



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# Οργανική Χημεία

ΕΝΟΤΗΤΑ 11:

ΑΛΚΕΝΙΑ ΚΑΙ ΑΛΚΙΝΙΑ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ

Ε. Αμανατίδης

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Περίληψη

- **ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΛΚΕΝΙΩΝ**

- ✓ *ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ*
- ✓ *ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΛΚΕΝΙΩΝ*

- **ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ**

- ✓ *ΑΦΥΔΡΑΛΟΓΟΝΩΣΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ*
- ✓ *ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ*

# Περίληψη

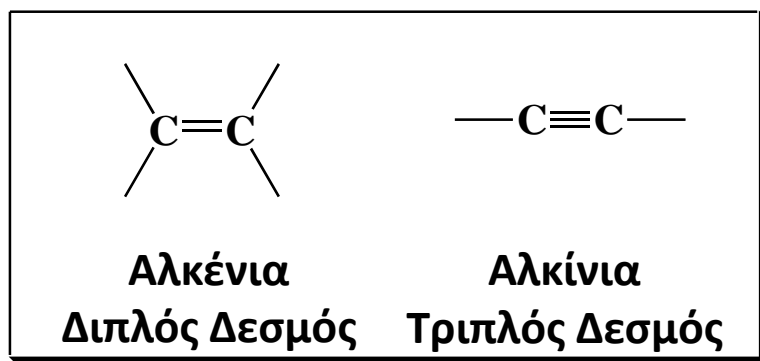
- **ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ**

- ✓ ΓΕΝΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ
- ✓ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΩΝ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ – ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΝΟΝΑΣ ΜΑΡΚΟΒΝΙΚΟΝ
- ✓ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΘΕΙΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ – ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ
- ✓ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΑΠΟ ΑΛΚΕΝΙΑ ΜΕΣΩ ΟΞΥ-ΥΔΡΑΡΓΥΡΩΣΗΣ – ΑΦΥΔΡΑΡΓΥΡΩΣΗΣ ΑΛΚΕΝΙΩΝ: ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΜΑΡΚΟΒΝΙΚΟΝ
- ✓ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ  $Br_2$  ΚΑΙ  $Cl_2$  ΣΕ ΑΛΚΕΝΙΑ

# Ονοματολογία και ιδιότητες

# Αλκένια και Αλκίνια

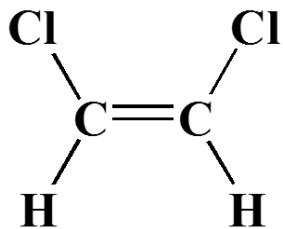
- Τα αλκένια και τα αλκίνια είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με διπλούς και τριπλούς δεσμούς, αντίστοιχα.



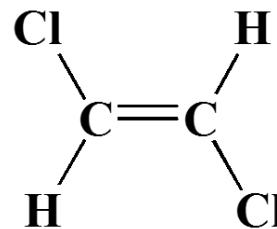
- Το παλαιό όνομα **ολεφίνη** χρησιμοποιείται επίσης συχνά για ένα αλκένιο. Το αιθένιο για παράδειγμα καλείται ολεφινικό αέριο καθώς αντιδρά με  $\text{Cl}_2$  προς παρασκευή λαδιού  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
- Τα αιθένιο, προπένιο, ισοβουτένιο είναι τα σημαντικότερα αλκένια και μαζί με το αιθίνιο αποτελούν τα σημαντικότερα βιομηχανικά χημικά της οικογένειας. Σημαντικότερη εφαρμογή η παρασκευή πολυμερών μέσω αντιδράσεων προσθήκης στο διπλό / τριπλό δεσμο

# Cis-trans ισομερισμός Αλκενίων και Κυκλοαλκενίων

- Οι ονομασίες cis και trans μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να διαχωρίσουν 2 ίδιους υποκαταστάτες στα αλκένια.

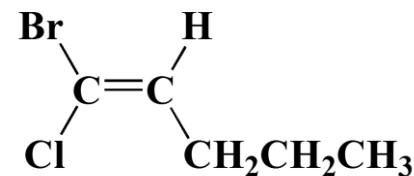


cis-1,2-διχλωροαιθένιο



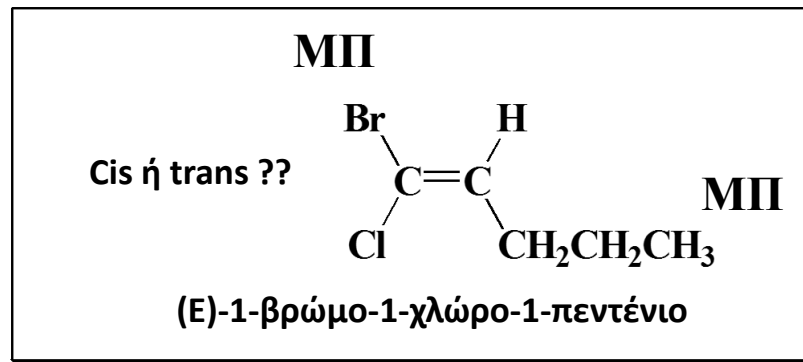
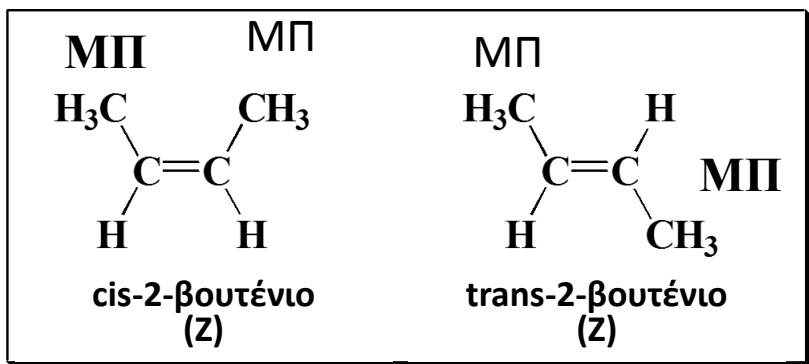
trans-1,2-διχλωροαιθένιο

