



Интегрисане академске студије фармације

АО5 Органска хемија 1

4. Алкени и диени



Алкини

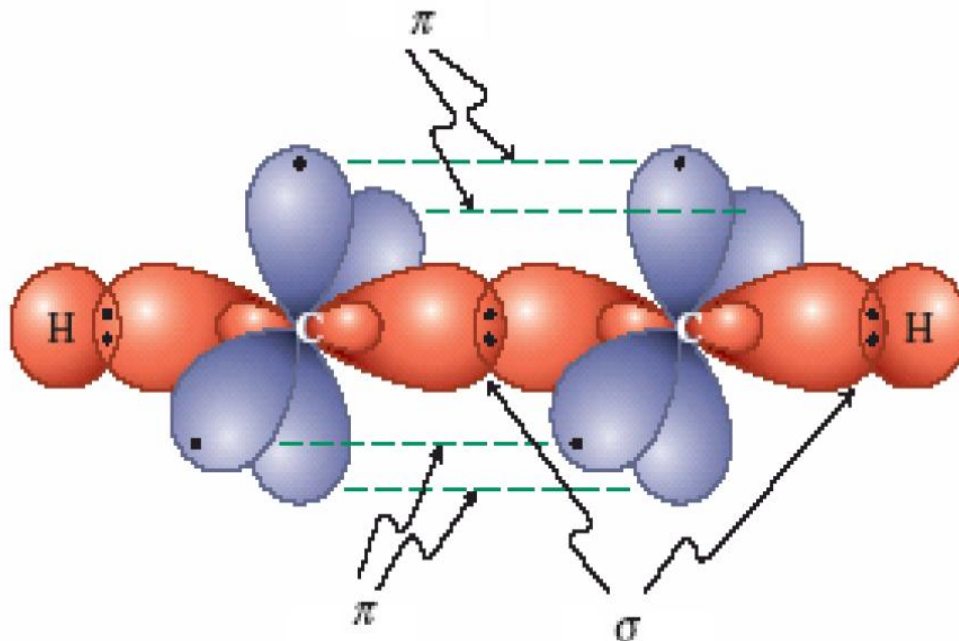
Алкини су угљоводоници који на једном месту у свом молекулу имају два суседна угљеникова атома спојена **трогубом везом**, односно незасићеном везом коју сачињавају три електронска пара



функционална група

Општа формула алкина: **$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$**

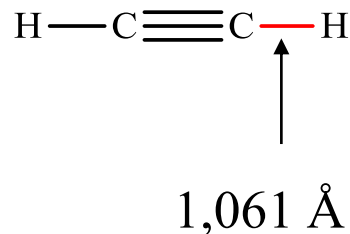
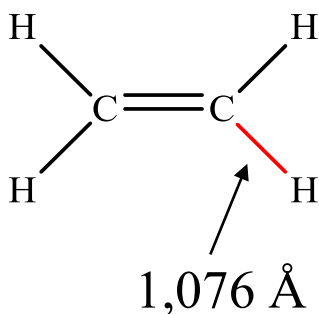
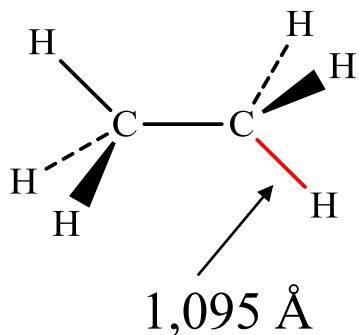
- *sp* хибридизација
- линеарни распоред хибридних орбитала
- трогубу везу чини једна σ и две π -везе, које леже у међусобно нормалним равнинама
- геометрија дела молекула који садржи трогубу везу је линеарна



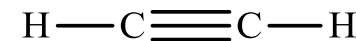
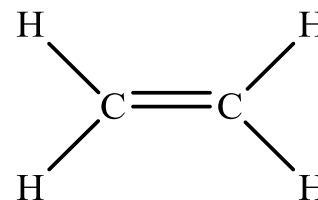
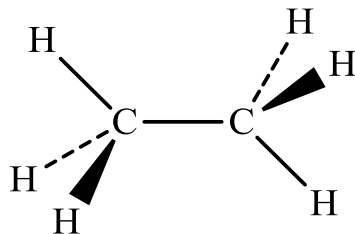
σ - веза је
јака, док су
 π -везе слабе



- трогуба веза је врло јака
- такође је велика и енергија С-Н везе терминалних алкина
- дужина С-С везе је мања него код двоугубе (120 pm), а такође је краћа и С-Н веза услед повећаног s-карактера хибридних sp орбитала (учешће s-орбитале је 50%)



- ацетилен је линеаран молекул са јаким и кратким везама



хибридизација

sp^3

sp^2

sp

удео s-орбитале

1/4

1/3

1/2

- што је већи удео s-орбитале у хибридној орбитали C-атома,
то су e⁻ орбитале близи језгру:

- формирају се краће и јаче везе

- јавља се индуктивни ефекат привлачења електрона ка
језгру C-атома



Номенклатура

- први члан хомологе серије је ацетилен, C_2H_2 , по коме се читава класа једињења назива ацетиленима

Алкини се именују по два система:

- као деривати ацетилена
 - по IUPAC номенклатури
-
- као деривати ацетилена: сматра се да су водоникови атоми у ацетилену замењени алкил групама



IUPAC номенклатура

- добијају имена по истим правилима која важе за алкане и алкене, само што добијају наставак —**ин**
- основна структура је најдужи низ који садржи трогубу везу
- присуство две, три итд. трогубих веза назначава се именом **алкадиин**, **алкатриин**, итд.
- положаји трогубе везе и супституената означавају се бројевима
- нумерисање почиње од краја ближег трогубој вези, а обележава се први угљеников атом трогубе везе



