

CHE IX.	Deriváty uhľovodíkov
CHE IX.1	Halogénderiváty

### Deriváty uhľovodíkov

- Vznikajú z uhľovodíkov nahradením jedného alebo viacerých atómov vodíka v molekule iným atómom alebo skupinou atómov ( **funkčnou/ charakteristickou skupinou** )

### Zloženie derivátu

A. Uhľovodíkový zvyšok (R)	B. Charakteristická (funkčná) skupina (X)
časť molekuly uhľovodíka bez vodíka	skupina atómov, ktoré nahrádzajú vodík udáva vlastnosti derivátov

### Rozdelenie derivátov:

## 1. Halogénderiváty

- Charakteristická skupina **-X** ( X= halogén ....F, Cl, Br, I)

### Názvoslovie

#### 1. Substitučné



- *Predpona obsahuje lokanty + gr. číselné predpony podľa počtu X*
- halogény sú usporiadané podľa abecedného poradia ( *atóm chlóru podľa c, číselná predpona sa neberie do úvahy*)

#### 2. Skupinové



- *názov halogenid obsahuje predponu podľa počtu halových prvkov*

#### 3. Triviálny- chloroform

## Rozdelenie

A. Podľa typu uhlíka, na ktorom je naviazaný halogén		
a. primárne	b. sekundárne	c. terciárne

## Vlastnosti

### A.Fyzikálne

**Skupenstvo**- rôzne (nižšie plyny)

**Rozpustnosť**- nerozpustné vo vode (iba v alkoholoch, éteroch)

**Hustota a teplota varu, topenia**- vyššie v porovnaní so svojimi uhľovodíkmi, zvyšujú sa s rastúcou Mr halogénu (najvyššiu jódderiváty)

**Horľavosť**- klesá so stúpajúcim počtom X (úplne substituované nehorľavé)

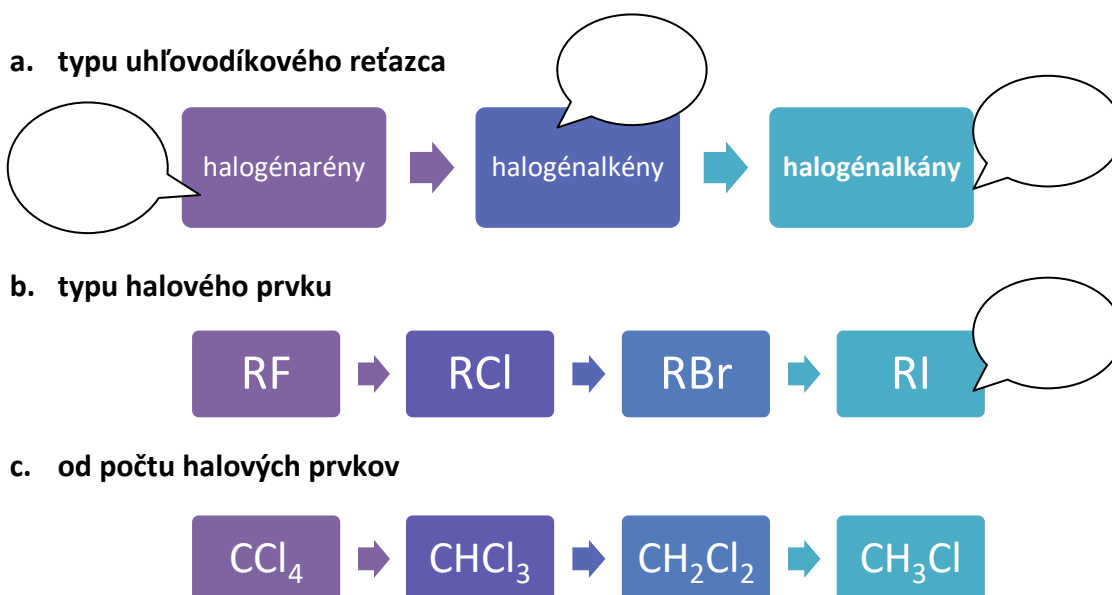
**Jedovatosť**- kumulácia v tukových tkanivách

### B.Chemické

**väzba R-X - polárna**

- väzbový elektrónový pár posunutý k X (vznik čiastkového záporného náboja na X a kladného na C) **-I efekt**
- Väčšinou heterolytický zánik väzby
- smerom k jódu
  - polarita väzby klesá (nižšia elektronegativita)
  - polarizovateľnosť väzby stúpa
  - disociačná energia väzby klesá

**Vysoká reaktivita**- závisí od typu a počtu X a typu uhľovodíkového reťazca



## Pôvod

- Prírodný**- hormón- tyroxín
- Syntetický**- väčšina - hlavne chlórderiváty (kvôli nižšej cene chlóru)

### Využitie halogénderivátov

- Najčastejšie rozpúšťadlá, freóny, insekticídy, výroba plastov, v organickej syntéze-alkylácia arénov, medicína- dezinfekcia, anestetiká, sedatíva, hypnotiká

