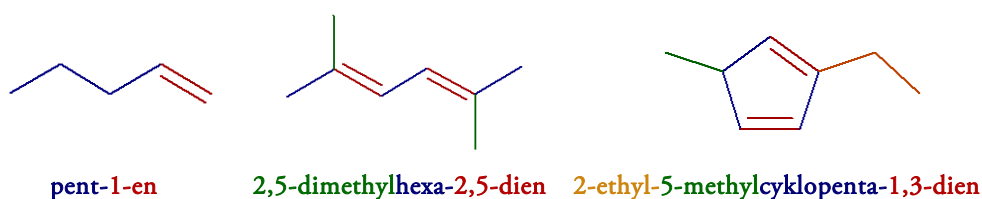


2.2 ALKENY A CYKLOALKENY

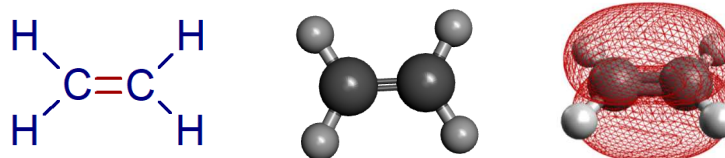
Pro alkeny se dříve používalo označení **olefiny**. Tento název vznikl spojením latinských slov *oleum* (= ropa) a *affinis* (= slučivý), a to díky jejich výrobě z ropy.

Alifatické acyklické uhlovodíky, které obsahují ve své struktuře mezi alespoň dvěma atomy uhlíku **dvojnou vazbu**, se nazývají **alkeny**. Je-li dvojná vazba přítomna alespoň mezi dvěma atomy uhlíku v acyklickém řetězci alifatického uhlovodíku, pak se jedná o **cykloalken**. Ve strukturách alkenů a cykloalkenů je tak povolena přítomnost vazeb **C-C**, **C=C** a **C-H**. Tabulka 2.4 zobrazuje příklady struktur některých alkenů a cykloalkenů.

Tab. 2.4 Příklady alkenů a cykloalkenů



Dvojná vazba mezi atomy uhlíku je tvořena jednou **vazbou σ** (sigma) a jednou **vazbou π** (pí). Vazba π se nachází nad a pod rovinou molekuly alkenu. Atomy uhlíku, mezi kterými je přítomna dvojná vazba, jsou v **hybridizaci sp^2** , a tak je molekula alkenu v tomto místě planární. Na obrázku 2.3 je vyobrazen strukturní vzorec a molekula ethylenu, dále také model se zobrazením p orbitalu podílejícího se na tvorbě vazby π .



Obr. 2.3 Strukturní vzorec, molekula ethylenu bez a s modelací elektronové hustoty

Tato π vazba je však reakčním centrem této skupiny sloučenin a zapříčiňuje **zvýšenou reaktivitu** alkenů oproti alkanům. Současně **znemožňuje rotaci** kolem této vazby, a tak například molekula ethylenu nemůže vytvářet konformery. V molekulách vyšších alkenů (poprvé u butenu) je možné pozorovat prostorovou izomerii (**stereoizomerii**) na dvojně vazbě *cis-/trans-*, resp. *E-/Z-*. Více informací o prostorové izomerii je uvedeno v oddíle 1.5 Izomerie organických sloučenin.

