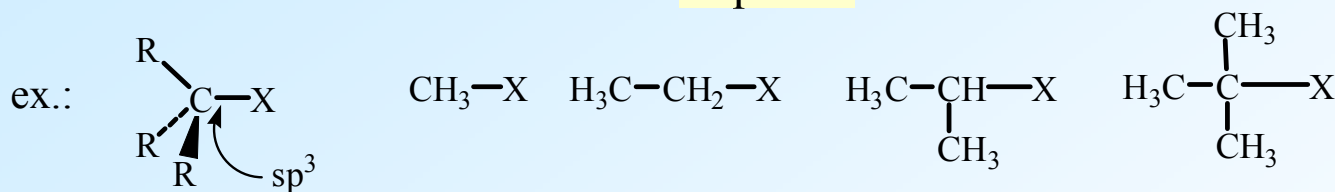


COMPUȘI HALOGENAȚI

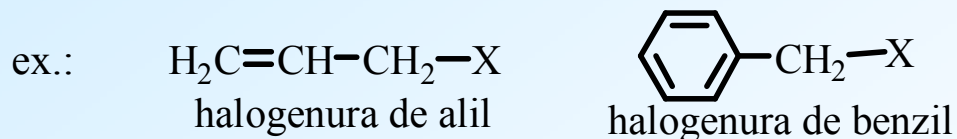
➤ Formula generală: **(Ar)R-X**, X= F, Cl, Br, I

➤ Clasificare

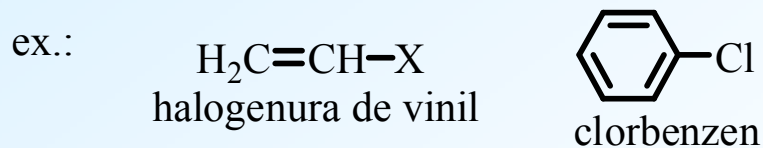
1. Derivați halogenați alchilici $C_{sp^3}-X$



2. Derivați halogenați alilici sau benzilici $C_{sp^2}-C_{sp^3}-X$



3. Derivați halogenați vinilici sau arilici $C_{sp^2}-X$



COMPUȘI HALOGENAȚI

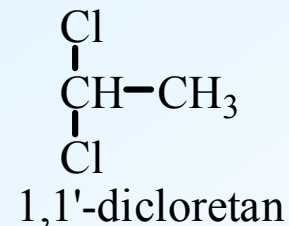
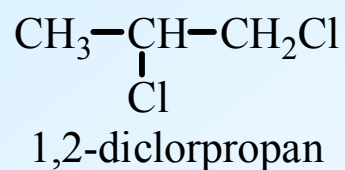
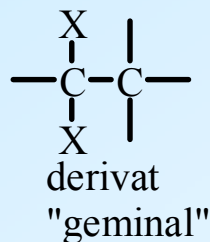
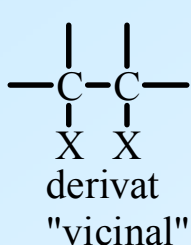
➤ Nomenclatura

1. Denumiri IUPAC:

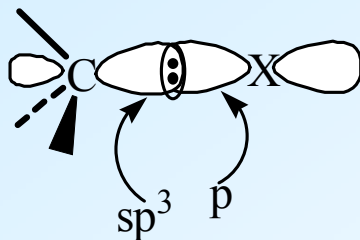
CH_3Cl clometan sau clorură de metil

2. Denumiri uzuale:

CHCl_3 cloroform



➤ Structura și proprietăți caracteristice



$\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$
Creste volumul
atomului de halogen

$\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{F} \quad \text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Cl} \quad \text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Br} \quad \text{C}_{\text{sp}^3}-\text{I}$
crește lungimea legăturii
scade $E_{\text{leg C-X}}$

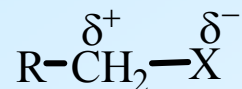
❖ Reactivitatea compușilor halogenați, funcție de:

- natura halogenului
- natura radicalului halogenat

$\text{R}-\text{F} < \text{R}-\text{Cl} < \text{R}-\text{Br} < \text{R}-\text{I}$
crește reactivitatea
scade $E_{\text{leg C-X}}$

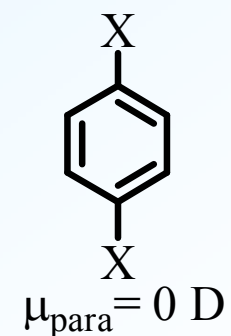
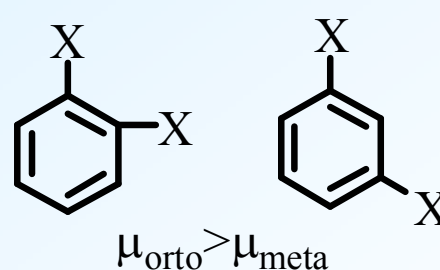
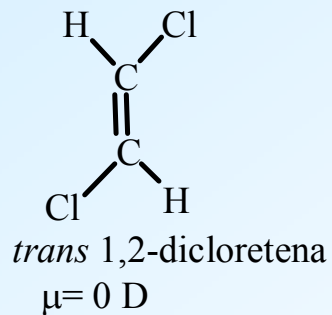
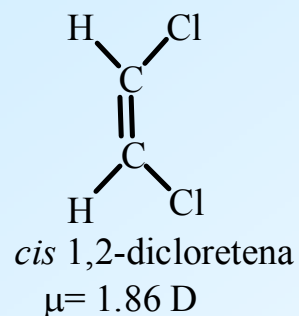
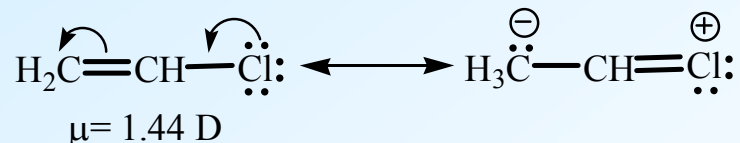
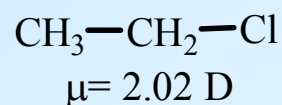
COMPUȘI HALOGENAȚI

❖ Polaritatea legăturii C-halogen



❖ Momentul electric dipolar (dipolmomentul) – influențat de:

- apariția unei conjugări
- de geometria moleculelor



COMPUȘI HALOGENAȚI

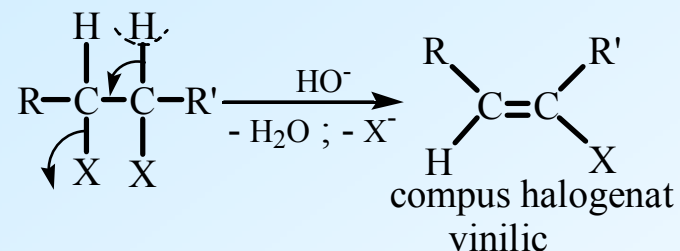
➤ Metode de obținere

1. Halogenarea directă a hidrocarburilor:
 - Alchene (AE, AR)
 - Alchine (AE)
 - Diene (AE)
 - Alcani (SR)
 - Cicloalcani (AE, SR)
 - Arene (SE_{ar})
2. Adiția hidracizilor la hidrocarburi:
 - Alchene (AE, AR)
 - Alchine (AE)
 - Diene (AE)
3. Reacții de eliminare
4. Din alcooli:
 - cu hidracizi (S_N1 sau S_N2)
 - cu halogenuri ai acizilor anorganici din seria P sau S (PX_3 ; PX_5)
 - cu aril- sau alchilsulfonați și halogenuri alcaline
5. Din combinații carbonilice
6. Din acizi organici
7. Din derivați halogenați prin reacții de schimb (S_N2)
8. Din amine aromatice

COMPUȘI HALOGENAȚI

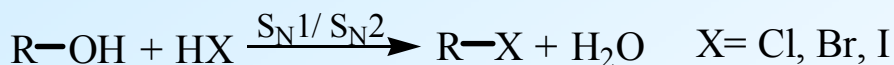
3. Metode de obținere prin eliminare

a. Eliminarea hidracizilor din derivați dihalogenați vicinali: tratare cu NaOH sau KOH



4. Metode de obținere din alcooli

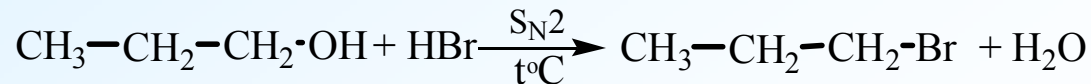
a. Din alcooli și hidracizi



- Reactivitatea: alc. primar < alc. secundar < alc. terțiar

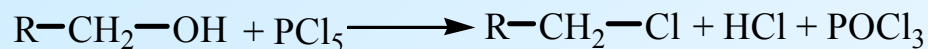
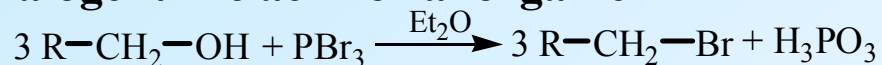


- Mecanism: S_N1 sau S_N2 funcție de natura alcoolului

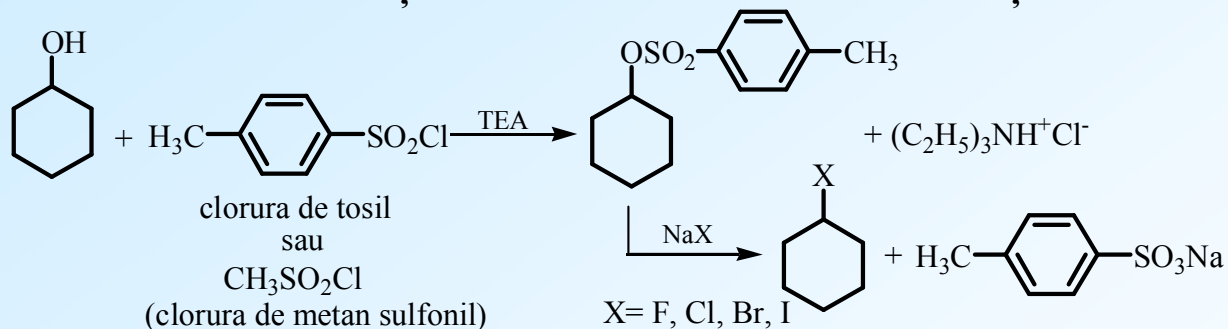


COMPUȘI HALOGENAȚI

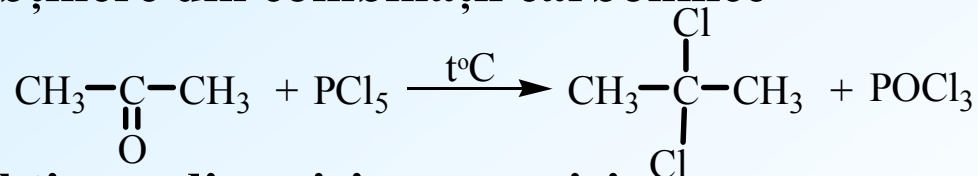
b. Din alcooli și halogenurile acizilor anorganici



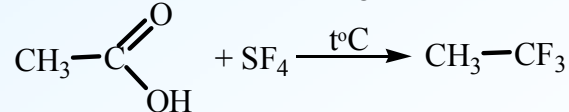
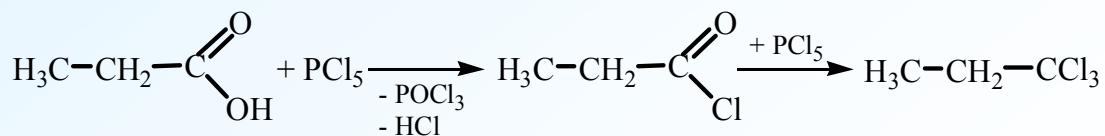
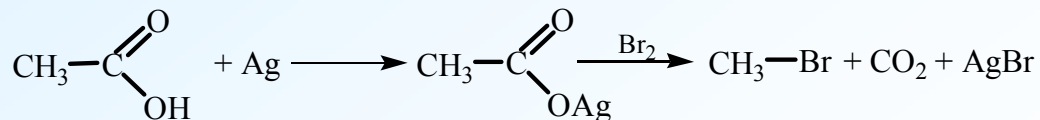
c. Reacția alcoolilor cu sulfonați de alchil urmată de substituție nucleofilă



5. Metode de obținere din combinații carbonilice

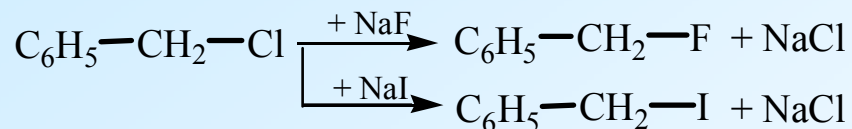
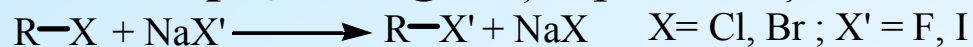


