

OKRUH 3

Halogenderiváty uhlovodíků

Alkylhalogenidy

Příprava chloroformu z chloralhydrátu

Pro lékařské účely je třeba zvláště čistý chloroform. Ten lze získat z chloralhydrátu, což je hydrát trichloroacetaldehydu. Přítomnost tří atomů chloru na jednom atomu v molekule chloralhydrátu značně snižuje pevnost vazby mezi tímto uhlíkovým atomem a sousední karbonylovou skupinou. Při působení hydroxidu sodného se již za normální teploty odštěpuje karbonylová skupina a vzniká sůl kyseliny mravenčí a chloroform..

Chemikálie: chloralhydrát - $\text{CCl}_3\text{COH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

hydroxid sodný - 30% roztok NaOH

Provedení: Do zkumavky dáme asi 0,5 g chloralhydrátu a přidáme 2 - 3 ml vody. Po rozpuštění přilijeme 1 - 2 ml 30% roztoku NaOH a protřepeme. Vzniká bílý koloidní roztok a po chvíli klidu se na dně zkumavky shromáždí chloroform jako těžká kapalina charakteristického zápachu.

Hydrolyza chloroformu

Chemikálie: chloroform - CHCl_3

hydroxid sodný - 10% vodný roztok NaOH

kyselina dusičná - 20% HNO_3

dusičnan stříbrný - 1% vodný roztok AgNO_3

amoniak - koncentrovaný NH_4OH

Provedení: Do zkumavky nalijeme 2 ml chloroformu a 5 ml 10% roztoku NaOH. Roztok zahřejeme k varu a poté jej rozdělíme na dvě části. Do jedné zkumavky přidáme 20% roztok kyseliny dusičné až do kyselé reakce a potom několik kapek roztoku dusičnanu stříbrného. Vzniká bílá sraženina, která po chvíli tmavne. Do druhé zkumavky přidáme amoniakální roztok hydroxidu stříbrného. Vyloučí se tmavá sraženina kovového stříbra.

Příprava ethylchloridu a jeho důkaz

Reakce halogenovodíků (kromě HI) s alkoholy je obecnou metodou pro přípravu halogenderivátů uhlovodíků. Demonstrace této reakce potvrzuje přítomnost hydroxylové skupiny v molekule alkoholu.

Kyselinu chlorovodíkovou vyrobíme přímo v reakčním prostředí působením koncentrované kyseliny sírové na chlorid sodný. Účinek kyseliny sírové rovněž spočívá v tom, že současně z alkoholu vzniká ester kyseliny sírové (alkyl.sulfát), sloučenina s velmi dobře odstupující skupinou. Tak působením nukleofilu (chloridového iontu) za kyselé katalýzy vzniká příslušný alkylhalogenid a regeneruje se kyselina sírová.

Připravený ethylchlorid (chlorethan) je plynná látka, kterou dokážeme zbarvením plamene.

Chemikálie: ethanol - 96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

chlorid sodný - krystalický NaCl

kyselina sírová - koncentrovaná H_2SO_4

Provedení: Do zkumavky dáme asi 0,2 g chloridu sodného a 3 ml ethanolu. Zkumavku se směsí protřepeme tak, aby všechna sůl byla smáčena alkoholem. Pak přidáme 2 - 3 kapky koncentrované kyseliny sírové, zkumavku uzavřeme zátkou s odvodnou trubičkou, upevníme do stojanu a zahříváme. Při zahřívání vzniká plynný ethylchlorid, který můžeme u ústí trubičky zapálit. Plyn hoří modrozeleným plamenem. (Vzpomeň Beilsteinovu zkoušku na halogenidy).

Příprava ethylbromidu

Chemikálie: ethanol - 96% C₂H₅OH

bromid draselný - krystalický KBr

kyselina sírová - koncentrovaná H₂SO₄

Provedení: Směs 2 ml ethanolu, 2 g bromidu draselného a 2 ml koncentrované kyseliny sírové zahříváme ve zkumavce opatřené odvodnou trubicí, která je zasunuta do zkumavky s vodou. Trubička musí být ve vodě ponořena. Zkumavku s vodou chladíme zevně směsí ledu a vody v kádince. U dna zkumavky se objeví olejovitá kapalina - ethylbromid.

