



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνική Σχολή

Οργανική Χημεία


6^η Ενότητα (β)

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




ΑΛΚΥΝΙΑ

- Ονοματολογία αλκυνίων
- Αντιδράσεις σύνθεσης αλκυνίων
- Χημικές ιδιότητες αλκυνίων
- Οξύτητα αλκυνίων
- Εισαγωγή στην οργανική σύνθεση



Αλκύνια: Υδρογονάνθρακες που περιέχουν τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα

Λιγότερο συνηθισμένα σε σχέση με τα αλκένια και στα ερευνητικά εργαστήρια και στους ζωντανούς οργανισμούς, όμως **σπουδαίες ενώσεις** και αυτές, **διότι η χημεία τους παίζει βασικό ρόλο στην οργανική σύνθεση**, δηλαδή στη δημιουργία στα εργαστήρια πολύπλοκων μορίων.



Εκτός των απλών αλκυνίων τα οποία περιέχουν έναν τριπλό δεσμό, ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα πολύνια, τα οποία είναι γραμμικές ανθρακικές αλυσίδες με sp-υβριδισμένα άτομα C.

- Πολύνια με μέχρι και 8 τριπλούς δεσμούς ανιχνεύτηκαν στο διαστρικό χώρο.



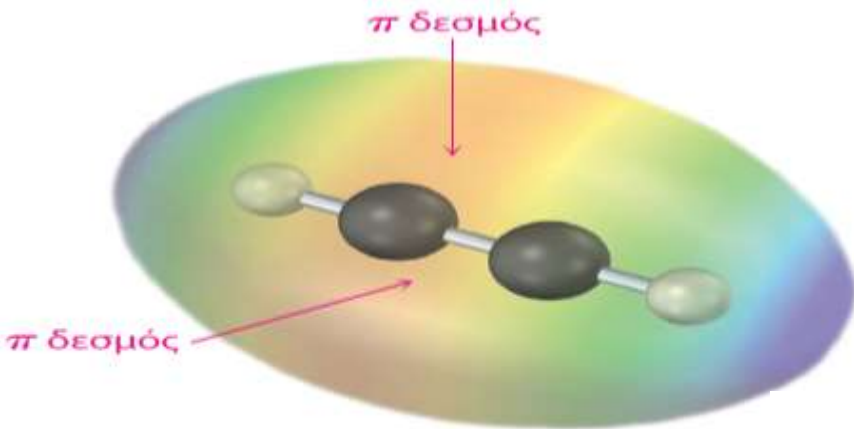
A polygyne detected in interstellar space

© 2007 Thomson Higher Education

- Ενδείξεις υπάρχουν για την ύπαρξη του καρβυνίου, μιας αλλοτροπικής μορφής του C, που αποτελείται από επαναλαμβανόμενους τριπλούς δεσμούς σε μακρές, πολύ μεγάλου μήκους αλυσίδες.
- Ηλεκτρονικές ιδιότητες πολυυνίων, εξετάζονται για πιθανή χρήση τους σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας.

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

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



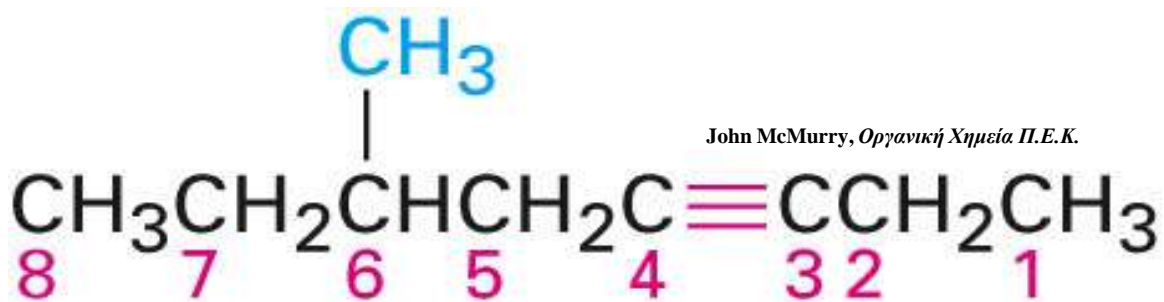
John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

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.

Όνοματολογία 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..



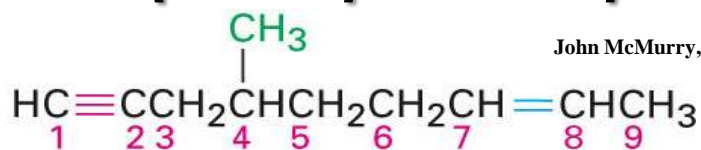
6-Μεθυλο-3-οκτύνιο

Νέος τρόπος:

6-Μεθυλοκτ-3-ύνιο

Όνοματολογία αλκυνίων

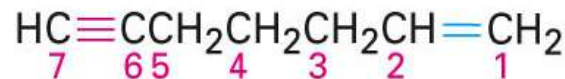
- Ενώσεις που περιέχουν διπλό και τριπλό δεσμό ονομάζονται ενύνια.
- Η αρίθμηση ενός ενύνιου, ξεκινά από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα στον πρώτο πολλαπλό δεσμό, (διπλό ή τριπλό).



4-Μεθυλο-7-εννεεν-1-ύνιο

Νέος τρόπος:

4-Μέθυλοεννε-7-εν-1-ύνιο

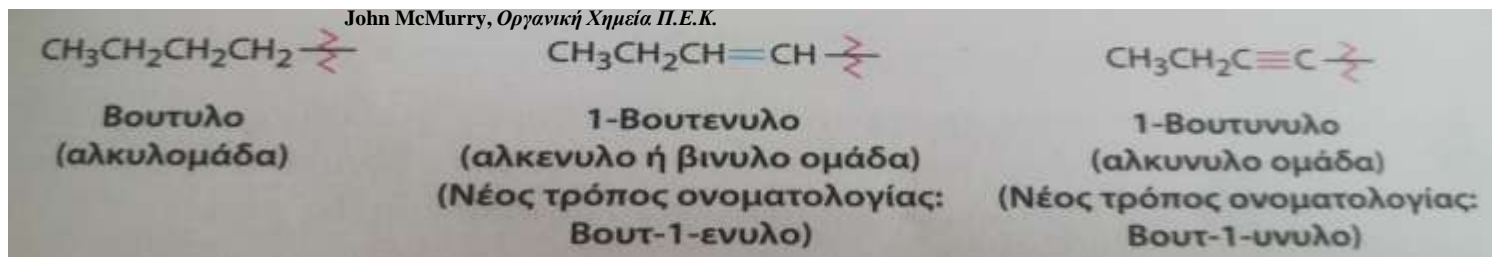


1-Επτεν-6-ύνιο

Νέος τρόπος:

Επτ-1-εν-6-ύνιο

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

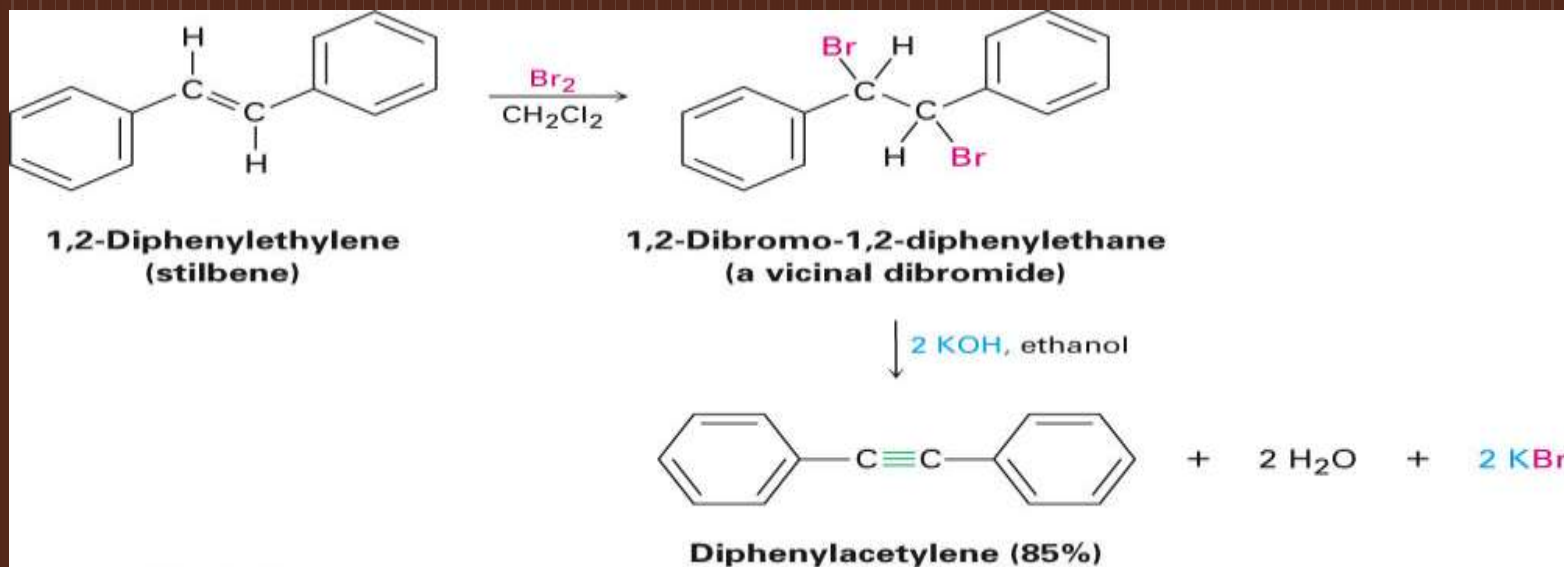


Αντιδράσεις σύνθεσης αλκυνίων

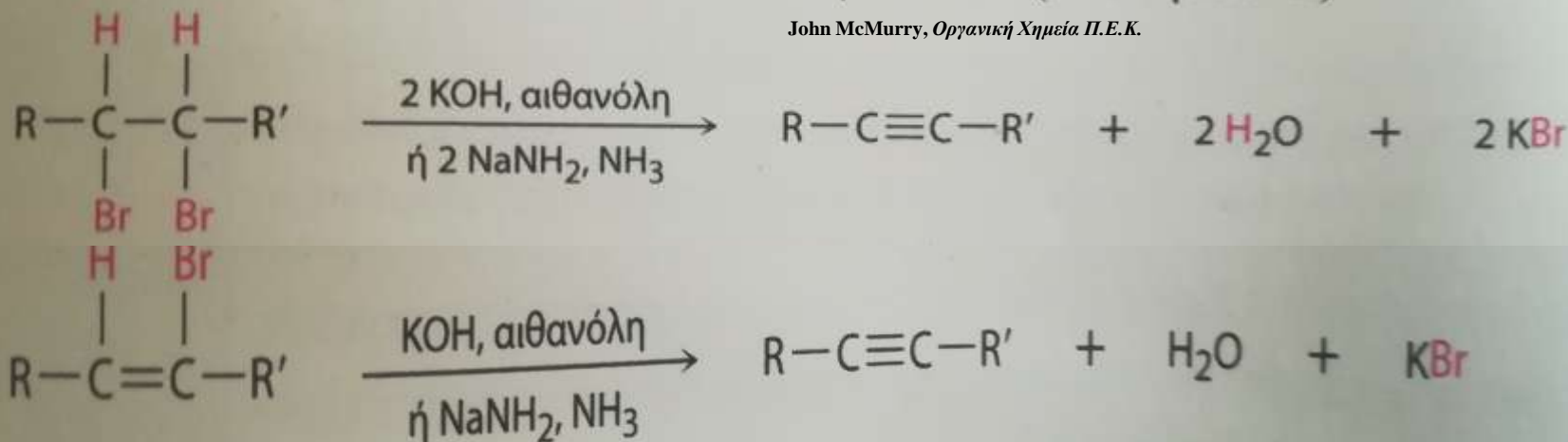
1. Επίδραση νερού σε καρβίδιο του ασβεστίου, (CaC_2), δίνει ακετυλένιο, ένωση με μεγάλη βιομηχανική σημασία.



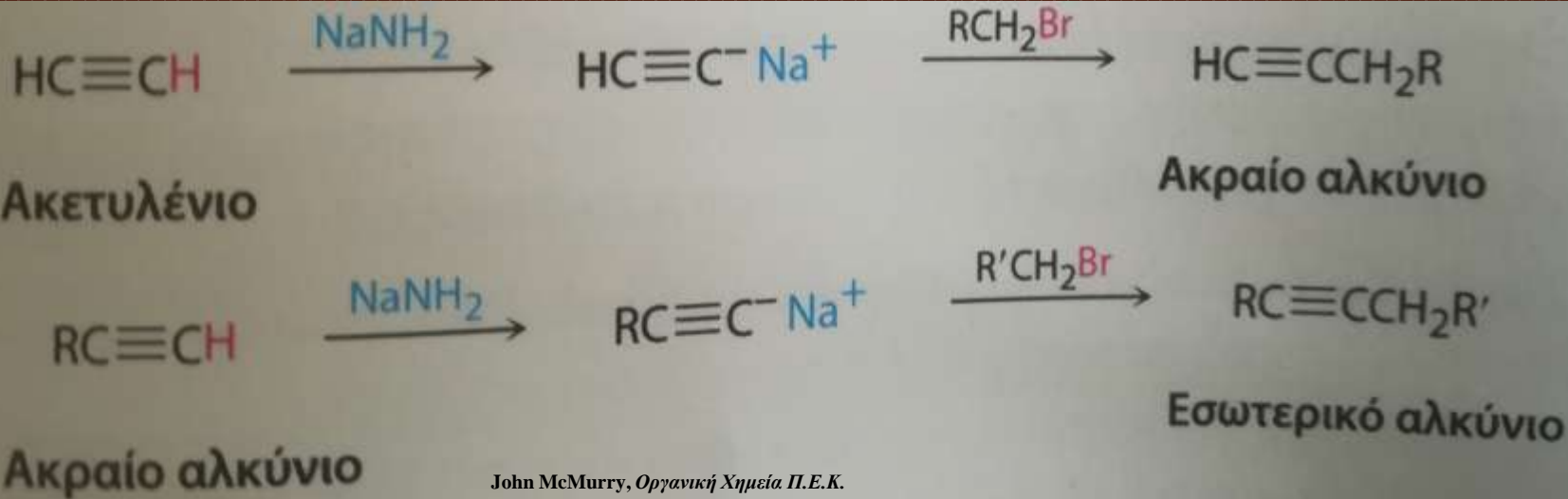
2. Αφυδραλογόνωση 1,2-διαλογονιδίων. Ακολουθεί τον κανόνα του Saytzeff.



