

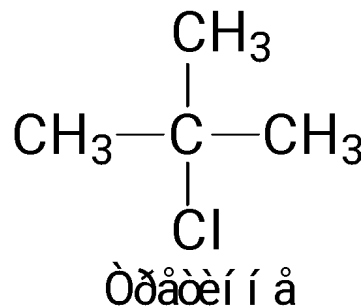
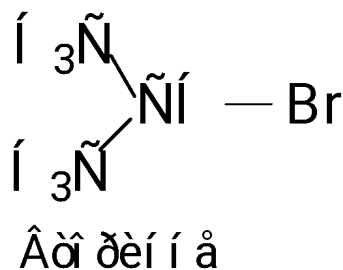
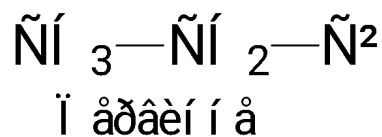
***ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ
АЛІФАТИЧНИХ
ВУГЛЕВОДНІВ***

ГАЛОГЕНОПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

- Галогенопохідними називаються сполуки, одержані в результаті заміщення одного або декількох атомів водню в молекулах вуглеводнів на атоми галогенів (F, Cl, Br, I). В основу класифікації галогенопохідних покладений поділ їх на моногалогенопохідні та полігалогенопохідні. У свою чергу, кожна з цих груп, в залежності від типу вуглеводню, поділяється на насичені та ненасичені галогенопохідні.

МОНОГАЛОГЕНОПОХІДНІ НАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ (АЛКІЛГАЛОГЕНІДИ)

- Загальна формула насичених моногалогенопохідних $C_n H_{2n+1} Hal$. Атом галогену може знаходитися при первинному, вторинному або третинному атомі вуглецю. Тому розрізняють **первинні, вторинні і третинні галогенопохідні**.



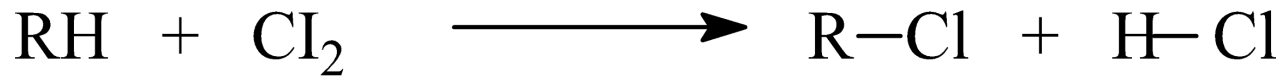
НОМЕНКЛАТУРА ТА ІЗОМЕРІЯ

Формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	Радикало-функціональна
CH ₃ -Cl	Хлорометан	Метилхлорид
CH ₃ -CH ₂ -Cl	Хлоретан	Етилхлорид
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -Br	1-Бромпропан	Пропілбромід
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-F} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-фторпропан	Ізобутилфторид
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{I} \end{array}$	2-Йодо-2-метилпропан	Третинний бутилйодид або <i>трет</i> -бутилйодид
$\begin{array}{ccccccc} & 5 & & 4 & & 3 & & 2 & & 1 \\ & \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{Cl} & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	2-Метил-4-хлоропентан	
$\begin{array}{ccccccc} & 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 5 \\ & \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{Br} & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	2-Бromo-4-метилпентан	

СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

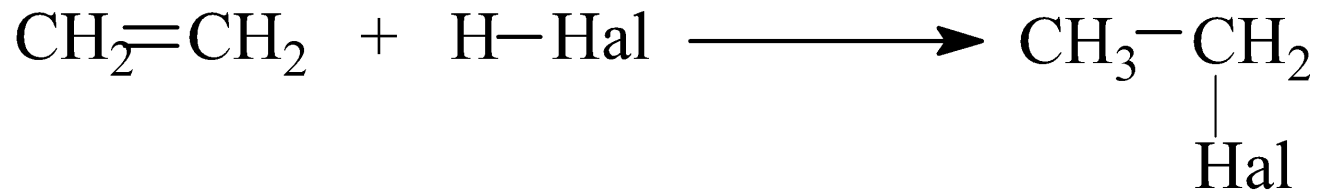
- Галогенопохідні алканів одержують прямим галогенуванням алканів, приєднанням галогеноводнів до алкенів і шляхом заміщення функціональних груп на галогени.

Пряме галогенування алканів.



- Найлегше заміщується водневий атом при третинному атомі вуглецю, важче – при вторинному і ще важче - при первинному

Приєднання галогеноводнів до алкенів

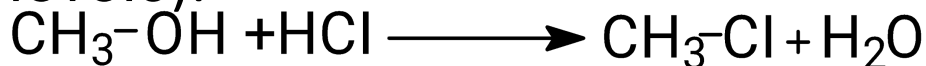


Заміщення функціональних груп на галогени.

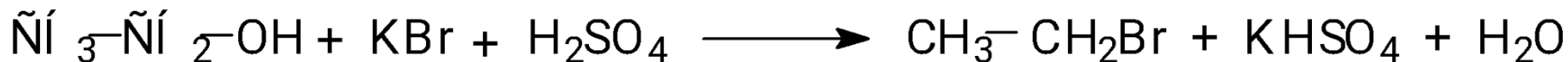
Галогеном легко можна замінювати групу $-OH$ у спиртах, використовуючи для цього різні галогеновмісні реагенти.

Дія галогеноводнів.

- Заміщення OH -групи можна здійснювати безпосередньо дією водного розчину хлороводню, (хлоридною кислотою):

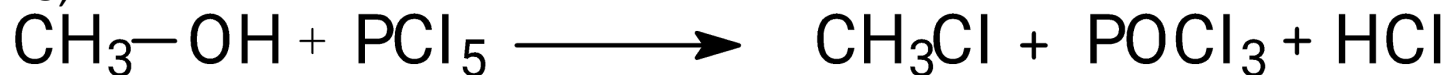


- або бромідної кислоти *in statu nascendi* (в момент виділення):



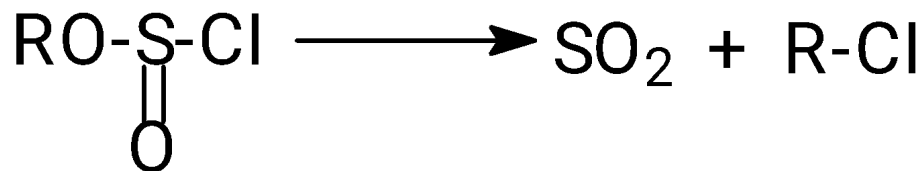
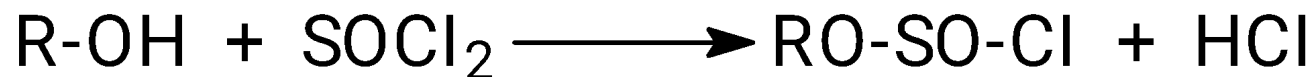
Дія галогенідів фосфору.

