

HALOGENOALKANY

Związki organiczne zawierające halogen należą do 3 grup różniących się właściwościami chemicznymi

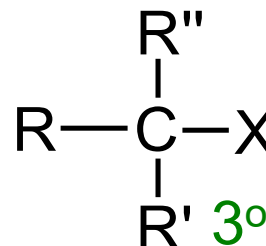
najbardziej reaktywne *halogenki alkilowe*,

(atom halogenu powiązany jest atomem $C sp^3$)

halogenki alkilowe



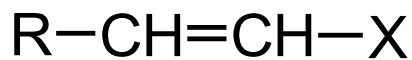
1°



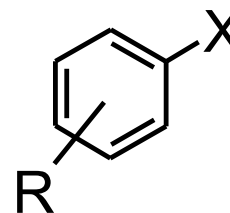
halogenki winylowe i *halogenki aryłowe*,

(atom halogenu przyłączony jest do atomu $C sp^2$)

halogenki winylowe



halogenki aryłowe



Występowanie i wykorzystanie

Halogenoalkany są spotykane powszechnie, ponieważ odgrywają znaczącą rolę jako rozpuszczalniki oraz jako surowce przemysłu chemicznego i odczynniki laboratoryjne

Bromek metylu jest używany do odkażania ziemi w sadownictwie i uprawie warzyw, a także do niszczenia termitów

Pośród *pestycydów* jest wiele *związków organicznych* zawierających atom lub atomy chloru. Do najbardziej znanych należą: **DDT** (dichlorodifenylotrichloroetan)

Halogenoalkany służą jako skuteczne środki gaśnicze wykorzystywane, np. w gaśnicach (CCl_4);

Związki halogenoorganiczne stanowią cenne półprodukty do otrzymywania polimerów (**polichlorku winylu**), leków, barwników, środków higieny, ochrony roślin

Perfluorowane polimery, np. **teflon** znalazły zastosowanie w życiu codziennym jako hydrofobowy materiał, bardzo odporny na działanie czynników chemicznych i podwyższonej temperatury

freony – *związki fluoroorganiczne* (*perfluoro-chlorometany* i *perfluorochloroetany*), stosowane jako media w chłodziarkach, czy sprężarkach (ubytki ozonu)

Nomenklatura

w/g IUPAC



1-chloropentan



2-chloropentan



3-chloropentan

lub



chlorek etylu



bromek izopropylu



chlorek metylenu

Otrzymywanie

Halogenowanie wolnorodnikowe

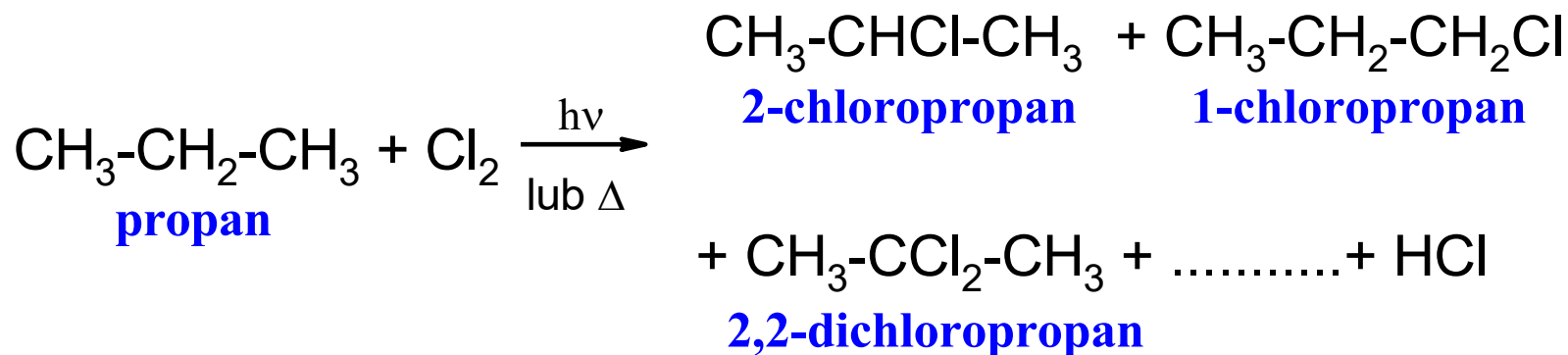
W podwyższonej temperaturze lub w obecności światła *alkany* reagują z Cl_2 lub Br_2 tworząc mieszaninę halogenowanych produktów różniących się położeniem atomu halogenu w cząsteczce i liczbą jego atomów

Brom jest znacznie mniej reaktywny niż chlor i reakcja z nim wymaga drastyczniejszych warunków

jod jest nieaktywny

fluor reaguje wybuchowo z *alkanami* nawet w ciemności i w obniżonej temperaturze;

Reakcje *alkanów* z halogenami są wysoko egzotermiczne, a jednym z produktów reakcji jest halogenowódór



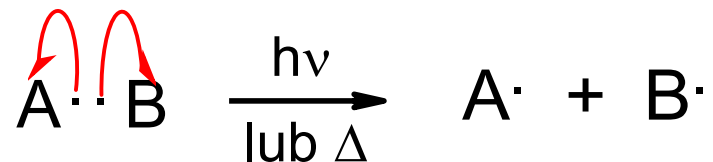
Obserwując reakcję **chlorowania metanu** można zauważyć, że:

- **metan** i chlor **nie reagują z sobą w ciemnościach**;
- do reakcji w ciemnościach dochodzi ale po **ogrzaniu** reagentów **powyżej 250°C**;
- reakcja biegnie również w temperaturze pokojowej pod **wpływem światła UV**;
- obecność nawet małej ilości **tlenu** zmniejsza na chwilę szybkość reakcji, jednak po pewnym czasie wraca ona do poprzedniej szybkości;
- czas spowolnienia szybkości reakcji (okres **inhibicji**) zależy od **ilości dodanego tlenu**

