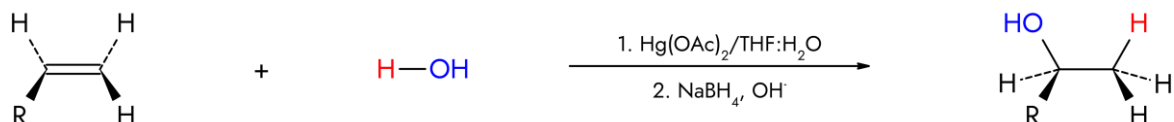


Alkohole z alkenów w reakcji oksymerkuracji-demerkuracji.

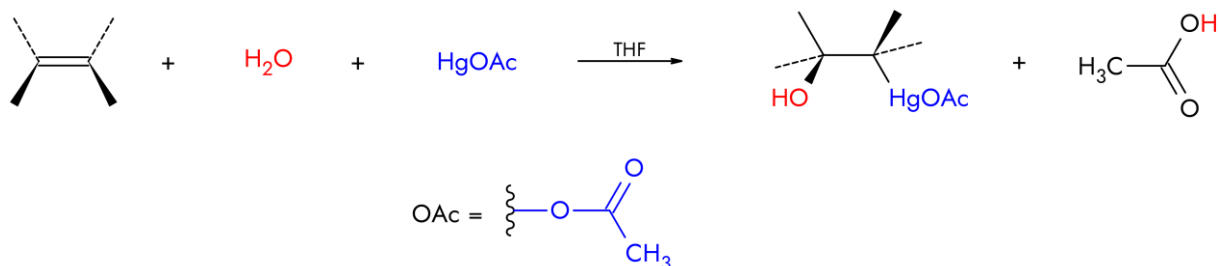
Oksymerkuracja-demerkuracja to praktyczna metoda laboratoryjna służąca do syntezy alkoholi z alkenów, która pozwala uniknąć niepożądanych przegrupowań.



Rysunek 1. Schemat reakcji oksymerkuracji-demerkuracji. Produkt reakcji zgodny z regułą Markownikowa.

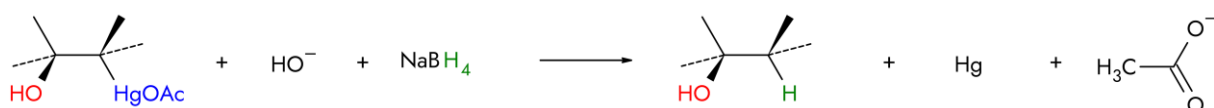
Proces ten przebiega dwuetapowo:

- W pierwszym etapie alken reaguje z octanem rtęci(II) w mieszaninie tetrahydrofuranu (THF) i wody, prowadząc do powstania pochodnych (hydroksyalkilo)rtęci(II):



Rysunek 2. Etap 1. Oksymerkuracja

- W drugim etapie te związki są redukowane do alkoholi za pomocą tetrahydroboranu sodu (borowodorku sodu NaBH_4):

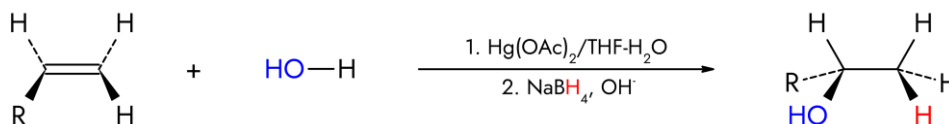


Rysunek 3. Etap 2. Demerkuracja

Etap oksymerkuracji polega na addycji cząsteczki wody i octanu rtęci(II) do wiązania podwójnego, natomiast w etapie demerkuracji grupa acetoksyrtęciowa zostaje zastąpiona atomem wodoru. (Grupa $-\text{OAc}$ oznacza grupę octanową.) Oba etapy mogą być przeprowadzone w temperaturze pokojowej lub niższej. Oksymerkuracja zachodzi bardzo szybko, w ciągu kilku sekund lub minut, a demerkuracja zajmuje zwykle mniej niż godzinę. Metoda ta charakteryzuje się wysoką wydajnością, często przekraczającą 90%.

