

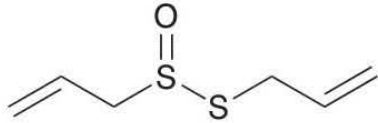
Τμήμα Δασολογίας ΑΠΘ

**Μάθημα επιλογής
Οργανική Χημεία**

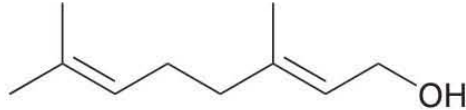
Αλκένια και Αλκύνια

Αλκένια

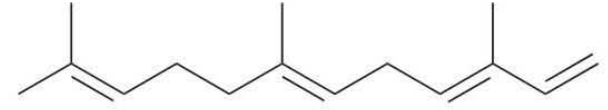
Σημαντικά αλκένια



Αλλισίνη (Allicin)
Υπεύθυνη για τη
μυρωδιά του σκόρδου



Γερανιόλη (Geraniol)
Απομονώθηκε από τα τριαντάφυλλα
και χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία



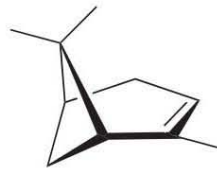
α-Φερνεσένιο (α-Farnesene)
Βρέθηκε στο φυσικό κηρώδες περίβλημα
της φλούδας των μήλων

Copyright © 2015 Utopia Publishing

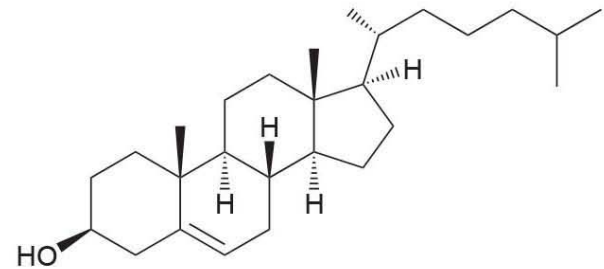
Utopia



Λιμονένιο (Limonene)
Υπεύθυνο για την έντονη μυρωδιά
των πορτοκαλιών



α-Πινένιο (α-Pinene)
Απομονώθηκε από τη ρητίνη
των πεύκων. Κύριο συστατικό στο
νέφτι (διαλυτικό βαφής)

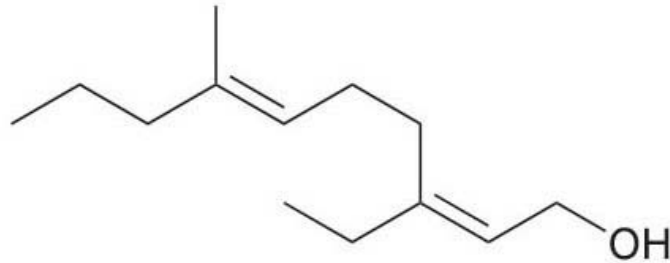


Χοληστερόλη (Cholesterol)
Παράγεται από όλα τα ζώα. Αυτή η ένωση
παιζει σημαντικό ρόλο σε πολλές
βιολογικές πορείες

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Σημαντικά αλκένια

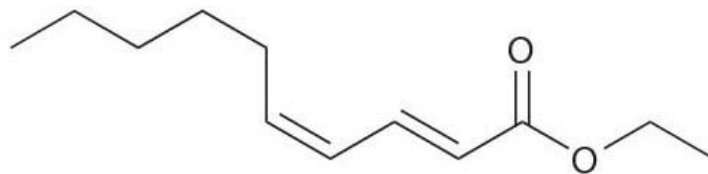


(2Z,6E)-3-Αιθυλο-7-μεθυλο δεκα-2,6-διενο-1-όλη
Μια φερομόνη φύλου του σκόρου των μήλων

Η φερομόνη του φύλου του θηλυκού χρησιμοποιείται για να διακόψει το ζευγάρι. Αλλιώς οι προνύμφες του σκόρου των άγριων μήλων τρυπώνουν στα μήλα για να προστατευτούν από τα εντομοκτόνα και μπορεί να καταστρέψουν ως και το 95% της παραγωγής

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**



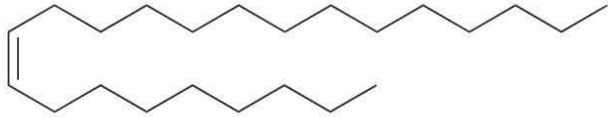
Αιθυλεστέρας (2E,4Z)-2,4-δεκαδιενοϊκού οξέος
Εστέρας αχλαδιού

Ο εστέρας του αχλαδιού είναι πιο αποτελεσματικός από τη φερομόνη του φύλου του σκόρου των μήλων

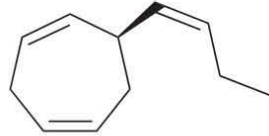
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

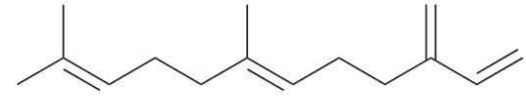
Σημαντικά αλκένια



Μουσκαλούρη (Muscalure)
Φερομόνη φύλου της κοινής μύγας

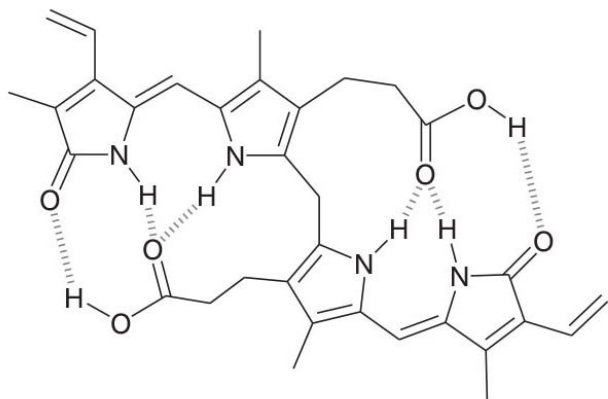
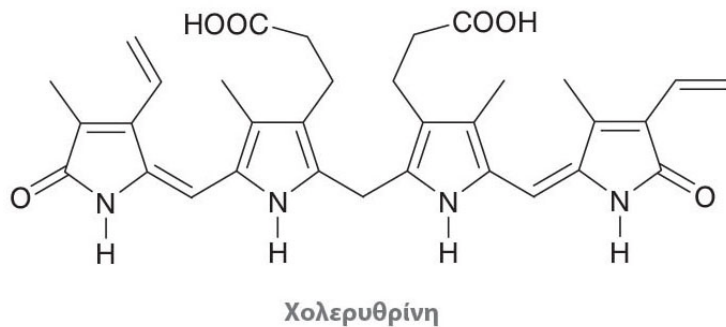


Εκτοκαρπένιο (Ectocarpene)
Φερομόνη που απελευθερώνεται
από τα αυγά του θαλάσσιου φύκου *Ectocarpus
siliculosus* για να ελκύονται τα σπερματικά κύτταρα



(β-Farnesene)
Φερομόνη συναγερωμού
(επαγρύπνησης) της αφίδας

Η Ιστορία της Χολερυθρίνης



- Η χολερυθρίνη είναι προϊόν διάσπασης της αιμοσφαιρίνης, της ένωσης η οποία δίνει το κόκκινο χρώμα στα ερυθρά αιμοσφαίρια.

- Έχει χρώμα πορτοκαλοκίτρινο.

- Η διαλυτότητα της χολερυθρίνης στο νερό (και άρα στα κόπρανα και στα ούρα) είναι πολύ μικρή.

- Αυτό οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται διαμοριακά ανάμεσα στα μόρια και φέρνουν τις πολικές ομάδες στο εσωτερικό.

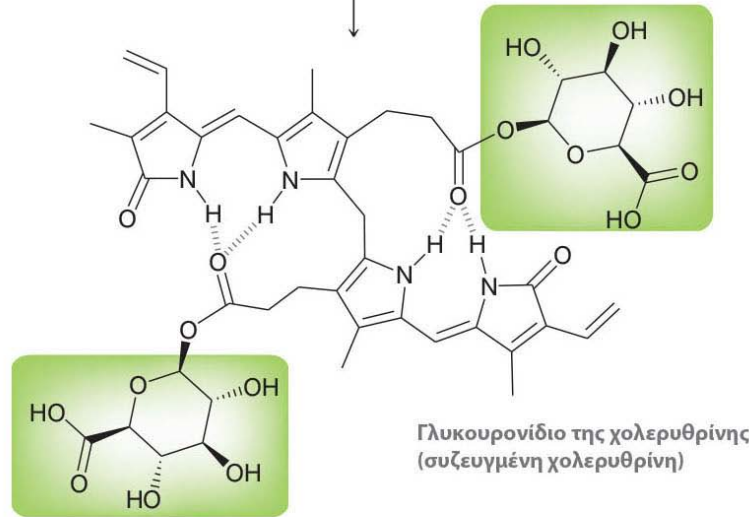
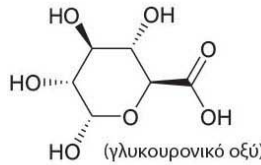
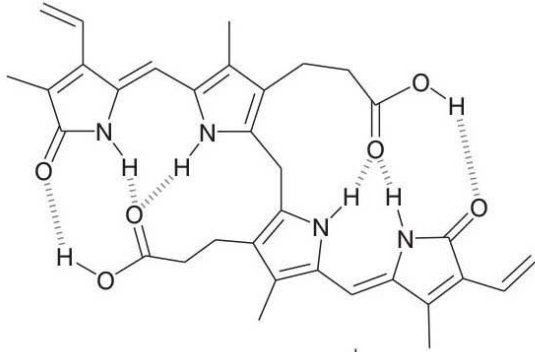
- Αποτέλεσμα είναι η λιποφιλικότητα να υπερισχύει και η αποθήκευση της ένωσης να κιτρινίζει το δέρμα.

- Αν δεν απεκκριθεί από τον οργανισμό, η συσσώρευση επηρεάζει την εγκεφαλική ανάπτυξη και προκαλεί νοητική καθυστέρηση.



Utopia

Η Ιστορία της Χολερυθρίνης



Γλυκουρονίδιο της χολερυθρίνης
(συζευγμένη χολερυθρίνη)

- Το υπατικό ένζυμο γλυκουρονυλο-τρανσφεράση δημιουργεί τη συζευγμένη χολερυθρίνη με το γλυκουρονικό οξύ .

- Το μόριο γίνεται περισσότερο υδατοδιαλυτό και αποβάλλεται από το συκώτι στη χολή και μετά στο λεπτό έντερο.

- Στο παχύ έντερο μετατρέπεται από βακτήρια σε κοπροχολίνη η οποία έχει καφέ χρώμα.

- Όταν η ηπατική λειτουργία είναι μειωμένη λόγω ηπατίτιδας, κίρρωσης του ήπατος ή ανώριμης ηπατικής λειτουργίας (νεογνά), υπάρχουν προβλήματα ίκτερου.

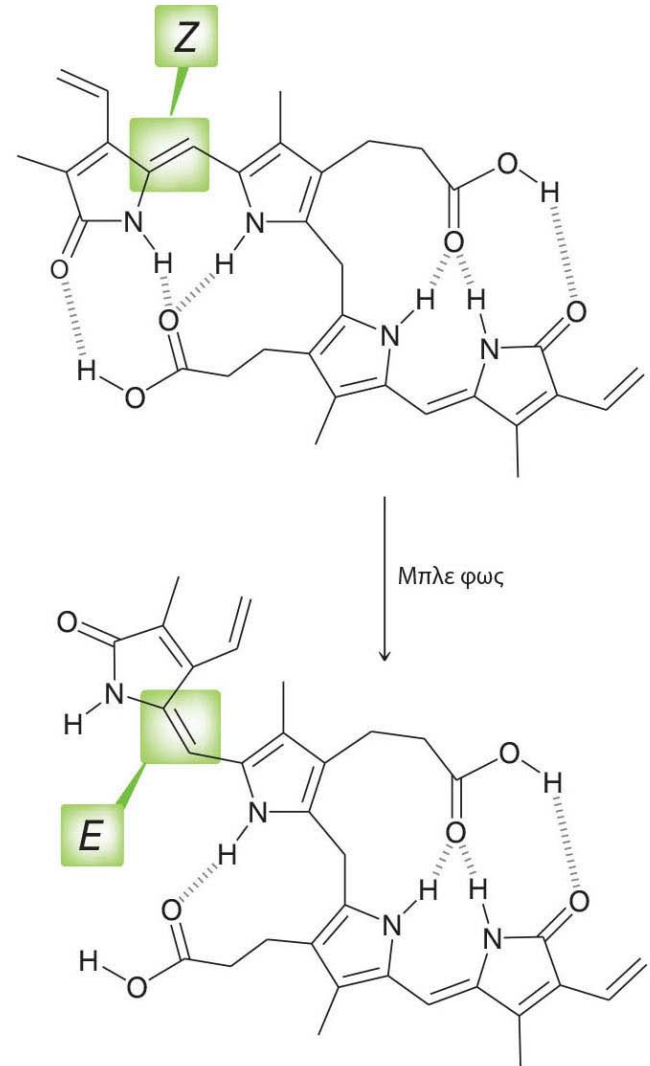
Η Ιστορία της Χολερυθρίνης



Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

- Έκθεση του νεογνού με ίκτερο στο ηλιακό φως οδηγεί σε αυξημένη απέκκριση χολερυθρίνης στα ούρα.
- Το ίδιο συμβαίνει και με την έκθεση σε μπλε φως.
- Οφείλεται στην φωτοϊσομερείωση του Z-διπλού δεσμού σε E-.
- Αυτή η φωτο-μετατροπή φέρνει περισσότερες πολικές ομάδες εκτιθέμενες σε πολικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την υδατοδιαλυτότητα της ένωσης.



Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Ονοματολογία αλκενίων



Πεντάνιο

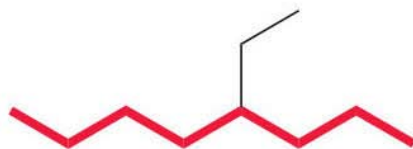


Πεντένιο

Πεντένιο-1

Copyright © 2015 Utopia Publishing

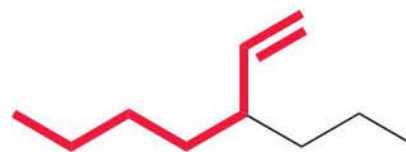
 **U**topia



Μητρική = οκτάνιο

4-αιθυλο-οκτάνιο

Copyright © 2015 Utopia Publishing



Μητρική = επτένιο

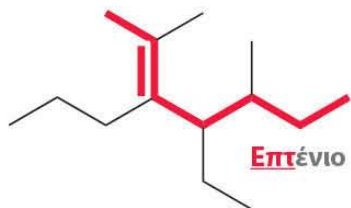
3-προπυλο-επτένιο-1

 **U**topia

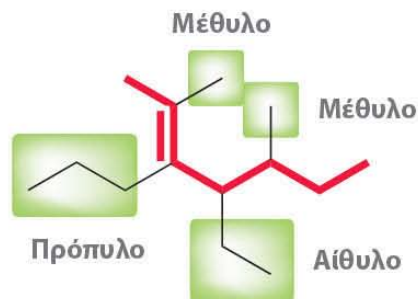
Ονοματολογία αλκενίων

8.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗΣ ΟΝΟΜΑΣΙΑΣ ΕΝΟΣ ΑΛΚΕΝΙΟΥ

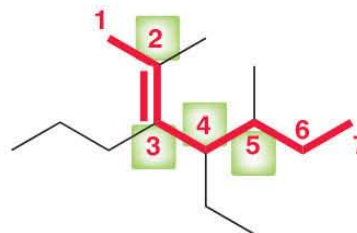
ΒΗΜΑ 1 Προσδιορίστε τον μητρικό σκελετό: Επιλέξτε τη μακρύτερη αλυσίδα που περιέχει τον π δεσμό.



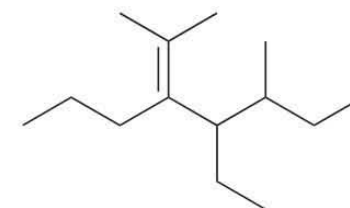
ΒΗΜΑ 2 Προσδιορίστε και ονομάστε τους υποκαταστάτες.



ΒΗΜΑ 3 Αριθμήστε τη μητρική αλυσίδα και καθορίστε έναν αριθμό θέσης για κάθε υποκαταστάτη.



ΒΗΜΑ 4 Ταξινομήστε τους υποκαταστάτες αλφαβητικά.

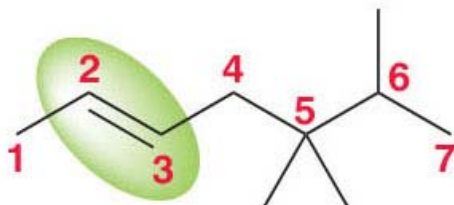


4-Αιθύλο-2,5-διμεθυλο-3-πρόπουλο-2-επτένιο

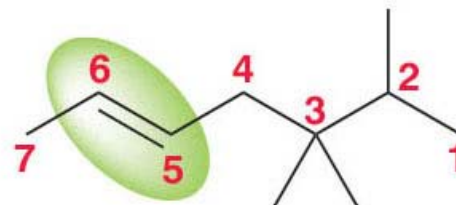
Λύστε τα Προβλήματα 8.1–8.3, 8.50β,γ

Ονοματολογία αλκενίων

Σωστό

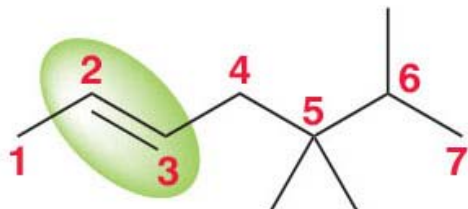


Λάθος



Copyright © 2015 Utopia Publishing

topia



5,5,6-Τριμεθυλο-2-επτένιο
ή
5,5,6-Τριμεθυλεπτ-2-ένιο

Copyright © 2015 Utopia Publishing

topia

Ονοματολογία αλκενίων

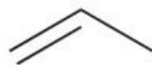
Κοινές ονομασίες

Ονομασίες
IUPAC



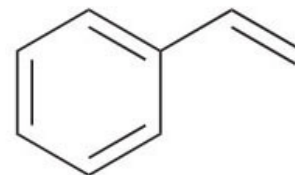
Αιθυλένιο

Αιθένιο



Προπυλένιο

Προπένιο



Στυρόλιο

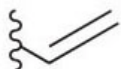
Αιθένυλο Βενζόλιο

Ή

Βίνυλο Βενζόλιο

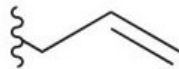
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**



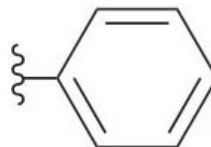
Βίνυλο

Αιθένυλο

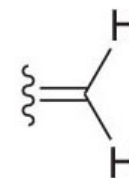


Άλλυλο

2-προπένυλο



Φαίνυλο



Μεθυλένο

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

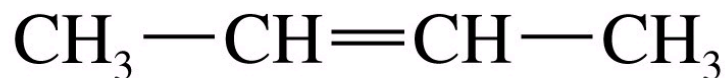
Ονοματολογία αλκενίων και ισομέρεια

Στοιχεία ή Βαθμοί ακορεστότητας:

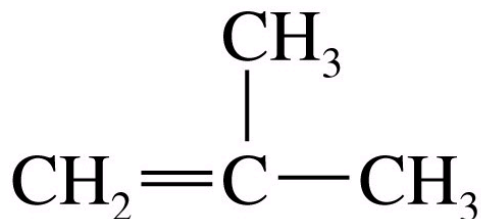
π-Δεσμός ή Δακτύλιος



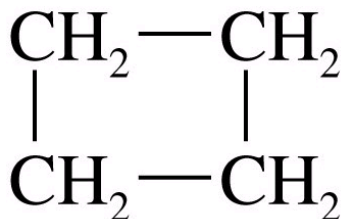
1-butene



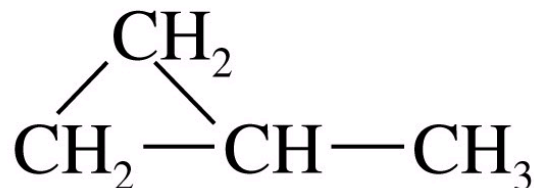
2-butene



isobutylene



cyclobutane



methylcyclopropane

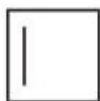
Ονοματολογία αλκενίων και ισομέρεια

Στοιχεία ή Βαθμοί ακορεστότητας:

π-Δεσμός ή Δακτύλιος



Κυκλοπροπένιο



Κυκλοβουτένιο



Κυκλοπεντένιο



Κυκλοεξένιο

Copyright © 2015 Utopia Publishing



trans-Κυκλοοκτένιο

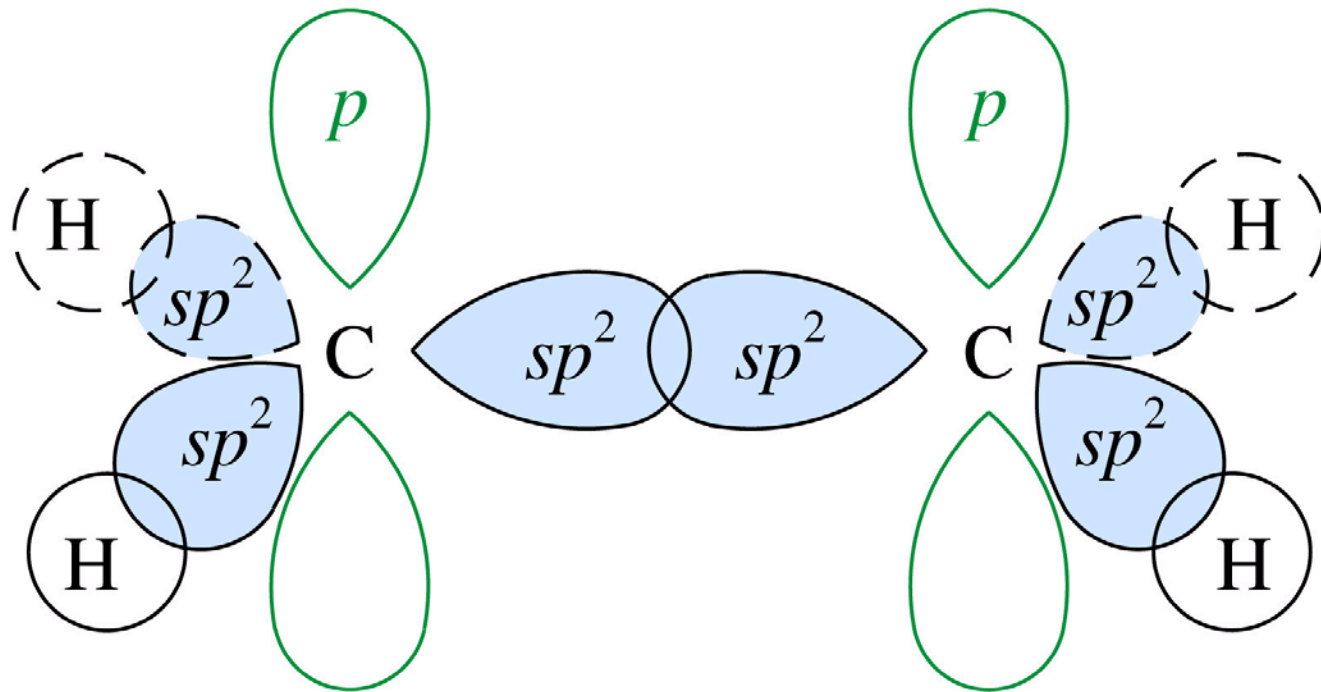
 **Utopia**

Τι βαθμό ακορεστότητας
έχουν οι παραπάνω
ενώσεις?

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

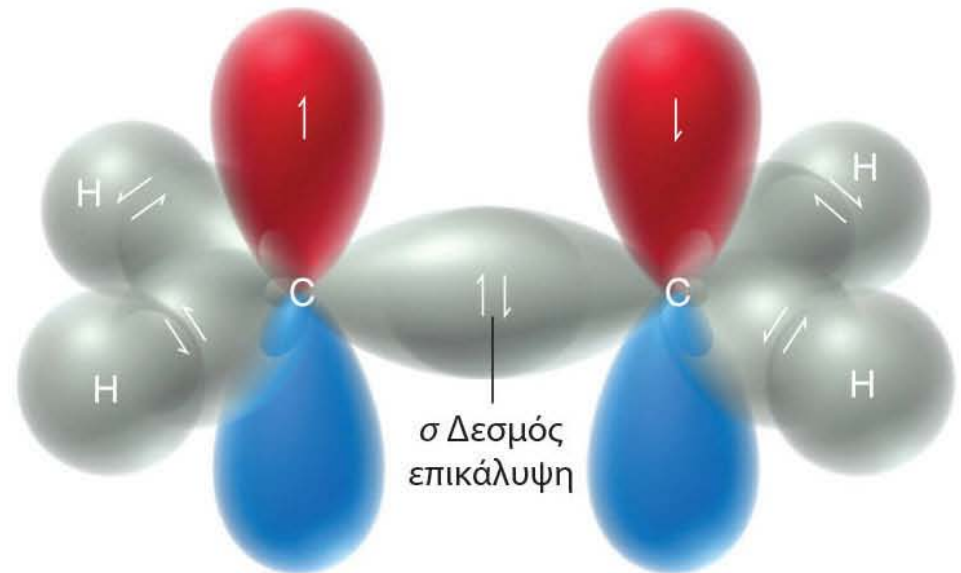
Ο διπλός δεσμός με τροχιακά Αιθυλένιο



sigma bonding orbitals of ethylene

Ο διπλός δεσμός με τροχιακά

Αιθυλένιο

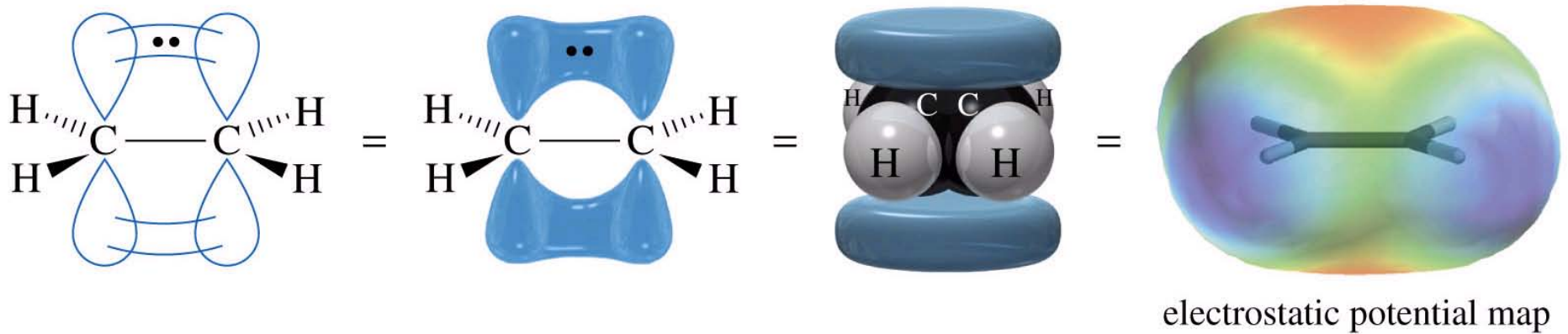


ΕΙΚΟΝΑ 8.4

Οι σ και π δεσμοί ενός διπλού δεσμού C=C.

