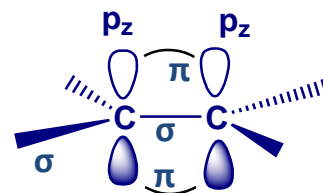
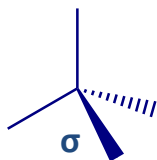
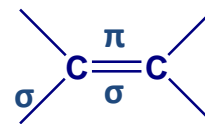
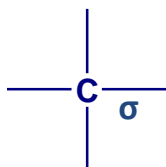


# Alkeny

Wiązania pojedyncze tworzą elektrony wiązania typu  $\sigma$  (w alkenie ze zhybryzowanych orbitali  $sp^2$ , nakładanie wzdłuż osi wiązania), z kolei wiązanie podwójne C=C składa się z wiązania  $\sigma$  oraz drugiego wiązania  $\pi$  utworzonego przez elektrony orbitali p (prostopadłe do osi wiązania).

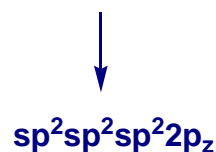
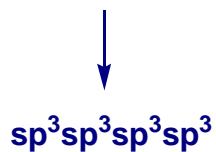


$sp^3$

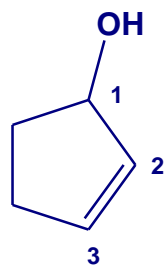
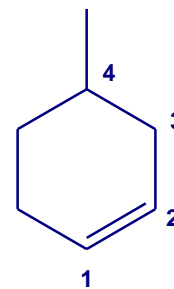
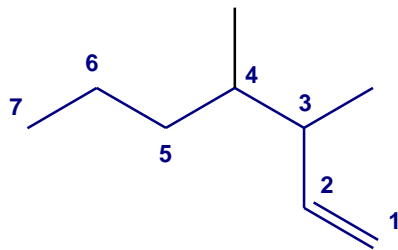
$sp^2$

C:  $1s^2, 2s^2, 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

C:  $1s^2, 2s^2, 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

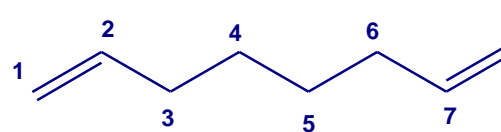


# Nomenklatura alkenów



1-hydroksycyklopent-2-en

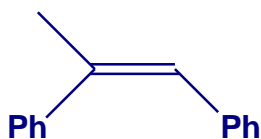
cyklopent-2-en-1-ol



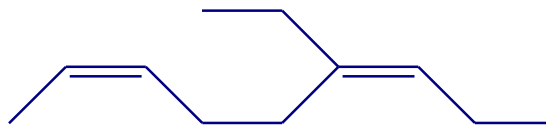
okta-1,7-dien

## Izomeria geometryczna alkenów wynika z zahamowania rotacji wokół podwójnego wiązania C=C

Starsze podstawniki (wg reguł Cahna Ingolda Preloga) po tej samej stronie wiązania podwójnego: *cis* albo *Z* (zusammen)

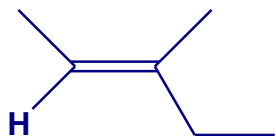


*cis*-1,2-difenylopropen

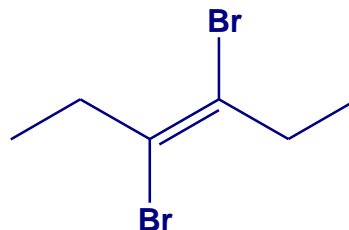


2Z,6Z-6-etylonona-2,6-dien

Starsze podstawniki po przeciwnych stronach wiązania podwójnego: *trans* albo *E* (entgegen)



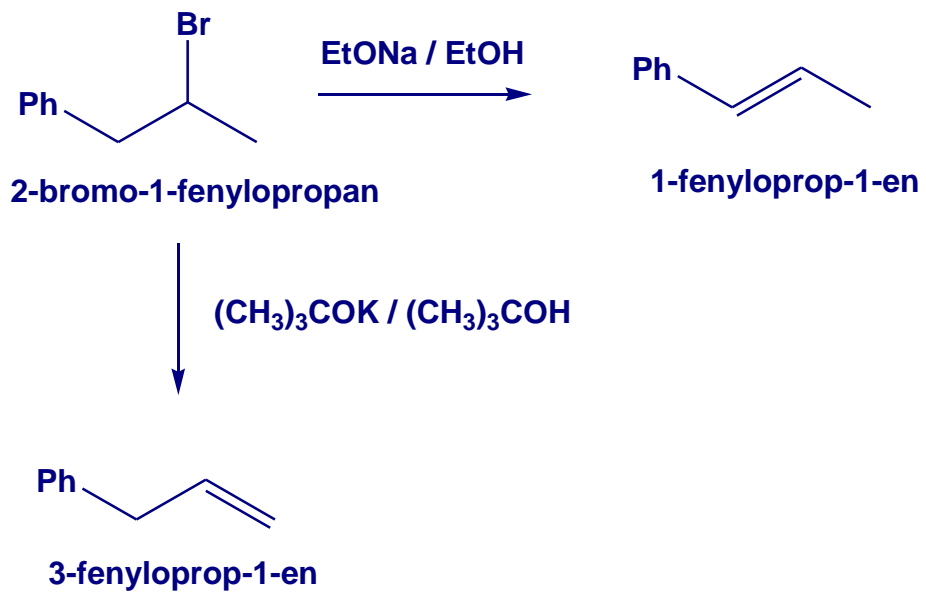
*trans*-3-metylopent-2-en



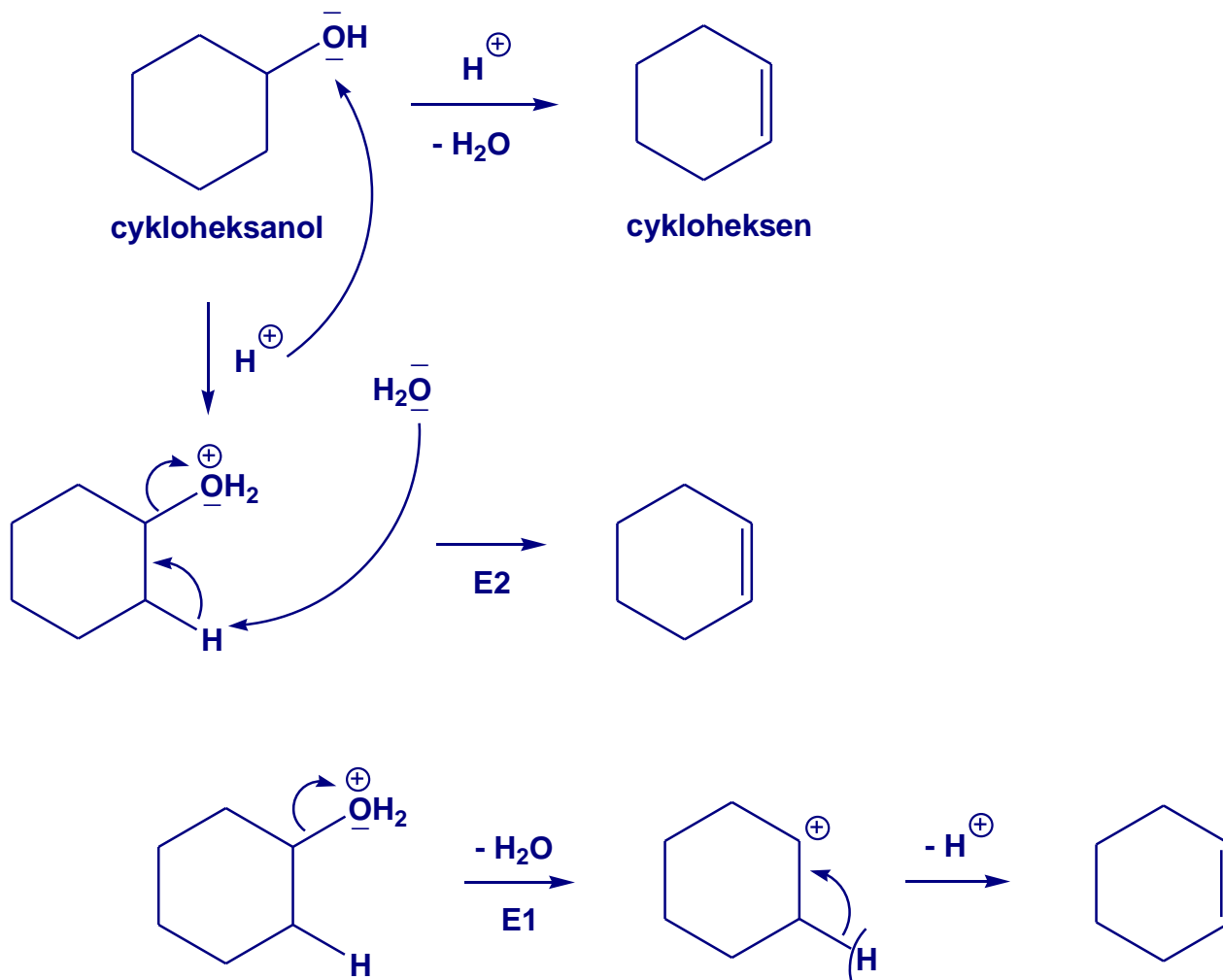
*E*-3,4-dibromoheks-3-en

# Otrzymywanie alkenów

## Eliminacja halogenowodoru



# Dehydratacja alkoholi

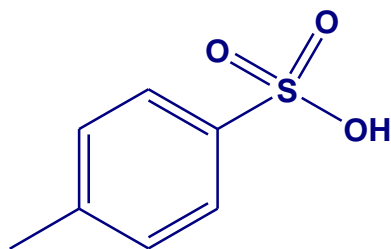


# H<sup>⊕</sup> na schematach i mechanizmach reakcji

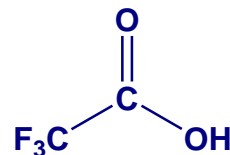
Oznacza odczynnik będący donorem protonu czyli kwas.

Niekiedy przebieg reakcji wymaga katalizy kwasowej. Jeśli obecność wody w mieszaninie reakcyjnej nie jest korzystna dla wydajności produktu, to odczynnik kwasowy powinien być bezwodny. Przykładem takiej reakcji jest dehydratacja alkoholi, gdzie zwiększenie stężenia produktu (w tym wody) przyspiesza reakcję odwrotną (prawo działania mas Guldberga i Waagego).

Stężony kwas solny nie jest bezwodnym kwasem, gdyż z powodu ograniczonej rozpuszczalności chlorowodoru w wodzie maksymalne stężenie wynosi ok. 36 %. Przykłady kwasowych bezwodnych odczynników to eter dietylowy nasycony suchym chlorowodorem HCl / Et<sub>2</sub>O, bezwodny kwas siarkowy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kwas *p*-toluenosulfonowy (PTSA) mający dodatkowo tę zaletę, że jest to substancja stała, łatwa w naważaniu, dobrze rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Z kolei kwas trifluoroctowy (TFA) jest względnie lotny (T<sub>w</sub> 72,4 °C), co jest korzystne gdy jednym z etapów oczyszczania produktu jest oddestylowanie części zanieczyszczeń wraz z rozpuszczalnikiem.



