


Все, чему мне случилось быть здесь свидетелем, не было мне совершенно неизвестным, о подобных случаях я где-то что-то читал и теперь ВСПОМНИЛ...

Стругацкие А. и Б.

Понедельник начинается в субботу.



*На капителях колонн и лабиринтах исполинской люстры, свисающей с почерневшего потолка, шуршали нетопыри и летучие собаки. С ними Модест Матвеевич боролся. Он поливал их скипидаром и креозотом, опылял **дустом**, опрыскивал **гексахлораном**, они гибли тысячами, но возрождались десятками тысяч.*

Стругацкие А. и Б.

Понедельник начинается в субботу.

Органическая химия – это химия соединений углерода



Органическая химия – это химия углеводородов и их производных

Производные углеводородов



Содержат кроме

O

N

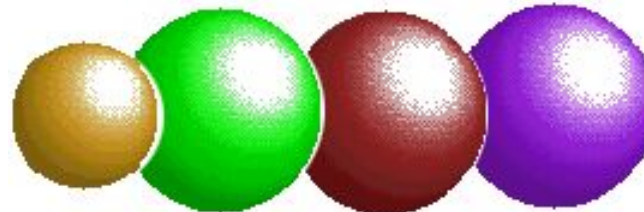
Hal

C

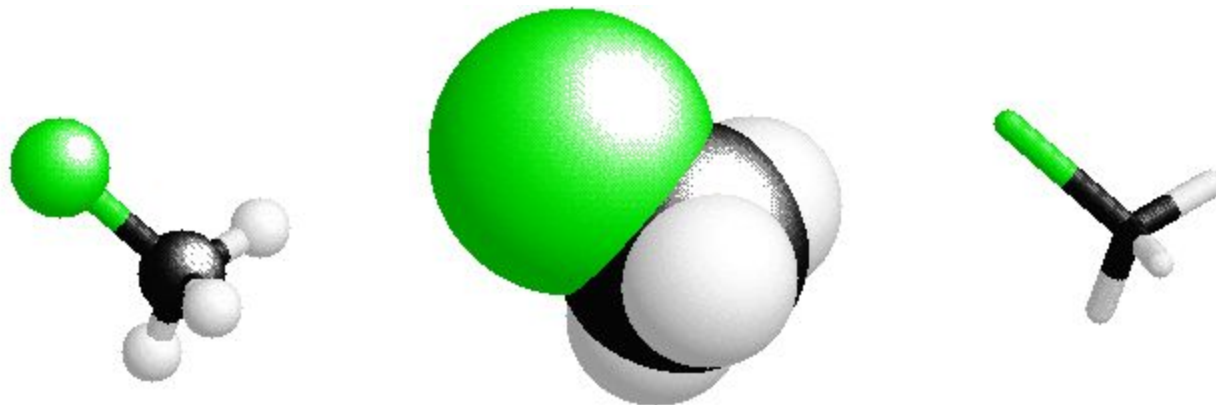
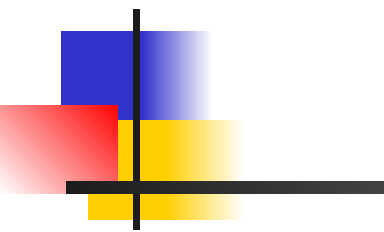
и

H

и др.



Галогенпроизводные углеводородов



*производные углеводородов,
в которых один или несколько
атомов водорода замещены на
атомы галогенов*

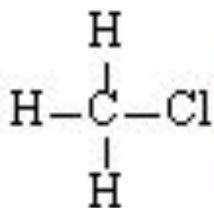
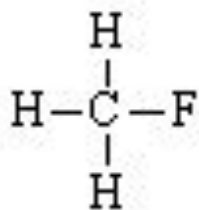


Этапы изучения

- *Классификация*
- *Строение*
- *Номенклатура*
- *Изомерия*
- *Физические свойства*
- *Химические свойства*
- *Получение*
- *Применение*

Классификация 1

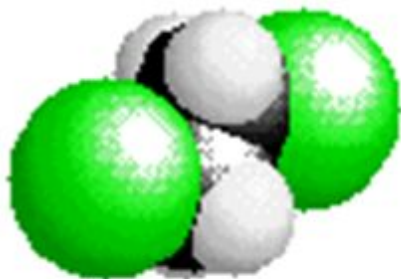
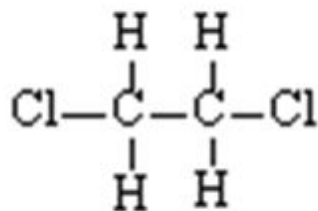
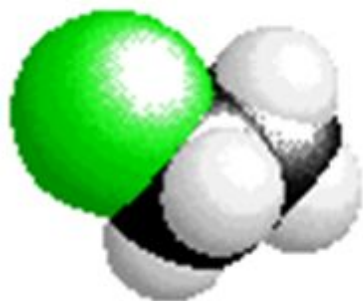
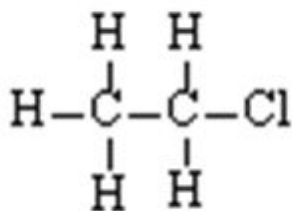
По характеру галогена



- Фтор-
- Хлор-
- Бром-
- Иодпроизводные

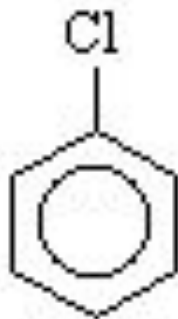
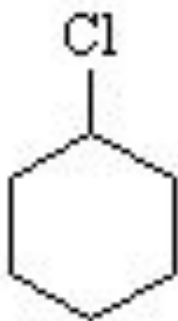
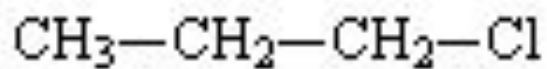
Классификация 2

По числу атомов
галогенов



- Моно-
- Ди-
- Тризамещенные
и т.д.

Классификация 3

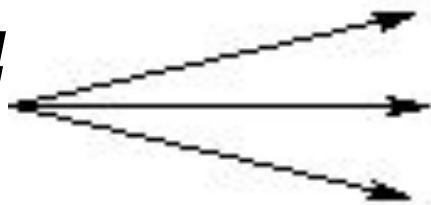


*По природе
углеводородного
радикала*

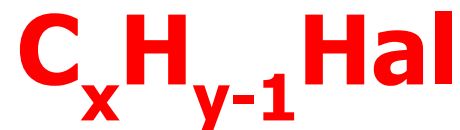
- Алифатические
(предельные и непредельные)
- Алициклические
- Ароматические

Общая формула

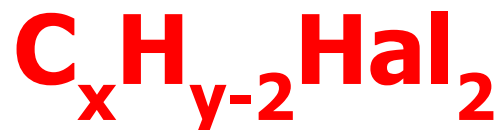
Углеводород



- Монопроизводное



- Дипроизводное

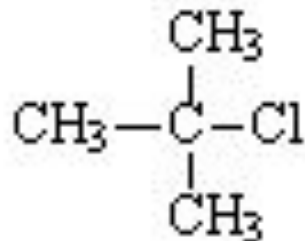
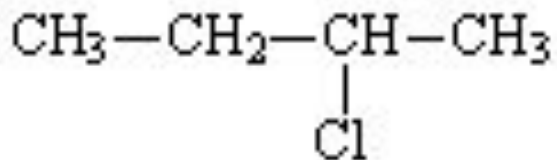
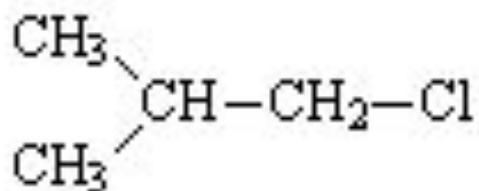


- Трипроизводное



Классификация 4

для производных алканов

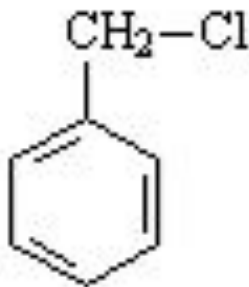
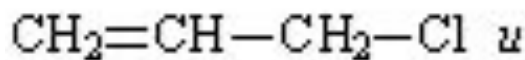
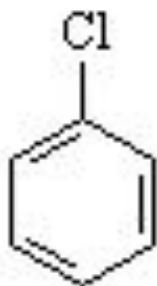
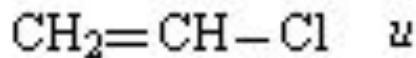
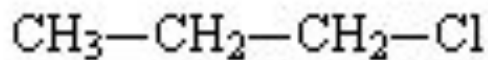


По характеру атома углерода, связанного с галогеном

- *Первичные*
- *Вторичные*
- *Третичные*

Классификация 5

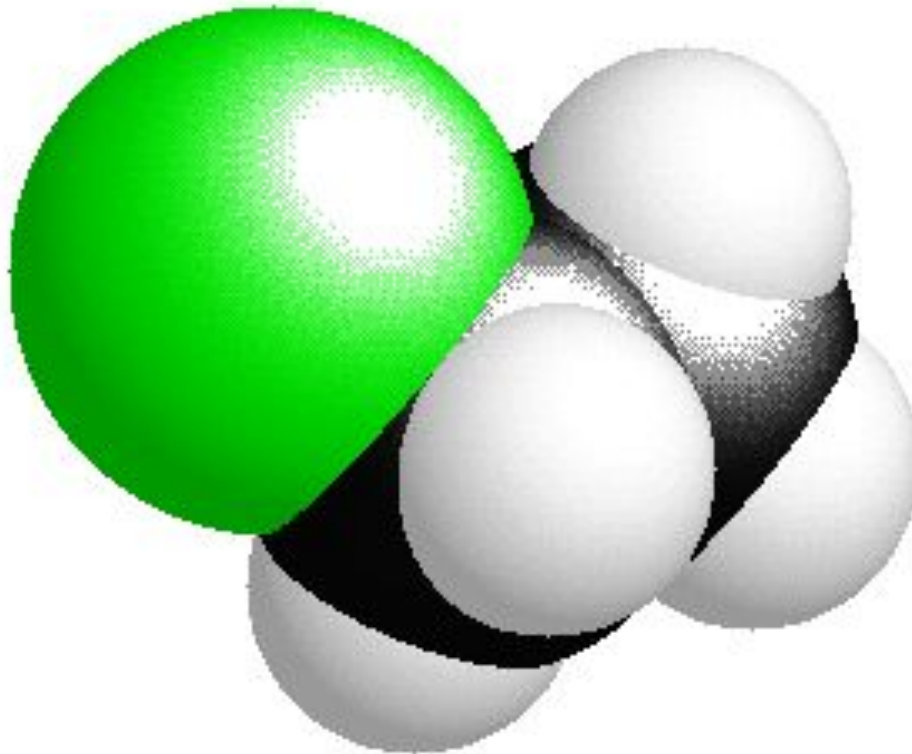
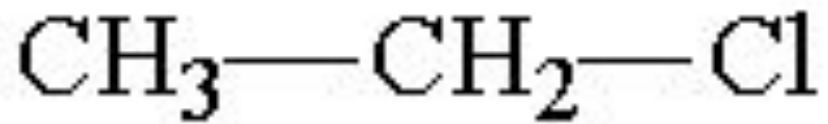
по химической активности



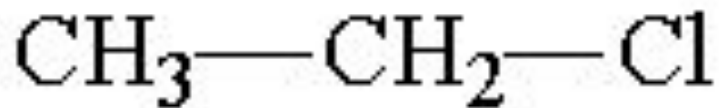
- Алкилгалогениды
- Винил-, и фенилгалогениды
- Аллил-, и бензилгалогениды

*По характеру связей,
входящих в
галогенпроизводное
(по строению)*

Строение хлорэтана



Строение хлорэтана



Хлор обладает
–I-эффектом

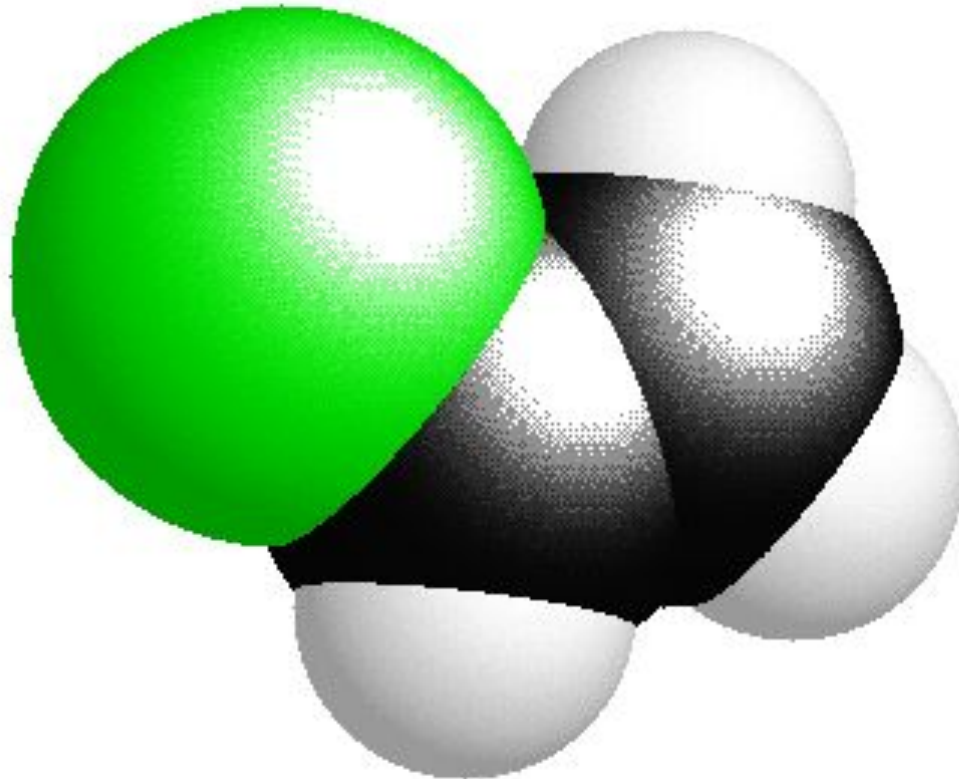
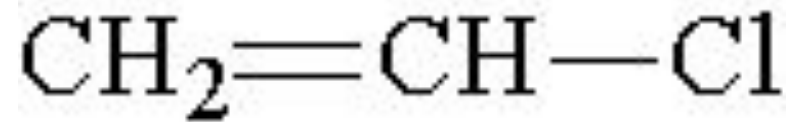


- Средняя активность
- Реакции нуклеофильного замещения (S_N)

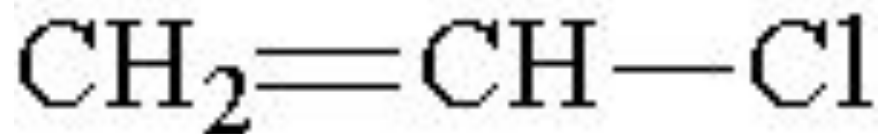


Строение

винилхлорида



Строение винилхлорида



Хлор обладает
-I и +M-эффектами
-I > +M



- Более прочная связь C — Cl
- Низкая активность в реакциях нуклеофильного замещения (S_N)

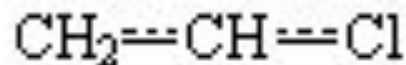
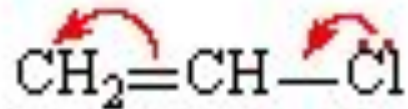
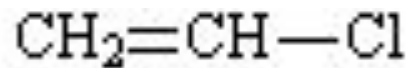


Строение винилхлорида



Образование единого электронного облака
p- π -сопряжение

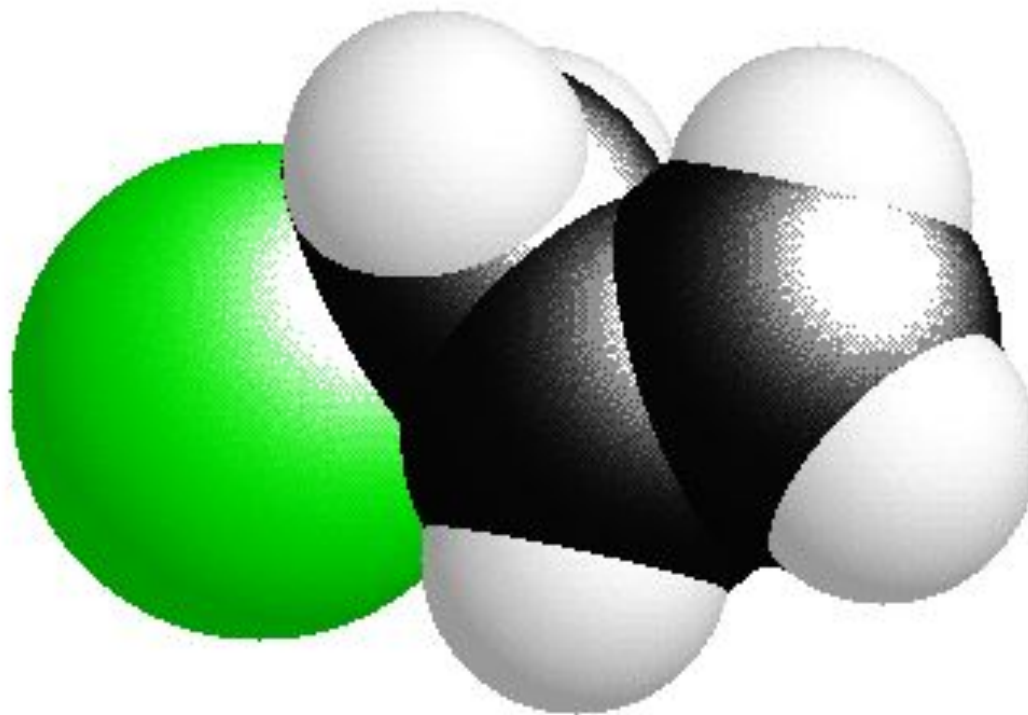
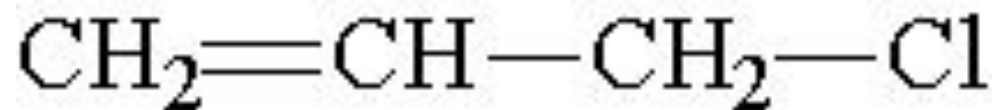
Строение винилхлорида



- Реальная формула – среднее между граничными.
- Вследствие $-I > +M$ в целом на хлоре отрицательный заряд

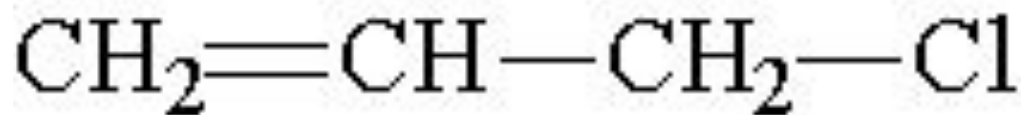


Строение *аллилхлорида*



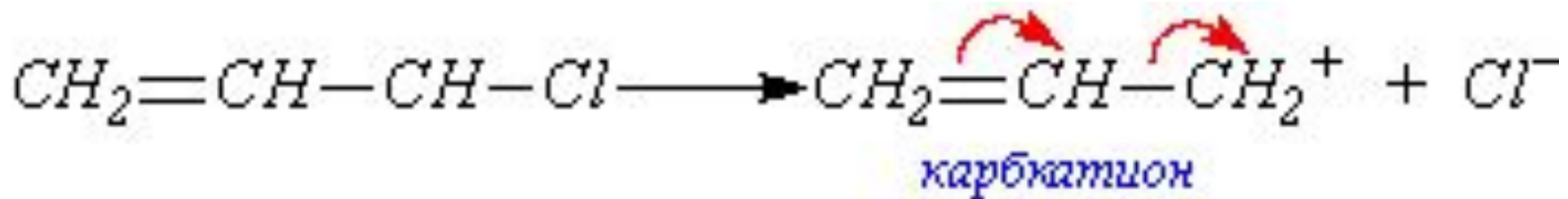


Строение аллилхлорида



В чем причина высокой активности?

*В устойчивости образующегося
промежуточного карбкатиона!*



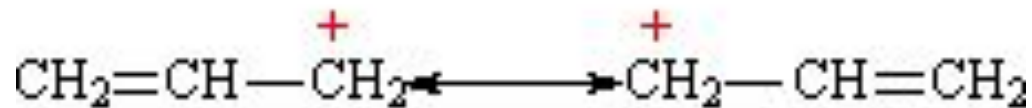
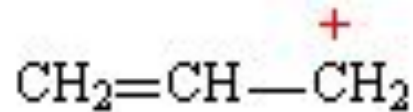


Строение аллил-катиона



Образование единого электронного облака
 $p-\pi$ -сопряжение

Строение аллил-катиона



- Реальная формула – среднее между граничными – устойчива, легко образуется.

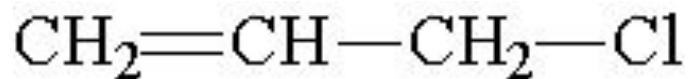


Номенклатура

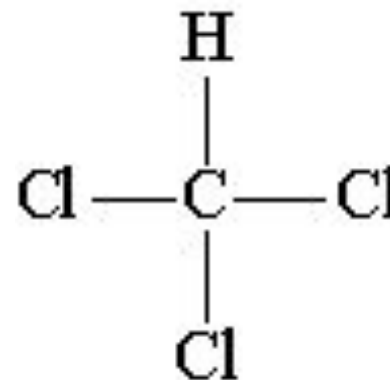
- *Систематическая (заместительная)*
Локант (№) + галоген + углеводород
- *Рациональная*
радикал + галогенид
- *Тривиальная (исторически сложившаяся)*



Номенклатура



- 3-хлорпропен (*зам*)
- Аллилхлорид (*рац*)

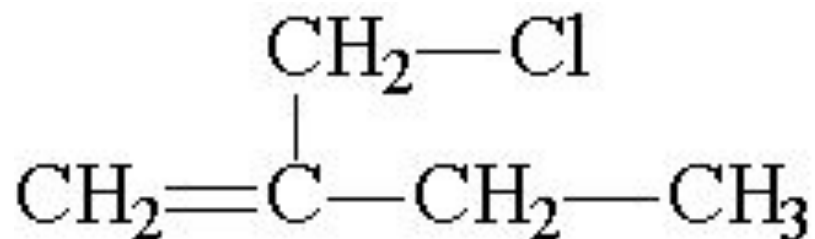


- Трихлорметан (*зам*)
- Хлороформ (*трив*)



Номенклатура

Задание: Назовите вещество по систематической номенклатуре

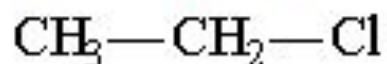


- 1-хлор-2-этилпропен-2
 - 2-хлорметилбутен-1
 - 2-этил-3-хлорпропен-1
- неправильно*
- 3-хлор-2-этилпропен-1 – правильно

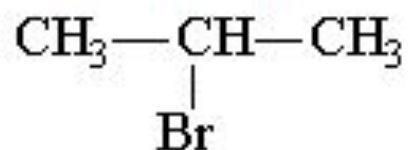
Номенклатура

Задание : Назовите вещества

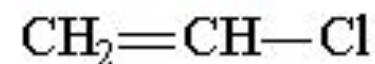
а) зам, рац



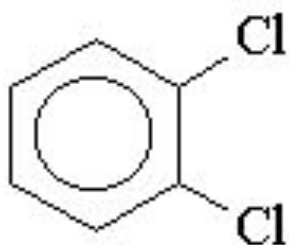
б) зам, рац



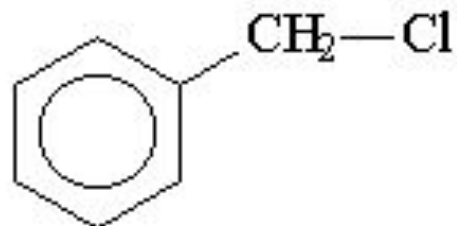
в) зам, рац



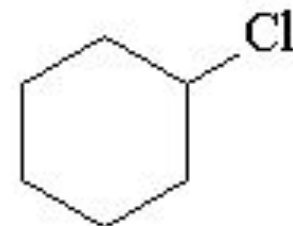
г) 2 зам



д) рац



е) зам





Изомерия

- *Структурная*

А) характерная для углеводородов

+

Б) положения заместителя

- *Пространственная*

Если характерна для углеводородов, от которого образовано галогенпроизводное



Изомерия

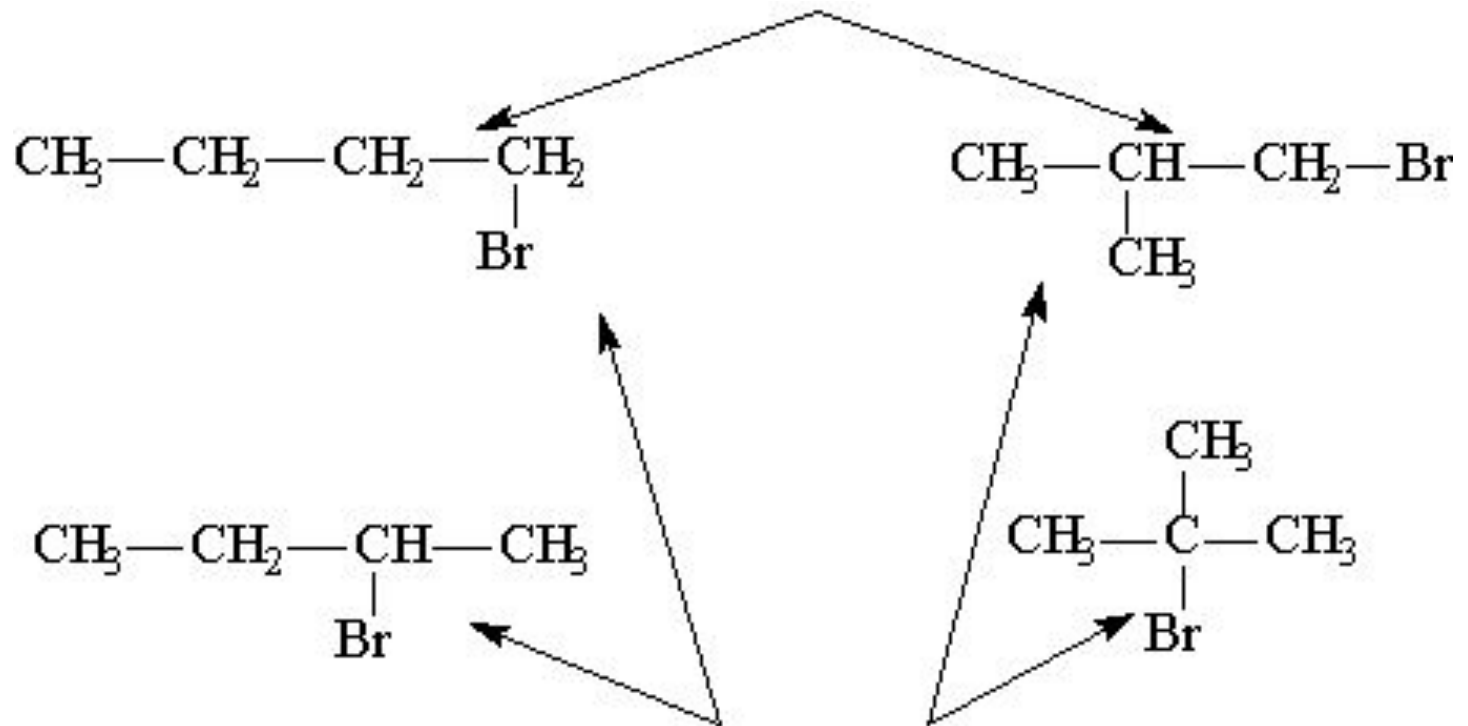
Задание

- *Составьте формулы всех возможных изомеров состава C_4H_9Br .*
- *Укажите виды изомерии, характерные для этих соединений.*

Изомерия

монобромпроизводных алканов

Изомерия углеродного скелета



Изомерия положения заместителя



Изомерия

пространственная

Какие классы галогенпроизводных могут существовать в виде цис-транс-изомеров?

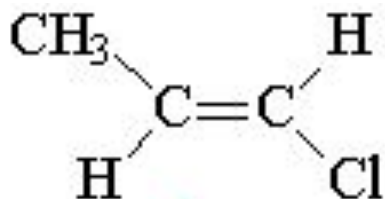
Существует ли винилхлорид в виде цис-транс-изомеров?



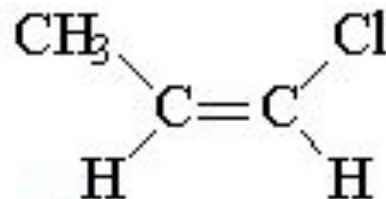
Изомерия

пространственная

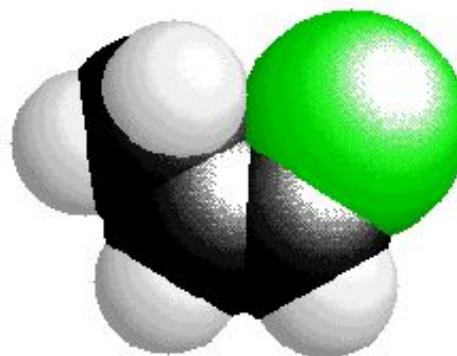
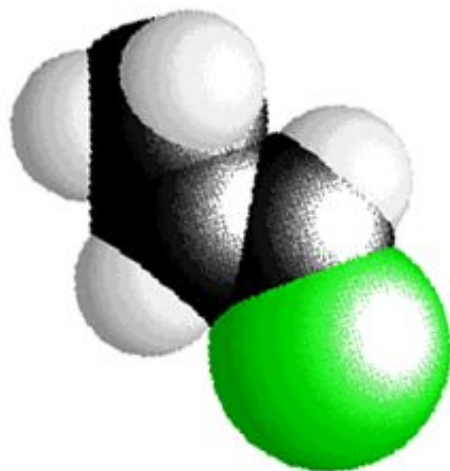
Задание: Определите простейшее монохлорпроизводное, способное существовать в виде цис-транс-изомеров



транс-3-хлорпропен-1



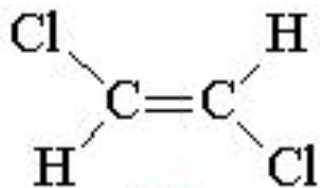
цис-3-хлорпропен-1



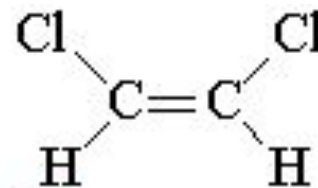
Изомерия

пространственная

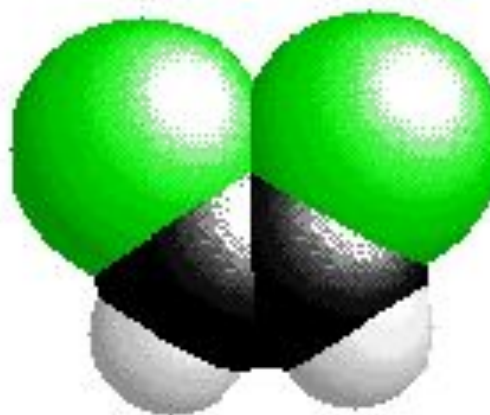
Задание: Определите простейшее дихлорпроизводное, способное существовать в виде цис-транс-изомеров



транс-1,2-дихлорэтен



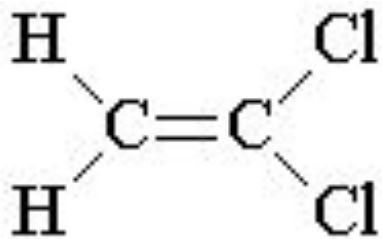
цис-1,2-дихлорэтен



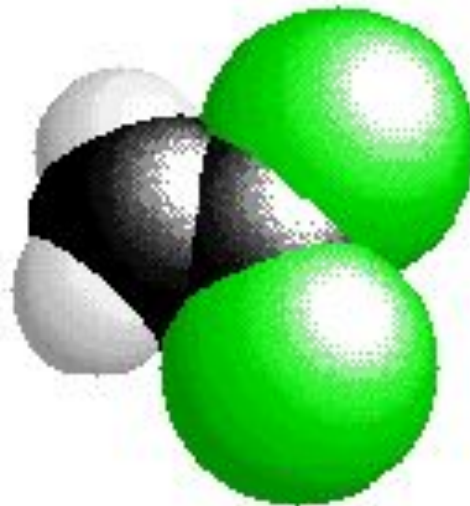
Изомерия

структурная

Задание: Определите вещество, являющееся для предыдущего структурным изомером. Укажите вид изомерии



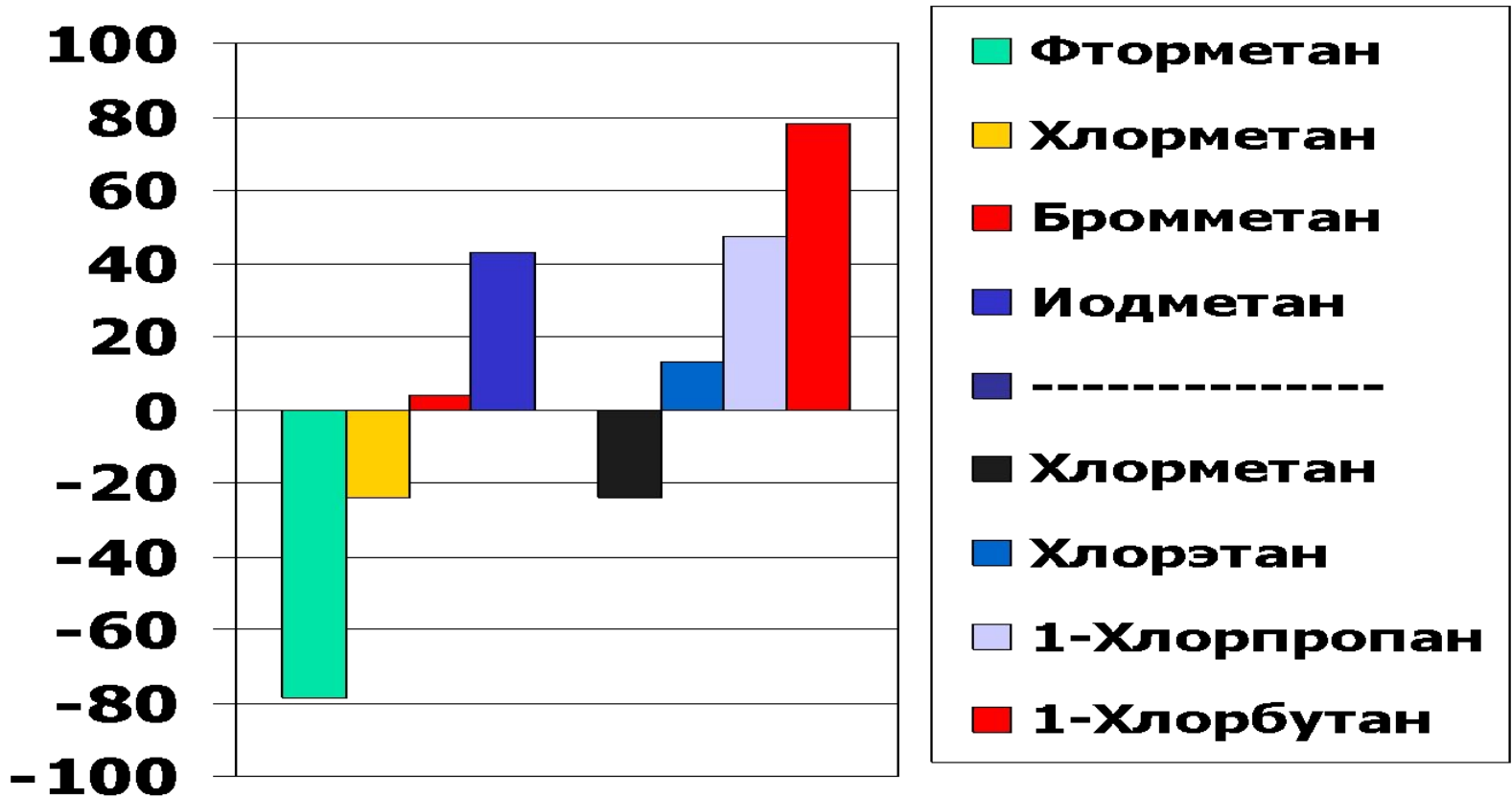
1,2-дихлорэтен



Изомерия положения заместителей

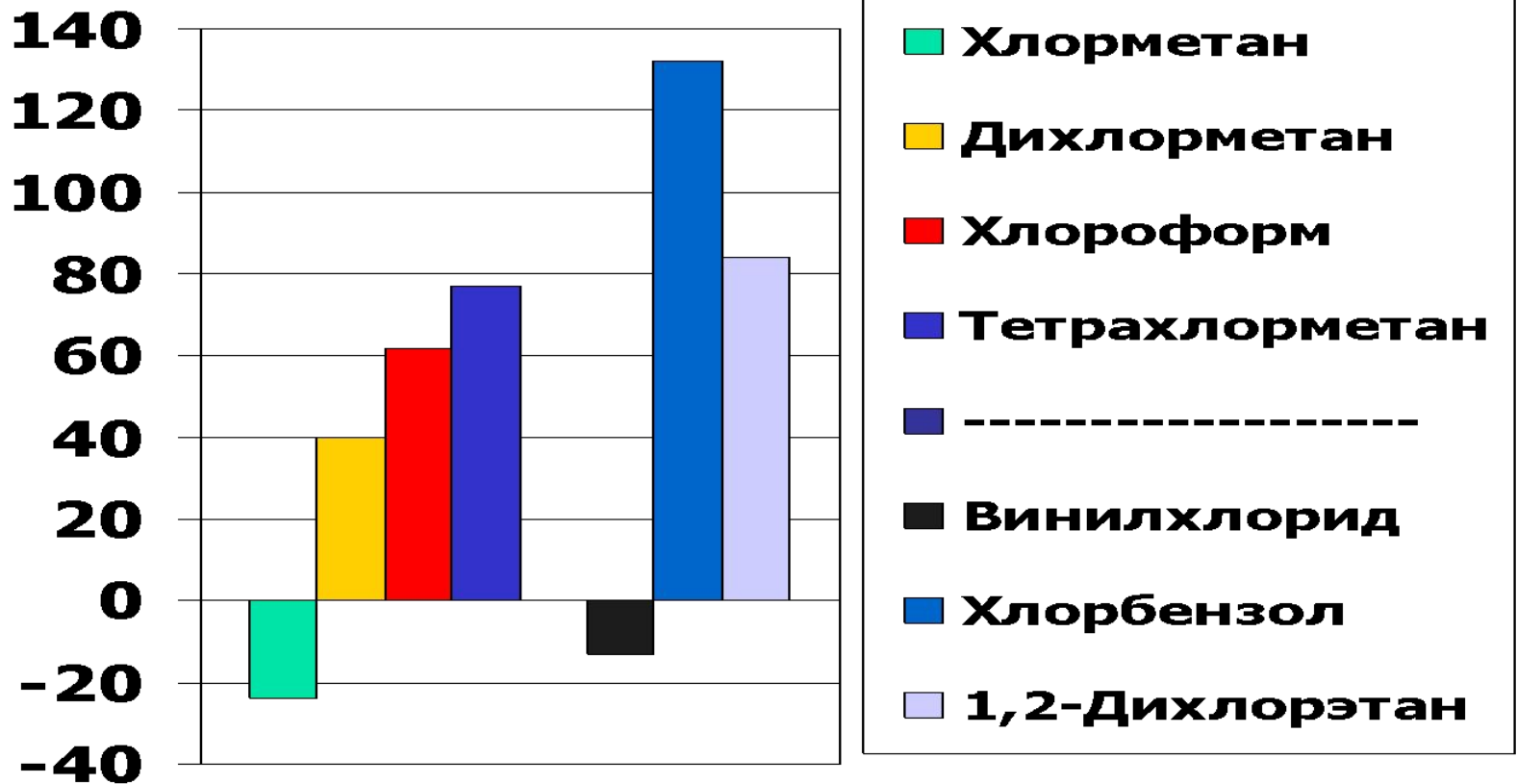
Физические свойства

■ Температуры кипения (С)



Физические свойства

■ Температуры кипения (С)





Физические свойства

- Температуры кипения увеличиваются:
 - А) с увеличением порядкового номера галогена*
 - Б) с увеличением углеводородного радикала*
 - В) с увеличением числа атомов галогенов*
- Простейшие – газы, далее б/ц жидкости с характерным запахом, нерастворимы в воде, растворимы в орг. растворителях
- Плотность увеличивается
 - Б) с увеличением числа атомов галогенов*
 - А) с увеличением порядкового номера галогена*

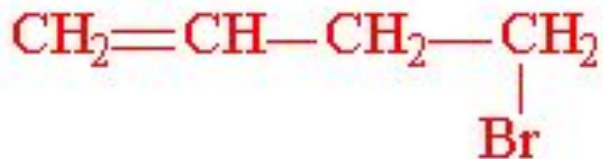
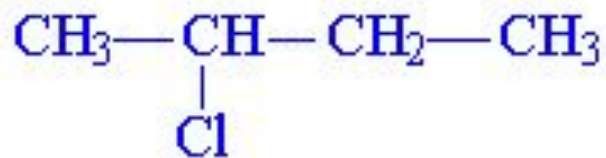


Физиологическое действие

- Почти все токсичны (гексахлоран, ДДТ - ядохимикаты), кроме фторпроизводных (тефлон, фреоны)
- Многие обладают наркотическим воздействием (хлороформ и др.)
- Слезоточивое действие – лакриматор (бензилхлорид и др.)

Химические свойства

Можете ли Вы предположить химические свойства галогенпроизводных?





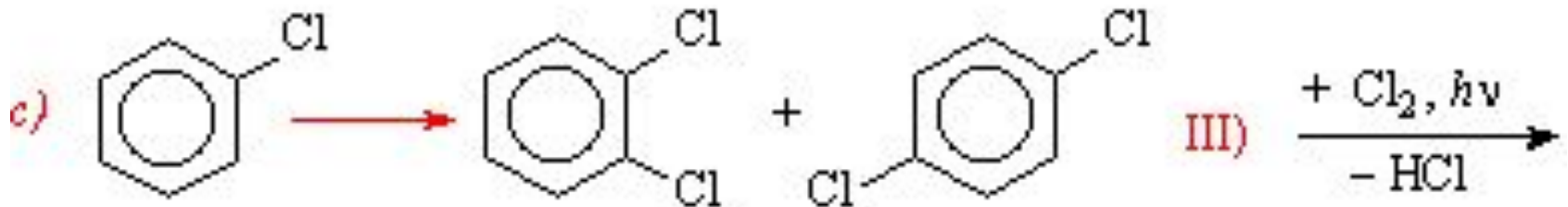
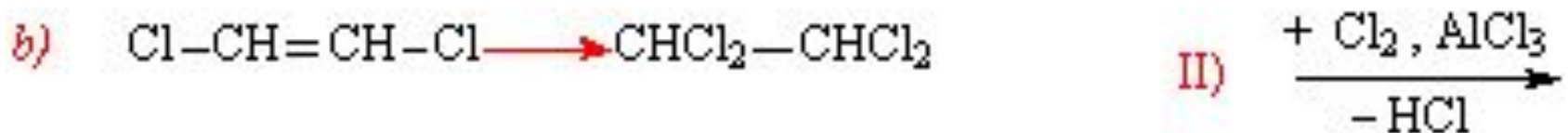
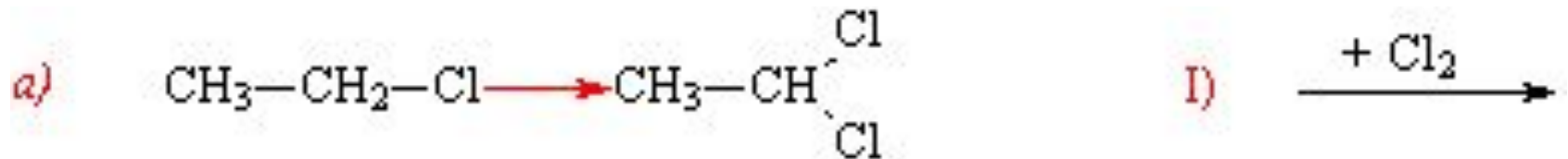
Химические свойства

- А) реакции углеводородных радикалов
 - Те же что и у соответствующих у/в
 - предельные – замещение (S_R)
 - непредельные – присоединение (A_E)
 - ароматические – замещение (S_E)
- Б) реакции с участием галогенов
 - замещение (S_N)
 - отщепления (элиминирования) (E_N)

Химические свойства

Реакции углеводородных радикалов

Задание: Укажите условия проведения реакций





Химические свойства

Реакции с участием галогена

Активность зависит от галогена

C—F
инертен

C—Cl
активен

C—Br
активен

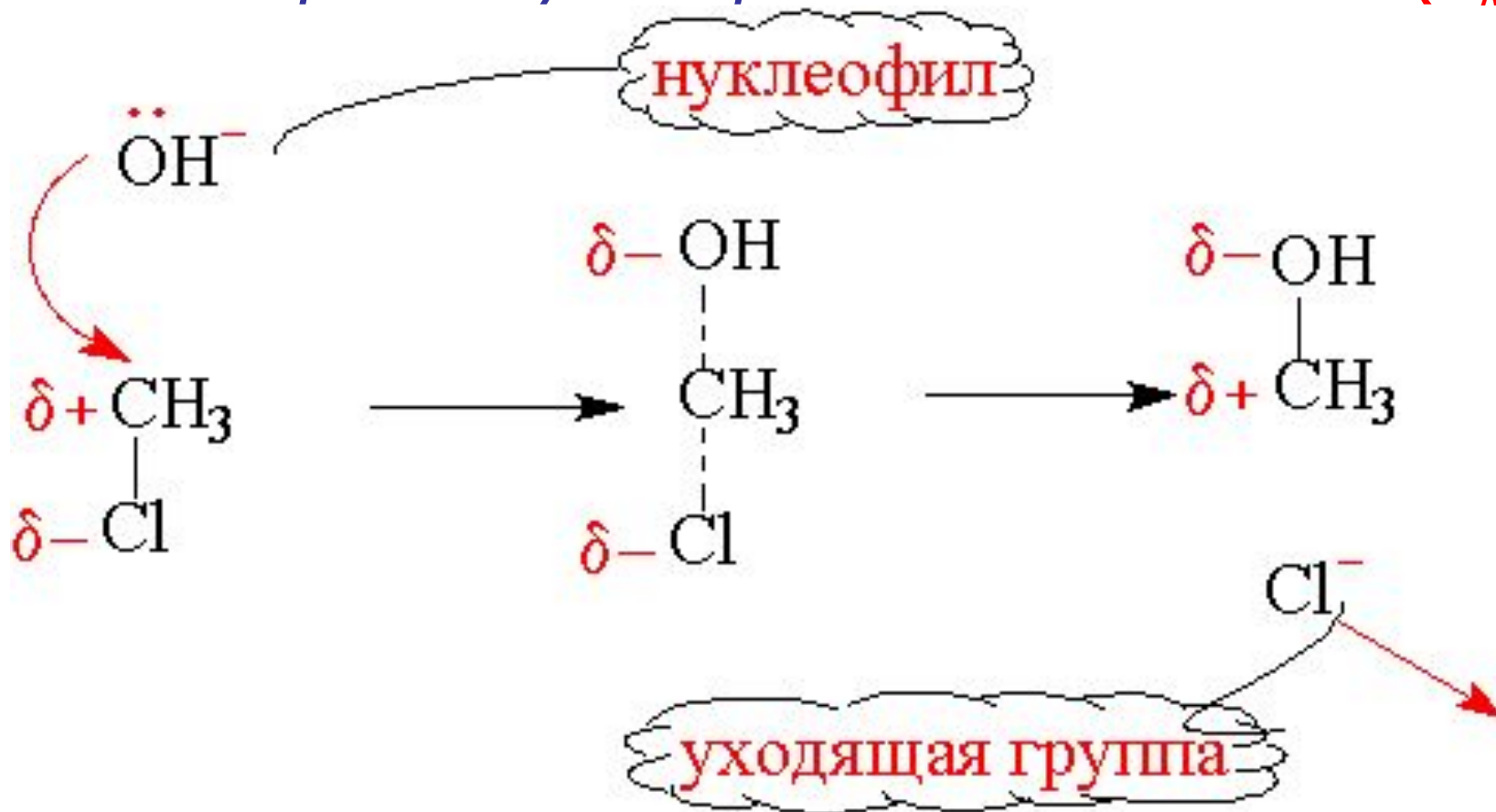
C—I
очень активен

активность увеличивается

**Т.к. радиус галогена увеличивается,
длина связи увеличивается,
 $E_{\text{связи}}(\text{C-Hal})$ уменьшается**

Химические свойства

Механизм р-ции нуклеофильного замещения (S_N)





Химические свойства

S_N2



CH_3X , перв., втор., трет., аллильные, бензильные

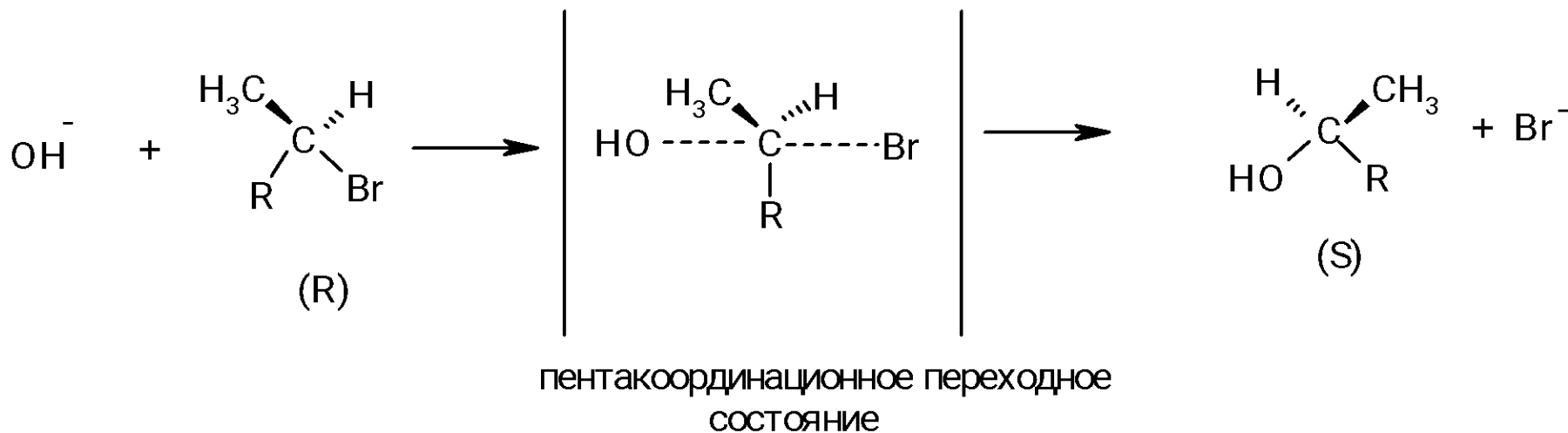


S_N1

Химические свойства

S_N2 :1) атака нуклеофилом с тыла

- одностадийный процесс (пентакоординационное переходное состояние)
- вальденовское обращение конфигурации



Особые условия: отсутствие стерических препятствий в переходном состоянии!

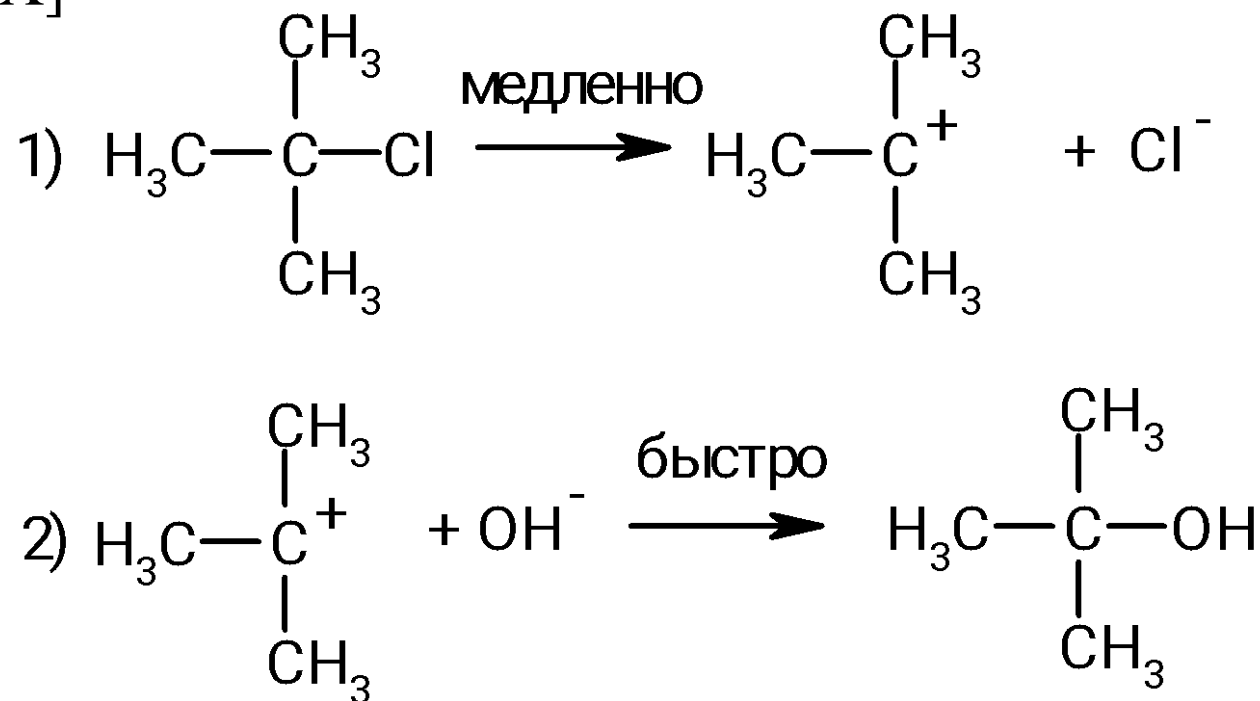


Химические свойства

S_N1 : 1) двухстадийный процесс и рацемизация в процессе реакции.

Особые условия: образование стабильного карбкатиона

$$V=k[RX]$$

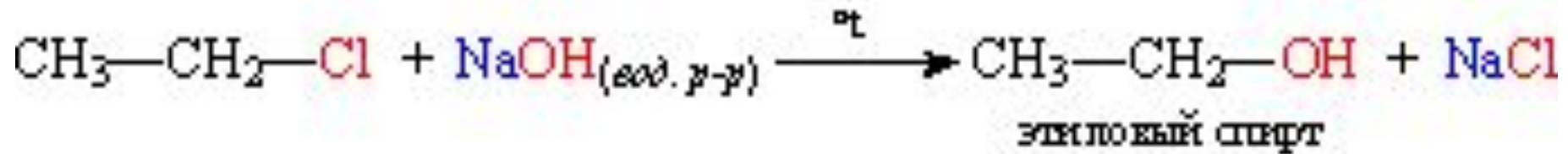
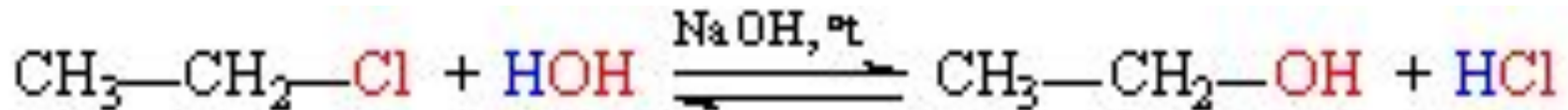


Химические свойства

замещение (S_N)

Гидролиз

А) алкилгалогенидов – средняя активность
(в присутствии щелочей)



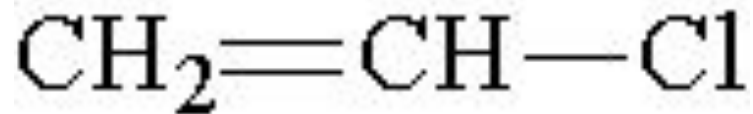


Химические свойства

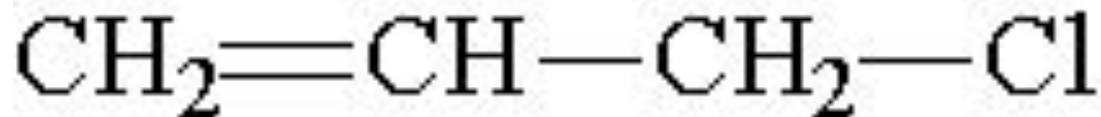
замещение (S_N)

Гидролиз

Б) винилгалогенидов и арилгалогенилов не происходит



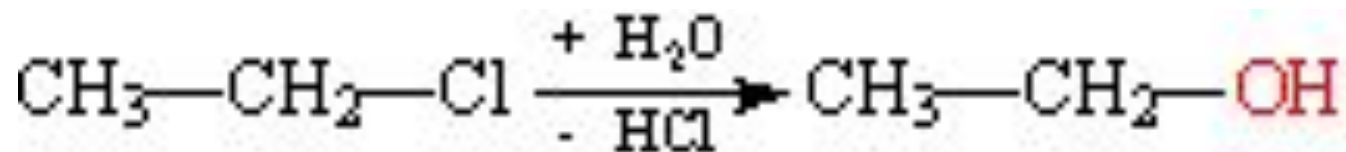
В) Аллилгалогенидов и бензилгалогенидов происходит очень легко (без щелочи)



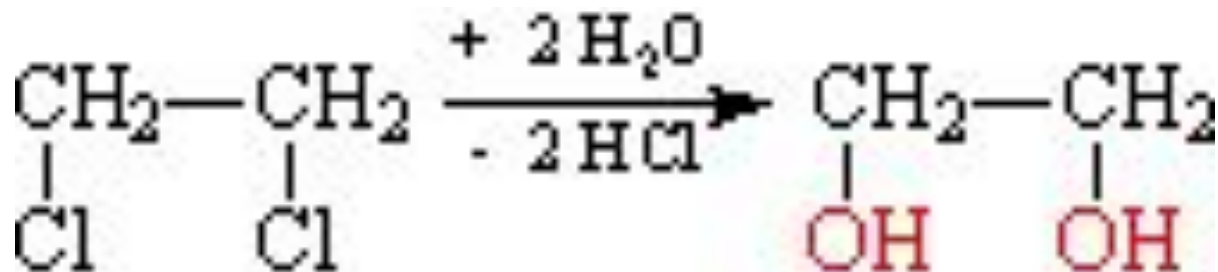
Химические свойства

замещение (S_N)

Гидролиз моногалогенпроизводных – образуются **одноатомные спирты**



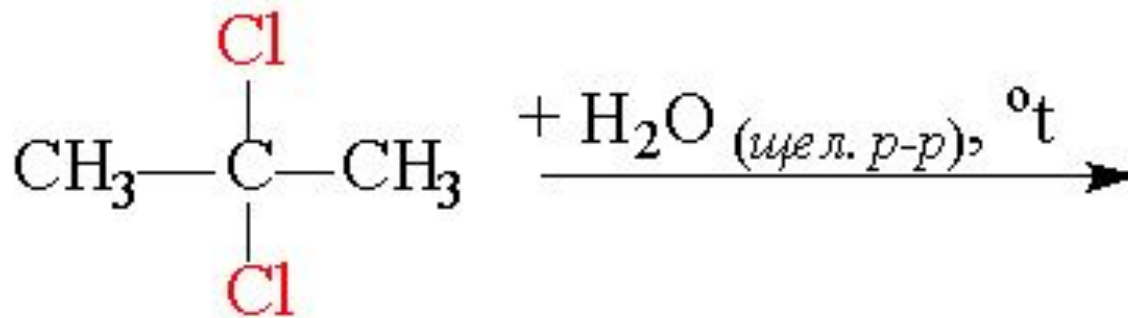
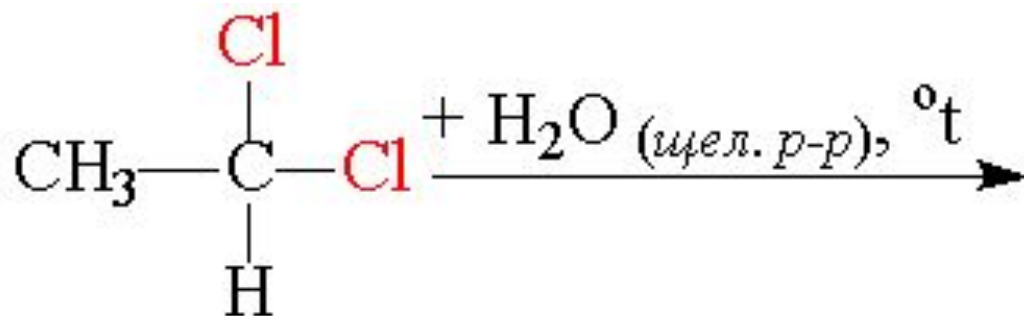
Гидролиз полигалогенпроизводных при разных атомах C – **многоатомные спирты**



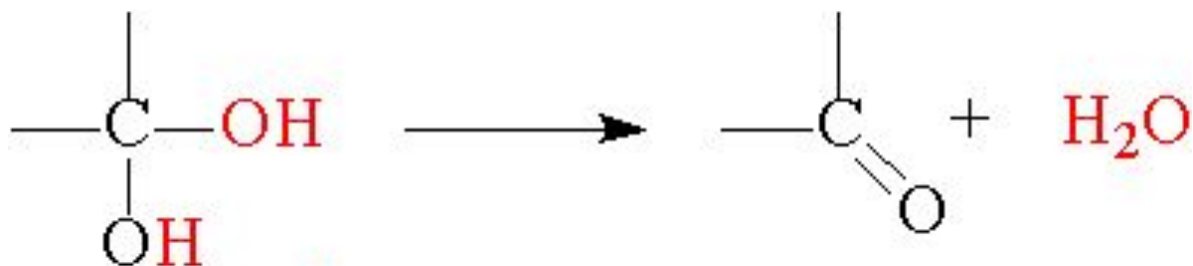
Химические свойства

замещение (S_N)

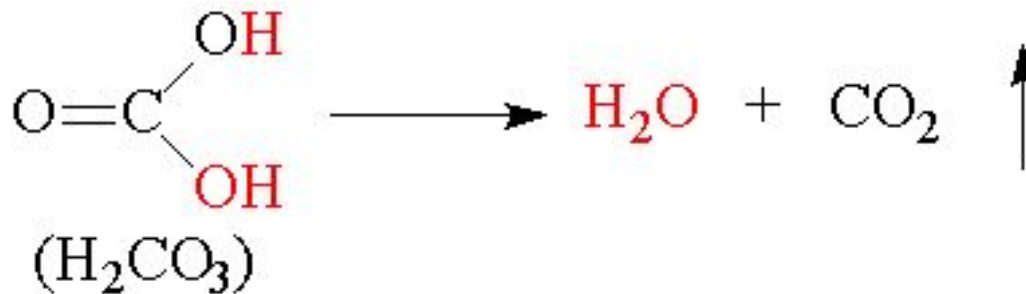
Предположите продукты реакций гидролиза следующих веществ



Химические свойства



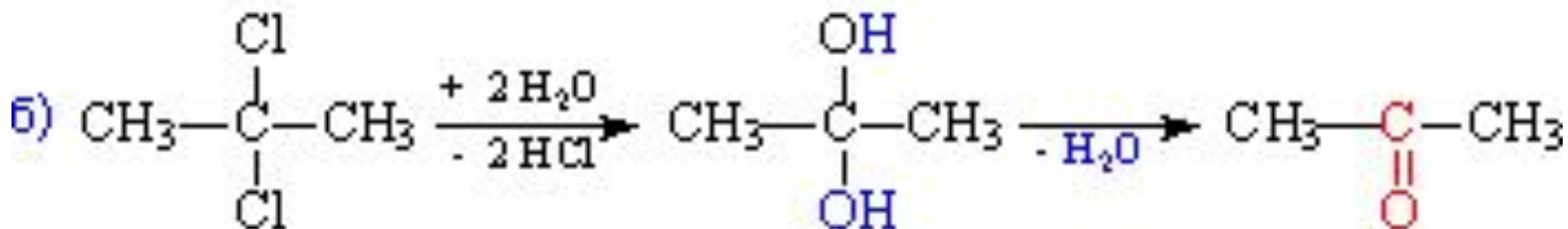
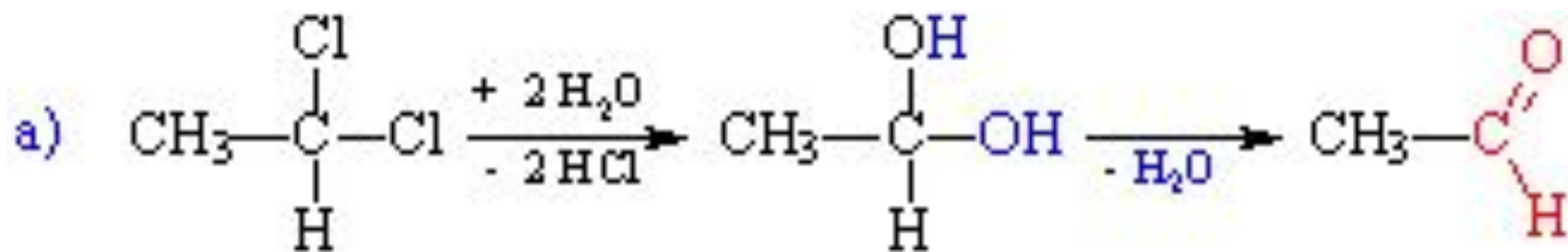
Неустойчиво !



Химические свойства

замещение (S_N)

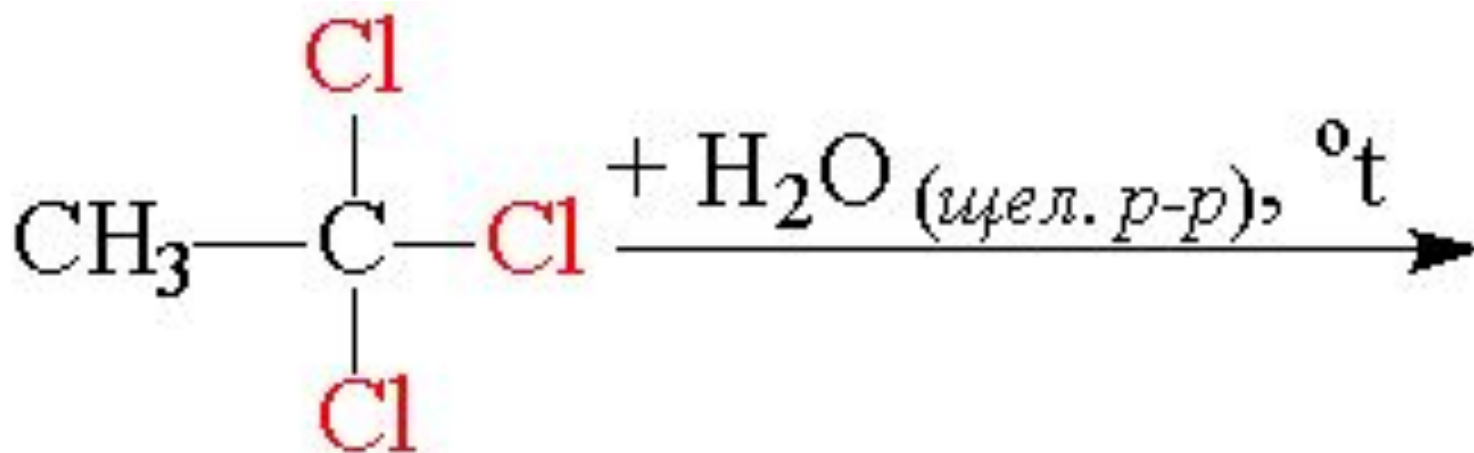
Гидролиз дигалогенпроизводных – образуются а) альдегиды и б) кетоны



Химические свойства

замещение (S_N)

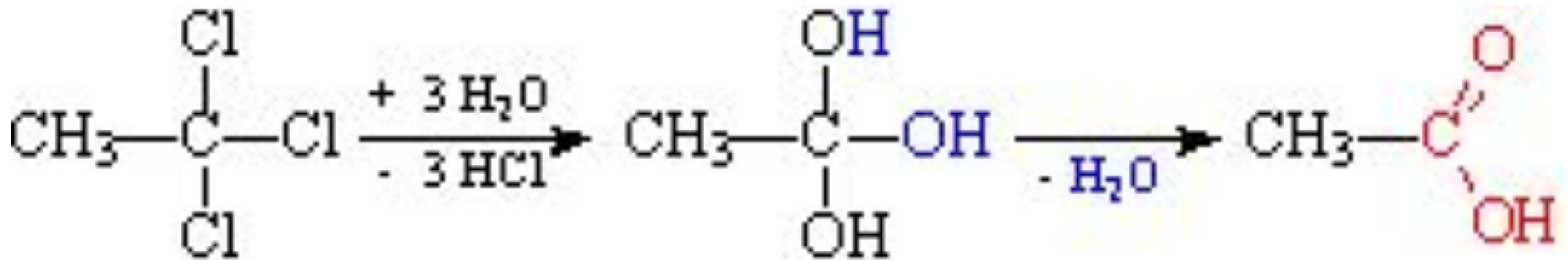
Предположите продукты реакций гидролиза следующих веществ



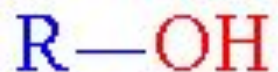
Химические свойства

замещение (S_N)

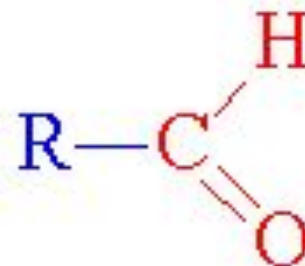
Гидролиз тригалогенпроизводных – образуются **карбоновые кислоты**



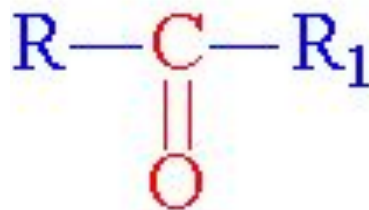
Кислородсодержащие производные у/в



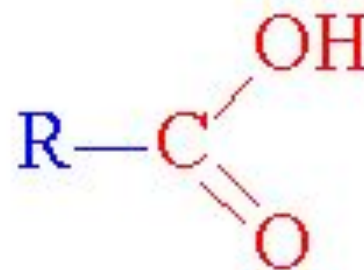
спирты



альдегиды



кетоны



карбоновые кислоты

Химические свойства

замещение (S_N)

Взаимодействие с аммиаком (при t^0) –
образуются **амины**



Взаимодействие с цианидами (солями HCN –
синильной кислоты) (при t^0) – **нитрилы**





Химические свойства

отщепление (E_N)

Задание:

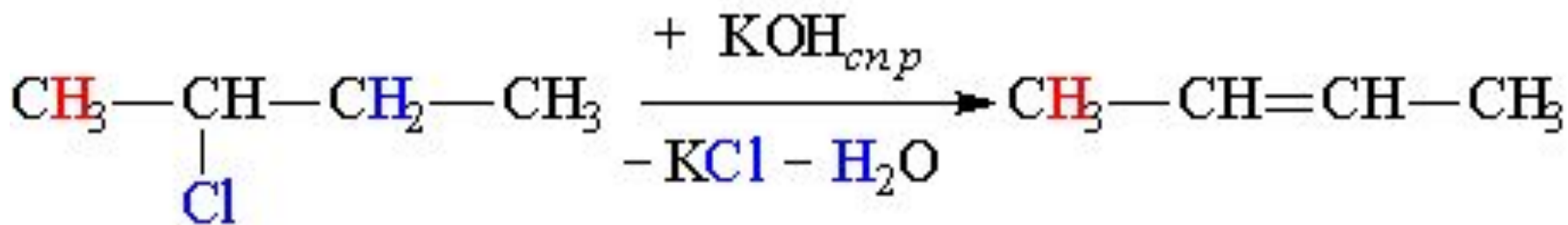
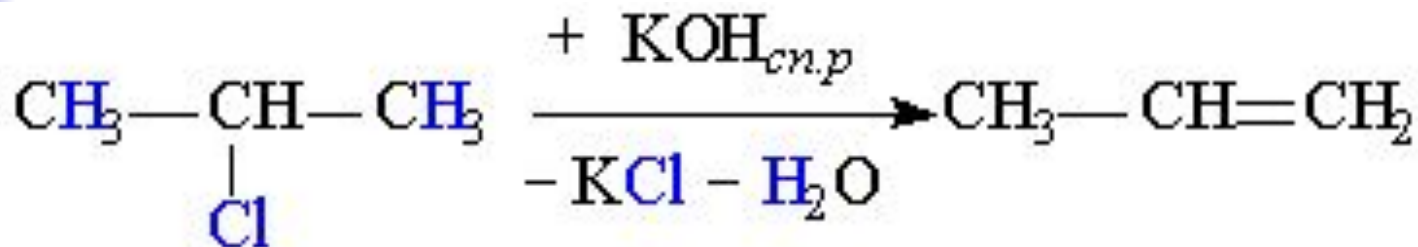
Составьте уравнения реакций отщепления хлороводорода при нагревании со спиртовым раствором щелочи

А) 2-хлорпропана

Б) 2- хлорбутана

Химические свойства

отщепление (E_N)



Правило Зайцева: Водород отщепляется от наименее гидрированного атома углерода

Реакция отщепления – конкурирующая реакция замещения



Химические свойства

окисление

Горят плохо,

выделяя ядовитые соединения (!!!)

(например хлороводород HCl),

или

не горят вовсе.

Качественная реакция на Cl , Br , I :

Окрашивание пламени в **зеленый** цвет

медной проволочкой, смоченной в

галогенпроизводном



Получение

- *Из алканов и циклоалканов*
- *Из алкенов и алкинов*
- *Из аренов*

- *Из спиртов*
- *Из альдегидов и кетонов*



Применение

- Анестезия C_2H_5Cl и наркоз $CF_3CHClBr$ (ранее $CHCl_3$) и др.
- Растворители CCl_4 , CH_2ClCH_2Cl и др.
- Фреоны (хладагенты) CF_2Cl_2 и др.
- Антисептик CHI_3
- Тушение пожаров CCl_4 и др.
- Полимеры из $CH_2=CH-Cl$, $CF_2=CF_2$ и др.
- Ядохимикаты: гексахлоран, ДДТ и др.
и др.

Получение

Задание: Составьте уравнения возможных реакций образования моно- и дихлорпроизводных из

- Пропана
- Пропилена
- Ацетилен
- Бензола
- Циклогексана
- Циклопропана
- Толуола
- Стирола

*Желаю
удачи!*