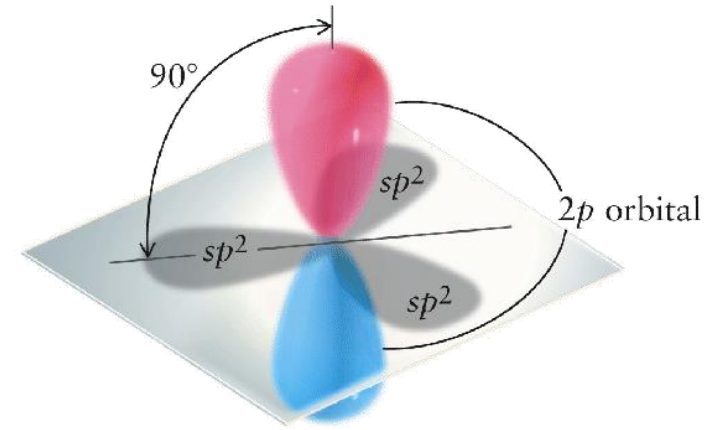
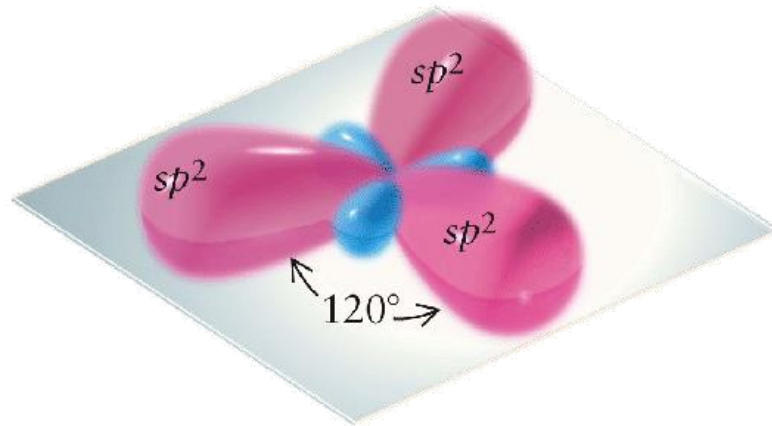
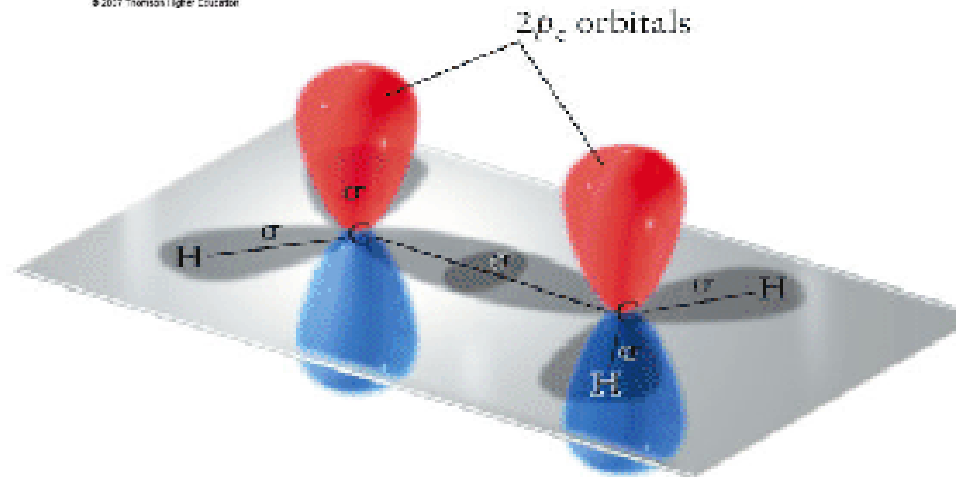


ΑΛΚΕΝΙΑ

ΔΟΜΗ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ



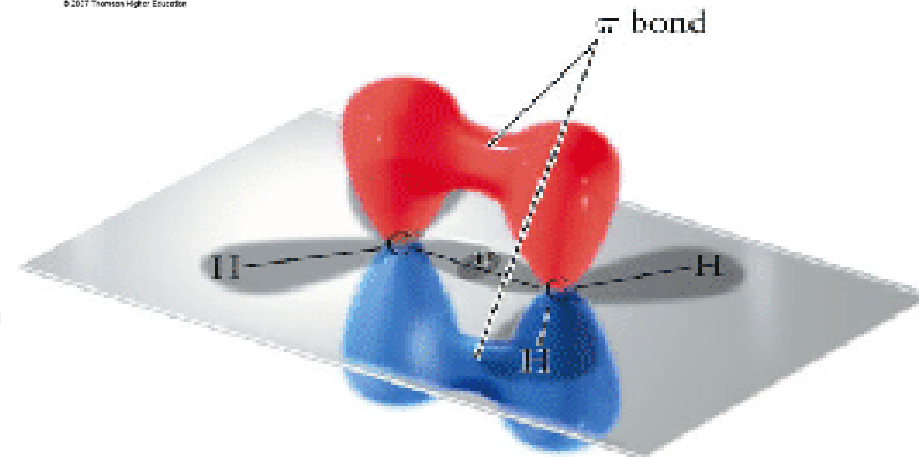
© 2007 Thomson Higher Education



(a)

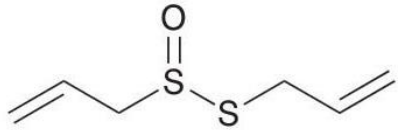
© 2007 Thomson Higher Education

© 2007 Thomson Higher Education



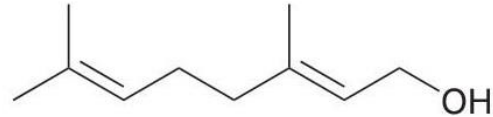
(b)

Αλκένια στη φύση



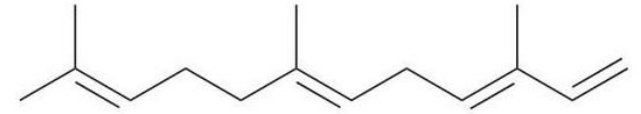
Αλλισίνη (Allicin)

Υπεύθυνη για τη μυρωδιά του σκόρδου



Γερανιόλη (Geraniol)

Απομονώθηκε από τα τριαντάφυλλα και χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία



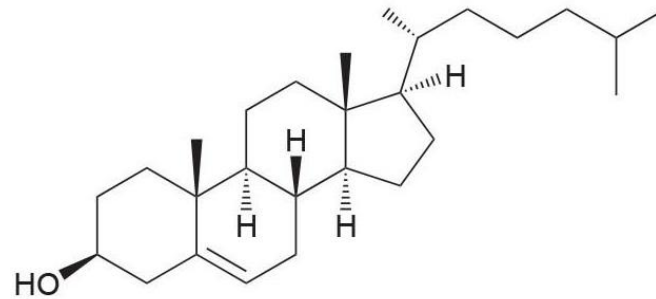
α-Φερνεσένιο (α-Farnesene)

Βρέθηκε στο φυσικό κηρώδες περίβλημα της φλούδας των μήλων



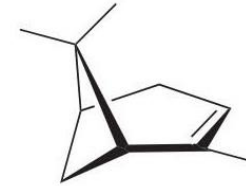
Λιμονένιο (Limonene)

Υπεύθυνο για την έντονη μυρωδιά των πορτοκαλιών



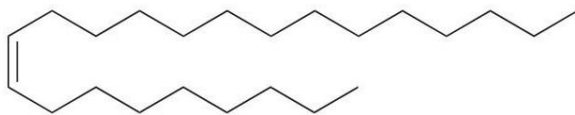
Χοληστερόλη (Cholesterol)

Παράγεται από όλα τα ζώα. Αυτή η ένωση παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές πορείες



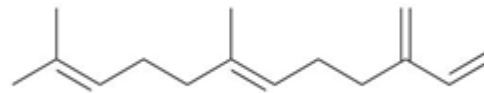
α-Πινένιο (α-Pinene)

Απομονώθηκε από τη ρητίνη των πεύκων. Κύριο συστατικό στο νέφτι (διαλυτικό βαφής)



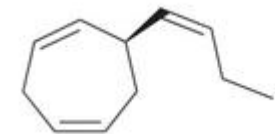
Μουσκαλούρη (Muscalure)

Φερομόνη φύλου της κοινής μύγας



(β-Farnesene)