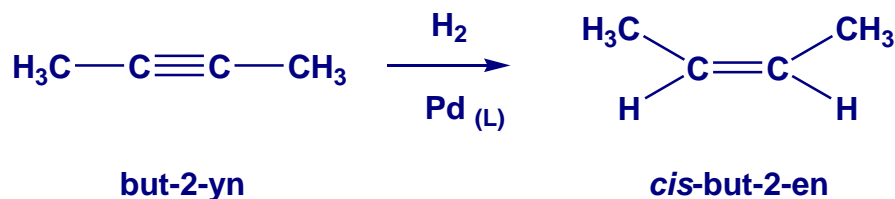
PTSA



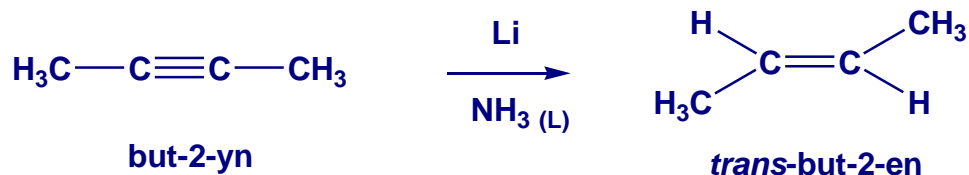
TFA

## Uwodornienie alkinów

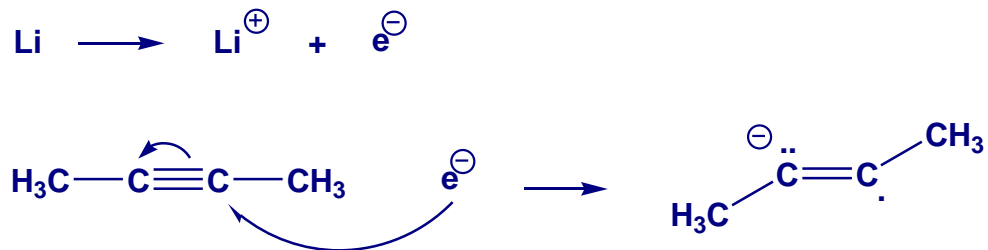
Hydrogenacja węglowodorów nienasyconych wymaga użycia oprócz wodoru także katalizatora. Uwodornienie wobec niklu czy palladu  $H_2 / Ni$ ,  $H_2 / Pd$  prowadzi do wysycenia wiązań wielokrotnych od razu do alkanów. Zastosowanie katalizatora Lindlara (pallad „zatruty” chinoliną, octanem ołowiu) pozwala kontrolować uwodornienie alkinów na etapie do alkenów. Konfiguracja *cis* (*Z*) wynika z faktu, iż przyłączenie wodoru do potrójnego wiązania zachodzi z jednej strony cząsteczki



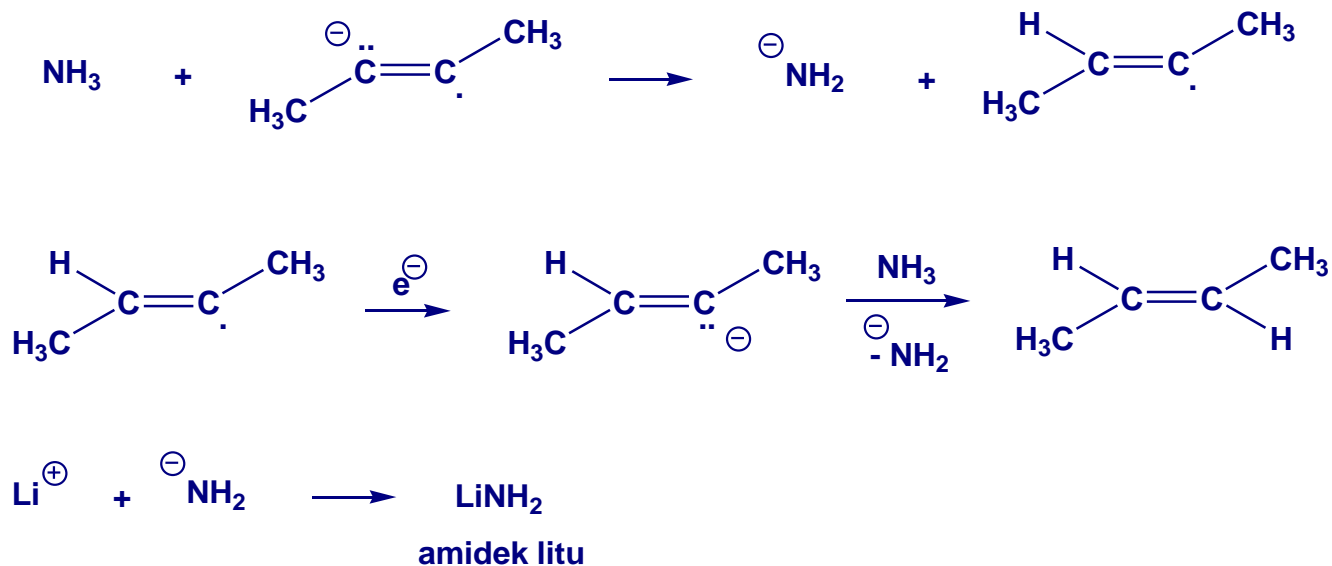
Z kolei redukcja alkinów metalem z pierwszej grupy układu okresowego (lit, sód, potas) w ciekłym amoniaku daje alkeny *trans* (*E*)



Metoda ta wykorzystuje silne właściwości redukujące (do oddawania elektronów) tej grupy metali. W wyniku przeniesienia pojedynczego elektronu (*single electron transfer* – SET) alkin przekształca się w anionorodnik. Z względu na symetrię orbitali proces ten prowadzi do geometrii *trans*



Amoniak jest środowiskiem do solwatowania elektronów i mimo, że w chemii najczęściej wykazuje zasadowe właściwości pełni tu także rolę donora protonów



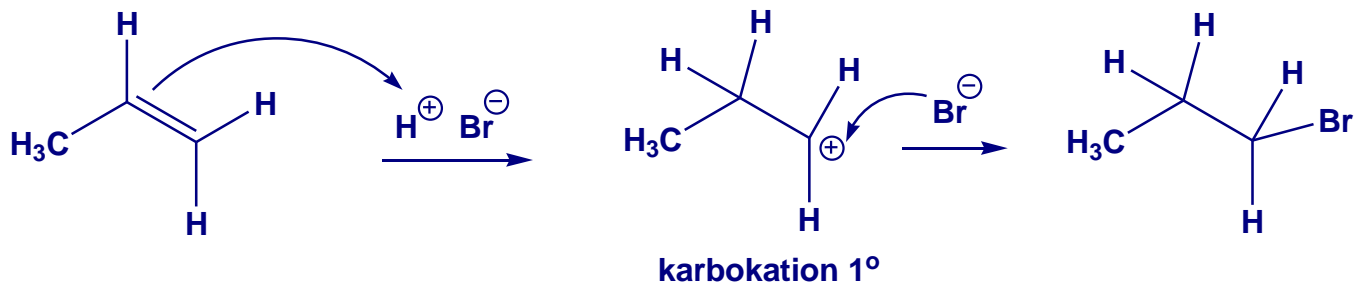


# Reaktywność alkenów

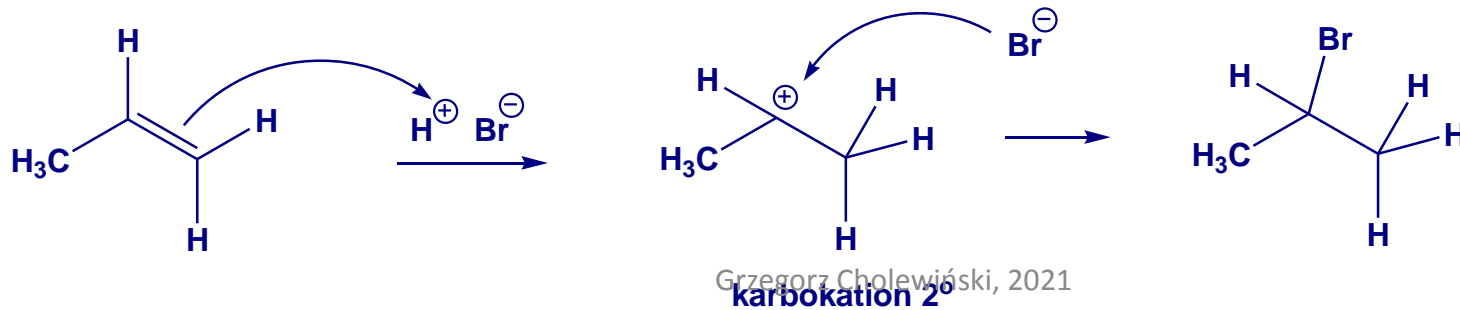
## Reakcje addycji (przyłączenia)



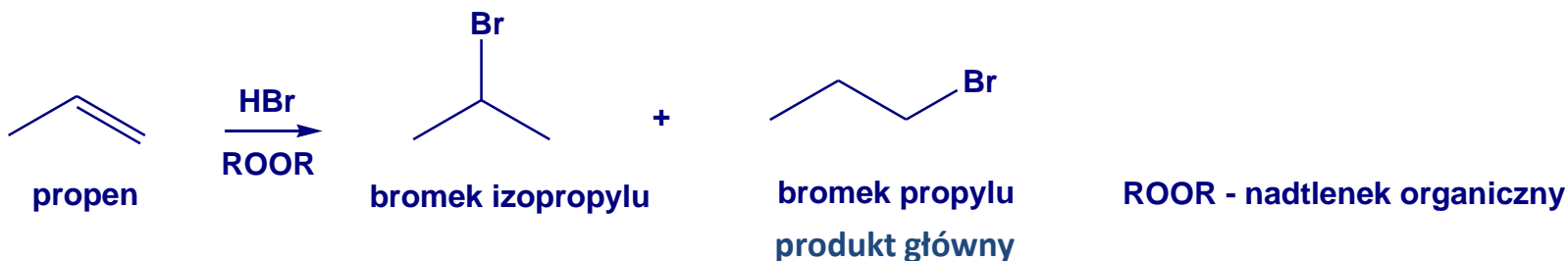
Proton  $\text{H}^+$  przyłącza się do alkenu kosztem wiązania  $\pi$



Zgodnie z regułą Markownikowa nukleofil (tu anion  $\text{Br}^-$ ) przyłącza się do trwalszego karbokationu – jest to przykład mechanizmu jonowego



## Addycja HBr niezgodnie z regułą Markownikowa



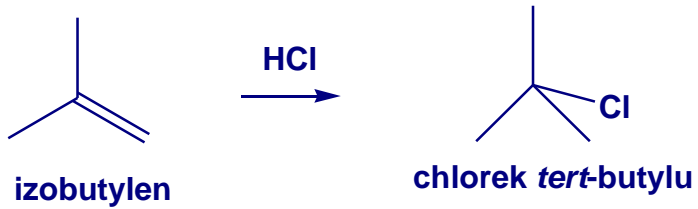
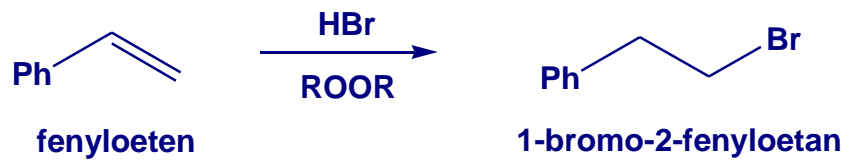
Jest to przykład reakcji opartej o mechanizm rodnikowy. Homoliza nadtlenu jest źródłem rodników alkoksylowych  $\text{RO}\cdot$ , które to inicjują powstawanie rodników bromowych  $\text{Br}\cdot$



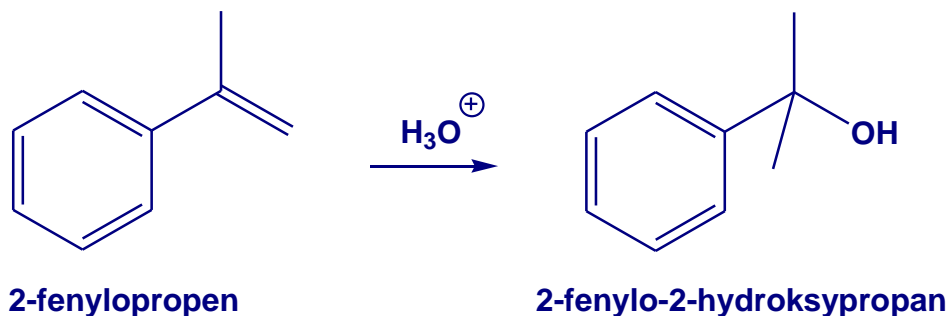
Następnie rodnik bromowy przyłącza się do wiązania podwójnego w ten sposób, aby powstał trwalszy rodnik węglowy. Determinuje to kierunek reakcji z preferowanym halogenkiem alkilu o niższej rzędowości.



