

Alkeny (+alkadieny)

Výroba- vyskytují se v přírodě jen zřídka- eliminační reakce:

- a) Dehydrogenace- katalýza např. směsí oxidu hlinitého a chromitého při 500-1000°C:
 - a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{but} - 1/2 - \text{en} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (buta-1,3-dien pro výrobu umělého kaučuku)
- b) Dehydratace- katalýza kyselinou sírovou- opak adice vody (viz Adice níže)
 - a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{OSO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 - b. $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{OSO}_2\text{OH} \xrightarrow{170^\circ\text{C}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- c) Dehydrohalogenace- alkyhalogenid + alkalický hydroxid \rightarrow alken + halogenvodík + alkalický hydroxid \rightarrow alken + halogenid alkalického kovu + voda

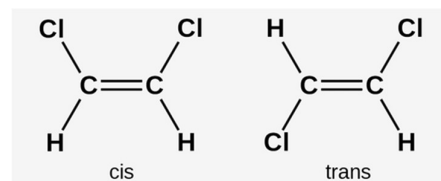
Alkeny (C₂H_{2n})

Vlastnosti:

- Vazby
 - 1 dvojná vazba (C=C) $\leftarrow \pi + \sigma$ vazba \rightarrow alk-en
 - Uhlík (v sp₂ hybridizaci) se substituenty v jedné rovině, kolmo k této rovině jsou laloky p-orbitalu \rightarrow překrytím π -vazba $\rightarrow \pi$ -elektrony vzdálenější od jádra \rightarrow nižší vazebná energie + snazší přístup elektrofilních činidel
 - π -vazba méně stabilní- zde většina reakcí
 - Neumožněna rotace
- Podobné alkanům, ale reaktivnější

Geometrické izomery¹- pokud mají jednotlivé poloviny jiné substituenty \rightarrow odlišné chemické (T_t, T_v) i fyzikální vlastnosti:

- Cis- substituenty na stejné straně poloroviny
- Trans- substituenty na opačných stranách spojnice uhlíků



Výskyt: zemní plyn, ropa, hnědouhelné dehet

Výroba: katalytická dehydrogenace alkanů, dehydratace alkoholů pomocí kyseliny sírové (katalyzátor)

Reakce

Adice

Typy:

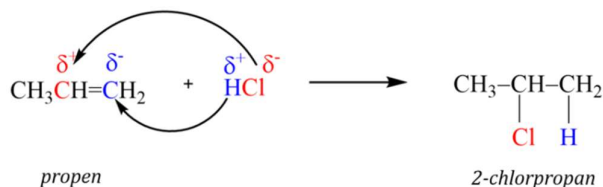
- Elektrofilní adice (např. halogeny, kyselina sírová):
 - Asymetricky disociující činidlo \rightarrow kationt (nebo parciální kladný náboj) \rightarrow tzv. přechodný π -komplex ze substrátu \rightarrow rozpad π -komplexu \rightarrow zjednodušení vazby + navázání kationtu \rightarrow karbokation \rightarrow reakce karbokationtu a aniontu činidla
 - Elektrofilny s kladným indukčním efektem² (I+) násobí své elektrofilní vlastnosti

¹ Konformace nemožná \leftarrow dvojná vazba nerotuje

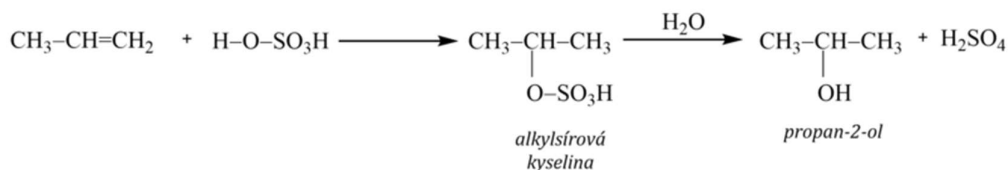
² Způsobený rozdílnou elektronegativitou substituentu oproti uhlíku \rightarrow parciální náboj se řetězově indukuje na celé molekule (I+ zvyšuje elektronovou hustotu na R, I- ji snižuje)

- **Markovnikovovo pravidlo** („bohatý se stává bohatším“)- při adici kyselin HX/vody se kladná část (H⁺) preferenčně aduje na atom dvojně vazby s více vodíky a záporná část se aduje na atom dvojně vazby s méně vodíky ← karbokation je takto stabilnější, jelikož kladný parciální náboj se „rozptýlí“ mezi více sousedních uhlíků
- Radikálová adice
 - Cyklická adice³- speciální typ radikálové adice- činidlo se nerozpadá na radikály, ale přistupuje k alkenu jako neutrální molekula → přechodný cyklus činidla a uhlíků vázaných dvojnou vazbou → rozpad π-vazeb + cis-adice atomů činidla

