

Alkini i aleni

Gojšić, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:749650>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Gojšić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Alkini i aleni

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ines Primožić

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

25. rujna 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

26. rujna 2017.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ines Primožić

Potpis:

Table of Contents

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Općenito o alkinima i alenima	2
2.1.1. Svojstva i struktura.....	2
2.1.2. Kiralnost alena.....	3
2.1.3. Reaktivnost i kinetika	4
2.2. Adicijske reakcije	5
2.3. Sinteze alkina i alena.....	9
2.4. Ostale reakcije	13
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXI

§ Sažetak

Za kemiju nezasićenih spojeva su karakteristične adicijske reakcije, koje se pojavljuju i kod alkina i alena. Primjeri takvih reakcija su hidratiranje, hidrogeniranje, halogeniranje, hidroboriranje i mnoge slične. Jedna od korisnijih reakcije u izrađivanju ugljikovodičnog skeleta je Diels-Alderova reakcija, a radi se o cikloadiciji alkina ili alkena na 1,3 dialken. Ipak terminalni alkini i aleni mogu, relativno lako, u usporedbi sa alkanima, raditi organometalne spojeve, koji ne nalaze neku praktičnu primjenu, ali mogu služiti kao veoma dobri supstrati u sintezi. Zbog toga se često pojavljuju u njihovoj kemiji i reakcije supstitucije. Postoji nekoliko vrsta reakcija u kojima terminalni alkini i aleni mogu stvoriti nove ugljik-ugljik veze uz dijelomično ili potpuno sačuvanje višestrukih veza.

Sinteza alkina se uglavnom provodi eliminaciskim reakcijama iz alkena ili alkana, dok se aleni sintetiziraju izomerizacijom alkina. Obije vrste spojeva pokazuju tendenciju dimerizacije. U slučaju alkina radi se o Glaserovom povezivanju, dok aleni pokazuju manju tendenciju, a povezuju se cikloadicijom. Višestruka veza je uglavnom „meta“ oksidacijskih reagensa.

U kemiji alena se susrećemo s aksijalnom kiralnosti, koja za razliku od centralne, nema centar kiralnosti, nego osnu kiralnost. Kao i kod centralne kiralnosti dolazi do zakretanja ravnine svjetlosti, osim ako se radi o racematu.

§ 1. UVOD

Alkini su spojevi s trostrukom ugljik-ugljik vezom, dok aleni imaju dvije uzastopne dvostruke ugljik-ugljik veze. Uglavnom su bez mirisa i boje, naravno osim ako imaju još neku funkcionalnu grupu. Obije vrste spojeva su rijetke u prirodi, posebno aleni, no veoma česte u kemiji. Mnogi lijekovi i neki prirodni otrovi sadržavaju trostruku ugljik-ugljik vezu. Sama prisutnost nezasićene veze uvodi mogućnost mnogih potencijalnih adicijskih reakcija, te oba spoja moraju primiti dva ekvivalenta reagensa do zasićenosti. Mnoge reakcije alkina i alena uključuju nastajanje alkinskih i/ili alenskog međuprodukta ili prijelaznog stanja što čini te vrste spojeva veoma kemijski „bliskim“, te jednakim reakcijama daju veoma slične produkte (uglavnom međusobne izomere). Sami aleni se najčešće sintetiziraju izomerizacijom alkina. Oba spoja imaju opću formulu C_nH_{2n-2} te posjeduju barem jedan *sp* hibridizran ugljikov atom, te se i najjednostavniji alkin i alen mogu pripremiti reakcijom nekih karbida s vodom. Razlikuju se u elektronskoj gustoći te rasporedu jednog vodikovog atoma unutar molekule. Osim već spomenutih adicijskih reakcija, na alkinima i alenima je moguće provesti i supstituciju, čime nastaje uglavnom nova ugljik-ugljik veza, što ih čini veoma dobrim „gradivnim blokovima“ u sintetskoj kemiji.

Imenovanje alkina i alena je prema IUPAC-u slično kao i imenovanje alkena. Ime s izvodi iz ugljikovodičnog lanca, te se ispred sufiksa brojem označava koji ugljikov atom prvi radi trostruku ili dvostruku vezu, te se nadovezije sufiks –in za alkine i –dien za alene. ^[1]

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Općenito o alkinima i alenima

2.1.1. Svojstva i struktura

Fizikalna svojstva jednostavnih alkina i alena, kao i kod većine ostalih jednostavnijih organskih spojeva, ovise o duljini ugljikovodičnog lanca. Viši ugljikovodici imaju više vrelište, što se objašnjava jačim Van der Waalsovima silama kod većih molekula. Na sobnoj temperaturi (293,15 K), alkini s više od 4 atoma u osnovnom lancu su prozirne tekućine, dok su ostali, osim but-2-ina koji je na granici, plinovi. Općenito niži alkini koji imaju trostruku vezu sa terminalnim ugljikovim atomom (terminalni alkini) imaju niže vrelište od neterminalnih (spojevi koji nemaju trostruku vezu sa zadnjim ugljikovim atomom u lancu). Kod alena je jedino propadien u plinovitom stanju.

Iako je veća elektronska gustoća oko područja dvostrukih i trostrukih veza, ona ne utječe bitno na polarnost, tako da su alkini i aleni, iako polarniji od alkana, nepolarne molekule. Kao rezultat su netopivi u vodi i polarnim otapalima (manji alkini i aleni su veoma slabo topivi), male gustoće i niske temperature vrelišta i tališta. ^[1]

Za nastajanje trostruke veze je potrebna sp hibridizacija ugljikovog atoma i dvije slobodne p orbitale, čiji elektroni stvaraju dvije π veze, paralelne sa σ vezom. Iako nije uputno prikazivati prostorni izgled veza, te dvije π veze se mogu prikazati kao cilindar oko σ veze. Kod dvostruke veze je potrebna sp^2 hibridizacija i jedna slobodna p orbitala koja stvara jednu π vezu paralelnu sa σ vezom. Naravno, u oba slučaja se jednaka hibridizacija mora dogoditi i kod ugljikovog atoma s kojim se veza stvara, te oba slučaja vrijede samo ako ugljikov atom stvara samo jednu višestruku vezu. Kod trostrukih veza je samo jedna i moguća (jer ugljik ima 4 valentna elektrona, tako da su spojevi sa više od 4 veze nestabilni), no ako ugljikov atom stvara dvije dvostruke veze, kao kod alena mora imati sp hibridizaciju, jer su mu dvije p orbitale potrebne (po jedna za svaku vezu). ^[2]

Jednaka hibridizacija ima za posljedicu podjednak pomak u ^{13}C NMR spektru, no moguće ih je razlikovati po intenzitetu, jer će signali sp hibridiziranih atoma u alkinima biti dvostruko veći od onog u alenima, a uz to u alenima bi trebao biti prisutan signal za sp^2 hibridizirane atome. ^1H spektar alkina nam može dati informacije postoji li terminalni vodikov

atom alkina, i o eventualnim ugljikovodičnim ograncima na alenskim dvostrukim vezama. Iako je moguće asignirati maksimume u IR spektru, vezane za trostruku i dvostruku vezu, oni su uglavnom nepouzdati, jer se pojavljuju u većini spojeva, to jest nalaze se blizu područja šumova. ^[2]

