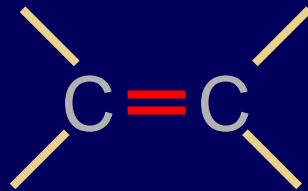


Poglavlje 11: Alkeni



**Dvostruka
veza**

Nomenklatura:

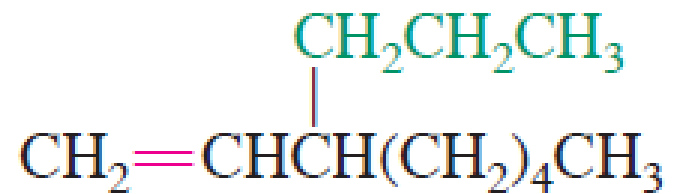
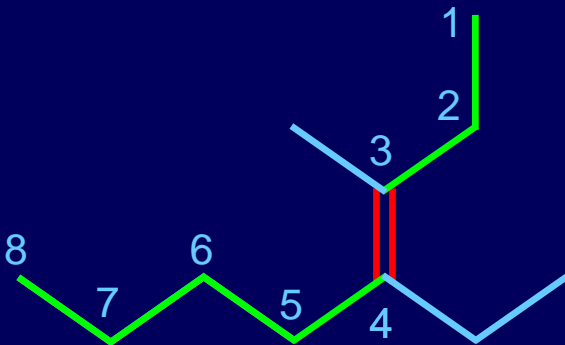
Završetak - an \longrightarrow - en

Primer: Eten, propen, buten, ...

Pravila:

1. Naći najduži niz koji sadrži oba C_{sp^2} atoma.

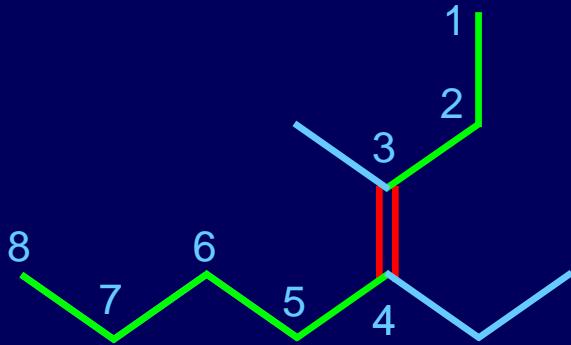
okten



propilokten

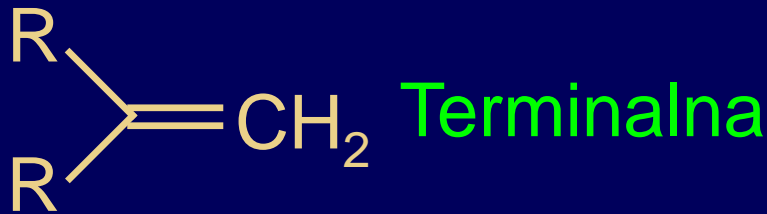
(nije derivat heksena
niti nonana)

2. Mesto dvostruke veze označiti brojem polazeći s najbližeg kraja dvostruke veze



3-okten (samo se prvi od dva sp^2 ugljenika numeriše)

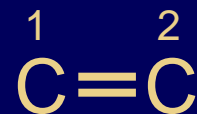
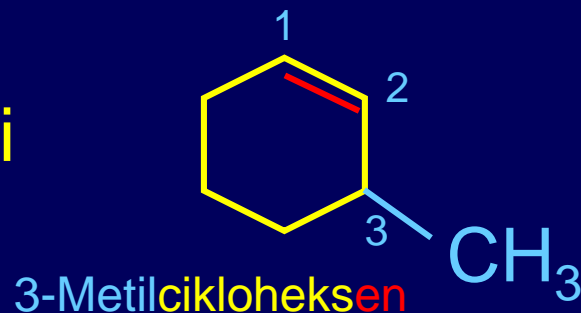
Položaj dvostruke veze



3. Kao prefikse dodati supstituente i numerisati njihov položaj

4-etil-3-metil-**3-okten**

4. Cikloalkeni



po definiciji

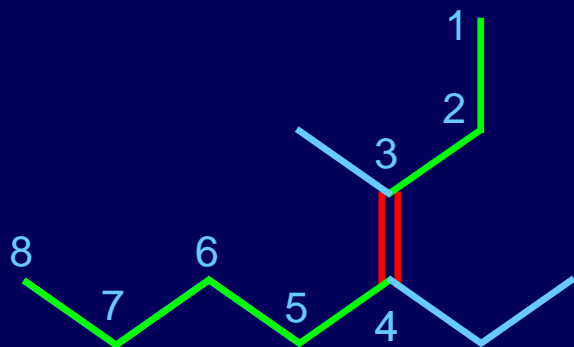
5. Stereoizomeri:



cis/trans nomenklatura za 1,2-disupstituisane alkene.

6. Za tri- i tetrasupstituisane alkene: E, Z

Primena pravila za određivanje prioriteta kao kod određivanja R, S konfiguracije, za svaki sp^2 -ugljenik posebno.



Na suprotnim stranama: *E*
Sa iste strane: *Z*

E-4-etil-3metil-3-okten

Prioritet dvostruke veze

7. $-\text{OH}$ ($-\text{SH}$) $>$ $-\text{en}$

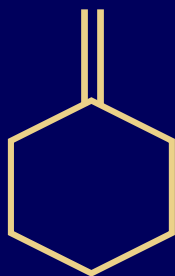


2-Propen-1-ol

8. Supstituenti: Alkenil



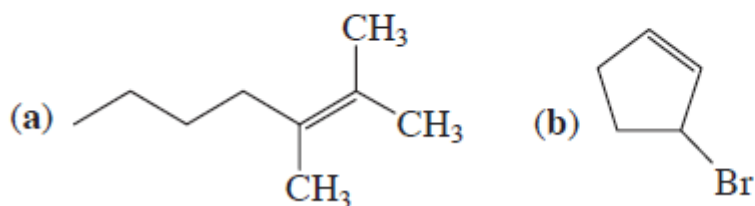
9. Egzociklični alkeni: Alkilidencikloalkani



Metilidencikloheksan
(metilencikloheksan)

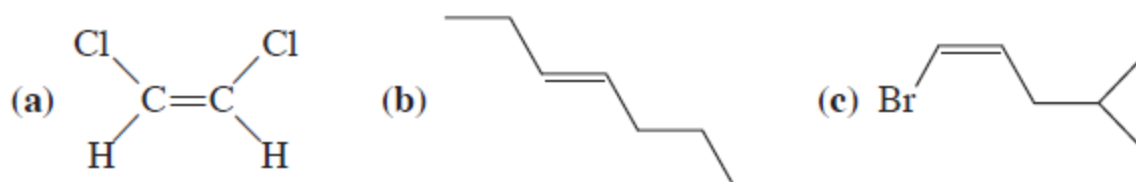
Vežba 11-1

Imenujte sledeća dva alkena.



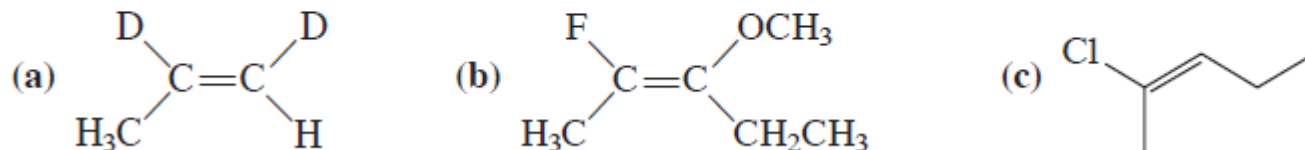
Vežba 11-2

Imenujte sledeća tri alkena.



Vežba 11-3

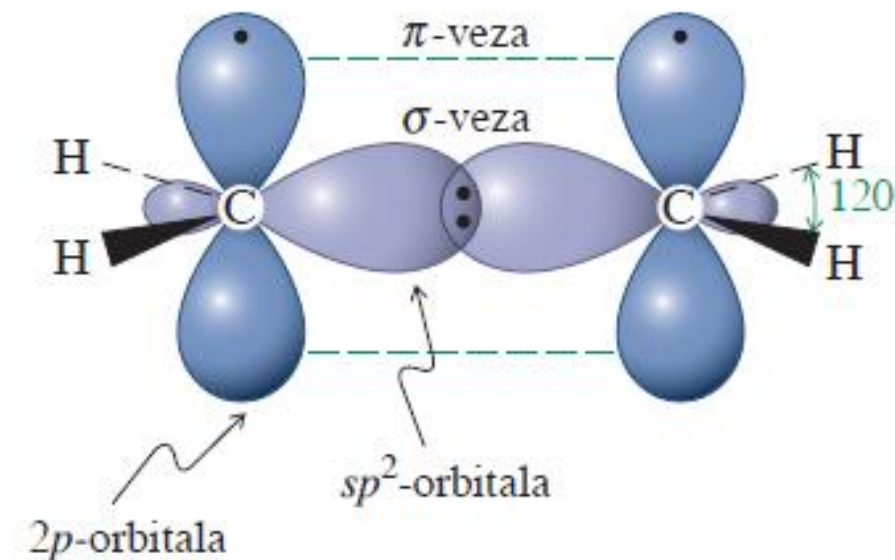
Imenujte sledeća tri alkena.



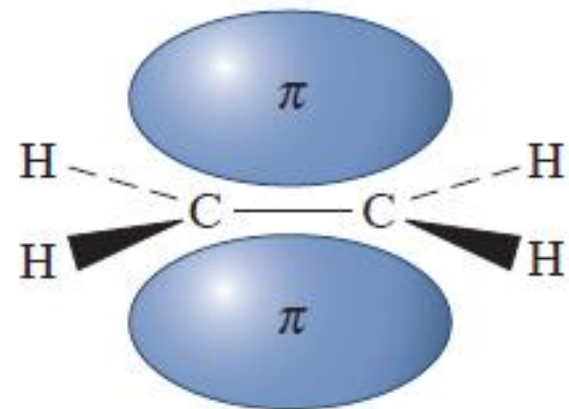
Vežba 11-4

Nacrtajte strukture datih molekula. (a) *trans*-3-penten-1-ol; (b) 3-cikloheksenol.

