

4. Alkeny a alkyny

4.1. Úvod

Uhlovodíky, které mají mezi atomy uhlíku dvojnou vazbu se nazývají alkeny, ty které mají mezi nimi trojnou vazbu se nazývají alkyny. Jejich obecné strukturní vzorce jsou:

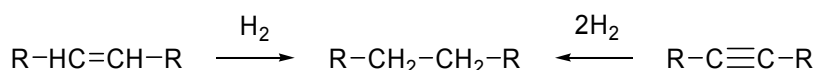


alkeny



alkyny

Tyto skupiny látek patří mezi tak zvané nenasycené uhlovodíky, protože mají menší poměr vodíku k uhlíku než v odpovídajících alkanech (C_nH_{2n+2}). Alkeny a alkyny lze snadno hydrogenací s jedním nebo dvěma moly vodíku převést na mateřské alkany.

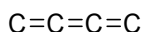
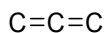


4.2. Názvosloví alkenů a alkynů

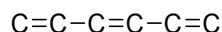
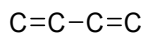
Počet násobných vazeb ve sloučenině se označuje pomocí přípon di, tri, tetra atd. Sloučeniny se dvěma dvojnými vazbami se nazývají dieny, se třemi trieny, atd. Stejným způsobem se pojmenovávají i sloučeniny s větším počtem trojných vazeb. Sloučeniny se dvěma trojnými vazbami se nazývají diyny, se třemi triyny, atd. Samozřejmě to platí i pro sloučeniny obsahující jak dvojně a tak trojně vazby, které se nazývají enyny.

V molekulách nenasycených uhlovodíků, které mají dvě a více násobných vazeb se mohou vyskytovat tyto v různém uspořádání. Kumulované dvojně vazby mají společný prostřední atom uhlíku. O konjugovaných vazbách mluvíme v případě střídání násobných vazeb s jednoduchými vazbami. Pokud jsou násobné vazby odděleny dvěma a více jednoduchými vazbami, jedná se o izolované násobné vazby.

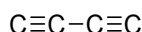
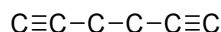
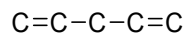
kumulované



konjugované

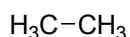


izolované

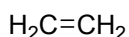


Názvosloví alkenů a alkynů určuje řada následujících pravidel UIPAC:

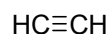
1. Dvojně vazby uhlík-uhlík se v molekule označují příponou *-en*. Když je přítomno více než jedna dvojná vazba používají se přípony jako *-dien*, *-trien*, atd. Trojně vazby se označují příponou *-yn*. V případě většího počtu těchto vazeb se používá stejný systém jako v předešlém případě. Jsou-li přítomny dvojně a trojně vazby použijí se obě přípony.
2. Číslování uhlíkového řetězce se provádí tak, aby uhlíkové atomy násobné vazby měly co nejmenší číslo.
3. Pozice násobné vazby se označuje nižším číslem z obou čísel příslušejících uhlíkovým atomům násobné vazby.



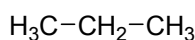
ethan



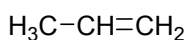
ethen



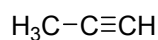
ethyn



propan

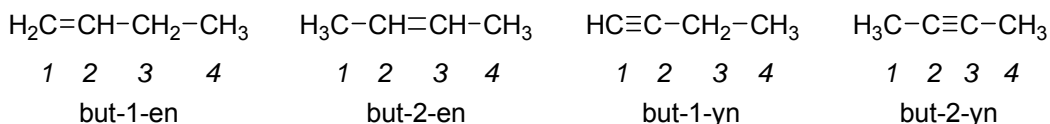


propen

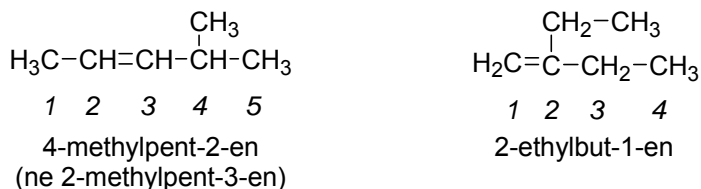


propyn

Názvoslovný kmen jména (eth-, prop-, atd) vždy určuje počet uhlíkových atomů a přípona druh násobné vazby. V případě látek s počtem uhlíků 4 a více je nutné zavedení číslování k určení polohy násobné vazby.



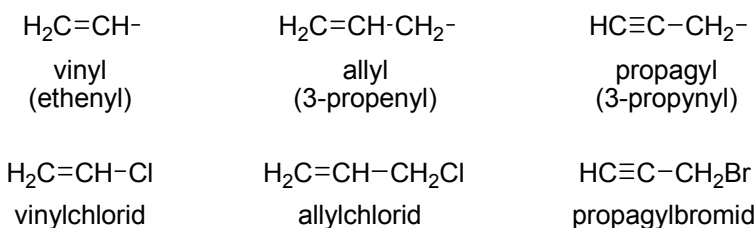
V případě rozvětvených uhlovodíků má násobná vazba při číslování prioritu.



U cyklických uhlovodíků začíná číslování na dvojně vazbě.



Z historických důvodů se vedle oficiálních názvů též používají triviální názvy. Například místo ethen se používá ethylene, místo ethyn acetylen a místo propen propylen. Dále se pak používají triviální názvy pro skupiny odvozené od ethenu (vinyl),¹ 1 propenu (allyl)² a propynu (propargyl).³ Tyto výrazy se používají v názvech sloučenin jako například vinylchlorid, allylchlorid nebo propargylbromid.



4.3 Alkeny. Vlastnosti dvojně vazby

Dvojná vazba má charakteristické vlastnosti, které ji odlišují od jednoduché vazby. Každý uhlík dvojně vazby je spojen se třemi dalšími atomy a proto se nazývá trigonálním uhlíkem. Uhlíkové atomy dvojně vazby spolu s dalšími čtyřmi navázanými atomy, se nachází v jedné rovině. Úhly vazeb H-C-H a H-C=C v ethenu jsou přibližně 120°. K rotaci kolem C=C vazby nedochází, zůstává planární a nezaujímá žádnou jinou konformaci. Dvojná vazba je také kratší než jednoduchá. V tabulce je uvedeno několik parametrů pro srovnání vlastností jednoduché a dvojně vazby.

Vlastnosti	C-C	C=C
1. Počet připojených atomů	4	3
2. Rotace	ano	ne
3. Geometrie vazby	mnoho konformací	planární
4. Úhel mezi vazbami	109.5°	120°
5. Délka vazby (Å)	1.54	1.34

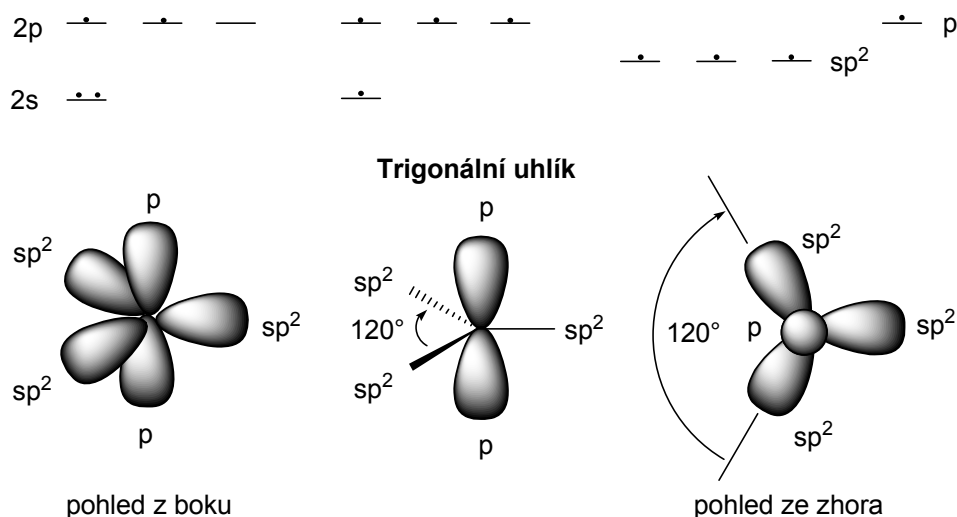
¹ Tento název je odvozen od latinského slova *vinum* pro víno. Vinylchlorid, vinylbromid atd., byly považovány za deriváty vinylalkoholu (nestálý tautomer acetaldehydu). Poprvé se toto pojmenování objevilo v roce 1863.

