

Podział i właściwości

Chemiczne właściwości halogenopochodnych zależą od rodzaju wiązania między atomem węgla a fluorowcem, co z kolei zależy od typu fluorowca oraz struktury organicznego fragmentu cząsteczki (rzędowości halogenopochodnej). Związki, w których fluorowiec jest połączony z atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 , nazywane są halogenkami alkilowymi. W zależności od budowy grupy alkilowej, wyróżnia się halogenki:

- pierwszorzędowe (np. 1-chlorobutan),
- drugorzędowe (np. 2-bromopropan),
- trzeciorzędowe (np. 2-jodo-2-metylopropan),
- benzytowe (np. chlorometylobenzen, dawniej chlorek benzylu),
- alilowe (np. 3-chloropropen, dawniej chlorek alilu).

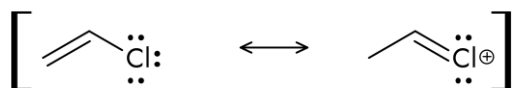
Ze względu na różnicę elektroujemności między atomami C i X (fluorowcem), wiązanie Csp^3-X jest spolaryzowane, co sprzyja jego rozpadowi heterolitycznemu i ułatwia reakcje z nukleofilami. Z danych przedstawionych w Tabeli wynika, że najstabszym wiązaniem jest wiązanie C-I i rzeczywiście jodki są najbardziej reaktywnymi halogenkami alkilowymi. Wysoka wartość energii dysocjacji wiązania C-F powoduje, że fluorki alkilowe są bierne chemicznie.

CH_3-X	Długość wiązania C-X [pm]	Energia dysocjacji [kcal/mol]	Moment dipolowy [D]
CH_3-F	139	452	1,85
CH_3-Cl	178	351	1,87
CH_3-Br	193	293	1,81
CH_3-I	214	234	1,62

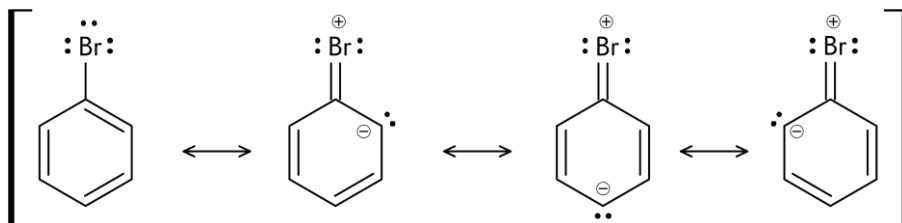
Związki, w których fluorowiec jest połączony z atomem węgla o hybrydyzacji sp^2 , dzielą się na:

- halogenki alkenylowe (chloroeten, dawniej chlorek winylu),
- halogenki fenytowe (np. bromo benzen).

Halogenopochodne



Rysunek 1. Struktury rezonansowe chloroetanu (chlorku winylu).



Rysunek 2. Struktury rezonansowe bromobenzenu.

W tych przypadkach wiązanie $\text{Csp}^2\text{-X}$ jest mniej spolaryzowane niż $\text{Csp}^3\text{-X}$. Wynika to z wyższej elektroujemności atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 oraz z efektu sprzężenia orbitali p fluorowca z elektronami π (pierścienia benzenowego), który osłabia polaryzację wiązania. W efekcie wiązanie C-X w halogenkach alkenylowych i fenylowych ma częściowo podwójny charakter, Rys. 1 i 2, i trudno ulega rozerwaniu, przez co związki te są mało reaktywne.

Podsumowanie:

Halogenopochodne wykazują różne właściwości chemiczne w zależności od typu wiązania C-X . Halogenki alkilowe ($\text{Csp}^3\text{-X}$) są zazwyczaj reaktywne, szczególnie jodki, ze względu na polaryzację wiązania. Halogenki alkenylowe i aryłowe ($\text{Csp}^2\text{-X}$) są znacznie mniej reaktywne, ponieważ sprzężenie orbitali p fluorowca z układem π (pierścienia aromatycznego) stabilizuje wiązanie i nadaje mu częściowy charakter podwójny.