Ο διπλός δεσμός με τροχιακά

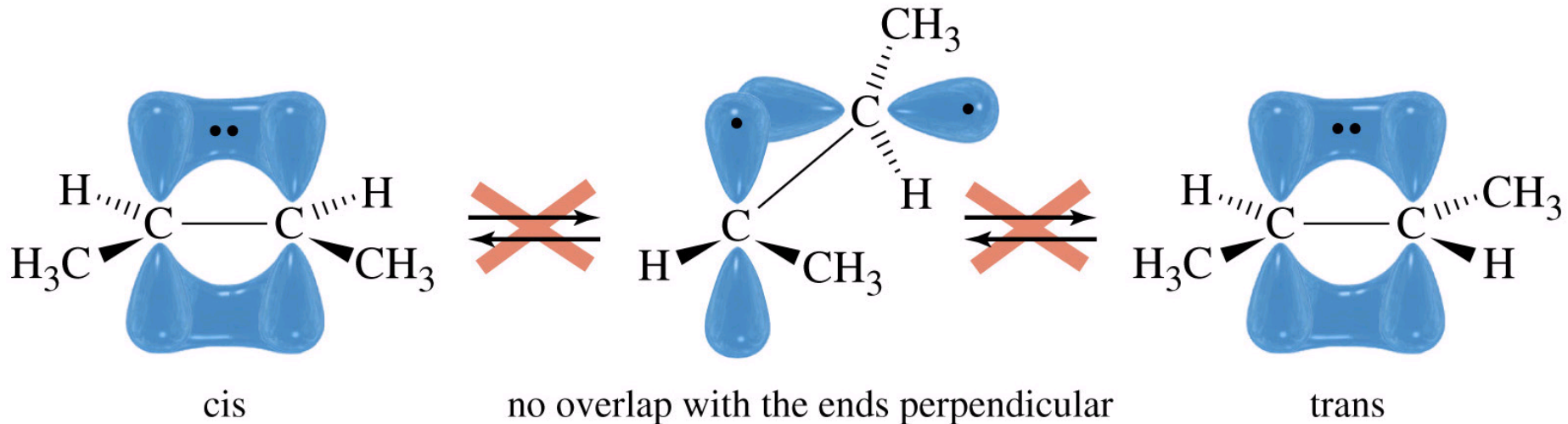
Ο πλούσιος ηλεκτρονικά π-Δεσμός



Ο διπλός δεσμός με τροχιακά

Cis και *Trans* στερεοϊσομέρεια

ΔΕΝ υπάρχει η δυνατότητα
περιστροφής γύρω από τον π-δεσμό



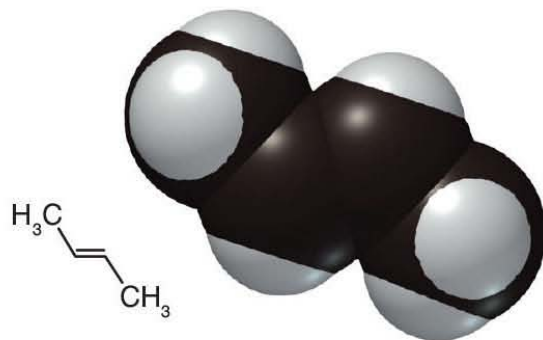
Ο διπλός δεσμός με τροχιακά

Cis και *Trans* στερεοϊσομέρεια

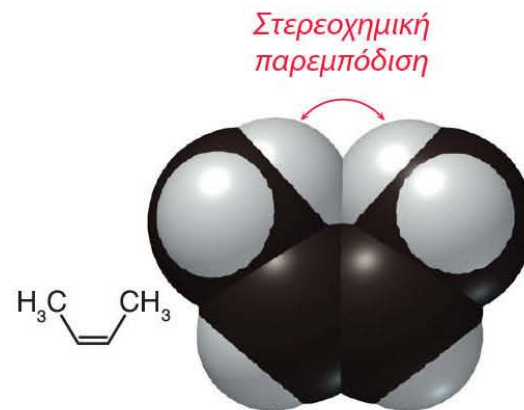
ΔΕΝ υπάρχει η δυνατότητα περιστροφής γύρω από τον π-δεσμό
Τα μόρια είναι διαφορετικά μεταξύ τους με τελείως διαφορετικές
ιδιότητες και διπολική ροπή

ΕΙΚΟΝΑ 8.5

Χωροπληρωτικά
μοντέλα των
στερεοϊσομερών του
2-βουτενίου.



trans-2-Βουτένιο

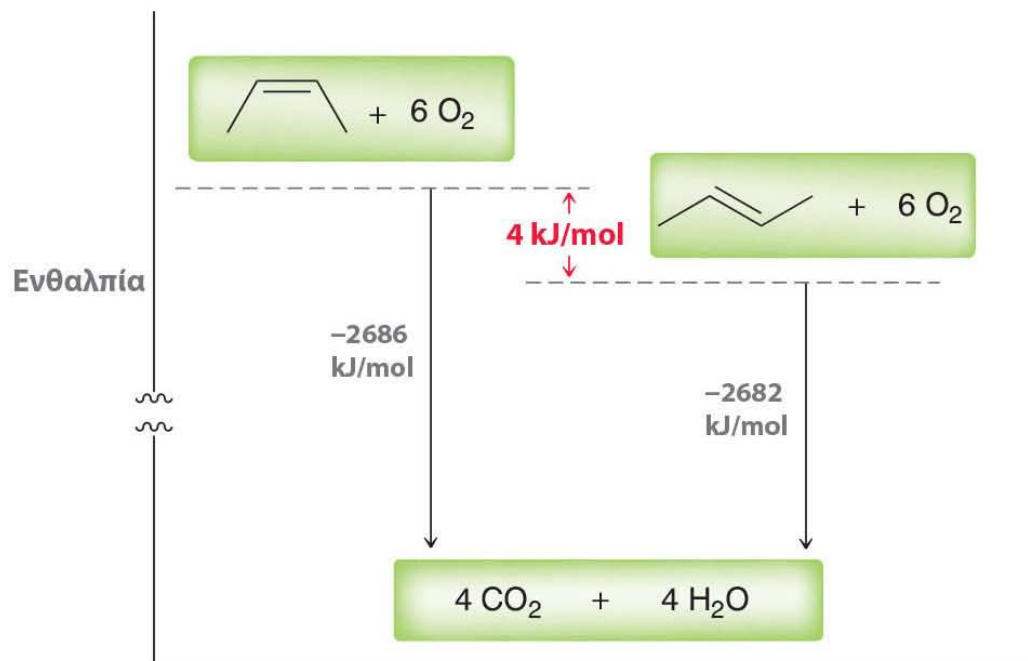


cis-2-Βουτένιο

Ο διπλός δεσμός με τροχιακά

Cis και *Trans* στερεοϊσομέρεια

ΔΕΝ υπάρχει η δυνατότητα περιστροφής γύρω από τον π-δεσμό
Τα μόρια είναι διαφορετικά μεταξύ τους με τελείως διαφορετικές
ιδιότητες και διπολική ροπή



ΕΙΚΟΝΑ 8.6
Θερμότητες καύσης
των στερεοϊσομερών
του 2-βουτενίου.

Ονοματολογία αλκενίων

Εύρεση στερεοϊσομερών



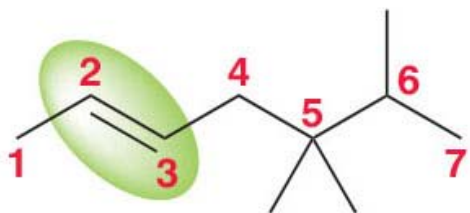
cis-2-Βουτένιο



trans-2-Βουτένιο

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **U**topia



5,5,6-Τριμεθυλο-**2**-επτένιο

ή

5,5,6-Τριμεθυλεπτ-**2**-ένιο

Η ένωση αυτή είναι
cis- ή trans- ?
Z- ή E-

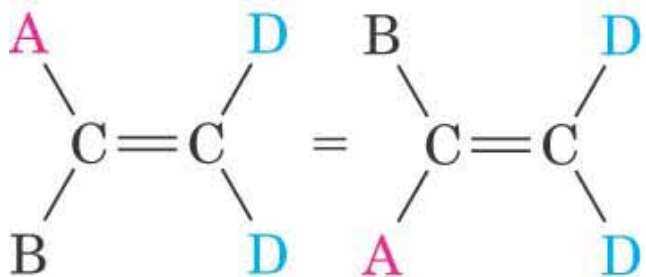
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **U**topia

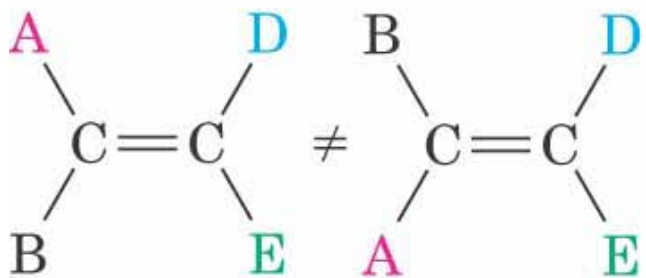
Ονοματολογία αλκενίων

Εύρεση στερεοϊσομερών

cis-trans Ισομερή

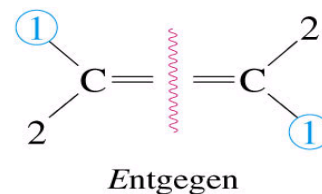
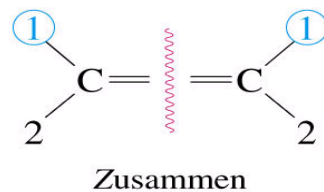
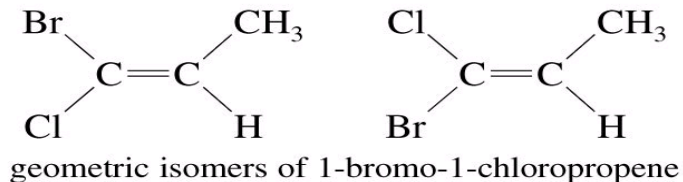


These two compounds are identical; they are not cis–trans isomers.

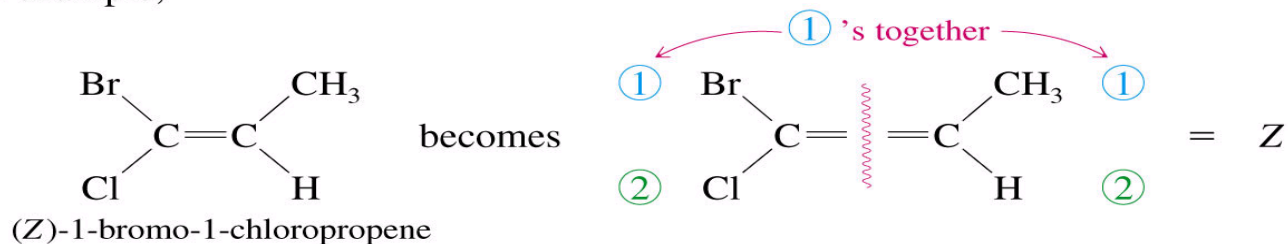


These two compounds are not identical; they are cis–trans isomers.

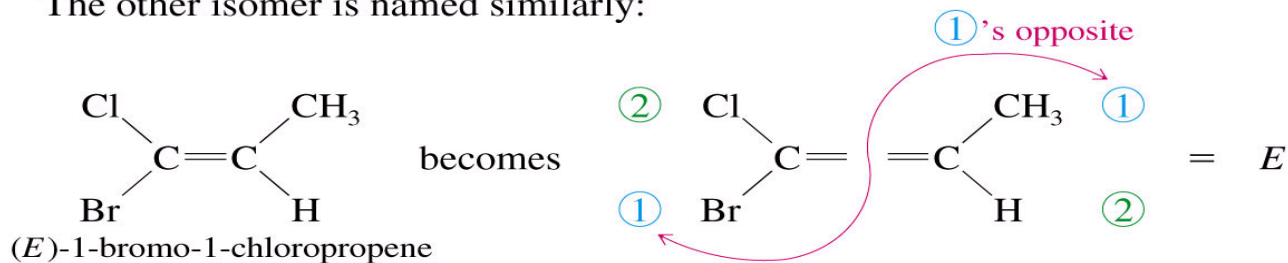
Το σύστημα E/Z



For example,

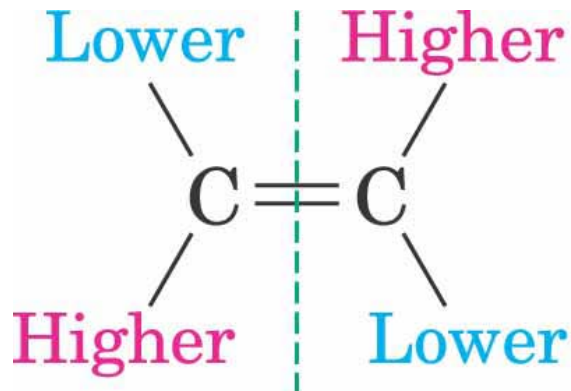


The other isomer is named similarly:

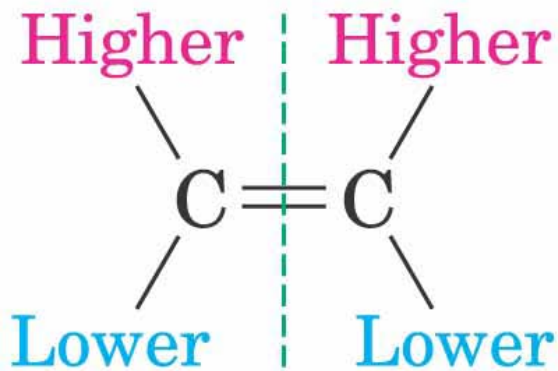


Όνοματολογία αλκενίων

Εύρεση στερεοϊσομερών



E double bond
(Higher-priority groups
are on **opposite** sides.)

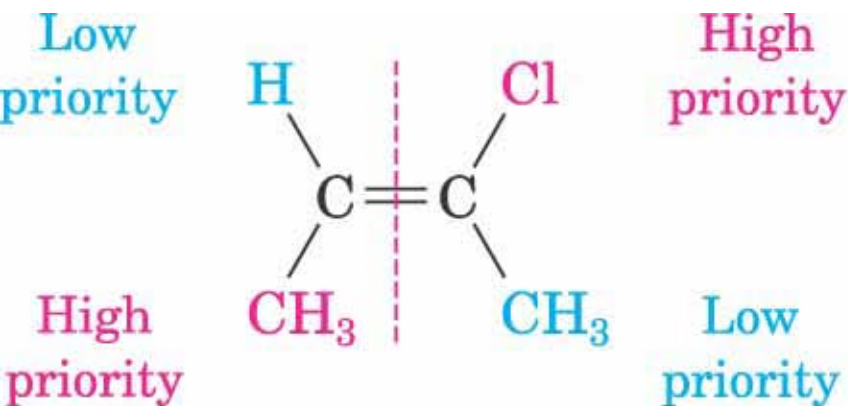


Z double bond
(Higher-priority groups
are on the **same** side.)

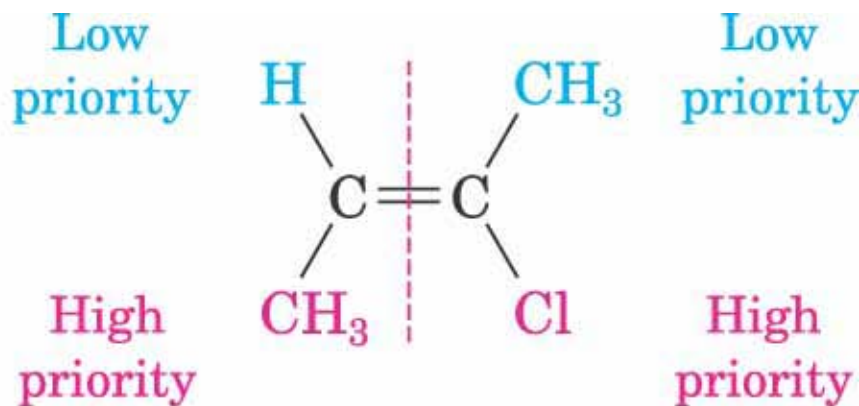
Ονοματολογία αλκενίων

Εύρεση στερεοϊσομερών

Βρείτε τις προτεραιότητες των υποκαταστατών για κάθε έναν από τους sp^2 άνθρακες



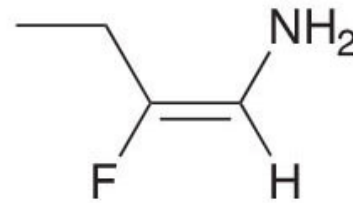
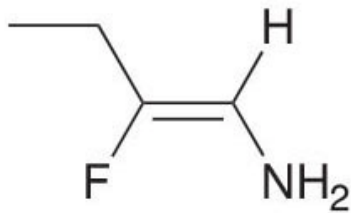
(a) (*E*)-2-Chloro-2-butene



(b) (*Z*)-2-Chloro-2-butene

Ονοματολογία αλκενίων

Εύρεση στερεοϊσομερών

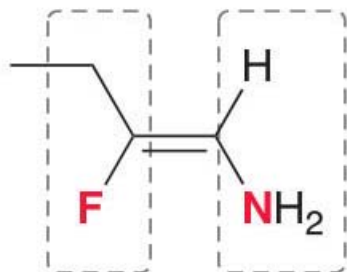


Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **U**topia

Η ένωση αυτή είναι
Z- ή E- ?

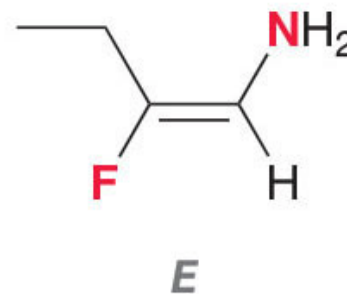
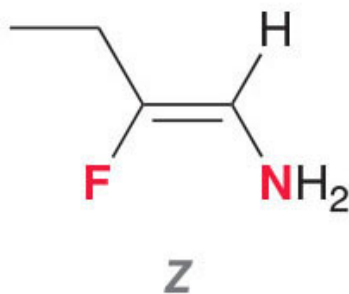
Ονοματολογία αλκενίων



Η ένωση αυτή είναι
Z- ή E- ?

Το F έχει
προτεραιότητα
έναντι του C

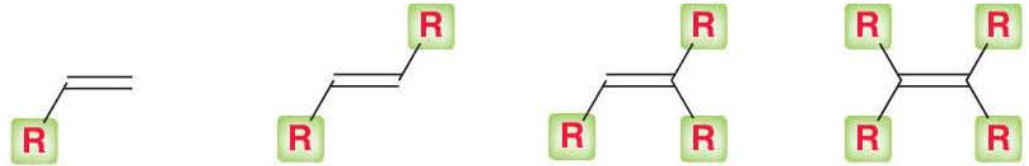
Το N έχει
προτεραιότητα
έναντι του H



Η επίδραση της υποκατάστασης στο αλκένιο

ΕΙΚΟΝΑ 8.3

Ο βαθμός υποκατάστασης υποδεικνύει τον αριθμό των αλκυλομάδων που συνδέονται με τον διπλό δεσμό.



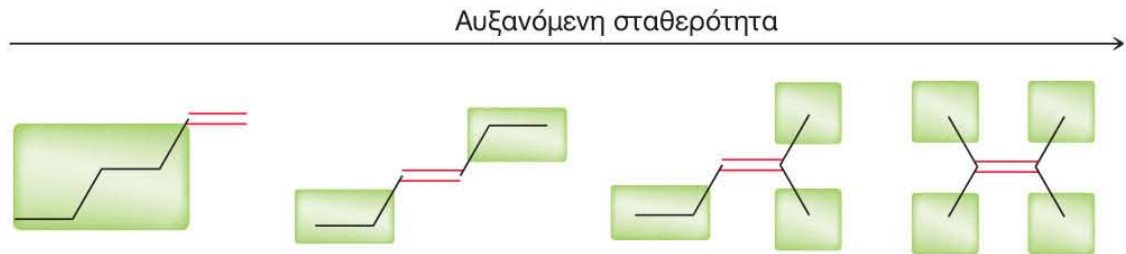
Μονοϋποκατεστημένο Διυποκατεστημένο Τριυποκατεστημένο Τετραϋποκατεστημένο

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

ΕΙΚΟΝΑ 8.7

Η σχετική σταθερότητα των ισομερών αλκενίων με διάφορους βαθμούς υποκατάστασης.



Μονοϋποκατεστημένο Διυποκατεστημένο Τριυποκατεστημένο Τετραϋποκατεστημένο

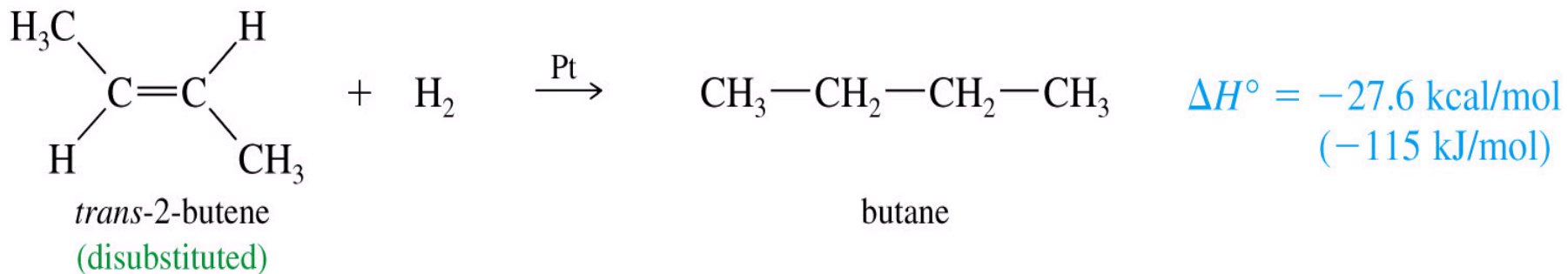
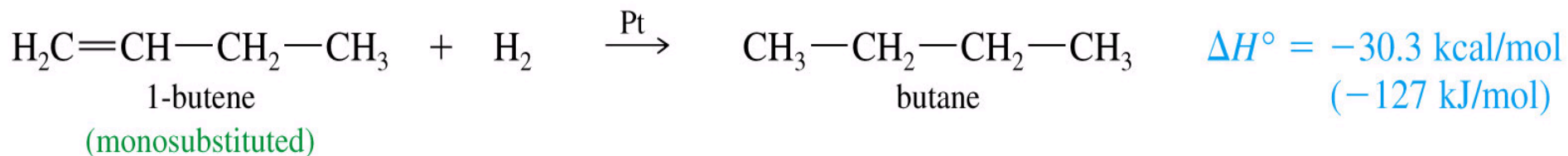
Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Τα δεδομένα της υδρογόνωσης βοηθούν στον καθορισμό της σταθερότητας

