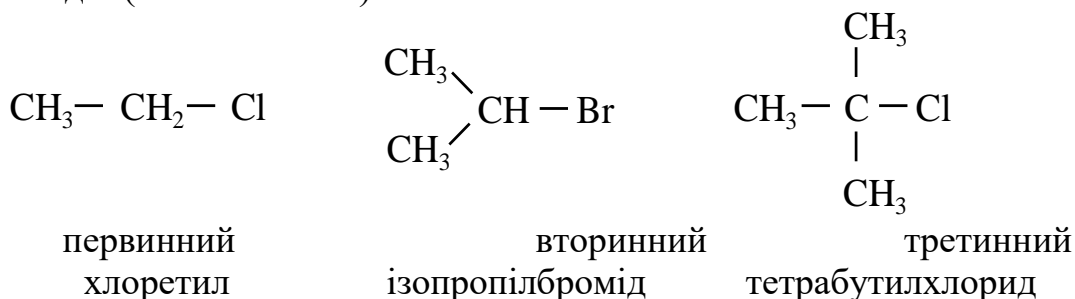


**Курта С.А. Органічна хімія**  
**ЛЕКЦІЯ №7**  
**РОЗДІЛ 8. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АЛІФАТИЧНИХ**  
**ВУГЛЕВОДНІВ (галогеналкани, алкілгалогеніди,)**

Галогенопохідними вуглеводнями називаються сполуки, у яких один або більше атомів гідрогену заміщені атомами галогену (F, Cl, Br, I). В основу класифікації галогенопохідних закладено поділ їх на *моногалогенопохідні* й *полігалогенопохідні*. У свою чергу, кожна із цих двох груп ділиться на *насичені* та *ненасичені* галогенопохідні.

**7.1 Моногалогенопохідні насичених вуглеводнів**

Загальна формула насичених моногалогенопохідних  $C_nH_{2n+1}Hal$ . Атом галогену може знаходитися біля первинного, вторинного або третинного атома карбону. Тому розрізняють *первинні*, *вторинні* або *третинні* галогенопохідні (галогеналкіли):



Назви галогеналканів утворюють за правилами раціональної або систематичної номенклатури. За раціональною номенклатурою назва утворюється за рахунок додавання до назви алкільного радикалу назви галогену (табл. 8.1).

За систематичною номенклатурою заміщення галогени належать виключно до замісників префікса і, відповідно, назви галогеналканів утворюються додаванням до назви вихідних сполук префіксів *флуоро-*, *хлоро-*, *бромо-* або *йодо-*. Замісники перелічують в алфавітному порядку, а атоми карбону в найдовшому ланцюзі нумерують таким чином, щоб сума локантів була найменшою. За систематичною радикально-функціональною номенклатурою назви галогенопохідних утворюють додаванням закінчення - *флуорид*, -*хлорид*, -*бромід* або -*йодид*. Наприклад:

$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-CH_3$	2-хлоропентан
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHBr-CH_3$	2-бромо-4-метилпентан
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHCl-CH_3$	2-метил-4-хлоропентан
$CH_3Cl$	метилхлорид
$(CH_3)_3CCl$	<i>трет</i> -бутилхлорид

Таблиця 8.1

**Назви моногалогенопохідних вуглеводнів**

Формула	Номенклатура
---------	--------------

	IUPAC	Раціональна
CH <sub>3</sub> -Cl	Хлорометан	Хлористий метил
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	Хлоретан	Хлористий етил
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	Бромпропан	Бромистий пропіл
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	2-Хлоропропан	Хлористий ізопропіл
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-хлоропропан	Хлористий ізобутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-хлоропропан	Хлористий <i>трет</i> -бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	4-Метил-2-бромпентан	Метилізобутил-бромометан

Для насичених галогеналкілів в ізомерії вуглеводневого ланцюга додається ізомерія положення атома галогену й загальна кількість ізомерів зростає. Крім того, їм характерний прояв оптичної ізомерії.

### 7.1.1 Методи одержання

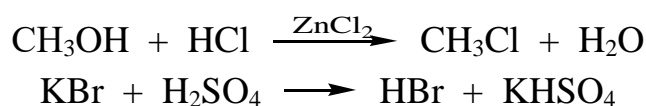
Галогенопохідні вуглеводнів отримують прямим галогенуванням вуглеводнів, приєднанням галогенів або гідрогенгалогенідів до алкенів і алкінів шляхом заміщення функціональних груп на галоген.

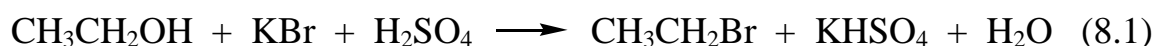
**1. Галогенування вуглеводнів і його механізм** на прикладі метану викладено в розділі 4.4. Найбільш легко заміщується гідроген біля третинного атома карбону, важче – біля вторинного.

**2. Приєднання галогенів і галогеноводнів** до алкенів викладено в розділі 5, до алкінів – у розділі 7, до алкадієнів – у розділі 6.

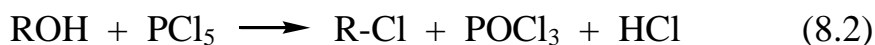
**3. Заміщення функціональних груп галогенами.** Галогеном можна заміщувати групу -ОН у спиртах, використовуючи для цього різні галогеновмісні реагенти.

*Дія гідрогенгалогенідів* відбувається в кислому середовищі під час його додавання або застосування інших сполук, з яких він утворюється безпосередньо в реакційному середовищі (*in statu nascendi* – у момент виділення):

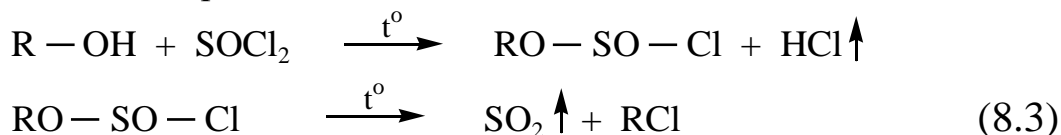




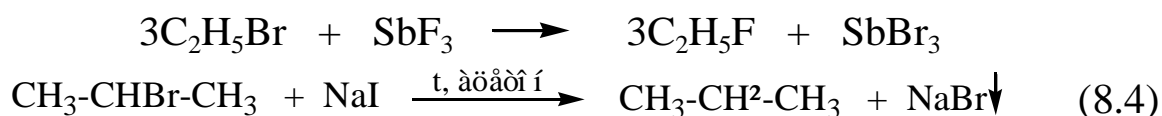
Дія галогенідів фосфору. Ефективними галогенуючими реагентами є галогеніди фосфору: трихлорид і пентахлорид фосфору (відповідно  $\text{PCl}_3$  і  $\text{PCl}_5$ ) і  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PI}_3$ :



Дія тіонілхлориду  $\text{SOCl}_2$ . Застосування хлористого тіонілу зручне тим, що всі побічні продукти реакції – це розчинні у воді гази, які легко вилучаються під час нагрівання:



Заміщення одного галогену на інший. Цю реакцію застосовують, як правило, для синтезу йодо- і флуоропохідних з більш доступних хлоро- та бромпохідних. Для цього використовують солі  $\text{SbF}_3$ ;  $\text{HgF}_2$ ;  $\text{AgF}$ ;  $\text{NaI}$  і т. д.:



### Способи одержання хлористого метилу

1. Взаємодія метилового спирту й хлористого водню в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора (хлористий цинк на носії):



2. Хлорування метану:



3. Взаємодія метилацетату та хлористого водню:

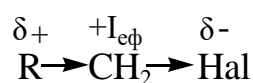


### 7.1.2 Фізичні властивості галогеналканів

Фізичні властивості галогеналканів залежать від природи атома галогену та структури вуглеводневого радикала. Це – гази або рідини. Зі збільшенням атомної маси галогену й молекулярної маси вуглеводневого залишку (алкільної групи) зростають температура кипіння і густина.

Крім того, енергія зв'язку  $\text{C-Hal}$  залежить від природи галогену й у ряді  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , вона відповідно зменшується – 443, 328, 279 і 240 кДж/моль.

Зв'язок  $\text{C-Hal}$  у галогеналкілах відрізняється високою полярністю, оскільки атом галогену володіє більшою електронегативністю в порівнянні з атомом карбону і електронна густина цього зв'язку зміщується в бік галогену:



Поляризація зв'язку  $\text{C-Hal}$  збільшується для галогенів у ряду  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Пониження електронної густини на атомі карбону, безпосередньо

зв'язаного з галогеном, визначає високу реакційну здатність галогенопохідних у реакціях нуклеофільного заміщення  $S_N$  і відщеплення E. Їх ще називають алкілюючими агентами (агенти, за допомогою яких вводять алкільні групи в молекули різних органічних сполук).

### 7.1.3 Хімічні властивості

#### Реакції нуклеофільного заміщення ( $S_N$ )

Дія нуклеофільних реагентів (аніонів і нейтральних молекул з неподіленими парами електронів) на галогеналкілі приводить до заміщення атома галогену. Реакція  $S_N$  протікає виключно в розчинах, де енергія розриву зв'язку C–Hal значно менша, ніж у газовій фазі. Швидкість процесу  $S_N$  залежить від будови вуглеводневого залишку, природи галогену, активності нуклеофільного реагенту, величини  $\delta^+$ -заряду на атомі карбону, просторової будови сполук, стабільності проміжних карбокатионів і природи розчинника.

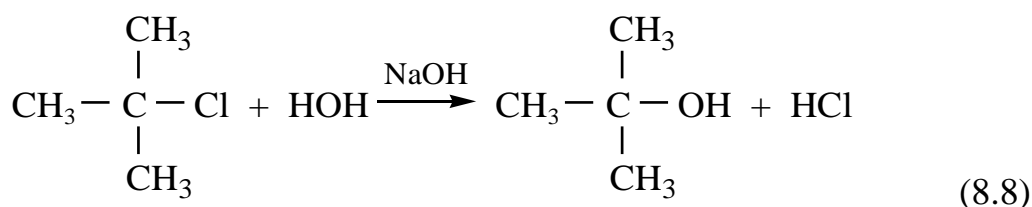
Установлено, що реакція  $S_N$  для галогеналкілів протікає за двома механізмами:  $S_{N1}$  і  $S_{N2}$ .

**Реакція заміщення першого порядку  $S_{N1}$**  спостерігається для третинних галогенопохідних. Поняття “**перший порядок**” або **мономолекулярний** говорить про те, що швидкість реакції пропорційна до концентрації тільки одного з реагентів (галоїдалкілу)

$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}],$$

а від концентрації нуклеофілу не залежить.

