

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

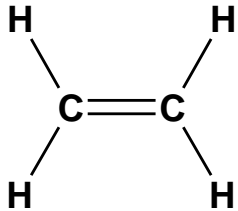
● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

Alkeny, cykloalkeny

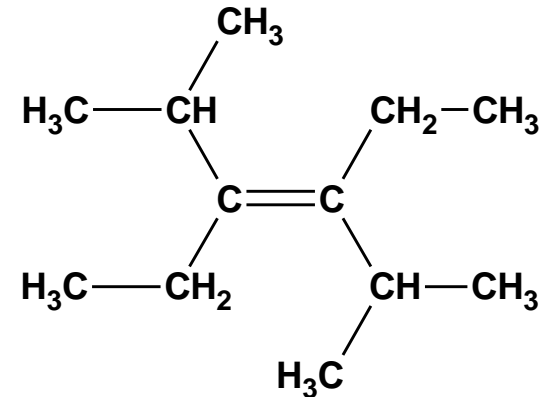
Alkeny

Uhlovodíky obsahující **dvojně vazby**.
Názvosloví - koncovka **-en**.

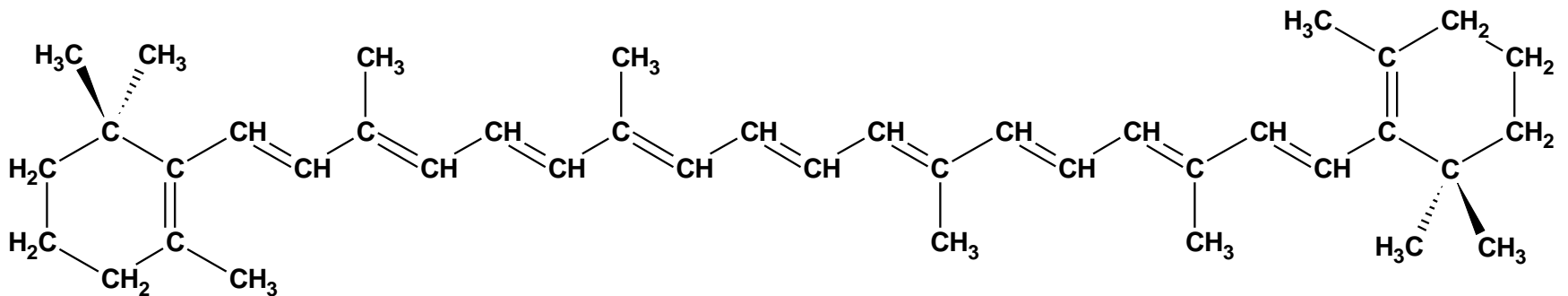
Ethen – nejjednodušší alken



Rozvětvený alken

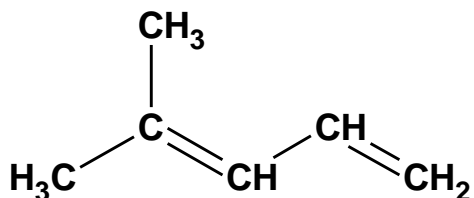


Cyklický alken (β , β -karoten)



Alkeny

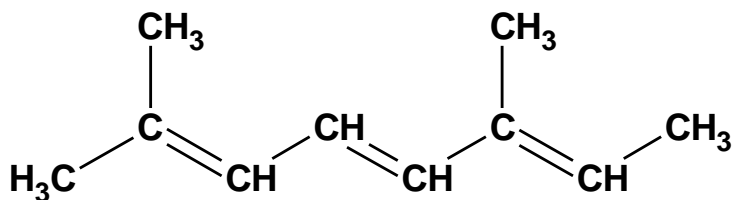
Dieny



Hybridizace atomu uhlíku nesoucího dvojnou vazbu je sp^2

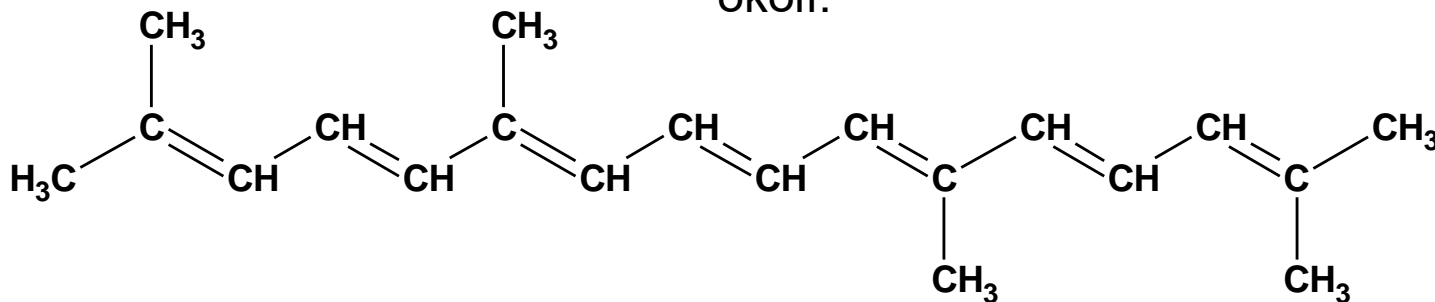
Délka vazby C=C je 133 pm, C–H okolo 109 pm (dle vazebného okolí).

Trieny



Energie vazby C–C je 610 kJ/mol; u vazby C–H závisí na vazebném okolí.