² Během ranných studií destilátů získaných s *Allium sativum*, Theodor Wertheim izoloval několik nepříjemně páchnoucích sloučenin, které obsahovaly skupinu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$. V roce 1844 navrhl nazývat tuto skupinu allyl. Wertheim (1820-1864) byl profesorem chemie na univerzitě v Pešti a Grazu. (http://boch35.kfunigraz.ac.at/ifc-history/1_old_inst.shtml)

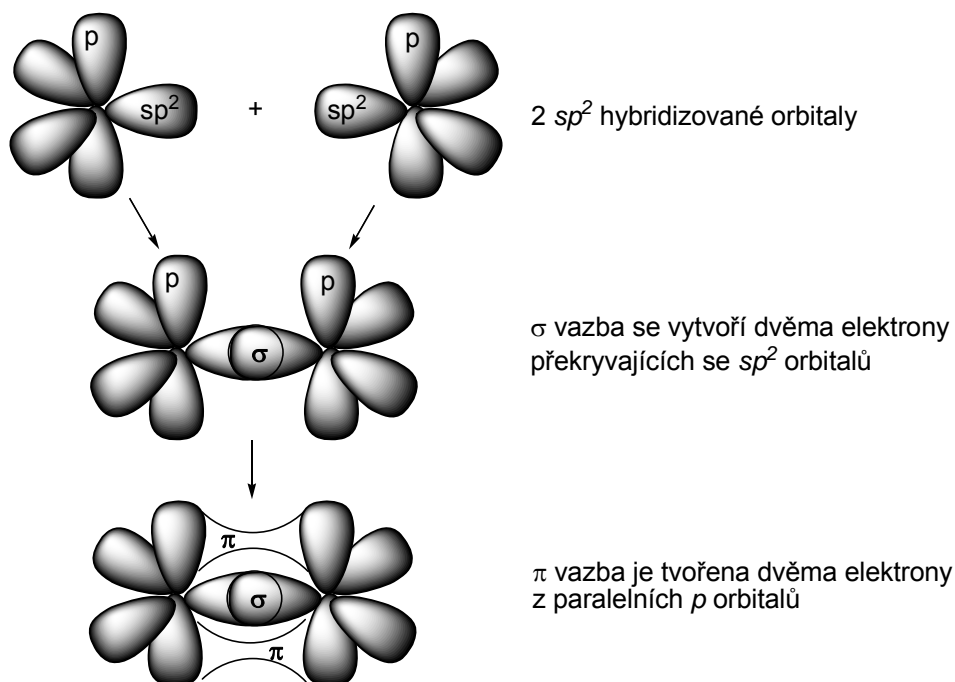
³ Odvozeno od propionové kyseliny a latinského slova argentum (stříbro). Terminální acetylen tvoří nerozpustné soli se stříbrnými ionty.

4.4. Orbitalový model dvojné vazby

Na obrázku je ukázáno, k čemu musí dojít, aby se atomové orbitály na uhlíku mohly uspořádat do trigonální vazby. Poté co jeden z 2s elektronů obsadí volný 2p orbital se zkombinují tři z orbitalů tak, aby vznikly 3 rovnocenné sp^2 hybridizované orbitály (nazývají se sp^2 , protože jsou tvořeny jedním 2s a dvěma 2p orbitály). Tyto orbitály leží v jedné rovině a jejich laloky směřují do vrcholů rovnostranného trojúhelníku. Při úhlu 120° je tak vzájemná repulze mezi elektrony minimální. Zbývající valenční elektron se umístí do 2p orbitalu, jehož osa je kolmá na rovinu tvořenou sp^2 hybridizovanými orbitály.



Překryvem dvou sp^2 hybridizovaných uhlíků dojde ke vzniku dvojné vazby. Tento proces se dá znázornit následujícími kroky. Jedna ze dvou vazeb je tvořena překryvem dvou sp^2 orbitalů a to je σ (sigma) vazba. Druhá vazba dvojné vazby vzniká jiným způsobem. Jestliže jsou dva uhlíkové atomy vůči sobě v takovém postavení, že p orbitály jsou na každém atomu uhlíku vůči sobě paralelní, pak může dojít k bočnímu překryvu těchto orbitalů. Vazba vzniklá překryvem těchto dvou orbitalů se nazývá π (pi) vazba. Nejjednodušším příkladem je molekula ethenu.

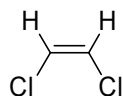


Rotace kolem dvojné vazby je omezená, protože aby k tomu mohlo dojít, musela by se nejdříve rozbít π vazba. V případě ethylenu by to vyžadovalo energii zhruba 259 kJ/mol, což představuje mnohem víc energie než je k dispozici při laboratorní teplotě. Díky tomu každý z sp^2 orbitalů každého atomu uhlíku leží v jedné rovině. Při úhlu 120° je repulze mezi elektrony ležícími v jednotlivých orbitalech minimální. Dvojná vazba je také oproti jednoduché kratší,

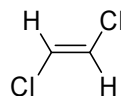
protože dva sdílené elektronové páry přitahují jádra k sobě blíže než jeden pár. Podle orbitálního modelu je dvojná vazba uhlík-uhlík tvořena jednou σ a jednou π vazbou. Dva elektrony v σ vazbě leží na ose spojující oba atomy uhlíku a dva elektrony se nachází v oblasti nad a pod rovinou tvořenou dvěma atomy uhlíku a čtyřmi připojenými atomy. Elektrony π jsou více přístupné k ataku z vnějšku než σ elektrony a to se projeví tím, že jsou náchylné k ataku různých elektrofilních činidel.

4.5. *Cis* a *trans* izomerie v alkenech

V důsledku omezené rotace kolem dvojných vazeb se mohou substituenty vyskytovat v různém geometrickém uspořádání, které je základem *cis* a *trans* izomerie. Typickým příkladem je 1,2-dichlorethen. Vzhledem k tomu, že je rotace kolem dvojných vazeb omezena při laboratorní teplotě, mají tyto izomery rozdílné vlastnosti jako například teplotu varu což umožňuje jejich separaci destilací.

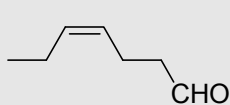


cis-1,2-dichloroethen
t.v. 60°C, t.t. -80°C

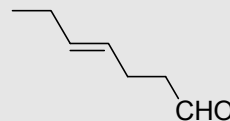


trans-1,2-dichloroethen
t.v. 47°C, t.t. -50°C

Cis-trans izomere má vliv nejen na fyzikální a chemické vlastnosti, ale také na pachové receptory v nose. Například *cis*-4-heptenal má krémovou či máslovou vůni, kdežto *trans*-izomer ostrou vůni tmelu.



cis-4-heptenal

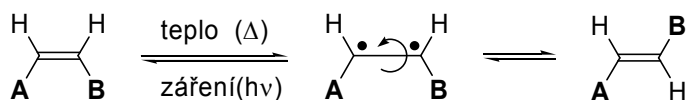


trans-4-heptenal

Příklady

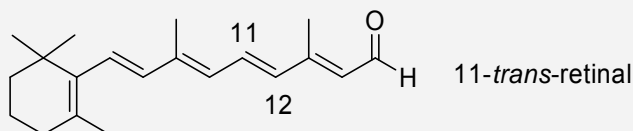
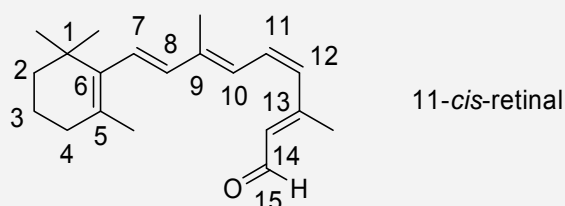
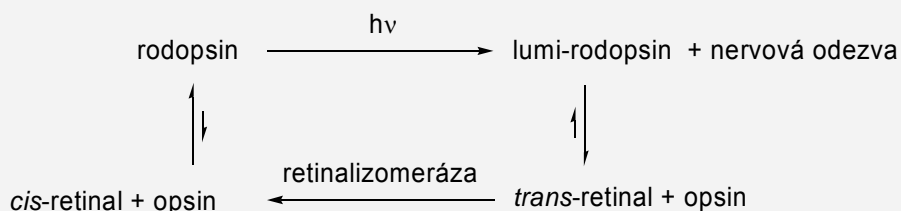
Jsou možné *cis* a *trans* izomery u 1-buten a 2-butenů?

Geometrické izomery alkenů se mohou přeměňovat jeden v druhý, jestliže se dodá dostatečně velká energie na rozštěpení dvojných vazeb. Ta se může dodat buď tepelně nebo radiačně (fotochemicky).



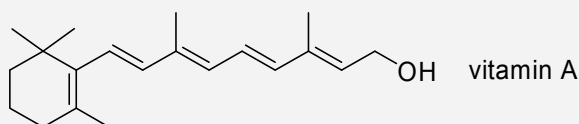
4.6. Chemie zraku

Cis a *trans* izomerie je důležitá v několika biologických procesech a jedním z nich je i vidění. Tyčinkovité buňky retiny obsahují červené, na světlo citlivé barvivo rodopsin. Toto barvivo je komplex proteinu opsinu s nenasyceným aldehydem 11-*cis*-retinalem. Pokud na tento komplex dopadne světlo o dostatečné energii dojde k izomeraci 11-*cis*-retinalu na 11-*trans*. Tím se samozřejmě změní jeho vlastnosti, jak vyplývá z jejich rozdílné struktury. *Trans*-retinalový komplex s rodopsinem (lumi-rodopsin) je totiž mnohem méně stabilní a disociuje na opsin a *trans*-retinal. Tato změna způsobí odezvu v nervových buňkách, která se přenese do mozku a je vnímána jako vidění.



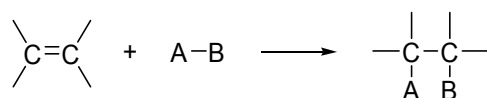
Pokud by docházelo pouze k této reakci, schopnost vidět by trvala pouze několik momentů než by došlo k úplné přeměně *cis*-retinalu na *trans*. Naštěstí existuje enzym, tzv. retinalizomeráza, která převádí *trans*-retinal zpět na *cis*-retinal.

