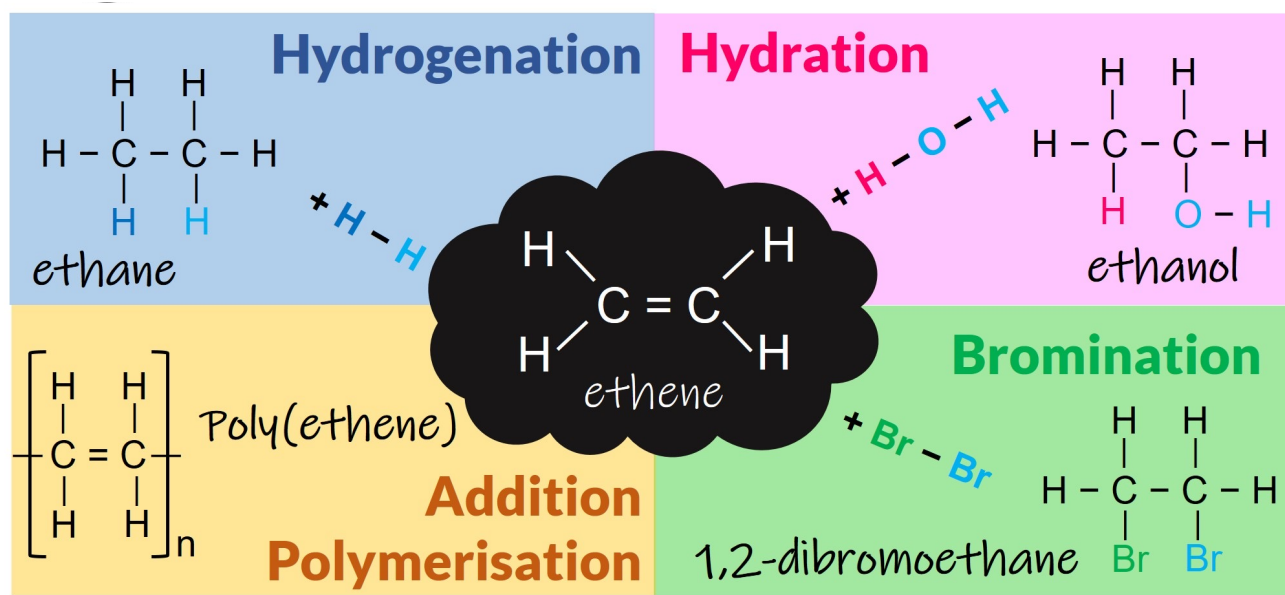


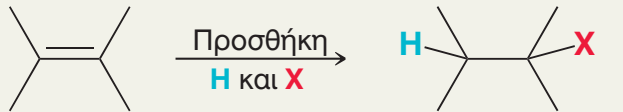
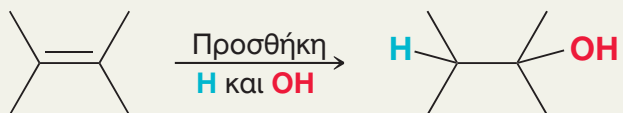
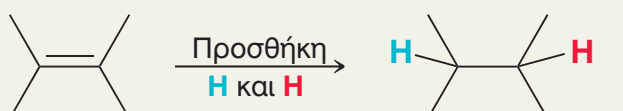
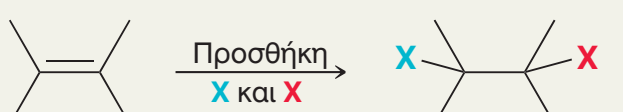
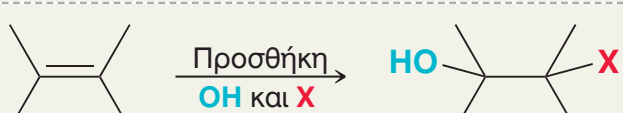
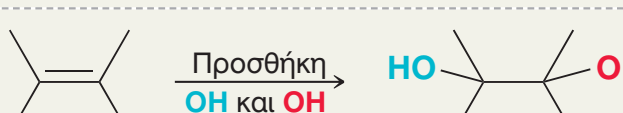
Αντιδράσεις Προσθήκης Αλκένια Αλκύνια



9.1 Αντιδράσεις Προσθήκης

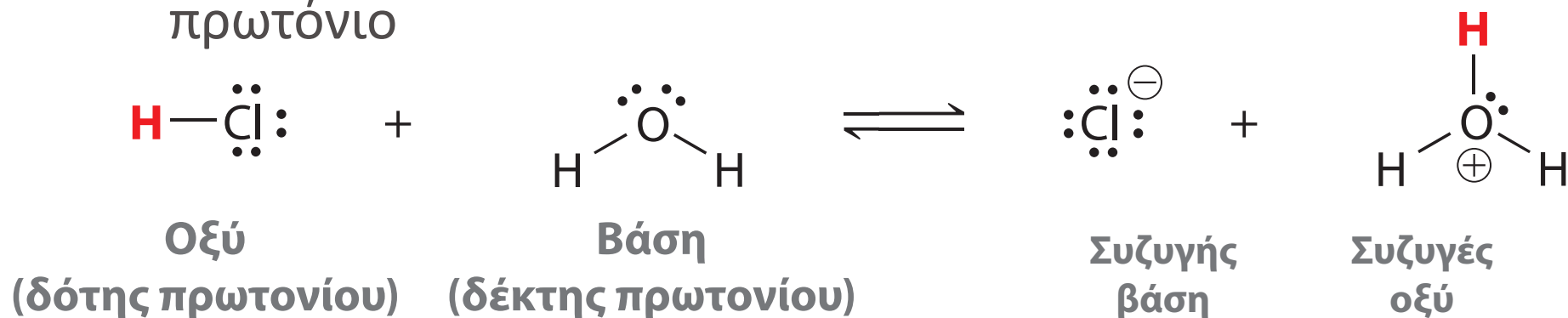
- Η προσθήκη είναι το αντίθετο της απόσπασης
- Ένας π δεσμός μετατρέπεται σε έναν δεσμό σ

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1 ΟΡΙΣΜΕΝΟΙ ΚΟΙΝΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

ΤΥΠΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ	ΟΝΟΜΑ
	Υδραλογόνωση (X=Cl, Br ή I)
	Ενυδάτωση
	Υδρογόνωση
	Αλογόνωση (X=Cl ή Br)
	Σχηματισμός αλοϋδρίνης (X=Cl, Br ή I)
	Διυδροξυλίωση

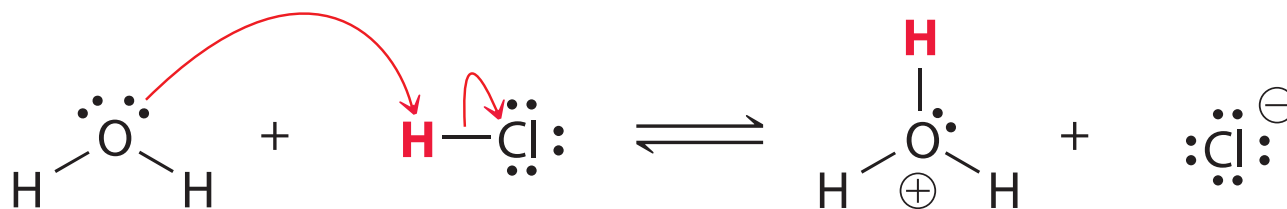
Υπενθύμιση: Οξέα και Βάσεις

- Ορισμός κατά Brønsted-Lowry
 - Τα οξέα είναι δότες πρωτονίου
 - Οι βάσεις είναι δέκτες πρωτονίου
 - Το συζυγές οξύ προκύπτει όταν μία βάση δέχεται ένα πρωτόνιο
 - Η συζυγής βάση προκύπτει όταν ένα οξύ δίνει ένα πρωτόνιο



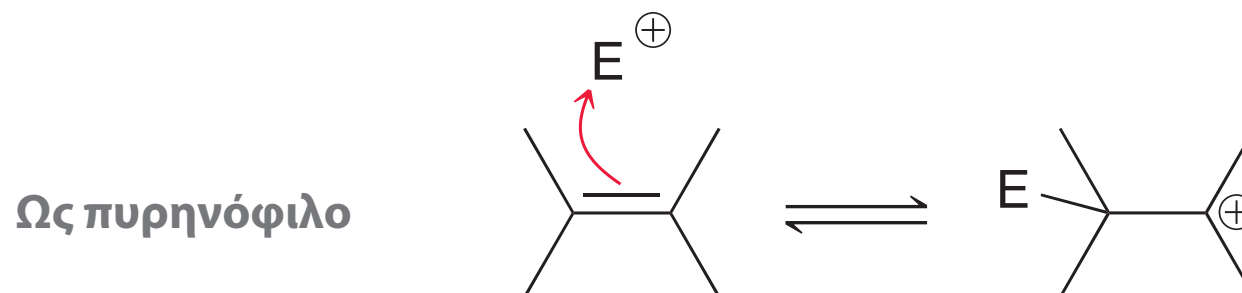
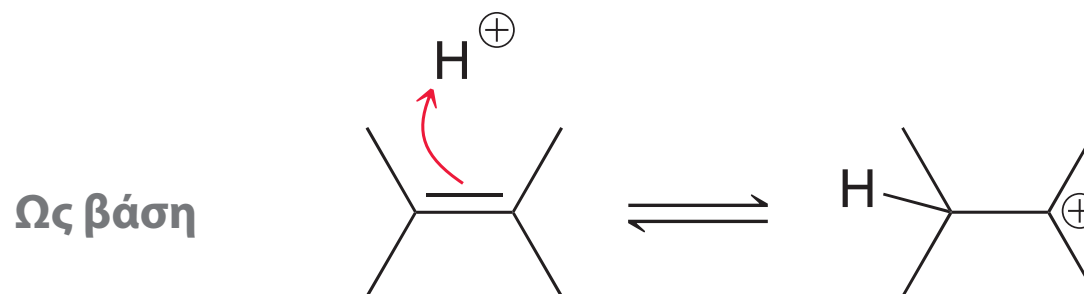
Υπενθύμιση: Οξέα και Βάσεις

- Ορισμός οξέος/βάσης κατά Lewis
 - Ένα οξύ κατά Lewis δέχεται και μοιράζεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων
 - Μία βάση κατά Lewis δίνει και μοιράζεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων
- Τα οξέα κατά Brønsted-Lowry είναι επίσης οξέα κατά Lewis
- Οι βάσεις κατά Brønsted-Lowry είναι επίσης βάσεις κατά Lewis
- Εξηγείστε πως αυτή η αντίδραση ταιριάζει και στους δύο ορισμούς



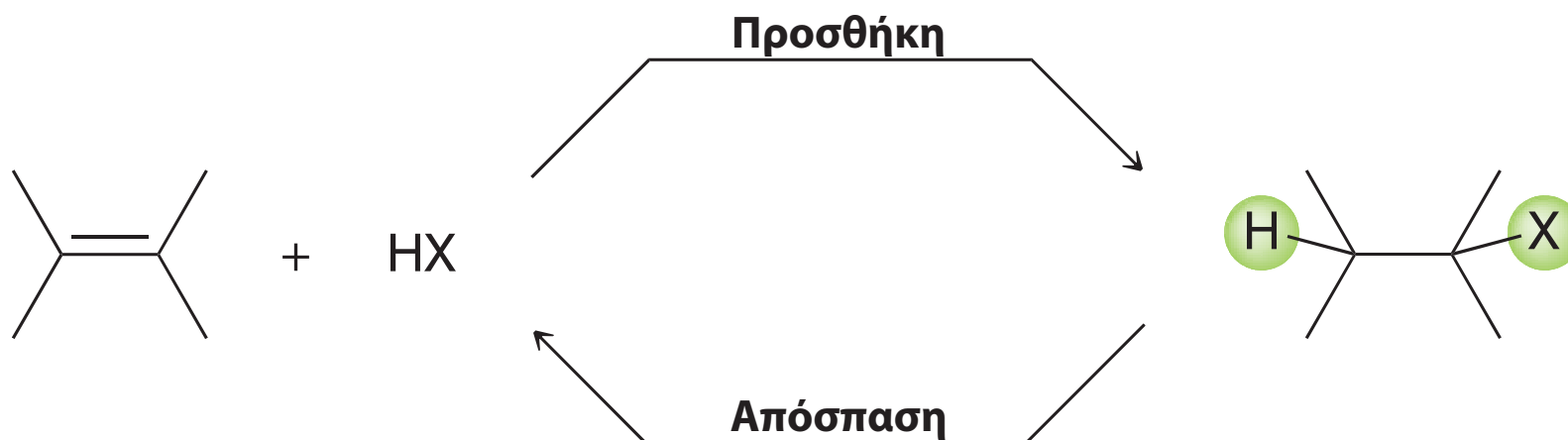
9.1 Αντιδράσεις Προσθήκης

- Ένας π δεσμός θα δρα συχνά ως βάση Lewis (ως πυρηνόφιλο ή ως βάση Brønsted-Lowry)



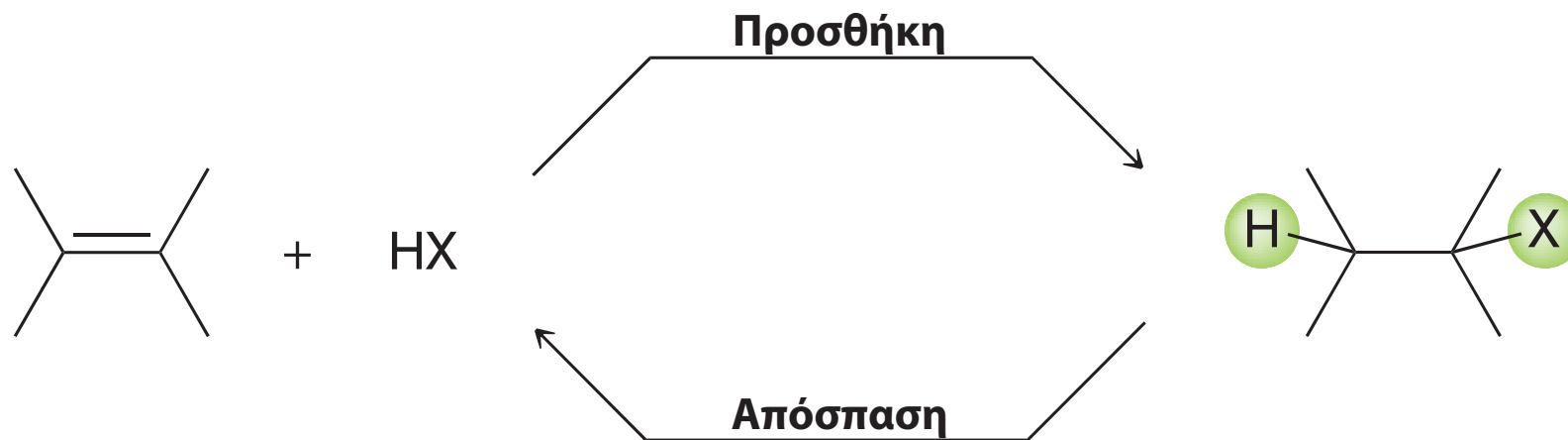
9.2 Ισορροπίες Προσθήκης/Απόσπασης

- Επειδή μια προσθήκη είναι το αντίστροφο μιας απόσπασης, συχνά οι διαδικασίες βρίσκονται σε ισορροπία