- Ефективними галогенуючими реагентами є галогеніди фосфору: PCl_3 та PCl_5 - відповідно трихлорид і пентахлорид фосфору та інші - PBr_3 , PBr_5 , PI_3 , а також тіонілхлорид.



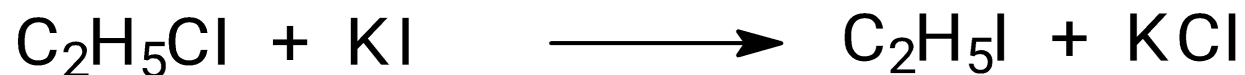
Дія тіонілхлориду (SOCl_2 .)

- Застосування тіонілхлориду зручне тим, що всі побічні продукти реакції (SO_2 і HCl) - це газу, що легко вилучаються з реакційної суміші.

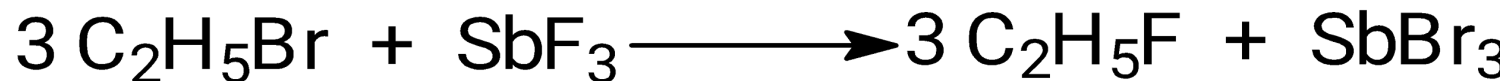


Заміна одного галогену на інший

- Дана реакція застосовується, як правило, для одержання йодо- і фторопохідних.



- Для одержання фторопохідних використовують солі SbF_3 , HgF_2 , AgF , тощо.



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

.

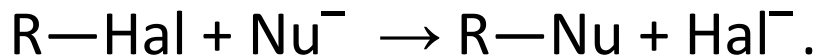
- Галогеналкіли - це гази або рідини. Зі збільшенням атомної маси галогену і молекулярної маси вуглеводневого залишку зростають їх температура топлення та кипіння

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Зв'язок C-Hal у галогеналкілах відрізняється високою полярністю, оскільки атоми галогенів, крім йоду, мають більшу електронегативність порівняно з атомом вуглецю і електронна густина цього зв'язку зсувається в бік галогену.
- Полярність зв'язку C-Hal збільшується для галогенів у ряді $I < Br < Cl < F$, а поляризованість, навпаки, в цьому ряді зменшується. Понижена електронна густина на атомі вуглецю, безпосередньо зв'язаному з галогеном, робить його привабливим для атаки нуклеофілами, що визначає високу реакційну здатність галогенопохідних у реакціях нуклеофільного заміщення S_N . Причому, реакційна здатність галогеналканів зростає в ряді: $R-F < R-Cl < R-Br < R-I$.

Реакції нуклеофільного заміщення (S_N).

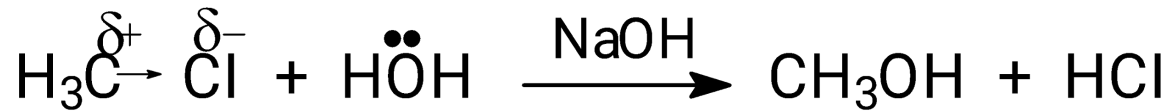
- Дія нуклеофільних реагентів (аніонів і нейтральних молекул з неподіленими парами електронів) на галогеналкіли приводить до заміщення атома галогену.



- Реакція S_N відбувається виключно у розчинах, де полярний розчинник сприяє розриву зв'язку C-Hal і сольватує йони та молекули. Швидкість процесу S_N залежить від будови вуглеводневого радикалу, що зв'язаний з галогеном, природи галогену, активності нуклеофільного реагента, просторової будови вихідних сполук, стабільності проміжного карбокатиона і природи розчинника.
- Встановлено, що реакція S_N для алкілгалогенідів протікає за одним з двох механізмів: S_N1 або S_N2 . Розглянемо ці механізми на прикладі реакції гідролізу галогенопохідних.

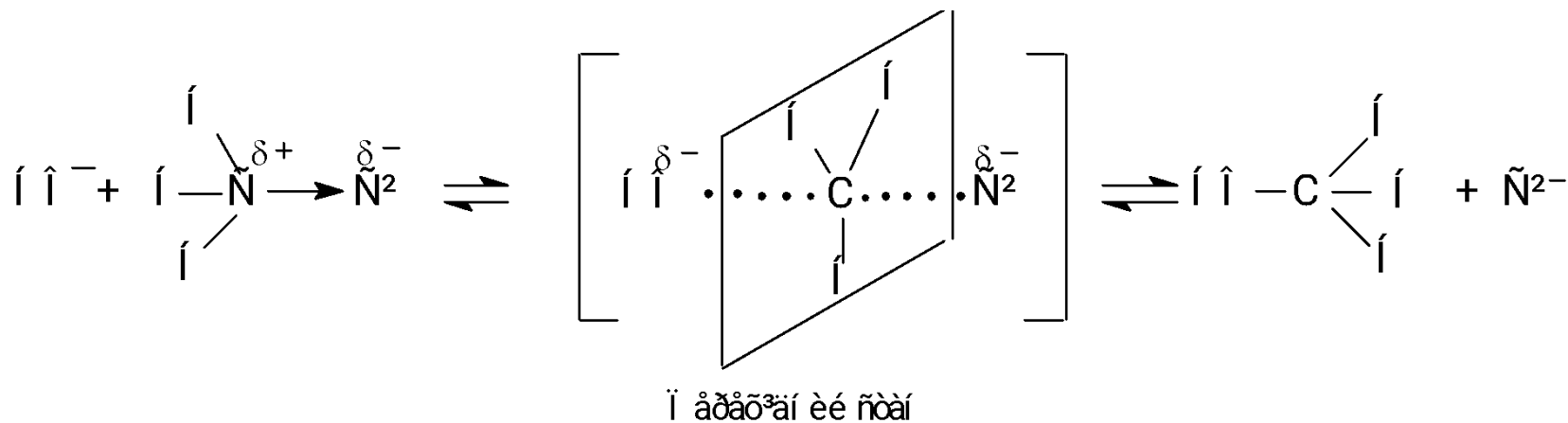
Реакція заміщення другого порядку S_N2
(бімолекулярна) характерна для пер-винних
галогенопохідних.

