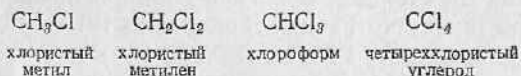


ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

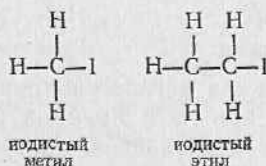
Галогенопроизводными называются органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов.

В зависимости от числа атомов водорода, замещенных галогеном, различают моно-, ди-, тригалогенопроизводные и т. д. Например,

**1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА**

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов называются алкилгалогенидами; их состав можно выразить общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ , где X может быть F, Cl, Br, I.

В молекулах метана и этана все атомы водорода по положению равноценны. Поэтому замещение атома водорода в метане или в этане каким-либо галогеном, например иодом, дает одно и то же галогенопроизводное:

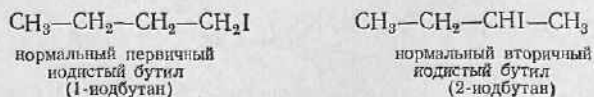


Но даже из пропана  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , замещая водород галогеном, можно получить два изомерных галогенопроизводных:

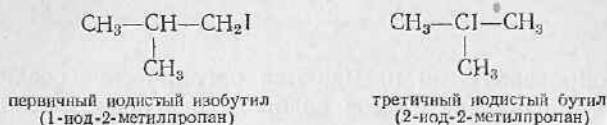


В молекуле 1-иодпропана атом иода находится у первичного атома углерода, в молекуле 2-иодпропана — у вторичного.

Еще большее число изомеров можно произвести от бутана. Замещением водорода в нормальном бутане  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  получают нормальный первичный иодистый бутыл и нормальный вторичный иодистый бутыл:



При замещении атомов водорода иодом в молекуле изобутана образуются два других изомера — первичный иодистый изобутил и третичный иодистый бутил:



Таким образом, для вещества состава  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$  возможны (и в действительности известны) четыре изомера.

Названия простейших моногалогенопроизводных часто производят от названий соответствующих одновалентных радикалов (алкилов)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , прибавляя к названию радикала слова: хлористый, бромистый и т. д. Так,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  называется *хлористым метилом*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  — *иодистым этилом*.

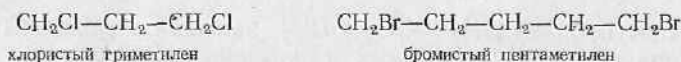
Названия простых двухвалентных радикалов, получающихся отнятием двух атомов водорода от двух соседних атомов углерода, обычно производят от названий соответствующих алкидов, присоединяя к ним окончание *-ен*:



Названия радикалов, получающихся отнятием двух атомов водорода от одного крайнего атома углерода, имеют окончание *-иден*:



Углеводородный радикал дигалогенопроизводных, в которых атомы галогена находятся при двух крайних атомах углерода, состоит из ряда остатков  $\text{CH}_2$ , или метиленов, соответственно строятся и их названия:



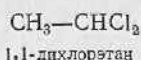
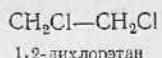
Галогенопроизводные, у которых все имевшиеся в молекуле атомы водорода замещены на галоген, называются *перегалогенопроизводными*:



Номенклатура ЮПАК производит названия галогенсодержащих соединений от названий углеводородов, причем впереди ставится название галогена и цифра, обозначающая, при каком атоме углерода от начала цепи находится галоген:

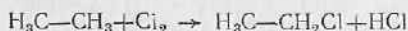


Ди- и полигалогенопроизводные называются по тем же правилам, как и моногалогенопроизводные:



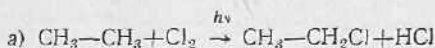
## 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Действием галогенов на предельные углеводороды при облучении светом — реакция металенсии (механизм реакции см. стр. 94):



Замещение может идти и дальше с образованием полигалогенопроизводных. Из галогенов энергичнее всех действует фтор; однако эта реакция протекает очень бурно и часто сопровождается взрывами и обугливанием вещества, поэтому она почти не применяется для препаративных целей. Весьма энергично действует хлор, труднее — бром. Иодопроизводные этим методом получить нельзя.

