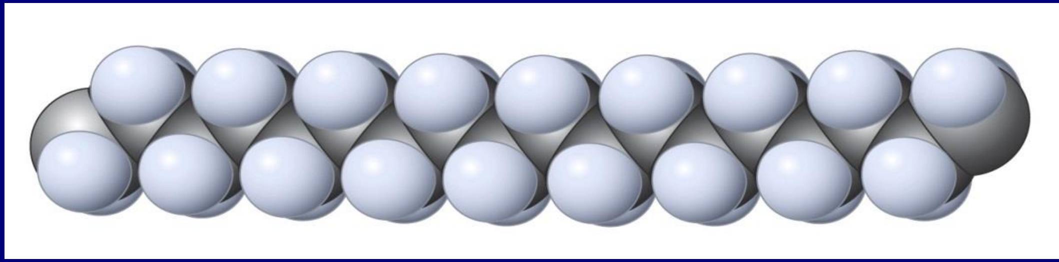
Poglavlje 12: Reakcije alkena

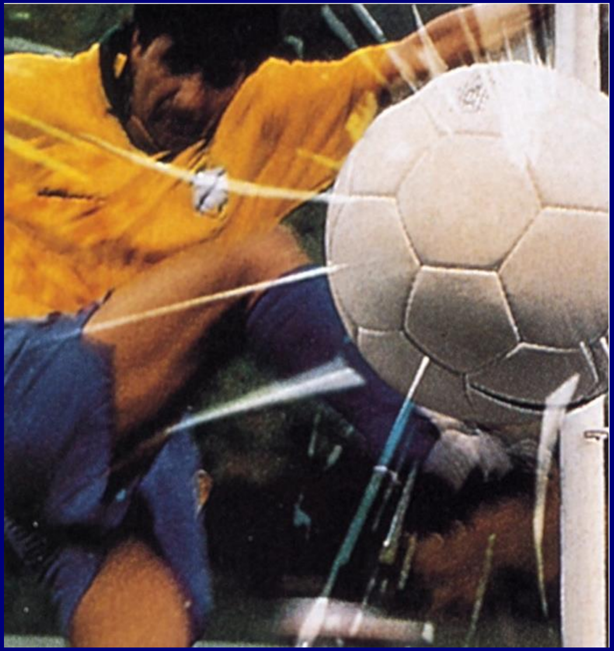
TABELA 12-3 Uobičajeni polimeri i njihovi monomeri

Monomer	Struktura	Polimer (uobičajeno ime)	Struktura	Primena
eten	$H_2C{=}CH_2$	polietilen	$—(CH_2CH_2)_n—$	čuvanje hrane, posude



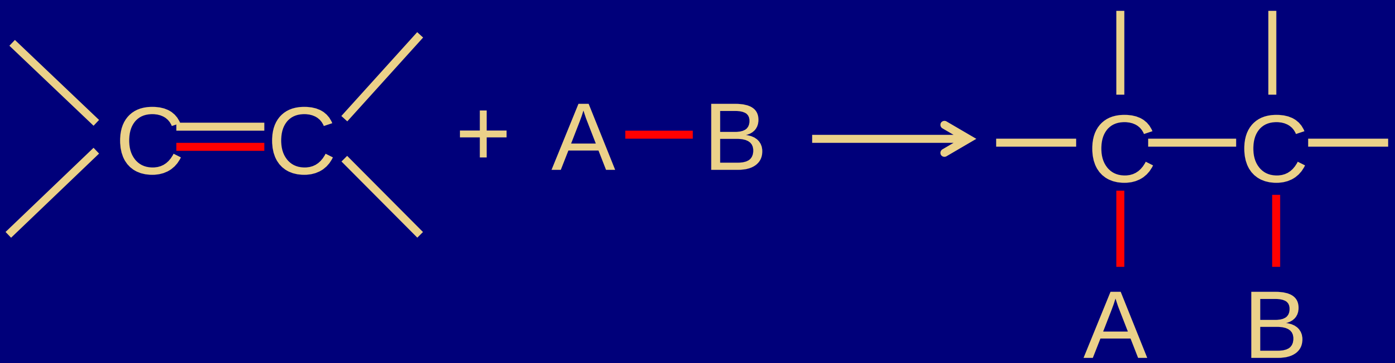
Polietilen

otporna na habanje



Adicione reakcije alkena

π veza je nezasićena, karakteristične reakcije adicije.



egzotermna reakcija

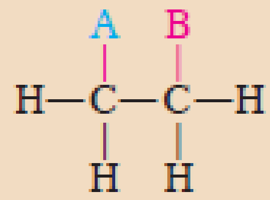
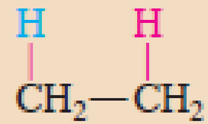
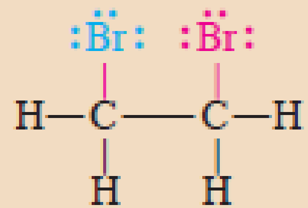
$$\Delta H^\circ = (DH^\circ_{\pi\text{-veza}} + DH^\circ_{A-B}) - (DH^\circ_{C-A} + DH^\circ_{C-B})$$

Vežba 12-1

Izračunajte ΔH° adicije H_2O_2 na eten, pri čemu se dobija 1,2-etandiol (etilen-glikol) ($DH^\circ_{HO\text{-}OH} = 51\ \text{kcal mol}^{-1}$).

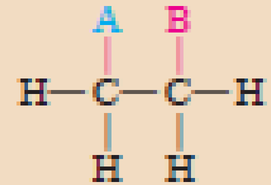
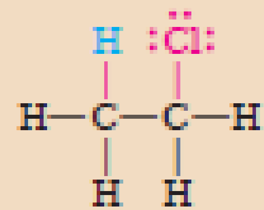
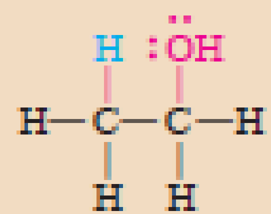
$$\Delta H^\circ = (65 + 51) - (94 + 94)$$

TABELA 12-1 Izračunate ΔH° (sve vrednosti u kcal mol^{-1}) za reakcije adicije na alkene[a]

$CH_2{=}CH_2$	+	A—B	⟶		
$DH^\circ_{\pi\,veze}$		DH°_{A-B}		DH°_{A-C} DH°_{B-C}	$\sim\Delta H^\circ$
				hidrogenizacija	
$CH_2{=}CH_2$ 65	+	H—H 104	⟶	 101 101	−33
				bromovanje	
$CH_2{=}CH_2$ 65	+	:Br—Br: 46	⟶	 70 70	−29
				hidrohlorovanje	

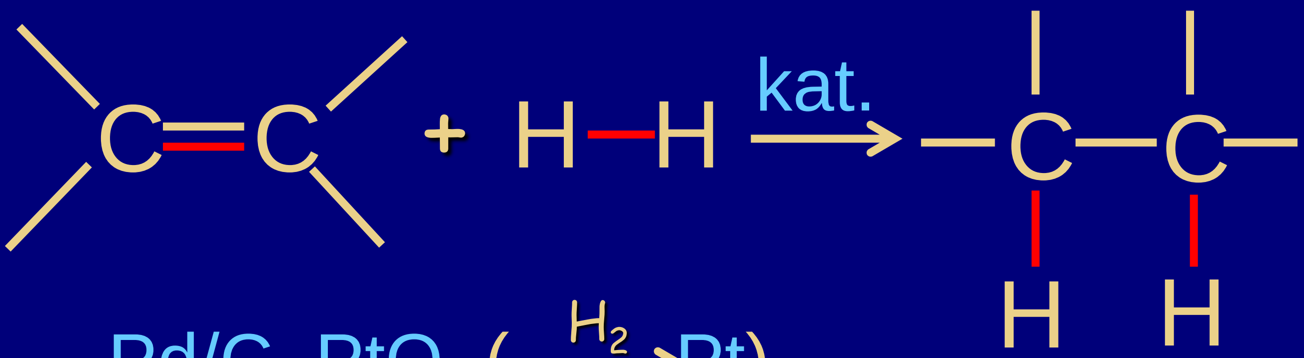
[a] Ovo su samo izračunate vrednosti: one ne uzimaju u obzir promene u jačini C–C i C–H σ-veza koje uključuju i promenu u hibridizaciji. (Uporedite vrednosti hidrogenizacije u tabeli sa onima izračunatim u zadatku 48 u poglavlju 11.)

TABELA 12-1 Izračunate $\Delta H°$ (sve vrednosti u kcal mol^{-1}) za reakcije adicije na alkene[a]

$CH_2{=}CH_2$	+	A—B	⟶			
$DH°_{\pi\,veze}$		$DH°_{A-B}$		$DH°_{A-C}$	$DH°_{B-C}$	$-\Delta H°$
				hidrohlorovanje		
$CH_2{=}CH_2$	+	H—Cl	⟶			−17
65		103		101	84	
				hidratacija		
$CH_2{=}CH_2$	+	H—OH	⟶			−11
65		119		101	94	

[a] Ovo su samo izračunate vrednosti: one ne uzimaju u obzir promene u jačini C–C i C–H σ-veza koje uključuju i promenu u hibridizaciji. (Uporedite vrednosti hidrogenizacije u tabeli sa onima izračunatim u zadatku 48 u poglavlju 11.)

1. Katalitička hidrogenizacija: H_2 + katalizator

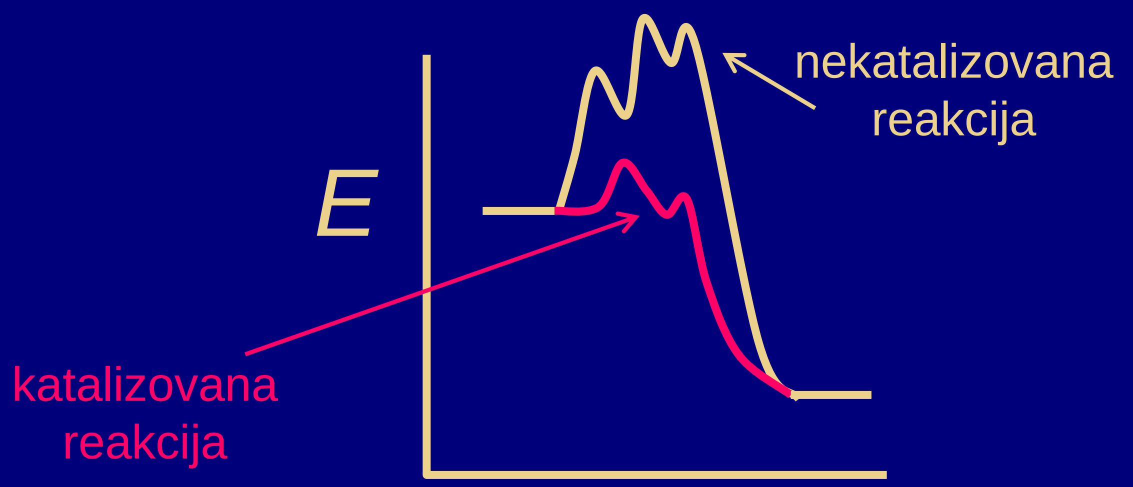


Heterogena kataliza

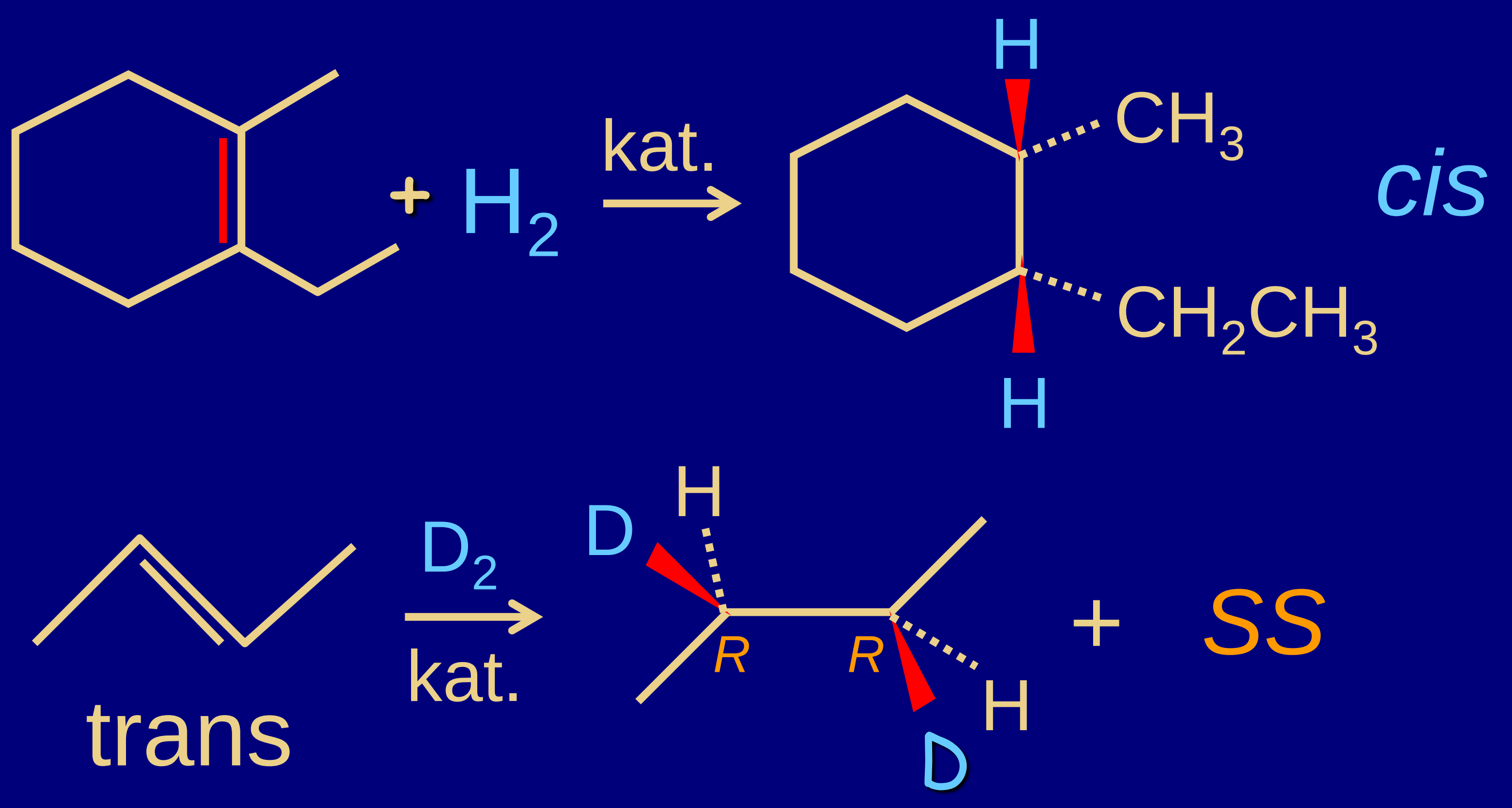
Pd/C, PtO_2 ($\xrightarrow{H_2}$ Pt)

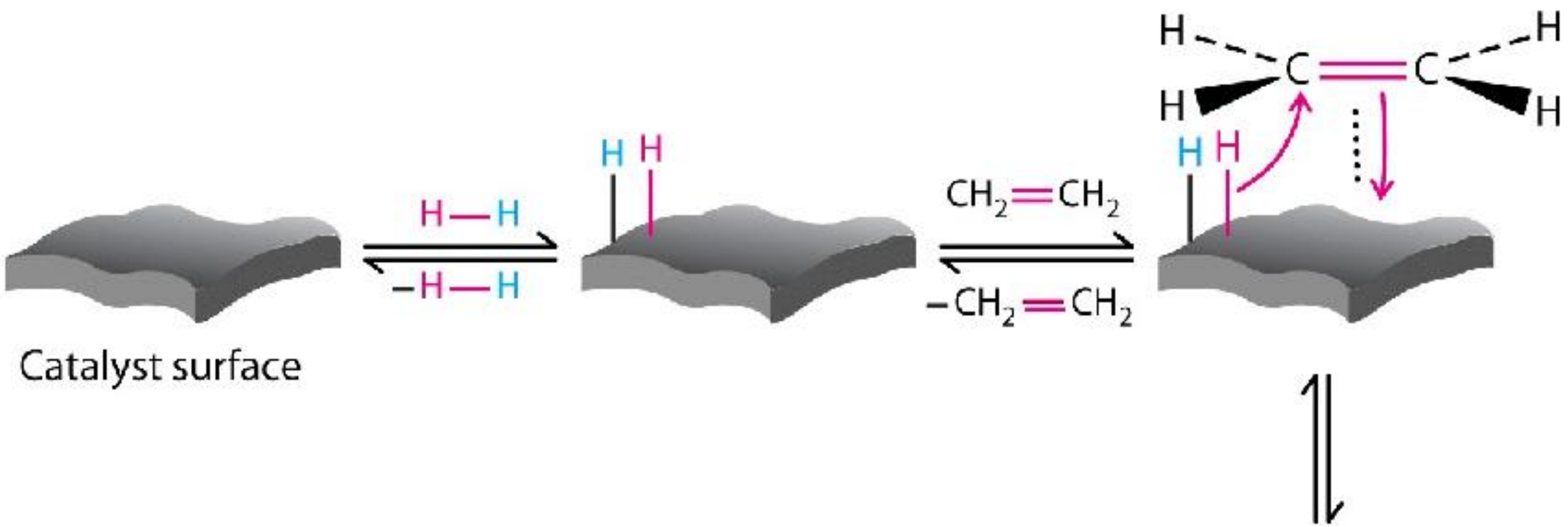
Zašto kataliza? Mehanizam snižavanj Ea

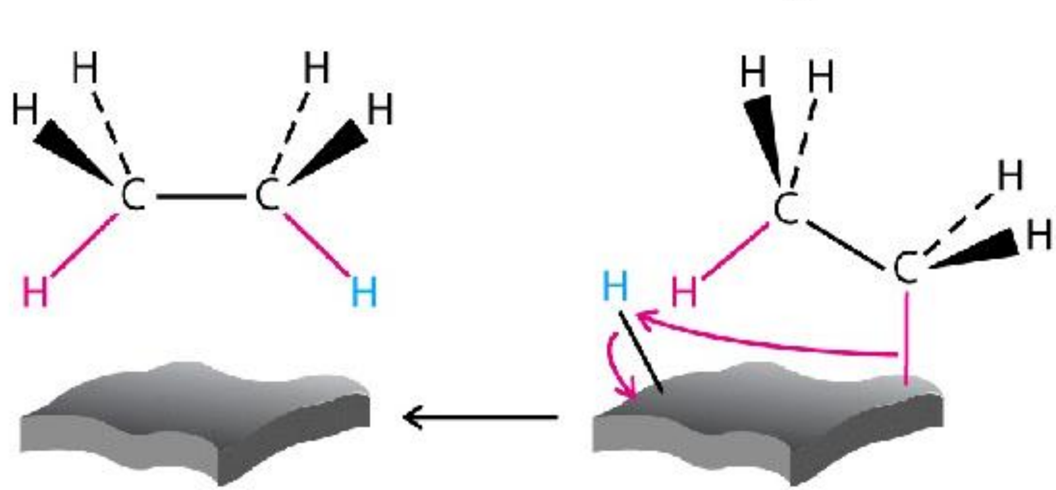
Alkeni + H_2 $\nrightarrow$
nema reakcije bez katalizatora

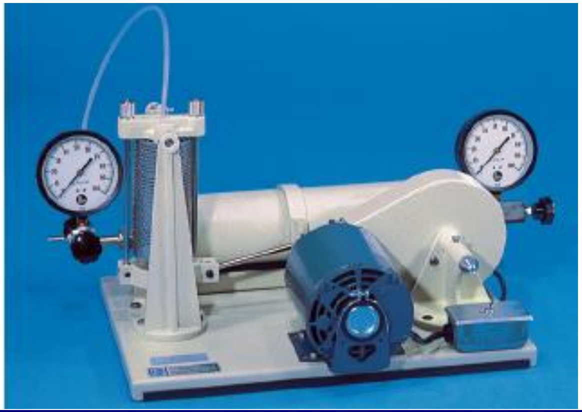


Mehanizam hidrogenizacije: do reakcije dolazi na površini katalizatora. Dolazi do stereospecifične adicije sa iste strane dvostruke veze (sin adicija).









Vežba 12-2

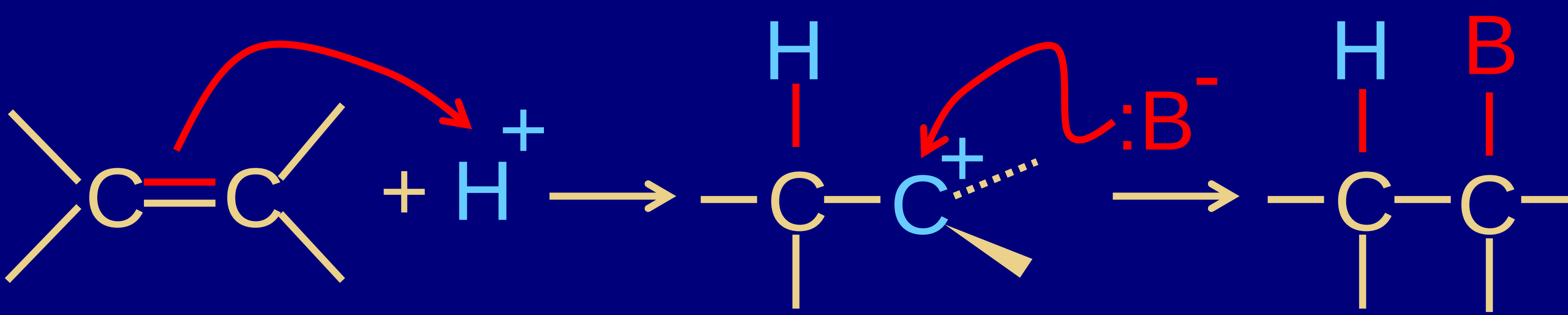
Katalitička hidrogenizacija (S)-2,3-dimetil-1-pentena daje samo jedan optički aktivni proizvod. Nacrtajte proizvod i objasnite rezultat. [**Pomoć:** da li adicija H_2 (1) stvara novi stereocentar ili (2) utiče na neku od veza u okolini već postojećeg stereocentra?]

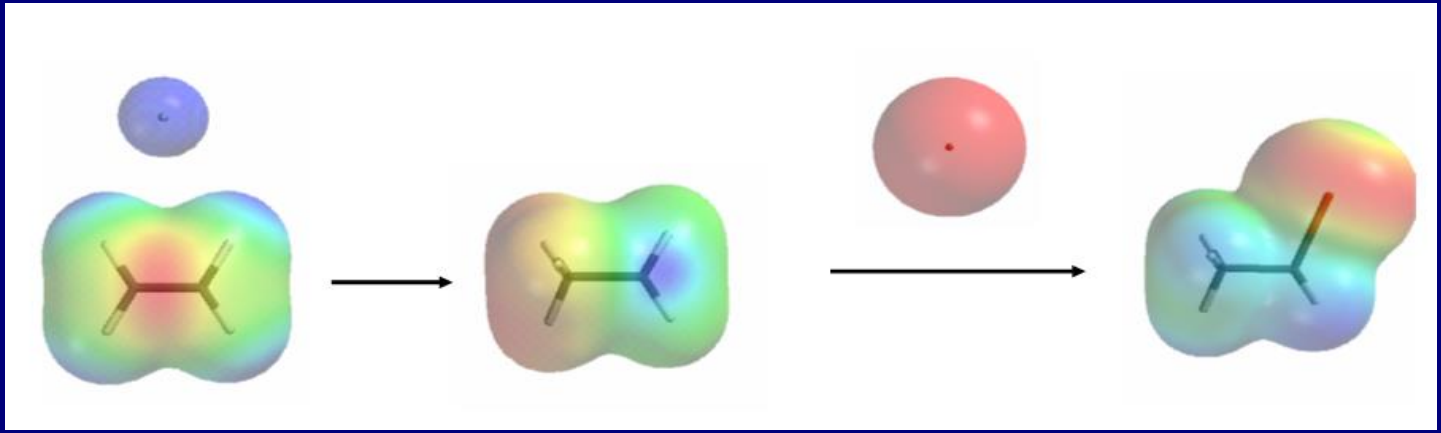
Biljna ulja, margarin: “očvršćavanje” nakon hidrogenizacije

Elektrofilne adicije

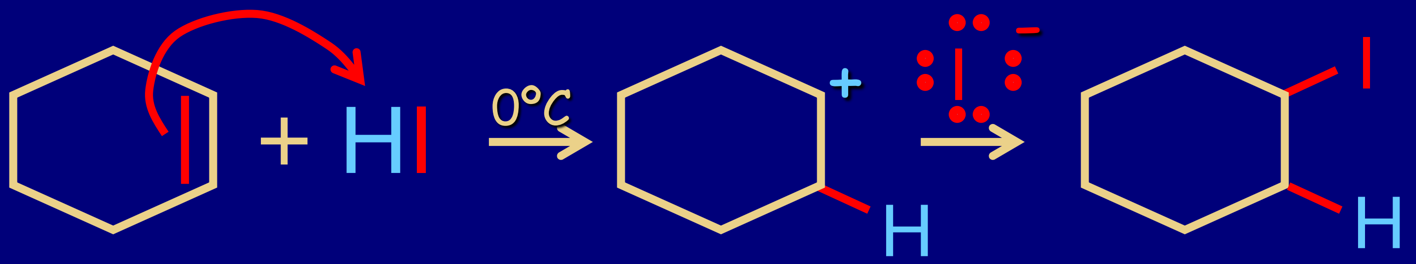
π veza je elektron-bogata. Adicija polarnih reagenasa $\overset{\delta+}{A}$-$\overset{\delta-}{B}$.