6. Metode de obținere din acizi anorganici

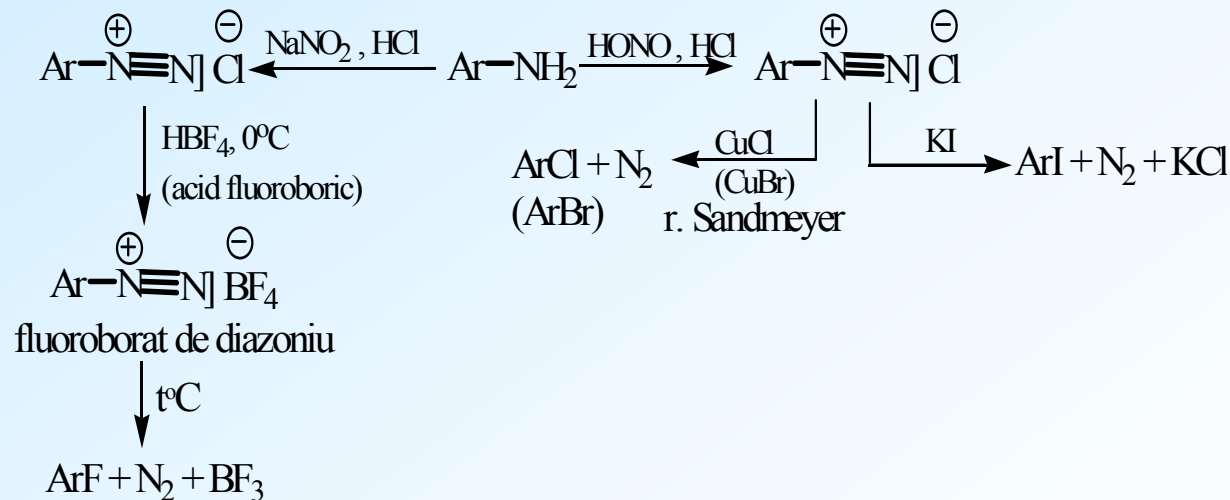


COMPUȘI HALOGENAȚI

7. Metode de obținere din compuși halogenati - prin reacții de schimb de halogeni



8. Metode de obținere din amine aromatice – prin intermediul sărurilor de diazoniu



COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ Proprietăți fizice

- primii termeni sunt gazoși, cei nesaturați sunt lichizi
- derivații primari au puncte de fierbere superioare izomerilor lor
- sunt insolubili în apă, solubili în solvenți organici
- au densitate mai mare decât apa

❖ Caracteristici spectrale

- **Spectrul IR:** 500 – 1430 cm^{-1}
- **Spectrul RMN :-** protonii de la carbonul la care este legat halogenul sunt mai dezecranați
 - deplasarea chimică crește cu creșterea electronegativității halogenului și cu numărul atomilor de halogen

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
$\delta(\text{ppm})$	3.05	5.30	7.27

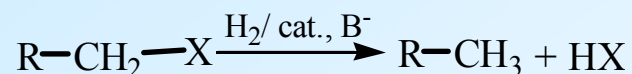
COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ Reactivitatea chimică

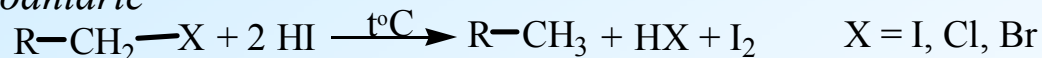
A. Proprietăți generale ale compușilor halogenati

1. Reacția de reducere a halogenului

a. Reducerea catalitică



b. Reducerea cu acid iodhidric



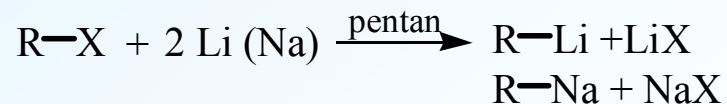
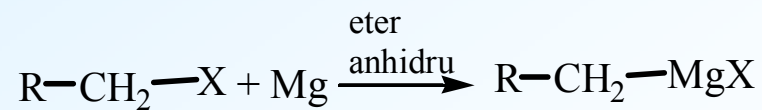
c. Reducerea cu hidruri complexe



d. Reducerea cu metale și zinc Zn/HCl/CH₃COOH

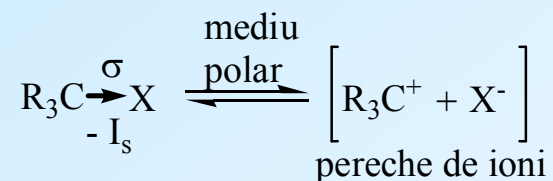
e. Reducerea cu sodiu și alcool terț-butilic

