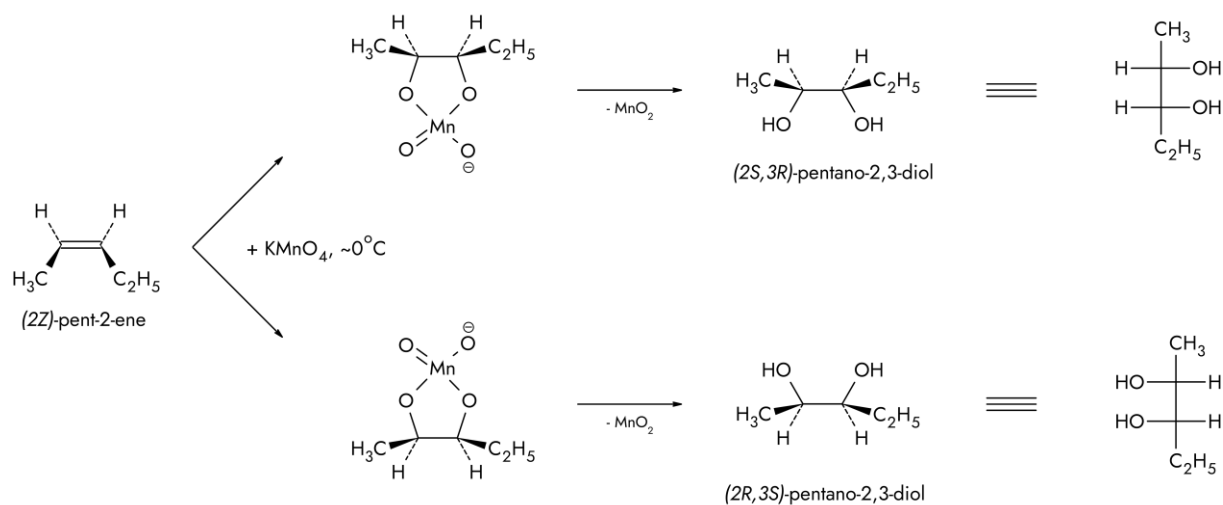
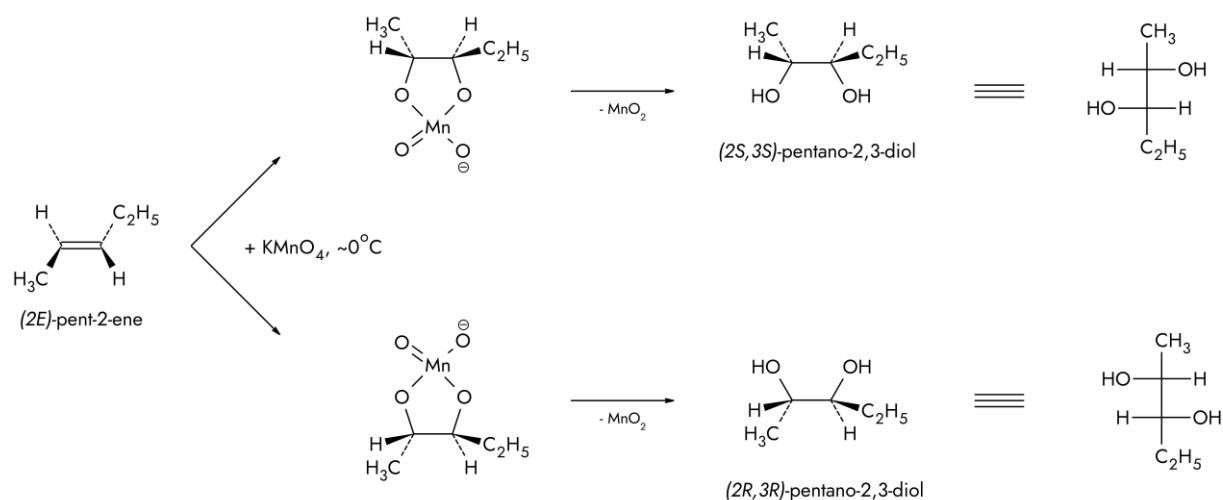


