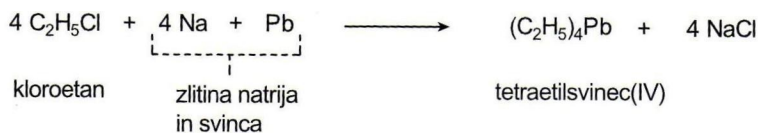


UPORABA ORGANSKIH HALOGENIDOV

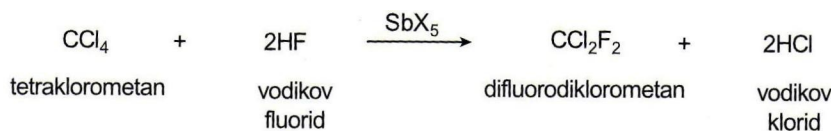
V laboratorijskem merilu se halogenoalkani uporabljajo kot pomembni sintezni intermediati, ki jih lahko z zamenjavo halogenskih atomov ali eliminacijo vodikovega halogenida pretvorimo v številne druge spojine.

V industrijskem merilu je od monohalogenoalkanov predvsem pomemben kloroetan, ki se je uporabljal za pridobivanje tetraetilsvinca(IV).



Za industrijo so veliko bolj uporabne spojine, ki vsebujejo več atomov halogena v molekulah. Diklorometan, triklorometan, tetraklorometan in trikloroeten so se uporabljali kot pomembna topila v industriji in kemičnih čistilnicah. Uporaba triklorometana in tetraklorometana se opušta, saj je bilo ugotovljeno, da sta rakotvorna.

Uporabljata se za proizvodnjo fluoroklorometanov, freonov: CCl_2F_2 , CCl_3F in CHClF_2 . Pripravijo jih iz tetraklorometana ali triklorometana z vodikovim fluoridom in antimonovim(V) halogenidom kot katalizatorjem.

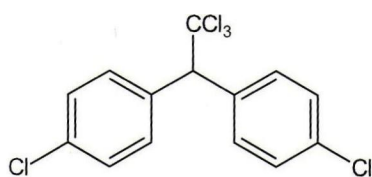


Freoni so stabilne spojine, ki ne gorijo in ne reagirajo v bioloških sistemih. V velikih količinah so jih uporabljali za hladilna sredstva in kot potisne pline v aerosolih, vendar se njihova uporaba opušta zaradi škodljivosti za ozonsko plast.

Triklorometan (kloroform) so zaceli uporabljati kot anestetik že v sredini devetnajstega stoletja.

Kloroform, ki je slabo topen v vodi, je dobro topen v maščobah. Iz krvi tako prehaja v maščobna tkiva. Ker so živčni končiči obdani z molekulami maščobe, lahko kloroform, raztopljen v teh maščobah, vpliva na prenos živčnih impulzov. Danes se v anesteziji namesto kloroforma uporablja halotan CF_3CHBrCl .

Številni klorirani ogljikovodiki so zelo učinkoviti insekticidi. DDT so zaceli množično uporabljati med drugo svetovno vojno proti komarjem, prenašalcem povzročitelja malarije, ki je povzročila vsako leto smrt milijonov ljudi. Čeprav za človeka ni toksičen, se le težka metabolizira in se zato kopiči v maščobah. Danes kot insekticide uporabljajo druge vrste spojin, in ne več klorirane ogljikovodike.



1,1-di(4-klorofenil)-2,2,2-trikloroetan

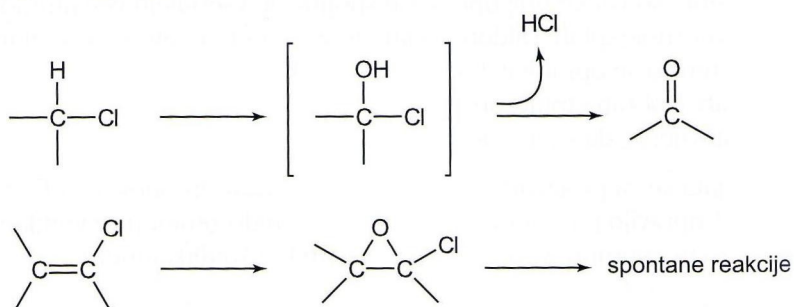
Mikrobiološka razgradnja

Organski halogenidi so mikrobiološko slabo razgradljivi. Fluoridi so stabilni in zato zelo slabo razgradljivi, razgradnja kloridov, bromidov in jodidov poteka pod določenimi pogoji.

