

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

<http://aplchem.upol.cz>

CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Tento projekt je spolufinancován
Evropským sociálním fondem a státním
rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUČ

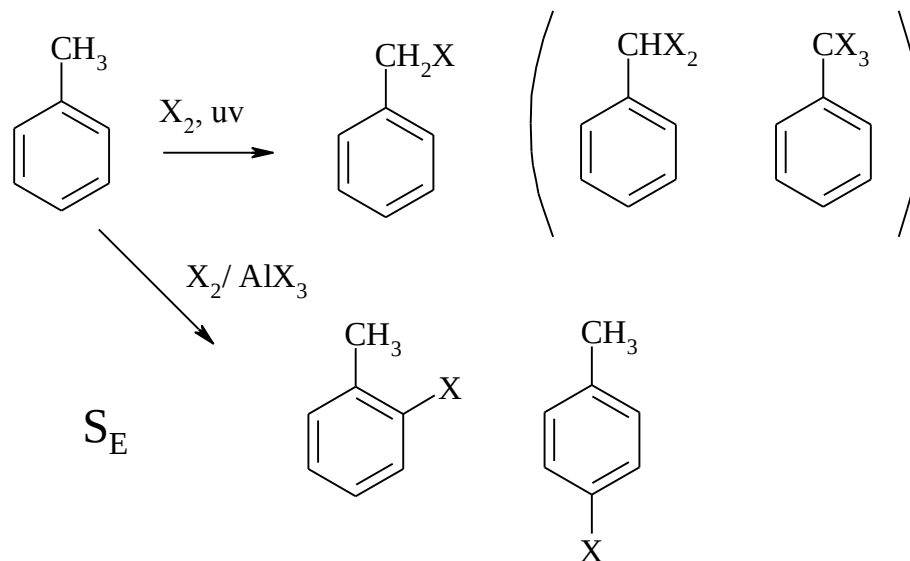
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Halogenderiváty R-X (Ar-X)

Příprava halogenderivátů

Substituční reakce: _

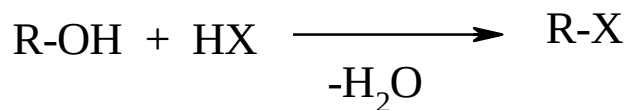
Halogenace uhlovodíků:



Substituce OH v alkoholech (S_N)

OH skupinu u fenolů nelze takto substituovat!!!

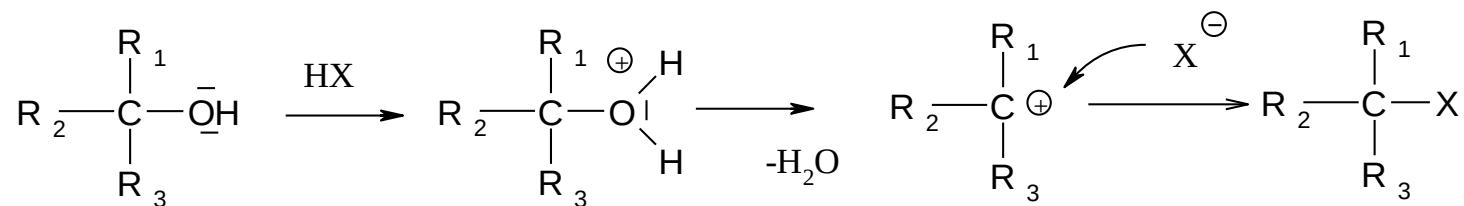
1) halogenovodíkem



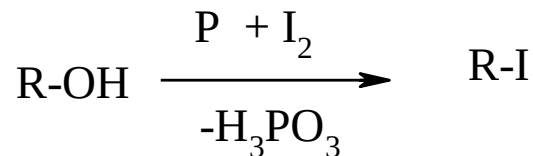
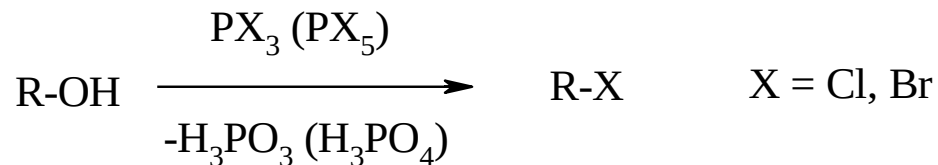
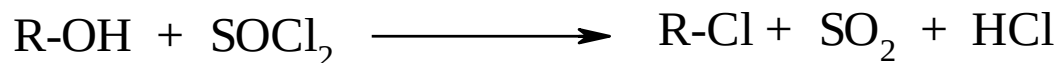
reaktivita alkoholů: terciální > sekundární > primární

reaktivita halogenovodíků: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

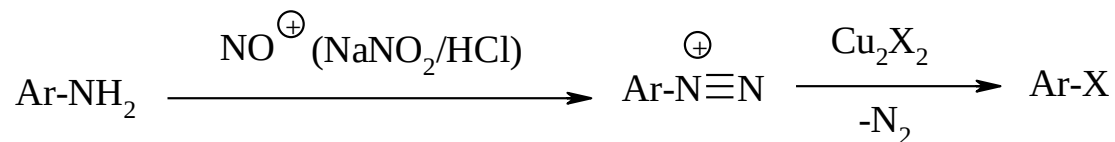
mechanismus:



2) Halogenačním činidlem



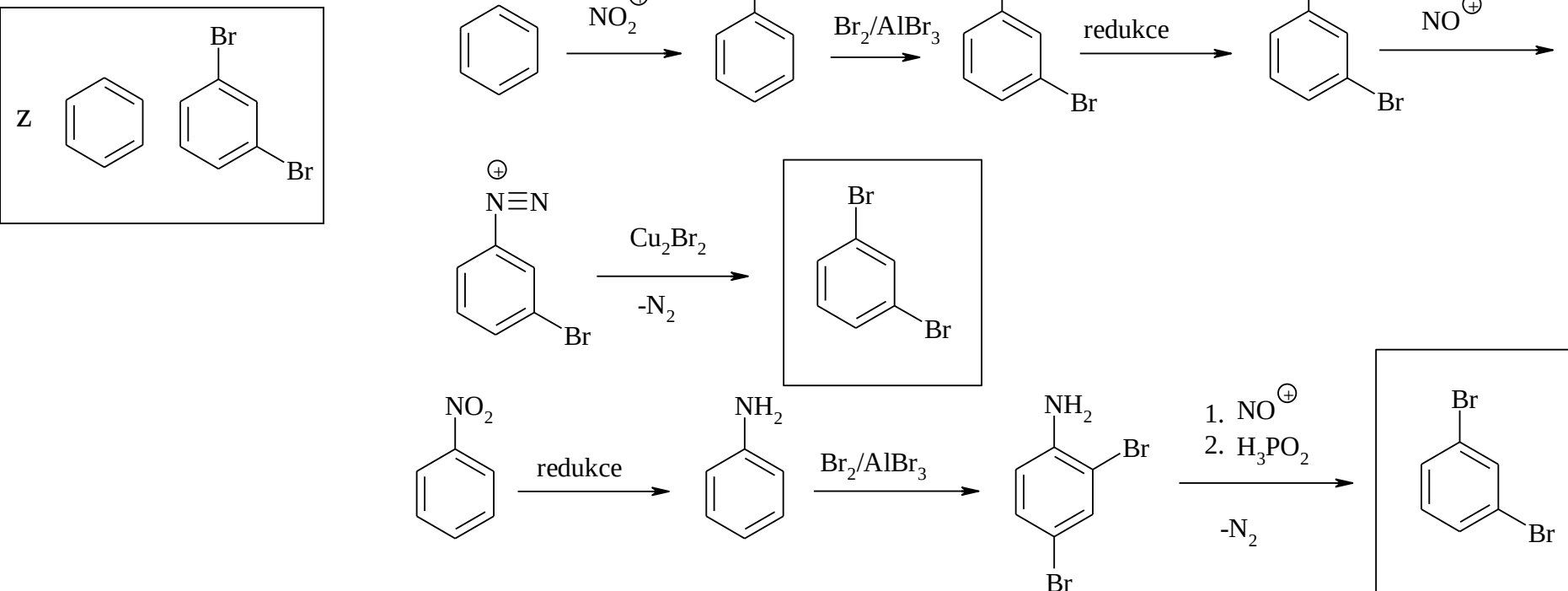
Sandmeyerova reakce (substituce za diazoniovou skupinu v **aromatické řadě**)



Adiční reakce

A_E viz. reakce alkenů a alkynů

Příklad:



Fyzikální vlastnosti

-zavedení halogenu zvyšuje molární hmotnost

-zvýšení hustoty, bodu varu vzhledem k uhlovodíkům, nejnižší jsou dost
těkavé

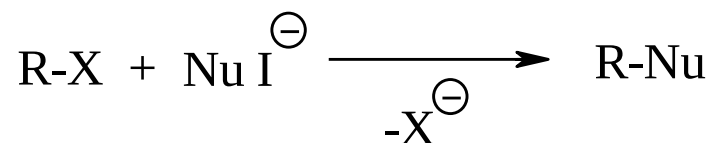
-nízká polarita vazeb C-X (kromě C-F), nerozpustné ve vodě

-snížení hořlavosti (halogeny jsou „nehořlavé prvky“)

Chemické vlastnosti

Snadná heterolýza vazeb C-X $\Rightarrow$ substituce nukleofilní S_N,

RX- alkylační činidla

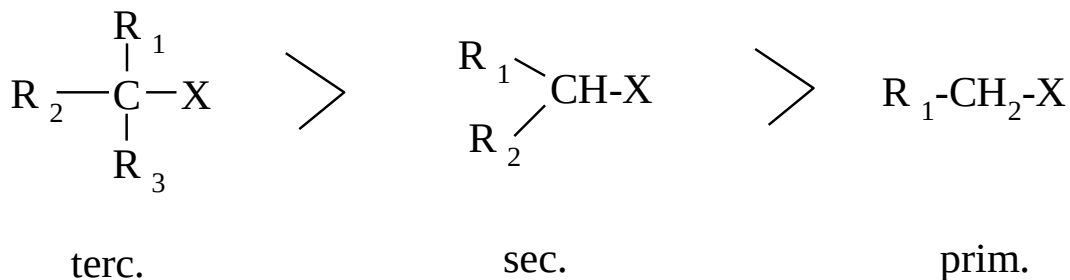


Reaktivita R-X k S_N:

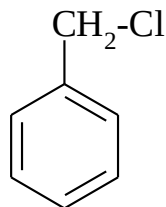
Vliv halogenu

klesá: **RI > RBr > RCl > RF** (díky polarizovatelnosti vazeb, NE polaritě vazeb)

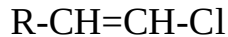
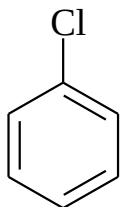
Vliv na typ uhlíkového atomu:



Hodně reaktivní typy :

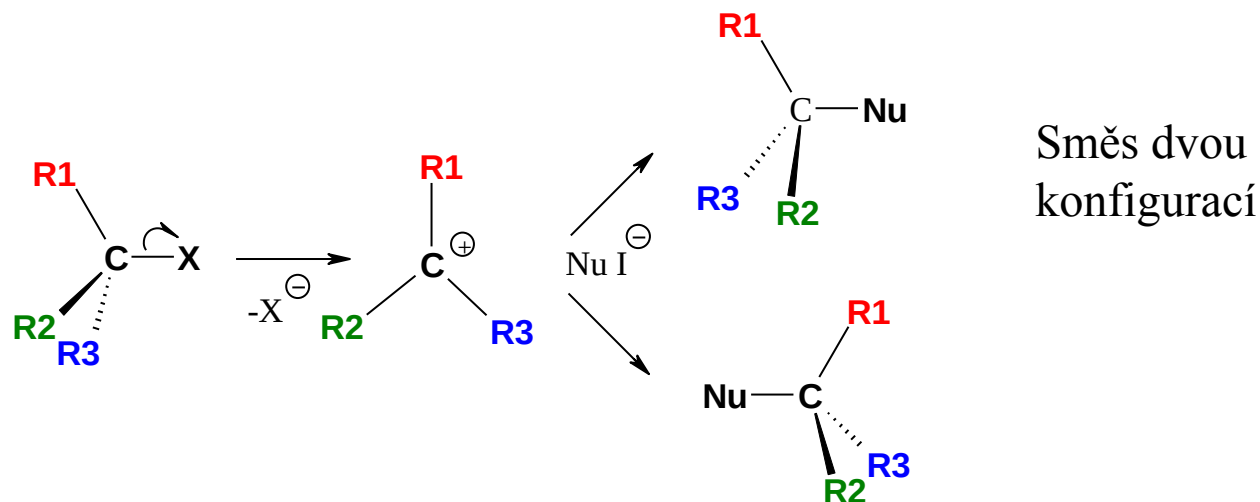


Máloreaktivní typy:



Mechanismus nukleofilních substitucí

S_N1

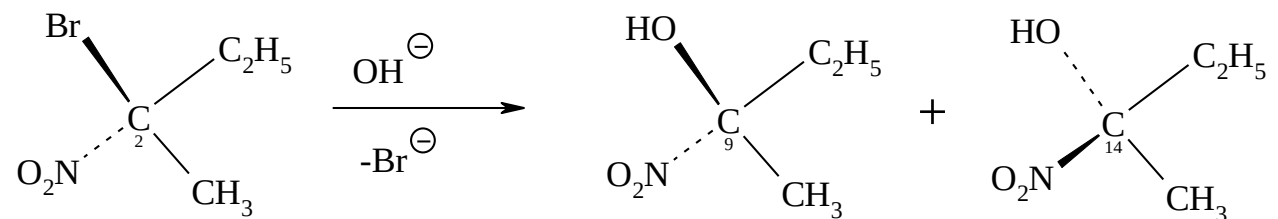


S_N1 -

-typický pro *terc.* halogenderiváty a hodně reaktivní halogenderiváty

-podporuje jej polární protické rozpouštědlo (ethanol, kys. octová...) a slabé Nu činidlo

Příklad:

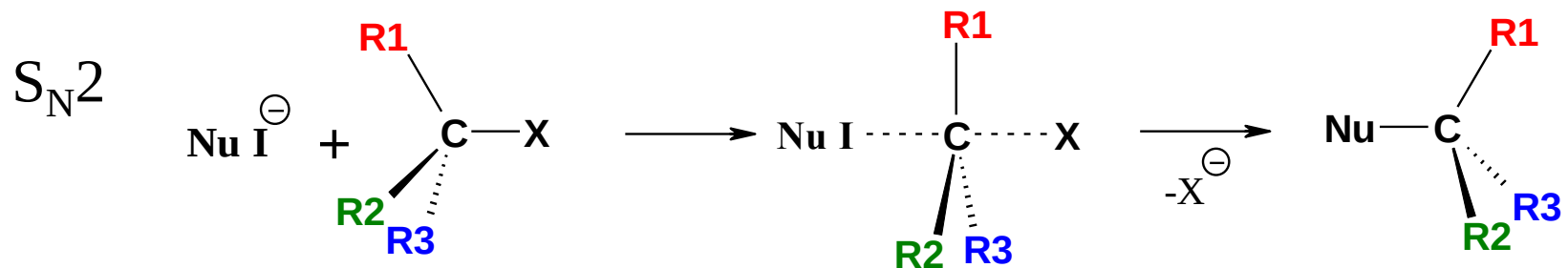


(*R*)-2-brom-2-nitrobutan

(*R*)-2-nitrobutan-2-ol

(*S*)-2-nitrobutan-2-ol

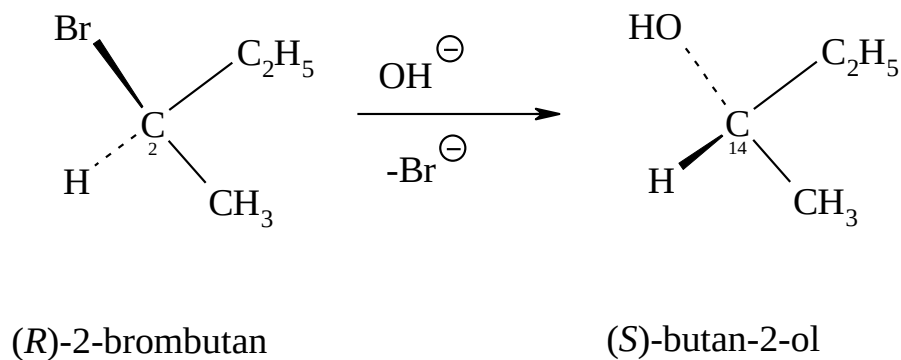
Z opticky aktivní sloučeniny vzniká racemická směs



Změna konfigurace
(Waldenův zvrát)

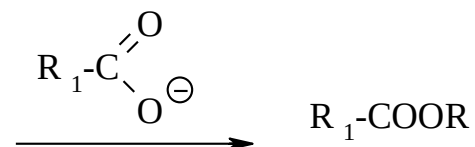
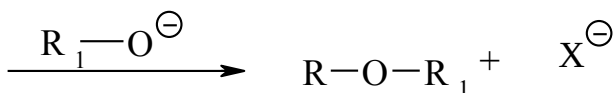
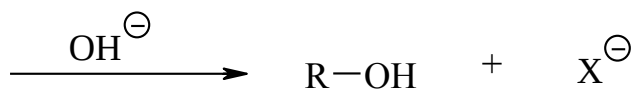
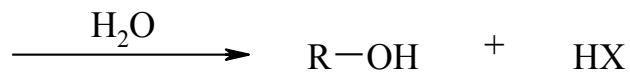
- S_N2
- typický pro primární halogendriváty
 - podporuje jej aprotické rozpouštědlo (ether, aceton...) a silné Nu činidlo

Příklad

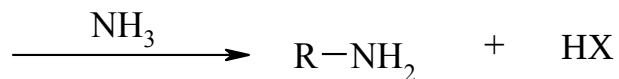
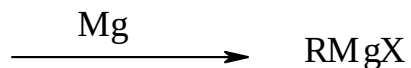
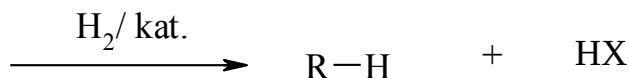
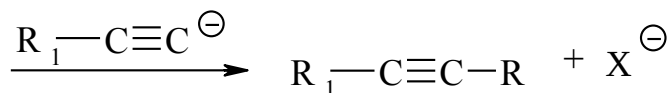
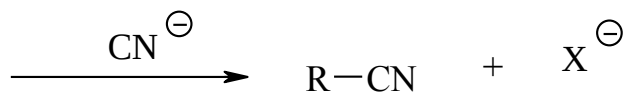


Z opticky aktivní sloučeniny vznikne sloučenina s opačnou konfigurací

Hlavní reakce R-X



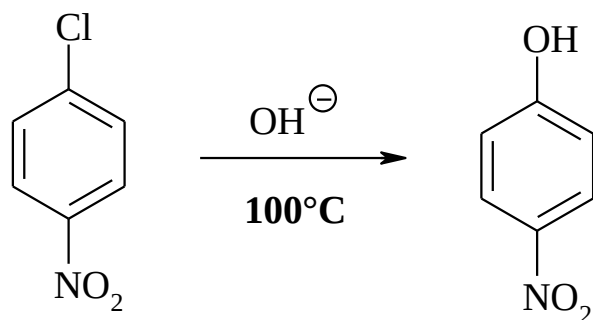
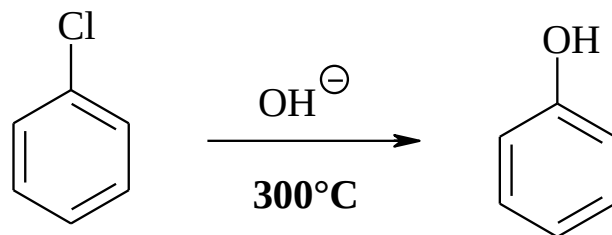
R-X



Substituci konkuruje eliminace, zvlášť u sekundárních a terciálních halogenderivátů

S_N v aromatické řadě

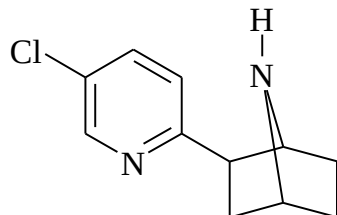
př.



