



Uhlovodíky s dvojnou vazbou



## Obsah

1	Uhlovodíky s dvojnou vazbou.....	3
2	Alkeny, cykloalkeny.....	4
2.1	Charakteristika.....	4
2.2	Pravidla tvorby názvu.....	4
2.3	Triviální názvy uhlovodíků s dvojnými vazbami.....	5
2.4	Procvičování názvosloví.....	6
2.4.1	Tvorba názvů sloučenin z jejich strukturních vzorců.....	6
2.4.2	Tvorba strukturních vzorců z názvů sloučenin.....	7
2.5	Homologická řada.....	8
2.6	Obecná charakteristika dvojně vazby.....	8
2.7	<i>Cis-trans</i> (geometrická) izomerie na dvojně vazbě.....	9
2.8	Fyzikální vlastnosti.....	11
2.9	Chemické vlastnosti.....	11
2.9.1	Iontové reakce.....	11
2.9.2	Radikálové reakce.....	26
2.10	Průmyslová výroba.....	30
2.11	Příprava.....	30
2.11.1	Z halogenalkanů ( dehydrohalogenací a dehalogenací ).....	30
2.11.2	Dehydratace alkoholů.....	31
2.11.3	Katalytická dehydrogenace alkanů.....	31
2.12	Zástupci.....	32
2.13	Příklady k procvičení kapitoly alkeny a cykloalkeny.....	33
2.14	Shrnutí.....	36
3	Alkadieny, cykloalkadieny a polyeny.....	37
3.1	Charakteristika.....	37
3.2	Chemická reaktivita alkadienů.....	37
3.3	Příprava alkadienů.....	39
3.4	Zástupci alkadienů.....	39
3.5	Příklady k procvičení kapitoly alkadieny, cykloalkadieny a polyeny.....	40
3.6	Shrnutí.....	41
4	Řešení.....	42
4.1	Řešení příkladů z učebního textu.....	42
4.2	Řešení příkladů na konci kapitol.....	44
4.2.1	Řešení příkladů ke kapitole alkeny a cykloalkeny.....	44
4.2.2	Řešení příkladů ke kapitole alkadieny, cykloalkadieny a polyeny.....	46



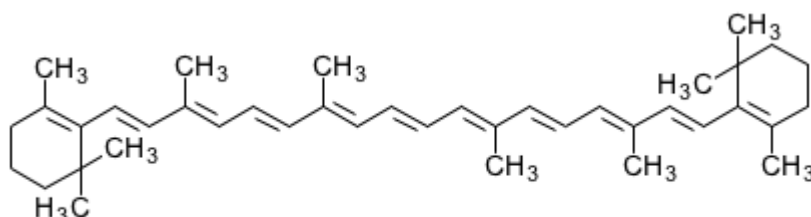
## 1 Uhlovodíky s dvojnou vazbou

Uhlovodíky obsahující různý počet dvojných vazeb představují jednu skupinu nenasyčených uhlovodíků. Podle počtu dvojných vazeb v molekule můžeme definovat alkeny, alkadieny, alkatrieny atd. Alkeny s cyklickou molekulou se nazývají cykloalkeny. Alkeny často bývají označovány také jako olefiny.

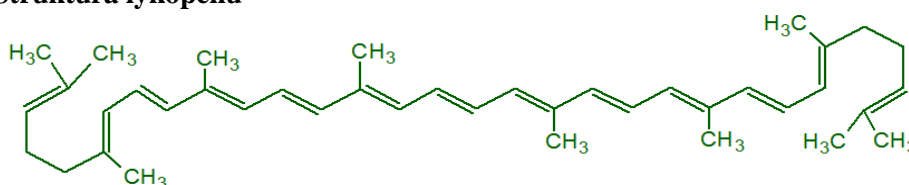
Uhlovodíky s dvojnými vazbami se hojně vyskytují i v přírodě hlavně v podobě karotenoidů. Jedná se o barviva obsažená například v plodech rostlin, díky těmto barvivům je mrkev oranžová a rajčata jsou červená. Mezi významné karotenoidy patří nám dobře známý oranžově zbarvený **β-karoten**, látka obsahující v molekule 11 dvojných vazeb. Jde o prekurzor vitamínu A, který je důležitý pro dobrý zrak a prevencí šerosleposti, ale může poskytovat i ochranu proti některým druhům rakoviny, jelikož je velice dobrým antioxidantem. Nalezneme ho například v kořenu mrkve.

Mezi karotenoidy dále patří červený **lykopen**, látka nacházející se v povrchových vrstvách plodů zejména rajčat, šípků, červených melounů, červených grepů a guavě. Spolu s β-karotenem funguje lykopen jako antioxidant, který chrání tělo před vlivem volných radikálů. Pravidelnou konzumací potravin obsahujících právě tento druh karotenoidů dochází ke snižování rizika vzniku rakoviny a k celkové podpoře imunitního systému. Bylo ale zjištěno, že příznivý vliv lykopenu na organismus mizí u kuřáků.

### Struktura β-karotenu



### Struktura lykopenu



Karotenoidy jsou důležitými látkami i v říši zvířat. Setkáváme se s nimi například u plameňáků. Plameňáci mají dlouhý krk a zobák s filtrovacími lamelami, které jim umožňují filtrovat velké množství vody a dostávat do těla neustále velké množství potravy (řasy, korýši), která je bohatá na karotenoidy. Právě díky této potravě mají plameňáci peří zbarvené do růžova.

Kromě karotenoidů je pro rostliny velice důležitý i nejjednodušší alken, **ethen**, který je rostlinným hormonem řídícím dozrávání ovoce a který je člověkem využíván v potravinářském průmyslu k urychlení zrání ovoce.

**β-karoten** je obsažený v mrkvi



**Lykopen** je obsažený v rajčatech





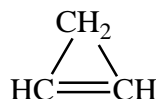
## 2 Alkeny, cykloalkeny

### 2.1 Charakteristika

Podle typu řetězce můžeme alkeny dělit na necyklické (alifatické) alkeny a na cyklické alkeny (cykloalkeny).



alifatický alken



cyklický alken = cykloalken

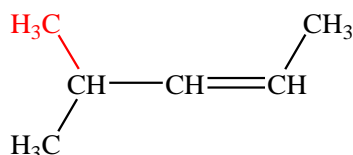
Obecný sumární vzorec alifatických alkenů je  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  a obecný vzorec cyklických alkenů je  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , kde  $n$  je celé číslo a udává počet uhlíků v molekule. To znamená, že alifatické alkeny budou obsahovat vždy o dva atomy vodíku více než cyklické alkeny se stejným počtem uhlíků v molekule.

### 2.2 Pravidla tvorby názvu

Při tvorbě názvů využíváme podobných pravidel jako při tvorbě názvů alkanů. Jen příponou **-en**, která nahrazuje příponu **-an**, vyjádříme přítomnost dvojně vazby a tím i příslušnost k uvedené skupině sloučenin. Při tvorbě názvu postupujeme v těchto krocích:

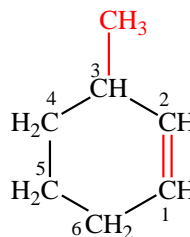
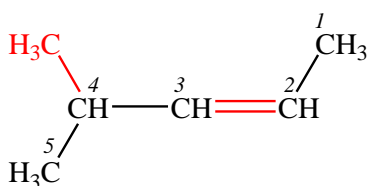
Pravidla pro tvorbu názvů

- I. Najdeme si nejdelší uhlíkatý řetězec (nebo cyklus) obsahující největší možný počet dvojných (násobných) vazeb. Všechny atomy a skupiny atomů navázané k tomuto řetězci (cyklu) považujeme za substituenty. V následujícím obrázku je základní řetězec znázorněn černou barvou, substituenty barvou červenou.



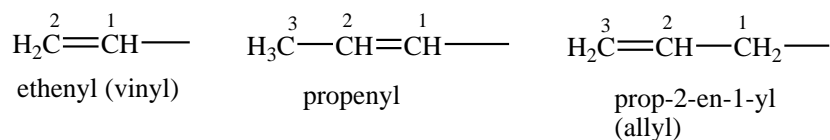
Přípona **-en** v názvu označuje přítomnost dvojně vazby

- II. Očíslujeme atomy uhlíku tak, aby násobné vazby měly co nejnižší čísla (lokanty). Číslovat začneme od toho konce řetězce, ke kterému je nejblíže dvojná vazba. Pokud je dvojná vazba od obou konců v řetězci vzdálená stejně, začneme číslovat od konce, který je blíže k prvnímu větvení řetězce, tím si zajistíme, že substituenty vyjádřené předponou budou mít nejnižší možné lokanty.





- III. Napíšeme úplný název alkenů. Základem názvu (kmenem) je název odpovídajícího nasyceného uhlovodíku, od něž oddělíme příponu -an. Dvojnou vazbu v názvu vyjádříme příponou -en umístěnou za kmenem s použitím lokantu uhlíku, ze kterého vazba vychází, kromě lokantu s hodnotou 1, který se v názvu uvádět nemusí. Jestliže má uhlovodík v molekule více než jednu dvojnou vazbu, jejich počet specifikujeme příslušnou násobící předponou v příponě např. -dien, -trien, -tetraen atd. U cyklických alkenů kmen začíná předponou cyklo. Pozici substituentu uvedeme v názvu s použitím lokantu uhlíku, z něhož daný substituent vychází. Názvy substituentů píšeme jako předponu před kmenem a jsou od lokantu odděleny spojovníky. Máme-li v molekule více substituentů, v názvu je uvádíme podle abecedního pořadí. Pokud je v molekule více stejných substituentů, vyjádříme tuto skutečnost v názvu s použitím násobících předpon např. di-, tri- atd.
- IV. Podobně jako u alkanů, tak i od alkenů a cykloalkenů získáme odtržením atomu vodíku z řetězce jednovazné substituenty **alkenyly**, popřípadě **cykloalkenyly**. Jejich systematické názvy budeme tvořit připojením přípony -yl za příponu -en v názvu příslušného alkenů. Pozor ale na číslování, které musí začít od atomu uhlíku, z něhož byl vodík odtržen.



### 2.3 Triviální názvy uhlovodíků s dvojnými vazbami

Triviální názvy alkenů a alkadienů se neřídí přesnými názvoslovnými pravidly, mají historický základ a jsou stále používány.

Například ethen odvozený od ethanu může být nazván jako ethylen. Tento název je v názvosloví IUPAC tolerován, ne však doporučován.

Tabulka 1. Triviální názvy alkenů

Systematický název	Triviální název
2-Methylbuta-1,3-dien	Isopren
2-Methylpropen	Izobutylen
Ethen	Ethylen
Penta-1,3-dien	Piperylen
Propen	Propylen

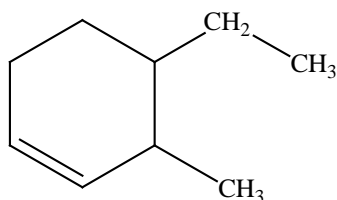


## 2.4 Procvičování názvosloví

### 2.4.1 Tvorba názvů sloučenin z jejich strukturních vzorců

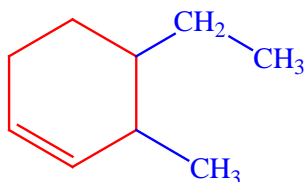


**Příklad s řešením:**

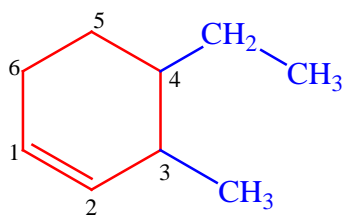


**Řešení:**

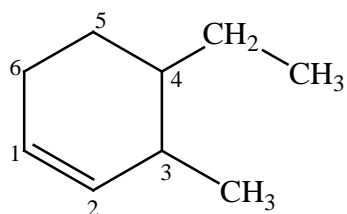
- I. Nejprve si vyznačíme nejdelší uhlíkatý řetězec (cyklus) s nejvyšším možným počtem dvojných (násobných) vazeb.



- II. Očíslujeme řetězec (cyklus) tak, aby uhlík, z něhož dvojná vazba vychází, měl co nejnižší číslo (lokant). Pokud máme více možností, číslujeme tak, aby substituenty měly nižší lokanty. Nejdelší uhlíkatý cyklus v našem případě obsahuje šest uhlíků (označen červeně) a na tento hlavní cyklus jsou na uhlících 3 a 4 navázány substituenty (označení modře).



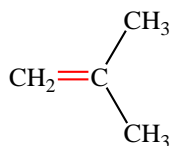
- III. V posledním kroku sestavíme název.



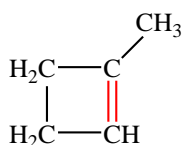
4-ethyl-3-methylcyclohexen


**Řešte sami:**

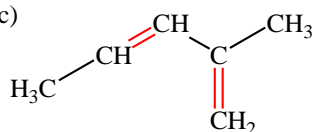
a)



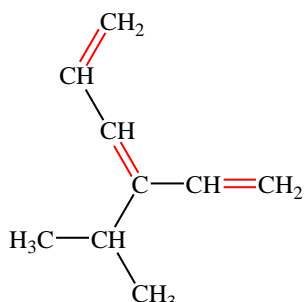
b)



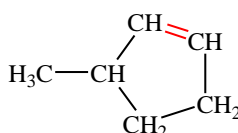
c)



d)



e)


**2.4.2 Tvorba strukturních vzorců z názvů sloučenin**

Při vytváření strukturních vzorců z názvu postupujeme podle stejných pravidel.

**Příklad s řešením:**

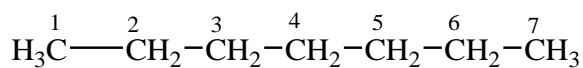
2-methylhepta-1,5-dien

**Řešení:**

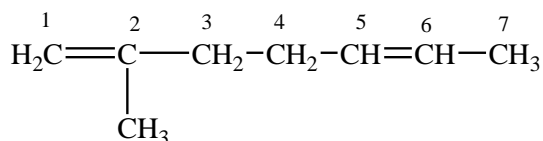
- I. Z uvedeného názvu můžeme vyčíst, že se jedná o alken, který obsahuje dvě dvojně vazby a jeden methylový substituent.
- II. Napíšeme tedy základní uhlovodíkový řetězec, který bude obsahovat 7 uhlíků.



- III. Jednotlivé uhlíky očíslováme.



- IV. V posledním kroku k očíslovaným uhlíkům doplníme dvojně vazby a příslušné substituenty.



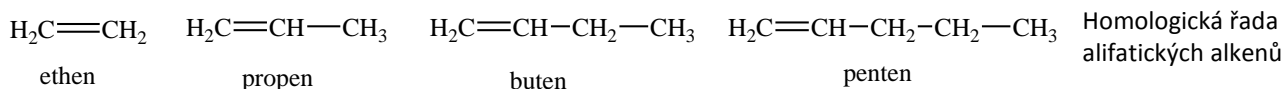


## Řešte sami:

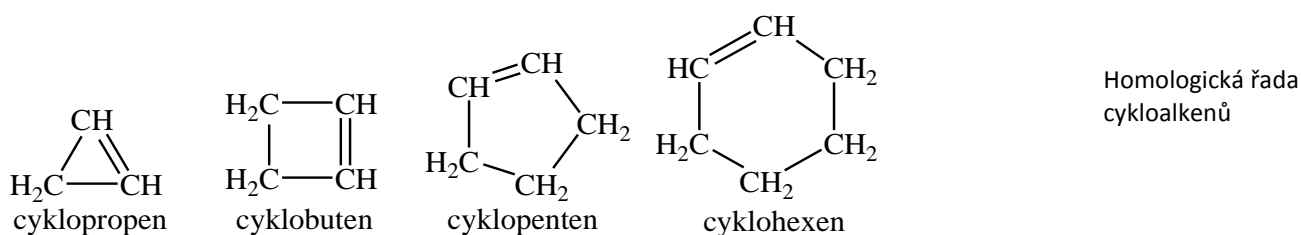
- 3,5-dimethylcyklohexen
- 5,5,6-trimethylhepta-1,3,6-trien
- 3-isopropyl-5-methylhept-3-en
- 3-ethyl-2,4-dimethylpenten
- 2-methylcyklobuta-1,3-dien

## 2.5 Homologická řada

Alkeny tvoří podobně jako další uhlovodíky tzv. **homologickou řadu**, což je řada, ve které se následující člen liší od předešlého o homologický přírůstek ( $-\text{CH}_2-$ ). Například buten ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) se liší od předešlého propenu ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) o dva vodíky a jeden uhlík, tedy o skupinu ( $-\text{CH}_2-$ ).



Cykloalkeny tvoří taktéž homologickou řadu, ve které se nejnižší člen cyklopropen liší od následujícího cyklobutenu o homologický přírůstek ( $-\text{CH}_2-$ ).



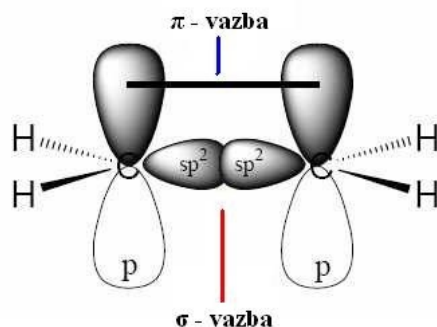
## 2.6 Obecná charakteristika dvojně vazby

Dříve než se budeme zabývat reakcemi alkenů, rozebereme si strukturu a některé vlastnosti dvojně vazby, které ovlivňují jejich chemickou reaktivitu. Vezměme si například ethen, v němž každý z uhlíků dvojně vazby je vázán se dvěma vodíky a jedním uhlíkem a všechny atomy se spolu nacházejí v jedné rovině, rovině molekuly. Dvojná vazba  $\text{C}=\text{C}$  je složena z jedné vazby  $\sigma$  a jedné vazby  $\pi$ . Atomy uhlíku podílející se na vzniku dvojně vazby se nacházejí v hybridizovaném stavu  $\text{sp}^2$ .

Vazba  $\sigma$  je charakterizována koncentrací elektronové hustoty vazebného elektronového páru mezi dvěma atomy uhlíku, přičemž je oblak zmíněné elektronové hustoty symetricky rozložen kolem spojnice těchto atomů. Kolmo na rovinu molekuly se nacházejí dva (na každém uhlíku jeden) nehybridizované  $p_z$  orbitály, z nichž každý je obsazen jedním elektronem.  $\pi$  vazba vzniká bočním překryvem těchto nehybridizovaných  $p_z$  orbitalů a je charakterizována dvěma oblaky elektronové hustoty nad a pod rovinou molekuly. Rotace kolem dvojně vazby není možná, protože by došlo k jejímu přerušení. Kdybychom chtěli tuto rotaci vynutit, museli bychom  $\pi$  vazbu přerušit a poté opět vytvořit. K takovému přerušení je nutné dodat velké množství energie, proto k rotaci nedochází.

Dvojná vazba se skládá z jedné  $\pi$  a jedné  $\sigma$  vazby





Struktura dvojně vazby v molekule ethenu

Elektrony tvořící  $\pi$  vazbu jsou delokalizovány a pohybují se značnou rychlostí. Dvojná vazba je také v porovnání s vazbou jednoduchou kratší, ale pevnější. Pevnost  $\pi$  vazby je ale nižší než  $\sigma$  vazby, protože elektrony  $\pi$  vazby jsou díky svému umístění poutány atomovými jádry slaběji než elektrony  $\sigma$  vazby, proto **reakce probíhají přednostně na  $\pi$  vazbě** (tato vazba snadněji zaniká).

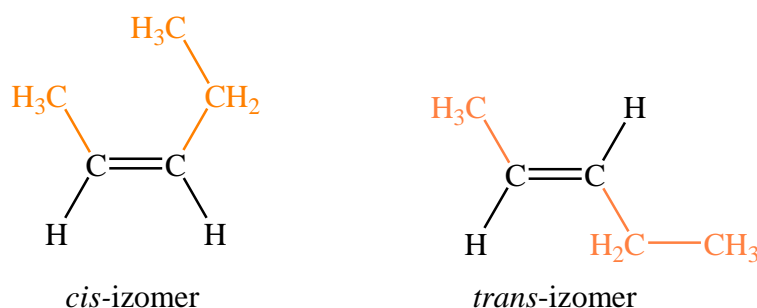
Tabulka 2. Srovnání vlastností jednoduché a dvojně vazby mezi uhlíky

Typ vazby	Délka vazby / nm	Disociační energie / (kJ/mol)
Jednoduchá (C-C)	0,154	346
Dvojná (C=C)	0,134	610

## 2.7 Cis-trans (geometrická) izomerie na dvojně vazbě

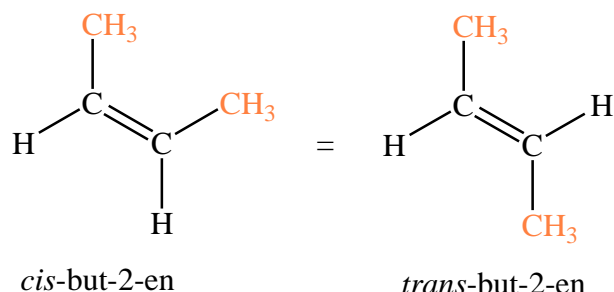
Z předešlého odstavce o charakteristice dvojně vazby už víme, že rotace kolem dvojně vazby mezi dvěma atomy uhlíku není za normálních podmínek možná. Skutečnost, že k rotaci nedochází je velice zajímavá nejen z teoretického hlediska, ale má také značné chemické důsledky. Vezměme si jakýkoliv disubstituovaný alken, v němž ani jeden z uhlíků dvojně vazby nenesou dva stejné substituenty. Příkladem může být **pent-2-en**, kde mohou nastat dvě situace. Methylová a ethylová skupina leží na stejné straně (ve stejné polovině roviny molekuly, kterou si rozdělíme osou vazby C=C). Methylová a ethylová skupina mohou však být na opačných stranách, dále od sebe (v opačných polorovinách). V obou molekulách jsou atomy pospojovány stejným způsobem, mají tedy stejnou konstituci, ale nejedná se o stejné sloučeniny, protože se navzájem liší prostorovým uspořádáním molekul. Obě látky (izomery) mají odlišné chemické a fyzikální vlastnosti. Tento jev, tedy existence izomerů odvozených různou prostorovou orientací skupin na dvojně vazbě, označujeme jako **cis-trans izomerie** (dříve také jako geometrická izomerie) na dvojně vazbě.

Izomerie cis, trans

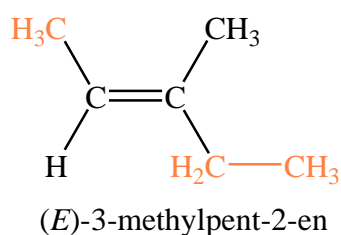




Sloučenina (izomer) mající oba substituenty na stejné straně dvojně vazby se označuje jako *cis* izomer (v našem případě tedy *cis*-pent-2-en), má-li sloučenina substituenty na opačné straně dvojně vazby, pak se jedná o *trans* izomer (tedy *trans*-pent-2-en). Deskriptory *cis* a *trans* se v názvu uvádějí před názvem sloučeniny a jsou od ní odděleny spojovníkem.



V mnoha případech nemůžeme deskriptory *cis* a *trans* přiřadit, protože jejich užití by bylo zmatečné. Jako příklad může sloužit následující uhlovodík, v němž jednoznačně neurčíme, kterou dvojici skupin máme užít pro přiřazení deskriptoru uspořádání na dvojně vazbě.

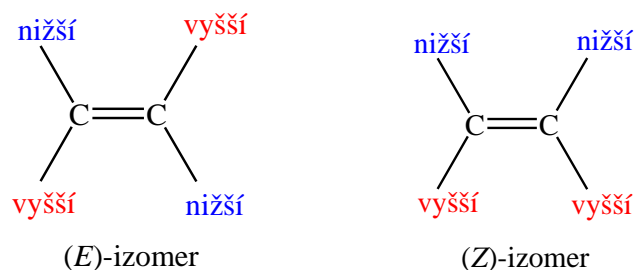


Proto byly navrženy deskriptory *E*, *Z*. (z němčiny *E* (entgegen = proti), *Z* (zusammen = spolu)). Abychom danému uspořádání skupin na dvojně vazbě mohli jednoznačně přiřadit jeden z těchto deskriptorů, musíme v každé dvojici substituentů na jednom i druhém atomu uhlíku dvojně vazby najít skupinu s vyšší prioritou.

deskriptory *E*, *Z*

S určováním priorit jednotlivých substituentů se setkáme, až budeme probírat deriváty uhlovodíků a chiralitu. Obecně však platí, že vodík má vůbec nejnižší prioritu. Priorita substituentů s uhlíkatým řetězcem hrubě řečeno roste se vzrůstajícím počtem uhlíků v řetězci.

Nachází-li se substituenty mající vyšší prioritu na opačných stranách dvojně vazby (odpovídá *trans*), bude se jednat o *E* izomer. V opačném případě budou-li substituenty s vyšší prioritou navzájem na stejných stranách, budeme hovořit o *Z* izomeru (odpovídá *cis*).



Deskriptory *E*, *Z* se v názvu uvádějí v závorkách před názvem sloučeniny a jsou od ní odděleny spojovníkem.



## 2.8 Fyzikální vlastnosti

Alkeny s počtem uhlíků  $C_2H_4$ – $C_4H_8$  jsou plyny, vyšší jsou těkavé kapaliny či pevné látky. Všechny alkeny jsou špatně rozpustné v polárních rozpouštědlech (voda, nižší alkoholy). Teploty varu a teploty tání rostou v homologické řadě. Teploty varu jsou nižší a hustoty naopak vyšší než u alkanů se stejným počtem uhlíků v řetězci. Nízkomolekulární alkeny mají často charakteristický (nepříjemný) zápach, například propen zapáchá po česneku.

Fyzikální vlastnosti

**OTÁZKA PRO ZVÍDAVÉ:** jak vysvětlit nižší teploty varu ve srovnání s alkanem?



## 2.9 Chemické vlastnosti

Porovnáme-li reaktivitu alkenů s reaktivitou alkanů, zjistíme, že díky přítomnosti dvojných vazeb jsou alkeny mnohem reaktivnější, protože  $\pi$  vazba má nižší disociační energii než  $\sigma$  vazba. Elektronové  $\pi$  vazby jsou delokalizovány nad a pod rovinou spojnice jader vázaných atomů a jsou pohyblivější než elektrony sigma vazby, které se nacházejí pouze kolem spojnice těchto jader. Z toho důvodu většina reakcí probíhá právě na  $\pi$  vazbě. Typickou reakcí probíhající na alkenech je adice, při které dochází ke snížení násobnosti vazby.

Chemické vlastnosti alkenů jsou především dány přítomností  $\pi$  vazby

**Adice na dvojnou vazbu může probíhat dvojím mechanismem:**

- iontová (obvykle adice elektrofilní)
- radikálová

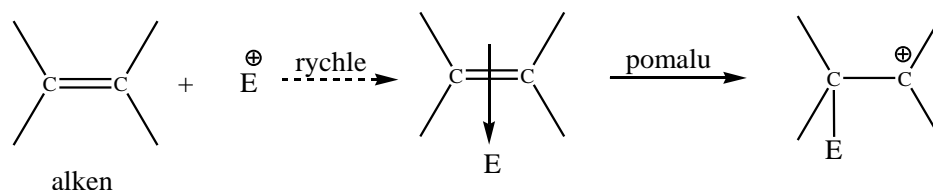
### 2.9.1 Iontové reakce

Alkeny vstupují do celé řady reakcí, avšak nejtypičtější reakcí je elektrofilní adice ( $A_E$ ). V prvním kroku dochází ke koordinaci elektrofilní částice ( $E^+$ ) vzniklé heterolytickým štěpením molekuly činidla s  $\pi$  elektrony dvojných vazeb. Tento krok je rychlý a dává vzniknout tzv.  **$\pi$  komplexu**, který se pomalu přeměňuje za vzniku **karbokationtu** (dochází k adici, na vzniku nové  $\sigma$  vazby se podílí elektronový pár  $\pi$  vazby, a na druhém uhlíku vzniká kladný náboj – vzniká karbokationt). Ve druhém kroku dochází k reakci mezi karbokationtem a nukleofilní částicí ( $Nu^-$ ). Reakce se označuje jako elektrofilní, protože je zahajována elektrofilem. Alkeny se v iontových adičních reakcích chovají jako nukleofily a poskytují elektrofilu elektronový pár.

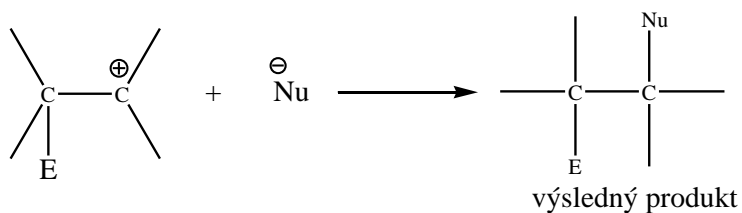
Elektrofilní adice na dvojnou vazbu alkenů

Jako příklady elektrofilních adicí si uvedeme adici halogenvodíků, halogenů, kyseliny sírové nebo jejího vodného roztoku, alkoholu ve vodě atd.

**Obecný mechanismus elektrofilní adiční reakce**



Obecný mechanismus elektrofilní adiční reakce

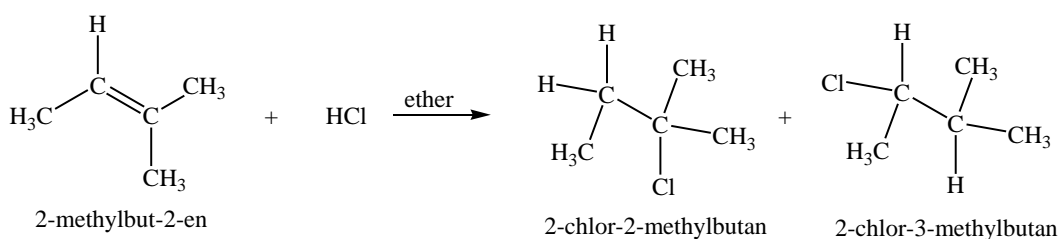


### Adice halogenvodíků (HX)

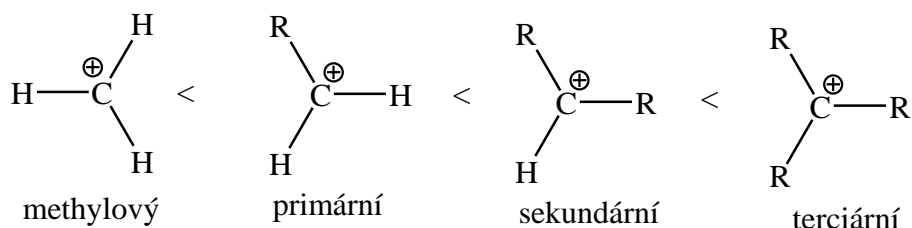
Prvním krokem této reakce je protonace dvojně vazby a vznik karbokationtu. Tato přeměna bude pomalá, ale následující krok a navázání nukleofilu bude probíhat rychle za vzniku **halogenalkanu**. Reaktivita halogenovodíků klesá v pořadí HI>HBr>HCl>HF.

Adice halogenovodíků

Adice nesymetrické molekuly (HX) na nesymetrický alken má teoreticky dva možné produkty, ale ve skutečnosti pouze jeden převládá.



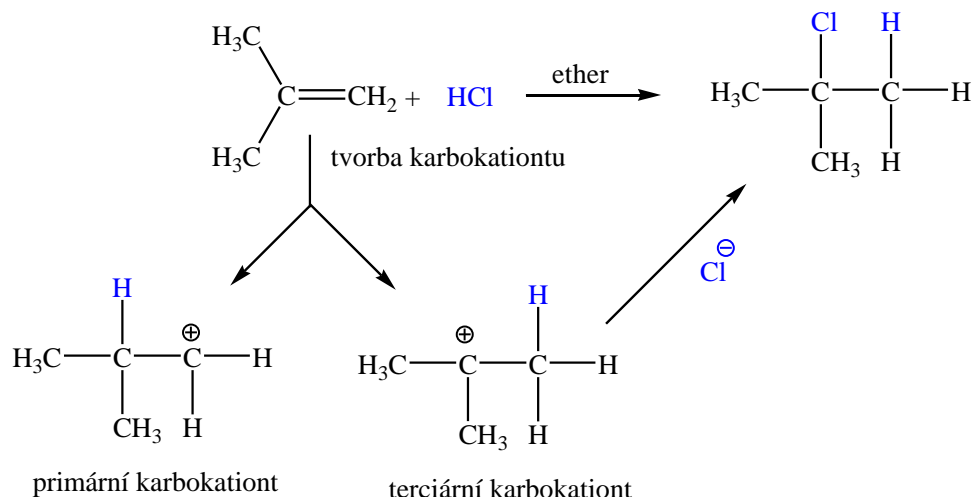
Meziproduktem adice halogenovodíku na alken je karbokationt, jednotlivé karbokationty se liší svou stabilitou. Rozdílná stabilita karbokationtů je způsobena kladnými indukčními efekty alkylových skupin. Čím více je na uhlíku s kladným nábojem alkylů, tím více je kladný náboj kompenzován, tedy molekula (karakationt) je stabilnější.



Stabilita karbokationtů závisí především na počtu alkylových skupin

Směr růstu stability karbokationtů

Kladně nabitý atom uhlíku je pak napadán nukleofilem. Z popsaného mechanismu vyplývá, že ze struktury alkenů můžeme odvodit, který z produktů adice bude převažovat, protože tato adiční reakce je selektivní.



Reakce, při nichž ze dvou teoreticky možných produktů, které se liší místem, kam se činidlo naváže, vzniká převážně jeden, se nazývají **regioselektivní**. Regioselektivitou adičních reakcí HX se zabýval Markovnikov, který poprvé formuloval tzv. Markovnikovo pravidlo.

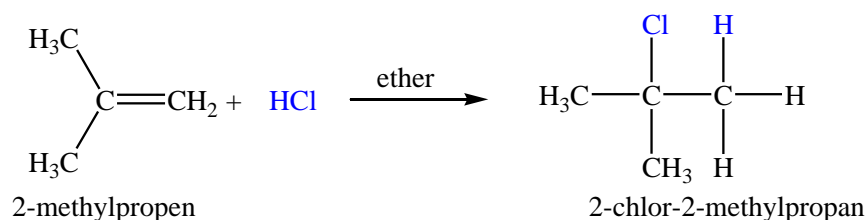
Markovnikovo pravidlo je platné od roku 1869

### Markovnikovo pravidlo:

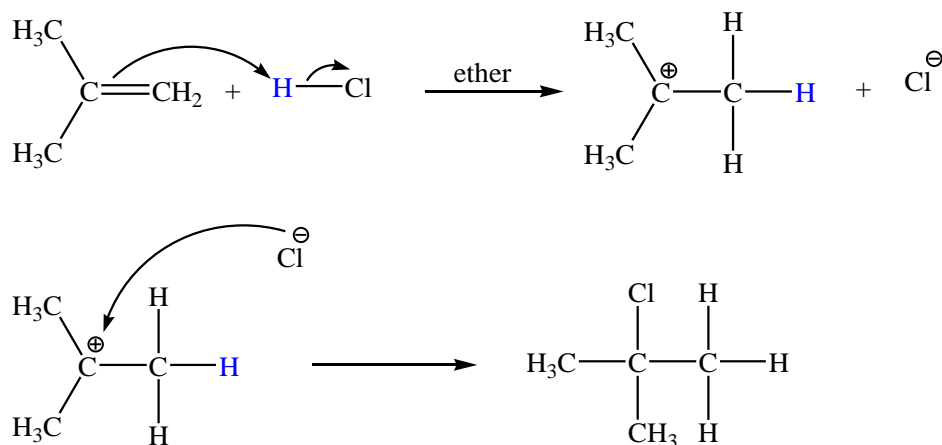
Při elektrofilní adici se na nesymetrický alken elektrofilní část činidla připojuje na ten atom uhlíku dvojně vazby, na kterém je větší počet vodíkových atomů.

### Markovnikovo pravidlo pro adici HX :

Atom vodíku se váže na ten atom uhlíku dvojně vazby, na kterém je současně vázán větší počet atomů vodíku. Při reakci vystupuje jako elektrofilní částice proton  $\text{H}^+$ .



### Mechanismus:



Mechanismus adice halogenvodíků (HX)

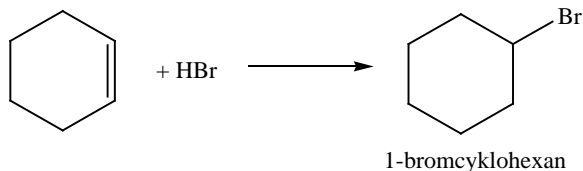


## Příklady k procvičení adice halogenvodíků

### Řešený příklad:

Reakce cyklohexenu s bromovodíkem

### Řešení:



### Řešte sami:

- Reakci 3-cyklohexylpropenu s chlorovodíkem
- Reakci ethenu s jodovodíkem

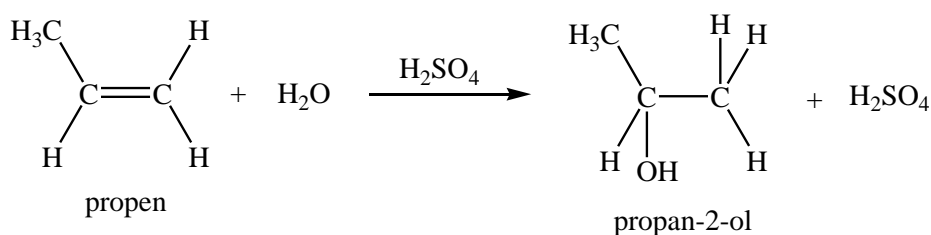
## Hydratace (adice vody)

Adice vody na příslušný alken se nazývá hydratace alkenů. Z alkenů při ní vznikají **alkoholy**. Adice vody na alken obvykle vyžaduje přítomnost minerální kyseliny ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) jako katalyzátoru. Reakce probíhá obdobně jako reakce alkenů s halogenovodíky, kdy v prvním kroku dochází k protonaci dvojně vazby příslušnou kyselinou, vzniku stabilnějšího karbokationtu a ve druhém kroku k navázání vody jako nukleofilu na karbokationt.

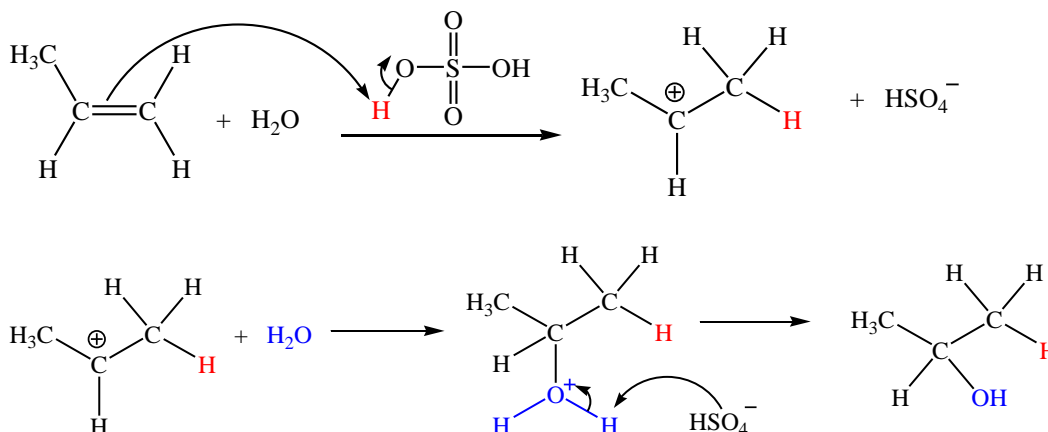
Reakce probíhá podle Markovnikova pravidla a s vysokou regioselektivitou, což znamená, že ze dvou možných izomerů vzniká jeden ve velkém přebytku.

Hydratace alkenů se využívá hlavně v průmyslové chemii k výrobě alkoholů

**Otázka pro zvědavé:** Proč nelze vodu na alkeny adovat přímo? Proč je nutná kyselá katalýza?



### Mechanismus:



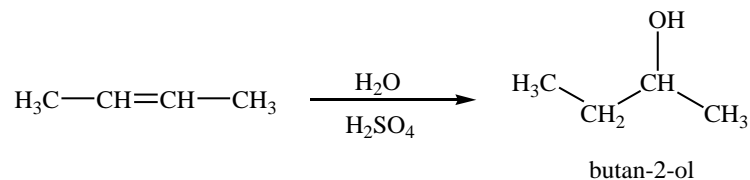
Mechanismus hydratační reakce



## Příklady k procvičení kyselě katalyzované adice vody

**Řešený příklad:**

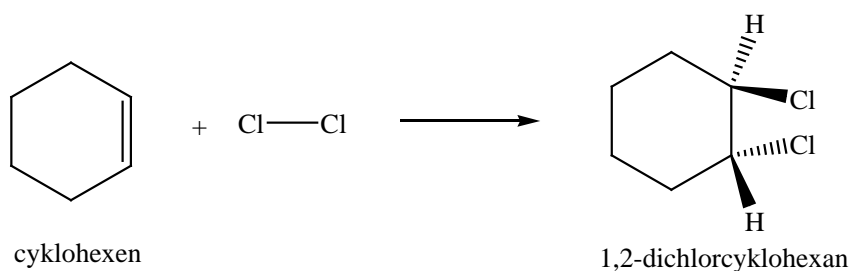
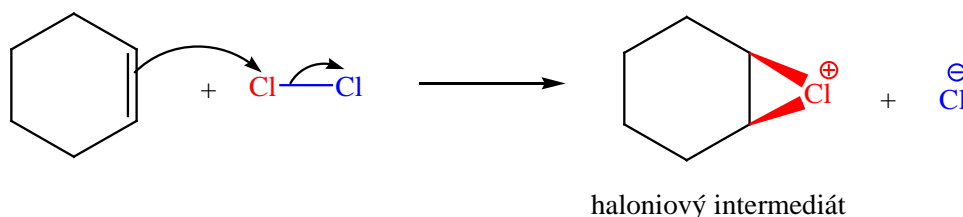
Reakce but-2-enu s vodou za katalýzy kyselinou sírovou

**Řešení:**

**Řešte sami:**

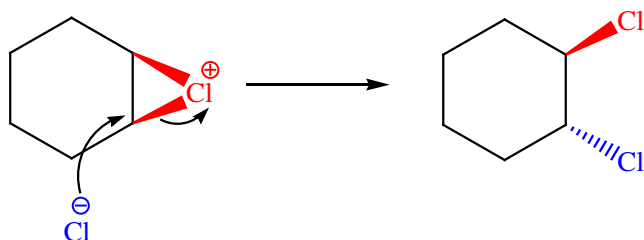
- Reakci cyklopentenu s vodou za katalýzy kyselinou fosforečnou
- Reakci 3-methylpent-2-enu s vodou za katalýzy kyselinou sírovou


**Adice halogenů (X<sub>2</sub>)**

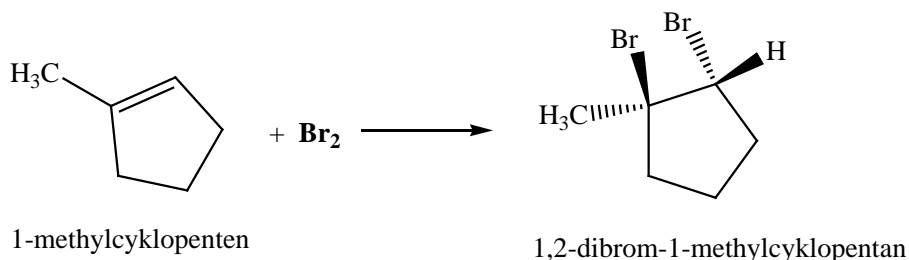
Brom i chlor se snadno adují na alkeny za vzniku **1,2-dihalogenalkanů**. Fluor je reaktivnější než brom a chlor a běžně se s ním reakce neprovádějí. Jod naproti tomu s většinou alkenů nereaguje (adice je energeticky nevýhodná).

 Adice halogenů (X<sub>2</sub>)

**Mechanismus:**

 Mechanismus adice halogenů (adice X<sub>2</sub>)

Uvážíme adici chloru na alken. V prvním kroku elektronová hustota  $\pi$  vazby polarizuje molekulu halogenu X<sub>2</sub> na halogenidový anion a kation halogenu. Kation halogenu vytvoří spolu s  $\pi$  elektrony dvojně vazby **haloniový intermediát**, ve kterém se atom halogenu nachází na jedné straně dvojně vazby a brání tedy tuto stranu proti ataku nukleofilu. Atom chloru vystupující v reakci jako elektrofil se připojuje na dvojnou vazbu a vytváří s oběma uhlíky částečné vazby. Po ataku nukleofilu dojde k zániku jedné pomyslné vazby (zaniká ta vazba k uhlíku, na kterém by se vytvořil stabilnější karbokationt) a navázání druhého atomu chloru jako nukleofilu. Halogenidový anion může tedy dvojnou vazbu atakovat jen z jedné (nechráněné) strany.



Výsledným produktem reakce je 1,2-dihalogenalkan, který má oba atomy chloru navzájem v *trans* uspořádání. Reakce je označována jako **trans adice**.



Reakce alkenů s bromem slouží k důkazu násobné vazby

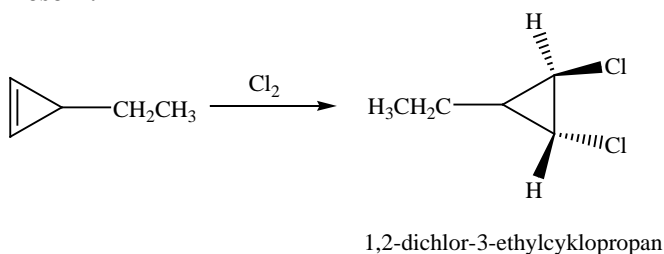
Adice bromu probíhá snadno již za laboratorní teploty.

### Příklady k procvičení adice halogenů

#### Řešený příklad:

Reakce 3-ethylcyklopropenu s chlorem

#### Řešení:



#### Řešte sami:

- Reakci *trans*-hex-4-enu s bromem
- Reakci (*E*)-3,4-dimethylpent-2-enu s chlorem



### Adice halogenů ve vodě (adice HXO)

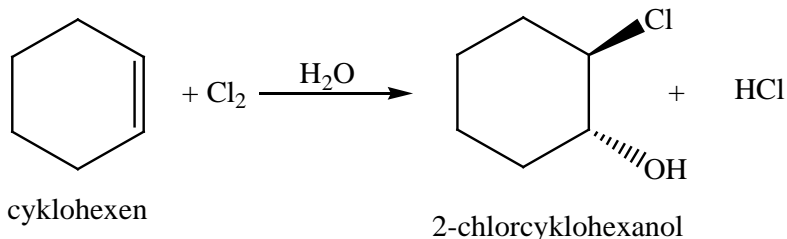
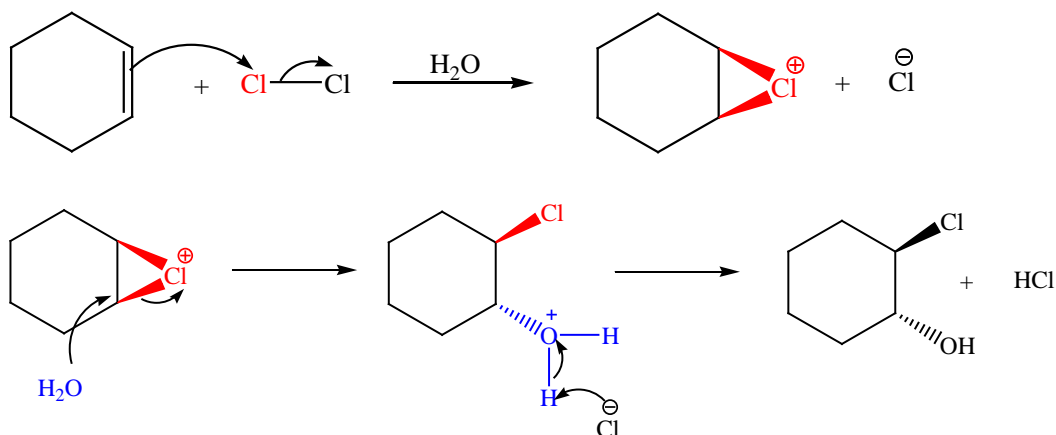
V předchozích reakcích už jsme viděli, jak probíhá adice halogenu na alken. Dozvěděli jsme se, že jeden atom halogenu funguje jako elektrofil a vytváří s alkenem haloniový intermediát a druhý atom halogenu (halogenidový anion) funguje jako nukleofil, který přichází z opačné strany.

Při adici halogenu ve vodním prostředí je tomu obdobně. Jeden atom halogenu tvoří s alkenem haloniový intermediát a jako nukleofil nám zde vystupuje molekula vody, která se aduje z opačné strany a vzniká nám sloučenina označovaná jako **halogenhydrin**. Opět tedy budeme mluvit o *trans* adici. Adice probíhá podle Markovnikova pravidla.

Adice halogenů ve vodě (adice HXO)

Kromě fluoru bude s alkeny ve vodě reagovat Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> i I<sub>2</sub>.




**Mechanismus:**


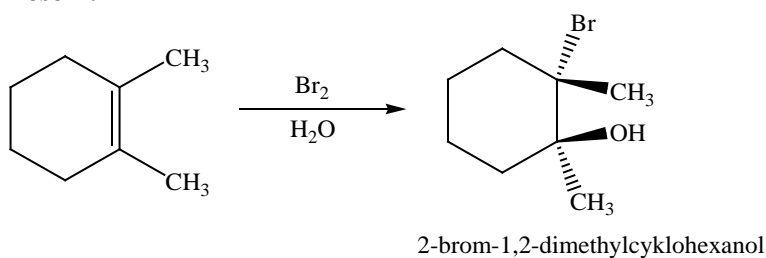
Mechanismus adice halogenů ve vodě

**OTÁZKA PRO ZVÍDAVÉ:** Co vznikne reakcí cyklohexenu s bremem v methanolu? Co v kyselině octové?


### Příklady k procvičení adice halogenů ve vodním prostředí

**Řešený příklad:**

Reakce 1,2-dimethylcyklohexenu s bremem ve vodě

**Řešení:**

**Řešte sami:**

- Reakci 1-ethylcyklopentenu s jodem ve vodě
- Reakci 2-methylpropenu s chlorem ve vodě

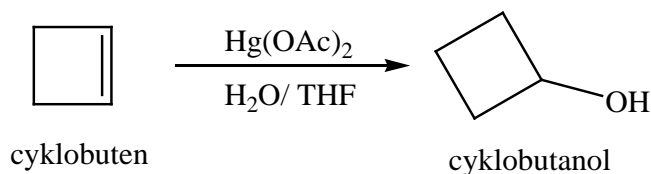


### Oxymerkurace-demerkurace

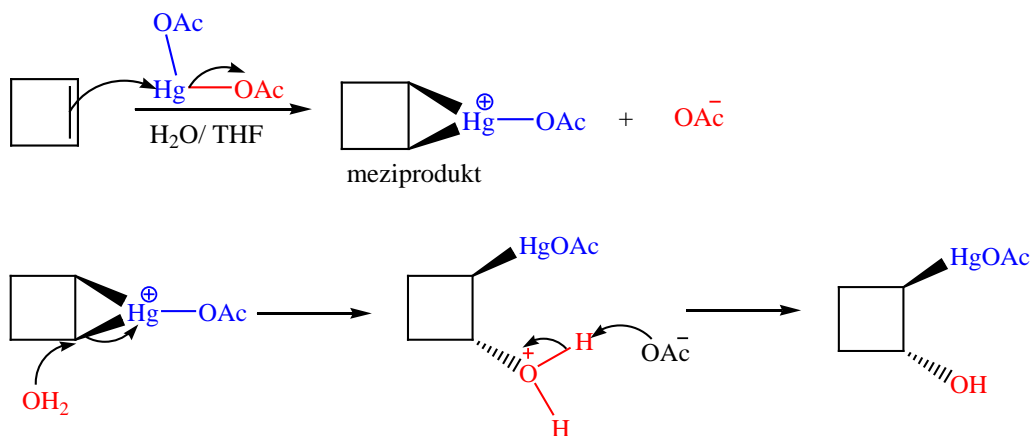
Oxymerkurace-demerkurace je jiný způsob hydratace alkenů za vzniku **alkoholů**. Laboratorně se tato reakce provádí reakcí alkenu s octanem rtuťnatým ( $\text{Hg}(\text{OCOCH}_2)_2$ ) zkráceně ( $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ) ve vodném roztoku tetrahydrofuranu (THF). Jako elektrofil této



reakce vystupuje  $\text{Hg}^{2+}$  (rtuťnatý kation). Meziproduktem reakce je **organortuťnatá sloučenina**, která se následně redukuje tetrahydridboritanem sodným ( $\text{NaBH}_4$ ) na alkohol. Reakce se opět řídí Markovnikovovým pravidlem.

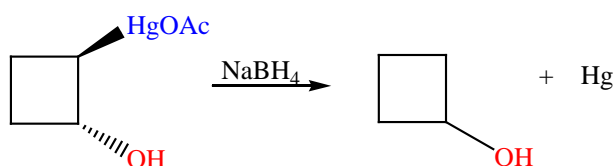


**Mechanismus:**



Mechanismus adice octanu rtuťnatého

Organortuťnatá sloučenina se redukuje tetrahydridboritanem sodným na alkohol.

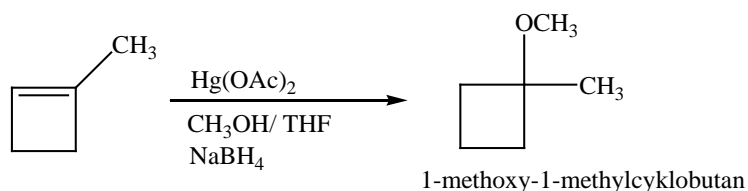


### Příklady k procvičení oxymerkurace-demerkurace

**Řešený příklad:**

Reakce 1-methylcyklobutenu s  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  a methanolem v roztoku THF a poté redukcí  $\text{NaBH}_4$

**Řešení:**



**Řešte sami:**

- 2-methylpentenu s  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  ve vodném roztoku THF a poté redukcí  $\text{NaBH}_4$
- 2,3-dimethylcykloheptenu s  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  ve vodném roztoku THF a poté redukcí  $\text{NaBH}_4$

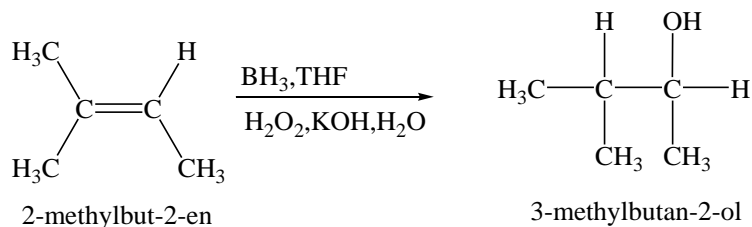




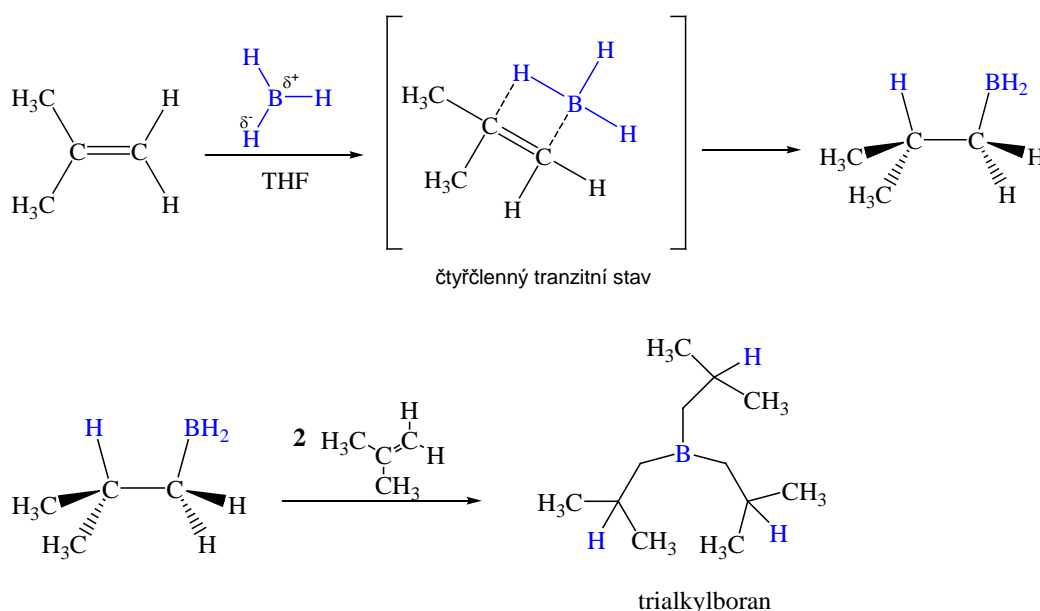
## Hydroborace a následná oxidace boranu

Hydroborace je reakce, ve které se na alken aduje boran ( $\text{BH}_3$  nebo jiná sloučenina s vazbou  $\text{B—H}$ ). Při této adiční reakci bude docházet ke štěpení vazby  $\text{B—H}$ , zániku  $\pi$  vazby a jako produkt vznikne **trialkylboran**. Trialkylboran je poté oxidován peroxidem vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na ester kyseliny borité. Tento ester se působením báze (nejčastěji hydroxidů alkalických kovů) převede na alkohol, který bychom oxymerkurací-demerkurací nebo kyselou katalyzovanou adicí vody normálně nezískali (viz níže).

Adice boranu

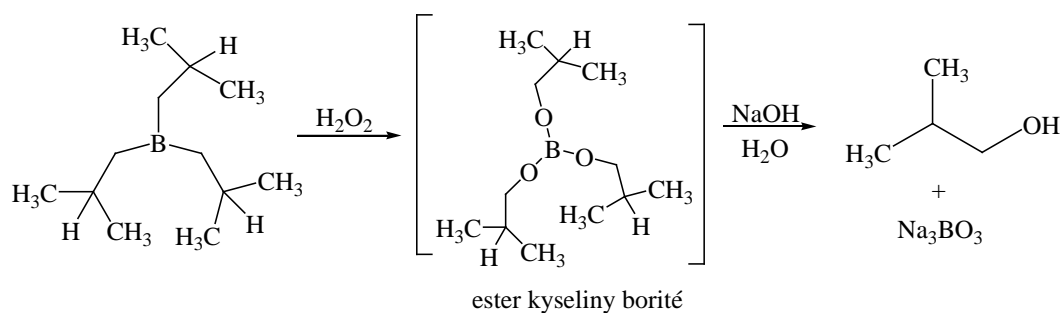


### Mechanismus:



Mechanismus hydroborační reakce

Adice probíhá přes čtyřčlenný tranzitní stav, kde současně k atomům uhlíku přicházejí ze stejné strany atom vodíku i atom boru. Proto se jedná o *cis* adici. V molekule boranu má atom boru parciální kladný náboj (má elektronový sextet a je Lewisovou kyselinou) a vodík má parciální záporný náboj, to znamená, že jako elektrofil bude vystupovat bor a jako nukleofil vodík. Reakce proto probíhá formálně proti Markovnikovu pravidlu.



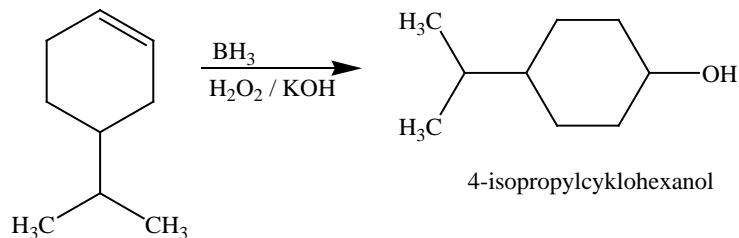
Oxidace trialkylboranu



## Příklady k procvičení hydroborace a následné oxidace boranu

**Řešený příklad:**

Reakce 4-isopropylcyklohexenu s boranem, poté s peroxidem vodíku a vodným roztokem hydroxidu sodného

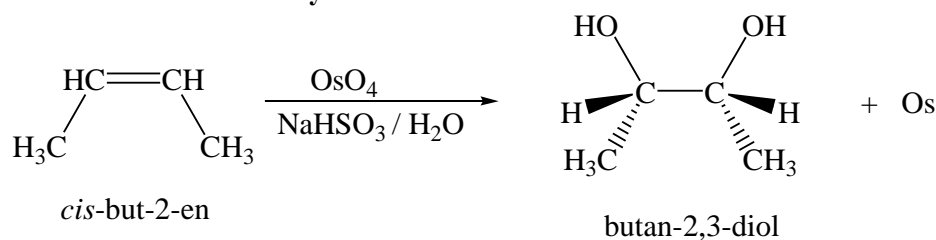
**Řešení:**

**Řešte sami:**

- Reakci ethenu s  $\text{BH}_3$ , poté s  $\text{H}_2\text{O}_2$  a vodným roztokem  $\text{KOH}$
- Reakci (*Z*)-1-ethyl-2-methylcyklobutenu  $\text{BH}_3$ , poté s  $\text{H}_2\text{O}_2$  a vodným roztokem  $\text{NaOH}$

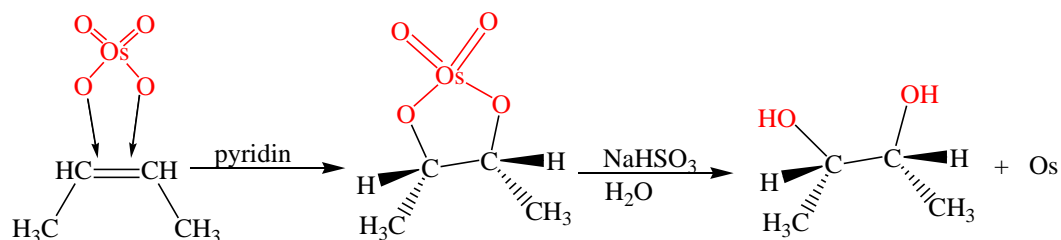

**Oxidace**

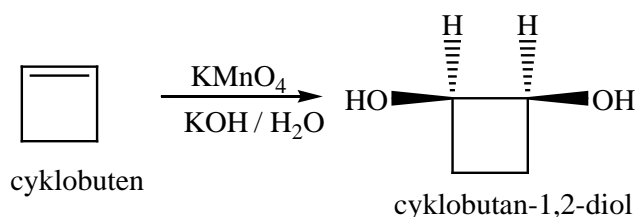
Oxidačních reakcí probíhajících na dvojně vazbě je celá řada. Oxidační reakce mohou probíhat za drastických podmínek, při kterých dochází k fragmentaci uhlíkatého řetězce, nebo za mírnějších podmínek za vzniku diolů nebo epoxidů. Oxidace alkenů za mírnějších podmínek se provádí oxidem osmičelým nebo oxidem manganistým, případně roztokem manganistanu draselného za vzniku produktů označovaných jako **1,2-dioly**, které se také nazývají **glykoly**.

Oxidace alkenů a vznik 1,2- diolů

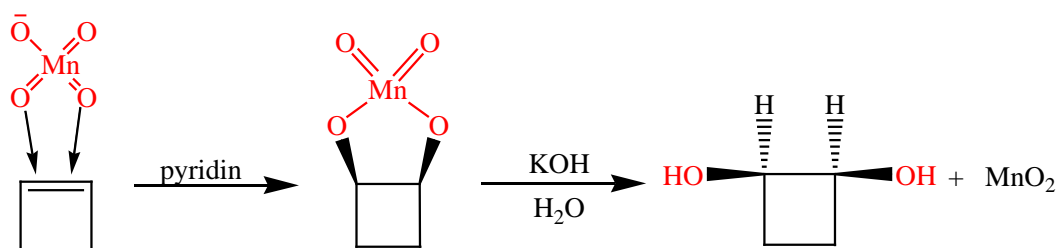
**Oxidace oxidem osmičelým:**


Oxidace oxidem osmičelým

**Mechanismus:**


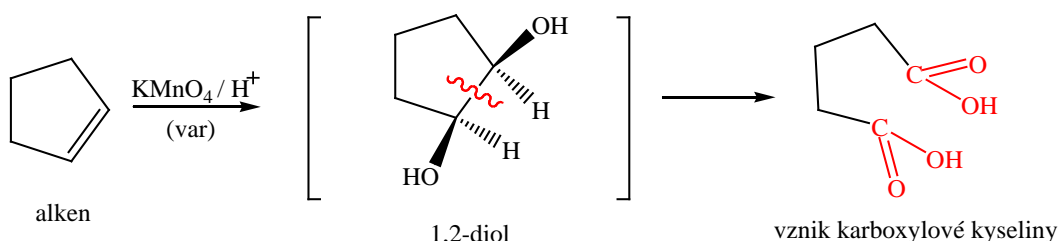

**Oxidace manganistanem draselným:**


Oxidace manganistanem draselným

**Mechanismus:**


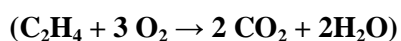
Mechanismus reakce s  $\text{OsO}_4$  nezahrnuje karbokationt jako meziprodukt, ale v prvním kroku reakce přechodně vzniká jako meziprodukt cyklický osmiát (ester kyseliny osmiové ( $\text{H}_2\text{OsO}_4$ )). Ve druhém kroku reakce je tento osmiát štěpen vodným roztokem hydrogensířičitanu sodného ( $\text{NaHSO}_3$ ) za vzniku výsledného produktu. Podobně při reakci s  $\text{KMnO}_4$  vzniká cyklický ester kyseliny manganisté. Jako výsledný produkt nám vznikne *cis*-1,2-diol, což znamená, že se jedná o tzv. *cis* adici, tedy že obě OH skupiny v produktu jsou navzájem v *cis* uspořádání.

Budeme-li provádět reakci alkenů s manganistanem draselným v kyselém prostředí za varu vodného roztoku, bude docházet ke štěpení vazby (uhlík-uhlík) v místě, kde se nacházela dvojná vazba. Výsledný produkt bude obsahovat karboxylovou skupinu.



Oxidace alkenů za varu vede ke vzniku karboxylových kyselin

Spalováním alkenů za dostatečného přístupu vzduchu vzniká oxid uhličitý a voda.



Reakce manganistanu draselného s alkenem za nízké teploty v mírně bazickém prostředí se používá jako metoda na důkaz přítomnosti násobné vazby (při reakci mizí fialové zabarvení manganistanu a vzniká tmavě hnědý oxid manganičitý ( $\text{MnO}_2$ )).

Oxid manganičitý

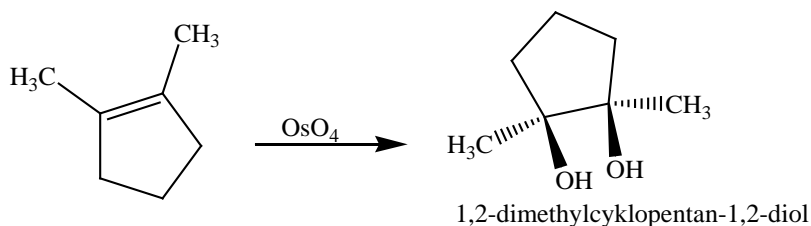

**Příklady k procvičení oxidace alkenů**
**Řešený příklad:**

Reakce 1,2-dimethylcyklopentenu s  $\text{OsO}_4$ , ve druhém kroku pak s vodným roztokem  $\text{NaHSO}_3$





Řešení:



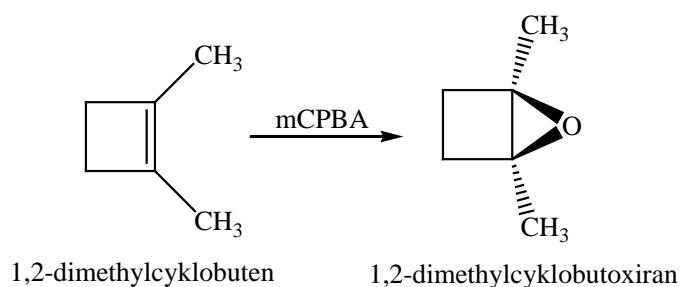
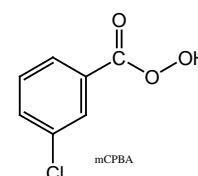
Řešte sami:

- Reakci *cis*-but-2-enu s vodným roztokem  $\text{KMnO}_4$ , za laboratorní teploty a v bazickém prostředí
- Reakci cyklohexenu s vodným roztokem  $\text{KMnO}_4$  za varu

## Epoxidace

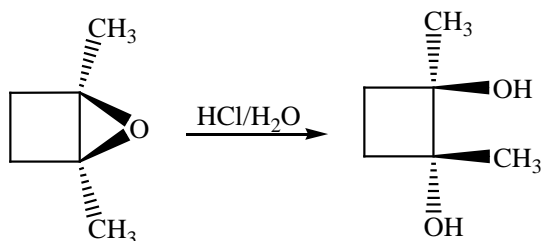
Epoxidace je reakce, ve které alken reaguje s peroxokyselinou (sloučenina obsahující peroxidickou vazbu  $-\text{O}-\text{O}-$ ) za vzniku epoxidů. Při reakci je často používána jako peroxokyselina tzv. MCPBA (*meta*-chlorperoxobenzoová kyselina). Epoxidace probíhá jako *cis* adice, kde kyslík peroxokyseliny se na dvojnou vazbu váže ze stejné strany na oba uhlíky dvojně vazby.

Epoxidace alkenů

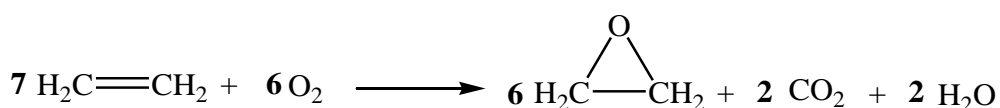


Epoxidy obsahují napjatý tříčlenný cyklus, který se snadno působením nukleofilu otevírá. Příkladem může být hydrolýza, kdy jako nukleofil vystupuje voda, reakce probíhá v kyselém nebo bazickém prostředí. Působením kyseliny nebo báze dochází k otevírání epoxidů a ke vzniku *trans*-1,2-diolu.

Kyselé hydrolýza:



Ethylenoxid se vyrábí oxidací ethylenu kyslíkem. U jiných alkenů tato reakce neprobíhá.



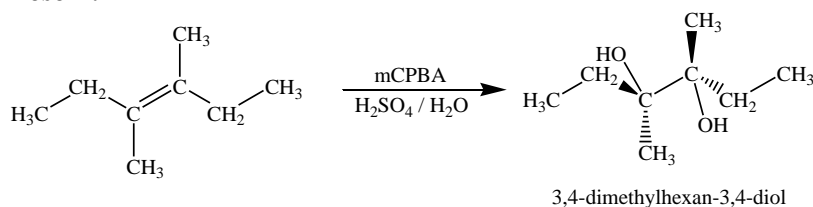


## Příklady k procvičení epoxidace

### Řešený příklad:

Reakce (*E*)-3,4-dimethylhex-3-enu s mCPBA a poté reakcí s vodou za katalýzy zředěnou kyselinou sírovou

### Řešení:



### Řešte sami:

- Reakci 1-ethylcyklobutenu s mCPBA a poté reakcí s vodou
- Reakci 2,4-dimethyl-3-ethylpentenu s mCPBA

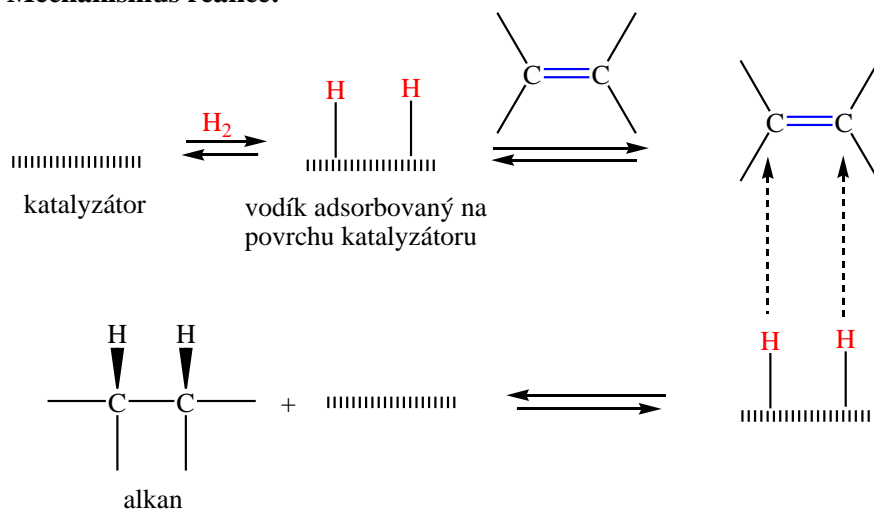
## Hydrogenace (redukce)

Hydrogenace je adiční reakce, kdy se na alken v přítomnosti katalyzátoru aduje molekula vodíku ( $H_2$ ). Touto adicí dochází k redukcí (snížení oxidačního čísla) atomů uhlíku. Nejčastěji používanými katalyzátory pro hydrogenaci alkenů jsou speciálně upravené kovy jako například Raneyův nikl, platina a palladium. Běžně se palladium používá ve velmi jemné formě nanesené na inertním materiálu, jakým je třeba aktivní uhlí, aby jeho povrch byl co největší (Pd/C). Platina se zase používá ve formě  $PtO_2$ . Tento katalyzátor objevil Roger Adams a podle něj se označuje jako Adamsův katalyzátor.

Hydrogenace alkenů  
za vzniku alkanů

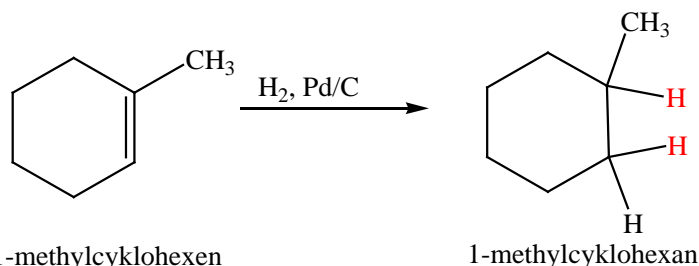
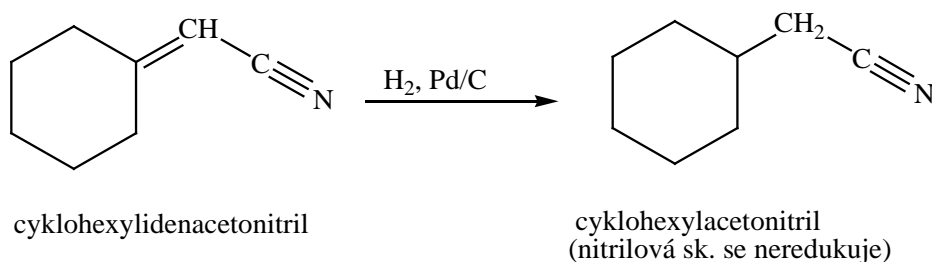
Obecně platí, že hydrogenační reakce probíhají nejnázne na ethenu a na dvojných vazbách, které se nachází na koncích uhlíkatého řetězce.

### Mechanismus reakce:



Mechanismus adice  
vodíku

V prvním kroku reakce dochází k absorpci vodíku katalyzátorem. V dalším kroku se váže alken na povrch katalyzátoru a vytváří se komplex s alkenem. V posledním kroku se vodík připojuje na dvojnou vazbu a dochází k uvolnění alkanu z povrchu katalyzátoru. Hydrogenace je *cis* adicí, protože se oba atomy vodíku obvykle připojují k atomům dvojných vazb ze stejné strany, tedy od povrchu katalyzátoru.


**Příklad č. 1**

**Příklad č. 2**


Alkeny jsou při hydrogenačních reakcích mnohem reaktivnější než většina funkčních skupin jako např. ketony, nitrily nebo estery, a proto se za normálních hydrogenačních podmínek tyto funkční skupiny nemění (neredukují se).

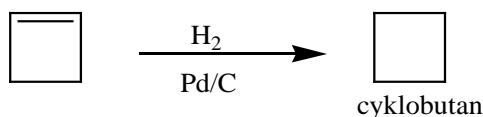
Katalytická hydrogenace je nejen užitečná v laboratoři, ale také je užívána v potravinářském průmyslu, kde se používá ke ztužování nenasycených rostlinných olejů. Tímto způsobem se vyrábějí nasycené tuky, které se dále zpracovávají na margarín a potravinářské tuky.



Přítomnost dvojných vazeb v rostlinných olejích způsobuje jejich malou trvanlivost, ztužené tuky jsou stálejší a bez nepříjemného zápachu

**Příklady k procvičení adice vodíku**
**Řešený příklad:**

Reakce cyklobutenu s vodíkem a jako katalyzátor použijeme palladium a uhlík

**Řešení:**

**Řešte sami:**

- Reakci propenu s deuteriem ( $\text{D}_2$ ) a jako katalyzátor použijeme palladium a platinu
- Reakci 2-ethyl-4-isopropylcyklohexenu s vodíkem a jako katalyzátor použijeme palladium na aktivním uhlí





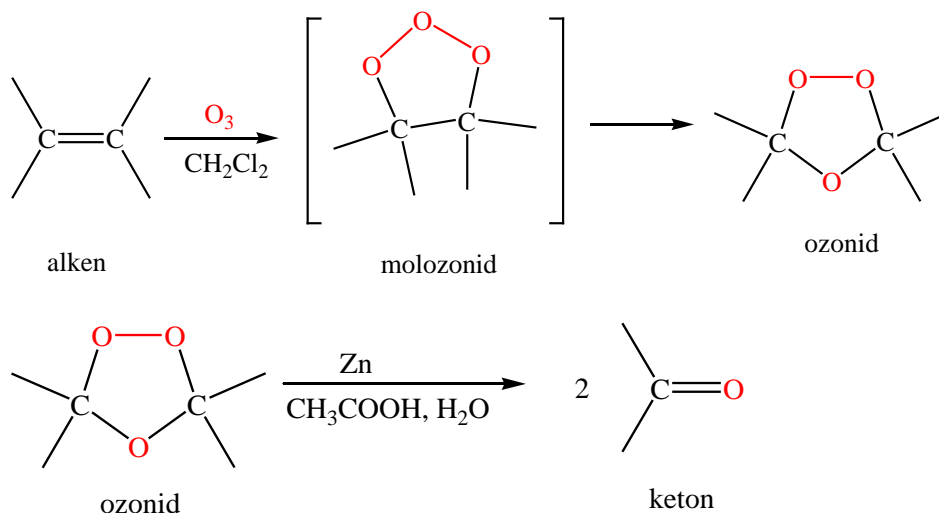


## Ozonizace

Doposud jsme se seznámili s reakcemi, ve kterých dochází pouze k zániku  $\pi$  vazby. Silná oxidační činidla však mohou štěpit dvojnou vazbu na dva fragmenty (dvě samostatné molekuly).

Jako příklad si uveďme reakci s ozonem ( $O_3$ ), který se připravuje uváděním proudu kyslíku do elektrického výboje.

### Mechanismus:

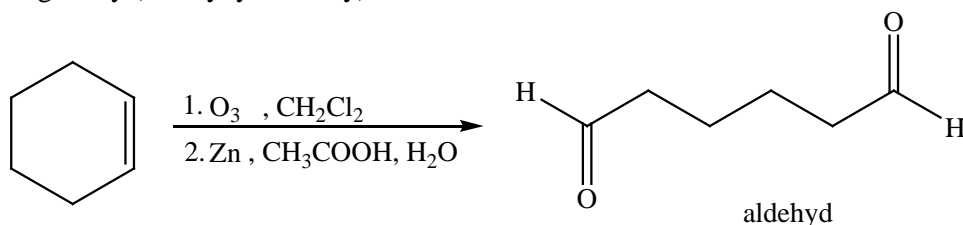


Ozonizace

S ozonizací se setkáváme při tzv. tyření pryže

Mechanismus adice ozonu

Nejdříve dochází k adici ozonu na dvojnou vazbu a jako meziprodukt štěpení vzniká cyklický **molozonid**. Cyklický molozonid se rychle přesmykuje na ozonid. Ozonid se v posledním kroku rozkládá a redukuje zinkem v kyselém prostředí na dva samostatné fragmenty (aldehydy a ketony).

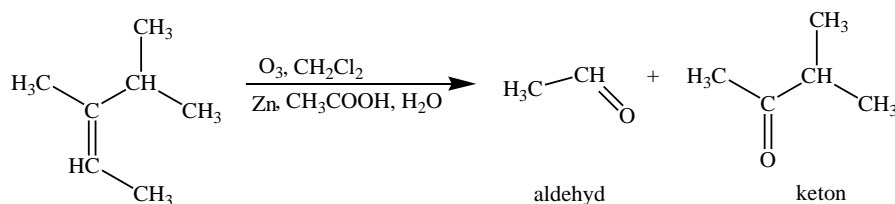


### Příklady k procvičení ozonizace alkenů

#### Řešený příklad:

Reakce 3,4-dimethylpent-2-enu s ozonem v dichlormethanu a poté se zinkem a vodným roztokem kyseliny octové

#### Řešení:



#### Řešte sami:

- Meziprodukt reakce cyklobutenu s  $O_3$
- Reakci propenu s  $O_3$  v  $CH_2Cl_2$ , a poté se Zn a vodným roztokem  $CH_3COOH$





## 2.9.2 Radikálové reakce

### Polymerace

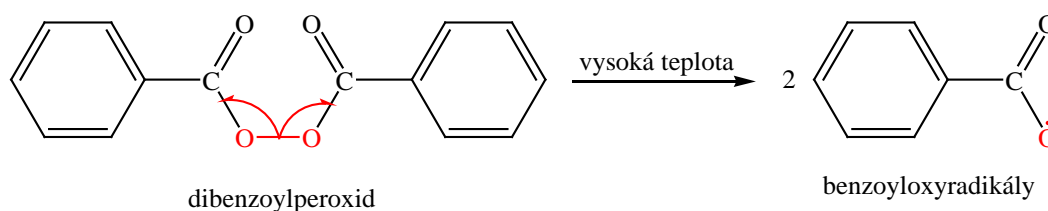
Většina jednoduchých alkenů působením radikálových iniciátorů rychle polymeruje. Polymerace je reakce, kde z jednoduchých molekul (monomerů) vznikají molekuly složitější (polymery) mnohonásobným spojením molekul monomerů. Například ethylen vytváří za podmínek radikálové reakce polyetylen, látku, obsahující velmi dlouhé nasycené řetězce, ohromné alkany, v jehož dlouhém uhlovodíkovém řetězci mohou být stovky až tisíce monomerních jednotek  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ . Polymerace ethylenu se často provádí za vysoké teploty (až 250 °C) a vysokého tlaku (až 300 MPa) v přítomnosti iniciátoru, kterým je často dibenzoylperoxid. Přítomnost peroxidů nám naznačuje, že se bude jednat o radikálovou polymeraci (polyadici).

Polymerace

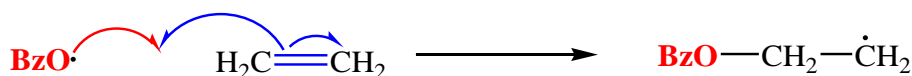
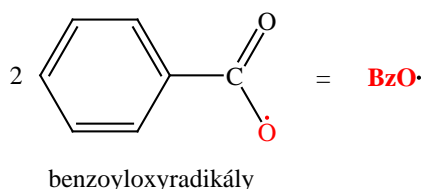
Reakce zahrnuje tři kroky:

#### 1. iniciace

Během iniciace dochází vlivem zahřívání ke štěpení vazby O-O v dibenzoylperoxidu a vytváří se dva benzoyloxyradikály. Benzoyloxyradikál se pak aduje na dvojnou vazbu stejně jako elektrofil a po jeho navázání vzniká uhlíkový radikál.

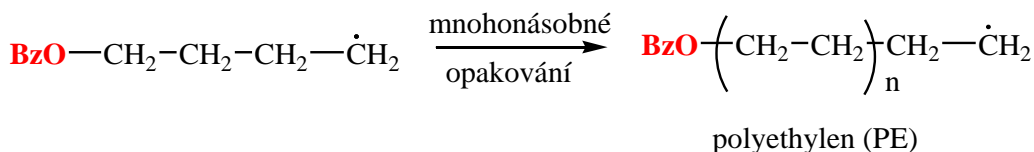
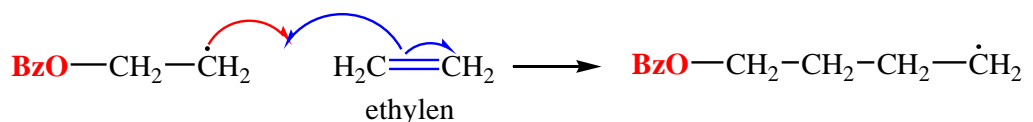


Mechanismus polymerace



#### 2. propagace

Dojde-li v iniciačním kroku ke vzniku uhlíkového radikálu, může se tento radikál adovat na další molekulu ethenu a vznikne další, o dva uhlíky delší, uhlíkový radikál. Tímto způsobem reakce se vytváří polymerní řetězec, složený z několika stovek tisíc monomerů. Dochází tedy k prodlužování řetězce.

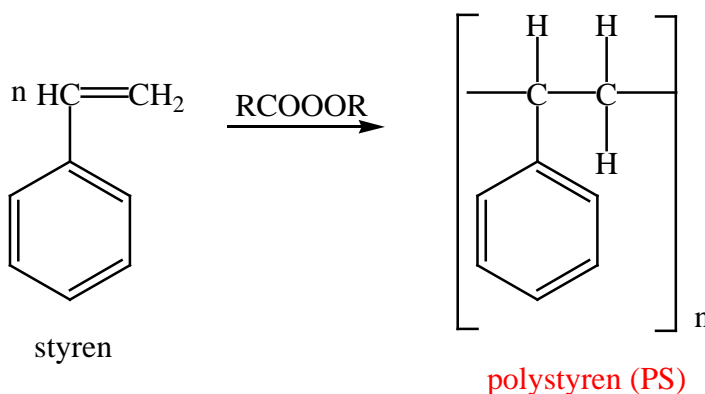
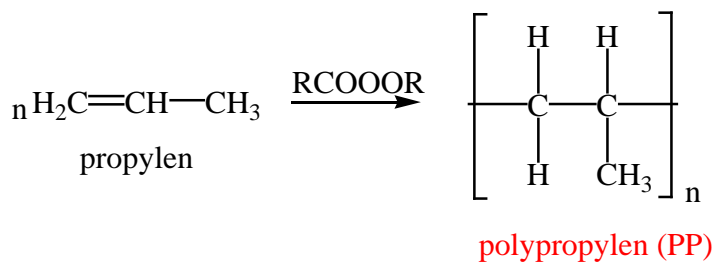


### 3. terminace

Polymerace nakonec končí reakcí, ve které dojde ke spotřebě radikálů. Např. reakcí dvou rostoucích uhlíkových radikálů.



Polymerací jiných alkenů se také vyrábějí další důležité polymery (plasty):



### Radikálová substituce halogenů (X<sub>2</sub>)

Radikálové substituce halogenů na alkeny se nejčastěji iniciují působením UV záření nebo peroxosloučenin. Reakce se provádějí za vysokých teplot, aby se zabránilo adici halogenů na dvojnou vazbu. Při iontové reakci halogenů by došlo k adici halogenů na dvojnou vazbu v našem případě, ale dojde k výměně atomu vodíku za halogen na uhlíku vedle uhlíku s dvojnou vazbou. Jako příklad si uvedeme reakci butenu s chlorem iniciovanou vysokou teplotou (500–600 °C). Bromace se provádí pomocí NBS (*N*-bromosukcinimidu).

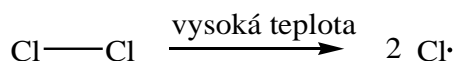
Radikálová  
substituce halogenů



## Reakce probíhá ve třech krocích:

### 1. iniciace

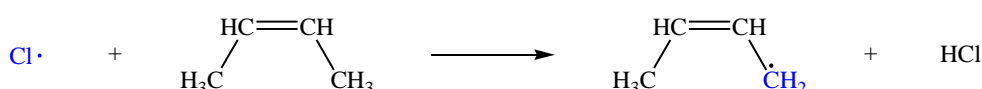
Reakce je iniciována vysokou teplotou a zahájena homolytickým štěpením vazby v molekule chloru.



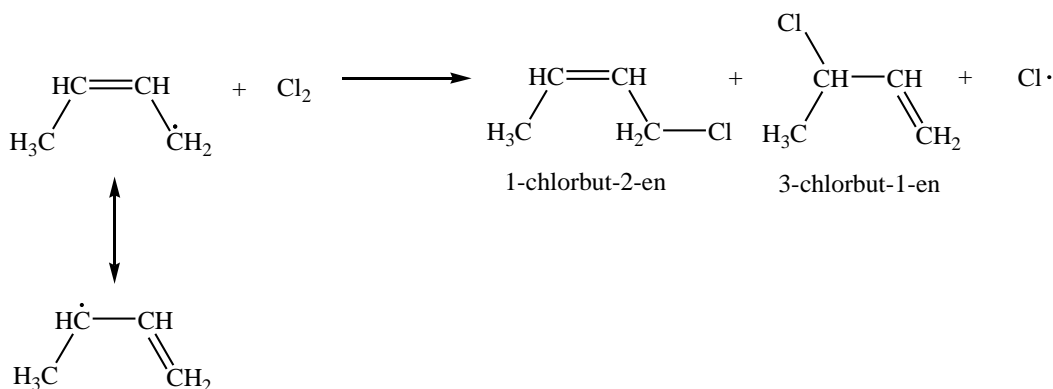
Mechanismus  
substituční reakce

### 2. propagace

V následujícím kroku vzniklý radikál chloru odtrhne vodík z molekuly butenu. K odtržení vodíku dochází na uhlíku, který sousedí s dvojnou vazbou. Odtržením vodíku vzniká radikál, který bude stabilizovaný konjugací s dvojnou vazbou.



Uhlíkový radikál v dalším kroku bude reagovat s další molekulou chloru za vzniku 1-chlorbut-2-enu, 3-chlorbut-1-enu a radikálu chloru, který bude reagovat s další molekulou but-2-enu.



### 3. terminace

V posledním terminačním kroku radikály zanikají.

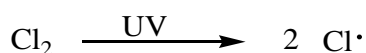
## Adice halogenů (X<sub>2</sub>) radikálová

Alkeny snadno podstupují i radikálovou adici halogenů. Při radikálové substituci halogenů jsme použili k ochraně dvojně vazby před adicí vysokou teplotu. Pokud vysoké teploty nepoužijeme, bude přednostně probíhat právě radikálová adice na dvojnou vazbu. Stejně jako při radikálové substituci je vznik radikálů podmíněn působením UV záření nebo přítomností peroxosloučenin.

Mechanismus je obdobný jako u substituce radikálové.

Radikálová adice  
halogenů

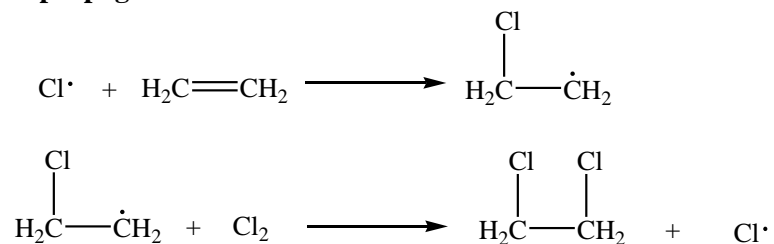
### 1. iniciace



Mechanismus radikálové  
adice

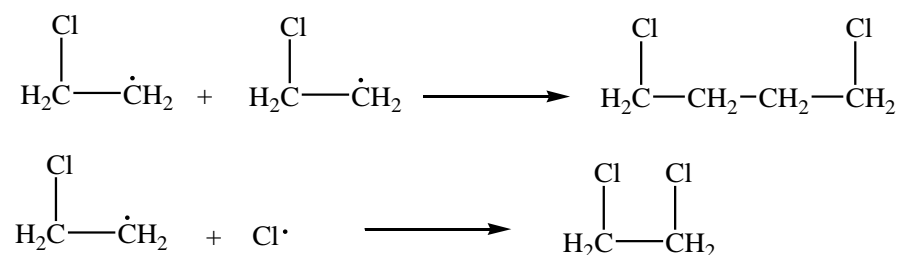


## 2. propagace



Radikál chloru vzniklý ve druhé reakci se opět vrací do první reakce (řetězová reakce).

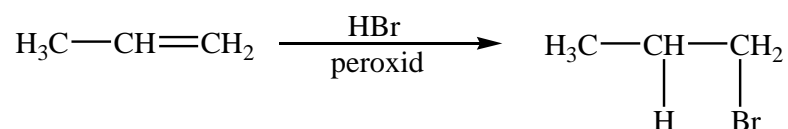
## 3. terminace



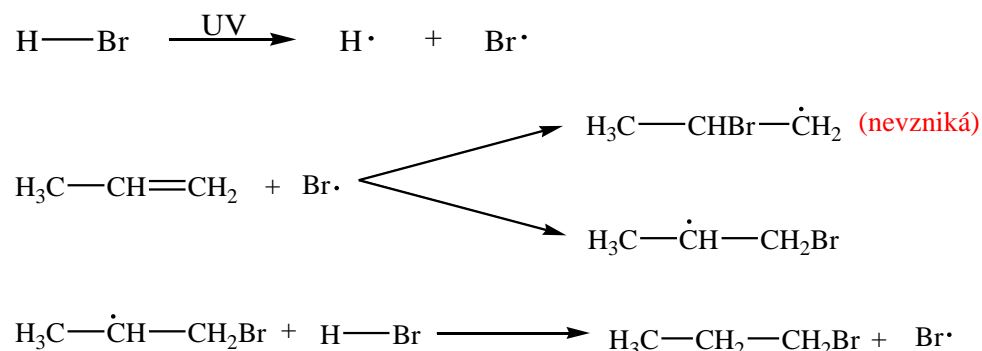
## Radikálová adice HBr

Bromovodík (HBr) se může na nesymetrický alken adovat také **proti Markovnikovu pravidlu**, kde se bude brom na alken adovat dříve než vodík, tedy opačně než je tomu u iontové adice HBr. K této reakci dochází, probíhá-li radikálovým mechanismem, tedy je-li adice HBr prováděna za přítomnosti peroxidů a/nebo světla.

Radikálová adice bromovodíku



**Mechanismus:**



Protože stabilita radikálů klesá v pořadí terciální > sekundární > primární, je vznik primárního radikálu nepravděpodobný.

Adice HBr s radikálovým mechanismem se nazývá **Kharaschova adice** a probíhá jako řetězová radikálová adice. Tímto způsobem se může adovat jen HBr, ostatní halogenovodíky se neadují radikálovým řetězovým mechanismem.



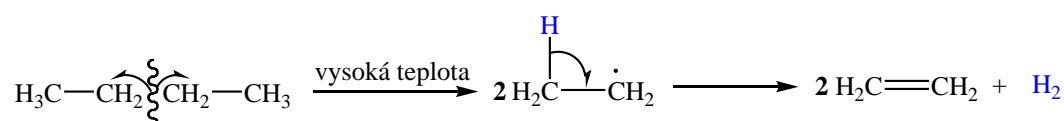
## 2.10 Průmyslová výroba

Ethen, propen a buteny se průmyslově získávají tepelným krakováním vysokomolekulárních alkanů (cílem je získat uhlovodíky použitelné jako paliva, při tom ale vzniká velké množství  $C_2, C_3$  a  $C$  nenasycených uhlovodíků) a různých ropných frakcí, především tzv. primárních benzínů (alkanů  $C_2$ -  $C_8$ ).

Průmyslová výroba

Tepelné krakování, probíhá v nepřítomnosti katalyzátoru při teplotách do  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Vysoká teplota způsobí spontánní homolytické štěpení vazeb ( $C-H$  a  $C-C$ ) za vzniku menších fragmentů. Můžeme si představit, že molekula butanu se štěpí na dva ethylové radikály, z nichž každý pak ztrácí vodíkový atom a poskytne tak dvě molekuly ethenu a  $H_2$ .

Tepelné krakování bylo zavedeno již v roce 1912



Dnes existují katalytické metody krakování uhlovodíku, které vyžadují výrazně nižší teploty a probíhají iontovým mechanismem

Každý rok se ve Spojených státech vyrobí asi 25 milionů tun ethenu a 15 milionů tun propenu. V české republice se ročně produkuje cca 500 tisíc tun ethenu a 150–200 tisíc tun propenu.

## 2.11 Příprava

Alkeny se v přírodě vyskytují jen ojediněle, proto je důležitá jejich příprava, která probíhá hlavně eliminačními reakcemi (zvyšování násobnosti vazby).

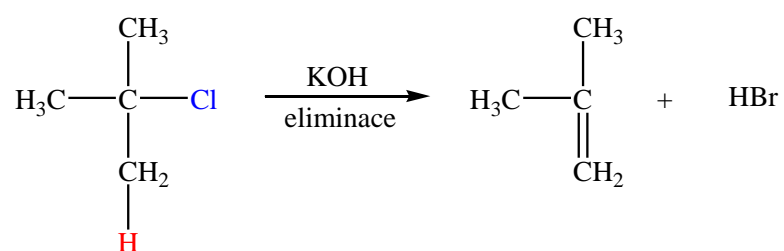
Příprava alkenů

### 2.11.1 Z halogenalkanů ( dehydrohalogenací a dehalogenací )

Budeme-li mít halogenalkan, který mohl teoreticky vzniknout adicí halogenvodíku na alken, můžeme se pokusit tento alken získat eliminací příslušného halogenvodíku. K provedení této reakce potřebujeme silnou bázi (nejčastěji hydroxidy alkalických kovů), která je v reakci nutná k odebrání protonu z halogenalkanu. Proton je odebírán vždy z uhlíku sousedícím s uhlíkem nesoucím atom halogenu. Odebráním protonu a eliminací halogenidového aniontu dojde k vytvoření dvojně vazby.

#### Dehydrohalogenace

Jako příklad si uvedeme reakci 2-chlor-2-methylpropanu s hydroxidem draselným (KOH).

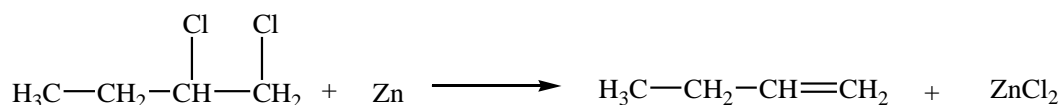


Dehydrohalogenace



## Dehalogenace

Jedná se o eliminaci dvou atomů halogenu z 1,2-dihalogenderivátů například působením zinku. Jako příklad si uvedeme reakci 1,2-dichlorbutanu se zinkem.

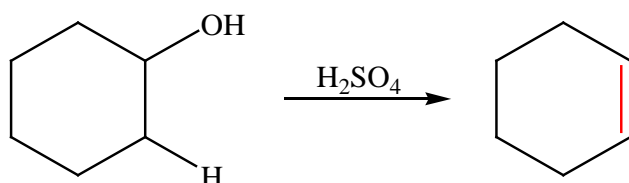


Dehalogenace

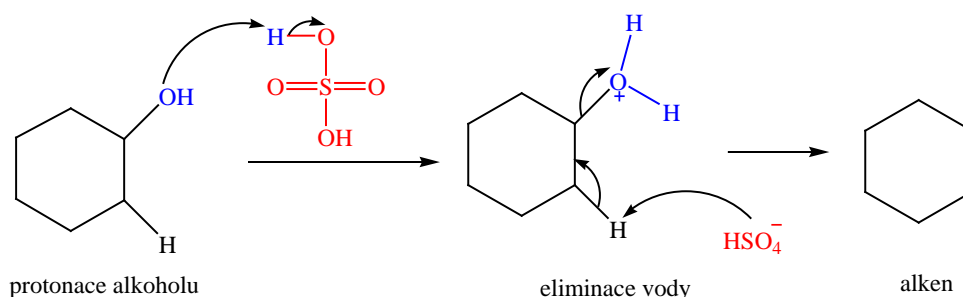
### 2.11.2 Dehydratace alkoholů

Druhým způsobem přípravy alkenů je dehydratace alkoholů pomocí koncentrované silné kyseliny např. kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Reakce je vlastně opakem kyselě katalyzované hydratace alkenů. Mechanismus dehydratace je stejný jako mechanismus hydratace s tím rozdílem, že běží opačným směrem. Jako příklad si uvedeme reakci cyklohexanolu s kyselinou sírovou.

Dehydratace alkoholů



#### Mechanismus:

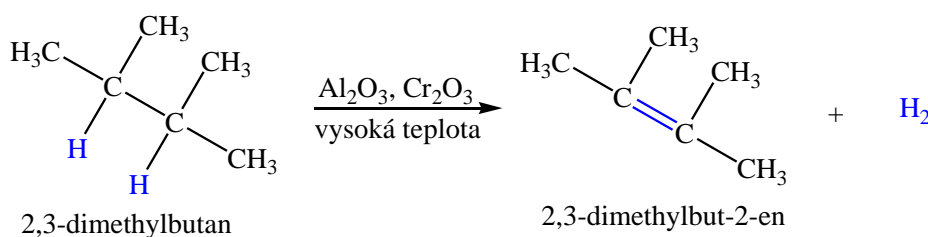


Mechanismus dehydratace alkoholů

### 2.11.3 Katalytická dehydrogenace alkanů

Katalytická dehydrogenace alkanů je reakce, která se provádí působením oxidu chromitého ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) s oxidem hlinitým ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) za vysoké teploty ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) na alkeny. Hydrogenační katalyzátor katalyzuje reakci oběma směry, katalyzuje hydrogenaci, ale může katalyzovat i dehydrogenaci. Reakcí pak vzniká příslušný alken a současně se uvolní molekula vodíku ( $\text{H}_2$ ). Jako příklad si uvedeme reakci 2,3-dimethylbutanu.

Katalytická dehydrogenace

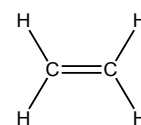




## 2.12 Zástupci

### Ethen (ethylen)

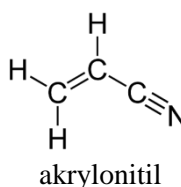
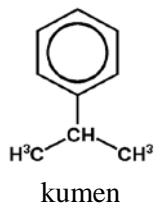
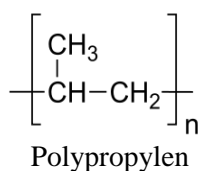
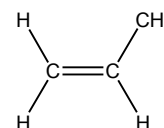
Je bezbarvý plyn, při vyšší koncentraci tvoří se vzduchem výbušnou směs. Ethen je nejjednodušším rostlinným hormonem zajišťujícím zrání ovoce, ovlivňuje také odbourávání chlorofylu a opadávání listů a květů rostlin. Při polymeraci z něj vzniká průmyslově významný polyethylen (PE). Z polyethylenu se vyrábějí roury, ozubená kola, ložiska, mikroten, textilní vlákna a plastové folie (nesprávně zvané „igelit“).



Ethen spolu s propenem jsou nejjednodušší alkeny, které ovšem patří k těm nejdůležitějším a nejvíce vyráběným organickým látkám. Oba alkeny vznikají ve velkých množstvích jako vedlejší produkty krakování uhlovodíků.

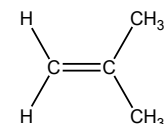
### Propen (propylen)

V chemickém průmyslu se propen využívá hlavně k výrobě polypropylenu patřícího mezi nejběžnější plasty. Z propylenu se rovněž vyrábí další důležité průmyslové chemikálie jako je glycerol, kumen a akrylonitril.



### 2-methylpropen

Je jedním ze čtyř izomerů butenu a využívá se hlavně při výrobě syntetického kaučuku a pro výrobu syntetických leteckých benzinů.



Kaučuk Kralupy nad Vítavou - syntetický kaučuk

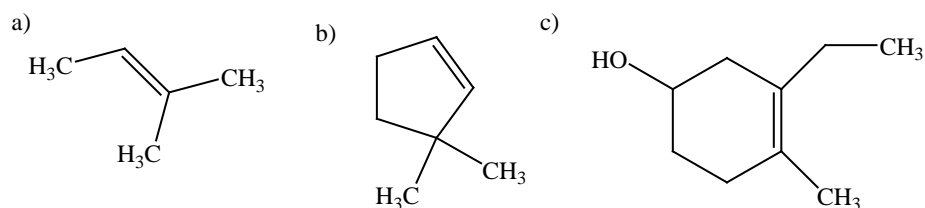






## 2.13 Příklady k procvičení kapitoly alkeny a cykloalkeny

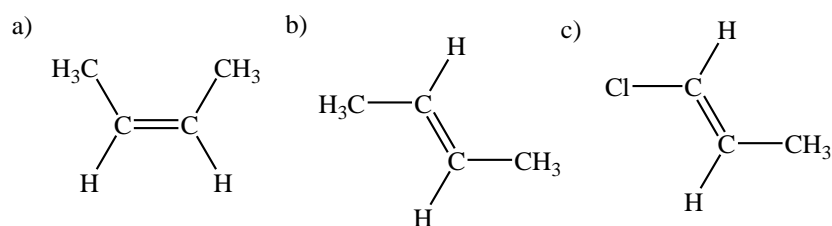
### Př. 1. K daným sloučeninám vytvořte název



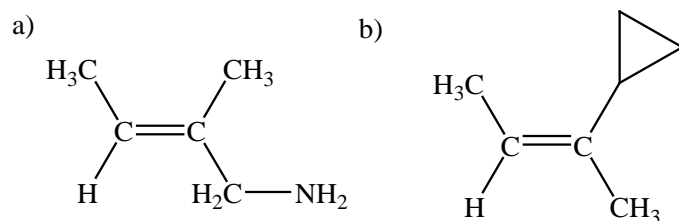
### Př. 2. Ze zadaných názvů vytvořte vzorec sloučeniny

- 1-methylcyklohexa-1,4-dien
- 3,4-dimethylhex-3-en
- 1,2-dibromethen
- 1-brom-2-ethyl-3-isopropylpenten

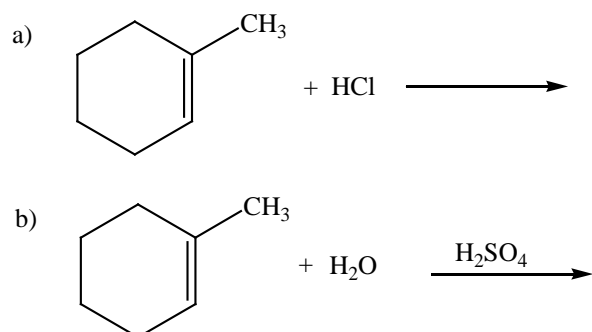
### Př. 3. Rozhodněte, zda se jedná o konfiguraci *cis* nebo *trans*

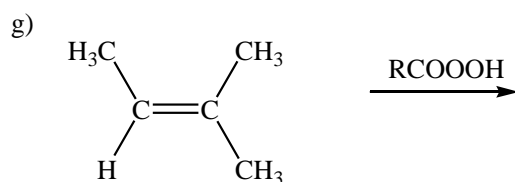
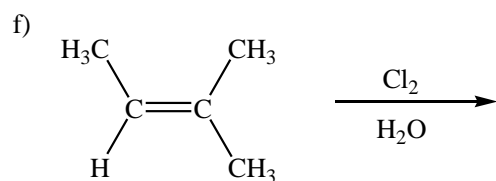
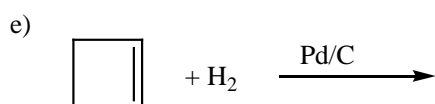
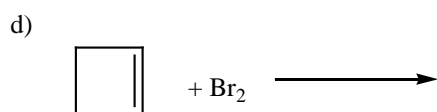
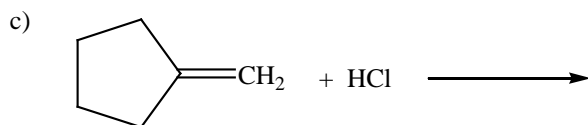


### Př. 4. Rozhodněte, zda se jedná o konfiguraci *E* nebo *Z*



### Př. 5. Doplňte produkty následujících reakcí

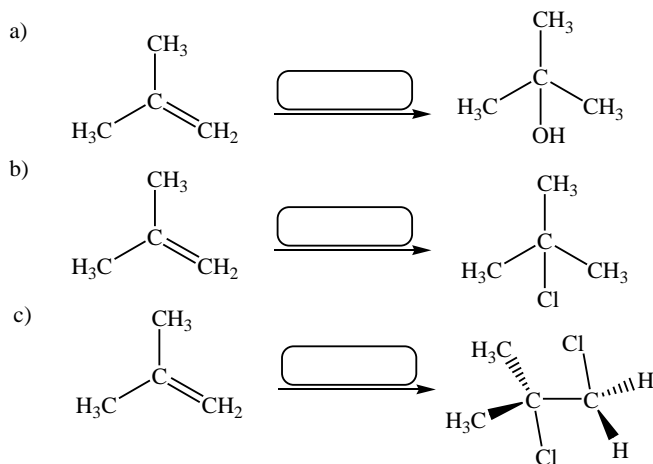




### Př. 6. Doplňte všechny produkty cyklohexenu s následujícími reagenty

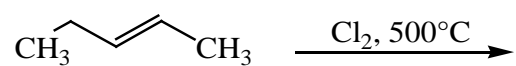
- HI
- Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O
- BH<sub>3</sub>, THF, potom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KOH
- O<sub>3</sub>, potom Zn, AcOH
- OsO<sub>4</sub>, potom NaHSO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O
- Konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, potom H<sub>2</sub>O
- Hg(OAc)<sub>2</sub>, THF a H<sub>2</sub>O, potom NaBH<sub>4</sub>

### Př. 7. Doplňte chybějící reagenty





**Př. 8. Napište všechny produkty následující reakce**



**Př. 9. Řešte následující příklad**

Která reakce bude probíhat rychleji? Reakce HCl s cyklohexenem nebo 1-ethylcyklohexenem? Odpověď zdůvodni a napiš produkty těchto reakcí.



## 2.14 Shrnutí

Alkeny jsou uhlovodíky obsahující v molekule dvojnou vazbu mezi dvěma atomy uhlíku a říkáme o nich, že jsou **nenasycené**.

Přípona **-en** za kmenem názvu uhlovodíku značí, že se jedná o uhlovodíky s dvojnými vazbami. Alkeny mající řetězec uzavřený do kruhu označujeme jako cykloalkeny.

Volná rotace kolem dvojně vazby není za normálních podmínek možná a substituované alkeny tedy mohou existovat jako izomery. Jsou-li na každém z atomů uhlíku dvojně vazby vázány substituenty s vyšší prioritou na stejné straně, izomer označíme jako *cis*, jsou-li tyto substituenty vázány na stranách opačných, izomer označíme jako *trans*. Pokud nemůžeme jednoznačně uplatnit deskriptory *cis*, *trans* použijeme deskriptory *E*, *Z*. Při používání těchto deskriptorů se řídíme pravidly, která stanovují prioritu substituentů vázaných k dvojně vazbě.

Pro chemii alkenů jsou typické **elektrofilní adiční reakce**. Bude-li reagovat halogenvodík (HX) s nesymetricky substituovaným alkenem **Markovnikovo pravidlo** říká, že se H připojí na ten atom uhlíku dvojně vazby, který nese méně alkylových substituentů. Skupina X se připojí na ten atom uhlíku dvojně vazby, který nese více alkylových substituentů. Většina elektrofilních adičních reakcí na alkeny probíhá přes karbokationtové meziprodukty. Stabilita karbokationtů klesá v pořadí terciární > sekundární > primární > metylový. Elektrofilní adiční reakce na alkeny probíhají s vysokou regioselektivitou, což znamená, že ze dvou možných produktů reakce vzniká jako hlavní produkt pouze jeden z nich. Mezi elektrofilní adiční reakce na alkeny patří například adice halogenvodíků, halogenů, kyselý katalyzovaná adice vody, adice ozonu, vodíku, boranu atd. Kromě iontových adičních reakcí existují i reakce, které probíhají radikálovým mechanismem. Tyto reakce mají často řetězový charakter např. adice bromovodíku na alken iniciovaná peroxidy a/nebo světlem nebo radikálová substituce halogenů probíhající v allylové pozici od dvojně vazby.



Shrnutí kapitoly  
alkeny a cykloalkeny



## 3 Alkadieny, cykloalkadieny a polyeny

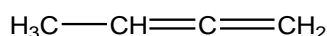
### 3.1 Charakteristika

Alkadieny a polyeny patří mezi nenasyčené uhlovodíky mající ve svém uhlíkatém řetězci dvě a více dvojných vazeb. Alkadieny se dělí podle typu řetězce na alifatické (alkadieny) a cyklické (cykloalkadieny). Alkadieny mají ve svém uhlíkovém řetězci právě dvě dvojně vazby a podle vzájemné polohy dvojných vazeb je dělíme do několika skupin.

Charakteristika  
alkadienů a polyenů

#### 1) Kumulované dvojně vazby

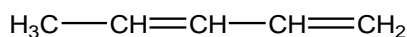
Pro alkadieny s kumulovanými dvojnými vazbami je typické, že obě tyto vazby vycházejí z jednoho atomu uhlíku.



Dělení alkadienů podle  
polohy dvojně vazby

#### 2) Konjugované dvojně vazby

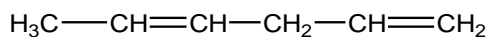
Pro alkadieny s konjugovanými dvojnými vazbami je typické, že obě dvojně vazby jsou navzájem odděleny jednou vazbou jednoduchou.



V konjugovaných dienech se p orbitály obou  $\pi$  vazeb navzájem překrývají a tvoří jeden  $\pi$  systém.

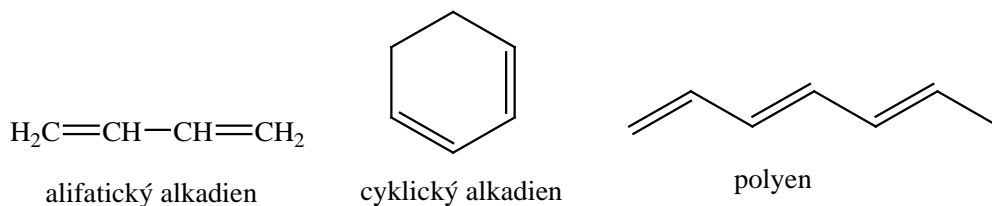
#### 3) Izolované dvojně vazby

Pro alkadieny s izolovanými dvojnými vazbami je typické, že tyto dvojně vazby jsou od sebe navzájem odděleny dvěma a více jednoduchými vazbami.



Zakončení názvu příponou **-dien** vyznačujeme přítomnost dvou dvojných vazeb. Stejně jako alkeny tvoří homologickou řadu a jejich obecný vzorec je  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  (kde n je celé číslo a vyjadřuje počet uhlíků v molekule).

Polyeny jsou sloučeniny mající v molekule dvě a více dvojných vazeb. Příkladem polyenů jsou také v úvodu zmiňované uhlovodíky -karoten a lykopen.



Struktura alkadienů a  
polyenů

### 3.2 Chemická reaktivita alkadienů

#### Elektrofilní adice alkadienů

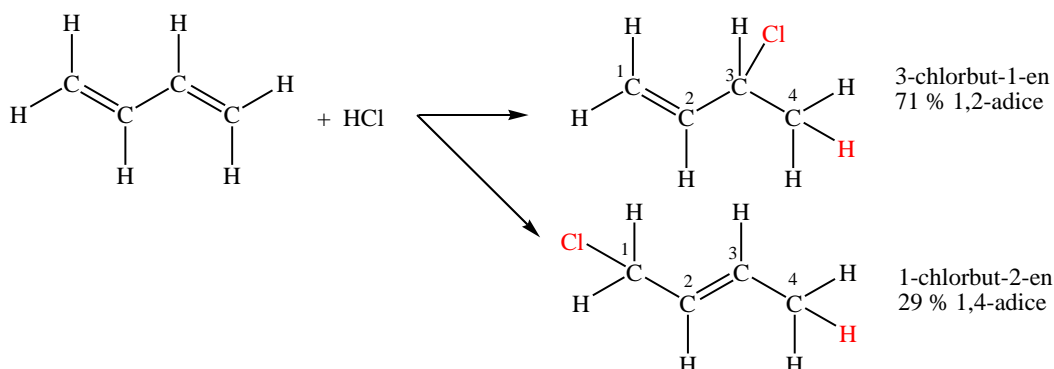
Alkadieny s izolovanými dvojnými vazbami budou reagovat jako jednoduché alkeny, protože jejich dvojně vazby se navzájem neovlivňují (jsou izolované dvěma a více jednoduchými vazbami). Alkadieny s konjugovanými dvojnými vazbami budou z chemického hlediska zajímavější, protože budou velmi snadno podstupovat adiční

Chemická reaktivita

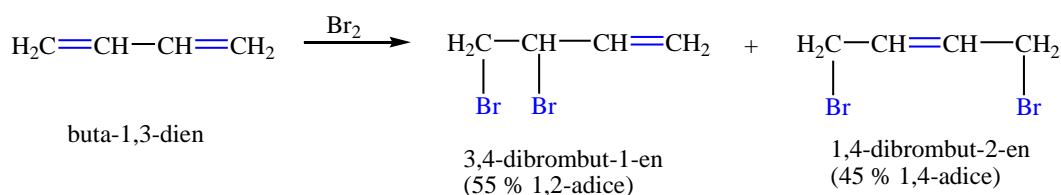


reakce jako alkeny, ale průběh bude složitější a reakce obvykle poskytují směs produktů (možnost 1,2- adice vs. 1,4- adice).

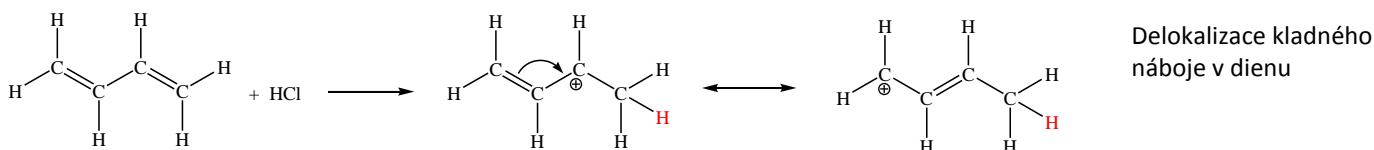
Například při adici jedné molekuly HCl na buta-1,3-dien je typický produkt **1,2- adice** 3-chlorbut-1-en a reakce probíhá podle Markovnikova pravidla. Jako druhý a na první pohled neočekávaný produkt vzniká 1-chlorbut-2-en, v němž je dvojná vazba posunuta mezi druhý a třetí atom uhlíku. Reakce vedoucí k jeho vzniku se označuje jako **1,4- adice** (konjugovaná adice).



Kromě HCl se na konjugované dieny může adovat řada dalších elektrofilů a obvykle vzniká směs produktů. Například adici jedné molekuly bromu na buta-1,3-dien vzniká směs 1,4-dibrombut-2-enu a 3,4-dibrombutenu.



Jak ale vysvětlit tvorbu 1,2 a 1,4 adičních produktů? Tvorba je dána tím, že jako meziproducty reakce vznikají allylové karbokationty. Uvedme si opět reakci buta-1,3-dienu s HCl. Při reakci buta-1,3-dienu s elektrofilem ( $H^+$ ) dochází ke vzniku karbokationtu, v němž je kladný náboj delokalizován mezi dva atomy uhlíku.

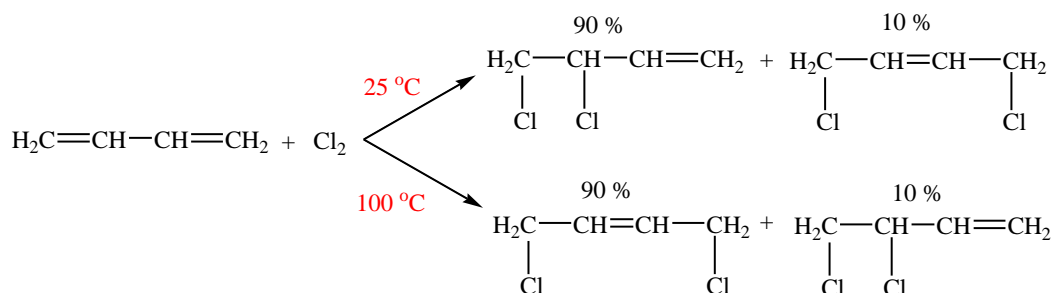


Elektrofilní adice je ukončena reakcí allylového karbokationtu s chloridovým aniontem. Směs produktů vzniká díky možnosti příchodu aniontu ke dvěma uhlíkům s částečným kladným nábojem.

Adice elektrofilů na konjugované dieny je reakce, u níž zastoupení produktů výrazně závisí na teplotě a reakční době. Za nízkých teplot bude probíhat s vysokým výtěžkem 1,2- adice a produkt 1,4- adice bude jen v nepatrném výtěžku. Naopak tomu bude, zvýšíme-li teplotu reakce až na  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , pak hlavním produktem ve vysokém výtěžku bude produkt 1,4- adice a nepatrný výtěžek bude z produktu 1,2- adice. Uvedme si jako příklad reakci buta-1,3-dienu tentokrát s molekulou chloru.

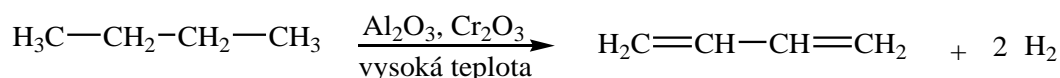


Elektrofilní adice na alkadieny závisí zejména na teplotních podmínkách



### 3.3 Příprava alkadienů

Alkadieny se připravují katalytickou dehydrogenací z alkanů:



Příprava alkadienů

### 3.4 Zástupci alkadienů

#### Buta-1,3-dien

Je plyn jemně aromatické vůně, který se vzduchem tvoří výbušnou směs. Akutní expozice buta-1,3-dienem vede k podráždění sliznic, rozmazanému vidění, únavě a k závratím. Jedná se o karcinogenní plyn, který snadno polymeruje. Používá se k výrobě isoprenu a ten dále k výrobě syntetického kaučuku.

Zástupci alkadienů

#### 2-Methylbuta-1,3-dien (isopren)

Je bezbarvá těkavá kapalina, která je velmi hořlavá a zápalná. Stejně jako předchozí dien snadno polymeruje. Isopren je syntetizován mnoha rostlinami a je součástí přírodního kaučuku. Používá se jako monomer pro výrobu syntetického kaučuku.



Syntetický kaučuk

#### cis-1,4-Polyisopren (přírodní kaučuk)

Základní stavební jednotkou přírodního kaučuku je isopren. Přírodní kaučuk se získává z kaučukovníku brazilského. Naříznutím jeho kůry z něj vytéká latex (latexové mléko). Takto získaný latex se dále zpracovává. Nejdříve se konzervuje zředěným roztokem  $\text{NH}_3$  a po odstranění veškerých nečistot se vysráží kyselinou octovou. Surový kaučuk se pak konzervuje kouřem. Surový kaučuk je velice pružná látka všestranného využití. Veliký význam v použití přírodního a syntetického kaučuku měl objev vulkanizace (Charles Goodyear), což je teplem a/nebo katalyzátory (urychlovači) podporovaná reakce vulkanizačního činidla (např. síry nebo sirmých sloučenin). Ta vede ke vzniku disulfidických můstků mezi makromolekulami kaučuku a k tvorbě řídké trojrozměrné polymerní sítě. Čím déle vulkanizace probíhá, tím více můstků vzniká a tím je výsledná pryž tvrdší. Vulkanizací se obvykle zásadně zlepšují vlastnosti kaučuků, např. pevnost v tahu, vratnost deformace, strukturní pevnost, odolnost k oděru, rozpustnost apod.

Surový kaučuk je za studena křehký a při vyšších teplotách tvárný a pružný. Podle obsahu síry pak kaučuk dle využití dělíme:

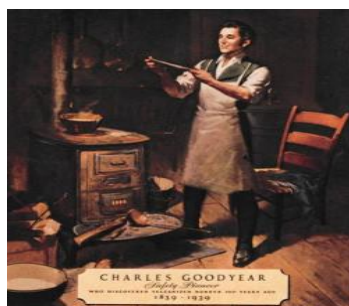


- 1) Do 10 % síry = kaučuk s tímto obsahem síry se označuje jako měkká pryž a používá se na výrobu zahradních nebo jiných hadic.
- 2) Do 30 % síry = kaučuk s tímto obsahem síry se označuje jako tvrdá pryž a používá se na výrobu pneumatik a puků.
- 3) Nad 30 % síry = kaučuk s vyšším obsahem síry než 30 % se označuje jako ebonit a slouží zejména jako izolační materiál.

Syntetický kaučuk se vyrábí se polymerací nebo kopolymerací některých nenasycených uhlovodíků, může mít různé složení. Mezi nejběžnější typy patří polybutadienové kaučuky, kopolymerní butadien-styrenové kaučuky, ethylen-propylenové kaučuky a isoprenové kaučuky (jejich monomerem je isopren, tedy jsou chemickou obdobou přírodního kaučuku)



Přírodní kaučuk



### 3.5 Příklady k procvičení kapitoly alkadieny, cykloalkadieny a polyeny

#### Př. 1. Uved'te hlavní produkt reakce

- a) hexa-2,4-dien s chlorem při teplotě 70 °C
- b) buta-1,3-dien s bromem při teplotě 0 °C

#### Př. 2. Uved'te všechny produkty reakce

- a) cyklohexa-1,3-dien s bromem
- b) 1,3-dimethylcyklopenta-1,3-dien s chlorem





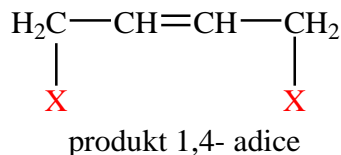
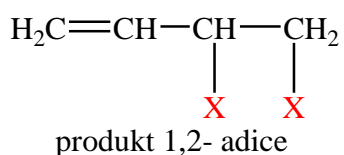


### 3.6 Shrnutí

Alkadieny a polyeny jsou uhlovodíky mající v molekule mezi dvěma atomy uhlíku dvě a více dvojných vazeb. Podle polohy těchto vazeb dělíme alkadieny a polyeny do skupin:

- Konjugované:** v jejich struktuře se střídají dvojně vazby s vazbami jednoduchými
- Izolované:** v jejich struktuře jsou dvojně vazby od sebe navzájem odděleny dvěma a více vazbami jednoduchými
- Kumulované:** v jejich struktuře z jednoho atomu uhlíku vycházejí současně dvě dvojně vazby

Konjugované dieny podléhají **1,2- a 1,4- adicím**. Oba tyto produkty se tvoří ze stejného rezonančně stabilizovaného alyllového karbokationtu a v závislosti na reakčních podmínkách vznikají produkty v různých zastoupeních. Při nízké reakční teplotě bude jako hlavní produkt vznikat produkt 1,2- adice a při vyšší reakční teplotě převládá produkt 1,4- adice.



Shrnutí kapitoly  
alkadieny a polyeny



## 4 Řešení

### 4.1 Řešení příkladů z učebního textu

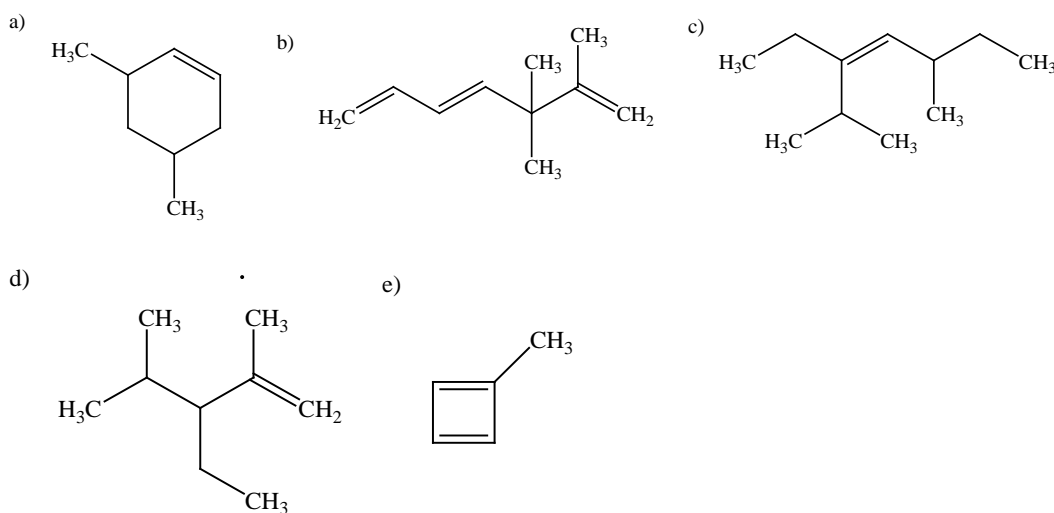
#### Řešení názvosloví

Ze vzorce vytvořte název

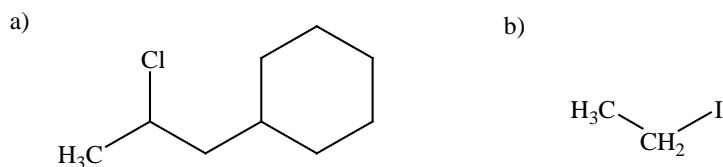
- 2-methylpropen
- 1-methylcyklobuten
- 2-methylpenta-1,3-dien
- 3-isopropylhexa-1,3,5-trien
- 3-methylcyklopenten

V předposledním příkladě lze využít druhé alternativy isopropyl = methylethyl

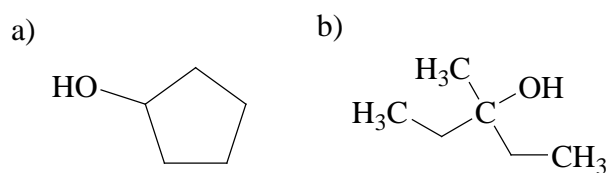
Z názvu vytvořte vzorec



#### Řešení reakcí adice halogenvodíků



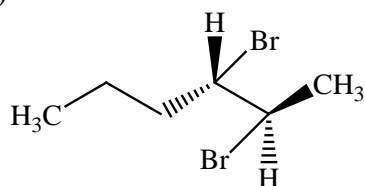
#### Řešení příkladů adice vody za kyselého katalýzy



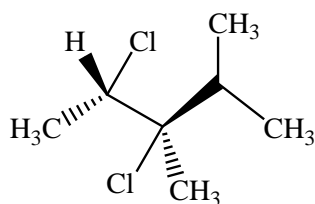


Řešení příkladů adice halogenů

a)

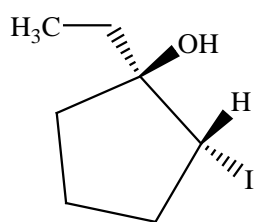


b)

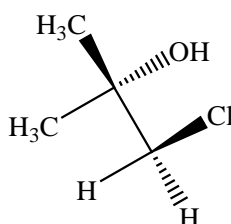


Řešení příkladů adice halogenů ve vodě

a)

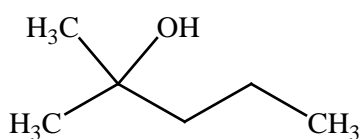


b)

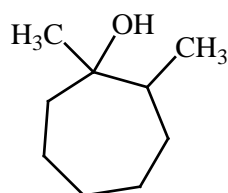


Řešení příkladů oxymerkurace- demerkurace

a)

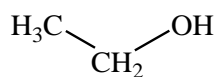


b)

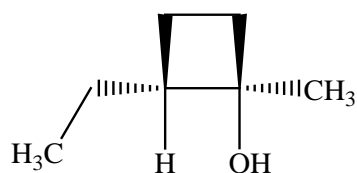


Řešení příkladů adice boranu

a)

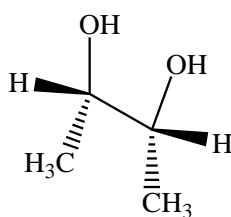


b)

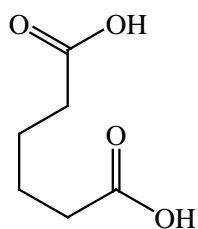


Řešení příkladů oxidace alkenů

a)

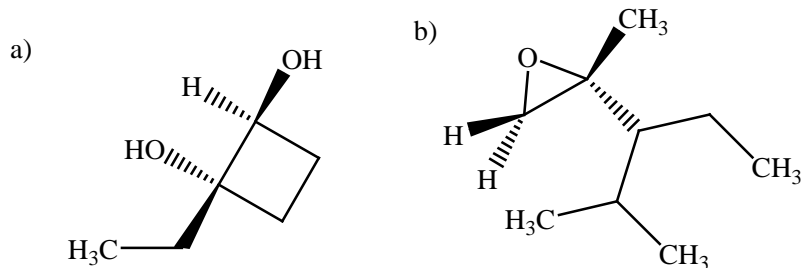


b)

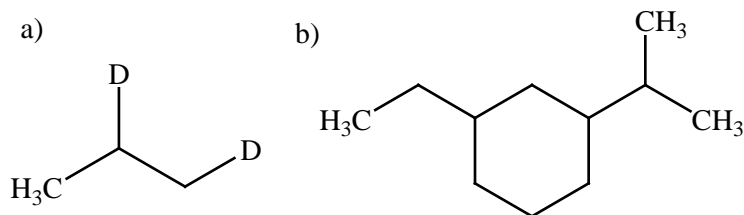




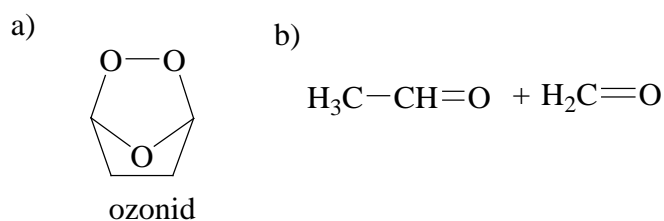
## Řešení příkladů epoxidace



## Řešení příkladů adice vodíku



## Řešení příkladů adice ozonu



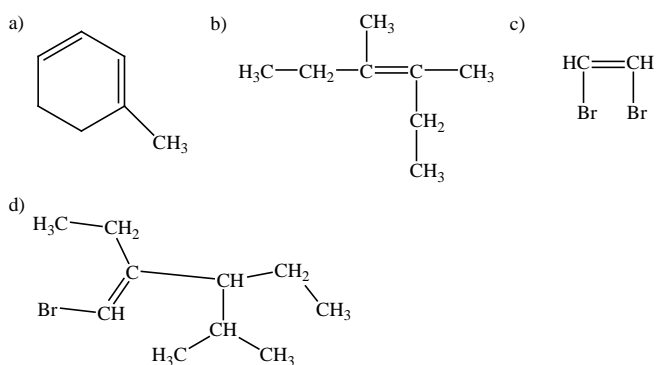
## 4.2 Řešení příkladů na konci kapitol

## 4.2.1 Řešení příkladů ke kapitole alkeny a cykloalkeny

## PŘ. 1.

- 2-methylbut-2-en
- 3,3-dimethylcyklopenten
- 2-ethyl-1-methylcyklohex-1-en-4-ol

## PŘ. 2.



## PŘ. 3.

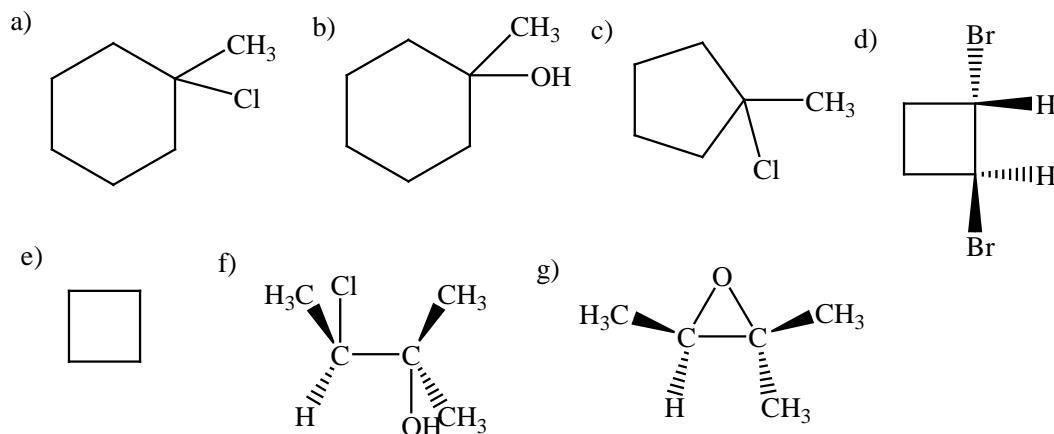
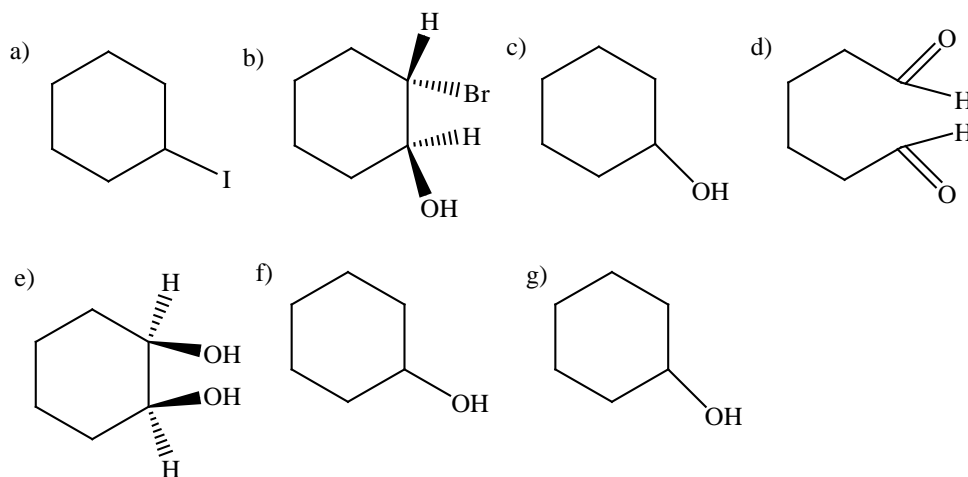
- Cis*



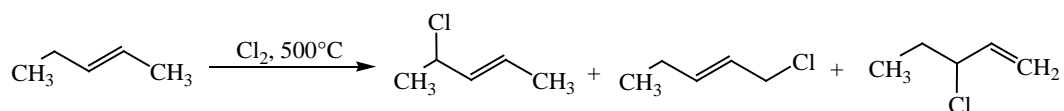
- b) *Trans*  
c) *Trans*

**Př. 4.**

- a) *E*  
b) *Z*

**Př. 5.**

**Př. 6.**

**Př. 7.**

- a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  nebo  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ , THF a  $\text{H}_2\text{O}$ , potom  $\text{NaBH}_4$   
b)  $\text{HCl}$   
c)  $\text{Cl}_2$

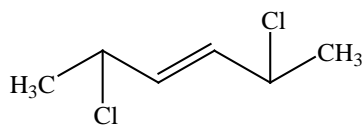
**Př. 8.**



**Př. 9.**

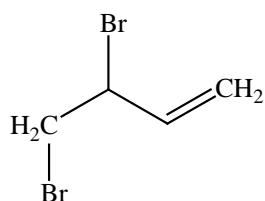
Více substituované alkeny reagují rychleji než alkeny méně substituované (v nejpomalejším kroku reakce vzniká stabilnější karbokation). Reakce 1-ethylcyklohexenu bude proto probíhat s HCl rychleji než s cyklohexenem.

**4.2.2 Řešení příkladů ke kapitole alkadieny, cykloalkadieny a polyeny**
**Př. 1.**

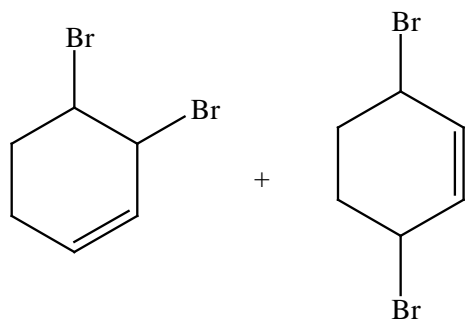
a)



b)


**Př. 2.**

a)



b)