Mehanizam za $\overset{\delta+}{A}$ = $H:^{+}$ Obrnuto od E1!



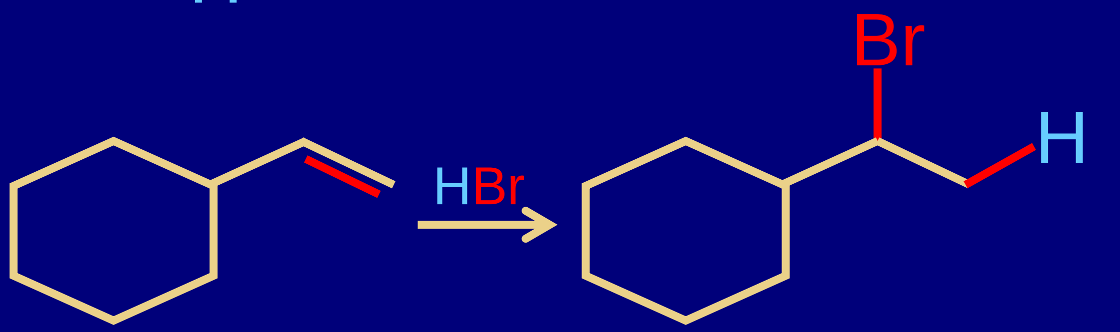


Hidrohalogenovanje H X

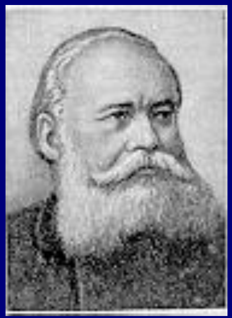


Obrnuto u odnosu na eliminaciju

Regioselektivna reakcija:



Markovnikov-ljevo pravilo

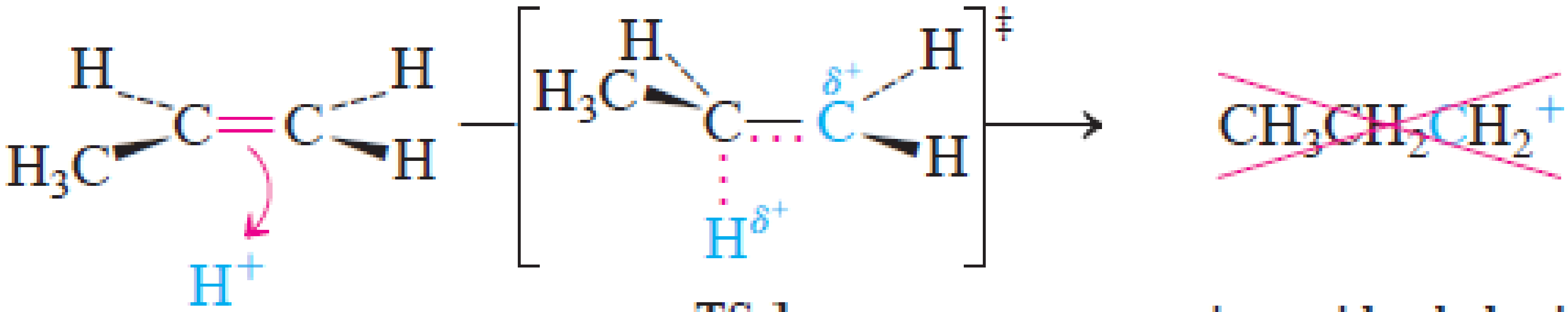


1838-1904

H^+ ($A^{\delta+}$) se adira na manje supstituisan ugljenik

Zašto? Protonovanjem nastaje više supstituisani katjon

Protonovanje propena na C2

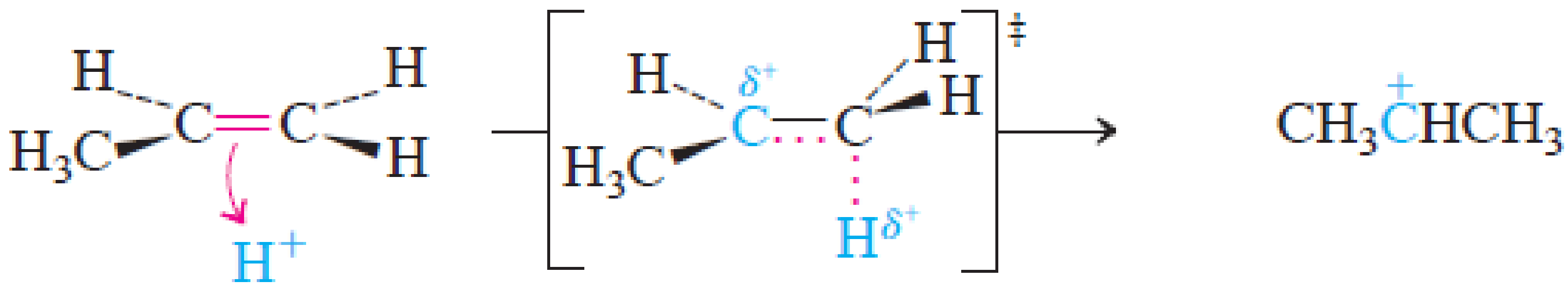


TS-1

primarni karbokatjoı

(nije detektovan)

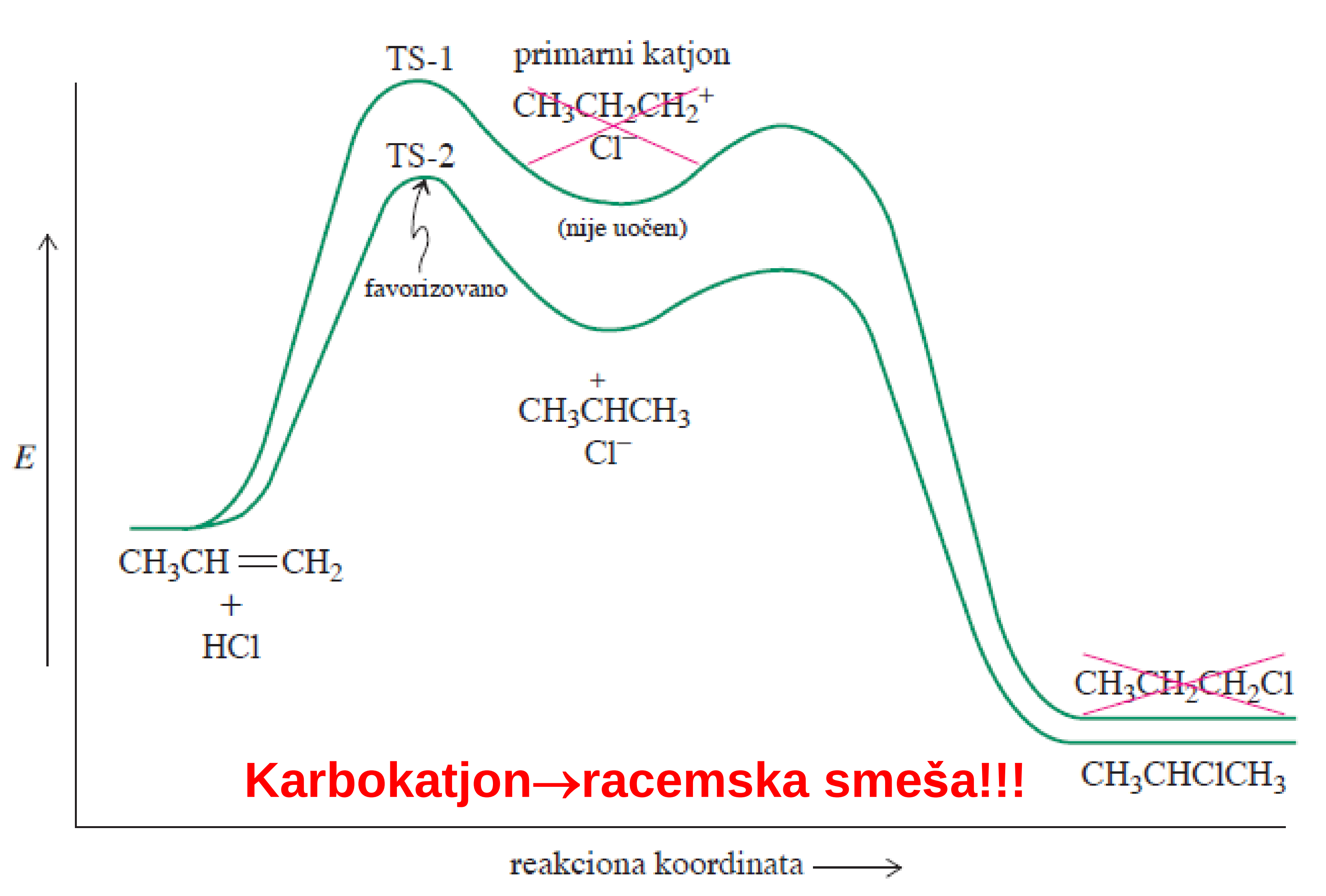
Protonovanje propena na C1



TS-2

sekundarni karbokatjon

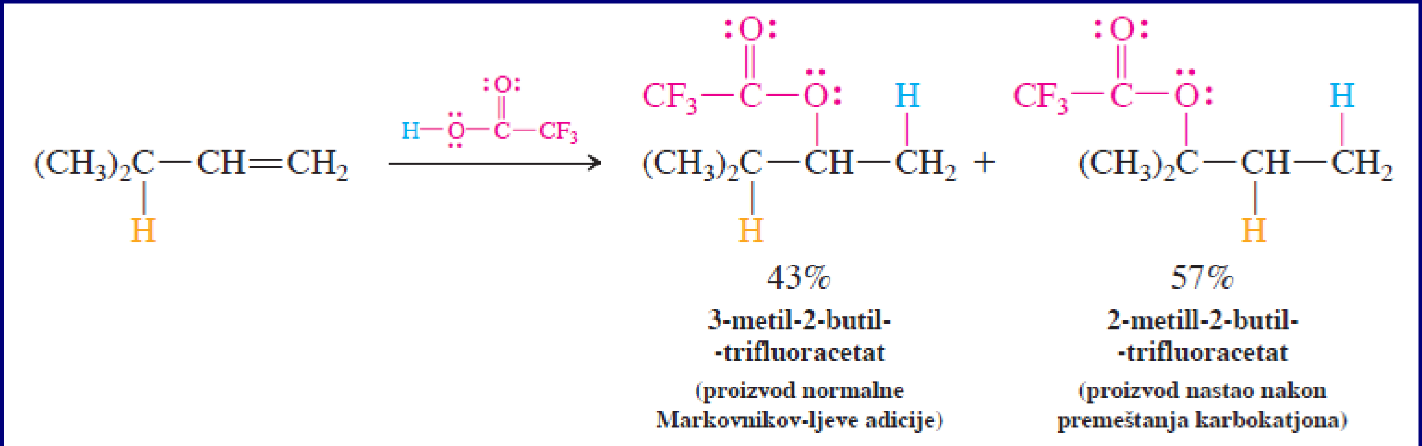
(favorizovan)

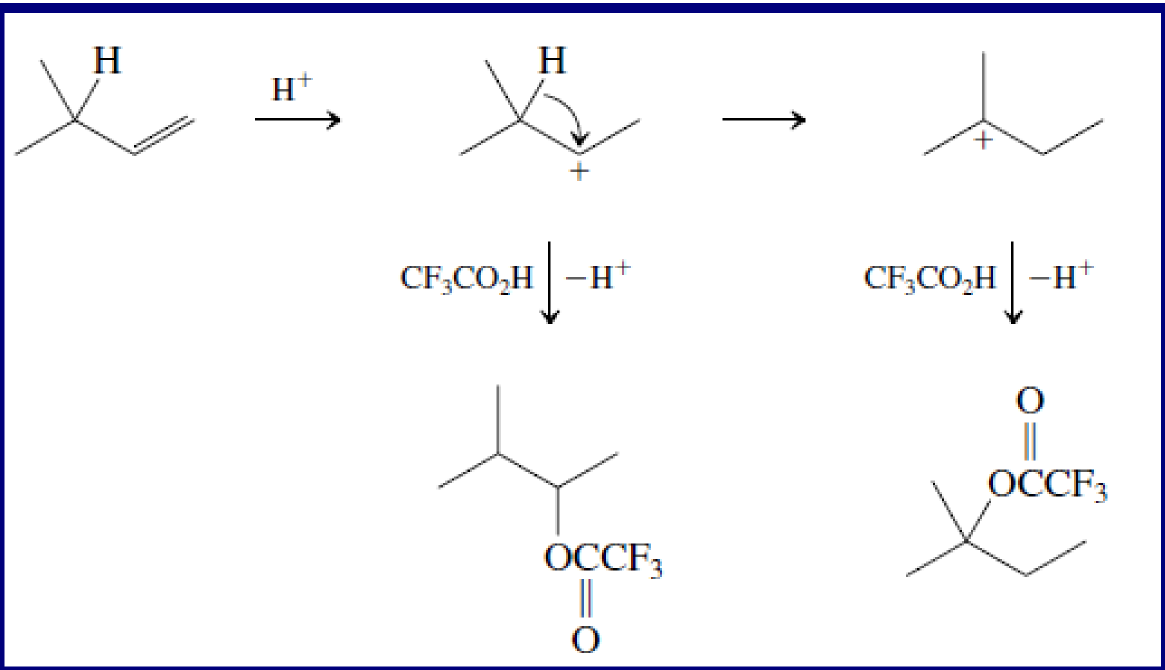


Vežba 12-3

Predvidite ishod adicije HBr na: (**a**) 1-heksen; (**b**) *trans*-2-penten; (**c**) 2-metil-2-buten; (**d**) 4-metilcikloheksen. Koliko se izomera gradi u svakom pojedinačnom slučaju?

U toku elektrofilne adicije može doći do premeštanja karbokatjona

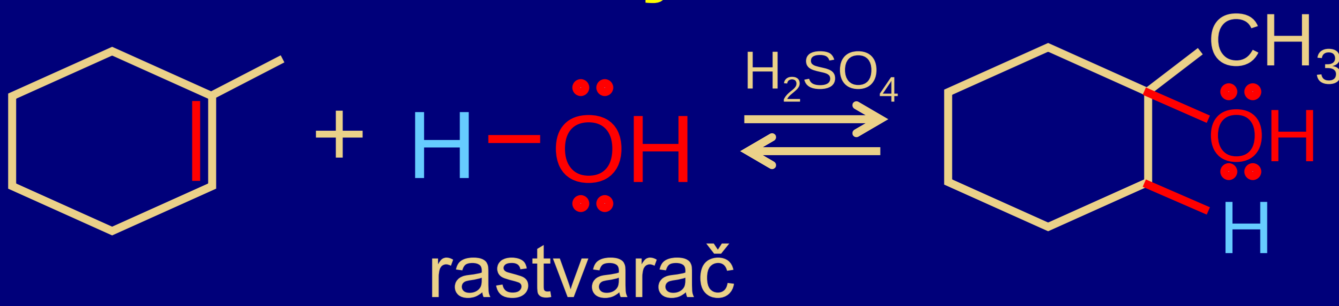




Uslovi za premeštanje: jaka kiselina + slab nukleofil

Markovnikov-ljeva hidratacija

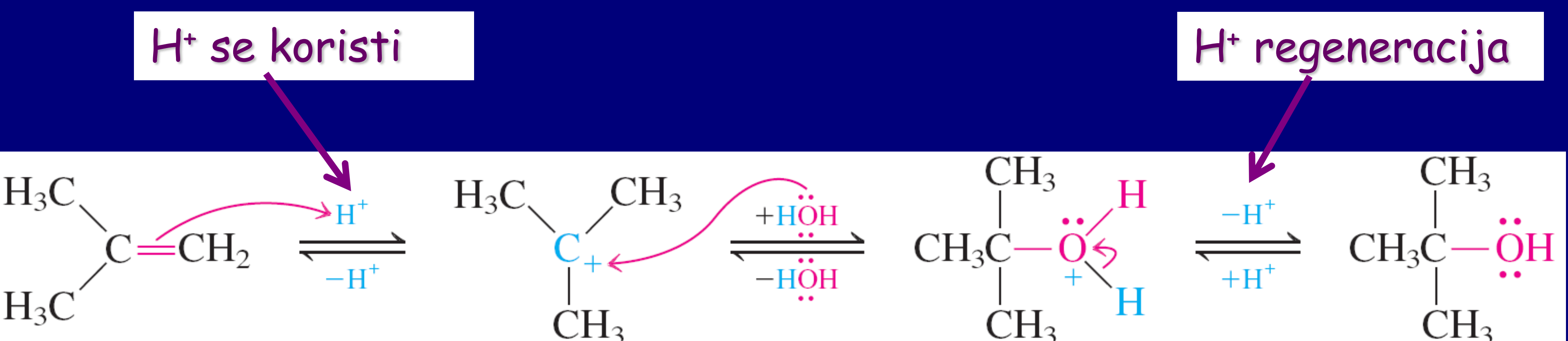
H_2O, H^+ katalizator



Ravnoteža !

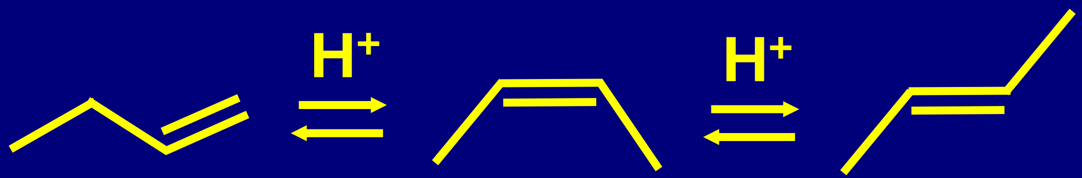
Reverzibilna hidratacija 2-metilpropena:

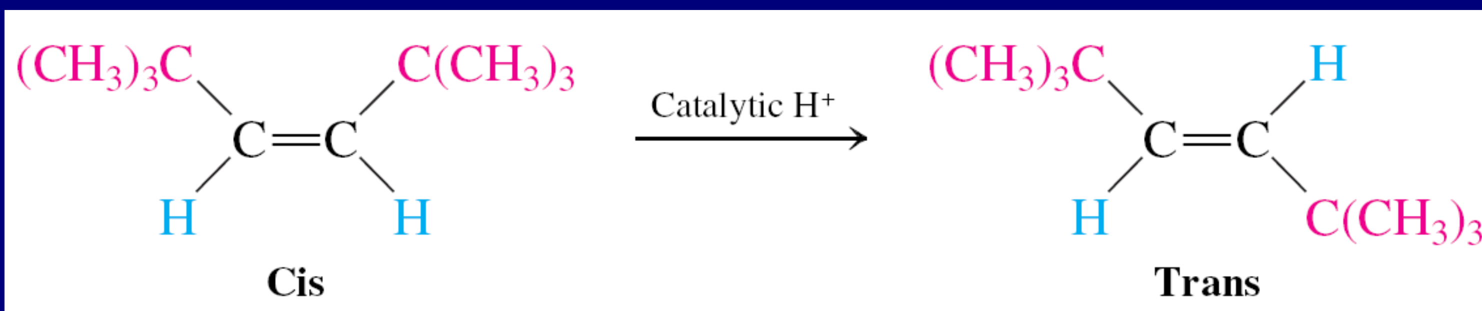
$$\text{alkohol} \underset{H_2SO_4,\ \text{višak } H_2O,\ \text{niska temperatura}}{\overset{\text{konc. } H_2SO_4,\ \text{visoka temperatura}}{\rightleftharpoons}} \text{alken} + H_2O$$

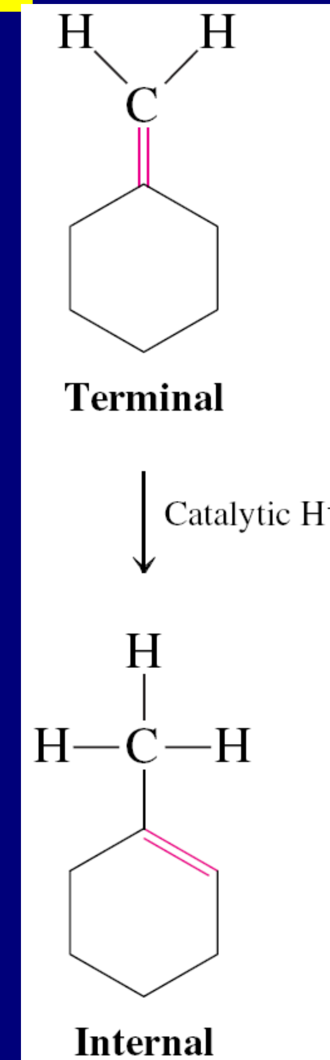


Posledice reverzibilnosti E1

Izomerizacija alkena







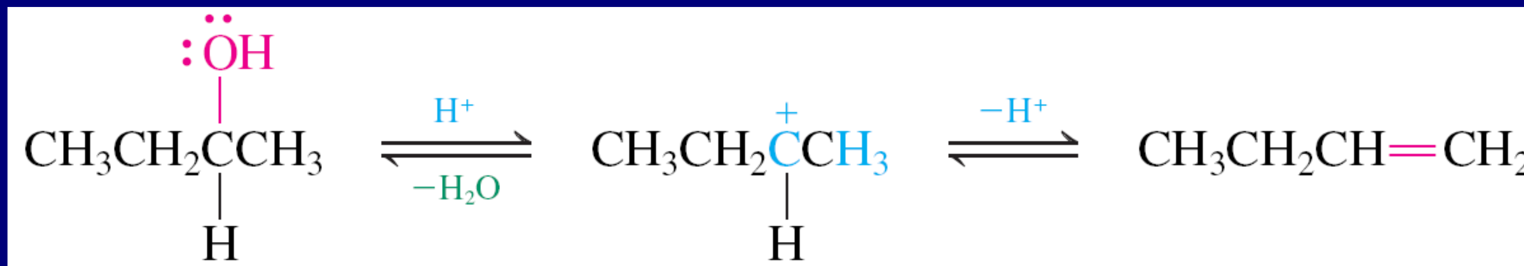
ravnoteža = termodinamička kontrola

Vežba 12-6

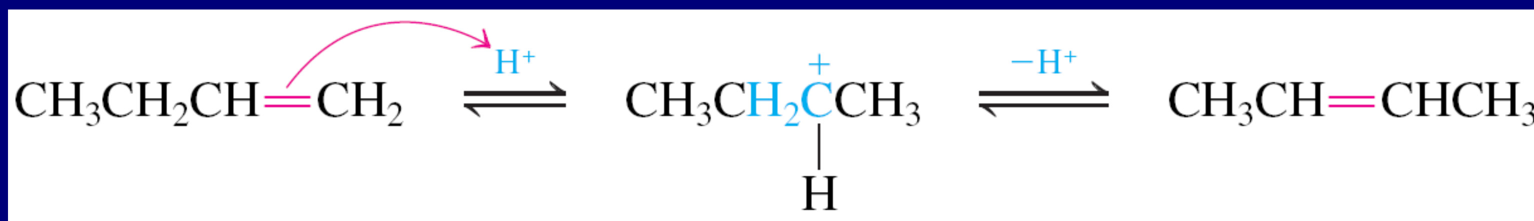
Dejstvo katalitičke količine deuterisane sumporne kiseline na 2-metilpropen u D_2O daje $(CD_3)_3COD$. Objasnite mehanizam.

Mehanizam termodinamičke kontrole

Faza 1

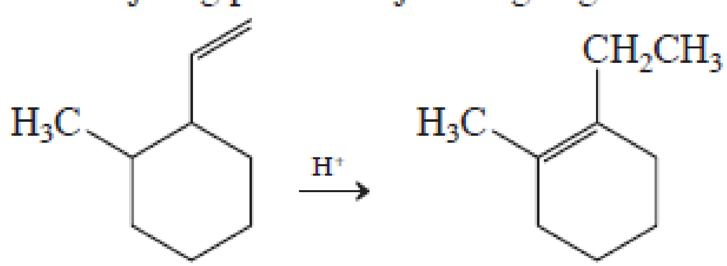


Faza 2



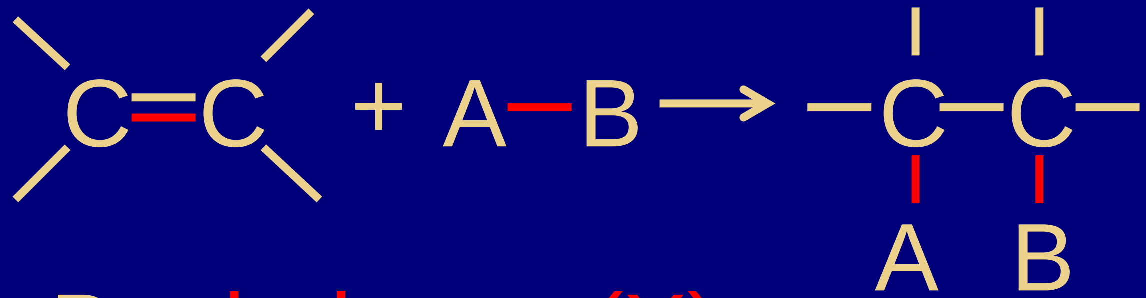
Vežba 12-7

Napišite mehanizam predstavljenog premeštanja. Zbog čega se ova reakcija vrši?