© 2007 Thomson Higher Education

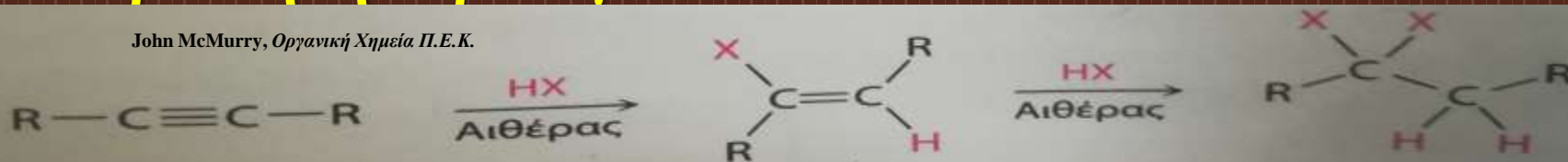


3. Αλκυλίωση ακραίων αλκυνίων. Βασίζεται στη μικρή οξύτητα που παρουσιάζουν τα ακραία αλκύνια.



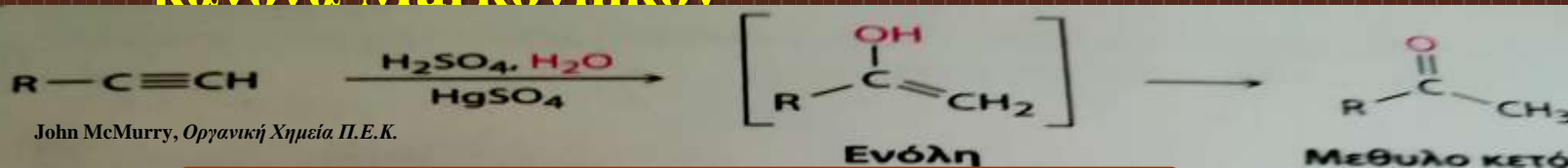
2. Προσθήκη υδραλογόνου σε αλκύνια

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



3. Ενυδάτωση αλκυνίων

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

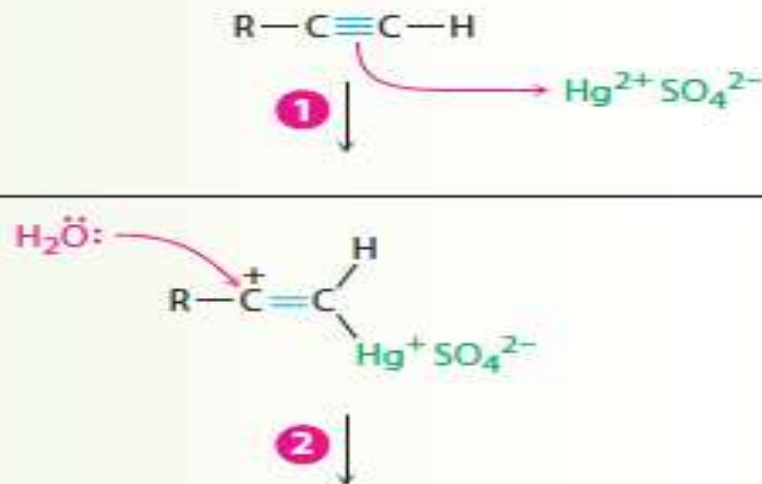


John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

1 Το αλκύνιο χρησιμοποιεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων και προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο ιόν Hg(II), προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου οργανοϋδραργυρικού βινυλικού καρβοκατιόντος.

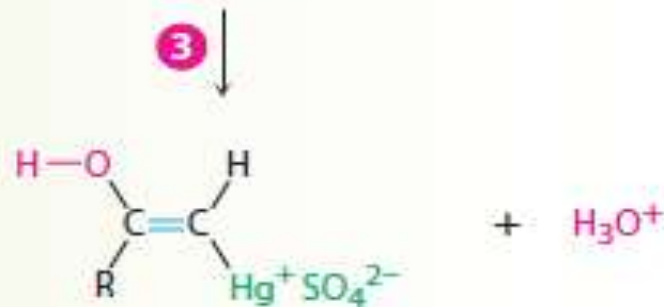
2 Με πυρηνόφιλη προσβολή του H₂O στο καρβοκατιόν σχηματίζεται ένας δεσμός C—O παρέχοντας μια πρωτονιωμένη οργανοϋδραργυρική ενόλη.



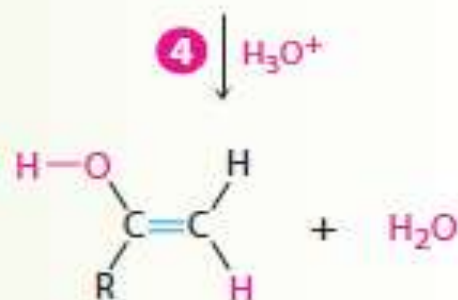
John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

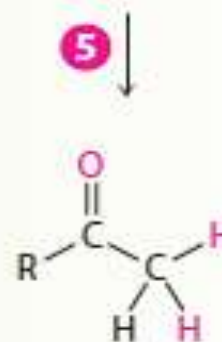
3 Με απόσπαση ενός H^+ από την πρωτονιωμένη ενόλη από το H_2O σχηματίζεται μια οργανοϋδραργυρική ένωση.



4 Αντικατάσταση του Hg^{2+} από ένα H^+ οδηγεί σε μια ουδέτερη ενόλη.

