

8

Алкил халогениди

- 8.1 Номенклатура на алкил халогениди
- 8.2 Добивање на алкил халогениди
- 8.3 Реакции на алкил халогениди
- 8.4 Реакции на нуклеофилна супституција
- 8.5 Реакции на елиминација

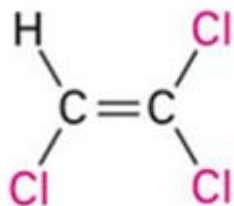
8.1

Номенклатура на алкил халогениди

8.1 Номенклатура на алкил халогениди

Алкил халогениди

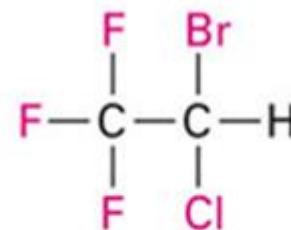
- Органски соединенија кои содржат најмалку една јаглерод-халоген врска (C-X), хало-супституирани алкани.
- Примена
 - Растворувачи
 - Средства за ладење (фреони)
 - Фармацевтски препарати и прекурсори.



трихлороетилен
(растворувач)



дифлуородихлорометан
(средство за ладење)



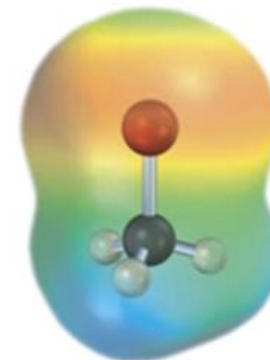
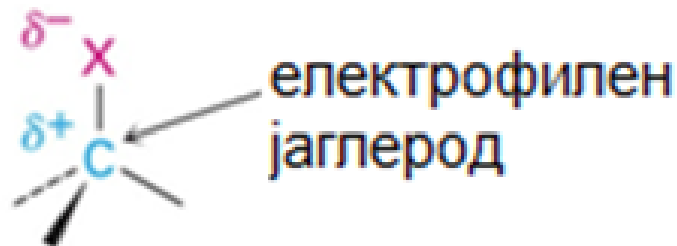
халотан
(анестетик за инхалација)

8.1 Номенклатура на алкил халогениди

Алкил халогениди

халометан	должина на врска (pm)	јачина на врска		диполен момент (<i>D</i>)
		(kJ/mol)	(kcal/mol)	
CH ₃ F	139	452	108	1.85
CH ₃ Cl	178	351	84	1.87
CH ₃ Br	193	293	70	1.81
CH ₃ I	214	234	56	1.62

- Движејќи се од горе надолу во периодниот систем:
 - C-X врската е подолга
 - C-X врската е послаба
- C-X врската е поларизирана.



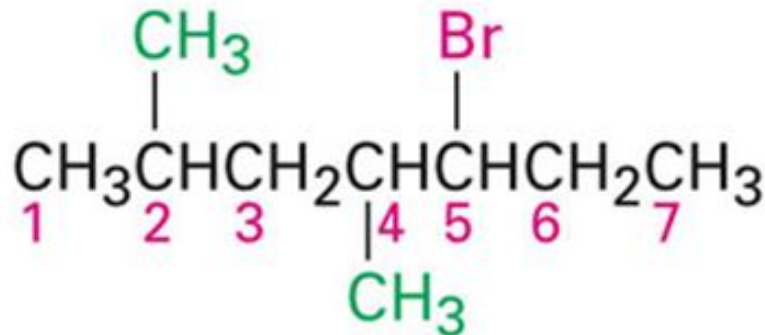
8.1 Номенклатура на алкил халогениди

Номенклатура на алкил халогениди

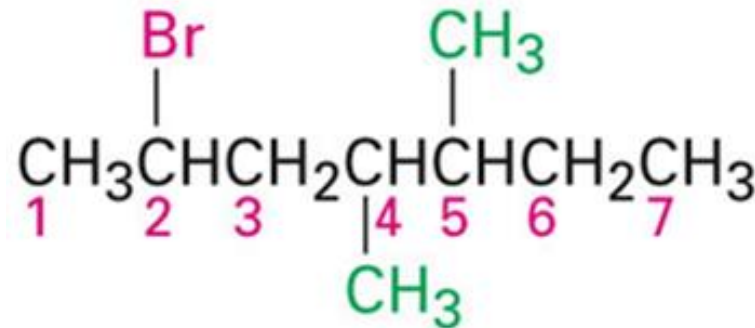
- **Супститутивни имиња** – халоалкани

Локант (флуоро-, хлоро-, бромо- или јодо-) + основа

- Основа на името е најдолгата јаглеродна низа (или низата која содржи двојни и тројни врски).
- Нумерирањето започнува од крајот поблиску до супституентот (алкил или халоген)
- Името се пишува слеано како еден збор, при што супституентите се подредуваат според азбучен редослед.



5-бромо-2,4-диметилхептан

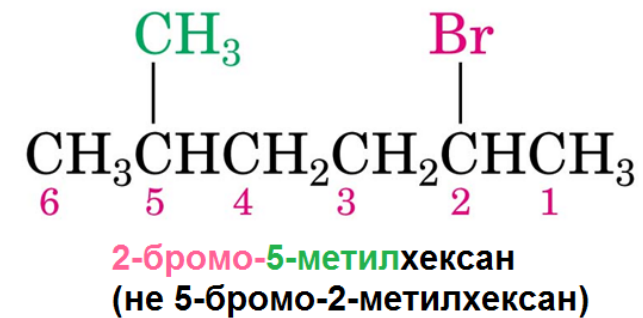


2-бромо-4,5-диметилхептан

8.1 Номенклатура на алкил халогениди

Номенклатура на алкил халогениди

- Ако во халоалканот се присутни повеќе од еден халоген од ист вид се употребуваат умножувачките префикси ди, три, тетра.
- Ако во халоалканот се присутни повеќе различни халогени се нумерираат според азбучен редослед, слично како алкил супституентите.
- Ако двата супституенти кај халоалканите се еднакво оддалечени од краевите на низата, нумерирањето започнува од крајот поблиску до супституентот со помал азбучен редослед.



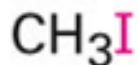
8.1 Номенклатура на алкил халогениди

Номенклатура на алкил халогениди

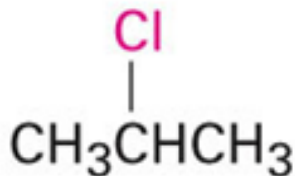
- **Адитивни имиња** – алкил халогениди

Основа (ил) + (флуорид, хлорид, бромид или јодид)

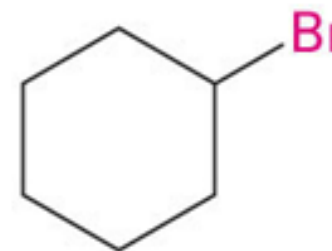
- Името се пишува како два разделени збора.
- Именувањето се однесува на поедноставни структури.



метил јодид
(јодометан)



изопропил хлорид
(2-хлоропропан)

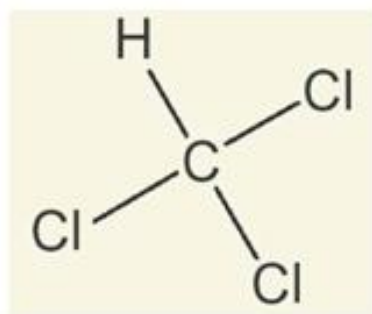


циклохексил бромид
(бromoциклохексан)