- Швидкість даної реакції залежить від концентрації двох компонентів: алкілгало-генопохідного і нуклеофільного реагента.



$$V = K \cdot [\text{R-Hal}] \cdot [\text{OH}^-]$$

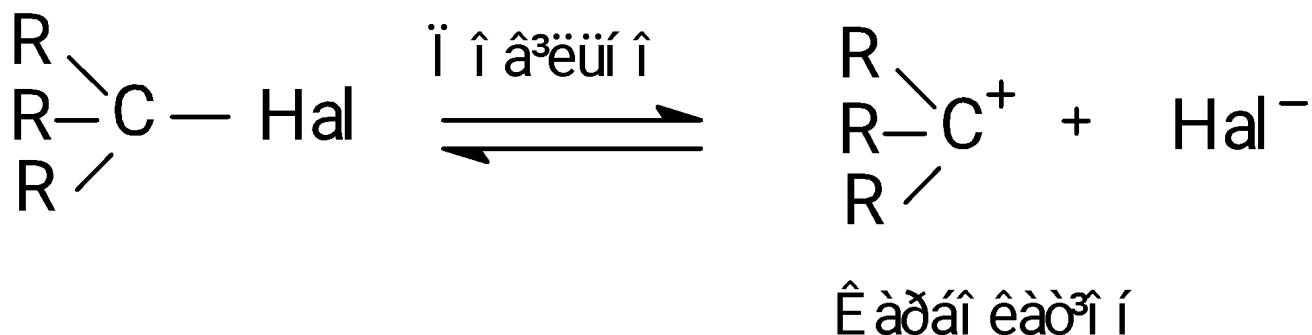
Механізм цієї реакції заключається в одночасному (синхронному) послабленні зв'язку C-Hal і утворенні нового зв'язку C-OH через перехідний стан.



- Атака молекули галогенопохідного нуклеофільним реагентом OH^- протікає з боку протилежного до атома галогену. У перехідному стані фрагмент молекули алкілгалогеніду має плоску будову, де атом вуглецю і три атоми водню лежать в одній площині, до якої перпендикулярні зв'язки

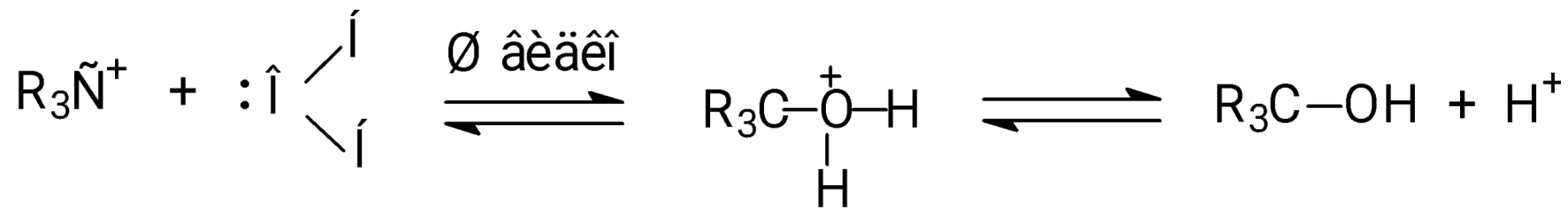
Реакція заміщення першого порядку S_N1 спостерігається для третинних галогенопохідних

- Поняття «перший порядок» або «мономолекулярна реакція» говорить про те, що швидкість реакції пропорційна концентрації тільки одного з реагентів (алкілгалогеніду)
- $V = k[R-Hal]$,
- а від концентрації іншого реагента, тобто нуклеофіла, не залежить.
- Механізм реакції мономолекулярного нуклеофільного заміщення S_N1 включає дві стадії:

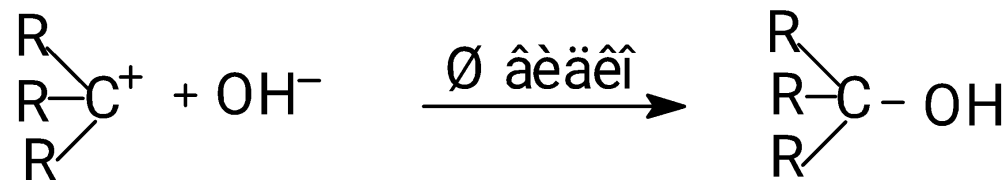


- Перша стадія - іонізація за рахунок дисоціації зв'язку C-Hal протікає з малою швидкістю і є лімітуючою стадією всього процесу. Нагадаємо, що лімітуючою називається найповільніша стадія процесу і швидкість всього процесу дорівнює швидкості лімітуючої стадії.
- Нагадаємо, що лімітуючою називається **найповільніша** стадія процесу і швидкість всього процесу дорівнює швидкості лімітуючої стадії.
- В результаті такої дисоціації утворюється доволі стабільний карбокатион.

Друга стадія - взаємодія карбокатиона з нуклеофільним реагентом протікає швидко.



