



# Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες- Αλκυλαλογονίδια.

**Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε:**

- ❖ **Αλκάνια\_ή\_Παραφίνες** (κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες).
- ❖ **Αλκένια ή Ολεφίνες** (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό).
- ❖ **Αλκίνια ή Αλκετιλένια** (ομοίως ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα όμως τριπλό δεσμό), και
- ❖ **Αλκαδιένια** (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που φέρουν 2 διπλούς δεσμούς).

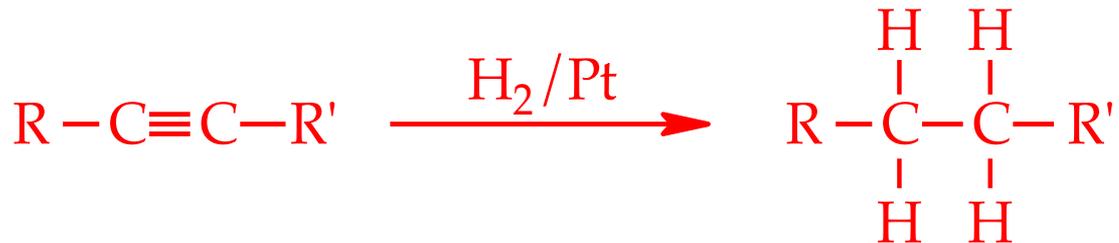
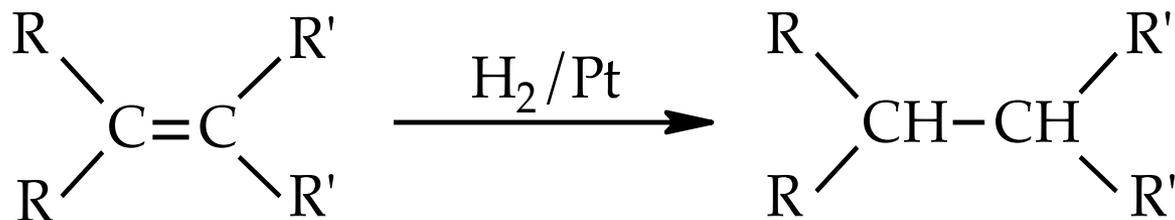
# Αλκάνια

- **Αλκάνια:**
  - ❖ Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.
  - ❖ Αποτελούνται μόνο από C και H συνδεδεμένα με απλούς δεσμούς.
  - ❖ Έχουν το γενικό τύπο:  $C_nH_{2n+2}$  (γραμμικά αλκάνια).

# Παρασκευή αλκανίων

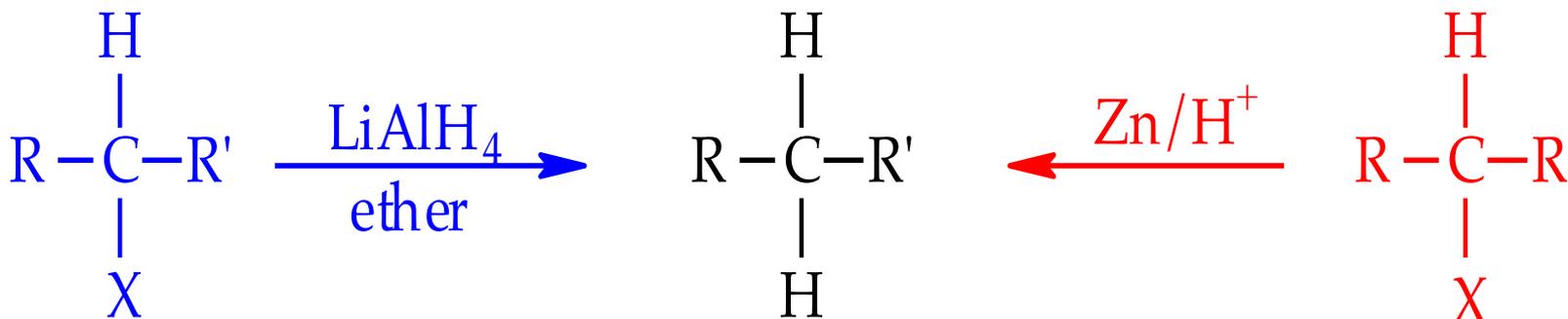
1. Υδρογόνωση αλκενίων.
2. Υδρογόνωση αλκινίων.
3. Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων.
4. Υδρόλυση ενώσεων Grignard.
5. Αντίδραση Wurtz.
6. Αντίδραση Corey-House.

# Υδρογόνωση αλκενίων και αλκινίων

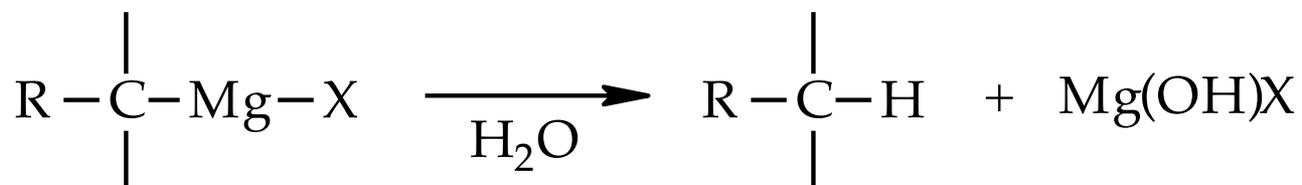
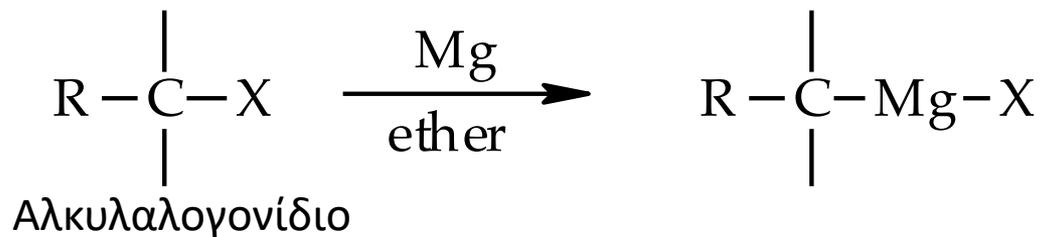


# Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων

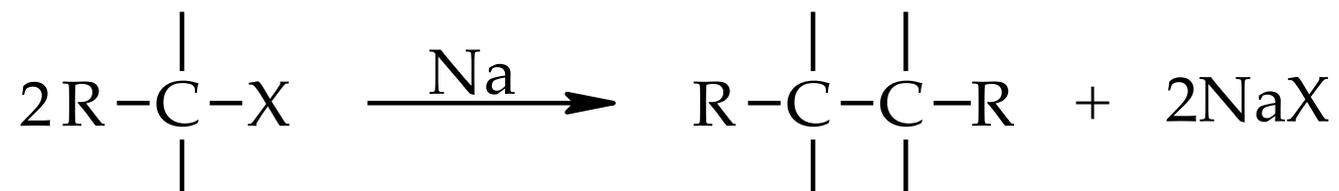
- Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων
- Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων με Zn και οξύ.



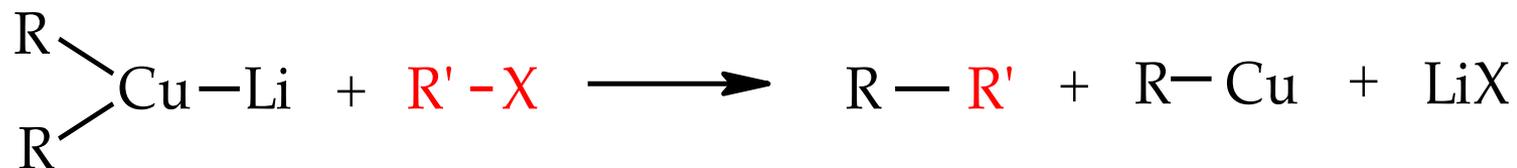
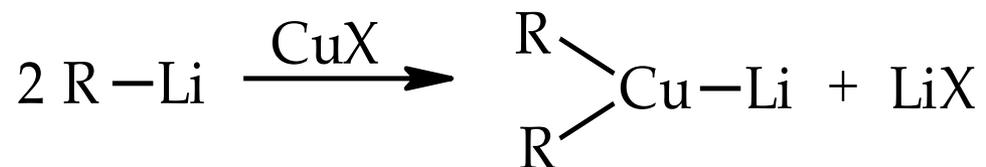
# Υδρόλυση ενώσεων Grignard