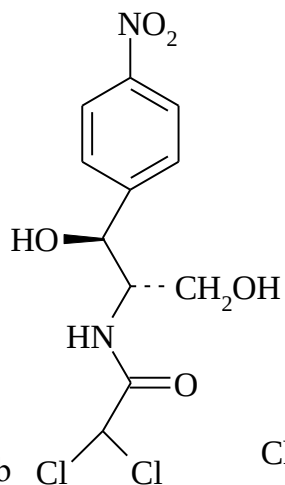
S_N se usnadní je-li na aromatickém halogenderivátu substituent 2. třídy

Eliminační reakce (E): viz dehydrohalogenace (reakce vedoucí k nenasyceným sloučeninám)

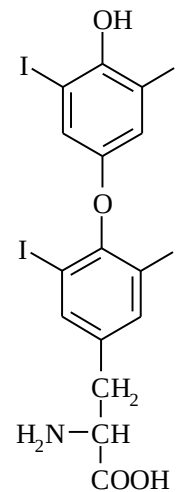
V přírodě:



epibatadin
-alkaloid z Ekvádorských žab

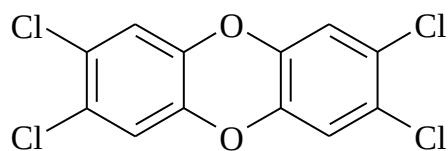


Chloramfenikol
-antibiotikum

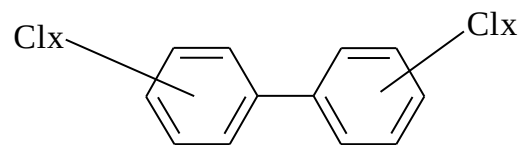


Thyroxin - hormon štítné žlázy

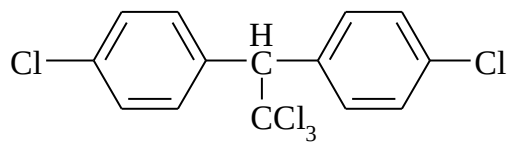
Syntetické toxické:



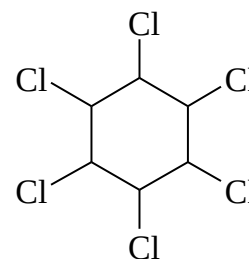
dioxin - TCDD
jedna z nejtoxictějších sloučenin



polychlorované bifenyly- PCB

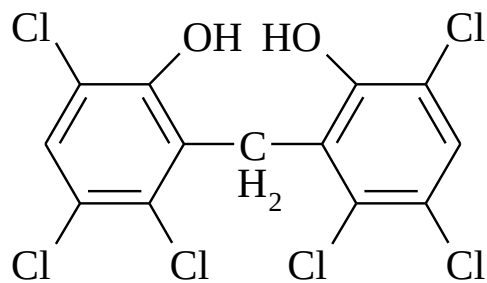


DDT
insekticid

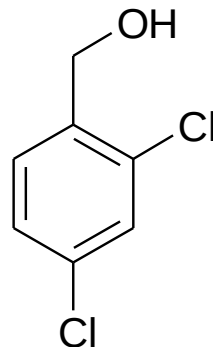


HCH
insekticid

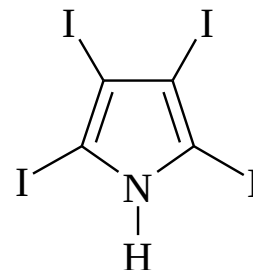
Léčivé:



hexachlorofen
látka s desinfekčními účinky
(mýdla, detergenty..)



2,4-dichlorobenzylalcohol
-baktericidní účinky
(strepsils, neo-angin..)



Jodol
(antiseptikum)

CH₃Cl, CH₃Br – alkylační činidla

CHCl₃(chloroform), CCl₄- rozpouštědla, Toxické a karcinogenní !!

CF₃-CHBrCl (Halotan) – málo toxické inhalační anestetikum

Cl₂CF₂ (Freon 12) a F₂ClC-CClF₂ (Freon 114) –netoxické, nehořlavé, stabilní. Chladicí plyny, součást hnacích plynů ve sprejích (pomalů se stává minulostí- PROTOŽE poškozují ozonovou díru!!!

Trichlorethen (trichlorethylén) a tetrachloethen (perchlorethylen, tetrachlorethylen) významná rozpouštědla

Tetrafluorethen – na výrobu teflonu (PTFE)

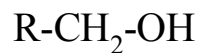
Vinylchlorid – výroba PVC

2-chlorbuta-1,3-dien – výroba umělého kaučuku – Neoprén, Chloroprén

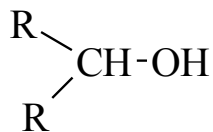
Hydroxyderiváty

R-OH – alkoholy

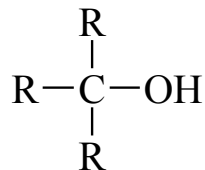
Ar-OH - fenoly



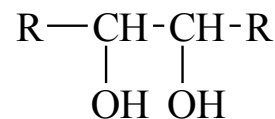
primární



sekundární

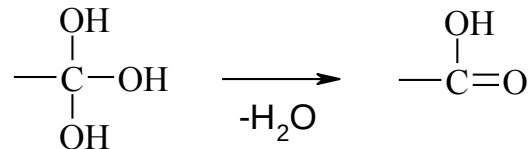
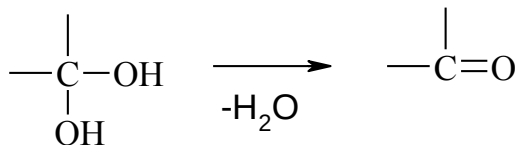
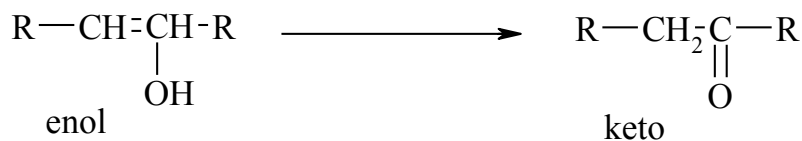


terciální



vícesytný
(dvojsytný)

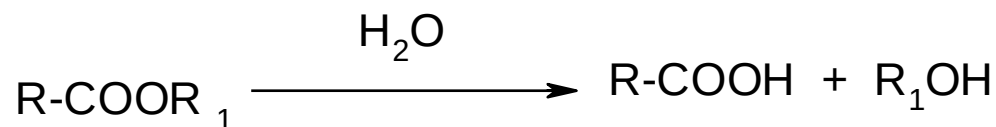
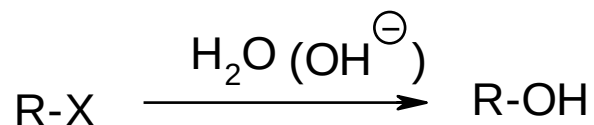
Nestálé uspořádání



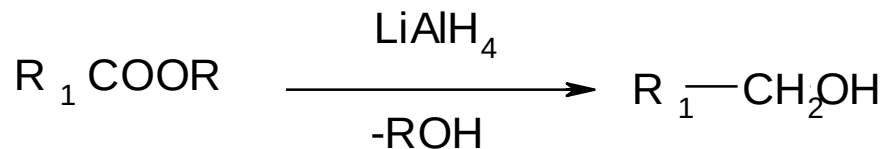
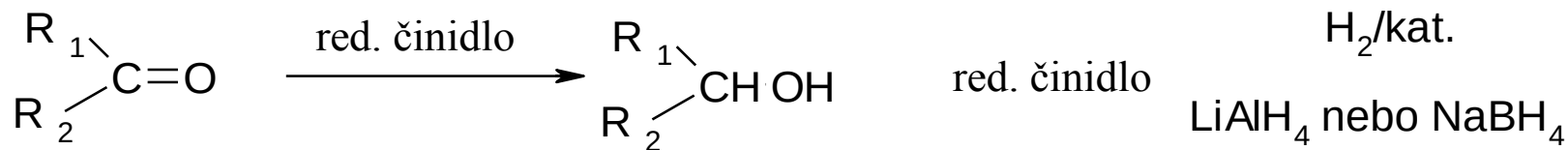
Příprava alkoholů

1) Hydrolýzou

(S_N)

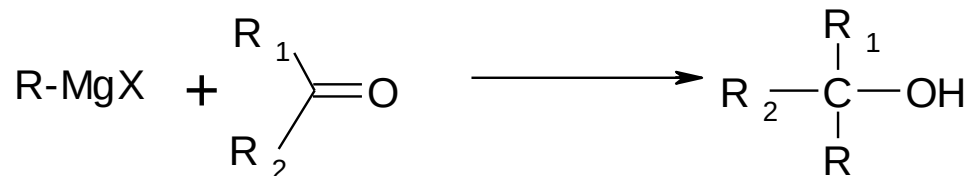
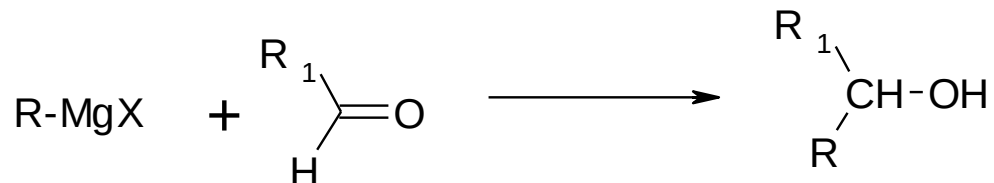
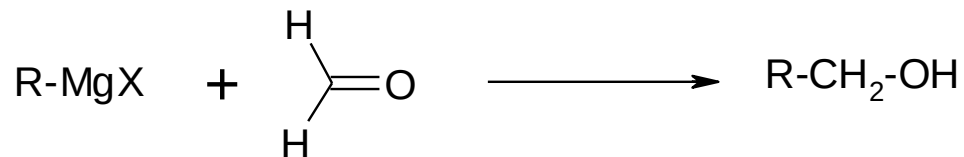


2) Redukcí C=O

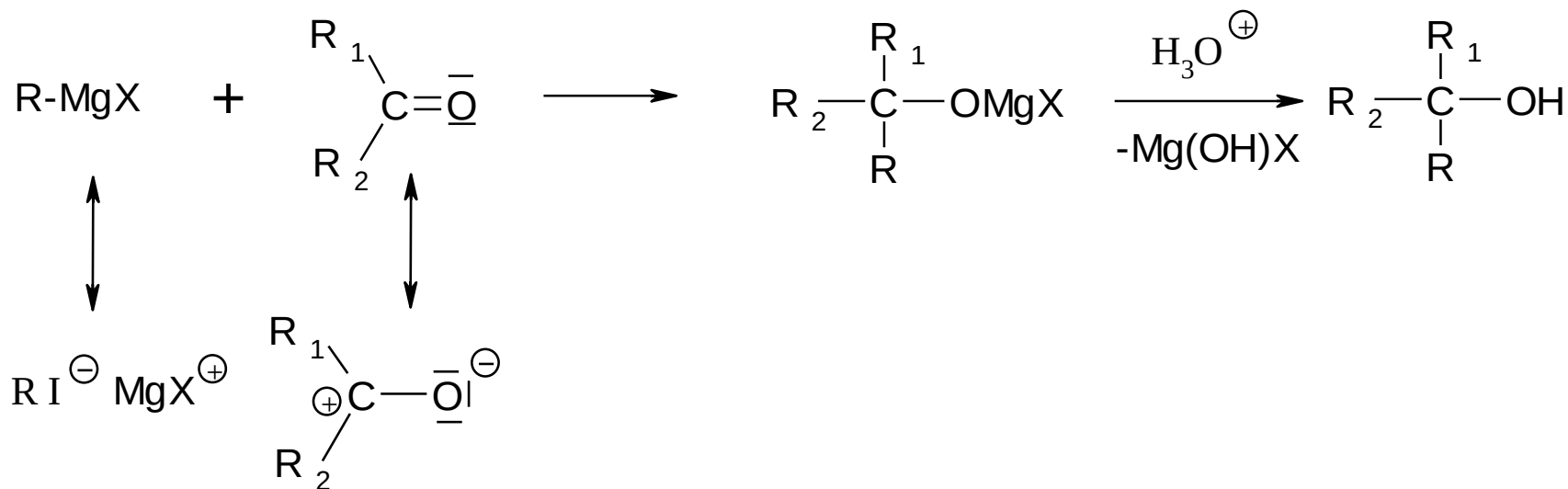


3) Hydratace nenasycených uhlovodíků (viz. adice H₂O na alkeny)