Struktura dvostruke veze

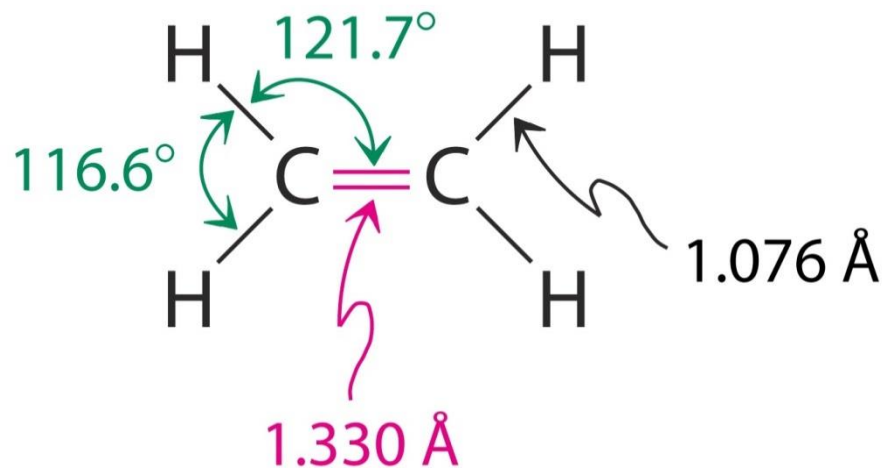


A

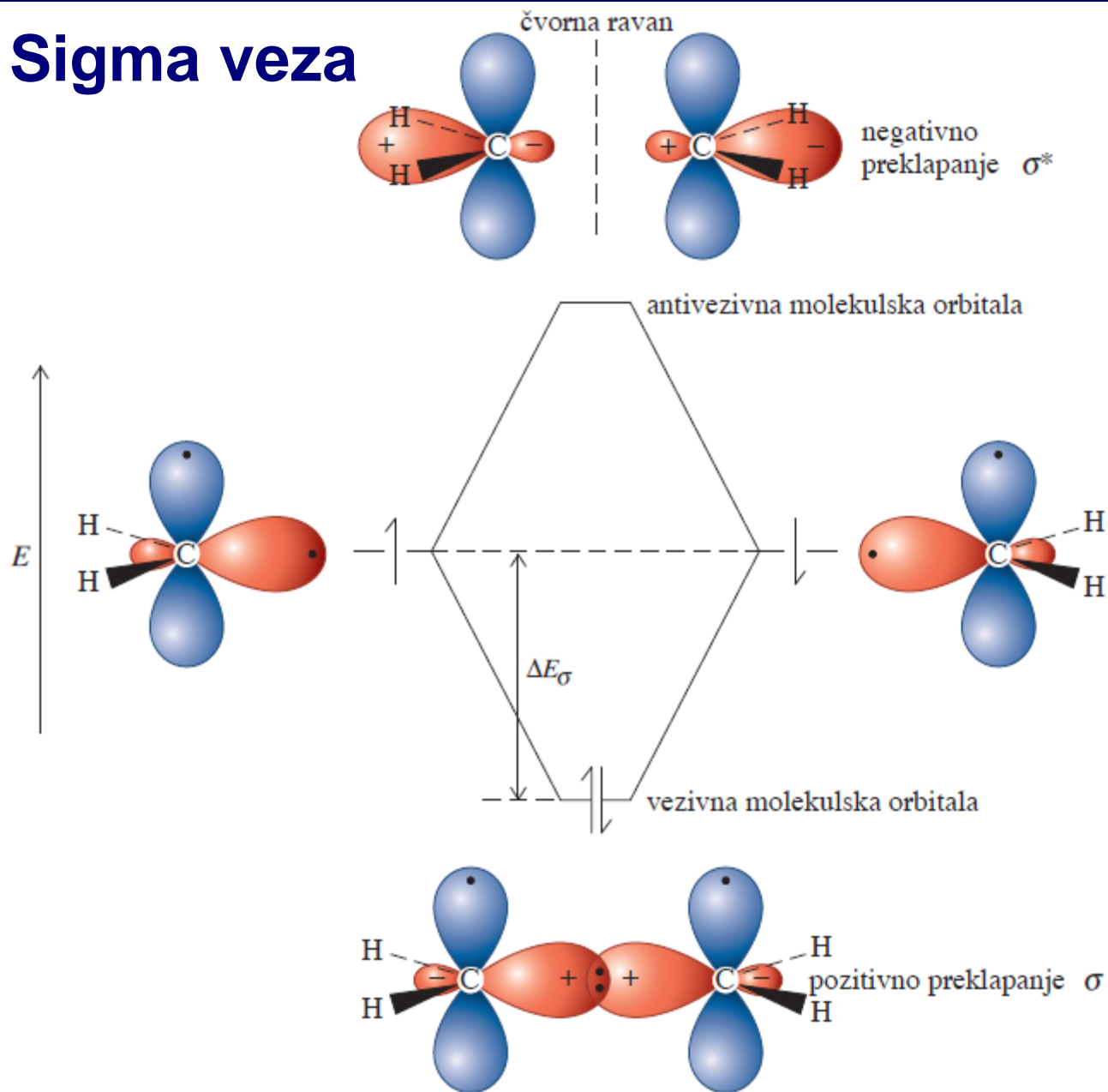


"Elektron-bogata"