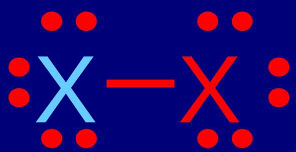


HALOGENIVANJE

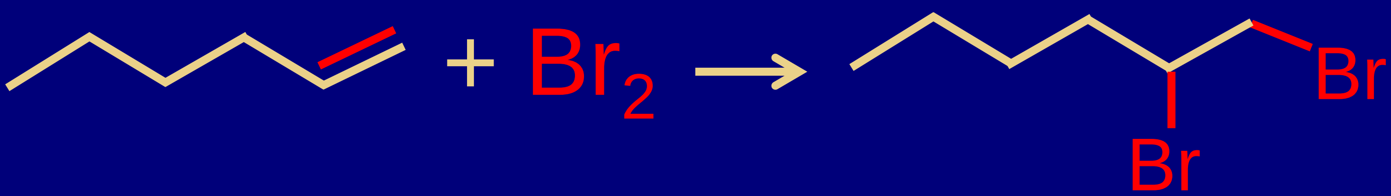
podsećanje:



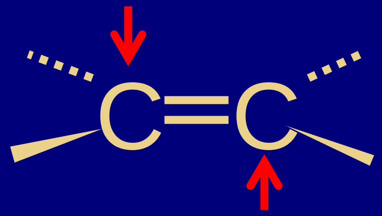
A = B = halogen (X)



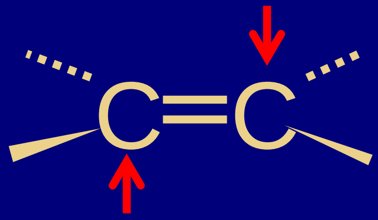
polarizacija veze



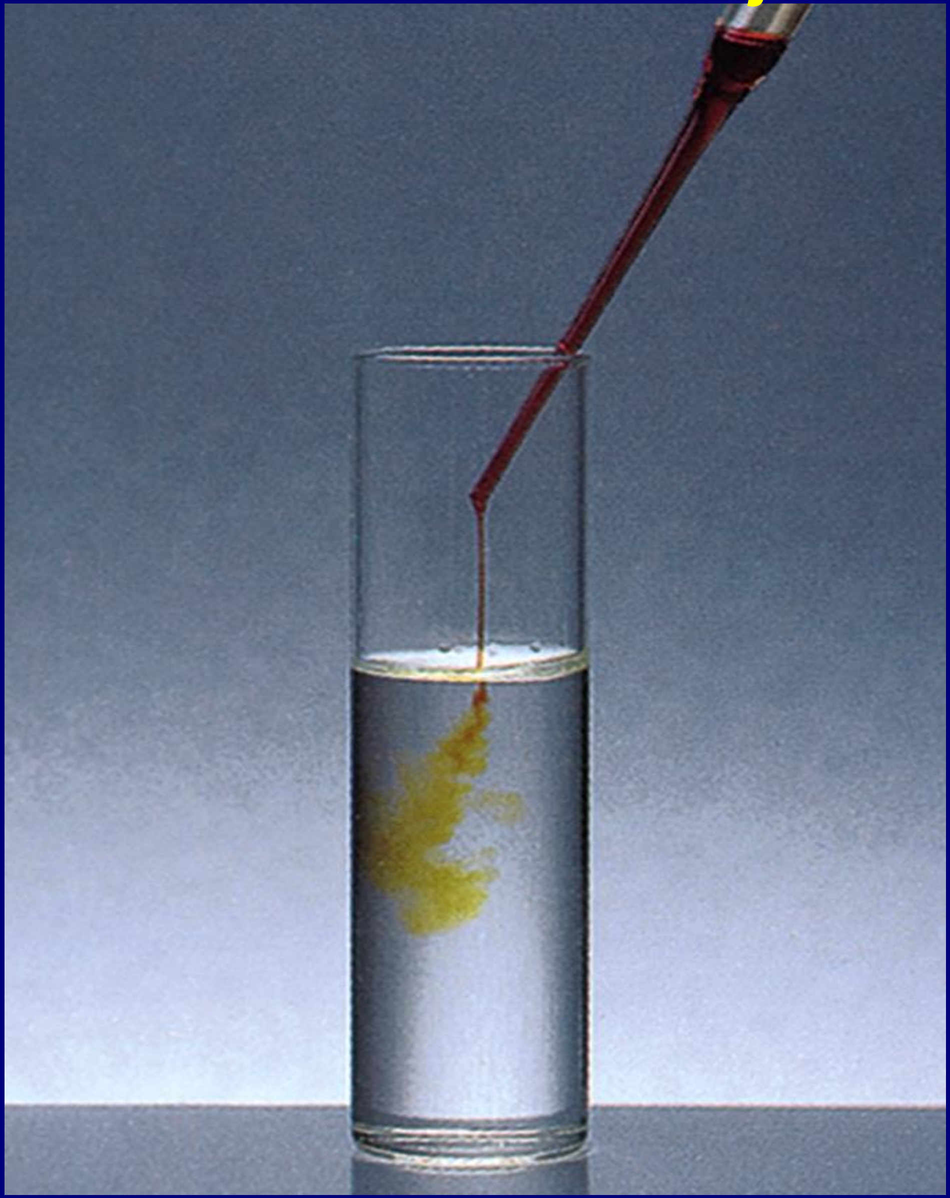
Stereospecifična adicija: anti (nije sin)



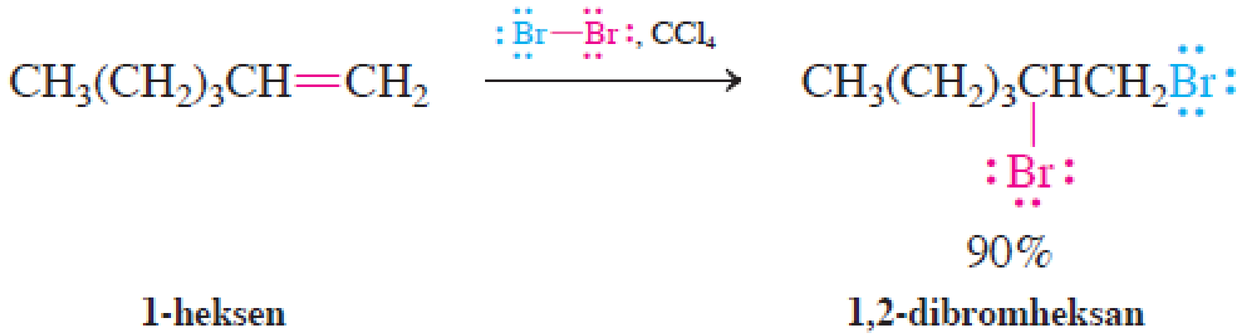
ili



Bromovanje: moguća “titracija” test za nezasićenje

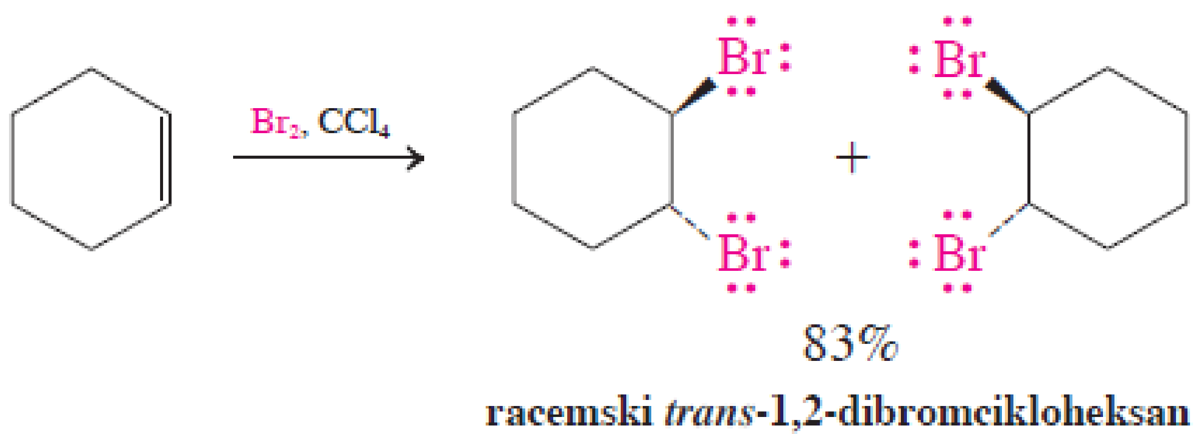


Elektrofilna adicija Br_2 na 1-heksen

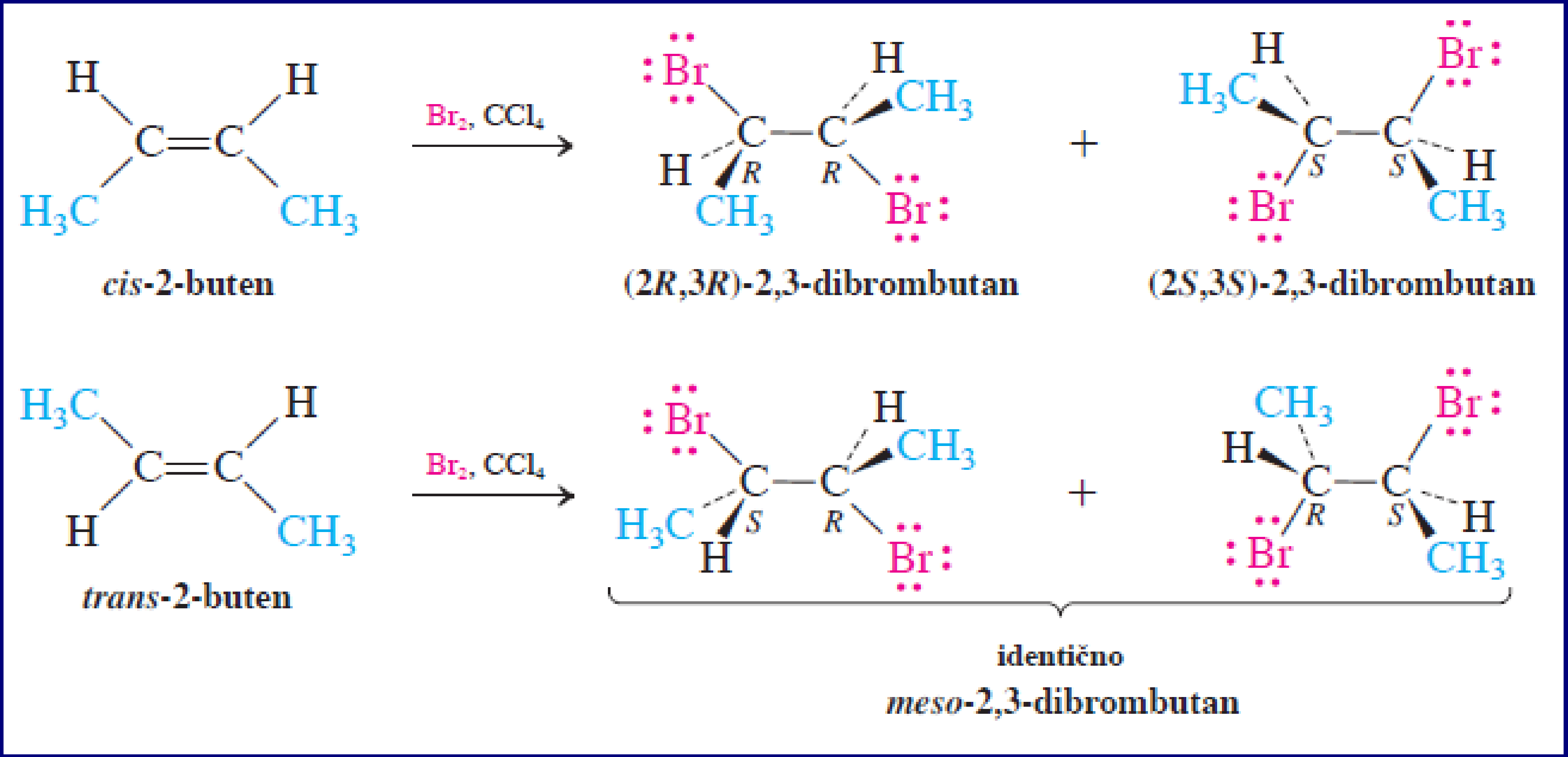


Bromovanje je anti adicija

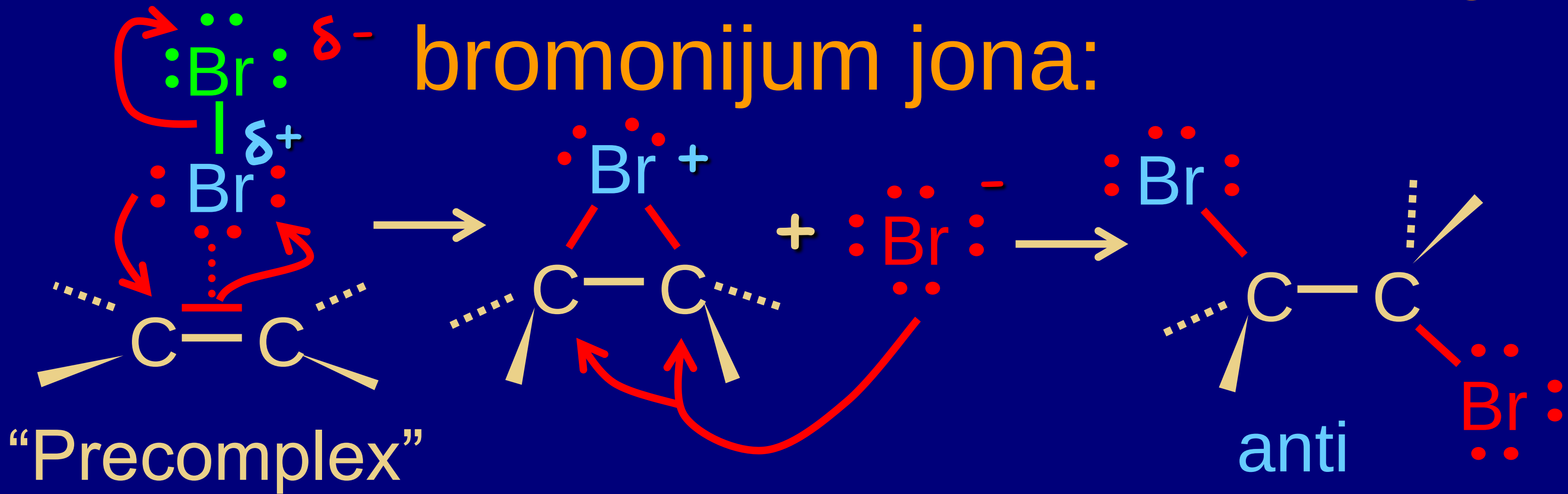
anti-bromovanje cikloheksena

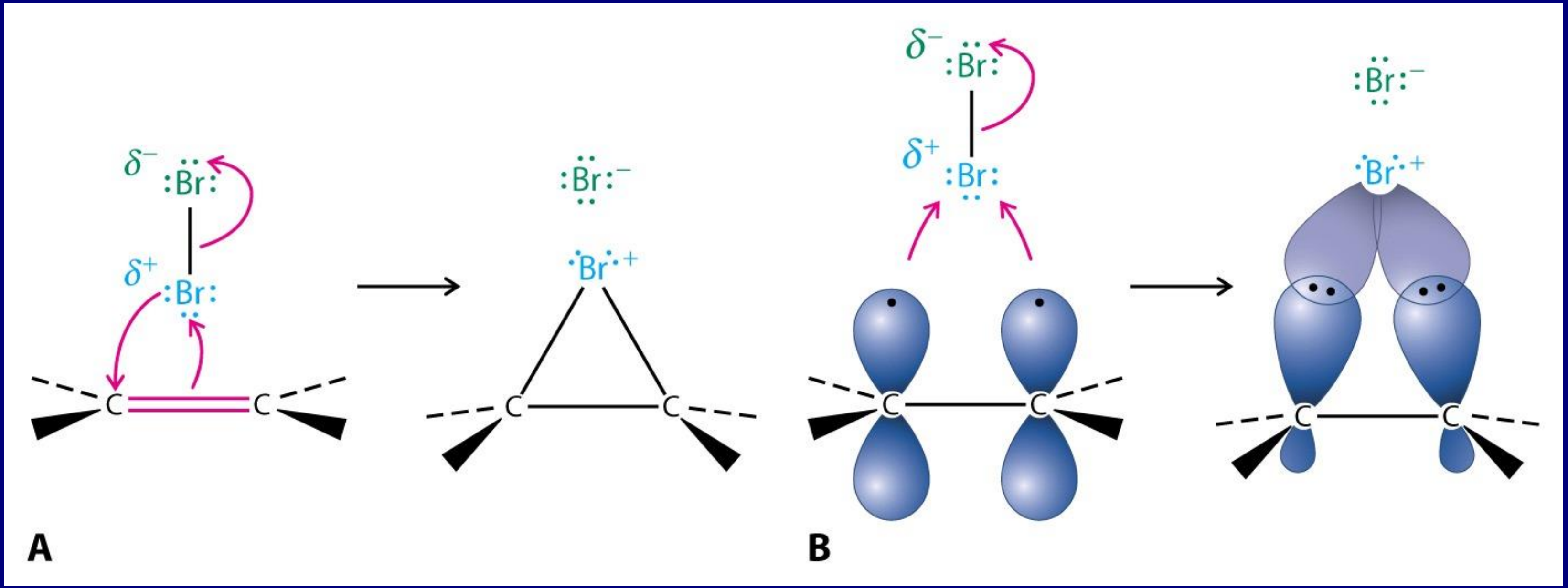


Stereospecifično bromovanje 2-butena

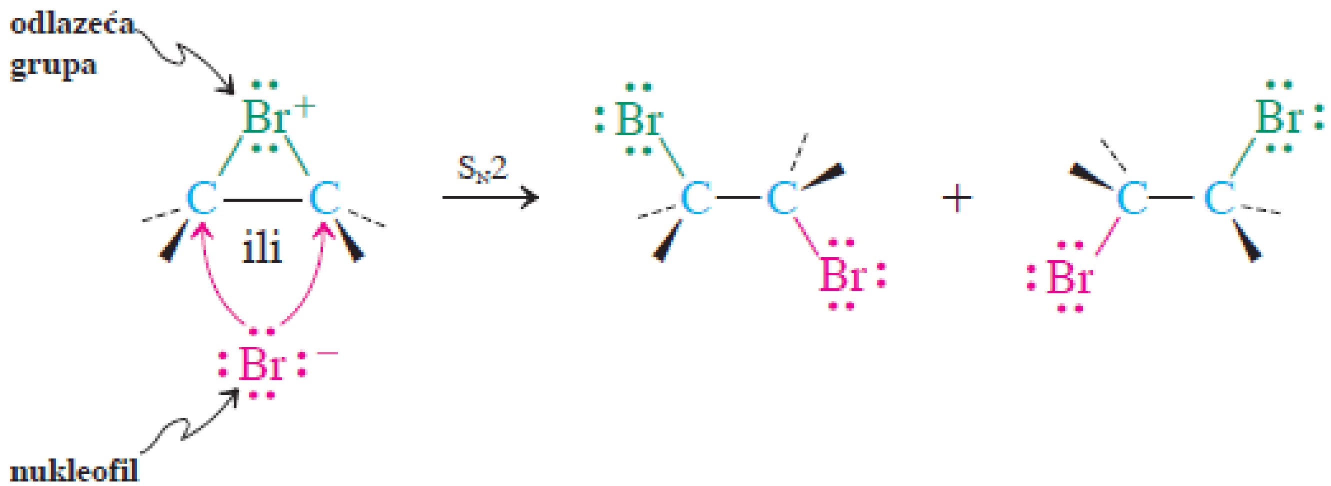


Mehanizam preko cikličnog bromonijum jona:



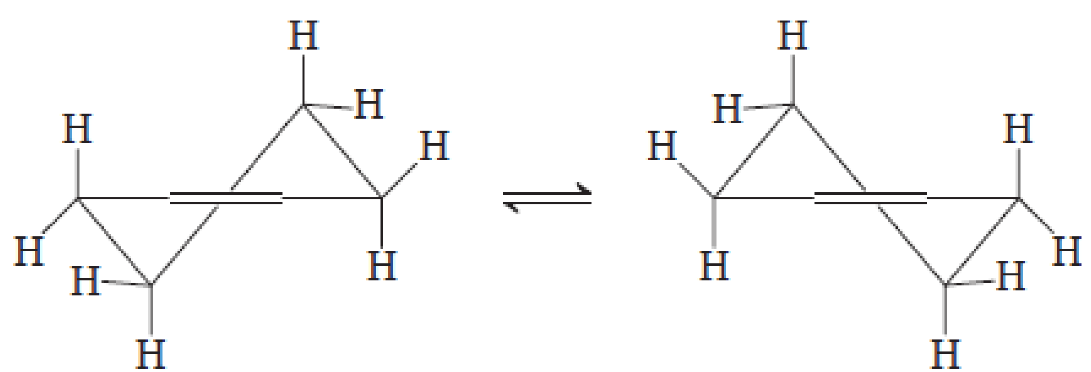


Nukleofilno otvaranje cikličnog bromonijum jona



Vežba 12-9

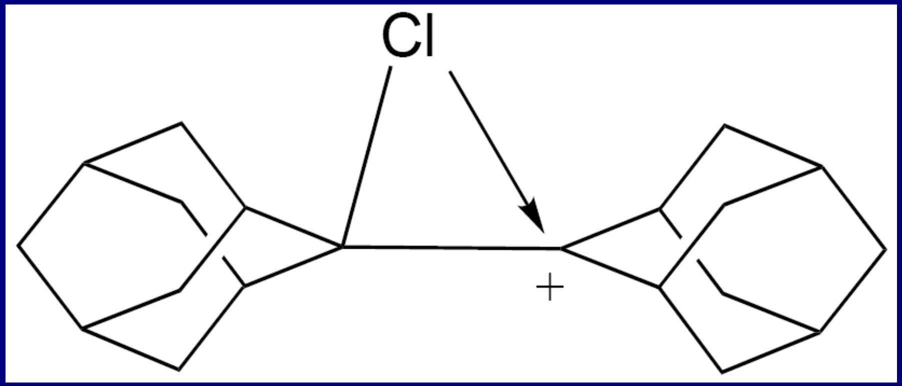
Nacrtajte intermedijer koji nastaje bromovanjem cikloheksena, koristeći dole date konformacije. Pokažite zašto se dobija racemski proizvod. Šta možete reći o početnoj konformaciji proizvoda?