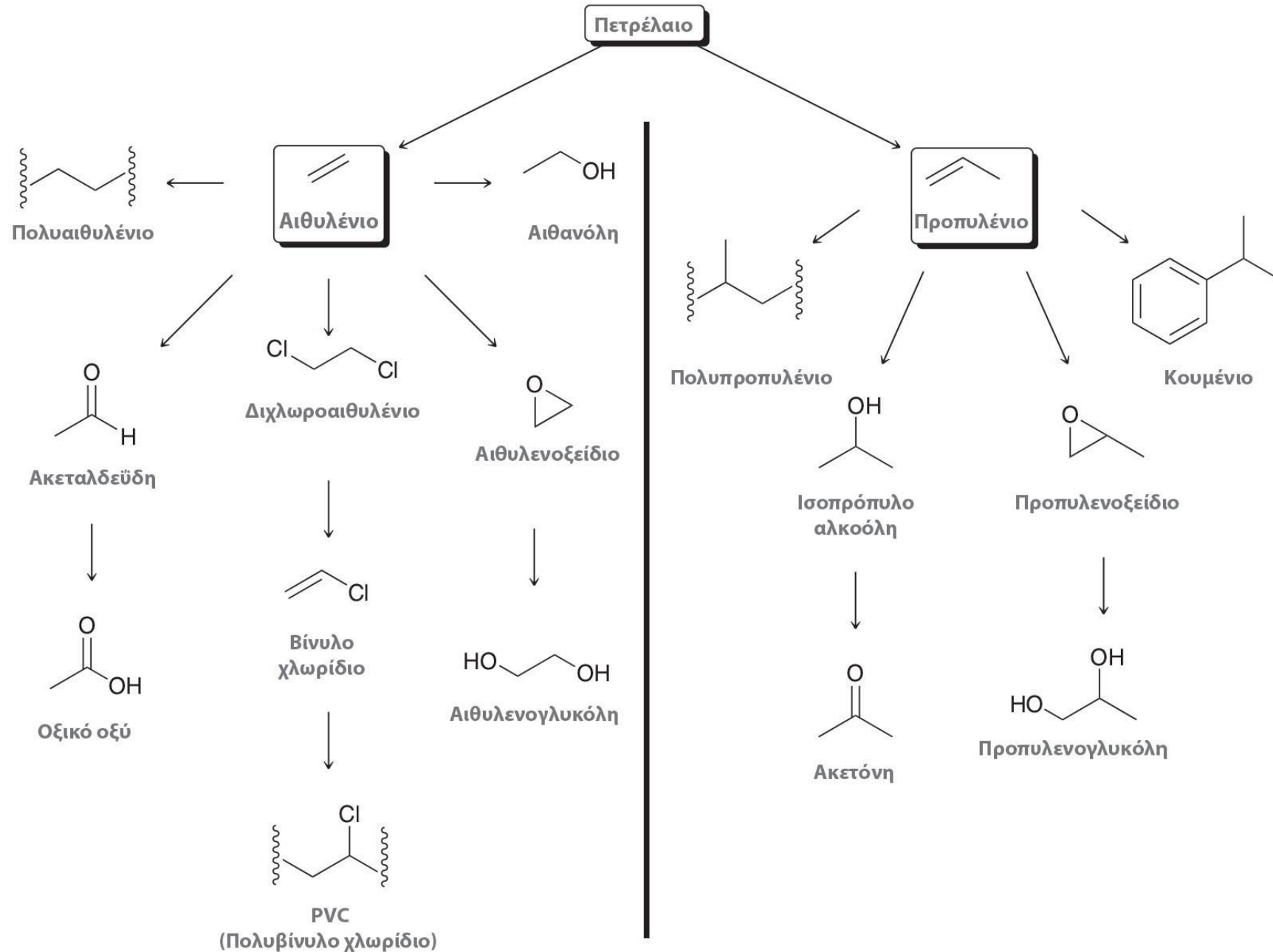
Φερομόνη συναγερμού (επαγρύπνησης) της αφίδας



Εκτοκαρπένιο (Ectocarpene)

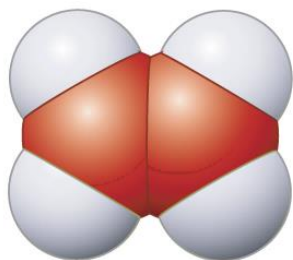
Φερομόνη που απελευθερώνεται από τα αυγά του θαλάσσιου φύκου *Ectocarpus siliculosus* για να ελκύονται τα σπερματικά κζτταρα

Αλκένια στη βιομηχανία: Ενώσεις που παράγονται από αιθυλένιο και προπυλένιο



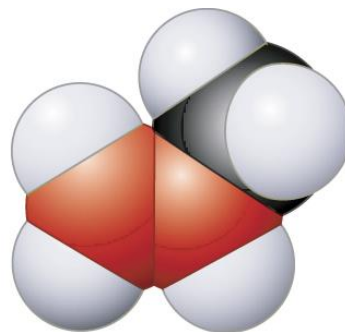
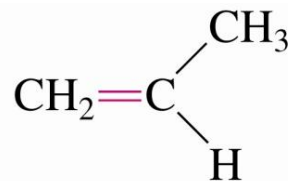
Ονομασία των αλκενίων

- Η χαρακτηριστική λειτουργική ομάδα των αλκενίων είναι ο διπλός δεσμός C=C.
- Μερικά αλκένια είναι ακόμη γνωστά με κοινά ονόματα, στα οποία η κατάληξη **-άνιο** των αντιστοίχων αλκανίων έχει αντικατασταθεί με την κατάληξη **-υλένιο**.
- Στην ονοματολογία κατά IUPAC χρησιμοποιείται η απλούστερη κατάληξη **-ένιο** αντί της **-υλένιο**, όπως στα ονόματα **αιθένιο** και **προπένιο**.



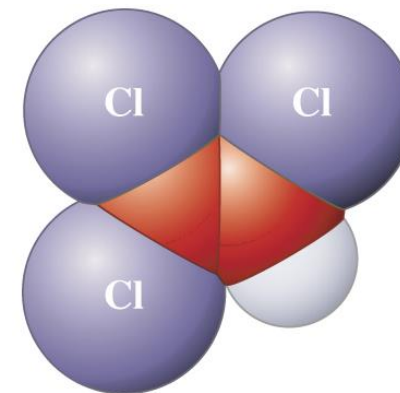
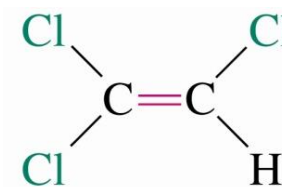
Αιθυλένιο

(Ορμόνη ωρίμανσης φρούτων των φυτών)



Προπυλένιο

(Πρώτη ύλη για πλαστικά)



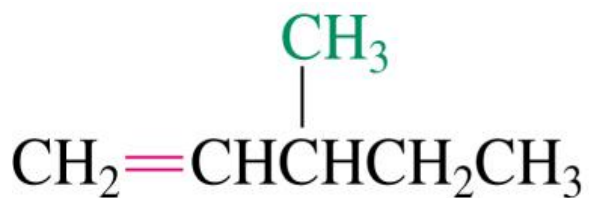
Τριχλωροαιθυλένιο

(Κοινός διαλύτης καθαριστηρίων)

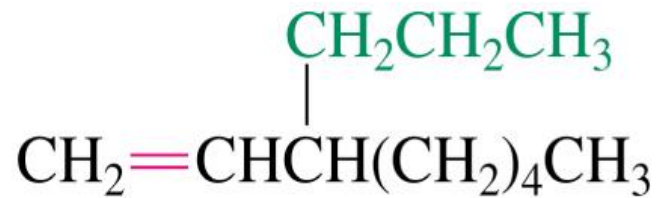
Ονομασία των αλκενίων

Κανόνας 1

- Ως κύρια αλυσίδα λαμβάνεται η μακρύτερη αλυσίδα, η οποία **περιλαμβάνει και τα δύο άτομα** που σχηματίζουν τον διπλό δεσμό

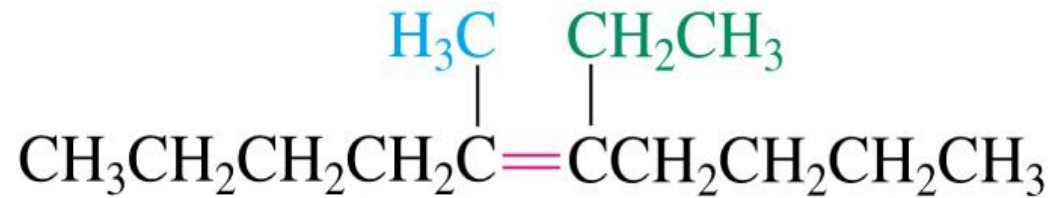


Ένα **μεθυλοπεντένιο**



Ένα **προπυλοκτενίο**

(Όχι ένα παράγωγο του
εξενίου ή εννεανίου)



Ένα **αιθυλομεθυλοδεκένιο**

(Όχι ένα παράγωγο του πεντενίου
ή επτενίου ή οκτενίου)

Ονομασία των αλκενίων

Κανόνας 2

- Η θέση του διπλού δεσμού στην κύρια αλυσίδα δηλώνεται με έναν αριθμό. Η αρίθμηση αρχίζει από το άκρο που είναι **πιο κοντά** στον διπλό δεσμό.



