

Halogenoalkani

- V halogenoalkanih je H atom nadomeščen z atomom halogena
- kemijske značilnosti halogenoalkanov so podobne znotraj homologne vrste, razlikujejo pa se glede na različno razvejitev verige;
- po nomenklaturi te spojine imenujemo alkilhalogenidi
 - klorometan
 - 1-bromopropan
 - 2-bromopropan

Fizikalne lastnosti

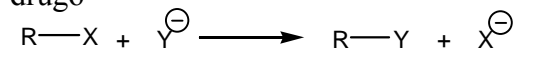
- v primerjavi z alkani imajo višja vrelišča in tališča (posledica elektrostatskih interakcij)
- tališča in vrelišča naraščajo v vrsti $RF < RCl < RBr < RJ$, to je po padajoči elektronegativnosti;
- halogenoalkani so topni v topilih z nizko polarizabilnostjo;
- klorometan in kloroetan pri ST plina; ¹

Lastnosti vezi C-X

- Jakost vezi:
 - vez C-F zelo močna, zato se težko prekine
 - fluoroalkani v splošnem nereaktivni;
 - ostali tvorijo po vrsti šibkejše vezi;
 - reaktivnost narašča v vrsti $RF < RCl < RBr < RJ$;
- polarnost vezi:
 - vezi C-X so polarne, elektronegativni atom halogena privlači vezne e^- in polarizira vez - vez se prekine heterolitsko
 - vezne e^- prevzame halogen - X^- - izstopajoča skupina;

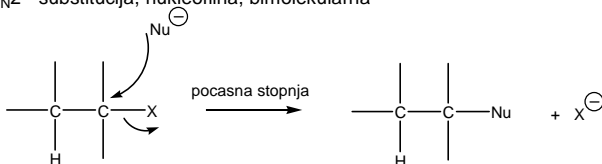
Nukleofilna substitucija

- Na splošno pomeni nukleofilna substitucija nadomestitev ene funkcionalne skupine z drugo

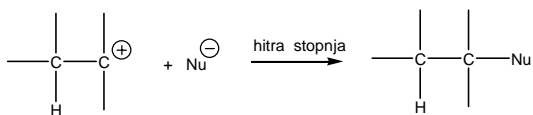
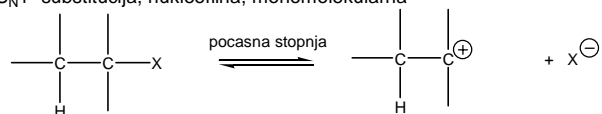


- Nukleofilne substitucije potekajo lahko po več mehanizmih, najpomembnejša sta dva mejna primera:
 - reakcija poteče v eni stopnji
 - začetna stopnja je ionizacija, ki določa hitrost reakcije, sledi reakcija karbokationa z nukleofilom

S_N2 - substitucija, nukleofilna, bimolekularna



S_N1 - substitucija, nukleofilna, monomolekularna



3

- primer S_N1 reakcije: reakcija 2-bromo-2-metilpropana v zmesi voda/etanol
- primer S_N2 : reakcija bromometana z vodno raztopino NaOH

Reakcijski intermediati

- Karbokationi – nastanejo z:
 - neposredno ionizacijo
 - adicijo protona ali neke pozitivne species na nenasičen sistem
 - Primeri: trifenil, benzil, alil, terc-butil, metil,...
 - Zaporedje stabilnosti: terciarni < sekundarni < primarni
- Karboanioni – nastanejo z:
 - Odstranirvijo atomov ali skupin tako, da ostane el. par na ogljiku
 - Z adicijo baz ali nukleofilov na dvojno ali trojno CC vez
 - Primeri: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{X}$, H-
- Ogljikovi radikali – nastanejo pri homolitski cepitvi vezi