Významnou látkou pro vidění je vitamin A, který má skoro stejnou strukturu jako retinal, ale místo aldehydu je jedná o alkohol. Vitamin A, který přijímáme v potravě, se pak v těle enzymaticky oxiduje na retinal.



4.7. Adiční a substituční reakce alkenů

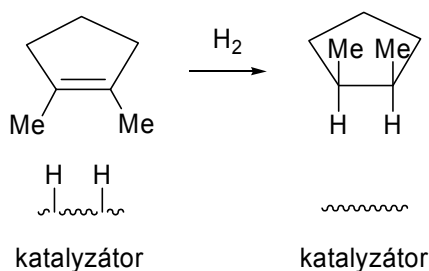
Typickou reakcí alkenů jsou adiční reakce. Při adicích se skupina A činidla A-B připojí na jeden uhlíkový atom, skupina B na druhý a mezi dvěma uhlíkovými atomy vznikne jednoduchá σ vazba. Při této reakci se rozštěpí π vazba alkenu a σ vazba činidla A-B a dojde k vytvoření dvou nových σ vazeb. Protože σ vazby jsou obvykle silnější než π vazby je reakce příznivá.



Adice vodíku

Nejjednodušším příkladem adice na dvojné vazby je adice vodíku, nebo-li hydrogenace. Tato reakce neprobíhá samovolně, ale vyžaduje přítomnost katalyzátoru ve formě jemně rozptýlených kovů jako nikl, palladium, platina, atd. Při této reakci nejdříve dochází k adsorpci vodíku na povrchu kovu, přičemž zřejmě dochází ke štěpení σ vazby molekuly vodíku. Vzhledem

k tomu, že dvojná vazba se může přiblížit k povrchu kovu v jednom okamžiku pouze jednou stranou, se vodíkové atomy adují obvykle ze stejné strany. Toto lze snadno ukázat na příkladu hydrogenace 1,2-dimethylcyklopentenu, která dává hlavně *cis*-1,2-dimethylcyklopentan.



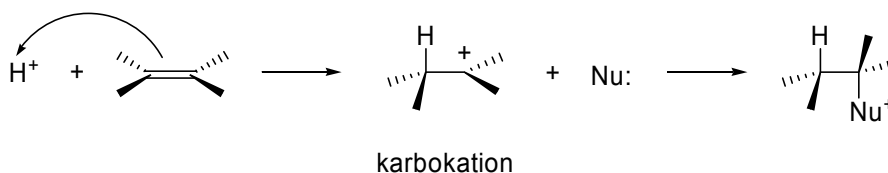
Elektrofilní adice

V případě adice polárních sloučenin typu A^+B^- je reakční mechanismus složitější a bude lépe ho přiblížit detailně, neboť jeho průběh má vliv na strukturu produktu.

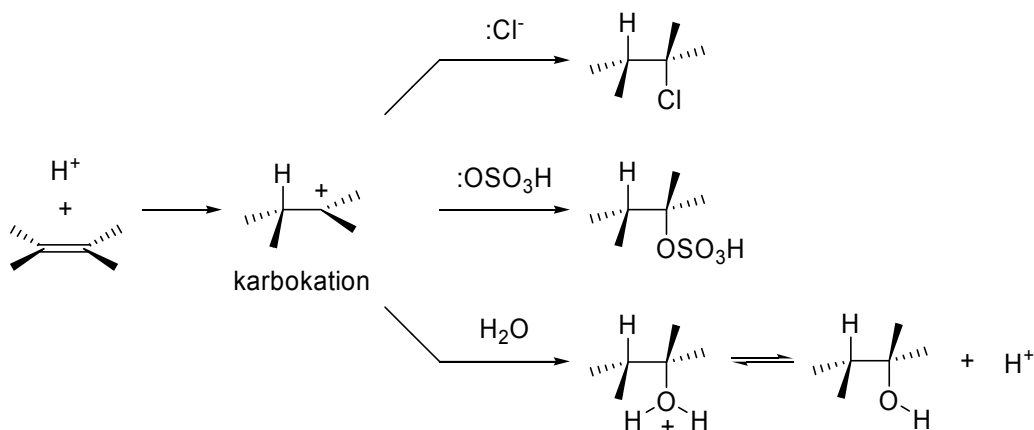
π elektrony dvojných vazeb tvoří poněkud slabší vazbu a jsou více odkryty atakujícímu činidlu než σ elektrony. Jsou to proto π elektrony, které se účastní adičních reakcí na alkeny. Dvojná vazba funguje jako dodavatel elektronů činidlu, které jich má nedostatek. Taková činidla se nazývají **elektrofil**y. Mohou to být buď kationty nebo jiné částice, které mají nedostatek elektronů.

Typickým příkladem je adice kyselin na dvojnou vazbu. Proton (H^+) je atakující elektrofil. Jak se přiblížuje k π vazbě dva π elektrony se účastní vytvoření vazby mezi ním a jedním ze dvou atomů uhlíku. Protože tato vazba použije oba π elektrony druhý atom uhlíku získá kladný náboj a vznikne karbokation.

Karbokationy jsou velmi reaktivní částice, protože mají pouze šest elektronů okolo atomu uhlíku. Karbokationy tak snadno reagují s částicemi, které jim mohou dodat dva elektrony. Takovéto částice se nazývají **nukleofil**y a jsou to obvykle negativní ionty nebo látky s nesdíleným elektronovým párem.

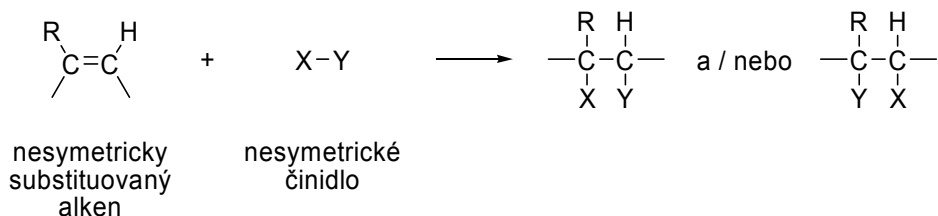


Na schématu je ukázána adice $H-Cl$, $H-OSO_3H$, a H_2O . V prvním kroku dochází k adici elektrofilu H^+ za vzniku karbokationu a v druhém kroku karbokation reaguje s nukleofilem. Nukleofily v těchto třech krocích jsou chloridový ion, bisulfitový ion a molekula vody. Ve většině reakcí je adice elektrofilu nejpomalejším krokem. Výsledný karbokation je většinou tak reaktivní, že se téměř okamžitě páruje s nukleofilem. Jelikož první krok je atak elektrofilu, nazývá se tato reakce **elektrofilní adicí**.



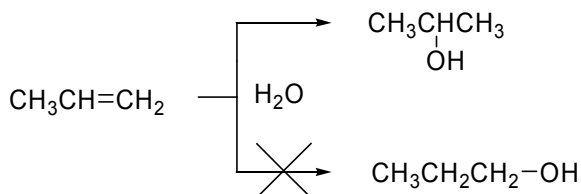
Markovnikovovo pravidlo¹

Dříve než si vysvětlíme toto pravidlo, uvedeme si následující příklad. Činidla a alkeny můžeme obecně klasifikovat na symetrické a nesymetrické vzhledem k adičním reakcím. Adice nesymetrického činidla na symetricky substituovanou dvojnou vazbu poskytne vždy jednu a tutéž látku. Situace se však změní, když se provede adice nesymetrického činidla X-Y na nesymetricky substituovanou dvojnou vazbu (např. terminální alken). V tomto případě mohou principiálně vzniknout dva různé produkty, které se nazývají regioisomery. Jestliže tento typ reakce dává pouze jeden z možných izomerů hovoříme o regiospecifické adici. Jestliže však vzniká jeden z produktů v přebytku vzhledem k druhému hovoříme o regioselektivní adici.



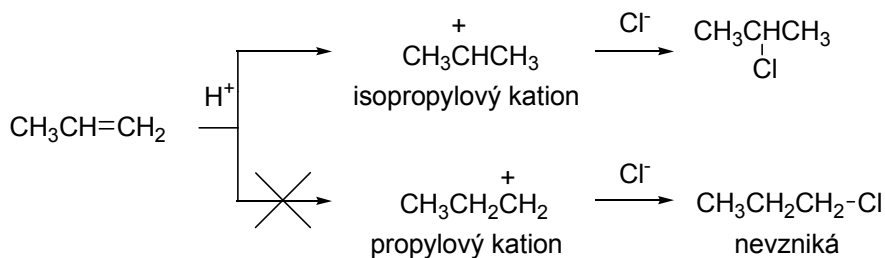
Symetrická činidla	Nesymetrická činidla
Br-Br	H-Cl
Cl-Cl	H-OH
H-H	H-OSO ₃ H
CH ₂ =CH ₂	CH ₃ CH=CH ₂
CH ₃ CH=CHCH ₃	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₃

Vezmeme-li v úvahu jednoduchou adici, jako je adice vody na propen, mohou teoreticky vzniknout dva produkty 2-propanol nebo 1-propanol nebo směs obou. V experimentálním provedení však vzniká pouze jeden z možných produktů, a to 2-propanol. 1-Propanol nevzniká vůbec. Jinými slovy adice vody je regiospecifická. V praxi je většina elektrofilních adic regiospecifická.