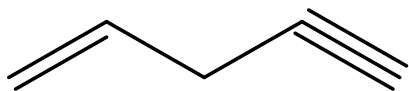
- уколико су у молекулу присутне и двогуба и трогуба веза, такав угљоводоник се зове **алкенин**
- при нумерисању главног низа који садржи и једну и другу везу, полази се од краја који је најближи једној од њих
- ако су двогуба и трогуба веза еквивалентне у односу на крајеве низа, мањим бројем се обележава **двогуба веза**



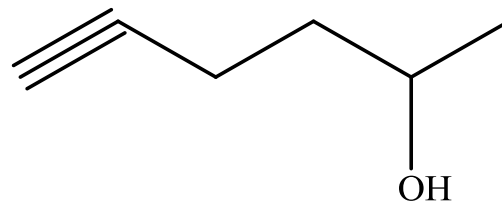
- за основни низ незасићеног разгранатог угљоводоника узима се онај који има највећи могући број двогубих и трогубих веза
- ако у обзир за избор могу доћи два или више низова, избор се врши у корист
 - (1) оног који има највећи број С-атома
 - (2) ако је број С-атома једнак, узима се онај који садржи већи број двогубих веза
- у свему осталом важе исти принципи по којима се именују засићени разгранати ациклични угљоводоници



- алкини са хидроксилном групом се зову **алкиноли**
- хидроксилна група, као и двострука веза имају предност у односу на троструку везу

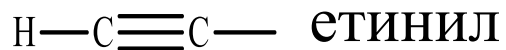


1-пентен-4-ин



5-хексин-2-ол

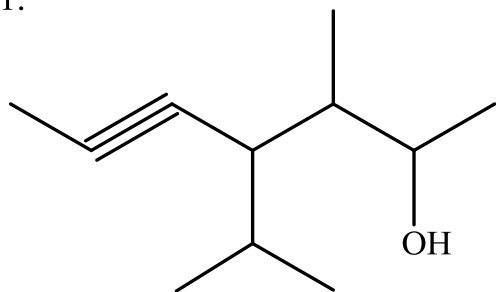
- супституенти са троструким везама се именују као алкинил групе



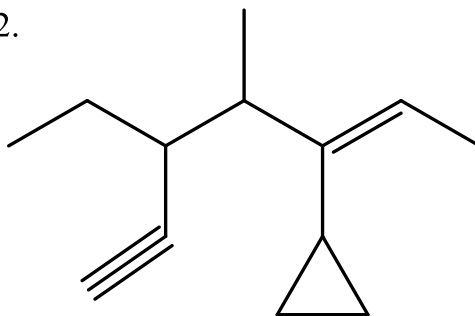


Дати називе наведеним једињењима:

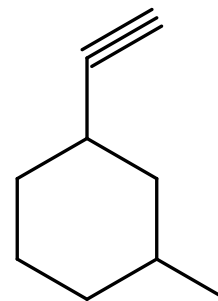
1.



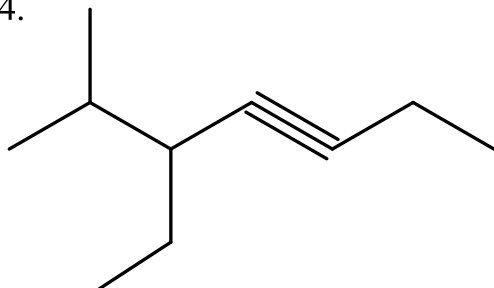
2.



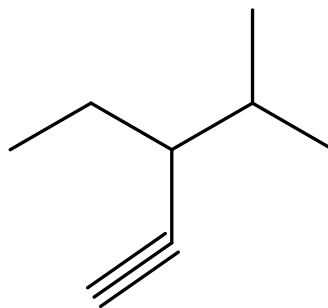
3.



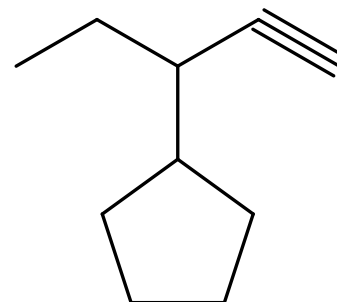
4.



5.



6.





Физичке особине алкина

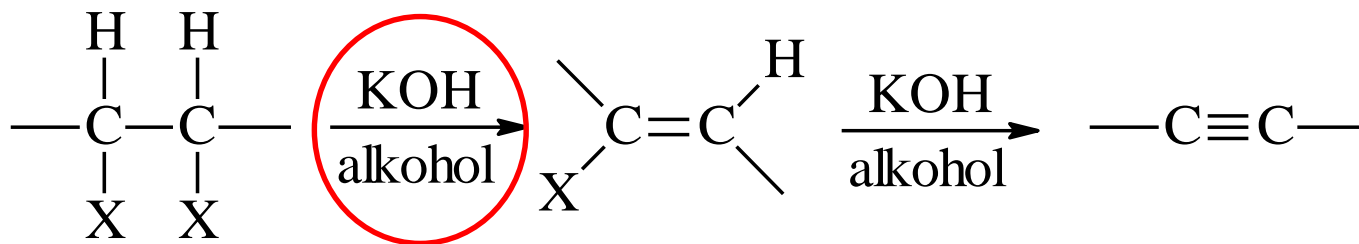
- сличне су физичким особинама алкана и алкена
- не растварају се у води, растварају се у неполарним органским растварачима као што је бензен, угљентетрахлорид, етар
- густина им је мања од густине воде
- тачке кључања расту са повећањем броја угљеникових атома и сличне су тачкама кључања одговарајућих алкана и алкена



