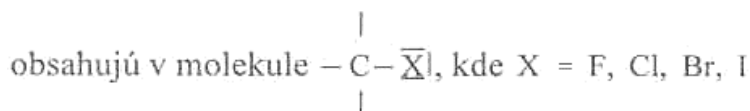


5. HALOGÉNDERIVÁTY UHĽOVODÍKOV

CHARAKTERISTIKA

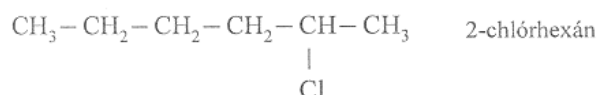
- deriváty uhľovodíkov, ktoré obsahujú väzbu C - halogén, tj. C - X (majú jeden alebo viac atómov vodíka



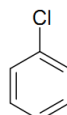
nahradených atómami halogénu)

- halogén sa viaže buď :

- k acyklickému uhľovodíkovému zvyšku – **alkylhalogenidy** CH_3-Cl chlórmetán



- priamo k aromatickému jadrú – **arylhalogenidy**



ROZDELENIE

- podľa rozvetvenia na Csp^3 kde je naviazaný halogén, ich delíme na :

primárne- napr. jódetán

sekundárne – napr. 2-brómpropán

terciárne – napr. 2-chlór-2-metylbután

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

- bezfarebné látky, podľa rastúceho reťazca: plyny → kvapaliny charakteristického zápachu → pevné látky (pevné sú aj tie s väčším počtom atómov halogénov v molekule)
- nerozpustné vo vode, rozpustné v organických rozpúšťadlách
- niektoré majú narkotické účinky (chloroform, tetrachlórmetán), slzotvorné účinky (benzylchlorid)
- jedovaté, ukladajú sa v tukoch (a tak sa kumulujú v organizme)
- kvapalnú sú dobrými rozpúšťadlami - rozpúšťajú sa v nich tuky
- majú vyššiu mólovú hmotnosť ako príslušné uhľovodíky ⇒ vyššia teplota varu a hustota
- sú horľavé – ich horľavosť klesá s rastúcim počtom halogénov v molekule (úplne substituované sú nehorľavé)

vplyv na prírodu a živé organizmy - hromadia sa v telách živočíchov, pôsobia ako kumulatívne jedy

CHEMICKÉ VLASTNOSTI

- určuje väzba C - halogén - jednoduchá kovalentná **polárna väzba** (väzbový elektrónový pár je posunutý na stranu

elektronegatívnejšieho halogénu)

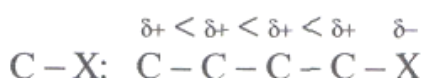
- halogén vykazuje -I-efekt a preto **na atóme C vznikne čiastkový kladný náboj**

⇒ **väzba zaniká heterolyticky:**



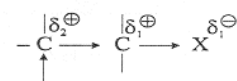
- REAKTIVITA HALOGÉNDERIVÁTOV - halogény patria k najreaktívnejším organickým zlúčeninám
 - reaktivita halogénderivátov pri S_N stúpa s klesajúcou elektronegativitou: $R-F \ll R-Cl < R-Br < R-I$ (väzba C - I je najreaktívnejšia preto, lebo atóm jódu je z halogénov najobjemnejší a jeho valenčné elektróny sú najslabšie pútané)
 - alkylhalogenidy (Csp^3) sú oveľa reaktívnejšie ako arylhalogenidy (Csp^2) – lebo voľný elektrónový pár halogénu je v konjugácii s aromatickým jadrom a preto je väzba C-X pevnejšia

- halogén vyvoláva **-I-efekt**,



+M-efekt

Polárna väzba C-X spôsobuje tiež polaritu väzieb na susednom uhlíku hlavne na väzbách C-H vodík má kyslý charakter, odštiepuje sa ako H^+