Polyeny



Rozmístění dvojných vazeb:

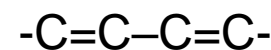
Izolované



Kumulované

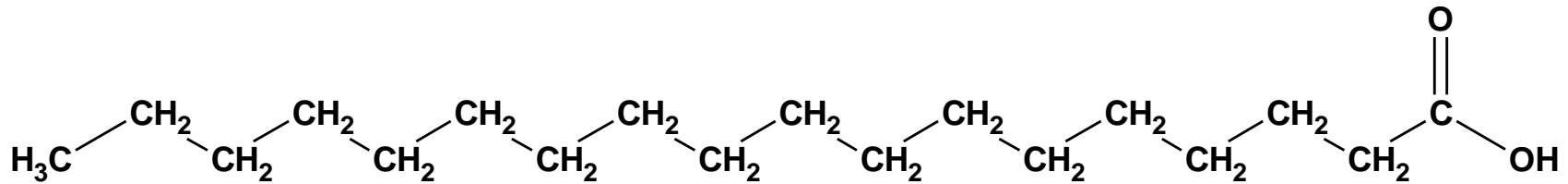


Konjugované

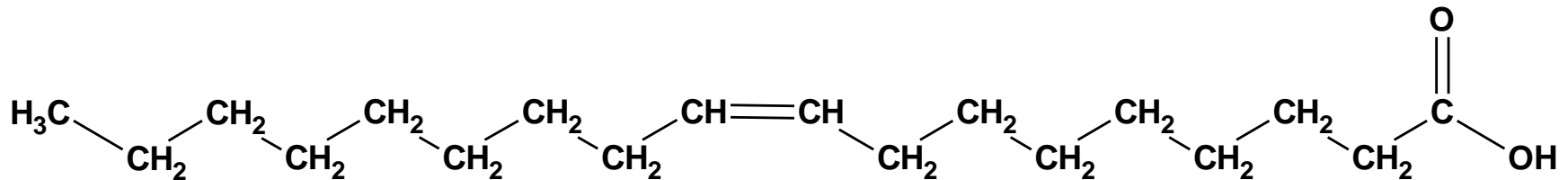


Alkeny – fyzikální vlastnosti

Alkeny mají teploty varu obdobné alkanům, **body tání jsou nižší**. To je významné např. u kyselin vyskytujících se v tucích, např. **nasycená** kyselina stearová (18:0) má bod tání **70 °C**



nenasycená kyselina olejová jen **14 °C** (18:1; je tedy za laboratorní teploty kapalná).



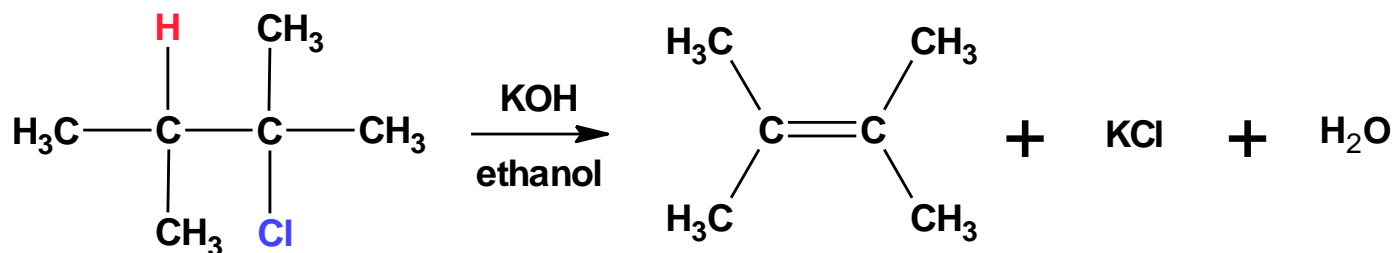
Tuky s nasycenými kyselinami jsou tuhé, s nenasycenými kyselinami kapalné – oleje.

Alkeny – chemické vlastnosti

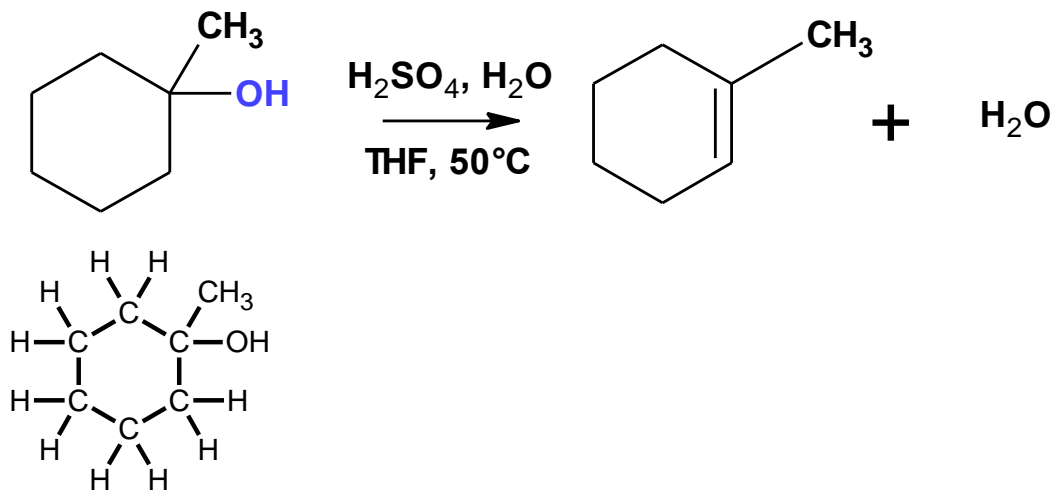
1. **Přítomnost dvojné vazby** → elektronové nahuštění → **elektrofilní atak** → heterolytické štěpení π - vazby.
2. **Adice** na dvojné vazbě, **elektrofilní** (A_E) a **radikálové** (A_R).
3. Homolytické štěpení vazeb (σ - i π -) (radikálový atak).
4. Substituce na atomech uhlíku s hybridizací sp^3 s radikálovým průběhem (S_R)
5. **Eliminace s přechodem na hybridizaci sp .**
6. Vazby jsou oproti alkanům mírně polárnější, stále však málo polární.
7. Alkeny jsou **za laboratorní teploty málo reaktivní látky**, jejich reaktivita roste za zvýšené teploty, resp. za přítomnosti katalyzátorů.

