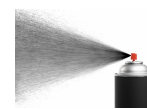


# ORGANICKÉ HALOGENDERIVÁTY



Marie Chlubnová  
Masarykova univerzita



## Obsah

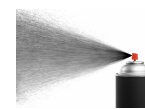
ÚVOD .....	4
Základní charakteristika .....	4
Klasifikace halogenderivátů uhlovodíků .....	5
Názvosloví halogenderivátů .....	5
Řešené úkoly k procvičení .....	7
Úkoly k samostatnému řešení: .....	8
Triviální názvosloví .....	9
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI .....	9
CHEMICKÉ VLASTNOSTI .....	10
Energie vazby .....	10
Polarita a polarizovatelnost vazby C – X .....	11
PŘÍPRAVA HALOGENDERIVÁTŮ .....	12
Příprava halogenderivátů substitučními reakcemi .....	12
a) Radikálová substituce .....	12
b) Elektrofilní aromtická substituce .....	15
c) Nukleofilní substituce .....	16
Příprava halogenderivátů adičními reakcemi .....	16
a) Elektrofilní adice .....	16
Řešené úkoly k procvičení .....	17
Reakce halogenderivátů .....	20
Substituce nukleofilní .....	20
Eliminace .....	23
Reakce s kovy .....	25
Řešené úkoly k procvičení .....	26
Nejvýznamnější halogenderiváty .....	28
Trichlormethan .....	28
Tetrachlormethan .....	28
Dichlormethan .....	29
Tetrachlorethylen .....	29
Chlorethan .....	29
Bromethan .....	29
Freony .....	29
DDT – 4,4'-dichlordifenyltrichloretan .....	30
Hexachlorcyklohexan (HCH) .....	31
Polychlorované bifenyly (PCB, PCBs) .....	31
Vinylchlorid a polyvinylchlorid (PVC) .....	32
Teflon (PTFE) .....	32
Shrnutí .....	33
Klíčová slova .....	33
Odovědi na otázky pro zvědavé chemiky .....	34
Opakování je matkou moudrosti .....	35
Procvičuj .....	36
Názvosloví .....	36
Vlastnosti organických halogenderivátů .....	36
Příprava organických halogenderivátů .....	36
Reakce organických halogenderivátů uhlovodíků .....	37



Řešení příkladů.....	38
Názvosloví.....	38
Vlastnosti organických halogenderivátů .....	39
Příprava organických halogenderivátů.....	39
Reakce organických halogenderivátů.....	40

## Vysvětlivky





## ÚVOD

### Základní charakteristika

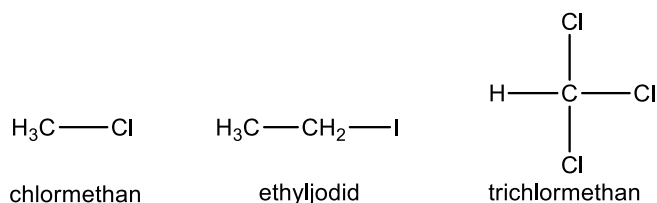
Pokud se zamyslíme nad otázkou, co jsou to vlastně organické halogenderiváty, napoprvé nás možná nic nenapadne, protože v běžném životě takovéto označení pro věci kolem nás často nepoužíváme. Při bližším pátrání například v novinách, či jiných médiích nebo doma můžeme narazit na organické halogenderiváty v souvislosti například s ozonovou dírou, materiálem pánviček na smažení a podobně.

Organické halogenderiváty jsou nejčastěji připravovány uměle, ale vyskytují se i jako přírodní látky, například dibromindigo nebo tyroxin (hormon štítné žlázy).

Pro člověka mají umělé halogenderiváty nezanedbatelné využití například jako materiál pro výrobky z plastů. Určitě jste se již setkali s označením PVC na obalových materiálech nebo podlahových krytinách. Příkladem halogenderivátů je také teflon, polymer složený z tetrafluorethylenových jednotek, který je velmi hojně využívaný jako materiál povrchu pánviček zlepšující jejich vlastnosti.

Spousta halogenovaných látek může svými vlastnostmi člověku a přírodě sloužit, na druhou stranu existuje také mnoho takových látek, které svými účinky škodí. Jedná se například o freony, po chemické stránce chlorfluorderiváty uhlovodíků, se kterými jste se mohli setkat v lacích na vlasy a v různých dalších sprejích. V dnešní době je využívání freonů celosvětově omezeno z důvodu prokázání jejich podílu na ztenčení ozonové vrstvy. Od 80. let 20. století bylo pozorováno značné oslabení ozonové vrstvy nad Antarktidou. V minulosti se stav ozonové vrstvy zhoršoval, v současnosti, po zákazu používání nejškodlivějších freonů, se však zdá, že již nastal obrat k lepšímu. Ozonová vrstva nás má chránit před škodlivým UV zářením, které však v okamžiku vytvoření ozonové díry dopadá na zemský povrch a může způsobit například rakovinu kůže.

Problematické halogenované látky nalezneme také v řadách pesticidů (např. DDT). Dále mezi organické halogenderiváty patří velmi toxické chlorované sloučeniny PCBs (polychlorované bifenylly) a polychlorované dibenzodioxiny, o nichž si můžete přečíst na konci kapitoly.



Z chemického hlediska je možné halogenderiváty uhlovodíků definovat jako sloučeniny odvozené od uhlovodíků náhradou atomu vodíku atomem halogenu. Charakteristickou skupinou jsou tedy halogeny (fluor, chlor, brom, jod), které obecně značíme písmenem X (X = F, Cl, Br, I).

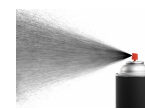
*Dibromindigo je již od antiky užíváno jako purpurová barva. Ošacení v purpurové barvě bylo v minulosti znakem luxusu, protože k získání dibromidiga bylo třeba posbírat velké množství mořských živočichů, z jejichž těl bylo barvivo izolováno.*



*Ostranka purpurová*

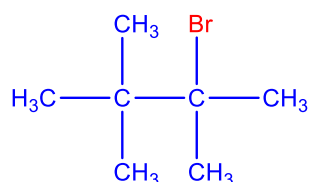
*Ozonová vrstva se nachází 25 až 35 km nad zemským povrchem*

*Halogenderiváty uhlovodíků*

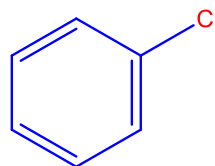


## Klasifikace halogenderivátů uhlovodíků

Halogenderiváty uhlovodíků dělíme podle povahy uhlovodíkového zbytku na alifatické (**alkylhalogenidy**) a aromatické halogenderiváty (**arylhalogenidy**). V alkylhalogenidu je halogen navázán na alifatický uhlovodíkový zbytek na rozdíl od arylhalogenidů, v nichž je atom halogenu vázán přímo na aromatický cyklus.



alkylhalogenid

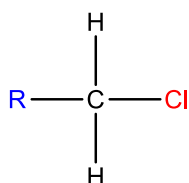
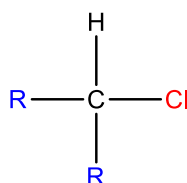
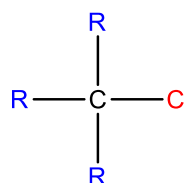


arylhalogenid

Alkylhalogenid

Arylhalogenid

Halogenderiváty alkanů můžeme klasifikovat na **primární**, **sekundární** a **terciární**, podle toho, kolik uhlovodíkových zbytků je navázáno na atom uhlíku s atomem halogenu. V primárním alkylhalogenidu nalezneme na atomu uhlíku s vázaným atomem halogenu pouze jeden uhlovodíkový zbytek. V sekundárním alkylhalogenidu jsou na atom uhlíku navázány dva uhlovodíkové zbytky a v terciárním tři.

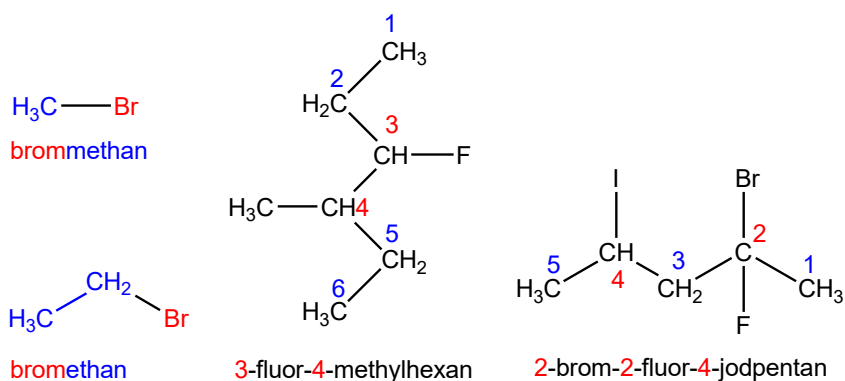
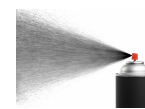
primární  
alkylhalogenidsekundární  
alkylhalogenidterciární  
alkylhalogenidPrimární,  
sekundární,  
terciární  
alkylhalogenid

## Názvosloví halogenderivátů

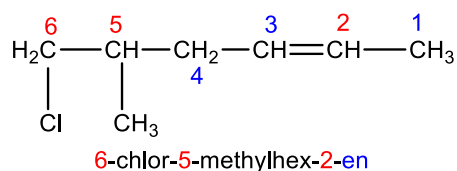
Při tvorbě názvu halogenderivátů uhlovodíků postupujeme podle pravidel systematického substitučního názvosloví.

- Halogenderiváty uhlovodíků se odvozují od uhlovodíků nahrazením jednoho nebo více atomů vodíku halogenem. Název tedy tvoříme spojením názvu základního uhlovodíku a předpony, kterou vyjádříme přítomnost halogenu (fluor-, chlor-, brom-, jod-). Základní uhlovodík nazveme podle nejdelšího řetězce nebo cyklu, který v molekule nalezneme. Pravidlo, podle kterého tento uhlovodík, musí obsahovat maximální počet funkčních skupin s nejvyšší názvoslovnou prioritou (tedy skupinu, kterou vyjádříme příponou, halogen to nemůže být, protože se vyjadřuje jen předponou) zde nepoužijeme. V případě, že jsou přítomny pouze substituenty vyjádřené předponou, číslováme tak, abychom dostali nejnižší soubor lokantů pro tyto substituenty. Názvy halogenů pak jsou zařazeny před název základního uhlovodíku. Jednotlivé předpony jsou řazeny v abecedním pořadí, tedy brom, chlor, fluor a jod.

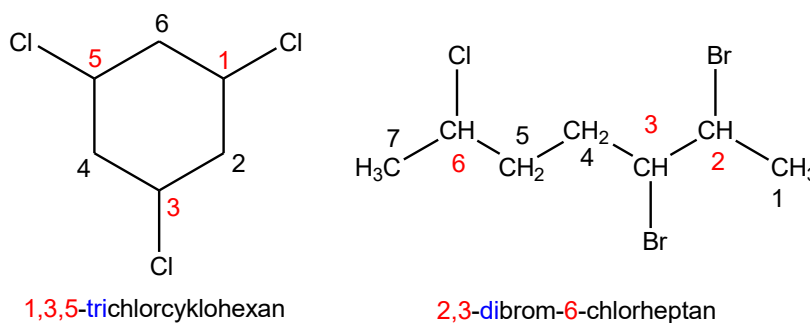
Systematické  
substituční  
názvosloví



2. Pokud se v molekule vyskytuje násobná vazba spolu s halogenem, má podle pravidel pro hledání základního uhlovodíku a pro jeho číslování přednost násobná vazba před halogenem.



3. V případě většího počtu stejných atomů halogenu v molekule se v názvu používají násobící předpony di-, tri-, tetra- atd. Mějme na paměti, že na pořadí halogenů v názvu sloučeniny nemají násobící předpony žádný vliv.

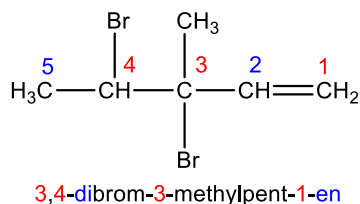


*Násobící předpony:*  
 mono-  
 di-  
 tri-  
 tetra-  
 penta-  
 hexa-  
 hepta-  
 okta-  
 nona-  
 deka-



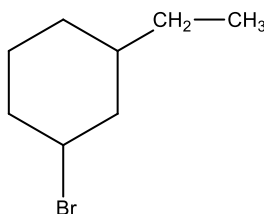


d) Uhlovodíkové zbytky vyjadřujeme předponou jako alkyly.



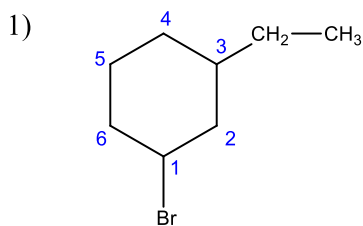
## Úkoly k samostatnému řešení:

1. Nalezni a očíslej základní uhlovodík a systematicky pojmenuj následující sloučeninu:

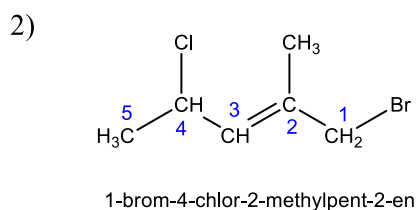


2. Napiš strukturní vzorec látky, která má název:  
1-brom-4-chlor-2-methylpent-2-en.

Řešení:



1-brom-3-ethylcyclohexan



1-brom-4-chlor-2-methylpent-2-en

Kromě systematického substitučního názvosloví se také může používat radikálově-funkční názvosloví pro pojmenování jednodušších halogenderivátů. Název sloučeniny vytvoříme složením názvu alkyly nebo arylu a přípony -halogenid (podle typu halogenu).

$\text{CH}_3\text{I}$                       methyljodid

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$                   ethylchlorid

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$               vinylchlorid



Skupiny halogenderivátů mají vyšší názvoslovnou prioritu než uhlovodíkové zbytky. Proto brom v tomto případě nese číslo 1.

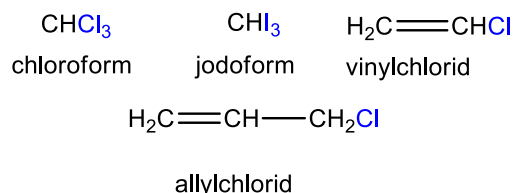
Radikálově-funkční názvosloví





## Triviální názvosloví

Některé halogenderiváty uhlovodíků nesou tradiční, triviální nebo semitriviální názvy. Jsou to například:



*Triviální názvosloví*

## FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Halogenderiváty mají oproti uhlovodíkům, od kterých jsou odvozeny, vyšší hustoty a body varu, které také výrazně závisejí na počtu halogenů v molekule, jak můžete vidět v tabulce 1. S rostoucím počtem atomů halogenu dochází k růstu hustoty a bodu varu.