Obserwacje te ułatwiają zaproponowanie *mechanizmu reakcji*; nie może on być w sprzeczności z żadnym z zaobserwowanych faktów

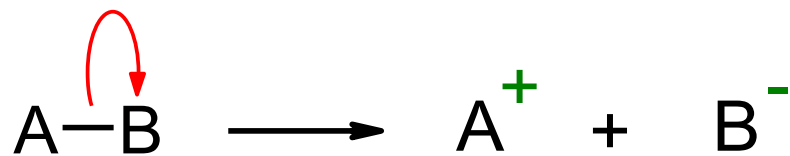
Zarówno inicjowanie reakcji przez światło lub podwyższoną temperaturę oraz inhibitujące działanie tlenu sugerują, że jest to **reakcja rodnikowa**

homolityczny rozpad wiązania w jednym z reagentów



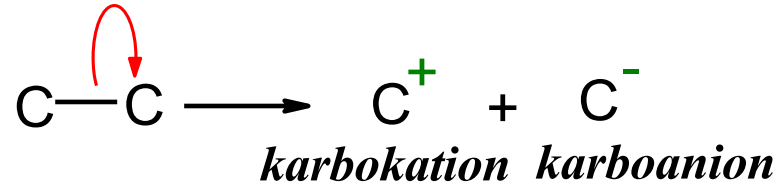
powstają fragmenty (atomy lub grupy atomów) zawierające niesparowany elektron - *rodniki*

heteroliza para elektronów tworząca wiązanie pozostaje przy jednym z fragmentów



Fragment obdarzony ładunkiem ujemnym - *anion*,
z ładunkiem dodatnim - *kation*

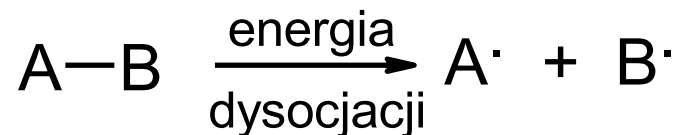
Fragmenty **heterolizy**, w których ładunki znajdują się przy atomach węgla nazywane są odpowiednio *karboanionem* i *karbokationem*



Każde wiązanie ma określoną specyficzną siłę i do jego zerwania potrzebna jest odpowiednia energia

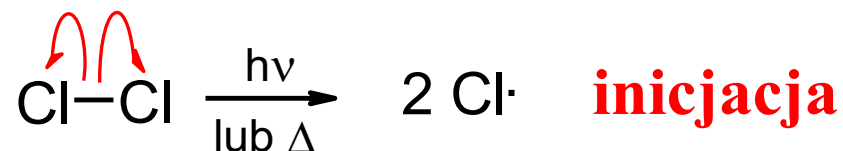
**Im większa energia wiązania, tym więcej
potrzeba energii do jego rozerwania**

Minimalna energia potrzebna do rozerwania wiązania nazywa się *energią dysocjacji*; może ona być dostarczona w postaci ciepła (odpowiednio wysokiej temperatury reakcji), promieniowania (np. **UV**) lub w inny sposób

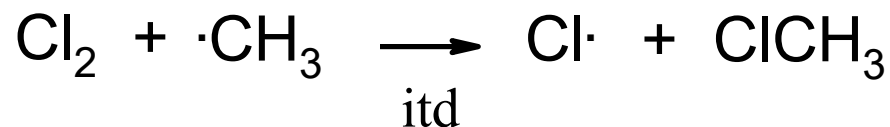
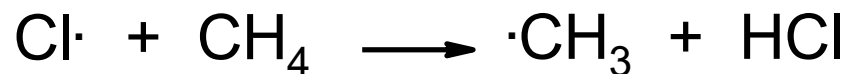
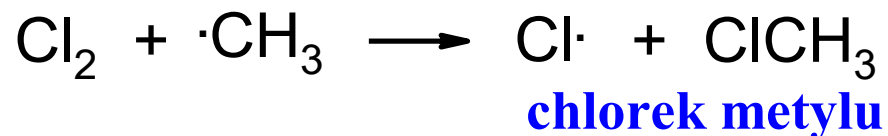
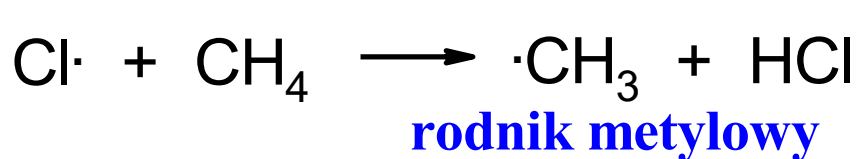


Mechanizm reakcji rodnikowych

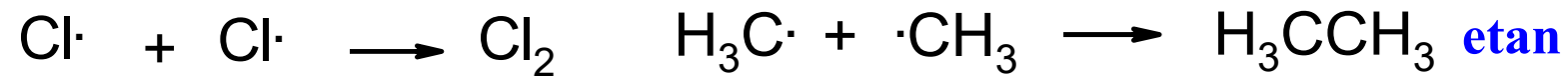
W reakcji chloru z **metanem** najsłabszym wiązaniem jest wiązanie **Cl–Cl** (**58 kcal/mol**), podczas gdy **C–H** w **metanie** wynosi **104 kcal/mol**



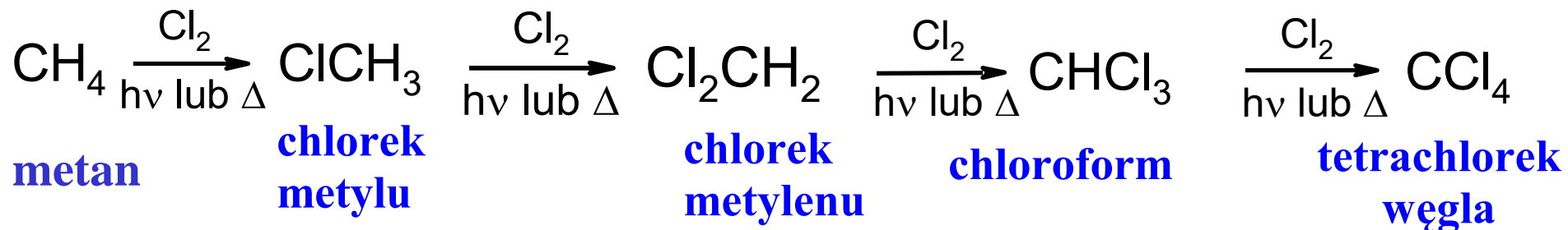
Powstające rodniki chloru reagują z drugim z substratów generując *rodniki metylowe* oraz chlorowodór