Добијање алкина

1. Двострука елиминација из 1,2-дихалогеноалкана

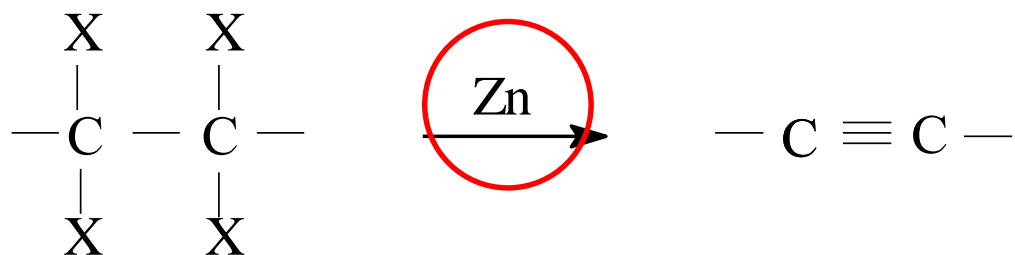
- будући да се дихалогеналкани лако добијају из одговарајућих алкена адицијом халогена, ова реакција омогућава превођење двогубе у трогубу везу у неколико корака





2. Дехалогеновање 1,1,2,2-тетрахалогенида

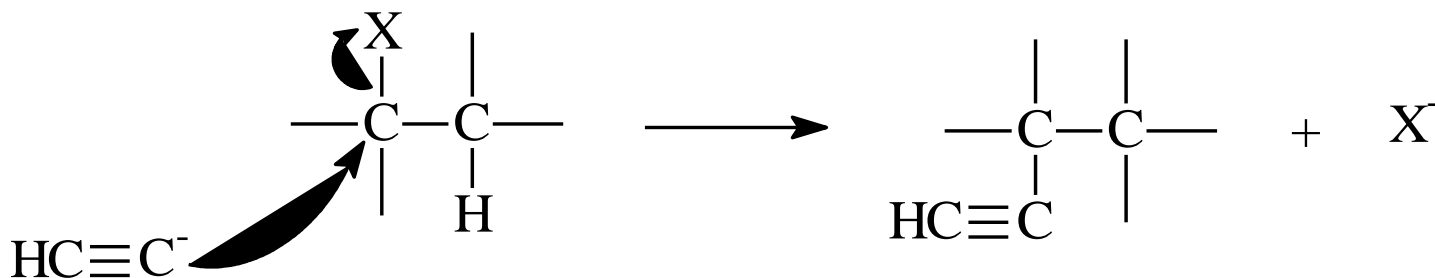
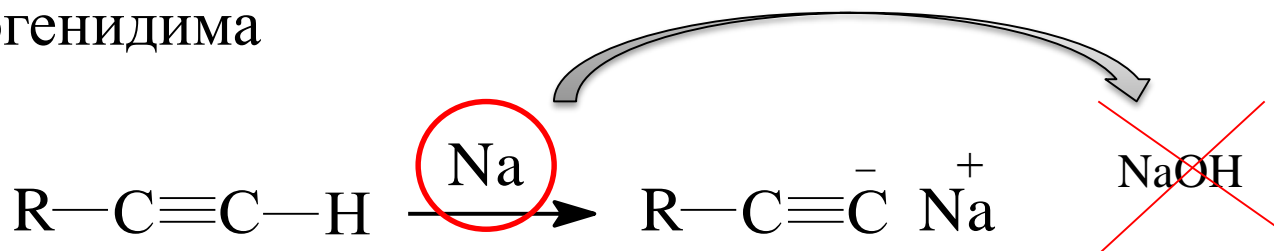
- загревањем тетрахалогенида са цинком у праху, у **алкохолном раствору**, добијају се алкини





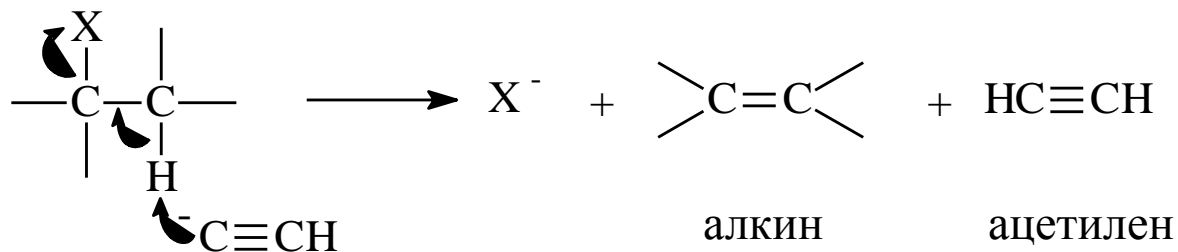
3. Алкиловање ацетилена алкил-халогенидима

- ова реакција је у својој основи супституција
- веома базни ацетилидни анјон замењује халогенид у алкил халогенидима





- алкини су **слабе киселине**
- ацетилидни јон је, као конјугована база, изузетно јак, (јачи и од хидроксилног јона)
- јака база + алкил-халогенид – услови за добијање алкена



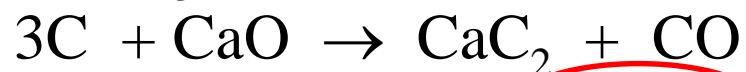


Када су супституција и елиминација конкурентне реакције, учешће елиминације расте са променом структуре алкил-халогенида од примарног преко секундарног до терцијарног



Индустријско добијање алкина

- ацетилен се индустријски добија из јефтиних природних сировина, кокса, кречњака и воде





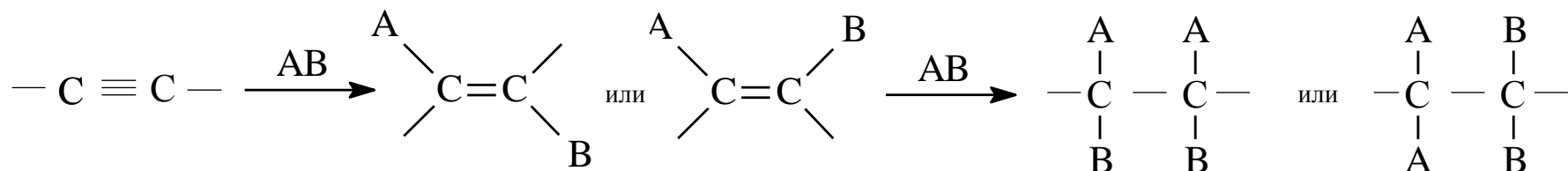
Реакције алкина

- реакције алкина су последица **трогубе везе** и слабо киселог **терминалног ацетиленског водоника**
- аналогне су реакцијама алкена - реакције електрофилне адиције
- трогуба веза је нешто мање реактивна према електрофилним реагенсима од двогубе, али је реактивнија у реакцијама нуклеофилне адиције
- у случају терминалног положаја трогубе везе у молекулу алкина, они подлежу још неким специфичним реакцијама