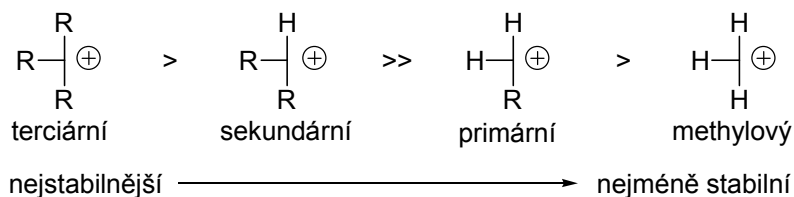
Studiu těchto reakcí se věnoval ruský chemik Vladimír Markovnikov, který formuloval následující pravidlo: *Adice nesymetrického činidla na nesymetrický alken probíhá tak, že elektropozitivní částice činidla se aduje na uhlíkový atom dvojné vazby, na který je navázán větší počet vodíkových atomů.*

Pro vysvětlení nám poslouží adice chlorovodíku na propen. V prvním kroku, jak jsme si ukázali výše, dochází k adici protonu na dvojnou vazbu. Principiálně tak mohou vzniknout dva karbokationy: isopropylový a propylový. V tomto kroku již dochází k určení struktury produktu: isopropylový kation může dát pouze 2-chlorpropan a propylový 1-chlorpropan. V praxi však dochází pouze k tvorbě 2-chlorpropanu a z toho plyne, že se proton aduje na terminální uhlíkový atom dvojné vazby.



¹ Vladimír Vasiljevič Markovnikov, *22.12.1838 - †11.2.1904, ruský organický chemik, profesor univerzity v Moskvě. Objevil mechanismus reakce halogenovodíku s asymetrickými olefiny (1869). Objevil také cykloalkany se čtyř- a sedmičlenným kruhem.

Pro vysvětlení tohoto jevu je nutné se nejdříve podívat na vlastnosti karbokationtů. Karbokationty se dělí na terciární, sekundární a primární podle toho, zda kladně nabitý atom uhlíku nese tři, dva nebo jeden substituent. Výsledky studia chování karbokationtů ukazují, že jejich stabilita klesá v následující řadě.

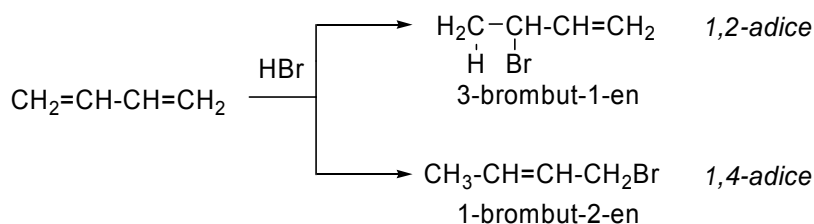


Důvod tohoto pořadí stability je následující. Karbokation je tím víc stabilizován, čím víc na něm se nacházející kladný náboj může rozložit nebo-li delokalizovat na k němu navázané okolní atomy. V alkylových karbokationech se tato delokalizace projevuje posunem elektronové hustoty z okolních σ vazeb na iontu směrem k místu s kladným nábojem. Čím větším množstvím atomů uhlíku je obklopen kladně nabitý atom uhlíku tím větší množství σ vazeb umožňuje delokalizaci náboje. Tím se také vysvětluje pořadí stability karbokationu.

Pořadí stability karbokationu také vysvětluje vznik produktu při elektrofilní adici. Na základě těchto poznatků tak můžeme přeformulovat Markovnikovo pravidlo: *adice nesymetrických činidel na nesymetrickou dvojnou vazbu probíhá tak, aby vzniknul co nejstabilnější karbokation jako meziprodukt.*

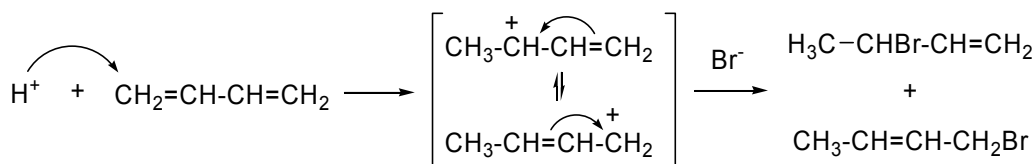
Adice na konjugované dieny

Zvláštním případem adice nesymetrických činidel na nesymetrické alkeny je adice na konjugované dieny. Například adice bromovodíku na butadien poskytne dvě látky: 3-brom-1-buten a 1-brom-2-buten, které jsou produkty 1,2- a 1,4-adice.



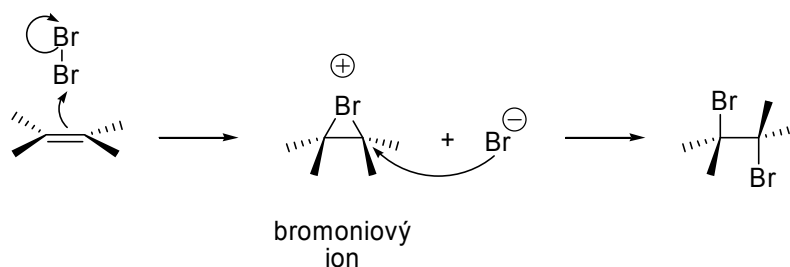
V jednom z produktů se bromovodík aduje na jednu dvojnou vazbu a druhá zůstává na svém původním místě. To je produkt 1,2-adice. V druhém produktu se vodík a brom formálně adují na terminální atomy uhlíku 1 a 4 původního dienu a tak se vytvoří nová dvojná vazba mezi atomy uhlíku 2 a 3. Tento proces se nazývá 1,4-adice, která je obecnou reakcí všech konjugovaných systémů.

V první kroku podle očekávání dochází k adici protonu na jeden z terminálních atomů uhlíku podle Markovnikovova pravidla za vzniku tzv. allylového kationtu, který je stabilizován rezonancí. Ve skutečnosti se skládá ze dvou rezonančních struktur, ve kterých je kladný náboj delokalizován na atomech uhlíku 2 a 4. Z toho plyne, že reakce s bromidovým iontem v poloze 2 dá produkt 1,2-adice a reakce v poloze 4 poskytne produkt 1,4-adice. Vzniklý karbokation je jeden rezonanční hybrid i když ho musíme popsat dvěma rezonančními strukturami. Tento karbokation s dvojnou vazbou vedle atomu uhlíku nesoucí kladný náboj se nazývá allylový kation. Allylové kationy jsou obvykle mnohem stabilnější než alkylové, protože kladný náboj je delokalizován přes dva uhlíkové atomy.

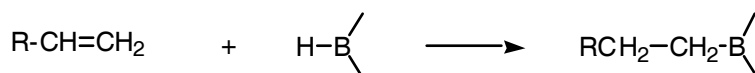


Adice halogenů

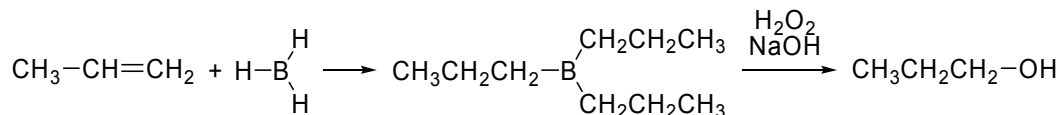
Adice halogenů na dvojné vazby probíhá poněkud odlišným mechanismem na rozdíl od adice kyselin. V prvním kroku adice bromu na dvojnou vazbu dochází tomu, že π elektrony dvojné vazby vypudí bromidový ion z molekuly bromu za vzniku cyklického bromoniového iontu. Jeho reakce pak s bromidovým aniontem poskytne produkt. V případě adice halogenů jakožto symetrických činidel vzniká pouze jeden produkt.

*Hydroborace alkenů*

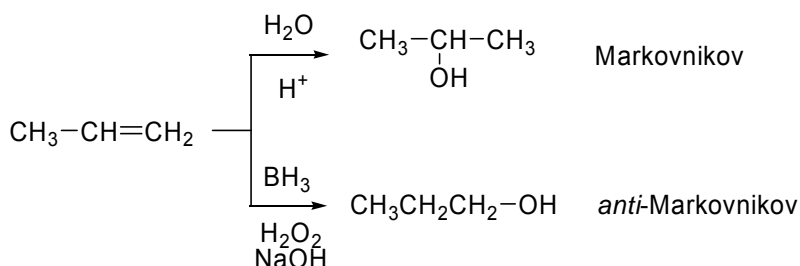
Hydroborace alkenů boranem (BH_3) je jednoduchá reakce a slouží k jejich přeměně na primární alkoholy. Hydroborace obnáší adici vazby vodík-bor na dvojnou vazbu. Tato vazba je polarizována tak, že vodík nese parciální záporný náboj a bor parciální kladný náboj. Při hydroboraci se bor (elektrofil) aduje na méně substituovaný uhlík.