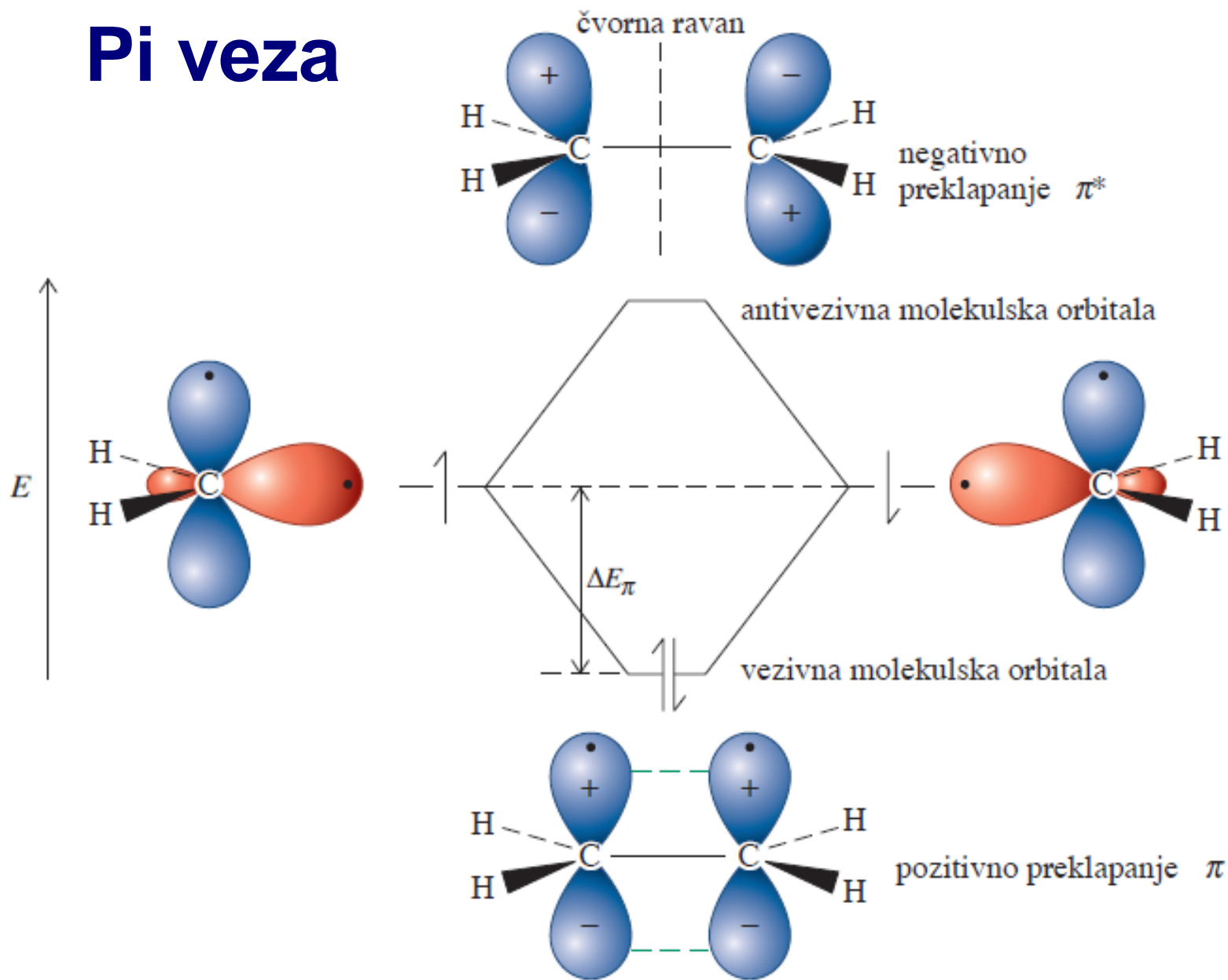
B



Sigma veza

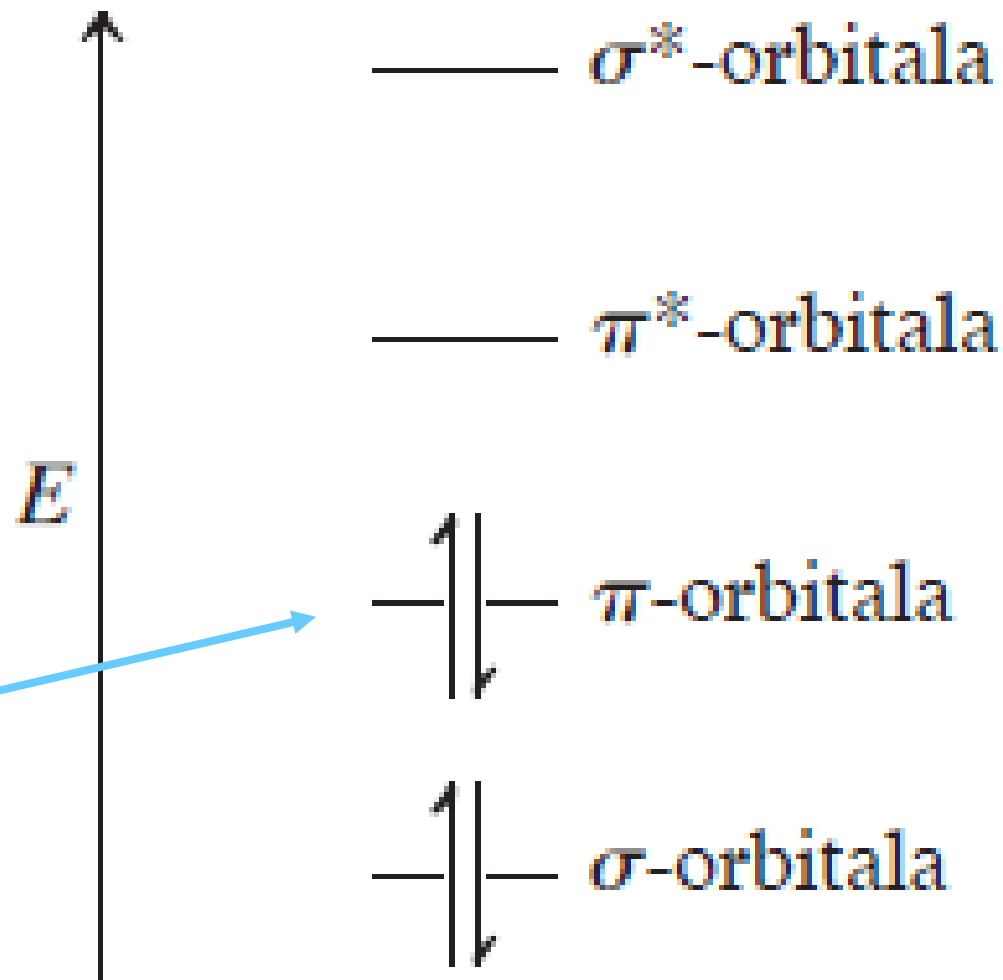


Pi veza



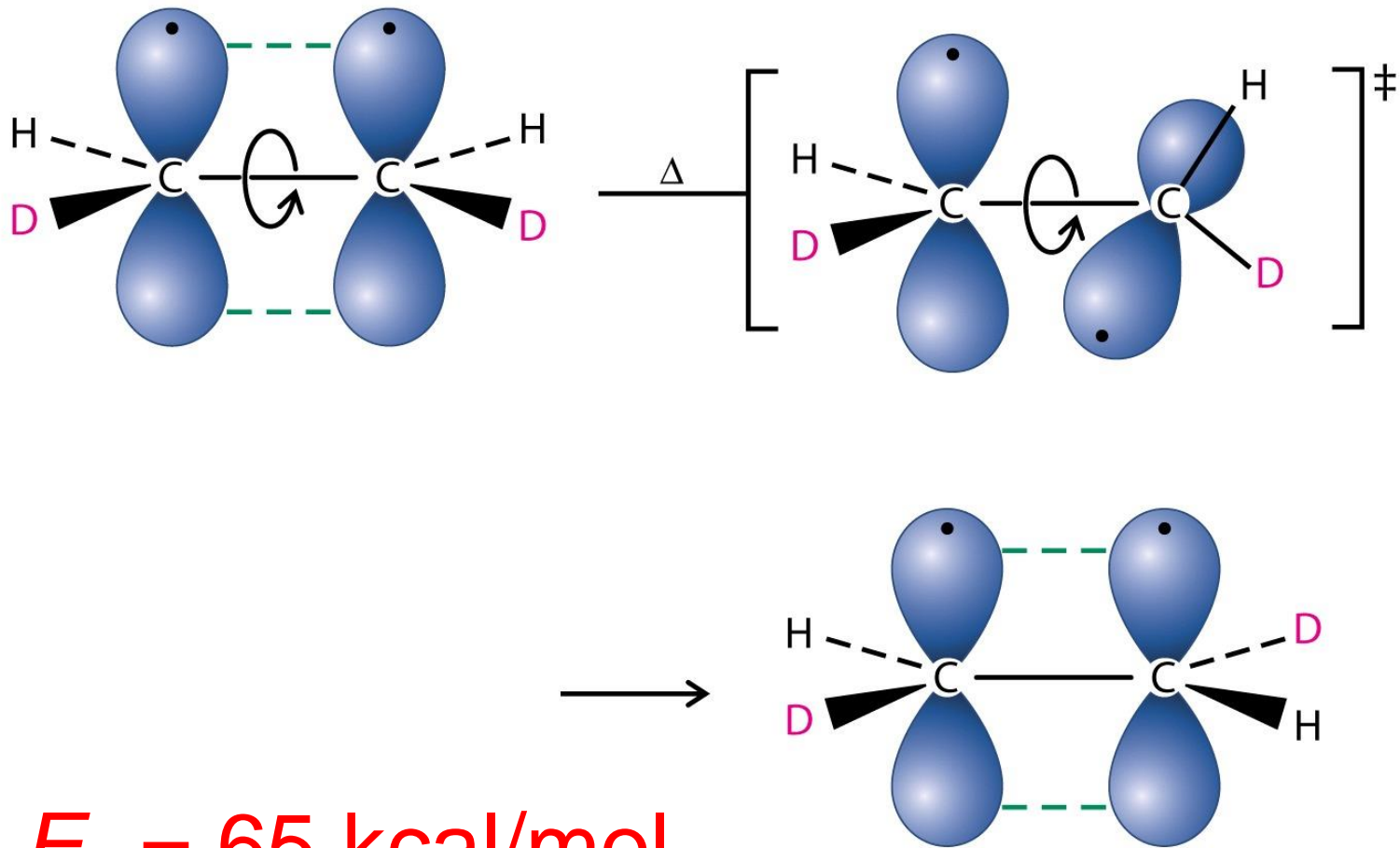
Energije orbitala

π Veza je relativno slaba



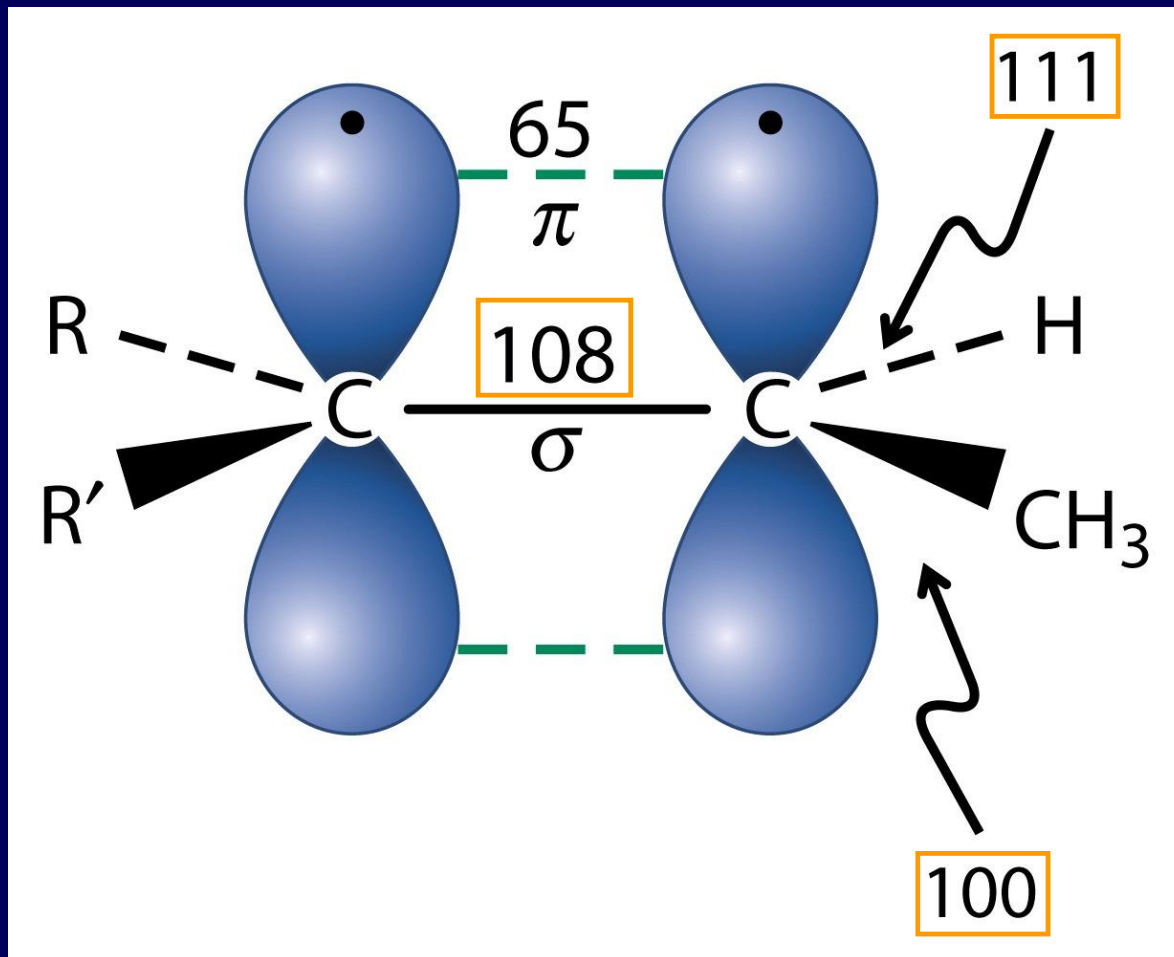
antivezivne orbitale: π^* , σ^*
vezivne orbitale: π , σ

Koliko je jaka p veza?

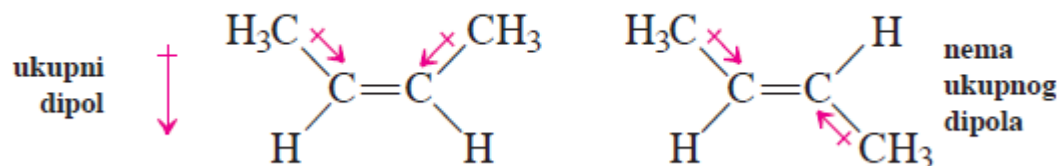


$E_a = 65 \text{ kcal/mol}$

Jačina veza (kcal/mol)



Polarizacija kod alkena



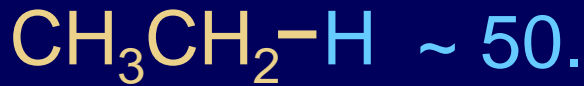
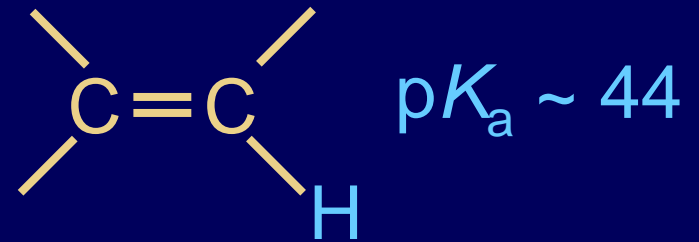
Tačke ključanja alkena su slične odgovarajućima alkanima

TABELA 11-1

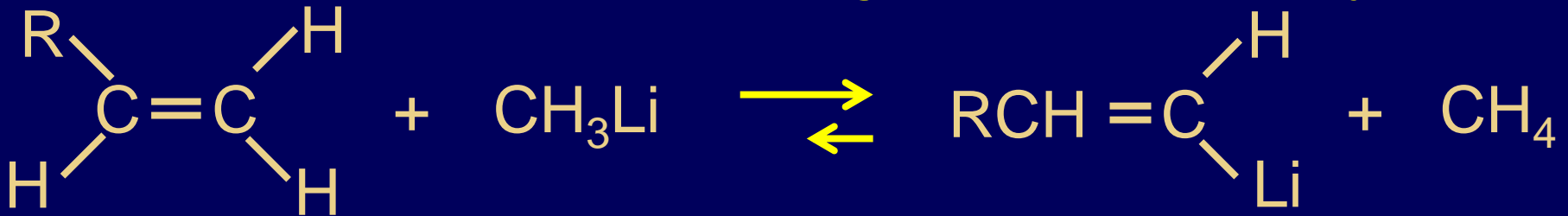
Poređenje tački topljenja alkena i alkana

| Jedinjenje | Tačka topljenja (°C) |
|------------------------|----------------------|
| butan | -138 |
| <i>trans</i> -2-buten | -106 |
| <i>cis</i> -2-buten | -139 |
| pentan | -130 |
| <i>trans</i> -2-penten | -135 |
| <i>cis</i> -2-penten | -180 |
| heksan | -95 |
| <i>trans</i> -2-heksen | -133 |
| <i>cis</i> -2-heksen | -141 |
| <i>trans</i> -3-heksen | -115 |
| <i>cis</i> -3-heksen | -138 |

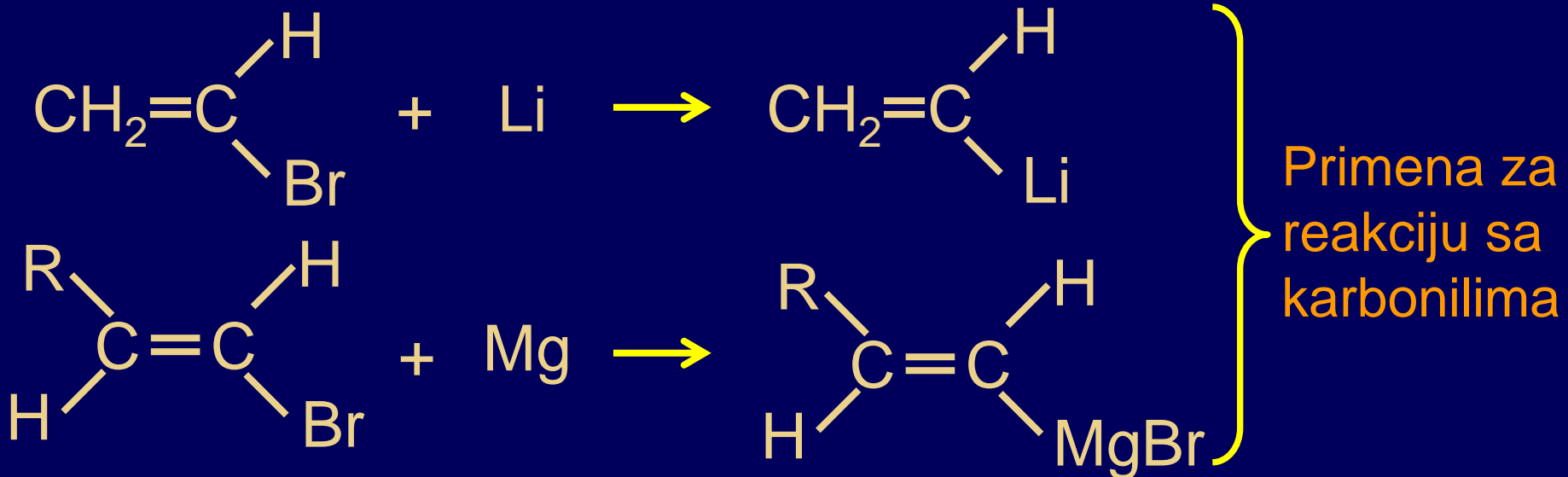
Kiselost: Alkenil vodonici su „kisel“



Zato je alkenil-anjon moguće dobiti reakcijom:



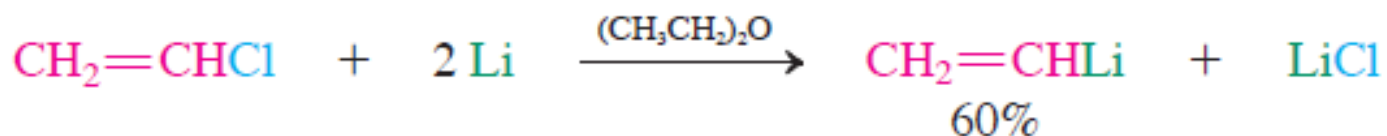
Problemi: Regio-, stereoselektivnost. Bolji način:



Primena za reakciju sa karbonilima

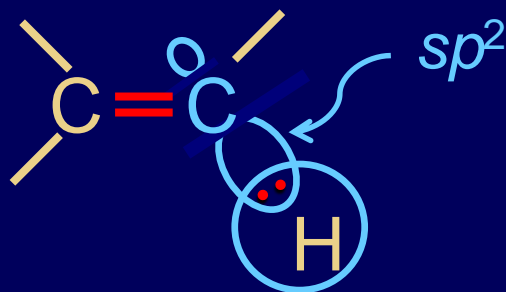
Vežba 11-6

Etenilitijum (vinilitijum) obično se ne dobija direktnim deprotonovanjem etena, već iz hloretena (vinil-hlorida) (odjeljak 8-7)



Dejstvom propanona (acetona) na etenilitijum, posle obrade reakcije vodom, dobija se bezbojna tečnost u prinosu od 74%. Predložite strukturu proizvoda

Zašto su alkenil vodonici kiseli?



sp^2 ugljenik je 33% s karaktera, dok je sp^3 ugljenik samo sa 25% s karakterom

Veći s karakter znači i kompaktniju orbitalu, bliže jezgru, pa i polarizovaniju vezu

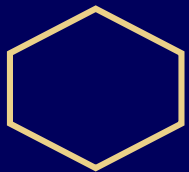
Ukupan efekat:

slabo e-privlačne osobine sp^2 ugljenika

Stepen nezasićenja-pomoć pri određivanj strukture molekula

Molekulska formula nam govori koliko prstenova i/ili π veza je prisutno u molekulu. Polazi se od opšte formule zasićenih acikličnih alkana: C_nH_{2n+2} .






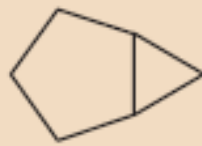


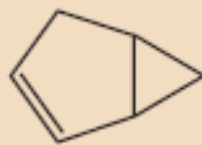
Primer:



Potrebno je odrediti odstupanje od molekulske formule C_nH_{2n+2} (po 2H). Svaki prsten ili dvostruka veza ima za 2H, trostruka veza za 4H manje od C_nH_{2n+2} .

