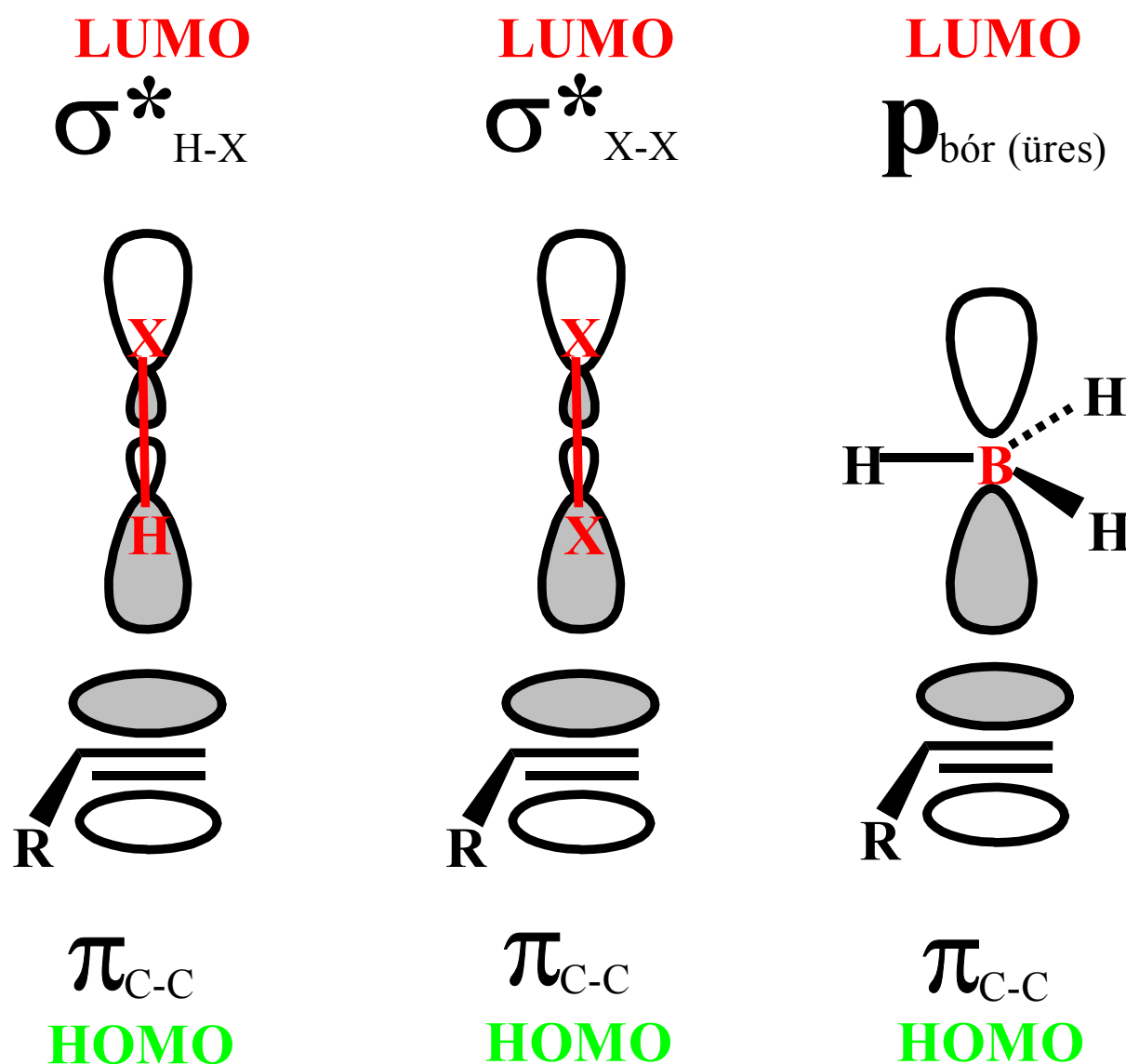


Elektrofil addíció telítetlen kötésre

Az elektrofil addíció első lépésében egy pozitív töltésű, illetve a többszörös kötés jelenlétében pozitív töltésű reagenst létrehozni képes semleges molekula, vagy pedig semleges, elektronhiányos reagens támadja a többszörös kötés π -elektronfelhőjét. Az MO-elmélet talaján állva, a legegyszerűbb megközelítést alkalmazva a folyamatot egy Lewis-bázis (ahol a magányos elektronpár szerepét a π -elektronpár veszi át) és egy Lewis-sav (elektronhiányos vegyület) kölcsönhatásaként értelmezhetjük. Az elmélet szerint az új molekulapálya létrejöttével együtt járó elektrondelokalizációt s ezáltal az új kötés kialakulását a telítetlen vegyület (π -bázis) legnagyobb energiájú betöltött molekulapályájának (HOMO) és az elektronhiányos vegyület legkisebb energiájú üres molekulapályájának (LUMO) kedvező kölcsönhatása teszi lehetővé. Előnyös, ha a Lewis-bázis HOMO-ja és a Lewis-sav LUMO-ja energiájuk szempontjából közel állnak egymáshoz. Az elektronok hullámtermészetén alapuló HOMO-LUMO kölcsönhatás kedvező voltát a molekulapályákhoz tartozó hullámfüggvények azonos fázisban bekövetkező szuperpozíciójával reprezentálhatjuk.

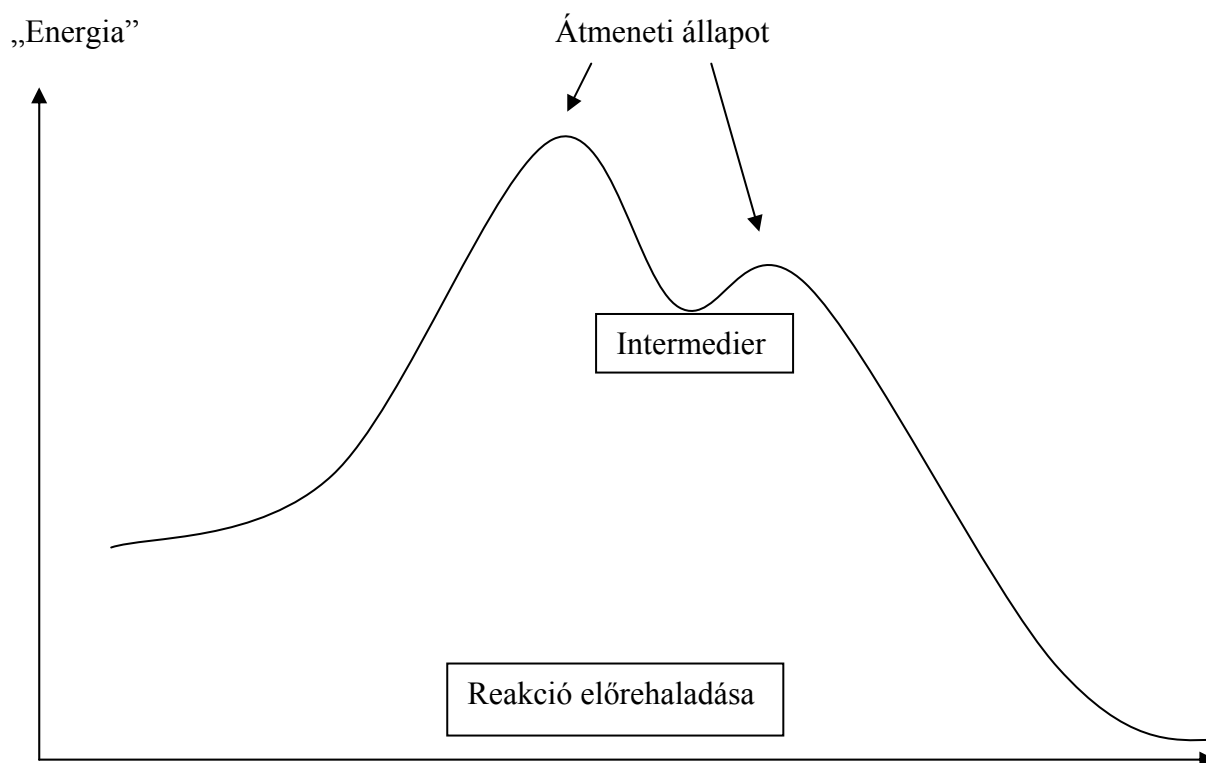


A H-X és az X-X esetében a LUMO a megfelelő σ -kötés lazító pályája, míg a BH_3 molekula LUMO-ja az sp^2 hibridállapotú bór üres p-pályája. A folyamatok átmeneti állapotában

megindul a kötések átrendeződése. Innentől kezdve a lehetőségek elágaznak: kialakulhat egy lokális energiaminimumot jelentő, megfelelő élettartamú intermedier, de a reakció vezethet intermedier nélkül egy lépésben közvetlenül a termékhez. Az intermedierek szerkezete is többféle lehet: nyílt láncú karbénium ion, gyűrűs intermedier nem teljes értékű kötésekkel, gyűrűs intermedier teljes értékű σ -kötésekkel. Mindezek a tényezők az egyes reakciók végkimenetele (regioszelektivitás: Markovnyikov-szabály, sztereoselektivitás: *anti*-addíció) szempontjából meghatározó jelentőségűek.

Az alábbi sematikus ábrák az intermedieren keresztül és intermedier nélkül lejátszódó reakciók energetikai lefutását mutatják. (A diagramon tulajdonképpen szabadentalpia-változásokat kellene feltüntetni, de az általunk tárgyalt esetek többségében a két görbe nagyon hasonló lefutású, így a szerves kémiai tankönyvek gyakorlatának megfelelően mi is energiadiagramokat használunk) A görbék bal oldala felel meg a kiindulási anyagok energiaszintjének, míg a jobb oldala a termékek energiaszintjét mutatja.

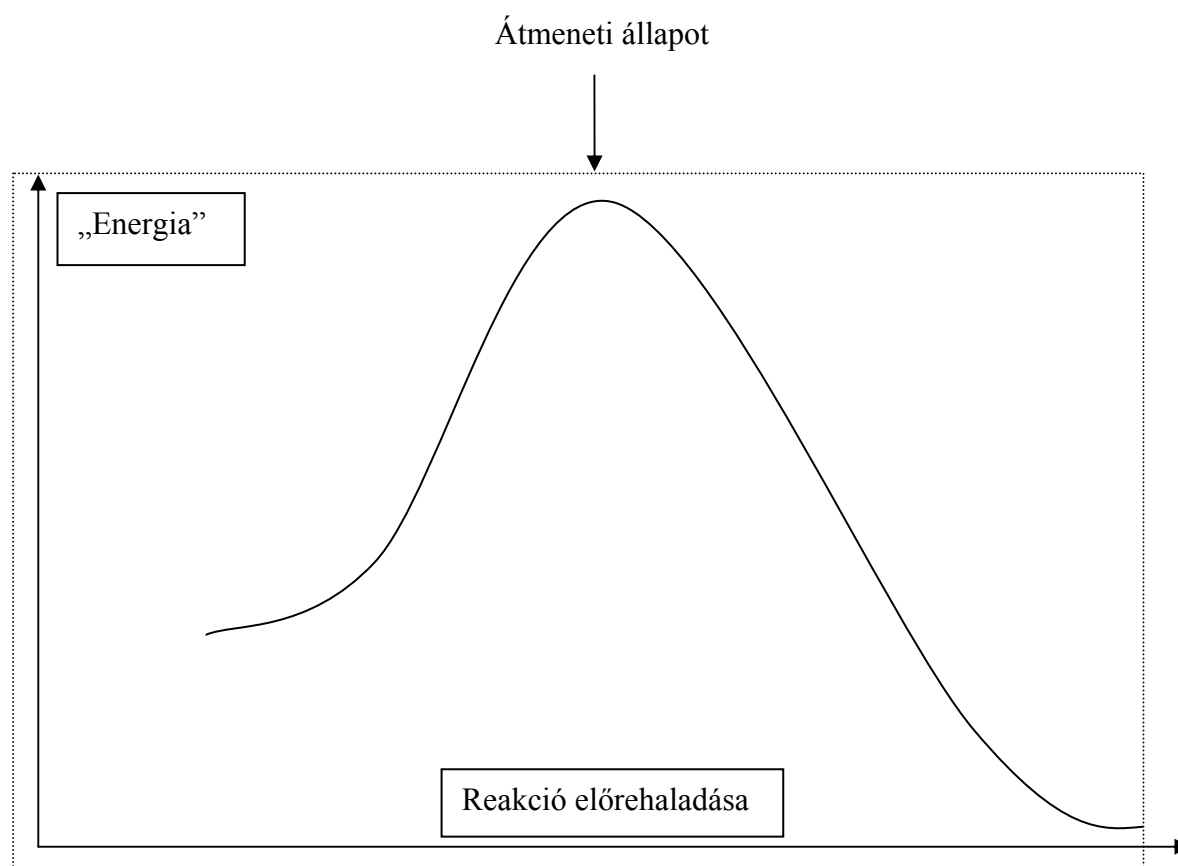
Intermedieren keresztül lejátszódó reakció energiaprofilja



Az intermedier közreműködésével lejátszódó reakciók energiagörbéjén a fellépő intermedierekkel megegyező számú lokális energiaminimum található (1 intermedier esetében 1, lásd fent). A maximumok átmeneti állapotoknak felelnek meg: a bal oldali az intermedier kialakulásához vezető elemi lépéshez, míg a jobb oldali az intermedier továbbalakulásához vezető elemi lépéshez tartozik.

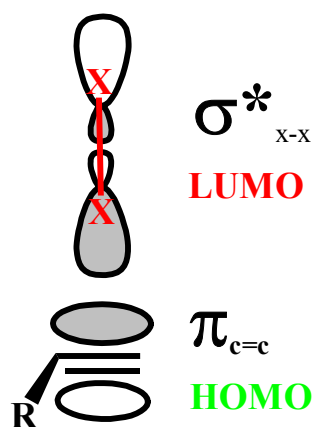
Az intermedier nélkül lejátszódó reakciók energiagörbéjén nem található lokális energiaminimum. A reakció a kiindulási anyagokból egyetlen átmeneti állapoton keresztül (az energiagörbe maximuma) vezet el a termékekhez (lásd alább).

Intermedier nélkül lejárászó reakció energiaprofilja

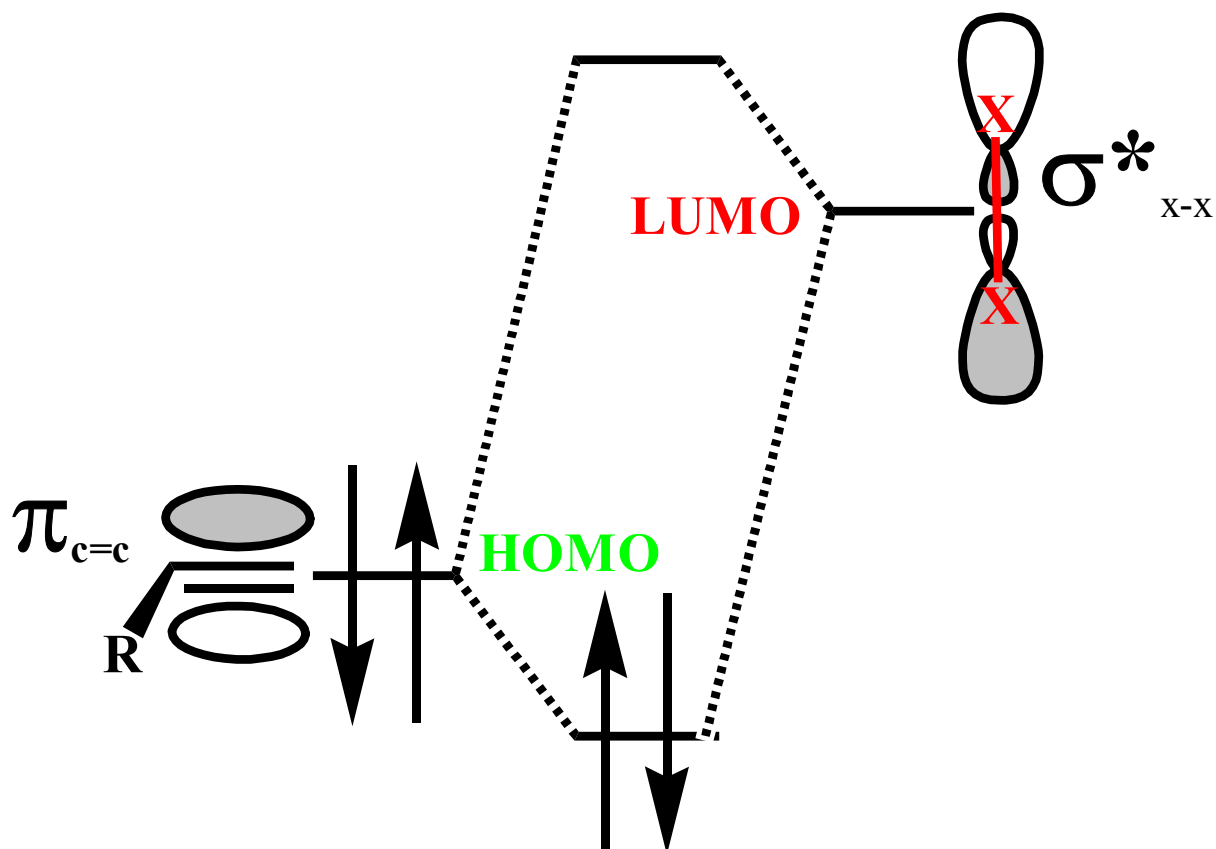


Intermedieren keresztül lejárászó elektrofil addíciók

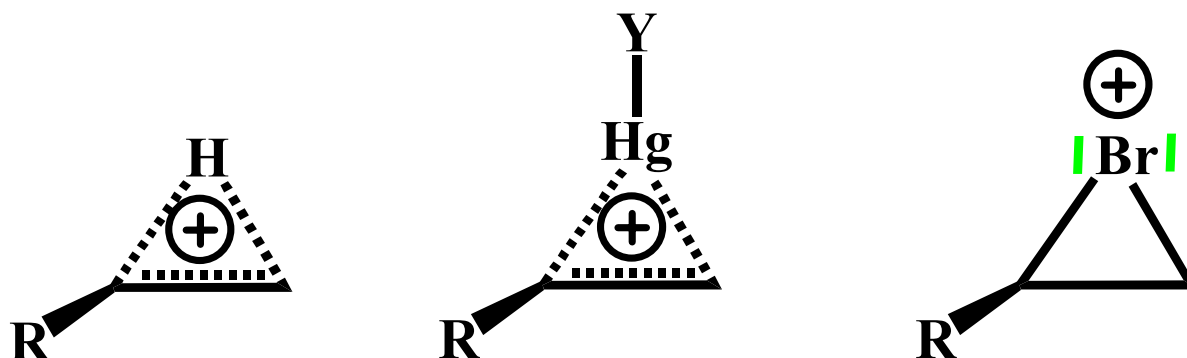
A telítetlen vegyület és az elektrofil közötti HOMO – LUMO kölcsönhatást egy aszimmetrikus olefin mint Lewis-bázis és az X_2 molekula, mint Lewis-sav példáján demonstráljuk.