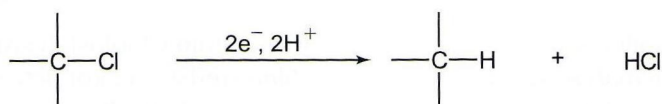
Da organske halogenske spojine lahko vstopajo v metabolizem mikroorganizmov, je nujna poprejšnja odstranitev halogenskih atomov. Z bakterijami lahko poteče pretrganje vezi C-X na več načinov.

Možni načini pretrganja vezi C-X z mikroorganizmi

a) *oksidativni*



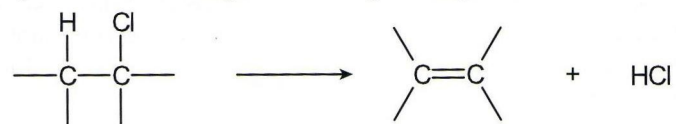
b) *reduktivni*



c) *hidrolitični*



d) *z eliminacijo vodikovega halogenida*

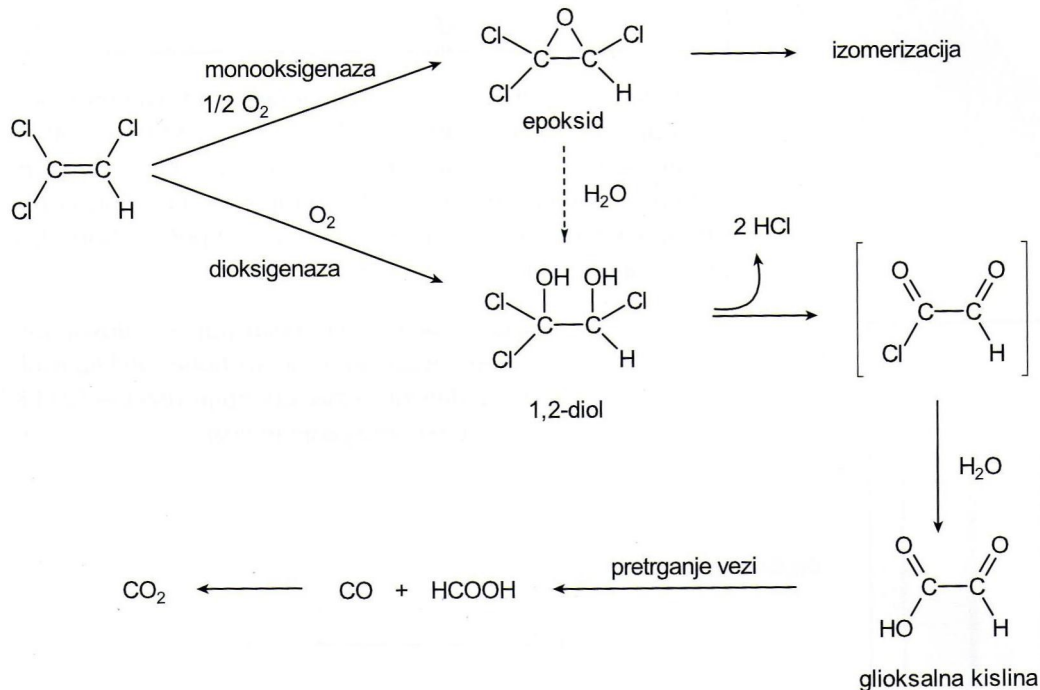


Oksidativna mikrobiološka razgradnja organskih halogenidov je najpomembnejša in poteka pod vplivom mikrobnih encimov do nestabilnih produktov, ki nato razpadejo spontano. Primer tega je razgradnja trikloroetena, široko uporabljenega topila, predvsem za kemično čiščenje. Ta spojina je zelo nereaktivna in je eden od onesnaževalcev površinskih voda.