Protože má boran tři vazby vodík-bor může se jedna molekula boranu adovat až na tři molekuly alkenů za vzniku trialkylboranu. Například reakce propenu a boranem poskytne tripropylboran. Alkylborany se většinou neizolují, ale přímo se zpracovávají na žádané produkty. Reakce boranů s peroxidem vodíku v bazickém prostředí poskytne propanol.



Výhodou této reakce je, že umožňuje přípravu alkoholů, které není možné připravit kyselé katalyzovanou adicí vody na alkeny. Formálně tak vznikají produkty anti-Markovnikovovy adice.

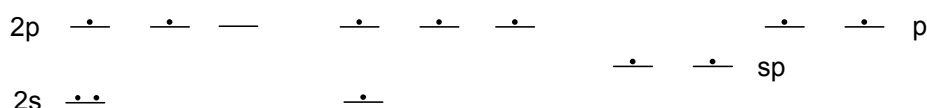
**Příklady**

Jaký alkohol vznikne hydroborací 2-methyl-2-buteny následovanou oxidací

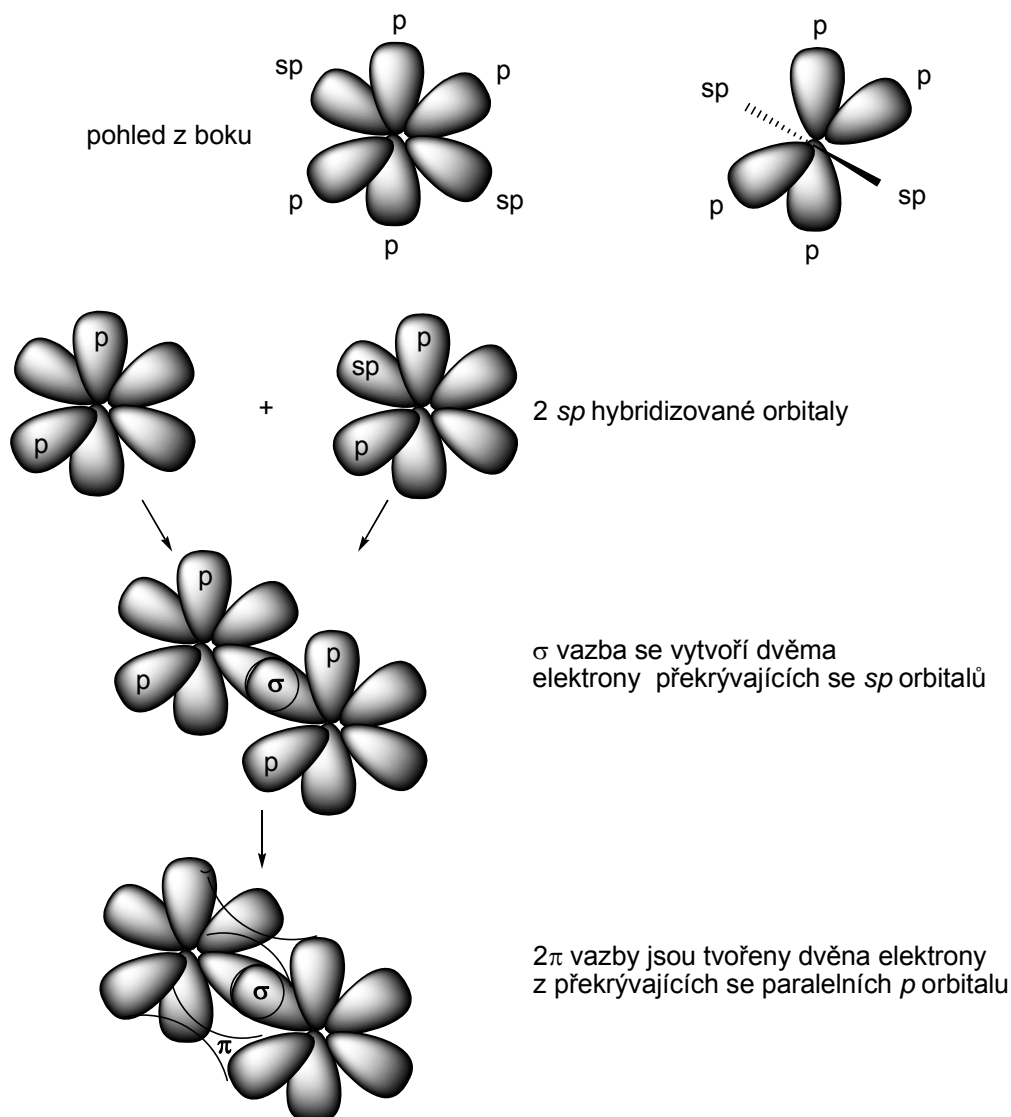
4.8. Alkyny. Vlastnosti trojné vazby

Každý uhlík trojné vazby je spojen se dvěma dalšími atomy a vazebné uhly jsou 180° . Z tohoto důvodu je molekula nejjednoduššího alkynu, ethynu, lineární. Délka vazby uhlík-uhlík je 1.21 \AA je tak mnohem kratší než dvojná (1.34 \AA) a jednoduchá (1.54 \AA) vazba, což je způsobeno účastí tří elektronových páru ve vazbě. Vzhledem k linearitě alkynu není možná *cis* a *trans* izomerie.

Na obrázku je ukázáno k čemu dochází, aby se mohl vytvořit sp hybridizovaný atom uhlíku. Jeden z 2s elektronů obsadí volný 2p orbital. Aby se mohl vytvořit alkynový uhlík, který se váže pouze se dvěma dalšími atomy, musí se zkombinovat 2s orbital pouze s jedním 2p orbitalem, který vytvoří dva rovnocenné sp-hybridizované orbitály. Tyto orbitály leží na jedné ose a jejich laloky směřují na opačné strany. Úhel 180° minimalizuje vzájemnou repulzi elektronů v orbitalech. Další dva valenční elektrony obsazují dva různé p orbitály, které jsou kolmé jak vzájemně, tak i na sp-hybridizované orbitály.



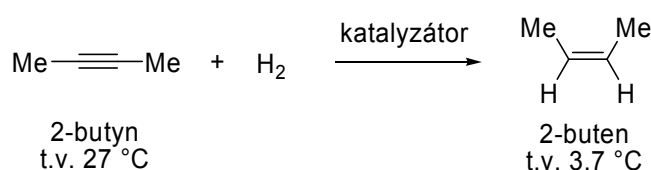
Tvorba trojné vazby ze dvou sp-hybridizovaných orbitalů je ukázána na obrázku. Překryvem dvou sp orbitalů se vytvoří σ vazba mezi dvěma uhlíkovými atomy a bočním překryvem vhodně uspořádaných p orbitalů se vytvoří 2π vazby. Tento model tak jasně vysvětluje příčiny linearitě alkynu.



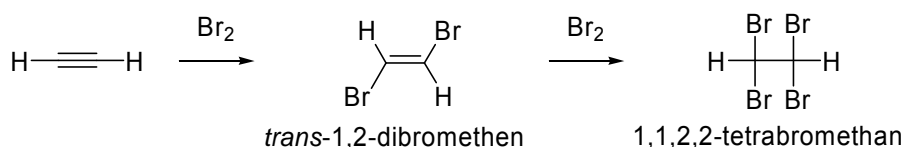
4.9. Adiční reakce alkynů

Přítomnost druhé vazby π v molekule alkynu způsobuje, že obě jádra jsou k sobě ještě více přitahována a π elektrony jsou silněji poutány k jádru. Proto probíhají adiční reakce na trojně vazbě s elektrofilními činidly nesnadněji než při analogických reakcích na vazbě dvojné. Na druhou stranu je reaktivita k nukleofilním činidlům vyšší, protože koncentrováním šesti elektronů do oblasti převážně mezi oběma uhlíkovými atomy se do jisté míry obnaží jádra na opačných stranách, kde z valenčních elektronů je stíní před působením vnějších činidel pouze elektronový pár vazby C-H.

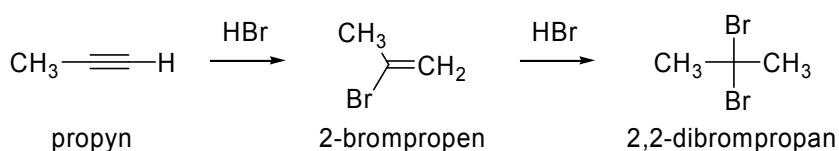
Hydrogenace alkynů je možné provádět za stejných podmínek jako u alkenů a vznikají alkany. Použitím speciálních katalyzátorů, jako například Lindlarův Pd katalyzátor (Pd/BaSO_4), umožňuje selektivní hydrogenaci alkynu na alkeny. Stejně jako v případě hydrogenace alkenů, alkyny přistupují jednou stranou k povrchu katalyzátoru a proto dochází k adici vodíku ze stejné strany za vzniku *cis*-alkenů.



