

16. Nenasycené uhlovodíky

- Alkeny

- Nenasycené uhlovodíky, mají ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu
- Název je odvozen od názvů alkanů a doplněn koncovkou -en
- Mají homologický vzorec C_nH_{2n}
- Jsou součástí zemního plynu, ropy a hnědouhelného dehtu
- Vznikají při krakování ropy
- **Vlastnosti**
 - Svými fyzikálními vlastnostmi se podobají alkanům, jsou reaktivnější než alkany
 - Nižší jsou plyny, vyšší jsou těkavé kapaliny nebo pevné látky
 - U alkenů existují geometrické izomery, pokud jsou na obou uhlíkových atomech spojených dvojnou vazbou nestejně substituenty
- **Vazby alkenů**
 - Chemickými vlastnostmi se výrazně liší od alkanů v důsledku dvojné vazby, která se skládá z vazby σ a π
 - Dvojná vazba je tvořena 4 elektrony, kdy 2 jsou umístěny mezi středy uhlíkových atomů a 2 jsou v prostoru kolem vazby σ
 - Vazba π je mnohem méně stálá než vazba σ , proto reakce probíhají většinou na dvojnou vazbu
- **Reakce alkenů**
 - Adice (nejčastěji elektrofilní)
 - Reakci zahajuje částice činidla s úplným nebo parciálním kladným nábojem, vzniká karbokation, který dále reaguje s odpovídajícím aniontem
 - Podle Markovnikovova pravidla se při adicích nesymetrických činidel kladná část aduje na uhlíkový atom dvojné vazby s větším počtem vodíkových atomů, čímž vzniká stabilnější karbokation a záporná část činidla na uhlíkový atom dvojné vazby s menším počtem vodíkových atomů
 - Adice s halogenvodíky, halogeny a vodou
 - Katalytická hydrogenace
 - Oxidace
 - Lze ji uskutečnit různými oxidačními činidly ($KMnO_4$, O_3)
 - Podle reakčních podmínek vznikají alkoholy, karbonylové sloučeniny, karboxylové kyseliny
 - Polymerace
 - Polyadice, při níž z monomeru (alkenu) vzniká polymer a zaniká dvojná vazba
 - Jde o významné reakce vedoucí ke vzniku plastů
- **Příprava alkenů**
 - Z alkylhalogenidy odštěpením halogenvodíku
 - Katalytickou dehydrogenací alkanů
 - Dehydratací alkoholů kyselinou sírovou

- **Zástupci**
 - Ethen – C_2H_4 – ethylen
 - Lehký, bezbarvý plyn nasládlého zápachu
 - Ve směsi se vzduchem vybuchuje
 - Získává se při zpracování ropy
 - Slouží k výrobě např. polyethylenu, ethanolu, ethylbenzenu, acetaldehydu
 - Používá se při dozrávání ovoce v kontrolované atmosféře
 - Je to rostlinný hormon, přirozený regulátor růstu
 - U rostlin způsobuje produkci enzymů, které mění škrob a kyseliny v plodech na cukr
 - Propen – C_3H_6 – propylen
 - Bezbarvý plyn
 - Získává se při zpracování ropy
 - Slouží k výrobě polypropylenu, acetonu a kumenu

- Alkadieny

- Nenasycené uhlovodíky obsahující dvě dvojné vazby
- Název je odvozen od alkanů a doplněn koncovkou -dien
- Mají homologický vzorec C_nH_{2n-2}
- **Vlastnosti**
 - Dvojné vazby mohou být konjugované, izolované nebo kumulované
 - π -elektrony konjugovaných vazeb jsou delokalizované
 - jsou rovnoměrně rozprostřeny mezi více než dva atomy uhlíku a vzájemně se ovlivňují
- **Reakce alkadienů**
 - Polymerace
 - Nejvýznamnější je polymerace butadienů za vzniku syntetických kaučuků
- **Příprava alkadienů**
 - Technicky nejvýznamnější je dehydrogenace alkanů a alkenů
- **Zástupci**
 - Buta-1,3-dien
 - Bezbarvý plyn
 - Slouží k výrobě syntetického kaučuku
 - Polymeruje se buď samostatně, nebo s jinými nenasycenými sloučeninami, např. styren
 - Izopren – 2-methylbuta-1,3-dien
 - Stavební jednotka všech izoprenoidů (terpeny, steroidy)
 - Synteticky připravený se používá k výrobě kaučuků

