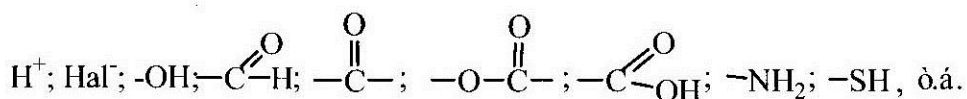


## Х тарау

### КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ГАЛОГЕНТУЫНДЫЛАРЫ

Органикалық қосылыстардың көмірсутектер класын қарастырып болған соң, енді біз олардың функционалдық туындыларын қарастырамыз.

Белгілі бір класс қосылыстарына тән, олардың қасиеттеріне жауапты атом немесе атомдар тобын **функционалдық топ** деп атайды. Олардың өкілдері:



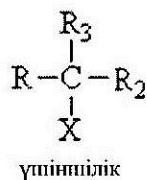
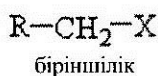
Құрамында функционалдық тобы немесе топтары бар қосылыстар **функционалдық қосылыстар** болып табылады. Солардың бірі – көмірсутектердің галогентуындылары.

#### 1. Анықтамасы, классификациясы, изомериясы, номенклатурасы

Көмірсутектердің галогентуындылары деп көмірсутектердің сутек атомдарын галоген атомдары орын басқан органикалық қосылыстарды айтады.

Қанша сутек атомы галогенге орын басқанына қарай: 1) моно-; 2) ди-; 3) три-; 4) полигалогентуындылар болып бөлінеді.

Алдымен көмірсутектердің **моногогалогентуындыларын** қарастырамыз. Галоген орын басқан көміртек атомына қарай: 1) біріншілік; 2) екіншілік; 3) үшіншілік галогентуындылар болып бөлінеді. Мысалы:

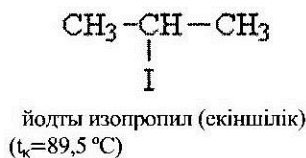
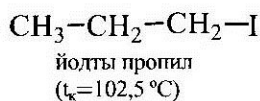


Мұнда, X – галоген атомы, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – алкил радикалдары, олар бірдей немесе әр түрлі болуы мүмкін.

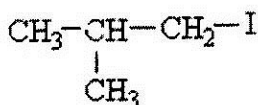
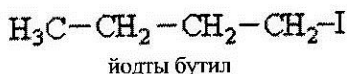
Галогентуындылардың изомериясы екі факторға байланысты:

- 1) көміртек қаңқасының құрылымы;
- 2) галогеннің тізбектегі орны.

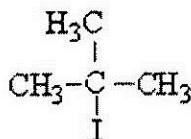
Метан мен этанда изомер жоқ. Пропанда екі изомер болады:



Бутанда изомер саны одан да көп: қ-бутанда екі изомер, изобутанда екі изомер болуы мүмкін (олар шынымен де бар):

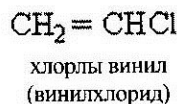
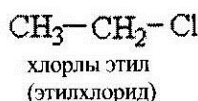


біріншілік-йодты изобутил  
(1-йод-2-метилпропан)

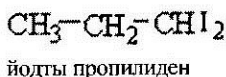


үшіншілік-йодты изобутил  
(2-йод-2-метилпропан)

Рационал номенклатура бойынша моногалогентуындылардың аттары сәйкес алкил радикаларының аттарының алдына хлорлы, бромды, йодты немесе соңына хлорид, бромид т.б. сөздерді қосу арқылы құралады:



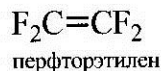
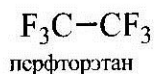
Екі галоген атомы да шеткі бір көміртек атомында орналасқан дигалогентуындылары үшін радикалдарға **-иден** жұрнағы жалғанады:



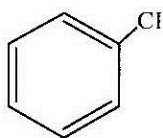
Егер екі галоген атомы екі көміртек атомында тұрса, онда алкил радикалының атына **-ен** жұрнағы жалғанады:



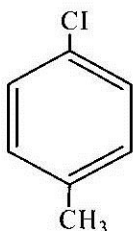
Молекуладағы барлық сутек атомдары галогендерге орынбасқан галогентуындылар сәйкес көмірсутектің атының алдына **пер-** қосымшасы қосылып аталады:



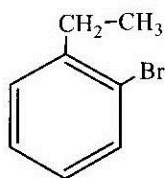
Ароматты қосылыстардың галогентуындыларын атау үшін орынбасарларды олардың өзара орналасуын көрсетіп атап шығады да, негізгі ареннің атын қосады (бензол, толуол т.с.с.). Орынбасарлар екеу болса *о-*, *м-* және *п-* деп белгілейді:



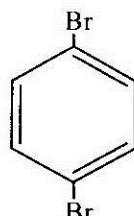
хлорбензол  
хлорлы фенил емес



*n*-хлортолуол  
бромды толил емес

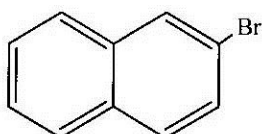


*o*-бром-этилбензол

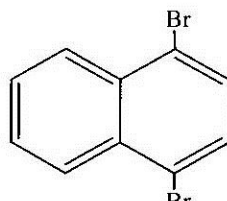


*n*-дибромбензол

Нафталиннің галогентуындылары үшін орынбасарлардың орны  $\alpha$ -,  $\beta$ - арқылы көрсетіледі. Бір сақинада скі орынбасардың болуы *o*-, *m*- және *n*- әріптерімен белгіленеді.