С формальных позиций непонятно, почему при действии  $\text{Cl}_2$  на  $\text{C}_2\text{H}_6$  идет замещение атомов водорода, а не разрыв связи углерод—углерод; ведь энергия разрыва связи  $\text{C}-\text{H}$  — 99 ккал/моль, а связи  $\text{C}-\text{C}$  лишь 81 ккал/моль (см. табл. 17). Однако всегда проходит реакция (а), а не (б):

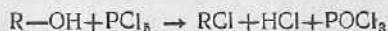


В таких случаях необходимо оценивать не только энергию разрыва соответствующих связей, а общий энергетический эффект процесса. Для реакции (а) затраты энергии следующие: гомолитический разрыв связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$  — 58 ккал/моль,  $\text{C}-\text{C}$ -связи — 99 ккал/моль, всего 157 ккал/моль. При образовании связи  $\text{C}-\text{Cl}$  выделяется 103 ккал/моль, а связи  $\text{C}-\text{Cl}$  — 78 ккал/моль, всего +181 ккал/моль. Следовательно, реакция (а) экзотермична, а ее энергетический эффект +24 ккал/моль.

Для реакции (б) затраты на разрыв связей  $\text{Cl}-\text{Cl}$  и  $\text{C}-\text{C}$  равны соответственно 58 и 81 ккал/моль, всего 139 ккал/моль, выделяется энергии при образовании двух связей  $\text{C}-\text{Cl}$   $78 \cdot 2 = 156$  ккал/моль. Таким образом, реакция (б) тоже экзотермична, но энергетический эффект равен только +17 ккал/моль. Отсюда нетрудно сделать вывод, что пойдет реакция (а), а не (б).

2. Получение из спиртов. Из спиртов галогенсодержащие соединения можно получить различными способами. Наиболее распространены из них действие на спирты галогенидов фосфора или серы и галогеноводородных кислот.

Взаимодействие пятигалогенопроизводных фосфора со спиртами в мягких условиях протекает по уравнению



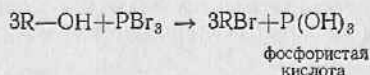
хлорид  
фосфора

(здесь R — алифатический радикал).

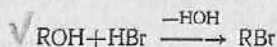
Некоторые характеристики простейших связей

Связь	Энергия, ккал/моль	Длина, Å	Полярность, D	Поляризуемость, см <sup>3</sup>
C—C	81	1,54	0	1,3
C=C	146	1,33	0	4,2
C≡C	199	1,20	0	6,2
H—C	99	1,09	0,4	1,7
C—N	73	1,47	1,2	1,5
C=N	142	1,27	1,3	3,8
C≡N	212	1,15	4,0	4,8
C—O	88	1,43	1,6	1,5
C=O	173	1,21	3,2	3,3
C—F	102	1,40	2,3	1,7
C—Cl	78	1,76	2,3	6,5
C—Br	65	1,91	2,2	9,6
C—I	57	2,12	2,0	14,6
H—O	110	0,96	1,5	1,9
H—N	93	1,01	1,03	1,8

Аналогично реагируют и трехгалогенопроизводные фосфора\* или галогенокиси фосфора, например



Реакции с галогеноводородной кислотой проводят обычно при высокой концентрации кислоты, связывая выделяющуюся воду с помощью  $ZnHal_2$  или  $H_2SO_4$ :



Реакция с хлористым тионилем  $SOCl_2$  очень удобна, так как все побочные выделяющиеся вещества газообразны и уходят из зоны реакции:



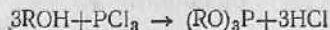
3. Присоединение галогеноводородов к этиленовым углеводородам:



Присоединение к несимметричным соединениям идет по правилу Марковникова (см. стр. 42).

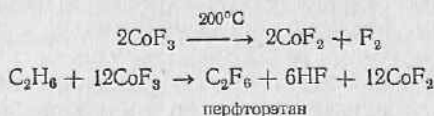
4. Получение фтористых алкилов. Фтористый водород к этиленовым углеводородам обычно не присоединяется, а вызывает их полимеризацию. Поэтому фтористые алкилы получают обычно действием фтористого серебра на иодистые алкилы:

\* Для первичных спиртов реакция осложняется образованием фосфорных эфиров:





или действием на алканы  $\text{CoF}_3$  — последний при  $200^\circ\text{C}$  медленно выделяет  $\text{F}_2$ :



### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Низшие алкилгалогениды — газообразные вещества, средние — жидкости, высшие — твердые тела. Рассматривая температуру кипения и относительную плотность некоторых галогеналкилов, относящихся к нормальным первичным соединениям, легко заметить, что у иодзамещенных соединений относительная плотность и температура кипения выше, чем у соответствующих бромзамещенных, а у бромзамещенных плотность и температура кипения в свою очередь выше, чем у хлорзамещенных соединений (см. табл. 18).