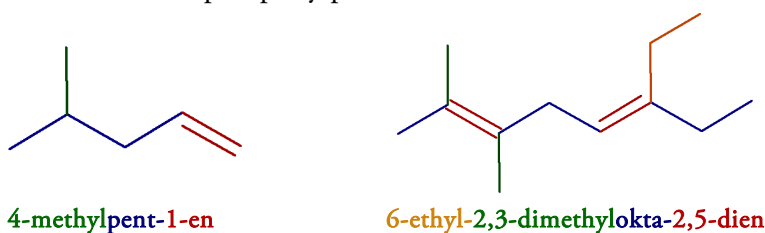


NÁZVOSLOVÍ ALKENŮ A CYKLOALKENŮ

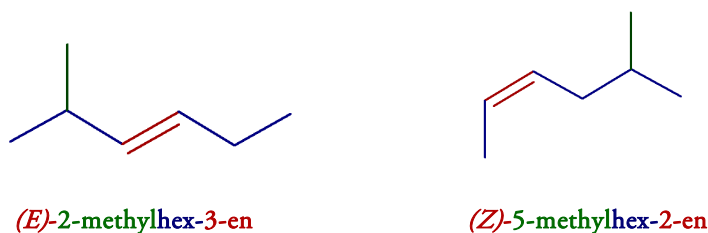
Přítomnost dvojně vazby v molekulách alkenů a cykloalkenů se vyjadřuje pomocí koncovky **-en**. Jako hlavní řetězec se označuje vždy ten, který obsahuje co nejvíce dvojných vazeb (bez ohledu na jeho délku). Číslování se provádí následně tak,

Při ustavení rovnováhy po působení kyselého katalyzátoru je za běžné teploty přítomno ve směsi butenu 76 % molekul (*E*)-but-2-enu a 24 % molekul (*Z*)-but-2-enu.

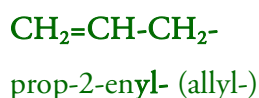
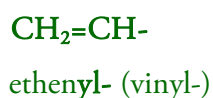
aby měly dvojně vazby co nejnížší koeficienty. Počet přítomných dvojných vazeb se udává pomocí číslovkové předpony před koncovkou **-en**.



Při pojmenovávání mnohých alkenů je důležité nezapomenout na existenci možných stereoizomerů:



Některé uhlovodíkové zbytky odvozené od alkenů mají své triviální názvy:

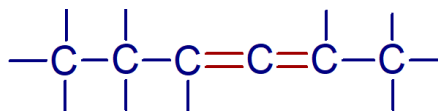


Obecný sumární vzorec alkenů s jednou dvojnou vazbou je C_nH_{2n} , cykloalkenů s jednou dvojnou vazbou pak $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

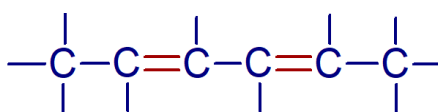
KLASIFIKACE ALKADIENŮ

Alkadieny jsou alkeny obsahující ve své struktuře dvě dvojně vazby mezi atomy uhlíku. Podle vzájemné polohy těchto dvojných vazeb se mohou alkadieny dále dělit na alkadieny:

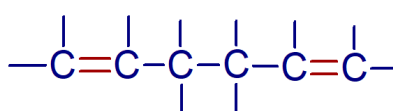
- **s kumulovanými vazbami:** obě dvojně vazby vychází z jednoho atomu uhlíku, tyto sloučeniny jsou značně nestabilní a přesmykují se na alkyny:



- **konjugovanými vazbami:** dvojně vazby se vyskytují ob jeden atom uhlíku, v molekula vzniká tzv. rezonance a molekula je stabilní:



- **s izolovanými vazbami:** dvojně vazby se vyskytují více jak ob jeden atom uhlíku, tyto vazby se nijak neovlivňují:



Jestliže je v molekule přítomna pouze jedna dvojná vazba tvořící stereoizomery, postačuje používání značení (*E*), resp. (*Z*). V případě většího množství těchto vazeb je zapotřebí pak i udávat polohu dané vazby, například (*2E*, *5Z*).

Konjugované vazby se podílí na **delokalizaci elektronů**, jednotlivé vazby jsou následně ekvivalentní a jejich řád je 1,5.

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALKENŮ A CYKLOALKENŮ

Vlastnosti alkenů a cykloalkenů jsou do značné míry podobné vlastnostem alkanů a cykloalkanů, především jejich **nerozpustnost ve vodě a dobrá mísitelnost s nepolárními rozpouštědly**. Oproti sloučeninám s výhradně jednoduchými vazbami však mají obvykle (než vždy) **vyšší teploty tání, varu a nižší hustoty**. Hodnoty těchto veličin se zvyšují také s délkou přítomného řetězce, jak je patrné z tabulky 2.4

Tab. 2.4 Porovnání hodnot teplot tání, varu a hustot základních uhlovodíků

	Ethan C ₂ H ₆	Ethylen C ₂ H ₄	Propan C ₃ H ₈	Propylen C ₃ H ₆
Teplota tání [°C]	-183	-169	-188	-185
Teplota varu [°C]	-89	-104	-45	-48
Hustota [kg·m ⁻³]	1,28	1,18	1,91	1,81

Jednotlivé stereoizomery mají rozdílné fyzikální vlastnosti, viz tabulka 2.5.