*Hustoty a body varu halogenderivátů*

Tab. 1: Porovnání hustot a bodů varu chlorderivátů methanu.

Sloučenina	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$	b.v. / °C
$\text{CCl}_4$	1,59	76,5
$\text{CHCl}_3$	1,47	61
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,32	40
$\text{CH}_3\text{Cl}$	0,91	-24
$\text{CH}_4$	0,42	-161

*V tabulce 1 je methan za uvedených podmínek kapalný.*

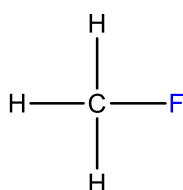
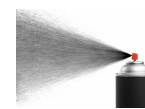
S rostoucím protonovým číslem (s rostoucí hmotností) halogenu roste rovněž i hustota a bod varu halogenderivátu, jak ukazuje tabulka 2 na příkladu monohalogenderivátů methanu.

Tab. 2: Porovnání hustot a bodů varu monohalogenderivátů methanu.

Sloučenina	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$	b.v. / °C
$\text{CH}_3\text{F}$	0,88	-78
$\text{CH}_3\text{Cl}$	0,91	-24
$\text{CH}_3\text{Br}$	1,73	5
$\text{CH}_3\text{I}$	2,28	42

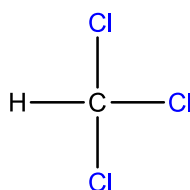
Skupenství, ve kterém nacházíme látku za běžné teploty, je stejně jako hustota a bod varu halogenderivátů uhlovodíků spojeno s její molekulovou hmotností. Halogenderiváty uhlovodíků s menší molekulovou hmotností jsou za normálních podmínek plyny, s vyšší jsou pak kapaliny a s velmi vysokou molekulovou hmotností jsou pevné látky.

*Skupenství halogenderivátů*



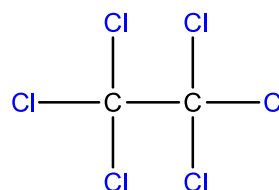
plyn

b.v.:  $-78,4\text{ }^{\circ}\text{C}$   
b.t.:  $-141,8\text{ }^{\circ}\text{C}$



kapalina

b.v.:  $61\text{ }^{\circ}\text{C}$   
b.t.:  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$



pevná látka

b.v.:  $189\text{ }^{\circ}\text{C}$   
b.t.:  $184\text{ }^{\circ}\text{C}$

Věděli jste, že hexachlorethan při uvedené teplotě nevrže, ale sublimuje?

Halogenderiváty uhlíků jsou velmi omezeně rozpustné ve vodě. Dobře se mísí s nepolárními organickými rozpouštědly. Často se však samy používají jako rozpouštědla pro velkou škálu organických sloučenin. Od tohoto využití se u některých halogenderivátů upustilo kvůli jejich karcinogenním účinkům.

Rozpustnost halogenderivátů

Z toho se vymykají perfluorderiváty, které se často nemísí s vodou ani organickými rozpouštědly.

## Otázka pro zvědavé chemiky č. 1:

Proč má teflon (polymer tetrafluorethylenu) tak dobré vlastnosti pro použití na kuchyňské nádobí (vedle tepelné stálosti)? Proč odpuzuje vodu i tuk?



## CHEMICKÉ VLASTNOSTI

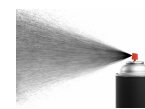
### Energie vazby

Vazba mezi atomem uhlíku a halogenu v alkyhalogenidu je uskutečněna překryvem  $sp^3$  hybridního orbitalu uhlíku s  $p$ -orbitalem halogenu. S rostoucím atomovým poloměrem atomu halogenu dochází ke zvětšování  $p$ -orbitalu, to má za důsledek rostoucí délku vazby a snižující se sílu vazby (disociační energii pro homolýzu vazby). Tedy obecně s rostoucím protonovým číslem (atomovým poloměrem) halogenu, roste délka vazby mezi atomy halogenu a uhlíku, zatímco její síla (energie) klesá. Pro lepší porozumění se podívejte na příklady do tabulky 3.

Energie vazby

Tab. 3: Porovnání homolytické disociační energie a délky vazby mezi atomy uhlíku a halogenu.

Sloučenina	$E / (\text{kJ mol}^{-1})$	$l / \text{pm}$
$\text{CH}_3\text{F}$	460	138
$\text{CH}_3\text{Cl}$	356	178
$\text{CH}_3\text{Br}$	297	192
$\text{CH}_3\text{I}$	238	213

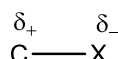


## Polarita a polarizovatelnost vazby C – X

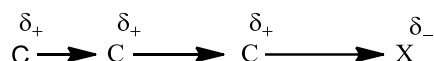
**Polarita** vazby mezi atomem uhlíku a atomem halogenu je závislá na rozdílu elektronegativit těchto atomů. Elektronegativita v 17. skupině periodického systému prvků klesá s rostoucím protonovým číslem atomu. Vzhledem k tomu, že halogeny mají vyšší elektronegativitu než atom uhlíku, dochází k posunu elektronové hustoty vazebných elektronů  $\sigma$  vazby směrem k halogenu. Tím se vytvoří parciální kladný náboj na atomu uhlíku a záporný náboj na atomu halogenu. Atomy halogenu tedy působí v molekule halogenderivátu **záporným indukčním efektem (-I)**, v důsledku toho dochází ke snižování elektronové hustoty v řetězci.

Polarita vazby C-X

Indukční efekt  
-I nebo +I?



Největší parciální náboj nalezneme na uhlíku, na který je halogen bezprostředně navázán. Jeho velikost na uhlících v řetězci se vzdáleností od halogenu postupně relativně rychle klesá.

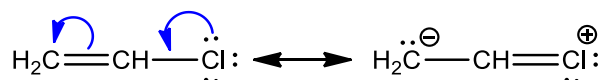


Vazba mezi atomem uhlíku a halogenem je polární. Největší polarita je u vazby C–F z důvodu vysoké elektronegativity fluoru, nejmenší naopak u vazby C–I. Ale s rostoucí velikostí atomu halogenu, tedy od F k I, roste **polarizovatelnost vazby**, která ovlivňuje reaktivitu molekuly. Polarizovatelnost lze definovat jako náchylnost elektronové hustoty nechat se vychýlit z rovnovážného rozložení např. při přiblížení iontu nebo dipólu. K posunu elektronů na vazbě C–X dochází tím snadněji, čím nižší elektronegativitu a větší atomový poloměr daný halogen má.

Polarizovatelnost  
vazby C-X

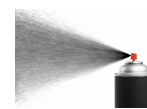
Atom halogenu může ovlivňovat rozložení elektronové hustoty rovněž **mezomerním efektem** a to v případě, kdy je halogen navázán na atom uhlíku, z něhož vychází dvojná vazba k dalšímu atomu. Jeden z volných elektronových párů na halogenu se tak může překrýt s *p*-orbitaly  $\pi$ -vazby. Jaký to bude mít efekt na rozložení elektronové hustoty, odvodíme z rezonančních struktur. Vidíme, že elektronová hustota elektronového páru na halogenu se částečně přesouvá na násobnou vazbu, konkrétně na druhý atom uhlíku. Rezonanční struktury také ukazují, že musí dojít ke zkrácení vazby C–X, protože vazba získává částečný dvojný charakter, což odpovídá pozorování. V případě, kdy atom nebo skupina při konjugaci s  $\pi$ -vazbou poskytuje elektronovou hustotu, hovoříme o tzv. kladném mezomerním efektu (+M).

Mezomerní efekt  
-M nebo +M?



Při porovnání polarity a polarizovatelnosti vazby C–X, zjistíme, že polarita vazby roste od jodu k fluoru, tedy opačným směrem než polarizovatelnost. Reaktivitu vazby C–X více ovlivňuje její polarizovatelnost než polarita vazby. Z tohoto důvodu je nejreaktivnější halogenderivát obsahující vazbu C–I. Což by nepoučený chemik neočekával.

Polarita a  
polarizovatelnost



## Otázka pro zvědavé chemiky č. 2:

Proč fluor vázaný na benzenu řídí při elektrofilní aromatické substituci příchod elektrofilu do pozic *ortho* a *para*?

## PŘÍPRAVA HALOGENERIVÁTŮ

Halogenderiváty lze připravit substitučními nebo adičními reakcemi.

### Příprava halogenderivátů substitučními reakcemi

Existuje několik způsobů substitučních metod k přípravě halogenderivátů uhlovodíků.

#### a) Radikálová substituce

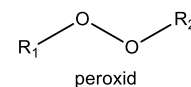
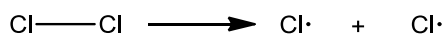
Tento typ reakcí se využívá pro přípravu halogenderivátů z alkanů, alkenů a aromatických uhlovodíků s postranním řetězcem. Průběh radikálové substituce má tři fáze: iniciaci, propagaci a terminaci, jejichž mechanismus si postupně ukážeme na radikálové chloraci, ale bromace a fluorace zde může probíhat také stejným mechanismem.

*Radikálová substituce*

#### 1. *Iniciace*

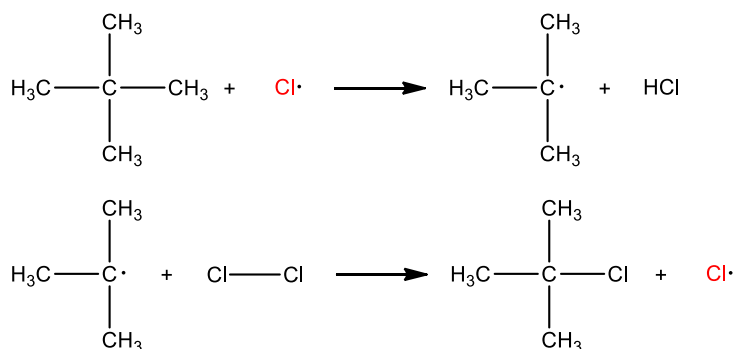
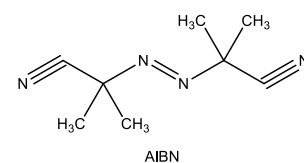
V první fázi se vazba v molekule chloru homolyticky štěpí za pomoci tepla nebo světla a vzniká atomární chlor. U této fáze se můžete setkat také s jinými radikálovými iniciačními činidly, například s dialkylperoxydy, AIBN a podobně.

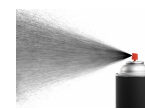
*Mechanismus radikálové substituce*



#### 2. *Propagace*

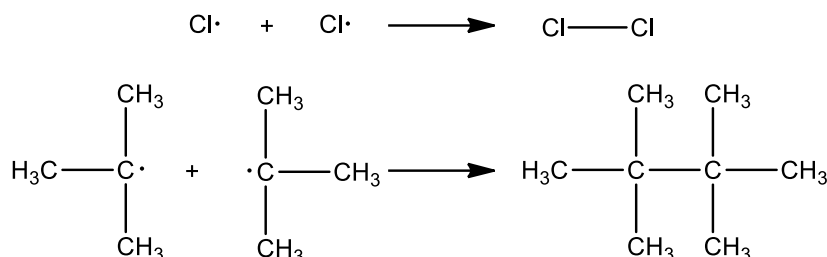
V druhé fázi atomy chloru reagují s molekulami uhlovodíku a odštěpují z molekuly uhlovodíku atom vodíku. Dochází tak ke vzniku chlorovodíku a alkylového radikálu. Ten poté atakuje další molekulu chloru, s níž vytvoří vazbu C-Cl za uvolnění atomu chloru. Celý proces se může opakovat až do dosažení třetí fáze, tedy zániku radikálů či spotřebování reaktantů. Všimněte si, že v této fázi se nejprve atomy chloru spotřebovávají, ale následně dochází k jejich obnově.





### 3. Terminace

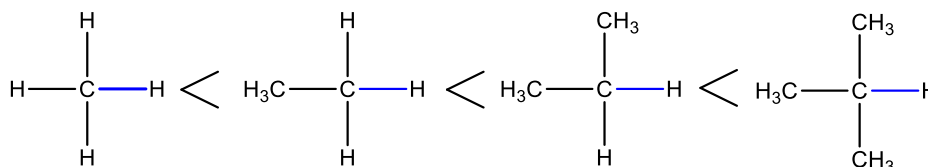
V poslední fázi dochází k zániku všech radikálů jejich vzájemným spojením. Uvedené reakce jsou jen příklady některých způsobů zániku radikálů, může nastat více typů reakcí.



Radikálová chlorace nasycených uhlovodíků vede k tvorbě směsi halogenderivátů, které se jen velmi obtížně dělí. Proto se této metody nejčastěji využívá u methanu.

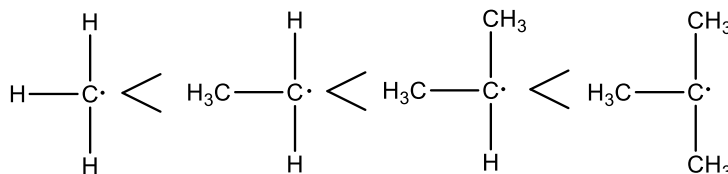
Methan je při radikálové halogenaci nejméně reaktivní, ukazuje se, že reaktivita vazby C–H roste s rostoucím počtem alkylů na uhlíkovém atomu. Reakce probíhá snadněji, když meziproduktem je stabilnější uhlíkový radikál, tedy nesoucí co nejvíce alkylových skupin.

*Reaktivita vazby C–H při radikálové substituci roste v řadě:*



*Reaktivita vazby C–H při radikálové substituci*

*Stabilita alkylových radikálů roste v řadě:*

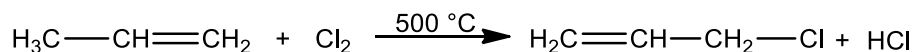


*Stabilita alkylových radikálů*

V souvislosti s reakcemi probíhajícími radikálovou substitucí lze hovořit také o selektivitě odštěpování atomu vodíku halogenem z uhlovodíku. Existuje totiž rozdíl v reaktivitě jednotlivých C–H vazeb, u chlorace je pozorována malá selektivita (díky reaktivitě chloru), u bromace je selektivita velká (brom je méně reaktivní). O selektivitě radikálové substituce má smysl uvažovat jen u bromace. Ta selektivně probíhá přes nejstabilnější radikál, tedy odštěpením atomu vodíku s nejnižší disociační energií.