Alkeny - syntéza

Dehydrohalogenace halogenalkanů

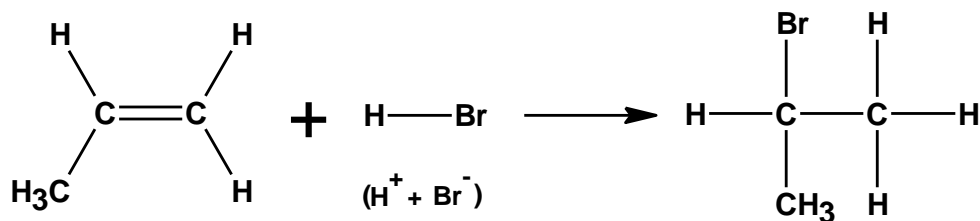


Dehydratace alkoholů



Alkeny – adice elektrofilní

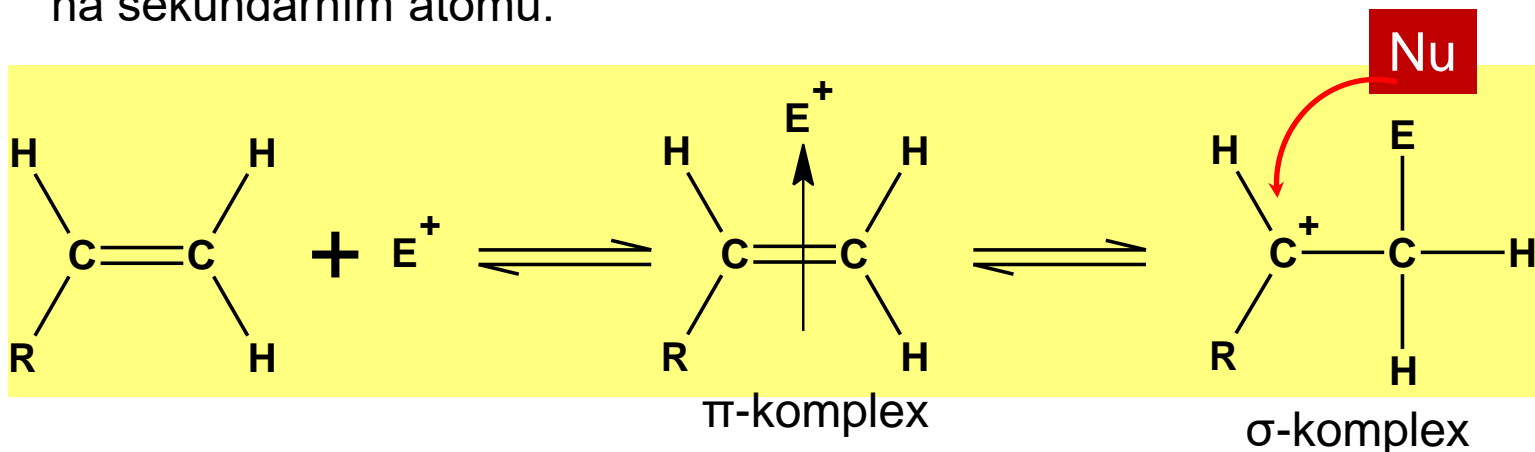
Adice HX, kde X = Cl, Br nebo I



Markovnikovo pravidlo:

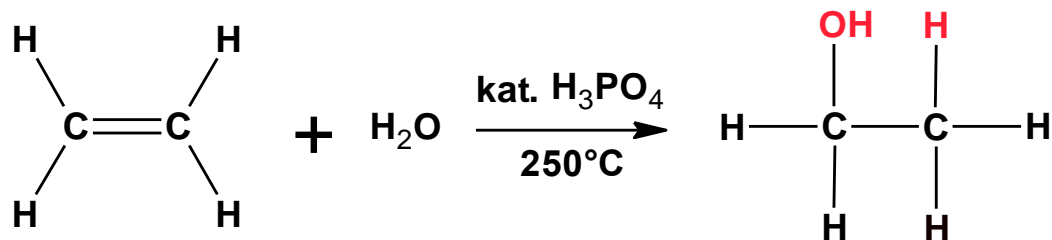
Elektrofilní částice (H^+) vstupuje na uhlík dvojně vazby, na který je vázáno více vodíkových atomů.

Příčina je v tom, že na primární atom uhlíku se elektrofil snadněji připojí, neboť elektronová hustota na něm je větší než na sekundárním atomu.



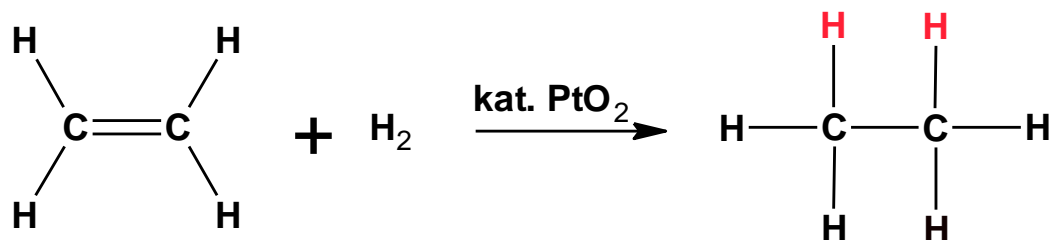
Alkeny – adice elektrofilní

Adice vody



Markovnikovo pravidlo

Hydrogenace

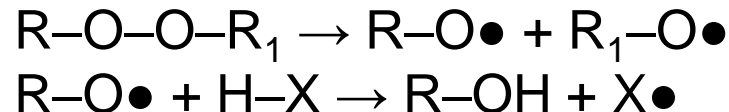


Alkeny – adice radikálová

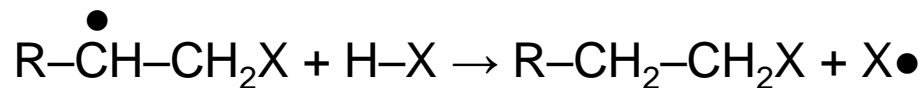
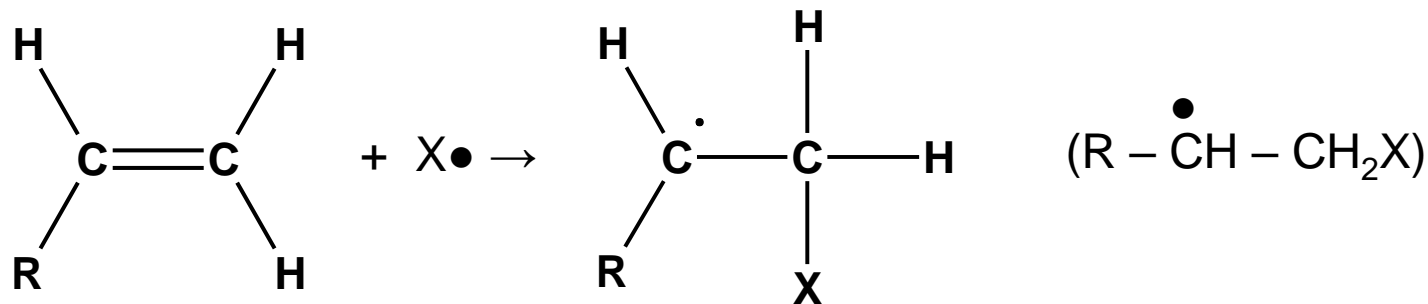
Adice radikálová A_R

Iniciátory organické peroxidy $R-O-O-R_1$
UV záření

Iniciace



Propagace



Alkeny – adice radikálová

Příklad: $R-O-O-R \rightarrow 2 R-O\bullet$ (např. dibenzoylperoxid)

$R-O\bullet + H-Br \rightarrow R-OH + Br\bullet$ ($\Delta H = - 96 \text{ kJ/mol}$)

$CH_3-CH=CH_2 + Br\bullet \rightarrow CH_3-\overset{\bullet}{C}H-CH_2Br$

$CH_3-\overset{\bullet}{C}H-CH_2Br + H-Br \rightarrow Br\bullet + CH_3-CH_2-CH_2Br$ (1-brompropan)

Vznik $H\bullet$ v iniciační reakci není možný, neboť příslušná reakce je endotermní ($\Delta H = + 163 \text{ kJ/mol}$).

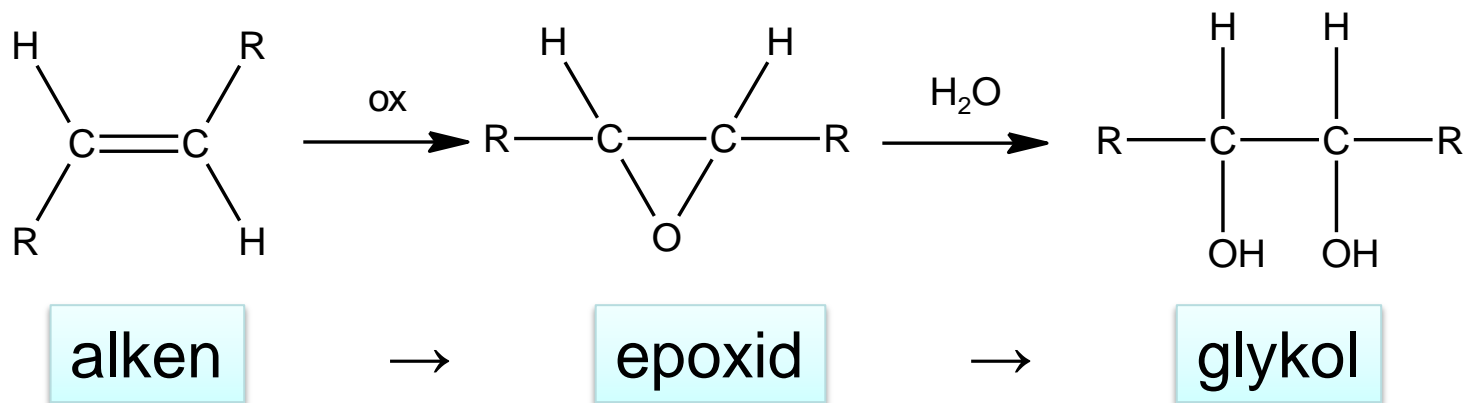
Radikál $Br\bullet$ se aduje na primární atom uhlíku, neboť je na něm větší elektronová hustota a dále vzniklý sekundární radikál je stabilizován +I efekty

Kharaschovo pravidlo:

Těžší část reagentu se v propagaci připojuje na uhlík nesoucí více atomů vodíku

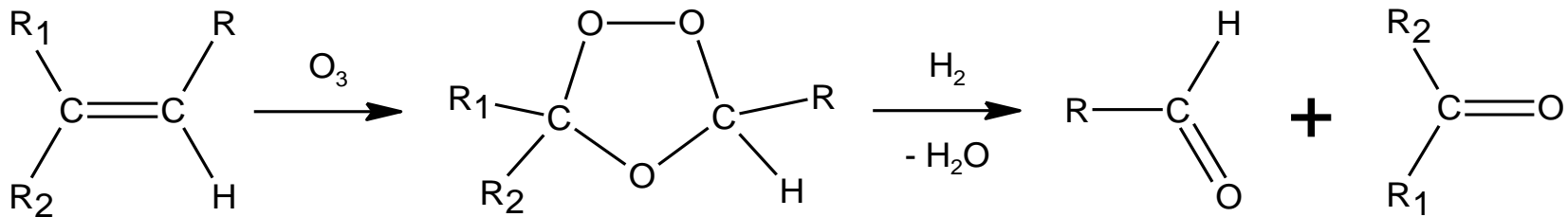
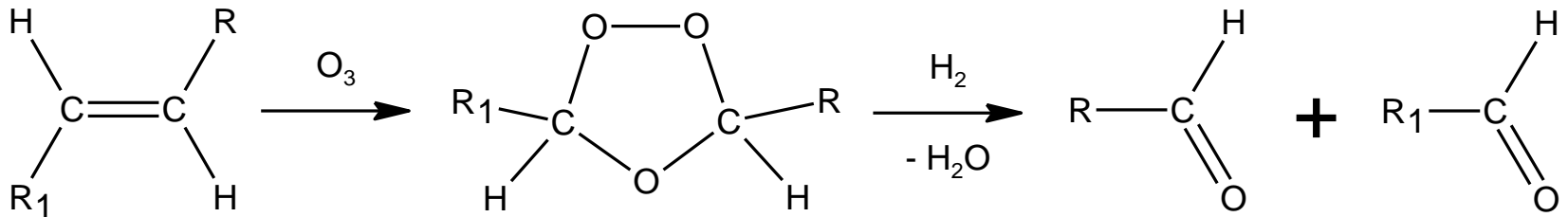
Oxidace alkenů

- alkeny lze snadno oxidovat, produkty odpovídají síle oxidačních činidel
 - **mírná oxidační činidla** (např. KMnO_4 , OsO_4 , peroxokyseliny)



Alkeny - oxidace

silná oxidační činidla (např. O_2 , O_3)



alken

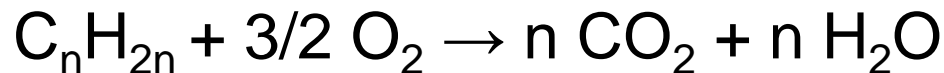


ozonid



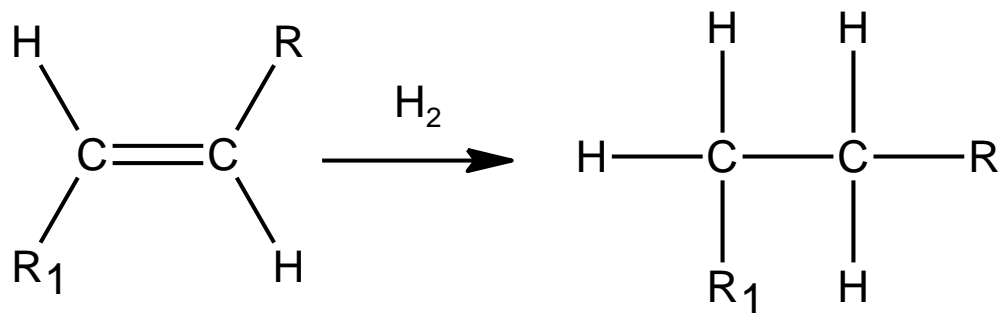
aldehyd/keton

úplná oxidace za přítomnosti kyslíku



Alkeny - redukce

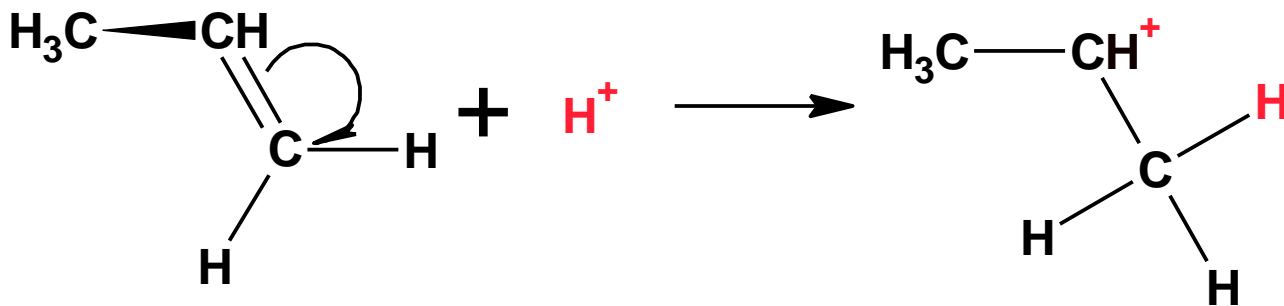
redukce alkenů: v úvahu přichází hydrogenace za vzniku alkanů, reakce vyžaduje nezbytně hydrogenační **katalyzátor**, např. Pd, Pt, Raney Ni)



Alkeny – acidobazické reakce

Alkeny jako báze

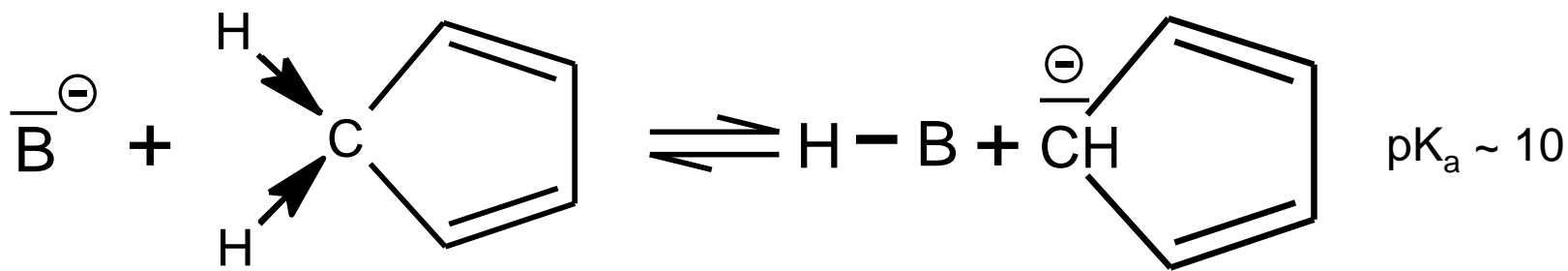
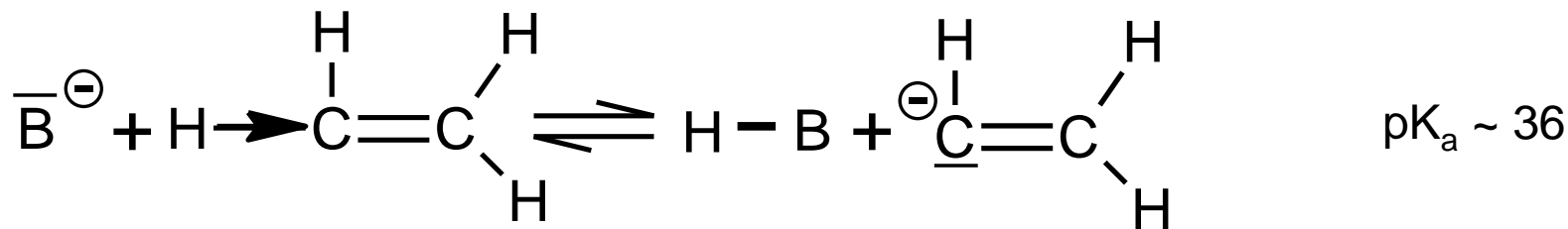
π – vazba je místem možného připojení iontu H^+ (H_3O^+). Tomu napomáhají i elektronové vlivy. Vzniklý meziprodukt musí být stabilizován. Častý první krok adicí:



Alkeny – acidobazické reakce

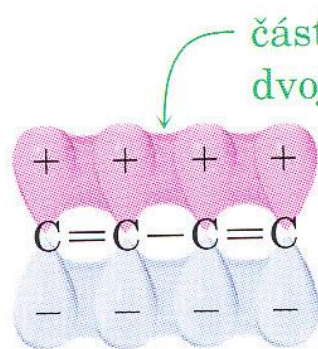
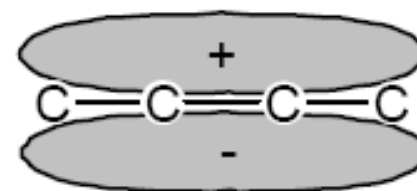
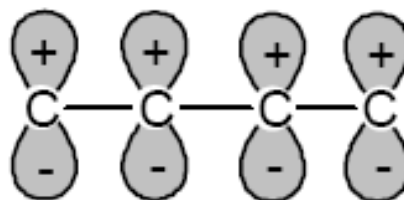
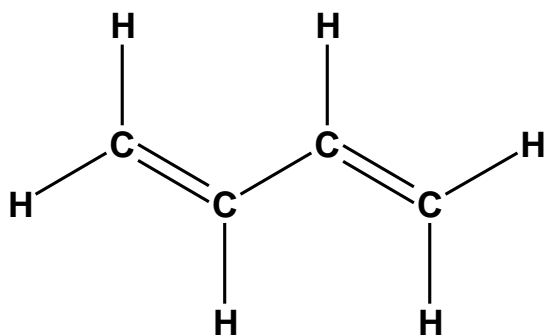
Alkeny jako kyseliny

π – vazba má tendenci polarizovat vazbu C–H, což navozuje možnost **odštěpení iontu H^+** (H_3O^+) **po ataku** **bazí:**



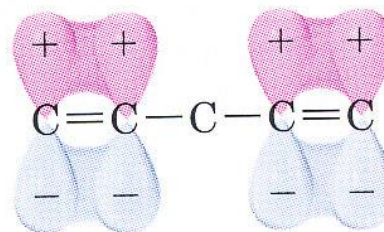
Dieny

Významné jsou konjugované dieny, u nichž je π -elektronová hustota rozložena (konjugována) přes celou molekulu, např. **buta-1,3-dien**



