

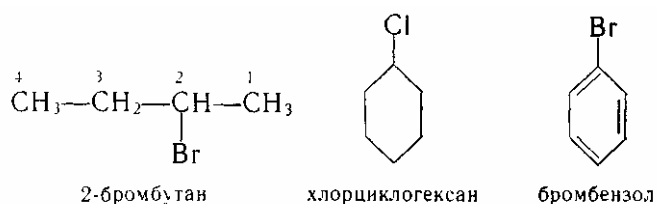
## Лекція за темою «Галогенопохідні вуглеводнів и»

*Галогенопохідними вуглеводнів називають продукти заміщення у вуглеводнях одного або декількох атомів Гідрогену атомами галогенів.*

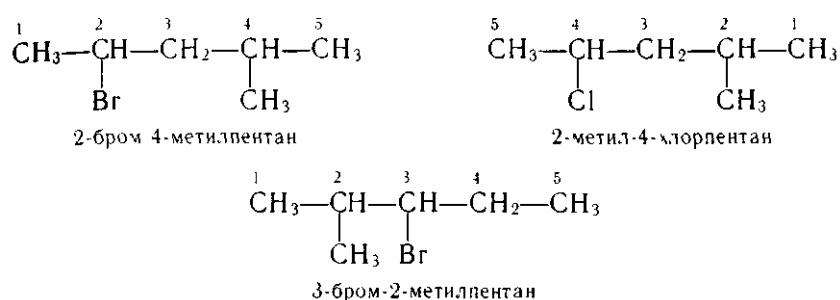
У залежності від природи вуглеводневого радикалу галогенопохідні підрозділяють на аліфатичні, аліциклічні та ароматичні. Серед аліфатичних розрізняють насичені (галогеноалкани) та ненасичені (галогеноалкени, галогеноалкіни). Ароматичні галогенопохідні поділяють на сполуки, у яких атом галогену безпосередньо зв'язаний з ароматичним ядром (галогеноарени), та речовини, що містять атом галогену в боковому ланцюзі (арилалкілгалогеніди). У відповідності з природою атома галогену галогенопохідні підрозділяють на флуоро-, хлоро-, бромо- та йодопохідні. За числом атомів галогену в молекулі розрізняють моно-, ди-, три- та полігалогенопохідні вуглеводнів.

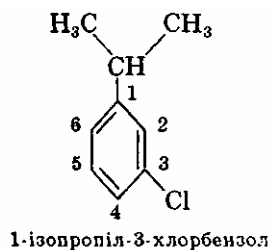
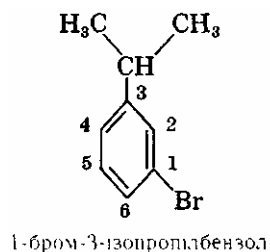
### НОМЕНКЛАТУРА

За замісничовою номенклатурою ІЮПАК назви галогенопохідних вуглеводнів складають аналогічно назвам відповідних вуглеводнів. Атоми галогенів, що входять до складу галогенопохідних, позначаються в назві у вигляді префікса, до котрого додають назву родоначальної структури. За родоначальну структуру в аліфатичних галогенопохідних береться головний карбоновий ланцюг, в аліциклічних і ароматичних - цикл:

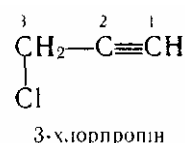
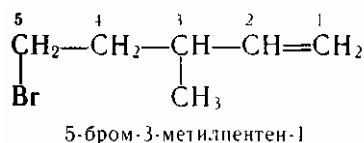


Якщо є декілька замісників (галогени та вуглеводневі радикали), то у назві перелічують їх в алфавітному порядку. Атоми Карбону родоначальної структури нумерують у цьому випадку таким чином, щоб замісник, який позначений у назві першим, дістав якомога менший номер, наприклад:

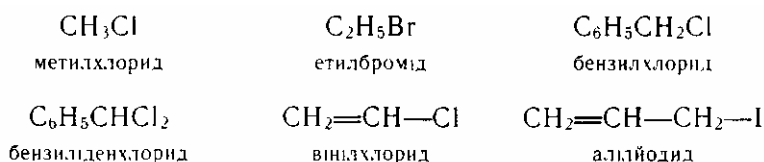




У галогеноалкенах та галогеноалкінах нумерацію атомів Карбону головного ланцюга проводять так, щоб якомога менші номери дістали атоми Карбону кратного зв'язку:



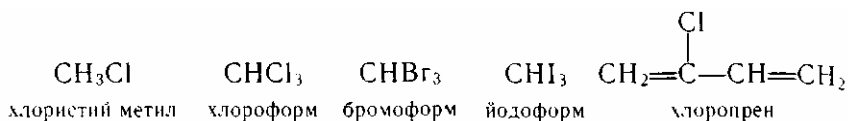
Для найпростіших галогенопохідних продовжують використовувати радикало-функціональну номенклатуру, згідно з якою назву складають з назви вуглеводневого радикалу, зв'язаного з галогеном, та суфікса -флуорид, -хлорид, -бромід або -йодид:



Для галогенопохідних, у яких усі наявні атоми Гідрогену у молекулі заміщені на галоген, у назвах використовують префікс **пер-**:



За деякими галогенопохідними збереглися тривіальні назви:

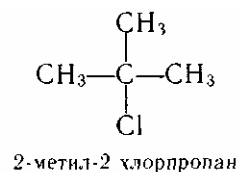
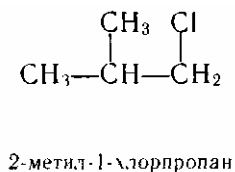


## ІЗОМЕРІЯ

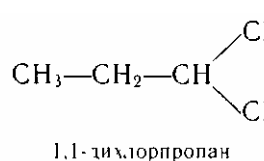
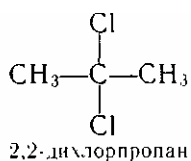
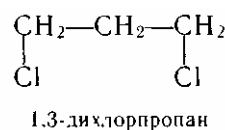
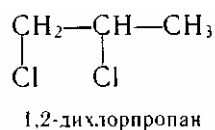
Для галогенопохідних вуглеводнів характерна структурна, геометрична та оптична ізомерія.

*Структурна ізомерія* зумовлена різною структурою карбонового скелета молекули та різним положенням атомів галогенів у ланцюзі. Так, хлорбутан  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  існує у вигляді чотирьох структурних ізомерів:



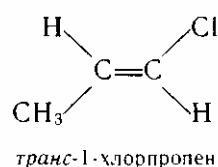
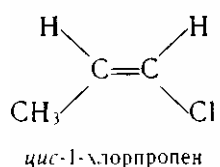


Дигалогенопохідні можуть бути представлені декількома структурними ізомерами, що відрізняються взаємним розміщенням атомів галогенів, наприклад:

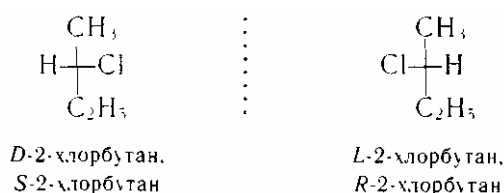


Дигалогенопохідні з атомами галогенів у одного й того самого атому Карбону називають **гемінальними** (скор. *гем-*), у сусідніх атомів Карбону — **віцинальними** (скор. *віц-*).

