

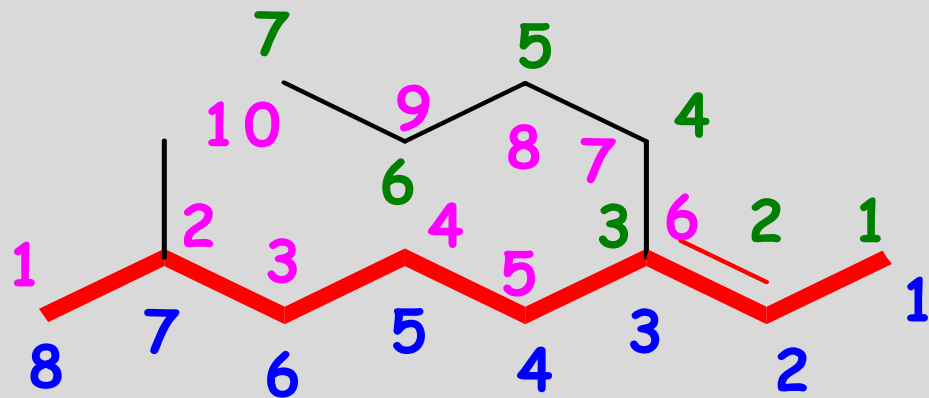
## Αλκένια

- Ως **αλκένια** ορίζουμε τους υδρογονάνθρακες που στην ανθρακική τους αλυσίδα περιέχεται τουλάχιστον ένας **διπλός δεσμός C=C**.  
Είναι δυνατόν να υπάρξουν ως **άκυκλα** ή **κυκλικά αλκένια**.
- Τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού έχουν  **$sp^2$**  υβριδίωση, με αποτέλεσμα να είναι ομοεπίπεδα με τους τέσσερις υποκαταστάτες τους και οι γωνίες των δεσμών τους να είναι  $120^\circ$ .  
Κάθε άνθρακας έχει κάθετα στο επίπεδο του ένα  **$p$**  ατομικό τροχιακό με το αντίστοιχο ηλεκτρόνιο του. Η επικάλυψη των δυο αυτών τροχιακών δίνει τον  **$\pi$**  (διπλό) δεσμό ( **$\pi$**  μοριακό τροχιακό).
- Η ύπαρξη των  **$\pi$**  ηλεκτρονίων, που συγκρατούνται ασθενέστερα από τα αντίστοιχα  **$\sigma$**  ηλεκτρόνια στα  **$\pi$**  μοριακά τροχιακά των **αλκενίων** είναι η κύρια αιτία της δραστικότητάς τους.

## Ονοματολογία **Αλκενίων** κατά IUPAC

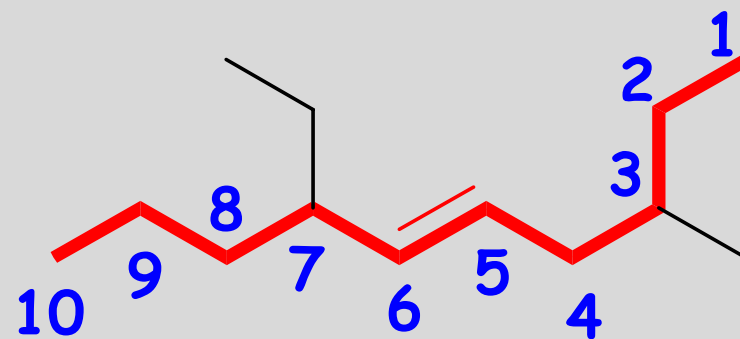
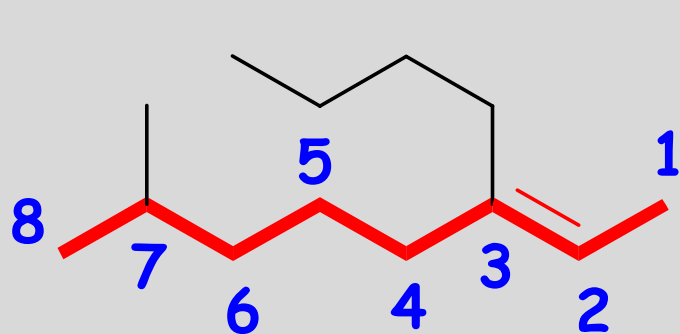
Η ένωση ονομάζεται με την ίδια ακριβώς λογική με τα αλκάνια, μόνο που ως κατάληξη χρησιμοποιούμε το «-**ενιο**». Για να ονομαστεί σωστά ένα **αλκένιο** θα πρέπει να ακολουθηθούν τα παρακάτω βήματα:

1. Εντοπίζεται η μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα που περιλαμβάνει το διπλό δεσμό και χρησιμοποιείται για την ονομασία της ένωσης. Π.χ. το **αλκένιο** πρέπει να ονομαστεί ως υποκατεστημένο **οκτένιο**, αφού αυτή είναι η μακρύτερη αλυσίδα που εμπεριέχει το διπλό δεσμό και όχι ως **επτένιο** ή **δεκάνιο** που είναι η μακρύτερη αλυσίδα.



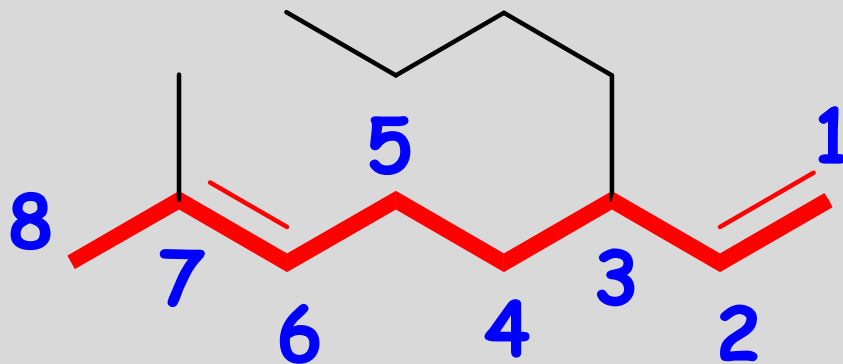
2. Τα άτομα C της κύριας αλυσίδας αριθμούνται, ξεκινώντας από τον πλησιέστερο στο διπλό δεσμό ακραίο άνθρακα. Εάν ο διπλός δεσμός είναι στο μέσον της αλυσίδας, τότε ξεκινάμε από τον πλησιέστερο στην πρώτη διακλάδωση ακραίο άνθρακα.

Για παράδειγμα, στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η ορθή αρίθμηση των ανθρακικών αλυσίδων για δυο χαρακτηριστικά **αλκένια**:



3. Οι υποκαταστάτες αναγράφονται κατά αλφαβητική σειρά. Εάν υπάρχουν δυο ή περισσότεροι όμοιοι υποκαταστάτες ή διπλοί δεσμοί, τότε χρησιμοποιούνται τα προθέματα δι-, τρι- κλπ (αυτά δεν συμμετέχουν στην αλφαβητική σειρά). Στα κυκλοαλκένια ο διπλός δεσμός θεωρείται ότι είναι πάντα στον άνθρακα που λαμβάνει τον αριθμό ένα και έτσι δεν μνημονεύεται στην ονομασία της ένωσης.

Για παράδειγμα το παρακάτω **αλκένιο** θα πρέπει να αριθμηθεί και ονομαστεί ως:

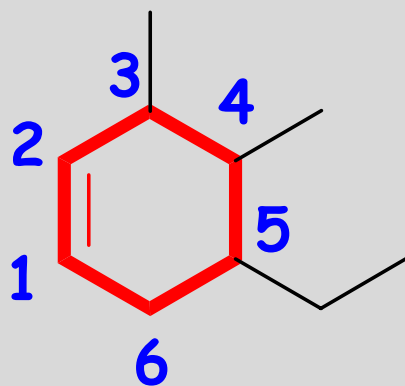


**3-βουτυλο-7-μεθυλο-1,6-οκταδιένιο**

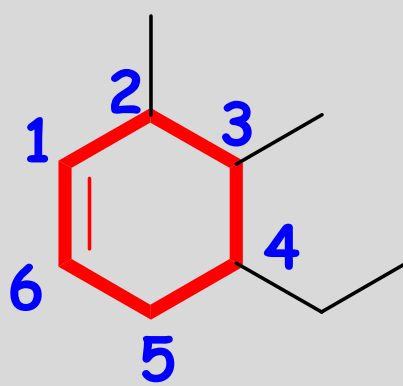
Αντίστοιχα, το **υποκατεστημένο κυκλοαλκένιο** που ακολουθεί θα πρέπει να ονομασθεί **5-αιθυλο-3,4-διμεθυλοκυκλοεξένιο**.

Οι δυο εναλλακτικοί τρόποι αρίθμησης του μορίου δεν είναι σωστοί, αφού στον πρώτο η αρίθμηση δεν αρχίζει από τα άτομα C του διπλού δεσμού, ενώ στο δεύτερο η αρίθμηση δεν γίνεται από την πλευρά που είναι πλησιέστερη στην πρώτη διακλάδωση.

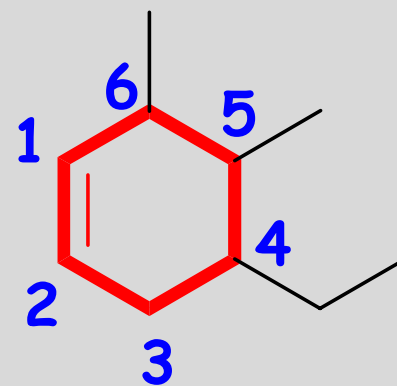
**ΣΩΣΤΟ**



**ΛΑΘΟΣ**

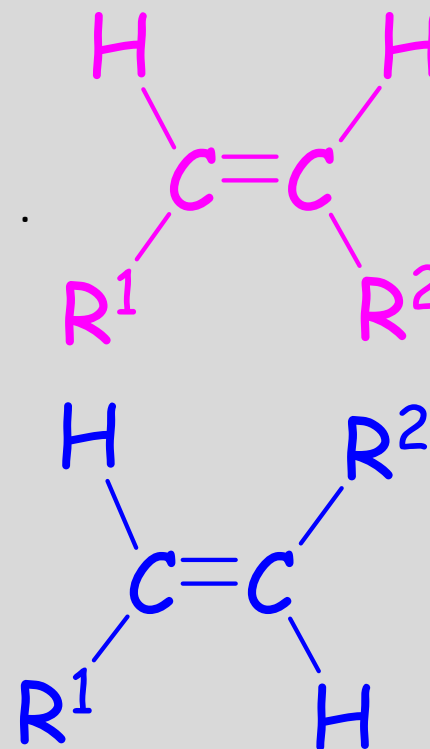


**ΛΑΘΟΣ**



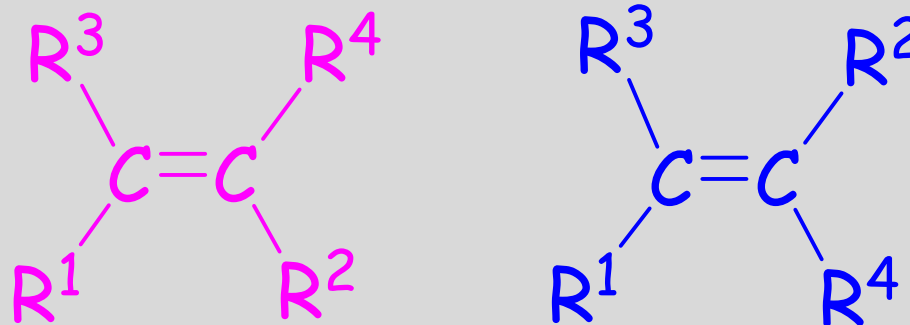
## Ισομέρεια αλκενίων

Σε αντίθεση με τον απλό, στο διπλό δεσμό δεν υφίσταται ελεύθερη περιστροφή. Έτσι τα **αλκένια** δεν μπορούν να υιοθετήσουν άπειρες διαμορφώσεις στο χώρο, αλλά είναι δυνατόν να υπάρξουν μόνο ως δυο πιθανές μορφές (ισομερή), ανάλογα με τη διεύθυνση των υποκαταστατών στις δυο πλευρές του διπλού δεσμού. Οι μορφές αυτές ονομάζονται **γεωμετρικά ισομερή**. Έτσι, το απλούστερο διυποκατεστημένο **αλκένιο** υπάρχει σε δυο μορφές, μια με τους υποκαταστάτες στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού (**cis-ισομερές**) και μια άλλη με τους υποκαταστάτες εκατέρωθεν του διπλού δεσμού (**trans-ισομερές**).



Τα **ισομερή cis - trans** είναι **διαστερομερή**, αφού δεν έχουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου. Έχουν όμως διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και η μια μορφή μπορεί να μετατραπεί στην άλλη με την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας ή υπεριώδους ακτινοβολίας.

**Ισομερή** εμφανίζουν και τα τρι- ή τετρα- υποκατεστημένα **αλκένια**. Στην περίπτωση όμως αυτή δεν χρησιμοποιούνται οι όροι **cis** ή **trans** για να χαρακτηρίσουν τα **ισομερή**, αλλά η ορολογία **Z** και **E**.



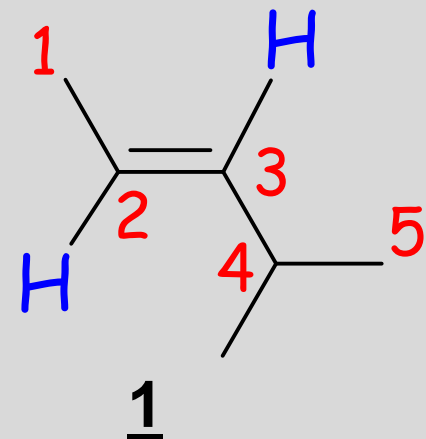
Για να χαρακτηριστεί ένα πολυ-υποκατεστημένο **αλκένιο** ως **Z** ή **E**, πρέπει να καταταγούν οι υποκαταστάτες κατά σειρά προτεραιότητας, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο της **στεreoχημείας**.

Εάν οι υποκαταστάτες με την υψηλότερη προτεραιότητα σε κάθε άνθρακα βρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού, το μόριο χαρακτηρίζεται ως **Z**. Όταν αυτοί είναι εκατέρωθεν του διπλού δεσμού, τότε το μόριο χαρακτηρίζεται ως **E**.

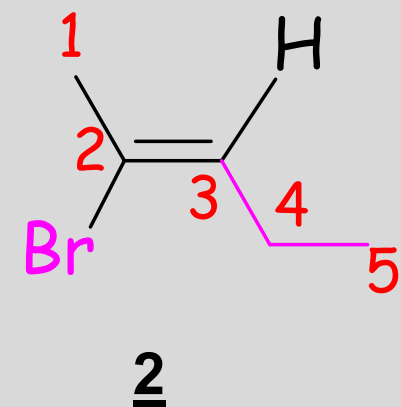
Οι όροι **Z** και **E** αναγράφονται σε παρένθεση, πριν από την ονομασία του μορίου.

Για να γίνει περισσότερο κατανοητός ο τρόπος ονομασίας των **αλκενίων**, θα ονομαστούν ορισμένα παράγωγα του **πεντενίου**:

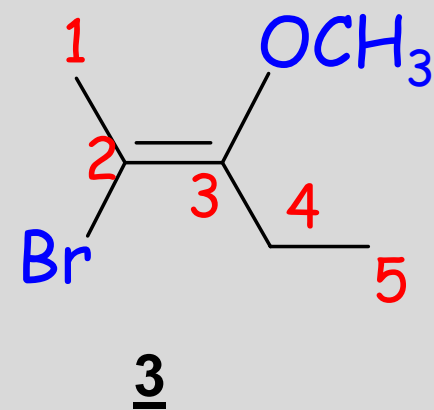
Η ένωση **1** θα πρέπει να ονομαστεί ως **trans-4-μεθυλο-2-πεντένιο**, αφού είναι διυποκατεστημένο **αλκένιο** και οι υποκαταστάτες είναι εκατέρωθεν του διπλού δεσμού.