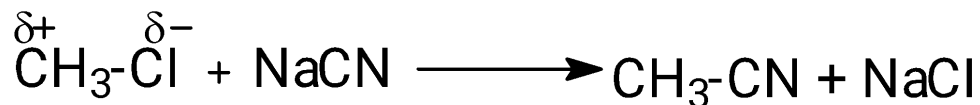
або



Саме тому швидкість процесу визначає перша, повільна стадія – іонізація. Оскільки в цій стадії приймає участь лише алкілгалогенід, то її швидкість, а значить і швидкість всього процесу буде залежити тільки від концентрації алкілгалогеніду

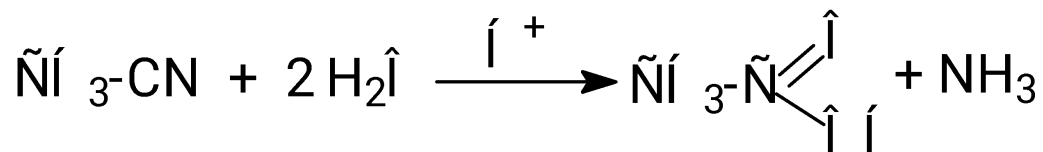
- На реакцію S_N2 впливають стеричні (просторові) перешкоди. Так, алкільні групи біля реакційного центра заважають наближенню нуклеофіла. Тому третинні алкілгалогеніди не реагують за механізмом S_N2 . Чому ж тоді первинні галогеналкіли не реагують за механізмом S_N1 ? Реалізація механізму S_N1 можлива у випадку утворення досить стійких карбокатионів. Первинні карбокатиони нестабільні і їх утворення вимагає високої енергії активації. Натомість третинні карбокатиони набагато стабільніші первинних за рахунок прояву +I-еф. алкільних груп та ефекту гіперкон'югації (σ -, ρ -спряження).
- Для вторинних алкілгалогенідів, залежно від умов, реакція може протікати як S_N1 або S_N2 і порядок реакції дробовий.
- За здатністю до реакції заміщення галогени розташовуються в ряд: $I > Br > Cl$.

Утворення ціанідів (нітрилів)

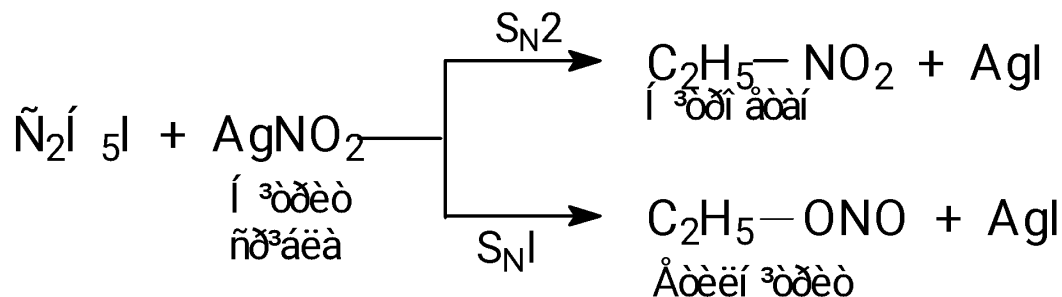


І це реакція
(це реакція і це)

Нітрили служать джерелом одержання карбонових кислот

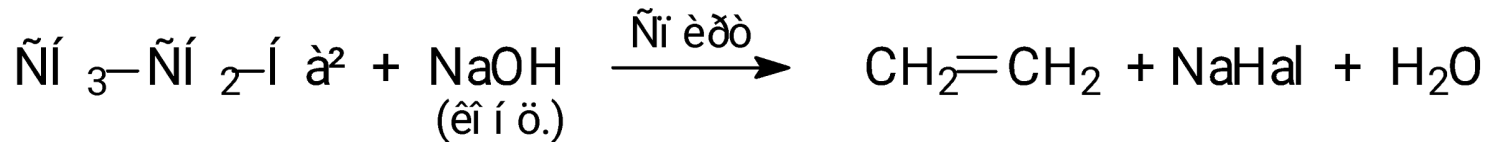


Утворення нітросполук та нітритів

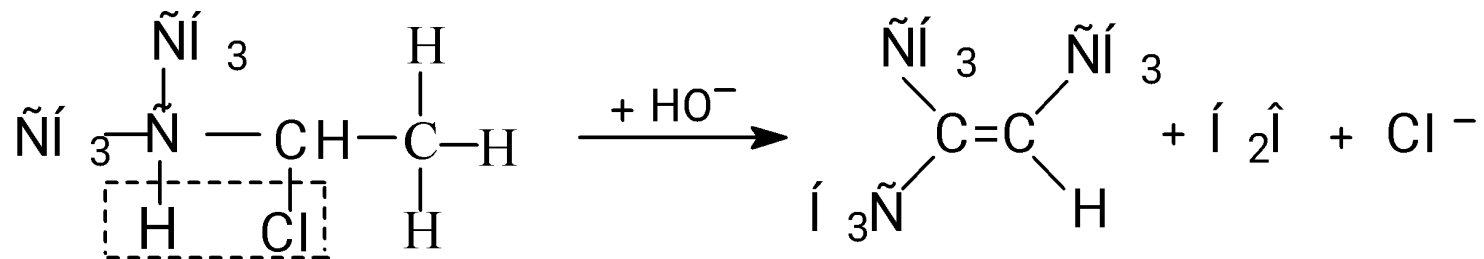


Реакції відщеплення (елімінування) атома галогену (E).

- Під дією спиртового розчину лугу разом з нуклеофільним заміщенням у галогеналкілах відбуваються конкурентні реакції дегідрогалогенування (відщеплення галогеноводню) з утворенням алкенів:

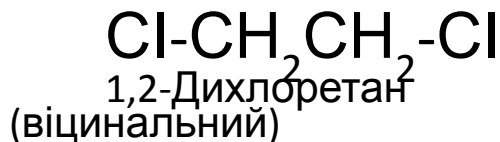


- Реакція відщеплення галогеноводнів від алкілгалогенідів складної будови відбувається за правилом Зайцева: водень відщеплюється від сусіднього найменш гідрогенізованого атома вуглецю, іншими словами, утворюється алкен з максимальним числом замісників біля C=C-зв'язку.



