

Nazewnictwo alkenów

Alkeny, zwane też olefinami, to węglowodory, w których cząsteczkach występują wiązania podwójne C=C. Węglowodory takie, obok alkinów, z potrójnymi wiązaniami C≡C, tworzą klasę tzw. węglodorów nienasyconych. Jest to nazwa historyczna, wywodząca się z koncepcji tzw. wysycenia wartościowości.

Najprostszym alkenem jest eten, zwany też etylenem, C₂H₄, wzór półstrukturalny: H₂C=CH₂. Obecność wiązania podwójnego sygnalizuje końcówka nazwy "-en"
Wzór strukturalny:

Struktura cząsteczki jest "płaska", tzn. jądra wszystkich, tworzących ją atomów leżą w jednej płaszczyźnie (pomijając możliwe drgania atomów).

Co więcej, nie jest możliwy swobodny obrót grup CH₂ względem siebie, wokół osi wiązania podwójnego.

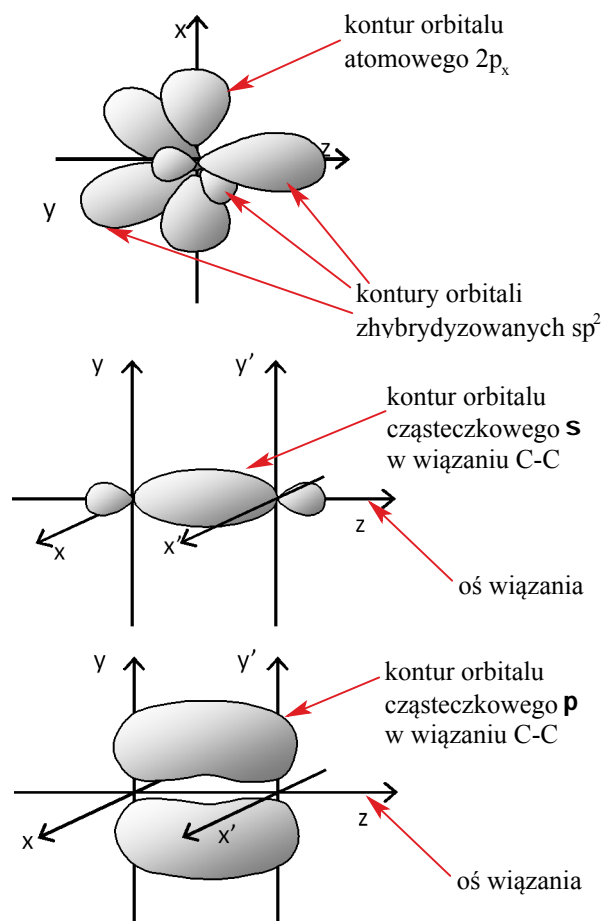
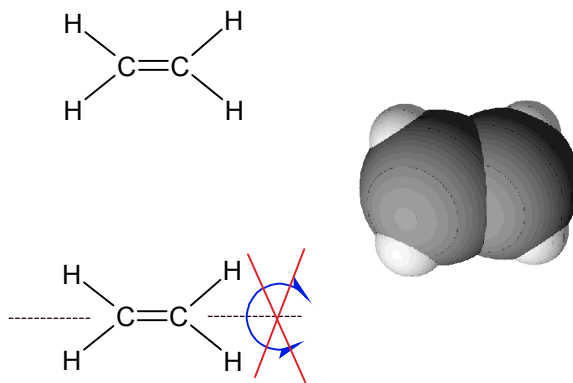
Dla wyjaśnienia takiej budowy cząsteczki stosuje się tzw. model wiązań zlokalizowanych i pojęcie hybrydyzacji orbitali atomowych, przyjmując że tworzące wiązania w cząsteczce elektrony walencyjne atomów węgla opisane są orbitalami zhybrydowanymi, czyli mieszanymi, ale nie wszystkie, jak w cząsteczkach alkanów (gdzie zakłada się "zmieszanie" orbitali 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z w cztery równocenne hybrydy typu sp³, których osie skierowane są wzajemnie pod kątami ok. 109,5°).

W przypadku cząsteczki etenu zakłada się, że powstają trzy równocenne hybrydy typu sp², położone w jednej płaszczyźnie, pod kątami 120°, natomiast czwarty elektron walencyjny pozostaje na atomowym orbitalu 2p, np. 2p_x.

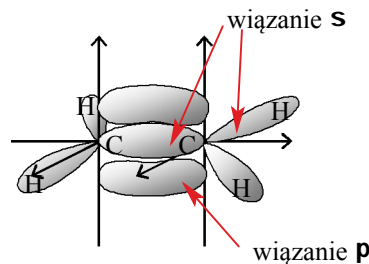
Orbitale sp² tworzą orbitale cząsteczkowe typu **S** z dwoma orbitalami 1s łączących się z atomem węgla atomów wodoru oraz z jednym z orbitali hybrydowych drugiego atomu węgla. Chmura elektronowa opisana orbitalem typu **S** tworzy wiązanie pojedyncze i leży wzdłuż jego osi.