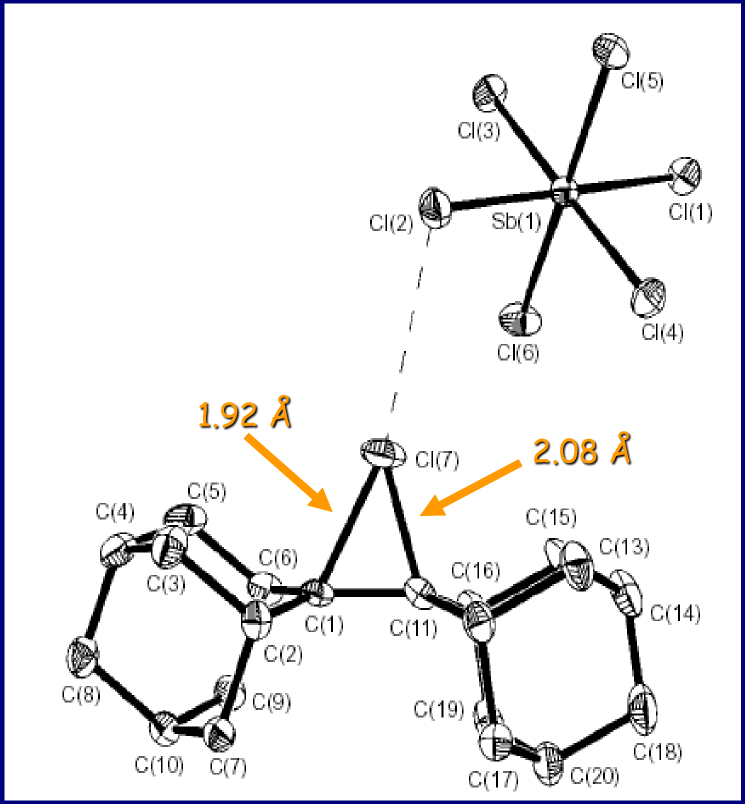


konformaciona ravnoteža cikloheksena

Struktura hloronijum jona

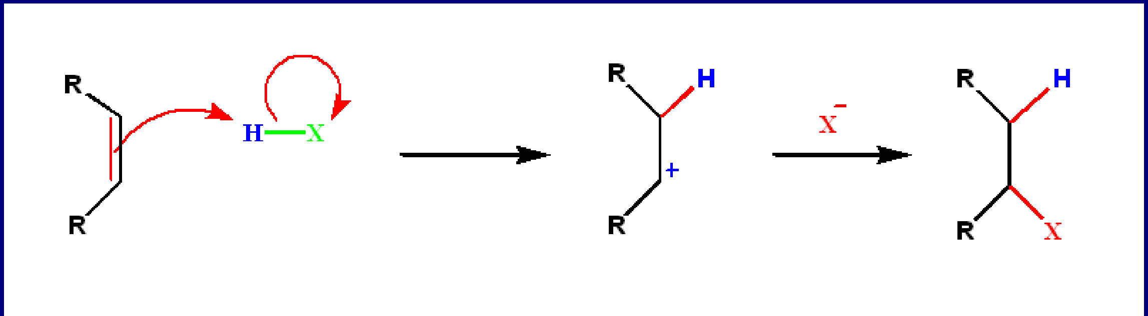
Kochi, *Chem. Commun*. 1998



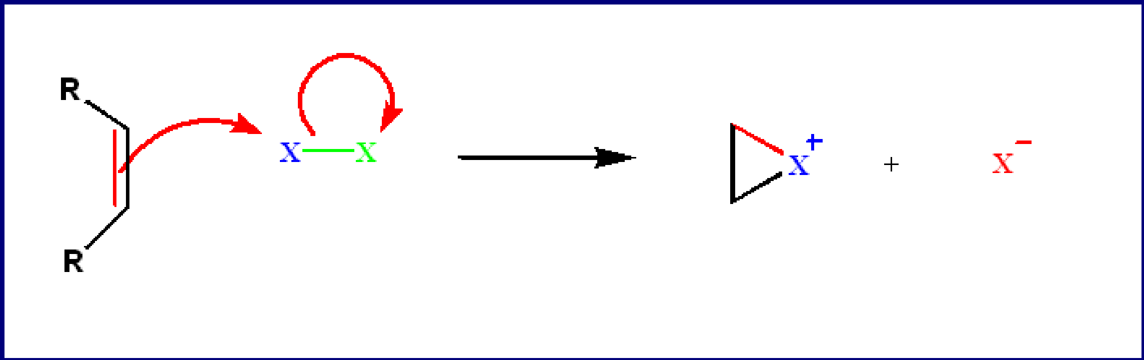


Alkeni kao nukleofili/baze

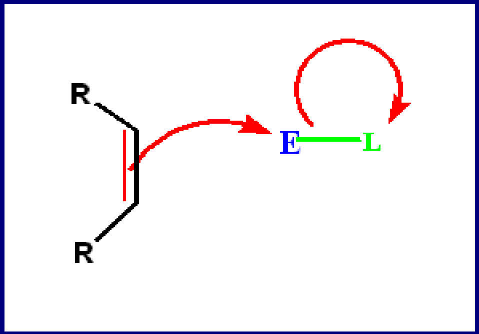
Baze:



Nukleofili:

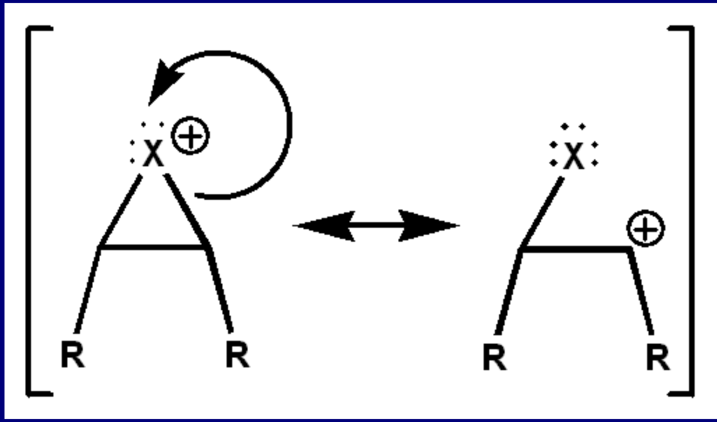


Generalno:

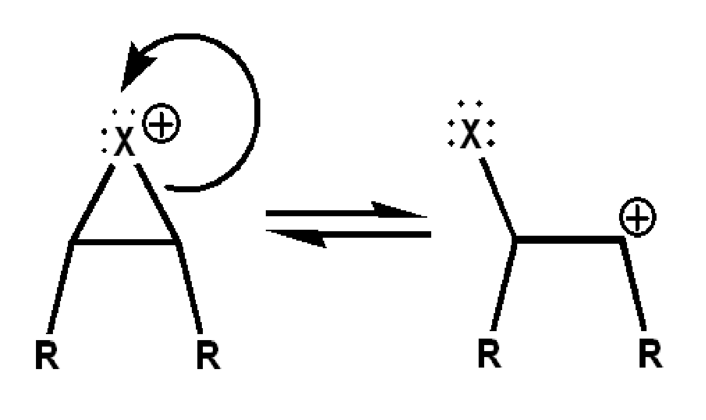


Ciklični halonijum joni: rezonancija naspram ravnoteže

Rezonancija:

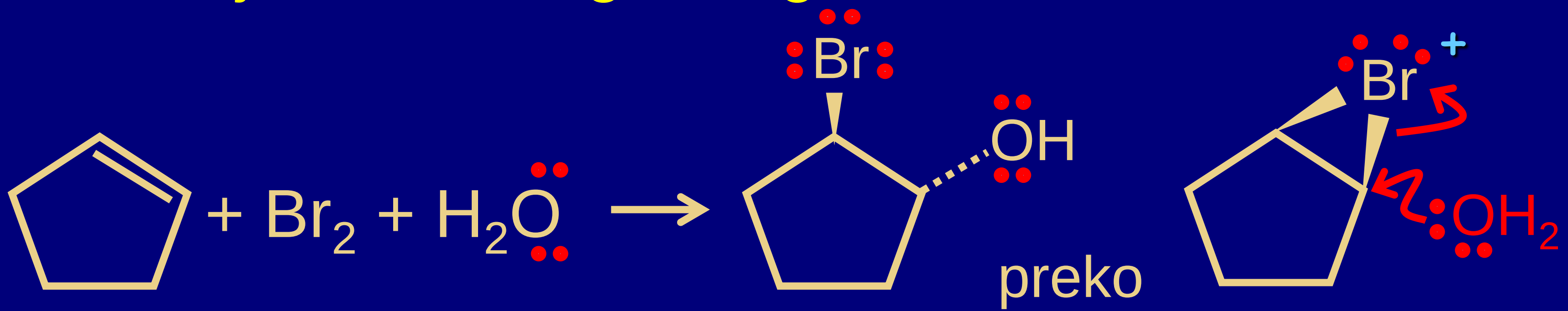


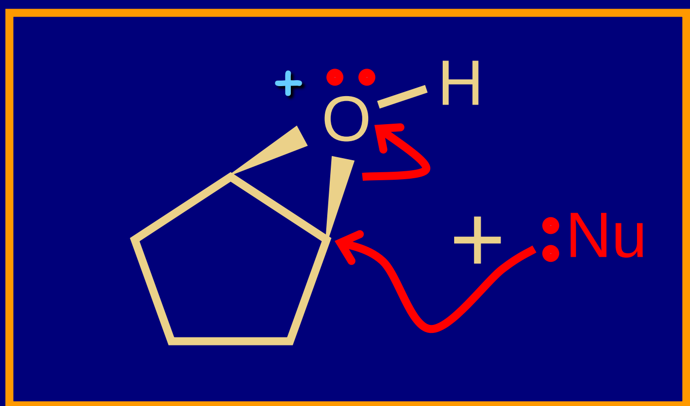
Ravnoteža:



Opšti karakter elektrofilne adicije

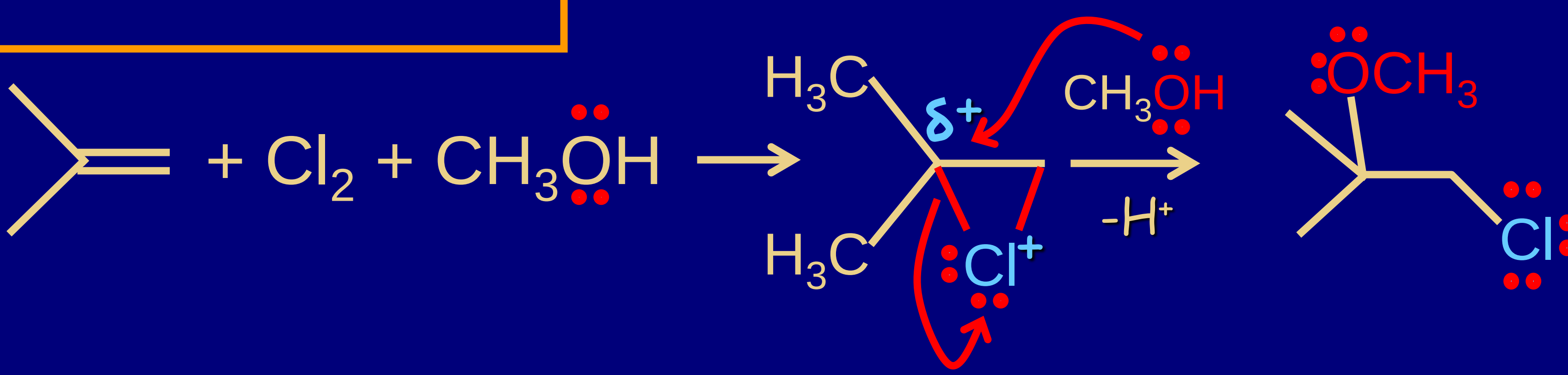
Halonijum ioni mogu reagovati sa različitim Nu

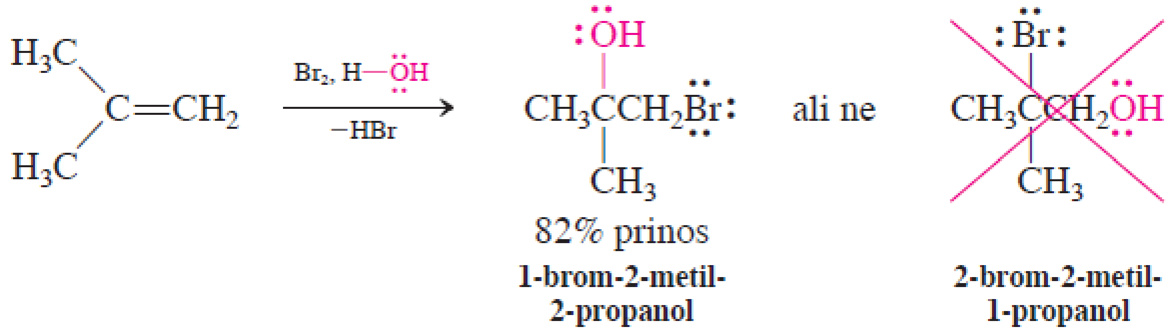




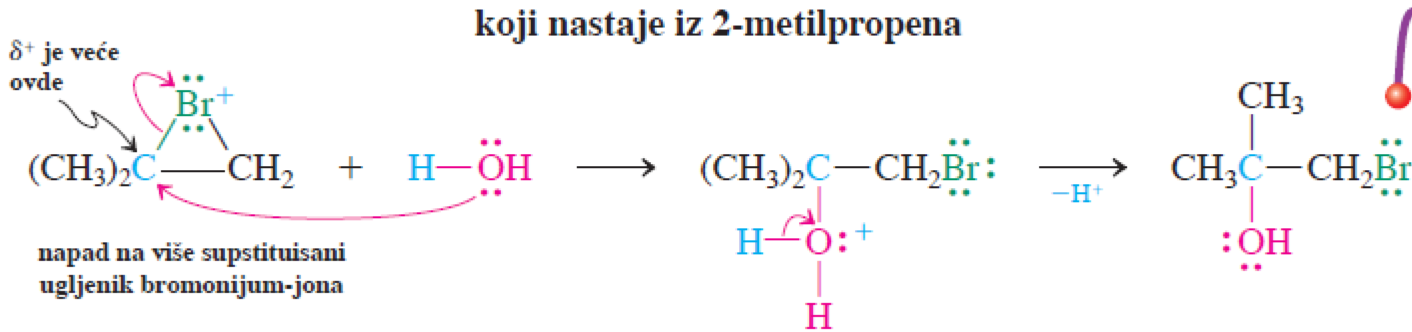
ili X_2, ROH → haloetri

(anti adicija + Markovnikov-ljevo pravili)



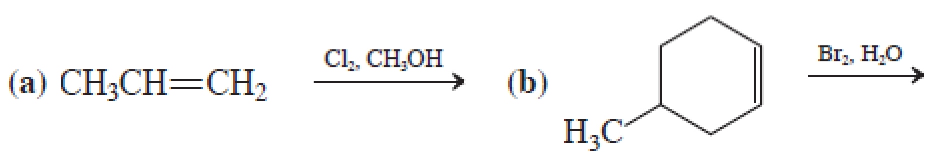


Regioselektivno otvaranje bromonijum-jona koji nastaje iz 2-metilpropena



Vežba 12-11

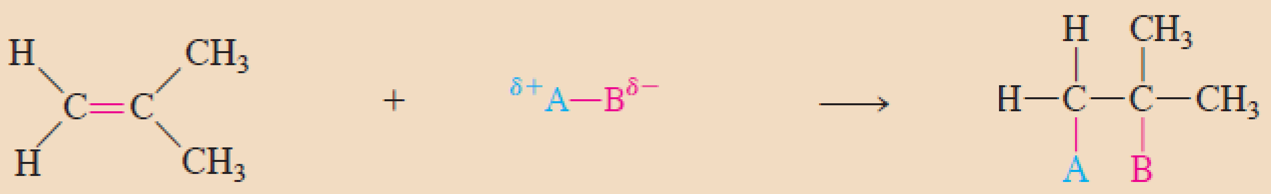
Šta su proizvodi datih reakcija?



Vežba 12-13

Koji je dobar prekursor za dobijanje racemske smese (2*R*,3*R*)- i (2*S*,3*S*)-2-brom-3-metoksipentana? Koje biste druge izomerne proizvode mogli očekivati na osnovu predloženih reakcija?

TABELA 12-2 Reagensi A–B koji se adiraju na alkene elektrofilnim napadom



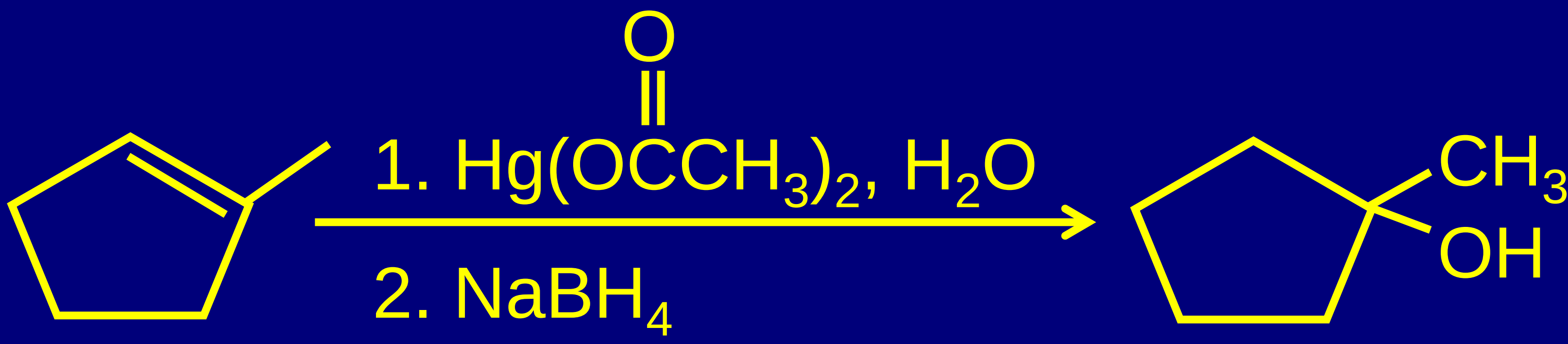
Ime	Struktura	Proizvod adicije na 2-metilpropen
brom-hlorid	$:\ddot{Br}-\ddot{Cl}:$	$BrCH_2C(CH_3)_2Cl$
cijanogen-bromid	$:\ddot{Br}-CN:$	$BrCH_2C(CH_3)_2CN$
jod-hlorid	$:\ddot{I}-\ddot{Cl}:$	$ICH_2C(CH_3)_2Cl$
sulfenil-hlorid	$R\ddot{S}-\ddot{Cl}:$	$RSCH_2C(CH_3)_2Cl$
živine soli	$XHg-X$,[a] $H\ddot{O}H$	$XHgCH_2C(CH_3)_2OH$

[a]Ovde X označava acetat.

Sintetički korisna reakcija:
oksimerkurovanje-demerkurovanje

Oksimerkurovanje-demerkurovanje

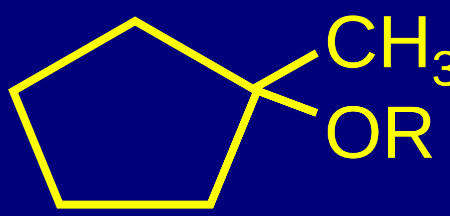
Markovnikov-ljeva hidratacija bez karbokatjona



ili

1. $Hg(OCCH_3)_2$, (C=O)

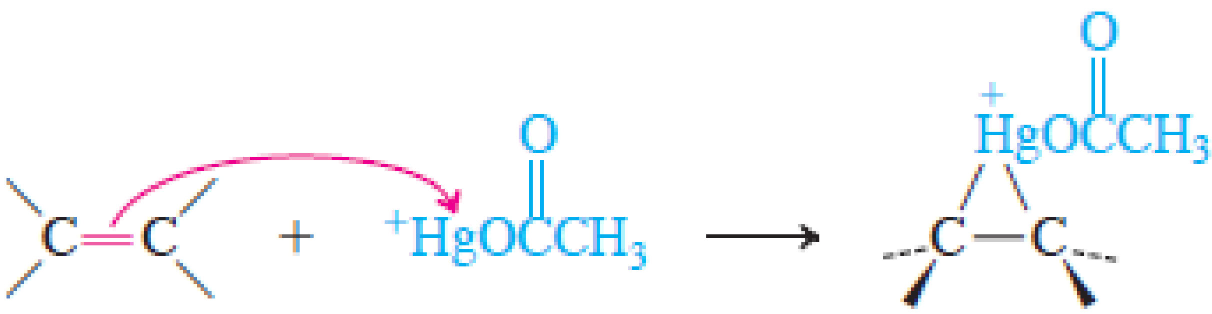
2. ROH: dobijanje etara



Mehanizam oksimerkurovanja-demerkurovanja

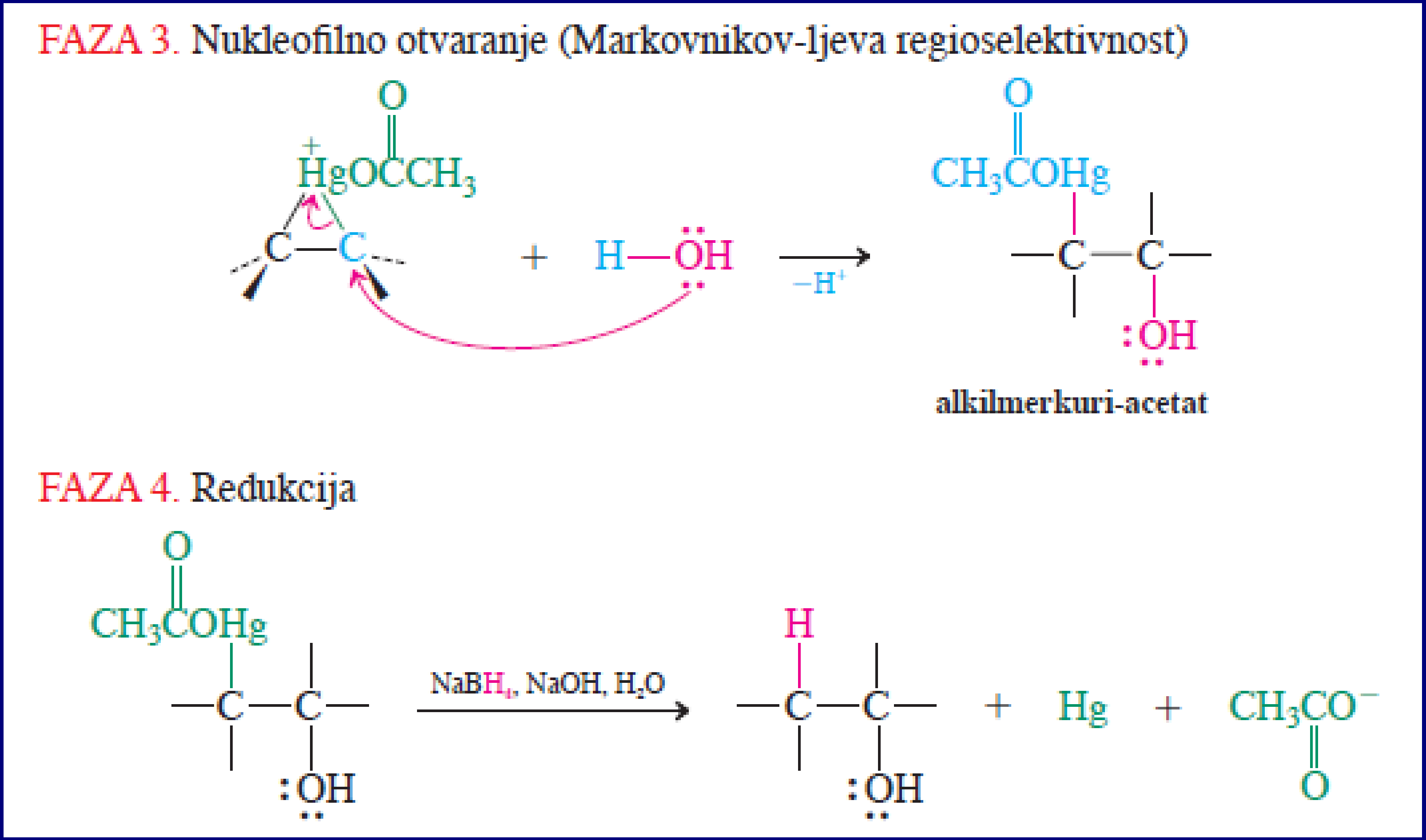
FAZA 1. Disocijacija

FAZA 2. Elektrofilni napad



merkurinijum-jon

Mehanizam oksimerkurovanja-demerkurovanja



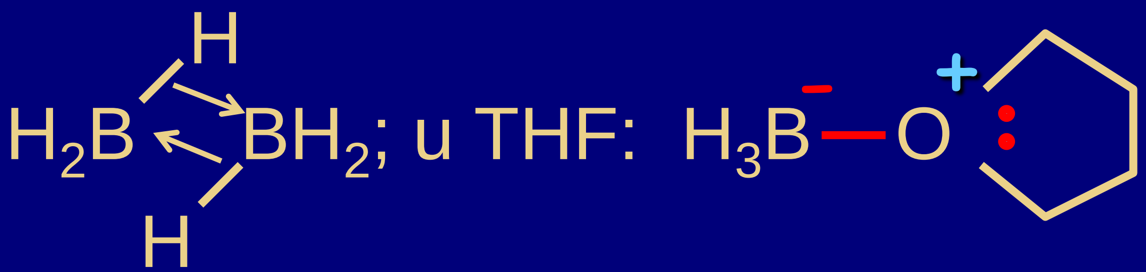
Hidroborovanje-oksidacija

anti-Markovnikov-ljeva hidratacija

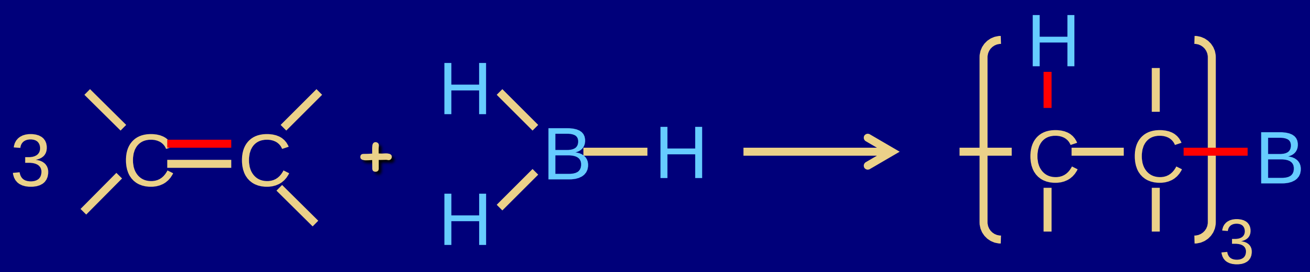
$$RCH=CH_2 + H_2O \longrightarrow RCH_2CH_2OH$$

Ključna reakcija: adicija B–H na π-veze.