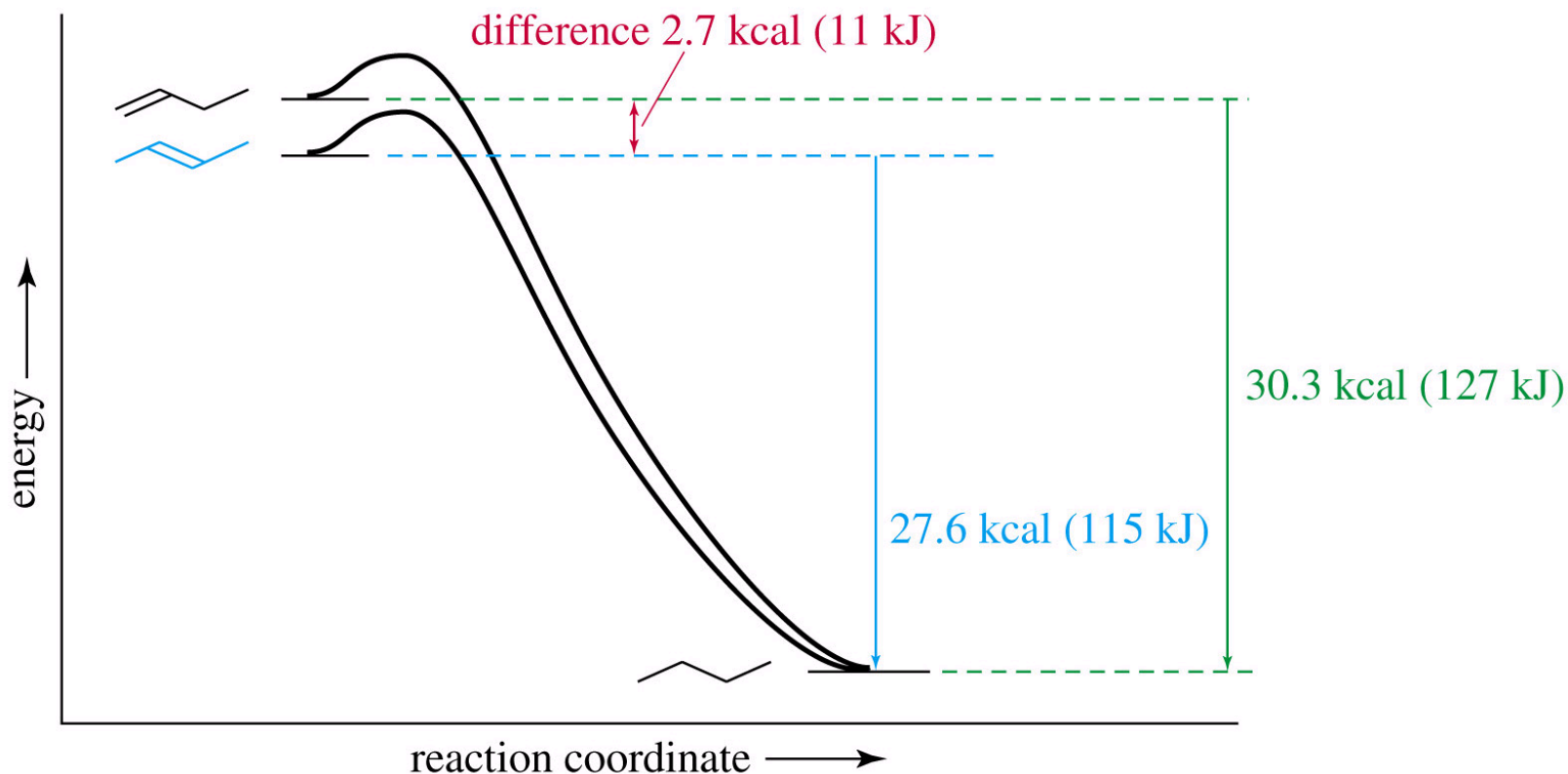
$\Delta H_{\text{υδρογόνωσης}}$ των Αλκενίων

Και το *cis* και το *trans* 2-Βουτένιο
υδρογονώνονται προς Βουτάνιο



Τα δεδομένα της υδρογόνωσης βοηθούν στον καθορισμό της σταθερότητας

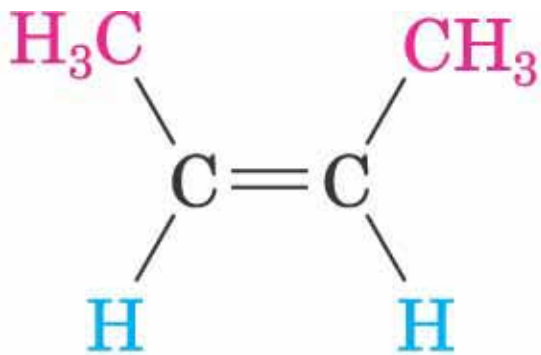
$\Delta H_{\text{υδρογόνωσης}}$ των Αλκενίων



Τα δεδομένα της υδρογόνωσης βοηθούν στον καθορισμό της σταθερότητας

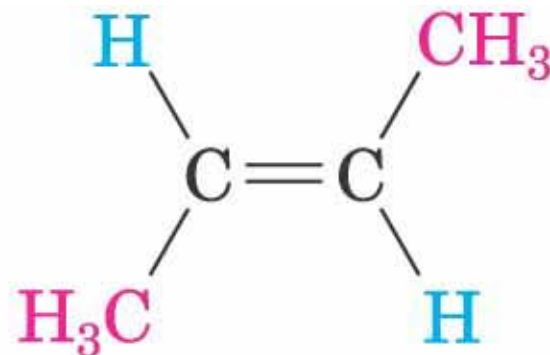
$\Delta H_{\text{υδρογόνωσης}}$ των Ακλενίων

Το “E” είναι πιο σταθερό από το “Z” κατά 2.7
Kcal/mol



Cis isomer

$$\Delta H_{\text{hydrog}}^{\circ} = -120 \text{ kJ/mol}$$

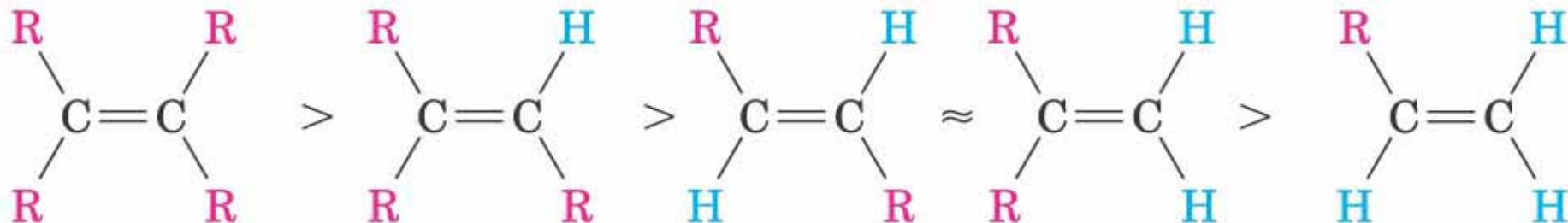


Trans isomer

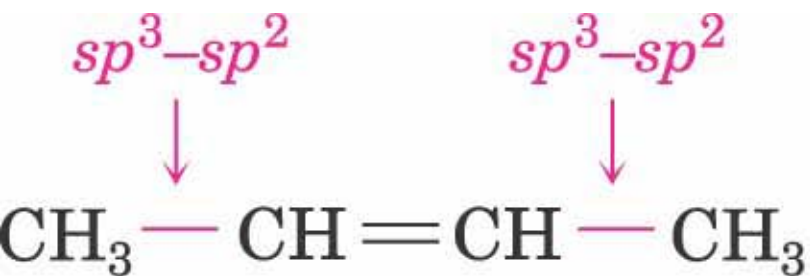
$$\Delta H_{\text{hydrog}}^{\circ} = -116 \text{ kJ/mol}$$

Σχετικές Σταθερότητες Αλκενίων

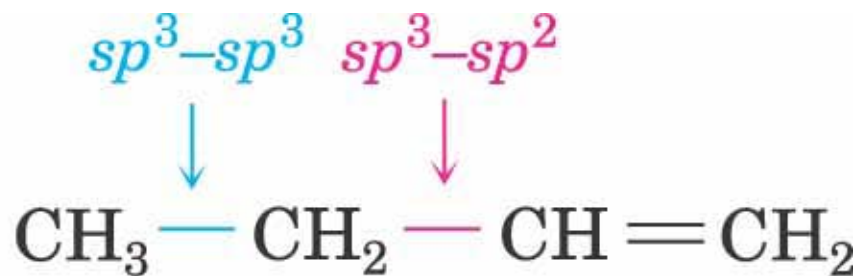
Tetrasubstituted > Trisubstituted > Disubstituted > Monosubstituted



Σχετικές Σταθερότητες Αλκενίων



2-Butene
(more stable)

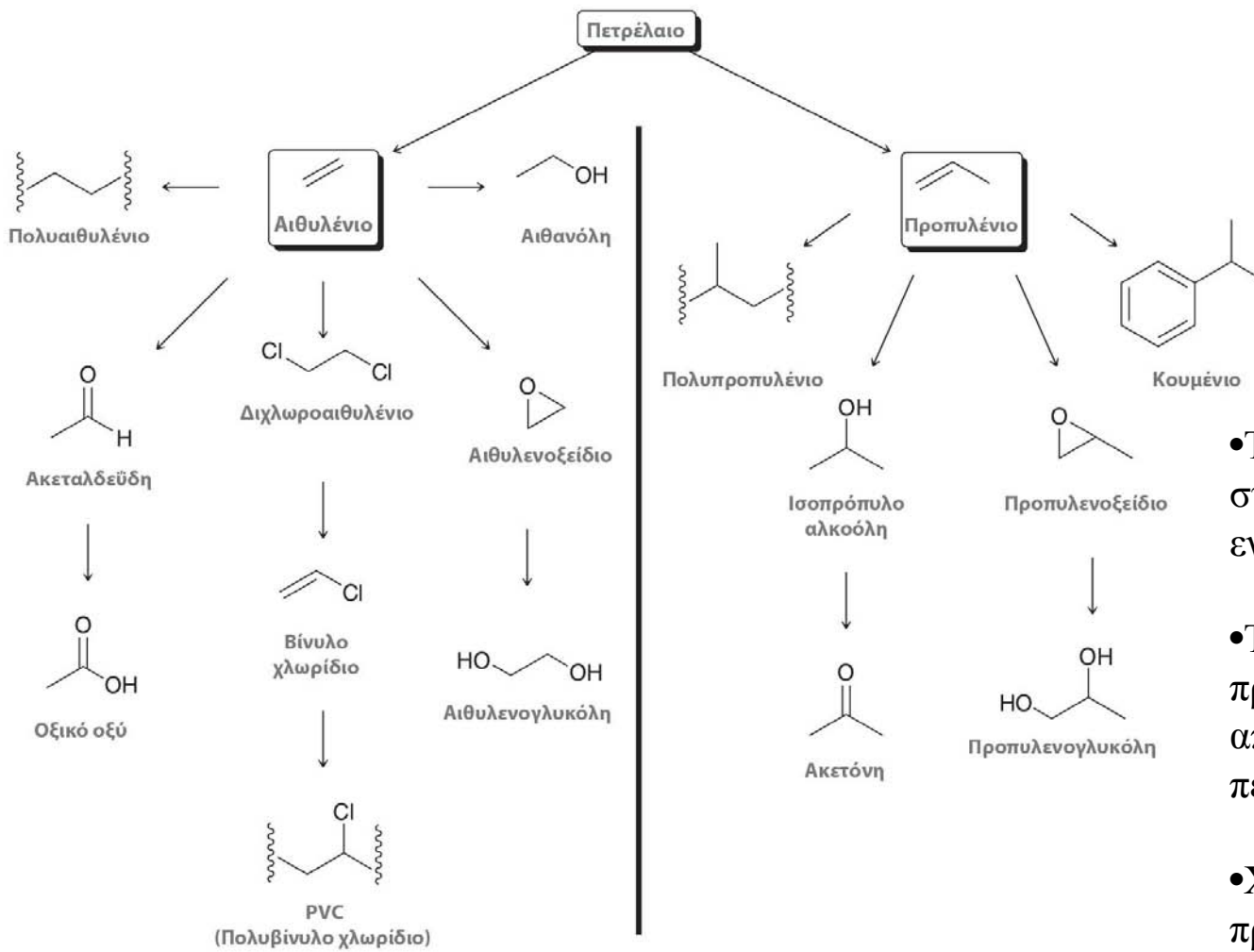


1-Butene
(less stable)

Σχετικές Σταθερότητες Αλκενίων

TABLE 6.2 Heats of Hydrogenation of Some Alkenes

Substitution	Alkene	$\Delta H_{\text{hydrog}}^{\circ}$	
		(kJ/mol)	(kcal/mol)
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	-137	-32.8
Monosubstituted	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-126	-30.1
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-126	-30.1
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	-127	-30.3
Disubstituted	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (cis)	-120	-28.6
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (trans)	-116	-27.6
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-119	-28.4
Trisubstituted	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	-113	-26.9
Tetrasubstituted	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-111	-26.6



- Τα αλκένια είναι σημαντικές πρόδρομες ενώσεις στη βιομηχανία.
- Το αιθυλένιο και το προπυλένιο σχηματίζονται από την πυρόλυση του πετρελαίου.
- Χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων.

ΕΙΚΟΝΑ 8.2

Βιομηχανικά σημαντικές ενώσεις που παράγονται από αιθυλένιο και προπυλένιο. Οι στριφτές γραμμές (που φαίνονται στις δομές του πολυαιθυλενίου, του πολυπροπυλενίου και του PVC) χρησιμοποιούνται για να δείξουν την επαναλαμβανόμενη μονάδα ενός πολυμερούς. Για παράδειγμα, το PVC περιέχει επαναλαμβανόμενες μονάδες, οι οποίες μπορούν να σχεδιαστούν με τον ακόλουθο τρόπο: —(CH₂CHCl)_n—, όπου το n είναι ένας πολύ μεγάλος αριθμός.

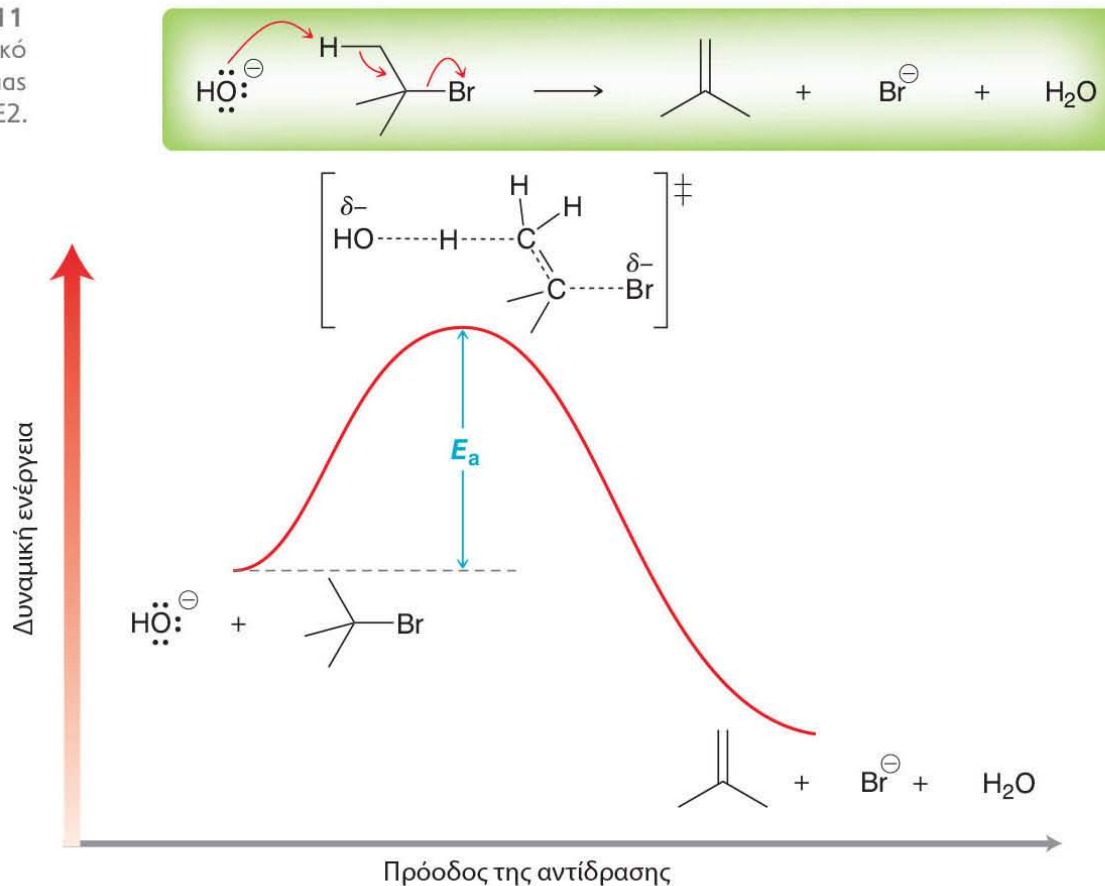
Αντιδράσεις Αλκενίων

Αντιδράσεις Αλκενίων

Σύνθεση με E2 μηχανισμό

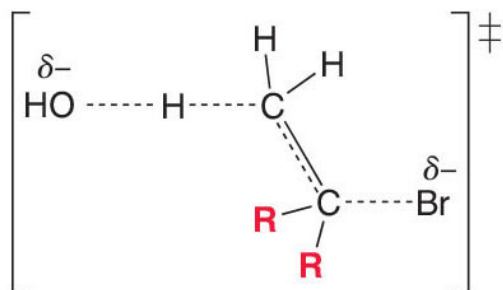
Μηχανισμός απόσπασης διμοριακός, ενός σταδίου

ΕΙΚΟΝΑ 8.11
Ένα ενεργειακό
διάγραμμα μιας
αντίδρασης E2.



Αντιδράσεις Αλκενίων

Σύνθεση με E2 μηχανισμό

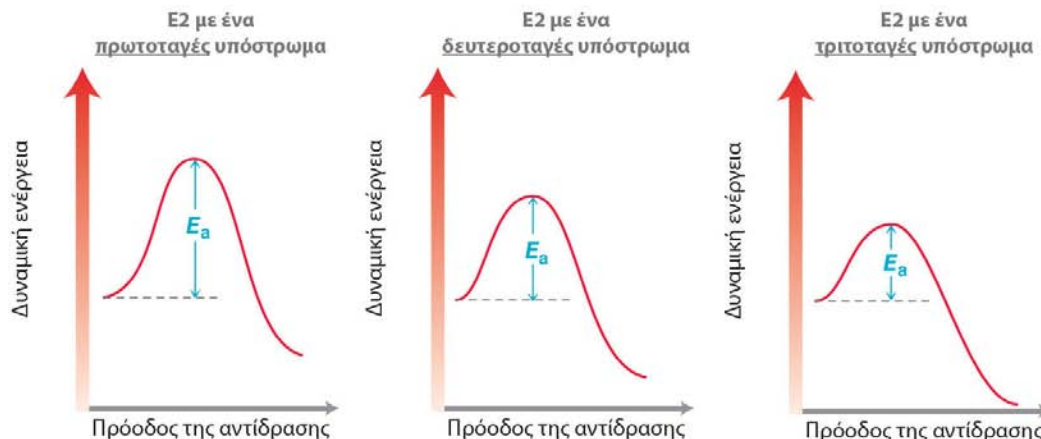


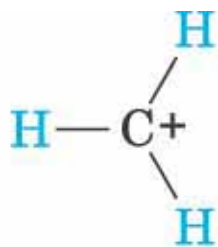
ΕΙΚΟΝΑ 8.12

Η μεταβατική κατάσταση μιας αντίδρασης E2.

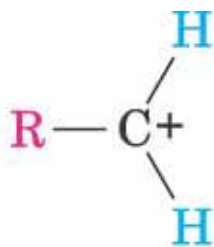
- Η **απόσπαση** (μεταφορά πρωτονίου στη βάση) και η **απομάκρυνση** της αποχωρούσας ομάδας γίνονται σε **ένα στάδιο**.
- Το **τριτοταγές** υπόστρωμα έχει χαμηλότερη ενέργεια μεταβατικής κατάστασης και επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλότερη για τα τριτοταγή υποστρώματα, τα οποία αντιδρούν με μηχανισμό E2.

ΕΙΚΟΝΑ 8.13
Ενεργειακά διαγράμματα για τις αντιδράσεις E2 με διάφορα υποστρώματα.

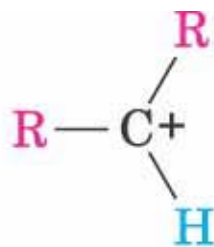




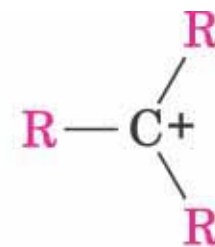
Methyl



Primary (1°)



Secondary (2°)



Tertiary (3°)

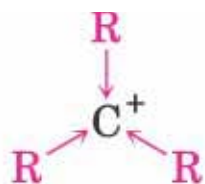
Less stable

Stability

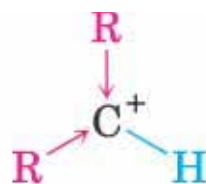
More stable



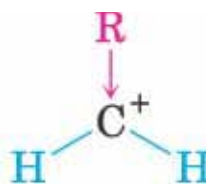
©2004 Thomson - Brooks/Cole



3°: Three alkyl groups donating electrons



2°: Two alkyl groups donating electrons



1°: One alkyl group donating electrons

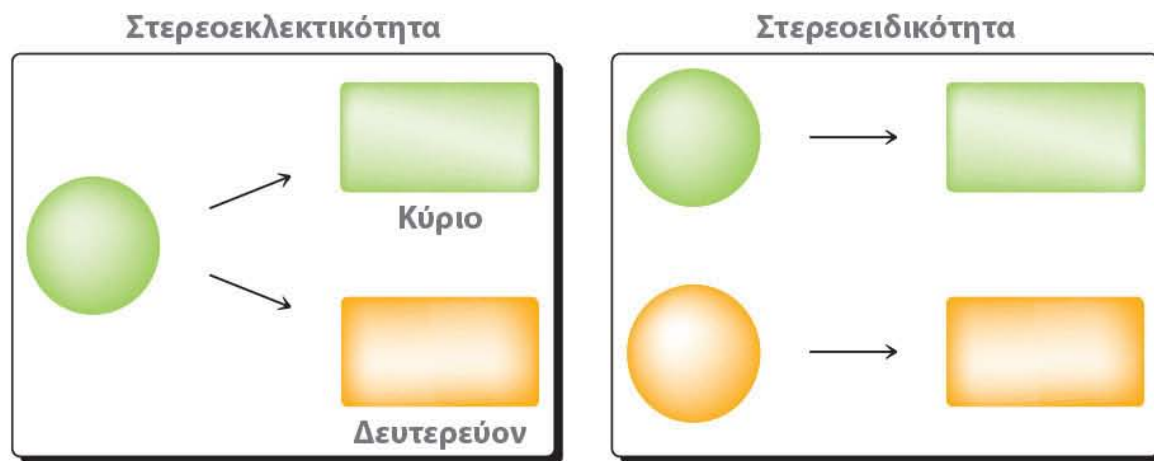


Methyl: No alkyl groups donating electrons

©2004 Thomson - Brooks/Cole

Αντιδράσεις Αλκενίων

Σύνθεση με E2 μηχανισμό



ΕΙΚΟΝΑ 8.17

Σχηματική απεικόνιση της στερεοεκλεκτικότητας και της στερεοειδικότητας σε μια αντίδραση E2.

Διαφορά στερεοεκλεκτικότητας και στερεοειδικότητας:

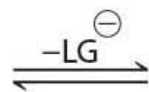
Στη στερεοεκλεκτικότητα παραλαμβάνονται δύο στερεοϊσομερή μεταξύ τους προϊόντα, με το ένα να είναι σε μεγαλύτερη αναλογία.

Στη στερεοειδικότητα παραλαμβάνεται ένα μόνο στερεοϊσομερές

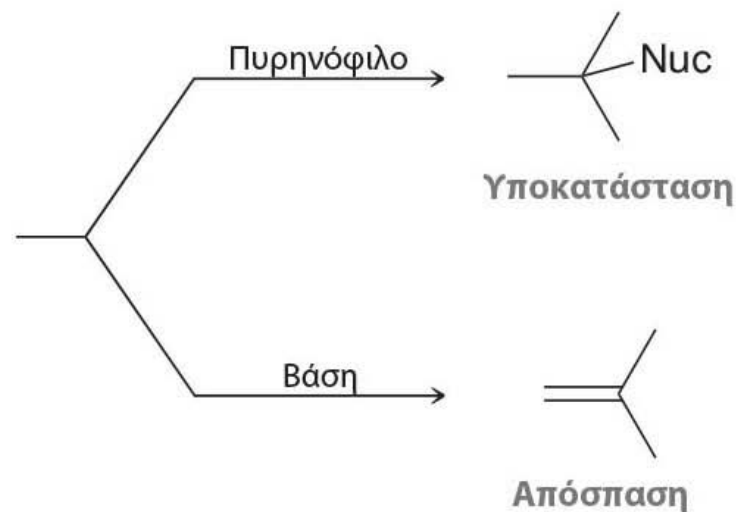
Αντιδράσεις Αλκενίων

Σύνθεση με E1 μηχανισμό

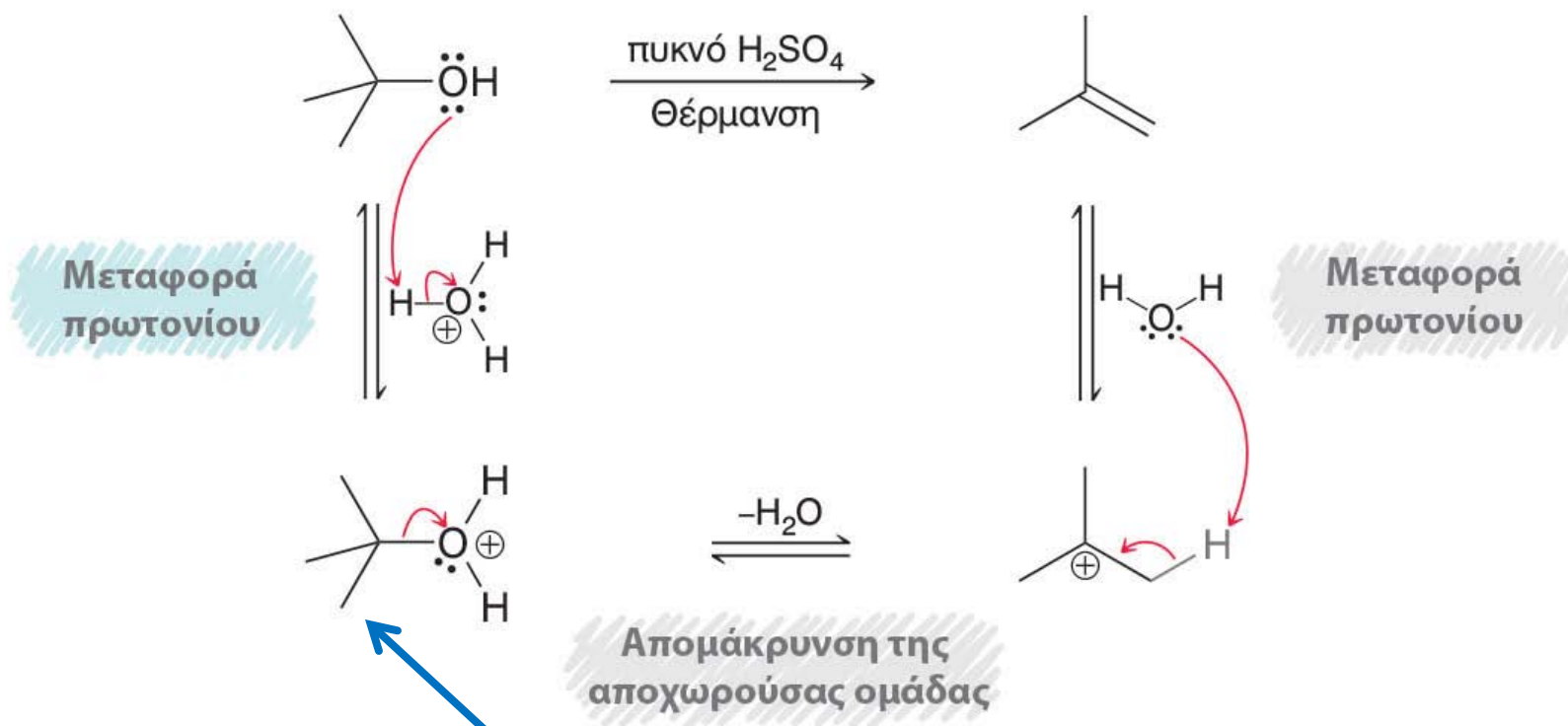
Απομάκρυνση της
αποχωρούσας ομάδας



Ενδιάμεσο
καρβοκατιόν



Αντιδράσεις Αλκενίων Σύνθεση με E1 μηχανισμό

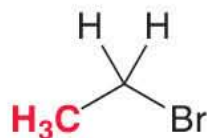


Αντιδράσεις Αλκενίων

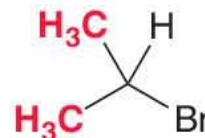
Σύνθεση με E1 μηχανισμό Μονομοριακός μηχανισμός δύο σταδίων

Το λιγότερο
δραστικό

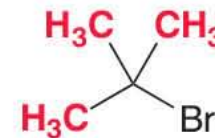
→ Το δραστικότερο



Πρωτοταγές (1°)



Δευτεροταγές (2°)



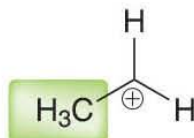
Τριτοταγές (3°)

ΕΙΚΟΝΑ 8.18

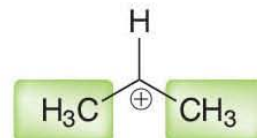
Η ταχύτητα διαφόρων υποστρωμάτων σε μια αντίδραση E1.