4) Reakce Grignardových sloučenin s karbonylovými sloučeninami



Mechanismus:



Fyzikální vlastnosti

tvorba vodíkových vazeb:-

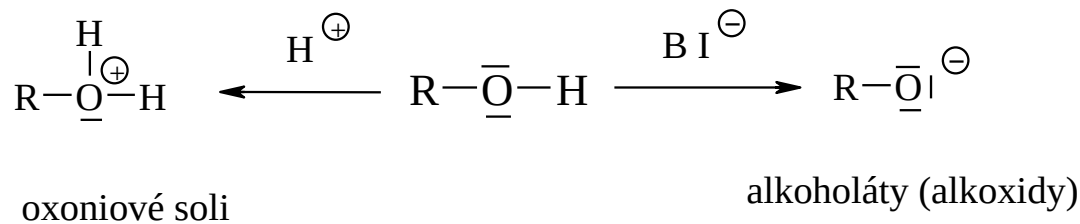
vysoký bod varu (není žádný plynný alkohol, od C₁₂ pevné látky)

- do C₃ s vodou neomezeně mísitelné (převažuje polární charakter OH skupiny), od C₁₂ nerozpustné (převažuje nepolární charakter uhlovodíkového zbytku)

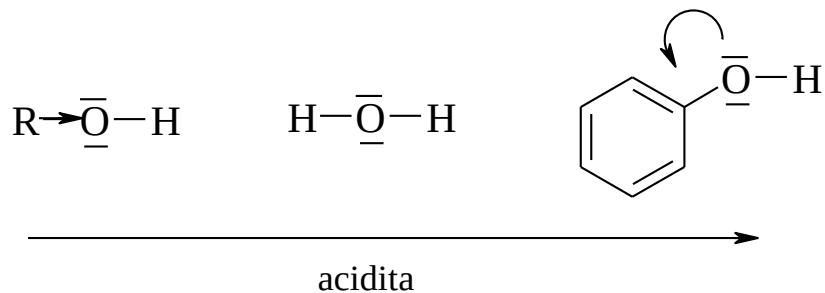
(Rozpustnost ve vodě i bod varu se počtem OH skupin se zvyšuje)

Chemické vlastnosti

Acidobazické vlastnosti: slabé kyseliny a slabé báze



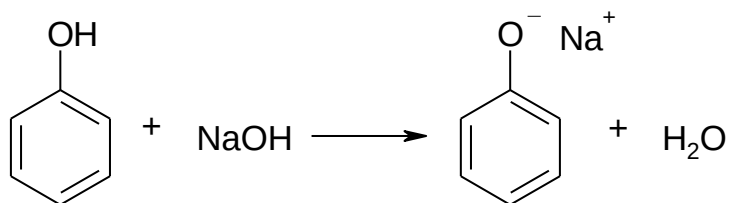
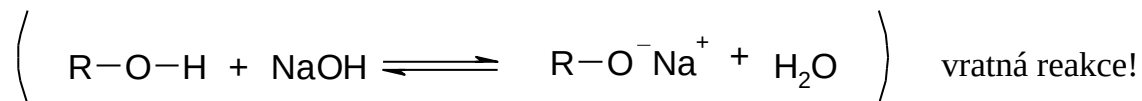
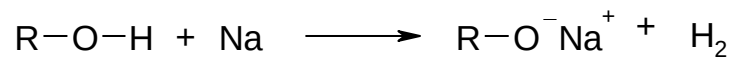
Srovnání kyselosti:



Disociační konstanty:

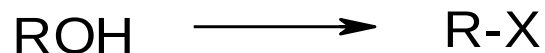
anorganické kyseliny	organické kyseliny	kyselina uhličitá	fenoly	voda	alkoholy
>1	10^{-5}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-14}	10^{-16}

Příprava alkoholátů a fenolátů:

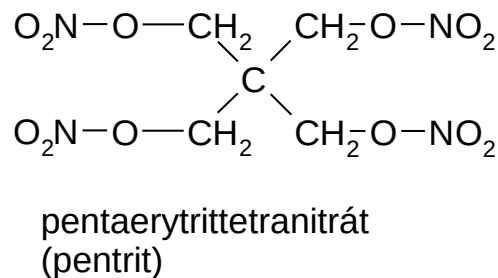
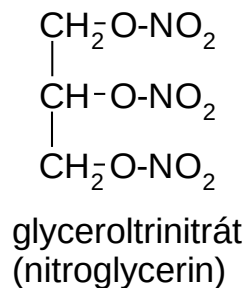
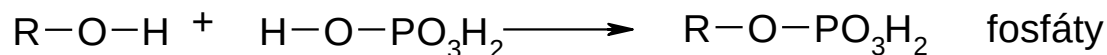
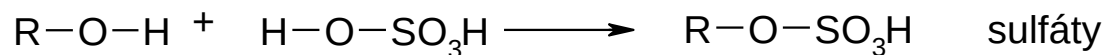
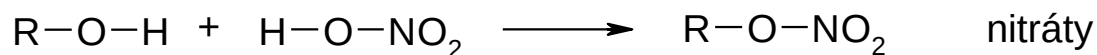
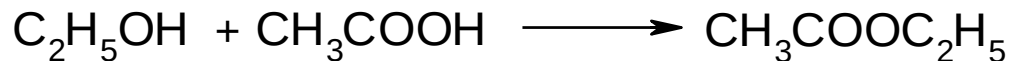
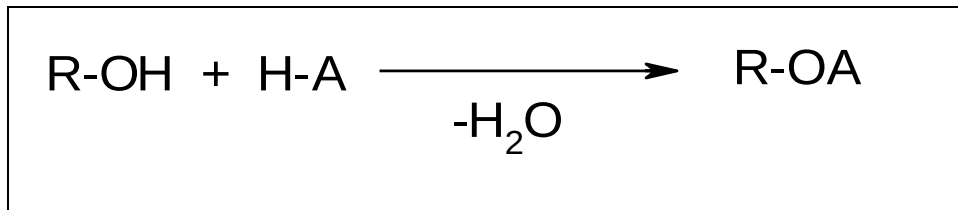


Reaktivita

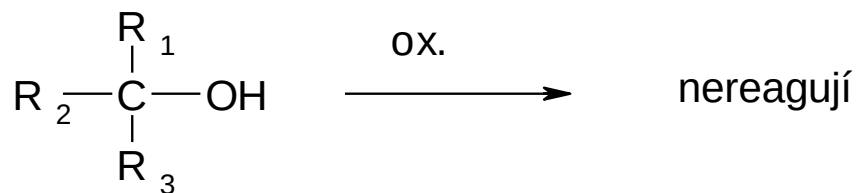
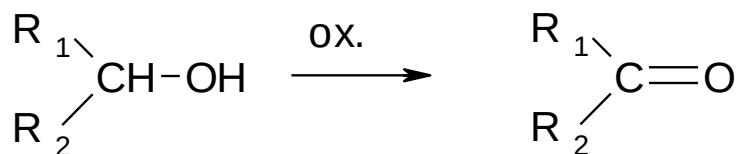
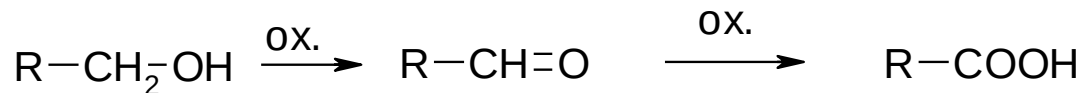
1) Substituce OH skupiny



2) Esterifikace



3) oxidace



Oxidační činidlo, např. KMnO_4/H^+ nebo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$

4) Eliminace OH skupiny (viz. dehydratace- alkeny)

Methanol (dřevný líh)- získával se destilací suchého dřeva, dnes z $\text{CO}+\text{H}_2$. Rozpouštědlo, výroba formaldehydu. Toxický

Ethanol – pro potravinářské účely výhradně zkvašováním cukerných roztoků (škrobů), pro průmysl adicí vody na ethen.

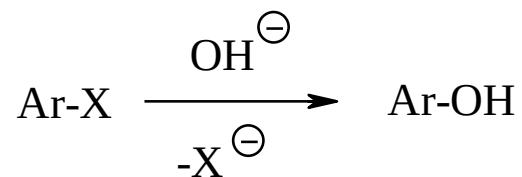
Ethylenglykol (ethan-1,2-diol) – sladký, toxický,-složka nemrznoucích směsí

Glycerol (propan-1,2,3-triol) – sladký, netoxický, surovina potravinářského a kosmetického průmyslu

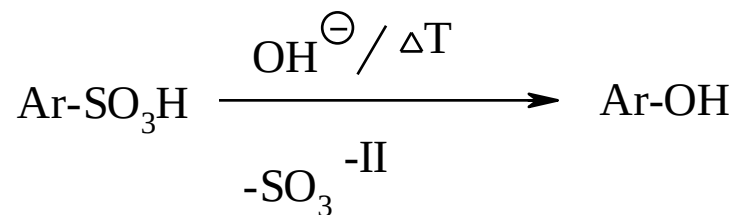
Fenoly

Příprava (S_N)