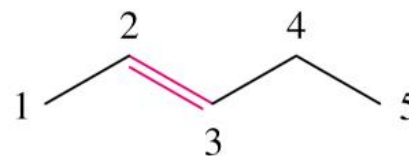
1-Βουτένιο

(Ένα τερματικό αλκένιο·
όχι 3-βουτένιο)



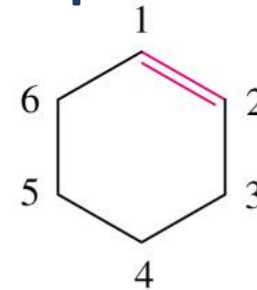
2-Βουτένιο

(Ένα εσωτερικό αλκένιο
και ισομερές διπλού δεσμού
του 1-βουτενίου)



2-Πεντένιο

(Όχι 3-πεντένιο)



Κυκλοεξένιο

- Αλκένια με τον ίδιο μοριακό τύπο που διαφέρουν ως προς τη θέση του διπλού δεσμού (π.χ. 1-βουτένιο και 2-βουτένιο) είναι συντακτικά ισομερή και ονομάζονται και **ισομερή διπλού δεσμού**.
- Ένα 1-αλκένιο αναφέρεται επίσης ως ένα **τερματικό (terminal) αλκένιο**. Τα υπόλοιπα ονομάζονται **εσωτερικά (internal) αλκένια**.

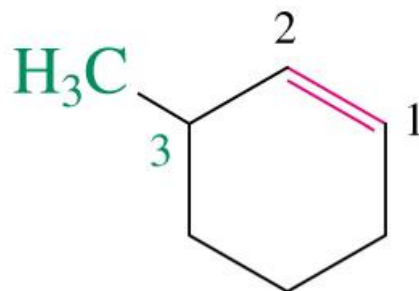
Ονομασία των αλκενίων

Κανόνας 3

- Οι υποκαταστάτες και οι θέσεις τους προστίθενται ως προθέματα στο όνομα του αλκενίου. Εάν η κύρια αλυσίδα είναι συμμετρική, η αρίθμηση αρχίζει από το άκρο το οποίο δίνει στον πρώτο υποκαταστάτη κατά μήκος της αλυσίδας τον μικρότερο δυνατό αριθμό.



3-Μεθυλο-1-πεντένιο



3-Μεθυλοκυκλοεξένιο

(Όχι 6-μεθυλοκυκλοεξένιο)



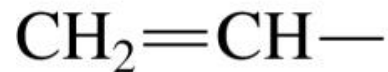
2-Μεθυλο-3-εξένιο

(Όχι 5-μεθυλο-3-εξένιο)

Ονομασία των αλκενίων

Κανόνας 4

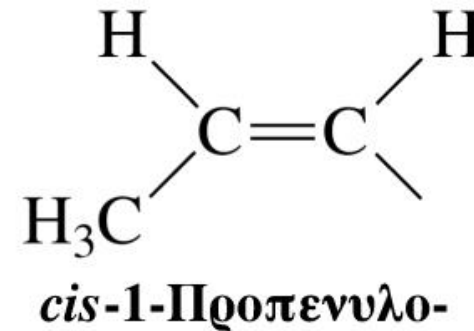
- Οι υποκαταστάτες που περιέχουν έναν διπλό δεσμό ονομάζονται με το πρόθεμα **αλκενυλο-**: π. χ. **αιθενυλο-** (κοινό όνομα, **βινυλο-**), **2-προπενυλο-** (**αλλυλο**) και **cis- ή trans-1-προπενυλο-**.
- Η αρίθμηση ενός υποκαταστάτη αρχίζει από το σημείο που ενώνεται με τη βασική αλυσίδα.



Αιθενυλο-
(Βινυλο-)



2-Προπενυλο-
(Αλλυλο-)

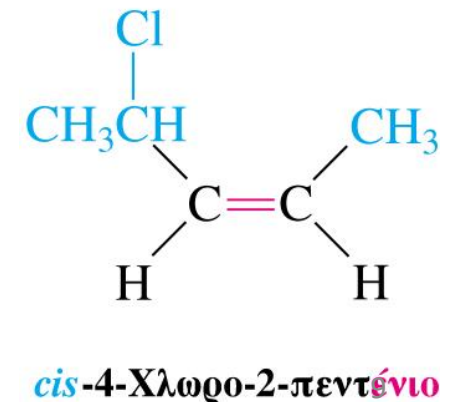
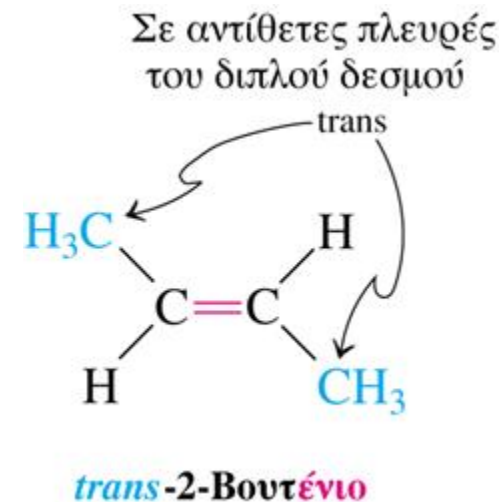
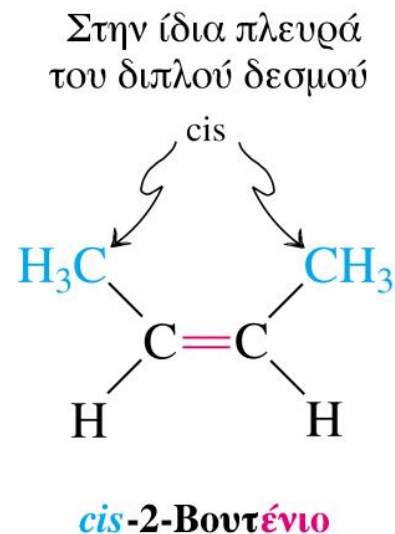


cis-1-Προπενυλο-

Στερεοϊσομέρεια στα αλκένια και ονομασία των στερεοϊσομερών

Κανόνας 5

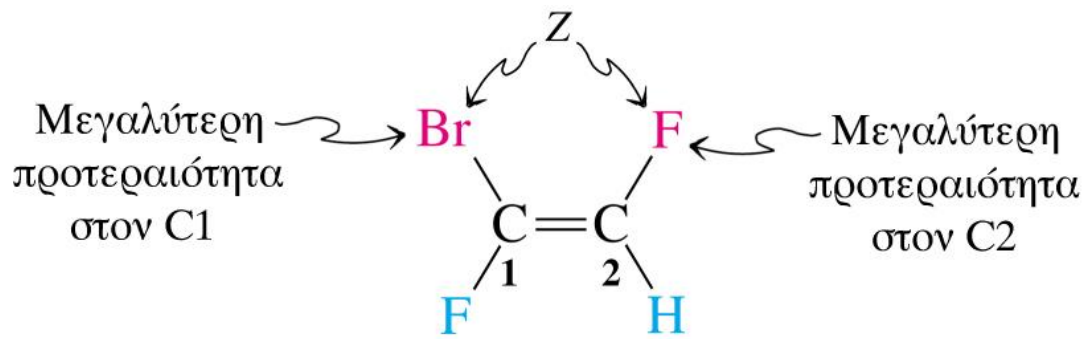
- Στα 1,2-διυποκατεστημένα αλκένια, οι δύο υποκαταστάτες μπορεί να βρίσκονται στην ίδια πλευρά του μορίου ή σε αντίθετες πλευρές.
- Η στερεοχημική διευσθέτηση στην οποία οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του μορίου ονομάζεται **cis** ενώ αυτή στην οποία βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές ονομάζεται **trans**.
- Δύο αλκένια με τον ίδιο μοριακό τύπο, που διαφέρουν μόνο ως προς τη στερεοχημεία τους, ονομάζονται **γεωμετρικά ή cis-trans ισομερή** και αποτελούν παραδείγματα **διαστερομερών**: στερεοϊσομερών, τα οποία δεν έχουν μεταξύ τους σχέση ειδώλου-αντικειμένου.



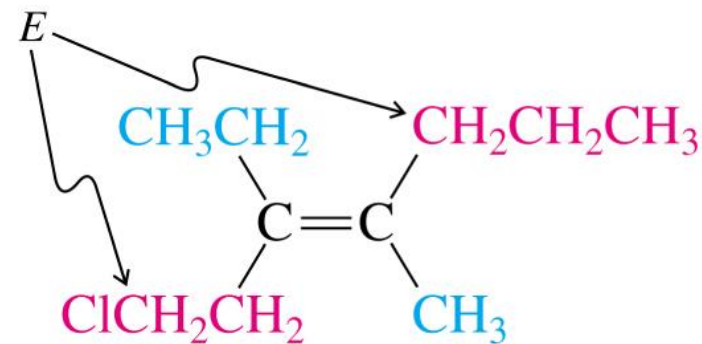
Στερεϊσομέρεια στα αλκένια και ονομασία των στερεοϊσομερών

Κανόνας 6

- Στις περιπτώσεις που οι άνθρακες του διπλού δεσμού είναι ενωμένοι με τρεις ή τέσσερις υποκαταστάτες εφαρμόζεται ένα αποδεκτό από την IUPAC εναλλακτικό σύστημα ονομασίας: το **σύστημα E, Z**.
- Όταν δύο ομάδες με υψηλή προτεραιότητα βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές, το μόριο έχει **E** διάταξη (E από το Γερμανικό *entgegen*, **αντίθετα**).
- Όταν δύο υποκαταστάτες με υψηλότερη προτεραιότητα βρίσκονται στην ίδια πλευρά, το μόριο είναι ένα **Z** ισομερές (Z από το Γερμανικό *zusammen*, **μαζί**).



