

Halogenderiváty

Nahrazení vodíků v uhlovodíku halogeny

Dle R (v obecném vzorci RX):

- a) Alkylhalogenid- acyklický a cyklický R
- b) Arylhalogenid- aromatický R

Vlastnosti:

- Teplota varu a hustota rostou s protonovým číslem halogenu
- Skupenství:
 - Plyny (např. fluoroform)
 - Kapaliny (např. chloroform)
 - Pevné látky (např. jodoform)
- Často narkotické (např. chloroform, tetrachlormethan) nebo slzné účinky (např. benzylchlorid)
- Toxické, v přírodě pomalu odbourávány
- Velmi rozpustné v tucích → akumulace v potravním řetězci (tzv. kumulativní jedy)
- Vyšší bod varu a hustota oproti základním uhlovodíkům

Vazba:

- Polární vazba C-X
 - $C^{\delta+}$
 - $X^{\delta-}$ = elektronová hustota vyšší u halogenu
- Energie klesá s rostoucím protonovým číslem halogenu
- Heterolytické štěpení → halogenidový anion
- Polarita a polarizovatelnost- polarizovatelnost ovlivňuje reaktivitu více než polarita samotná
 - Polarita vazby klesá od fluoru k jodu
 - Polarizovatelnost stoupá od fluoru k jodu → nejreaktivnější C-I (jod má nejvolněji vázané valenční elektrony + nižší elektronegativitu)
- Nejreaktivnější jsou tedy halogenderiváty s vazbou C—I
- Halogenalkany reaktivnější než halogenalkeny a halogenareny
- Mezomerní a indukční efekt
 - -I efekt- díky elektronegativitě halogenů → kladné parciální náboje na skeletu
 - +M efekt- pouze v arenech

Výskyt- v přírodě se nevyskytují

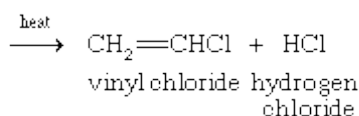
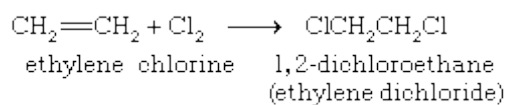
Reakce:

- Nukleofilní substituce- nukleofil napadá parciální náboje na uhlících → uhlík přijme elektronový pár → odštěpení halogenidového anionu → příprava různých derivátů
 - Alkoholy ($OH^- + CH_3CH_2I \rightarrow CH_3CH_2OH + I^-$)
 - Aminy
- Eliminace- za přítomnosti zásady (jakožto akceptoru H^+) → zásada přijme H^+ → tvorba π -vazby → vytlačení halogenidového anionu
 - $OH^- + CH_3CH_2I \rightarrow H_2O + CH_2 = CH_2 + I^-$
- Alkylace- zavedení alkylu do jiných organik pomocí halogenderivátů

Výroba

Substituce

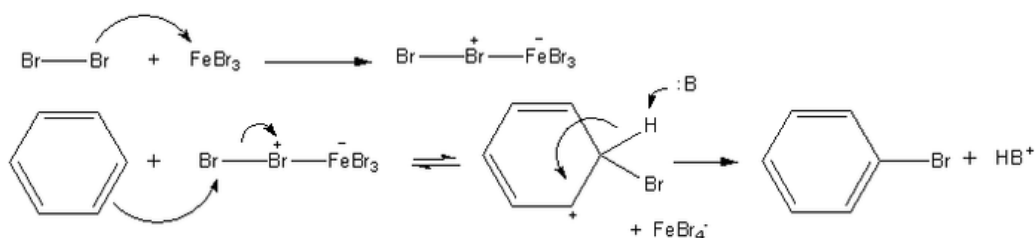
- Radikálová (zvl. chlorderiváty)
 - Nasycené uhlovodíky- přímá halogenace praktická pouze u methanu
 - Iniacce- homolýza chloru pomocí záření/teploty
 - Propagace- radikál chloru napadá uhlovodík → alkyl + HCl → alkyl napadá molekulu chloru a váže jeden atom chloru
 - Terminace- zánik radikálu spojením
 - Nenasycené uhlovodíky- za teplot přes 500°C, jinak se chlor aduje na násobnou vazbu
 - Areny s postranním řetězcem- k halogenaci dochází na uhlíku vázaném na aromatické jádro (← viz Areny)



Substituce ostatními halogeny:

- Fluorace- velmi prudká, velké množství tepla → destrukce uhlíkatého skeletu → pouze ve zředěném prostředí a s inhibitory
- Bromace- analogická chloraci, méně výhodná
- Jodace- prakticky neprobíhá

- Elektrofilní
 - Areny (více viz Areny)- katalýza halogenidy železitými/hlinitými + substituenty I. třídy výrazně velmi usnadňují halogenaci
 - Vznik komplexu halogenidu kovu (Lewisovské kyseliny) a halogenu → polarizace/heterolýza
 - Kation/parciální náboj tvoří s arenem π-komplex → σ-komplex
 - H⁺ je odtržen z σ-komplexu tetrahalogenkovovým aniontem