Адиционе реакције алкина

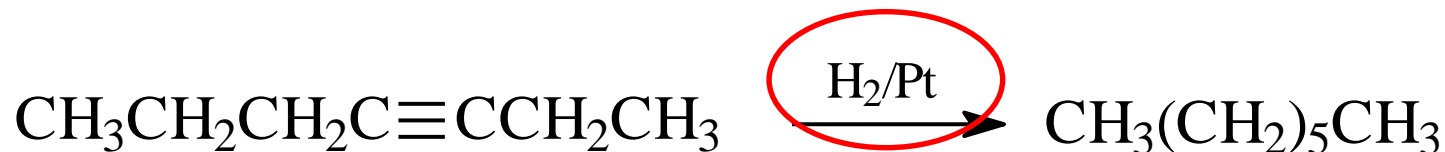
Електрофилни реагенси и начин њихове адиције на трогубу везу исти су као и на двогубу везу, изузев што се уместо једног троше два молекула реагенса и што је реакција поступна и спорија





1. Адиција водоника

Уколико се као катализатор за адицију водоника примени платина или паладијум на угљу, суспендовани у раствору који садржи алкин, па се кроз раствор пропусти водоник, доћи ће до потпуног засићења трогубе везе и добијања алкана



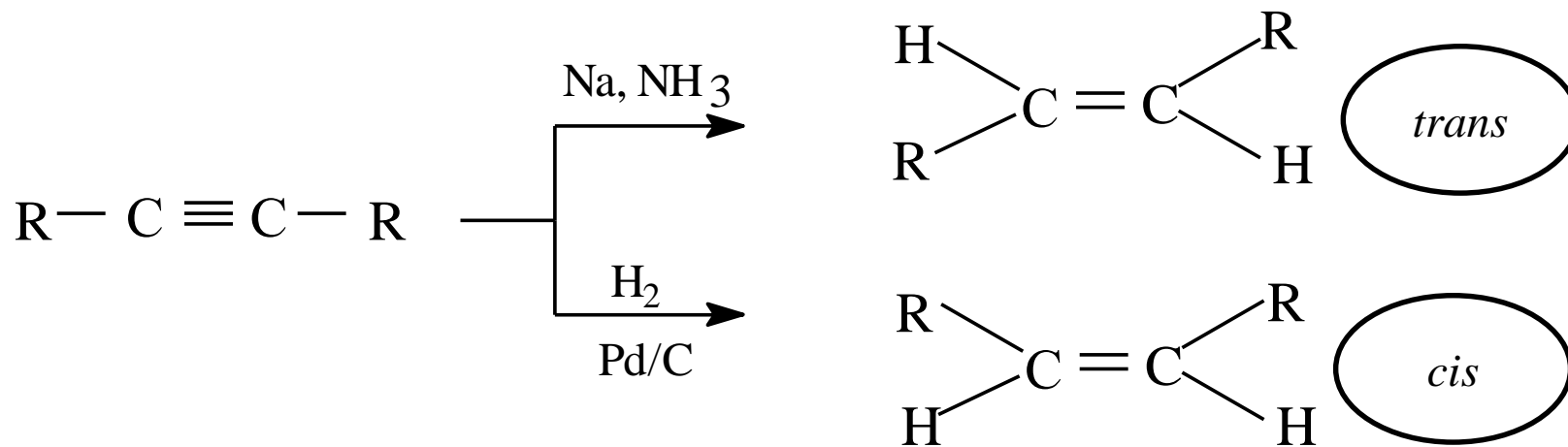


- прва π -веза алкина је реактивнија него друга, па се хидрогенизација може зауставити у фази интермедијерног алкена применом модификованог катализатора (Lindlarov-ов катализатор)

Lindlarov-ов катализатор: паладијум сталожен на калцијум-карбонату и третиран олово-ацетатом и хинолином



- адиција водоника је, као и код алкена, *sin*, због везивања водоника на површину катализатора, а затим на исту страну молекула
- добијају се ***cis*-алкени**, осим у случају терминалне трогубе везе
- ако се уместо каталитички активираног водоника за редукцију алкина као реагенс употреби метални натријум растворен у течном амонијаку, добијају се ***trans*-алкени** (опет уколико алкин није терминалан)

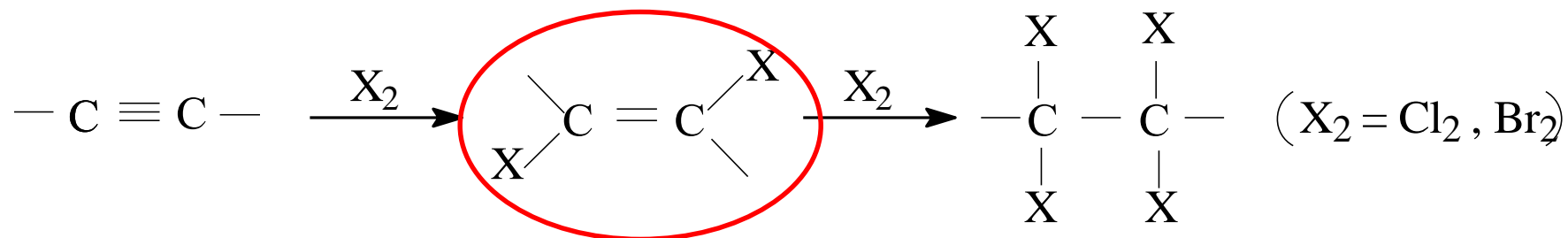




2. Адиција халогена

После првог ступња добијају се незасићени дихалогениди, који су обично мање реактивни према даљој адицији од самих алкина