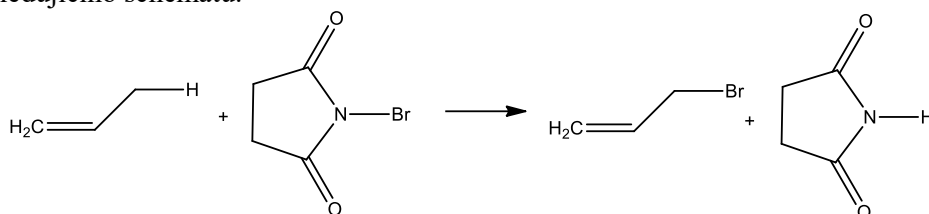


Radikálovou substitucí lze provádět také na **nenasycených uhlovodících**. Jedinou podmínkou je vysoká teplota nad 500 °C v reakční směsi. Při nižších teplotách by probíhala adice halogenu na dvojnou vazbu.



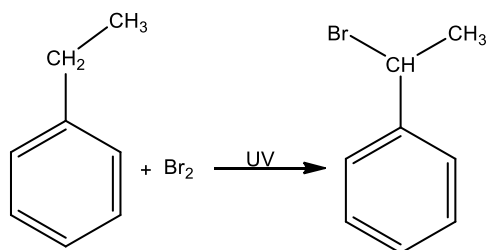
## Otázka pro zvědavé chemiky č. 3:

Nenasycené uhlovodíky lze halogenovat i za nízkých teplot pomocí NBS a NCS podle následujícího schématu.



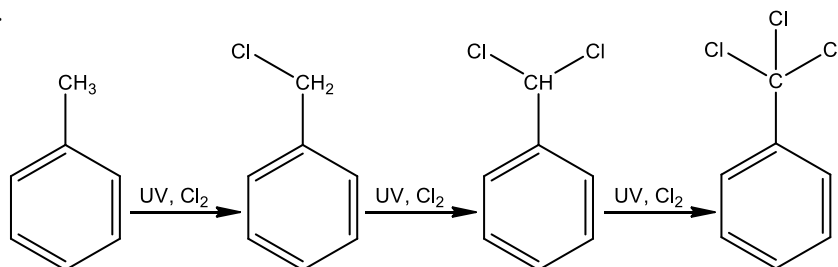
Jak provést bromaci nebo chloraci v nenasycených uhlovodících pomocí NBS nebo NCS? V čem spočívá trik, při kterém nedochází k porušení násobné vazby v molekule substrátu?

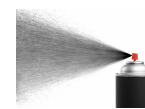
I **aromatické uhlovodíky s postranním alifatickým řetězcem** lze podrobit radikálové substituci (chloraci či bromaci). Reakce probíhá především na uhlíku vázaném vedle aromatického jádra (v benzylické pozici). To je dáno především tím, že vazba C–H na uhlíku vázaném vedle aromatického jádra je slabší než ostatní C–H vazby a při tvorbě radikálu dochází k jeho stabilizaci konjugací se sousedním aromatickým jádrem.



Chlorace aromatických uhlovodíků s postranním alifatickým řetězcem

Chlorace na této molekule může probíhat až do nejvyššího stupně. Na dávkování chloru závisí konečný počet atomů chloru v molekule. Mohou tedy vznikat následující sloučeniny.





Pro přípravu halogenderivátů cestou radikálové substituce se nejčastěji využívá **chlorace a bromace**. I u fluoru se můžeme setkat s reakcemi probíhajícími tímto mechanismem. **Fluorace** je však uskutečnitelná pouze za velkého zředění reakční soustavy pomocí  $N_2$  a využití katalyzátoru. Bez těchto podmínek dochází při fluoraci uhlovodíků k velmi prudké reakci, jejíž výsledkem je destrukce uhlíkatého skeletu za vzniku sazí. **Jodace** elementárním jodem neprobíhá (je energeticky nevýhodná).

Chlorace

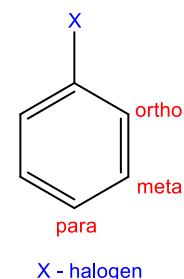
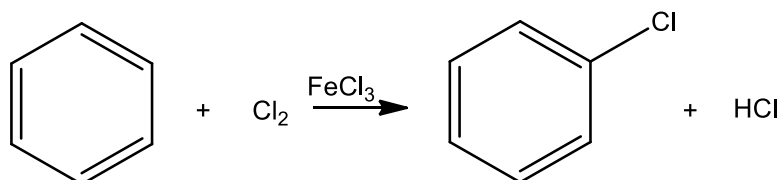
Bromace

Fluorace

## b) Elektrofilní aromatická substituce

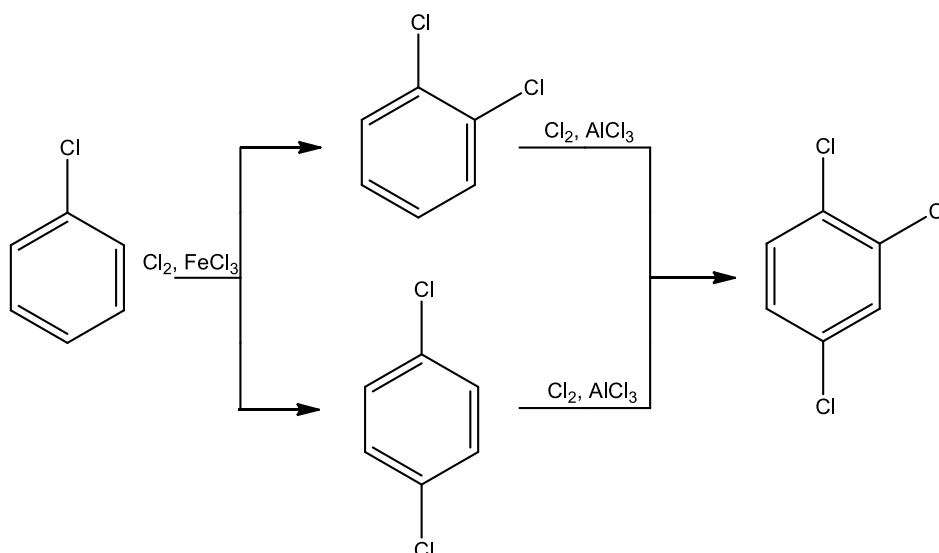
Mechanismem elektrofilní substituce se připravují halogenderiváty aromatických uhlovodíků. Mechanismus jste již podrobněji probírali v rámci kapitoly věnované aromatickým uhlovodíkům. Zde je proto pouze naznačen počátek a konec elektrofilní substituce chlorem na benzenu. Reakce probíhá za katalýzy bezvodými hlinitými nebo železitými halogenidy (Lewisovými kyselinami).

Elektrofilní aromatická substituce

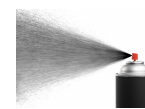


Pro naše účely postačí vědět, že halogeny jsou *ortho* a *para* dirigující. Tedy jinými slovy: halogeny usměrňují vstup elektrofilů (dalších substituentů), např. dalších atomů halogenu, do poloh *ortho* a *para* na aromatickém jádře (halogeny také zpomalují  $S_EAr$ ).

Ortho a para dirigující efekt



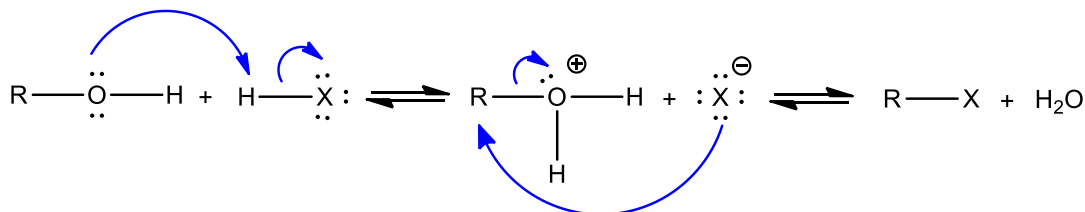
Místo  $Cl_2$ ,  $FeCl_3$  se můžete setkat se zápisem  $Fe$ ,  $Cl_2$ . Jedná se v podstatě o totéž:  $Fe$  může reagovat s  $Cl_2$  za vzniku  $FeCl_3$ .



### c) Nukleofilní substituce

Halogenderiváty alifatických uhlovdíků mohou být připravovány nukleofilní substituční reakcí odpovídajících alkoholů s halogenovodíky.

Mechanismus nukleofilní substituce je v tomto případě zahájen protonací kyslíku v hydroxylové skupině alkoholu. OH skupina se protonací stane dobře odstupující skupinou a je nahrazena nukleofilem. Mechanismus nukleofilní substituce si podrobněji ukážeme v kapitole reakce halogenderivátů uhlovdíku.



Jednotlivé anionty halogenidů se však liší svojí nukleofilitou. Při nukleofilní substituci rychleji reagují halogenidové anionty s vyšším protonovým číslem:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ . Ve stejném pořadí roste i síla halogenovodíkových kyselin  $HF < HCl < HBr < HI$ . Z toho vyplývá, že mechanismem nukleofilní substituce budou s alkoholy reagovat kyseliny jodovodíková a bromovodíková, méně už kyselina chlorovodíková. Ta je schopna reagovat pouze s velmi reaktivními alkoholy. I alkoholy se liší reaktivitou. K nukleofilní substituci nejnáze dochází u terciálních alkoholů, obtížněji probíhá u primárních.

Nukleofilní substituce

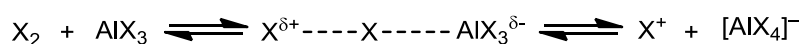
Při nukleofilní substituci se často přidává  $ZnCl_2$ , který funguje jako Lewisova kyselina.

### Příprava halogenderivátů adičními reakcemi

Adicí halogenu na násobnou vazbu lze také připravit halogenderiváty uhlovdíků. Adice může probíhat buďto jako radikálová nebo jako elektrofilní neboli iontová. Závisí pouze na zvolených podmínkách pro adiční reakci. V této kapitole se již nebudeme zabývat radikálovými adičními reakcemi.

#### a) Elektrofilní adice

Elektrofilní adice halogenu na násobnou vazbu má iontový průběh. Reakci v tomto případě zahajuje atom halogenu s kladným nábojem = **elektrofil**. Abychom získali halogen s kladným nábojem, je nutné polarizovat vazbu v molekule halogenu například pomocí Lewisovy kyseliny. Tu můžeme použít v případě, když chceme připojit molekulu chloru. Pro bromaci není nutné polarizovat vazbu pomocí Lewisovy kyseliny. (Vzpomeňte na kapitolu o reakcích alkenů.)

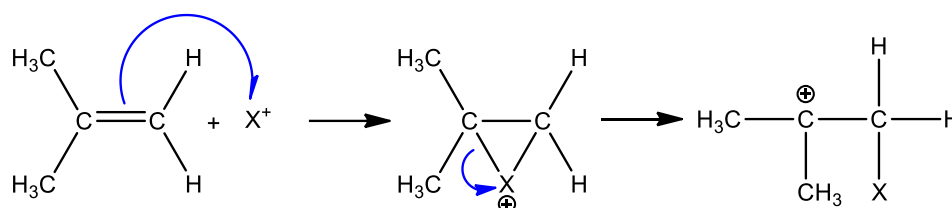
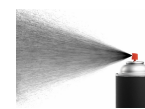


Halogen s kladným nábojem (elektrofil) pak reaguje s dvojnou vazbou a vytváří typicky haloniový kation, případně stabilní karbokation.

Elektrofilní adice

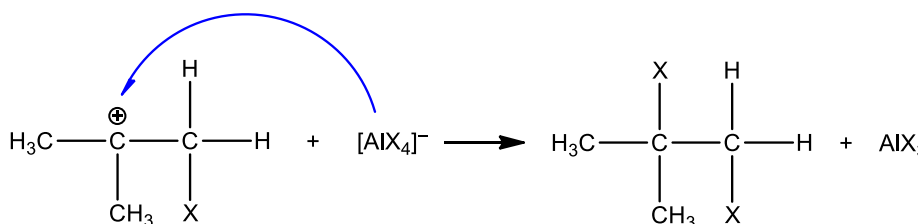
Lewisova kyselina je charakteristická elektronovou mezerou, díky níž se může navázat látka s volným elektronovým párem. Při interakci s halogenem dochází ke vzniku iontů.





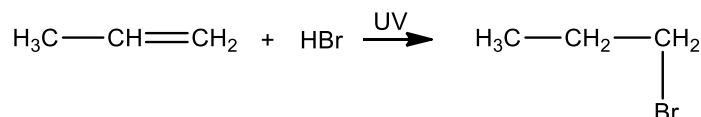
Reakce dodržuje Markovnikovovo pravidlo, i když zde místo typického karbokationtu vzniká haloniový kation.

V posledním kroku dochází k adici aniontu halogenu a uvolnění katalyzátoru (Lewisovy kyseliny).



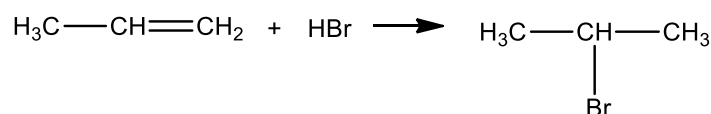
Halogenderiváty uhlovodíků lze připravit také reakcí halogenovodíků s nenasycenými uhlovodíky. Mechanismus reakce může probíhat jako elektrofilní nebo jako radikálová adice. O způsobu průběhu adice rozhodují zvolené reakční podmínky. Vzpomeňte na kapitolu o reakcích alkenů s HBr.

Radikálová adice HBr probíhá v přítomnosti UV záření proti Markovnikovovu pravidlu.



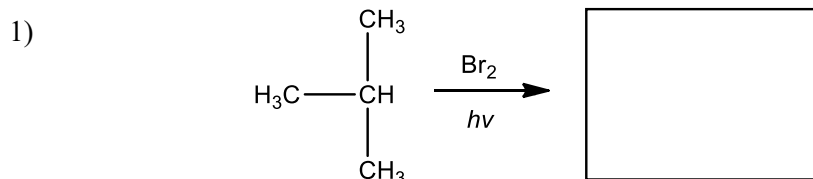
Radikálová a elektrofilní adice HBr na nenasycené uhlovodíky

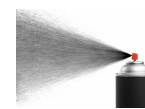
Elektrofilní adice HBr probíhá podle Markovnikovova pravidla (za vyloučení peroxidů nebo světla).