- Alkyny

- Nenasycené uhlovodíky obsahující jednu trojnou vazbu
- Název je odvozen od alkanů a doplněn koncovkou -yn
- Mají homologický vzorec C_nH_{2n-2}
- **Vlastnosti**
 - Jsou podobné vlastnostem alkenů
 - Mají podstatně kyslejší vodík
 - Jejich teploty varu jsou vyšší než u příslušných alkanů a alkenů
- **Vazby alkynů**
 - Složeny ze dvou vazeb π a jedné vazby σ
 - Vazby π spolu splývají a vytvářejí kolem vazby σ souvislý obal
 - Stejně jako u alkenů probíhají reakce většinou na vazbách π
- **Reakce alkynů**
 - Adice (nejčastěji elektrofilní)
 - Adice vody
 - Průmyslově významná
 - Je katalyzovaná H_2SO_4 a $HgSO_4$
 - Nejprve vzniká nestabilní vinylalkohol, který přechází na stabilnější acetaldehyd (tautomerie)
 - Tautomer s karbonylovou skupinou se označuje jako oxoforma
 - Tautomer s dvojnou vazbou a hydroxylovou skupinou OH se označuje jako enolforma
 - Adice halogenu
 - Adice halogenvodíku
 - Adice vodíku
 - Reakce je katalyzovaná kovy, např. platinou
 - Vznik acetylidů
 - Vznikají záměnou vodíkových atomů za atomy kovu
 - Nejvýznamnější je acetylid vápenatý CaC_2 , který slouží k přípravě acetylenu
- **Příprava alkynů**
 - Výroba ze zemního plynu
 - Příprava z acetylidu vápenatého
- **Zástupci**
 - Ethyn – C_2H_2 – Acetylen
 - Bezbarvý plyn, v čistém stavu bez zápachu
 - Ve směsi se vzduchem vybuchuje
 - Používá se při svařování plamenem (dříve označované jako autogenní)
 - Využívá se k výrobě řady organických sloučenin, např. acetaldehydu, vinylchloridu

- Areny

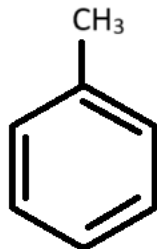
- Nazývané též jako aromatické uhlovodíky
- Benzenové jádro
 - Typický příklad aromaticity
 - Šestičlenný kruh uhlíkových atomů ležící v jedné rovině
 - Vazby mezi jednotlivými uhlíky nejsou ani jednoduché, ani dvojné, protože π -elektrony jsou delokalizovány neboli rovnoměrně rozloženy po celém řetězci (jsou společné všem šesti uhlíkovým atomům) nad a pod rovinou kruhu
 - Toto rozložení dává arenům stálost
- Nepodstupují snadno adičním reakcím (typickým pro jiné nenasycené sloučeniny)
- Jsou pro ně charakteristické substituční reakce, v jejichž průběhu aromatický systém zaniká jen dočasně a znovu je obnovován
- Vyskytují se v černouhelném dehtu a ropě
- **Druhy arenů**
 - S jedním aromatickým jádrem, např. benzen, toluen
 - S kondenzovanými jádry, např. naftalen, anthracen, fenanthren
 - S více nekondenzovanými jádry, např. bifenyl
- **Vlastnosti arenů**
 - Jsou nerozpustné ve vodě
 - Jsou rozpustné v organických rozpouštědlech
 - Mají typický zápach
 - Jsou jedovaté a karcinogenní
 - Hoří čadivým plamenem, jejich hořením vznikají saze
- **Reakce arenů**
 - Reakcí na aromatickém jádře se účastní přednostně π -elektronový systém
 - **Elektrofilní substituce**
 - π -elektrony reagují s elektrofilními činidly, aromatický charakter produktu zůstává zachován
 - Průběh reakce
 - Elektrofilní činidlo reaguje s π -elektronovým systémem a vzniká π^1 -komplex
 - Elektrofilní činidlo se váže na jeden uhlíkový atom, aromatické jádro je porušeno a vzniká σ -komplex
 - Vodík z uhlíku, na němž je vázáno elektrofilní činidlo, reaguje s π -elektronovým systémem a vzniká π^2 -komplex
 - Odštěpí se proton a aromatický charakter je obnoven
 - Příklad reakce
 - Nitrace benzenu působením nitroniového iontu na benzen, za vzniku nitrobenzenu
 - Bromace benzenu (za přítomnosti Lewisových kyselin jako katalyzátoru), za vzniku brombenzenu a bromovodíku