**P
r
o
p
a
g
a
c
j
a**



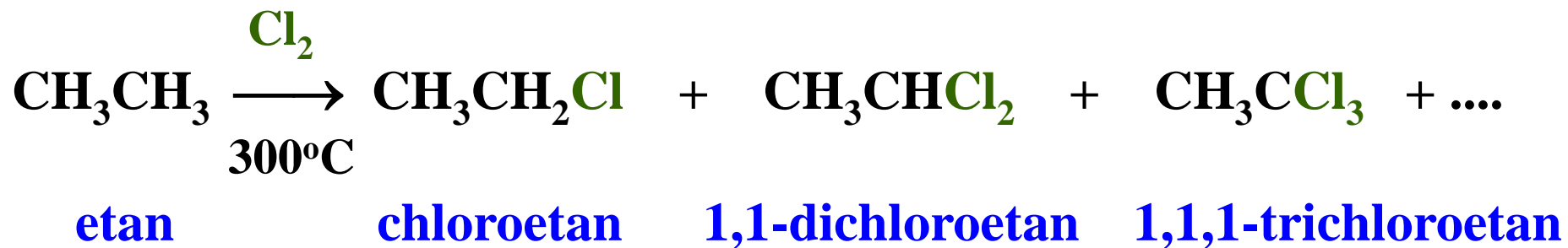
Reakcja z metanem nie zatrzymuje się na etapie monochlorowania



W reakcji, w której użyto **1** mol chloru na **1** mol **metanu** powstaje mieszanina składająca się z **37%** CH_3Cl , **41%** CH_2Cl_2 , **19%** CHCl_3 i **3%** CCl_4

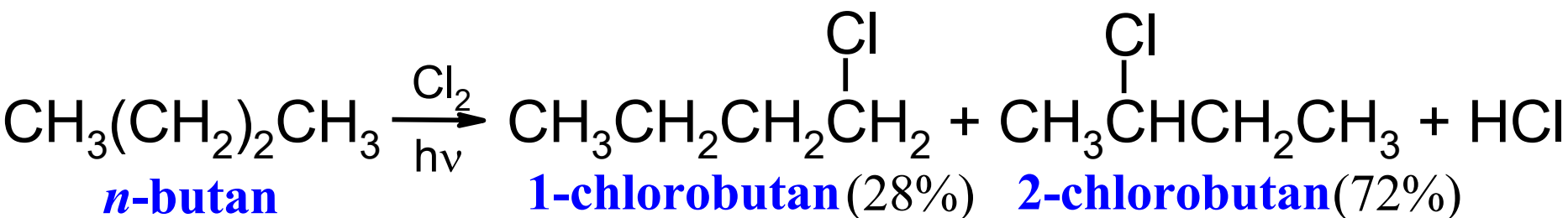
Regiospecyficzność reakcji halogenowania alkanów

Podczas **chlorowania** etanu tworzy się mieszanina zawierająca głównie chloroetan, 1,1-dichloro- i 1,1,1-trichloroetan