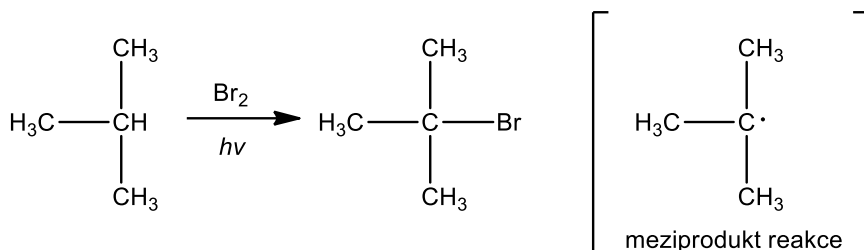
## Řešené úkoly k procvičení

Pojmenuj metodu přípravy halogenderivátu a doplň výchozí látku nebo produkt reakce:

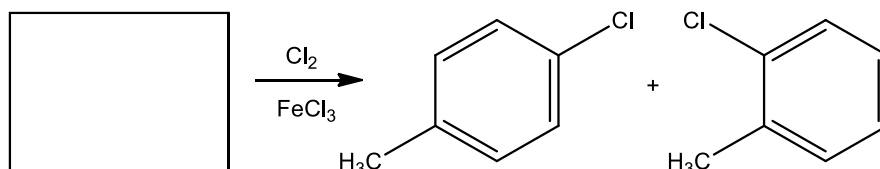




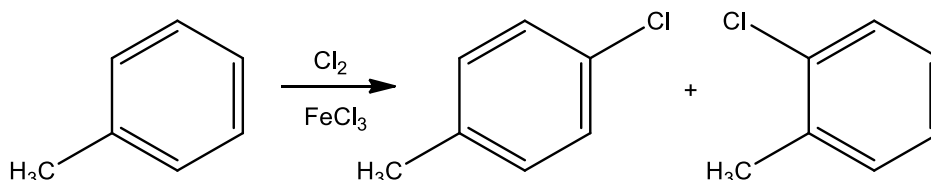
**Řešení:** Jedná se o radikálovou substituci (uhlovodík reaguje s bromem za radikálové iniciace světlem). Nejdříve dochází k homolytickému štěpení molekuly bromu za působení UV záření. Atomy bromu následně reagují s molekulou halogenderivátu za odštěpení vodíkového atomu a vzniku stabilního radikálu. Ten poté atakuje další molekulu bromu za vytvoření vazby C–Br.



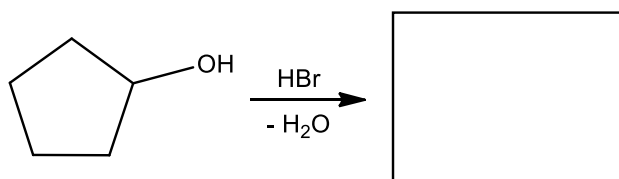
2)



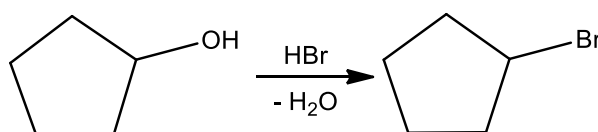
**Řešení:** Kombinace halogenu a Lewisovy kyseliny ukazuje, že bude probíhat elektrofilní aromatická substituce. Při elektrofilní halogenaci toluenu je halogen dirigován substituentem CH<sub>3</sub>– do poloh *ortho* a *para* na benzenovém jádře. Důsledkem je vznik dvou produktů z jedné výchozí látky.

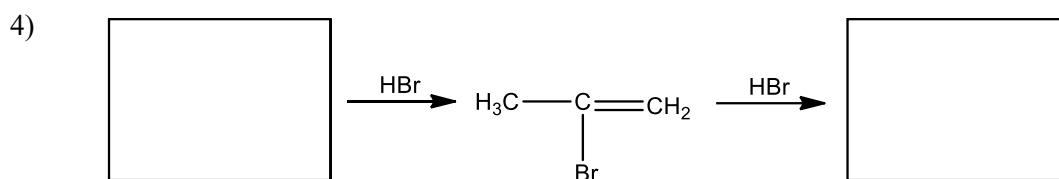


3)

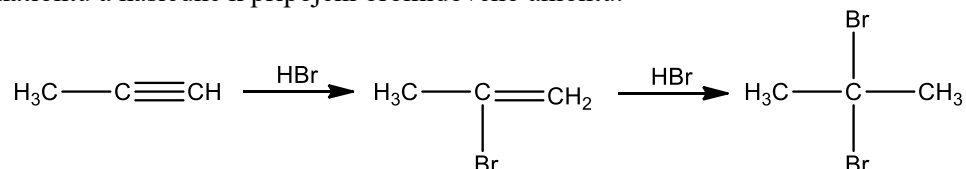


**Řešení:** Přítomnost hydroxylové skupiny v kombinaci s HBr za odštěpení vody napovídá, že reakce probíhá mechanismem nukleofilní substituce. Z alkoholu vzniká halogenderivát.

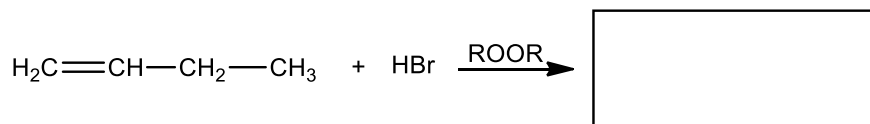




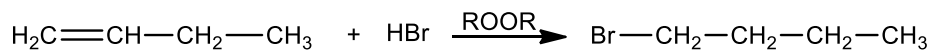
*Řešení:* Jedná se o elektrofilní adici (probíhá za vyloučení peroxidů nebo světla). Nejprve dochází k adici protonu (podle Markovnikovova pravidla) za vzniku stabilního karbokationtu a následně k připojení bromidového aniontu.



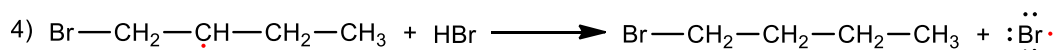
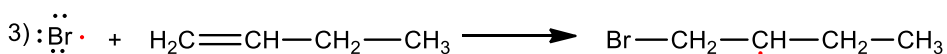
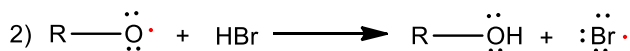
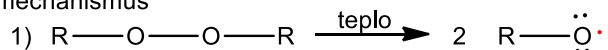
5)



*Řešení:* Reakce probíhá mechanismem radikálové adice (je zde přítomnost peroxidu). Nejprve dochází ke štěpení HBr pomocí peroxidu a následně k adici atomu bromu na násobnou vazbu za vzniku stabilnějšího radikálu. Zdrojem atomu vodíku pro následnou reakci je další molekula HBr.



mechanismus





## Reakce halogenderivátů

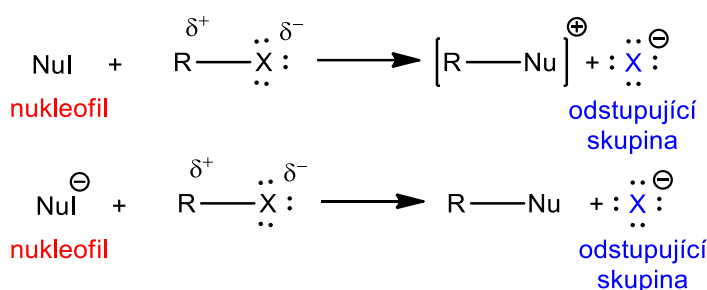
Mezi nejdůležitější reakce, kterým halogenderiváty uhlovodíků podléhají, patří nukleofilní substituce, eliminace a reakce s kovy.

### Substituce nukleofilní

Jak již bylo zmíněno výše, je nukleofilní substituce reakcí, při které dochází k náhradě tzv. odstupující skupiny za jinou skupinu (nukleofil).

Nukleofil nahrazuje odstupující skupinu na atomu uhlíku, který je částečně kladně nabitý. Typickými odstupujícími skupinami, které snadno odstupují s elektronovým párem vazby C—X jsou halogeny, ale viděli jsme již dříve, že to může být i protonovaná OH skupina, která odstupuje jako voda.

Nukleofil je molekula s volným elektronovým párem. Ten může vstupovat do reakce jako záporně nabitý nebo jako neutrální.

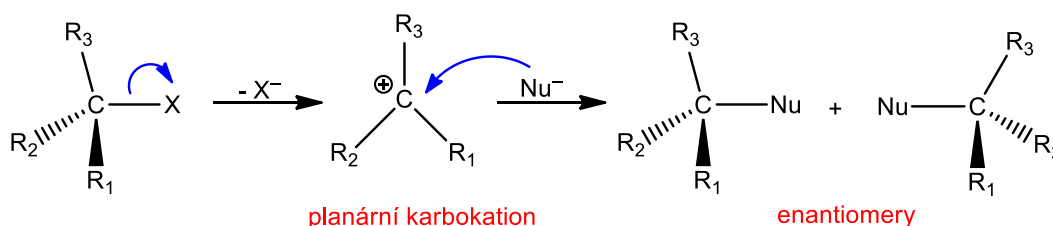


Substituce  
nukleofilní

Nukleofil

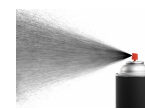
Výsledkem nukleofilní substituce je nahrazení atomu halogenu za nukleofil. Tento proces však může probíhat dvěma mechanismy: substitucí nukleofilní monomolekulární S<sub>N</sub>1 nebo substitucí nukleofilní bimolekulární S<sub>N</sub>2.

Při **substituci nukleofilní mononukleární (S<sub>N</sub>1)** nejprve dojde k odstoupení halogenidového aniontu a vzniku karbokationtu. Karbokation je rovinný útvar, k němuž může nukleofil přistoupit z obou stran, proto je výsledkem reakce směs enantiomerů ve stejném zastoupení – racemická směs. Avšak racemizace nemusí být úplná, může tedy ve směsi převažovat jeden produkt nad druhým.



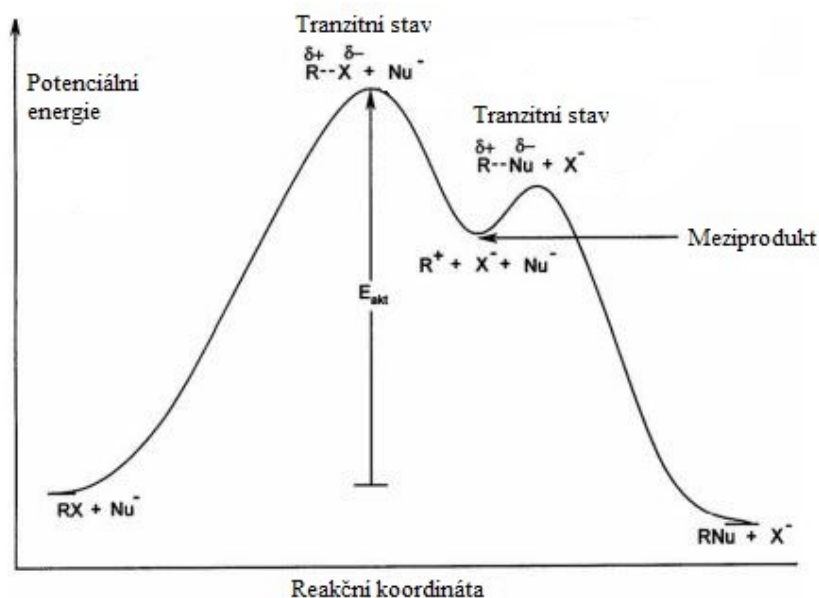
Mechanismus  
substituce  
nukleofilní  
monomolekulární

Popsaný mechanismus vykazuje charakteristickou závislost rychlosti reakce na koncentraci reagujících látek. První krok, odštěpení halogenidového anionu, probíhá pomalu, atak nukleofilu pak už rychle. Rychlost reakce zde závisí na nejpomalejším kroku, proto bude kinetická rovnice zahrnovat pouze koncentraci alkylhalogenidu, nikoliv nukleofilu.



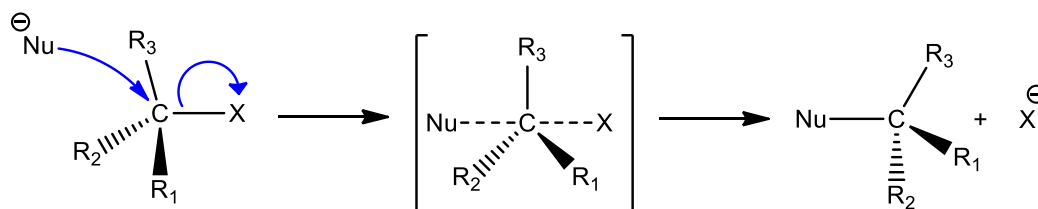
Kinetickou rovnicí lze tak zapsat: **Rychlost =  $k \cdot c(\text{RX})$  [ $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]** ( $k$  je rychlostní konstanta). Všimněte si, že kinetika monomolekulární nukleofilní substituce je podobná kinetice radioaktivního rozpadu.

Pro lepší pochopení se podívejte na energetický profil reakce. Zde si můžete povšimnout, že k odstoupení halogenidového anionu je potřeba dodat velké množství energie, reakce je proto velmi pomalá. Následná reakce má už menší aktivační energii a vede k tvorbě stabilní sloučeniny.



Obr. 1: Reakční koordináta pro substituci nukleofilní monomolekulární

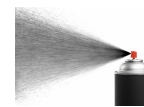
Při **bimolekulární nukleofilní substituci ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )** dochází současně k připojování nukleofilu k atomu uhlíku nesoucího odstupující skupinu a odstupování halogenidového aniontu. Reakce je obvykle zahájena napadením atomu uhlíku nukleofilem v ose  $\sigma$  vazby C–X z opačné strany, než je umístěn halogen. V tomto okamžiku dochází ke zpevnění vazby mezi atomem uhlíku a nukleofilem a současně se oslabuje vazba mezi halogenem a atomem uhlíku. Substituenty se překlopí jako deštník ve větru. Nakonec dojde k odštěpení aniontu halogenu a vzniku produktu s opačnou konfigurací, než jakou měla výchozí molekula (platí v případě, že uhlík je stereogenním centrem).



