

Лекція №8

Тема: Галогеналкани.

План

1. Класифікація. Ізомерія. Номенклатура.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.

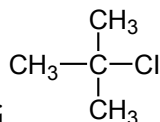
1. *Галогенпохідними* називають сполуки, які містять зв'язки вуглець-галоген. При заміщенні в молекулі насиченого вуглеводню одного атома водню на атом галогену одержують моногалогенпохідні алканів, які мають загальну формулу: C_nH_{2n+1-X} , де X- F, Cl, або I.

Класифікація.

Залежно від того, біля якого атома вуглецю знаходиться галоген, моногалогенпохідні поділяють на:

-первинні CH_2Cl_2

-вторинні $CH_3-CHCl-CH_3$



-третинні

Також галогеналкани поділяють на:

-насичені CH_3-CH_2-Cl

-ненасичені $CH_2=CH-CH_2Cl$

-ароматичні

-моногалогенпохідні CH_3Cl

-дігалогенпохідні CH_2Cl_2

-тригалогенпохідні $CHCl_3$

-тетрагалогенпохідні CCl_4

Номенклатура.

Галогеналкани називають за історичною або систематичною номенклатурою.

За історичною номенклатурою назву галогеналкану утворюють з назви відповідного одновалентного радикала з додаванням до неї назви галогену (наприклад, хлористий метил, хлористий етил і т.д.). За систематичною номенклатурою назви галогеналканів утворюють від назв відповідних насичених вуглеводнів, додаючи до них назву галогену, і цифрою вказують його положення у вуглеводневому ланцюгу (напр., 1-хлорбутан, 2-метил-1-хлорпропан і т.д.). За систематичною номенклатурою назви галогенів перелічуються в алфавітному порядку поруч з назвами вуглеводневих радикалів.

Часто використовують тривіальні назви:

- Хлороформ CHCl_3
- Бромформ CHBr_3

Ізомерія. Галогеналканам властива *структурна ізомерія*, зумовлена будовою вуглецевого ланцюга і положенням атома галогену в ланцюзі, а також *конформаційна ізомерія*. Ізомери з різним положенням атома галогену властиві вже галогенпохідним пропану – 1-хлорпропан і 2-хлорпропан, а ізомери з розгалуженим вуглецевим ланцюгом – починаючи з галогенпохідних бутану:

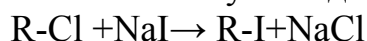
Дігалогенпохідні називаються *гемінальними*, якщо галогени знаходяться біля одного атома карбону, і *віцінальними*, якщо вони знаходяться біля сусідів.

За міжнародною номенклатурою вказують положення та кількість: Якщо в якомусь галогенпохідному всі атоми гідрогену заміщені на всі атоми галогену, то такі галогенпохідні називаються *пергалогенпохідними*:

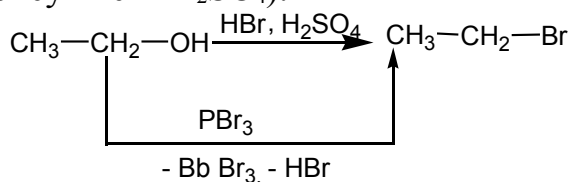
Перфторат CF_4

2. **Методи добування.**

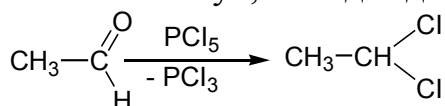
1. взаємодія насичених вуглеводнів з галогенами(під дією світла):



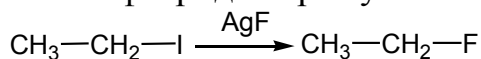
2. заміщення в молекулах спиртів гідроксильної групи на галоген. (присутність H_2SO_4):



3. з оксосполук, з альдегідів та кетонів:



4. з ненасичених сполук преднанням галогенводнів та галогенів: Алкілофториди отримують звичайними методами:



Розчинність йодиду > розчинності фториду.

3. Фізичні властивості. Галогеналкани мають характерний запах і багато з них діють як наркотики. У воді галогенпохідні насичених вуглеводнів майже не розчинні, але легко розчиняються в органічних розчинниках, таких як спирт, ефір. Самі галогеналкани є добрими розчинниками для багатьох органічних сполук. Нижчі галогеналкани – газоподібні речовини, середні-безбарвні рідини, вищі – тверді речовини жовтого кольору.

Із збільшенням вуглеводневого радикала і атомної маси галогену, який входить до складу молекули, температура кипіння галогеналканів підвищується. При збільшенні атомної маси галогенів зростає також і відносна густина цих речовин ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$). Відносна густина F- та Cl- похідних в більшості випадків < 1 , Br та I > 1 .

