

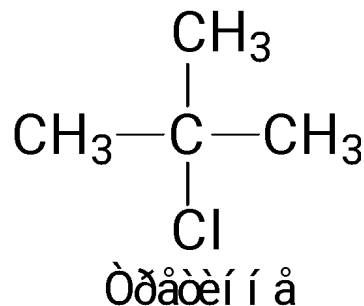
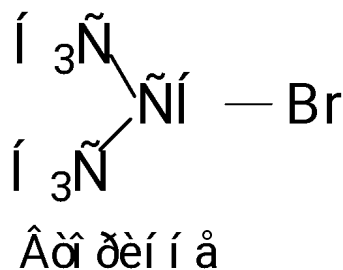
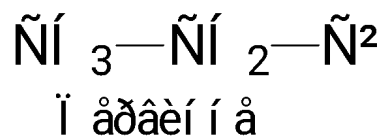
***ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ  
АЛІФАТИЧНИХ  
ВУГЛЕВОДНІВ***

**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**.



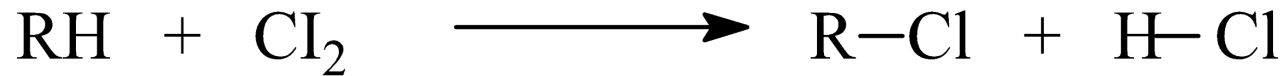
# НОМЕНКЛАТУРА ТА ІЗОМЕРІЯ

Формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	Радикало-функціональна
CH <sub>3</sub> -Cl	Хлорометан	Метилхлорид
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	Хлоретан	Етилхлорид
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -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

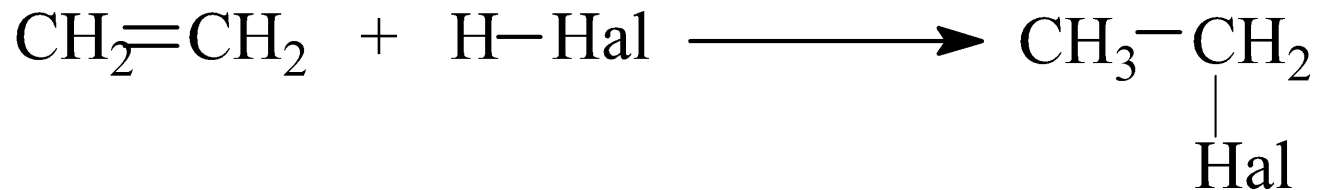
- Галогенопохідні алканів одержують прямим галогенуванням алканів, приєднанням галогеноводнів до алкенів і шляхом заміщення функціональних груп на галогени.

## Пряме галогенування алканів.



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

## Приєднання галогеноводнів до алкенів

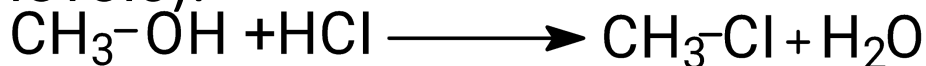


## Заміщення функціональних груп на галогени.

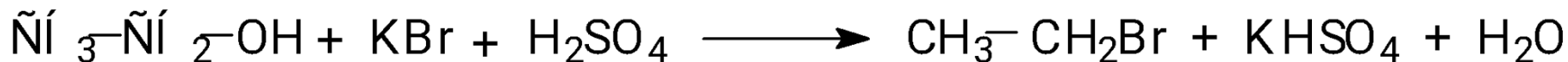
Галогеном легко можна замінювати групу  $-OH$  у спиртах, використовуючи для цього різні галогеновмісні реагенти.

### *Дія галогеноводнів.*

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



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



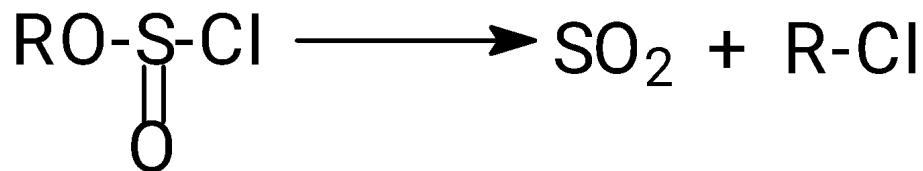
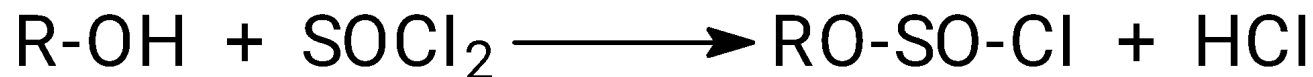
## ***Дія галогенідів фосфору.***

- Ефективними галогенуючими реагентами є галогеніди фосфору:  $\text{PCl}_3$  та  $\text{PCl}_5$  - відповідно трихлорид і пентахлорид фосфору та інші -  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PI}_3$ , а також тіонілхлорид.



## ***Дія тіонілхлориду ( $\text{SOCl}_2$ .)***

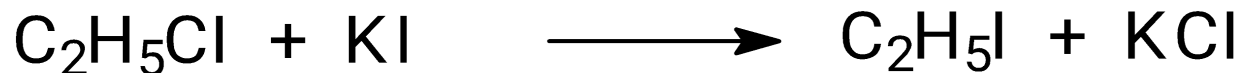
- Застосування тіонілхлориду зручне тим, що всі побічні продукти реакції ( $\text{SO}_2$  і  $\text{HCl}$ ) - це гази, що легко вилучаються з реакційної суміші.



