

Halogenderiváty

Charakteristika a názvosloví halogenderivátů

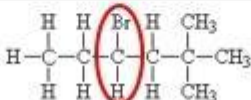
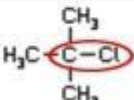
Halogenderiváty jsou organické sloučeniny, které vznikají náhradou jednoho nebo více atomů vodíku v molekule základního uhlovodíku (hydridu) atomem halogenu (fluor, chlor, brom, jod).

Podle typu halogenu se rozlišují chlorderiváty, fluorderiváty, bromderiváty, jodderiváty.

Obecný vzorec: R–X nebo Ar–X.

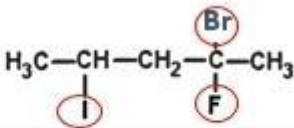
Podle polohy halogenu se rozdělují na: **primární, sekundární, terciární.**

Tab. 1: Rozdělení halogenderivátů podle polohy halogenu

primární	sekundární	terciární
RCH_2X	R_2CHX	R_3CX
CH_3CH_2Br		

Názvy halogenů se uvádějí v abecedním pořadí s příslušnými lokanty a násobícími předponami.

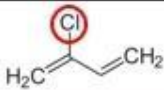
Tab. 2: Substituční názvy

CH_3CH_2Cl	CH_2ClCH_2Cl		$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-Br$
chlorethan	1,2-dichlorethan	2-brom-2-fluor-4-jodpentan	1-brom-2-methylpropan

Tab. 3: Funkční názvy

CH_3Br	$C_6H_5CH_2Cl$	$CH_2 = CHCl$	$CH_2 = CHCH_2Cl$
methylobromid	benzylchlorid	vinylchlorid	allylchlorid
brommethan	α -chlortoluen	chlorethen	3-chlorpropen

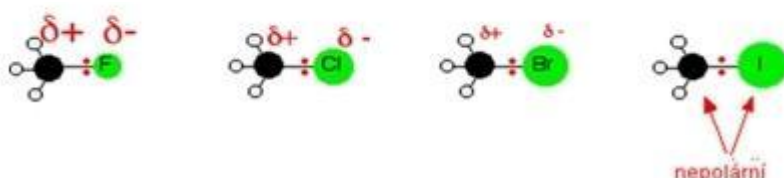
Tab. 4: Triviální názvy

CHCl_3	CHBr_3	CHI_3	
chloroform	bromoform	jodoform	chloropren
trichlormethan	tribrommethan	trijodmethan	2-methylbuta-1,3-dien

Fyzikální, biologické a chemické vlastnosti

Halogenderiváty se vyskytují ve všech třech skupenstvích v závislosti na molekulové hmotnosti a typu halogenu; teploty tání a varu rostou s protonovým číslem halogenů. Nižší halogenderiváty jsou plynné, s delším řetězcem jsou kapalné, vyšší jsou tuhé. Ve vodě jsou prakticky všechny nerozpustné. Jsou ale dobře rozpustné v tucích a jiných nepolárních organických rozpouštědlech; vstup halogenu vede ke snížení hořlavosti (halogeny jsou "nehořlavé prvky"). Většina halogenderivátů má charakteristický zápach. Chlor- a bromderiváty mají nasládlý zápach, jodderiváty jsou na světle nestálé a hnědnou. Řada z nich má významné biologické účinky, protože mají schopnost procházet různými tělesnými bariérami. Jsou jedovaté, označují se jako kumulativní jedy, protože se ukládají v tkáních, především v tucích. Účinky jsou anestetické, antiseptické, působí jako slzotvorné látky, jsou mezi nimi látky i s karcinogenními účinky. Biologicky aktivní látky jsou např. hormony štítné žlázy (trijódthyronin, tetrajódthyronin = thyroxin). Halogeny jsou elektronegativnější než uhlík (s výjimkou jódu), kovalentní vazba $\text{C}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$ je proto polarizovaná. Vazebné elektrony jsou posunuty směrem k halogenu, který získává parciální záporný náboj. Vzhledem k velikosti elektronegativity je významná polarizace především u vazby $\text{C} - \text{F}$ a $\text{C} - \text{Cl}$. Polarizovatelnost udává snadnost reakcí.

S rostoucím protonovým číslem halogenu (X) roste délka vazby $\text{C} - \text{X}$, ale její vazebná energie klesá.