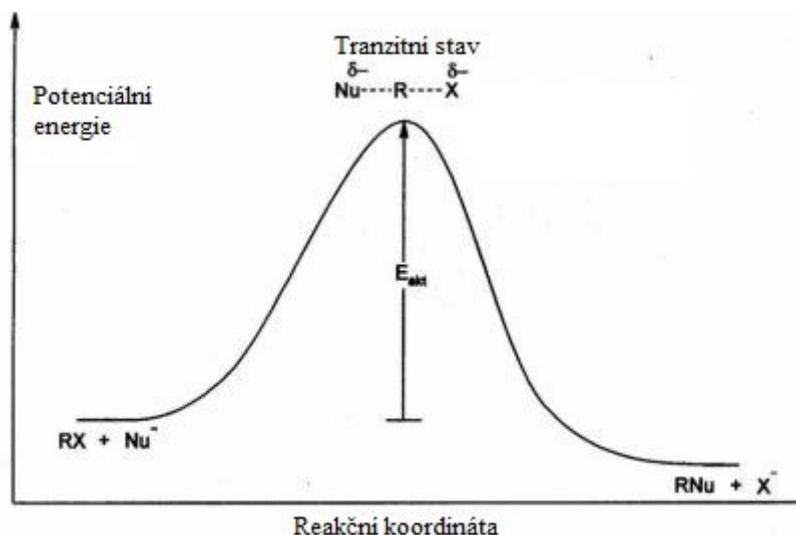
*Mechanismus  
substituce  
nukleofilní  
bimolekulární*

Rychlost reakce nukleofilní substituce bimolekulární závisí na koncentraci obou reagujících složek. Kinetickou rovnicí tak lze zapsat jako:

$$\text{Rychlost} = k \cdot c(\text{RX})c(\text{Nu}^-) [\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}]$$



Vysvětlení opět naleznete v energetickém profilu reakce. Reakce probíhá pouze přes jeden tranzitní stav, kterého se účastní nukleofil i alkylhalogenid.

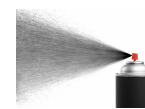


Obr. 2: Reakční koordináta pro substituci nukleofilní bimolekulární

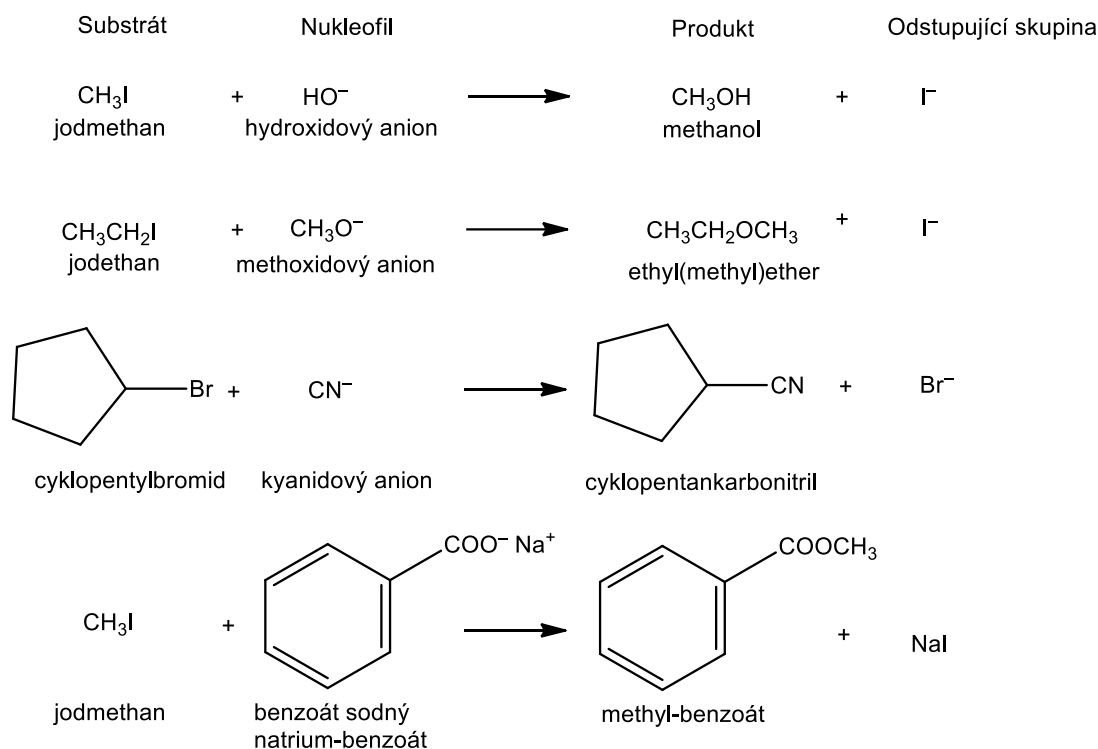
O tom, jakým mechanismem bude substituce nukleofilní probíhat, rozhoduje hned několik faktorů. Jedním z nich je **struktura halogenderivátu**. Terciární halogenderiváty podléhají  $S_N1$ , protože v průběhu reakce vzniká stabilnější karbokation. Také je důležité sterické bránění skupinami na uhlíku, ke kterému přichází nukleofil, a které zabrání průběhu mechanismu  $S_N2$ . Mechanismem  $S_N2$  reagují především primární halogenderiváty. Sekundární halogenderiváty mohou podléhat mechanismu  $S_N1$  i  $S_N2$ .

O tom jaký halogen bude nejlépe odstupovat, rozhoduje **polarizovatelnost**. Tendence k odštěpení halogenu roste ve skupině halogenů s rostoucím protonovým číslem (s nižší elektronegativitou). Tzn., že v řadě halogenů se nejlépe odštěpuje jodidový anion.

*Faktory ovlivňující  
substituci  
nukleofilní*



### Příklady typických nukleofilních substitučních reakcí halogenderivátů



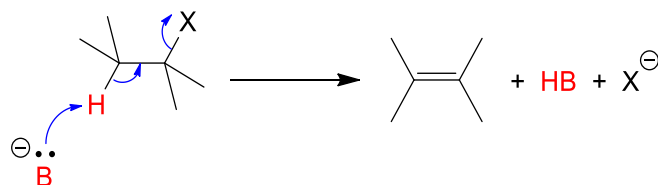
Příklady  
nukleofilních  
substitučních  
reakcí  
halogenderivátů

## Eliminace

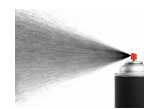
Dalšími typickými reakcemi, kterým halogenderiváty uhlovodíků podléhají, jsou eliminační reakce. Mnoho látek je schopno se současně chovat jako nukleofil i jako báze, proto eliminační reakce často doprovázejí nukleofilní substituce. K eliminaci dochází působením silné báze (př.:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOCH}_3$ ) na halogenderivát.

Eliminace

Výsledkem eliminace je vznik násobné vazby a odstěpení  $\text{HB}$  a  $\text{X}^-$ , jak můžete vidět na následujícím obecném schématu.

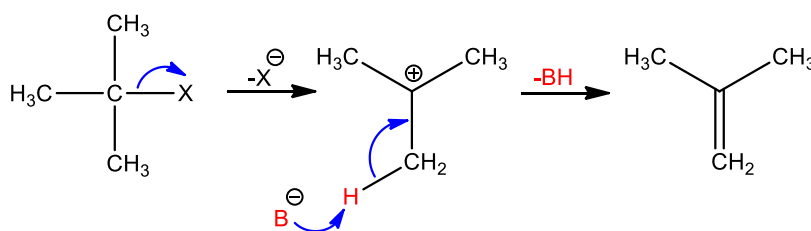


Podobně jako nukleofilní substituce může eliminace probíhat různými mechanismy. My se však budeme zabývat pouze monomolekulárními  $\text{E}_1$  a bimolekulárními eliminacemi ( $\text{E}_2$ ).



**Monomolekulární eliminace E1** je typická pro terciární deriváty a slabé báze (jsou to typické podmínky převádění alkoholu na halogenderivát v kyselém prostředí).

Pokud se podíváme na mechanismus monomolekulární eliminace, zjistíme, že se v prvním kroku podobá  $S_N1$  reakci. Nejprve dochází k odstoupení halogenidového aniontu a vzniku karbokationtu. Z kinetického hlediska se jedná o pomalý krok. V karbokationtu se v sousedství kladně nabitého atomu uhlíku vyskytují vazby C—H, které jsou polarizované a díky tomu jsou atomy vodíku slabě kyselé. Mohou být tedy odštěpeny slabou bází. Druhým krokem je odštěpení kyselého vodíku bází a vznik dvojné vazby.



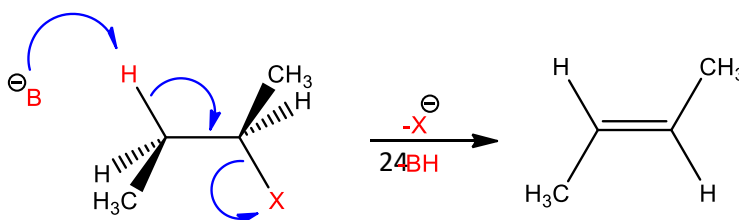
*Mechanismus monomolekulární eliminace*

Z kinetického hlediska probíhá tento děj rychleji.

Rychlost reakce zde závisí na nejpomalejším kroku, proto bude kinetická rovnice zahrnovat pouze koncentraci alkylhalogenidu, nikoliv báze. Kinetickou rovnicí lze tak zapsat: **Rychlost =  $k \cdot c(\text{RX})$  [ $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]**. Všimněte si, že zápis rychlostní rovnice je stejný, jako u monomolekulární nukleofilní substituce.

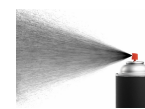
**Bimolekulární eliminace E2.** K bimolekulární eliminaci dochází díky působení silné báze, která je schopná atakovat atom vodíku v sousedství odstupující skupiny ještě dříve, než dojde k tvorbě karbokationtu. E2 probíhá v jednom kroku, kde současně dochází k ataku atomu vodíku bází a k odštěpení odstupující skupiny. Výsledkem je vytvoření dvojné vazby. Tento krok je z kinetického hlediska pomalý.

Pro E2 je důležité, aby skupiny účastníci se reakce byly v jedné rovině. Přednostně dochází k eliminaci takového protonu, který je v poloze *anti* vzhledem k odstupující skupině.



*Mechanismus bimolekulární eliminace*





Rychlost bimolekulární eliminace závisí na koncentraci báze i alkylhalogenidu. Proto lze kinetickou rovnici zapsat následovně: **Rychlost =  $k \cdot c(\text{RX})c(\text{B})$  [ $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]**  
Všimněte si analogie s bimolekulární nukleofilní substitucí.

O tom, zda bude reakce probíhat monomolekulárním či bimolekulárním mechanismem rozhoduje především **síla báze**. Silnější bázi si můžeme představit jako agresivnější, která nečeká na odstoupení atomu halogenu, ale rovnou atakuje kyselý vodík na substrátu (mechanismu E2). Vliv na mechanismus eliminace má také **struktura** substrátu. Pokud máme k dispozici terciární substrát, reakce bude probíhat mechanismem E1 se slabými bázemi a mechanismem E2 se silnými bázemi. Naproti tomu primární halogenderiváty budou reagovat pouze se silnými bázemi mechanismem E2, se slabými bázemi nebudou reagovat vůbec (mechanismus E1 není možný kvůli nestabilitě primárního karbokationtu).

## Eliminace vs. substituce

Je nutné si uvědomit, že eliminace a substituce jsou konkurenčními reakcemi. To, jaká reakce a jakým mechanismem bude probíhat, záleží na spoustě faktorů. Jedním z nich je **struktura substrátu**. Pokud je atom uhlíku nesoucí halogen špatně přístupný pro atak nukleofilu, spíše častěji dochází k eliminaci. Pokud je silná **báze** prostorově velmi objemná, dochází přednostně k eliminaci. Zvýšením **teploty** podpoříme eliminaci, naopak snížením teploty bude probíhat nukleofilní substituce.

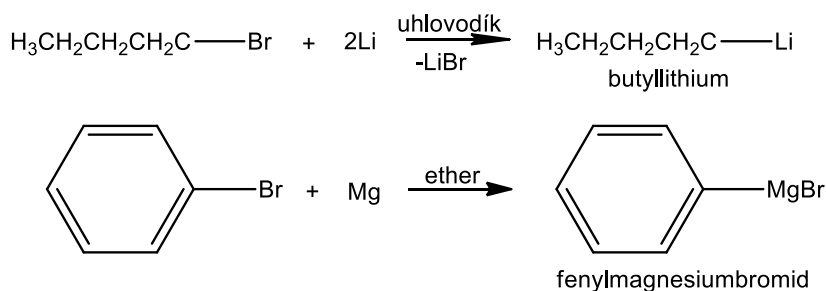
*Eliminace nebo substituce?*

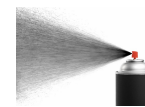
Pokud se zaměříme na strukturu substrátu, zjistíme, že eliminace primárních halogenderivátů probíhá velmi obtížně, u sekundárních je nutné použití silných bází, terciární halogenderiváty podléhají v bazickém prostředí pouze eliminaci.

## Reakce s kovy

Alkyl- či arylhalogenidy mohou také reagovat s některými kovy za vzniku organokovových sloučenin. Nejčastěji jsou organokovové sloučeniny připravovány reakcí alkyl- či arylhalogenidů s hořčíkem nebo lithiem v aprotickém prostředí například (etheru, alkanu).

*Reakce s kovy*

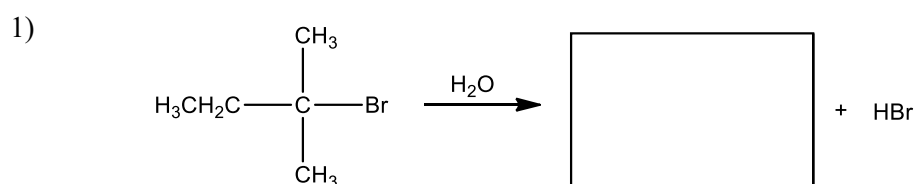




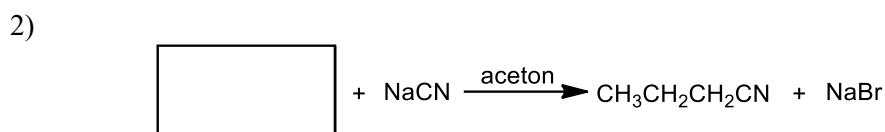
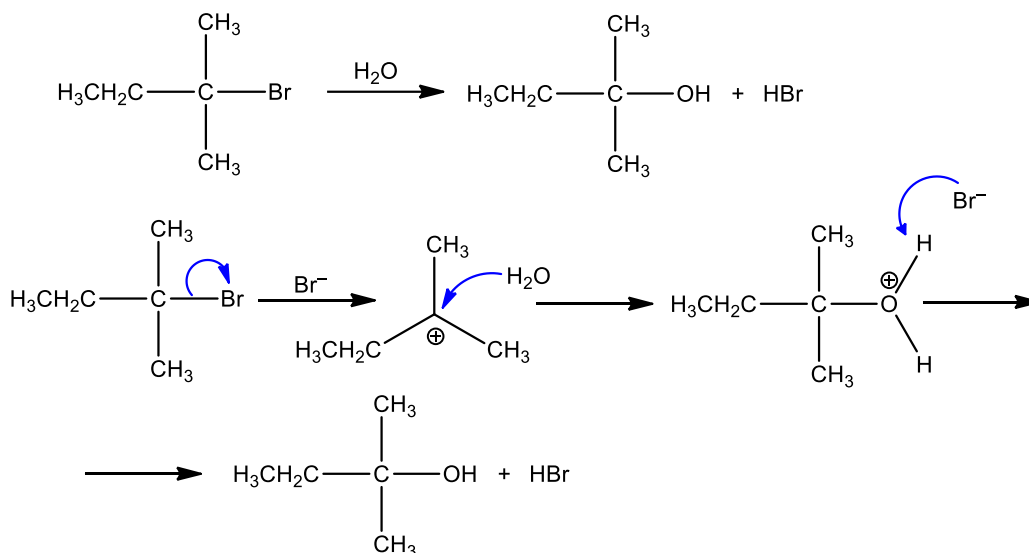
O těchto sloučeninách se dozvíte více v kapitole organokovové sloučeniny.