A korrelációs diagram a kiindulási és a létrejövő új molekulapályák relatív energiaviszonyait mutatja:

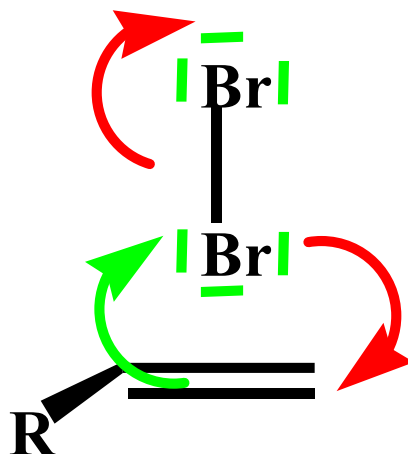


Az eredetileg π -molekulapályán található elektronpár a létrejövő 2 új molekulapálya közül a π -pályánál is alacsonyabb energiájú kötőpályára kerül. Amennyiben a kölcsönhatás következtében intermedier alakul ki, ennek szerkezete az elektrofil jellegétől illetve a kiindulási olefinhez kapcsolódó R-csoporttól függően változatosan alakulhat. Az intermedier lehet 3-tagú gyűrűs szerkezetű, de a gyűrűn belül a kötésviszonyok az említett 2 meghatározó tényező függvényei. Az alábbi példák gyűrűs szerkezetű protoniumsót, merkuríniumsót és bromóniumsót mutatnak be:

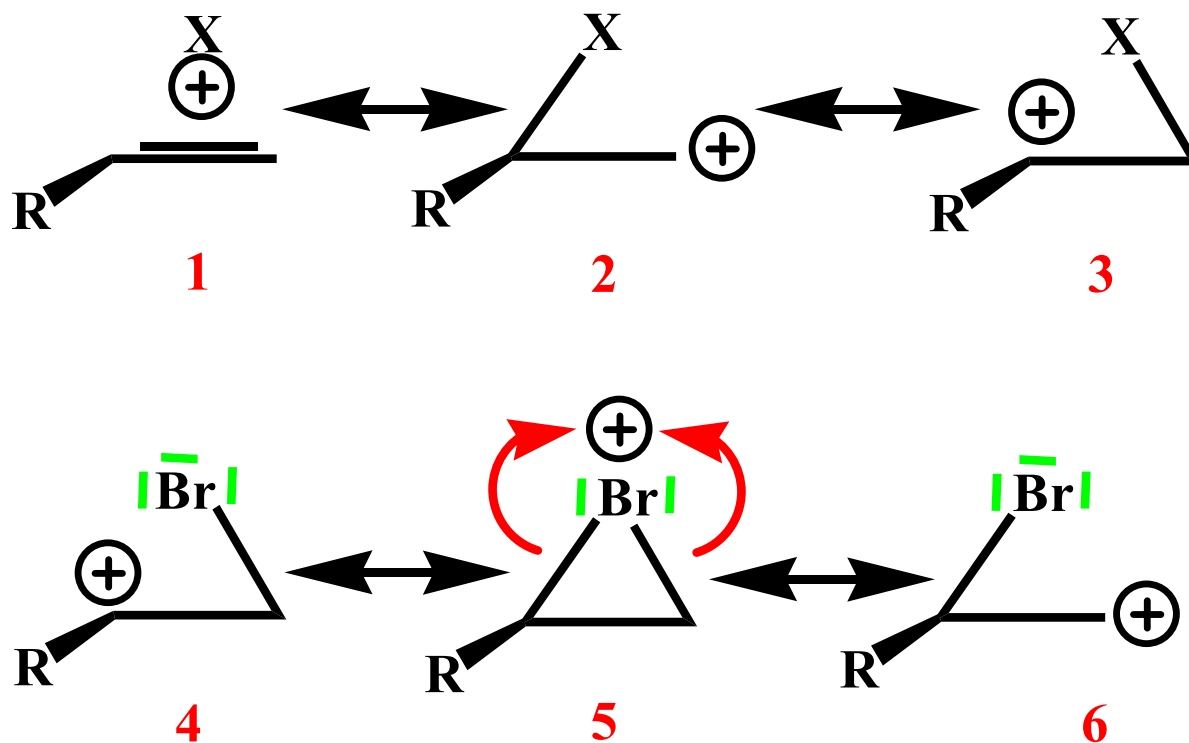


Y lehet például CH_3COO (acetát), CF_3COO (trifluoracetát), R például CH_3 (metil). A protoniumsóban és a merkuríniumsóban 3 centrumos, 2 elektronos kötés található (a hidrogén esetében maximum 2 elektron lehet az elektronhéjban, így ez az atom más módon nem kapcsolódhat 2 másikhoz; a merkuríniumsó esetében is ez a szerkezet a legvalószínűbb). A

bromóniumsóban a bróm 2 teljes értékű kovalens kötéssel kapcsolódik a szénatomokhoz. Ez annak köszönhető, hogy miközben az elektrofil (in situ keletkező) brómkation az egyik kovalens kötés létrehozásához a szén-szén kötés π -elektronpárját használja fel, a vegyértékhéjában található nemkötő elektronpárok egyikét a második kovalens kötés kialakítására tudja fordítani.



Alkének elektrofil addíciós reakcióiban a fenti 3 elektrofil kapcsán számos esetben regio- és sztereoselektivitás volt tapasztalható. A magyarázatokhoz célszerű volt a bemutatott 3-tagú gyűrűs szerkezetekből kiindulni. A 3-tagú gyűrűk szénatomjain a pozitív töltés delokalizációja valószínűleg nem azonos mértékű, amit az alábbi, határszerkezetes ábrázolásmóddal szemléltethetünk (ennek során atomokat nem mozdítunk el, csak az elektronszerkezetet rendezzük át; X = H, HgY):



A 2 és 6 határszerkezetek primer karbénium ionokat reprezentálnak, míg a 3 és 4 határszerkezetek szekunder karbénium ionoknak feleltethetők meg. A magasabb rendűségű karbénium ion (R = metil, alkil) stabilisabb, így a 3-tagú gyűrű 2 szénatomja közül az R-

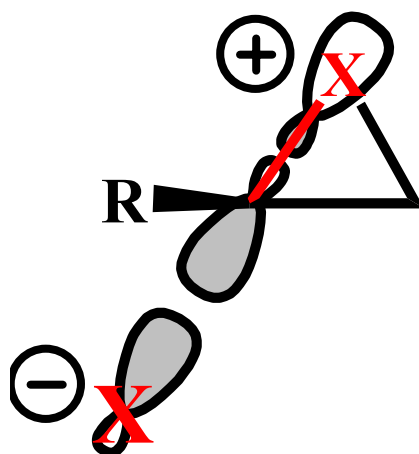
csoporthoz kapcsolódó hordoz nagyobb parciális pozitív töltést (az ábrán zárójelben feltüntetve).



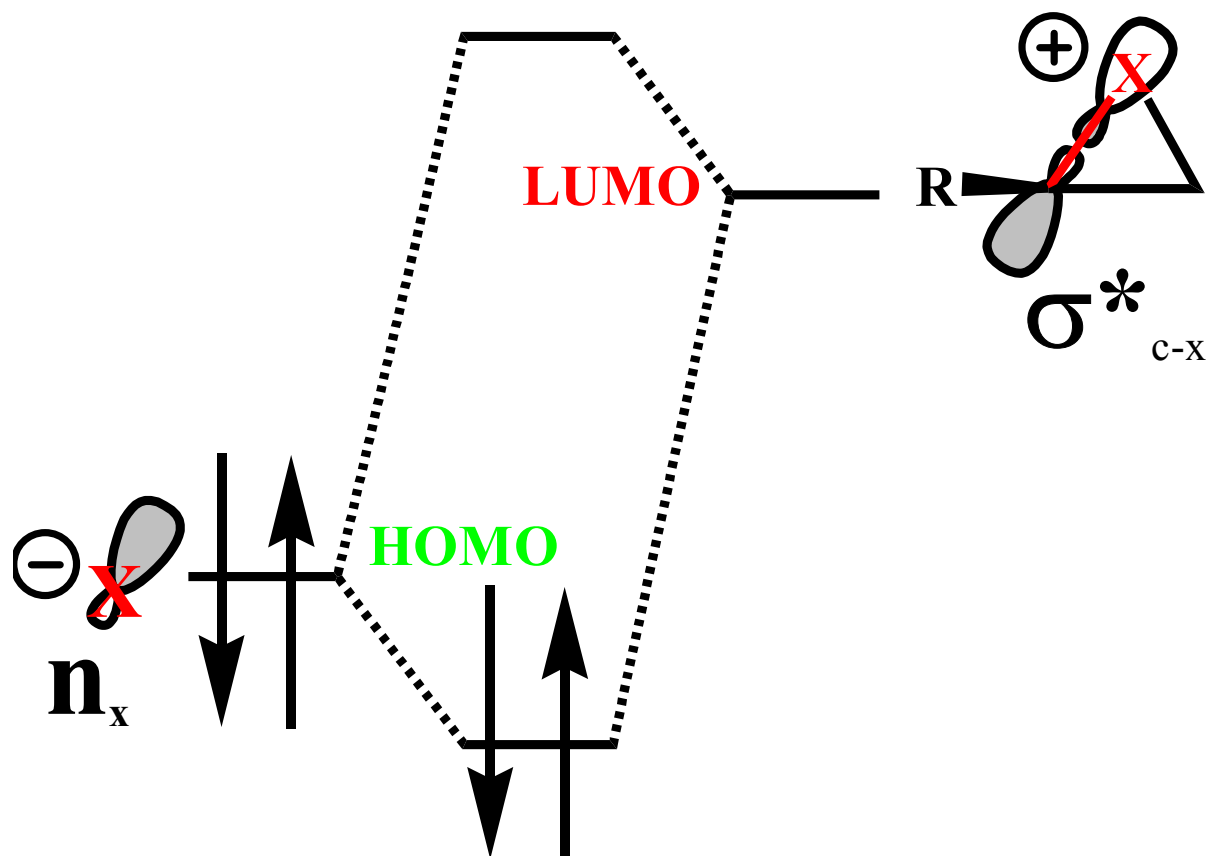
Amennyiben a reakcióban csak elektronszerkezetre visszavezethető tényezők („elektron-effektusok”) játszanak döntő szerepet, a gyűrűs sötét elbontó nukleofil reagens szelektíven a nagyobb szubsztituáltsági fokú (az R-csoporthoz kapcsolódó) szénatomon fog támadni. Ebből az következik, hogy az első lépésben addicionálódott és a 3-tagú gyűrűben részt vevő elektrofil (H, Hg, Br) a kötésátrendeződés során végül is a kisebb szubsztituáltsági fokú szénatomra kerül kovalens kötést kialakulása közben (Markovnyikov-szabály).

Az egyéb szempontok közül meghatározó jelentőségű az egymással reagáló molekulák / molekularészek mérete (sztérikus effektus): ha „R” nagy térigényű és ugyanez mondható el a nukleofil reagensről, a sztérikus effektus felülkerekedhet az elektron-effektuson és a reagens támadása nem a pozitívabb gyűrűszénatomon következik be.

A sztereoselektivitás is magyarázható a gyűrűs intermedier közreműködésével: a nukleofil reagens a gyűrűt csak az „X” vagy „Br” csoporttal ellentétes térfélről (*anti*-addíció) támadhatja kedvezően. A nukleofil támadás is értelmezhető az MO-elmélet alapján.



A nukleofil HOMO-ja (magányos pár pályája) lép kölcsönhatásba a megfelelő C-X kötés LUMO-jával (σ^*_{C-X} pálya). A hullámfüggvények azonos fázisú szuperpozíciója 2 új molekulapályát eredményez, ezek közül az alacsonyabb energiaszinten levőre kerül az új kötést létrehozó elektronpár.



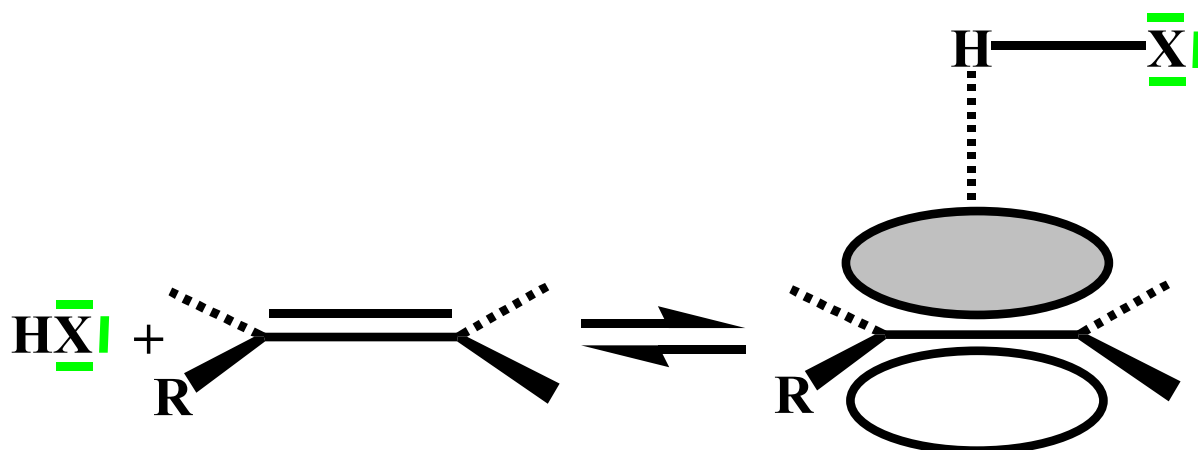
A fenti egyszerűsített megközelítések feltételezik, hogy a reakciók mindkét reaktáns vonatkozásában elsőrendű, azaz összességében másodrendű kinetikát követnek (másodrendű kinetikájú elektrofil addíció, A_{E2}):

$$v = k [\text{olefin}] [\text{X}_2] \text{ vagy } v = k [\text{olefin}] [\text{HX}]$$

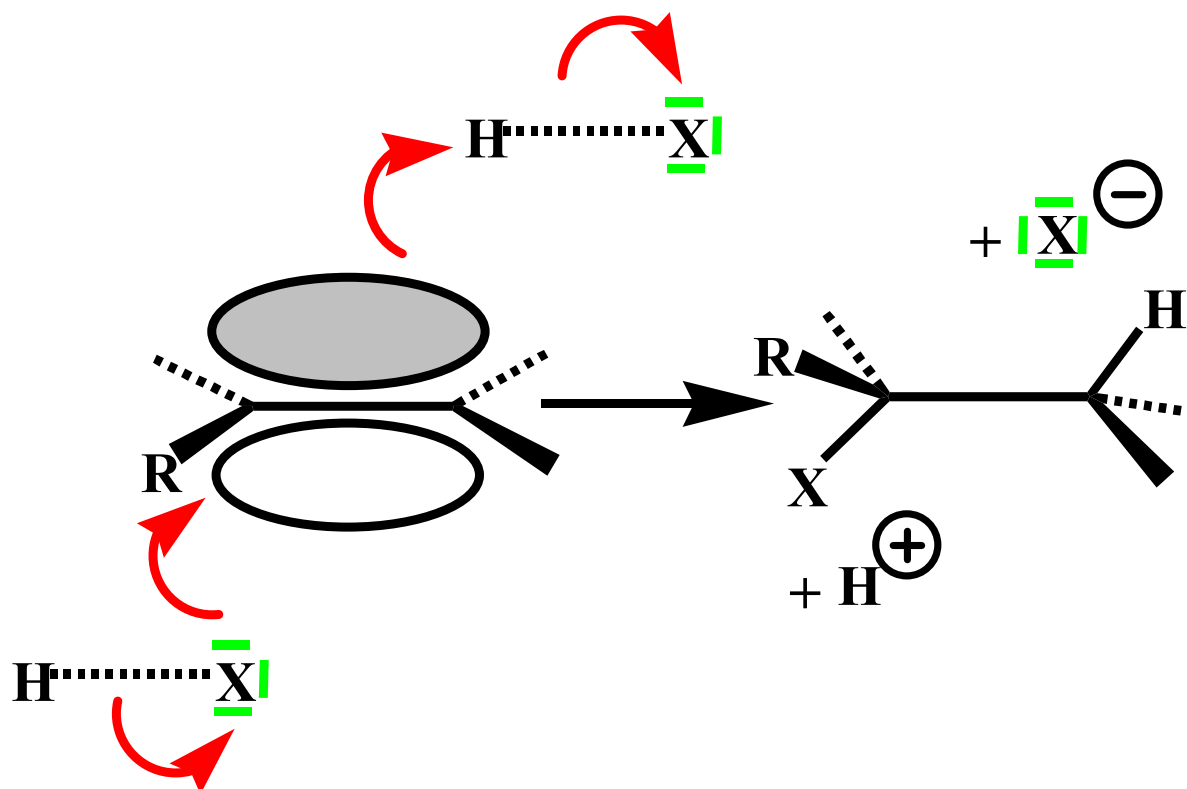
A valóság ettől számos esetben eltér. Az olefinok elektrofil hidrogén-haloid addíciója sok esetben HX vonatkozásában másodrendű, azaz összességében harmadrendű kinetikát mutat (harmadrendű kinetikájú elektrofil addíció, A_{E3}):

$$v = k [\text{olefin}] [\text{HX}]^2$$

A reakció első, gyors és megfordítható elemi lépésében a HX molekula egy laza komplexet alkot az olefinnel (ez az intermedier):



A második lépésben egy újabb HX molekula az elsővel ellentétes térfélről támadja a komplexet:

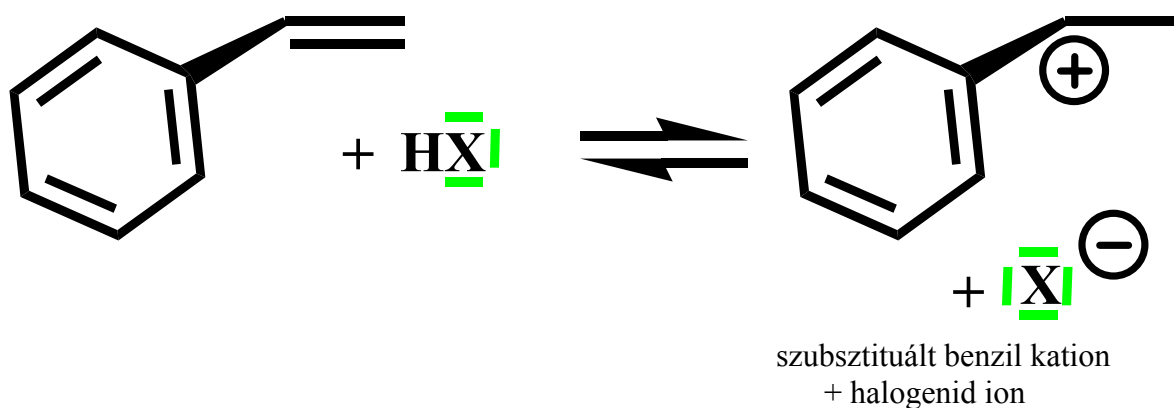


Az addíció sztereokémiája ebben az esetben is *anti*, tehát a reakció sztereoszelektív. A regioszelektivitás is érvényben marad: az „X”-csoport a nagyobb szubsztituátsági fokú szénatomhoz kapcsolódik.

