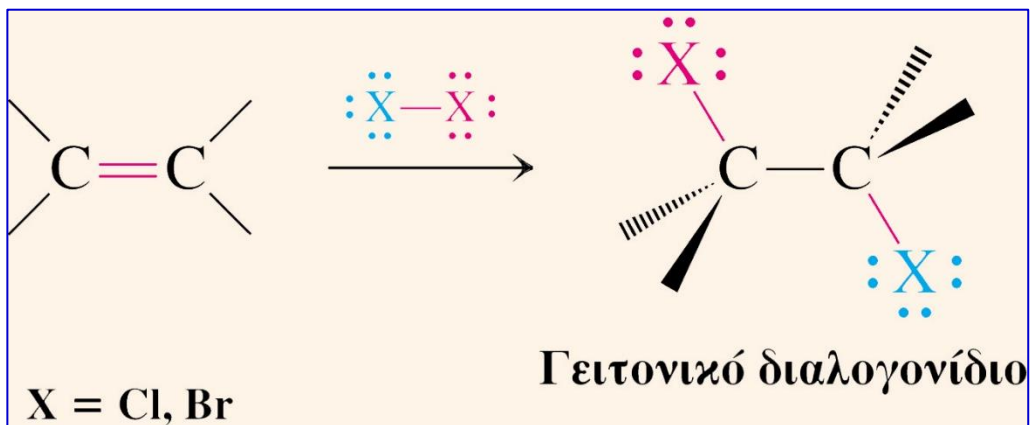
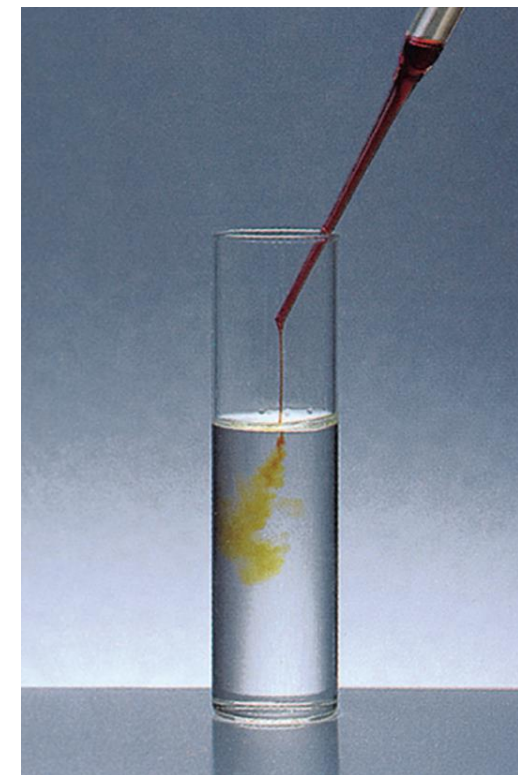


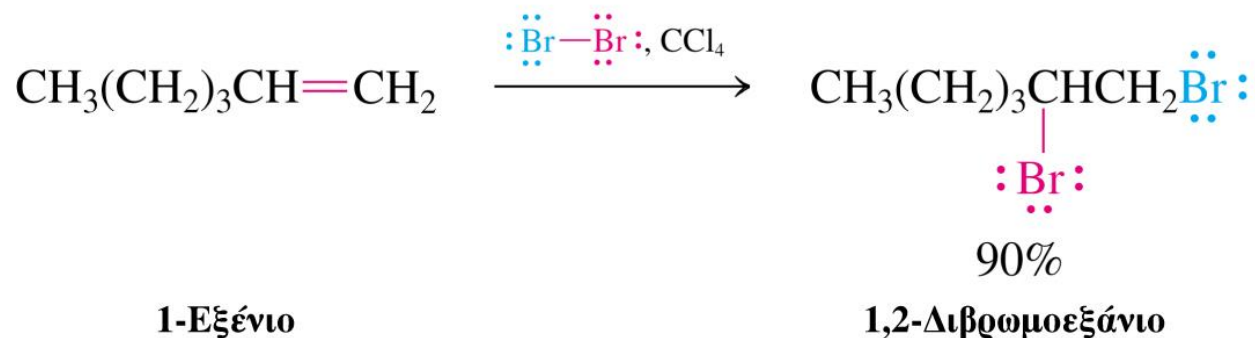
7. Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη αλογόνου - Αλογόνωση



Η αντίδραση με το φθόριο είναι πολύ βίαιη ενώ η αντίδραση με το ιώδιο δίνει πολύ μικρές αποδόσεις

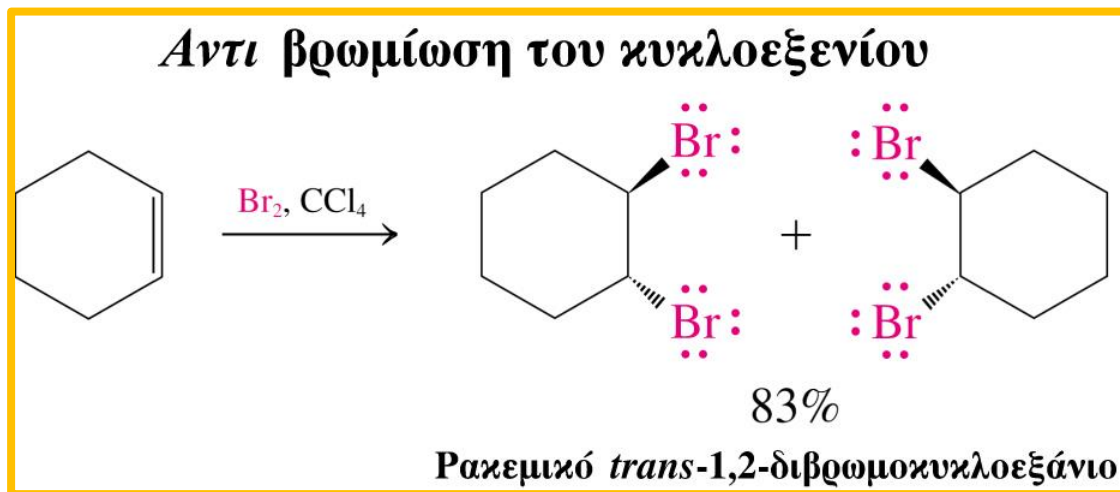
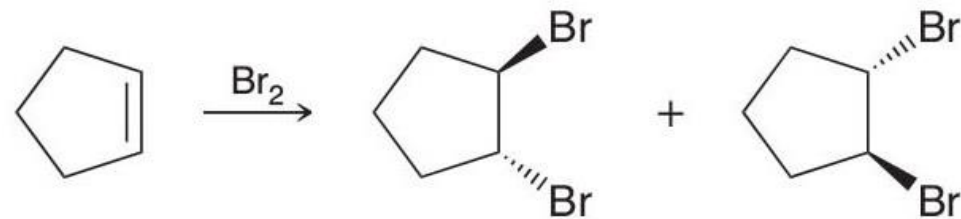


Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του Br_2 στο 1-εξένιο



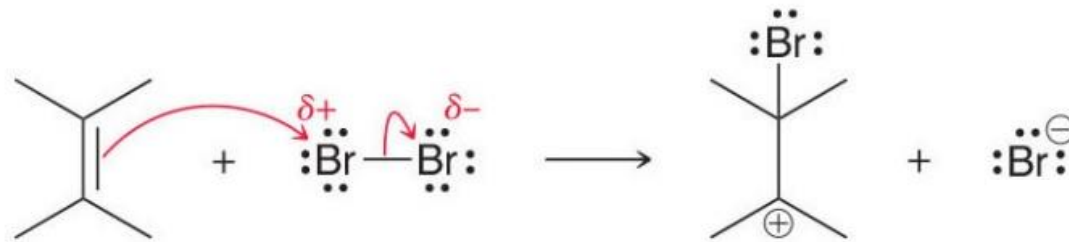
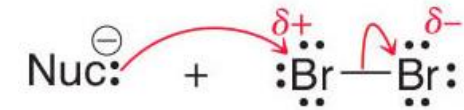
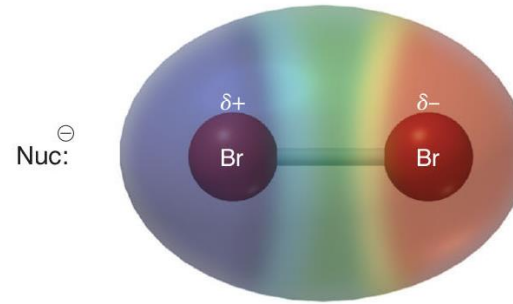
Η προσθήκη βρωμίου σε ένα αλκένιο προκαλεί σχεδόν αμέσως απώλεια του κόκκινου χρώματος του Br_2 καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση

Στερεοειδικότητα: **αντι προσθήκη**

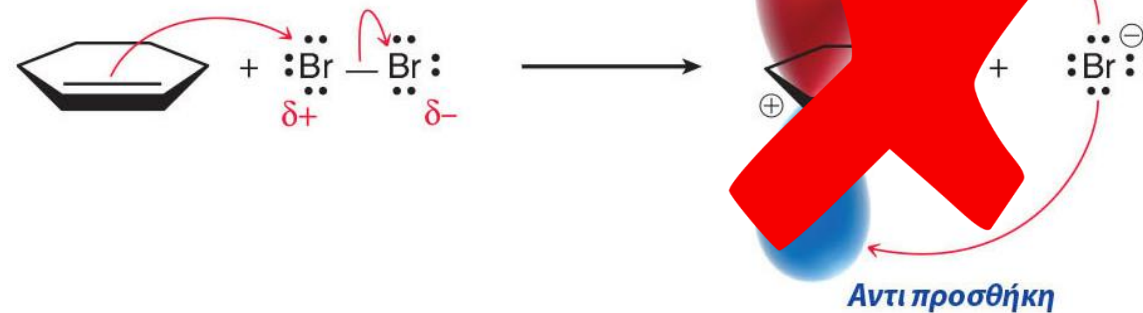


Μηχανισμός

Το μόριο του βρωμίου είναι πολώσιμο.
Η προσέγγιση του πυρηνόφιλου προκαλεί εξ επαγωγής πόλωση του βρωμίου.

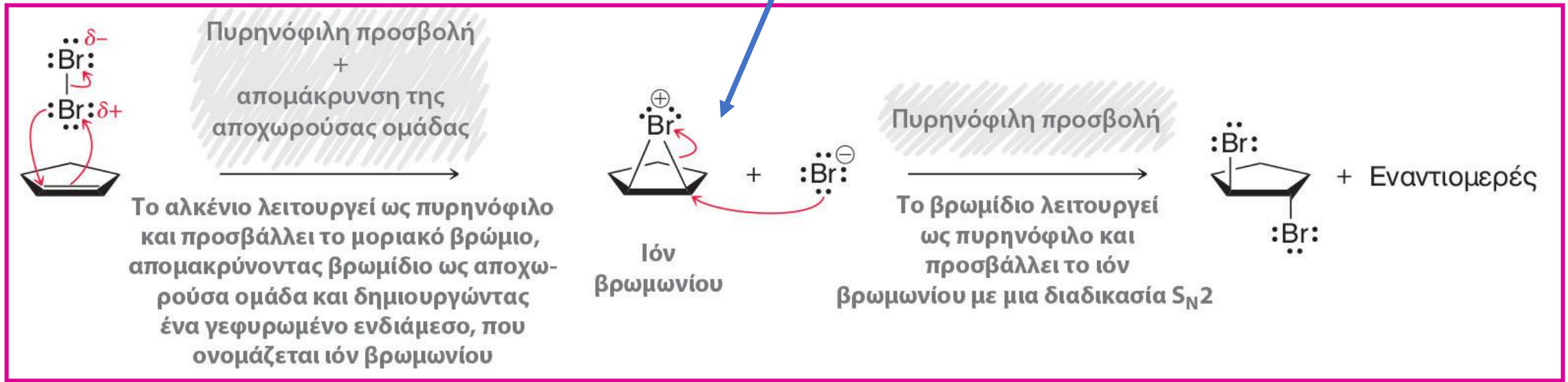


Ο σχηματισμός ενδιάμεσου καρβοκατιόντος δεν εξηγεί τη στερεοειδικότητα της αντίδρασης

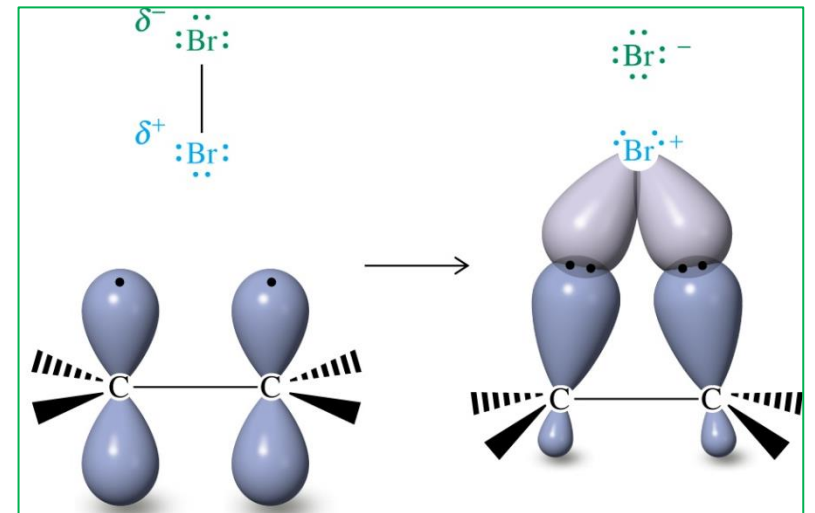
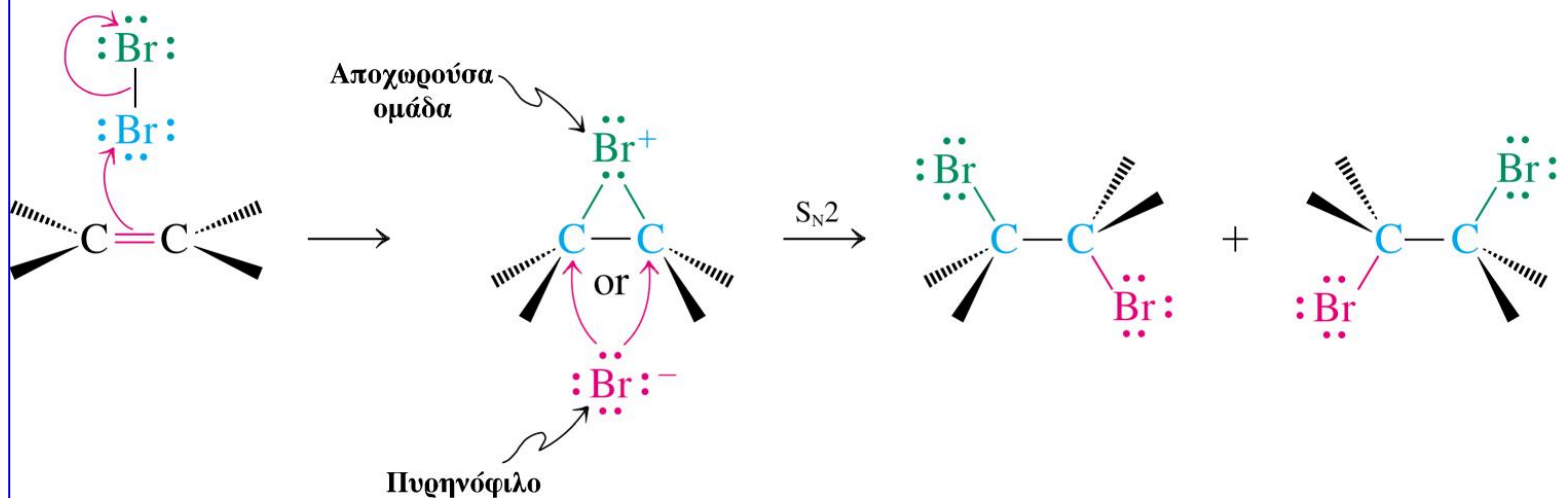


Αλογόνωση: Τα κυκλικά ιόντα βρωμινίου εξηγούν τη στεreoχημεία

Μηχανισμός

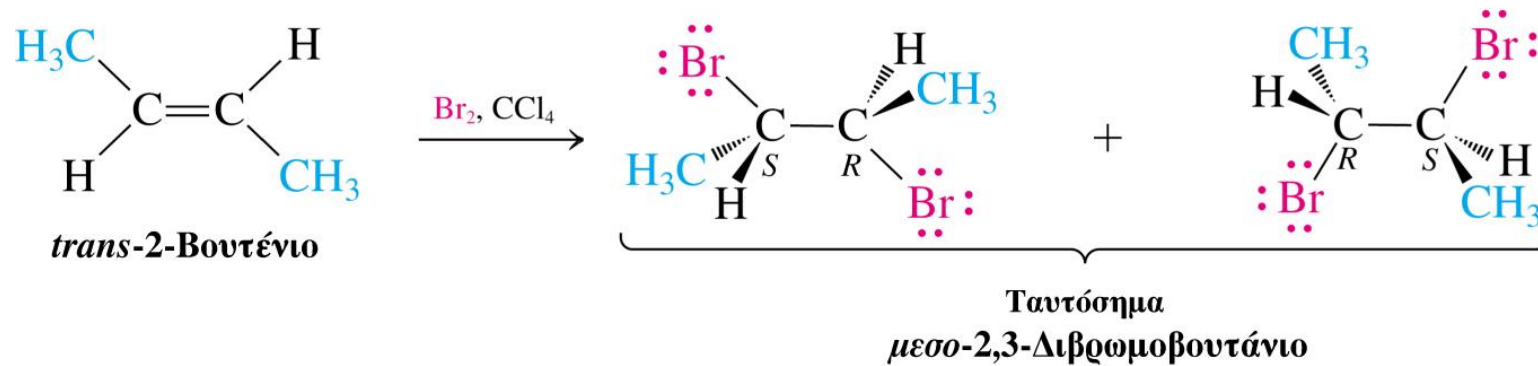
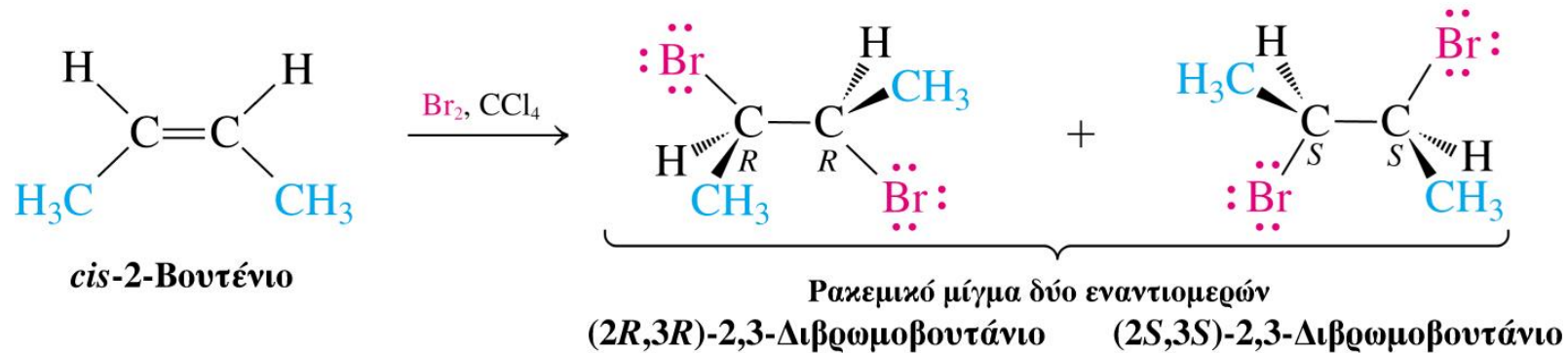


Σχηματισμός και πυρηνόφιλη διάνοιξη ενός κυκλικού ιόντος βρωμινίου



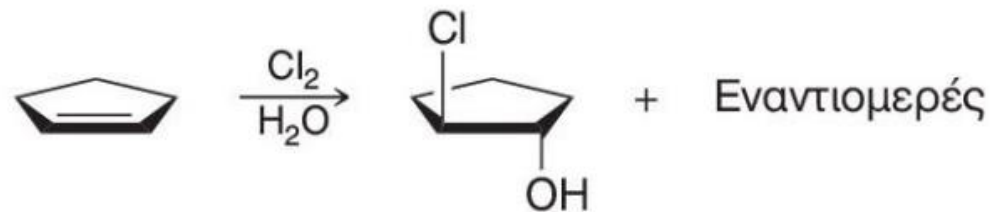
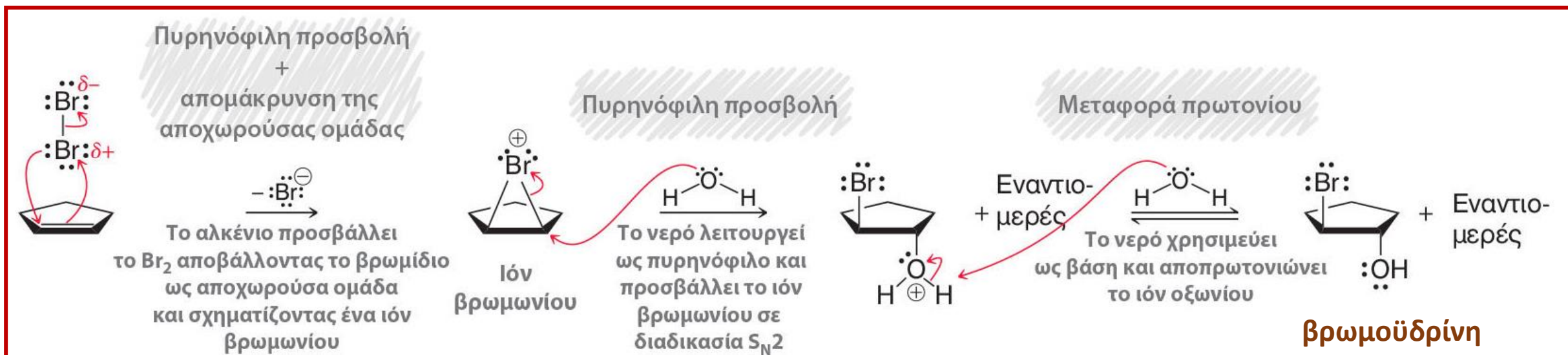
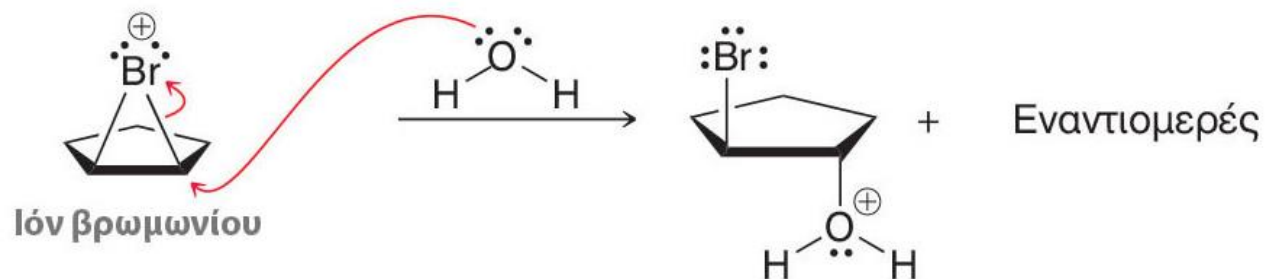
Το στεreoχημικό αποτέλεσμα των αντιδράσεων αλογόνωσης εξαρτάται από την απεικόνιση του αλκενίου

Στεροειδική βρωμίωση του 2-βουτενίου



Η γενικότητα της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης: Σχηματισμός αλοϋδρίνης

Το ιόν του βρωμινίου μπορεί να παγιδευθεί από άλλα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια

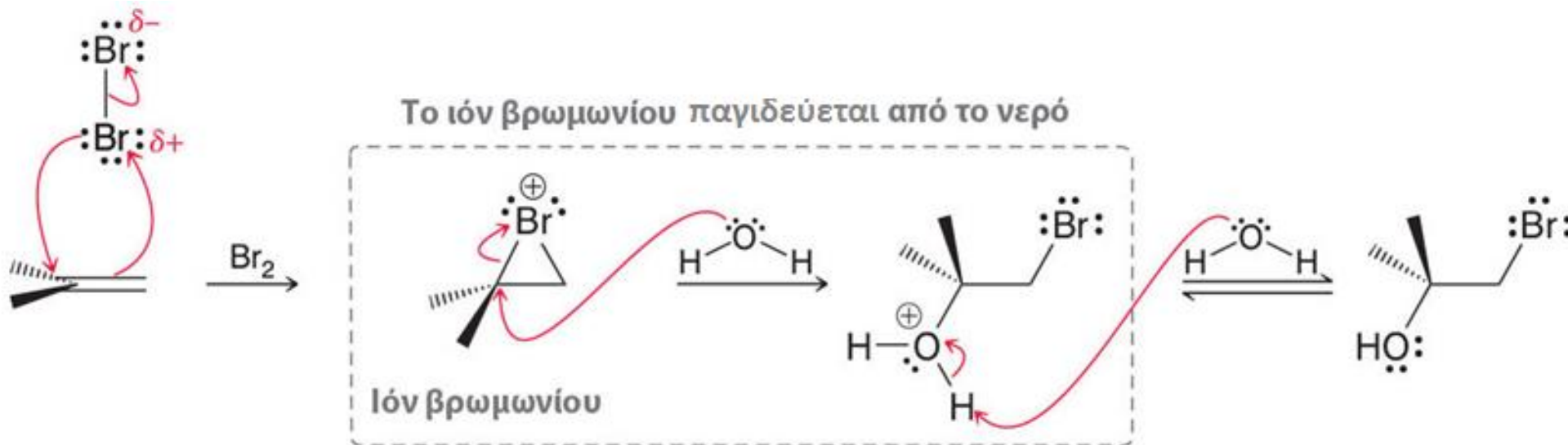
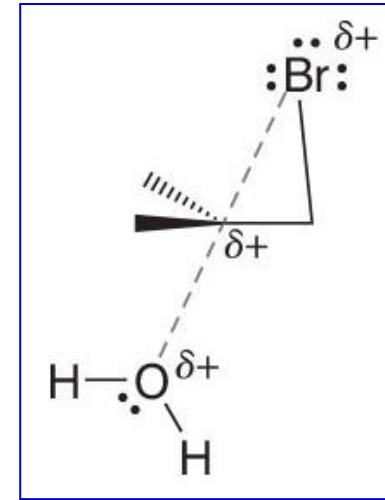


χλωροϋδρίνη

Σχηματισμός αλοϋδρίνης

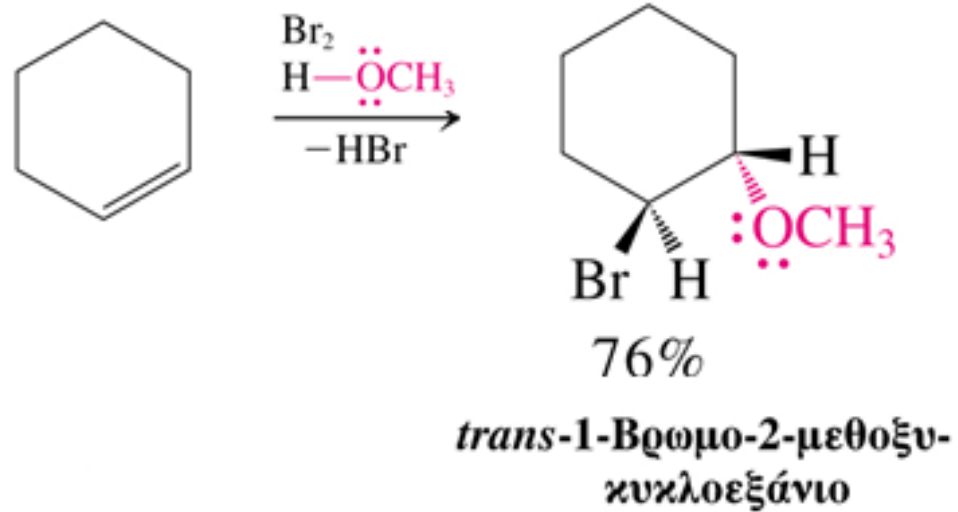
Τοποχημεία: Κατά τον σχηματισμό των αλοϋδρινών, το OH τοποθετείται στην περισσότερο υποκατεστημένη θέση

Η μεταβατική κατάσταση έχει μερικό χαρακτήρα καρβοκατιόντος. Ο περισσότερο υποκατεστημένος άνθρακας σταθεροποιεί καλύτερα το θετικό φορτίο στη μεταβατική κατάσταση



Η γενικότητα της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης

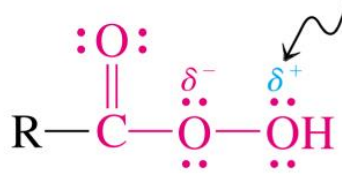
Σύνθεση γειτονικού αλογονοαιθέρα



8. Εποξείδωση με καρβοξυλικά υπεροξεία

Καρβοξυλικά υπεροξεία

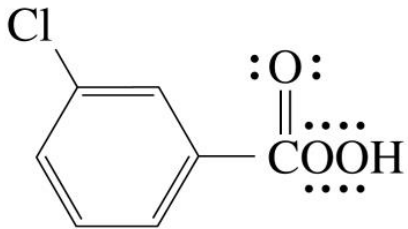
Ηλεκτρονιόφιλο οξυγόνο



Ένα καρβοξυλικό υπεροξύ



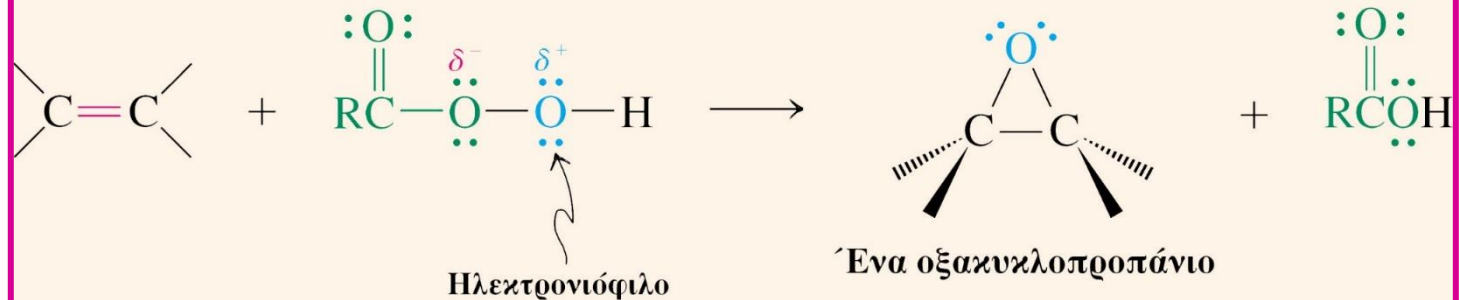
Υπεραιθανοϊκό
(υπεροξικό) οξύ



μετα-Χλωρο-
υπερβενζοϊκό οξύ
(MCPBA)

Τα καρβοξυλικά υπεροξεία μεταφέρουν άτομα οξυγόνου στους διπλούς δεσμούς σχηματίζοντας τριμελείς κυκλικούς αιθέρες που είναι γνωστοί ως εποξείδια (ή οξιράνια ή οξακυκλοπροπάνια).

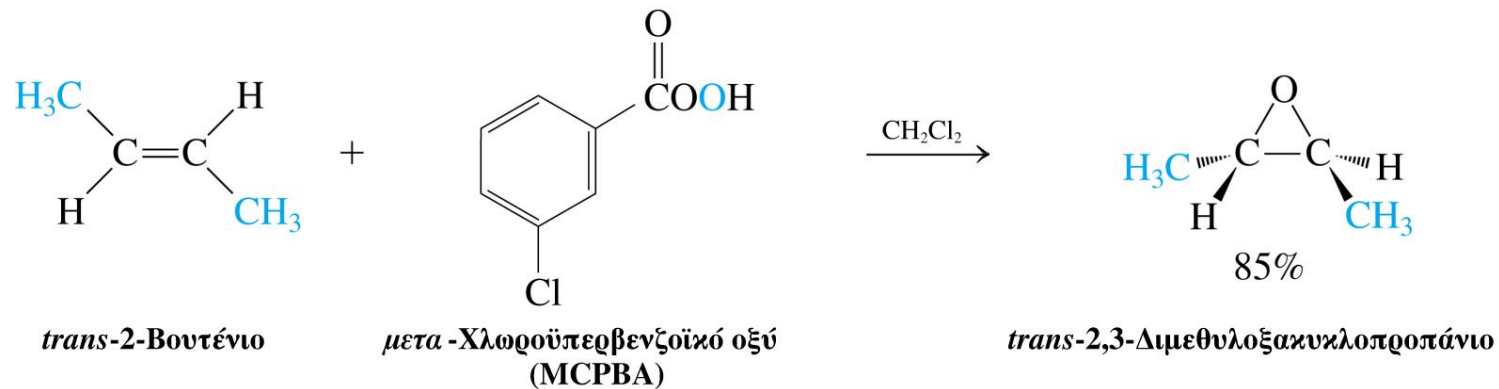
Σχηματισμός οξακυκλοπροπανίου: Εποξείδωση διπλού δεσμού



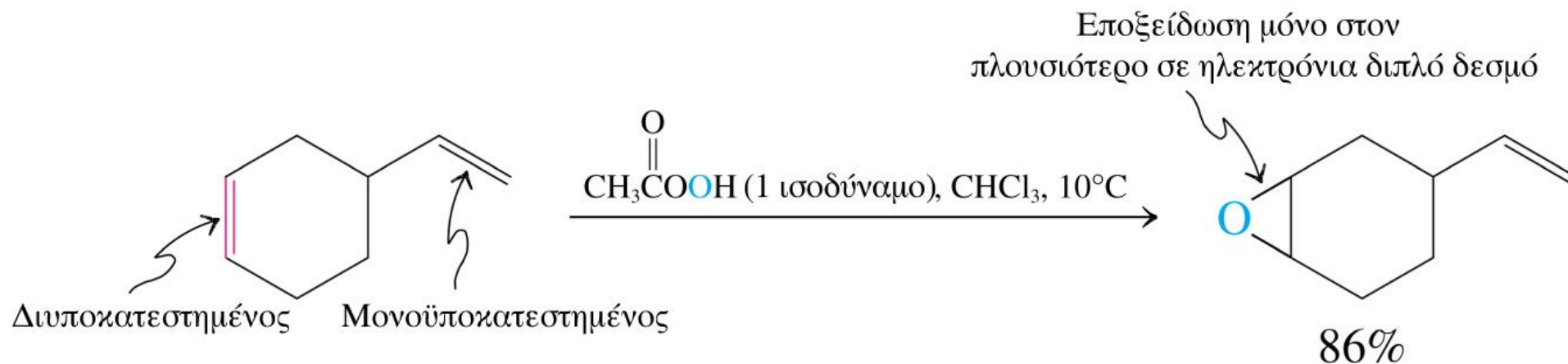
Μηχανισμός σχηματισμού εποξειδίων



Η μεταφορά του οξυγόνου στο προϊόν είναι **συν** στερεοειδική, ενώ η στερεοχημεία του αρχικού αλκενίου διατηρείται (π.χ. *cis*-αλκένια οδηγούν σε *cis*-εποξείδια).



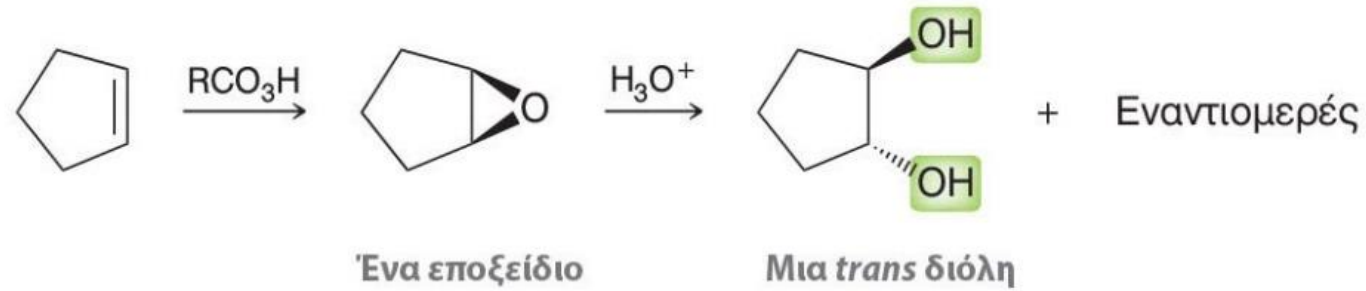
Η δραστηριότητα των αλκενίων έναντι των καρβοξυλικών υπεροξείων αυξάνεται με την αύξηση της αλκυλοϋποκατάστασης, επιτρέποντας εκλεκτικές οξειδώσεις.



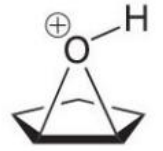
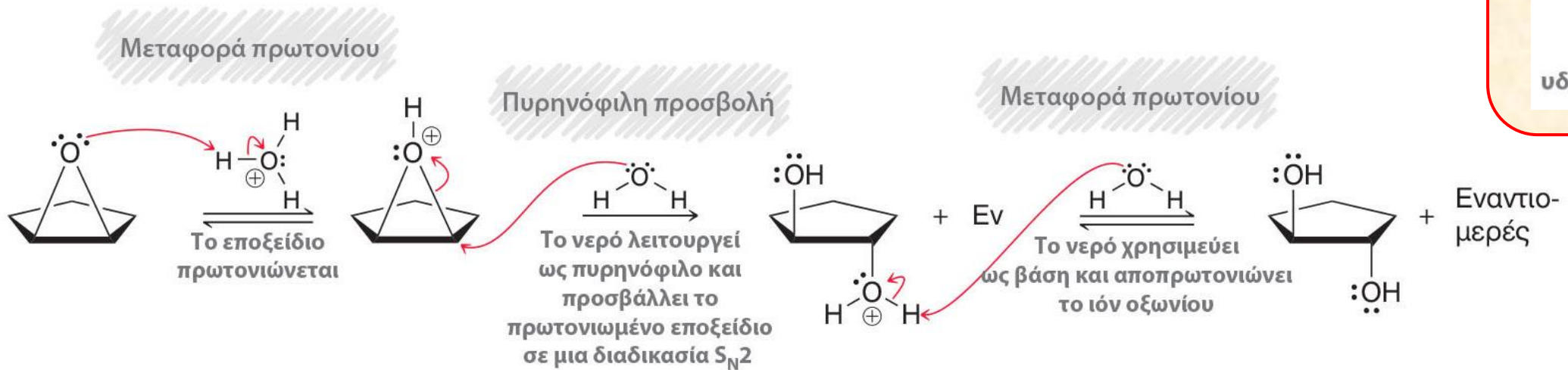
Όσο πιο υποκατεστημένος ο διπλός δεσμός, τόσο πιο πυρηνόφιλος είναι αυτός, εξαιτίας του επαγωγικού φαινομένου του αλκυλίου (+I φαινόμενο).

9. Γειτονική αντι διυδροξυλίωση των αλκενίων

Η υδρόλυση των εποξειδίων δίνει προϊόντα **αντι-διυδροξυλίωσης ενός αλκενίου**



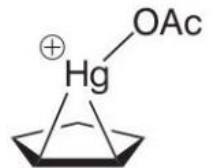
Διάνοιξη εποξειδίου καταλυόμενη από οξύ



Ένα πρωτονιωμένο εποξείδιο

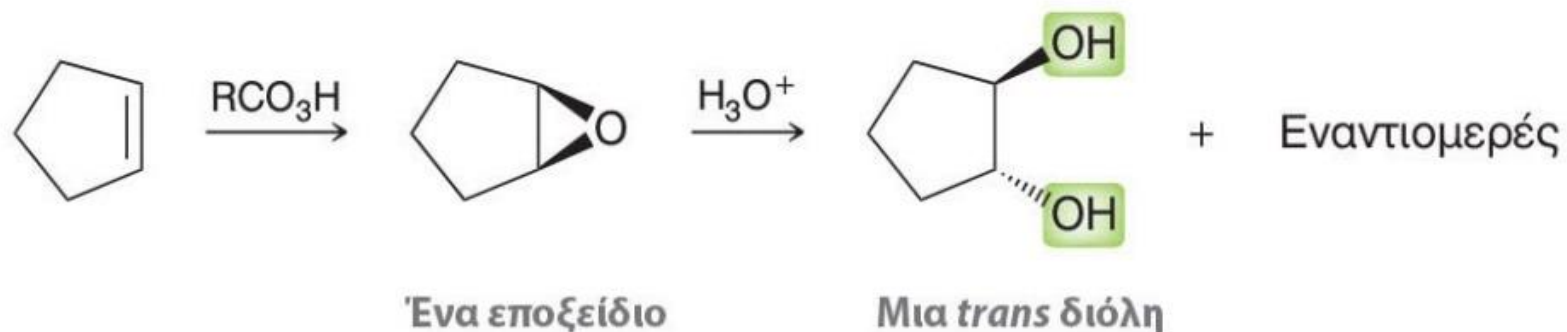
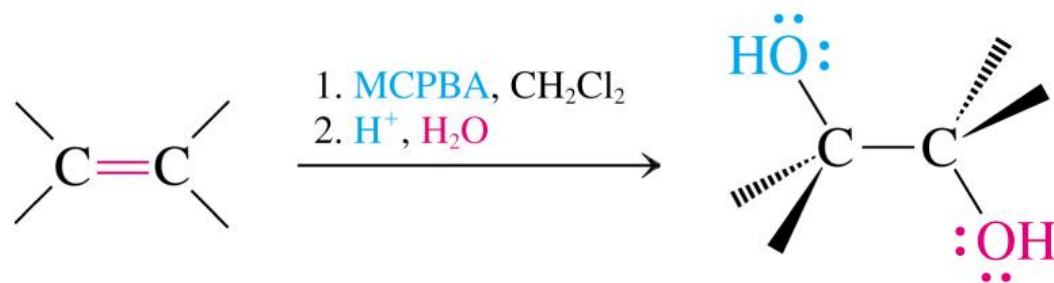


Ένα ιόν βρωμωνίου



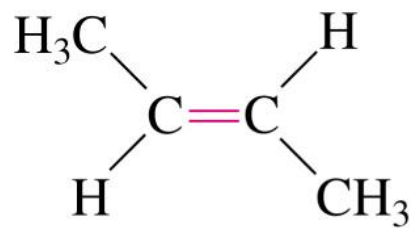
Ένα ιόν υδραργυρωνίου

Η υδρόλυση των οξακυκλοπροπανίων δίνει προϊόντα αντι διυδροξυλίωσης ενός αλκενίου

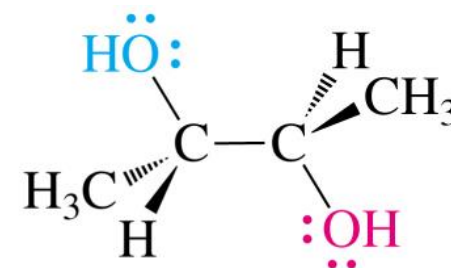
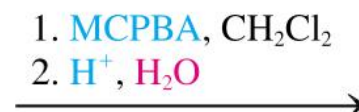


Η υδρόλυση των οξακυκλοπροπανίων δίνει προϊόντα αντι διυδροξυλίωσης ενός αλκενίου

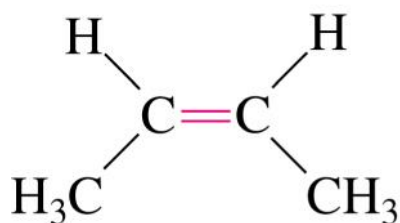
Σύνθεση των ισομερών της
2,3-βουτανοδιόλης



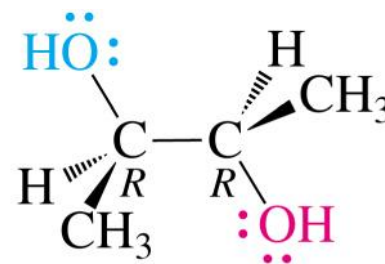
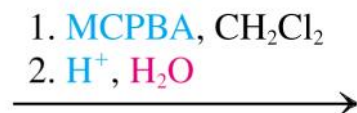
trans-2-Βουτένιο



μεσο-2,3-Βουτανοδιόλη

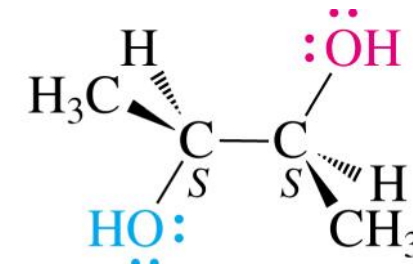


cis-2-Βουτένιο



(2*R*,3*R*)-2,3-Βουτανοδιόλη

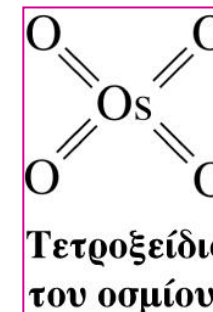
+



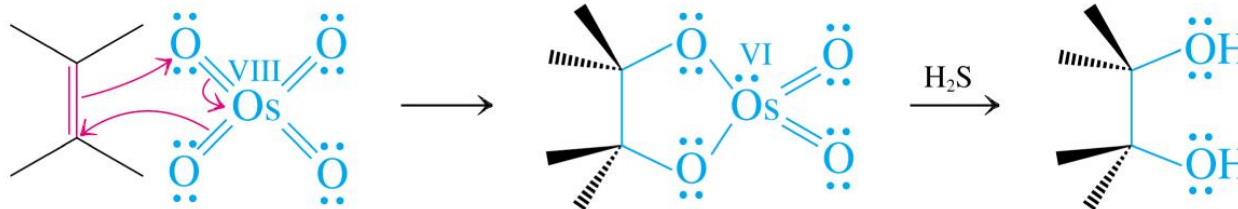
(2*S*,3*S*)-2,3-Βουτανοδιόλη

(Ρακεμικό μίγμα)

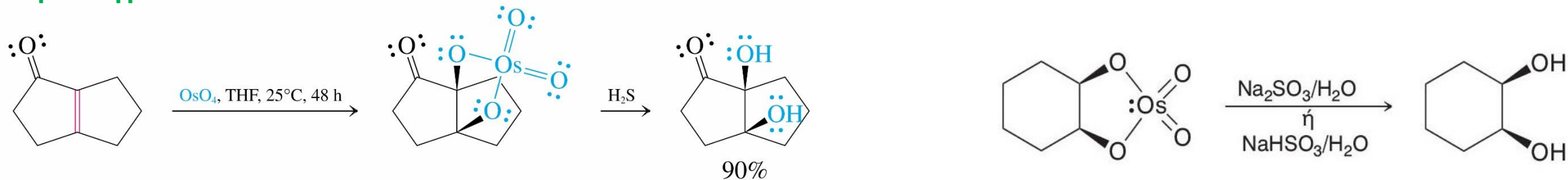
10. Γειτονική συν διυδροξυλίωση με τετροξείδιο του οσμίου



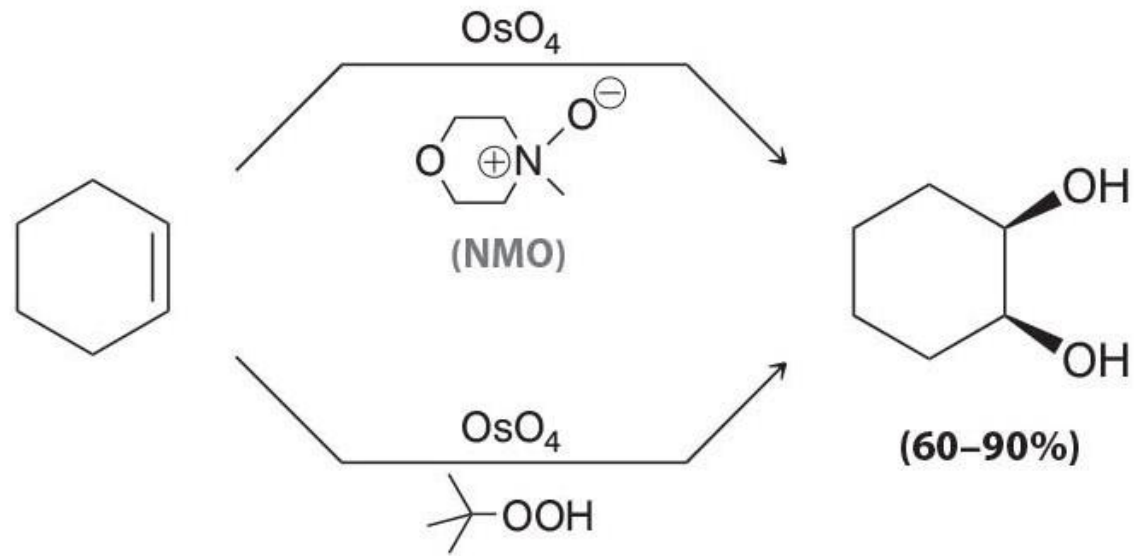
Μηχανισμός



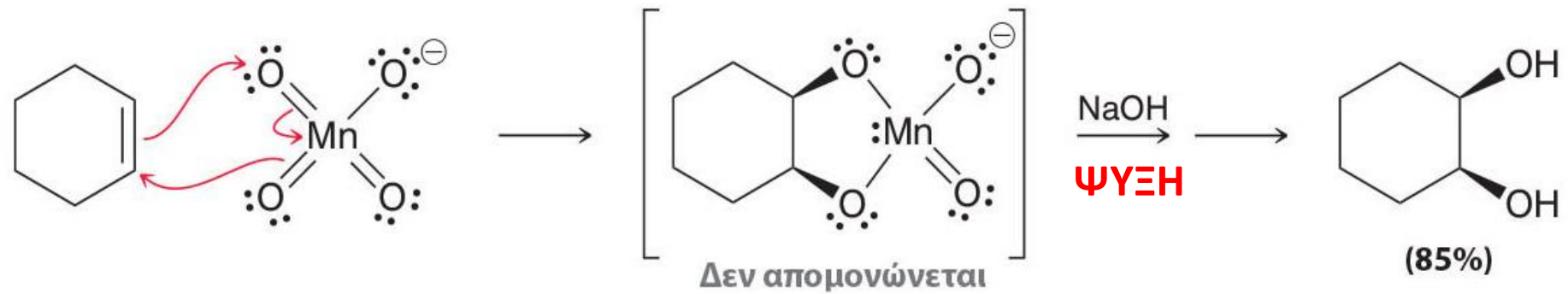
Παραδείγματα



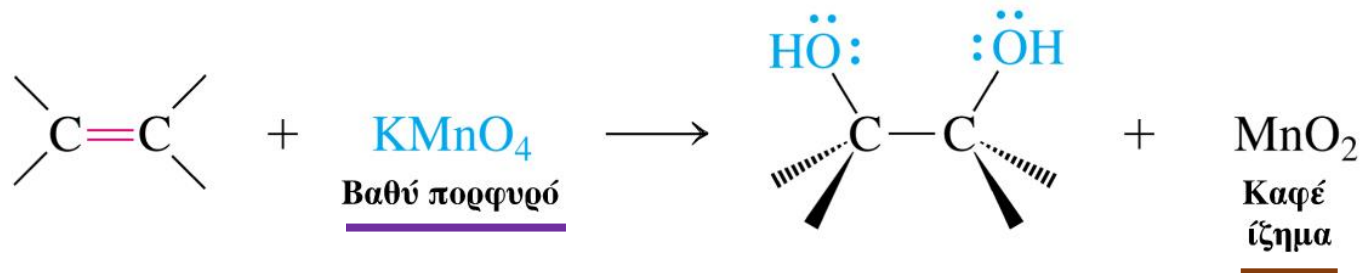
Χρήση συνοξειδωτικού για την αναγέννηση του τοξικού και δαπανηρού τετροξειδίου του οσμίου



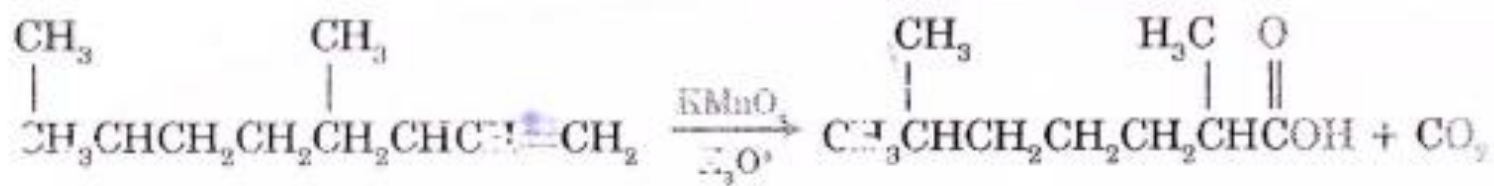
11. Γειτονική συν διυδροξυλίωση με υπερμαγγανικό κάλιο σε αλκαλικό περιβάλλον



Τεστ υπερμαγγανικού καλίου για τους διπλούς δεσμούς των αλκενίων

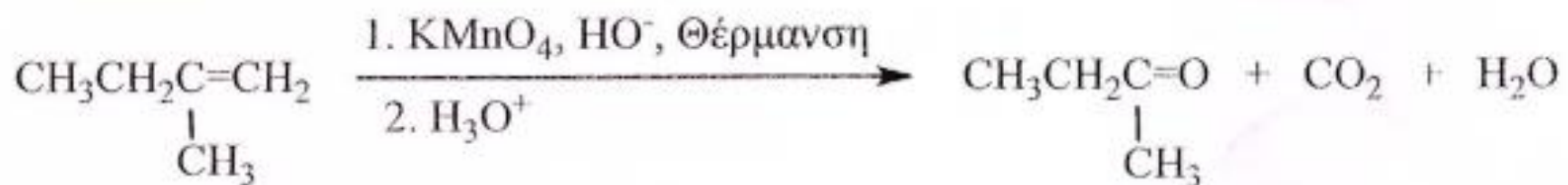
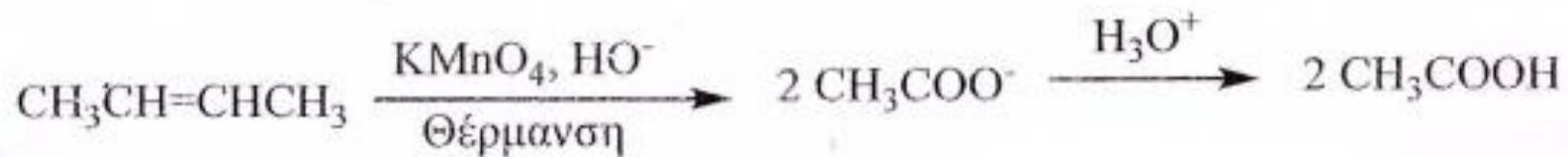


Επίδραση KMnO_4 (HO^- , εν θερμώ, ή H_3O^+ : Διάσπαση Αλκενίων):



3,7-Διμεθυλ-1-οκτένιο

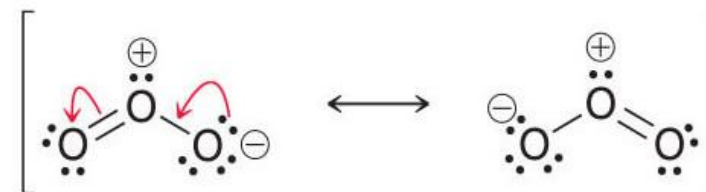
2,6-Διμεθυλοεπτανοϊκό οξύ (45%)



12. Οξειδωτική διάσπαση: Οζονόλυση

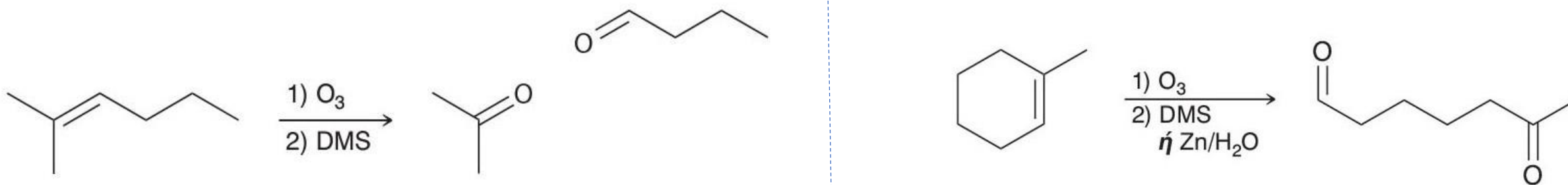


Όζον



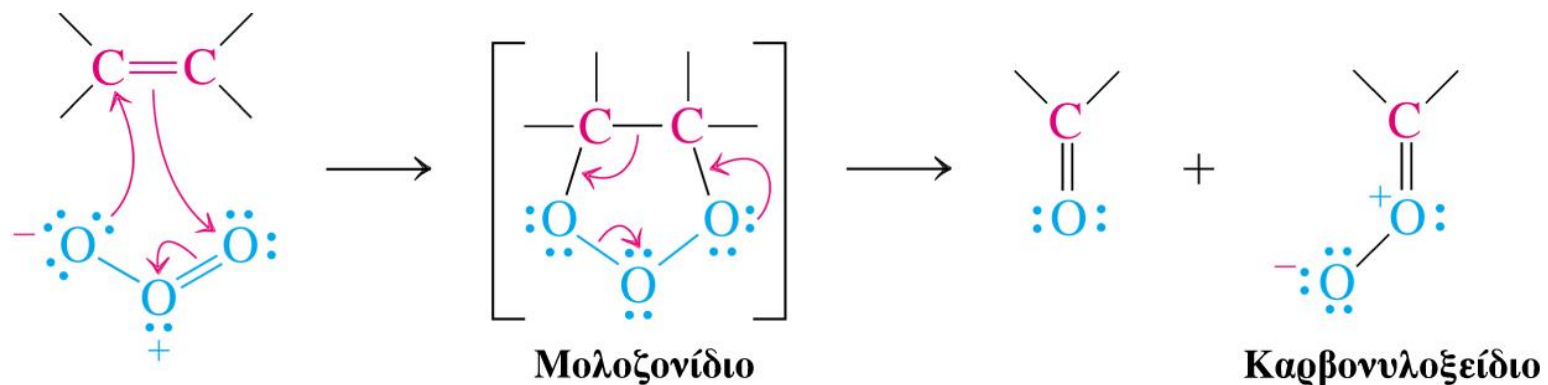
Το όζον είναι ένα **μπλε αέριο**, το οποίο συμπυκνώνεται σε ένα σκούρο μπλε και πολύ ασταθές υγρό. Είναι ισχυρό βακτηριοκτόνο. Οι οζονιστήρες χρησιμοποιούνται για την απολύμανση των νερών σε πισίνες και λουτρά

Αντίδραση οζονόλυσης των αλκενίων



Μηχανισμός της οζονόλυσης

Στάδιο 1. Σχηματισμός μολοζονιδίου και διάσπασή του



Στάδιο 2. Σχηματισμός οζονιδίου και αναγωγή