Το λιγότερο
σταθερό

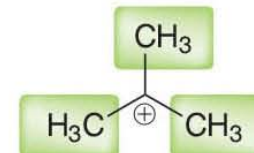
→ Το σταθερότερο



Πρωτοταγές (1°)



Δευτεροταγές (2°)



Τριτοταγές (3°)

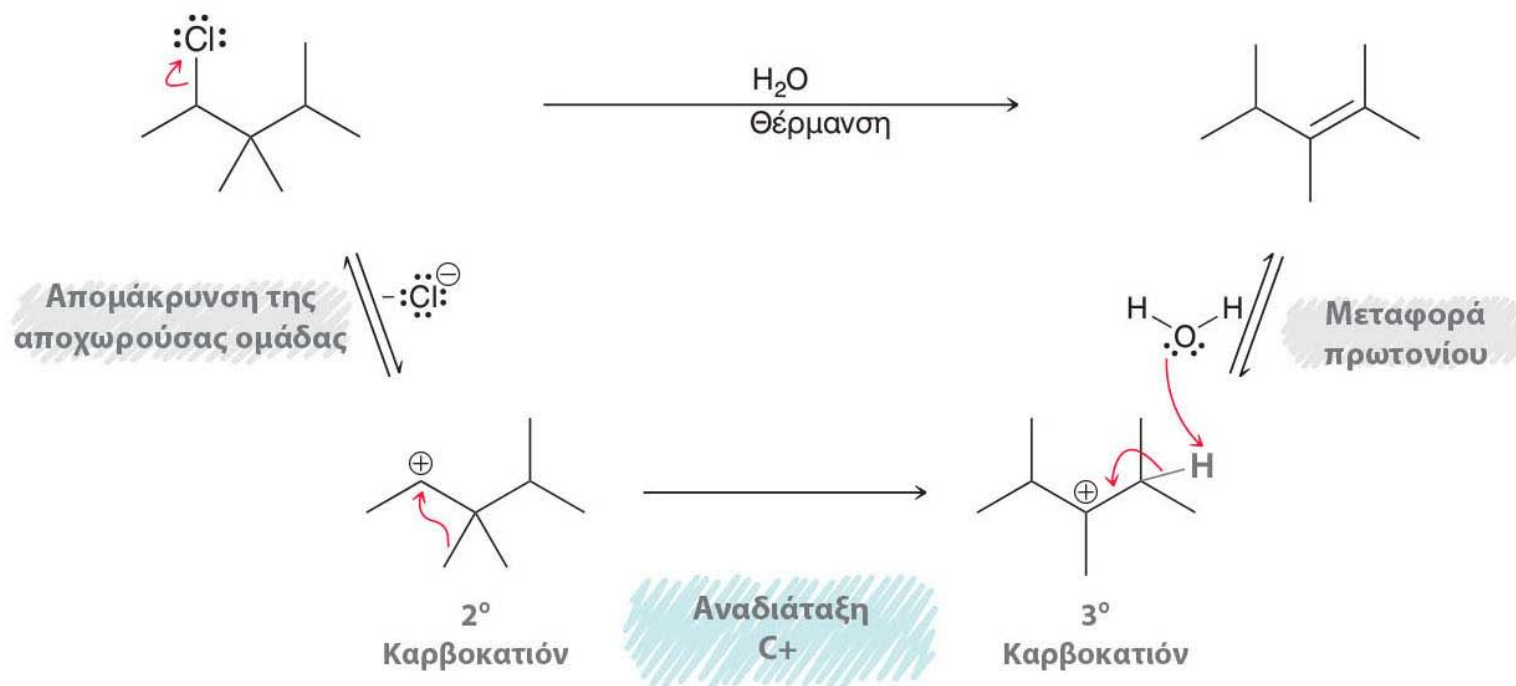
ΕΙΚΟΝΑ 8.19

Σχετική σταθερότητα πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών καρβοκατιόντων.

Τα πρωτοταγή υποστρώματα είναι γενικά αδρανή προς το μηχανισμό E1 γιατί το πρωτοταγές καρβοκατιόν είναι πολύ ασταθές για να δημιουργηθεί.

Αντιδράσεις Αλκενίων

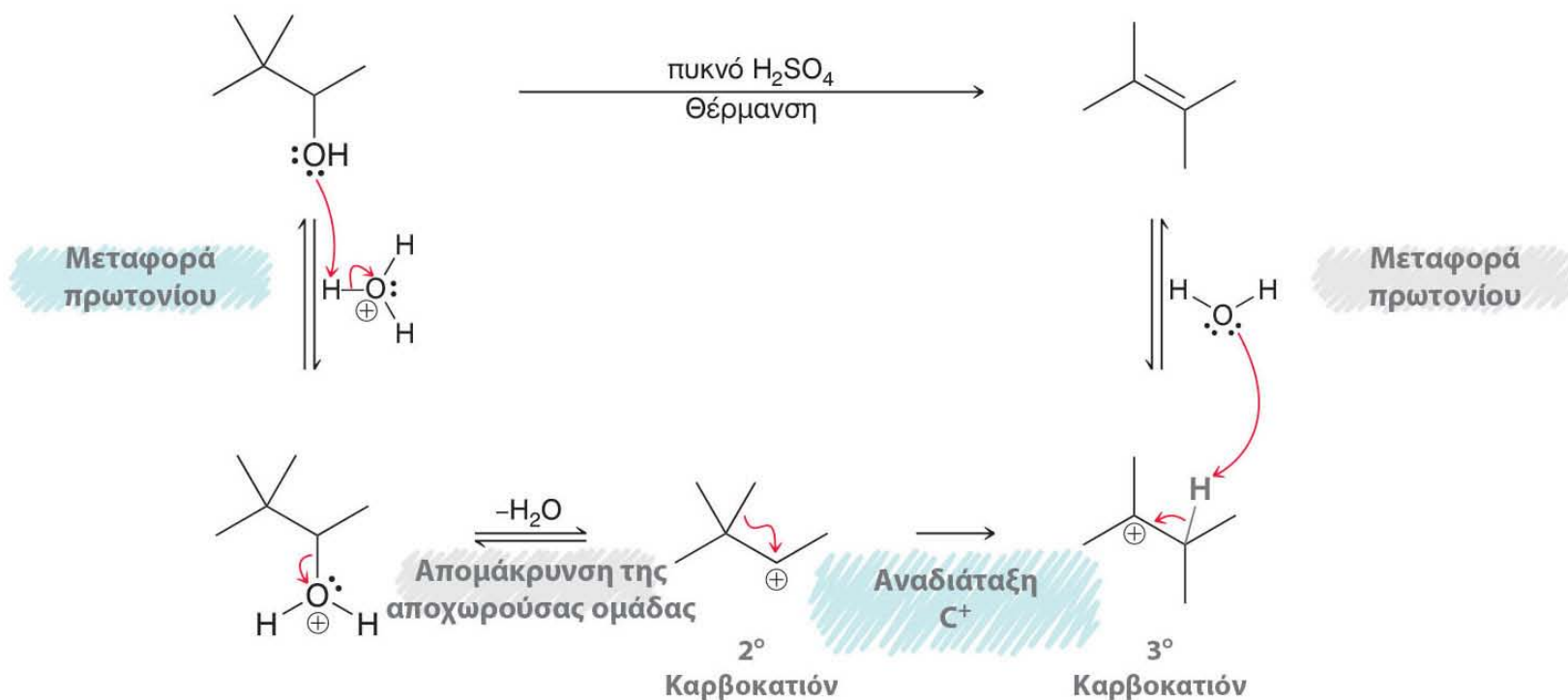
Σύνθεση με E1 μηχανισμό



Ο μηχανισμός E1 συχνά δίνει προϊόντα από αναδιάταξη των καρβοκατιόντων. Η κινούσα δύναμη είναι η δημιουργία του σταθερότερου τριτοταγούς καρβοκατιόντος.

Αντιδράσεις Αλκενίων

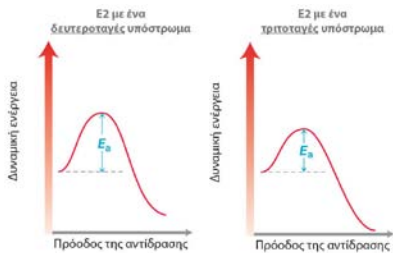
Σύνθεση με E1 μηχανισμό



Copyright © 2015 Utopia Publishing

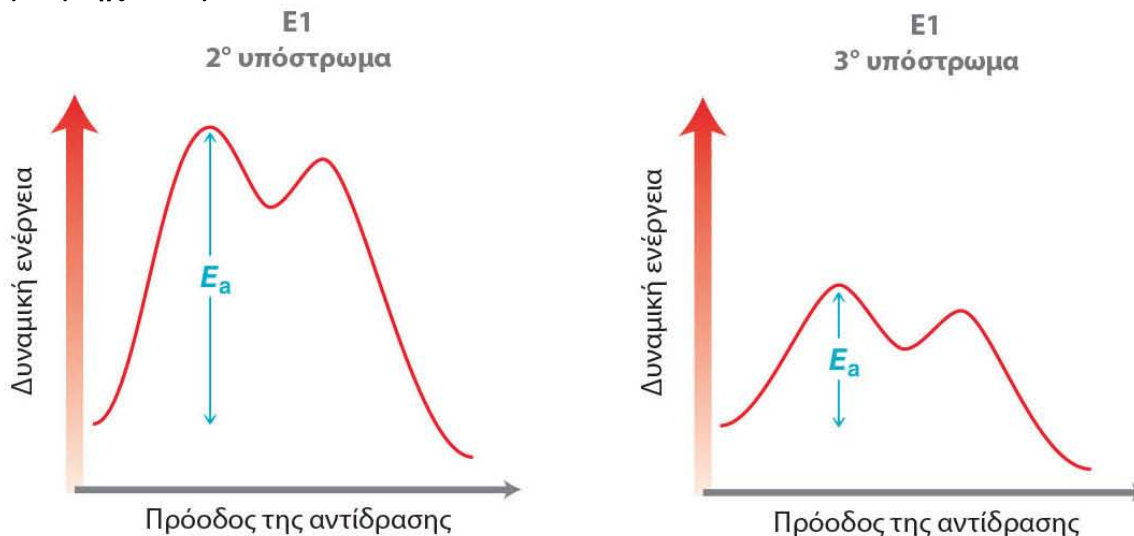
 **Utopia**

Ο μηχανισμός E1 συχνά δίνει προϊόντα από αναδιάταξη των καρβοκατιόντων. Η κινούσα δύναμη είναι η δημιουργία του σταθερότερου τριτοταγούς καρβοκατιόντος.



Αντιδράσεις Αλκενίων Σύνθεση με E1 μηχανισμό

- Η **απόσπαση** (μεταφορά πρωτονίου στη βάση) και η **απομάκρυνση** της αποχωρούσας ομάδας γίνονται σε **δύο στάδια**. (Παρατηρείτε τη μορφή του ενεργειακού όρους της E2 σε σχέση με την E1 αντίδραση?)
- Το **τριτοταγές** υποστρώμα έχει χαμηλότερη ενέργεια μεταβατικής κατάστασης και επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλότερη για τα τριτοταγή υποστρώματα, τα οποία αντιδρούν με μηχανισμό E1.

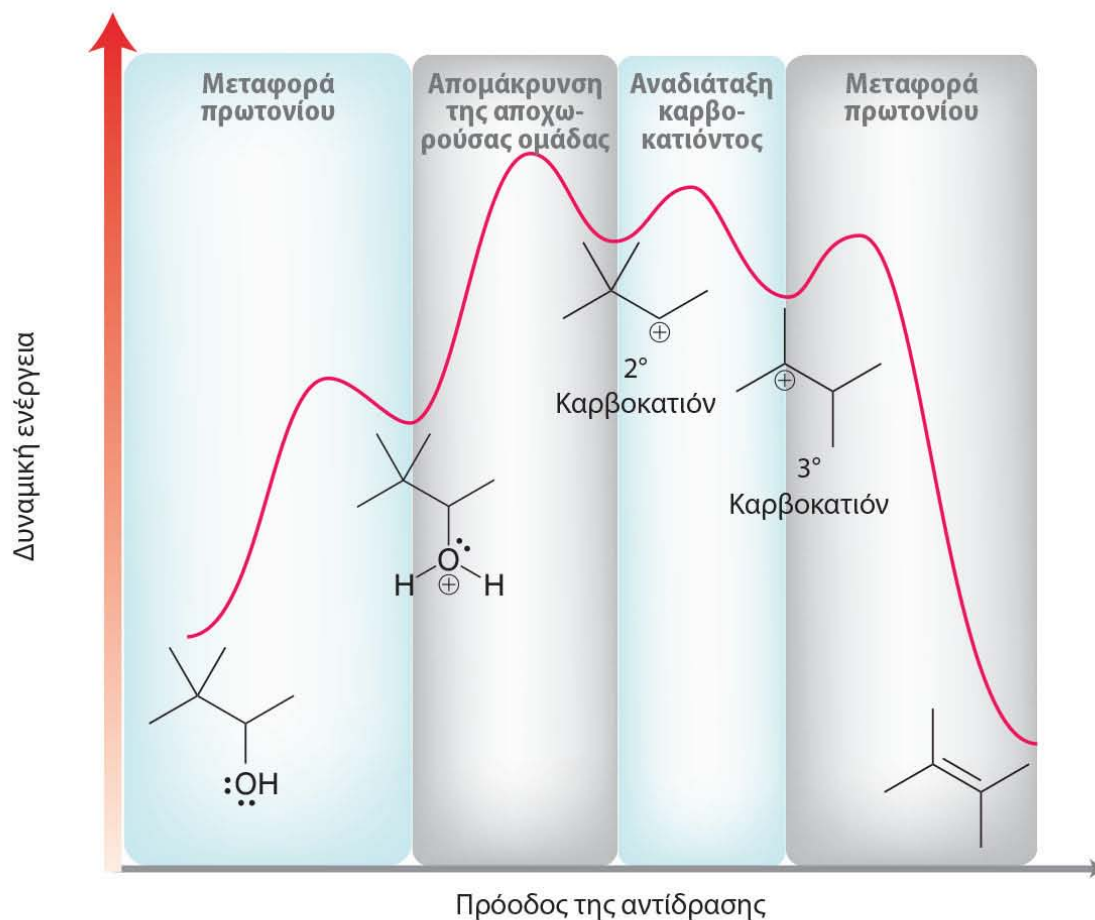


ΕΙΚΟΝΑ 8.20

Σύγκριση των ενεργειακών διαγραμμάτων για τις αντιδράσεις E1 δευτεροταγών και τριτοταγών υποστρωμάτων.

Αντιδράσεις Αλκενίων

Σύνθεση με E1 μηχανισμό

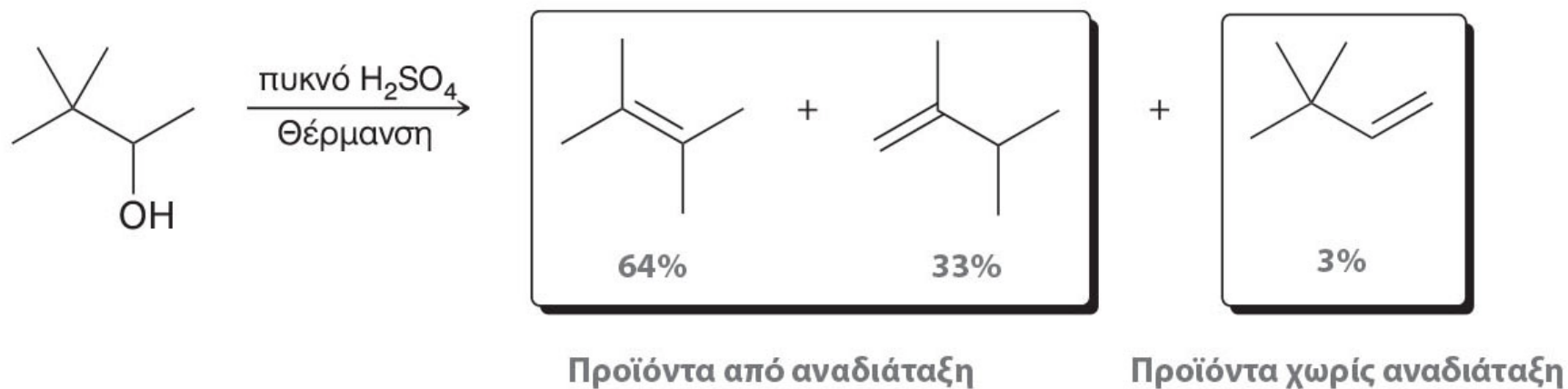


ΕΙΚΟΝΑ 8.24

Ενεργειακό διάγραμμα μιας διαδικασίας E1 με τέσσερα στάδια.

Αντιδράσεις Αλκενίων

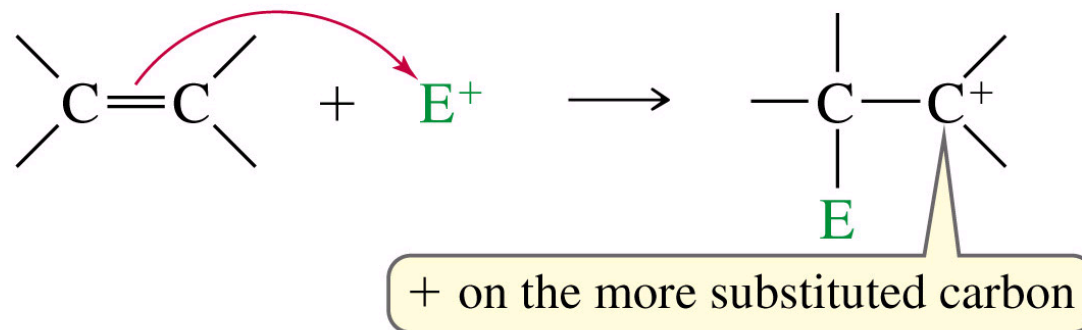
Σύνθεση με E1 μηχανισμό



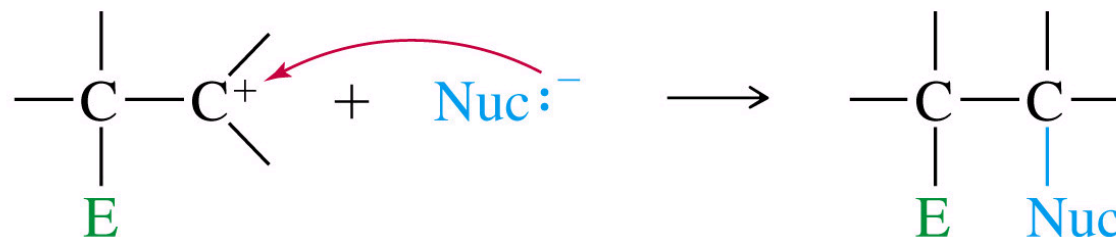
Αντιδράσεις Αλκενίων

Η αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό

Step 1: Attack of the pi bond on the electrophile forms a carbocation



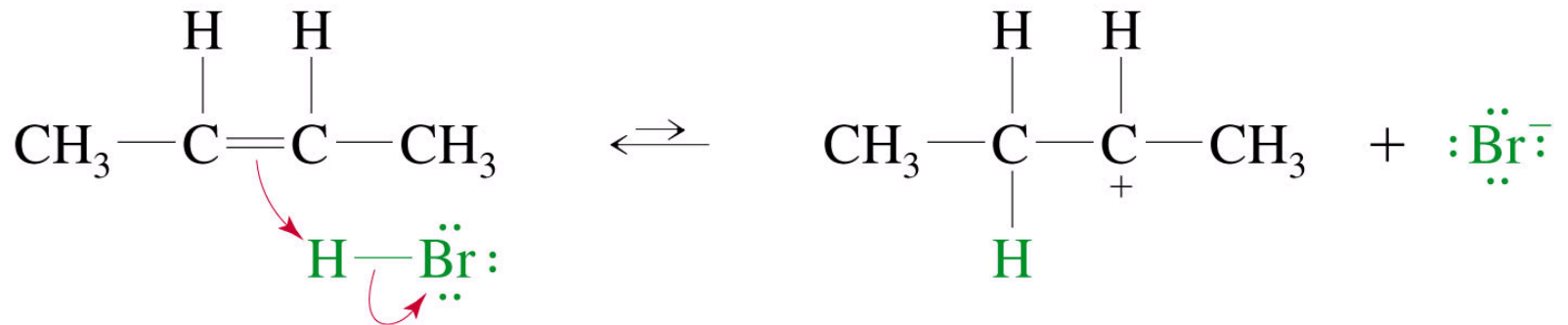
Step 2: Attack by a nucleophile gives the product of addition



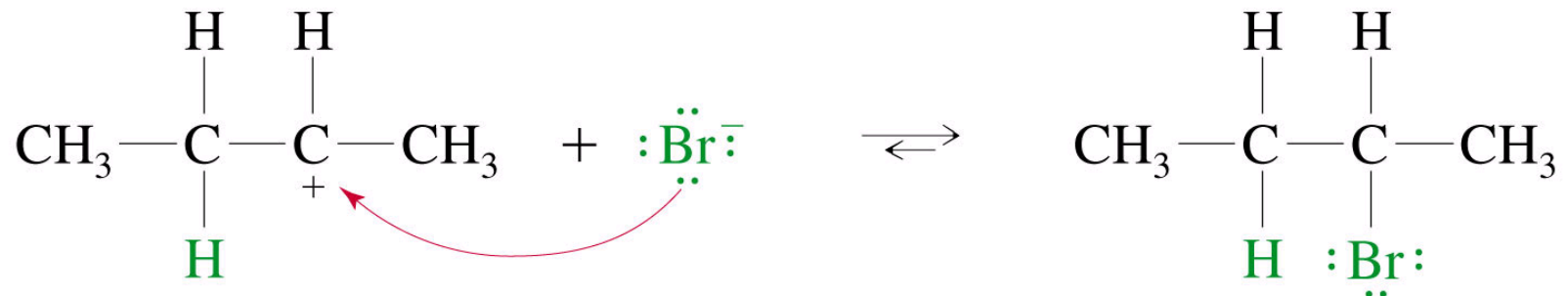
Η αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό

Προσθήκη HBr

Step 1: Protonation of the double bond forms a carbocation

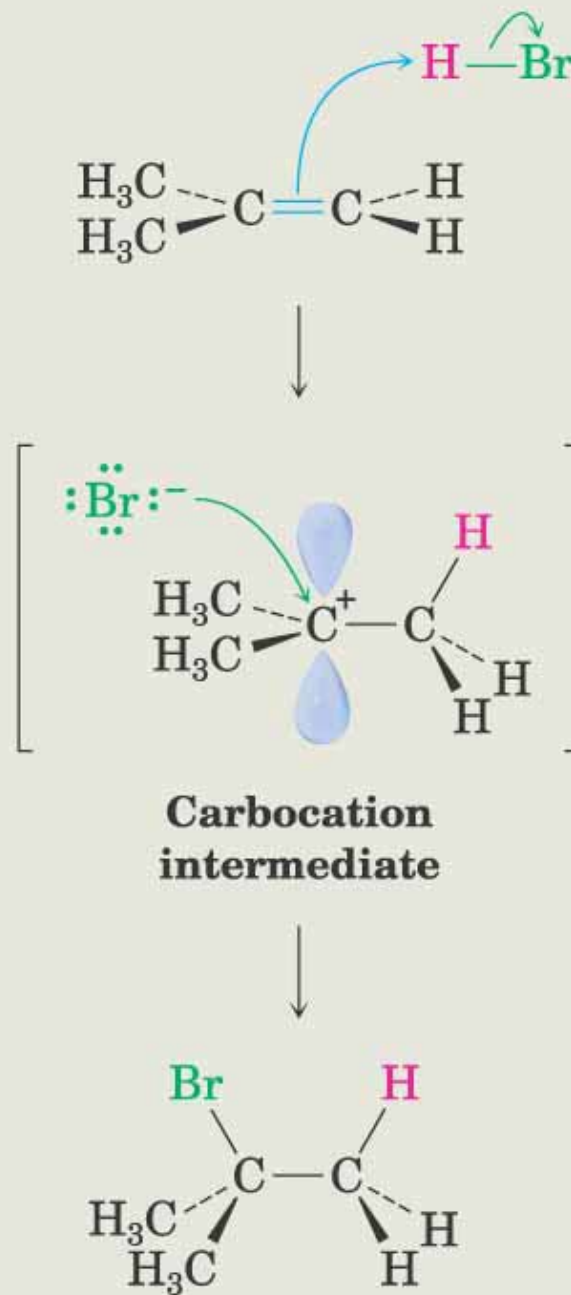


Step 2: Bromide ion attacks the carbocation



Προσθήκη HBr

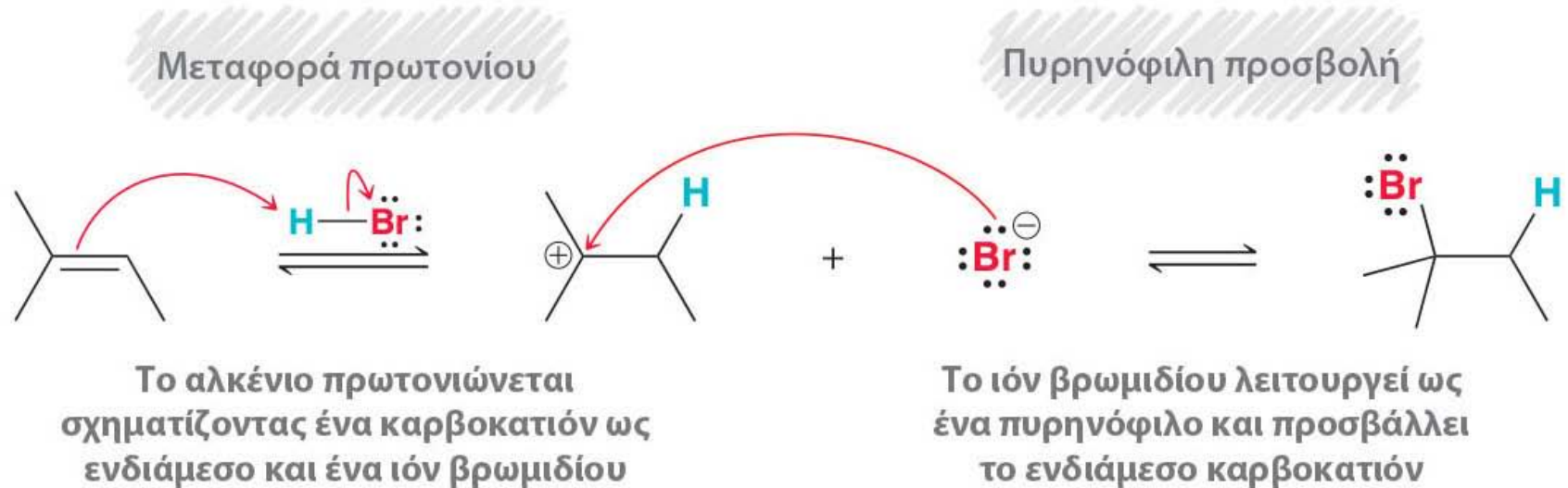
The electrophile HBr is attacked by the π electrons of the double bond, and a new C–H σ bond is formed. This leaves the other carbon atom with a + charge and a vacant p orbital.