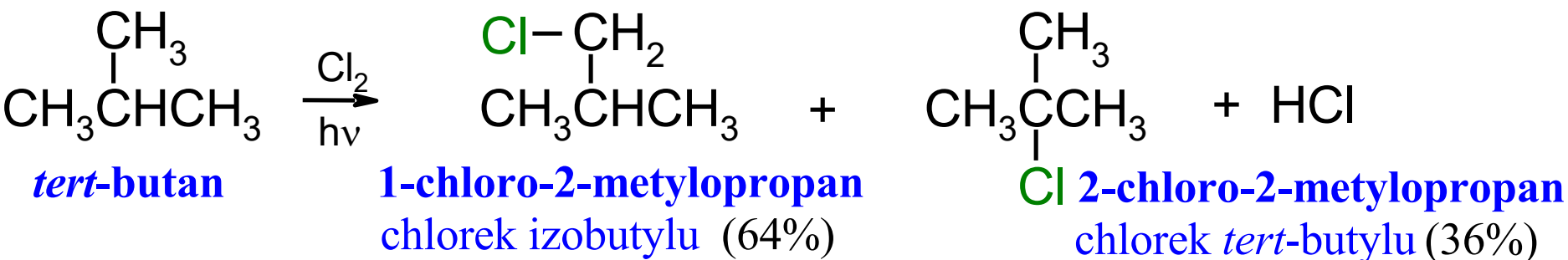


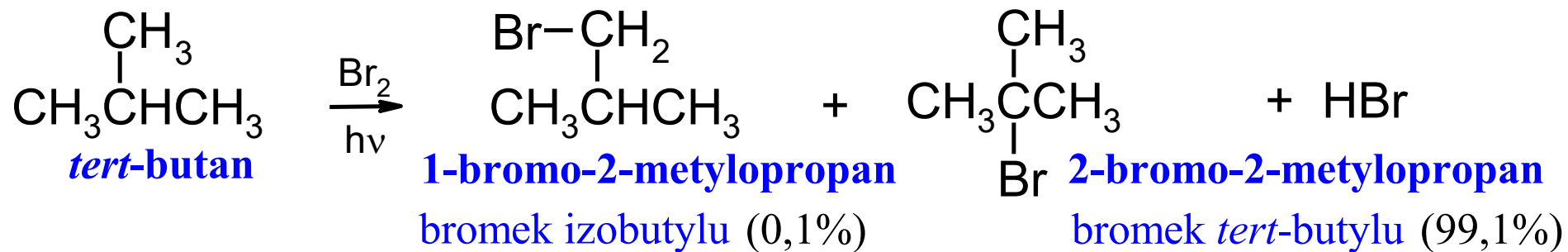
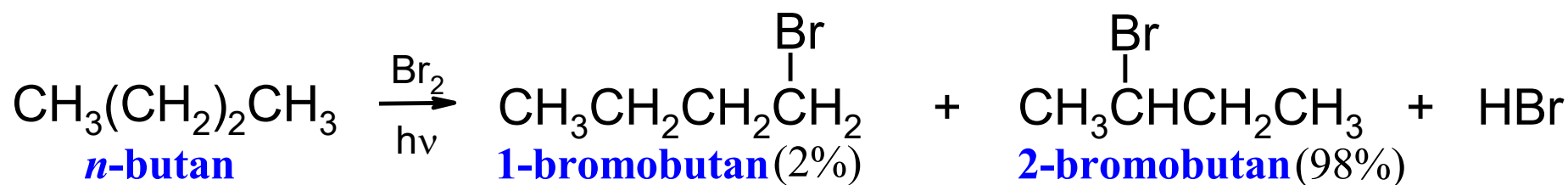
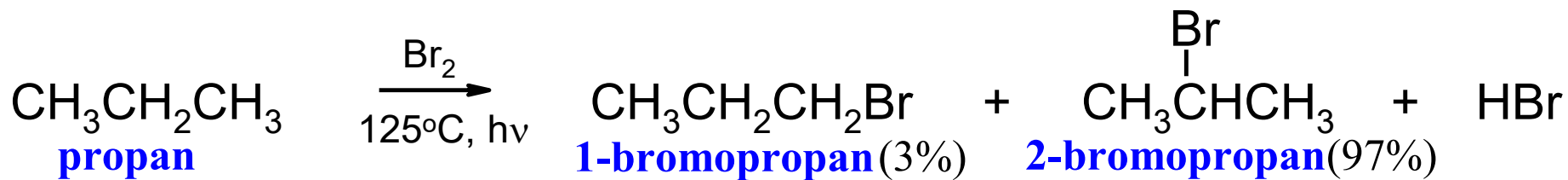
Taki przebieg reakcji spowodowany jest osłabieniem wiązania