Obr. 2: Rozdělení nábojů v halogenderivátech

Důkaz halogenů

K důkazu se používá **Beilsteinova zkouška**. Látka se vnese na měděném drátku do plamene. Přítomnost halogenů se projeví **zbarvením plamene (zelené, případně modrozelené)** vlivem těkavých halogenidů mědi.

Důležité reakce

Poměrně snadno dochází k heterolytickému štěpení vazeb uhlík-halogen. Charakteristická reakce je nukleofilní substituce.

Rozložení parciálních nábojů, reaktivní místa halogenderivátu

Nukleofilní substituce (S_N)

Halogenderiváty reagují s nukleofily za vzniku různých produktů. Při reakci dochází k nahrazení halogenu nukleofilem (-OH, -NH₂, -CN). Nejlépe reagují terciární halogenderiváty.

Snadnost tohoto štěpení stoupá v řadě $F < Cl < Br < I$.

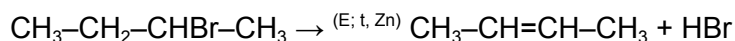
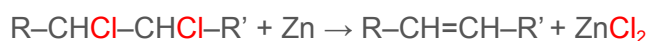
- vznik alkoholu: $R-X + H_2O \rightarrow ROH + HX$
 $CH_3Cl + H_2O \rightarrow CH_3OH (+ HCl)$
- vznik alkoholu: $R-X + OH^- \rightarrow ROH + X^-$
 $CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$
- vznik etheru: $R-X + R'OH \rightarrow R-O-R' + HX$
 $CH_3Cl + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3-OCH_2CH_3$ (ethylmethylether) (+ HCl)
- vznik aminu: $R-X + 2 NH_3 \rightarrow R-NH_2 + NH_4X$
 $CH_3Cl + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2$ (methylamin) + HCl
- vznik alkanu:
 $CH_3CH_2-Br \xrightarrow{(LiAlH_4 \rightarrow H^-)} CH_3CH_2H$ (ethan)

Halogeny jsou substituenty 1. třídy, mají záporný indukční efekt (-I) a kladný mezomerní efekt (+M); další substituce u arenů probíhá do poloh 2 a 4 (o- a p-).

Eliminace E

Je konkurenční reakce substituce. Probíhá účinkem silně bazických nukleofilů (OH⁻, OR⁻, H₂O, RO⁻), působením vysoké teploty nebo za přítomnosti Zn. Dochází k současnému odštěpení odstupující skupiny a sousedního protonu (případně dalšího halogenu) za vzniku dvojně vazby a odštěpení halogenu nebo halogenvodíku (X₂ nebo HX).

Reakce se řídí Zajcevovým pravidlem – odštěpuje se vodík z uhlíku s menším počtem atomů vodíku (viz 1. rovnice):



Polymerace

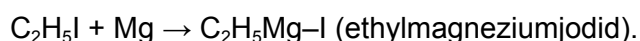
Nenasycené halogenderiváty poskytují polymerací významné produkty, především polyvinylchlorid, Teflon a chloroprenový kaučuk.

Reakce s kovy

Halogenderiváty reagují s některými kovy za vzniku **organokovových sloučenin**. Elektronegativita je u kovů nižší než u uhlíku a dochází k polarizaci vazby C–kov. Elektrony se posunují od kovu směrem k uhlovodíkovému zbytku. Sloučeniny mají charakter zásad.

Nejvýznamnější jsou tzv. Grignardova činidla. Jedná se o organohorečnaté halogenidy **RMgX**.

R je uhlovodíkový zbytek, X je chlor, brom nebo jod. Vznikají reakcí halogenderivátů s hořčíkem v bezvodém etheru, např.:

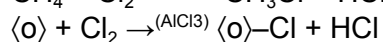
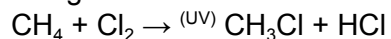


Používají se jako alkylační činidla.

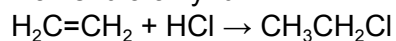
Další organokovové sloučeniny slouží jako katalyzátory při syntézách a polymeracích (Zieglerovy) nebo antidetonátory.

Příprava halogenderivátů

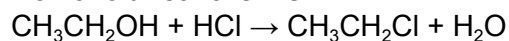
a) halogenace – substituce radikálová, substituce elektrofilní



b) z alkenů a alkynů



c) z alkoholů reakcí s HCl



Zástupci

- Chlormethan – náplň do chladících zařízení
- Chloroform – anestetikum
- Jodoform – voní po šafránu, desinfekce
- Tetrafluorethylen – teflon
- Vinylchlorid – výroba PVC