



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

Οργανική Χημεία

ΕΝΟΤΗΤΑ 12:

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ

Ε. Αμανατίδης

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Περίληψη

- **ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ**

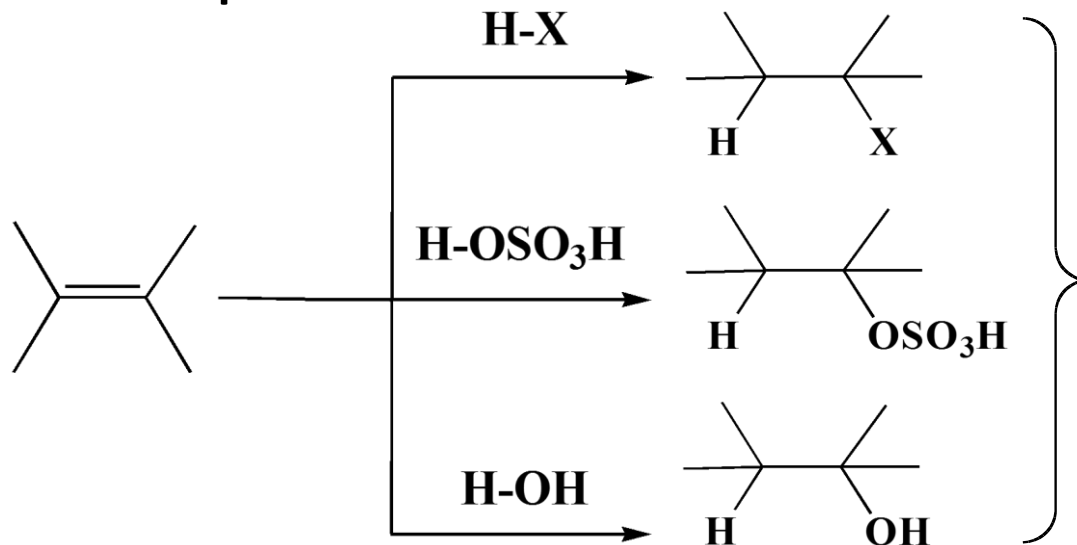
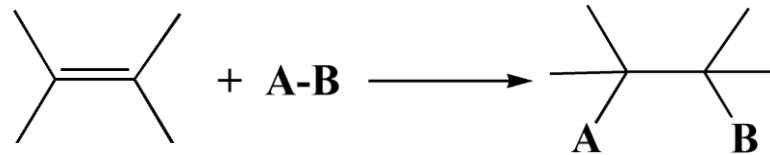
- ✓ ΓΕΝΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ
- ✓ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΩΝ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ – ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΝΟΝΑΣ ΜΑΡΚΟΒΝΙΚΟΝ
- ✓ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΘΕΙΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ – ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ
- ✓ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΑΠΟ ΑΛΚΕΝΙΑ ΜΕΣΩ ΟΞΥ-ΥΔΡΑΡΓΥΡΩΣΗΣ – ΑΦΥΔΡΑΡΓΥΡΩΣΗΣ ΑΛΚΕΝΙΩΝ: ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΑΡΚΟΒΝΙΚΟΝ
- ✓ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ Br_2 ΚΑΙ Cl_2 ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ

Αντιδράσεις προσθήκης σε αλκένια

Γενικός Μηχανισμός προσθήκης

- Τα αλκένια υπόκεινται σε αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό

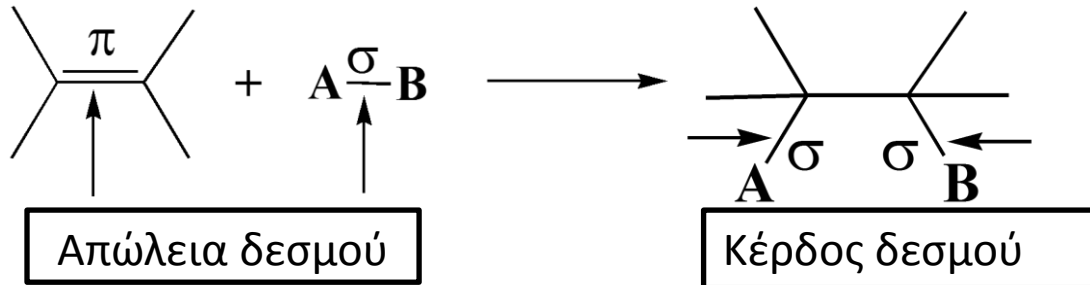
Σε αυτές τις αντιδράσεις έχουμε **διάσπαση του π-δεσμού** και το σχηματισμό **δύο σ-δεσμών**



Σε αυτά τα παραδείγματα το H⁺, το οποίο δρα ως ηλεκτρονιόφιλο, προστίθεται αρχικά στο διπλό δεσμό και στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη πυρηνόφιλου

Γενικά Χαρακτηριστικά αντίδρασης προσθήκης

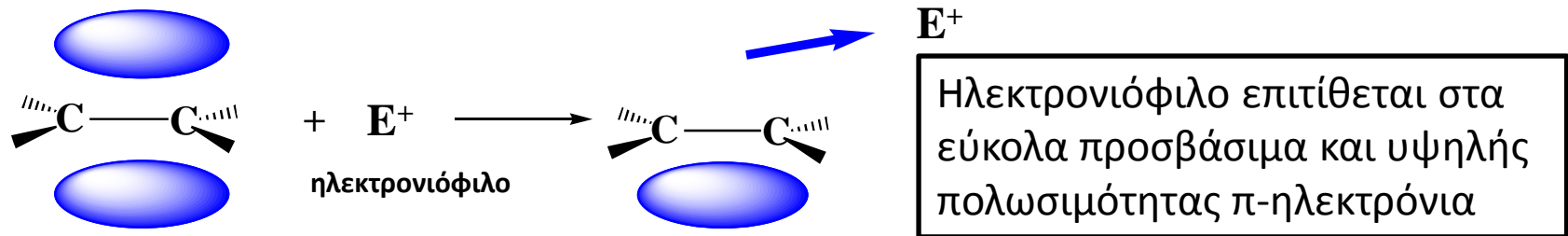
- Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι αντιδράσεις 2 βημάτων. Στο 1^ο βήμα η προσθήκη ενός ηλεκτρονιόφιλου οδηγεί στο σχηματισμό καρβοκατιόντος το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με κάποιο πυρηνόφιλο
- **Οι αντιδράσεις αυτές έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά**
 - Οι αντιδράσεις προσθήκης μετατρέπουν έναν π-δεσμό του αλκενίου και έναν σ-δεσμό του A-B σε δυο σ-δεσμούς στο προϊόν.



- Η συνολική μεταβολή της ενέργειας είναι συνήθως ευνοϊκή καθώς έχουμε τη διάσπαση ενός ασθενούς π-δεσμού και το σχηματισμό ενός ισχυρού σ-δεσμού

Γενικά Χαρακτηριστικά αντίδρασης προσθήκης

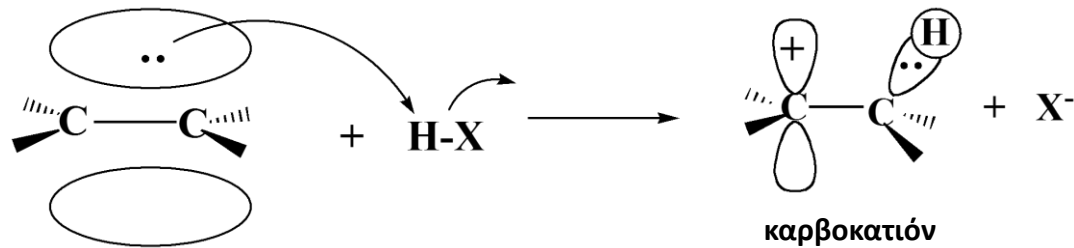
- Τα π-ηλεκτρόνια είναι εκτεθειμένα και έχουν υψηλή πολωσιμότητα. Τα ηλεκτρονιόφιλα έλκονται από το μη εντοπισμένο αρνητικό φορτίο.



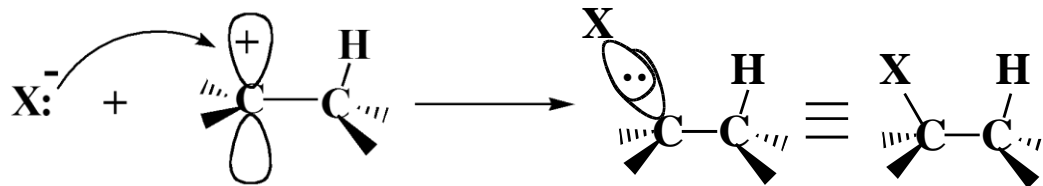
- Τυπικά ηλεκτρονιόφιλα είναι **θετικά φορτισμένα είδη** όπως το H^+ , R^+ , Me^+ και **οξέα κατά Lewis** όπως BF_3 και AlCl_3 .

Γενικά Χαρακτηριστικά αντίδρασης προσθήκης

- Καρβοκατιόντα σχηματίζονται μετά την ηλεκτρονιόφιλη επίθεση



- Τα καρβοκατιόντα αντιδρούν γρήγορα με τα πυρηνόφιλα

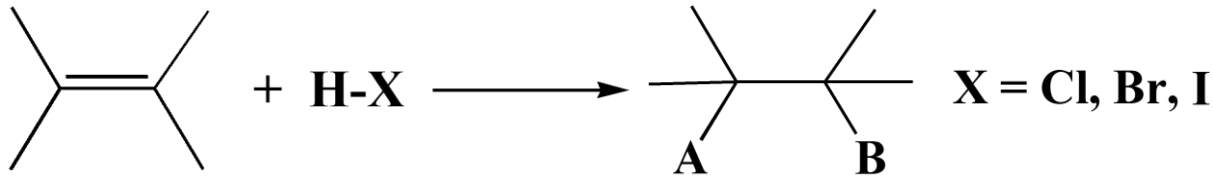


Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη υδραλογόνων σε αλκένια

Μηχανισμός αντίδρασης και κανόνας
Markovnikov

Προσθήκη υδραλογόνων σε αλκένια: Κανόνας Markovnikov

Προσθήκη υδραλογόνων (HCl, HBr, HI) σε αλκένια



Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα με προσθήκη **HX** σε **διαλύτη** όπως οξικό οξύ ή δίχλωρομεθάνιο παρουσία αλκενίου

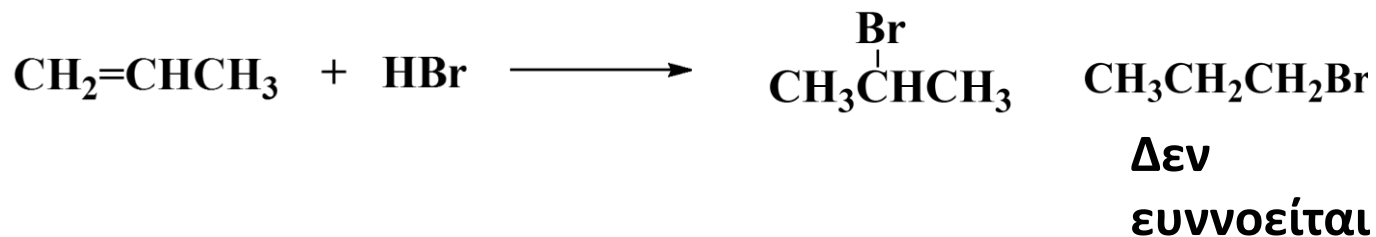
Η σειρά δραστηριότητας υδραλογόνων είναι:



Η δραστηριότητα του HCl είναι πολύ μικρή εκτός αν χρησιμοποιηθούν αλκένια με μεγάλο αριθμό υποκαταστατών.

Τοποειδικές αντιδράσεις προσθήκης

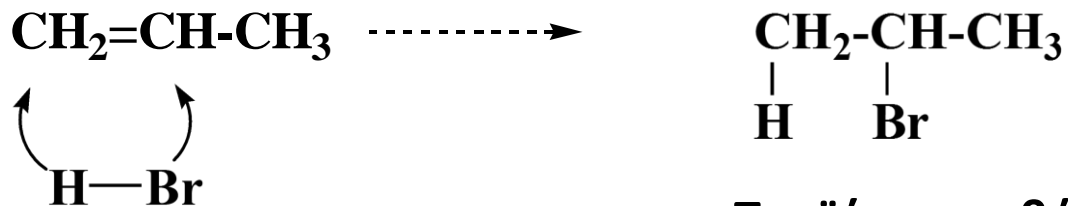
Με τον όρο τοποειδικότητα αναφερόμαστε **στους άνθρακες του αλκενίου στους οποίους θα προστεθούν το Η και το Χ**, αν υπάρχει δηλαδή κάποια επιλεκτικότητα. Σε ασύμμετρα αλκένια, υπάρχουν δυο δυνατές τοποθετήσεις



Κανόνας Markovnikov

- Κανόνας Markovnikov (1869):

- «Το ηλεκτρονιόφιλο υδρογόνο προστίθεται στον άνθρακα του διπλού δεσμού που φέρει το μεγαλύτερο αριθμό υδρογόνων»

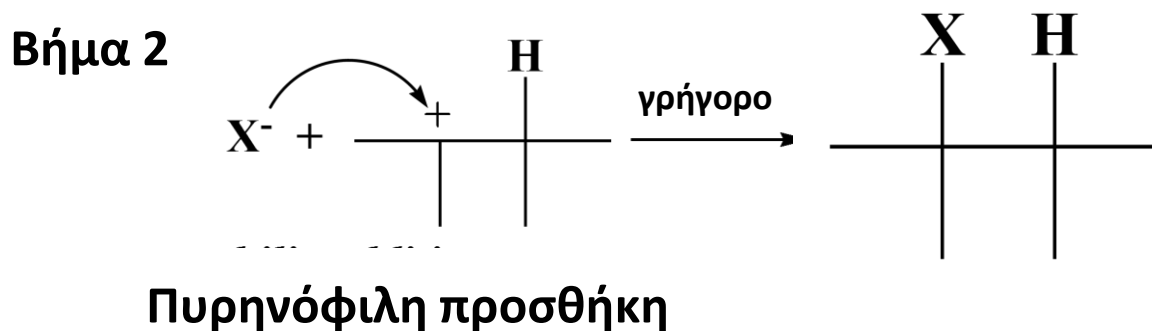
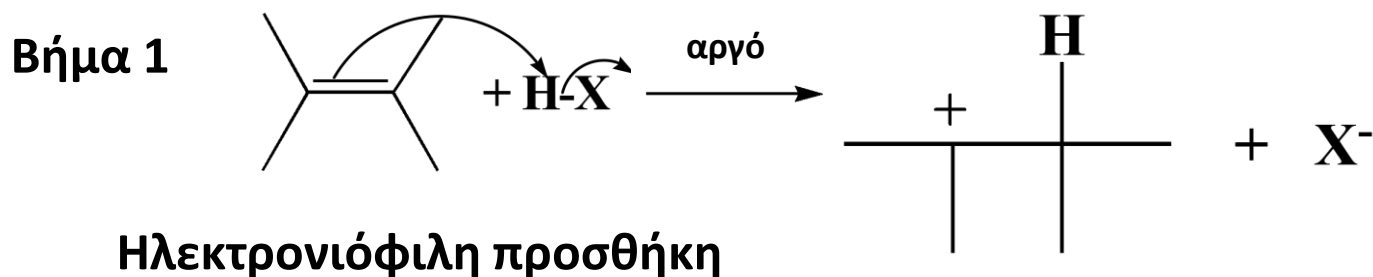


Προϊόν προσθήκης Markovnikov

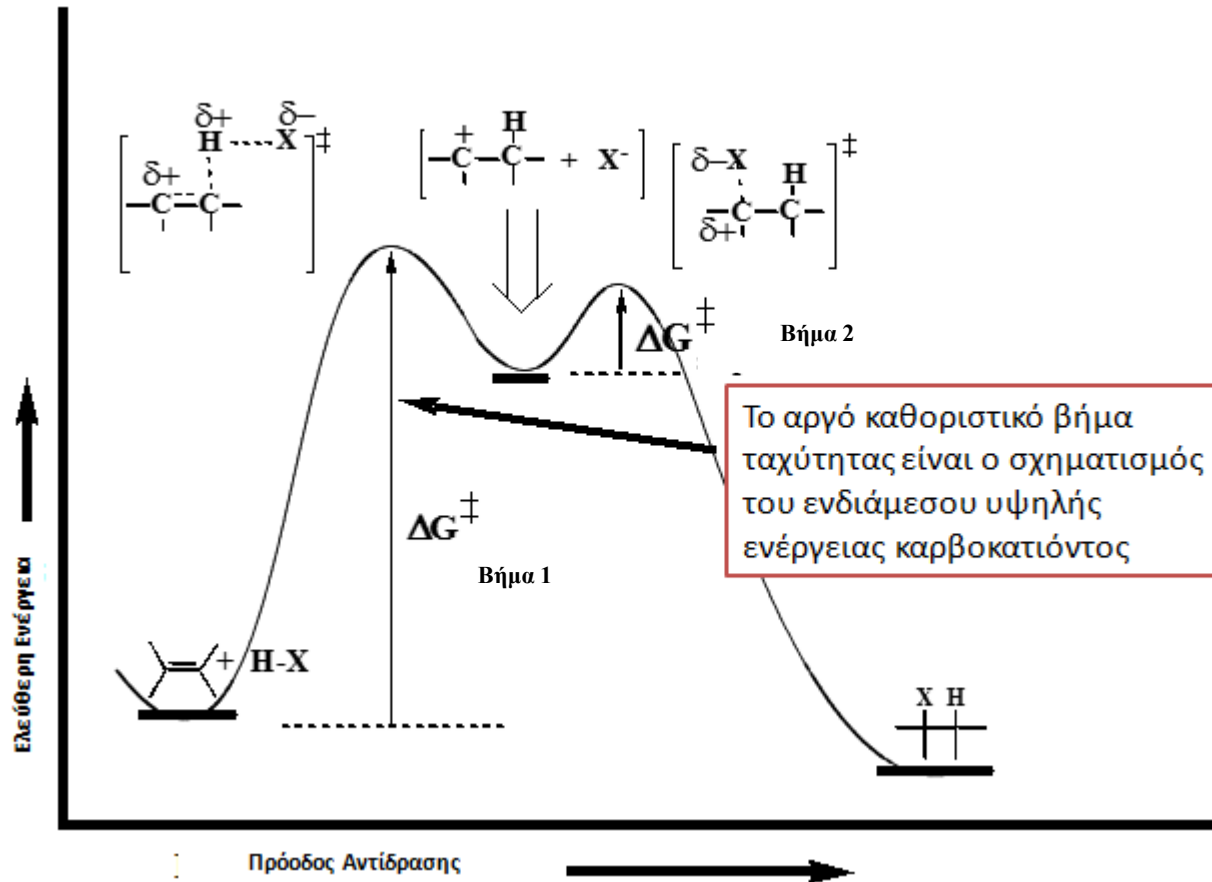
- Αντιδράσεις προσθήκης που ακολουθούν αυτόν τον κανόνα ονομάζονται **προσθήκες Markovnikov**

Μηχανισμός Υδραλογόνωσης

- Η προσθήκη **HX** σε αλκένιο είναι αντίδραση 2 βημάτων:

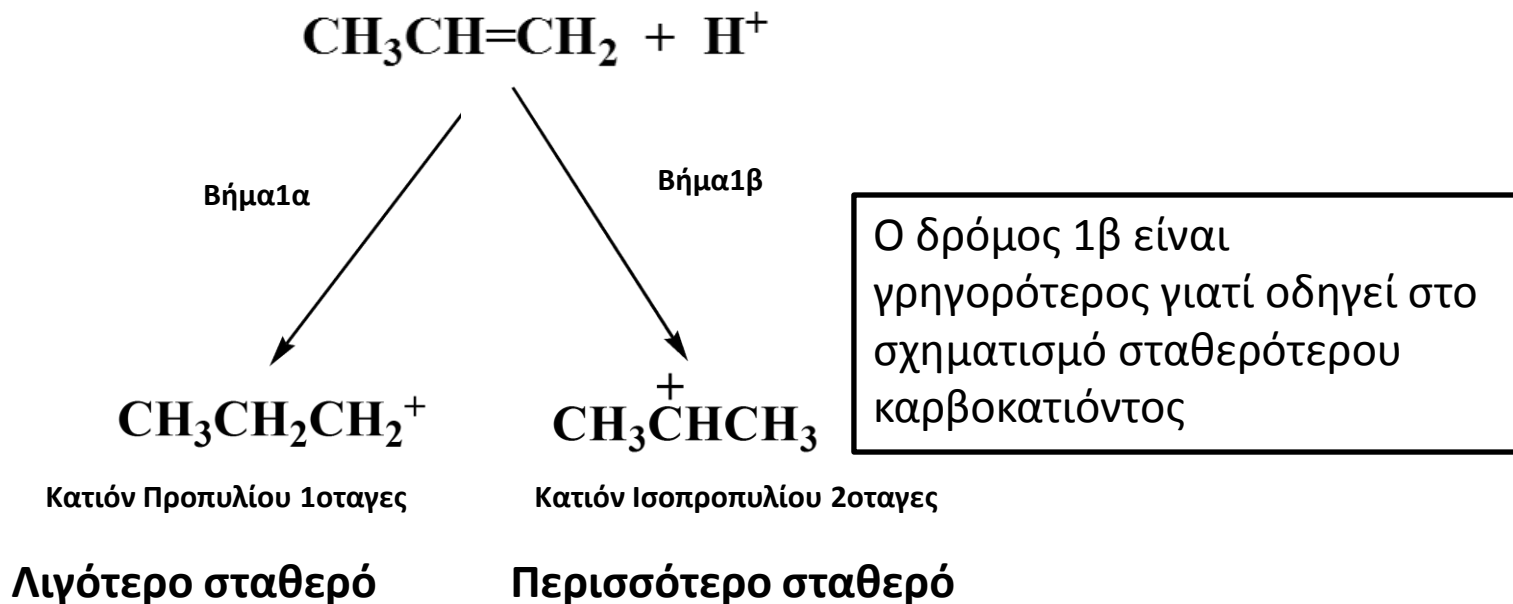


Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας για τη προσθήκη υδραλογόνου



Κανόνας Markovnikov και σταθερότητα καρβοκατιόντος

- Όταν το H^+ ή κάποιο άλλο ηλεκτρονιόφιλο προστίθεται σε ασύμμετρα αλκένια υπάρχουν δυο ανταγωνιστικοί δρόμοι που περιλαμβάνουν σχηματισμό διαφορετικών καρβοκατιόντων

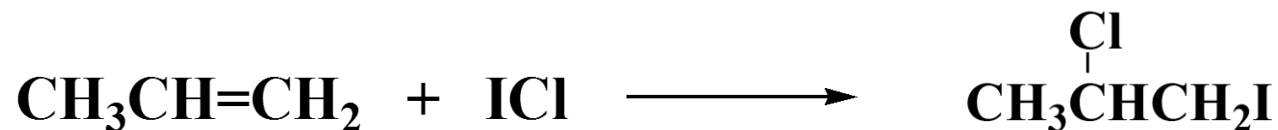


- Επειδή το αργό καθοριστικό στάδιο αντίδρασης είναι ο σχηματισμός του καρβοκατιόντος, τα προϊόντα της προσθήκης θα καθορίζονται από το σχετικό λόγο των βημάτων 1α και 1β

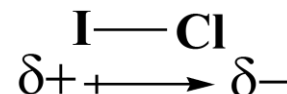
Νεότερη εκδοχή κανόνα Markovnikov

«Σε μια ιοντική προσθήκη ασύμμετρων αντιδραστηρίων σε διπλό δεσμό, το θετικά φορτισμένο μέρος του αντιδραστηρίου προστίθεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να δώσει το σταθερότερο καρβοκατιόν»

Ανάλυση ιοντικών αντιδράσεων προσθήκης

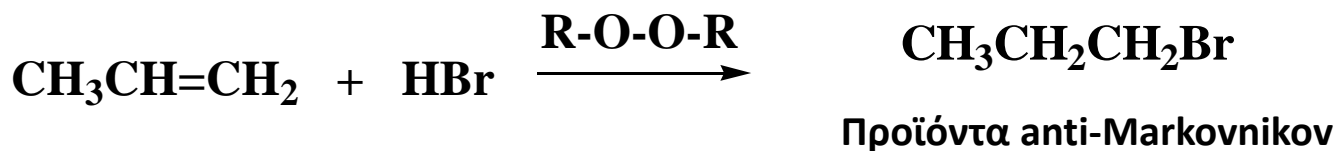


Το ιωδιούχο χλώριο πρέπει να είναι **πολωμένο** με συγκεκριμένο τρόπο ώστε να οδηγήσει στο σταθερότερο καρβοκατιόν.



Στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις

- Οι προσθήκες Markovnikov είναι παραδείγματα στερεό-εκλεκτικών αντιδράσεων. Όταν μια αντίδραση μπορεί να δώσει περισσότερα από ένα συντακτικά ισομερή αλλά τελικά δίνει σε μεγαλύτερη αναλογία το σταθερότερο ονομάζεται στερεοεκλεκτική.
- **Εξαίρεση από το κανόνα Markovnikov**
 - Η ιοντική προσθήκη υδραλογόνων ακολουθεί το κανόνα Markovnikov. Ωστόσο, η προσθήκη HBr έχει δείξει εξαίρεση από αυτόν τον κανόνα για ορισμένες αντιδράσεις. Η εξαίρεση αυτή δίνει anti – Markovnikov προϊόντα και έχει αποδειχθεί ότι συμβαίνει όταν χρησιμοποιούνται υπεροξειδία (R-O-O-R) τα οποία οδηγούν σε άλλο μηχανισμό αντίδρασης (ελευθέρων ριζών).



Ενυδάτωση αλκενίων

Προσθήκη θειϊκού οξέος σε αλκένια

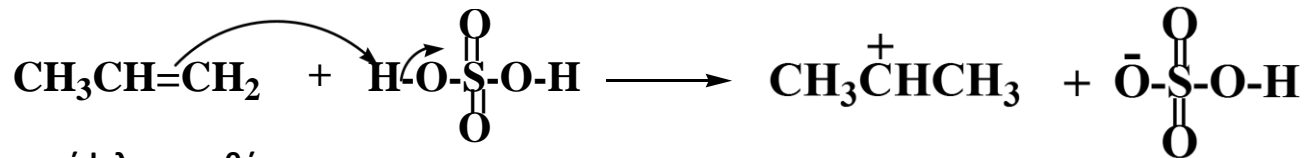
Προσθήκη νερού σε αλκένια

παρουσία οξέος

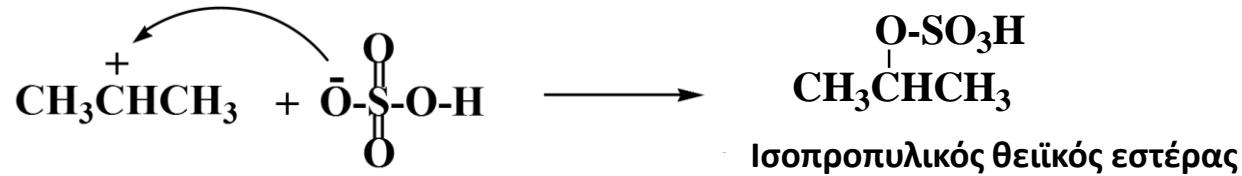
Προσθήκη θειϊκού οξέος σε αλκένια

- Τα αλκένια διαλύονται σε ψυχρό δ/μα θειϊκού οξέος υψηλής συγκέντρωσης λόγω της αντίδρασης προσθήκης που οδηγεί στο σχηματισμό θειϊκών εστέρων

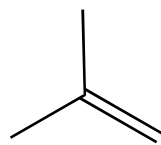
Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη



Πυρηνόφιλη προσθήκη

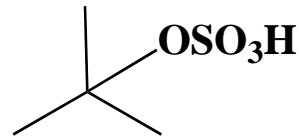


Η αντίδραση είναι στερεοεκλεκτική και ακολουθεί το κανόνα Markovnikov



Θειϊκό οξύ

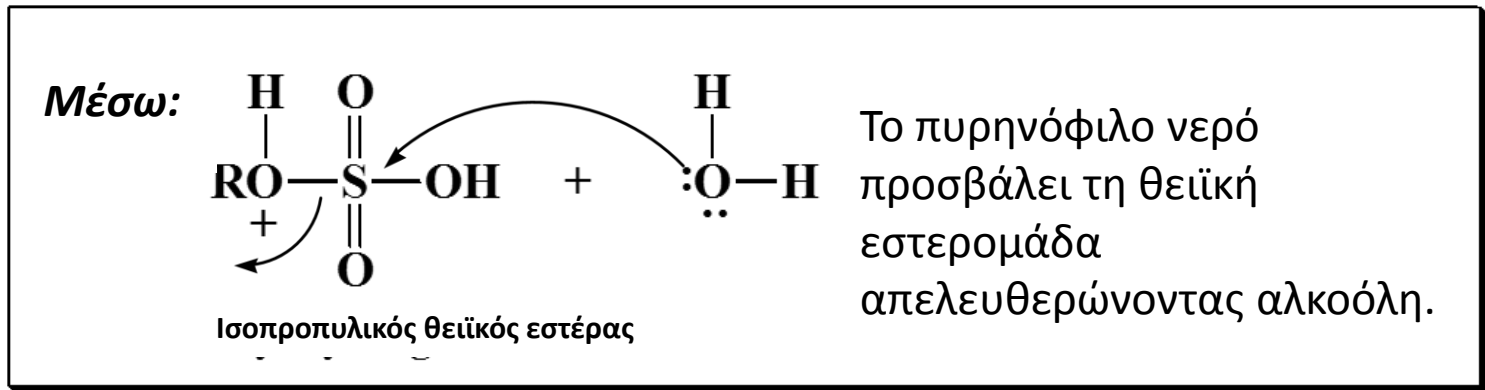
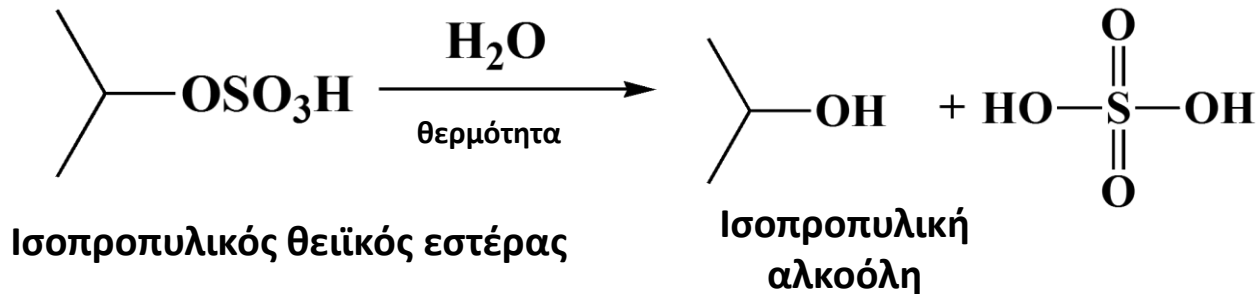
25 °C



t-βουτυλικός θειϊκός εστέρας

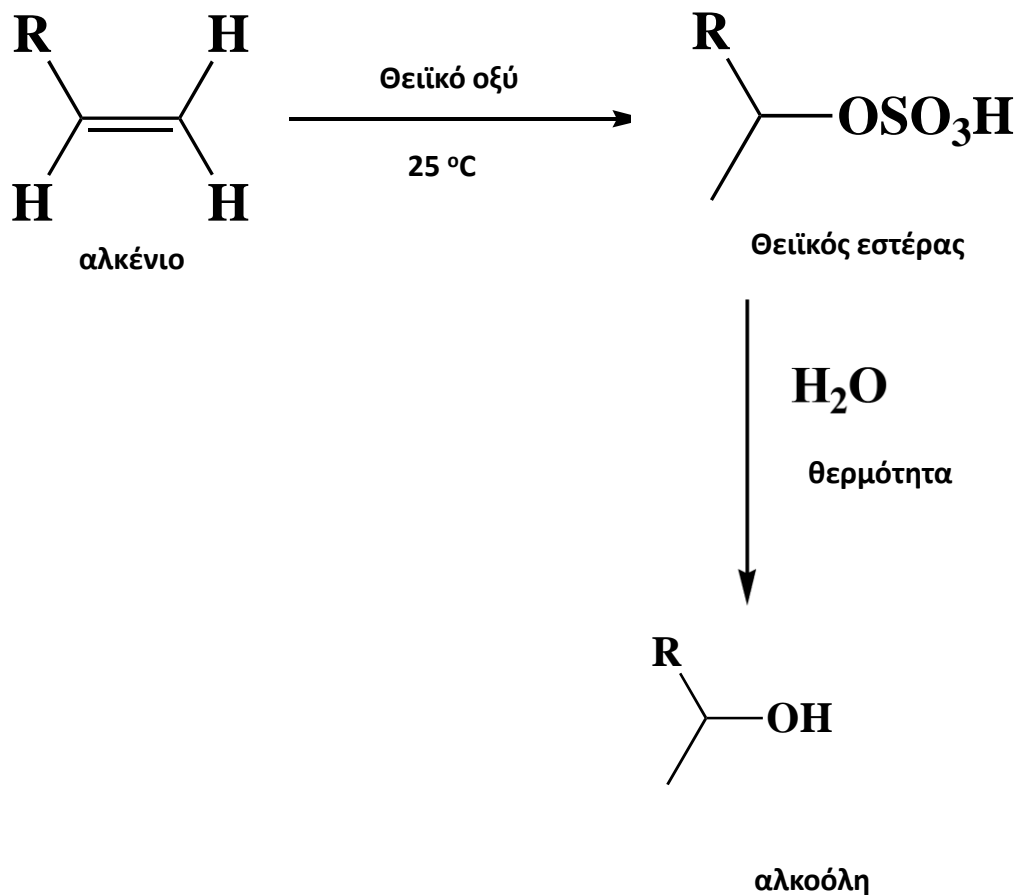
Αλκοόλες με υδρόλυση θειϊκών εστέρων

- Με τη σειρά τους αλκοόλες μπορούν να σχηματισθούν με θέρμανση και υδρόλυση θειϊκών εστέρων. Ο θειϊκός εστερικός δεσμός υδρολύεται:



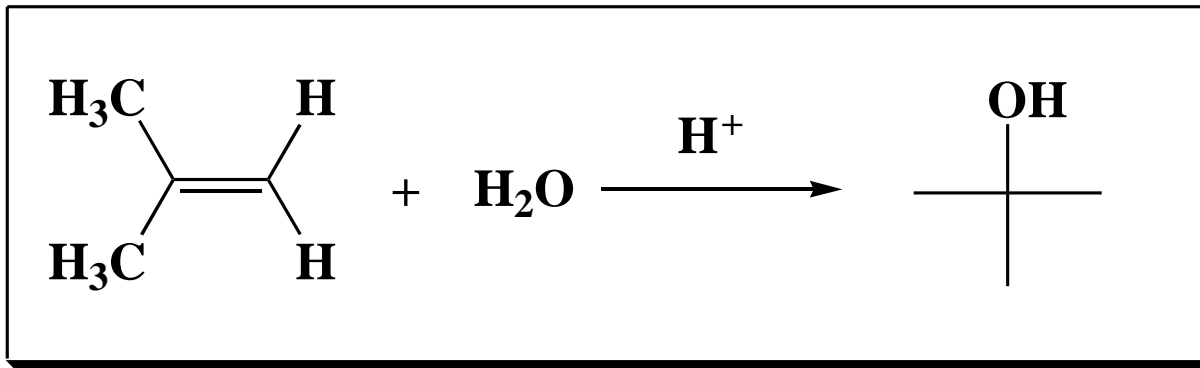
- Καλύτερη αποχωρούσα ομάδα σχηματίζεται με πρωτονίωση του Οξυγόνου

Συνολική αντίδραση: Ενουδάτωση αλκενίων σε δυο βήματα



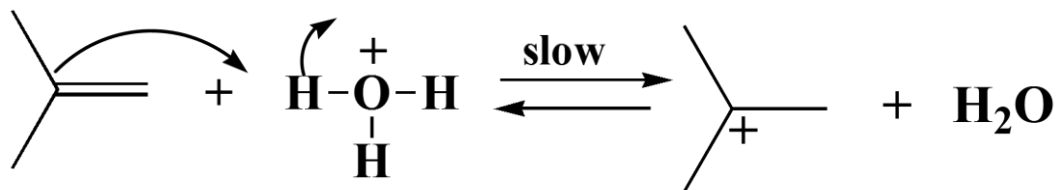
Ενυδάτωση αλκενίων καταλυόμενη από παρουσία οξέος

- Τα αλκένια μπορούν να αντιδράσουν με νερό παρουσία κάποιου οξέος προς σχηματισμό αλκοολών. **Η προσθήκη δεν μπορεί να συμβεί απουσία οξέος.**

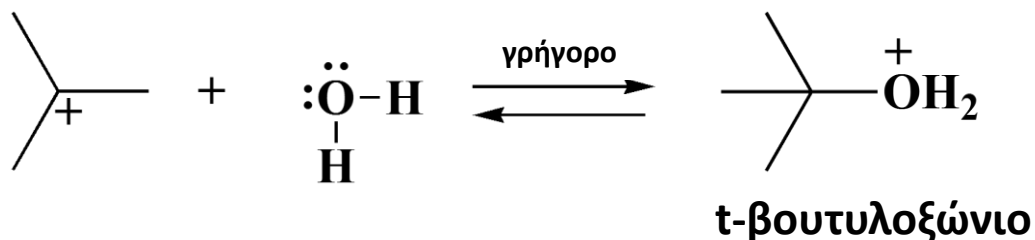


Μηχανισμός ενυδάτωσης αλκενίων

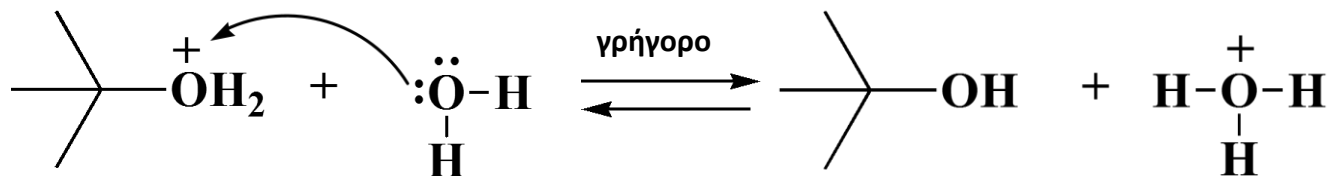
Βήμα 1: Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη



Βήμα 2: Πυρηνόφιλη προσθήκη



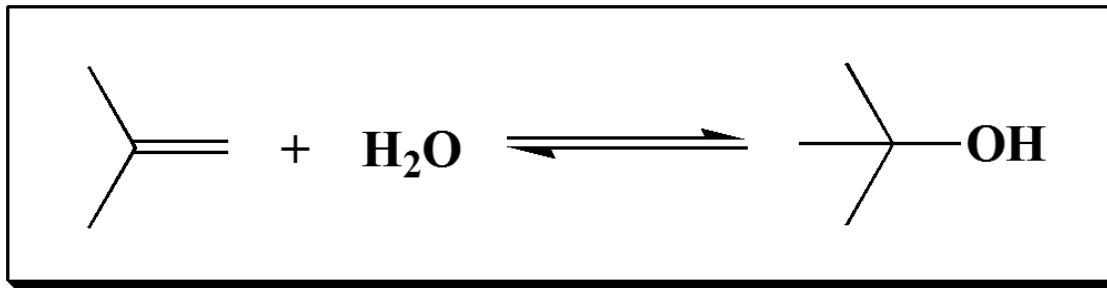
Βήμα 2: Αποπρωτονίωση



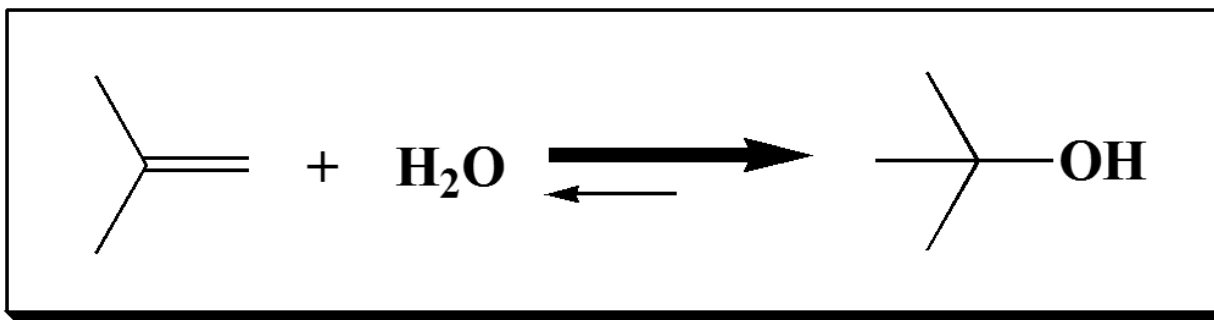
Το ιόν οξωνίου επανασηματίζεται οπότε η αντίδραση καταλύεται από το οξύ

Αντιστρεπτή αντίδραση

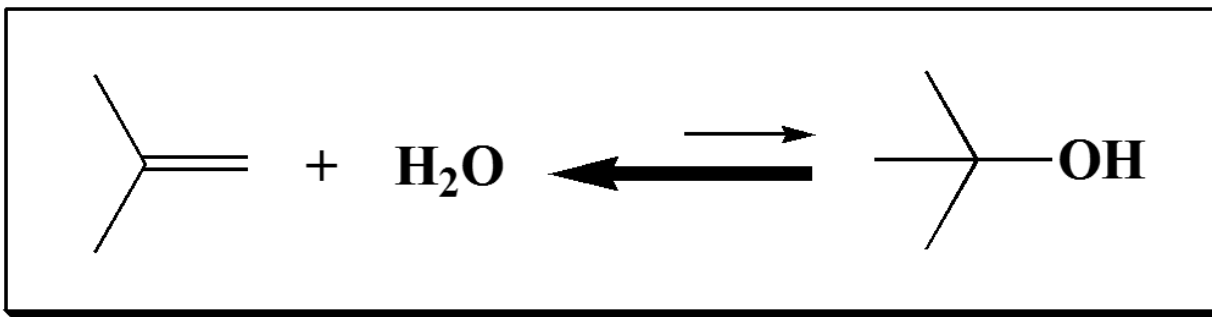
- Η ενυδάτωση αλκενίων είναι αντιστρεπτή αντίδραση. Το προϊόν που λαμβάνεται εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης



Για την **ενυδάτωση αλκενίων** χρησιμοποιείται ασθενές δ/μα οξέος έτσι ώστε να υπάρχει αρκετό νερό να δράσει ως πυρηνόφιλο και να οδηγήσει την αντίδραση προς αλκοόλη

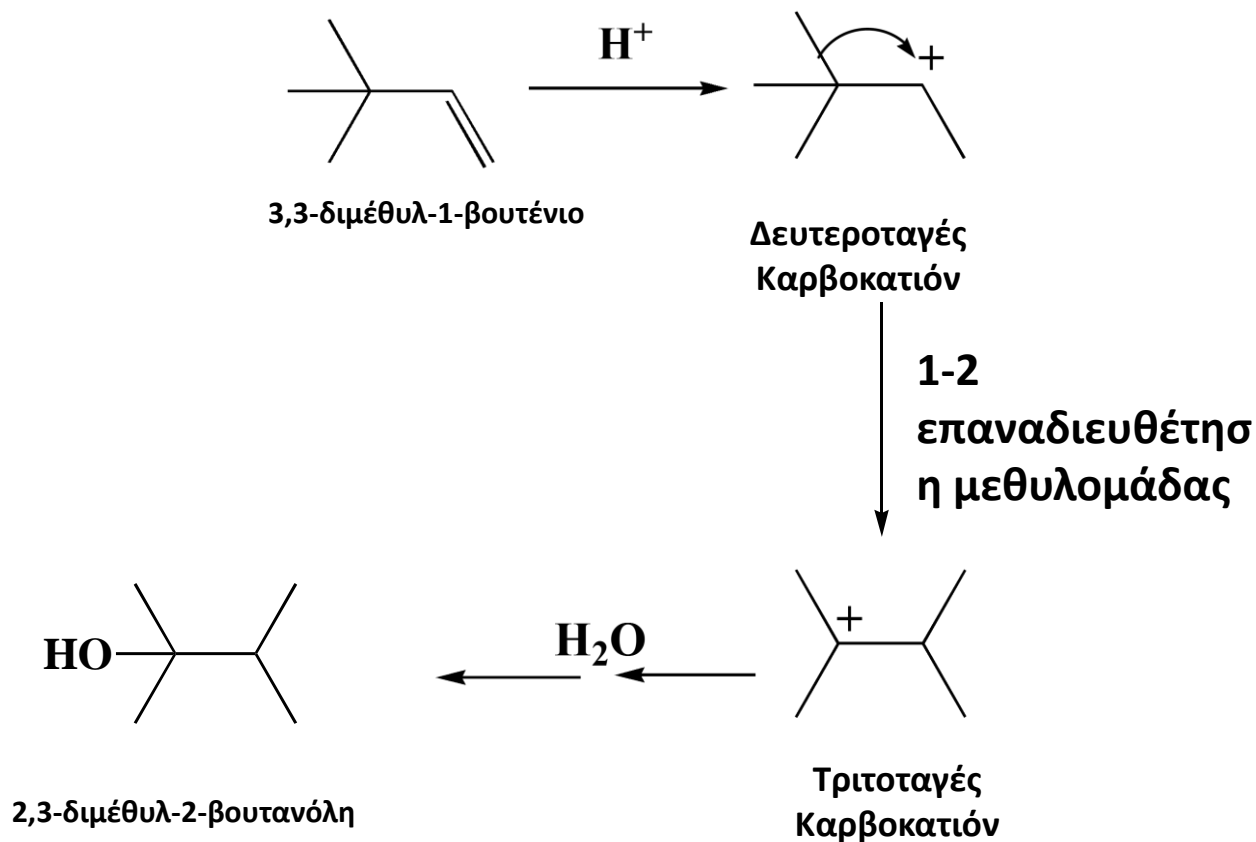


Για την **αφυδάτωση αλκοολών** χρησιμοποιείται πυκνό δ/μα οξέος (> 20 % ισχυρά ιοντικό διάλυμα) και το αλκένιο απομακρύνεται με απόσταξη καθώς σχηματίζεται για να ευνοήσουμε την παρασκευή του.



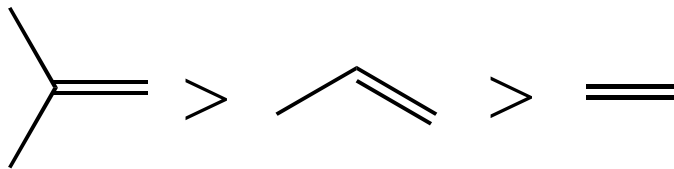
Επαναδιευθετήσεις

- Επαναδιευθετήσεις μπορούν να συμβούν κατά την ενυδάτωση των αλκενίων στο στάδιο σχηματισμού του καρβοκατιόντος

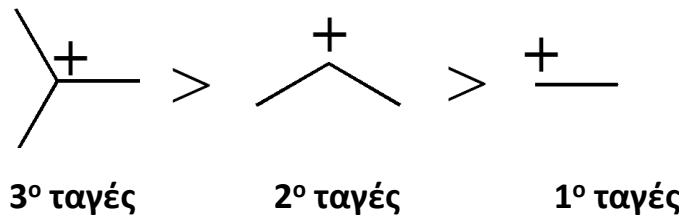


Γενικά χαρακτηριστικά ενυδάτωσης αλκενίων

- Η σειρά δραστηκότητας των αλκενίων



- Ακολουθεί την σειρά σταθερότητας των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων
- Τα οποία σχηματίζονται στο αργό – καθοριστικό – για τη ταχύτητα στάδιο της αντίδρασης



- Επαναδιευθετήσεις του καρβοκατιόντος μπορεί να συμβούν προς σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος της αντίδρασης

Παρασκευή αλκοολών από αλκένια
μέσω όξυδραργύρωσης -
αφυδραργύρωσης
Προσθήκη Markovniko

Δυο γενικές μέθοδοι σύνθεσης αλκοολών από αλκένια

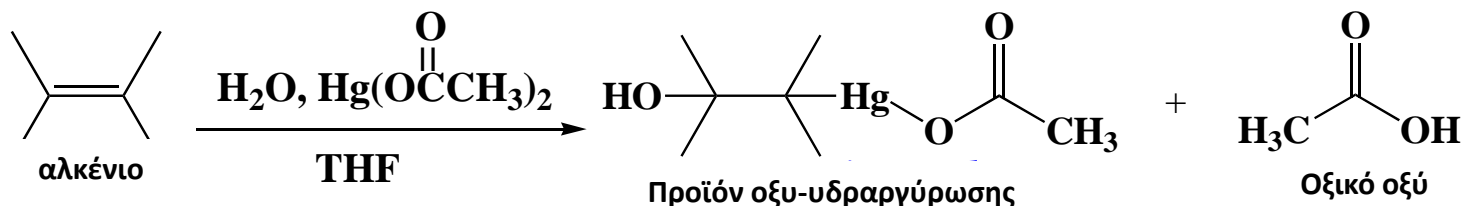
- Η ενυδάτωση αλκοολών που παρουσιάσθηκε προηγουμένως δεν έχει στερεοεκλεκτικότητα λόγω της επαναδιευθέτησης του καρβοκατιόντος και έτσι χρησιμοποιείται λιγότερο ως μέθοδος σύνθεσης αλκοολών
- Υπάρχουν δυο κύριες μέθοδοι μετατροπής αλκενίων σε αλκοόλες που έχουν αρκετά ελεγχόμενη στερεοεκλεκτικότητα:
 - (1) Η οξυ-υδραργύρωση – αφυδραργύρωση αλκενίων: Προϊόν προσθήκης Markovnikov
 - (2) Η υδροβορίωση – Οξείδωση αλκενίων: anti-Markovnikov προϊόν

Οξυδραργύρωση - αφυδραργύρωση

- Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δυο βήματα

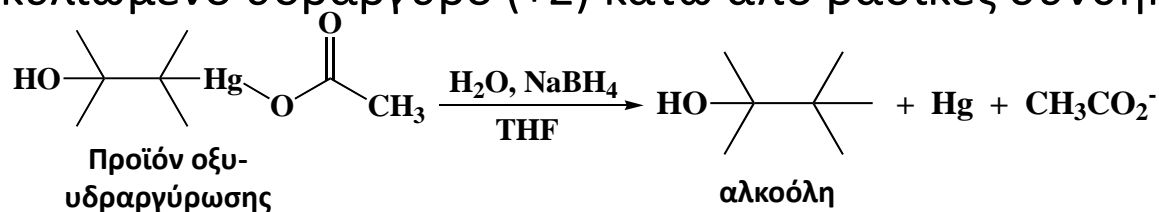
(1) Οξυ-υδραργύρωση

- Ένα αλκένιο αντιδρά με νερό παρουσία οξικού υδραργύρου (ηλεκτρονιόφιλο) σε μίγμα THF (τετραυδροφουρανίου, $(C_2H_4)_O$) και νερού. Ο ρόλος του THF είναι η διάλυση του αλκενίου



(2) Αφυδραργύρωση

- Μετά το 1^ο βήμα προστίθεται υδροβορίδιο νατρίου NaBH_4 , το οποίο ανάγει τον αλκυλιωμένο υδράργυρο (+2) κάτω από βασικές συνθήκες

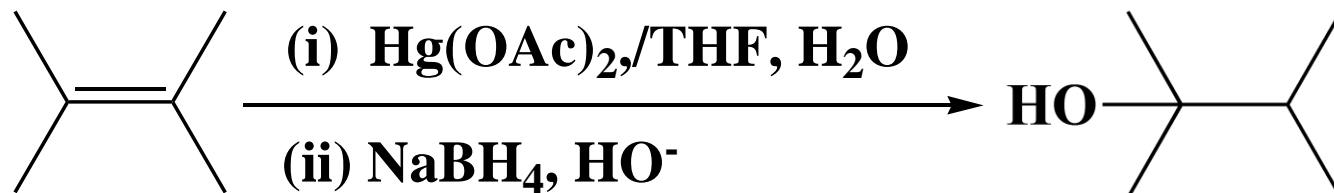


Οξυδραργύρωση - αφυδραργύρωση

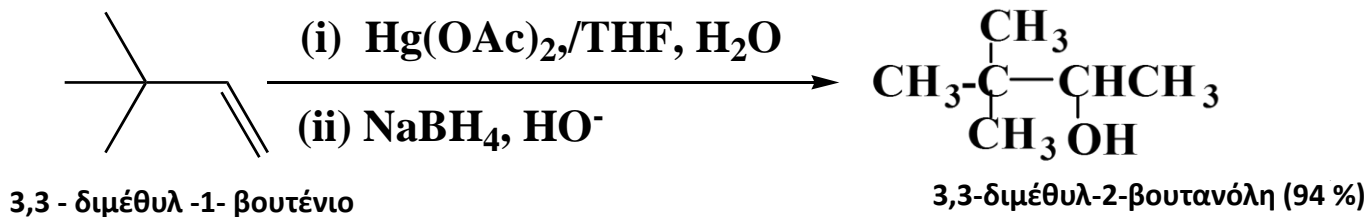
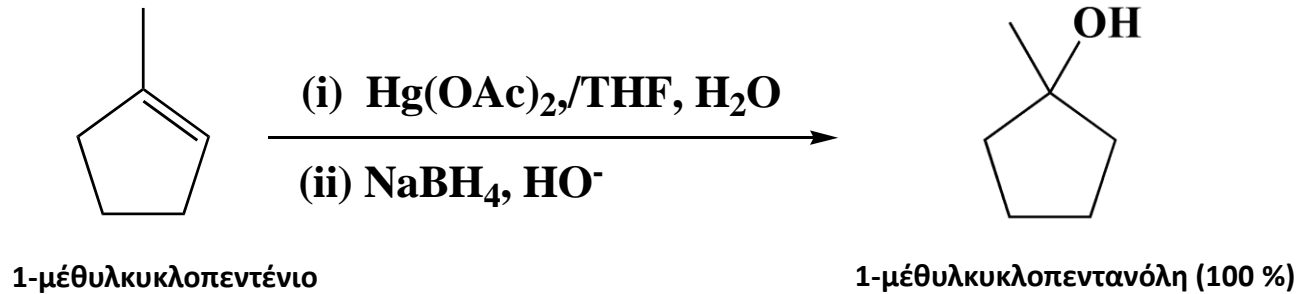
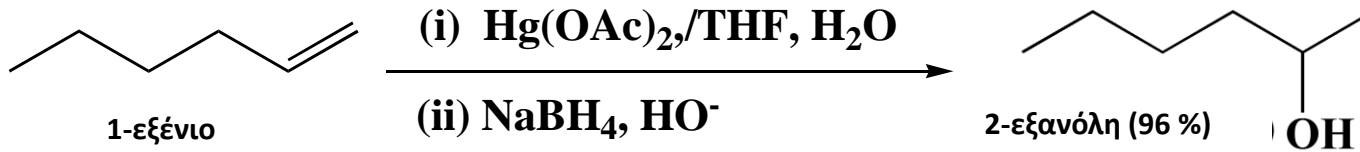
- ✓ Τα δύο βήματα λαμβάνουν χώρα στο ίδιο δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- ✓ Η οξυ-υδραργύρωση ολοκληρώνεται σε λίγα λεπτά
- ✓ Η αφυδραργύρωση ολοκληρώνεται σε λιγότερο από ώρα και το ποσοστό μετατροπής σε αλκοόλη είναι $\sim 90\%$
- Εύκολη αντίδραση παρασκευής αλκοολών με μεγάλη απόδοση

Τοποεκλεκτικότητα οξυδραγύρωσης - αφυδραγύρωσης

- Η αντίδραση είναι υψηλά στερεό-εκλεκτική και η προσθήκη του $-H$ και του $-OH$ ακολουθούν **το κανόνα Markovnikov**



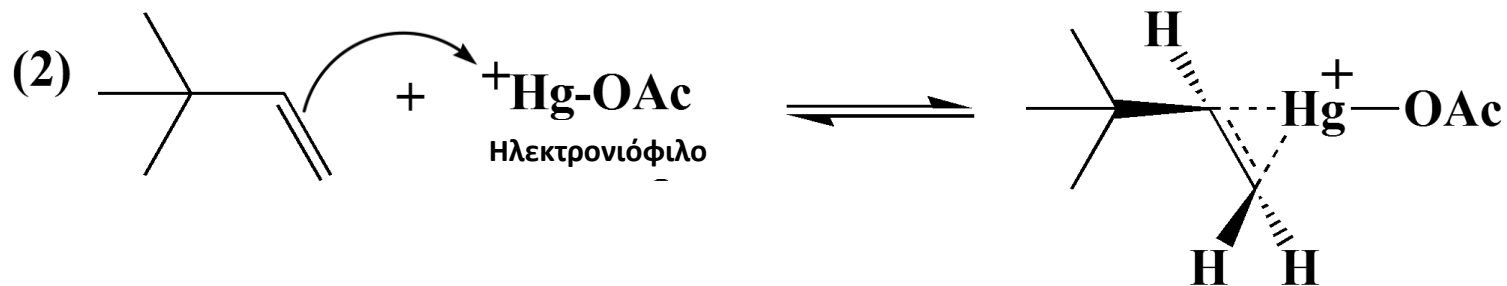
Παράδειγμα



Το 3^ο παράδειγμα υποδεικνύει ότι δεν σχηματίζεται καρβοκατιόν κατά την οξυ-υδραργύρωση ??

Μηχανισμός οξυδραργύρωσης - αφυδραργύρωσης

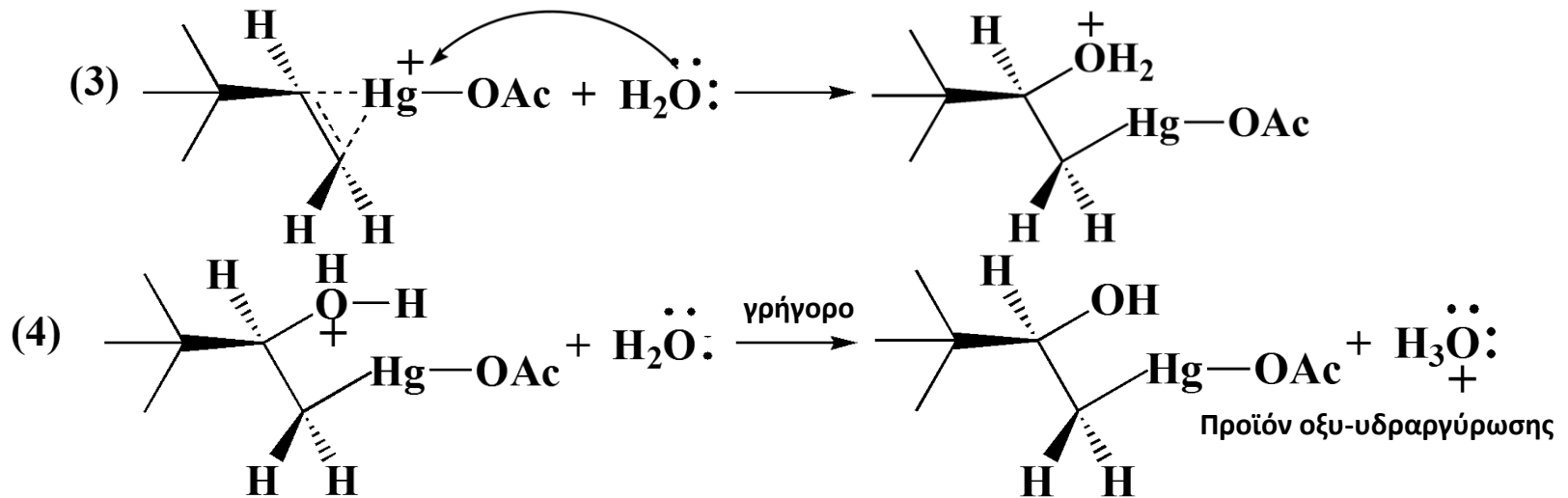
- Η αντίδραση θεωρείται ότι ξεκινάει με επίθεση του ηλεκτρονιόφιλου Hg^{+2} , πιθανώς ως $\text{Hg}(\text{OAc})$, στο διπλό δεσμό του αλκενίου



- Στη συνέχεια σχηματίζεται μια γέφυρα του ιόντος Hg αντί για ένα ελεύθερο καρβοκατιόν, το οποίο μπορεί να επαναδιευθετηθεί

Στερεοεκλεκτικότητα οξυδραγύρωσης - αφυδραγύρωσης

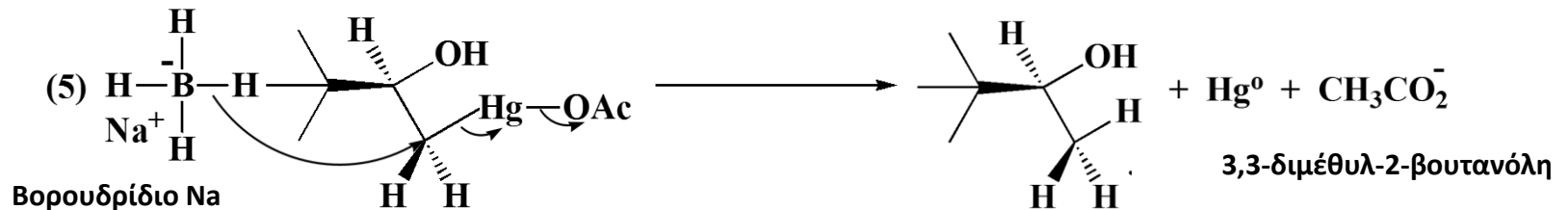
- Το ιόν Hg αντιδρά στη συνέχεια με το πυρηνόφιλο (H₂O) επιλεκτικά με το άνθρακα που φέρει το περισσότερο θετικό φορτίο



- Με βάση αυτό η αντίδραση οδηγεί σε προϊόντα Markovnikov και μπορεί να θεωρηθεί ως στερεοεκλεκτική

Αναγωγή προϊόντος οξυδραργύρωσης

- Η αναγωγή του υδραργύρου με NaBH_4 τον οδηγεί στην οξειδωτική κατάσταση 0 και την αντικατάσταση του από ένα άτομο H με ταυτόχρονη απελευθέρωση ανιόντος οξικού οξέος



Αντίδραση αναγωγής 2 ηλεκτρονίων

Προϊόν προσθήκης Markovnikov

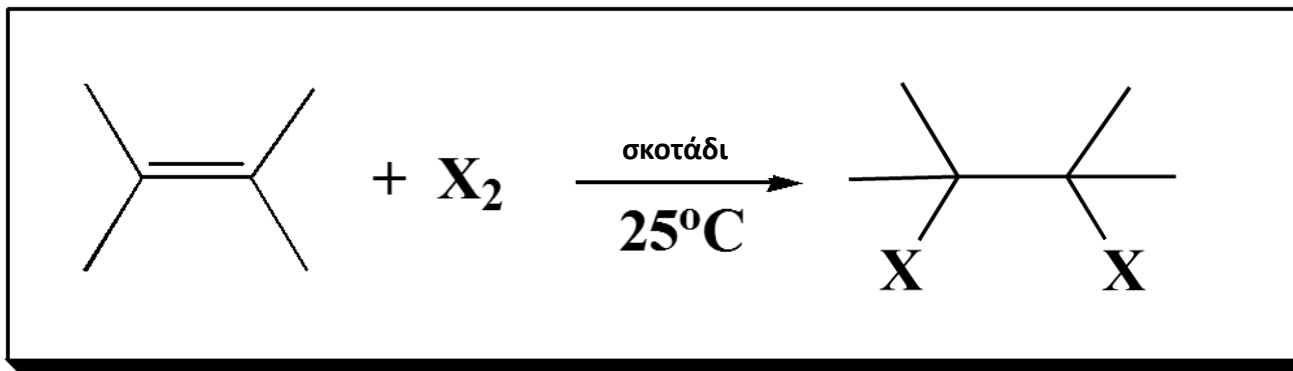
Σύνοψη αντίδρασης οξυδραργύρωσης - αφυδραργύρωσης

- ✓ Οδηγεί κατά κύριο λόγο σε προσθήκη Markovnikov
- ✓ Δεν δίνει σχηματισμό ενδιάμεσου ελεύθερου καρβοκατιόντος
- ✓ Δεν δίνει επαναδιευθετήσεις καρβοκατιόντος
- ✓ Έχει υψηλή απόδοση και στερεο-εκλεκτικότητα

Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη
βρωμίου και χλωρίου σε αλκένια

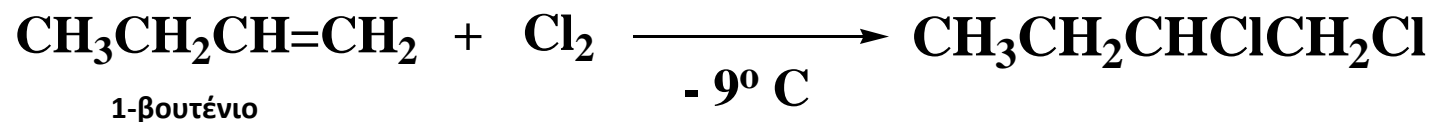
Προσθήκη Cl_2 και Br_2 σε αλκάνια - αλκένια

- ✓ Τα αλκάνια δεν αντιδρούν με Br_2 ή Cl_2 απουσία υπεριώδους ακτινοβολίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- ✓ Τα αλκένια αντιδρούν γρήγορα με αντιδράσεις προσθήκης με το Br_2 και Cl_2 στο σκοτάδι ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου



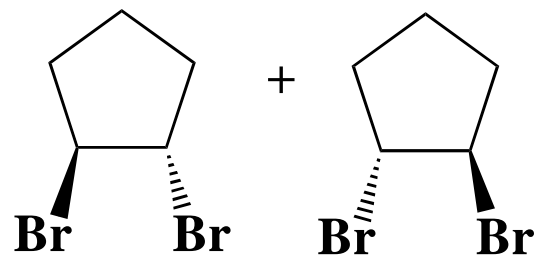
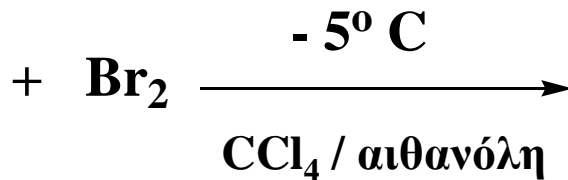
Παραδείγματα προσθήκης αλογόνων

ΧΛΩΡΙΩΣΗ



1,2-διχλωροβουτάνιο

ΒΡΩΜΙΩΣΗ

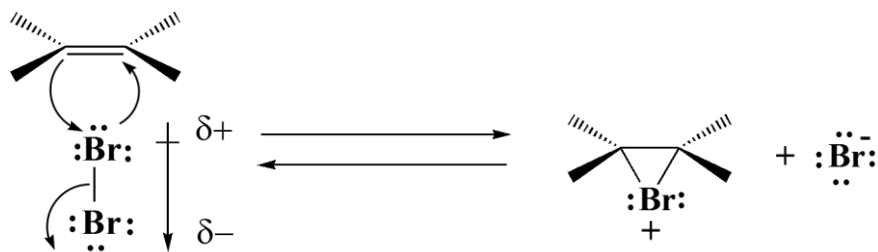


trans-1,2-διβρωμοκυκλοπεντάνιο

ΣΧΗΜΑΤΙΖΕΤΑΙ Μόνο το trans ισομερές !

Μηχανισμός Βρωμίωσης αλκενίων

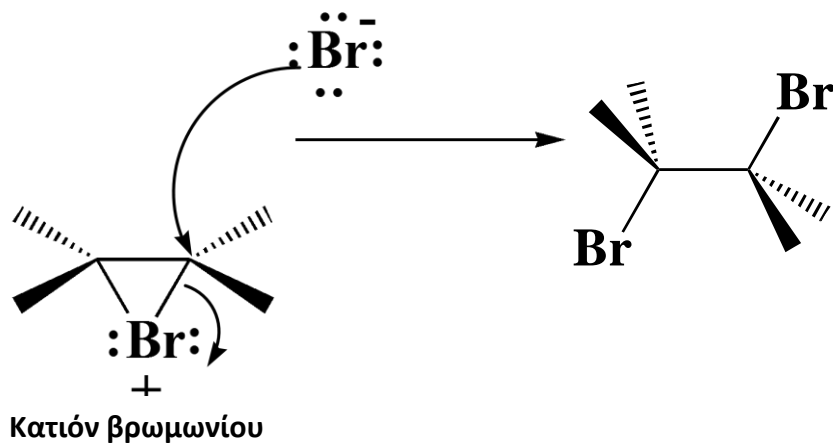
- Μηχανισμός δύο βημάτων
 - ✓ Στο 1^ο βήμα συμβαίνει η ηλεκτρονιόφιλη επίθεση του Br₂ στο διπλό δεσμό προς σχηματισμό ενός γεφυρωμένου ιόντος που καθορίζει τη στεreoχημεία της αντίδρασης



- ✓ Τα π-ηλεκτρόνια του αλκενίου επάγουν διπολική ροπή στο μόριο του Br₂
- ✓ Το πλησιέστερο ηλεκτροθετικότερο άτομο Br συνδέεται με τους 2 άνθρακες του αλκενίου σχηματίζοντας ένα γεφυρωμένο θετικά φορτισμένο ιον βρωμωνίου

Μηχανισμός Βρωμίωσης αλκενίων

- ✓ Βήμα 2: πυρηνόφιλη προσθήκη



- ✓ Το πυρηνόφιλο ιόν Br προσβάλλει το θετικό ιόν που σχηματίσθηκε στο βήμα 1 σε αντίδραση τύπου SN2 και ανοίγει το δακτύλιο που είχε σχηματισθεί
- ✓ Η στερεοχημεία είναι πολύ συγκεκριμένη (στερεοεκλεκτικότητα) καθώς το πυρηνόφιλο πρέπει να προσεγγίσει από την αντίθετη πλευρά από τη γέφυρα του ιόντος (αντί-προσθήκη)
- ✓ Αντί προσθήκη οδηγεί στο σχηματισμό αποκλειστικά του trans ισομερούς

Τέλος ενότητας

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών, . Επίκουρος καθηγητής Ελευθέριος Αμανατίδης, «Οργανική Χημεία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2116/>



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.