В ІЧ-спектрах галогеналканів смуга валентних коливань зв'язку С- F знаходиться в інтервалі 1000-1350 см^{-1} , зв'язку С- Cl близько 600-800 см^{-1} , зв'язків С- Br і С- I близько 500-600 см^{-1} .

В ПМР-спектрах галогеналканів різні протони дають різні зсуви. Протони, які знаходяться біля атома вуглецю, сполученого з атомом галогену також дають різні хімічні зсуви. Так, в хлоралканах $R-CH_2-Cl$ ці зсуви характеризуються величиною 3,7 млн^{-1} , у бромалканах $R-CH_2-Br$ вони мають значення 3,5 млн^{-1} , у йодалканах $R-CH_2-I$ 3,2 млн^{-1} .

4.Хімічні властивості. Галогеналкани – одні із найбільш реакційноздатних органічних речовин. Більшість реакцій цих речовин відбувається з участю атома галогену. Зв'язок між атомом вуглецю і атомом галогену ковалентний. Але галоген більш електронегативний, ніж вуглець. Тому електронна пара зв'язку $C \rightarrow Hal$ значно зміщена до атома галогену. Внаслідок цього зв'язок поляризується і атом галогену має заряд δ^- , а атом вуглецю- заряд δ^+ . Поляризація зв'язку $C \rightarrow Hal$ передається на сусідні С-С і С-Н-зв'язки. Внаслідок цього електронна густина цих зв'язків зміщується в бік атома галогену.

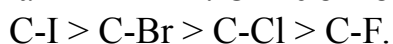
Отже, атом галогену в молекулах галогеналканів виявляє негативний індукційний ефект(-I), який затухає в міру віддалення від цього атома.

Молекули галогеналканів мають значну полярність, оскільки містять полярні зв'язки $C-Hal$, які мають певні дипольні моменти.

Характеристика зв'язків $C-Hal$ у молекулах галогеналканів:

Зв'язок	Електро- негатив- ність галогену	Радіус Атома галогену, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль	Поляризація зв'язку, см^3	Довжина зв'язку, l , нм	Дипольний момент, D
C-F	4,0	0,064	429,24	1,7	0,142	1,4
C-Cl	3,0	0,099	332,64	6,5	0,177	1,5
C-Br	2,8	0,114	278,04	9,6	0,191	1,4
C-I	2,5	0,133	220,08	14,6	0,212	1,2

Збільшення радіуса атома галогену зумовлює зростання між'ядерної віддалі l зв'язку $C-Hal$. Внаслідок цього енергія зв'язку в ряду С- F , С- Cl , С- Br , С- I зменшується. Найменшу енергію має зв'язок С- I , тому в хім. Реакціях він найактивніший. Отже зв'язки $C-Hal$ за хім. Активністю розміщуються в ряд:



Для галогенпохідних насичених вуглеводнів найхарактернішими є реакції заміщення галогену(нуклеофільне заміщення S_N) і реакції відщеплення (E).

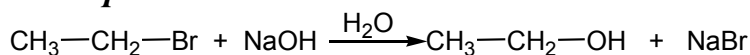
Галоген, сполучений з атомом вуглецю, є слабкою основою. Його у вигляді іона можна легко замінити на сильнішу основу. Тому для галогеналканів характерними є реакції нуклеофільного заміщення (S_N). При нуклеофільному

заміщенні нуклеофіл атакує молекулу і надає для утворення нового зв'язку свої електрони. Електрони зв'язку, який розривається, відходять разом з іоном, який при цьому утворився.

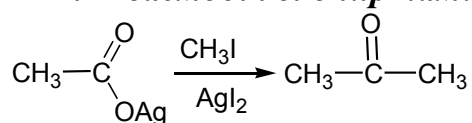
Швидкість заміщення атомів галогенів у молекулах галогеналканів досить різна і залежить від будови вуглеводневого радикала, з яким сполучений атом галогену. А також від природи галогену, нуклеофілу і розчинника.

У реакції S_N-заміщення найбільш активні йодпохідні. Фторпохідні практично нереакційноздібні.