ДИ- ТА ПОЛІГАЛОГЕНОПОХІДНІ НАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

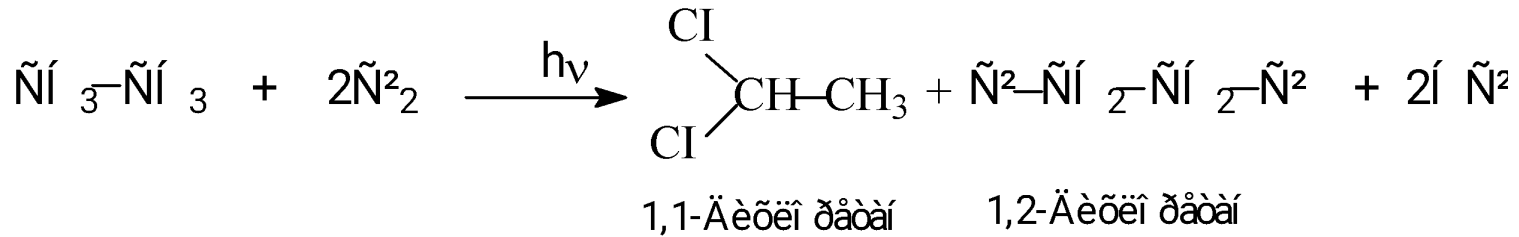
- У молекулах галогенопохідних можуть бути два, три та більше атомів одного або різних галогенів.
- Галогенопохідні, у яких два атоми галогену знаходяться при одному атомі вуглецю, називаються **гемінальними**, наприклад (1,1-похідні). У випадку перебування атомів галогенів біля сусідніх вуглецевих атомів, галогенопохідні називаються **віцинальними**, наприклад (1,2-похідні).



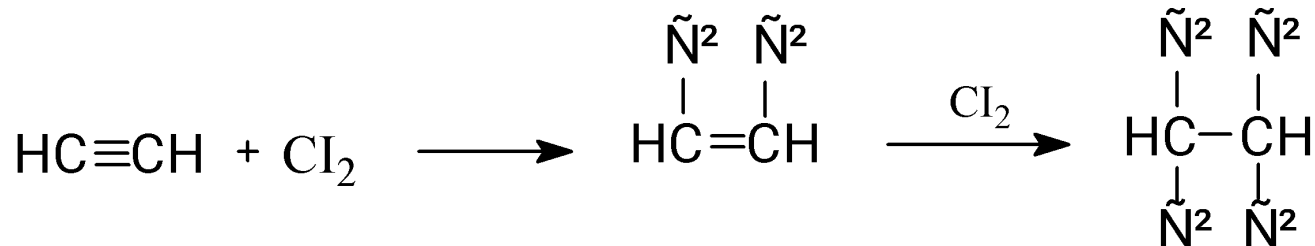
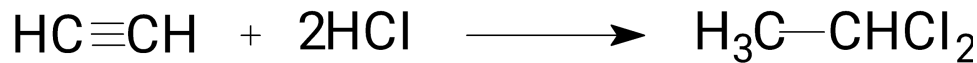
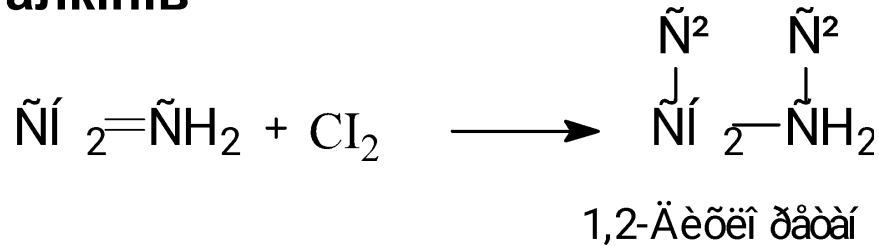
Тривіальні назви: хлороформ CHCl_3 , бромформ CHBr_3 , йодоформ CHI_3 , чотирихлористий вуглець CCl_4 , фреони.

СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

- Галогенування алканів.

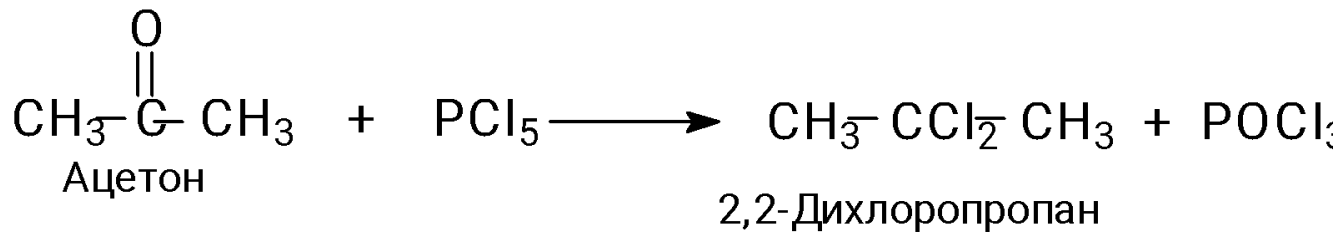
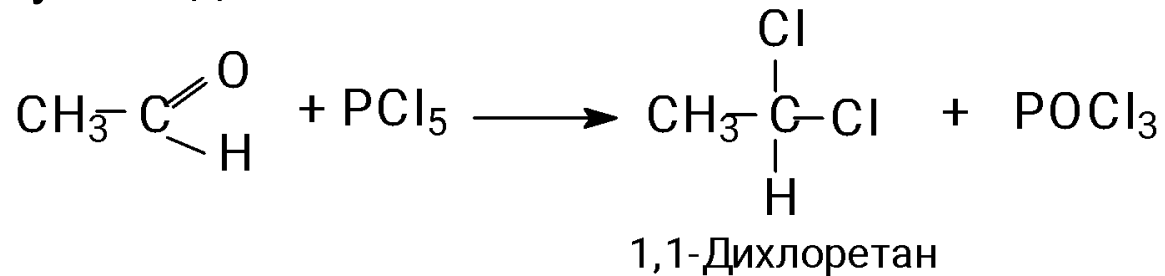


- Приєднання галогенів або галогеноводнів до алкенів і алкінів

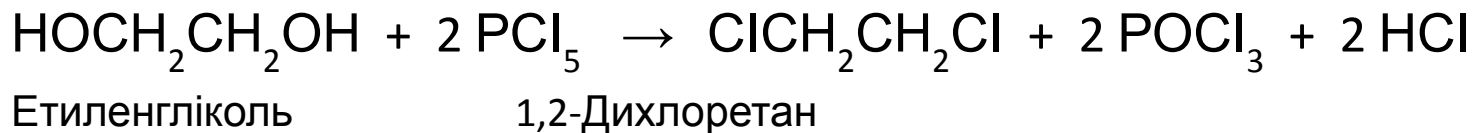


3 альдегідів і кетонів

- При дії сильних галогенуючих агентів (PCl_5 або SOCl_2) на альдегіди і кетони утворюються гемінальні дигалогенопохідні вуглеводнів.



