Лекція 7. Галогенопохідні. Галогеноалкани

Мета: ознайомитись із класифікацією галогенопохідних, основними представниками; розглянути будову насичених сполук, їх ізомерію та номенклатуру; набути уявлення про основні джерела та методи синтезу алканів; засвоїти фізичні та хімічні властивості парафінів.

План

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

Основні терміни та поняття: галогенозаміщені, гемінальні та віцинальні галогенопохідні, перфторпохідні, реакція Гофмана, ацетиленіди, полярність, поляризація, реакція Фінкельштейна, реакція дегалогенування, хлоропрен.

1. Класифікація. Ізомерія. Номенклатура.

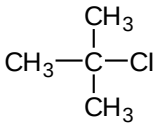
Галогенопохідними називаються сполуки, які містять зв'язки Карбон-галоген. При заміщенні в молекулі насиченого вуглеводню одного атома Гідрогену на атом галогену одержують моногалогенопохідні алканів, які мають загальну формулу: $\mathbf{C_nH_{2n+1}\text{-}X}$, де X- F, Cl, або I.

Залежно від того, з яким за природою радикалом поєднаний атом галогену, моногалогенопохідні поділяються на **аліфатичні, ароматичні** та **гетероциклічні.**

Аліфатичні моногалогенопохідні залежно від того, біля якого атома Карбону знаходиться галоген, поділяються на:

– **первинні:** CH_2Cl_2

– **вторинні**: $CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_3$

– **третинні:** 

Також галогеноалкани поділяються на:

– **насичені:** $CH_3—CH_2—Cl$;

– **ненасичені:** $CH_2{=}CH—CH_2Cl$

За вмістом атомів галогенів виокремлюють:

– **моногалогенопохідні:** CH_3Cl;

– **дигалогенопохідні:** CH_2Cl_2;

– **тригалогенопохідні:** $CHCl_3$;

– **тетрагалогенопохідні:** CCl_4.

Галогеналкани називають за історичною або систематичною номенклатурою.

За історичною номенклатурою назву галогеналкану утворюють від назви відповідного одновалентного радикала шляхом додавання до неї назви галогену (наприклад, хлористий метил, хлористий етил тощо).

За систематичною номенклатурою назви галогеналканів утворюють від назв відповідних насичених вуглеводнів, додаючи до них назву галогену, і цифрою вказують його положення у вуглеводневому ланцюгу (наприклад, 1-хлоробутан, 2-метил-1-хлоропропан і т.д.). За систематичною номенклатурою назви галогенів перелічуються в алфавітному порядку поряд із назвами вуглеводневих радикалів.

Часто використовують тривіальні назви: хлороформ $CHCl_3$, бромоформ $CHBr_3$.

Галогеноалканам властива **структурна ізомерія**, зумовлена будовою карбонового ланцюга і положенням атома галогену в ньому, а також **конформаційна ізомерія**.

Ізомери з різним положенням атома галогену властиві вже галогенопохідним пропану – 1-хлоропропан і 2-хлоропропан, а ізомери з розгалуженим карбоновим ланцюгом – починаючи з галогенопохідних бутану.

Дигалогенопохідні називаються **гемінальними**, якщо галогени знаходяться біля одного атома Карбону, і **віцинальними** – біля сусідів.

За міжнародною номенклатурою вказують положення та кількість.

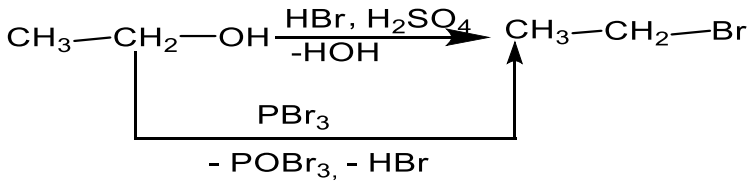
Галогенопохідні, у яких всі атоми гідрогену заміщенні на всі атоми галогену, мають назву **пергалогенопохідні (перфторан):** CF_4.

1. Методи добування.