- Μια ισορροπία είναι μια θερμοδυναμική έκφραση
- Υπολογίζουμε την ΔG (την ελεύθερη ενέργεια) για να προσδιορίσουμε ποια πλευρά θα ευνοήσει η ισορροπία

9.2 Ισορροπίες Προσθήκης/Απόσπασης



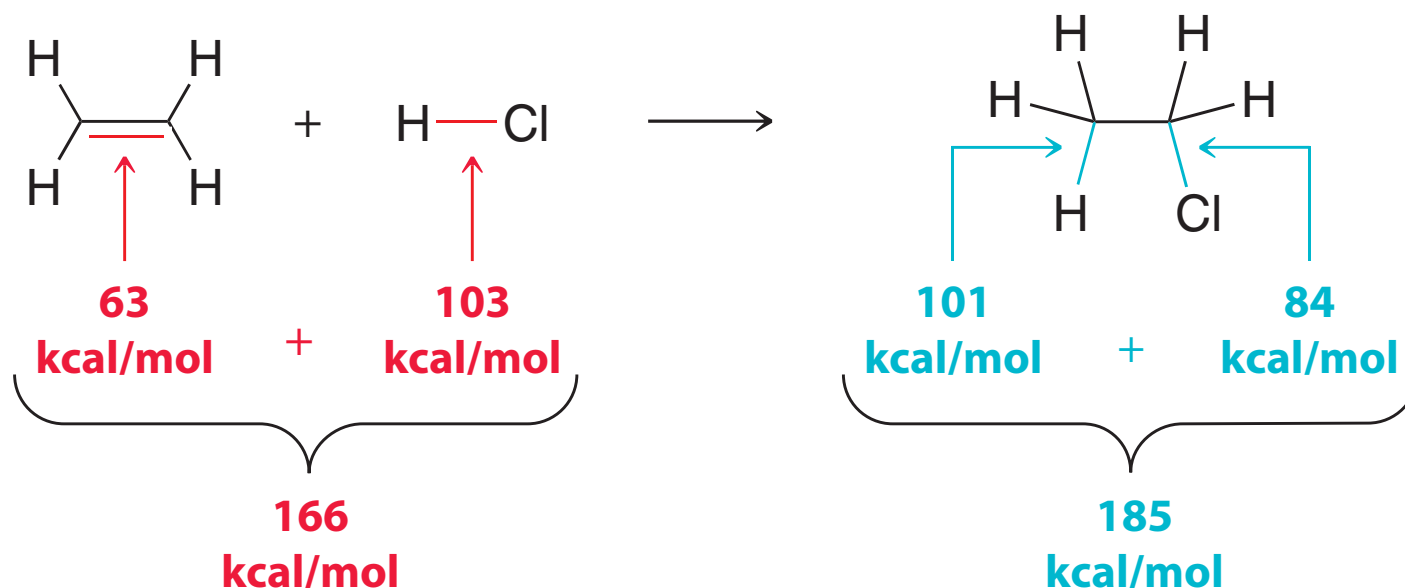
- Για να προσδιορίσουμε ποια πλευρά θα ευνοήσει η ισορροπία, πρέπει να εξετάσουμε τόσο την ενθαλπία όσο και την εντροπία

$$\Delta G = \underbrace{(\Delta H)} + \underbrace{(-T\Delta S)}$$

9.2 Ισορροπίες Προσθήκης/Απόσπασης

$$\Delta G = \underbrace{(\Delta H)} + \underbrace{(-T \Delta S)}$$

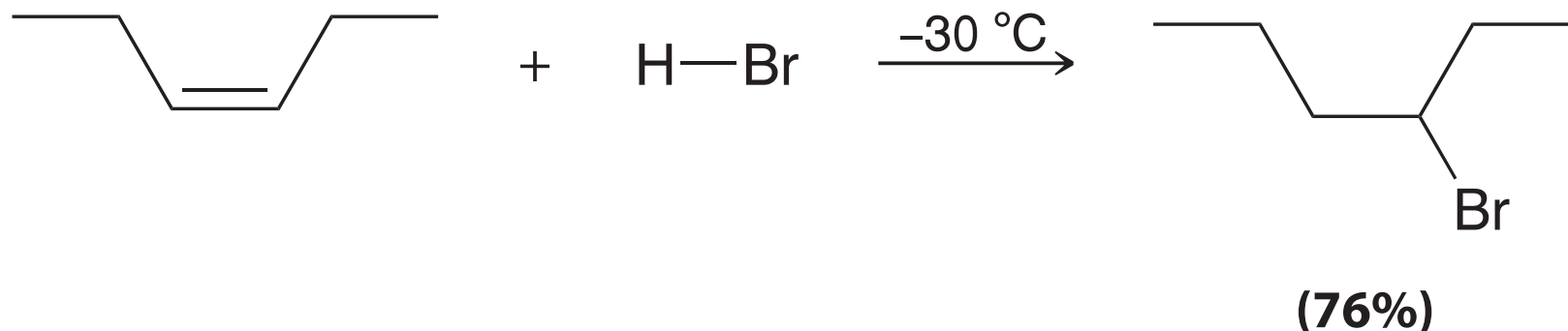
- Οι τυπικές αντιδράσεις προσθήκης έχουν μια $-\Delta H$, δηλαδή $H_{\pi} < H_A$. Επειδή οι σ δεσμοί πιο ισχυροί (χρειάζονται μεγαλύτερη ενέργεια για να σπάσουν) έναντι των π δεσμών



Διασπώμενοι δεσμοί - σχηματιζόμενοι δεσμοί = $166 \text{ kcal/mol} - 185 \text{ kcal/mol} = -19 \text{ kcal/mol}$:Εξώθερμη, απελευθερώνεται ενέργεια από το σύστημα. $-T\Delta S = -T^*(S_{\pi} - S_A)$ θετικός επειδή $S_{\pi} < S_A$. Σε χαμηλή θερμοκρασία ευνοείται η προσθήκη (αρνητικό ΔG). Σε υψηλή θερμοκρασία η απόσπαση.

9.3 Υδραλογόνωση

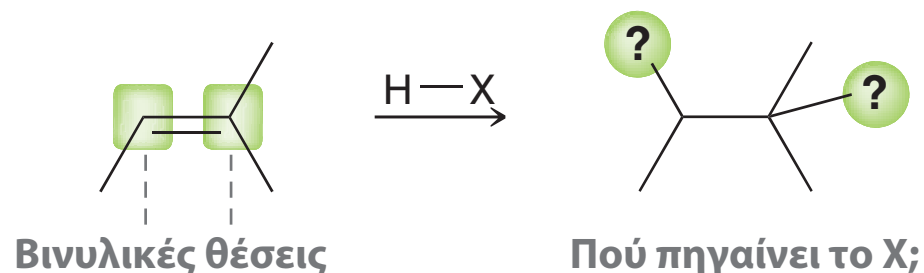
- Προσέξτε τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται σε αυτή την αντίδραση προσθήκης



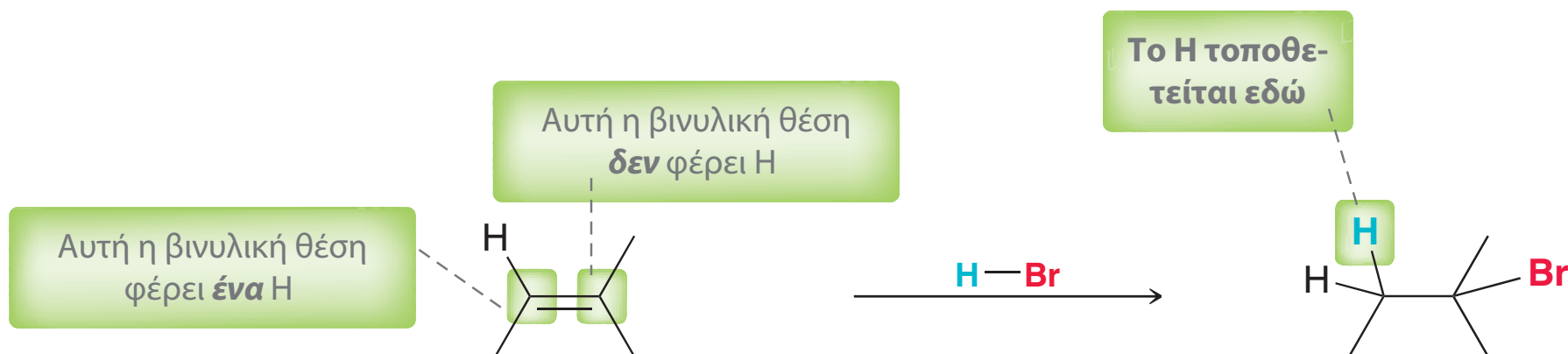
- Πειράζει αν το Br προστεθεί στη δεξιά πλευρά του διπλού δεσμού C=C ή αν προστεθεί στην αριστερή;

9.3 Υδραλογόνωση

- Η τοποχημεία γίνεται σημαντική για τα ασύμμετρα αλκένια

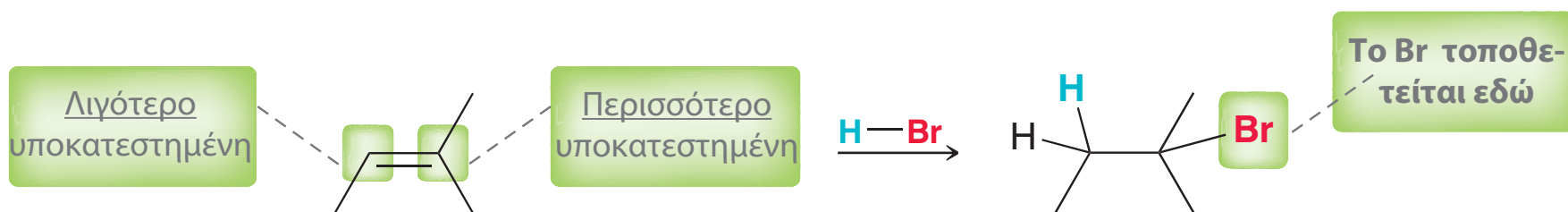


- Το 1869, ο Markovnikov έδειξε ότι γενικά, τα άτομα H τείνουν να προστεθούν στον άνθρακα που έχει τα περισσότερα άτομα H



9.3 Υδραλογόνωση

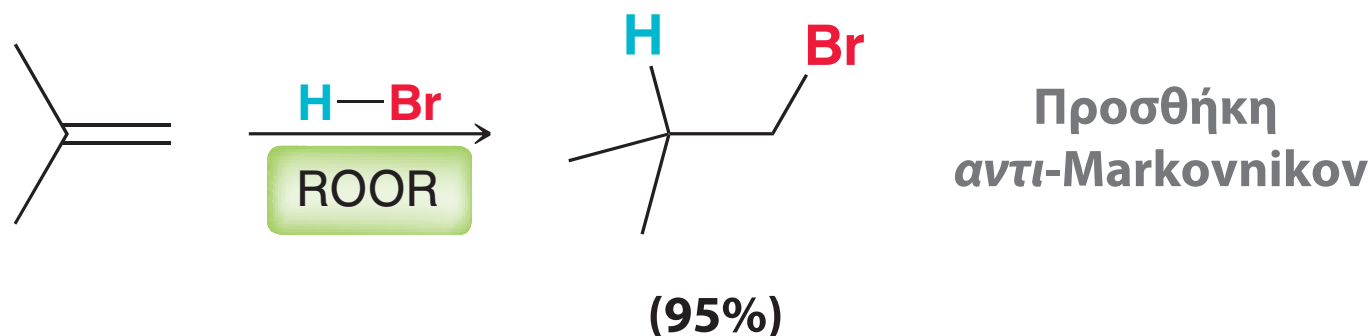
- Ο κανόνας του Markovnikov θα μπορούσε να διατυπωθεί επίσης λέγοντας ότι γενικά, τα άτομα αλογόνου τείνουν να προστεθούν στον άνθρακα που είναι περισσότερο υποκατεστημένος με άλλες ομάδες άνθρακα



- Αυτή είναι μια **τοποεκλεκτική αντίδραση**, διότι ένα συντακτικώς ισομερές σχηματίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από ένα άλλο
- Σχεδιάστε τη δομή του δευτερεύοντος προϊόντος

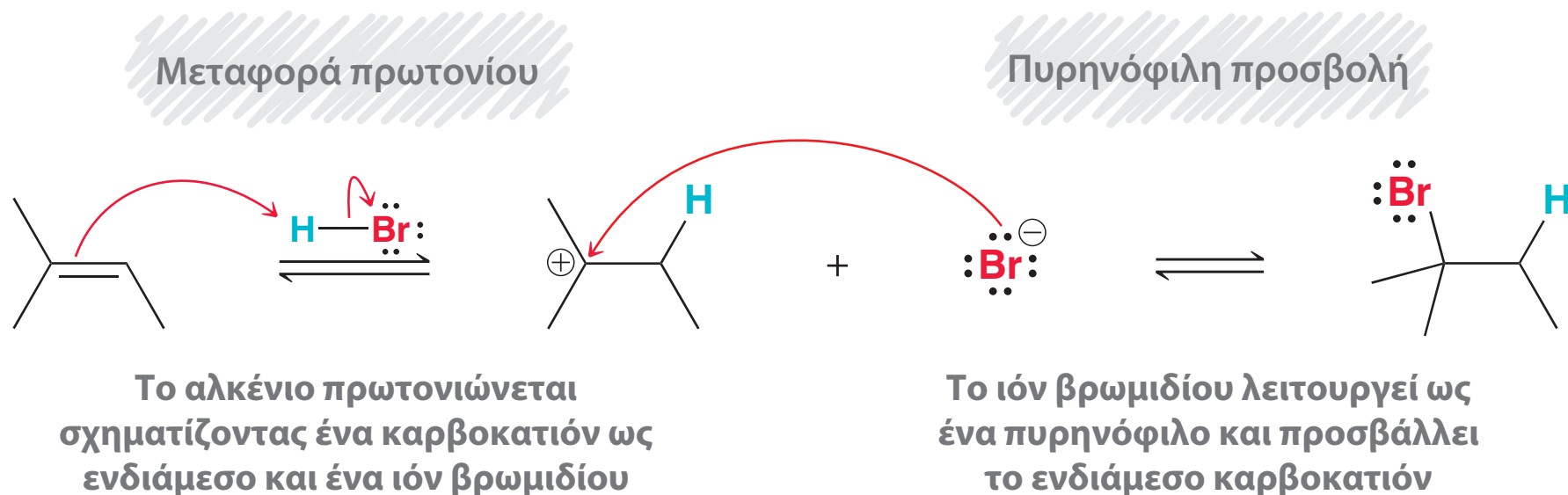
9.3 Υδραλογόνωση

- Τα προϊόντα *αντι*-Markovnikov παρατηρούνται όταν οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται παρουσία υπεροξειδίων όπως το H_2O_2



- Γιατί μερικές αντιδράσεις ακολουθούν τον κανόνα Markovnikov, ενώ άλλες αντιδράσεις δίνουν *αντι*-Markovnikov προϊόντα;
- Η απάντηση πρέπει να βρεθεί στον μηχανισμό

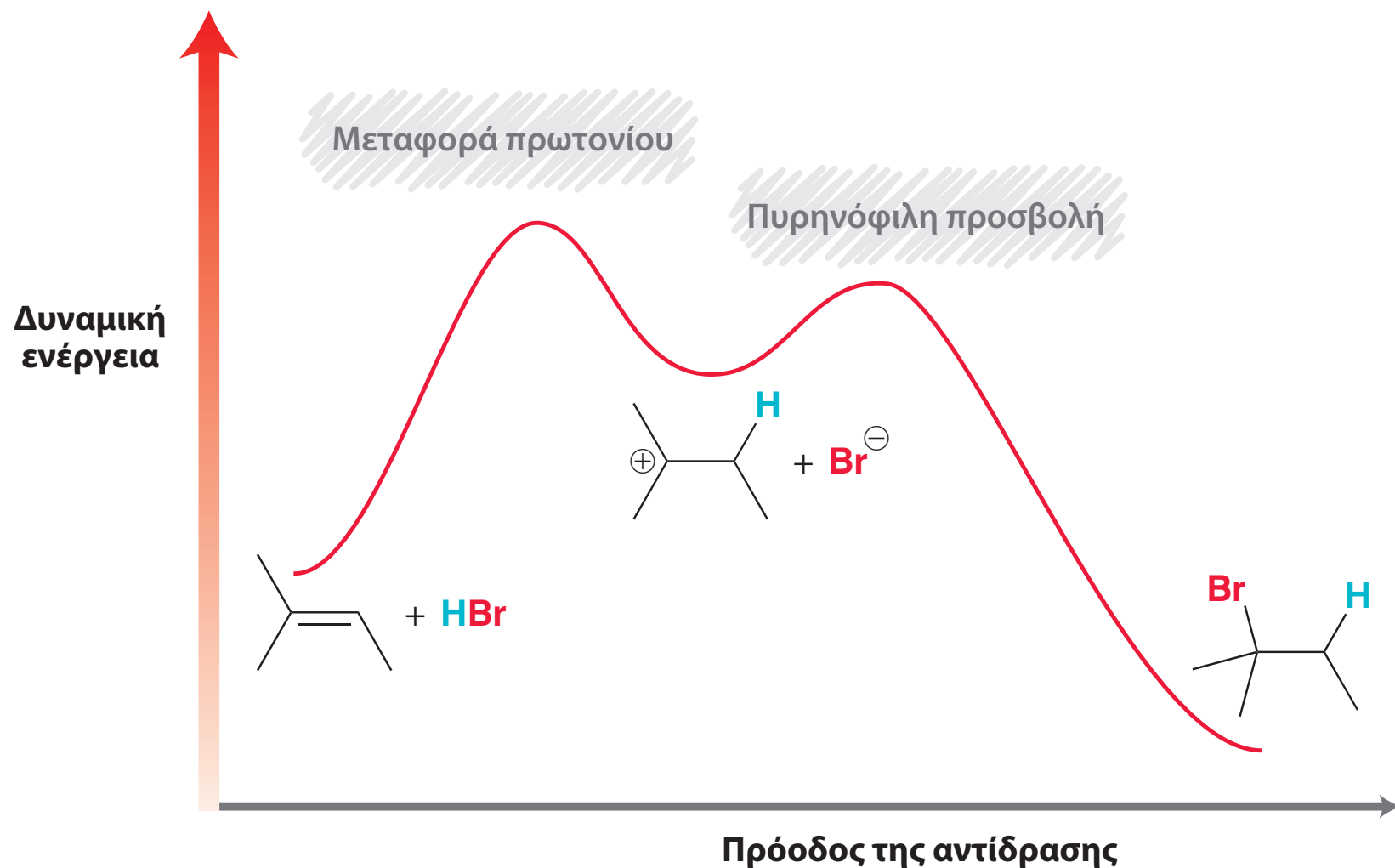
9.3 Μηχανισμός Υδραλογόνωσης



- Ο μηχανισμός είναι μια διαδικασία δύο σταδίων
- Ποιο στάδιο νομίζετε ότι είναι καθοριστικό για την ταχύτητα;
- Γράψτε έναν νόμο ταχύτητας για την αντίδραση:

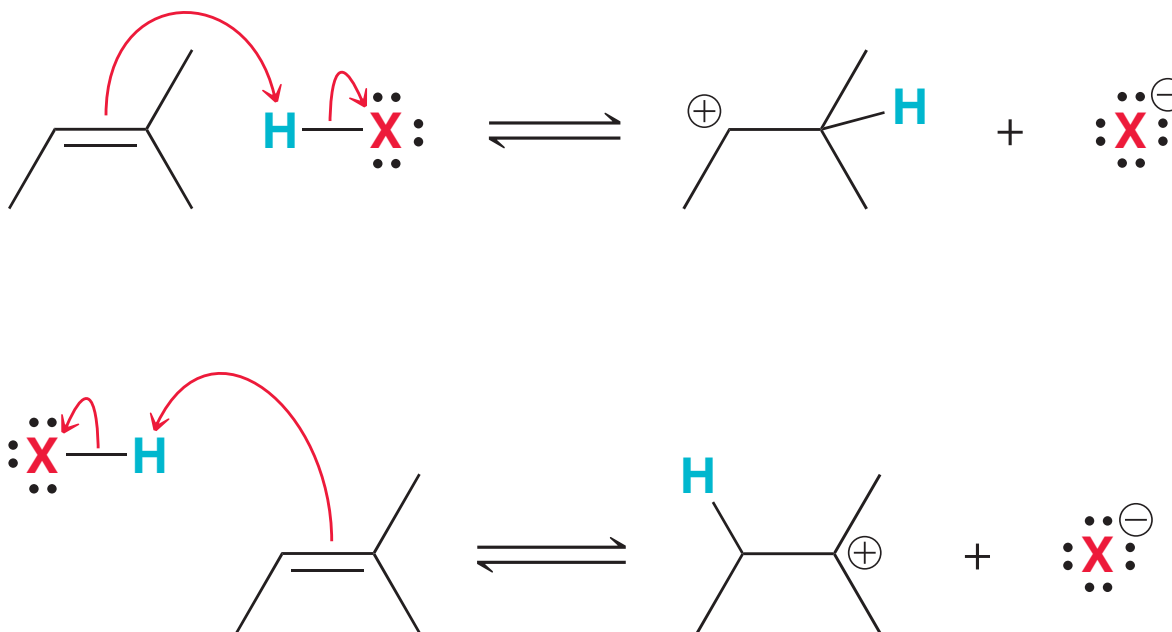
$$u = k[\text{Αλκενίου}]$$

9.3 Μηχανισμός Υδραλογόνωσης



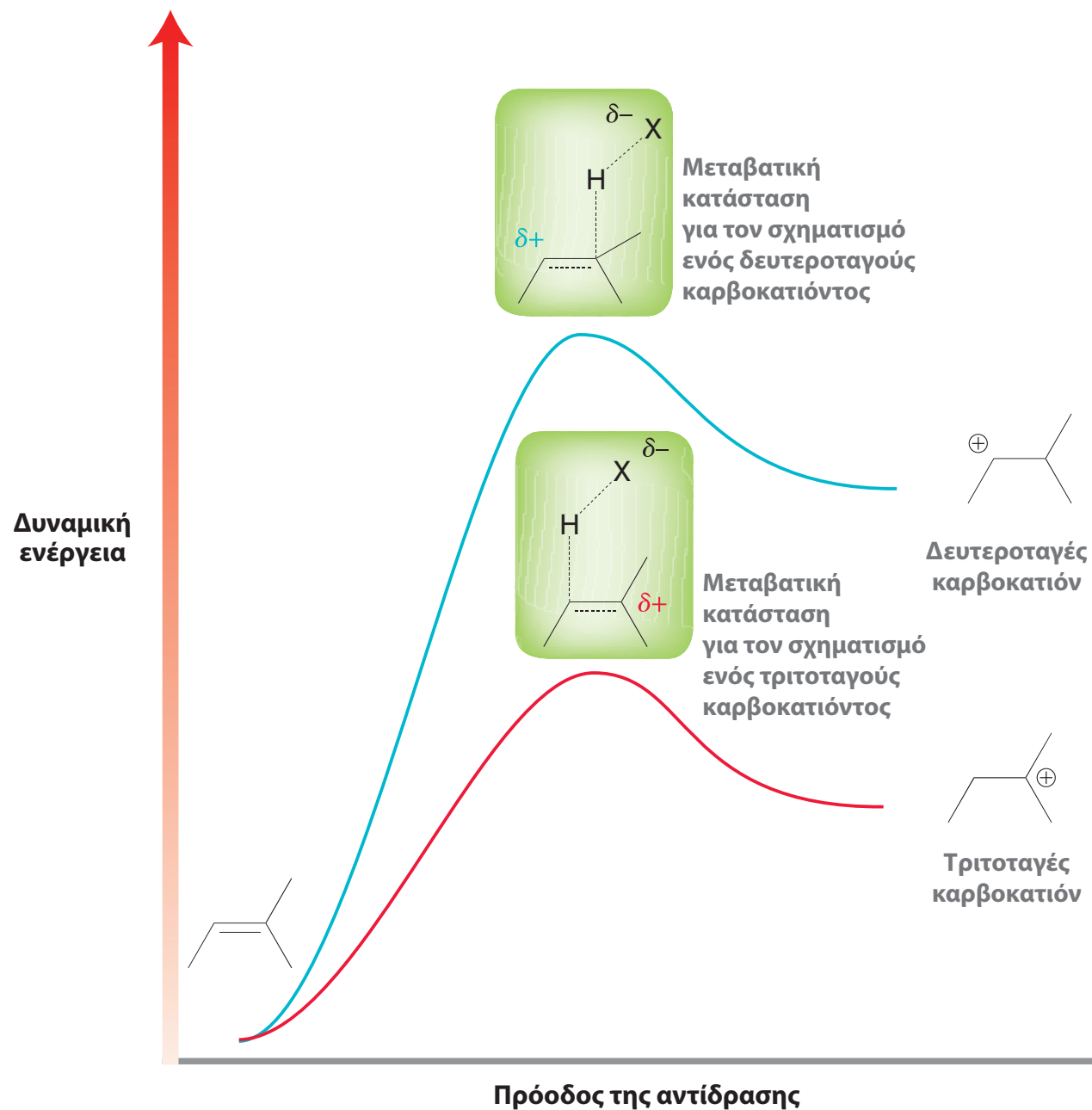
9.3 Μηχανισμός Υδραλογόνωσης

- Θυμηθείτε ότι υπάρχουν δύο πιθανά προϊόντα, Markovnikov και *αντι*-Markovnikov



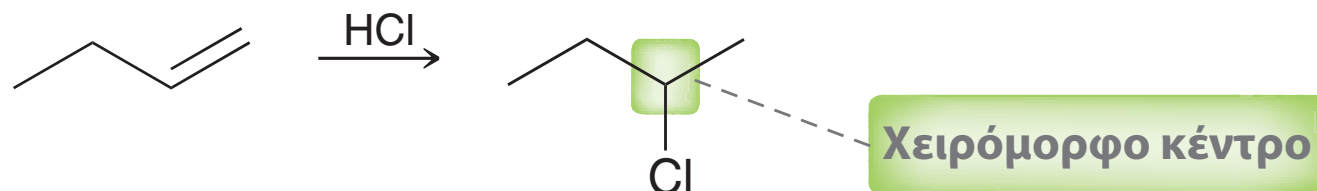
- Ποια διαδικασία φαίνεται να ευνοείται περισσότερο; ΓΙΑΤΙ

9.3 Μηχανισμός Υδραλογόνωσης

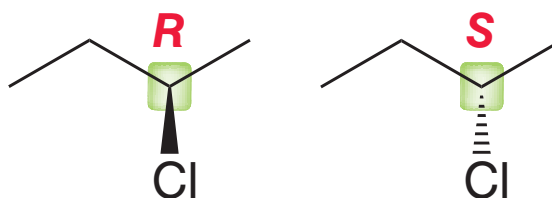


9.3 Στερεοχημικές απόψεις

- Σε πολλές αντιδράσεις προσθήκης, σχηματίζονται χειρόμορφα κέντρα



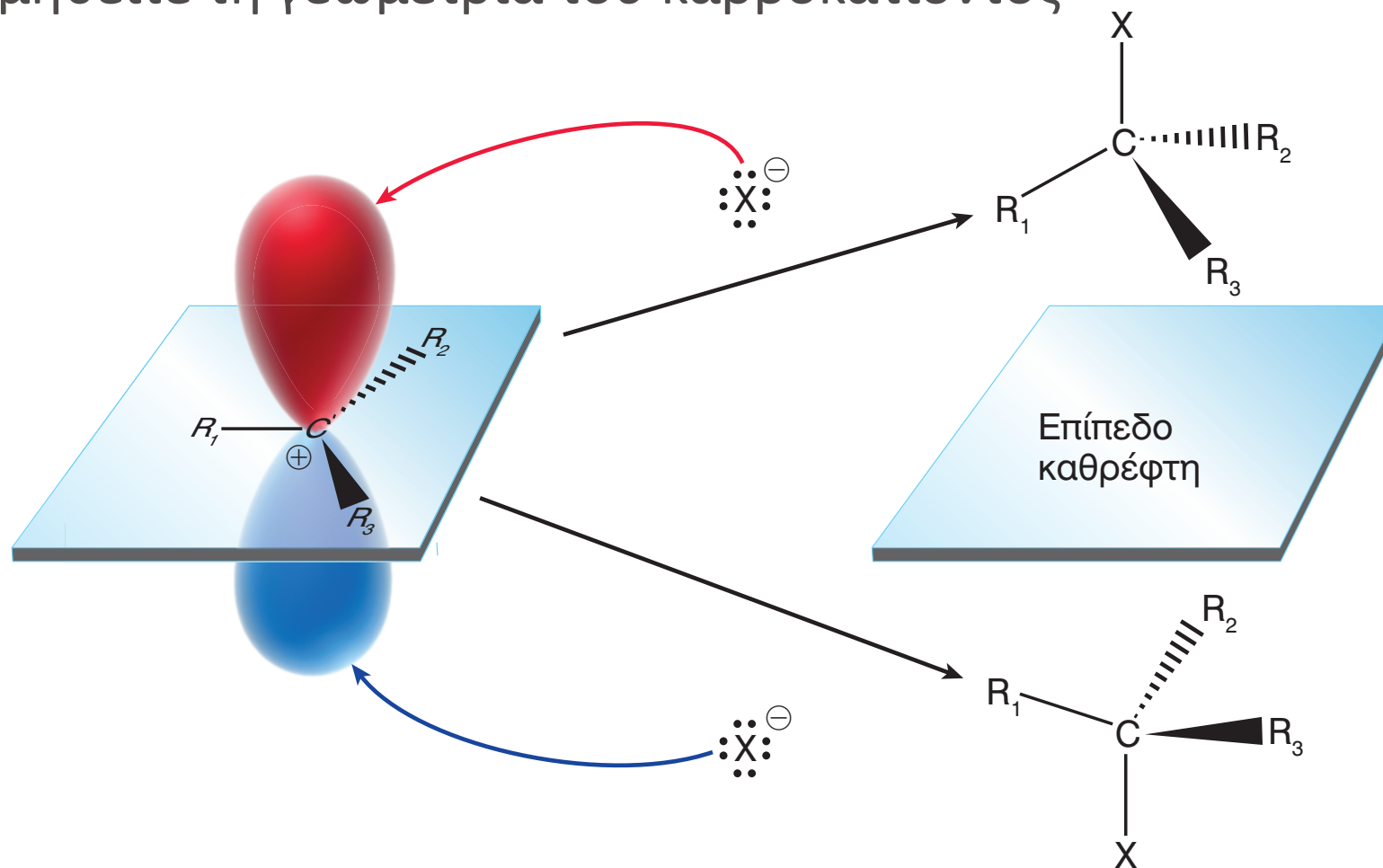
- Υπάρχουν δύο πιθανά προϊόντα Markovnikov



- Ποιο στάδιο του μηχανισμού καθορίζει τη στερεοχημεία του προϊόντος;

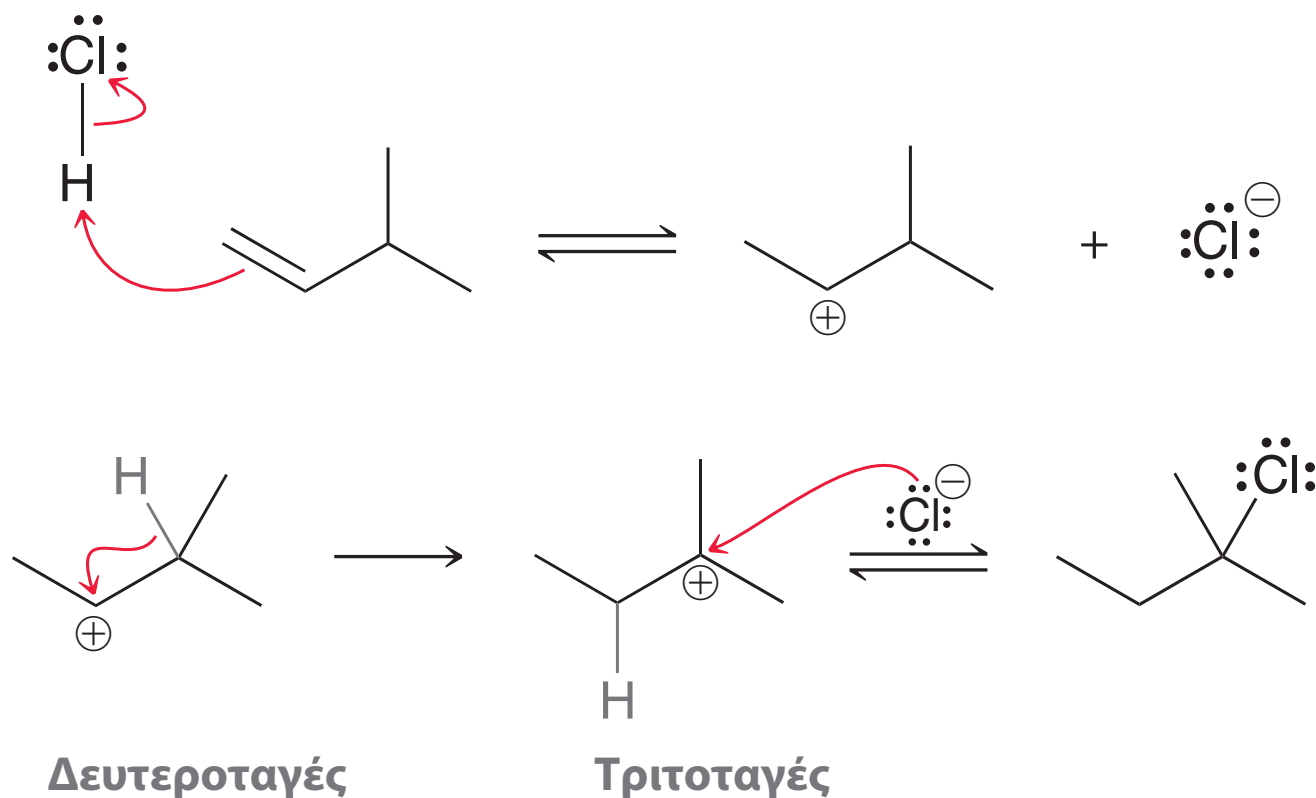
9.3 Στερεοχημικές απόψεις

- Θυμηθείτε τη γεωμετρία του καρβοκατιόντος

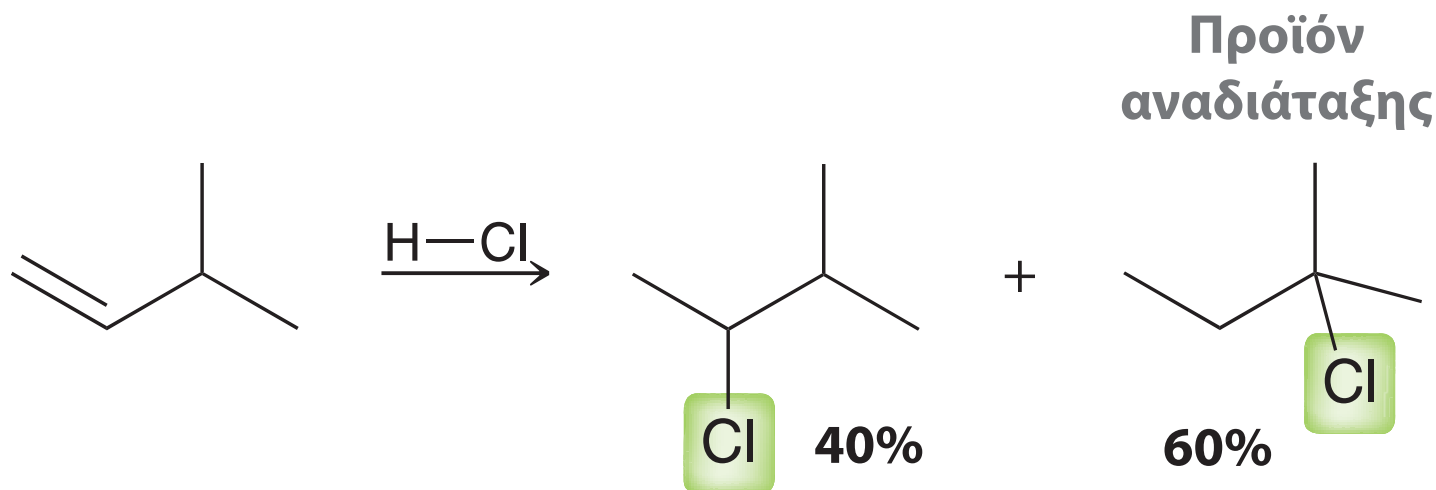


9.3 Αναδιατάξεις

- Αναδιατάξεις (μετατοπίσεις υδριδίου ή μεθυλίου) συμβαίνουν στο καρβοκατιόν αν το καθιστούν σταθερότερο



9.3 Αναδιατάξεις

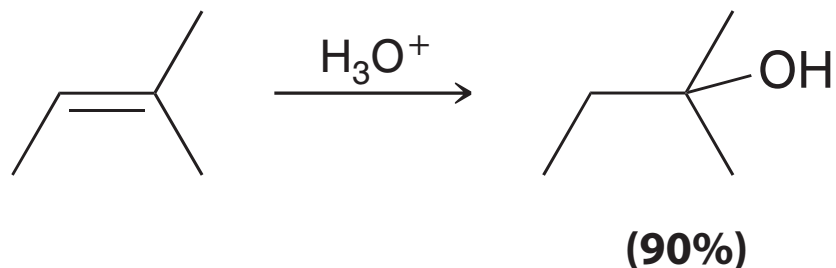


- Ένα μείγμα προϊόντων περιορίζει τη συνθετική χρησιμότητα
- Ποια $[\text{Cl}^-]$ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να διαφοροποιηθεί η αναλογία των προϊόντων; Αν μειωνόταν $[\text{Cl}^-]$, θα είχε περισσότερο χρόνο για την αναδιάταξη σε τριτοταγές καρβοκατιόν και άρα λίγο πιο πολύ από 60%

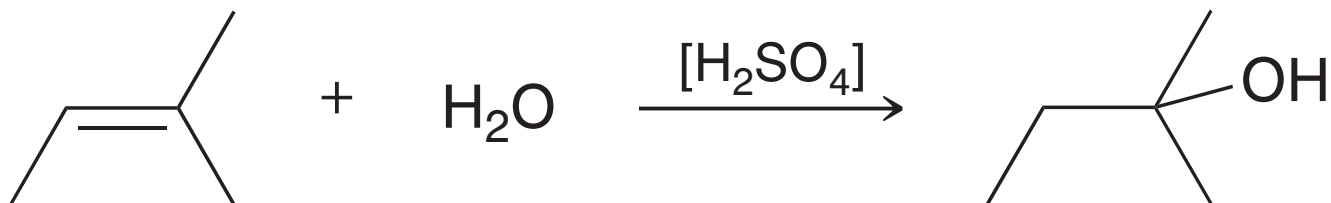
9.3 Παράδειγμα Υδραλογόνωσης

9.4 Ενυδάτωση

- Τα συστατικά του νερού ($-H$ και $-OH$) προστίθενται σε διπλό δεσμό $C=C$



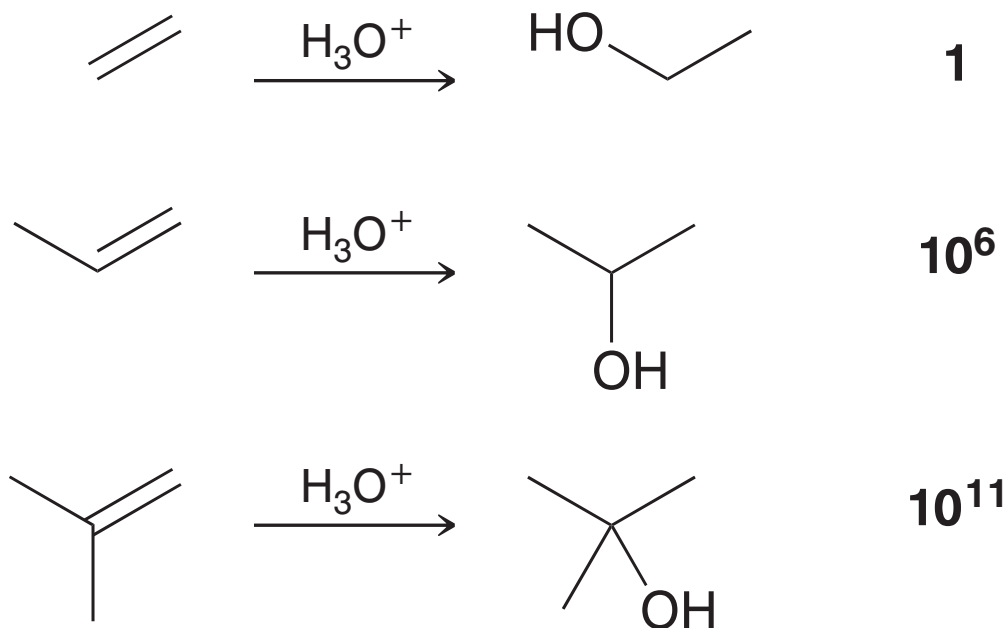
- Ο όξινος καταλύτης συχνά φαίνεται πάνω στο βέλος, διότι δεν είναι αντιδρών αλλά αναγεννάται



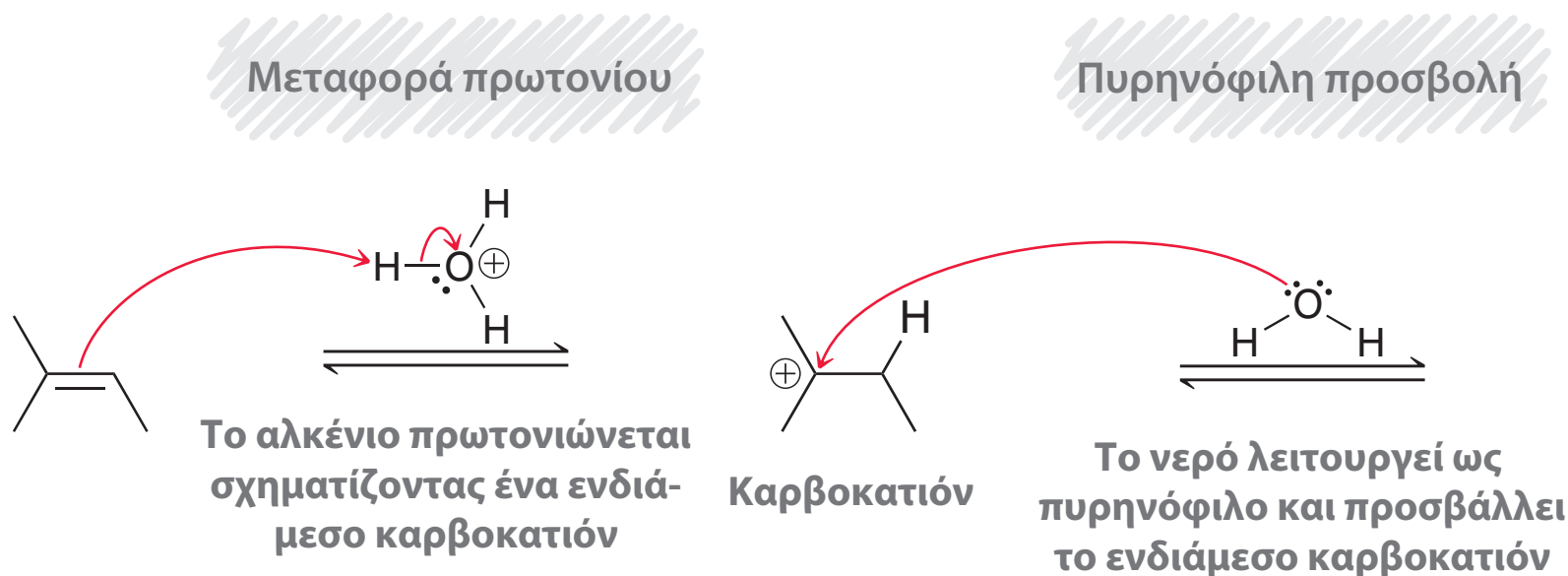
9.4 Ενυδάτωση

- Με δεδομένα τα παρακάτω αποτελέσματα, νομίζετε ότι η ενυδάτωση που καταλύεται από οξύ (υδροξόνιο) προχωρεί μέσω μηχανισμού που περιέχει ένα καρβοκατιόν; **Ναι, επειδή αυξάνεται η ταχύτητα με το βαθμό υποκατάστασης του καρβοκ.**

Σχετική ταχύτητα

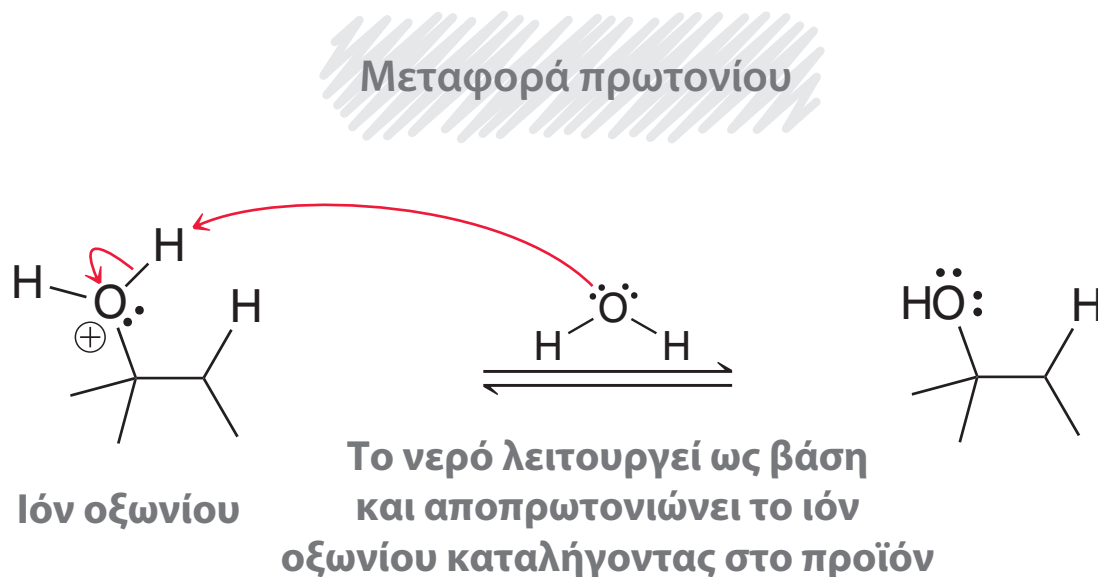


9.4 Μηχανισμός Ενουδάτωσης



- Γιατί το υδρογόνο προστίθεται σε αυτόν τον άνθρακα του αλκενίου; Markovnikov (στον άνθρακα με τα περισσότερα H)
- Ο μηχανισμός συνεχίζεται στην επόμενη διαφάνεια

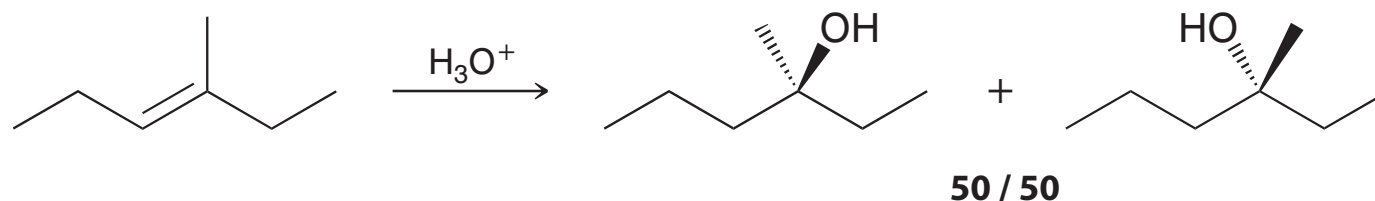
9.4 Μηχανισμός Ενουδάτωσης



- Θα μπορούσε μια ισχυρότερη βάση να βοηθήσει στην ενίσχυση του τελευταίου σταδίου; **Ναί**

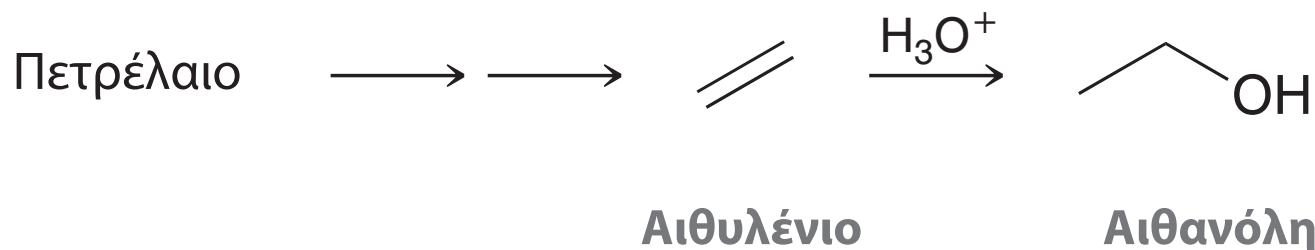
9.4 Θερμοδυναμική Ενυδάτωσης

- Παρόμοια με την Υδραλογόνωση, η στερεοχημεία των αντιδράσεων ενυδάτωσης ελέγχεται από τη γεωμετρία του καρβοκατιόντος

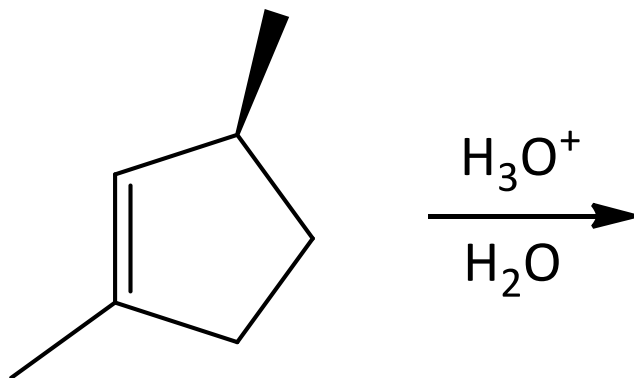


9.4 Ενυδατώσεις

- Η αιθανόλη παράγεται κυρίως από τη ζύμωση ζάχαρης με τη χρήση ζυμομύκητα, αλλά η βιομηχανική σύνθεση χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή αιθανόλης μέσω μιας αντίδρασης ενυδάτωσης

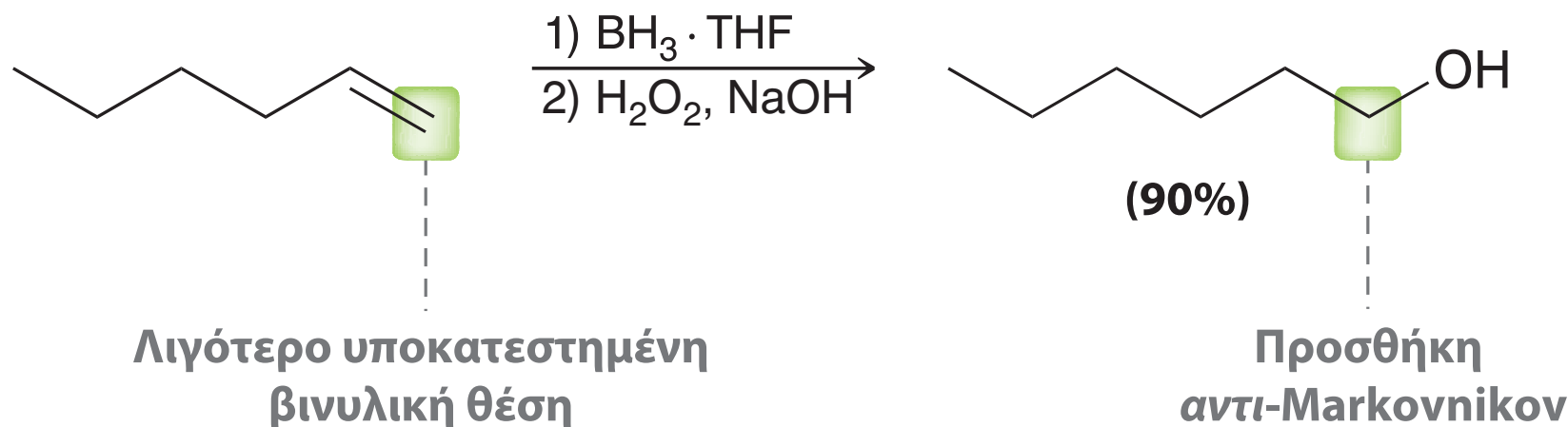


- Προβλέψτε το κύριο προϊόν (όντα) για την παρακάτω αντίδραση



9.6 Ενυδάτωση μέσω Υδροβορίωσης-Οξειδωσης

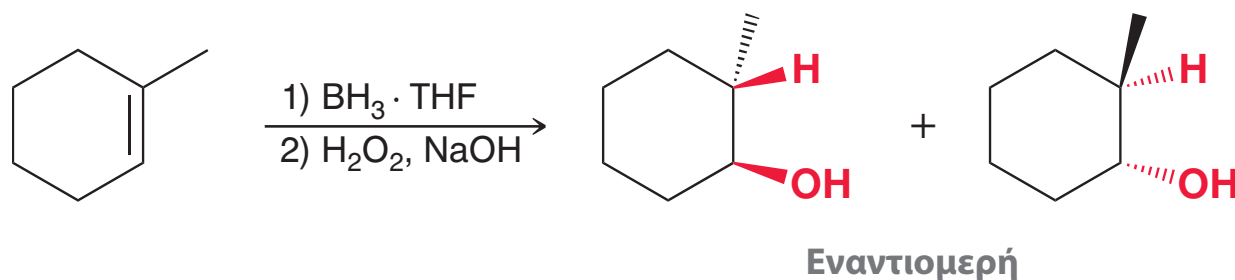
- Για να επιτύχουμε ενυδάτωση **αντι**-Markovnikov η Υδροβορίωση-Οξείδωση χρησιμοποιείται συχνά



- Σημειώστε ότι η διαδικασία πραγματοποιείται σε δύο στάδια

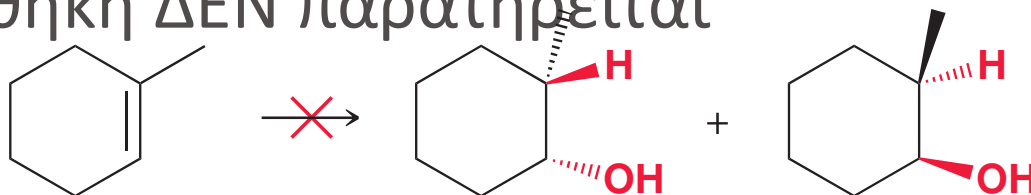
9.6 Ενυδάτωση μέσω Υδροβορίωσης-Οξειδωσης

- Οι αντιδράσεις Υδροβορίωσης-Οξειδωσης επιτυγχάνουν **συν**-προσθήκη: Στην ίδια πλευρά του π δεσμού, σχηματίζονται ΔΥΟ χειρόμορφα κέντρα.



Προσθήκη αντι-Markonikov

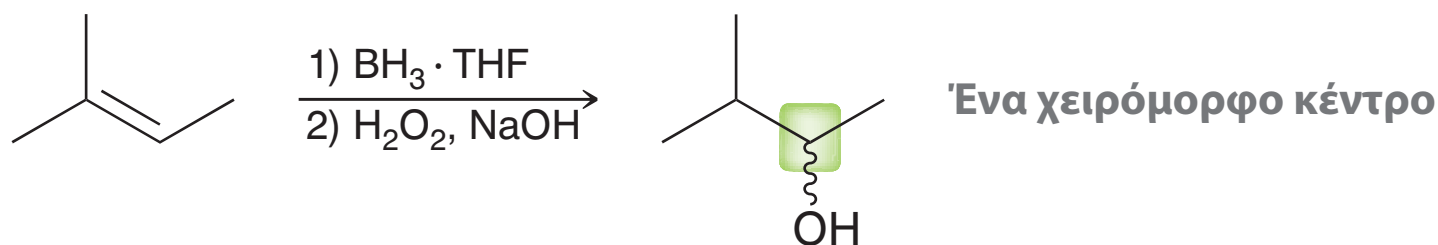
- Αντι**-προσθήκη ΔΕΝ παρατηρείται



- Για να απαντήσουμε το ΓΙΑΤΙ, πρέπει να διερευνήσουμε τον **μηχανισμό**

9.6 Υδροβορίωση-Οξειδωση

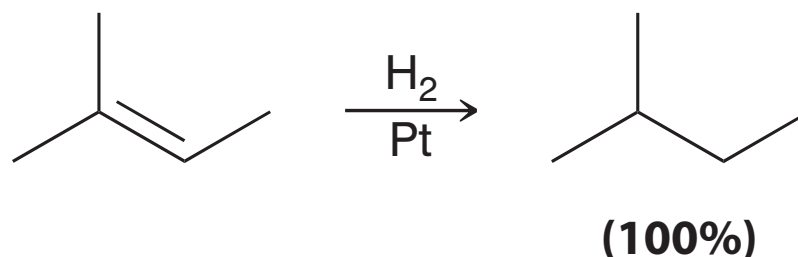
- Όταν ΕΝΑ κέντρο χειρομορφίας σχηματίζεται, ένα ρακεμικό μίγμα προκύπτει



- Ο στριφτός δεσμός παραπάνω δείχνει δύο προϊόντα, ένα 50/50 μείγμα του *R* και του *S* εναντιομερούς

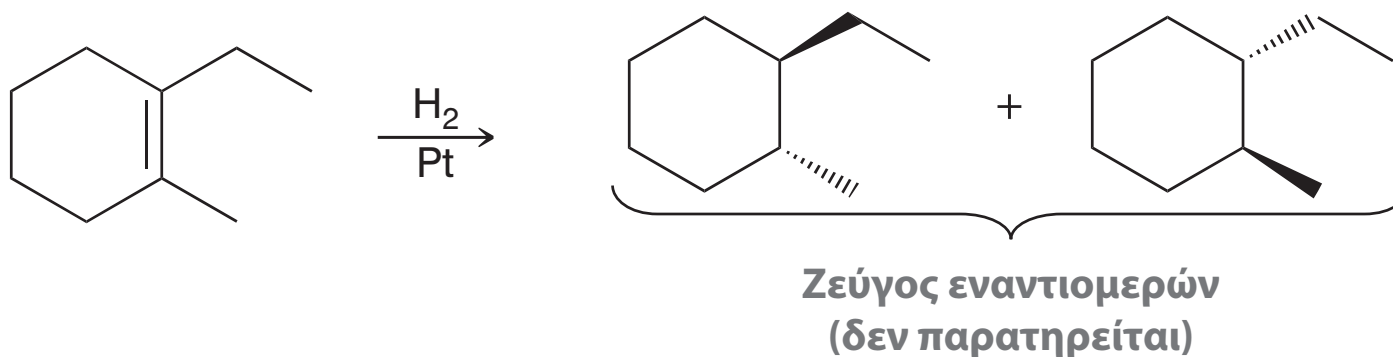
9.7 Καταλυτική Υδρογόνωση

- Η προσθήκη H_2 σε έναν διπλό δεσμό $C=C$



Δεν έχει
χειρόμορφα
κέντρα, όχι
στερεοισομέρεια

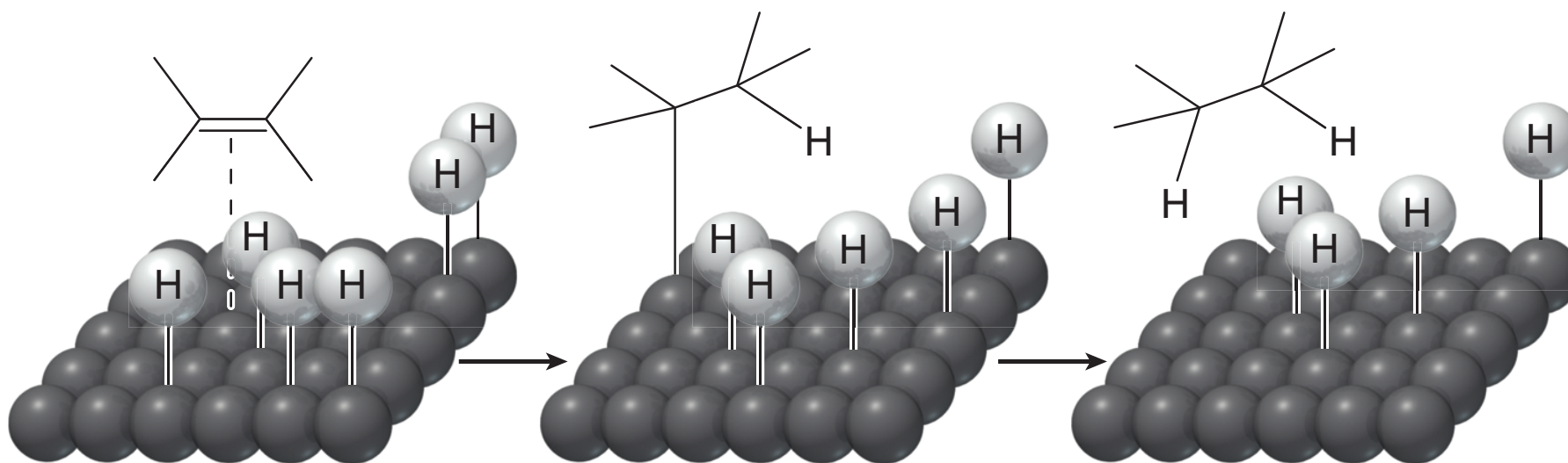
- Εάν σχηματίζονται ΔΥΟ κέντρα χειρομορφίας, παρατηρείται **συν** προσθήκη



- Σχεδιάστε τα στερεοϊσομερή που παράγονται

9.7 Καταλυτική Υδρογόνωση

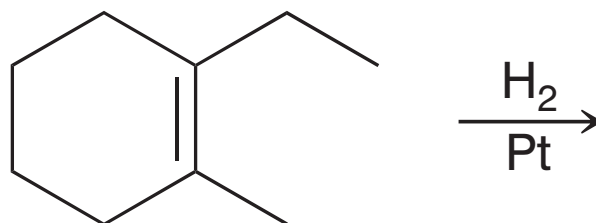
- Ο μεταλλικός καταλύτης ...



- Τα άτομα H προστίθενται στην ίδια πλευρά του π συστήματος των αλκενίων

9.7 Καταλυτική Υδρογόνωση

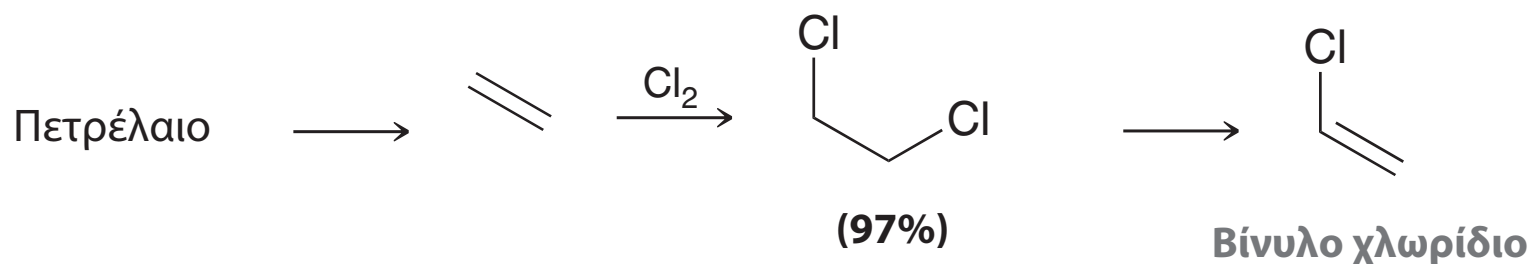
- Σχεδιάστε το προϊόν (όντα) της αντίδρασης παρακάτω. Προσέξτε ιδιαίτερα τη στεreoχημεία



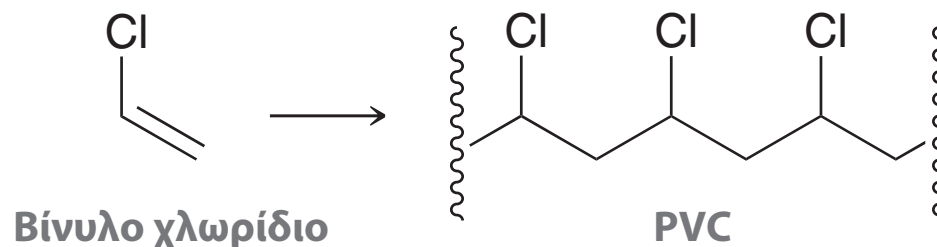
- Πόσα κέντρα χειρομορφίας υπάρχουν στο αντιδρών αλκένιο παραπάνω;

9.8 Αλογόνωση

- Η αλογόνωση περιλαμβάνει προσθήκη δύο ατόμων αλογόνων στον διπλό δεσμό C=C

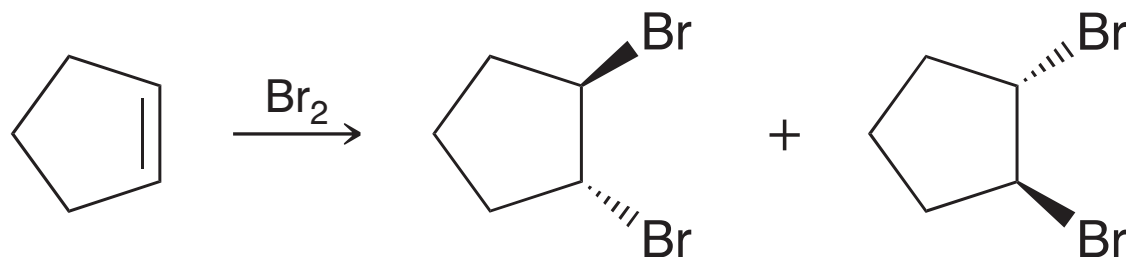


- Η αλογόνωση είναι ένα στάδιο κλειδί στην παραγωγή του PVC



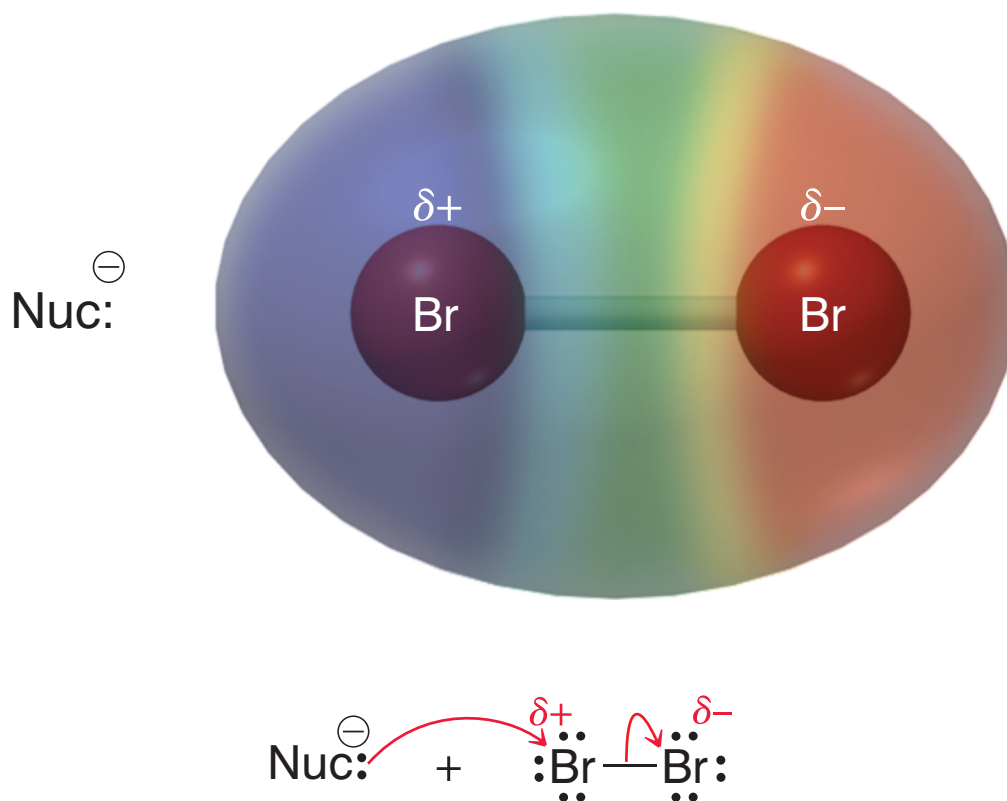
9.8 Αλογόνωση

- Η αλογόνωση με το Cl_2 και το Br_2 είναι γενικά αποτελεσματική, αλλά η αλογόνωση με το I_2 είναι πολύ αργή και η αλογόνωση με το F_2 είναι πολύ βίαιη
- Η αλογόνωση λαμβάνει χώρα με **αντι** προσθήκη



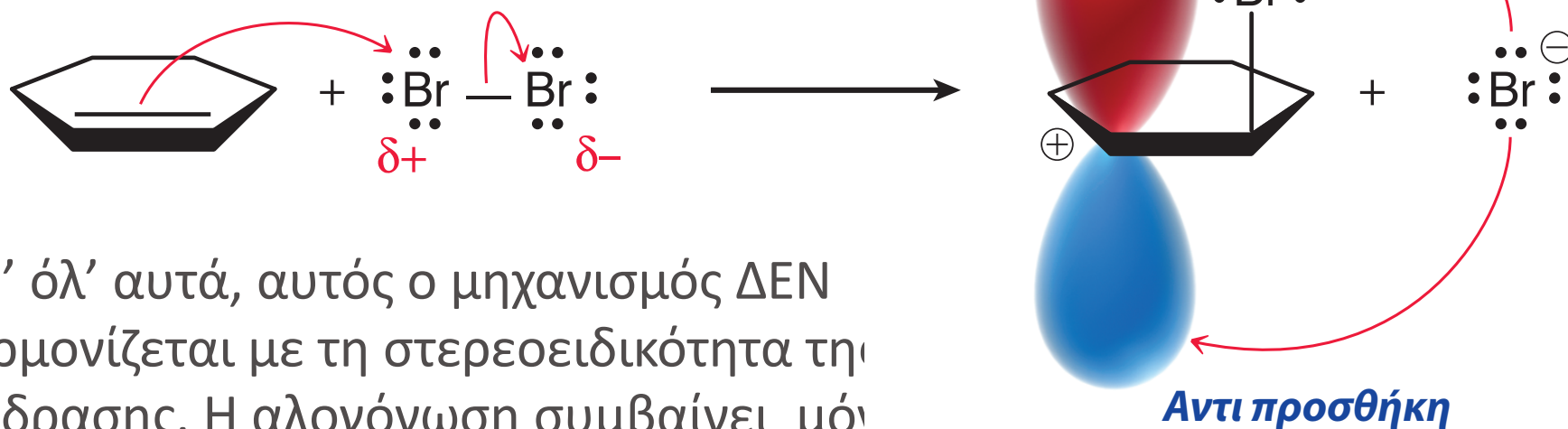
9.8 Αλογόνωση

- Ας δούμε τη δραστικότητα του Br_2 . Το Cl_2 είναι παρόμοιο
- Είναι μη πολικό (ομοιοπολικός δεσμός), αλλά είναι πολώσιμο, δηλαδή μπορεί να παρουσιάσει διπολική ροπή εξ επαγωγής.
- Η έλξη υπάρχει μεταξύ του πυρηνόφιλου (Nuc^{1-}) και του Br_2 είναι λόγω πρόσκαιρης διπολικής ροπής (πολωσιμότητας)
- Το μόριο Br_2 έχει μια καλή αποχωρούσα ομάδα ενωμένη σε αυτό; Επειδή το συζυγές οξύ HBr έχει αρνητικό pK_a , άρα το Br^- σταθερό



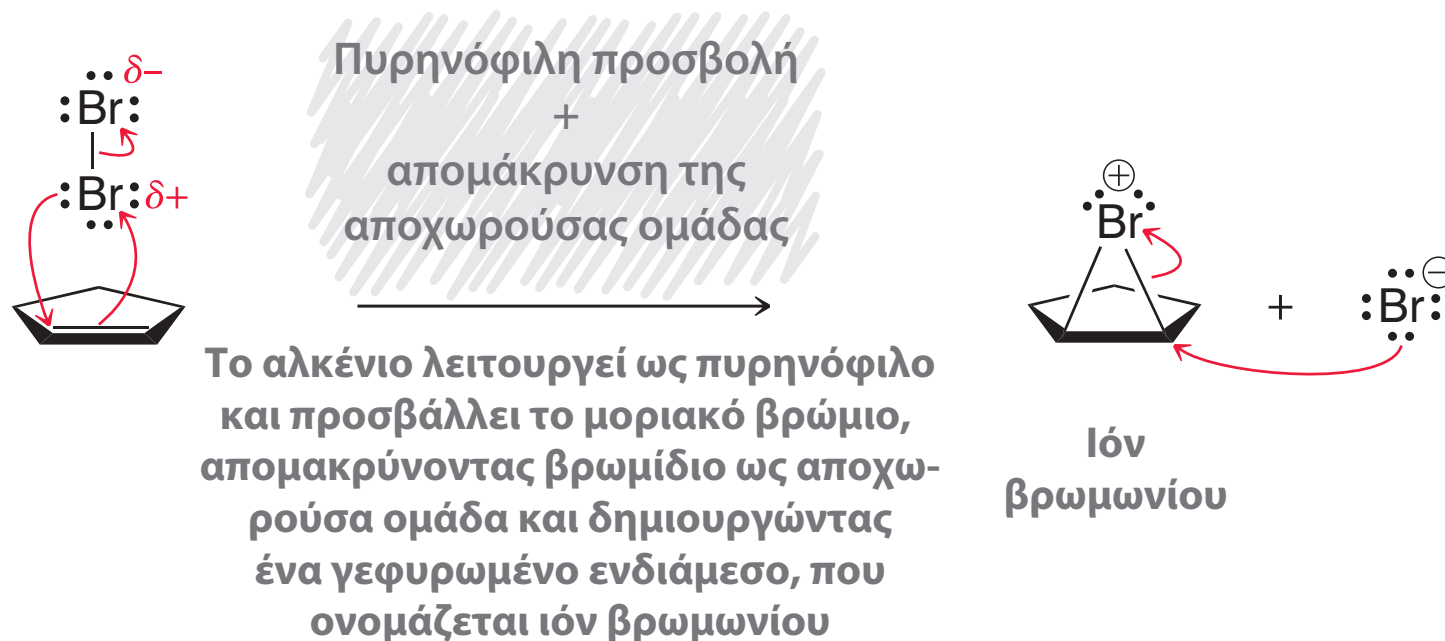
9.8 Αλογόνωση

- Γνωρίζουμε ότι τα αλκένια μπορούν να δράσουν ως πυρηνόφιλα
- Φανταστείτε ένα αλκένιο να προσβάλει Br_2 . Θα φανταζόσασταν ίσως τον σχηματισμό ενός καρβοκατιόντος



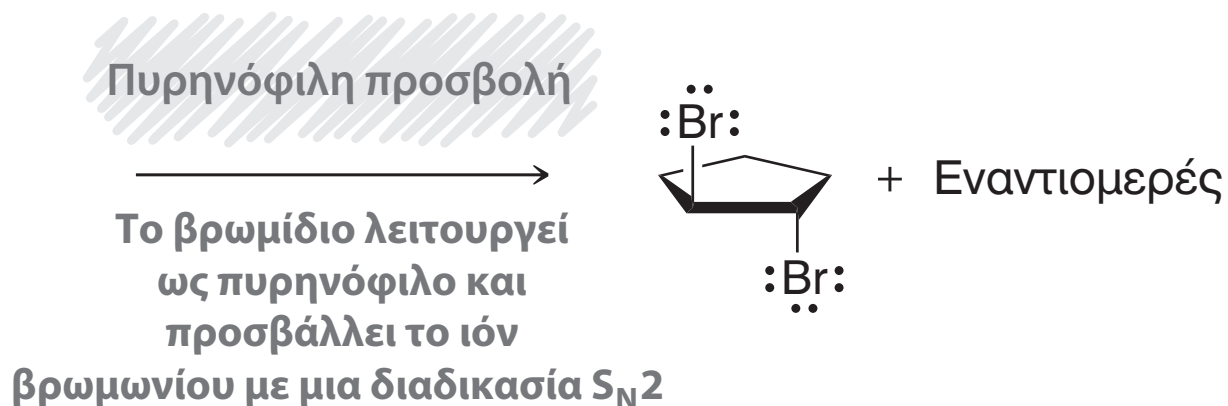
- Παρ' όλ' αυτά, αυτός ο μηχανισμός ΔΕΝ εναρμονίζεται με τη στερεοειδικότητα της αντίδρασης. Η αλογόνωση συμβαίνει μόνο μέσω άντι-προσθήκης. Άρα ο μηχανισμός είναι άλλος.

9.8 Αλογόνωση



- Ο μηχανισμός συνεχίζεται στην επόμενη διαφάνεια

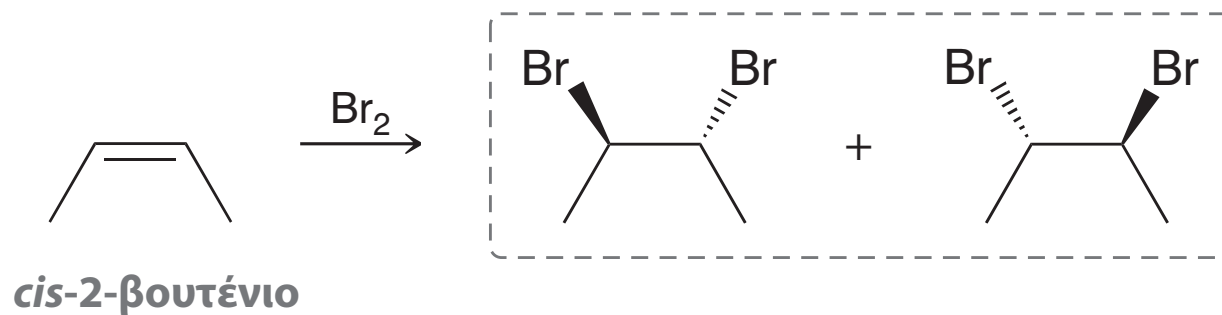
9.8 Αλογόνωση



- Μόνο **αντι** προσθήκη παρατηρείται.

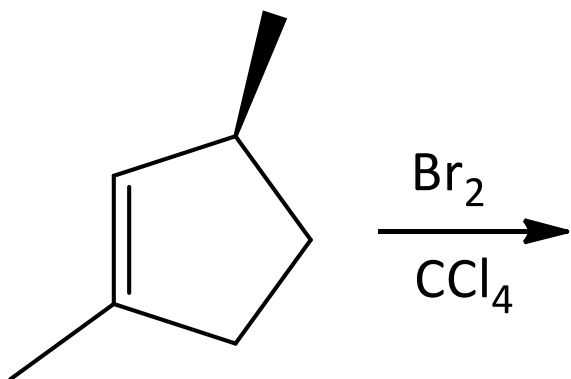
9.8 Αλογόνωση

- Μόνο **αντι** προσθήκη παρατηρείται



9.8 Αλογόνωση

- Προβλέψτε το κύριο προϊόν (όντα) για την αντίδραση παρακάτω



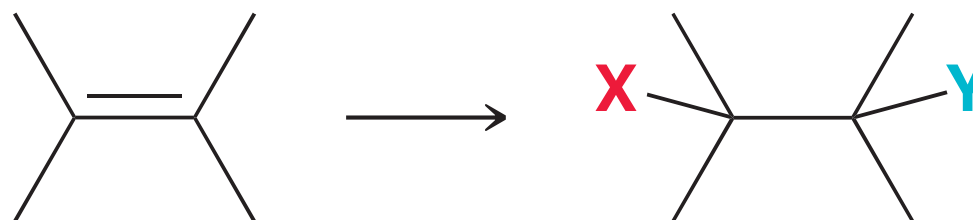
9.12 Πρόβλεψη Προϊόντων Προσθήκης

1. Αναλύστε τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια για να καθορίσετε ποιες ομάδες προστίθενται στον διπλό δεσμό $C=C$
2. Προσδιορίστε την στερεοεκλεκτικότητα (Markovnikov ή *αντι-Markovnikov*)
3. Προσδιορίστε την στερεοειδικότητα (*συν* ή *αντι* προσθήκη)
 - Κάθε στάδιο μπορεί να επιτευχθεί με μικρή απομνημόνευση αντιδραστηρίων και με γερή κατανόηση της μηχανιστικής λογικής
 - Όσο περισσότερο εξοικειωμένοι είστε με τους μηχανισμούς, τόσο πιο εύκολο θα είναι να προβλέψετε τα προϊόντα

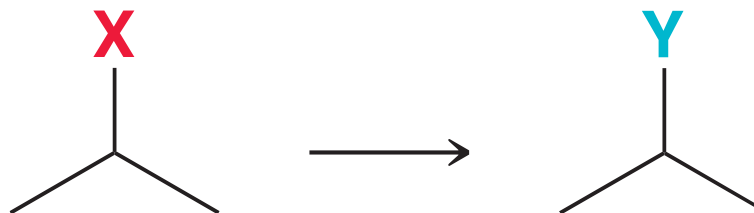
9.13 Συνθέσεις Ενός Βήματος

- Για να δημιουργήσετε μια σύνθεση, προσδιορίστε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα για να δείτε ποιες αλλαγές πρέπει να γίνουν
- Χαρακτηρίστε καθεμία από τις διαδικασίες παρακάτω

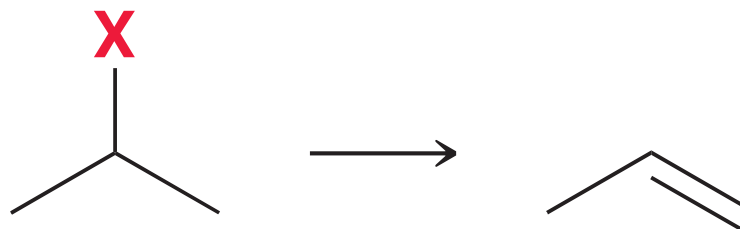
Προσθήκη



Υποκατάσταση

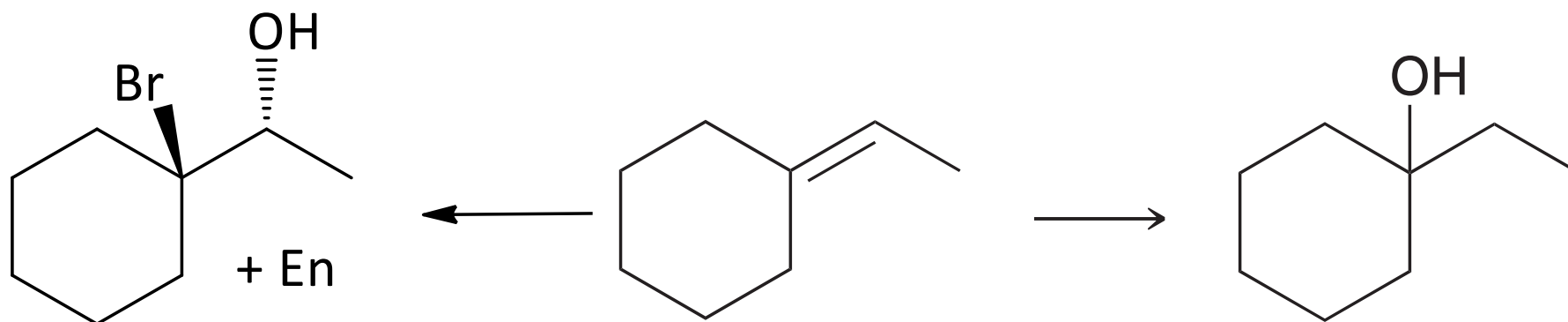


Απόσπαση



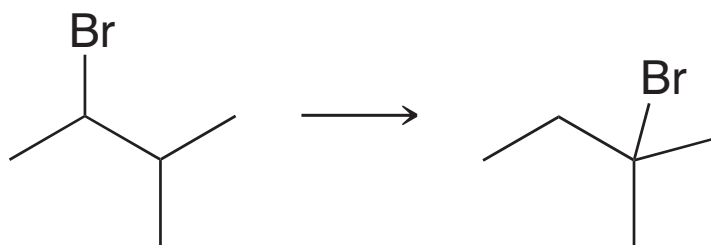
9.13 Συνθέσεις Ενός Βήματος

- Για να δημιουργήσετε μια σύνθεση, προσδιορίστε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα για να δείτε ποιες αλλαγές πρέπει να γίνουν
- Δώστε τα αντιδραστήρια και τις συνθήκες για την ακόλουθη αντίδραση

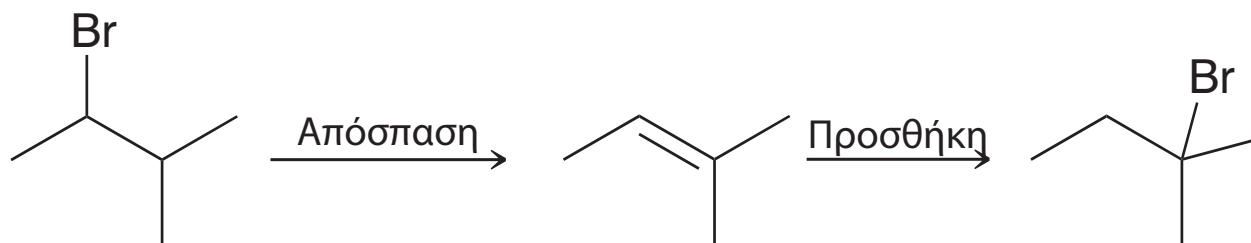


9.13 Συνθέσεις Πολλών-Βημάτων

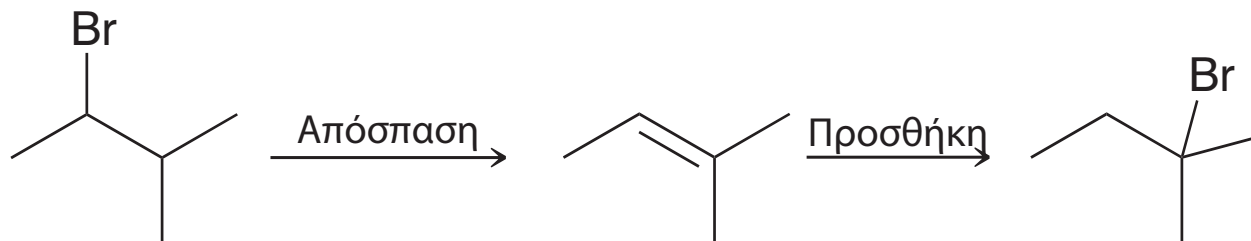
- Οι συνθέσεις πολλών βημάτων είναι πιο προκλητικές, αλλά εφαρμόζεται η ίδια στρατηγική



- Αυτή δεν είναι μια απλή υποκατάσταση, προσθήκη ή απόσπαση κι έτσι δύο διαδικασίες πρέπει να συνδυαστούν

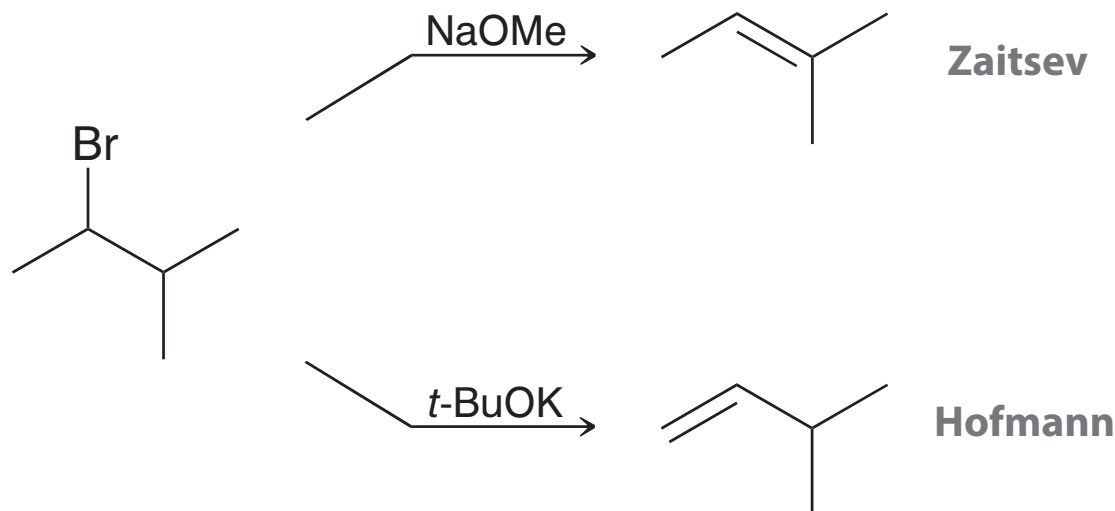


9.13 Συνθέσεις Πολλών-Βημάτων

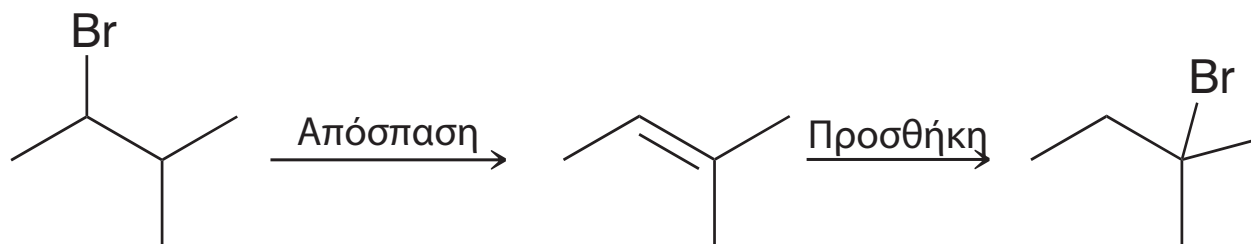


- Για να δουλέψει η στρατηγική, η τοποεκλεκτικότητα πρέπει να είναι σωστή

- Μια μικρότερη βάση πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί το σταθερότερο προϊόν Zaitsev

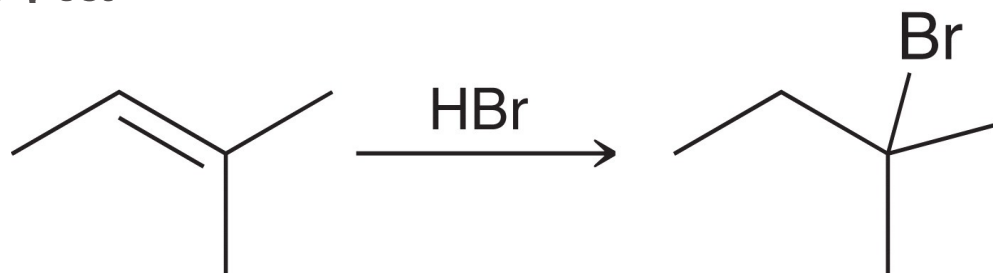


9.13 Συνθέσεις Πολλών-Βημάτων



- Για να δουλέψει η στρατηγική, η τοποεκλεκτικότητα πρέπει να είναι σωστή

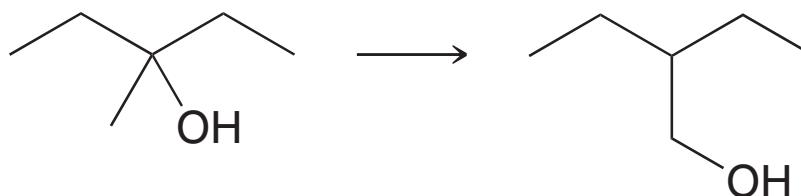
- Η τοποεκλεκτικότητα για την αντίδραση HBr θα δώσει το επιθυμητό προϊόν;



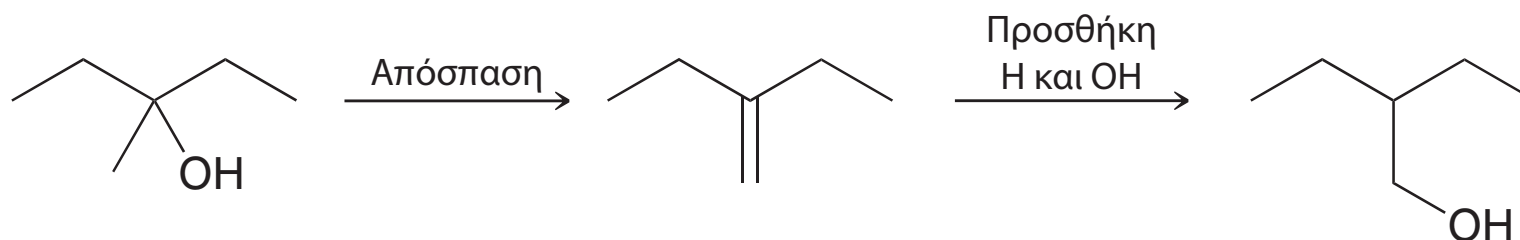
- Ναι, το Br στο πιο υποκατεστημένο C, λόγω σταθεροποίηση 3ταγους καρβον.

9.13 Συνθέσεις Πολλών-Βημάτων

- Οι συνθέσεις πολλών βημάτων είναι πιο προκλητικές, αλλά η ίδια στρατηγική εφαρμόζεται

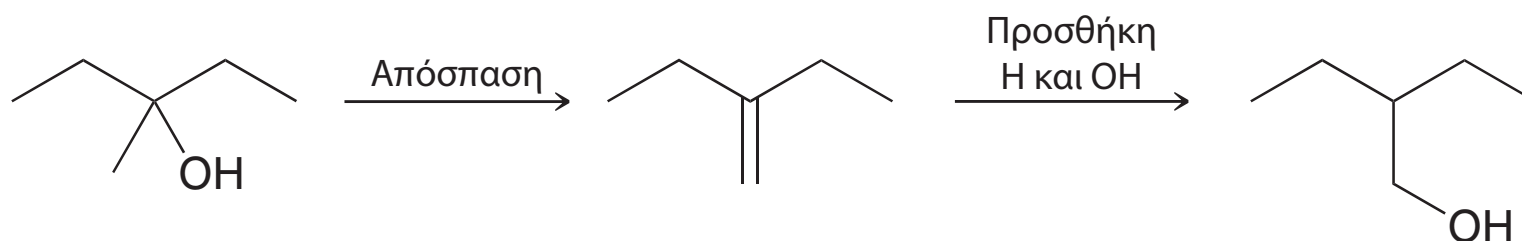


- Αυτή δεν είναι μια απλή υποκατάσταση, προσθήκη ή απόσπαση κι έτσι δύο διαδικασίες πρέπει να συνδυαστούν

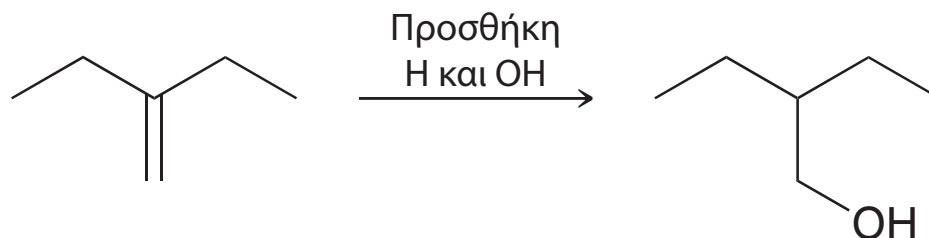


9.13 Συνθέσεις Πολλών-Βημάτων

- Πώς μπορεί η αλκοόλη να υποστεί απόσπαση για να δώσει το ασταθέστερο προϊόν Hoffmann;



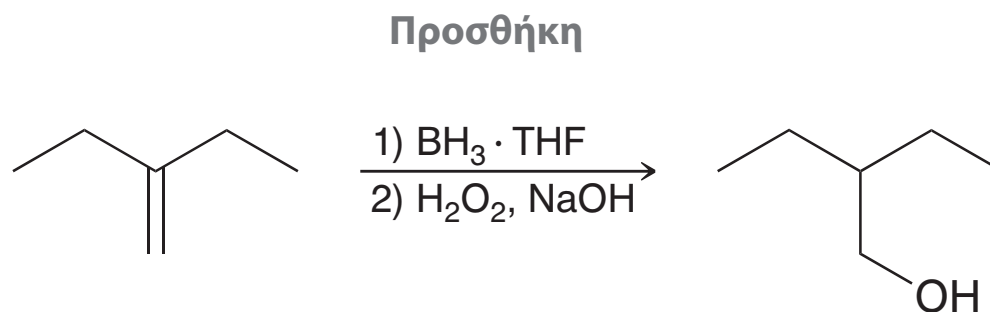
- Το H_3O^+ θα δώσει το προϊόν Zaitsev
- Στο τελευταίο βήμα, το $-\text{H}$ και το $-\text{OH}$ πρέπει να προστεθούν στον διπλό δεσμό $\text{C}=\text{C}$



- Η επιθυμητή προσθήκη είναι Markovnikov ή αντι-Markovnikov?

9.13 Συνθέσεις Πολλών-Σταδίων

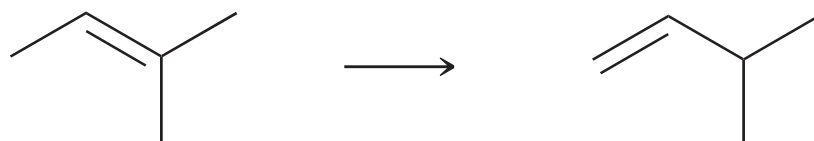
- Χρησιμοποιήστε αντιδραστήρια που δίνουν *αντι*-Markovnikov προϊόντα



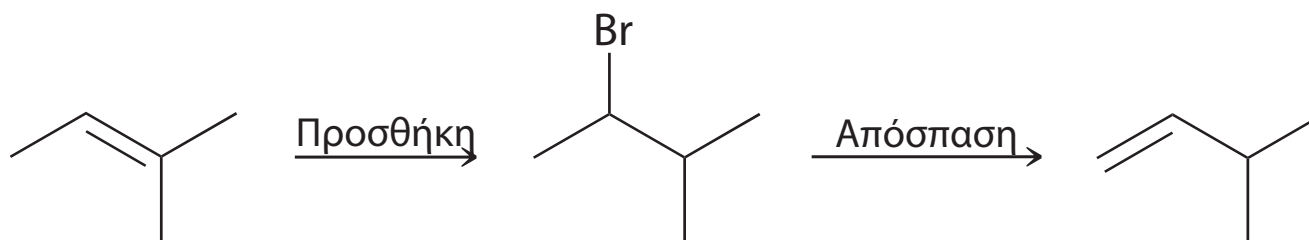
- Είναι η στερεοχημεία ένα θέμα σε αυτή την ειδική αντίδραση;
- Στους πρώην άνθρακες του διπλου δεσμού δεν έχουμε χειρόμορφα κέντρα

9.13 Συνθέσεις Πολλών-Σταδίων

- Λύστε τις συνθέσεις πολλών σταδίων παρακάτω



- Πάλι, δύο διαδικασίες πρέπει να συνδυαστούν



- Ποια αντιδραστήρια πρέπει να χρησιμοποιηθούν;

Πρόσθετα Πρακτικά Προβλήματα

- Ποια αντιδραστήρια είναι απαραίτητα για να επιτευχθεί η ακόλουθη αντίδραση;