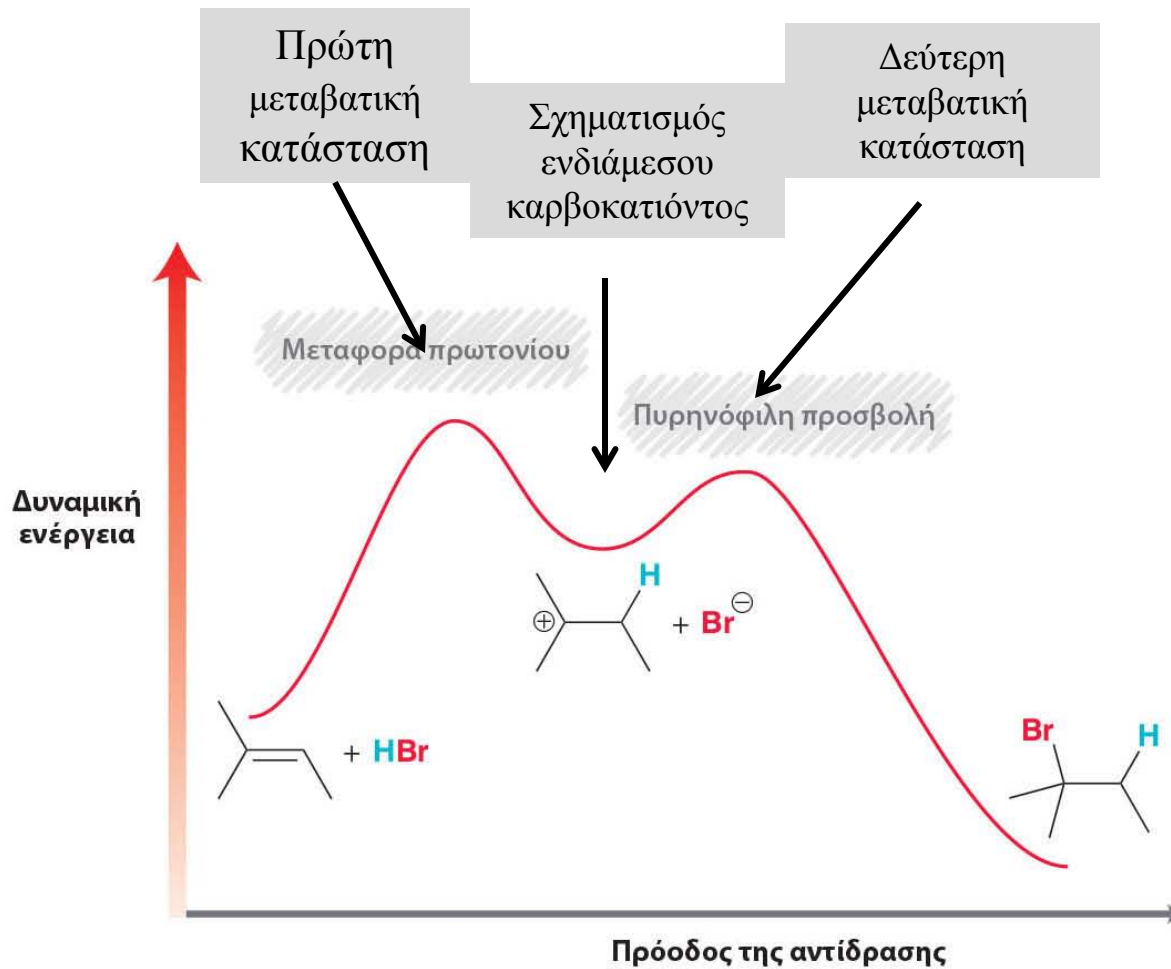
Br^- donates an electron pair to the positively charged carbon atom, forming a C–Br σ bond and yielding the neutral addition product.

Η αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό

Προσθήκη HBr



Προσθήκη HBr



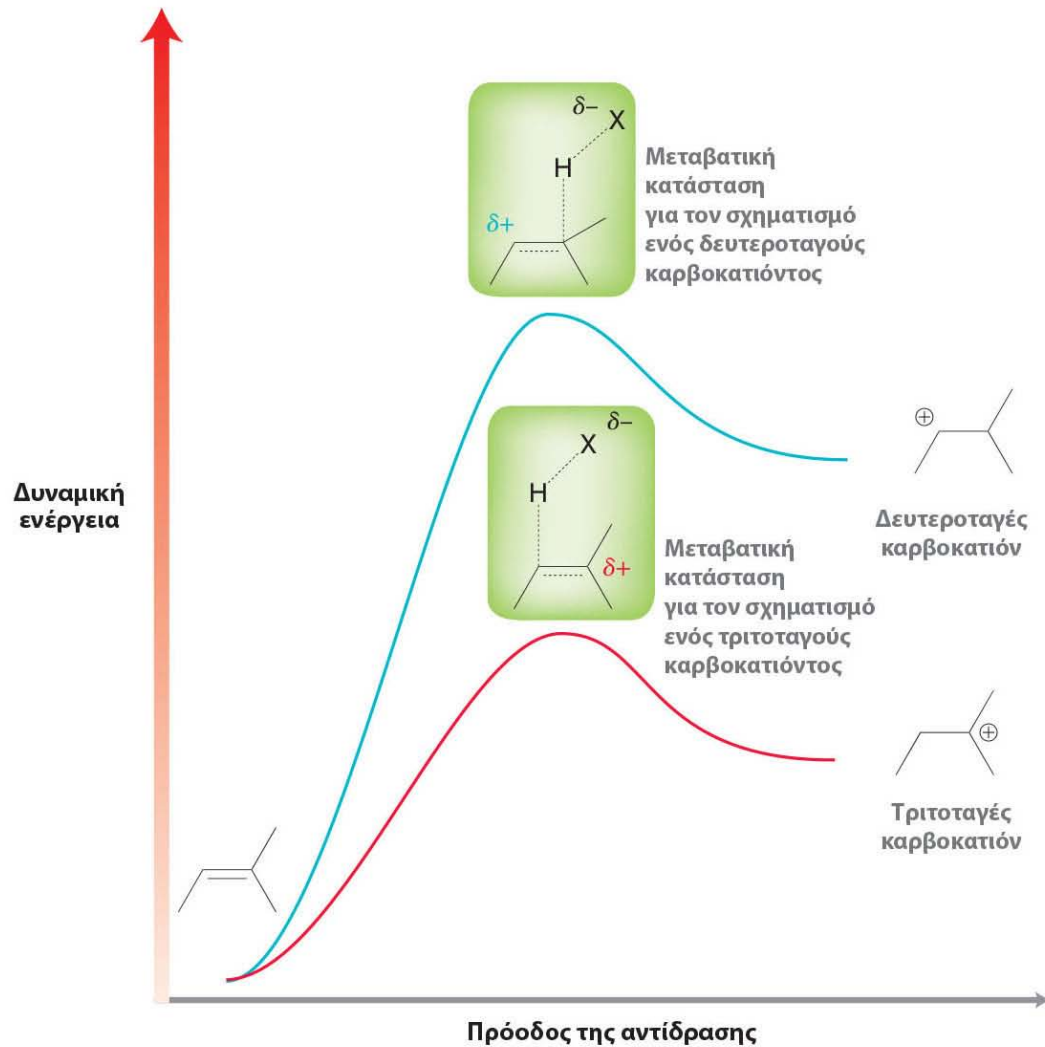
ΕΙΚΟΝΑ 9.1

Ενεργειακό διάγραμμα για τα δύο στάδια που εμπλέκονται στην προσθήκη HBr σε ένα αλκένιο.

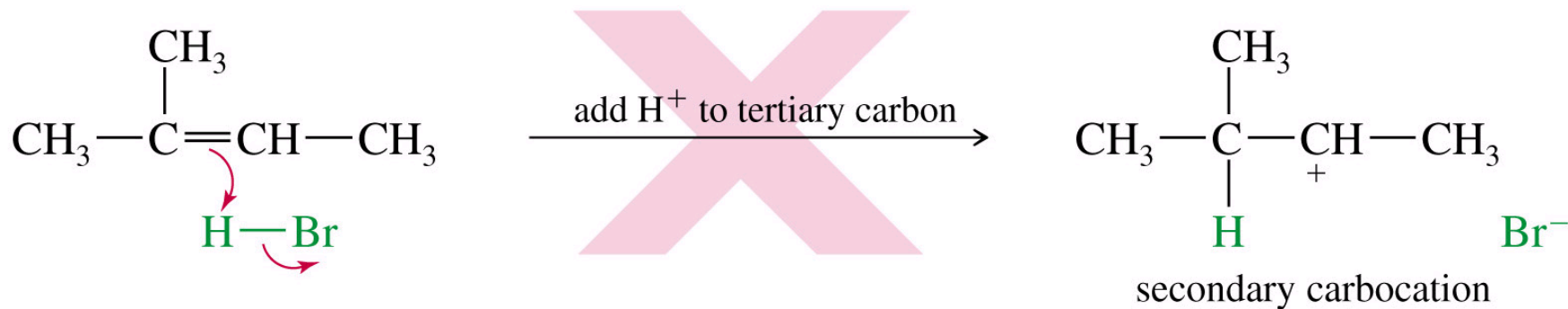
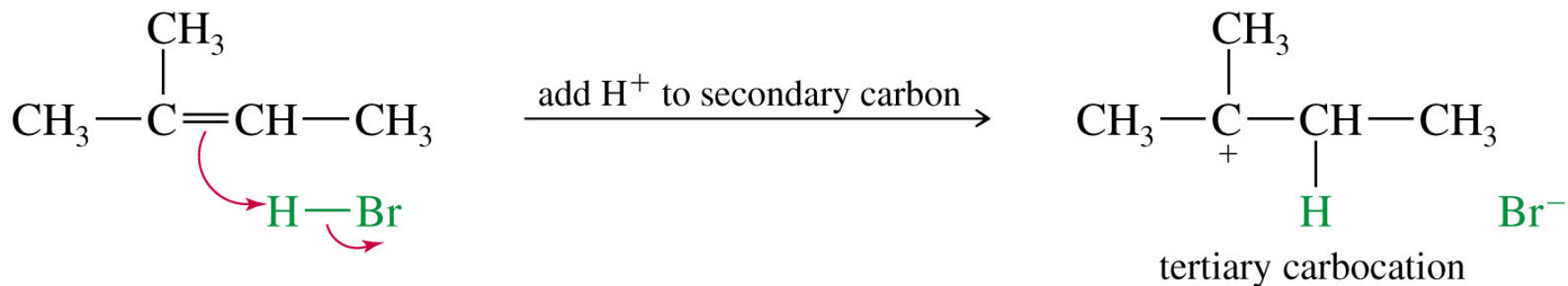
Ο κανόνας του Markovnikov

Η προσθήκη του H-X στο διπλό
δεσμό οδηγεί στο πιο
υποκατεστημένο
αλκυλαλογονίδιο


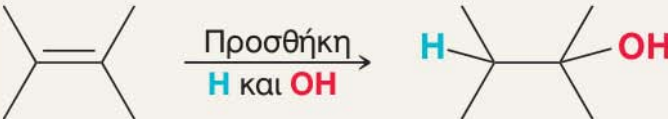




ΕΙΚΟΝΑ 9.2
 Ενεργειακό διάγραμμα που απεικονίζει τις δύο πιθανές πορείες για το πρώτο στάδιο της υδραλογόνωσης. Στη μία πορεία δημιουργείται ένα δευτεροταγές καρβοκατιόν, ενώ στην άλλη δημιουργείται ένα τριτοταγές καρβοκατιόν.



3° Carbocation forms Preferentially

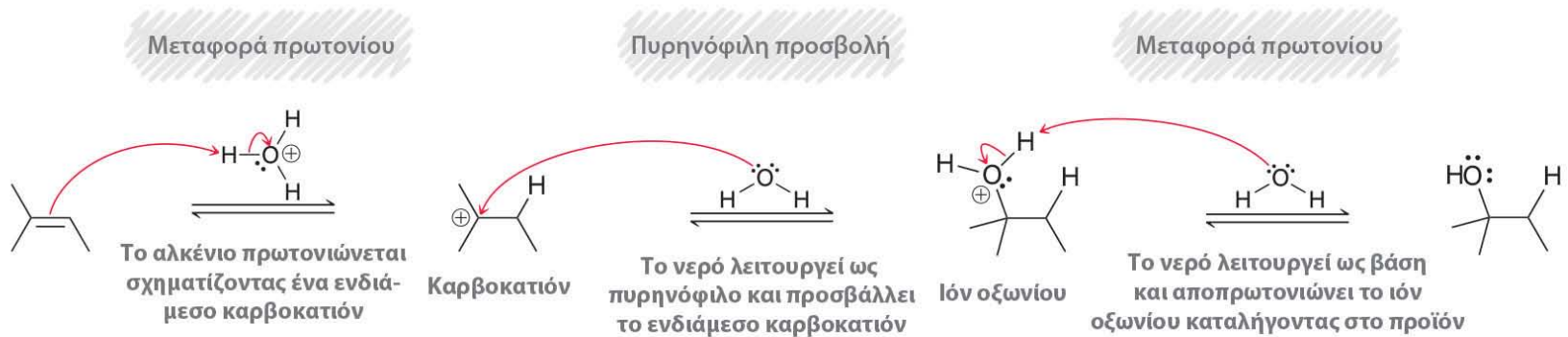


ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1 ΟΡΙΣΜΕΝΟΙ ΚΟΙΝΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

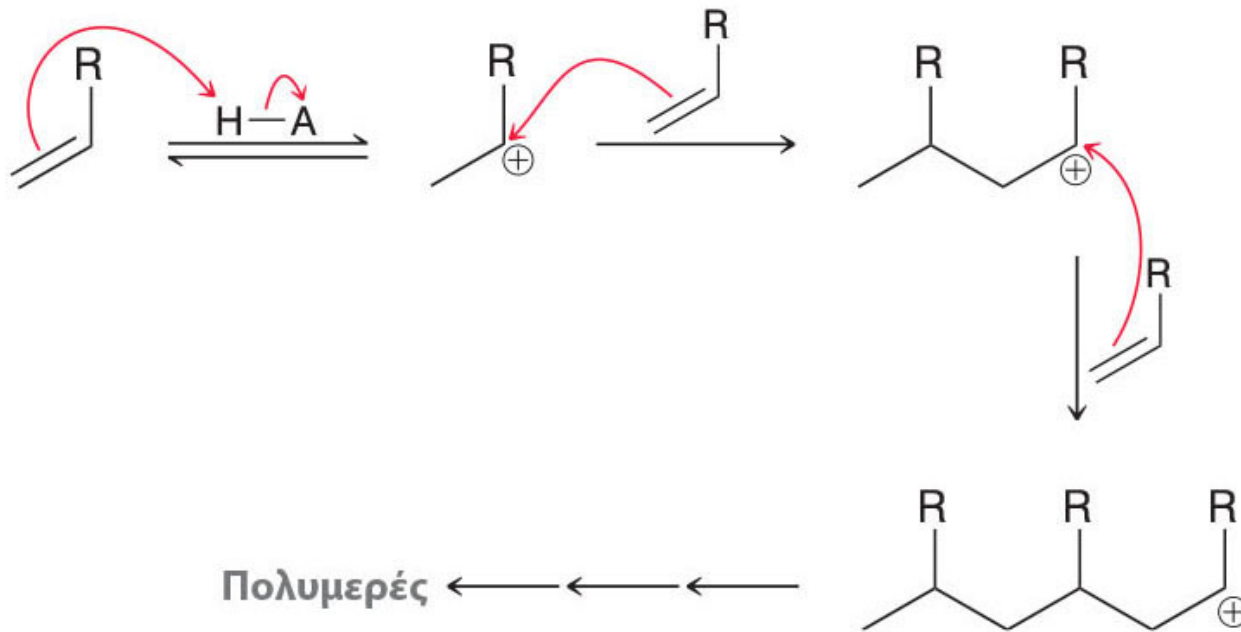
ΤΥΠΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ	ΟΝΟΜΑ	ΕΝΟΤΗΤΑ
 <p>Προσθήκη H και X</p>	Υδραλογόνωση (X=Cl, Br ή I)	9.3
 <p>Προσθήκη H και OH</p>	Ενουδάτωση	9.6
 <p>Προσθήκη H και H</p>	Υδρογόνωση	9.7
 <p>Προσθήκη X και X</p>	Αλογόνωση (X=Cl ή Br)	9.8
 <p>Προσθήκη OH και X</p>	Σχηματισμός αλοϋδρίνης (X=Cl, Br ή I)	9.8
 <p>Προσθήκη OH και OH</p>	Διυδροξυλίωση	9.9, 9.10

Η αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό

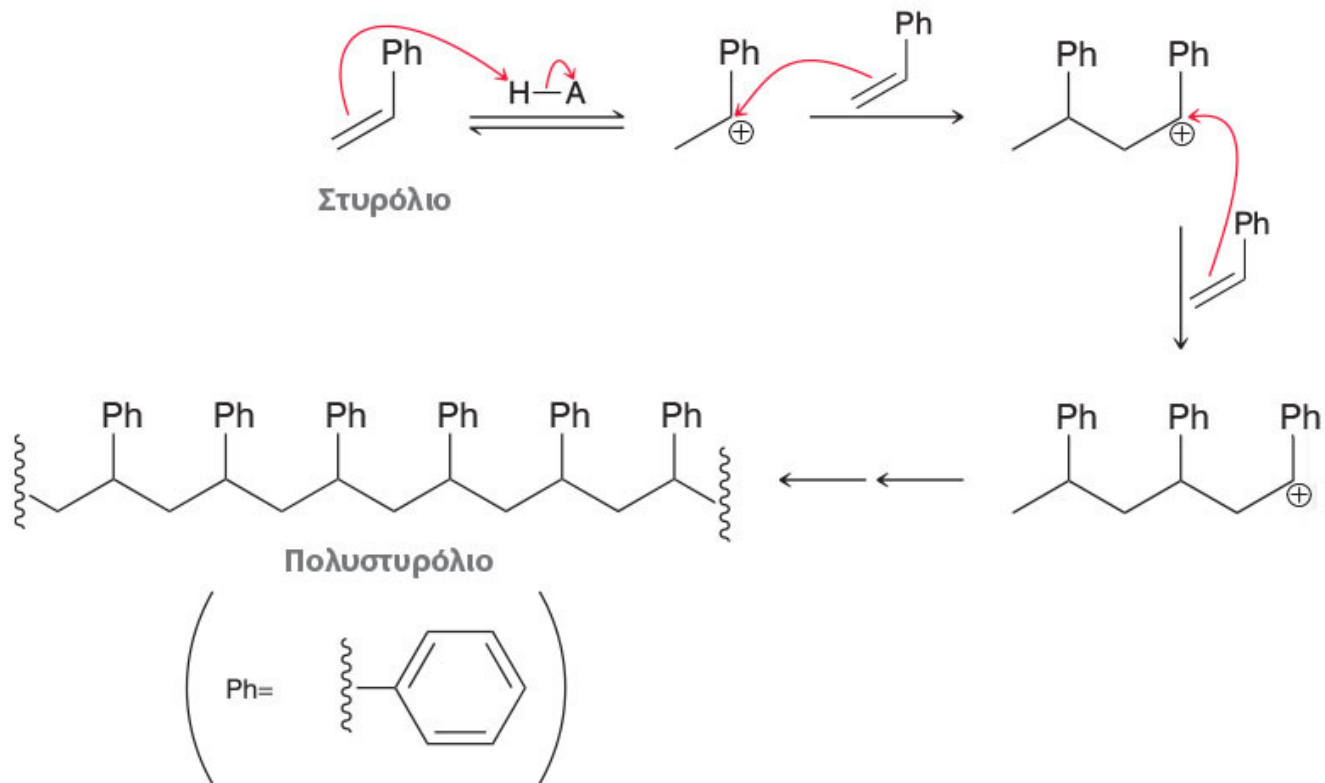
Προσθήκη νερού



Η αντίδραση πολυμερισμού του διπλού δεσμού

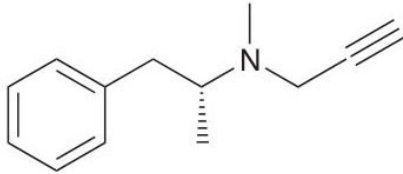


Η αντίδραση πολυμερισμού του διπλού δεσμού



Αλκύνια

Σημαντικά αλκύνια

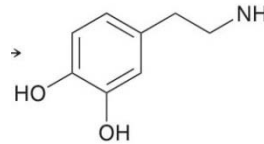


Σελεγκιλίνη

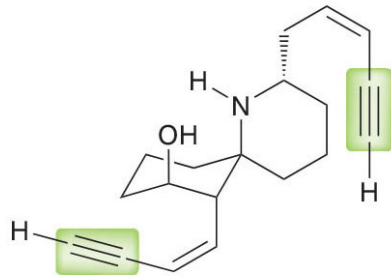
Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

Εγκεκριμένο φάρμακο από τον FDA για τη νόσο του Πάρκινσον. Εκλεκτικός αναστολέας της MAO B, του ενζύμου που μεταβολίζει τη ντοπαμίνη. Η νόσος του Πάρκινσον οφείλεται σε έλλειψη ντοπαμίνης



Ντοπαμίνη



Ιστριονικοτοξίνη

Copyright © 2015 Utopia Publishing

 **Utopia**

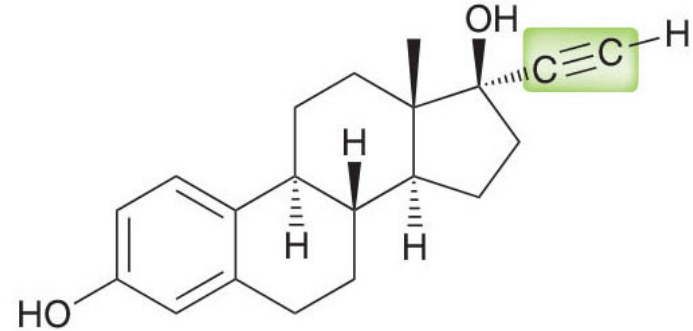
Μια από τις πολλές τοξίνες που εκκρίνει ο βάτραχος της Ν'οτίας Αμερικής *Dendrobates histrionicus*, για να αμυνθεί έναντι των αρπακτικών πουλιών.

Οι ιθαγενείς εκχύλιζαν τοξίνες από το δέρμα του βατράχου και εμπότιζαν με αυτές τα βέλη τους για να γίνουν δηλητηριώδη.

Σημαντικά αλκύνια

Συνθετικό αντισυλληπτικό.

Η πρόσθετη δομική ακαμψία που προσδίδει ο τριπλός δεσμός στο μόριο το καθιστά ισχυρότερο αντισυλληπτικό από το φυσικό ανάλογό του.