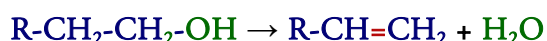
Tab. 2.5 Porovnání hodnot teplot tání, varu a hustot stereoizomerů butenu

	<i>(E)</i> -but-2-en C ₄ H ₈	<i>(Z)</i> -but-2-en C ₄ H ₈
Teplota tání [°C]	-106	-139
Teplota varu [°C]	1	4
Hustota [kg·m ⁻³]	626	641

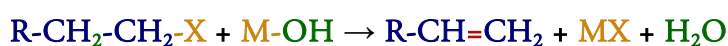
PŘÍPRAVA ALKENŮ

Alkeny se průmyslově získávají jako vedlejší produkt při krakování frakcí získaných destilací ropy. V malém množství jsou zastoupeny také v zemním plynu.

Laboratorní příprava alkenů se provádí obvykle **eliminací vody z alkoholu**:



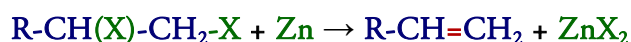
Jinou možností přípravy je **reakce alkoholického roztoku alkalického hydroxidu s alkylhalogenidem**:



Hustota plynu se zvyšuje společně s jeho molární hmotností. Jelikož alkeny o stejném počtu atomů uhlíku mají nižší molární hmotnosti než jim odpovídající alkany, mají rovněž nižší hustoty.

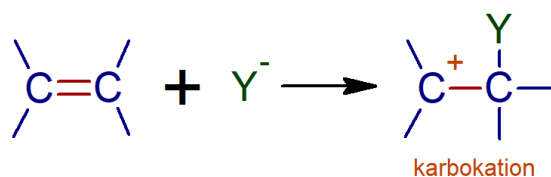
Eliminace vody z alkoholů se provádí obvykle působením kyseliny sírové H₂SO₄.

Z **1,2-dihalogenalkanu** lze alken připravit také působením **zinku**:



CHEMICKÉ VLASTNOSTI ALKENŮ A CYKLOALKENŮ

V důsledku přítomnosti dvojné vazby v molekulách alkenů a cykloalkenů jsou pro tyto sloučeniny typické **adiční reakce**, které mohou probíhat obvykle **elektrofilním A_E** či **radikálovým mechanismem A_R**. Příkladem dobře prostudované elektrofilní adice alkenů jsou hydrohalogenace, např. reakce ethylenu s chlorovodíkem, které probíhají před **karbokationem**:



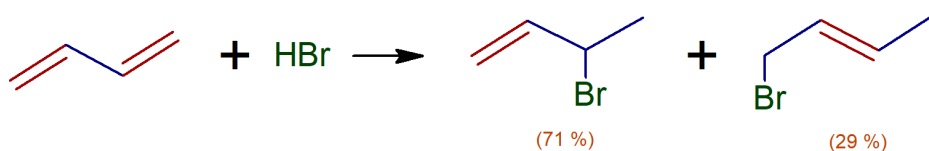
Reakce propylenu s bromovodíkem by mohla poskytovat směs polohových izomerů **brompropanu** (**1-brompropan**, **2-brompropan**):



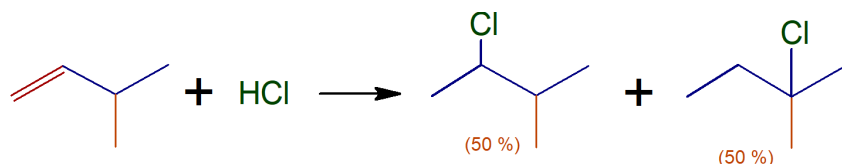
Produktem této reakce je však pouze **2-brompropan**, což uspokojivě vysvětlil v roce 1869 ruský chemik **V. V. Markovnikov**:

Při adici HX na alken se atom vodíku připojuje k atomu uhlíku nesoucímu méně alkylových substituentů a X vytváří vazbu s více substituovaným atomem uhlíku.