2. Reacția cu metalele de obținere a compușilor organo-metalici

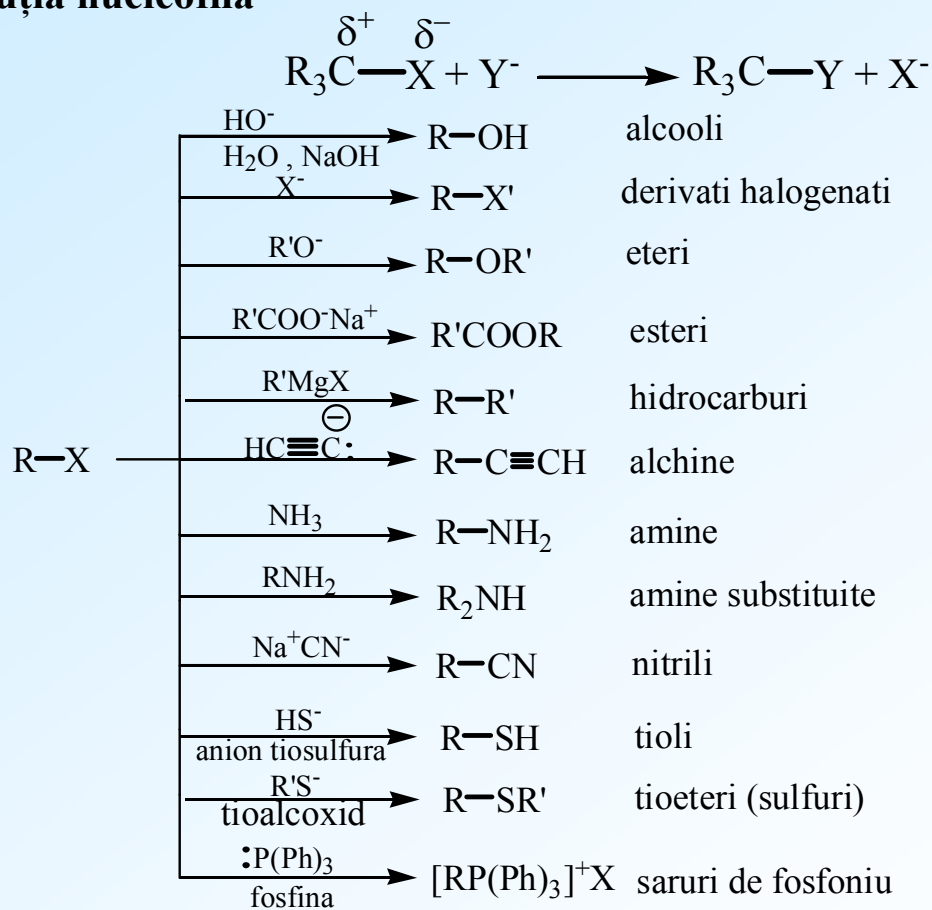


COMPUȘI HALOGENAȚI

B. Derivați halogenati – substraturi electrophile



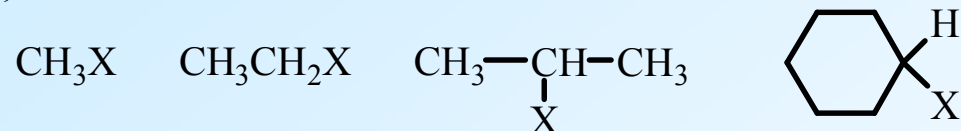
1. Substituția nucleofilă



COMPUȘI HALOGENAȚI

❖ **Reactivitatea derivaților halogenați** – funcție de comportarea la hidroliza cu NaOH sau H₂O

1. Compuși halogenați cu reactivitate normală



2. Compuși halogenați cu reactivitate mărită



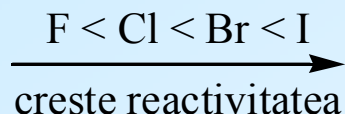
3. Compuși halogenați cu reactivitate scăzută



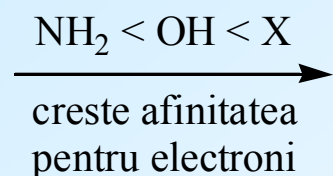
COMPUȘI HALOGENAȚI

1. SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ A HALOGENULUI ALIFATIC-

❖ **Reactivitatea derivaților halogenați** – funcție de natura halogenului



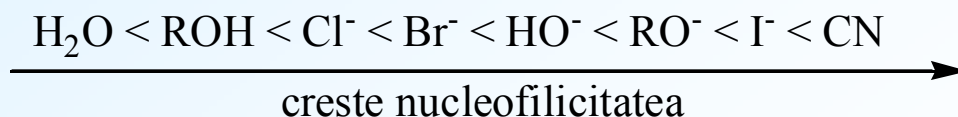
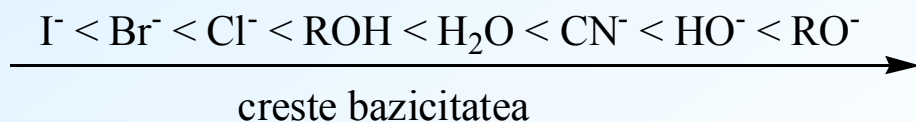
❖ **Reactivitatea grupelor deplasabile** – crește cu creșterea afinității lor pentru electroni



❖ **Reactivitatea reactanților nucleofili** – funcție de:

- afinitatea lor pentru nucleul atomului de carbon
- mobilitatea lor în soluție și accesibilitatea la centrul de reacție
- electronegativitatea și polarizabilitatea atomilor reactantului

❖ **Nucleofilicitate / Bazicitate**



COMPUȘI HALOGENAȚI

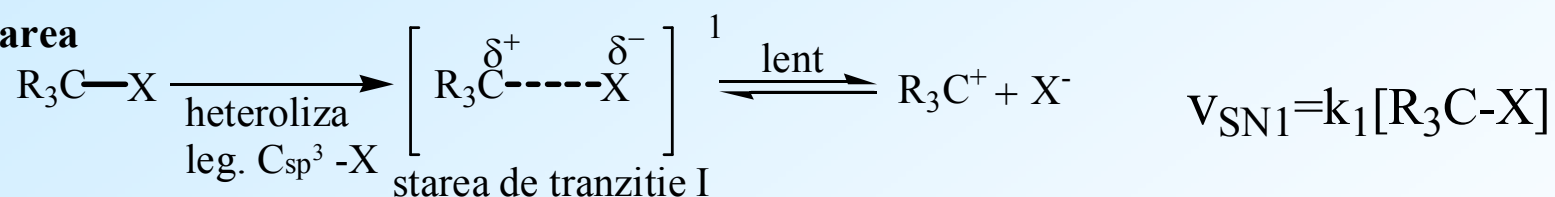
❖ Mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă

- substituția monomoleculară (S_N1)
- substituția bimoleculară (S_N2)

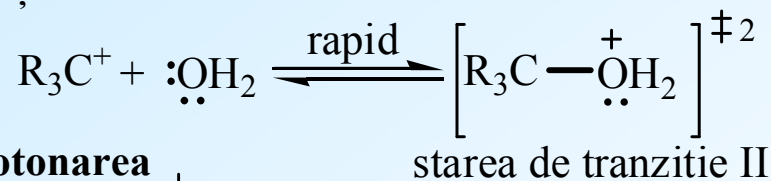
1.1 Mecanismul S_N1

➤ *Etape:*

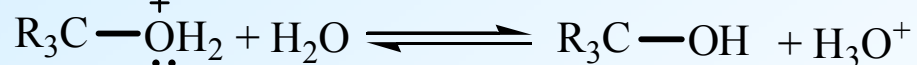
a) Ionizarea



b) Reacția carbocationului cu nucleofilul



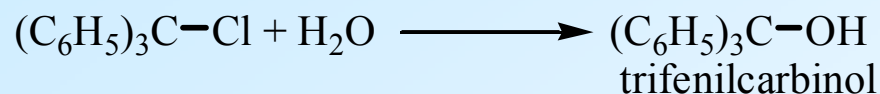
c) deprotonarea



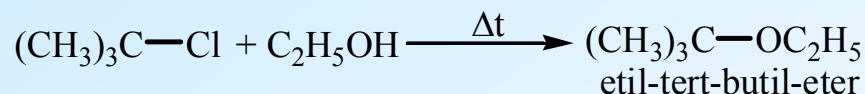
COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ *Exemple de reacții S_N1:*

a) **Hidroliza fenil-triclorometanului**



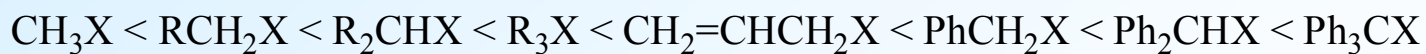
b) **Alcooliza clorurii de tert-butil**



➤ *Factori care influențează S_N1:*

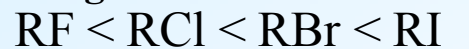
- natura radicalului organic
- natura halogenului
- natura dizolventului și a mediului de reacție