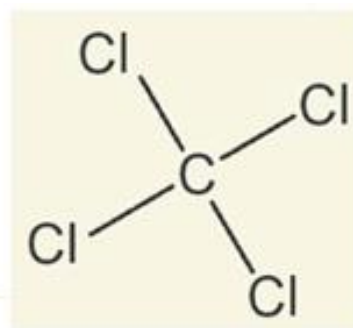
8.1 Номенклатура на алкил халогениди

Номенклатура на алкил халогениди

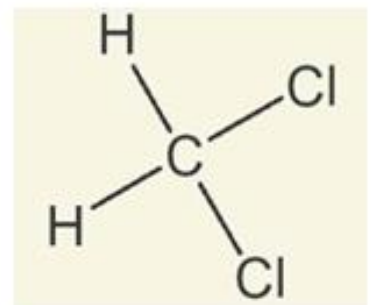
- Тривијални имиња



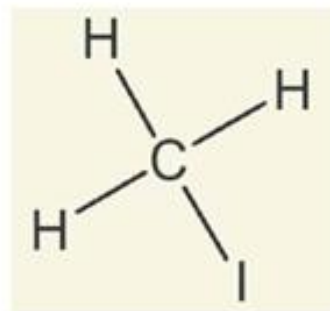
хлороформ



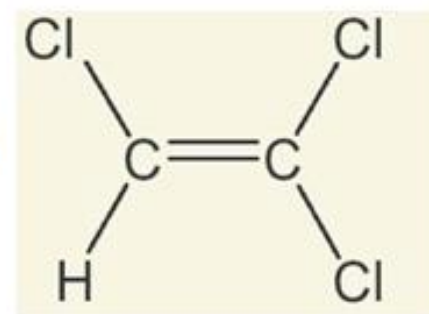
јаглерод тетрахлорид



метилен хлорид



метил јодид



трихлороетилен

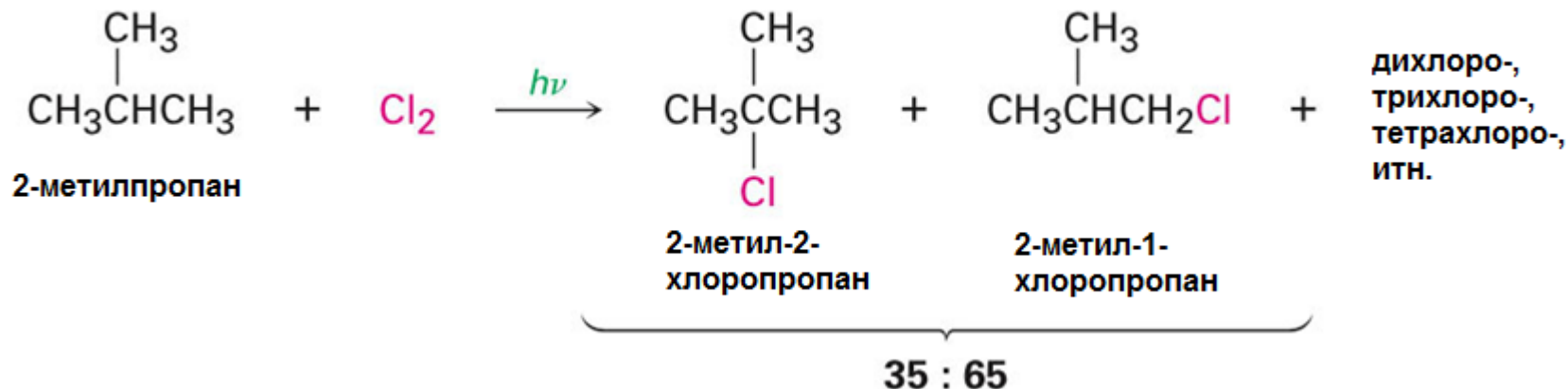
8.2

Добивање на алкил халогениди

8.2 Добивање на алкил халогениди

Халогенирање на алкани

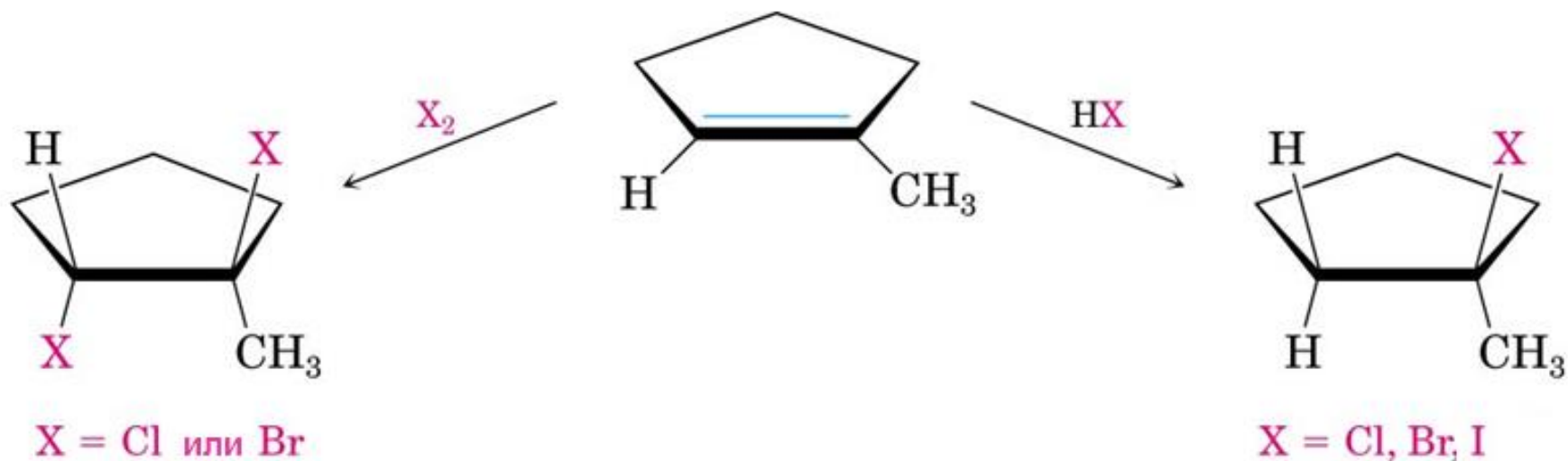
- Третирање на алкани со Cl_2 или Br_2 , под дејство на светлина или топлина, при што C-H се заменува со C-X.
- Супституција - механизам на слободни радикали.
- Ако алканот има повеќе различни видови H атоми, реакцијата е фаворизирана на најсупституираниот јаглерод (при бромирање).
- Тешко се контролира: се добива смеса од продукти, моно- и повеќесупституирани.
- Лош избор за синтеза на алкил халогениди.



8.2 Добивање на алкил халогениди

Добивање на алкил халогениди од алкени

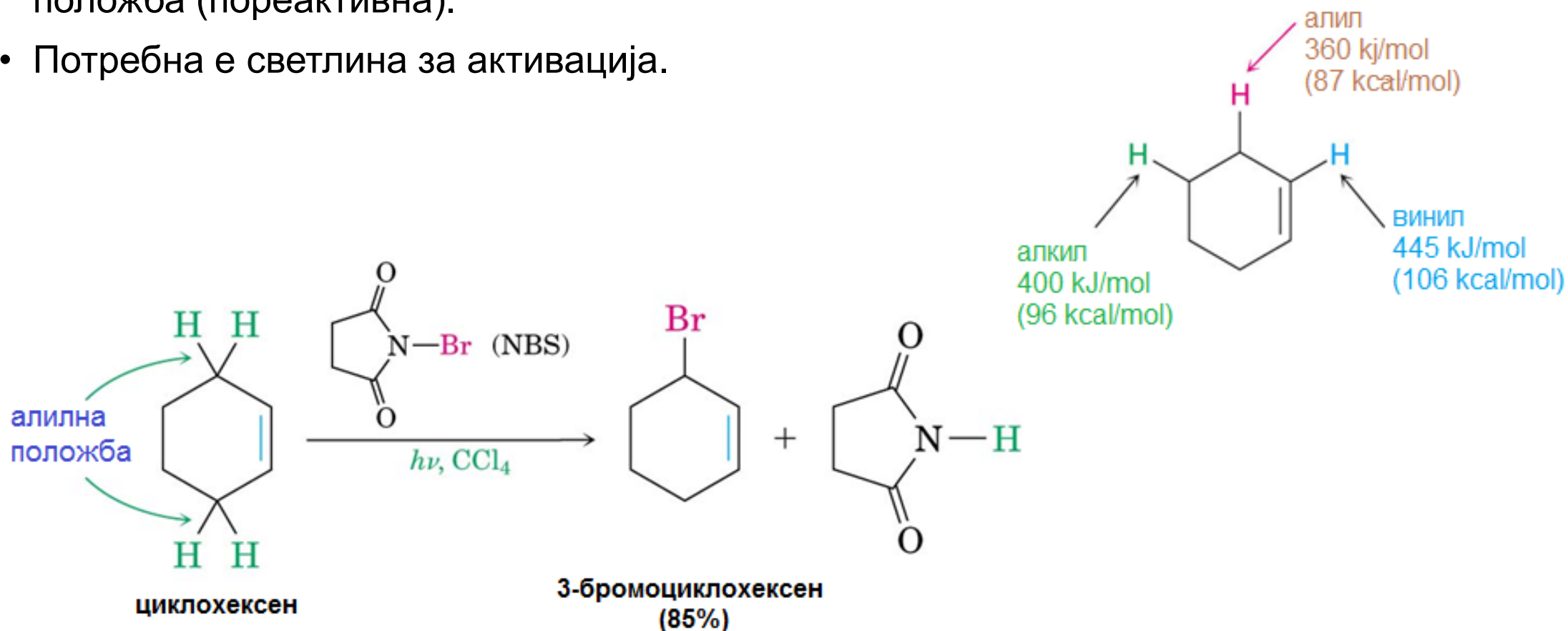
- При адиција на HCl, HBr, HI на алкени се добива алкил халогенид – Марковников продукт.
- При адиција на Br₂ и Cl₂ се добива анти (trans) продукт – алкил дихалогенид.



8.2 Добивање на алкил халогениди

Алилно бромирање на алкени

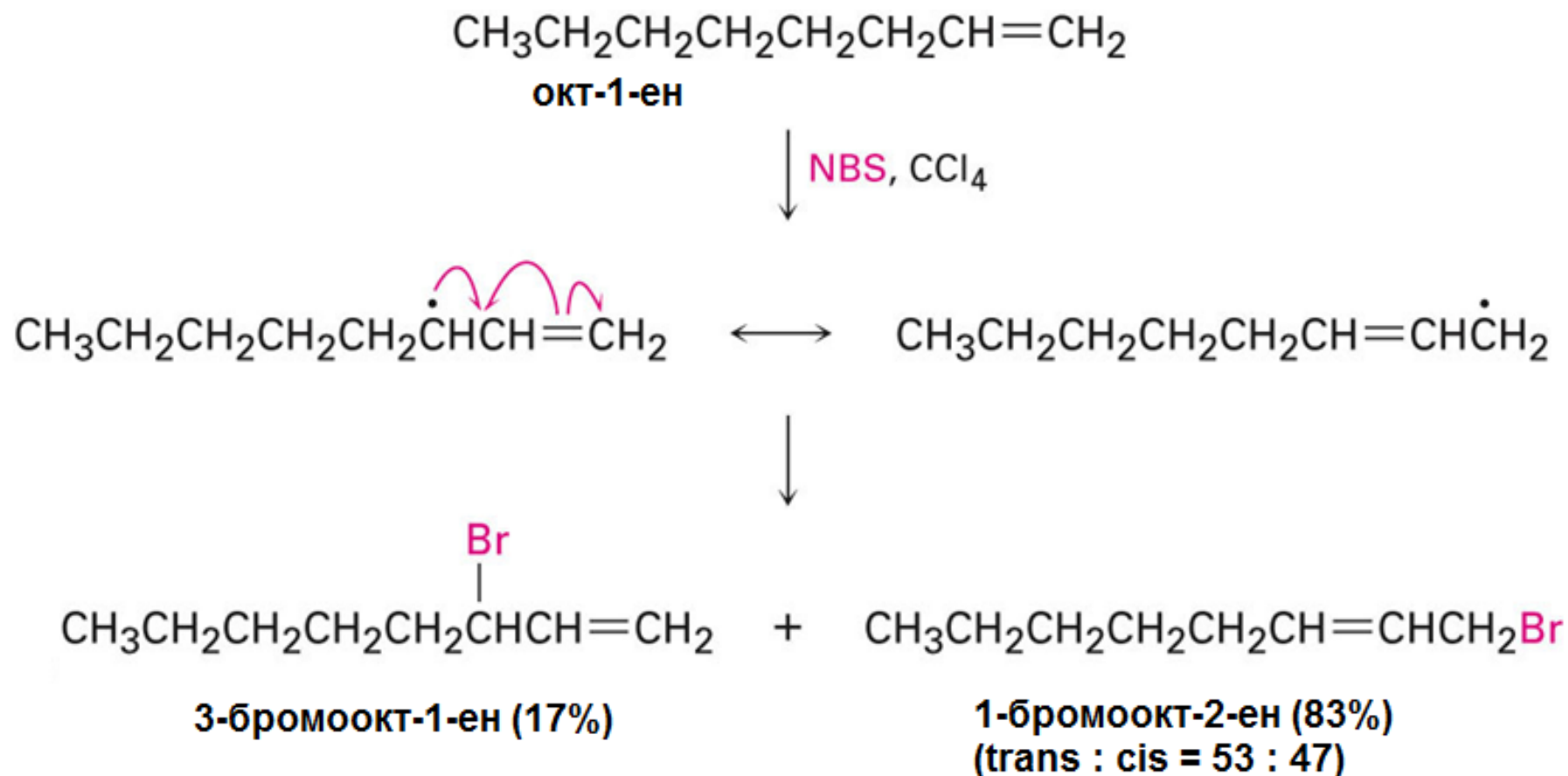
- N-бромосукцинимид (NBS) се употребува за селективно бромирање во алилна положба (пореактивна).
- Потребна е светлина за активација.



