

ALKENI C_nH_{2n}

- Nezasićeni ugljovodonici – podležu r-jama adicije.
- Funkcionalna grupa: C=C veza.

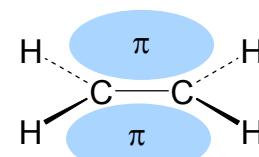
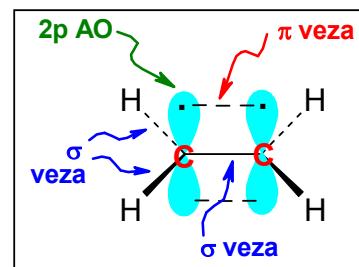
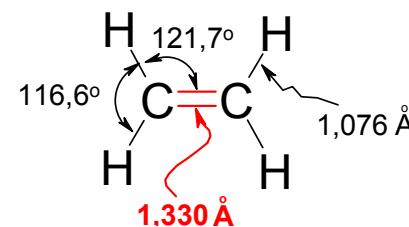
Eten C_2H_4

■ Eten je planaran sa 2 trigonalna C-atoma i uglovima veza od 120° .

■ Oba C-atoma su sp^2 hibridizovana.

■ Tipovi veza:

- C–H: σ -veza (sp^2 HO – s AO),
- C=C veza:
 - 1 σ -veza (sp^2 HO – sp^2 HO),
 - 1 π -veza (2p AO – 2p AO).



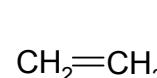
■ El. gustina π -veze je podjednako raspoređena iznad i ispod ravni molekula.

* Važno: **nema** slobodne rotacije oko C=C veze!!!

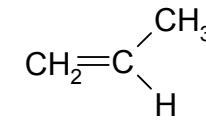
AO – atomska orbitala; HO – hibridna orbitala.

IMENOVANJE ALKENA

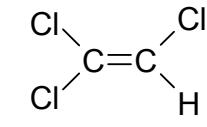
- Trivijalna imena se dobijaju tako što se sufiks –an alkana zamenjuje sufiksom –ilen.



etilen



propilen

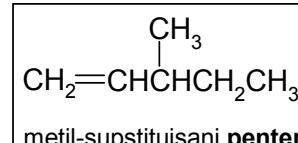


trihloretilen

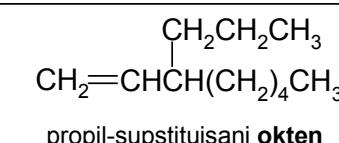
IUPAC nomenklatura

- IUPAC imena se dobijaju tako što se sufiks –an alkana zamenjuje sufiksom –en.

- Naći najduži niz koji sadrži C=C vezu.



metil-supstituisani penten



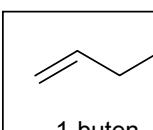
propil-supstituisani okten

- Obeležiti položaj C=C veze u osnovnom nizu polazeći od najbližeg kraja C=C veze.

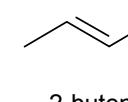
■ Izomeri na dvostrukoj vezi – razlikuju se samo po položaju C=C veze.

■ Alken:

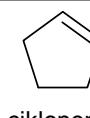
- terminalni (C=C veza na kraju niza),
- unutrašnji.



1-buten



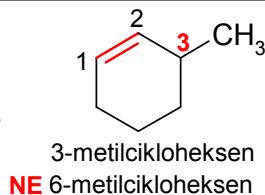
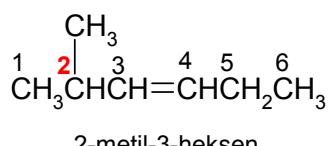
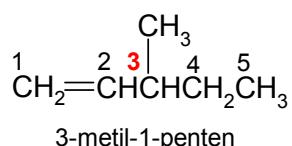
2-buten



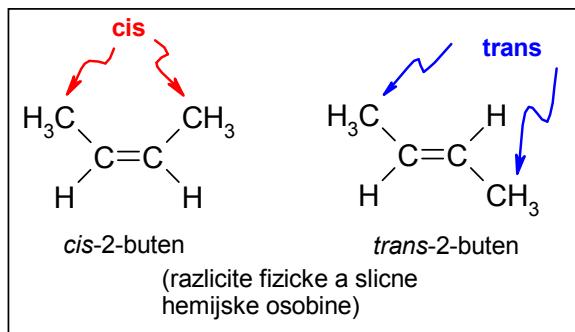
ciklopenten

③ Imenu alkena, kao prefiks dodati nazive susptituenata i numerisati njihov položaj.

■ Ako je osnovni niz simetričan, numeriše se tako da prvi supstituent ima najmanji broj.



④ Identifikovati **cis**- i **trans**- stereoizomere (geometrijski izomeri).

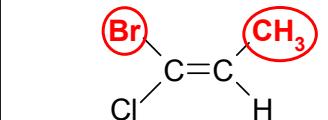


⑤ Kod složenih stereoizomera koristi se **E, Z**- sistem:

- **E** – (entgegen, nem.) **nasuprot**,
- **Z** – (zusammen, nem.) **zajedno**.

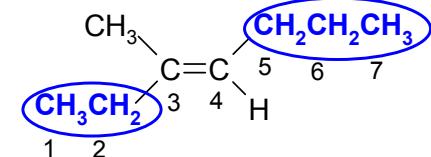
■ Sekvenciona pravila za određivanje prioriteta supstituenata:

- prioritet ima atom većeg atomskog broja,
- ako su supstituenti istog reda, rangiraju se elementi duž niza u supstituentu dok se ne nađe na atom po kome je moguće razlikovati prioritet između 2 niza.



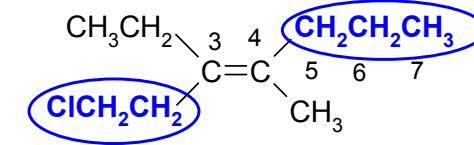
(Z)-1-brom-1-hlorpropen

C1: Br > Cl
C2: CH₃ > H



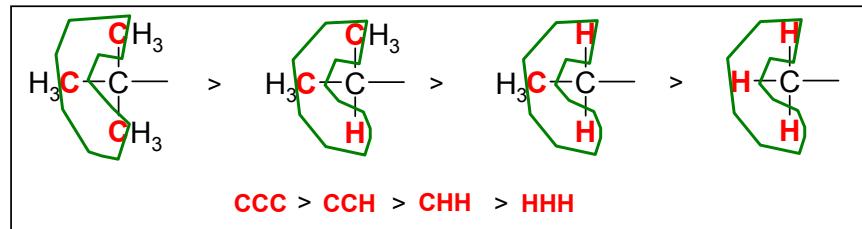
(E)-3-metil-3-hepten

C3: CH₃CH₂ > CH₃
C4: CH₃CH₂CH₂ > H



(E)-3-ethyl-1-hlor-4-metil-3-hepten

C3: ClCH₂CH₂ > CH₃CH₂
C4: CH₃CH₂CH₂ > CH₃



⑥ Supstituenti sa dvostrukim vezama imenuju se kao alkenil-grupe.

■ Numerisanje supstituentskog niza počinje od mesta vezivanja za osnovni niz.



IUPAC: etenil
(triv: vinil)



2-propenil
(alii)

FIZIČKE OSOBINE ALKENA

■ Nepolarna jedinjenja.

■ **Alkeni** (broj C-atoma):

- gasovi (2–4),
- tečnosti (5–15),
- čvrste supstance (≥ 16).

Temperature ključanja i topljenja

■ T_{klj} i T_t **alkena** u odnosu na **alkane** (sa istim brojem C-atoma):

- T_{klj} su veoma slične,
- T_t **alkena** su niže,
 - prisustvo *trans* dvostrukе veze blago snižava T_t , a
 - *cis* značajno ("U" oblik molekula otežava pakovanje u krist. rešetku).

T_{klj} i T_t alkena i alkana (sa istim brojem C-atoma)

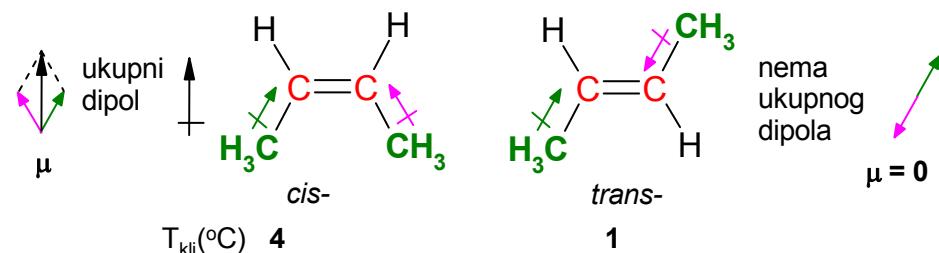
Jedinjenje	T_{klj} (°C)	T_t (°C)
pentan	36	-130
<i>trans</i> -2-peten	36	-135
<i>cis</i> -2-peten	37	-151

■ Prisustvo C=C veze menja fizičke osobine **alkena** u odnosu na **alkane**:

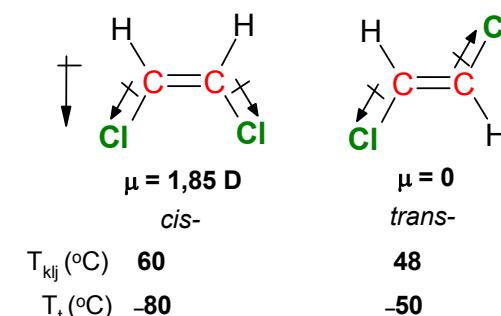
- **alkeni** u zavisnosti od strukture, mogu imati slab dipolarni karakter.

■ Veze između alkil-grupa i alkenskog C-atoma su polarizovane u smeru sp^2 -hibridizovanog C-atoma:

- ideo **s** orbitale u sp^2 HO je veći nego kod sp^3 HO (1/3 i 1/4, respektivno),
- sp^2 C-atom je elektronegativniji od sp^3 C-atoma¹.



■ *Cis*-izomeri su **polarnija** jedinjenja i imaju više T_{klj} od *trans*-izomera!

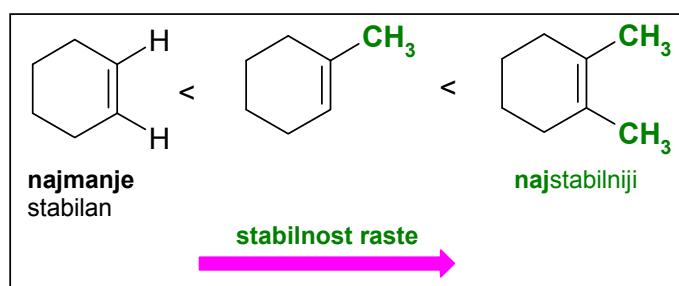
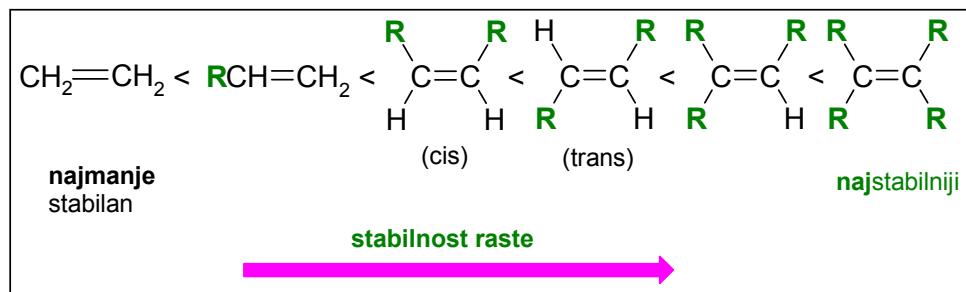


¹ El. su bliže jezgru sp^2 hibridizovanog C-atoma (u poređenju sa sp^3), javlja se induktivan efekat privlačenja elektrona ka jezgru sp^2 C-atoma.

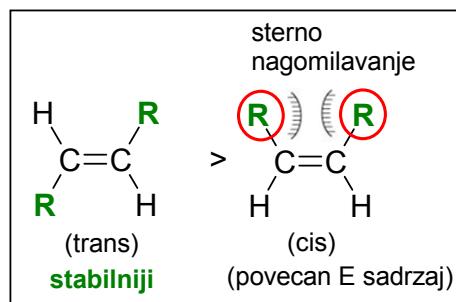
7

RELATIVNA STABILNOST ALKENA

- ① Relativna stabilnost alkena **raste** sa povećanjem broja supstituisanih alkil-grupa na C-atomima C=C veze:

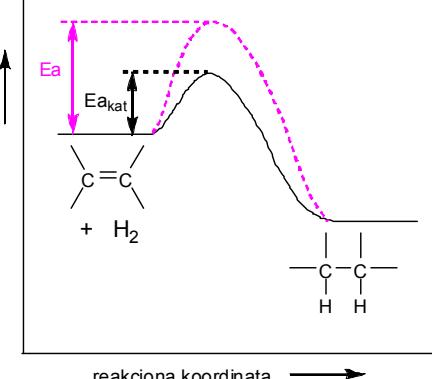
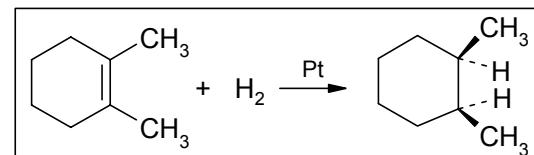
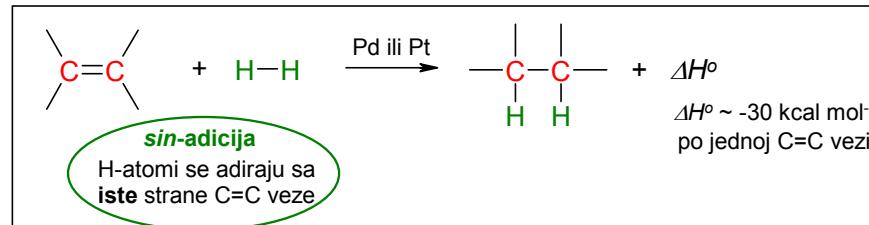


- ❷ *trans*-Izomeri su stabilniji od *cis*-izomera (sterne smetnje).