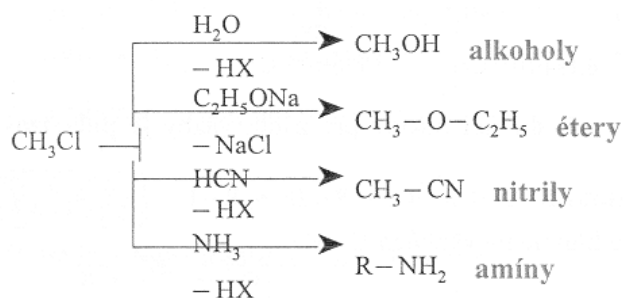


- **charakteristické reakcie** sú S_N a E = môže ich vyvolať to isté činidlo (konkurenčné reakcie, t.j. dostávame aj zmes produktov):

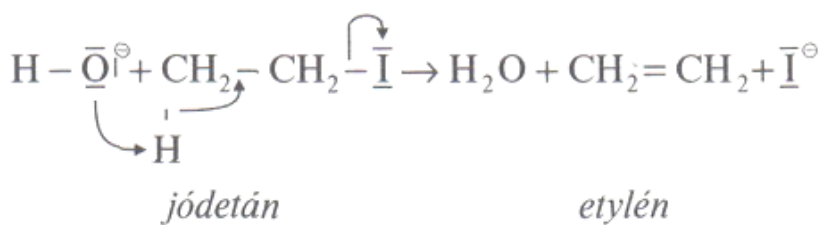
▲ NUKLEOFILNÉ SUBSTITÚCIE - S_N - halogén nahradíme nukleofilným činidlom



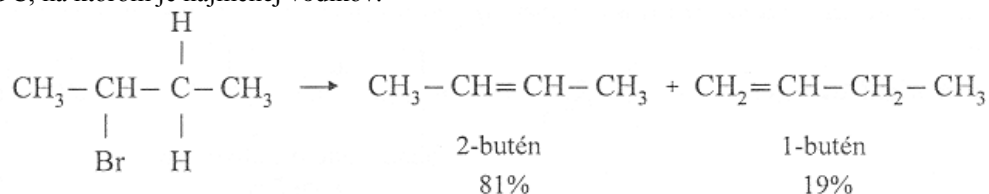
- alkoholy $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}^-$
jódetán etanol
- amíny $\text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HBr}$
brómmetán metylamín



▲ ELIMINÁCIE - E - nukleofilné činidlo má aj zásadité vlastnosti a ak tieto prevládajú a reakcia sa uskutočňuje pri zvýšenej teplote tak namiesto S_N reakcie prebehne E = dôjde k odštiepeniu H^+ z atómu C susediaceho s C-X a medzi týmito atómami C vzniká násobná väzba (môže nastať len na substráte, ktorý má na uhlíku v polohe 2 od C s halogénom naviazaný vodík = tzv. β -vodík)



Pri rozvetvených halogénderivátoch platí **ZAJCEVOVO PRAVIDLO**: Pri eliminácii sa kation vodíka odštiepi z toho atómu C, na ktorom je najmenej vodíkov.



VÝSKYT - v prírode sa nevyskytujú, vyrábajú sa synteticky

POUŽITIE a význam - kvapaliny, rozpúšťadlá, insekticidy, plastické hmoty, chladiace kvapaliny

PREHEAD

chlórmetán - CH_3Cl - plyn, používa sa ako náplň do chladiacich zariadení a ako metylačné činidlo v organickej syntéze

dichlórmetán - CH_2Cl_2 - kvapalina, významné rozpúšťadlo nepolárnych zlúčenín

chloroform (trichlórmetán) - CHCl_3

- prchavá kvapalina sladkastého zápachu, karcinogénny a mutagénny
- na svetle sa rozkladá za vzniku toxického fosgénu (COCl_2) a HCl
- používal sa ako inhalačné anestetikum, zapríčiňuje dočasný útlm CNS, najmä mozgovej kôry
- používa sa i ako rozpúšťadlo nepolárnych zlúčenín

tetrachlórmetán (chlorid uhličitý) - CCl_4

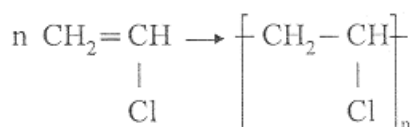
- prchavá kvapalina, jedovatý, má karcinogénne a mutagénne účinky
- používa sa ako rozpúšťadlo, používal sa haseniu

trichlóretén - $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$

- kvapalina, používa sa k chemickému čisteniu

vynilechlorid (chlóretén) - $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