Η ένωση **2** ονομάζεται **(Z)-2-βρομο-2-πεντένιο**. Είναι τριυποκατεστημένο **αλκένιο** του οποίου οι πρώτοι σε προτεραιότητα υποκαταστάτες (**βρόμιο** & **αιθυλομάδα**) βρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού.



Η ένωση **3** ονομάζεται **(E)-2-βρομο-3-μεθοξυ-2-πεντένιο**. Είναι τετραυποκατεστημένο **αλκένιο** με τους πρώτους σε προτεραιότητα υποκαταστάτες (**βρόμιο** & **μεθοξυ-ομάδα**) εκατέρωθεν του διπλού δεσμού.





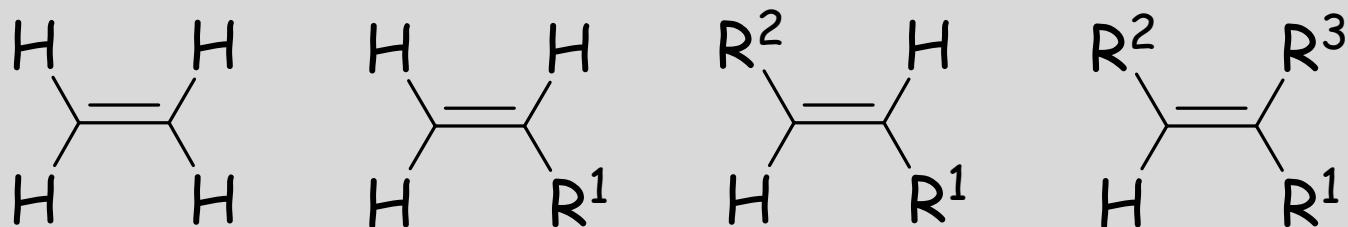
## Σταθερότητα Αλκενίων

Η θερμοδυναμική σταθερότητα των **αλκενίων** καθορίζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

### ➡ Βαθμός υποκατάστασης

Όσο περισσότερο υποκατεστημένο είναι ένα **αλκένιο**, τόσο σταθερότερο είναι. Η εξήγηση είναι αντίστοιχη με όσα έχουν ήδη αναπτυχθεί στη σταθερότητα των ελευθέρων ριζών, με βάση το επαγωγικό φαινόμενο **+I** των αλκυλομάδων.

Συνοπτικά, όσο περισσότερο υποκατεστημένα είναι τα άτομα άνθρακα ενός διπλού δεσμού, τόσο **σταθερότερο** είναι το **αλκένιο**.

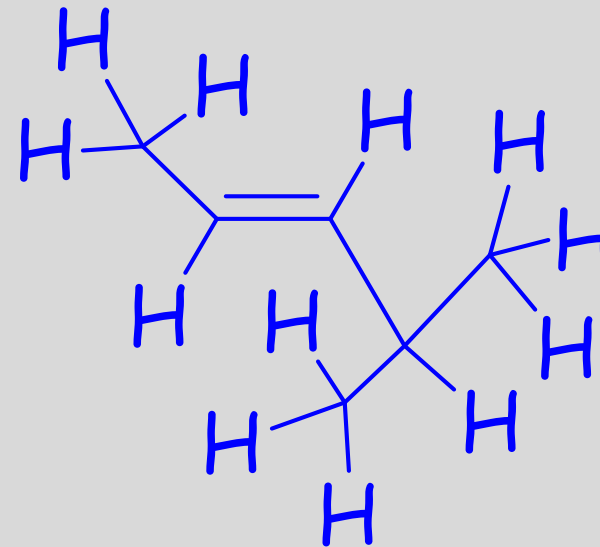
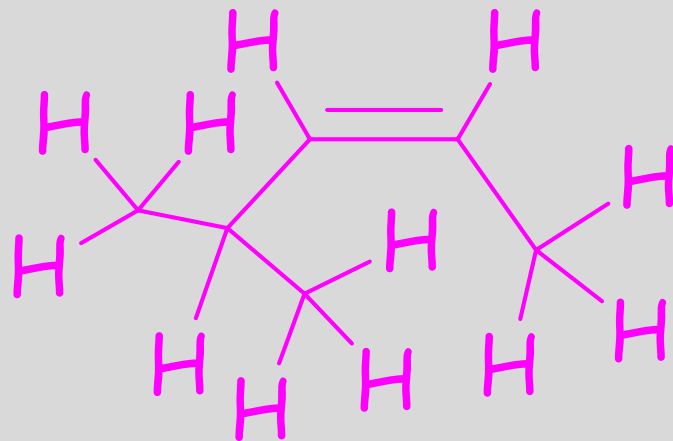


**Αυξανόμενη σταθερότητα**

## ➡ Στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις

Ένα **αλκένιο** αποσταθεροποιείται από τις **στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις** που αναπτύσσονται μεταξύ των υποκαταστατών του.

Έτσι, το **trans-ισομερές** του παρακάτω **αλκενίου** είναι **σταθερότερο** από το αντίστοιχο **cis-ισομερές**, αφού είναι φανερό ότι σε αυτό υπάρχουν πολύ μικρότερες **στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις** που αποσταθεροποιούν το μόριο.

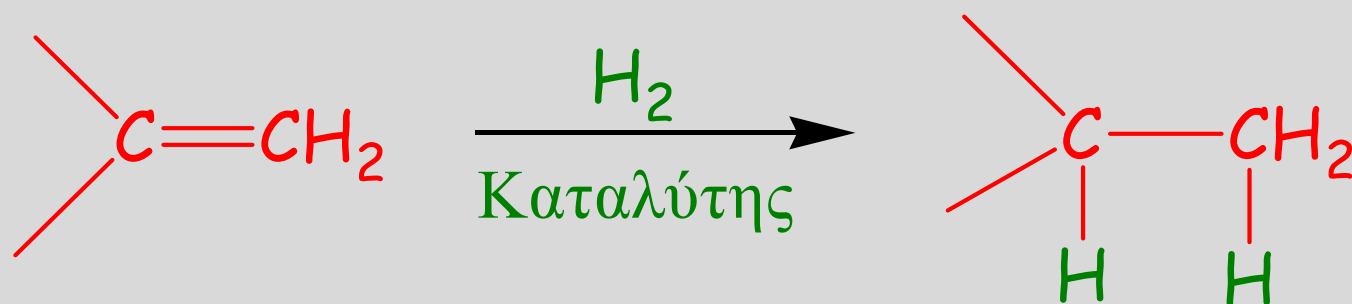


## Αντιδράσεις προσθήκης αλκενίων

Όλες οι αντιδράσεις των **αλκενίων** αφορούν στην **προσθήκη ηλεκτρονιόφιλων αντιδραστηρίων**, αφού η παρουσία του διπλού δεσμού (της δραστηκής τους ομάδας) προσδίδει στα μόρια αυτά πυρηνόφιλο, χαρακτήρα λόγω των δυο  $\pi$  ηλεκτρονίων που διαθέτουν.

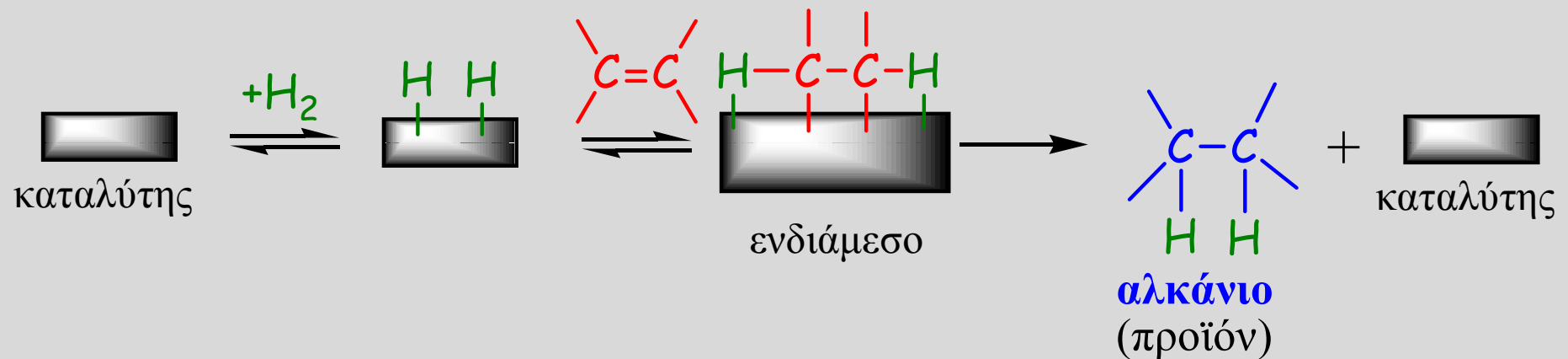
Στη συνέχεια παρατίθενται οι κυριότερες από τις αντιδράσεις αυτές:

➡ **Καταλυτική υδρογόνωση**. Η προσθήκη  $H_2$  παρουσία καταλύτη (Pt, Pd, Ni ή συμπλόκων ορισμένων βαρέων μετάλλων) οδηγεί στη μετατροπή του διπλού δεσμού σε απλό, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

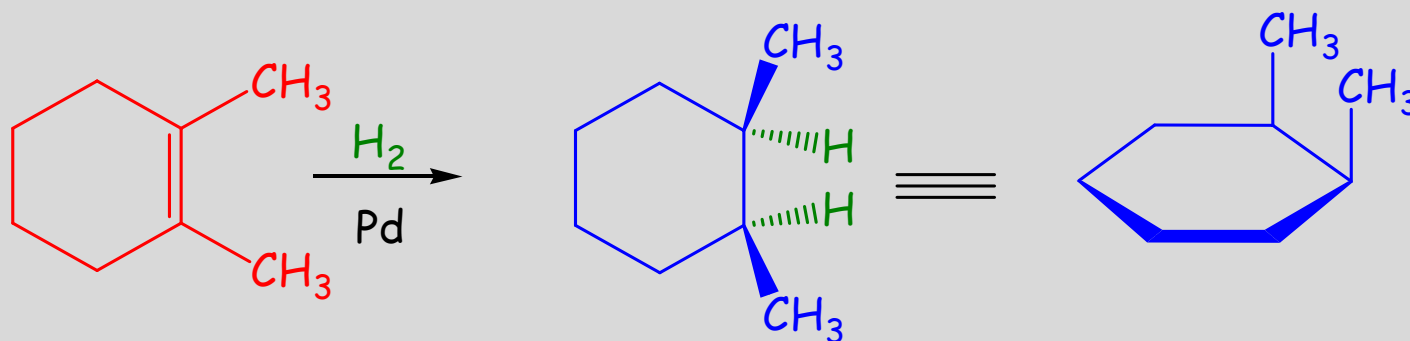


Η πραγματοποίηση της **καταλυτικής υδρογόνωσης** προϋποθέτει την προσρόφηση του αερίου **H<sub>2</sub>** από τον καταλύτη (μέταλλο ή μεταλλικό σύμπλοκο) και στη συνέχεια την αντίδρασή του με το **αλκένιο**.

Όπως φαίνεται παραστατικά στο ακόλουθο σχήμα, μια τέτοια διαδικασία επιτρέπει την προσέγγιση και των δυο ατόμων **υδρογόνου** από τη μια μόνο πλευρά του διπλού δεσμού, με αποτέλεσμα το προϊόν (**αλκάνιο**) να έχει **συν στερεοχημεία**, δηλαδή τα δυο άτομα του υδρογόνου να προστίθενται από την ίδια πλευρά του δεσμού (**συν προσθήκη**)

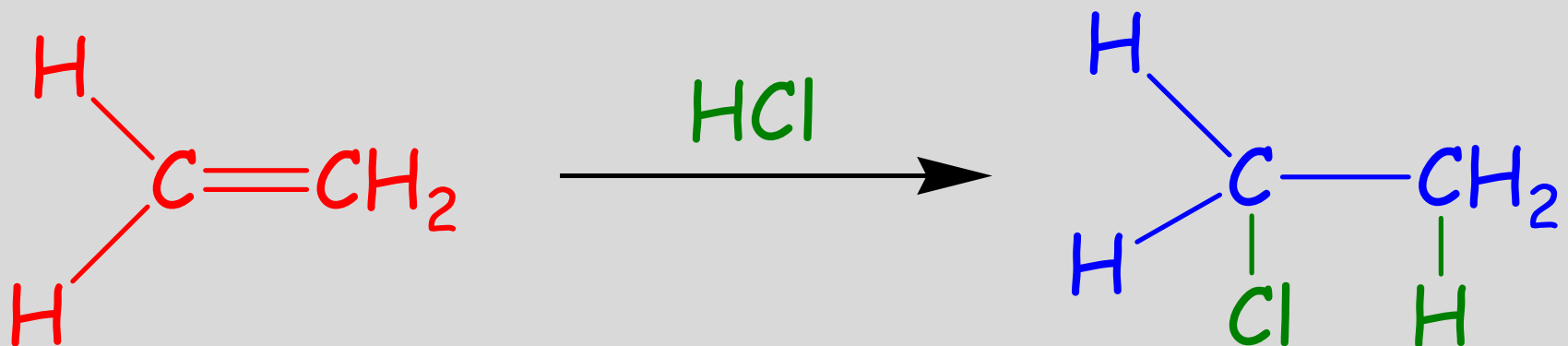


Για παράδειγμα, στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η **καταλυτική υδρογόνωση** του **1,2-διμεθυλοκυκλοεξενίου** που οδηγεί στο σχηματισμό του **cis-1,2-διμεθυλοκυκλοεξανίου**, αφού η προσθήκη του **H** μπορεί να λάβει χώρα μόνο από τη μια πλευρά του διπλού δεσμού. Έτσι στο **αλκένιο** και το **αλκάνιο**, οι υποκαταστάτες (μεθύλια) διατηρούν τη **cis-διαμόρφωση**.



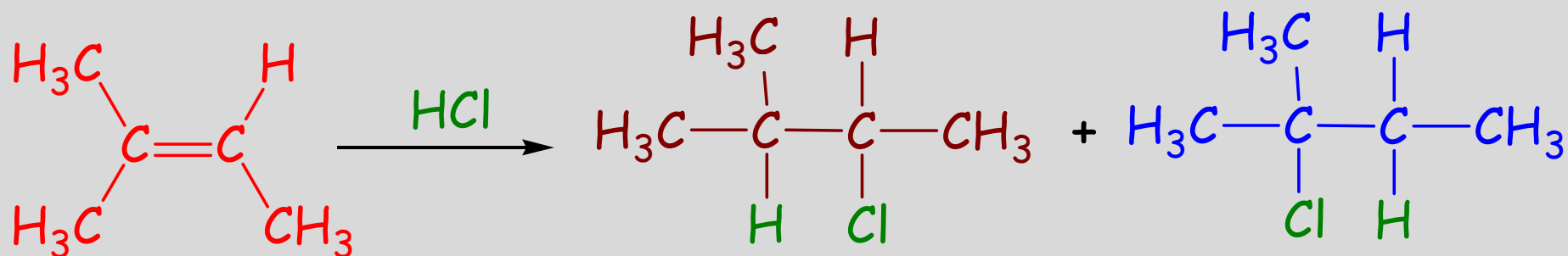
Τέλος, από το μηχανισμό της **καταλυτικής υδρογόνωσης** είναι φανερό ότι η ευκολία πραγματοποίησης της αντίδρασης είναι σε άμεση συνάρτηση με το βαθμό υποκατάστασης (και κατά συνέπεια της στερεοχημικής παρεμπόδισης) του αλκενίου που υδρογονώνεται. Πχ τα τριποκατεστημένα **αλκένια** υδρογονώνονται με μεγάλη δυσκολία.

