

Adicijske reakcije bromovodične i klorovodične kiseline na heks-1-en

Josipa Hajsok

3. razred, Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola

mentor: Ranko Klaneček, dipl. inž. kemije

Ključni pojmovi: *anti-Markovnikovljevo pravilo, adicijske reakcije, alkeni, bromovodik, klorovodik*

Sažetak

Alkeni su zbog dvostruke veze podložni reakcijama elektrofilne adicije, npr. adicije halogenovodika koja se prema Markovnikovljevu pravilu odvija na način da se vodik veže na C-atom koji na sebi ima više vezanih vodika. Ipak, postoji i tzv. anti-Markovnikovljevo pravilo koje govori suprotno. Cilj je ovog rada ispitati adicije halogenovodičnih kiselina na heks-1-en te regioselektivnost takvih reakcija i u tu svrhu korištene su bromovodična i klorovodična kiselina. Reakcije su provedene sa i bez prisustva di-tert-butilperoksida u dietil-eteru kao otapalu pri temperaturi 50°C, a reakcijske smjese nakon provedenih reakcija ispitane su tekućinskom kromatografijom.

Na temelju provedenog istraživanja pronašli smo kako adicijom bromovodične kiseline s heks-1-enom bez dodatka peroksida nastaje smjesa dva spoja za koje pretpostavljamo da su rezultati Markovnikovljeve i anti-Markovnikovljeve adicije. Ista reakcija, ali uz klorovodičnu kiselinu, rezultira nastajanjem samo jednog spoja, pretpostavljamo Markovnikovljeva produkta. Dodavanjem di-tert-butilperoksida u reakcijsku smjesu s heks-1-enom i bromovodičnom kiselinom te u smjesu s heks-1-enom i klorovodičnom kiselinom rezultira, u oba slučaja, nastajanjem samo jednog spoja. Peroksidni reagens potiče stvaranje slobodnih radikala što adicijsku reakciju usmjerava na mehanizam koji rezultira stvaranjem anti-Markovnikovljeva produkta i naša je pretpostavka da u ovom slučaju isti i nastaje. U slučaju adicije klorovodične kiseline na heks-1-en uz peroksidni reagens, pretpostavka je da nastaje Markovnikovljev produkt jer je zbog veće energije veze između atoma vodika i klora, u odnosu na vodik i brom, teže ostvariti homolitičko cijepanje veze što otežava stvaranje slobodnih radikala.

Za potvrdu naših pretpostavki bilo bi potrebno snimiti kromatograme očekivanih spojeva naši provedenih reakcija te usporediti njihova retencijska vremena s retencijskim vremenima analiziranih uzoraka.

Ipak, naši rezultati poklapaju se s dosad provedenim istraživanjima i mogu služiti u edukacijske svrhe te kao referentna točka daljnjim istraživanjima.

Adicijske reakcije bromovodične i klorovodične kiseline na heks-1-en

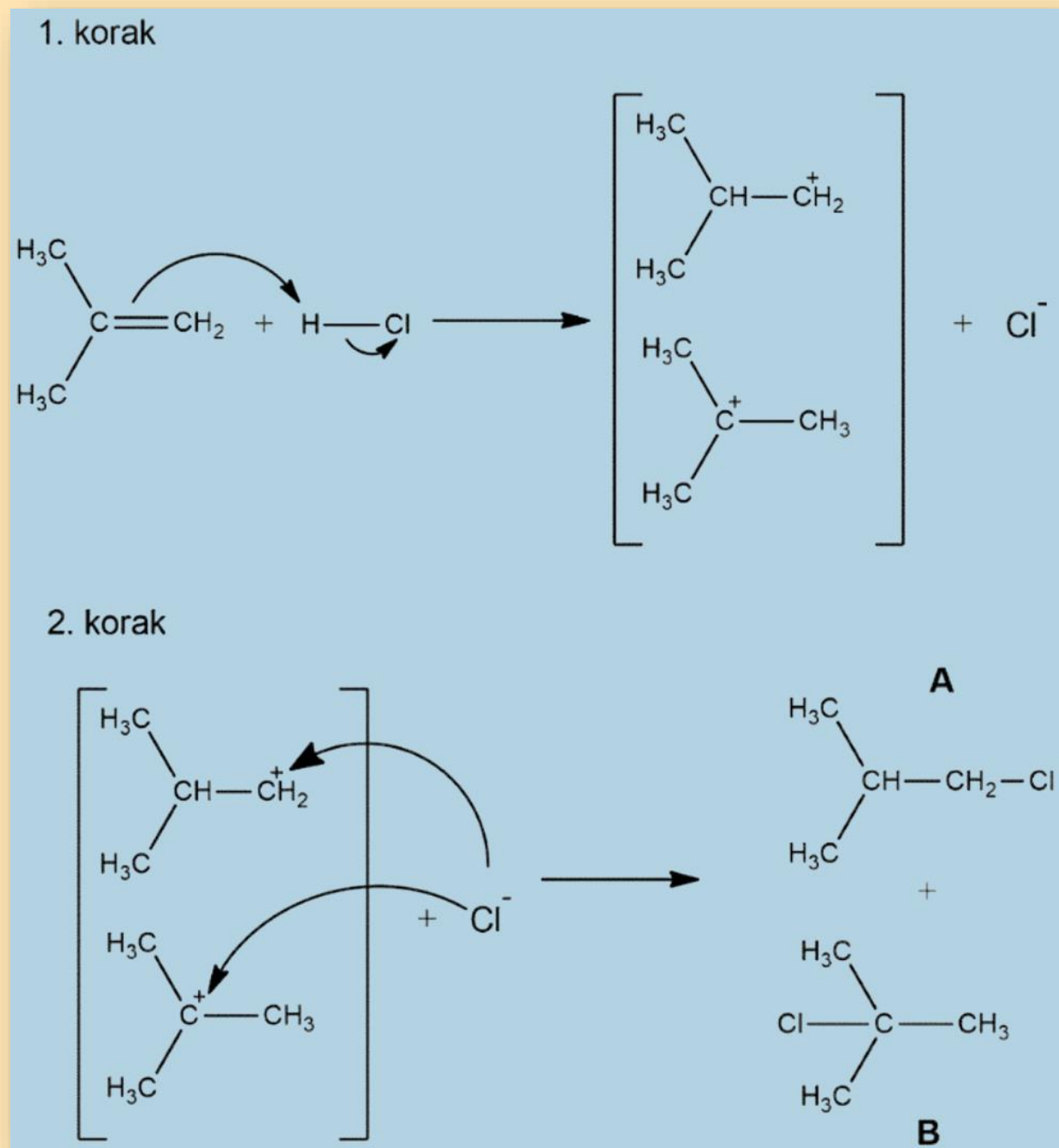
Učenica: Josipa Hajsok, 3. razred
Mentor: Ranko Klaneček, dipl. ing.

Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Varaždin



1. Uvod

Alkeni su zbog prisutnosti dvostruke veze podložni **reakcijama elektrofilne adicije** u kojima dolazi do prekida dvostruke veze i dodavanja novih atoma ili skupina na ugljikove atome.



Slika 1. Mehanizam elektrofilne adicije klorovodika na 2-metilpropen

Kako je prikazano mehanizmom, u prvom koraku moguće je nastajanje dva karbokationa iz kojih slijedi dobivanje dva produkta, A i B. Ipak, nastaje samo **produkt B** jer je stabilniji karbokation onaj s više alkilnih skupina. To opisuje **Markovnikovljevo pravilo**.

U literaturi je opisana mogućnost adicije koja se odvija suprotno Markovnikovljevom pravilu, tzv. **anti-Markovnikovljeva adicija**. U mehanizam te reakcije uključeni su slobodni radikali koji mogu nastati djelovanjem kisika, peroksida ili svjetla.

Cilj je ovog rada istražiti utjecaj peroksidnog reagensa (di-*tert*-butilperoksida) na adiciju HCl i HBr na heks-1-en.

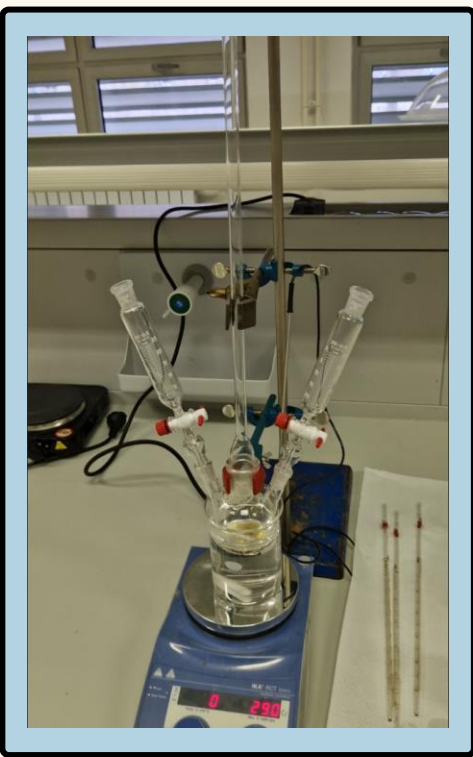
Hipoteza 1: Adicijama HCl i HBr na heks-1-en bez prisustva peroksida nastaje samo jedan, Markovnikovljev, produkt.

Hipoteza 2: Adicijama HCl i HBr na heks-1-en uz prisustvo peroksida nastaju dva, Markovnikovljev i anti-Markovnikovljev produkt.

2. Materijali i metode

1. Priprema otopina HCl i HBr

- pripremljeno je 100 mL otopina HCl i HBr množinske koncentracije $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$ uz nadopunjavanje ledenom octenom kiselinom



Slika 2. Aparatura za provođenje reakcije adicije

3. Ekstrakcija

- reakcijske smjese su ekstrahirane tri puta s 15 mL dietil-etera
- ekstrakti su oprani destiliranom vodom i zasićenom otopinom NaHCO_3 te osušeni pomoću bezvodnog Na_2SO_4



Slika 3. Odvajanje slojeva nakon provedene ekstrakcije

2. Adicijske reakcije

- provedene su četiri adicijske reakcije gdje je u reakcijsku smjesu dodano 5 mL kiseline i 1 mL heks-1-ena
- u dva slučaja u reakcijsku je smjesu dodano i 1,4 mL di-*tert*-butilperoksida



Slika 4. Instrument korišten za kromatografsku analizu

4. Kromatografija

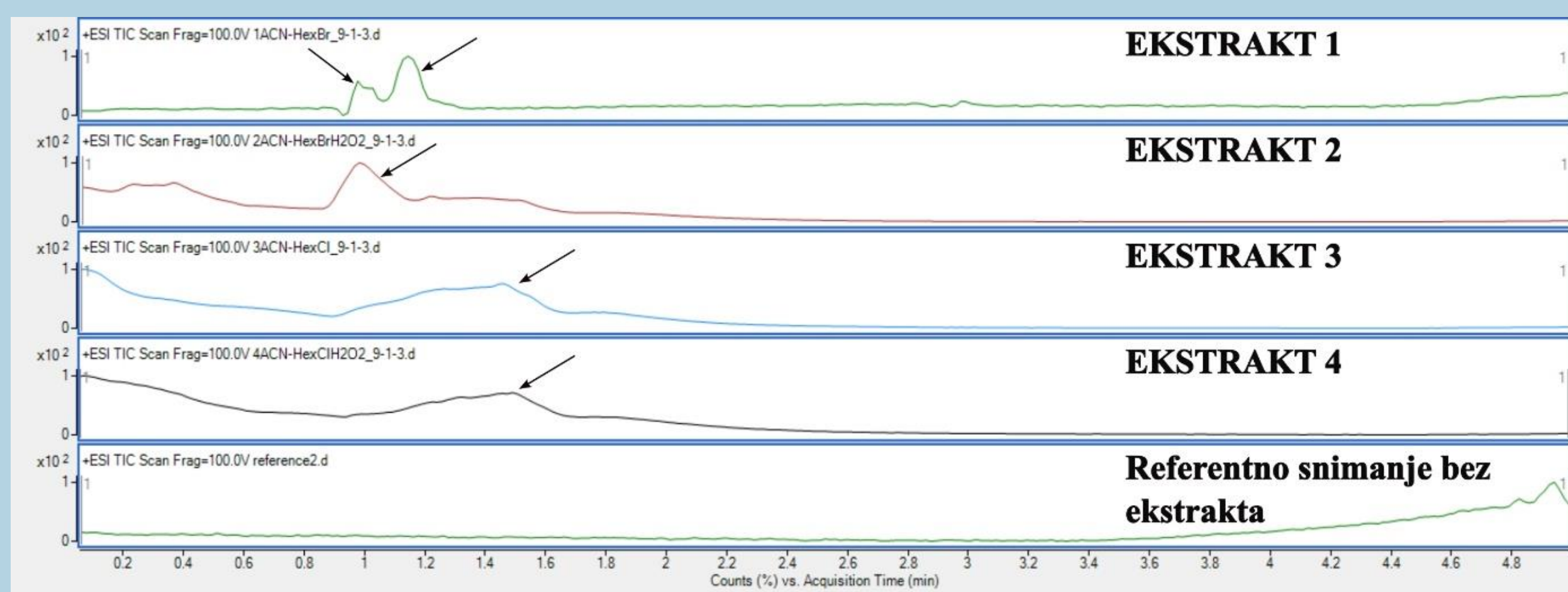
- osušeni ekstrakti su prije snimanja razrijeđeni acetonitrilom, omjer 9:1
- vrijeme snimanja: 5 minuta
- mobilna faza: acetonitril s otopinom amonijeva acetata i octene kiseline

3. Rezultati i rasprava

Provedene su četiri adicijske reakcije u kojima smo kao reaktante koristili bromovodičnu kiselinu, klorovodičnu kiselinu, heks-1-en te di-*tert*-butilperoksid. Nakon provedenih reakcija produkti su izdvojeni ekstrakcijom uz dietil-eter te ispitani tekućinskom kromatografijom.

Tablica 1. Broj produkata reakcija adicije HCl i HBr na heks-1-en

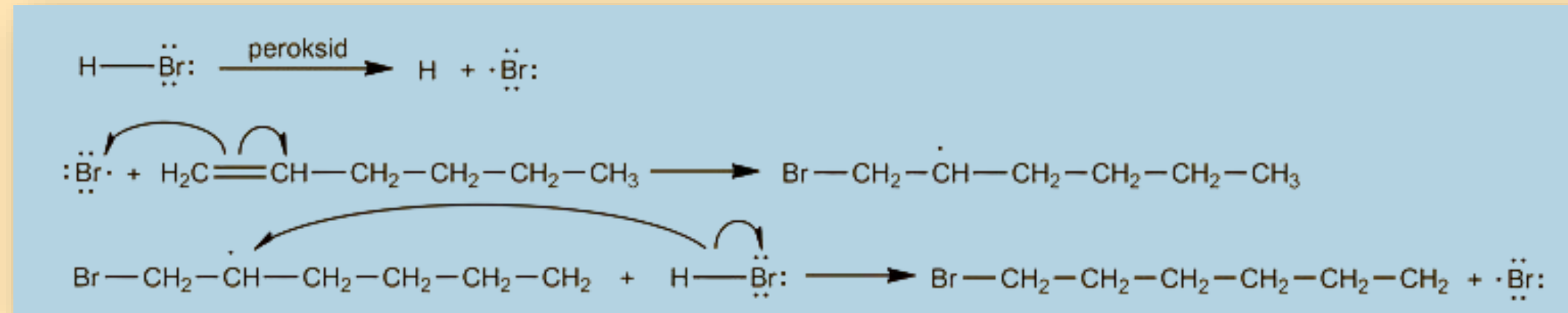
Ekstrakt	Uvjeti	Broj produkata
1	HBr	2
2	HBr + peroksid	1
3	HCl	1
4	HCl + peroksid	1



Slika 5. Kromatogrami dobivenih ekstrakata

U **prvom ekstraktu** prisutna su **dva produkta** što znači da su se u reakcijskoj smjesi paralelno odvijala dva mehanizma. Nastajanje slobodnih radikala može se objasniti činjenicom da je reakcijska smjesa tijekom čitave reakcije bila preko zračnog hladila u kontaktu sa zrakom.

U **drugom ekstraktu** prisutan je samo **jedan produkt** koji najvjerojatnije pripada anti-Markovnikovljevoj adiciji jer dodatak peroksida potiče nastajanje slobodnih radikala.



Slika 6. Mehanizam adicije uz slobodne radikale

U **trećem i četvrtom ekstraktu** prisutan je samo **jedan produkt** za koji možemo pretpostaviti da je rezultat Markovnikovljeve adicije. Pretpostavku temeljimo na činjenici da je razlaganje HCl na radikale, u odnosu na HBr, termodinamički nepovoljnije zbog veće energije veze.

4. Zaključak

U ovom radu ispitana je valjanost hipoteza o utjecaju peroksida na adiciju HCl i HBr na heks-1-en. Rezultati upućuju na to da dodatak peroksida pogoduje nastanku anti-Markovnikovljevog produkta kod HBr, dok HCl reagira prema Markovnikovljevom pravilu, čime su hipoteze djelomično potvrđene. Budući da nisu korišteni standardi, struktura produkata nije jednoznačno potvrđena, već se zaključci temelje na interpretaciji kromatograma. Za konačnu potvrdu bilo bi potrebno provesti analizu uz referentne standarde.

5. Literatura

- Begović, T., Luetić, M., Petrović Perković, V., Ručić Funčić, R., Rupčić Petelin, S., Šojat, L., Turčinović, D. (2021). *Kemija 2*. Zagreb: Školska knjiga
- Hrvatska enciklopedija. *Hidrobzoracija*. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/hidrobzoracija> [pristupljeno 1. ožujka 2026.]
- Hrvatska enciklopedija. *Radikal*. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/radikal> [pristupljeno 1. ožujka 2026.]
- Isenberg, N.; Grdinic, M. (1969); *A modern look at Markovnikov's rule and the peroxide effect*. Journal of Chemical Education, 46(9)
- Jin, Q.; Zhang, J.; Huang, S.; Gao, L.; Chang, H.; Zhang, J. (2023). *Biocatalytic formal regio- and enantioselective Markovnikov hydroamination of aryl alkenes to chiral amines*. Green Chemistry, 25, 4840–4848
- Kharasch, M. S.; Norton, J. A.; Mayo, F. R. (1938). *The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds: XIX. The Addition of Hydrogen Bromide to Trichloroethylene*. Journal of Organic Chemistry, 3(1), 48–54
- Pine, S. H. (1994). *Organska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Sikirić, M.; Korpar-Čolig, B. (1998). *Organska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Smith, M. B.; March, J. (2001). *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. Wiley.
- Struna, Hrvatsko strukovno nazivlje, *Karbokationi*. Dostupno na: <http://struna.ihh.hr/naziv/karbokationi/3044/> [pristupljeno 25. veljače 2026.]
- Zweifel, G.; Nagase, K.; Brown, H. C. (1962). *Hydroboration. XII. The Hydroboration of Dienes with Diborane*. Journal of the American Chemical Society, 84(2), 183–189