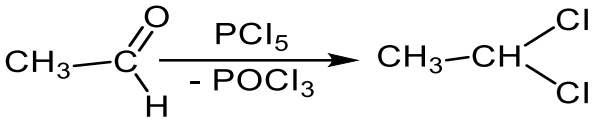
1) Взаємодія насичених вуглеводнів із галогенами (під дією світла):

$$R\text{-}Cl + NaI \rightarrow R\text{-}I + NaCl$$

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



3) З оксосполук, альдегідів і кетонів:



4) Із ненасичених сполук приєднанням галогеноводнів і галогенів:

Алкілофториди отримують звичайними методами:

$$CH_3—CH_2—I \xrightarrow[-AgI]{AgF} CH_3—CH_2—F$$

Розчинність йодиду > розчинності фториду.

3. Фізичні властивості.

Галогеноалкани мають характерний запах і багато з них діють як наркотики. У воді галогенопохідні насичених вуглеводнів майже не розчинні, але легко розчиняються в органічних розчинниках, таких як спирт, етер. Самі галогеноалкани є добрими розчинниками для багатьох органічних сполук. Нижчі галогеноалкани – газоподібні речовини, середні − безбарвні рідини, вищі – тверді речовини жовтого кольору.

Із збільшенням вуглеводневого радикала й атомної маси галогену, який входить до складу молекули, температура кипіння галогеноалканів підвищується.

При збільшенні атомної маси галогенів зростає також і відносна густина цих речовин(I > Br > Cl). Відносна густина F- та Cl- похідних у більшості випадків < 1, Br та I > 1.

В ІЧ-спектрах галогеноалканів смуга валентних коливань зв’язку C-F знаходиться в інтервалі 1000-1350 $см^{-1}$, зв'язку C-Cl близько 600-800 $см^{-1}$, зв’язків C-Br та C-I близько 500-600 $см^{-1}$.

У ПМР-спектрах галогеноалканів різні протони дають різні зсуви. Протони, які знаходяться біля атома Карбону, з’єднаного з атомом галогену, також дають різні хімічні зсуви. Так, у хлороалканах $R\text{-}CH_2\text{-}Cl$ ці зсуви характеризуються величиною 3,7 $млн^{-1}$, у бромоалканах $R\text{-}CH_2\text{-}Br$ вони мають значення 3,5 $млн^{-1}$, у йодоалканах – $R\text{-}CH_2\text{-}I$-3,2 $млн^{-1}$.

4. Хімічні властивості.

Галогеноалкани – одні з найбільш реакційноздатних органічних речовин. Більшість реакцій цих речовин відбувається з участю атома галогену. Зв’язок між атомом Карбону і атомом галогену ковалентний. Але галоген більш електронегативний, ніж Карбон. Тому електронна пара зв'язку C→*Hal* значно зміщена до атома галогену. Внаслідок цього зв’язок поляризується і атом галогену має заряд δ^-, а атом Карбону − заряд δ^+. Поляризація зв’язку C→*Hal* передається на сусідні C-C і C-H-зв’язки. Внаслідок цього електронна густина цих зв’язків зміщується в бік атома галогену.

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

Молекули галогеноалканів характеризуються значною полярністю, оскільки містять полярні зв’язки C-*Hal*, які мають певні дипольні моменти.

Характеристика зв’язків C-*Hal* у молекулах галогеноалканів:

Зв'язок	Електро-негатив-ність галогену	Радіус атома галогену, нм	Енергія зв'язку, кДж/ моль	Поляри-зація зв'язку, $см^3$	Дов-жина зв'язку, *l*, нм	Дипольний момент, D
1	2	3	4	5	6	7
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 міжядерної відстані *l* зв'язку C-*Hal*. Унаслідок цього енергія зв'язку в ряду C-F, C-Cl, C-Br, C-I зменшується. Найменшу енергію має зв'язок C-I, тому в хімічних реакціях він найактивніший. Отже, зв'язки C-*Hal* за хімічною активністю розміщуються в ряд:

C-I > C-Br > C-Cl > C-F

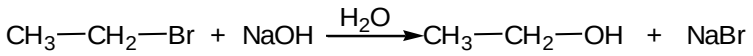
Для галогенопохідних насичених вуглеводнів найхарактернішими є реакції заміщення галогену (нуклеофільне заміщення S_N) і реакції відщеплення (E).