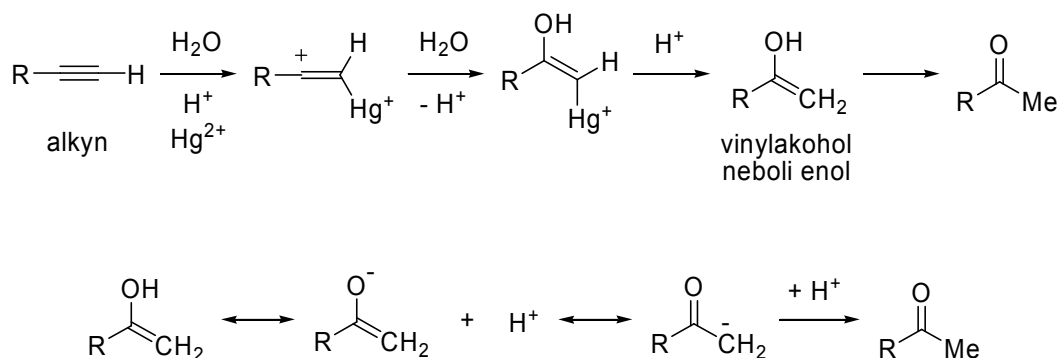
Mnoho adičních reakcí, které probíhají na alkeny probíhají i na alkynu, ovšem mnohem pomaleji. Například adice jednoho molu bromu na ethyn poskytne *trans*-1,2-dibromethen, adice dalšího molu pak 1,1,2,2-tetrabromethan.



Adice nesymetrických činidel (kyseliny, voda, atd.) na nesymetrické alkyny (např. terminální alkyny) probíhá podle Markovnikovova pravidla stejně jako u alkenů. Na vzniklý alken je možné adovat ještě jednu molekulu činidla a tak vznikne substituovaný alkan. Typickým příkladem je dvojnásobná adice bromovodíku na propyn. Adicí jedné molekuly bromovodíku vznikne 2-brompropen a adicí další molekuly vznikne 2,2-dibrompropan.



Adice vody na alkyny vyžaduje nejen kyselou katalýzu, ale i přítomnost rtuťnatých iontů. Tato reakce se nazývá Kučerova reakce. Rtuťnaté ionty se komplexují k trojně vazbě a tím ji aktivují, aby mohlo dojít k adiční reakci. Přestože je reakce podobná adici na alken, je prvním produktem vinyl alkohol neboli enol. Enoly však nejsou stabilní přesmykují se na ketony. V případě adice vody na terminální alkyny vznikají methylketony a adice na ethyn poskytne acetaldehyd.



Příklady

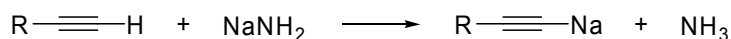
Jaké produkty vzniknou reakcí propynu s jednou nebo dvěmi molekulami chloru?

Jaké produkty vzniknou reakcí propynu s jednou nebo dvěmi molekulami HBr?

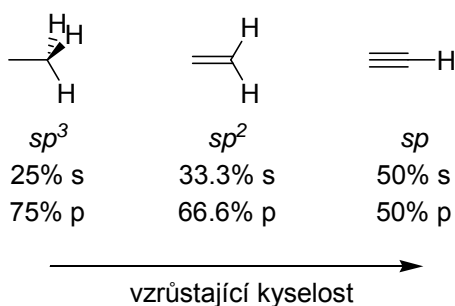
Jaký produkt vznikne hydratací 1-butyne katalyzovanou Hg^{2+} , H^+ .

4.10. Kyselost alkynů

Vodíkový atom na atomu uhlíku, jenž je součástí trojné vazby je slabě kyselé a může být odtržen silnou bází (NaNH_2 , $n\text{-BuLi}$, atd.). Například amid sodný (NaNH_2) může přeměnit terminální alkyny na sodné acetylidy. Podobným způsobem je možné připravit celou řadu podobných acetylidů různých kovů.



Tento typ reakcí probíhá jednoduše s atomem vodíku sousedícím vedle trojné vazby, ale podstatně hůř k tomu dochází v případě atomů vodíku vedle dvojné nebo jednoduché vazby. Tento rozdíl v reaktivitě je možné vysvětlit hybridizací příslušného atomu uhlíku, na který je vodíkový atom navázán. Platí následující pravidlo: čím větší podíl s-hybridizace na úkor p-hybridizace je na atomu uhlíku, tím vyšší je kyselost navázaného tomu vodíku. Orbitály s jsou totiž blíže k jádru atomu než orbitály p, tím pádem jsou i vazebné elektrony blíže k jádru atomu uhlíku. Proto je pro bázi snazší odtrhnout takový atom vodíku.

**Příklady**

Jak bude reagovat 1-butyn a 2-butyn s amidem sodným (NaNH_2)? Nakreslete produkty a vysvětlíte průběh reakce.

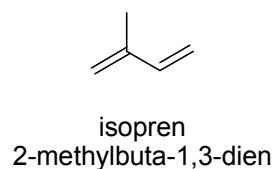
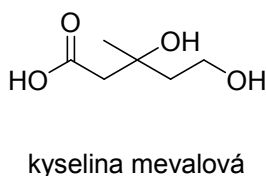
4.11. Alkany, alkeny a alkyny v přírodních látkách

Jak již bylo řečeno na začátku této kapitoly, alkany tvoří převážnou sloužku ropy a zemního plynu. Nicméně alkany se tvoří i při biochemických procesech. Například metanu produkují některé bakterie a hexan tvoří součást silic získaných z borovic.

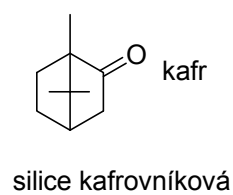
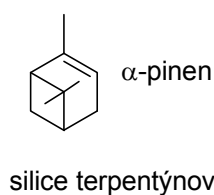
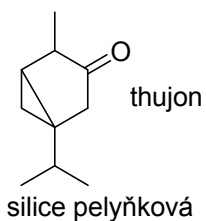
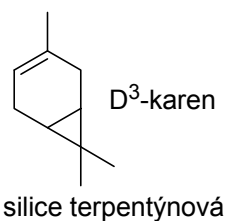
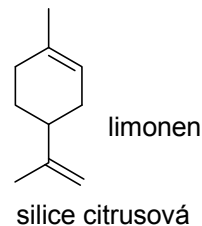
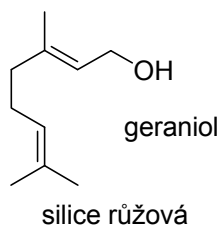
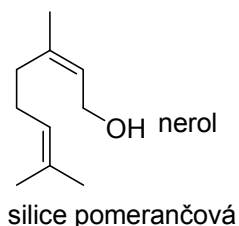
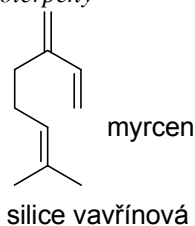
Alkeny jsou důležitou stavební jednotkou v přírodě. Alkenem je isopren což je dien, který slouží jako základní stavební jednotka pro třídu sloučenin nazývaných isoprenoidy. Ty se dále dělí na steroidy a terpenoidy. Název je odvozen od isoprenu (2-methylbuta-1,3-dien), který tvoří opakující se strukturní jednotku. Podle počtu isoprenových jednotek se dělí na:

monoterpeny	(2 isoprenové jednotky, 10 atomů uhlíku)
seskviterpeny	(3 isoprenové jednotky, 15 atomů uhlíku)
diterpeny	(4 isoprenové jednotky, 20 atomů uhlíku)
sesterterpeny	(5 isoprenových jednotek, 25 atomů uhlíku),
triterpeny	(6 isoprenových jednotek, 30 atomů uhlíku),
tetraterpeny	(8 isoprenových jednotek, 40 atomů uhlíku), atd.

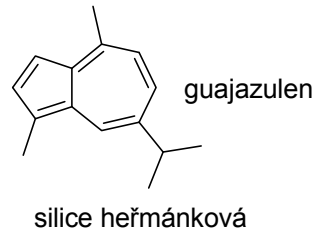
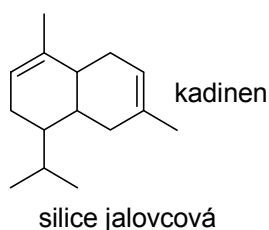
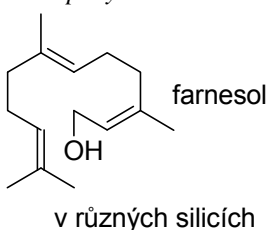
Ztrátou několika methylových skupin vznikají z triterpenů steroidy. Isoprenoidy jsou tedy oligomery isoprenu, nicméně vlastní výchozí látkou pro biosyntézu není tento uhlovodík, ale kyselina mevalová. Isoprenové jednotky jsou spojovány pravidelně v pořadí hlava-pata, výsledný ryzec může být acyklický nebo cyklický.



