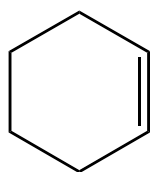
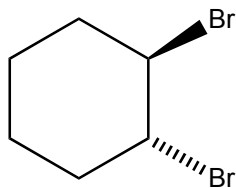
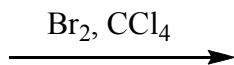


Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη σε αλκένια: *trans*-1,2-Διβρωμοκυκλοεξάνιο



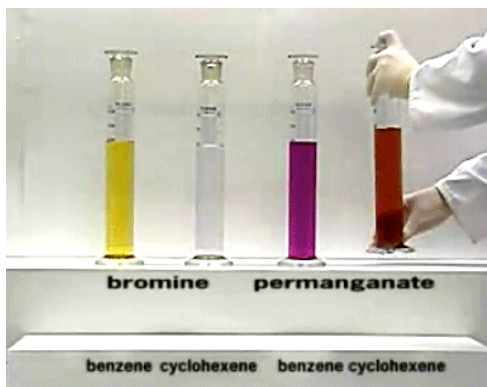
b.p. 83 °C
d 0.811
M.W. 82.14
 n_D^{20} 1.446



b.p. 145 °C/ 100 mmHg
d 1.784
M.W. 241.95
 n_D^{20} 1.5515

Οι περισσότεροι διπλοί δεσμοί αντιδρούν πολύ εύκολα με αλογόνα, π.χ. βρώμιο, χλώριο. Μερικές φορές η υποκατάσταση ανταγωνίζεται την αντίδραση προσθήκης. Η αντίδραση με στοιχειακό ιώδιο είναι δυνατή, αν και αυτή η αντίδραση είναι πολύ πιο αργή. Τα δημιουργούμενα 1,2-διωδίδια είναι γενικά ασταθή, αποσυντίθενται προς ιώδιο και το αρχικό αλκένιο. Στις συνήθεις συνθήκες αντίδρασης, το στοιχειακό φθόριο είναι εξαιρετικά δραστικό ώστε να οδηγήσει σε απλά προϊόντα προσθήκης αντιδρά περαιτέρω με διάφορους άλλους δεσμούς οδηγώντας σε μίγματα προϊόντων.

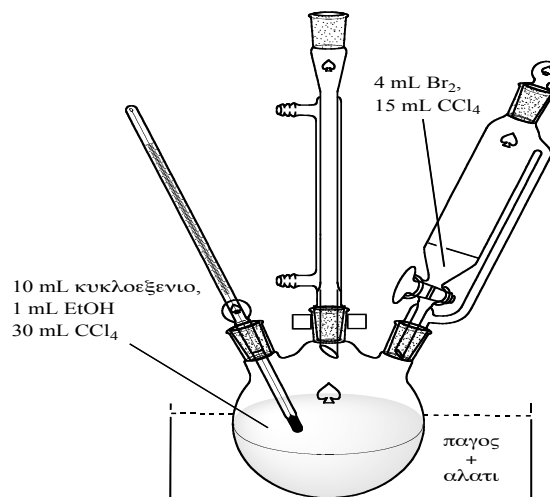
Η προσθήκη βρωμίου σε ένα διπλό δεσμό είναι εξαιρετικά γρήγορη αντίδραση σε θερμοκρασία δωματίου, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αμφίδρομη αντίδραση. Η αντίδραση προσθήκης ξεκινά με την προσβολή του πυρηνόφιλου διπλού δεσμού στο ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο (βρώμιο). Ενα σύμπλοκο δημιουργείται μεταξύ των δύο, που μετατρέπεται στο κυκλικό ιόν βρωμωνίου. Το ιόν βρωμίου που είναι παρόν στο διάλυμα προσβάλλει στη συνέχεια το ιόν βρωμωνίου και οδηγεί σε *trans*-διβρωμίδιο. Το προϊόν της αντίδρασης έχει πλέον δύο ασύμμετρα κέντρα, άρα μπορούν να υπάρχουν τέσσερα δυνατά στερεοϊσομερή.



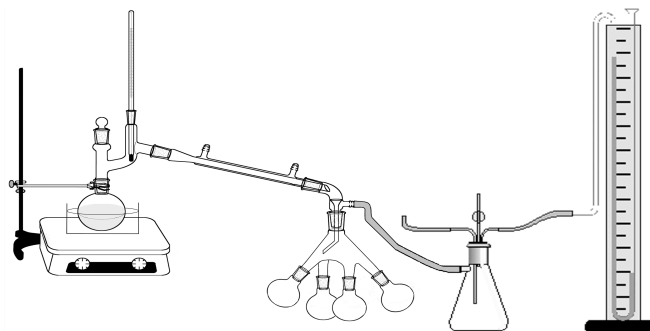
Το βρώμιο χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανίχνευση ύπαρξης π -δεσμών σε μια οργανική ένωση, όπως απεικονίζεται από την αλλαγή του σκούρου κόκκινου-καφέ χρώματος σε άχρωμο. Αντιδρά πολύ εύκολα με διπλούς ή και τριπλούς δεσμούς αλλά όχι με αρωματικούς δακτυλίους. Έτσι είναι δυνατή η διάκριση ακορέστων συστημάτων με αρωματικούς δακτύλιους και άνθρακα-άνθρακα π δεσμούς.

