

3/5 Alkeny, alkyiny

Alkeny (olefiny), alkenyly

- acyklické uhlovodíky s 1 dvojnou (π) vazbou, ostatní jednoduché; charakteristická koncovka *-en*, C s dvojnou vazbou má co nejnižší číslo; tvoří homologickou řadu, homologický přírůstek: $-\text{CH}_2$; obecný vzorec C_nH_{2n}
 - vlastnosti: fyzikální - podobné jako u alkanů (nejnižší alkeny jsou plyny, vyšší kapaliny, další jsou pevné látky), chemické - díky dvojně vazbě jsou značně reaktivní, hlavní reakce: adice, polymerace
 - příprava: 1) z alkyhalogenidů (hlavně jodidů): $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I} + \text{KOH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$, 2) z alkoholů (odnětím vody pomocí koncentrované H_2SO_4), krakováním
- elektrofilní adice - adice halogenovodíků, halogenů, kyseliny sírové...; probíhá podle tzv. Markovnikova pravidla: "při elektrofilní adici se elektrofilní skupina váže na uhlík s nenasyčenou vazbou, na kterém je největší počet vodíkových atomů" (např.: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 - radikálová adice: iniciují ji UV záření a teplo; činidlo se rozštěpí na radikály; substrát je pak v místě = vazby napaden radikálem \rightarrow ze substrátu vzniká radikál; ten pak atakuje molekulu činidla...
 - adice kyselin (HCl , HBr , HI) - dle Markovnikova pravidla: např. $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{R}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
 - adice vody (probíhá nepřímo s pomocí H_2SO_4): $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - adice halogenů: iontový průběh (reaktivita klesá od F): např. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$
 - adice halogenovodíků: probíhá jen jen s HBr ; jediná výjimka, kdy *neplatí Markovnikovo pravidlo*: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$
 - oxidace: spalováním alkenů s dostatečným množstvím kyslíku vzniká $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - hydrogenace: nejsnáze se hydrogenují dvojně vazby na koncích uhlíkatého řetězce
 - reakce alkenů s více než dvěma uhlíky v molekule: adice halogenovodíků - platí Markovnikovo pravidlo
 - ethen (ethylen) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_2H_4 ; v zemním plynu a ropě; bezbarvý plyn nasládlé chuti, se vzduchem je výbušný, je ve svítivém plynu a koksárenském plynu; pro výrobu syntetického lihu, polyethylenu a vinylchloridu, výbušnin, pro umělé dozrávání ovoce (banány, pomeranče...); reakce: adice vodíku (hydrogenace): $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{katalyzátor Ni}]{\text{vyšší } t, p}$ CH_3-CH_3 , adice halogenů: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ (1,2-dibromethan), adice halogenovodíku: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ (chlorethan), hydratace, polymerace, oxidace...
 - propen (propylen) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, C_3H_6 ; bezbarvý plyn, pod tlakem zkapalnitelný, polymerací \rightarrow plast polypropylen (pro spotřební předměty, fólie na obaly, vlákna...)
 - buten: C_4H_8 : 3 plynné izomery: 1) but-1-en: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 2) but-2-en: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, 3) methylpropen (izobuten, izobutylen); směs 1) a 2) pro výrobu syntetického kaučuku; 3) pro letecké benziny
 - alkenyly: jednovazebné „zbytky“ vzniklé myšleným odtržením 1 H, koncovka *-yl*: $-\text{CH}=\text{CH}_2$ - ethenyl; triviálně vinyl (pro výrobu polyvinylchloridu PVC); $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ - prop-2-en-1-yl (triviálně allyl)

Alkyiny (acetyleny), acetylidy

- acyklické uhlovodíky s 1 \equiv vazbou (1 σ vazba + 2 π vazby); ostatní vazby jednoduché; obecný vzorec: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (izomerie s dieny); koncovka *-yn* (+ udání polohy \equiv vazby: C s \equiv vazbou co nejnižší číslo); u rozvětvených je základní řetězec ten, s \equiv vazbou; $\text{C}_2 - \text{C}_4$ jsou plyny, $\text{C}_5 - \text{C}_{16}$ kapaliny, vyšší - pevné látky; díky \equiv vazbě velmi reaktivní (adice, substituce); fyzikální vlastnosti podobné alkenům, ale s vyšší teplotou varu
 - radikály - uhlovodíkové „zbytky“: koncovka *-ynyl*
 - vznik/příprava: 1) karbid + kyselina (voda), 2) dehydrogenace alkanů nebo alkenů, 3) přímá syntéza: $2\text{C} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH}$ (v elektrické oblouku), 4) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{H}_2\text{O}$
- elektrofilní adice (halogenovodíky, halogeny) podle Markovnikova pravidla; reakce probíhá ve 2 stupních; produkty 1. stupně je možné izolovat: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (2-chlor-prop-1-en); $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$: a) adice chlorovodíku na ethyn katalyzují rtuťnaté soli \rightarrow vinylchlorid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$); výchozí látka pro výrobu plastu PVC; b) adice halogenu na \equiv vazbu nejdříve vzniká dihalogenalken, pak tetrahalogenalkan: $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ClHC}=\text{CHCl}$; $\text{ClHC}=\text{CHCl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$
 - nukleofilní adice (voda, kyanovodík): a) ethyn + voda (za přítomnosti H_2SO_4 , s katalyzátorem; v první fázi \rightarrow vinylalkohol (nestabilní, přesmykuje se na aldehyd): $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4} \text{H}_2\text{C}=\text{CHOH} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$; b) ethyn + kyanovodík \rightarrow akrylonitril (pro polyakrylonitrilová vlákna): $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$
 - radikálová adice: nejvýznamnější je katalytická hydrogenace: probíhá ve 2 stupních jako adice elektrofilní, ale lze ji usměrnit na vznik pouze produktu I. stupně; $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$)
 - acetylidy: vodíky u \equiv vazby mírně kyselé, lze nahradit kovem \rightarrow soli acetylidy; (nejdůležitější CaC_2); acetylidy alkalických kovů: $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{Na} \longrightarrow \text{NaC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2$; $\text{Na}_2\text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{NaOH}$; CaC_2 se vyrábí v elektrické peci (3000°C): $\text{CaO} + 3\text{C}(\text{koks}) \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$
 - ethyn (acetylen) $\text{CH}\equiv\text{CH}$; C_2H_2 : bezbarvý plyn, se vzduchem vybuchuje, narkotické účinky; pro výrobu PVC a syntetického kaučuku, sváření a řezání kovů; dříve pro svícení (karbidové lampy); výroba: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}-\text{OH} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$; tepelný rozklad CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} $2\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$
 - reakce ethynu: 1) $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$; 2) $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \longrightarrow \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$; 3) $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{tlak, katalyzátor HgCl}_2} \text{CH}_2=\text{CHCl}$ (vinylchlorid) \rightarrow polymerací \rightarrow PVC (igelit, vinidur...); 4) $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{CH}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$; 5) reakce s $\text{HCl} \rightarrow$ 2-chlorbuta-1,3-dien: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (= chloropren \rightarrow kaučuk); 6) dimerace s katalyzátorem $\text{CuCl}_2 \rightarrow$ but-1-en-3-yn; hydrogenací \rightarrow buta-1,3-dien (surovina pro syntetický kaučuk): $2\text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$; 7) trimerace ethynu (za zvýšeného tlaku a teploty $400-500^\circ\text{C}$) \rightarrow benzen: $3\text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$; 8) tetramerace ethynu (za zvýšeného tlaku a teploty) \rightarrow vinylbenzen (styren): $4\text{HC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$