Для галогеноалкенів, що мають різні замісники при атомах Карбону, які утворюють подвійний зв'язок, поряд зі структурною ізомерією можлива *геометрична ізомерія*, наприклад:



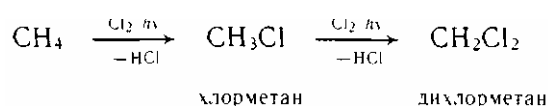
Для галогеноалканів, що містять у своїй структурі асиметричний атом Карбону, характерна *оптична ізомерія*. Так, 2-хлорбутан  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$  існує у вигляді двох дзеркальних ізомерів (енантіомерів):



## ГАЛОГЕНОАЛКАНИ

### Способи добування

1) *Галогенування алканів*. Метод дозволяє одержати хлоро- і бромалкани. Недоліком цього способу є утворення суміші моно-, ди- та полігалогеноалканів:

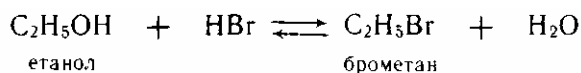


2) Приєднання галогеноводнів до алкенів:

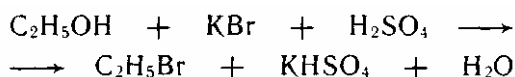


За допомогою цього методу можна одержати флуоро-, хлоро-, бромо- та йодоалкани.

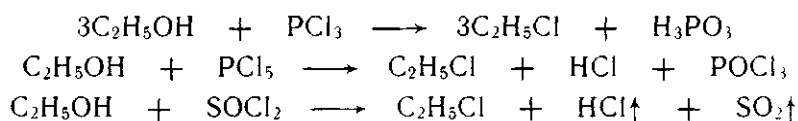
3) Добування зі спиртів:



Звичайно галогеноводні виділяють безпосередньо у процесі реакції взаємодії солей галогеноводневих кислот з концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



За допомогою цієї реакції можна одержати хлоро-, бромо- та йодоалкани. З більш високими виходами галогеналкани утворюються при взаємодії спиртів з галогенідами фосфору (III) або фосфору (V), а також тіонілхлоридом  $\text{SOCl}_2$ :



4) Взаємодія галогеноалканів з солями галогеноводневих кислот (реакція Фінкельштейна). При дії на хлоро- або бромоалкани натрій йодидом у середовищі ацетону відбувається заміщення атома Хлору або Броду на Йод:



Реакцію використовують для одержання йодоалканів з більш доступних хлоро- або бромопохідних.

### Фізичні властивості

За звичайних умов нижчі галогеналкани — безбарвні гази або рідини зі своєрідним солодкуватим запахом, середні — рідини, вищі — тверді речовини.

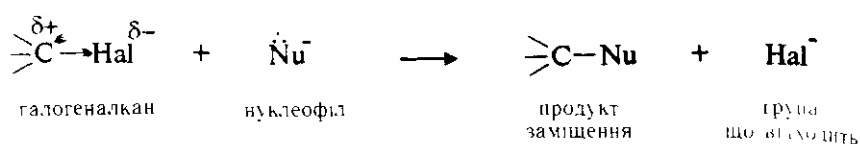
Температура кипіння зростає зі збільшенням атомної маси галогену, числа атомів галогену (за виключенням флуоропохідних) та довжини карбонового ланцюга молекули. Нижчі галогеноалкани практично нерозчинні у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Деякі з них самі є ефективними розчинниками. Багато які галогеноалкани виявляють наркотичну дію.

## Хімічні властивості

Галогеноалкани є досить реакційноздатними речовинами. Найбільш характерні для них реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ) та відщеплення ( $E$ ). Вступають вони також у реакції з металами (металування) та відновлення.

### 1. Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ).

Галогеноалкани є електрофільними реагентами, їх електрофільні властивості зумовлені полярністю зв'язку  $C-Hal$ . Оскільки атом галогену виявляє більшу електронегативність, ніж атом Карбону, електронна густина зв'язку  $C-Hal$  у галогеналканах зміщена до атому галогену. В результаті атом галогену набуває часткового негативного ( $\delta^-$ ), а атом Карбону — часткового позитивного ( $\delta^+$ ) заряду ( $C \rightarrow Hal$ ). Електронодефіцитний атом Карбону стає електрофільним центром молекули галогеноалкану та може бути атакований нуклеофільним реагентом. У процесі атаки нуклеофіл надає пару електронів для утворення хімічного зв'язку з електронодефіцитним атомом Карбону, а атом галогену відщеплюється від молекули галогеналкану з електронною парою зв'язку  $C-Hal$ :