Таблица 18

Физические свойства галогенопроизводных

Галогенопроизводное (X-галоген)	Т. пл., °C				Т. кип., °C				$d_4^{20}$				
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	
$\text{CH}_3\text{X}$	-142	-98	-94	-66	-79	-24	4	42		0,991 (при $-25^\circ\text{C}$ )	1,732 (при $0^\circ\text{C}$ )	2,279	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$	-143	-139	-119	-108	-38	12	38	72	0,816 (при $-37^\circ\text{C}$ )	0,921 (при $0^\circ\text{C}$ )	1,431	1,994	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$	-159	-123	-116	-101	-3	47	71	102		0,891	1,353	1,747	
$\text{CHX}_3$	-163	-64	7	119	-82	61	150	210	—	1,492	2,891	4,008	
$\text{CX}_4$	-184	23	48	171	-128	77	189	95	—	1,595	3,421	4,322	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	-42	-45	-31	-31	85	132	156	189	1,024	1,066	1,495	—	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$	-35	-43	4	—	140	179	198	—	1,025	1,113	1,437	—	
$\text{CH}_2=\text{CHX}$	—	-160	-139	—	—	-14	16	56	—	0,908	1,504	1,987	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$	—	-137	-120	-99	—	45	71	103	—	0,938	1,398	1,896	

Таким образом, относительная плотность галогенозамещенных повышается с увеличением атомного веса галогена, входящего в состав молекулы.

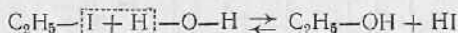
Относительная плотность галогенопроизводных понижается, а температура кипения повышается с увеличением длины углеродной цепи молекулы.

Галогеналкилы почти нерастворимы в воде. Низшие члены ряда обладают характерным запахом,

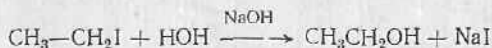
#### 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Так как атом любого галогена обладает бóльшим сродством к электрону, чем атом углерода,  $\sigma$ -связь C—Hal в алкилгалогенидах сильно поляризована, причем так, что отрицательный полюс диполя находится на атоме галогена  $R-\overset{\delta+}{C}H_3-\overset{\delta-}{H}al$ . Этот индукционный эффект ( $-I$ -эффект), следствием которого является возникновение пониженной электронной плотности ( $\delta+$ ) на атоме углерода, связанном с атомом галогена, и определяет все реакции галогеналкилов. Результатом  $-I$ -эффекта является полярность молекулы даже в нереагирующем состоянии (см. табл. 17). Но для органических молекул характерна так называемая поляризуемость, т. е. способность увеличивать полярность связи при подходе атакующего реагента. Поляризуемость связи тем больше, чем более объемиста и подвижна электронная оболочка атомов, образующих связь. Способность к поляризуемости хорошо прослеживается в ряду связей C—Hal (см. табл. 17). Так, если полярность связей C—F, C—Cl, C—Br и C—I довольно близка, то поляризуемость связи C—I значительно больше, чем связи C—F. В точном соответствии с поляризуемостью во всех реакциях нуклеофильного замещения иодпроизводные максимально активны, а фторпроизводные практически не реакционноспособны.