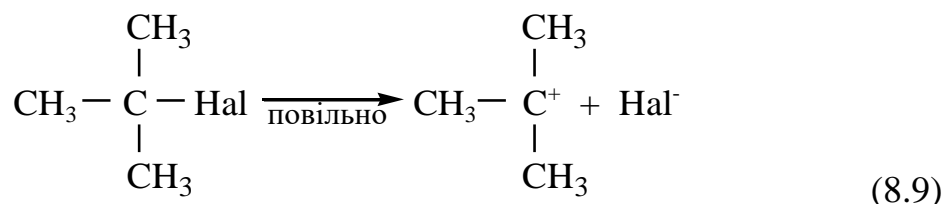
Розглянемо вказані реакції на прикладі гідролізу галогенопохідних. Так, у випадку третинного похідного реакція мономолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_{N1}$  протікає у дві стадії:



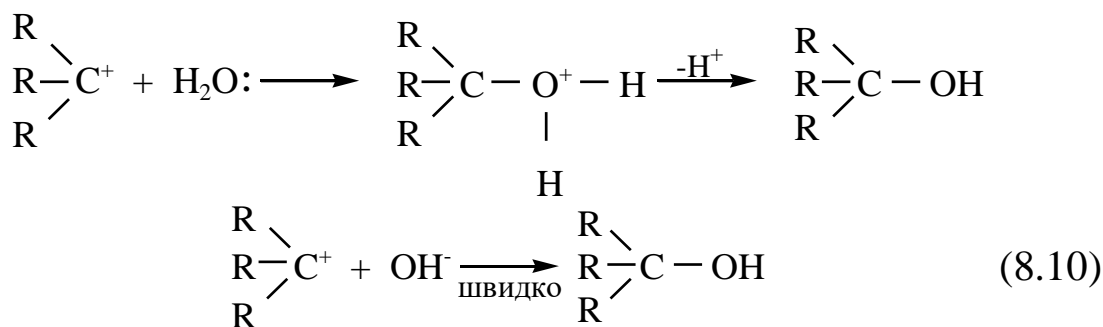
хлористий *трет*-бутил

*трет*-бутиловий спирт

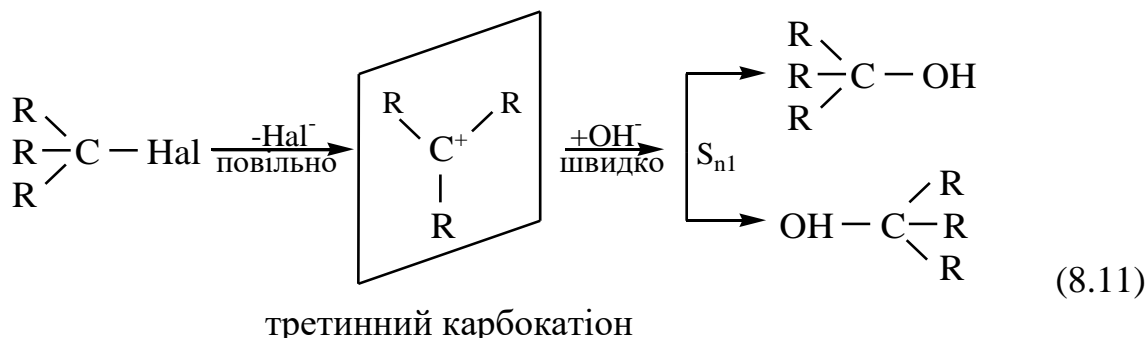
Перша стадія – іонізація (дисоціація зв'язку C–Cl) під дією молекул розчинника протікає з малою швидкістю і є лімітуючою стадією всього процесу:



Друга стадія – взаємодія карбокатиону з нуклеофільним реагентом проходить швидко:



Саме тому швидкість процесу визначає перша, повільніша стадія – іонізація:



Під час іонізації галогеналкілу утворюється третинний карбокатион плоскої будови, який піддається атаці нуклеофільного реагенту ( $\text{OH}^-$  або  $\text{H}_2\text{O}$  як спереду, так і ззаду. Тому, у випадку асиметричного атома карбону (усі R – різні замісники) проходить часткова зміна конфігурації, наприклад, з S- на R- або навпаки і утворюється рацемат. Поняття про оптичну ізомерію (R-, S-) і рацемат подано в розділі 3.

**Реакція нуклеофільного заміщення другого порядку  $\text{S}_{\text{N}2}$**  (бімолекулярна реакція) характерна для первинних галогенопохідних. Швидкість цієї реакції залежить від концентрації двох компонентів реакції: галогеналкілу й нуклеофільного реагенту:

$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}][\text{OH}^-]$$

Механізм цієї реакції полягає в одночасному (синхронному) розщепленні (ослабленні) зв'язку C-Hal й утворенні нового зв'язку C-OH у перехідному стані:

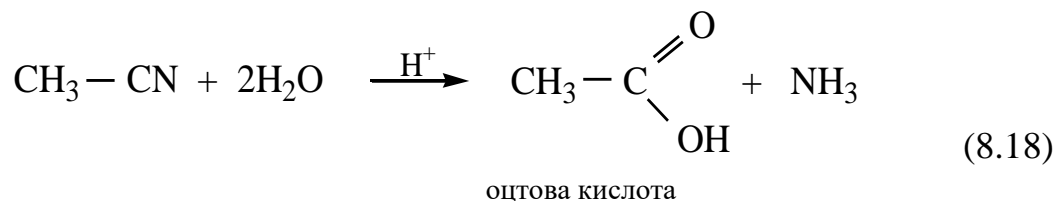


Атака нуклеофільним реагентом  $\text{OH}^-$  протікає з боку, протилежного атому галогену. У перехідному стані карбокатион має плоску будову, де три гідрогени лежать в одній площині і до якої перпендикулярні зв'язки  $\text{HO}\cdots\text{C}\cdots\text{Cl}$ :

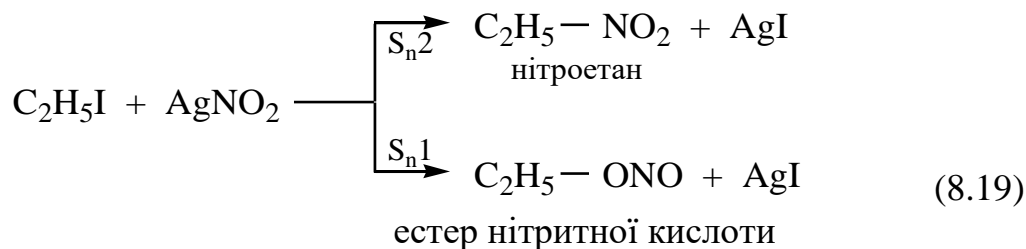




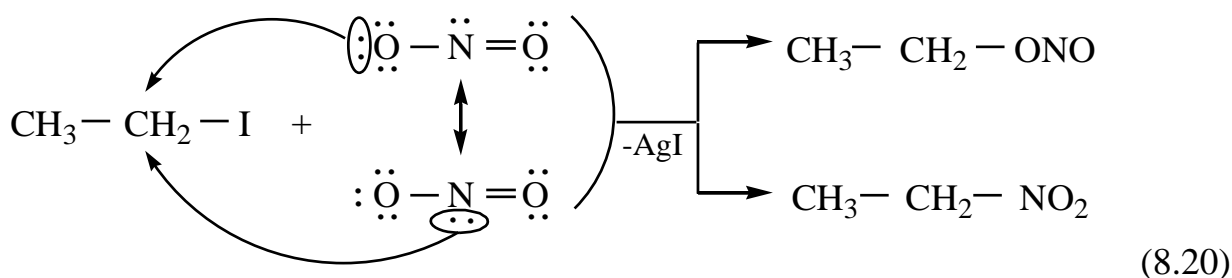
Нітрили служать джерелом отримання карбонових кислот:



Утворення нітросполук і естерів Нітритної кислоти.



У цій реакції нуклеофіл  $\text{NO}_2^-$  проявляє подвійну реакційну здатність (амбідентні властивості), тобто може приєднувати алкіл по нітрогену ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) або оксигену ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ).

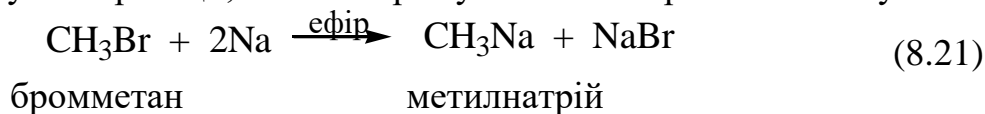


**Реакції заміщення галогену гідрогеном (відновлення галогеналкілів).**

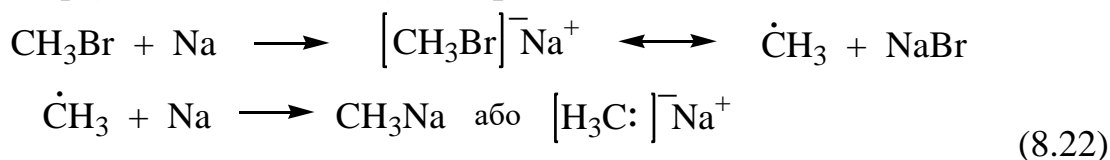
Відновлення галогеналкілів воднем представлено в розділі 4.

**Реакція заміщення галогену металами.**

Змінюючи умови реакції, можна отримувати металорганічні сполуки:

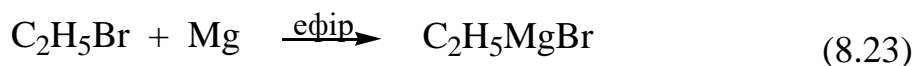


Реакція починається з перенесення електрона від атома натрію (сильного електродонора) на галогеналкіл (**П. Шоригін**):



Ковалентний зв'язок C-Na приблизно на 47 % має характер іонного зв'язку (для порівняння зв'язок C-K на 51 %).

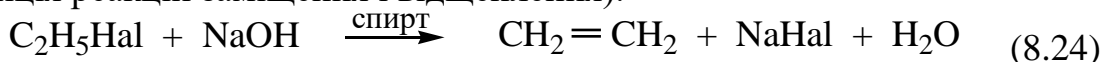
Під час дії на галогеналкіли таких металів, як магній, утворюються магнійорганічні сполуки – реактиви Гриньяра:



етилмагній бромід

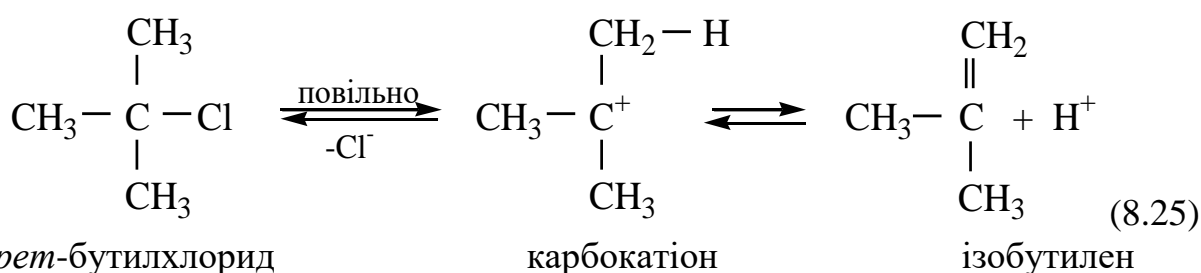
### Реакції відщеплення (елімінування) атома галогену (E)

Часто разом з нуклеофільним заміщенням у галогеналкілах проходять паралельно реакції дегідрогалогенування (відщеплення) з утворенням алкенів (конкуренція реакцій заміщення і відщеплення):



Реакції відщеплення бувають мономолекулярні (першого порядку) E1 або бімолекулярні (другого порядку) E2 і проходять під дією концентрованих розчинів сильних основ.

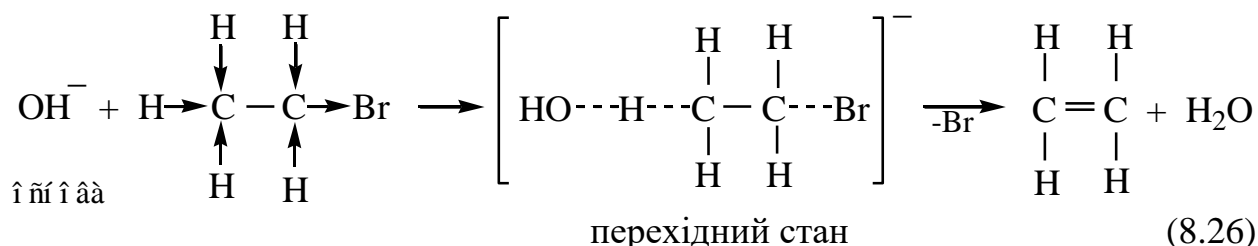
**Реакція відщеплення E1.** Швидкість процесу визначається повільною стадією – іонізацією, потім швидкий розпад карбокатиона на алкен і протон, який зв'язується нуклеофугом ( $\text{Cl}^-$ ):



Застосування іонізуючого розчинника й розгалуженість вуглеводневого радикалу сприяють протіканню реакції за механізмом E1. Швидкість цієї реакції залежить від концентрації тільки галогеналкілу. Реакція E1 зазвичай супроводжується реакцією  $\text{S}_{\text{N}}1$ :

$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}]$$

**Реакція відщеплення E2.** У присутності основи відрив протона і відщеплення галогена проходить одночасно без утворення проміжної сполуки через перехідний стан. У перехідному стані нуклеофіл утворює зв'язок з протоном біля  $\beta$ -карбону й одночасно розривається зв'язок C-Hal ( $\beta$ -відщеплення).