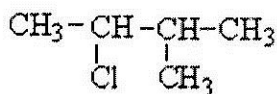


$\beta$ -бромнафталин

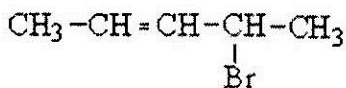


*n*-дибромнафталин

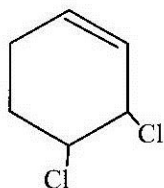
**ИЮПАК номенклатурасы** бойынша көмірсутектердің галогентуындыларын атау үшін бастапқы көмірсутектің атының алдына галогеннің аты қосылып айтылады. Галогеннің орнын нөмір арқылы көрсетеді. Тізбекті орынбасарлар ең аз нөмірге ие болатындай стіп нөмірлейді. Егер негізгі тізбек қанықпаған болса, еслік байланыстарға басымдық беріледі:



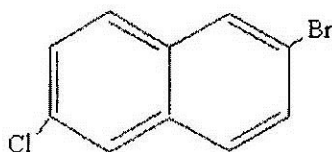
2-хлор-3-метилбутан



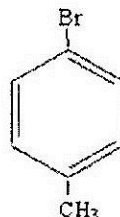
4-бром-2-пентен



3,4-дихлорциклогексен



2-бром-6-хлорнафталин



1-бром-4-метилбензол

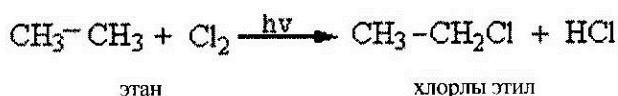
Қарапайым галогентуындылар үшін тривиалды атаулары және радикалдардың төменгідей атаулары рұқсат етіледі (12-кесте).

## Кейбір қарапайым галогентуындылардың тривиалды атаулары

$\text{CHCl}_3$	хлороформ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	хлорлы бензил
$\text{CHI}_3$	йодоформ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$	хлорлы бензилиден
$\text{COCl}_2$	фосген	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	бромды этилен
$\text{CH}_3\text{Cl}$	хлорлы метил	$\text{CCl}_4$	төрт хлорлы көміртек
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	хлорлы үшіншілік-бутил		

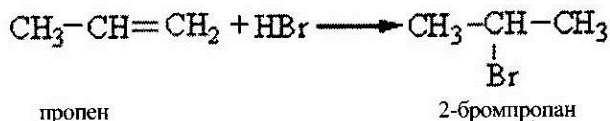
## 2. Алу жолдары

1) Алкандардан галогендер мен жарықтың әсерімен радикалдық орын басу реакциялары арқылы:



Орын басу ары қарай жалғасып, полигалогентуындылар түзілуі мүмкін. Галогендердің бұл реакцияға қабілеттілігі  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  қатарында төмендсйді. Фтор өте шабыт әрекеттеседі – жарылыс болып, заттар көмірленіп кетеді. Сондықтан бұл реакция қолданылмайды. Йодтуындыларды бұл әдіспен алу мүмкін емес. Себебі, түзілген  $\text{HI}$  өте күшті тотықсыздандырғыш болғандықтан, түзілген йодтуындыны қайтадан алканға дейін тотықсыздандырып жібереді.

2) Алкендерге галогенсутектерді қосу. Бұл әдістің артықшылығы – қосалқы өнімдер түзілмейді:



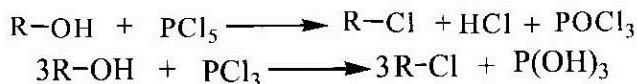
3) Спирттерден алу. Спирттерден галогентуындылар әр түрлі жолдармен алынады. Неғұрлым кең таралғандары:

а) Спирттерге галогенсутек қышқылдарымен әсер ету. Түзілген суды  $\text{ZnHal}_2$  немесе концентрлі күкірт қышқылымен байланыстырады:



мұнда, R – алкил радикалы.

ә) Спирттерге фосфордың пента- немесе тригалогенидтерімен әсер ету. Реакция жұмсақ жағдайларда жүреді:



б) Спирттерге тионилхлоридпен  $\text{SOCl}_2$  әсер ету. Бұл реакцияның

қолайлылығы – барлық түзілген қосалқы өнімдер газдар болғандықтан, реакция ортасынан ұшып кетеді:



4) Фтортуындыларды, әдетте, жанама әдістермен алады. Мысалы, йодты алкилдерге Ag, Hg, Co, т.б. металдардың фторидтерімен әсер ету арқылы:



### 3. Физикалық қасиеттері

Төменгі алкилгалогенидтер – фторлы метил, этил, пропил, бутил, хлорлы метил, этил; бромды метил – газдар. Басқалары сұйық, жоғарғылары – қатты заттар (13-кесте).