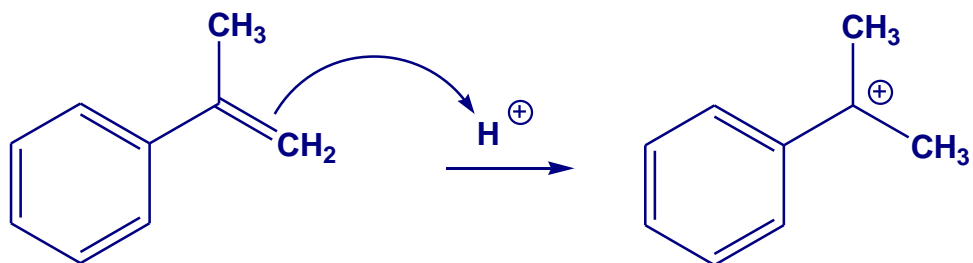
## Przykład: podaj główne produkty reakcji



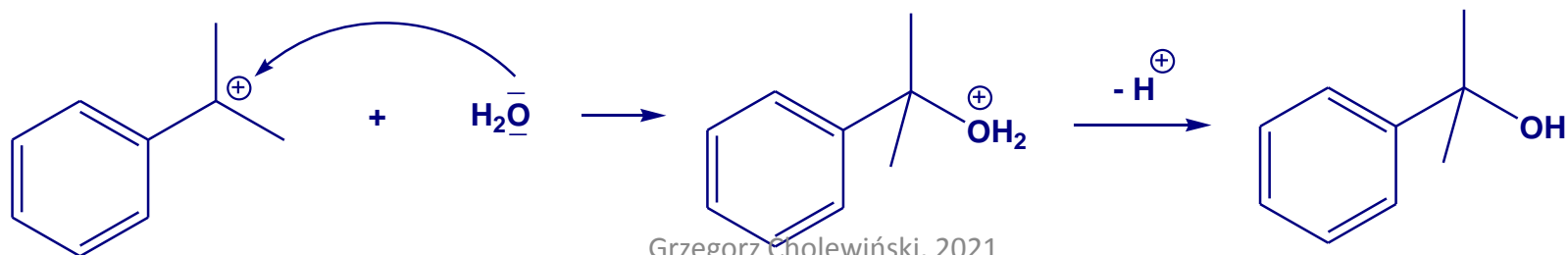
## Katalizowana kwasem addycja wody przebiega mechanizmem jonowym



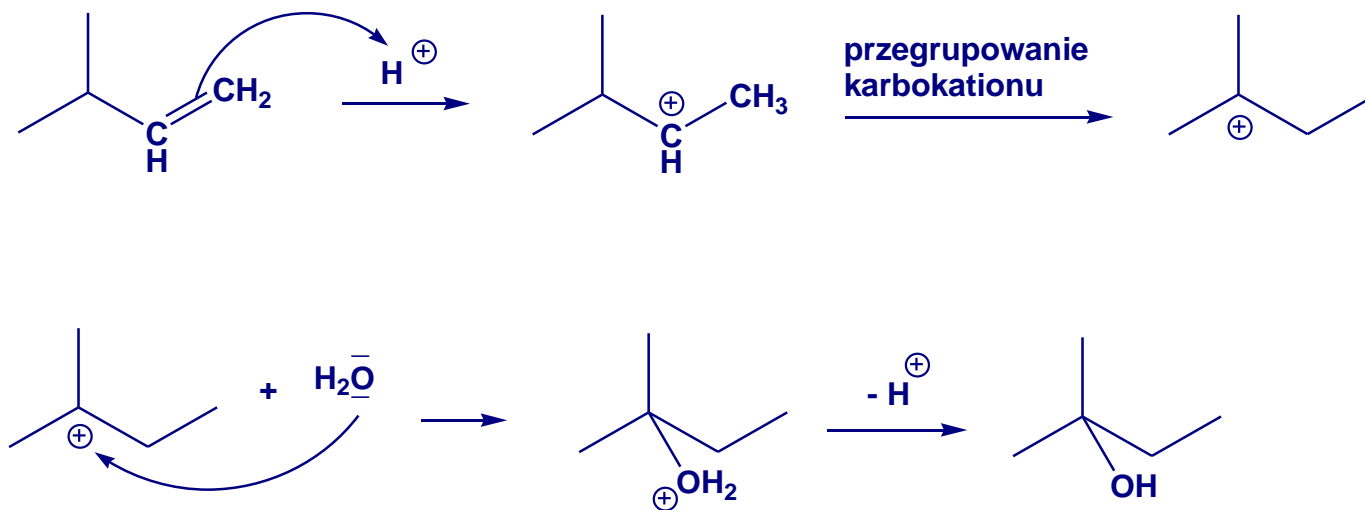
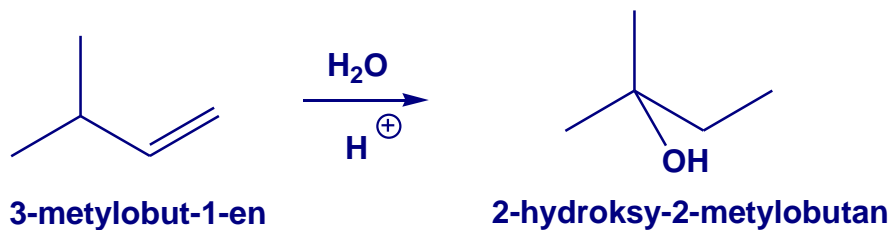
Proton przyłącza się kosztem wiązania  $\pi$  w taki sposób, aby powstał trwalszy karbokation. W przytoczonym przykładzie generowany karbokation jest dodatkowo typu benzyłowego (stabilizacja rezonansowa w pierścieniu)



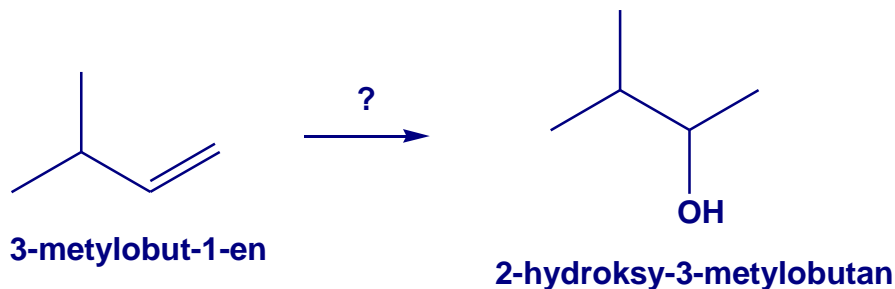
Następnie woda jako nukleofil bierze udział w reakcji  $\text{S}_{\text{N}}1$  – powstaje alkohol zgodnie z regułą Markownikowa



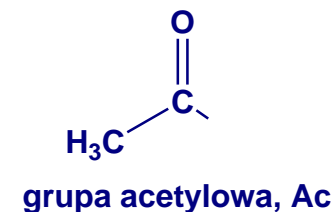
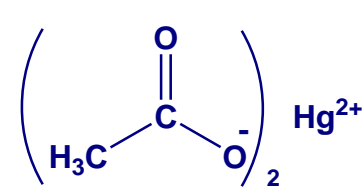
# Przykład: podaj najbardziej prawdopodobny produkt reakcji



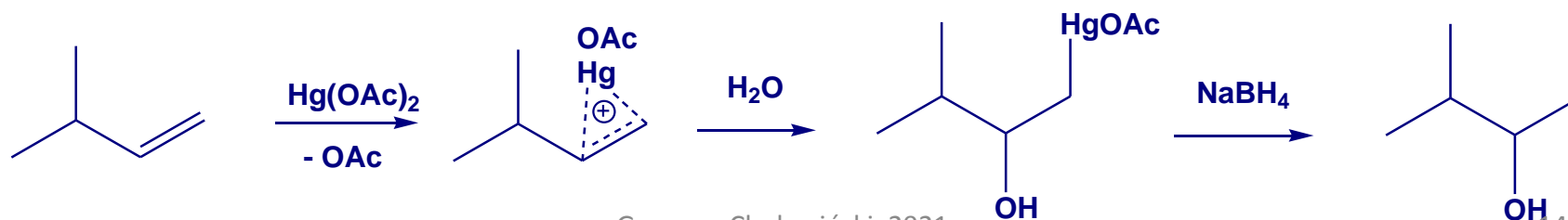
## Addycja wody zgodnie z regułą Markownikowa ale bez przegrupowania karbokationu – oksyrtęciowanie



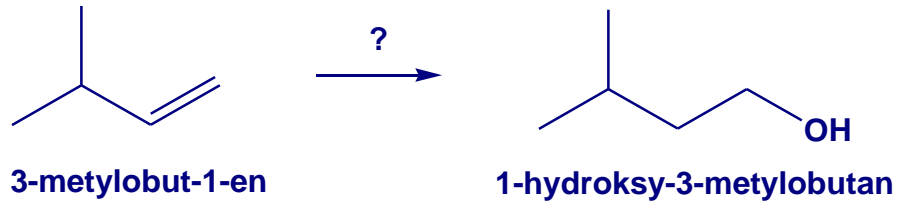
Wykorzystuje się octan rtęci(II):  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$



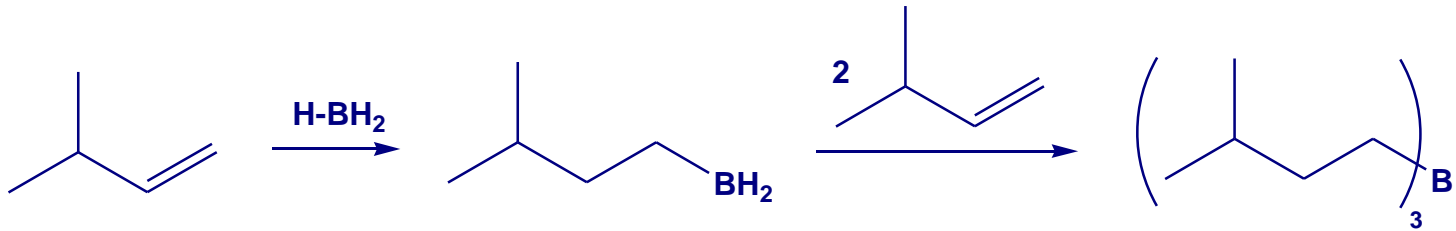
Kation rtęci (kwas Lewisa – akceptor pary elektronowej) tworzy kompleks z wiązaniem  $\pi$  alkenu (zasada Lewisa – donor pary elektronowej), który zapobiega przegrupowaniu się karbokationu zanim przyłączy się do niego woda. Następnie borowodorek sodu  $\text{NaBH}_4$  redukuje wiązanie C-Hg do C-H.



