

<b>SEC VIII.</b>	<b>Deriváty uhľovodíkov</b>
<b>SEC VIII.4.1</b>	<b>Halogénderiváty</b>

**Cieľové požiadavky**

**Obsahový štandard:** Halogénderiváty, PVC, teflón, freóny, insekticídy

**Výkonový štandard:**

- Vymenovať skupiny derivátov uhľovodíkov podľa funkčnej skupiny a uviesť príklady zlúčenín z jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov.
- Rozlíšiť a pomenovať skupiny derivátov uhľovodíkov na základe charakteristickej skupiny ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )
- Zaradiť danú zlúčeninu (podľa názvu alebo vzorca) do jednotlivých skupín derivátov uhľovodíkov.
- Utvoriť názov a napísať vzorec derivátov odvodených od benzénu a alkánov  $C_1 - C_{10}$  s maximálne jednou funkčnou skupinou uvedenou vyššie.
- Napísať vzorce a uviesť triviálne názvy derivátov uhľovodíkov: chloroform, vinylchlorid
- Uviesť, ako vplýva prítomnosť funkčnej skupiny v molekule na fyzikálne a chemické vlastnosti a reaktivitu derivátu (indukčný a mezomérny efekt).
- Vymenovať typy reakcií charakteristické pre halogénderiváty
- Napísať reakčnú schému reakcie brómetánu s NaOH ( $S_N$  aj eliminačný produkt)
- Zapísať chemickú schému polymerizáciu vinylchloridu a tetrafluoreténu.
- Aplikovať princípy priebehu  $S_E$ ,  $S_N$  reakcií a efektov (vplyv prvého substituenta pri orientácii na benzénové jadro) pri určovaní priebehu reakcií konkrétnych uhľovodíkov a ich derivátov.
- Posúdiť potrebu a vplyv katalyzátorov na priebeh chemických reakcií uhľovodíkov a derivátov uhľovodíkov.
- Zaradiť freóny a mnohé insekticídy ako príklad halogénderivátov.
- Uviesť využitie freónov, posúdiť vplyv ich chemického pôsobenia na ozónovú vrstvu a z toho vyplývajúce dôsledky na životné prostredie.

**Deriváty uhľovodíkov**

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

**Zloženie derivátu**

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

**Rozdelenie derivátov:** vid' príloha

**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

B. Podľa uhľovodíkového reťazca		
a. Halogénalkány (alkylhalogenidy)	b. Halogénalkény (alkenylhalogenidy)	c. Halogénarény (arylhalogenidy)

## Vlastnosti

### Závisia od :

a. Veľkosti molekúl	b. charakteru funkčnej skupiny	c. Počtu charakteristických skupín
---------------------	--------------------------------	------------------------------------

### A.Fyzikálne

**Skupenstvo-** rôzne ( nižšie plyny)

#### Rozpustnosť

- nerozpustné vo vode (iba v alkoholoch, éteroch)
- výborné rozpúšťadla organických zlúčenín- napr. tukov ( aj napriek svojej polarite)

#### Hustota a teplota varu, topenia

- vyššie v porovnaní so svojimi uhľovodíkmi
- zvyšujú sa s rastúcou Mr halogénu (najvyššiu jódderiváty)
- ovplyvnené van der Waalsovými silami

**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



b. typu halového prvku



c. od počtu halových prvkov



### 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
- Kedysi náplň do hasiacich prístrojov ( *v uzavretých miestnostiach nie, pretože nad 500°C vzniká jedovatý fosgén*), dnes čistiaci prostriedok

**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, šafránová vôňa
- Dezinfekčné účinky

**Vinylchlorid** (*chlóretén*)

- 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 klimatizácii, 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, neprilnavá 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-chlórfenyl)etán*) a **HCH**(*1,2,3,4,5,6-hexachlórkyklohexán*)

- 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 chlóróm

## 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**
- Mechanizmus závisí od typu uhľovodíkového reťazca, typu halogénu, sily a druhu nukleofilu a polarity prostredia (*najviac jódderiváty, alkenylhalogenidy menej, arylhalogenidy iba za extrémnych podmienok*)
- 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
- polarita väzby C-X, spôsobuje polarizáciu väzby C-H (beta uhlík), vodík kyslejší a vďaka silnej nukleofilnej zásade sa odtrhuje a z halogénu vznikajú **alkény**
- potrebné silné zásadité činidlo (KOH v etanole) a zvýšenú teplotu

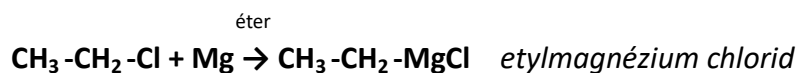
**Zajcevovo pravidlo-** pri eliminácií nesymetrických halogénderivátov sa atóm vodíka odštiepi zo atómu uhlíka s menším počtom atómov vodíka (vznik produktu s väčším počtom alkylových skupín)

## Organokovové zlúčeniny

- Organické zlúčeniny obsahujúce väzbu C-kov
- Veľmi reaktívne (C elektronegatívnejší, vznik  $\delta^-$ , získava nukleofilný a bázický charakter)
- Využívajú sa pri príprave rôznych zlúčenín
- Vznikajú reakciou halogénderivátov s kovmi

## Grignarové činidlá

- Organohorečnaté zlúčeniny **R-Mg-X**
- Vznikajú reakciou halogénderivátov s horčíkom v prostredí éteru



- **Využitie-** katalyzátory (vnášanie alkylovej skupiny do molekúl aldehydov a ketónov a následný vznik alkoholov)
- Aktivita k Mg klesá v rade  $RI \rightarrow RF$

### Iné organokovové zlúčeniny

<b>Organohlinité</b>	trialkylhliníky $R_3\text{-Al}$ - Zieglerové katalyzátory- polymerizačné reakcie alkénov
<b>Organozinočnaté</b>	dimetylzinok $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ - katalyzátory
<b>Organociničité</b>	fungicídy
<b>Organoarzeničné</b>	lieky, v svetovej vojne ako bojová látka Lewisit
<b>Organoolovnaté</b>	tetraetylolovo $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ - kedysi antidetonačné činidlo do motorov, jedovaté ( <i>zamorenie ŽP, toxicita</i> )
<b>Organokremičité</b>	silikóny- nátery, mazacie oleje, elektroizolácia
<b>Organofosforečné</b>	insekticídy

### 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*)
- Reaktivitu halogénu ovplyvňujú elektroakceptorné skupiny  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$
- Deaktivujúci vplyv **+M a -I** efektu halogénu
- Prebiehajú iba vplyvom silných elektrofilov ( *napr.  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$* )
- **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/ med'natých zlúčenín*)