▪ **Efectul substituentului**



crește reactivitatea în S_N1

▪ **Natura halogenului**



crește reactivitatea în S_N1

▪ **Natura dizolventului**

-reacțiile S_N1 favorizate de solvenți cu putere mare de solvatare și nucleofilicitate mică

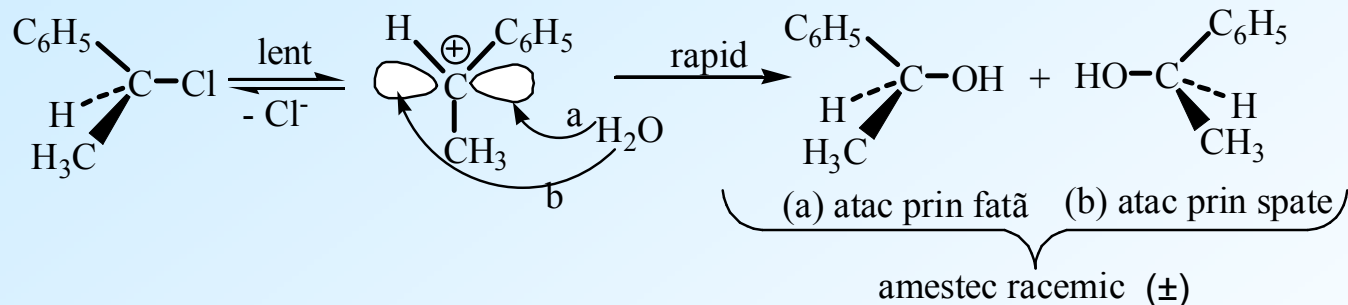
(apă, alcool, acid formic)

COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ Stereochimia reacțiilor S_N1 :

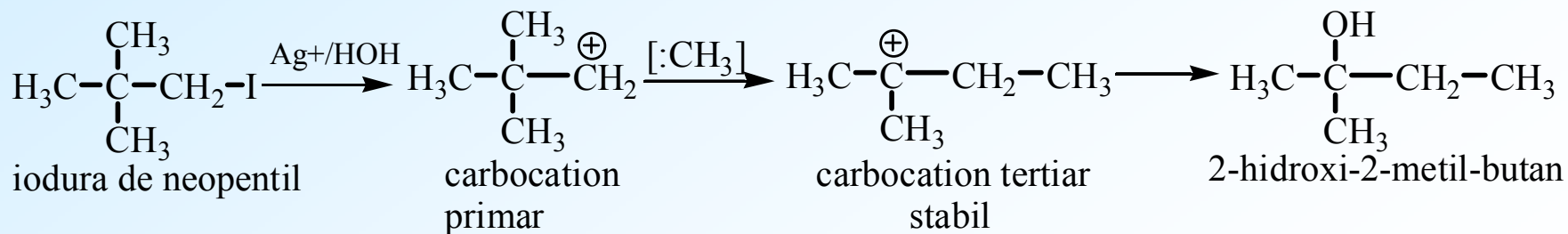
✓ Reacțiile S_N1 au loc cu racemizare

Ex. 1: hidroliza (S)-1-clor-1-fenil-etanului



✓ Reacțiile S_N1 pot decurge cu transpoziții

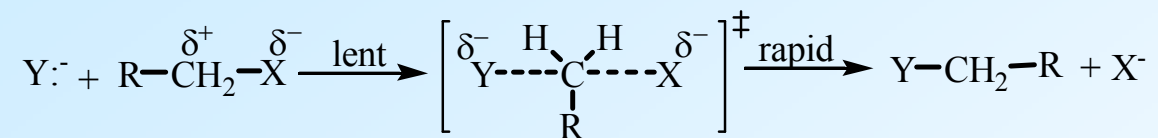
Ex. 2: hidroliza iodurii de neopentil



COMPUȘI HALOGENAȚI

1.2. Mecanismul S_N2

➤ *Etape:*



$$v_{\text{SN2}} = k_2 [\text{RX}] [\text{Y}^-]$$

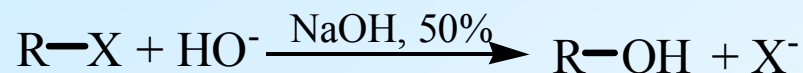
COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ *Exemple de reacții S_N2:*

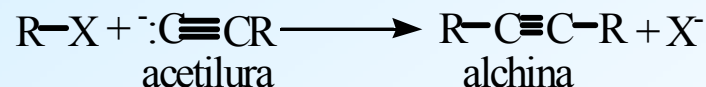
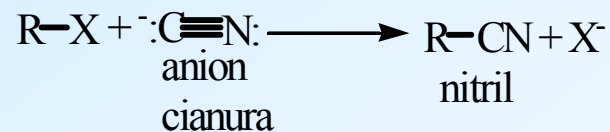
a) Sinteza derivaților halogenați (ioduri, fluoruri)



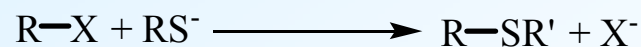
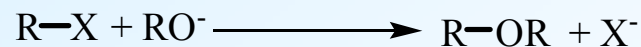
b) Sinteza alcoolilor



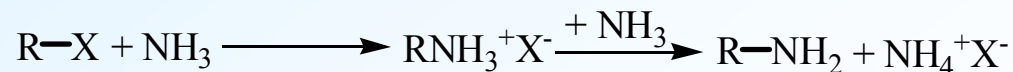
c) Sinteza nitrililor și alchinelor



d) Sinteza eterilor și tioeterilor



e) Sinteza aminelor

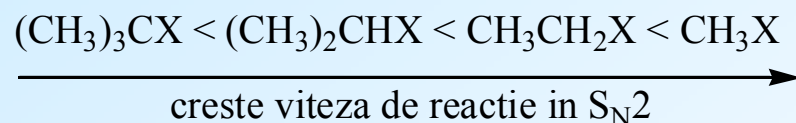


COMPUȘI HALOGENAȚI

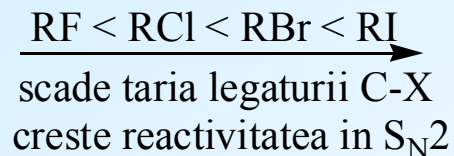
➤ *Factori care influențează S_N2:*

- natura radicalului organic
- natura halogenului
- natura nucleofilului
- natura dizolvantului și a mediului de reacție