# Wurtz reaction



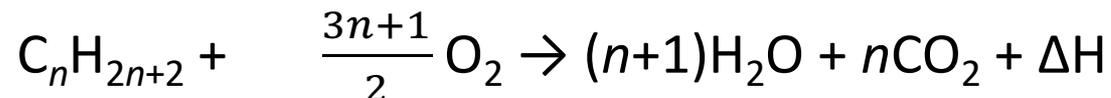
# Αντίδραση Corey-House



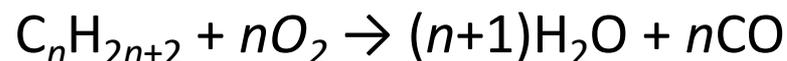
# Χημικές ιδιότητες αλκανίων

- Καύση

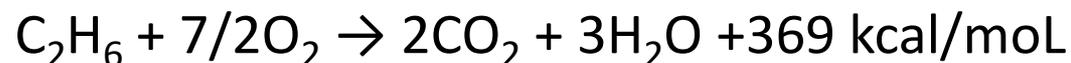
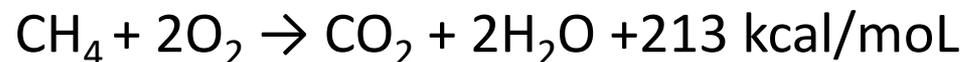
Τέλεια καύση



Ατελής καύση



Παράδειγμα:

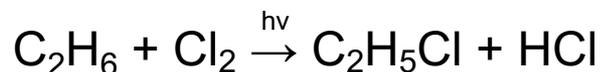


Αν **n** ο αριθμός των ατόμων C του αλκανίου, η θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση είναι  **$\Delta H = 157n + 55 \text{ kcal/mol}$**

\* 650 kJ/mol ανά ομάδα -CH<sub>2</sub>-

# Χημικές ιδιότητες αλκανίων

Αλογόνωση μέσω ελευθέρων ριζών (φωτοχημική αλογόνωση)



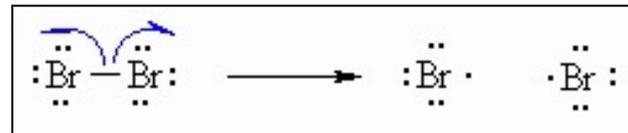
- Αντίδραση με  $\text{Br}_2$  ή  $\text{Cl}_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες ή παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας  $\rightarrow$  αλκυλαλογονίδια.
- Σχετική σειρά δραστηριότητας: τριτοταγής > δευτεροταγής > πρωτοταγής > μεθυλ-.
- Δραστηριότητα αλογόνων  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
- Εργαστηριακά ενδιαφέρουσες είναι μόνο η χλωρίωση και η βρωμίωση.
- Η βρωμίωση είναι εκλεκτική για τον υδρογονάνθρακα, που δίνει την πιο σταθερή ρίζα. Η χλωρίωση είναι λιγότερο εκλεκτική.

# Χημικές ιδιότητες αλκανίων

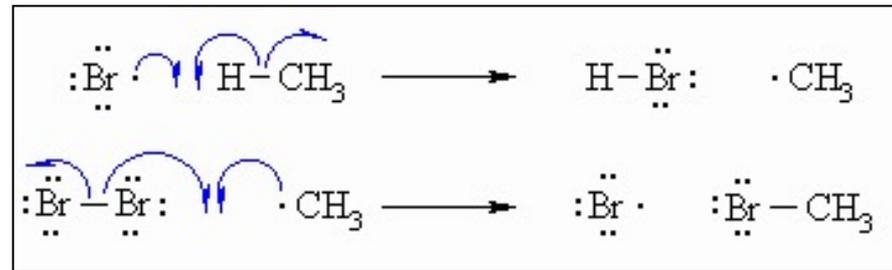
Αλογόνωση μέσω ελευθέρων ριζών (φωτοχημική αλογόνωση)

## Μηχανισμός αλογόνωσης

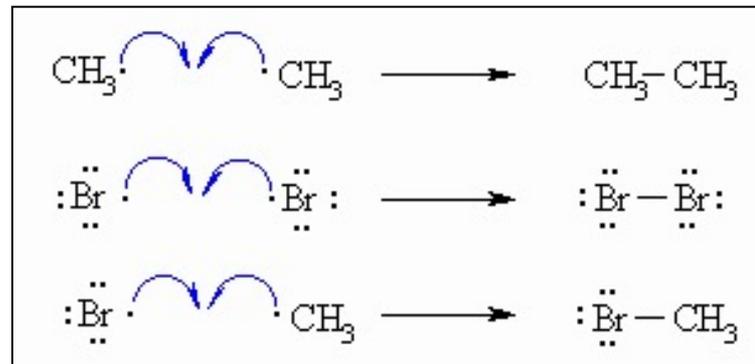
Στάδιο έναρξης



Στάδιο διάδοσης

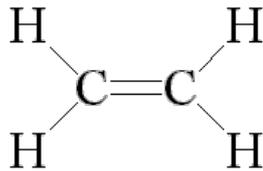


Στάδιο τερματισμού

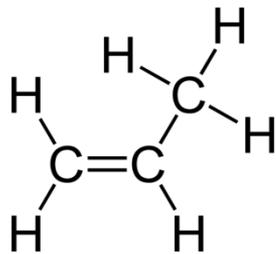


# Αλκένια ή ολεφίνες

- Χαρακτηριστική ομάδα: διπλός δεσμός
- Γενικός τύπος:  $C_nH_{2n}$ ,  $n \geq 2$



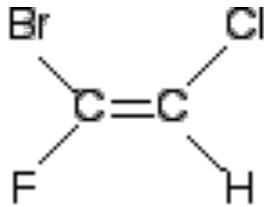
Αιθένιο ή αιθυλένιο



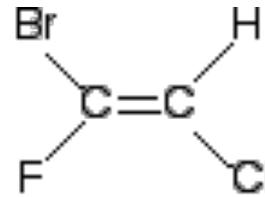
Προπένιο ή προπυλένιο

# Αλκένια ή ολεφίνες

Ε και Ζ ισομερή



Z- ισομερές



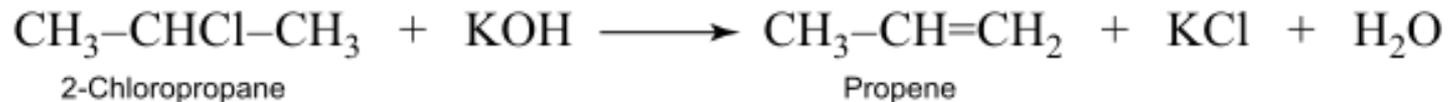
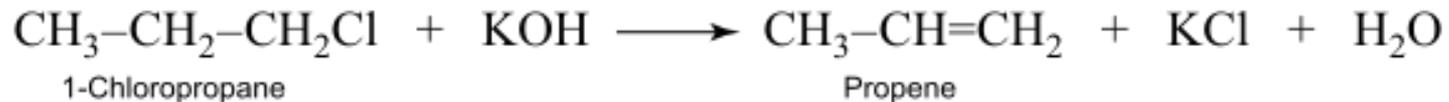
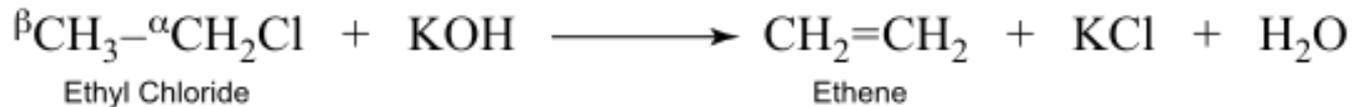
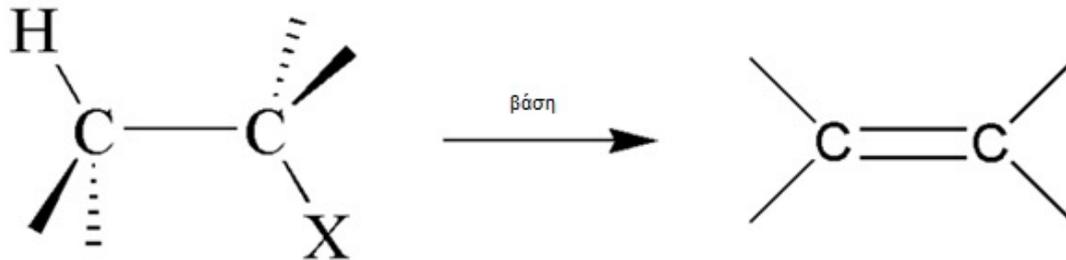
E- ισομερές

Το άτομο με το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό παίρνει και τη μεγαλύτερη προτεραιότητα.

