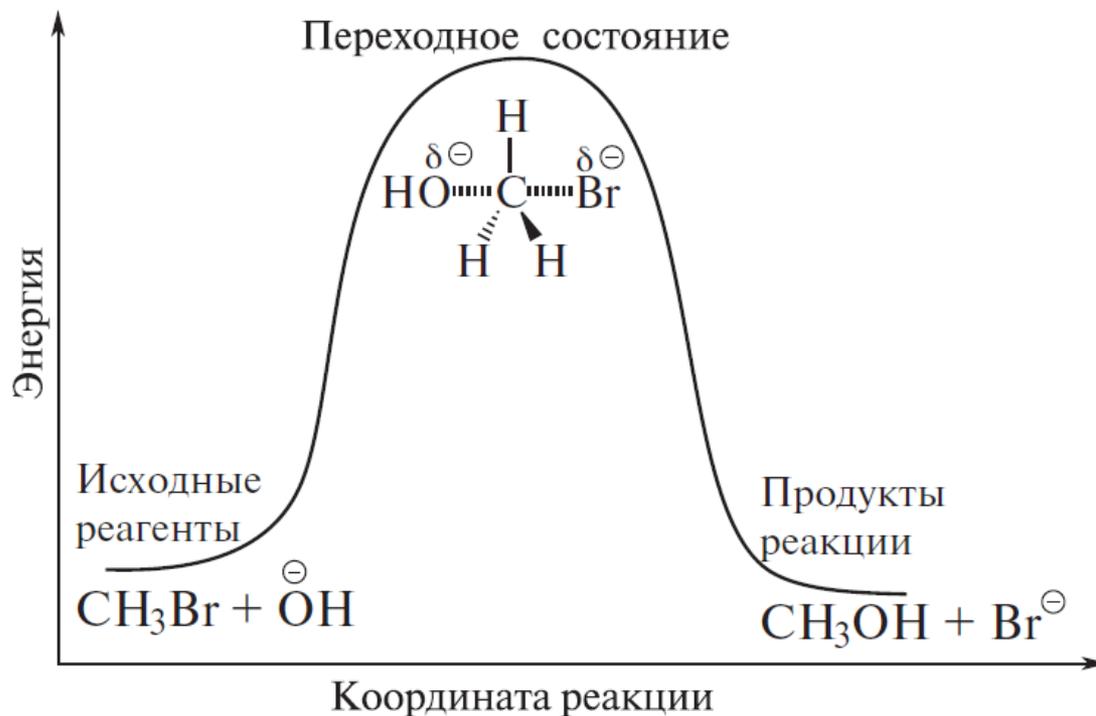
Реакция представляет собой одностадийный процесс, протекающий через переходное состояние.





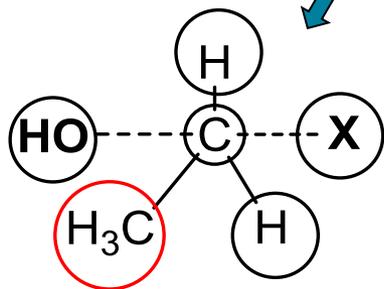
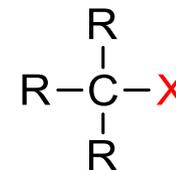
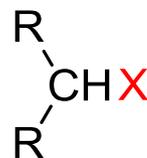
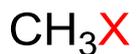
Одна стадия:

Атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходят синхронно, карбокатион не образуется

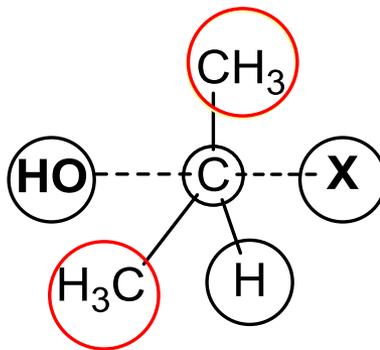


Реакционная способность алкилгалогенидов в S_N2-реакциях

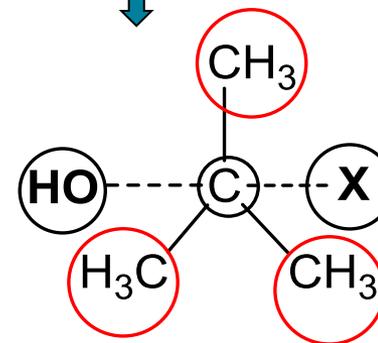
CH₃X > первичный > вторичный > третичный