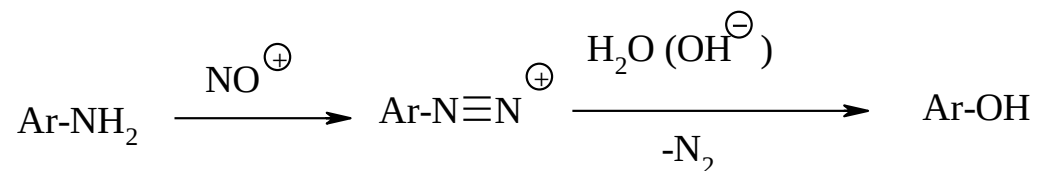
Hydrolýza Ar-X



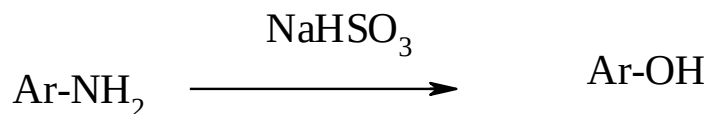
Alkalické tavení Ar-SO₃H



Z diazoniových solí

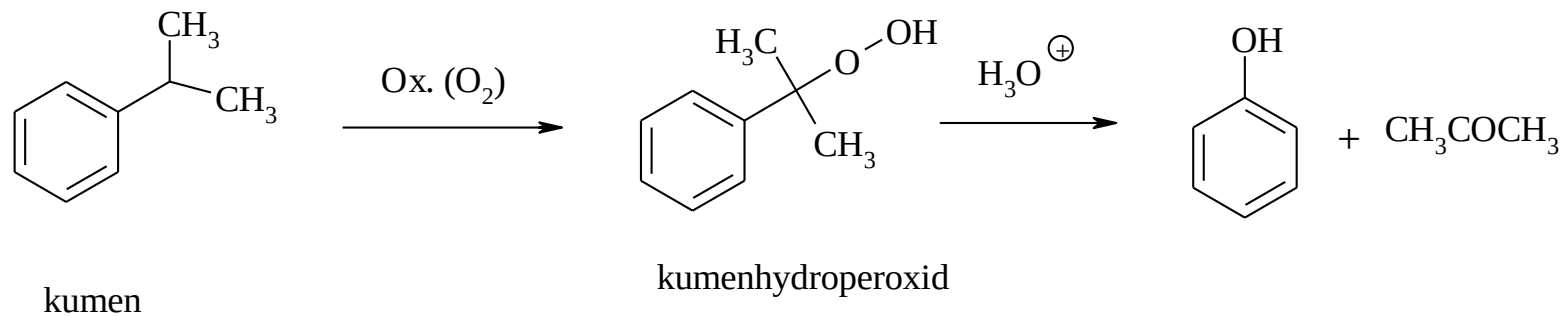


Buchererova reakce

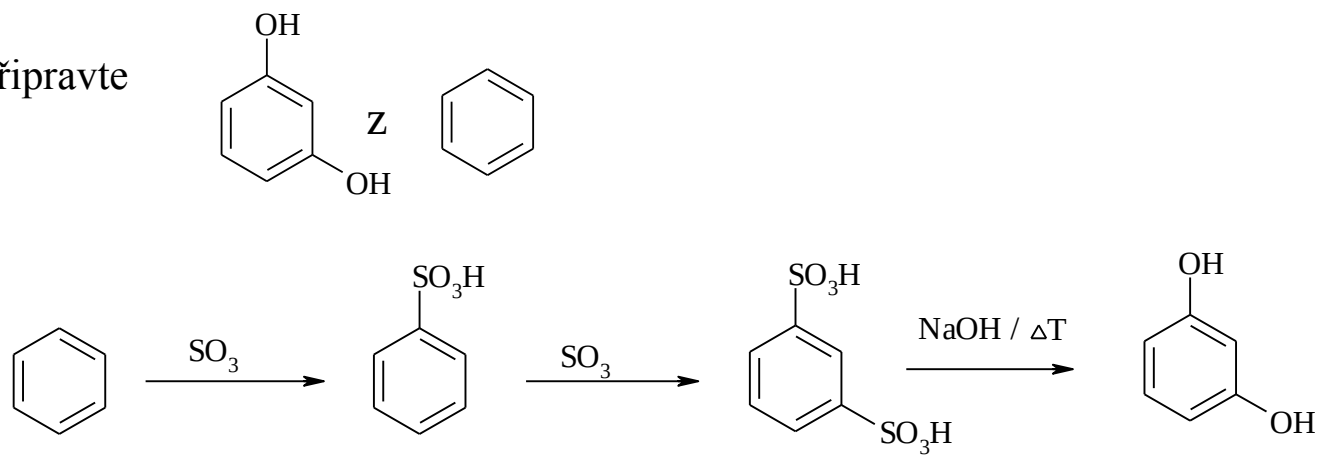


Podmínka pro **Ar**: kromě
benzenového jádra cokoliv

Průmyslová výroba fenolu:



Příklad: Připravte

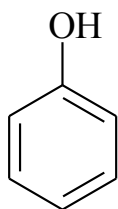


Vlastnosti a reaktivita

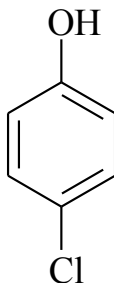
Všechny jsou pevné látky vysokého bodu varu, hůře rozpustné ve vodě, silnější kyselinou než voda – tvoří soli -fenoláty (fenoxidy)

Příklad: srovnajte kyselost těchto fenolů (s ohledem na substituci v aromatickém jádře)

1.

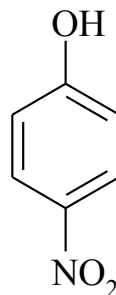


3

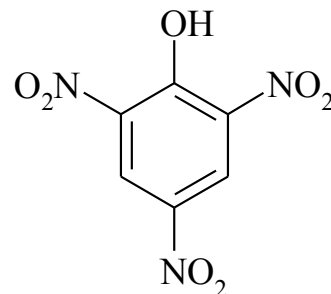


4

nejslabší kyselinou



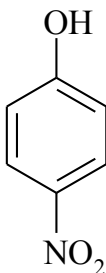
2



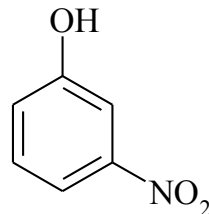
1

nejsilnější kyselinou

2.



silnější kyselina

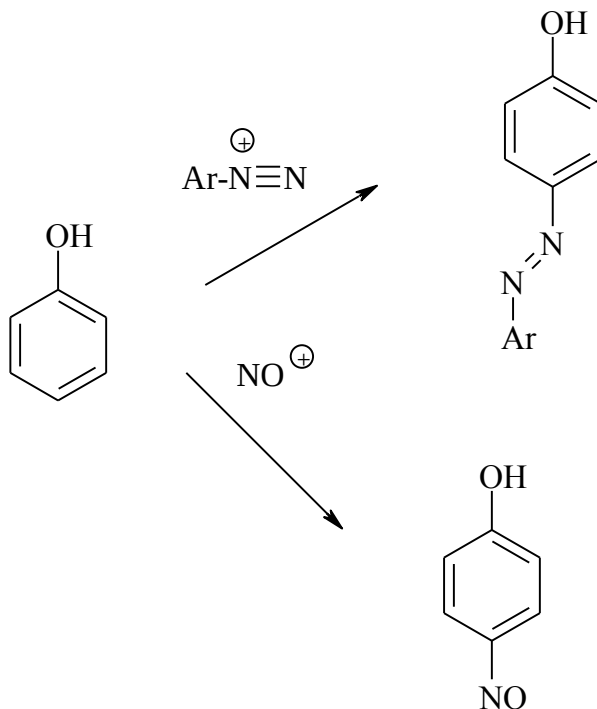


slabší kyselina

Reaktivita – 1) OH skupiny: obdobně jako u alkoholů – tvorba fenolátů, etherů, esterů

2) Aromatického jádra: OH – substituent I. třídy $\rightarrow$ S_E – polohy-o, p

S_E i se slabými
elektrofilními činidly:



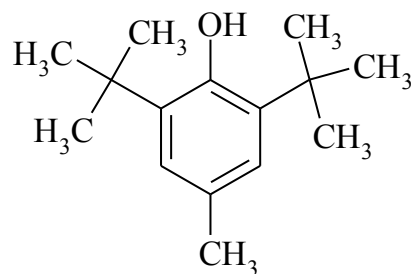
Výskyt fenolů: černouhelný a hnědouhelný dehet → frakcionace

Fenol – dříve antiseptikum (karbolová voda), leptá pokožku, získává se z kumenu, na výrobu bakelitu, silonu, léčiv, výbušnin a barviv

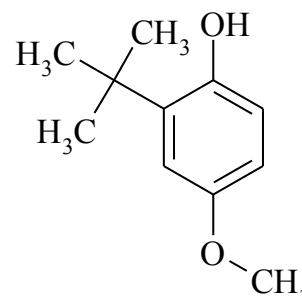
Kresoly (methylfenoly) – desinfekční prostředky (dnes pomalu minulostí)

Pyrokatechol (benzen-1,2-diol), rezorcinol (benzen-1,3-diol), hydrochinon (benzen-1,4-diol), pyrogallol (benzen-1,2,3-triol) – silné redukční účinky (fotografické vývojky)

Konzervační činidla pro potraviny



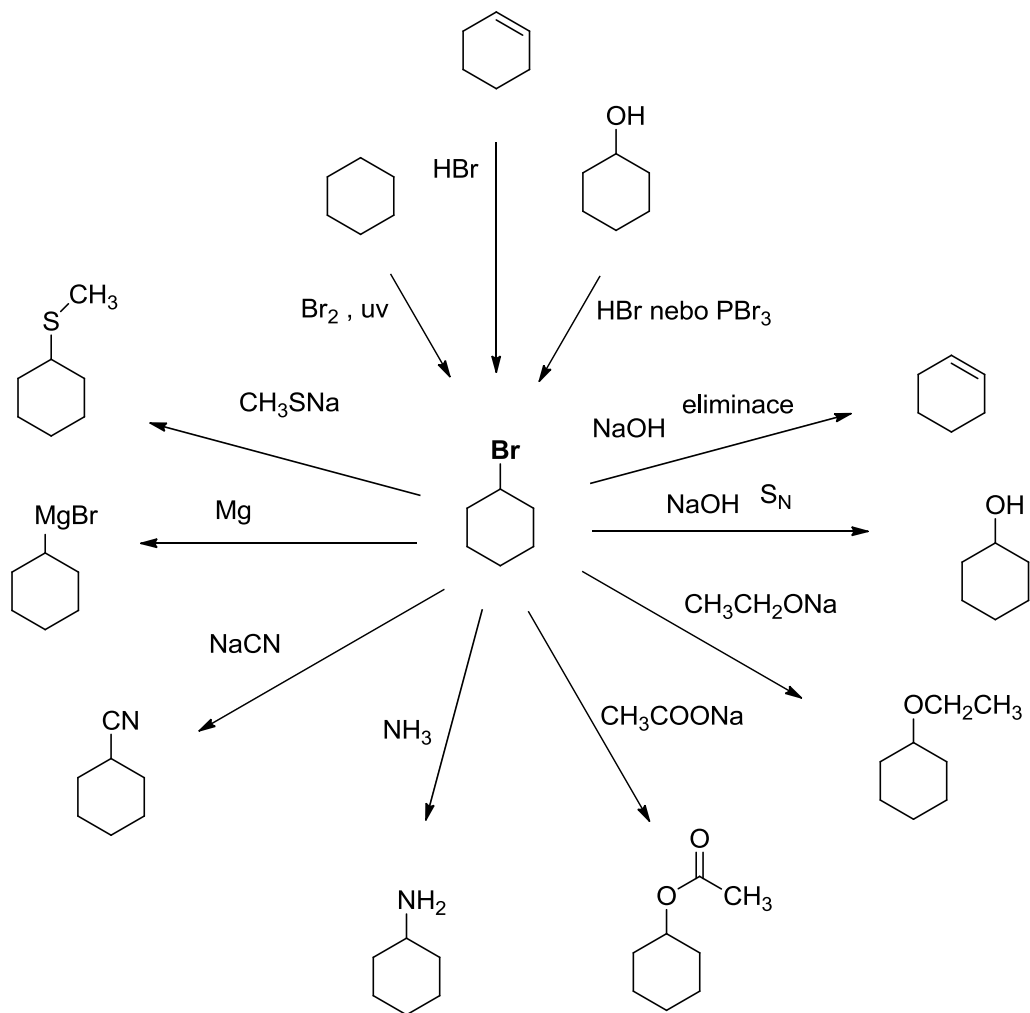
BHT (E321)