Boran, BH_3, postoji kao dimer

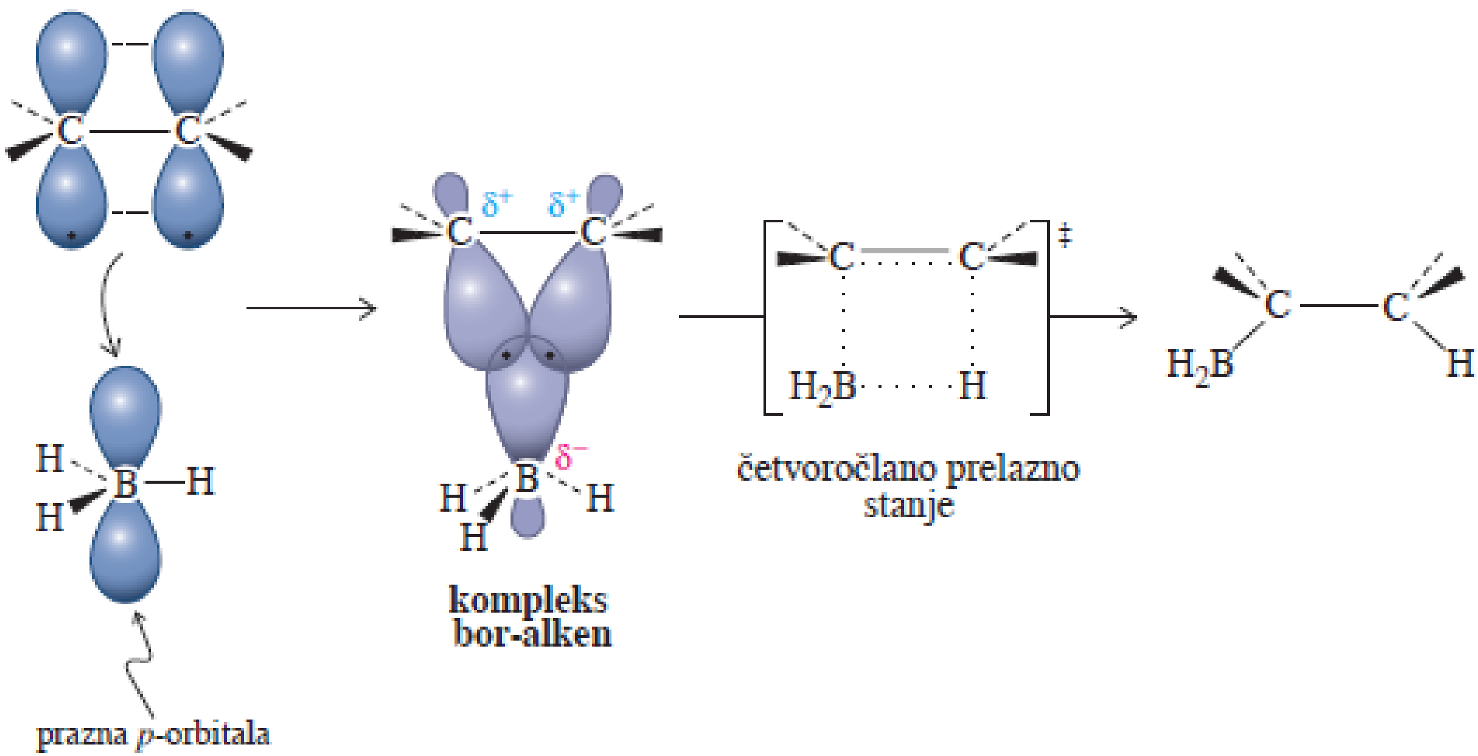


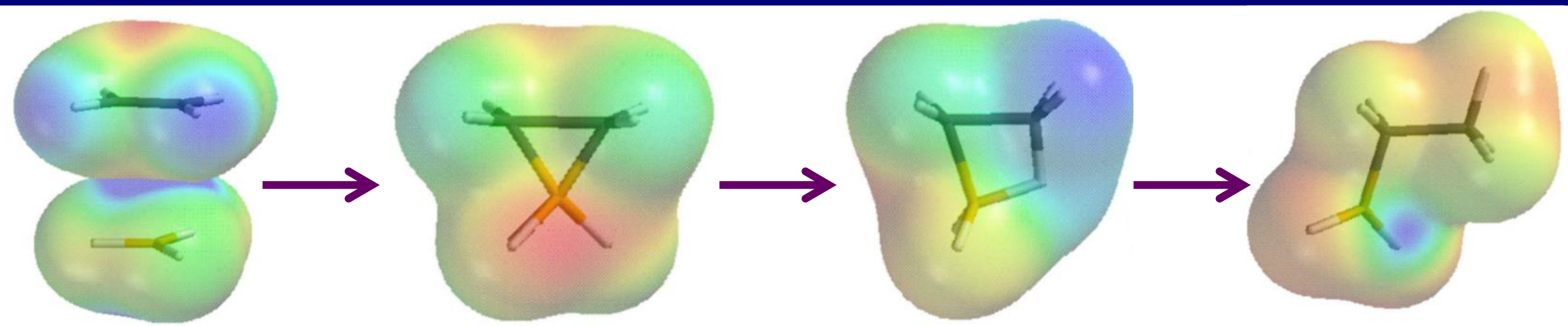
Sve tri B-H veze reaguju:



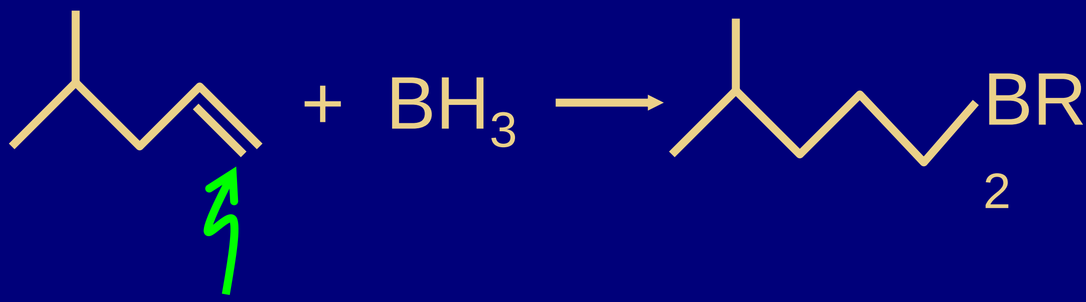
Alkilboran

Mehanizam hidroborovanja





Hidroborovanje je regioselektivno: Sterni činioci kontrolišu adiciju B-H



manje zaklonjen
ugljenik

Primena hidroborovanja?

Oksidacijom alkilborana dobijaju se alkoholi!!!

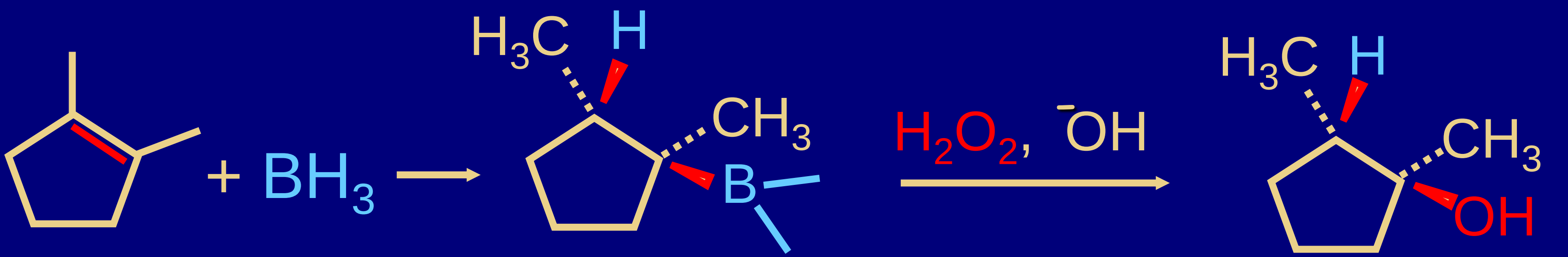
Sekvenca reakcije hidroborovanje-oksidacija

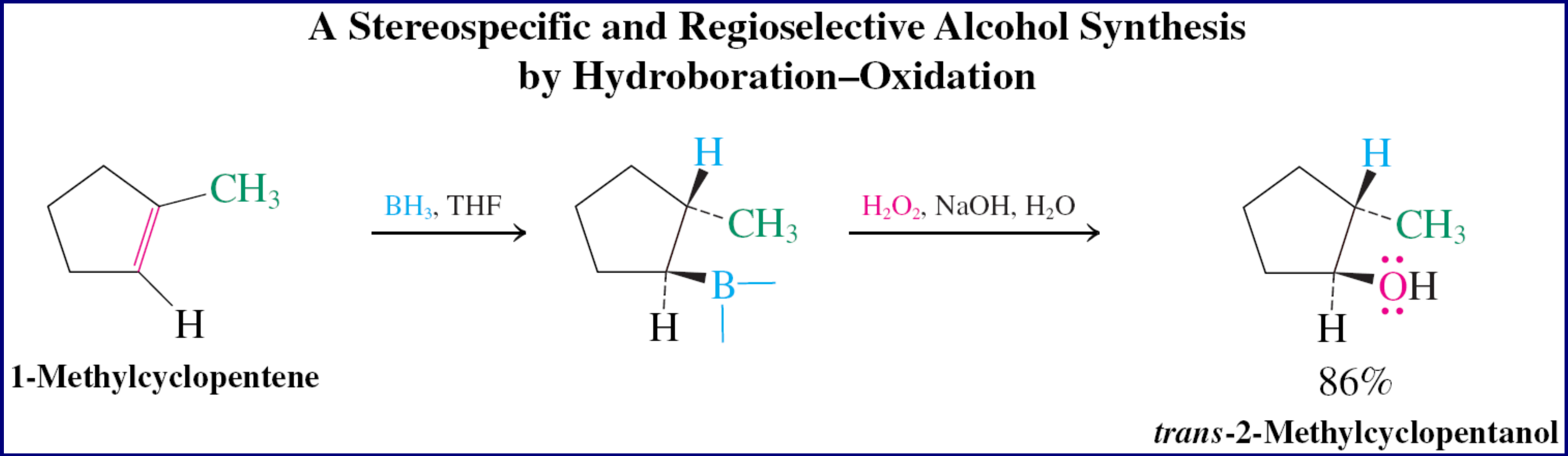
$$3\ RCH{=}CHR \xrightarrow{BH_3,\ THF} (RCH_2CHR)_3B \xrightarrow{H_2O_2,\ NaOH,\ H_2O} 3\ RCH_2CH(R)\ddot{O}H$$

$$\underset{\textbf{4-metil-1-penten}}{(CH_3)_2CHCH_2CH{=}CH_2} \xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ NaOH,\ H_2O]{1.\ BH_3,\ THF} \underset{\textbf{4-metil-1-pentanol}}{\underset{80\%}{(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2\ddot{O}H}}$$

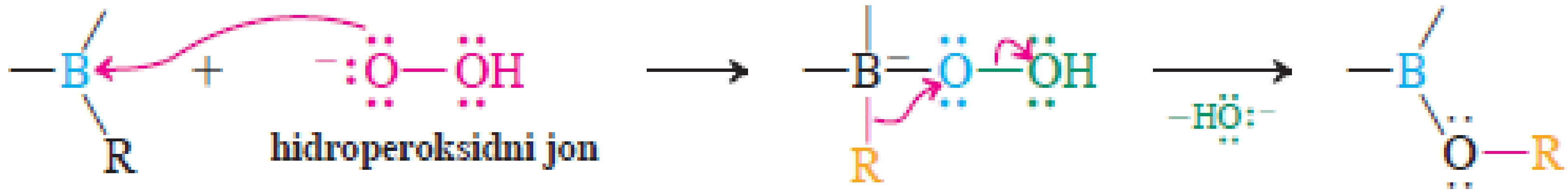
Hidroborovanje je stereospecifično:

***sin* adicija B—H**





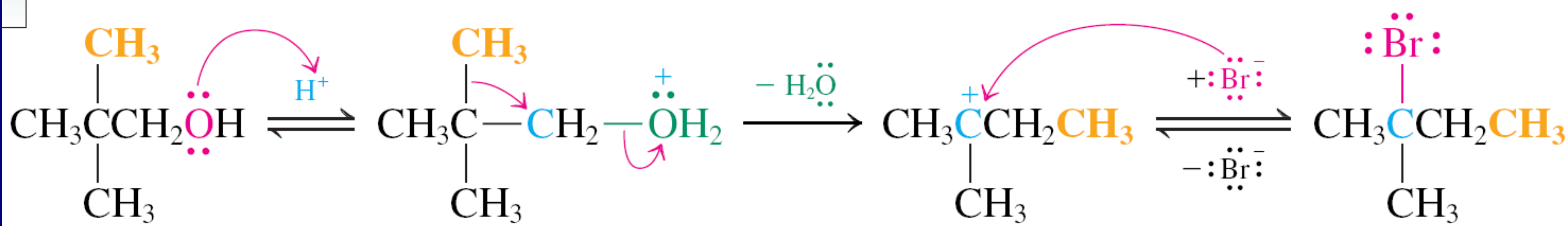
Mehanizam oksidacije alkilborana



$$(RO)_3B + 3\,NaOH \xrightarrow{H_2O} Na_3BO_3 + 3\,ROH$$

Sličnost sa premeštanjem alkil-grupa?

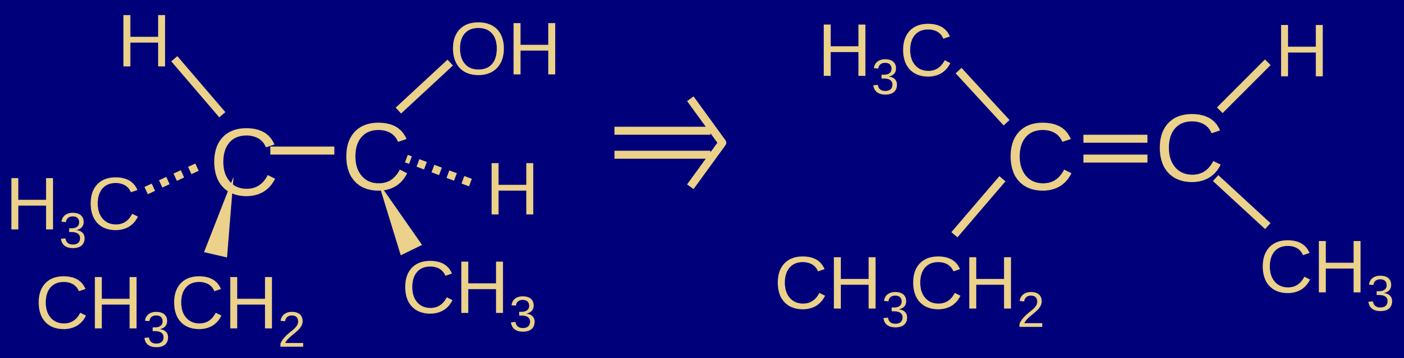
Mechanism of Concerted Alkyl Shift

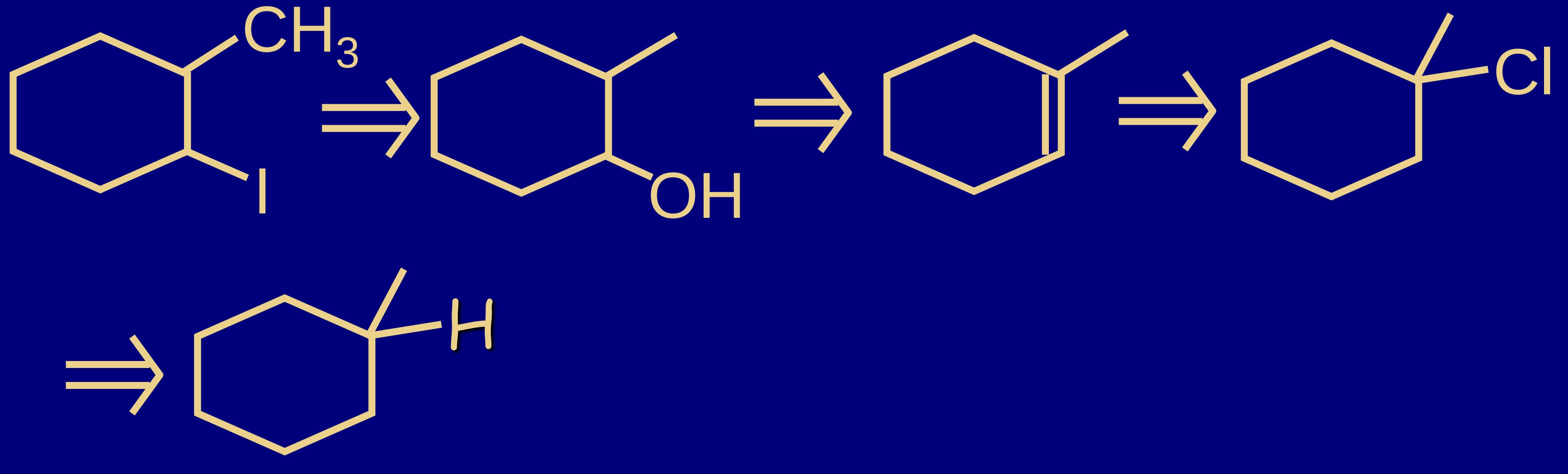


Vežba 12-15

Napišite proizvode sekvence reakcija hidroborovanje-oksidacija (a) propena i (b) (*E*)-3-metil-2-pentena. Naznačite jasno stereohemiju.

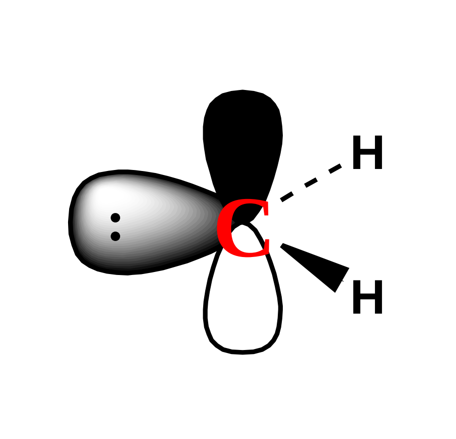
Primena u sintezi retrosinteza:





Elektrofilna adicija karbena
Sinteze ciklopropana

karbeni,
$:CR_2$, vrste sa 6-elektrona,
prvi član je metilen $:CH_2$.
Možemo zamisliti da nastaje deprotonovanjem karbokatjona:
$CH_3^+ \Rightarrow :CH_2 + H^+$.

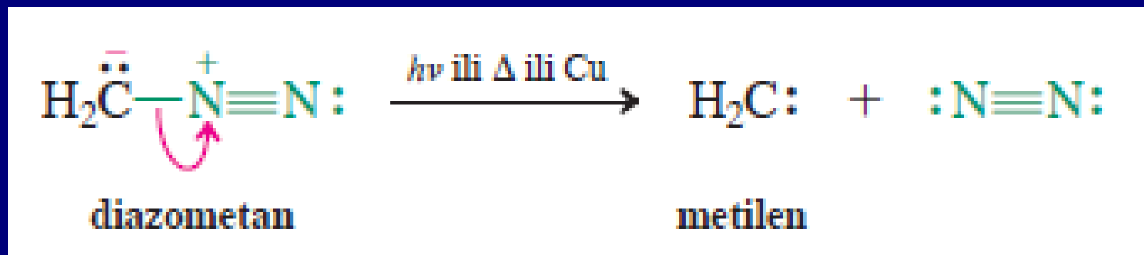


Metilen

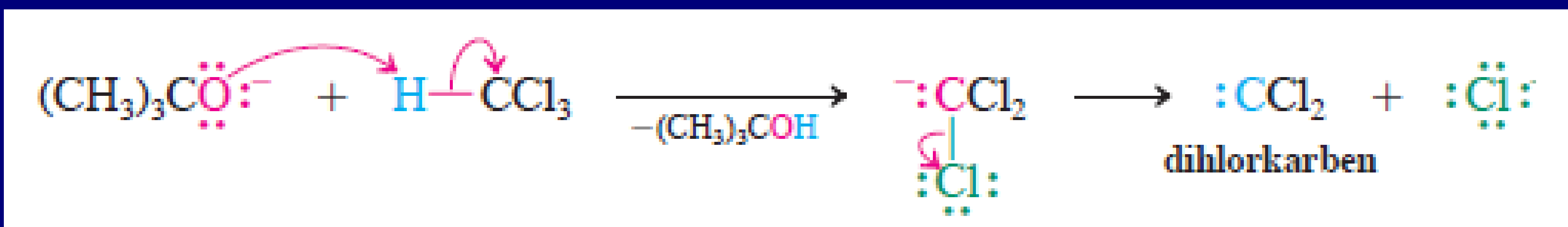
Karbeni su elektron-deficitarni, ponašaju se prema alkenima kao elektrofili.

Dobijanje

a. Metilen iz diazometana CH_2N_2



b. Dihlorkarben iz hloroforma



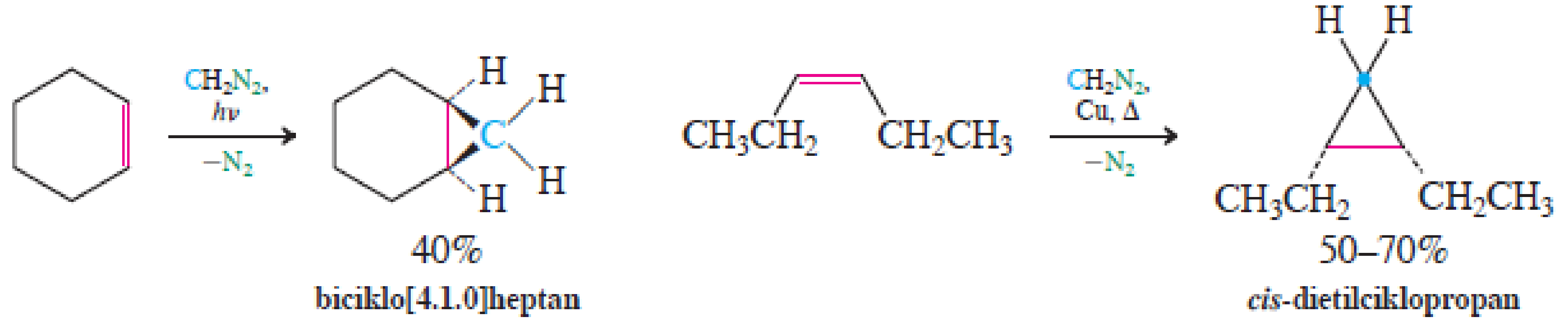
c. Simmons-Smith-ov reagens

$$CH_2I_2 + \text{Zn-Cu} \Rightarrow \text{“}CH_2\text{”}$$

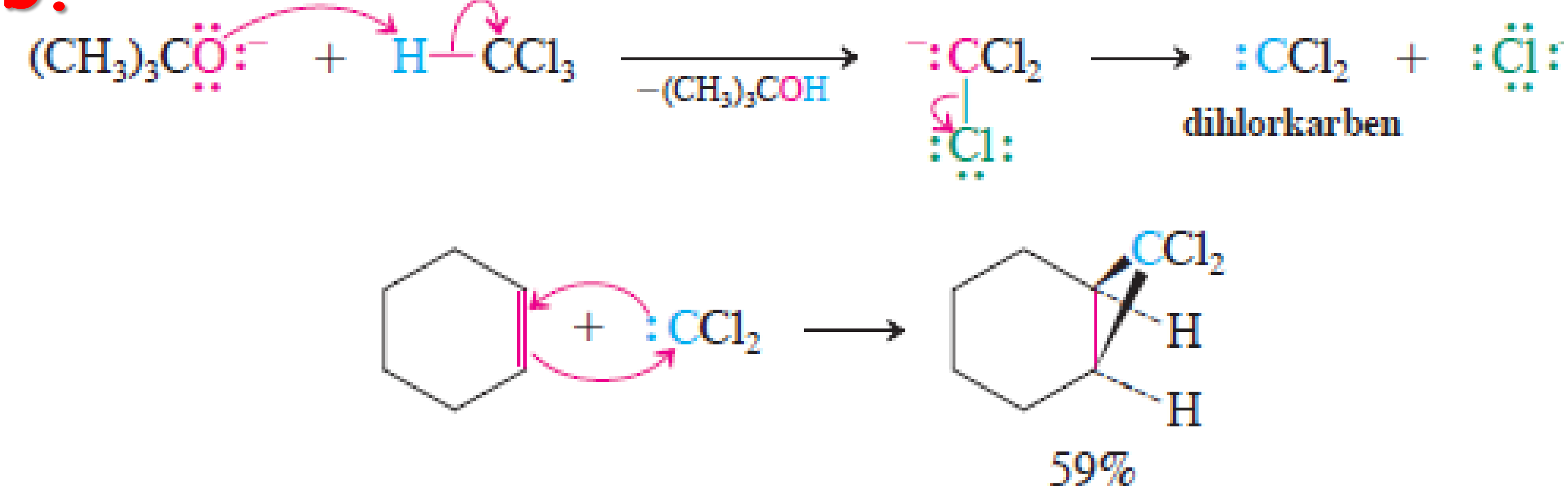
Karbeni uzimaju dva π elektrona iz alkena i formiraju ciklopropane