- Nukleofilní- reakce alkoholů s halogenovodíky- reaktivita halogenových aniontů roste od fluoru k jodu (odpovídá síle kyselin)
 - $R-O-H + HX$
 - $R-O^+H_2 + Cl^-$
 - $R-X + H_2O$

Adice

Adice halogenů na násobné vazby

- Iontová- lze využít čisté halogeny i halogenovodíky
 - Polarizace/heterolýza halogenu pomocí Lewisovské kyseliny (např. AlX_3)
 - Kation X^+ vytvoří π -komplex s násobnou vazbou
 - Anion X^- se oddělí od Lewisovské kyseliny a naváže se na druhý uhlík násobné vazby
 - V případě 1 adice Markovnikovo pravidlo

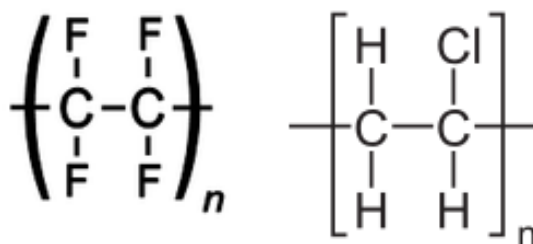
Výroba vinylchloridu (katalýza HgCl_2)	
$\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$ <i>1,2-dichlorpropan</i>

Zástupci

- Methylchlorid (CH_3Cl)- plyn- organické syntézy a chladio
- Chloroform / trichlormethan (CHCl_3)- těkavý- rozpouštědlo, dříve narkózy, karcinogen
- Tetrachlormethan / chlorid uhličitý (CCl_4)- kapalina, jedovatý- rozpouštědlo, dříve v hasících přístrojích
- Bromtrifluormethan (CBrF_3)- náplně do hasících přístrojů (nahradil tetrachlormethan)
- Vinylchlorid / chlorethen ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)- karcinogenní plyn- polymer PVC
- Chloropren / 2-chlorbuta-1,3-dien ($\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$)- výroba chloroprenového kaučuku + polymer neopren



- Chlorbenzen - kapalina- výroba aromatických sloučenin (zvl. fenolů)
- Tetrafluorethylen ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)- plyn- polymerací teflon (=PTFE- nízký koeficient tření → ubrusy, žehličky + chemická a teplotní odolnost)



Teflon

P.V.C

- Jodoform / trijodmethan (CHI_3)- žluté krystalky- dezinfekční účinky
- DDT / 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan¹

¹ A mosquito was heard to complain
That a chemist had poisoned his brain

- Čistý- bílá krystalická látka bez zápachu
- Technický- voskovitá látka sladkého zápachu
- Váží se na prach/aerosol → šíření na velké vzdálenosti
- V přírodě se téměř nerozkládá + rozpustnost v tucích (kumulativní jed)
- Silné insekticidní vlastnosti → díky DDT byla z Evropy a Severní Ameriky vyhubena malárie
- Silně toxický, karcinogenní a mutagenní → pokles reprodukce živočichů (+poruchy vývoje plodu, rakoviny, narušení hormonální činnosti...)
- Zakázán
- Freony / CFC / chloroflouruhlovodíky
 - Plynné halogenalkany obsahující chlor a fluor
 - Dříve chladiva (lednice, mrazáky), hnací plyny ve sprejích, výplně pěnových hmot...
 - Rozklad stratosférického ozónu²:
 - Rozklad na radikály: $CCl_3F \xrightarrow{UV} CCl_2F \cdot + Cl \cdot$
 - Chlor katalyzuje rozklad ozonu: $Cl \cdot + O_3 \rightarrow O_2 + ClO \cdot \rightarrow ClO \cdot + O_3 \rightarrow 2O_2 + Cl \cdot$
 - Rekombinace a opakování cyklu: $CCl_2F \cdot + Cl \cdot \rightarrow CCl_3F$
 - 1 freon dokáže zkatalyzovat až 100 000 molekul O_3
 - Životnost v atmosféře až 500 let
 - Zakázány Montreálským protokolem → používají se pouze „měkké freony“ (hydrochloroflouruhlovodíky=HCF)
- PCB (=polychlorinated biphenyl)- náplně transformátorů, barvy...
- Haloethan³- celkové anestetikum
- Hexachlorhexan- zakázaný herbicid, toxický

*Označení freonů (např. freon 22⁴):

- I. Číslice: *počet uhlíků* – 1 (nula se neuvádí)
- II. Číslice: *počet vodíků* + 1
- III. Číslice: *počet fluorů*

The cause of his sorrow

Was paradichloro

Diphenyltrichloroethane

² Ozon absorbuje většinu UV záření

³ 2-brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan

⁴ Pro výrobu tetrafluorethylenu