

ГАЛОГЕНАЛКАНЫ



Галогеналканы находят широкое применение в промышленности, всё началось с открытия ДДТ (дихлор-дифенил-трихлорэтан) - дешёвого инсектицида. Тетрахлорметан используется для приготовления фреонов - охлаждающих жидкостей. Галогеналканы винилиденхлорид и винилхлорид используются для создания поливинилхлорида (ПВХ). Дихлорэтан добавляют в бензин, чтобы оксиды ртути не оседали в цилиндрах. Бромметил - фумигант. Бромхлорметаном и бромфторметаном наполняют огнетушители. Также галогеналканом является тефлон. Наконец, в хирургии, в качестве анестезии.

СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

В галогеналканах связь углерод-галоген (C-X) образована sp^3 -гибридизированной орбиталью углерода и p-орбиталью галогена. Чем больше размер галогена, тем больше размер p-орбитали, поэтому, чем больше галоген, тем больше длина связи, перекрытие орбиталей меньше и связь, соответственно, слабее.

В связи с тем, что электроотрицательность галогенов больше электроотрицательности углерода, связь C-X является полярной. Электронное облако смещено в сторону галогена, тем самым наделяя галоген большим отрицательным зарядом, атом углерода становится менее электроотрицательным. Как следствие, атом углерода становится более восприимчивым к нуклеофилам, т.е. к основаниям Льюиса, атомы галогенов - к кислотам Льюиса.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

Температура кипения галогеналканов выше, чем температура кипения соответствующих алканов. Из-за низкой полярности, галогеналканы растворяются в неполярных растворах и нерастворимы в воде.

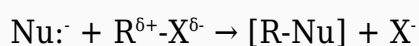
Метилхлорид, метилбромид, этилхлорид - газы, метилиодид и большинство других галогенпроизводных являются жидкостями со сладковатым запахом.

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

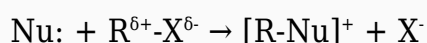
АЛИФАТИЧЕСКОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Как уже было сказано, из-за особенностей [строения галогеналкана](#), углерод в связи C-X обеднён электронами, поэтому атом углерод атакуют богатые электронами вещества, называемые нуклеофилами. Нуклеофилы выталкивают галоген, который забирает с собой электронную пару. Нуклеофилом может быть анион, либо нейтральная молекула с неразделённой электронной парой. В первом случае продукт реакции будет нейтральным, во втором - обладать положительным зарядом.

Реакция нуклеофила-аниона и галогеналкана



Реакция нуклеофила с неразделённой электронной парой и галогеналкана



Ниже, в таблице, представлены реакции алифатического нуклеофильного замещения галогеналканов:

$\text{R-X} + \text{HO}^- \rightarrow \text{R-OH}$	Спирт
$\text{R-X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-OH}$	Спирт
$\text{R-X} + \text{RO}^- \rightarrow \text{R-OR}$	Этер
$\text{R-X} + \text{RM}^- \rightarrow \text{R-R}$	Алкан
$\text{R-X} + \text{N}\equiv\text{C}^- \rightarrow \text{R-CN}$	Нитрил
$\text{R-X} + \text{:NR}_2 \rightarrow \text{R-NR}_2$	Амина
$\text{R-X} + \text{NR}_3 \rightarrow \text{R}^+\text{NR}_3$	Соль аммония
$\text{R-X} + \text{R-COO}^- \rightarrow \text{R-OOCR}$	Сложный эфир
$\text{R-X} + \text{I}^- \rightarrow \text{R-I}$	Йодистый алкил

$R-X + R-C\equiv C\cdot \rightarrow R-C\equiv C-R$	Алкин
$R-X + HS\cdot \rightarrow R-SH$	Тиол
$R-X + RS\cdot \rightarrow R-SR$	Тиоэфир
$R-X + PR_3 \rightarrow R-P^+R_3$	Соль фосфония

Таблица 1. Алифатическое нуклеофильное замещение галогеналканов

| БИМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

В реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения в галогеналканах, нуклеофил приближается к атому углерода с обратной стороны связи C-X, образуя связь с углеродом и, тем самым, "выталкивая" галоген. Большая часть энергии, необходимой для разрыва связи углерод-галоген, поступает из выделившейся энергии образования связи углерод-нуклеофил. Механизм реакции следующий: существует переходный этап, когда нуклеофил и галоген частично связаны с атомом углерода, такой этап длится 10^{-12} с - один период молекулярного колебания. Таким образом, реакция происходит в один этап, не образуя промежуточные вещества.

| МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Реакция мономолекулярного нуклеофильного замещения происходит в три этапа.