Σύνθεση του 1,2-Διβρωμοκυκλοεξανίου

Σε μια τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, θερμόμετρο, και σταγονομετρικό χωνί τοποθετείται διάλυμα 10 ml (8.11 g, 0.1 mol) κυκλοεξενίου σε 1 mL αιθανόλης και 30 mL τετραχλωράνθρακα. Η φιάλη περιβάλλεται με λουτρό πάγου-αλατιού. Η ανάδευση ξεκινά, και όταν η θερμοκρασία φθάσει τους $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, διάλυμα 4 mL (12.8 g, 0.08 mol) βρωμίου σε 15 mL τετραχλωράνθρακα, προστίθεται στάγδην από το διαχωριστικό χωνί, φροντίζοντας η θερμοκρασία να μην υπερβεί τους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, και να μην υπάρχει περίσσεια βρωμίου. Ο προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας είναι απαραίτητος για την αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων υποκατά-στασης που μειώνουν την απόδοση της αντίδρασης. Η χρήση περίσσειας κυκλοεξενίου βοηθά στην ελαχιστοποίηση των παράπλευρων αντιδράσεων. Η προσθήκη χρειάζεται περίπου 3 ώρες.



Όταν όλο το βρώμιο έχει προστεθεί, το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και ο διαλύτης (CCl_4) απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστή. Το διβρωμίδιο αποσυντίθεται σε συνεχή επαφή με το αέρα και γίνεται σκουρόχρωμο. Αν παραληφθεί το επόμενο στάδιο, το ακάθαρτο προϊόν πρέπει να αποσταχθεί αμέσως. Το ακάθαρτο προϊόν της αντίδρασης αναδεύεται ισχυρά για 5 min με το ένα τρίτο του όγκου του με διάλυμα 20% υδροξειδίου του καλίου σε αιθανόλη. Το μίγμα αραιώνεται με ίσο όγκο νερού, η οργανική φάση που διαχωρίζεται πλένεται με νερό, ξηραίνεται (CaCl_2) και αποστάζεται σε κενό. Το καθαρό *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο αποστάζει στους $99\text{-}103\text{ }^{\circ}\text{C} / 16\text{ mmHg}$ ($108\text{-}112\text{ }^{\circ}\text{C} / 25\text{ mmHg}$). Η απόδοση της αντίδρασης είναι περίπου 95%.



Συσκευή απόσταξης υπο κενό

Υπολογίζετε την απόδοση της αντίδρασης, πραγματοποιείται το Beilstein test ανίχνευσης αλογόνου, μετράται το δείκτη διάθλασης, και στη συνέχεια λαμβάνετε φάσματα IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT.

Καθαρισμός:

Ο τετραχλωράνθρακας είναι εξαιρετικά τοξικός διαλύτης, **η χρήση του γίνεται αποκλειστικά σε απαγωγό, φορώντας πάντοτε προστατευτικά γάντια**. Το βρώμιο είναι εξαιρετικά τοξικό και διαβρωτικό, προκαλεί έντονα εγκαύματα, προσβάλλει τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Η χρήση του γίνεται σε απαγωγό, φορώντας προστατευτικά γάντια. **Το βρώμιο δεν πρέπει να ζυγίζεται στο φοιτητικό εργαστήριο αλλά να ογκομετρείται**. Προσεκτικά αραιώνετε όλα τα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιήσατε με άφθονο νερό. Το υπόλειμμα της απόσταξης απορρίπτεται στο δοχείο συλλογής αλογονωμένων.

Ερωτήσεις:

1. Γιατί χρησιμοποιείται αυτή η αναλογία βρωμίου-κυκλοεξενίου;
2. Πως θα μπορούσατε να παρασκευάσετε το *cis*-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο;
3. Ποιό θα ήταν το προϊόν της αντίδρασης του κυκλοεξενίου με *N*-βρωμοσουλφονικό οξύ (NBS) παρουσία καταλυτικής ποσότητας διβενζουλοπεροξειδίου;
4. Ποιό θα ήταν το προϊόν της αντίδρασης του κυκλοεξενίου με α) όζον, Me_2S ; β) OsO_4 ; γ) mCPBA δ) KMnO_4 ;
5. Να προταθούν τρεις διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης του κυκλοεξενίου.
6. Το *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο είναι χειρόμορφη ένωση; Να ζωγραφίσετε όλα τα δυνατά στερεοισομερή, ονομάζοντας *R* ή *S* τα ασύμμετρα κέντρα.
7. Η προσθήκη βρωμίου σε ένα αλκένιο θεωρείται ότι είναι *anti*-προσθήκη (*trans*-προϊόν). Ποιά στερεοισομερή θα παίρνατε αν είχατε *syn*-προσθήκη.