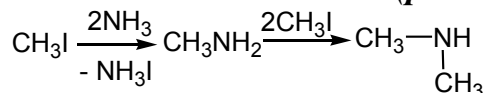
1. Гідроліз галогенпохідних:



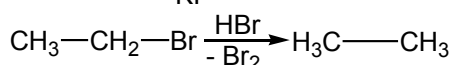
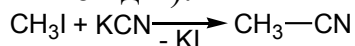
2. Взаємодія зі спиртами та алкаголями:



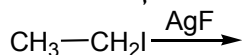
3. Взаємодія з амінами(реакція Гофмана):



4. Взаємодія зі солями синільної кислоти (утворюються нітрильні похідні):



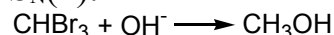
5. Реакція Фінкльштейна(один галоген заміщує інший):



Первинні галогеналкани:

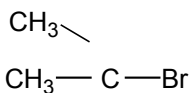
CH₃Br: швидкість гідролізу пропорційна як до концентрації галогеналкану, так і до концентрації [OH⁻]:

S_N(2):



Третинні галогеналкани:

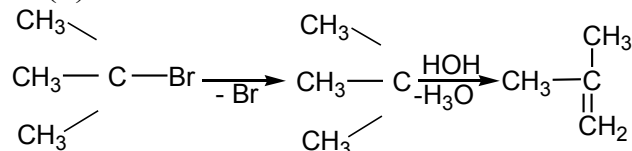
Реакція гідролізу залежить тільки від концентрації галогеналкану.

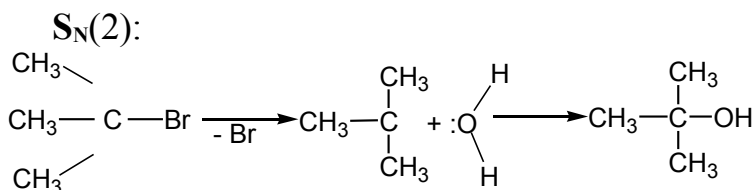


Бромистий ізобутил:

Вторинні галогеналкани (змішаний механізм):

S_N(1):





По здібності до S_N -заміщення найбільш реакційноздібними є йодпохідні, найменш – хлорпохідні.

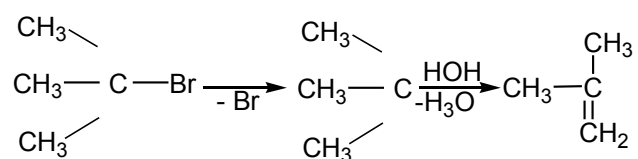
Нуклеофільна активність реагентів:



Найбільш сильним реакційним агентом є карб-аніон. Збільшенню полярності і сольватуючої здібності розчинника сприяє реакція $S_N(1)$ -заміщення.

Реакція відщеплення:

Реакція S_N часто супроводжується реакціями відщеплення. Як і реакції заміщення, реакції відщеплення можуть перебігати як за $E(1)$, так і за $E(2)$ -механізмами. Реакції, які перебігають за механізмом $E(1)$ не потребують присутності реагента, але необхідна присутність йонізуючого розчинника і сольватуючих іонів.

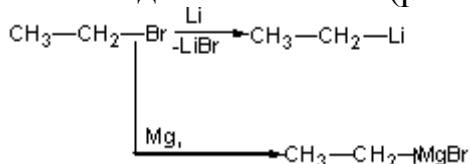


Розгалуженість алкільної групи, збільшеність іонізуючої здібності розчинника, збільшення температури призводить до збільшення виходу олефінів.

Для перебігання E_2 необхідна присутність сильної основи.

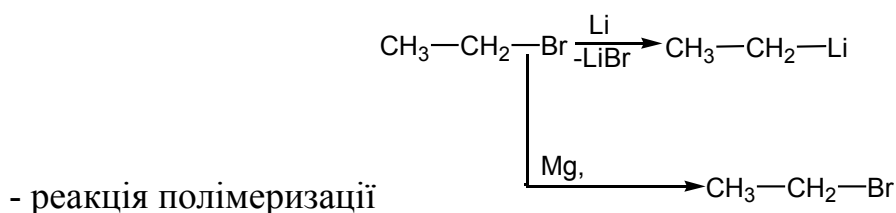
Відношення продуктів заміщення та відщеплення залежить від активності основ. Чим більш активна основа, тим більший вихід олефінів.

- взаємодія з Металами (реакція Вюрца)



реактиви Гріньяр

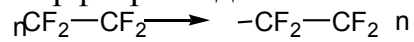
На основі цих сполук получимо значну кількість класів органічних сполук (кетони, кислоти)



хлорвініл поліхлорвініл
застосовується в виробництві ізоляційних матеріалів; трубки в медицині.

Хлоропрен – синтез каучуків.

Перфторпохідні



в результаті полімеризації утворюється тефлон, хімічно стійкий.

Алкілгалогени дуже токсичні, їм властива наркотизуюча дія (хлороформ).

Дуже сильні немато- та гербоциди ДДТ.

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991