# Αλκένια

## Μέθοδοι παρασκευής

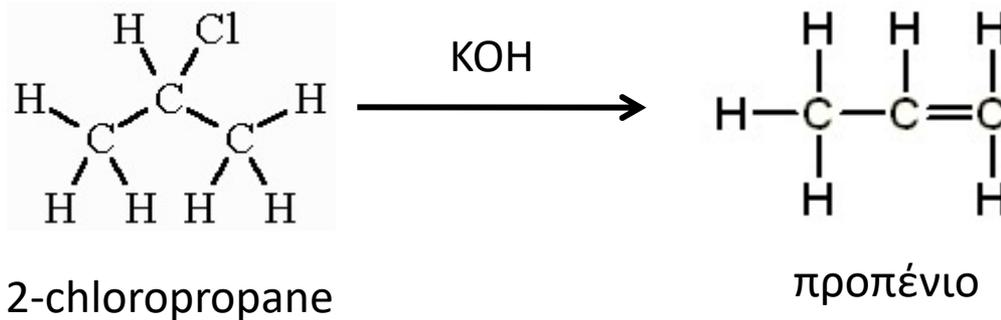
### Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων



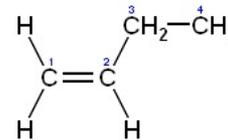
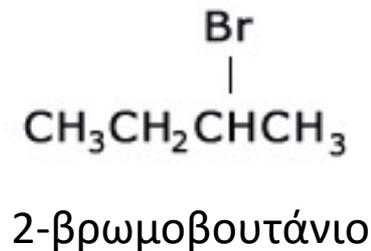
# Αλκένια

## Μέθοδοι παρασκευής

### A. Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων

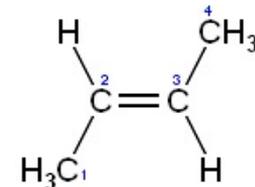
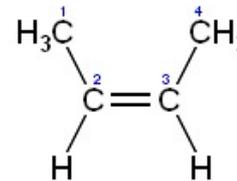


### Κανόνας Saytzeff



1-βουτένιο

2-βουτένιο (κύριο προϊόν)

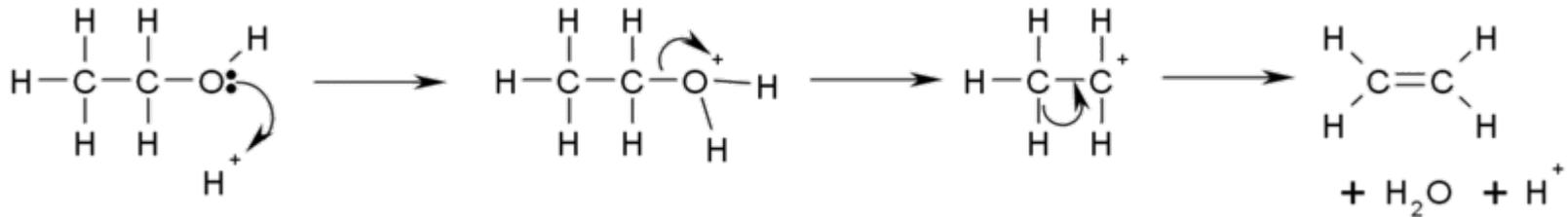


Κατά την απόσπαση HX, το H αποσπάται από το γειτονικό C που έχει τα λιγότερα H.

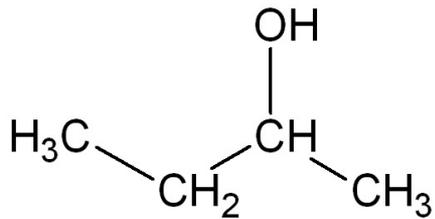
# Αλκένια

## Μέθοδοι παρασκευής 4/7

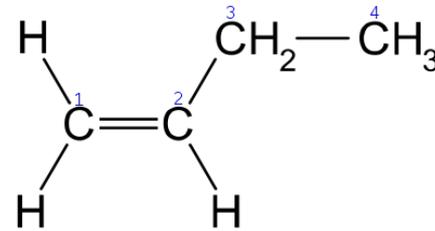
### Β. Αφυδάτωση αλκοολών



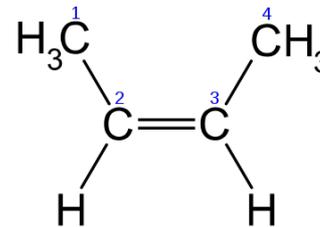
Ισχύει ο κανόνας Saytzeff



2- βουτανόλη



1- βουτένιο



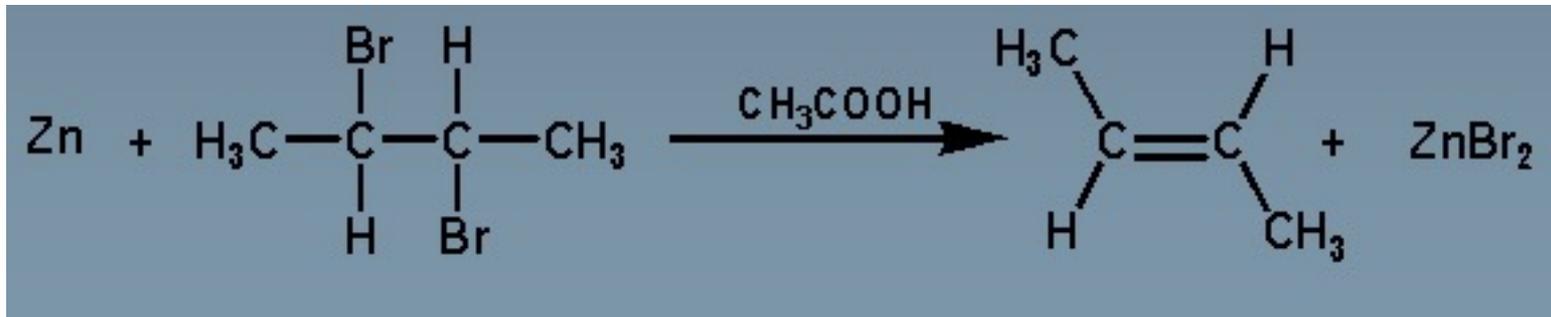
2- βουτένιο

(κύριο προϊόν)

# Αλκένια

## Μέθοδοι παρασκευής

### Γ. Απόσπαση αλογόνου από 1,2 διαλογονίδια

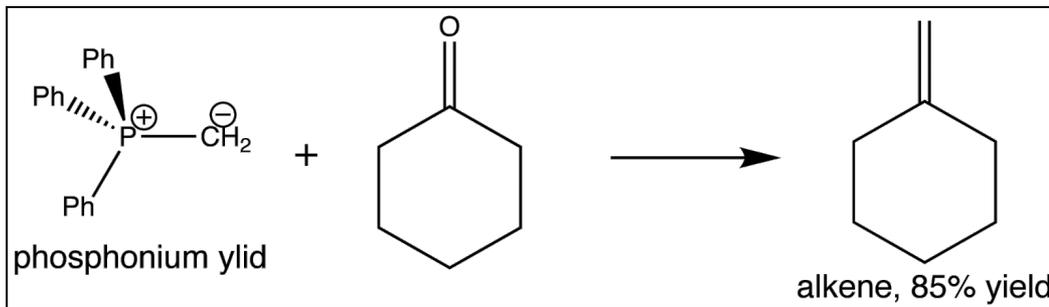
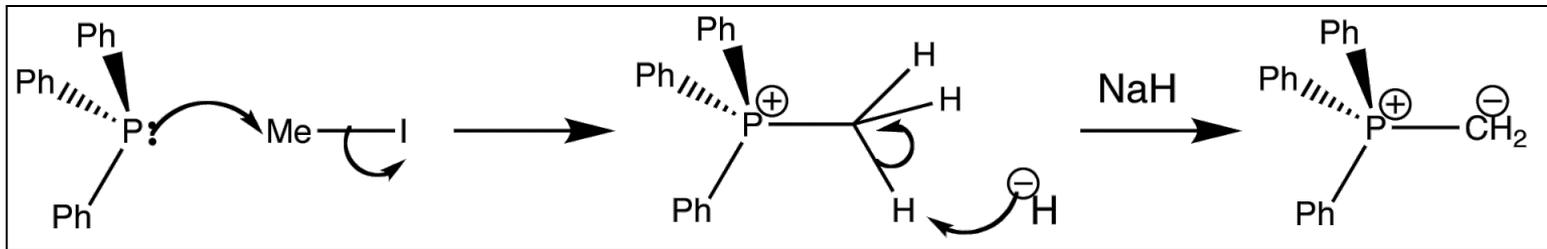