TABELA 11-5

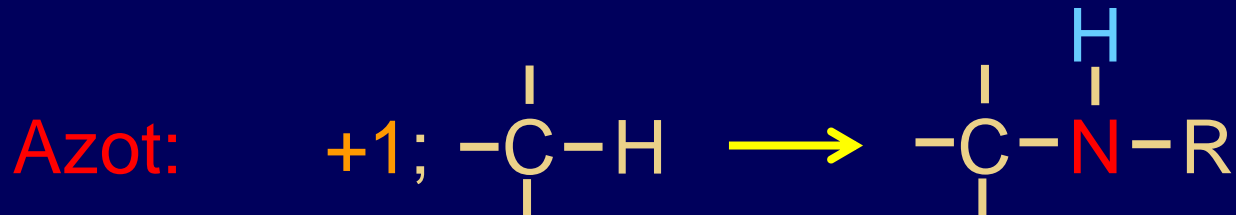
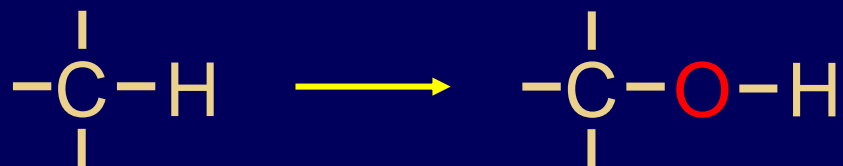
Stepen nezasićenja kao ključ rešenja strukture

| Formula | Primeri struktura | Stepen nezasićenja |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| C_6H_{14} |  | 0 |
| C_6H_{12} |  ;  (jedna π -veza) (jedan prsten) | 1 |
| C_6H_{10} |  ;  ;  (dve π veze) (jedna π veza + jedan prsten) (dva prstena) | 2 |
| C_6H_8 |  ;  ;  (tri π -veze) (dve π -veze + jedan prsten) (jedna π -veza + dva prstena) | 3 |

Uticaj heteroatoma na bruto formulu C_nH_{2n+2}

Zavisno od valence elemenata:

S, O ne utiču (still $C_nH_{2n+2} + S_x$ or O_y)



Postupak:

1. Broj H atoma potrebnih za zasićenje:

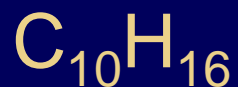
$$H_{\text{zas}} = 2n_{\text{C}} + 2 - n_{\text{X}} + n_{\text{N}}$$

n_X broj atoma halogena; n_N = "number of"

2. H_{stvarno} –stvarni broj atoma vodonika u datoj molekulskoj formuli

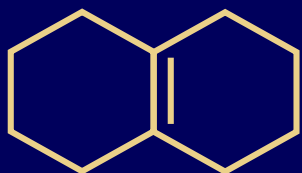
3. **Stepen nezasićenja:** $(H_{\text{zas}} - H_{\text{stvarno}})/2$

Primeri:

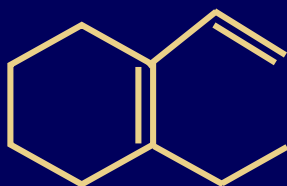


$$1. H_{\text{zas}} = (2 \times 10) + 2 = 22$$

$$2. \text{Stepen nezasićenja: } (22 - 16) / 2 = 3$$



ili



itd.



$$1. H_{\text{zas}} = 10 + 2 + 1 = 13$$

$$2. (13 - 5) / 2 = 4 \text{ stepena nezasićenja:}$$



ili



ili?

Piridin

Problem

C_3HN : koliki je stepen nezasićenja?

$$H_{zas} = 2n C + 2 - n_X + n_N$$

Stepen nezasićenje: $(H_{zas} - H_{stvarno})/2$

- A. 2
- B. 3
- C. 4

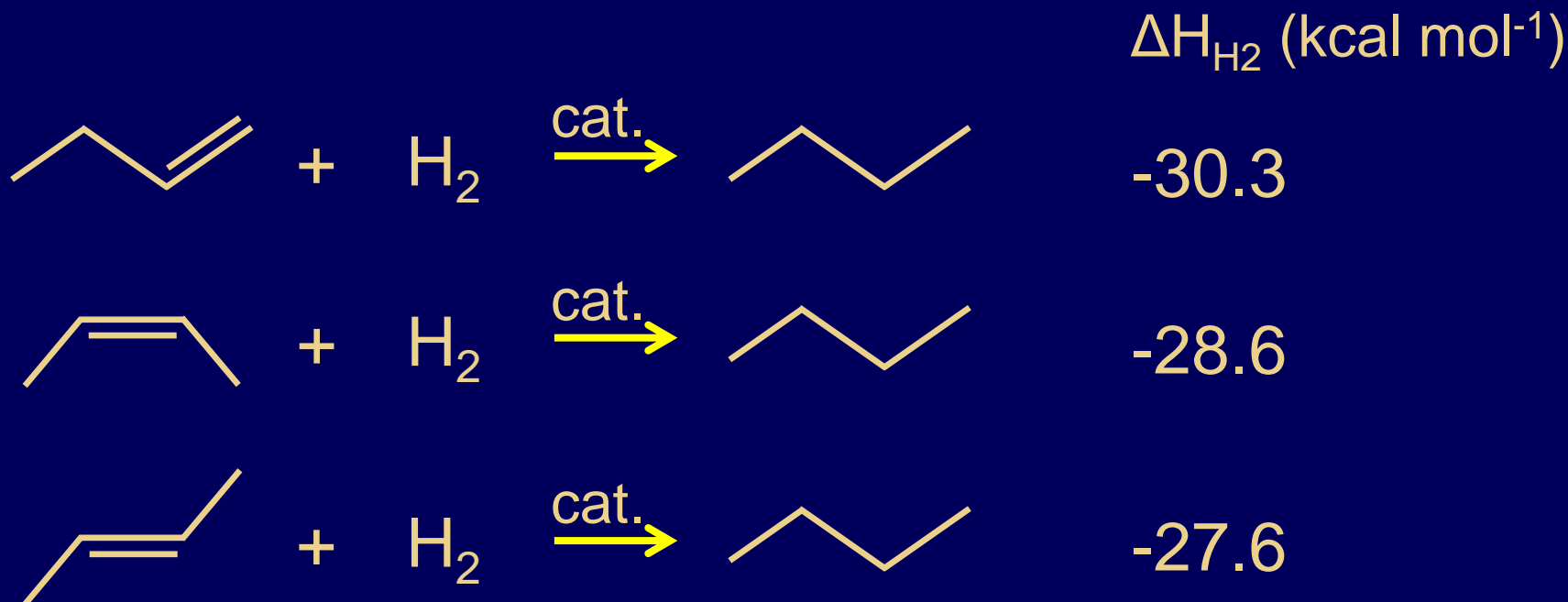
Vežba 11-10

Izračunajte stepen nezasićenja naznačen svakom od navedenih molekulskih formula.

(a) C_5H_{10} ; (b) $C_9H_{12}O$; (c) C_8H_7ClO ; (d) $C_8H_{15}N$; (e) $C_4H_8Br_2$.

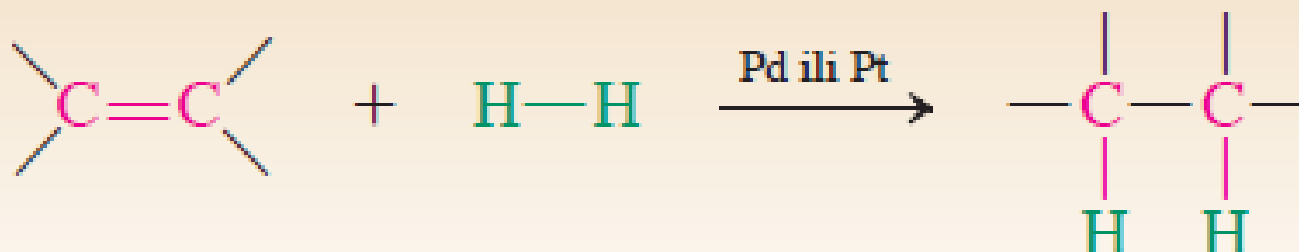
Relativna stabilnost alkena

Merenje toplote hidrogenizacije za izomere- ΔH_{H_2}
izomernih butena:



Stabilnost: unutrašnji > terminalni , trans > cis

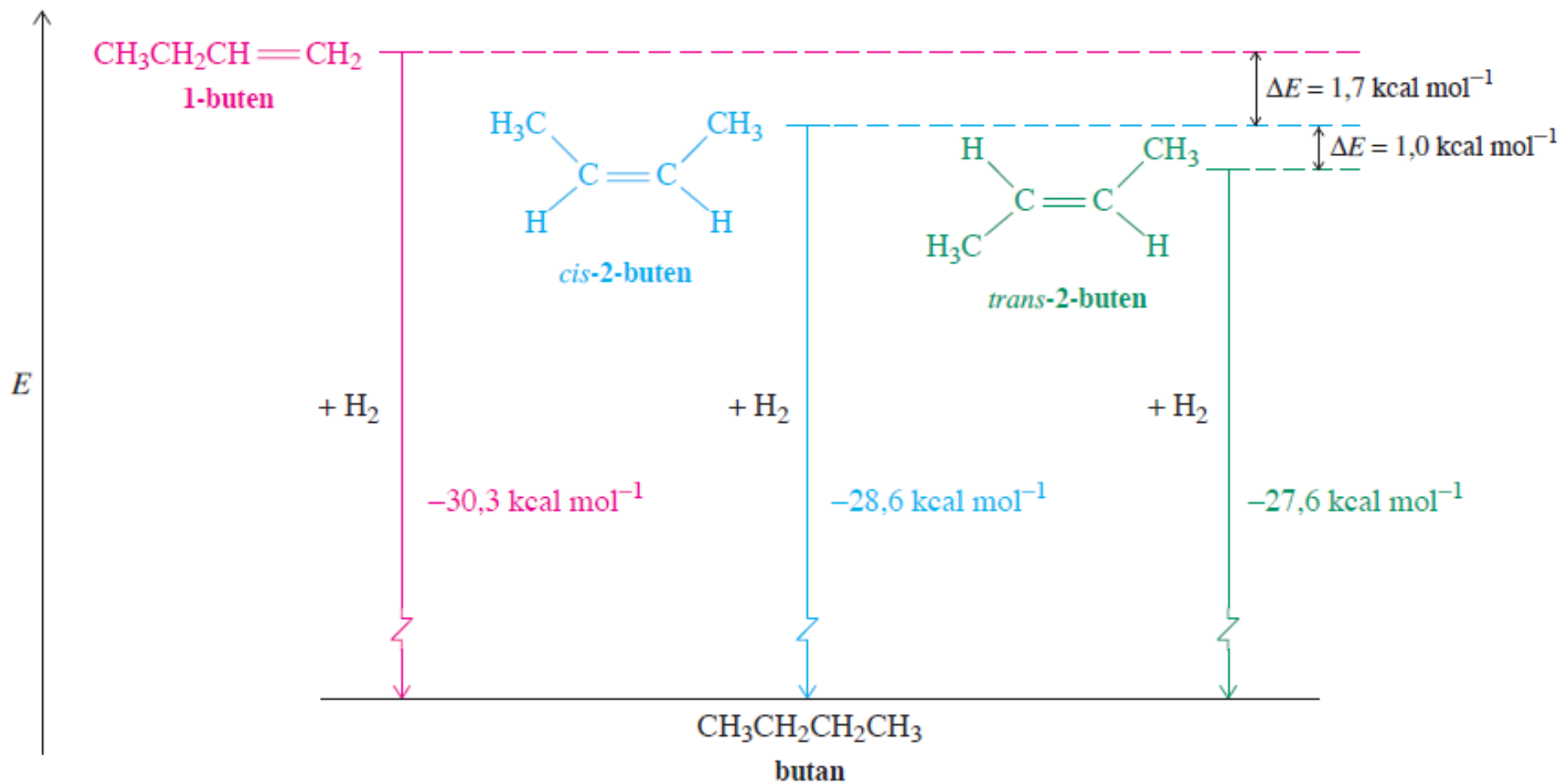
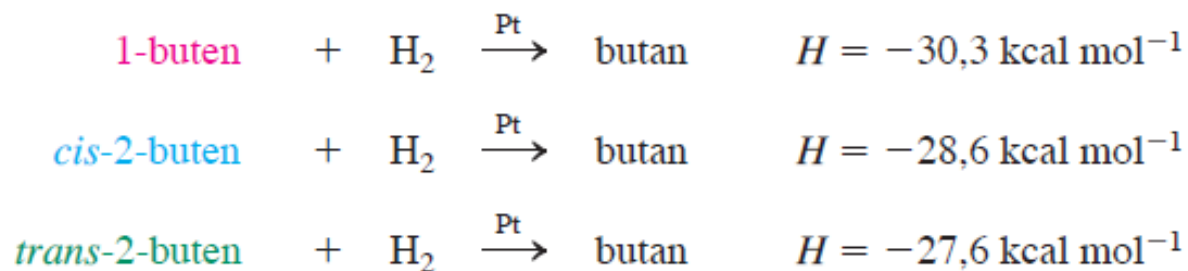
Hidrogenizacija alkena