- Η ονοματολογία cis-trans δεν είναι πάντα αρκετή όταν πρόκειται για πολύπλοκα αλκένια με πολλούς υποκαταστάτες.
- Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιούμε ένα λεπτομερέστερο σύστημα ονοματολογίας που προέρχεται από τους **Cahn – Ingold – Prelog** και βασίζεται στα στεreoχημικά κέντρα.



# Ονομασίες κατά Cahn – Ingold – Prelog

- Κατ' αρχήν ορίζονται οι υποκαταστάτες που έχουν προτεραιότητα σε κάθε στερεοχημικό κέντρο (π.χ αλκοόλες προηγούνται των αλογόνων, τα αλογόνα των αλκυλίων, μεταξύ ίδιων αλφαβητική σειρά κλπ).
- Όταν οι δυο υποκαταστάτες με τη μεγαλύτερη προτεραιότητα στο κάθε στερεοχημικό κέντρο **είναι από την ίδια πλευρά έχουμε το Z-διαστεροϊσομερές.**
- Όταν είναι **σε αντίθετες πλευρές τότε έχουμε το E-διαστεροϊσομερές**



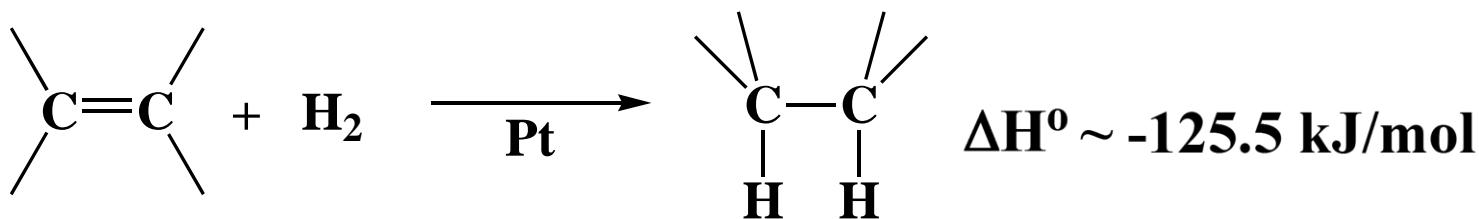
# Σχετική Σταθερότητα Αλκενίων



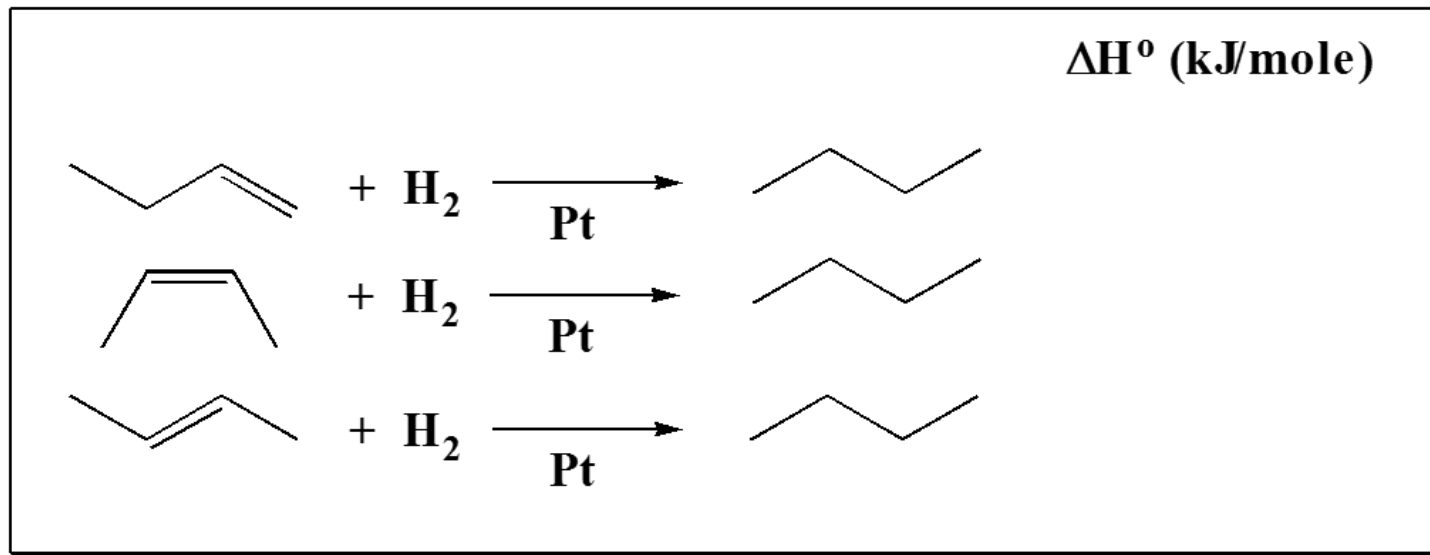
# Σχετική Σταθερότητα Αλκενίων

- Όταν δυο ή περισσότερα αλκένια παράγουν με υδρογόνωση το ίδιο αλκάνιο η θερμότητα που εκλύεται αποτελεί μέτρο της σχετικής τους σταθερότητας