➡ Προσθήκη υδραλογόνων (κανόνας του Markovnikov) σε **αλκένια** που οδηγεί στο σχηματισμό των αντίστοιχων **αλκυλαλογονιδίων**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Στην περίπτωση όμως που το **αλκένιο** δεν είναι συμμετρικό, δηλαδή υπάρχει διαφοροποίηση στις υποκαταστάσεις των ανθράκων του διπλού δεσμού, τότε υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού δυο ισομερών **αλκυλαλογονιδίων**.

Για παράδειγμα, κατά τη **προσθήκη** του **HCl** στο **2-μεθυλο-2-βουτένιο**, ως προϊόν παραλαμβάνεται σχεδόν αποκλειστικά το **2-μεθυλο-2-χλωροβουτάνιο**. Αντίθετα, σχηματίζεται μόνο μια ελάχιστη ποσότητα από το **2-μεθυλο-3-χλωροβουτάνιο** (το άλλο πιθανό ισομερές).



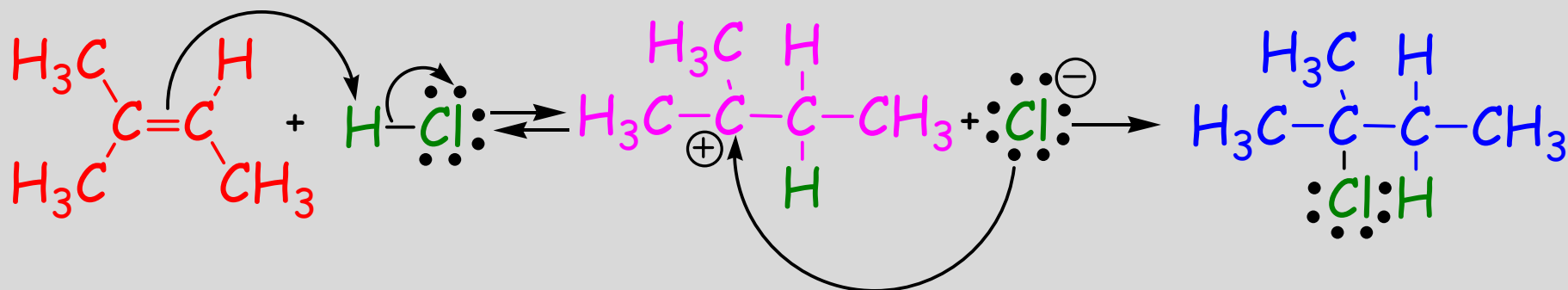
Η σημαντική αυτή εκλεκτικότητα κατά το σχηματισμό του προϊόντος **προσθήκης** υπαγορεύεται από τον **κανόνα του Markovnikov**, ο οποίος αναφέρει ότι:

**κατά την αντίδραση προσθήκης ενός υδραλογόνου σε διπλό δεσμό, το υδρογόνο προστίθεται στον άνθρακα του διπλού δεσμού που φέρει τα περισσότερα υδρογόνα (λιγότερο υποκατεστημένος άνθρακας).**

*Αντίστοιχα, το αλογόνο προστίθεται στο περισσότερο υποκατεστημένο άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού (αυτόν που έχει τα λιγότερα υδρογόνα).*



Η εξήγηση της εκλεκτικότητας αυτής μπορεί να αναζητηθεί στο μηχανισμό της αντίδρασης, που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Όπως είναι φυσικό η αντίδραση ξεκινά από την προσβολή του διπλού δεσμού (πυρηνόφιλο) από ένα ηλεκτρονιόφιλο, που στην περίπτωσή μας είναι το πρωτόνιο του **υδραλογόνου**. Έτσι σχηματίζεται ως ενδιάμεσο ένα **καρβοκατιόν**, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το ιόν του **χλωρίου** σχηματίζοντας ως αποκλειστικό σχεδόν προϊόν το εικονιζόμενο **αλκυλαλογονίδιο**.

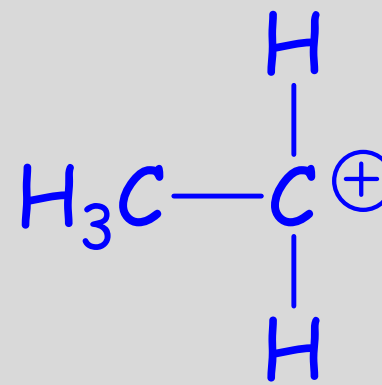
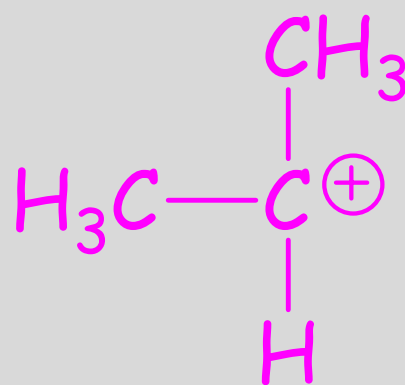
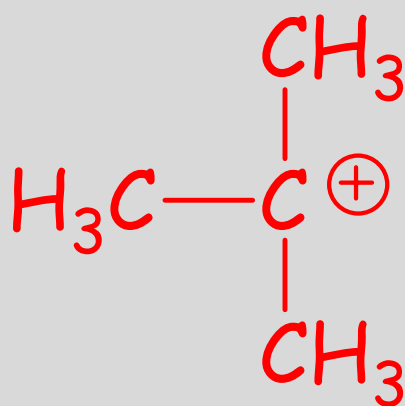
Η εκλεκτικότητα λοιπόν της προσθήκης (πολύ μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού), οφείλεται στο ότι σχηματίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα το σταθερότερο **διυποκατεστημένο καρβοκατιόν** σε σχέση με το άλλο πιθανό να σχηματιστεί **καρβοκατιόν** (το **μονοϋποκατεστημένο**)

Η προτίμηση αυτή για το σχηματισμό του **περισσότερο υποκατεστημένου καρβοκατιόντος** είναι ιδιαίτερα σημαντική για την καλή κατανόηση των αντιδράσεων και μηχανισμών της ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ και έχει άμεση σχέση με τη **σταθερότητα** των κατιόντων αυτών.

Η εξήγηση της διαφοράς σταθερότητας μεταξύ των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών καρβοκατιόντων είναι ακριβώς αντίστοιχη με ότι αναπτύχθηκε για τις αντίστοιχα υποκατεστημένες **ελεύθερες ρίζες** και αφορά το **+I επαγωγικό φαινόμενο** των αλκυλομάδων. Συγκεκριμένα, επειδή το φορτισμένο θετικά άτομο άνθρακα είναι ένα ηλεκτρονικώς ανεπαρκές ενδιάμεσο, η παρουσία μιας γειτονικής αλκυλομάδας (με το **+I** φαινόμενό της) βοηθά στη μείωση της ανεπάρκειας αυτής και **σταθεροποιεί** το καρβοκατιόν.

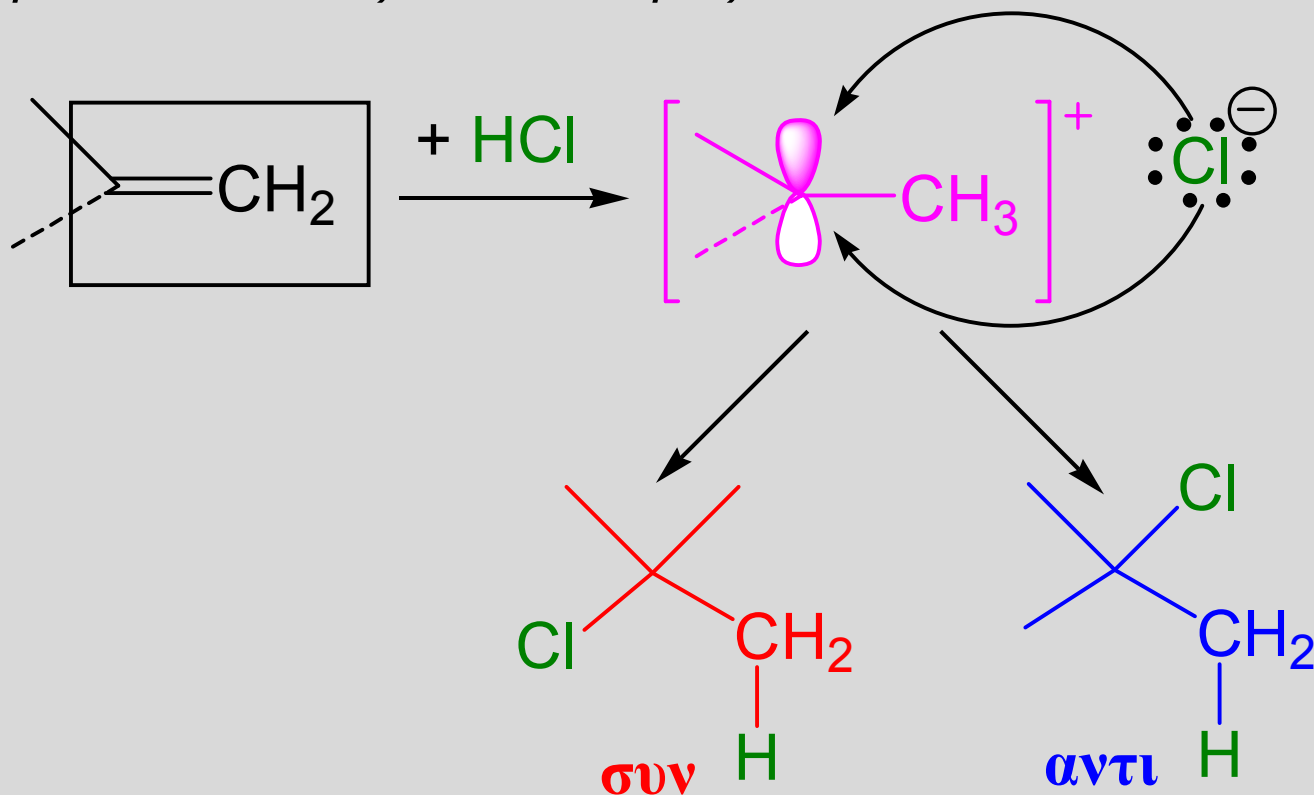
Έτσι, όσο περισσότερο υποκατεστημένο είναι ένα καρβοκατιόν, τόσο **σταθερότερο** είναι, αφού η ύπαρξη περισσότερων αλκυλομάδων που είναι προσαρτημένες στο φορτισμένο θετικά άτομο άνθρακα, το σταθεροποιούν όλο και περισσότερο.

Για παράδειγμα, ένα **τριτοταγές** καρβοκατιόν είναι **σταθερότερο** από ένα **δευτεροταγές**, το οποίο με τη σειρά του είναι σταθερότερο από ένα **πρωτοταγές**.



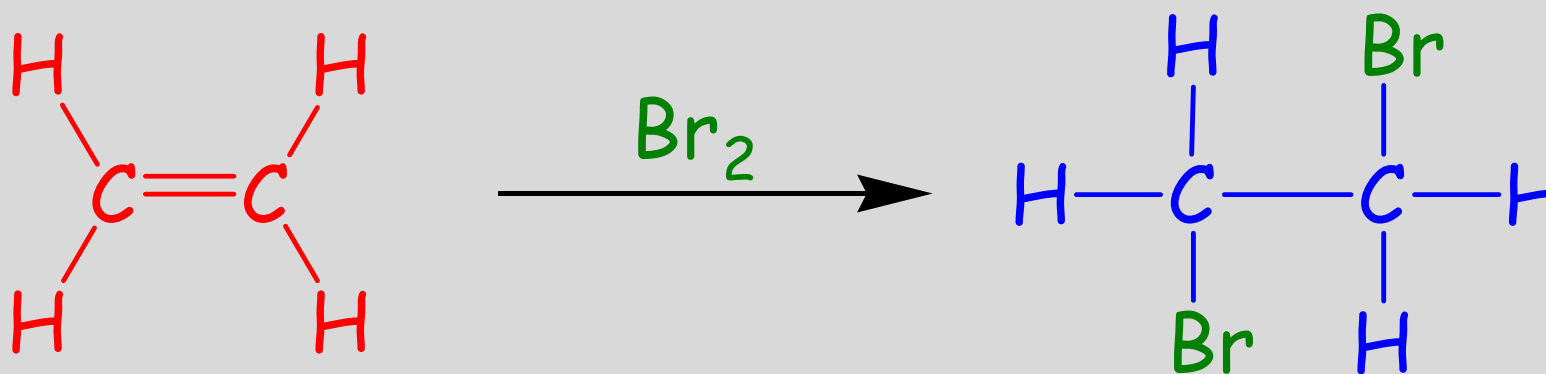
μειούμενη σταθερότητα

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο σχηματισμός **καρβοκατιόντος** οδηγεί στο σχηματισμό ισομοριακού μίγματος ισομερών **συν** και **αντι** προσθήκης (άσχετα με τον τρόπο που παρουσιάζονται στα σχήματα), επειδή τα ενδιάμεσα αυτά μπορούν να αντιδράσουν με την ίδια πιθανότητα και από τις δυο πλευρές.

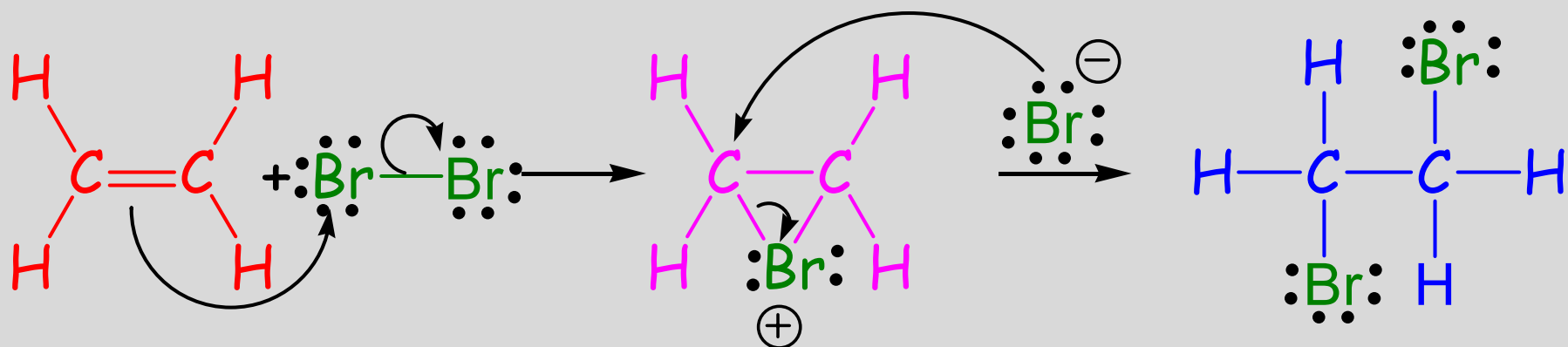


Το ίδιο ισχύει για την επόμενη αντίδραση (ενυδάτωση), αφού και αυτή χωρεί με ανάλογο μηχανισμό.