Vlastnosti ethylbromidu a jeho hydrolýza

Chemikálie: ethylbromid - C₂H₅Br

hydroxid sodný - 20% vodný roztok NaOH

kyselina dusičná - 20% roztok HNO₃

dusičnan stříbrný - 1% vodný roztok AgNO₃

Provedení: Do zkumavky s ethylbromidem přidáme 1% roztok dusičnanu stříbrného. Po chvíli stání se vyloučí sraženina bromidu stříbrného.

Hydrolýza ethylbromidu.

Ve zkumavce přidáme k několika kapkám ethylbromidu malé množství NaOH, mírně zahřejeme a směs zneutralizujeme 20% roztokem kyseliny dusičné. Po přidání 1% roztoku dusičnanu stříbrného se okamžitě vyloučí nažloutlá sraženina bromidu stříbrného.

Získání jodoformu z ethanolu

Příprava jodoformu, který má pro své antiseptické vlastnosti použití v medicíně, vychází obyčejně z ethanolu, na který působíme alkalickým roztokem jodu v jodidu draselném. Tato reakce je rovněž reakcí analytickou, kterou lze dokázat nejen ethanol, ale i aceton a acetaldehyd.

Chemikálie: hydroxid sodný - 10% vodný roztok NaOH

ethanolový roztok jodu - (2 g jodu v 5 ml ethanolu)

Provedení: Do zkumavky nalijeme 5 ml 10% roztoku NaOH a 1 - 2 ml ethanolového roztoku jodu a mírně zahřejeme. Zbarvení jodu mizí a po ochlazení vypadnou žluté krystalky jodoformu.

Arylhalogenidy

Příprava tribromfenolu

Fenol, na rozdíl od benzenu, reaguje s bromovou vodou za vzniku symetrického tribromfenolu. Reakce je umožněna vlivem přítomnosti -OH skupiny na benzenovém jádře, která výrazně zvyšuje koncentraci π-elektronů v o- a p- polohách, vlivem čehož může dojít k snadné substituci za halogen, i když je koncentrace elektrofilu nízká.

Chemikálie: fenol- vodný roztok C₆H₅OH

bromová voda - nasycený roztok bromu ve vodě

Provedení: Ke 3 ml nasycené bromové vody ve zkumavce přidáme 1 ml čirého vodného roztoku fenolu. Dojde k postupnému odbarvování bromové vody a současně k tvorbě bílé sraženiny tribromfenolu. .

Srovnání reaktivity alkylhalogenidů a arylhalogenidů

Chemikálie: n-butylobromid

n-butylochlorid

n-butylijodid

sek. a terc. butylobromid chlorbenzen

benzylochlorid

dusičnan stříbrný - 2% roztok v ethanolu AgNO_3

jodid sodný - 15% roztok v acetonu NaI

Provedení: Do čtyř zkumavek s n-butylochlorem, n-butylobromidem, n-butylijodidem a chlorbenzenem přikapeme 2% roztok dusičnanu stříbrného v ethanolu a pozorujeme rychlost vzniku sraženiny. Stejný pokus provedeme s 15% roztokem jodidu sodného v acetonu. Dále do třech zkumavek dáme normální, sekundární a terciální butylobromid a přikapeme 2% roztok dusičnanu stříbrného v ethanolu. Pozorujeme rychlost vzniku sraženiny. Stejný pokus provedeme s 15% roztokem jodidu sodného v acetonu. Do dvou zkumavek dáme chlorbenzen a benzylochlorid, přikapeme 15% roztok jodidu sodného v acetonu. Pozorujeme rychlost vzniku sraženiny. Obdobný pokus provedeme s 2% roztokem dusičnanu stříbrného v ethanolu. Výsledky pozorování zapíšeme do tabulky.

Halogen derivát	Vznik sraženiny s AgNO_3	Vznik sraženiny s NaI
n-butylochlorid		
n-butylobromid		
n-butylijodid		
sec. butylobromid		
terc. butylobromid		
chlorbenzen		
benzylochlorid		