## Řešené úkoly k procvičení

Doplň reakční rovnice a urči typ reakce:

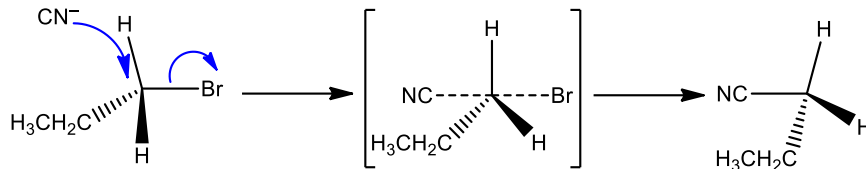
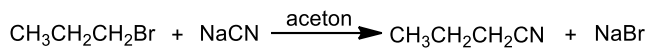


*Řešení:* Reakcí alkylhalogenidu s nukleofilem  $\text{H}_2\text{O}$  dochází k náhradě atomu bromu za  $-\text{OH}$  skupinu. Jedná se tedy o substituci nukleofilní. (voda je slabá báze, tedy ne  $\text{E}2$ , ale může  $\text{E}1$ ) Reakce probíhá nejprve za tvorby planárního karbokationtu po odstoupení  $\text{Br}^-$ . Následně je meziproduct atakován vodou. Přebývající proton na atomu kyslíku je odštěpen působení  $\text{Br}^-$ .

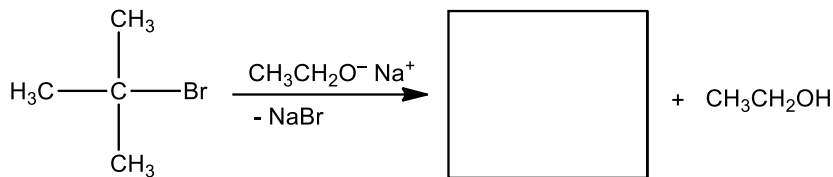




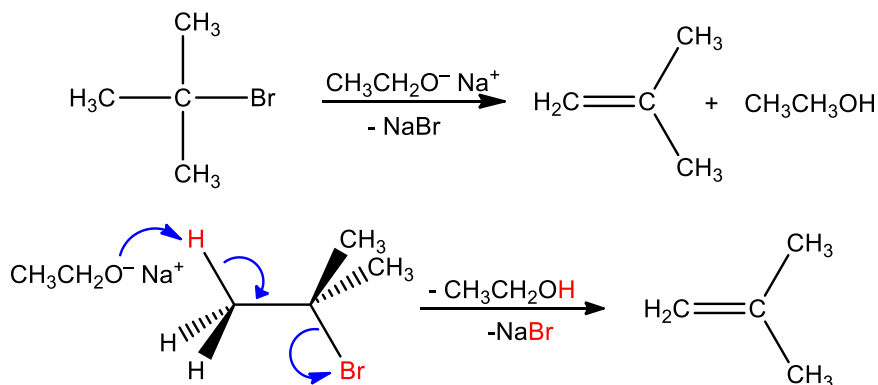
Řešení: Jedná se opět o substituci nukleofilní. Dochází k nahrazení atomu bromu v alkylhalogenidu za nukleofil  $\text{CN}^-$ . Reakce probíhá mechanismem  $\text{S}_{\text{N}}2$ .



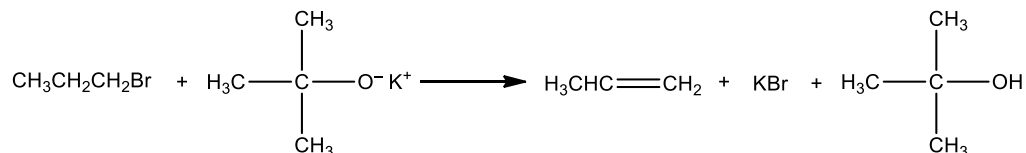
3)



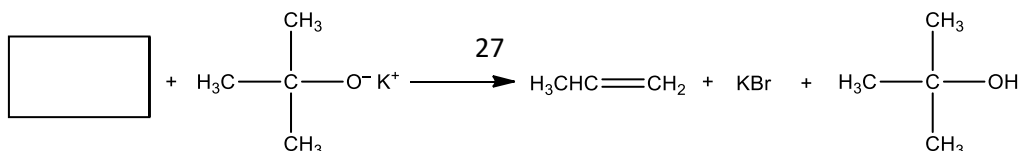
Řešení: U terciálních halogenderivátů dochází působením báze ethanolátu sodného k eliminačním reakcím. Reakce probíhá mechanismem  $\text{E}2$ .

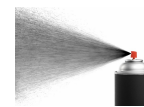


4)



Řešení: Působením silné stericky bráněné báze (*tert*-butanolát draselný) dochází i zde k eliminačním reakcím. Reakce probíhá mechanismem  $\text{E}2$ . V prvním kroku dochází zároveň k odstoupení  $\text{Br}^-$  a ataku kyselého vodíku báží (alkoholát). Následně dochází ke vzniku propenu a *tert*-butylalkoholu.

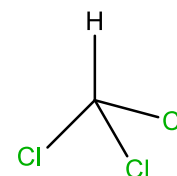




## Nejvýznamnější halogenderiváty

### Trichlormethan

Trichlormethan neboli chloroform je bezbarvá kapalina s charakteristickým zápachem, která se průmyslově vyrábí zahříváním směsi chloru a chlormethanu nebo methanu při poměrně vysokých teplotách 400–500 °C. Dochází tak k postupnému nahrazování atomů vodíků za atomy chloru, tedy postupné halogenaci methanu.

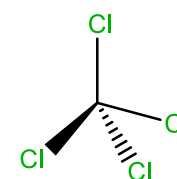


Dříve se používal pro lékařské účely jako anestetikum, ale kvůli negativním vedlejším účinkům bylo od jeho užívání k provádění narkóz upuštěno. V současnosti je využíván především jako rozpouštědlo například ve farmaceutickém či chemickém průmyslu. Slouží zde často jako extrakční činidlo při čištění vitamínů a antibiotik. To však není jediné využití. Trichlormethan se používá také k výrobě barviv, pesticidů, parfémů, chlorovaných chemikálií pro bělicí a desinfekční účely v papírenském průmyslu a podobně. Své využití našel i v čistírnách odpadních vod.

Chloroform je pro člověka a zvířata zdraví škodlivý. Při krátkodobém vdechování jeho par dochází k utlumování centrální nervové soustavy. Může tak způsobovat závratě a bolesti hlavy. Při dlouhodobější expozici jsou následky mnohem vážnější – například může způsobit poškození ledvin a jater (až za vzniku rakoviny).

### Tetrachlormethan

Tetrachlormethan neboli chlorid uhličitý je bezbarvá kapalina nasládlého zápachu, která se velmi snadno vypařuje. Vyrábí se chlorací methanu nebo sirouhlíku. Jeho přírodním zdrojem jsou vulkány, při jejichž činnosti proniká do atmosféry.



Dříve se používal jako náplň do hasicích přístrojů (dnes je nahrazen bromtrifluormethanem a dibromdifluormethanem), dále jako rozpouštědlo, odmašťovadlo, odstraňovač skvrn na oděvech a také k hubení hmyzu a výrobě freonů. V dnešní době se kvůli jeho negativním dopadům na životní prostředí již v takové míře nevyužívá. Pouze velmi omezeně se používá jako surovina pro výrobu přísad do benzínu nebo v chemickém průmyslu.

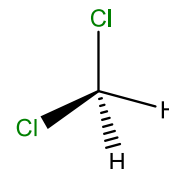
Tetrachlormethan je díky velké stálosti obsažen i ve vyšších vrstvách atmosféry, kde spolu s ostatními látkami způsobuje narušování ozonové vrstvy Země. Na člověka a zvířata však působí i jinými vlivy. Vystavení této látky má negativní dopad na nervový systém, játra a ledviny. U této sloučeniny byly prokázány karcinogenní účinky na člověka.



## Dichlormethan

Dichlormethan je bezbarvá velmi těkává kapalina s nasládlým zápachem, často užívaná jako rozpouštědlo. Konkrétně se s ním můžeme setkat u různých nátěrů nebo odstraňovačů barev, či jako složka herbicidů a insekticidů.

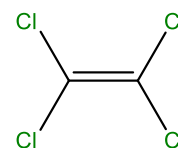
Dichlormethan je relativně málo toxický pro člověka. Karcinogenní účinky této látky byly prokázány pouze u zvířat (konkrétně u myši), nikoliv u člověka.



## Tetrachlorethylen

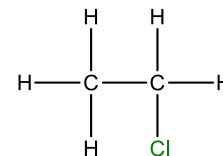
Tetrachlorethylen je bezbarvá uměle vyráběná kapalina, která se poměrně snadno odpařuje. Používá se především jako odmašťovadlo v čistírnách nebo jako rozpouštědlo. Také se s ním můžeme setkat v inkoustech do tiskáren a lepidlech.

Tetrachlorethylen je obecně považován za látku s pravděpodobnou karcinogenitou. Při delším kontaktu s jeho parami může mít negativní vliv na mozek, oči a jiné lidské orgány.



## Chlorethan

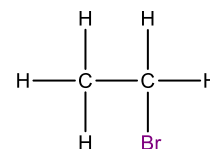
Chlorethan neboli ethylchlorid je bezbarvý plyn, který se často využívá jako lokální povrchové anestetikum. Dříve se využíval pro výrobu tetraethylolova (přídavek do benzínu, který zvyšoval oktanové číslo paliva). S chlorethanem se můžete setkat například v lékárnách, kde vystupuje jako sprej na ochlazování kůže s anestetickým účinkem. Z tohoto důvodu je velmi oblíbený ve sportovním lékařství. Používá se například na okopané nohy fotbalistů.



## Bromethan

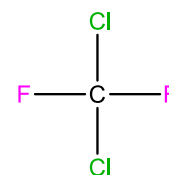
Bromethan je bezbarvá až nažloutlá kapalina, která se dříve používala pro anestetické účely. V současné době našla své využití v organické syntéze pro zavádění ethylových skupin.

Vdechování bromethanu působí škodlivě na dýchací orgány. Má narkotické účinky.

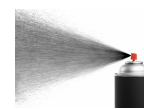


## Freony

Jako freony se obchodně označují chlorfluoruhlovodíky (CFC). Jedná se o plynné či kapalně látky, které se připravují nahrazením atomů vodíků v alkanech za atomy fluoru a chloru.

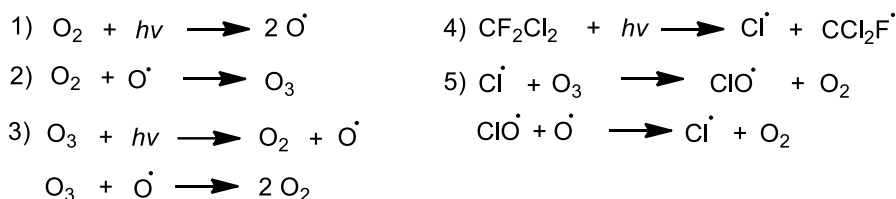


freon-12



Tyto látky jsou velmi chemicky stálé, proto našly široké uplatnění jako hnací plyny do aerosolových výrobků, chladicí média v klimatizačních a chladících systémech a podobně. Avšak kvůli prokázání jejich podílu na likvidaci ozonové vrstvy Země se celosvětově přestalo s výrobou a využíváním těch nejškodlivějších freonů. Samotné freony však nepředstavují přímé riziko pro lidské zdraví.

Z chemického hlediska dochází k poškozování ozonové vrstvy podle následujících reakcí:



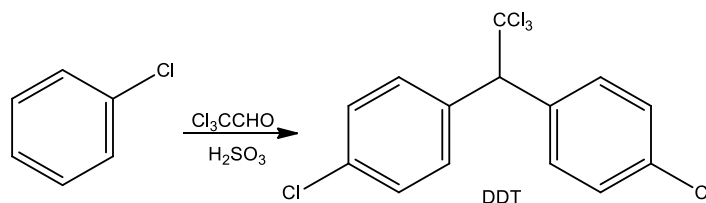
První tři body ukazují vznik (bod 1 a 2) a přirozený zánik ozonu (bod 3). Bod 4 zobrazuje fotolýzu freonů a bod 5 úbytek ozonu pomocí znečišťujících látek (freony).

Můžete se setkat s označením měkké a tvrdé freony. Jako tvrdé freony jsou označovány právě chlorfluoruhloidy (CFC) nebo fluorované uhloidy (HCF). Měkké freony nemají atomy vodíku v molekule freonu plně nahrazeny chlorem a fluorem (mají označení HCFC).

*Věděli jste, že tvrdé freony více škodí ozonové vrstvě, než ty měkké? Zkuste zjistit proč tomu tak je?*

## DDT – 2,2-bis(4-chlorfenyl)-1,1,1-trichlorethan

DDT je řazen mezi organické syntetické insekticidy. Vyrábí se kondenzací chloralu a chlorbenzenu v prostředí olea.



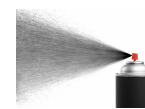
V minulosti byl masově využíván jako prostředek k potírání hmyzu, který přenáší nemoci, zejména malárii. Účinně působil na hmyz požerovým a kontaktním způsobem jako nervový jed. Později se však zjistilo, že DDT relativně rychle přechází v DDE a ten je v přírodě velmi stabilní – prakticky nedochází k jeho odbourávání, ale naopak ke kumulaci v živých organismech. Dokonce se postupem času dostal i do potravin jako jsou mléko, maso, tuky... Odtud se tak snadno dostává do lidského těla, kde toxicky působí na játra a nervový systém.

V dnešní době je jeho aplikace omezena a ve většině států i zakázána. V Československu došlo k zákazu tohoto insekticidu v roce 1974.