# Αλκένια

## Μέθοδοι παρασκευής

### Δ. Αντίδραση Wittig

Επίδραση φωσφοροϋλιδίων σε καρβονυλικές ενώσεις, δηλαδή (αλδεΐδες ή κετόνες)

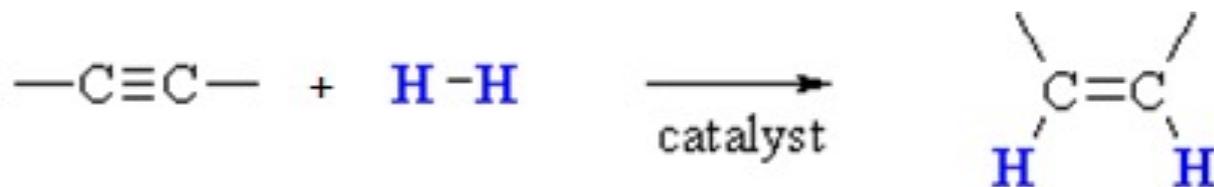


- Ένα μόνο αλκένιο, χωρίς παραπροϊόντα.
- Με κατάλληλη επιλογή πρώτων υλών συνθέτουμε το επιθυμητό αλκένιο.

# Αλκένια

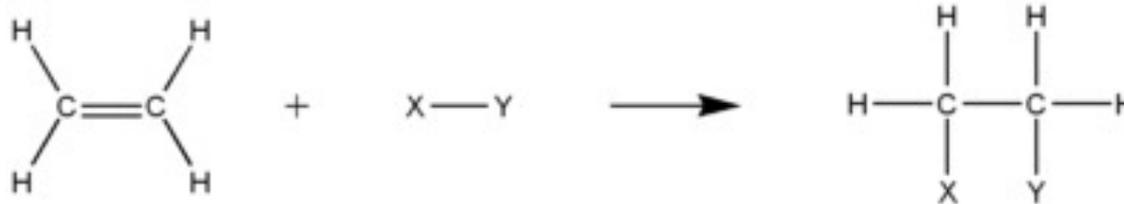
## Μέθοδοι παρασκευής

### Ε. Καταλυτική υδρογόνωση αλκυνίων

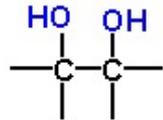


# Αλκένια

## Ιδιότητες



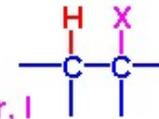
Υδροξυλίωση



KMnO<sub>4</sub>

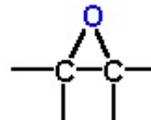
H-X

X = Cl, Br, I

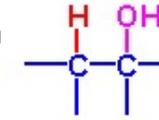


Προσθήκη  
υδραλογόνου

epoxidation

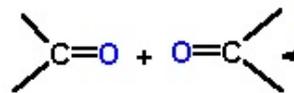


H<sub>2</sub>O (H-OH)



Προσθήκη  
νερού

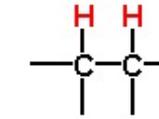
Οζονόλυση



O<sub>3</sub>

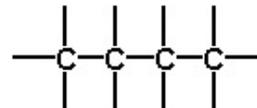
H<sub>2</sub>

catalyst



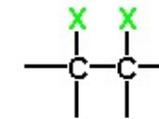
Καταλυτική  
υδρογόνωση

polymerization



X<sub>2</sub>

X = Cl, Br

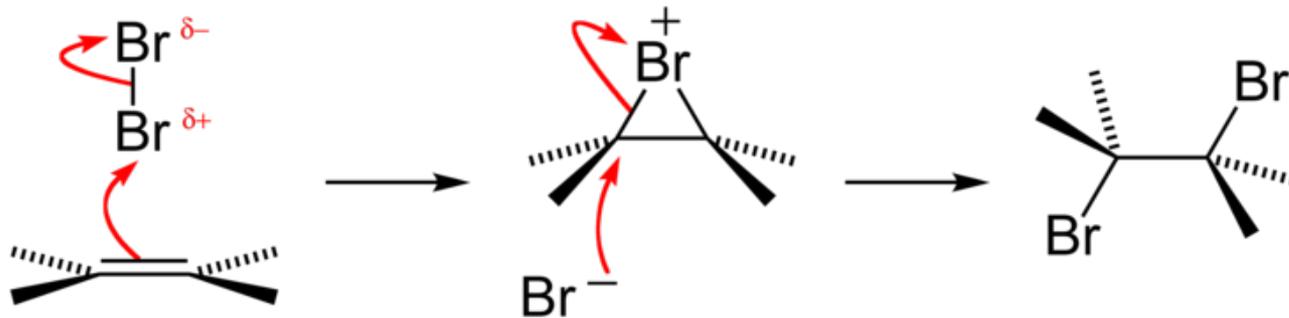
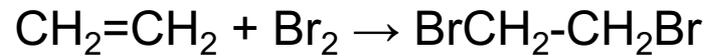


Προσθήκη  
αλογόνου

# Αλκένια

## Ιδιότητες

Προσθήκη αλογόνου



Αριθμός ιωδίου : μέτρο του κορεσμού μιας λιπαρής ουσίας.  
Δείκτης ποιότητας λιπαρής ουσίας.

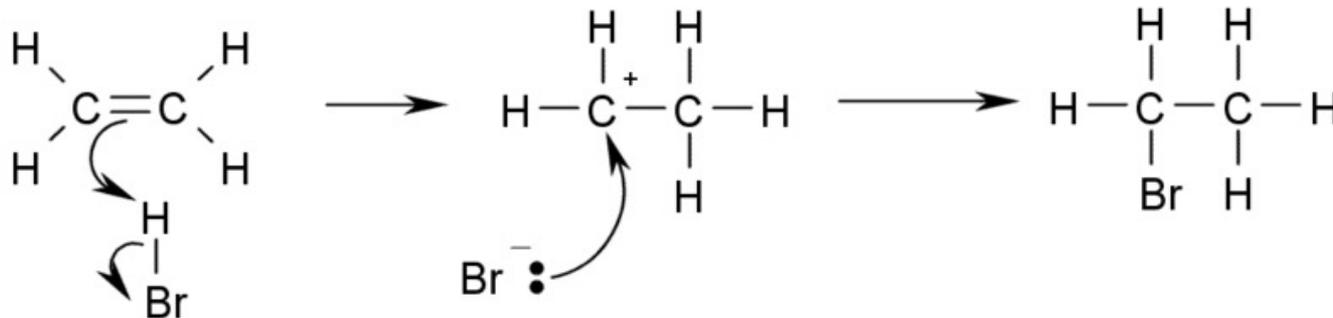
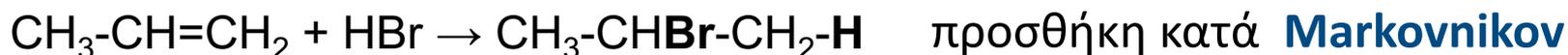
Δείκτης νοθείας φυτικών λιπών με ζωϊκά ή συνθετικά λίπη.

# Αλκένια

## Ιδιότητες

### Προσθήκη υδραλογόνου

**Κανόνας Markovnikov:** κατά την προσθήκη HX σε διπλό δεσμό, το H προστίθεται στον άνθρακα του διπλού δεσμού που έχει τα περισσότερα H.