(Z)-1-Βρωμο-1,2-διφθοροαιθένιο



(E)-3-Αιθυλο-4-μεθυλο-1-χλωρο-3-επτένιο

Στερεϊσομέρεια στα κυκλοαλκένια

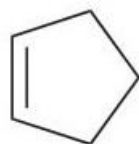
- Στα μικρότερα υποκατεστημένα κυκλοαλκένια, ο διπλός δεσμός μπορεί να υπάρξει μόνο με τη **cis** διάταξη. Η **trans** διευθέτηση εμφανίζει απαγορευτική τάση. Στις περιπτώσεις αυτές δεν απαιτείται ο προσδιορισμός της στερεοχημικής διάταξης (παράδειγμα: κυκλοεξένιο και όχι cis-κυκλοεξένιο)



Κυκλοπροπένιο



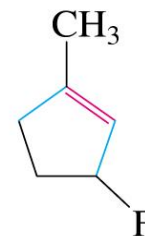
Κυκλοβουτένιο



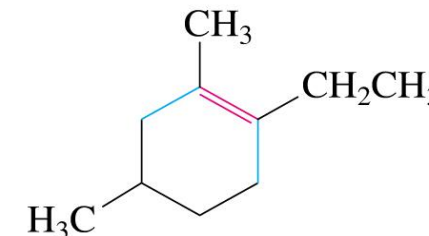
Κυκλοπεντένιο



Κυκλοεξένιο



1-Μεθυλο-3-φθοροκυκλοπεντένιο

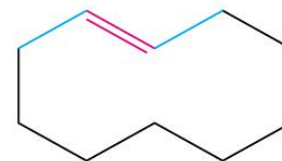


1-Αιθυλο-2,4-διμεθυλοκυκλοεξένιο

- Στα μεγαλύτερα κυκλοαλκένια τα **trans** ισομερή είναι σταθερά.



trans-Κυκλοοκτένιο



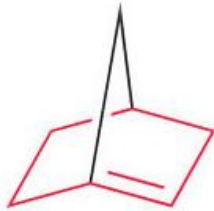
trans-Κυκλοδεκένιο

Ο μικρότερος δακτύλιος με **trans** δεσμό C=C
σταθερός σε θερμοκρασία δωματίου

Στεreoχημεία των κυκλοαλκενίων

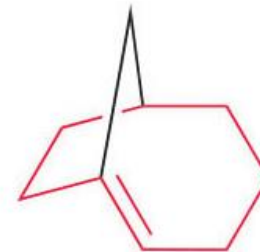
Κανόνας του Bredt.

- Ένα άτομο προγεφυρώματος σε ένα δικυκλικό σύστημα δεν μπορεί να συμμετέχει σε διπλό δεσμό C=C εάν εμπλέκει έναν *trans* π δεσμό ενσωματωμένο σε έναν μικρό δακτύλιο.
- Οι γεφυρωμένες δικυκλικές ενώσεις μπορούν να περιέχουν διπλό δεσμό στη θέση του προγεφυρώματος αν ο ένας από τους δακτυλίους είναι τουλάχιστον οκταμελής.



Αυτή η ένωση δεν είναι σταθερή

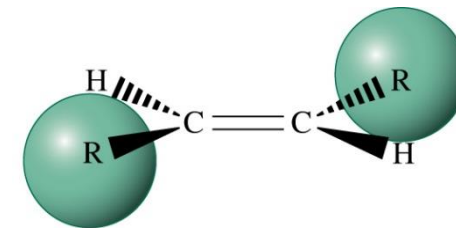
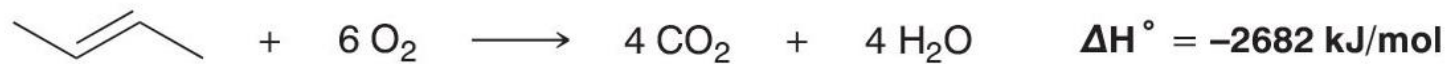
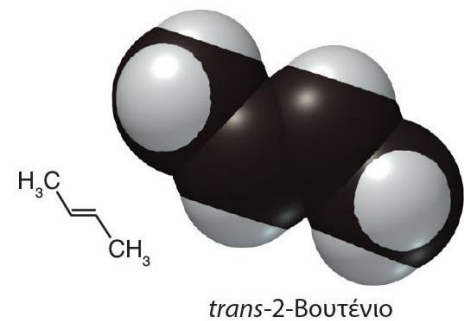
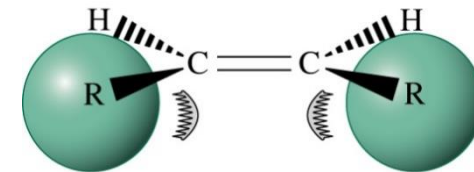
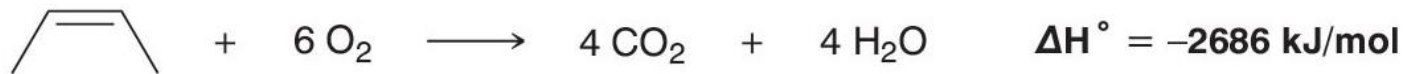
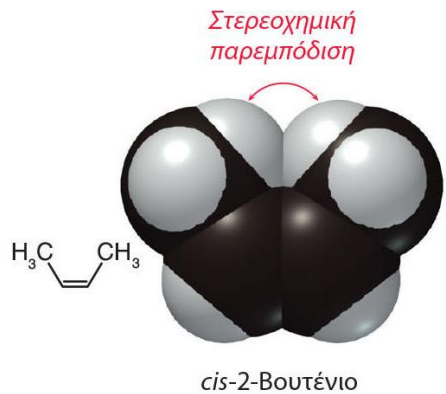
Η γεωμετρία του προγεφυρώματος παρεμποδίζει την παράλληλη επικάλυψη των p τροχιακών



Αυτή η ένωση είναι σταθερή

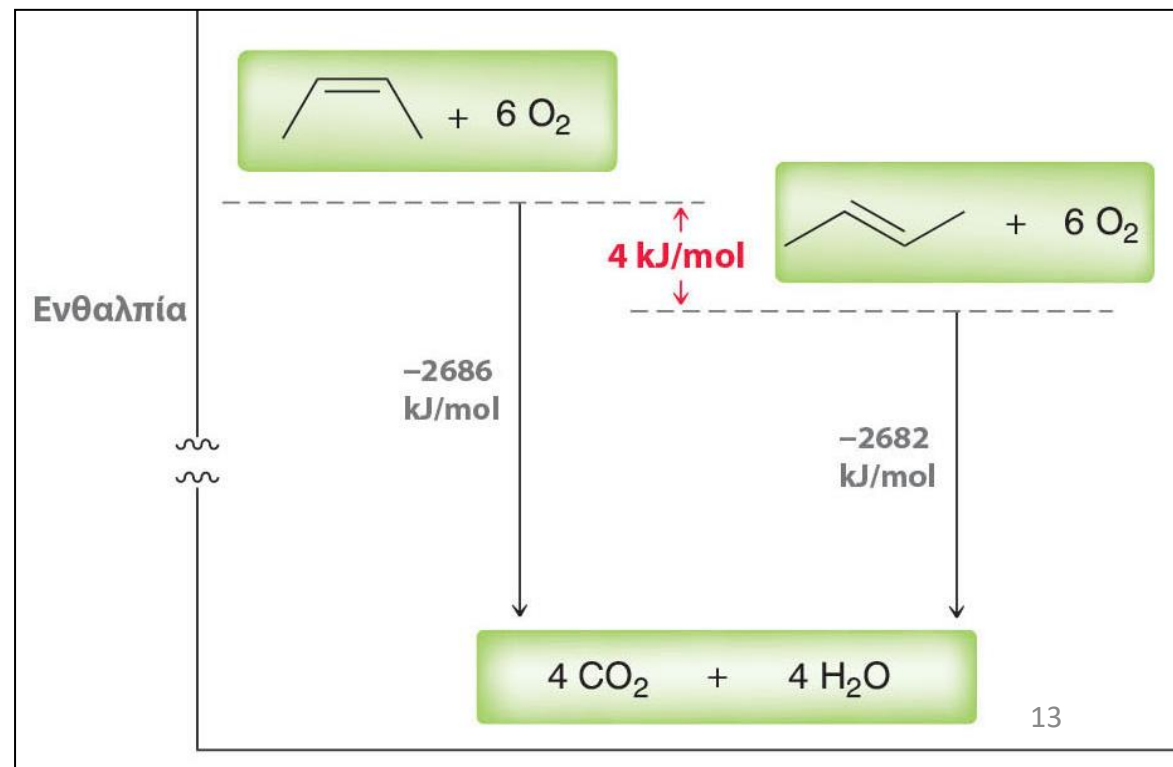
Διατήρηση της παράλληλης επικάλυψης των p τροχιακών