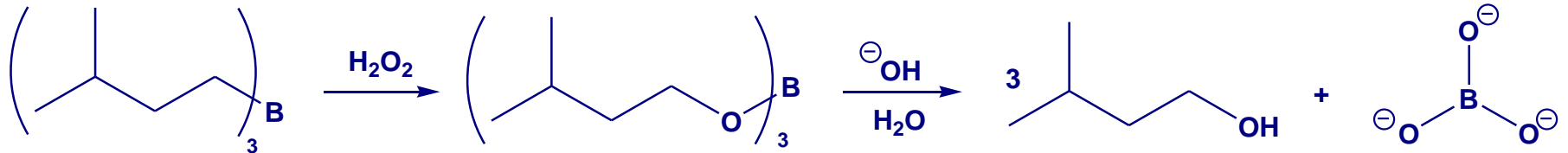
## Addycja wody niezgodnie z regułą Markownikowa - borowodorowanie



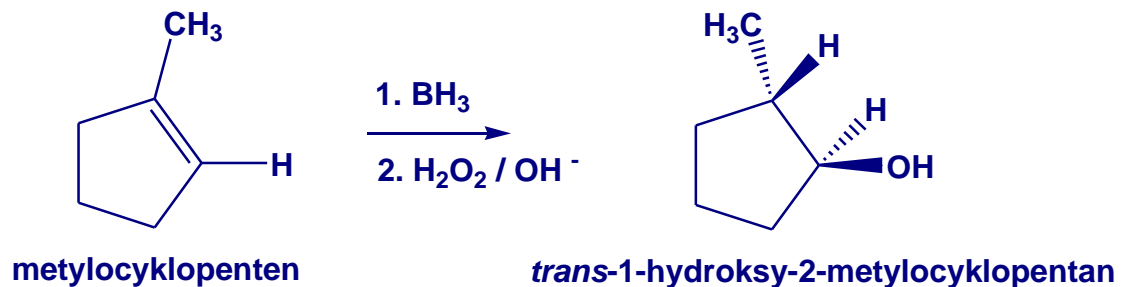
Wykorzystuje się borowodor  $\text{BH}_3$  (faktycznie  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) który przyłącza się do alkenu niezgodnie z regułą Markownikowa z powodów sterycznych



Następnie trialkilbor utleniany jest nadtlenkiem wodoru to triestru kwasu borowego(III), który to ulega hydrolizie do boranu (sól kwasu borowego(III)  $\text{B(OH)}_3$ ) i oczekiwanego alkoholu



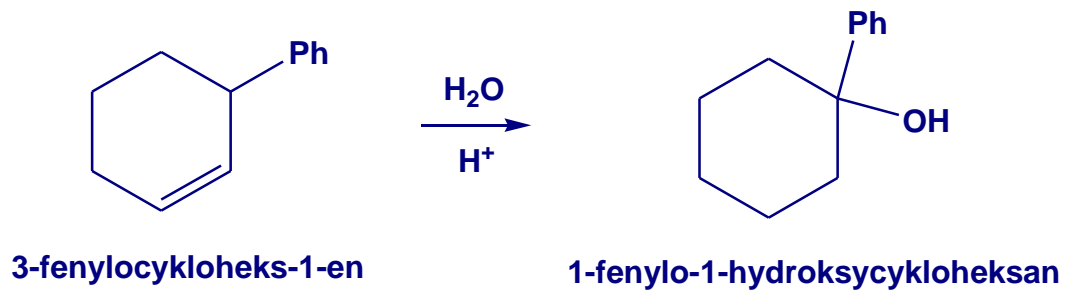
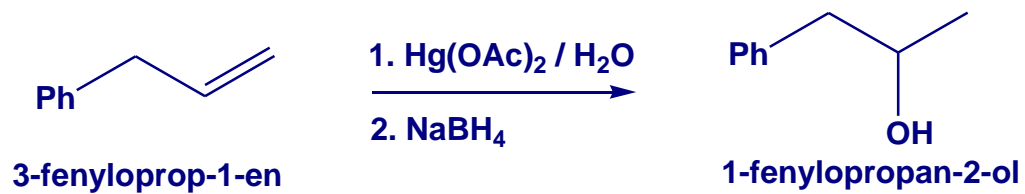
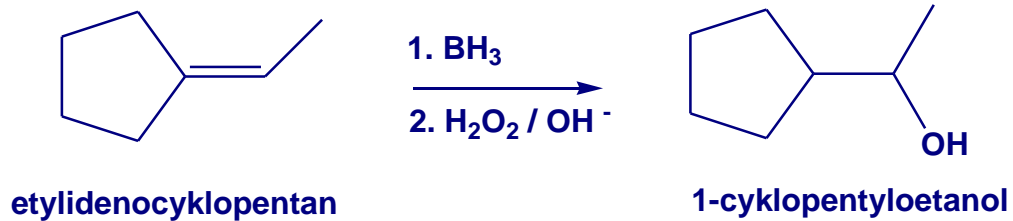
Addycja borowodoru  $\text{H-BH}_2$  zachodzi z jednej strony wiązania podwójnego, co determinuje stereochemię reakcji – grupa hydroksylowa  $\text{-OH}$  zostaje utworzona w miejsce  $\text{-BH}_2$ .



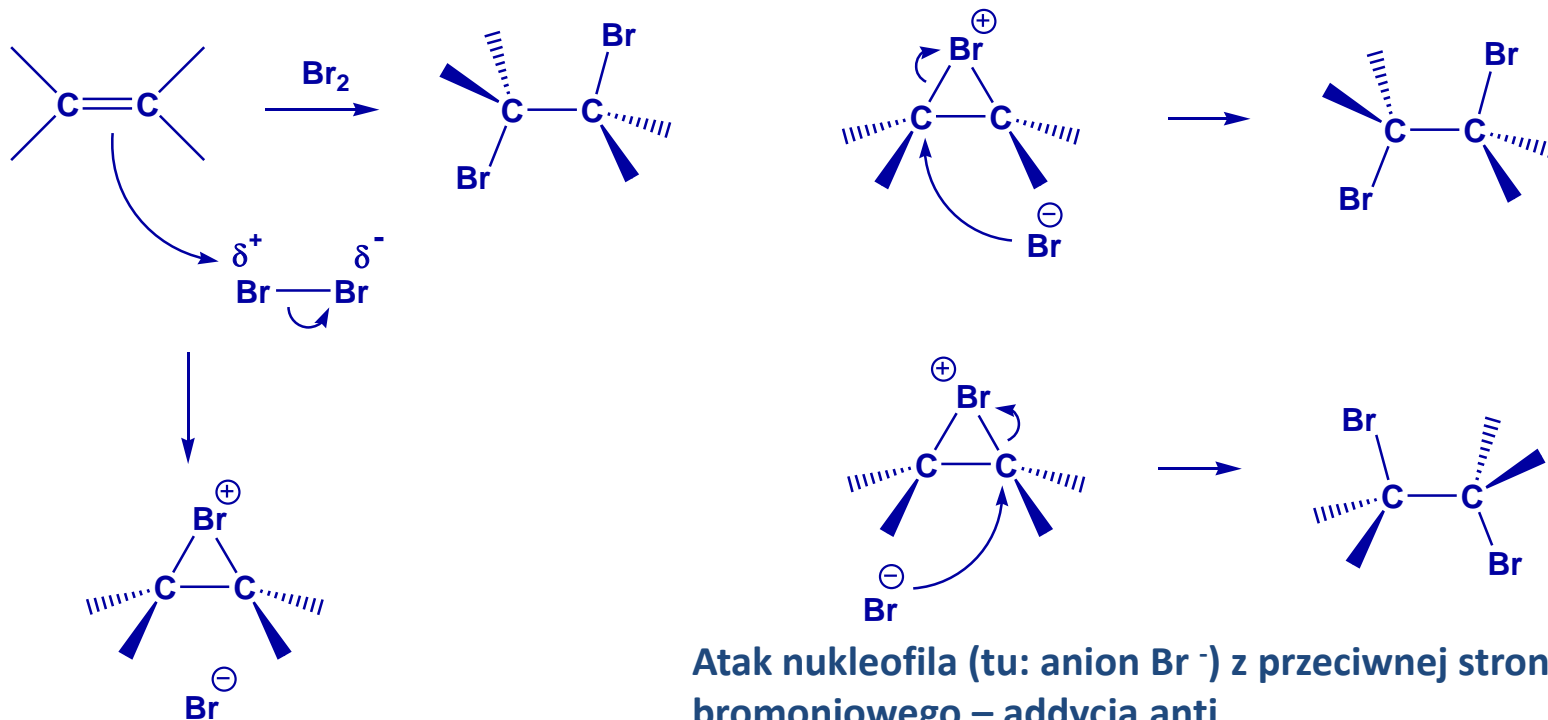
Jest to przykład reakcji stereoselektywnej – z danego substratu powstaje w przewadze przynajmniej jeden z dwóch możliwych produktów stereoizomerycznych.