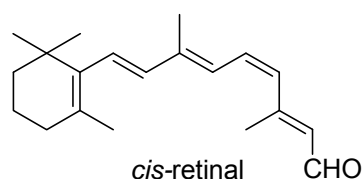
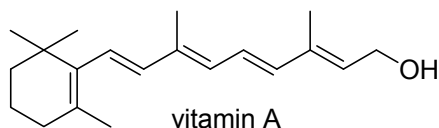
Monoterpeny

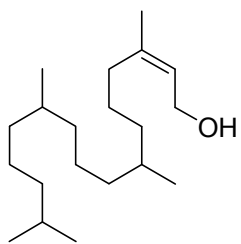


Seskviterpeny

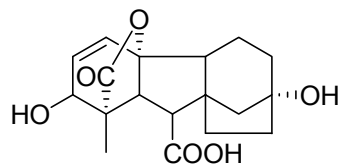


Diterpeny



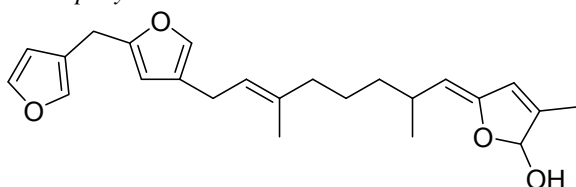


fytol
esterově vázaný v chlorofylu



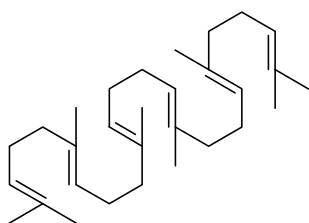
kyselina gibberelová
růstový hormon kvetoucích rostlin

Sesterterpeny

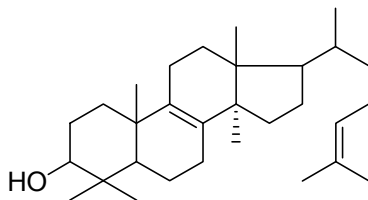


ircin
izolován z mořských živočichů

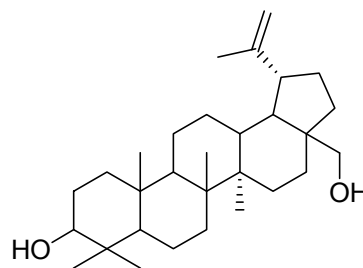
Triterpeny



skvalen
žraločí játra



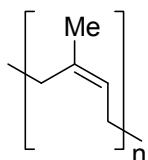
lanosterol
ovčí vlna



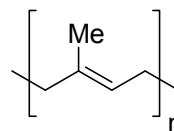
betulin
březová kůra

Polyterpeny

Jedná se o makromolekulární polymery isoprenu (molekulová hmotnost 500 000 – 2 000 000) jsou kaučuk a gutaperča. Kaučuk má na dvojných vazbách *Z* konfiguraci (*all-cis*) a gutaperča *E*-konfiguraci (*all-trans*).



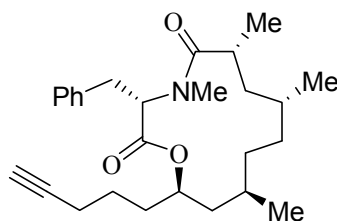
kaučuk (kaučukovník)



gutaperča (z tropických rostlin)

Makrocyclické sloučeniny

(-)-spongidepsin – cyclodepsipeptid izolovaný z houby *Spongia* sp (Vanuatu). Aktivní cytostatikum pro některé linie nádorových buněk.¹

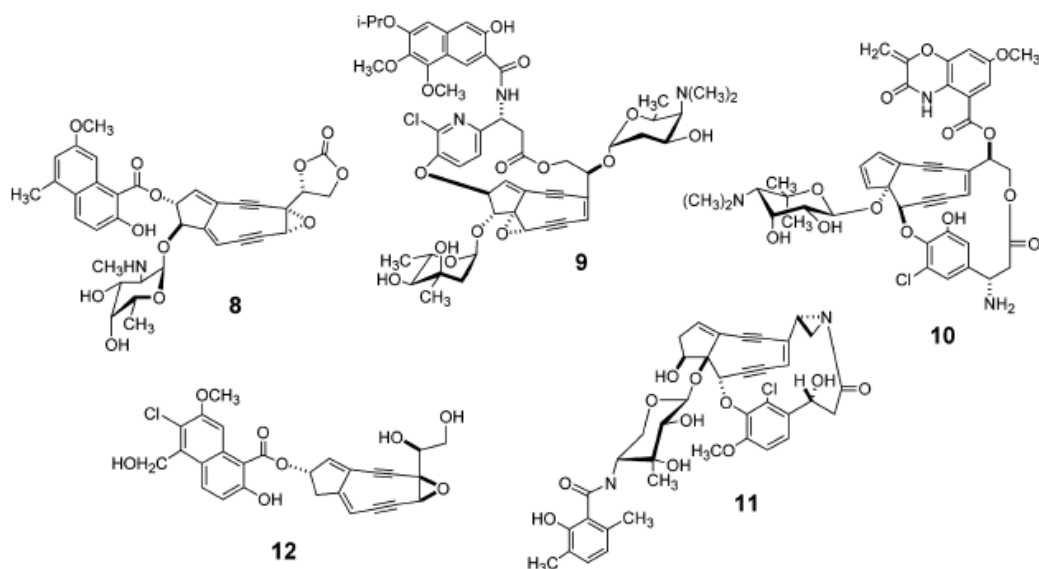


¹ Ferri, L.; Reymond, S.; Capdevielle, P.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3441.

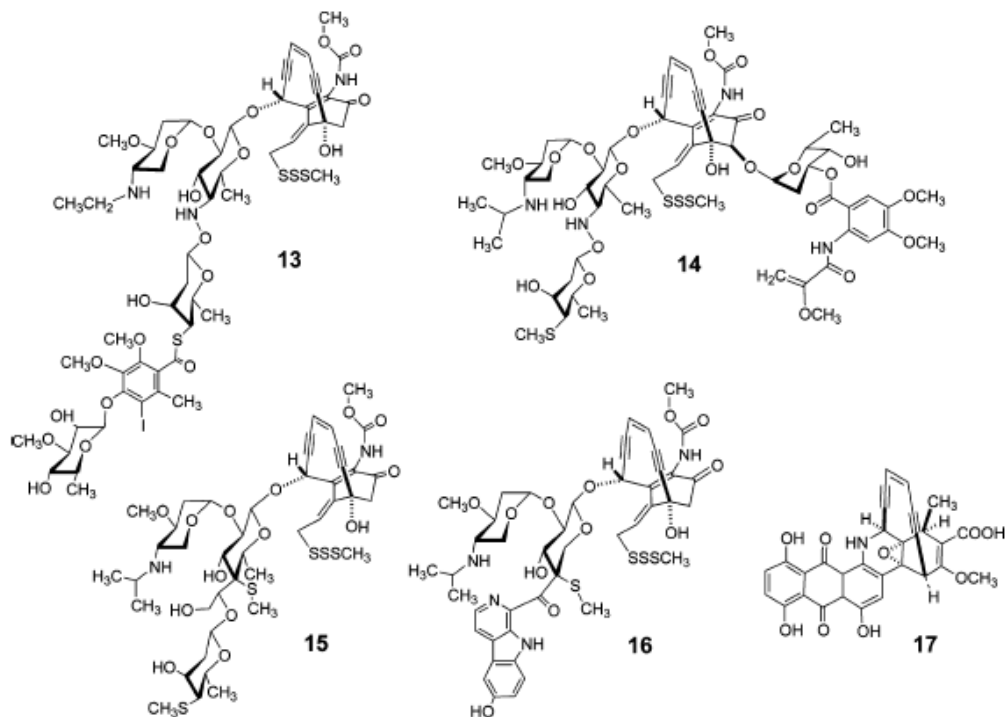
4.12. Endiynová antibiotika

Sloučeniny s endiynovým uspořádáním, tzv. endiynová antibiotika, nacházející se v přírodě se ukázaly být velmi účinnými sloučeninami proti rakovinnému bujení. Tyto látky byly poprvé izolovány a charakterizovány v roce 1987 a od svého začátku přitahovaly pozornost jak chemiků, to díky své neobvyklé struktuře, tak biologů, to kvůli svým vlastnostem. Jejich účinnost (IC_{50}) vůči různým liniím rakovinného bujení se pohybuje v rozmezí 1 pmg–nmg/ml.

Obecně se tyto látky dělí na dvě skupiny. První je skupina látek, které obsahují 9-členný endiynový kruh. Jejimi typickými představiteli jsou látky uvedené na obr. X1. Druhá má 10-členný endiynový kruh. Jejimi typickými představiteli jsou látky uvedené na obr. X2.¹ Společnou vlastností těchto sloučenin, že jsou schopny napadat a štěpit DNA i když každá z nich má jistá specifika a rovněž i místa napadení DNA jsou různá.



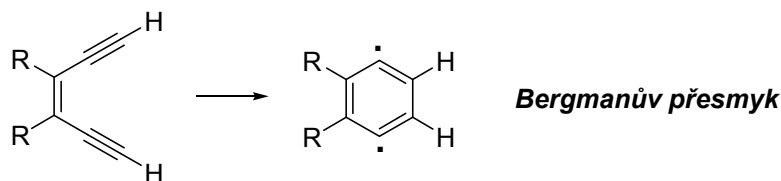
Obr. 1. Neocarzinostatin (8), kedarcidin (9), C-1027 (10), maduropeptin (11), and N1999A2 (12).



Obr. 2. Calicheamicin (13), esperamicin (14), namenamicin (15), shishijimicin (16), and dynemicin (17).