8.2 Добивање на алкил халогениди

Алилно бромирање на алкени

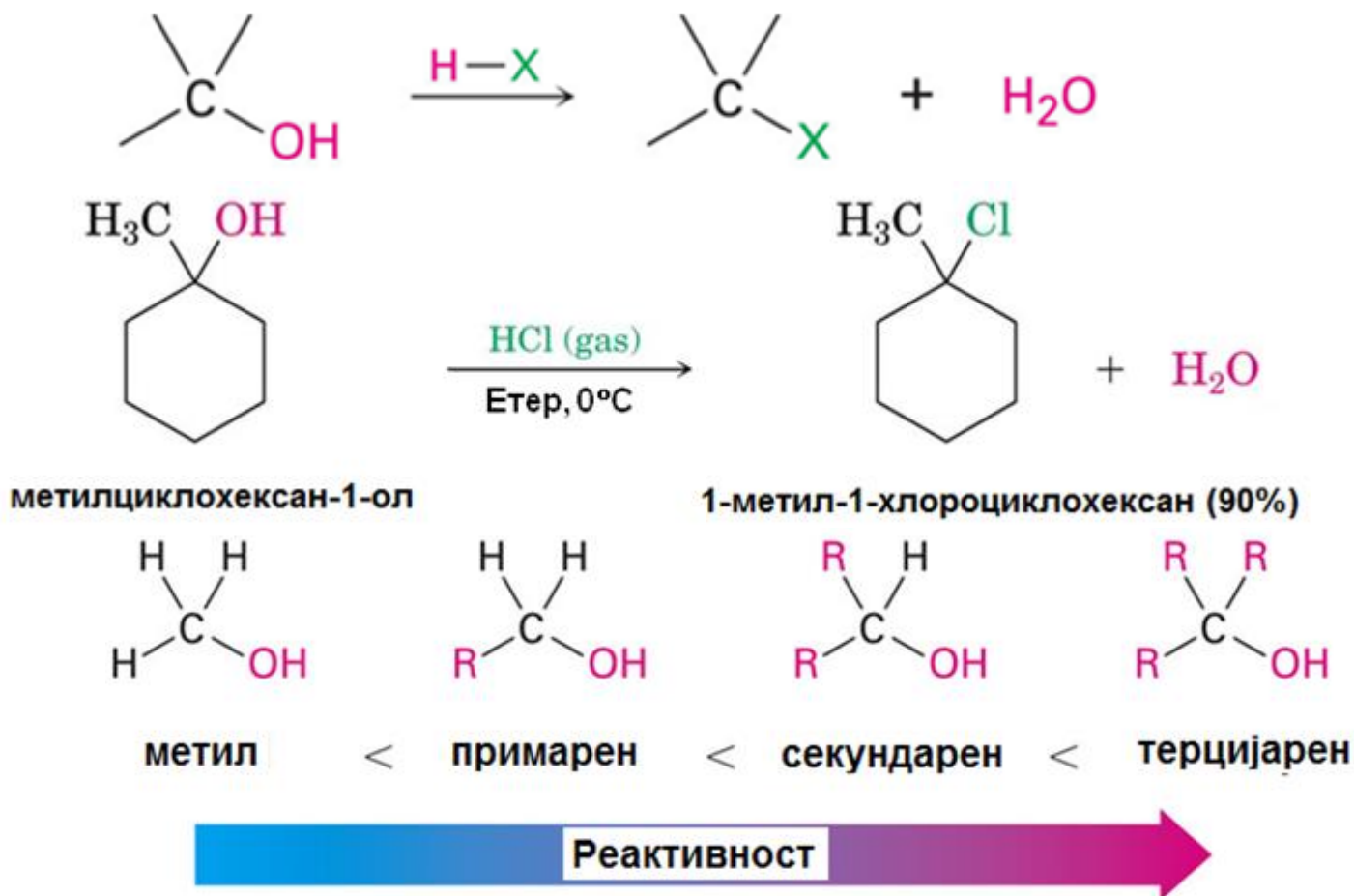
- Лош избор за синтеза на алил бромиди: се добива смеса.



8.2 Добивање на алкил халогениди

Добивање на алкил халогениди од алкохоли

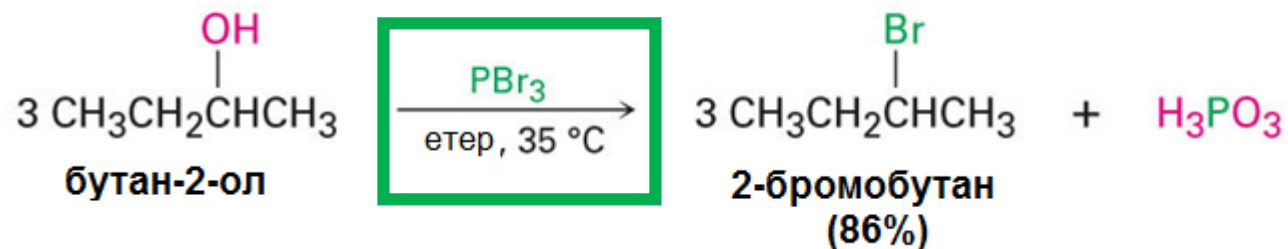
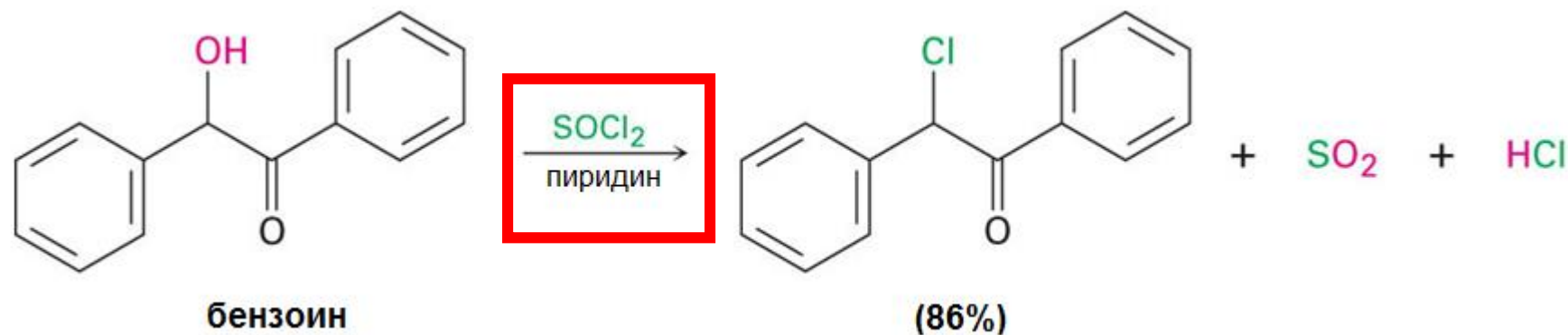
- Реакцијата на терцијарни алкохоли со HX е брза и ефикасна.



8.2 Добивање на алкил халогениди

Добивање на алкил халогениди од алкохоли

- Примарните и секундарни алкохоли реагираат бавно, со карбокатјонско преместување, па се употребуваат алтернативни методи.