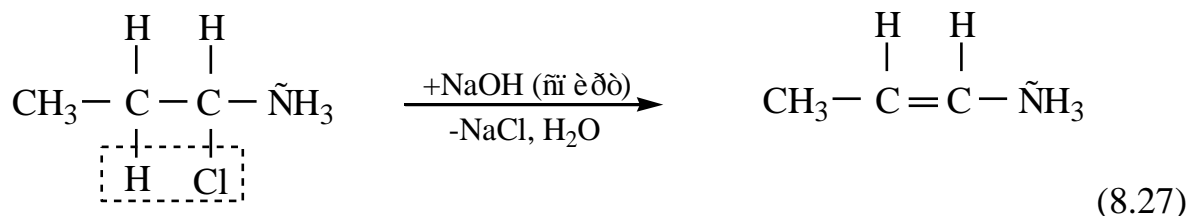
Такій взаємодії нуклеофілу з гідрогеном біля  $\beta$ -атома карбону сприяє – I-ефект галогену за рахунок якого поляризується зв'язок C-H. Швидкість цієї реакції виражається рівнянням:

$$\text{швидкість} = k[\text{R-Hal}][\text{Nu}].$$

Реакція E2, зазвичай, супроводжується реакцією  $\text{S}_{\text{N}}2$ .



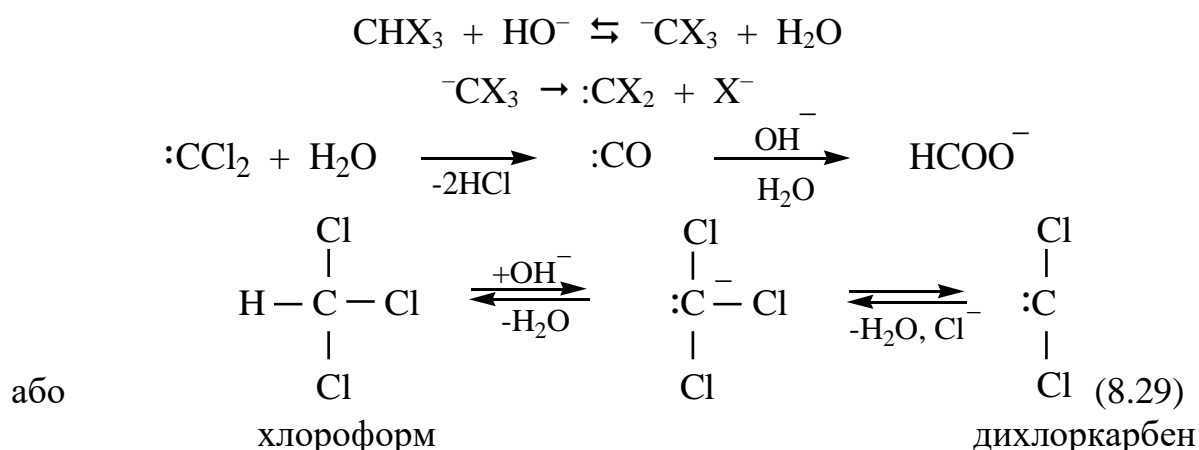
Реакція відщеплення галогеноводнів підпорядковується *правилу Зайцева*: найбільш легко відщеплюється гідроген у вигляді гідрогенгалогеніду від найменш гідрогенізованого атома карбону або утворюється більш розгалужений, енергетично вигідний (з максимальною кількістю замісників біля подвійного зв'язку) алкен:



У разі сильної основи проходить відщеплення  $\alpha$ -атома гідрогену галогеналкілу ( $\alpha$ -відщеплення). Це характерно для тригалогенметанів (сольволіз галоформів):

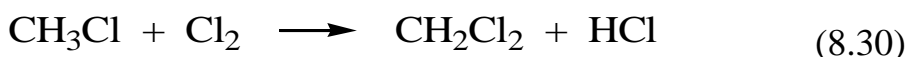


Реакція проходить з проміжним утворенням дигалогенкарбену:  $\text{CX}_2$  за механізмом:



### Хімічні властивості хлорметану

**1. Галогенування.** Метилхлорид хлорується в рідкій або газовій фазі до метиленхлориду й далі до хлороформу та чотирьохлористого карбону:

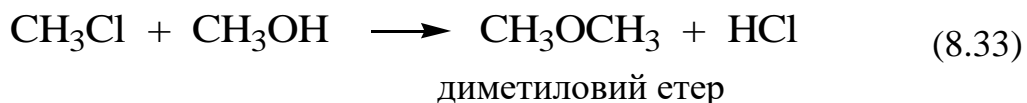
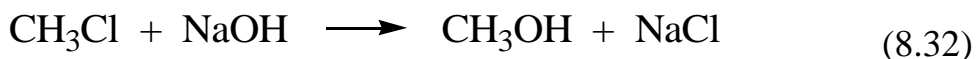


Рідкофазне хлорування проходить в середовищі інертного розчинника за ініціювання, наприклад, фотохімічного. Газофазне хлорування може проходити в об'ємі при 400–500°C і дво-, трикратному надлишку хлорметану або на каталізаторі за 200–300°C. В останньому випадку відношення хлористого метилу й хлору може бути близьким до стехіометричного. В аналогічних умовах проходить йодування і бромовання.

**2. Гідроліз.** У рідкому стані хлористий метил у присутності вологи повільно гідролізується в метиловий спирт і гідрогенхлорид:



Під час контакту з лугами гідроліз іде з великою швидкістю, при цьому утворюється метанол і диметиловий етер:



**3. Відновлення.** Під час дії водню в присутності каталізаторів (Pd, Pt) хлорметан відновлюється до метану:



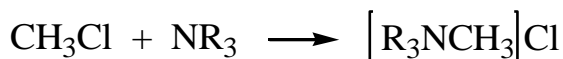
**4. Амінування.** Хлористий метил реагує з аміаком у спиртовому розчині чи в газовій фазі. Залежно від умов реакції, можуть утворюватися в різному співвідношенні метиламін, диметиламін, триметиламін і тетраамонійхлорид, а також гідрохлориди амінів:



метиламін

гідрогенхлорид

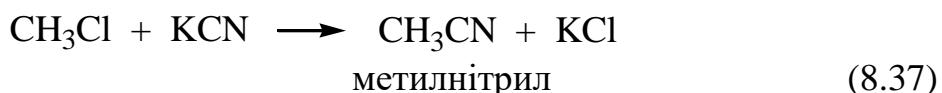
З третинними амінами метилхлорид дає четвертинні похідні:



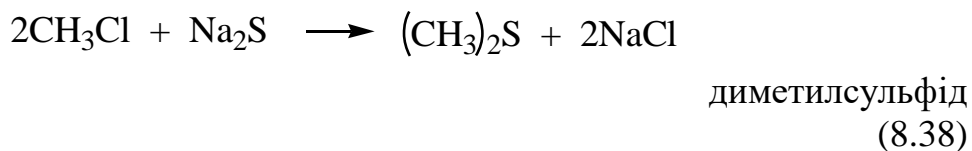
триалкіламінохлорид

(8.36)

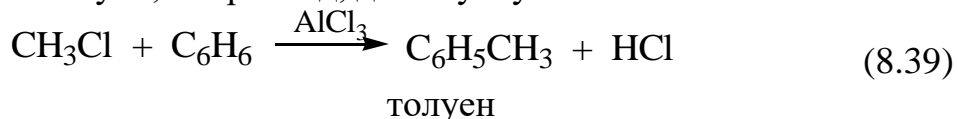
**5. Ціанування.** З ціанідами металів хлористий метил утворює метилнітрил:



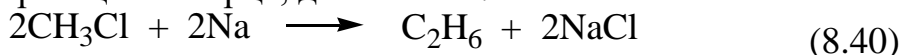
**6. Дія сульфиду натрію.** Під час взаємодії хлористого метилу із сульфідом натрію (чи калію) утворюється диметилсульфід:



**7. Алкілування.** У присутності хлористого алюмінію хлористий метил алкілує ароматичні сполуки, наприклад, до толуену:



**8. Дія натрію.** У сухому ефірному розчині хлорметан реагує з металічним натрієм за реакцією Вюрца, даючи етан:

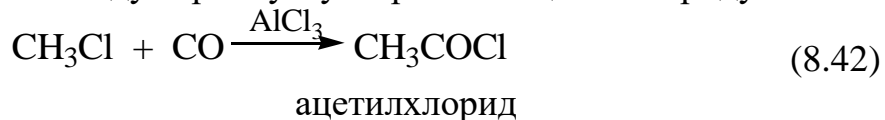


етан

**9. Дія магнію.** Під час дії магнію в безводному діетиловому етері утворюється метилмагній хлорид (**реактив Гриньяра**):



**10. Дія оксиду карбону (I).** Хлористий алюміній каталізує реакцію хлористого метилу й монооксиду карбону з утворенням ацетилхлориду:



#### 7.1.4 Галузі застосування насичених галогенопохідних

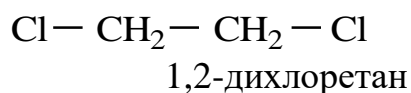
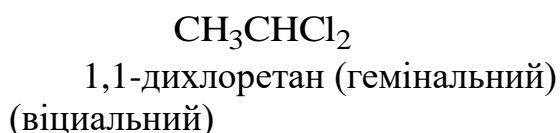
*Хлористий метил* застосовують в основному для добування метилхлорсиланів у виробництві силоксанів, тетраметилсвинцю, метилцелюлози, у менших кількостях для добування четвертинних амонієвих сполук. У великих кількостях його використовують як розчинник у процесі добування бутилкаучуку.

Найбільш важливою сферою застосування *хлористого етилу* є одержання одного з розповсюджених антидетонаторів для бензину – тетраетилсвинцю. Хлористий етил – дуже потрібна сировина для виробництва таких полімерних матеріалів, як етилцелюлоза, бутилкаучук, кремнійорганічні сполуки. Використовують його також як етилюючий агент у виробництві етилмеркаптану, у медицині – як анестезуючий засіб, а також для екстрагування жирів, олій як холодоагент та для інших цілей.

#### 7.2 Полігалогенопохідні алканів

У молекулах галогенопохідних можуть знаходитися два, три й більше атомів одного або різних галогенів.

Галогенопохідні, у яких два атоми галогену знаходяться біля одного атома карбону, називаються гемінальними (1,1-похідні). За наявності атомів галогенів біля суміжних атомів карбону галогенопохідні називаються віцінальними (1,2-похідні):



Таблиця 8.2

Полігалогенопохідні алкенів

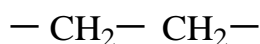
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Дихлорметан	Хлористий метилен

$\text{CHCl}_3$	Трихлорметан	Хлористий метилідін (хлороформ)
$\text{CCl}_4$	Тетрахлорметан	Чотирихлористий карбон
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1,2-Дихлоретан	Хлористий етилен
$\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	1,1,2-Трихлоретан	Хлористий-1-етаніл-2-іліден
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	1,1,1,2-Тетрахлоретан	Хлористий 1-етаніл-2-ілідін
$\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$	1,1,2,2-Тетрахлоретан	Хлористий ацетилен

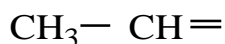
Назви полігалогенопохідних за номенклатурою IUPAC (табл. 8.2) не відрізняються від назв моногалогенопохідних. Часто використовують раціональну номенклатуру. Назви радикалів, які при цьому застосовуються:



метилен



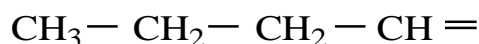
етилен



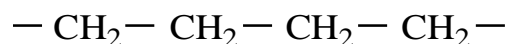
етиліден



триметилен



бутиліден



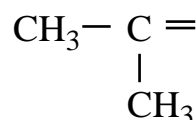
тетраметилен



пропіліден



ізопропілен



ізопропіліден

Збережені тривіальні назви: хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , бромформ  $\text{CHBr}_3$ , йодоформ  $\text{CHI}_3$ , чотирихлористий карбон  $\text{CCl}_4$ , дихлоркарбен:  $(\text{CCl}_2)$ , фреони  $\text{CF}_n\text{Cl}_{4-n}$ .

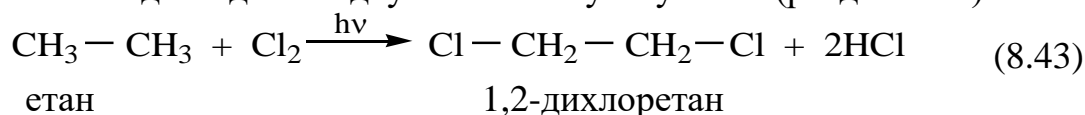
Галогеновмісні сполуки, у яких усі атоми гідрогену заміщені на однакові атоми галогену, називають додаванням префікса *перфлуоро-*, *перхлоро-*, *пербромо-* або *перйодо-*. Наприклад:



перфлуоропропан

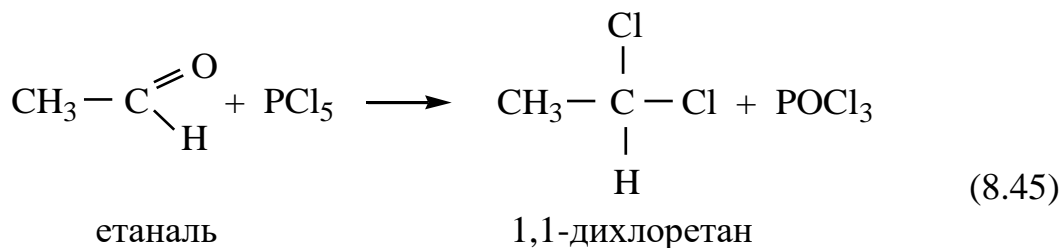
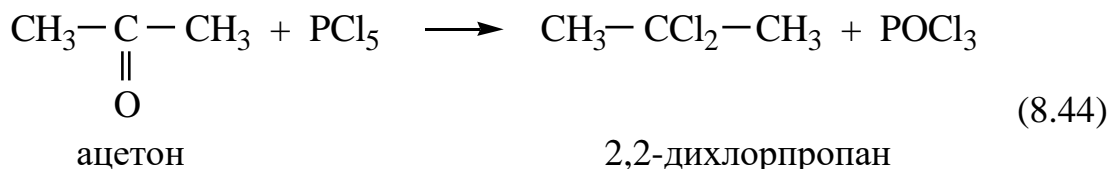
## 7.2.1 Методи одержання

**1. Полігалогенування алканів.** Особливості процесу полігалогенування алканів подібні до випадку їх моногалугенування (розділ 4.4.1):



**2. Приєднання галогенів до алкенів й алкінів** викладено в розділі 5, а алкінів – у розділі 7.

**3. Одержання з альдегідів і кетонів.** Під час дії сильних галогенуючих агентів ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) на альдегіди й кетони утворюються гемінальні вуглеводні:



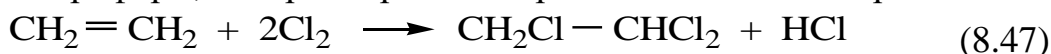
**4. Заміщення гідроксильної групи на галоген.** За аналогією з моногалогенопохідними при дії на гліколі або інші багатоатомні спирти  $\text{HNaI}$ ,  $\text{PNaI}_3$ ,  $\text{PNaI}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$  утворюються полігалогенопохідні.

**Способи одержання 1,2-дихлоретану**

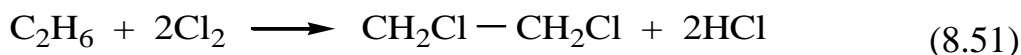
1. Хлорування етилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора:



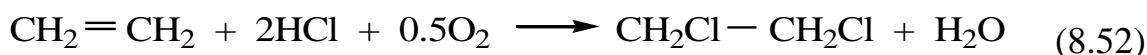
Під час взаємодії газоподібного етилену з рідким хлором, крім продукту приєднання хлору за подвійним зв'язком (1,2-дихлоретану), утворюються також продукти заміщення – трихлоретан, тетрахлоретан, а також такі побічні продукти, як хлороформ, чотирихлористий карбон та вищі поліхлориди:



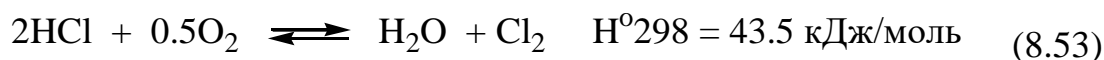
2. Хлорування етану в газовій фазі:



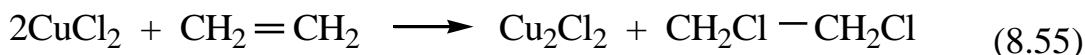
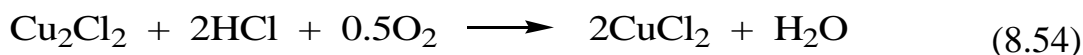
3. Окисне хлорування етану чи етилену в газовій фазі в киплячому шарі каталізатора Дікона ( $\text{CuCl}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ), наприклад:



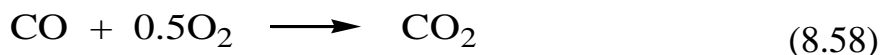
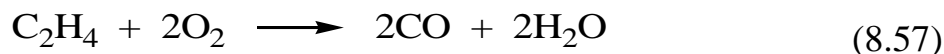
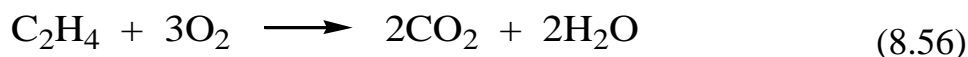
В її основі лежить відома реакція Дікона:



Під час адитивного оксихлорування етилену, яке проходить за відносно низької температури, механізм реакції змінюється і хлоруючим агентом є вже не хлор, а купрум (I) хлорид:



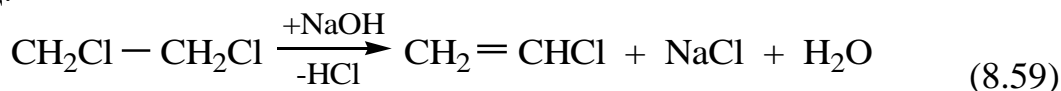
Але в реальних процесах беруть підвищені мольні співвідношення за киснем:  $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=2:1:0,7$ . Цей надлишок кисню – 0,2 моль іде на реакцію повного та неповного окиснення етилену:



Низько- і висококиплячі фракції після ректифікації 1,2-дихлоретану-сирцю містять в основному поліхлориди етану (1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлороетан, дихлоретилени і под.). Після освітлення й осушки їх можна використати для одержання три- і перхлоретиленив.

Домішки, що утворюються в технічному продукті за умов промислового виробництва 1,2-дихлоретану:

вінілхлорид:



хлористий етил:

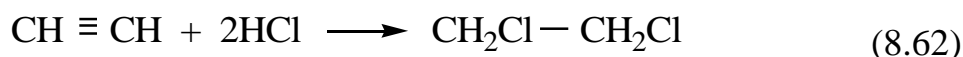


виніліденхлорид:

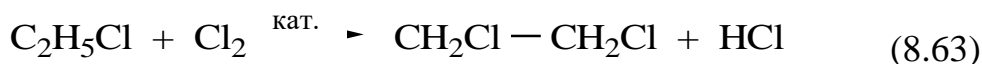


хлористий аліл, 1,2-дихлоретилен, трихлоретилен, 1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлороформ, чотирихлористий карбон.

Взаємодія ацетилену з гідрогенхлоридом у присутності нітроген діоксиду або з хлором у присутності чотирихлористого карбону в паровій фазі на змішаному катализаторі ( $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{FeCl}_3$ ):



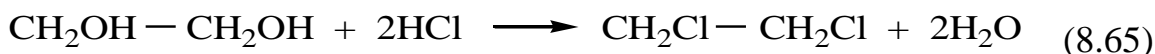
Хлорування хлористого етилу хлором чи іншими агентами, що хлорують, наприклад  $\text{SbCl}_5$ :



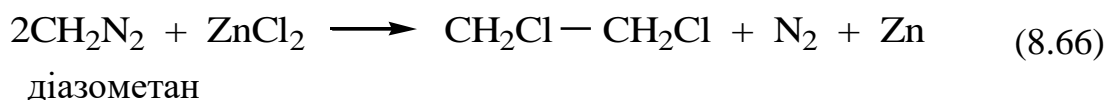
Синтез з 1,2-диброметану і стибій пентахлориду, узятото в кількості не менше 2 моль:



Взаємодія етиленгліколю з хлоридною кислотою, що димить, із хлоридами фосфору в присутності хлоридів цинку чи з тіонілхлоридом у піридині, наприклад:



Синтез із діазометану й хлористого цинку в ефірному розчині:

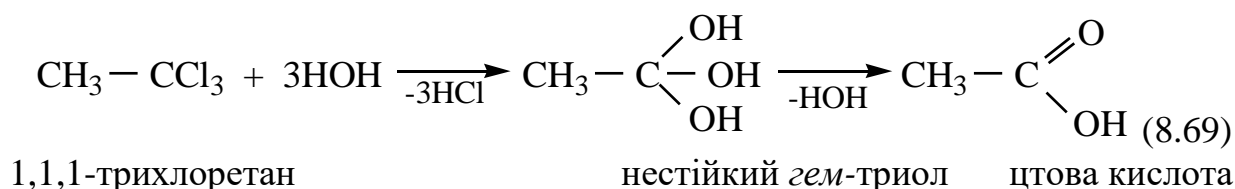
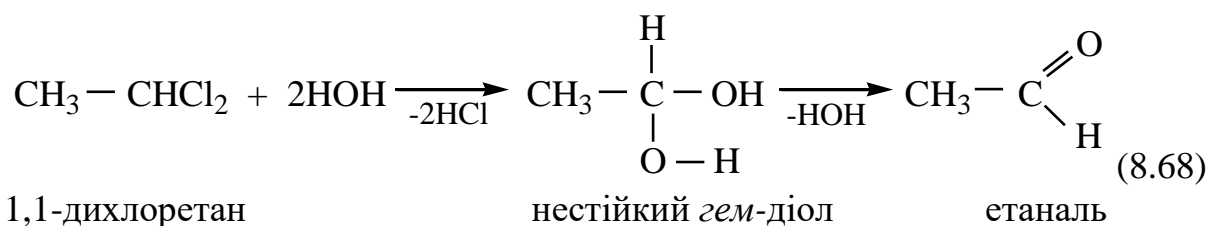
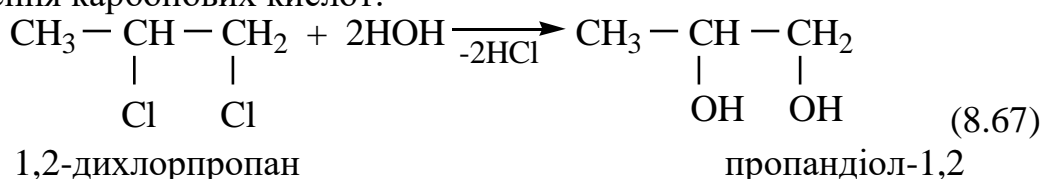


### 7.2.2. Фізичні й хімічні властивості

Як правило, полігалогенопохідні – це важкі маслянисті рідини (масла) або кристалічні речовини нерозчинні у воді.

У хімічному відношенні вони подібні до моногалогеналкілів, тобто вступають практично в ті ж реакції.

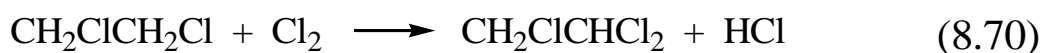
**Гідроліз полігалогенопохідних.** При цьому віцинальні похідні утворюють гліколи, а гемінальні утворюють альдегіди або кетони. Можливе також утворення карбонових кислот:



Ди- і полігалогенопохідні широко використовуються в різних галузях промисловості (розчинники, реагенти, холодоагенти й под.).

#### Хімічні властивості 1,2-дихлоретану

**1. Галогенування.** 1,2-дихлоретан реагує з хлором у рідкій або паровій фазі в присутності ініціаторів радикальних процесів з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



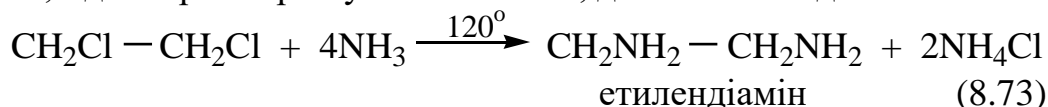
**2. Дегідрохлорування.** Під час дії спиртових чи водних розчинів лугів або за нагрівання вище 250°C від 1,2-дихлоретану відщеплюється гідрогенхлорид з утворенням вінілхлориду:



**3. Гідроліз.** Дія води в присутності кислот або лугів за 140–250°C і тиску до 4 МПа приводить до гідролізу 1,2-дихлоретану з утворенням етиленгліколю:



**4. Амінування.** У водному або спиртовому середовищі в присутності солей амонію 1,2-дихлоретан реагує з амоніаком, даючи етилендіамін:

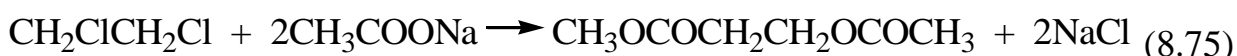


Поряд з первинним аміном можливе утворення вторинних і третинних амінів, а також одержання етиленіміну.

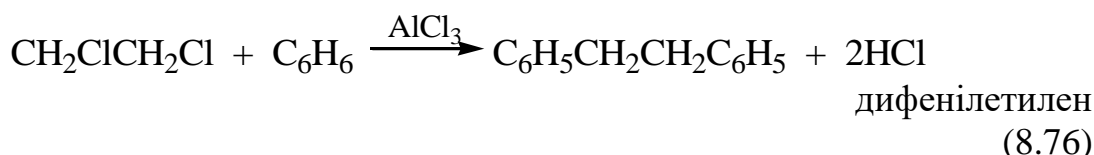
**5. Ціанування.** За взаємодії 1,2-дихлоретану із ціанідом натрію в спиртовому середовищі утворюється етандинітрил:



**6. Ентерифікація.** 1,2-дихлоретан реагує з ацетатом натрію з утворенням естеру – етиленглікольдіацетату:



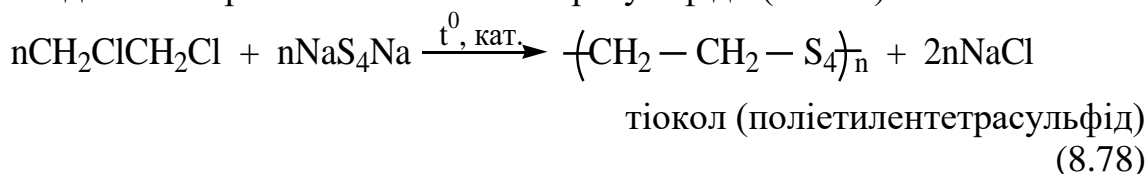
**7. Алкілування.** У присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса 1,2-дихлоретан реагує з бенzenом і його аналогами, даючи відповідні похідні, наприклад дифенілетилен:



**8. Дія  $\text{SO}_3$ .** Під час взаємодії з олеумом утворюється 2-хлоретилсульфурилхлорид:



**9. Дія  $\text{Na}_2\text{S}$ .** Полісульфід натрію реагує з 1,2-дихлоретаном, утворюючи каучукоподібні матеріали – поліетилентетрасульфіді (тіокол).



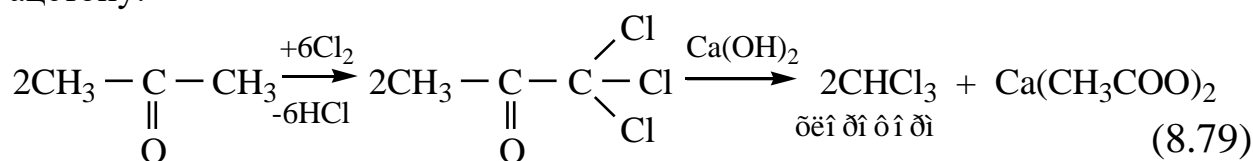
### 7.2.3 Окремі представники

**Метиленхлорид** в основному використовують як розчинник для зняття фарб, знежирювання металічних поверхонь, у фотокінопромисловості для обробки плівок. Крім того, його застосовують як холодоагент, як добавку до аерозолів і проміжний продукт хлорорганічного синтезу.

Більше 90 % **хлороформу** використовують для виробництва фреонів і фторопластів. У невеликих кількостях його застосовують як розчинник у фармацевтичній промисловості для екстракції природних біологічно активних речовин, а також для фумігації ґрунтів і як напівпродукт органічного синтезу. Хлороформ використовується не тільки як розчинник і органічний реагент, але

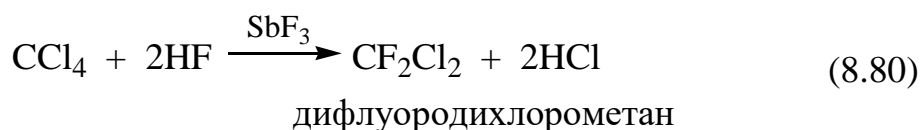


і як анестезуючий засіб у медицині. В промисловості його отримують з ацетону:



Найважливішою сферою застосування **чотирьохлористого вуглецю** є використання у виробництві фреонів-12 і 11 (більше 90 %). Його застосовують також для виділення заліза та інших металів із піриту, в якості фумігант для протравлювання зерна й у хлорорганічному синтезі.

**Фреони** – флуорхлоралкани, які застосовують як холодоагенти в холодильних установках. Їх отримують за реакцією:



Як фреони використовують  $\text{CCl}_3\text{F}$  фреон-11,  $\text{CHClF}_2$  фреон-22,  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$  фреон-14,  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  фреон-15 і т. д. Промислові фреони позначаються марками (номерами), де остання цифра вказує кількість атомів флуору, передостання – атомів гідрогену-1, тобто 1 означає, що гідрогену немає, 2 – один атом гідрогену й т. д.

**1,2-Дихлоретан.** Найбільш важливою галуззю застосування 1,2-дихлоретану є одержання хлорвмісного мономера – вінілхлориду. 1,2-Дихлоретан використовують і як сировину у виробництві етилендіаміну, етиленгліколю, еластомерних матеріалів – тіоколів. Застосовують 1,2-дихлоретан у ряді галузей як розчинник, а також як фумігант і компонент в антидетонаторах.

Поліконденсацією 1,2-дихлоретану з тетрасульфідом натрію отримують каучукоподібний полімер лінійної будови – полісульфідний каучук (тіокол). Із сульфідом і дисульфідом натрію з 1,2-дихлоретану отримують рідкі полісульфідні каучуки.

1,2-Дихлоретан можна використовувати для одержання полімерів. Наприклад, під час взаємодії дихлоретану з бенzenом у присутності безводного хлористого алюмінію утворюється 1,2-дифенілетан (добензил). 1,2-дихлоретан та інші дигалоїдні похідні вуглеводнів при поліконденсації в умовах реакції Фріделя–Крафтса з ароматичними вуглеводнями утворюють жирно-ароматичні полімерні сполуки (поліариленалкїлени). Поліконденсацію проводять за 20–70°C в присутності каталізатора – хлористого алюмінію. Залежно від умов, отримують або рідкі розчинні сполуки лінійної будови, або тверді нерозчинні каучукоподібні речовини (“зшиті” полімери). Рідкі поліарилалкени мають дуже низький тиск парів і порівняно високу термостійкість ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ), хімічно інертні. Вони здійснюють пластифікуючий вплив на полімери й синтетичні каучуки та добре

суміщаються з останніми. Нагріванням поліариленакціленів із сіркою отримують хімічно й термічно стійкі полімери (тіоколи), які володіють високими адгезійними властивостями.

### 7.3 Галогенопохідні ненасичених вуглеводнів

До них належать, як правило, галогенопохідні етилену й ацетилену. За номенклатурою ІUPAC їх називають як алкени, причому другим локантом указують положення подвійного зв'язку (табл. 8.3).

Таблиця 8.3

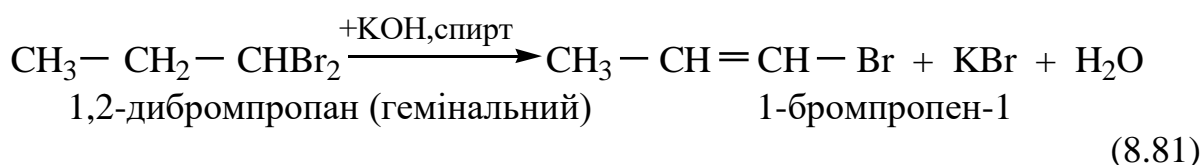
Назви ненасичених галогенопохідних

Формула	Номенклатура	
	ІUPAC	Раціональна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Хлоретен	Хлористий вініл (вінілхлорид)
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-Дихлоретен	Хлористий вініліден
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,2-Дихлоретен	Хлористий вінілен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3-Хлор-1-пропен	Алілхлорид
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$	3,3-Дихлор-1-пропен	Аліліденхлорид
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$	2-Хлоро-1-пропен	Ізопропенілхлорид
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cl}$	Хлоретин	Хлористий етиніл, (хлористий ацетиленіл)
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$	Дихлоретин	Хлористий етинілен (дихлорацетилен)
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	3-Бromo-1-пропін	Бромистий пропініл-2 (бромистий пропаргіл)

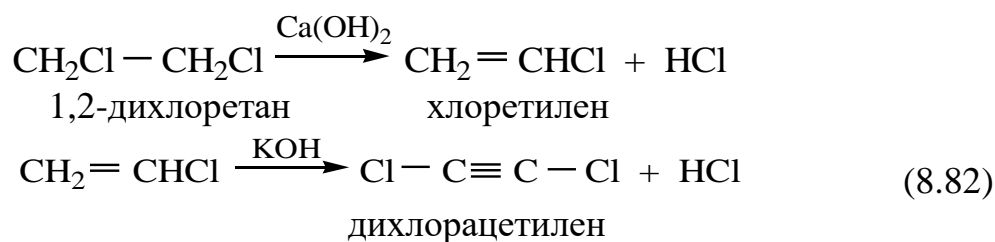
#### 7.3.1 Методи одержання

Для одержання ненасичених галогенопохідних використовують ті ж методи, що й для насичених. Однак існують і специфічні методи.

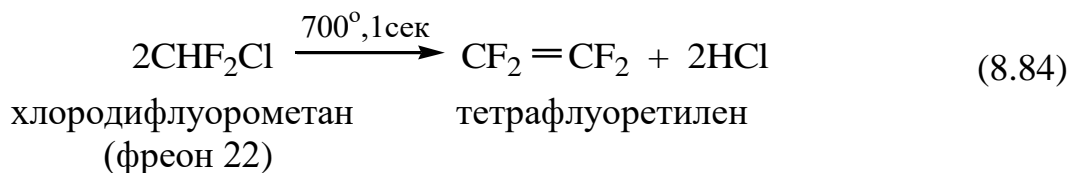
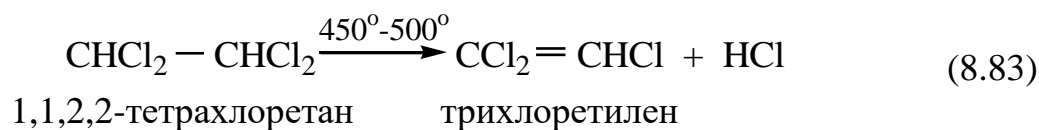
**1. Дегідрогалогенування гемінальних і віцінальних дигалогенопохідних** відбувається під дією лугів у розчинах або за допомогою нагрівання:



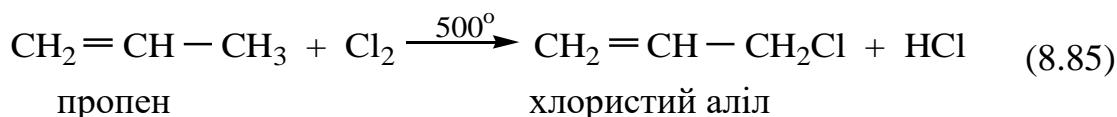
Промислове значення має реакція одержання вінілхлориду з дихлоретану:



Термічне відщеплення галогеноводнів застосовується для одержання трихлоретилену і тетрафлуоретилену:



**2. Заміщення гідрогену в алкенах** може відбуватися за високотемпературного хлорування, у якому подвійний зв'язок майже не бере участі в реакції. Заслугує на увагу одержання хлористого алілу (3-хлоро-1-пропену), який використовують для синтезу алілового спирту, гліцерину і т. д. Така реакція називається реакцією “аномального” заміщеного хлорування:



**3. Реакції приєднання галогенів або галогеноводнів до алкінів** розглянуті в розділі 6, 7.

**4. Реакція заміщення гідрогену галогеном в алкінах** наведена в розділі 7.

### 7.3.2 Способи одержання вінілхлориду

1. Синтез з 1,1,2-трихлоретану методом дехлорування цинком, залізом чи алюмінієм у присутності водяної пари:



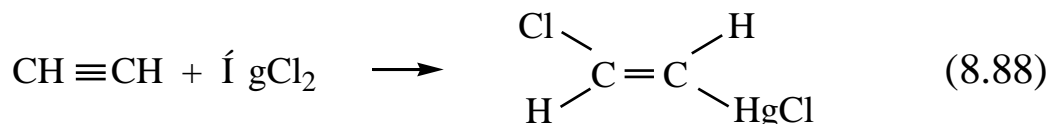
2. Перший промисловий метод синтезу вінілхлориду – дегідрохлорування 1,2-дихлоретану (у рідкій фазі) їдким натром у водно-спиртовому середовищі:



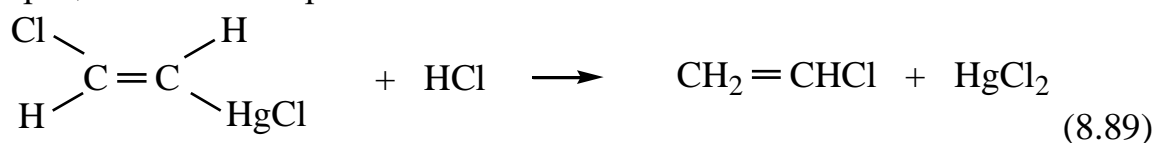
Недоліком такого методу була велика витрата лугу і утворення значної

кількості відходів NaCl, які важко утилізуються. Тому було розроблено методи, які передбачали утилізацію реакційного гідроген хлориду.

3. Гідрохлорування ацетилену в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора. Меркурій хлорид реагує з ацетиленом з утворенням меркурій органічної сполуки:

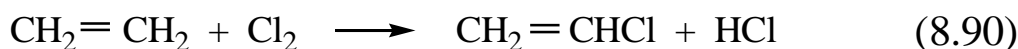


Гідроген хлорид взаємодіє з цією сполукою з утворенням вінілхлориду і регенерацією каталізатора:



Використання ацетилену передбачає мінімальні витрати HCl при високому виході цільового продукту.

4. Хлорування етилену чи етану в газовій фазі в об'ємі або в присутності каталізатора, наприклад оксиду алюмінію:



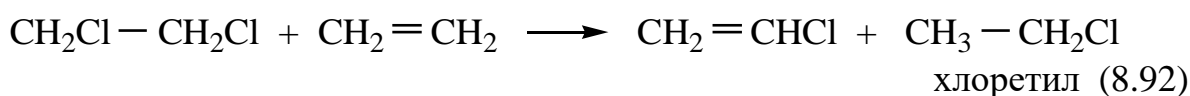
Більш економічними є методи, які поєднують переваги кількох різних методів.

5. Окиснювальне хлорування етану чи етилену в газовій фазі на каталізаторі Дікона:

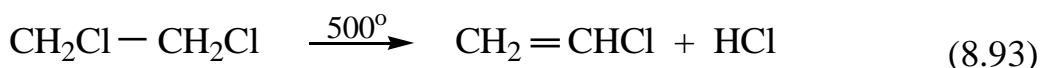


Як каталізатори реакції Дікона використовують хлориди або оксиди купруму, які осаджено на інертний носій (оксид алюмінію, пемзу, тощо)

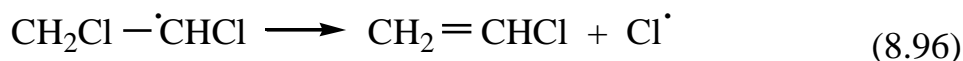
6. Синтез з етилену й 1,2-дихлоретану в паровій фазі над безводним сульфатом кальцію:



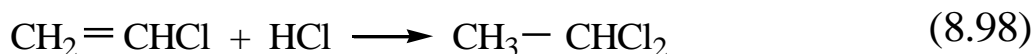
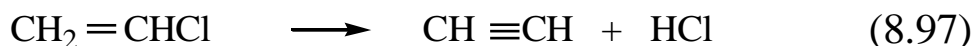
7. Термічне дегідрохлорування 1,2-дихлоретану в паровій фазі в присутності каталізаторів, ініціаторів чи без них:



Як ініціатор реакції використовують хлор, реакція при цьому проходить за схемою:



У процесі синтезу вінілхлориду можуть утворюватися домішки: ацетилену (8.97) та 1,2-дихлоретану (8.98).

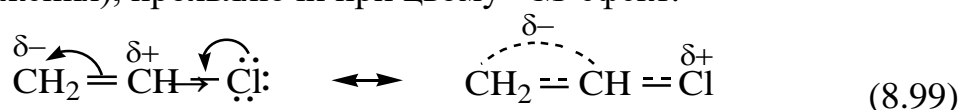


### 7.3.3 Фізичні й хімічні властивості

Галогеналкени – безбарвні гази або рідини з специфічним запахом, у воді практично не розчиняються.

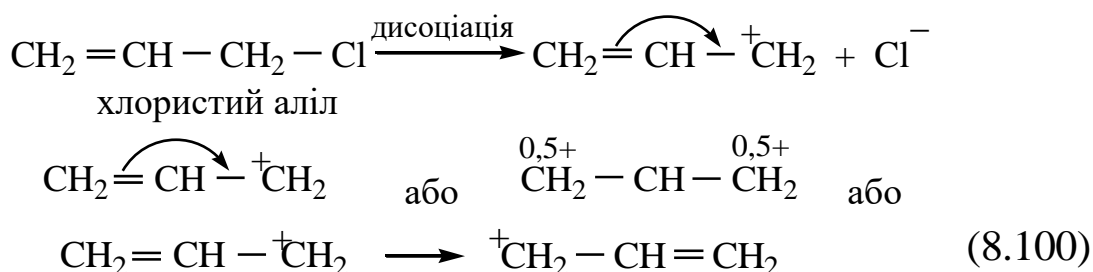
Взаємне розташування атома галогену і подвійного зв'язку визначає рухливість галогену і, у цілому, реакційну здатність молекули. Ненасичені галогенопохідні за реакційною здатністю умовно можна розділити на 3 групи.

**1. Атом галогену знаходиться безпосередньо біля подвійного зв'язку.** Для них характерна мала реакційна здатність атома галогену й подвійного зв'язку. Це пояснюється тим, що атом карбону, який зв'язаний з галогеном, перебуває у стані  $sp^2$ -гібридизації і, відповідно, має електронегативність близьку до електронегативності атома хлору. За такої умови зменшується зміщення електронної густини з карбону на хлор за індукційним ефектом, а одночасно  $p$ -орбіталі вільних електронних пар атома галогену легко зміщуються в бік  $\pi$ -зв'язку та частково з ним перекриваються (вступають у спряження), проявляючи при цьому  $+M$ -ефект.



У результаті зв'язок C-Cl набуває характеру подвійного зв'язку, його довжина зменшується із 178 до 172 пм, а енергія збільшується. Крім того, зменшуються поляризація і реакційна здатність галогену й подвійного зв'язку. Так, електрофільне приєднання за подвійним зв'язком проходить важко. Приєднання гідроген галогенідів відбувається за правилом Марковнікова.

**2. Атом галогену знаходиться в  $\alpha$ -положенні відносно подвійного зв'язку (алільні галогенопохідні).** Для таких сполук характерна висока рухливість атома галогену в реакціях заміщення:



Це пояснюється стійкістю утвореного алільного карбокатиона за рахунок спряження вільної  $p$ -АО атома карбону (позитивного заряду) з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку. Отже, для алільного карбокатиона (як і для алільного

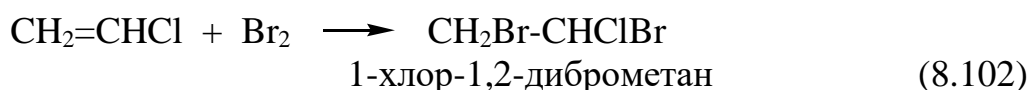
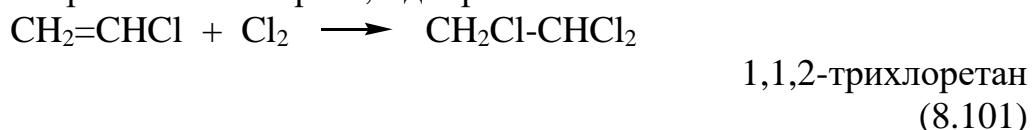
карбокатиона й радикалу) властивий високий ступінь делокалізації електронної густини.

**3. Атом галогену й подвійний зв'язок, ізольовані один від одного.** Хімічні властивості таких сполук аналогічні до властивостей алкенів і насичених галогенопохідних.

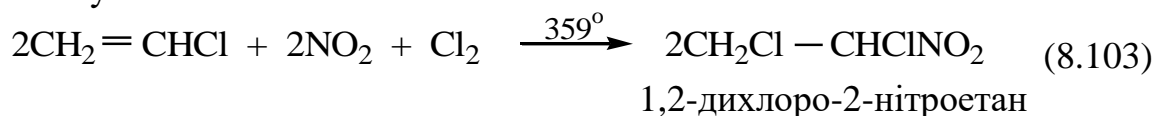
### 7.3.4 Хімічні властивості вінілхлориду

Визначаються наявністю подвійного зв'язку й малоактивного атома хлору.

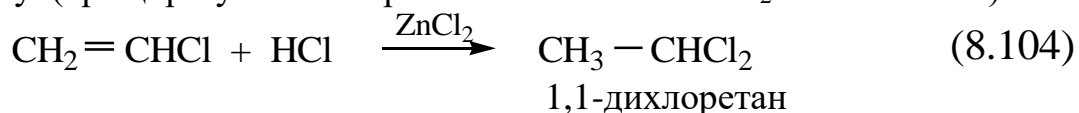
**Галогенування.** Вінілхлорид відносно легко приєднує галогени. Реакція може проходити як у рідкій, так і в паровій фазах. З хлором утворюється 1,1,2-трихлоретан, а з бромом – 1-хлоро-1,2-диброметан:



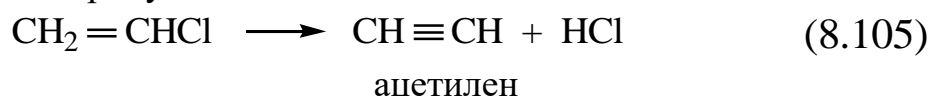
У рідкій чи паровій фазі вінілхлорид реагує із сумішшю хлору й діоксиду нітрогену з одержанням відповідного 1,2-дихлоро-2-нітроетану:



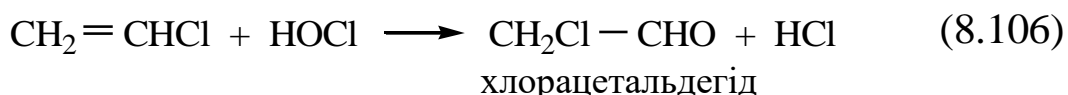
**2. Гідрохлорування.** У присутності хлоридів металів ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) до вінілхлориду приєднується хлористий водень з утворенням 1,1-дихлоретану (кращі результати отримані за  $100^\circ\text{C}$  із  $\text{ZnCl}_2$  на силікагелі):



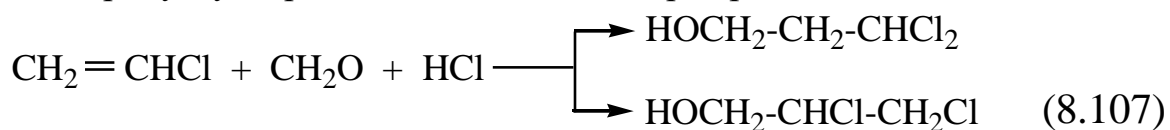
**3. Дегідрохлорування.** Під час нагрівання до  $500^\circ\text{C}$  і вище відбувається відщеплення гідрогенхлориду:



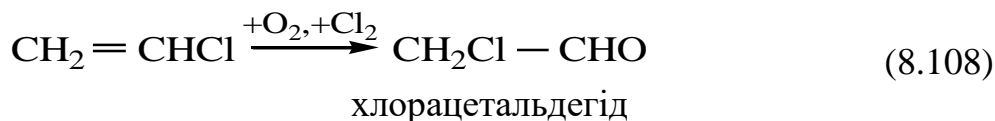
**4. Хлоргідрування.** Продуктом взаємодії гіпохлоритної кислоти й вінілхлориду є хлорацетальдегід:



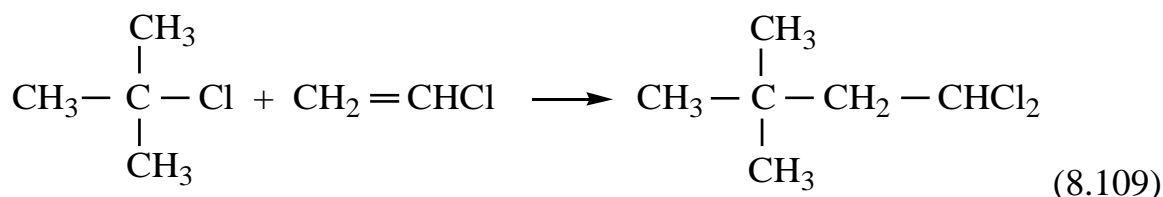
Вінілхлорид здатний взаємодіяти із сумішшю формальдегіду й гідрогенхлориду з утворенням відповідних хлоргідринів:



**5. Окиснення.** При дії на вінілхлорид у паровій фазі чи розчині тетрахлоретану за 90–100°C сумішшю кисню з невеликою кількістю хлору ( $\approx 6\%$ ) відбувається окиснення з одержанням хлорацетальдегіду:



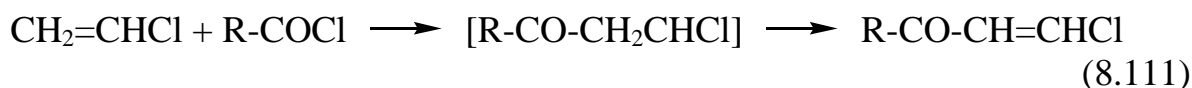
**6. Алкілування.** У присутності безводного алюміній хлориду чи ферум (III) хлориду вінілхлорид приєднує різні вторинні й третинні алкілхлориди з утворенням відповідних адуктів. Так, *трет*-бутилхлорид приєднується до вінілхлориду з утворенням 1,1-дихлоро-3,3-диметилбутану:



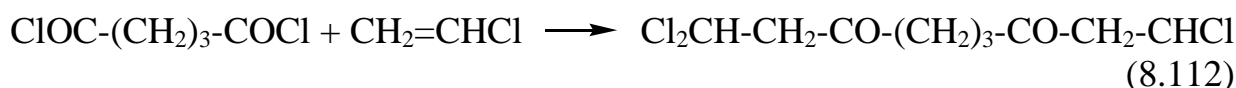
Хлорметиловий етер та інші  $\alpha$ -хлоралкілові етери приєднуються до вінілхлориду в присутності хлоридів металів, таких як  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  тощо, з утворенням відповідних адуктів:



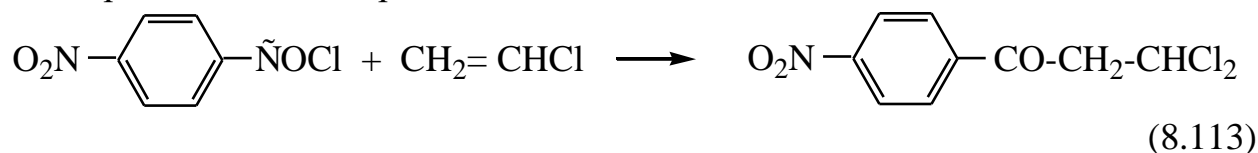
У присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса в середовищі розчинників ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) під час охолодження до вінілхлориду приєднуються хлорангідриди карбонових кислот з одержанням відповідних  $\beta$ -хлорвінілкетонів:



Дихлорангідриди дикарбонових кислот в аналогічних умовах утворюють відповідні тетрахлоркетони:



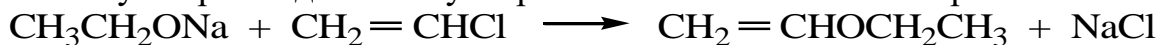
а хлорангідриди кислот ароматичного ряду утворюють відповідні арил- $\beta$ , $\beta$ -дихлоретилкетони, наприклад:



У спиртовому середовищі в присутності хлоридів феруму й хлоргідрату діетиламіну до вінілхлориду приєднується хлороформ та інші трихлорметильні сполуки:

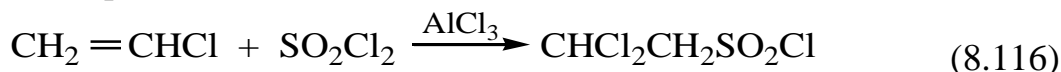


**7. Етерифікація.** Під час нагрівання вінілхлориду в спиртовому розчині алкоголяту натрію під тиском утворюється вінілалкіловий етер:

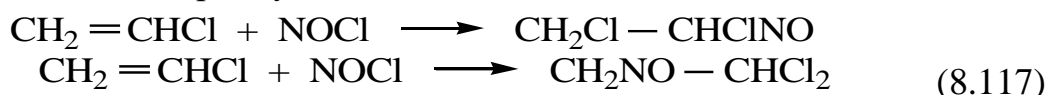


(8.115)

**8. Дія  $SO_2Cl_2$ .** У присутності хлористого алюмінію в середовищі чотирихлористого карбону до вінілхлориду відносно легко приєднується хлористий сульфурил з утворенням  $\beta,\beta$ -дихлоретилсульфонілхлориду. Аналогічно проходить приєднання тіонілхлориду, алкіл- та арилсульфонілхлоридів:



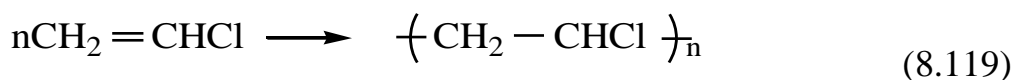
**9. Дія  $NOCl$ .** Під час взаємодії з нітрозилхлоридом утворюються відповідні адукти, причому позитивна нітрозогрупа орієнтується до негативно поляризованого атома карбону:



**10. Конденсація.** У паровій фазі на мідних, кадмієвих, свинцевих чи олов'яних каталізаторах за  $400^\circ C$  відбувається конденсація вінілхлориду з утворенням 2-хлоро-1,3-бутадієну – хлоропроєн:



**11. Полімеризація.** Під впливом ініціаторів вільнорадикальних реакцій вінілхлорид легко полімеризується до полівінілхлориду й співполімеризується з іншими мономерами, утворюючи високомолекулярні продукти – полівінілхлорид:



Полівінілхлорид

### 7.3.5 Галузі застосування

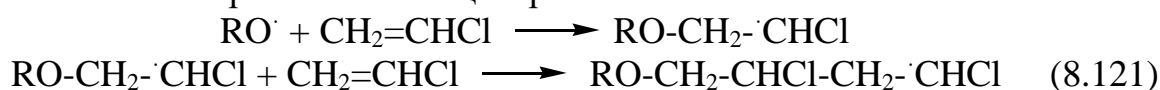
**Вінілхлорид** є одним з найважливіших мономерних продуктів, які надходять, головним чином, на виробництво полівінілхлориду – другого серед найбільш багатотоннажного виду пластичних мас (реакція 8.119), а також на виробництво різних співполімерів з вініліденхлоридом, вінілацетатом, метилакрилатом і т. д.

Хімізм процесу. Процес полімеризації ВХ можна зобразити рівнянням реакції.

Схема ініціювання:



Утворені вільні радикали ініціюють полімеризацію ВХ шляхом утворення з мономером активних центрів:



Далі ріст ланцюга проходить за такою схемою:

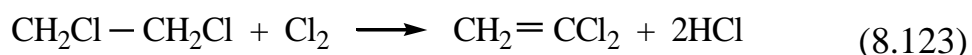




Обрив ланцюга по радикальній полімеризації ВХ протікає з імовірністю 2/3 диспропорціонуванням, шляхом рекомбінації утворюється 1/3 молекул ПВХ. Однією з особливостей радикальної

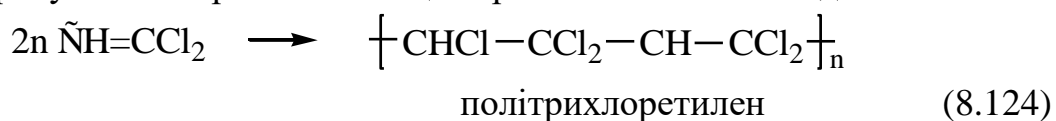
полімеризації ВХ є здатність до передачі ланцюга на мономер. У результаті отриманий ПВХ має аморфну структуру, степінь кристалічності не перевищує 10%.

Вінілхлорид використовують як вихідну сировину у виробництві вініліденхлориду:



**Вініліденхлорид** застосовують, переважно, як вихідний мономер для одержання полівініліденхлориду і різних сополімерів (з вінілхлоридом, акрилонітрилом, бутадієном-1,3 та іншими), що мають велике значення в техніці й побуті. Використовують вініліденхлорид також для синтезу фреонів і метилхлороформу.

**Трихлоретилен** використовують в основному як розчинник для знежирювання металів у різних галузях військової техніки, а також для хімічної очистки одягу. Застосовують його і як вихідну сировину для одержання моноклороцтової кислоти. Трихлоретилен здатний утворювати димери й тримери в присутності перекисних ініціаторів за 150–200°C і під тиском:



В аналогічних умовах трихлоретилен здатний сополімеризуватися з вінілхлоридом, ізопреном і його гомологами, даючи полімери. Нагрівання парів трихлоретилену до 700°C приводить до утворення суміші різних хлорпохідних C<sub>2</sub> і C<sub>1</sub>: перхлоретилену, дихлоретиленів, пентахлоретану, гексахлоретану, метиленхлориду, хлороформу, чотирихлористого вуглецю.