Таку реакцію називають **реакцією нуклеофільного заміщення** і позначають символом  $S_N$ . Нуклеофільними реагентами можуть бути речовини, що містять у молекулах атоми з неподіленими парами електронів ( $NH_3$ ,  $R-NH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $HOH$ ), або речовини, що утворюють при дисоціації аніони (нуклеофільні частинки):  $NaOH$  ( $OH^-$ ),  $C_2H_5ONa$  ( $C_2H_5O^-$ ),  $KCN$  ( $CN^-$ ),  $NaHS$  ( $SH^-$ ),  $NaNO_2$  ( $NO_2^-$ ),  $CH_3COONa$  ( $CH_3COO^-$ ),  $KBr$  ( $Br^-$ ),  $KI$  ( $I^-$ ) та ін.

В результаті нуклеофільного заміщення в структуру нуклеофілу вводиться алкільний замісник, тобто відбувається алкілування нуклеофілу. Тому *галогеналкани є алкілюючими реагентами*.

Реакційна здатність галогеналканів у реакціях  $S_N$  зменшується в ряді:  $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$ . Закономірність, яка спостерігається, пояснюється поляризованістю зв'язку  $C-Hal$ , тобто здатністю зв'язку збільшувати полярність при підході нуклеофільного реагенту (динамічний фактор).

Галогеноалкани вступають у численні реакції нуклеофільного заміщення.

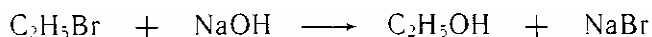
Важливе синтетичне значення мають:

Гідроліз галогеноалканів. При гідролізі галогеноалкани утворюють спирти.

Реакція з водою проходить повільно і є оборотною:

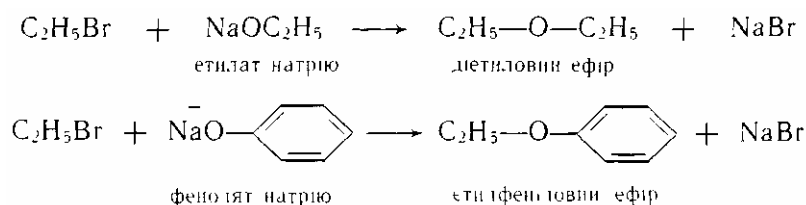


Тому звичайно гідроліз проводять у присутності водних розчинів лугів або карбонатів лужних металів:

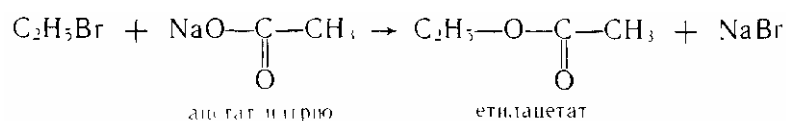


Взаємодія з алкоголями та фенолями (реакція Вільямсона).

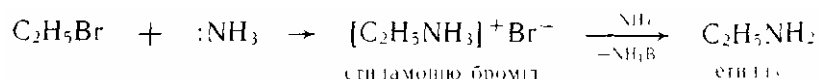
При дії на галогеноалкани алкоголятів і фенолятів утворюються етери (прості ефіри). Третинні галогеноалкани утворюють як побічні продукти алкени.



Взаємодія з солями карбонових кислот:

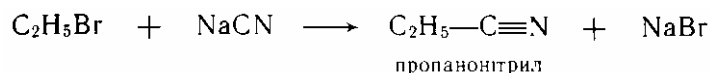


Взаємодія з амоніаком, алкіл- і ариламинами:

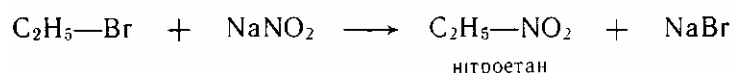


Аналогічно реагують галогеноалкани з алкіл- і ариламинами.