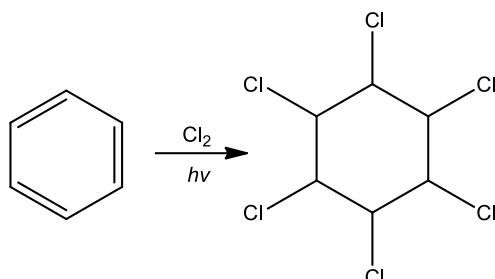
*Americký reklamní leták propagující insekticid DDT*

*Věděli jste že DDT, je endogenní disruptor? Tedy látka, která účinkuje jako hormon v endokrinním systému a narušuje tak funkci „pravých hormonů“?*



## Hexachlorcyklohexan (HCH)

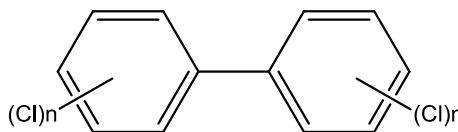
Hexachlorcyklohexan se získává fotoinicovanou adiční reakcí – chlorací – benzenu. HCH obsahuje řadu prostorových izomerů, avšak aktivní je pouze jeden (označovaný jako lindan), ten se různými procesy izoluje od ostatních izomerů.



Hexachlorcyklohexan byl díky svým vlastnostem dlouhou dobu využíván v zemědělství k hubení parazitů na plodinách. V současné době není používání tohoto insekticidu povoleno z důvodu negativních dopadů na lidské zdraví a možných karcinogenních účinků.

## Polychlorované bifenyly (PCB, PCBs)

PCB jsou velmi stabilní chlorované organické látky, v jejichž molekule jsou vodíkové atomy na bifenylovém skeletu nahrazeny různým počtem atomů chlóru (od 1 do 10 atomů Cl). Kolem nás existuje až 209 možných kongenerů PCB. Polychlorované bifenyly se téměř ve vodě nerozpouštějí, mají schopnost se koncentrovat v tukové tkáni.

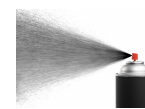


V minulosti se velmi hojně celosvětově vyráběly díky dobrým vlastnostem: tepelné a elektrické izolaci, malé hořlavosti a vznětlivosti. Distribuovaly se pod různými obchodními značkami, jako například Asbestol, Delor, Chlorinol,... Používaly se často do inkoustů, barev, lepidel, vosků, transformátorových a kondenzátorových olejů atd. Postupem času se ale přišlo na jejich negativní vliv na životní prostředí a výroba těchto látek tak byla zastavena a ve většině zemí zakázána.

V minulosti se velmi hojně celosvětově vyráběly díky dobrým vlastnostem: tepelné a elektrické izolaci, malé hořlavosti a vznětlivosti. Distribuovaly se pod různými obchodními značkami, jako například Asbestol, Delor, Chlorinol,... Používaly se často do inkoustů, barev, lepidel, vosků, transformátorových a kondenzátorových olejů atd. Postupem času se ale přišlo na jejich negativní vliv na životní prostředí a výroba těchto látek tak byla zastavena a ve většině zemí zakázána.

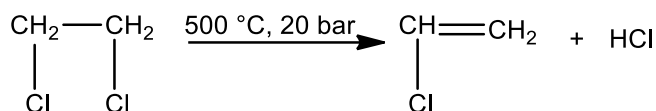
PCB působí toxicky na lidské zdraví především při dlouhodobém vystavení. Akutní toxicita se u těchto látek objevuje jen velmi vzácně. PCB mohou způsobovat onemocnění kůže, jater a především reprodukčního systému. Některé polychlorované bifenyly (zejména planárního prostorového uspořádání) mají podobné toxikologické a zdravotní efekty jako chlorované dioxiny.

V Československu byly vyráběny ve velkém množství a bezstarostně používány, proto např. v ČR a na Slovensku je nalézána jedna z celosvětově nejvyšších koncentrací PCB v mateřském mléce. PCB nikdy nebyly určeny k aplikacím, kdy by unikaly do prostředí, přesto došlo k jejich masivnímu rozšíření v životním prostředí.



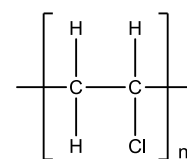
## Vinylchlorid a polyvinylchlorid (PVC)

Vinylchlorid je jedovatý bezbarvý plyn mírně nasládlé vůně, který se vyrábí rozkladem 1,2-dichlorethanu za teploty 500 °C a vysokého tlaku (20 bar).



Polyvinylchlorid patří mezi syntetické polymerní látky. Vyrábí se polymerací vinylchloridu. Můžete se také setkat s jeho dělením na tvrdý PVC – bez obsahu dalších látek, rázuvzdorný PVC – s příměsí chlorovaného polyethylenu a měkčený PVC s obsahem různých změkčovadel. Tvrdý a rázuvzdorný PVC se používají jako konstrukční materiály. Měkčený PVC slouží k výrobě koženek, fólií a obalových materiálů. Měkčený PVC byl vyráběn firmou IG Farben pod obchodním názvem igelit. Nevzdělanou veřejností používané označení jakéhokoliv měkkého plastu jako igelit je proto nesprávné, protože se většinou ve skutečnosti jedná o vysokohustotní polyethylen.

Používání PVC je velmi rozšířeno díky jeho významným vlastnostem, k nimž patří například snadná zpracovatelnost, chemická odolnost a dobrá tepelná odolnost. Avšak při výrobě dochází ke vzniku rizikových toxických látek – dioxinů. Rizikové je také jeho spalování.



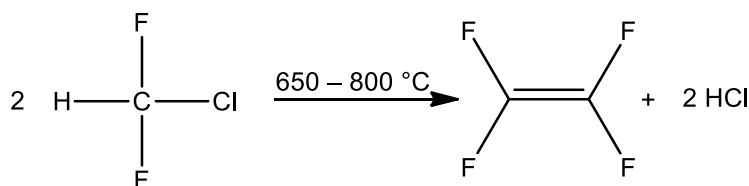
polyvinylchlorid



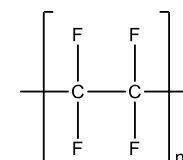
Fólie vyrobené z PVC

## Teflon (PTFE)

Teflon je obchodní název pro polytetrafluorethylen, který se vyrábí polymerací tetrafluorethylenem. Ten lze vyrobit zahříváním chlordifluormethanu  $\text{CHClF}_2$  při teplotách 650–800 °C.



Teflon má poměrně dobrou tepelnou odolnost, lze jej využívat v teplotním rozsahu od -70 do 250 °C. Nad teplotu 250 °C dochází již ke změně vlastností a při 360 °C k rozkladu. Teflon je chemicky velmi stálá polymerní látka s malým povrchovým třením. Díky svým elektroizolačním vlastnostem se často používá v elektrotechnice, při výrobě kabelů, hadic. A pro nepřilnavost k dalším látkám, také jako materiál pro výrobu povrchu pánviček na vaření.



teflon



Pánvička s povrchem z teflonu



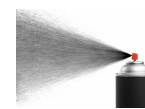


## Shrnutí

Halogenderiváty uhlovodíků jsou sloučeniny vyznačující se přítomností halogenu v uhlovodíkovém řetězci. Lze je rozdělit nejen na alifatické a aromatické halogenderiváty, ale také podle struktury na primární, sekundární a terciární. Při pojmenování halogenderivátů vyjadřujeme přítomnost halogenu pouze předponou: fluor-, chlor-, brom- a jod-. Halogenderiváty mají vyšší hustoty a body varu než uhlovodíky, od kterých jsou odvozeny. Obecně s vyšší hmotností molekuly halogenderivátu hodnoty těchto fyzikálních charakteristik stoupají. Halogenderiváty jsou dobře rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech, ve vodě se téměř nerozpouštějí. Vazba mezi atomem uhlíku a halogenu je polární a polarizovatelná. Polarizovatelnost vazby, která je důležitá z hlediska reaktivity, je nejvyšší u vazby C–I. Díky vysoké elektronegativitě působí atomy halogenu po  $\sigma$  vazbách záporným indukčním efektem. Pokud se halogen zapojuje konjugací do  $\pi$  systému, působí kladným mezomerním efektem. Halogenderiváty nejčastěji připravujeme adicemi halogenů na násobné vazby, radikálovými substitucemi, elektrofilními aromatickými substitucemi a nukleofilními substitucemi odstupujících skupin halogenidovými anionty. Nejvýznamnější reakce, kterých se halogenderiváty účastní, jsou nukleofilní substituce, eliminační reakce a reakce s elektropozitivními kovy za vzniku organokovových sloučenin.

## Klíčová slova

Alkylhalogenderiváty uhlovodíků, arylhalogenderiváty uhlovodíků, primární, sekundární a terciární halogenderiváty, radikálová, elektrofilní a nukleofilní substituce, radikálová a elektrofilní adice, eliminační reakce, chloroform, tetrachlormetan, bromethan, dichlormethan, vinylchlorid, freony, hexachlorcyklohexan, polychlorované bifenyly (PCB), teflon (polytetrafluorethylen), PVC (polyvinylchlorid), DDT (2,2-bis(4-chlorfenyl)-1,1,1-trichlorethan).



## Odpovědi na otázky pro zvědavé chemiky

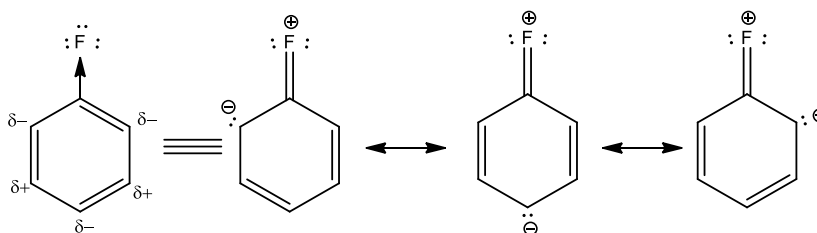


### 1. Proč má teflon (polymer tetrafluorethylenu) tak dobré vlastnosti pro použití na kuchyňské nádobí (vedle tepelné stálosti)? Proč odpuzuje vodu i tuk?

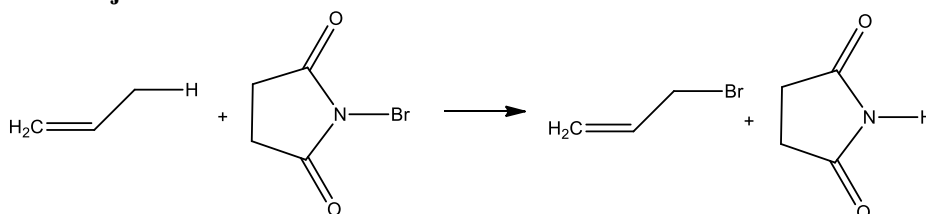
Teflon je polymer složený z monomerních jednotek tetrafluorethylenu, který se pyšní výjimečnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Kovalentní vazba mezi uhlíkem a fluorem je velmi silná, a proto je teflon chemicky odolný vůči působení kyselin, zásad a redoxních činidel. Teflon je tepelně stabilní, odpuzuje jak vodu, tak i olej. To vychází z vlastností vazby C–F, která je málo polarizovatelná a netvoří Van der Waalovy vazby s uhlíkem ani vodíkové vazby s molekulami vody. Nemísí se tedy s organickými rozpouštědly, ale ani s vodou, proto je teflon výhodný materiál pro kuchyňské nádobí.

### 2. Proč fluor vázaný na benzenovém jádře řídí při elektrofilní aromatické substituci příchod elektrofilu do pozic *ortho* a *para*?

Fluor vázaný na benzenovém jádře působí současně záporným indukčním a kladným mezomerním efektem, přičemž indukční efekt převládá kvůli velké elektronegativitě fluoru. V případě přiblížení kladně nabitě částice dochází k odtažení elektronů z atomu fluoru, to má za důsledek zvýšení elektronové hustoty v polohách *ortho* a *para*.

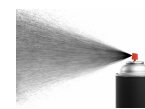


### 3. Nenasycené uhlovodíky lze halogenovat i za nízkých teplot pomocí NBS a NCS podle následujícího schématu.



### Jak provést bromaci nebo chloraci v nenasycených uhlovodících pomocí NBS nebo NCS? V čem spočívá trik, při kterém nedochází k porušení násobné vazby v molekule substrátu?

Trik spočívá vždy v udržování nízké koncentrace halogenu. Například bromaci pomocí NBS (*N*-bromosukcinimidu) provádíme v nepolárních rozpouštědlech jeho rozkladem HBr za uvolnění Br<sub>2</sub> (NBS je tedy zdrojem Br<sub>2</sub>). Při substituci tedy vzniká HBr, která se okamžitě spotřebovává při reakci s NBS za uvolnění Br<sub>2</sub>. Můžeme tak provést radikálovou substituci vodíku, který je v allylické pozici, přičemž nedochází k adici Br<sub>2</sub> na násobnou vazbu.

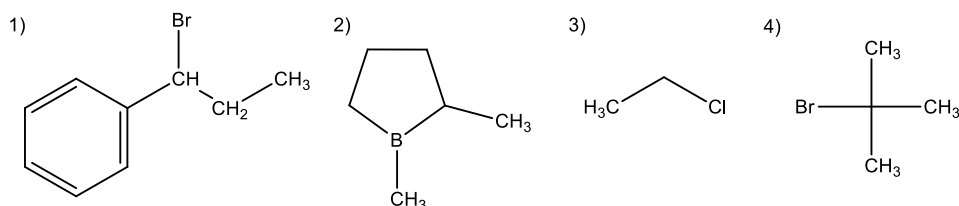


## Opakování je matkou moudrosti

Společně jsme se seznámili s organickými halogenderiváty. Pokud jsi této učební látce dobře porozuměl, neměly by ti následující otázky dělat problém. Pokud si však nebudeš vědět s odpovědí rady, nic se neděje. Náповědu ke správnému zodpovězení nalezněš v předchozím textu.



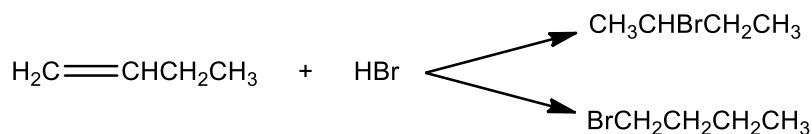
### 1) Která z následujících sloučenin není halogenderivátem uhlovodíků?