➡ **Προσθήκη αλογόνων** σε **αλκένια** που οδηγεί στο σχηματισμό των αντίστοιχων **1,2-διαλογονιδίων**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



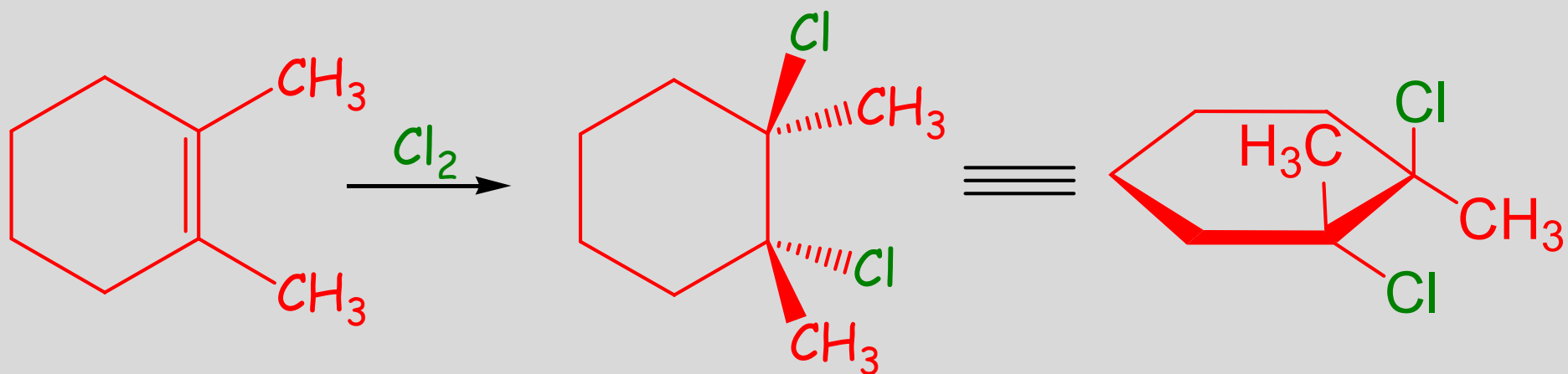
Οι πλέον συνηθισμένες αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής είναι η χλωρίωση και η βρομίωση. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε δυο στάδια. Αρχικά σχηματίζεται το ενδιάμεσο **ión βρωμίου** ή **χλωριίου**, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το **ανιόν του βρωμίου** δίνοντας ως προϊόν το **1,2-διβρομίδιο** (ή **διχλωρίδιο**).



Παρατηρώντας προσεκτικά τον παραπάνω μηχανισμό της **βρομίωσης**, παρατηρούμε ότι η προσθήκη του **ανιόντος του βρωμίου** είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μόνο από την αντίθετη πλευρά σε σχέση με το ενδιάμεσο **ión βρωμίου** που σχηματίζεται.

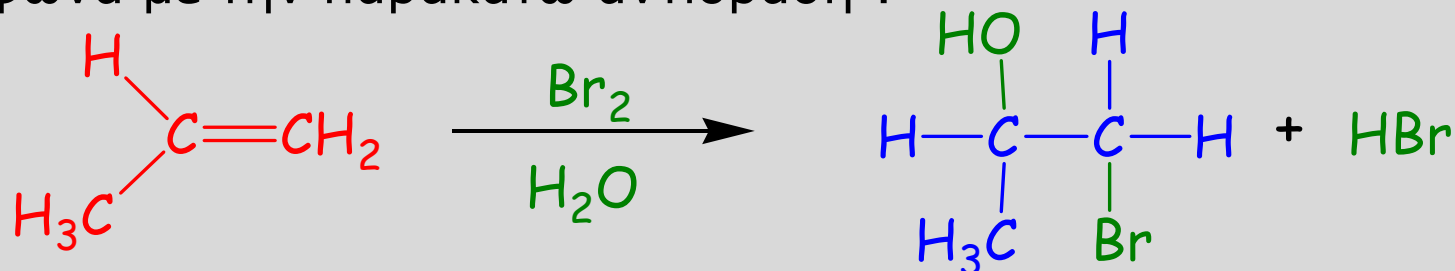
Δηλαδή η προσθήκη λαμβάνει χώρα με **αντι** στερεοχημεία, αφού οι δυο δεσμοί των ατόμων άνθρακα με τα άτομα του **αλογόνου** σχηματίζονται εναλλάξ από τις δυο αντίθετες πλευρές του επιπέδου.

Για παράδειγμα, η **χλωρίωση** του 1,2-διμεθυλοκυκλοεξενίου οδηγεί στο σχηματισμό του **1,2-διμεθυλο-1,2-διχλωρο κυκλοεξανίου** που έχει **αντι** στερεοχημεία.



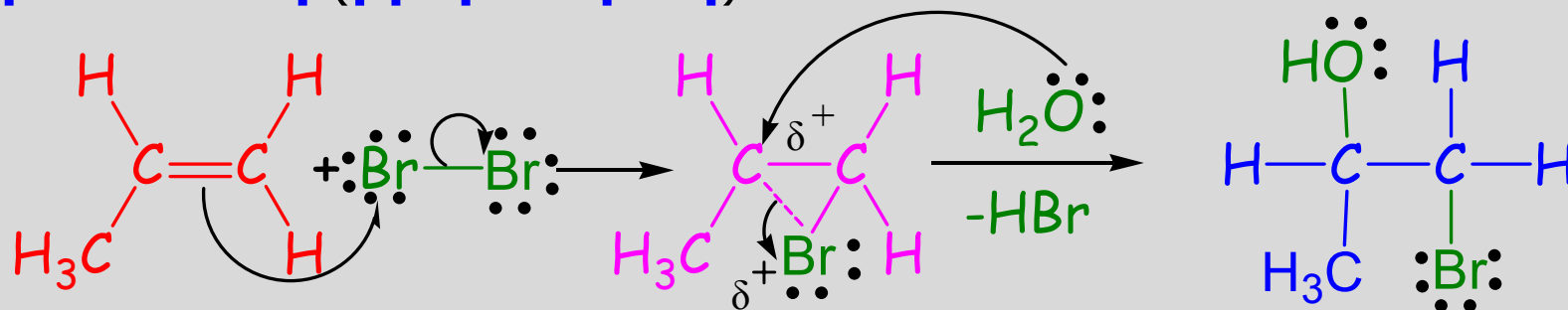
## ➡ Σχηματισμός αλοϋδρινών.

Όταν η προσθήκη των **αλογόνων** σε **αλκένια** πραγματοποιείται παρουσία **ύδατος**, τότε ως προϊόντα σχηματίζονται οι αντίστοιχες **1,2-αλοϋδρίνες**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :

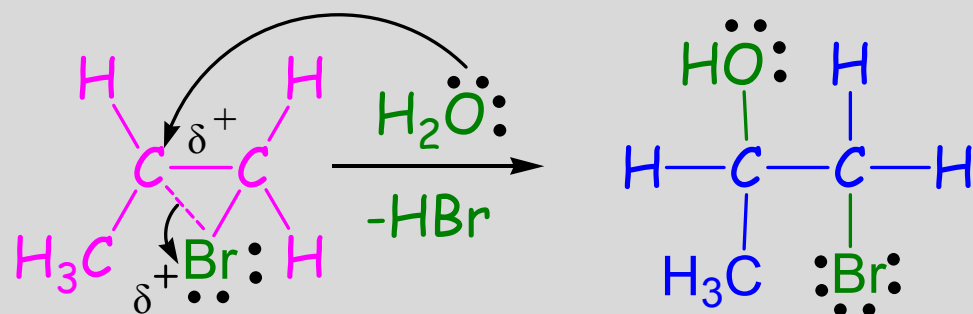


Ο μηχανισμός σχηματισμού των 1,2-αλοϋδρινών αναφέρεται στην προσθήκη του κατιόντος του **αλογόνου** (πχ. **βρομίου**), με αποτέλεσμα να σχηματιστεί και στην περίπτωση αυτή ως ενδιάμεσο το **ión βρομωνίου**.

Στη συνέχεια όμως το ενδιάμεσο αυτό προσβάλλεται από το πυρηνόφιλο **H<sub>2</sub>O** με αποτέλεσμα να δώσει ως προϊόν την αντίστοιχη **1,2-βρομοαλκοόλη** (**βρομοϋδρίνη**).







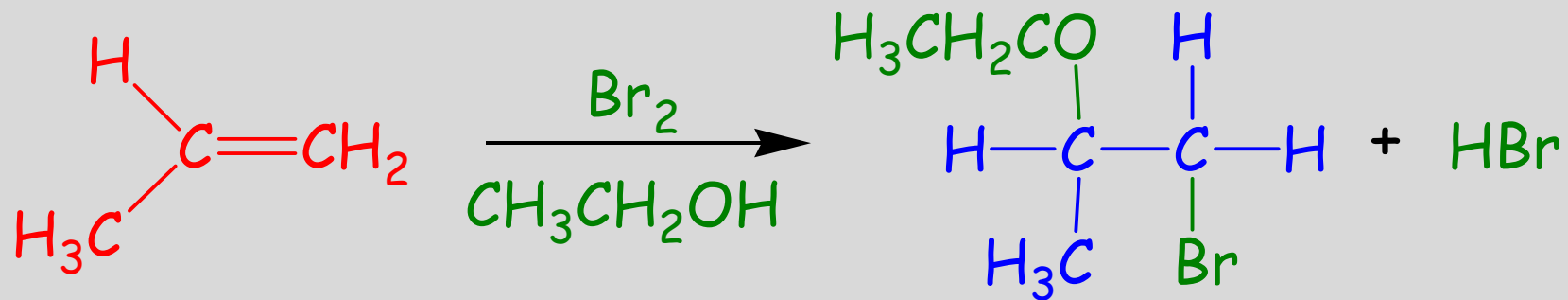
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η πραγματοποίηση της αντίδρασης μέσω σχηματισμού **ιόντος βρωμίου** έχει ως αποτέλεσμα:

1. να πραγματοποιείται τοποεκλεκτικά η προσβολή του ενδιάμεσου από το νερό (με βάση τον **κανόνα του Markovnikov**).

Η τοποεκλεκτικότητα οφείλεται στο γεγονός ότι η παρουσία του βρωμίου φορτίζει μεν θετικά και τα δυο άτομα C με τα οποία έχει δεσμό, αλλά το πλέον υποκατεστημένο έχει μεγαλύτερο θετικό φορτίο (λόγω της παρουσίας μιας επιπλέον μεθυλομάδας που απωθεί ηλεκτρόνια). Έτσι, η προσβολή από το πυρηνόφιλο οξυγόνο του H<sub>2</sub>O λαμβάνει χώρα από την πλευρά του άνθρακα αυτού.

2. να συντίθενται αλοϋδρίνες με **αντι** στερεοχημεία.

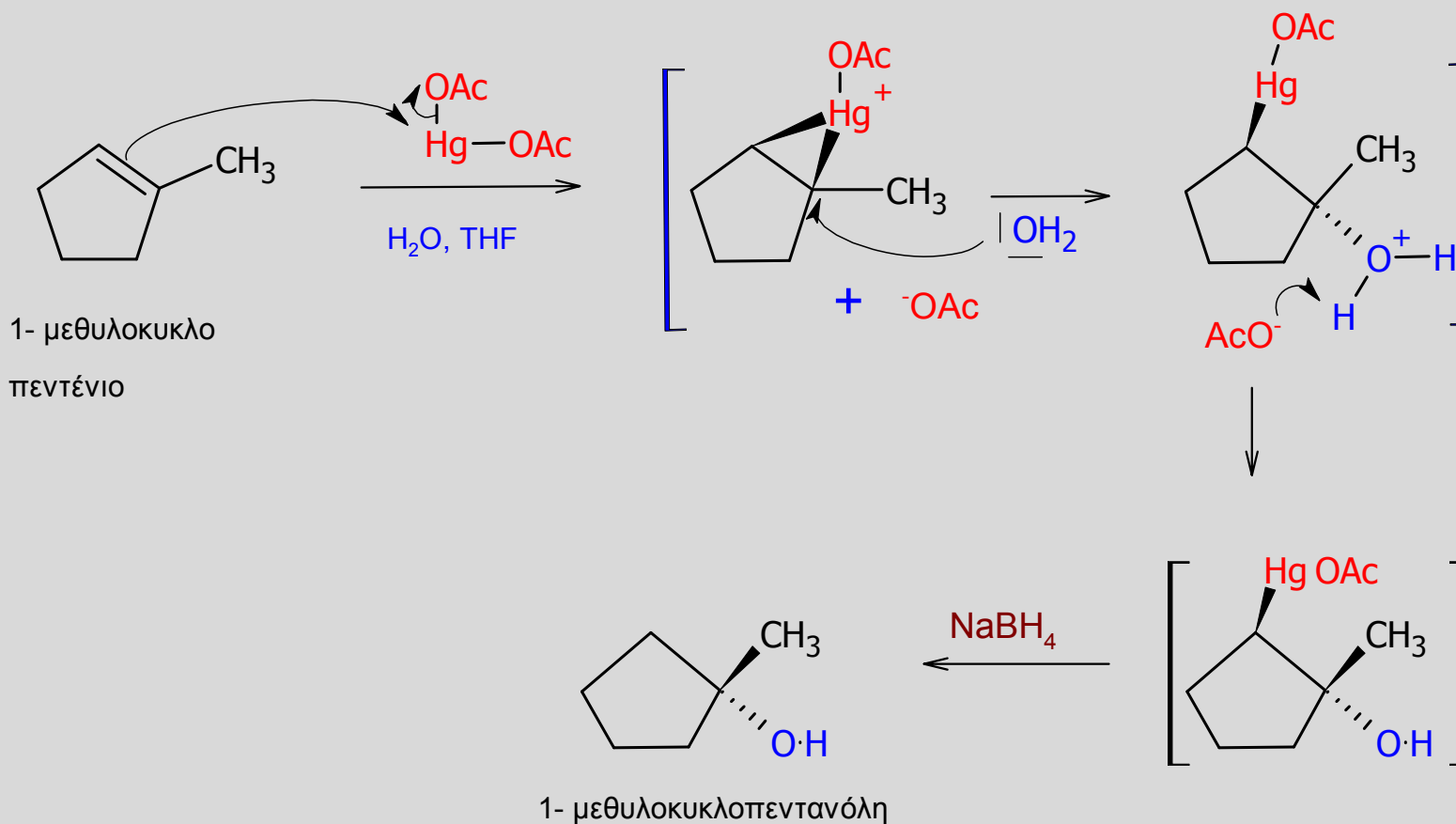
Στην περίπτωση που η προσθήκη αλογόνου γίνει παρουσία **αλκοόλης** (**ROH**), τότε το ενδιάμεσο **αλοϊόν** (**ιόν βρωμίου** ή **χλωρίου**) αντιδρά με ένα μόριο αλκοόλης. Έτσι ως προϊόν σχηματίζεται ο αντίστοιχος **βρομοαιθέρας** σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