Σταθερότητα στα αλκένια



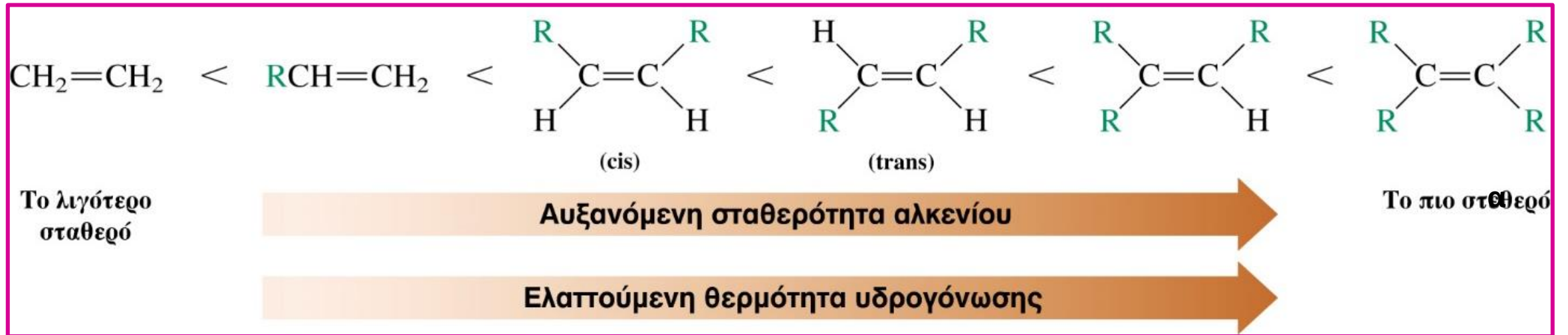
Τα *trans* ισομερή είναι σταθερότερα από τα *cis*

Θερμότητα καύσης
στερεοϊσομερών 2-βουτενίων

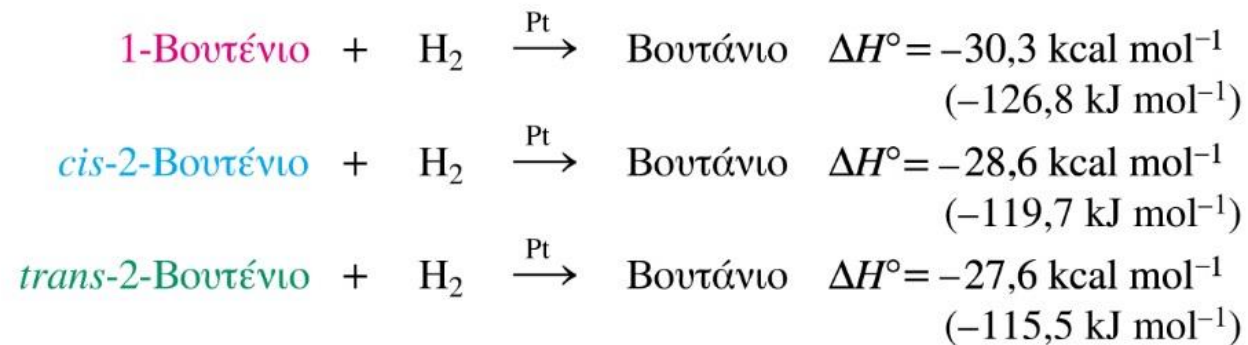


Σταθερότητα στα αλκένια

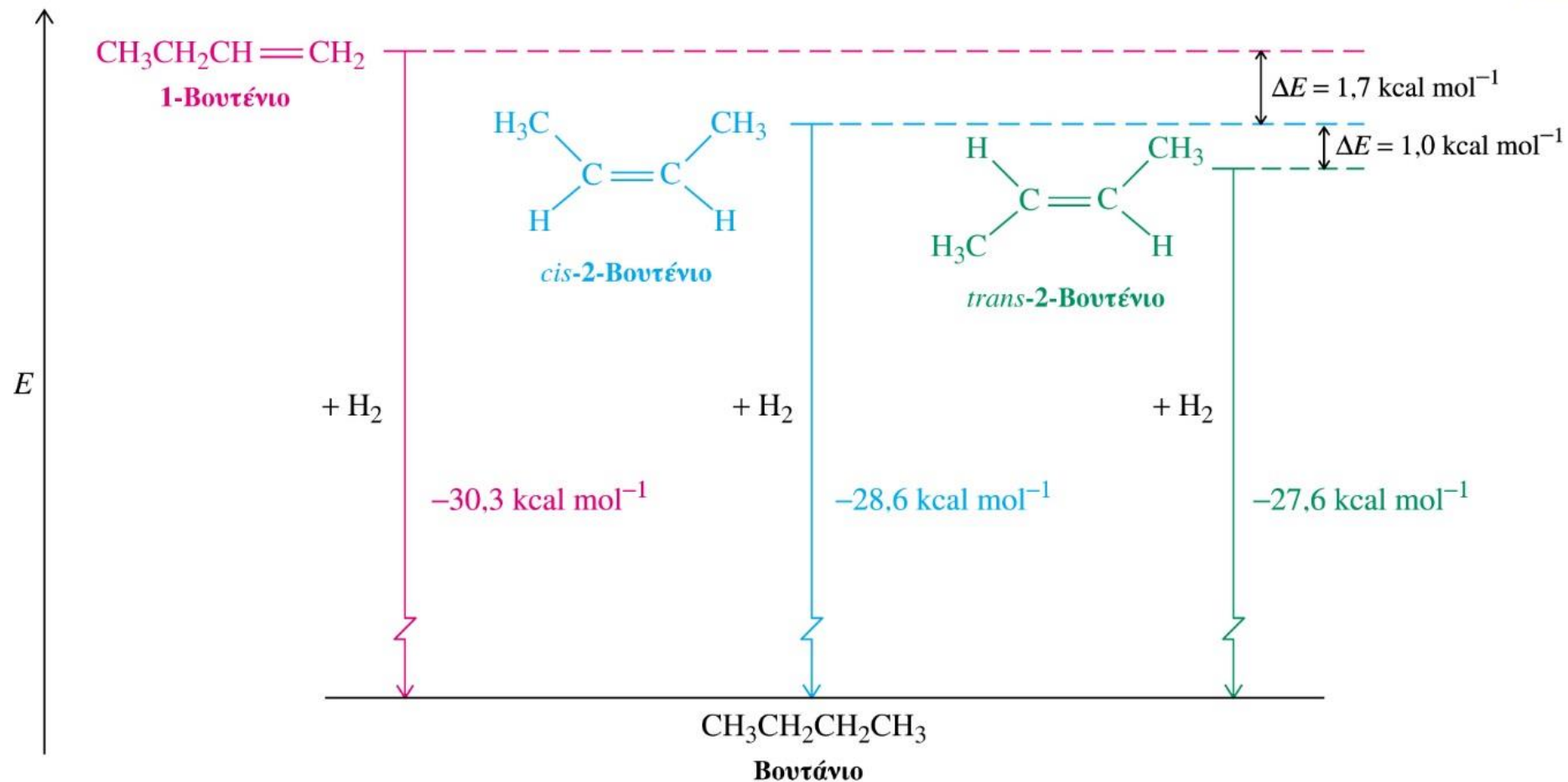
- Τα πολυυποκατεστημένα αλκένια είναι πιο σταθερά από τα λιγότερο υποκατεστημένα.
- Τα *trans* ισομερή είναι σταθερότερα από τα *cis*.