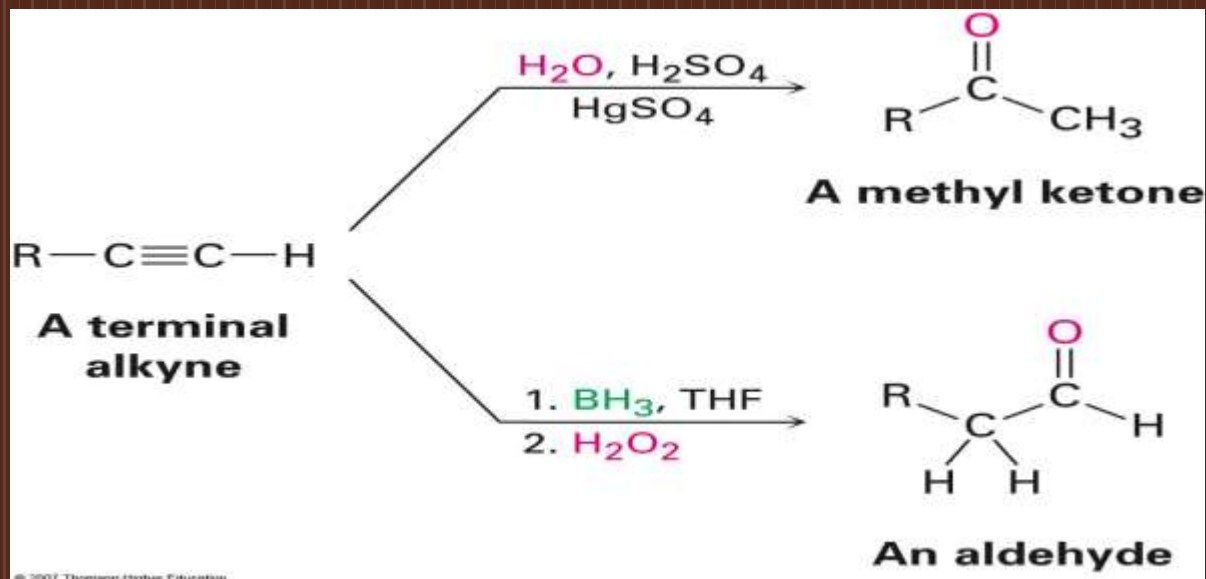
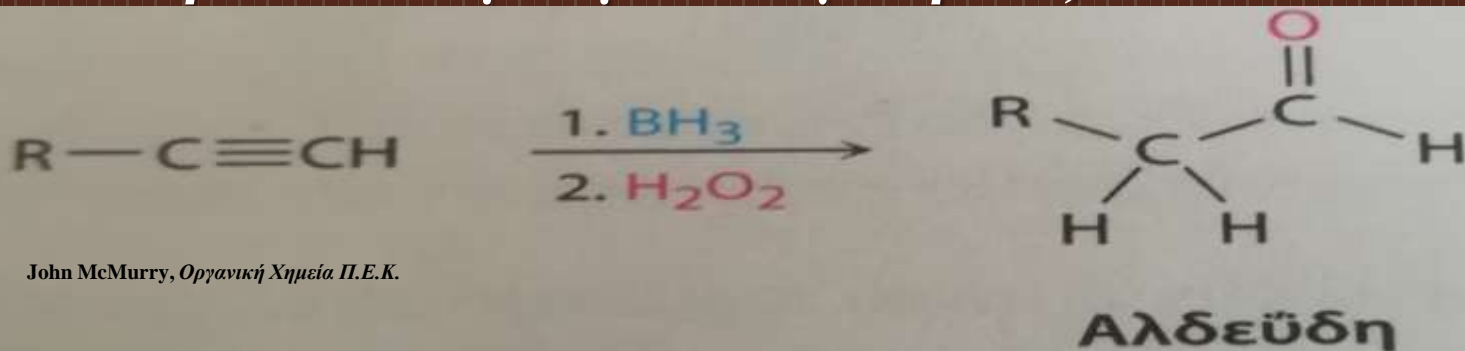


5 Η ενόλη υφίσταται ταυτομερείωση προς το τελικό κετονικό προϊόν.

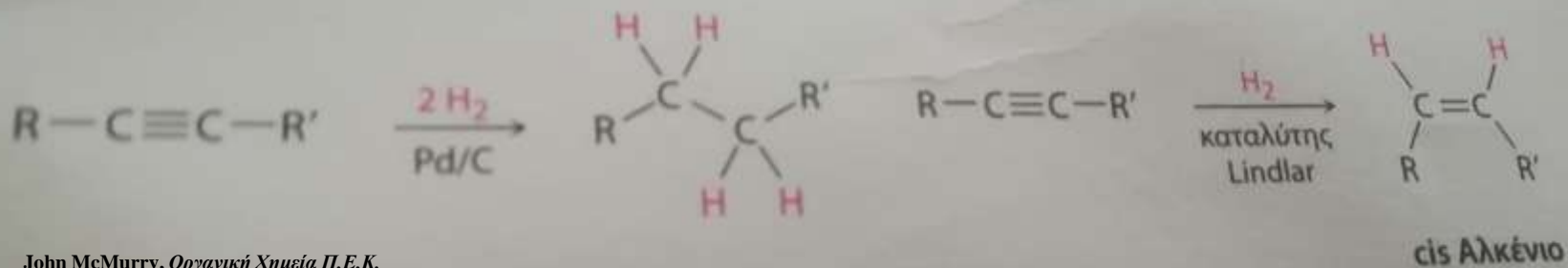


John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

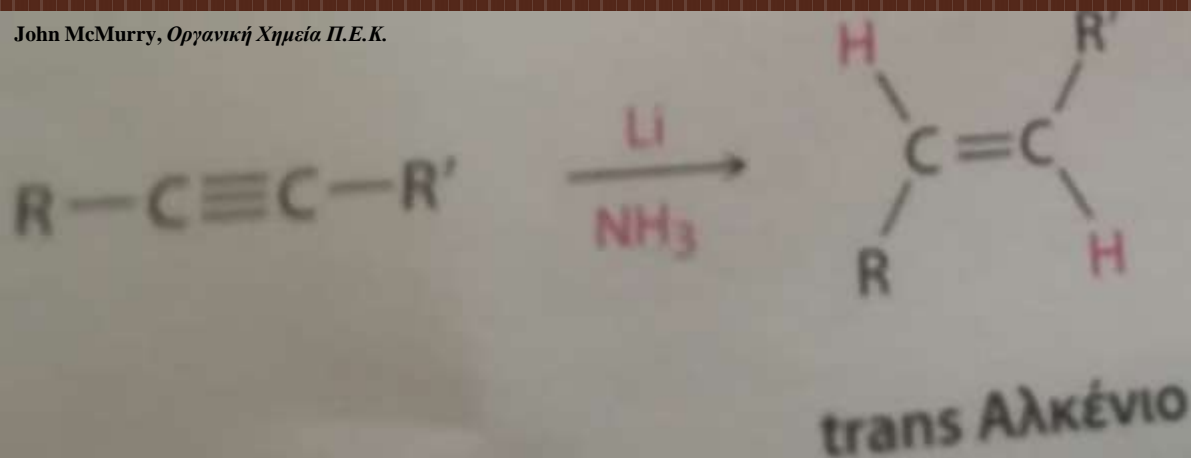
II. Υδροβορίωση – οξείδωση αλκυνίων. Δίνει τελικό προϊόν κετόνη ή αλδεΐδη στα ακραία αλκύνια. Αντιστοιχεί σε anti-Markovnikov προσθήκη. (Το H προστίθεται στον άνθρακα του τριπλού δεσμού με τα λιγότερα H).