Pomocí teorie přesmyků karbokationtů (za účelem zvýšení stability) lze vysvětlit, proč je vedlejším produktem reakce **buta-1,3-dienu** s **bromovodíkem** kromě **3-brombut-1-enu** (71 %) také **1-brombut-2-en** (29 %):



Obdobně reakcí **3-methylbut-1-enu** s **chlorovodíkem** vzniká směs **2-chlor-3-methylbutanu** (50 %) a **2-chlor-2-methylbutanu** (50 %):

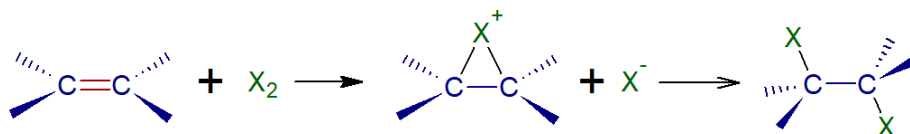


Karbokationty jsou planární intermediáty, atom uhlíku má hybridizaci sp² a jejich stabilita roste od methylu po terciární karbokationty.

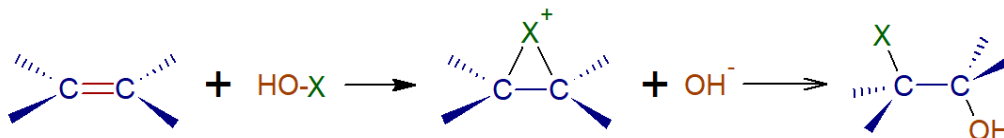


Vladimír Vasiljevič Markovnikov
(1838 - 1904),
ruský chemik

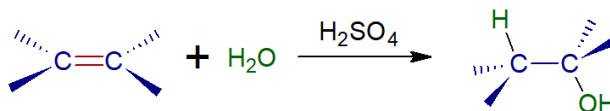
Jako elektrofilní adice probíhají také **halogenace** alkenů a cykloalkenů. Zatímco velice bouřlivě probíhají reakce s fluorem, jod s alkeny a cykloalkeny zpravidla nereaguje. Jedná se tedy především o **chlorace** (reakce s chlorem) a **bromace** (reakce s bromem). Jelikož při těchto reakcích vzniká konkrétní stereoizomer, není možné mechanismus těchto reakcí vysvětlit pomocí teorie karbokationtů. Při halogenaci alkenů a cykloalkenů vznikají pouze produkty **E-**, což se vysvětluje záchytem elektrofilní částice X^+ elektrony π vazby a navázáním nukleofilu X^- k opačnému konci této vazby:



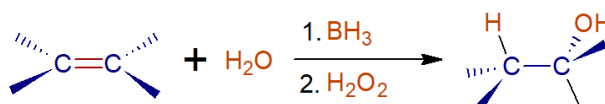
Tyto dihalogenalkany a dihalogencykloalkany vznikají pouze tehdy, provádí-li se přímá reakce alkenů, resp. cykloalkenů, s bromem či chlorem, nebo jejich roztokem například v organickém rozpouštědle dichlormethanu. V laboratořích často používané vodné roztoky chloru a bromu (**chlorová voda**, **bromová voda**) obsahují částice **HO-Cl**, resp. **HO-Br**, a tak jsou produkty těchto reakcí **halogenhydriny**:



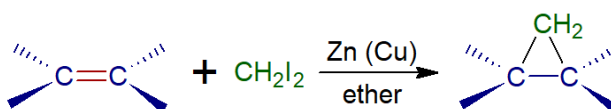
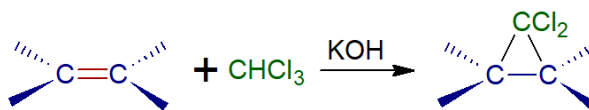
Mezi adiční reakce patří také **hydratace alkenů**. Ta probíhá za zvýšené teploty (250 °C) a kyselé katalýzy (H_3PO_4 či H_2SO_4), přičemž vzniká alkohol:



Tentýž produkt lze získat také pomocí **hydroxymerkurace** či **hydroborace**. Výhodou těchto reakcí je to, že není jejich průběh omezen na zvýšenou teplotu a kyselé prostředí. Zatímco při hydroxymerkuraci se provádí reakce s octanem **rtuťnatým** $Hg(OAc)_2$ ve vodném či tetrahydrofuranovém (THF) prostředí a následná redukce meziproductu pomocí **tetrahydridoboritanu sodného** $NaBH_4$, při hydroboraci se alken nechá reagovat s **boranem** v prostředí tetrahydrofuranu a meziproduct reakce se oxiduje pomocí **peroxidu vodíku** H_2O_2 v zásaditém prostředí OH^- . Při hydroxymerkuraci vznikají produkty dle Markovnikova pravidla, zatímco při hydroboraci proti tomuto pravidlu:



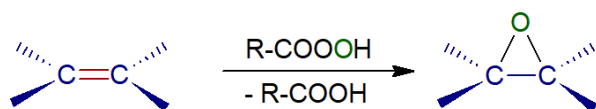
Použitím halogenderivátů je možné provádět **adici karbenů** do struktury alkenů, přičemž vzniká cyklus:



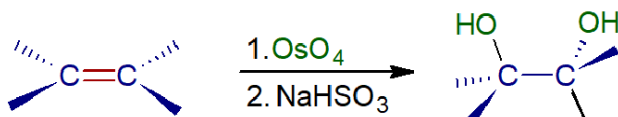
Reakce alkenů s **bromovou vodou** (či roztokem bromu v dichlormethanu) se často používá pro **důkaz těchto sloučenin**. Zatímco roztok bromu má barvu oranžovou až hnědou, vzniklý bromderivát je bezbarvý.

Druhý typ reakce se označuje jako **Simmonsova-Smithova reakce**.

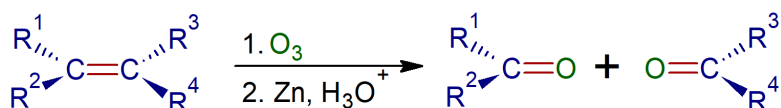
Alkeny je možné oxidovat pomocí **kyseliny peroxokarboxylové R-COOOH** za vzniku expoxidu:



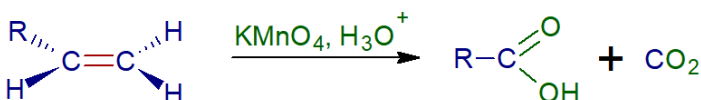
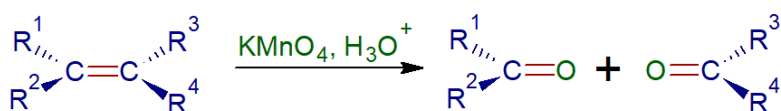
Oxidace založená na reakci s oxidem osmičelým OsO₄ a vodným roztokem hydrogensířičitanu sodného NaHSO₃ vede ke vzniku dvojsytného alkoholu:



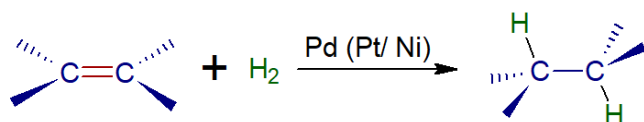
Ozonolýza je reakce založená na reakci alkenů s **ozonem O₃**. Meziproduktem reakce jsou po redukcí zinkem Zn v kyselém prostředí H₃O⁺ karboxylové sloučeniny:




Karboxylové sloučeniny, resp. karboxylovou kyselinu R-COOH a oxid uhličitý CO₂ lze připravit také působením **manganistanu draselného KMnO₄** na alken v **kyselém prostředí H₃O⁺**:



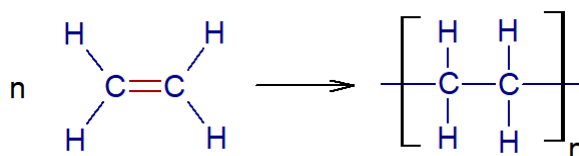
Hořením alkenů a cykloalkenů vzniká vodní pára H₂O a v závislosti na množství přítomného vzduchu (resp. kyslíku O₂) oxid uhličitý CO₂, oxid uhelnatý CO či uhlík v podobě sazí C. Tato reakce obvykle probíhá mechanismem **radikálové adice**. Obdobně je tomu při **hydrogenaci alkenů**, která se uskutečňuje v přítomnosti katalyzátoru (ušlechtilého kovu—Pt, Pd, Ni..):