Reakcja z KMnO_4 , w środowisku zasadowym i niskiej temperaturze (ok. 0°C)

Produkty powstające w wyniku utleniania wiązania podwójnego zależą zarówno od rodzaju użytego utleniacza, jak i od warunków prowadzenia reakcji. Jednym z tanich i efektywnych utleniaczy jest wodny roztwór manganianu(VII) potasu. Reakcja alkenu z tym odczynnikiem, w środowisku zasadowym, prowadzona w temperaturze bliskiej 0°C , prowadzi do powstania diolu. Proces ten wykazuje stereoselektywność - konfiguracja produktów wynika z *syn*-addycji, w której anion manganianowy(VII) przyłącza się równocześnie do obu atomów węgla poprzez atomy tlenu.



Rysunek 1. Utlenianie (2Z)-pent-2-enu za pomocą KMnO_4 (OH^- , 0°C)



Rysunek 2. Utlenianie (2E)-pent-2-enu za pomocą KMnO_4 (OH^- , 0°C)

Utlenianie alkenów. Syn-addycja do alkenów. 1,2-dihydroksylowanie.

W przypadku cykloalkenów reakcja prowadzi do powstania *cis*-dioli. Natomiast w przypadku alkenów o budowie łańcuchowej przestrzenna struktura substratu wpływa na konfigurację powstałych produktów.

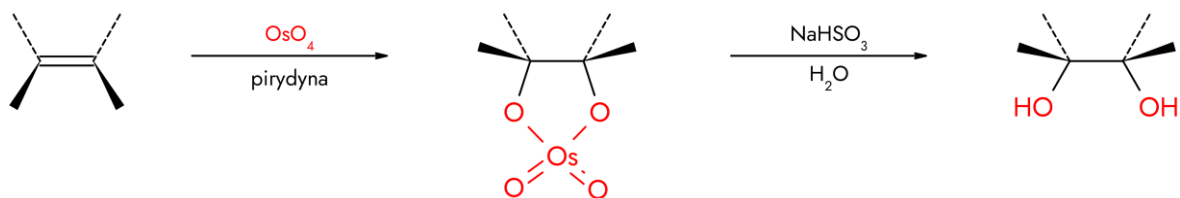
Ponieważ manganian(VII) potasu jest silnym utleniaczem, reakcję prowadzi się w niskiej temperaturze (ok. 0°C) z użyciem jego rozcieńczonego zasadowego roztworu, aby ograniczyć ryzyko dalszego utleniania diolu.

Reakcja z tlenkiem osmu(VIII)

Reakcja utleniania alkenów za pomocą tlenku osmu(VIII) przebiega w sposób podobny niemniej jednak w odróżnieniu od manganianu(VII) potasu, OsO_4 tworzy trwałe kompleksy z alkenami, z których po redukcji wodorosiarczanem(IV) sodu uzyskuje się diole.

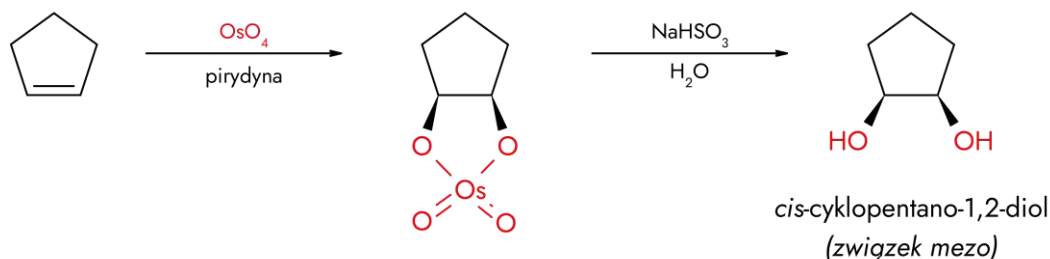
Mechanizm reakcji z OsO_4 :

Po utworzeniu cyklicznego produktu pośredniego z osmem, rozszczepienie wiązania tlen-metal ma miejsce bez zmiany stereochemii dwóch nowych wiązań C-O



Rysunek 3. Mechanizm reakcji utleniania alkenu za pomocą tlenku osmu(VIII). Reakcja przebiega dwuetapowo: Etap 1 - syn-addycja OsO_4 do węgli wiązania podwójnego, Etap 2 - redukcja powstałego związku za pomocą NaHSO_3 w H_2O .