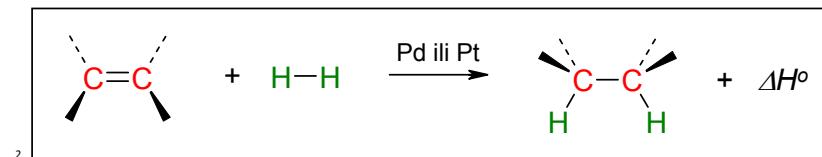
8

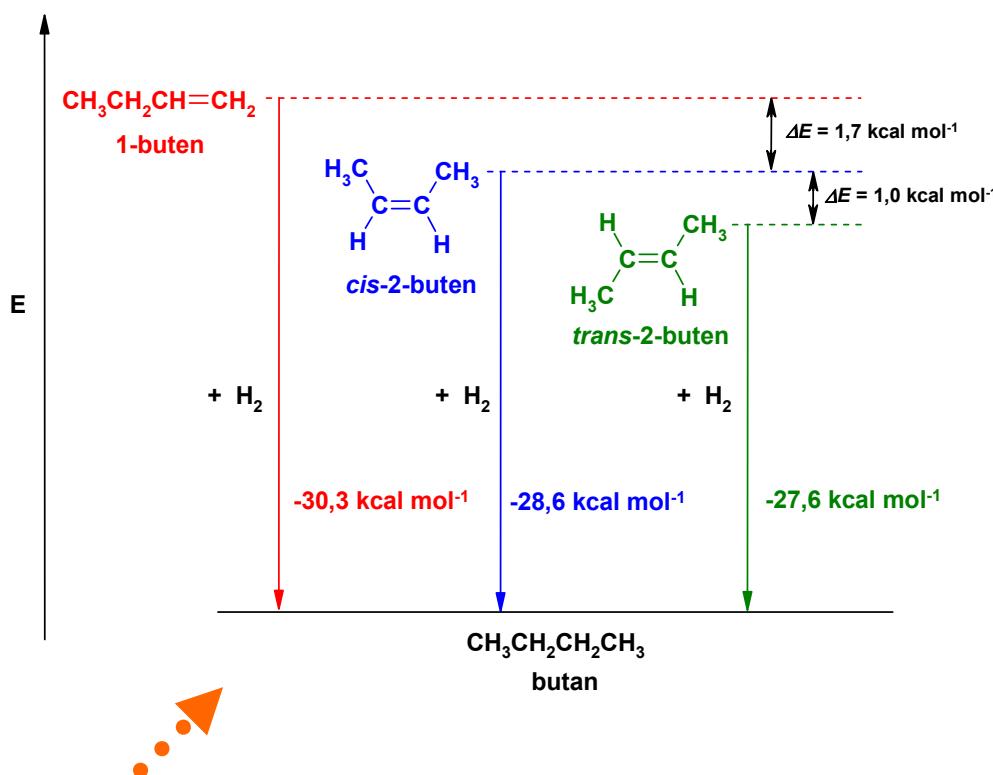
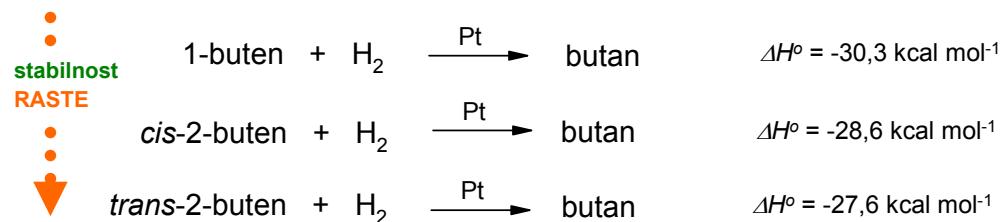
Katalitička hidrogenizacija² – adicija vodonika na dvostruku vezu, u prisustvu katalizatora.



Uloga katalizatora je da smanji E_a – r-ja se brže odvija.

- Merenje topote hidrogenizacije (ΔH°):
 - metoda za određivanje relativnog energetskog sadržaja molekula, a stoga i
 - rel. termodinamičke stabilnosti alkena.
 - Što je $|\Delta H^\circ|$ veća:
 - energetski sadržaj jedinjenja je veći, odnosno,
 - relativna termodinamička stabilnost je manja.



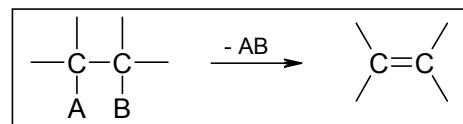


Relativni energetska sadržaj izomernih butena, određen na osnovu toplota hidrogenizacije, ukazuje na njihove relativne stabilnosti.

DOBIJANJE ALKENA

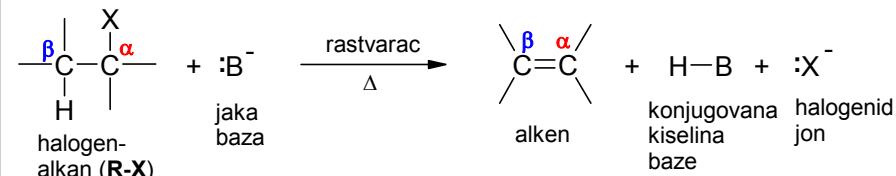
Laboratorijsko dobijanje

- Reakcije **ELIMINACIJE** – sa ugljenikovog skeleta se uklanjaju dve susedne grupe:



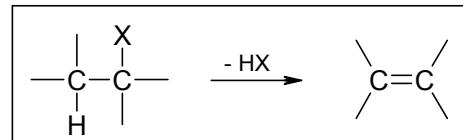
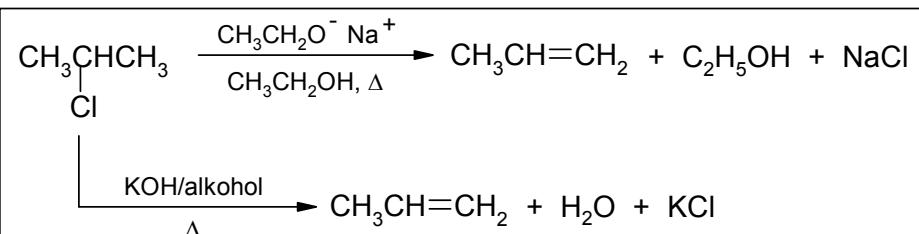
1. Dehidrohalogenovanje halogenalkana

1,2-eliminacija ili β -eliminacija

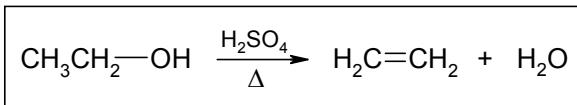
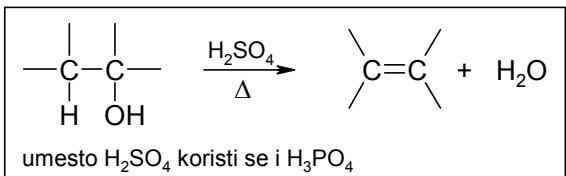


- Jaka baza ($:B^-$):

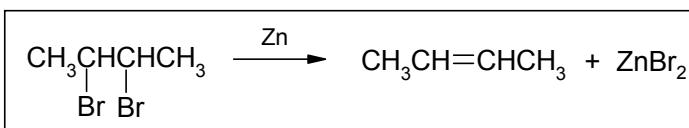
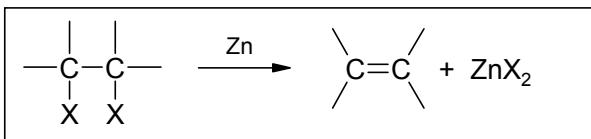
- KOH u alkoholu ili
- natrijum-alkoksid ($\text{RO}^- + \text{Na}^+$) u alkoholu.



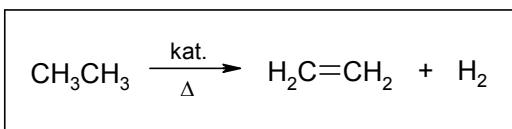
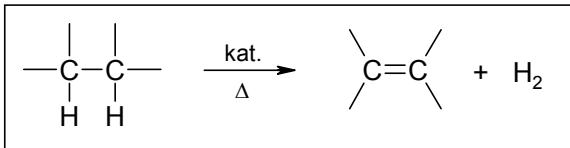
2. Dehidratacija alkohola



3. Dehalogenovanje vicinalnih dihalogenida



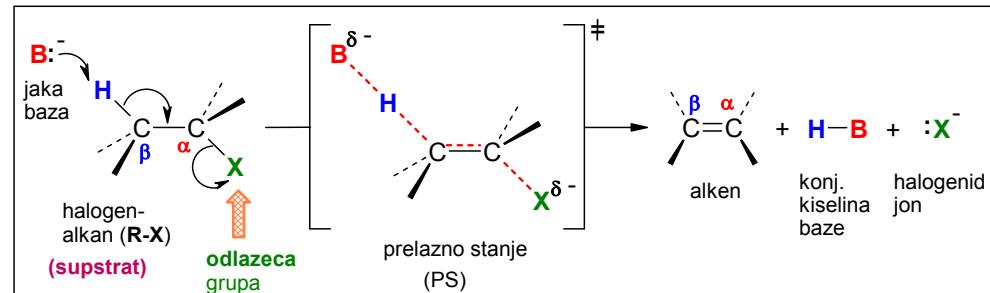
4. Dehidrogenovanje alkana



1. Dehidrohalogenovanje halogenalkana

- 1,2-Eliminacija ili β -eliminacija.

Mehanizam reakcije



■ Bazna čestica (:B^-) uklanja proton (H^+) sa β C-atoma dok se odlazeća grupa, halogenid jon (:X^-), otcepljuje sa α C-atoma i nastaje C=C veza³.

■ R-ja se vrši u jednom koraku – koncertovani proces!

■ Brzina reakcije zavisi od koncentracije halogenalkana i od koncentracije baze – r-ja II reda

$$v = k[\text{RX}][\text{:B}^-]$$

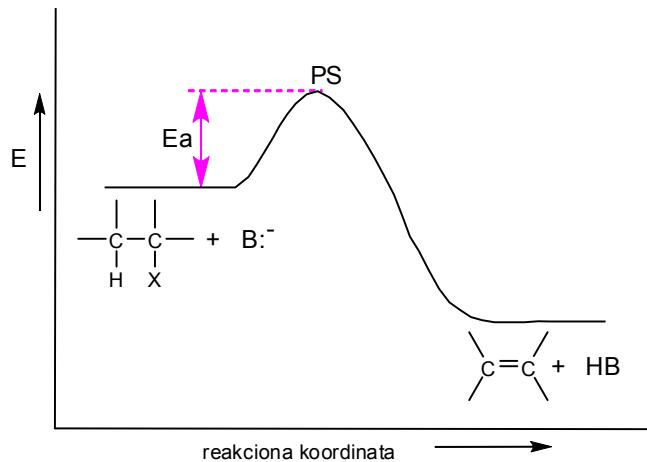
■ Bimolekulska eliminacija tzv. E2-reakcija ("E" eliminacija; ("2" bimolekulska)).

- 1,2-Eliminacija: vrši se sa 2 susedna C-atoma.
- β -Eliminacija: H^+ se uklanja sa C-atoma u β -položaju prema odlazećoj grupi.

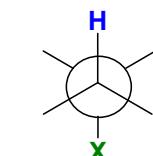
³ ■ Tokom reakcije dolazi do tri vrste promena:

- deprotonovanje bazom,
- odlaska odlazeće grupe,
- rehbridizacije reagujućih C-atoma iz sp^3 u sp^2 , pri čemu se formiraju dve p-orbitale nastajuće C=C veze

koje se odigravaju istovremeno!!!



■ Supstrat ($R-X$) reaguje u konformaciji u kojoj se veze koje se raskidaju, nalaze u ***anti***-položaju.

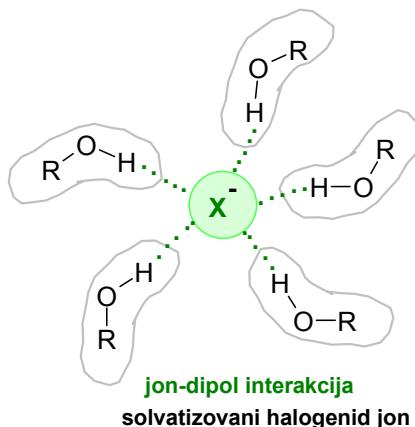
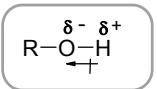


E2 je anti-eliminacija!