Regioselektywność reakcji oksymerkuracji-demerkuracji

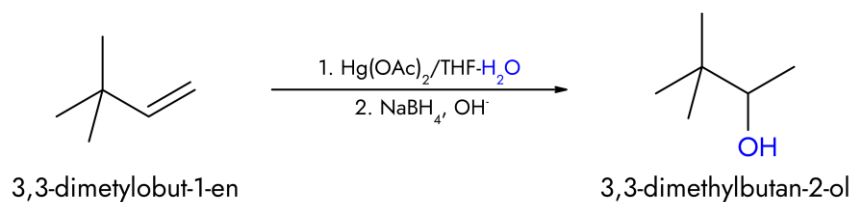
Reakcja ta wykazuje wysoką regioselektywność. Addycja fragmentów $-H$ i $-OH$ (z H_2O) odbywa się zgodnie z regułą Markownikowa, czyli atom wodoru przyłącza się do atomu węgla wiązania podwójnego, który posiada więcej atomów wodoru.



Rysunek 4. Regioselektywność reakcji oksymerkuracji-demerkuracji.

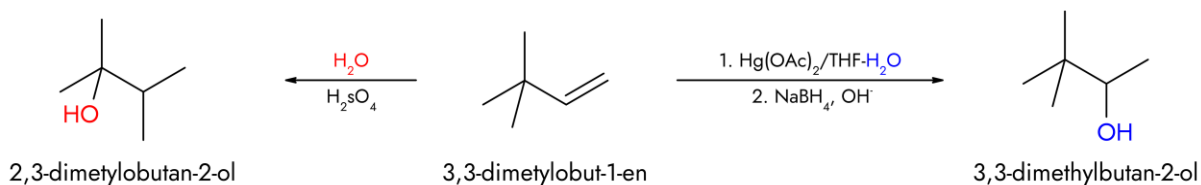
Przegrupowanie w reakcji oksymerkuracji-demerkuracji

W odróżnieniu od klasycznego uwodnienia, oksymerkuracja-demerkuracja rzadko prowadzi do przegrupowań szkieletu węglowego. Przykład reakcji 3,3-dimetylobut-1-enu dobrze ilustruje tę stabilność.



Rysunek 5. Regioselektywność reakcji oksymerkuracji-demerkuracji 3,3-dimetylobut-1-enu.

Reakcje hydratacji oraz oksymerkuracji-demerkuracji są względem siebie reakcjami komplementarnymi:



Rysunek 6. Komplementarność reakcji hydratacji i oksymerkuracji-demerkuracji.

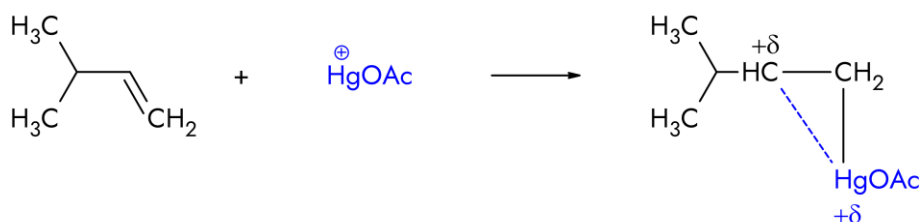
Addycja elektrofilowa

W tabeli poniżej przedstawiono porównanie produktów

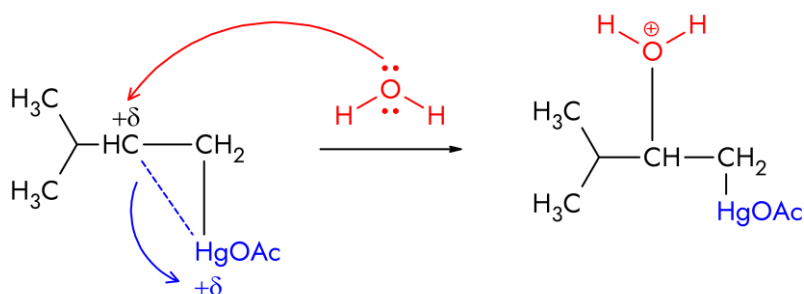
Substrat	Produkt reakcji hydratacji w środowisku kwasowym	Produkt reakcji oksymerkuracji-demerkuracji
3,3-dimetylobut-1-en	2,3-dimetylobutan-2-ol	3,3-dimetylobutan-2-ol

Mechanizm oksymerkuracji

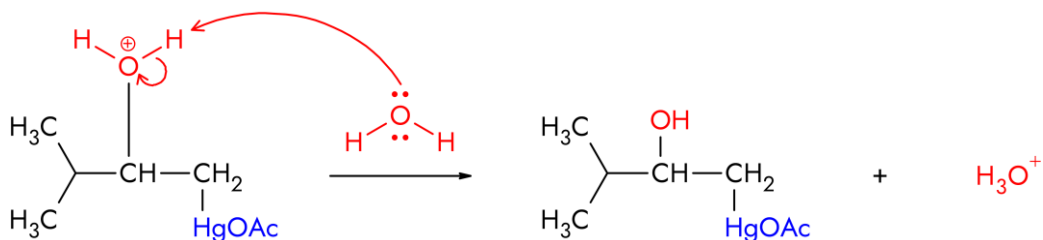
Mechanizm reakcji oksymerkuracji przedstawiono poniżej.