Karbeni uzimaju dva π elektrona iz alkena i formiraju ciklopropane

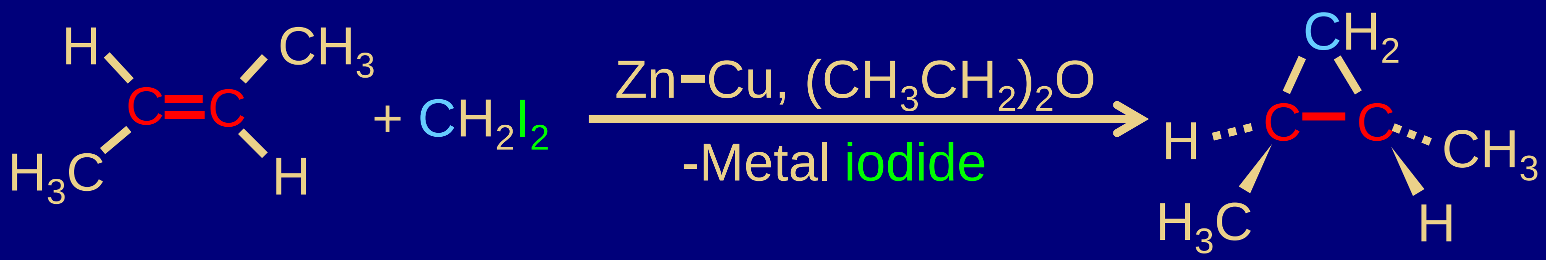
a. Adicija metilena na dvostruke veze



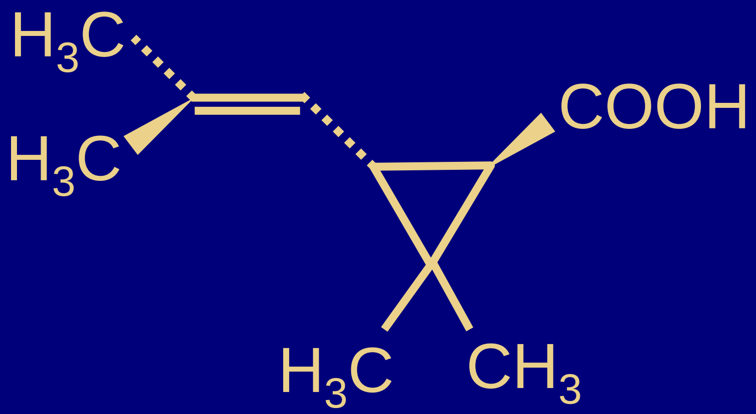
b. Dobijanje dihlorkarbena iz hloroforma i njegova reakcija sa cikloheksenom



c. Simmons-Smith-ov reagens za dobijanje ciklopropana

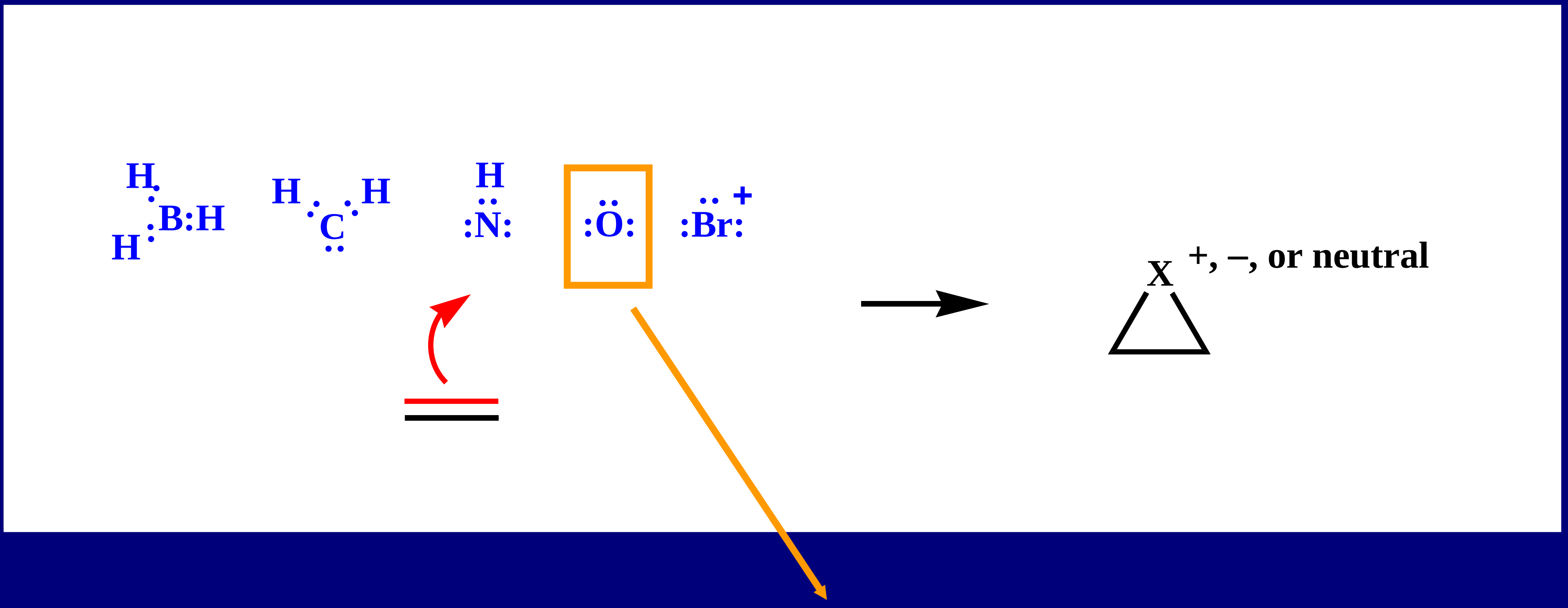


Ciklopropani-prirodni proizvodi:



(+)- hrizantemna kiselina (protiv insekata); rodonačelnik piretroida.
US : 1.5 milijarda $!!

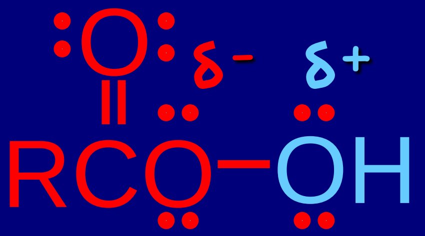
Adicija vrsta sa šest elektrona na π-vezu

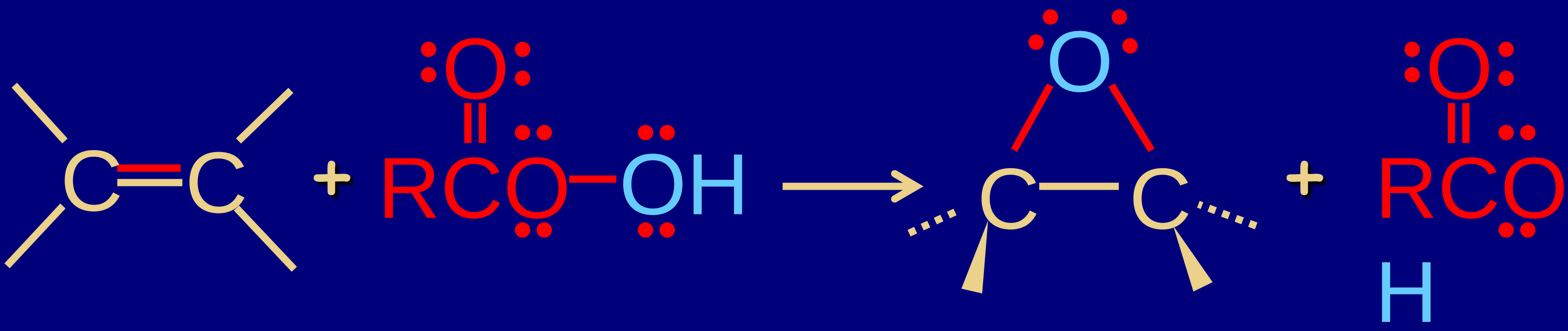


Oksidacija?

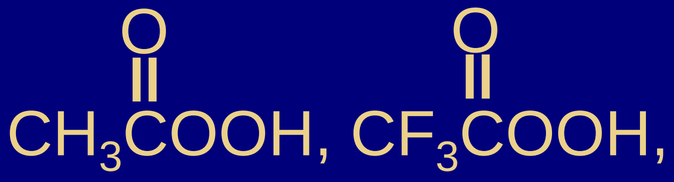
EPOKSIDACIJA

Oksidacija alkena peroksikarboksilnim kiselinama



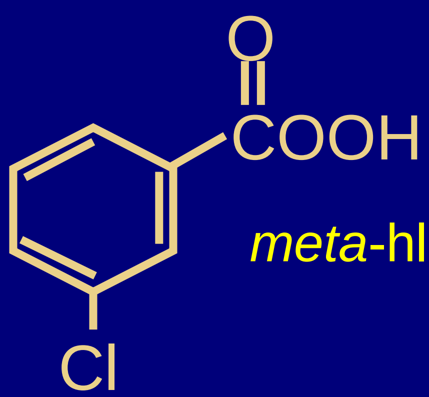


Najčešće korišćene peroksikarboksilne kiseline:



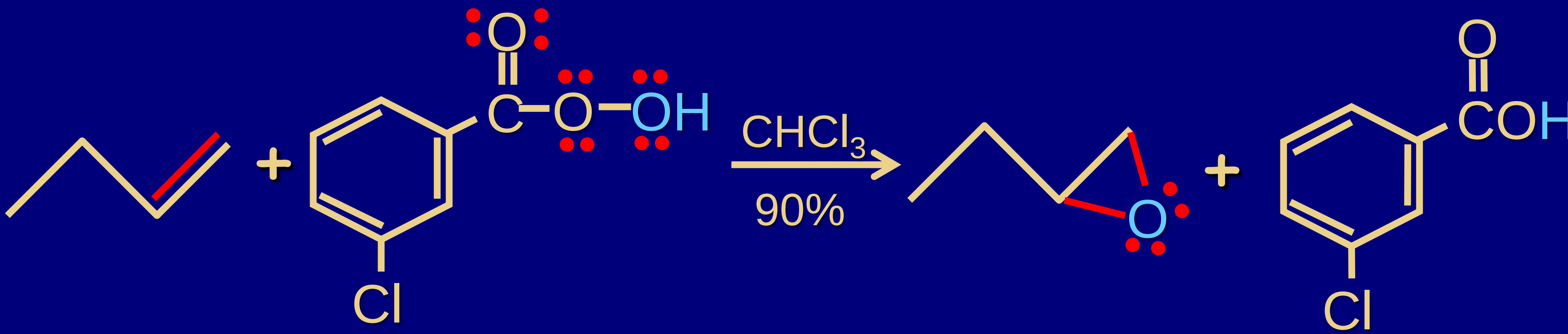
Persirćetna kiselina

Trifluor-persirćetna kiselina

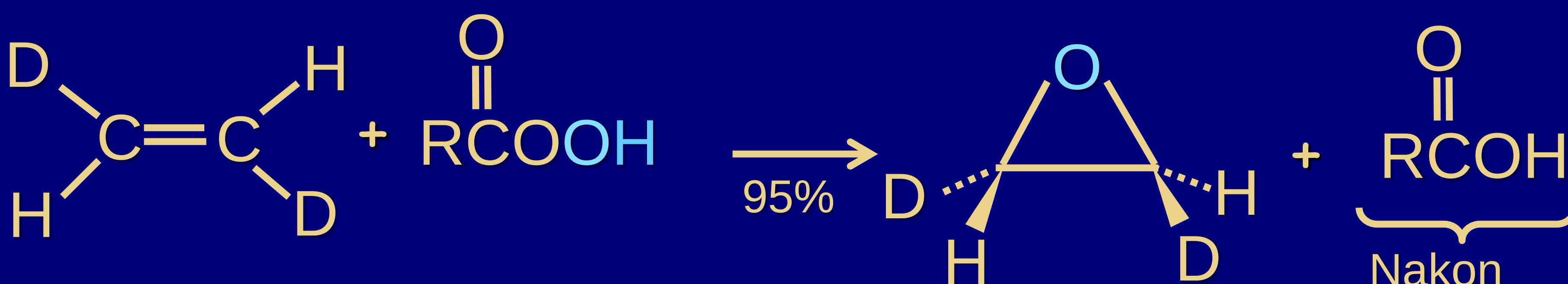


meta-hlorperbenzoeva kiselina

"MCPBA"



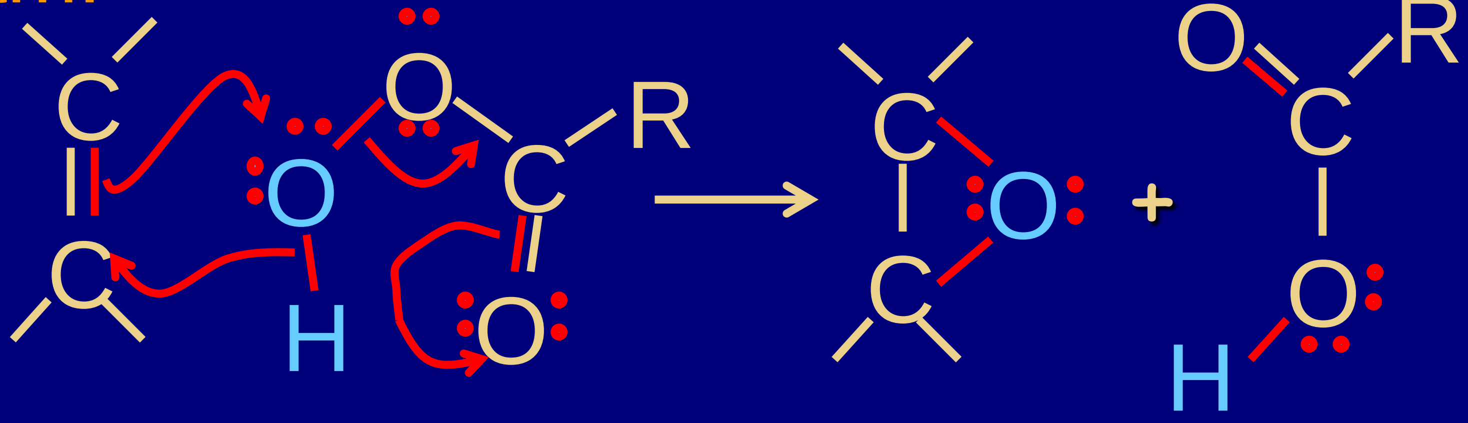
Stereospecifična sin adicija



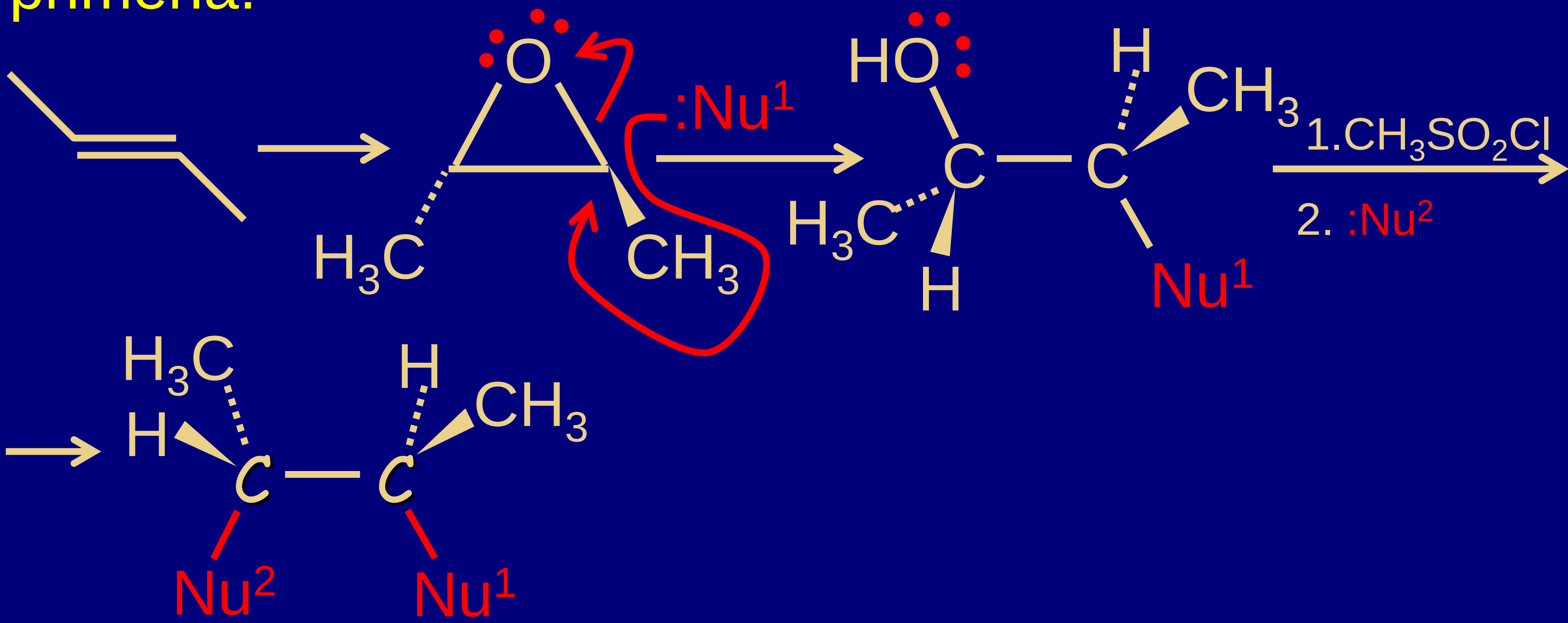
Nakon obrade vodom

Trans-2,3-di-deuterooksa ciklopropan

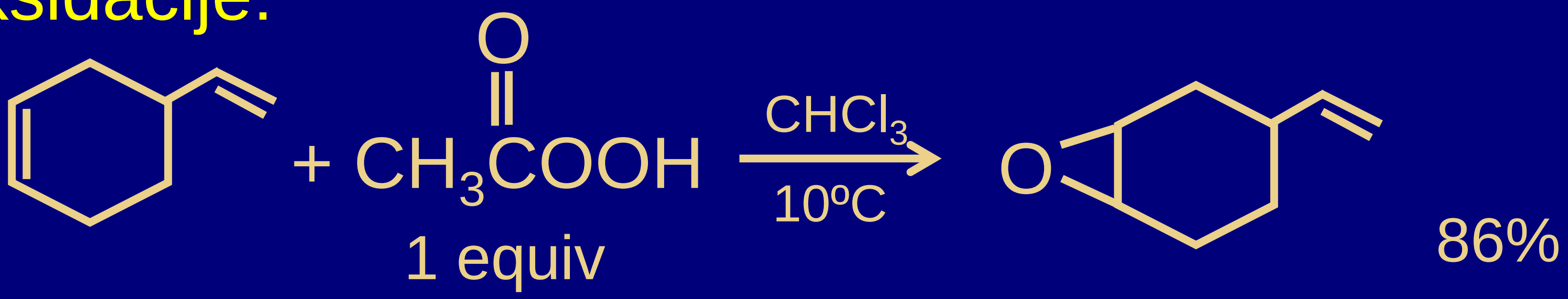
Mehanizam:



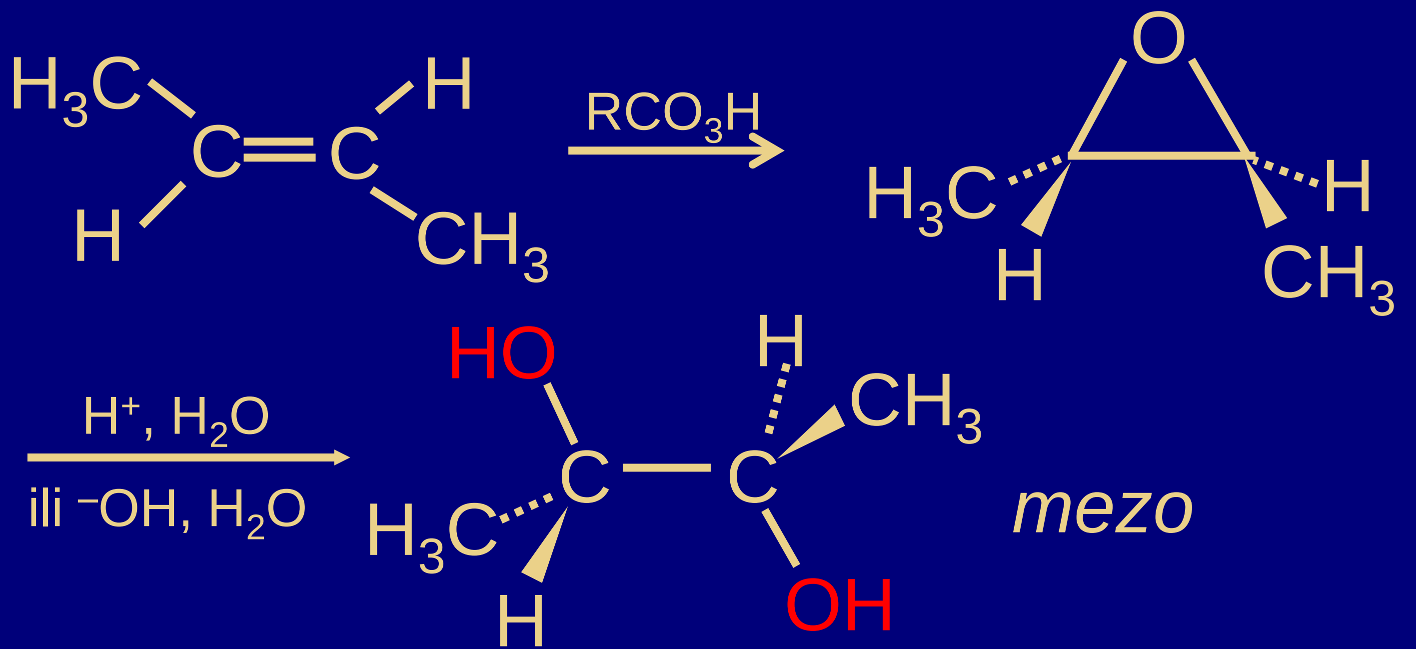
primena:



Reaktivnost alkena prema perkiselinama povećava se sa alkil-supstitucijom, što omogućava selektivne oksidacije:



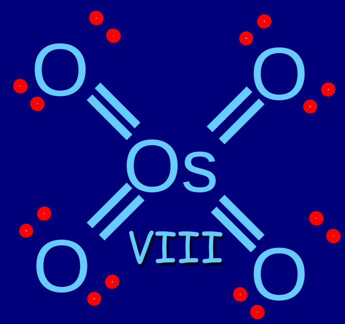
Ukupan rezultat sekvence oksidacije hidrolize anti-dihidroksilovanje alkena:



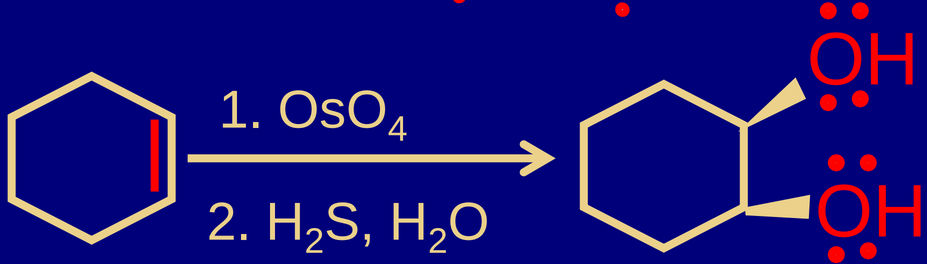
Vicinalno sin-dihidroksilovanje

Reagensi : $KMnO_4$, ^{-}OH, ali je bolje sa:

OsO_4



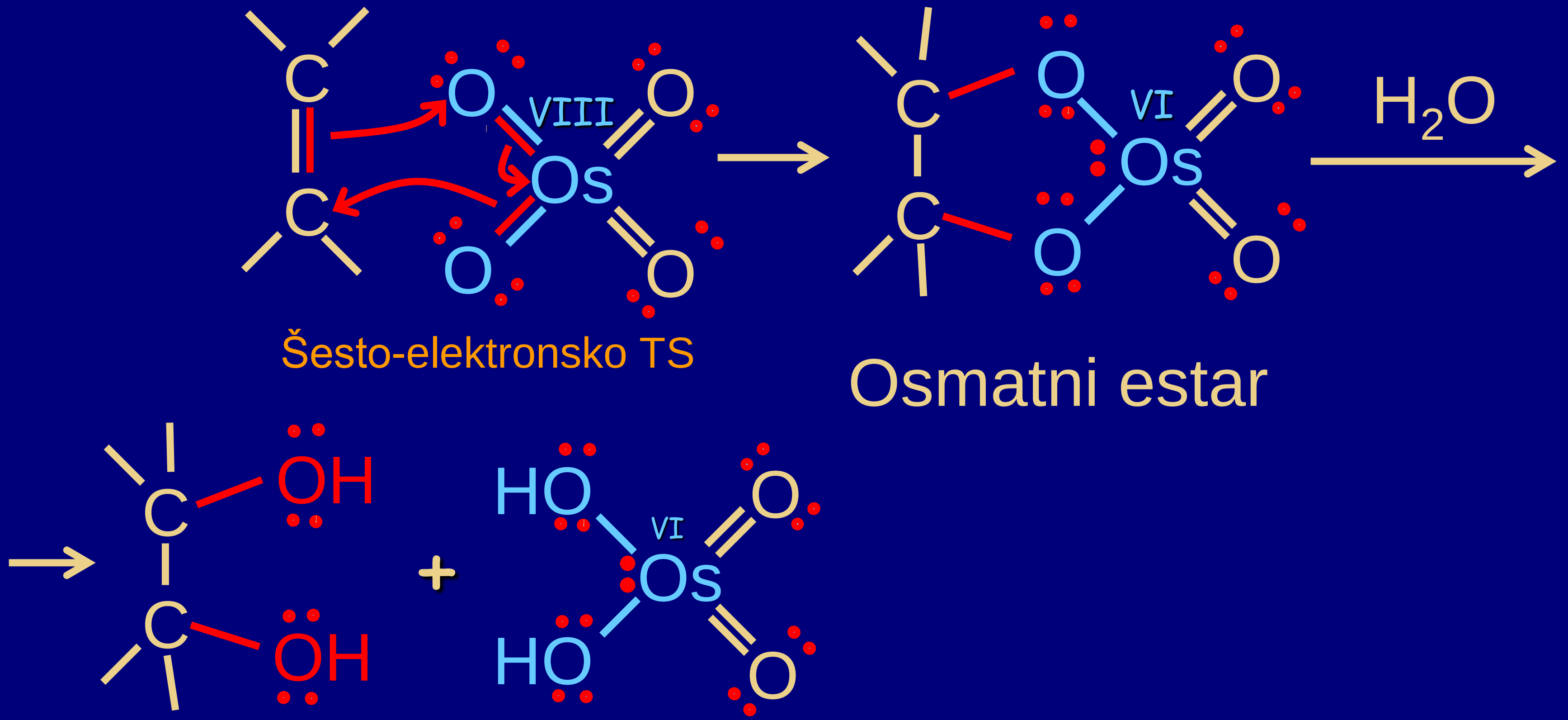
redukcija do Os^{VI}.



