

Тақырып: Галогендеу процестері. Радикалды тізбекті хлорлау.
Иондық каталитикалық галогендеу.

Жоспар:

II. Иондық каталитикалық галогендеу.

1. C=C байланыстары бойынша галогендердің қосылуы.
2. C=C-байланыстары бойынша гидрогалогендеу.
3. C-C-байланыстар бойынша гидрохлорлау.
4. Хош иісті қосылыстар ядро бойынша хлорлау.
5. Құрамында оттегі және азот бар қосылыстарды галогендеу

II. Иондық каталитикалық галогендеу

Галогендеу – органикалық қосылыстардың құрамына галоген атомдарын (F, Cl, Br, I) енгізу процесі. Иондық каталитикалық галогендеу – галогендеуші реагенттердің иондық катализаторлардың қатысуымен әрекеттесуі арқылы жүзеге асатын реакция. Бұл процесс жоғары селективтілігімен және тиімділігімен ерекшеленеді.

Иондық каталитикалық галогендеудің негіздері

- Катализатордың рөлі: Иондық катализатор галогендеу процесін жеңілдетеді, реакцияның жылдамдығын арттырады және оның бағытын реттейді.
- Механизмі:
- Галоген (мысалы, Cl_2 , Br_2) катализатордың әсерінен поляризацияланады.
- Белсенділігі жоғары галоген катионы (X^+) немесе анионы (X^-) түзіледі.
- Реакция жүру барысында электрон доноры немесе акцепторы ретінде әрекет ететін катализаторлар қолданылады.

Иондық катализаторлар түрлері

Қышқылдық катализаторлар: H^+ иондары немесе Льюис қышқылдары (AlCl_3 , FeCl_3)

Негіздік катализаторлар: OH^- , NH_3 сияқты негіздер

Металл кешендері: Pd, Pt, Ru негізіндегі комплекстер

Галогендеудің қолдану аймақтары

Фармацевтика: Белгілі бір молекулалардың биологиялық белсенділігін арттыру үшін қолданылады.

Полимерлер өндірісі: Полимерлердің қасиеттерін жақсарту үшін қолданылады.

Мұнай-химия өнеркәсібі: Отындардың сапасын жақсарту және жаңа материалдар алу үшін пайдаланылады.

Иондық каталитикалық галогендеу – химия өнеркәсібінде маңызды рөл атқаратын тиімді және селективті процесс. Катализаторлар арқылы процестің тиімділігі мен өнімділігі арттырылады.

C=C байланыстары бойынша галогендердің қосылуы

Қанықпаған көмірсутектердің (алкендер мен алкадиендер) қос байланыстары (C=C) арқылы галогендердің (F₂, Cl₂, Br₂, I₂) қосылуы – органикалық химиядағы маңызды реакциялардың бірі. Бұл реакция көбінесе электрофильді қосылу механизмі бойынша жүреді және көмірсутектердің химиялық түрленуінде маңызды рөл атқарады.

Галогендердің қосылу реакциясының механизмі

Электрофильді қосылу механизмі (ЕА)

C=C қос байланысы π-электрондардың жоғары тығыздығына ие, бұл оны электрофильді агенттермен (галоген молекулаларымен) әрекеттесуге бейім етеді.

Механизмнің негізгі кезеңдері:

1. Поляризация және электрофильді шабуыл:

Галоген молекуласы (X₂) алкеннің π-электрондарымен әрекеттесіп, поляризацияланады.

Галогеннің бір атомы π-электрондардың әсерінен қос байланысқа жақындап, электрофильдік шабуыл жасайды.

2. Карбокатион түзілуі:

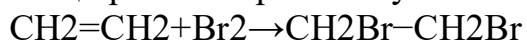
Бірінші галоген атомы алкенге қосылып, тұрақсыз карбокатион түзеді.

3. Нуклеофильді шабуыл:

Екінші галоген анионы (X⁻) карбокатионға шабуыл жасап, соңғы дигалогенденген өнімді береді.