13-кесте

Галогентуындылардың физикалық қасиеттері

Галоген- туындылар (X - галоген)	$t_b$ , °C,				$t_k$ , °C,				$d_4^{20}$			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
$CH_3X$	-142	-98	-94	-66	-79	-24	4	42	-	0,991 (-25°C)	1,732 (0°C)	2,279
$C_2H_5X$	-143	-139	-119	-108	-38	12	38	72	0,816 (-7°C)	0,921 (0°C)	1,431	1,99
$C_3H_7X$	-159	-123	-110	-101	-3	47	71	102	-	0,891	1,353	1,74
$CHX_3$	-163	-64	7	119	-82	61	150	210	-	1,492	2,891	4,008
$CX_4$	-184	-23	-48	171	-128	77	189	95	-	1,595	3,421	4,322
$C_6H_5X$	-42	-45	-31	-31	85	132	156	189	1,024	1,066	1,495	-
$C_6H_5CH_2X$	-35	-43	-4	-	140	179	198	-	1,025	1,113	1,437	-
$CH_2=CHX$	-	-160	-139	-	-	-14	16	56	-	0,908	1,504	1,98
$CH_2=CH-CH_2X$	-	-137	-120	-99	-	45	71	103	-	0,938	1,398	1,896

Қайнау температуралары, салыстырмалы тығыздықтары F – I қатарында артады. Суда іс жүзінде ерімейді, органикалық еріткіштерде жақсы ериді, өздері де еріткіштер.

### 4. Химиялық қасиеттері

Галогентуындылар ең реакцияға қабілетті органикалық қосылыстардың бірі. Кез келген галогеннің электртерістігі көміртек атомынан жоғары болғандықтан C-NaI байланысы қатты полярланған  $R-C^{\delta+}H_2 \rightarrow NaI^{\delta-}$ . Галоген атомы теріс индуктивті эффект көрсетіп, нәтижесінде онымен байланысқан көміртек атомы ішінара оң, ал галоген ішінара теріс зарядқа ие болады. Сонымен бірге, органикалық қосылыстарға полярланғыштық тән, яғни шабуылдаушы реагент жақындағанда байланыстың полярлылығын арттыру қабілеті. Байланыстың полярланғыштығы атомдардың электрон бұлты неғұрлым көлемді және қозғалғыш қабілеті жоғары болған сайын көбейе береді. Осыған сәйкес, C-F, C-Cl, C-Br, C-I

қатарында байланыстардың полярлылығы шамамен жақын болса, С-І байланысының полярланғыштығы С-F байланысыныкіне карағанда айтарлықтай жоғары. Осыған байланысты барлық нуклеофильді орын басу реакцияларында йодтуындылар ең активті, ал фтортуындылар іс жүзінде реакцияға қабілетсіз.

Галогентуындыларға нуклеофильді орын басу ( $S_N$ ) және бөліп шығару (элимирирлену, E) реакциялары тән.

### Нуклеофильді орын басу реакцияларын қарастырайық.

1) **Гидролиздену реакциялары.** Сілтілердің судағы ерітіндісімен, күміс гидроксидімен, тіпті сумен (сілті қатысында) әсер еткенде галогентуындылар гидролизденіп спирт түзеді:



Екінші реакция қайтымды. Спирттердің шығымын арттыру үшін реакцияға судың көп мөлшерін алу керек және түзілген галогенсутекті байланыстыратын сілті қатысында жүргізу керек.

Орын басу реакциясының жылдамдығы радикалдың құрылысына, галогеннің, нуклеофильдің, еріткіштің табиғатына тәуелді.

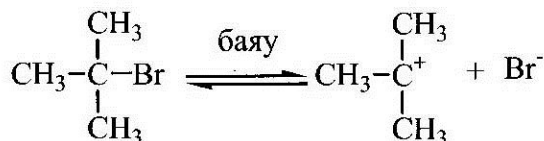
Радикалдың құрылысының әсерін бағалау үшін бірнеше галогентуындының OH қатысында гидролизденуінің салыстырмалы жылдамдықтарын салыстырайық (80 %-дық этанол, 55 °C):

Бромды алкил	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CBr
Салыстырмалы жылдамдық	2140	171	5	1010

Бромды метил және этил үшін гидролиздену жылдамдығы гидроксил-ионның да, галогеналкилдің де концентрациясына тәуелді. Сондықтан бұл реакция екінші реттік нуклеофильді орын басу реакциясы  $S_N2$ . Нуклеофильді болатын себебі – шабуылдаушы теріс зарядты бөлшек оң зарядты көміртек атомын шабуылдайды. Бромды изопропил үшін концентрация мен жылдамдықтың арасындағы тәуелділікті анықтау қиын. Үшіншілік бромды бутил үшін реакция жылдамдығы тек галогеналкилдің концентрациясына тәуелді, ал гидроксил-ионның концентрациясына тәуелсіз, яғни  $S_N1$ . Бұл айтқанды түсіну үшін реакциялардың механизмдерін қарастырайық.

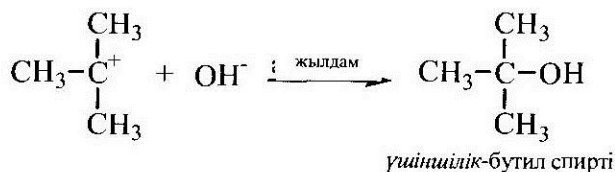
Үшіншілік бутилбромидтің гидролизі екі сатылы процесс. Бірінші сатыда алкилбромид молекуласы өте баяу диссоциацияланады:

I



Екінші сатыда түзілген үшіншілік-бутил-катион тезде ерітіндідегі нуклеофильді бөлшекпен әрекеттеседі:

II

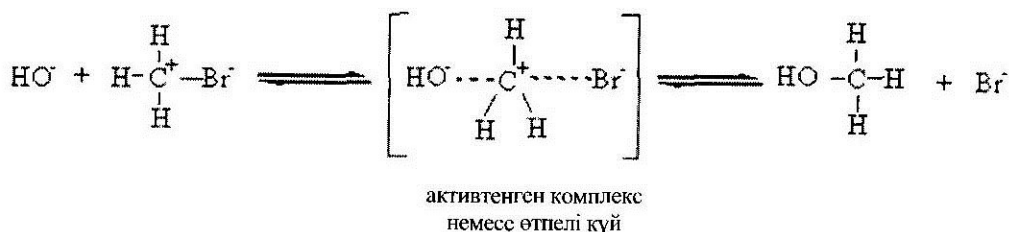


Реакцияның жылдамдығы баяу жүретін процестің (I саты) жылдамдығымен анықталады, процеске бір ғана зат қатысады, сондықтан реакция механизмі – S<sub>N</sub>1, бірінші реттік нуклеофильді орын басу реакциясы:

$$V_{\text{гидролиз}} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

мұнда, V<sub>гидролиз</sub> – гидролиз жылдамдығы;  
k – пропорционалдық коэффициент.

Метилбромид және этилбромид жағдайында теріс зарядты гидроксил-топ OH<sup>-</sup> оң зарядты көміртек атомын теріс зарядты галогенге (Br<sup>-</sup>) қарама-қарсы жақтан шабуылдайды:



Энергиясы жеткілікті болса OH<sup>-</sup>-ион өте жақындап келіп, онымен көміртек атомы арасындағы байланыс әлсірейді. Бұл өтпелі күйде көміртек атомы мен барлық үш көміртек атомы бір жазықтықта, молекула көлденең жалпиган. Сосын бром анионы ығыстырылып шығарылады да, спирт түзіледі. Бұл жағдайда реакция жылдамдығы гидроксилдің де, галогеналкилдің де концентрациясына тәуелді, сондықтан екінші реттік нуклеофильдік орын басу реакциясы S<sub>N</sub>2:

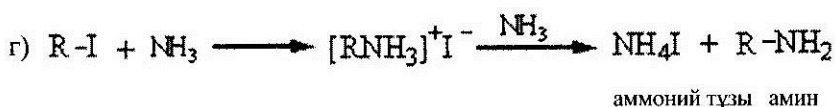
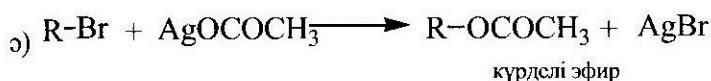
$$V_{\text{гидролиз}} = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{Br}]$$

S<sub>N</sub>1 механизмі бойынша үшіншілік алкилгалогенидтер, S<sub>N</sub>2 механизмі бойынша біріншілік алкилгалогенидтер жеңіл гидролизденеді. Екіншілік алкилгалогенидтер бір мезгілде екі механизм бойынша да гидролиздене береді.

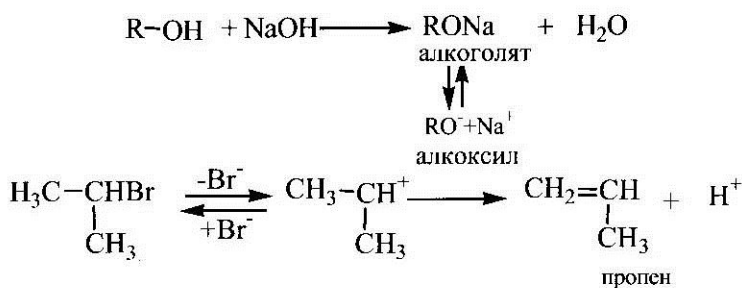
Орын басу қабілеті бойынша галогендер байланыс энергиялары артуына сәйкес I>Br>Cl қатарына орналасады. Реагенттердің белсенділігі H<sub>2</sub>< Cl<Br<OH<sup>-</sup><I қатарында артады.

Еріткіштің табиғаты өзгеруіне, әсіресе, S<sub>N</sub>1 механизмді реакциялар сезімтал. Себебі, бұл реакциялардың жүру мүмкіндігі еріткіштердің иондау қабілетіне тікелей байланысты.

2) **Басқа нуклеофильді орын басу реакциялары.** Галогентуындылардың көптеген нуклеофильді реагенттермен әрекеттесуі жоғарыда қарастырылған гидролиздену реакциясына ұқсас жүреді. Мысалы:



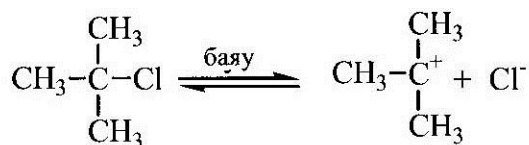
3) **β-элиминирлену реакциялары.** Алкилгалогенидтерге сілтілердің спирттегі ерітіндісімен әсер еткенде галогенсутек бөлініп шығып (элиминирленіп), алкендер түзіледі. Оның себебі, түзілетін карбокатион гидроксил-ионды қосып алып емес, көрші көміртек атомынан протонды бөліп шығару арқылы тұрақтанады. Протонның бөлінуі реакцияда пайда болатын алкоксил-ионның (RO<sup>-</sup>) әсерінен жүзеге асады:



Элиминирлену реакциялары екі механизм бойынша, I реттік (мономолекулалық) E1 және II реттік (бимолекулалық) E2 механизмдері бойынша жүруі мүмкін.