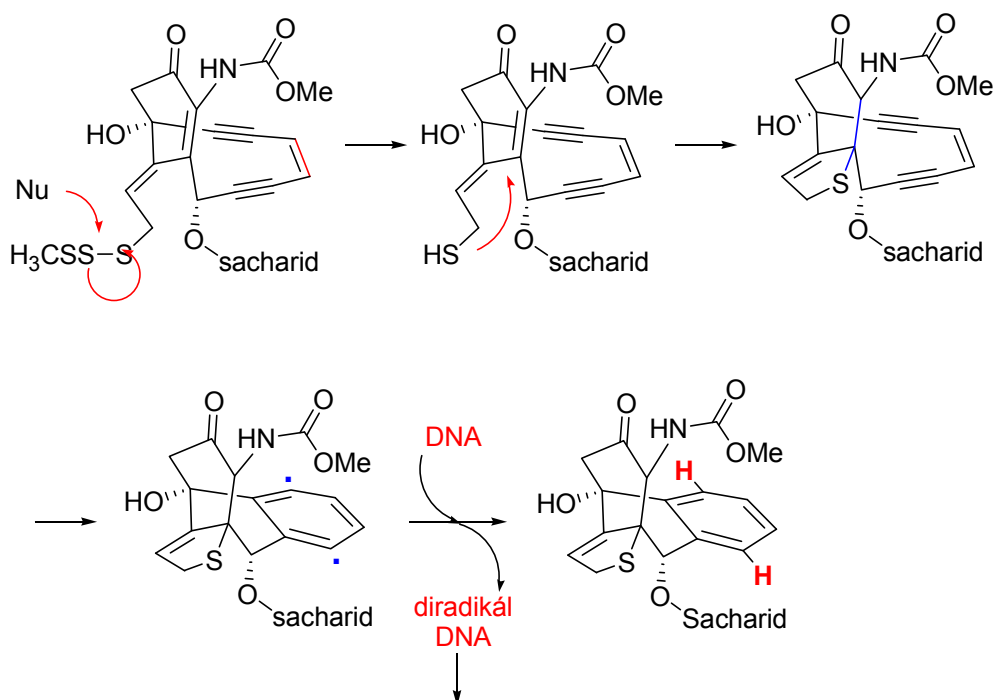
¹ Galm, U.; Hager, M. H.; van Lanen, S. G.; Ju, J.; Thorson, J.S.; Shen, B. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 739. (Obrázky jsou staženy z uvedené publikace.)

Mechanismus fungování těchto sloučenin je ve všech případech stejný a je založen na přesmyku endiynového fragmentu na benzynový diradikál (tzv. Bergmanův přesmyk nebo cyklizace). Benzynový biradikál je velmi reaktivní a snaží se získat atomy vodíku z nějaké zdroje, aby došlo k jeho zreagování.



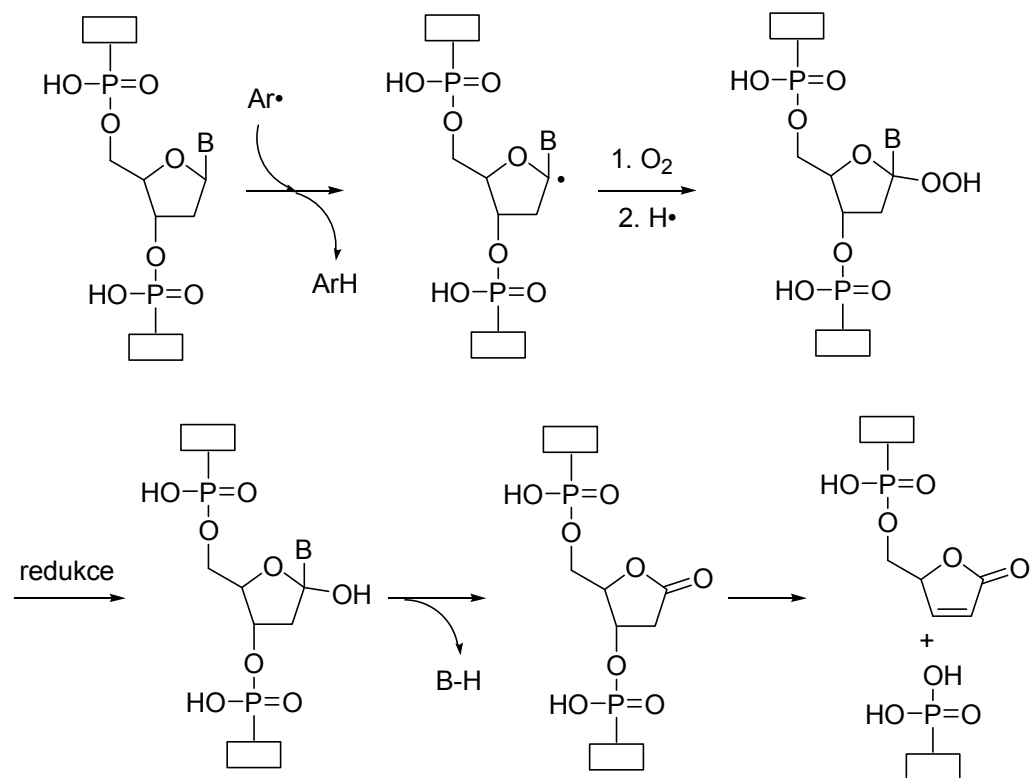
Podstatná část reakční sekvence je znázorněna na níže uvedeném schématu a je možné ji shrnout do následujících kroků.

- Reakce nukleofilu s prostředním atomem síry trisulfidové skupiny za vzniku thiolátového aniontu
- Konjugovaná (1,4-adice) thiolátového aniontu na α,β -nenasycený keton. V tomto kruhu dojde ke změně hybridizace atomu uhlíku z trigonálního sp^2 na tetraedrické sp^3 uspořádání. Změna strukturního geometrického uspořádání vede ke velkému zvýšení pnutí 10-členného kruhu obsahujícího endiynovou skupinu.
- Vzniklé kruhové pnutí se odstraní Bergmanovým přesmykem, při kterém dojde ke vzniku benzenoidního (benzynového) 1,4-radikálu.



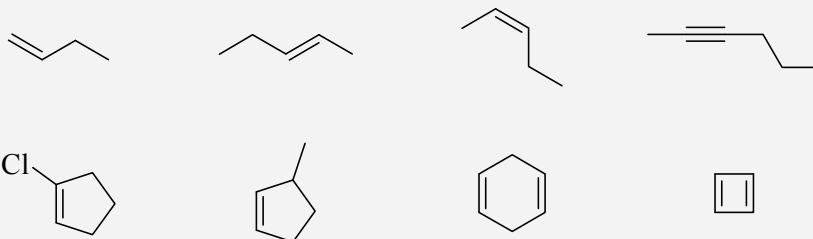
K vlastnímu štěpení pak může dojít na různých místech DNA. V níže uvedeném schématu je ukázáno štěpení v poloze 1 deoxyribonukleové kyseliny.

- Benzynový radikál utrhne atom vodíku z polohy 5 a dojde ke vzniku 1-deoxyribosylového radikálu.
- 1-Deoxyribosylový radikál reaguje s kylíkem za vzniku hydroperoxidu.
- Redukcí hydroperoxidu dojde ke vzniku laktolu.
- Dojde k odštěpení nukleové báze a vzniku deoxyribonolaktonu.
- Retro-konjugovanou adicí vznikne α,β -nenasycený lakton a kyselina fosforečná, čímž dojde k rozštěpení DNA.



Cvičení ke kapitole 4

1. Pojmenujte následující sloučeniny



2. Nakreslete následující sloučeniny

- a) 2-penten b) 1,4-hexadien c) 3-oktyn d) 2-chlorpropen
- e) 3-methylcyklohexen f) 2-methylbuta-1,3-diene

3. Která z následujících sloučenin může existovat v *trans* a *cis* izomerech_

- a) 1-hexen b) 2-buten c) 1-chlorpropen d) 3-chlorpropen
- e) 1,3,5-hexatriene f) 3-brombuten g) 1,2-difluordecen

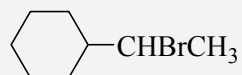
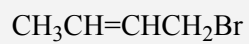
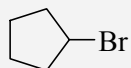
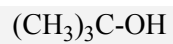
4. Nakreslete strukturu sloučenin vzniklých reakcí následujících sloučenin s molekulou bromu.

- a) 2-penten b) bromethen c) 1-methylcyklobuten d) 1,3-cyklohexadien
- e) 1,4-cyklohexadien f) 1-propyn

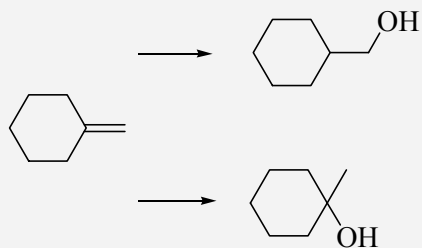
5. Napište rovnice a produkty reakce 1-propenu s následujícími činidly

- a) chlor b) vodík (Pt katalyzátor) c) H_2O , H^+ d) B_2H_6 , H_2O_2 , NaOH e) HCl

6. Reakcí jakých činidel s nenasycenými sloučeninami vzniknou následující produkty?



7. Napište reakce včetně reakčního mechanismu kterými je možné převést methylencyklohexan na následující sloučeniny:



8. Jaké produkty vzniknou hydratací cyklodecynu?