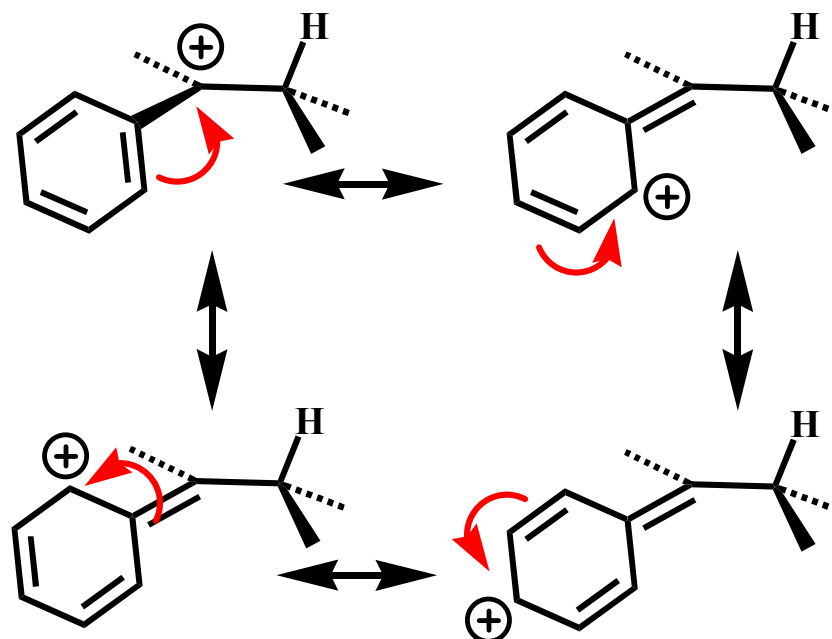
A_{E3} mechanizmus szerint addicionálódik pl. a HCl a 2-metil-but-1-énre, a 2-metil-but-2-énre, az 1-metilciklopenténre és a ciklohexénre, a HBr a ciklopenténre.

A HX-addíció általában *anti*-sztereokémiát követ nem konjugált alkének esetében, de a végeredmény azért más tényezőktől is függhet: az 1,2-dimetilciklohexén HCl addíciója szobahőmérséklet közelében *anti*-, viszont -78°C -on *szin*-sztereomechanizmus szerint játszódik le (*szin*-mechanizmus esetén a „H” és az „X” azonos térfélről lépnek be).

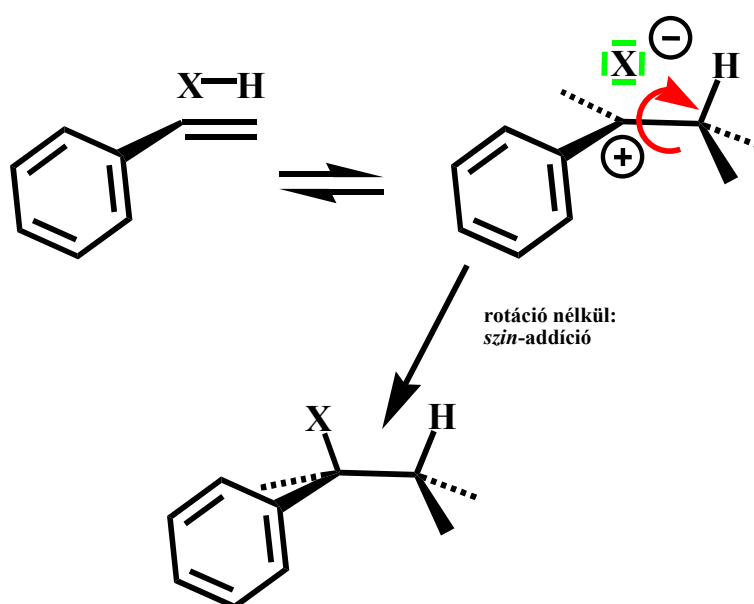
A fenil-szubsztituált alkének és HX reakciójában képződő intermediert a benzolgyűrű π -elektronrendszerével létrejövő konjugációs kölcsönhatás a fentebb bemutatott 3-típusú karbénium ionként (R = fenil) stabilizálja (azaz a 3-tagú gyűrűs protonium-ion szerkezet nem játszik lényeges szerepet a reakció végső kimenetelének befolyásolásában):



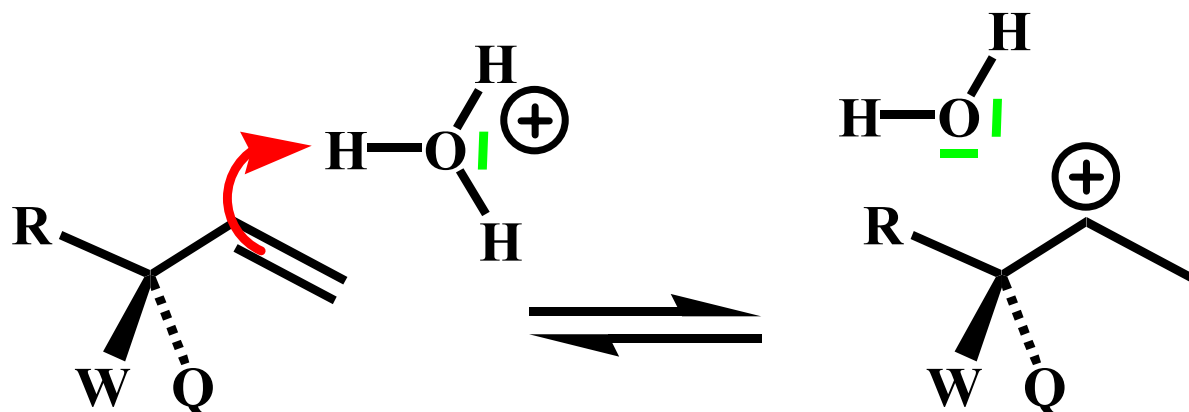
A konjugáció révén bekövetkező töltésdelokalizációt az alábbi határszerkezetek szemléltetik:



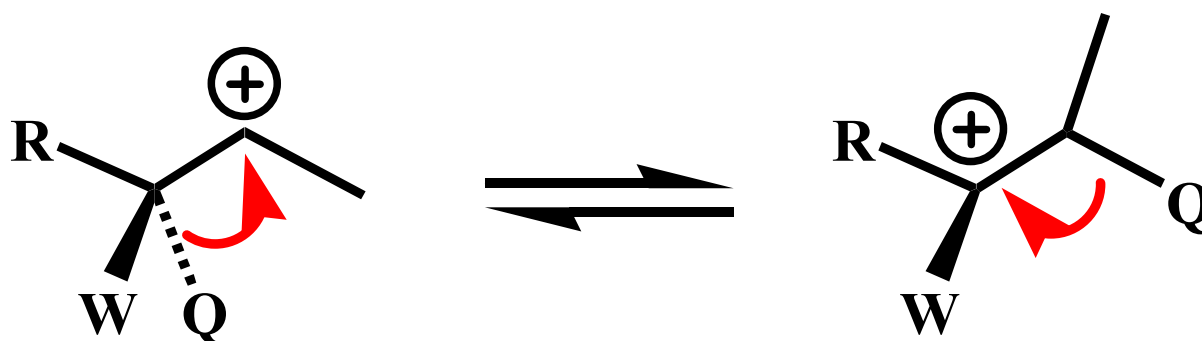
Reakciókinetikai vizsgálatok azt igazolták, hogy ebben az esetben az addíció A_E2 mechanizmust követ, azaz $v = k [\text{olefin}] [\text{HX}]$. A reakció sztereokémiája több-kevesebb mértékben eltolódik a *szin*-addíciós mechanizmus irányába. Ez azt jelzi, hogy az olefin protonálódása után keletkező karbénium-klorid ionpár szorosan együttmarad és azokban az esetekben, ahol a termék keletkezése gyorsabb, mint a karbénium ionban a C-C kötés körüli rotáció, a klorid ion a protonnal azonos térfélről lép be (*szin*-addíció). Amennyiben a termék kialakulása és a C-C kötés körüli rotáció összemérhető sebességűek, a *szin*- és *anti*-addíciós mechanizmus párhuzamosan lépnek fel.



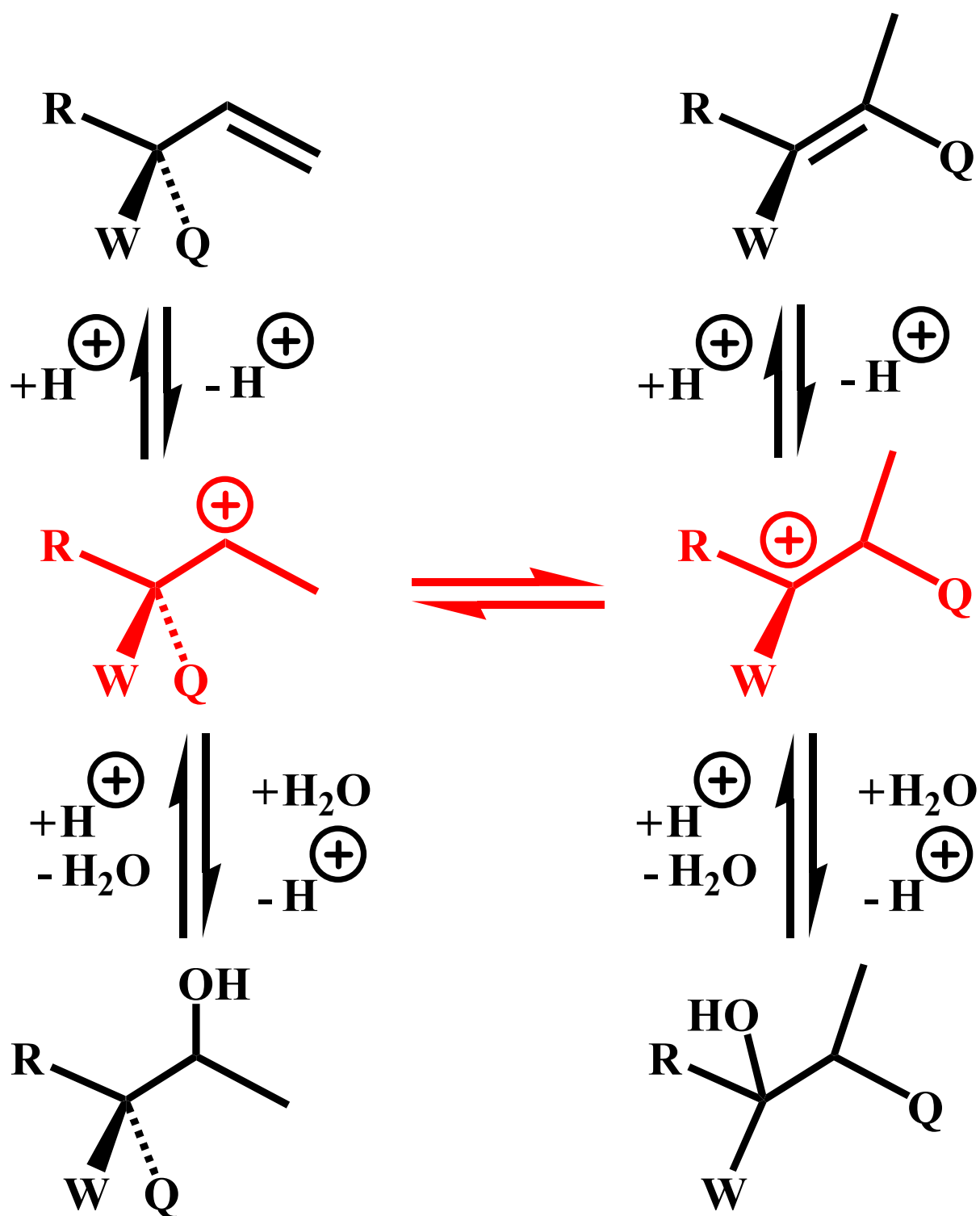
Az alkének protonkatalizált vízaddíciója általában megfordítható folyamat: a reakcióelegyben az alkén, a víz és az alkohol egyensúlyban vannak egymással. A reakciókörülményektől függ, hogy melyik irány válik uralkodóvá. A reakció általában karbénium ion intermedieren keresztül halad. Savként tömény kénsavat használva alkil-hidrogén-szulfátok keletkeznek analóg mechanizmus szerint: ezek hidrolízise alkoholhoz vezet.



A protonálódás a stabilisabb karbénium iont eredményezi (Markovnyikov-szabály), ez azonban a karbénium centrummal szomszédos szénatom vagy egy megfelelő térbeli közelségben levő nem szomszédos szénatom szubsztituenseitől függően átrendeződhet: az ábrán a „Q” csoport kötő elektronpárjával együtt átvándorol a karbénium centrumra, ezáltal a pozitív töltés áthelyeződik arra a szénatomra, ahonnan „Q” eltávozott („Q” lehet H, metil, alkil).

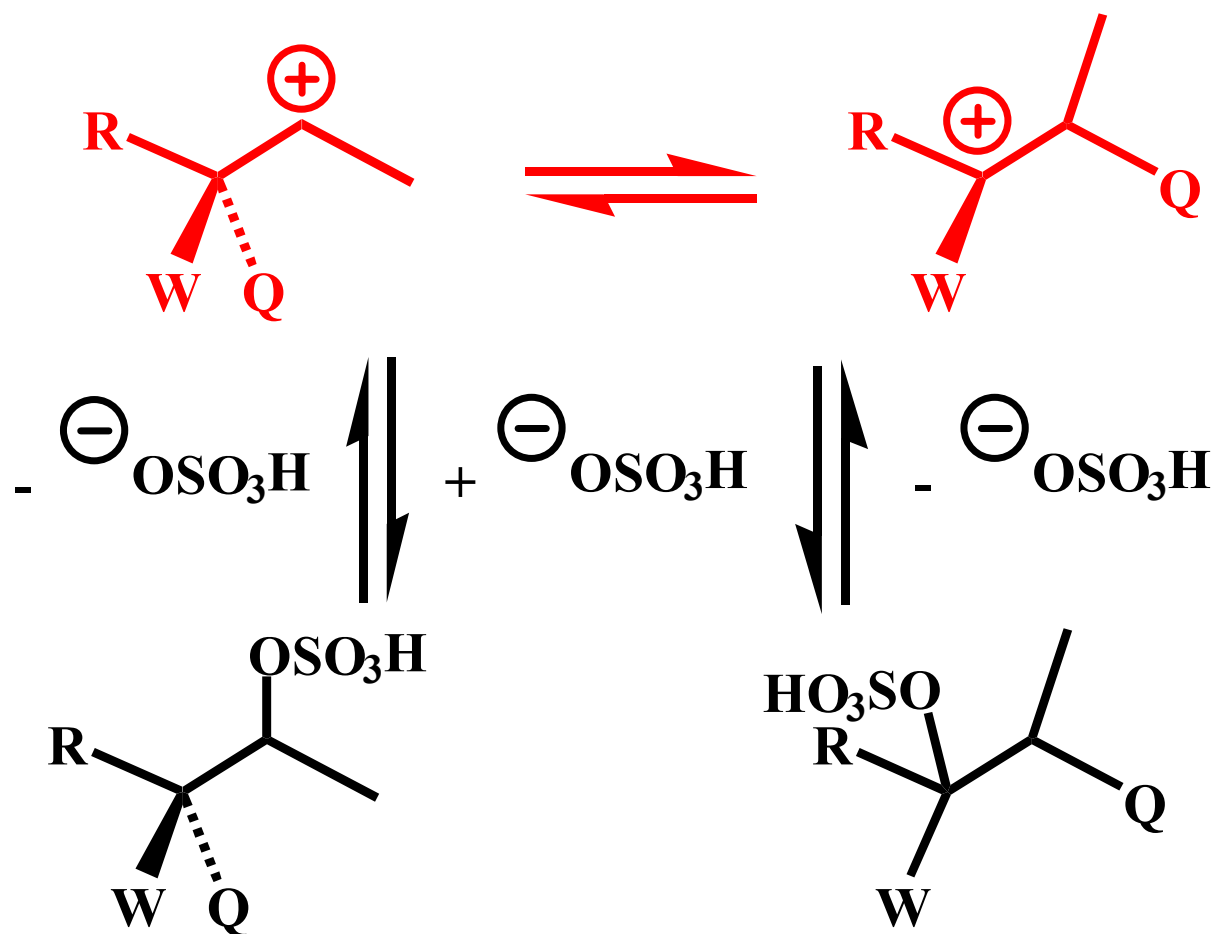


Az átrendeződés neve: Wagner-Meerwein átrendeződés. Hajtóereje: stabilisabb (magasabb rendűségű vagy sztérikusan kevésbé feszült) új karbénium ion kialakulása. A reakciók megfordíthatósága miatt a termodinamikai kontroll érvényesül végig az átalakulások során. Ez a kiindulási olefin izomerizációjához vezethet: bármelyik alkénből indulunk ki, a megfordítható izomerizációs folyamat következtében alkén-elegy alakul ki, amelyben az izomer alkének a termodinamikai egyensúlynak megfelelő összetételben lesznek jelen (a bemutatott példa esetében ez két alként jelent, de ha a szénvázon több izomerizációra is lehetőség van, bonyolult összetételű elegyek jöhetnek létre). A nukleofil ugyancsak megfordítható addíciója az izomer alkoholok keletkezése miatt tovább bonyolítja a termék-összetételt. Az elmondottak miatt az olefinnek savas közegben végzett hidratálásának csak akkor van gyakorlati jelentősége, ha szerkezeti okok miatt izomerizációra nincs lehetőség vagy az izomerizáció szelektíven egy termék irányába viszi el a reakciót.