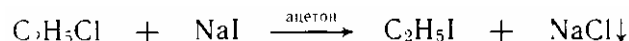
Взаємодія з солями ціановодневої кислоти:



Взаємодія з солями азотистої кислоти:

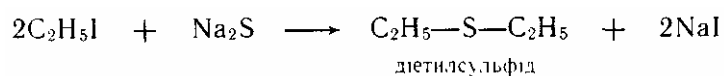
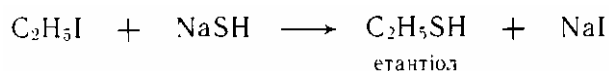


Взаємодія з солями галогеноводневих кислот (реакція Фінкельштейна). Для добування йодидів реакцію проводять в ацетоні, тому що натрій йодид розчинний в ацетоні, а NaCl або NaBr, які утворюються у процесі взаємодії, випадають в осад:



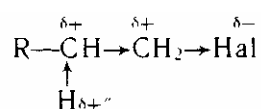
Взаємодія з гідросульфідами та сульфідами лужних металів.

При дії на первинні та вторинні галогеноалкани гідросульфідів лужних металів утворюються тіоспирти (меркаптани), при дії сульфідів — тіоефіри:

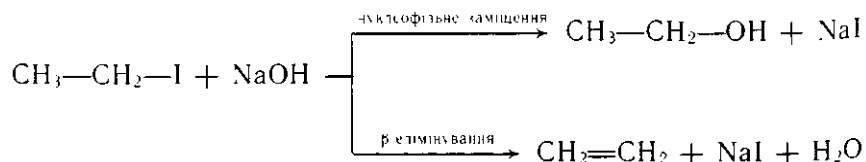


## 2. Реакції елімінування (E)

Кожний реагент, що містить атом з неподіленою парою електронів або з негативним зарядом, поряд з нуклеофільними властивостями виявляє також основні властивості. Отже, він здатний не тільки надавати пару електронів для утворення зв'язку з електрофільним атомом Карбону, але і відщеплювати від молекули, яка має рухливі атоми Гідрогену, протон. У молекулі галогеноалкану атоми Гідрогену в β-карбонового атома набувають рухливості:

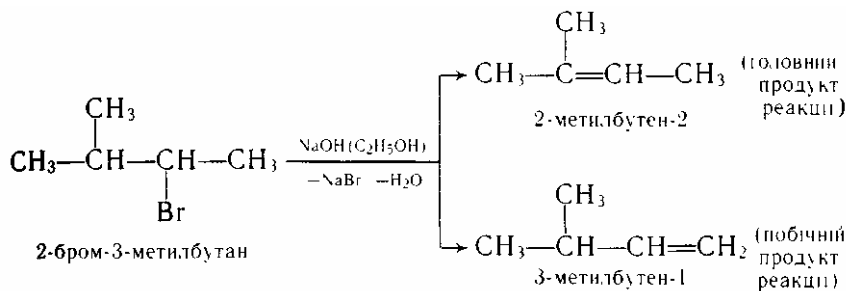


Тому в більшості випадків паралельно з реакцією нуклеофільного заміщення атома галогену проходить реакція відщеплення галогеноводню (β-елімінування) з утворенням алкену, наприклад:



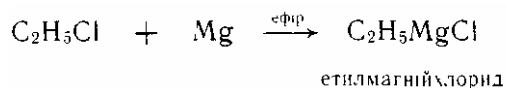
Реакції нуклеофільного заміщення та елімінування конкурують одні з одними і за певних умов кожна з них може стати домінуючою. Відщеплення галогеноводню від галогеналкану стає головним процесом у присутності нуклеофільних реагентів, що виявляють високу основність. До них відносяться спиртові розчини гідроксидів лужних металів (наприклад, спиртовий розчин NaOH, KOH) або алкоголяти лужних металів (наприклад,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ). Елімінуванню сприяє також підвищення температури реакційної суміші та концентрації реагентів. Сприятливий вплив справляє збільшення числа замісників при електрофільному атомі Карбону. Тому особливо легко елімінування проходить у третинних галогеноалканів.