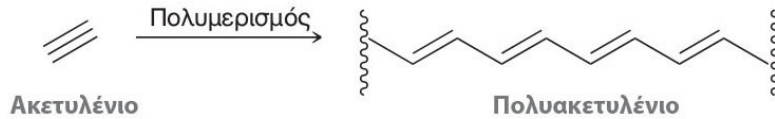


Αιθυνυλοιστραδιόλη

Copyright © 2015 Utopia Publishing

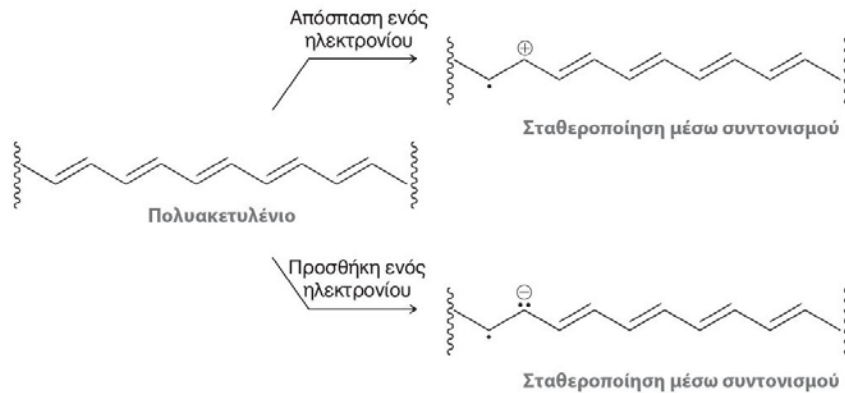
 **U**topia

Σημαντικά αλκύνια



Copyright © 2015 Utopia Publishing

- Το πολυακετυλένιο που παρασκευάζεται από τον πολυμερισμό αερίου ακετυλενίου είναι το πρώτο παράδειγμα πολυμερούς που άγει (ασθενώς) τον ηλεκτρισμό.



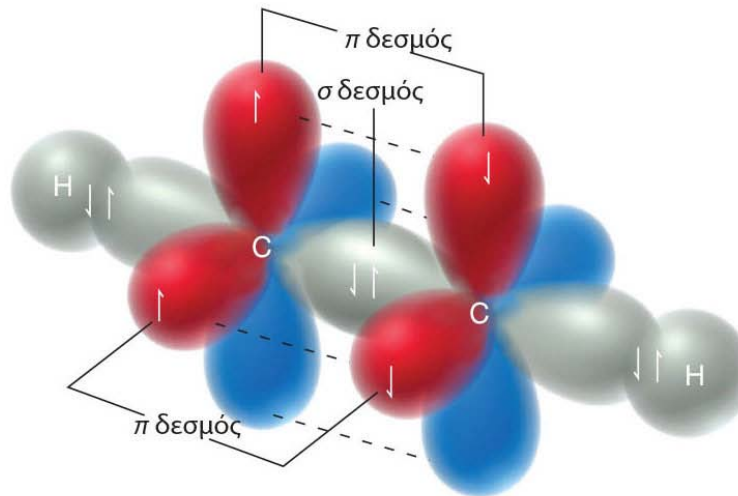
Copyright © 2015 Utopia Publishing

- Το κατιονικό και το ανιονικό πολυμερές όμως άγει πολύ καλά τον ηλεκτρισμό όπως ένα σύρμα χαλκού.

- Άνοιξε το δρόμο για τη δημιουργία των αγωγίμων οργανικών πολυμερών.

- Χρησιμοποιείται σε τμήματα ηλεκτρονικών υπολογιστών γιατί έχει την ικανότητα να διασκορπίζει τα στατικά φορτία που μπορούν να βλάψουν τα ευαίσθητα κυκλώματα.

Ο τριπλός δεσμός με τροχιακά

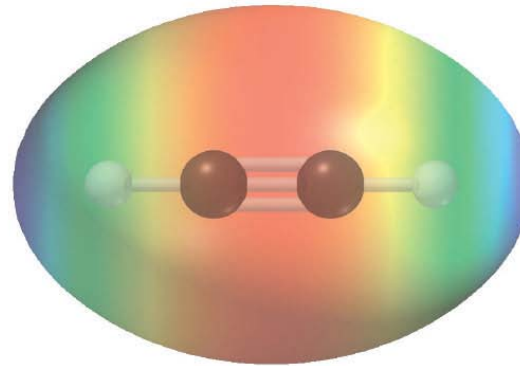


Εικόνα 10.1

Τα ατομικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται για να σχηματιστεί ένας τριπλός δεσμός. Ο σ δεσμός σχηματίζεται από την επικάλυψη δύο sp -υβριδικών τροχιακών, ενώ καθένας από τους δύο π δεσμούς σχηματίζεται με επικάλυψη τροχιακών p .

Ο τριπλός δεσμός με χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού

Εικόνα 10.2
Χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του ακετυλενίου, όπου φαίνεται μια κυλινδρική περιοχή μεγάλης ηλεκτρονιακής πυκνότητας (κόκκινο).



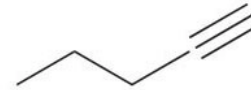
Ονοματολογία αλκυνίων



Πεντάνιο



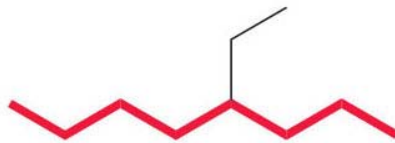
Πεντένιο



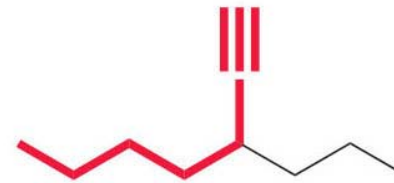
Πεντύνιο

Copyright © 2015 Utopia Publishing

topia



Μητρικός σκελετός =
ΟΚΤάνιο



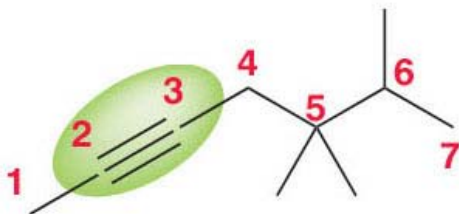
Μητρικός σκελετός =
ΕΠΤύνιο

Copyright © 2015 Utopia Publishing

topia

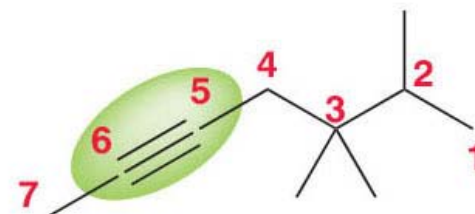
Ονοματολογία αλκυνίων

Σωστό

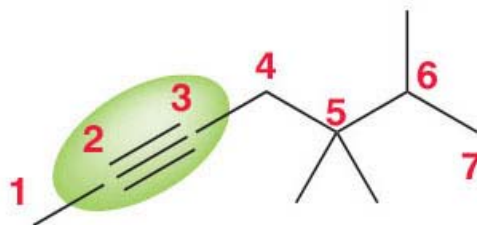


Copyright © 2015 Utopia Publishing

Λάθος



Utopia

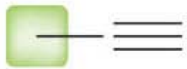


Copyright © 2015 Utopia Publishing

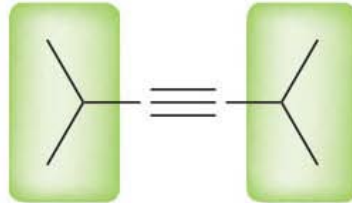
5,5,6-Τριμεθυλο-2-επτύνιο
ή
5,5,6-Τριμεθυλεπτ-2-ύνιο

Utopia

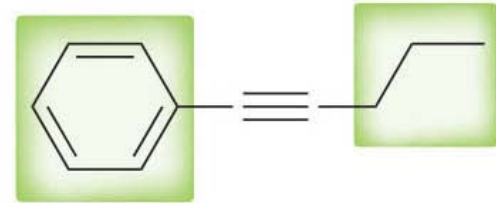
Ονοματολογία αλκυνίων



Μεθυλακετυλένιο



Δισοπροπυλακετυλένιο



Φαινυλοπροπυλακετυλένιο

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Οι ονομασίες αυτές είναι κοινές, ΔΕΝ είναι κατά IUPAC.
Μπορείτε να βρείτε τις ονομασίες κατά IUPAC?



Ακραίο



Εσωτερικό

Ανάλογα με τη θέση του τριπλού δεσμού τα αλκύνια διακρίνονται σε ακραία και εσωτερικά.

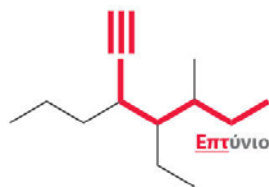
Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

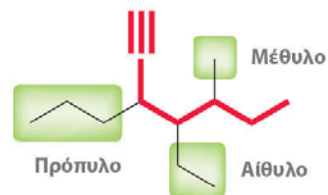
Ονοματολογία αλκυνίων

10.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗΣ ΟΝΟΜΑΣΙΑΣ ΕΝΟΣ ΑΛΚΥΝΙΟΥ

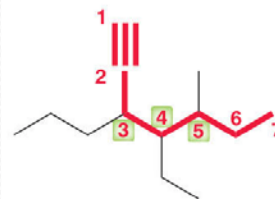
ΒΗΜΑ 1 Αναγνωρίστε τη μητρική αλυσίδα: επιλέξτε τη μακρύτερη αλυσίδα που περιλαμβάνει τον τριπλό δεσμό.



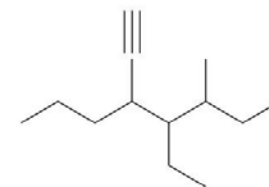
ΒΗΜΑ 2 Αναγνωρίστε και ονομάστε υποκαταστάτες.



ΒΗΜΑ 3 Αριθμήστε τη μητρική αλυσίδα και προσδιορίστε τη θέση κάθε υποκαταστάτη.



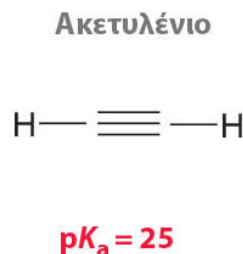
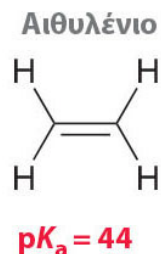
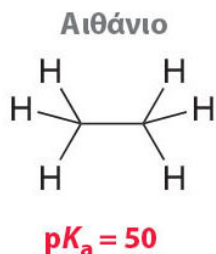
ΒΗΜΑ 4 Τοποθετήστε τους υποκαταστάτες αλφαβητικά.



4-Αιθυλο-5-μεθυλο-3-προπυλο-1-επτύνιο

Λύστε τα Προβλήματα 10.1-10.4, 10.35, 10-36

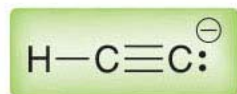
Η οξύτητα του ακετυλενίου



Το ακετυλένιο έχει μικρό pK_a που σημαίνει πως είναι πολύ πιο όξινο από το αιθάνιο και το αιθυλένιο.



ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ

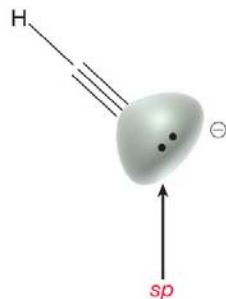
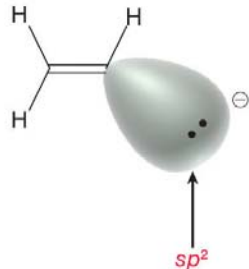
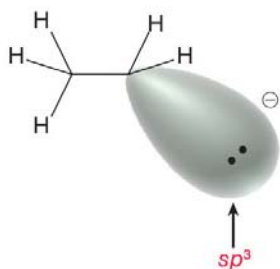


Ιόν ακετυλιδίου

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Η οξύτητα του ακετυλενίου μπορεί να εξηγηθεί από τη σταθερότητα της συζυγούς βάσης, του ιόντος δηλαδή του ακετυλιδίου.

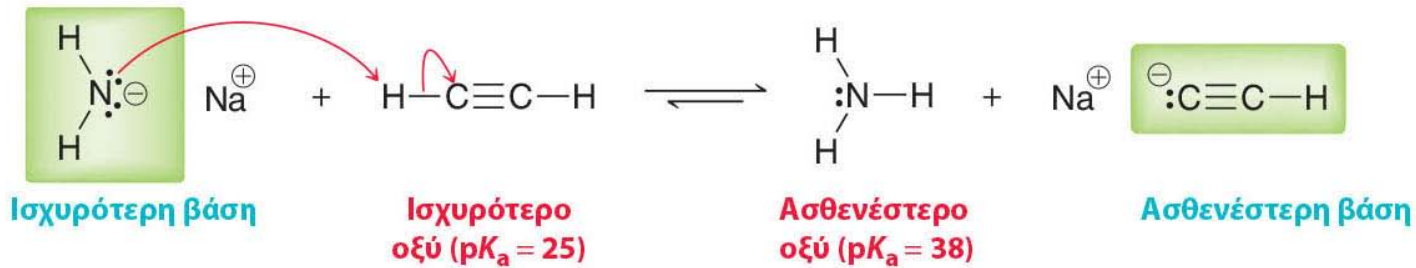


Σε ένα υβριδισμένο τροχιακό sp η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι πιο κοντά στον θετικά φορτισμένο πυρήνα και έτσι είναι σταθερότερο.

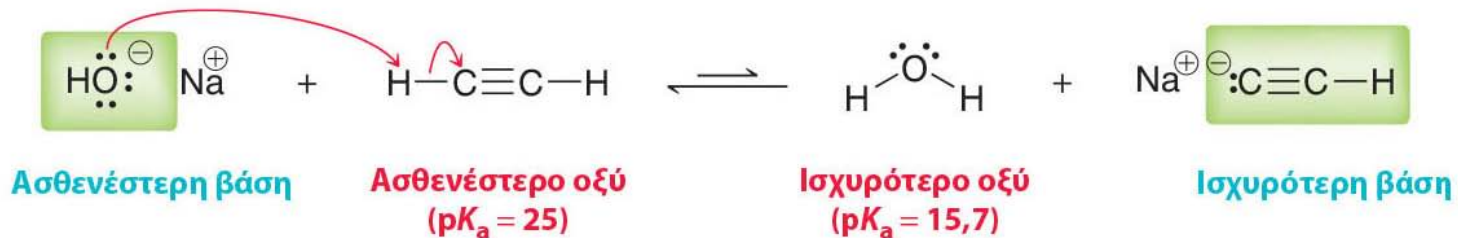
Εικόνα 10.3

Η συζυγής βάση του αιθανίου έχει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα υβριδικό τροχιακό sp^3 . Η συζυγής βάση του αιθυλενίου έχει το μονήρες ζεύγος σε ένα υβριδικό τροχιακό sp^2 και η συζυγής βάση του ακετυλενίου έχει το μονήρες ζεύγος σε ένα υβριδικό τροχιακό sp .

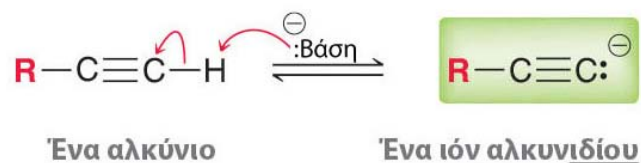
Η οξύτητα του ακετυλενίου



Η ισορροπία ευνοεί τον σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης



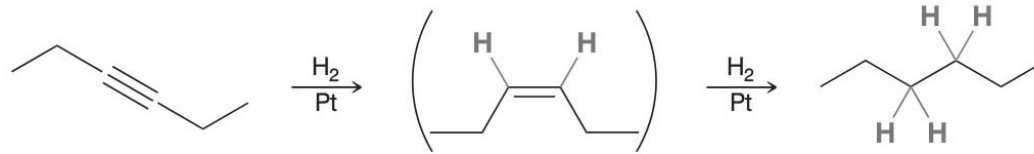
Η ισορροπία ευνοεί τον σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης



Τα ακραία ακετυλένια είναι επίσης όξινα και μπορούν επίσης να απομονωθούν με μια κατάλληλη βάση.

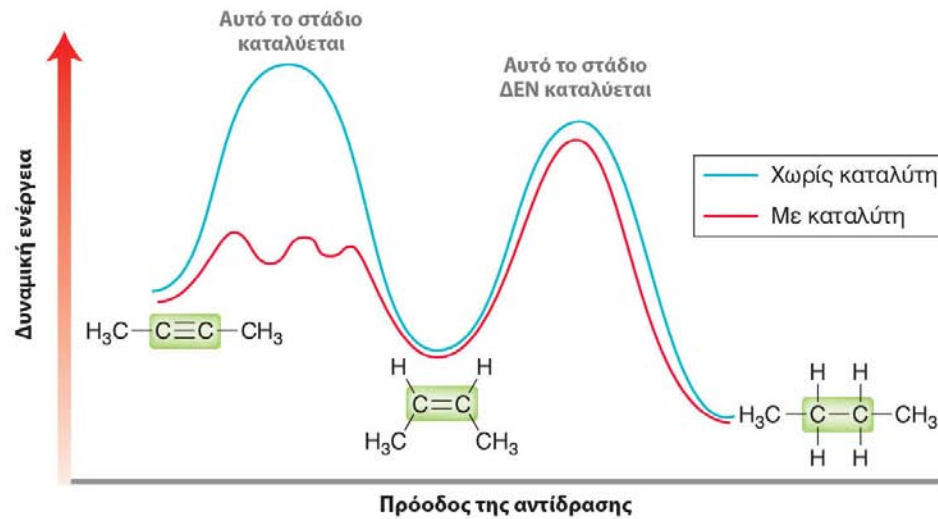
Αντιδράσεις Αλκυνίων

Αντίδραση Υδρογόνωσης



Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia



Εικόνα 10.4

Ένα ενεργειακό διάγραμμα όπου φαίνεται το αποτέλεσμα ενός δηλητηριασμένου καταλύτη. Η υδρογόνωση του αλκυνίου καταλύεται, αλλά η υδρογόνωση του αλκενίου που προέκυψε δεν καταλύεται.

Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

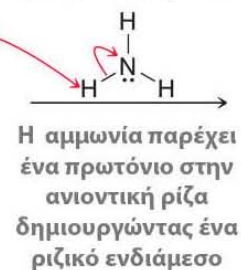
Αντιδράσεις Αλκυνίων

Αναγωγή με διαλυόμενο μέταλλο

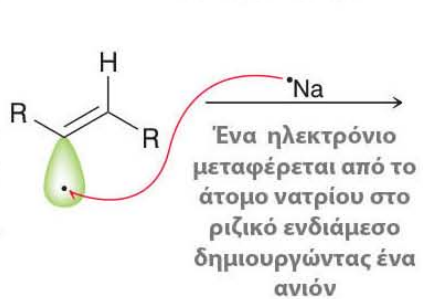
Πυρηνόφιλη προσβολή



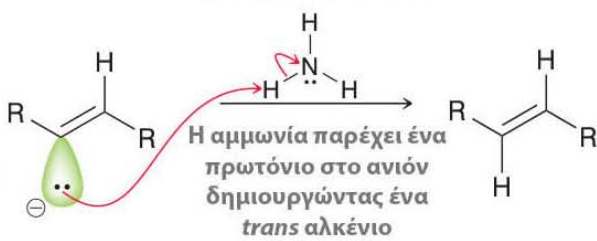
Μεταφορά πρωτονίου



Πυρηνόφιλη προσβολή



Μεταφορά πρωτονίου

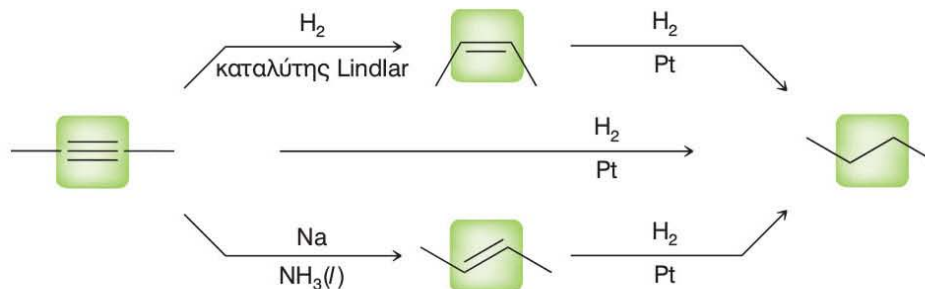


Αντιδράσεις Αλκυνίων

Σύνοψη Αναγωγής

ΕΙΚΟΝΑ 10.6

Σύνοψη των διαφόρων αντιδραστηρίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγωγή ενός αλκυνίου.

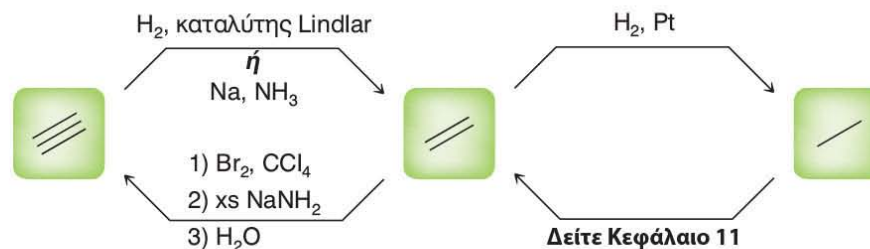


Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Εικόνα 10.7

Περίληψη των αντιδραστηρίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αλληλομετατροπή αλκανίων, αλκενίων και αλκυνίων.



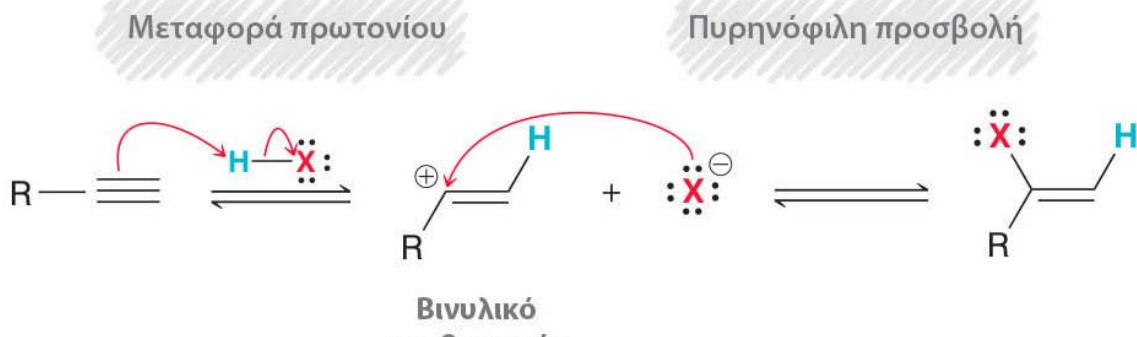
Copyright © 2015 Utopia Publishing

Utopia

Αντιδράσεις Αλκυνίων Υδραλογόνωση



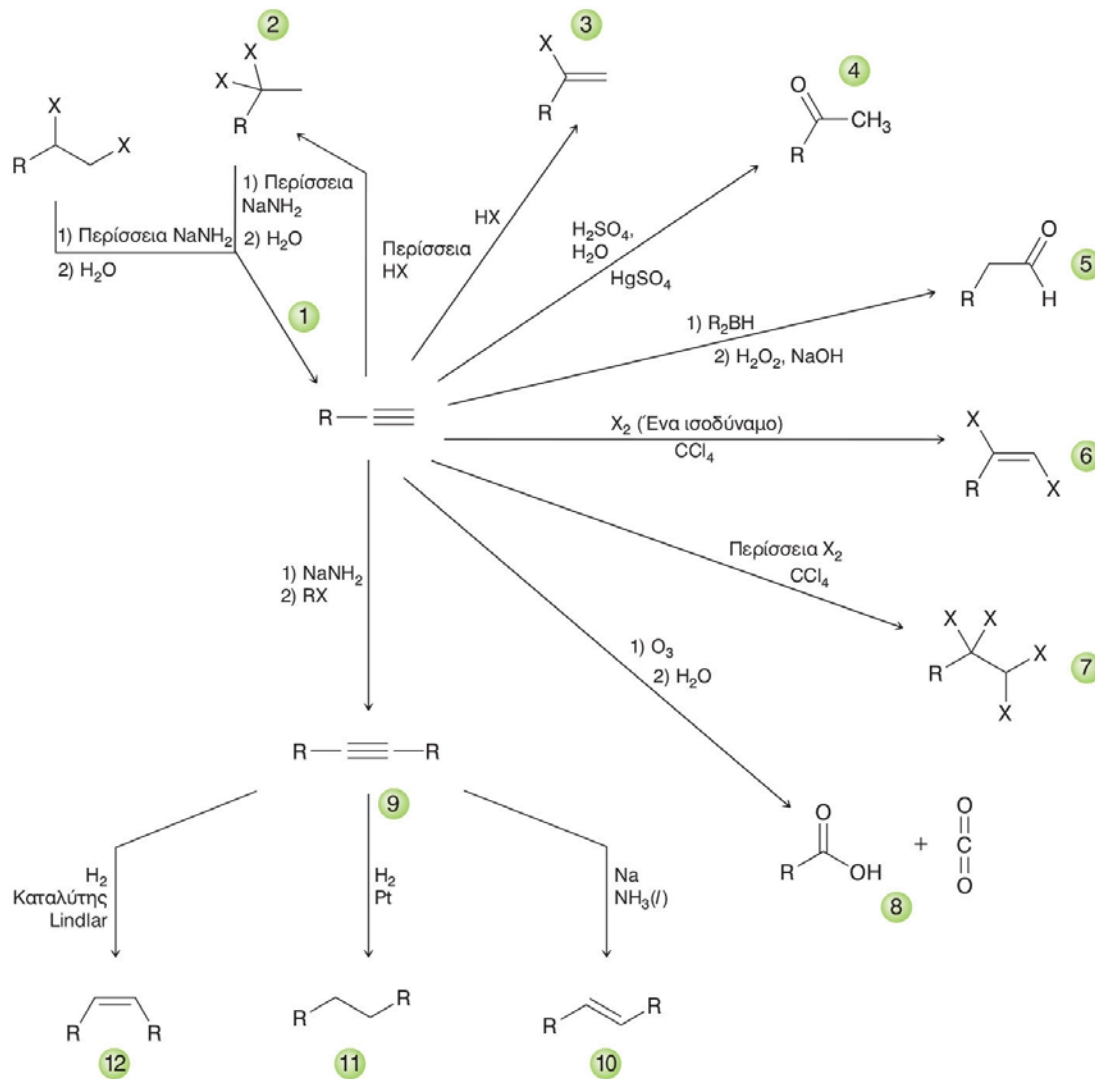
Στον διπλό δεσμό: 1) πρωτονίωση του αλκενίου για το σχηματισμό του σταθερότερου ενδιάμεσου καρβοκατιόντος, 2) πυρηνόφιλη προσβολή.