### Tetrachlórmetán (chlorid uhličitý)

- Bezfarebná jedovatá kvapalina, sladkastý zápach, jemne narkotické účinky
- Výborné rozpúšťadlo, čistiaci prostriedok
- kedysi náplň do hasiacich prístrojov ( *v uzavretých miestnostiach nie, pretože nad 500°C vzniká jedovatý fosgén*)

### Chloroform (trichlórmetán)

- Prchavá kvapalina sladkastej vôňe
- Organické rozpúšťadlo, anestetické a narkotické účinky, zdraviu škodlivý (*podозrenie na poškozovanie plodov, poškodenie pečene, srdca, NS a vznik rakoviny*)- na svetle sa rozkladá na fosgén a HCl

### Jodoform (trijódmetán)

- žltkastá kryštalická látka, šafranová vôňa, dezinfekčné účinky

### Vinylchlorid ( chlórétén)

- Karcinogénny plyn
- Výroba PVC ( *novodur- nemäkčený na inštalačný materiál, novoplast- mäkčený na fólie, hračky, podlahové krytiny, koženky, umelé kožušiny*)

### Freóny (napr. difluórdichlórmetán – freón 12, trichlórfluórmetán- freón 11)

- Aspoň s dvoma odlišnými halogénmi( *jeden musí byť F*)
- Hnacie plyny do sprejov, chladiace médium do chladničiek a klimatizácií, rozpúšťadlá,
- Porušujú ozónovú vrstvu ( *UV sa rozkladá homolyticky na Cl. a ten štiepi ozón*)

### Tetrafluóretylén

- Výroba plastu **teflónu**- polytetrafluoretylén PTFE( *odolný voči chemikáliám, vysokým teplotám, povrchová úprava nádob na varenie, nepriľnavá vrstva, nehorľavý, pri veľmi vysokých teplotách sa rozkladá*)
- Medicína- implantáty, chemický priemysel- potrubie, aparatúry, textilný- goratex, výroba kuchynského riadu

### Chloroprén (2-chlórbuta-1,3-dién)

- Chloroprénový kaučuk

### DDT (1,1,1-trichlór-2,2-bis-(4-chlórphenyl)etán) a HCH(1,2,3,4,5,6-hexachlórcyklohexán)

- Insekticídne účinky
- Zakázané používanie- jedovaté, veľmi stále, biologicky neodbúrateľné - kumulácia v pôde, v tukových tkanivách organizmov( *cez potravinový reťazec aj v človeku*), mutagénne a karcinogénne účinky

### Dioxíny

- Chlórované aromatické zlúčeniny obsahujúce aj kyslík
- Veľmi toxické, oslabujú imunitu, narušujú hormonálnu reguláciu, karcinogénne
- Polčas rozpadu v ľudskom tele asi 7 rokov
- Vznik rozkladom chlórovaných pesticídov, PVC, farieb, spaľovaním papiera bieleného chlórrom

### Príprava halogénderivátov

1. z alkánov ( $S_R$ )
2. z arénov ( $S_E$ )
3. nenasýtených uhľovodíkov (A)

### Typické reakcie halogénderivátov

#### A. alkylhalogenidy

##### 1.Nukleofilné substitúcie

- Nahradenie halového prvku **nukleofilným činidlom**
- Väzba C-X zaniká **heterolyticky**
- Možnosť prípravy rôznych organických látok- alkoholy, amíny, étery

##### 2. Eliminácie (dehalogenácia)

- konkurenčná reakcia  $S_N$  ( *pri vyššej teplote prednostná*)
- Odštiepenie X a H, vznik násobnej väzby
- vznik **alkénov**
- potrebné silné zásadité činidlo (*KOH v etanole*) a zvýšenú teplotu

**Zajcevovo pravidlo-** pri eliminácii nesymetrických halogénderivátov sa atóm vodíka odštiepi zo atómu uhlíka s menším počtom atómov vodíka ( vznik produktu s väčším počtom alkylových skupín)

### 3.Polymerizácie

- polyreakcia( *chemická reakcia, pri ktorej vznikajú makromolekulové látky*)
- reakciou monomérov vzniká polymér bez vzniku vedľajšieho produktu
- viacnásobná adícia a reťazová reakcia

## B. Arylhalogenidy

### 1.Substitúcia elektrofilná

- Väzba Ar- X kratšia, pevnejšia a s vyššou energiou ako R-X
- Molekula stabilnejšia, **menej reaktívne** (*neochotné reagovať s nukleofilom*)
- Deaktivujúci vplyv **+M a -I** efektu halogénu
- Prebiehajú iba vplyvom silných elektrofilov ( *napr.  $NO_2^+$ ,  $CH_3^+$* )
- **Pomalšie pri arylhalogenide ako pri aréne**
- Orientácia **do polohy orto a para**
- Najčastejšie **halogenácia, alkylácia, nitrácia**

### 2.Substitúcia nukleofilná

- Vo veľmi tvrdých reakčných podmienkach (*katalytické pôsobenie medi/ mednatých zlúčenín*)