Они се могу изоловати и то су производи анти-адиције

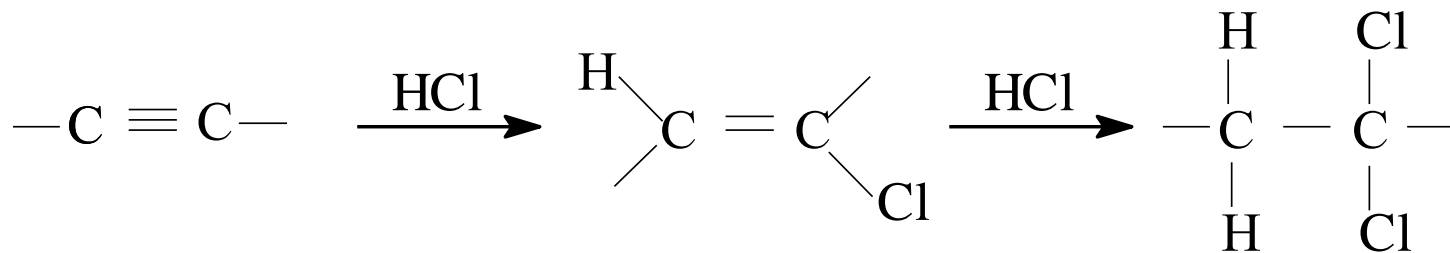




3. Адиција халогеноводоника

Алкини адирају халогеноводонике (HCl и HBr) и граде незасићене халогениде или гемаиналне дихалогениде

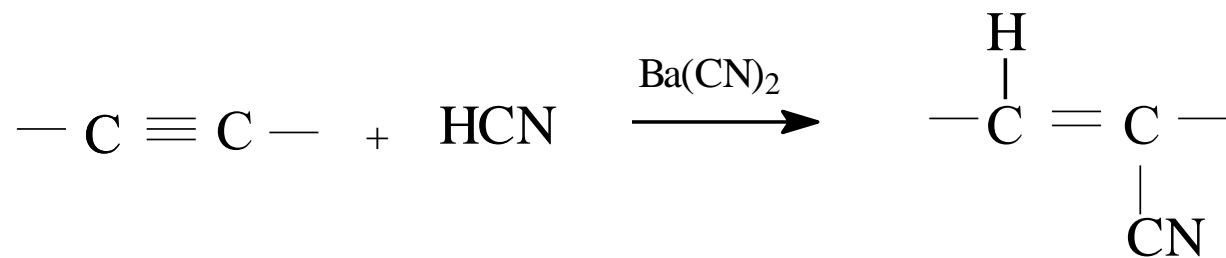
Оба ступња реакције следе **Марковниковљево правило**





4. Адиција цијановодоника

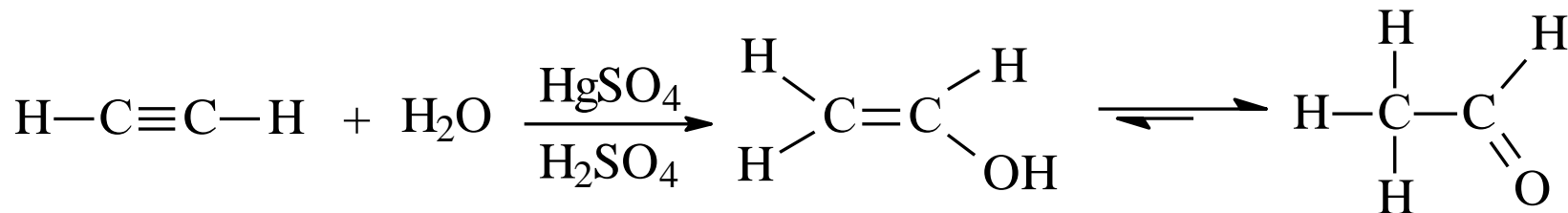
Цијановодоник се адире на ацетилен у присуству баријум цијанида као катализатора и гради винил цијанид





5. Адиција воде

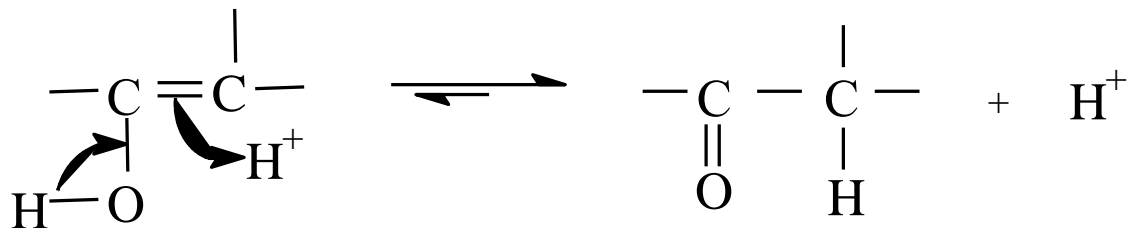
Адицијом воде на ацетилен у присуству жива(II)сулфата, HgSO_4 , и сумпорне киселине, H_2SO_4 , гради се винил-алкохол, који је нестабилан и одмах се преуређује у ацеталдехид





Овакав тип изомерије, где се два облика разликују по положају двогубе везе ($>C=C<$ и $>C=O$) и положају водониковог атома ($-O-H$ и $\equiv C-H$) назива се **таутомерија** (тауто – исто)

Таутомерија представља динамичку равнотежу (брз прелаз) између два изомера уз симултано премештање атома водоника и двогубе везе