Στον τριπλό δεσμό: 1) πρωτονίωση του αλκυνίου για το σχηματισμό του καρβοκατιόντος, 2) πυρηνόφιλη προσβολή.



Σχηματισμός του σταθερότερου ενδιάμεσου βινυλο-κατιόντος εξηγεί την τοποεκλεκτικότητα. Το δευτεροταγές είναι σταθερότερο από το πρωτοταγές



1. Απόσπαση

2. Υδραλογόνωση (δύο ισοδύναμα)

3. Υδραλογόνωση (ένα ισοδύναμο)

4. Ενουδάτωση καταλυόμενη από οξύ

5. Υδροβορίωση-οξειδωση

6. Αλογόνωση (ένα ισοδύναμο)

7. Αλογόνωση (δύο ισοδύναμα)

8. Οζονόλυση

9. Αλκυλίωση

10. Αναγωγή με διαλυόμενο μέταλλο

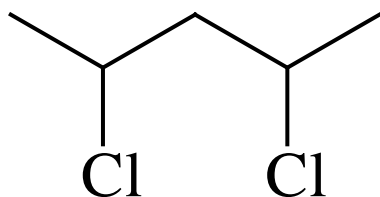
11. Υδρογόνωση

12. Υδρογόνωση με έναν
δηλητηριασμένο καταλύτη

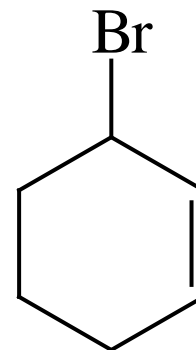
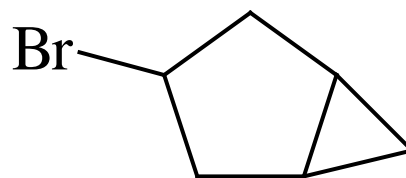
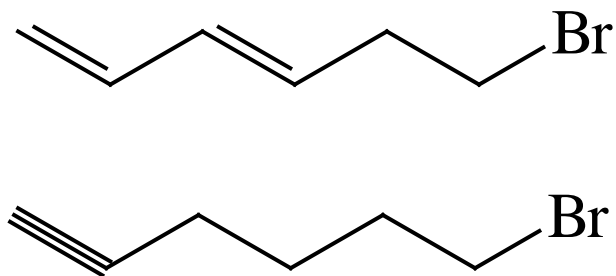
Αντιδράσεις Αλκυνίων

Ασκήσεις στο Βαθμό Ακορεστότητας

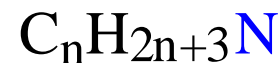
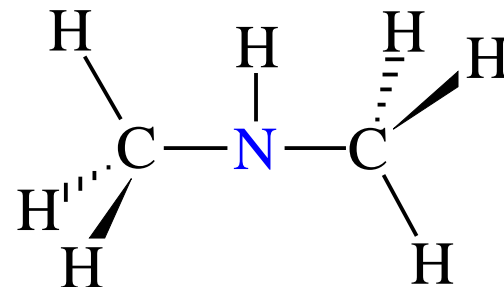
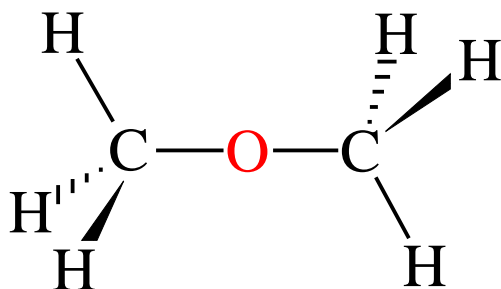
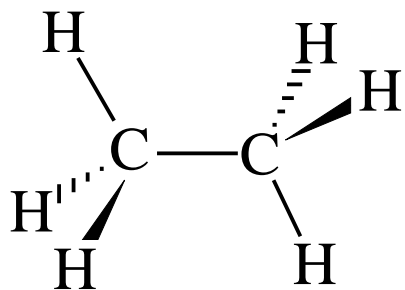
$C_5H_{10}Cl_2$ is saturated

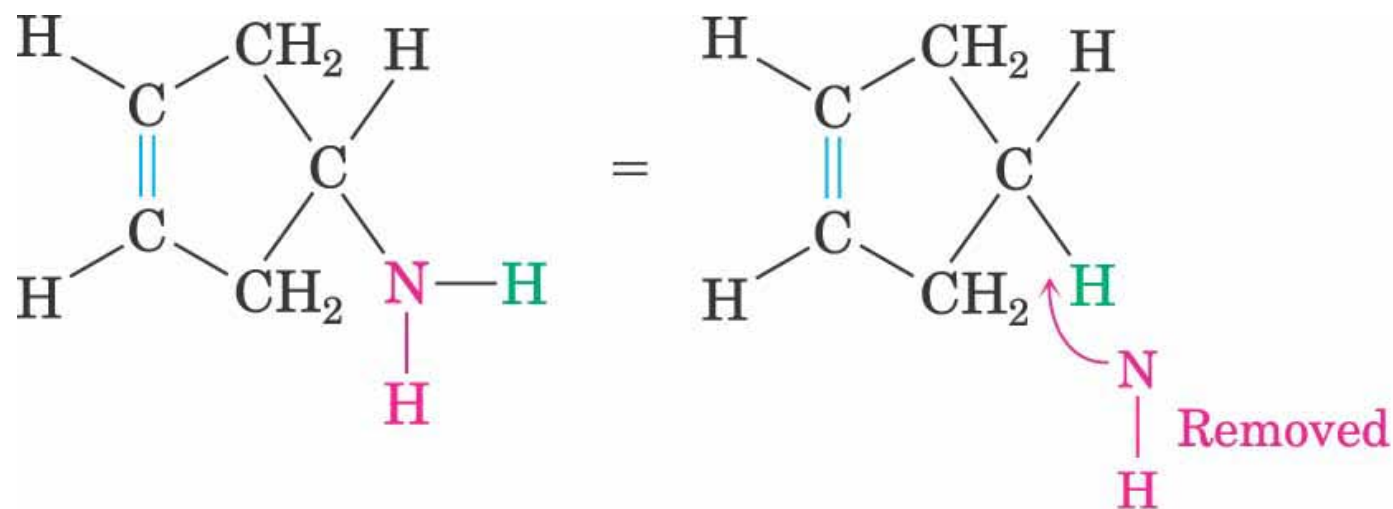


C_6H_9Br has 2 degrees of unsaturation



Saturated compounds with Oxygen and Nitrogen





C_5H_9N = “ C_5H_8 ” **Two unsaturations: one ring and one double bond**

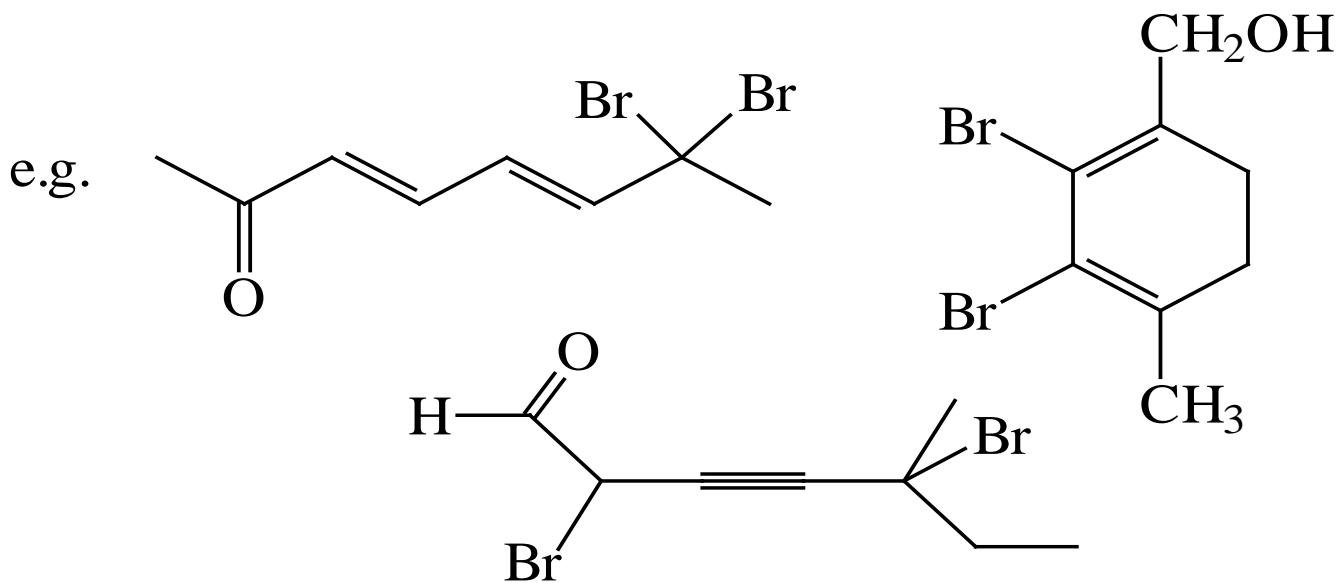
Determine the # elements of Unsaturation



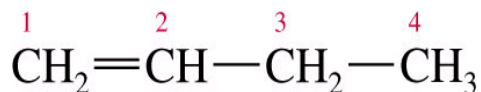
C_8H_{18} is saturated

compound is deficient by 6 "H's"

3 degrees of unsaturation

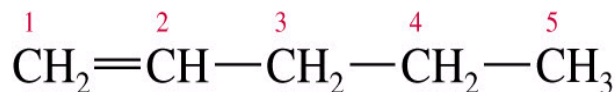


Ασκήσεις Ονοματολογίας Αλκενίων

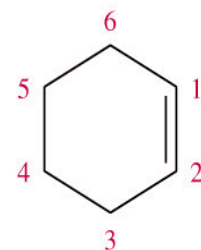


IUPAC names:
new IUPAC names:

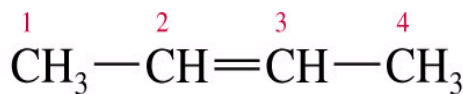
1-butene
but-1-ene



1-pentene
pent-1-ene

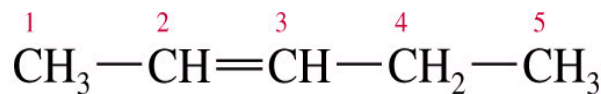


cyclohexene



IUPAC names:
new IUPAC names:

2-butene
but-2-ene



2-pentene
pent-2-ene

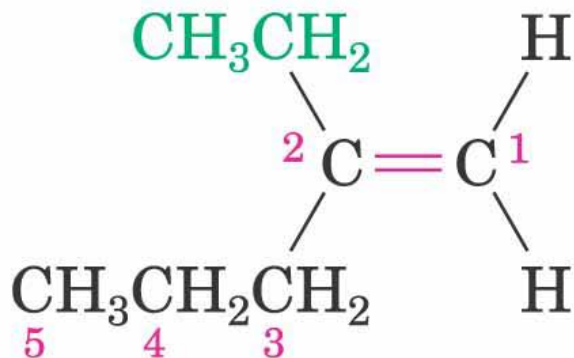
Ασκήσεις Ονοματολογίας Αλκενίων



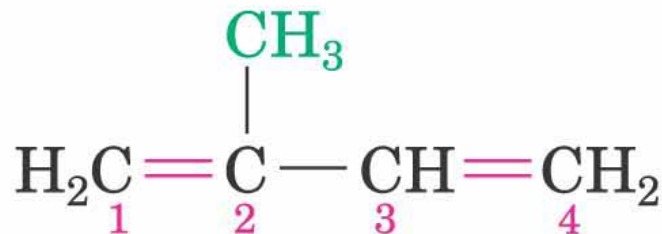
2-Hexene



2-Methyl-3-hexene



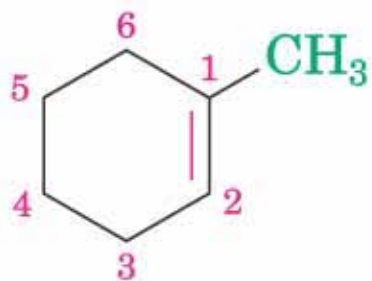
2-Ethyl-1-pentene



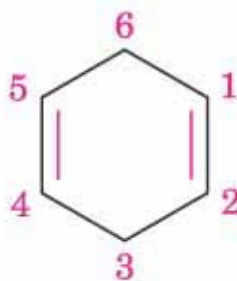
2-Methyl-1,3-butadiene

Ασκήσεις Ονοματολογίας Αλκενίων

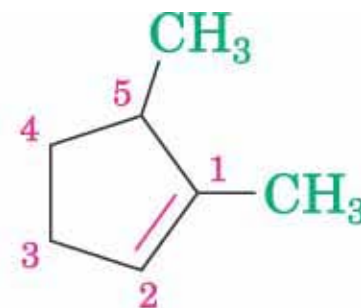
Κυκλικά αλκένια



1-Methylcyclohexene

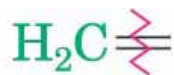


1,4-Cyclohexadiene



1,5-Dimethylcyclopentene

Άλκυλο ομάδες με π-Δεσμούς



A *methylene* group

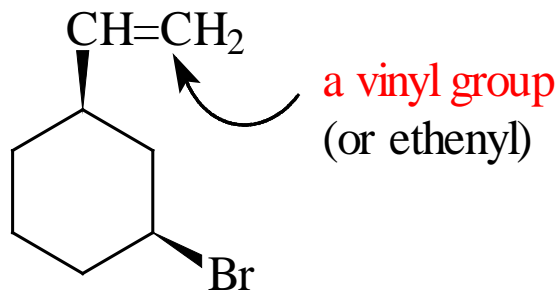
©2004 Thomson - Brooks/Cole



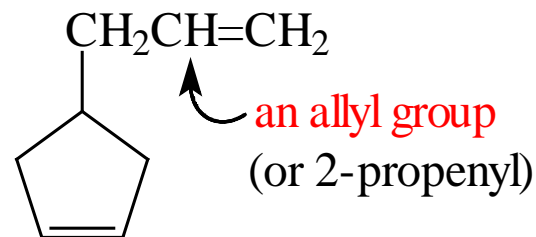
A *vinyl* group



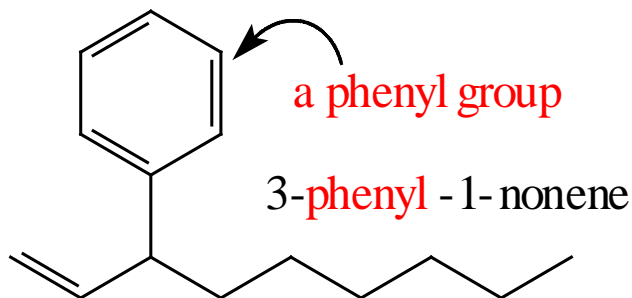
An *allyl* group



cis 1-bromo-3-*vinyl* cyclohexane

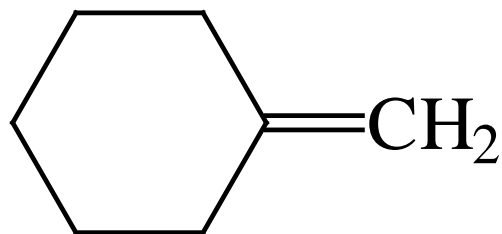


4-*allyl* cyclopentene

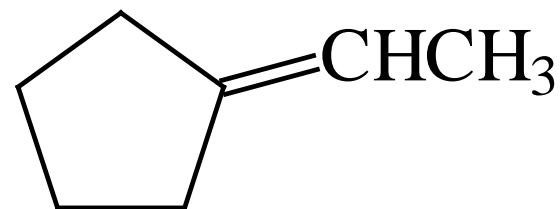


Αλκυλίδενο ομάδες

Διπλοί δεσμοί συμπυκνωμένοι σε δακτυλίους

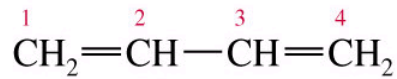


methylene cyclohexane



ethylidene cyclopentane

Πολυένια

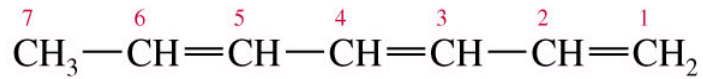


IUPAC names:

1,3-butadiene

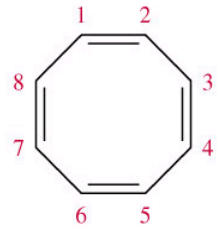
new IUPAC names:

buta-1,3-diene



1,3,5-heptatriene

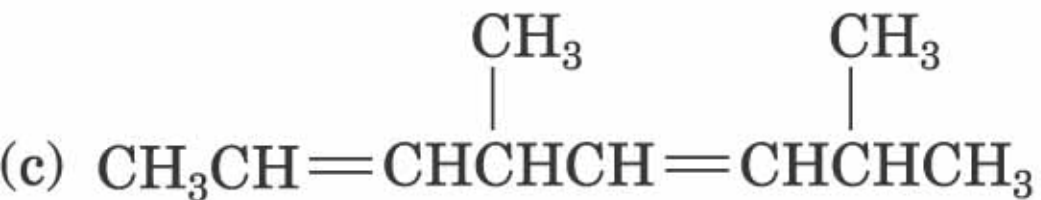
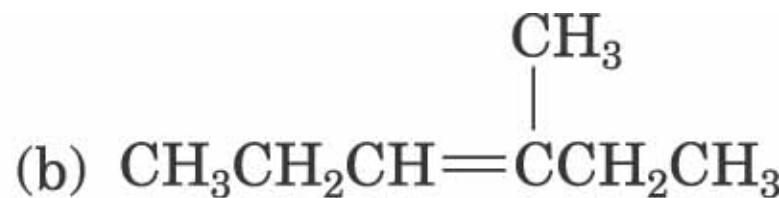
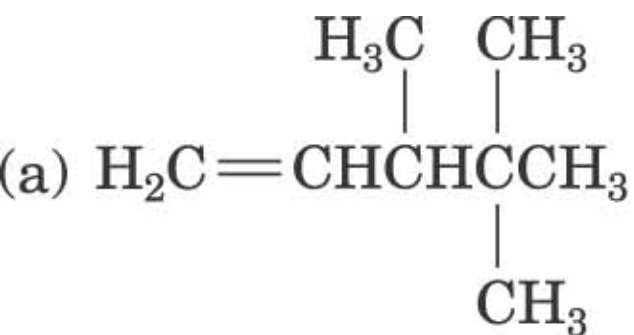
hepta-1,3,5-triene