■ Energija potrebna za heterolitičko raskidanje $C_{\beta}-H$ i $C_{\alpha}-X$ veza potiče od:

- stvaranja veze $H_{\beta}-B$,
- stvaranja relativno slabe π veze (C_{β}, C_{α}) i
- E solvatacije $:X^-$ jona.

■ $:X^-$ ion je okružen polarnim molekulima alkohola, rastvarača.

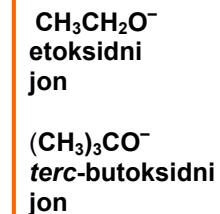


■ Molekuli rastvarača "odvlače" $:X^-$ kao što je $:B^-$ "odvlači" H^+ .

■ Jaka baza ($:B^-$) može biti:

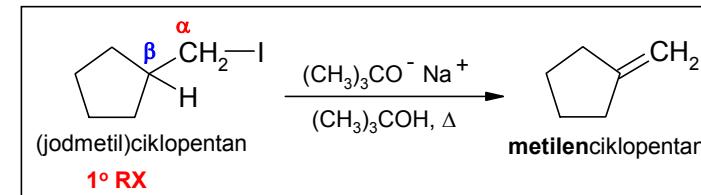
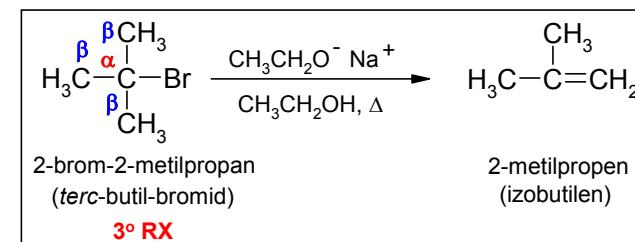
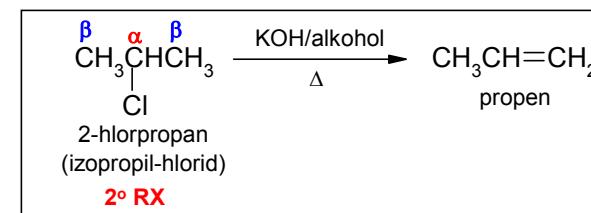
- hidroksilni ion ($:OH^-$) u alkoholu kao rastvaraču (KOH/ROH) ili
- alkoksidni ion (RO^-) u alkoholu kao rastvaraču ($RO^- + Na/ROH$).

Nastajanje alkoksidnog jona



■ U strukturi $R-X$:

- R može biti 3° , 2° ili 1° alkil-grupa,
- X može biti F, Cl, Br ili I.



* Važno: Reaktivnost halogenalkana, R–X, opada u nizu:



■ Reaktivnost R–X opada u nizu:



■ Što je C–X veza slabija, lakše se raskida!

* Važno: Što je halogenid jon **slabija** baza, bolja je odlazeća grupa!

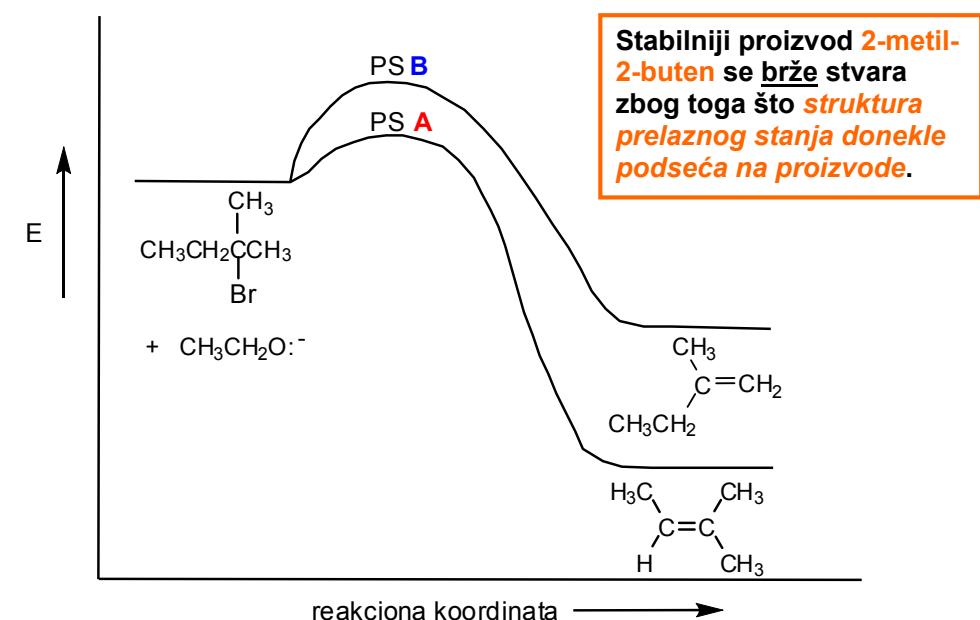
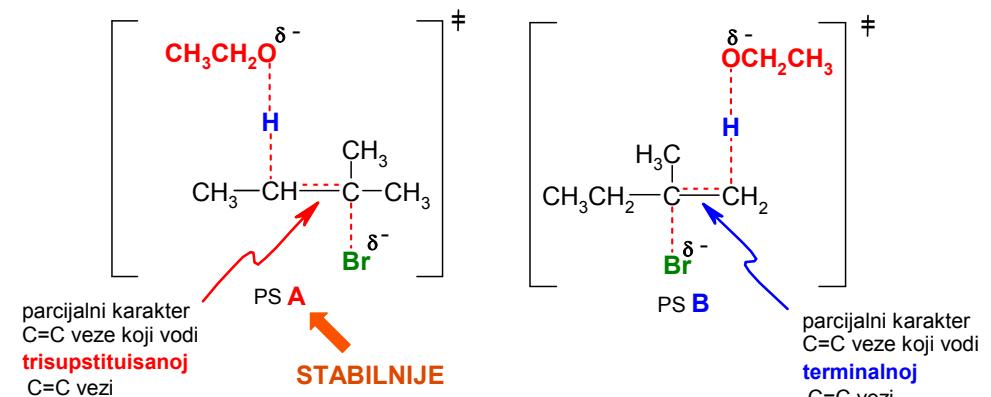
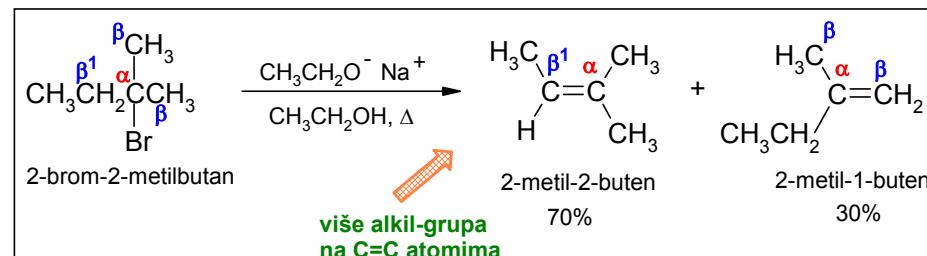
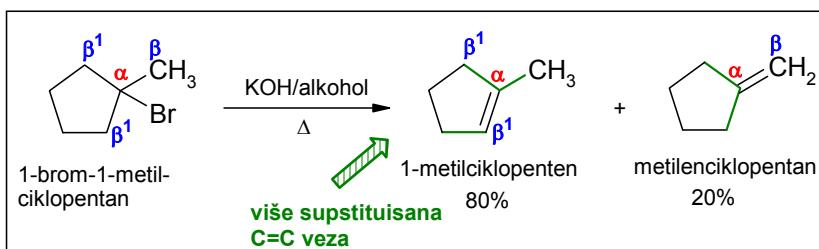
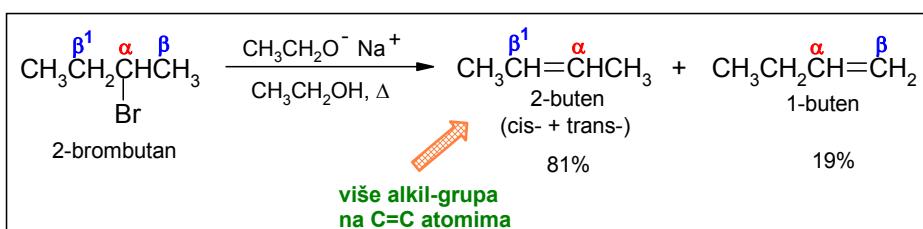


najslabija
baza

najjača
baza

■ Najslabija baza je $:\text{I}^-$ (jodidni ion), konjugovana baza najjače H–X kiseline.

Regioselektivnost (orientacija) E2-reakcije



■ Eliminacione reakcije ovog tipa koje vode više supstituisanom alkenu, kaže se da slede

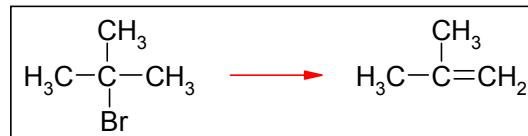
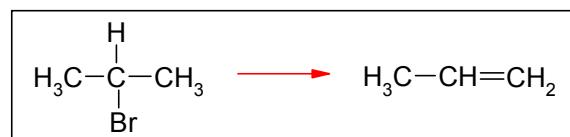
Zajcevljevo (Zaytsev) pravilo:

dvostruka veza se prioritetno stvara između ugljenika za koji je vezana odlazeća grupa i najviše supstituisanog susednog UGLJENIKA koji ima vezan VODONIK.

* Zašto reaktivnost halogenalkana, R-X, opada u nizu:



Reaktivnost
RASTE

■ Raaktivniji R-X:

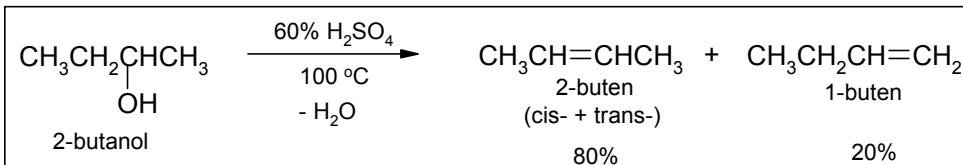
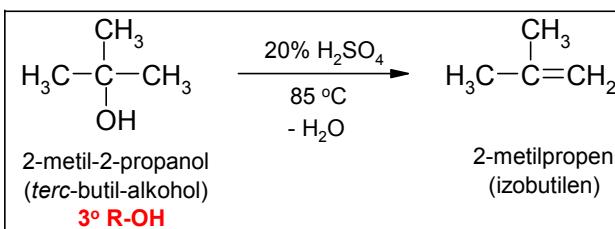
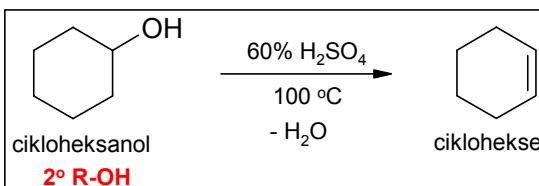
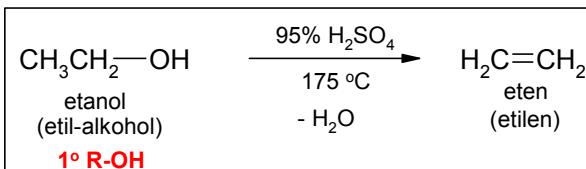
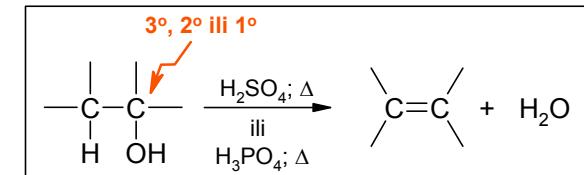
- iz njega nastaje stabilniji alken,
- ima više β H-atoma koje može napasti :B⁻ čestica (faktor verovatnoće).

2. Dehidratacija alkohola U industriji:

- prevođenjem alkoholnih para preko Al₂O₃ (Lewis-ova kiselina).

Laboratorijsko dobijanje

- Akohol može biti: 3°, 2° ili 1°.

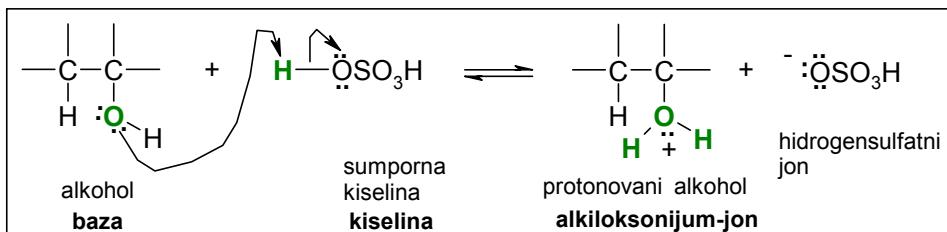


Reaktivnost alkohola opada u nizu :
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

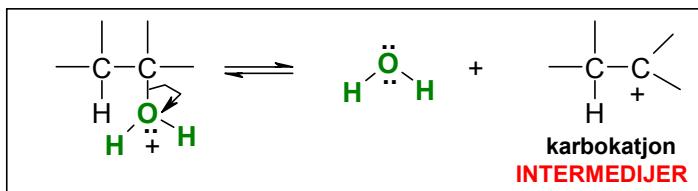
Mehanizam reakcije dehidratacije alkohola

■ Katalizator je mineralna kiselina (H_2SO_4).