4. Καταλυτική υδρογόνωση. Αναγωγή αλκυνίων



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

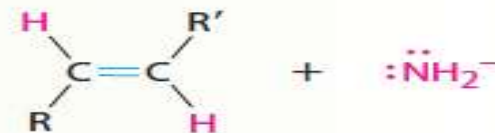
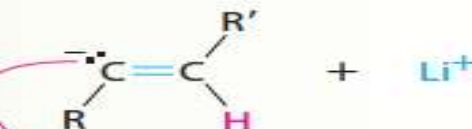
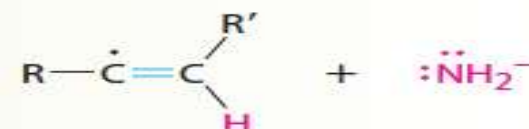
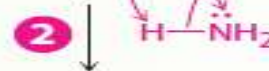
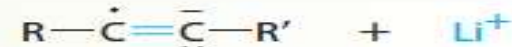


ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

- 1 Το μεταλλικό Li προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο αλκύνιο, σχηματίζοντας μια ανιοντική ρίζα...
- 2 ...η οποία αποσπά ένα πρωτόνιο από τον διαλύτη (αμμωνία), σχηματίζοντας μια βινυλική ρίζα.
- 3 Η βινυλική ρίζα δέχεται ένα πρόσθετο ηλεκτρόνιο από ένα δεύτερο άτομο Li και μετασχηματίζεται σε ένα βινυλικό ανιόν...

Η trans στεreoχημεία είναι η λιγότερο στεreoχημικά παρεμποδισμένη

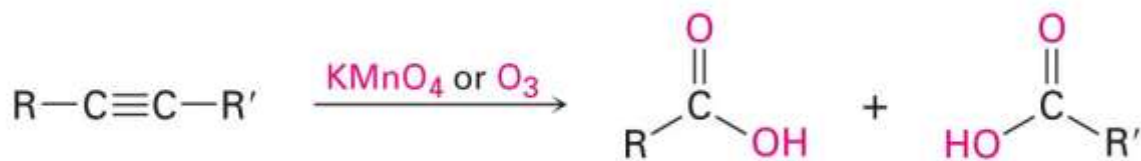
- 4 ...το οποίο αποσπά ένα πρωτόνιο από την NH₃, σχηματίζοντας τελικά το trans αλκένιο.



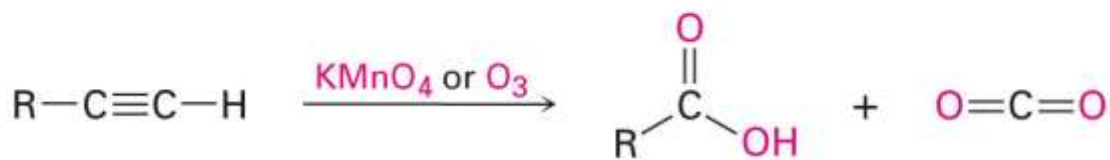
trans αλκένιο

5. Οξειδωτική διάσπαση αλκυνίων

An internal alkyne



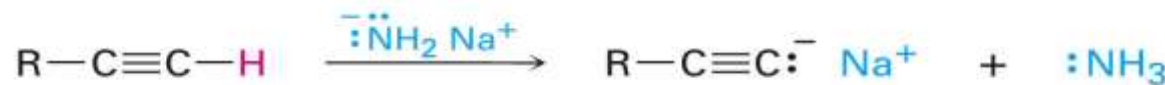
A terminal alkyne



© 2007 Thomson Higher Education

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
Alkene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10^{-44}	44
Alkane	CH_4	10^{-60}	60

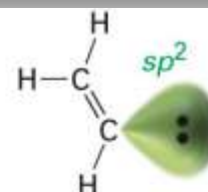
Stronger acid



Weaker acid



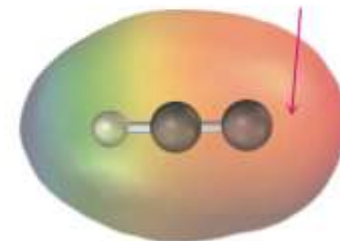
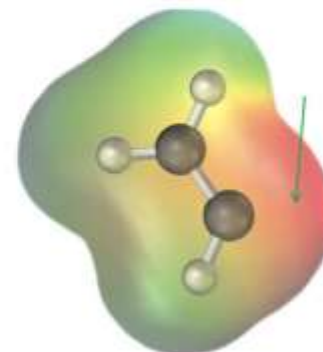
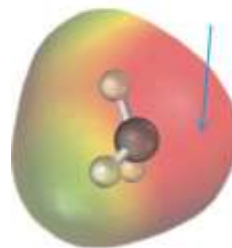
Alkyl anion
25% s



Vinylic anion
33% s



Acetylide anion
50% s



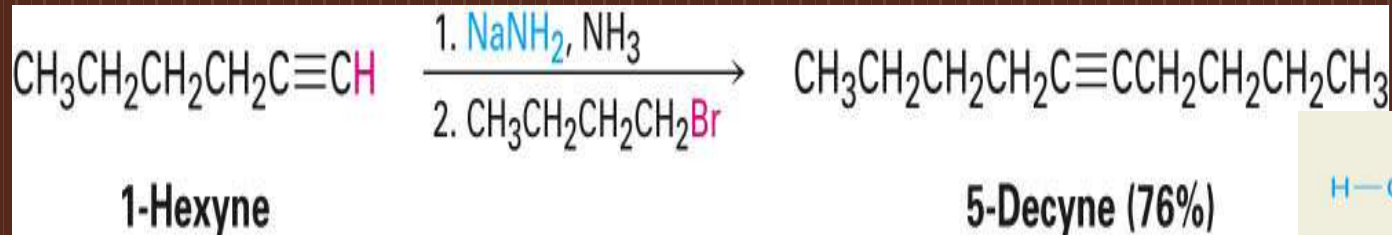
Less stable

Stability

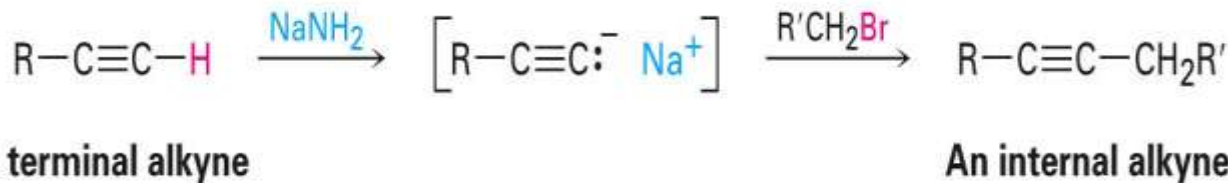
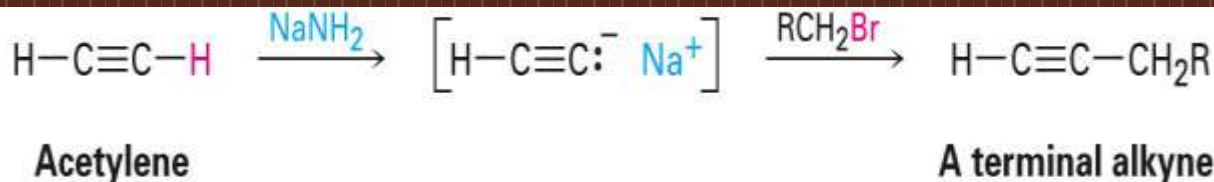
More stable