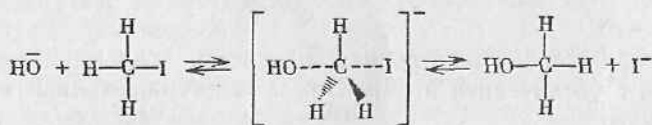
1. Реакция гидролиза. При действии свежеприготовленной гидроксида серебра или даже воды (особенно в присутствии щелочей) галогеналкилы дают спирты:



Вторая реакция обратима. Для того чтобы реакция шла в сторону образования спирта, необходимо брать большое количество воды и связывать образующуюся галогеноводородную кислоту добавлением едкого натра и других щелочных агентов:



Для первичных и вторичных алкилгалогенидов механизм этой реакции следующий:



реакционный комплекс, или переходное состояние

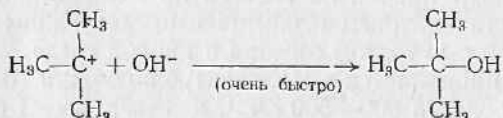
Отрицательно заряженная гидроксильная группа атакует положительно заряженный атом углерода со стороны, противоположной

отрицательно заряженному атому иода. При наличии достаточной энергии гидроксил приближается настолько, что между ним и атомом углерода начинает образовываться связь, а связь между атомами углерода и иода начинает разрываться. В этом переходном состоянии (см. стр. 85) атом углерода и все три водородных атома находятся в одной плоскости (молекула «уплощена»). Затем анион иода выталкивается и образуется молекула метилового спирта. Такой процесс носит название *реакции нуклеофильного замещения второго порядка (S<sub>N</sub>2)*: нуклеофильного потому, что атакующая частица заряжена отрицательно; второго порядка — потому что скорость реакции зависит от концентрации как иодистого метила, так и гидроксила.

У третичных алкилгалогенидов подход отрицательно заряженной частицы затруднен имеющимися объемными заместителями и процесс идет по другому механизму:

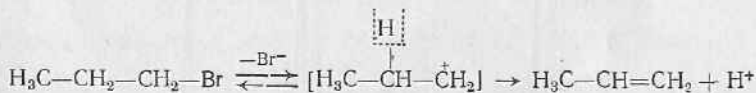


Хотя и в очень малой степени, но все же процесс диссоциации третичного бромистого бутила происходит. Образующийся третичный бутилкатион мгновенно реагирует с находящимися в растворе нуклеофильными частицами:



В этом случае скорость реакции зависит только от процесса диссоциации и, следовательно, от концентрации в реакционной смеси третичного бромистого бутила и реакция в целом называется *реакцией нуклеофильного замещения первого порядка — S<sub>N</sub>1*.

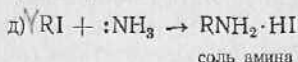
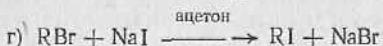
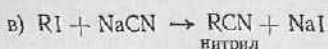
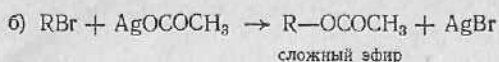
2. **Реакция β-элиминирования.** При действии на алкилгалогениды спиртовыми растворами щелочей образуются алкены. Это объясняется тем, что образующийся карбкатион стабилизируется не присоединением иона гидроксила, концентрация которого в этом случае мала, а «выбросом» протона:



3. **Другие реакции нуклеофильного замещения.** Аналогично рассмотренной реакции гидролиза проходят реакции алкилгалогенидов и с некоторыми другими нуклеофильными реагентами, например:

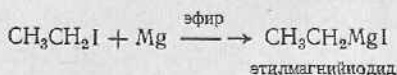


меркаптан



Последняя, очень важная реакция синтеза аминов будет подробно разобрана в гл. XV «Амины и аминокислоты».

4. **Получение магнийорганических соединений.** При действии на моногалогенопроизводные магния в среде абсолютного эфира образуются магнийорганические соединения:



Этот класс металлорганических соединений отличается высокой реакционной способностью и часто применяется в разнообразных синтезах.

## 5. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

Чаще всего присутствие галогенов в молекуле органического соединения доказывают пробой на галоген по Бейльштейну или восстановлением вещества натрием в спирте с последующим определением иона  $\text{Cl}^-$  реакцией с нитратом серебра в кислой среде.