Adice kyselin- adice vodíkového kationtu na dvojnou vazbu (silnější kyselina=snadnější adice) → přechod π-komplexu na karbokationt → adice aniontu kyseliny:



Adice vody- pouze za katalýzy minerální kyselinou → alkoholy:



Adice halogenů- reaktivita klesá od fluoru (reaguje bouřlivě a štěpí řetězce) k jodu (rovnováha na straně výchozích látek):

- Iontová- je zapotřebí polární sloučeniny halogenu jakožto katalyzátoru (zvl. Lewisovské kyseliny- např. halogenidy hlinité)
- Radikálová- rozklad molekul halogenu např. UV zářením

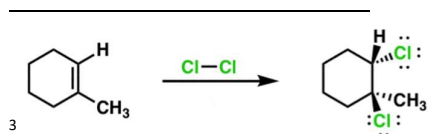
Oxidace:

- Spalování za dostatečného přístupu kyslíku → CO₂ a H₂O
- Mírnější oxidace (např. KMnO₄, ozon) → alkohol / karbonylová sloučenina / karboxylová kyselina
 - KMnO₄ vytváří s alkenem cyklický komplex → hydrolýza → navázání -OH skupin=alkohol
 - KMnO₄ za varu → rozštěpení řetězce podél dvojně vazby

Hydrogenace- adice vodíků- za přítomnosti katalyzátoru (platinové kovy, Raneův nikl)- nejlépe se hydrogenují vazby na koncích řetězců a substituenty vázání vodíku stěžují

Polymerace- opakovaná adice a zánik násobné vazby → polyalken → plasty:

- např. $n \times \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow -[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$ (polyethylen=PE)



Substituční

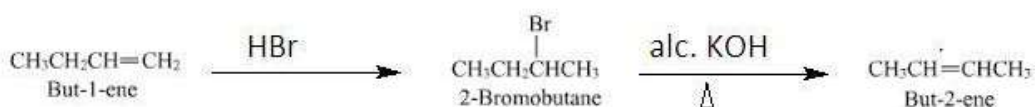
Halogenace- při 500-600°C se halogeny substituují na atom sousedící s dvojnou vazbou

Syntéza vinyl chloridu: $CH_2 = CH_2 + Cl \cdot + Cl \cdot \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$


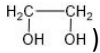
Izomerace

Katalýza kyselinami

Conversion of but-1-ene to but-2-ene



Zástupci

- Ethen („ethylen“- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$)
 - Lehký, bezbarvý plyn nasládlého zápachu, výbušný se vzduchem
 - $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ethanol
 - $+\text{O}_2 \rightarrow$ ethylenoxid () $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ethan-1,2-diol (ethylenglykol )
 - $+\text{O}_2 \rightarrow$ ethanal (acetaldehyd $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$)
 - $+\text{Cl}_2 \rightarrow$ 1,2-dichlorethan - $\text{HCl} \rightarrow$ vinylchlorid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$)
 - Výroba: při zpracování ropy a zemního plynu
 - Nejjednodušší fytohormon růstu (startuje změnu kyselin/škrobů na cukry a oslabuje tloušťku stěn, odbourává chlorofylu)
 - Využití: výroba PE, ethanolu, acetaldehydu, PVC, ethylenglykolu (nemrznoucí kapalina), ethyloxiidu (sterilizace), dozrávání ovoce ve skladech
- Propen („propylen“- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$)- při zpracování ropy- výroba PP a acetonu
- Buten- výroba syntetického kaučuku a leteckých benzínů

Alkadieny ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)

Vlastnosti:

- Vazby- 2 dvojně vazby ($\text{C}=\text{C}$) \rightarrow alka-di-en \rightarrow 3 konstituce:
 - Konjugované- separovány jednoduchou vazbou ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$)- nejstabilnější
 - delokalizované vazby se lehce ovlivňují \rightarrow vznikají směsi izomerů
 - množství π -elektronů snadněji váží radikály \rightarrow reakce jsou energeticky méně náročné (snadnější)
 - Izolované- odděleny více jednoduchými vazbami ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-$)- reakce jako u alkenů (dvojně vazby se neovlivňují)
 - Kumulované ($-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$)- velmi nestabilní- intramolekulárním přesmykem na alkyny (trojná vazba)

Polymerace- zvl. u butadienů a izoprenu (2-methylbuta-1,3-dien):

- $CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow -[CH_2 - CH = CH - CH_2]_n$ (polybuta-1,3-dien)
- Butadien \rightarrow syntetické kaučuky
- Butadien polymeruje i společně s jinými sloučeninami \rightarrow např. butadienstyrenový kaučuk
- Izopren \rightarrow přírodní kaučuk (latex- z kaučukovníku) + základ terpenů (rostliny) a steroidů (rostliny/živočichové)

Výroba- dehydrogenizace alkanů a alkenů