C–H po przyłączeniu pierwszego atomu chloru

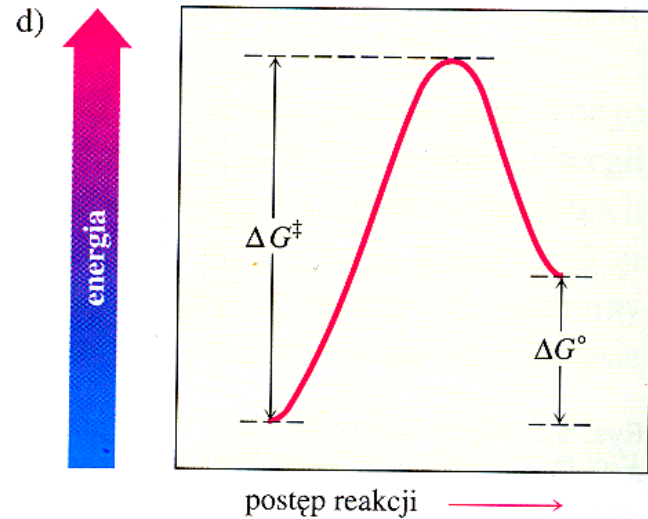
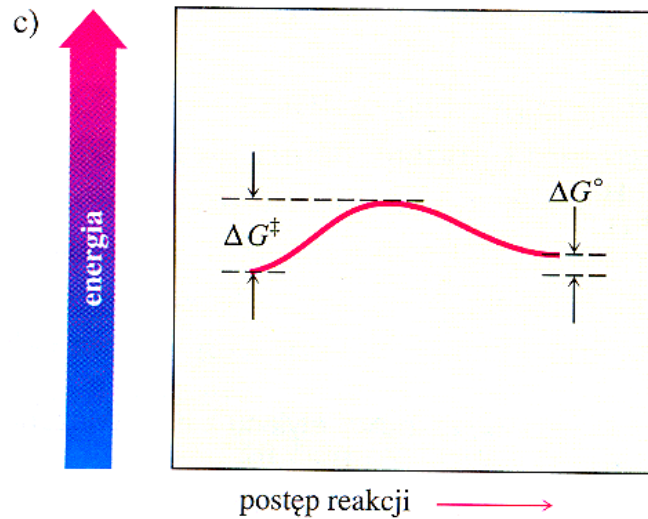
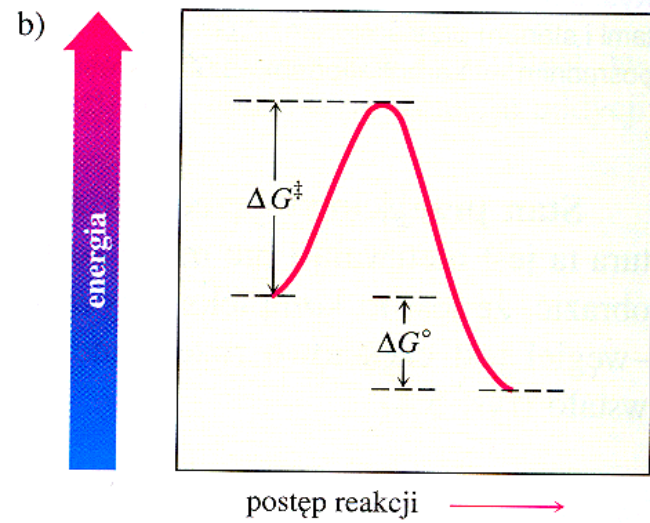
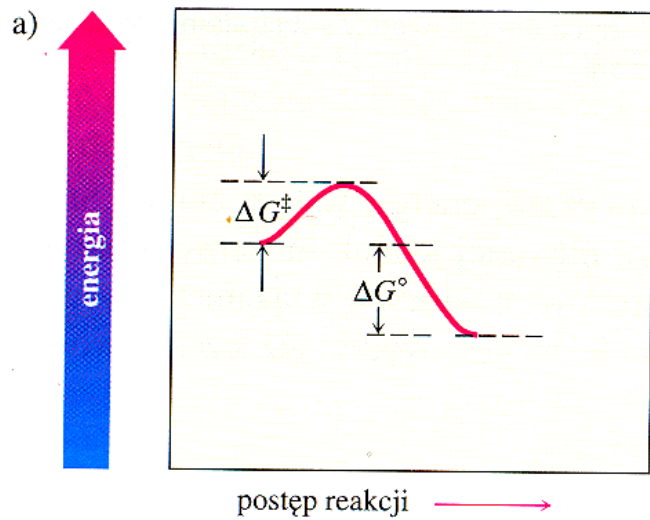
butan