2.1.2. Kiralnost alena

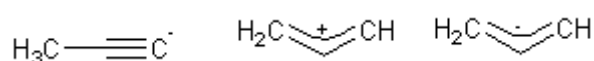
Jedna od posljedica postojanja π veza u molekuli je nemogućnost rotacije oko višestruke veze. U slučaju trostruke veze to nije važno jer je molekula (tj. dio molekule koji sadrži trostruku vezu) $C_{\infty v}$ simetrije, no u slučaju dvostruke veze može se desiti izomerija. Uvjet za pojavu izomerije, kod dvostruke veze, je, kao i kod centralne kiralnosti, da ogranci na pojedinom ugljikovom atomu budu različiti. Ukoliko je u molekuli neparan broj uzastopnih dvostrukih veza (kao kod etena) sve veze oba ugljikova atoma na krajevima lanca dvostrukih veza leže u istoj ravnini, te pričamo o *cis-trans* izomerima, tj *Z* ili *E* (ako se svi ogranci na oba ugljikova atoma razlikuju) izomerima. U slučaju da broj uzastopnih dvostrukih veza bude paran (kao kod alena) preostale dvije veze na ugljikovim atomima na kraju lanca dvostrukih veza će biti zarotirane pod pravim kutem (90°) u odnosu na veze na drugom kraju kumulenskog lanca. U tom slučaju možemo dobiti enantiomere, a takva kiralnost se zove aksijalna ili osna kiralnost. Kod centralne kiralnosti postoji kiralni centar, dok kod aksijalne kiralnosti postoji os oko koje ogranci mogu biti smješteni na dva načina. Os kiralnosti, u alenima, prolazi kroz uzastopne dvostruke veze. Kao i kod centralne kiralnosti, ukoliko postoji enantiomer nekog spoja, on će biti njegova zrcalna slika. Imenovanje, tj. označavanje kiralnih spojeva se temelji na Cahn-Ingold-Prelog pravilima (CIP), koja su slična za aksijalnu kiralnost i centralnu. U oba slučaja je važno odrediti prioritete grupa. U aksijalnoj kiralnosti se prioriteti određuju promatrajući molekulu u smjeru dvostrukih veza. Najveći prioritet dobiva kao i kod centralne kiralnosti veza s atomom najveće mase, a ukoliko su jednaki, gledaju se idući atomi, s tim da prioritet dobivaju dvije grupe koje su prema točki gledište ispred veze. Veza 4. prioriteta se zanemaruje, a ostale 3 se promatra jesu li (prema opadajućem prioritetu) u smjeru kazaljke na satu ili u suprotnom smjeru. Ukoliko su u smjeru kazaljke na satu spoj je *R* enantiomer, a u obrtnom smjeru je *S* enantiomer. Kao i centralna kiralnost, aksijalna kiralnost može prouzročiti zakretanje ravnine svjetlosti koja prolazi kroz otopinu spoja, te kao i kod centralne kiralnosti, nemoguće je predvidjeti kut zakretanja, koji ne ovisi o samoj kiralnoj molekuli, nego i o upotrebljenom otapalu i fizikalnim uvjetima (koncentraciji, temperaturi, itd.). ^[2]

2.1.3. Reaktivnost i kinetika

Prilikom predviđanja produkata reakcija, kao i kod preostalih kemijskih reakcija, treba uzeti u obzir 2 parametra produkta: Stabilnost pojedinog produkta, obično izražena u Gibbsovoj energiji nastajanja i brzinu nastajanja pojedinog produkta, uglavnom ovisnoj o energiji aktivacije. Gibbsova energija reakcije je razlika zbroja Gibbsovih energija nastajanja produkata i zbroja Gibbsovih energija nastajanja reaktanata, a prema jednadžbi (1) govori, koji će biti sastav smjese kada je smjesa u ravnoteži pri pojedinoj temperaturi, no postizanje ravnoteže je ponekad presporo i neizvedivo. U takvim uvjetima, prednost ima produkt koji nastaje najbrže. Jedna od aproksimacija u kinetici je da je brzina reakcije jednaka najsporijem koraku reakcije te ona vrijedi ukoliko postoji korak koji je znatno sporiji od drugih koraka, te naravno ukoliko postoji samo jedan korak. Ukoliko postoji više koraka reakcije, za što je najbolji primjer S_N1 (Monomolekulska nukleofilna supstitucija) reakcijski mehanizam, uglavnom će najsporiji korak biti nastajanje međuprodukta, s obzirom da su međuprodukti uglavnom vrlo reaktivne vrste i lako prelaze u produkte. Međuprodukt treba razlikovati od prijelaznog stanja. Prijelazno stanje je molekulska nakupina koja je u ravnoteži sa reaktantima i produktima, tj. nalazi se na potencijalnom maksimumu (ili lokalnim potencijalnim maksimumima ako ih je više), a nije ga moguće izolirati, niti izravno dokazati. Energija potrebna za formiranje prijelaznog stanja se zove energija aktivacije. Jednadžba (2) govori kako ovisi konstanta brzine reakcije o energiji aktivacije, pri određenoj temperaturi. Međuprodukt je nestabilan produkt, koji nastaje prije završnog produkta, a uglavnom ga je moguće spektroskopski dokazati ili ponekad čak izolirati. Tipični primjer međuprodukta su alilni i alkilidni ioni, prikazani na slici 1.

$$(1) \quad K^\circ = e^{-\Delta rG^\circ/RT}$$

$$(2) \quad k = Ae^{-Ea/RT}$$



Slika 1: Alkilidni ion i alilni kation i anion

Općenito gledano sp hibridizirani ugljikov atom je reaktivniji od sp^2 ili sp^3 hibridiziranog, no reaktivnost ugljikovog atoma uvelike ovisi i o okolnim atomima, pa su primjerice aleni reaktivniji od alkina, iako imaju samo jedan sp hibridizirani ugljikov atom. Treba napomenuti da je terminalni sp hibridizirani ugljikov atom znatno kiseliji od sp^2 ili sp^3 terminalnog ugljikovog atoma, što ga čini idealnim za mnoge reakcije katalizirane baznim medijem.

Jedna od interesantnih pojava kod višestrukih veza su konjugirani sustavi. Konjugirani sustavi se prikazuju kao sustavi koji imaju svaku drugu vezu višestruku. Najpoznatiji primjer konjugiranog sustava je benzen (aromatičnost je savršen tip konjugacije), koji se ustabiljuje stvaranjem delokaliziranih p orbitala. Ipak takav prikaz sustava gdje je svaka druga veza višestruka je kriv, tj. to je samo jedna od rezonantnih formula. U stvarnosti, u savršenom konjugiranom sustavu (aromatskom sustavu), su i same π veze delokalizirane, te je red veze povećan za 0,5 po π vezi, tj. π veza je razvučena na dvije σ veze. Najpoznatija posljedica postojanja konjugiranih sustava je povećana stabilnost takvih sustava, a zbog delokalizacije trostruke veze u konjugiranim alkinima, dobivamo da je red veze nekoliko uzastopnih veza u molekuli 2. Red veze konjugiranog alkina je po tome jednak redu veze kumulena (spoj s više uzastopnih dvostrukih veza). Ipak ti spojevi nisu jednaki jer su u konjugiranim alkinima delokalizirane π orbitale u jednoj liniji, dok su u kumulenima susjedne π orbitale zakrenute za 90° .

2.2. Adicijske reakcije

2.2.1. Općenito o adicijama

Područje višestruke veze je bogato elektronima, što ga čini podložnim za reakcije sa elektrofilima. Adicije su najjednostavnije takve reakcije. Najčešći mehanizam kojim se to događa je Ad_E^2 mehanizam (bimolekulska elektrofilna adicija). Prvi korak, koji je ujedno i najsporiji, je stvaranje σ veze elektrofila i jednog od ugljikovih atoma. Elektrofilu su uglavnom pozitivno nabijeni, te je rezultat te reakcije stvaranje karbokationa. Karbokation je veoma reaktivan međuprodukt, te je idući korak veoma brz. Karbokation se može ustabiliti otpuštanjem neke svoje elektrofilne skupine ili vezanjem nukleofilne skupine iz okoline. U prvom slučaju desiti će se supstitucija a u drugom adicija. U oba slučaja je korak koji

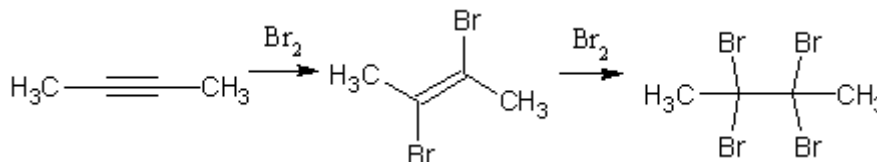
određuje brzinu stvaranje karbokationa. Ukoliko su, u adiciji, supstrat ili reagens asimetrični mogu nastati dva teoretska produkta, a 4 ukoliko su oba asimetrična. U mnogim reakcijama nastaje u većini samo jedan od ta dva produkta, a takve reakcije se zovu regioselektivne. Primjeri takvih reakcija su Markovnikovo, gdje se vodik veže na ugljikov atom koji ima na sebe više vezanih vodika i Antimarkovnikovo hidrohalogeniranje. Kod alena i alkina se podrazumjeva da adicija može biti markovnikova ili antimarkovnikova samo u slučaju terminalnih višestrukih veza. U rijetkim slučajevim gdje nastaje isključivo jedan produkt pričamo o regiospecifičnim reakcijama. Kod alena i alkina većina adicija se dešava postupno, tj. prvo nastaje alken. U slučaju alkina adicija na trostruku vezu, u prvom koraku, je brža od adicije na dvostruku, u drugom koraku. U većini slučajeva je moguće prekinuti adiciju nakon prvog koraka. Alkanski produkt nastao adicijom može biti *Z* ili *E* izomer (kod istih ogranka se zovu još *cis*- ili *trans*-). Općenito gledano *-trans* izomeri su stabilniji, no koji će izomer imati prednost više ovisi o tome koji brže nastaje. Prednost željenom produktu (alkan ili alken, *Z* ili *E*) je uglavnom moguće dati izborom katalizatora, reagensa i uvjetima reakcije.

Adicije su korisne kod reakcija sa terminalnim alkinima, jer je uglavnom moguće predvidjeti hoće li biti adicija Markovnikova ili antimarkovnikova, no neterminalni alkinini nemaju razliku u parcijalnim nabojima ugljikovih atoma koji tvore trostruku vezu (kod nesimetričnih postoji mala razlika parcijalnog naboja, no ta razlika je premala da da prednost nekom produktu), pa tako daju smjesu produkata. Kod alena će biti najreaktivniji *sp* hibridizirani atom, no osim ako ne postoji neka elektron donorska ili akceptorska skupina na α ili β C atomu od *sp* hibridiziranog atoma, niti jedan *sp*² hibridiziranih atoma neće imati prednost u reakciji i nastati će smjesa produkata. [3]

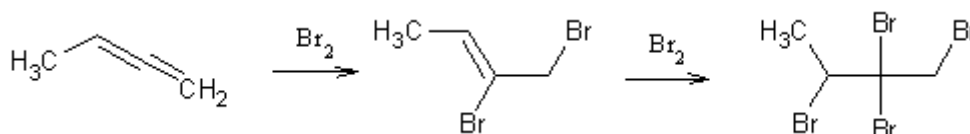
2.2.2. Halogeniranje i hidrohalogeniranje

Za halogeniranje uglavnom nisu potrebni katalizatori, a ovisno o topivosti supstrata, moguće ga je provesti i u polarnom i nepolarnom otapalu. Osim u slučaju fluora i ponekad joda kao reagens je moguće koristiti čiste halogene, no naravno postoje i drugi reagensi. S obzirom da je su halogeni simetrični spojevi, moguć je samo jedan alkanski produkt. Alkanski produkti uglavnom nastaju *-trans* izomeri. Alkanski produkt nastaje u reakciji sa suviškom halogena dok alkanski nastaje u reakciji sa ekvivalentnom količinom halogena. Primjer adicije na alkin je slika 2. Adicijom halogena na alen također ide u dva koraka od kojih je prvi nastajanje halogenalkena. Očekivana razlika produkata adicije na alene i alkine je raspodjela halogena

na 2 ugljikova atoma kod alkina, a na 3 ugljikova atoma kod alena. Treba napomenuti da alkanski produkt adicije halogena na alen, za razliku od adicije na alkin, može biti kiralan. Slika 3 je primjer adicije na alen.

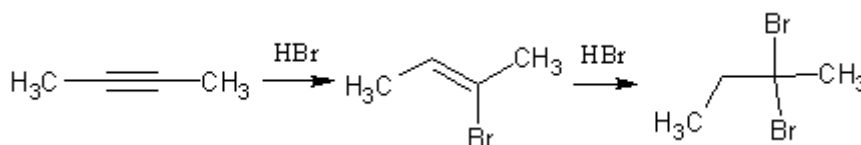


Slika 2: adicija broma na but-2-in

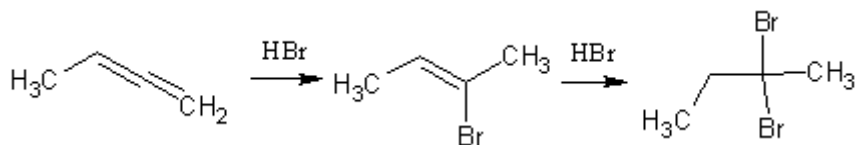


Slika 3: adicija broma na buta-1,2-dien

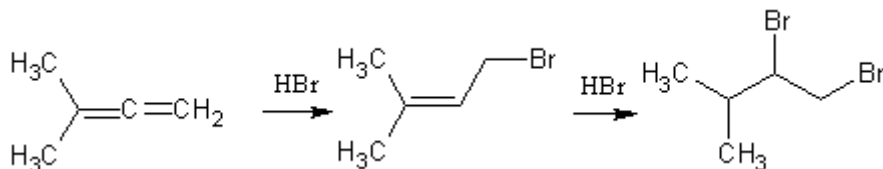
S druge strane hidrohalogeniranje ima dva moguća produkta. Nesimetrični reagens, kao halogenovodik će se za vrijeme adicije podijeliti na nukleofil i elektrofil, u slučaju halogenovodika, nukleofil je halogen a elektrofil vodik. U organskim spojevima je uglavnom samo vodik elektropozitivniji od ugljika, te će od dva ugljika koji dijele višestruku vezu negativniji parcijalni naboj imati onaj koji ima na sebe vezano više vodika. Na njega će se vezati još elektrofilnih vodika, dok će se nukleofilni halogen vezati za pozitivniji ugljikov atom. Takva adicija je Markovnikova, a slika 4 je primjer. Antimarkovnikovu adiciju je nešto teže postići. Najlakši način za postići takvu adiciju je rastaviti reagens na slobodne radikale, gdje sada halogen, kojemu nedostaje jedan elektron do okteta kada je radikal, postaje elektrofilniji od vodikovog radikala. Razdvajanje na radikale je moguće postići pomoću peroksida ili ponekad i pomoću kisika. Zbog toga nije uputno provoditi Markovnikove adicije u prisutnosti kisika. Adicija halogenovodika na alene daje Markovnikov produkt ukoliko su primarni, tj, ukoliko je na 3. ugljikovom atomu vezan barem jedan vodik, a ukoliko su sekundarni, daju Antimarkovnikov produkt, dok naravno tercijarni ne mogu biti. Primjeri adicija na alen su slike 5 i 6. Halogen se veže na terminalni ugljikov atom.^[3]



Slika 4: Adicija bromovodika na but-2-in



Slika 5: Adicija bromovodika na buta-1,2-dien

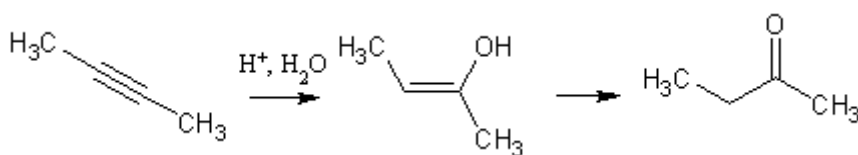


Slika 6: Adicija bromovodika na 3-metil-buta-1,2-dien

2.2.3. Adicija vode i hidroboriranje

Adicija vode na alkin se događa također prema Markovnikovom pravilu, no za nju je potrebna kisela sredina. Moguće je postupak ubrzati sa živinim(II) solima kao katalizatorima, ili čak reagensima. Ipak treba napomenuti da je rezultat hidratacije alkina enol, koji keto-enolnom tautometrijom prelazi u keton, kao što je prikazano na slici 7, te se adicija ne nastavlja. Terminalni alkin u ovoj reakciji daje metil-keton.

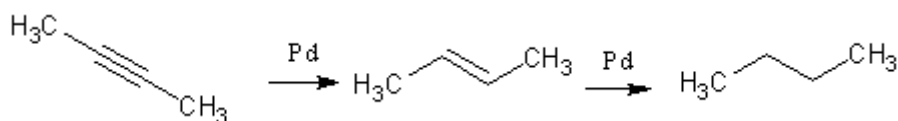
Antimarkovnikov produkt hidratiranja alkina je aldehid, a moguće ga je dobiti hidroboriranjem. Reakcija uključuje nastajanje alkilboranskih međuprodukata koji su veoma reaktivni, te se u dodiru sa zrakom zapale. Baznom vodenom otopinom vodikovog peroksida takve je spojeve moguće prevesti u karbonilne spojeve. Borani reagiraju s vodom pa je prvi korak reakcije potrebno provesti u organskom otapalu kao tetrahidrofuranu. Sam diboran nije pogodan reagens za hidroboriranje trostruke veze, jer će se adirati 2 ekvivalenta do nastajanja jednostruke veze. Zato se koriste dialkilborani, koji imaju dvije ugljikovodične skupine vezane za bor, koji zbog steričkih smetnji imaju sporiju drugu adiciju, ili ju uopće nemaju. Međuprodukt je moguće prevesti u alken umjesto u aldehid, pomoću octene kiseline, no ta reakcija je uglavnom beskorisna s obzirom da postoje jednostavniji načini pripreve alkena. S druge strane hidroboriranje alena je jednostavnije i moguće ga je provesti sa diboranom u tetrahidrofuranu a krajnji produkt je u slučaju terminalnih alena keton, dok neterminalni aleni daju sekundarni alkohol. ^[1]



Slika 7: Hidratiranje but-2-ina

2.2.4. Hidrogeniranje

Za hidrogeniranje alkina ili alena je potreban katalizator. Katalizatori su uglavnom plemeniti metali kao paladij ili platina. Platina će uglavnom reducirati spoj do alkana, što je prikazano na slici 8, no kod paladija je prva adicija mnogo brža od druge. Reakciju je moguće prekinuti nakon prve adicije da se dobije alkenski produkt. Lindlarovom reakcijom je moguće alkine prevesti u Z-alkene, pomoću inhibiranog paladija kao katalizatora. Inhibirati ga je moguće olovom ili kvinolinom. S druge strane E-alken je moguće prirediti redukcijom alkina natrijem u tekućem amonijaku. [2], [3]



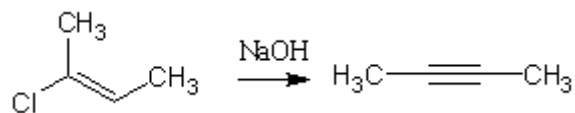
Slika 8: Hidrogeniranje but-2-ina

2.3. Sinteze alkina i alena

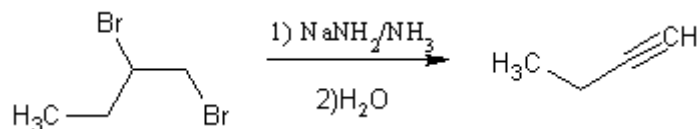
2.3.1. Sinteza eliminacijskim reakcijama

Suprotna reakcija adiciji je eliminacija. Eliminacijom nastaju višestruke veze. Adicije su uglavnom katalizirane kiselinama, pa ne čudi da su eliminacije uglavnom katalizirane bazama. Sinteza alkina eliminacijom je moguća iz dihalogenalkana ukoliko su halogeni vezani na isti (vicinalni ili 1,1-dihalogeni) ili susjedni (geminalni ili 1,2-dihalogeni) ugljikov atom. Prvi korak, sinteze alkina, je eliminacija u alken a drugi korak je eliminacija u alkin. Za drugi korak je potrebna veoma jaka baza. Nije uputno samu reakciju provoditi u vodi, zbog proton-donorskih svojstava vode, a baze mogu biti NaOH, KOH, NaNH_2 . Eliminaciju u alkin je moguće provesti u jednom uređaju, no onda su potrebna tri ekvivalenta baze, od kojih 2 sudjeluju u reakciji a jedan deprotonira alkinski produkt, a reakcija staje dodatkom slabog protonirajućeg reagensa, kao npr. voda. Tipično otapalo za tu reakciju je tekući amonijak, s obzirom da voda ima proton-donorska svojstva, koja se koriste u zadnjem koraku reakcije. Jaki protonirajući reagens bi započeo hidrataciju. Eliminacija se provodi E2 mehanizmom u tri koraka od kojih je prvi nastajanje halogenalkena. Naravno, halogenalken može biti i početna supstanca u većini sinteza alkina. Drugi korak je nastajanje trostruke veze i deprotoniranje alkina u alkilidni ion. Treći korak je protoniranje, obično vodom, no ukoliko

alkilidni ion ostane duže u bazičnoj sredini može doći do izomerizacije u terminalni alkilidni ion. To može biti način pripreme terminalnog alkina iz neterminalnog alkina ili iz alena. Primjeri sinteze alkina su slike 9 i 10. [3]



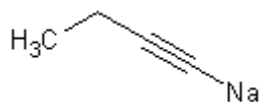
Slika 9: Sinteza but-2-ina E2 eliminacijom iz 2-klor-but-2-in



Slika 10: Eliminacija geminalnog dihalogenalkana u alkin

2.3.2. Sinteza adicijom na postojeći alkin

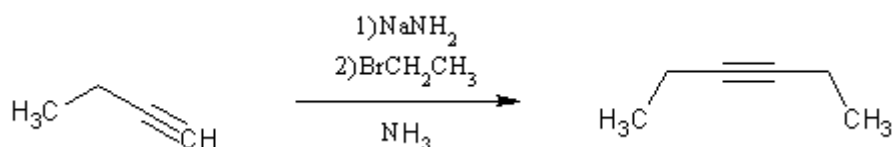
Druga mogućnost pripreme alkina je nukleofilna adicija alkilidnog iona na aldehid ili keton ili nukleofilna supstitucija na halogenalkan. Radi se o veoma korisnim reakcijama zbog stvaranja nove ugljik-ugljik veze. Ipak treba napomenuti da u reakciji ne nastaje nova trostruka ugljik-ugljik veza pa se, tehnički gledano, takva reakcija može svrstati u reakcije modifikacije postojećih alkina više nego u reakcije sinteze novih alkina. S obzirom da u reakciji sudjeluje alkilidni ion, ponovo treba napomenuti da su potrebni veoma bazični uvjeti, i samim time, otapalo koje nema proton-donorska svojstva, pa voda nije pogodno otapalo. Izvor alkilidnog iona može biti terminalni alkin, Grignardov reagens ili terminalni organometalni alkin. Terminalni organometalni alkin je terminalni alkin koji ima metal-ugljik vezu na terminalnom ugljikovom atomu s trostrukom vezom, a u slučaju ovih reakcija, tipični reagensi su organonatrijevi spojevi (slika 11). Grignardov reagens je organomagnezijev spoj s vezom BrMg-C na terminalnom ugljikovom atomu, a naravno da bi bio izvor alkilidnog iona, terminalni ugljikov atom mora imati trostruku ugljik-ugljik vezu.



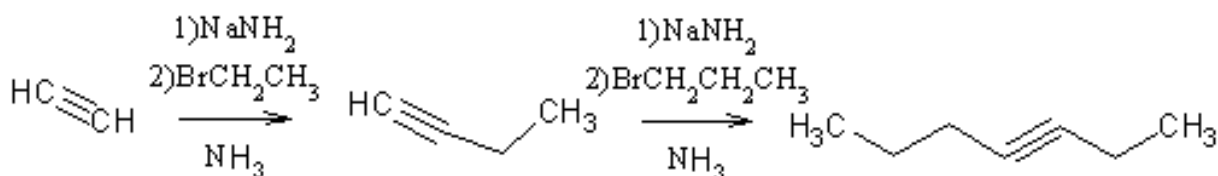
Slika 11: Organonatrijev spoj kao potencijalni izvori alkilidnog iona

Supstitucijom na halogenovodike nastaje alkin (slika 12), dok adicijom na aldehide ili ketone nastaje alkinidni alkohol (alkin s hidroksilnom skupinom na α -ugljikovom atomu, slika 14). Reakcija s organonatrijevim i Grignardovim spojevima zahtjeva nešto blaže uvjete, pošto nije potrebno deprotonirati alkin u alkilidni ion, no s druge strane alkini su uglavnom

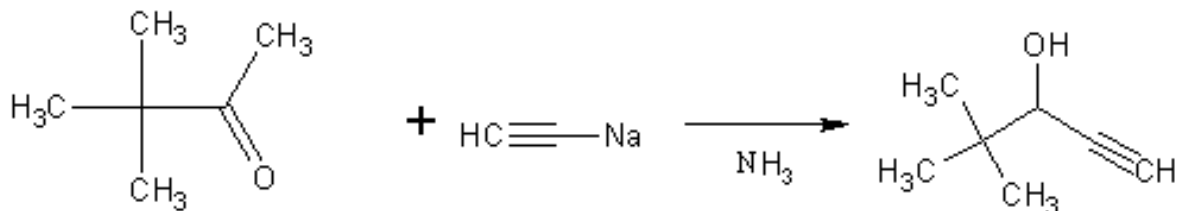
dostupniji i stabilniji od organometalnih spojeva. Ako u reakciji kao produkt nastaje terminalni alkin, on će se u baznim uvjetima deprotonirati u alkilidni ion, te je reakciju moguće nastaviti dodatkom alkilhalogenida, s ciljem dobivanja neterminalnog alkina, čime se stvaraju dvije nove ugljik-ugljik veze (slika 13). Neterminalni alkin je moguće izomerizirati, kao što je napomenuto pod eliminacijama, u terminalni alkin. Dvije reakcije u sintezi neterminalnog alkina je potrebno provoditi odvojeno, tj. nije poželjno istovremeno dodati oba halogenalkana u reakciju, jer bi mogli reagirati međusobno. [2], [1].



Slika 12: Priprava neterminalnog alkina supstitucijom



Slika 13: Priprava neterminalnog alkina dvostrukom susptitucijom na etinu



Slika 14: Primjer adicije organonatrijevog alkina na keton

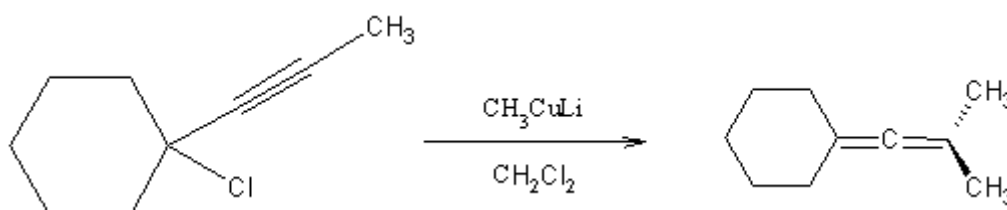
2.3.3. Reakcija karbida

Etin je moguće pripremiti još i reakcijom kalcijevog karbida i vode, no tom reakcijom nije moguće dobiti niti jedan drugi alkin. Sličnom reakcijom magnezijevog karbida i vode je moguće dobiti propadien. [4]

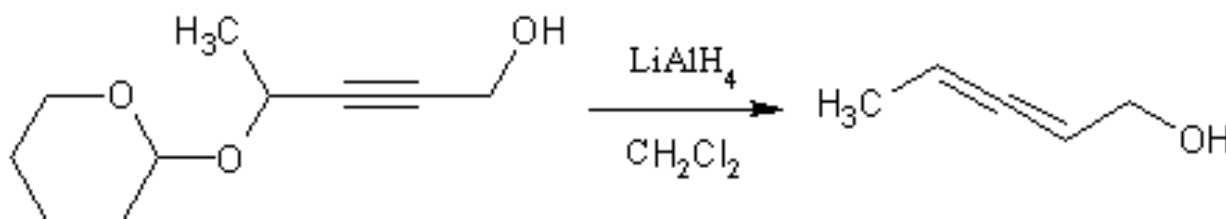
2.3.4. Sinteza alena iz alkina

Aleni se uglavnom sintetiziraju izomerizacijom alkina. Najvažnija takva reakcija je reakcija propargilnog preuređenja. Radi se o 1,3 nukleofilnoj izomerizaciji. Širok je spektar potencijalnih izlaznih skupina, a najčešće su eterska i esterska, no ulazna skupina mora biti jak nukleofil. Potencijalni reagensi su organometalni spojevi (slika 15), u kojem se slučaju

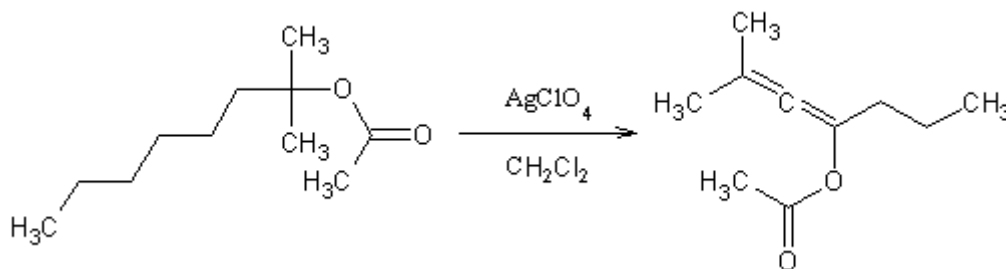
organski dio spoja veže s na β -ugljikov atom u odnosu na izlaznu skupinu, ili anorganski hidridi (slika 16) ukoliko se želi izbjeći vezanje nove skupine. Reakcija počinje nukleofilnim napadom na jedan od ugljikovih atoma trostruke veze, čime se kida jedna od π veza. Drugi ugljikov atom stvara π vezu sa susjednim atomom, koji gubi vezu sa izlaznom skupinom zbog toga. Druga mogućnost propargilnog preuređenja je izomerizacija esterske veze s α -ugljikovog atoma s obzirom na trostruku vezu, na suprotni atom trostruke veze (pomak za 2 ugljikova atoma), čime također nastaje alen, a katalizator za tu reakciju je srebrov (I) perklorat (slika 17).



Slika 15: Primjer propargilnog preuređenja organobakrolitijevim spojem



Slika 16: Primjer propargilnog preuređenjem litijevim tetrahidroaluminatom



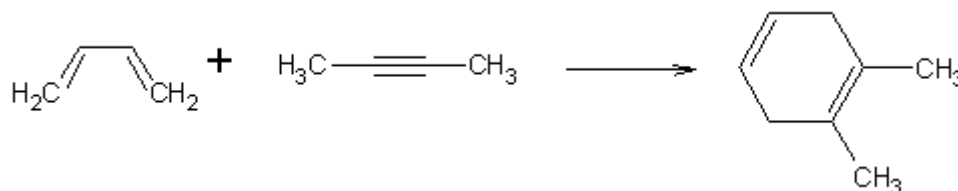
Slika 17: Primjer propargilnog preuređenja srebrovim (I) perkloratom

U mnogim reakcijama alkina nastaju alenski međuprodukti i obrnuto, tako da se alkini također mogu pripremiti iz alena izomerizacijom dvostrukih veza, no alene je teže pripremiti, tako da ta reakcije ne nalazi široku primjenu. ^[5]

2.4. Ostale reakcije

2.4.1. Diels-Alderova reakcija

Alkini i aleni su sudjeluju u Diels-Alderovim, reakcijama. Radi se, kod alkina, o reakciji stvaranja dvije nove ugljik-ugljik veze cikloadicijom alkina na dien, dvostruka veza dialkena stvara dotične ugljik-ugljik veze s alkinom, čija trostruka veza prelazi time u dvostruku. Reakcija diena sa alkinima je slična kao i reakcija sa alkenima, no kao produkt reakcije sa alkinima nastaje jedna više dvostruka veza. Reakcija je još poznata kao [2+4]-cikloadicija. Cikloadicija znači da kao produkt adicije nastaje ciklički sustav. Za reakciju uglavnom nije potreban katalizator, a kao i većina reakcija brža je na višoj temperaturi. Na slici 18 je prikazan primjer Diels-Alderove reakcije. Cikloadicije alena pokazuju veću raznolikost, a one su opisane malo kasnije u poglavlju 2.4.4..^[5]

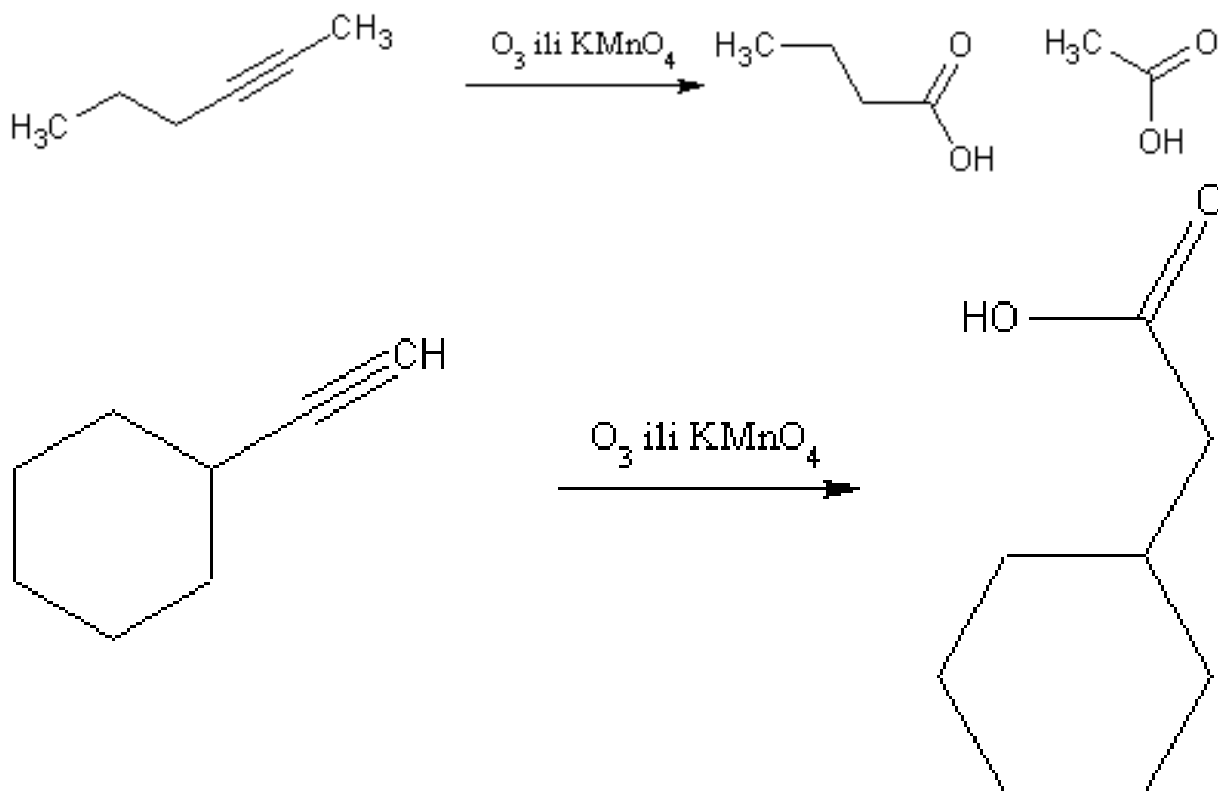


Slika 18: Primjer Diels-Alderove reakcije

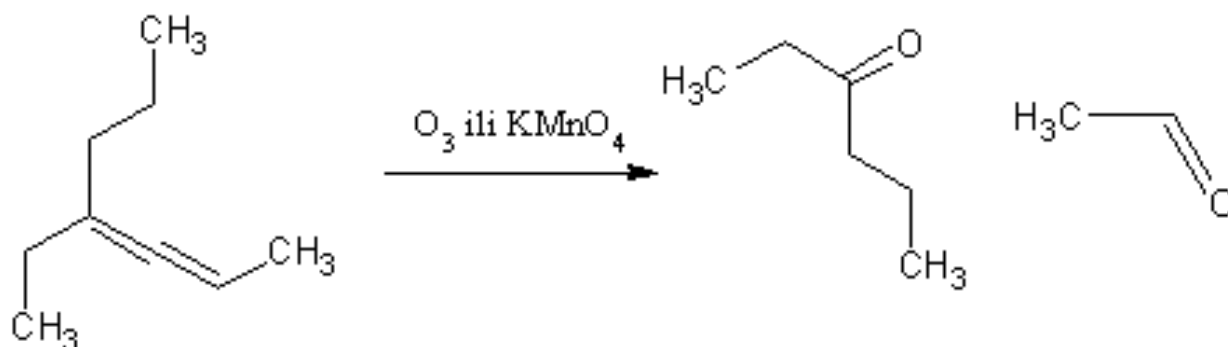
2.4.2. Oksidacija

Oksidaciju alena i alkina je relativno lako provesti pomoću jakog oksidansa. Produkti oksidacije ovise o snazi oksidansa, pa tako oksidacijom alkina ozonom (ozonolizom) ili kalijevim permanganatom nastaju dvije molekule karboksilne kiseline (ili jedna i molekula ugljičnog dioksida ukoliko je terminalan alkin) (slika 19), dok oksidacija alena tim reagensima daje dvije molekule aldehida ili ketona (ponovo ovisi o terminalnosti alena) i ugljični monoksid (slika20), koji nastaje neovisno o terminalnosti alena za razliku od ugljičnog dioksida u alkinima. Interesantna pojava vezana uz oksidaciju alena je upravo nastajanje ugljičnog monoksida, a ne dioksida, a ne događa se u slučaju oksidacije alkina. Radi se o centralnom atomu u uzastopne dvije dvostruke veze, što znači da se oksidacijom

gubi jedan ugljikov atom iz produkata. Druga mogućnost je koristiti okside prijelaznih metala sa oksidativnim djelovanjem (uglavnom se radi o oksidima metala u višem oksidacijskom stanju kao npr. OsO_4 , CrO_3 , itd.). Među oksidaciju bi se moglo svrstati i hidroboriranje, koje je obrađeno u adicijama, u poglavlju 2.3.3..^[3]



Slika 19: Primjer ozonolize/oksidacije permanganatom alkina



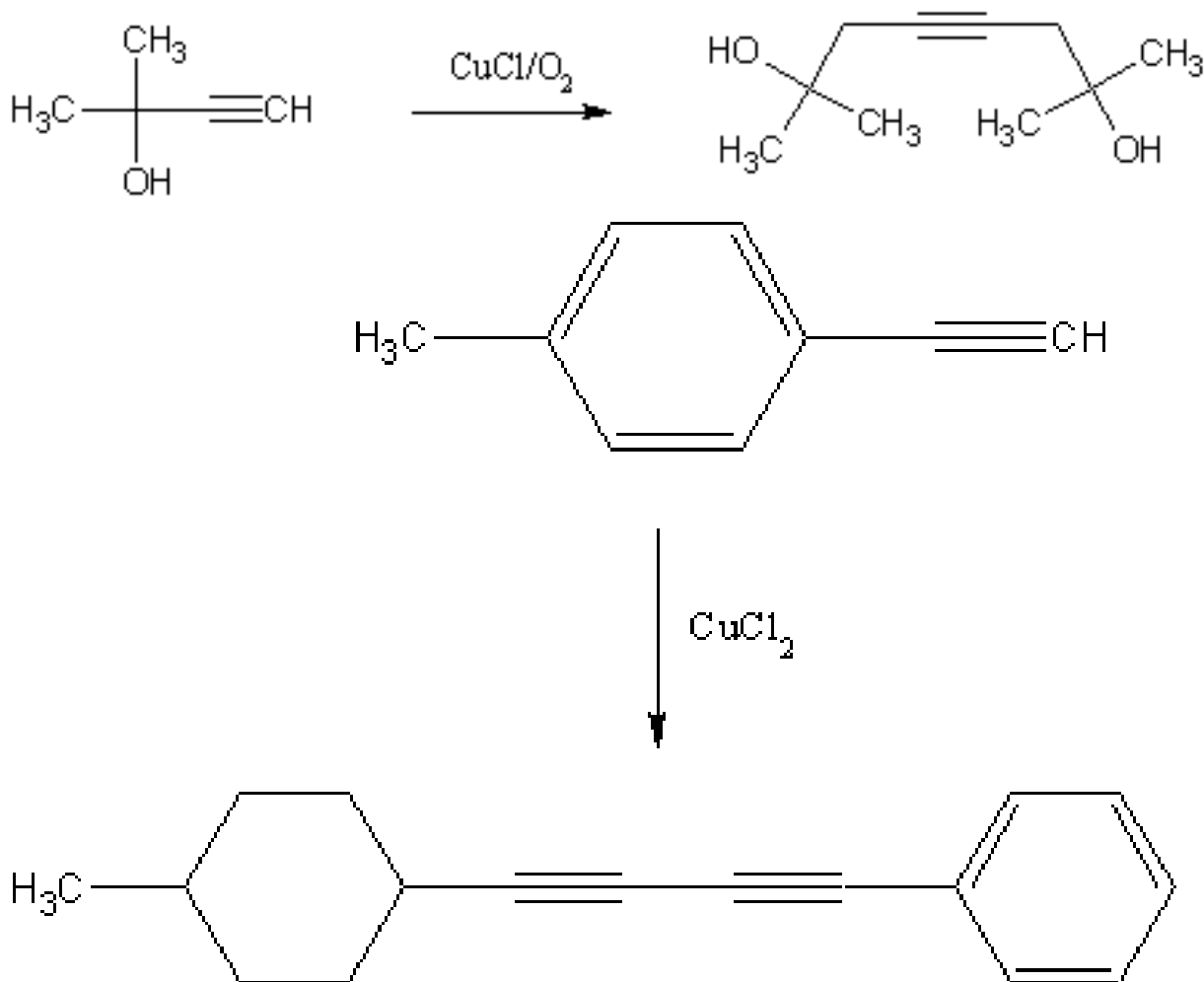
Slika 20: Primjer Ozonoliz/oksidacije permanganatom alena

2.4.3. Glaserovo povezivanje

Jedna od zanimljivijih reakcija terminalnih alkina je Glaserovo sparivanje (engl. Glaser coupling). Već je ranije spomenuto da su terminalni alkini znatno kiseliji od neterminalnih

alkina i ostalih ugljikovodika. Nastali alkilidni ioni su veoma jake baze i nukleofili, od kojih je moguće napraviti brojne organometalne spojeve. Takvi organobakrovi spojevi imaju tendenciju međusobno dimerizirati uz očuvanje trostruke veze. Osim što je to još jedna reakcija stvaranja nove ugljik-ugljik veze, koje su uvijek korisne u organskoj kemiji, može biti i način pripreme većih dialkina.

Za reakciju su potrebne bakrove soli. U starijoj verziji reakcije bakrov (I) klorid je katalizator i potrebno je prisustvo kisika kao oksidansa, no prema Eglintonovoj modifikaciji reakcije može se koristiti bakrov (II) acetat kao oksidans, čime nastaju bakrovi (I) ioni, koji onda ponovo služe kao katalizatori. Bakrov (II) klorid se za sad pokazao najuspješnijim reagensom. Reakcija se može ubrzati još i mikrovalnim zračenjem. Uobičajeno je da se reakcija provodi sa jednim supstratom i očekuje simetričan produkt, no moguće je reakciju provesti s dva supstrata s ciljem dobivanja nesimetričnog produkta. Problem je u tom slučaju što nastaje smjesa produkata koju je potrebno razdijeliti. Kao i za prošle reakcije, vrijedi da ju je bolje provesti u organskom otapalu, a nisu potrebni veoma bazni uvjeti, ukoliko su početni supstrati organometalni, tako da je kao baza dovoljan KF, KOH ili K₂CO₃. Slika 21 prikazuje primjere Glaserovog povezivanja. ^[6]

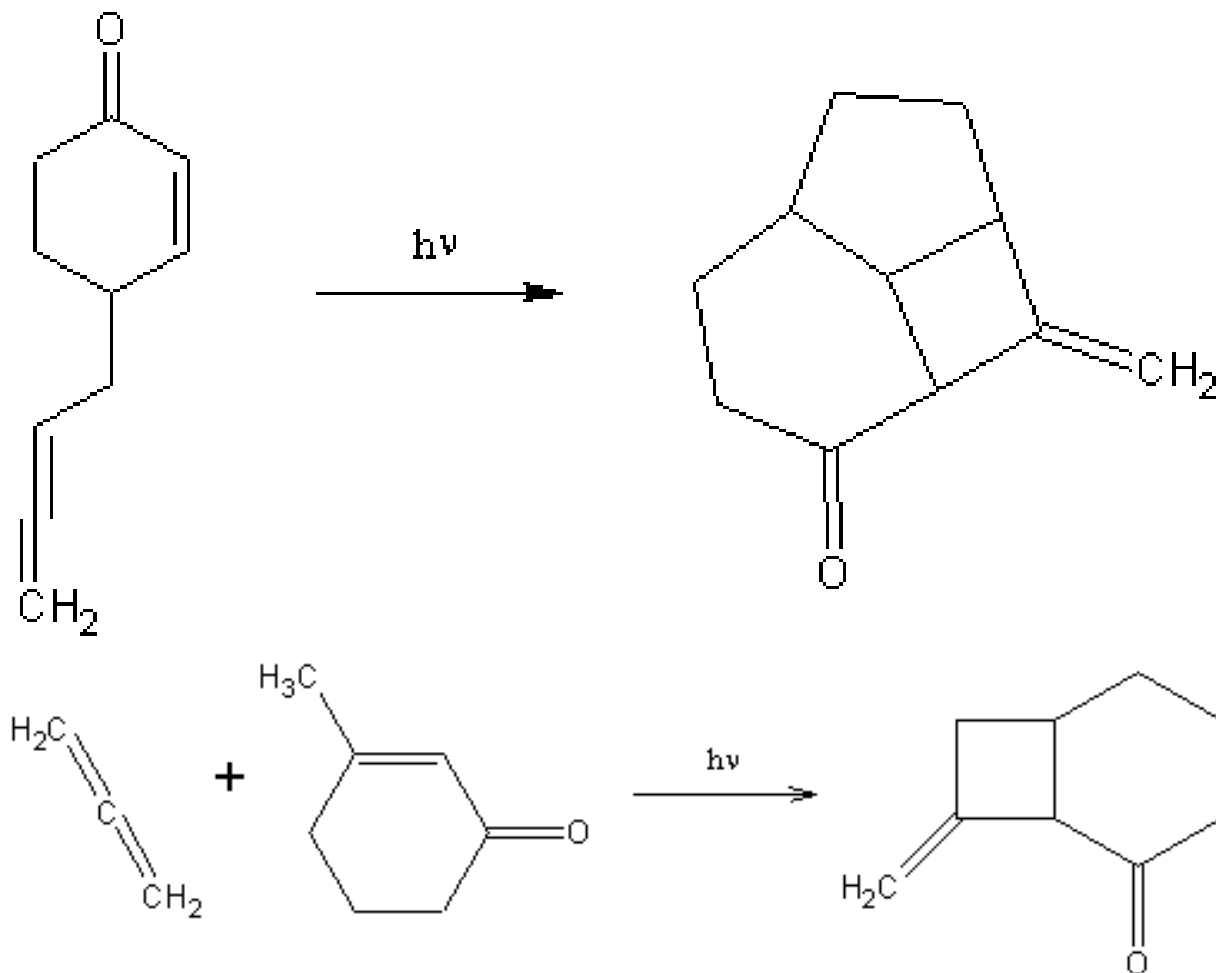


Slika 21: Primjeri Glaserovog povezivanja alkina

2.4.4. Cikloadicija alena

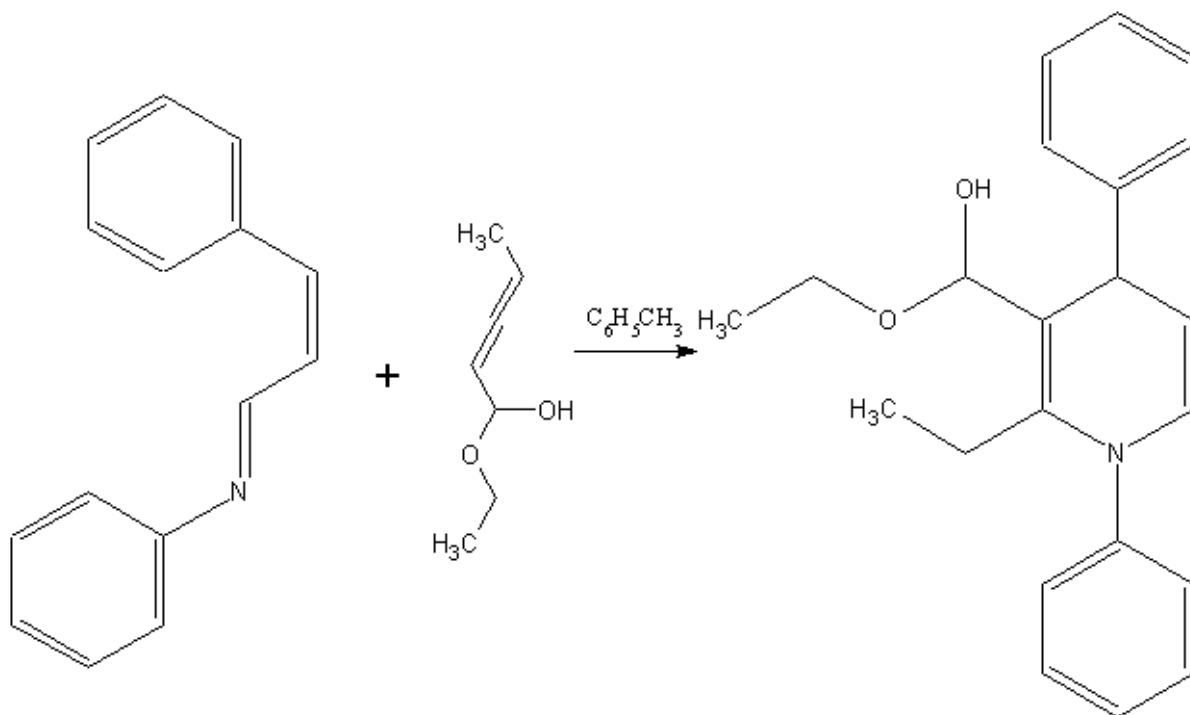
Slično Diels-Alderovoj reakciji aleni su podložni [2+2]-cikloadiciji, [2+3]-cikloadiciji i [2+4]-cikloadiciji na alkene. Jedna od alenskih veza alena se adira na alkene stvarajući prsten, čija veličina ovisi o vrsti cikloadicije, dok prostala dvostruka veza ostaje sačuvana. Dvostruka veza alena koja ulazi u adiciju je, ukoliko je alen terminalan, uglavnom terminalna. Ukoliko nije može ovisiti o raznim čimbenicima koja veza alena će se adirati, a koja će ostati očuvana, no obično je reakcija regioselektivna. Reakcija može biti i intramolekulska a katalizirana može biti zagrijavanjem, 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanom (DABCO), mikrovalnim zračenjem i mnogim drugim tvarima. Zbog mogućnosti više vrsta cikloadicija alena na dvostruku vezu ih čini veoma korisnim reagensima u sintetskoj kemiji.

[2+2]-cikloadicija je prvi put primjećena u reakciji propa-2,3-diena i cikloheks-2-enona. [2+2] označava broj ugljikovih atoma koji sudjeluju u reakciji, u slučaju cikloadiciji alena prvi broj za alene a drugi za alkene, a njihov zbroj označava koliko ugljikovih (ponekad može u prstenu biti i heteroatom) atoma će imati prsten nastao reakcijom. U [2+2]-cikloadiciji, za razliku [2+4]-cikloadicije, alen se adira na dva kraja iste dvostruke veze, tako da je reakciju moguće provesti sa jednostrukim alkenom. Dobiveni produkt je zasićen s obzirom na prsten, no ostaje još jedna dvostruka veza alena. Sreago gledano Diels-Alderova reakcija je reakcija [2+4]-cikloadicije, pa se [2+2] i [2+3]-cikloadicije nebi mogle svrstati u nju, ali radi se o vemo sličnim reakcijama. Postoji mogućnost intermolekulske [2+2]-cikloadicije, gdje nastaje biciklički sustav, s jednim četveročlanim prstenom, a veličina drugog prstena (broj ugljikovih atoma koji ga sačinjavaju), ovisi o udaljenosti (broju ugljikovih atoma koji dijele dijelove molekule) alenskog i alkenskog dijela molekule, no najčešće se radi o šesteročlanom prstenu jer je njegovo nastajanje najbrže, i najstabilniji je. Manji prsteni nastaju sporo, zbog steričkih smetnji, tj. lanac je prekratak da se dijelovi molekule približe, a kao i veći prsteni vezni kut prstena se razlikuje od onoga u tetraedru, što je nepovoljno. U intramolekulskim reakcijama veličina potencijalnog prstena može odlučivati koja od dvostrukih veza alena sudjeluje u adiciji, jer ovisno o vezi nastaje prsten s drugim brojem ugljikovih atoma. Tako čak i kod terminalnih alena, ukoliko je potencijalni prsten veći od 6 ili 7 ugljikovih atoma prednost ima neterminalna dvostruka veza jer se tako smanjuje broj ugljikovih atoma u prstenu za 1. Slično alkinima i terminalni aleni se mogu dimerizirati, no velika je razlika to što se aleni dimeriziraju [2+2]-cikloadicijom, no ta reakcija je rijetka. U dimerizaciji prednost ima terminalna dvostruka veza, tako da se ogranci produkata nalaze na susjednim ugljikovim atomima u četveročlanom prstenu, a dvostruke veze su, kao i u ostalim [2+2]-cikloadicijama, u tim ograncima, umjesto u prstenu. Primjeri [2+2]-cikloadicija su na slici 22.



Slika 22: Primjeri [2+2]-cikloadicije alena na alken

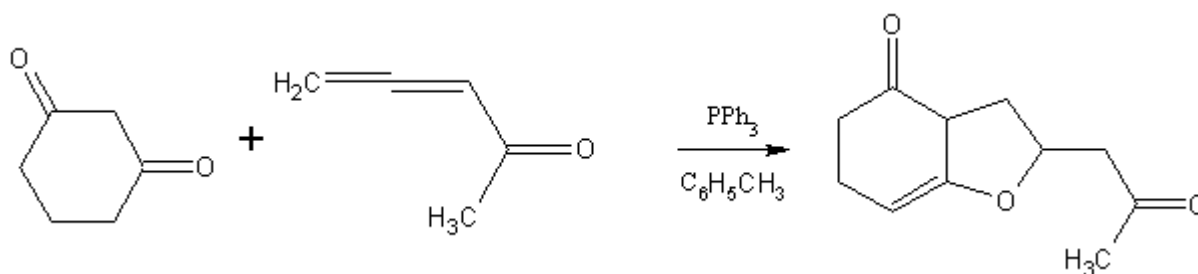
[2+4]-cikloadicija u principu spada u Diels-Alderovu reakciju, a reakcija je gotovo jednaka [2+2]-cikloadiciji. Razlika je u tome što nastaje šesteročlani nezasićeni prsten i za nju su potrebni 1,3-dieni (slika 23). Pravila izbora alenske dvostruke veze, koja se adira, su jednaka kao i kod [2+2]-cikloadicija, tj. uglavnom se radi o terminalnoj vezi (osim ako zbog broja ugljikovih atoma u prstenu nije potrebna druga veza), jedna alenska veza se adira na, u ovom slučaju dvije dvostruke veze, a druga alenska i 1,3-dialkenska dvostruka veza ostaju sačuvane. Kod [2+4]-cikloadicije je interesantna mogućnost, da alenska dvostruka veza koja ulazi u reakciju nije nužno ona koja se raskida, nego se veza može izomerizirati, no takve reakcije su rijetke.



Slika 23: Primjer [2+4]-cikloadicije alena u alenska dvostruka veza koja sudjeluje u adiciji nije ona koja se kida

[3+2]-cikloadicija je rijetka, no postoji njena mogućnost. Radi se često o intramolekulskim reakcijama. Dobivaju se peteročlani prsteni kao produkti, no treba napomenuti da [3+2] označava da se 3 ugljikova atoma alena adiraju na 2 ugljikova atoma alkena. Ipak [3+2]-cikloadicija se uglavnom poistovjećuje sa [2+3]-cikloadicijom. [3+2]-cikloadiciju je moguće iskoristiti za pripravu spirocikličkih sustava sa peteročlanim prstenom.

[2+3]-cikloadicija je češća, a za nju je karakteristično da dvostruka veza na koju se alen adira može biti karbonilna, to jest da prsten može nastajati sa kisikovim atomom kao heteroatomom. Ovo je veoma korisna reakcija pripreme peteročlanih prstena s jednim kisikom kao članom. Dobiveni prsten je derivat tetrahidrofurana (slika 24).^[7]



Slika 24: Primjer [2+3]-cikloadicije na ketonu

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren *Organic Chemistry, Second edition*, Oxford University Press, 2001
2. S. H. Pine, *Organska Kemija, 3. promijenjeno izdanje*, Školska knjiga, Zagreb, 1994
3. David Klein, *Organic Chemistry, Second edition*, Yohn Wiley & Sons, 2013,
4. G. L. Miesller, P. J. Ficher, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry, Fifth edition*, Pearson, New York, 2014, str. 281.
5. S. Warren, P. Wyatt, *Organic Synthesis, The disconnection approach*, Yohn Wiley & Sons, 2008
6. G. W. Kabalka, L. Wang, R. M. Pagni *Glaser Coupling Under Solvent Free Conditions*,, Synlett, Vol 1; 108–110,
7. S. Ma, *Some Typical Advances in the Synthetic Applications of Allenes*, Chemical Reviews, 2008, Vol. 105, No. 7; 2829-2868