▪ **Natura radicalului organic**

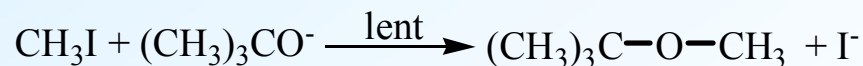
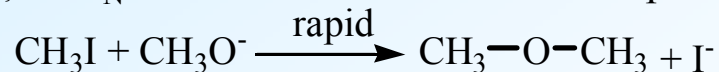


▪ **Natura halogenului**



▪ **Natura nucleofilului**

- reacțiile S_N2 sunt favorizate de nucleofili puternici



▪ **Efectul solventului**

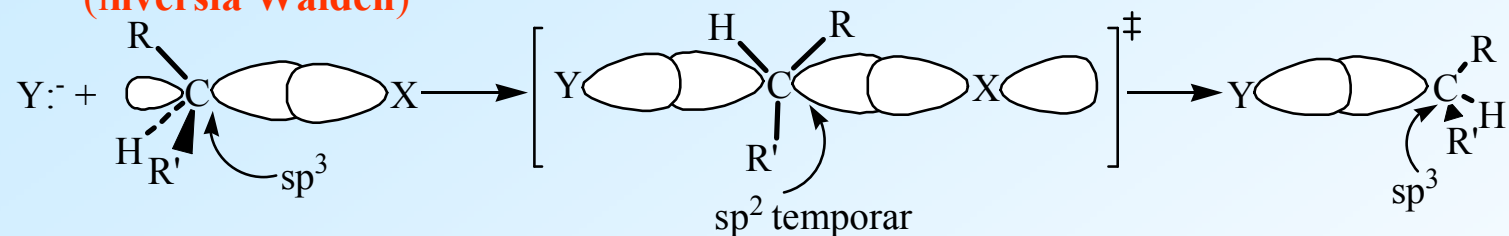
-reacțiile S_N2 sunt favorizate de solvenți dipolari aprotici care solvatează doar cationii

(DMF, DMSO)

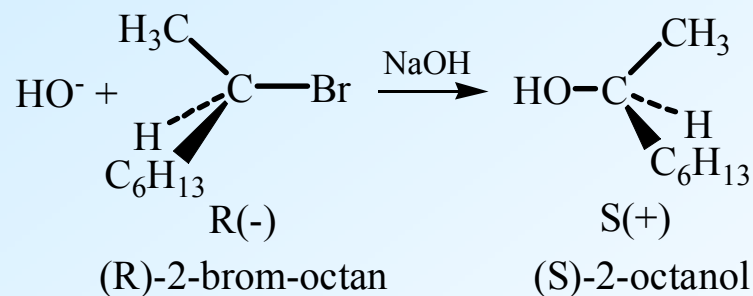
COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ Stereochimia reacțiilor S_N2 :

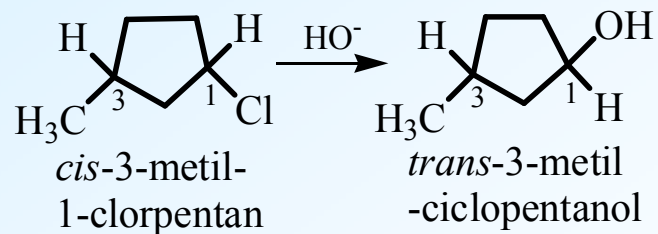
✓ Reacțiile S_N2 au loc prin atacul nucleofilului “pe la spate”, cu inversia configurației (inversia Walden)



Ex. 1: hidroliza (R)-2-brom-octanului



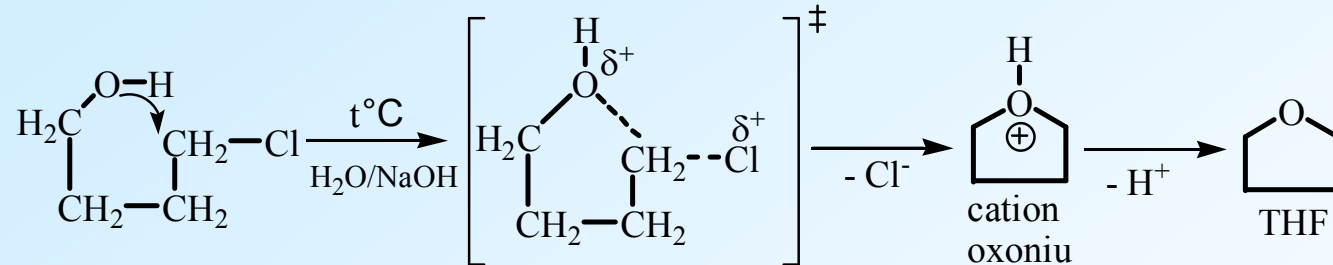
Ex. 2: hidroliza *cis*-3-metil-1-clorpentanului