Галоген, з'єднаний з атомом Карбону, є слабкою основою. Його у вигляді іона можна легко замінити на сильнішу основу. Тому для галогеноалканів характерними є реакції нуклеофільного заміщення (S_N). При нуклеофільному заміщенні нуклеофіл атакує молекулу й надає для утворення нового зв'язку свої електрони. Електрони зв'язку, що розривається, відходять разом з іоном, який при цьому утворився.

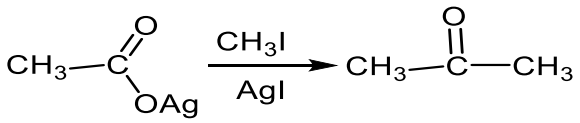
Швидкість заміщення атомів галогенів у молекулах галогеноалканів різна і залежить від будови вуглеводневого радикала, з яким сполучений атом галогену. А також від природи галогену, нуклеофілу та розчинника.

У реакції S_N-заміщення найбільш активні йодопохідні. Фторпохідні практично нереакційноздатні.

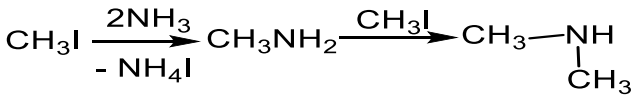
1. **Гідроліз галогенопохідних.**



2. **Взаємодія зі спиртами та алкоголятами.**



3. **Взаємодія з амінами (реакція Гофмана).**



4. **Взаємодія із солями синильної кислоти** (утворюються нітрильні похідні).

$$CH_3I + KCN \xrightarrow[-\,KI]{} CH_3—CN$$

5. **Реакція Фінкельштейна** (один галоген заміщує інший).

$$CH_3—CH_2I \xrightarrow{AgF}$$

6. **Реакція дегалогенування.**

$$CH_3—CH_2—Br \xrightarrow[-\,Br_2]{HBr} H_3C—CH_3$$

Реакція заміщення:

Первинні галогеноалкани.

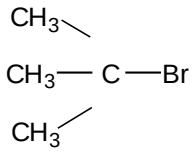
CH_3Br: швидкість гідролізу пропорційна як до концентрації галогеноалкану, так і до концентрації $[OH^-]$:

S_N(2):

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH$$

Третинні галогеноалкани:

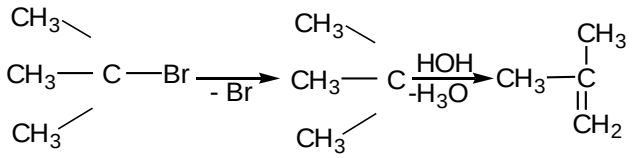
Реакція гідролізу залежить тільки від концентрації галогеноалкану.



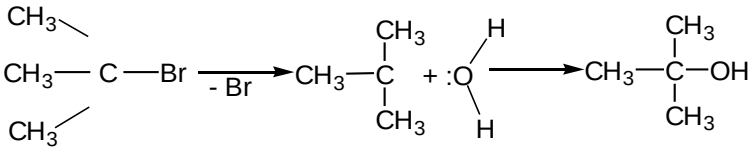
Бромистий ізобутил:

Вторинні галогеноалкани (змішаний механізм):

S_N(1):



S_N(2):



За здатністю до S_N-заміщення найбільш реакційноздатними є йодопохідні, найменш – хлорпохідні.

Нуклеофільна активність реагентів:

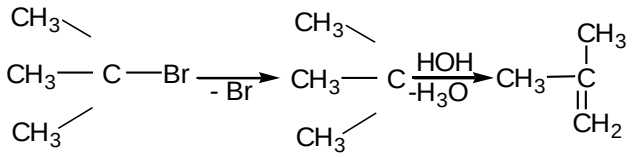
$$HOH < Cl^- < Br^- < OH^- < C_2H_5O^- < NH_2$$

Найбільш сильним реакційним агентом є карбаніон. Збільшенню полярності і сольватуючої здатності розчинника сприяє реакція S_N(1)-заміщення.

Реакція відщеплення:

Реакція S_N часто супроводжується реакціями відщеплення. Як і реакції заміщення, реакції відщеплення можуть протікати як за Е(1), так і за Е(2)-механізмами.