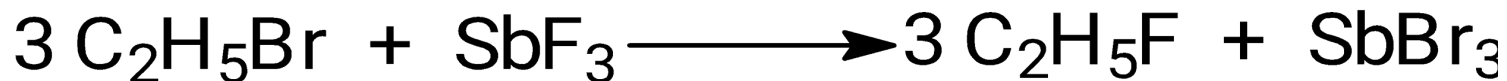


## ***Заміна одного галогену на інший***

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



- Для одержання фторопохідних використовують солі  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{AgF}$ , тощо.



# ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

.

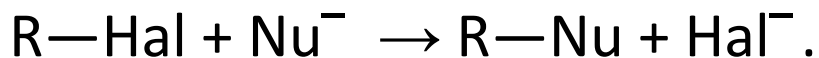
- Галогеналкіли - це гази або рідини. Зі збільшенням атомної маси галогену і молекулярної маси вуглеводневого залишку зростають їх температура топлення та кипіння

# 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 ( $S_N$ ).

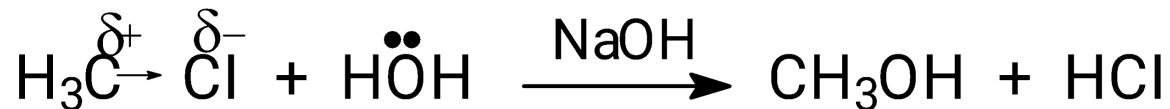
- Дія нуклеофільних реагентів (аніонів і нейтральних молекул з неподіленими парами електронів) на галогеналкіли приводить до заміщення атома галогену.



- 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.

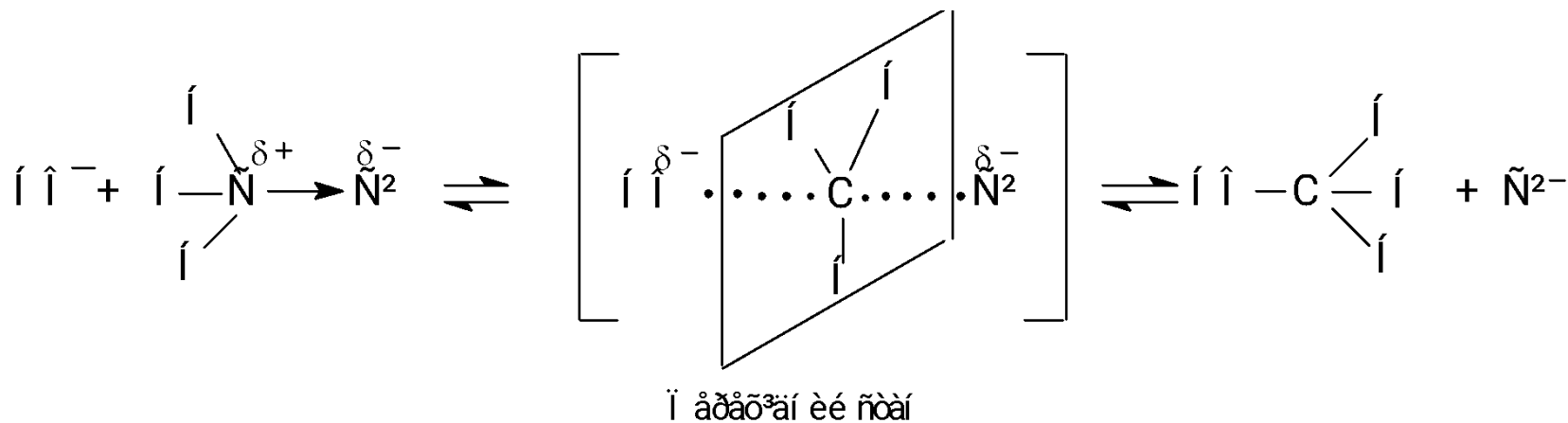
**Реакція заміщення другого порядку  $S_N2$**   
(бімолекулярна) характерна для пер-винних  
галогенопохідних.

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



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

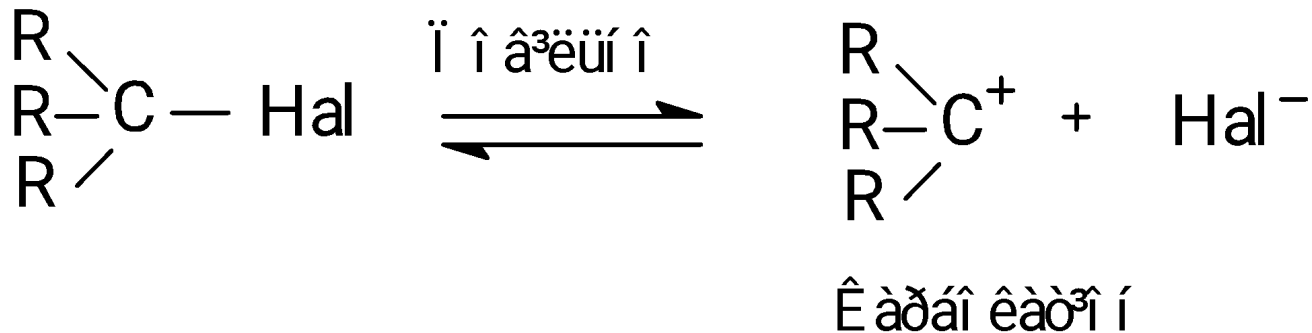
Механізм цієї реакції заключається в одночасному (синхронному) послабленні зв'язку C-Hal і утворенні нового зв'язку C-OH через перехідний стан.