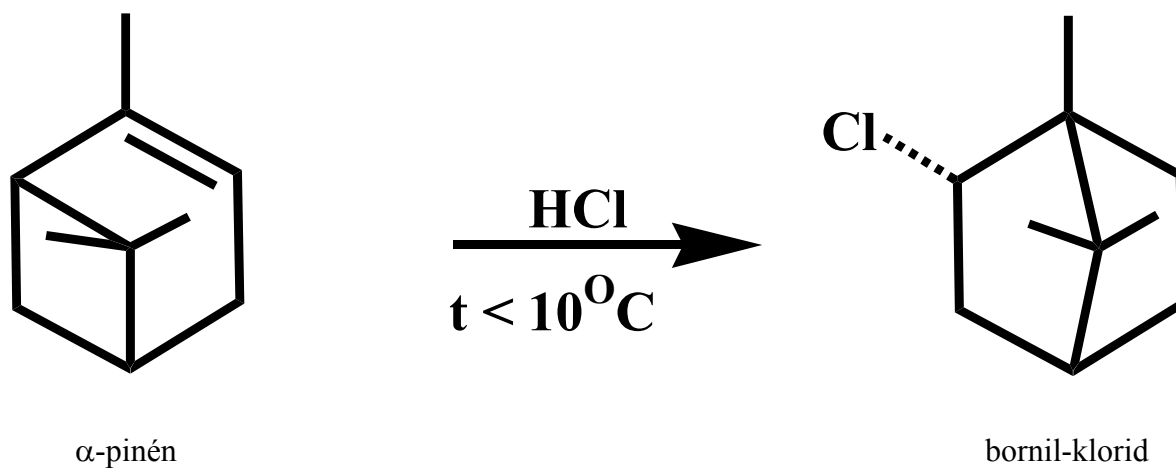


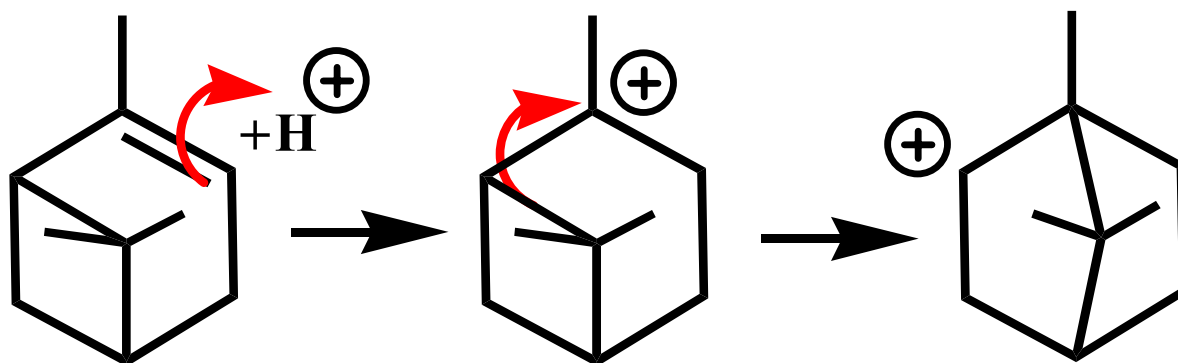
Mivel a fenti hidratálási reakció planáris karbénium ion intermediereken keresztül játszódik le, nem sztereoselektív, így az ábra nem tartalmaz az OH-csoportok térállására vonatkozó utalást.

A kénsavval lejátszódó reakció a fentivel teljesen analóg módon vezet el a megfelelő alkil-hidrogén-szulfáthoz (a kénsav előbb a Markovnyikov-szabálynak megfelelően protonálja az olefint, majd ezt követően a hidrogén-szulfát anion hozzákapcsolódik a pozitív centrumhoz).

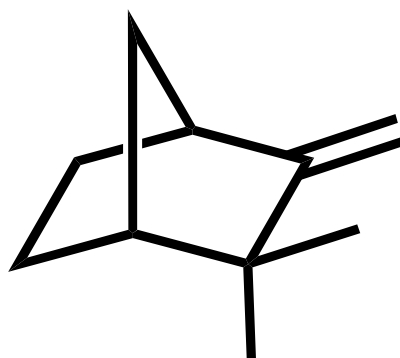
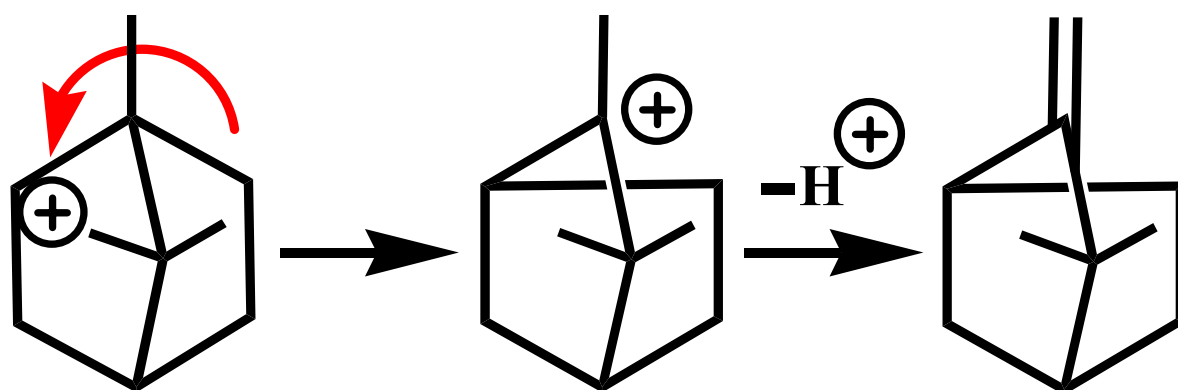


Terpénszármazékok esetében rendkívül gyakori a Wagner-Meerwein átrendeződés. Ha a fenyőfélék illóolajából izolálható α -pinént 10°C alatti hőmérsékleten hidrogén-kloriddal reagáltatjuk, bornil-klorid keletkezik. Eközben a feszült 4-tagú gyűrűt tartalmazó α -pinénből protonálással képződött karbénium ion rendeződik át a kevésbé feszült gyűrűrendszerű bornil kationná, ami a klorid ion addíciójával alakul át a végtermékké.





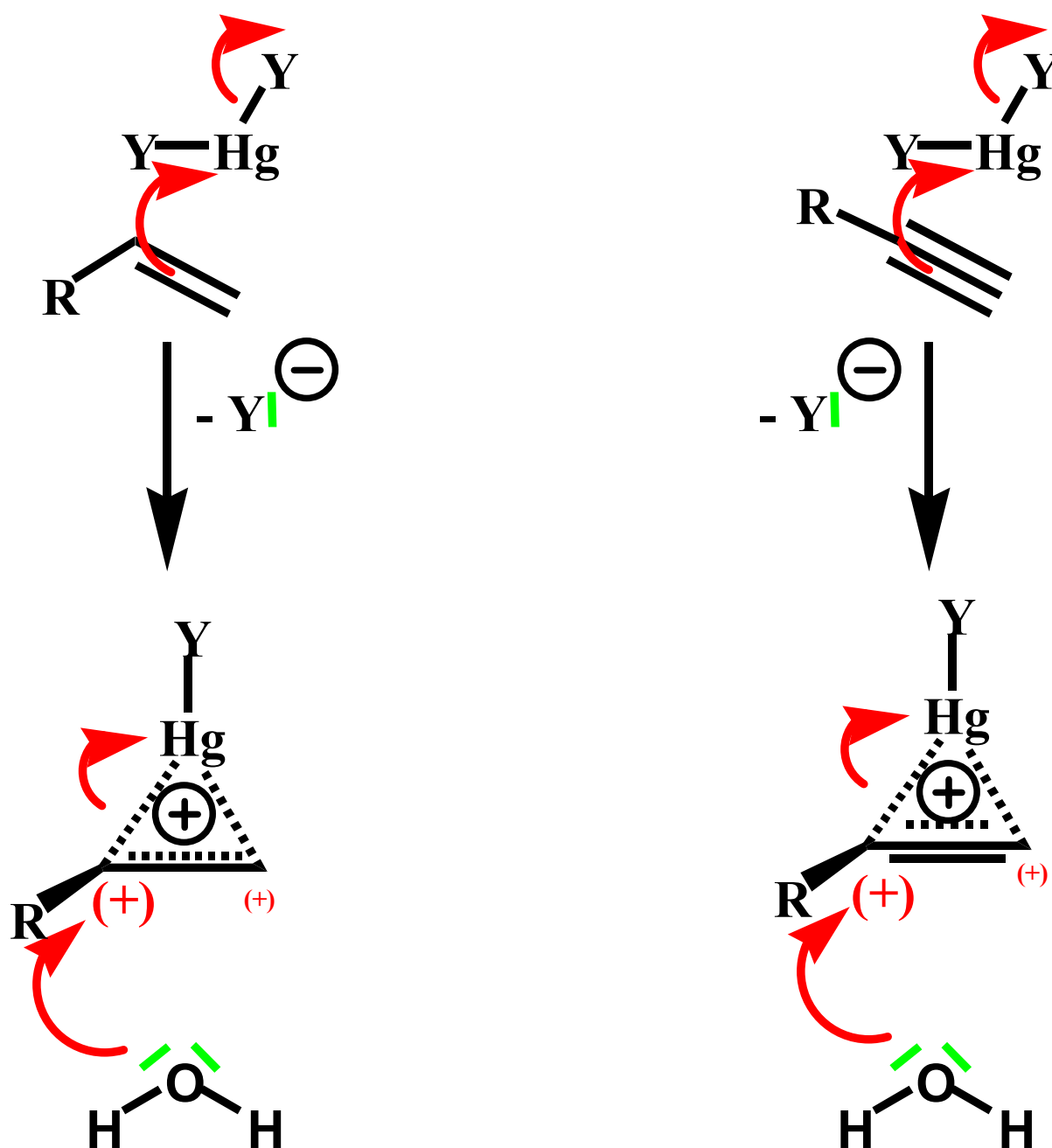
A bornil kation bázisok jelenlétében szintén képes Wagner-Meerwein átrendeződésre. Az ezt követő protonvesztés kamfént eredményez (az ábrán a jobb szélső szerkezet, ugyanez prspektivikus ábrázolásban alul).



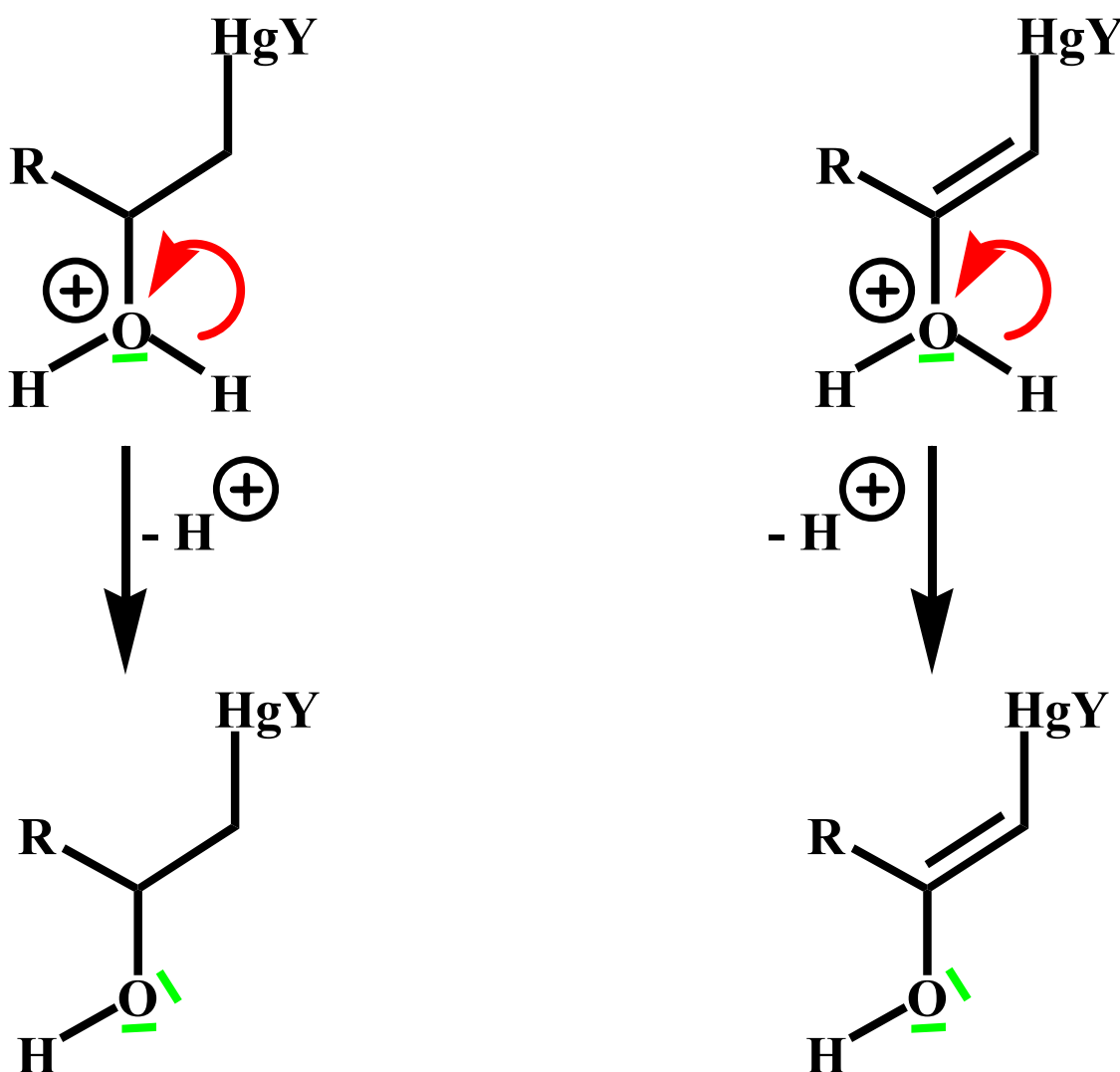
Fontos megjegyezni, hogy maga a pinén és a belőle keletkező termékek is királisak: amennyiben a reakciók enantiomer elegyekből indulnak ki, vagy egyes lépések racemizációval járnak, akkor a termékek is enantiomer elegyek lesznek (az ábrák a reakcióknak nem ezt a vonását hangsúlyozzák, ezért nem az összes lehetséges sztereoizomer szerepel rajtuk).

A fenti típusú, váz-izomerizációval együtt járó reakciókat a terpének kémiájában széles körben alkalmazzák, sőt az élő szervezetekben lejátszódó bioszintézisek is gyakran haladnak analóg utakon.

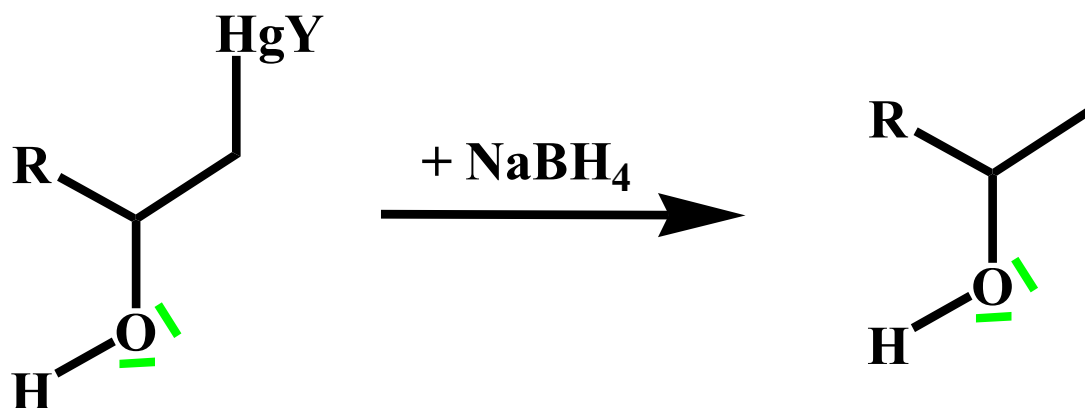
Azokban az esetekben, amikor az elektrofil addíciók planáris karbénium ion intermediereken keresztül haladnak, a sztereoselektivitás hiánya, mint ahogy a fenti példák mutatták gyakran még Wagner-Meerwein átrendeződéssel is párosul: ez számos esetben megnehezíti egy-egy reakció szintetikus alkalmazhatóságát. Ilyenkor szükséges olyan reagenseket választani, amelyek ezeket a nehézségeket kiküszöbölik. Ha a reakciók a fentebb már bemutatott 3-tagú gyűrűs intermediereken keresztül vezethetők, nagyobb esély van a regio- és sztereoselektivitás megőrzésére. Ezt használják ki az alkének és alkinek higany-sók közreműködésével lejátszódó vízaddíciója során.