Η θερμότητα που εκλύεται κατά την υδρογόνωση είναι η μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H^\circ$

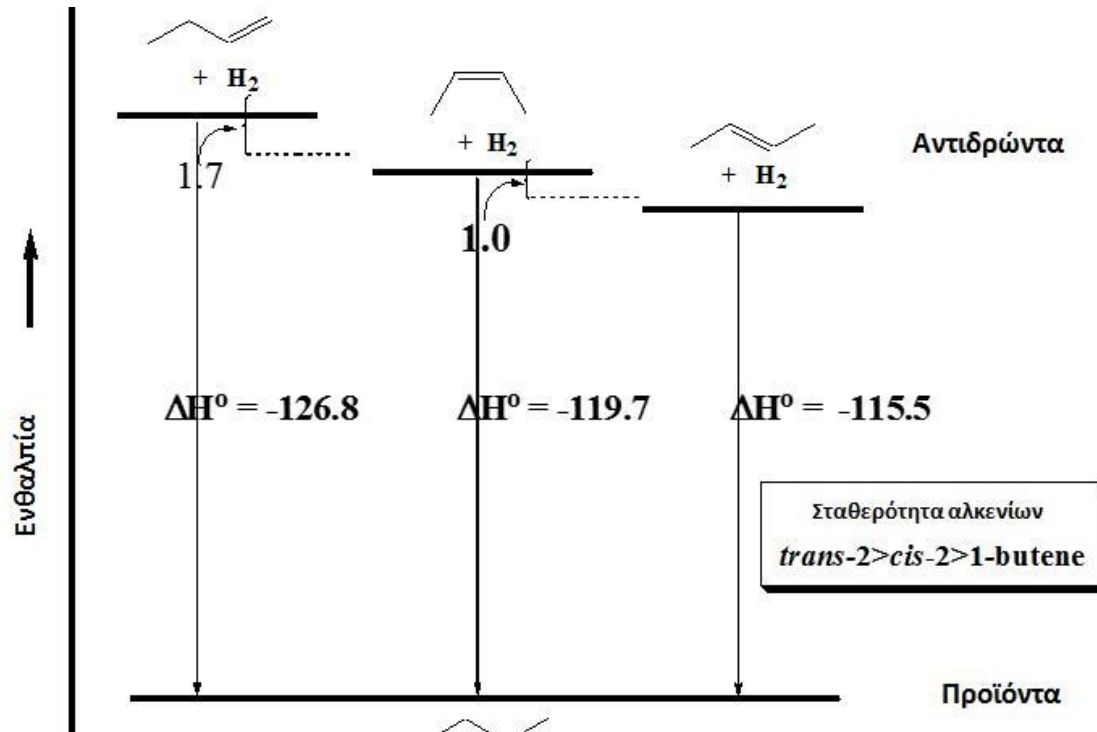


# Παράδειγμα: Βουτένια



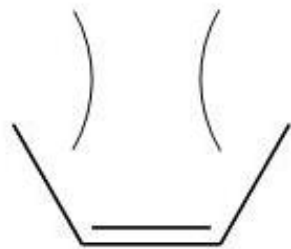
- ✓ Το ίδιο προϊόν παράγεται κατά την υδρογόνωση και των τριών βουτενίων.
- ✓ Οι διαφορές στις θερμότητες υδρογόνωσης αντικατοπτρίζουν διαφορές στις αρχικές τους ενεργειακές καταστάσεις
- ✓ Μέτρο των διαφορών σταθερότητας για τα ισομερή του βουτενίου

# Παράδειγμα : βουτένια



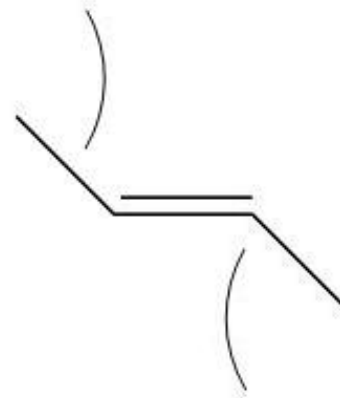
Ενεργειακό διάγραμμα της μεταβολής της ενθαλπίας. Το προϊόν της υδρογόνωσης και των τριών βουτενίων θα είναι στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο. Οι διαφορές στο  $\Delta H^\circ$  οφείλονται αποκλειστικά στα βουτένια και το χαμηλότερο ενεργειακά είναι και το σταθερότερο.

# Σταθερότητες cis-trans Ισομερών



cis – 2 – βουτένιο

Στερεοχημικές  
τάσεις



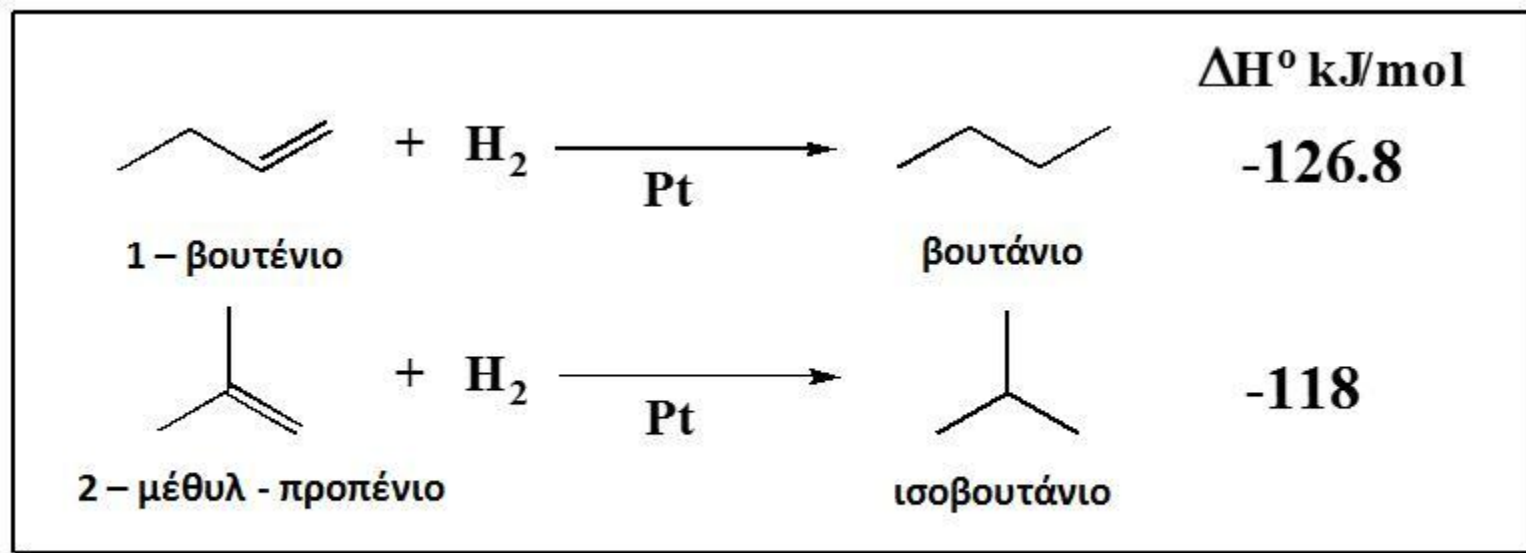
trans – 2 – βουτένιο

Χωρίς Στερεοχημικές  
τάσεις. Πιο σταθερό

---

Τα trans-αλκένια είναι σταθερότερα από τα cis ισομερή τους. Αυτό οφείλεται στις στερεοχημικές τάσεις και στις απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων που είναι πολύ ισχυρότερες στα cis – ισομερή.

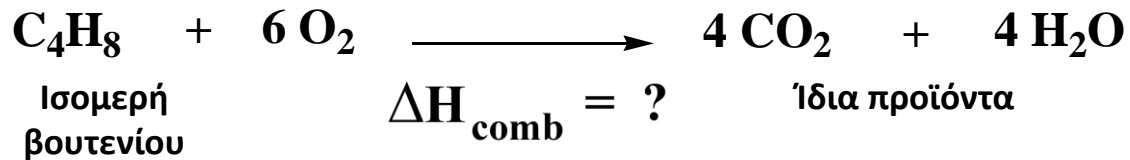
# Σχετικές σταθερότητες από θερμότητες υδρογόνωσης



Όταν υδρογόνωση ισομερών δίνουν διαφορετικά προϊόντα τότε, οι θερμότητες υδρογόνωσης δεν αντικατοπτρίζουν τη σχετική σταθερότητά τους.

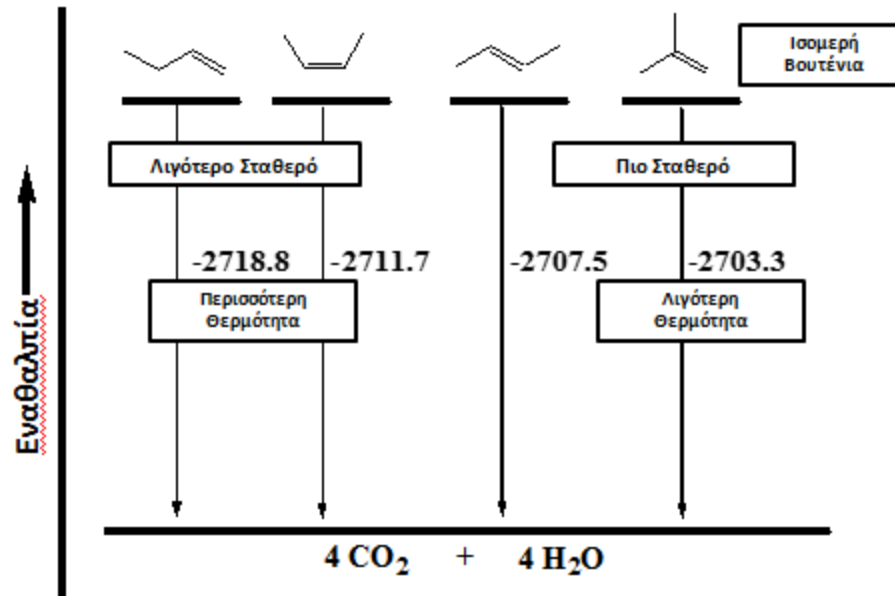
Παράδειγμα: Η αντίδραση υδρογόνωσης 1-βουτενίου και Ισοβουτενίου

# Σχετικές σταθερότητες από θερμότητες καύσης



Η καύση ισομερών αλκενίων οδηγεί στα ίδια προϊόντα οπότε η θερμότητα καύσης μπορεί να αποτελέσει μέτρο της σταθερότητάς τους

# Σχετικές σταθερότητες από θερμότητες καύσης

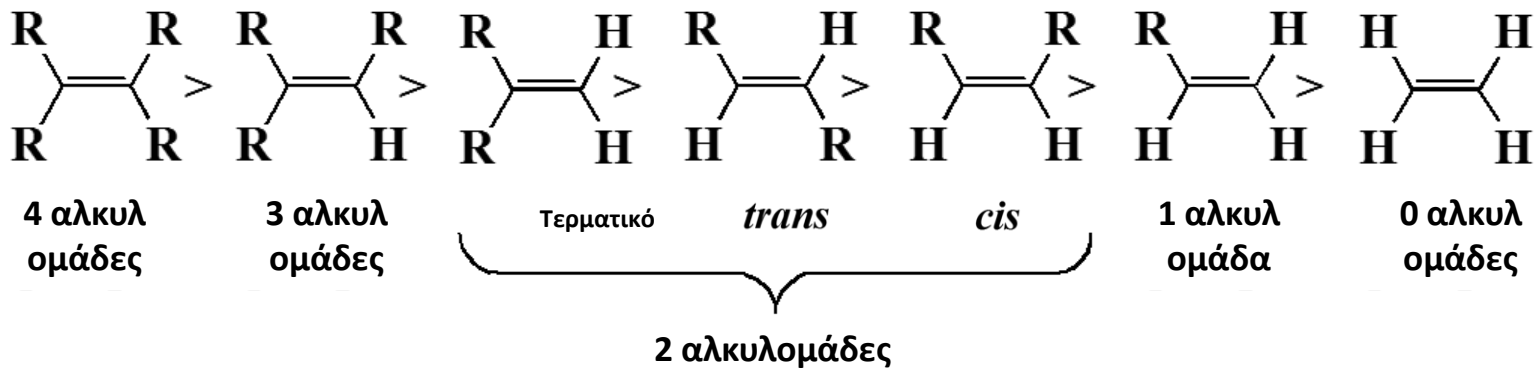


Ενεργειακό διάγραμμα της μεταβολής της ενθαλπίας. Τα προϊόντα της καύσης των ισομερών βουτενίων θα είναι στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο. **Οι διαφορές στο  $\Delta H^\circ$  οφείλονται αποκλειστικά στα βουτένια και το χαμηλότερο ενεργειακά είναι και το σταθερότερο**

# Σύνοψη σχετικών σταθερότητων αλκενίων

**Γενικός κανόνας:** Η σταθερότητα των αλκενίων αυξάνει όσο αυξάνουν οι υποκαταστάτες στους άνθρακες που φέρουν το διπλό δεσμό

Σειρά σταθερότητας

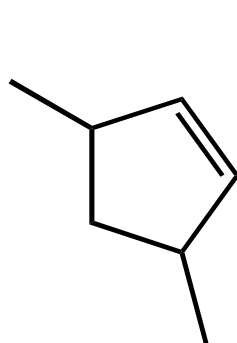


- Τα 2-βουτένια είναι πιο σταθερά από τα 1-βουτένια λόγω των 2 αλκυλομάδων γύρω από το διπλό δεσμό σε σχέση με τη μια αλκυλομάδα στη περίπτωση του 1-βουτένιο.
  - **Ερμηνεία:** Αύξηση του αριθμού υποκαταστατών στους άνθρακες που φέρουν διπλό δεσμό αυξάνει τον αριθμό των sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> δεσμών σε σχέση με τους sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup> δεσμούς στο μόριο. Οι sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> δεσμοί είναι ισχυρότεροι άρα και το μόριο σταθερότερο

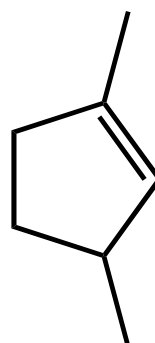


# Κουίζ

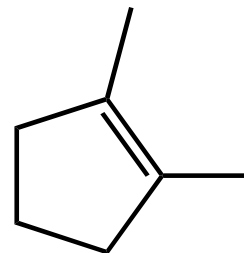
Κατατάξτε τα παρακάτω αλκένια κατά σειρά σταθερότητας από το περισσότερο σταθερό στο λιγότερο



**I**



**II**



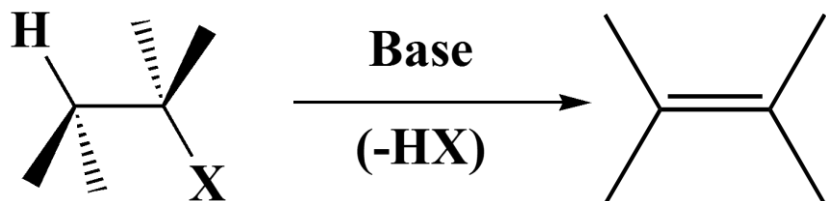
**III**

**III > II > I**

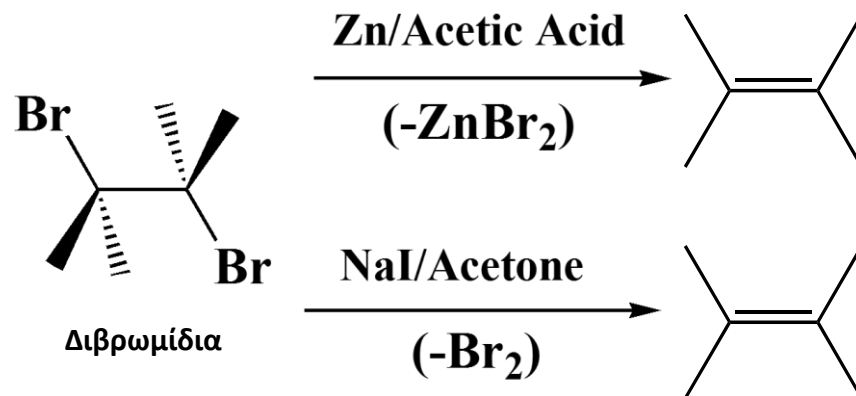
# Σύνθεση Αλκενίων

# Σύνθεση αλκενίων μέσω αντιδράσεων απόσπασης

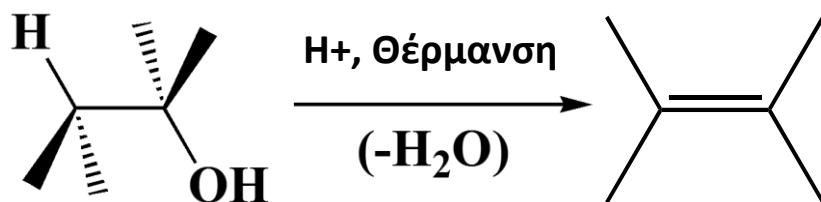
## (α) Αφυδραλογόνωση Αλκυλαλογονιδίων



## (γ) Αποβρωμίωση γειτονικών διβρωμιδίων



## (β) Αφυδάτωση Αλκοόλων



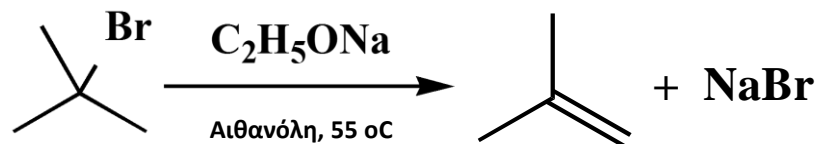
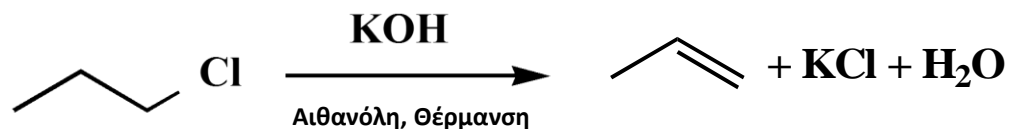
# Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων

# Αλκένια μέσω αφυδραλογόνωσης αλκυλαλογονιδίων

Η καλύτερη επιλογή είναι ο μηχανισμός απόσπασης αλκυλαλογονιδίων μέσω του μηχανισμού E2 σε σχέση με το μηχανισμό E1 όπου το ενδιάμεσο καρβοκατιόν που σχηματίζεται δίνει εύκολα αντιδράσης υποκατάστασης.

- **Παράγοντες που ευνοούν το μηχανισμό E2**
  - A. Χρήση δευτεροταγών και τριτοταγών αλκυλαλογονιδίων επιβραδύνουν την υποκατάσταση προς όφελος της απόσπασης
  - B. Μη πολικοί ή διαλύτες χαμηλής πολικότητας επιβραδύνουν τις αντιδράσεις με μηχανισμό E1/S<sub>N</sub>1
  - Γ. Υψηλή συγκέντρωση ισχυρής βάσης όπως RO<sup>-</sup> ή OH<sup>-</sup>
- **Τυπικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται** :Αιθοξείδιο του Να σε αιθανόλη, t-βουτυλοξείδιο καλίου σε t-βουτυλική αλκοόλη, Καυστικό κάλιο σε αιθανόλη

# Παράδειγμα



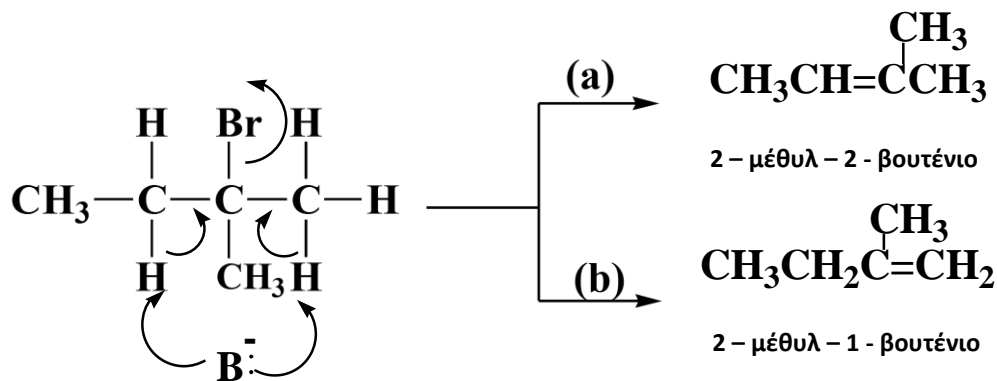
Σε αυτά τα δυο παράδειγματα μόνο ένα αλκένιο μπορεί να σχηματισθεί.

Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση θα είναι ανταγωνιστική αντίδραση

# Αντίδραση E2: Προσανατολισμός διπλού δεσμού

Στις περισσότερες από τις αντιδράσεις αφυδραλογόνωσης σχηματίζονται περισσότερα από ένα αλκένια.

**Παράδειγμα:** 2-βρώμο-2-μέθυλβουτάνιο, 2 ανταγωνιστικά βήματα για την αντίδραση E2



Με βάσεις όπως αιθοξείδιο και υδροξείδιο, το κύριο προϊόν είναι το πιο σταθερό αλκένιο

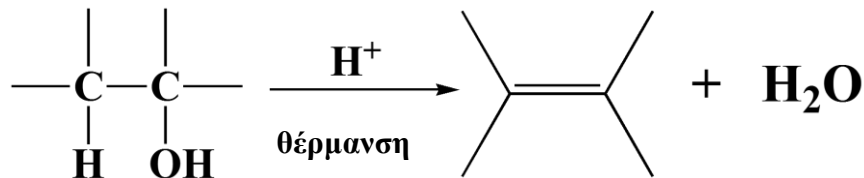




Αφυδάτωση αλκοολών με  
καταλύτες οξέα

# Αφυδάτωση αλκοολών

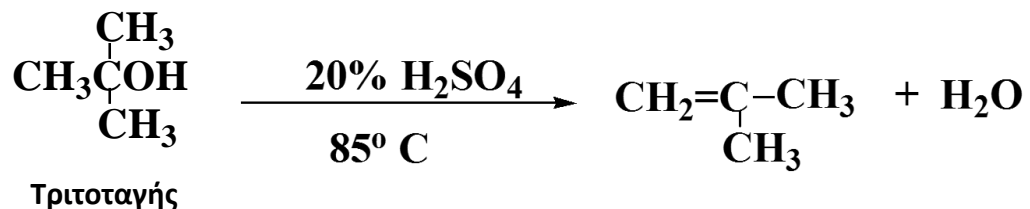
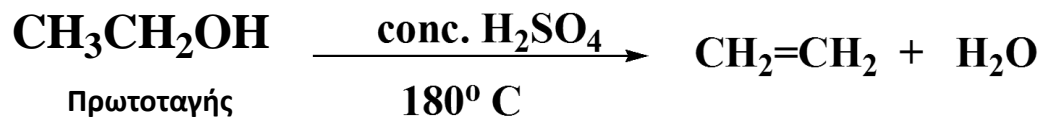
- Τα αλκένια παρασκευάζονται επίσης μέσω της αφυδάτωσης αλκοολών παρουσία κάποιου ισχυρού οξέος.



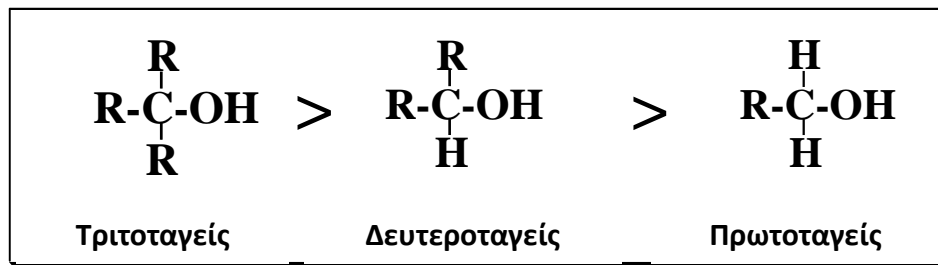
- ✓ Θειϊκό και φωσφορικό οξύ χρησιμοποιούνται για εργαστηριακή παρασκευή
- ✓ Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες όπου αλκοόλες στην αέρια φάση μεταφέρονται πάνω από κάποιο οξύ κατά Lewis όπως π.χ αλούμινα

# Χαρακτηριστικά αντίδρασης αφυδάτωσης αλκοολών

- Οι συνθήκες που απαιτούνται (ισχύς οξέος και θερμοκρασία) εξαρτώνται από τη **δομή** της αλκοόλης

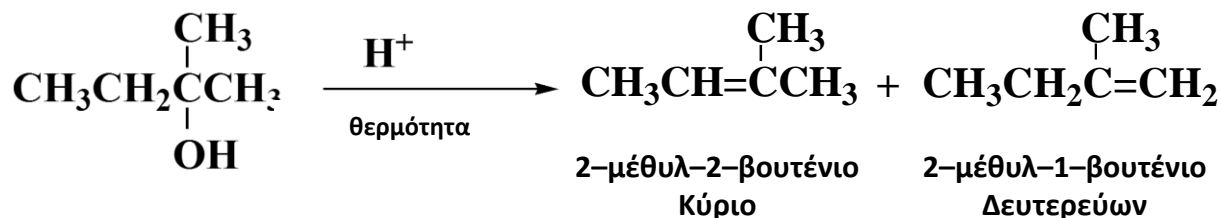


Γενική σειρά δραστηριότητας

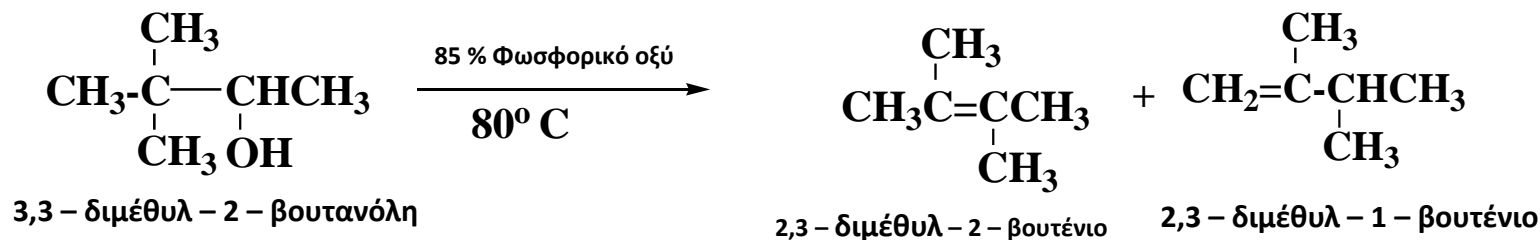


# Χαρακτηριστικά αντίδρασης αφυδάτωσης αλκοολών

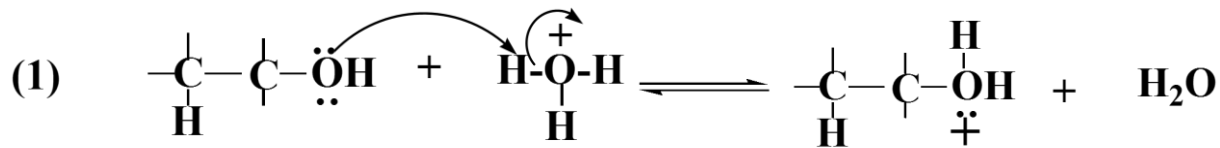
- Τα προϊόντα ακολουθούν **τον κανόνα Zaitsev** δηλαδή ευνοείται η παρασκευή του αλκενίου με το μεγαλύτερο αριθμό υποκαταστατών στους άνθρακες που φέρουν το διπλό δεσμό.



- Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες **υπόκεινται σε επαναδιευθέτηση της** ανθρακικής τους αλυσίδας



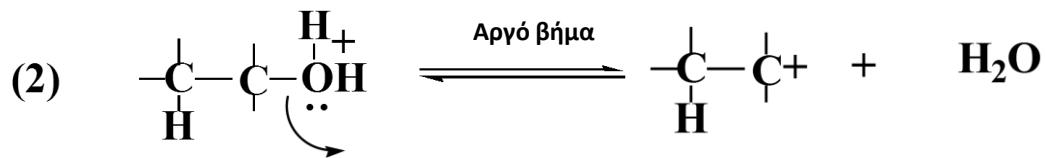
# Μηχανισμός αντίδρασης αφυδάτωσης αλκοολών: E1 αντίδραση



Αντιστρεπτό και γρήγορο βήμα

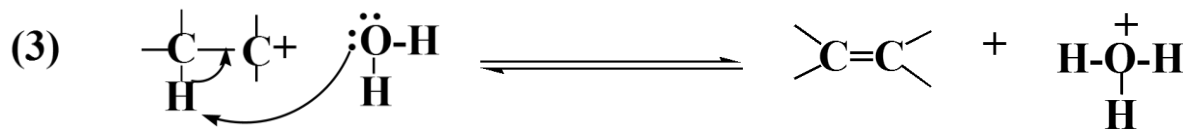
Ιόν οξωνίου

Καλή αποχωρούσα ομάδα



Ετερόλυση δεσμού: Το καρβοκατιόν είναι το ενδιάμεσο στο καθοριστικό βήμα ταχύτητας

Το καρβοκατιόν μπορεί να επαναδιευθετηθεί



Αλκένιο

Το νερό δρα ως βάση  
Απομάκρυνση β-H από το νερό σε γρήγορο βήμα αποπρωτονίωσης

Ιόν οξωνίου παράγεται εκ νέου

Τέλος ενότητας

# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών, . Επίκουρος καθηγητής Ελευθέριος Αμανατίδης, «Οργανική Χημεία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2116/>



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.