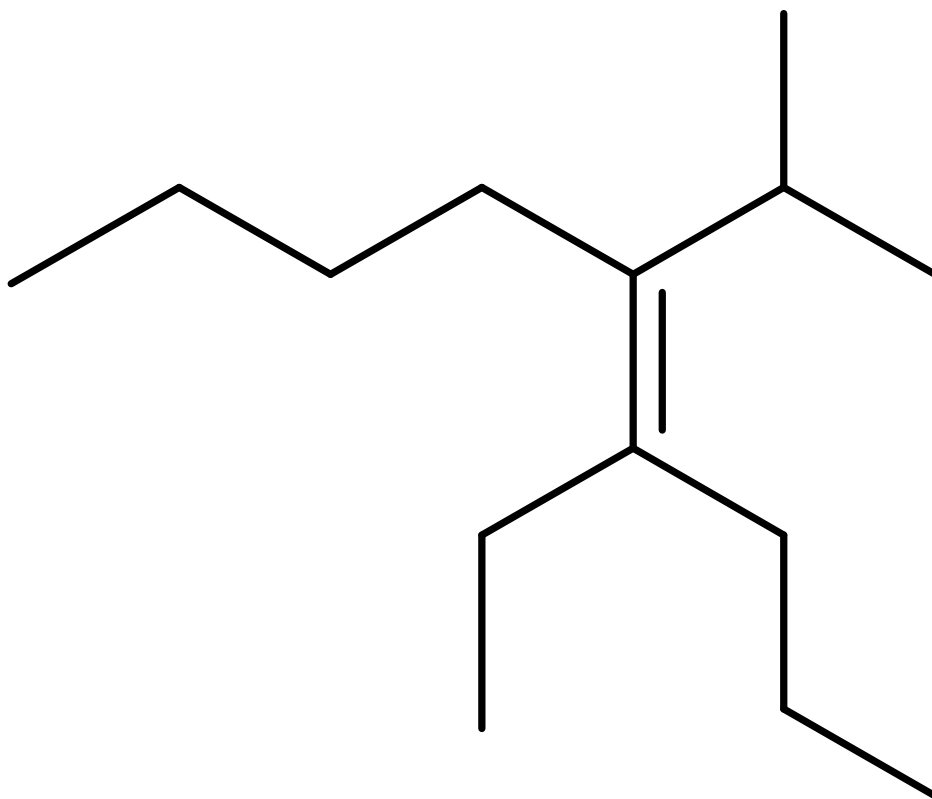
1,3,5,7-cyclooctatetraene

cycloocta-1,3,5,7-tetraene

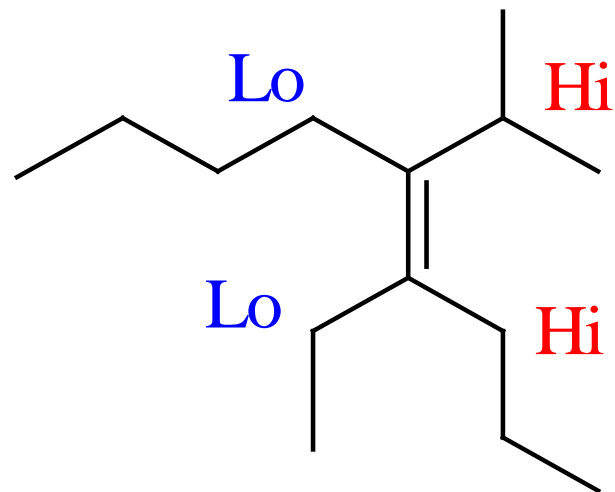
Ασκήσεις



Ασκήσεις

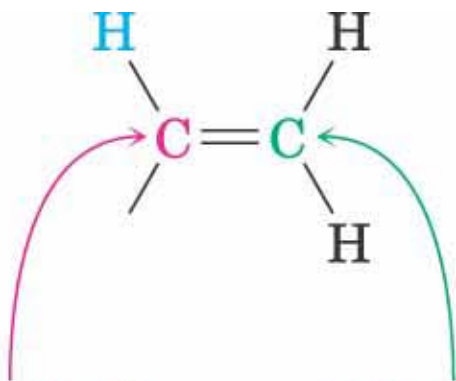


Ασκήσεις



(Z)-4-ethyl-5-isopropyl-4-nonene

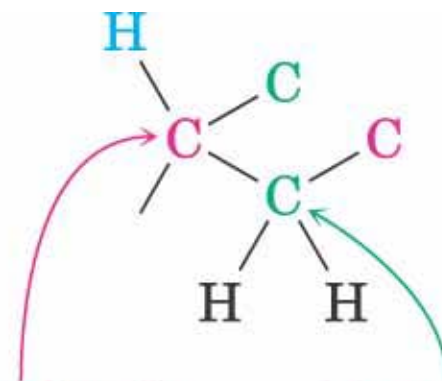
Priorities with Multiple Bonds



This carbon is bonded to H, C, C

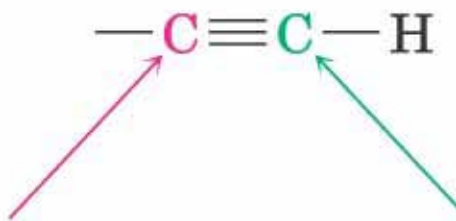
This carbon is bonded to H, H, C, C

is equivalent to



This carbon is bonded to H, C, C

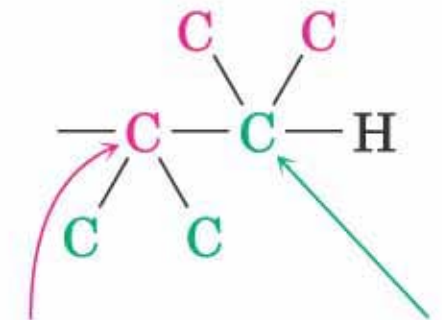
This carbon is bonded to H, H, C, C



This carbon is bonded to C, C, C

This carbon is bonded to H, C, C, C

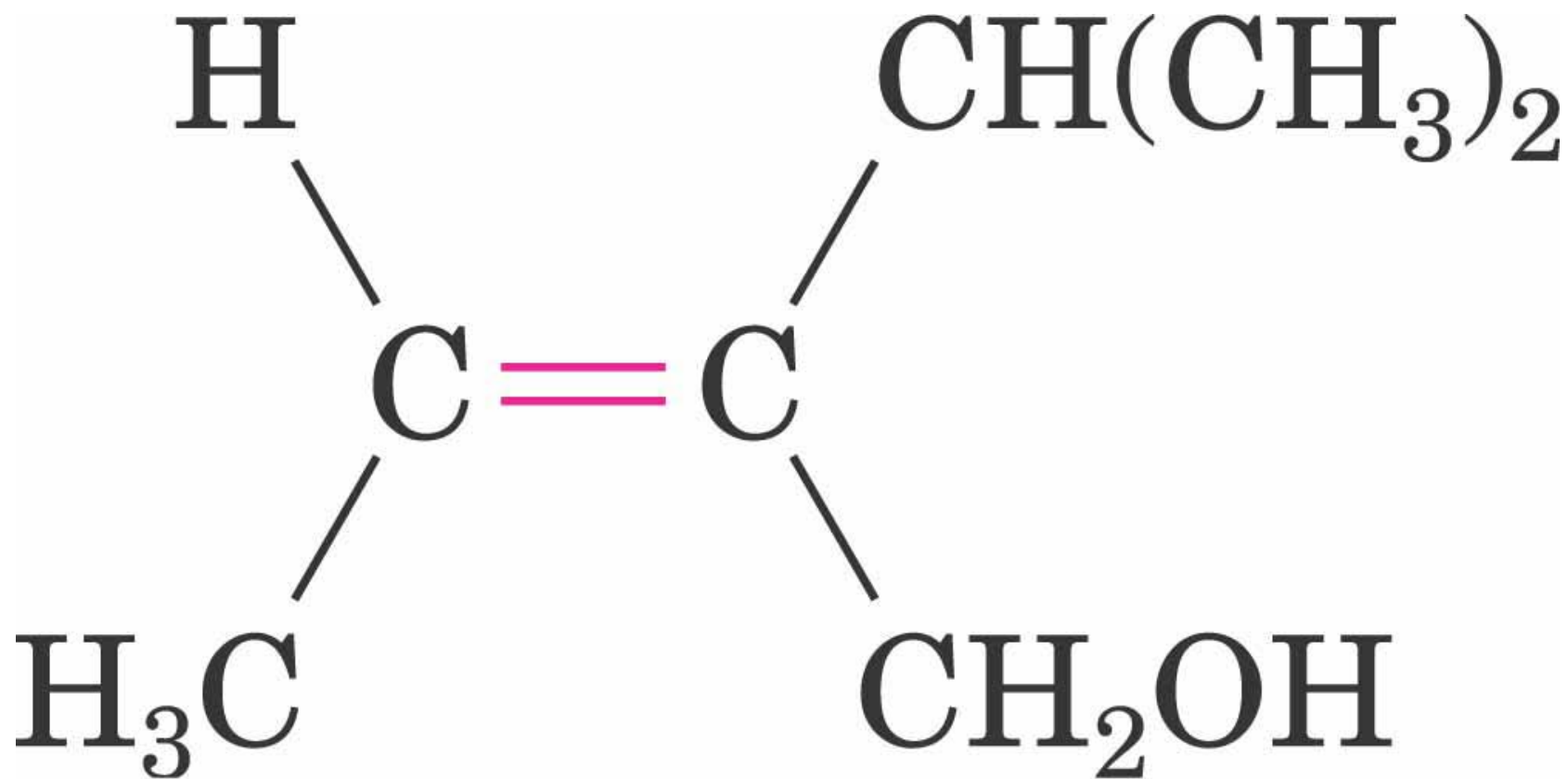
is equivalent to



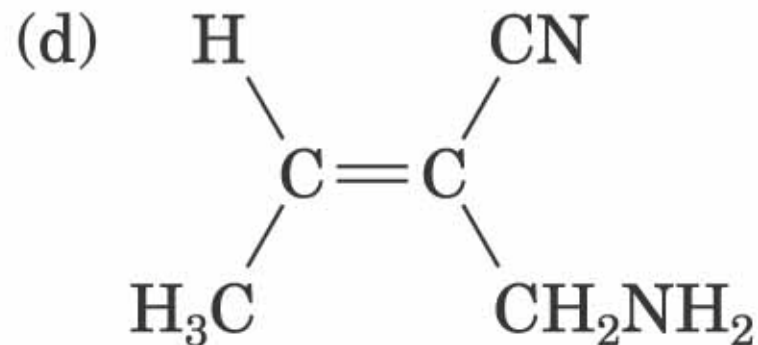
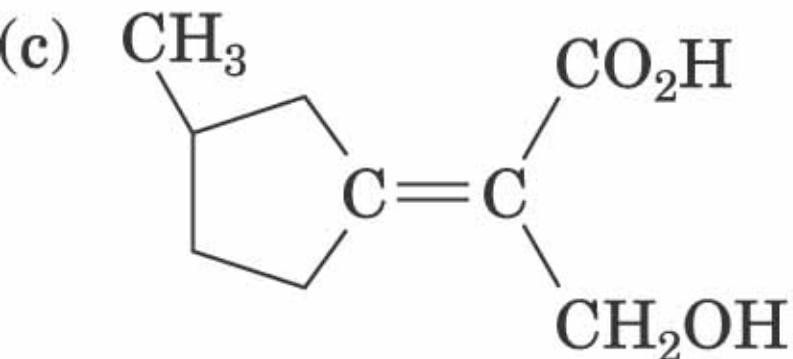
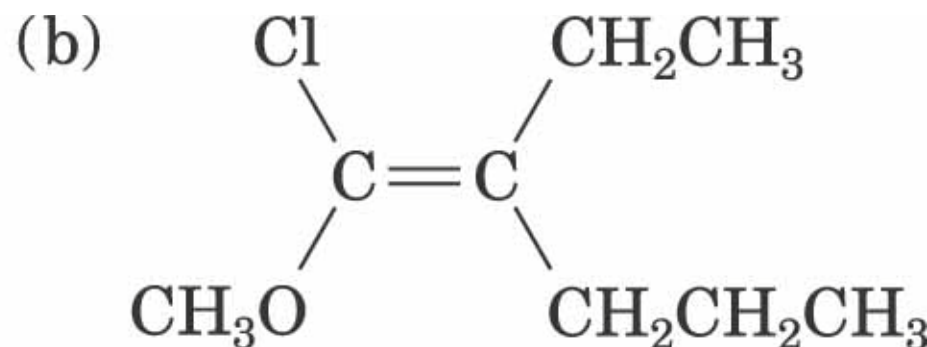
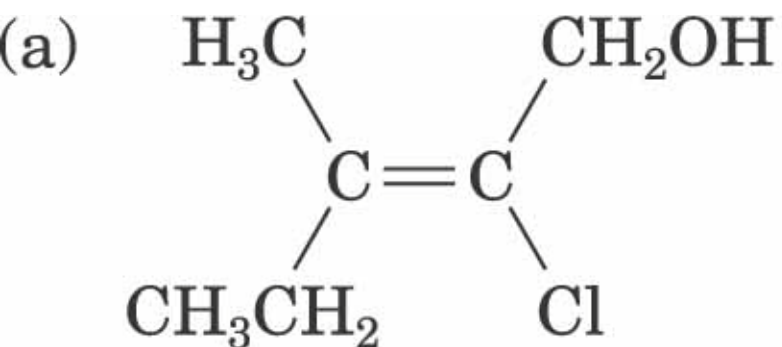
This carbon is bonded to C, C, C

This carbon is bonded to H, C, C, C

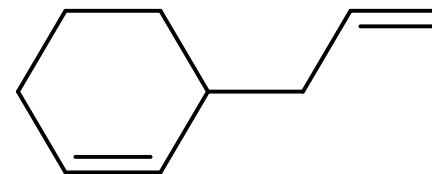
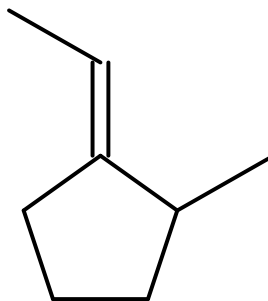
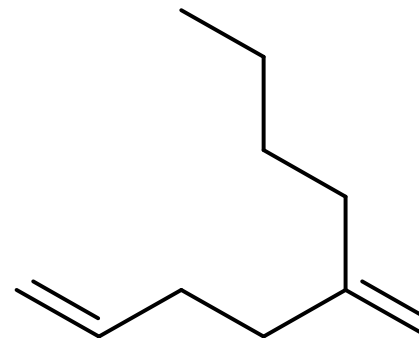
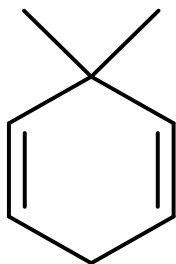
E or Z?

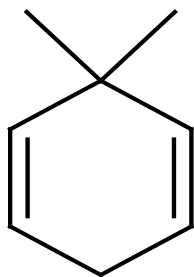


E or Z?

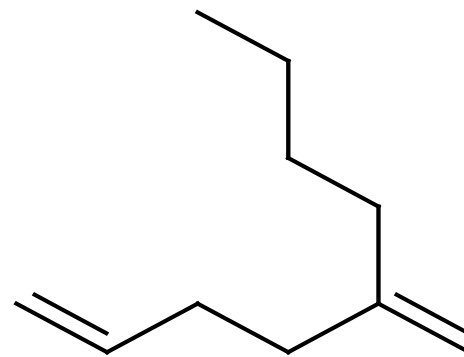


Name These

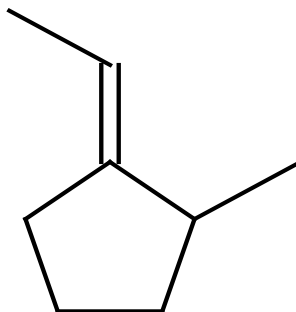




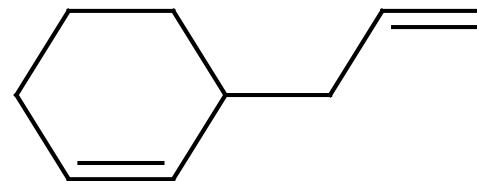
3,3-dimethyl-1,4-cyclohexadiene



2-butyl-1,5-hexadiene



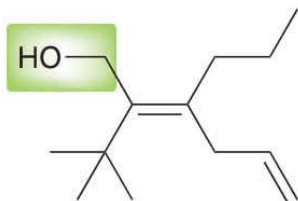
(E) 1-ethylidene-2-methylcyclopentane



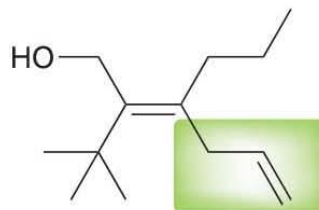
3-allylcyclohexene

8.2 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΕΝΟΣ ΔΙΠΛΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

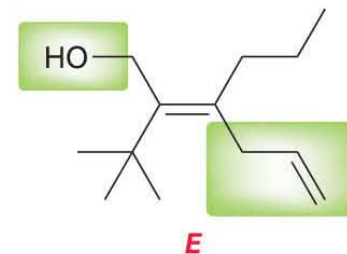
ΒΗΜΑ 1 Προσδιορίστε τις δύο ομάδες που συνδέονται στη μία βινυλική θέση και μετά καθορίστε ποια ομάδα έχει προτεραιότητα.



ΒΗΜΑ 2 Επαναλάβετε το βήμα 1 για την άλλη βινυλική θέση, μετακινούμενοι πέραν του διπλού δεσμού και αναζητώντας το πρώτο σημείο διαφοροποίησης.



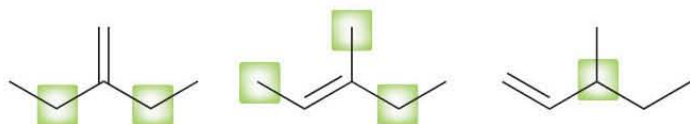
ΒΗΜΑ 3 Προσδιορίστε αν οι προτεραιότητες βρίσκονται στην ίδια πλευρά (Z) ή σε αντίθετες πλευρές (E) του διπλού δεσμού.



Λύστε τα Προβλήματα 8.5, 8.6, 8.51

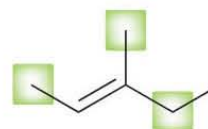
8.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΙΣΟΜΕΡΙΚΩΝ ΑΛΚΕΝΙΩΝ

ΒΗΜΑ 1 Προσδιορίστε τον βαθμό υποκατάστασης για κάθε αλκένιο.



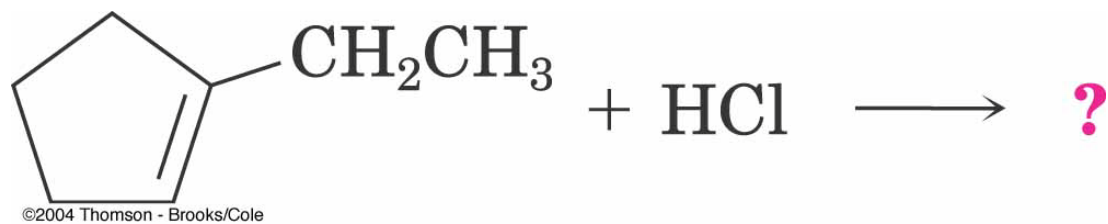
Διυποκατεστημένο **Τριυποκατεστημένο** **Μονοϋποκατεστημένο**

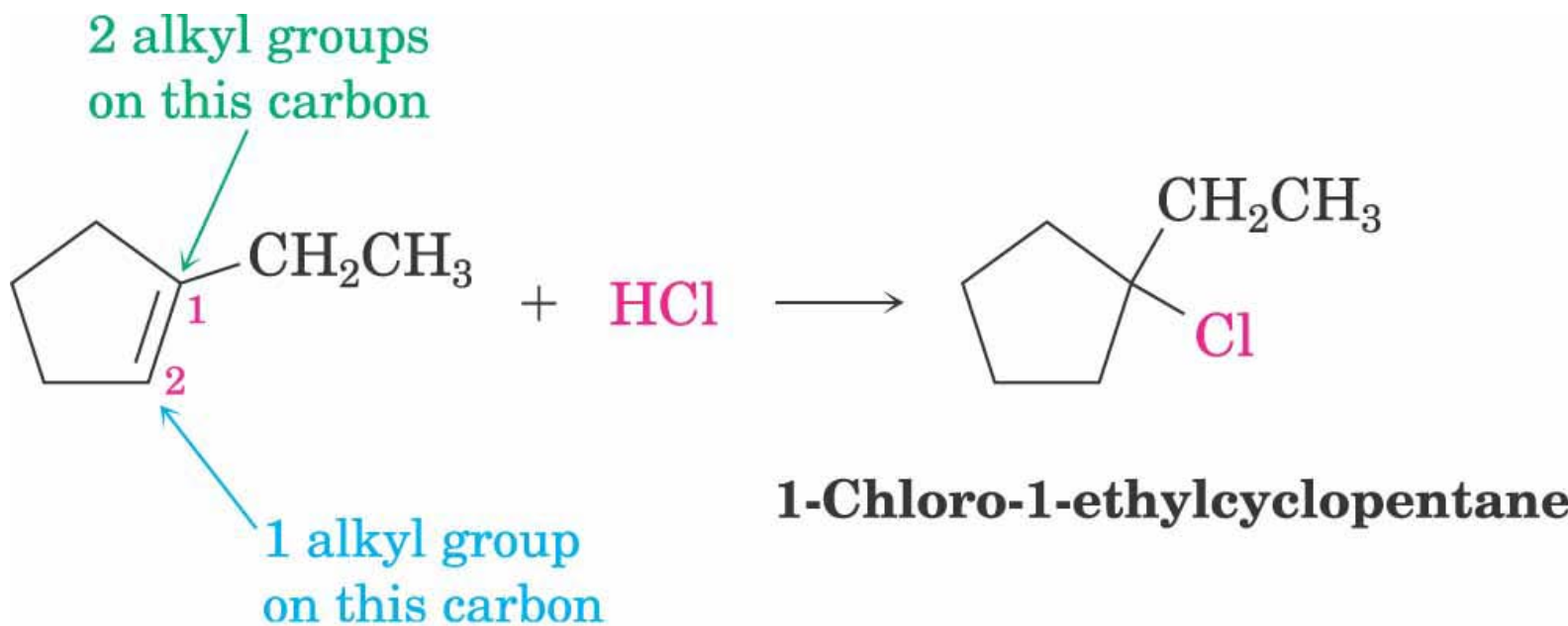
ΒΗΜΑ 2 Επιλέξτε το αλκένιο που είναι το πλέον υποκατεστημένο.



Τριυποκατεστημένο

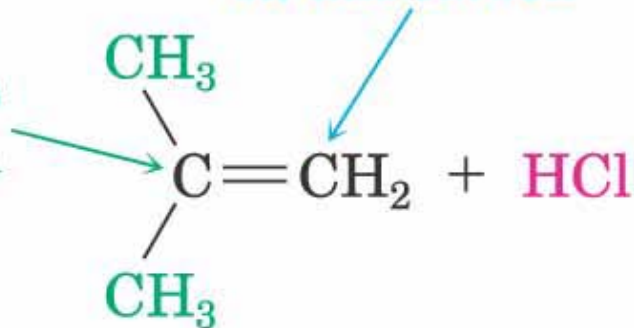
Λύστε τα Προβλήματα 8.7, 8.8, 8.53



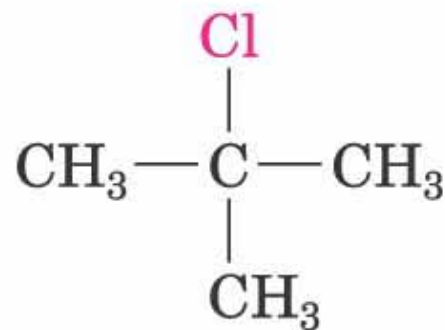


No alkyl groups
on this carbon

2 alkyl groups
on this carbon



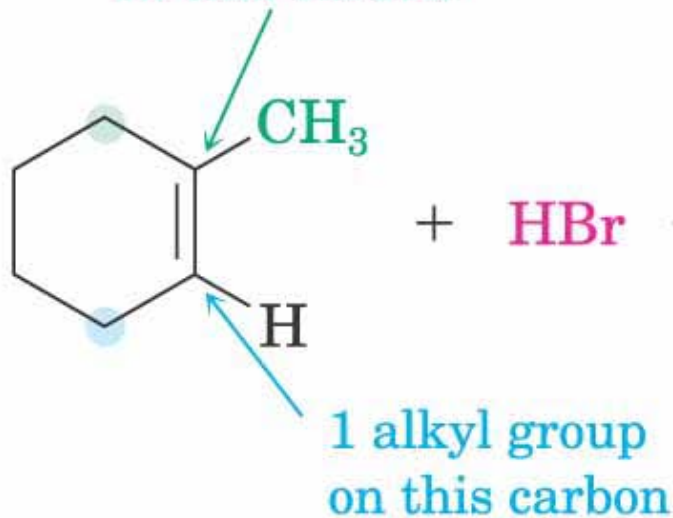
Ether



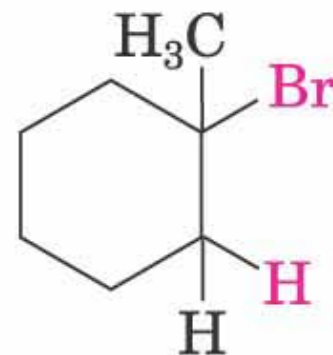
2-Methylpropene

2-Chloro-2-methylpropane

2 alkyl groups
on this carbon



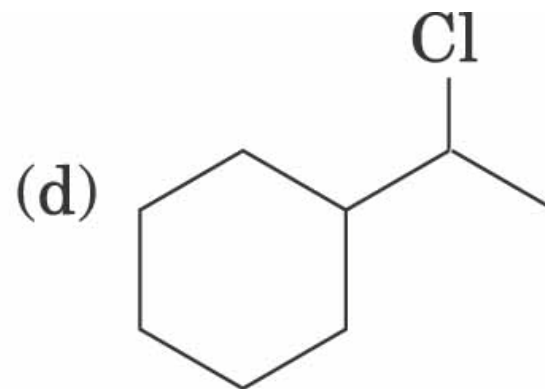
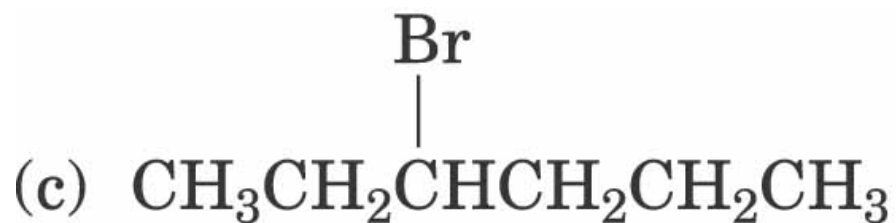
Ether



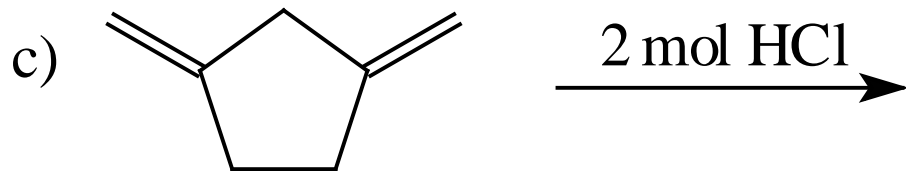
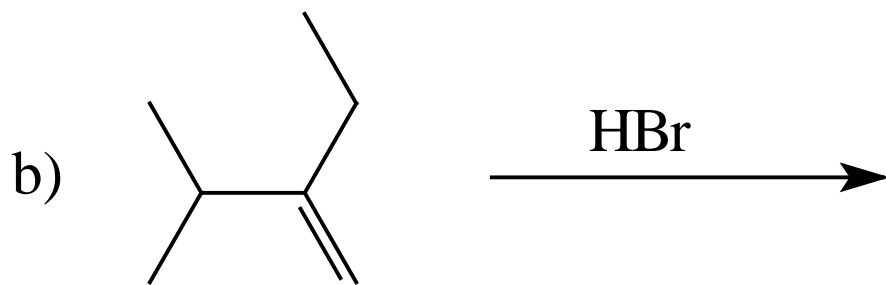
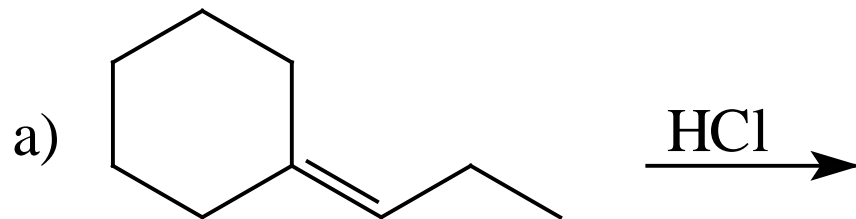
1-Methylcyclohexene

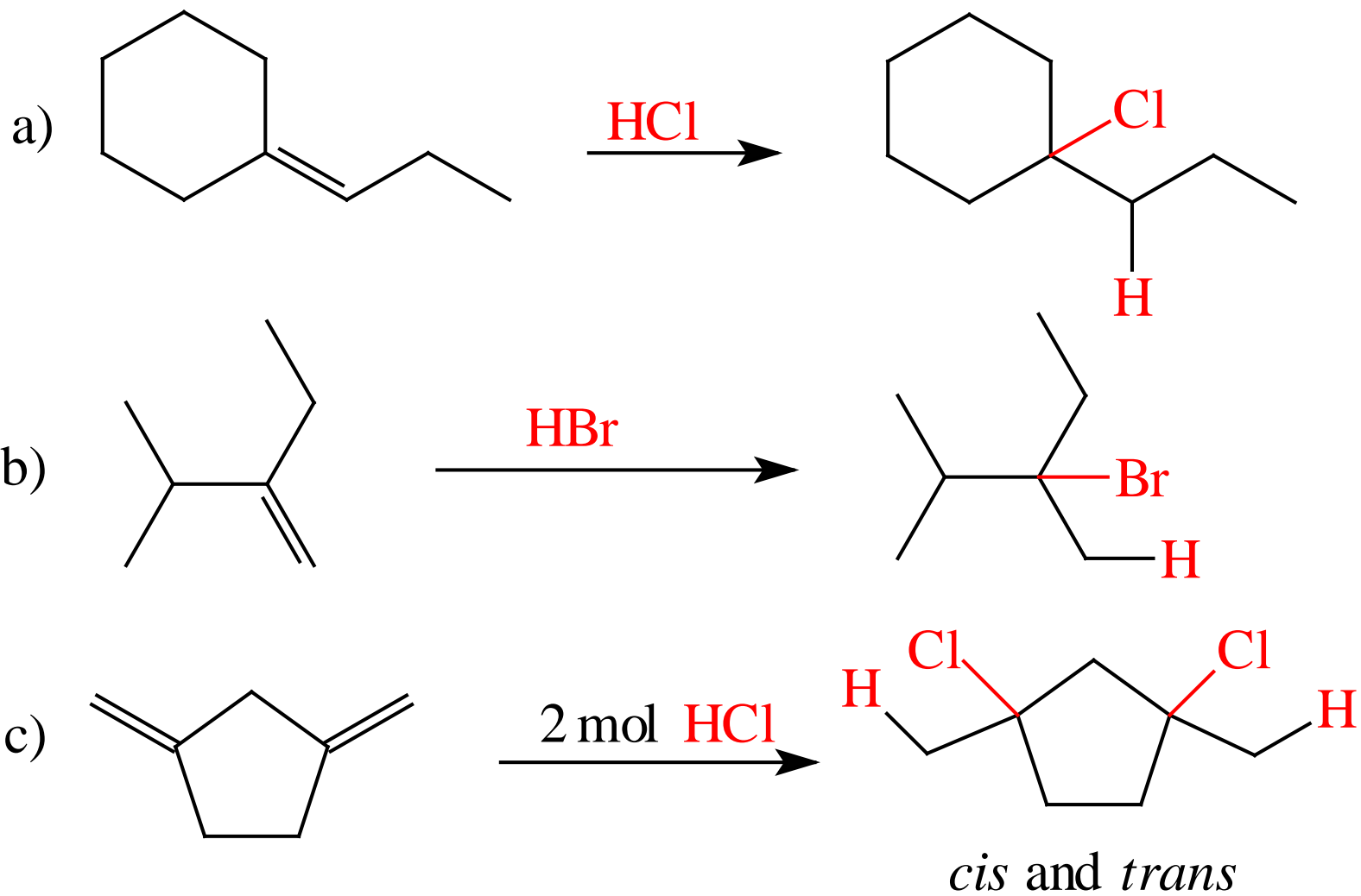
1-Bromo-1-methylcyclohexane

What Alkenes are Needed to form These Alkyl Halides?



Determine the major product:





Rearrangements