- karcinogénny plyn
- polymerizuje = surovina pre výrobu PVC (druhá najpoužívanejšia umelá hmota)



chloroprén (2-chlorbuta-1,3-dién) - $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$

- kvapalina, používa sa na výrobu chloroprénového kaučuku

chlórbenzén - $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

- kvapalina, karcinogénna, mutagénna, surovina na syntézu mnohých aromatických zlúčenín

tetrafluóretén - $\text{CF}_2=\text{CF}_2$

- plyn, polymerizuje na polytetrafluoretylén = plast - teflón – je veľmi stály a odolný voči vysokým teplotám

BRÓMDERIVÁTY a JÓDDERIVÁTY sa používajú v medicíne na dezinfekciu (ako antiseptiká) a ako anestetiká

jodoform (trijódmétán) CHI_3 - pevná žltá látka, vonia po šafranu a má dezinfekčné účinky

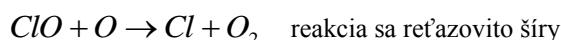
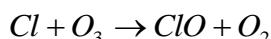
bromoform (tribrómmétán) - CHBr_3 - uľudňuje kašeľ

FREÓNY

= halogénderiváty, ktoré majú v molekule aspoň 2 atómy halogénu, z ktorých jeden musí byť vždy F (najčastejšie F a Cl)

napr. CCl_2F_2 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$

- sú prchavé, majú nízke teploty varu a veľkú tepelnú kapacitu
- ich výroba sa výrazne obmedzuje, pretože prenikajú do vyšších vrstiev atmosféry a spôsobujú úbytok ozónu = poškodzujú ozónovú vrstvu chrániacu Zem pred škodlivým UV žiarením
- vo vyšších vrstvách atmosféry (pôsobením kozmického žiarenia) sa z molekuly freónu odštiepi chlór, ktorý reaguje s ozónom za vzniku oxidu chlóru a molekuly kyslíka (!!! jediný atóm chlóru dokáže rozložiť až 100 000 molekúl ozónu !!!)



- napr.: **dichlórdifluórmétán** – CCl_2F_2 – **freón 12**

- kvapalina, ktorá sa používa ako chladivá zmes do chladničiek, náplne do sprejov, hasiacich prístrojov
- rozpúšťa nepochopiteľne nepolárnych látok a tukov

ANESTETIKÁ

- halogénderiváty uhľovodíkov sa používajú ako anestetiká pri operáciách
- čím viac atómov F je prítomných v molekule, tým je látka menej toxická
- narkotické účinky u nižších alifatických halogénderivátoch rastú s narastajúcim počtom halogénov v molekule
- napr. halotán – účinne anestetikum izoflurán – takmer dokonalé anestetikum

DDT

- používal sa ako kontaktný INSEKTICÍD (prostriedok na ničenie hmyzu) – najskôr zachraňoval až 30% úrody, no neskôr sa zistilo, že sa prostredníctvom potravinového reťazca kumuluje v tukových tkanivách človeka - rozpúšťa sa v tukoch a pôsobí na nervové tkanivo
- v biosfére sa nachádza dodnes, hoci už od roku 1974 platí u nás zákaz jeho používania, no jeho kolobeh v prírode stále pokračuje
- ohrozuje človeka (lebo je rozpustný v tukoch a pôsobí na nervové tkanivo) svojimi **toxickými, karcinogénnymi a mutagénnymi účinkami**

DIOXÍNY

- chlórované aromatické zlúčeniny obsahujúce aj kyslík (v cykle), **patria k najjedovatejším zlúčeninám** vôbec
- vznikajú rozkladom chlórovaných pesticídov, farieb, spaľovaním PVC
- v živých organizmoch sa len pomaly odbúrávajú (polčas rozpadu v ľudskom tele je asi 7 rokov)
- oslabujú imunitný systém, narušujú hormonálnu reguláciu, sú karcinogénne, otrava dioxínov necháva stopy aj na pokožke