Številne bakterijske oksigenaze ne oksidirajo organskih halogenidov z večjim številom atomov klora v molekuli, denimo perkloroeten, poliklorirani bifenili (PBC) itd. V tem primeru je zelo pomembno delovanje anaerobov (bakterij, ki za življenje ne potrebujejo prostega kisika), ki reduktivno deklorirajo spojine v manj klorirane derivate. Ti se nato lahko oksidativno razgradijo v že prej navedene produkte.

Mikrobiološka razgradnja trikloroetena

Potek razgradnje z encimom **monooksigenazo** je povezan z nastankom epoksida, ki se lahko izomerizira ali v vodnem mediju pretvori v 1,2-diolni derivat. Ta derivat nastane tudi pri reakciji z encimom **dioksigenazo**. Po odcepu dveh molekul vodikovega klorida ter nadaljnji hidrolizi nastane glioksalna kislina, ki se po pretrganju vezi C-C pretvori v metanojsko kislino in ogljikov oksid. Ogljikov oksid se hitro oksidira v ogljikov dioksid.



Fotokemična razgradnja organskih halogenidov

Številne organske spojine so neobstoje na svetlobi. Nekatere so občutljive že na vidno svetlobo, mnoge organske spojine pa so občutljive le na svetlobo krajših valovnih dolžin od vidne ($< 400 \text{ nm}$). Vzrok je v tem, da organske molekule absorbirajo le svetlobo določenih valovnih dolžin. Te valovne dolžine svetlobe, izražene v nanometrih, pomenijo **absorpcijske maksimume** spojine in so značilne za določeno vrsto spojine.

Energija svetlobe, ki jo snov absorbira, pomeni **energijo vzburjanja** in jo izrazimo v kJ mol^{-1} . Če molekule po absorpciji svetlobe razpadejo, takšno razgradnjo imenujemo **fotokemična razgradnja**.

Oglejmo si, kako je s stabilnostjo organskih halogenidov na svetlobi.

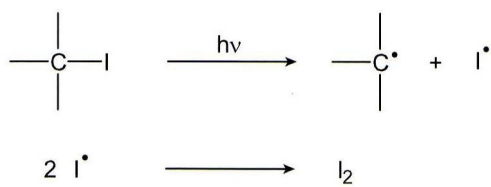
Organski fluoridi so fotokemično zelo stabilne spojine. Fotokemična stabilnost drugih halogenidov pa se zmanjšuje od kloridov k jodidom.

formula spojine	λ maks /nm	energija vzbujanja /KJ mol ⁻¹	standardna vezna entalpija za vezi C-X /KJ mol ⁻¹
CH ₃ Cl	175	680	338
CH ₃ Br	202	592	276
CH ₃ I	258	464	234
CCl ₄	388	308	338

Absorpcijski maksimumi, energija vzbujanja in standardna vezna entalpija vezi C-X nekaterih halosubstituiranih derivatov metana

Iz tabele je razvidno, da monohalogenirani derivati metana absorbirajo svetlobo v območju UV. Valovna dolžina svetlobe, ki jo molekule absorbirajo, narašča od klorida k jodidu, v tem vrstnem redu pa energija vzbujanja pada. Ker je v vseh treh primerih energija vzbujanja večja od energije vezi C-X, lahko poteče homolitsko pretrganje te vezi.

Npr. jodometan ima absorpcijski maksimum pri valovni dolžini 258 nm. Ker je energija te absorbirane svetlobe (464 KJ mol⁻¹) bistveno večja od standardne vezne entalpije vezi C-I (234 KJ mol⁻¹), poteče homolitsko pretrganje te vezi.