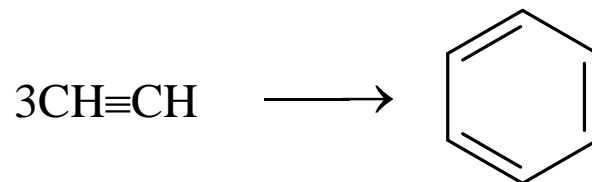


6. Полимеризација

- алкини подлежу цикличној и линеарној полимеризацији

Циклична полимеризација

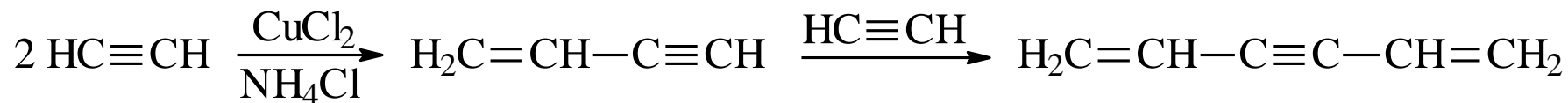
- када се ацетилен проводи кроз загрејану цев, полимеризује се у бензен





Линеарна полимеризација

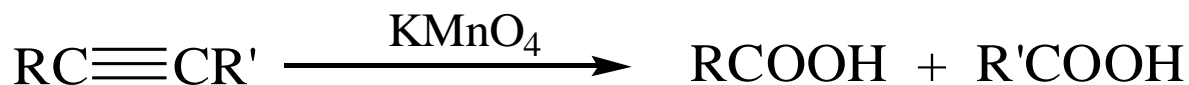
- када се уводи у раствор бакар хлорида у амонијум хлориду, ацетилен се полимеризује у винилацетилен и дивинил ацетилен





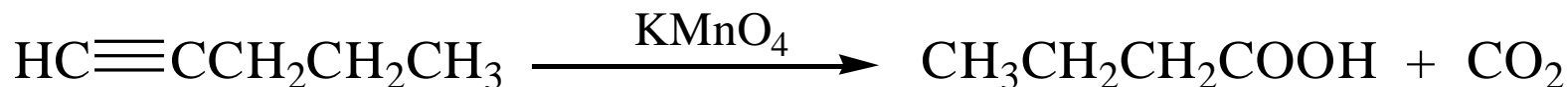
7. Оксидација алкина

Оксидација **калијум-перманганатом**



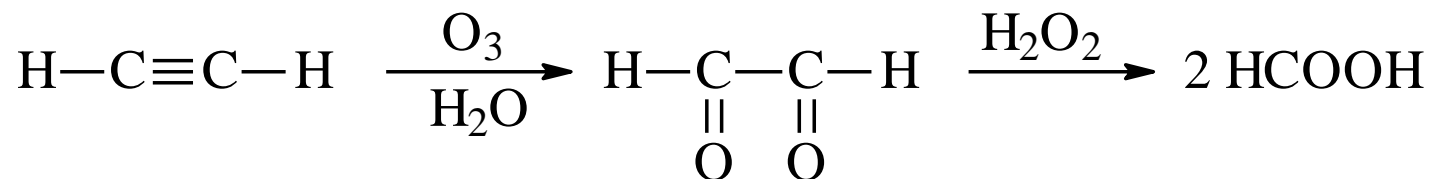
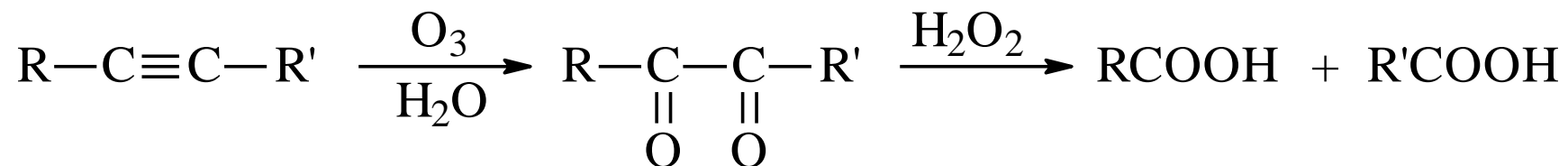
- ова метода служи за утврђивање положаја трогубе везе у молекулу

- терминална СН-група код терминалних алкина оксидује се у угљен диоксид





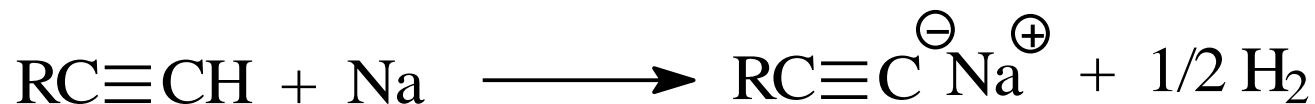
8. Озонолиза алкина





Киселост алкина

У реакцији ацетилена са натријумом настаје ацетилид и ослобађа се водоник, као у свакој класичној реакцији киселине и метала - киселости терминалних алкина



Ацетилиди тешких метала, нпр. Ag, Cu... су нерастворни у води, а веза између метала и C-углавном ковалентна

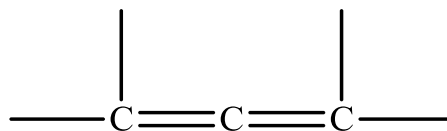




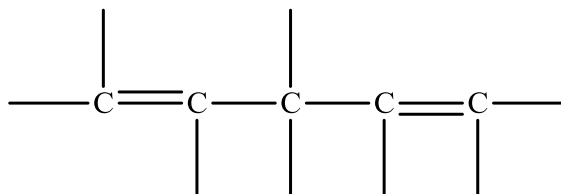
Диени

- диени су алкени који садрже две двоструке везе у молекулу
- имају особине сличне алкенима, али и неке битно различите
- могу се поделити у зависности од распореда двоструких веза на:

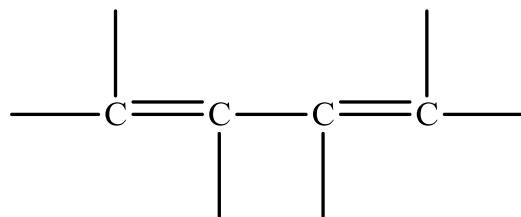
кумуловане



изоловане



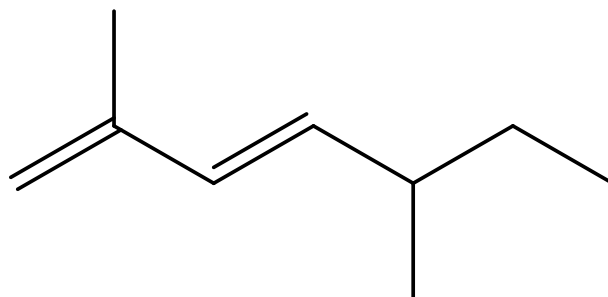
конјуговане





Номенклатура диена

- имена диена се изводе према IUPAC-и исто као и за алкене, осим што се наставак –ен мења наставком –диен, а положај двоструких веза означава са два броја испред имена
- овај начин именовања може се примењивати и на једињења са већим бројем двоструких веза

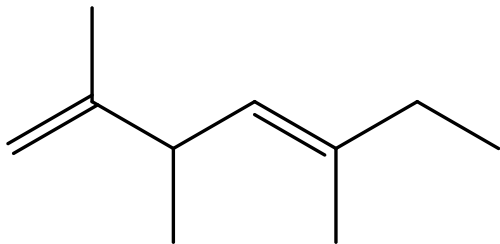


2,5-диметилхептан-1,3-диен

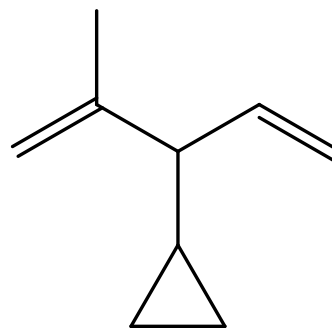


Дати називе наведеним једињењима:

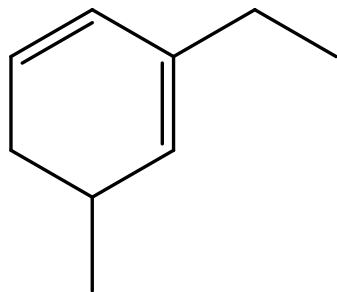
1.



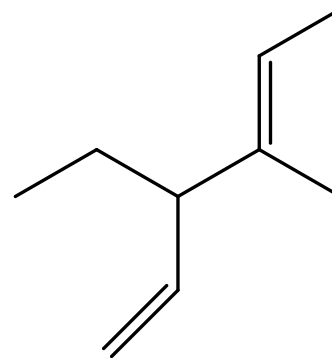
2.



3.



4.





Кумуловани диени

- кумулени или алени
- двоструке везе се налазе једна до друге
- изузев првог члана алена по коме су и остали добили имена, алени се тешко добијају
- веома су реактивни
- познато је само неколико чланова хомологог низа



Изоловани диени

- у молекулу имају две двоструке везе које су раздвојене са две или више једноструких веза
- изоловане везе немају утицаја једна на другу
- особине ових диена су идентичне особинама алкена, јер изоловане двоструке везе реагују независно једна од друге



Конјуговани диени

Разликују се од једноставних алкена по томе што су:

- стабилнији
- подлежу 1,4-адисији
- реактивнији код адисија слободних радикала

Стабилност конјугованих диена

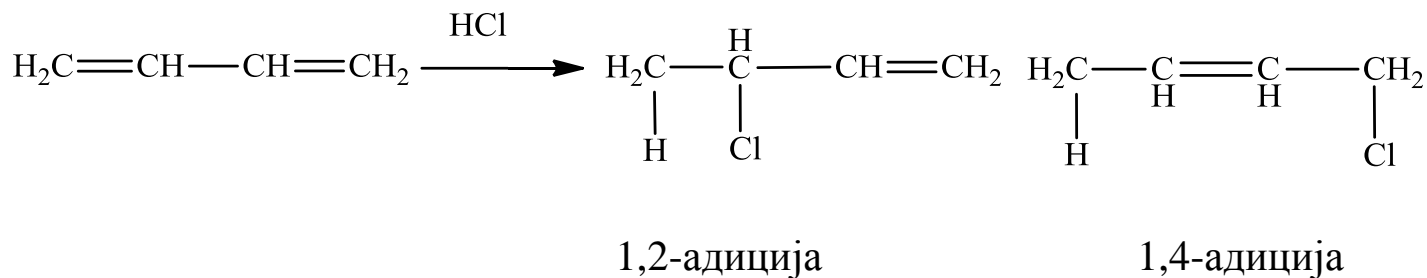
- топлота хидрогенизације-показатељ стабилности неког незасићеног једињења
- за једињења са две двоструке везе укупна топлота хидрогенизације требало би да представља збир топлота хидрогенизације сваке двоструке везе појединачно (ово међутим не важи за ову врсту диена)
- разлог стабилности конјугованих диена је **делокализација π -електрона**



Реакције конјугованих диена

1,4-адисија

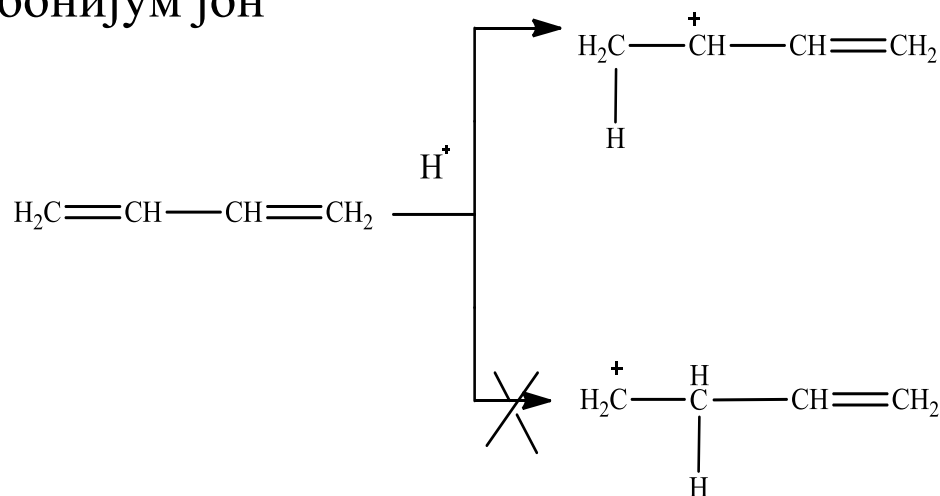
- у присуству реагенса (Br_2 , HCl , H_2) конјуговани диени подлежу адисији при чему се поред 1,2-адисионог производа ствара и 1,4-адисиони производ.



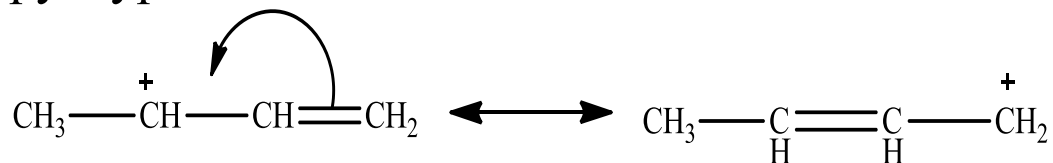


Механизам адиције

- у првој фази адире се електрофил на једну двоструку везу и настаје карбонијум јон

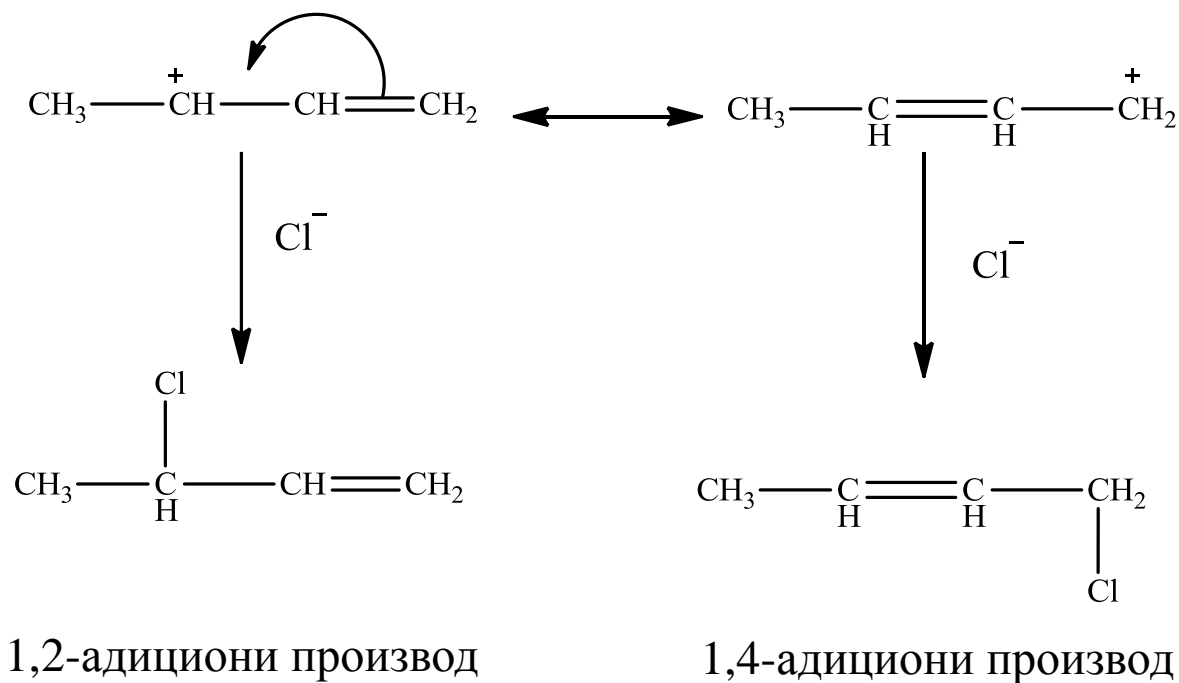


- настали карбонијум јон је резонанциони хибрид две структуре





- у другој фази хлоридни јон се може везати за било који од ова два угљеникова атома при чему дају 1,2 и 1,4 адиционе производе





Адиција радикала на конјуговане диене

При адицији слободних радикала конјуговани диени показују два својства:

- подлежу 1,4-адицији исто као и 1,2-адицији
- много су реактивнији од обичних алкена

Полимеризација диена

- конјуговани диени слично алкенима подлежу полимеризацији преко слободних радикала
- из 1,3-бутадиена настаје полимер, чија структура указује да претежно дошло до 1,4-адиције
- овакав полимер се разликује од полимера који граде обични алкени по једној врло важној особини - свака јединица (мономер) задржава једну двоструку везу, па је полимер незасићено једињење
- структура природне гуме слична је структури полимера диена
- полимеризација диена у циљу добијања вештачке гуме је довела до наглог развоја индустрије пластичних маса
- полихлоропрен је прва индустријска замена за гуму



Diels-Alder-ове циклоадиције

Немачки хемичари Otto Diels i Kurt Alder (добитници Нобелове награде 1950. године) открили су 1,4-циклоадиционе реакције диена и једињења која садрже двоструку везу

- једна од најпогоднијих реакција за синтезу шесточланих прстенова
- у реакцији скуп од четири конјугована С-атома са 4π електрона реагује са двоструком везом која има два π - електрона, зато се ова реакција још и назива 4+2 циклоадиција
- ова реакција је стереоспецифична не само у односу на стереохемију полазних двоструких веза, већ и у односу на релативну оријентацију полазних супстанци
- фаворизовани су endo-производи, због привлачних интеракција π -система диена са незасићеним супституентима диенофила