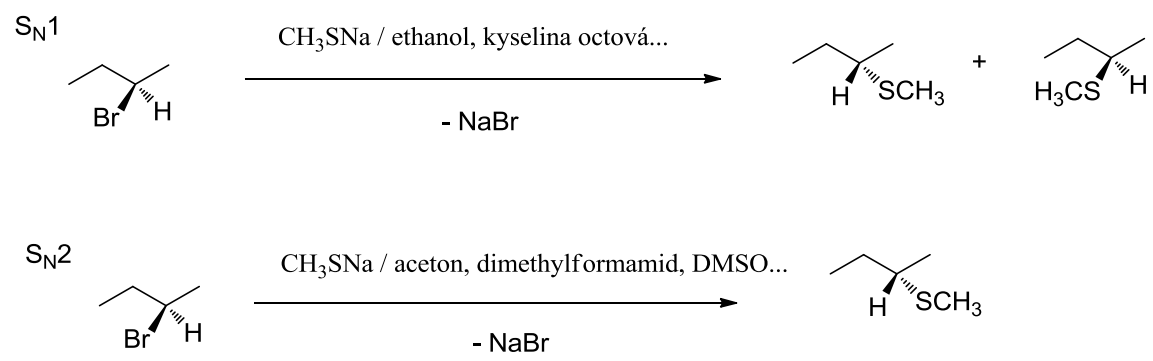
BHA (E320)

Řešené úlohy a schémata

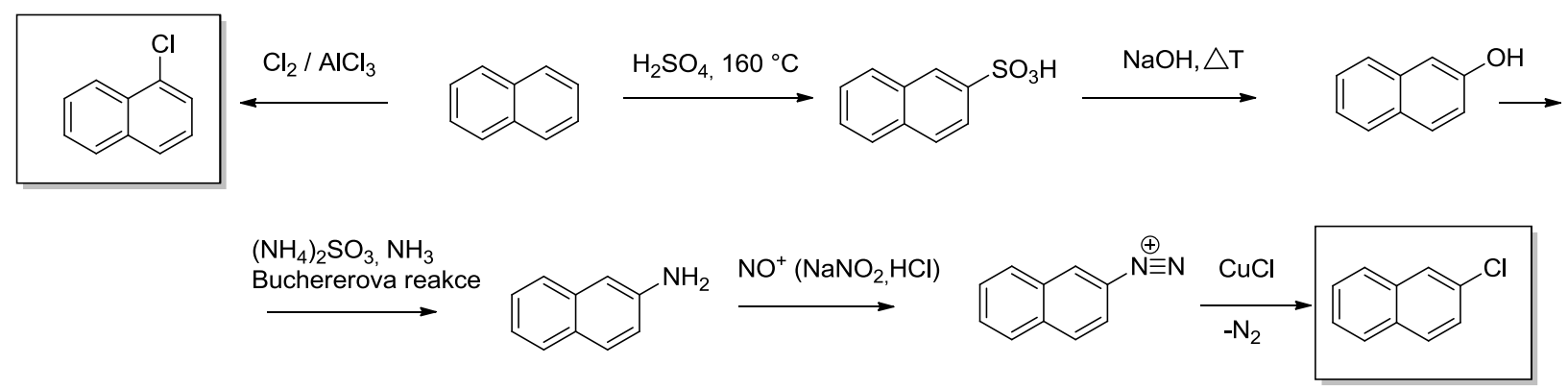
1 Připravte bromcyklohexan a demonstруйте na něm základní reakce halogenderivátů.



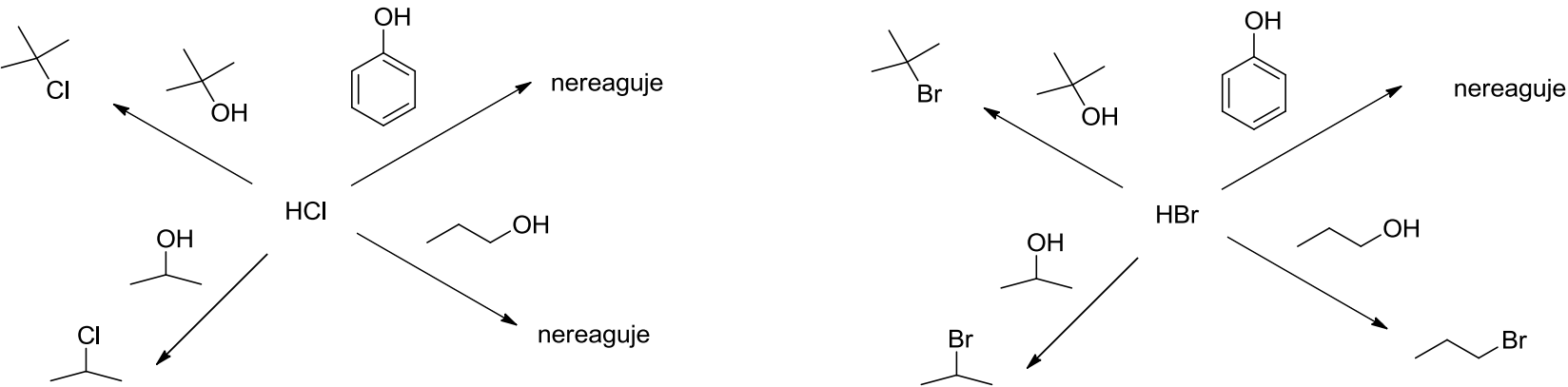
2. Znázorněte průběh substituční reakce (*R*)-2-brombutanu s methanthiolátem sodným. Uvažte oba reakční mechanismy, S_N1 a S_N2 průběh.



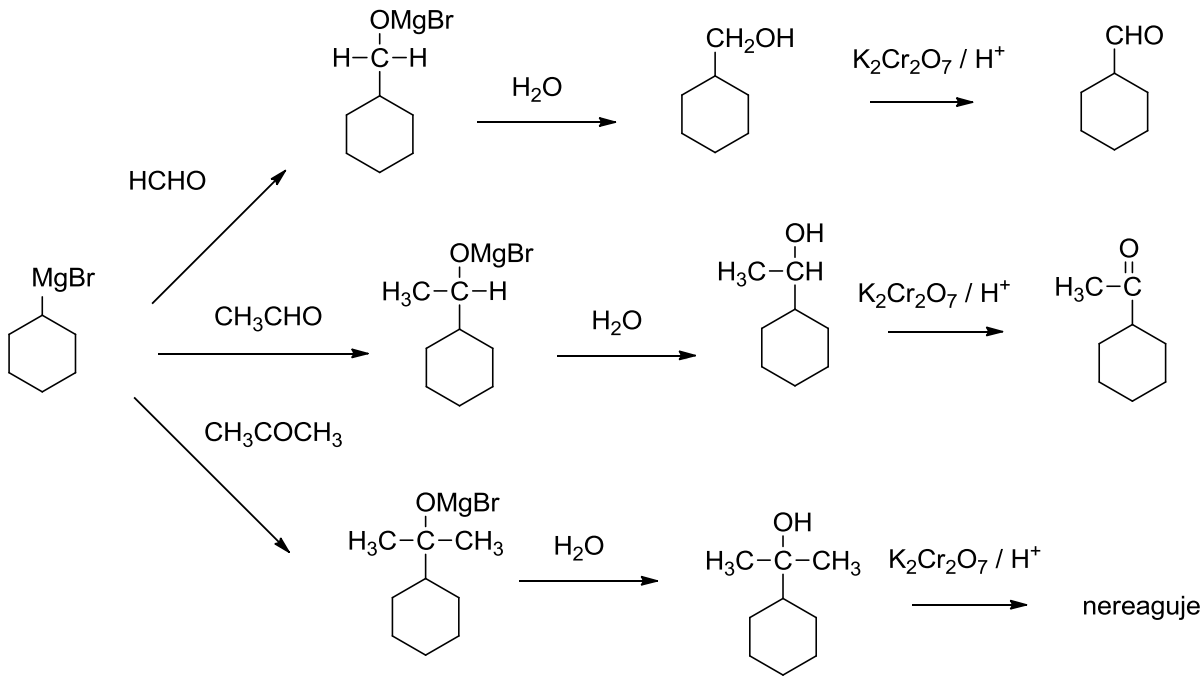
3. Na základě dosavadních znalostí znázorněte reakčním schématem přípravu a) 1-chlornaftalenu b) 2-chlornaftalenu. Výchozí komponenta bude naftalen.