$H \sim -30 \text{ kcal mol}^{-1}$

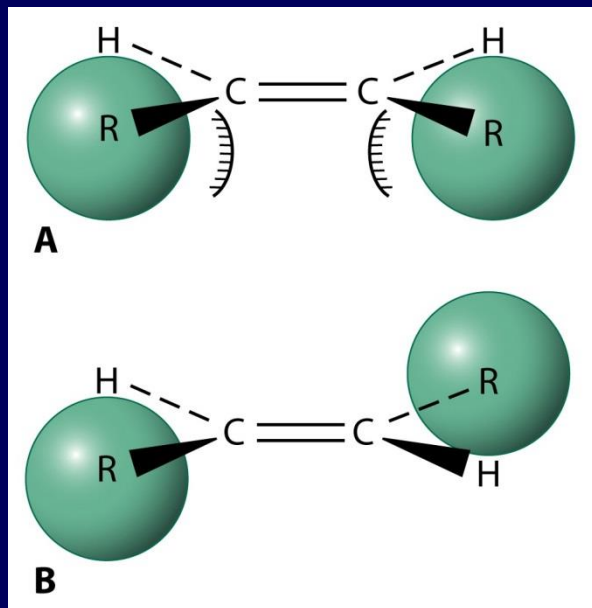
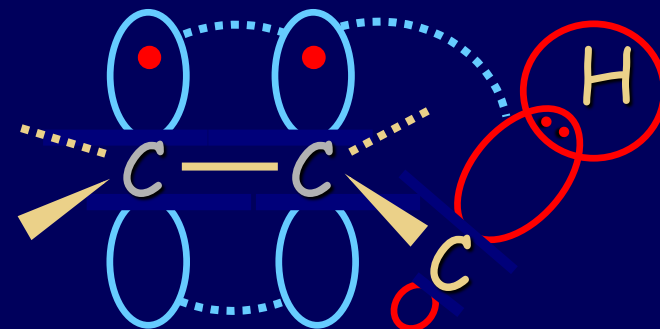


Molekuli masti u buteru i čvrstom margarinu imaju visok stepen zasićenja, dok molekuli u biljnim uljima imaju veliki udeo *cis*-alkena. Delimičnom hidrogenizacijom biljnih ulja dobija se mekani margarin.



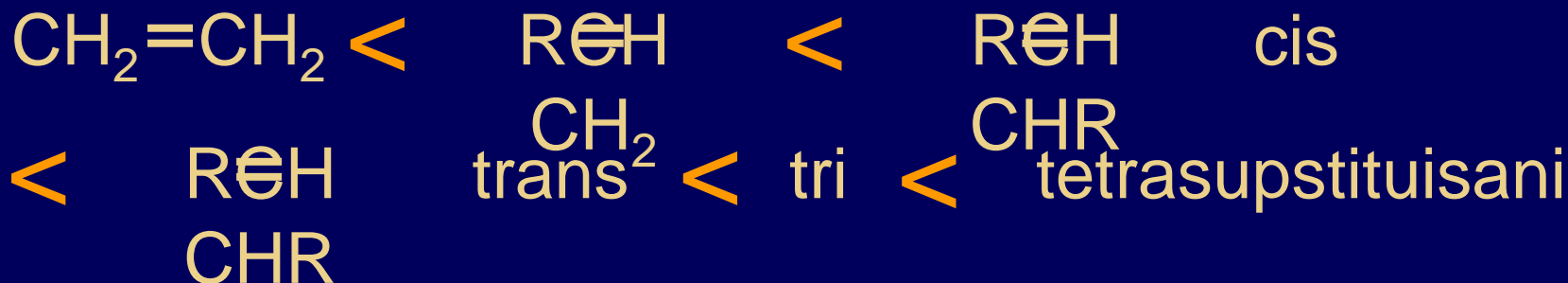
Razlog? 1. Hiperkonjugacija:

2. Sterno nagomilavanje (napon)



Cis je manje stabilan od trans zbog Sternog nagomilavanja

Relativna stabilnost alkena:

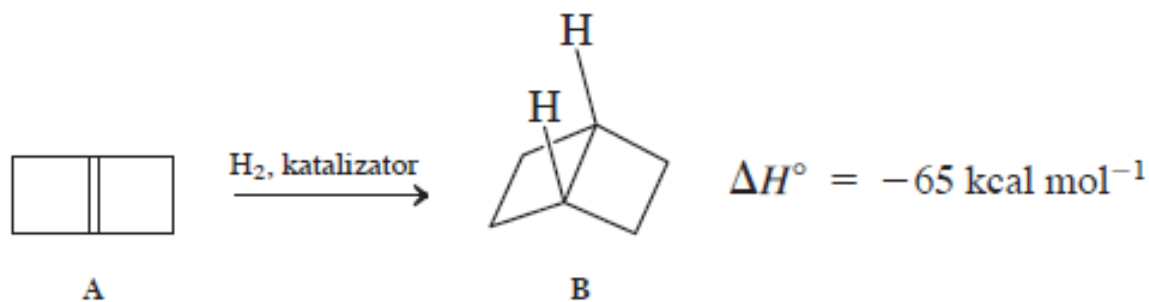


Vežba 11-12

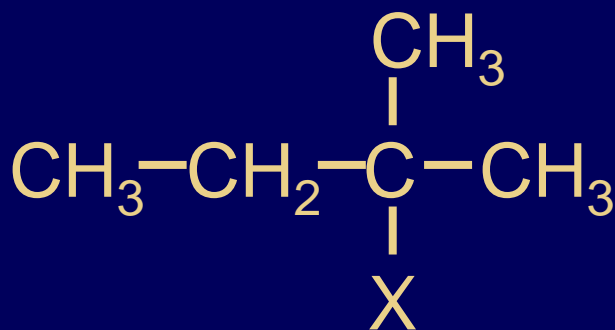
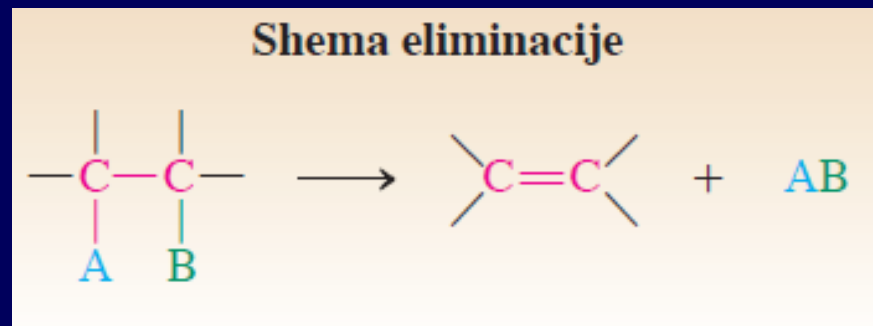
Poređajte dvostruke veze po redosledu stabilnosti prema hidrogenizaciji (poređajte ΔH° hidrogenizacije): 2,3-dimetil-2-buten, *cis*-3-heksen, *trans*-4-okten i 1-heksen.

Vežba 11-13

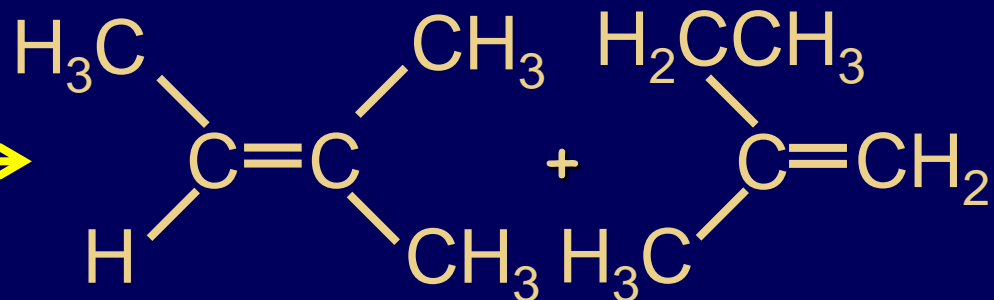
Ustanovljeno je da se alken A hidrogenizuje u B uz oslobađanje energije od 65 kcal mol^{-1} , više od dvostruke vrednosti za hidrogenizaciju prikazanu na slici 11-18. Objasnite.



Dobijanje alkena eliminacija



baza →

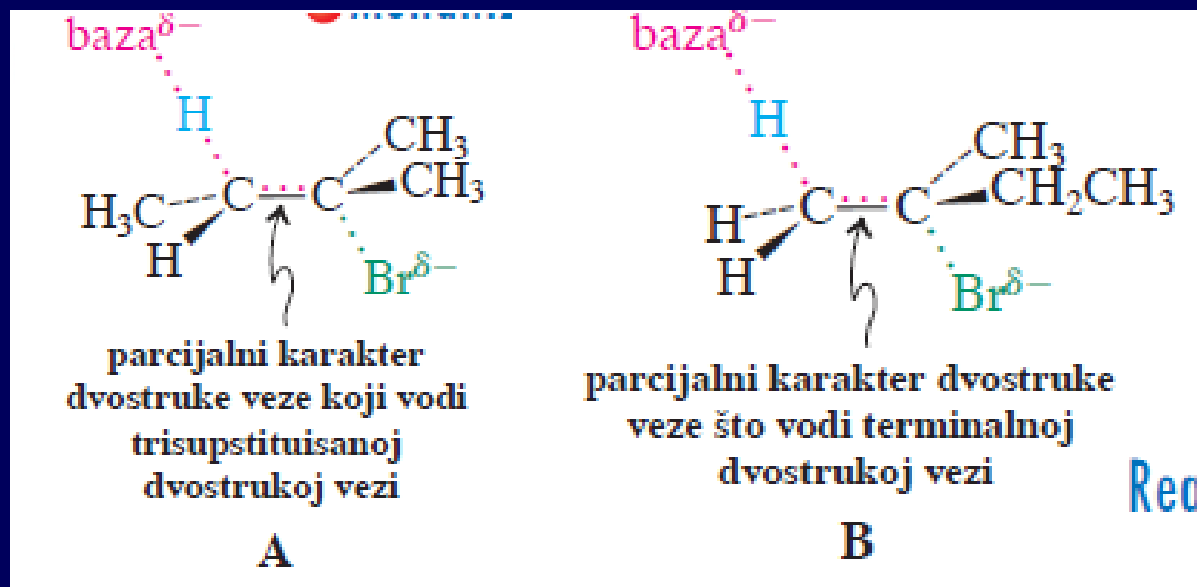


stabilnije

manje stabilno

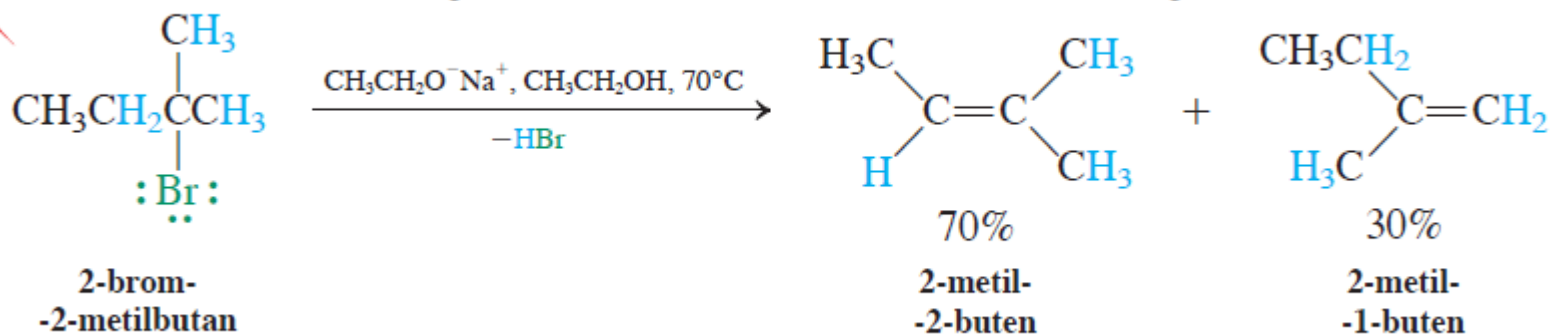
Saytzev-ljevo pravilo

Nastanak više supstituisanog alkena.