## Przykład: podaj produkty reakcji



## Addycja halogenu X<sub>2</sub>



Atak nukleofila (tu: anion Br<sup>-</sup>) z przeciwnej strony do kationu bromoniowego – addycja anti

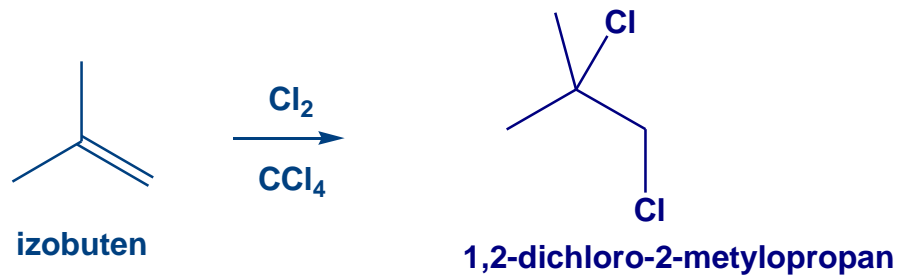
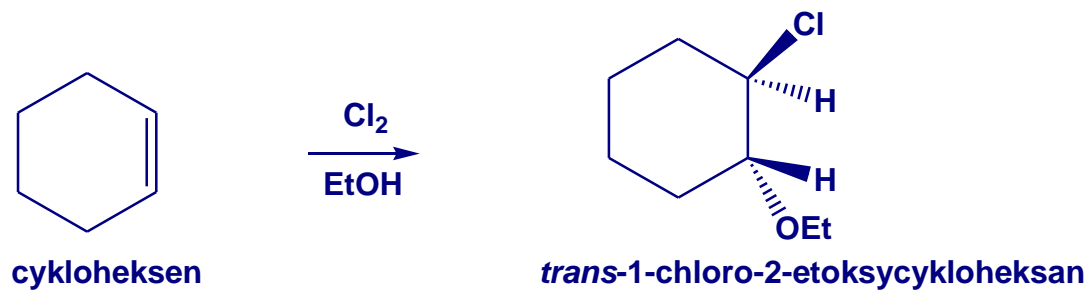
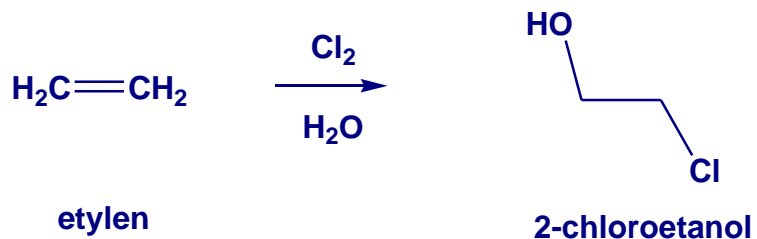
Reakcja w nukleofilowym rozpuszczalniku (tu: woda) prowadzi do reakcji konkurencyjnej. W przypadku zastosowania wody jest to metoda otrzymywania halogenohydryn



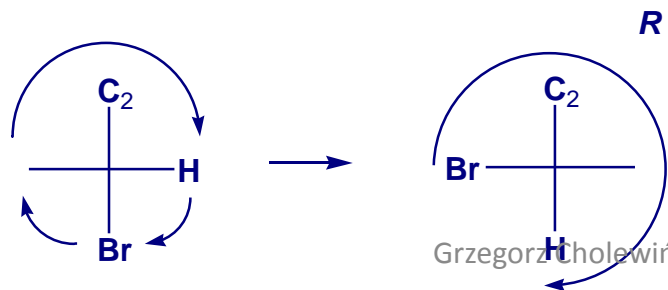
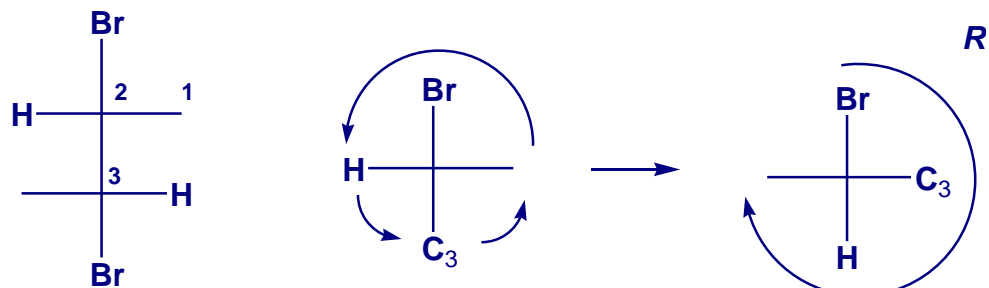
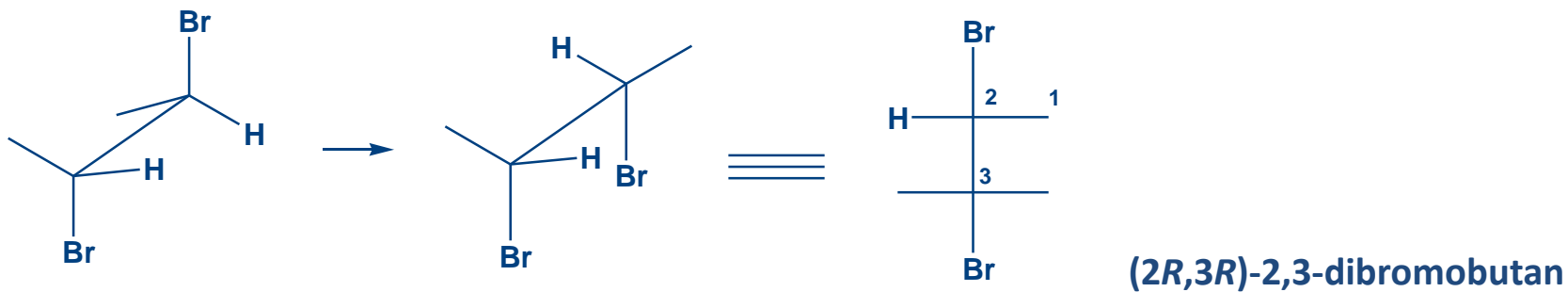
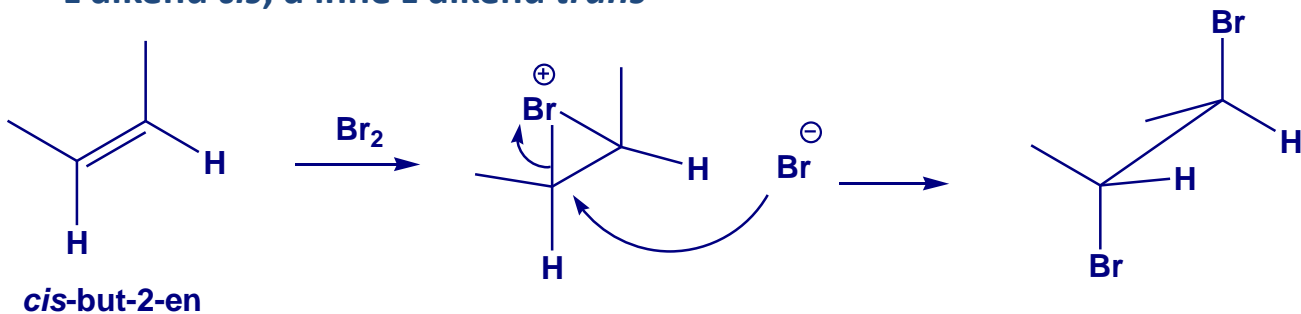
1,2-dibromopropan Grzegorz Cholewiński, 2021

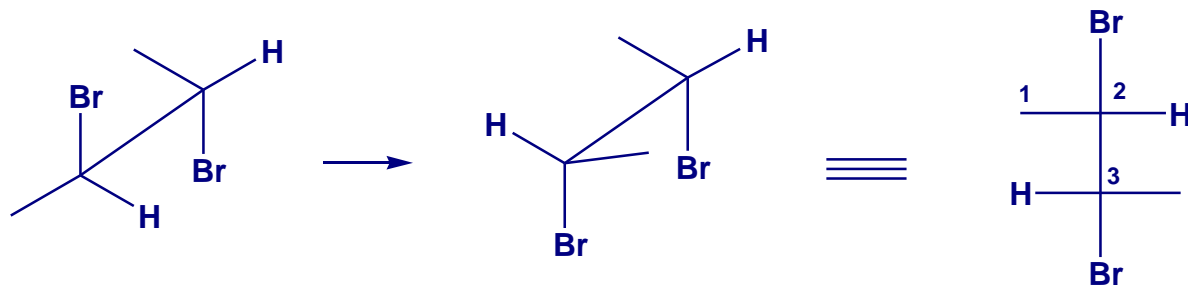
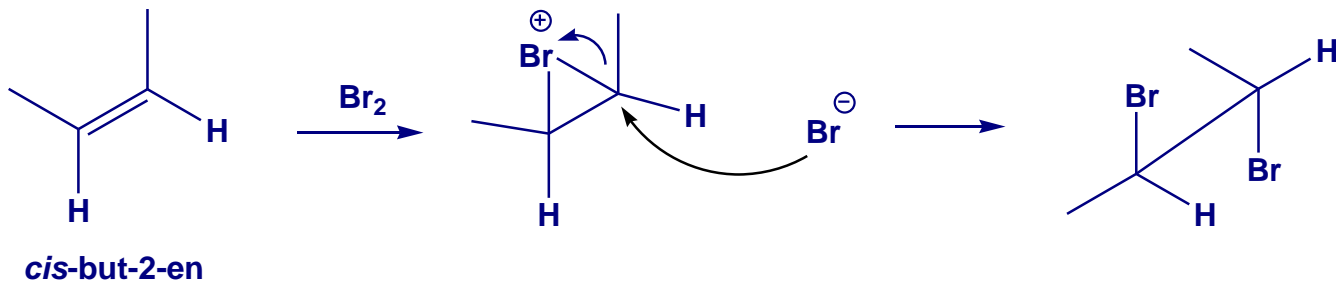
1-bromo-2-hydroksypropan

Przykład: podaj główne produkty reakcji

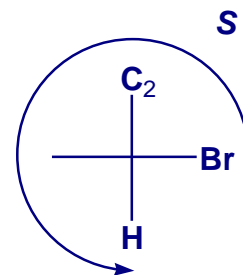
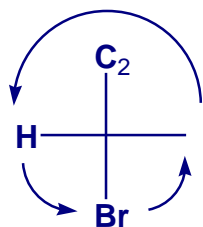
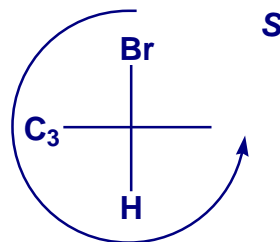
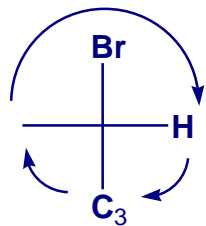
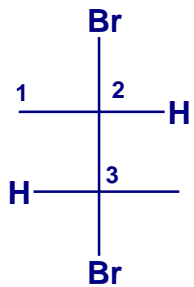


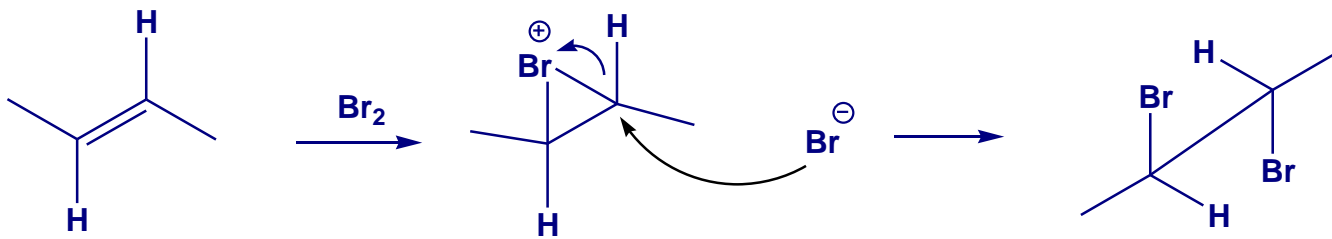
Addycja halogenów  $X_2$  do alkenów jest stereospecyficzna. Inne diastereoizomery powstaną z alkenu *cis*, a inne z alkenu *trans*