# Αλκένια

## Ιδιότητες

### Οζονόλυση (οξειδωτική διάσπαση αλκενίων)

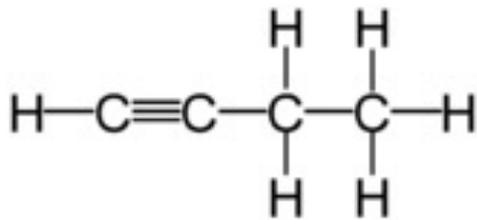
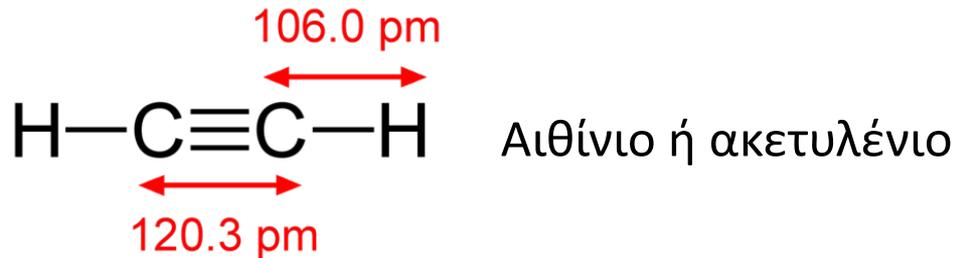


παρασκευή καρβονυλικών ενώσεων

- Αν υπάρχει H στους C του διπλού δεσμού → αλδεύδες.
- Αν δεν υπάρχει H στους C του διπλού δεσμού → κετόνες.

# Αλκίνια

- Χαρακτηριστική ομάδα: τριπλός δεσμός
- Γενικός τύπος:  $C_nH_{2n-2}$ ,  $n \geq 2$



