

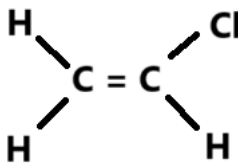
17. Halogenderiváty, dusíkaté deriváty uhlovodíků, organokovové sloučeniny

- Halogenderiváty

- Nevyskytují se volně v přírodě
- Připravují se z nasycených, nenasycených a aromatických uhlovodíků a alkoholů
- Indukční efekt – mohou zde probíhat eliminace
- **Příprava halogenderivátů probíhá radikálovou substitucí**
 - Nevýhodná u nasycených uhlovodíků – přímá halogenace se nejčastěji využívá pouze pro chloraci methanu
 - **Fáze radikálové substituce:**
 - Iniace
 - $Cl-Cl \xrightarrow{\text{záření}} Cl\cdot + Cl\cdot$
 - Propagace
 - $H_2C-H + Cl\cdot \rightarrow H_3C\cdot + HCl$
 - $H_3C\cdot + Cl-Cl \rightarrow H_3C-Cl + Cl\cdot$
 - Terminace
 - $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl-Cl$
 - Probíhá i u nenasycených uhlovodíků kolem 500 °C, při nižších teplotách dochází přednostně k adici chloru na násobnou vazbu
 - Největší praktický význam mají radikálové substituce aromatických uhlovodíků s postranním alifatickým řetězcem
 - Bromace probíhá analogicky jako chlorace – méně hospodárná
 - Jodace přímým působením jodu prakticky neprobíhá
 - Fluorace pomocí elementárního fluoru je velmi prudká, dochází k destrukci uhlíkatého skeletu, je doprovázená unikem tepla a tvorbou sazí, fluorovodíků, fluorovaných uhlovodíků, proto se látky ředí dusíkem a využívá se katalyzátor
 - Halogenace aromatických uhlovodíků probíhá pomocí **elektrofilní substituce**
 - Reakce je zahájena interakcí halogenidu kovu s halogenem za vzniku aniontového komplexu a kationtu halogenu
 - Vytvoření π -komplexu a jeho přechod na σ -komplex – rychlost jeho vzniku určuje rychlost celé reakce
 - Održení protonu z σ -komplexu tetrahalogenkovovým aniontem
 - Ustálením látek na arylhalogenid, halogenovou kyselinu a trihalogenkov
- Energie vazby mezi uhlíkem a halogenem klesá od fluoru k jódu
 - Záporný indukční efekt, uhlík má kladný parciální náboj
- Polarizovatelnost vazby – změna velikosti parciálních nábojů na atomu uhlíku a halogenu
- Kladný mezomerní efekt nastává, pokud k uhlíku, ke kterému je navázán halogen je navázán násobnou vazbou další uhlík
- **Význam a vlastnosti**
 - Alkylační činidla – zavádění alkylových zbytků do molekul jiných organických sloučenin
 - Využívají se k nahrazení halogenu za skupiny -OH nebo -NH₂
 - Hospodářsky významné
 - Insekticidy

o Zástupci

- Tetrafluorethylen – $F_2C=CF_2$
 - polymerován na látku známou jako teflon – odolná (-70-250 °C)
 - vyrábí se zahříváním $CHClF_2$ (Freon *22) na 650-800 °C
- Bromtrifluormethan – $CBrF_3$
 - používán s dibromfluormethanem jako chladicí směs do halonových hasících přístrojů
- Chlormethan CH_3Cl - methylchlorid
 - používal se jako chladivo HCC 40
 - bezbarvý nasládlý plyn, při vyšších dávkách toxický
 - dnes je využíván jako methylační a chlorační činidlo
- Trichlormethan - $CHCl_3$ – chloroform
 - Bezbarvá karcinogenní kapalina charakteristického zápachu
 - Používá se jako rozpouštědlo
 - Dříve se používal při provádění narkózy
- Tetrachlormethan – CCl_4
 - Kapalná, těkavá, karcinogenní látka, rozpouštědlo
 - Dříve využíván do hasících přístrojů – při hašení ohně vznikají jedovaté zplodiny
- Chlorethen – vinylchlorid
 - karcinogenní látka, poměrně jedovatá plynná látka
 - polymerován na látku známou jako PVC, která se využívá pro výrobu podlahových krytin, obalových materiálů apod.