Orbitale 2p_x łączących się atomów węgla tworzą natomiast wiązanie typu **P**, w którym chmura elektronowa leży po obu stronach jego osi.

Modele: kulkowy i czaszowy:



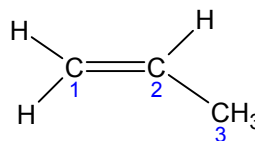
Budowę cząsteczki etenu można zatem przedstawić symbolicznie tak:



Konsekwencją braku możliwości obrotu względem siebie fragmentów cząsteczki połączonych wiązaniem podwójnym jest istnienie izomerii geometrycznej, podobnie jak w pochodnych cykloalkanów. Rozważmy zatem budowę cząsteczek kolejnych alkenów w szeregu homologicznym.

Propen, C_3H_6 , czyli $CH_2=CH-CH_3$, albo:

Warto przy tym, rysując wzory półstrukturalne alkenów, pamiętać o geometrii fragmentu z podwójnym wiązaniem.



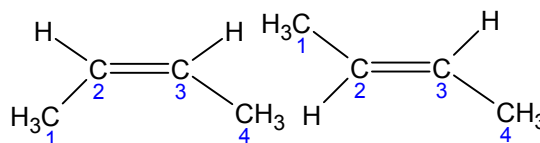
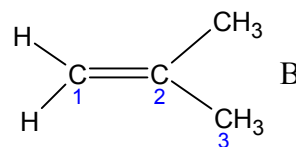
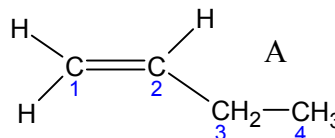
Buten, C_4H_8 (proszę zwrócić uwagę na ogólny wzór alkenów, C_nH_{2n} , taki jak cykloalkanów).

Rysując wzór strukturalny butenu, możemy zauważyć, że istnieją aż cztery izomery tego alkenu (pomijając, oczywiście, stosowne cykloalkany - cyklobutan i metylocyklopropan).

Oznaczmy je literami A, B, C, D:

Jakie rodzaje izomerii zachodzą pomiędzy poszczególnymi związkami?

Strukturę "B" od "A", "C" i "D" różni budowa łańcucha węglowego, jest to zatem *izomeria łańcuchowa* (szkieletowa). Związek "A" od "C" i "D" różni położenie wiązania podwójnego w łańcuchu węglowym - tak też można tę izomerię określić - *izomeria położenia wiązania podwójnego*. Natomiast wzór "C" i "D" różni "tylko" geometria układu z podwójnym wiązaniem. Jest to odmiana izomerii przestrzennej nazywana *izomerią geometryczną cis/trans* lub *Z/E*, od niemieckich *zusammen* - "razem" i *entgegen* - "naprzeciwko".



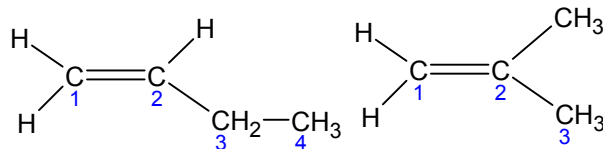
D

Skoro istnieją izomery, istnieją też sposoby ich nazwania, sposoby zaznaczenia w nazwie związku tych odmian.

Położenie wiązania C=C w łańcuchu określa jeden lokant - numer atomu, od którego to wiązanie się zaczyna.

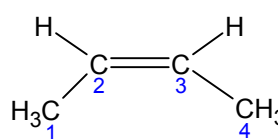
Nazwę izomeru z rozgałęzionym łańcuchem tworzy się analogicznie, jak nazwy alkanów.

Natomiast geometrię wiązania, tam gdzie jest to konieczne, oznacza się - w prostych, typowych przypadkach - przedrostkami *cis-* lub *trans-*, albo, bardziej "fachowo", albo w trudniejszych przypadkach, przedrostkami *Z-*, *E-*, dodatkowo z podaniem lokantów wiązań, których geometrię określamy.



but-1-en

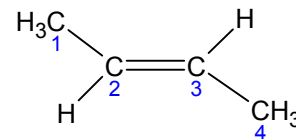
2-metyloprop-1-en



(2Z)-but-2-en

lub:

cis-but-2-en

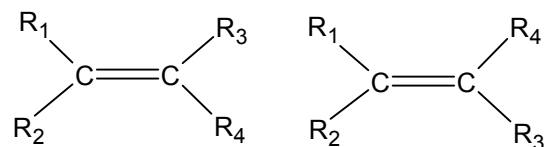


(2E)-but-2-en

lub:

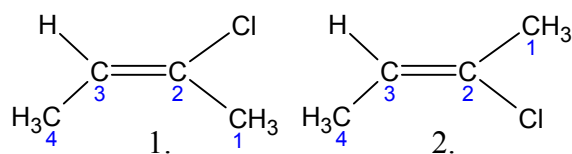
trans-but-2-en

Warunkiem wystąpienia izomerii geometrycznej w alkenach jest obecność *dwóch różnych podstawników połączonych z każdym atomem węgla wiązania podwójnego* (czyli "po obu stronach" tegoż). Na schemacie R_n oznacza jakiś atom lub grupę atomów, połączonych z atomem węgla, przy czym R_3 i R_4 mogą być takie same, jak R_1 i R_2 , ale muszą się różnić między sobą, np.:



Ponieważ w związku "1." łańcuch węglowy znajduje się po jednej stronie osi wiązania podwójnego można określić związek jako *cis-2-chlorobut-2-en*.