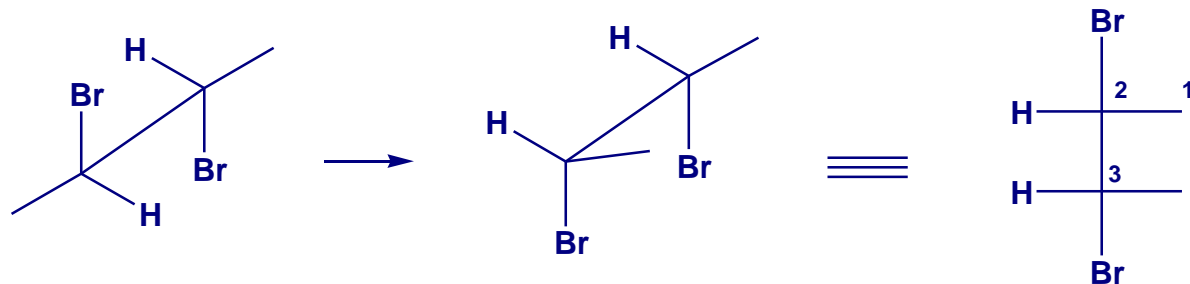


**(2S,3S)-2,3-dibromobutan**

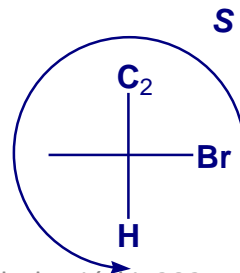
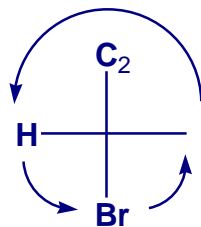
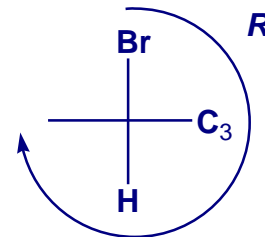
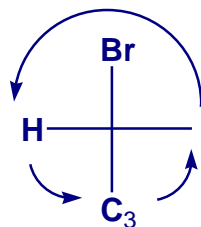
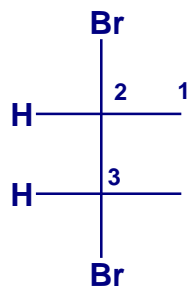


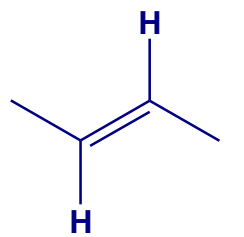


*trans*-but-2-en

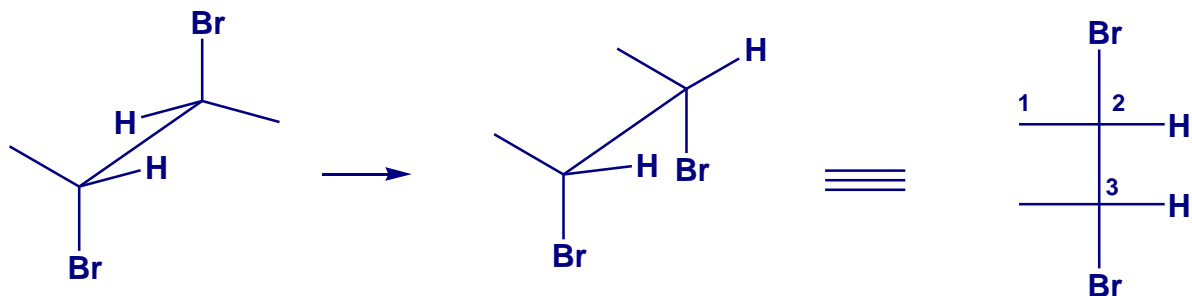
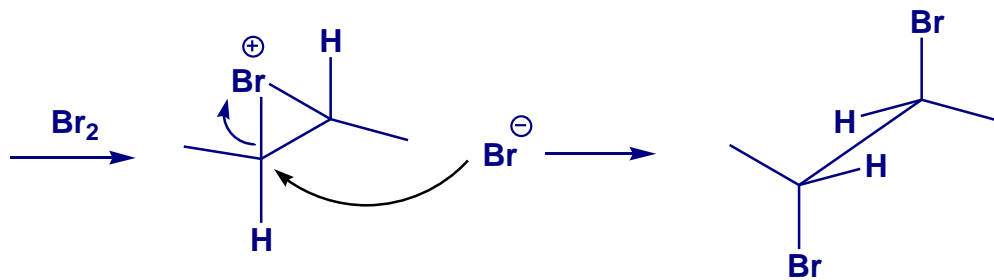


(2*R*,3*S*)-2,3-dibromobutan (*mezo*)

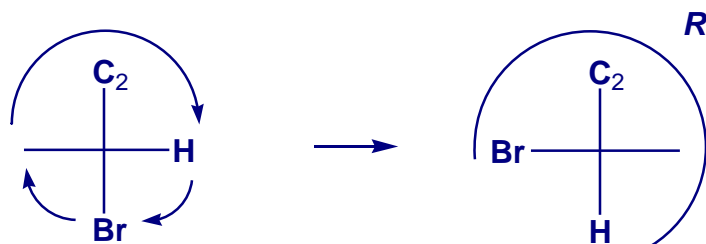
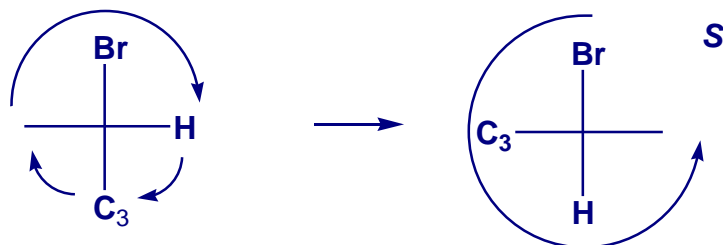
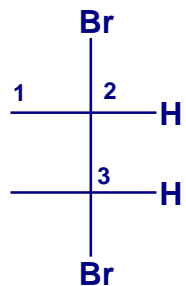




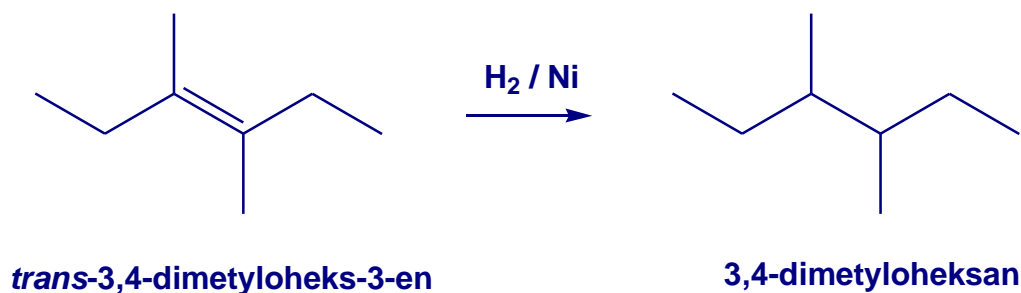
*trans*-but-2-en



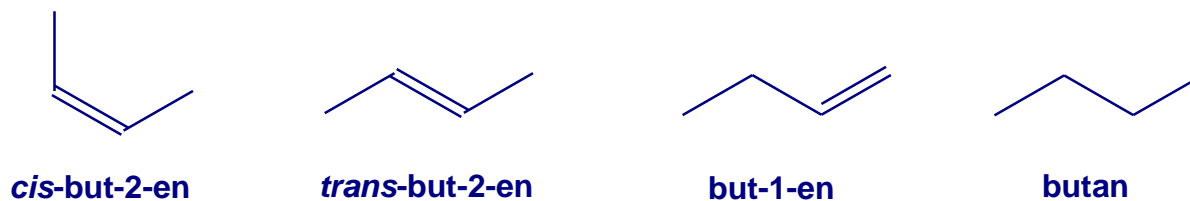
(2*S*,3*R*)-2,3-dibromobutan (*mezo*)



## Redukcja alkenów



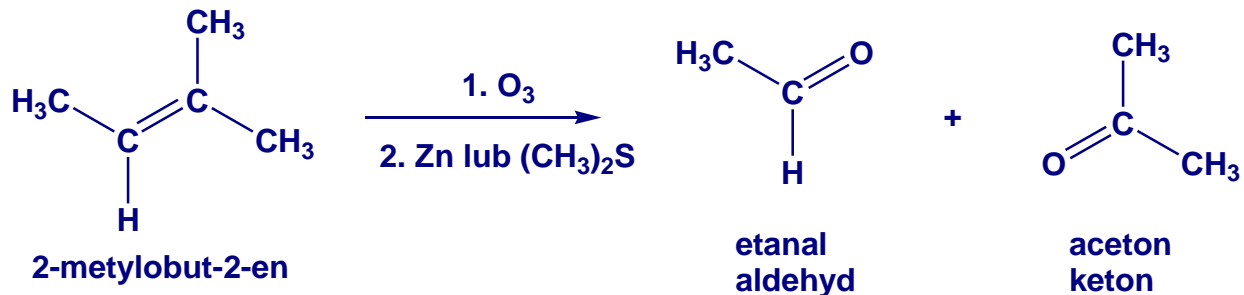
Uwodornienie przeprowadza się z pod ciśnieniem wodoru i w obecności katalizatora, np.: Ni, Pd, Pt. Reakcja jest egzotermiczna, a ilość wydzielonego ciepła zależy od trwałości wyjściowego alkeny. Przykładowo molowe ciepło uwodornienia *cis*-but-2-enu (119,7 kJ/mol) jest wyższe niż w przypadku *trans*-but-2-enu (115,5 kJ/mol), który jest trwalszy. Z kolei but-1-en zgodnie z przewidywaniem na podstawie reguły Zajcewa jest najmniej trwały (127 kJ/mol). Z każdego z wymienionych butenów powstaje ten sam produkt – butan.





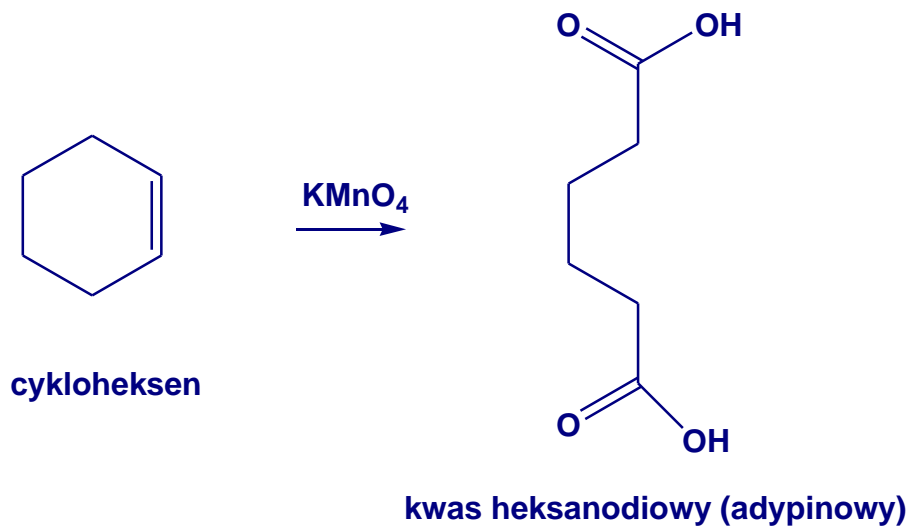
# Utlenianie alkenów

## Ozonoliza

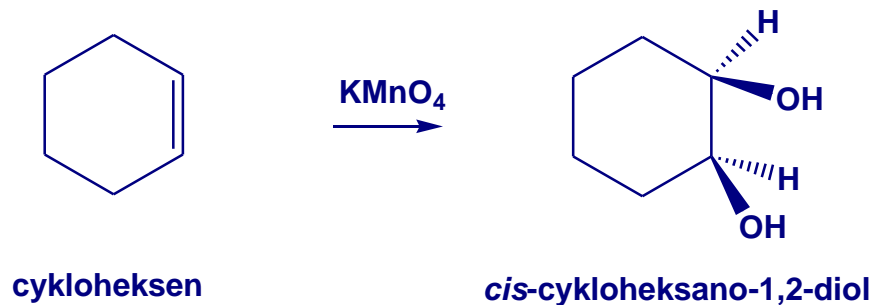


Rozerwanie wiązania podwójnego następuje w taki sposób, że na atomach węgla tworzących poprzednio wiązanie podwójne pojawia się grupa karbonylowa  $>C=O$ , powstają aldehydy i / lub ketony.