### 2) Která látka bude mít vyšší bod varu a proč?

methyljodid × ethyljodid

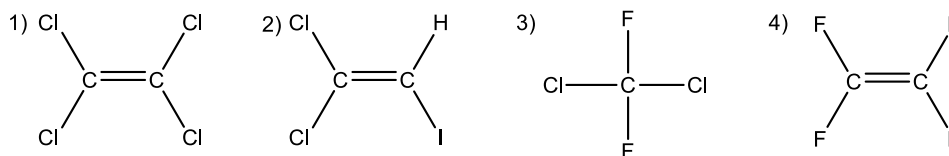
### 3) Označ hlavní produkt, který vznikne následující reakcí:



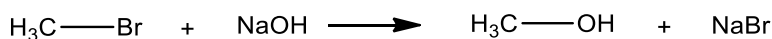
### 4) Jakými indukčními a mezomerními efekty na aromatickém jádře se vyznačuje skupina -Cl?

1) -I      2) +I      3) +M      4) -M

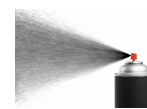
### 5) Která z uvedených sloučenin patří mezi freony?



### 6) Uvedená reakce je?



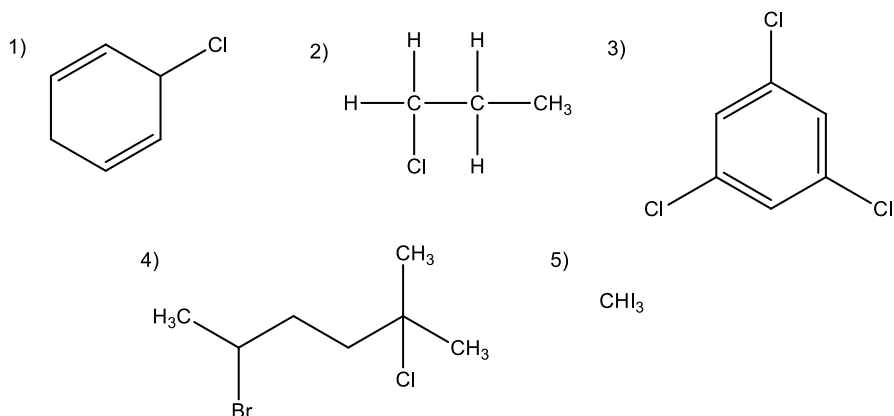
1) nukleofilní substituce      2) radikálová substituce  
3) elektrofilní substituce      4) eliminace



## Procvičuj

### Názvosloví

1) Systematicky pojmenuj následující sloučeniny:



2) Nakresli vzorec následujících sloučenin:

- 1) 1-brom-3-chlor-3-ethyl-4-methylhexan
- 2) 3-bromcyklopenten
- 3) 1,1,2,2-tetrachlorethan
- 4) 4-chlorbuten
- 5) 1,3-dibrombuta-1,3-dien

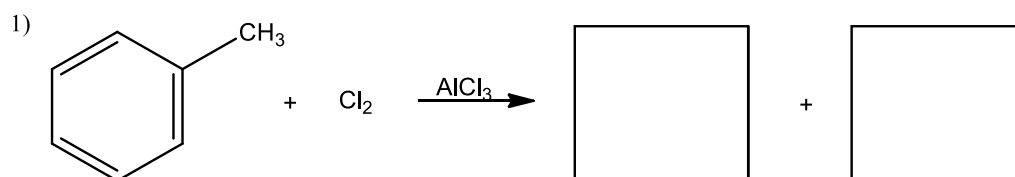
### Vlastnosti organických halogenderivátů

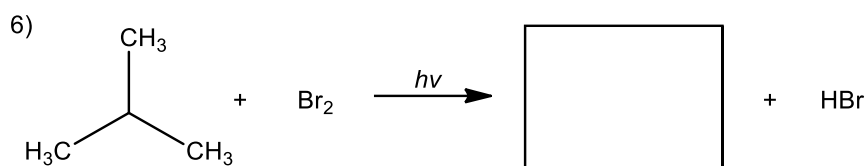
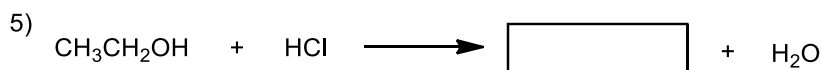
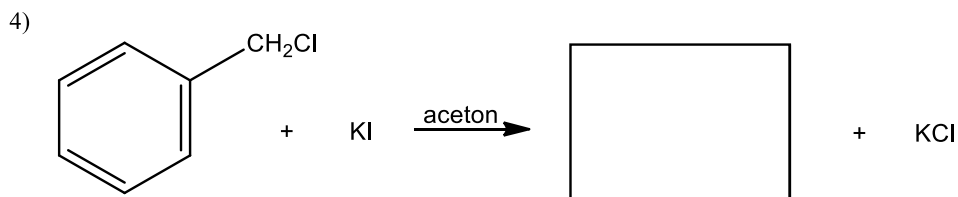
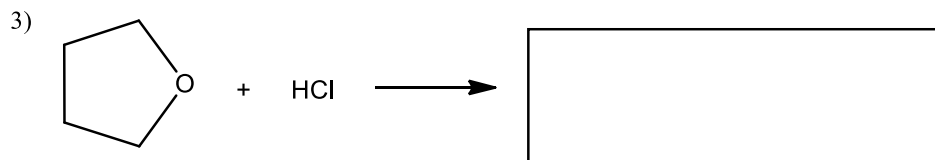
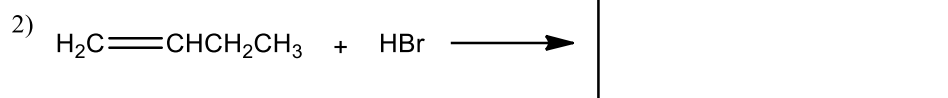
1) Na základě fyzikálních vlastností halogenderivátů seřad' uvedené sloučeniny vzestupně podle bodů varů:

methan, diiodmethan, difluormethan, dichlormethan a dibrommethan

### Příprava organických halogenderivátů

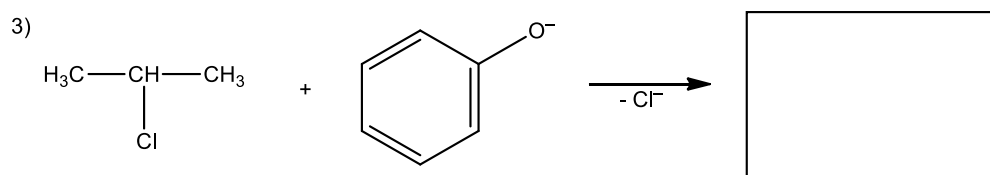
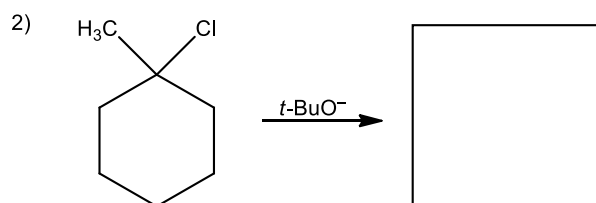
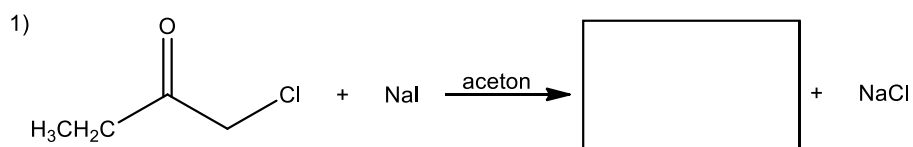
Doplň následující reakční schémata:

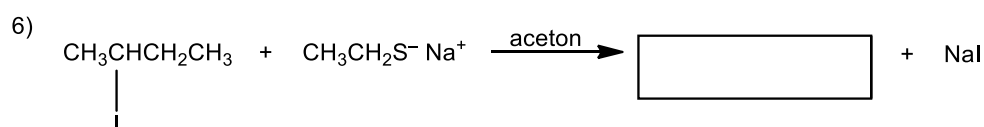
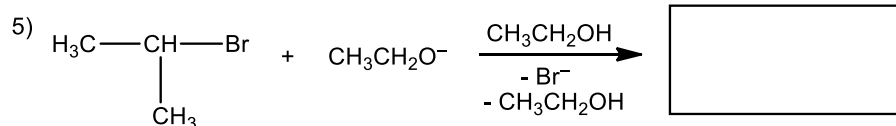
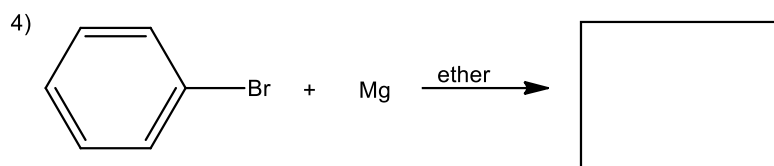




## Reakce organických halogenderivátů uhlovodíků

Doplň následující reakční schémata:

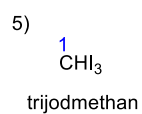
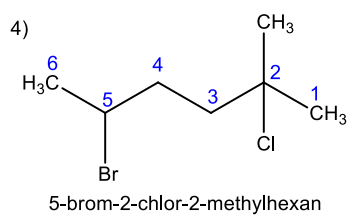
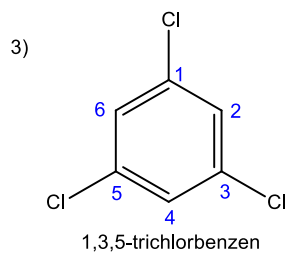
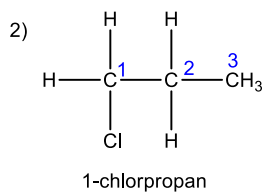
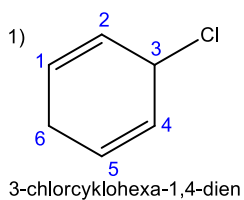


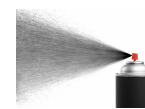


## Řešení příkladů

### Názvosloví

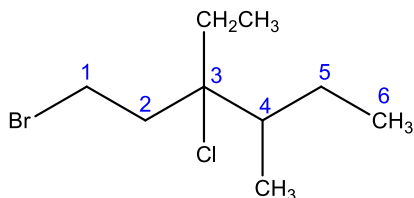
1) Pojmenuj následující sloučeninu:



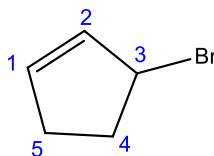


## 2) Nakresli vzorec následující sloučeniny:

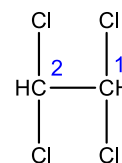
1) 1-brom-3-chlor-3-ethyl-4-methylhexan



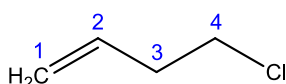
2) 3-bromcyklopenten



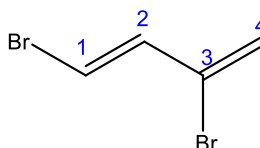
3) 1,1,2,2-tetrachlorethan



4) 4-chlorbuten



5) 1,3-dibrombuta-1,3-dien

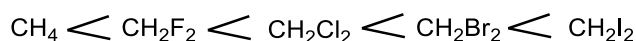


## Vlastnosti organických halogenderivátů

1) Na základě fyzikálních vlastností halogenderivátů seřaď uvedené sloučeniny vzestupně podle bodů varů:

methan, diiodmethan, difluormethan, dichlormethan a dibrommethan

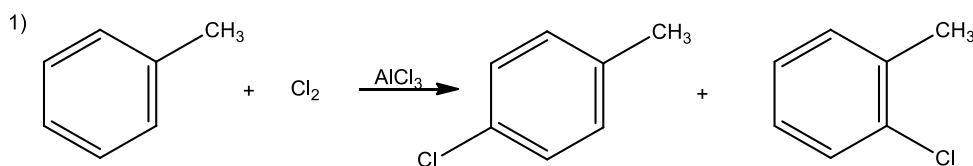
Halogenderiváty dosahují vyšších bodů varu než uhlovodíky, od kterých jsou odvozeny. Jak již bylo vysvětleno v části Fyzikální vlastnosti halogenderivátů, jsou body varu těchto látek závislé na molekulové hmotnosti obsaženého halogenu. S rostoucí molekulovou hmotností halogenu dochází k růstu bodů varů jednotlivých halogenderivátů uhlovodíků. Pořadí tedy bude následující:

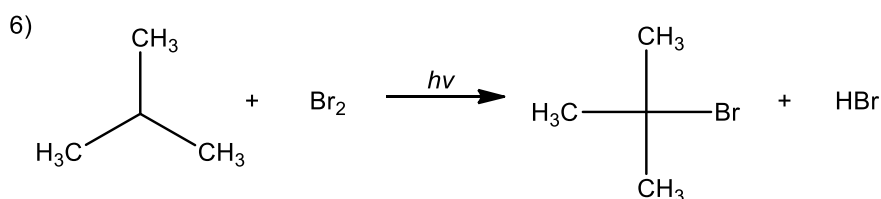
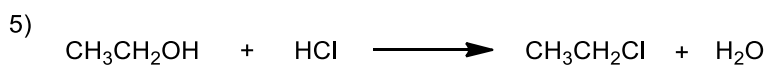
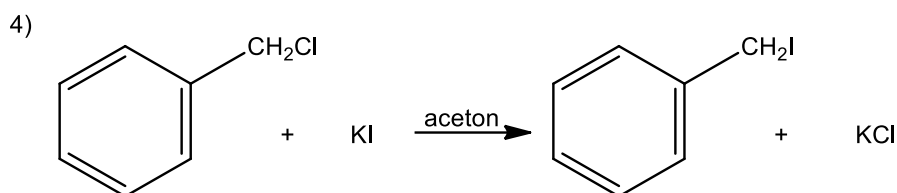
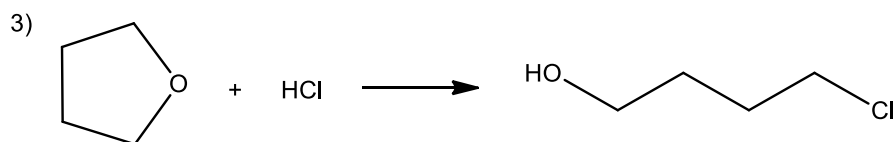
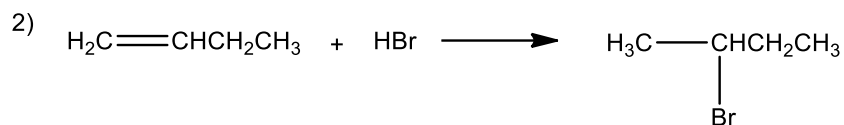
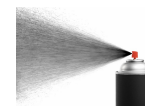


Přibližné hodnoty bodů varů porovnávaných látek.

látko	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
b.v. / °C	-161,5	-51,6	40	97	182

## Příprava organických halogenderivátů





## Reakce organických halogenderivátů