6. Αλκυλίωση ακετυλιδικών ανιόντων

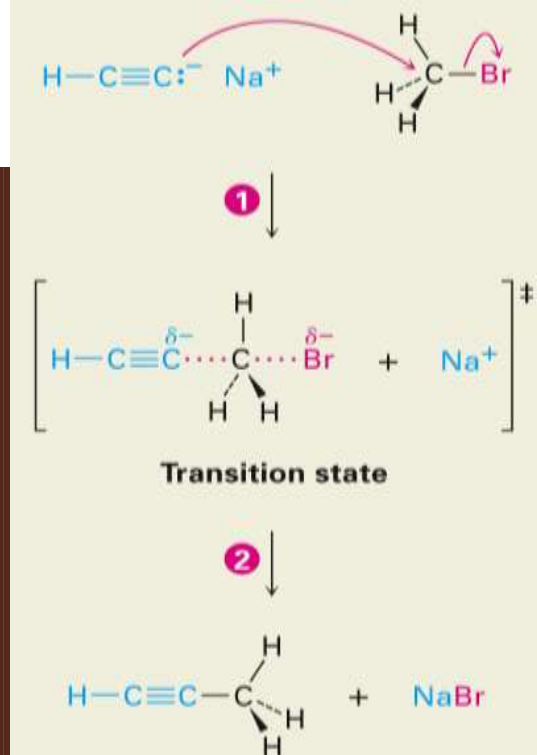
- Τα ακετυλιδικά ανιόντα, δρουν ως πυρηνόφιλα και μπορούν να αντικαταστήσουν το αλογόνο πρωτοταγών αλκυλαλογονιδίων



© 2007 Thomson Higher Education



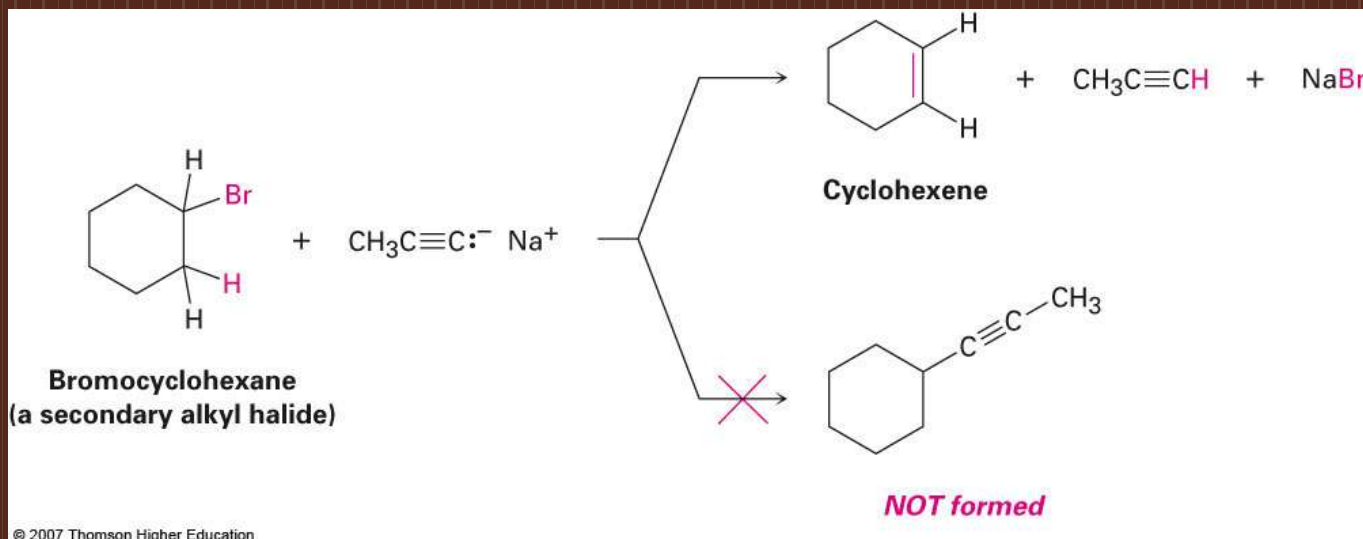
© 2007 Thomson Higher Education



6. Αλκυλίωση ακετυλιδικών ανιόντων

ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ

Η αντίδραση περιορίζεται στη χρήση πρωτοταγών αλκυλοβρωμιδίων και ιωδιδίων. Αυτό γιατί τα ακετυλιδικά ανιόντα ως ισχυρές βάσεις όταν αντιδράσουν με δευτεροταγή ή τριτοταγή αλκυλαλογονίδια προκαλούν απόσπαση, (αφυδραλογόνωση) αντί υποκατάσταση.





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.

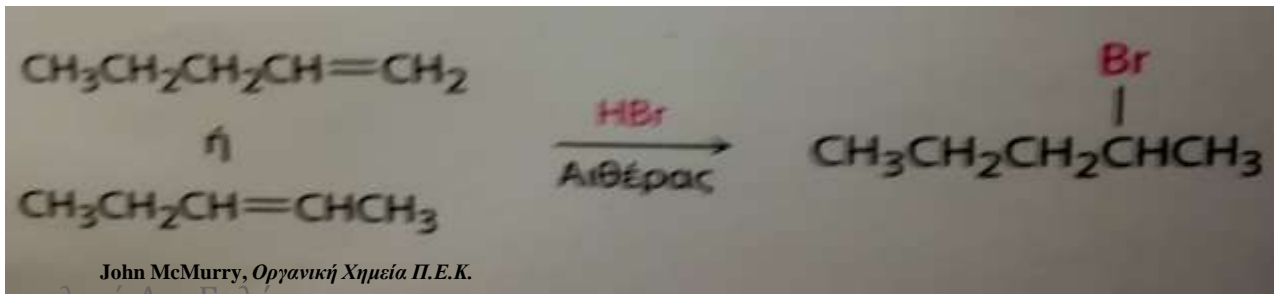
Αφού τη βρούμε, προχωρούμε πάλι αντίστροφα, ένα στάδιο κάθε φορά, έως ότου φτάσουμε στην αρχική ένωση, δηλαδή στην πρώτη ύλη.

Άσκηση Πηγή: Οργανική Χημεία John McMurry, 9^η Έκδοση, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια, Γ. Βαρβούνης, Α. Βροντέλη, Α. Δέτση, Α. Ζωγράφος, Η. Κακουλίδης, Χ. Κατερινόπουλος, Β. Νικολαΐδου, Θ. Πρεβεδώρος, Β. Σαρλή, Σ. Χαρουτουιάν, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης

Με πρώτη ύλη το ακετυλένιο και ένα αλκυλαλογονίδιο, συνθέστε το 2-βρωμοπεντάνιο. Απαιτούνται περισσότερα του ενός στάδια.


ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Εργαζόμαστε ρετροσυνθετικά. Το προϊόν, είναι αλκυλοβρωμίδιο. Η άμεσα πρόδρομη ένωση αυτού είναι πιθανά ένα αλκένιο και HBr. Έχουμε δύο δυνατότητες, προσθήκη HBr στο 1-πεντένιο και προσθήκη HBr στο 2-πεντένιο. Η προσθήκη Markovnikov στο 1-πεντένιο είναι καλύτερη, αφού η προσθήκη στο 2-πεντένιο θα οδηγήσει σε μείγμα ισομερών.

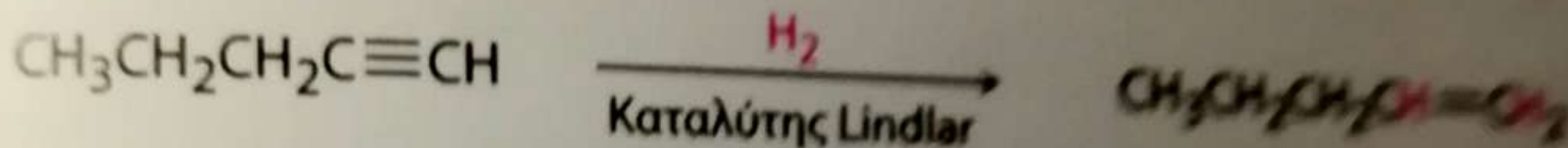


John McMurry, Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.

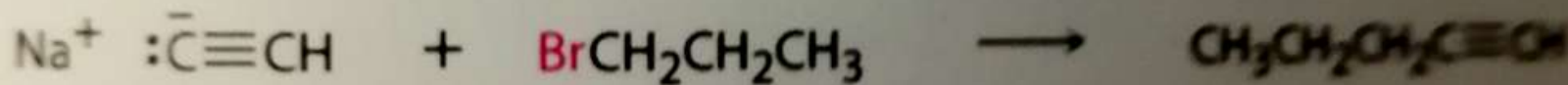
Αγγελική Απ. Γαλιάνη



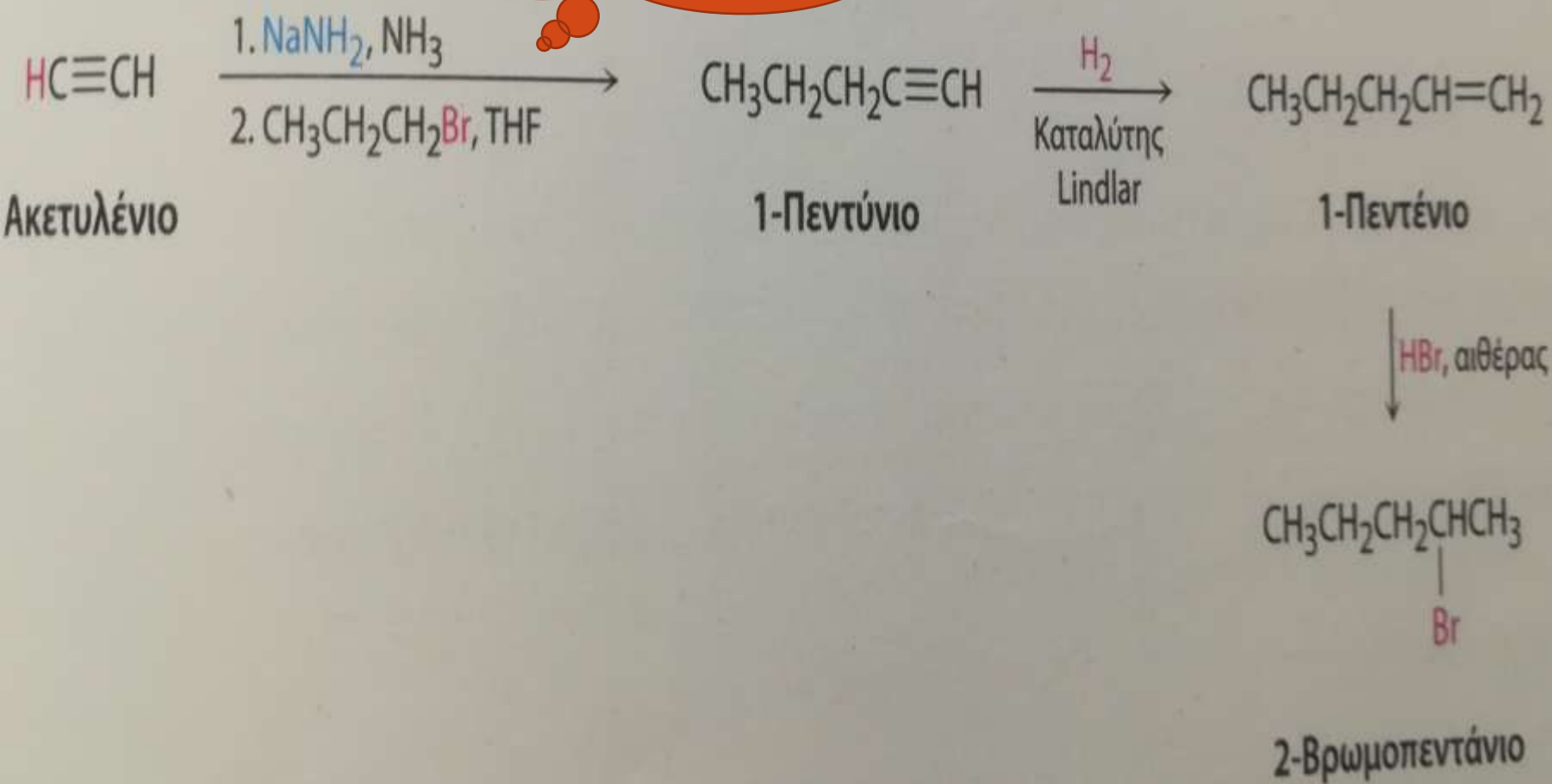
Ποια η άμεσα πρόδρομη ένωση ενός αλκενίου; Πιθανά ένα αλκύνιο που θα αναχθεί



Τέλος ποια η άμεσα πρόδρομη ένωση ακραίου αλκυνίου;