## ■ Ενουδάτωση Αλκενίων

### ✓ Οξυδραργύρωση

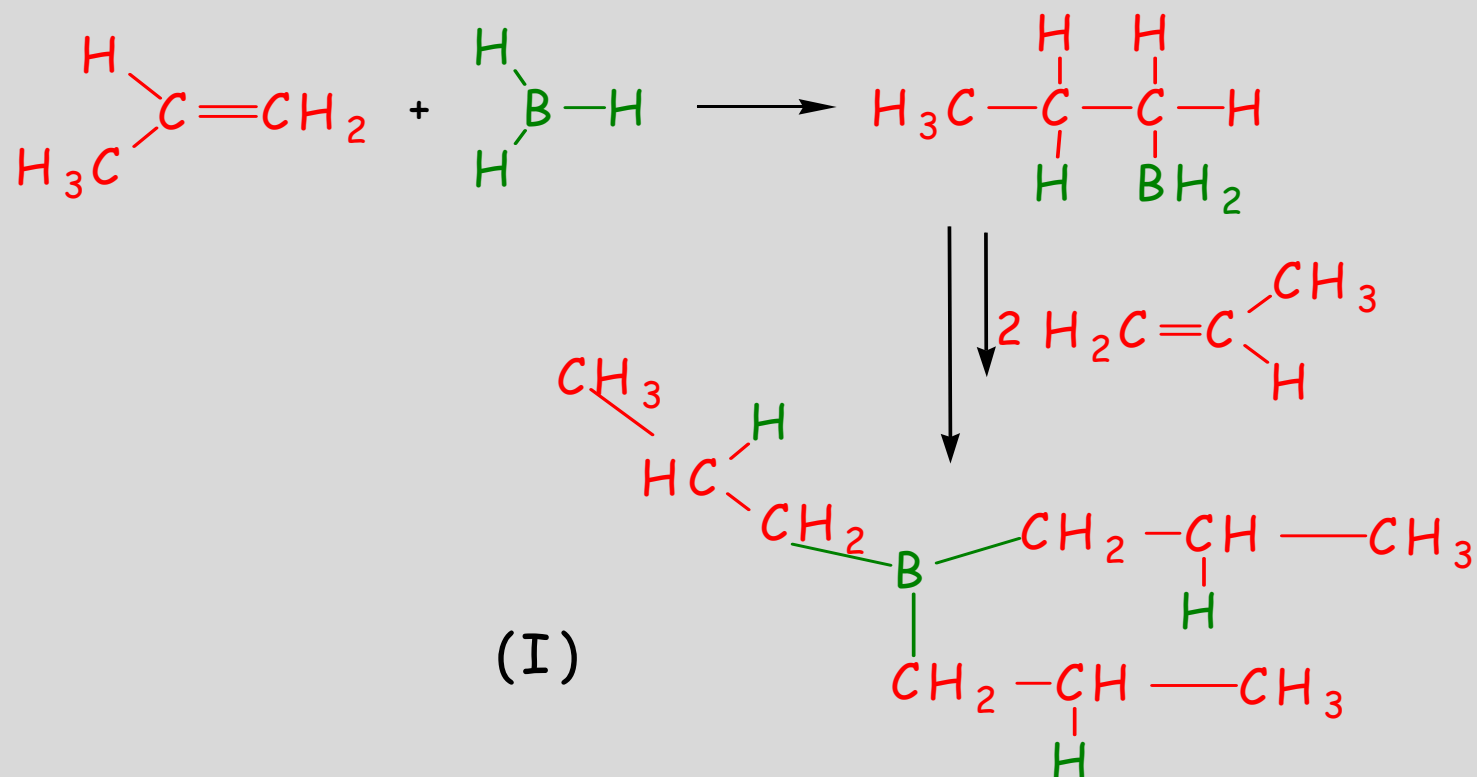
Όταν ένα αλκένιο υποστεί κατεργασία με οξικό υδράργυρο  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  τότε έχουμε ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη



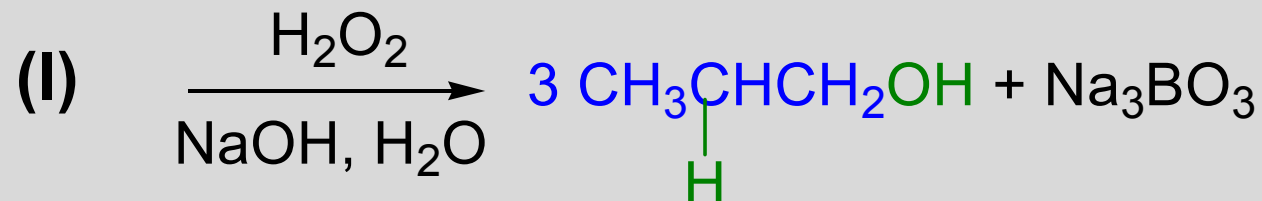
➡ Προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$  σε **αλκένια** (ενυδάτωση) με **υδροβορίωση**.

Η μεγάλη σημασία της αντίδρασης έγκειται στο γεγονός ότι οδηγεί στο σχηματισμό **αλκοολών** (προϊόντα **ενυδάτωσης αλκενίων**), με αντίθετη εκλεκτικότητα σε σχέση με την κλασική **κατά Markovnikov προσθήκη (αντι-Markovnikov προσθήκη)**.

Για παράδειγμα, κατά την αντίδραση του **προπενίου** με **βοράνιο** ( $\text{BH}_3$ ), στην αρχή προστίθενται τρία μόρια του **αλκενίου** στο **βοράνιο** με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το αντίστοιχο **τριπροπυλοβοράνιο (I)**.

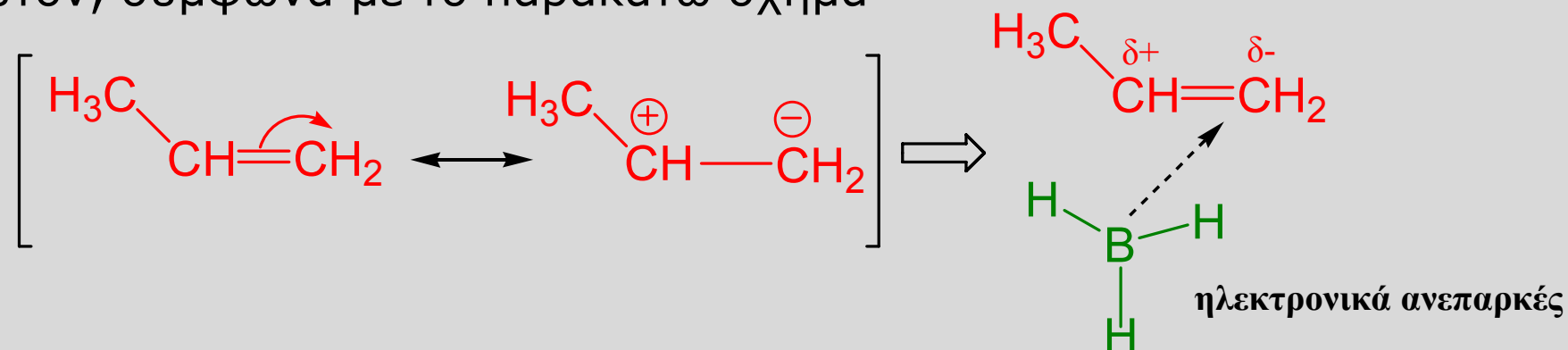


Στη συνέχεια όμως, το **τριπρουλοβοράνιο (I)** οξειδώνεται με **αλκαλικό διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** οδηγεί στο σχηματισμό τριών μορίων **αλκοόλης** και ενός μορίου **βορικού νατρίου**.



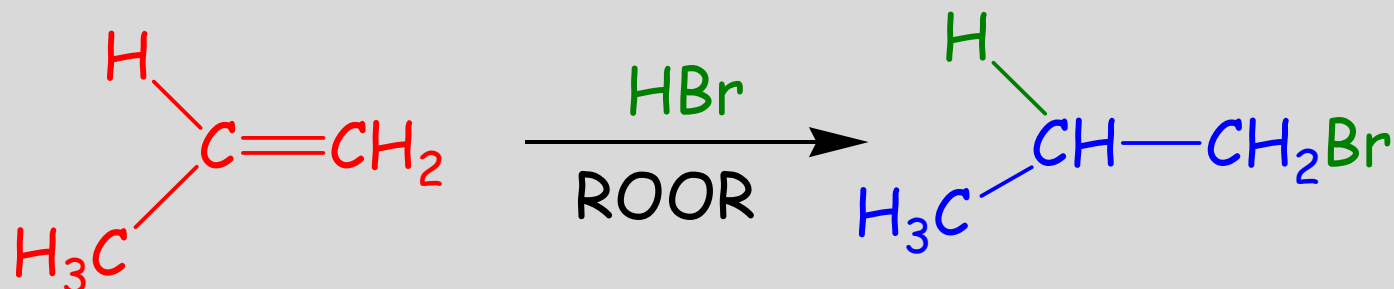
Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης που υπαγορεύει το βόριο να αντιδρά με το λιγότερο υποκατεστημένο άτομο **C**, μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα παρακάτω δυο δεδομένα:

1. στον περισσότερο υποκατεστημένο άτομο **C** αναπτύσσεται θετικό φορτίο, το οποίο ευνοείται από την παρουσία των υποκαταστατών στον **C** αυτόν, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα



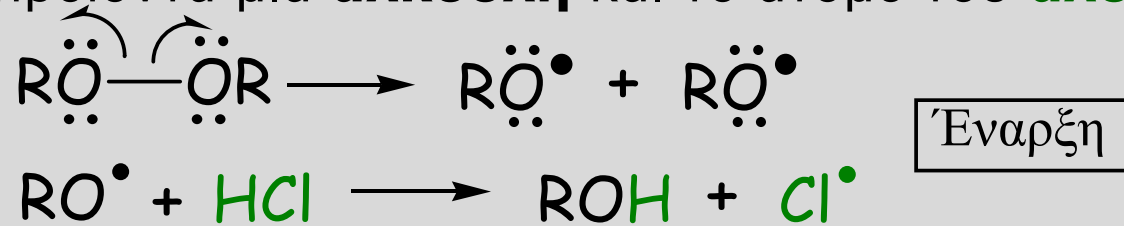
2. ελαχιστοποιούνται οι στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις των υποκαταστατών του **C** με το βοράνιο, αφού με τον τρόπο αυτό αντέδρασε ο λιγότερο υποκατεστημένος **C**.

➡ Προσθήκη υδραλογόνων σε **αλκένια** μέσω **ελευθέρων ριζών**, που οδηγεί στο σχηματισμό των αντίστοιχων **αλκυλαλογονιδίων** με **προσθήκη αντι- Markovnikov**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

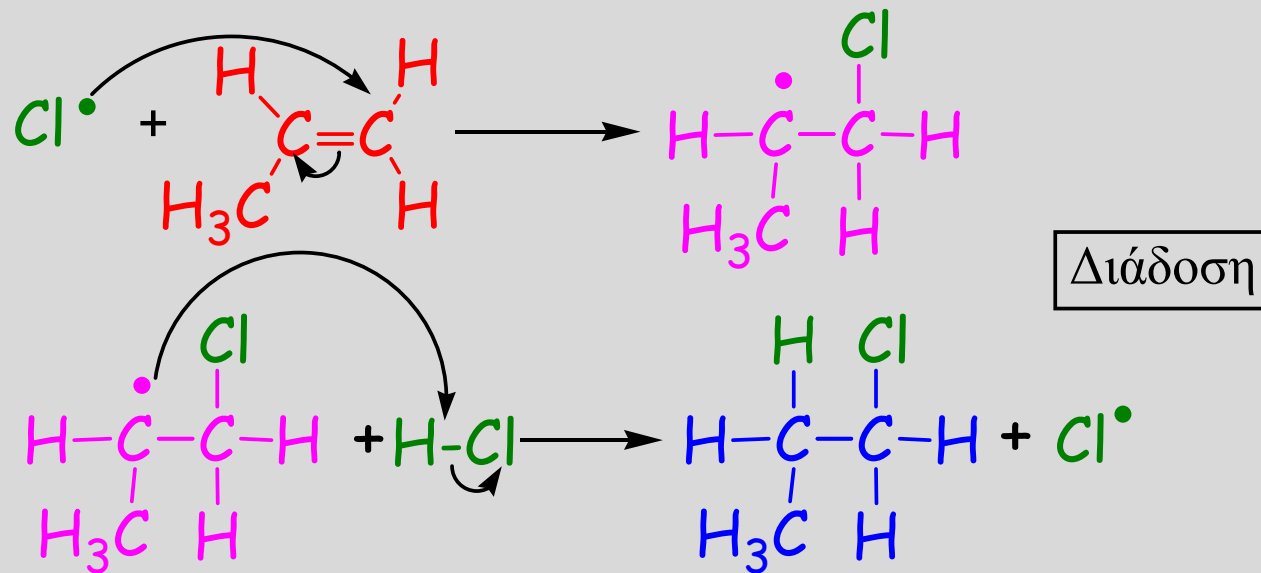


Ο γενικός μηχανισμός της προσθήκης των **υδραλογόνων** στα **αλκένια** είναι παρόμοιος με το μηχανισμό της φωτοχημικής αλογόνωσης των αλκανίων και περιλαμβάνει τα αντίστοιχα στάδια της έναρξης, διάδοσης και του τερματισμού της αντίδρασης. Η μόνη διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι το πρώτο στάδιο της έναρξης ξεκινά με την ομολυτική διάσπαση ενός υπεροξειδίου. Τέλος, *θα πρέπει να τονιστεί ότι ο σχηματισμός **ελευθέρων ριζών** οδηγεί στο σχηματισμό ισομοριακού μίγματος ισομερών **συν** και **αντι** προσθήκης, αφού οι ρίζες αυτές μπορούν να αντιδράσουν με την ίδια πιθανότητα και από τις δυο πλευρές*

Αναλυτικότερα, το στάδιο της έναρξης περιλαμβάνει την ομολυτική διάσπαση του δεσμού O-O του **υπεροξειδίου**, δημιουργώντας τις ελεύθερες ρίζες **RO•**. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με το **υδραλογόνο (HCl)** δίνοντας ως προϊόντα μια **αλκοόλη** και το άτομο του **αλογόνου**.



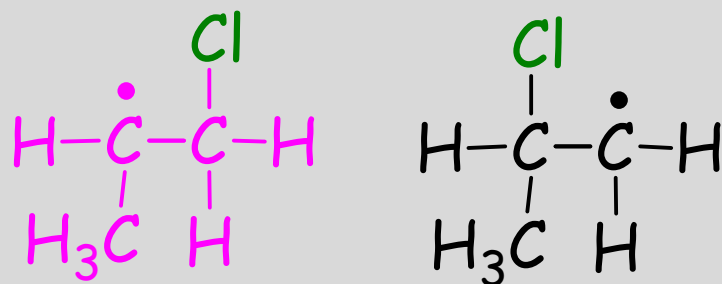
Στη συνέχεια, το άτομο του χλωρίου προστίθεται στο **προπένιο** σχηματίζοντας ως **ενδιάμεσο** μια **ελεύθερη ρίζα**. Η αντίδραση συνεχίζεται με την αντίδραση της **ενδιάμεσης ρίζας** με ένα μόριο **υδροχλωρίου** δίνοντας ως προϊόν το **1-χλωροπροπάνιο**.



Τέλος, η αντίδραση τερματίζεται όταν συμπυκνωθούν δυο ρίζες.

Η τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης οφείλεται στο γεγονός ότι κατά το στάδιο της διάδοσης, το άτομο **χλωρίου** σχηματίζει επιλεκτικά δεσμό μόνο με το λιγότερο υποκατεστημένο άτομο **C**, σχηματίζοντας ως **ενδιάμεσο** μια **δευτεροταγή** ελεύθερη ρίζα.