Відщеплення проходить за правилом Зайцева:

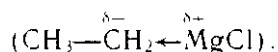


### 3. Взаємодія з металами.

Галогеноалкани реагують з деякими металами, утворюючи металоорганічні сполуки. Найчастіше як метал використовують магній. При взаємодії галогеноалканів з металічним магнієм у середовищі безводного діетилового ефіру утворюються магнійорганічні сполуки, відомі під назвою реактивів Гріньяра:

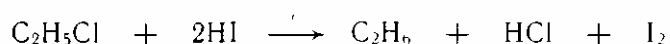
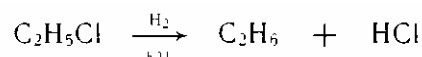


При взаємодії галогеноалканів з металічним натрієм металоорганічні сполуки утворюються як проміжні продукти (реакція Вюрца).



### 4. Відновлення галогеналканів.

При відновленні галогеноалканів утворюються алкани. Як відновлювачі використовують водень у присутності каталізаторів гідрування або йодоводневу кислоту:



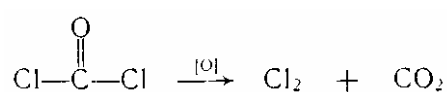
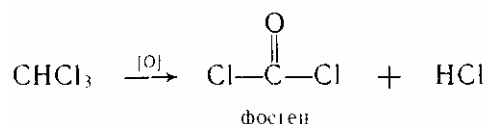
## ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ ГАЛОГЕНОПОХІДНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

**Хлороетан (етилхлорид)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .** За звичайних умов хлороетан є газоподібною речовиною, при температурі нижчій  $12^\circ\text{C}$  являє собою безбарвну рідину. Змішується з етанолом і діетиловим ефіром. Вогненебезпечний. Виявляє сильну наркотичну дію. При контакті зі шкірою хлороетан внаслідок швидкого випарювання викликає сильне охолодження ділянки шкіри та втрату болювої чутливості, що дозволяє використовувати його в медицині для місцевого знеболювання при невралгіях, нейроміозитах, невеликих поверхневих розрізах.

**Хлороформ (трихлорометан)  $\text{CHCl}_3$ .** Безбарвна рідина з характерним



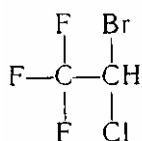
солодкуватим запахом (т. кип. 61,2 °С). Хлороформ мало розчинний у воді, добре розчиняється в органічних розчинниках. Він розчиняє багато які органічні речовини та знаходить широке застосування як розчинник у хімічних виробництвах, а також для одержання багатьох речовин з рослинної сировини, зокрема жирів, алкалоїдів, смол та ін. На світлі хлороформ повільно окислюється киснем повітря з утворенням високотоксичної речовини — фосгену і гідроген хлориду. Фосген може окислюватися далі, утворюючи молекулярний хлор і оксид карбону (IV):



Хлороформ виявляє сильну наркотичну дію. Раніше він застосовувався в медицині для підсилення дії закису азоту при комбінованому інгаляційному наркозі, але в теперішній час через зисокх токсичність не використовується.

**Йодоформ (трийодометан)  $\text{CHI}_3$**  — тверда кристалічна речовина лимонно-жовтого кольору з різким характерним стійким запахом (т. пл. 116 °С). Практично нерозчинний у воді, добре розчинний в хлороформі та діетиловому ефірі. Йодоформ з давніх часів застосовується як антисептичний засіб у стоматології, а також у формі присипок і мазей для лікування інфікованих ран і виразок.

#### **Фторотан (2-бromo-1,1,1-трифлуоро-2-хлороетан)**



Безбарвна рухлива рідина з запахом, що нагадує запах хлороформу (т. кип. 49-51 °С). Малорозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі, діетиловому ефірі, хлороформі. Фторотан виявляє сильну наркотичну дію і низьку токсичність. Він широко застосовується в медичній практиці як засіб для комбінованого інгаляційного наркозу.