1-βουτίνιο

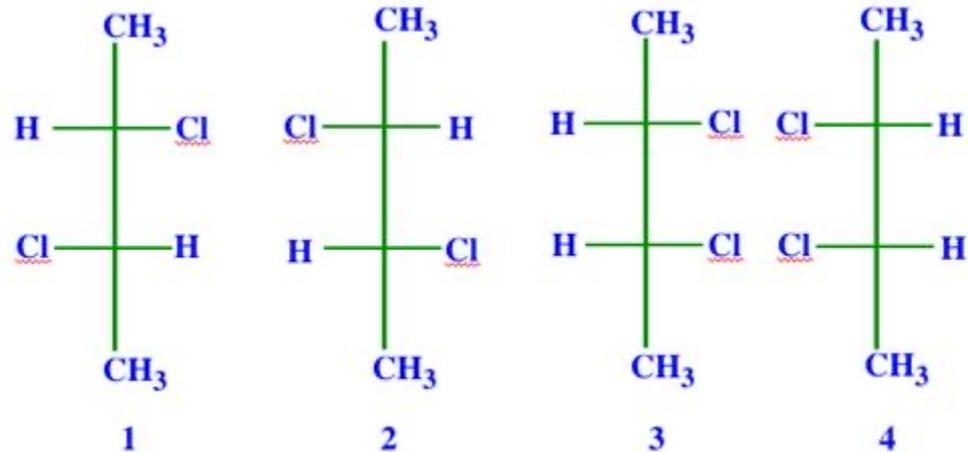


2-βουτίνιο

# Αλκίνια

## Μέθοδοι παρασκευής

Απόσπαση υδραλογόνου από 1,2 διαλογονίδια



# Αλκίνια

Μέθοδοι παρασκευής

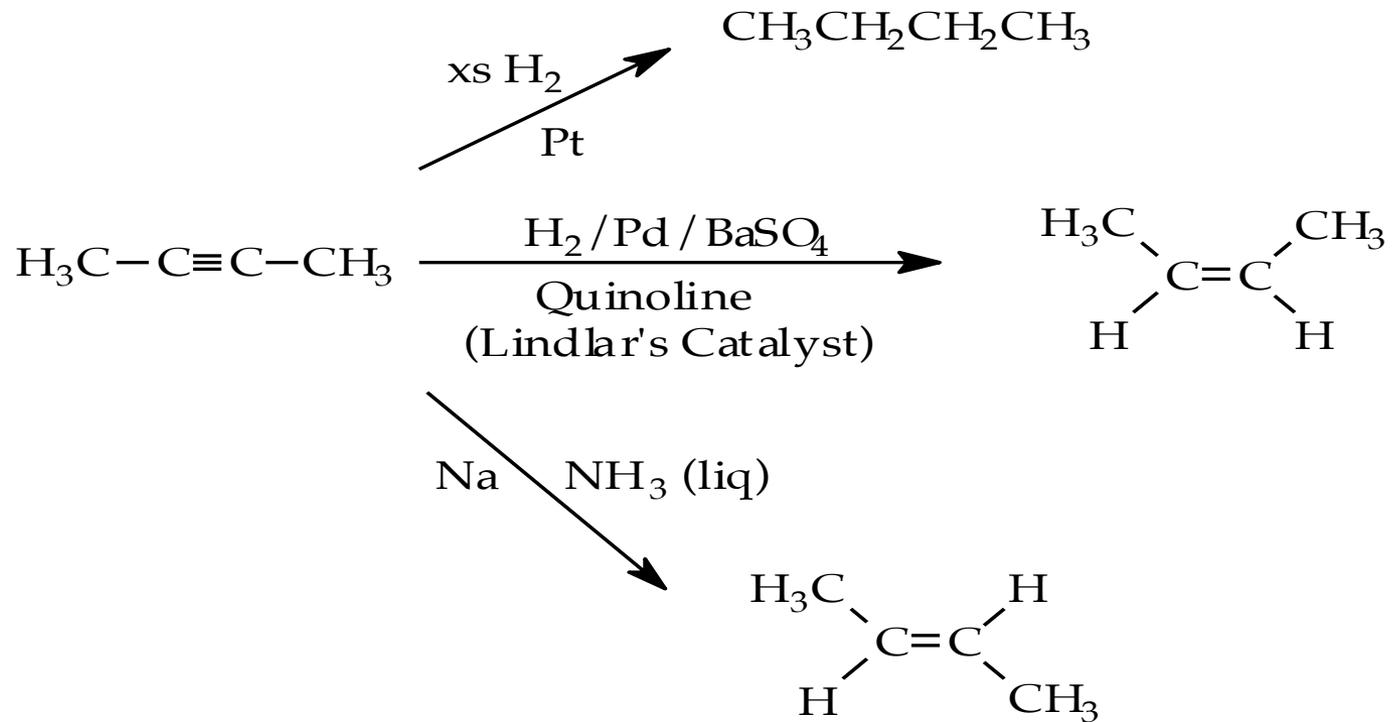
Με απόσπαση αλογόνων



# Αλκίνια

## Ιδιότητες

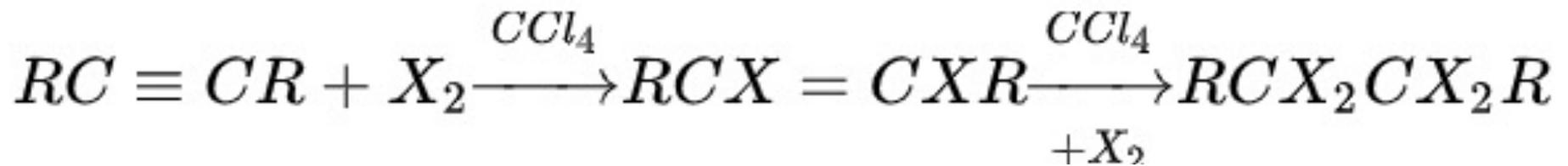
### Καταλυτική υδρογόνωση



# Αλκίνια

## Ιδιότητες

### Προσθήκη αλογόνου

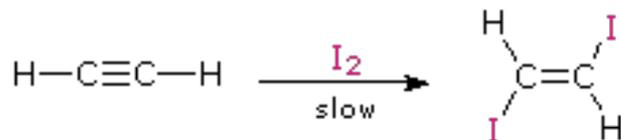
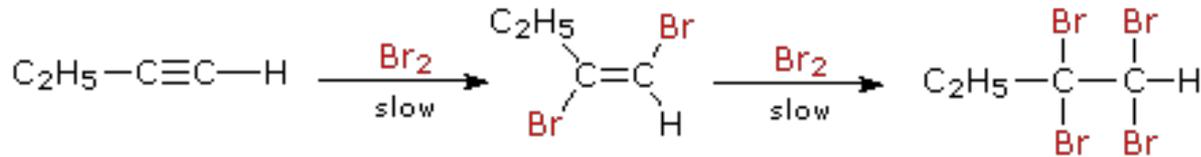
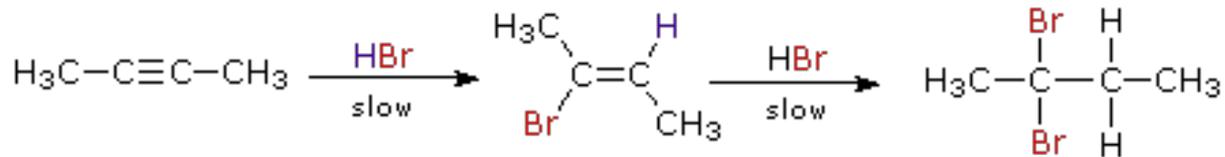
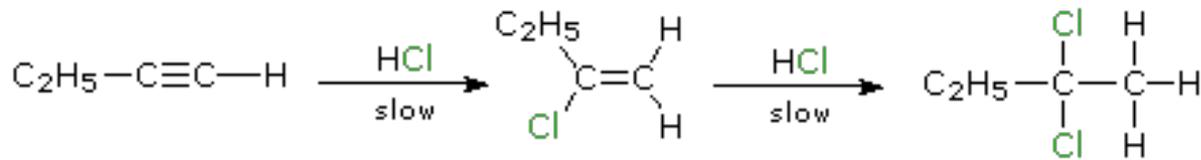


# Αλκίνια

## Ιδιότητες

### Προσθήκη υδραλογόνου

**Κανόνας Markovnikov:** κατά την προσθήκη HX σε διπλό δεσμό, το H προστίθεται στον άνθρακα του διπλού δεσμού που έχει τα περισσότερα H.

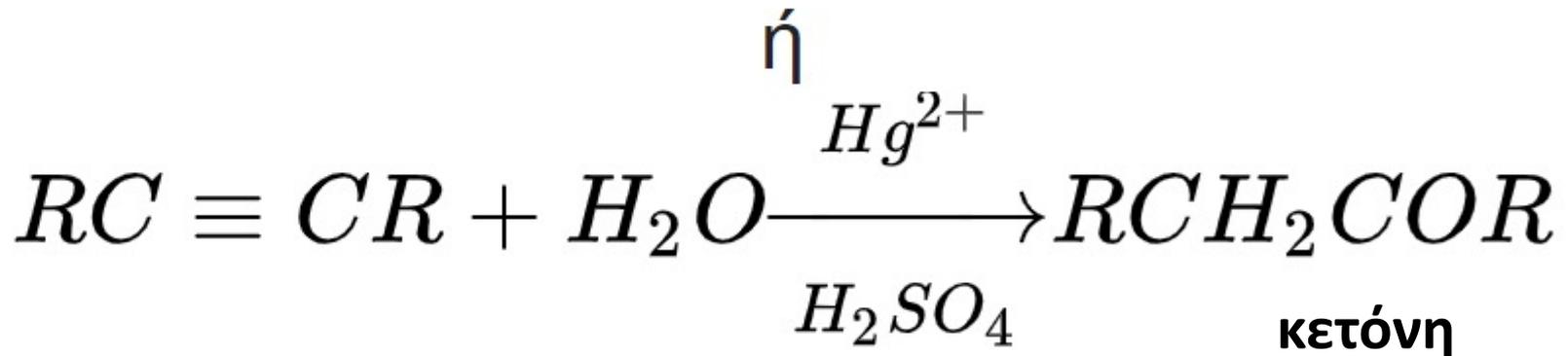
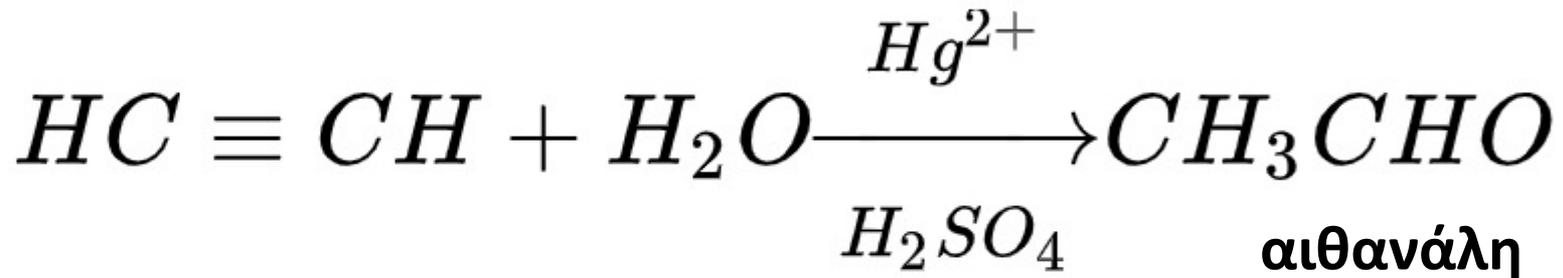


προσθήκη κατά **Markovnikov**

# Αλκίνια

## Ιδιότητες

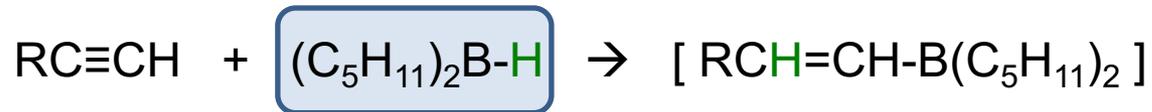
Προσθήκη νερού



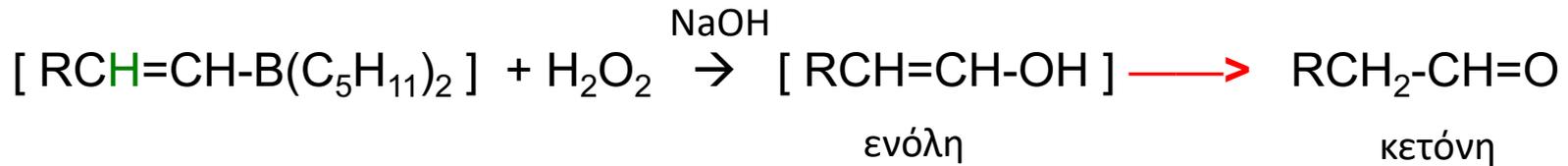
# Αλκίνια

## Ιδιότητες

### Υδροβορίωση



βοράνιο



# Αλκυλαλογονίδια



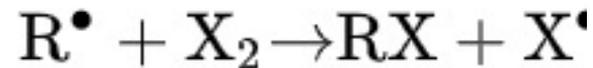
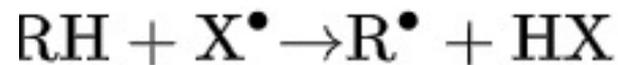
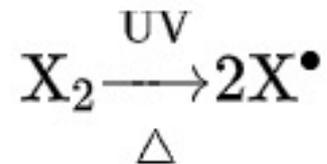
**X αλογόνο**

- φθόριο (F) **Φθοραλκάνια**
- χλώριο (Cl) **Χλωραλκάνια**
- βρώμιο (Br) **Βρωμαλκάνια**
- ιώδιο (I) **Ιωδαλκάνια**

# Αλκυλαλογονίδια

## Μέθοδοι παρασκευής

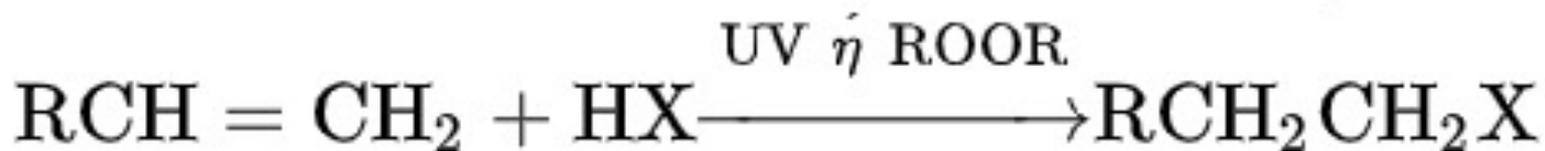
Από αλκάνια με αλογόνωση με ελεύθερες ρίζες