- Атака молекули галогенопохідного нуклеофільним реагентом  $\text{OH}^-$  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

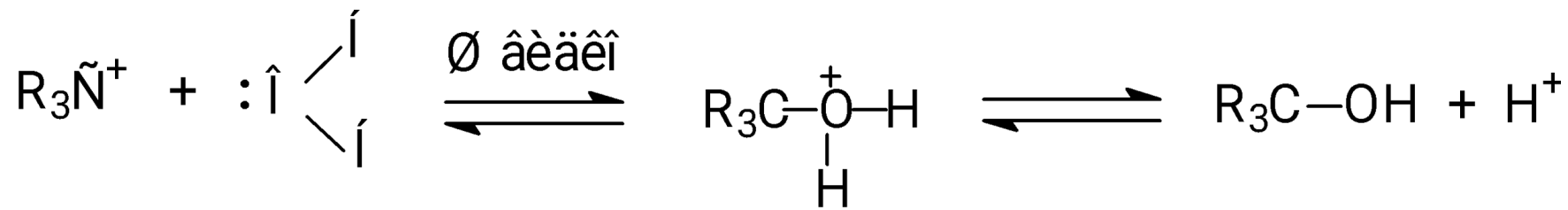
- Поняття «перший порядок» або «мономолекулярна реакція» говорить про те, що швидкість реакції пропорційна концентрації тільки одного з реагентів (алкілгалогеніду)
- $V=K[R-Hal]$ ,
- а від концентрації іншого реагента, тобто нуклеофіла, не залежить.
- Механізм реакції мономолекулярного нуклеофільного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



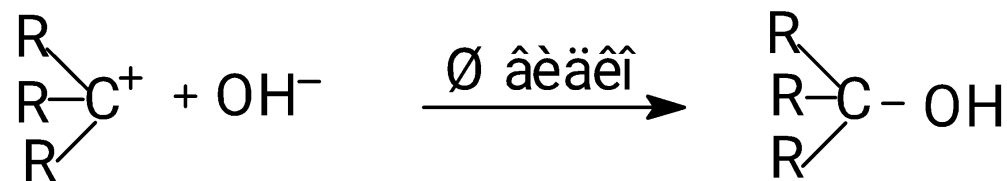
- Перша стадія - іонізація за рахунок дисоціації зв'язку C-Hal протікає з малою швидкістю і є лімітуючою стадією всього процесу. Нагадаємо, що лімітуючою називається найповільніша стадія процесу і швидкість всього процесу дорівнює швидкості лімітуючої стадії.
- Нагадаємо, що лімітуючою називається **найповільніша**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

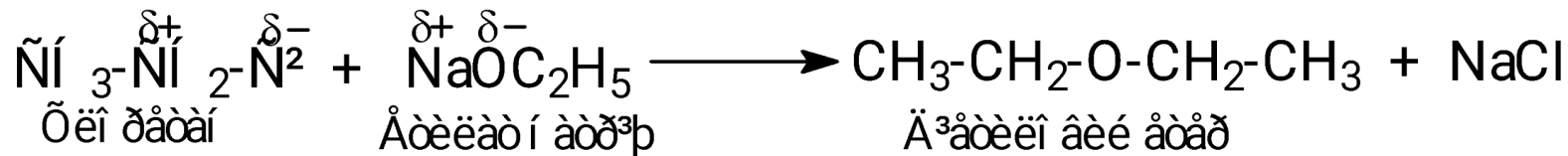


Саме тому швидкість процесу визначає перша, повільна стадія – іонізація. Оскільки в цій стадії приймає участь лише алкілгалогенід, то її швидкість, а значить і швидкість всього процесу буде залежити тільки від концентрації алкілгалогеніду

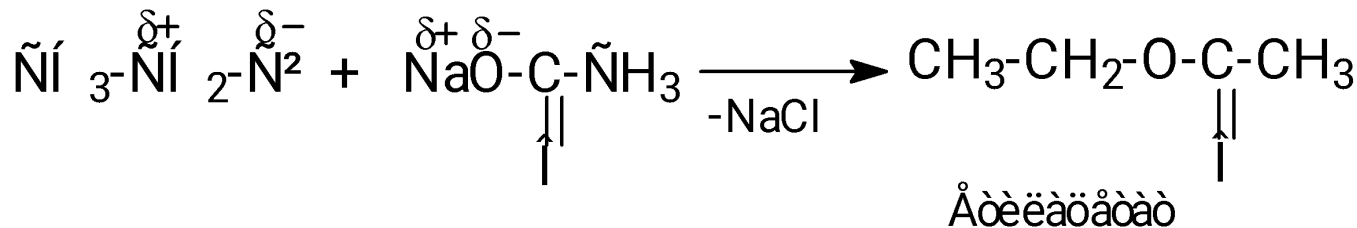
- На реакцію  $S_N2$  впливають стеричні (просторові) перешкоди. Так, алкільні групи біля реакційного центра заважають наближенню нуклеофіла. Тому третинні алкілгалогеніди не реагують за механізмом  $S_N2$ . Чому ж тоді первинні галогеналкіли не реагують за механізмом  $S_N1$ ? Реалізація механізму  $S_N1$  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 ( $\sigma$ -,  $\rho$ -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:  $I > Br > Cl$ .

Реакції нуклеофільного заміщення широко застосовуються в органічному синтезі. Реакція гідролізу розглянута вище. До інших реакцій належать:

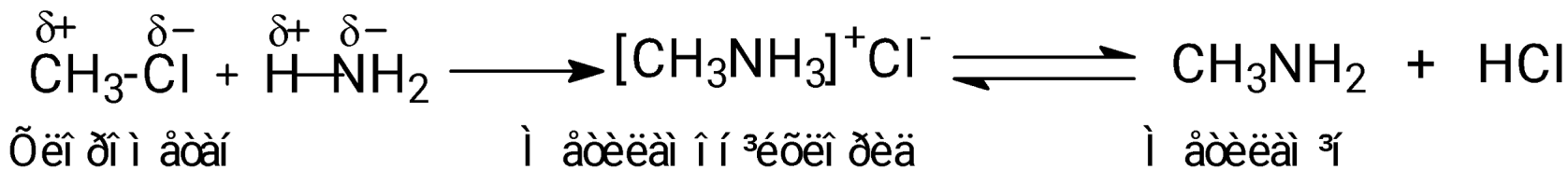
- **Утворення етерів**



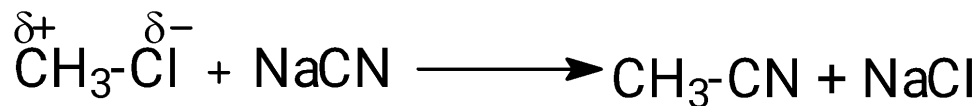
- **Утворення естерів**



- **Амонізація (одержання амінів та амонієвих солей) або алкілування амінів**

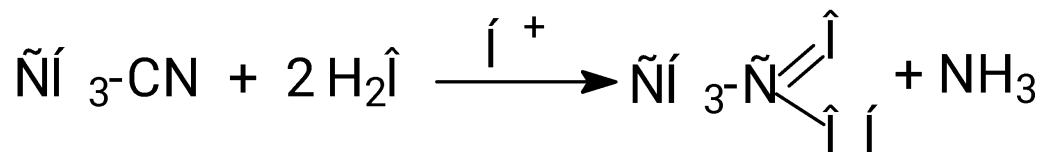


## Утворення ціанідів (нітрилів)

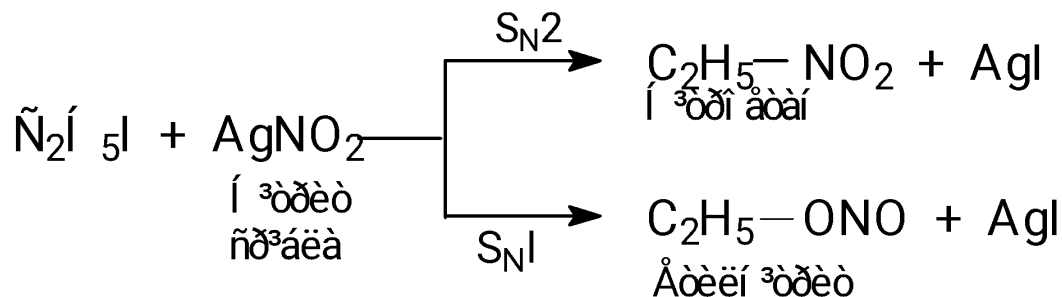


І це реакція  
(це реакція і це)

Нітрили служать джерелом одержання карбонових кислот

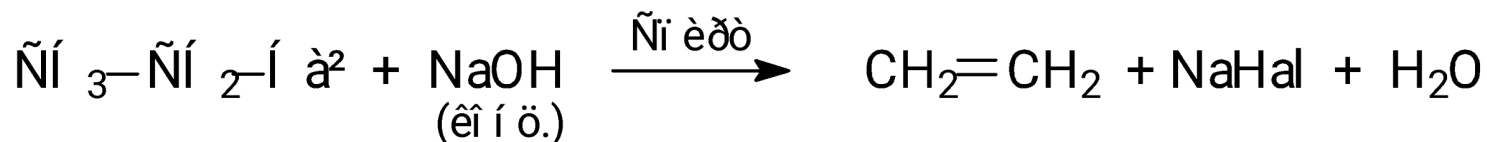


## Утворення нітросполук та нітритів

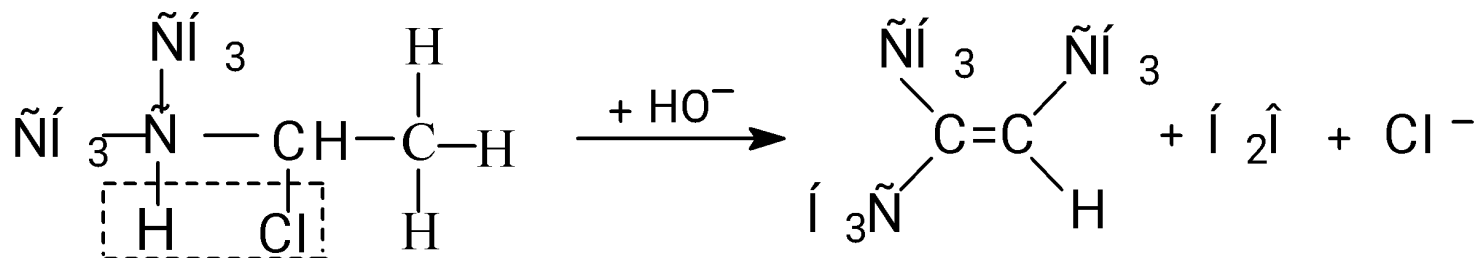


## Реакції відщеплення (елімінування) атома галогену (E).

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

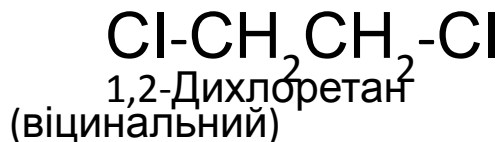


- Реакція відщеплення галогеноводнів від алкілгалогенідів складної будови відбувається за правилом Зайцева: водень відщеплюється від сусіднього найменш гідрогенізованого атома вуглецю, іншими словами, утворюється алкен з максимальним числом замісників біля C=C-зв'язку.



# ДИ- ТА ПОЛІГАЛОГЕНОПОХІДНІ НАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

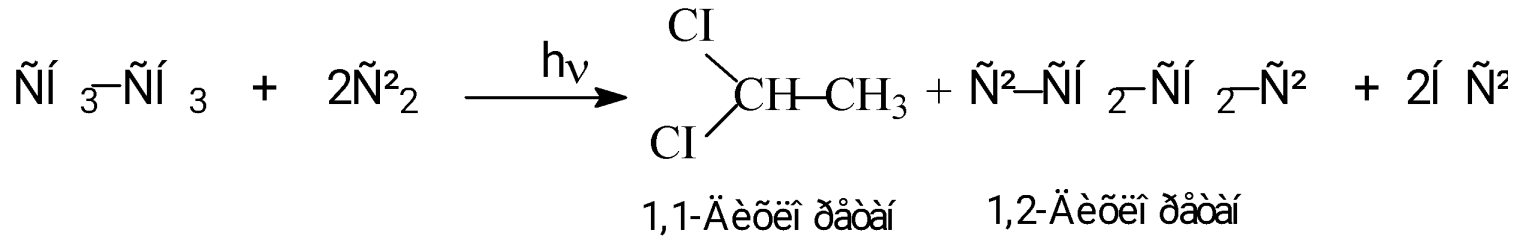
- У молекулах галогенопохідних можуть бути два, три та більше атомів одного або різних галогенів.
- Галогенопохідні, у яких два атоми галогену знаходяться при одному атомі вуглецю, називаються **гемінальними**, наприклад (1,1-похідні). У випадку перебування атомів галогенів біля сусідніх вуглецевих атомів,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



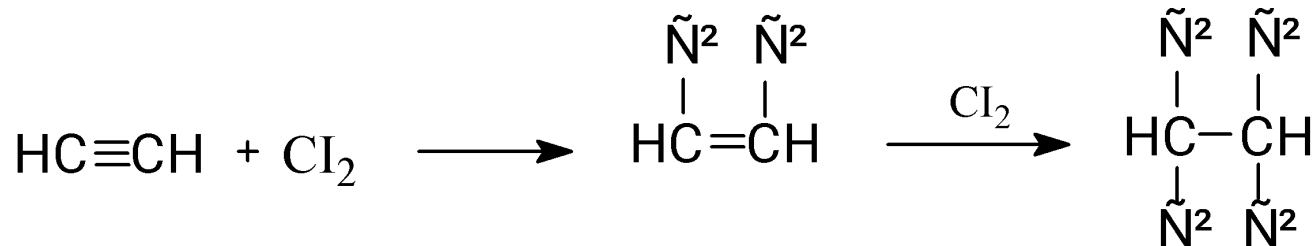
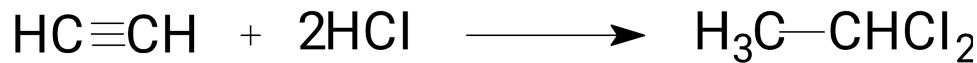
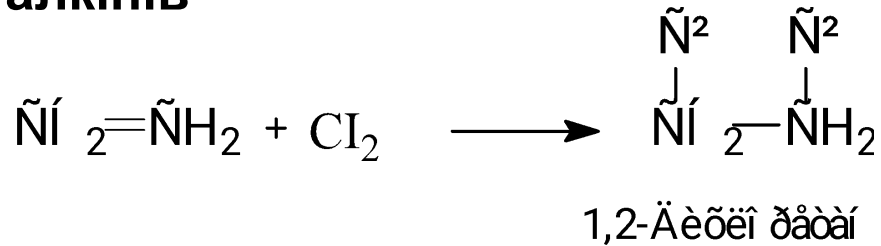
Тривіальні назви: хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , бромформ  $\text{CHBr}_3$ , йодоформ  $\text{CHI}_3$ , чотирихлористий вуглець  $\text{CCl}_4$ , фреони.

# СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

- Галогенування алканів.

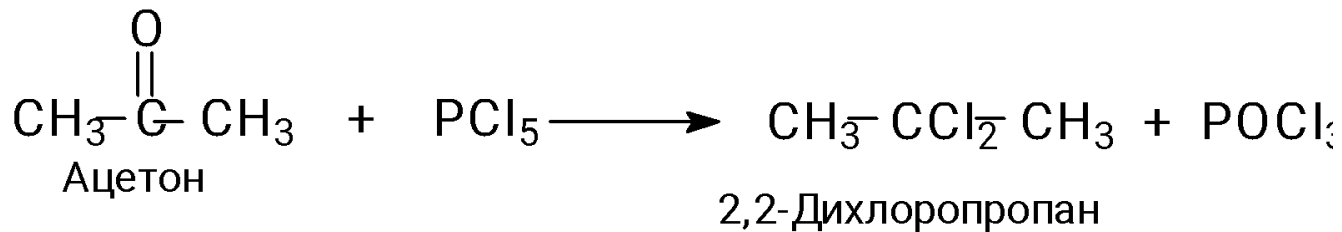
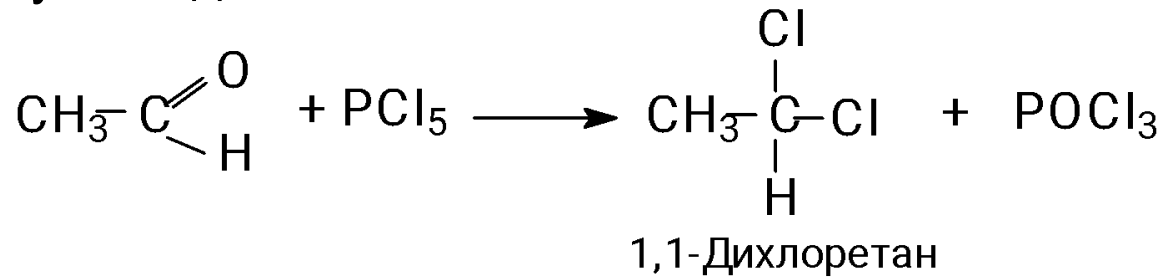


- Приєднання галогенів або галогеноводнів до алкенів і алкінів

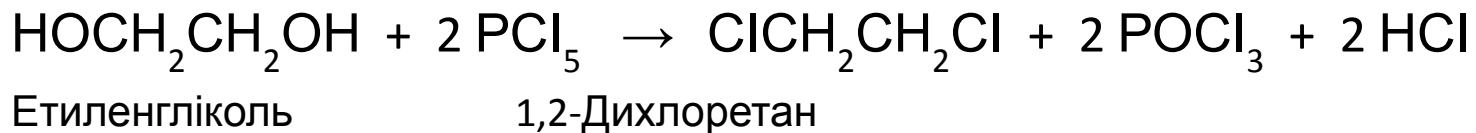


### 3 альдегідів і кетонів

- При дії сильних галогенуючих агентів ( $\text{PCl}_5$  або  $\text{SOCl}_2$ ) на альдегіди і кетони утворюються гемінальні дигалогенопохідні вуглеводнів.



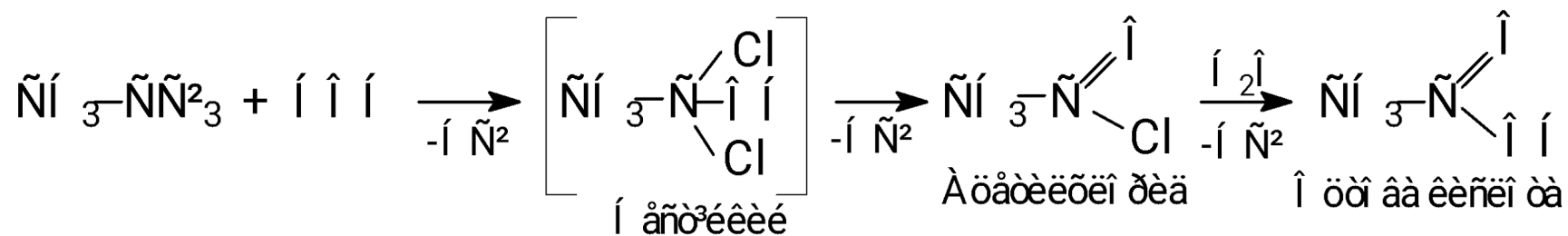
- **Заміщення гідроксильних груп на галогени**





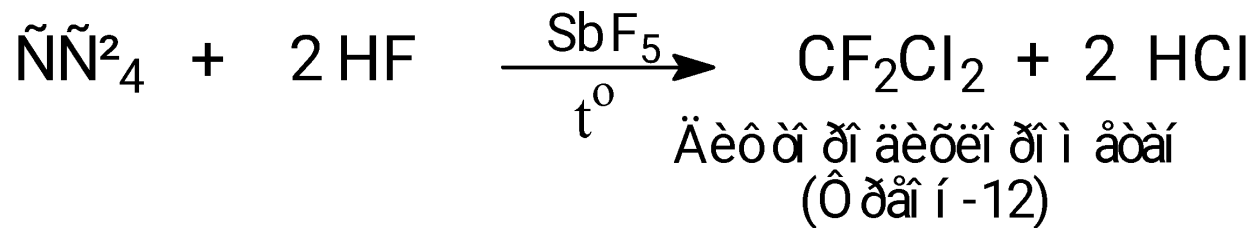


Гемінальні тригалогенопохідні гідролізуються до карбонових кислот.



## Фреони.

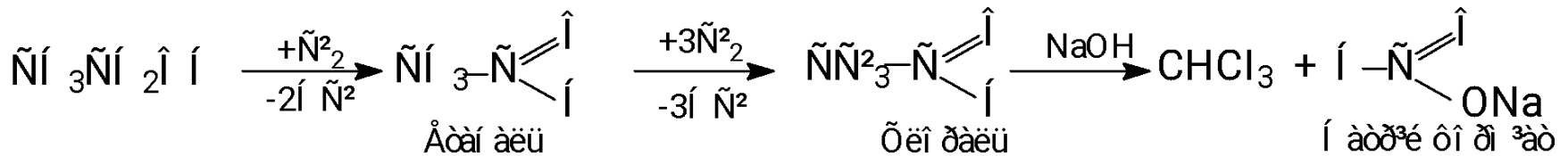
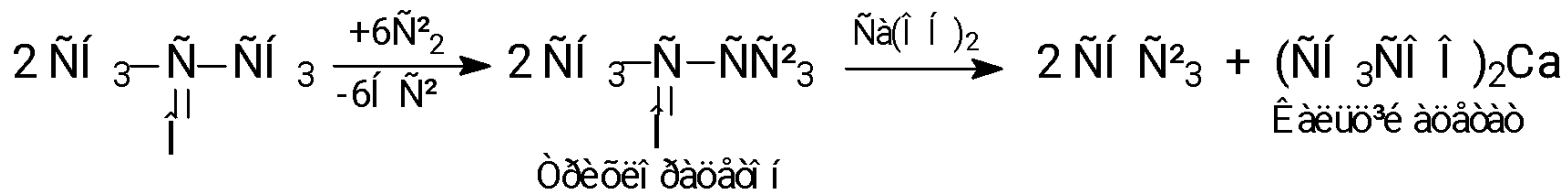
- Фреонами називають фторхлоралкани  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  тощо, які застосовуються як холодоагенти в холодильних установках. Фреони позначаються марками (номерами), де остання цифра вказує число атомів фтору, а передостання - атомів водню, причому 1 означає, що водню немає, 2 - один атом водню і так далі. Наприклад,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  - фреон-12,  $\text{CHClF}_2$  - фреон-22,  $\text{CCl}_3\text{F}$  - фреон-11. Їх отримують шляхом заміни частини атомів хлору у поліхлоропохідних на фтор, наприклад:



# Хлороформ (CHCl<sub>3</sub>)

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

Його одержують з ацетону або з етилового спирту.



# ГАЛОГЕНОПОХІДНІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

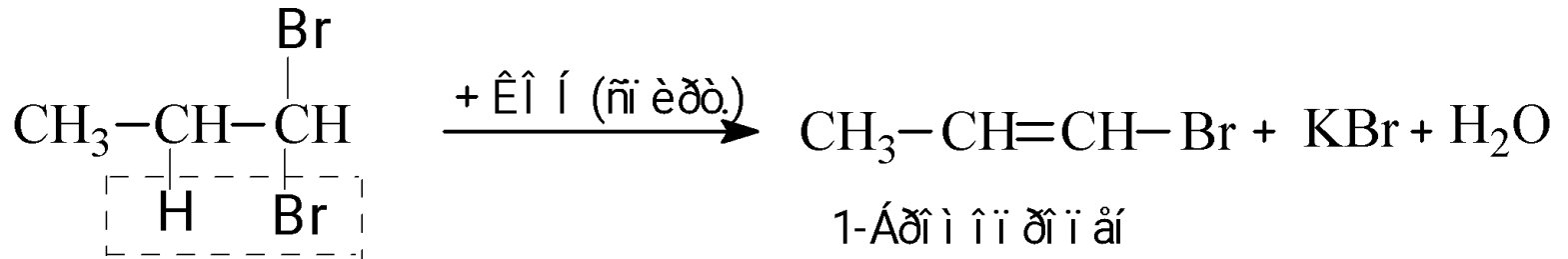
- До них відносяться галогенопохідні алкенів, алкінів та інші.
- За систематичною номенклатурою їх називають як похідні алкенів або алкінів, причому меншим локантом вказують положення кратного зв'язку, а не галогену

Структурна формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	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

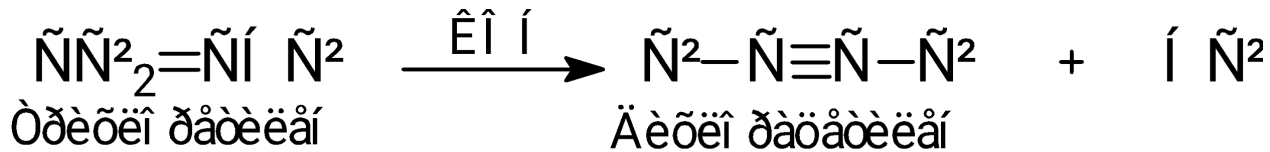
# СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

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

## Дегідрогалогенування.

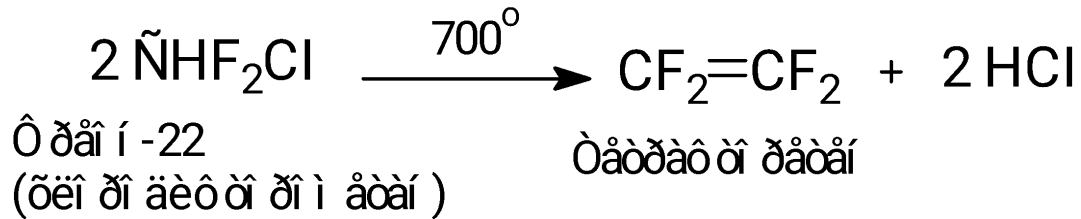


1,1-Дибромістирен

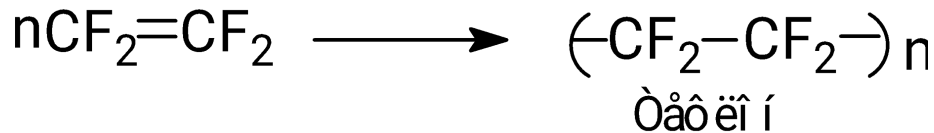




Шляхом термічного дегідрогалогенування фреону-22 одержують тетрафторетен:



Тetraфторетен може полімеризуватися з утворенням політетрафторетену (тефлону).

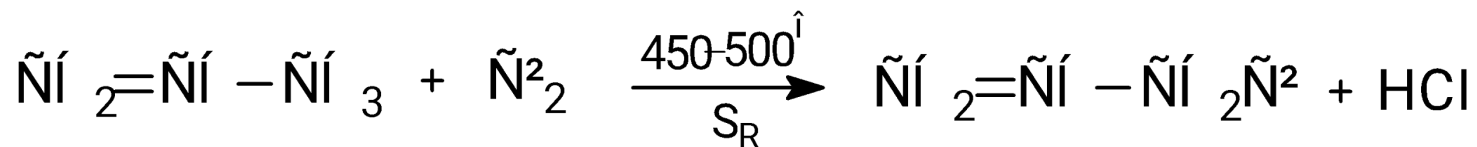


Тефлон характеризується надзвичайно високою хімічною інертністю, термостійкістю, біосумісністю, аномально низьким коефіцієнтом тертя. Він може працювати в найагресивніших середовищах при температурах до 300°. З нього виготовляють кров'яні русла, хімічну апаратуру, підшипники ковзання, присадки до моторних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

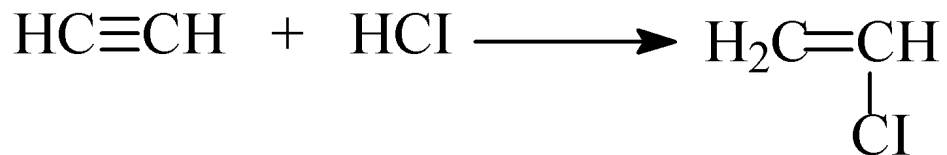
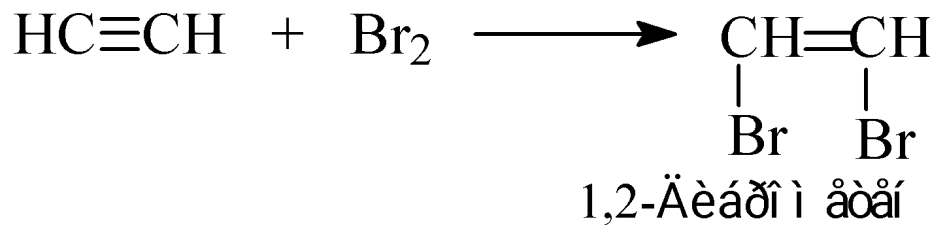


## Заміщення водню в алкенах (S)

- 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

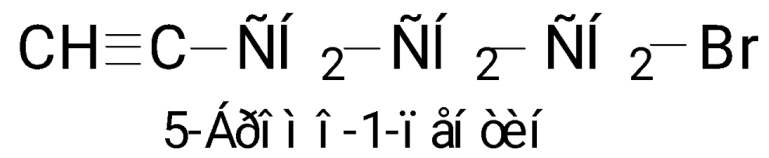
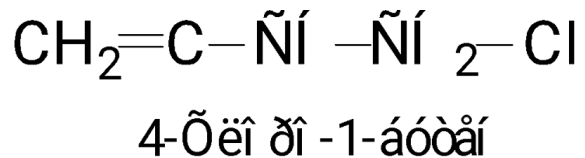
- Ненасичені галогенопохідні за реакційною здатністю умовно можна розділити на 3 групи.
- **1. Атом галогену знаходиться безпосередньо при подвійному зв'язку.**
- Для таких галогенопохідних характерна мала реакційна здатність як атома галогену, так і подвійного зв'язку.





### 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.