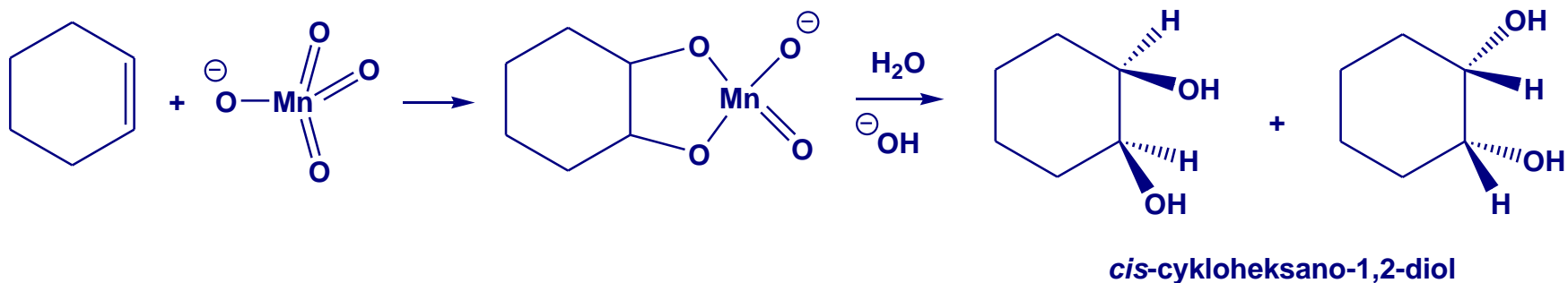
Kolejną reakcją utleniania alkenów jest rozerwanie do kwasu dikarboksylowego za pomocą nadmanganianu potasu



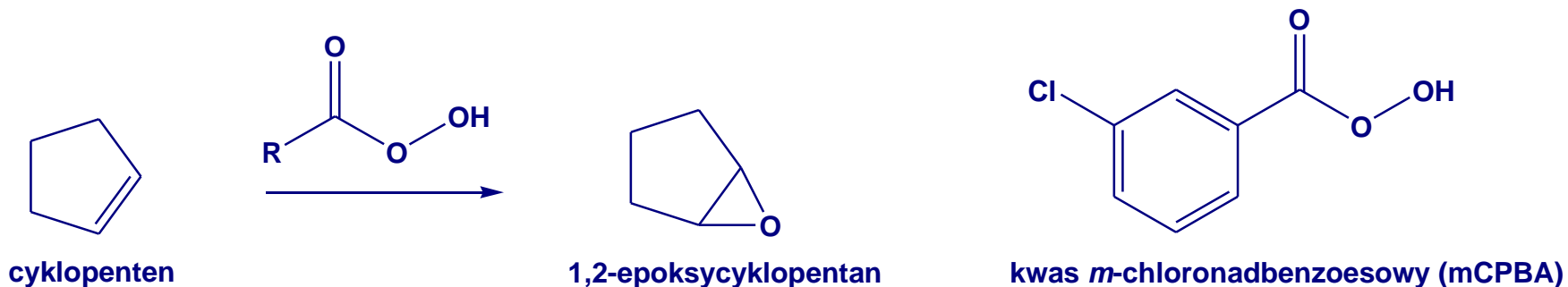
Łagodniejsze warunki utleniania (niższa temperatura, stężenie  $\text{KMnO}_4$ ) pozwala przekształcać alkeny w odpowiednie diole



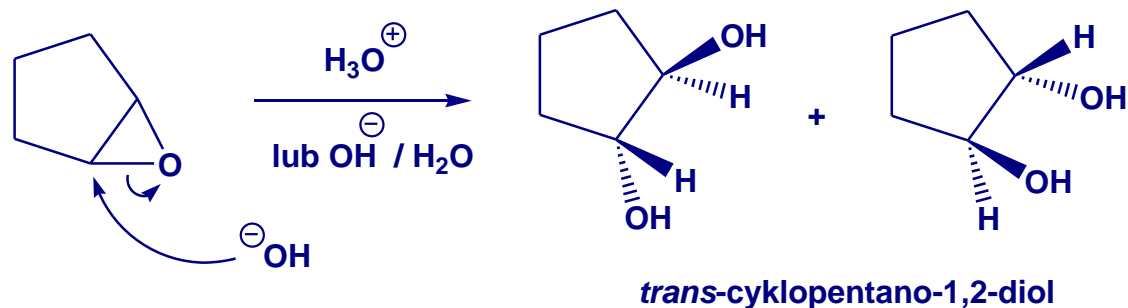
Odczynnik utleniający przyłącza się do wiązania podwójnego z jednej strony, co determinuje tzw. addycję syn. W przypadku cykloalkenów (zahamowana rotacja) obserwuje się powstawanie produktów *cis*. Podobne działanie wykazuje tetratlenek osmu  $\text{OsO}_4$



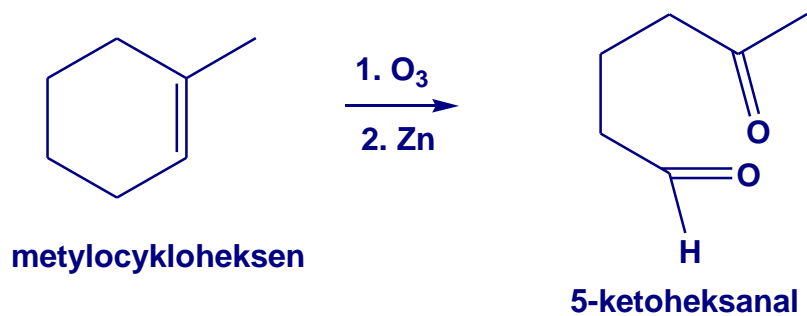
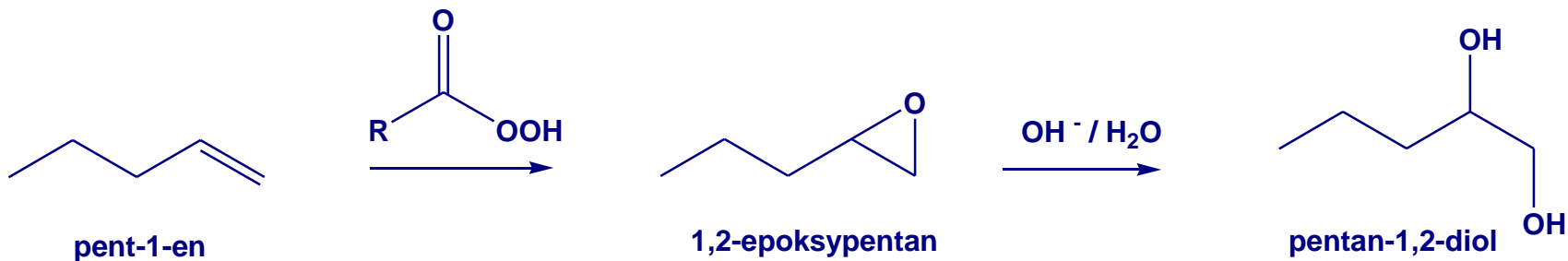
## Utlenienie nadkwasem karboksylowym pozwala otrzymywać epoksydy w miejsce wiązania podwójnego



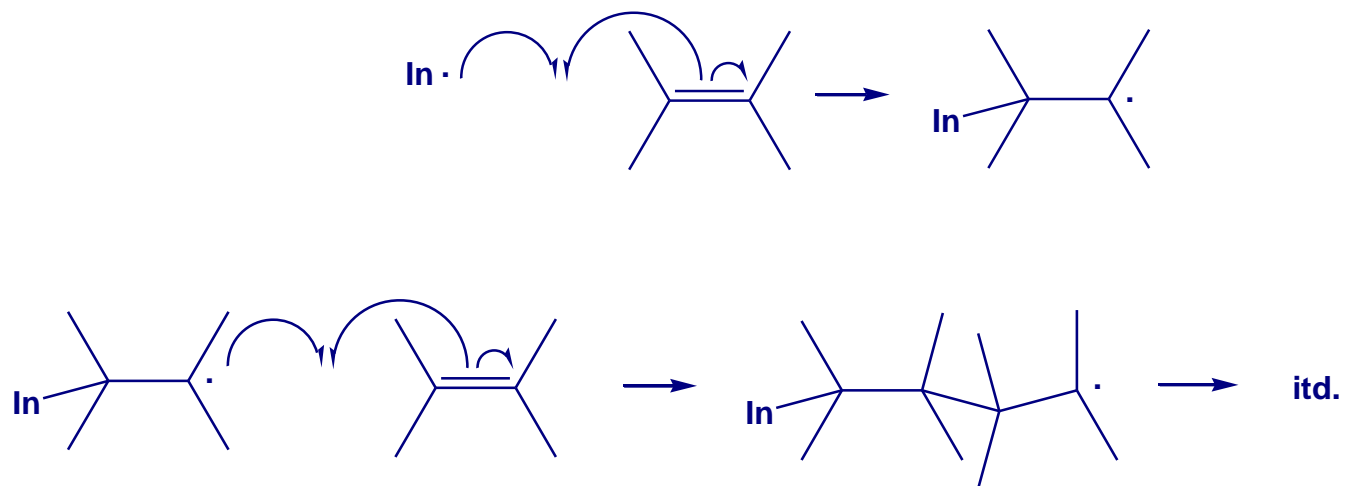
Epoksydy jako cykliczne związki o naprężonym 3-członowym pierścieniu są podatne na reakcje otwarcia. Częsteczka nukleofila, np. jon hydroksylowy  $\text{OH}^-$  atakuje z przeciwnej strony do mostka tlenowego, co można wykorzystać do otrzymywania *trans*-1,2-diołów



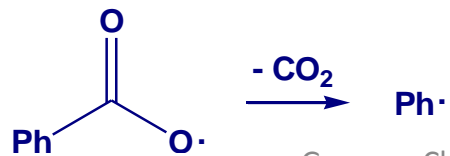
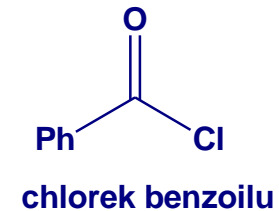
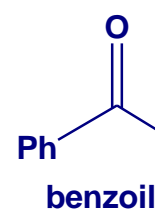
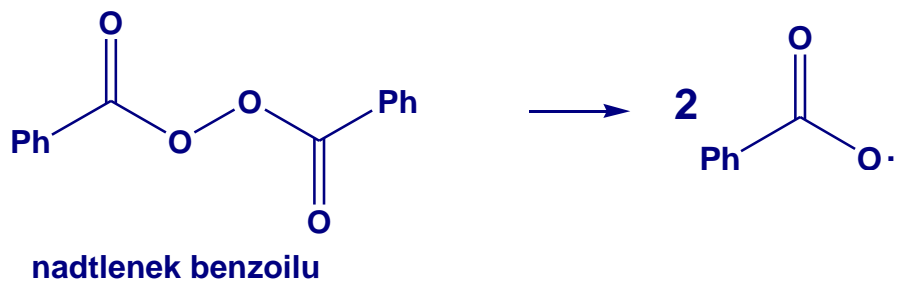
## Przykład: uzupełnij reakcje