Мысал:

Этиленнің броммен әрекеттесуі:



Бұл реакцияда қызғылт сары түсті бром суы түссізденеді, сондықтан реакция анықтау реакциясы ретінде қолданылады.

Реакцияның селективтілігі

1. Галогеннің табиғаты:

F₂ өте реактивті, жарылғыш реакциялар жүреді.

Cl₂, Br₂ – орташа реактивтілікке ие, жиі қолданылады.

I₂ әлсіз реакция береді.

2. Стереохимия:

Реакция анти-қосылу механизмі бойынша жүреді (бромоний ионы аралық қосылыс ретінде түзіледі).

3. Субстраттың құрылысы:

Карбокатион тұрақтылығына байланысты екіншілік және үшіншілік алкендерде жылдам жүреді.

Реакцияның қолданылуы

- Алкендердің химиялық сәйкестігін анықтау: Бром суын түссіздендіру.

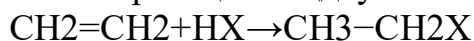
- Пластмасса өндірісі: Поливинилхлорид (ПВХ) алу.

- Фармацевтика: Галогенді органикалық қосылыстар синтезі.

C=C байланыстары бойынша гидрогалогендеу

Гидрогалогендеу – алкендер мен алкадиендердің C=C қос байланыстарына галогенсутектердің (HCl, HBr, HI) қосылу реакциясы. Бұл процесс маңызды химиялық әдіс болып табылады және хлоргидринирлеу деп те аталады, егер галогенсутек ретінде HCl қолданылса.

Жалпы реакция теңдеуі:



(мұнда X = Cl, Br, I)

Гидрогалогендеудің механизмі

Электрофильді қосылу механизмі (ЕА механизмі)

Гидрогалогендеу механизмі электрофильді қосылу (ЕА) арқылы жүреді.

1-кезең: Электрофильді шабуыл

Галогенсутек (HX) молекуласы C=C қос байланысына жақындағанда, π -электрондар протонды (H^+) тартып алады.

Бұл протонның бір көміртекке қосылуына және екінші көміртекте карбокатион түзілуіне алып келеді.

2-кезең: Карбокатионның тұрақтануы

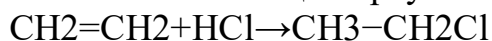
Алынған карбокатион тұрақты болуы үшін Марковников ережесі бойынша жүреді:

"Протон қос байланыстағы сутегі көп көміртекке қосылады"
Бұл тұрақтылығы жоғары екіншілік немесе үшіншілік карбокатионның түзілуіне әкеледі.

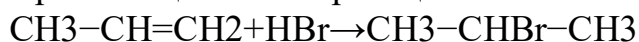
3-кезең: Нуклеофильді шабуыл

Галоген анионы (Cl^- , Br^- , I^-) түзілген карбокатионға шабуыл жасап, соңғы өнімді түзеді.

Мысал: Этиленнің хлорсутекпен реакциясы



Пропеннің HBr-пен реакциясы



(Марковников ережесі бойынша Br екінші көміртекке қосылады).

Анти-Марковников гидрогалогендеу (Проков ережесі)

- Пероксидтер (ROOR) қатысында HBr анти-Марковников механизмі бойынша қосылады: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2+\text{HBr}\rightarrow\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$
радикалды механизм арқылы жүреді.

Температура және еріткіш әсері

- Жоғары температурада реакция жылдамырақ жүреді.

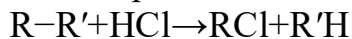
- Полярлы еріткіштер (су, этанол) реакцияны тездетеді.

Гидрогалогендеу – маңызды органикалық реакция, көбінесе электрофильді қосылу механизмі арқылы жүреді. Марковников ережесі реакцияның бағытын анықтайды, бірақ кейбір жағдайларда радикалды механизм арқылы анти-Марковников өнімі түзілуі мүмкін.

