

### 3. Alkany

#### 3.1. Úvod

Alkany a cykloalkany jsou hlavní složky zemního plynu a ropy, které jsou převážným zdrojem energie. Rozdělují se na nasycené, nenasycené a aromatické uhlovodíky. Toto třídění je založeno podle typů vazeb, které se v nich nachází. Nasycené alkany a cykloalkany mají pouze **jednoduché vazby** uhlík-vodík (C-H) a uhlík-uhlík (C-C). Nenasycené uhlovodíky obsahují násobné, tedy dvojné a trojné vazby. Aromatické uhlovodíky jsou zvláštní skupinou cyklických sloučenin a mají strukturu odvozenou od benzenu.

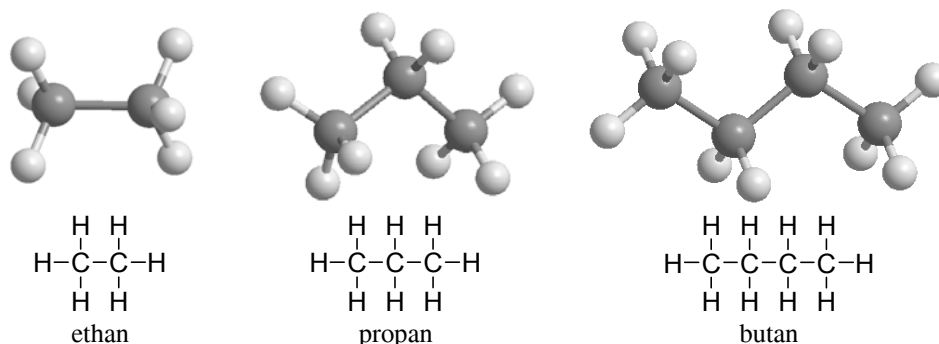
Nasycené uhlovodíky mohou být acyklické a cyklické, které se nazývají alkany a cykloalkany.

#### 3.2. Struktura cykloalkanů

Nejnižším členem alkanové řady je metan. Jeho struktura má tvar čtyřstěnu (tetraedru). Ostatní členové alkanů se tvoří prodlužováním řetězce a přidáváním odpovídajícího množství vodíkových atomů (tabulka 3.1 a obr. 3.2).

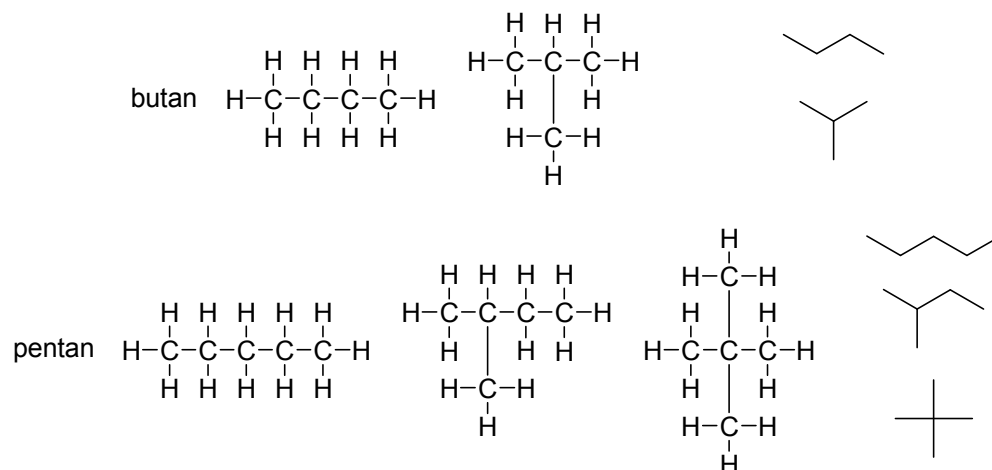
Alkany mají obecný molekulární vzorec:  $C_nH_{2n+2}$ , kde  $n$  je počet atomů uhlíku. Alkany s nerozvětveným uhlíkatým řetězcem se nazývají normální alkany (n-alkany). Každý člen této skupiny se liší od nejbližšího vyššího a nižšího  $-CH_2-$  skupinou (methylenová skupina). Řady sloučenin v nichž se jednotlivý členové liší o tzv. homologický inkrement nebo jeho násobky se nazývají homologické řady. Členové těchto řad mají analogickou strukturu a tedy i analogické fyzikální a chemické vlastnosti.

Obrázek. 3.1.



Tab. 3.1. Názvy a vzorce prvních deseti uhlovodíků

Název	Počet atomů uhlíku	Molekulární vzorec	Strukturní vzorec	Počet možných izomerů
methan	1	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	1
ethan	2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1
propan	3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1
butan	4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2
pentan	5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3
hexan	6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	5
heptan	7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	9
octan	8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	18
nonan	9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	35
dekan	10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	75

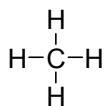


### Příklady

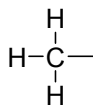
Nakreslete všechny možné izomery alkanu se sumárním vzorcem  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

### 3.3. Názvosloví alkanů

1. Obecný název acyklických uhlovodíků je alkany. Přípona *-an* se používá pro všechny nasycené alkany.
2. Názvy nerozvětvených alkanů, kromě prvních čtyř, vycházejí z počtu atomů uhlíku v molekule a jsou odvozeny od řeckých číslovek (pent-, hex-, atd.) a určují délku řetězce.
3. Pro rozvětvené alkany platí, že název je odvozen od nejdelšího souvislého uhlíkatého řetězce.
4. Funkční skupiny, které jsou navázané na hlavní řetězec se nazývají substituenty. Substituenty, které jsou složeny z atomů uhlíku a vodíku a mají pouze jednoduché vazby se nazývají alkyly. Typickým příkladem je methyl. U vyšších alkylů se postupuje podobně: ethyl, propyl, butyl atd.



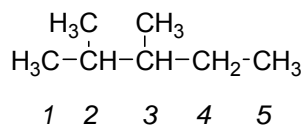
methan



methyl



5. Hlavní řetězec je očíslován tak, aby první substituent měl co nejmenší možné číslo.



6. Jestliže molekula obsahuje dva různé substituenty, tak se řadí podle abecedního pořádku, zde nutné vzít v patrnost, že předpony di-, tri- atd. nemají na abecední pořadí vliv.

### 3.4. Názvosloví alkylových a halogenových substituentů

Názvosloví alkylových substituentů se tvoří nahrazením přípony *-an* příponou *-yl*. Typické příklady jsou methan – methyl, ethan – ethyl, atd. V případě propanu však mohou nastat dvě možnosti, v závislosti na tom jaký atom vodíku se odstraní. V případě odstranění vodíku z terminálního atomu uhlíku se skupina nazývá propyl nebo *n*-propyl a nebo 1-propyl. Ovšem v případě odstranění atomu vodíku z prostředního atomu uhlíku dostaneme jinou skupinu, a to 2-propylovou (isopropylovou). Podobně je tomu i u derivátů butanu. (V těchto případech se běžně používá triviální názvosloví.) V organické chemii se pro alkylovou skupinu používá symbol *R*. Alkany se pak běžně označují jako *R-H*.

ethyl	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$	$\text{Et}-$
propyl	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\text{Pr}-$
2-propyl (isopropyl)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ 	<i>i</i> -Pr—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
butyl	2-butyl ( <i>sec</i> -butyl)	2-methylpropyl (isobutyl)	1,1-dimethylethyl ( <i>tert</i> -butyl)

V názvosloví halogenderivátů nedochází ke změně přípony. Pro alkylhalogenidy se běžně používá obecný symbol *R-X*. Kde **R** označuje alkylový zbytek a **X** halogen.

F—	Cl—	Br—	I—
fluor	chlor	brom	jod

#### Příklady

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Br} \end{array}$
2-methylpentan	3-methylhexan	2,2-dimethylbutan	3-brom-1-chlorbutan

### 3.5. Výskyt alkanů v přírodě a jejich vlastnosti

V současné době jsou dva hlavní zdroje alkylnů ropa a zemní plyn. Ropa je složitá směs organických sloučenin, z nichž větší část je tvořena alkany a cykloalkany. Všechny *n*-alkany až do  $\text{C}_{33}$  byly izolovány z ropy stejně jako mnoho rozvětvených alkanů. Ložiska zemního plynu obvykle doprovází naleziště ropy a jsou složena hlavně z methanu (cca 80%), ethanu (cca 5-10%) a menším množstvím vyšších alkanů. V současné době nahrazuje zemní plyn v mnoha případech použití ropy jako zdroje energie.

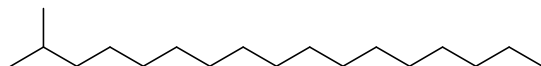
Alkany se nacházejí i v přírodě a jsou produkovány některými rostlinami. Typickým příkladem jsou cykloalkany, které tvoří hlavní složku terpenických silic, dále, například, heptan, který se nachází v terpenických silicích některých borovic.

Alkany jsou látky nemísitelné s vodou, důvodem je rozdílná polarita obou kapalin. Molekuly vody drží pohromadě pomocí vodíkových vazeb, ale alkany tyto vazby netvoří. Aby

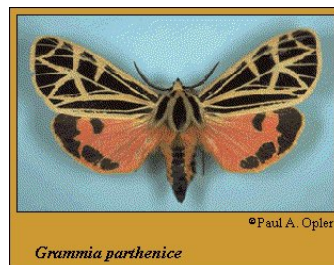
došlo k roztržení těchto vazeb mezi molekulami vody, je nutné vynaložit poměrně velkou energii, což se projevuje poměrně vysokou teplotou varu vzhledem k malé molekulové hmotnosti.

Vzájemná odpudivost vody a alkanů je s výhodou využívána v rostlinné říši. Alkany totiž často tvoří ochrannou vrstvu na povrchu listů a plodů, která zamezuje průchodu vody oběma směry. Vyšší n-alkany jsou součástí nebo výhradní složkou přírodních vosků a tvoří ochrannou vrstvu na rostlinách:  $C_{27}H_{56}$  a  $C_{29}H_{60}$  (jablka),  $C_{29}H_{60}$  (zelí, brokolice) a  $C_{31}H_{64}$  (tabákové listy).

Některé alkany se chovají jako feromony, což jsou látky odpovědné za chemickou komunikaci hmyzu. Jedná hlavně o sexuální atraktanty. Typickým příkladem je 2-methylheptadekan, který vylučuje samička můry (angl. tiger moth, *Grammia parthenice*),<sup>1</sup> aby přilákala samečky.



2-methylheptadekan



Dalším zajímavým zástupcem alkanů je adamantan, který má symetrickou molekulu. Adamantan byl poprvé izolován v roce 1932 S. Landou a jeho doktorandem V. Macháčkem<sup>2</sup> z hodonínské ropy. V poslední době se ukázalo, že zavádění adamantylové skupiny do biologicky aktivních molekul podstatně zlepšuje jejich farmakologické vlastnosti.



adamantan  
tricyklo[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]dekan



diamantan

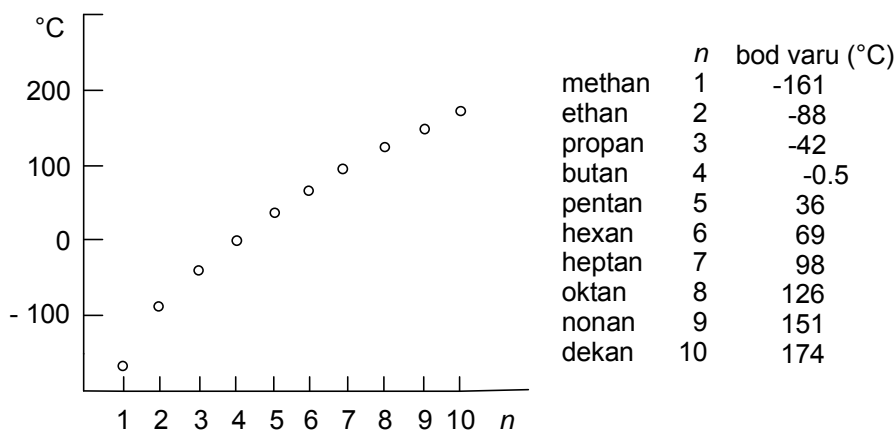
Alkany mají nižší bod varu než ostatní organické sloučeniny o stejné molekulové hmotnosti. To je dáno tím, že přitažlivé síly mezi nepolárními molekulami jsou velice slabé a vzájemná separace molekul vyžaduje pouze malou dávku energie. V tabulce 3.2. jsou uvedeny body varu některých alkanů. Platí empirické pravidlo, že čím je menší plocha molekuly, tím je nižší bod varu. Teplota varu stoupá podle toho jak stoupá počet atomů uhlíku a snižuje se jak stoupá stupeň rozvětvení a tvar molekuly se blíží kouli.

**Tabulka 3.2.**

Název	Vzorec	Teplota varu (°C)
pentan	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	36
2-methylbutan	$\begin{array}{c} H_3C \\   \\ CHCH_2CH_3 \\   \\ H_3C \end{array}$	28
2,2-dimethylpropan	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_3C-C-CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	10

<sup>1</sup> Obrázek stažen z: <http://www.npwrc.usgs.gov/resource/distr/lepid/moths/usa/1779.htm>

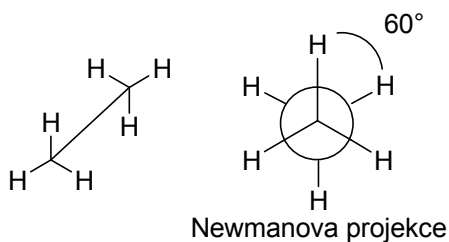
<sup>2</sup> Stanislav Landa (30. 8. 1898 až 31. 3. 1981), 1933-1945 ředitel výzkumného ústavu firmy Baťa ve Zlíně. (o Landovi Chem.Listy 75, 1119, (1981)). Poté profesor katedry paliv na VŠCHT.



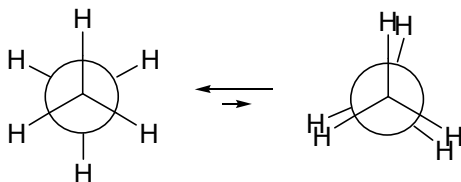
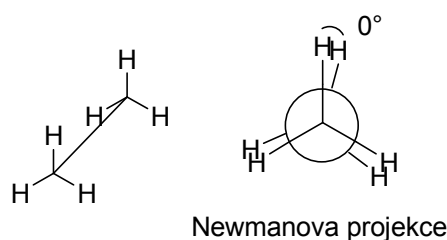
### 3.6. Konformace alkanů

Tvar molekul ovlivňuje jejich vlastnosti a proto je důležité vzít v úvahu tzv. molekulární geometrii. Jednoduchá molekula jako ethan má nekonečný počet možných struktur vlivem volné rotace methylových skupin vůči sobě kolem vazby C-C. Tato vzájemná uspořádání se nazývají konformace nebo konformery (viz obrázek). Pro jejich znázornění se používají perspektivní vzorce nebo lépe tzv. Newmanova projekce.

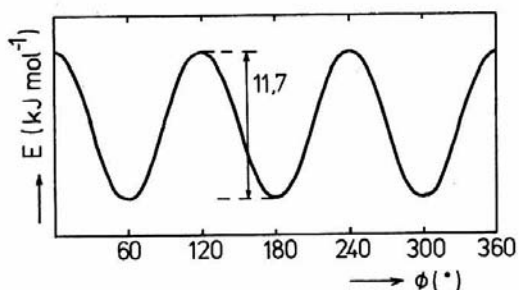
#### nezákrytová (střídavá) poloha



#### zákrytová poloha

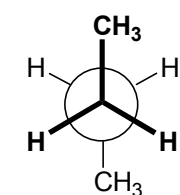


V nezákrytové konformaci ethanu se každá vazba C-H na jednom atomu uhlíku nachází přesně uprostřed úhlu sevřeného vazbami H-C-H druhého atomu uhlíku. V zákrytové poloze se vazby C-H na obou atomech uhlíku překrývají. Vzájemnou rotací methylových skupin o  $60^\circ$  vůči sobě dostaneme ze zákrytové polohy nezákrytovou. Přestože není možné jednotlivé konformery od sebe oddělit, jsou nezákrytové a zákrytové konformery považovány za rotační izomery (rotamery), neboť je možné jeden převést na druhý pomocí rotace kolem vazby C-C. K této rotaci kolem jednoduché vazby dochází snadno, protože  $sp^3$  orbitály na dvou sousedních atomech uhlíku nejsou ovlivněny rotací kolem  $\sigma$  vazby. Při laboratorní teplotě dochází k rychlému přecházení jednoho konformeru v druhý. Nicméně z různých fyzikálních měření plyne, že nezákrytová poloha je upřednostňována a více jak 99% molekul ethanu má právě tuto konformaci. Primárním příčinou tohoto jevu je nejmenší vzájemná repulze vazebných orbitalů tohoto uspořádání.

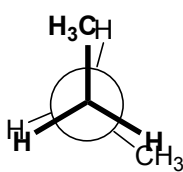


Změna energie konformací molekul ethanu v závislosti na torzním úhlu

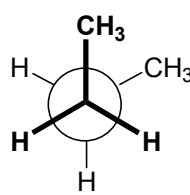
To, co se provedlo u molekuly ethanu, lze rozšířit i na konformace dalších sloučenin. U molekuly butanu můžeme uvažovat řadu konformací, z nichž zvlášť významné jsou ty, které vznikají rotací kolem vazby na prostředních uhlících (C2-C3).



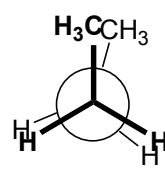
antiperiplanární



antiklinální



synperiplanární



synklinální

#### Příklady

Nakreslete zákrytovou (synklinální) a nezákrytovou (antiperiplanární) konformaci propanu pomocí Newmanovi projekce ?

### 3.7. Cykloalkany

Názvy cyklických uhlovodíků se tvoří přidáním předpony *cyklo-* před jméno mateřského uhlovodíku. Pokud se do molekuly zavedou další alkylové skupiny nebo atomy halogenů, tak se při pojmenovávání těchto molekul vychází z již dříve uvedených pravidel. Pokud je na molekule cykloalkanu navazáno více skupin, pak se umístění nejdůležitějšího substituentu označí číslicí 1. Polohy dalších skupin se odvozují od polohy tohoto substituentu.



cyklopropan  
t.v. -37.7°C



cyklobutan  
t.v. 12°C



cyklopentan  
t.v. 49.3°C



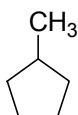
cyklohexan  
t.v. 80.7°C



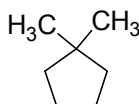
cykloheptan  
t.v. 118.5°C



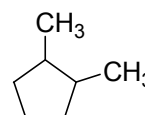
cyklooctan  
t.v. 149°C



methylcyklopentan



1,1-dimethylcyklopentan



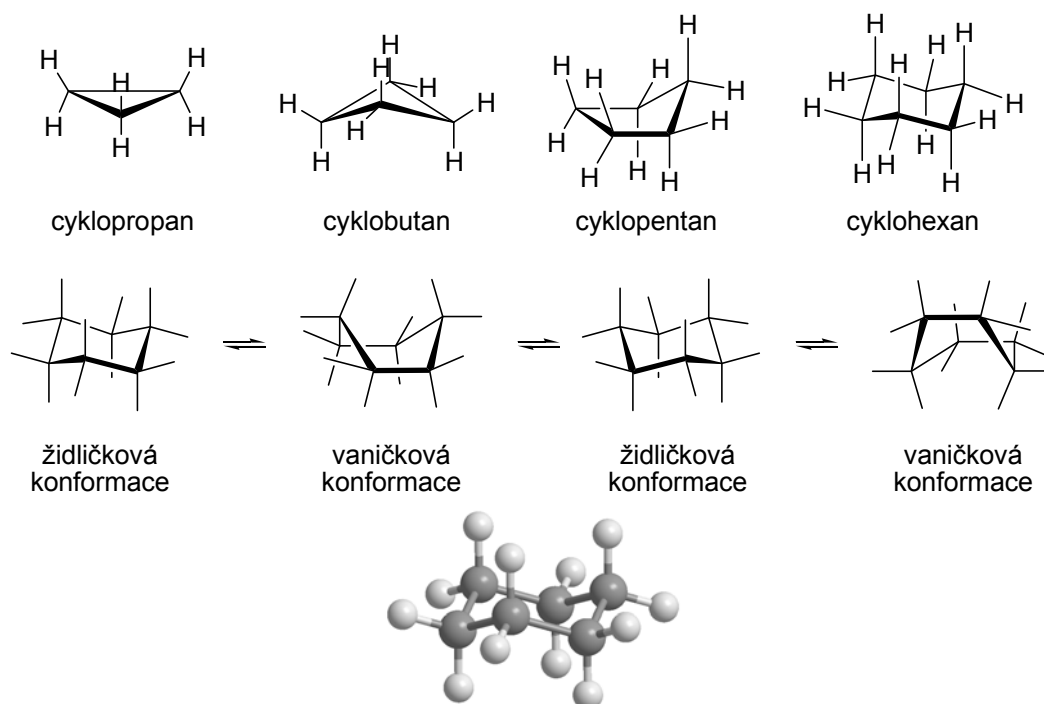
1,2-dimethylcyklopentan

Konformace cykloalkanů se liší v závislosti na velikosti kruhu. Molekula cyklopropanu sestává ze tří atomů uhlíku a je proto planární. Vazebný uhel je 60°, což je mnohem méně než u alkanů (109.5°). Atomy vodíku směřují nad a pod rovinu tvořenou atomy uhlíku a jsou vůči sobě v zákrytové poloze. Vzhledem k deformacím vazebných úhlů a tím spojeným kruhovým pnutím dochází snadno při reakcích cyklopropanu k otvírání kruhu. Vliv kruhového pnutí je možné pozorovat i na spalných teplech uvedených kruhů.

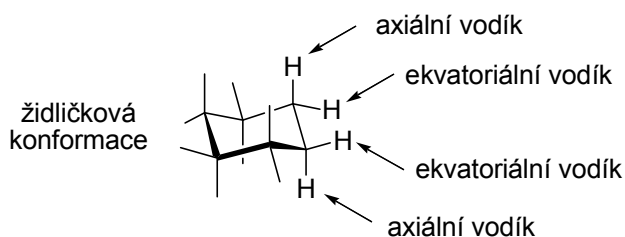
Počet atomů uhlíku kruhu n	$\Delta H$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H/n$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H - n \times 659$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
1 <sup>a</sup>	659	659	
2 <sup>b</sup>	1411	705	92
3	2093	697	115
4	2747	686	111
5	3322	664	27
6	3954	659	0
7	4639	662	26
8	5312	664	40

<sup>a</sup> Hodnota získaná ze spalných tepel alkanů. <sup>b</sup> Pro ethen jako nejmenší kruh.

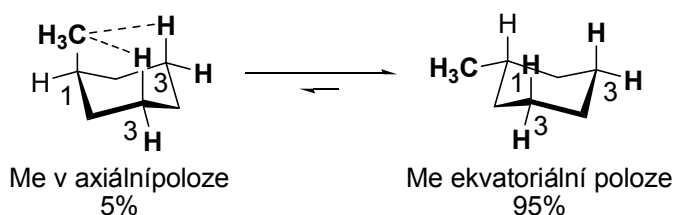
Cykloalkany s více jak třemi atomy uhlíku v kruhu nejsou planární a mají z roviny vychýlenou strukturu. V cyklobutanu a cyklopentanu jsou vazebné úhly mezi atomy C—C—C pouze trochu menší (90 a 108°) než kdyby byly molekuly planární, ale to je kompenzováno vychýlením vazeb C-H ze zákrytových poloh. Šestičlenné kruhy jsou speciálním případem a jsou zcela prosté pnutí byla jim věnována velká pozornost neboť se často vyskytují v přírodních látkách. Molekuly cyklohexanu se běžně nachází v tzv. židličkové konformaci, neboť v tomto uspořádání jsou úhly mezi vazbami C-C- obvyklých 109,5° a navíc všechny C-H vazby jsou v nezákrytové poloze.



V židličkové konformaci se vodíky navázané na cyklohexanový kruh se dělí na tzv. axiální a ekvatoriální vodíky. Za laboratorní teploty je převrácení cyklohexanového kruhu velmi rychlé a proto není možné tyto vodíky rozlišit fyzikálními metodami. Avšak při nízkých teplotách, např. -90 °C je proces převrácení tak pomalý, že to možné je.



Z toho vyplývá další důležitá vlastnost konformací cyklohexanového kruhu. Pokud se podíváme na vzorec cyklohexanu je vidět, že jedné straně jsou tři axiální atomy vodíku blízko sebe. Pokud je jeden z těchto atomů vodíku nahrazen nějakým jiným objemnějším atomem nebo skupinou, dojde ke sterickému pnutí. Vlivem tohoto pnutí je pak preferována konformace, při které bude tato skupina v ekvatoriální poloze.



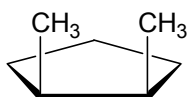
#### Příklady

Vysvětlete proč bude vaničková konformace méně stabilní než židličková?

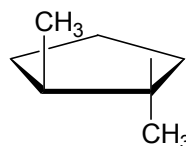
Terc-butylcyklohexan se vyskytuje téměř ve 100% v konformaci, ve které je terc-Bu skupina v ekvatoriální poloze. Proč je tomu tak?

### 3.8. Cis a trans izomerie u cykloalkanů

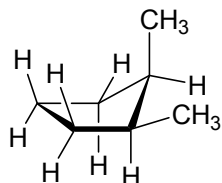
**Stereoizomerie** se zabývá molekulami, které mají stejné molekulové složení, ale rozdílné uspořádání v prostoru. Jednou z možných izomerií je **cis** a **trans izomerie (geometrická izomerie)**. Její princip si nejlépe ukážeme na příkladu 1,2-dimethylcyklopentanu. Vzhledem k možným prostorovým uspořádáním je možné získat dva různé dimethylcyklopentany. V prvním vzorci směřují methylové skupiny pouze na jednu stranu cyklopentanového kruhu a druhém methylové skupiny směřují na opačné strany, tj. jedna pod rovinu a druhá nad rovinu cyklopentanového kruhu. V prvním případě jsou methylové skupiny v tzv. **cis** uspořádání (**cis** – na této straně) a druhém případě jsou v **trans** uspořádání (**trans** – přes, na druhou stranu).



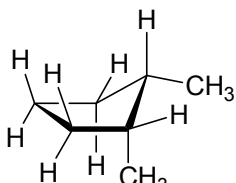
*cis*-1,2-dimethylcyklopentan  
t.v. 99°C



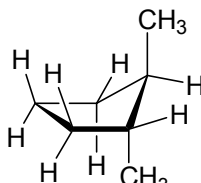
*trans*-1,2-dimethylcyklopentan  
t.v. 92°C



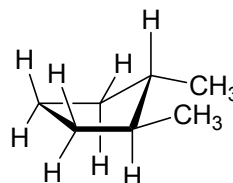
*e,a*



*a,e*



*a,a*



*e,e*  
stabilnější

*Cis* a *trans* izomery se liší pouze ve způsobu prostorového uspořádání, přesto je tento rozdíl je dostatečný na to, aby se tyto izomery podstatným způsobem lišily ve fyzikálních a chemických vlastnostech (např. teplota varu, spektroskopické charakteristiky, atd.). *Cis* a *trans* izomery jsou individuální sloučeniny a na rozdíl od konformerů není možné převést jednu na druhou rotací kolem vazby C-C. Ve výše uvedeném příkladu je rotace znemožněna přítomností kruhu. *Cis* a *trans* izomery je možné oddělit a uchovávat aniž by docházelo k jejich přeměně jednoho v druhý.

*Cis* a *trans* izomerie může být důležitým faktorem, který je schopen ovlivnit biologické vlastnosti molekul. Například molekula, která má dvě reaktivní skupiny v *cis* polohách může reagovat s receptory odlišně než molekula, která má tyto skupiny v polohách *trans*.

#### Příklady

Nakreslete *cis* a *trans* izomery následujících sloučenin.

a) 1,2-difluorcyklopropanu

b) 1-brom-2-methylcyklobutanu

Nakreslete *cis* a *trans* izomery 1,2-dimethylcyklohexanu a předpovězte jaká bude jejich hlavní konformace.

### 3.9. Reakce alkanů

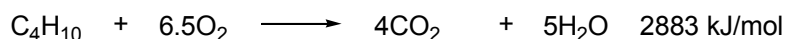
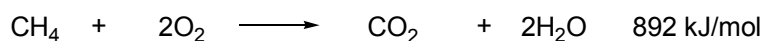
V alkanech jsou vazby jednoduché, kovalentní a nepolární. To je hlavní důvod proč jsou alkany poměrně inertní (nereaktivní). Starý název alkanů parafiny je odvozen od slova *parum* (málo) a *affinis* (slučivý). Alkany běžně nereagují s kyselinami, zásadami, nepodléhají oxidaci a redukci. Díky své inertnosti se alkany používají jako rozpouštědla pro extrakci, krystalizaci, a jako reakční medium pro jiné reakce. Nicméně, za určitých podmínek tyto látky reagují s kyslíkem a halogeny.

#### Oxidace (spalování)

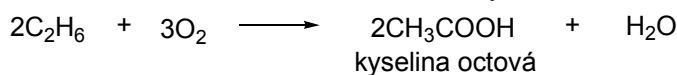
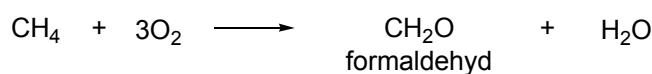
Alkany se nejvíce využívají jako palivo. Alkany hoří (oxidují se) v nadbytku kyslíku za tvorby oxidu uhličitého a vody. Během spalování se vyvíjí velké množství tepla (což svědčí o tom, že reakce je exotermická).

Snadné spalování (oxidace) alkanů je důvodem pro jejich využití jako zdroje tepla (zemní plyn a topné oleje) a energie (benzin). Spalování (oxidace) však vyžaduje iniciaci, na to obvykle

stačí jiskra či zdroj otevřeného plamene. Jakmile dojde k iniciaci (zažehnutí) reakce probíhá samovolně a exotermicky.

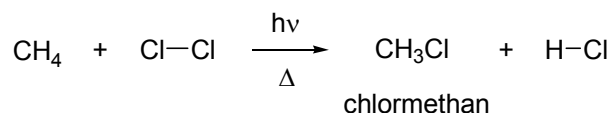
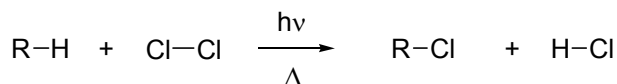


Spalování alkanů je jednou z nejdůležitějších reakcí, nicméně její mechanismus je velmi komplikovaný a průběh závisí na celé řadě faktorů. Jestli bude spalování probíhat v nedostatku kyslíku, dojde pouze k částečnému spalování (oxidaci) a to vede ke vzniku různých meziproduktů jako oxid uhelnatý, uhlík (saze), aldehydy nebo kyseliny. Mnohé z těchto látek jsou důležitými průmyslovými produkty.

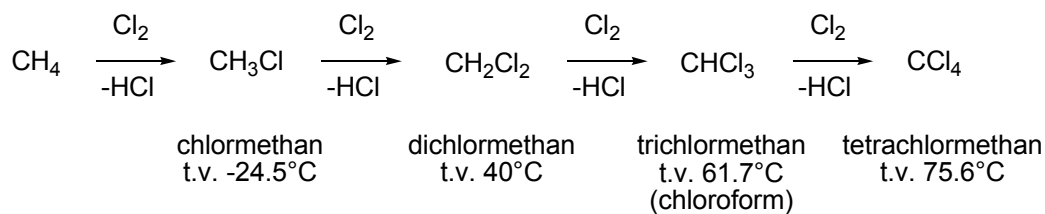


#### Halogenace alkanů

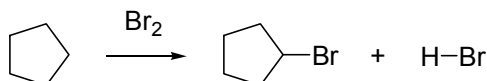
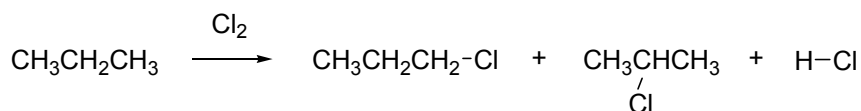
Je známo, že alkany s halogeny za chladu nebo v nepřítomnosti světelného záření nereagují. Poněkud jiná situace nastane, pokud bude směs alkanu a halogenu vystavena vysokým teplotám nebo světelnému záření (sluneční záření). Pak dojde k exotermické reakci, při které jeden nebo více atomů vodíku budou nahrazeny atomy halogenu. Jako další produkt vznikají halogenovodíky. To je znázorněno obecnou reakcí a také na příkladu chlorace methanu.



Stupeň halogenace je možné ovlivnit vzájemným poměrem obou reaktantů. V závislosti na stechiometrickém poměru methanu a chloru je možné získat mono-, di-, tri- až tetrachlormethan.



V případě alkanů s delším řetězcem vzniká směs halogenalkanů již v prvním kroku. Nejjednodušším příkladem je chlorace propanu. Pokud se budou chlorovat či jinak halogenovat vyšší alkany, dojde ke vzniku ještě komplikovanějších reakčních směsí. V případě cyklických alkanů jsou všechny atomy vodíku ekvivalentní a tak v prvním kroku dochází ke vzniku pouze jednoho produktu.

**Příklady**

Jaké budou všechny možné produkty monobromace pentanu.

Jaké budou všechny možné produkty monochlorace oktanu a cyklooktanu.

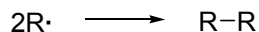
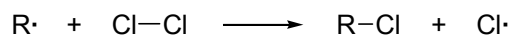
*Mechanismus halogenace*

Z výše uvedených příkladů plyne jasný závěr, že světelné záření nebo teplo jsou nutné proto, aby reakce probíhala, ale uvedené rovnice nevysvětlují jakým způsobem tyto faktory ovlivňují jednotlivé kroky.

Pro popis jednotlivých kroků reakce, při kterých dochází jak ke vzniku, tak štěpení vazeb, se používá označení reakční mechanismus. V případě halogenace jednotlivé experimenty ukázaly, že reakce probíhá přes několik kroků radikálovým mechanismem.

Prvním krokem je **iniciace**, při které dochází ke štěpení molekuly halogenu za tvorby dvou halogenových elektronů s nespárovaným elektronem ve valenční slupce, tj. vznikají dva chlorové radikály. Vzhledem k tomu, že vazba halogen—halogen je mnohem slabší než vazba C—H nebo C—C, dochází vlivem tepla nebo světelného záření k jejímu přednostnímu štěpení.

Druhým krokem je **propagace**. Chlorové radikály jsou velice reaktivní a mohou se buď rekombinovat za vzniku molekuly chloru nebo mohou reagovat s molekulou alkanu a odtrhnout atom vodíku. Při tom dojde k vytvoření molekuly chlorovodíku a alkylového radikálu, který má nespárovaný elektron. Stejně jako atomy chloru, je alkylový radikál velmi reaktivní a bude reagovat s molekulou chloru za vzniku chloralkanu a chlorového radikálu. Takto vzniklý chlorový radikál může zase reagovat s molekulou alkanu a celá reakční sekvence se bude opakovat a tak dochází k tzv. propagaci reakce.

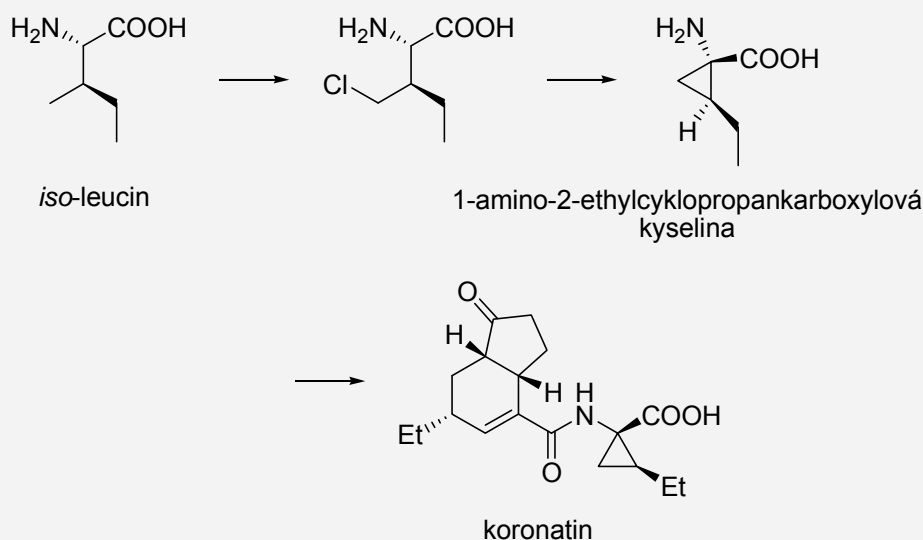


Mimo tuto reakci však může dojít k terminačním reakcím při nichž dochází ke konzumaci radikálů. Jedná se o reakce dvou chlorových radikálů za vzniku molekuly chloru, dvou alkylových radikálů za vzniku alkanu a reakci alkylového a chlorového radikálu za vzniku molekuly chloralkanu.