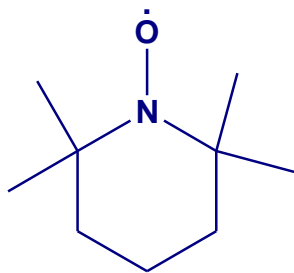
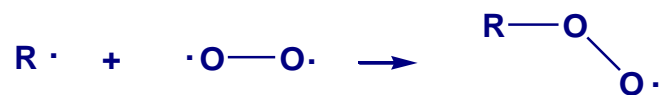
## Polimeryzacja rodnikowa alkenów



Przykładowy inicjator polimeryzacji rodnikowej:

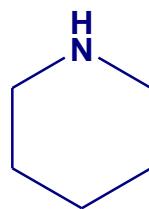


## Inhibitory polimeryzacji rodnikowej

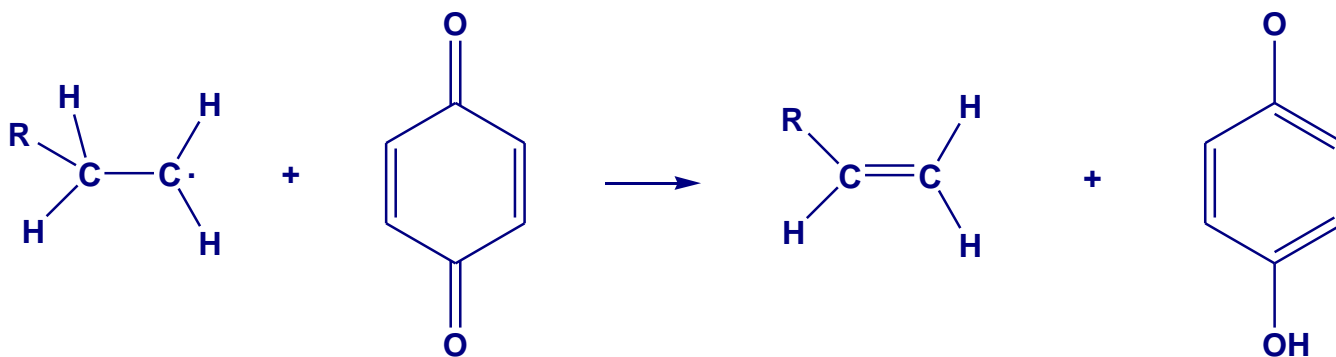


TEMPO

rodnik 2,2,6,6-tetrametylopiperydynoksyłowy



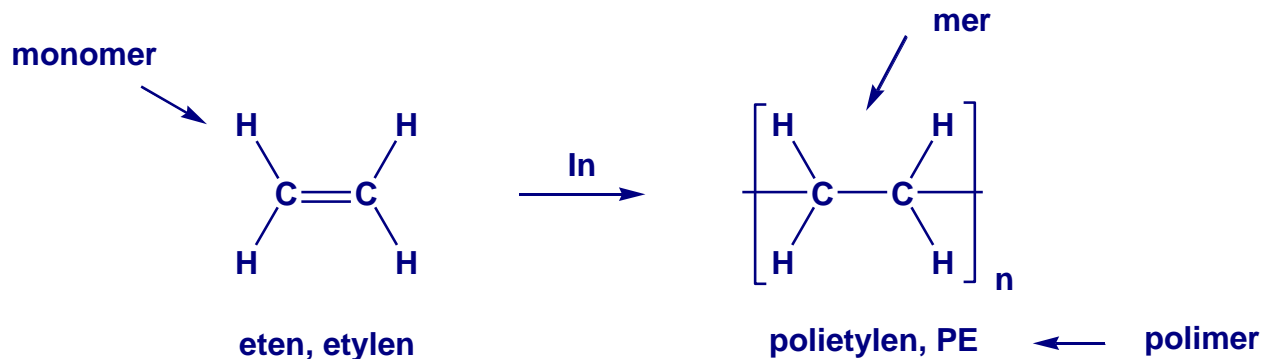
piperydyna



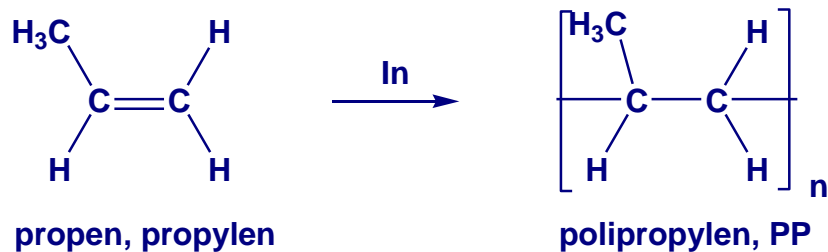
chinon

## Przykłady polimerów; alkeny jako monomery

Polietylen (folie, worki, zakrętki do butelek, rury, żyłki polietylenowe)

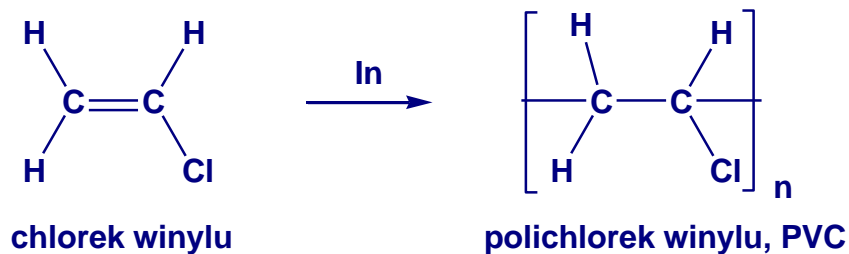


Polipropylen (przewody do chemikaliów i wody, naczynia laboratoryjne, sprzęt medyczny, izolacje elektryczne, opakowania spożywcze, motoryzacja: elementy wyposażenia)

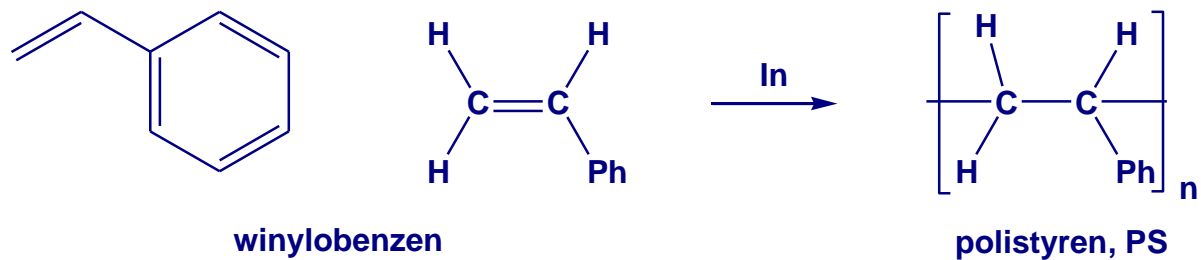




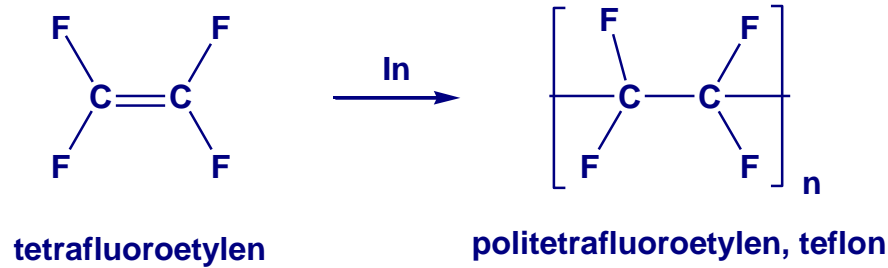
**Polichlorek winylu (stolarka okienna, wykładziny, płyty gramofonowe, rury, izolacja – polwinit, medycyna: sondy, dreny, strzykawki)**



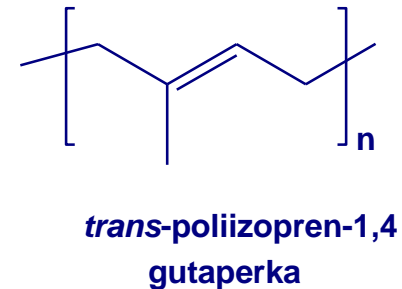
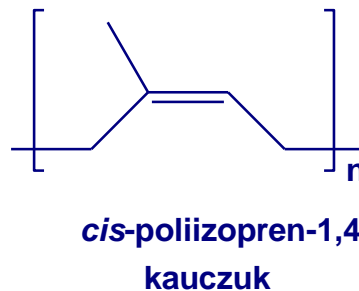
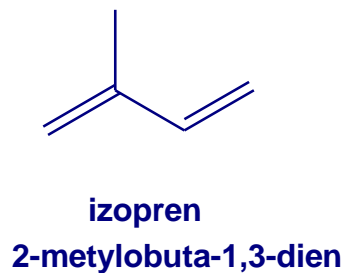
**Polistyren (forma spieniona - styropian)**

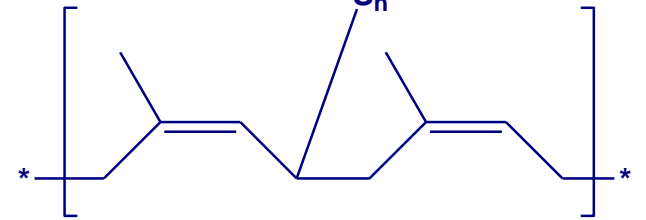
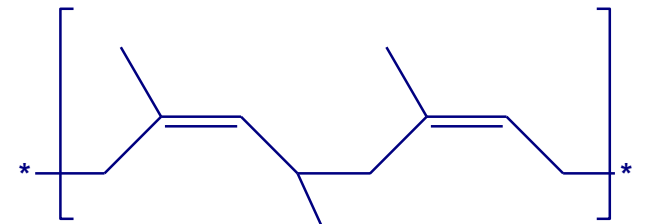
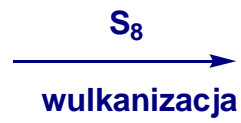
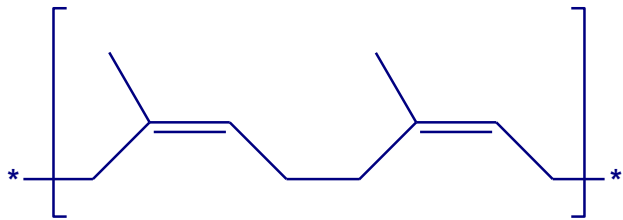
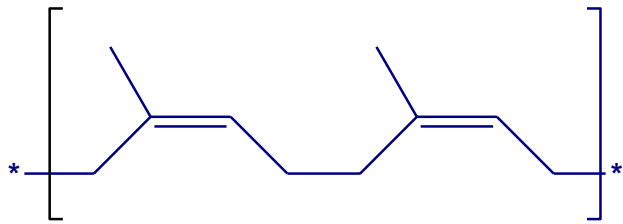


**Politetrafluoroetylen – teflon (wysoka odporność chemiczna – przemysł chemiczny, hydrofobowość – składnik tkanin *Gore-Tex*, materiały uszczelniające – taśmy, pokrycie blach patelni)**



**Poliizopren – kauczuk (miękki, elastyczny), gutaperka (twarda, krucha)**





$S_n$