buta-1,3-dien
konjugovaný dien

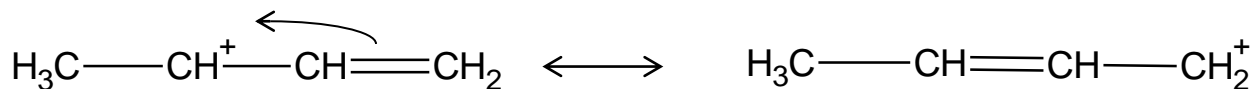
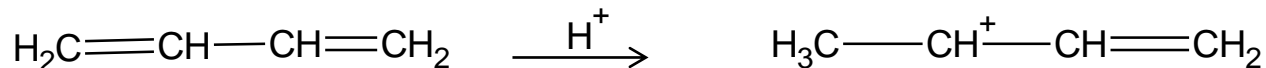
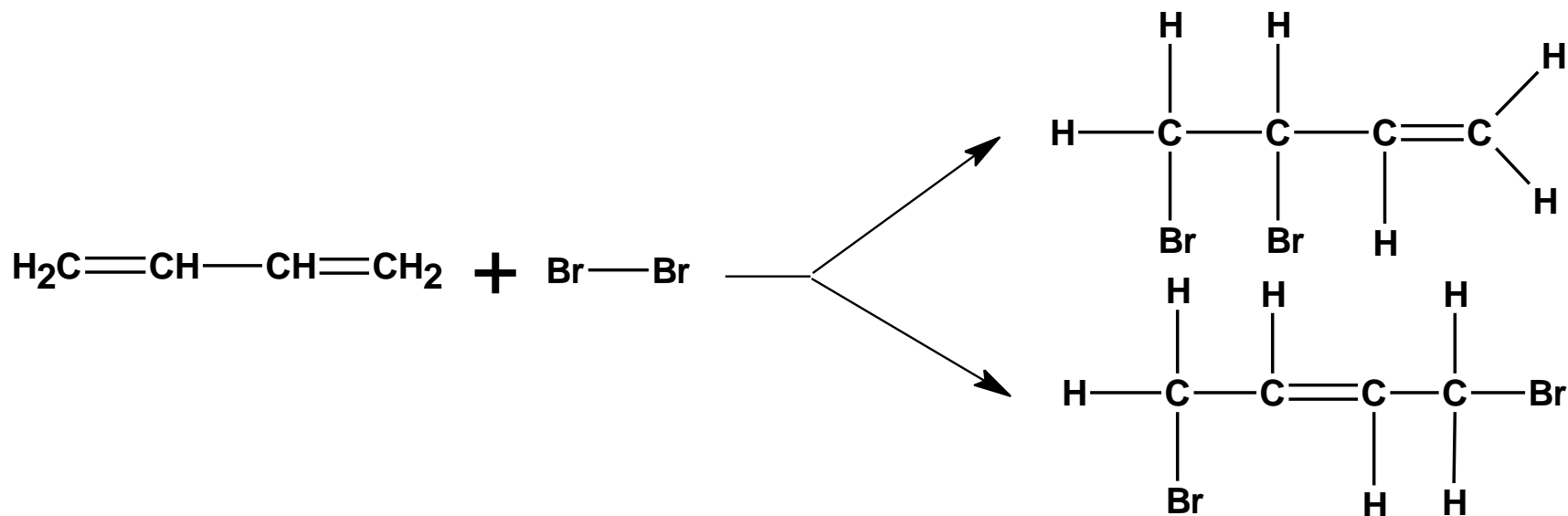
částečný charakter
dvojných vazeb



penta-1,4 dien
nekonjugovaný dien

Dieny

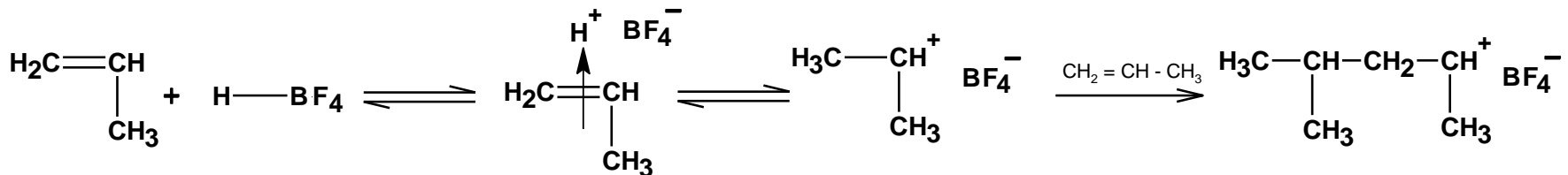
Možné jsou 1,2–adice (nižší teplota) nebo 1,4–adice (vyšší teplota)



Alkeny - polyreakce

Polyreakce

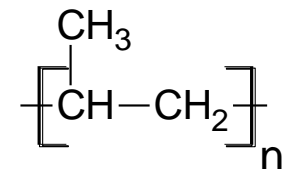
Sloučeniny obsahující dvojnou vazbu C=C, obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CHX}$, příp. až. $\text{CX}_2=\text{CX}_2$ mohou podléhat **polyreakcím**, které se označují jako **polymerace** a jejichž výsledkem jsou **makromolekulární látky**. **Polymerace jsou adiční reakce s radikálovým nebo iontovým mechanismem**. Konkrétní průběh (mechanismus) reakce a její provedení (technologie) závisí na požadovaných vlastnostech produktu (polymeru). Příklady polymerů:



Reakce dále pokračuje, vzniká **polypropylen**

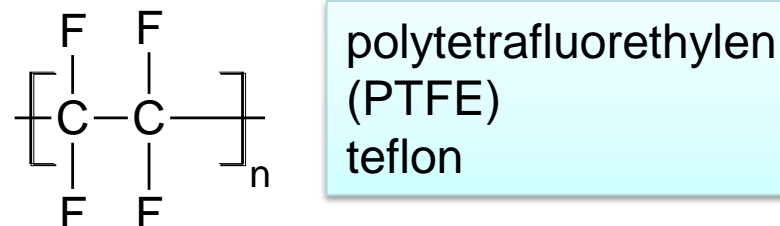
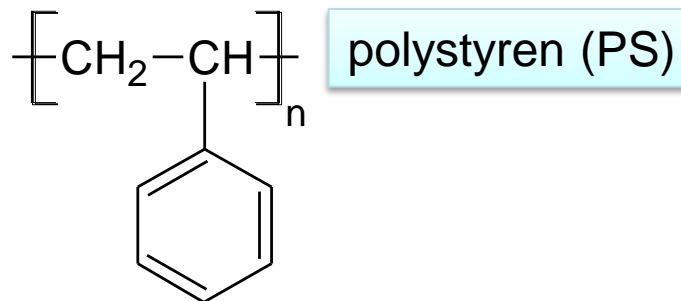
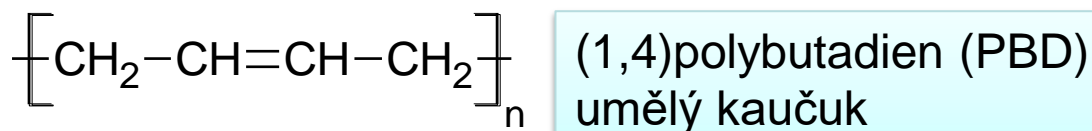
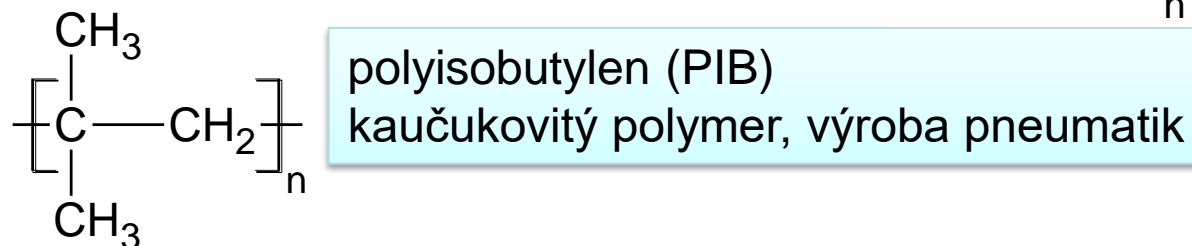
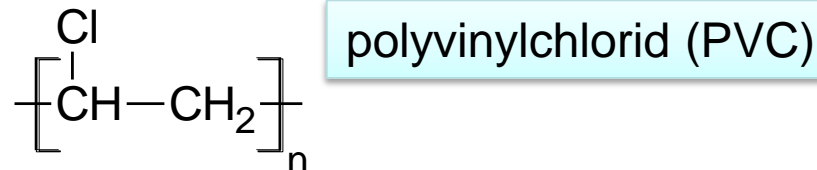
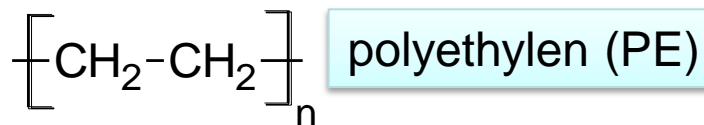
Použití:

- výroba lan a provazů kvůli své nízké hustotě hmotnosti
- pro izolaci elektrických kabelů v málo větraných prostředích, především v tunelech



Alkeny - polyreakce

Další příklady polymerů z alkenů, dienů, resp. jejich derivátů. Všimněte si, že se jedná o velmi dlouhý řetězec atomů uhlíku, k němuž jsou připojeny atomy vodíku, resp. substituentů (struktura rozepsána pouze u PTFE).

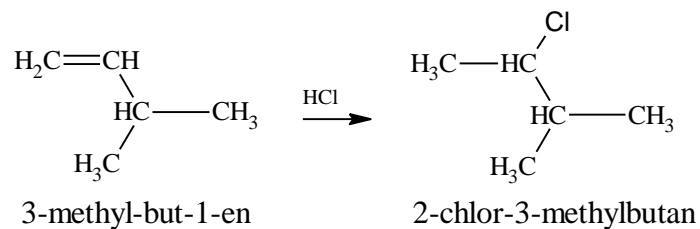


Procvičování

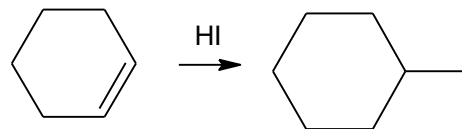
Napište a pojmenujte hlavní produkty reakcí:

A) Elektrofilní adice

3-methylbut-1-en + HCl

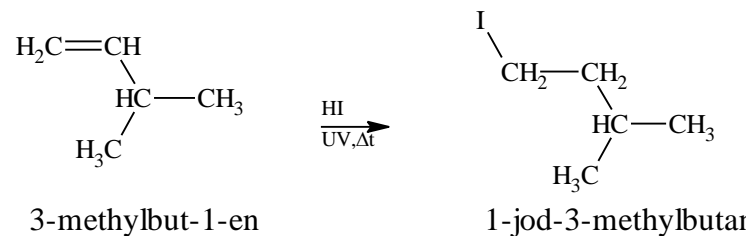


cyklohex-1-en + HI

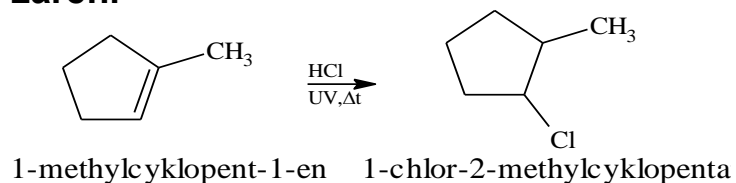


B) Radikálové adice

3-methylbut-1-en + jodovodík za přítomnosti UV záření

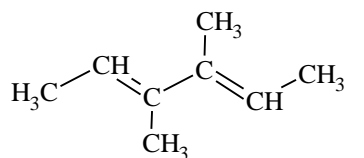


methylcyklopent-1-en + chlorovodík za přítomnosti UV záření

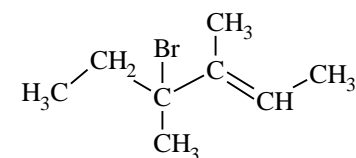


D) Dieny

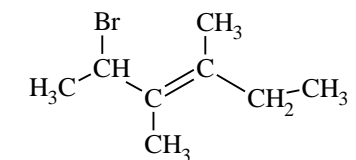
3,4-dimethylhexa-2,4-dien + kys. bromovodíková



3,4-dimethylhexa-2,4-dien



4-brom-3,4-dimethylhex-2-en



2-brom-3,4-dimethylhex-3-en