E1 механизмінде шешуші I сатыда алкилгалогенид диссоциацияланып, карбокатион түзіледі, ол протонды бөліп шығарып (II саты), тұрақтанады:

I

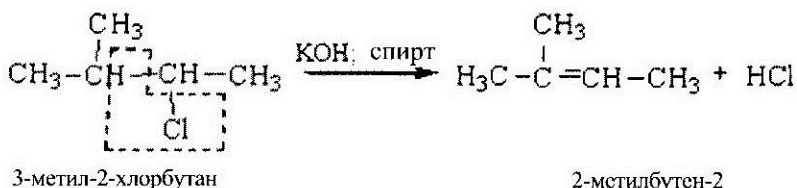




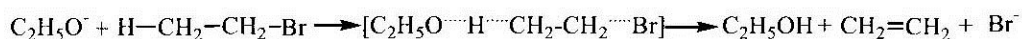
II



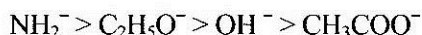
E1 механизмі S<sub>N</sub>1 механизмімен қатар жүреді, мұнда иондаушы еріткіш қана қажет. Ескертетін жәйт, галогенсутек бөлінуі екі бағытта мүмкін болса, неғұрлым тармақталған алкен түзіледі (Зайцев ережесі). Мысалы:



E2 механизмі бойынша элиминирлену реакциясы жүруі үшін негіздің болуы шарт. Протон мен галогеннің бөлінуі бір мезгілде (бір сатыда) «өтпелі күй» арқылы жүзеге асады:



E2 механизмі, әдетте, S<sub>N</sub>2 механизмімен қатар жүреді. E2 механизмі бойынша жүретін реакцияларда негіздердің белсенділігі, олардың күші тәрізді, мына бағытта өзгереді:



Екі механизм бойынша да элиминирлену (галогенсутек бөлінуі) мына қатарларда ксמידі:

үшіншілік > екіншілік > біріншілік



14-кесте

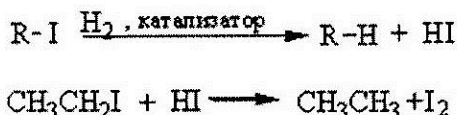
S<sub>N</sub> және E механизмдері бойынша реакциялардың жүру шарттары

S <sub>N</sub> 1	S <sub>N</sub> 2	E1	E2
Үшіншілік алкилгалогенид	Біріншілік алкилгалогенид	Үшіншілік алкилгалогенид	Біріншілік алкилгалогенид
Әлсіз нуклеофил	Күшті нуклеофил	Әлсіз негіз	Күшті негіз
Полярлы еріткіш	Полярсыз еріткіш	Полярлы еріткіш	Полярсыз еріткіш

S<sub>N</sub> және E механизмдерін салыстыра қарайтын болсақ, біріншілік алкилгалогенидтер үшін – орын басу, ал үшіншілік алкилгалогенидтер үшін – β-элиминирлену реакциялары басым жүреді. 14-кестеде S<sub>N</sub> және E механизмдері бойынша реакциялардың жүру шарттары келтірілген.

Галогентуындыларға тән басқа реакцияларды қарастырайық.

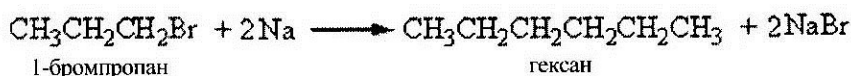
4) Галогеннің сутекке орын басыуы. Алкилгалогенидтерді катализдік гидрлегенде немесе йодты сутекпен әсер еткенде галоген атомы сутекке орын басып, алкандарға айналады:



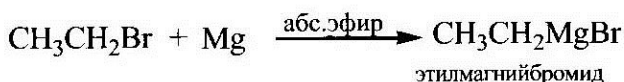
5) Алкоголяттармен әсер етсе, жай эфирлер түзіледі:



6) Вюрц реакциясы. Бұл реакция «Алкандар» тарауында келтірілген, реакция нәтижесінде көміртек атомының саны екі еселенген алкандар түзіледі:



7) Абсолютті эфирде магний немесе басқа металдармен әсер еткенде магнийорганикалық қосылыстар (Гриньяр реактиві) түзіледі:



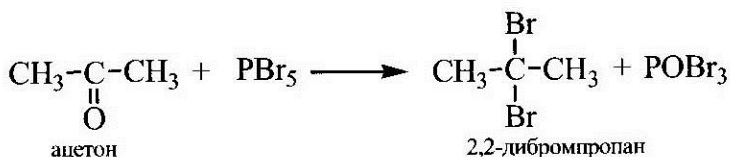
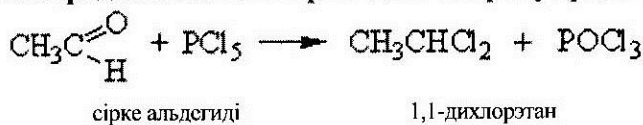
Бұл реакцияның практикалық маңызы үлкен, түзілген магнийорганикалық қосылыстар органикалық синтезде кеңінен қолданылады.

## 5. Ди-, три- және полигалогентуындылар

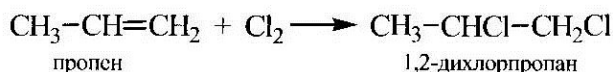
Алу жолдары

1) Ди-, три- және полигалогентуындыларды алкандарды хлорлау өнімдерінен бөліп алуға болады.