#### 7.4.Завдання для самоконтролю по темі галогенопохідні

1. Насичені й ненасичені галогенопохідні. Будова, ізомерія, номенклатура. Методи одержання. Індукційний ефект та ефект спряження атома галогену. Полярність представників моно- і полігалогенопохідних.

2. Галогенопохідні. Будова, ізомерія, номенклатура. Хімічні властивості: реакції відновлення, взаємодія з металами, гідроліз, утворення етерів, амінів, нітрילів, олефінів, сульфокислот. Механізми реакцій S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2.

3. Сполука C<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> містить тільки один *sp*-гібридизований атом карбону. Яка його структура?

4. Наведіть приклади первинних, вторинних і третинних галоген алканів.

5. Напишіть можливі формули сполук складу: а) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; б) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>; в) C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>; г) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>.

6. Напишіть структурні формули сполук: а) 3-метил-2-хлоропентан; б) 5-метил-2,4-дихлорогептан; в) хлористий пропіліден; г) 4-бromo-4-метил-2-гексен.

7. Напишіть структурні формули наступних сполук: а) 2,2-диметил-3-хлорогексан; б) хлористий тетраметилен; в) 3-хлоро-1-бутен; г) 5-йодо-5-метил-1-гексин.

8. Напишіть структурні формули галогенпохідних складу  $C_4H_9Br$  і назвіть їх.

9. Напишіть структурні формули сполук складу  $C_5H_{11}Cl$ , головний ланцюг яких складається із чотирьох атомів карбону, і назвіть їх.

10. Напишіть і назвіть усі можливі первинні ізомерні хлорпохідні галогеналкілу складу  $C_5H_{11}Cl$ .

11. Напишіть структурні формули ізомерних хлорпохідних складу  $C_5H_{11}Cl$ . Укажіть первинні, вторинні й третинні галогенпохідні та назвіть їх.

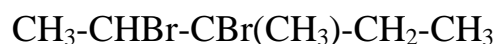
12. Напишіть структурні формули галогенпохідних складу  $C_6H_{13}Br$ , які містять бром біля третинного атома карбону, і назвіть їх за систематичною номенклатурою.

13. Напишіть структурні формули всіх можливих монохлорогексанів і назвіть їх.

14. Напишіть проєкційні формули геометричних (Z- і E-) ізомерів для 1,2-дихлороетану й 2,3-дихлоро-2-бутену. Порівняйте значення дипольних моментів для Z- і E-ізомерів.

15. Зобразіть проєкціями Ньюмена 1,2-дибромоетан в *анти*- і *скошених* конформаціях.

16. Назвіть сполуки:



17. Розташуйте в порядку зростання дипольного моменту такі моногалогенпохідні: хлористий етил, бромистий етил, йодистий етил. Відповідь обґрунтуйте.

18. Які зі сполук кожної пари мають більший дипольний момент: а) бромистий етил і бромистий вініл; б) 1-бромпропіл і 3-бromo-2-пропен? Дайте пояснення, розглянувши взаємне розташування атомів у молекулі.

19. Розташуйте в ряд у порядку зростання температури кипіння і питомої ваги галогеналкани: хлористий бутіл, бромистий бутіл, бромистий пропіл, бромистий *втор*-бутіл.

20. Які сполуки мають більш високу температуру кипіння: 1-бromo-1-бутен чи 1-бromo-2-бутен?

21. Запропонуйте найбільш раціональний метод отримання йодистого етилу.

22. Укажіть можливі способи отримання флуористого пропілу з використанням як вихідного продукту хлористого пропілу.

23. За допомогою яких реагентів можна з бутилового спирту отримати хлористий бутіл? Вкажіть найбільш зручний метод отримання.

24. Запропонуйте схеми отримання таких галогенпохідних: а) йодистого ізопентилу; б) 3-метил-1-хлоробутану; в) 1,2-дибромопентану.

25. Отримайте бромистий ізопропіл з таких сполук: пропану, пропіну, пропілового спирту.

26. Використовуючи 1-бромобутен, запропонуйте схеми синтезу: 1-бромобутану; 3-бromo-1-бутену; 2,2-дибромобутану.

27. Напишіть схеми отримання: а) 2,2-дихлоробутану з 2,3-дихлоробутану; б) бромистого *втор*-бутилу з бромистого бутилу; в) йодистого *трет*-бутилу з ізобутилового спирту.

28. Напишіть схеми отримання: а) 2-бromo-3-метилбутану з бромистого ізопентилу; б) хлористого ізопропілу з пропілового спирту; в) 1-бromo-2-метилбутану з 1-метилбутену.

29. З яких йодистих алкілів при дії спиртового розчину луку можна отримати 2-метил-2-бутен і 1-пентен?

30. Опишіть спосіб синтезу 2-бромобутану з 2-бутанолу.

31. Який вуглеводень отримують при дії спиртового розчину луку на 3-бromo-2-метилпентан?

32. Напишіть реакцію гідролізу для галогенпохідних: а) 1-хлоробутану; 3-метил-2,2-дихлоропентану; в) 1,1,1-трихлорбутану.

33. Як можна замістити атом хлору в 1-хлоробутані на групи -ОН, -NH<sub>2</sub>, -CN.

34. Виходячи з ацетилену, отримайте бромистий етил, напишіть для нього реакції: а) з аргентум нітритом; б) з магнієм у середовищі абсолютного ефіру.

35. З ізобутилового спирту, використовуючи червоний фосфор і йод, отримайте 1-йодо-2-метилпропан. Використайте цей галогеналкіл для отримання 2,5-диметилгексану.

36. З 3-метил-1-бутена отримайте 2-бromo-3-метилбутан. Напишіть для останнього реакції з водним і спиртовим розчинами луку.

37. З відповідного ненасиченого вуглеводню отримайте 2-бromo-4-метилгексан. Напишіть для нього реакції з амоніаком, нітритом аргентуму, ацетатом натрію.

38. З відповідного етиленового вуглеводню отримайте 2-йодо-2-метилпентан і напишіть для нього реакції з гідроген йодидом, магнієм у середовищі абсолютного ефіру.

39. Як можна отримати з бромпропану такі сполуки: а) пропіламін; б) пропен; в) гексан; г) бутанонітрил.

40. При реакції *трет*-бутилацетилену з хлоридною кислотою утворюється невелика кількість 3-хлоро-2,3-диметил-1-бутену. Поясніть як він утворюється.

41. Назвіть основні продукти приєднання HBr до таких сполук в умовах іонного й вільнорадикального процесів: а) метилацетилену; б) циклодецину. Напишіть рівняння реакцій:

42. Назвіть основні продукти приєднання HBr до наступних сполук в умовах іонного і вільнорадикального процесів: а) трифлуорометилацетилену; б) хлороацетилену. Напишіть рівняння реакцій.

43. Які галогенпохідні отримують при реакції гідроген броміду з такими речовинами: а) 1-бromo-1-пентеном у присутності пероксиду алкілу; б) 1-пентином в умовах електрофільного приєднання?

44. Отримайте будь-яким методом хлористий ізобутил і напишіть для нього реакції: з ціанідом калію, амоніаком, етилатом натрію, зі спиртовим і водними розчинами лугу. Розгляньте механізм реакції гідролізу.

45. Нуклеофільне заміщення атома галогену біля насиченого атома карбону: механізми реакцій, вплив замісників.

46. Зобразіть перехідний стан, який утворюється при лужному гідролізі 1-бромпропану. Чому гідроксид-йон не реагує з алканами?

47. Отримання яких моноклорпохідних можливо при хлоруванні 2,2,3-триметилпентану? Розгляньте механізм реакції.

48. Для 3-метил-1,3-дихлоробутану напишіть реакції зі спиртовим і водним розчинами лугу. Укажіть механізм реакції.

49. Укажіть одну аналітичну пробу, за допомогою якої можна розрізнити сполуки кожної з наведених нижче пар: а) 1-хлоропропан й ацетилхлорид; б) 2-хлоропропан і 2-бромпропан; в) 1-хлоропропан і хлоробензен.

50. Опишіть лабораторний спосіб синтезу бромоетану. Напишіть рівняння реакцій. Вкажіть, які домішки будуть при цьому утворюватися і запропонуйте спосіб очистки бромоетану.

51. Опишіть, вказавши рівняння реакцій, умови проведення і тип реакції, як можна здійснити перетворення йодоетану в етанол.

52. Опишіть, указавши рівняння реакцій, умови проведення і тип реакції, як можна здійснити перетворення 2-бромпропану в пропен.

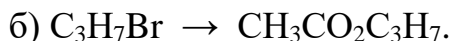
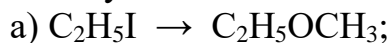
53. Опишіть, указавши рівняння реакцій, умови проведення і тип реакції, як можна здійснити перетворення йодоетану в етилпропіонат.

54. В яких умовах газоподібний гідрогенхлорид реагує з: а) пропанолом; б) пропеном? Напишіть рівняння реакцій і назвіть продукти, які утворюються в результаті реакцій.

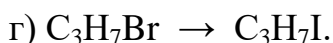
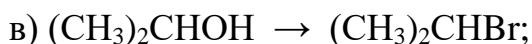
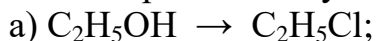
55. Напишіть формули й назви ізомерів 2-бромобутану. Напишіть рівняння реакцій 2-бромобутану з: а) водним розчином лугу; б) ціанідом калію;

в) амоніаком. Коротко опишіть їх, вказавши умови проведення реакцій і записавши їх рівняння,

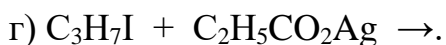
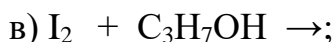
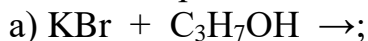
56. Як можна здійснити наведені нижче реакції? Укажіть необхідні реагенти й умови:



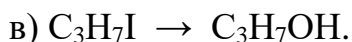
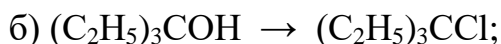
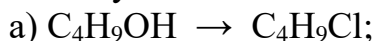
57. Які реагенти й умови необхідні для проходження таких реакцій:



58. Які речовини утворюються в наведених нижче реакціях? Які умови необхідні для протікання цих реакцій:



59. Як можна здійснити наведені нижче реакції? Укажіть необхідні реагенти й умови:



60. Напішіть реакцію полімеризації: а) хлористого вінілу; б) хлоропрену; в) тетрафлуороетилену. Укажіть використання цих полімерів. Яке застосування мають галогеналкани?

61. Процеси галогенування методами заміщення і приєднання.

62. Хімія і теоретичні основи гідролізу хлорпохідних. Механізм і кінетика реакцій.

63. Хлорування парафінів та їх галогенопохідних. Механізм і кінетика реакцій.

64. Характеристика продуктів галогенування парафінів. Характеристика продуктів хлорування олефінів методом заміщення.

65. Характеристика продуктів, одержаних шляхом приєднання галогенів за подвійним зв'язком. Заміщувальне галогенування олефінів. Механізм реакції.

66. Реакція окиснювального хлорування. Кінетика, механізм і продукти реакції.

67. Флуорорганічні продукти. Методи одержання та використання фреонів і фторопластів.

68. Ненасичені галогенопохідні. Класифікація, номенклатура, вініл і алілгалогенопохідні: методи одержання і властивості, причини інертності вінілгалогенідів і в активності алілгалогенідів у реакціях нуклеофільного заміщення.

69. Вінілхлорид і вінілацетат. Методи одержання та переробки в полімери, галузі їх використання

### 7.5. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.

2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.

3. Несмеянов А. Н. Начала органической химии : в 2 кн. / Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. – М. ; Л. : Химия, 1969–1970. – Т. 1. – 663 с.; Т. 2. – 824 с.

4. Робертс Дж. Основы органической химии : в 2 ч. / Робертс Дж., Кассерио М. – М. : Мир, 1978. – Ч. 1. – 842 с.; Ч. 2. – 888 с.

5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395 від 20.08.2008 р.).

6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.).

7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.

8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 295 с.

9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 978-966-8969-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.

10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.

11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 193 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2019 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95904 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського