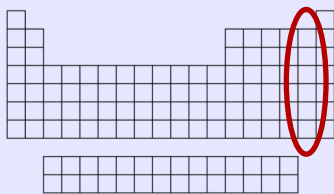


3.1 HALOGENERIVÁTY

Umístění halogenů
v periodické soustavě prvků



Nahrazením jednoho či více atomů vodíku v molekulách uhlovodíků atomy alespoň jednoho **halogenu** (tj. prvky 17. skupiny periodické soustavy - F, Cl, Br, I) vznikají **halogenové deriváty uhlovodíků** (zjednodušené halogenderiváty). Vzhledem k umístění halogenů v periodické soustavě (v předposledním sloupci) mají atomy těchto prvků **nespárovaný jeden elektron** ve svém **valenčním orbitálu typu p** (viz obrázek 3.1), a tak vytváří jednoduché vazby.



Obr. 3.1 Obecná elektronová konfigurace valenční vrstvy atomů halogenů

Mezi atomem uhlíku C a atomem halogenu X tedy existuje **jednoduchá vazba**. Její charakter je dán rozdílem elektronegativit atomu uhlíku a konkrétního halogenu, jak vyplývá z tabulky 3.3. Elektronegativita atomu uhlíku je $X = 2,55$.

Tab. 3.3 Charaktery vazeb C-X

Atom halogenu	Elektronegativita atomu halogenu	Vazba C-X	Rozdíl hodnot elektronegativit vázaných atomů	Charakter vazby C-X
Fluor ${}_{9}\text{F}$	3,98	C-F	1,43	kovalentní polární
Chlor ${}_{17}\text{Cl}$	3,16	C-Cl	0,61	kovalentní polární
Brom ${}_{35}\text{Br}$	2,96	C-Br	0,41	kovalentní polární
Jod ${}_{53}\text{I}$	2,66	C-I	0,11	kovalentní nepolární

Z tabulky 3.3 vyplývá, že **polarita vazby C-X** klesá společně s rostoucím protonovým číslem vázaného halogenu (od fluoru k jodu). Ačkoliv podle klasifikace chemických vazeb dle hodnot elektronegativity je vazba C-I nepolární, lze mluvit o **slabé polaritě**. Halogenderiváty jsou tedy **polární sloučeniny**.

Opačný trend u vazby C-X lze pozorovat při porovnávání **polarizovatelnosti** této vazby. Polarizovatelnost vazby je její vlastní schopnost polarizovat se vlivem vnějších podmínek. Nejsnadněji se tedy polarizuje vazba C-I a nejhůře C-F.

Jelikož je hodnota elektronegativity atomu halogenu větší, než atomu uhlíku, vykazují halogenderiváty **záporný indukční efekt I⁻**. Volné valenční elektrony atomů halogenů naopak zapříčiňují **kladný mezomerní efekt M⁺**.

Pro obecné označování halogenů se obvykle používá písmenná **zkratka X**.

Podle rozdílu hodnot elektronegativit X sloučených atomů se dělí chemické vazby na **iontové** ($\Delta X > 1,7$), **kovalentní nepolární** ($\Delta X < 0,4$) a **kovalentní polární** ($0,4 < \Delta X < 1,7$).

Polarizovatelnost vazby souvisí s **velikostí atomu** daného halogenu. Nejmenší atomový poloměr má fluor (50 pm), největší jod (140 pm).

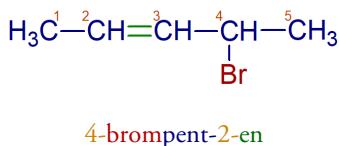
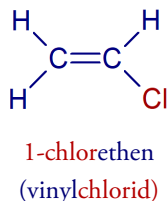
NÁZVOSLOVÍ A KLASIFIKACE HALOGENERIVÁTŮ

V případě jednoduchých sloučenin je možné vytvořit název halogenderivátu spojením **názvu uhlovodíkového zbytku** a **názvu halogenidu** odvozeného od daného halogenu, tj. **alkylhalogenid** (např. methyljodid). Běžnější je vyjadřování přítomnosti halogenu pomocí **předpony tvořené z jeho názvu** a **kmene názvu daného uhlovodíku**, tj. **halogenuhlovodík** (např. jodmethan). Přítomnost většího množství atomů stejných halogenů v molekule se vyjadřuje pomocí násobících předpon a při číslování hlavního řetězce má větší prioritu násobná vazba, než atom daného halogenu. Názvy halogenů se udávají v názvu halogenderivátu v abecedním pořadí dle anglické abecedy, tedy počáteční písmeno chloru je *c*.

CH₃Cl
chlormethan
methylchlorid

CHCl₃
trichlormethan
(chloroform)

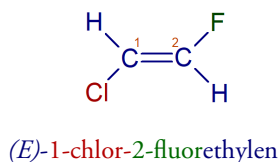
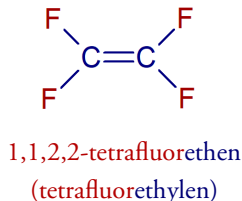
CCl₄
tetrachlormethan
(chlorid uhličitý)



CH₃Br
brommethan
methylbromid

CHBr₃
tribrommethan
(bromoform)

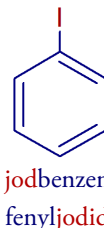
CF₂Cl₂
dichlordifluormethan
(Freon 12)



CH₃CH₂I
jodethan
ethyljodid

CHI₃
trijodmethan
(jodoform)

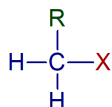
CF₃Cl
chlortrifluormethan
(Freon 13)



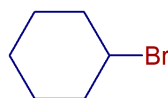
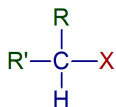
Pro **trifluormethan** **CHF₃** se používá triviální název **fluoroform**.

Podle počtu atomů vodíku navázaných k atomu uhlíku, který vytváří vazbu s atomem halogenu, je možné rozdělit halogenderiváty na **primární** (2 nebo 3 atomy vodíku), **sekundární** (1 atom vodíku) a **terciární** (žádný atom vodíku).

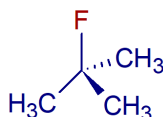
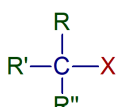
Primární halogenderivát



Sekundární halogenderivát



Terciární halogenderivát



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI HALOGENERIVÁTŮ

Halogenderiváty s nižší molekulovou hmotností (např. chlormethan CH_3Cl) jsou **plyny**. S rostoucí molekulovou hmotností se zvyšují body tání a varu halogenderivátů, a tak se vyskytují v **kapalném či plynném skupenství**. Body tání a varu se rovněž zvyšují s rostoucím protonovým číslem vázaného halogenu, jak je patrné z tabulky 3.4. Halogenderiváty mají obvykle **charakteristický zápach**.

Tab. 3.4 Teploty tání a varu halogenderivátů methanu

Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Methan CH_4	-183	-161	Difluormethan CH_2F_2	-136	-52
Fluormethan CH_3F	-138	-78	Dichlormethan CH_2Cl_2	-97	40
Chlormethan CH_3Cl	-98	-24	Dibrommethan CH_2Br_2	-53	97
Brommethan CH_3Br	-94	4	Dijodmethan CH_2I_2	6	182
Jodmethan CH_3I	-67	42	Trijodmethan CHI_3	119	218

Ačkoliv je charakter vazeb C-X mnohdy polární, jsou obvykle halogenderiváty **nerozpustné ve vodě** z důvodu nepolárního charakteru uhlovodíkového zbytku. Pro rozpouštění halogenderivátů je tak zapotřebí využívat spíše některá nepolární rozpouštědla, jako jsou například tuky.

PŘÍPRAVA HALOGENERIVÁTŮ

Halogenderiváty je možné připravit některou z těchto reakcí:

- **Radikálová substituce:** (cyklo)alkan + halogen
- **Elektrofilní adice:** (cyklo)alken či (cyklo)alkyn + halogen
(cyklo)alken či (cyklo)alkyn + halogenovodík
- **Elektrofilní substituce** aren + halogen
aren + halogenovodík
- **Radikálová adice:** aren + halogen



„Do 2 zkumavek se nalije po cca 3 ml toluenu a do jedné z nich se přidá cca 0,5 g železných pilin. Následně se do obou zkumavek přidá přibližně 5 kapek bromu, jejich obsahy se promísí a pozorují se probíhající reakce.“

CHEMICKÉ VLASTNOSTI HALOGENERIVÁTŮ

Pro důkaz halogenderivátu se používá **Beilsteinova zkouška**. V rámci ní se do testovaného vzorku ponoří předem zahřátý měděný drát (pokrytý vrstvou oxidu měďnatého CuO) a ten se následně vloží do plamene kahanu. Pozitivní důkaz se projeví **tyrkysovým zbarvením** plamene v důsledku přítomnosti halogenidu měďnatého CuX_2 , který vznikl reakcí halogenderivátu s oxidem měďnatým.

Negativní působení halogenderivátů na lidský organismus souvisí s jejich dobrou rozpustností v tucích.

Obsahy zkumavek s toluenem po přidání pár kapek bromu. Do levé zkumavce byly přidány železné piliny.



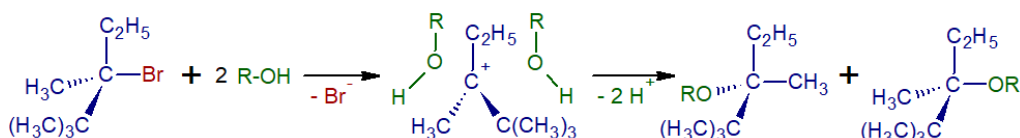
„Do zkumavky se nalijí cca 2 ml chloroformu CHCl_3 a ponoří se do ní předem zahřátá měděná spirála pokrytá černou vrstvou (oxidu měďnatého CuO). Zapálí se plynový kahan a do jeho plamene se vloží měděná spirála navlhčená chloroformem. Tento pokus se provede pro porovnání s roztoky chloridu sodného NaCl a chloridu měďnatého CuCl_2 .“



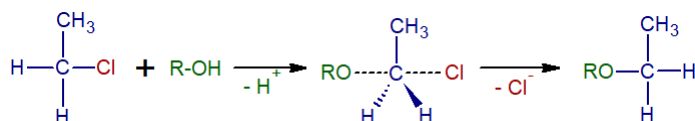
Pozitivní výsledek Beilsteinovy zkoušky.

Charakteristickou reakcí pro halogenderiváty jsou **nukleofilní substituce S_N** . Podle mechanismu průběhu těchto reakcí se dále dělí na nukleofilní substituce **monomolekulární $\text{S}_\text{N}1$** a **bimolekulární $\text{S}_\text{N}2$** .

Při **monomolekulárních nukleofilních substitucích $\text{S}_\text{N}1$** vzniká po odvázní halogenu z molekuly halogenderivátu karbokation. K němu přistupují z obou stran molekuly nukleofilu za vzniku racemické směsi (v případě opticky aktivních halogenderivátů). Tento typ reakce je charakteristický především pro terciární halogenderiváty, například:



Pro primární halogenderiváty je charakteristická **bimolekulární nukleofilní substituce $\text{S}_\text{N}2$** . Při ní se k atomu uhlíku s navázaným atomem halogenu přiblíží nukleofil a vzniká komplex, který se následně rozpadá za současného odstoupení atomu halogenu. Částice nukleofilu se váže do struktury halogenderivátu z opačné strany, než na jaké se nachází odstupující atom halogenu.



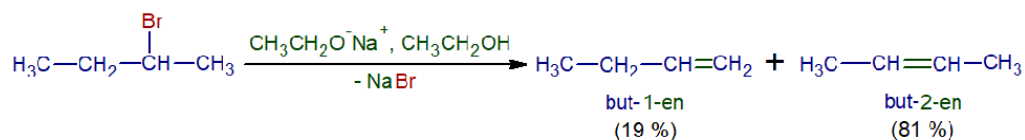
„Ve zkumavce se rozpustí cca 1 g jodidu sodného NaI v přibližně 6 ml acetonu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. K tomuto roztoku se přilije cca 1 ml ethylchloridu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a obsah zkumavky se protřepe. Pozoruje se vznik sraženiny.“

Rozpustnost jodidu sodného v acetonu je **39,9 g ve 100 ml** rozpouštědla. Chlorid sodný se v acetonu téměř nerozpouští (jen **42 μg ve 100 ml** acetonu).

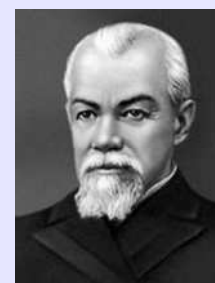
Při eliminačních reakcích halogenovodíků HX sekundárních a terciárních halogenderivátů mohou vznikat alespoň 2 různé produkty. To, který produkt bude vznikat majoritně (ve většině), empiricky určuje **Zajcevovo pravidlo**.

Při eliminačních reakcích halogenalkanů vzniká majoritně více substituovaný alken.

Příkladem eliminační reakce je reakce 2-brombutanu s octanem sodným rozpouštěným v ethanolu, která poskytuje směs but-1-enu (19 %) a but-2-enu (81 %):

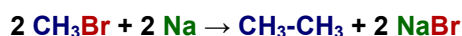


Obdobně vzniká eliminací HBr z 2-brom-2-methylbutanu směs 2-methylbut-2-enu (70 %) a 2-methylbut-1-enu. (30 %).

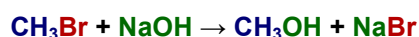


Alexandr Michajlovič Zajcev (1841 - 1910), ruský chemik

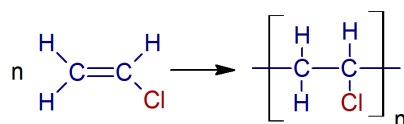
V závislosti na podmínkách reakce mohou některé reakce halogenderivátů probíhat mechanismem substitučním nebo eliminačním. Například působením sodíku na methylbromidu vzniká ethan a bromid sodný (dochází k eliminaci bromu, avšak nevytváří se násobná vazba):



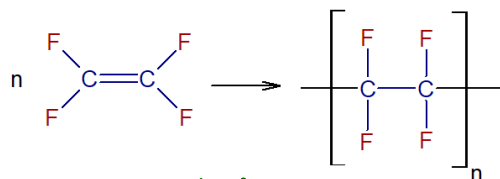
Obdobnou reakcí, která však má již spíše substituční charakter, je reakce methylbromidu s hydroxidem sodným. Ačkoliv se z molekuly halogenderivátu eliminuje atom bromu, nevytváří se násobná vazba, ale dochází jen k záměně charakteristických skupin (substituci):



Některé nenasyčené halogenderiváty mohou **polymerovat** za vzniku významných sloučenin - polymerací vinylchloridu vzniká **polyvinylchlorid (PVC)**:

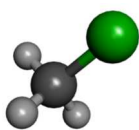


Polymerace tetrafluorethylenu poskytuje **polytetrafluorethylen (PTFE, teflon)**:

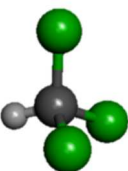


ZÁSTUPCI HALOGENDERIVÁTŮ

Významnými zástupci halogenderivátů jsou **freony**. Ty jsou z chemického hlediska halogenderiváty obsahujícími atomy alespoň 2 různých halogenů, z nichž jeden je vždy fluor. Z fyzikálního hlediska se jedná za standardní teploty a tlaku o **plyny** či **nízkovroucí kapaliny**. Freony jsou obvykle sloučeniny bez barvy a zápachu a nehoří. Dříve se používaly v chladicích zařízeních, sprejích či hasicích přístrojích. Od jejich používání se již pro tyto účely ustoupilo, neboť zásadním způsobem **porušují ozónovou vrstvu**, která chrání Zemi před ultrafialovým (UV) zářením způsobujícím rakovinu kůže. Přes 5000 halogenderivátů bylo izolováno z mořských řas.



Chlormethan CH_3Cl je bezbarvý, hořlavý, toxický plyn. Ve velké míře je produkován mořskými organismy pro jejich vlastní obranu. Vzniká dále při lesních požárech či sopečných aktivitách. Roční produkce chlormethanu se pohybuje okolo 5 milionů tun.

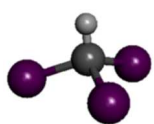


Trichlormethan CHCl_3 (**chloroform**) je těkavá nehořlavá kapalina nasládlého zápachu. V minulosti se využíval při operacích jako inhalační anestetikum. Nyní se používá jako rozpouštědlo či lepidlo plastů (polystyrenu, plexiskla...).

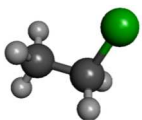
Používání freonů je na mezinárodní úrovni regulováno. Již v roce 1985 byla za tímto účelem podepsána **Vídeňská úmluva** pod patronátem OSN. Na to navázal v roce 1987 **Montrealský protokol**, jako prováděcí dokumenty. V letech 1990 a 1992 byly přijaty zpřísnující dodatky (Londýnský a Kodaňský).



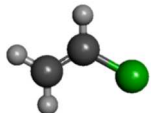
Dřívější použití chloroformu jako **inhalačního anestetika**.



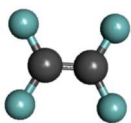
Trijodmethan CHI_3 (**jodoform**) je žlutá krystalická látka, která se používá jako dezinfekce. Vzniká například reakcí ethanolu s jodem v alkalickém prostředí při tzv. jodoformové reakci (viz 3.3.1 Alkoholy a fenoly).



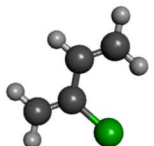
Chlorethan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ je bezbarvý hořlavý plyn. Prodává se ve sprejích a slouží jako lokální anestetikum (Kelén).



Vinylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ je karcinogenní plyn nasládlé vůně, který se používá pro výrobu polyvinylchloridu (PVC).



Tetrafluorethylen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ je bezbarvý plyn, jehož polymerací vzniká tetrafluorethylen (PTFE, teflon)



2-chlorbuta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ je kapalina používající se pro výrobu chloroprenového kaučuku (neoprenu).

Halomon obsahuje vázané atomy chloru a bromu. Tato sloučenina vyvíjí protinádorovou aktivitu vůči lidským rakovinným buněčným liniím.

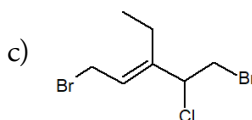
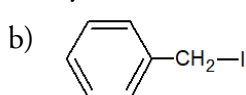
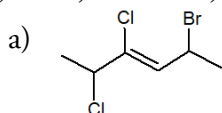
1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan (DDT) je bezbarvá krystalická látka, která se dříve používala jako insekticid (přípravek k hubení hmyzu).

Jodovaný povidon je komplex jodu a polyvinylpyrrolidonu (PVP). Vyskytuje se ve formě žlutohnědého prášku, který je rozpustný ve vodě i ethanolu. Tento roztok obsahuje uvolnitelný jod I_2 a využívá se jako dezinfekce (Betadine).

Sukralosa je chlorovaný derivát a využívá se jako umělé sladidlo (je 600x sladší než běžný cukr - sacharosa).

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Pojmenujte následující sloučeniny:



2. Napište rovnice následujících reakcí a pojmenujte jednotlivé reaktanty:

a) benzen + chlor (UV)

b) 1-brombutan + octan sodný (v ethanolu)

c) ethylen + bromovodík

d) *tert*-butylchlorid + kyanid draselný

3. Vysvětlete pojmy polarita a polarizovatelnost vazby a uveďte faktory, které tyto veličiny ovlivňují.



Obchodní balení
jodoformu a **Kelenu**
z lékárny.



Plavací oděv potápěčů
bývá vyroben z **neoprenu**.



Dezinfekční prostředek
Betadine