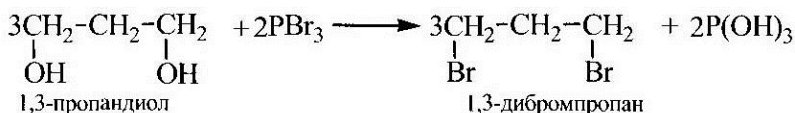
2) Геминалды (бір көміртек атомында екі галоген атомы) дигалогентуындыларды синтездеудің жалпы әдісі – альдегидтер мен кетондарға фосфордың пентахлориді немесе пентабромидімен әсер ету арқылы:



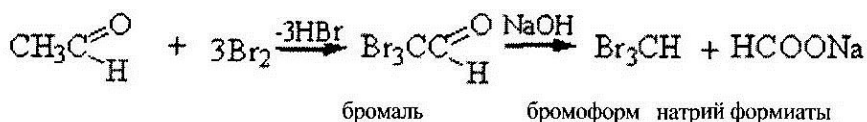
3) Вициналды (екі галоген атомы көрші көміртек атомдарында) дигалогентуындылар галогендерді алкендерге қосу арқылы:



4) Галоген атомдары әр түрлі көміртек атомдарында орналасқан ди- және полигалогентуындылар гликольдер мен басқа көп атомды спирттерге галогенсутектер, фосфор галогенидтері, хлорлы тионилмен әсер ету арқылы:

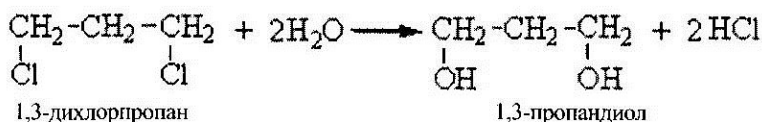


5) галоформдар (хлороформ –  $\text{CHCl}_3$ , бромформ –  $\text{CBr}_3\text{H}$ , йодоформ –  $\text{CHI}_3$ ) сәйкес галогенмен сілтілік ерітіндіде сірке альдегидіне әсер ету арқылы:

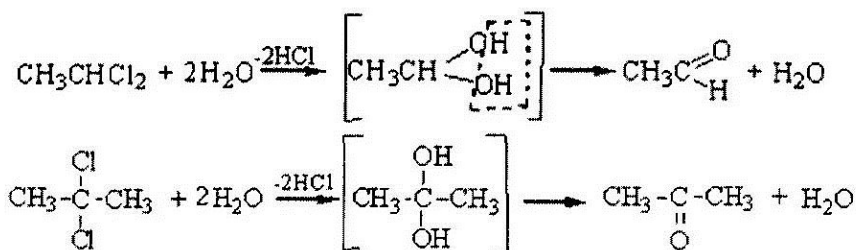


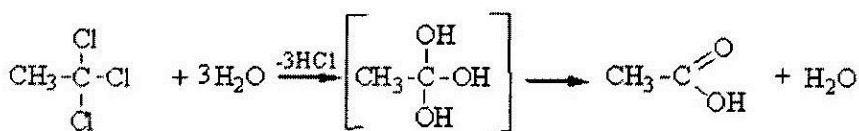
### Физикалық және химиялық қасиеттері

Ди-, три- және полигалогентуындылар – ауыр сұйықтықтар немесе кристалды заттар. Ди- және полигалогентуындылар да алкилгалогенидтер сияқты әр түрлі нуклеофильді орын басу реакцияларына түседі. Гидролиздену реакцияларында егер галоген атомдары әр түрлі көміртек атомдарында болса көп атомды спирттер түзіледі:



Егер галоген атомдары бір көміртек атомында болса, гидролизденгенде дигалогентуындылардан – альдегидтер мен кетондар, тригалогентуындылардан – карбон қышқылдары түзіледі:





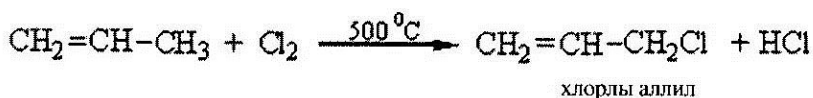
## 6. Қанықпаған галогентуындылар

Қанықпаған галогентуындыларды қаныққан алкилгалогенидтерді алу әдістерін пайдалана отырып алуға болады. Мысалы:

1) Геминалды галогентуындыларына сілтінің спирттегі ерітіндісімен әсер ету:



2) Жоғары температурада алкендерге галогенмен әсер ету:



3) Ацетиленді гидрогалогендеу:

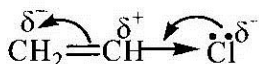


Химиялық қасиеттері қос байланыс пен галогеннің өзара орналасуына байланысты. Бұл жөнінен қанықпаған галогентуындыларды үш топқа бөлуге болады:

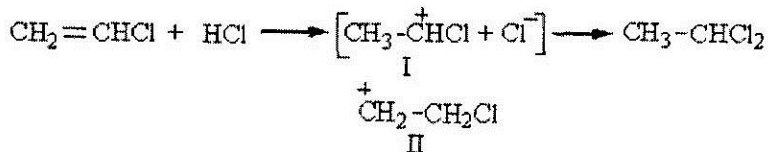
- 1) Галоген атомы қос байланысты көміртек атомында орналасқан;
- 2) Галоген атомы қос байланысқа қатысты α-көміртек атомында орналасқан;
- 3) Қос байланыс пен галоген бір-бірінен алшақ орналасқан.

Үшінші топтың галогентуындыларында қос байланыс пен галоген бір-біріне тәуелсіз, олефиндерге және қаныққан галогентуындыларға тән қасиеттер көрсетеді. Сондықтан оларды қарастырмаймыз.