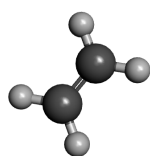
 „K laboratornímu stojanu připevněte pomocí držáku a dvorky zkumavku, aby byla téměř ve vodorovné poloze. Nalijte do ní směs 2 mL ethanolu C₂H₅OH a 3 mL koncentrované kyseliny sírové H₂SO₄. K ústí zkumavky nasypete oxid hlinitý Al₂O₃ a zkumavku uzavřete zátkou s odvodnou trubičkou. Tu umístěte tak, abyste mohli jímát produkt do zkumavek naplněných vodou ve vaně. Zahřejte oxid hlinitý Al₂O₃ a následně i směs ethanolu a kyseliny ve zkumavce. Vznikající plyn jímejte postupně do zkumavek a průběžně zahřívejte jak oxid, tak uvedený roztok. Po ukončení zahřívání vyjměte trubičku z vany a do jednotlivých zkumavek přikápněte postupně vzorek bromu Br₂ v dichlormethanu CH₂Cl₂, okyselený roztok manganistanu draselného KMnO₄ a obsah poslední zkumavky zapalte.“

Okyseleným roztokem **manganistanu draselného KMnO₄** lze dokázat dvojnou v molekulách alkenů, neboť původně fialový roztok se odbarví za vzniku manganaté soli.

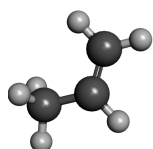
Průmyslově velmi významné jsou **polymerace alkenů**, především ethylenu a propylenu, které vedou ke tvorbě dlouhého řetězce (polymeru), např. polyethylenu:



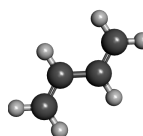
ZÁSTUPCI ALKENŮ A CYKLOALKENŮ



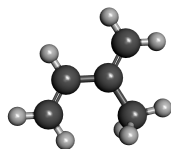
Ethen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (ethylen) je bezbarvý hořlavý plyn sladké chuti. Získává se při zpracování ropy nebo pyrolýze zemního plynu, se vzduchem vytváří výbušnou směs. Je to významný rostlinný hormon, urychluje zrání ovoce, čehož se využívá například při dozrávání banánů. Jeho hlavním využitím je výroba polyethylenu, ethanolu, ethylenoxidu či vinychloridu.



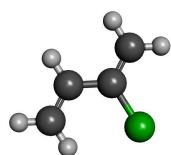
Propen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (propylen) je bezbarvý plyn obdovných vlastností, jako ethylen. Používá se především pro výrobu polypropylenu PP, acetonu či kumenu.



Buta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ je bezbarvý plyn, který se snadno polymeruje za vzniku syntetických kaučuků.



2-methylbuta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (isopren) je základní strukturální jednotkou přírodního kaučuku a přírodních látek zvaných isoprenoidy, mezi které patří například terpeny či karotenoidy.



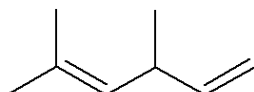
2-chlorbuta-1,3-dien $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ (chloropren) je základní strukturální jednotkou syntetického kaučuku používaného pro výrobu neoprenu.

β -karoten je oranžové barvivo a významný zdroj vitamínu A.

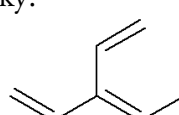
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující uhlovodíky:

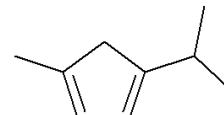
a)



b)



c)



2. Kolik může existovat geometrických izomerů buta-1,3-dienů?

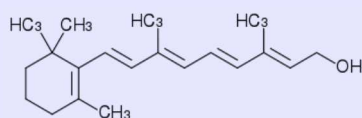
3. Nakreslete strukturu a pojmenujte pětiuhlíkatý konjugovaný alkadienu.

4. Odhadněte produkty reakce propylenu s bromovodíkem.

5. Uveďte reakce, kterými lze připravit z alkenů alkohol.

6. Jak se mění oxidační číslo atomu uhlíku alkenu při hydrogenaci?

Ročník produkce **ethylenu** se pohybuje okolo 127 milionu tun, v případě **propylenu** je to 54 milionů tun.



Barvivo **β -karoten** je provitaminem vitamínu A (**retinolu**, viz struktura), který patří mezi vitamíny rozpustné v tucích.