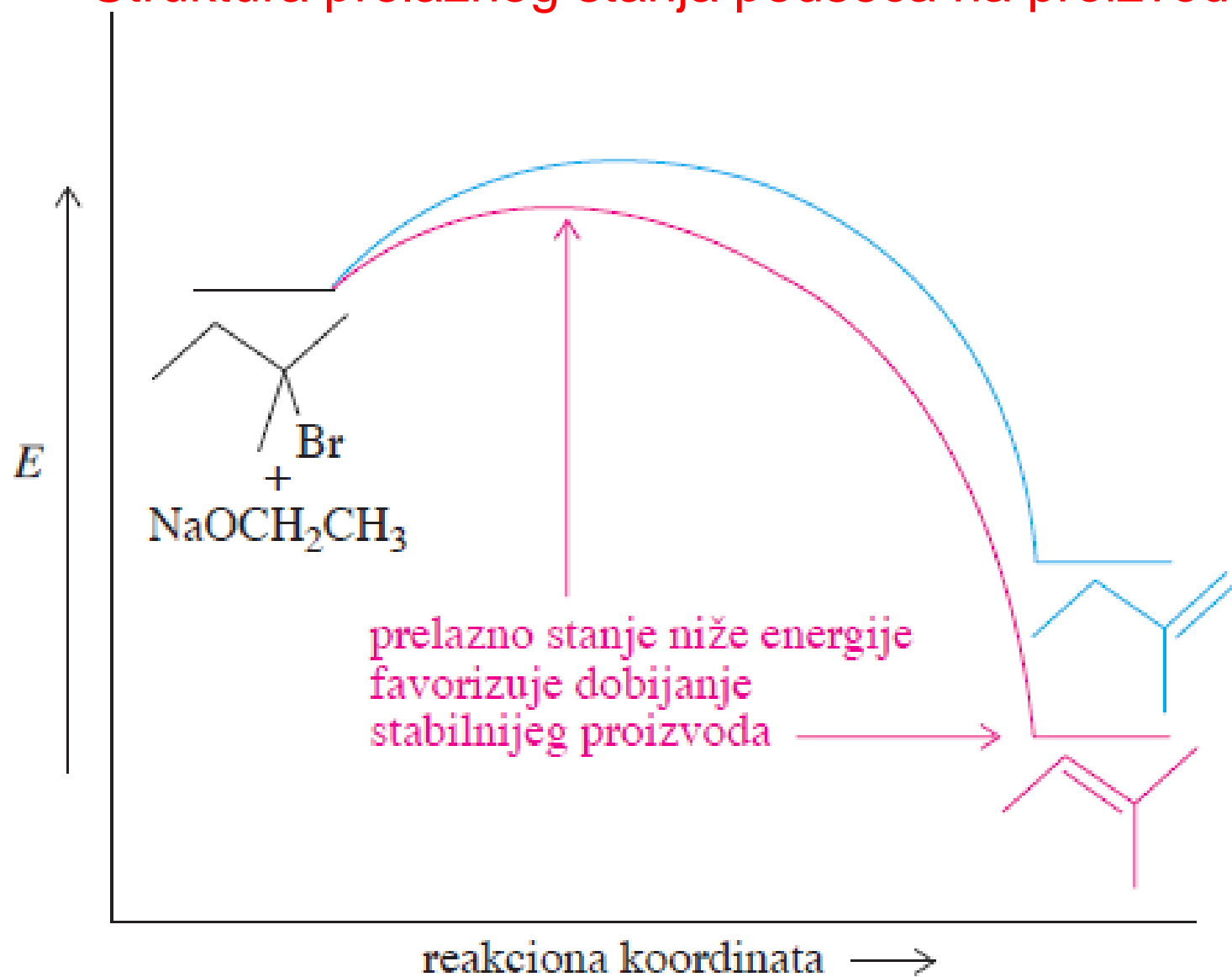


Rea

E2-reakcija 2-brom-2-metilbutana sa etoksidnim jonom

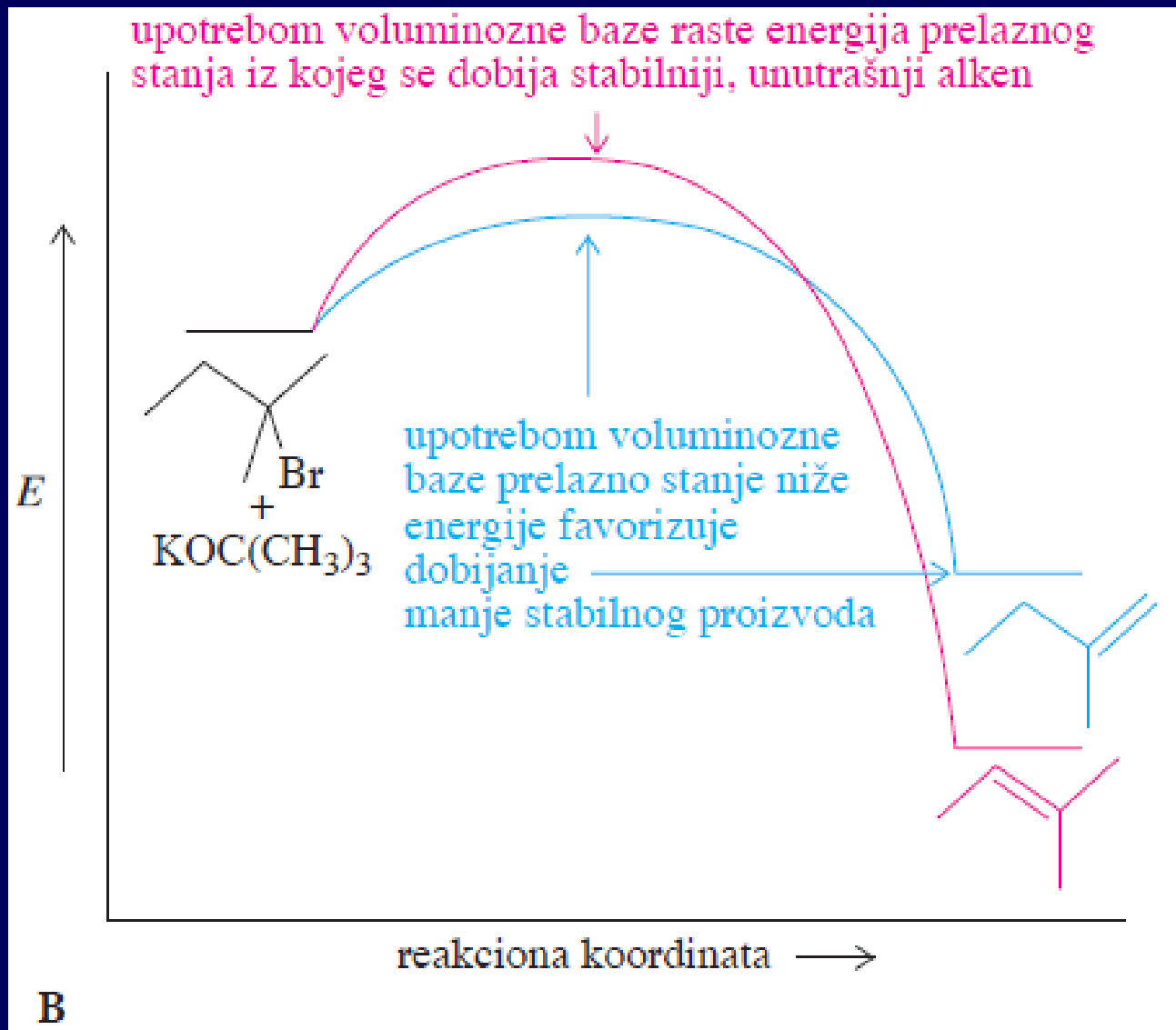


Struktura prelaznog stanja podseća na proizvode



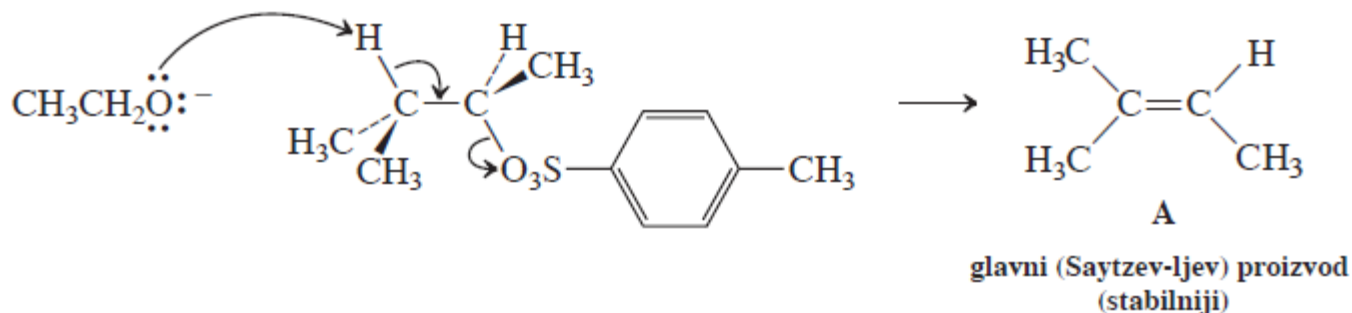
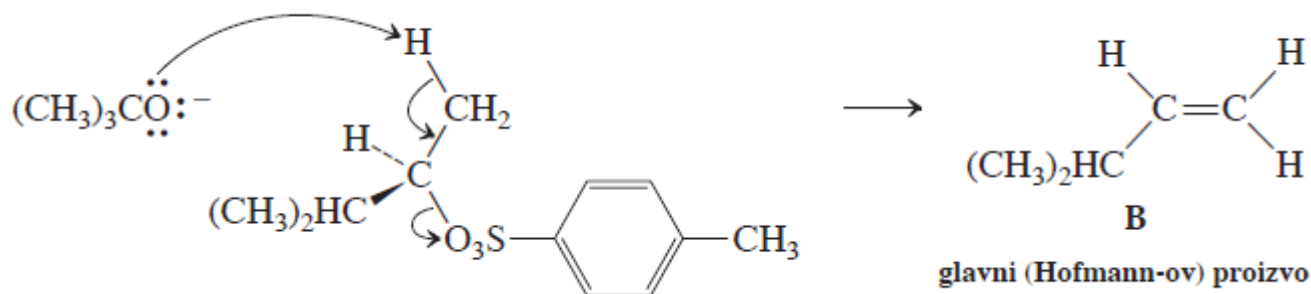
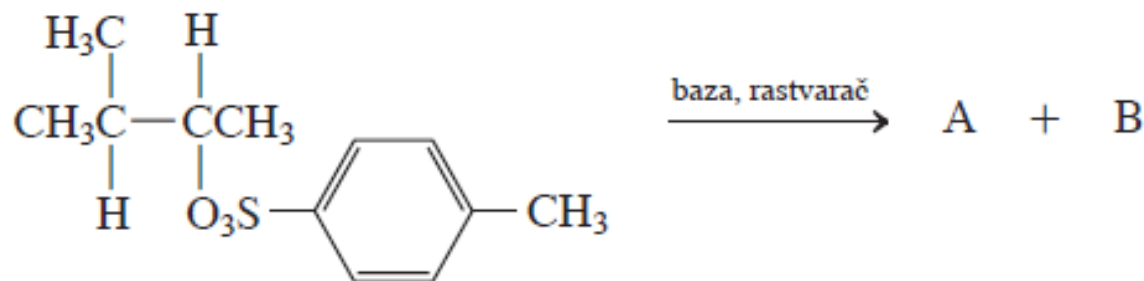
Hofmann-ovo pravilo

Voluminozne baze: manje stabilan alken glavni proizvod

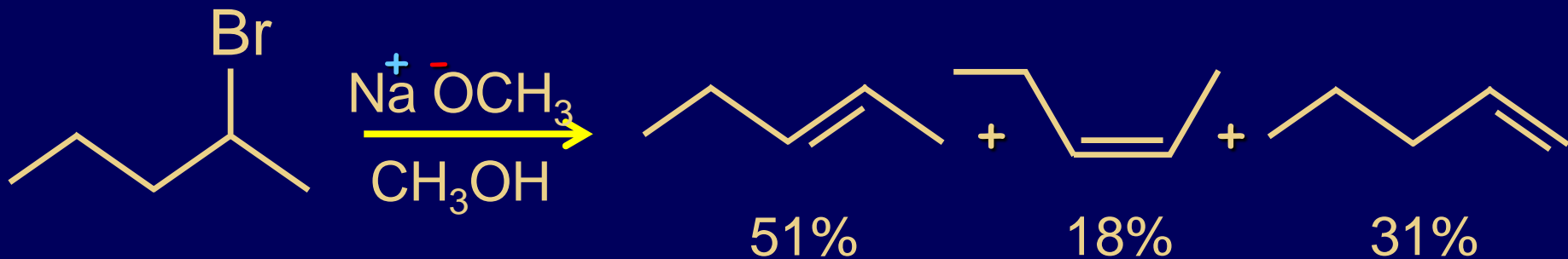


Vežba 11-14

Kada se sledeća reakcija vrši pomoću *tert*-butoksida u 2-metil-2-propanolu (*tert*-butil-alkoholu) dobijaju se dva proizvoda, A i B, u odnosu od 23:77. Kada se vrši pomoću etoksida u etanolu, odnos se menja u 82:18. Šta su A i B, i kako objašnjavate razliku u odnosima proizvoda u ova dva eksperimenta?