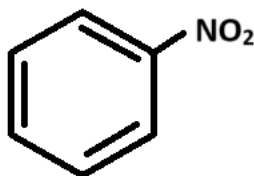


-
- DDT – 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
 - Insekticid – využíval se k potírání nemocí přenášeném hmyzem – tyfus a malárie
 - Podobně jako jiné halogenderiváty se v přírodě sám téměř neodbourává a hromadí se v živých organismech, kde může vyvolat nežádoucí genetické změny
- Freony – látky obsahující fluor a další halogen vázaný na uhlík
 - Využívaly se jako chladicí média a hnací plyny ve sprejích
 - Jejich produkce je omezována, jelikož likvidují ozonovou vrstvu
- HCH – $C_6H_6Cl_6$ – lindan – 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan
 - Pesticid, bílý prášek, zatuchlý zápach
 - Dobře rozpustný v tucích a organických látkách
 - Byl vyráběn Spolanou Neratovice, potom z jeho zbytku byla vyráběna jedna z látek využívaná k tvorbě herbicidu a defoliantu Agent Orange
 - V ČR je jeho výroba zakázána

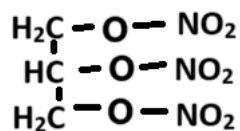
- Dusíkaté deriváty uhlovodíků

o Nitrosloučeniny

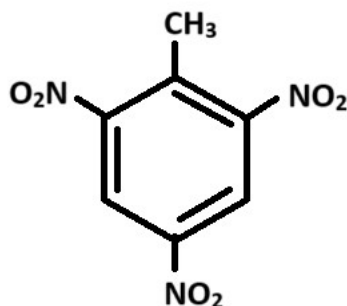
- Skupina $-\text{NO}_2$ – substituent 2. třídy = m-derivát
- Nitrát – sloučenina kde je skupina $-\text{NO}_2$ vázána přes kyslík
- Alifatické nasycené uhlovodíky se připravují nitrací, radikálovou substitucí, zředěnou kyselinou dusičnou nebo oxidy dusíku, které slouží jako radikály a iniciují reakci
 - Při nitrací vyšších homologických uhlovodíků dochází ke štěpení uhlíkového řetězce – reakční směs obsahují izomerní nitroderiváty daného uhlovodíku, ale i nitrosloučeniny s vyšším počtem uhlíku v řetězci
- Nitrace aromatických uhlovodíků probíhá jako elektrofilní substituce, kde je aktivní částicí nitrylový kation, který vzniká působením nitrační směsi
- Nitroskupina částečně kvůli -I a -M efektu snižuje hustotu na aromatickém jádře, čímž ho proti dalším elektrofilním reakcím částečně deaktivuje, proto další reakce jsou velmi obtížné
 - Trinitrobenzen se proto vyrábí nitrací toluenu, kde vzniká TNT, ten je následně oxidován chromsírovou směsí a vzniká kyselina trinitrobenzoová ze které zahříváním vzniká trinitrobenzen a oxid uhličitý
- Nitrace fenolů probíhá reakcí fenolu a zředěné kyseliny dusičné
 - Nitrace do třetího stupně probíhá přes kyselinu fenol-2,4-disulfonovou
- **Význam a vlastnosti**
 - Alifatické – slabě páchnoucí bezbarvé či nažloutlé kapaliny
 - Aromatické – kapaliny, krystalické látky hořkomandlového zápachu
 - Většina z nich je jedovatá a některé mají insekticidní účinky
 - Lze je jednoduše redukovat – redukcí nitrobenzenu v alkalickém prostředí vznikne hydrazobenzen a v kyselém vznikne anilin
- **Zástupci**
 - Nitrobenzen
 - o Bezbarvá olejovitá kapalina vonící po hořkých mandlích
 - o Využití má jako rozpouštědlo a pro výrobu anilinu



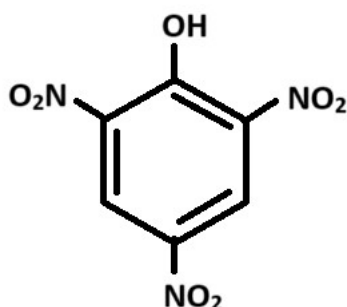
- o
- Glyceroltrinitrát
 - o Součást dynamitu
 - o Medicína – při problémech se srdcem či krevním tlakem



-
- 2,4,6-trinitrotoluen – TNT
 - Měrná jednotka výbušnin, výbušnina



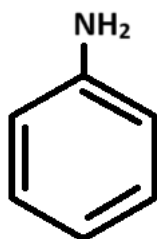
-
- 2,4,6-trinitrofenol – kyselina pikrová
 - Žlutá krystalická látka
 - Výbušnina