# Αλκυλαλογονίδια

## Μέθοδοι παρασκευής

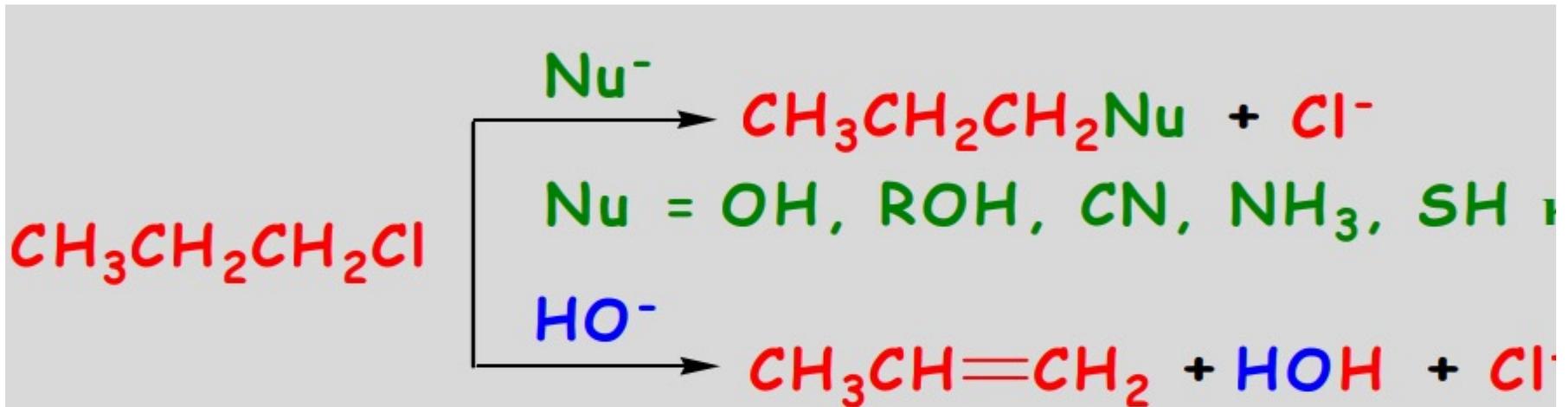
Από αλκένια με υδροαλογόνωση



# Αλκυλαλογονίδια

## Ιδιότητες

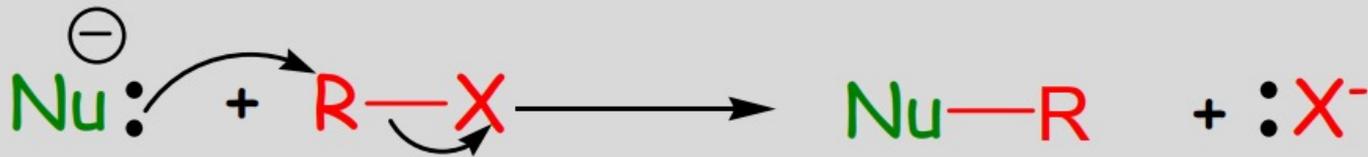
- ❖ Υποκατάσταση τους με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια
- ❖ Αφυδραλογόνωση (απόσπαση) τους σε βασικό περιβάλλον



# Αλκυλαλογονίδια

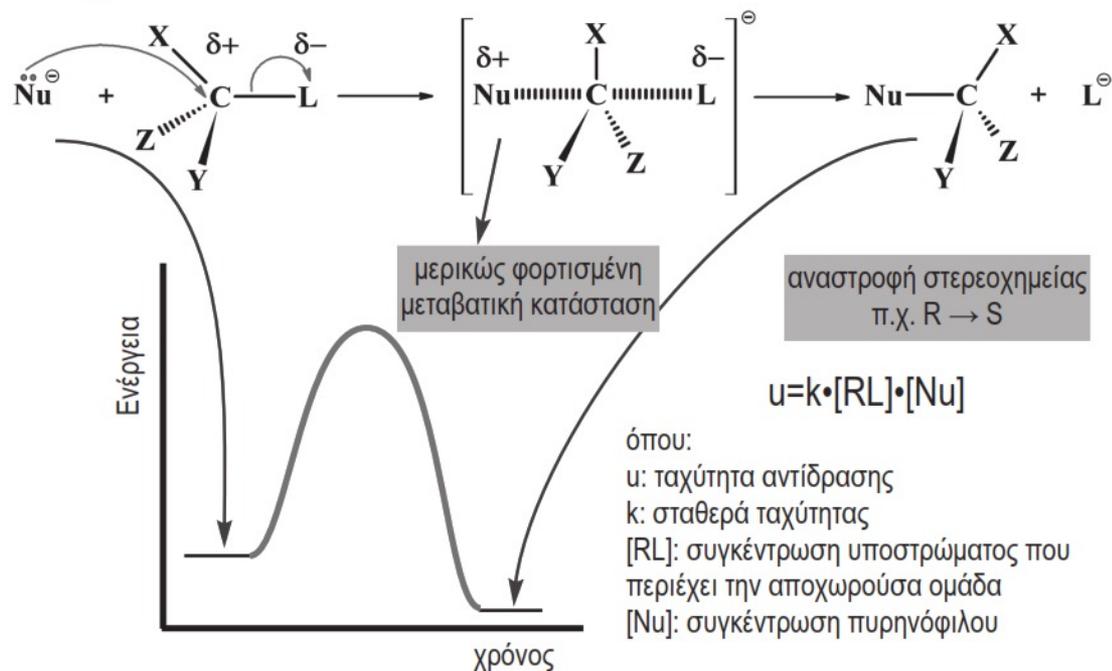
Ιδιότητες

Υποκατάσταση με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια



# Αλκυλαλογονίδια

## Μηχανισμός S<sub>N</sub>2



Σχήμα 12.1: Μηχανισμός S<sub>N</sub>2

Η αντίδραση S<sub>N</sub>2 εξαρτάται από

- ♦ το υπόστρωμα,
- ♦ το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο,
- ♦ το διαλύτη,
- ♦ τη φύση της αποχωρούσας ομάδας και
- ♦ τη φύση του υποκαταστατών που συνδέονται με δεσμό στο άτομο που προσβάλλεται από το πυρηνόφιλο.

# Αλκυλαλογονίδια

## Μηχανισμός $S_N2$

### Υπόστρωμα και πυρηνόφιλο

Η στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλείται από τους υποκαταστάτες στο άτομο που θα προσβληθεί από το πυρηνόφιλο, καθορίζει και την  $S_N2$  πυρηνόφιλη υποκατάσταση.

Η σειρά δραστηριότητας στα αλκυλαλογονίδια (υπόστρωμα) είναι:

πρωτοταγή > δευτεροταγή > τριτοταγή

Αυξάνεται αντίστοιχα η παρεμπόδιση στην πυρηνόφιλη προσβολή από τα πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια προς τα τριτοταγή.

# Αλκυλαλογονίδια

## Μηχανισμός S<sub>N</sub>2

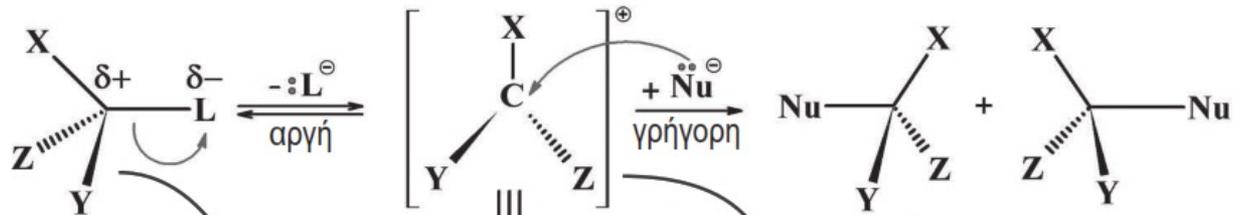
Είδος υποκαταστάτη και X το αλογόνο ως δυνητικά αποχωρούσα ομάδα	σχετική ταχύτητα
CH <sub>3</sub> -X	30
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -X	1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-X	0,03
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-X	~0

Σχετική ταχύτητα αντίδρασης στον S<sub>N</sub>2 μηχανισμό.