этил



изопропил



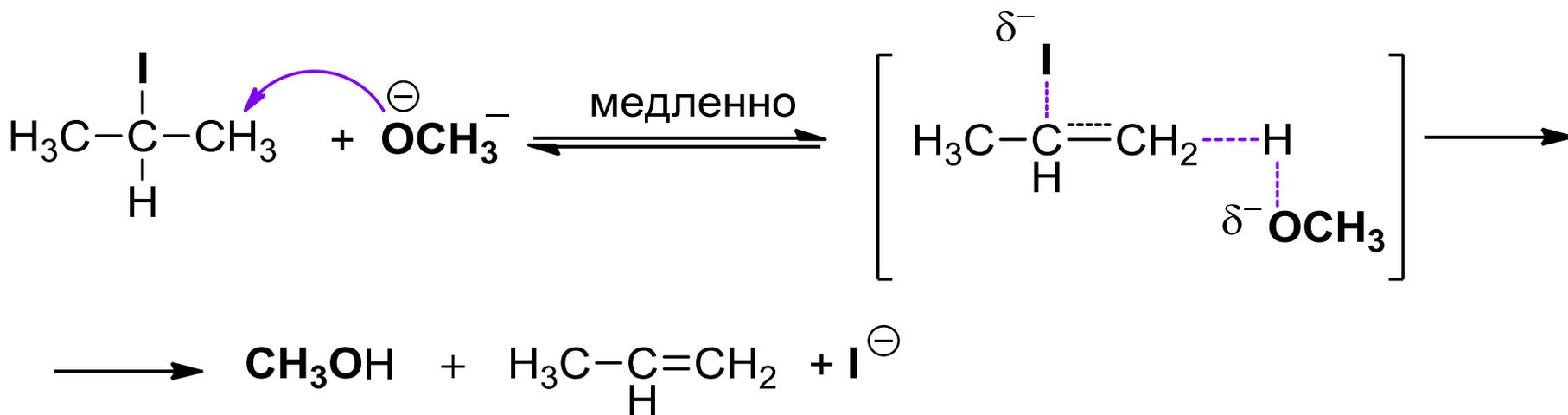
tert-бутил

Пространственно более
затруднённое переходное
состояние

Механизм реакции E2

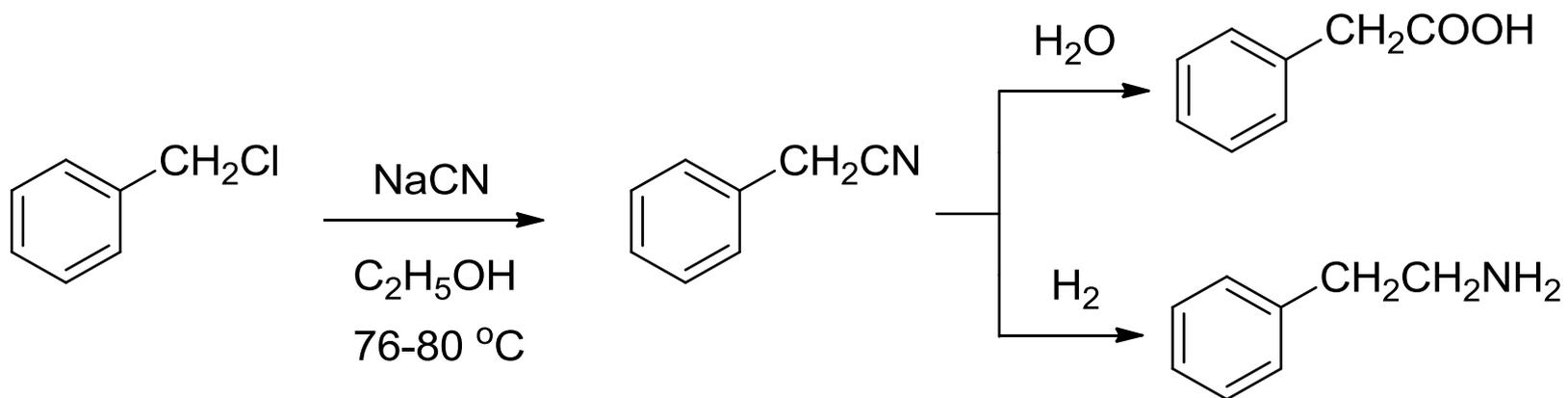
E2-механизм – это бимолекулярное элиминирование

$$V_{E2} = k[AlkX][CH_3O^-]$$



Замещение атома галогена на CN-группу (циано-де-галогенирование)

Способ удлинения углеродной цепи



Спасибо за внимание!