Связь  $\text{C}-\text{F}$  проявляется в ИК-спектре в области  $1350-1000 \text{ см}^{-1}$ , связь  $\text{C}-\text{Cl}$  в области  $800-600 \text{ см}^{-1}$ , а связи  $\text{C}-\text{Br}$  и  $\text{C}-\text{I}$  по-

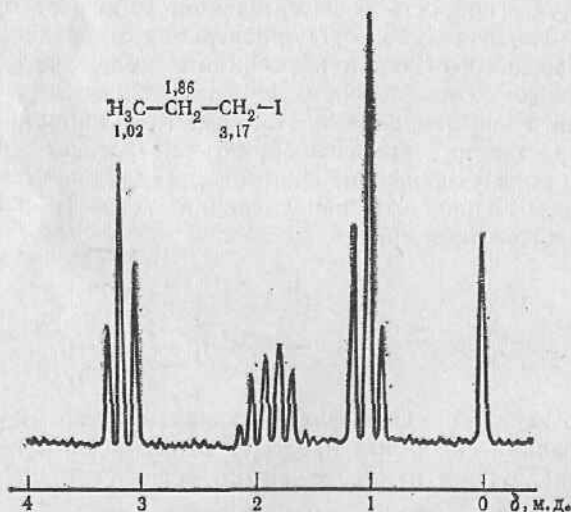


Рис. 46. ПМР-спектр 1-йодпропана



глощают при еще более низких частотах, которые находятся вне диапазона, доступного для спектрометров с оптикой из хлористого натрия.

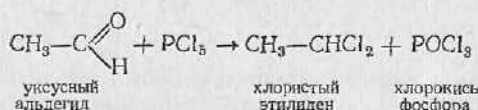
В УФ-области галогенопроизводные имеют очень слабые полосы поглощения ( $\epsilon < 300$ ) в следующих областях: хлорпроизводные — 172  $\mu\text{м}$ ; бромпроизводные — 204  $\mu\text{м}$ ; иодпроизводные — 257  $\mu\text{м}$ .

Дезэкранирующий эффект атомов галогена приводит к сильному сдвигу сигналов протонов, находящихся у этого атома углерода, в слабые поля в спектрах ПМР до 3 м. д. На рис. 46 разобран ПМР-спектр 1-иодпропана. Протоны группы  $-\text{CH}_2-\text{I}$  дают триплет ( $J = 6,8$  гц) в области 3,17 м. д. Протоны  $-\text{CH}_2-$  группы дают секстет с тем же самым  $J$  в области 1,86 м. д.;  $\text{CH}_3$ -группа проявляется в виде триплета с центром 1,02 м. д.

## 6. ДИ-, ТРИ- И ПОЛИГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Если у одного атома углерода находятся несколько атомов галогена, то связи  $\text{C}-\text{Hal}$  заметно укорочены. Так, длина связи  $\text{C}-\text{F}$  в  $\text{CH}_3\text{F}$  равна 1,39  $\text{\AA}$ , а в  $\text{CHF}_3$  — только 1,33  $\text{\AA}$ . В связи с этим полигалогенопроизводные в целом значительно менее реакционноспособны, чем алкилгалогениды.

1. Общий метод синтеза дигалогенопроизводных — это действие пятихлористого или пятибромистого фосфора на альдегиды и кетоны. Менее активные  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PBr}_3$  непригодны в этих случаях:



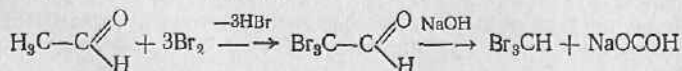
При этом получают соединения с двумя атомами галогена при одном атоме углерода.

2. Дигалогенопроизводные предельных углеводородов получают также присоединением галогена к олефинам:



При этом образуются вещества с атомами галогена у соседних атомов углерода.

3. Галоформы ( $\text{CHCl}_3$  — хлороформ,  $\text{CHBr}_3$  — бромформ и  $\text{CHI}_3$  — иодоформ) получают действием соответствующего галогена в щелочном растворе на ацетальдегид:



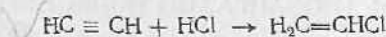
Механизм этой реакции будет разобран позднее, в гл. XVI.

Полифторированные полимеры на основе перфторэтилена нашли широкое применение для получения пластмасс, устойчивых к агрессивным средам и к изменениям температуры (см. стр. 131).

## 7. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

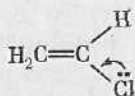
Если в соединении атом галогена и двойная связь расположены достаточно далеко друг от друга, каждая из функций реагирует независимо друг от друга. Поэтому мы рассмотрим лишь те случаи, когда близкое расположение обеих функций приводит к изменению их реакционной способности.

При реакции ацетиленов с галогеноводородными кислотами образуются галогенопроизводные, в которых атом галогена находится у двойной связи:



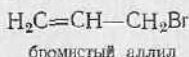
В случае несимметричных ацетиленов присоединение идет по правилу Марковникова (см. стр. 115).

