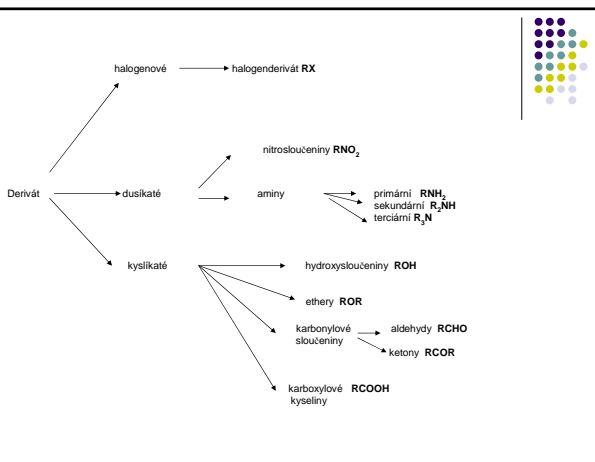


Halogenderiváty uhlovodíků

Příprava
Reaktivita
Vlastnosti
Významné sloučeniny

Deriváty uhlovodíků

- vznikají náhradou jednoho nebo více atomů H jiným atomem nebo jinou skupinou atomů (charakteristickou skupinou)
- derivát = uhlovodíkový zbytek + charakteristická skupina



Halogenderiváty

- Vznik náhradou jednoho nebo více atomů H halogenem v molekule uhlovodíku
- Charakteristická skupina = F, Cl, Br, I
- Nepatří mezi přírodní látky
- S nízkou molekulovou hmotností jsou plyny, ostatní kapaliny nebo pevné látky (před. s více atomy halogenu)
- Špatně rozpustné ve vodě, dobrá rozpouštědla org. látek
- Některé mají narkotické účinky (chloroform, tetrachlormethan), často karcinogenní
- Složitější jsou velmi stálé a jedovaté (DDT, HCH)

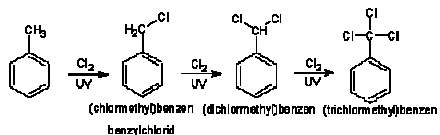
Příprava

- Především substituce a adice

1. Příprava substitucí

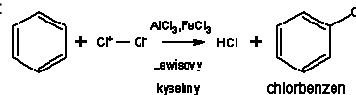
a) Radikálová (před. alkanů a arenů s postranním řetězcem)

- 3 fáze: iniciace
propagace
terminace
- Mechanismus viz. reaktivita alkanů
- Př.:



b) Elektrofilní (před. aromat. uhlovodíky)

- Katalýza Lewisovými kyselinami
- Mechanismus viz. reaktivita arenů
- Př.:

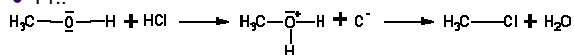


- Zavedení dalšího halogenu do molekuly podle pravidel aromatické S_E – polohy ortho a para

c) Nukleofilní (před. alkoholy)

- Reakce alkoholů s halogenovodíky (síla kyselin klesá v řadě HI, HBr, HCl, HF)

• Příklad:



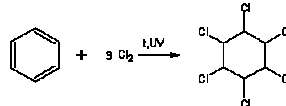
- Nejsnáze u terciárních alkoholů



2. Příprava adicí

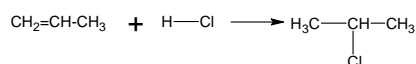
a) Radikálová (před. alkenů, alkyňů (Karash) a arenů)

- Řetězový mechanismus
- Inicie UV zářením
- Příklad:



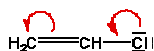
b) Elektrofilní (před. alkenů a alkyňů (Markovnikov))

- Mechanismus viz. dříve
- Příklad:



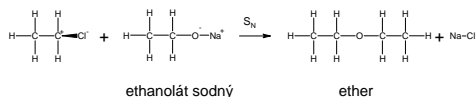
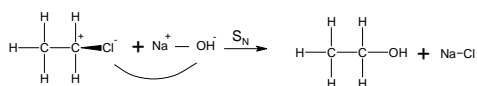
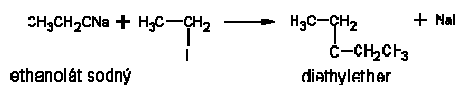
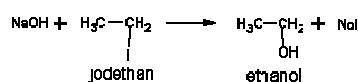
Reaktivita