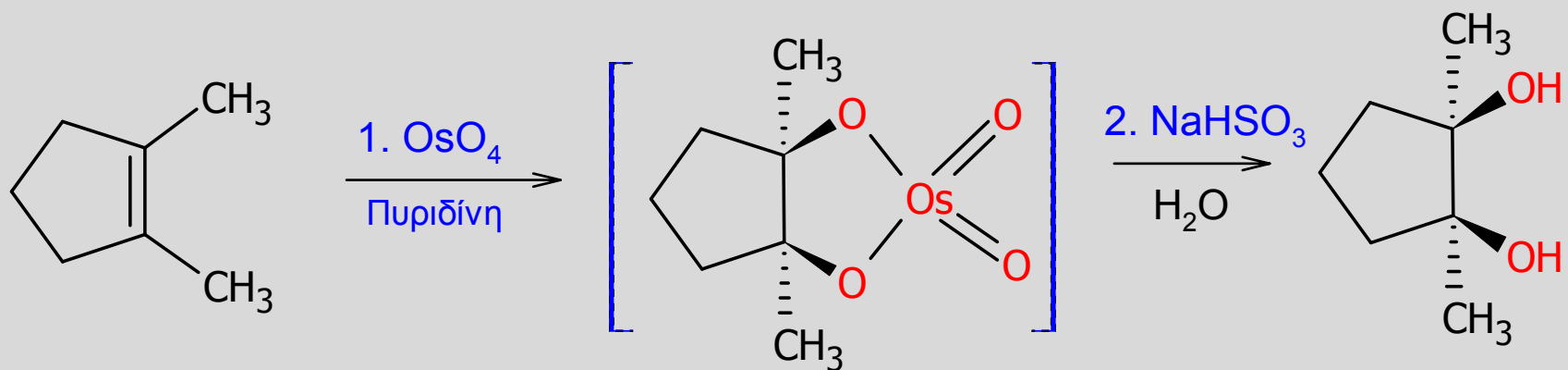
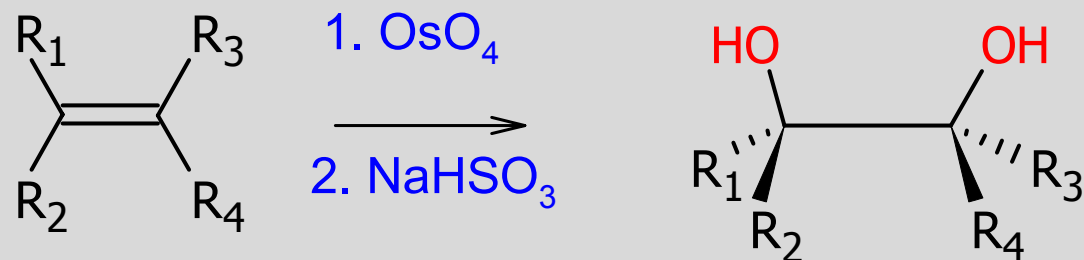
Ο επιλεκτικός σχηματισμός της ρίζας αυτής αποδίδεται στη σταθερότητά της, αφού ο δεσμός του **χλωρίου** με το περισσότερο υποκατεστημένο άτομο **C**, θα οδηγούσε στο σχηματισμό ως ενδιάμεσου της αντίστοιχης **πρωτοταγούς** ελεύθερης ρίζας, η οποία όμως είναι λιγότερο σταθερή από την αντίστοιχη **δευτεροταγή**.



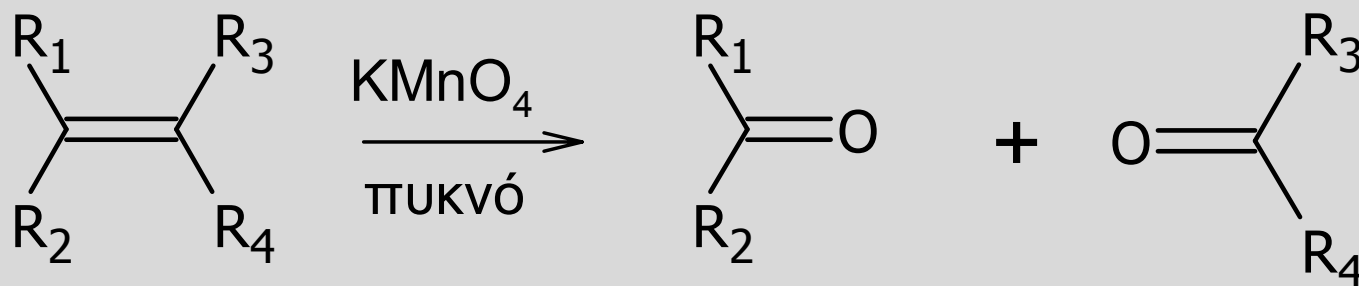
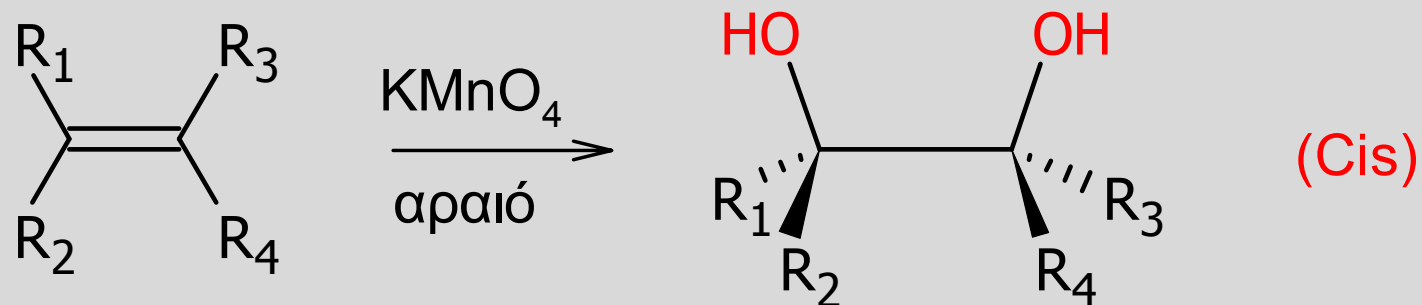


## ■ Οξείδωση Αλκενίων

- ✓ **Υδροξυλίωση:** Προσθήκη  $-OH$  σε κάθε έναν από τους δύο αλκενικούς άνθρακες

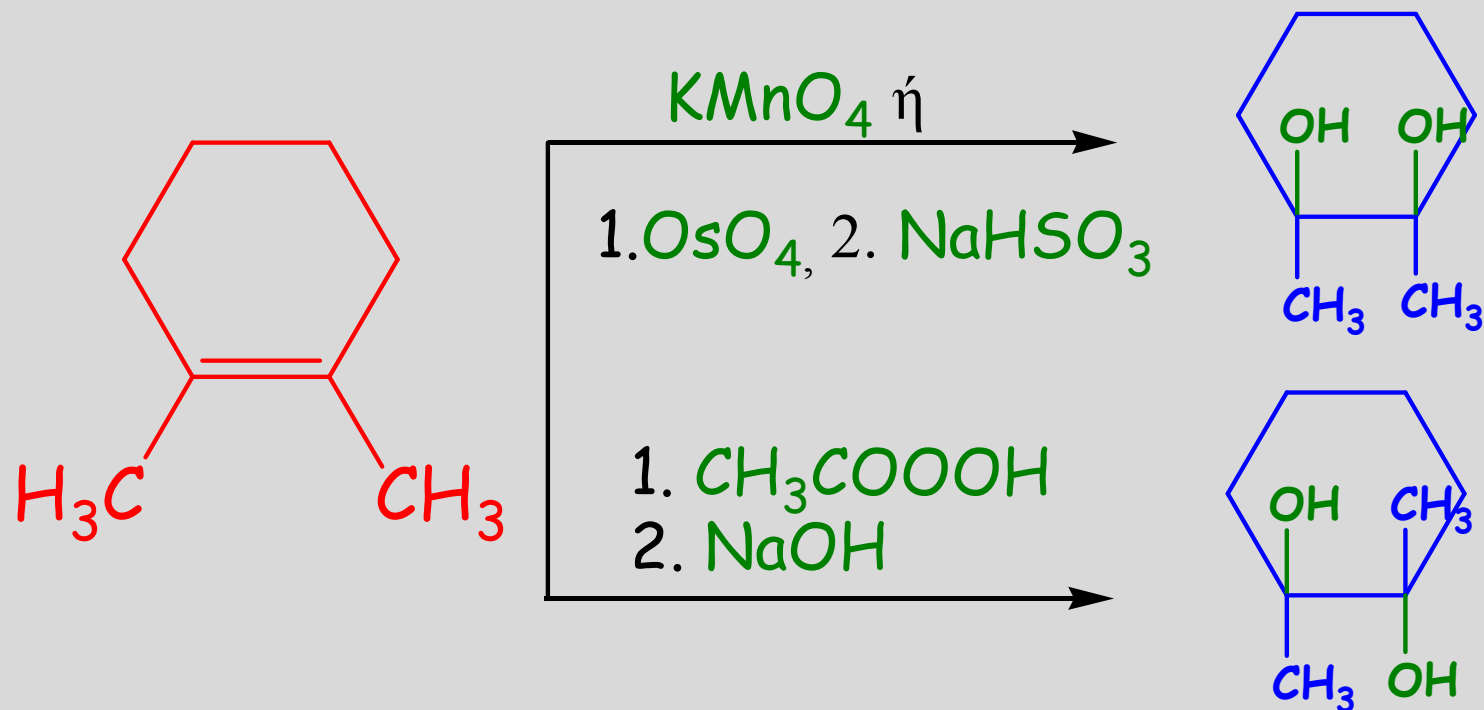


✓ Οξείδωση με  $KMnO_4$



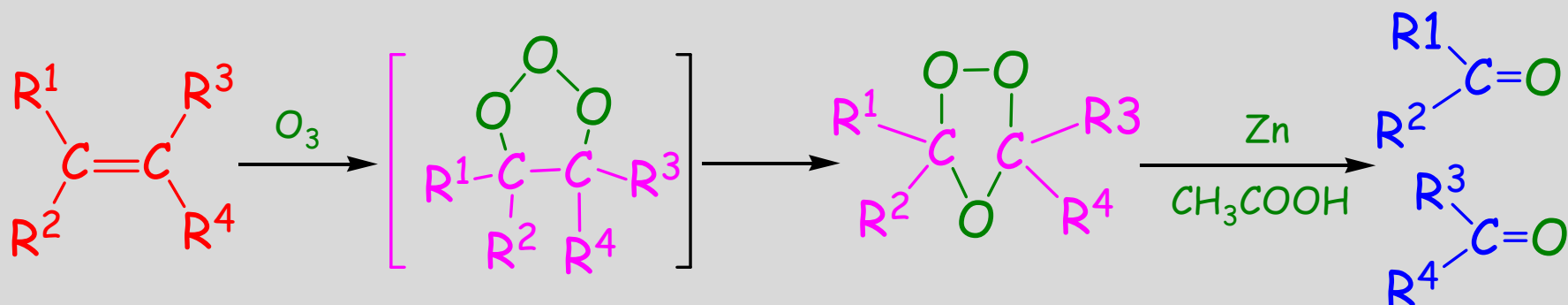
Εάν στον διπλό δεσμό υπάρχουν υδρογόνα τότε σχηματίζονται καρβοξυλικά οξέα

⇒ **Διυδροξυλίωση αλκενίων**. Η προσθήκη δυο υδροξυλομάδων στο διπλό δεσμό ενός αλκενίου για το σχηματισμό μιας **1,2-διόλης** είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με δυο τρόπους:



Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι χρησιμοποιώντας τα αντιδραστήρια της πρώτης αντίδρασης σχηματίζονται **1,2-διόλες** με **cis-στεreoχημεία**, ενώ αντίθετα οι συνθήκες της δεύτερης αντίδρασης οδηγούν στο σχηματισμό **1,2-διολών** με **trans-στεreoχημεία**.

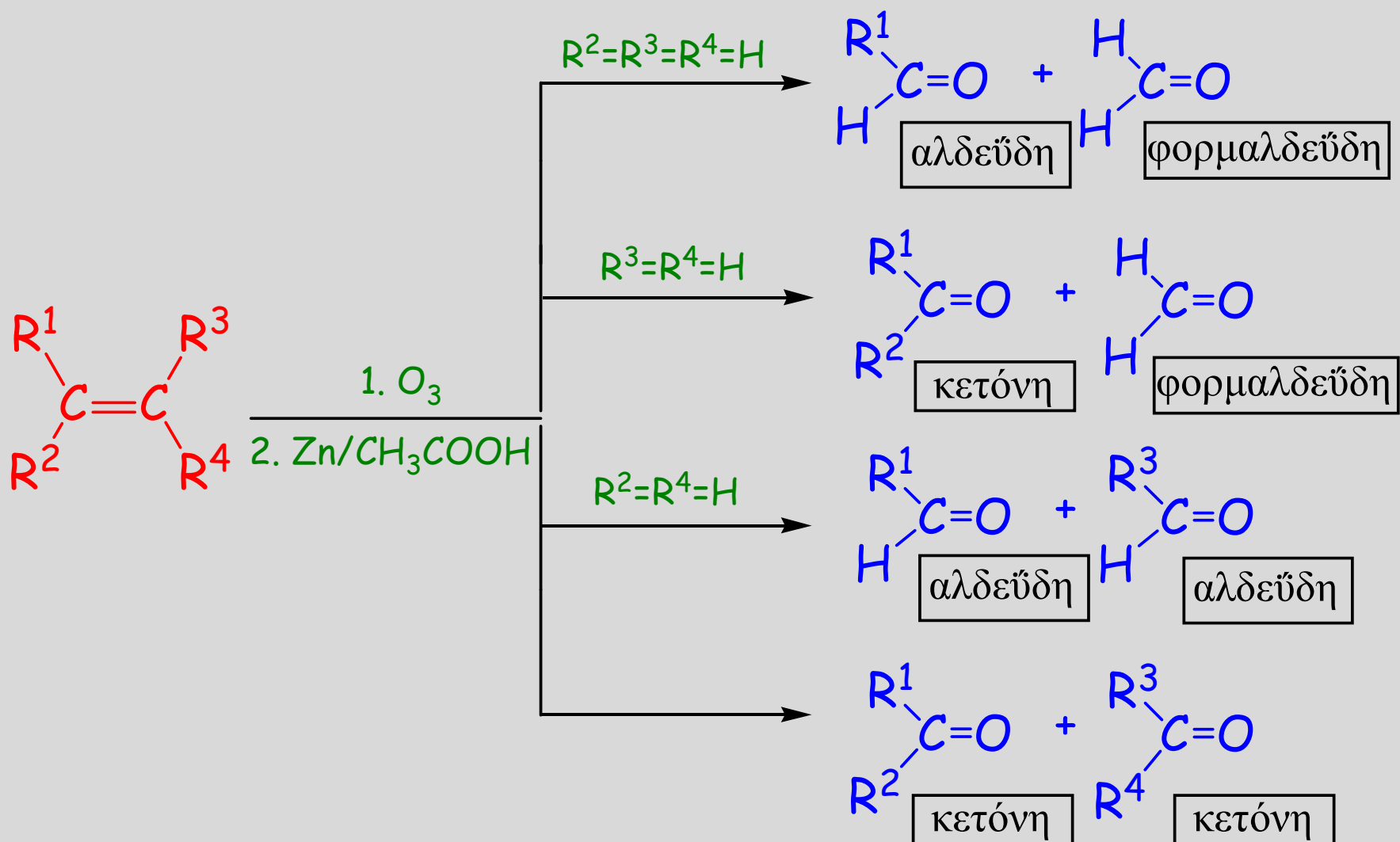
➡ **Οζονόλυση αλκενίων**. Η προσθήκη **όζοντος** έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό **οζονιδίου**, ενός **ενδιαμέσου** με πενταμελή δακτύλιο που εμπεριέχει τρία άτομα οξυγόνου. Στη συνέχεια με την επίδραση μεταλλικού ψευδαργύρου σε οξικό οξύ, το **οζονίδιο** διασπάται σε δυο **καρβονυλικές ενώσεις**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