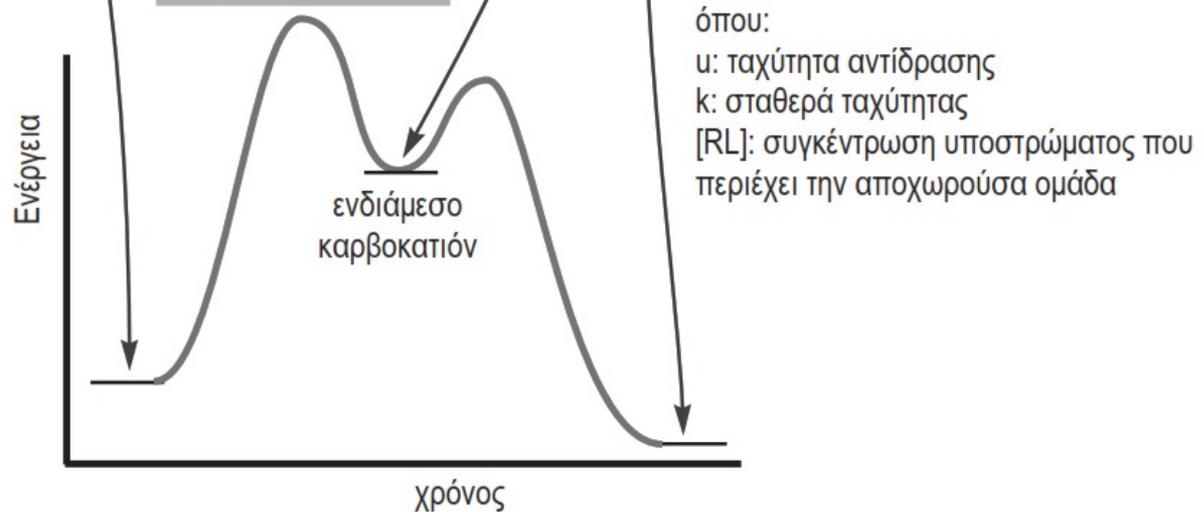
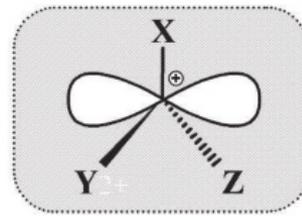
Οι **αλκυλομάδες** είναι **ηλεκτρονιοδότες** σταθεροποιούν μέσω επαγωγικού φαινομένου το θετικό φορτίο του σχηματιζόμενου καρβοκατιόντος.

# Αλκυλαλογονίδια

## Μηχανισμός S<sub>N</sub>1



ρακεμικό μίγμα



# Αλκυλαλογονίδια

## Μηχανισμός S<sub>N</sub>1

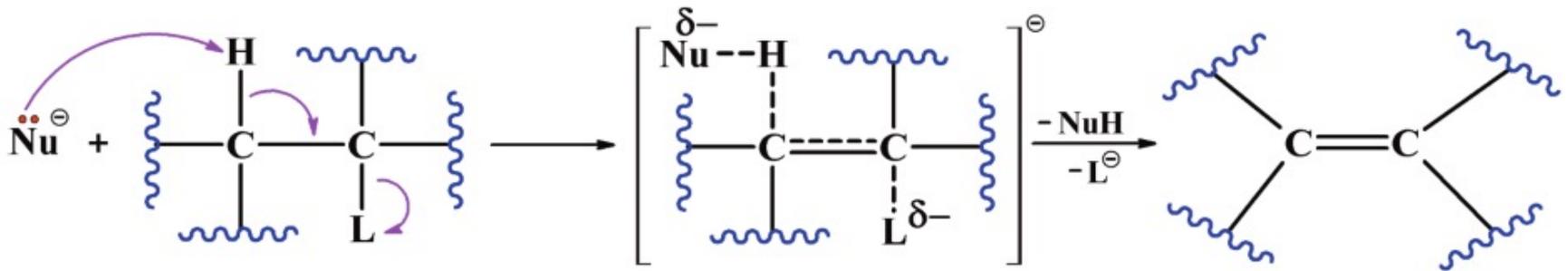
Είδος υποκαταστάτη και X το αλογόνο ως δυνητικά αποχωρούσα ομάδα	σχετική ταχύτητα
CH <sub>3</sub> -X	1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -X	1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-X	12
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-X	1,2x10 <sup>6</sup>

Στερεοχημική παρεμπόδιση και σχετική ταχύτητα αντίδρασης στον S<sub>N</sub>1 μηχανισμό

# Αλκυλαλογονίδια

## Αφυδραλογόνωση (απόσπαση)

### Μηχανισμός E2

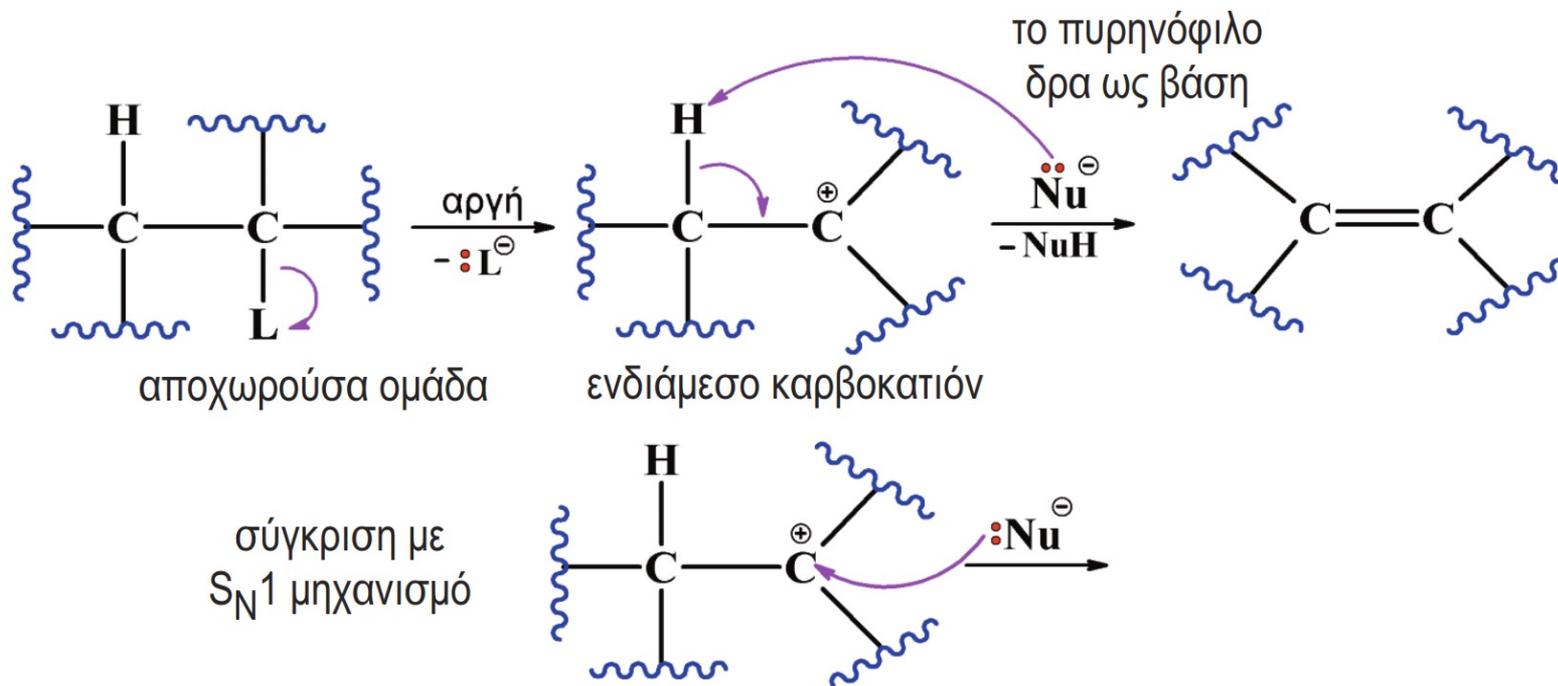


Όπως στον  $\text{S}_{\text{N}}2$  μηχανισμό, η αντίδραση της απόσπασης μέσω μηχανισμού  $\text{E}2$ , διεξάγεται μέσω μίας υψηλής ενεργειακής μεταβατικής κατάστασης. Η αντίδραση απόσπασης δημιουργεί ένα  $\pi$  δεσμό σε ένα επίπεδο αλκένιο.

# Αλκυλαλογονίδια

## Αφυδραλογόνωση (απόσπαση)

### Μηχανισμός E1



Όπως στον S<sub>N</sub>1 μηχανισμό, η **απόσπαση E1** διεξάγεται μέσω **ενδιάμεσου καρβοκατιόντος**.