tert-butan

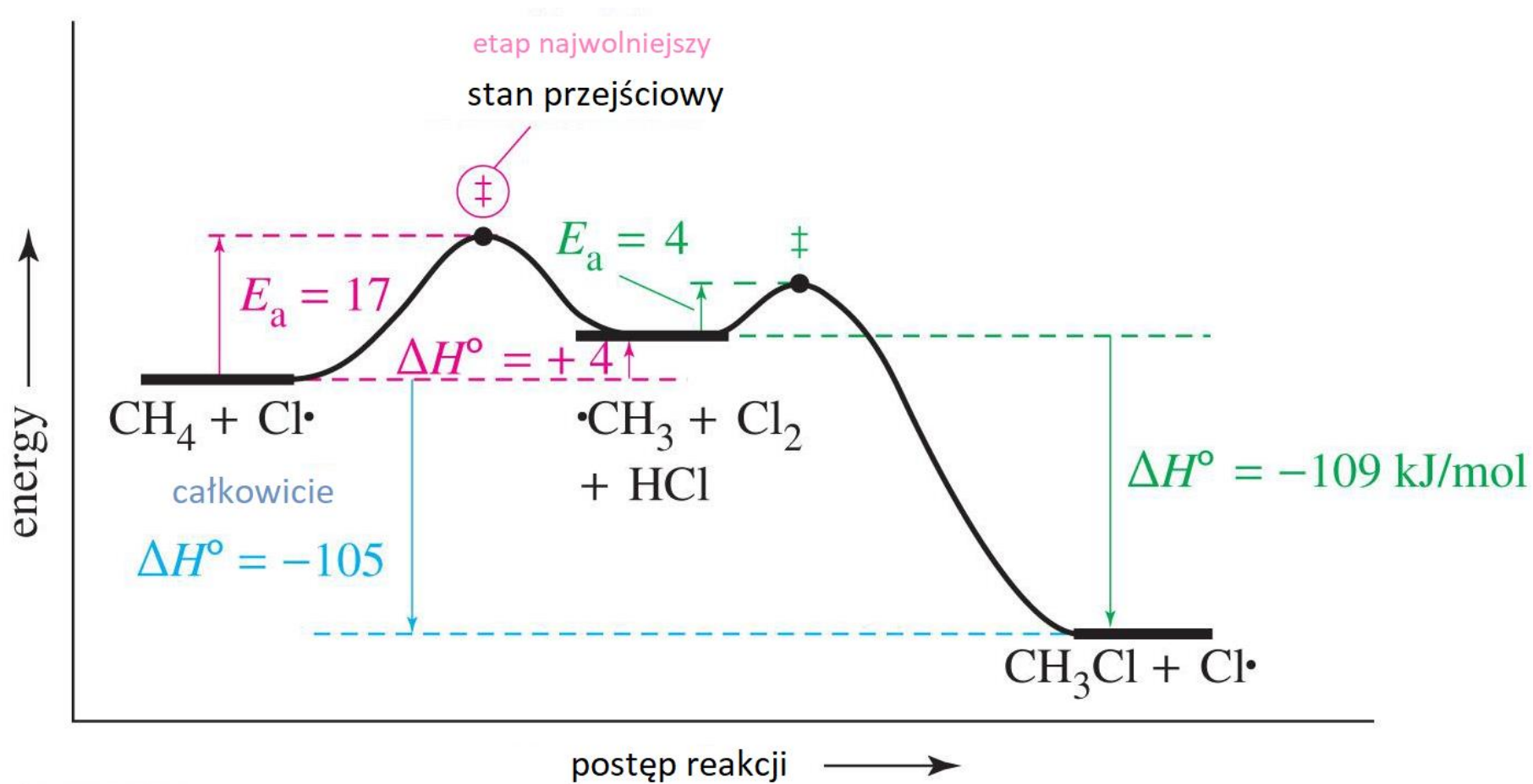


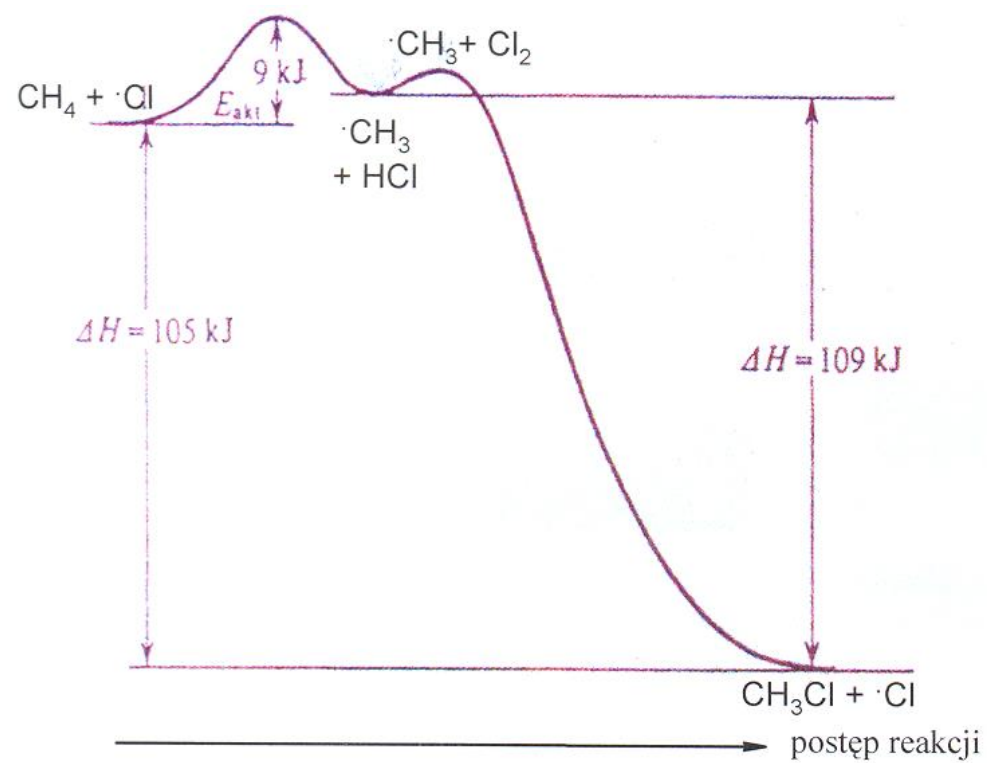




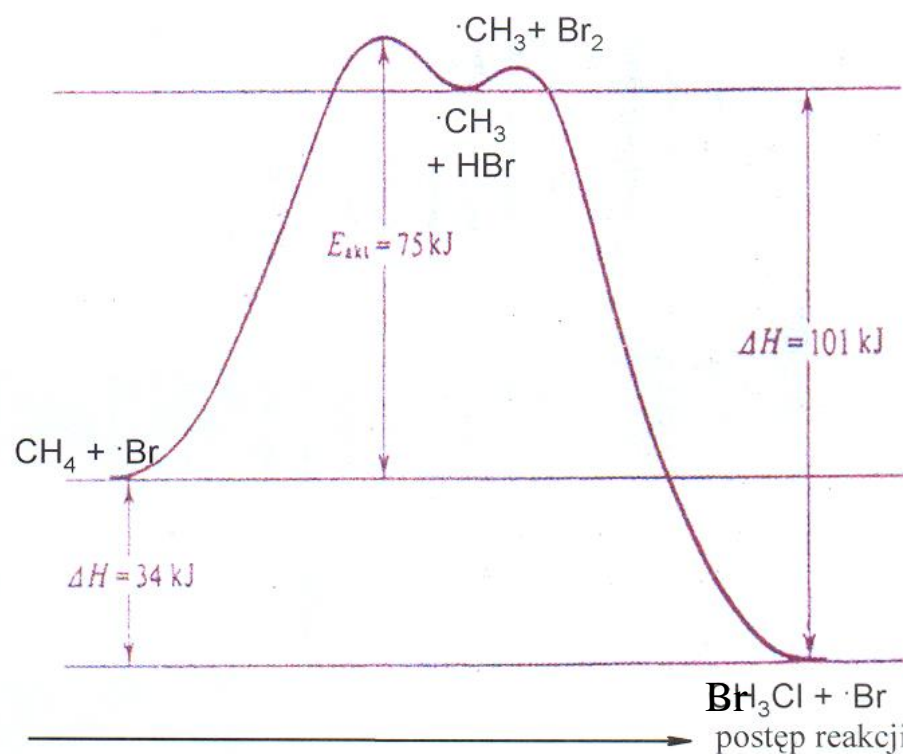
Rys. 5.5 Wykresy energii przykładowych reakcji:

- a) szybka reakcja egzotermiczna (mała wartość ΔG^\ddagger , ujemna wartość ΔG°);
 b) wolna reakcja egzotermiczna (duża wartość ΔG^\ddagger , ujemna wartość ΔG°);
 c) szybka reakcja endotermiczna (mała wartość ΔG^\ddagger , mała wartość dodatnia ΔG°);
 d) wolna reakcja endotermiczna (duża wartość ΔG^\ddagger , dodatnia wartość ΔG°)