С–С байланыстары бойынша гидрохлорлау

Гидрохлорлау – органикалық қосылыстардағы С–С байланыстары арқылы сутегі хлоридінің (HCl) қосылу процесі. Бұл процесс көбінесе каталитикалық гидрохлорлау немесе радикалды гидрохлорлау түрінде жүзеге асырылады.

Жалпы реакция теңдеуі:



(мұнда R және R' көмірсутек радикалдары).

Гидрохлорлау механизмдері

Радикалды гидрохлорлау

Бұл процесс жоғары температурада немесе инициаторлардың қатысында жүреді.

Механизм:

1. Инициирлеу:

- HCl молекуласы ыдырайды немесе инициатор арқылы активтенеді.

2. Радикалды тарату:

- Хлор радикалы көмірсутекпен әрекеттесіп, жаңа радикал түзеді.

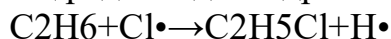
- Бұл радикал HCl-мен реакцияға түсіп, хлорланған өнім мен сутек радикалын береді.

3. Тізбекті аяқтау:

- Радикалдар бір-бірімен қосылып, реакцияны аяқтайды.

Мысал:

Этанның радикалды гидрохлорлануы:



Каталитикалық гидрохлорлау

- Бұл процесс металл катализаторлар (Pd, Pt, Ni, CuCl) қатысында жүреді.

- Жұмсақ температуралық жағдайда (50-200°C) орындалады.

Жалпы механизм:

1. HCl және көмірсутек катализатор бетіне адсорбцияланады.

2. HCl диссоциацияланып, сутегі және хлор атомдары түзіледі.

3. Сутегі бір көміртек атомына, ал хлор екінші көміртек атомына қосылады.

4. Өнім түзіледі және катализатор беті босайды.

Мысал:

Этиленнің гидрохлорлануы:



3. Реакцияның әсер етуші факторлары

- Температура: Радикалды механизм жоғары температурада, каталитикалық механизм төменірек температурада жүреді.

- Катализаторлар: Pd, Pt, Ni – жоғары селективтілікті қамтамасыз етеді.

- Еріткіштер: Полярлы еріткіштер реакция жылдамдығын арттырады.

Хош иісті қосылыстардың ядро бойынша хлорлануы

Хош иісті (ароматты) қосылыстардың ядро бойынша хлорлануы – бензол және оның туындыларының ароматты сақинасында (C₆H₆) хлор атомының орын басу реакциясы. Бұл процесс көбінесе электрофильді орын басу механизмі арқылы жүреді және хлорланған ароматты қосылыстар алу үшін маңызды.

Хлорлау реакциясының механизмі

Электрофильді орын басу механизмі (SEAr)

Хош иісті қосылыстардағы C=C байланыстары π-электрондардың тығыз бұлттын түзеді, сондықтан олар электрофильді реагенттермен (мысалы, Cl₂) оңай әрекеттеседі.

Жалпы реакция:



Реакция кезеңдері:

1. Электрофильдің түзілуі (активтену):
2. Электрофильдің ароматты сақинаға шабуылы:
3. Протонның бөлінуі және ароматтылықтың қалпына келуі:

Реакцияның селективтілігі және әсер етуші факторлар

Хлорлау дәрежесі

- 1 молекула Cl₂ → монохлорбензол (C₆H₅Cl)
- Артық Cl₂ → полихлорланған өнімдер (мысалы, 1,2-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол)

Орын басушы топтардың әсері

Белсендіруші топтар (–OH, –NH₂, –OCH₃)

- Хлорлау орто- және пара-қалыптарда жүреді.

Дезактиваторлар (–NO₂, –COOH, –SO₃H)

- Хлорлау мета-қалыпта жүреді.