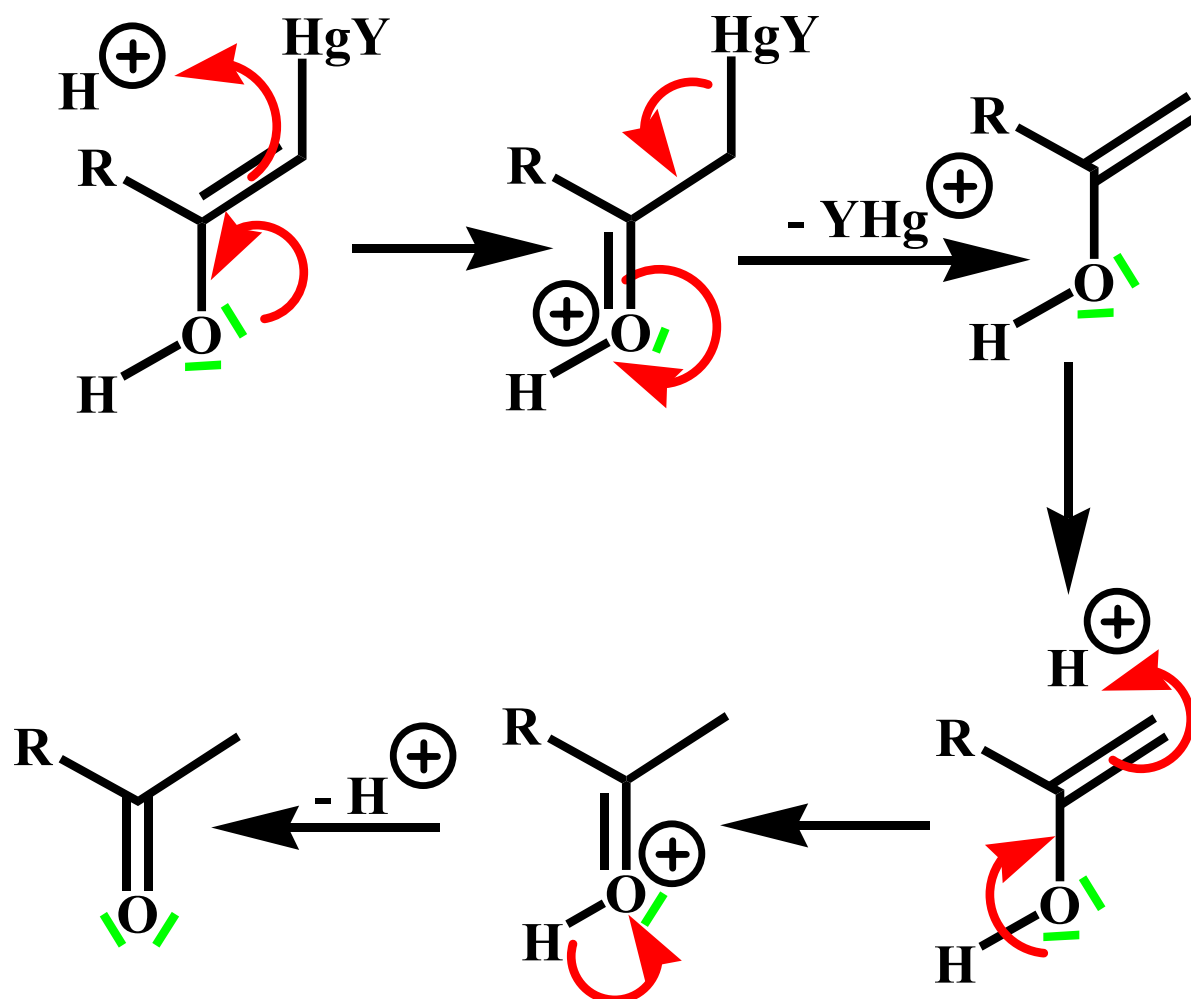
A gyűrűs merkuríniumsók kialakulása után a (kis térigényű nukleofil) víz támadása sztereoselektíven a pozitívabb, magasabb szubsztituáltsági fokú szénen következik be. Az így kapott oxóniumsók deprotonálódással stabilizálódnak.



Innentől kezdve a két reakcióút analógiája megszűnik: az alkén esetében egy izolálható „oximerkurált” terméket kapunk, aminek szén-higany kötése redukzív módon (NaBH₄ segítségével, nem teljesen tisztázott mechanizmus szerint) bontható: ily módon a Markovnyikov-szabálynak megfelelő alkohol keletkezik.



Az acetilénszármazékból keletkező „merkurált” enol az adott körülmények között nem stabilis, ketonhoz vezető bomlását egy protonálódás indítja el.



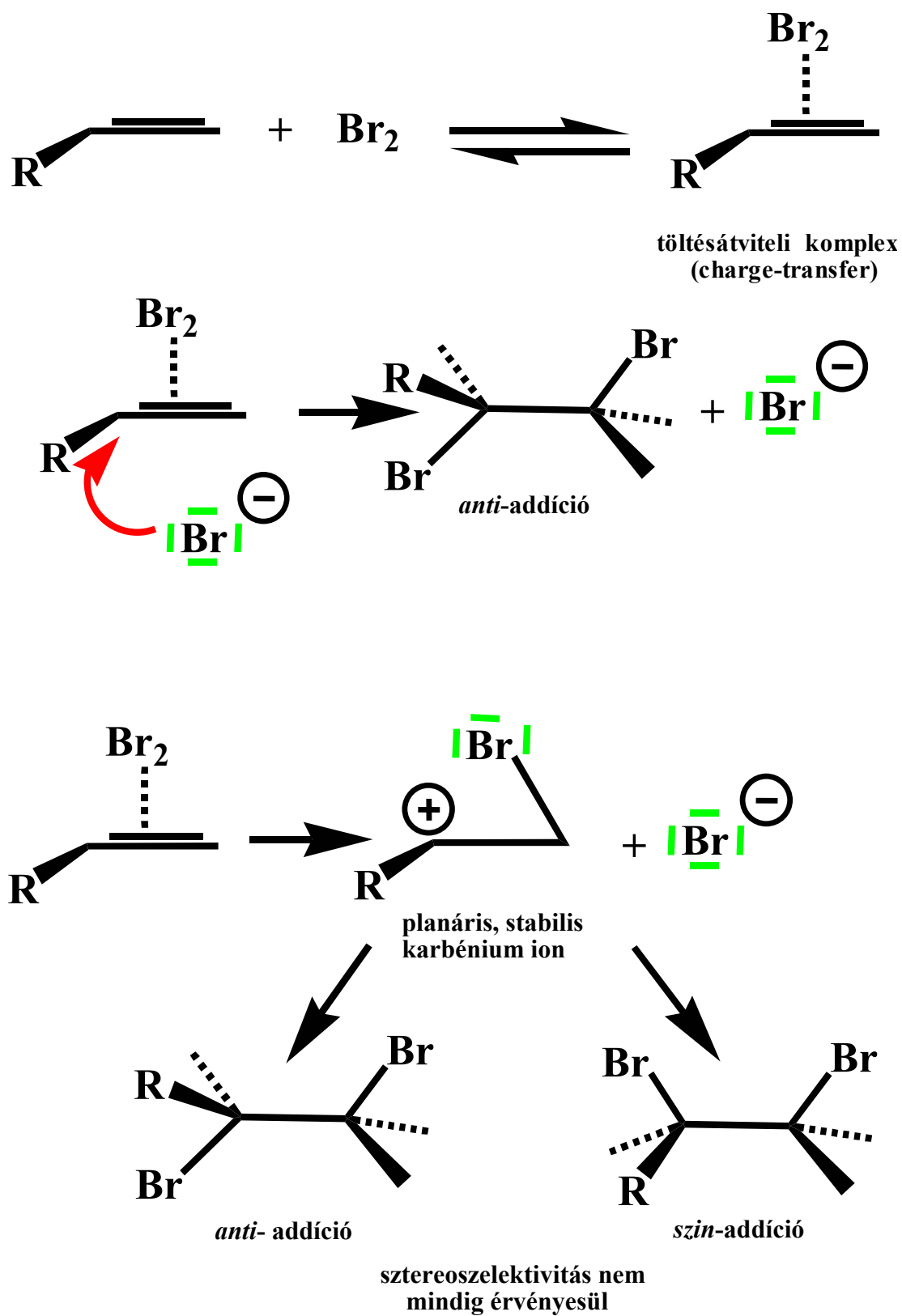
Az elektrofil halogénaddíció pontos mechanizmusa

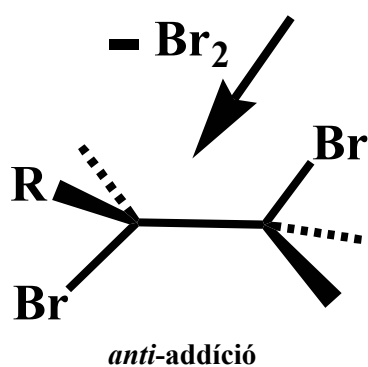
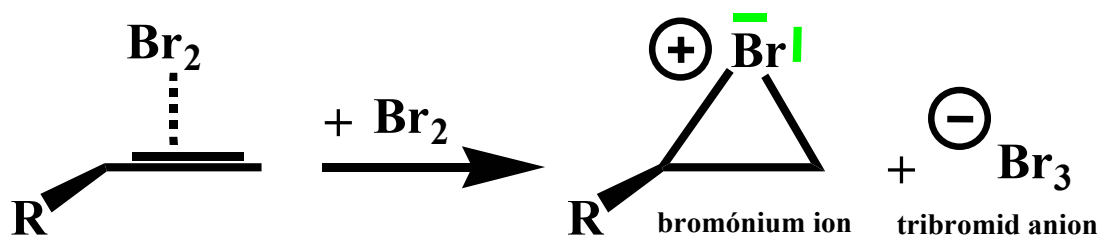
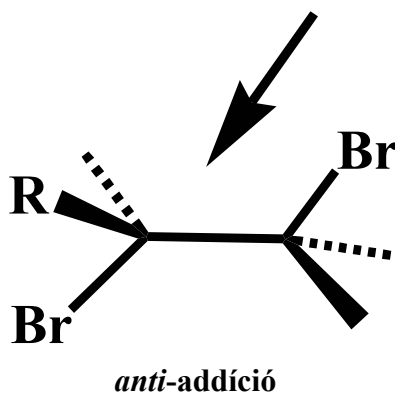
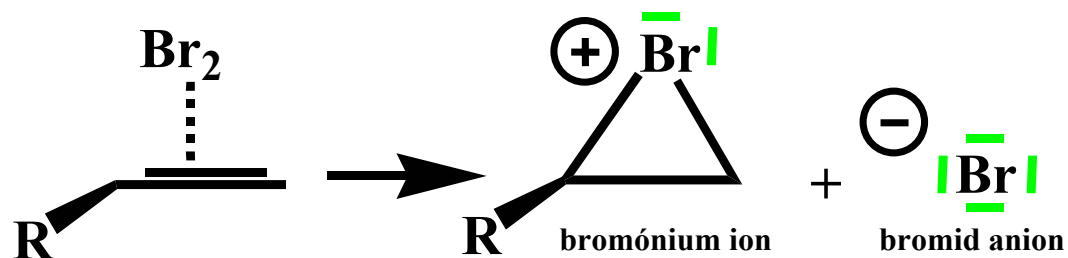
Az elektrofil brómaddíció kinetikai egyenlete a legtöbb esetben elég komplikált és az alábbi módon közelíthető:

$$v = k_1 [\text{olefin}] [\text{Br}_2] + k_2 [\text{olefin}] [\text{Br}_2]^2 + k_3 [\text{olefin}] [\text{Br}_2] [\text{Br}^-]$$

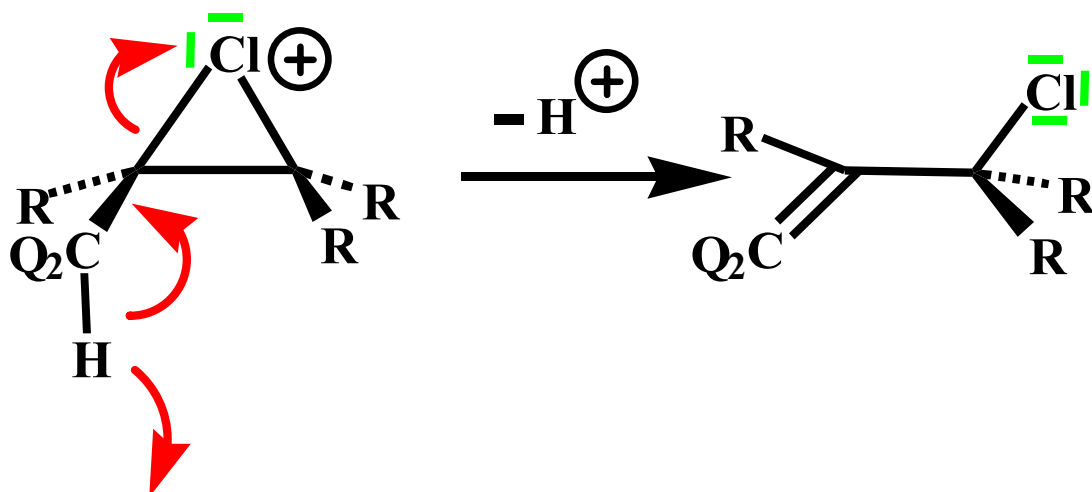
Az első lépésben az olefinből és a brómból megfordítható reakcióban egy töltésátviteli komplex képződik. Ezt támadhatja ellentétes térfélről egy bromid anion, távozásra készítve a komplexből egy bromot anion formájában (*anti*-addíció). A töltésátviteli komplex széteshet egy stabilis, planáris karbénium ionból és egy bromid anionból álló ionpárra: ez esetben az ionpár tulajdonságaitól függően (vesd össze a fenil-szubsztituált olefinek fentebb tárgyalt HX addíciójával) a bromid ion addíciója *szin*- és *anti*-mechanizmus szerint egyaránt lejátszódhat. A komplex széteshet bromónium kationból és bromid anionból álló ionpárra is: ilyenkor a bromid ion *anti*-sztereomechanizmus szerint addicionálódik. Végezetül a komplex egy újabb brómmolekula támadásának hatására „bromónium”-tribromiddá alakulhat: ebben az esetben a

tribromid anion *anti*-sztereomechanizmus szerinti támadását követően brómmolekula kilépésével alakul ki a végtermék.





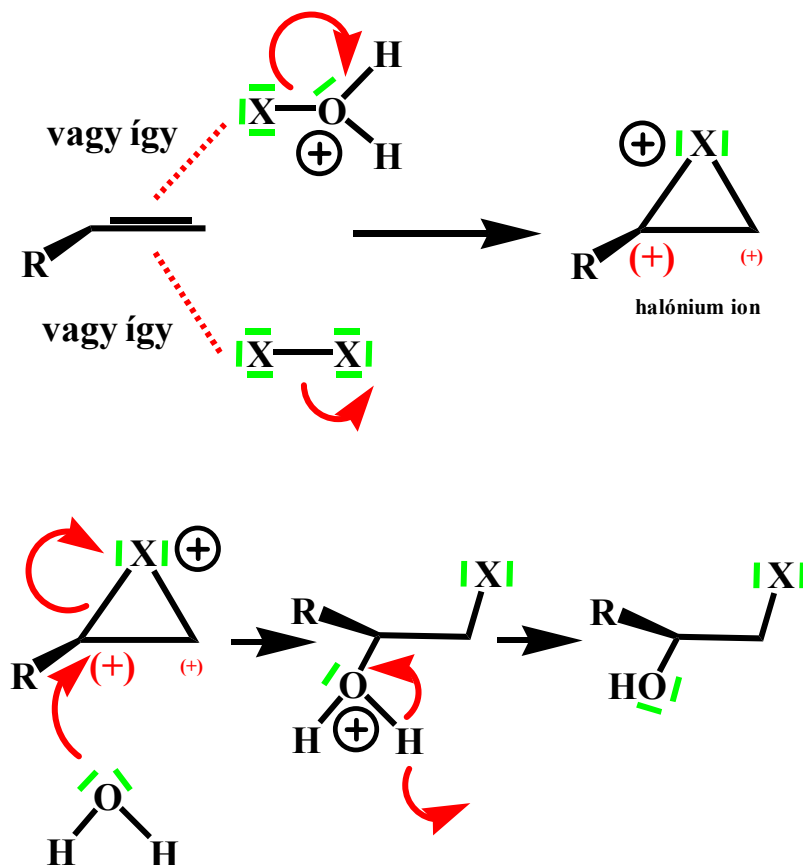
anti-sztereomechanizmus érvényesül pl. a (*Z*)- és az (*E*)-but-2-én valamint a ciklohexén bromozásakor és klórozásakor. A klórozás gyakran egyszerűbb, A_E2 kinetikát követ, viszont a klór kisebb polarizálhatósága és a bróménál nagyobb elektronegativitása miatt a klorónium ion intermedier kevésbé kedvező és még a nukleofil támadása előtt széteshet, mint azt az alábbi ábra mutatja.



Karbénium ion típusú intermedierek fellépése miatt az elektrofil klóraddíció során Wagner-Meerwein átrendeződéssel összefüggő alkilcsoport vándorlás is előfordulhat.