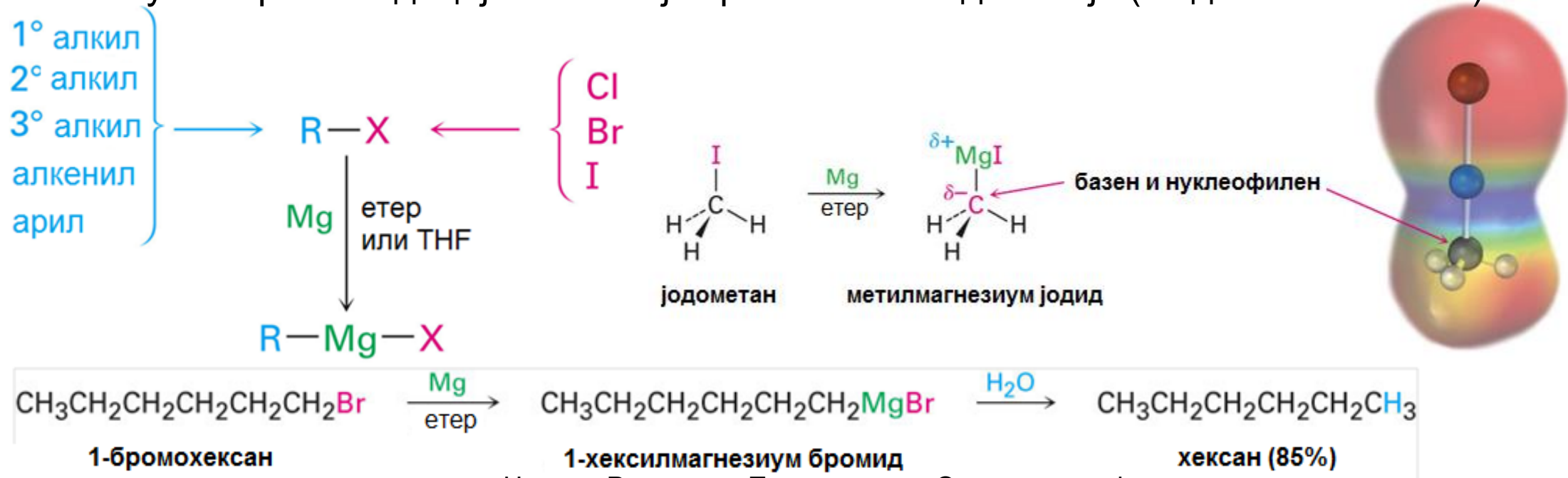
8.3

Реакции на алкил халогениди

8.3 Реакции на алкил халогениди

Добивање на Грињарови (Grignard) реагенси

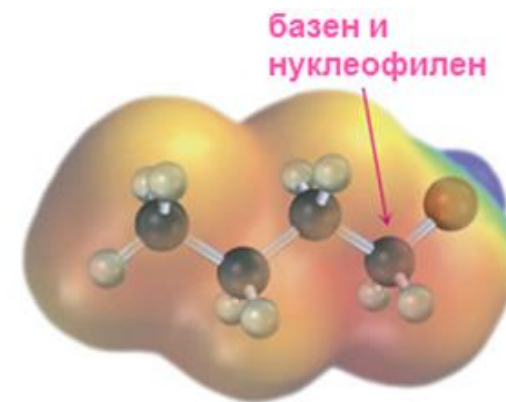
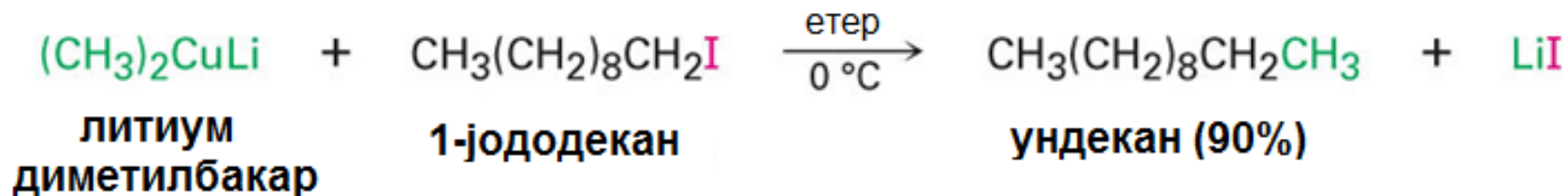
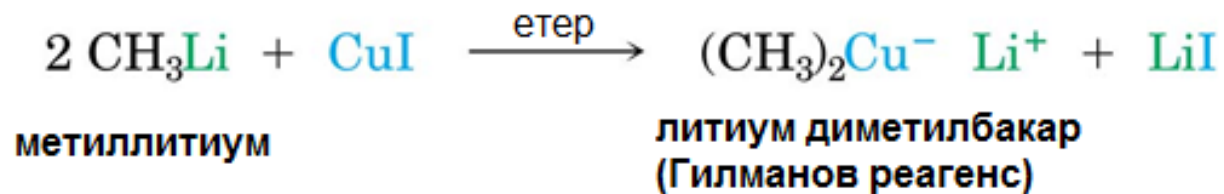
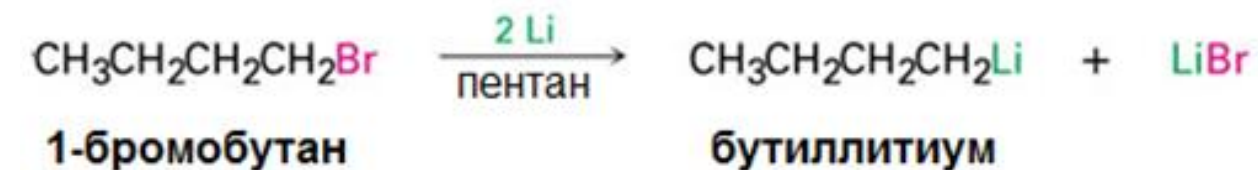
- При реакција на алкил халогенид RX со Mg во сув етер или THF се добива органометално соединение $RMgX$ Грињаров (Grignard) реагенс.
- Грињаровиот (Grignard) реагенс има базен и нуклеофилен C атом, па стапува во реакции на:
 - Кисело-катализирана хидролиза (се добива алкан)
 - Нуклеофилна адиција на R^- кај карбонилни соединенија (се добива алкохол).



8.3 Реакции на алкил халогениди

Добивање на Гилманови (Gilman) реагенси

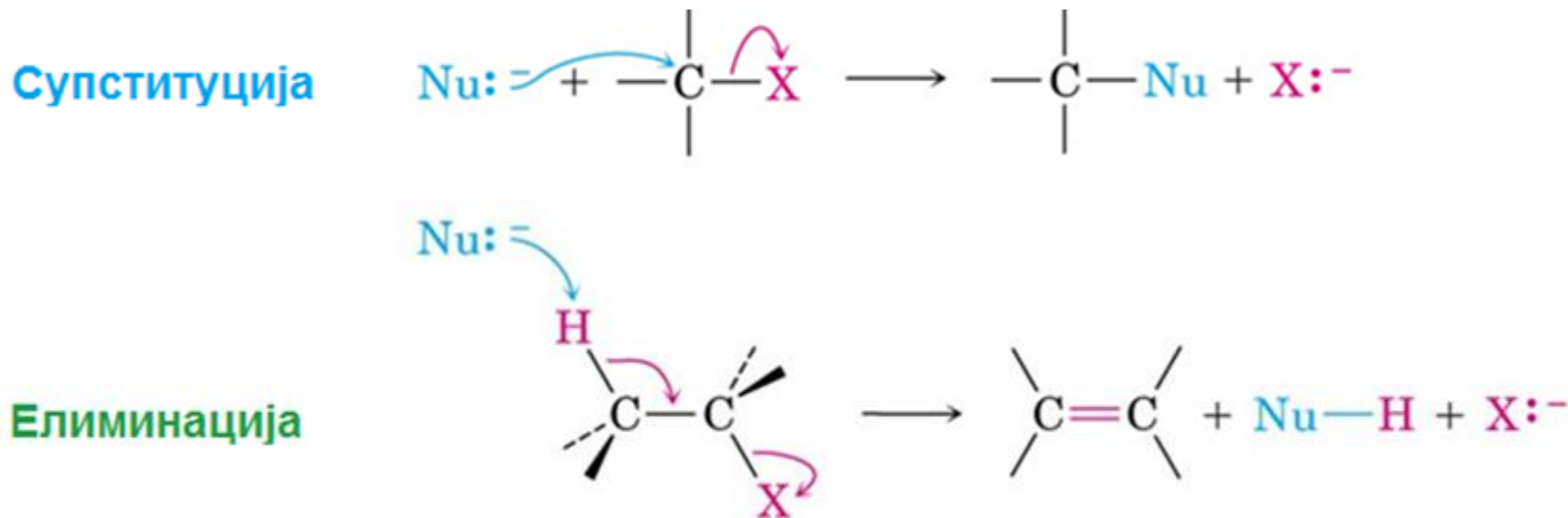
- При реакција на **примарен** алкил бромид RBr со метал Li се добива органометално соединение RLi.
- Органометалното соединение RLi (алкиллитиум) во реакција со бакар јодид образува Гилманов реагенс - литиум диалкилбакар.
- Гилмановиот реагенс стапува во реакции на куплување со алкил халогениди, арил и винил јодиди, при што се добиваат соединенија со поголема јаглеродна низа.



8.3 Реакции на алкил халогениди

Реактивност на алкил халогениди

- С атомот од поларизираната C-X врска кај алкил халогенидите има електрофилен карактер, поради што R-X стапуваат во реакција со нуклеофили.
- Кога нуклеофилот го заменува халогенидот од C-X врската, станува збор за **нуклеофилна супституција**.
- Ако нуклеофилот е силна база, фаворизирана е реакција на **елиминација**.