- **Заміщення гідроксильних груп на галогени**

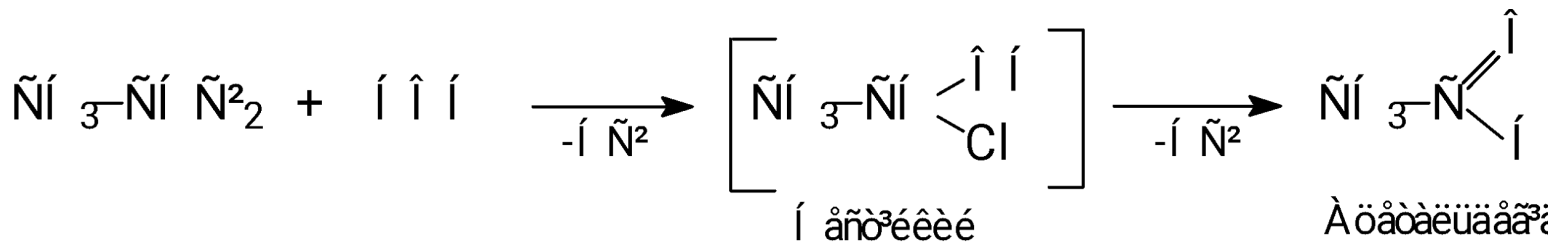
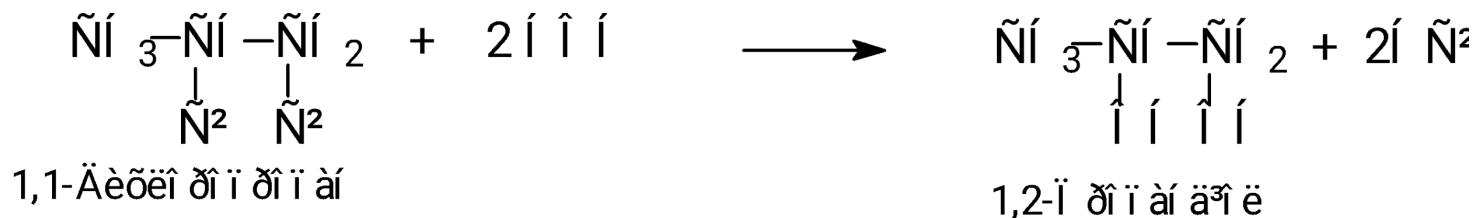


ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

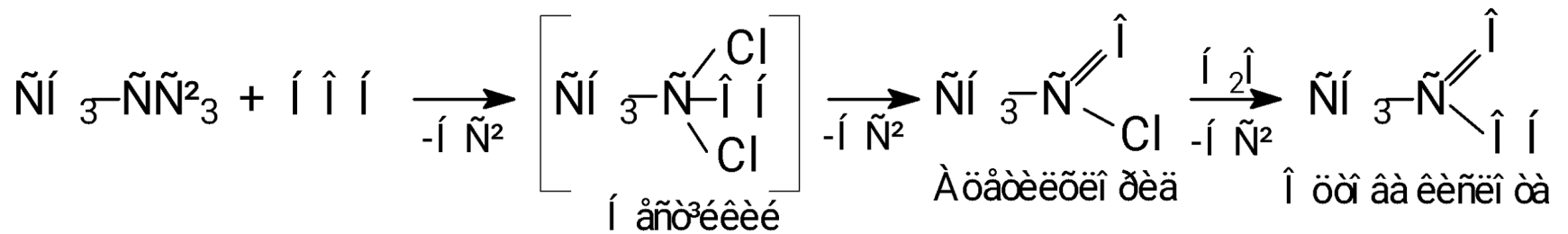
- Як правило, полігалогенопохідні - це важкі рідини (олії) або кристалічні речовини, котрі не розчиняються у воді.

У хімічному відношенні вони подібні до моногалогенопохідних, тобто вступають практично у ті ж реакції.

- **Гідроліз полігалогенопохідних**

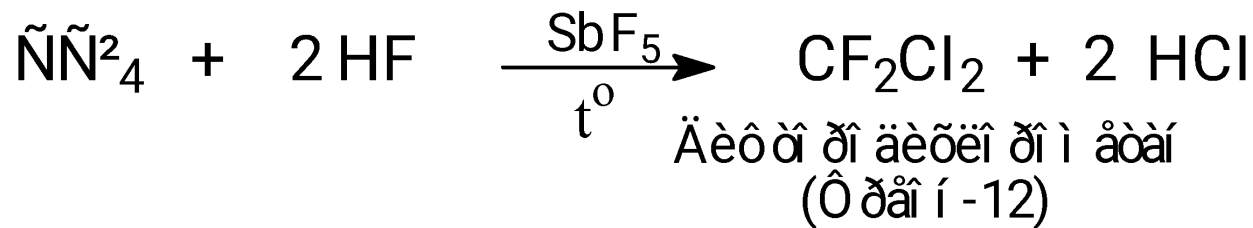


Гемінальні тригалогенопохідні гідролізуються до карбонових кислот.



Фреони.