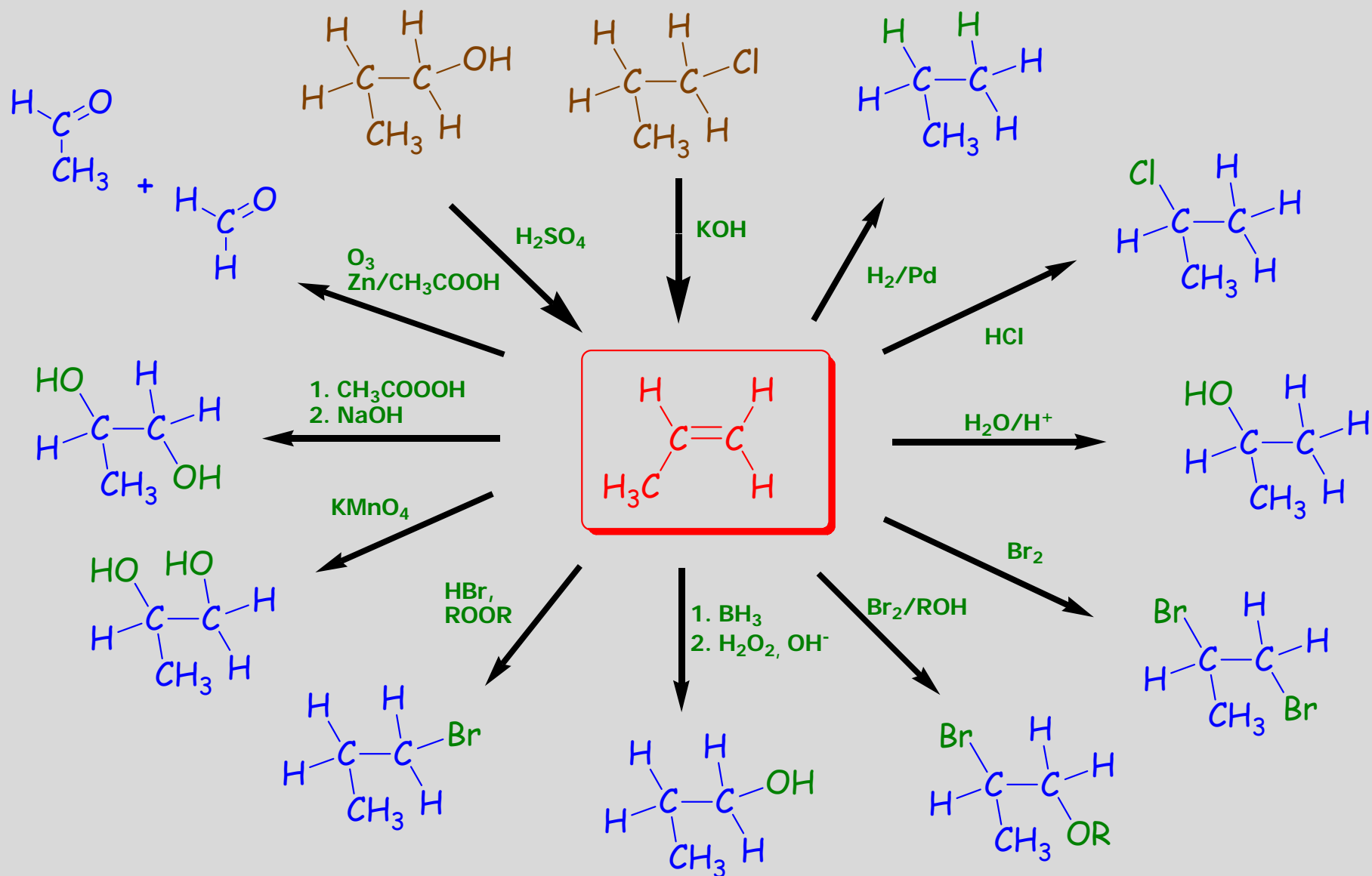
Στο σημείο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό να τονιστεί ότι ο βαθμός υποκατάστασης του **αλκενίου** καθορίζει το είδος των **καρβονυλικών ενώσεων** που λαμβάνονται ως προϊόντα μιας **οζονόλυσης**.

Για παράδειγμα, εάν το **αλκένιο** είναι μονοϋποκατεστημένο, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι δυο **αλδεΐδες**.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα πίνακας με τα **καρβονυλικά προϊόντα** που παρασκευάζονται σε σχέση με τον βαθμό υποκατάστασης του αρχικού **αλκενίου**.

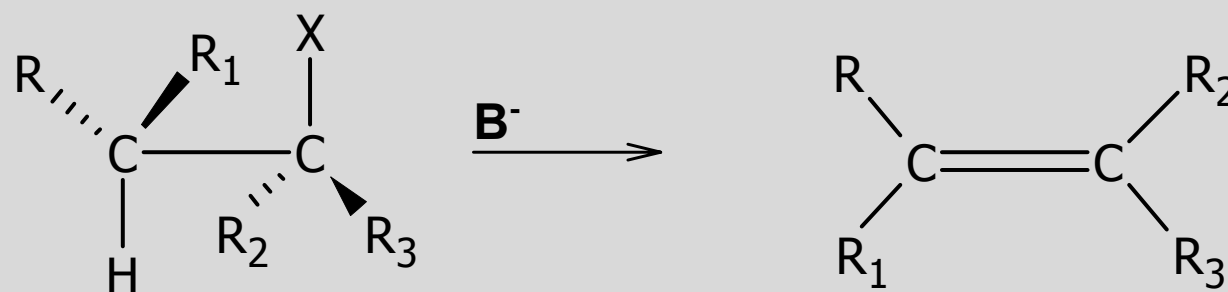


Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται συνοπτικά οι **μέθοδοι παρασκευής** και οι **αντιδράσεις** των **αλκενίων**.



## □ ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ

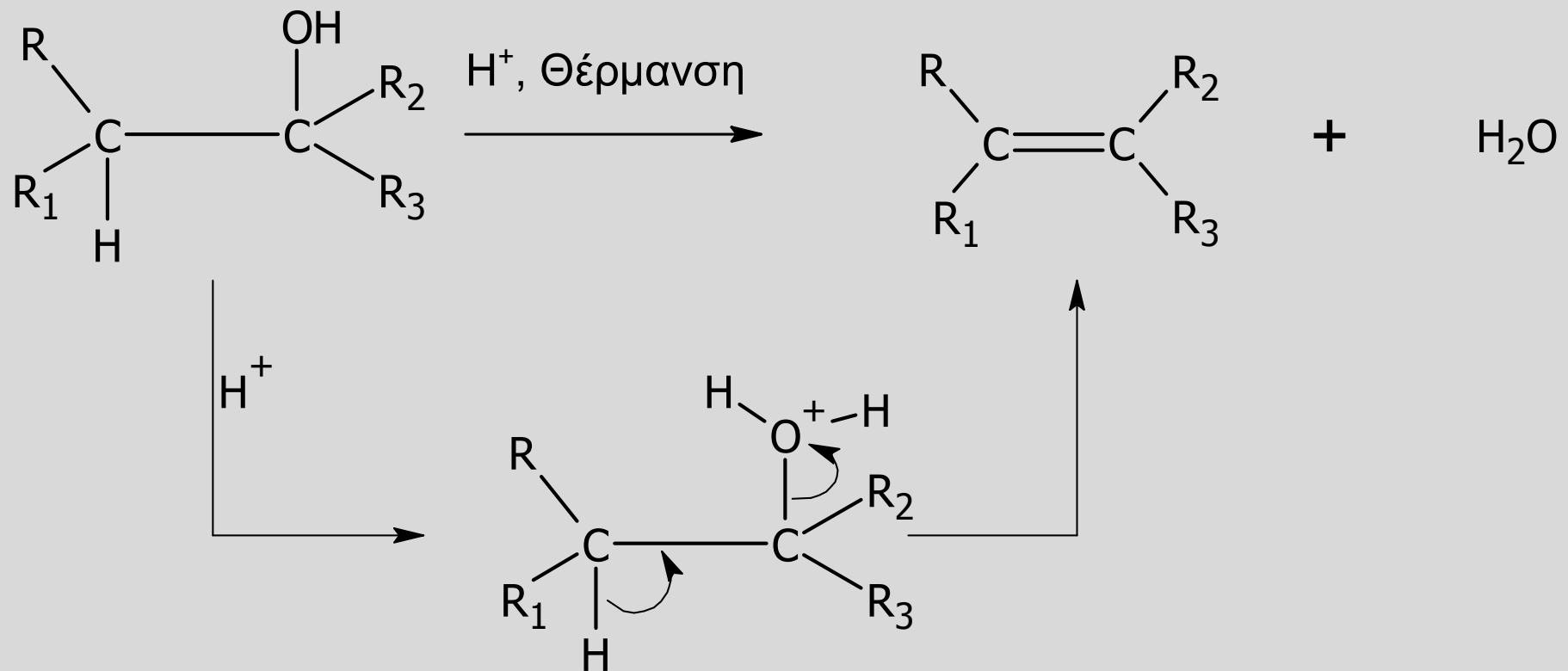
### ■ Αφυδραλογόνωση Αλκυλαλογονιδίων



X και H είναι  
αντιπαράλληλα

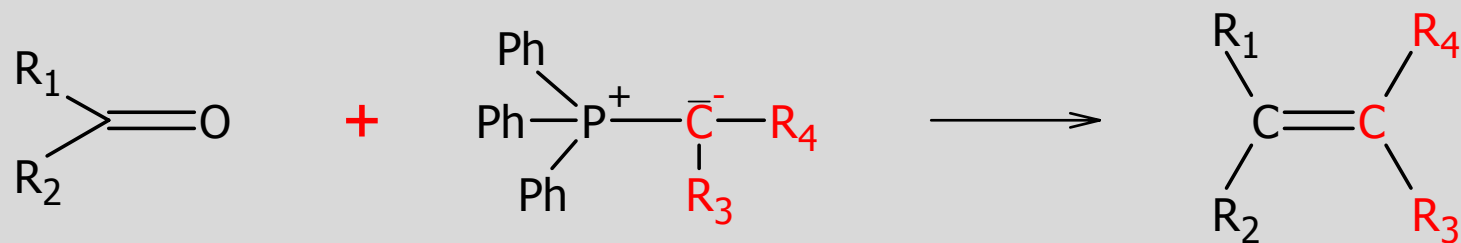
Διακρίνουμε 2 περιπτώσεις

## ■ Αφυδάτωση Αλκοολών

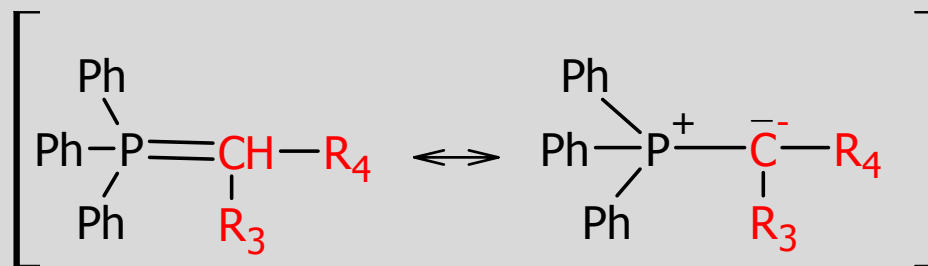
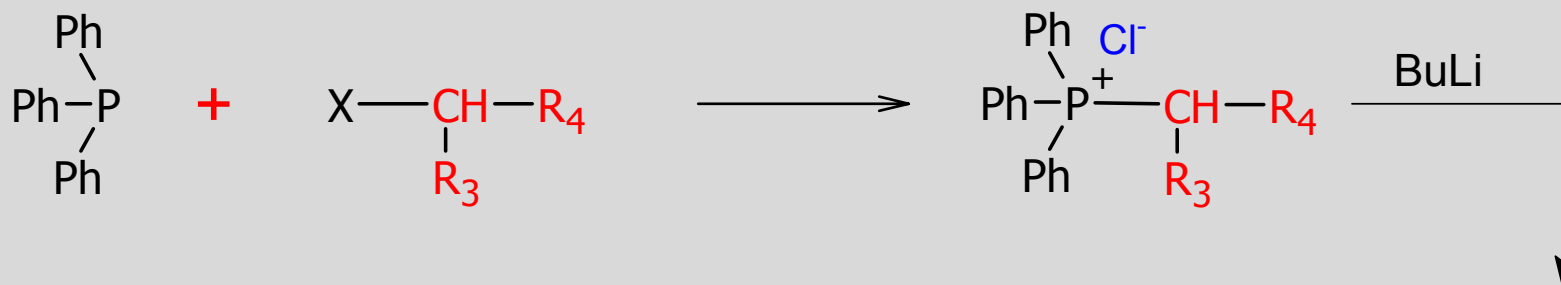




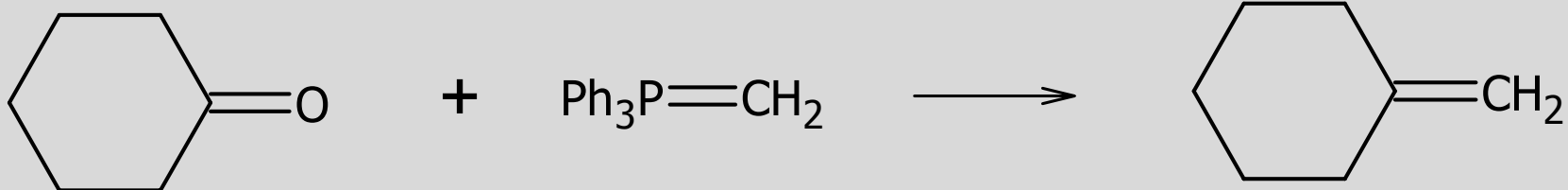
## ■ Αντίδραση Wittig



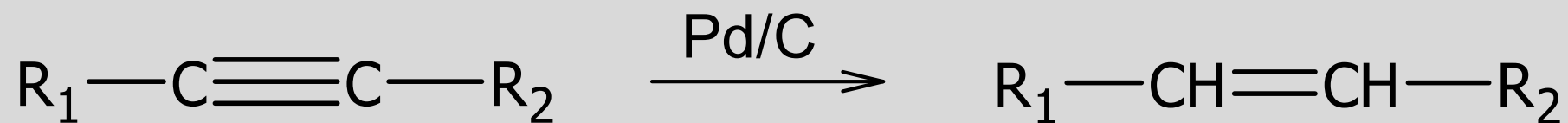
Υλίδιο



Παράδειγμα



■ *Αναγωγή Αλκινίων*

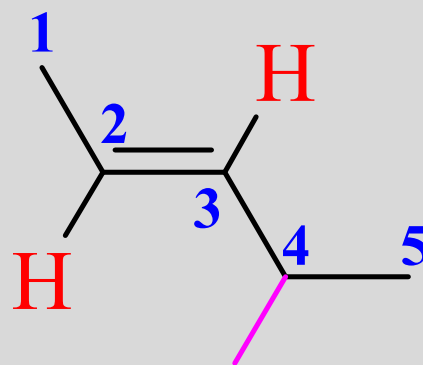


## Δώστε τη δομή του trans-4-μεθυλο-2-πεντένιου



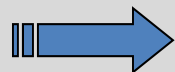
Υποκαταστάτης  $\Rightarrow$  **μεθυλο** στη θέση **4**  $\Rightarrow$

τύπος  $\Rightarrow$

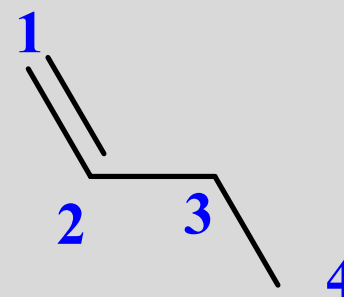
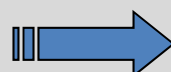