Σταθερότητα στα αλκένια

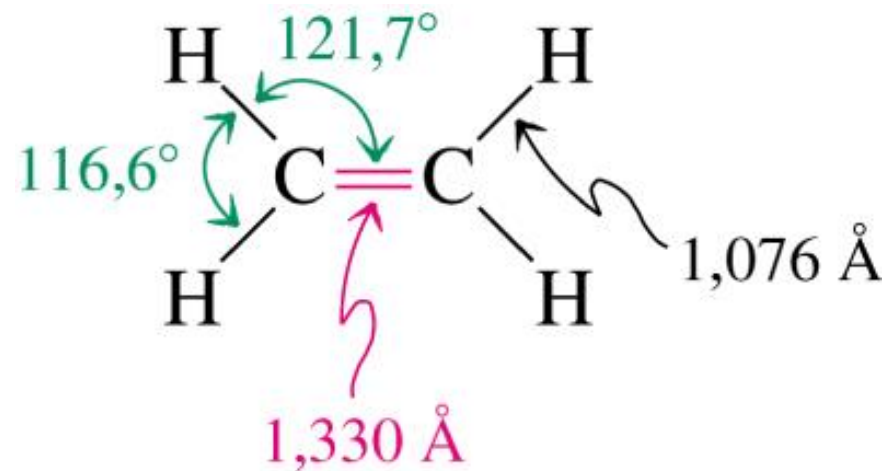


↑
Αύξηση θερμοότητας
υδρογόνωσης

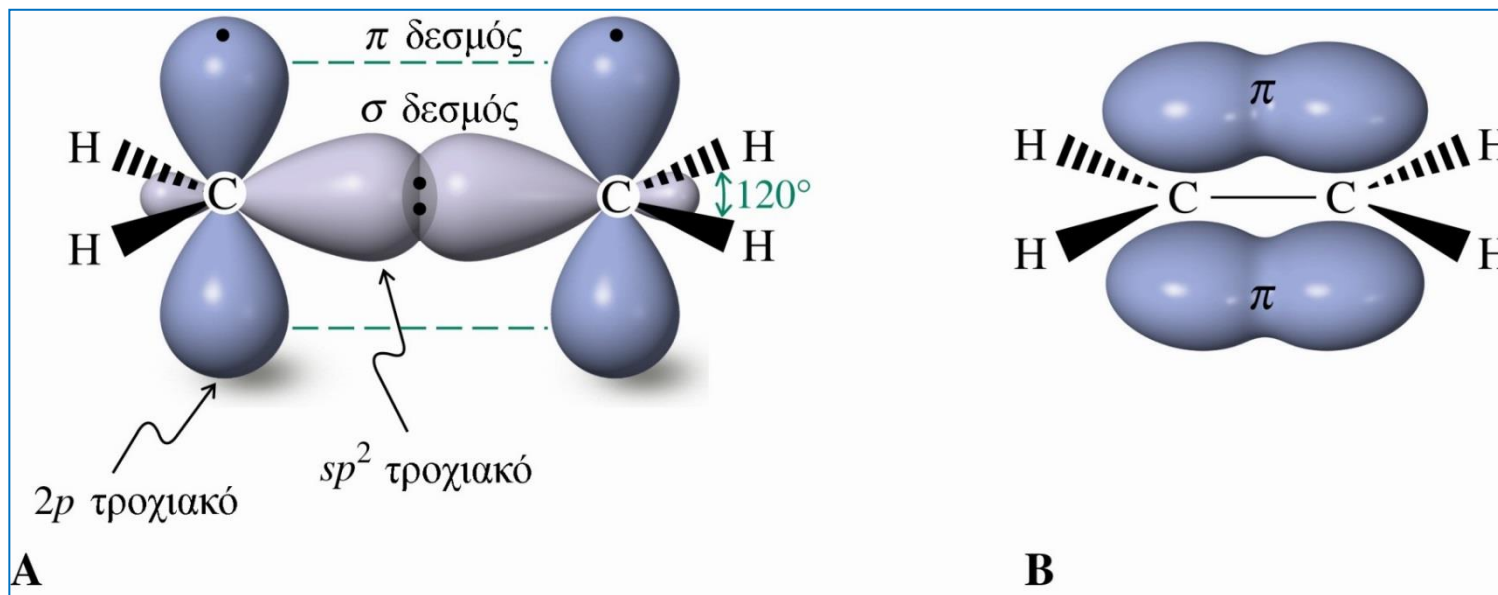


Δομή και δεσμικότητα στο αιθένιο: Ο π δεσμός

Ο διπλός δεσμός αποτελείται από σίγμα και π δεσμούς

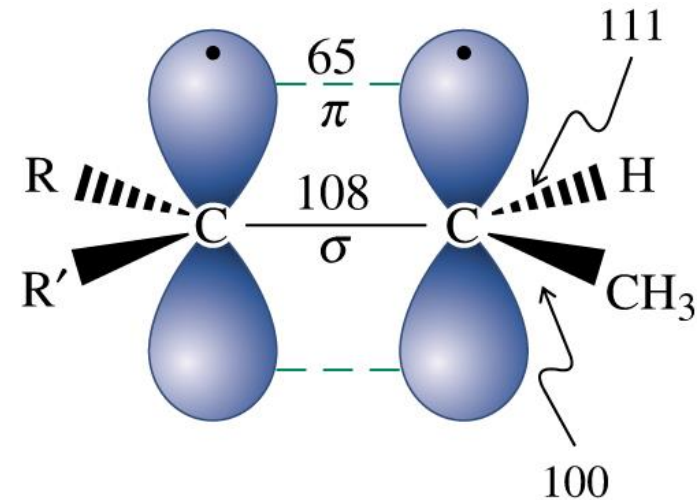
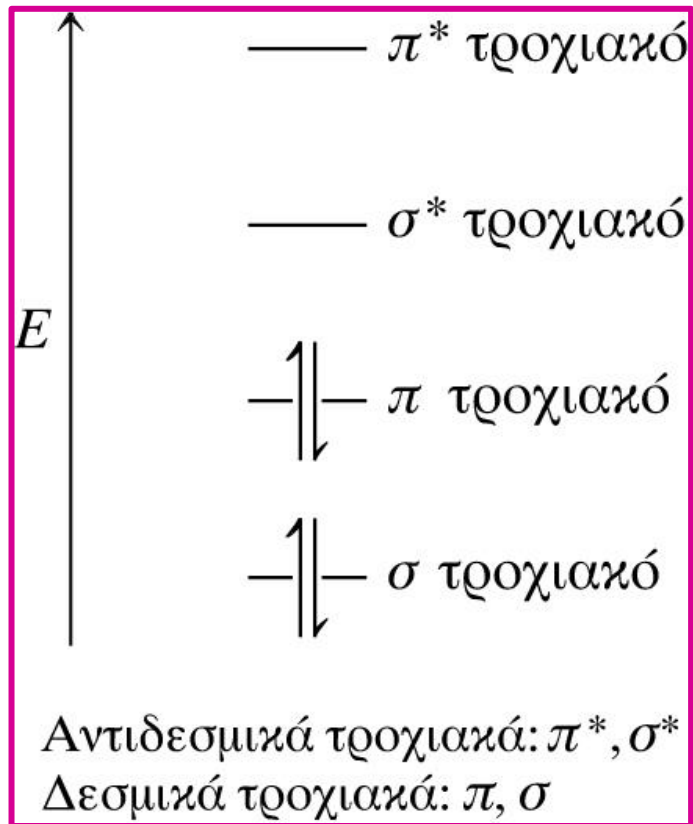


Μοριακή δομή του αιθενίου



Ο π δεσμός στο αιθέριο είναι σχετικά ασθενής

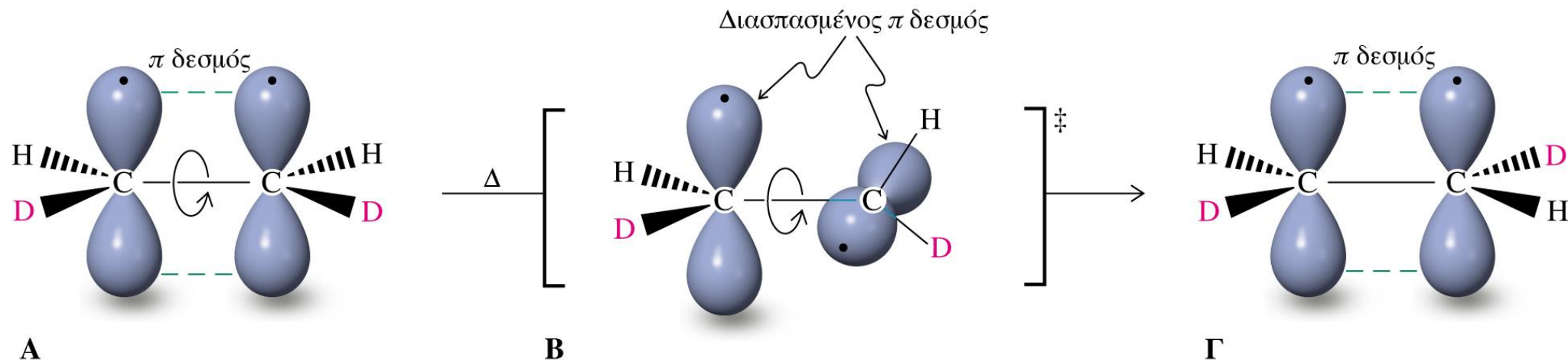
- Τα τέσσερα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν μόνο δεσμικά τροχιακά



Κατά προσέγγιση ισχύς των δεσμών στα αλκένια (σε kcal mol⁻¹). Ο π δεσμός είναι σχετικά εξασθενημένος σε σχέση με τον σ δεσμό.