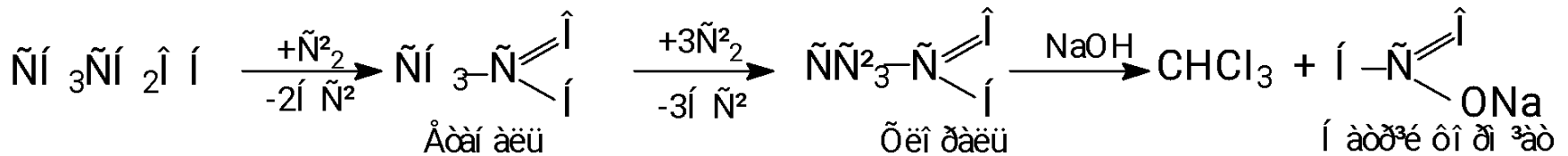
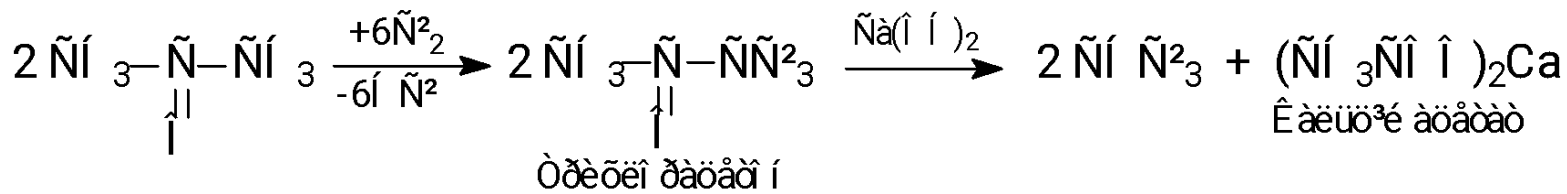
- Фреонами називають фторхлоралкани CCl_3F , CHClF_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, C_2ClF_5 тощо, які застосовуються як холодоагенти в холодильних установках. Фреони позначаються марками (номерами), де остання цифра вказує число атомів фтору, а передостання - атомів водню, причому 1 означає, що водню немає, 2 - один атом водню і так далі. Наприклад, CF_2Cl_2 - фреон-12, CHClF_2 - фреон-22, CCl_3F - фреон-11. Їх отримують шляхом заміни частини атомів хлору у поліхлоропохідних на фтор, наприклад:



Хлороформ (CHCl₃)

- Застосовують як розчинник і органічний реагент, анестезуючу і дезинфікуючу речовину в медицині.

Його одержують з ацетону або з етилового спирту.



ГАЛОГЕНОПОХІДНІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

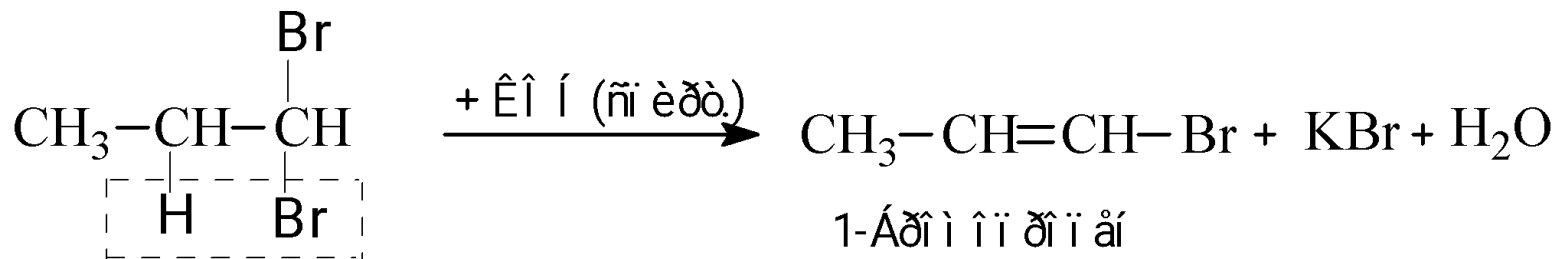
- До них відносяться галогенопохідні алкенів, алкінів та інші.
- За систематичною номенклатурою їх називають як похідні алкенів або алкінів, причому меншим локантом вказують положення кратного зв'язку, а не галогену

Структурна формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісничова	Радикало-функціональна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Хлоретен	Вінілхлорид
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-Дихлоретен	Вініліденхлорид
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,2-Дихлоретен	Вініленхлорид
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3-Хлоропропен	Алілхлорид
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$	2-Хлоропропен	Ізопропенілхлорид
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	1-Бromo-2-бутен	Кротилбромід
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cl}$	Хлоретин	Етинілхлорид
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	3-Бромпропін-1	Пропаргілбромід

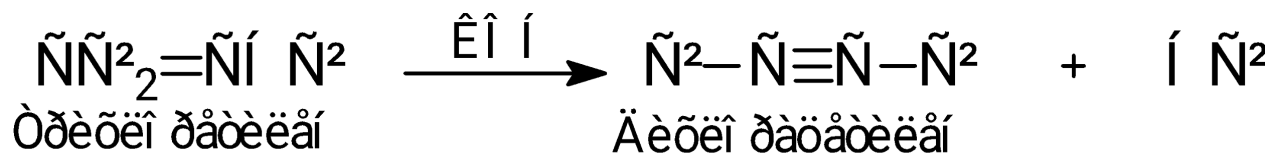
СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

- Для їх добування використовують ті ж методи, що і для отримання насичених галогенопохідних. Однак, існують і специфічні методи одержання.

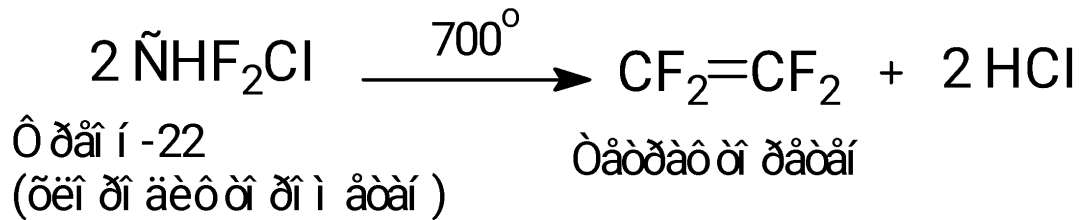
Дегідрогалогенування.



