



REAKTIONSMEKANISMEN BAKOM ADDITIONSREAKTIONER (ELEKTROFIL ADDITION) NIKLAS DAHRÉN



Additionsreaktioner

- ✓ **Vad menas med en additionsreaktion?:** Vid en additionsreaktion reagerar två (eller ibland flera) molekyler med varandra och bildar en större molekyl. Den ena molekylen har från början minst en dubbel- eller trippelbindning (är omättad) och därför kan den andra molekylen adderas till denna molekyl. Det är elektronerna i dubbel- eller trippelbindningen som skapar bindningarna till atomerna i den andra molekylen. Polyaddition innebär att många små molekyler (monomerer) med dubbelbindningar länkas samman till stora molekyler (polymerer).
- ✓ **Elektrofil addition:** Reaktionen innefattar att ett ämne som fungerar som en elektrofil (elektronälskare) adderas till en dubbel- eller trippelbindning på en annan molekyl.

- ✓ **En alken reagerar med en vätehalogenid (vätehalid) och bildar en halogenalkan (alkylhalogenid):**



- ✓ **En alken reagerar med vatten och bildar en alkohol:**



- ✓ **En alken reagerar med en halogen och bildar en halogenalkan (alkylhalogenid):**



OBS: Summaformler!

Nukleofiler, elektrofiler och karbokationer

Nukleofiler (kärnålskare):

- Nukleofiler är joner eller molekyler som attraheras av positiv laddning (partiell eller fullständig) på andra molekyler eller joner (på elektrofiler).
- Nukleofiler är ofta negativt laddade (partiellt eller fullständigt) och har minst ett fritt elektronpar (eller en s.k. pi-bindning).
- En nukleofil kan skapa en bindning till en elektrofil med hjälp av ett fritt elektronpar (eller med hjälp av pi-elektroner).



Hydroxidjon (nukleofil)

Elektrofiler (elektronålskare):

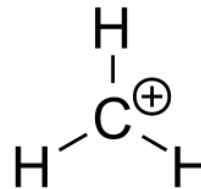
- Elektrofiler är molekyler eller joner som attraheras av och binder till fria elektroner på andra molekyler eller joner (på nukleofiler). Alternativt binder till pi-elektroner på molekyler som har dubbel- eller trippelbindningar.
- Elektrofiler är positivt laddade (partiellt eller fullständigt) p.g.a. ett elektronunderskott och attraheras därför av elektroner på andra molekyler eller joner.



Vätejon/proton (elektrofil)

Karbokationer:

- Karbokationer är positivt laddade joner där laddningen sitter på en kolatom.
- Karbokationer är p.g.a. den positiva laddningen och elektronunderskottet på kolatomen mycket reaktiva och fungerar som elektrofiler vid kemiska reaktioner.
- Karbokationer är ofta intermediärer (mellanprodukter) i organiska reaktioner.

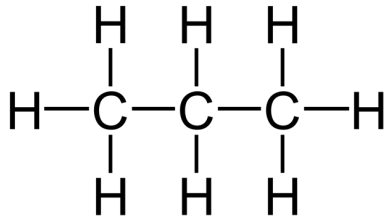


Karbokation (elektrofil)

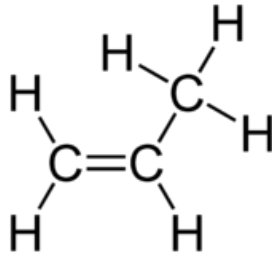
Alkener och alkyner är mer reaktiva än alkaner och kan delta i additionsreaktioner

✓ Varför är alkener och alkyner mer reaktionsbenägna än alkaner?:

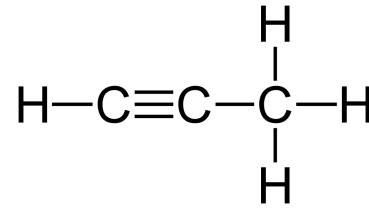
- Alkener och alkyner har dubbel- resp. trippelbindningar vilket gör att dessa är mer reaktionsbenägna i jämförelse med alkaner som enbart har enkelbindningar. Alkener och alkyner har dubbel- resp. trippelbindningar eftersom de är omättade kolväten (saknar väteatomer).
- I en dubbelbindning eller trippelbindning finns det alltid ett resp. två elektronpar som är "över" och som därför kan binda till andra atomer i additionsreaktioner. Eftersom samtliga bindningar i en alkan är enkelbindningar, finns det inga elektronpar som är "över" och som därför kan delta i en additionsreaktion.
- Elektronerna i den eller de "extra" elektronparen i dubbel- resp. trippelbindningarna påverkas inte heller så mycket av atomkärnorna och därför kan de mycket lättare reagera med och binda till andra ämnen (elektronerna befinner sig inte mellan atomkärnorna och sitter därför lösare).



Propan



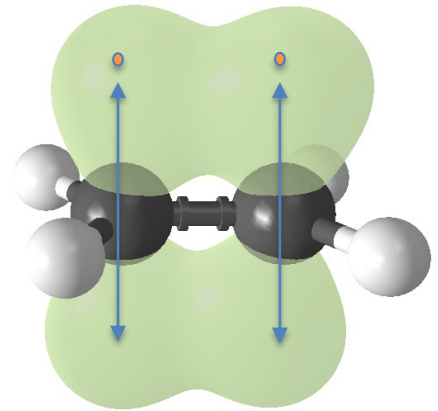
Propen



Propyn

Dubbelbindningen består av en sigma-bindning och en pi-bindning

- ✓ **Dubbelbindningar:** Varje dubbelbindning består av en sigma-bindning (σ -bindning) samt en pi-bindning (π -bindning). De 2 elektronerna i sigma-bindningen kallas för sigma-elektroner medan de 2 elektronerna i pi-bindningen kallas för pi-elektroner. **OBS:** Vanliga enkelbindningar är alltid sigma-bindningar.
- ✓ **σ -bindningen:** σ -elektronerna befinner sig mellan atomkärnorna och attraheras där starkt av atomkärnorna. Detta skapar en stark bindning som kräver mycket energi för att bryta. Sigma-elektronerna sitter hårt fast och har därför svårt att reagera och skapa bindningar till andra ämnen.
- ✓ **π -bindningen:** π -elektronerna har blivit repellerade av σ -elektronerna och befinner sig därför inte mellan atomkärnorna utan rör sig snarare ovanför och nedanför atomkärnorna. Dessa elektroner attraheras därmed inte lika mycket av atomkärnorna, sitter lösare och kan därför lättare reagera och skapa bindningar till andra ämnen.



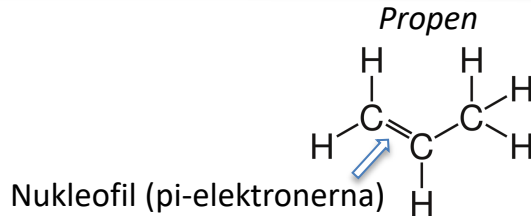
π -elektronerna rör sig ovanför och nedanför atomkärnorna, vilket innebär att de sitter lösare och kan därför delta i additionsreaktioner.

En alken reagerar med en vätehalogenid och bildar en halogenalkan: Additionsreaktionen mellan propen och vätebromid

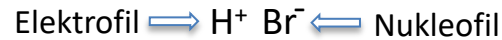
Reaktionsformeln:



Förutsättningar:

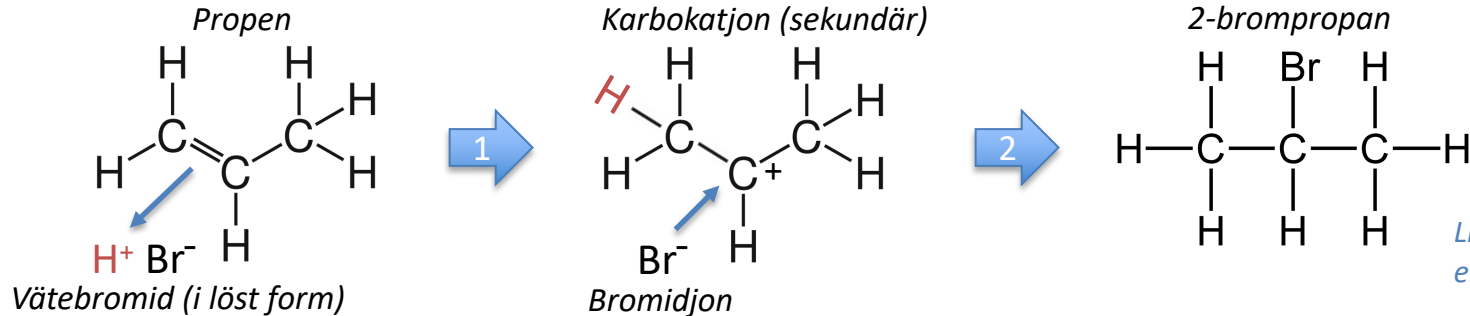


Vätebromid (joner i löst form)



Reaktionsmekanismen:

1. En karbokation bildas: Dubbelbindningens pi-elektroner attackerar och skapar en bindning till protonen/vätejonen från vätebromid. En karbokation uppstår då.
2. En nukleofil attack sker på karbokationen: Bromidjonen gör en nukleofil attack på karbokationen och en bindning skapas till den positiva kolatomen.



Reaktionsmekanismen för additionsreaktionen mellan propen och vätebromid

Steg 1 - En karbokation bildas:

- Propen är en nukleofil p.g.a. pi-elektronerna i dubbelbindningen. Dessa attraheras av och kan skapa en bindning till elektrofiler. Vätejonen/protonen som avges från vätebromid (en stark syra som protolyseras fullständigt i lösning) fungerar samtidigt som en elektrofil eftersom den är positivt laddad och attraheras av elektroner hos nukleofiler.
- Pi-elektronerna i dubbelbindningen hos propen skapar en bindning till protonen. Det skapas då alltså en bindning mellan protonen och en av kolatomerna i propen. Detta steg kallas ibland för en nukleofil attack och/eller en protonering av alkenen (detta är dock lite inkonsekvent i litteraturen, i vissa källor kallas det t.o.m. för en elektrofil attack eftersom man menar att det är protonen som attackerar dubbelbindningen).
- Propen har nu blivit en karbokation eftersom den ena kolatomen i propen nu enbart har tre bindningar. Det kallas för en sekundär karbokation om det andra kolet bär den positiva laddningen (vilket är absolut vanligast i just denna reaktion) eftersom det positiva kolet då binder två stycken alkylgrupper.
- Detta är det långsamma och hastighetsbestämmande steget eftersom karbokationen som bildas är en reaktiv och energirik intermediär (mellanprodukt). Det krävs därför relativt mycket aktiveringsenergi för att steg 1 ska kunna ske.

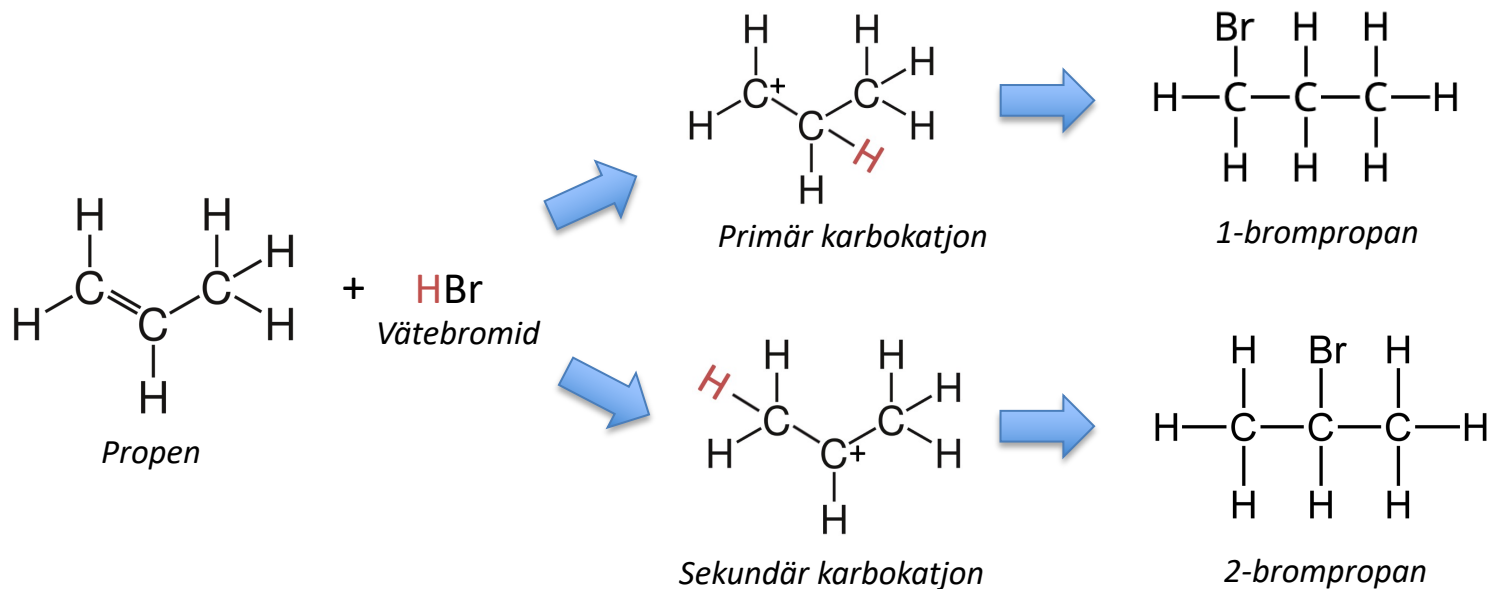
Reaktionsmekanismen för additionsreaktionen mellan propen och vätebromid

Steg 2 – En nukleofil attack sker på karbokationen:

- I steg 2 kommer bromidjonen (nukleofilen) attackera den uppkomna karbokationen (elektrofilen) i en s.k. nukleofil attack. Bromidjonen har fria elektroner som den använder för att skapa en bindning till karbokationen. Detta steg sker väldigt lätt eftersom nukleofilen är negativt laddad, har fria elektroner och attraheras därför väldigt mycket av den positivt laddade karbokationen. Detta steg är därför inte hastighetsbestämmande på något sätt.
- Produkten som bildas är; *2-brompropan*.

Två olika produkter kan bildas i teorin

- ✓ När propen reagerar med vätebromid kan i teorin både 2-brompropan och 1-brompropan bildas. Anledningen är att två olika karbokationer kan bildas i det första steget beroende på vilken av kolatomerna, vid dubbelbindningen, som vätet binder till. Om t.ex. vätet binder till kolatom nr. 2 så kommer bromidjonen binda till kolatom nr. 1 (och tvärtom). **OBS:** I praktiken bildas dock nästan uteslutande 2-brompropan.

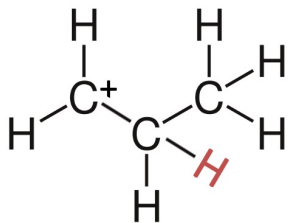


I praktiken är det nästan uteslutande 2-brompropan som bildas!

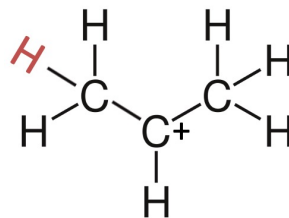
Regioselektivitet: Reaktionen ger endast en produkt, istället för att ge olika produkter.

Varför bildas nästan enbart 2-brompropan?

- ✓ **Sekundära karbokationer är mer stabila/mindre reaktiva än primära** (och tertiära är mer stabila än både sekundära och primära). Det krävs därför mindre aktiveringsenergi för sekundära karbokationer att bildas, och det är därför större sannolikhet att dessa bildas. Därför kommer det att bildas nästan enbart 2-brompropan vid addition av vätebromid till propen.



Primär karbokation



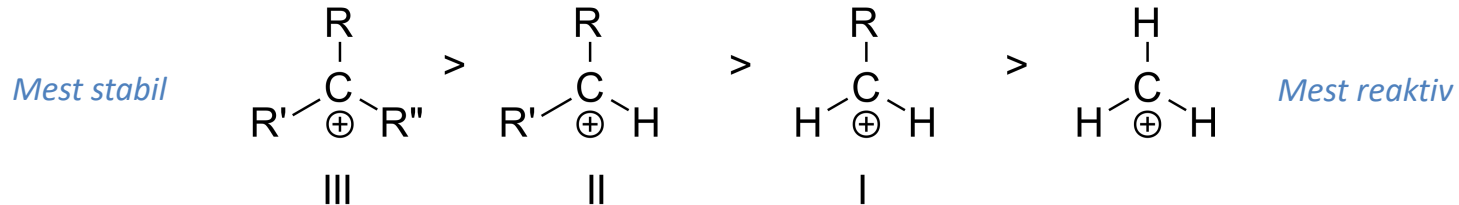
Sekundär karbokation

Markovnikovs regel och stabiliteten av karbokationer

✓ Markovnikovs regel:

- Den ryske kemisten Vladimir Markovnikov undersökte en mängd additionsreaktioner och formulerade en regel; Vid addition av en vätehalogenid/vätehalid eller av vatten till en alken kommer vätet hamna på den kolatom vid dubbelbindningen som redan binder flest antal väten (halogenen, eller OH-gruppen om det gäller vatten, hamnar därför på den kolatom vid dubbelbindningen som binder minst antal väten).
- Markovnikovs regel lite annorlunda uttryck; Vid addition av en vätehalogenid/vätehalid eller av vatten till en alken kommer vätet placeras på den plats som ger upphov till den mest stabila karbokationen.

✓ Stabiliteten av karbokationer:

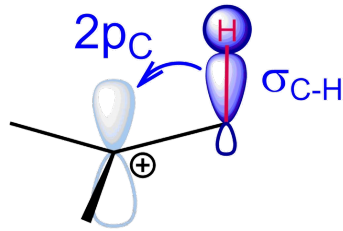


Desto fler alkylgrupper (kolvätegrupper) som binder den positiva kolatomen, desto stabilare karbokation eftersom kolatomen har fler "kompisar" som kan låna ut sina elektroner så att den positiva laddningen fördelas ut på fler atomer!

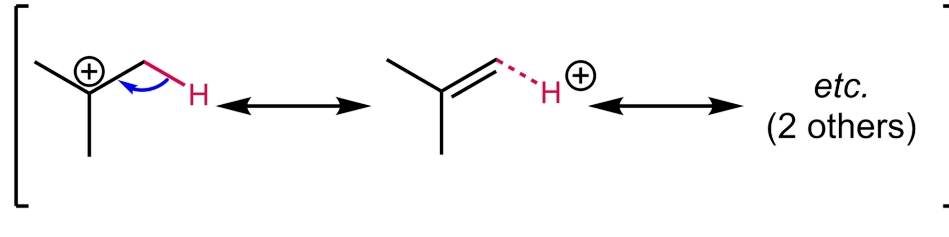
Hyperkonjugering stabiliserar karbokationer

Hyperconjugative stabilization of *t*-butyl cation ($t\text{-C}_4\text{H}_9^+$):

(a) orbital picture:



(b) resonance picture:



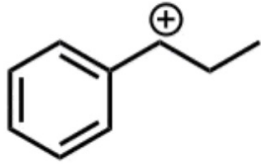
Bildkälla: By Alsosaid1987 - Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=81593986>

- ✓ **Hyperkonjugering:** Alkylgrupper (kolvätegrupper) stabiliserar den positiva laddningen i karbokationer genom att delvis donera elektroner till den positiva kolatomen. Detta gör att den positiva laddningen "smetas ut". Den blir inte koncentrerad till enbart en kolatom utan rör sig mellan flera atomer i karbokationen. Karbokationen blir då mindre reaktiv, mindre energirik och därmed mer stabil. Sigma-bindningen mellan en atom och en väteatom i en närliggande alkylgrupp ligger i samma plan som den tomma orbitalen (en p-orbital) på den positiva kolatomen och därför kan elektronerna förflyttas mellan dessa. Desto fler närliggande alkylgrupper, desto fler elektroner kan förflyttas och desto fler atomer kan dela på den positiva laddningen, vilket ökar stabiliteten.

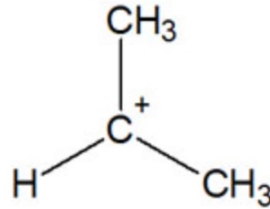
Uppgift 1:

Vilka olika typer av karbokationer visar bilderna och vilken av karbokationerna är stabilast?

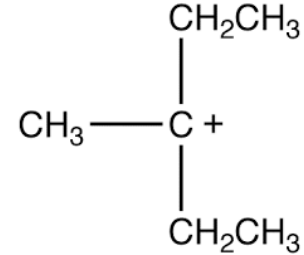
a)



b)



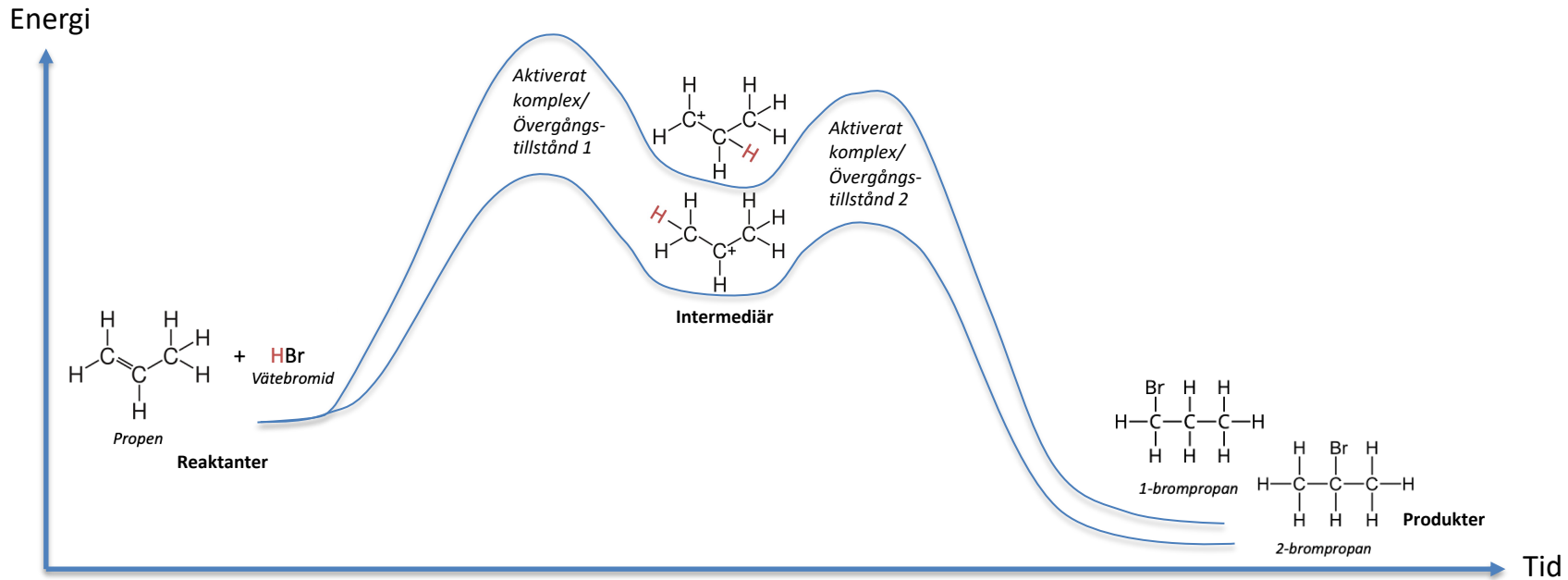
c)



Lösning:

- a) Sekundär karbokatjon.
- b) Sekundär karbokatjon.
- c) Tertiär karbokatjon, denna är stabilast.

Energidiagram över additionsreaktionen mellan propen och vätebromid



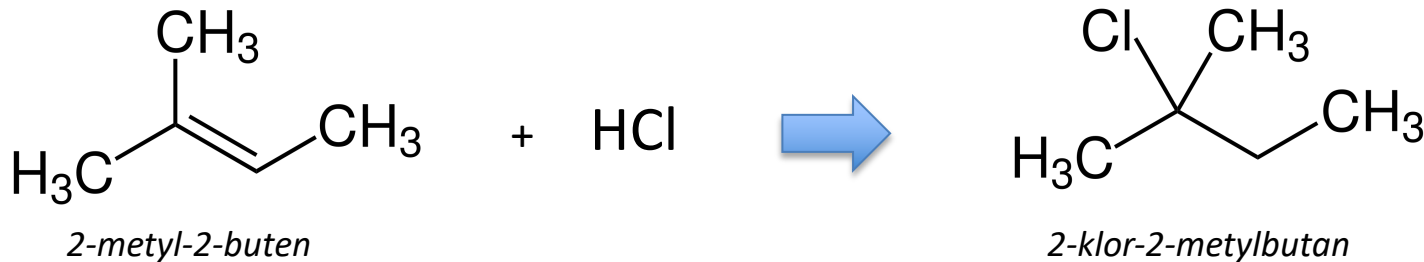
- Det krävs mycket mer aktiveringsenergi för att bilda en primär karbokation som intermediär jämfört med en sekundär och därför bildas nästan bara sekundära karbokationer. Produkten blir därför nästan uteslutande 2-bromopropan.

Uppgift 2:

Vad är namnet på den produkt som huvudsakligen bildas när 2-metyl-2-buten (2-metyl-2-but-2-en) reagerar med HCl?

Lösning:

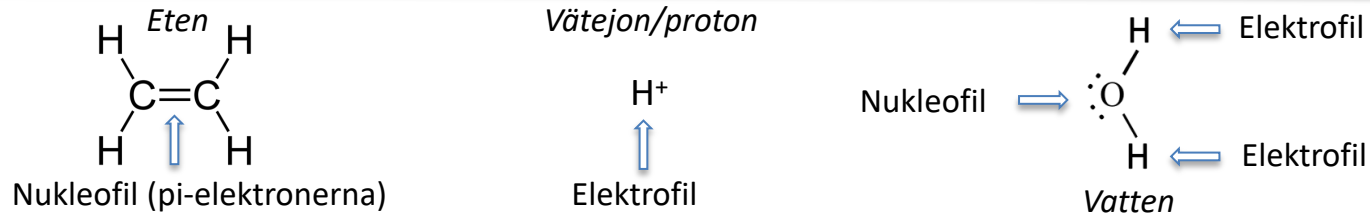
Protonen/vätejonen från HCl (stark syra som protolyseras fullständigt i lösning) binder till den kolatom som redan har flest väten, alltså den tredje kolatomen. Anledningen är att det leder till den stabilaste karbokationen (en tertiär istället för en sekundär karbokation). Kloridjonen kommer sedan attackera och binda till den andra kolatomen, vilket är den kolatom som från början binder flest alkylgrupper.



En alken reagerar med vatten och bildar en alkohol: Additionsreaktionen mellan eten och vatten



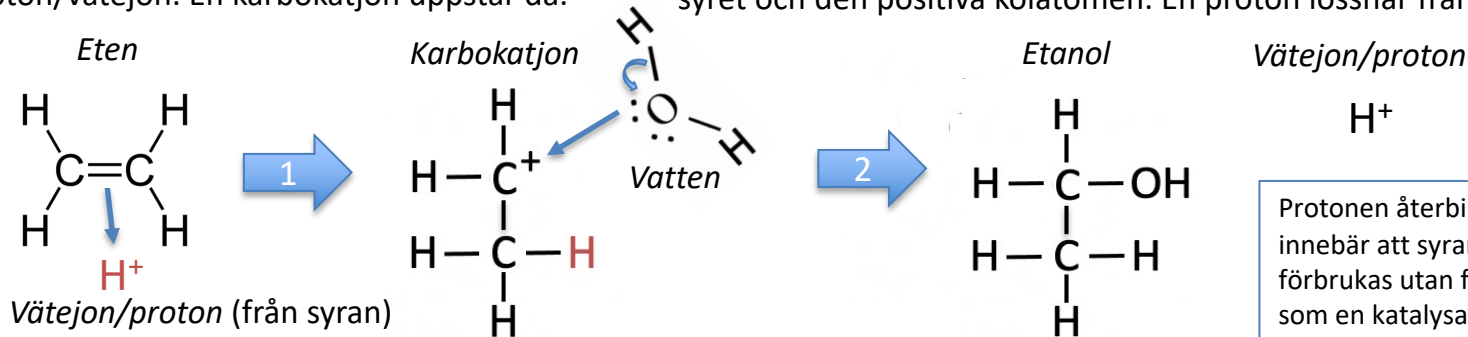
Förutsättningar:



Reaktionsmekanismen:

1. En karbokation bildas: Dubbelbindningens pi-elektroner attackerar och skapar en bindning till en proton/vätejon. En karbokation uppstår då.
2. En nukleofil attack sker på karbokationen: Vattenmolekylen gör en nukleofil attack på karbokationen och en bindning skapas mellan syret och den positiva kolatomen. En proton lossnar från vattnet.

Liten blå pil visar hur elektronerna rör sig



Protonen återbildas vilket innebär att syran inte förbrukas utan fungerar som en katalysator.

Reaktionsmekanismen för additionsreaktionen mellan eten och vatten

Steg 1 - En karbokatjon bildas:

- Vattenmolekylen kan fungera som både en svag nukleofil (syret) och en svag elektrofil (vätena). Vätena har partiella och därmed relativt svaga positiva laddningar, vilket gör vatten till en svag elektrofil. Därför behövs en stark syra (t.ex. svavelsyra) i det första steget. Syramolekylerna protolyseras och ger upphov till protoner/vätejoner och dessa är mycket starkare elektrofiler p.g.a. sin fullständiga laddning. Dessa kan därför lättare reagera med pi-elektronerna i dubbelbindningen.
- Syran fungerar som en katalysator i denna reaktion, genom att protonerna/vätejonerna från syran får igång reaktionen, och sedan återbildas dessa i det sista steget.
- Eten är en nukleofil p.g.a. pi-elektronerna i dubbelbindningen. Pi-elektronerna i dubbelbindningen skapar en bindning till protonen (elektrofilen) från den starka syran. Det skapas alltså en bindning mellan en proton och en av kolatomerna i eten. Detta steg kallas ibland för en nukleofil attack och/eller en protonering av alkenen (detta är dock lite inkonsekvent i litteraturen, i vissa källor kallas det t.o.m. för en elektrofil attack eftersom man menar att det är protonen som attackerar dubbelbindningen).
- Eten har nu blivit en karbokatjon eftersom den ena kolatomen i eten nu enbart har tre bindningar.
- Detta är det långsamma och hastighetsbestämmande steget eftersom karbokatjonen som bildas är en reaktiv och energirik intermediär (mellanprodukt). Det krävs därför relativt mycket aktiveringsenergi för att steg 1 ska kunna ske.

Reaktionsmekanismen för additionsreaktionen mellan eten och vatten

Steg 2 - En nukleofil attack sker på karbokatjonen:

- I steg 2 kommer vattenmolekylen fungera som en nukleofil och göra en nukleofil attack på karbokatjonen (elektrofilen).
- Det är syreatomen i vattenmolekylen som attraheras av karbokatjonen och ett av de fria elektronparen på syreatomen används för att skapa en bindning till karbokatjonen. Detta steg sker väldigt lätt eftersom nukleofilen har en partiell negativ laddning och fria elektroner och attraheras därför väldigt mycket av den positivt laddade karbokatjonen. Detta steg är därför inte hastighetsbestämmande på något sätt.
- När en bindning har skapats mellan syret och en av kolatomerna så kommer en proton/vätejon lossna (deprotonering) från vattenmolekylen och då är det bara en OH-grupp som är kvar. Protonen/vätejonen lossnar delvis därför att syret drar till sig bindningselektronerna mellan syret och vätet i vattenmolekylen. Ska man vara ännu mer detaljerad så är det faktiskt en annan vattenmolekyl i lösningen som gör en nukleofil attack på vätet och "drar bort den". Den vattenmolekylen blir då till en oxoniumjon. Egentligen så sitter varje proton på en oxoniumjon från första början eftersom när vi löser den starka syran så avger den protoner som fångas upp av vattenmolekyler.
- Produkten som bildas är; *Etanol*.

En alken reagerar med en halogen och bildar en halogenalkan: Reaktionen mellan 2,3-dimetyl-2-buten och brom

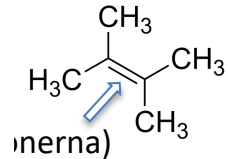
Reaktionsformeln:



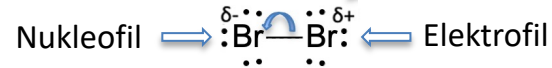
OBS: Summaformler!

Förutsättningar:

2,3-dimetyl-2-buten



Brom



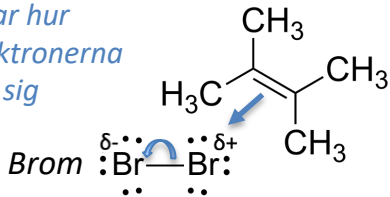
OBS: Brom polariseras när den närmar sig dubbelbindningen i alkenen.

Reaktionsmekanismen:

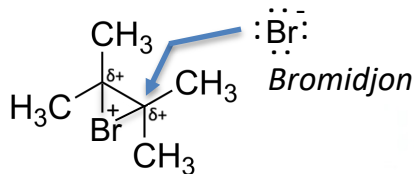
1. En bromoniumjon bildas: Dubbelbindningens pi-elektroner polariserar brommolekylen, attackerar och skapar en bindning till den främre bromatomen. Den bakre släpper då i form av en bromidjon. En bromoniumjon uppstår.
2. En nukleofil attack sker på bromoniumjonen: Bromidjonen gör en nukleofil attack på bromoniumjonen. Detta sker på "baksidan" och på en av kolatomerna vid den tidigare dubbelbindningen.

Liten blå pil visar hur elektronerna rör sig

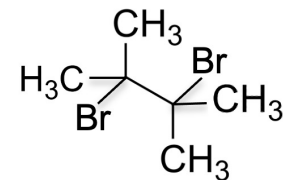
2,3-dimetyl-2-buten



Bromoniumjon



2,3-dibrom-2,3-dimetylbutan



Reaktionsmekanismen för additionsreaktionen mellan 2,3-dimetyl-2-buten och brom

Steg 1 - En bromoniumjon bildas:

- 2,3-dimetyl-2-buten är en nukleofil p.g.a. pi-elektronerna i dubbelbindningen. Dessa attraheras av och kan skapa en bindning till elektrofiler.
- När Br_2 närmar sig alkenen (2,3-dimetyl-2-buten) kommer elektronerna i dubbelbindningen göra så att den närmsta bromatomen i Br_2 blir partiellt positivt laddad medan den bakre bromatomen blir partiellt negativt laddad (brommolekylen polariseras alltså genom att valenselektronerna repelleras bakåt mot den andra bromatomen).
- Pi-elektronerna i dubbelbindningen skapar en bindning till den främre partiellt positiva bromatomen. Det skapas då alltså en bindning mellan den främre bromatomen och en av kolatomerna. Detta steg kallas ibland för en nukleofil attack (detta är dock lite inkonsekvent i litteraturen, i vissa källor kallas det t.o.m. för en elektrofil attack eftersom man menar att det är brom som attackerar dubbelbindningen).
- Den främre bromatomen donerar sedan ett av sina fria elektronpar till en bindning med den andra kolatomen vid dubbelbindningen. Den främre bromatomen binder då alltså till båda kolatomerna samtidigt i en "brostruktur". Detta ger i denna reaktion en stabilare intermediär (mellanprodukt), än en karbokation (som annars hade uppstått), eftersom den positiva laddningen kan stabiliseras bättre.
- Nu är det för mycket elektroner runt den främre bromatomen vilket gör att bindningselektronerna mellan de båda bromatomerna förskjuts bakåt till den bakre bromatomen. Den bakre bromatomen släpper då och bildar en bromidjon (negativt laddad p.g.a. att den fick en extra elektron från den främre bromatomen).
- Detta är det långsamma och hastighetsbestämmande steget eftersom bromoniumjonen som bildas är en reaktiv och energirik intermediär (mellanprodukt). Det krävs därför relativt mycket aktiveringsenergi för att steg 1 ska kunna ske.

Reaktionsmekanismen för additionsreaktionen mellan 2,3-dimetyl-2-buten och brom

Steg 2 - En nukleofil attack sker på bromoniumjonen:

- Bromidjonen är en nukleofil och kommer göra en nukleofil attack på den positiva bromoniumjonen. För att bilda produkten måste dock attacken ske på "baksidan" av bromoniumjonen, på en av de kolatomer som binder den positiva bromatomen.
- På baksidan är det steriska hindret minst vilket möjliggör attacken. Kolatomen som attackeras (och även den andra kolatomen) är partiellt positivt laddad eftersom den positiva bromatomen drar åt sig bindningselektronerna från den.
- När bromidjonen attackerar och binder till kolatomen kommer bindningen mellan kolatomen och den positivt laddade bromatomen upphöra ("bron" upphör). Bromatomen får då en elektron från kolatomen och den positiva laddningen upphör.
- Produkt som bildas är; *2,3-dibrom-2,3-dimetylbutan*.

Viktiga begrepp

- Alkan
- Alken
- Halogen
- Halogenalkan/alkylhalogenid
- Vätehalogenid/vätehalid
- Elektrofil addition
- Nukleofil
- Elektrofil
- Nukleofil attack
- Sigma-bindning (σ -bindning)
- Pi-bindning (π -bindning)
- Sigma-elektroner (σ -elektroner)
- Pi-elektroner (π -elektroner)
- Karbokation
- Primär, sekundär resp. tertiär karbokation
- Hyperkonjugering
- Markovnikovs regel
- Aktiverat komplex/övergångstillstånd
- Reaktanter, intermediärer och produkter
- Regioselektivitet
- Bromoniumjon
- Bromidjon



Se gärna fler filmer på:
kemilektioner.se
youtube.com/kemilektioner