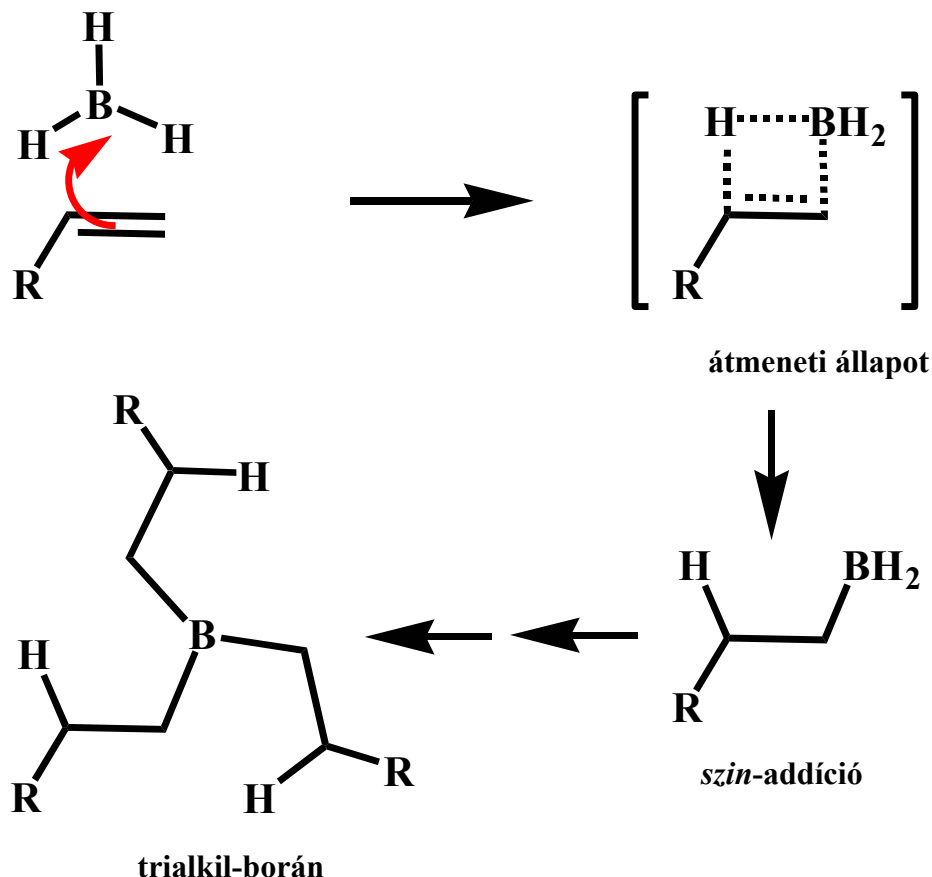
Amennyiben olefineket vizes közegben reagáltatunk klórral vagy brómmal, illetve hipoklórossavval vagy hipobrómossavval, fő terméként halohidrinek keletkeznek (klórhidrinek, brómhidrinek). A reakció első lépésében halóniumsók keletkeznek, majd ezeket támadja regio- és sztereoselektíven a víz, mint nukleofil reagens: a támadás a nagyobb szubsztituáltsági fokú (pozitív töltés hordozására alkalmasabb) szénatomon, *anti*-sztereomechanizmus szerint következik be.

$X = \text{Cl}, \text{Br}$

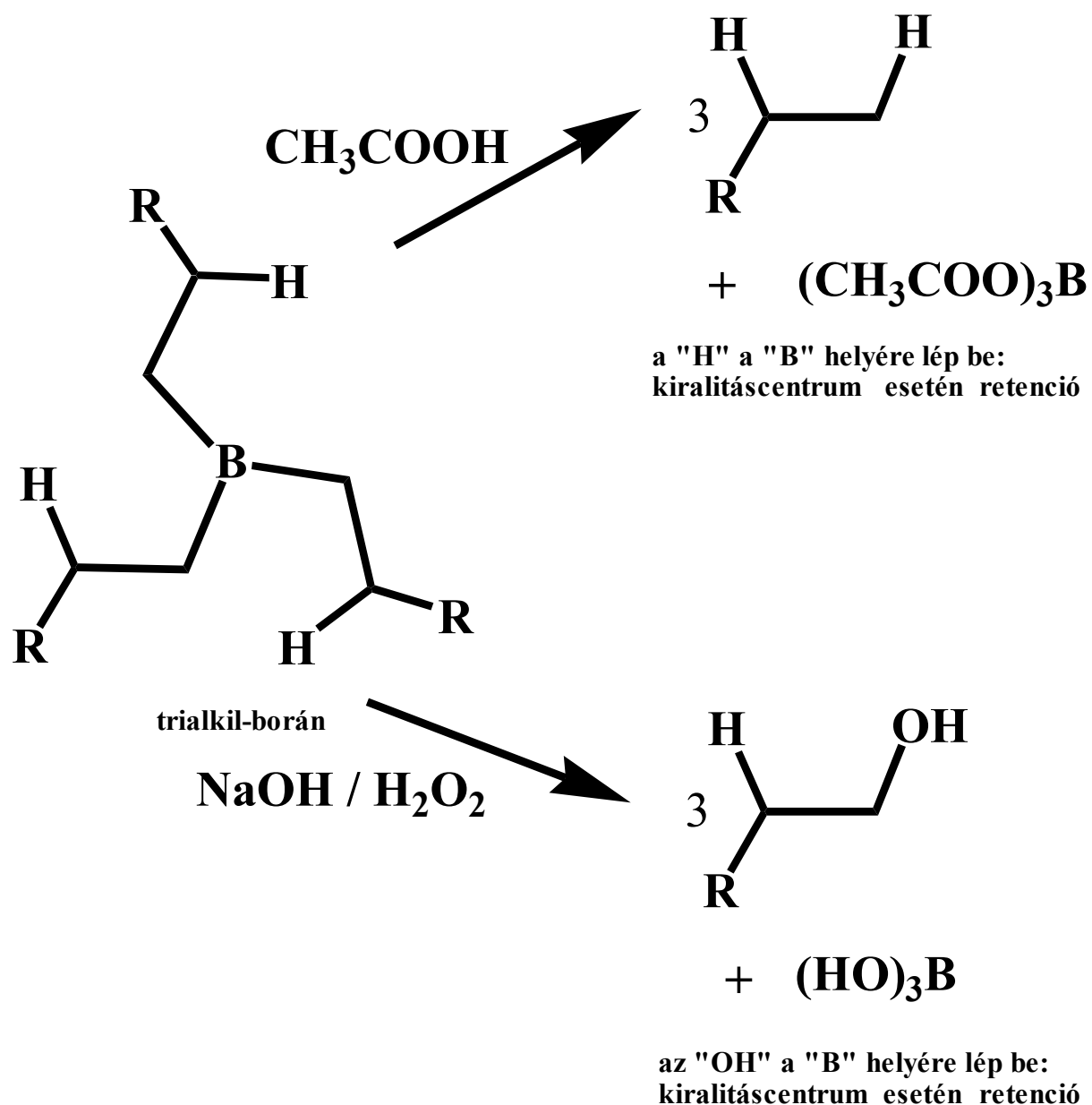


Intermedier nélkül lejátszódó elektrofil addíciók

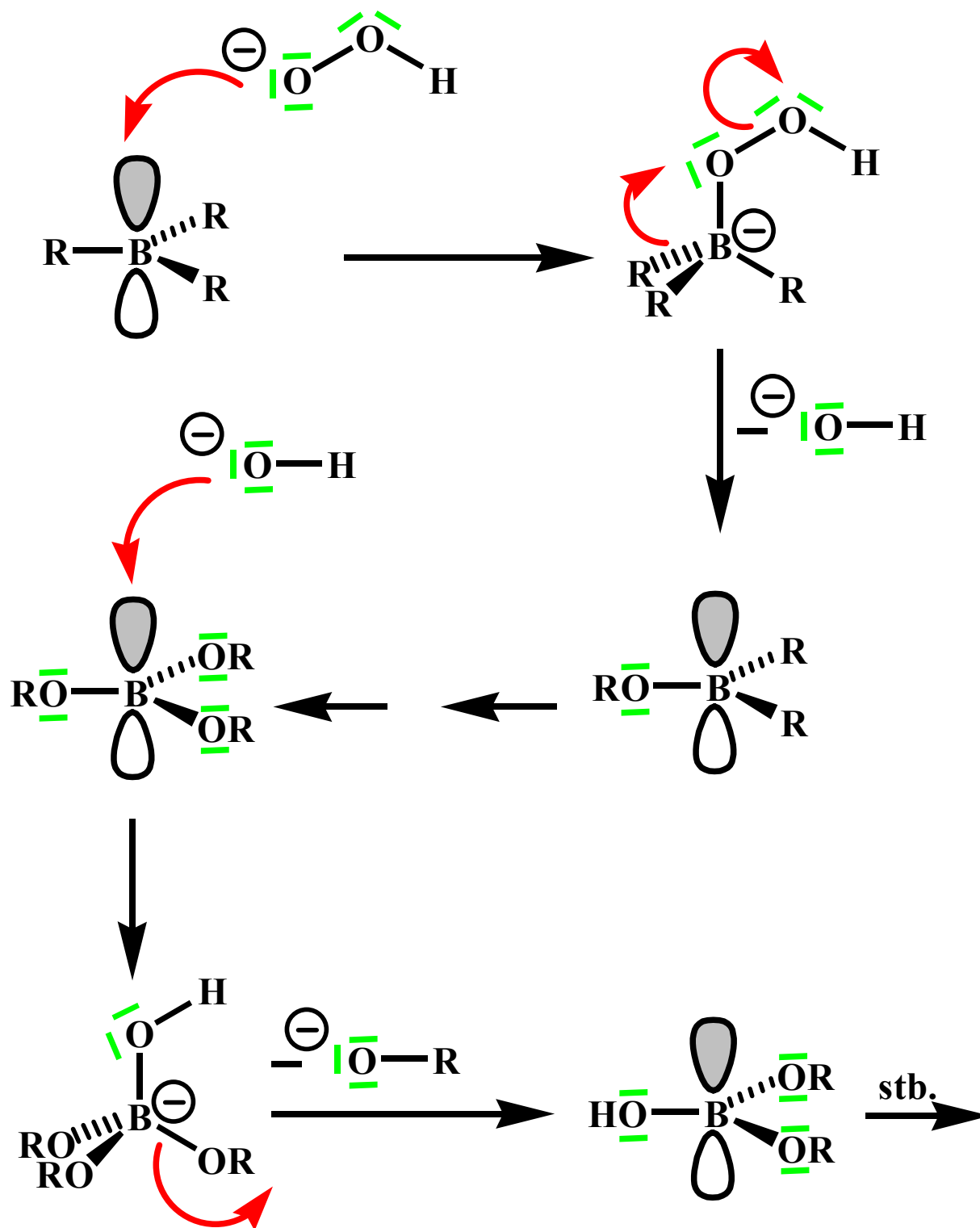
Reakciókinetikai vizsgálatok szerint a borán addíciója olefinkötésre szintén elektrofil addíció, az eddig elmondottakkal szemben azonban az átalakulás során nem figyelhető meg egy esetleg fellépő π -komplexeon kívül semmilyen intermedier. A reakció egyetlen 4 centrumos átmeneti állapoton keresztül játszódik le.



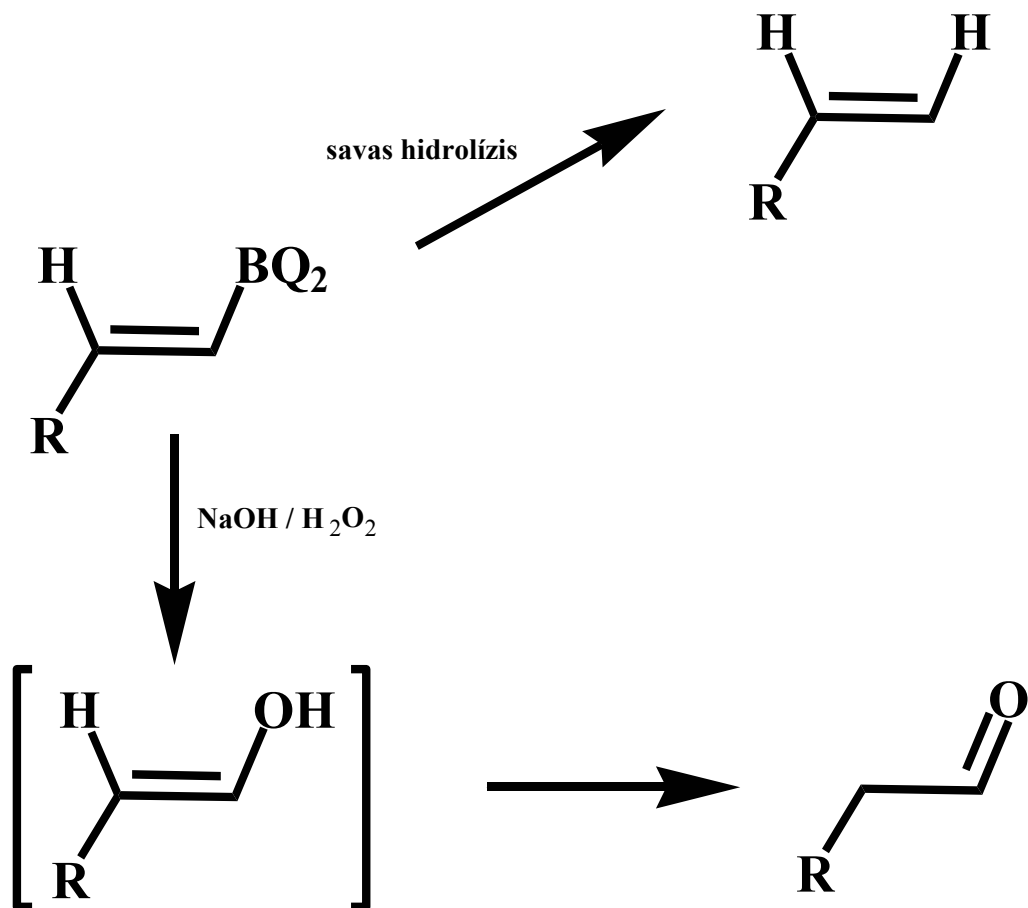
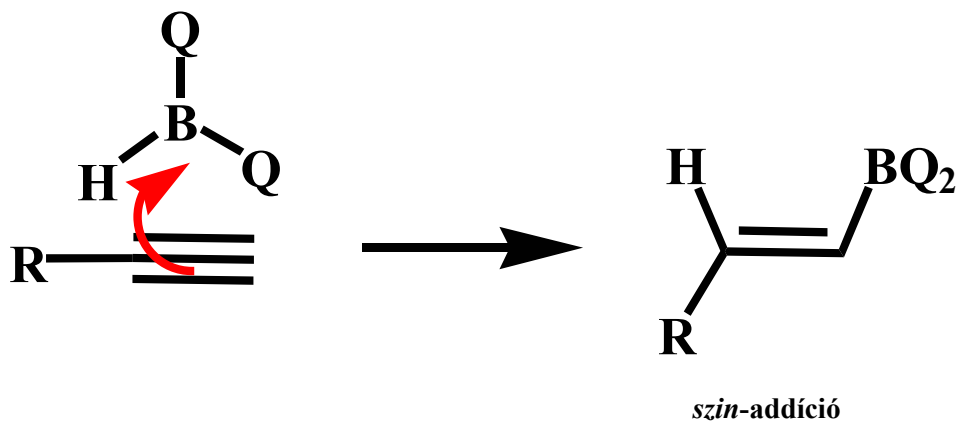
A reakció regioszelektív és a regioszelektivitást elsősorban sztérikus tényezők határozzák meg: a bór a kisebb szubsztituáltsági fokú, tehát kevésbé árnyékolt szénatomhoz kapcsolódik. Az esetek többségében az addíció sztereoselektív és *szin*-mechanizmust követ (kivéve allil-alkoholok és allil-aminok borán addícióját, ahol *anti*-mechanizmust figyeltek meg. A folyamat egészen trialkil-boránig halad: ez az addíció végterméke. A trialkil-boránok savval alkánokká, lúgos hidrogén-peroxiddal alkoholokká hidrolizálhatók. Mindkét hidrolízis sztereoselektív: a hidrogén és a hidoxi csoport a bór helyére, a bór eredeti helyzetének megfelelően lépnek be: ez kiralitáscentrum esetében **retenciót** jelent.



A lúgos- hidrogén-peroxidos hidrolízis mechanizmusa: a peroxid ion támad az elektronhiányos bórcentrumra, majd a tetraédes, negatív töltésű bórt tartalmazó intermedieren az alkilcsoport az elektronpárjával együtt átvándorol az oxigénre, miközben hidroxid ion hasad le. A folyamat még kétszer megismétlődik, majd következik a bórsavészter lúgos hidrolízise, melynek során alkoholát keletkezik: ennek protonálódása vezet el a végtermék alkoholhoz.

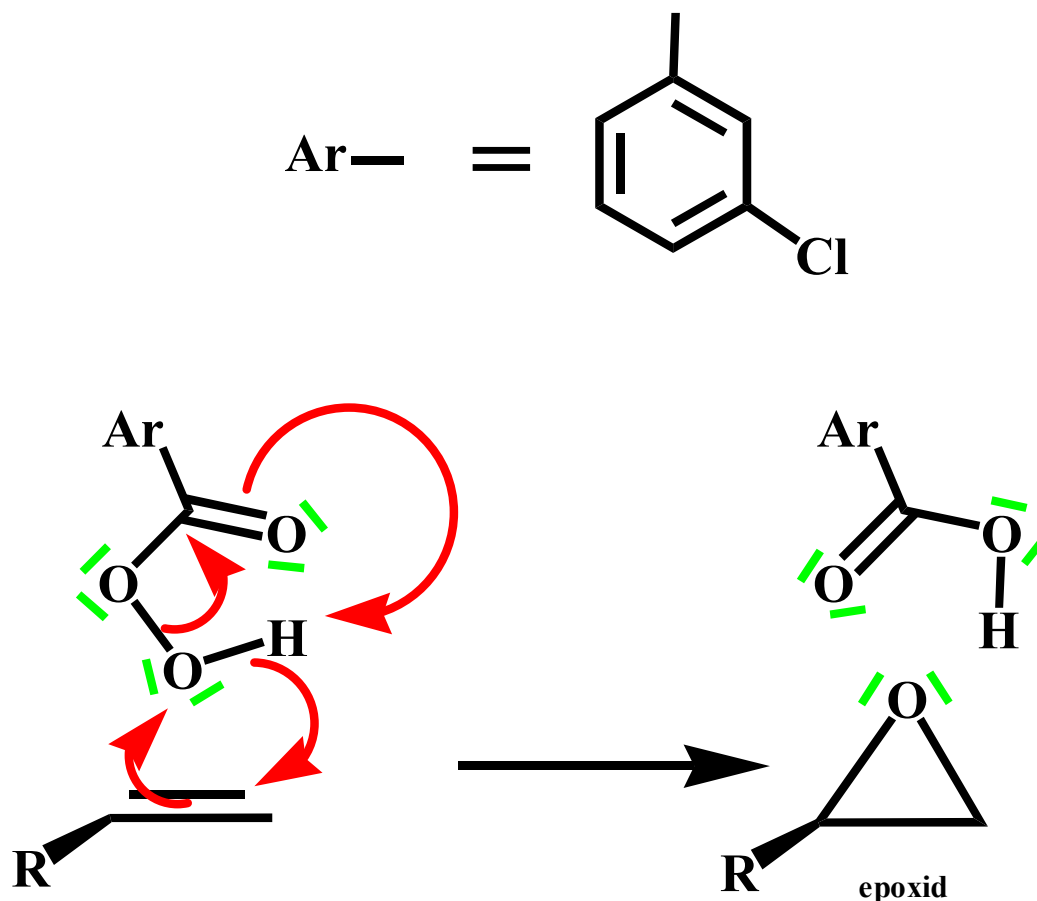


Q_2BH -típusú boránok addicionáltathatók alkinekre. A folyamat teljesen analóg az olefinek borán-addíciójával.