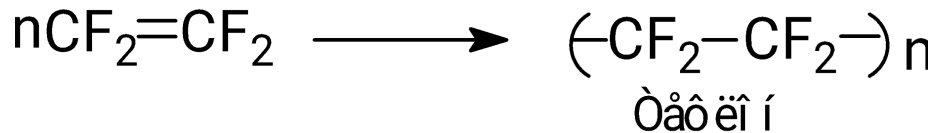
1,1-Дибромістирен



Шляхом термічного дегідрогалогенування фреону-22 одержують тетрафторетен:



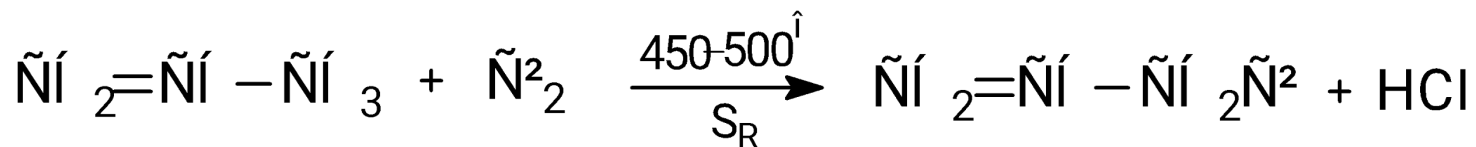
Тetraфторетен може полімеризуватися з утворенням політетрафторетену (тефлону).



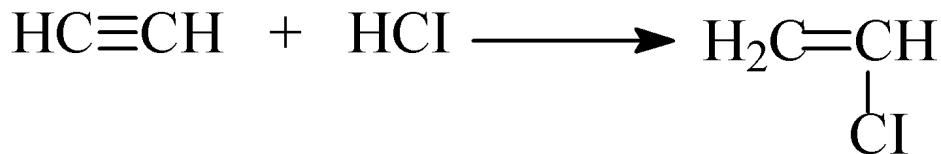
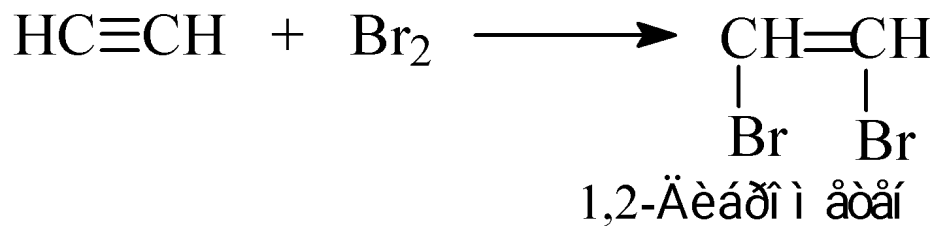
Тефлон характеризується надзвичайно високою хімічною інертністю, термостійкістю, біосумісністю, аномально низьким коефіцієнтом тертя. Він може працювати в найагресивніших середовищах при температурах до 300°. З нього виготовляють кровяні русла, хімічну апаратуру, підшипники ковзання, присадки до моторних оливо, посуд, штучні суглоби тощо. Водну емульсію тефлону використовують як замітник крові під час складних хірургічних операцій.

Заміщення водню в алкенах (S)

- Реакція одержання алілхлориду (3-хлоропропену) з пропену називається реакцією аномального хлорування. Вона протікає при високій температурі за вільнорадикальним механізмом (S_R)



Реакції приєднання галогенів або галогеноводнів до алкінів (A)



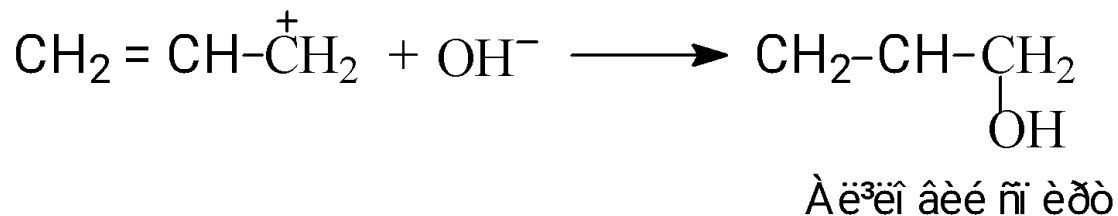
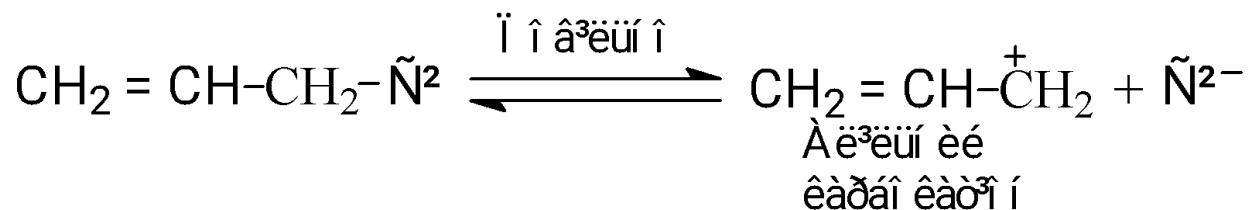
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Ненасичені галогенопохідні за реакційною здатністю умовно можна розділити на 3 групи.
- **1. Атом галогену знаходиться безпосередньо при подвійному зв'язку.**
- Для таких галогенопохідних характерна мала реакційна здатність як атома галогену, так і подвійного зв'язку.



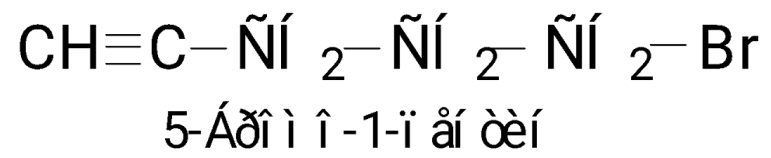
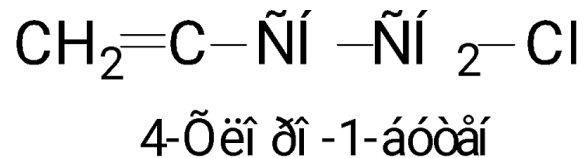
2. Атом галогену знаходиться в α -положенні відносно подвійного зв'язку (алільні галогенопохідні).

- Для таких сполук характерна висока рухливість атома галогену в реакціях заміщення. Реакції протікають в м'яких умовах за механізмом S_N1 .



3. Атом галогену і кратний вуглець-вуглецевий зв'язок ізольовані один від одного.

Прикладом таких галогенопохідних можуть служити сполуки:



Оскільки атом галогену і кратний зв'язок практично не впливають один на одного, то хімічні властивості таких сполук аналогічні властивостям алкенів і насичених галогенопохідних.