Pri spojinah, ki imajo v molekulah po več halogenskih atomov, se absorpcijski maksimum pomakne proti daljšim valovnim dolžinam, zato energija vzbujanja pada.

Tako ima tetraklorometan absorpcijski maksimum pri valovni dolžini 388 nm. Energija vzbujanja (308 KJ mol⁻¹) je manjša od energije, potrebne za pretrganje vezi C-Cl (338 KJ mol⁻¹), zato je ta spojina pri navedenih pogojih fotokemično stabilna.

Podobno je s fluorokloroogljikovodiki (CFC), ki so fotokemično zelo stabilne spojine in ostanejo v atmosferi vrsto let. Tako je na primer v atmosferi življenjska doba CClF₃ 75 let. To omogoča, da omenjene spojine počasi prodirajo v zgornje plasti atmosfere, v stratosfero.

Energija sončne svetlobe v atmosferi je prenizka, da bi se lahko fluorokloroogljikovodiki razgradili fotokemično. Drugače pa je, ko ti prodrejo v stratosfero, kamor prodira sončna svetloba tudi krajših valovnih dolžin.

Fotokemična razgradnja klorotrifluorometana (CClF₃)

Po absorpciji svetlobe krajših valovnih dolžin je energija vzbujanja večja od energije vezi C-Cl, zato poteče homolitsko pretrganje vezi. Nastali atomi klora hitro reagirajo z molekulami ozona, pri tem pa nastanejo radikali ClO· in molekule kisika. Nastali radikali ClO· v naslednji stopnji reagirajo z atomi kisika in spet nastanejo atomi klora.

Ker se atomi klora v prvi stopnji reakcije porabljajo, v drugi pa nastajajo, se vzpostavi ciklični proces, katerega posledica je, da vsak atom klora razgradi ogromno molekul ozona (nekaj tisoč).



Za prekinitev cikličnega procesa je potrebno, da se atomi klora in radikali $\text{ClO}\cdot$ pretvorijo v neaktivne oblike, ki niso sposobne razgradnje ozona. Atomi klora lahko reagirajo z molekulami metana, pri čemer nastanejo molekule vodikovega klorida in metilni radikal.



Iz molekul vodikovega klorida pa se atomi klora lahko regenerirajo po reakciji s hidroksilnim radikalom.



Tako se reakcija in regeneracija atomov klora ponovi večkrat, preden se odstranijo iz stratosfere. Odstranitev je v glavnem povezana s transportom HCl iz stratosfere v zgornjo plast troposfere, od tam pa ga dež spere na Zemljo.

Kakšna je vloga ozona?

Ozon nastaja predvsem na višinah okoli 30 km nad Zemljo. Molekule kisika, ki absorbirajo valovne dolžine sončne svetlobe krajše od 242 nm, se počasi pretrgajo, pri čemer nastanejo atomi kisika. Ti pa hitro reagirajo z molekulami kisika do molekul ozona.



Ozon absorbira valovne dolžine sončne svetlobe od 240 do 320 nm. Pri tem se molekule ozona razcepijo v molekule kisika in atome kisika.



Tako ozon preprečuje dostop svetlobe omenjenih valovnih dolžin, ki so nevarne za živa bitja na Zemlji.

Fotoliza ozona ni razgradnja ozona v pravem pomenu besede, saj se vsi atomi kisika, ki nastanejo pri fotolizi spet hitro povežejo z molekulami kisika v molekule ozona. Prisotnost ozona v stratosferi pa povzroča tudi pretvorbo sončne energije v toploto in s tem temperaturno inverzijo, ki je značilna za to območje zemljine atmosfere.

Usklajena procesa nastajanja in razgradnje ozona je zmotila prisotnost fluorokloroogljikovodikov v stratosferi, zato se ozon hitreje porablja kot nastaja. Posledice se že kažejo v nastajanju ozonskih lukenj. Kljub sprejetim številnim mednarodnim konvencijam ki naj bi omejile proizvodnjo in uporabo fluorokloroogljikovodikov, se danes še vedno proizvajajo in uporabljajo.