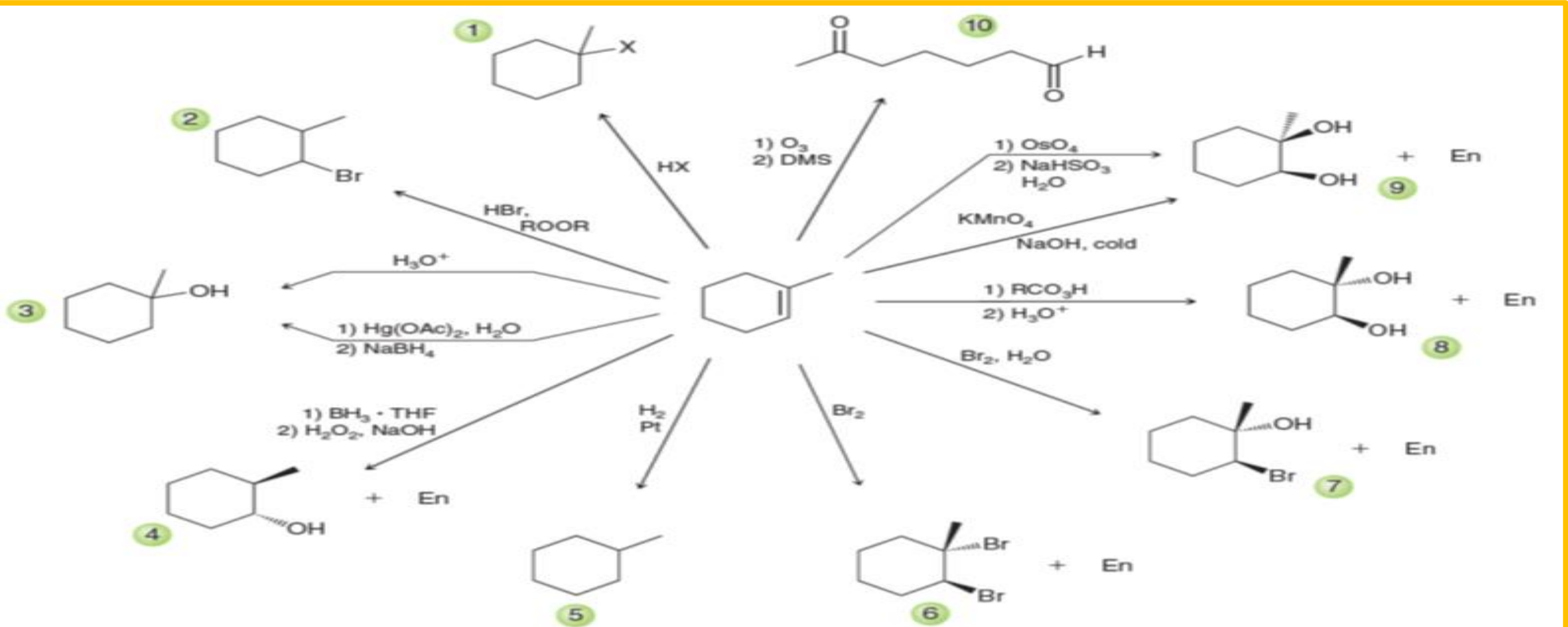


# ΑΛΚΕΝΙΑ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ



1. Hydrohalogenation (Markovnikov)

2. Hydrohalogenation (anti-Markovnikov)

3. Acid-catalyzed hydration and oxymercuration-demercuration

4. Hydroboration-oxidation

5. Hydrogenation

6. Bromination

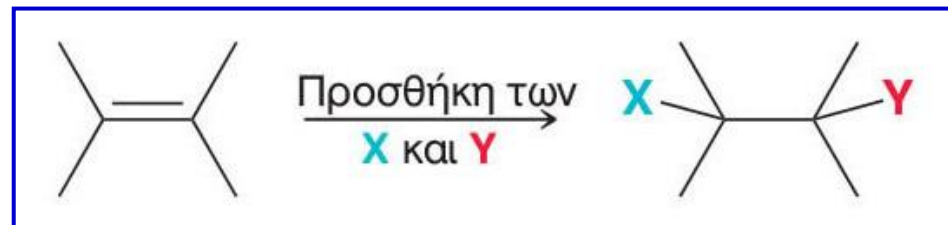
7. Halohydrin formation

8. Anti dihydroxylation

9. Syn dihydroxylation

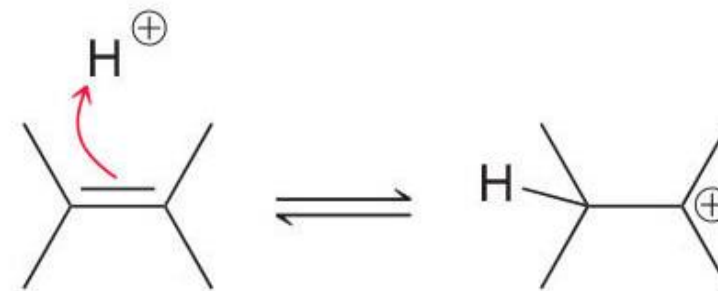
10. Ozonolysis

# Αντιδράσεις προσθήκης στα αλκένια

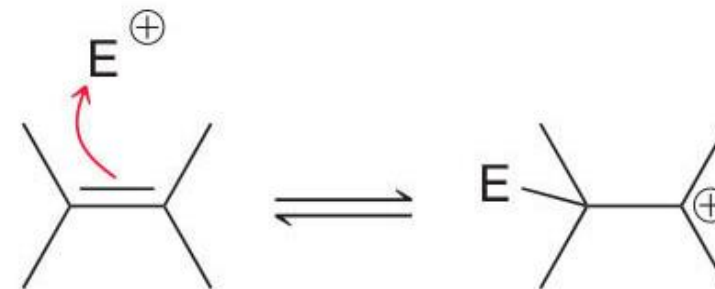


Ο διπλός δεσμός μπορεί να πρωτονιωθεί, συμπεριφερόμενος ως βάση ή να προσβάλει ηλεκτρονιόφιλα κέντρα, συμπεριφερόμενος ως πυρηνόφιλο

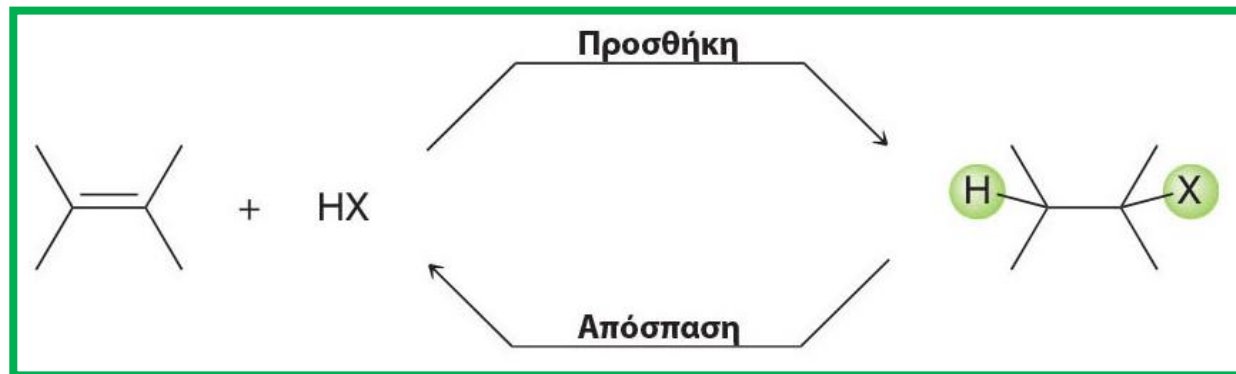
Ως βάση



Ως πυρηνόφιλο

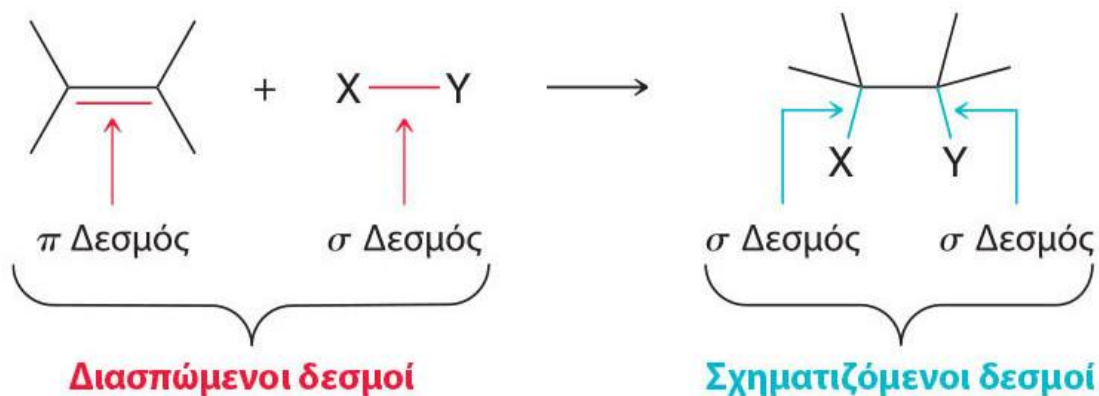


Οι αντιδράσεις προσθήκης ευνοούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ οι αντιδράσεις απόσπασης σε υψηλές.



Μια ισορροπία ευνοεί τα προϊόντα, όταν η  $\Delta G$  είναι αρνητική:

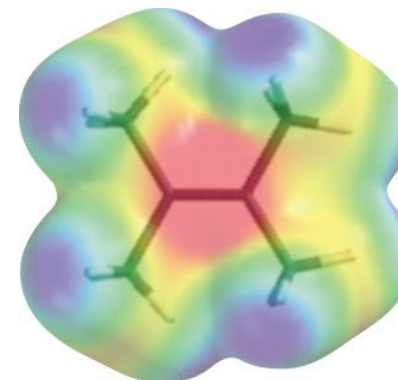
$$\Delta G = \underbrace{(\Delta H)}_{\text{Ενθαλπικός όρος}} + \underbrace{(-T\Delta S)}_{\text{Εντροπικός όρος}}$$



Οι δύο νεοσχηματιζόμενοι  $\sigma$  δεσμοί είναι ισχυρότεροι από τον ένα  $\sigma$  και έναν  $\pi$  δεσμό που διασπώνται σε μία αντίδραση προσθήκης.

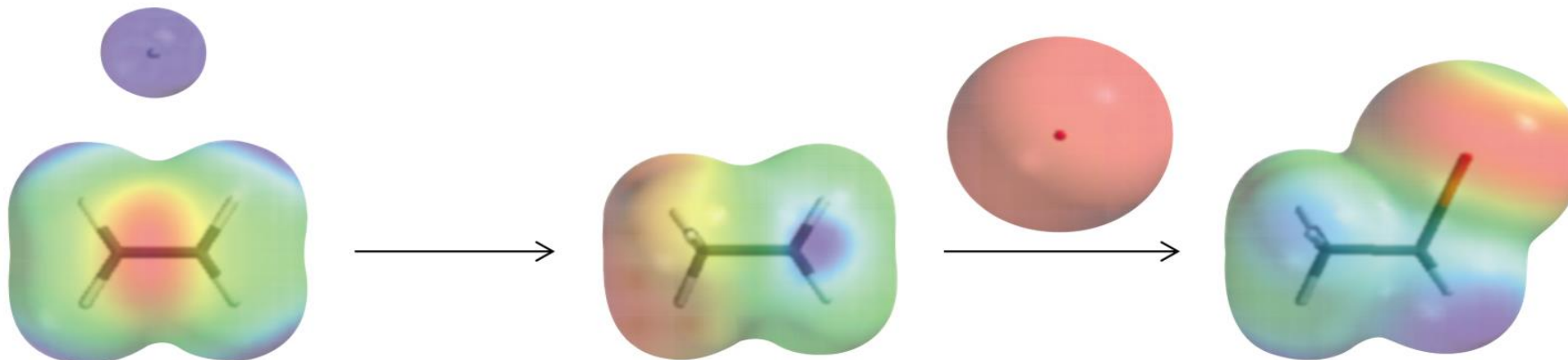
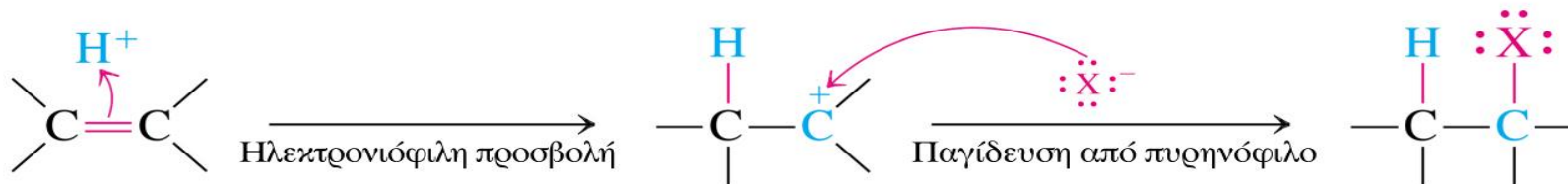
# 1. Προσθήκη υδραλογόνου - Υδραλογόνωση

Ο διπλός δεσμός έχει σχετικά υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα ώστε να προσελκύει ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια ( $E^+$ ) με αποτέλεσμα την ανόρθωσή του.

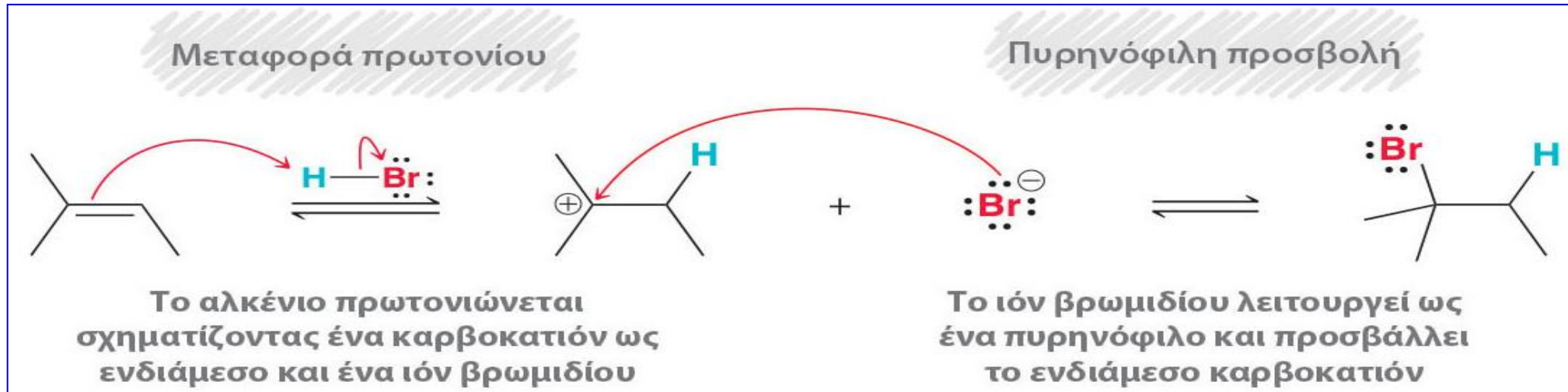


Η ηλεκτρονιόφιλη προσβολή από πρωτόνια δίνει καρβοκατιόντα

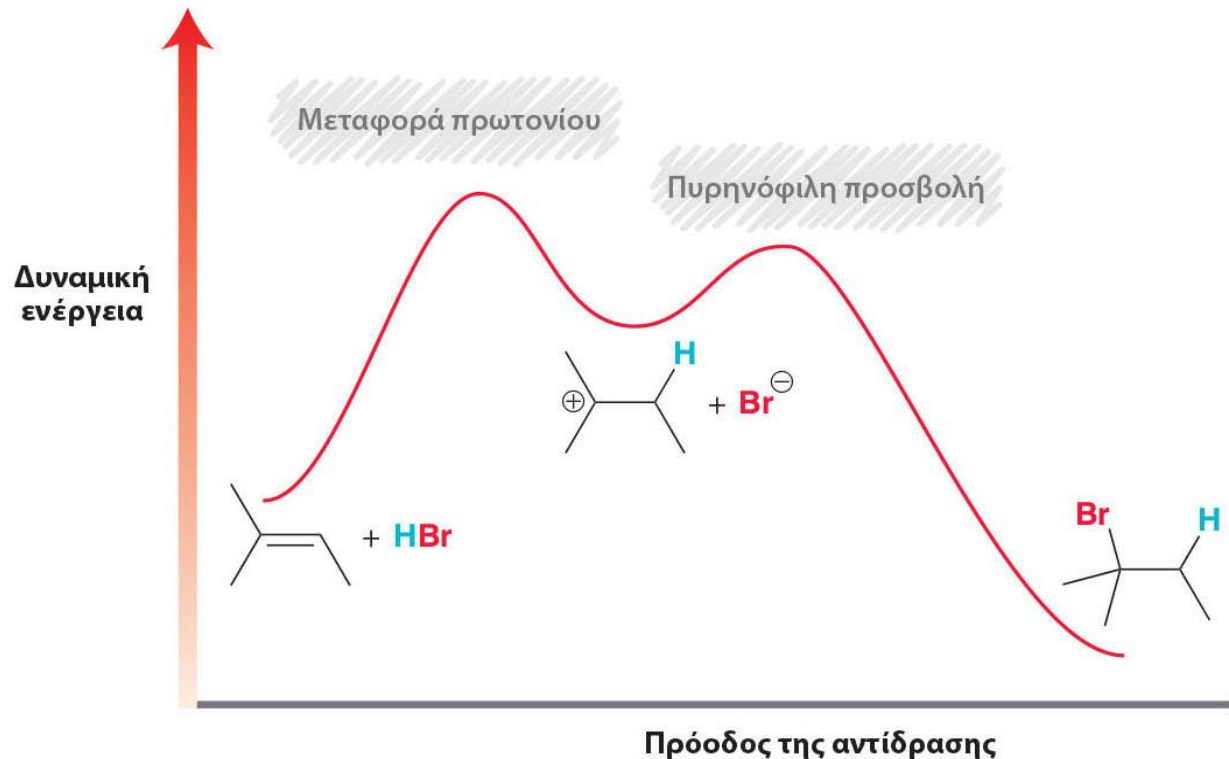
Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης  $HX$  σε αλκένια



## Μηχανισμός αντίδρασης

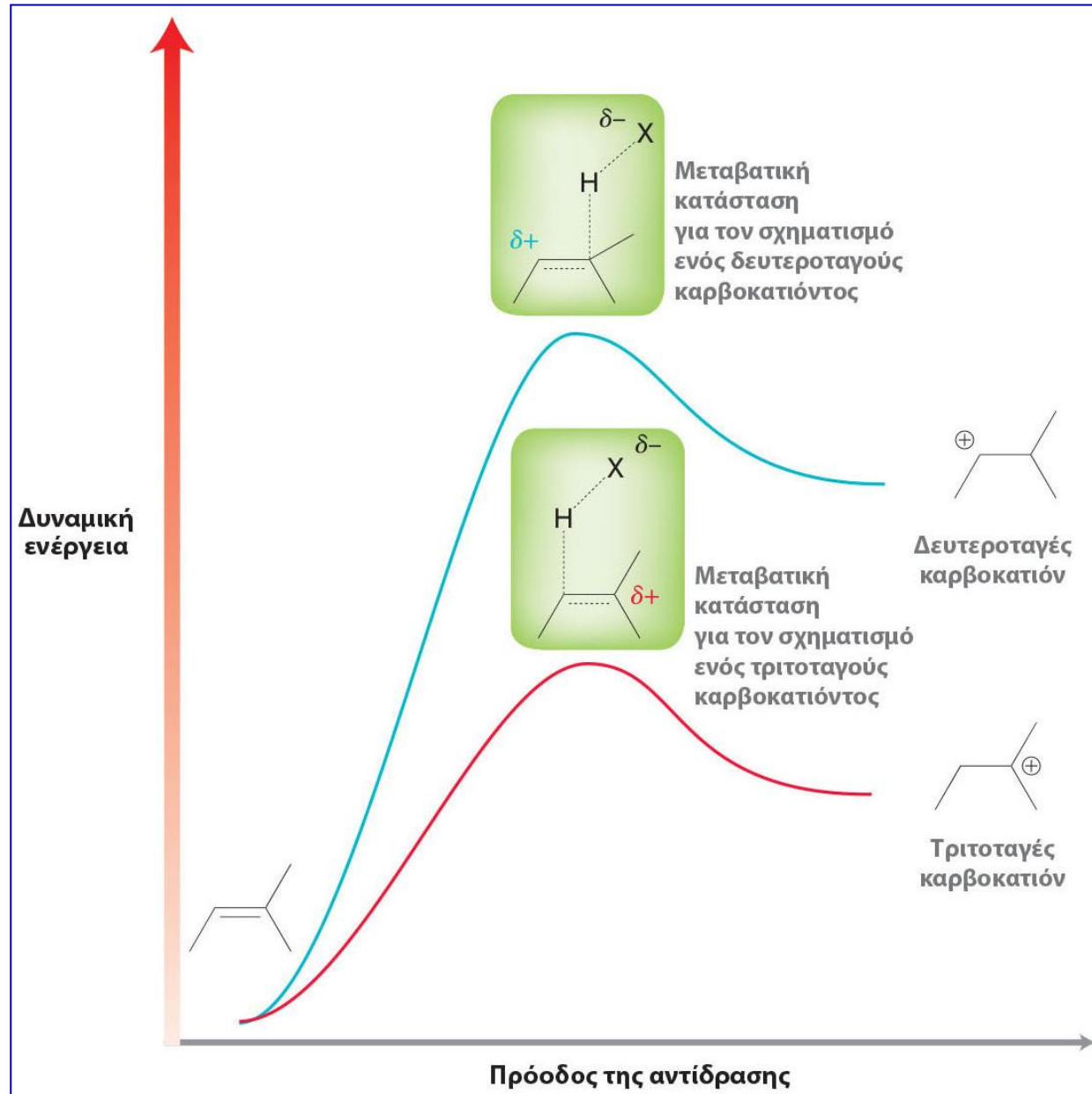
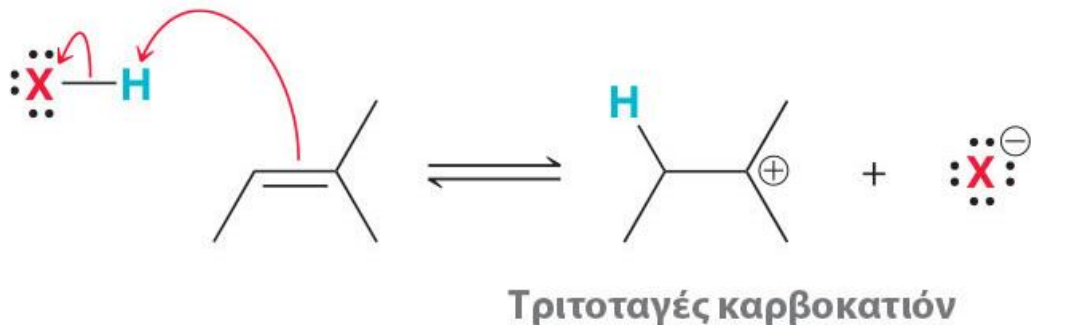


Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης προσθήκης υδροβρωμίου σε αλκένιο



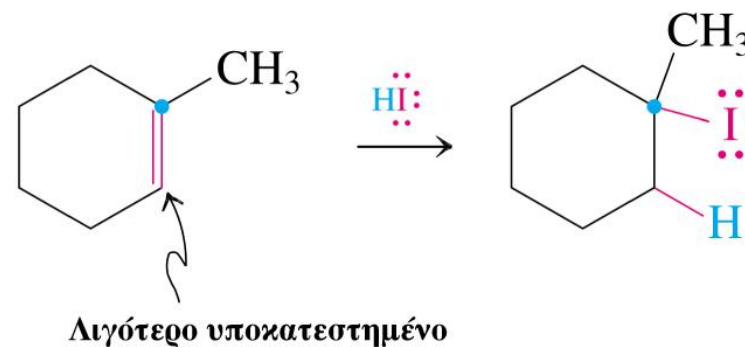
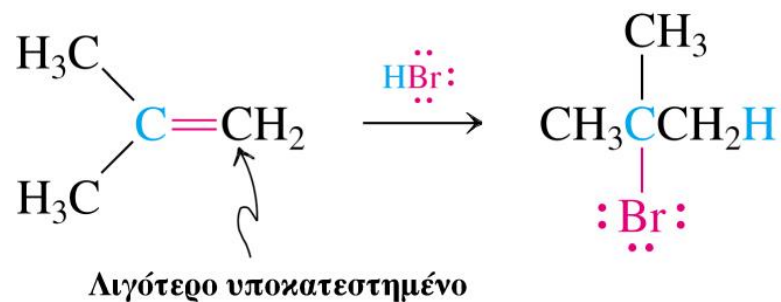
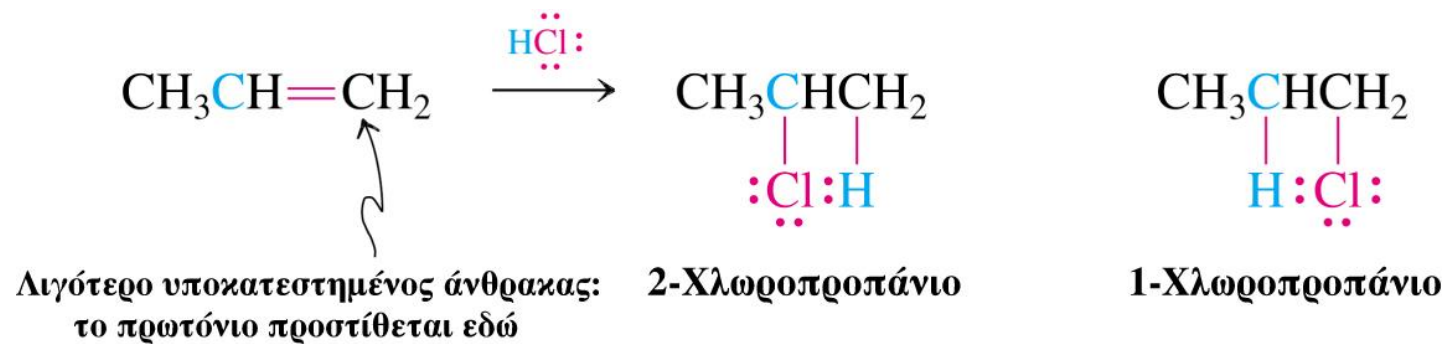
# Τοποεκλεκτικότητα

**Κανόνας του Markovnikov:** Σε μια ιοντική ηλεκτρονιόφιλη αντίδραση προσθήκης, το ηλεκτροθετικό τμήμα του προστιθέμενου μορίου τοποθετείται **στον λιγότερο υποκατεστημένο άνθρακα του διπλού δεσμού**

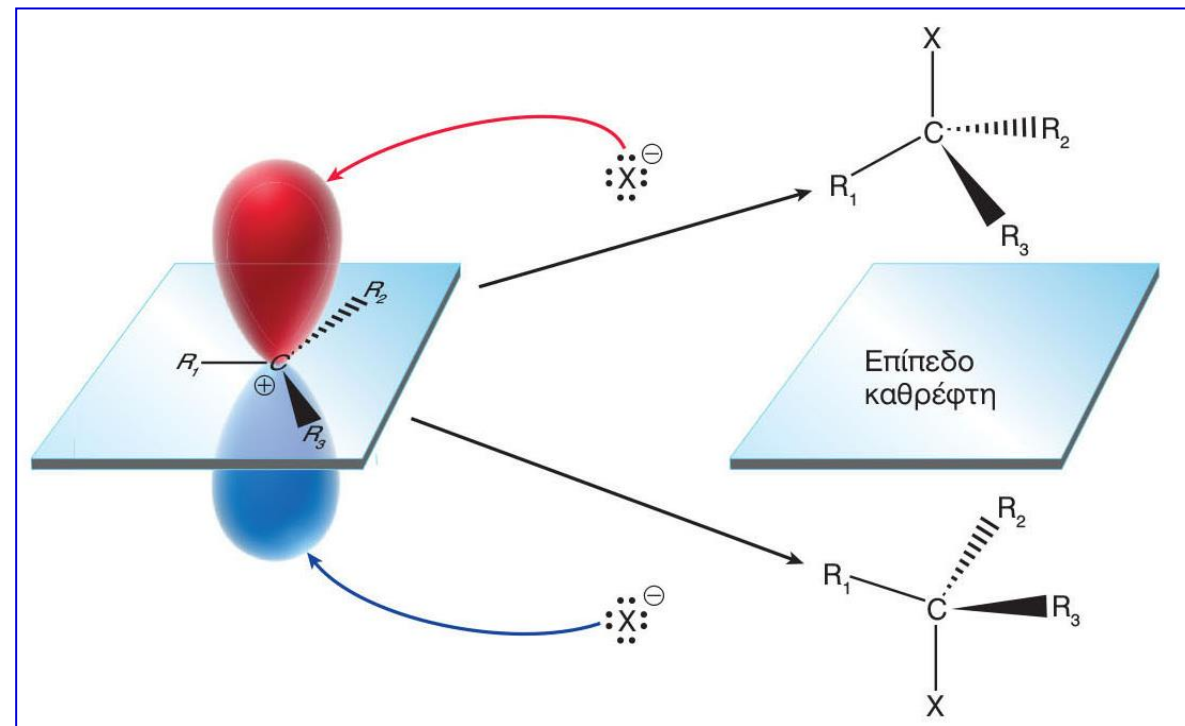
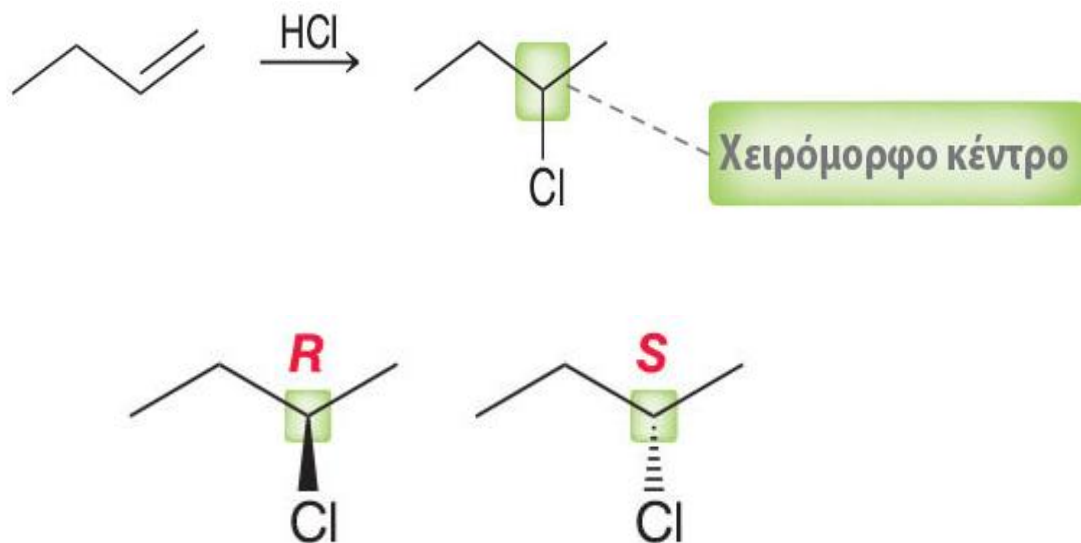


# Τοποεκλεκτικότητα

**Παραδείγματα:**



## Στεreoχημεία: Σχηματισμός ρακεμικού μίγματος

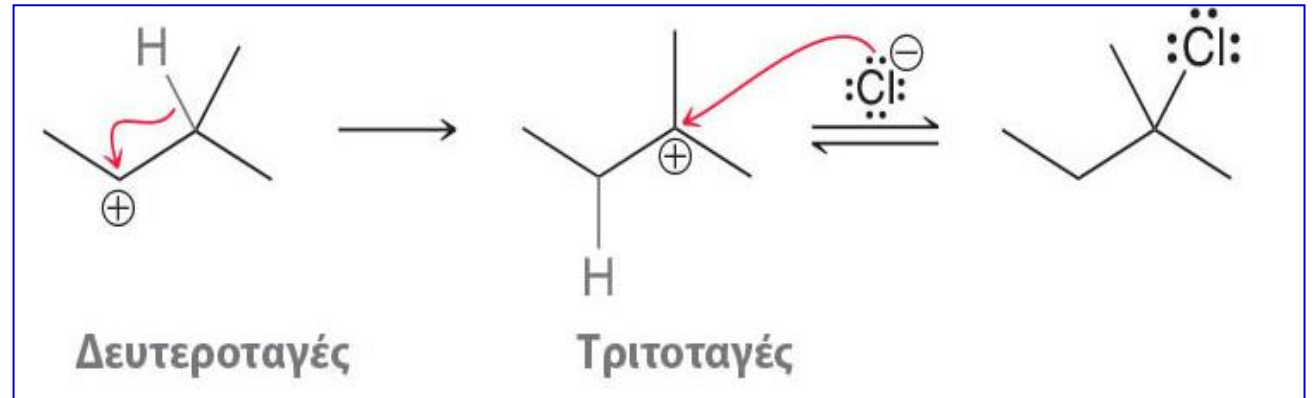


Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν μπορεί να προσβληθεί και από τις δύο πλευρές του επιπέδου

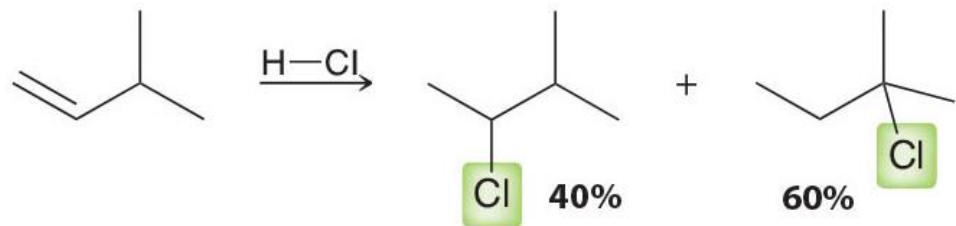


## Αναδιάταξη καρβοκατιόντος:

Τα ενδιάμεσα καρβοκατιόντα μπορεί να αναδιαταχθούν προς άλλα σταθερότερα

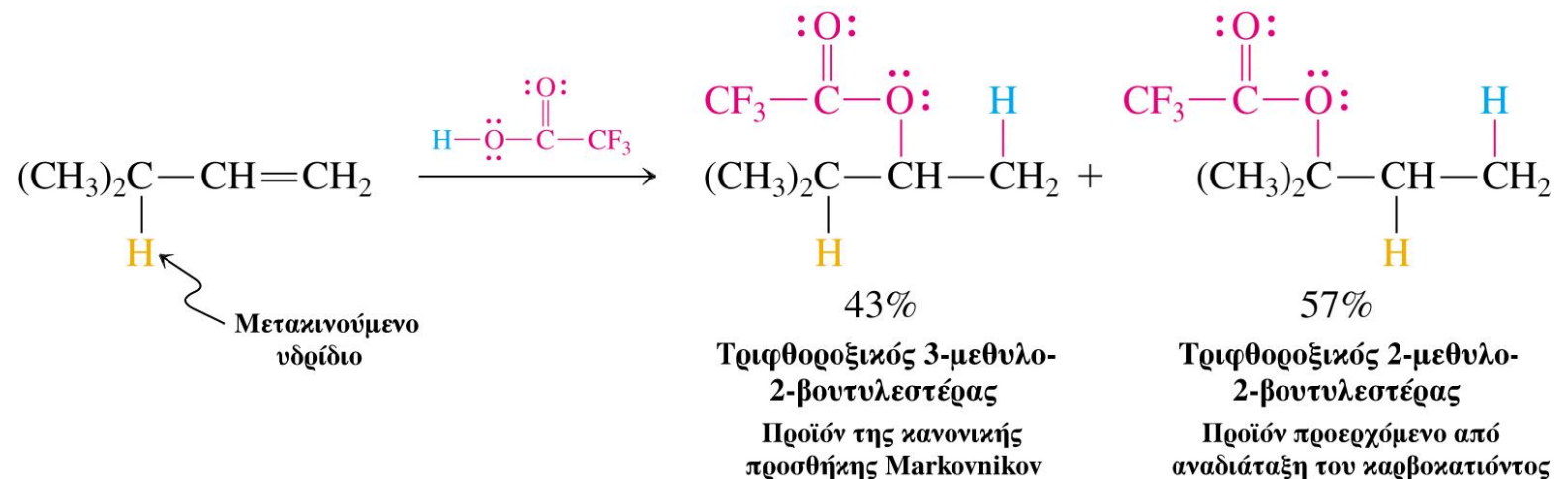


### Παραδείγματα:



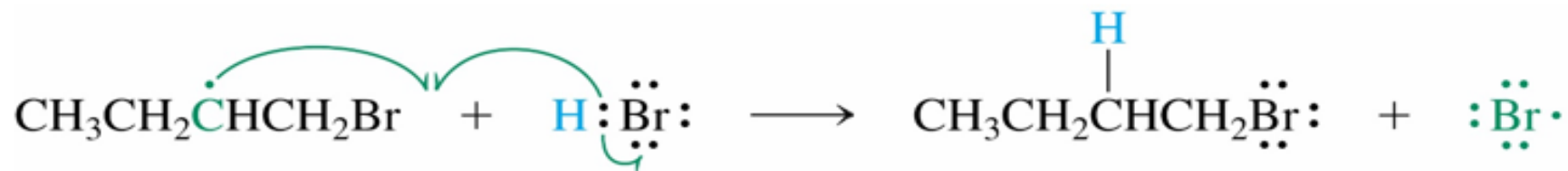
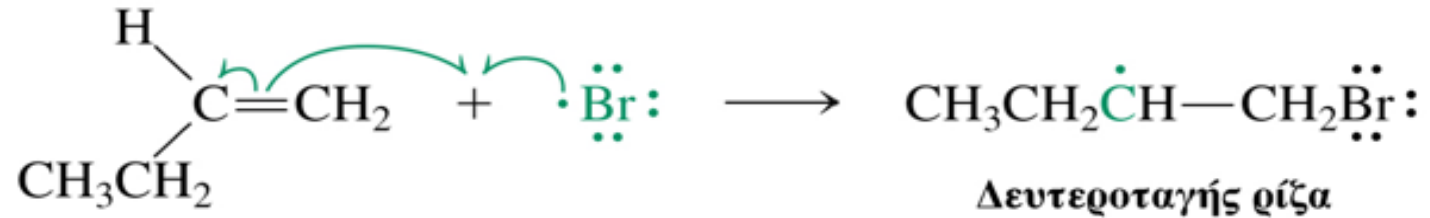
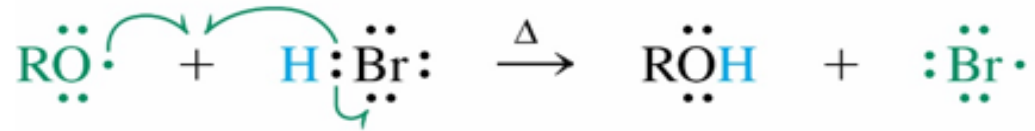
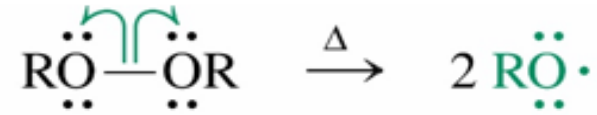
Προϊόν  
αναδιάταξης

### Προσθήκη του τριφθοροξικού οξέος στο 3-μεθυλο-1-βουτένιο



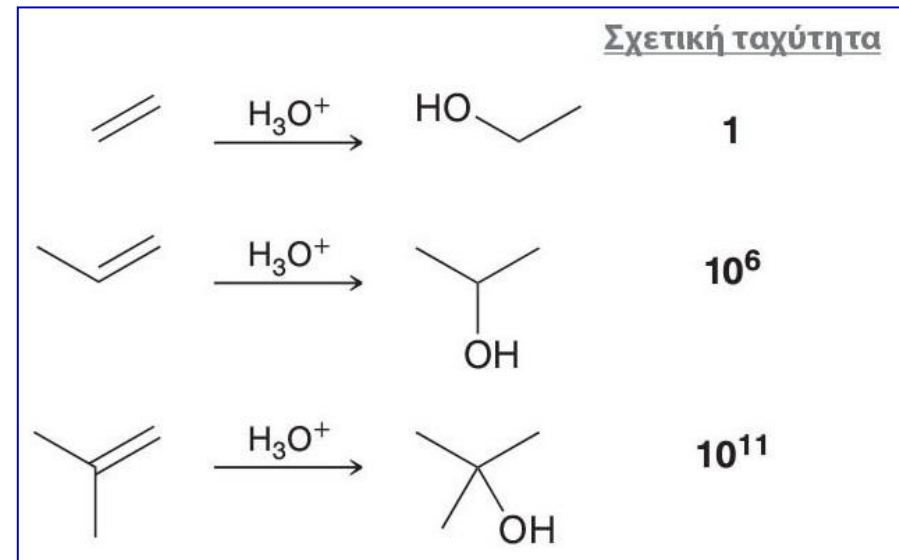
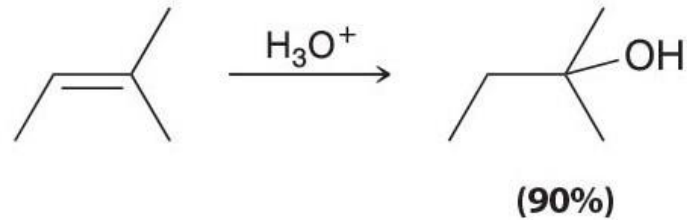
## 2. Υδροβρωμίωση αλκενίου με ρίζες (αντι-Markovnikov)

### Μηχανισμός



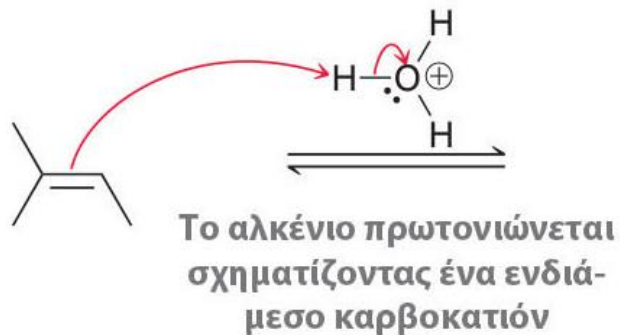
### 3. Ενυδάτωση καταλυόμενη από οξύ - Ηλεκτρονιόφιλη ενυδάτωση

Ακολουθεί τον κανόνα του Μαρκοννίκον

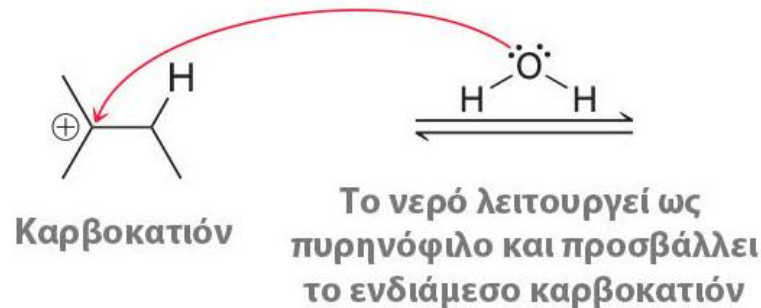


Μηχανισμός

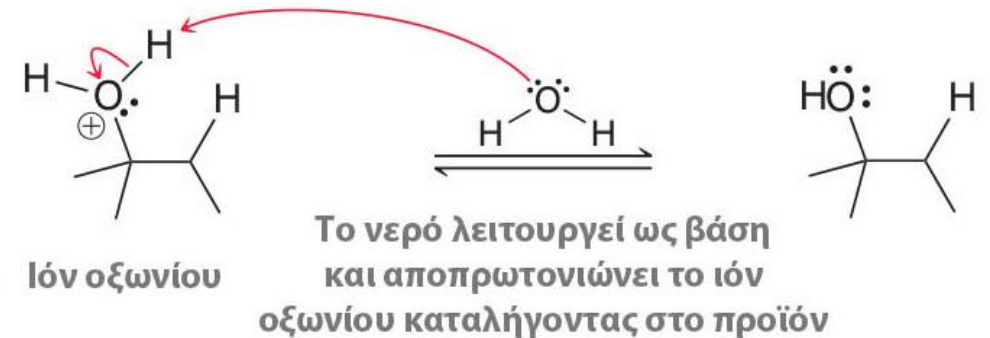
Μεταφορά πρωτονίου



Πυρηνόφιλη προσβολή

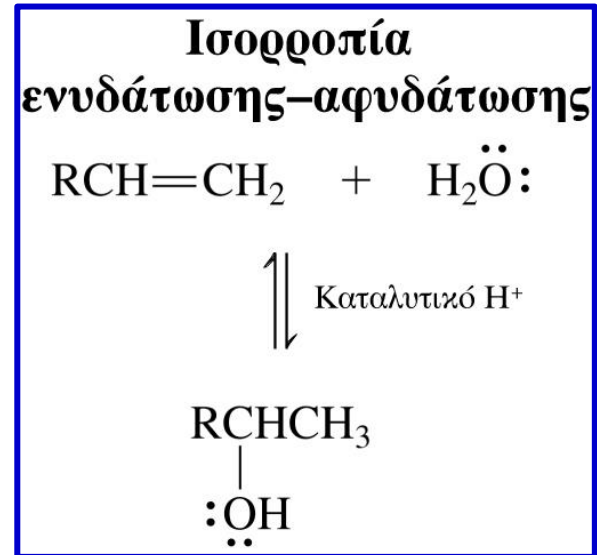


Μεταφορά πρωτονίου

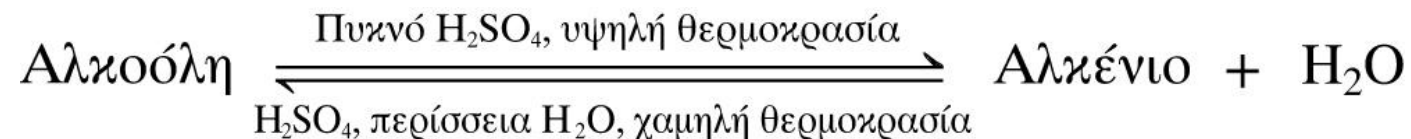


# Ηλεκτρονιόφιλη ενυδάτωση

Η ενυδάτωση αλκενίου και η αφυδάτωση αλκοόλης είναι διαδικασίες ισορροπίας

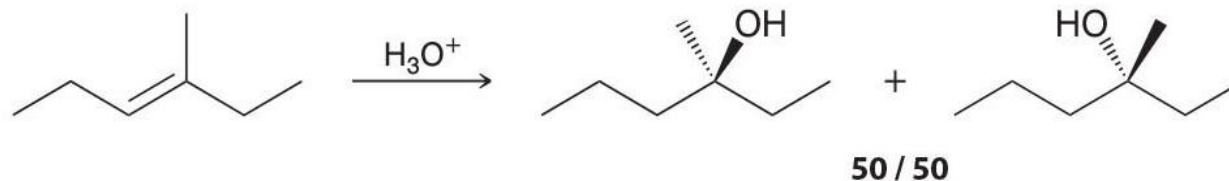


## Εφαρμογή της αρχής Le Châtelier

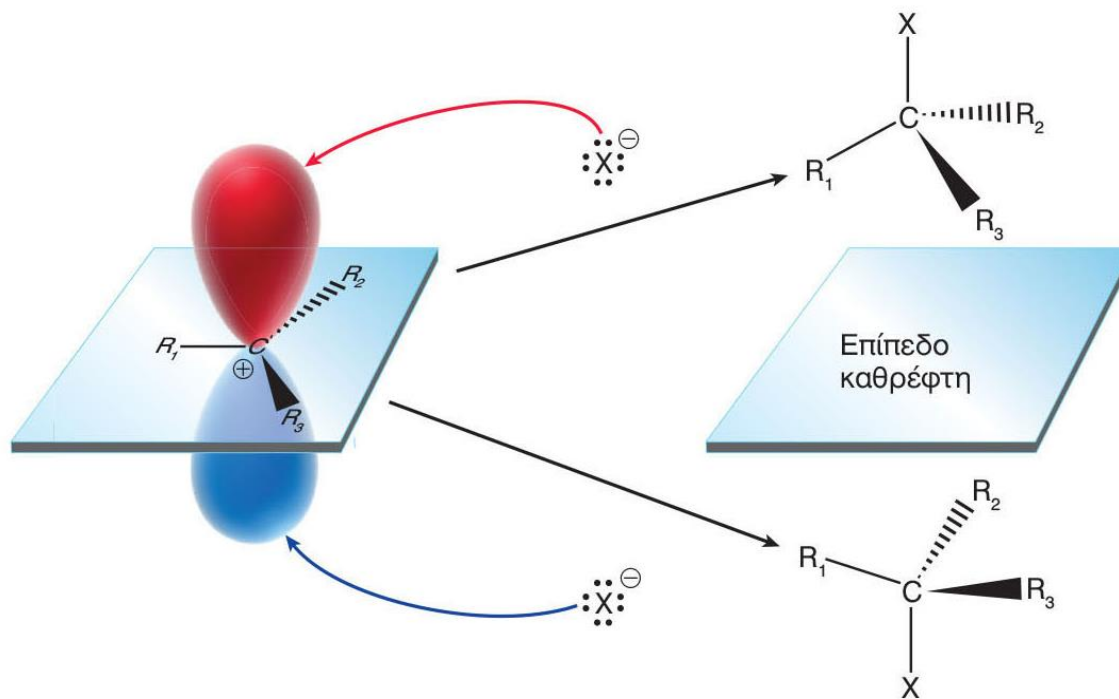


## Στεreoχημεία

Σχηματίζεται ρακεμικό μίγμα αλκοολών



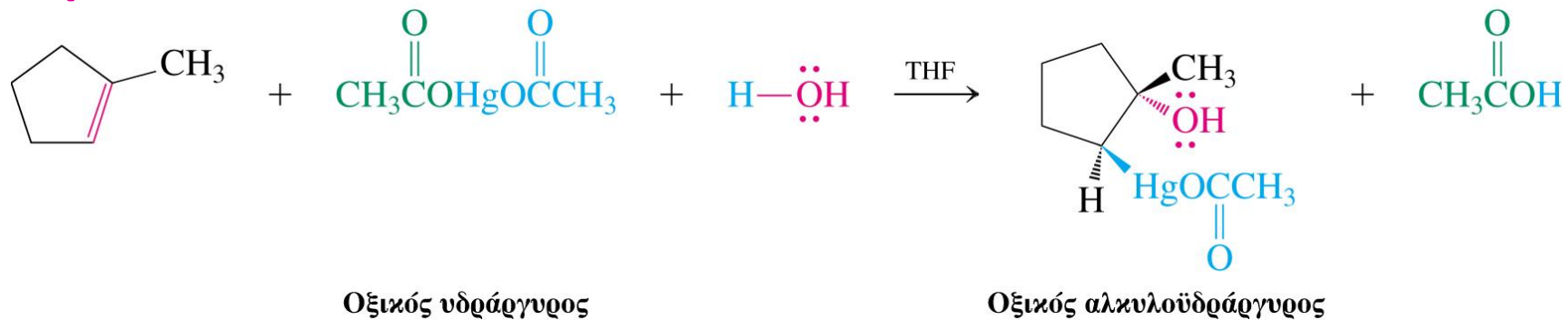
Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν είναι επίπεδο και μπορεί να προσβληθεί από οποιαδήποτε όψη του επιπέδου



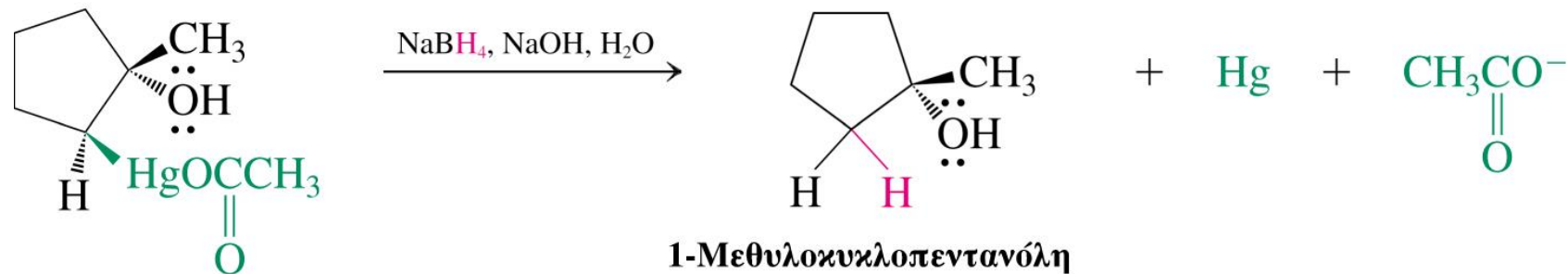
## 4. Οξυδραργύρωση-αφυδραργύρωση: Μια ειδική αντίδραση προσθήκης

Προσθήκη νερού σε αλκένιο χωρίς αναδιάταξη καρβοκατιόντος

### Οξυδραργύρωση



### Αφυδραργύρωση

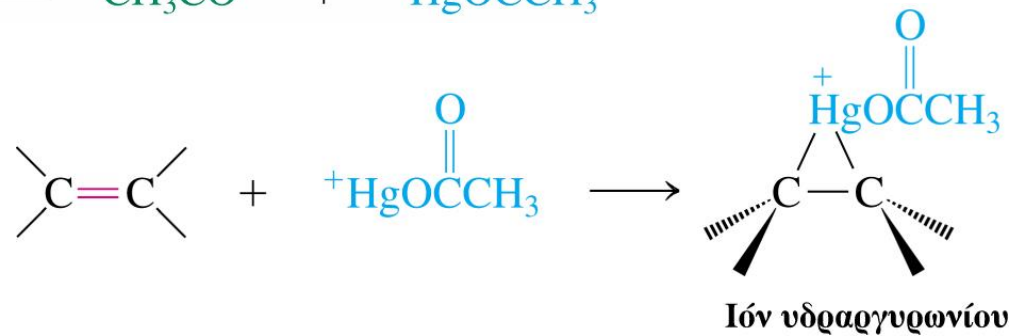


## Μηχανισμός

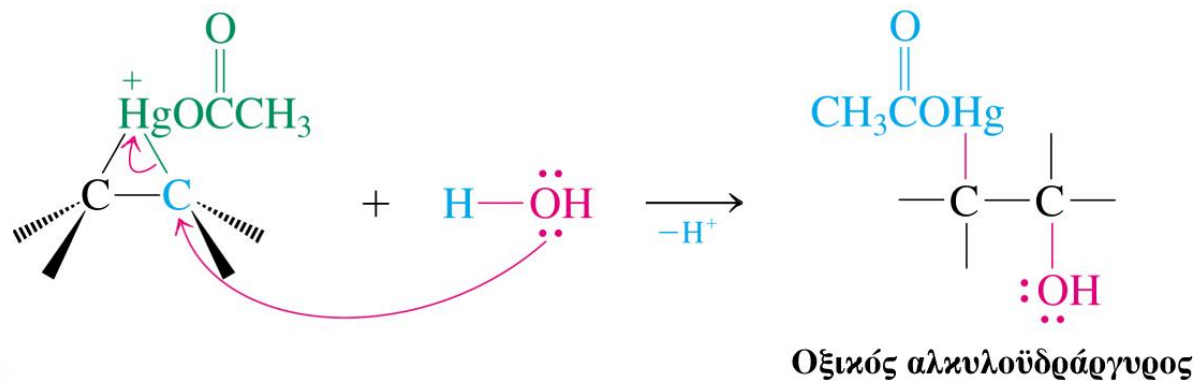
Στάδιο 1: Διάσταση



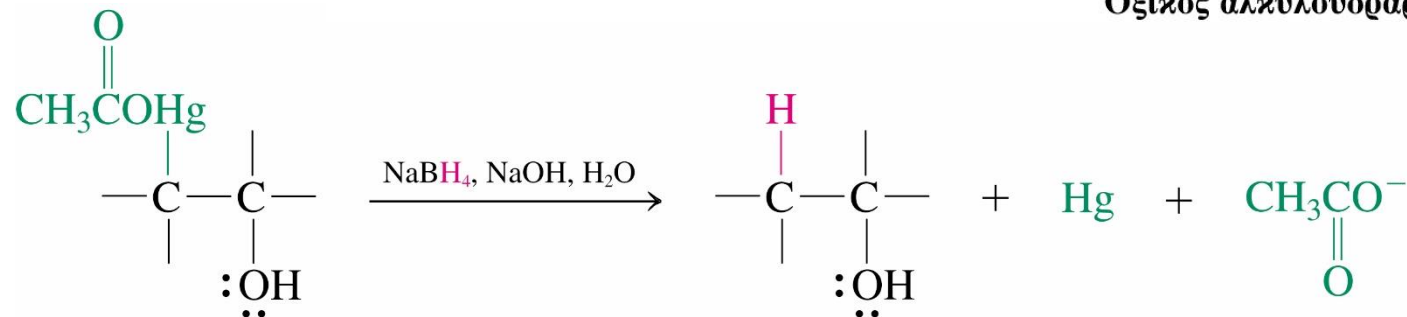
Στάδιο 2: Ηλεκτρονιόφιλη προσβολή



Στάδιο 3: Πυρηνόφιλη διάνοιξη  
(τοποεκλεκτικότητα κατά  
Markovnikov)

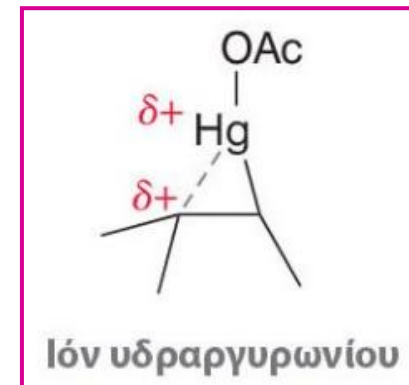
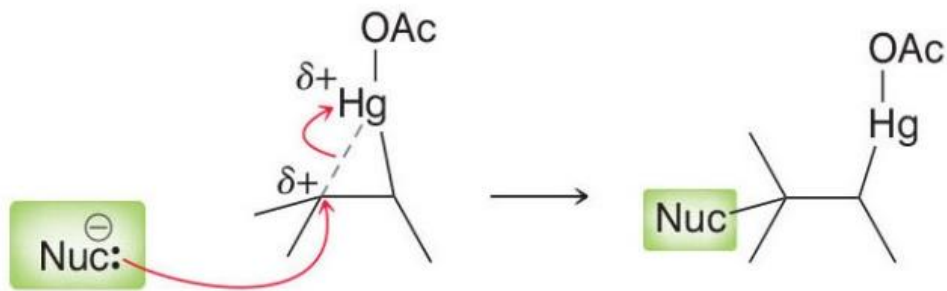


Στάδιο 4. Αναγωγή



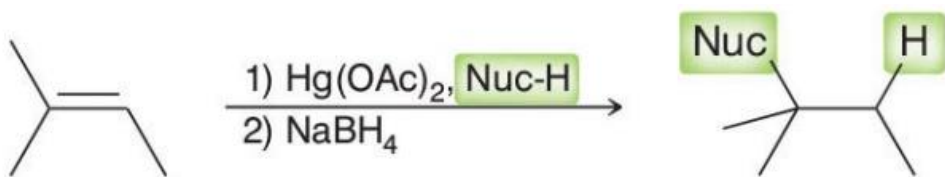
## Μηχανισμός

Προσβολή από πυρηνόφιλο στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα του υδραργυριωμένου που φέρει μέρος θετικού φορτίου

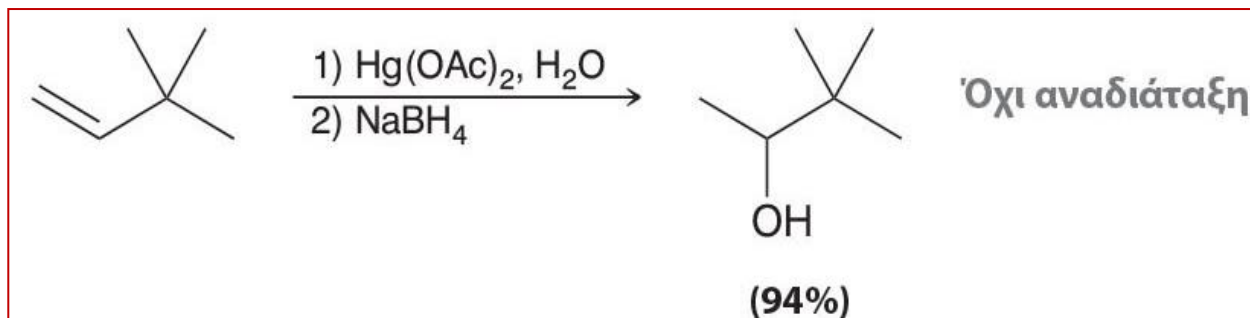


Μερικός χαρακτήρας καρβοκατιόντος

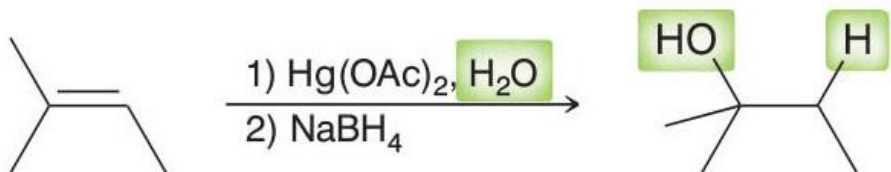
Προσβολή από πυρηνόφιλο - Αφυδραργύρωση



Ενυδάτωση αλκενίου χωρίς αναδιάταξη



Προσθήκη νερού σε αλκένιο

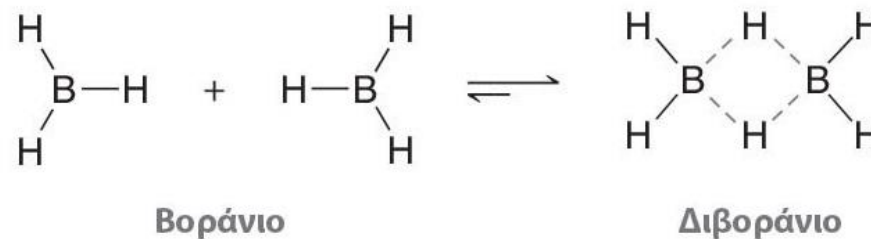
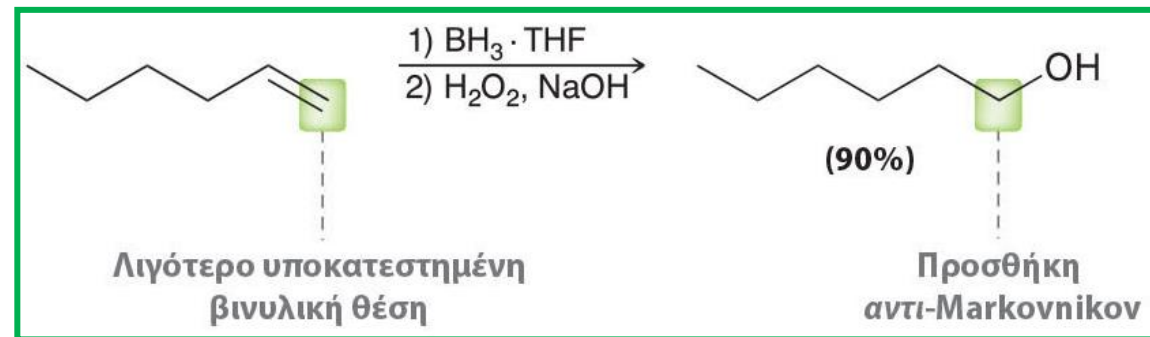
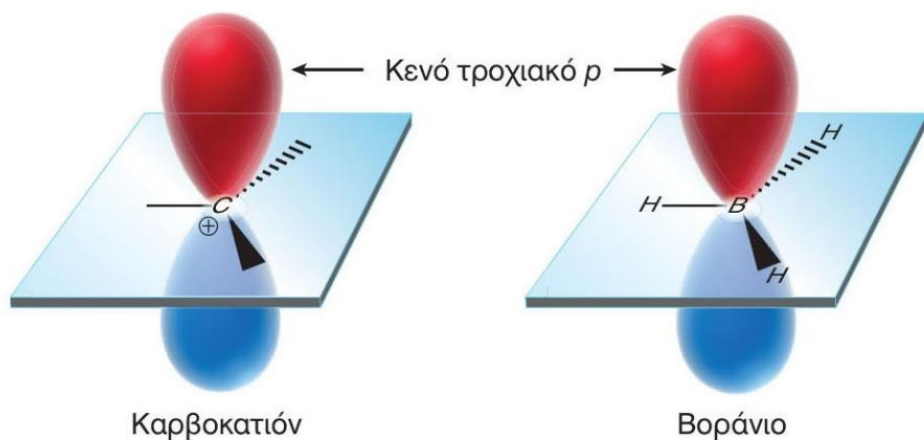
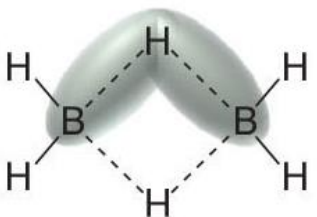




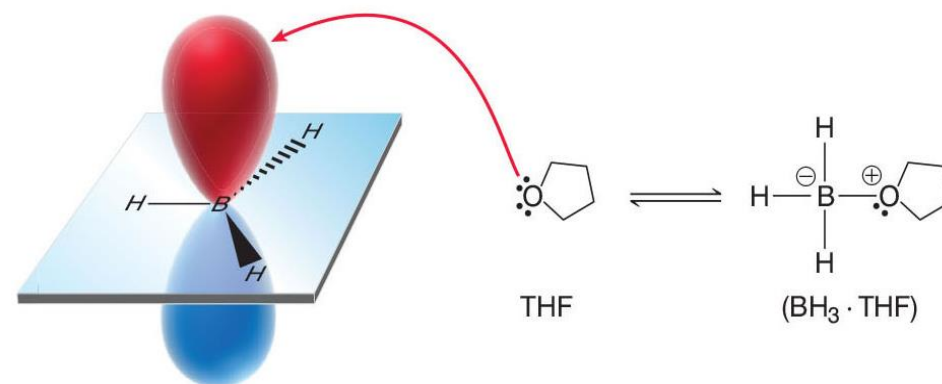
## 5. Υδροβορίωση – οξείδωση: Μια στερεοειδική αντι-Markovnikov ενυδάτωση

### Δομή του βορανίου

Μόνο δύο ηλεκτρόνια  
εξαπλωμένα επάνω  
σε τρία άτομα

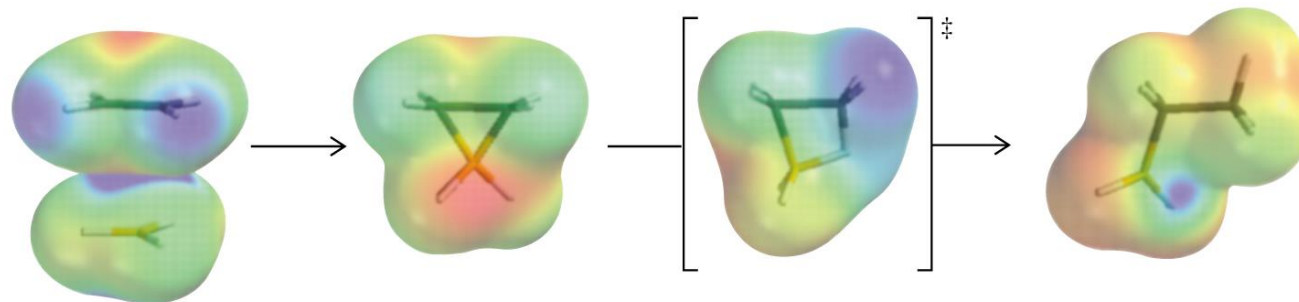
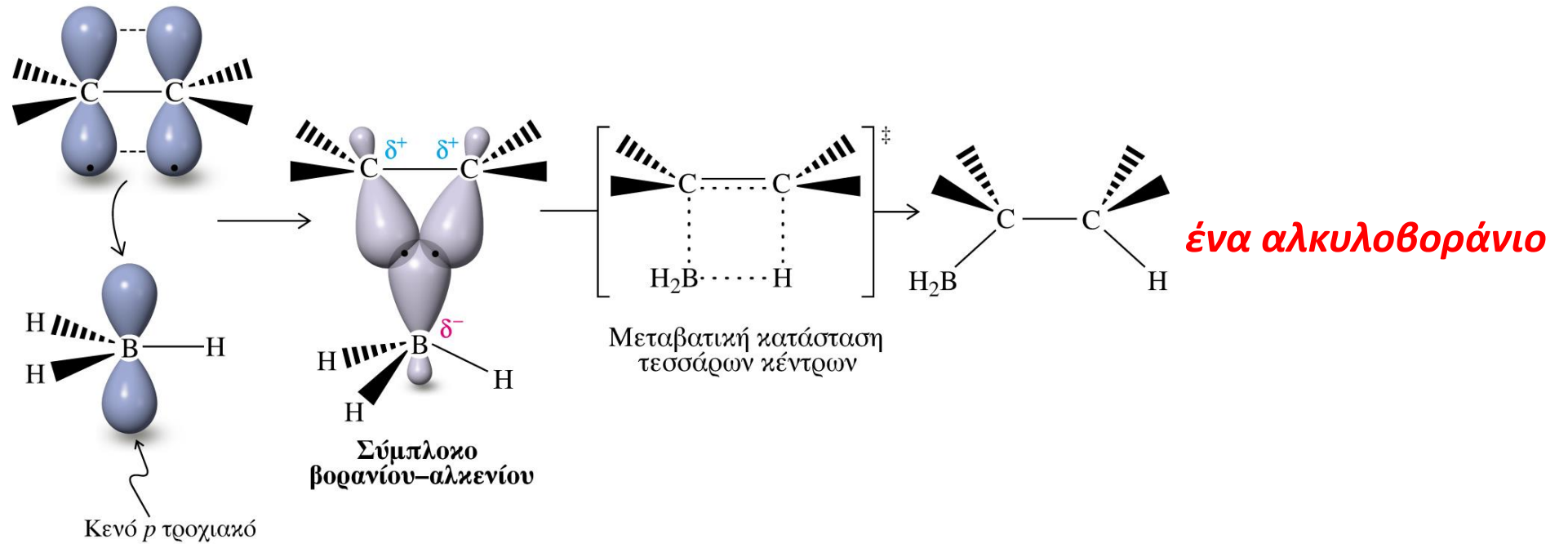


Σταθεροποίηση με προσφορά ηλεκτρονίων από τον διαλύτη



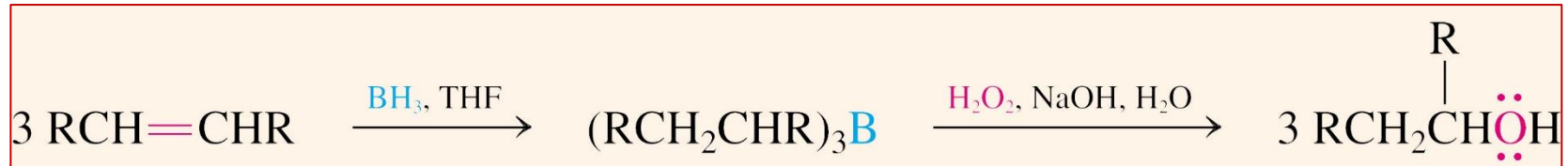
# Μηχανισμός της υδροβορίωσης

Ο δεσμός βορίου-υδρογόνου προστίθεται στους διπλούς δεσμούς

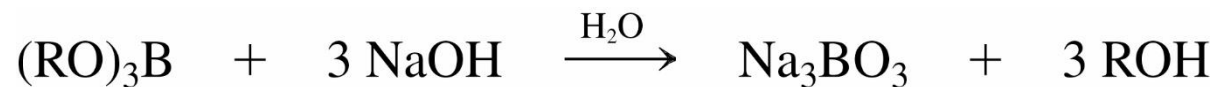
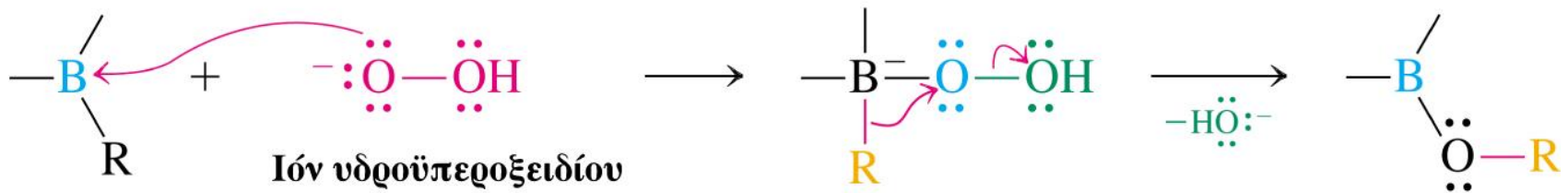


## Η οξείδωση των αλκυλοβορανίων δίνει αλκοόλες

Η ακολουθία υδροβορίωσης – οξείδωσης: προσθήκη στον διπλό δεσμό των συστατικών του νερού



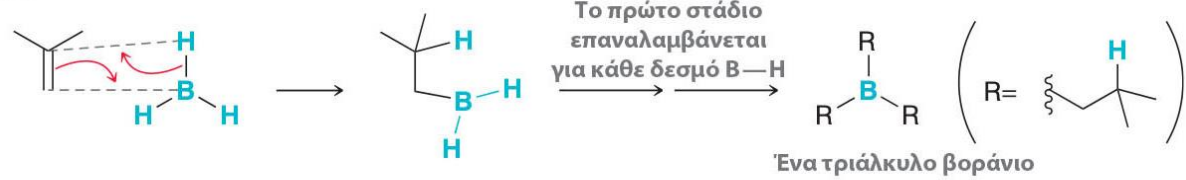
### Μηχανισμός οξείδωσης αλκυλοβορανίου



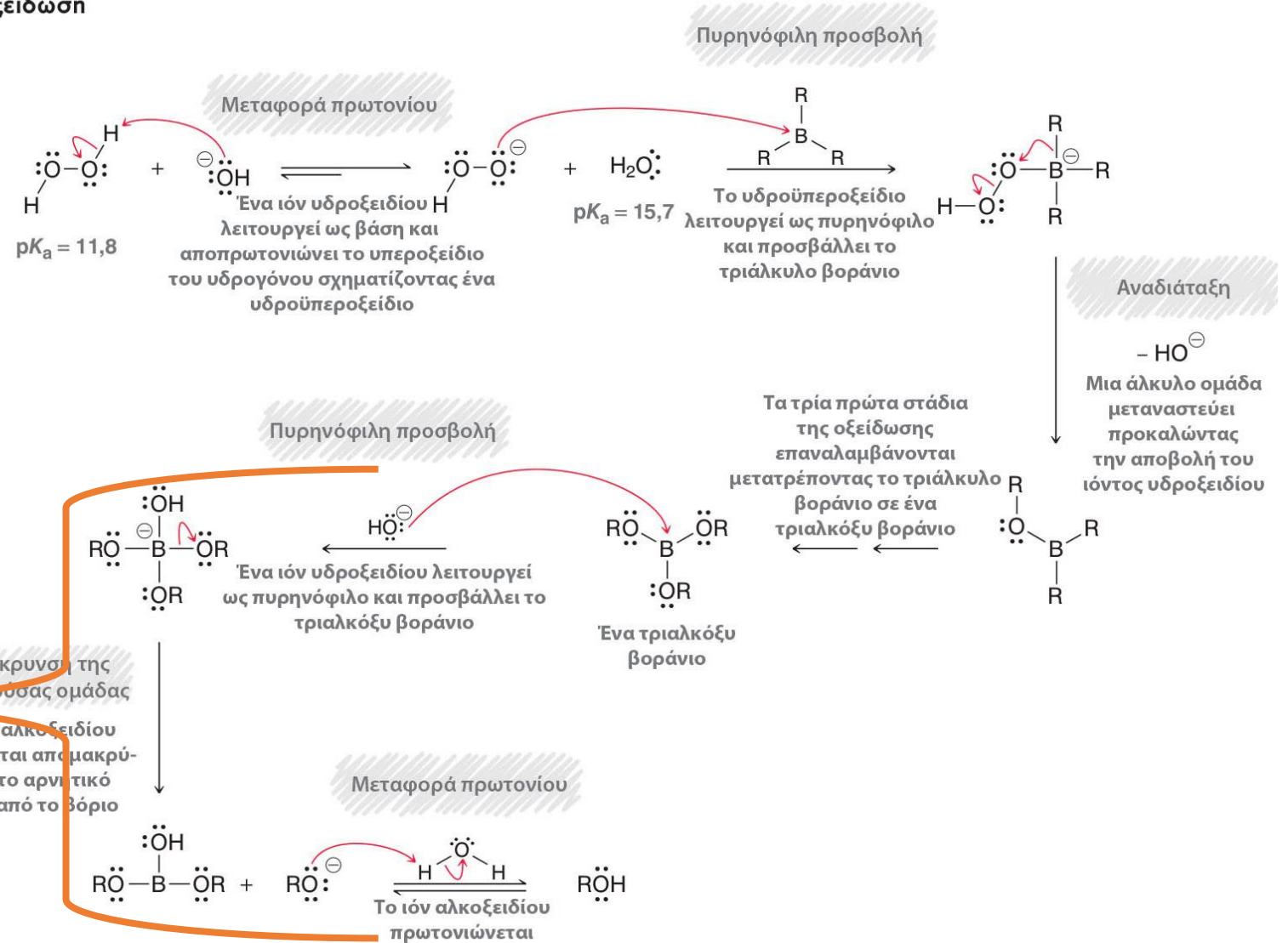
# Υδροβορίωση – οξείδωση

## Μηχανισμός

### Υδροβορίωση



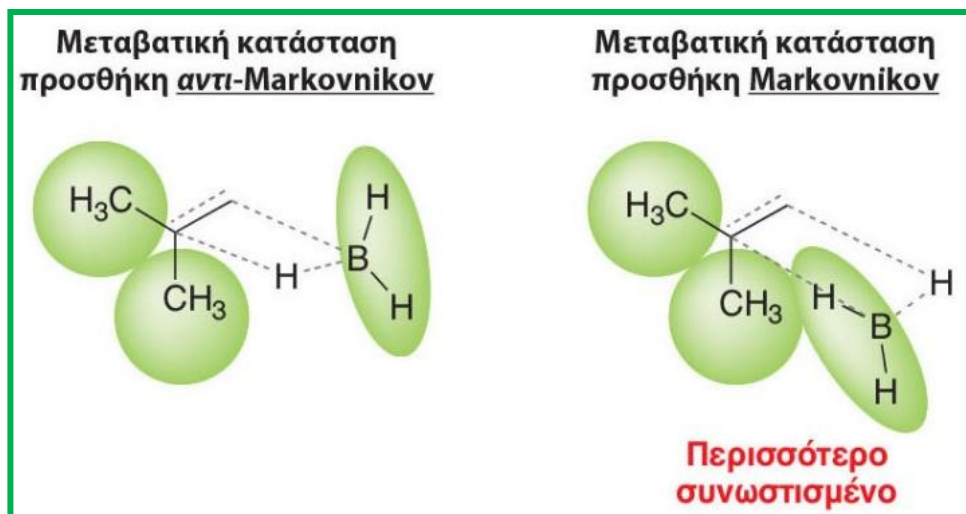
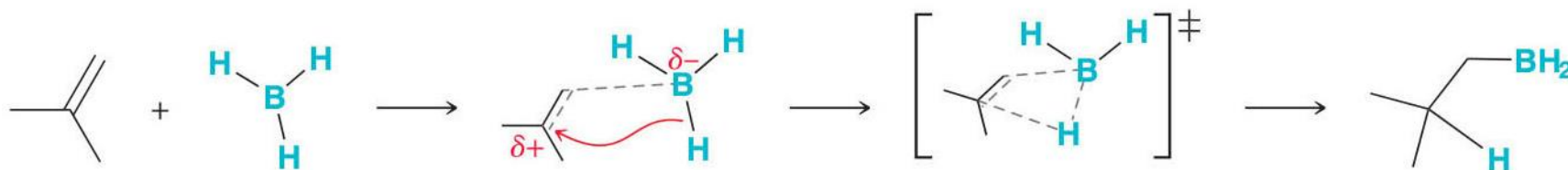
### Οξείδωση



## ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΣΤΑΔΙΩΝ

## Τοποεκλεκτικότητα Υδροβορίωσης

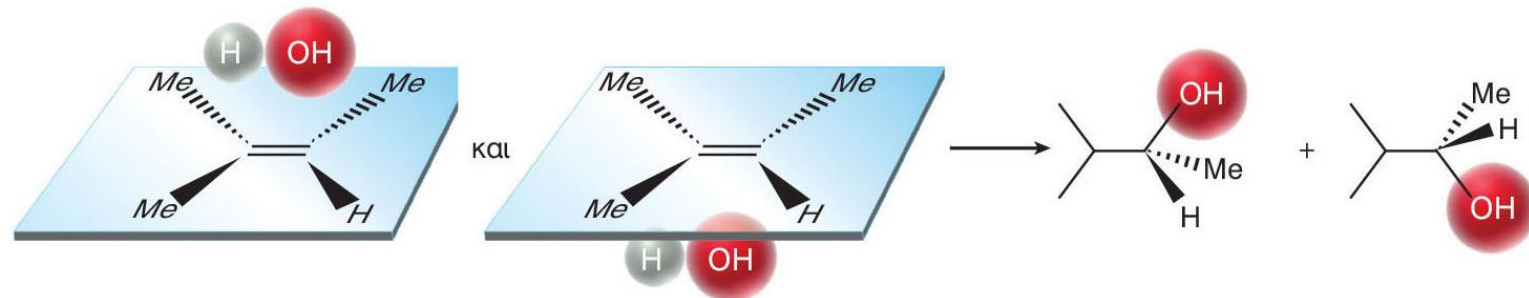
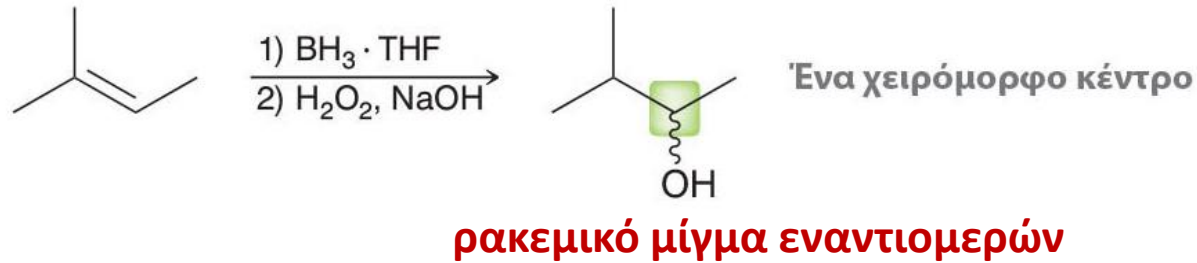
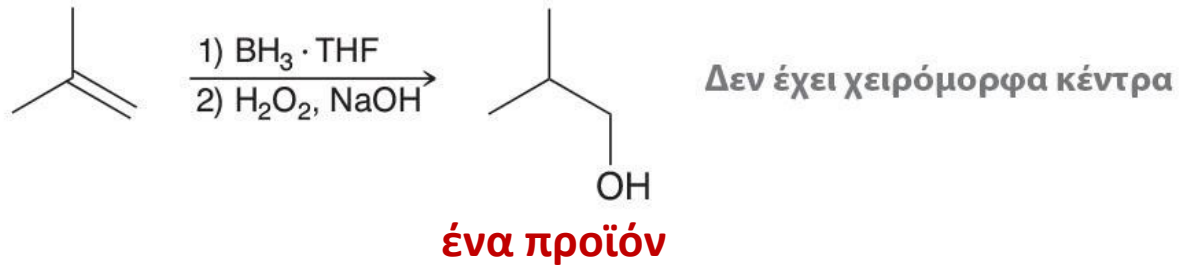
- Στο περισσότερο υποκατεστημένο άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού αναπτύσσεται μερικό θετικό φορτίο, καθώς ο π δεσμός προσβάλλει το κενό p τροχιακό του βορίου.
- Η ομάδα BH<sub>2</sub> προστίθεται στον λιγότερο υποκατεστημένο άνθρακα.



Η μεταβατική κατάσταση προσθήκης αντι-Markovnikov είναι χαμηλότερης ενέργειας λόγω του ελαττωμένου στεreoχημικού συνωπισμού

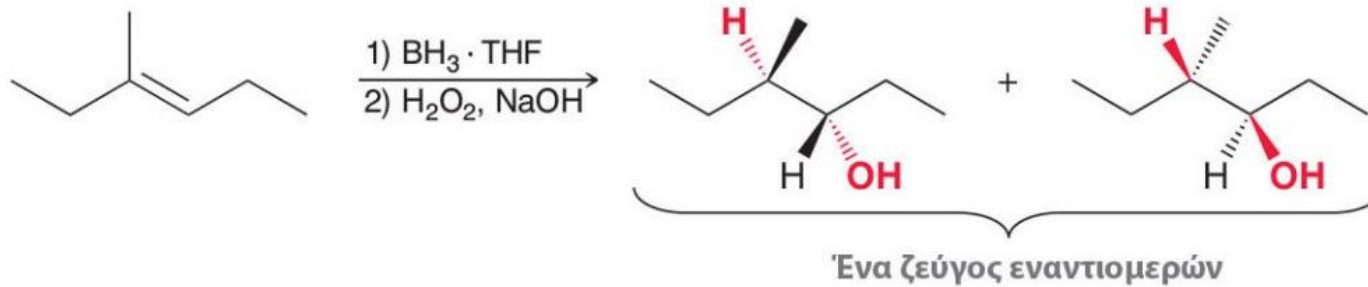
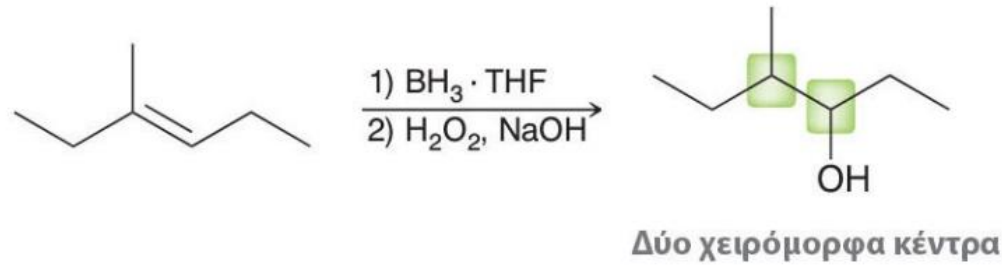
# Στερεοειδικότητα Υδροβορίωσης

- Η υδροβορίωση είναι μία σύγχρονη **συν-προσθήκη H και BH<sub>2</sub>** στον διπλό δεσμό.
- Όταν το προϊόν περιέχει ένα ασύμμετρο κέντρο, σχηματίζεται **ρακεμικό μίγμα εναντιομερών**, οπτικά ανενεργό.



## Στερεοειδικότητα Υδροβορίωσης

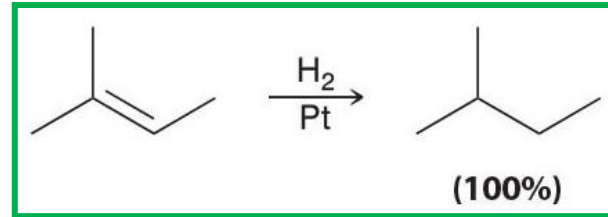
- Όταν το προϊόν περιέχει δύο ασύμμετρα κέντρα, σχηματίζεται ζεύγος δύο μόνο εναντιομερών, οπτικά ανενεργό (ρακεμικό μίγμα).



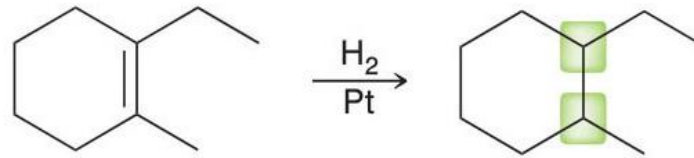
*Τα άλλα διαστεροϊσομερή  
δεν σχηματίζονται.*

Η *συν-* προσθήκη στην υδροβορίωση καθορίζει τη σχετική στερεοχημεία στα προϊόντα.

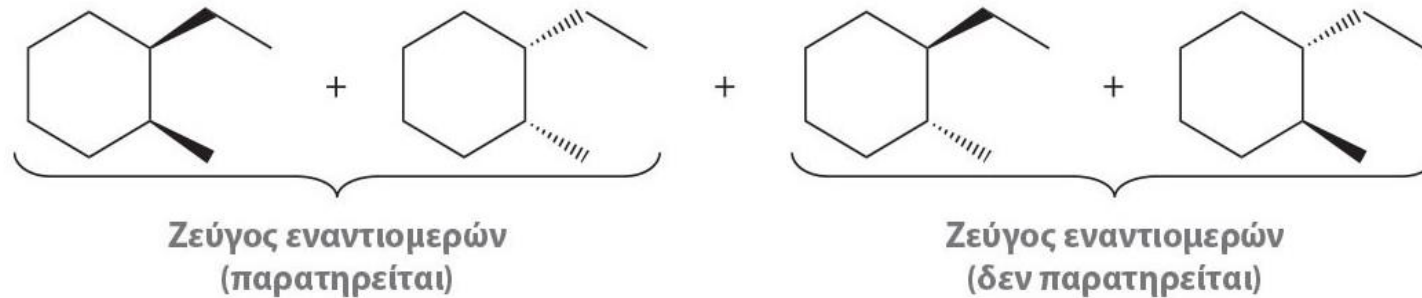
## 6. Καταλυτική υδρογόνωση



συν- προσθήκη



προϊόν αναγωγής με δύο ασύμμετρα κέντρα

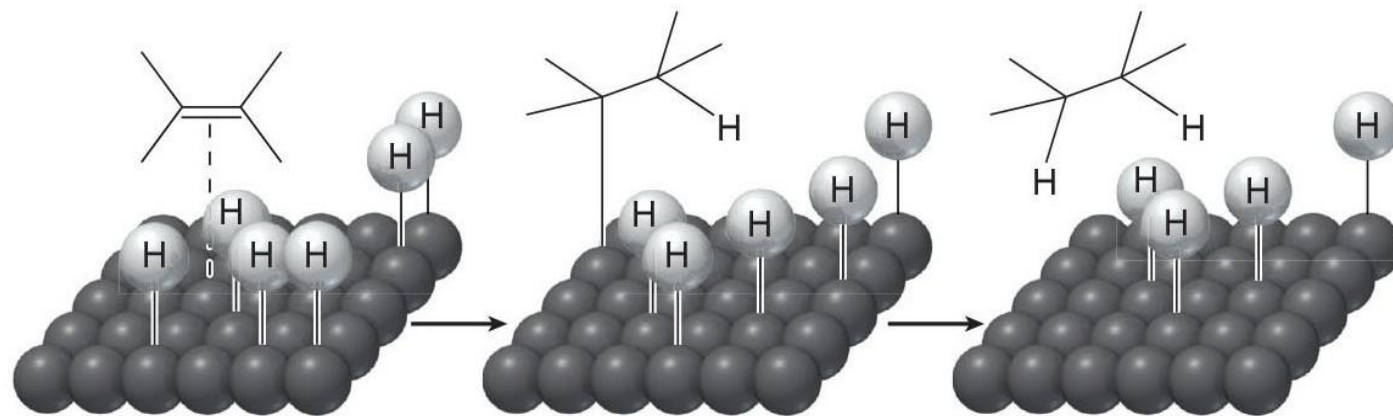
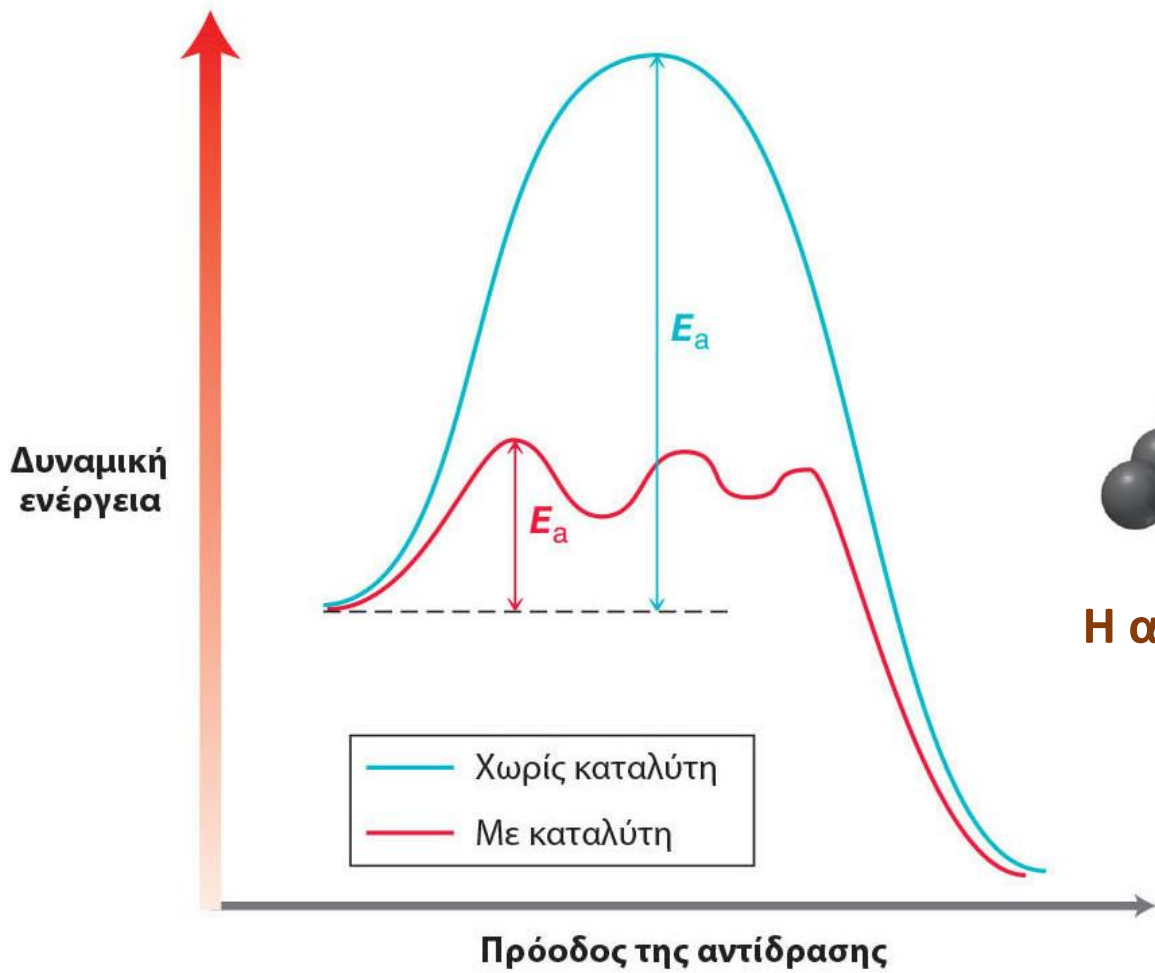


Όπως και στην υδροβορίωση η σχετική στερεοχημεία στα προϊόντα είναι καθορισμένη, αλλά η απόλυτη όχι (ρακεμικό μίγμα εναντιομερών).



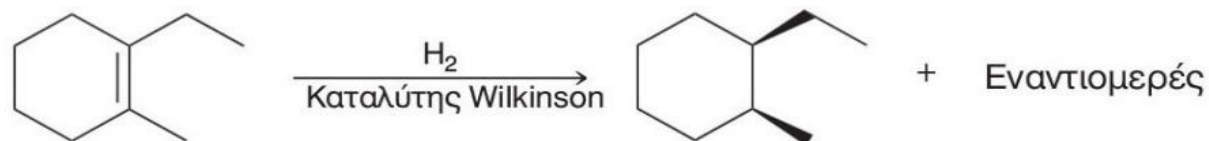
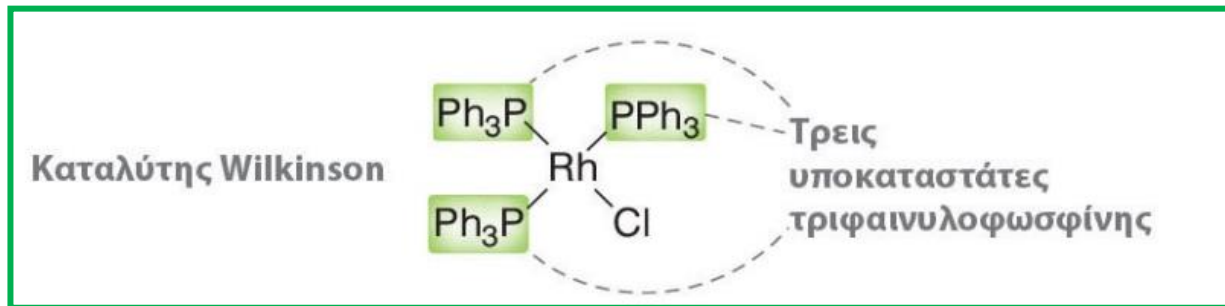
## Ο ρόλος του καταλύτη:

- ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης
- συν-προσθήκη



Η αντίδραση γίνεται στην επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη

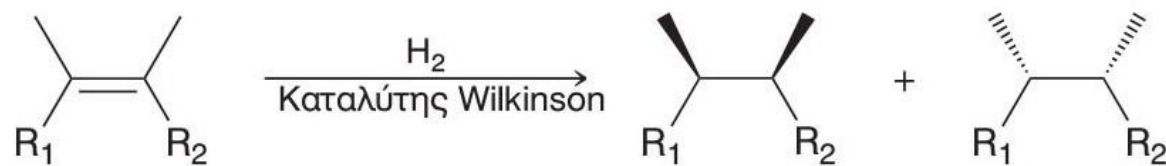
**Ομογενής κατάλυση: ο καταλύτης είναι διαλυτός στο μέσο που διεξάγεται η αντίδραση**



**Δημιουργία ενός χειρόμορφου κέντρου:**

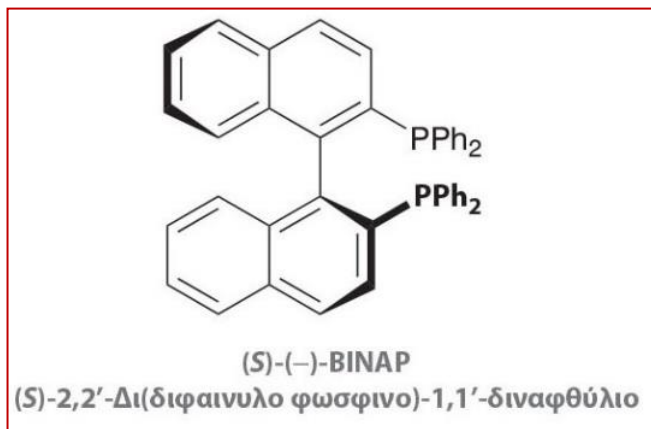
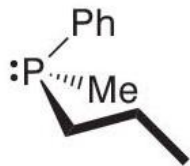


**Δημιουργία δύο χειρόμορφων κέντρων:**

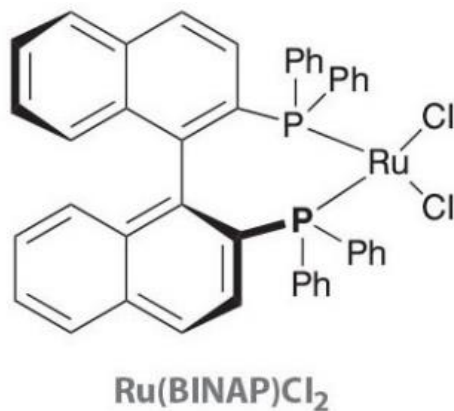
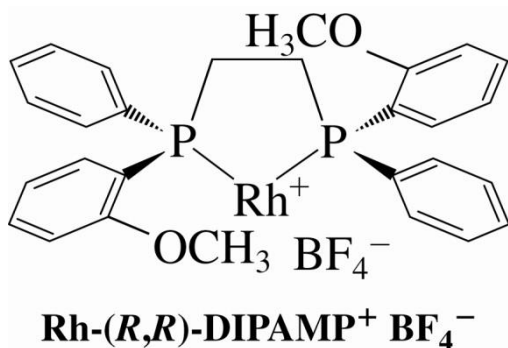


# Ασύμμετρη υδρογόνωση: Χρήση χειρόμορφων καταλυτών

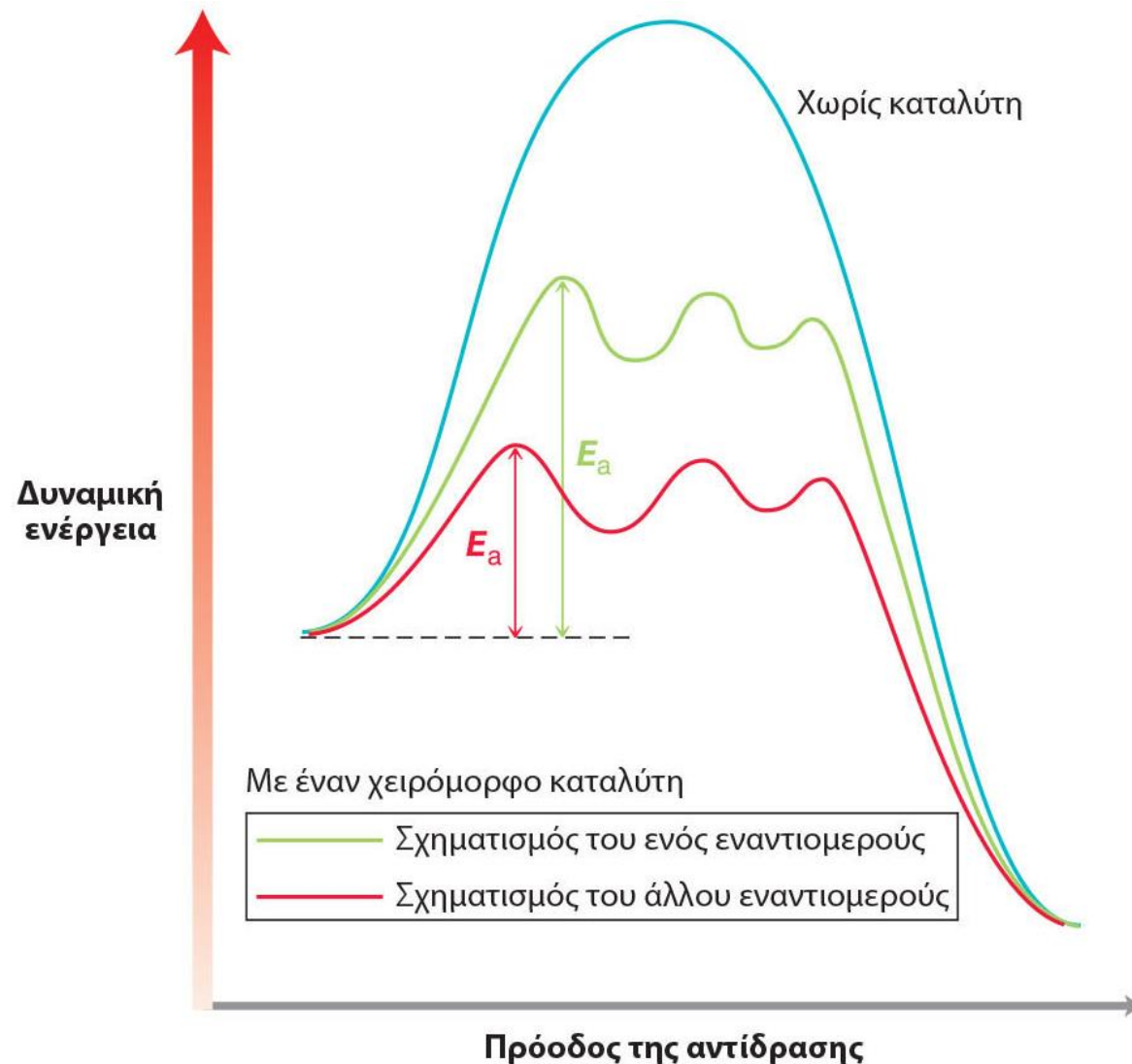
## Χειρόμορφοι υποκαταστάτες φωσφίνης



## Χειρόμορφοι καταλύτες



## Ο ρόλος του καταλύτη



# Ασύμμετρη υδρογόνωση