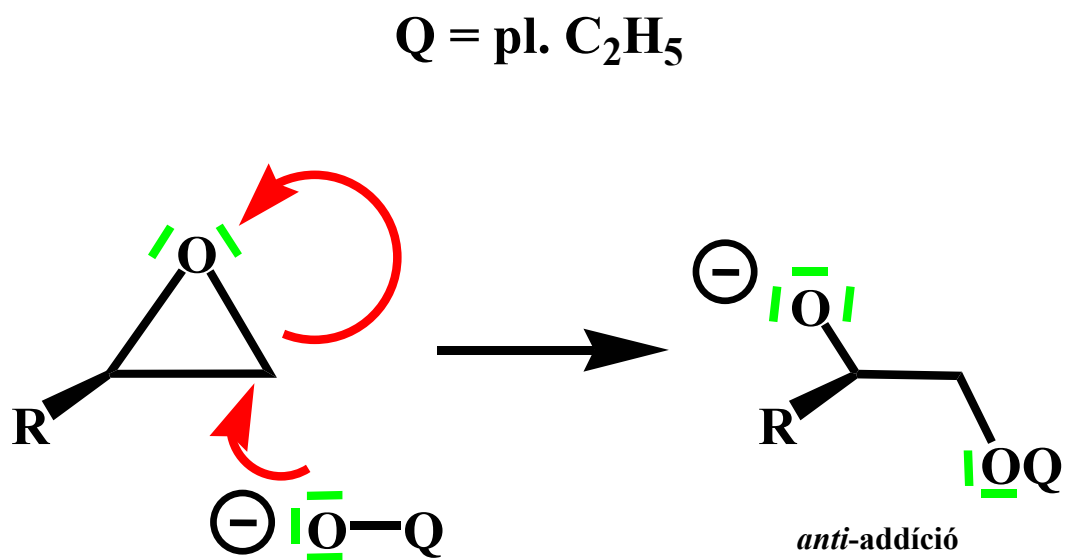
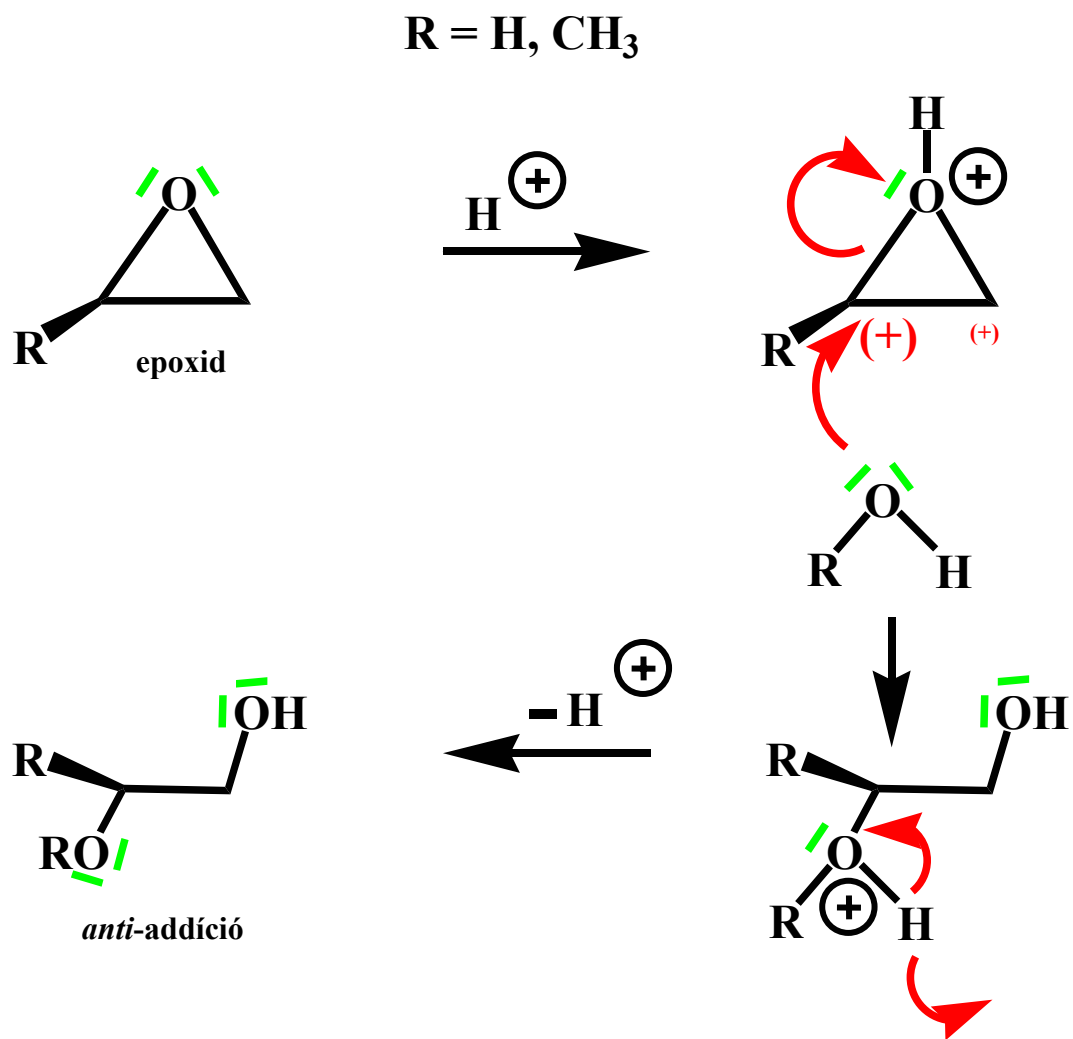
Reakció persavval: olefinek „epoxidálása”

Olefinek vízmentes közegben persavval, pl. meta-klórperbenzoesavval oxidálva epoxidokat adnak. A reakció egyetlen átmeneti állapoton keresztül játszódik le és sztereospecifikus: az alkén valamennyi szubsztituense megőrzi relatív térbeli elhelyezkedését és az oxigén természetesen mindkét vegyértékével azonos oldalon kapcsolódik a szénvázhoz.



Az epoxidok 3-tagú gyűrűje savas és bázikus közegben egyaránt felnyitható. Savas közegben a gyűrű oxigénjének protonálódása az első lépés, ezt követi a nukleofil *anti*-sztereomechanizmus szerint lejátszódó támadása: amennyiben a reakcióban elektronszerkezeti tényezők (elektron effektus) a meghatározók, a nukleofil addíciója regioszelektív és a nagyobb szubsztituáltsági fokú szénatomon játszódik le (ez teljesen analóg a korábban tárgyalt gyűrűs „óniumsók” reakcióival). A regioszelektivitás kis térigényű nukleofilek (víz, metanol) esetében kiváló, szterikus faktorok előtérbe kerülése esetén (nagy térigényű nukleofilek) azonban leromlik.

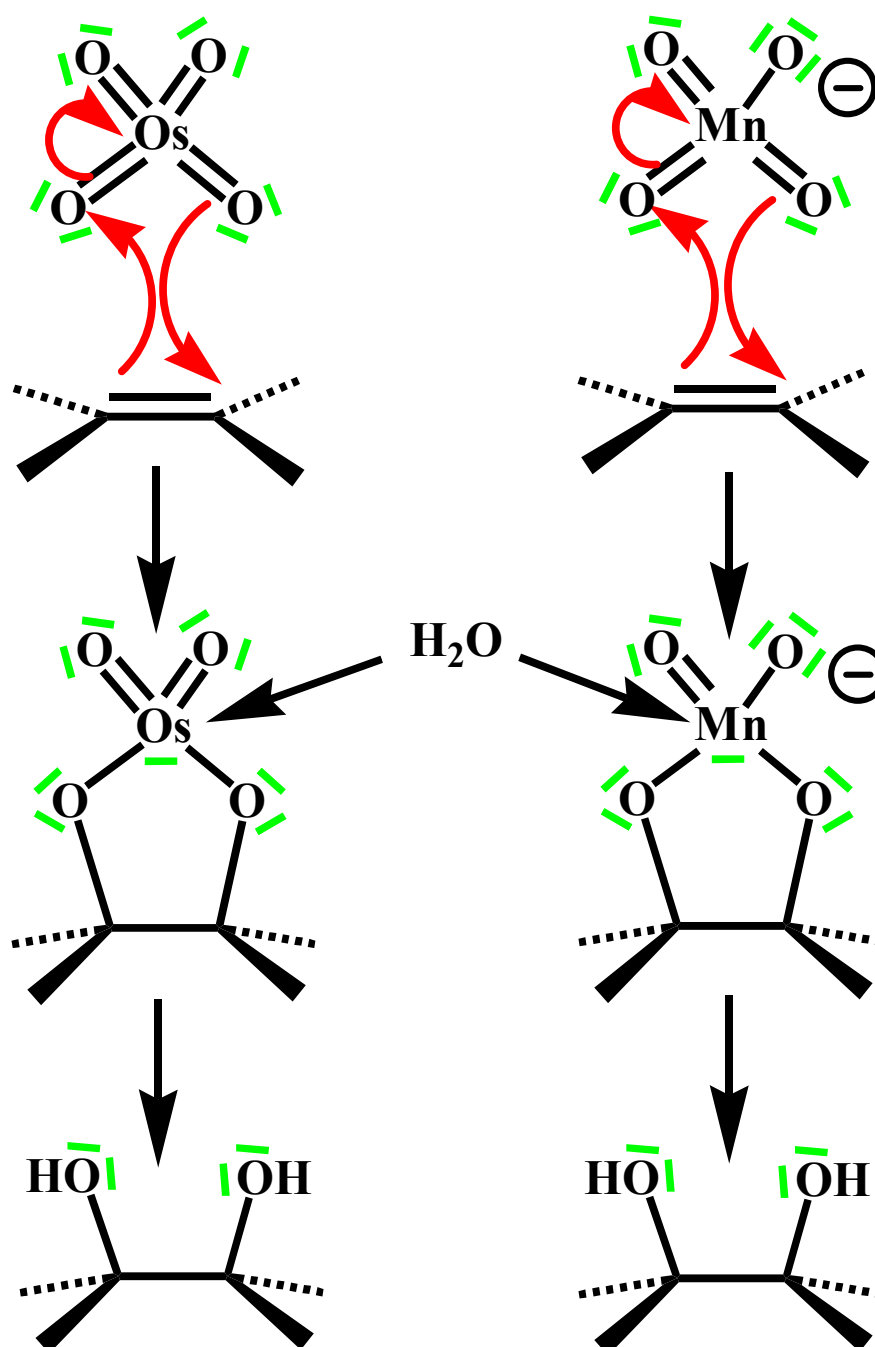
A bázikus közegben végzett gyűrűfelnyitás is regioszelektív, ez esetben azonban a nukleofil szterikus okok miatt a kisebb szubsztituáltsági fokú szénatomon támad.



A bázisos gyűrűfelyítés közben keletkezett alkoxid anion protonfelvétellel alakul át a megfelelő alkohollá.

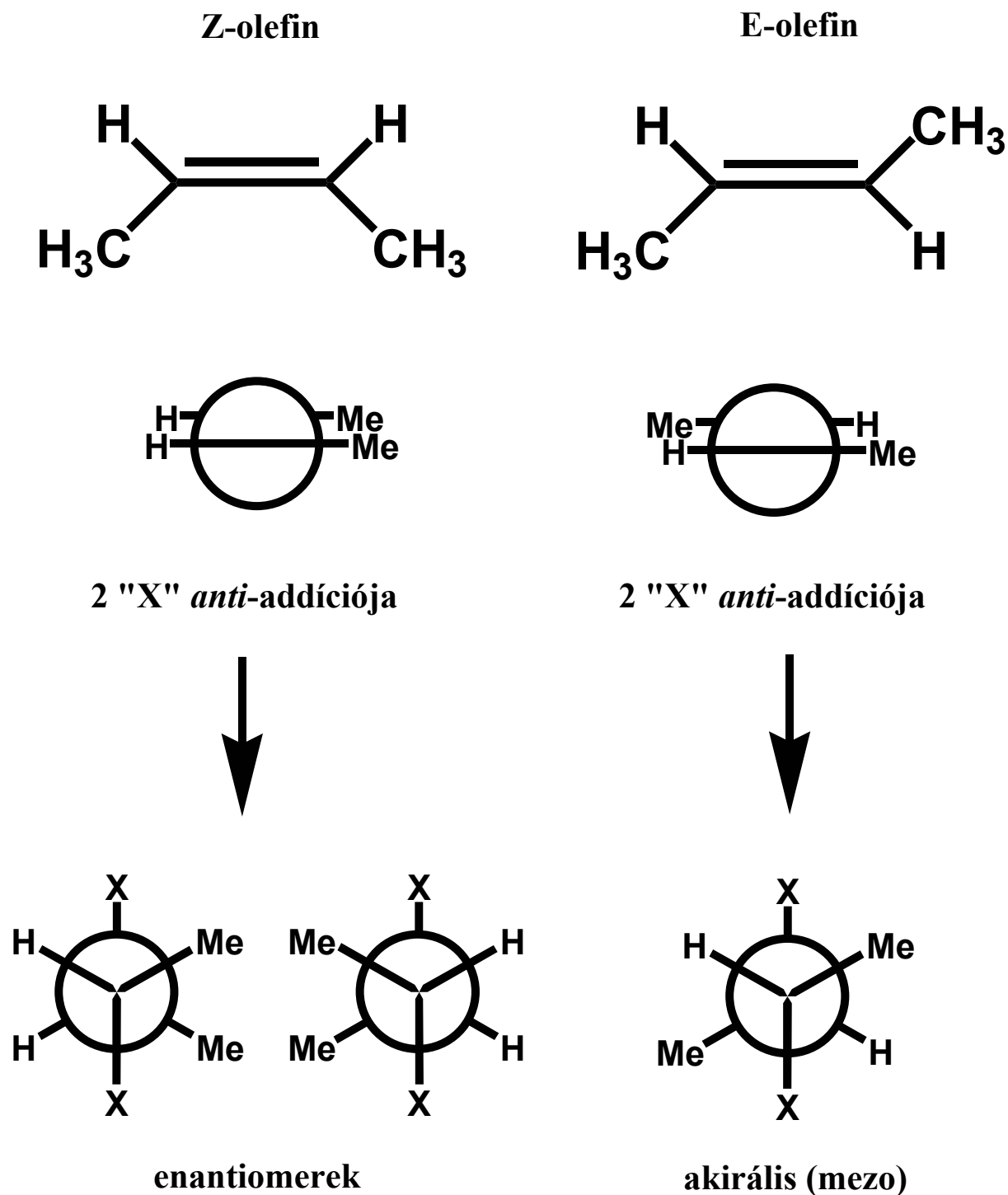
Reakció permanganát ionnal vagy ozmium-tetroxiddal: glikolok előállítása

Az olefinek kettőskötésére permanganát ion vagy ozmium-tetroxid is tud addicionálódni. E reakciók hasonlítanak az elektrofil addícióra abból a szempontból, hogy az olefin π -elektronpárja elmozdul a reagens irányába, sőt teljesen át is helyeződik a reagens központi fématomjára, 2-vel csökkentve ezáltal a fémcentrum oxidációs számát. Más szempontból viszont e reakciók hasonlítanak az úgynevezett cikloaddíciós reakciókra, mert egyetlen, gyűrűs átmeneti állapoton keresztül játszódnak le. Mindkét reakció sztereoselektív és *szin*-addíciós mechanizmust követ. A kialakult gyűrűs intermediert a bontó reagens (pl. víz) minden esetben a fématomon történő támadással készíti szétesésre, a folyamat a kialakult szén-oxigén kötésekét változtatlanul hagyja.



Hasonlóan a vizes persavval végzett oxidációhoz, permanganáttal és ozmium-tetroxiddal formálisan szintén 2 hidroxicsoprotot addicionáltatunk a kettőskötésre, a reakciók azonban eltérő sztereomechanizmus szerint játszódnak le. (*Z*)- és (*E*)-olefinekből kiindulva azonos csoportok eltérő sztereomechanizmus szerint történő beépülése több variációs lehetőséget is kínál sztereoizomer termékek előállítására.