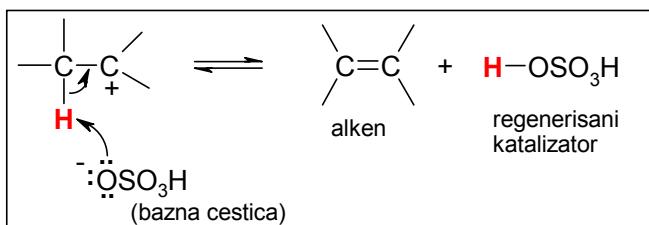
1. FAZA: Protonovanje molekula alkohola



2. FAZA: Disocijacija alkiloksonijum-jona

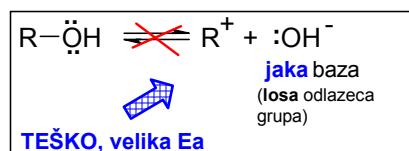
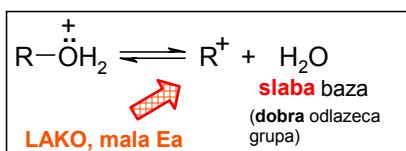


3. FAZA: Deprotonovanje karbokatjona



■ 1. i 3. faza su brze; 2. faza je spora i određuje ukupnu brzinu r-je dehidratacije alkohola!!!

* Katalitičko dejstvo H_2SO_4 (u 2. fazi):

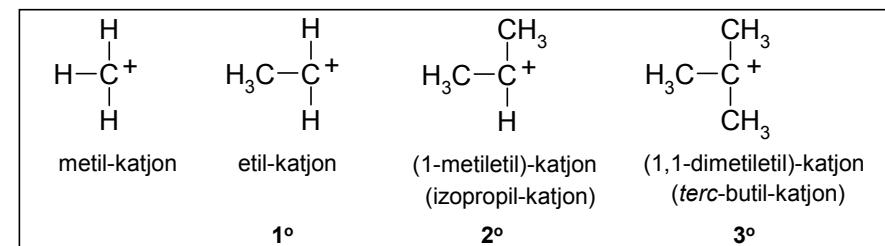


■ Karbokatjon ili karbonijum jon je grupa atoma koja sadrži C-atom sa svega 6 elektrona.

■ Oni su **INTERMEDIJERI**; veoma su reaktivni jer nastoje da upotpune **oktet** ugljenika.

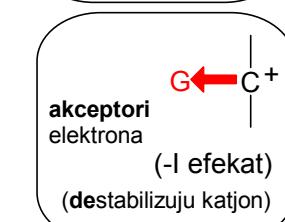
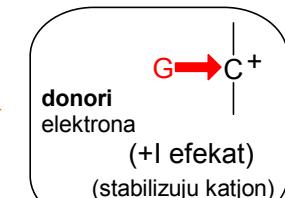
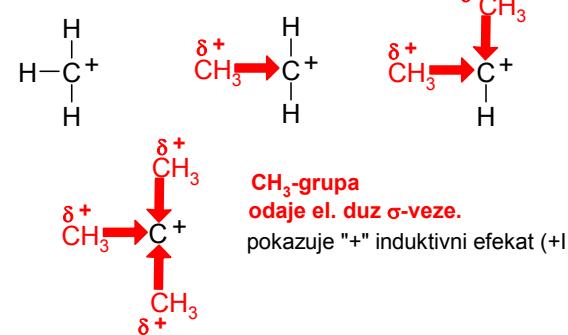
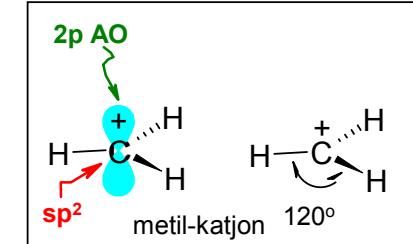
■ Prema C-atomu koji nosi "+" šaržu (nalelektrisanje) razlikujemo sledeće tipove katjona:

- metil, 1°, 2° i 3°.



■ Struktura karbokatjona – trigonalna hibridizacija C-atoma (sp^2).

■ Relativna stabilnost karbokatjona (KK) zavisi od njegove sposobnosti da smesti svoju "+" šaržu.



■ Stabilnost **KK** dovodimo u vezu sa brojem alkil-grupa na C-atomu na kome se nalazi "+" šarža:

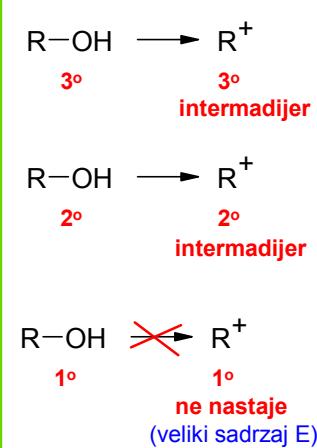
- više alkil grupa, veća stabilnost **KK**.

■ Relativna stabilnost **KK** opada u nizu:



■ Stabilniji KK lakše i brže nastaje, uz manju Ea!

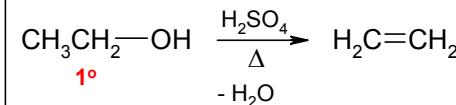
■ Reaktivnost alkohola ($\text{R}-\text{OH}$) opada u nizu:



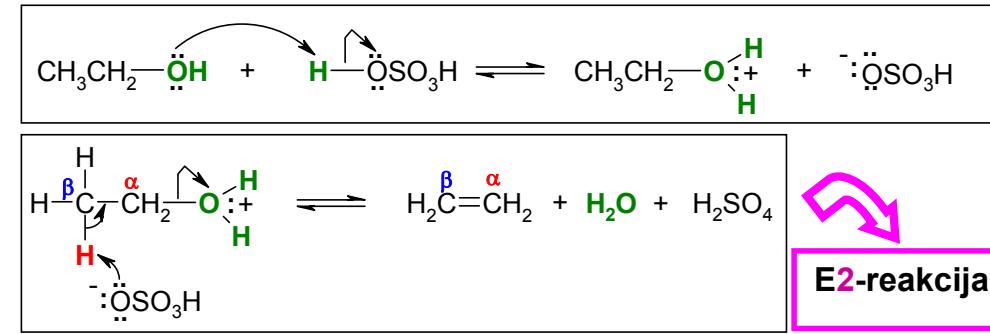
■ Kako reaguju 1° alkoholi?

Dehidratacija 1° alkohola

Primer: Dehidratacija etanola



Mehanizam



E2-reakcija

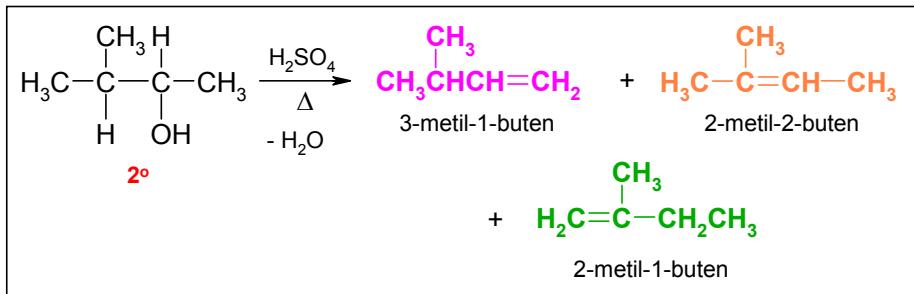
■ Pažnja: 1° karbokatjon (CH_3CH_2^+) ne nastaje – veoma je nestabilan (veliki sadržaj E)!

KARBOKATJONI PODLEŽU PREMEŠTANJU

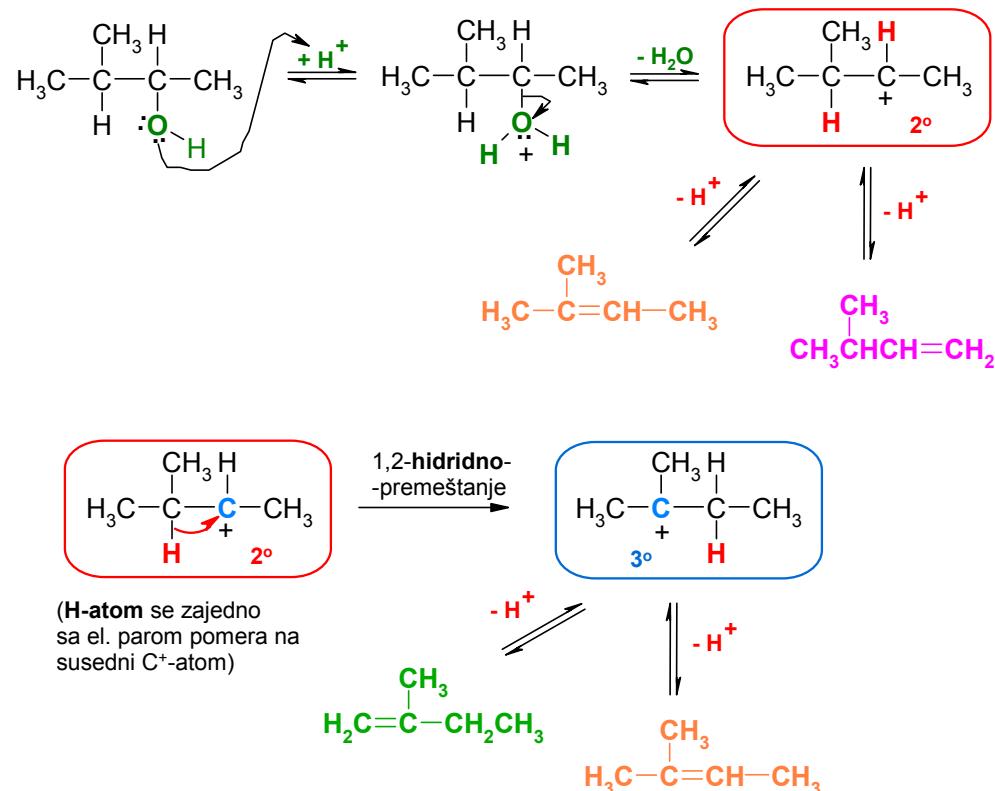
■ **KK** se mogu stabilizovati 1,2-pomeranjem (migracijom):

- ❶ hidrida ($:\text{H}^-$), H-atom se pomera zajedno sa el. parom na susedni C-atom na kome se nalazi "+" šarža,
- ❷ alkil-grupe ($:\text{R}^-$), alkil-grupa se pomera zajedno sa el. parom na susedni C-atom na kome se nalazi "+" šarža.

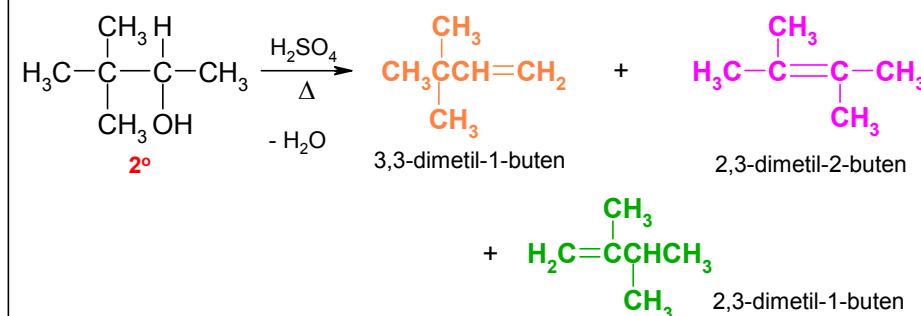
Primer: Dehidratacija 3-metil-2-butanola



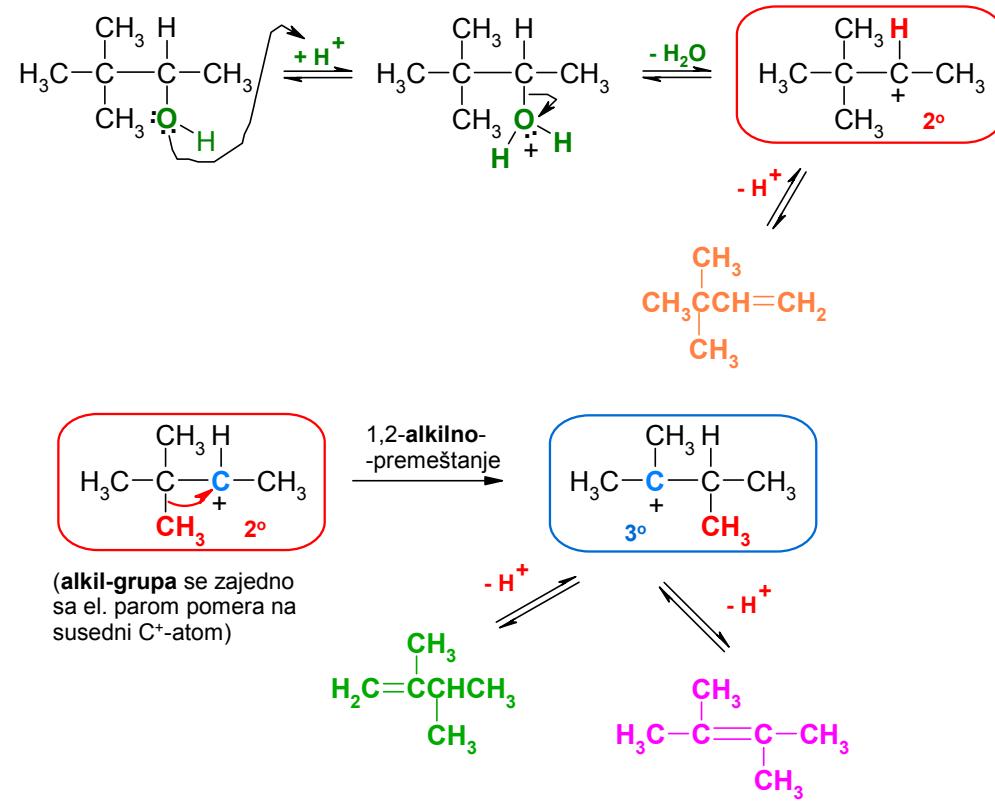
Mehanizam



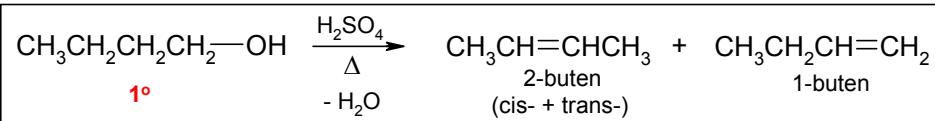
Primer: Dehidratacija 3,3-dimetil-2-butanola