### 3.10. Biochemické halogenace

#### Biohalogenace

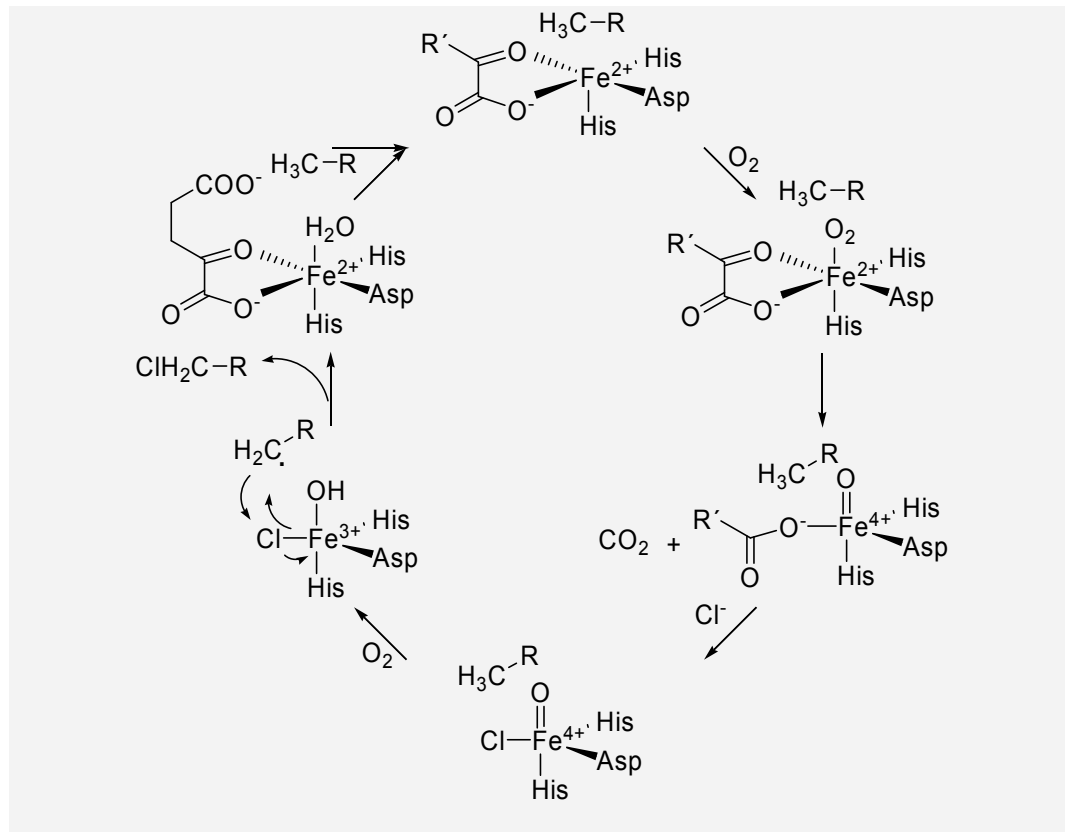
Organické halogenidy, které se nachází v přírodě získávají atom halogenu ze solí halogenidů. Biohalogenace jsou většinou katalyzovány celou řadou enzymů (např. chlor-, brom- a jodperoxidasy, atd.) Tyto enzymy obsahují v reakčním centru atom přechodného kovu (např. železnatý iont  $\text{Fe}^{2+}$ ) a katalýza je založena na změně jeho oxidačního stavu. Jsou to tzv. redox reakce. Typickým příkladem enzymu, který je schopen aktivovat C-H vazbu alifatického uhlovodíku je protein CmaB, který chloruje  $\gamma$ -methylovou skupinu isoleucinu. Tento protein je součástí pěti proteinů CmaA-CmaE, který jsou zodpovědné za syntézu koromanové kyseliny (coromane acid, 1-amino-2-ethylcyclopropankarboxylová kyselina). Ta je složkou fytotoxinu nazvaného koronatin, jenž vzniká působením fytopatogenních bakterií *Pseudomonas syringae*.<sup>1</sup>



Z chemického hlediska je CmaB homolog  $\alpha$ -ketoglutarátu ( $\alpha$ -KG) dependentních nehemových  $\text{Fe}^{2+}$  enzymů, které mají jeden Asp/Glu a dva His postranní řetězce jako ligandy pro  $\text{Fe}^{2+}$  iont. Celý reakční mechanismus halogenace může být popsán následujícím sledem kroků:

- vytěsnění molekuly vody z koordinační sféry  $\text{Fe}^{2+}$
- koordinace molekuly kyslíku k centrálnímu atomu kovu  $\text{Fe}^{2+}$
- dekarboxylace  $\alpha$ -KG za vzniku oxo komplexu železa ( $\text{O}=\text{Fe}^{4+}$ )
- substituce karboxylátového aniontu na chloridovým
- v posledním kroku dochází k odtržení atomu vodíku ze substrátu za redukce na  $\text{Fe}^{3+}$  a vzniku alkylového radikálu, ten odtrhává chloridový atom z  $\text{Fe}^{3+}$  za odstoupení halogenovaného produktu, následná reakce s  $\alpha$ -KG dochází k redukci na  $\text{Fe}^{2+}$  a tvorbě výchozího komplexu.

<sup>1</sup> Vaillancourt, F. H.; Yeh, E.; Vosburg, D. A.; O'Connor, S. E.; Walsh, C. T. *Nature* **2005**, 436, 1191.



**Cvičení ke kapitole 3.**

1. Nakreslete strukturní vzorce následujících sloučenin

a) 3-methylpentan                      b) 2-brombutan                      c) 4-ethyl-3,3-dimethylhexane

d) 1,1-dichlorcyklopropan      e) 1,1,2,3-tetrafluorpropan      f) 1-fluor-2-methylcyklohexan

2. Pojmenujte následující sloučeniny

a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                       b)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$                       c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$

d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBr}_2$                       e)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{Clf}(\text{CH}_2)_6$

3. Nakreslete všechny možné izomery následujících sloučenin (počet možných izomerů je uveden v závorce)

a)  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (2)                      b)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (2)                      c)  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (5)                      d)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_2$  (4)

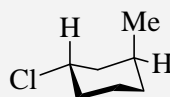
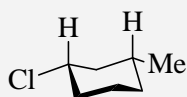
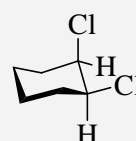
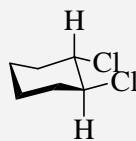
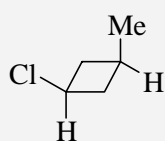
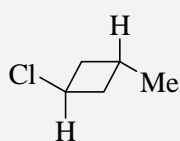
e)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{FCl}$  (5)                      f)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{IBr}_3$  (3)

4) Nakreslete strukturní vzorce a názvy všech možných cykloalkanů s následujícími molekulárními vzorci

a)  $\text{C}_5\text{H}_{10}$     b)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

5) Nakreslete možné konformace 1-brom-2-fluorethanu pomocí Newmanových vzorců

6) Pojmenujte následující *cis-trans* páry a kde je to možné předpovězte v jaké konformaci se budou nacházet.



7) Nakreslete všechny kroky mechanismu radikálové chlorace ethanu