Бірінші топтың галогентуындыларында галоген атомының бөлінбеген электрон жұбы қос байланыстың π-электрондарымен қосарлануға түседі:



Осының әсерінен С-Сl байланысы едәуір қысқарады (0,176 нм-ден 0,169 нм-ге дейін), нәтижесінде галоген атомының қозғалғыштығы ксіп, реакцияға қабілеттілігі қатты төмендейді. Қос байланыстың да реакцияға қабілеттілігі кемиді, мысалы, хлорлы винилде қос байланыстың активтілігі этилендегіден төмен. Галогенсутектің қосылуы Марковников ержесі бойынша жүреді. Себебі, қос байланысқа протон қосылғаннан кейін түзілетін I катион оған изомер II катионнан әлдеқайда тұрақты:



Екінші топтың галогентуындыларында, керісінше, галоген атомының реакция қабілеттілігі күрт жоғарылайды. Себебі, мұндай қосылыстардың диссоциациялану қабілеті жоғары:



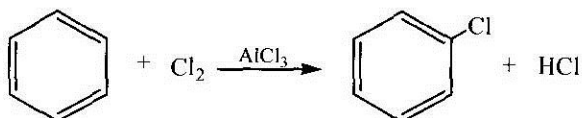
Түзілген аллил карбкатионы қос байланыстың  $\pi$ -электрон жұбының оң зарядты көміртек атомына тартылуы арқылы тұрақтанады.

Аллильдік галогеннің барлық орын басу реакциялары  $\text{S}_{\text{N}}1$  механизмі бойынша жүреді және олардың жылдамдықтары алкилгалогентуындылармен салыстырғанда ондаған-жүздеген есе жоғары.

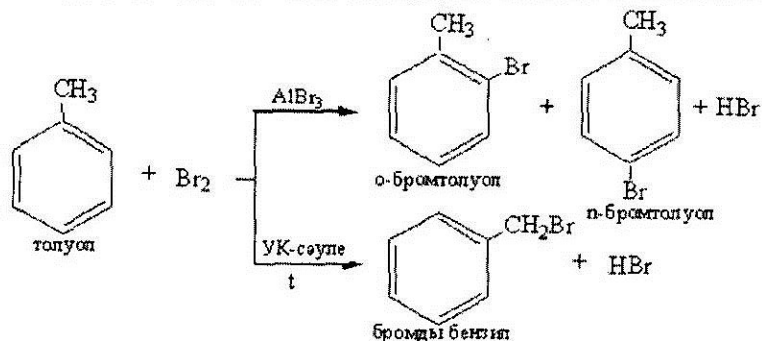
## 7. Ароматты галогентуындылар

Ароматты галогентуындылардың алу жолдары «Ароматты көмірсутектер» тарауында қарастырылды. Дегенмен, қайталап еске түсірейік.

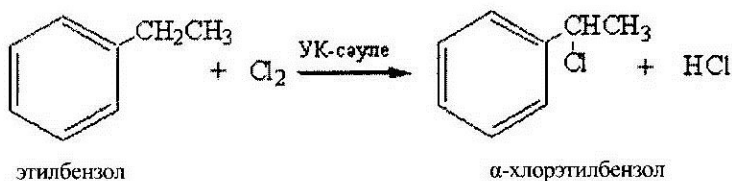
Бензол қалыпты жағдайда галогендермен орын басу реакциясына түспейді, тек катализатор қатысында галогендеу реакциясы жүреді:



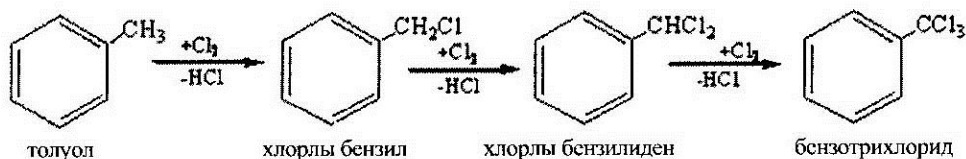
Бензолдың гомологтары реакция шарттарына қарай сақинаға немесе бүйірлік радикалдарға галогенденеді. Мысалы, толуол катализатор қатысында, төмен температурада сақинаға галогенденеді. Ал, егер процесті УК-сәулесінің әсерімен, қыздыру арқылы жүргізсе, галоген, негізінен, бүйірлік тізбекке бағытталады: ә



Бүйірлік тізбекте галогендеу әрдайым  $\alpha$ -орында жүреді, Себебі, бұл кезде түзілетін радикал тұрақтырақ болады – делокалдану нәтижесінде тұрақтанады:

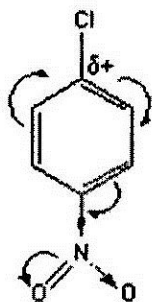


Галоген жеткілікті болса, барлық  $\alpha$ -сутек атомы галогенге орын баса алады:

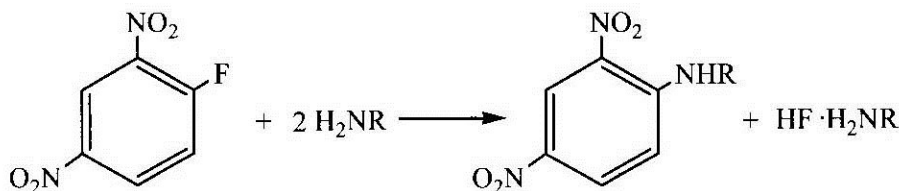


Хлорлы винилдегі сияқты, бензол сақинасындағы галогеннің реакция қабілеттілігі өте төмен. Ал бүйірлік тізбектегі  $\alpha$ -орындағы галоген атомы, бромды аллильдегі сияқты, нуклеофильді орын басу реакцияларына өте оңай түседі.