- Určena polaritou vazby C – X
- Vznik parciálních nábojů
- Obvykle heterolytický zánik vazby
- Halogen uplatňuje na uhlíkový zbytek *-I-efekt*
- Pokud se atom halogenu váže na atom uhlíku, ze kterého vychází dvojná vazba, vzniká *+M-efekt* (zpevnění vazby mezi uhlíkem a halogenem)



Substituce nukleofilní

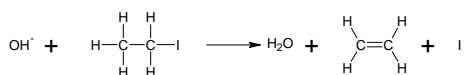
- Vstup nukleofilu na uhlík, na který se váže halogen
- Příklad:



Eliminace

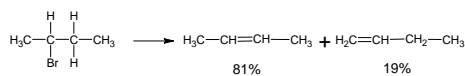
- využívá se indukční efekt

- C → C → C → X posun elektronové hustoty
- C → X snižování elektronové hustoty na uhlíku, -I efekt
- C ← kov +I efekt

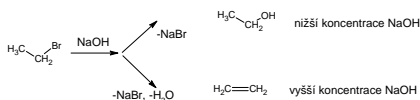


- Zajcevovo pravidlo
- H se odštěpuje z atomu uhlíku, který má menší počet atomů H





- Eliminace a substituce probíhají často **souběžně**.



Vlastnosti

- Hustoty a t_v jsou vyšší než u příslušných uhlovdíků (rostou s počtem atomů halogenu v molekule a s protonovým číslem halogenu)
- Velmi malá rozpustnost ve vodě
- Dobrá organická rozpouštědla
- Často biologické působení na živé organismy

Významné halogenderiváty

Chloroform CHCl_3

- Těkává kapalina, charakter. zápach
- Užití: rozpouštědlo, dříve provádění narkózy (prokázán karcinogenní účinek)

Tetrachlormethan CCl_4

- Bezbarvá jedovatá kapalina
- Užití: rozpouštědlo, dříve náplň hasicích přístrojů (při hašení vznik jedovatých zplodin)

Chlorethen (vinylchlorid)

- Surovina pro výrobu PVC (podlahové krytiny, obaly,...)



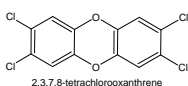
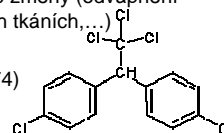
Tetrafluorethylen

- Výroba *teflonu* polymerací (materiál odolný vůči chemikáliím a vyšším teplotám)

DDT (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan)

dichlordifenyltrichlorethan

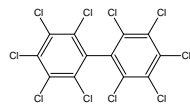
- Dříve užití jako insekticid (přenos malárie a tyfu)
- *NC za lékařství, 1948: Paul Müller (Švýcarsko)*
- Téměř se neodbourává v přírodě, hromadí se v živých organismech a způsobuje genetické změny (odvápňení skořápek ptáků, ukládání v tukových tkáních,...)
- Ve většině zemí zákaz používání (v teh. Československu v roce 1974)



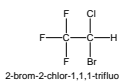
2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin patří mezi dioxiny – toxický



1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan insekticid



2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachloro-1,1'-bifenyl dekachlorbifenyl polychlorovaný bifenyl **PCB** chemicky a tepelně stále podezřelý z karcinogenity 1968 hromadné úmrtí v Japonsku tyto látky se začaly sledovat, výroba omezena

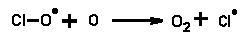
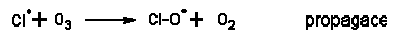
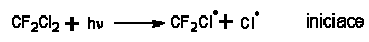


2-brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan halotan (anestetikum)

Freony

- Halogenderiváty, které obsahují atomy dvou různých halogenů, jeden z nich je fluor
- Nehořlavé, málo reaktivní, nízká teplota varu
- Užití: dříve jako hnací plyny sprejů, chladicí média v chladicích zařízeních
- Bez změny se dostávají až do stratosféry, kde jsou zářením rozkládány na radikály
- Počátek výroby první polovina 20 st. USA
- 1989 Montreálský protokol – pravidla pro řešení globálních problémů (např. ozónová vrstva) – rozděleny freony na zakázané (tvrdé) a povolené (měkké)

- Způsobují rozklad ozonoféry



- 1 radikál Cl• zničí až 100 000 molekul O₃



CCl₂F₂
dichlordifluormethan
freon 12

CClF₂-CClF₂ freon 114
CCl₃F freon 11

životnost 120 let
životnost 55 let