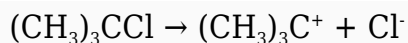
Первый этап - гетеролитический разрыв связи R-X, с образованием карбокатиона R^+ и галоген-аниона X^- . Такой разрыв, как правило, является эндотермической реакцией и требует большого количества энергии, поэтому происходит медленно.

Второй этап - нуклеофильная атака карбокатиона R^+ . В случае с реакцией нуклеофила-аниона Nu^- , карбокатион образует связь с анионом R-Nu. Если реакция происходит с нейтральным веществом, Nu, то в образованной связи нуклеофил будет иметь положительный заряд $R-Nu^+$.

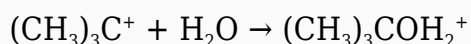
На последнем этапе от молекулы отщепляется катион.

Таким образом, например, можно из галогеналкана получить спирт, посредством гидролиза трет-бутилхлорида:

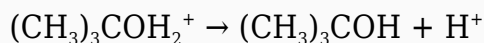
1. Ионизация трет-бутилхлорида



2. Присоединение воды



3. Отщепление протона



ОКИСЛЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

Галогеналканы при окислении расщепляются на углекислый газ, воду и галогеноводороды, например:



РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

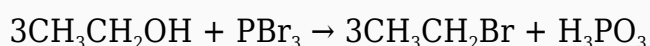
Реакция элиминирования в галогеналкане происходит не с углеродом с галогеном, а с соседним атомом, забирая один атом водорода. В результате атом углерода становится более заряженным, вызывая отщепление галогена у соседнего атома и образуя двойную связь - алкен.

Для несимметричных галогеналканов работает правило Зайцева: водород отщепляется в значительной мере от менее гидрогенизированного атома. Реакция протекает как по мономолекулярному элиминированию, так и по бимолекулярному элиминированию.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ

| ИЗ СПИРТОВ

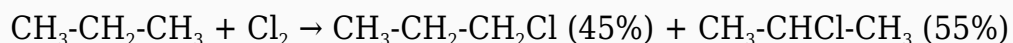
Для получения галогеналканов из спиртов, посредством замещения OH-группы, используются следующие реактивы: HBr, HI, HCl + ZnCl₂, PBr₃, PI₃, PCl₅ и SOCl₂. Преимущественно, используется тионилхлорид (SOCl₂), поскольку побочными продуктами, в этом случае, будут газы, которые легко удаляются из смеси.



| ИЗ АЛКАНОВ

Механизм реакции описан в разделе [галогенирование алканов](#). В результате реакции образуются несколько продуктов, поэтому такой способ используется достаточно редко.

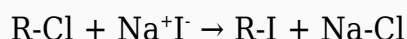
Высокая температура и ультрафиолет:



| ОБМЕН ГАЛОГЕНАМИ

Обмен галогенами в галогеналканах используется для иодопроизводных, пример реакции:

В ацетоне:

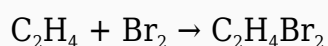


Такая реакция очень удобная, поскольку хлорид натрия нерастворим в ацетоне и выпадает в осадок.

| ИЗ АЛКЕНОВ

Механизм реакции описан в статье [галогенирование алкенов](#), пример реакции:

В темноте, в присутствии тетрахлорметана:



КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА ГАЛОГЕНАЛКАНЫ

Галогены, азот и сера присоединены ковалентной связью к органическим элементам, поэтому, для определения их присутствия необходимо преобразовать соединения в ионные. Достичь этого можно при горении органического соединения с металлическим натрием. Когда органическое соединение нагревается с натрием, любые галогены, азот и сера преобразуются в неорганические натриевые соли, такие как галогенид натрия (для галогенидов), цианид натрия (для азота), сульфид натрия (для серы) и тиоцианат натрия (для серы и азота). Затем, количество соли можно проверить в водном растворе.

УДК: ГРНТИ:

Автор статьи: Телятников Захар Александрович

Дата написания статьи: 21.05.2017

Дата редакции статьи: 01.01.1970

Адрес статьи в интернете: http://k-tree.ru/articles/himiya/organicheskaya_himiya/galogenalkany

Дата формирования документа: 24.01.2018 10:20

*Все материалы данного файла являются объектами авторского права (в том числе дизайн).
Запрещается копирование, распространение (в том числе путем копирования на другие сайты и ресурсы в Интернете) или любое иное использование информации и объектов без предварительного согласия правообладателя.*