Реакції, які протікають за механізмом Е(1), не потребують присутності реагента, але необхідна присутність іонізуючого розчинника і сольватуючих іонів.

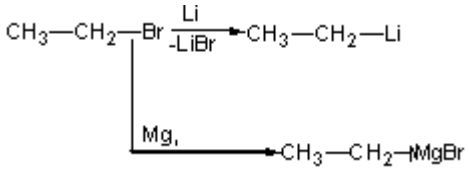


Розгалуженість алкільної групи, посилення іонізуючої здатності розчинника, підвищення температури – усе це зумовлює збільшення виходу олефінів.

Для перебігання E_2 необхідна присутність сильної основи.

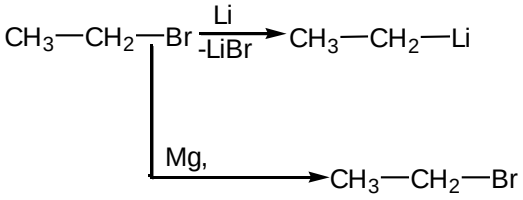
Відношення продуктів заміщення та відщеплення залежить від активності основ. Чим більш активна основа, тим більший вихід олефінів.

− взаємодія з металами (реакція Вюрца):



реактиви Гріньяр

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



− реакція полімеризації:

хлоровініл ⟶ поліхлоровініл

Застосовується у виробництві ізоляційних матеріалів; трубок для медицини.

Хлоропрен – синтез каучуків.

Перфторпохідні.

У результаті полімеризації утворюється тефлон, хімічно стійкий.

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

Дуже сильні немато- та гербіциди − ДДТ.

Питання для самоконтролю

1. Запропонуйте схеми синтезу: хлористого метилу, фторпропану, йодбутану, ізопропілброміду.
2. Назвіть основні напрямки використання галогенопохідних у будівництві, сільському господарстві, медицині та ін. Наведіть приклади.
3. Які сполуки використовуються як фреони? Напишіть їх формули.
4. Які сполуки називаються галогенопохідними вуглеводнів?
5. Поясніть, як галогенозаміщені взаємодіють із фенолами.
6. Які реакції використовують для виявлення Хлору, Брому, Йоду в органічних сполуках? Розкрийте сутність цих реакцій?
7. Порівняйте зв'язки галогенопохідних за довжиною, енергією, полярністю, реакційною здатністю.
8. Як відбувається реакція елімінування?
9. Як галогеноалкани реагують із металами?
10. Які особливості ароматичних галогенопохідних?

Тести

1. Яка речовина може приєднувати хлороводень?

а) пропан; б) пропен; в) 2-бромопропан; г) пропеналь.

2. За номенклатурою IUPAC CH_3-CH(Br)-CH_2-CH_2-CH_3:

а) 2-бромобутан; б) 2-бромопентан; в) 4-бромопентан; г)2-бромопропан.

3. Радикал R-CH_2Cl є:

а) аліфатичним; б) ненасиченим; в) насиченим; г) ароматичним.

4. Укажіть загальну формулу галогенопохідних:

а) $C_n H_{2n-1} X$; б) $C_nH_{2n-2}X$; в) $C_nH_{2n+1} X$; г) $C_nH_{2n+2}X$.

5. За історичною назвою CH_3Cl – це:

а) хлористий метил; б) хлористий етил; в) хлороформ; г) хлорофос.

6. Недоліком взаємодії алканів з галогенами є утворення:

а) Карбон (IV) оксиду;

б) алкадієнів;

в) моно-, ди- та полігалогеноалканів;

г) моно- ди- і полігалогенів.

7. Для галогенопохідних характерне перегрупування за:

а) Байєром; б) Марковниковим; в) Лапласа; г) Фаговським.

8. Для галогенопохідних характерна реакція:

а) Гофмана; б) Марковникова; в) Лапласа; г) Фінкельштейна.

9. До складу перфторану входять:

а) хлоридні зв'язки;

б) атоми флуору;

в) ізопренові зв'язки;

г) ізобутанові зв'язки.

10. Галогенопохідними вуглеводнів називають продукти:

а) заміщення у вуглеводнях одного або декількох атомів водню атомами галогенів;

б) реакції окиснення;

в) горіння;

г) гідролізу.