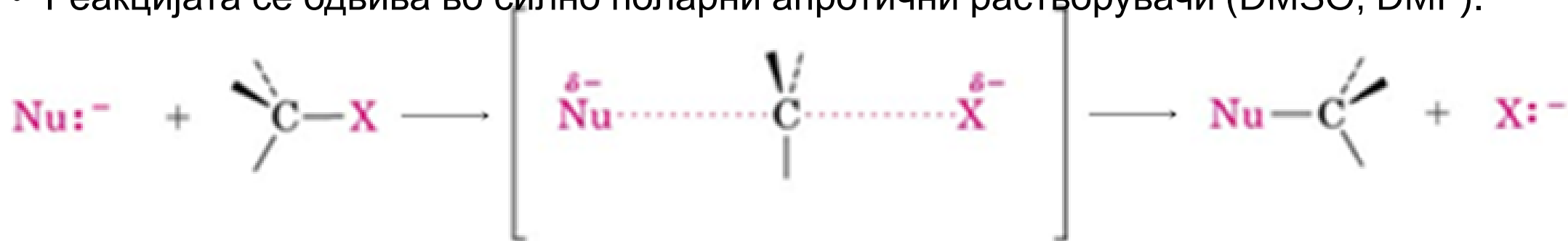
8.4

Реакции на нуклеофилна супституција

8.4 Реакции на нуклеофилна супституција

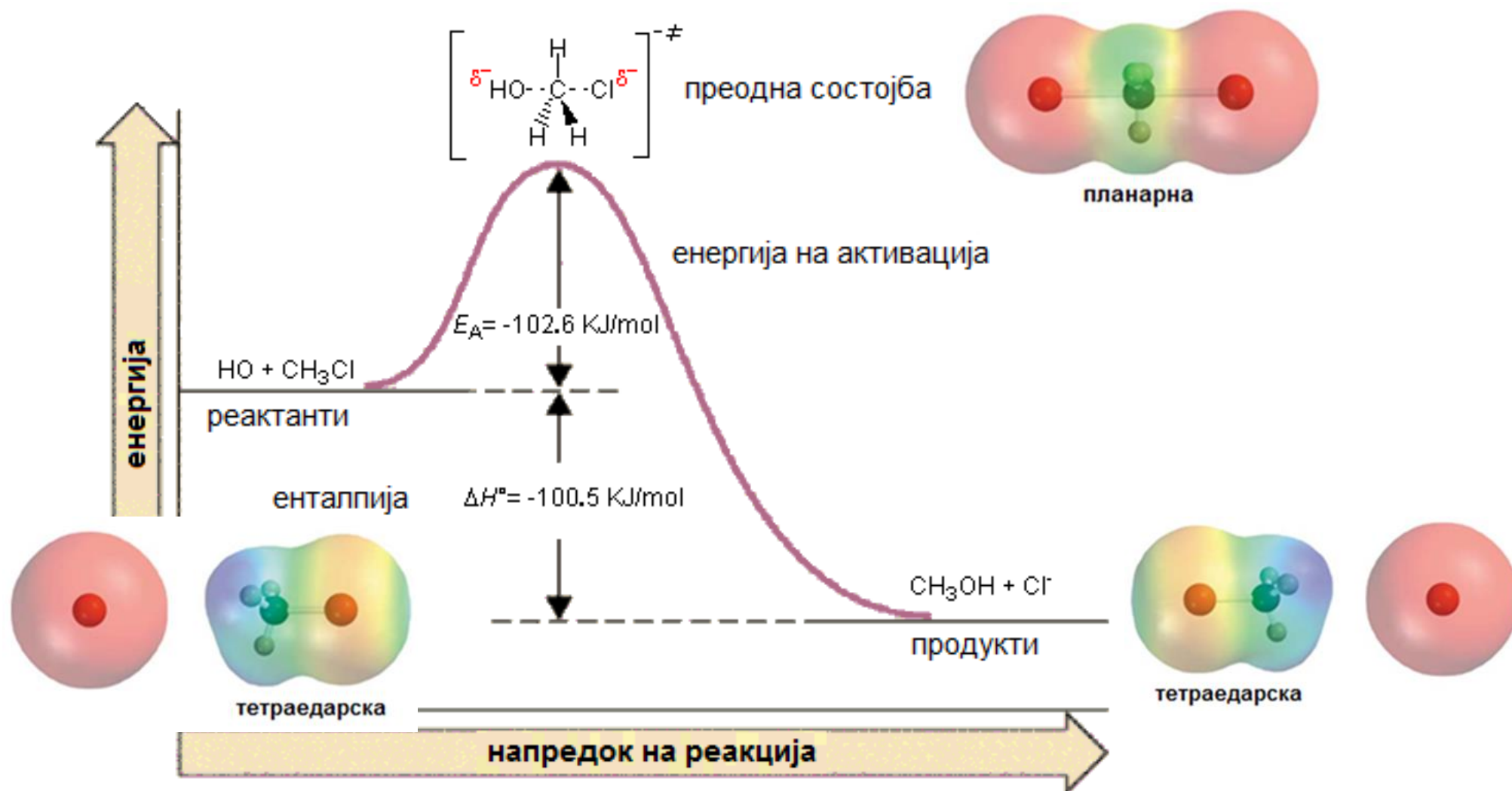
Карактеристики на S_N2 реакција

- Номенклатурата според Ingold ги опишува следните карактеристики за S_N2:
S = супституција; N = нуклеофилна; 2 = бимолекуларна реакција
- Кинетика на реакцијата од втор ред: брзината на реакцијата зависи од концентрациите на нуклеофилот и супстратот. $v = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$
- Реакцијата се одвива во еден чекор без интермедијар (има преодна состојба).
- Кај продуктот доаѓа до инверзија на конфигурацијата во однос на супстратот (S → R и обратно).
- Карактеристична за метил и примарни алкил халогениди (секундарни може да реагираат), каде нема стерни пречки.
- Реакцијата се одвива во силно поларни апротични растворувачи (DMSO, DMF).



8.4 Реакции на нуклеофилна супституција

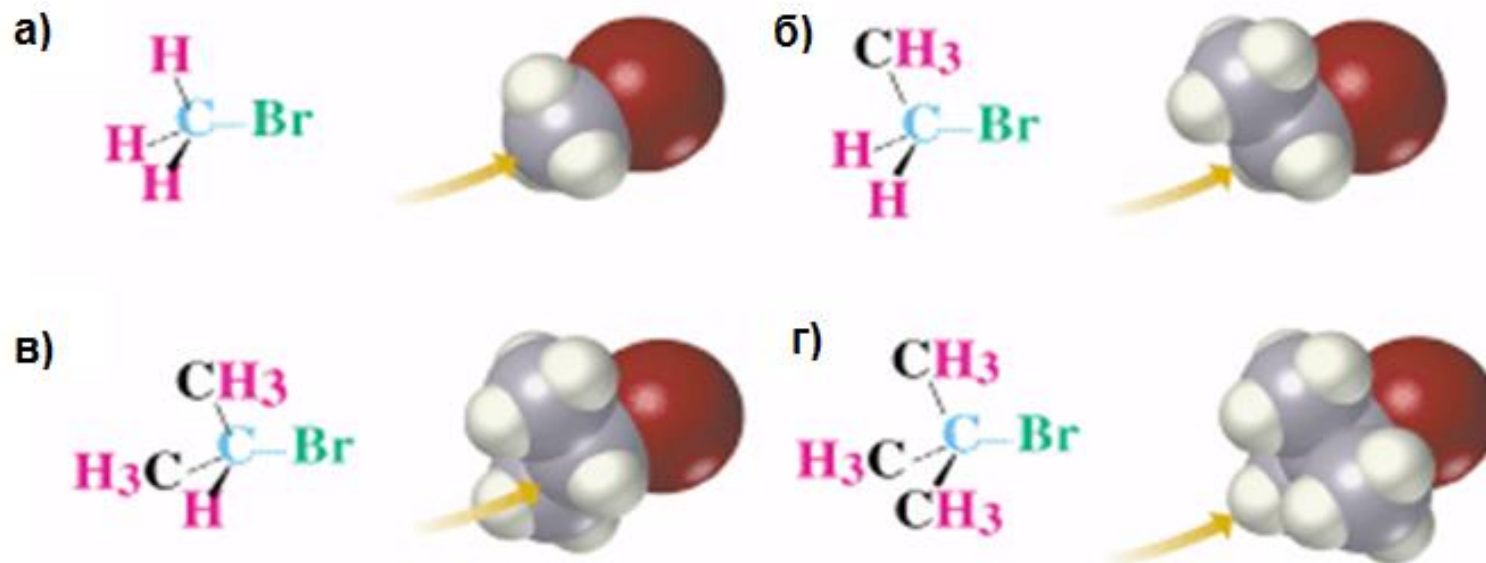
Механизам на S_N2 реакција



8.4 Реакции на нуклеофилна супституција

Влијание на супстратот

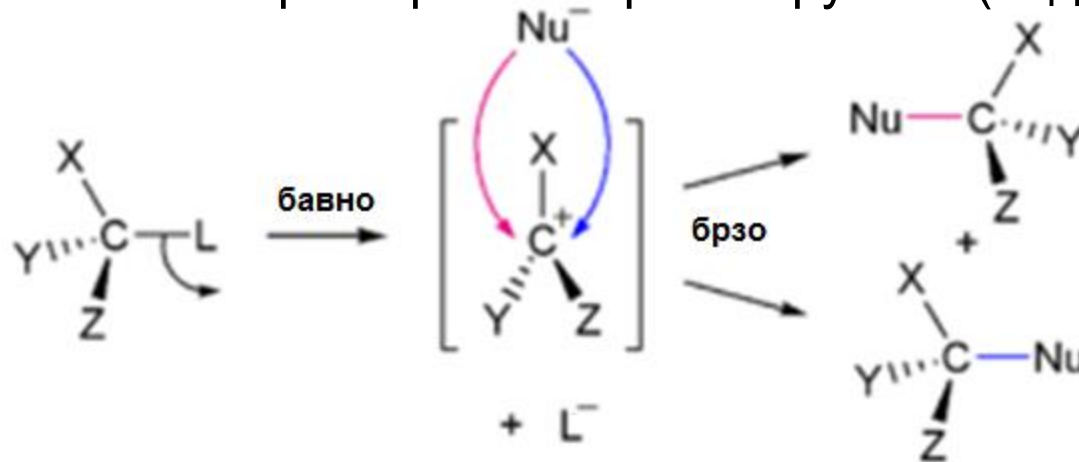
- Брзината на S_N2 реакцијата зависи од стерните пречки кај алкил халогенидите (постоење на волуминозни групи).
- Реакцијата е поспора ако за електрофилниот јаглерод се сврзани повеќе алкил групи.
- Релативна брзина за S_N2 : метил > примарни > секундарни > терцијарни
- Винил халогенидите не стапуваат во S_N2 реакција.