При таком расположении атома галогена и двойной связи свободная электронная пара атома галогена сопряжена с  $\pi$ -электронами двойной связи:

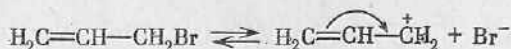


Это проявляется в заметном укорачивании связи  $\text{C}-\text{Cl}$  от 1,76 до 1,69 Å вследствие дополнительного взаимодействия и в очень сильном уменьшении реакционной способности. Атомы галогена при двойной связи практически не реакционноспособны. Снижение реакционной способности на двойной связи сказывается меньше, однако, например, в хлористом виниле она менее реакционноспособна, чем в этилене.

Напротив, у атома галогена в аллильном положении реакционная способность резко увеличивается:



Это объясняется тем, что способность таких соединений к диссоциации заметно повышена:

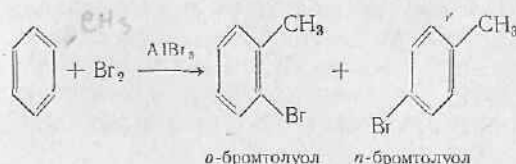


Образующийся аллильный карбокатион стабилизируется вследствие стягивания  $\pi$ -электронной пары на положительно заряженный атом углерода. Поэтому образование такого карбокатиона энергетически значительно более выгодно, чем алкилкарбокатиона.

Все реакции замещения аллильного галогена идут по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$  и их скорость на несколько порядков выше, чем для алкилгалогенидов.

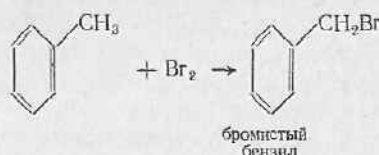
## 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

В алкилбензолах в зависимости от условий реакции замещение водорода галогеном может происходить как в ядре, так и в боковой цепи. Рассмотрим галогенирование толуола. При действии на него брома в присутствии катализаторов (Fe, Al, и др.) и при низких температурах идет преимущественное бромирование в ядре:

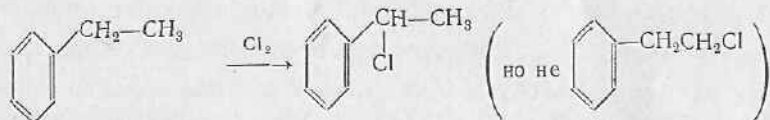


Механизм процесса подробно разобран в гл. IX.

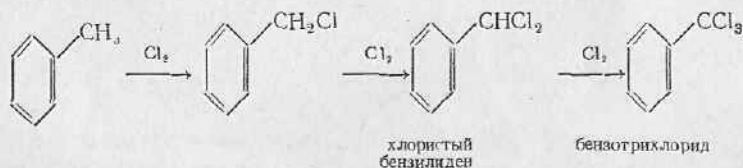
Если же процесс проводить в отсутствие катализаторов при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , при облучении УФ-светом или в присутствии перекисей, то галоген направляется преимущественно в боковую цепь (в этом случае идет радикальный процесс — атакующая частица —  $\text{Br}\cdot$ ).



Галогенирование в боковой цепи идет всегда в  $\alpha$ -положение (соседний с ядром атом углерода):

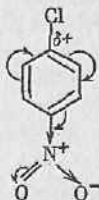


При избытке галогена все  $\alpha$ -атомы водорода в молекуле могут быть замещены на галоген:



По той же причине, что и в хлористом виниле (см. стр. 182), атом галогена в бензольном ядре очень мало реакционноспособен; однако бензильный атом галогена, как и в бромистом аллиле, очень легко подвергается реакциям нуклеофильного замещения.

Подвижность галогена в бензольном ядре, способность его к реакциям нуклеофильного замещения сильно увеличиваются при наличии в ядре сильных электроноакцепторных заместителей. Это происходит за счет увеличения  $+\delta$ -заряда на атоме углерода, связанном с атомом галогена:



В связи с пониженной электронной плотностью этот атом углерода может легко подвергаться нуклеофильной атаке (например, гидроксил-ионом). В таких случаях даже практически не реакционно-способный атом фтора легко замещается на нуклеофильные группы:

