

Reakcje addycji elektrofilowej i utleniania/redukcji zw. nienasyconych



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

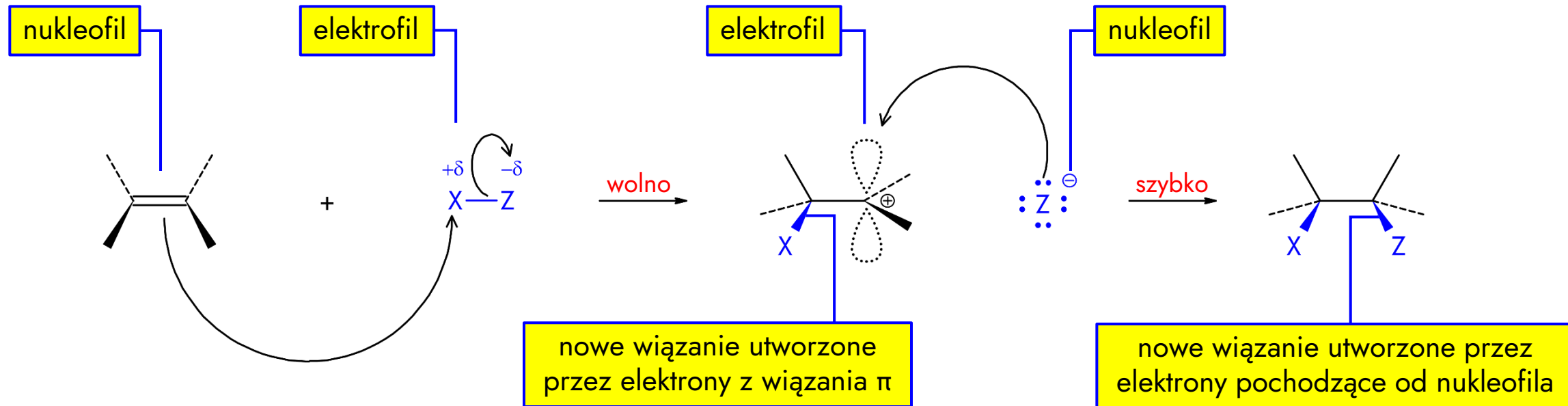
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

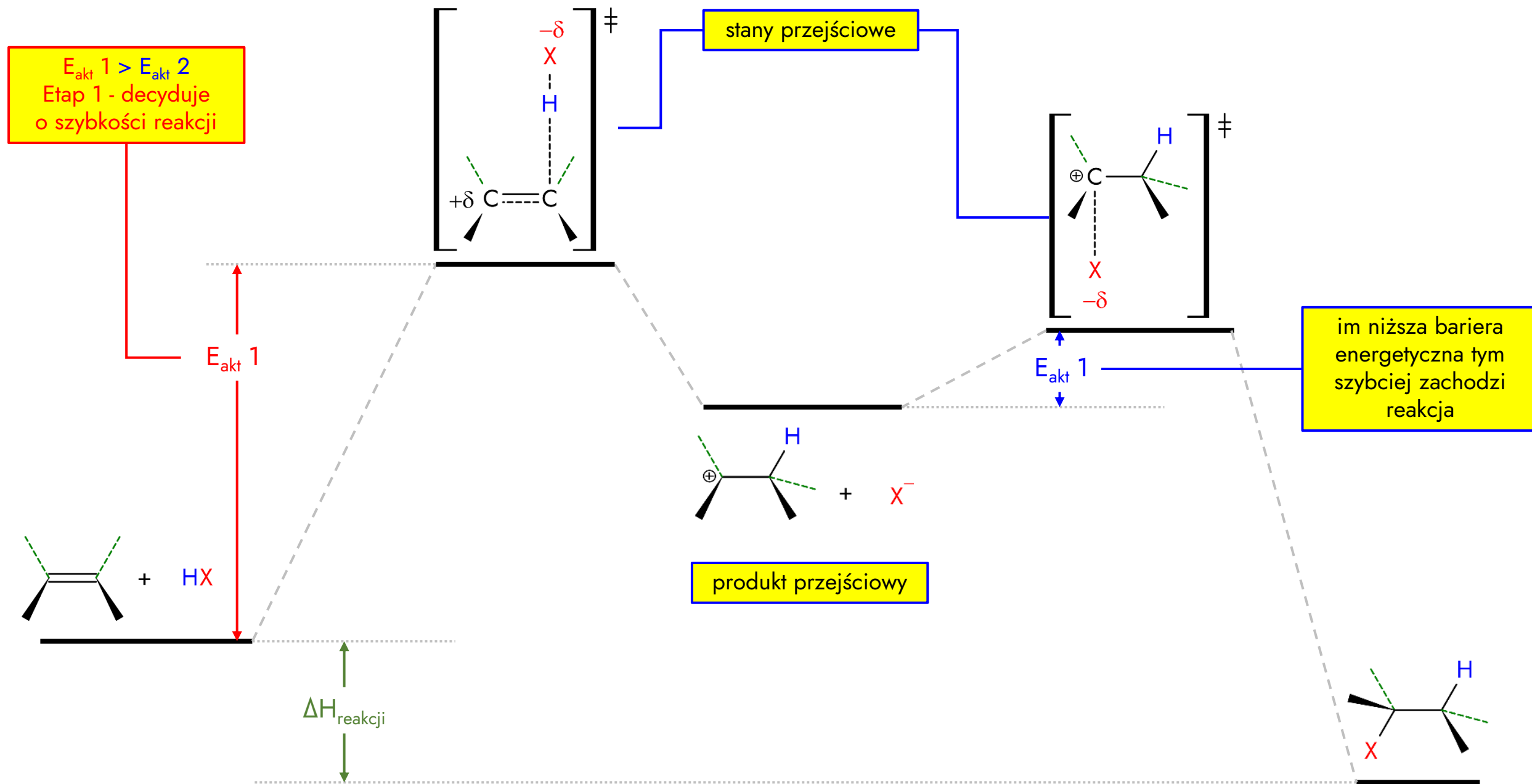
Addycja elektrofilowa - wprowadzenie



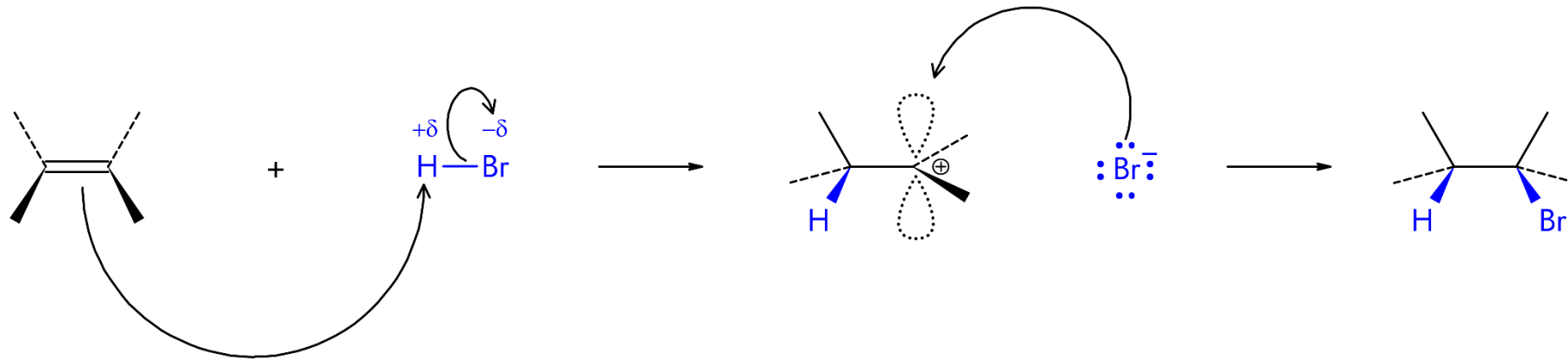
elektrofil – jon obdarzony ładunkiem dodatnim (kation), dodatni biegun dipola
lub cząsteczka posiadająca lukę elektronową – kwas Lewisa np.: H^+ , CH_3CH_2^+ , BH_3 , itd.

nukleofil – jon obdarzony ładunkiem ujemnym (anion), ujemny biegun dipola
lub cząsteczka posiadająca wolną elektronową – kwas Lewisa np.: OH^- , Cl^- , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, H_2O , itd.

Addycja elektrofilowa – profil energetyczny reakcji



Addycja elektrofilowa – addycja HX, X = Br, Cl lub I, w rozpuszczalniku obojętnym



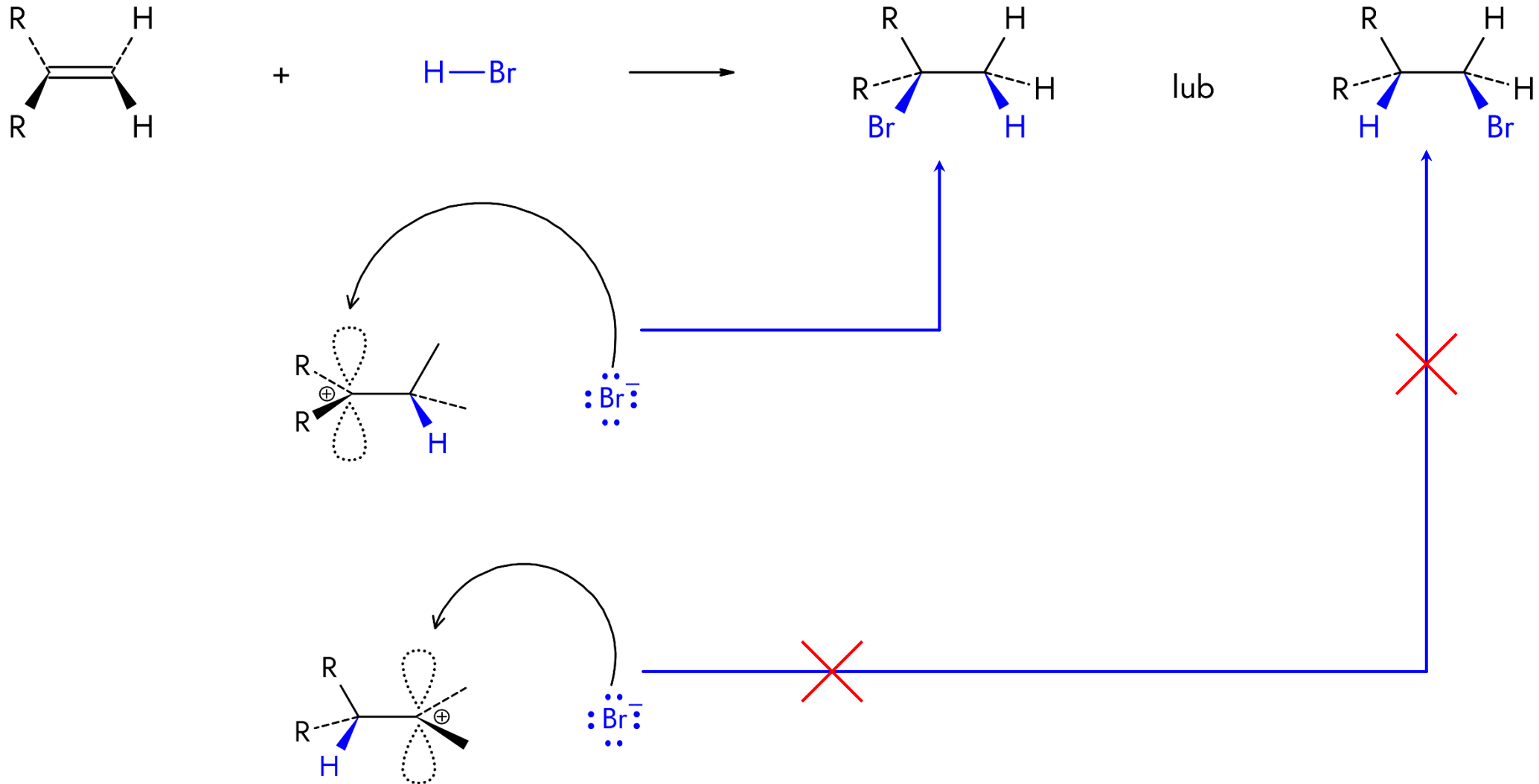
Etap 1 – wolny, decydujący o szybkości reakcji:

- Atom H elektrofila HBr zostaje zaatakowany przez elektrony π nukleofilowego wiązania podwójnego i **tworzy się nowe wiązanie C–H**;
- Drugi atom C „zyskuje ładunek +” i jeden niezajęty orbital atomowy p ;
- Jednoczenie $2e^-$ przenoszą się do atomu Br i tworząc anion bromkowy Br^- ;

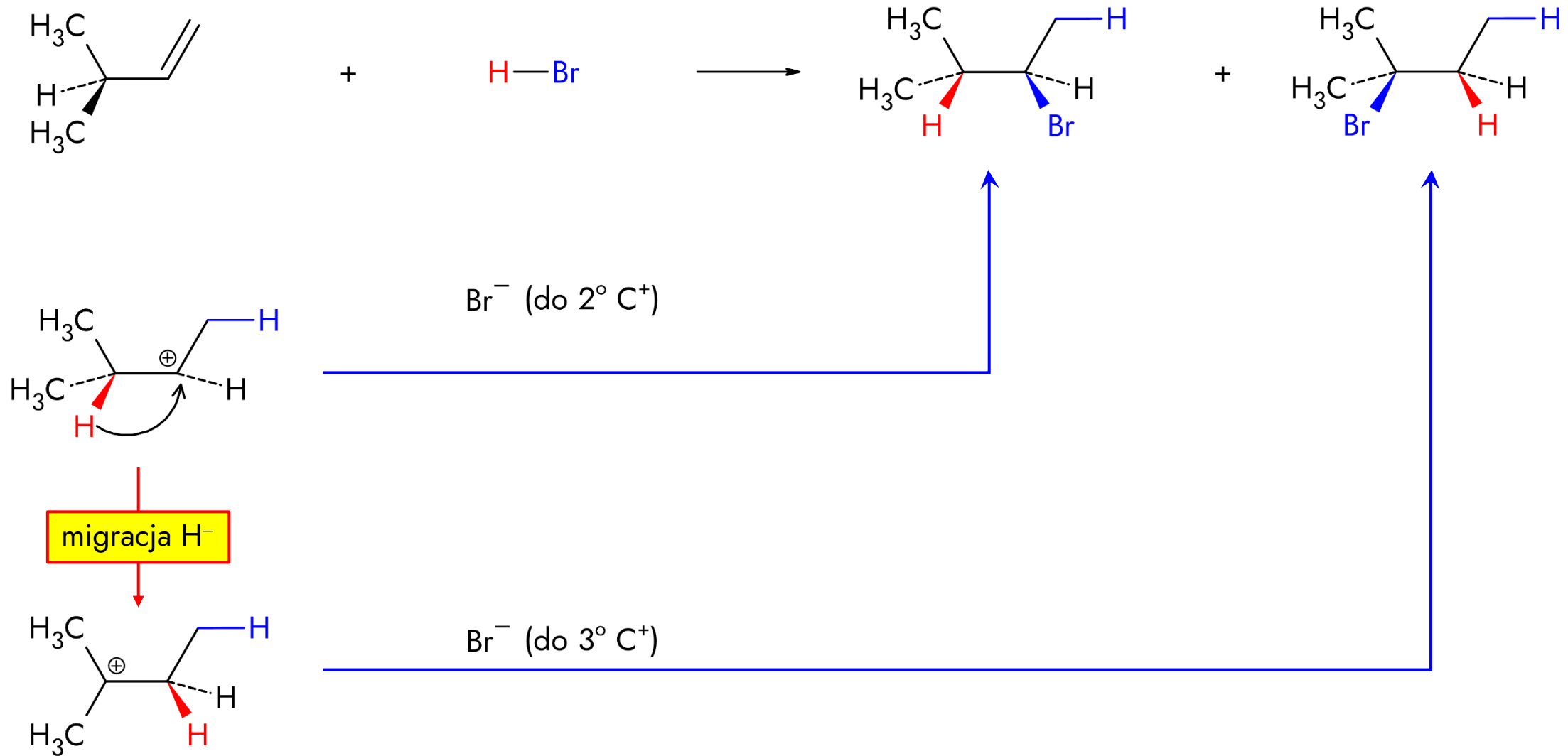
Etap 2 – szybki:

- Anion bromkowy łączy się za pomocą pary elektronowej z dodatnio naładowanym atomem C, **tworząc nowe wiązanie C–Br**;

Addycja elektrofilowa – addycja HX, X = Br, Cl lub I, w rozpuszczalniku obojętnym, regioselektywność



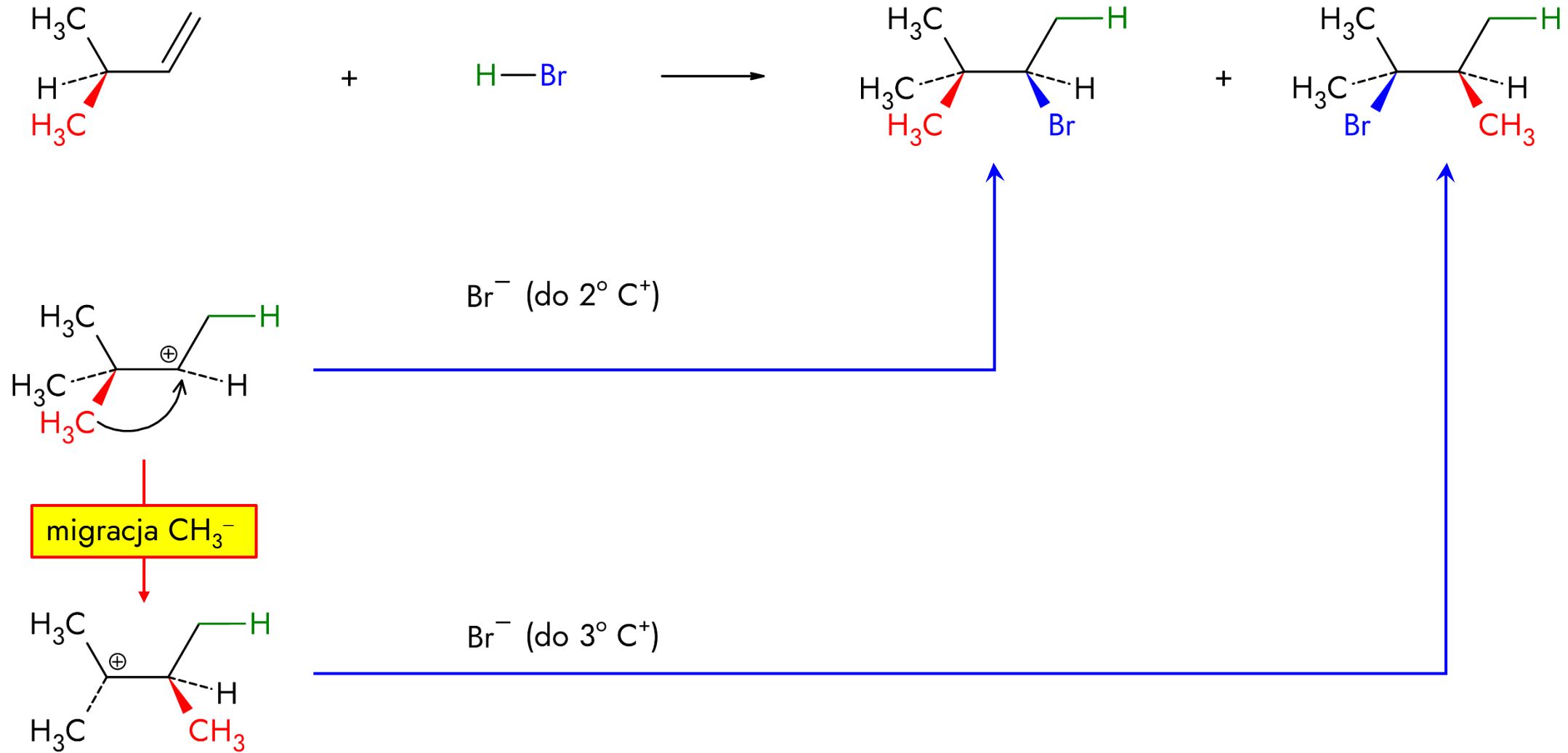
Addycja elektrofilowa – addycja HX, X = Br, Cl lub I, w rozpuszczalniku obojętnym, przegrupowanie karbokationów



Ważne!

- karbokation przegrupuje się do karbokationu wyżej rzędowego, jeśli jest to możliwe

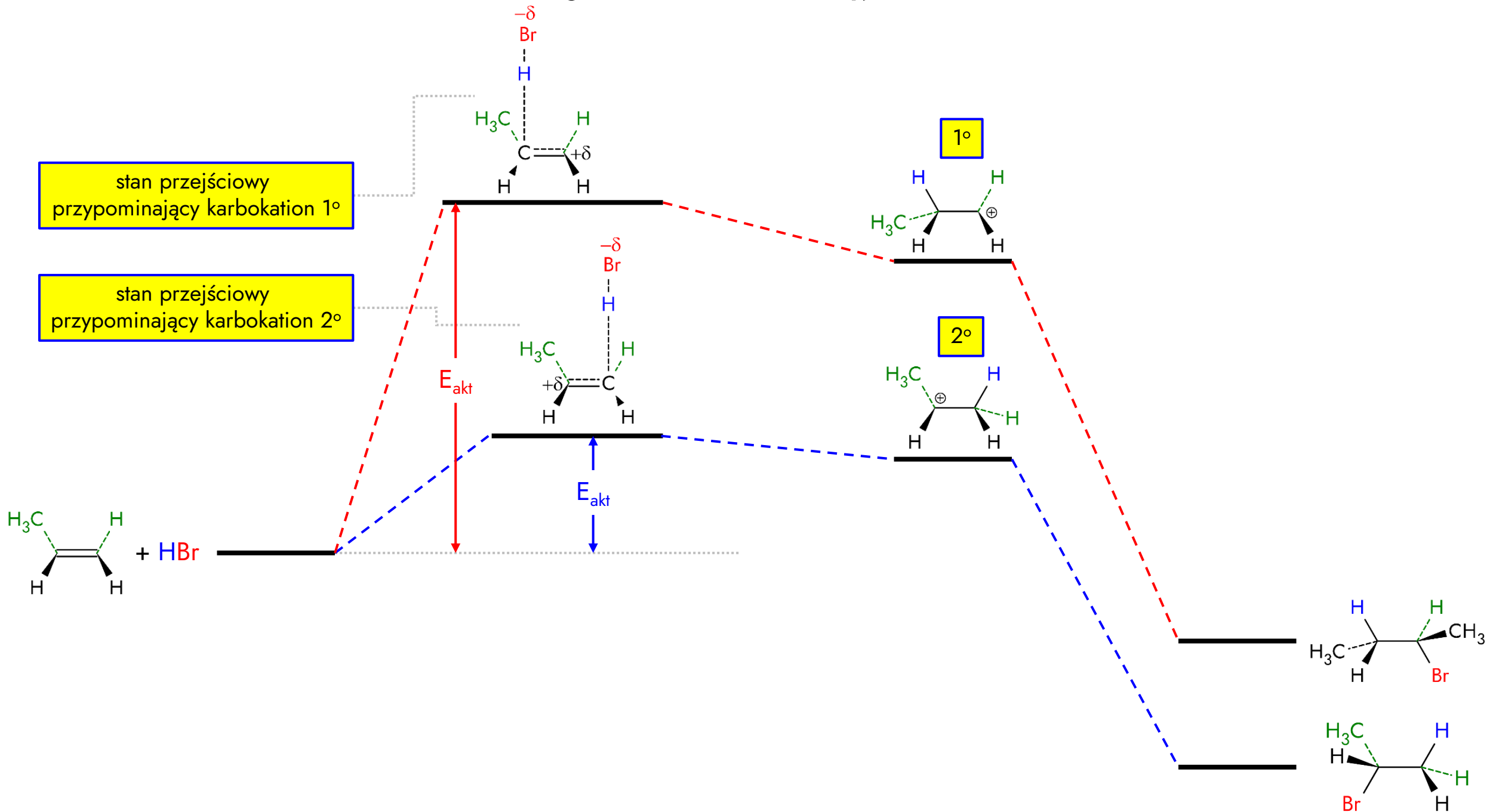
Addycja elektrofilowa – addycja HX, X = Br, Cl lub I, w rozpuszczalniku obojętnym, przegrupowanie karbokationów



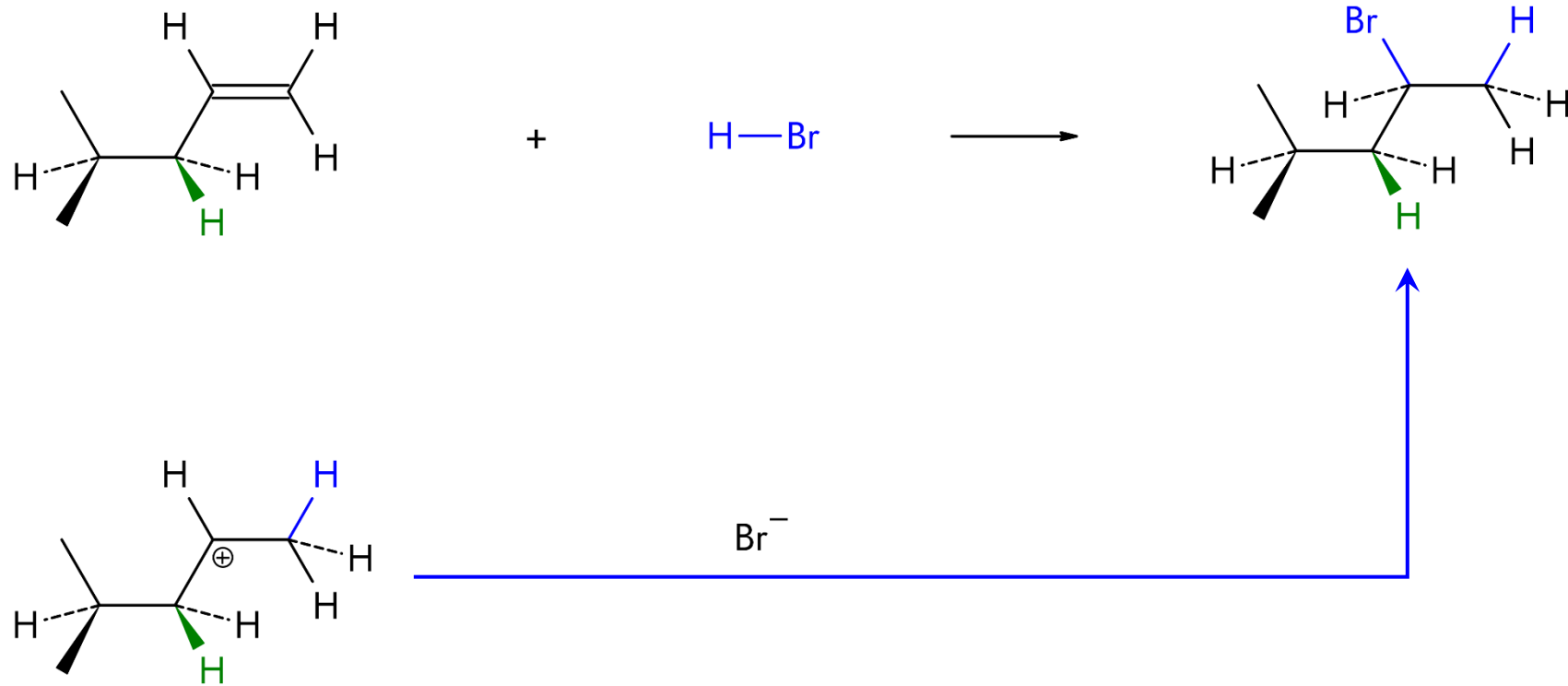
Ważne!

- karbokation przegrupuje się do karbokationu wyżej rzędowego, jeśli jest to możliwe

Reguła Markowniokowa - wyjaśnienie



Addycja elektrofilowa – addycja HX, X = Br, Cl lub I, w rozpuszczalniku obojętnym, przegrupowanie karbokationów

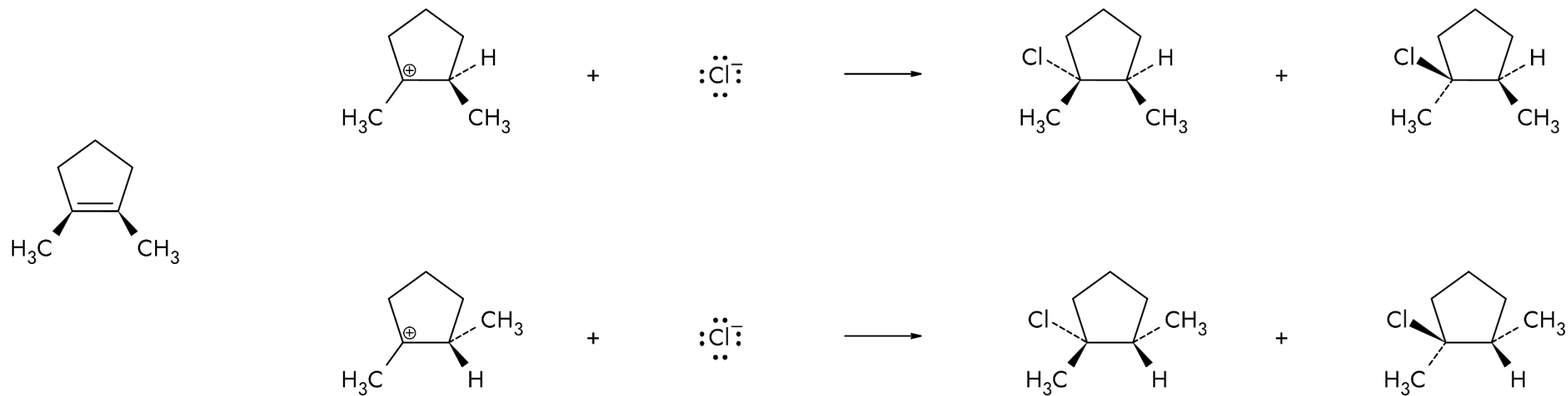


Brak przegrupowania bo z ewentualnego przegrupowania byłby karbokation o identycznej rzędowości

Addycja elektrofilowa – addycja HX, X = Br, Cl lub I, w rozpuszczalniku obojętnym,

(1*S*,2*R*)-1-chloro-1,2-dimetylocyclopentan

(1*R*,2*R*)-1-chloro-1,2-dimetlocyclopentan



(1*R*,2*S*)-1-chloro-1,2-dimetylocyclopentan

(1*S*,2*S*)-1-chloro-1,2-dimetylocyclopentan

Nie jest to reakcja stereoselektywna

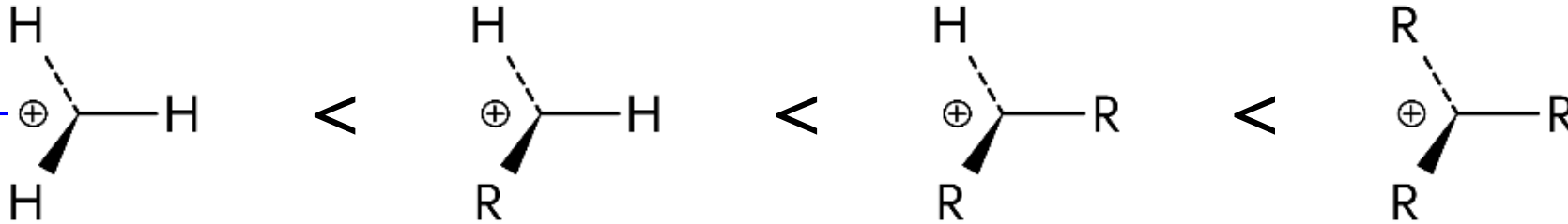
Addycja elektrofilowa – trwałość karbokationów

metylowy

1°

2°

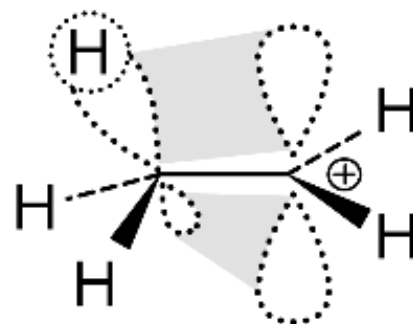
3°



ładunek
„zlokalizowany”
na 1 atomie

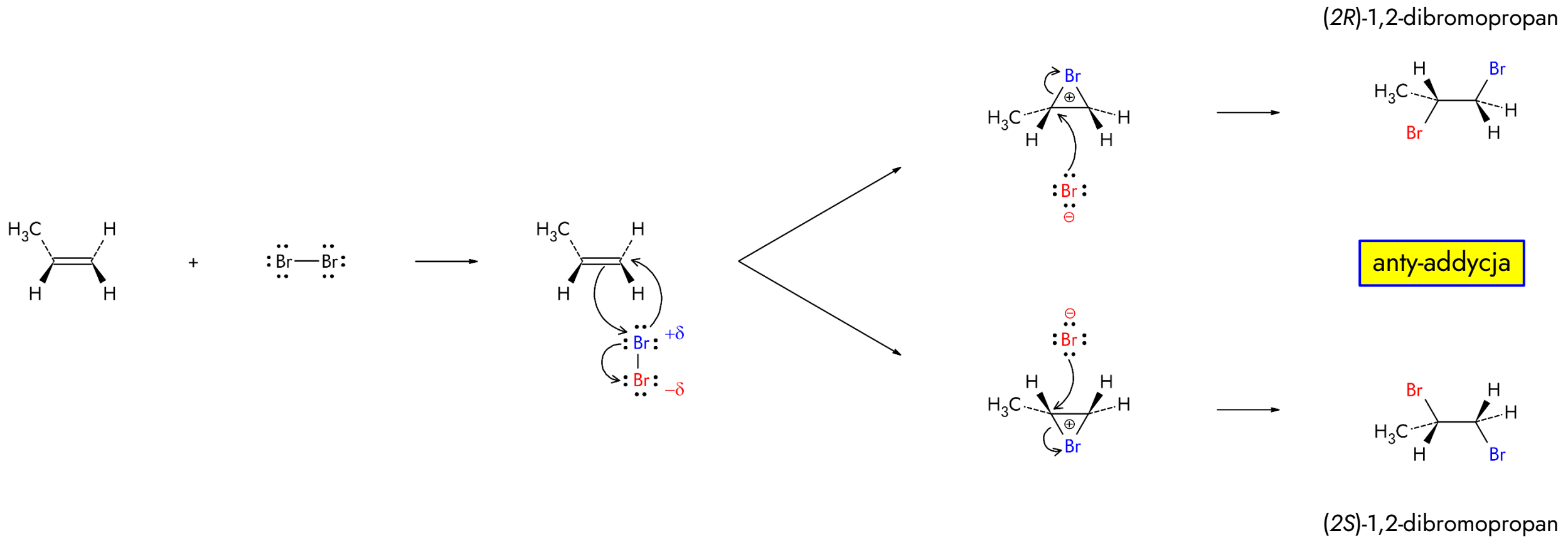
▪ stabilność
▪ trwałość

▪ energia

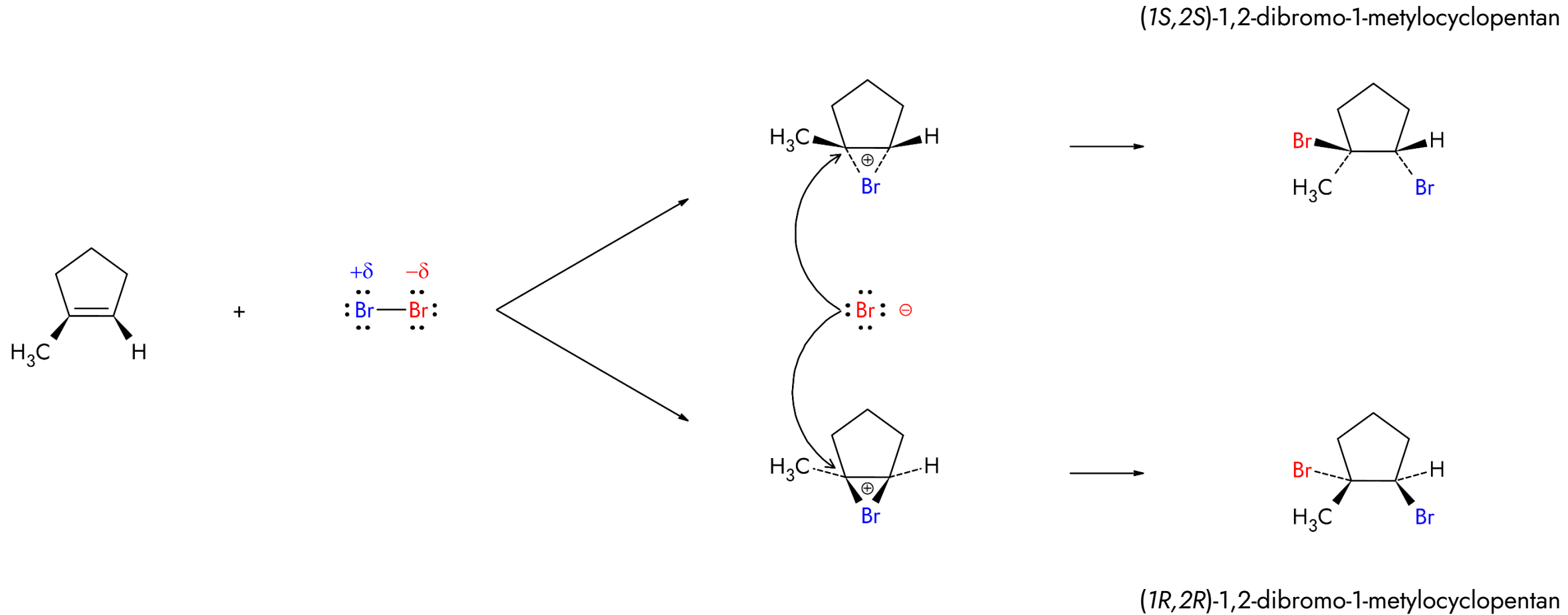


- efekt indukcyjny gr. alkilowej,
 - elektroujemność 2°C > 3°C
- ładunek rozproszony między 3 atomy
 - efekt hiperkoniugacji
 - częściowe uwspólnienie elektronów wiązania σ

Addycja elektrofilowa – addycja X_2 w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. CCl_4

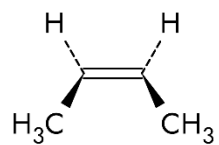


Addycja elektrofilowa – addycja X_2 w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. CCl_4

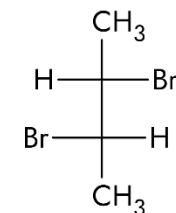
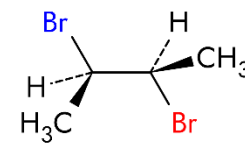
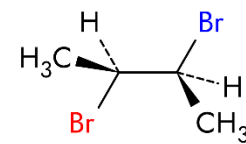
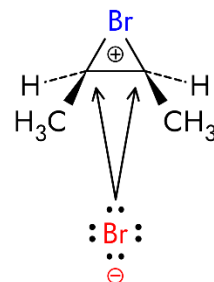
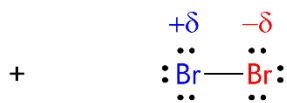


Jest to reakcja stereoselektywna, anty-addycja

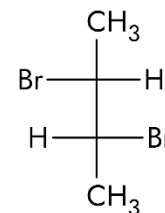
Addycja elektrofilowa – addycja X_2 w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. CCl_4



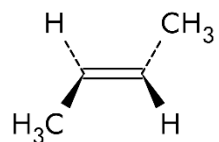
(2Z)-but-2-en



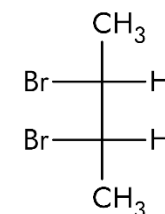
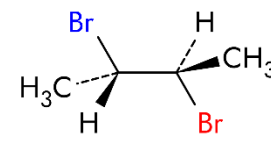
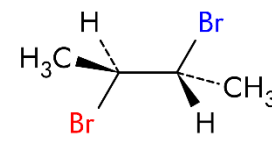
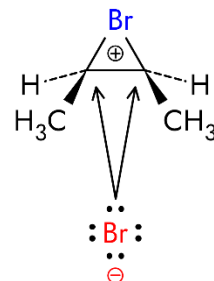
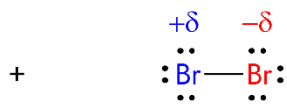
(2S,3S)-2,3-dibromobutan



(2R,3R)-2,3-dibromobutan



(2E)-but-2-en

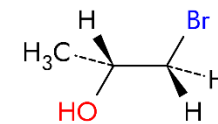


mezo-2,3-dibromobutan

Addycja elektrofilowa – addycja X_2 , $X=Br, Cl$ w H_2O

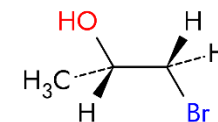
H_2O jako nukleofil zamiast Br^-
nukleofil do wyżej rzędowego atomu C;

(2R)-1-bromopropan-2-ol



- wicynalne halogenohydryny
- anty-addycja

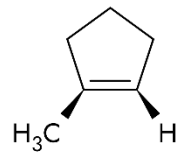
(2S)-1-bromopropan-2-ol



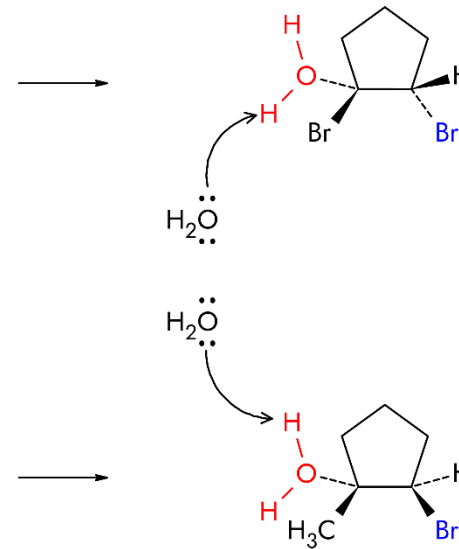
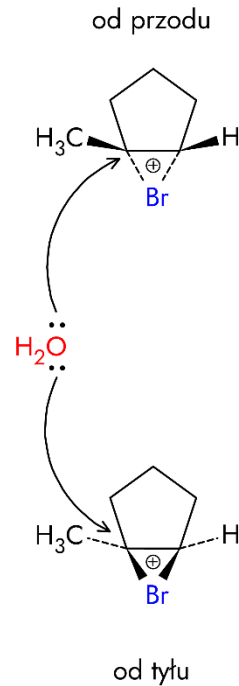
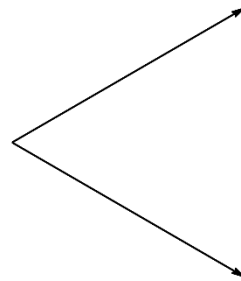
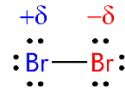
Jest to reakcja regio- i stereoselektywna

Addycja elektrofilowa – addycja X_2 , $X=Br, Cl$ w H_2O

H_2O jako nukleofil zamiast Br^-
nukleofil do wyżej rzędownego atomu C;

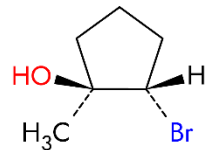


+



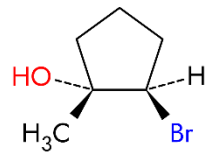
(1*S*,2*S*)-2-bromo-1-metylocyclopentan-1-ol

$-H_3O^+$



- wicynalne halogenohydryny
- anty-addycja

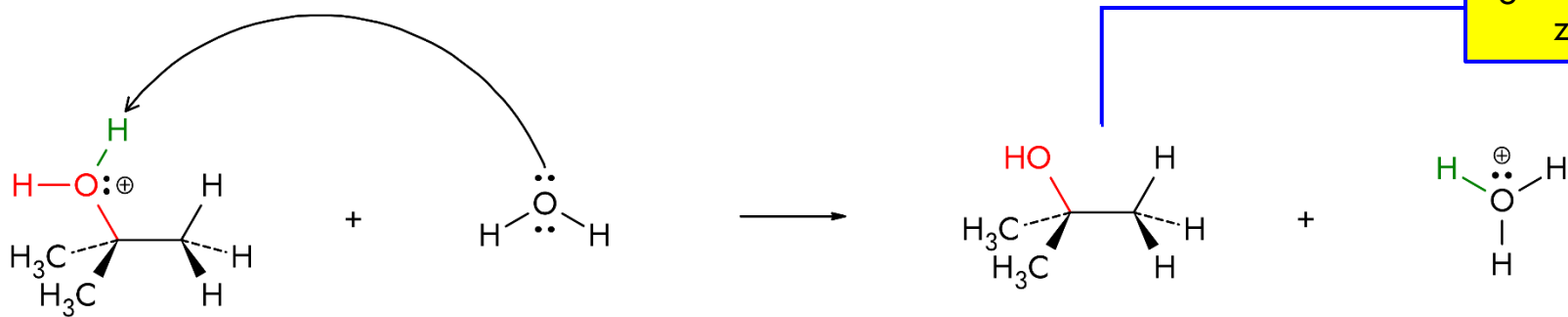
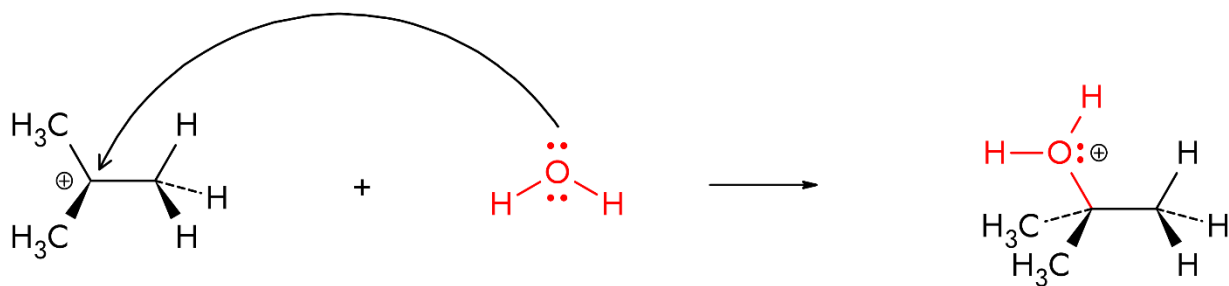
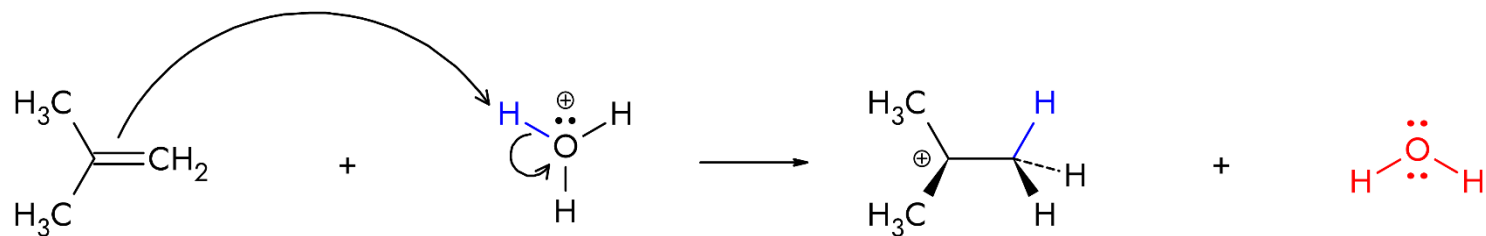
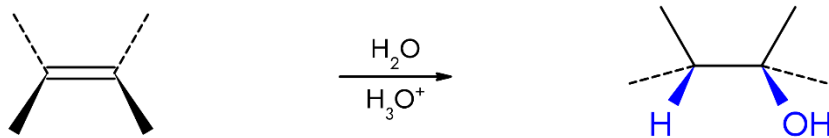
$-H_3O^+$



(1*R*,2*R*)-2-bromo-1-metylocyclopentan-1-ol

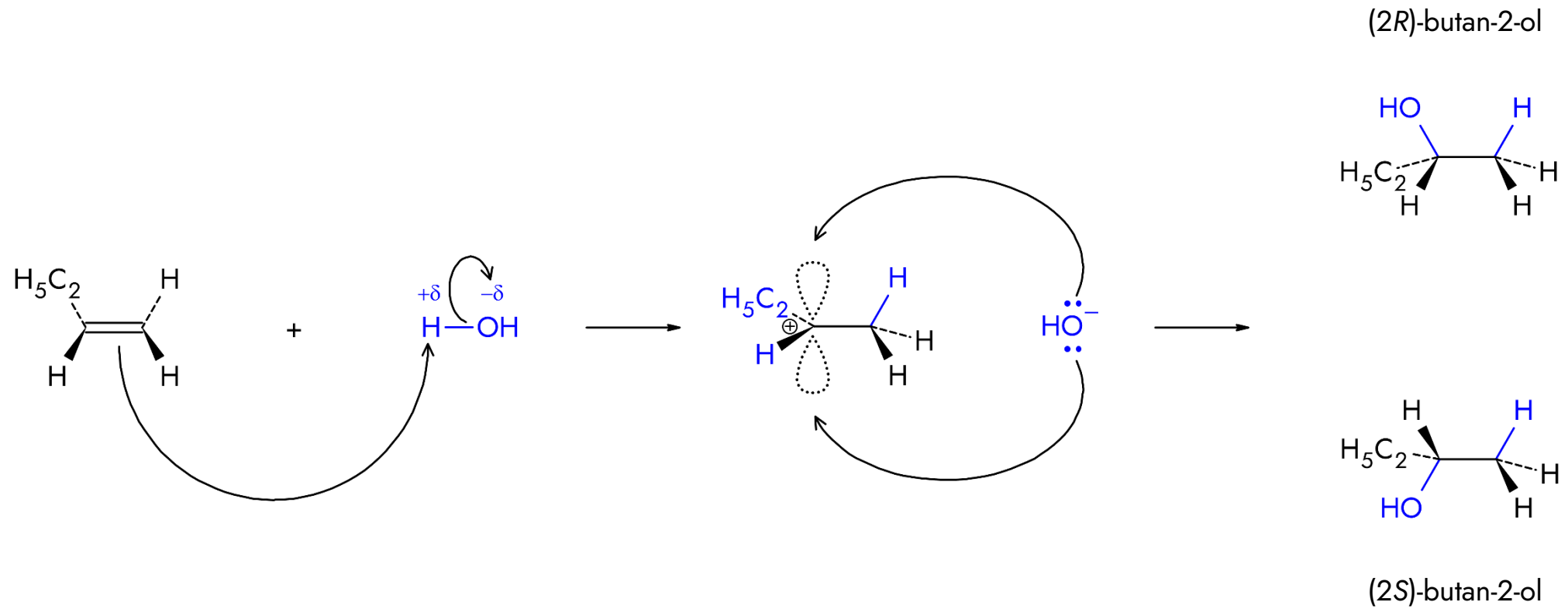
Jest to reakcja regio- i stereoselektywna

Addycja elektrofilowa – addycja H_2O , w obecności H_3O^+

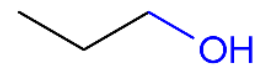
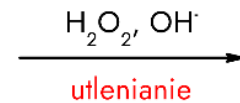
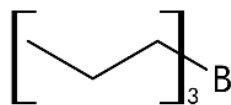
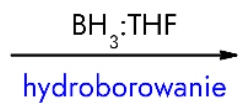
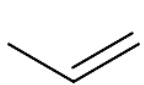


główny produkt reakcji zgodny z regułą Markownikowa

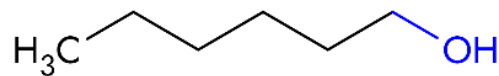
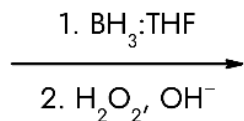
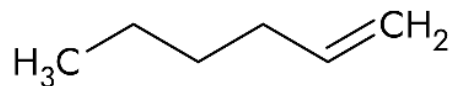
Addycja elektrofilowa – addycja H_2O , w obecności H_3O^+ , regioselektywność



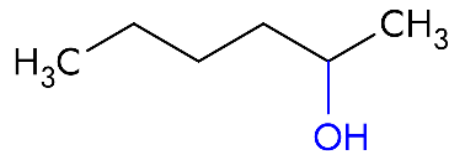
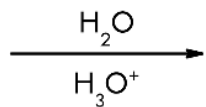
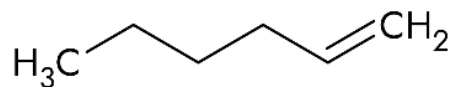
Alkeny – hydroborowodorowanie - utlenianie



**Produkt niezgodny z
reg. Markownikowa!!**

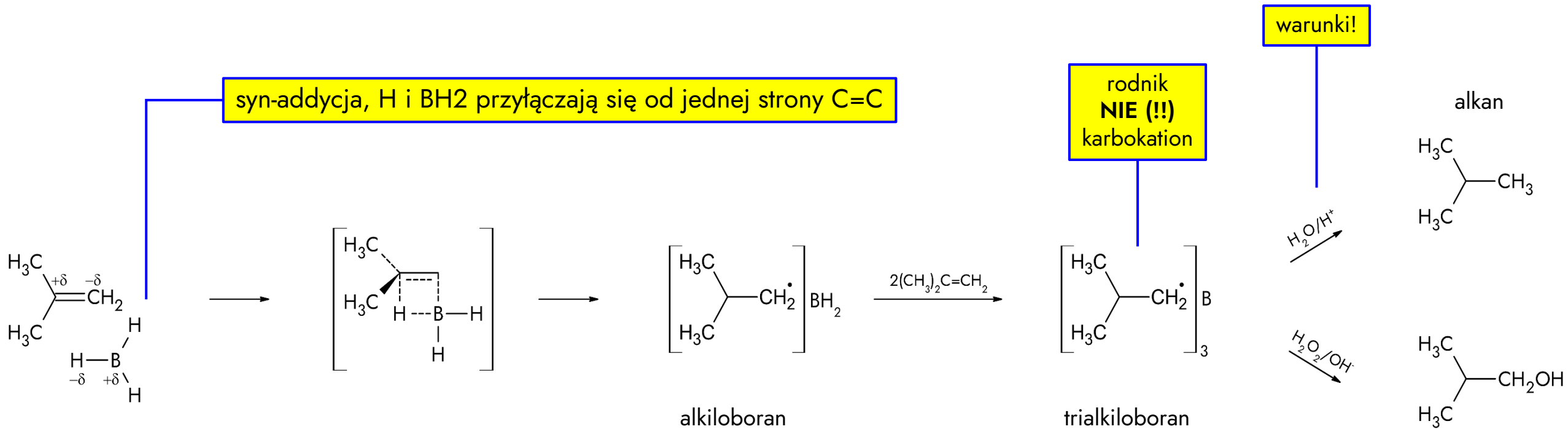


alkohol niżej rzędowy, r.
antymarkowniokowa



alkohol wyżej rzędowy
Produkt zgodny z reg. Markownikowa

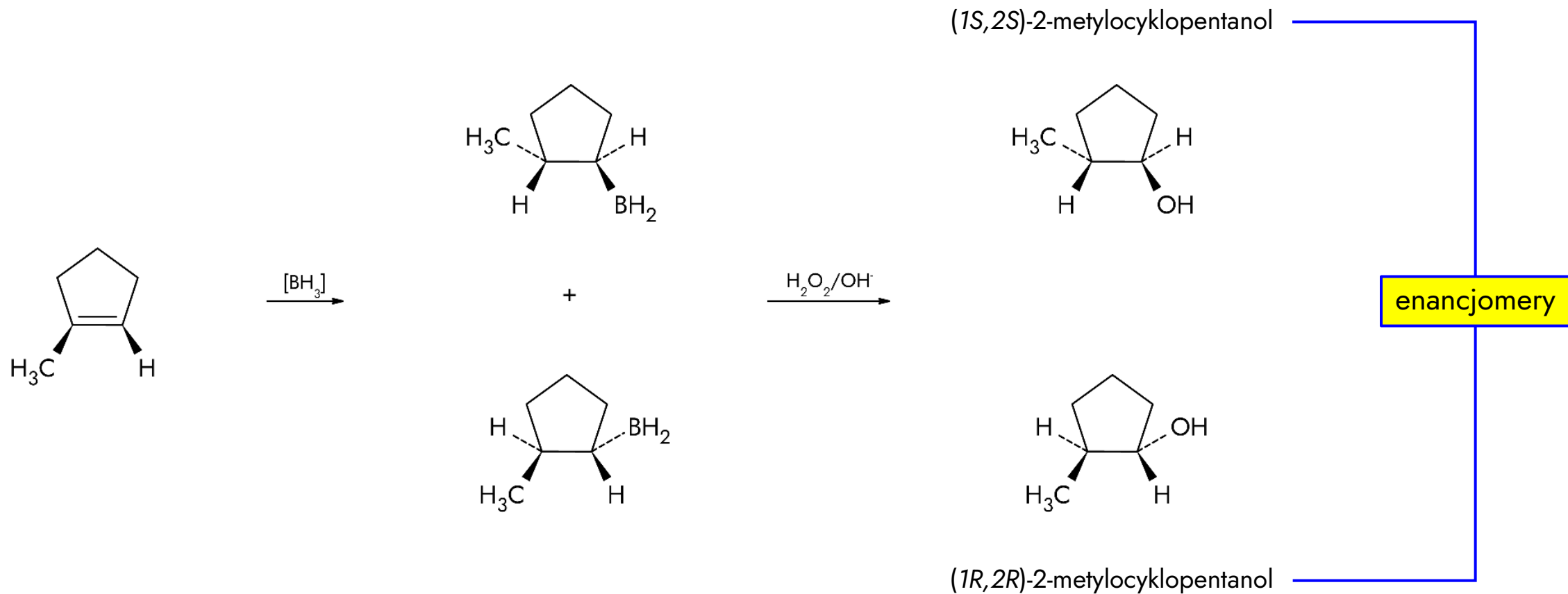
Alkeny – hydroborowodorowanie - utlenianie



Ważne! Nie tworzy się karbokation – **nie powstają** – produkty ewentualnych przegrupowań!!

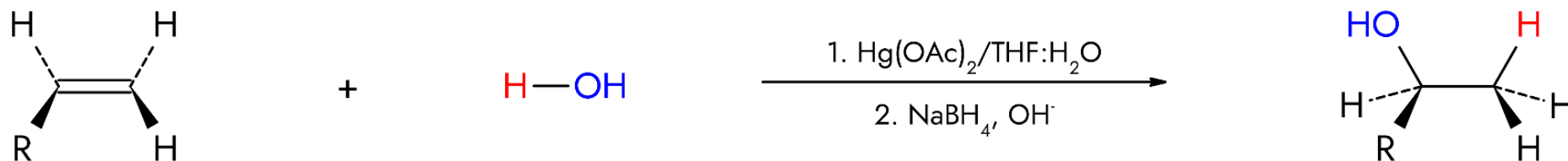
Jest to reakcja regio- i stereoselektywna

Alkeny – borowodorowanie-utlenianie



Jest to reakcja regio- i stereoselektywna, syn-addycja

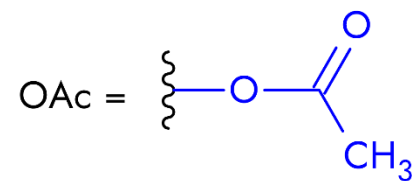
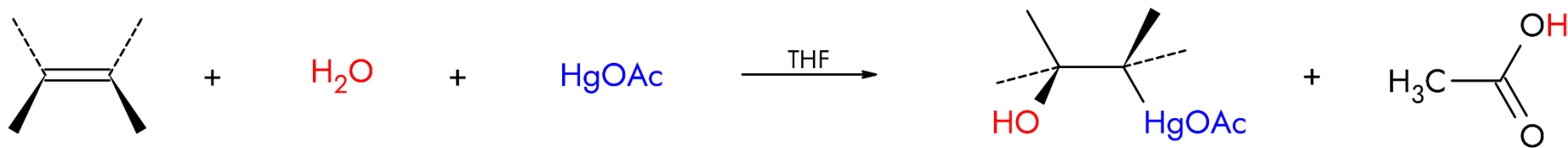
Alkeny – oksymerkuracja-demerkuracja



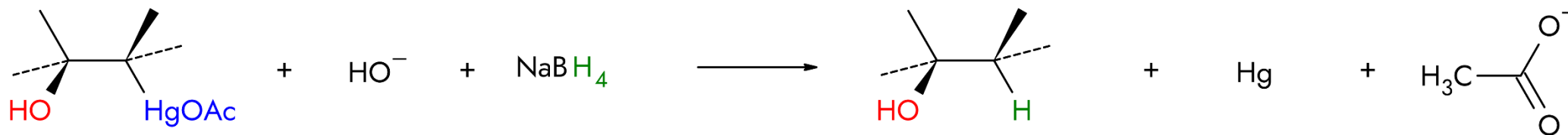
Produkt zgodny z reg.
Markownikowa

- Proces wydajny (> 90 %) i szybki;
- Reakcja regioselektywna;
- Produkt reakcji – alkohol – zgodny z regułą Markownikowa;

Alkeny – oksymerkuracja-demerkuracja

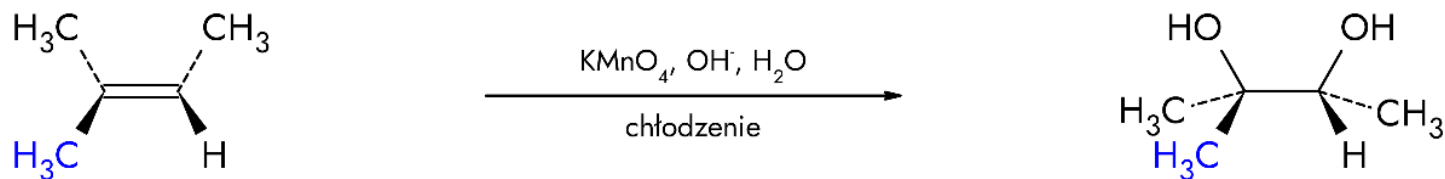
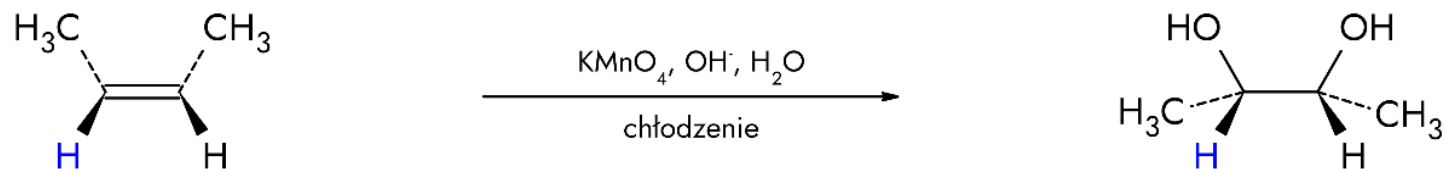


oksymerkuracja - woda i octan rtęci(II) ulegają addycji do wiązania podwójnego



demerkuracja – borowodorek sodu redukuje grupę acetoksyrtęciową i zastępuje ją wodorem

Alkeny – KMnO_4 w 0°C

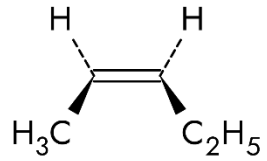


Aby zapobiec dalszemu utlenianiu dioli:

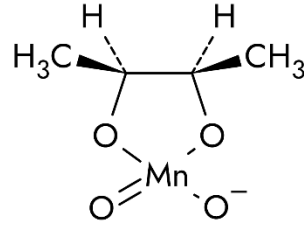
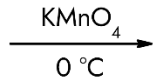
- KMnO_4 – wodny rozcieńczony roztwór,
- środowisko zasadowe
- niska temperatura,

Alkeny – KMnO₄ w 0°C

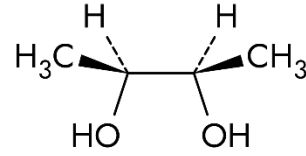
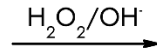
Jest to reakcja stereoselektywna, syn-addycja



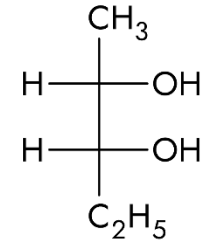
(2Z)-pent-2-en



+



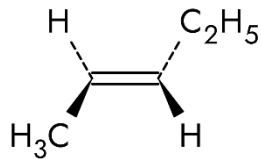
+



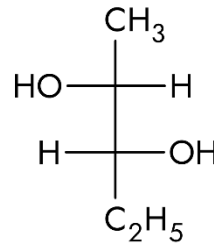
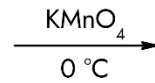
(2R,3S)-pentano-2,3-diol

(2S,3R)-pentano-2,3-diol

enancjomery

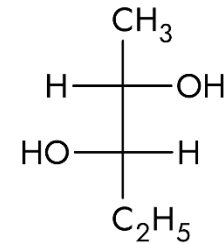


(2E)-pent-2-en



(2R,3R)-pentano-2,3-diol

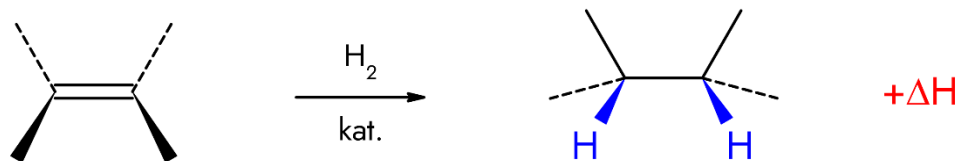
+



(2S,3S)-pentano-2,3-diol

enancjomery

Addycja elektrofilowa – addycja (redukcja) H₂



ΔH - bardzo przydatny parametr

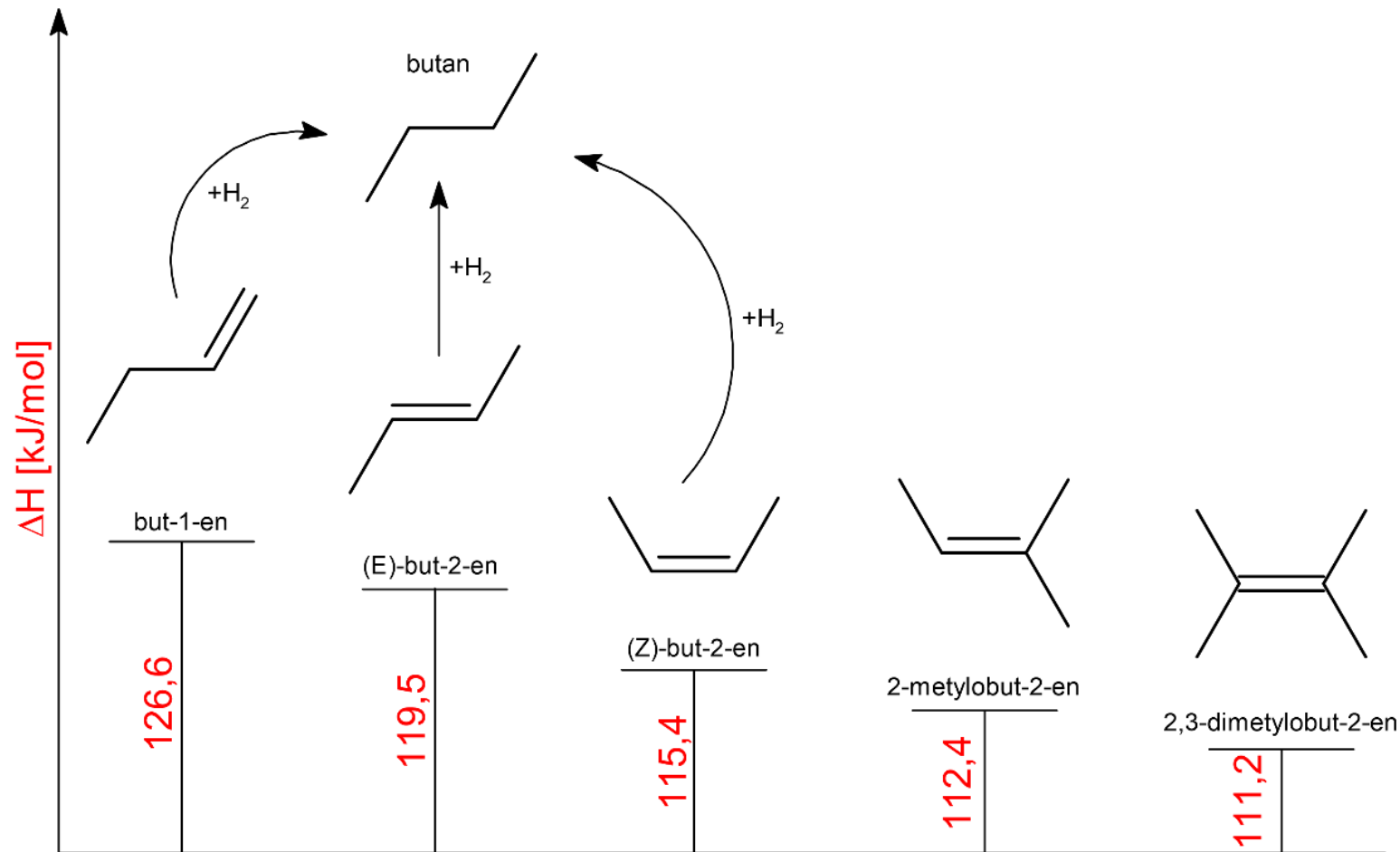
katalizator: Pd, Pt lub Ni

Ciepło uwodornienia (ΔH) ilość energii wydzielającej się w reakcji addycji H₂ do wiązania podwójnego.

Redukcja: powoduje wzrost gęstości elektronowej przy atomie węgla w wyniku:

- Utworzenia wiązania C-H; (C bardziej elektroujemny niż H) lub:
- Zerwania jedno z wiązań: C-O, C-N, C-X; (C mniej elektroujemny niż O, N i X);

Addycja elektrofilowa – addycja (redukcja) H_2 – trwałość alkenów

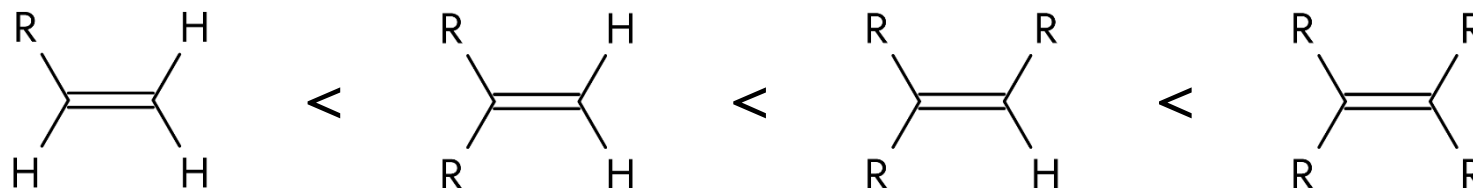


wydzielona energia

trwałość alkenu

Addycja elektrofilowa – addycja (redukcja) H_2 – trwałość alkenów

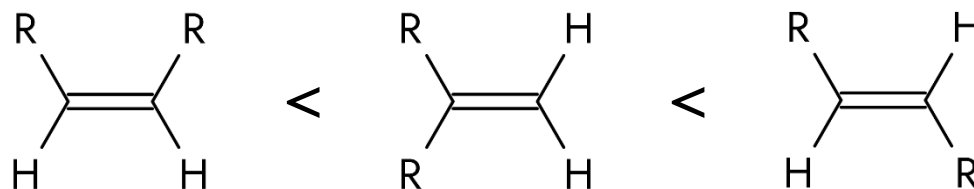
Stopień podstawienia a trwałość alkenu



stopień podstawienia

trwałość alkenu

Charakter podstawienia a trwałość alkenu



trwałość alkenu

Reakcje regioselektywne, stereoselektywne i stereospecyficzne

Reakcja regioselektywna – powstają dwa izomery konstytucyjne ale jeden jest w zdecydowanej przewadze:



Reakcja stereoselektywna – powstają dwa stereoizomery ale jeden jest w zdecydowanej przewadze:



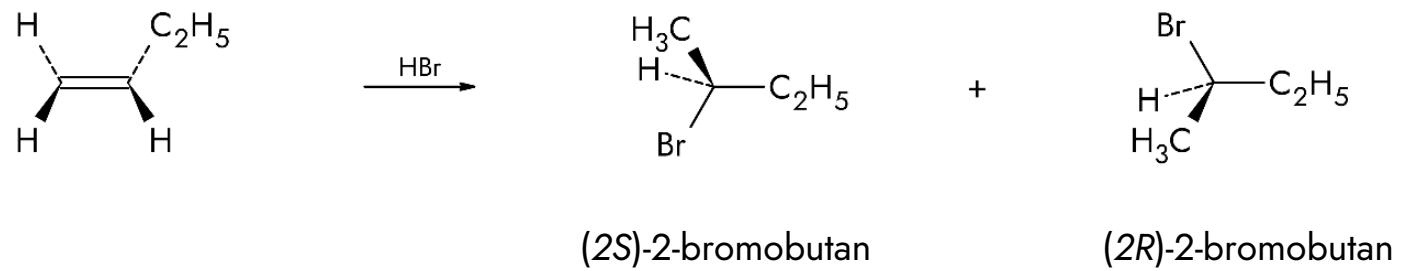
Reakcja stereospecyficzna – każdy stereoizomeryczny sybstrat daje inny stereoizomeryczny produkt:



A, C – stereoizomery,

B, D – stereoizomery

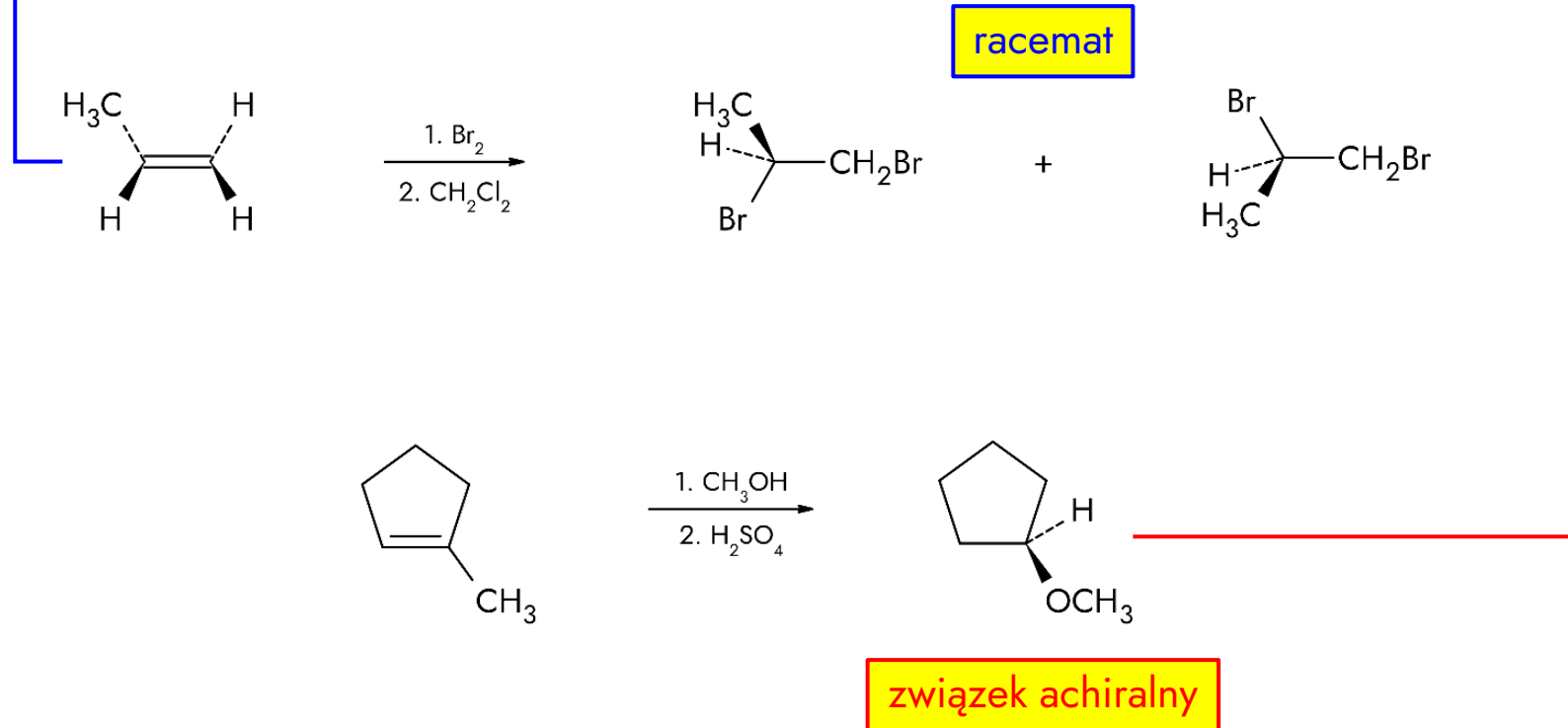
Reakcje addycji – produkty z 1 centrum asymetrii



racemat

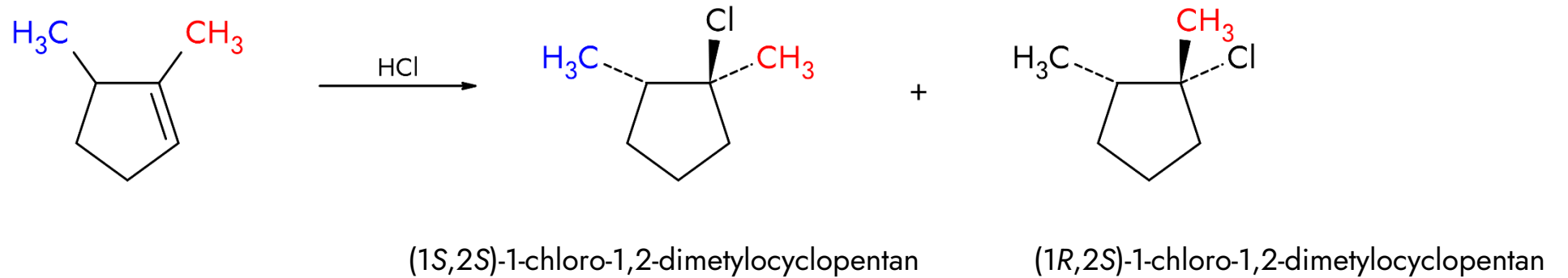
Reakcje addycji – produkty z 1 centrum asymetrii

- substrat nie posiada centrum asymetrii
- produkt posiada jedno centrum asymetrii
- produkt jest racematem lub związkiem achiralnym



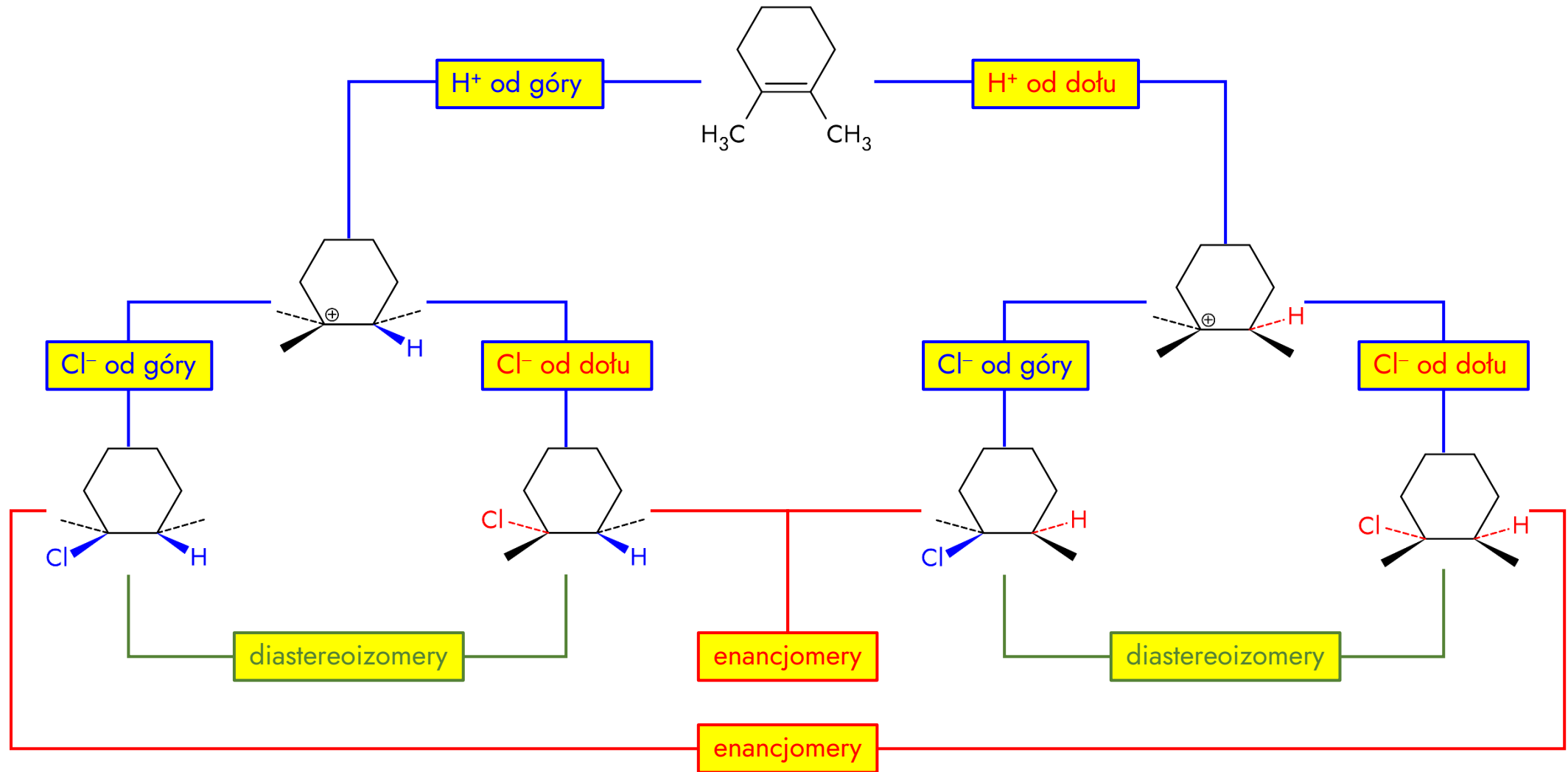
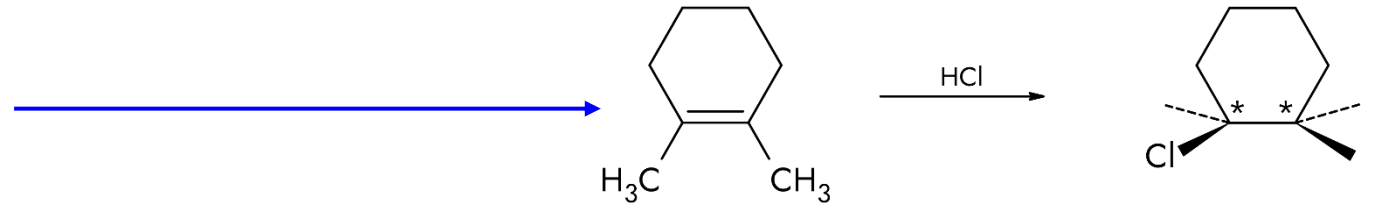
Reakcje addycji – produkty z 1 centrum asymetrii

- substrat posiada jedno centrum asymetrii
- produkt posiada dwa centra asymetrii
- wniosek: produkt jest parą diastereoizomerów



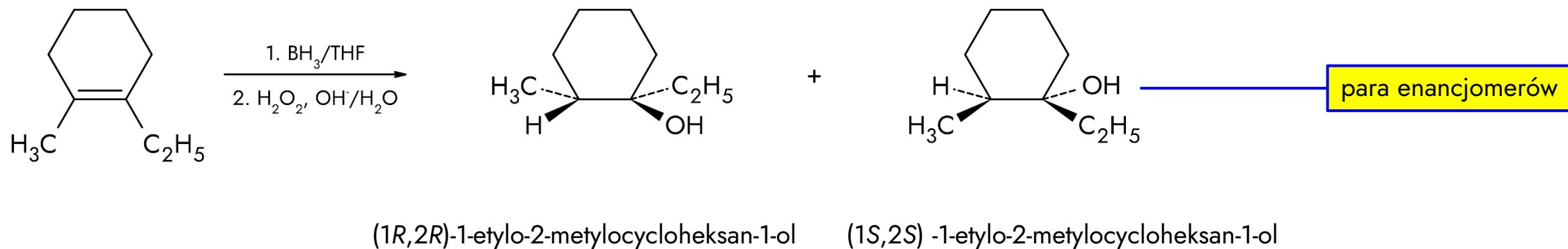
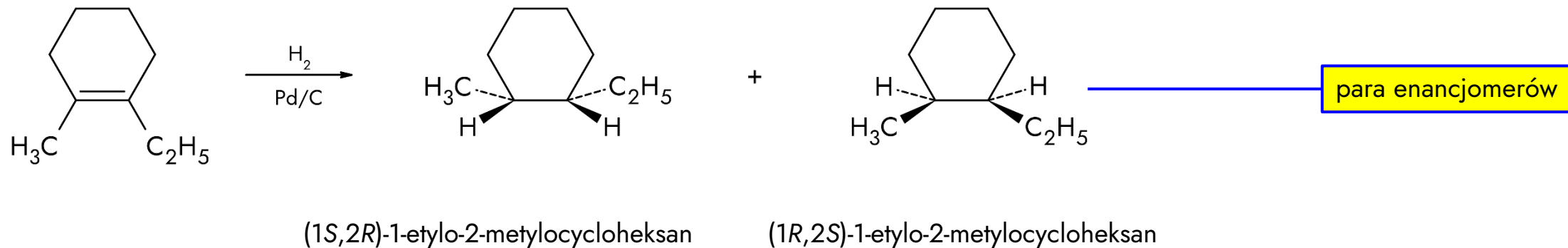
Reakcje addycji – produkty z 2 centrami asymetrii (przez karbokation)

Reakcje przebiegające z utworzeniem karbokationu



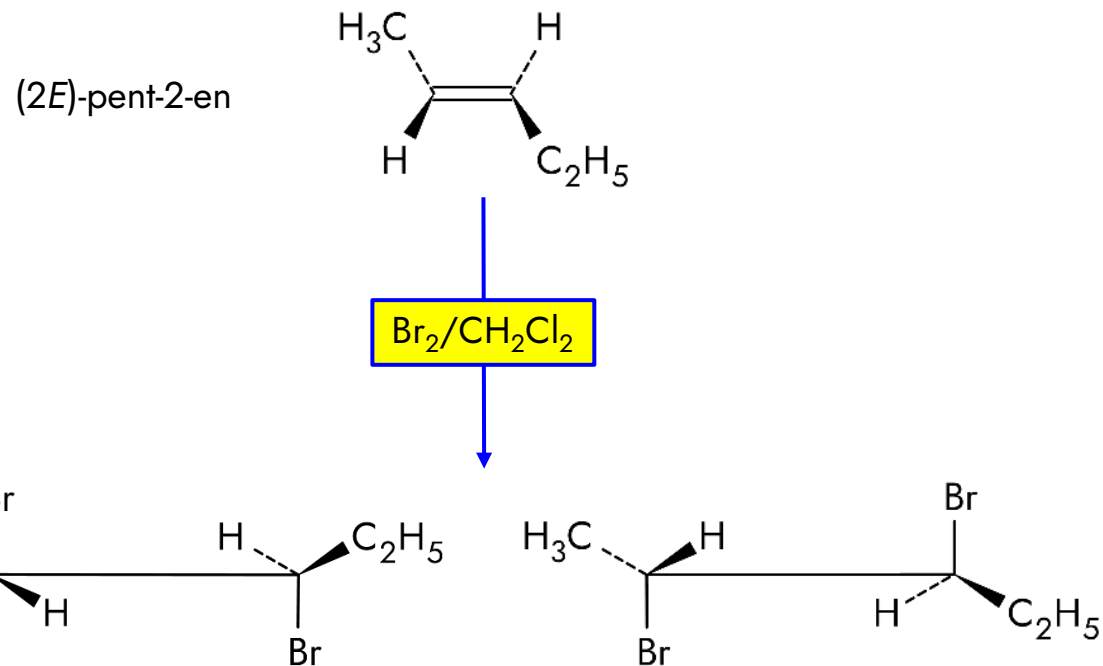
Reakcje addycji – produkty z 2 centrami asymetrii (*syn*-addycje)

Reakcje przebiegające bez utworzeniem karbokationu



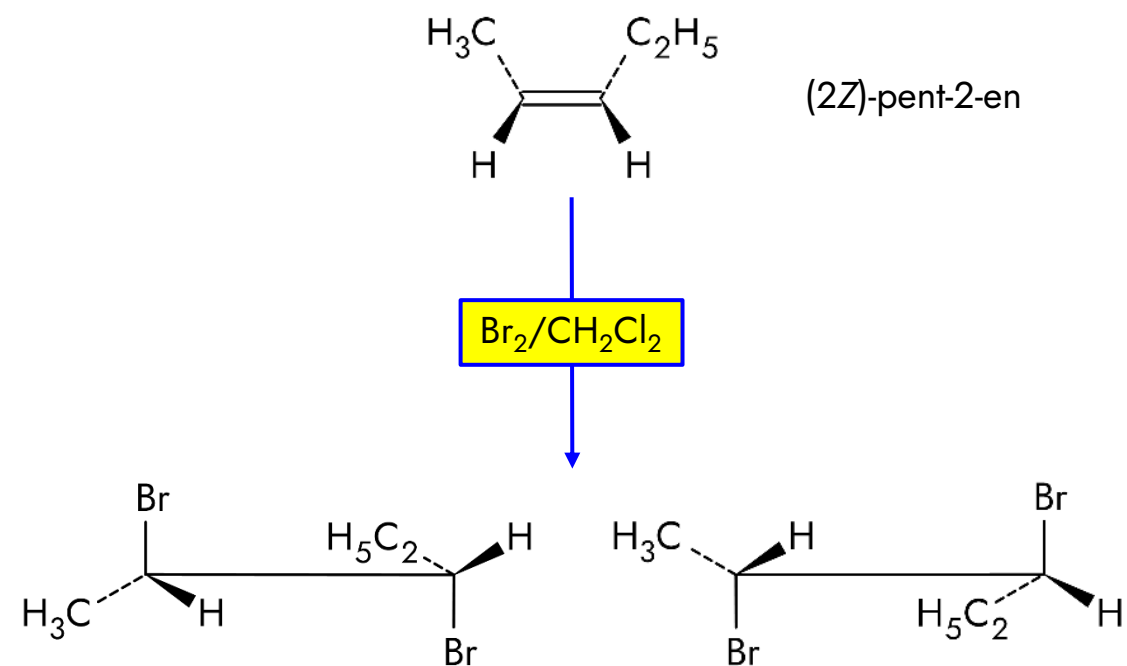
Reakcje addycji – produkty z 2 centrami asymetrii (*anti*-addycja)

Reakcje przebiegające bez utworzeniem karbokationu, anty-addycja, np. X_2/CH_2Cl_2 , X_2/H_2O



(2*R*,3*S*)-2,3-dibromopentan

(2*S*,3*R*)-2,3-dibromopentan



(2*S*,3*S*)-2,3-dibromopentan

(2*R*,3*R*)-2,3-dibromopentan

Stereochemia reakcji addycji - podsumowanie

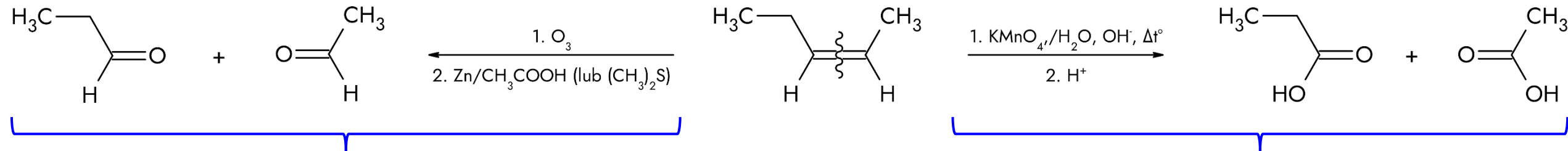
Reakcja	Rodzaj addycji	Substrat	Tworzone stereoizomery
Prowadzi do produktów z jednym centrum asymetrii	dowolny	nie posiada centrum asymetrii	racemat
		posiada centrum asymetrii	para diastereoizomerów
Prowadzi do produktów z dwoma centrami asymetrii			
w reakcji powstaje karbokation	-	alken/cykloalken o dowolnej konfiguracji	cztery stereoizomery
addycja H ₂	syn	alken/cykloalken o dowolnej konfiguracji	
addycja BH ₃	syn	cis-cykloalken/Z-alken	enancjomery cis/erytro ^{*,§}
		trans-cykloalken/E-alken	enancjomery trans/treo ^{*,§}
addycja Br ₂ , Br ₂ /H ₂ O, Br ₂ /ROH	anti	cis-cykloalken/Z-alken	enancjomery trans/treo ^{*,§}
		trans-cykloalken/E-alken	enancjomery cis/erytro ^{*,§}

* jeśli przy obudwu centrach asymetrii są takie same podstawniki, powstaje związek mezo zamiast pary enancjomerów

§ określenie cis/trans odnosi się do produktów o budowie cyklicznej, określenie treo/erytro odnosi się do produktów liniowych

Alkeny – rozszczepienie alkenów na drodze utlenienia

ozonoliza

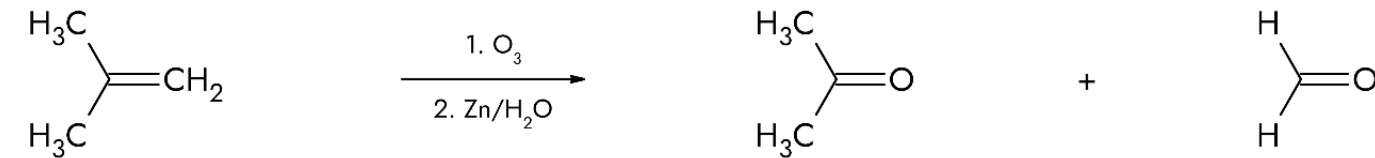


Utlenianie łagodne:

- aldehydy
- ketony

Utlenianie gwałtowne:

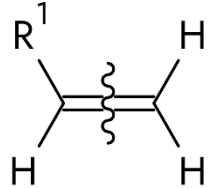
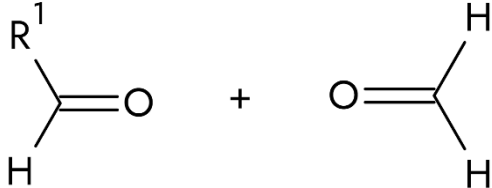
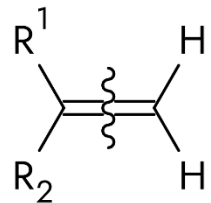
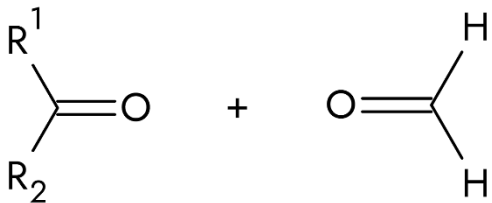
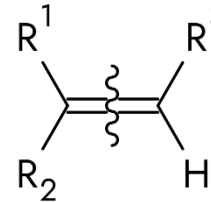
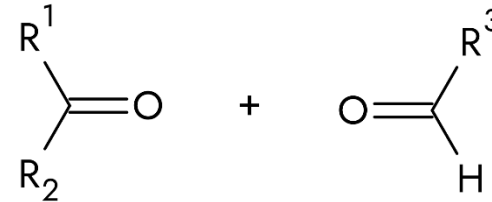
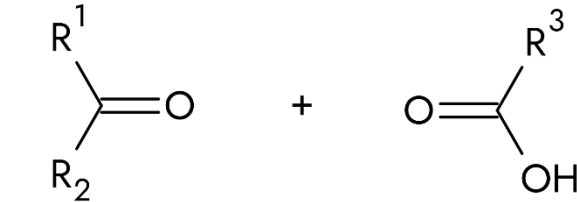
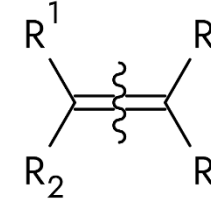
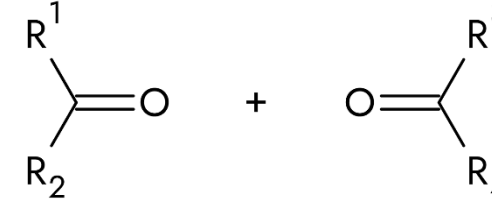
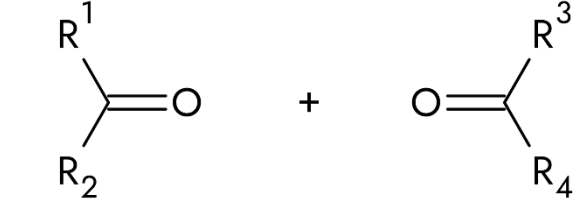
- CO_2
- kwasy karboksylowe



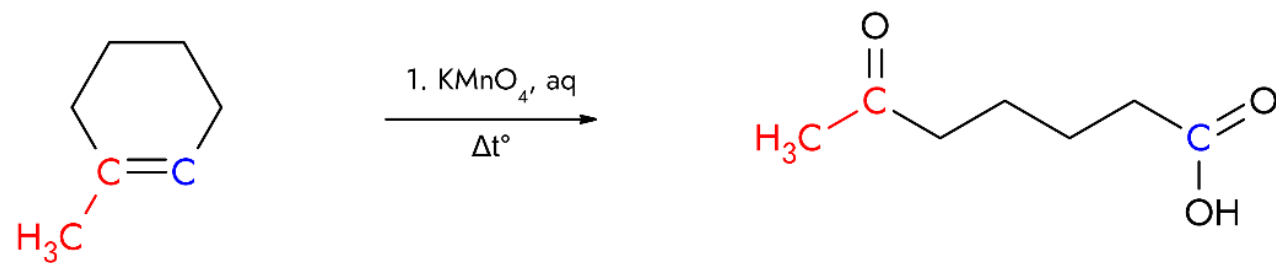
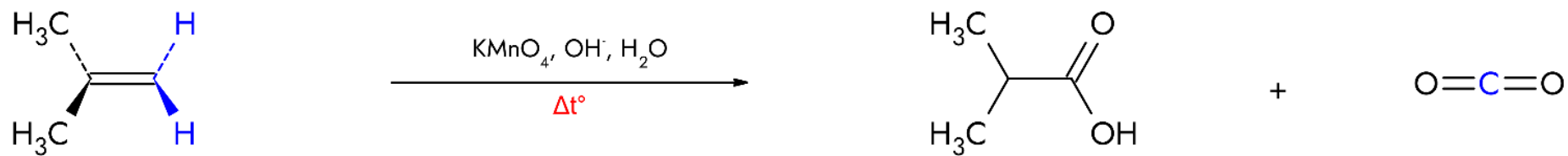
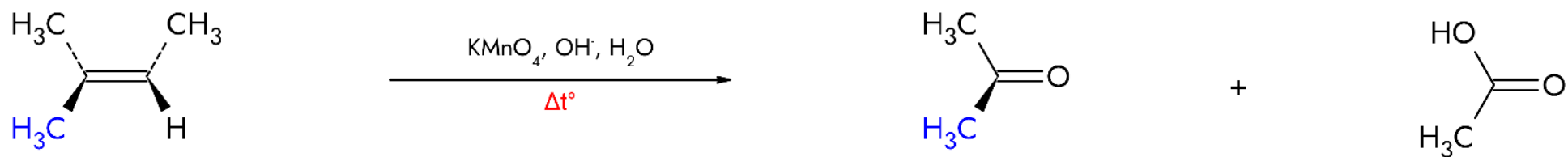
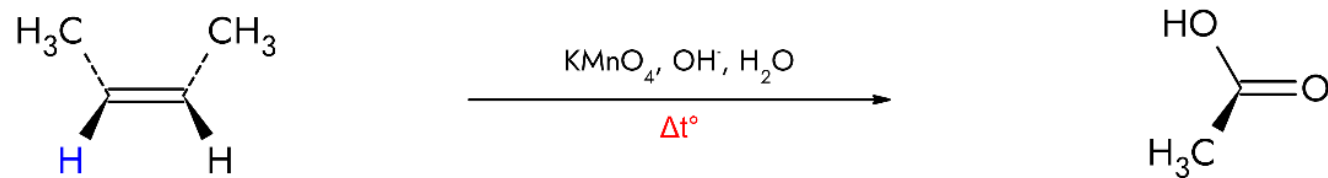
W drugim etapie ozonolizy może być użyty:

- $\text{Zn/CH}_3\text{COOH}$
- $\text{Zn/}(\text{CH}_3)_2\text{S}$
- $\text{Zn/H}_2\text{O}$

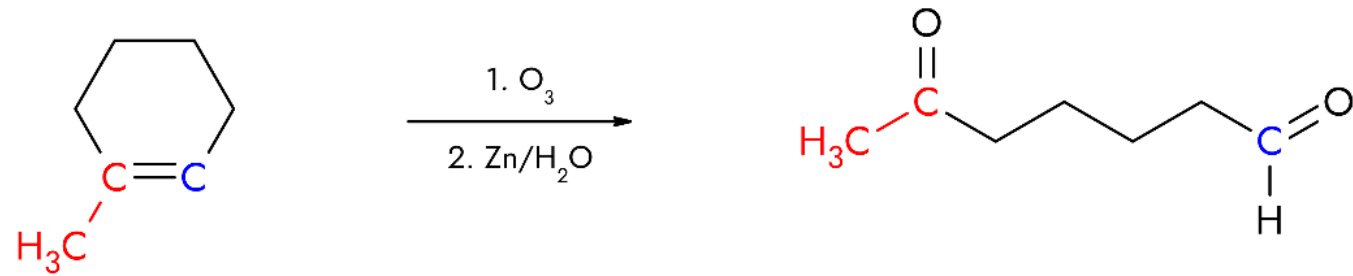
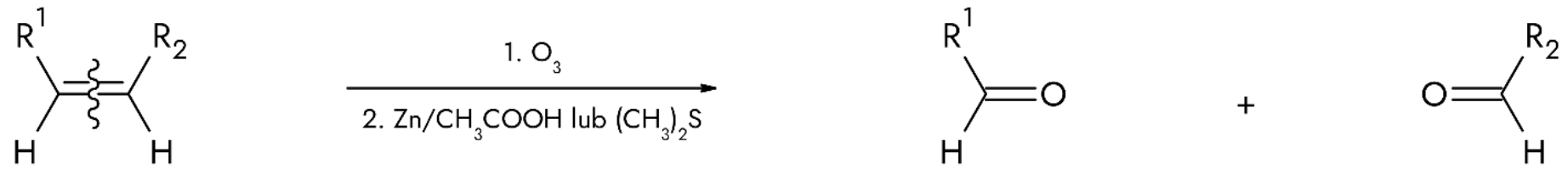
Alkeny – rozszczepienie alkenów na drodze utlenienia

alken	ozonoliza/produkty	KMnO ₄ /produkty
		
		
		
		

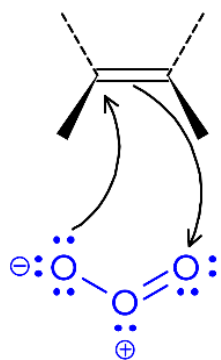
Alkeny – KMnO₄ w Δt



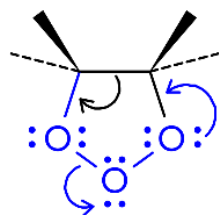
Alkeny – ozonoliza



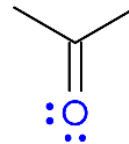
Alkeny – ozonoliza



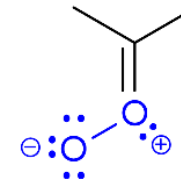
+



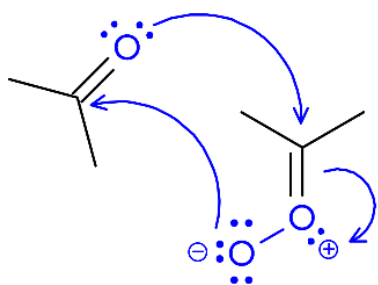
Początkowy ozonok
(molozonok)



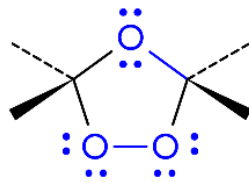
+



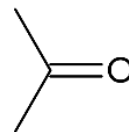
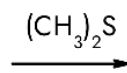
początkowe
fragmenty
ozonka



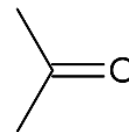
fragmenty łączą się ponownie,
tworząc ozonok



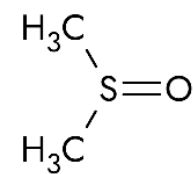
ozonok



+



+

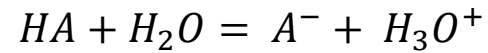


Aldehydy i/lub ketony

DMSO
dimetylosulfotlenek

Alkiny

Miarą kwasowości związku jest stała równowagi reakcji:



gdzie:

[HA] - stężenie równowagowe kwasu,

[A⁻] - stężenie anionu powstałego w wyniku dysocjacji wiązania H-A, czyli sprzężonej z kwasem zasady

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

$$K_a = K[H_2O]$$

$$pK_a = -\log K_a$$

Im większa jest wartość K_a , czyli mniejsza wartość pK_a , tym mocniejszy jest kwas

Alkiny

Kwasowość

- **O-H kwasów** można wyznaczać bezpośrednio w roztworach wodnych doświadczalnie (pomiar pH)
- (przybliżoną) **C-H kwasów**, jest szacowana na podstawie ich reakcji z zasadami sprzężonymi kwasów o znanej kwasowości

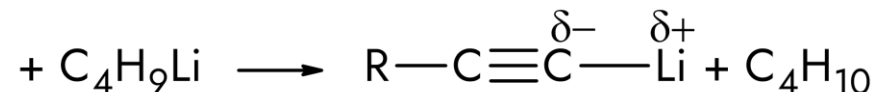
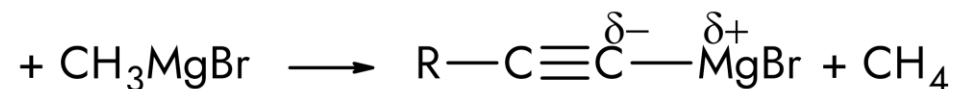
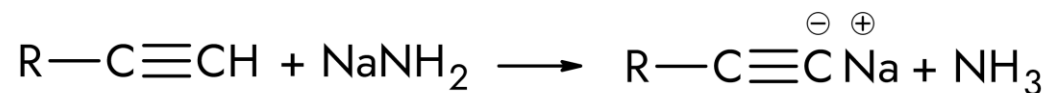
	O-H kwasy			C-H kwas	N-H kwas	C-H kwas	
Kwas	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$
pK _a	4,75	15,7	16	25	35	44	~60
Sprzężona zasada	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	O^-	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}^-$	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	NH_2^-	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$	CH_3^-

Im większa jest wartość K_a, czyli mniejsza wartość pK_a, tym mocniejszy jest kwas

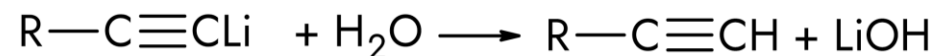
Alkiny

Otrzymywania acetylenków, czyli soli alkinów terminalnych:

- sól danego kwasu $\Rightarrow$ działamy na kwas zasadą sprzężonego kwasu słabszego niż on sam;
- najczęściej amidku sodu bądź litu lub związków metaloorganicznych;



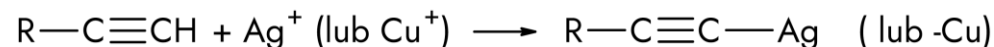
- wiązania węgiel-metal są wiązaniami jonowymi (pochodne sodu) lub kowalencyjnymi **silnie spolaryzowanymi** (pochodne litu i magnezu).
- wrażliwe nawet na słabe kwasy (np. takie O-H kwasy jak H_2O czy alkohole),
- w obecności śladowych ilości $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ hydroliza



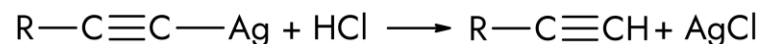
Alkiny

Acetylenki metali ciężkich (srebro/miedź)

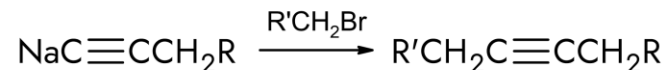
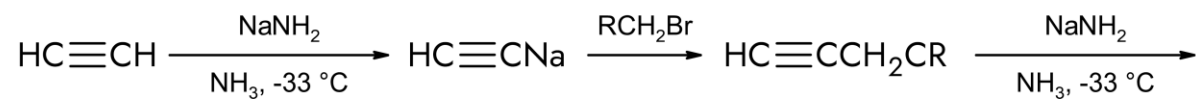
- wiązanie między atomem węgla a metalem jest wiązaniem kowalencyjnym niewrażliwym na działanie słabych kwasów



- rozkładają się pod wpływem silnych kwasów $\Rightarrow$ silne właściwości wybuchowe!!



Acetylenki metali alkalicznych wykorzystuje się w syntezie do tworzenia nowych wiązań między atomami węgla:

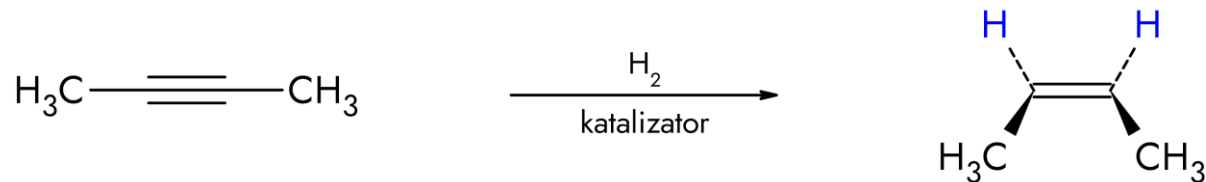


R, R' = H, alkil, aryl

Działając na acetylen (lub terminalny alkin) amidkiem sodu, otrzymuje się odpowiednią sól alkinu (alkinylosód), którą następnie poddaje się reakcji z **halogenkiem alkilowym 1° (!!!)**.

Alkiny

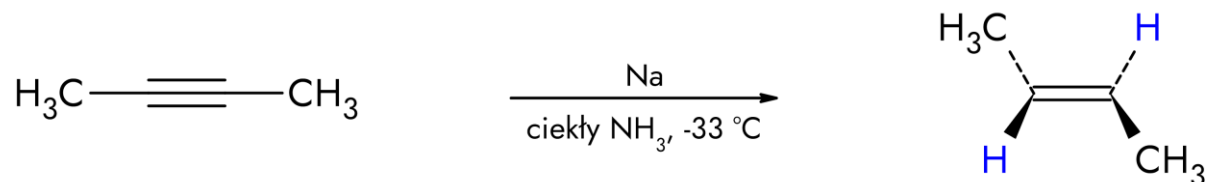
- stosując **specjalne katalizatory o osłabionej aktywności katalitycznej** można redukcję zatrzymać na etapie addycji jednej cząsteczki H_2
 - syn-addycji, co prowadzi do otrzymania (Z)-alkenu;
 - produktem reakcji **but-2-ynu jest w tych warunkach (2Z)-but-2-en**



katalizator:

- Lindlara: $Pd/CaCO_3/(CH_3COO)_2Pb$
- Browna: B-Ni (tzw. P2)

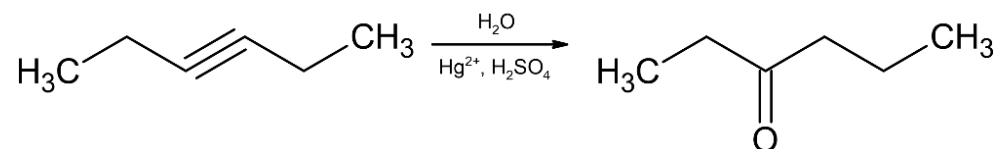
- komplementarny sposób redukcji wiązania potrójnego prowadzący do (E)-alkenu polega na działaniu sodem lub litem w ciekłym amoniaku.
 - but-2-ynu otrzymuje się (2E)-but-2-en:**



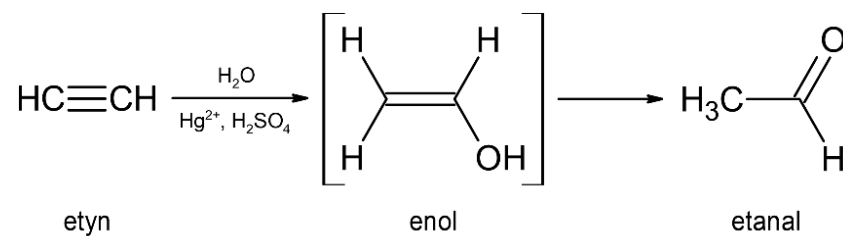
Alkiny – AE z $\text{H}_2\text{O}/\text{HgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$

Reagują z:

- H_2O w obecności Hg^{2+} ; zgodnie z reg. Markownikowa
 - ketony/aldehydy

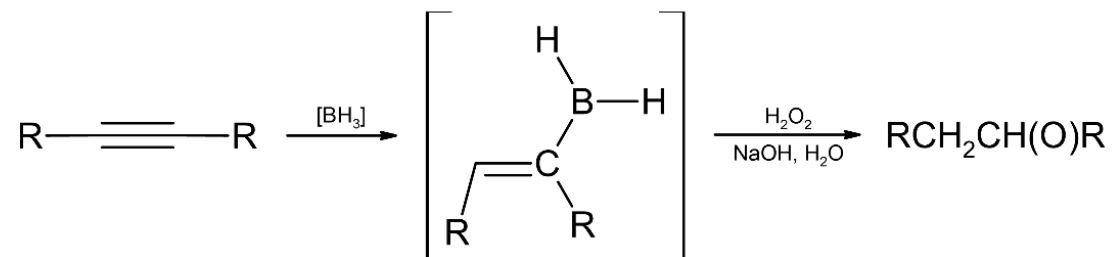
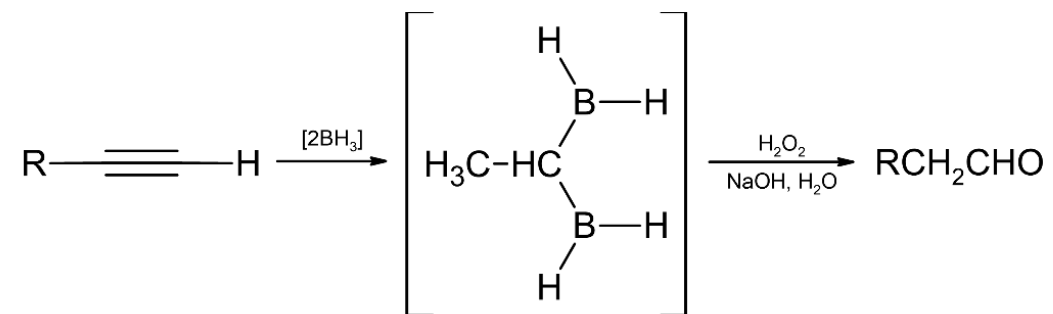


- w przypadku niesymetrycznie podstawionych alkinów z wewnętrznym wiązaniem potrójnym otrzymuje się mieszaninę produktów;
- wyjątkiem jest acetylen, który w tych warunkach daje etanal (aldehyd octowy):



Alkiny – borowodorowanie-utlenianie

- alkiny terminalne przyłączają dwie cząsteczki a pozostałe, z powodów sterycznych, jedną cząsteczkę BH_3 ;
- utlenienie powstałych adduktów nadtlaniem wodoru w środowisku zasadowym prowadzi do powstania aldehydu (z alkinu terminalnego)



Alkiny – utlenianie KMnO_4 /ozonoliza

- pod wpływem takich środków utleniających jak **manganian(VII) potasu** czy **ozon** wiązanie potrójne ulega rozerwaniu;
- produktami reakcji są odpowiednie kwasy karboksylowe;