# Δώστε τη δομή του 2-αιθυλο-4-χλωρο-1-βουτένιου

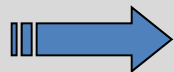
Βασική δομή



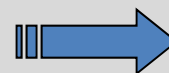
1-βουτένιο



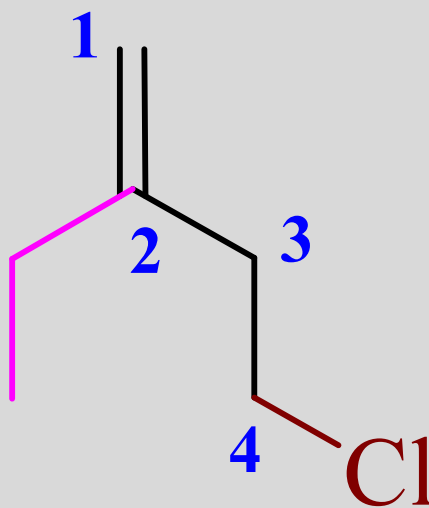
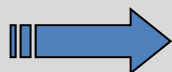
Υποκαταστάτες



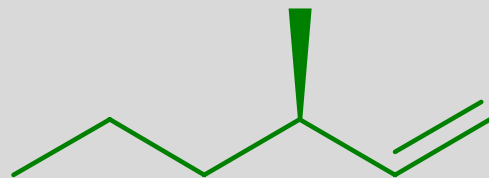
αιθύλιο στη θέση 2  
χλώριο στη θέση 4



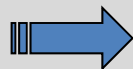
τύπος



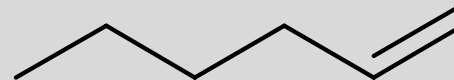
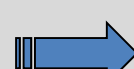
Ονομάστε το μόριο



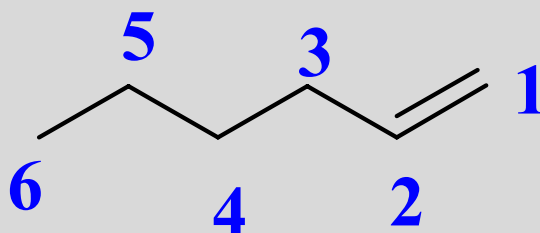
Βασική δομή



εξένιο



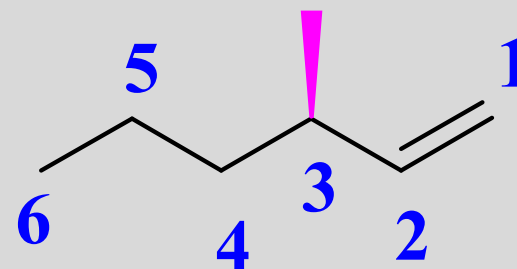
Αρίθμηση



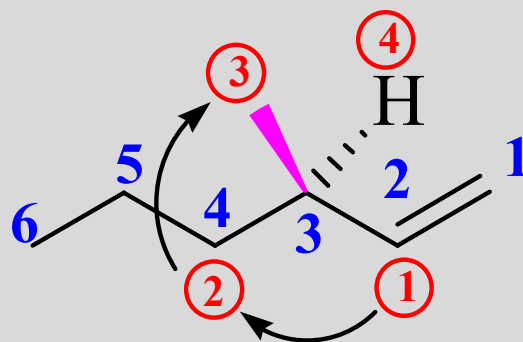
Υποκαταστάτης



Μια μεθυλομάδα στη θέση 3



Στερεοαπεικόνιση

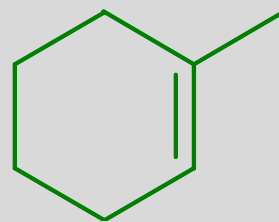


(R)

Όνομα IUPAC

**(R)-3-μεθυλο-1-εξένιο**

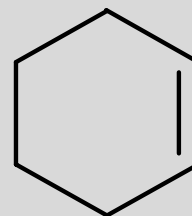
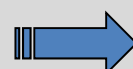
Ονομάστε το μόριο



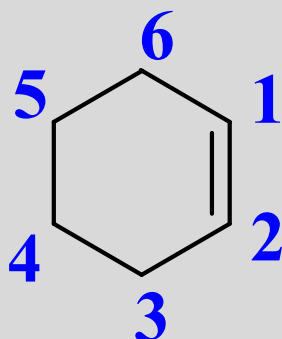
Βασική δομή



κυκλοεξένιο



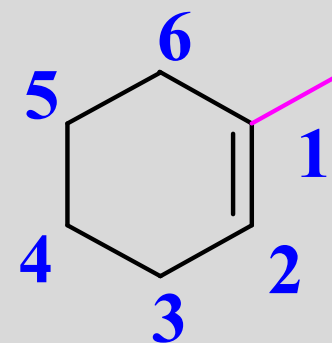
Αρίθμηση



Υποκαταστάτης



Μια μεθυλομάδα στη θέση 1



Όνομα IUPAC



**1-μεθυλοκυκλοεξένιο**

Εξηγείστε γιατί οι ονομασίες των παρακάτω μορίων δεν είναι σωστές:

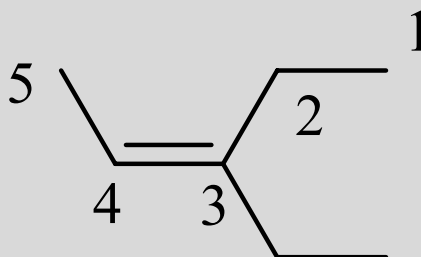
**α. *trans*-1-βουτένιο**

Το σωστό είναι **1-βουτένιο** γιατί δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν γεωμετρικά ισομερή στα μονοϋποκατεστημένα **αλκένια**.



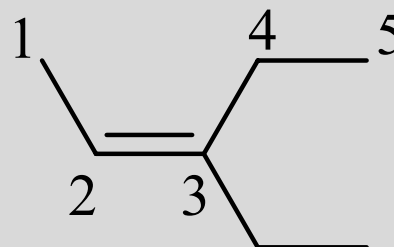
**β. (*E*)-3-αιθυλο-3-πεντένιο**

**(*E*)-3-αιθυλο-3-πεντένιο:**



Ο ανθρακας-3 του διπλού δεσμού στο μόριο αυτό έχει δύο όμοιους υποκαταστάτες (αιθυλο). Έτσι, δεν είναι δυνατόν να χαρακτηριστεί ως ***E***.

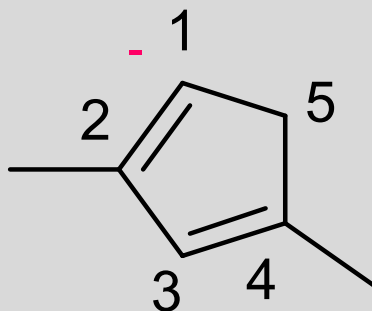
Επιπλέον η ένωση έχει αριθμηθεί από λάθος άκρο, η σωστή της ονομασία είναι 3-αιθυλο-2-πεντένιο



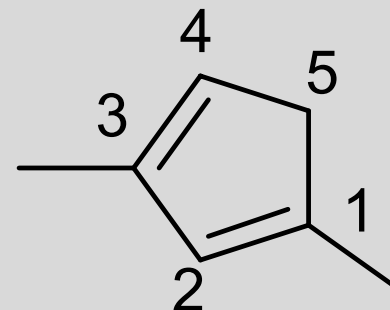
**3-αιθυλο-2-πεντένιο**



## γ. 2,4-διμεθυλο-1,3-κυκλοπενταδιένιο



Η αρίθμηση του δακτυλίου είναι λάθος. Το σωστό όνομα είναι 1,3-διμεθυλο-1,3-κυκλοπενταδιένιο, έτσι ώστε οι υποκαταστάτες να έχουν κατά το δυνατό τους μικρότερους αριθμούς.

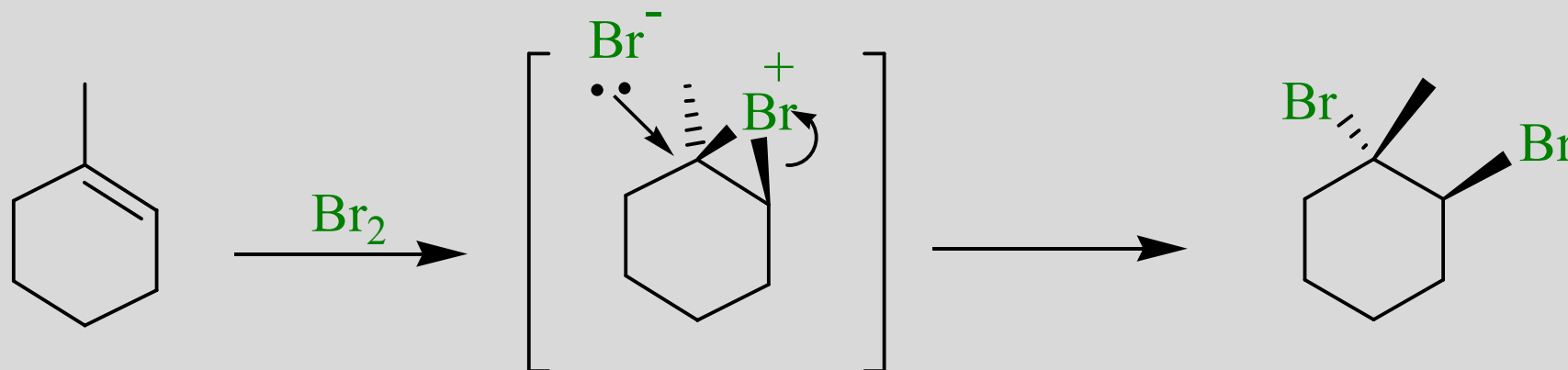


Γράψτε τα αναμενόμενα προϊόντα για κάθε μια από τις παρακάτω αντιδράσεις. Όπου κρίνεται απαραίτητο σχολιάστε την στεreoχημεία των προϊόντων δίνοντας και την αντίστοιχη στερεοαπεικόνιση:

**α. 1-μεθυλοκυκλοεξένιο + βρόμιο**

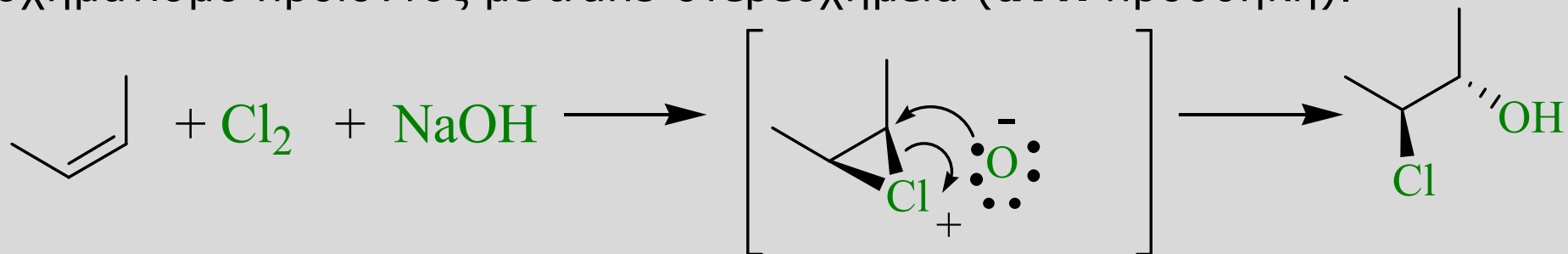
Η αντίδραση αφορά προσθήκη **βρομίου** σε διπλό δεσμό. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μέσω σχηματισμού του ενδιάμεσου ιόντος βρομωνίου, το οποίο σχηματίζεται από την αντίθετη πλευρά σε σχέση με την προϋπάρχουσα μεθυλομάδα.

Έτσι, το ανιόν βρομίου που προστίθεται στη συνέχεια με αντιστεreoχημεία δίνει το προϊόν που υποδεικνύεται στο παρακάτω σχήμα:



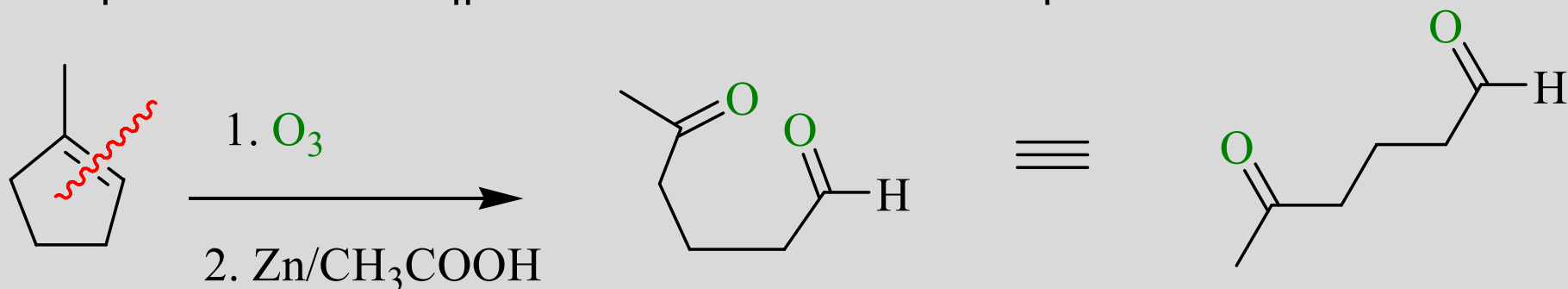
**β.** *cis*-2-βουτένιο + χλώριο + υδατικό NaOH στους 10 °C

Είναι αντίδραση σχηματισμού **χλωροϋδρίνης** που πραγματοποιείται μέσω σχηματισμού του ενδιάμεσου ιόντος χλωρονίου οδηγώντας στο σχηματισμό προϊόντος με *trans* στερεοχημεία (**αντι** προσθήκη).



**γ.** αρχικά : 1-μεθυλοκυκλοπεντένιο + O<sub>3</sub> , μετά : Zn/CH<sub>3</sub>COOH

Αντίδραση **οζονόλυσης** υποκατεστημένου κυκλοαλκενίου. Το ένα άκρο είναι διυποκατεστημένο, οπότε θα δώσει κετόνη, ενώ το άλλο είναι μονοϋποκατεστημένο και θα δώσει αλδεΐδη.



Γράψτε τα προϊόντα που σχηματίζονται κατά την αντίδραση του **3-αιθυλο-2-πεντενίου** με τα παρακάτω αντιδραστήρια. Δικαιολογείστε τις απαντήσεις σας:

**α.** Υδατικό διάλυμα  $\text{Br}_2$



Προσθήκη  $\text{Br}_2$  σε **αλκένιο** παρουσία  $\text{H}_2\text{O}$ . Η αντίδραση θα πραγματοποιηθεί μέσω του σχηματισμού του αντίστοιχου ιόντος βρωμινίου δίνοντας ως προϊόν την **1,2-βρομοϋδρίνη**.

**β.** Διάλυμα  $\text{HBr}$



Προσθήκη  $\text{HBr}$  σε **αλκένιο**. Η προσθήκη ακολουθεί τον κανόνα του Μαρκοννίκον με αποτέλεσμα το βρόμιο να προστεθεί στο πλέον υποκατεστημένο άτομο C.

Διευκρινίστε εάν η παρακάτω πρόταση είναι σωστή ή λανθασμένη

Το 3-εξένιο σχηματίζει το ίδιο προϊόν είτε όταν αντιδρά με HBr παρουσία υπεροξειδίων ή με HBr απουσία υπεροξειδίων.

Η πρόταση είναι σωστή. Το 3-εξένιο είναι συμμετρικό αλκένιο και δίνει ένα μόνο αλκυλαλογονίδιο, αφού το αντι-Markovnikov προϊόν προσθήκης (HBr/ROOR) ταυτίζεται με το αντίστοιχο προϊόν της Markovnikov (HBr) προσθήκης.