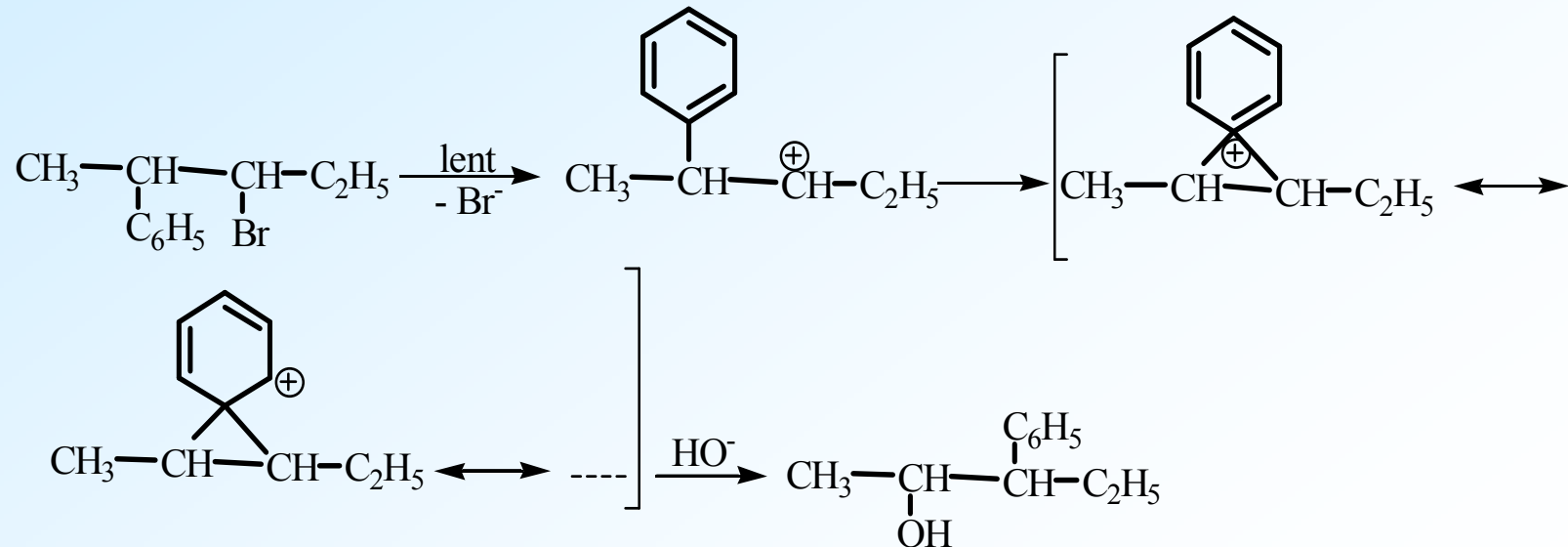
COMPUȘI HALOGENAȚI

❖ Substituții nucleofile interne

a) Obținerea THF din 1-hidroxi-4-cloro-butan



b) Hidroliza 3-brom-2-fenil-pentanului – efect de vecinătate (asistență anchimerică)



COMPUȘI HALOGENAȚI

2. SUBSTITUȚIA NUCLEOFILĂ A HALOGENULUI AROMATIC

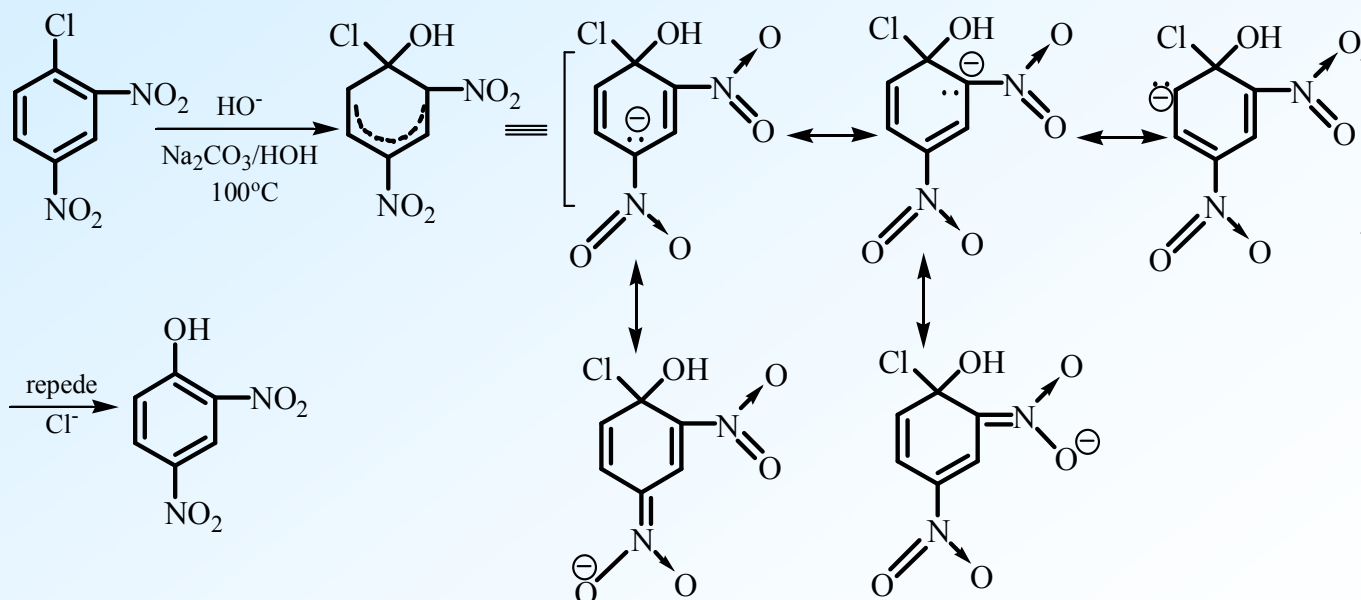
❖ Mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă aromatică

- prin mecanism de adăție-eliminare (S_{Nar} A-E)
- prin mecanism de eliminare-adăție (S_{Nar} E-A)

2.1 Mecanismul S_{Nar} A-E (ipso)

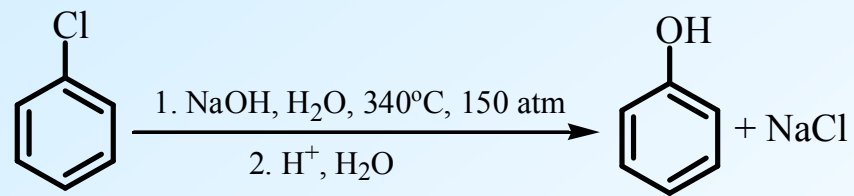
➤ derivați halogenați aromatici cu substituenți atrăgători de electroni (NO_2 , CN, COOH, CHO, N^+R_3 , SO_3H)

➤ intermediarul = anion, complex σ sau complex Meisenheimer

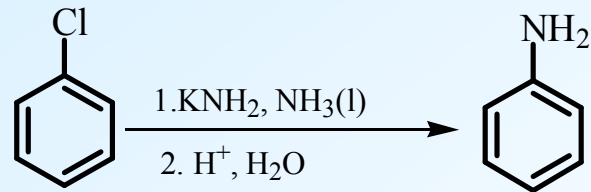


COMPUȘI HALOGENAȚI

2.2 Mecanismul S_Nar E-A



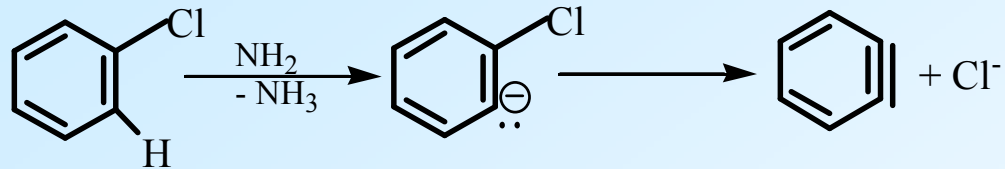
➤ *Exemple*



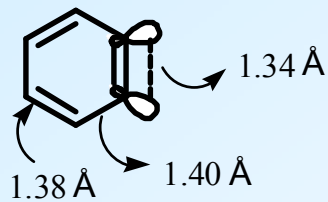
COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ *Etape:*