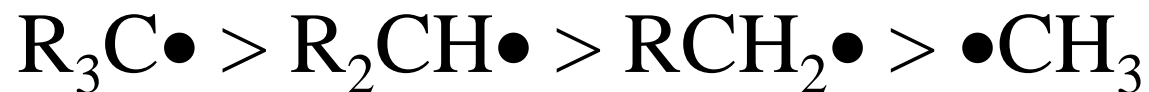


chlorowanie $\text{CH}_4 + \cdot\text{Cl}$

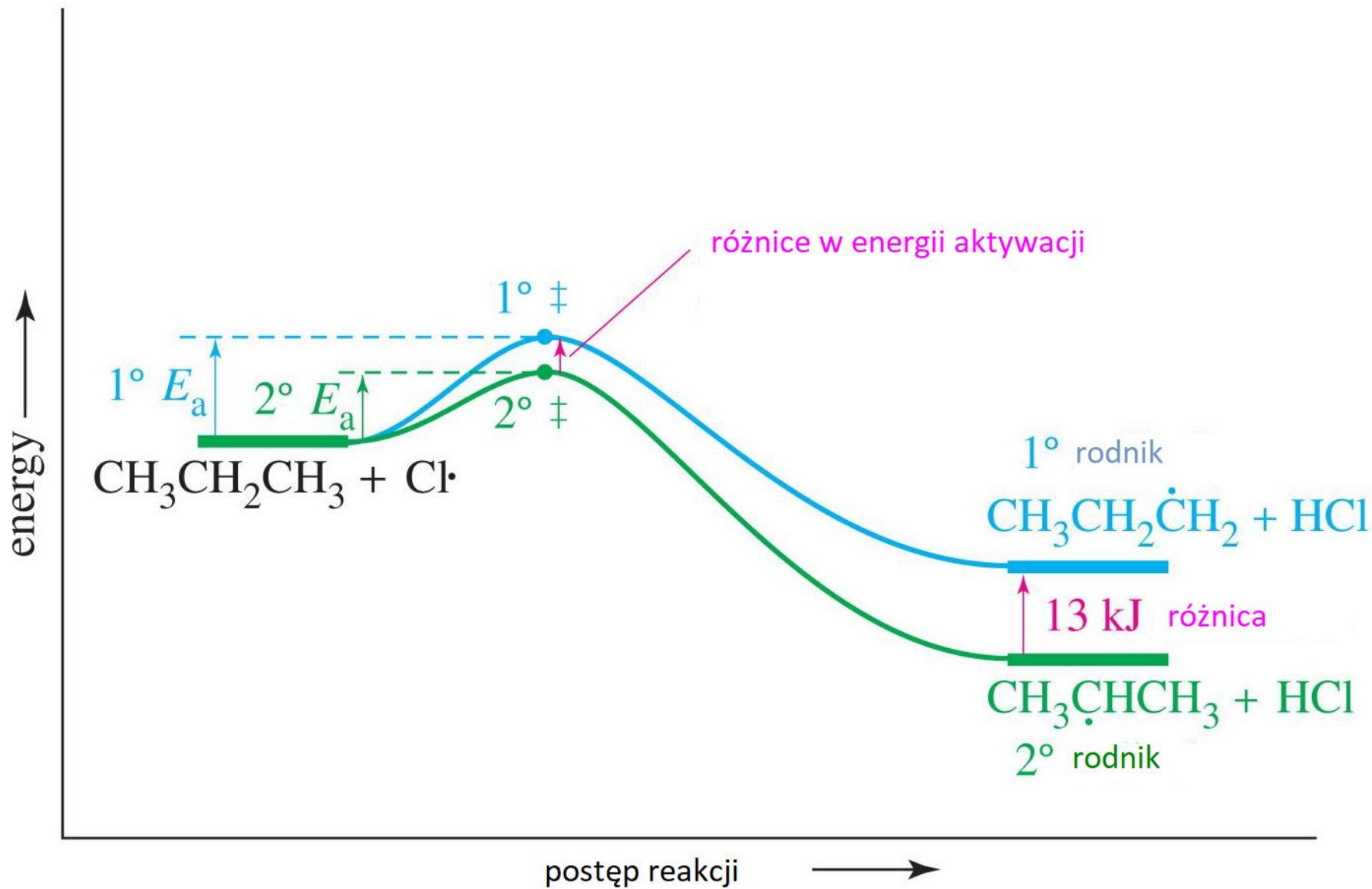


bromowanie $\text{CH}_4 + \cdot\text{Br}$

stabilność rodników węglowych



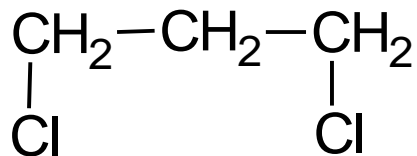
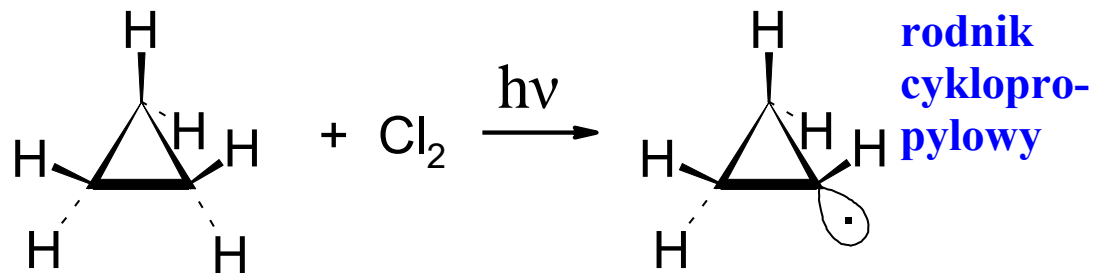
względna stabilność rodników węglowych



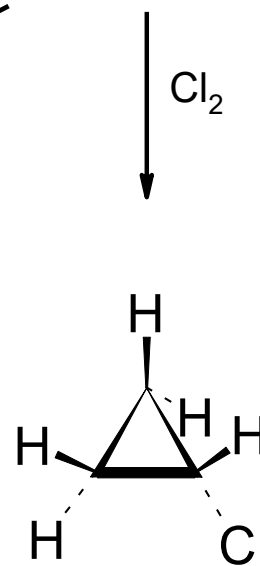
Reakcja rodnikowego chlorowania jest procesem
szybkim i mało selektywnym

Halogenowanie cykloalkanów

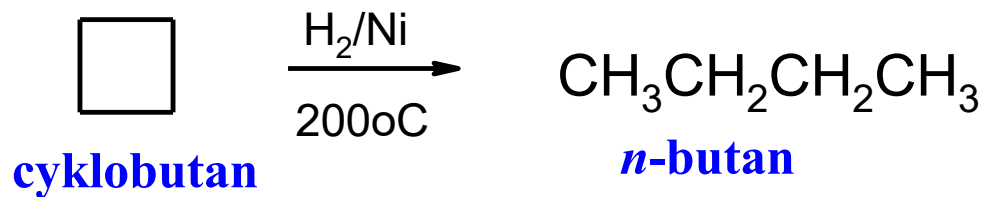
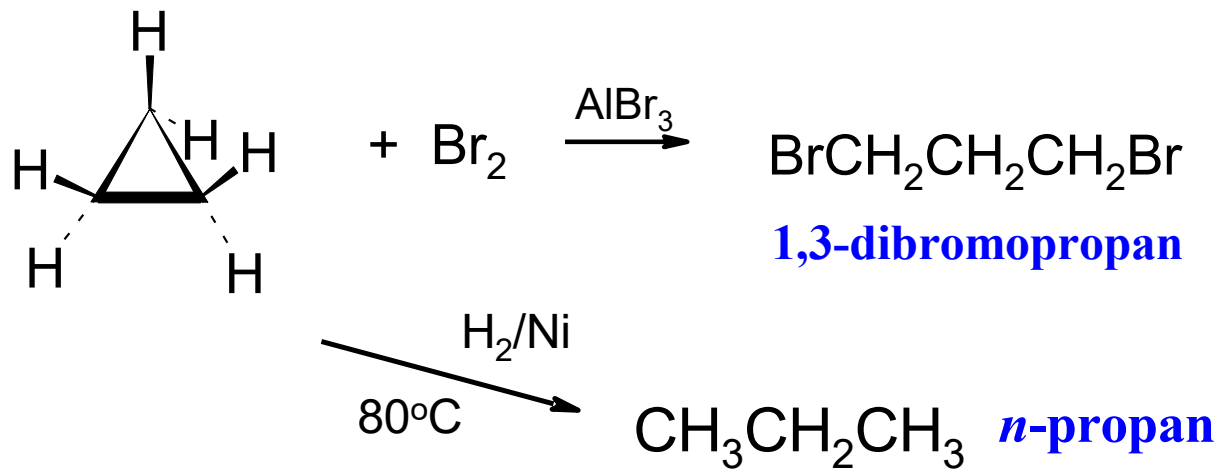
Cyklopropan