8.4 Реакции на нуклеофилна супституција

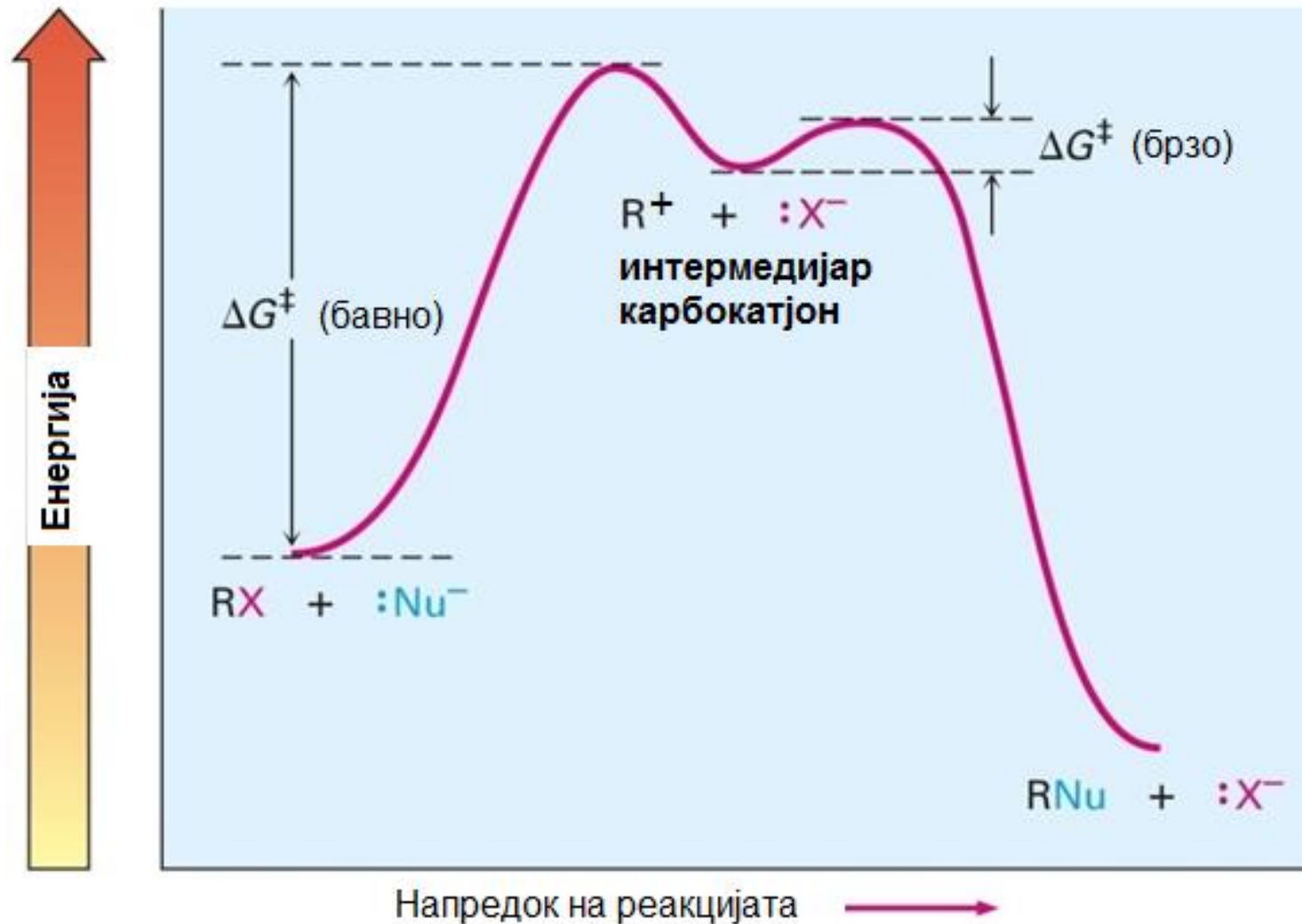
Карактеристики на S_N1 реакција

- Номенклатурата според Ingold ги опишува следните карактеристики за S_N1:
S = супституција; N = нуклеофилна; 1 = мономолекуларна реакција
- Кинетика на реакцијата од прв ред: брзината на реакцијата зависи од концентрацијата на еден реактант - супстратот. $v = k[RX]$
- Реакцијата се одвива во два чекори (има карбокатионски интермедијар).
- Се добива рацемска смеса од два стереоизомери.
- Карактеристична за терцијарни, алил и бензил халогениди.
- Реакцијата се одвива во поларни протични растворувачи (вода, HCOOH, метанол, етанол).



8.4 Реакции на нуклеофилна супституција

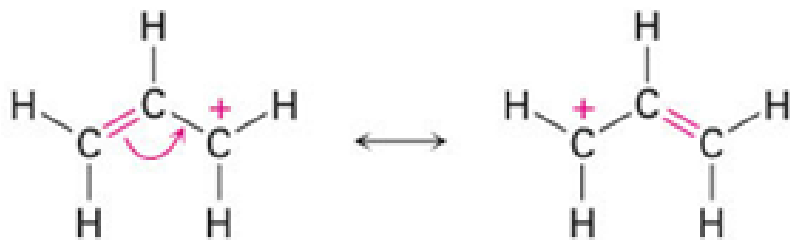
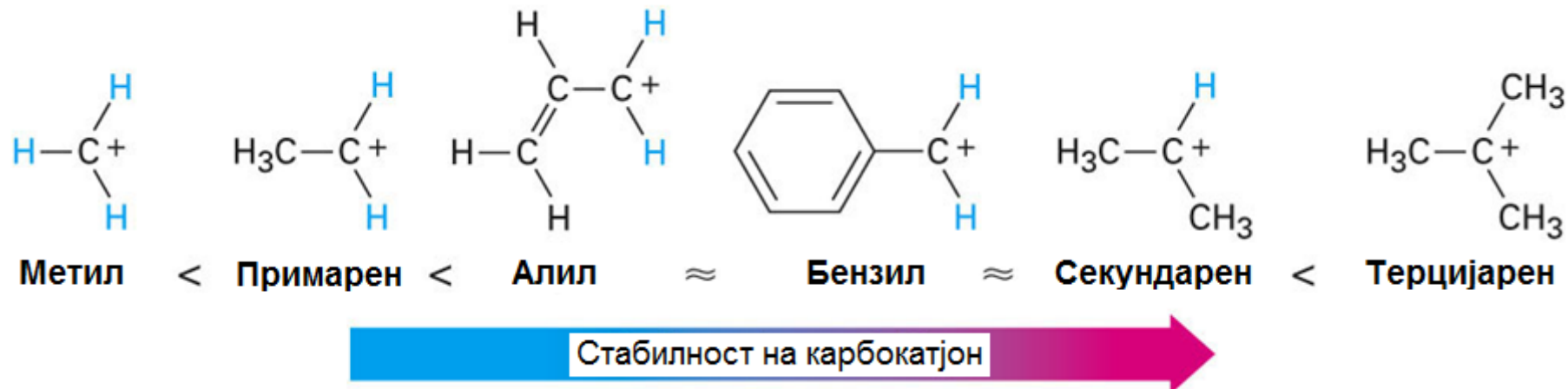
Механизам на S_N1 реакција



8.4 Реакции на нуклеофилна супституција

Влијание на супстратот

- Брзината на S_N1 реакцијата зависи од способноста за формирање на стабилен карбокатион интермедијар. Најреактивен е терцијарниот алкил халогенид.
- Алил и бензил катионите се стабилизираат со делокализација на полнежот.

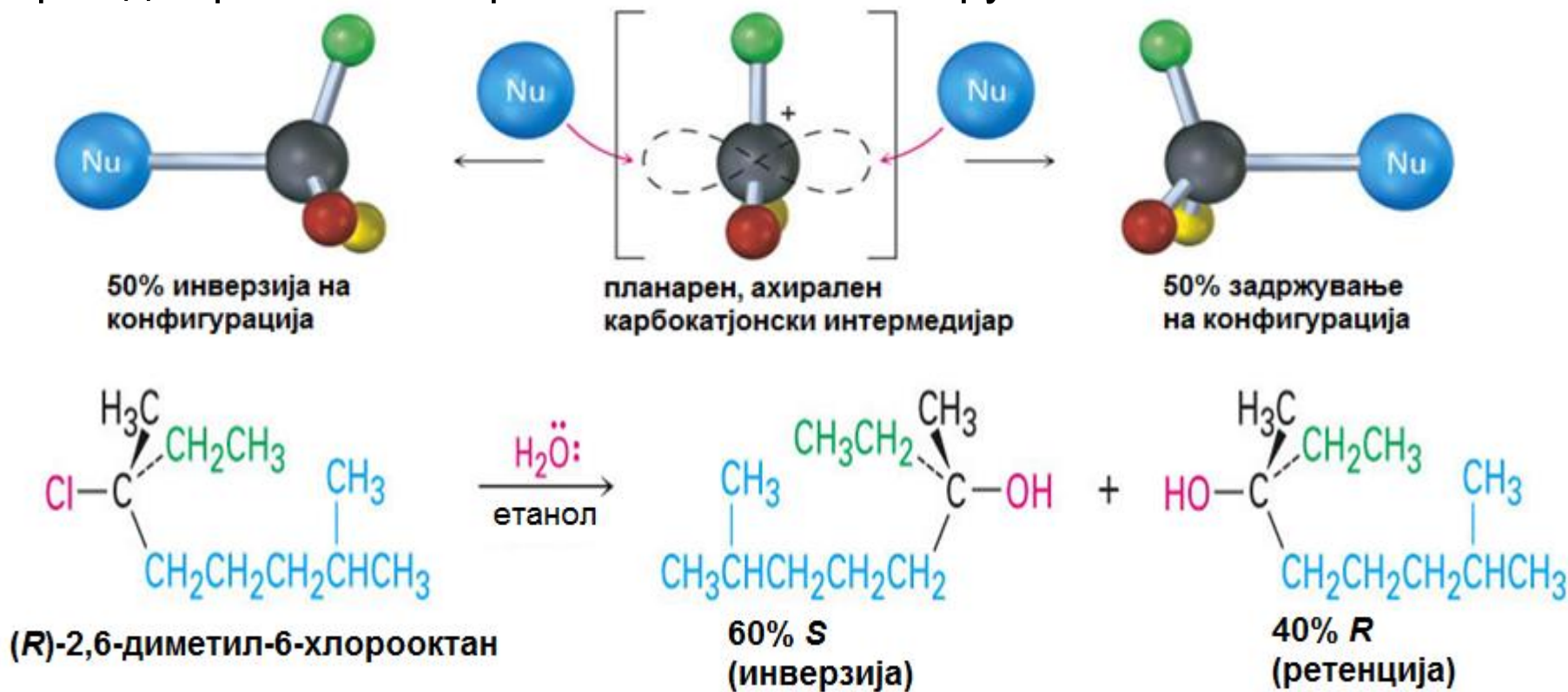


Алил карбокатион

8.4 Реакции на нуклеофилна супституција

Стереохемија на S_N1 реакцијата

- Карбокатијонот е планарен и ахирален, може да реагира со нуклеофилот од двете страни. Продуктот е рацемска смес: инверзија и ретенција (50:50) на конфигурација.
- Поголем е уделот на продуктот со инверзија, бидејќи карбокатијонот преферира да реагира од спротивната страна на истиснатата група.



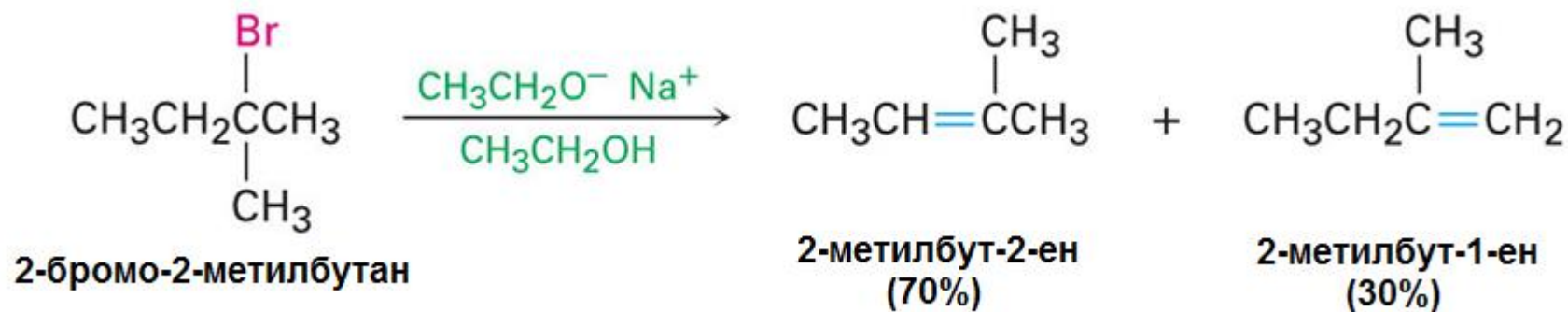
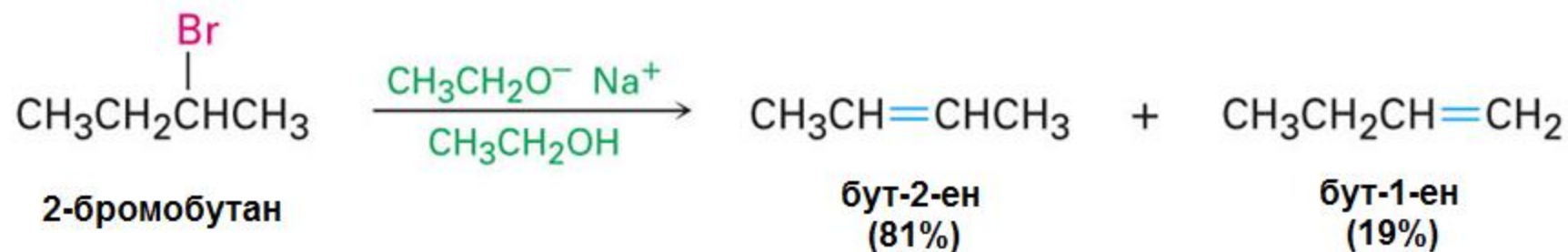
8.5

Реакции на елиминација

8.5 Реакции на елиминација

Правило на Зајцев (Zaitsev)

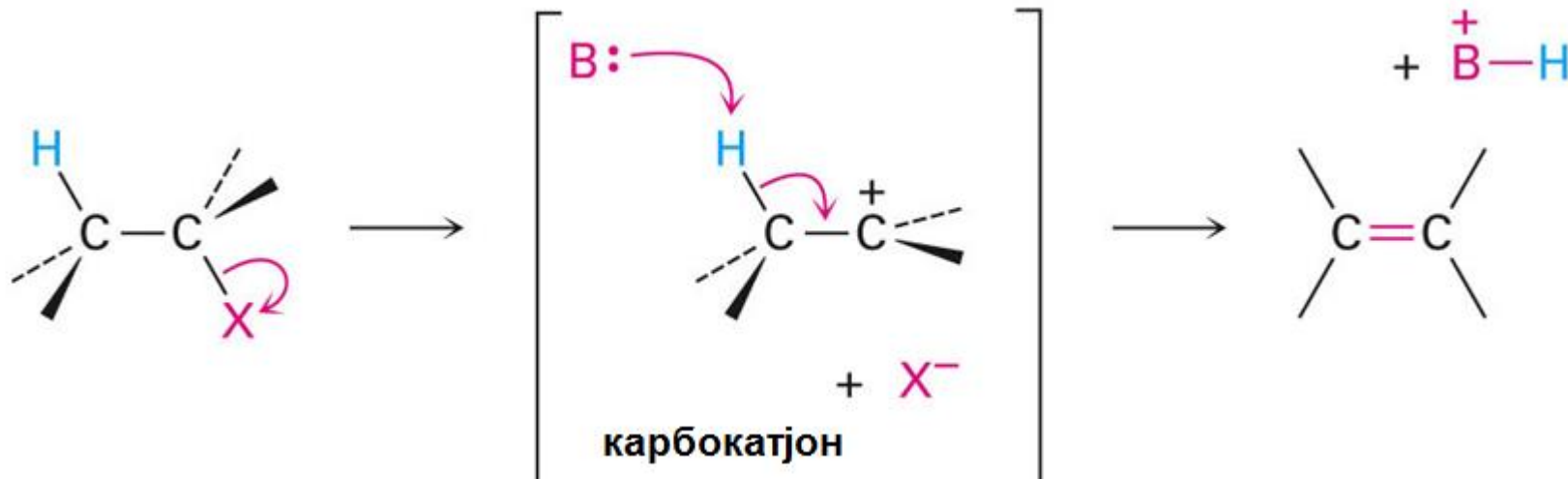
- Елиминација е реакција спротивна на адиција.
- Нуклеофилот е силно базен.
- При елиминација на HX од алкил халогенид (деhidрохалогенирање), доминантен продукт е **повеќе супституираниот алкен**.



8.5 Реакции на елиминација

Реакции на E1 елиминација

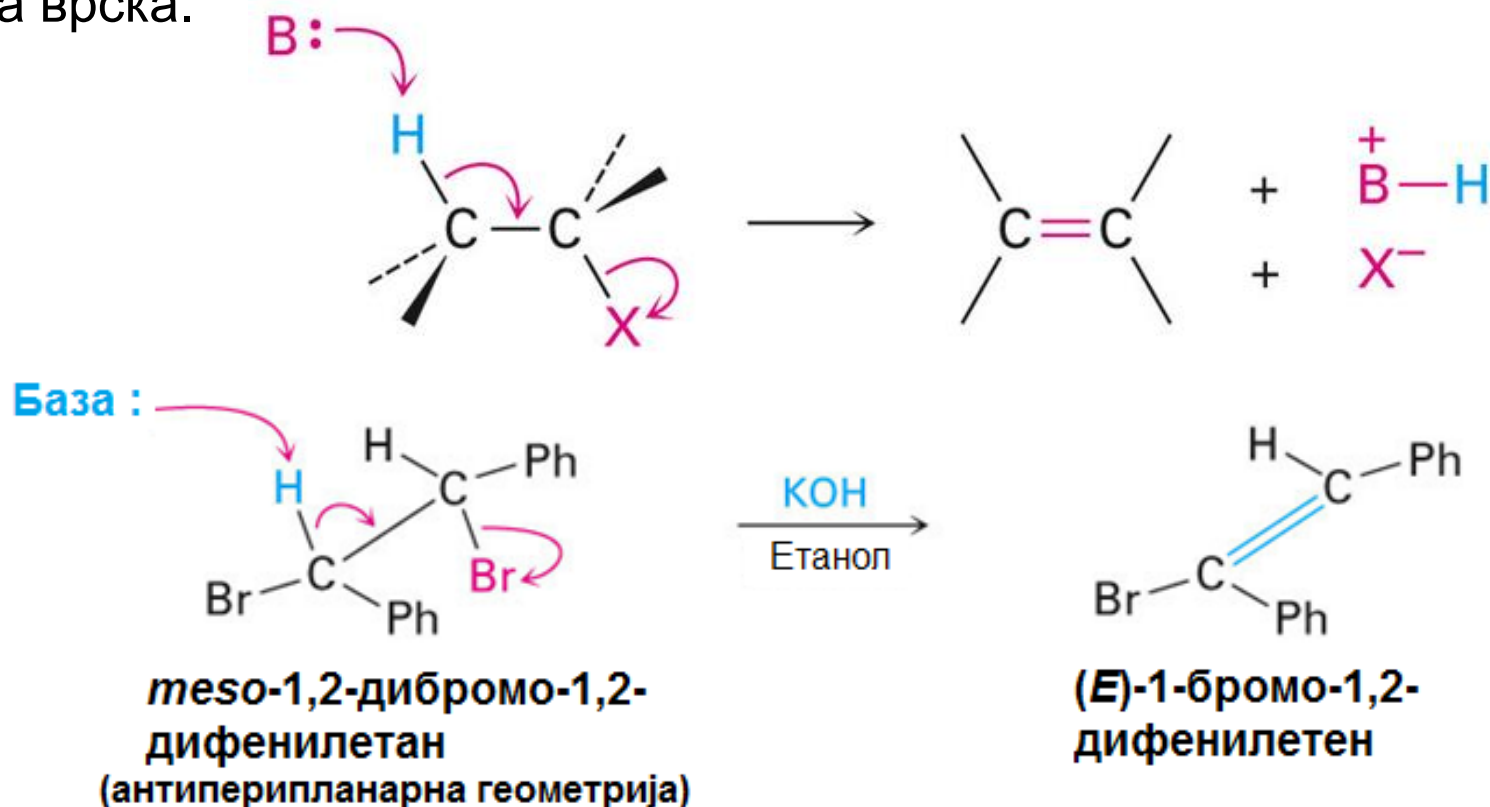
- Во првиот чекор, алкил халогенидот бавно дисоцира до карбокатионски интермедијар, исто како при S_N1 (конкурентни реакции).
- Во вториот чекор, карбокатионот се стабилизира со образување на двојна врска, која настанува како резултат на одземање протон од соседниот C атом со база.
- E1 не е стереоспецифична реакција.



8.5 Реакции на елиминација

Реакции на E2 елиминација

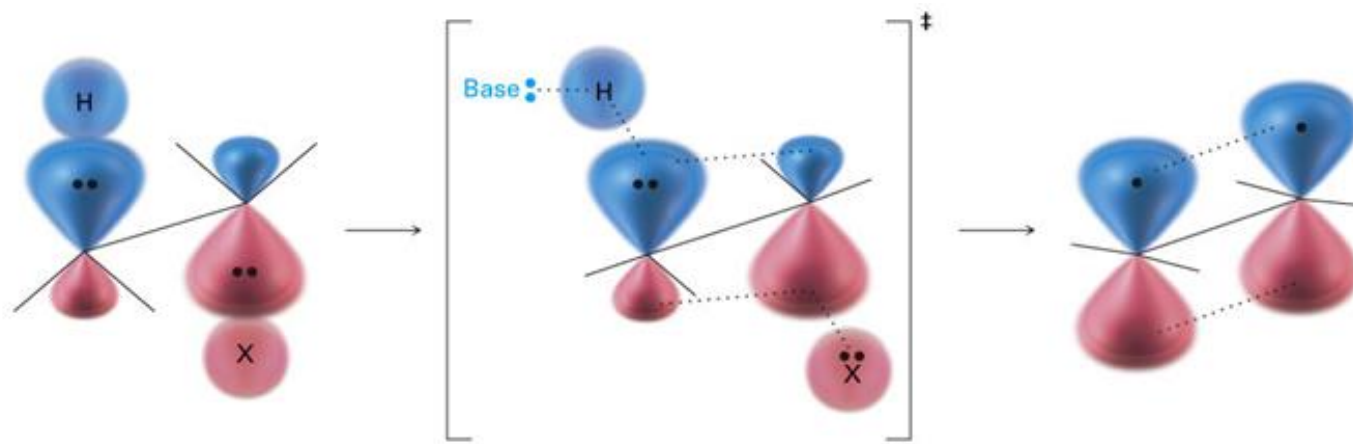
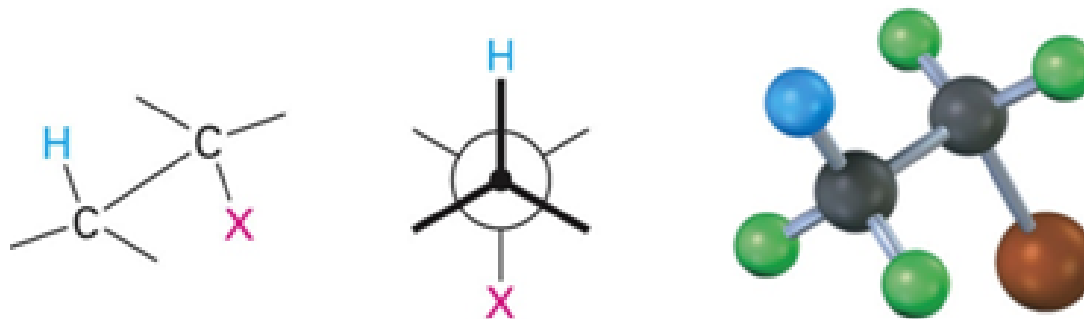
- Реакцијата се одвива во еден чекор, без интермедијари, во присуство на силна база.
- Базата B: го напаѓа анти-перипланарниот водород во однос на групата што се истиснува и започнува истовремено ракинување на C-H и C-X врските и создавање на двојна врска.



8.5 Реакции на елиминација

Стереохемија на E2

- E2 е стереоспецифична реакција.
- Алкил халогенидот треба да има антиперипланарна геометрија.
 - перипланарна геометрија: атомите кои влегуваат во реакцијата да лежат во една рамнина.
 - анти: спротивна конформација
- Антиперипланарната геометрија овозможува максимално препокривање на π орбиталите и минимални стерни пречки.



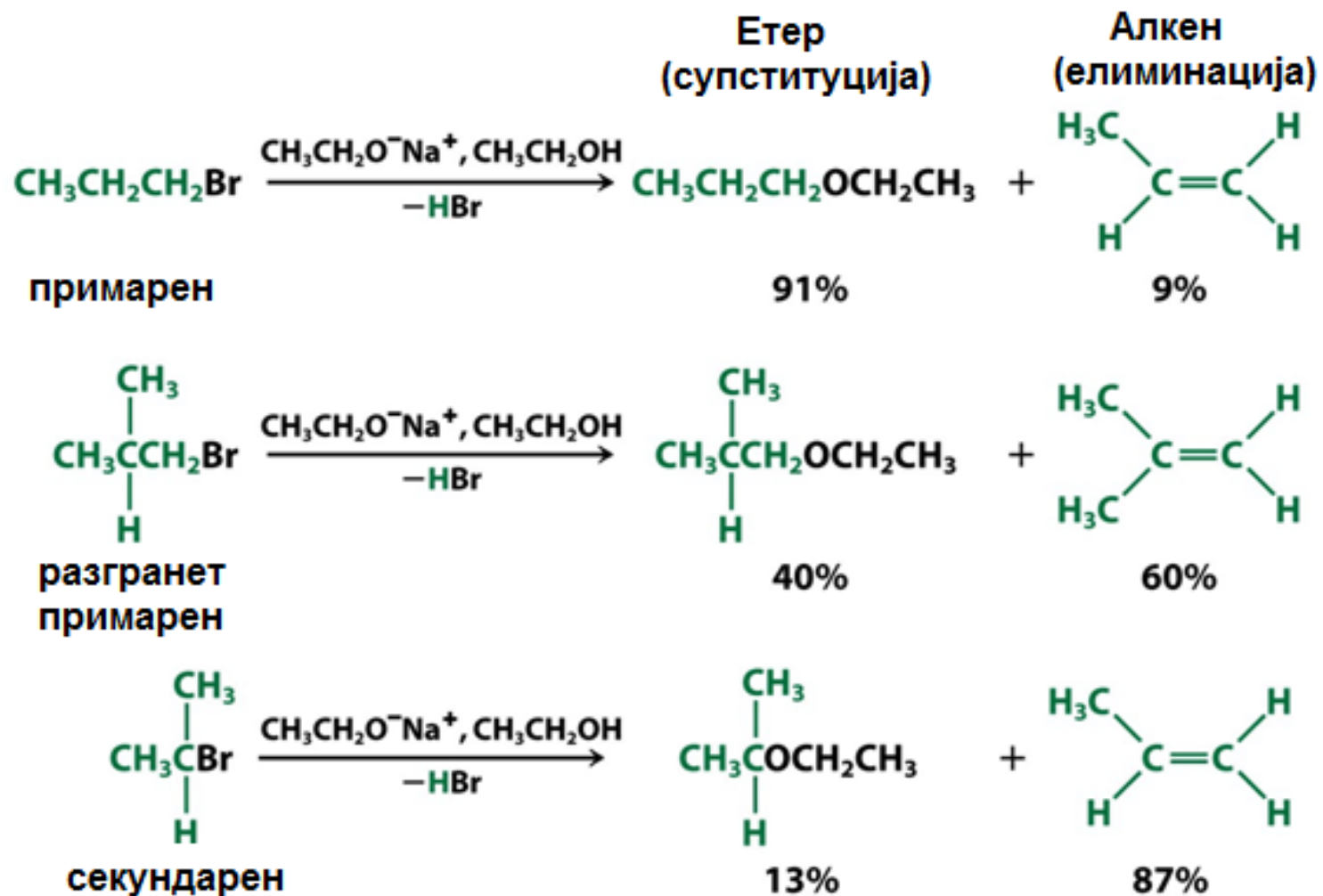
8.5 Реакции на елиминација

Конкурентски реакции

Алкил халогениди	Тип на реакција
RCH_2X (примарни)	Главно S_N2 (и со силно базни нуклеофили)
Разгранети примарни	S_N2 : E2 ; 50/50 (силно базни нуклеофили)
R_2CHX (секундарни)	S_N2 ; со небазни нуклеофили E2 со силни бази
R_3CX (терцијарни)	Главно E2 со силно базни нуклеофили (S_N1 и E1 со небазни нуклеофили)

8.5 Реакции на елиминација

Конкурентски реакции



8.5 Реакции на елиминација

Конкурентски реакции