U E2 reakcijama trans-proizvodi su više favorizovani u odnosu na cis-proizvode

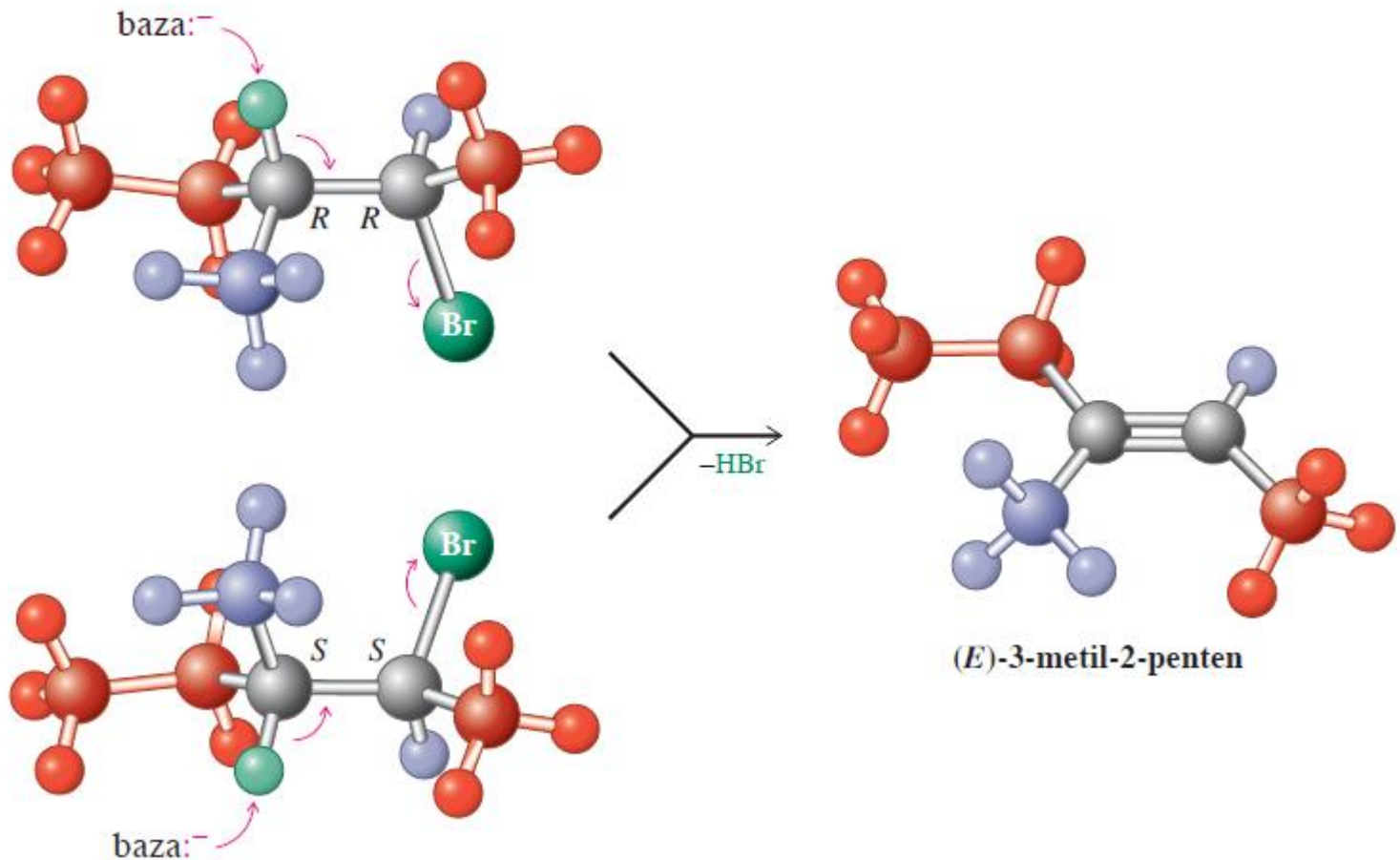


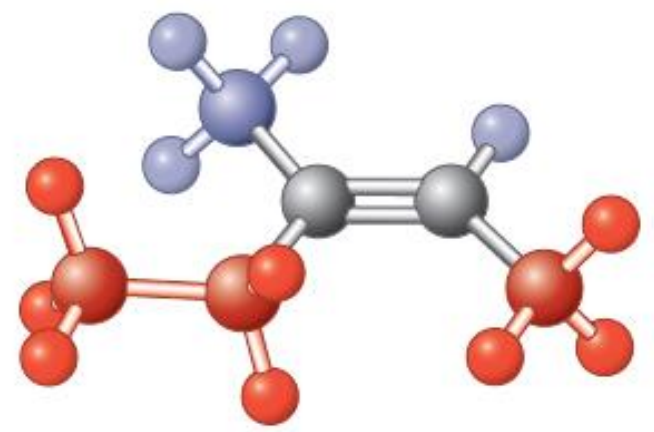
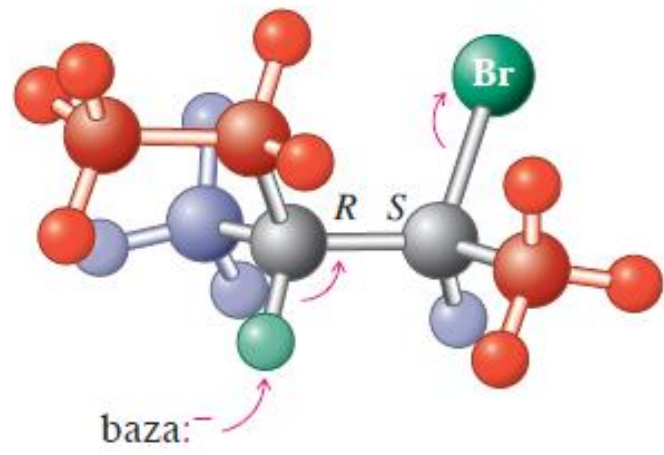
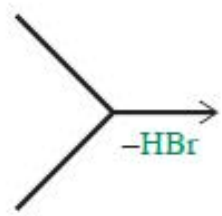
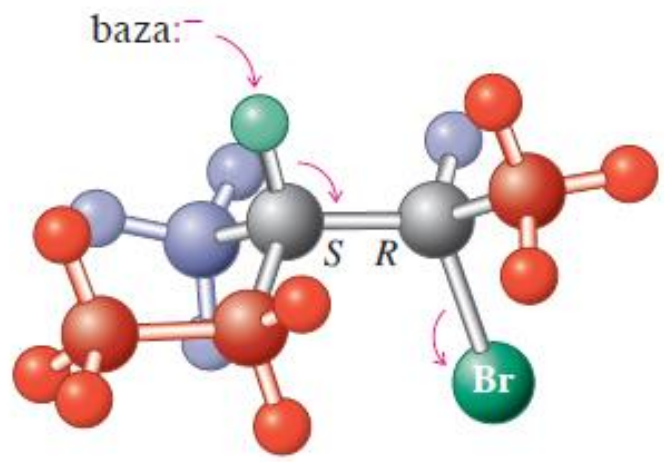
Trans predomina (ne potpuno)

Neki E2 procesi su stereospecifični

Proton koji se eliminiše i odlazeća grupa u anti-položaju

Stereospecifičnost u E2-reakcijama 2-brom-3-metilpentana

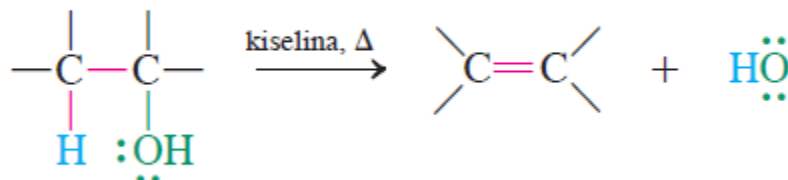




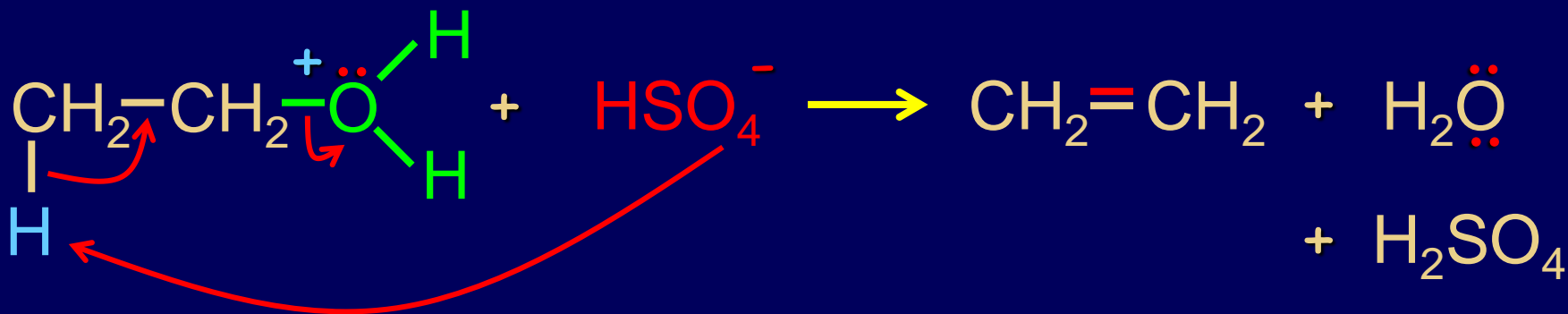
(Z)-3-metil-2-penten

Dobijanje alkena dehidratacijom alkohola

Dehidratacija alkohola katalizovana kiselinom

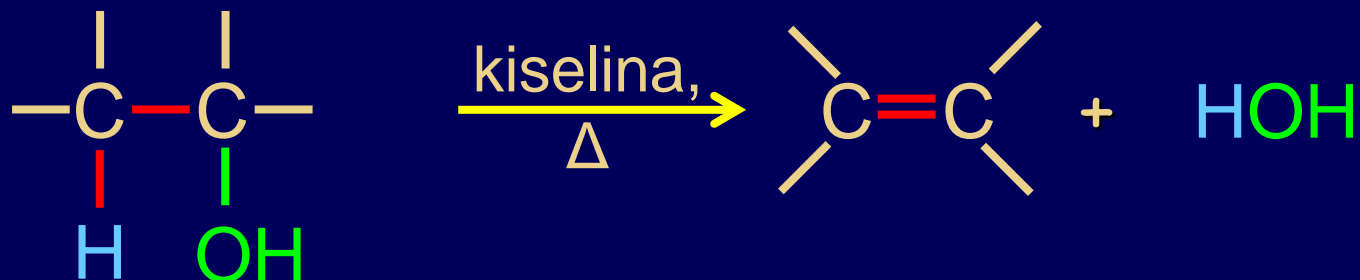


$\text{R}_{\text{prim}}-\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}, \text{E}_2, \text{uz zagrevanje:}$



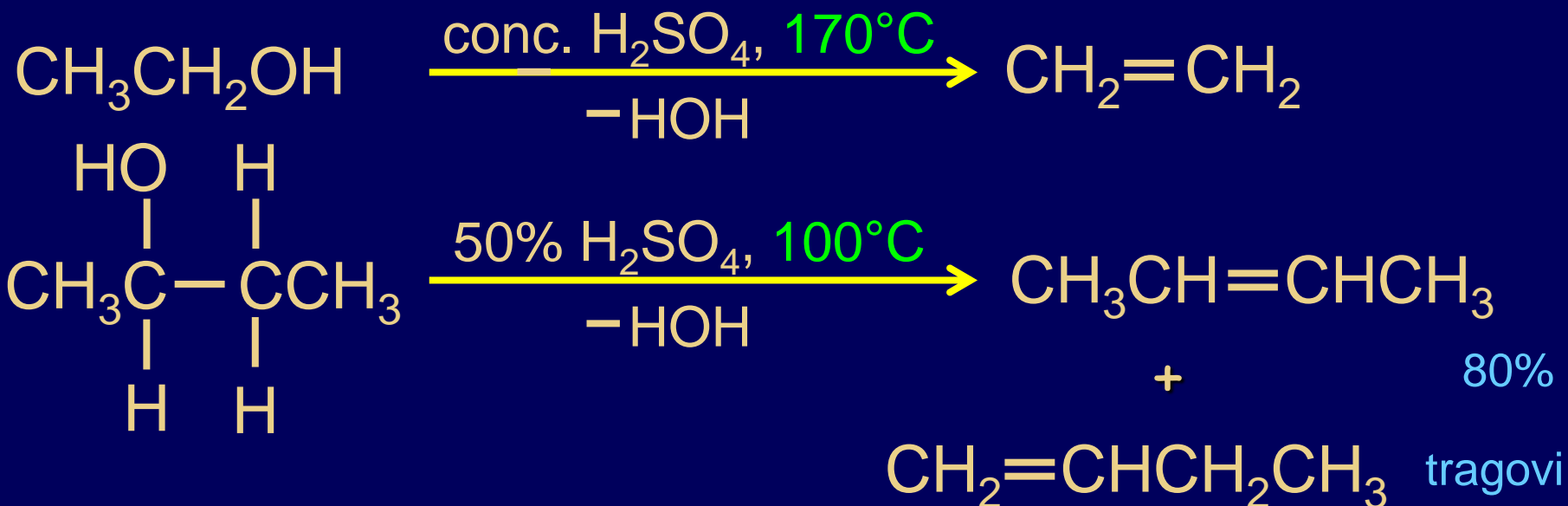
$\text{R}_{\text{sec}}, \text{R}_{\text{tert}}-\text{OH} : \text{E}_1 + \text{premeštanja}$