Ο π δεσμός στο αιθένιο είναι σχετικά ασθενής

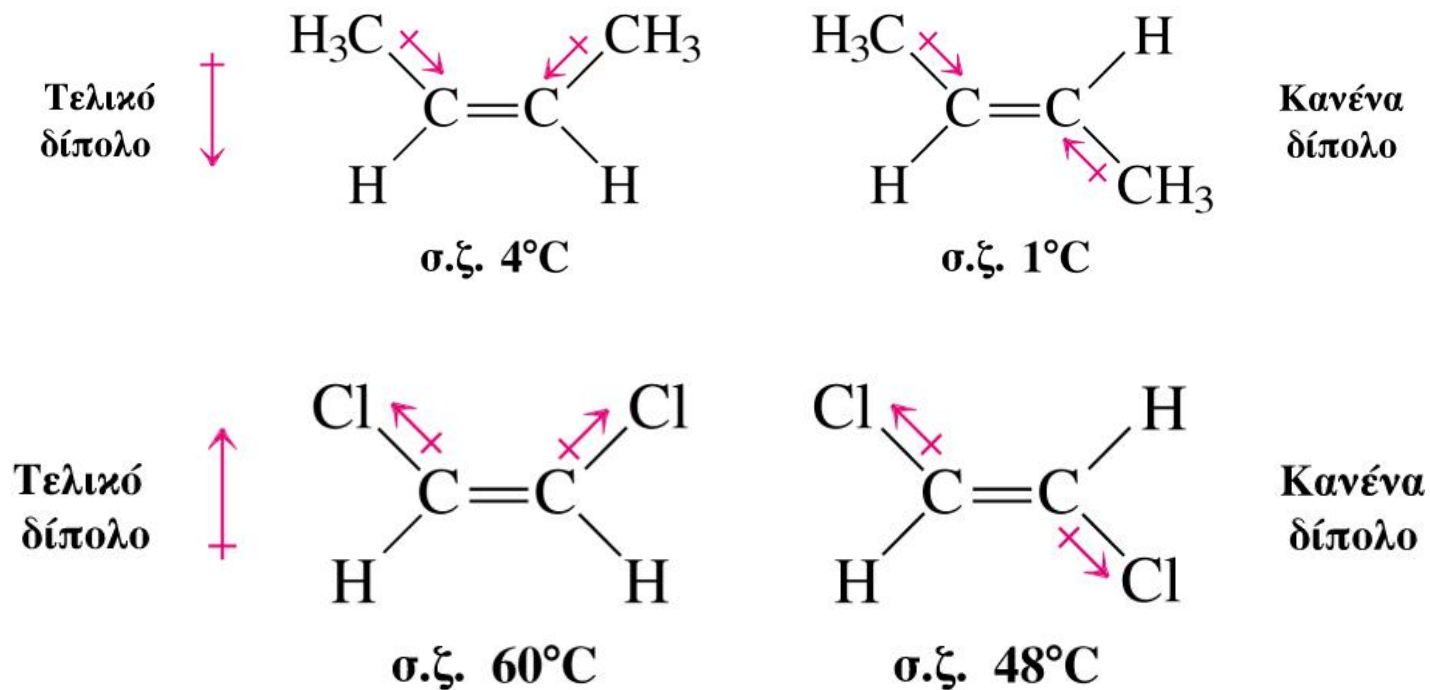
Θερμική ισομερείωση *cis*-αλκενίου προς *trans*-αλκένιο



- **Απαιτείται διάσπαση του π δεσμού.** Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ισούται χονδρικά με την π ενέργεια του διπλού δεσμού (ισχύς π δεσμού 65 kcal mol^{-1}).
- Με περιστροφή γύρω από τον δεσμό C-C, η πρώτη ύλη φθάνει στη μεταβατική κατάσταση (σημείο μέγιστης ενέργειας). **Τα p τροχιακά βρίσκονται σε κάθετη θέση μεταξύ τους.**
- Περιστροφή κατά την ίδια κατεύθυνση οδηγεί στο ***trans* ισομερές.**
- Η διάσπαση του π δεσμού απαιτεί **θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $300 \text{ }^\circ\text{C}$.**

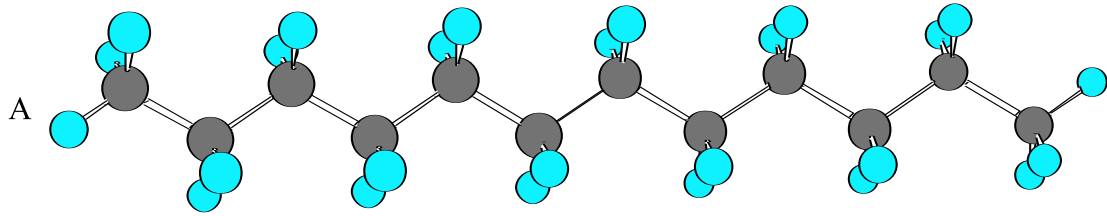
Φυσικές ιδιότητες των αλκενίων

Πόλωση στα αλκένια: Ο sp^2 C έλκει ηλεκτρόνια από τον sp^3 C

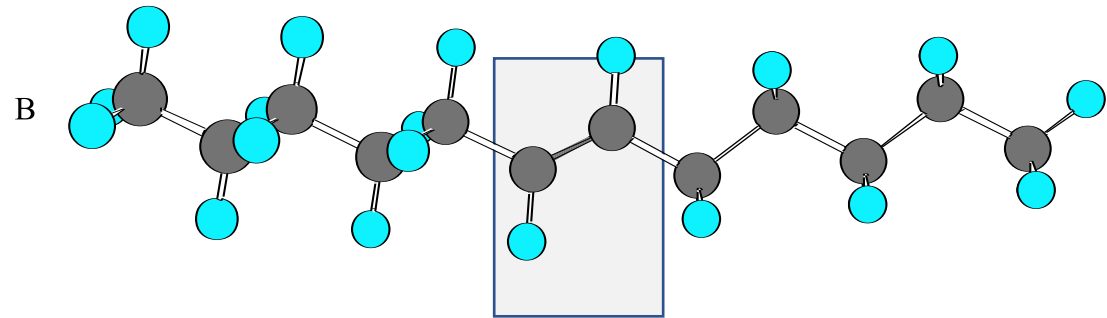


- Η αύξηση στην πόλωση προκαλεί αύξηση στο σ.ζ.
- Μεγαλύτερη διαφορά στην πόλωση επιφέρει μεγαλύτερη διαφορά στο σ.ζ.

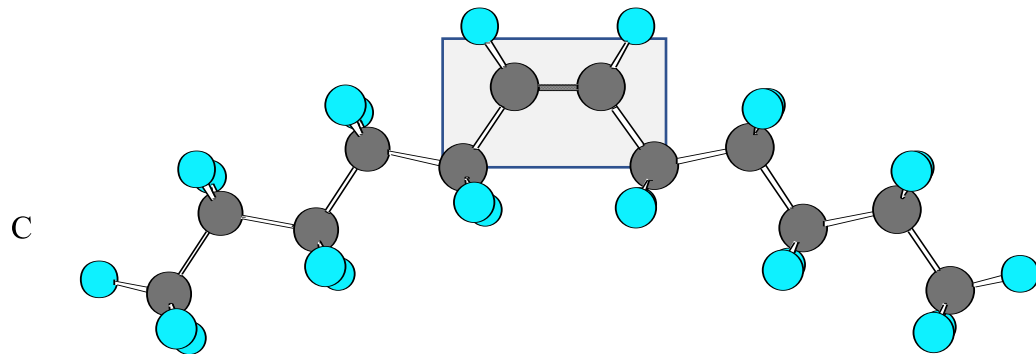
Μορφή της ανθρακικής αλυσίδας σε κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες



Κορεσμένα: Διάταξη ανθρακικής αλυσίδας
σχεδόν γραμμική



Trans-ακόρεστα: Διάταξη ανθρακικής αλυσίδας
σχεδόν γραμμική

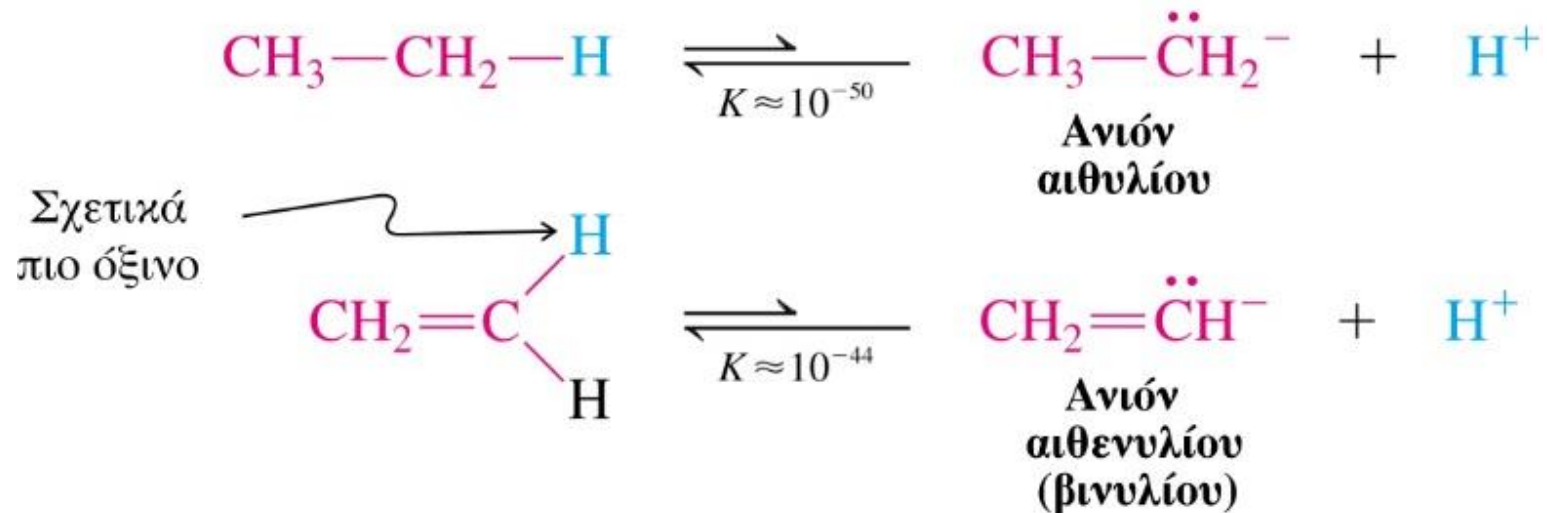


Cis-ακόρεστα: Διάταξη ανθρακικής αλυσίδας γωνιακή

Η γραμμική διάταξη ευνοεί την εύκολη διευθέτηση των μορίων για την κρυστάλλωσή τους. Σε αντιδιαστολή, η γωνιακή διάταξη δυσκολεύει την κρυστάλλωση και έτσι τα *cis*-παράγωγα παρουσιάζουν χαμηλότερο σημείο τήξης.

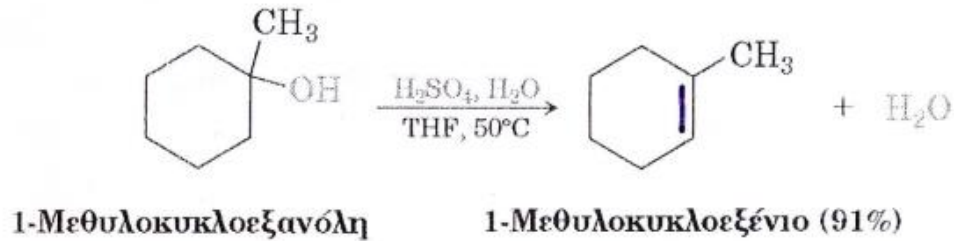
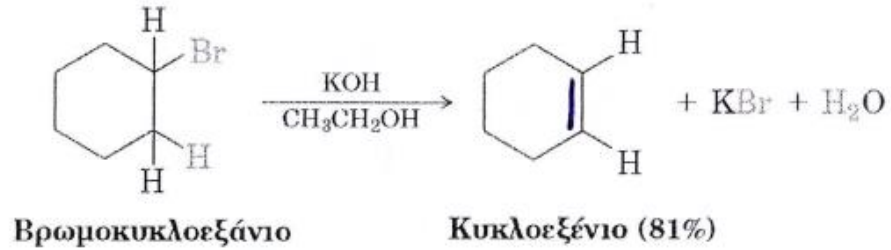
Οξύτητα των αλκενικών υδρογόνων

Η ιδιότητα του sp^2 C να έλκει ηλεκτρόνια έχει ως συνέπεια την αυξημένη οξύτητα του αλκενικού υδρογόνου



Παρασκευή αλκενίων

1. Αντιδράσεις β-απόσπασης



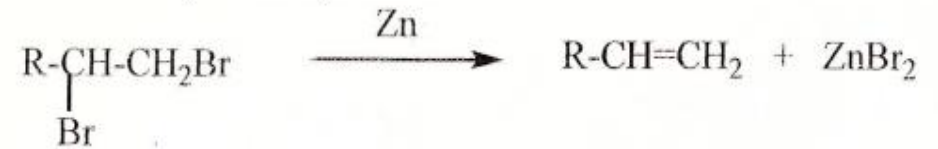
- Απόσπαση Hofmann (Hofmann Elimination)



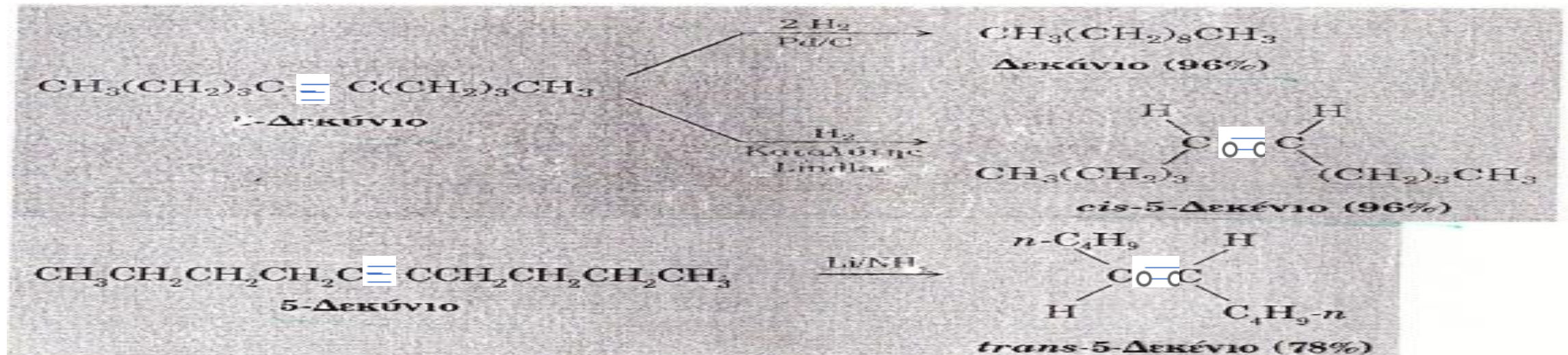
- Πυρόλυση εστέρων



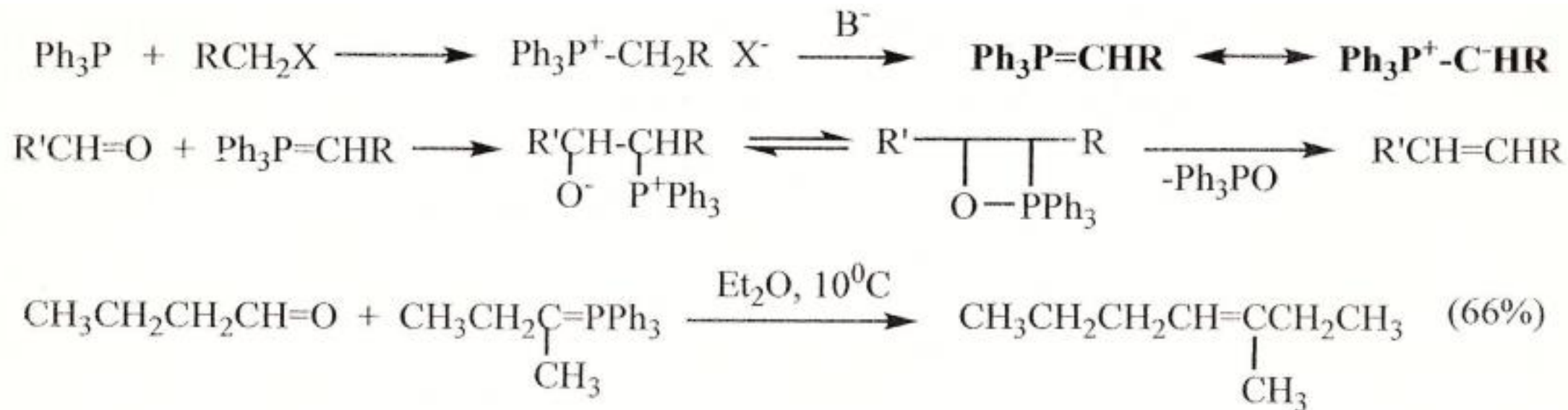
- Επίδραση Μετάλλου σε 1,2-διαλογονίδια



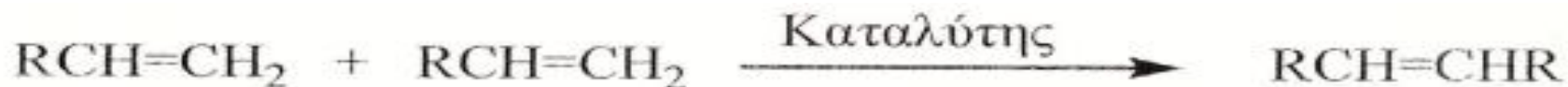
2. Αναγωγή αλκινίων



3. Αντίδραση Wittig



4. Αντίδραση Μετάθεσης Ολεφίνης (Grubbs, Schrock, Chauvin, Nobel Χημείας 2005)



Ring Closing Metathesis (RCM)