W związku "2" łańcuch węglowy przechodzi przez osi wiązania C=C, stąd nazwa *trans-2-chlorobut-2-en*.

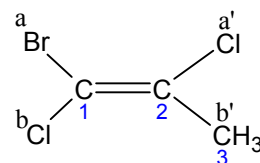
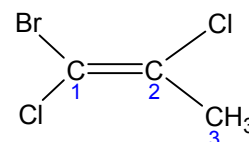


cis-2-chlorobut-2-en *trans-2-chlorobut-2-en*

Ale czy taka nazwa jest w pełni jednoznaczna? A co, w przypadku gdy podstawniki po obu stronach wiązania C=C są różne i nie są to li tylko końce łańcucha węglowego? Które z nich wybrać do określenia, czy są po tej samej, czy po różnych stronach osi wiązania podwójnego?

Na przykład:

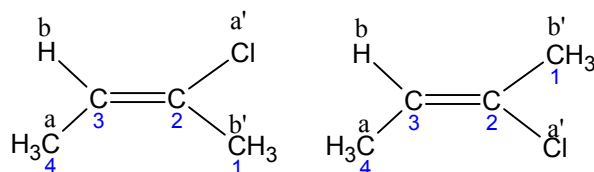
W takiej sytuacji należy zastosować konwencję *Z/E*. W tym celu, dla każdego z atomów węgla wiązania podwójnego, ustalamy pierwszeństwo podstawników, zgodnie z regułami stosowanymi w przypadku izomerii optycznej, z tą różnicą, że w przypadku asymetrycznego atomu węgla ustala się kolejność czterech podstawników (od *a* do *d*), natomiast w przypadku wiązania podwójnego ustala się osobno kolejność dla każdej pary podstawników, dla obu atomów węgla, oznaczając odpowiednio (*a*, *b*) i (*a'*, *b'*). Jeżeli oba podstawniki o wyższym pierwszeństwie, *a* i *a'*, znajdują się po tej samej stronie osi wiązania podwójnego, to konfigurację tego wiązania oznaczamy jako (*Z*), w przeciwnym wypadku, jako (*E*). Tak więc, pełna nazwa przykładowego związku, to:



(*1Z*)-1-bromo-1,2-dichloroprop-1-en

Lokant przy symbolu izomeru nie jest w tym wypadku konieczny, natomiast nie można pominąć lokantów w sytuacji, gdy w cząsteczce jest obecnych kilka wiązań podwójnych, których konfigurację geometryczną trzeba określić.

Wracając do przykładu 2-chloro-but-2-enu, nazwy systematyczne izomerów ustalamy następująco:

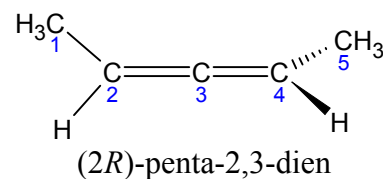
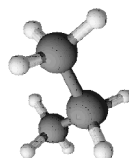
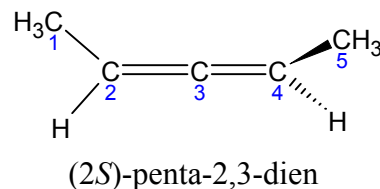
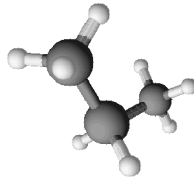


(*2E*)-2-chlorobut-2-en (*2Z*)-2-chlorobut-2-en

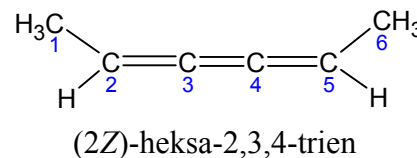
Z kolei obecność dwóch, czterech etc. wiązań skumulowanych skutkować może pojawieniem się niezwyklej izomerii optycznej, bez asymetrycznego atomu węgla, w cząsteczkach, których jedynym elementem symetrii jest tzw. dwukrotna inwersyjna oś symetrii. Przyczyną takiego zjawiska jest to, że atom węgla tworzący dwa wiązania podwójne tworzy orbitale cząsteczkowe π w płaszczyznach prostopadłych do siebie, a więc π_x i π_y , co wymusza odpowiednie ustawienie w przestrzeni podstawników przy kolejnych atomach węgla.

Przykład: penta-2,3-dien.

Jak widać, podstawniki atomu węgla nr 2 leżą w płaszczyźnie prostopadłej do tej, w której leżą podstawniki atomu węgla nr 4, obrazują to dobrze modele kulkowe w widoku wzdłuż osi wiązań C=C=C.



Trzy, pięć itd. wiązań skumulowanych skutkuje w podobnych cząsteczkach wystąpieniem typowej izomerii *cis/trans*:



Na zakończenie, kilka przykładów do samodzielnego przećwiczenia.