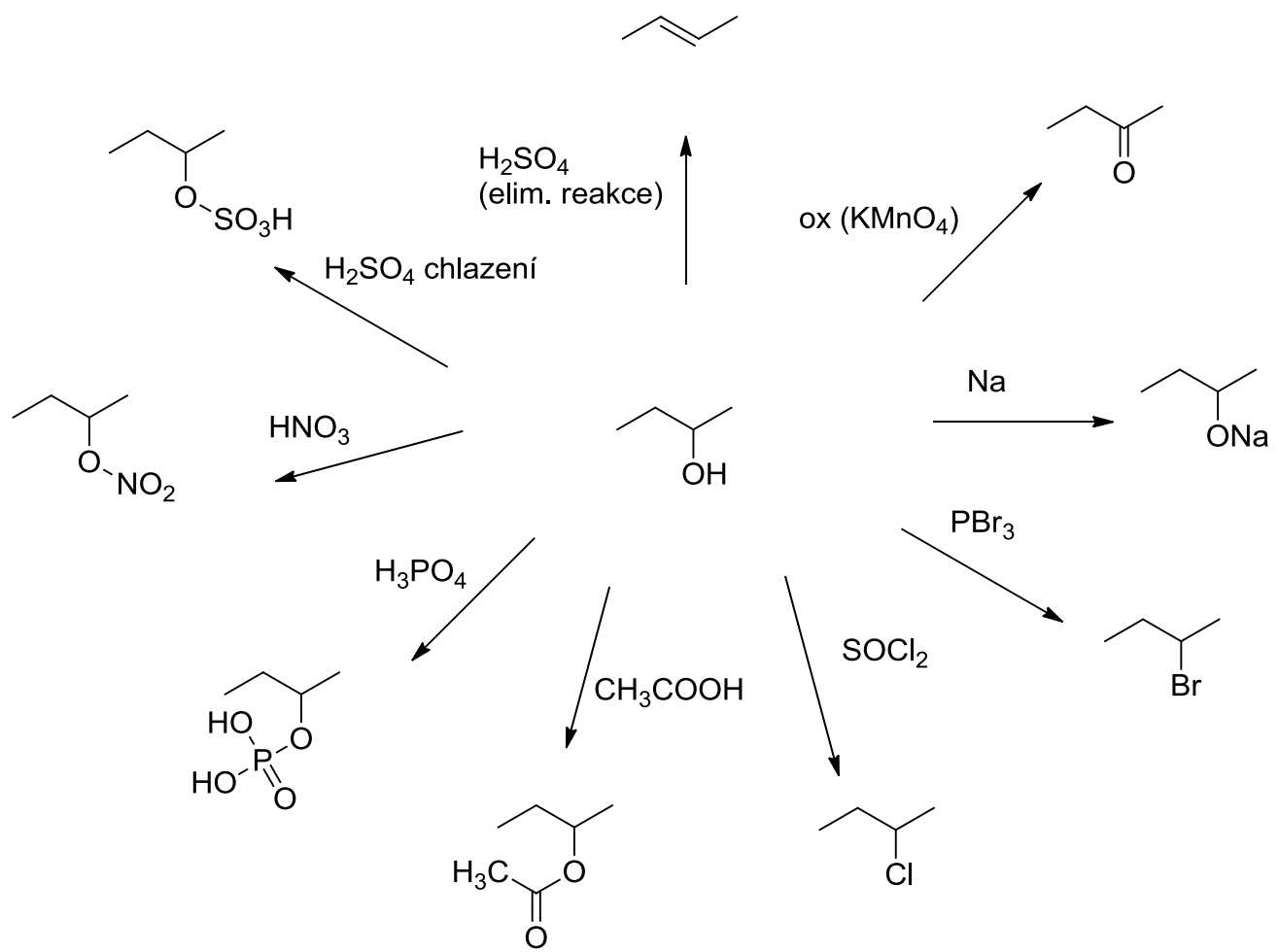
4. Znázorněte reakci HCl a HBr s následujícími hydroxysloučeninami.



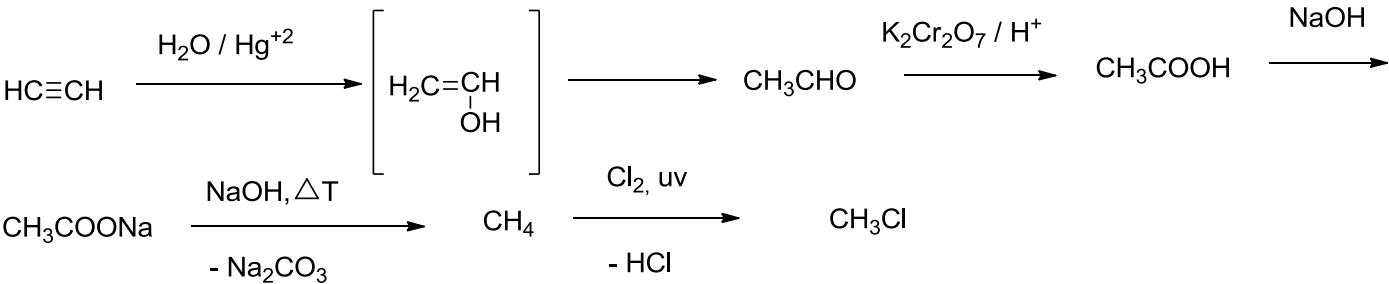
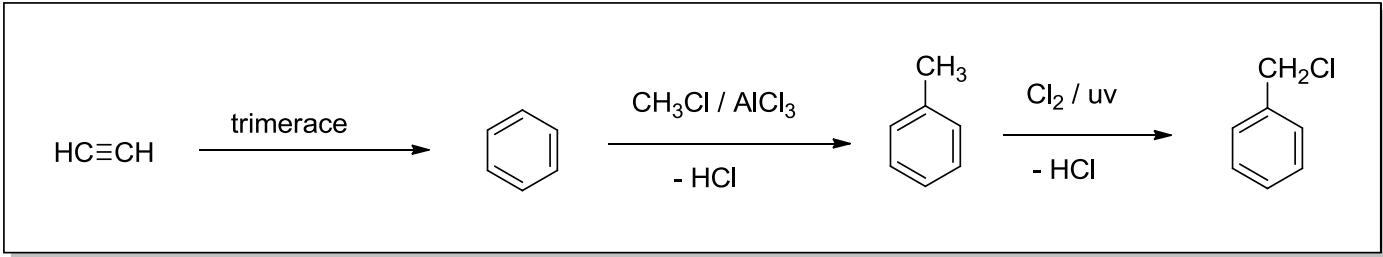
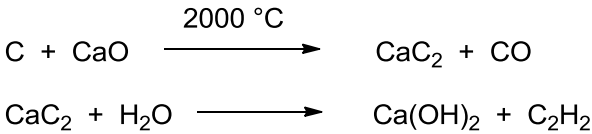
5. Znázorněte reakčním schématem reakci cyklohexylmagnezium-bromidu s a) formaldehydem b) acetaldehydem c) acetonem. Příslušné adukty pak zhydrolyzujte a zoxidujte je oxidačním činidlem.



6. Na příkladu butan-2-olu znázorníte hlavní reakce alkoholů:

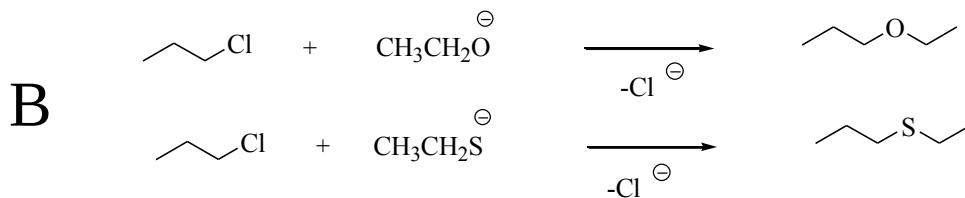
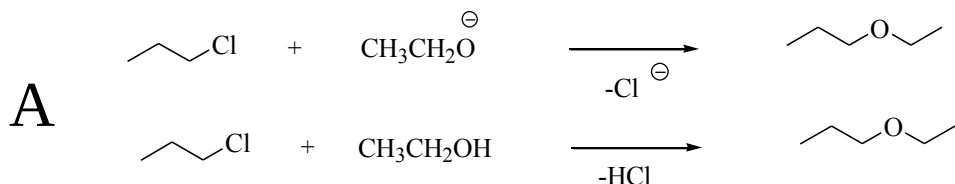


7. Z uhlíku, jako jediného zdroje pro organické látky, připravte benzylochlorid:

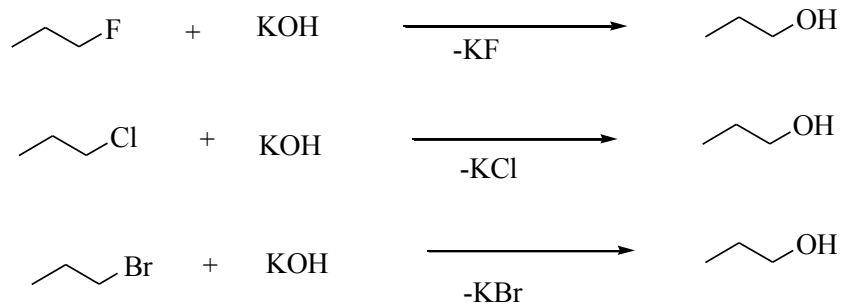


Seminární úkoly

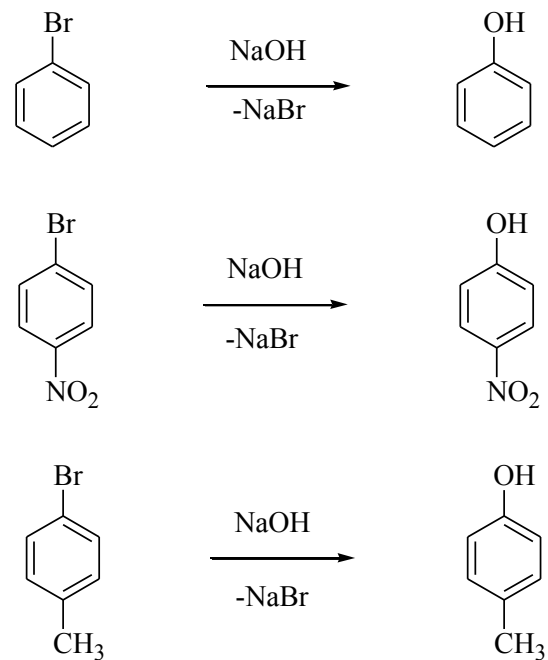
1. Které produkty lze očekávat reakcí propanu s chlorem za iniciace UV záření?
2. Které monobromderiváty vzniknou aromatickou elektrofilní bromací a) methoxybenzenu b) nitrobenzenu?
3. Reakčním schématem znázorněte reakci p-xylynu s 1 molem chloru za přítomnosti a) UV záření b) AlCl_3
4. Jak bude reagovat hexan-1-ol s a) HBr b) HCl ?
5. Jak reaguje propanol s a) thionylchloridem b) bromidem fosforitým c) jodem a červeným fosforem? A jak bude s těmito činidly reagovat fenol?
6. Připravte chlorcyklopentan z a) cyklopentenu b) cyklopentanolu.
7. Jakým způsobem lze z anilinu připravit brombenzen?
8. Proč jsou teploty varů organických halogenderivátů fluoru nejnižší a obdobných derivátů jodu pak nejvyšší?
9. Proč ani nejnižší členové homologické řady halogenderivátů nejsou rozpustné ve vodě?
10. Zvažte, které z následujících reakcí budou probíhat nejnárodněji.