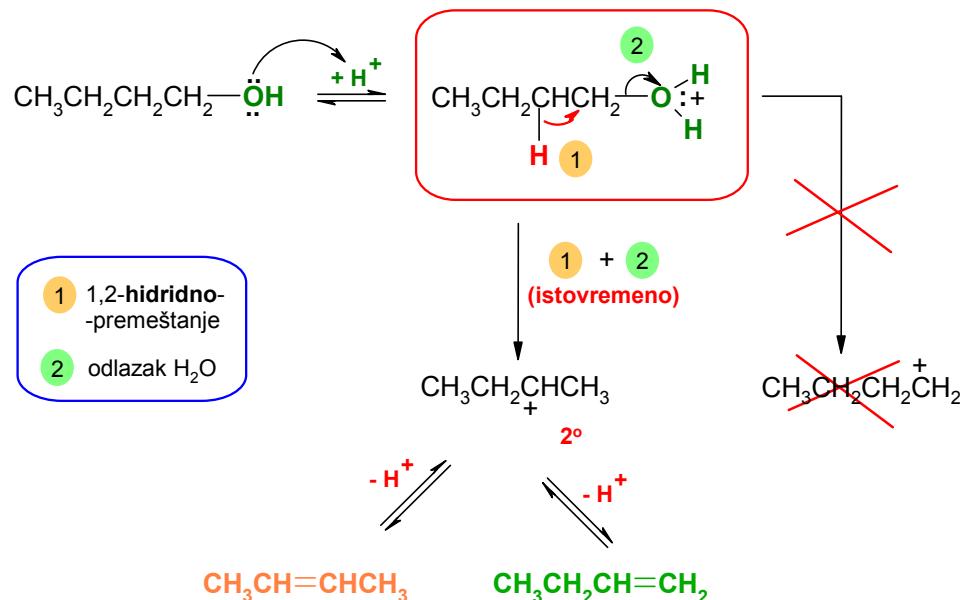
Mehanizam



Primer: Dehidratacija 1-butanola



Mehanizam

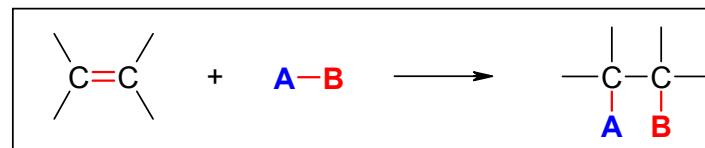


HEMIJSKE OSOBINE ALKENA

■ Alkeni su veoma reaktivna jedinjenja – posledica strukture:

- π -veza u sastavu C=C veze je relativno slaba.

■ Reakcije **adicije** (spajanjem 2 molekula nastaje 1 molekul proizvoda):

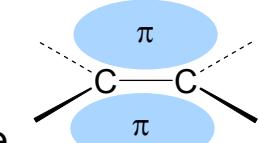


■ Većina r-ja adicije na π -vezu je EGZOTERMNA.

■ Najjednostavniji primer je r-ja **katalitičke hidrogenizacije** ($\text{A}-\text{B} = \text{H}-\text{H}$) (alkeni, fol. 8).

1. ELEKTROFILNA ADICIJA

■ El. gustina π -veze je podjednako raspoređena iznad i ispod ravni molekula.

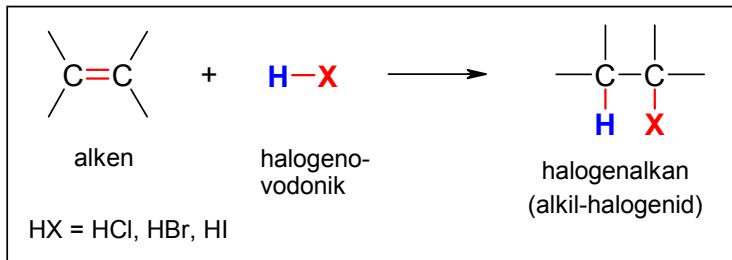


■ El. oblak je polarizabilan i podleže napadu elektron-deficitarnih reakcionih vrsta tzv. elektrofila (E^+).

■ El. oblak koga čine π -elektroni je izvor elektrona (nukleofilni karakter π -veze).

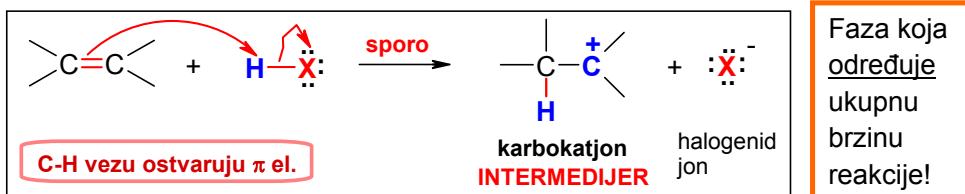
*** Važno: sve ELKTROFILNE adicije na alkene su jonskog tipa!!!**

1.1. ELEKTROFILNA ADICIJA HALOGENOVODONIKA ($H-X$)

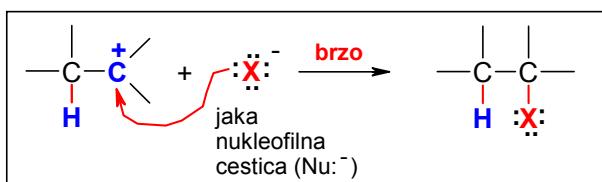


Mehanizam⁴

1. FAZA: ELEKTROFILNI napad



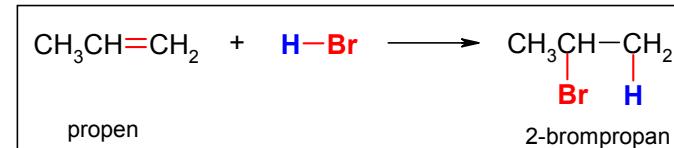
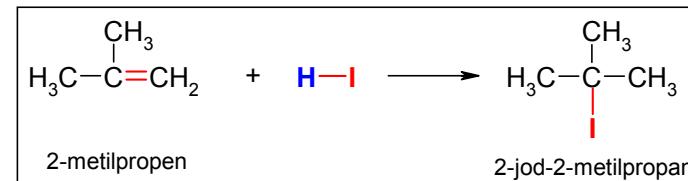
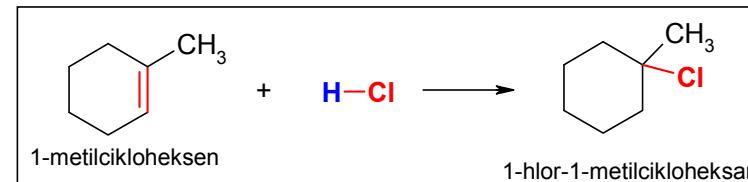
2. FAZA: NUKLEOFILNI napad



■ Rekcija EKETROFILNE adicije je REGIOSELEKTIVNA⁵ (smer, lat. *regio*).

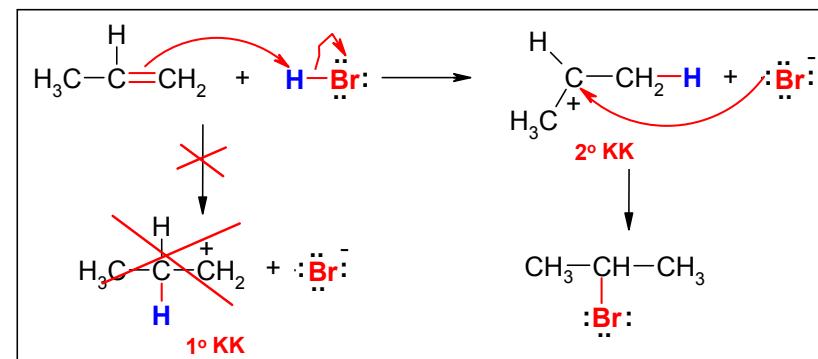
⁴ 1. Faza: proton (ELEKTROFIL) jake kiseline HX se adira na C=C vezu pri čemu nastaje karbokatjon; 2. FAZA: halogenid jon (NUKLEOFIL) napada elektron-deficitarni C-atom karbokatjona i dobija se proizvod ELEKTROFILNE adicije.

⁵ Regioselektivne, odnosno, regiospecifične rje su one koje teku isključivo u određenom smeru dajući isključivo (ili skoro isključivo) jedan od više mogućih proizvoda.



■ **Markovnikov-ljevo pravilo:** Adicija $H-X$ na dvostruku vezu se odvija tako da se vodonik vezuje za C-atom koji ima više H atoma.

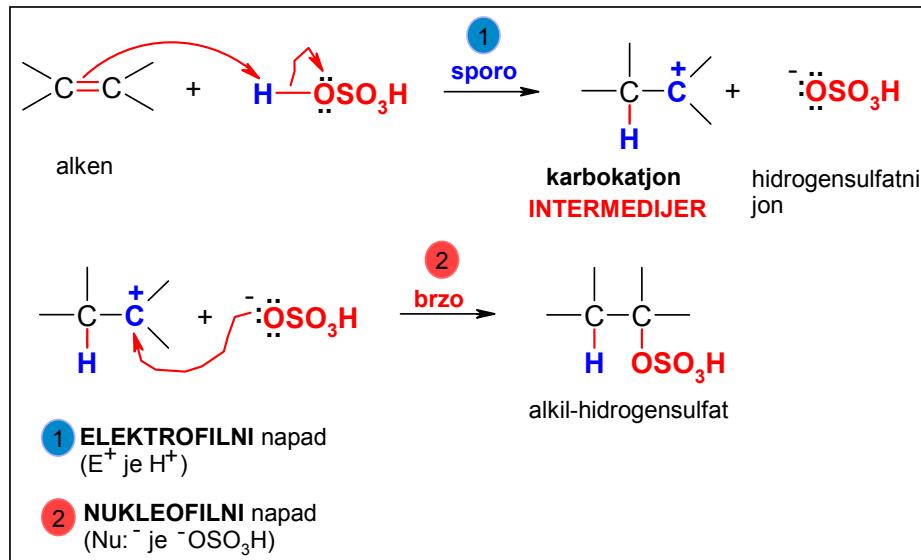
■ Zašto?



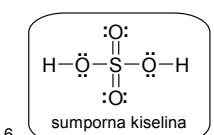
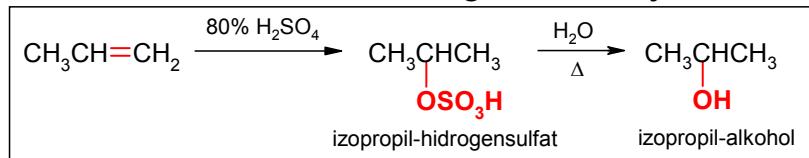
■ **Markovnikov-ljevo pravilo možemo preformulisati:** Elektrofilna adicija na C=C vezu se vrši putem stvaranja stabilnijeg karbokatjona.

1.2. ELEKTROFILNA ADICIJA SUMPORNE KISELINE ($\text{H}-\text{OSO}_3\text{H}$)⁶

■ Adicija prema Markovnikov-ljevom pravilu!



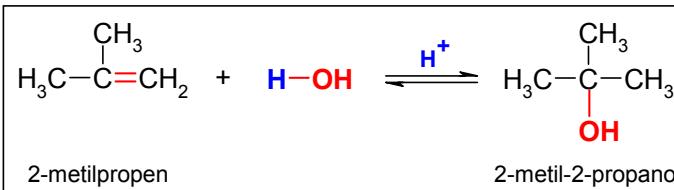
■ Ako se rastvor alkil-hidrogensulfata u sumpornoj kiselini razblaži vodom i zagreva, dobija se alkohol:



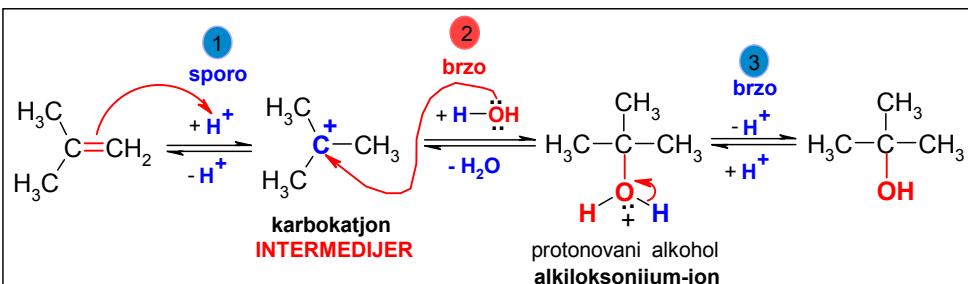
1.2. ELEKTROFILNA HIDRATACIJA – ADICIJA VODE

■ Adicija prema Markovnikov-ljevom pravilu!

- Reakcija katalizovana kiselinom (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4).

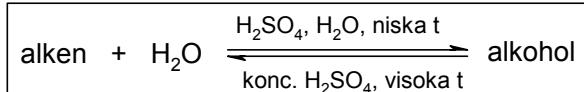


Mehanizam⁷



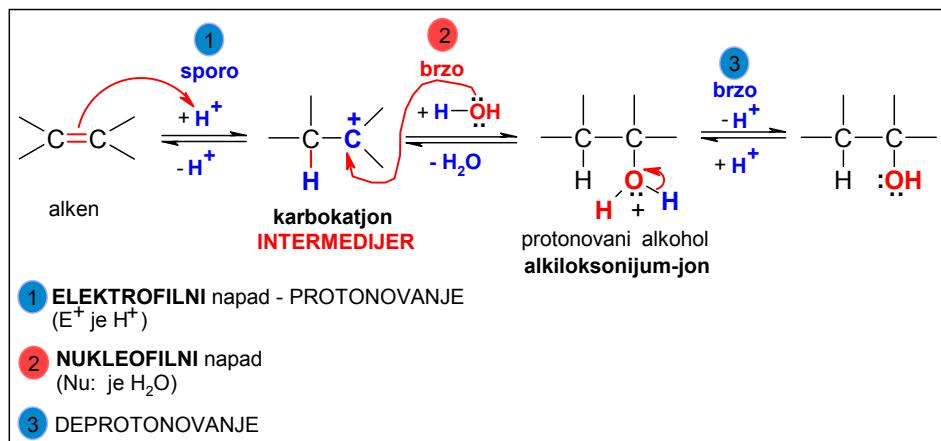
- 1 ELEKTROFILNI napad - PROTONOVANJE
(E^+ je H^+)
 - 2 NUKLEOFILNI napad
(Nu: je H_2O)
 - 3 DEPROTONOVANJE

■ Hidratacija alkena i dehidratacija alkohola su ravnotežni procesi.



6

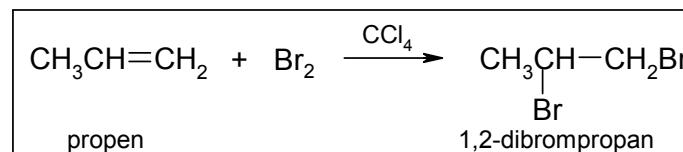
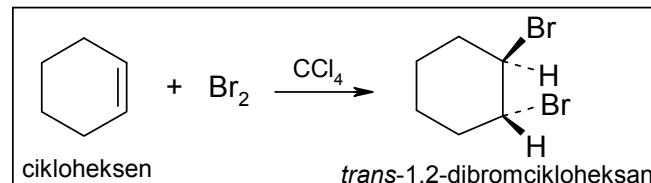
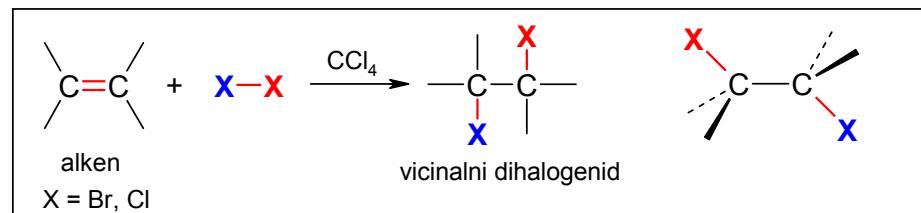
7 1. Faza: proton (ELEKTROFIL) iz kiseline se adira na C=C vezu pri čemu nastaje karbokatjon; **2. FAZA: molekul H₂O (NUKLEOFIL)** napada elektron-deficitarni C-atom karbokatjona i nastaje alkiloksonijum jon. **3. FAZA:** konjugovana baza kiseline (npr. $\text{^OSO}_3\text{H}$) deprotonuje alkoksonijum jon i nastaje alkohol.



1.3. ELEKTROFILNA ADICIJA HALOGENA

■ Reakcija se izvodi u mraku, na sobnoj t (ili uz hlađenje) i u prisustvu inertnog rastvarača, najčešće ugljentetrahlorida (CCl_4).

■ **Anti-adicija** – dva atoma halogena se adiraju sa suprotnih strana $C=C$ veze!

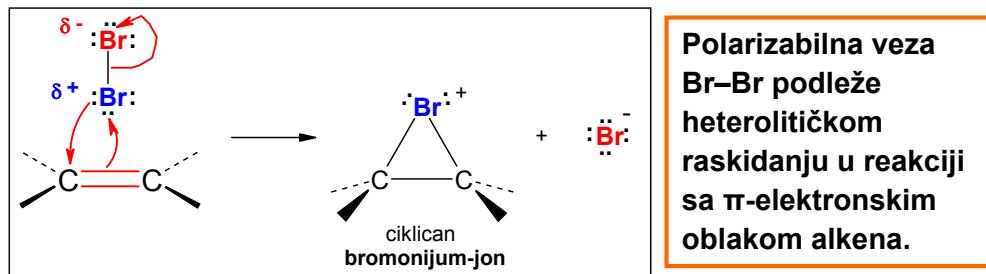


■ Adicija Br_2 je dokazna r-ja za alkene – zasićeni sistemi ne reaguju sa Br_2 osim u prisustvu radikalinskog inicijatora.

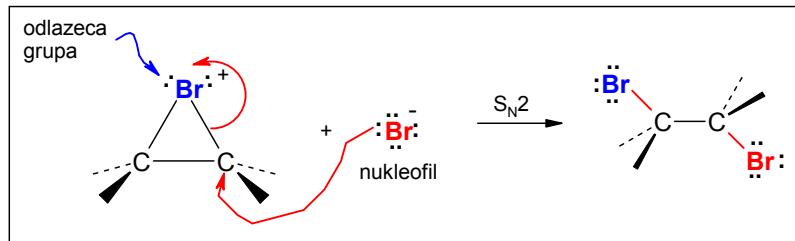
■ Tokom adicije broma na alkene, gotovo trenutno nestaje crveno-smeđa boja Br_2 .

Mehanizam adicije broma

1. Faza: ELEKTROFILNI napad (nastajanje cikličnog bromonijum jona)



2. Faza: NUKLEOFILNI napad (nukleofilno otvaranje cikličnog bromonijum jona)

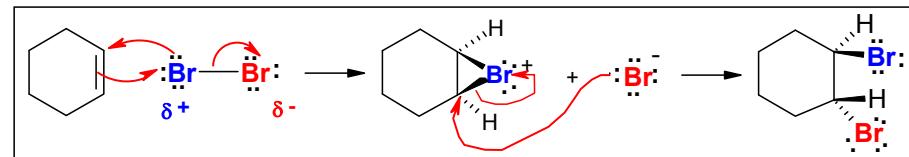


1. Faza:

- Nukleofilni π -el. oblak C=C veze napada jedan kraj molekula Br₂ istovremeno istiskujući bromidni jon (:Br⁻), uz nastajanje cikličnog bromonijum-jona (tročlani prsten; dva C-atoma polazne C=C veze su premošćena bromom).

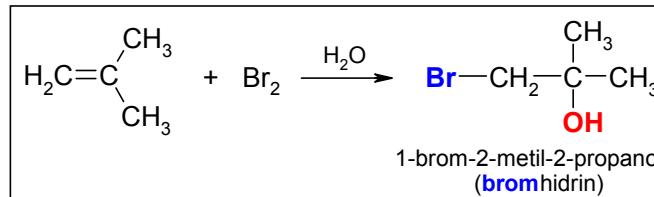
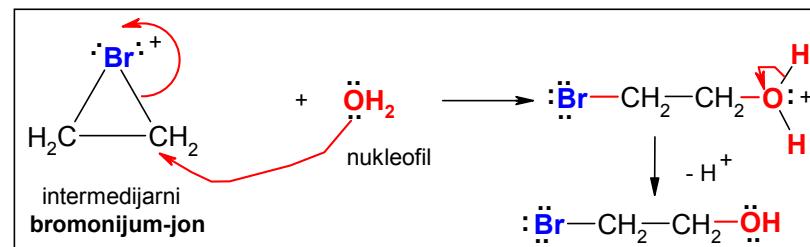
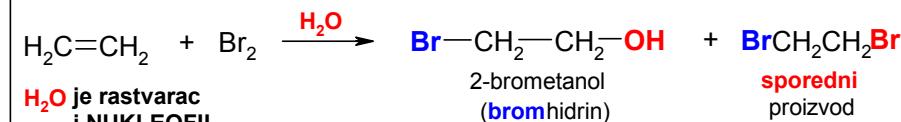
2. Faza:

- Bromidni jon** (nukleofil) može da napadne C-atom cikličnog bromonijum jona isključivo sa suprotne strane broma u prstenu – prsten je krut.
- Tročlani prsten se stereospecifično otvara!

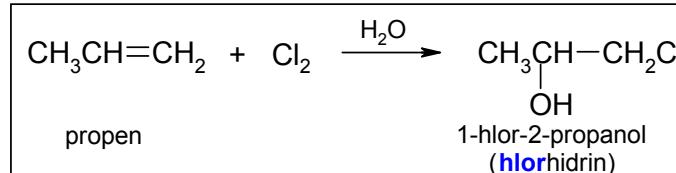


- Bromonijum ion može reagovati i sa drugim nukleofilima (npr. sa H₂O).

HALOHIDRINI (vicinalni halogenalkoholi)

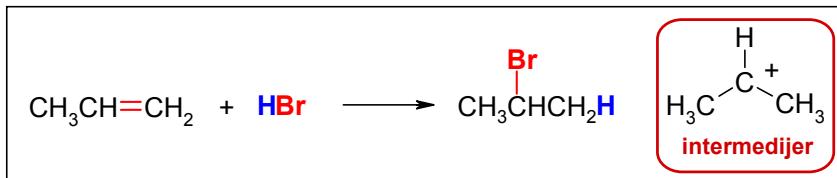


- Elektrofil (Br, Cl) se uvek vezuje za manje supstituisani, a nukleofil (H₂O) za više supstituisani C-atom C=C veze.

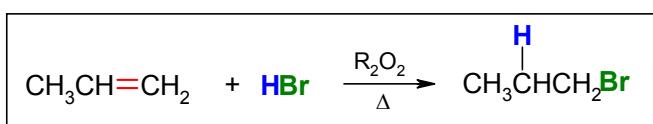


2. RADIKALSKA ADICIJA HBr

- ELEKTROFILNA ADICIJA HBr na alkene odvija se **jonskim mehanizmom** (intermedijer je karbokatjon), prema Markovnikov-ljevom pravilu.

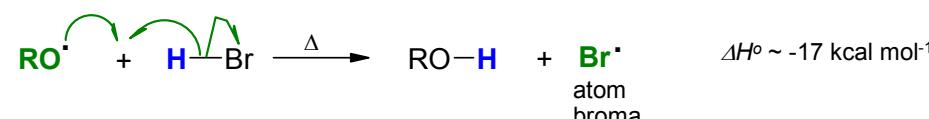


- Međutim, u prisustvu peroksida (R_2O_2) adicija HBr na alkene se odvija **slobodnoradikaliskim mehanizmom**, prema ***anti*-Markovnikov-ljevom pravilu!**
- Za razliku od elektrofilne, radikalska adicija HBr se vrši sa **suprotnom** regioselektivnošću.



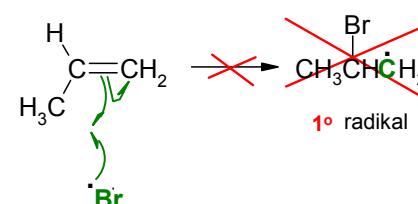
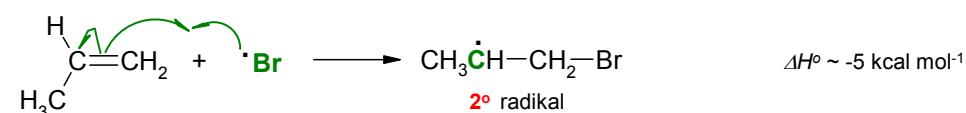
Mehanizam radikalске adicije HBr

Inicijacija



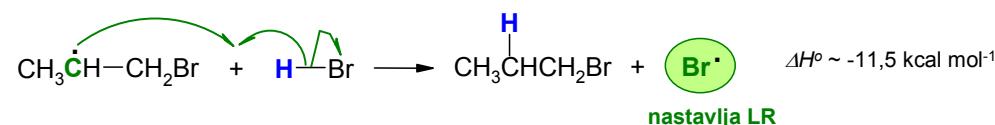
Propagacija

PF1



- Napad atoma Br je regioselektivan – **uvek** nastaje **stabilniji** radikal!

PF2



Terminacija

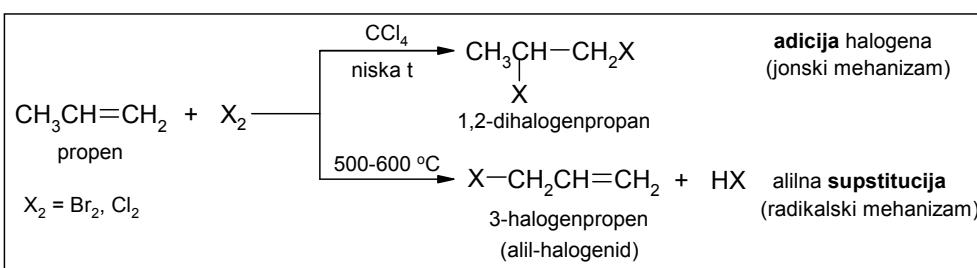
- Do terminacije dolazi nekom radikaliskom kombinacijom.

* Važno: **HBr** je **jedini HX** koji se adira na alkene po **slobodnoradikaliskom mehanizmu** dajući ***anti*-Markovnikov-ljeve** proizvode!

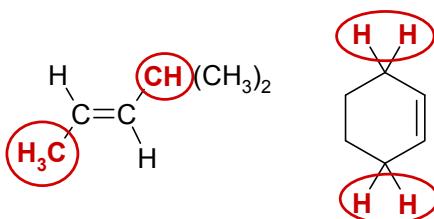
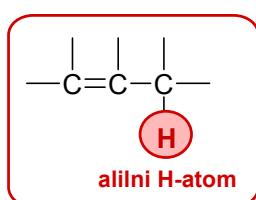
- RADIKALSKA ADICIJA HBr na alkene se vrši putem stvaranja stabilnijeg slobodnog radikala.**

3. HALOGENOVANJE ALKENA – ALILNA SUPSTITUCIJA

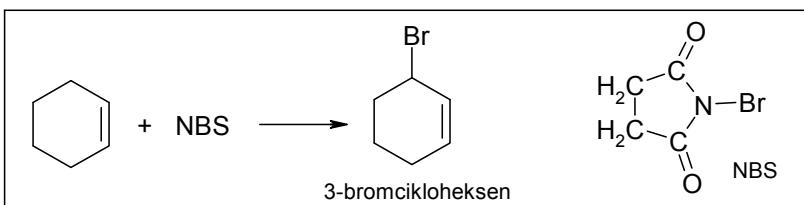
■ Reakcija **ADICIJE** halogena na alkene (jonski mehanizam) izvodi se u mraku na sobnoj t ili uz hlađenje, u inertnom rastvaraču:



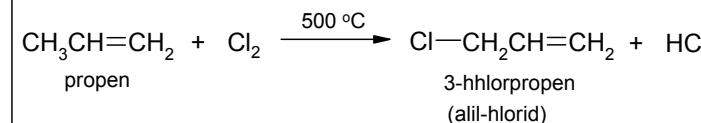
■ Međutim, na povišenoj temperaturi ($500-600^\circ\text{C}$) u prisustvu male količine halogena dolazi do reakcije **SUPSTITUCIJE alilnog H-atom**a atomom halogena (radikalni mehanizam):



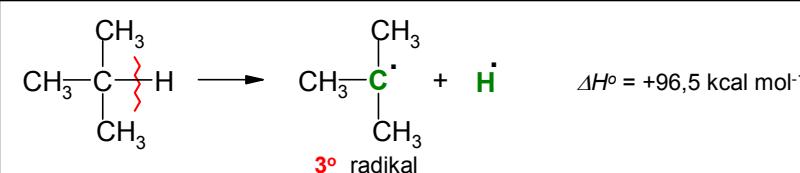
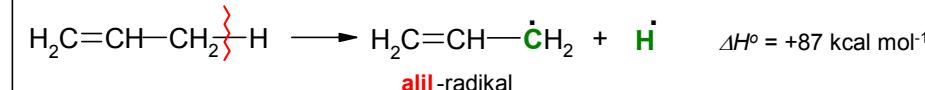
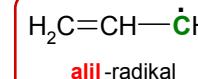
■ *N*-bromsukcinimid (NBS) je specifičan reagens za bromovanje alkena u alilnom položaju:



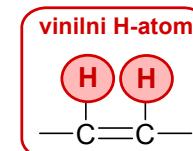
Primer: radikalско alilno-hlorovanje propena



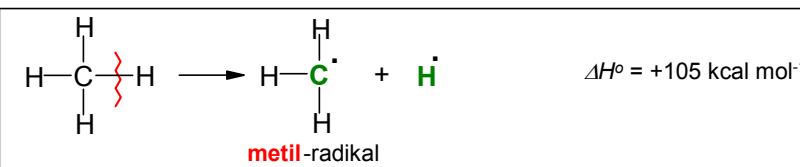
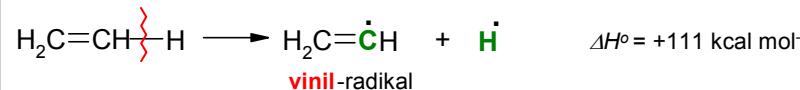
■ Intermedijer u r-ji je alil-radikal:



■ **Alil**-radikal je stabilniji od **3°** alkil-radikala!!!

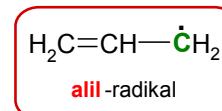


■ Međutim, vinil-radikal je manje stabilan i od CH_3^\cdot radikala!!!



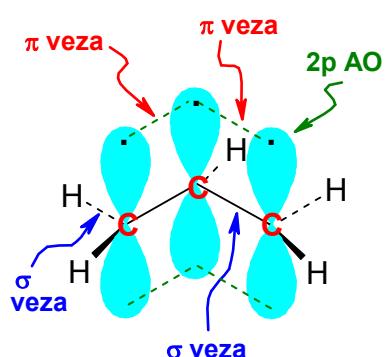
- Stabilnost slobodnih radikala opada u nizu:
alil > tercijarni > sekundarni > primarni > CH_3^- > vinil
(alil > 3° > 2° > 1° > metil > vinil)
- Lakoća stvaranja slobodnih radikala opada u nizu:
alil > 3° > 2° > 1° > metil > vinil
- Lakoća apstrakcije H-atoma opada u nizu:
alil > 3° > 2° > 1° > metil > vinil
- Slobodni radikal sadrži manje energije, stabilniji je, što je energija potrebna za njegovo nastajanje (energija aktivacije, E_a) manja!!!
- Stabilniji alkil-radikal lakše i brže nastaje

■ Velika stabilnost alil-radikal objašnjava se REZONANCIJOM i DELOKALIZACIJOM π -elektrona!



- U strukturi alil-radikala, obe C,C veze su iste dužine – duže od klasične C=C a kraće od C–C veze:
 - znači raspodela elektronske gustine je ista!

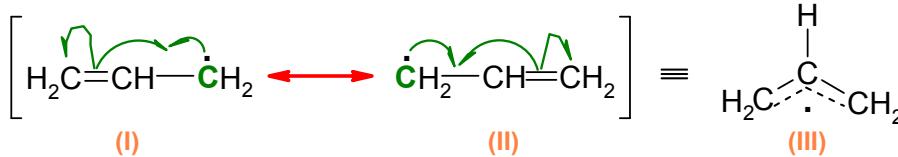
Teorija molekulskih orbitala (TMO)



- Sva 3 C-atoma su sp^2 -hibridizovana sa **p AO** \perp na molekulsku ravan.
- Tri **p AO** (sa po jednim e^-) međusobno se preklapaju i nastaju 3 π -molekulske orbitale koje obuhvataju sva tri C-atoma:
 - jedinstveni π -oblak,
 - πe^- su **DELOKALIZOVANI**.
- Delokalizovani π -elektroni su el. koji učestvuju u više veza!
- Imaju veću slobodu kretanja, shodno tome, imaju niži sadržaj E.
- Delokalizacija π -elektrona dovodi do čvršćih veza i stabilnijih molekula!

Teorija rezonancije

- Alil-radikal je **rezonancioni hibrid** dve ekvivalentne granične **rezonancione strukture (I i II)**:



- Strukture (I) i (II) se razlikuju samo po raspodeli elektrona, imaju isti raspored atomskih jezgara.
 - Struktura (III) je alternativni prikaz rezonancionog hibrida.

■ Nespareni elektron je **DELOKALIZOVAN** – podjednako je raspodeljen na oba krajnja C-atoma.

■ Drugim rečima, nijedna rezonancia struktura zasebno nije ispravna!

- Prava struktura je kombinacija graničnih rezonancionih struktura:

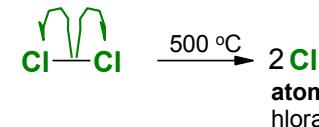
- ovakva jedinstvena struktura zove se **rezonancioni hibrid**.

■ Rezonancione strukture podrazumevaju isključivo pomicanje elektrona ali ne i atomskih jezgara!!!

- Rezonancija nije pojava, to je metoda koja se koristi za prikazivanje pravog elektronskog rasporeda sistema.

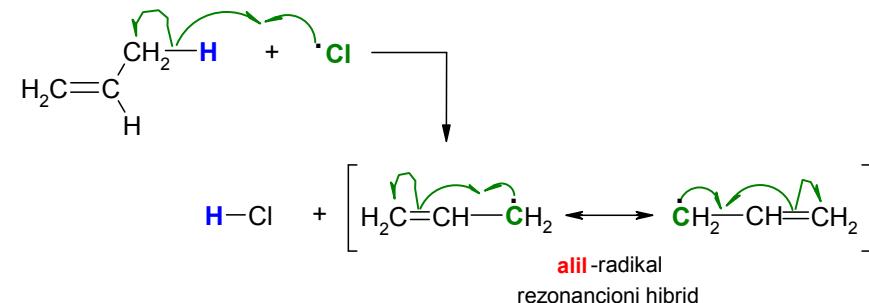
Mehanizam radikaliskog alilnog-hlorovanje propena

Inicijacija

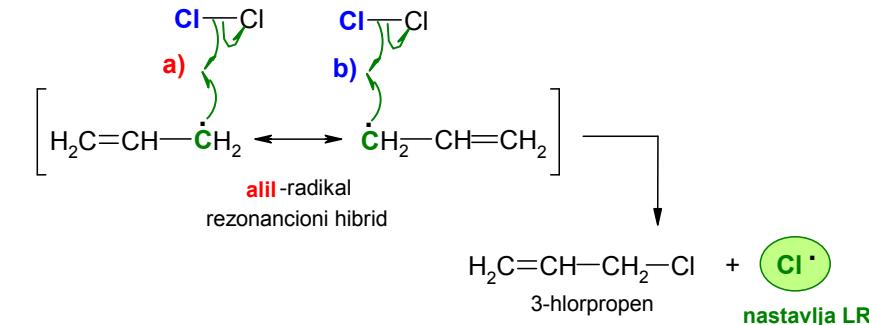


Propagacija

PF1



PF2

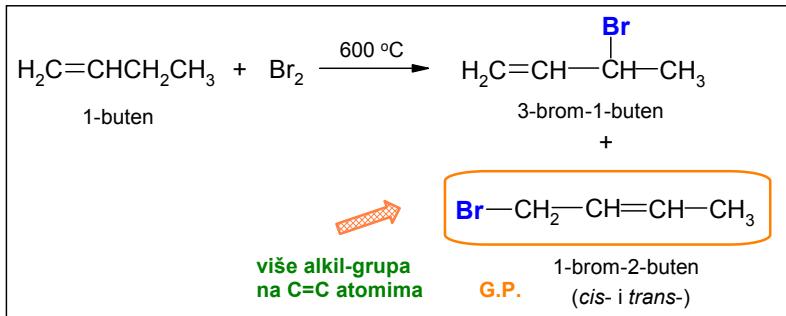


- Kako je inermedijarni **alil**-radikal simetričan, nastaje samo jedan proizvod.

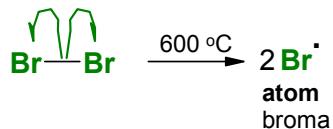
Terminacija

- ## ■ Reaguju dva radikala!

Mehanizam radikaliskog alilnog-bromovanja 1-butena

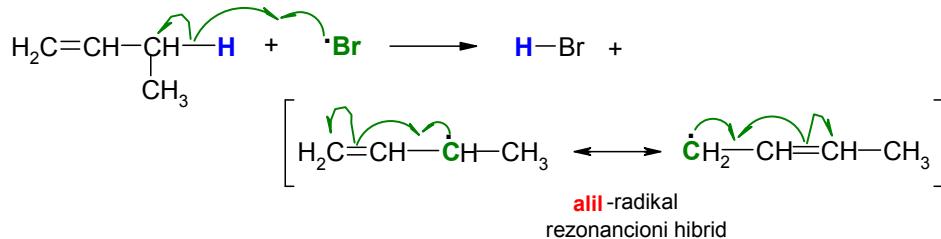


Inicijacija

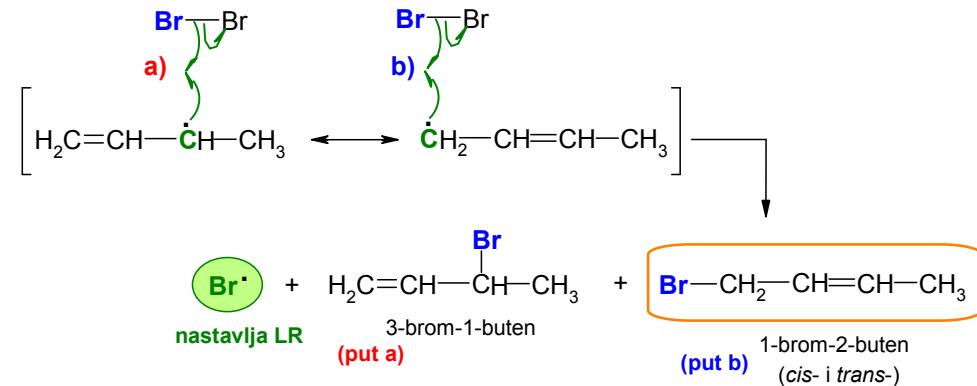


Propagacija

PF1



PF2

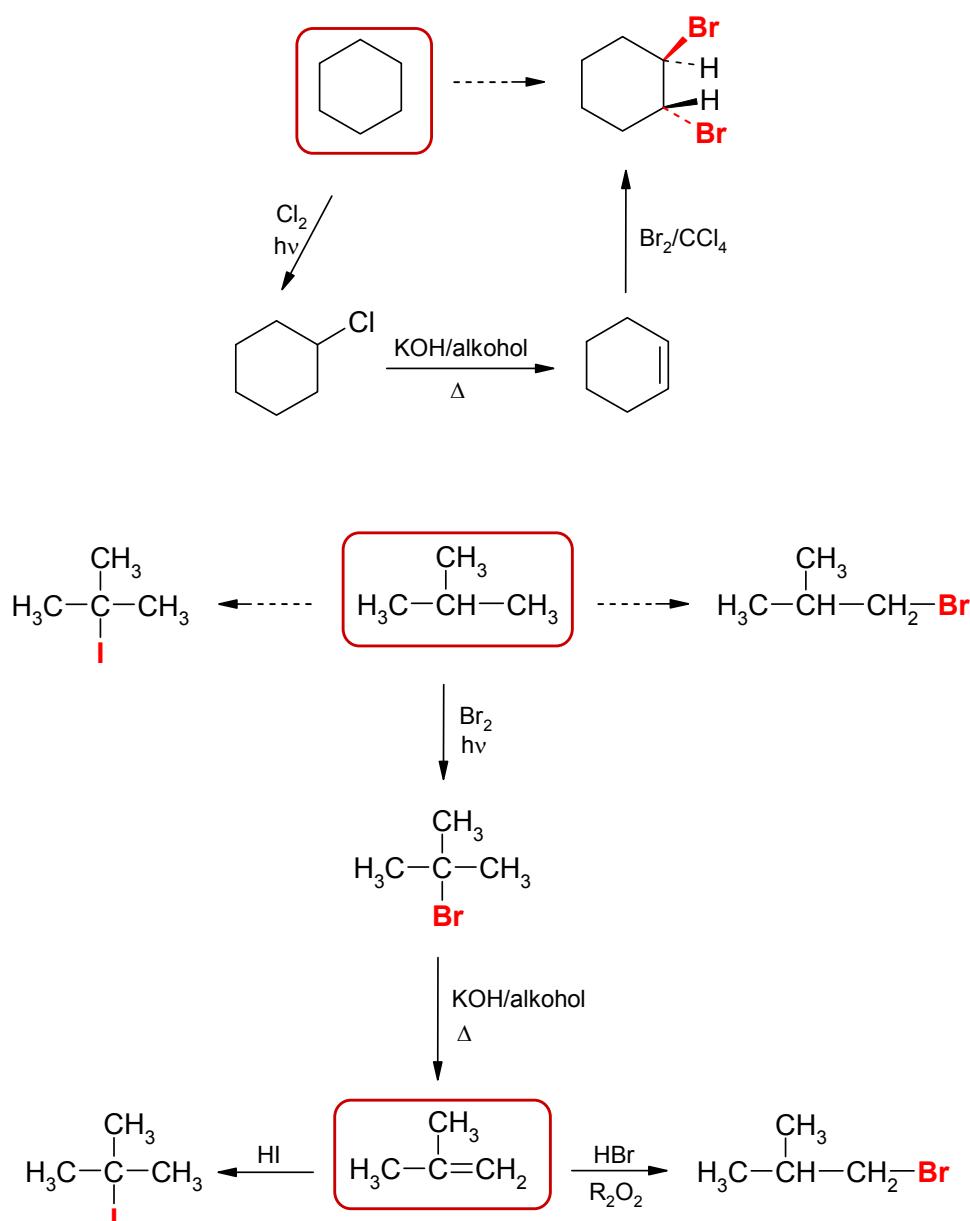


- Kako inermedijarni **alil**-radikal nije simetričan, nastaje dva proizvoda.

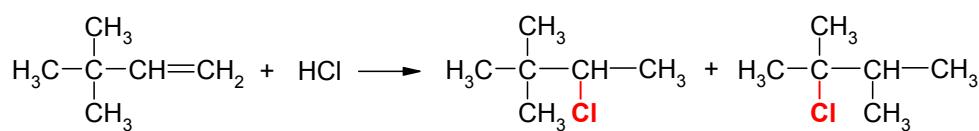
Terminacija

■ Reaguju dva radikala!

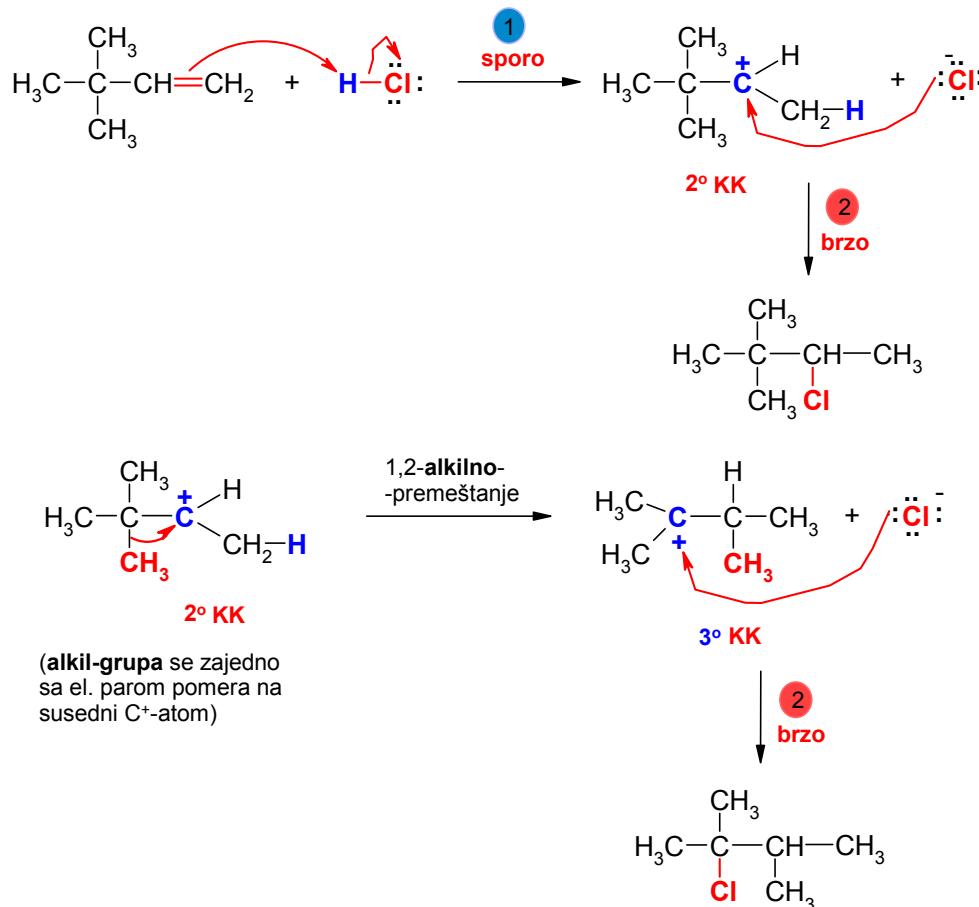
45



46

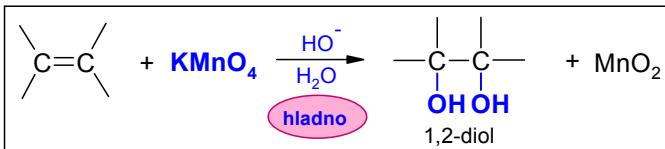


Mehanizam

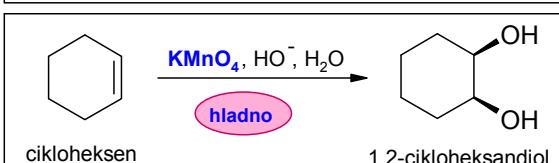
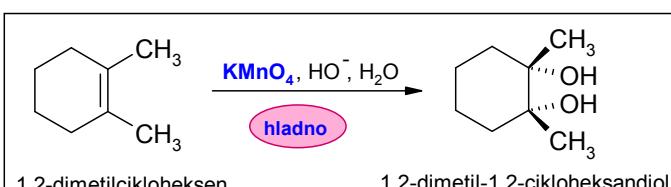
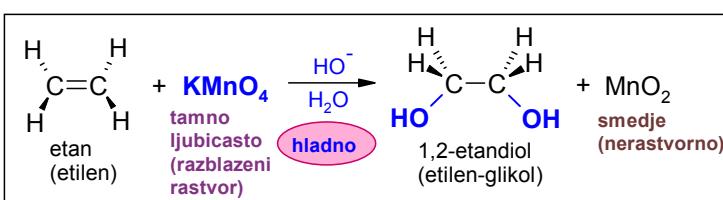


4. OKSIDACIJA ALKENA – VICINALNO *sin*-DIHIDROKSILOVANJE

- Vicinalnim *sin*-dihidroksilovanjem alkena nastaju 1,2-dioli (raskida se samo π -veza).
- Oksidaciono sredstvo je kalijum-permanganat, $KMnO_4$ (**HLADAN**, **razblažen** rastvor).



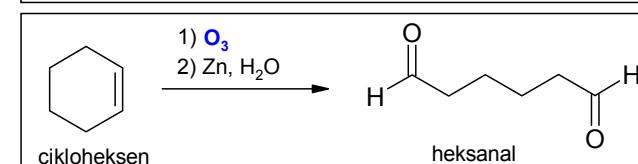
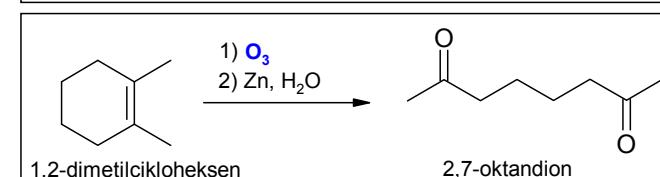
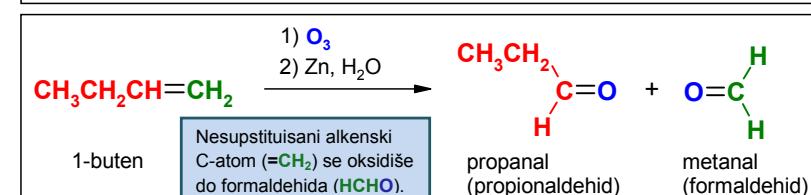
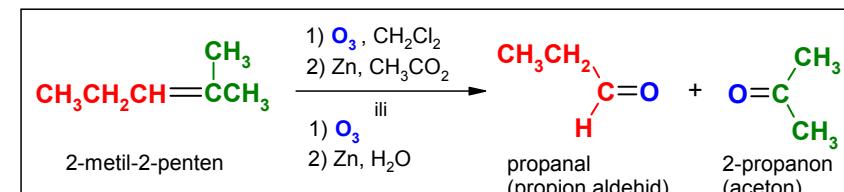
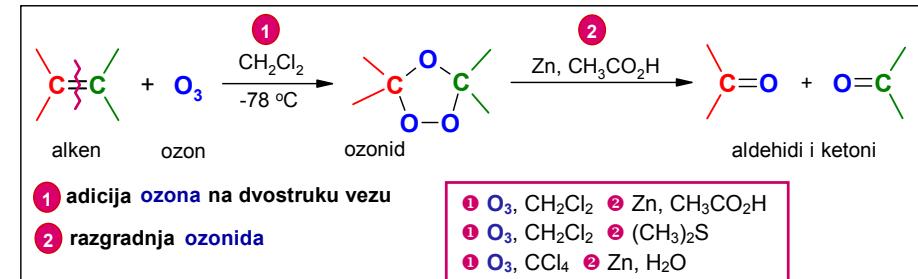
- Koristan test za dokazivanje dvostrukе veze alkena: tokom reakcije **ljubičasti** reagens se brzo prevodi u nerastvorni **smedji** redukcijski proizvod, a reakcionalna smeša se obezbojava.



5. OKSIDATIVNO RASKIDANJE C=C VEZE ALKENA (dolazi do fragmentacije)

5.1. OZONOLIZA

- Najopštija i najblaža metoda oksidativnog raskidanja alkena u **karbonilna** jedinjenja.



5.2. ENERGIČNA OKSIDACIJA SA VRELIM

KONC. KMnO₄

- Oksidaciono sredstvo je kalijum-permanganat, KMnO₄ (**VREO**, koncentrovan rastvor).