4

- Nukleofilnost – vpliv Lewisove baze na hitrost nukleofilne substitucije
 - za razliko od bazičnosti, ki je v zvezi z ravnotežji
 - Nukleofil – skupina, ki napade karbokation in tvori novo kovalentno vez s svojim elektronskim parom
 - Najpomembnejši nukleofili:
 - Ioni OH⁻, RO⁻, CN⁻, X⁻,...
 - Brez naboja: NH₃, H₂O, RCOOH, NH₂NH₂,...
 - Elektrofili – skupina, ki tvori novo vez s sprejemom el. para - je Lewisova kislina
 - Hitrost kemijske reakcije različna glede na mehanizem (S_N1, S_N2)

Waldenova inverzija

- S_N2 mehanizem – gre za sočasni reakciji tvorbe nove vezi ter prekinitve vezi
- Med reakcijo se tri vezi, ki ostanejo usmerjene na centralni C atom, obrnejo od znotraj navzven

5

- Aktivacijski kompleks – struktura, ko ima centralni C atom vezani 5 skupin, tri normalno, vstopajoča in izstopajoča skupina pa sta vezani s šibkimi delnimi vezmi – ima maksimum potencialne energije, zaporedje reaktivnosti za S_N2: terciarni < sekundarni < primarni < metil
- Nasprotno pri S_N1 mehanizmu

Eliminacija

- Eliminacija – izstop manjše molekule iz organske spojine – lahko poteče tako, da nastanejo karbeni (1,1-eliminacija), multiple vezi (1,2-eliminacija) ali ciklične spojine (1,3-eliminacija);
- Najpomembnejše so 1,2- ali β-eliminacije, npr. hidroksidni ion lahko reagira s halogenoalkanom tako, da odtegne proton z ogljikovega atoma, ki je sosedni tistemu, ki nosi halogen, npr. za 2-bromo-2-metilpropan
- Mehanizem E1 (podobno kot S_N1), E2 (podobno kot S_N2)

6

Primerjava substitucije in eliminacije

- Pri vseh halogenoalkanih z razporeditvijo H-C-C-X potekajo substitucije in eliminacije, če jih obdelujemo z Lewisovo bazo;
- Ravnotežje med obema reakcijama je odvisno od:
 - Bazičnosti vstopajoče skupine
 - Zgradba alkilne skupine
- Red reaktivnosti v eliminacijah je enak kot pri S_N1 reakcijah
- Primarni halogenoalkani – substitucija poteka po S_N2 mehanizmu
- Sekundarni halogenoalkani – močna baza – eliminacija, nukleofili – šibke baze – substitucija

Pomembne reakcije nukleofilne substitucije

- Segrevanje halogenoalkanov z močno bazo (NaOH) – dobimo alkohole
 $\text{HO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$

7

- Williamsova sinteza etrov – reakcija z natrijevim metoksidom v metanolu
 $\text{MeO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OMe} + \text{Br}^-$
- Reakcija s KCN v etanolu – pomembna reakcija za podaljšanje C verige s tvorbo nove vezi CC
 $\text{CN}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{Br}^-$
- Reakcija z vodno raztopino NH₃ – uvajanje amino skupine oz. aminiranje
 $\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{Br}^-$

Preparativne metode za halogenoalkane

- Pretvorba alkoholov v halogenoalkane s fosforjevimi halogenidi ali tionil kloridom (žveplov diklorid oksid), bromoalkane pripravimo tudi z koncentrirano HBr
- Alkeni dajejo s HBr bromoalkane, prav tako daje kloroalkane HCl (adicija po Markovnikovem pravilu)

8

Pomen halogenoalkanov

- Sintezni intermediati
- Kloretnan – pridobivanje tetraetilsvinca
- Klormetan – za pridobivanje $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, ki je osnovna spojina za pridobivanje siloksanov
- Diklorometan – pomembno topilo
- Kloroform (triklorometan) – v preteklosti anestetik, danes topilo
- Diklorometan in kloroform v rabi pri proizvodnji klorofluorometanov (freonov)
 - Zelo stabilne spojine
 - Ne gorijo
 - Ne reagirajo v bioloških sistemih
 - Nizka vrelišča
 - Uporaba za hladilna sredstva
 - Danes velik okoljski problem