cis-1,2-cikloheksandiol

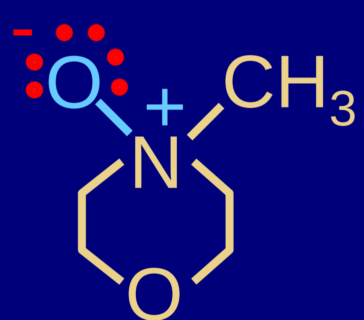
Komplementarna stereohemija anti-dihidroksilaciji

Mehanizam:



Zbog toga što je OsO_4 skup i vrlo toksičan, on se veoma često koristi u katalitičkim količinama, a u stehiometrijskim količinama koristi se drugo oksidaciono sredstvo, koje ima ulogu da vrši ponovnu oksidaciju redukovanog osmijuma

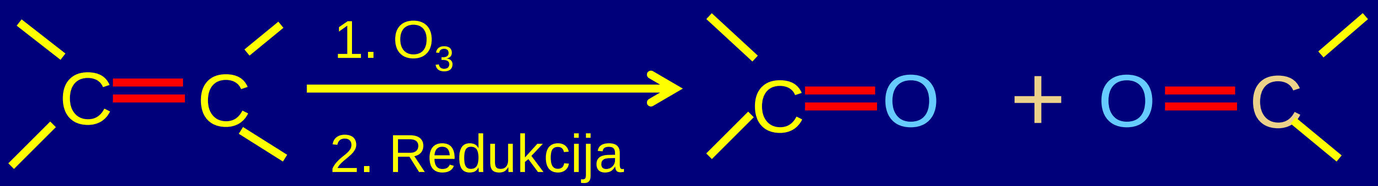
H_2O_2 ; Fe^{3+};

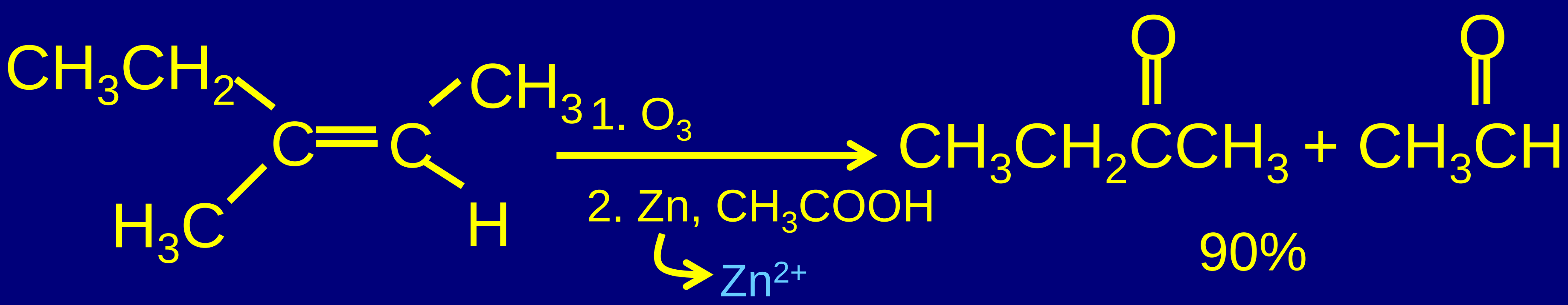


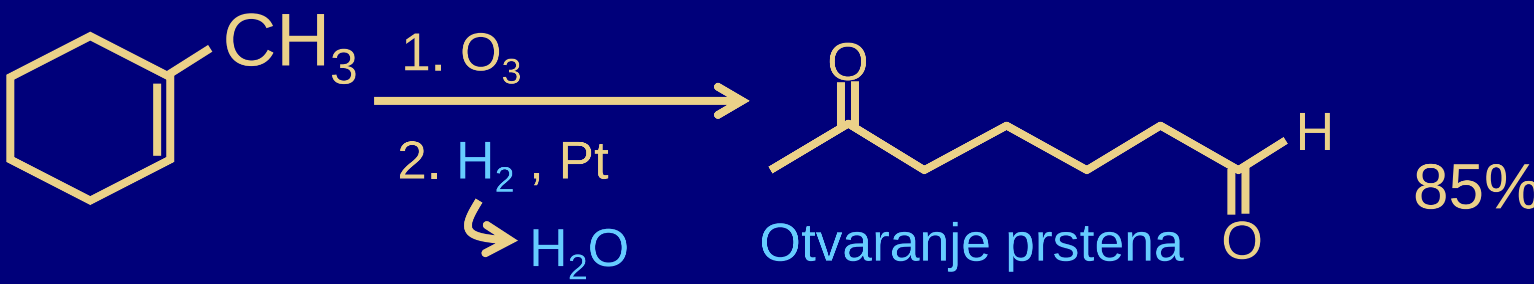
Ozonoliza

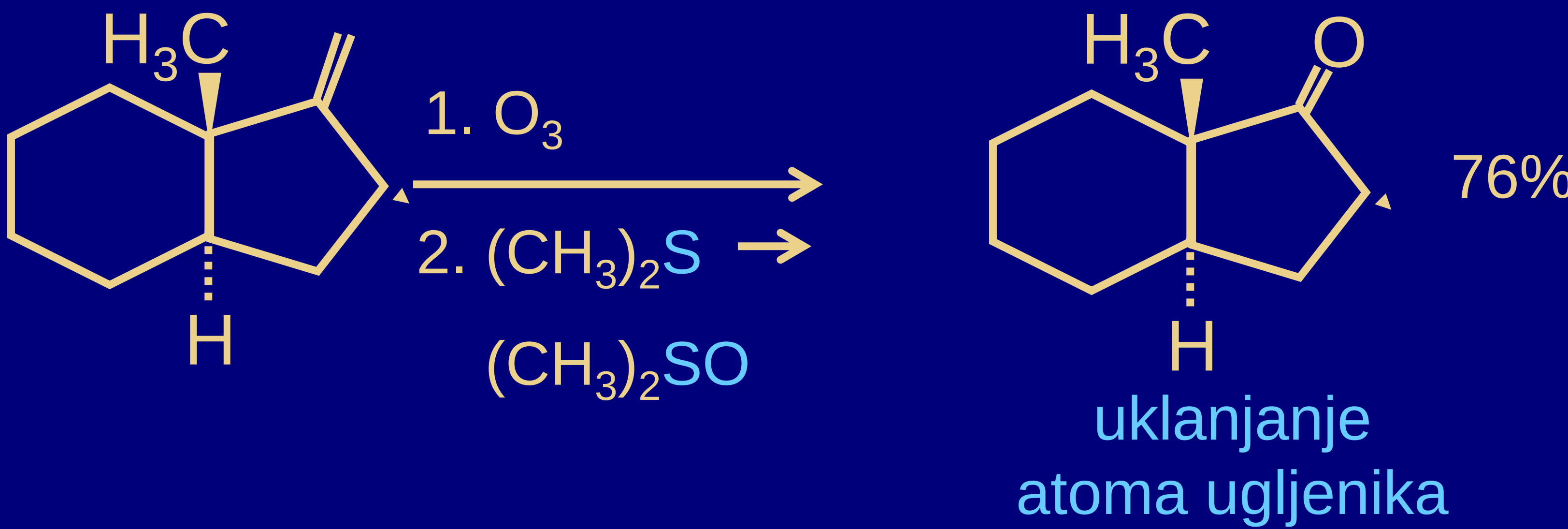
Oksidativno raskidanje C=C veze

1. O_3, 2. Redukcija “ozonide”



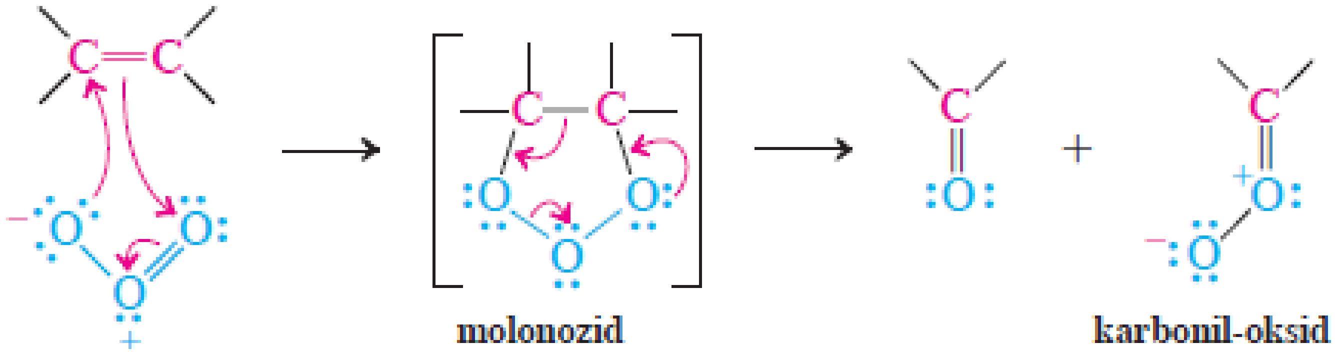



CH3
1. O3
2. H2 , Pt
H2O
O
H
O
Otvaranje prstena
85%

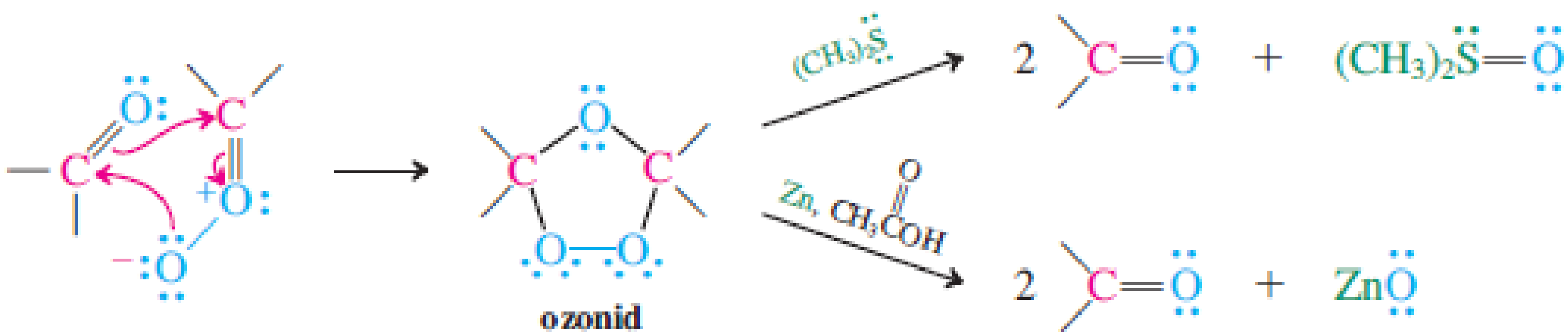

H3C
H
1. O3
2. (CH3)2S
(CH3)2SO
H3C
O
H
76%
uklanjanje
atoma ugljenika

Mehanizam ozonolize

FAZA 1. Nastajanje i raskidanje molonozida



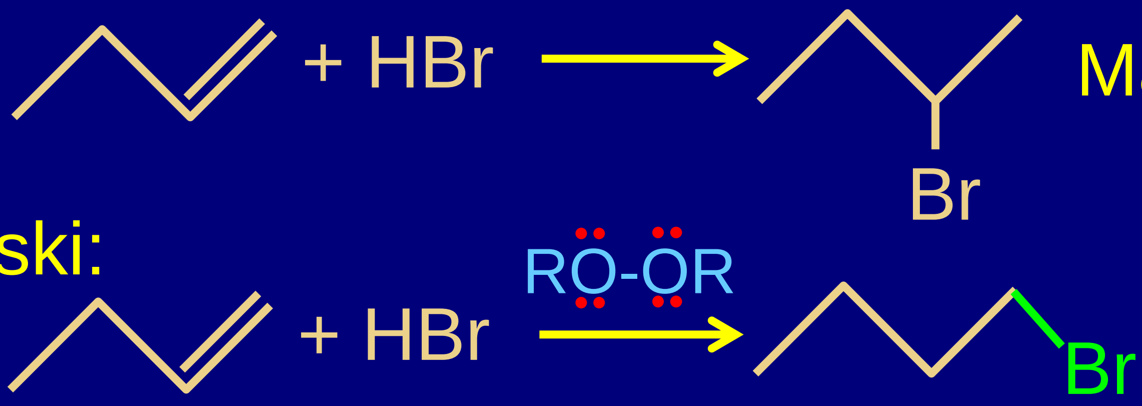
FAZA 2. Nastajanje i redukcija ozonida



Radikalske adicije
hidrobromovanje alkena

jonski:

radikalski:

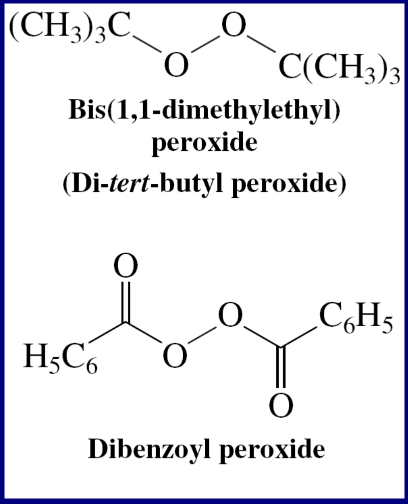


Markovnikov

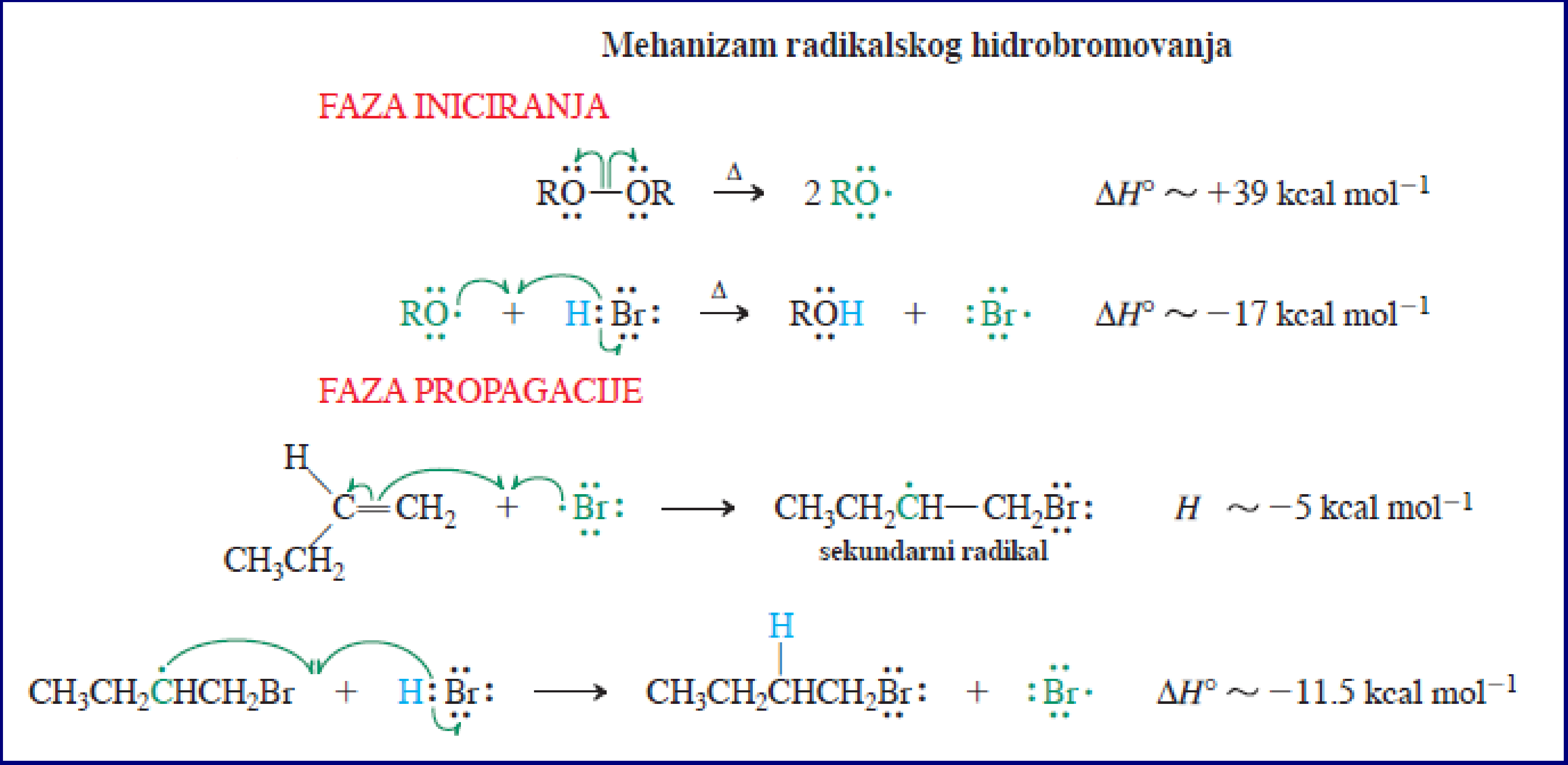
Anti-Markovnikov!

Dva potpuno različita mehanizma!!!!

Peroksidi kao radikaski inicijatori



Poređenje sa radikalskim halogenovanjem ugljovodonika:



HCl i HI zbog nepovoljne kinetike ne daju anti-Markovnikov-ljeve adicione proizvode, jer je jedna od faza propagacije endotermna. Adicija HCl i HI se vrši isključivo jonskim mehanizmom.

Tioli uspešno podležu anti-Markovnikov-ljevoj adiciji na alkene

Radikalske adicije tiola na alkene

$$CH_3CH{=}CH_2 + CH_3CH_2\ddot{S}H \xrightarrow{ROOR} CH_3CH(H)CH_2\ddot{S}CH_2CH_3$$

etantiol — etil-propil-sulfid

$$RO\cdot + HSCH_2CH_3 \rightarrow ROH + \cdot SCH_2CH_3$$

Tiil radikal

Adicija hloroforma

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 + HCCl_3 \xrightarrow{ROOR} CH_3(CH_2)_5\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}HCH_2CCl_3$$

24%

1,1,1-Trihlorononane

Mehanizam:

$$RO\cdot + CHCl_3 \longrightarrow ROH + \cdot CCl_3$$

za lančani mehanizam

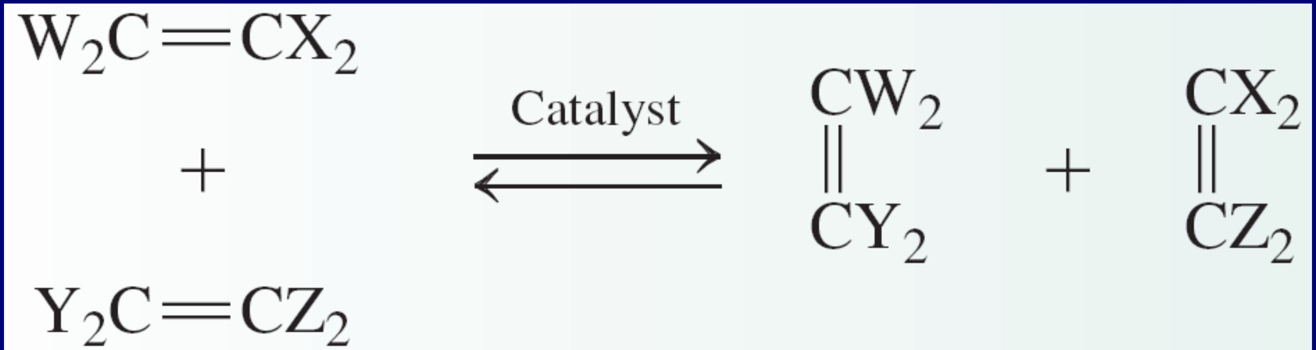
Nema reakcije: $RO\cdot + Cl{-}CHCl_2 \longrightarrow ROCl + \cdot CHCl_2$

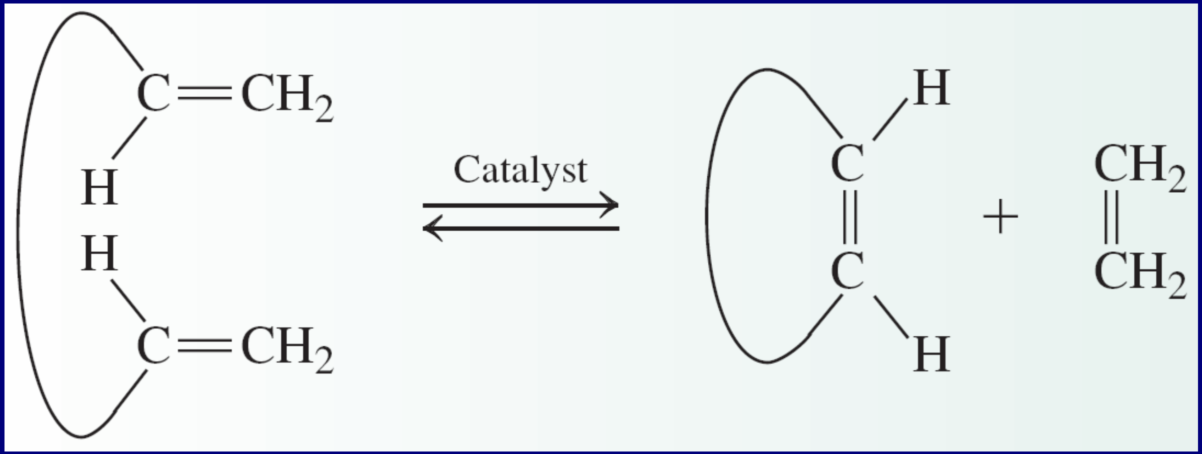
Generalno:

$$RCH{=}CH_2 + A{-}B \xrightarrow{ROOR} \underset{\displaystyle A}{\underset{|}{RCH}}{-}CH_2B$$

Nobel-ova nagrada za hemiju 2005

Metateza alkena:





Chauvin, Schrock, Grubbs

Polimerizacija alkena

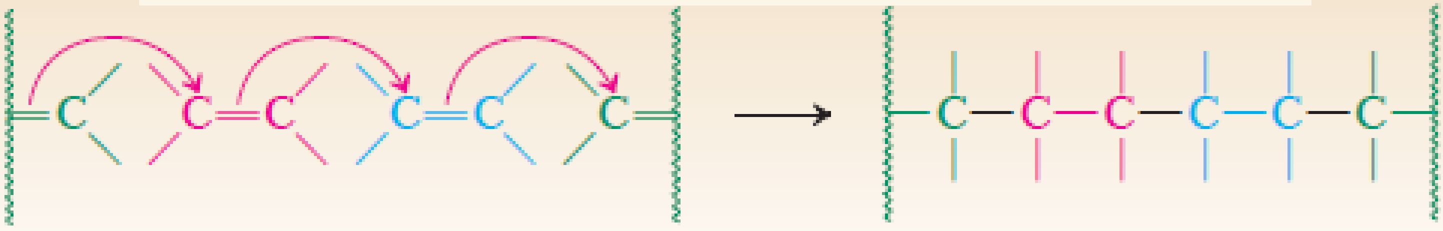
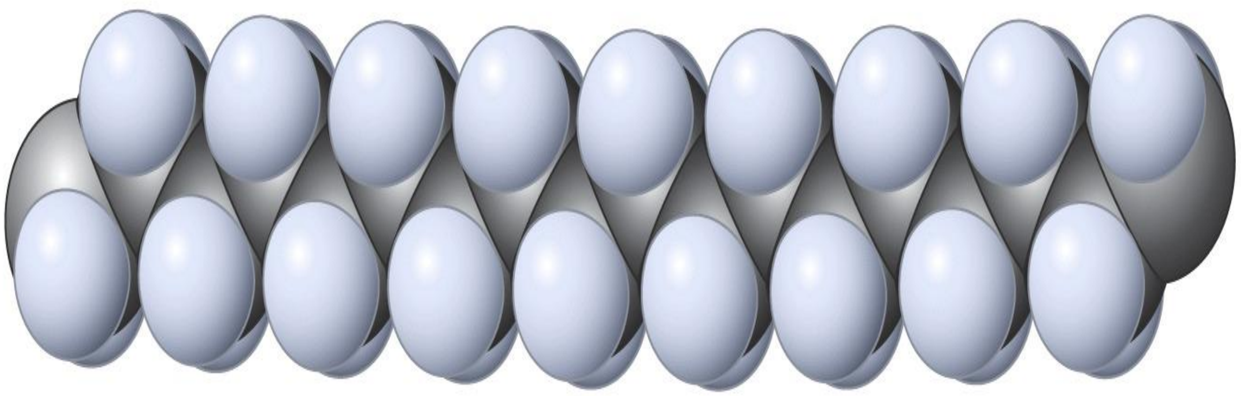
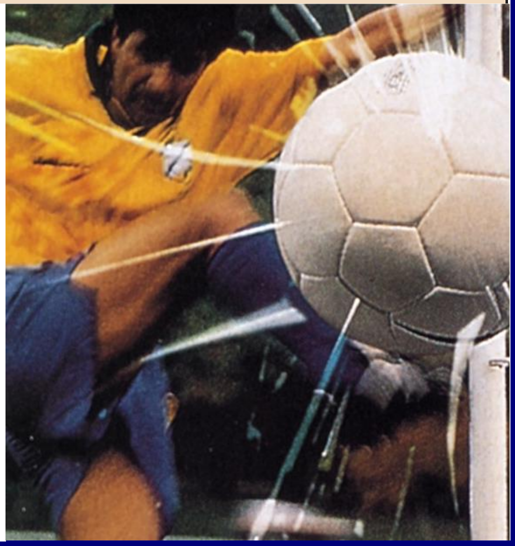