Бензол сақинасындағы галогеннің активтілігі, нуклеофильді орын басу реакциясына қабілеттілігі сақинада күшті электронакцепторлы орынбасарлар, әсіресе, *o*-, *n*-орындарда болса, қатты жоғарылайды. Бұл галогенмен байланысқан көміртек атомының оң заряды көбеюімен түсіндіріледі:



Электрон тығыздығы төмен болғандықтан, бұл көміртек атомы нуклеофильді шабуылға оңай түседі (айталық,  $\text{OH}^-$ -ионмен). Мұндай жағдайларда тіпті реакцияға қабілетсіз фтор атомының өзі нуклеофильді топтарға орын басады:



Бұл реакция ақуыздардың N-шеткі амин қышқылдарын анықтауда маңызды рөл атқарады.

## 8. Маңызды өкілдері, қолданылуы

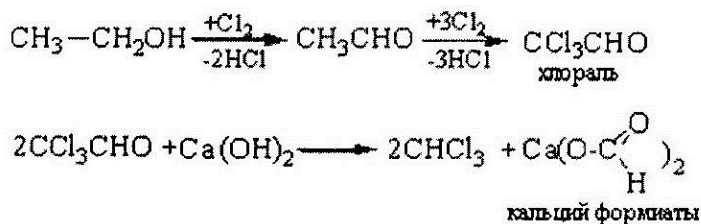
Практикалық тұрғыдан хлортуындылары маңызды. Оның себебі, хлор – арзан, әрі жеткілікті.

**Хлорлы метил  $\text{CH}_3\text{Cl}$** ,  $t_k=23,7$  °С. Өндірісте термиялық (400 °С) хлорлау арқылы алады. Метильдеуші агент ретінде және тоназытқыштарда суытқыш агент ретінде қолданылады.

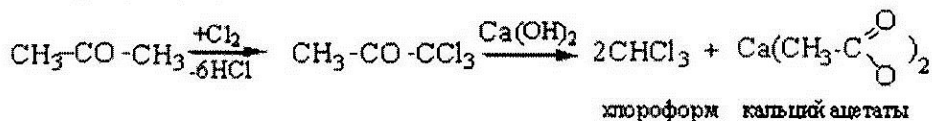
**Хлорлы этил  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$** ,  $t_k=13$  °С. Этанدى хлорлау, этил спиртіне хлорлы сутекпен әсер ету, этиленді катализатор ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) қатысында гидрохлорлау арқылы алады. Этилдеуші агент ретінде, жергілікті анестетик ретінде, көп мөлшерде тетраэтилқорғасын (бензиннің антидетонаторы) алу үшін қолданылады.

**Дихлорэтан (хлорлы этилен)  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$** , түссіз сұйықтық,  $t_k=84$  °С,  $d_{20}^{20}=1,25$ . Арзан, бірақ улы еріткіш. Этиленді хлорлау арқылы алады. Винилхлорид, этиленгликоль синтездеу үшін қолданылады.

**Хлороформ (трихлорэтан)  $\text{CHCl}_3$** , өзіне тән тәттілеу иісі бар, түссіз сұйықтық,  $t_k=62$  °С,  $d_{20}^{20}=1,48$ . Өнеркәсіпте хлороформды спиртке хлор және сілтімен немесе хлорлы ізбеспен әсер ету арқылы алады:



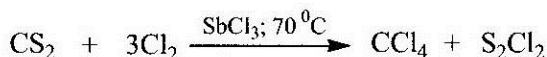
немесе ацетоннан:



Хлороформ өте жақсы органикалық еріткіш. Анестезиялық қасиетіне байланысты жалпы наркоз үшін қолданылған ең бірінші органикалық қосылыс. Қазіргі кезде наркоз ретінде сирек қолданылады – организмге қосалқы әсері бар.

Хлороформ ауада тотығады, тотығу өнімдері ішінде өте улы зат фосген  $\text{COCl}_2$  бар. Фосгеннің түзілуін болдырмау үшін хлороформға спирт қосып сақтайды.

**Төрт хлорлы көміртек (тетрахлорметан)  $\text{CCl}_4$** , түссіз сұйықтық,  $t_k=76,5$  °С,  $d_{20}^{20}=1,29$ . Күкіртті көміртек пен хлорды әрекеттестіріп алады:



**Гексахлорэтан  $\text{C}_2\text{Cl}_6$** , кристалды зат,  $t_6=187$  °С. Инсектицид ретінде, түтіндегіш құралдар алу үшін қолданылады.

**Полифторкөмірсутектер (фреондар)** техникада суытқыш ретінде кеңінен қолданылады. Қысқаша анықтама: метанның туындылары – екі орынды, этанның туындылары үш орынды санмен белгіленеді. Соңғы сан – фтор атомының, оның алдындағы сан сутек атомының санын көрсетеді: 1 – сутек атомы жоқ, 2 – бір сутек атомы бар, 3 – екі сутек атомы бар деген сөз. Мысалы, F-12 – дифтордихлорметан