



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

Οργανική Χημεία

ΕΝΟΤΗΤΑ 8:

ΑΛΚΑΝΙΑ – ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΑ – ΣΥΝΘΕΣΗ – ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ
ΜΟΡΙΩΝ – ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΕΣ ΔΕΣΜΩΝ - ΙΣΟΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ε. Αμανατίδης

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Περίληψη

- **ΑΛΚΑΝΙΑ – ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΑ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ**

- ✓ *ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ*

- ✓ *ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΩΝ*

- ✓ *ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΕΣ – ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΓΩΝΙΑΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΕ ΑΛΚΑΝΙΑ - ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΑ*

- ✓ *ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ*

- ✓ *ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΙΣΟΜΕΡΩΝ*

Χημικές αντιδράσεις αλκανίων.
Σύνθεση αλκανίων και
κύκλοαλκανίων.

Εφαρμογές αλκανίων

- Περιορισμένη χημική δραστικότητα αλκανίων
 - Τα αλκάνια είναι μη πολικές ενώσεις και έχουν περιορισμένη χημική δραστικότητα σε σχέση με άλλες ομάδες οργανικών ενώσεων.
 - Ούτε τα οξέα ούτε οι βάσεις αντιδρούν με τα αλκάνια
 - Μια από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις των αλκανίων είναι η καύση

Εφαρμογές αλκανίων

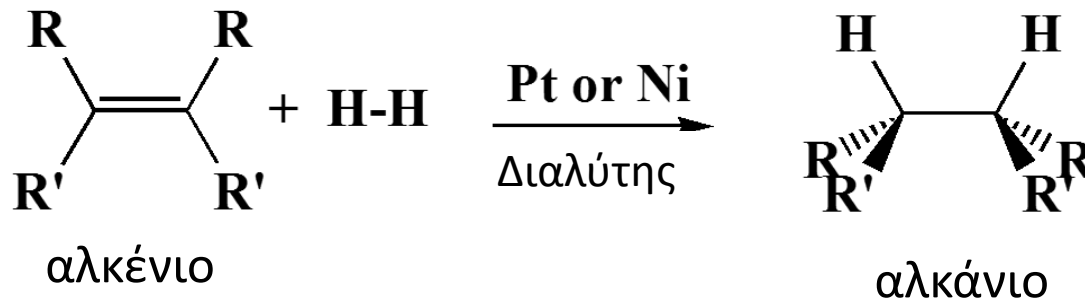
- **Μεθάνιο** → Κύριο Συστατικό σε Φυσικό Αέριο, **Αιθάνιο** → Συστατικό σε Φυσικό Αέριο
- **Προπάνιο** → Συστατικό σε Υγραέριο (LPG), **Βουτάνιο** → Κύριο Συστατικό σε Υγραέριο (LPG)
- **Πεντάνιο** → Συστατικό Βενζίνης, **Εξάνιο** → Συστατικό Βενζίνης, **Επτάνιο** → Συστατικό Βενζίνης, **Οκτάνιο** → Κύριο Συστατικό Βενζίνης
- **Δεκαεξάνιο** → Συστατικό του καυσίμου ντίζελ και του πετρελαίου θέρμανσης

Χημικές αντιδράσεις αλκανίων

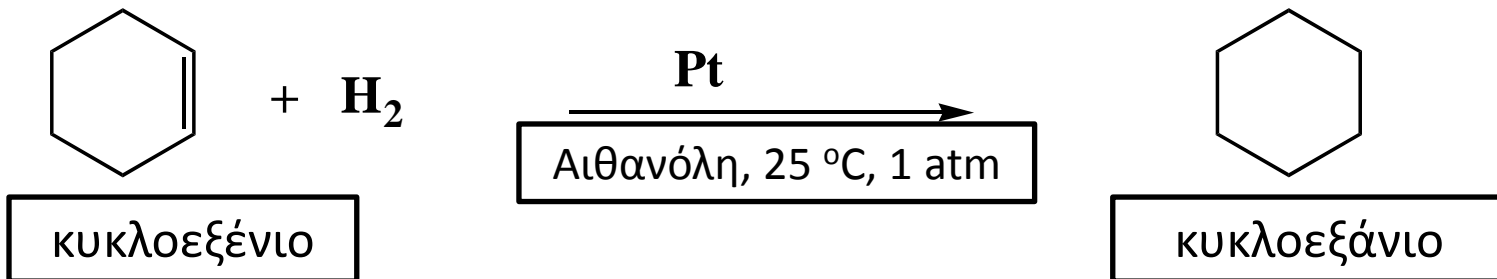
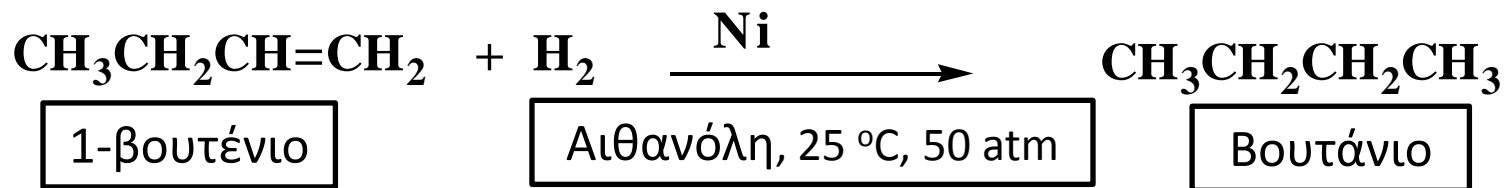
- Σύνθεση αλκανίων και κυκλοαλκανίων
 - ✓ Υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την βιομηχανική παρασκευή αλκανίων σε μεγάλη κλίμακα και των πρότυπων εργαστηριακών μεθόδων.
 - ✓ Οι βιομηχανικές μέθοδοι είναι συνήθως καταλυτικές αντιδράσεις
 - ✓ Οι πρότυπες εργαστηριακές μέθοδοι είναι αντιδράσεις συνθέσεων και η μελέτη τους και οι μηχανισμοί τους αποτελούν σημαντικό μέρος της Οργανικής Χημείας.

Υδρογόνωση αλκενίων και κυκλοαλκενίων

- Η πλέον συνηθισμένη μέθοδος παρασκευής αλκανίων και κυκλοαλκανίων είναι μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης των αντίστοιχων αλκενίων και κυκλοαλκενίων. Μέταλλα όπως Pt, Ni, Pd χρησιμοποιούνται ως καταλύτες.



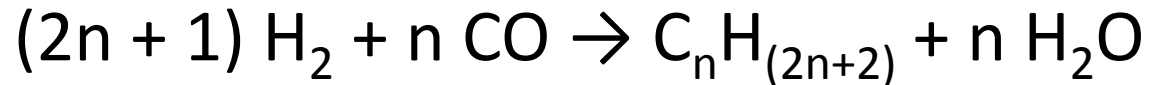
Υδρογόνωση αλκενίων και κυκλοαλκενίων



Άλλες μέθοδοι βιομηχανικής παρασκευής

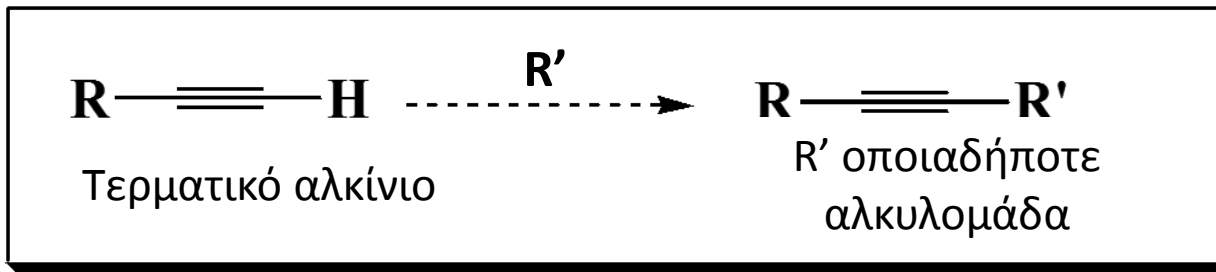
- Κλασματική απόσταξη πετρελαίου
- Αντίδραση Fischer–Tropsch (κυρίως για τη παρασκευή ντίζελ (C10-C20))

150-300°C – Μερικές 10δες bar



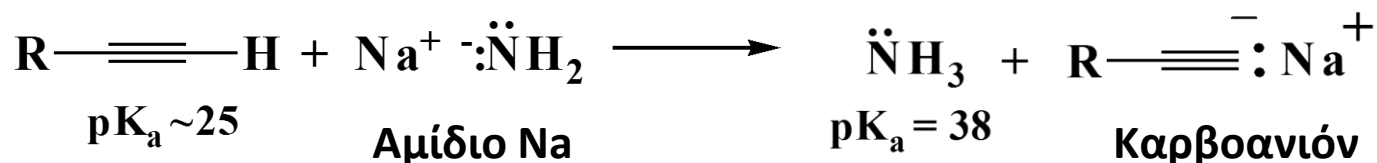
Εργαστηριακή Παρασκευή - Αλκυλίωση τερματικών αλκινίων

- Μεγαλύτερες και πιο πολύπλοκες δομές μπορούν να παρασκευασθούν από απλούστερες με συνδυασμό διαφορετικών αλκυλομάδων.
- Η γενική διαδικασία προσθήκης αλκυλομάδας σε μια δομή ονομάζεται αλκυλίωση. Η συνηθέστερη αντίδραση αλκυλίωσης περιλαμβάνει την αντικατάσταση ενός υδρογόνου σε ένα τερματικό αλκίνιο με κάποια αλκυλομάδα

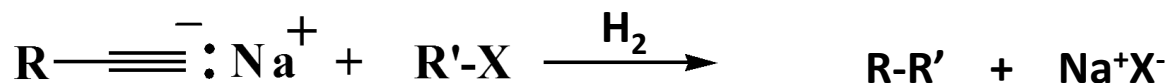


Αλκυλίωση ως αντίδραση 2 βημάτων

Το 1^ο βήμα είναι η απομάκρυνση του H από τον τερματικό C που φέρει τον τριπλό δεσμό με τη χρήση κάποιας ισχυρής βάσης προς σχηματισμό καρβοανιόντος.

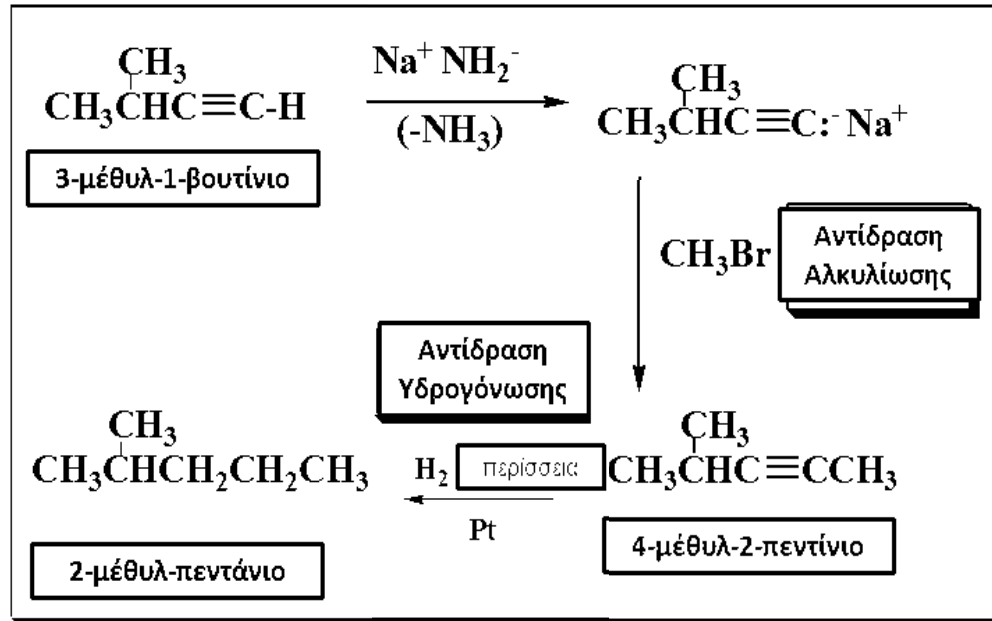


Το 2^ο βήμα είναι η αλκυλίωση του καρβοανιόντος με τη χρήση κάποιου αλκυλαλογονιδίου R'X (R' μεθύλιο ή κάποιο πρωτοταγές αλκύλιο)



Σε γενικές γραμμές η αντίδραση προχωράει γρήγορα αν το αλκύλιο είναι μεθύλιο ή πρωτοταγής αλκυλομάδα

Παράδειγμα σύνθεσης

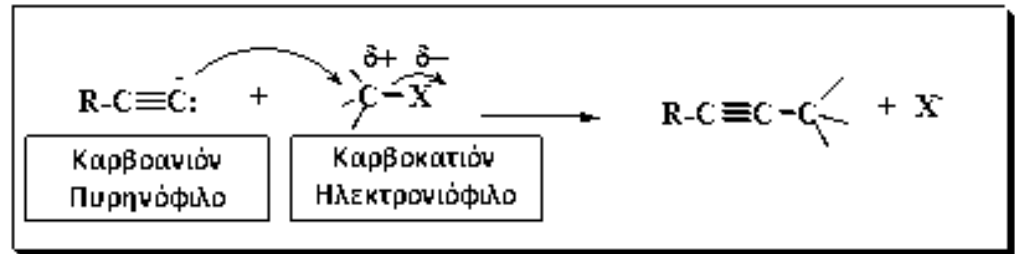


- Σε κάθε βήμα τα προϊόντα απομονώνονται και καθαρίζονται
- Στη παραπάνω αντίδραση των καρβανιόν δε μπορεί να απομονωθεί λόγω της μεγάλης δραστικότητάς του
- Παρασκευάζεται και καταναλώνεται αμέσως στο βήμα της αλκυλίωσης
- Το αλκίνιο που παρασκευάζεται σαν ενδιάμεσο απομονώνεται και καθαρίζεται

Μηχανισμός

Το καρβοανιόν που σχηματίζεται έχει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων στον άνθρακα που αντιδρά πολύ γρήγορα με ομάδες που έχουν έλλειμμα ηλεκτρονίων. Τα καρβοανιόντα καλούνται πυρηνόφιλα.

Τα αλκυλαλογονίδια αντιδρούν μέσω του ηλεκτροθετικού τους άνθρακα. Αυτές οι ομάδες με έλλειμμα ηλεκτρονίων καλούνται ηλεκτρονιόφιλες



Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΥΤΗ ΕΙΝΑΙ ΜΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΘΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΟΥΜΕ ΠΑΡΑΚΑΤΩ

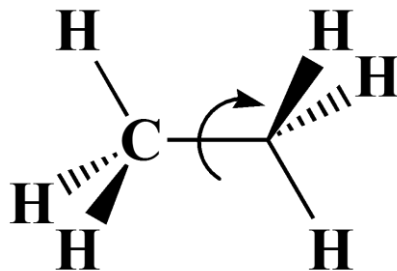
Περιστροφή σ-δεσμών και
περιστροφικές τάσεις
στα αλκάνια

σ-δεσμοί και περιστροφή τους

- Η περιστροφή σ-δεσμών είναι επιτρεπτή και οι προσανατολισμοί των ατόμων και των ομάδων που προκύπτουν από τις περιστροφές καλούνται **διαμορφώσεις**
- Διαφορετικές διαμορφώσεις έχουν διαφορετικές ενέργειες. Η ανάλυση των μεταβολών ενέργειας που προκαλείται από περιστροφή δεσμού καλείται ανάλυση διαμορφώσεων

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΙΘΑΝΙΟΥ

- Για την περιστροφή του δεσμού C-C στο μόριο του αιθανίου απαιτούνται 11.7 kJ/mol.
- Αυτό το φράγμα ενέργειας ονομάζεται **τάση στρέψης ή περιστροφική τάση (torsional strain)**

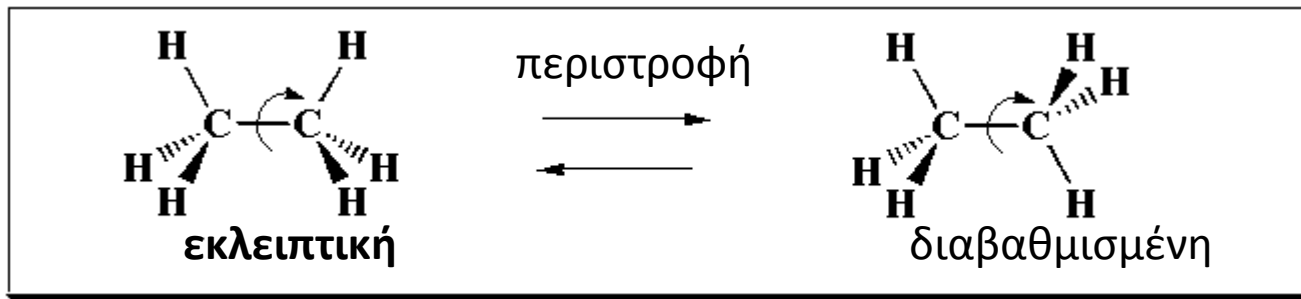


Διαμορφώσεις Αιθανίου

- Δύο είδη ακραίων διαμορφώσεων στο αιθάνιο προκύπτουν με απλή περιστροφή του δεσμού C-C :

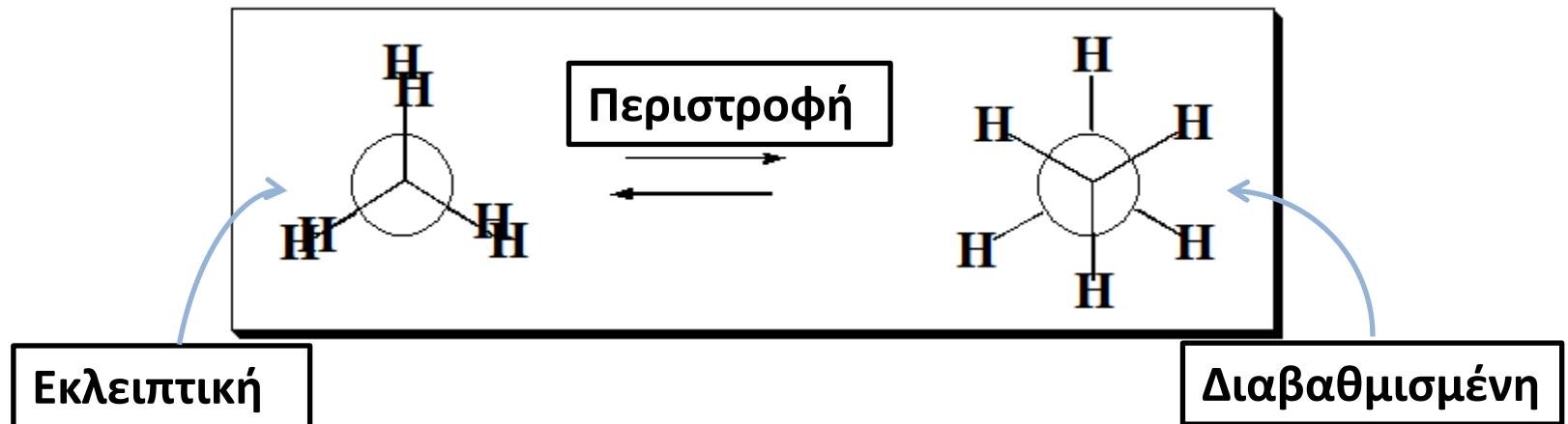
(α) Εκλειπτική

(β) Διαβαθμισμένη



Διαμορφώσεις Αιθανίου

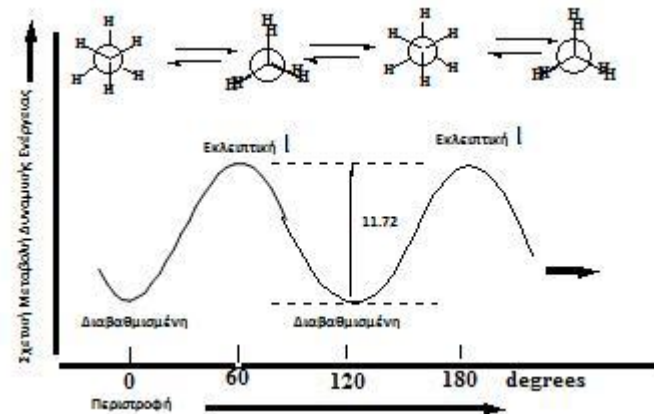
- Ευκολότερος τρόπος αποτύπωσης διαμορφώσεων είναι οι **προβολές κατά Newman**



- Γραμμές που ξεκινούν από το κέντρο του κύκλου συμβολίζουν H συνδεδεμένα με τον μπροστινό άνθρακα και αυτές που ξεκινούν εκτός κύκλου του πίσω άνθρακα

Διάγραμμα ενέργειας διαμορφώσεων αιθανίου

Μεταβολή δυναμικής ενέργειας στο αιθάνιο κατά τη περιστροφή γύρω από το δεσμό C-C. Για μια πλήρη περιστροφή 360° υπάρχουν τρία ενεργειακά φράγματα των 11.72 kJ/mol τα οποία αντιστοιχούν στις εκλειπτικές διαμορφώσεις

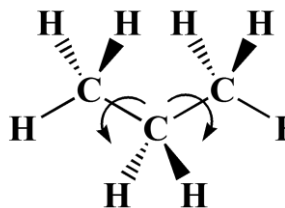


Σε θερμοκρασία δωματίου υπάρχει αρκετή θερμική ενέργεια για συνεχή περιστροφή του μορίου ($\sim 10^{11}$ περιστροφές / sec)

Διαμορφώσεις Προπανίου

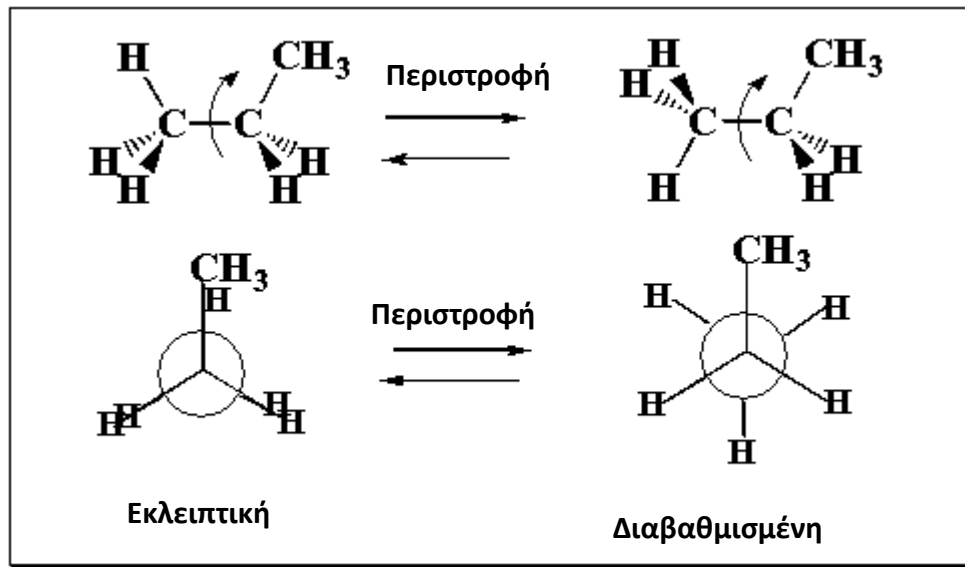
- **ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ**

- Δύο ισοδύναμοι δεσμοί C-C οδηγούν σε παρόμοιες διαμορφώσεις



- **ΜΕΛΕΤΑΜΕ ΤΟ ΠΡΟΠΑΝΙΟ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΟ ΑΙΘΑΝΙΟ**

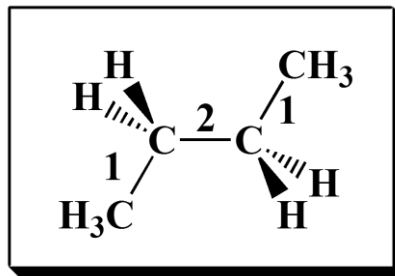
Διαμορφώσεις Προπανίου



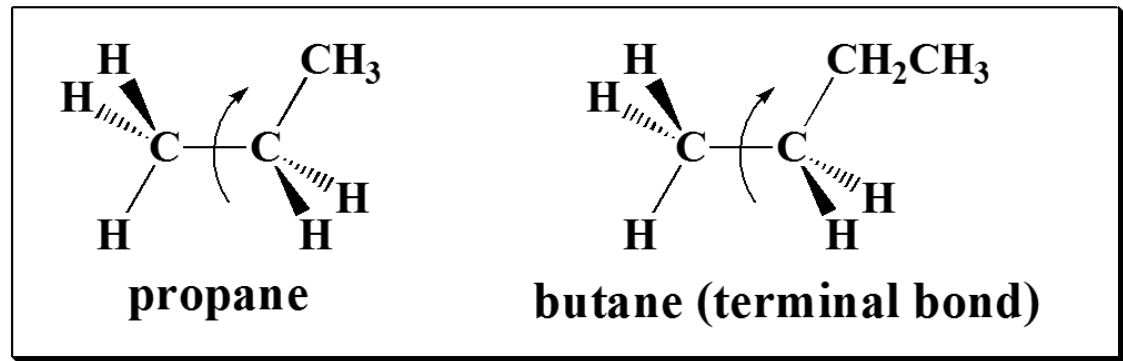
- ✓ Ενεργειακό φράγμα περιστροφής ~ 13.8 kJ/mol λίγο υψηλότερο από το αιθάνιο.
- ✓ Και πάλι 3 ισοδύναμα ενεργειακά φράγματα κατά τη περιστροφή 360° .
- ✓ Η ύπαρξη $-\text{CH}_3$ δεν αυξάνει το ενεργειακό φράγμα σημαντικά

Διαμορφώσεις Βουτανίου

- Δύο διαφορετικοί δεσμοί στο βουτάνιο (1) 2 τερματικοί (2) 1 εσωτερικός.

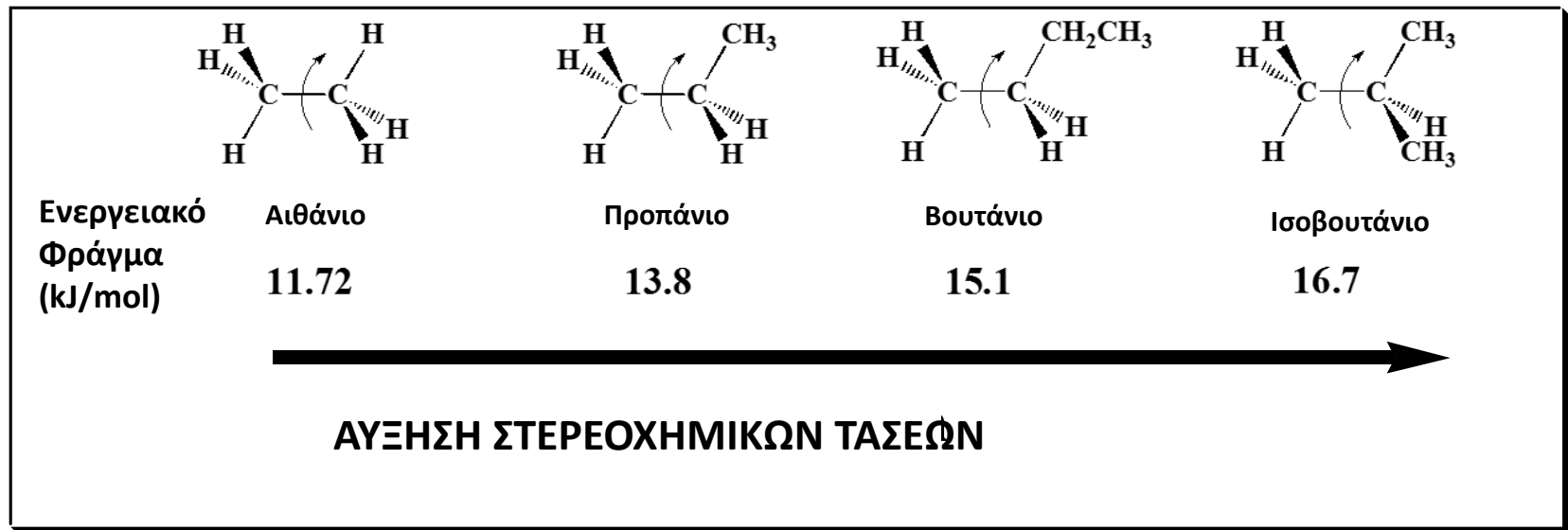


- Παραπλήσιες διαμορφώσεις με το προπάνιο – αιθάνιο για τους τερματικούς άνθρακες. Το φράγμα ενέργειας για περιστροφή είναι λίγο υψηλότερο εδώ (15.1 kJ/mol σε σχέση με 13.8 kJ/mol).



Σύνοψη διαμορφώσεων μορίων τύπου $\text{CH}_3\text{-CX}_3$

- Για μια πλήρη περιστροφή γύρω από τον δεσμό C-C υπάρχουν 3 ισοδύναμα φράγματα ενέργειας. Στο αιθάνιο το φράγμα αποδίδεται στην τάση στρέψης ενώ αν $-\text{CH}_3$ ή άλλο αλκύλιο υποκαταστήσει ένα H στο αιθάνιο, το φράγμα αυξάνει λόγω των στερεοχημικών τάσεων

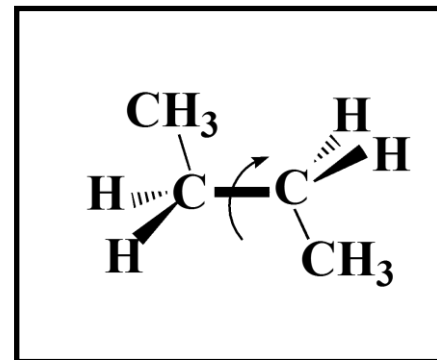


Ανάλυση διαμόρφωσης βουτανίου

Ανάλυση διαμόρφωσης βουτανίου

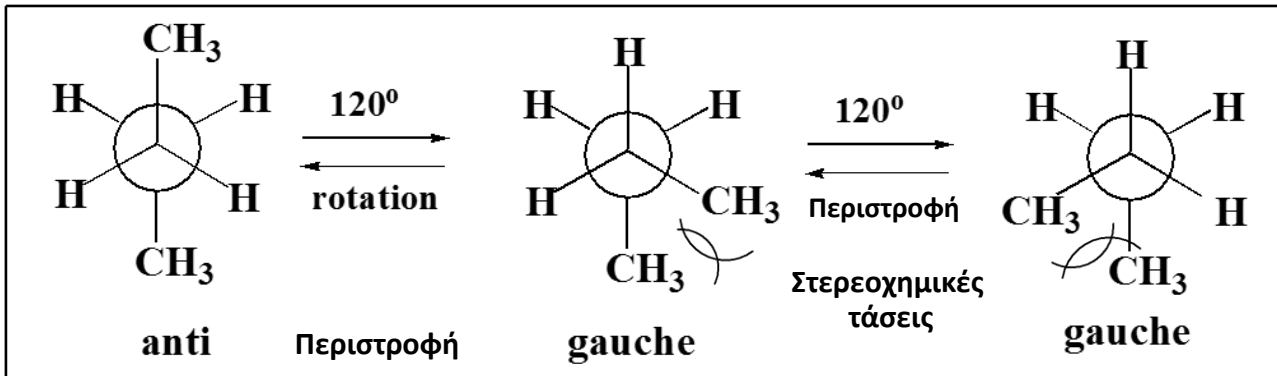
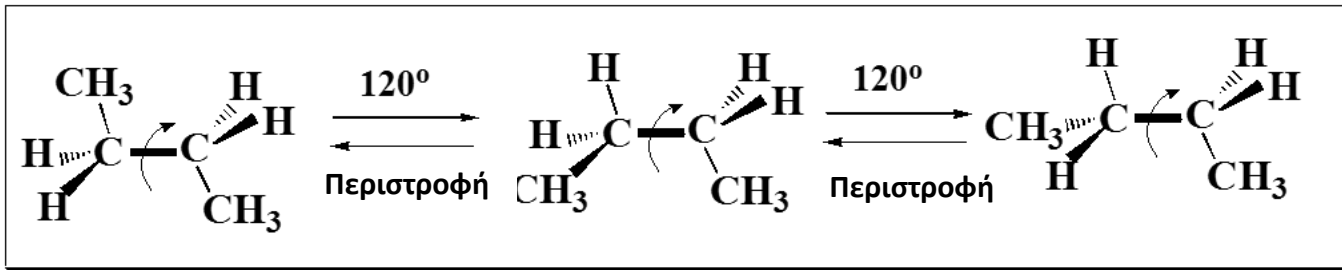
- Ο ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ΣΤΟ ΒΟΥΤΑΝΙΟ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$
 - ✓ Ο εσωτερικός δεσμός στο βουτάνιο διαφέρει από τις προηγούμενες αναλύσεις για ενώσεις της μορφής $\text{CH}_3\text{-CX}_3$.
 - ✓ Σε αυτή τη περίπτωση η δομή έχει το γενικό τύπου $\text{XCH}_2\text{-CH}_2\text{X}$, με το X να είναι διαφορετικό από H.
 - ✓ Τέτοιες δομές έχουν υψηλά φράγματα ενέργειας για περιστροφή λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων στην εκλειπτική διαμόρφωση όταν ευθυγραμμισθούν οι δυο $-\text{X}$ ομάδες (μεθύλια στην περίπτωση του βουτανίου)

Και ο εσωτερικός δεσμός στο βουτάνιο αντιμετωπίζεται ως πολυ-υποκατεστημένο αιθάνιο

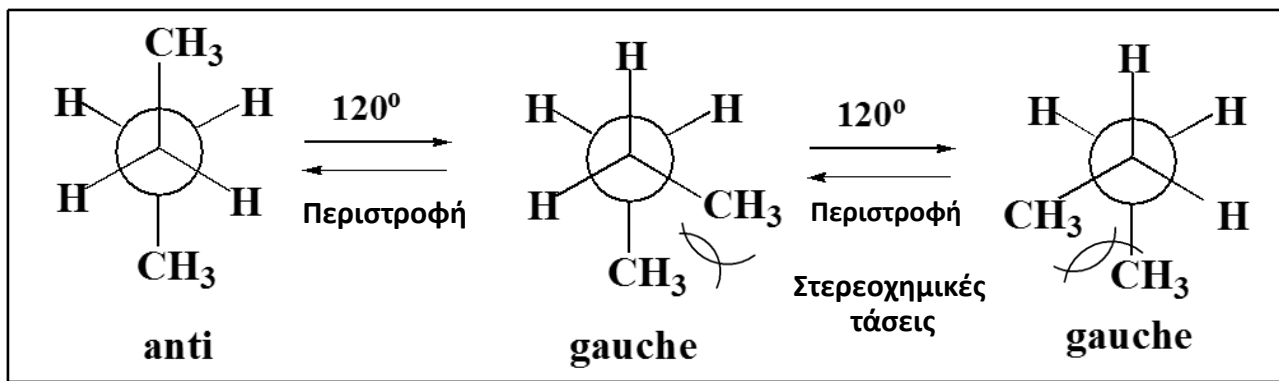


Ανάλυση διαβαθμισμένων διαμορφώσεων βουτανίου

- Σε μια πλήρη περιστροφή 360° γύρω από το δεσμό C-C οι **3** διαβαθμισμένες διαμορφώσεις περιλαμβάνουν 2 διαμορφώσεις που καλούνται **“Gauche”** και μια που καλείται **“αντί”**.



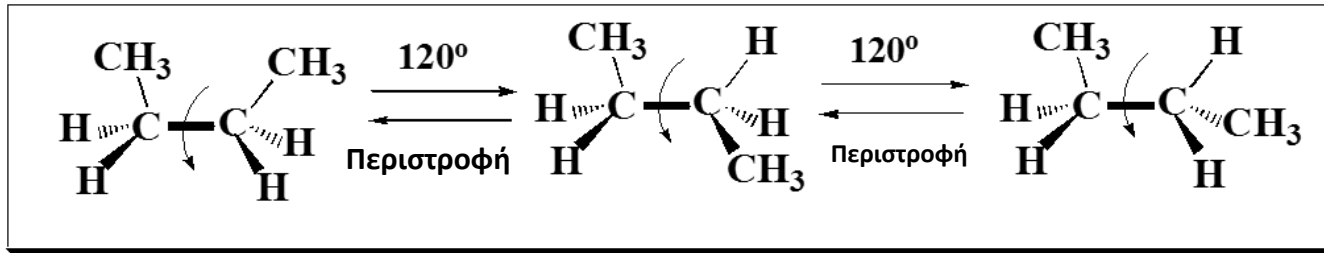
Προβολές κατά Newman



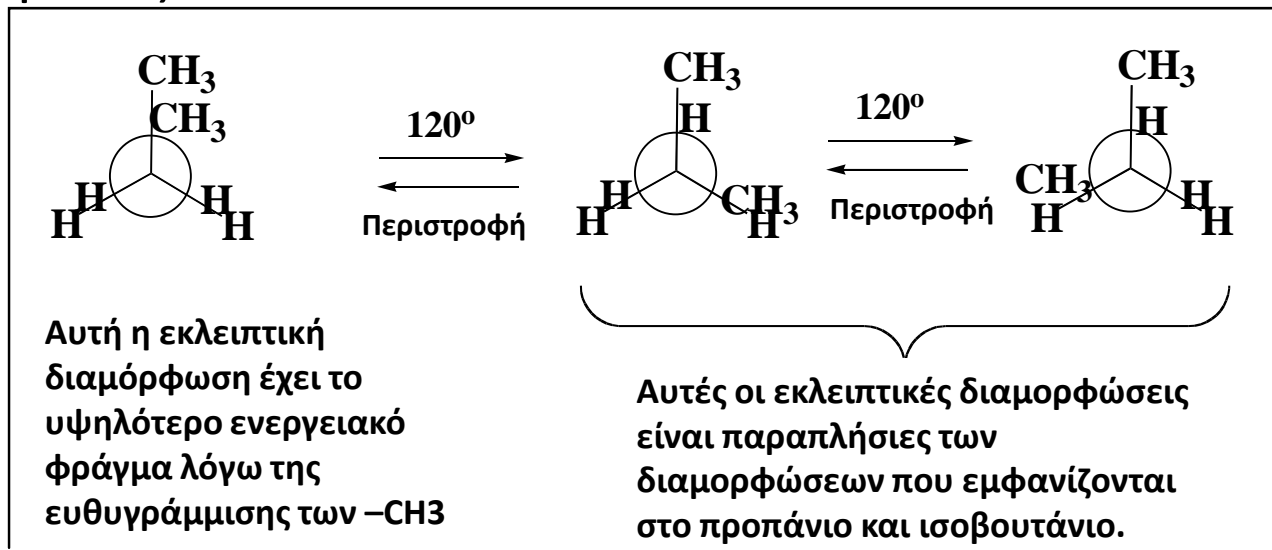
- Η “αντί” διαβαθμισμένη διαμόρφωση πιο σταθερή από τις ισοδύναμες **gauche** διαμορφώσεις.
- Στις gauche διαμορφώσεις οι -CH₃ είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους έτσι ώστε να αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις Van der Waals με αποτέλεσμα ένα **φράγμα δυναμικού 3.8 kJ/mol**.

Ανάλυση εκλειπτικών διαμορφώσεων βουτανίου

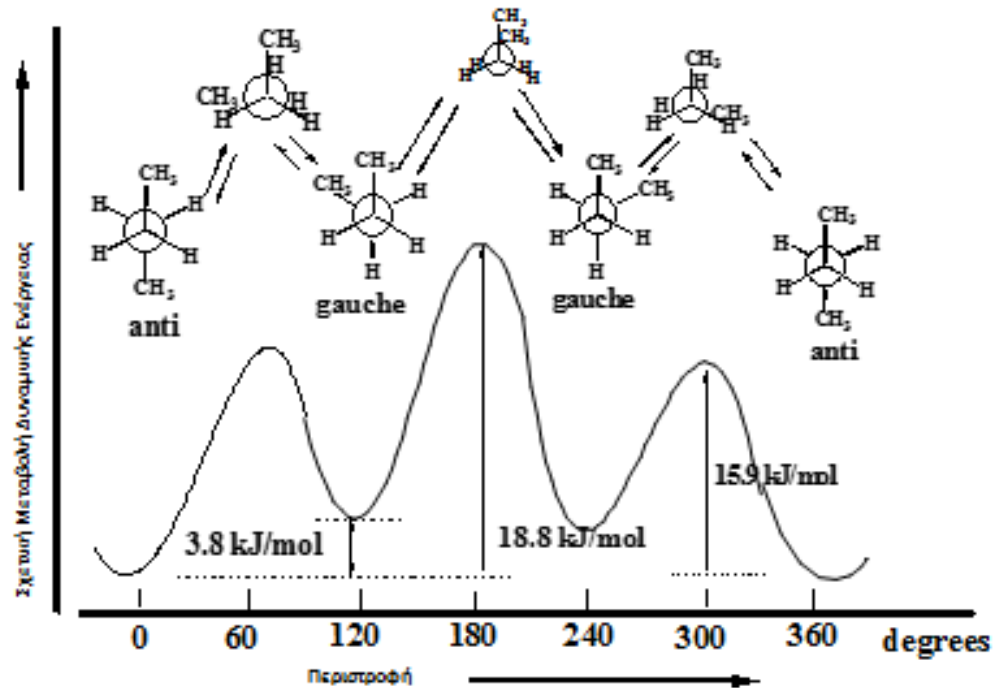
- Όλες οι διαβαθμισμένες διαμορφώσεις είναι σταθερότερες από τις εκλειπτικές διαμορφώσεις



- Προβολές κατά Newman



Διάγραμμα ενέργειας διαμορφώσεων βουτανίου



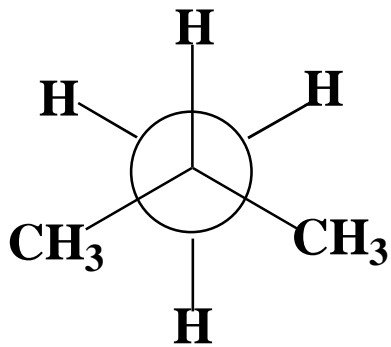
Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας σε μια πλήρη περιστροφή γύρω από τον εσωτερικό δεσμό του βουτανίου. Χαμηλότερη ενέργεια καταλαμβάνει η “αντι” διαβαθμισμένη διαμόρφωση και υψηλότερη ενέργεια η εκλειπτική με τα ευθυγραμμισμένα μεθύλια.

Σύνοψη

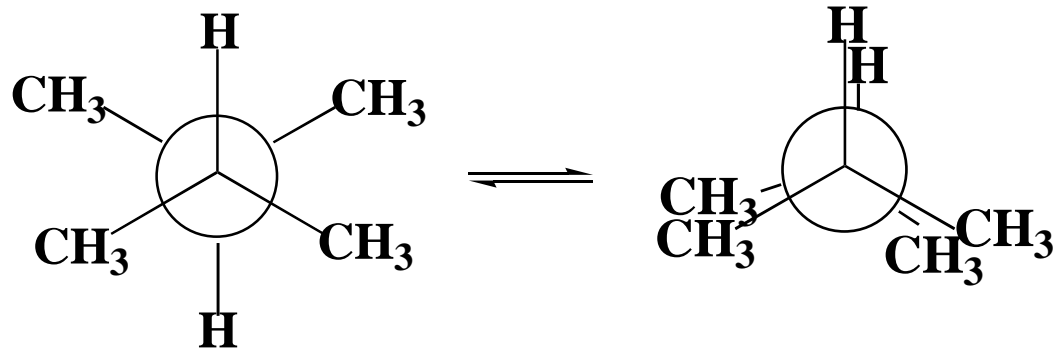
- ✓ Η διαβαθμισμένη αντί διαμόρφωση έχει την ελάχιστη ενέργεια καθώς απουσιάζουν περιστροφικές και στερεοχημικές τάσεις
- ✓ Περιστροφή κατά 60° οδηγεί σε εκλειπτική διαμόρφωση με τάση στρέψης και στερεοχημικές παρεμποδίσεις παραπλήσιες αυτών του προπανίου
- ✓ Παραπέρα περιστροφή κατά 60° οδηγεί στην 1^η Gauche διαβαθμισμένη διαμόρφωση με ενέργεια 3.8 kJ/mol μεγαλύτερη από την αντί λόγω στερεοχημικών τάσεων. Δεν υπάρχει περιστροφική τάση σε αυτή τη διαμόρφωση
- ✓ Τέλος παραπέρα περιστροφή κατά 60° οδηγεί σε εκ νέου εκλειπτική διαμόρφωση με την υψηλότερη ενέργεια λόγω της ευθυγράμμισης των μεθυλομάδων. Η ενέργεια των 18.8 kJ/mol περιλαμβάνει τάση περιστροφής και $\sim 7.1 \text{ kJ/mol}$ στερεοχημικών τάσεων

Κουίζ

Δώστε το κατά IUPAC όνομα του κάθε αλκανίου που δείχνεται στις παρακάτω προβολές κατά Newman. Για τη 2^η ένωση σχεδιάστε και την προβολή Newman της διαμόρφωσης που πιστεύεται ότι έχει την υψηλότερη ενέργεια



2- μέθυλπροπάνιο
ή
Ισοβουτάνιο



2-3 διμέθυλβουτάνιο

Σταθερότητα ισομερών

Μετρήσεις σχετικής σταθερότητας

- **ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ**

- Θερμότητα καύσης μιας ένωσης είναι η μεταβολή της ενθαλπίας για πλήρη κάυση 1 mol της ένωσης. Για τους υδρογονάνθρακες τα προϊόντα είναι CO₂ και H₂O.
- Είναι σημαντικό να ορίζεται η κατάσταση της ένωσης (στερεή, υγρή, αέρια) όταν δίνεται η θερμότητα καύσης. Αν πρόκειται για υγρό ή στέρεο πρέπει να δίνεται και η θερμότητα που απαιτείται για την εξάτμισή της.

Θερμότητα καύσης

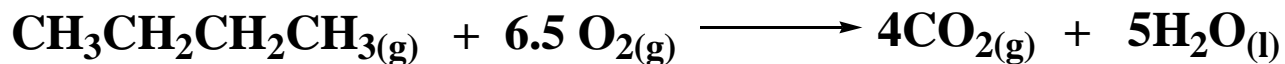
Παράδειγμα :



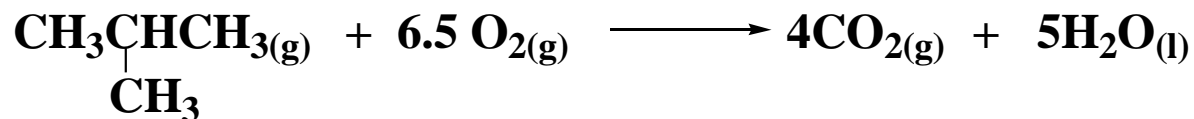
- ✓ $\Delta H_{\text{καύσης}} = -3295 \text{ kJ/mol}$
- ✓ Για υγρό πεντάνιο $\Delta H_{\text{καύσης}} = -3269 \text{ kJ/mol}$
- ✓ Η διαφορά των 26 kJ/mol είναι η θερμότητα που απαιτείται για την αλλαγή φάσης ενός mole υγρού πεντανίου σε 1 mole αέριου πεντανίου δηλ. η **θερμότητα εξάτμισης**.

Σταθερότητα Ισομερών

- Η σχετική σταθερότητα ισομερών υδρογονανθράκων μπορεί να προσδιορισθεί από τις μετρήσεις θερμότητας καύσης τους κάτω από παρόμοιες συνθήκες
- Παράδειγμα: Τα Ισομερή του Βουτανίου



$$\Delta H_{\text{καύσης}} = -2636.5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{καύσης}} = -2628.5 \text{ kJ/mol}$$

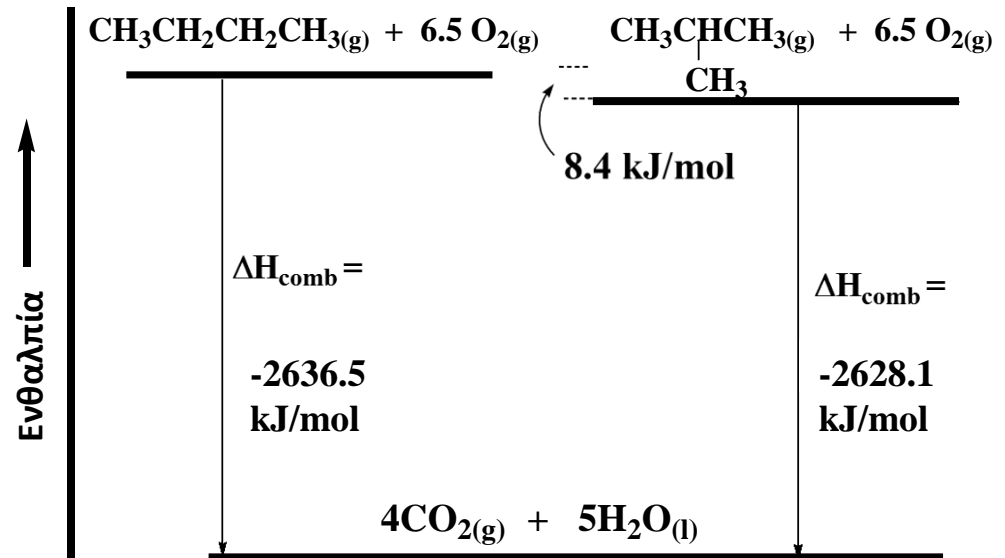
Ανάλυση

✓ Οι αντιδράσεις καύσεως είναι εξώθερμες και άρα τα προϊόντα είναι σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση από τα αντιδρώντα.

✓ Τα προϊόντα σε κάθε αντίδραση καύσης ισομερών είναι ίδιας ενέργειας αρά το ενεργειακό επίπεδο των αντιδρώντων καθορίζεται από την θερμότητα που εκλύεται.

✓ Μεγαλύτερη ενέργεια καύσης σημαίνει υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο για το ισομερές (το O₂ είναι κοινό και στις δύο αντιδράσεις) άρα και ασταθέστερη ένωση.

✓ Το ισοβουτάνιο σταθερότερο μόριο.



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.