Stereochemię syn tej dihydroksylacji można łatwo zaobserwować w reakcji cyklopentenu z tlenkiem osmu(VIII). Produktem jest *cis*-1,2-cyklopentanodiol (związek mezo):

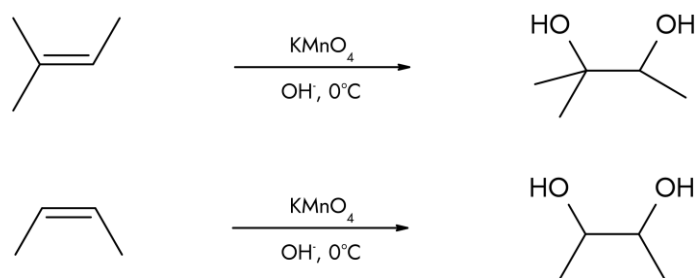


Informacje praktyczne:

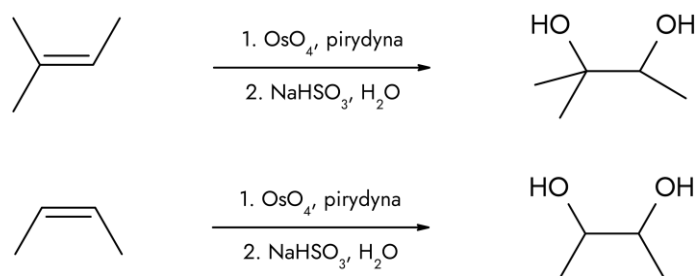
Tlenek osmu(VIII) to związek wyjątkowo toksyczny, lotny i kosztowny. Ze względu na te właściwości opracowano metody pozwalające na jego katalityczne zastosowanie w obecności odpowiedniego współutleniacza. W takich układach reakcyjnych wykorzystuje się jedynie niewielką ilość molową OsO_4 niezbędną do przeprowadzenia etapu dihydroksylacji. Następnie dodany w ilości stechiometrycznej współutleniacz regeneruje OsO_4 z $\text{OsO}_2(\text{OH})_2$, umożliwiając jego dalszy udział w cyklu reakcyjnym. Dzięki temu możliwa jest kontynuacja procesu utleniania aż do całkowitej konwersji wiązań podwójnych do dioli. Jednym z najczęściej stosowanych współutleniaczy w tego typu reakcjach jest *N*-tlenek *N*-metylomorfoliny (NMO).

Przykłady reakcji syn-addycji alkenów z a) KMnO_4 (OH^- , $\sim 0^\circ\text{C}$) oraz b) OsO_4 (pirydyna, NaHSO_3):

ad a) reakcja z KMnO_4 (OH^- , 0°C)



ad b) reakcja z: 1. OsO_4 (pirydyna), 2. NaHSO_3 (H_2O):



Podsumowanie

Utlenianie alkenów może prowadzić do powstania dioli, a jego przebieg zależy od użytego utleniacza i warunków reakcji. Wodny roztwór manganianu(VII) potasu w niskiej temperaturze

Utlenianie alkenów. *Syn*-addycja do alkenów. 1,2-dihydroksylowanie.

umożliwia stereoselektywną *syn*-addycję, dając *cis*-diolę z cykloalkenów. Podobny efekt uzyskuje się przy użyciu tlenku osmu(VIII), który tworzy trwałe kompleksy z alkenami, redukowane następnie do dioli za pomocą wodorosiarczanu(IV) sodu.