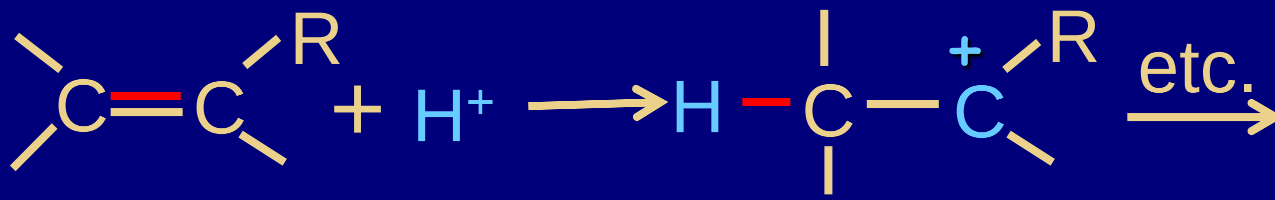
TABELA 12-3 Uobičajeni polimeri i njihovi monomeri

Monomer	Struktura	Polimer (uobičajeno ime)	Struktura	Primena
eten	$H_2C{=}CH_2$	polietilen	$-(CH_2CH_2)_n-$	čuvanje hrane, posude

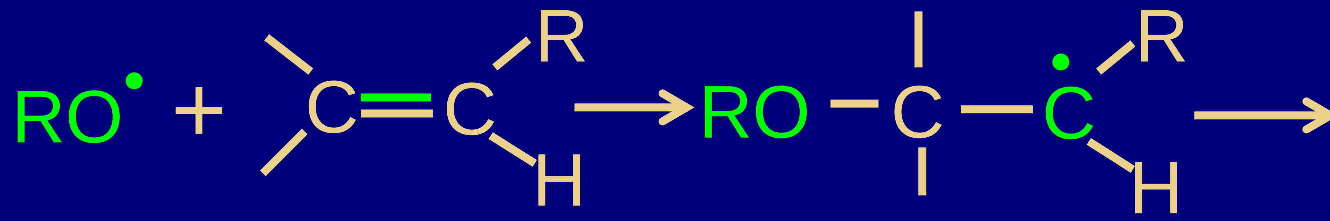




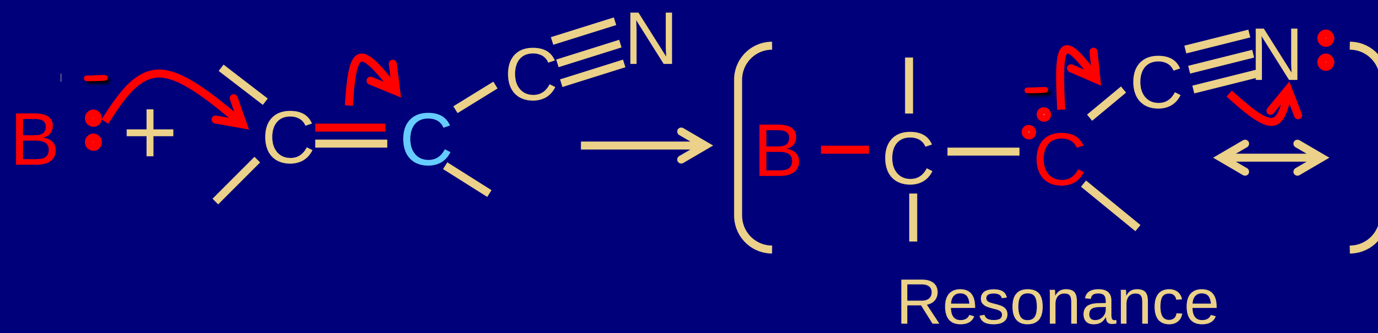
katjonska



radikalska



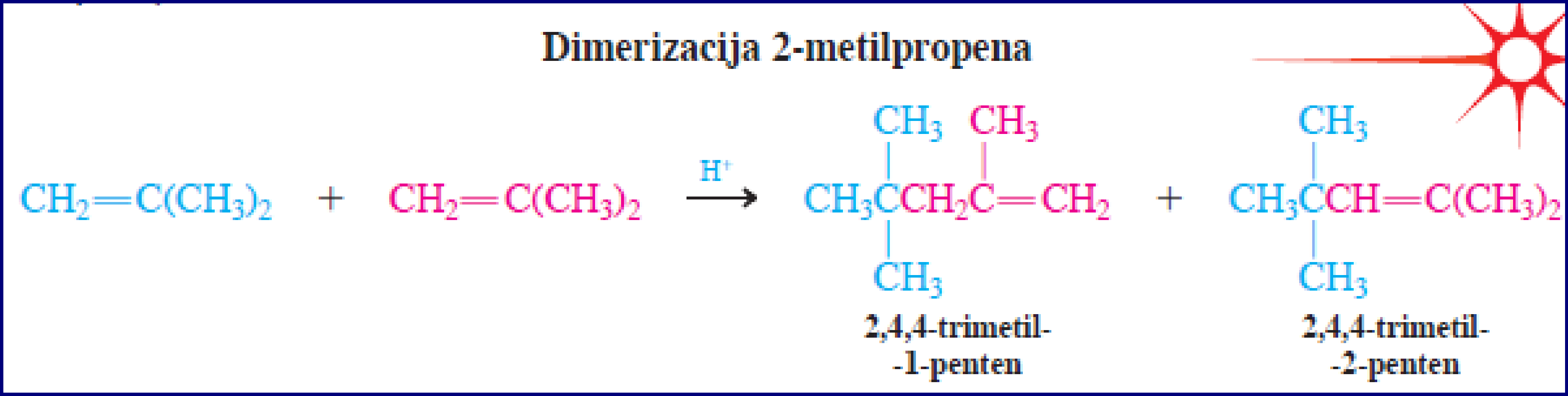
anjonska

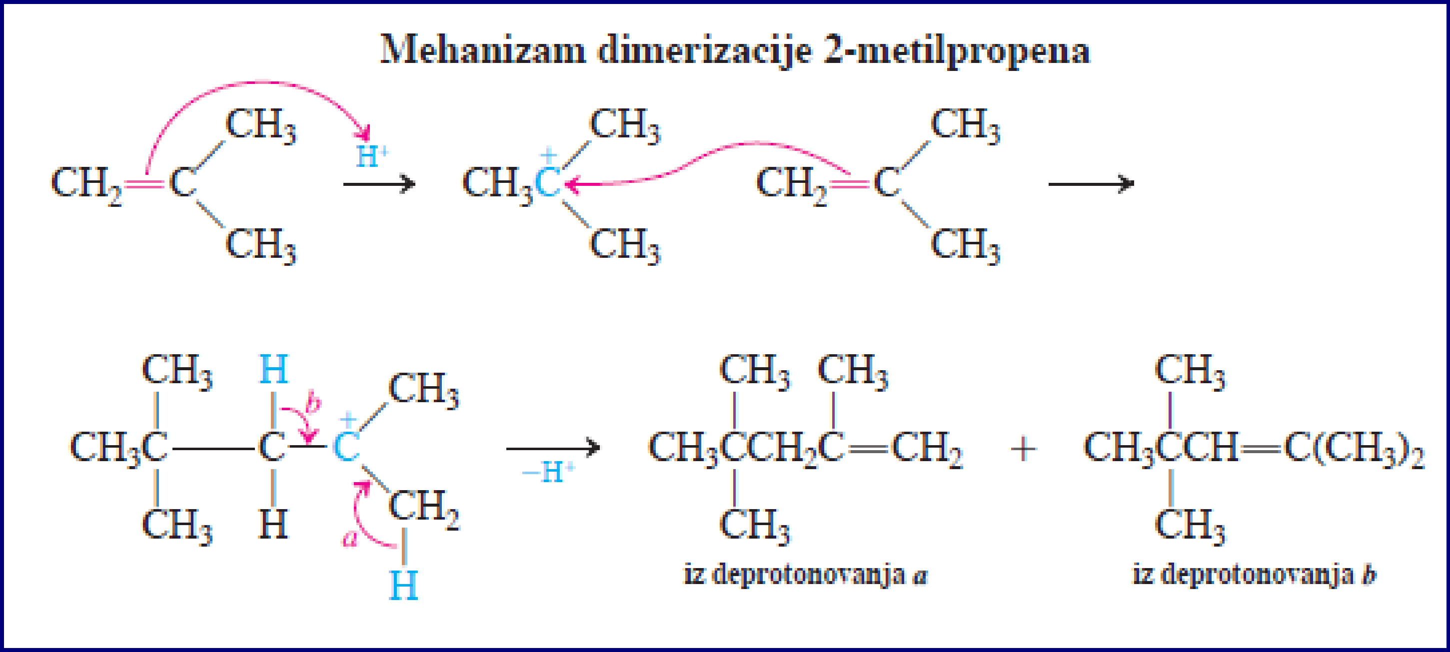


Metali (Ti, Zr, lanthanidi): Ziegler-Natta; mehanizam preko organometala

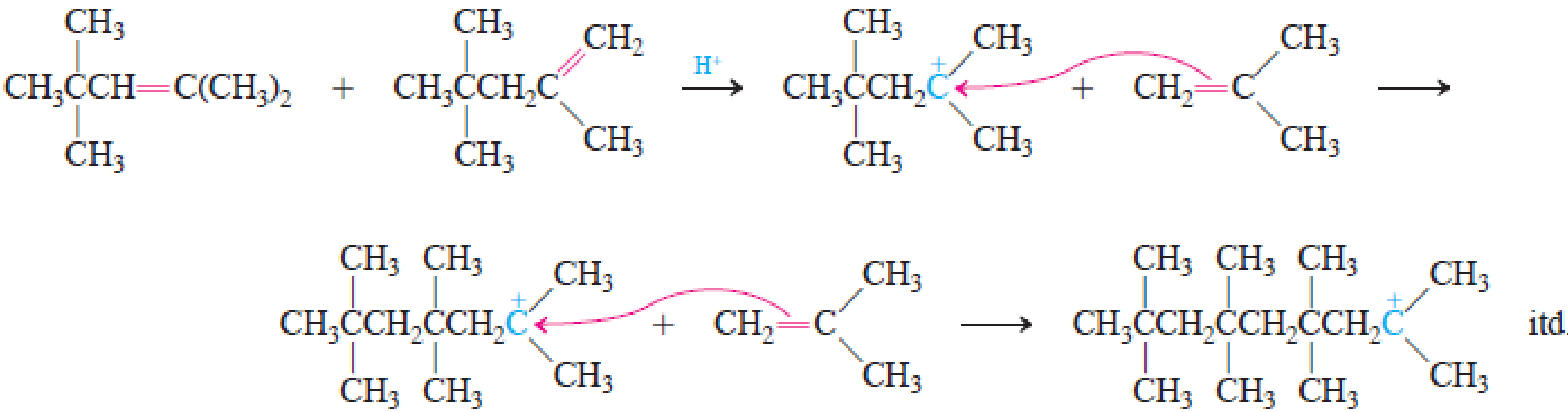
Kiselo-katalizovana reakcija

Reakcija preko karbokatjona.

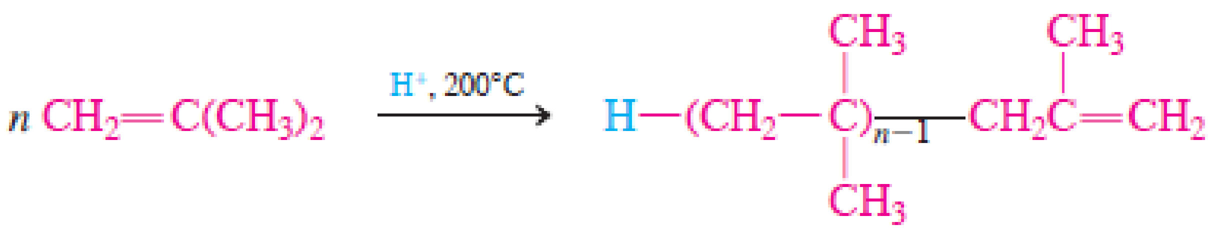




Oligomerizacija dimera 2-metilpropena

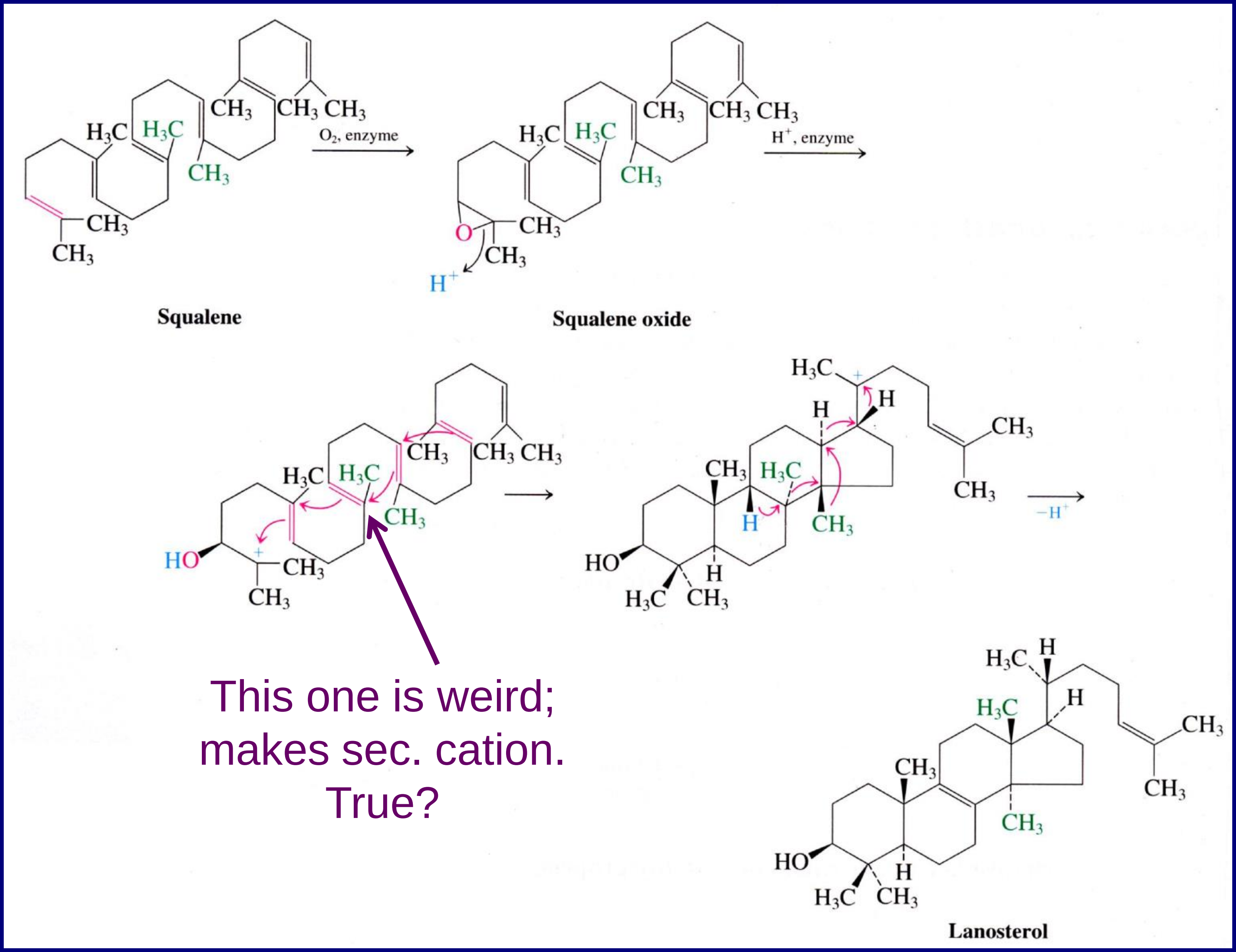


Polimerizacija 2-metilpropena



poli(2-metilpropen)
(poliizobutilen)

Kontrolisana oligomerizacija u prirodi: kiselo-katalizovana sinteza steroida (postupna)

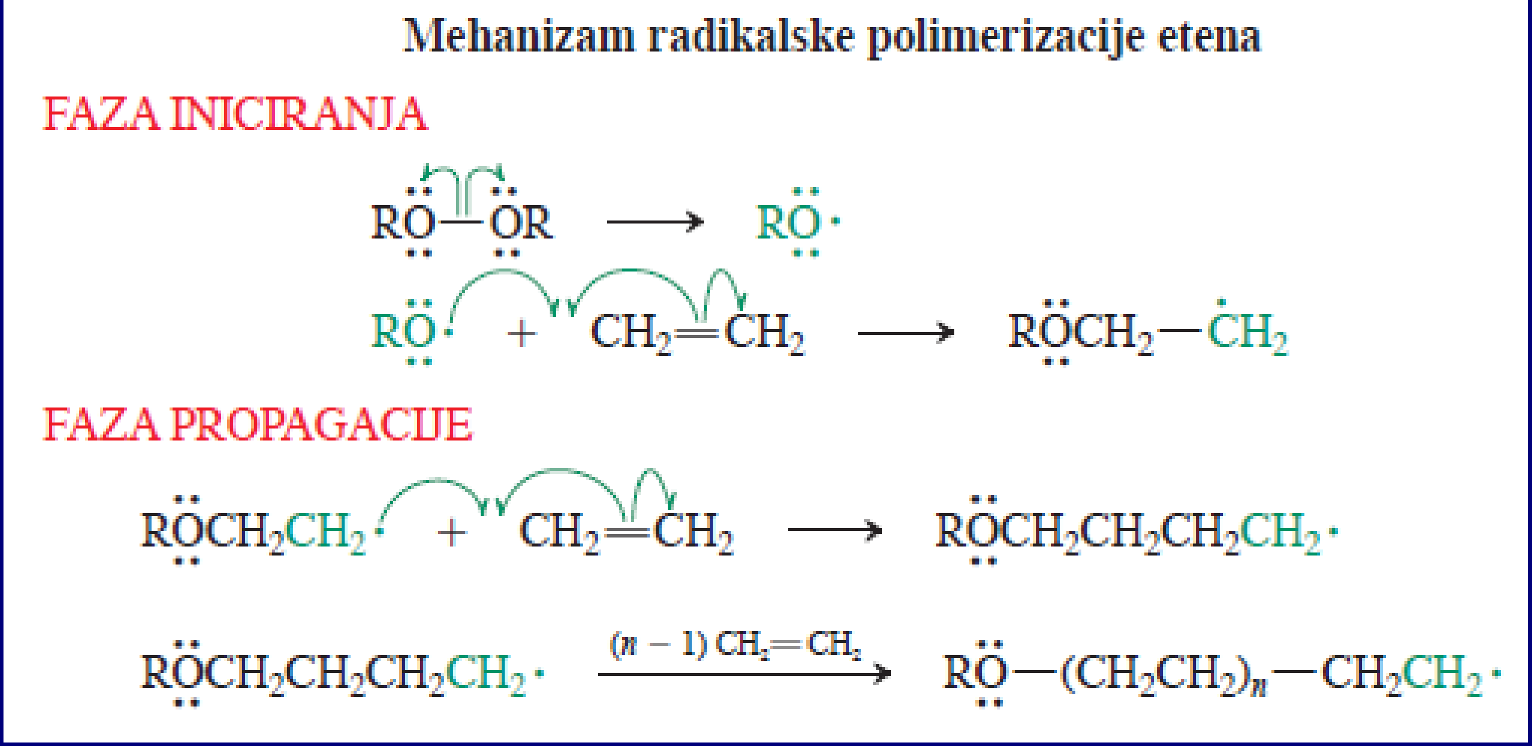


This one is weird; makes sec. cation. True?

Radikalska polimerizacija

$$n\,CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[>100\ ^{o}C.]{ROOR,\ 1000\ atm.} -(CH_2-CH_2)_n-$$

polieten



Anjonska polimerizacija

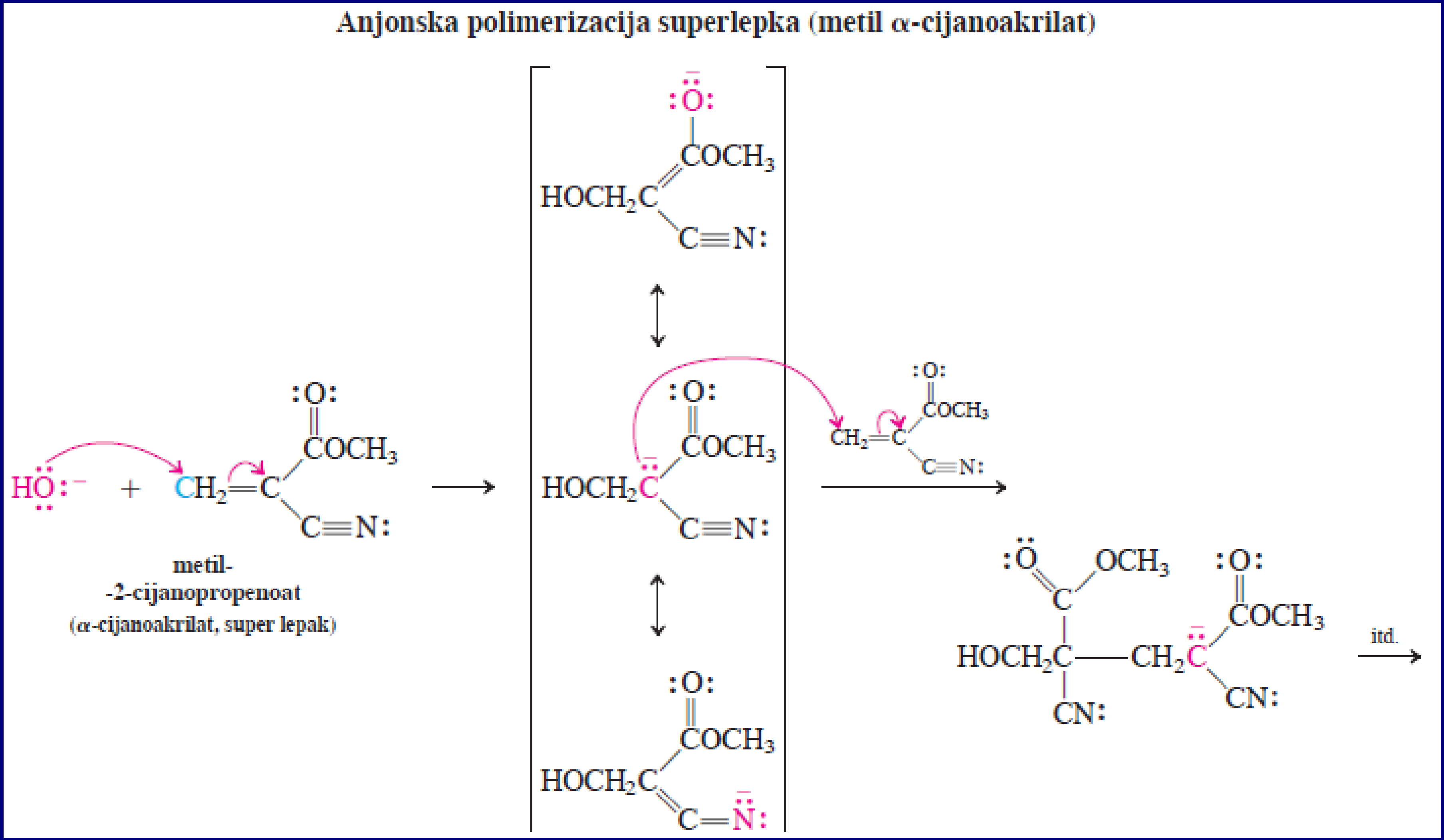
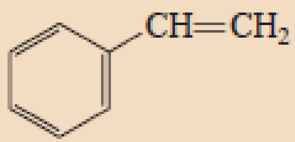
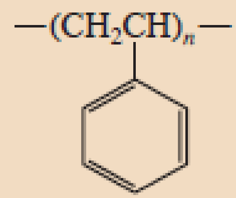


TABELA 12-3 Uobičajeni polimeri i njihovi monomeri

Monomer	Struktura	Polimer (uobičajeno ime)	Struktura	Primena
eten	$H_2C{=}CH_2$	polietilen	$—(CH_2CH_2)_n—$	čuvanje hrane, posude
hloreten (vinil-hlorid)	$H_2C{=}CHCl$	poli(vinil-hlorid) (PVC)	$—(CH_2CH)_n—$ sa Cl na CH	cevi, vinilne tkanine
tetrafluoretan	$F_2C{=}CF_2$	teflon	$—(CF_2CF_2)_n—$	posuđe u kome ne zagoreva hrana
etenilbenzen (stiren)		polistiren		penasti materijal za pakovanje
propenonitril (akrilonitril)	$H_2C{=}C(H)C{\equiv}N$	orlon	$—(CH_2CH)_n—$ sa CN na CH	odeća, sintetička vlakna
metil 2-metil-propenoat (metil metakrilat)	$H_2C{=}C(CH_3)COCH_3$ (C=O)	pleksiglas	$—(CH_2C)_n—$ sa CH_3 i CO_2CH_3 na C	providne ploče otporne na udar
2-metilpropen (izobutilen)	$H_2C{=}C(CH_3)CH_3$	elastol	$—(CH_2C)_n—$ sa CH_3 i CH_3 na C	sredstvo za čišćenje naftnih mrlja

Alkeni u prirodi: feromoni

Feromoni su hemijske supstance koje služe za komunikaciju u okviru vrste. Postoje seksualni feromoni, feromoni za obeleđavanje kretanja, feromoni upozoravnja, odbrambeni feromoni