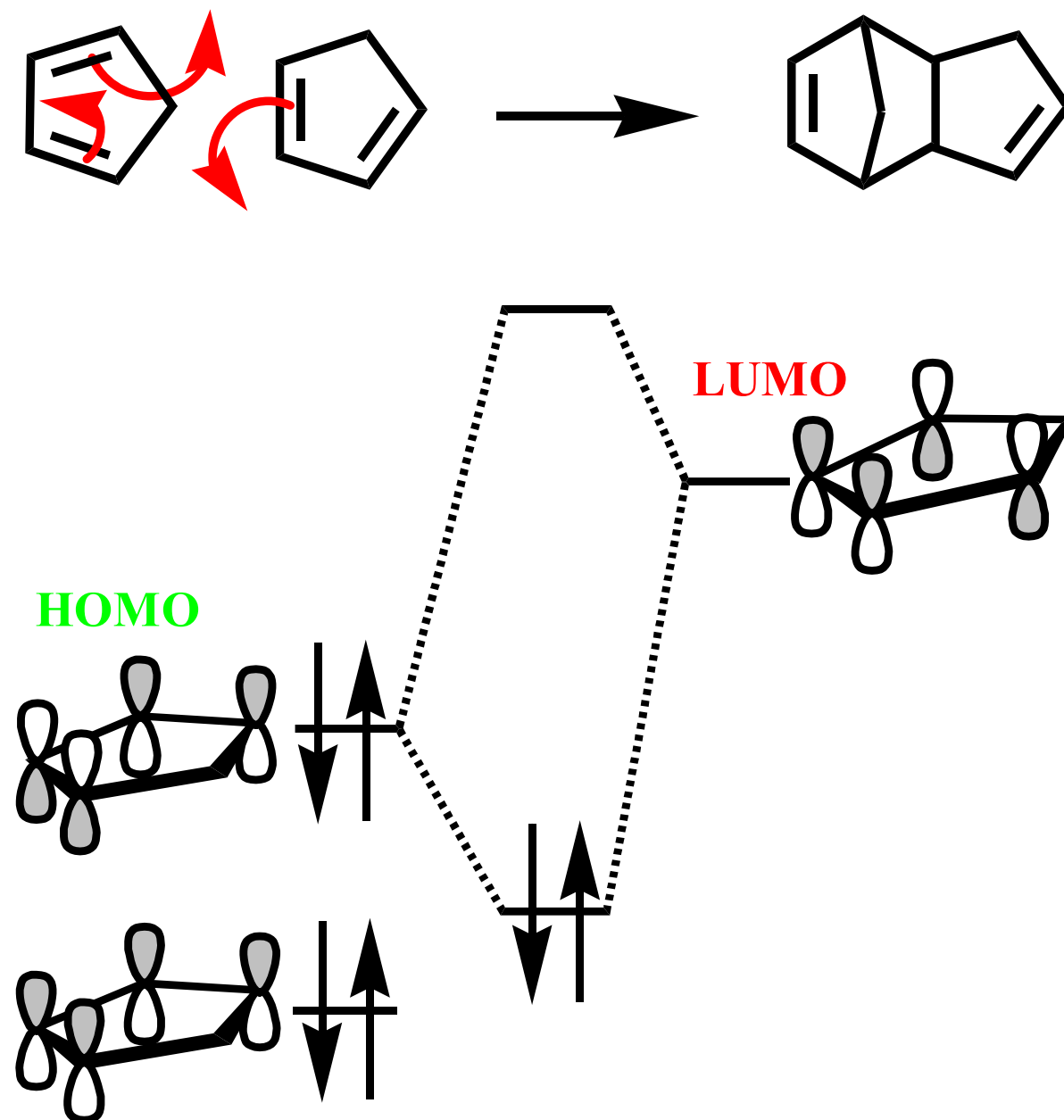
Ha 2 azonos csoportot addicionáltatunk olefinkötésre és közben 2 azonos telítettségű kiralitáscentrum épül ki, a sztereokémiai viszonyoktól függően más-más sztereoizomerek képződhetnek: az alábbi példa alapján egyéb variációk is megoldhatók.



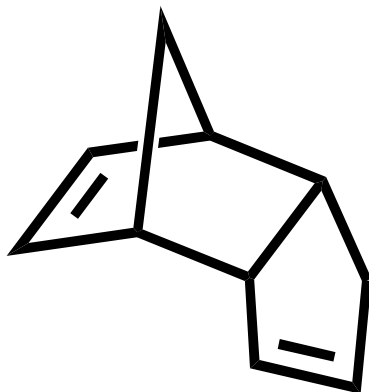
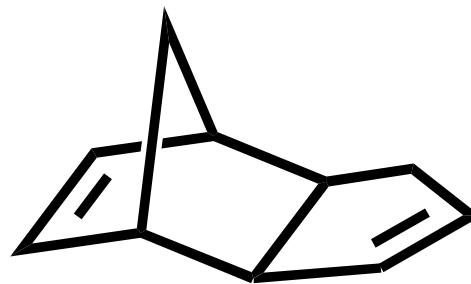
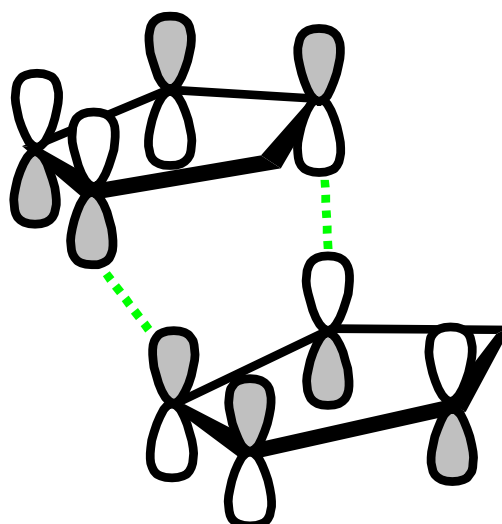
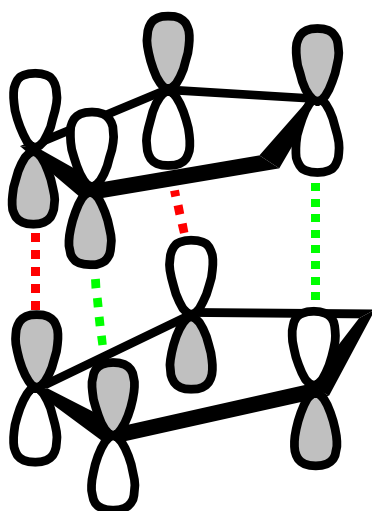
Cikloaddíciós reakciók

Az egyik legrégebben ismert és legalaposabban tanulmányozott ilyen jellegű reakció a Diels-Alder addíció. Ebben általában egy konjugált dién reagál egy olefinnel (dienofillel) gyűrűs termék keletkezése közben. Az addíció során három π -kötés bomlik fel, miközben egy új π -kötés és két új σ -kötés alakul ki. Az átalakulás egyetlen gyűrűs – nem ionos és nem is gyökös – átmeneti állapoton keresztül játszódik le sztereoselektíven. A mechanizmusra adott legegyszerűbb magyarázat az úgynevezett határ-molekulapályák kedvező kölcsönhatásán alapul: ebben a dién HOMO-ja és az olefin LUMO-ja vesznek részt. Az elmondottakat a

ciklopentadién önmagával lejátszódó Diels-Alder reakcióján demonstráljuk. Ebben az esetben az egyik ciklopentadién molekula diénként, míg a másik dienofilként viselkedik.



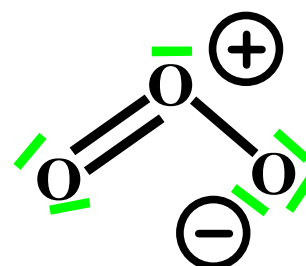
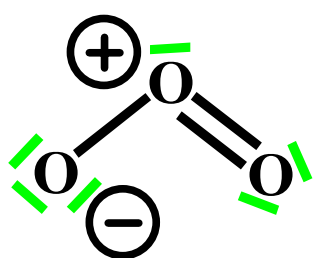
Megállapították, hogy a reakcióban (és ez a Diels-Alder addíciók széles körében általánosítható) az úgynevezett *endo*-sztereoizomer keletkezése preferált az egyébként termodinamikailag stabilisabb *exo*-izomerrel szemben.

*endo*-diciklopentadién*exo*-diciklopentadién

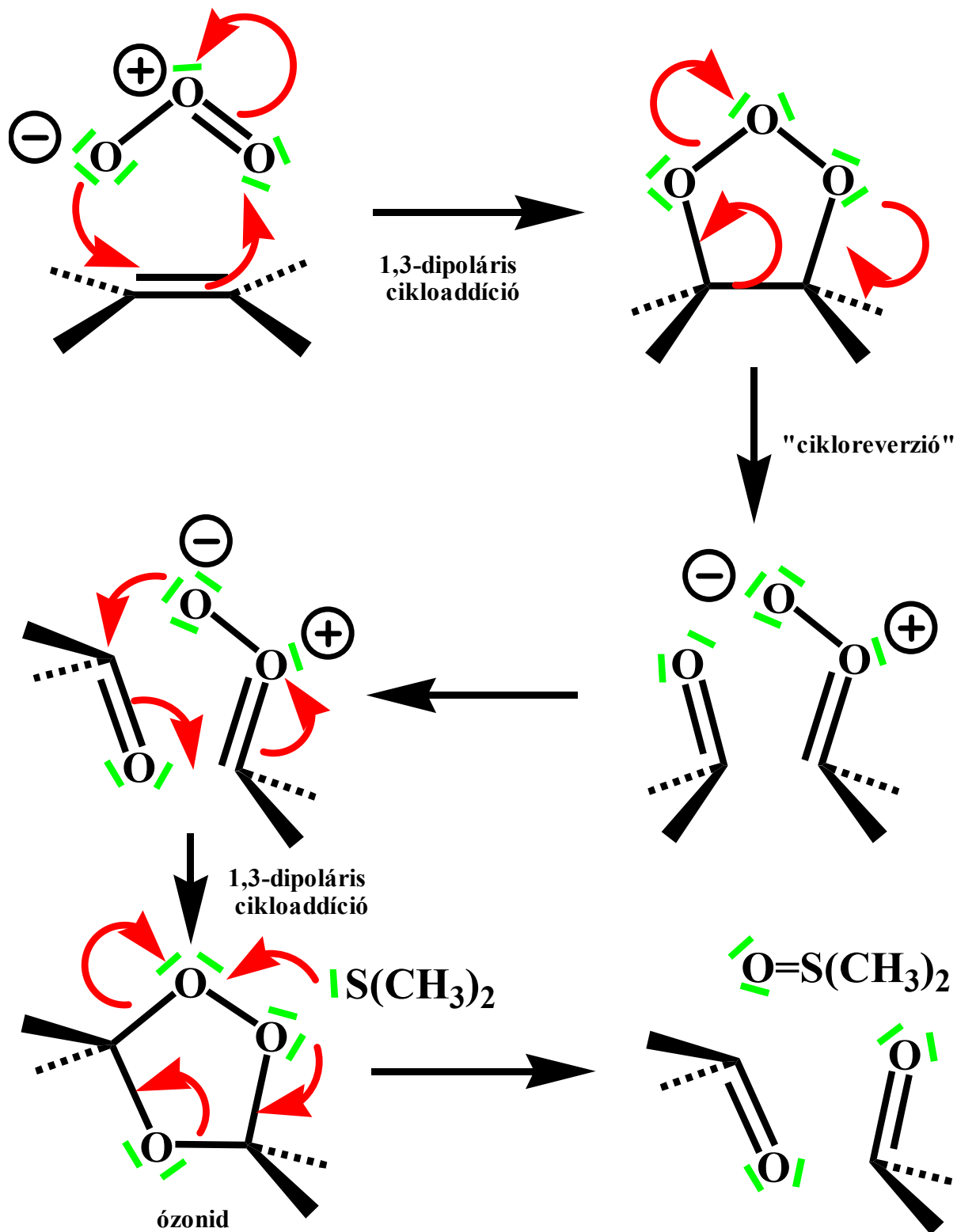
A cikloaddíció során a reakciópartnerek kétféleképpen közelíthetik meg egymást: σ -kötések a zöld szaggatott vonalakkal jelzett helyeken alakulnak ki. Látható, hogy a bal oldali, *endo*-termékhez vezető addíció során a molekulák inkább egymás fölött helyezkednek el, mint az *exo*-izomerhez vezető esetben. Az egymás fölötti jobb elhelyezkedés kedvező másodlagos kölcsönhatásokat tesz lehetővé a molekulapályák között (piros szaggatott vonal): ezért keletkezik a (kinetikailag kontrollált) reakcióban a termodinamikailag kevésbé stabilis *endo*-izomer.

Olefinok ozonolízise: 1,3-dipoláris cikloaddíció

ózon: 1,3-dipólus

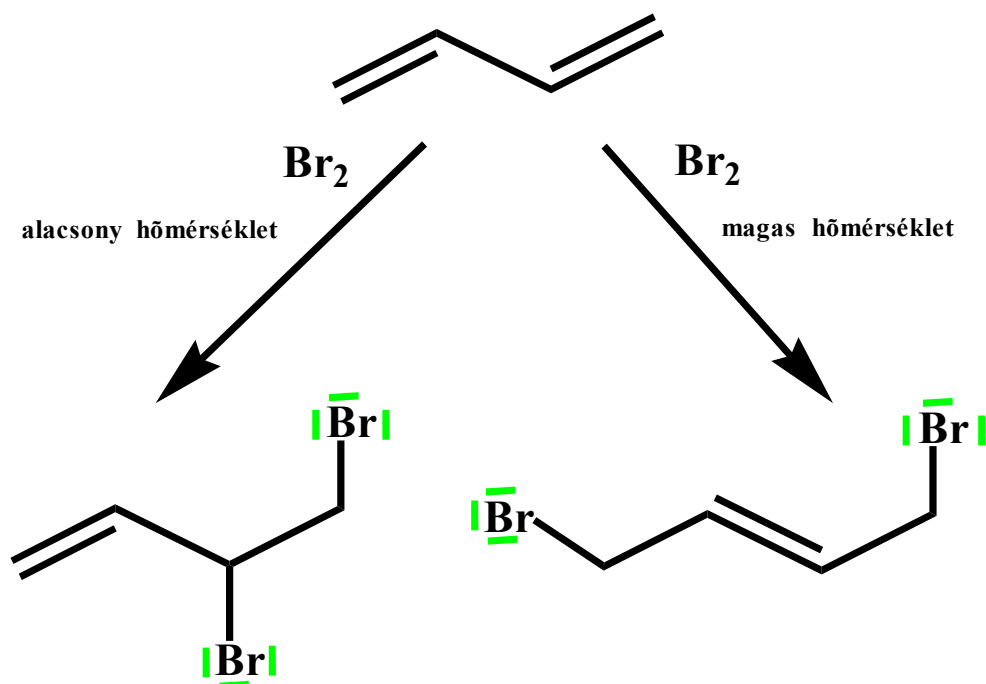


Az ózon, mint 1,3-dipólus reakcióba lép olefinekkel: a végtermék ózonid több lépésben alakul ki. Ezt a veszélyes terméket általában nem szokták izolálni, hanem azonnal elbontják pl. dimetil-szulfiddal: így dimetil-szulfoxid mellett oxovegyületek képződnek. E módszer segítségével tehát a telítetlen szénatomokat karbonil-szénatomokká alakíthatjuk.

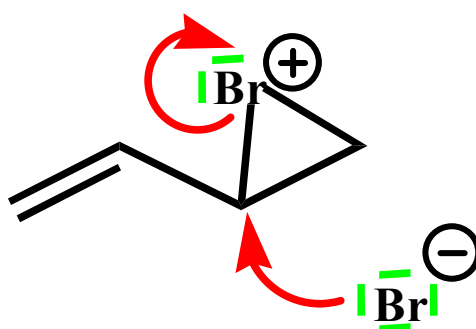


Konjugált diének elektrofil brómadíciója

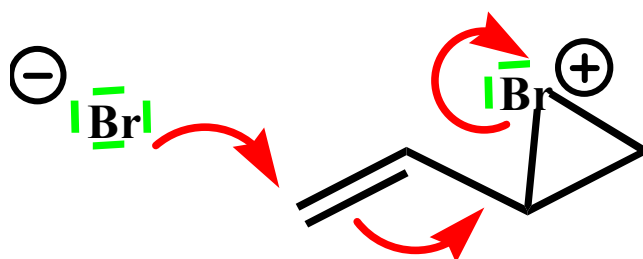
Konjugált diének és bróm 1 : 1 mólarányban is reagáltathatók egymással. Ebben az esetben elektrofil addíciós mechanizmus szerint kétféle termék keletkezik, a reakciókörülményektől függő arányban. Alacsonyabb hőmérsékleten az 1,2-dibrómszármazék, míg magasabb hőmérsékleten az 1,4-dibrómszármazék képződik nagyobb arányban.



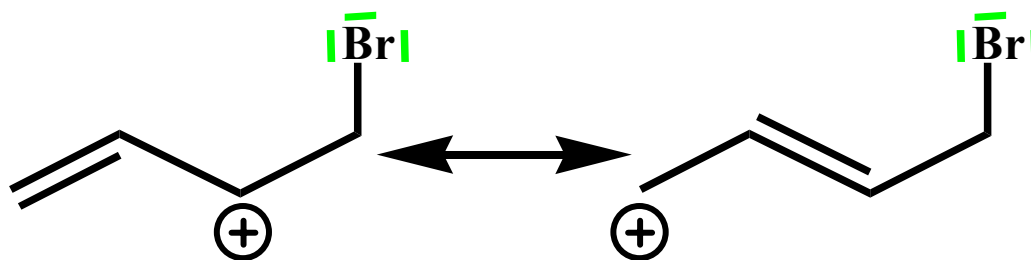
A reakció első lépésében egy bromónium ion keletkezik (lásd korábban). Az 1,2-addukt kialakulása során a bromid anion ezt a bromónium ionot támadja, amit az 1,2-addíció *anti*-sztereomechanizmusa igazol.



A második bróm támadása 4-es helyzetben is bekövetkezhet:



Mivel az 1,4 addíció esetén megfigyelték a *szin*-sztereomechanizmus előtérbe kerülését, ez esetben feltételezhető nem gyűrűs karbénium ionok (allil kationok) közreműködése.



szubsztituált allil kation

A nem gyűrűs kationok megengedik mind a *szin*-, mind az *anti*-sztereomechanizmus érvényesülését. A folyamatok magasabb hőmérsékleten megfordíthatók, így ilyenkor a termodinamikailag stabilisabb 1,4-dibrómszármazék keletkezik.