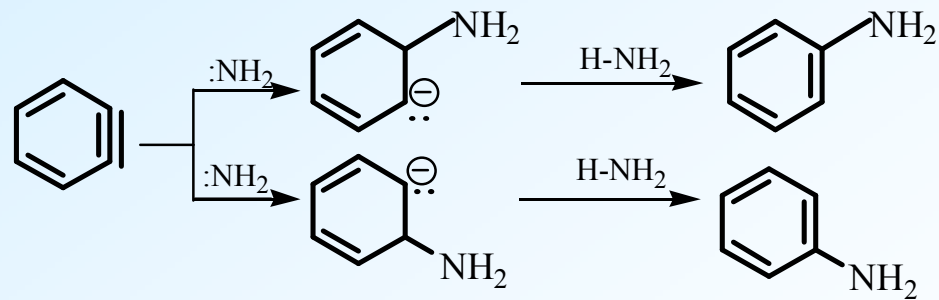
a) **Eliminarea**



✓ **Structura benzinului**



b) **Adiția**



COMPUȘI HALOGENAȚI

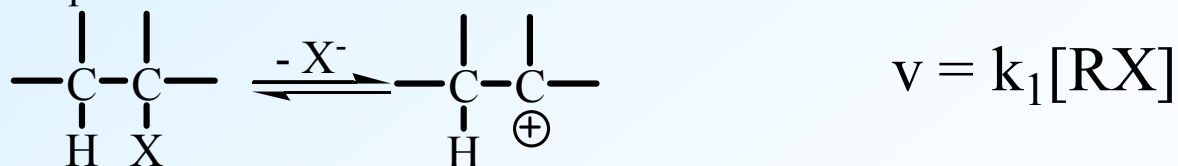
3. REACȚIA DE ELIMINARE

- însoțește reacția de S_N a halogenului alchil
- conduce la alchene
- *Factori care favorizează reacțiile de eliminare:*
 - temperaturi înalte
 - baze puternice (KOH/EtOH)
 - derivați halogenați terțiari
- ❖ **Mecanismul reacțiilor de eliminare**
 - eliminarea monomoleculară (E1)
 - eliminarea bimoleculară (E2)

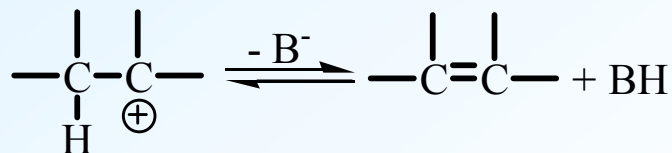
3.1 Mecanismul E1

➤ *Etape:*

a) **Ionizarea** – etapa lentă



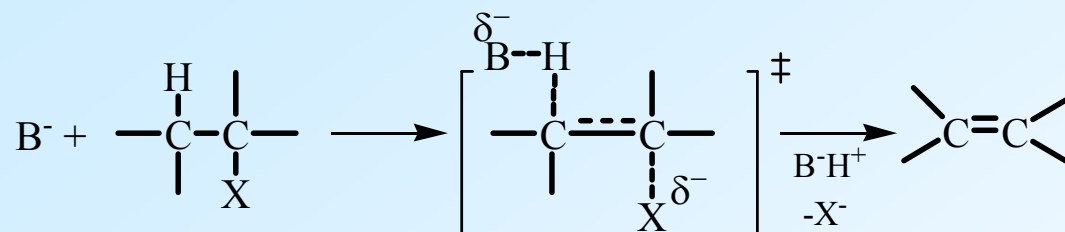
b) **Stabilizarea** – prin extracția rapidă a unui proton de către o bază



COMPUȘI HALOGENAȚI

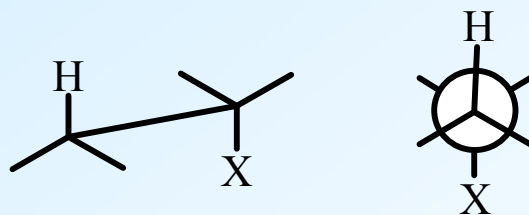
3.2 Mecanismul E2

➤ *Etape:*



$$v = k_2[\text{RX}][\text{B}^-]$$

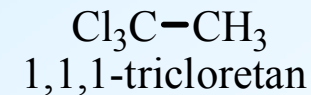
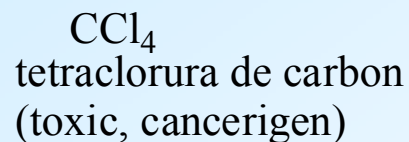
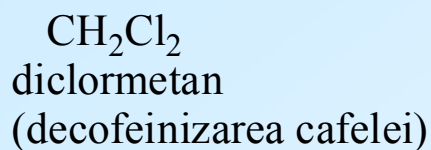
✓ reacția de eliminare decurge plecând de la conformația antiperiplanară a derivatului halogenat



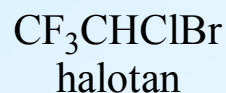
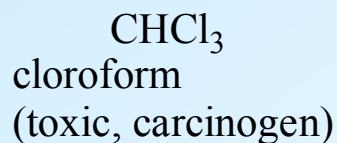
COMPUȘI HALOGENAȚI

➤ Utilizări. Reprezentanți

❖ Solvenți



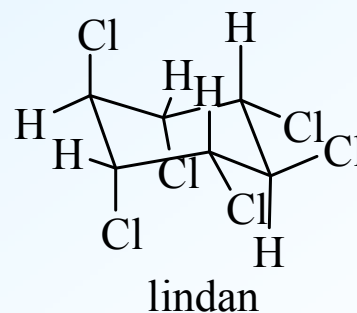
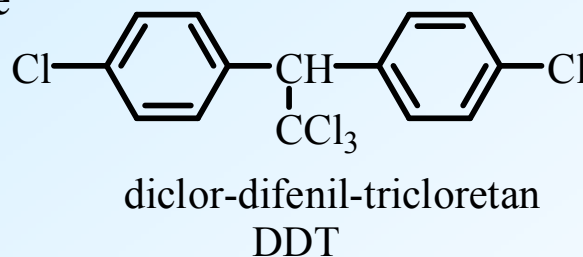
❖ Anestezice



❖ Agenți frigorifici



❖ Pesticide



❖ Derivați halogenați naturali