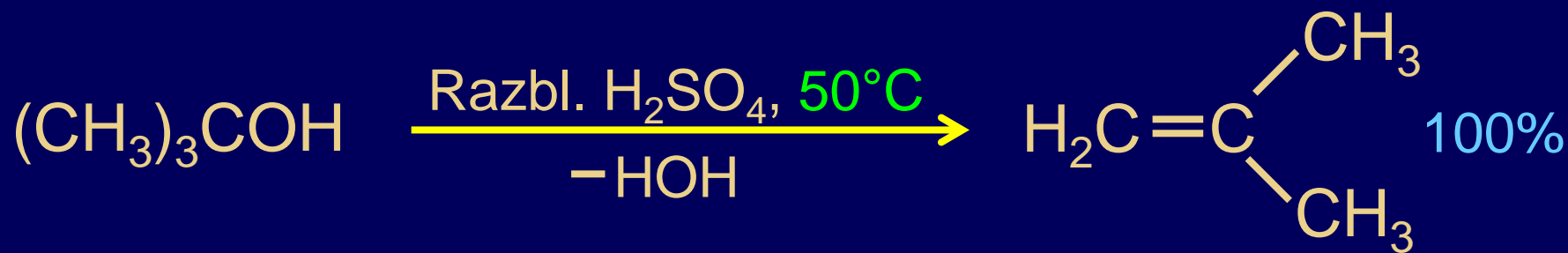
Kiselo-katalizovana dehidratacija alkohola



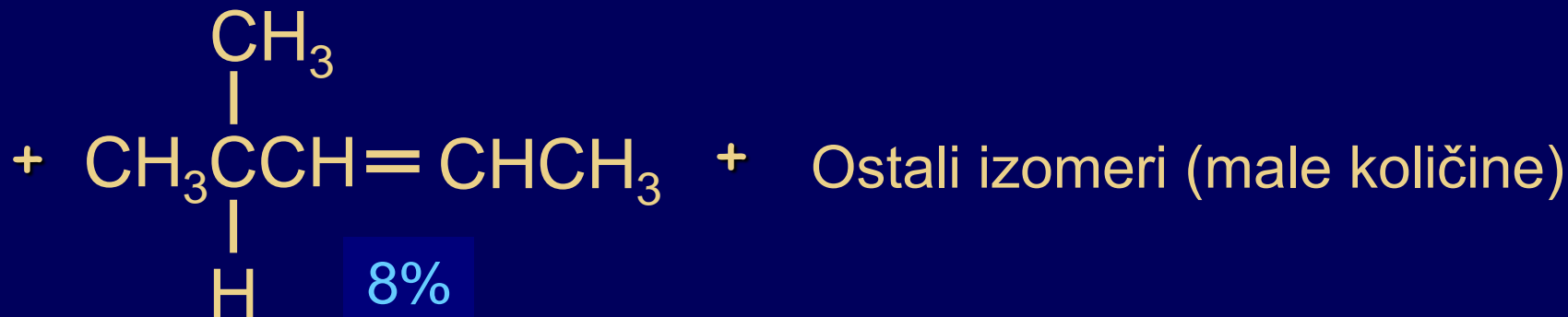
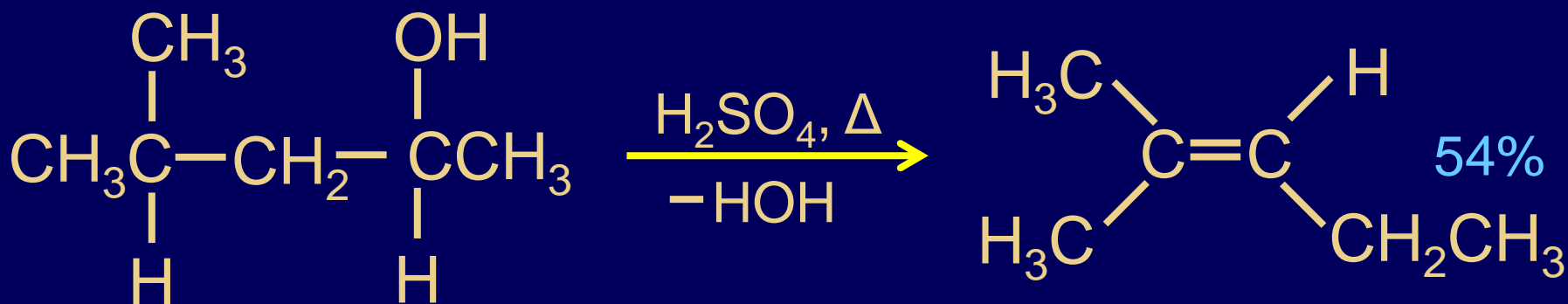
Relativna reaktivnost alkohola (ROH) u reakcijama dehidratacije

R = primarni < sekundarni < tercijski





Dehidratacija uz premeštanje

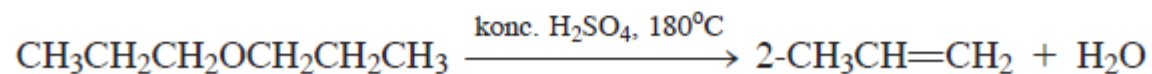


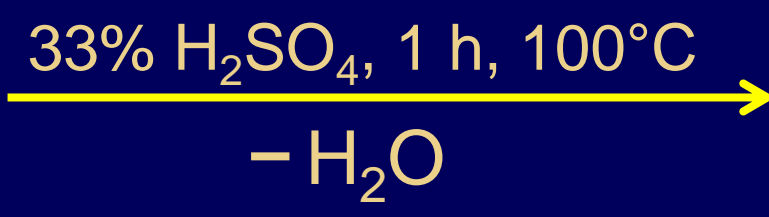
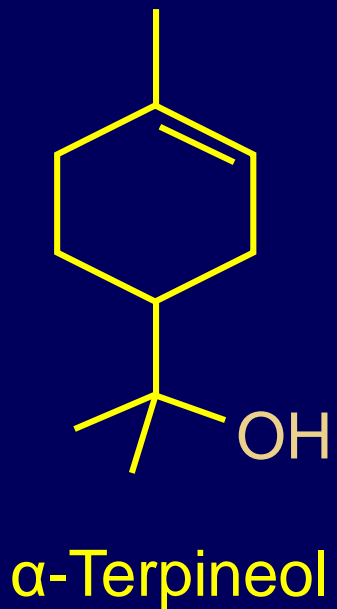
Vežba 11-15

Koji diastereomer 2-brom-3-deuterobutana daje (*E*)-2-deutero-2-buten, a koji diastereomer daje (*Z*)-izomer?

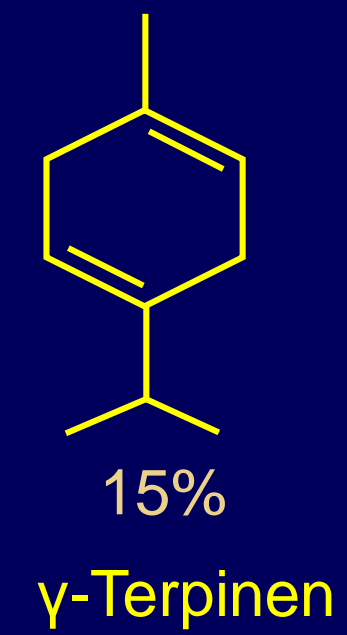
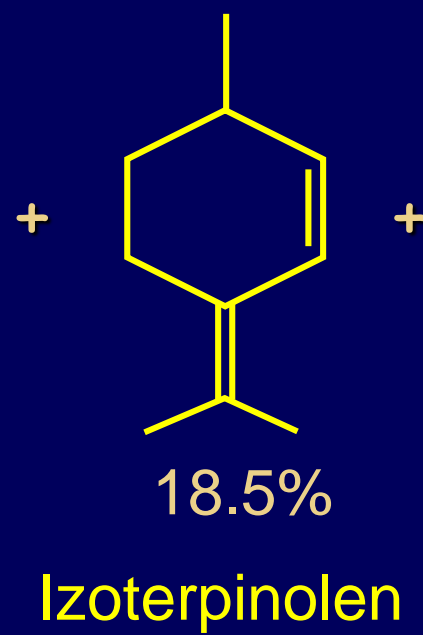
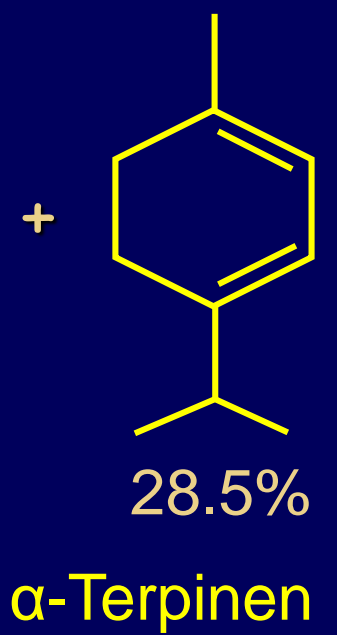
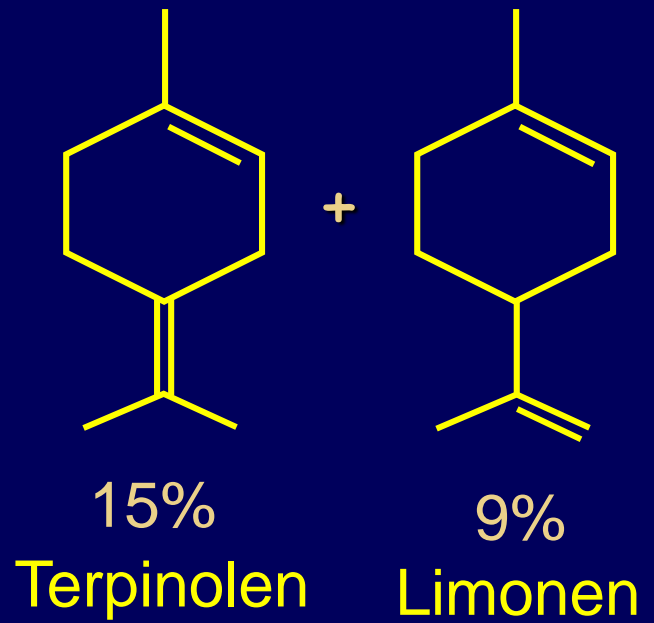
Vežba 11-17

- (a) Predložite mehanizam nastajanja propena tretiranjem 1-propanola vrućom konc. H_2SO_4 .
(b) Propen nastaje i tretiranjem propoksipropana (dipropil-etra) pod istim uslovima (dole).
Objasnite.





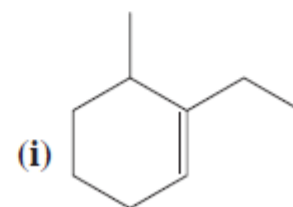
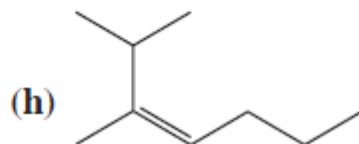
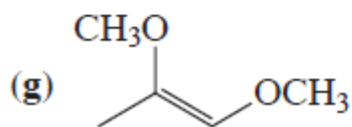
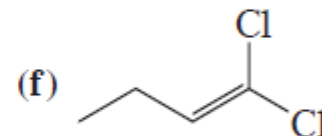
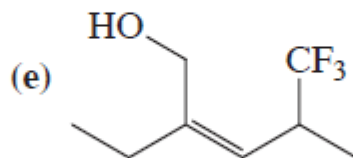
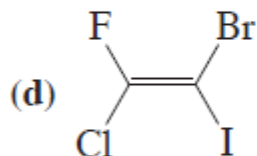
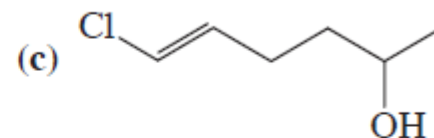
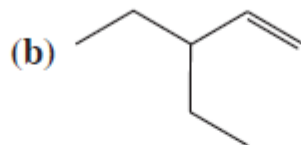
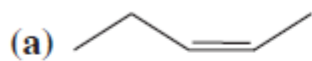
Kiselo-katalizovanom dehidratacijom se dobija smesa proizvoda



Terpen: mirišljavi sapun



21. Imenujte sledeće molekule prema IUPAC-ovom sistemu nomenklature.



32. Za svaku od datih struktura odredite molekulsku formulu. Za svaku strukturu na osnovu molekulske formule izračunajte stepen nezasićenja i utvrdite da li se vaš račun podudara sa datim strukturama.