Rysunek 7. Etap 1. Alken przekazuje parę elektronów elektrofilowemu kationowi $+HgOAc$, tworząc karbokation z mostkiem rtęciowym. W tym karbokationie ładunek dodatni jest rozproszony pomiędzy 2° (bardziej podstawiony) atomem węgla i atomem rtęci. Ładunek na atomie węgla jest wystarczająco duży, aby wymusić orientację addycji zgodną z regułą Markownikowa, ale nie jest na tyle duży, aby nastąpiło przegrupowanie



Rysunek 8. Etap 2. Częsteczka wody atakuje atom węgla w kationie merkuriowym, co powoduje przesunięcie ładunku dodatniego na atom tlenu.



Rysunek 9. Etap 3. Przeniesienie protonu w reakcji kwas-zasada do kolejnej cząsteczki wody (lub do anionu octanowego). Ten etap prowadzi do powstania związku (hydroksyalkilo)rtęci(II).

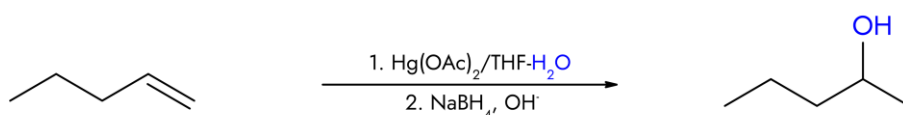
Kluczowym elementem mechanizmu oksymerkuracji jest elektrofilowy atak jonu rtęciowego ($+HgOAc$) na mniej podstawiony atom węgla w wiązaniu podwójnym. Prowadzi to do powstania zmostkowanego kompleksu, jonu merkuriowego, w którym większość ładunku dodatniego jest

Addycja elektrofilowa

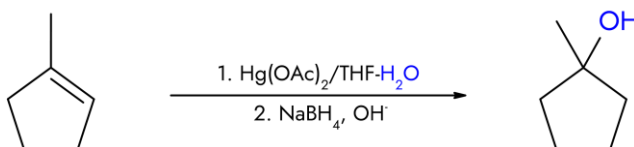
skoncentrowana na atomie rtęci. Dzięki temu powstaje odpowiednia regiochemia, ale niewielki ładunek na bardziej podstawionym atomie węgla nie sprzyja przegrupowaniom.

Woda atakuje jon merkurioniowy zgodnie z zasadą *anti*-addycji, tworząc grupy -OH i -Hg na przeciwnych stronach. Jednak etap zastępowania rtęci wodorem nie przebiega stereoselektywnie, prawdopodobnie ze względu na mechanizm rodnikowy. W efekcie końcowym otrzymujemy mieszaninę produktów *syn*- i *anti*-addycji. Cały proces zachowuje regiochemię zgodną z regułą Markownikowa.

Przykłady reakcji oksymerkuracji-demerkuracji alkenów prowadzące do konkretnych alkoholi:



Rysunek 10. Schemat reakcji oksymerkuracji-demerkuracji pent-1-enu prowadzący do otrzymania pentan-2-olu.



Rysunek 11. Schemat reakcji oksymerkuracji-demerkuracji 1-metylocyklopent-1-enu prowadzący do otrzymania 1-metylocyklopentanolu.

Podsumowanie

Oksymerkuracja-demerkuracja to dwustopniowa, wydajna metoda przekształcania alkenów w alkohole, która pozwala uniknąć przegrupowań węgla, typowych dla klasycznej hydratacji. W pierwszym etapie alken reaguje z octanem rtęci(II) i wodą (oksymerkuracja), a w drugim - tetrahydroboran sodu (borowodorek sodu) redukuje grupę rtęciową do wodoru (demerkuracja). Reakcja przebiega zgodnie z regułą Markownikowa, przyłączając -OH do bardziej podstawionego atomu węgla. Mechanizm zakłada powstanie zmostkowanego jonu merkurioniowego, co tłumaczy zarówno regioselektywność, jak i brak przegrupowań. Reakcja zachodzi szybko, w łagodnych warunkach i daje wysokie wydajności.