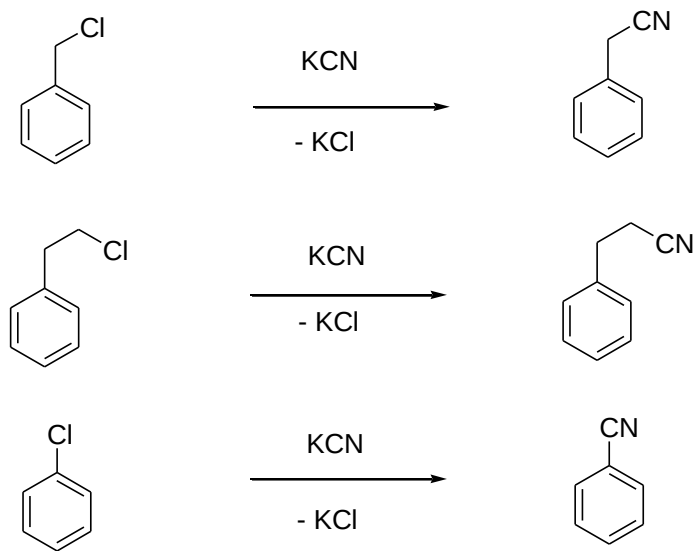
C



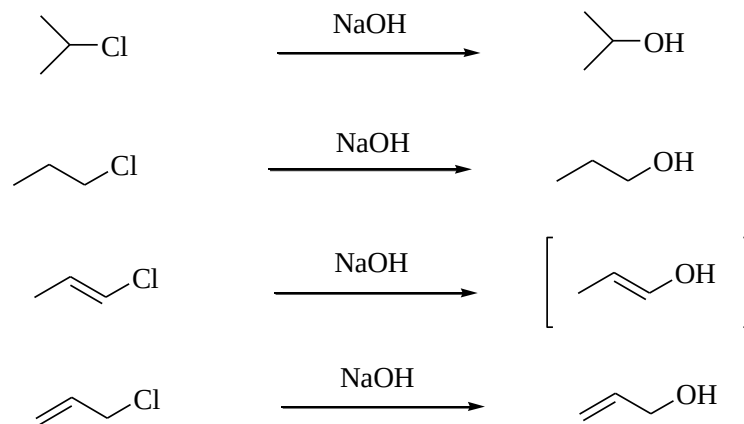
D



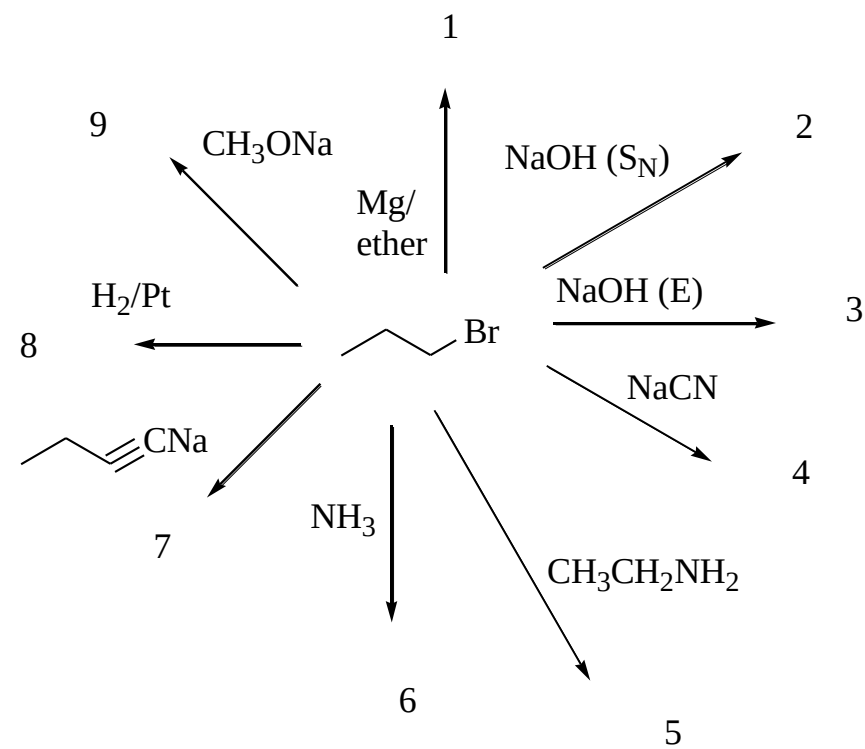
E



F



11. Doplňte reakční schéma S_N reakcí:



12. Jak se připraví z benzylbromidu fenylacetonitril?

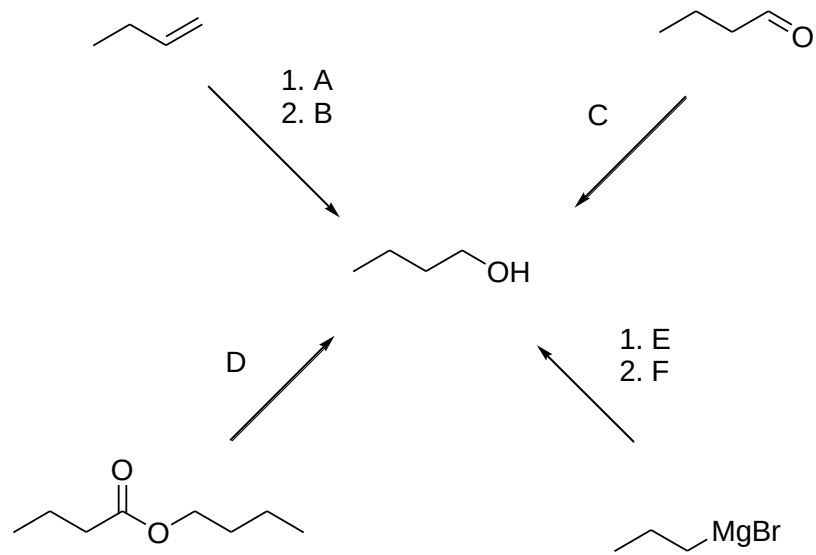
13. Co vznikne alkylací ethanolátu sodného 1-(brommethyl)cyklopentanem?

14. Co vznikne, reaguje-li 2-brompropan s a) s kovovým hořčíkem v bezvodém etheru (a co se stane působíme-li na vzniklou sloučeninu vodou?); b) s roztokem hydroxidu draselného? Jaké produkty lze očekávat?

15. Určete majoritní produkt u následujících reakcí:

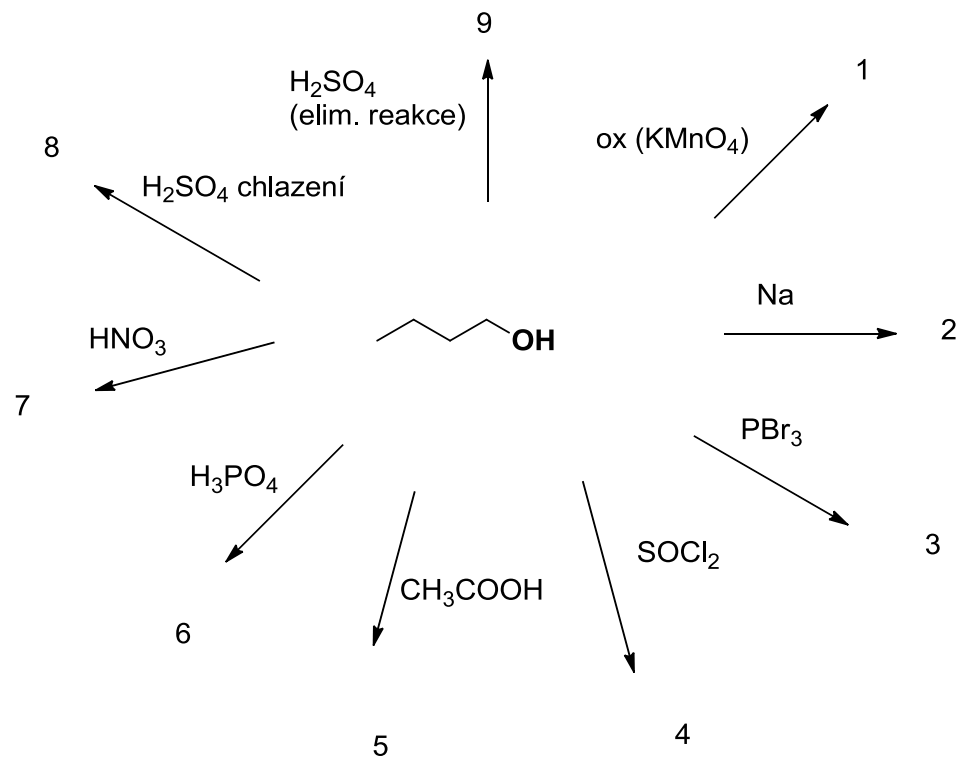
- a) S_N2 brompropan + KCN
- b) S_N1 (S)-3-brom-3-methylhexan + H₂O
- c) S_N2 (1S,3R)-1-brom-3-ethylcyklohexan + CH₃SH

16. Doplňte ve schématu příslušná činidla potřebná k přípravě n-butanolu (butan-1-ol)



17. Dvoustupňovou reakcí převedte pentanol na příslušnou Grignardovu sloučeninu a tu nechte zreagovat s a) nejjednodušším aldehydem b) propanalem c) butan-2-onem. Vzniklé adukty Grignardovy sloučeniny a příslušné karbonylové sloučeniny vždy zhydrolyzujte vodou a produkt pojmenujte.
18. Z propanolu připravte propan-2-ol.
19. Z acetylénu připravte ethanol (nst).
20. Naznačte postup syntézy 2-fenylpropan-2-olu z benzenu a isopropylalkoholu (propan-2-ol) (nst).
21. Z benzenu (přes toluen) připravte benzylalkohol (nst).
22. Proč se snižuje rozpustnost alkoholů od C₄ ve vodě?
23. Proč má butan-2-ol (b.v. 100°C) vyšší bod varu než butan-2-on (80°C)?
24. Napište všechny izomerní alkoholy od butanolu. Který z nich bude mít nejnižší bod varu a nejvyšší bod tání? Proč?
25. Z jednoho libovolného vhodně zvoleného alkoholu připravte: a) nenasycenou sloučeninu b) keton c) ether d) halogenderivát e) ester f) alkohol o jeden uhlík delší (nst)

26. Doplňte reakční schéma:



27. Působením kyseliny dusičné na ethylenglykol se v průmyslu vyrábí trhavina – Dinitrát glykolu. Napište rovnici reakce.
28. Zvolte si libovolný aromatický alkohol a připravte z něj ester kyseliny dusičné.
29. Proč jsou fenoly až milionkrát silnějšími kyselinami než alkoholy?
30. Pyrokatechol se vyrábí tavením o-chlorfenolu s hydroxidem sodným. Napište rovnici.
31. Jak lze připravit z naftalenu a) naftalen-1-ol b) naftalen-2-ol.
32. Pokuste se na základě dosavadních znalostí navrhnout teoretickou přípravu potravinového antioxidantu BHT. Vyjděte z toluenu (nst).
33. Z 4-methylanilínu připravte a) 4-methylfenol b) 4-methylchlorbenzen c) toluen.
34. +M efekt OH skupin aktivuje aromatické jádro a usnadňuje značným způsobem elektrofilní substituční reakce do arom. jádra. Velice snadno (bez použití obvyklého katalyzátoru) probíhá reakce resorcinolu s bromovou vodou (roztok Br_2 ve vodě) za vzniku sloučeniny s empirickým vzorcem $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{OH})_2$. O jakou sloučeninu se jedná.
35. Kopulací 4-sulfobenzendiazoniové soli s naftalen-2-olem vznikne intenzivně zbarvená látka Oranž II. Nakreslete tuto sloučeninu a pojmenujte ji.