- Substituenty I. třídy
 - Usnadňují elektrofilní substituci (s výjimkou halogenů) a řídí vstup dalšího substituentu do polohy ortho a para
 - Např. -OH, halogeny, -NH₂, alkyly
- Substituenty II. třídy
 - Zpomalují reakci a řídí vstup dalšího substituentu do polohy meta
 - Např. -NO₂, -COOH
- **Adice**
 - Probíhá u arenů za přítomnosti katalyzátoru
 - Adice vodíku na benzen
 - Katalyzovaná platinou
 - Z benzenu vzniká cyklohexan
 - Adice chloru na benzen
 - Je iniciována UV zářením a katalyzována molekulovým jodem
 - Z benzenu vzniká 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan
- **Oxidace**
 - Na postranním řetězci
 - Např. oxidací toluenu vzniká kyselina benzoová
 - Na aromatickém jádře
 - Probíhá za zvýšené teploty a přítomnosti katalyzátoru
 - Např. oxidací benzenu vzniká anhydrid kyseliny maleinové
- **Příprava arenů**
 - Získávají se frakční destilací ropy
 - Získávají se při karbonizaci uhlí
- **Zástupci**
 - Benzen
 - Bezbarvá, hořlavá, zdraví nebezpečná kapalina s charakteristickým zápachem
 - Získává se z produktů karbonizace uhlí nebo dehydrogenací cyklohexanu
 - Používá se pro výrobu substituovaných aromatických uhlovodíků, např. styren, nitrobenzen
 - Používá se jako činidlo v laboratořích



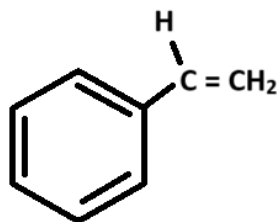
•

- Toluen (methylbenzen)
 - Kapalina podobná benzenu, má lehce narkotické účinky
 - Používá se jako rozpouštědlo a pro výrobu organických látek, např. umělého sladila sacharinu (imid kyseliny ortho-sulfobenzoové), výbušniny TNT (trinitrotoluen)
 - Oxidací toluenu vzniká kyselina benzoová



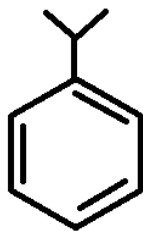
•

- Styren (vinylbenzen)
 - Získává se katalytickou dehydrogenací ethylbenzenu
 - Slouží k výrobě polystyrenu a butadienstyrenového kaučuku



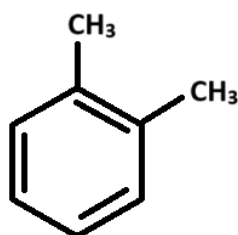
•

- Kumen (izopropylbenzen)
 - Vzniká reakcí propylenu a benzenu
 - Používá se k výrobě fenolu, acetonu



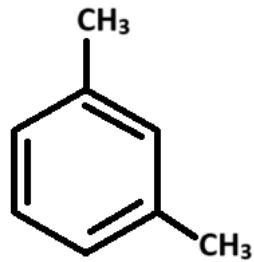
•

- Xyleny (dimethylbenzeny)
 - Slouží jako rozpouštědla
 - Ortho-xylen
 - Používá se k výrobě kyseliny ftalové

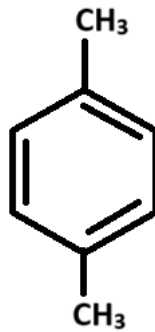


○

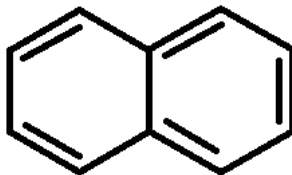
- Meta-xylen
 - Používá se k výrobě kyseliny isoftalové



-
- Para-xylen
 - Používá se k výrobě kyseliny tereftalové



-
- Naftalen
 - Patří mezi karcinogenní polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)
 - PAU obsahují kondenzovaná aromatická jádra a nenesou žádné heteroatomy ani substituenty
 - Bílá krystalická sloučenina typického zápachu
 - Je obsažen v černouhelném dehtu
 - Snadno sublimuje a je silně toxický pro vodní organismy
 - Používá se na výrobu organických sloučenin a barviv



•