



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Δειφορικής
Γεωργίας Περιβάλλοντος,
Γεωπονική Σχολή

Αναλυτική & Οργανική Χημεία

4^η Ενότητα

Αλκάνια, Αλκένια, Αλκύνια, Εισαγωγή στην οργανική
σύνθεση

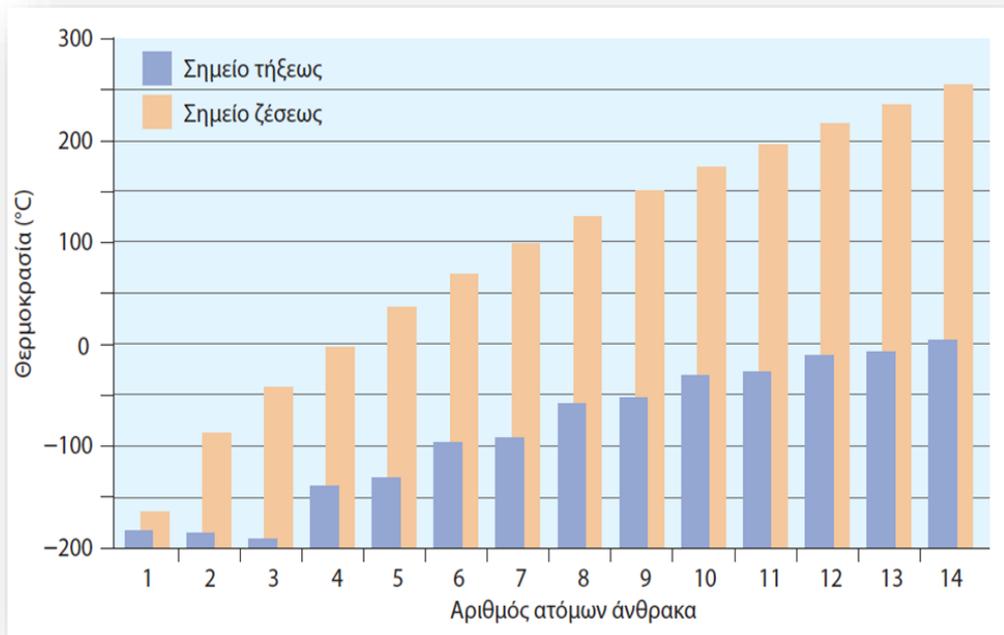
Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

ΑΛΚΑΝΙΑ

Κύριες πηγές αλκανίων

- **Πετρέλαιο:** Περιέχει ανώτερα κλάσματα που διαχωρίζονται με κλασματική απόσταξη.
- **Φυσικό αέριο (C_1-C_4 , 90% CH_4).**

➤ Το υγραέριο είναι μίγμα βουτανίου-προπανίου

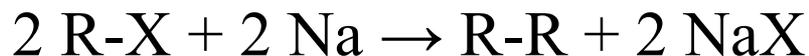
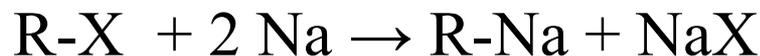


Εικόνα από: Οργανική Χημεία John McMurry, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης

Τα σημεία ζέσεως ελαττώνονται με την αύξηση του αριθμού των διακλαδώσεων.

Αντιδράσεις σύνθεσης αλκανίων

1. Αντίδραση Wurtz



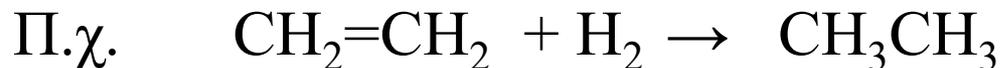
2. Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων με επίδραση μεταλλικού Zn και οξέος



3. Υδρόλυση ενώσεων Grignard



4. Καταλυτική υδρογόνωση αλκενίων και αλκυνίων



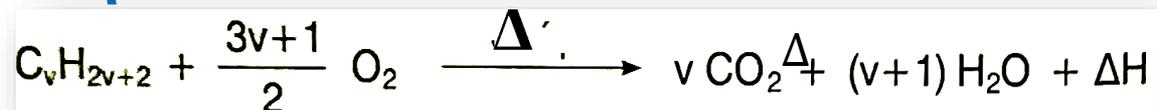
Pt ή Ni ή Pb

Χημικές ιδιότητες αλκανίων

Ονομάζονται παραφίνες, (από λατινική λέξη που σημαίνει μικρή συγγένεια), γιατί κατά κανόνα είναι αδρανή με τα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια.

Αντιδρούν με το οξυγόνο, τα αλογόνα και ορισμένες άλλες ενώσεις, υπό κατάλληλες συνθήκες

- **Καύση:**



Για παράδειγμα: $C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O + 3514,56 J$

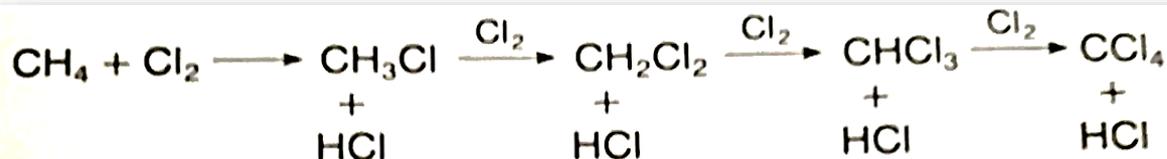
- **Αλογόνωση μέσω ελευθέρων ριζών:** Είτε σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε με την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, ($h\nu$), τα αλκάνια αντιδρούν με Cl_2 και Br_2 , και σχηματίζουν αλκυλαλογονίδια.



Αλογόνωση μέσω ελευθέρων ριζών: Είτε σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε με την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, ($h\nu$), τα αλκάνια αντιδρούν με Cl_2 και Br_2 , και σχηματίζουν αλκυλαλογονίδια.

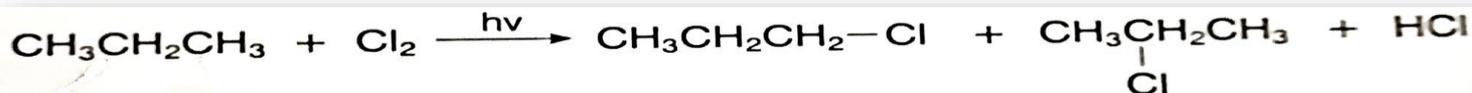


Η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως φωτοχημική, γιατί για να γίνει είναι απαραίτητη η επίδραση ακτινοβολίας. Στην περίπτωση που υπάρχει περίσσεια αλογόνου σχηματίζονται πολυαλογονωμένα προϊόντα



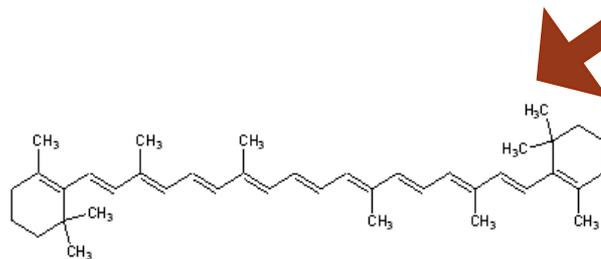
Ισχύει για τη σταθερότητα: 3^ο ταγής > 2^ο ταγής > 1^ο ταγής

Άρα για παράδειγμα στην αντίδραση που ακολουθεί 45% σχηματίζεται το 1-χλωροπροπάνιο και 55% το 2-χλωροπροπάνιο



ΑΛΚΕΝΙΑ ή ΟΛΕΦΙΝΕΣ

Ακόρεστες ενώσεις με δ.δ. C=C και Γ.Μ.Τ. C_vH_{2v} v ≥ 2



<http://www.drugfuture.com/chemdata/beta-carotene.html>

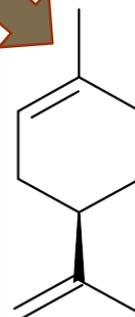
β –καροτένιο,
ανεκτίμητη
πηγή βιταμίνης
A

Αιθυλένιο CH₂=CH₂
φυτική ορμόνη που
προξενεί την
ωρίμανση των
φρούτων

Πολλές φερομόνες,
(ουσίες που
χρησιμοποιούν τα
έντομα για να
προσελκύσουν το άλλο
φύλλο

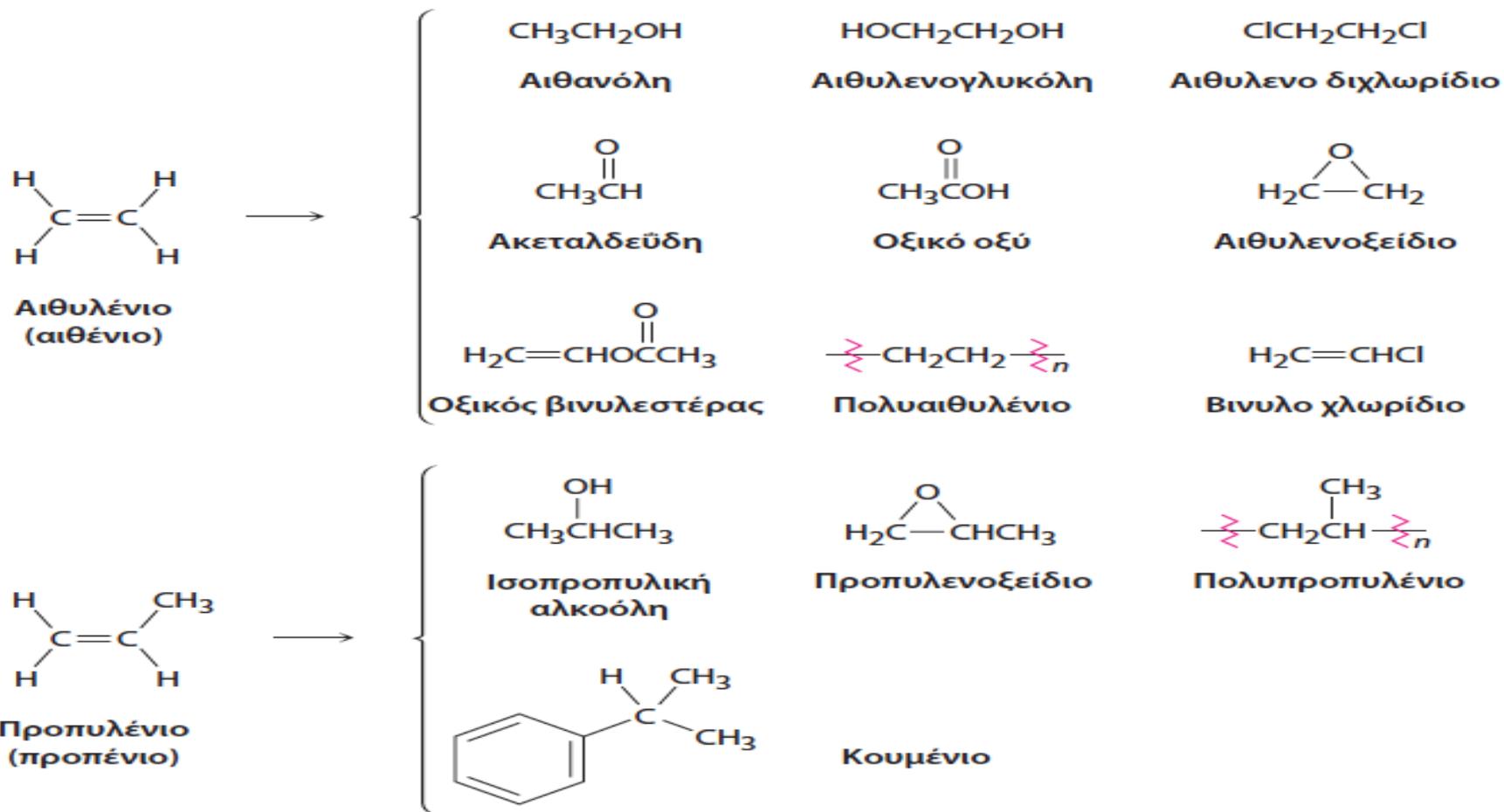
Αλκένια:
Άφθονα στη
φύση με
σημαντικό
βιολογικό
ρόλο

Λεμονένιο:
Βρίσκεται στα
αιθέρια έλαια
των
εσπεριδοειδών



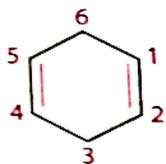
<https://greenflowerbotanicals.com/terpene-profile-limonene/>

Αιθυλένιο (ή αιθένιο) και **προπυλένιο** (ή προπένιο), τα απλούστερα αλκένια και ταυτόχρονα οι σημαντικότερες χημικές ουσίες που παράγονται βιομηχανικά και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πλήθους ενώσεων.



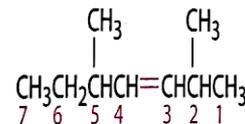
Ονοματολογία αλκενίων

Με νεότερες συστάσεις της κατά IUPAC ονοματολογίας πρέπει η θέση του διπλού δεσμού να δηλώνεται πριν την κατάληξη -ένιο, κάτι που δεν είναι ευρέως αποδεκτό.



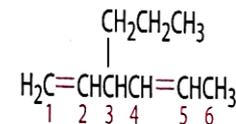
1,4-Κυκλοεξαδιένιο

(Νέα ονομασία: Κυκλοεξα-1,4-διένιο)



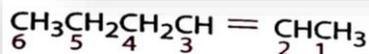
Νεότερο σύστημα ονοματολογίας: 2,5-Διμεθυλοεπτ-3-ένιο

(Παλιότερο σύστημα ονοματολογίας: 2,5-Διμεθυλο-3-επτένιο)

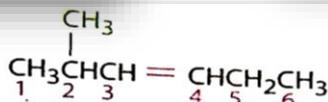


3-Προπυλοεξα-1,4-διένιο

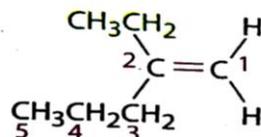
3-Προπυλο-1,4-εξαδιένιο)



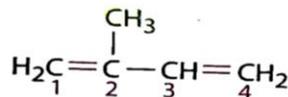
2-Εξένιο



2-Μεθυλο-3-εξένιο



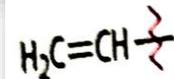
2-Αιθυλο-1-πεντένιο



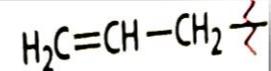
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο



Μεθυλοτική ομάδα

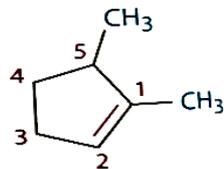


Βινυλο ομάδα



Αλλυλο ομάδα

Ένωση	Συστηματική ονομασία	Εμπειρική ονομασία
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Αιθένιο	Αιθυλένιο
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Προπένιο	Προπυλένιο
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-Μεθυλοπροπένιο	Ισοβουτυλένιο
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	Ισοπρένιο

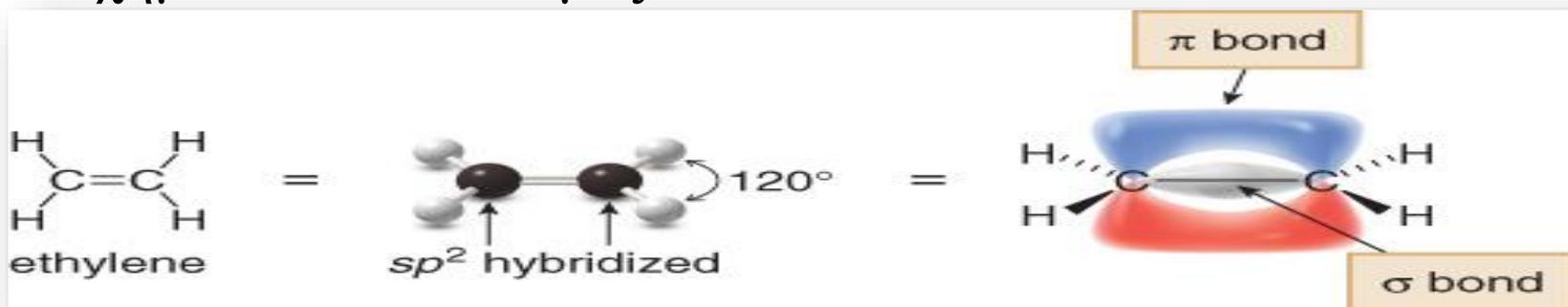


1,5-Διμεθυλοκυκλοπεντένιο

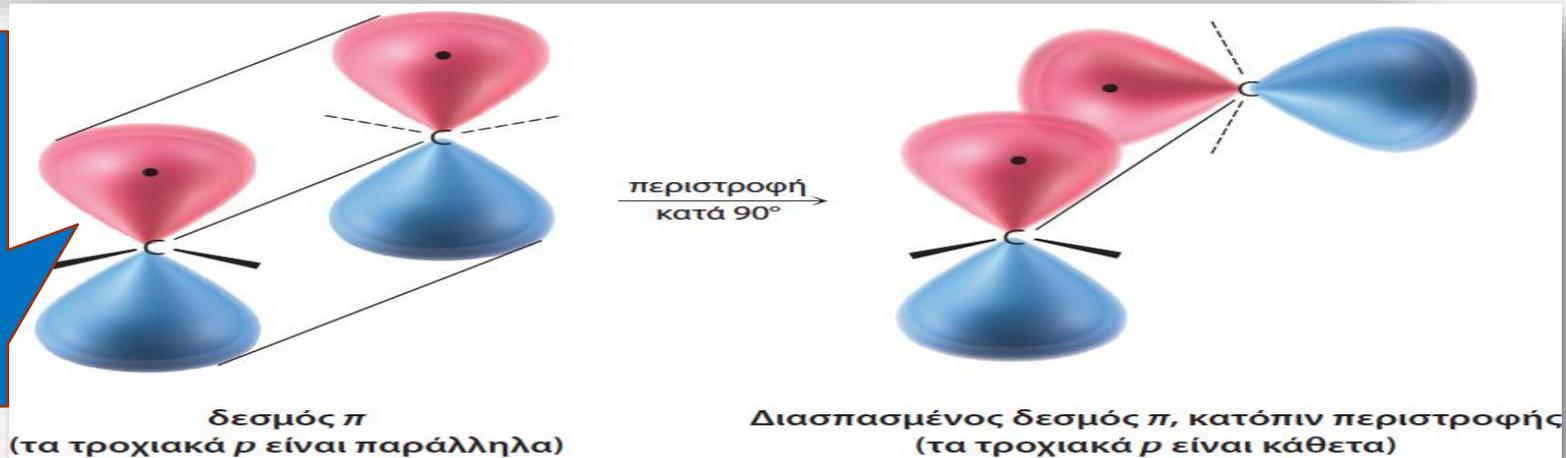
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

Cis-trans Ισομέρεια

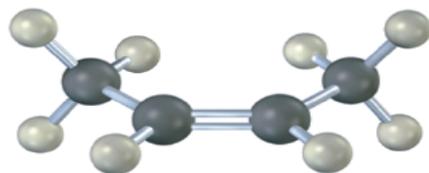
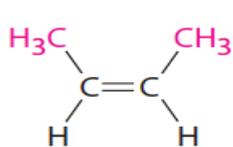
Ο διπλός δεσμός, αποτελείται από ένα σ και ένα π δεσμό. Ο τελευταίος, εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή γύρω από το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα γιατί τα p τροχιακά των ατόμων C του διπλού δεσμού, θα πρέπει συνεχώς να είναι παράλληλα για να σχηματιστεί ο π δεσμός.



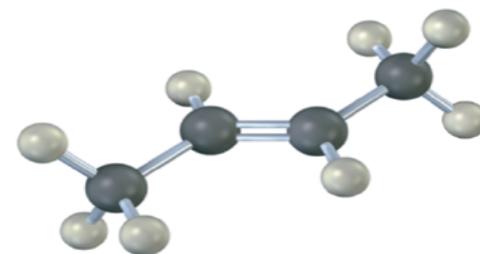
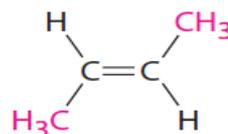
Περιστροφή
γύρω από
διπλό δεσμό
= διάσπαση
 π δεσμού



- Λόγω αδυναμίας περιστροφής γύρω από το δ.δ. C=C εμφανίζεται cis-trans ισομέρεια στα διυποκατεστημένα αλκένια σε κάθε περίπτωση όπου και οι δύο C του διπλού δεσμού είναι συνδεδεμένοι με διαφορετικές ομάδες.

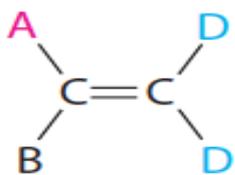


cis-2-Βουτένιο

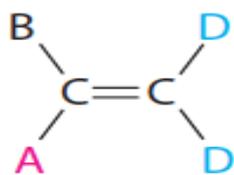


trans-2-Βουτένιο

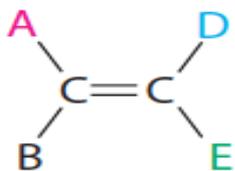
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.



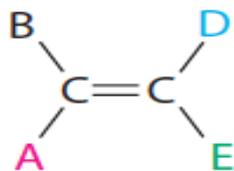
=



Αυτές οι δύο ενώσεις είναι ταυτόσημες.
Δεν αποτελούν cis-trans ισομερή.



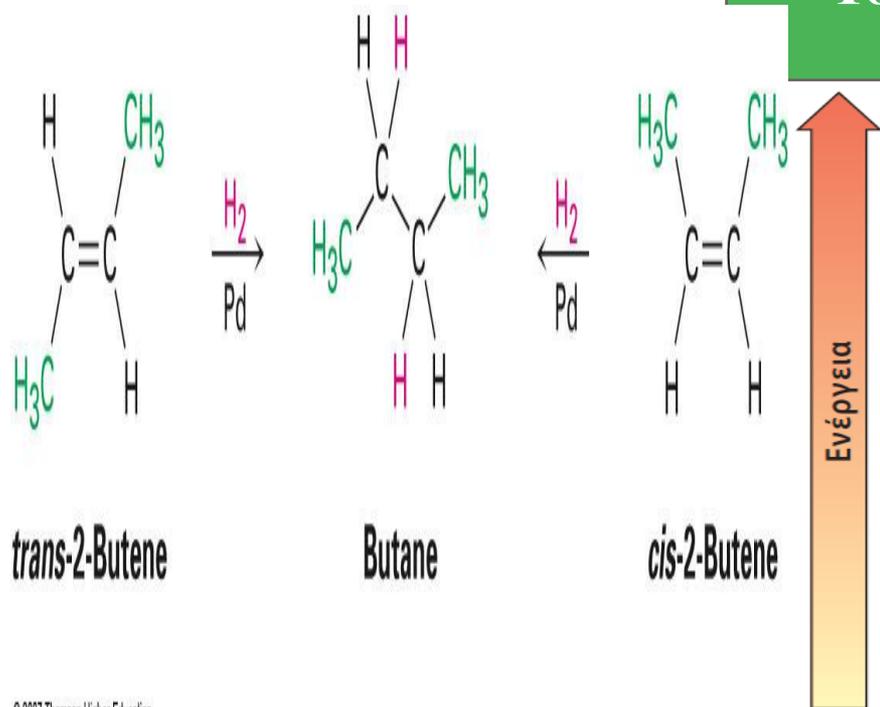
≠



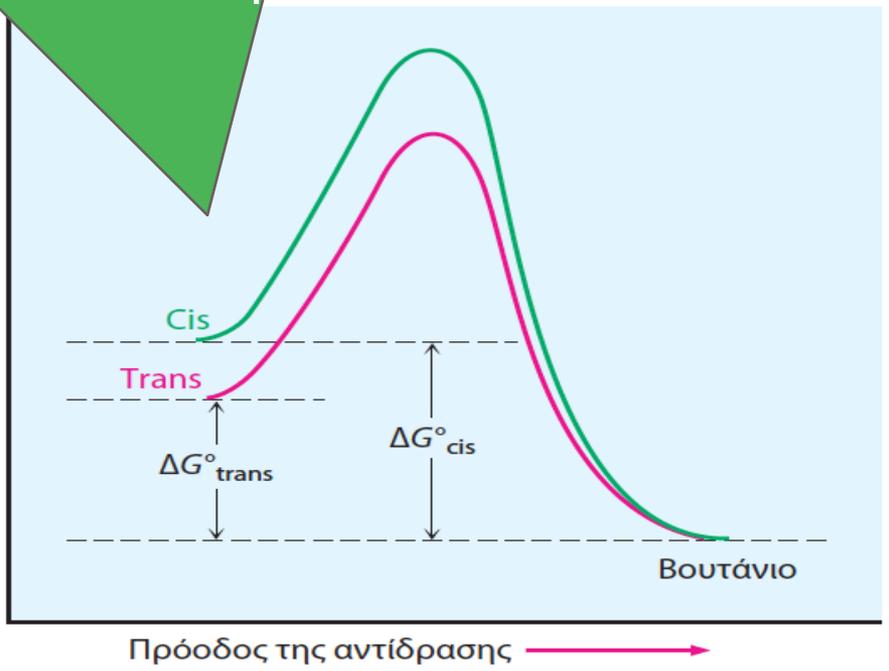
Αυτές οι δύο ενώσεις δεν είναι ταυτόσημες.
Πρόκειται για cis-trans ισομερή.

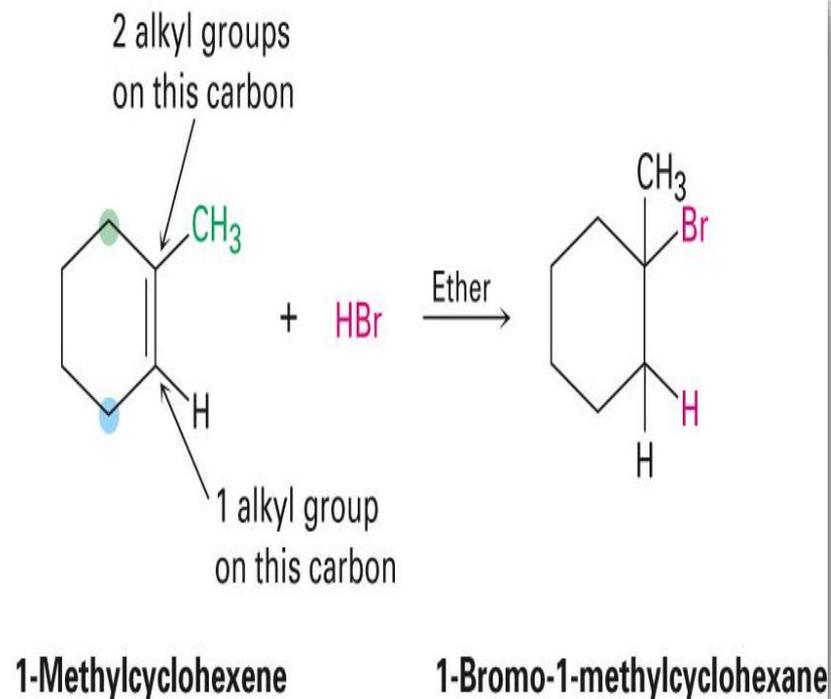
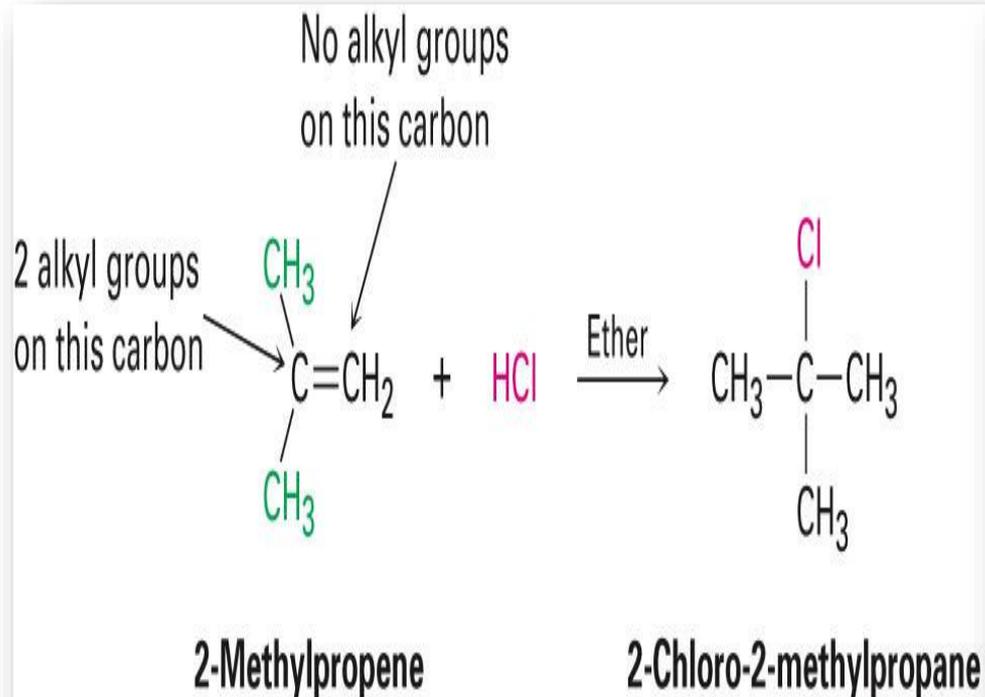
- Cis-trans ισομέρεια ή αλλιώς γεωμετρική ισομέρεια, ονομάζεται η ισομέρεια, που προκύπτει από τη διαφορετική τοποθέτηση των υποκαταστατών εκατέρωθεν του C=C
- Η cis-trans ισομέρεια, εμφανίζεται σε αλκένια που έχουν τη δομή ABC=CAB ή ABC=CAΓ
- Cis – trans ισομέρεια δεν εμφανίζουν οι ενώσεις οι οποίες έχουν στο ίδιο C δύο όμοιους υποκαταστάτες, δηλαδή οι ενώσεις οι οποίες έχουν τη μορφή AAC=CBΓ.

Τα cis αλκένια είναι ασταθέστερα των trans, λόγω στεreoχημικής τάσης που αναπτύσσεται ανάμεσα στους υποκαταστάτες που βρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού.



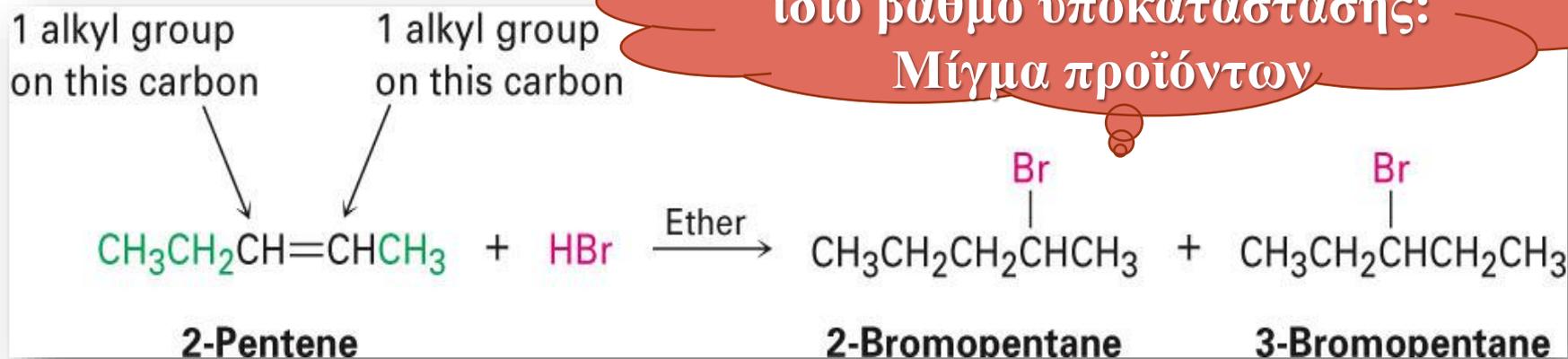
Ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων υδρογόνωσης cis και trans βουτενίων. Το cis ασταθέστερο και ενεργειακά υψηλότερα.





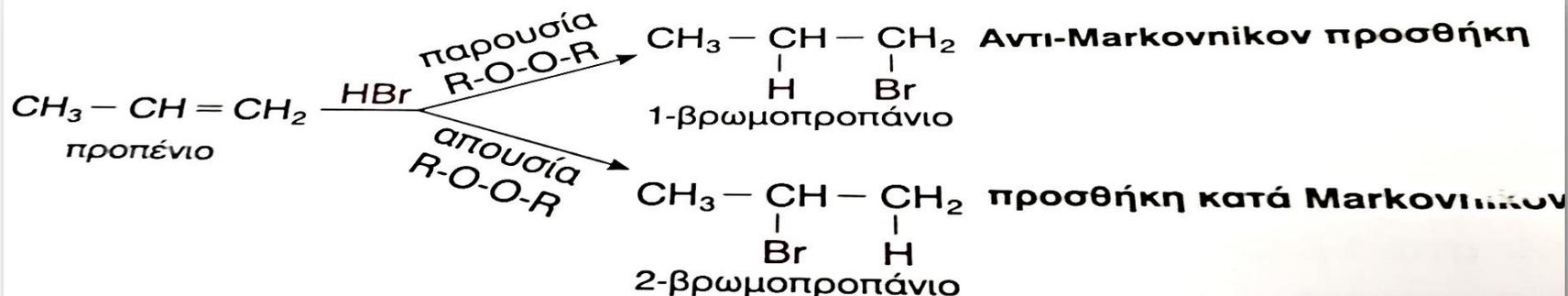
John McMurry, *Organic Chemistry 7th Edition*

Όταν τα 2 άτομα C έχουν
 ίδιο βαθμό υποκατάστασης:
 Μίγμα προϊόντων



Εξαίρεση κανόνα Markovnikov

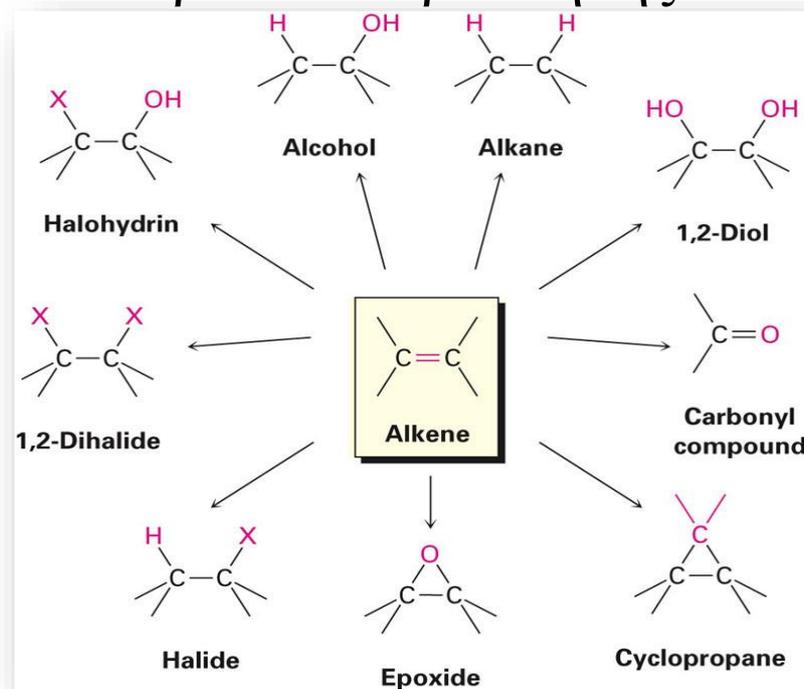
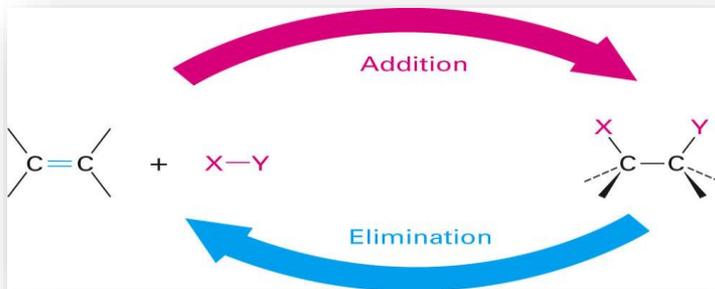
- Προσθήκη HBr παρουσία υπεροξειδίων αλλά ΟΧΙ HCl και HI- **αντι-Markovnikov προσθήκη**. Αυτό διότι παρουσία υπεροξειδίων η προσθήκη γίνεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες προκύπτουν από τη διάσπαση των υπεροξειδίων: $R-O-O-R \rightarrow 2R-O\cdot$



- Κατά την **απόσπαση** HX από αλκυλαλογονίδιο ή H_2O από αλκοόλη ακολουθείται ο **κανόνας, του Saytzeff** και **το H αποσπάται από τον C που έχει τα λιγότερα H.**
- Κατά την **προσθήκη** HX σε αλκένιο ή H_2O σε αλκένιο ακολουθείται ο **κανόνας του Markovnikov** και **το H προστίθεται στον C με τα περισσότερα H.**

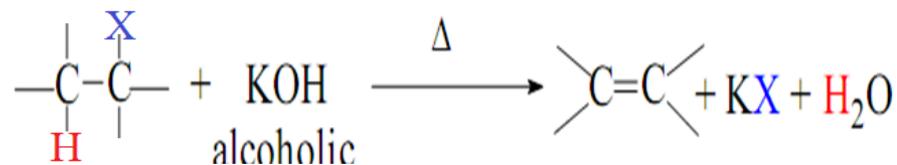
Διπλός δεσμός (δ.δ.), C=C η λειτουργική ομάδα αλκενίων που καθορίζει τις χημικές τους ιδιότητες

- Χαρακτηριστικότερη ιδιότητα οι αντιδράσεις προσθήκης στον δ.δ. C=C μικρών μορίων (π.χ. X₂, HX, H₂O, H₂) και η ανόρθωση αυτού σε απλό μέσω διάσπαση του π δεσμού και της δημιουργίας στη θέση του δύο νέων σ δεσμών. Αντίστροφες των αντιδράσεων προσθήκης, οι αντιδράσεις απόσπασης.
- Τα αλκένια αντιδρούν με πολλά ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια και δίνουν χρήσιμα προϊόντα μέσω αντιδράσεων προσθήκης.

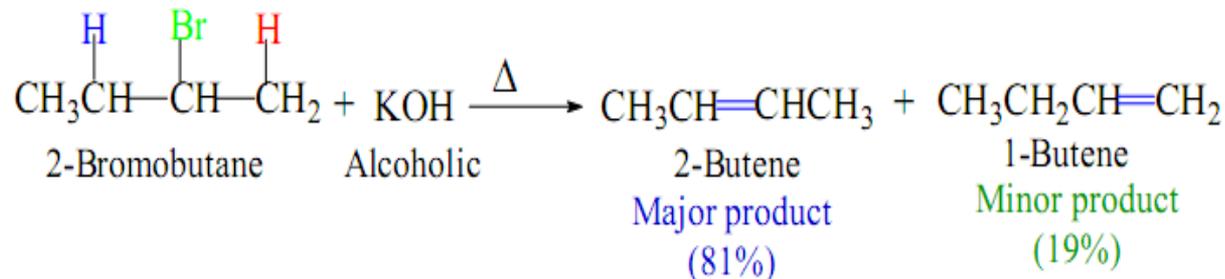


Παρασκευές Αλκενίων

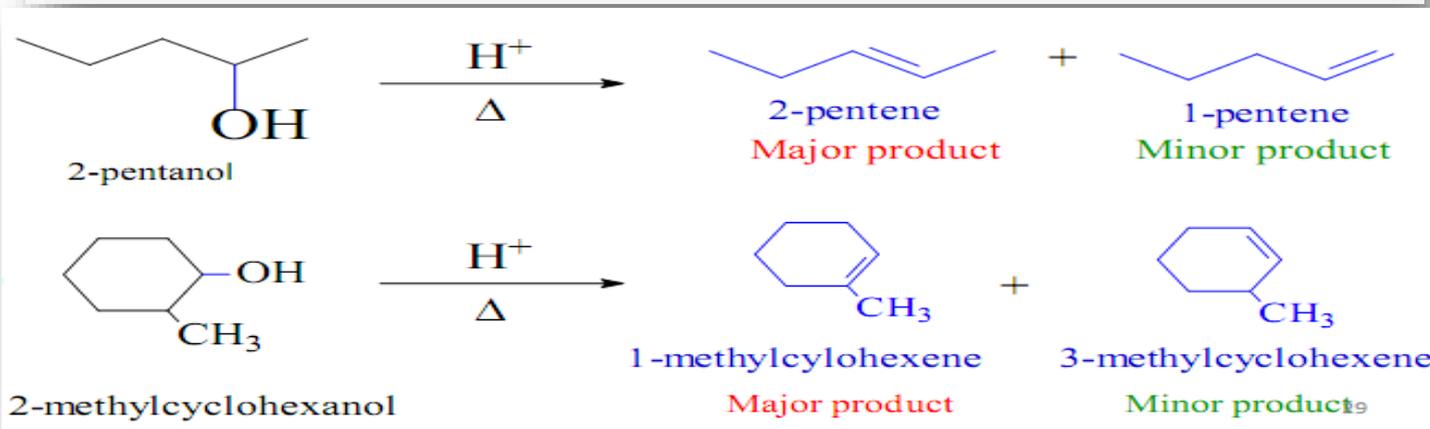
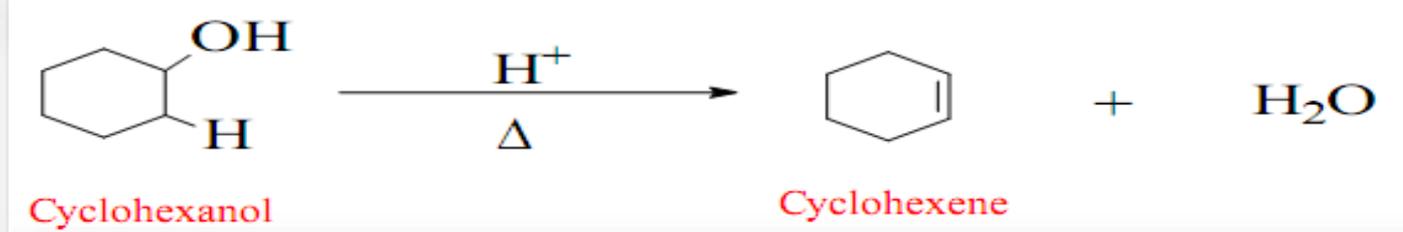
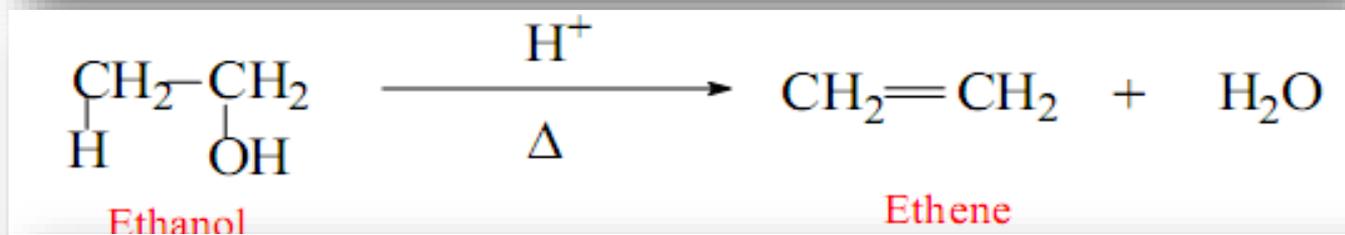
- Αιθυλένιο, προπυλένιο και βουτένιο, βιομηχανικά παρασκευάζονται με θερμική πυρόλυση του φυσικού αερίου, (αλκάνια C1-C4) και της βενζίνης, (αλκάνια C4-C8). Η θερμική πυρόλυση, πραγματοποιείται απουσία καταλυτών στους 900°C. Η όλη διαδικασία συμπεριλαμβάνει και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών.
- Άλλες κοινές μέθοδοι παρασκευής αλκενίων είναι οι:
 1. Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων, δηλαδή απόσπαση HX από αλκυλαλογονίδιο. Γίνεται με θέρμανση και παρουσία KOH.



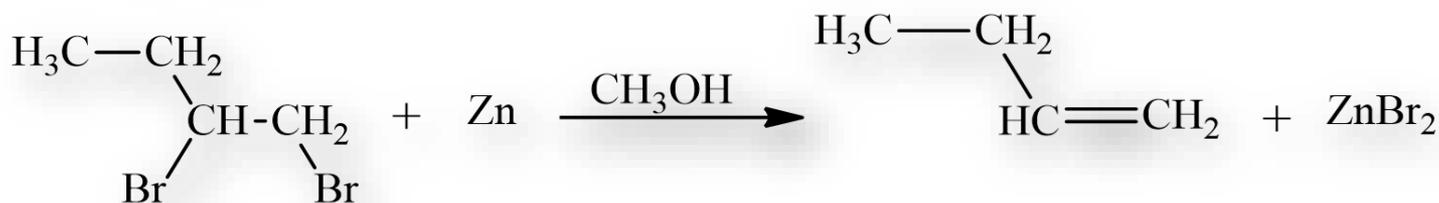
Το κύριο προϊόν προβλέπεται με βάση τον κανόνα του Saytzeff



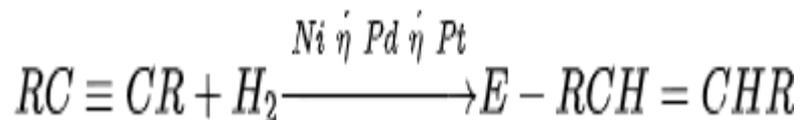
2. Αφυδάτωση αλκοολών, δηλαδή απόσπαση H₂O από αλκοόλες. Γίνεται παρουσία ισχυρού οξέος (H₂SO₄ στους 50 °C). Και ακολουθεί τον κανόνα του Saytzeff.



3. Απόσπαση αλογόνου από 1,2-διαλογονίδια. Πραγματοποιείται με επίδραση ψευδαργύρου.



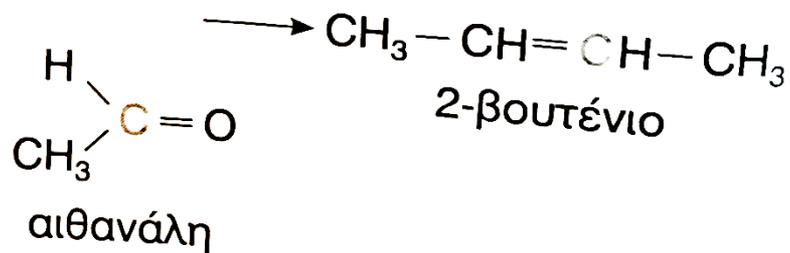
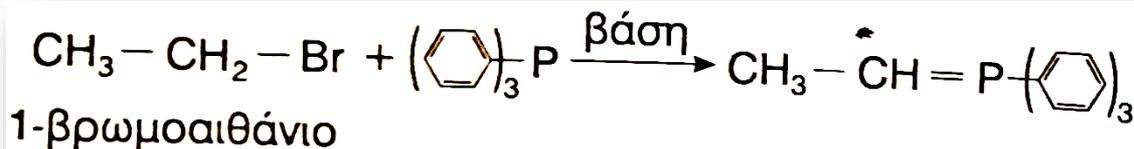
4. Καταλυτική υδρογόνωση αλκινίων παρουσία καταλύτη (Ni, Pt, Pd). Για να σταματήσει η υδρογόνωση στο αλκένιο και να μην αναχθεί το αλκίνιο σε αλκάνιο, χρησιμοποιείται κατάλληλος καταλύτης μικρής δραστηρότητας, (καταλύτης Lindlar).



5. Αντίδραση Wittig δίνει ένα μόνο αλκένιο και όχι παραπροϊόντα.

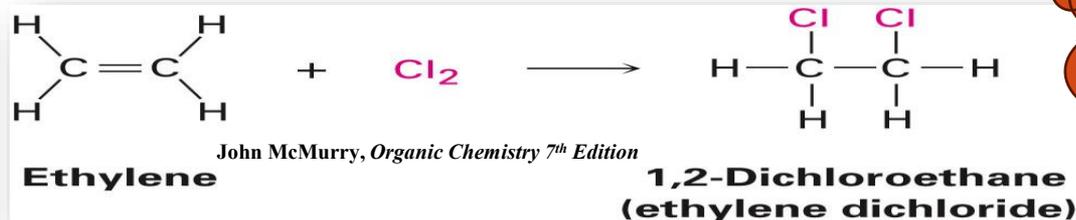
Δύο τα στάδια της αντίδρασης

1. Το αλκυλαλογονίδιο αντιδρά με τριφαινυλοφωσφίνη παρουσία βάσεως και δίνει ενδιάμεσο προϊόν.
2. Το ενδιάμεσο αντιδρά με αλδεΐδη ή κετόνη και δίνει το αλκένιο.



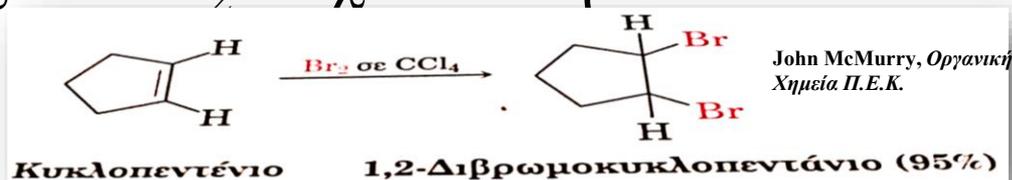
Αντιδράσεις Αλκενίων

1. Προσθήκη αλογόνου σε αλκένια. Cl_2 , Br_2 , προστίθενται στο διπλό δεσμό και σχηματίζονται 1,2-διαλογονίδια, (αλκυλαλογονίδια με 2 άτομα αλογόνου σε γειτονικούς άνθρακες). Το I_2 δεν αντιδρά, ενώ το F_2 είναι πολύ δραστικό και η αντίδραση δεν μπορεί να ελεγχθεί γιατί είναι βίαια.

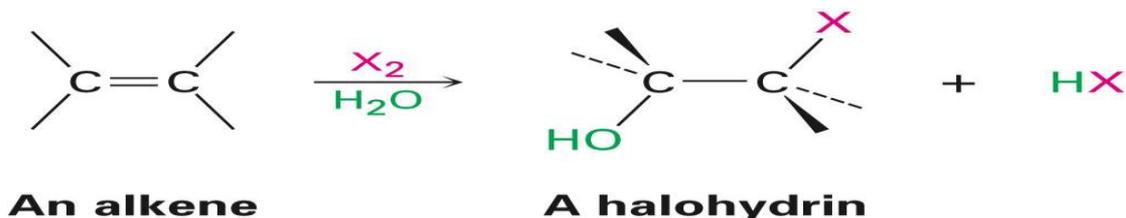


Χρήση διαλύτη και πρώτης ύλης για πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

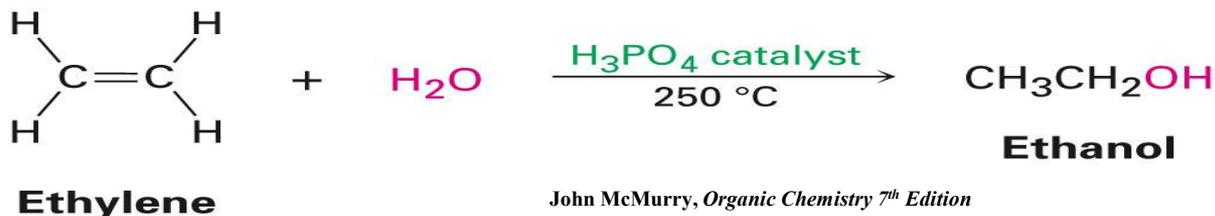
Προσθήκη Br_2 σε αλκένια → **Εφαρμογή στην τεχνολογία τροφίμων** για προσδιορισμό βαθμού κορεσμού (αριθμού των δ.δ.), λιπαρών ενώσεων. Σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθεται δείγμα ουσίας άγνωστης δομής και διαλύεται σε CCl_4 . Ακολουθεί προσθήκη στυγ. Br_2 . Η άμεση εξαφάνιση της κόκκινης χροιάς του Br_2 δείχνει ότι η ουσία είναι αλκένιο.



2. Σχηματισμός αλογονοϋδρίνης, Παρουσία νερού, η προσθήκη αλογόνου σε αλκένια, δίνει αλογονοϋδρίνη, δηλαδή μόριο που οι γειτονικοί του άνθρακες έχουν $-OH$ και $-X$.

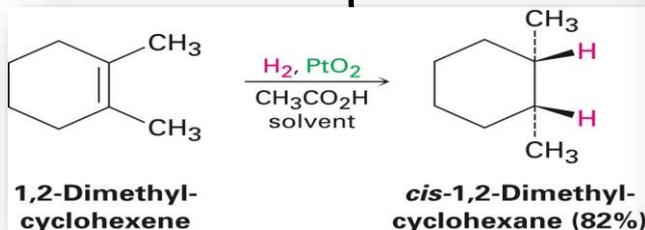


3. Ενυδάτωση \rightarrow Προσθήκη H_2O σε αλκένια. Σε βιομηχανικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας, χρησιμοποιούνται οξέα ως καταλύτες και πολύ υψηλές θερμοκρασίες. (Στα βιολογικά συστήματα είναι σπάνιες και για να γίνουν πρέπει απαραίτητα ο δ.δ. να είναι δίπλα σε καρβονυλομάδα)

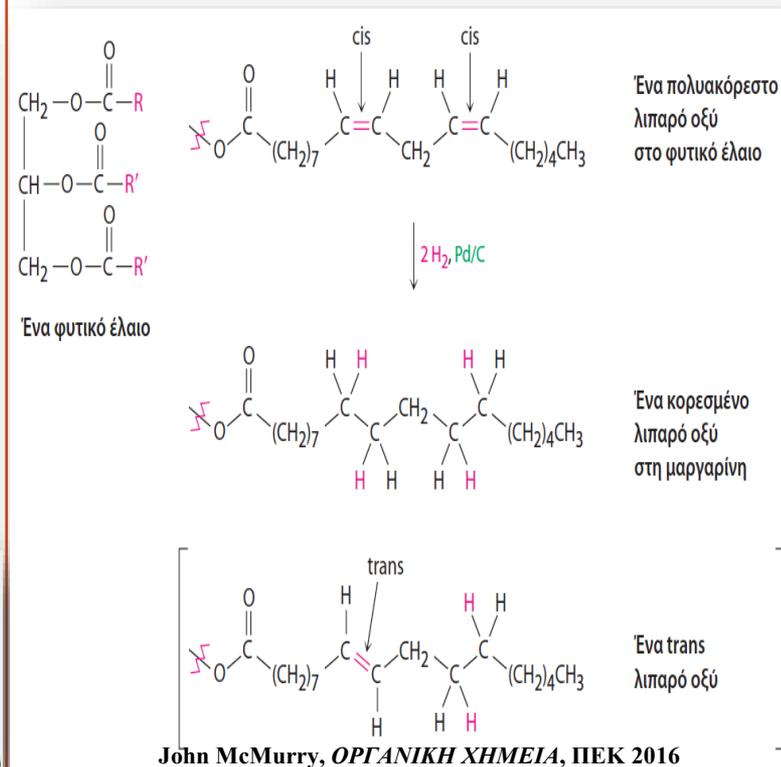


4. Αναγωγή αλκενίων-Καταλυτική υδρογόνωση. Στην αναγωγή, σύμφωνα με την οργανική χημεία, προκαλείται αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C, λόγω: i) σχηματισμού δεσμού: C-H ii) διάσπασης δεσμών: C-O, C-N C-X

- Καταλύτες Pt ή Pd. Το Pd σε κωνιορτοποιημένη μορφή και προσροφημένο σε αδρανές υλικό όπως ο ενεργός άνθρακας, (Pd/C). Ο Pt με τη μορφή PtO₂. (Καταλύτης του Adams).
- Η αντίδραση ξεκινά με προσρόφηση H₂ στο στερεό καταλύτη και είναι ετερογενής.



Μεγάλη η σημασία της καταλυτικής υδρογόνωσης στην Χημεία Τροφίμων. Με την καταλυτική υδρογόνωση πολυακόρεστων λιπών σχηματίζονται κορεσμένα προϊόντα και μικρές ποσότητες trans λιπών

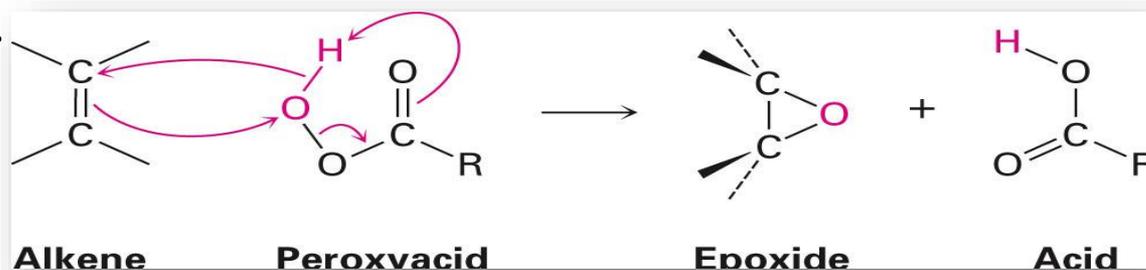


5. Οξείδωση αλκενίων. Στην οξείδωση στην οργανική χημεία προκαλείται μείωση ηλεκτρονιακής πυκνότητας C λόγω:

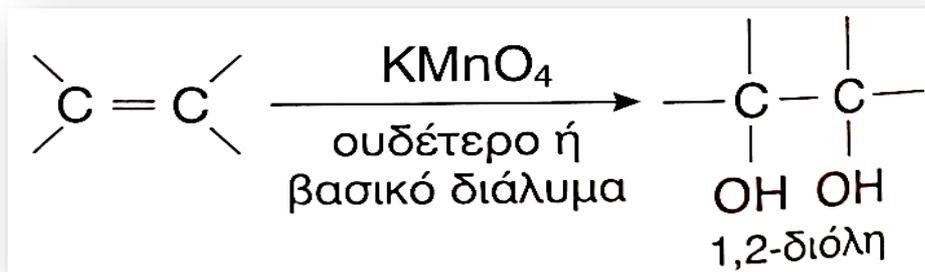
i) σχηματισμού δεσμών: C-O, C-N, C-X

ii) διάσπασης δεσμού: C-H

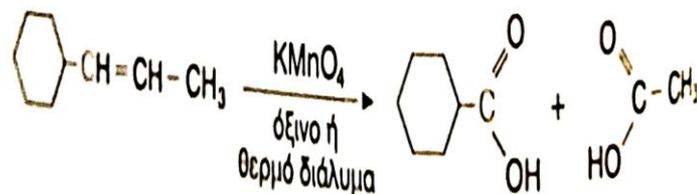
5A Κατεργασία αλκενίων με υπεροξύ. Σχηματισμός εποξειδίων.



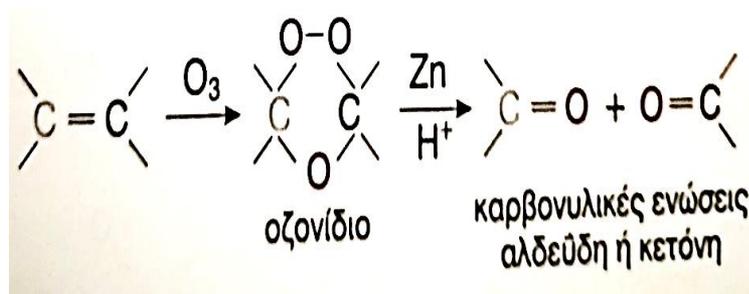
5B Κατεργασία αλκενίων με ισχυρά οξειδωτικά όπως KMnO_4 σε ουδέτερο ή βασικό διάλυμα σχηματισμός 1,2-διόλων

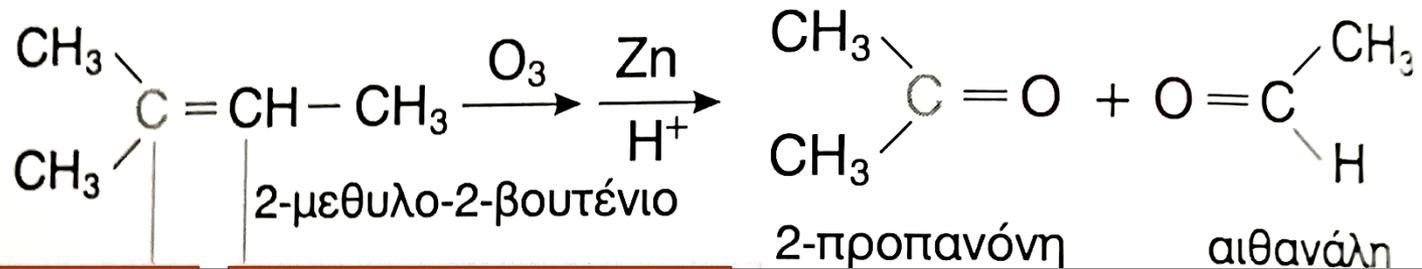


5Γ Οξειδωτική διάσπαση με ισχυρά οξειδωτικά όπως KMnO_4 σε όξινο ή θερμό διάλυμα (κετόνη ή/και καρβοξυλικό οξύ).



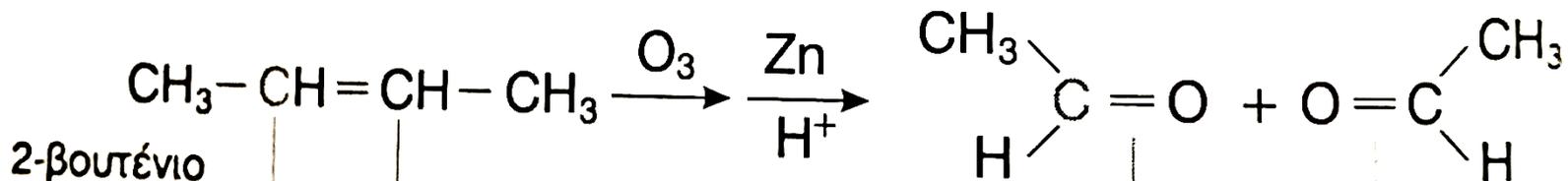
5Δ Οξειδωτική διάσπαση αλκενίων –Οζονόλυση. Σχηματισμός καρβονυλικών ενώσεων (κετόνη ή και αλδεΐδη).





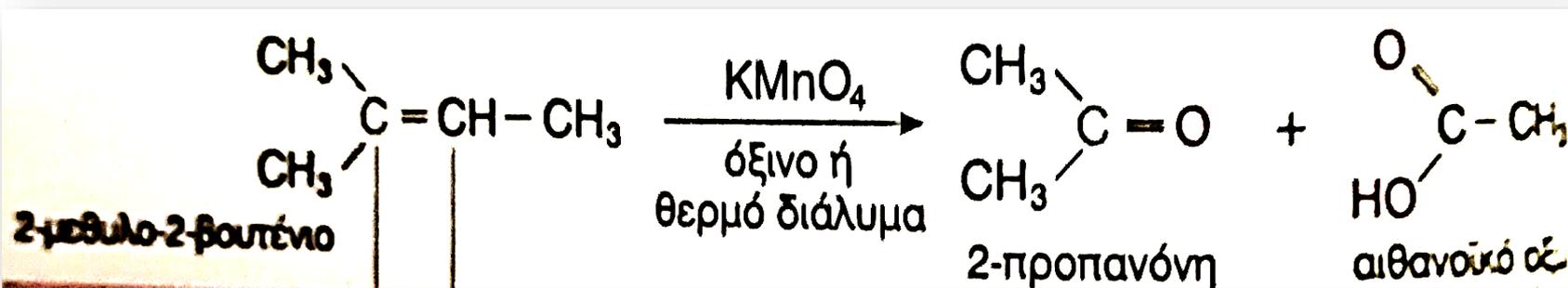
Αυτός ο C του δ.δ.
δεν έχει H άρα
θα σχηματιστεί
κετόνη.

Αυτός ο C του δ.δ.
έχει H άρα
θα σχηματιστεί
αλδεΐδη.



Οι δύο C του δ.δ.
έχουν H άρα
θα σχηματιστούν 2
αλδεΐδες.

2 μόρια αιθανάλης,
διότι το αλκένιο ήταν
συμμετρικό.



Αυτός ο C του δ.δ. δεν έχει H άρα θα σχηματιστεί κετόνη.

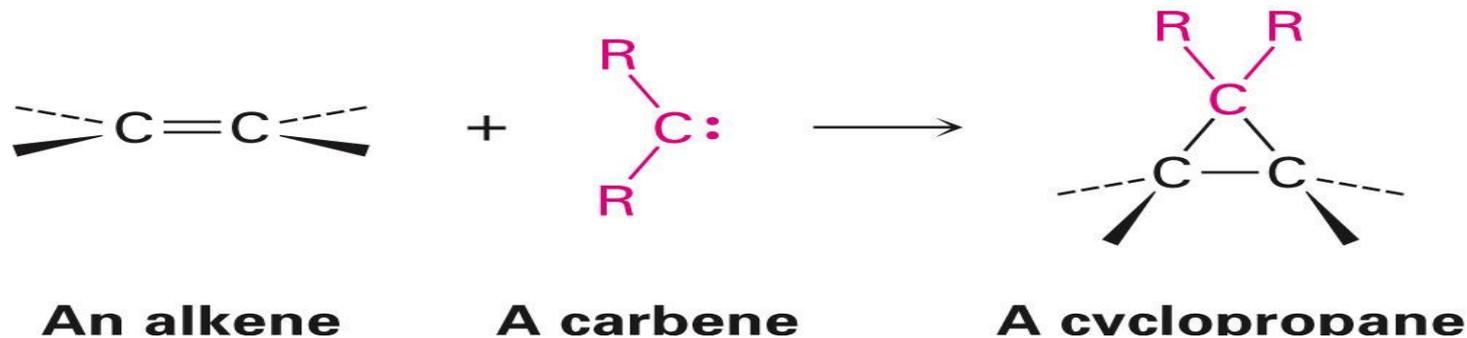
Αυτός ο C του δ.δ. έχει H άρα θα σχηματιστεί καρβοξυλικό οξύ.



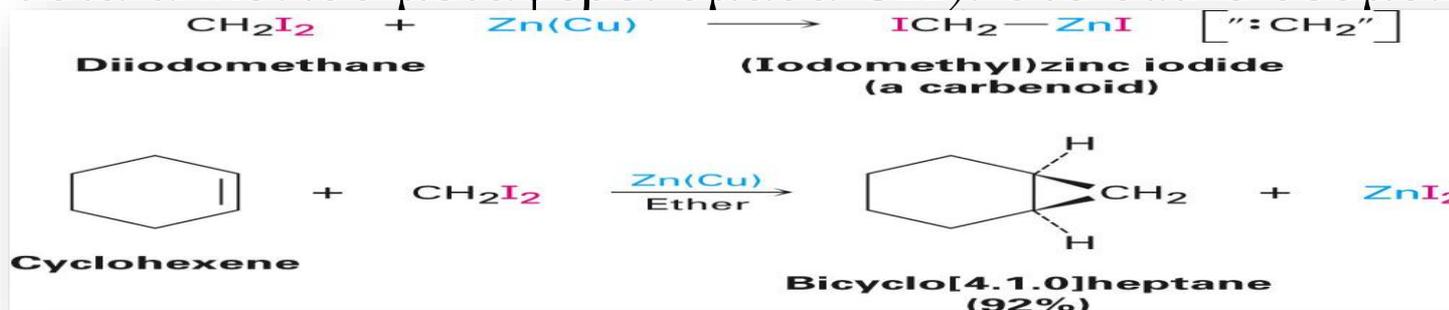
Όταν η διάσπαση του δ.δ. γίνεται με O_3 , το προϊόν είναι κετόνη ή/και αλδεΐδη, ενώ όταν η διάσπαση γίνεται με όξινο ή θερμό διάλυμα KMnO_4 το προϊόν είναι κετόνη ή/και καρβοξυλικό οξύ

6. Προσθήκη καρβενίων σε αλκένια-Σχηματισμός κυκλοπροπανίων

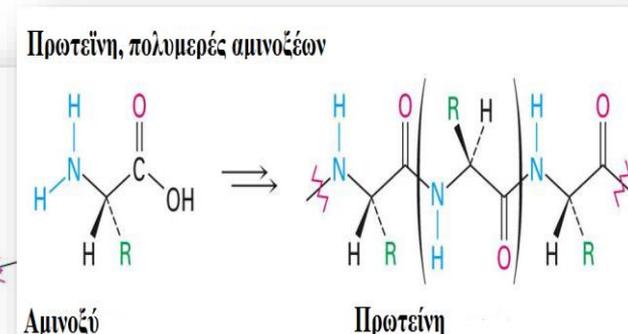
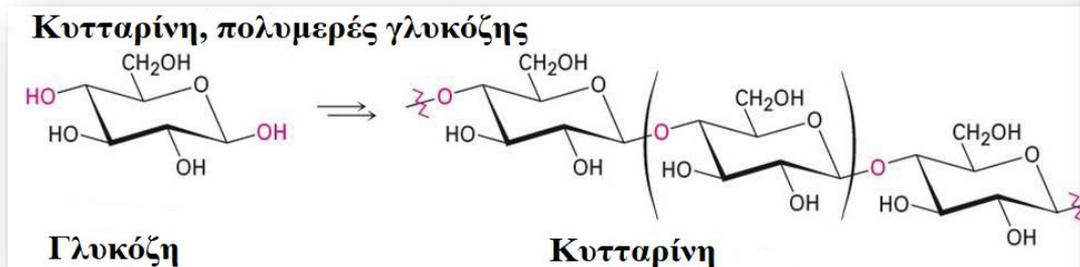
- Καρβένια R_2C : Είναι ηλεκτρικά ουδέτερα μόρια, εξαιρετικά δραστικά και δημιουργούνται ως ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία δεν μπορούν να απομονωθούν.
- Παρουσιάζουν έλλειμμα ηλεκτρονίων και δρουν ως ηλεκτρονιόφιλα, αντιδρώντας με πυρηνόφιλους $C=C$.
- Προστίθενται συμμετρικά σε διπλούς δεσμούς και σχηματίζουν κυκλοπροπάνια. Αντίδραση ενός σταδίου χωρίς σχηματισμό ενδιάμεσου.



7. **Αντίδραση Simmons-Smith.** Η καλύτερη μέθοδος για παρασκευή μη αλογονομένων κυκλοπροπανίων. Συμμετέχει ένα συμπλοκοποιημένο με μέταλλο, αντιδραστήριο ανάλογης δραστηρότητας με αυτή του καρβένιου. Δημιουργείται από αντίδραση διωδομεθανίου με κράμα ψευδαργύρου-χαλκού που σχηματίζει ιωδιούχο (ιωδομεθυλο)ψευδάργυρο. Ο ICH_2ZnI , παρουσία αλκενίου μεταφέρει ομάδα CH_2 : στο διπλό δεσμό.



8. **Πολυμερισμός.** Ένα πολυμερές, είναι ένα πολύ μεγάλο μόριο, αποτελούμενο από επαναλαμβανόμενες μονάδες απλούστερων μορίων, που λέγονται μονομερή.



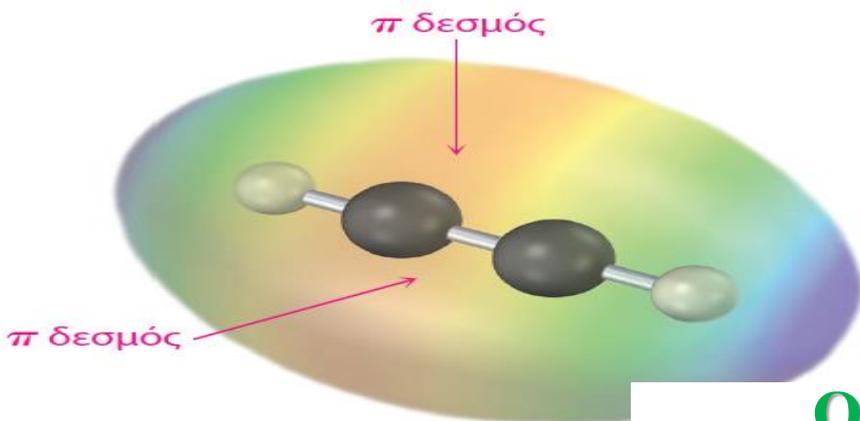
ΑΛΚΙΝΙΑ

- Περιέχουν τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Είναι λιγότερο συνηθισμένοι υδρογονάνθρακες σε σχέση με τα αλκένια τόσο στα ερευνητικά εργαστήρια όσο και στους ζωντανούς οργανισμούς, όμως είναι σπουδαίες ενώσεις, διότι η χημεία τους παίζει βασικό ρόλο στην οργανική σύνθεση, δηλαδή στη δημιουργία στα εργαστήρια πολύπλοκων μορίων.
- Εκτός των απλών αλκυνίων που περιέχουν έναν τριπλό δεσμό, ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα πολυύνια, γραμμικές ανθρακικές αλυσίδες με sp-υβριδισμένα άτομα C. Πολυύνια με μέχρι και 8 τριπλούς δεσμούς ανιχνεύτηκαν στο διαστρικό χώρο. Ηλεκτρονικές ιδιότητες πολυυνίων, εξετάζονται για πιθανή χρήση τους σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας



A polyynes detected in interstellar space

Τα άτομα άνθρακα του αλκυνίου είναι sp -υβριδισμένα και τον τριπλό δεσμό τον αποτελούν ένας σ δεσμός $sp-sp$ και δύο π δεσμοί $p-p$.



John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

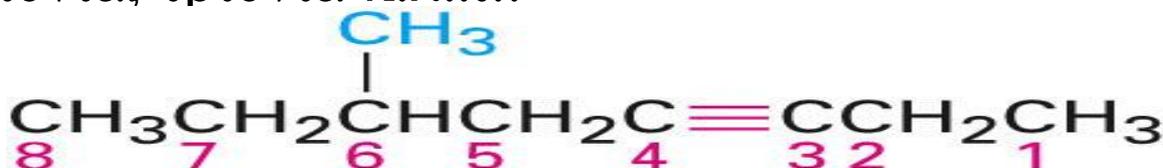


Ο τριπλός δεσμός $C\equiv C$, είναι βραχύτερος και ισχυρότερος από τον απλό ($C-C$) και τον διπλό δεσμό, ($C=C$).

Οι γωνίες των δεσμών $H-C\equiv C$ είναι 180° . Ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του μορίου, δείχνει ότι οι π δεσμοί δημιουργούν ζώνη αρνητικού νέφους γύρω από τον τριπλό δεσμό.

Ονοματολογία αλκινίων

- Η κατάληξη –ύνιο υποδηλώνει τον τριπλό δεσμό.
- Η αρίθμηση της κύριας αλυσίδας, γίνεται έτσι ώστε ο τριπλός δεσμός να πάρει το μικρότερο αριθμό.
- Εάν υπάρχουν περισσότεροι από έναν τριπλοί δεσμοί: διύνια, τριύνια κ.λ.π..



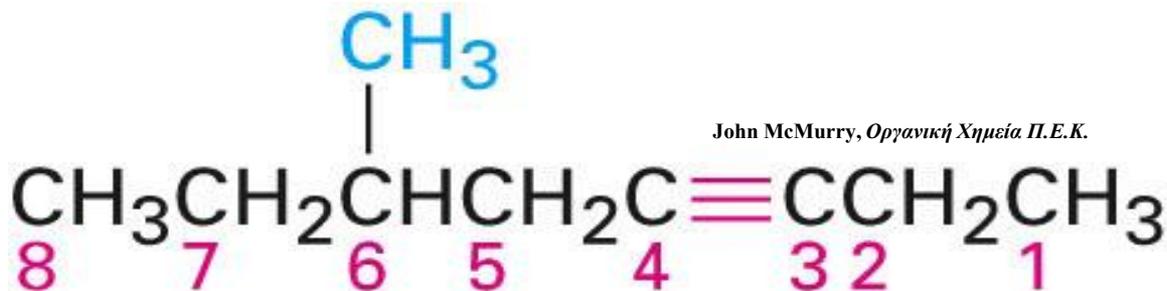
6-Μεθυλο-3-οκτύνιο

Νέος τρόπος:

6-Μεθυλοκτ-3-ύνιο

Ονοματολογία αλκυνίων

- Η κατάληξη –ύνιο υποδηλώνει τον τριπλό δεσμό.
- Η αρίθμηση της κύριας αλυσίδας, γίνεται έτσι ώστε ο τριπλός δεσμός να πάρει το μικρότερο αριθμό.
- Εάν υπάρχουν περισσότεροι από έναν τριπλοί δεσμοί: διύνια, τριύνια κ.λ.π..

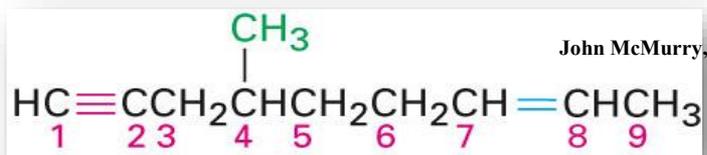


6-Μεθυλο-3-οκτύνιο

Νέος τρόπος:

6-Μεθυλοκτ-3-ύνιο

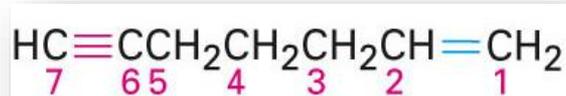
- Ενώσεις που περιέχουν διπλό και τριπλό δεσμό ονομάζονται ενύνια.
- Η αρίθμηση ενός ενύνιου, ξεκινά από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα στον πρώτο πολλαπλό δεσμό, (διπλό ή τριπλό).



4-Μεθυλο-7-εννεεν-1-ύνιο

Νέος τρόπος:

4-Μέθυλοεννε-7-εν-1-ύνιο

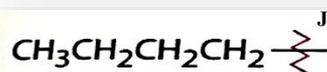


1-Επτεν-6-ύνιο

Νέος τρόπος:

Επτ-1-εν-6-ύνιο

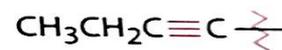
- Από τα αλκύνια είναι δυνατόν να δημιουργηθούν αλκυνυλομάδες με αφαίρεση 1 ακετυλενικού υδρογόνου.



Βουτυλο
(αλκυλομάδα)



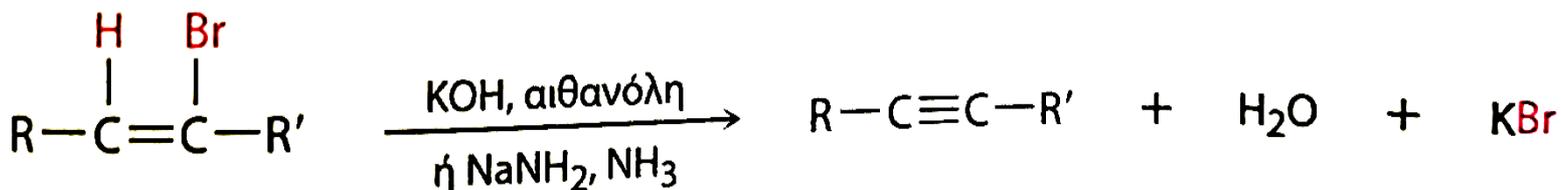
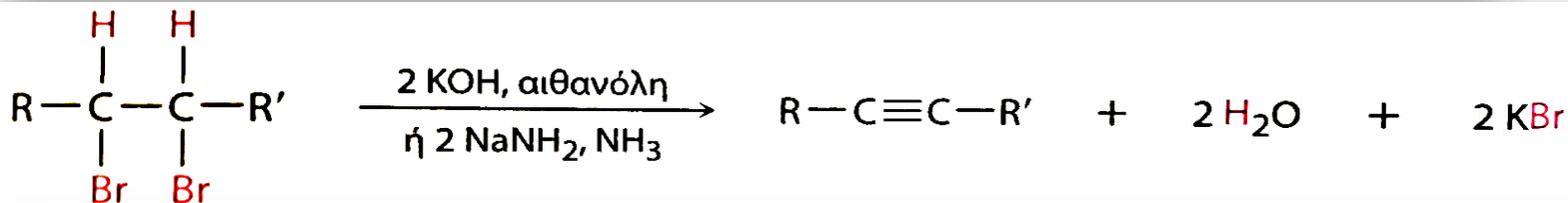
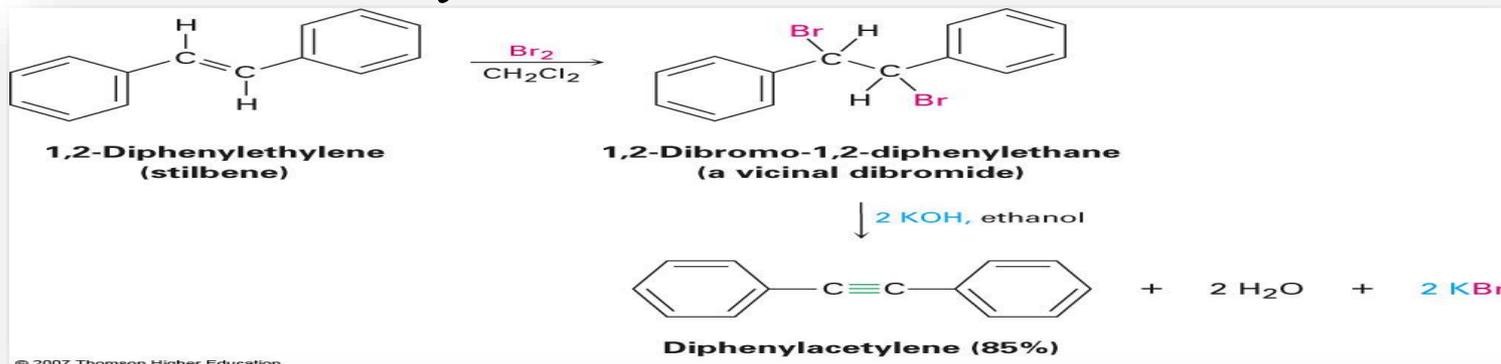
1-Βουτενυλο
(αλκενυλο ή βινυλο ομάδα)
(Νέος τρόπος ονοματολογίας:
Βουτ-1-ενυλο)



1-Βουτυνυλο
(αλκυνυλο ομάδα)
(Νέος τρόπος ονοματολογίας:
Βουτ-1-υνυλο)

Αντιδράσεις σύνθεσης αλκινίων

1. Επίδραση νερού σε καρβίδιο του ασβεστίου, (CaC_2), δίνει ακετυλένιο, ένωση με μεγάλη βιομηχανική σημασία. $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{Ca}(\text{OH})_2$
2. Αφυδραλογόνωση 1,2 -διαλογονιδίων. Ακολουθεί τον κανόνα του Saytzeff.



3. Αλκυλίωση ακραίων αλκυνίων. Βασίζεται στη μικρή οξύτητα που παρουσιάζουν τα ακραία αλκύνια.



Ακετυλένιο

Ακραίο αλκύνιο



Ακραίο αλκύνιο

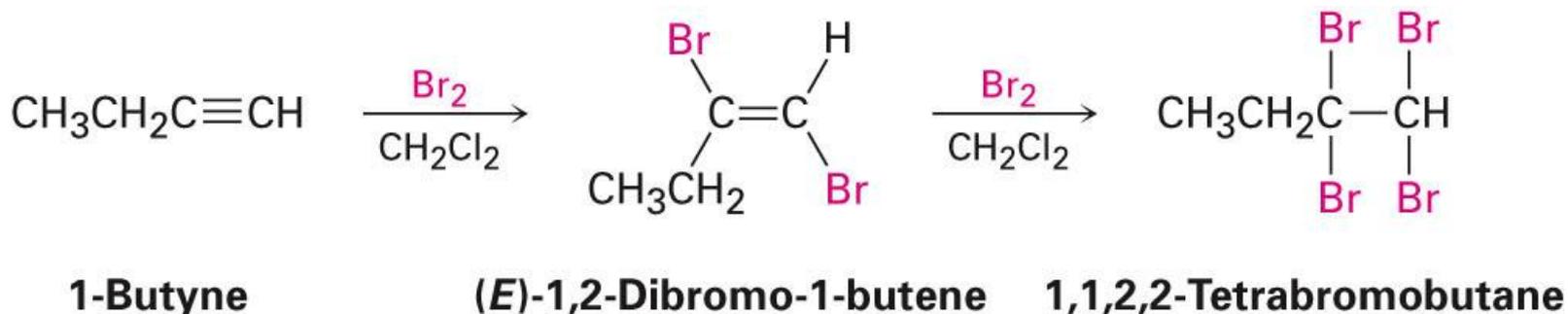
Εσωτερικό αλκύνιο

Χημικές ιδιότητες αλκινίων

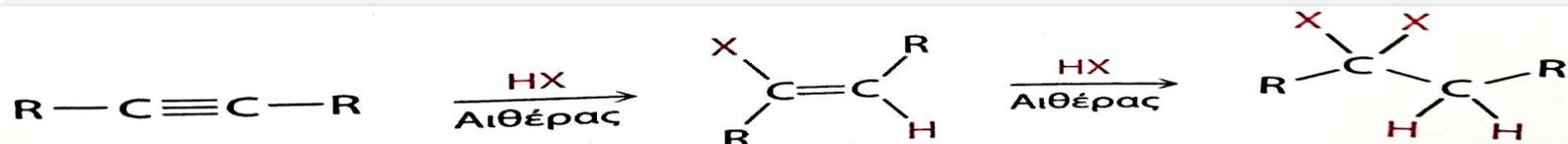
Στη χημεία των αλκινίων, κυριαρχούν οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, όπως ακριβώς και στα αλκένια.

1. Προσθήκη Cl_2 και Br_2

- ✓ Η αρχική προσθήκη συνήθως δίνει trans ενδιάμεσο προϊόν και μπορεί να σταματήσει σε αυτό το στάδιο εάν προστεθεί ένα γραμμοϊσοδύναμο Cl_2 ή Br_2 .
- ✓ Το τελικό προϊόν που προκύπτει με περίσσεια αντιδραστηρίου είναι τετρααλογονίδιο

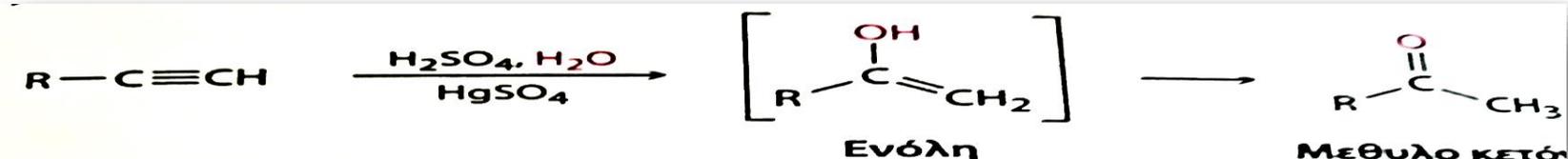


2. Προσθήκη υδραλογόνου σε αλκύνια

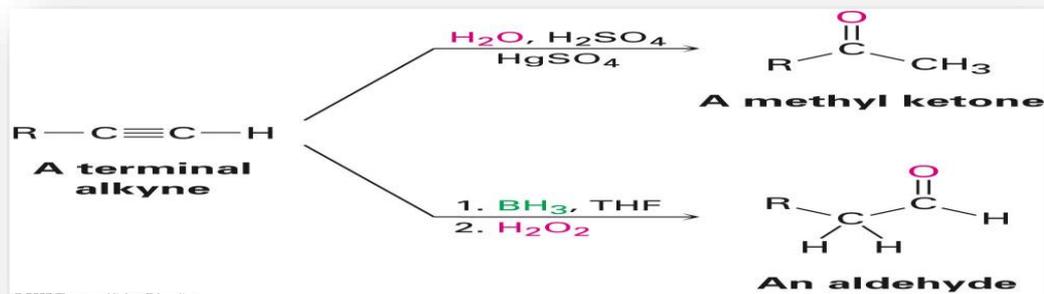


3. Ενυδάτωση αλκυνίων

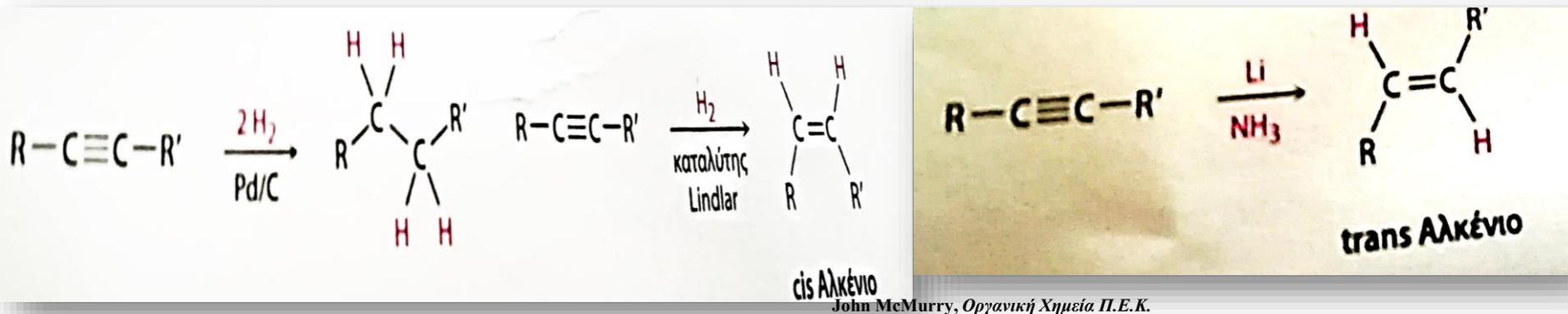
A. Προσθήκη νερού, καταλυόμενη από Hg(II). Ακολουθεί τον κανόνα Markovnikov



B. Υδροβορίωση – οξείδωση αλκυνίων. Δίνει τελικό προϊόν κετόνη ή αλδεΐδη στα ακραία αλκύνια. Αντιστοιχεί σε anti-Markovnikov προσθήκη. (Το H προστίθεται στον άνθρακα του τριπλού δεσμού με τα λιγότερα H).

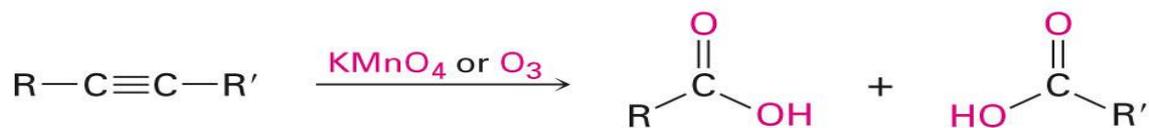


4. Καταλυτική υδρογόνωση. Αναγωγή αλκυνίων

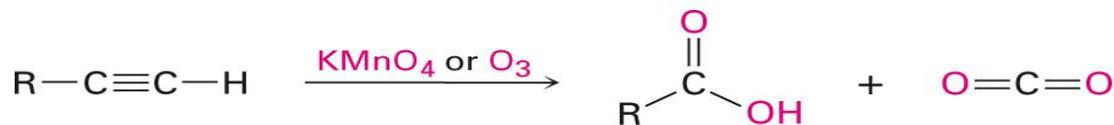


5. Οξειδωτική διάσπαση αλκυνίων

An internal alkyne



A terminal alkyne



Οξύτητα Αλκυνίων

- Τα ακραία αλκύνια, είναι ελαφρά όξινα. (Τα αλκάνια και τα αλκένια είναι πολύ λιγότερο όξινα όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1 $pK_a \sim 25$).
- Όταν αντιδράσουν με ισχυρή βάση όπως το νατραμίδιο, αποσπάται το ακραίο άτομο υδρογόνου του τριπλού δεσμού και σχηματίζεται ένα ακετυλιδικό ανιόν.



A terminal alkyne

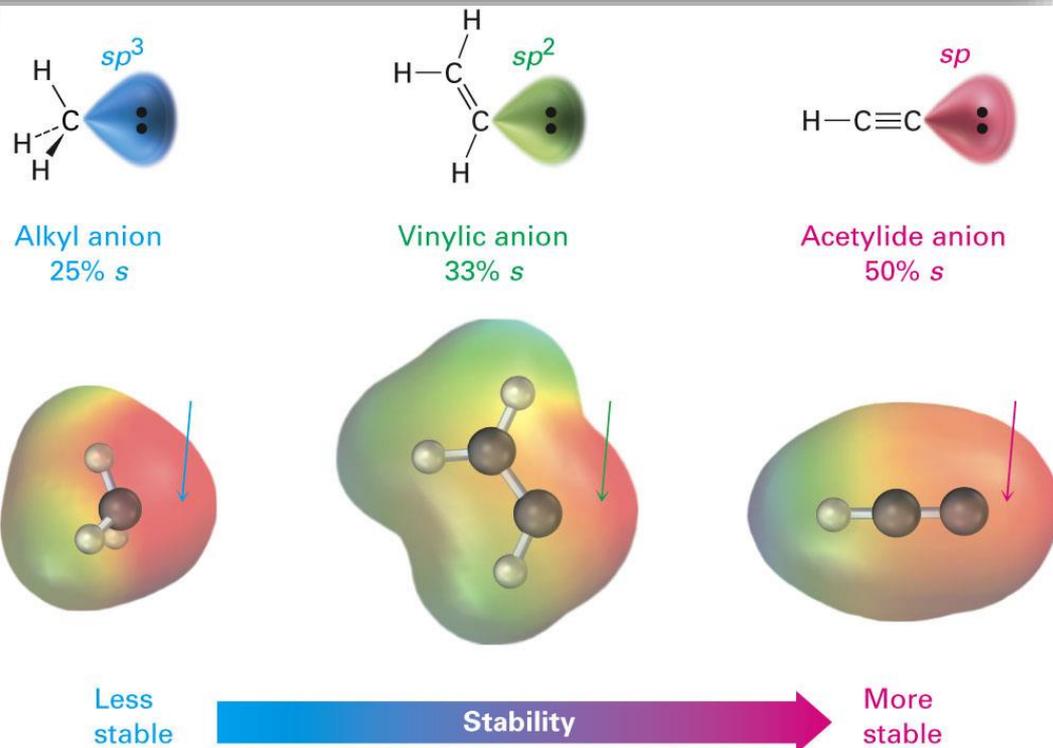
An acetylide anion

© 2007 Thomson Higher Education

Table 8.1 Acidity of Simple Hydrocarbons

Family	Example	K_a	pK_a	
Alkyne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	10^{-25}	25	Stronger acid
Alkene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10^{-44}	44	↑ Weaker acid
Alkane	CH_4	10^{-60}	60	

© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

- Κατά την οργανική σύνθεση, σχεδιάζονται και συνθέτονται νέα οργανικά μόρια από απλές πρόδρομες ενώσεις.
- Αυτό είναι δυνατόν να οδηγήσει στη δημιουργία νέων αποτελεσματικών φαρμάκων ή υλικών ή και στην επινόηση οικονομικότερων μεθόδων παρασκευής ήδη γνωστών ενώσεων.
- Η ασχολία με προβλήματα σύνθεσης είναι δυνατόν να αποτελέσει μια άριστη μέθοδο εκμάθησης της οργανικής χημείας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

- Πολλές φορές για να σχεδιάσουμε την πορεία μιας οργανικής σύνθεσης, εργαζόμαστε αντίστροφα, ακολουθώντας **ρετροσυνθετική κατεύθυνση**.

Παρατηρούμε το τελικό προϊόν και προσπαθούμε να βρούμε την άμεσα πρόδρομη ένωση αυτού.

Αφού τη βρούμε, προχωρούμε πάλι αντίστροφα, ένα στάδιο κάθε φορά, έως ότου φτάσουμε στην αρχική ένωση, δηλαδή στην πρώτη ύλη.

Βιβλιογραφία

- **Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.**
- **Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008.**
- **Οργανική Χημεία 9^η Έκδοση, Wade JR., Επιστημονική Επιμέλεια: Δημήτριος Κομιώτης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.**
- **«Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1^η Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.**
- <https://el.wikipedia.org/wiki/>
- http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.71666.html?rid=a6bfdeb8-6a20-4d98-8001-bf641eda247b&page_num=0
- http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/108-ch-3_alkene_0.pptx