Άρα τελικά

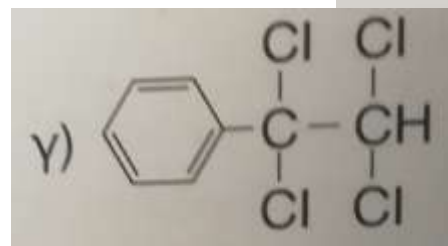
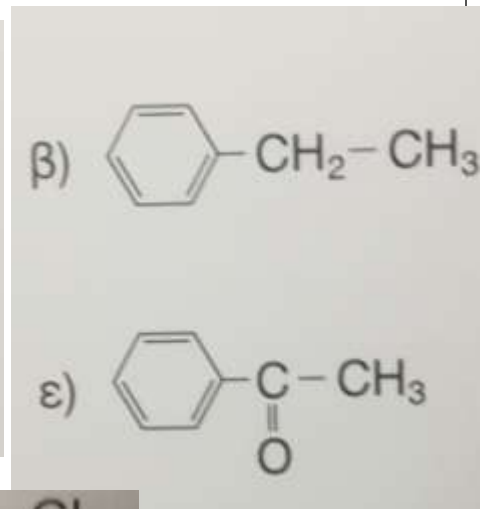
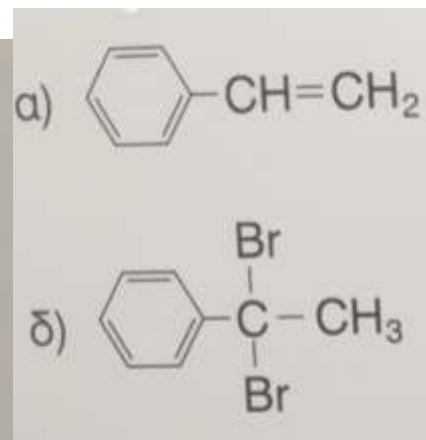
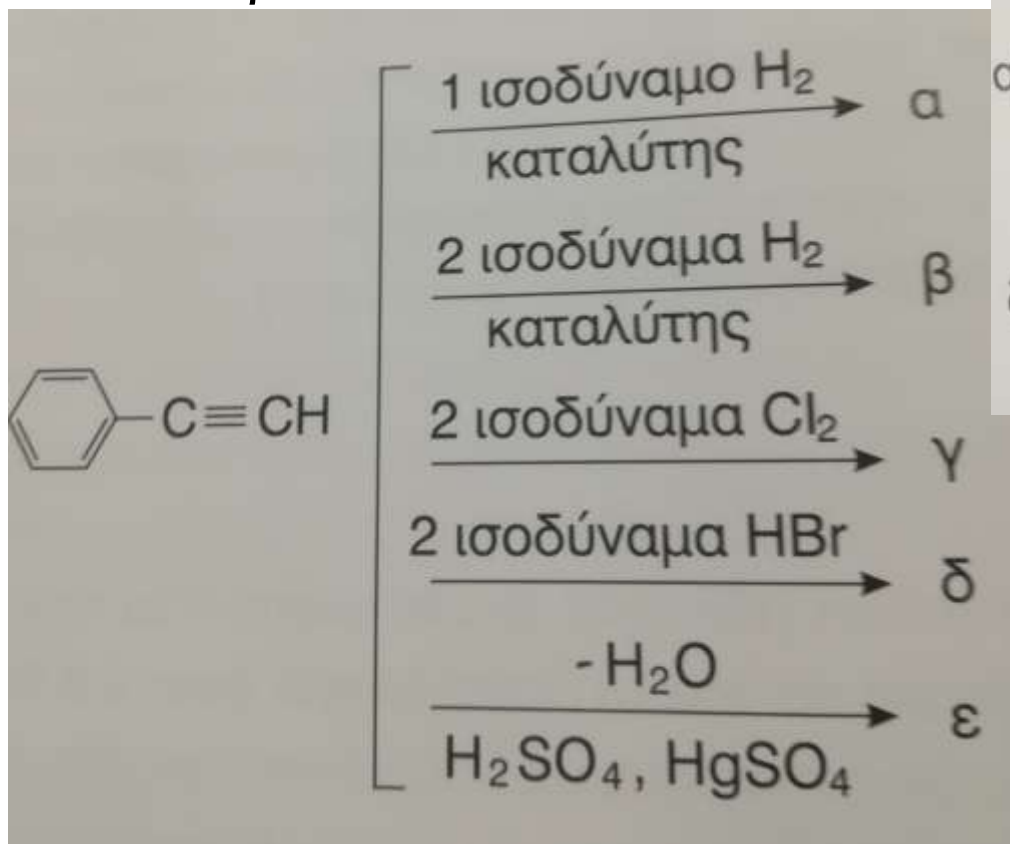


Άσκηση

Πηγή: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης

Ποιο το κύριο προϊόν των αντιδράσεων:

• ΑΠΑΝΤΗΣΗ

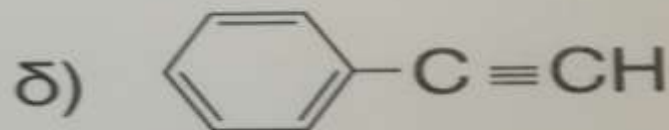
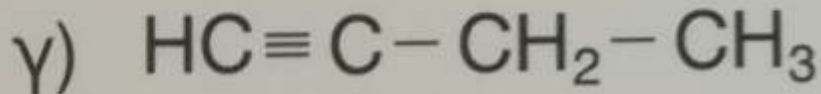
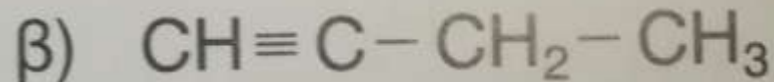
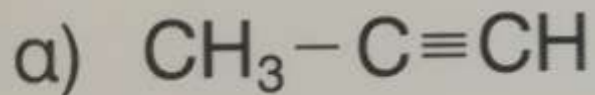
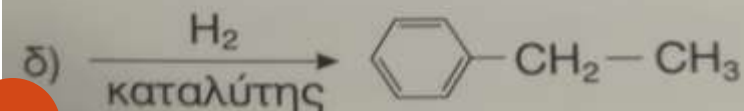
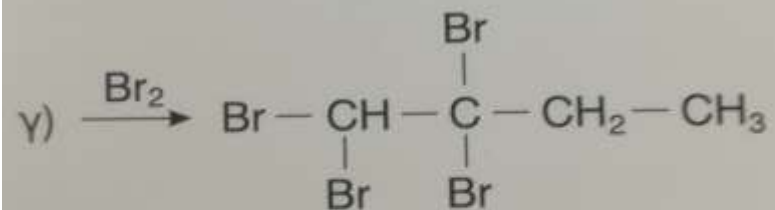
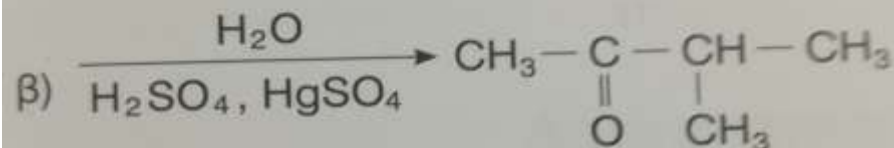
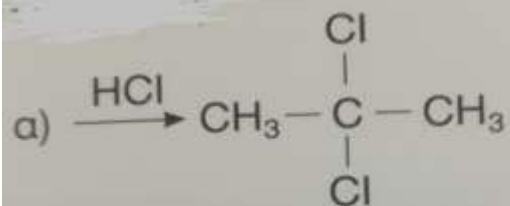


Άσκηση

Πηγή: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης

Ποιο αλκύνιο πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε κάθε αντίδραση ώστε να πάρουμε το προϊόν;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ





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» L. G. Wade, JR., 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα**
- **«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**