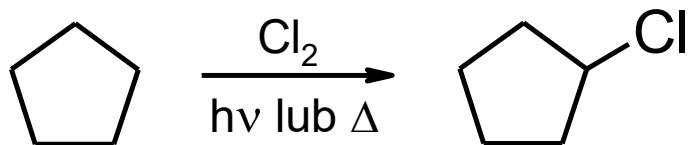


1,3-dichloropropan

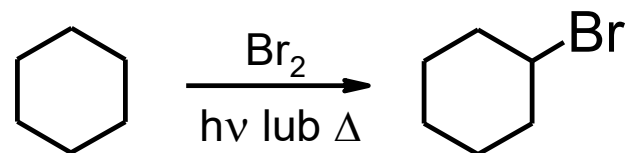


chlorek
cyklopropylu

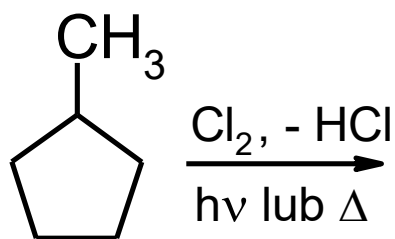




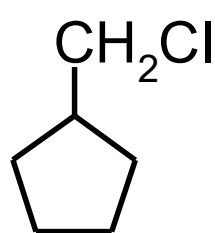
cyklopentan chlorocyklopentan
nadmiar



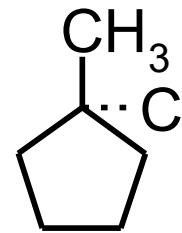
cykloheksan bromocykloheksan
nadmiar



metylocyklopentan

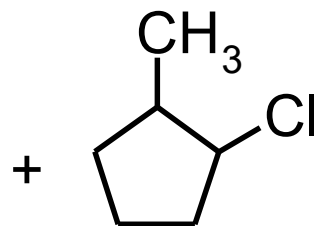


+

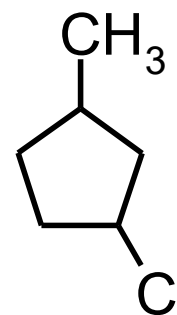


+

chlorometylocyklopentan 1-chloro-1-metylocyklopentan



+



**1-chloro-2-metylo-
cyklopentan**

izomery *cis* i *trans*

1-chloro-3-metylocyklopentan

izomery *cis* i *trans*

Izomeria

Izomerami nazywane są związki chemiczne posiadające taki sam wzór sumaryczny, różniące się jednak **konstytucją** (budową, tj. rozmieszczeniem atomów i wiązań w cząsteczce) lub **ułożeniem atomów w przestrzeni**

I Z O M E R Y

związki o takim samym wzorze sumarycznym

I Z O M E R Y K O N S T Y T U C Y J N E

różnią się rodzajem wiązań i rozmieszczeniem atomów w cząsteczce

S T E R E O I Z O M E R Y

E N A N A N C J O M E R Y

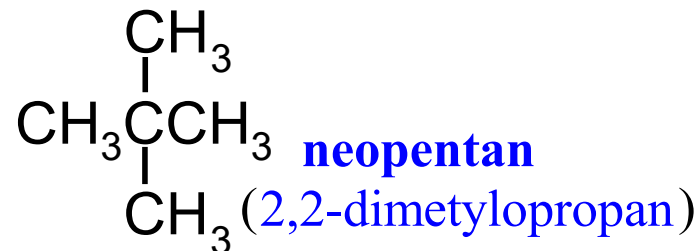
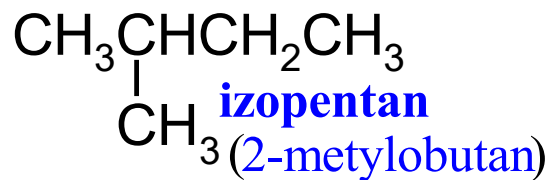
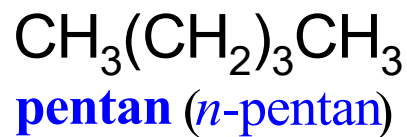
mają się do siebie jak odbicia lustrzane

D I A S T E R E O I Z O M E R Y

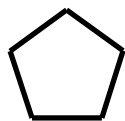
stereoizomery, które nie są odbiciami lustrzanymi

Izomery konstytucyjne

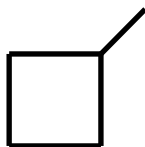
Istnieją **3** izomery **pentanu** – związku o wzór sumaryczny **C₅H₁₂**



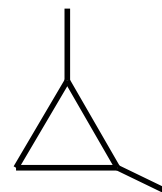
Węglowodór o wzorze sumarycznym **C₅H₁₀** może być *cyklicznym węglowodorem nasyconym*



cyklopentan



metylocyklobutan



dimetylocyklopropan