Құрамында оттегі және азот бар қосылыстарды галогендеу технологиясы

Галогендеу – органикалық қосылыстардағы сутек атомдарын галогендермен (Cl₂, Br₂, I₂, F₂) алмастыру немесе қосып алу процесі. Құрамында оттегі (O) және азот (N) бар қосылыстарды галогендеу арқылы өнеркәсіптік және зертханалық маңызды өнімдер алынады.

Галогендеуге ұшырайтын негізгі қосылыстар:

- Оттекті қосылыстар: Спирттер, карбонил қосылыстары, қышқылдар, эфирлер

- Азотты қосылыстар: Аминдер, нитроқосылыстар, амидтер

Оттегі бар қосылыстардың галогенденуі

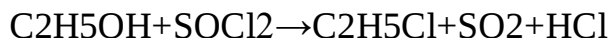
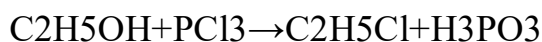
1) Спирттердің галогенденуі

- Спирттерді галогендеу галогенсутектермен (HX) немесе фосфор галогенидтерімен (PCl₃, PBr₃, SOCl₂) жүзеге асады.

- Реакция SN1 немесе SN2 механизмдері бойынша жүреді.

Мысал:

Этанолдың хлорлануы:

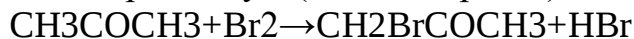


2) Карбонил қосылыстарының галогенденуі

- Альдегидтер мен кетондар α -көміртегі бойынша галогенденеді.
- Реакция кислоталы немесе негіздік ортада жүреді.

Мысал:

Ацетонның бромдануы (негіздік ортада):



3) Карбон қышқылдарының галогенденуі

- Галогендеу Гелль-Фолькард-Зелинский реакциясы арқылы жүреді.
- Реакция PCl_3 , Cl_2 немесе Br_2 қатысында жүзеге асады.

Мысал:

Сірке қышқылының хлорлануы:



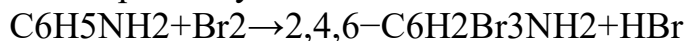
Азот бар қосылыстардың галогенденуі

1) Амидтердің галогенденуі

- Біріншілік және екіншілік амидтер электрофильді орын басу немесе радикалды механизм арқылы галогенденеді.

Мысал:

Анилиннің бромдануы:

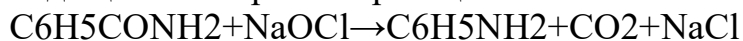


2) Амидтердің галогенденуі (Гофман реакциясы)

- Амидтер гипогалогениттермен (NaOCl , NaOBr) өңделгенде амидтер түзіледі.

Мысал:

Бензамидтің гипохлоритпен реакциясы:



3) Нитроқосылыстардың галогенденуі

- Катализаторлар (FeCl_3 , AlCl_3) немесе УК-сәулесі қатысында жүреді.
- Галоген көбінесе мета-қалыпқа бағытталады.

Мысал:

Нитробензолдың хлорлануы:



Галогендеу технологиясындағы өнеркәсіптік әдістер

Галогенденетін қосылыс	Реагенттер	Катализаторлар	Өнімдер
Спирттер	SOCl_2 , PCl_3 , HCl	Пиридин	Хлорланған алкилдер
Карбонилдер	Cl_2 , Br_2	NaOH , қышқылдар	α -Галогенкетондар
Қышқылдар	Cl_2 , Br_2	PCl_3	Галогенқышқылдар

Галогенденетін қосылыс	Реагенттер	Катализаторлар	Өнімдер
Анилин	Br ₂	FeCl ₃	Полиброманилин
Амидтер	NaOCl	Сілті	Аминдер
Нитробензол	Cl ₂	FeCl ₃	Хлорнитробензол

Қолдану салалары

- Фармацевтика (антибиотиктер, анестетиктер)
- Пестицидтер және гербицидтер өндірісі
- Полимерлер және пластмассалар (ПВХ, тефлон, бакелит)
- Органикалық синтез және бояғыштар өндірісі.