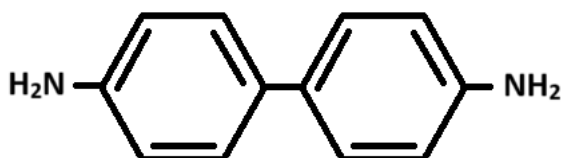
- **Aminy**

- Látky odvozené od amoniaku, kde jsou vodíky nahrazeny alkylem nebo arylem
- **Příprava aminů**
 - Připravují se reakcí alkylhalogenidu s vodným nebo alkoholovým roztokem amoniaku
 - Reakcí terciálního aminu s alkylhalogenem vzniká tetraalkylamoniumhalogenid
 - Alifatické aminy se vyrábějí reakcí alkoholů s amoniakem
 - Aromatické aminy se připravují redukcí příslušných nitroslooučenin
 - Redukcí nitrobenzenu železem v prostředí kyseliny chlorovodíkové vzniká anilin, voda a chlorid železnatý
- **Význam a vlastnosti**
 - Aminy odvozené od methanu jsou plyny páchnoucí po rybách
 - Vyšší alifatické aminy a aromatické aminy jsou kapaliny
 - Aminy odvozené od naftalenu a dalších kondenzovaných aromatických uhlovodíků jsou pevné krystalické látky
 - Nižší alifatické aminy a diaminy jsou rozpustné ve vodě

- Anilin – fenylamin
 - Toxický, v přírodě se nachází v černouhelném dehtu
 - Nejvíce vyráběná organická zásada, průmyslově redukcí z nitrobenzenu
 - Využívá se při výrobě barviv, léků, plastů a gumárenském průmyslu



-
- Methylamin
 - Nejjednodušší amin, nukleofilní činidlo
 - Vzniká společně s dimethylaminem při hnití ryb
 - Prekurzor metamfetaminu
- Dimethylamin
 - Používán při vulkanizaci gumy
- Trimethylamin
 - Je přítomen ve střevní mikroflóře člověka
- Benzidin – bifenylyl-4,4'-diamin
 - Karcinogenní
 - Využíván k syntéze barviv



- Organokovové sloučeniny

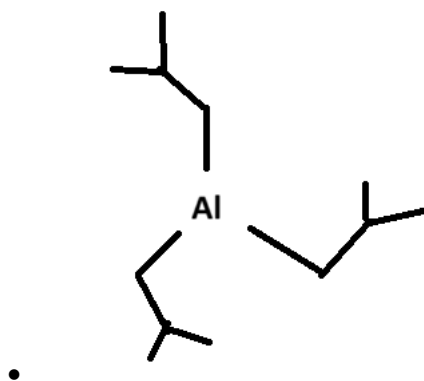
- Mají ve svých molekulách silně polární nebo iontovou vazbu kov-uhlík
- Na uhlíku se nachází záporný parciální náboj
- Získávají se reakcí alkyl- či arylhalogenidů (které nejsou tvořeny fluorem) s některými kovy, např.: lithium, hořčík, rtuť
- Neznámější jsou tzv. Grignardova činidla, která je možno charakterizovat obecným vzorcem R-Mg-X
 - Připravují se reakcí alkyl/arylhalogenidů s hořčíkovými hoblinami v etheru, ve které vzniká alkyl/arylmagneziuhalogenid
- Reaktivnější než Grignardova činidla jsou organolithné sloučeniny
 - Alkylithné sloučeniny se připravují reakcí chloridů s lithiem za vzniku alkylithia a halogenidu lithia
 - Arylithné sloučeniny se připravují reakcí s arylbromidy

o Význam a vlastnosti

- Jsou velmi reaktivní a jejich reaktivita roste současně s polaritou vazby kov-uhlík.
- U organosodných a organodraselných sloučenin má vazba kov-uhlík iontový charakter
- U organolithných sloučenin je vazba kov-uhlík pouze polární
- Jsou velmi dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (benzen, cyklohexan)
- Reaktivnější činidla jsou velmi citlivá na vlhkost, vzduch a oxid uhličitý
- Řada z nich je v suchém stavu na vzduchu samozápalná
- Jsou velmi významné v organických syntézách
- Grignardova činidla se používají k vnášení alkylové skupiny do molekul aldehydů a ketonů a vzniků alkoholů
- Organocíníčitá sloučeniny slouží k hubení plísní, organortuťné sloučeniny se používají jako insekticidy a v lékařství jako antiseptika

o Zástupci

- Triisobutylaluminium
 - Společně s halogenidy titanu a vanadu se používají jako Zieglerovy katalyzátory při beztlakové polymeraci ethenu a propenu



- Tetraethylolovo
 - Jedovatá sloučenina
 - Přidávalo se do benzínu jako antidetonační přísada (zvyšovalo oktanové číslo)
 - Při hoření benzínu s touto látkou vzniká olovo, proto byl přidáván dibromethan, který pak reagoval s olovem za vzniku těkavého bromidu olovnatého a ethenu

