



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Δειφορικής
Γεωργίας Περιβάλλοντος,
Γεωπονική Σχολή

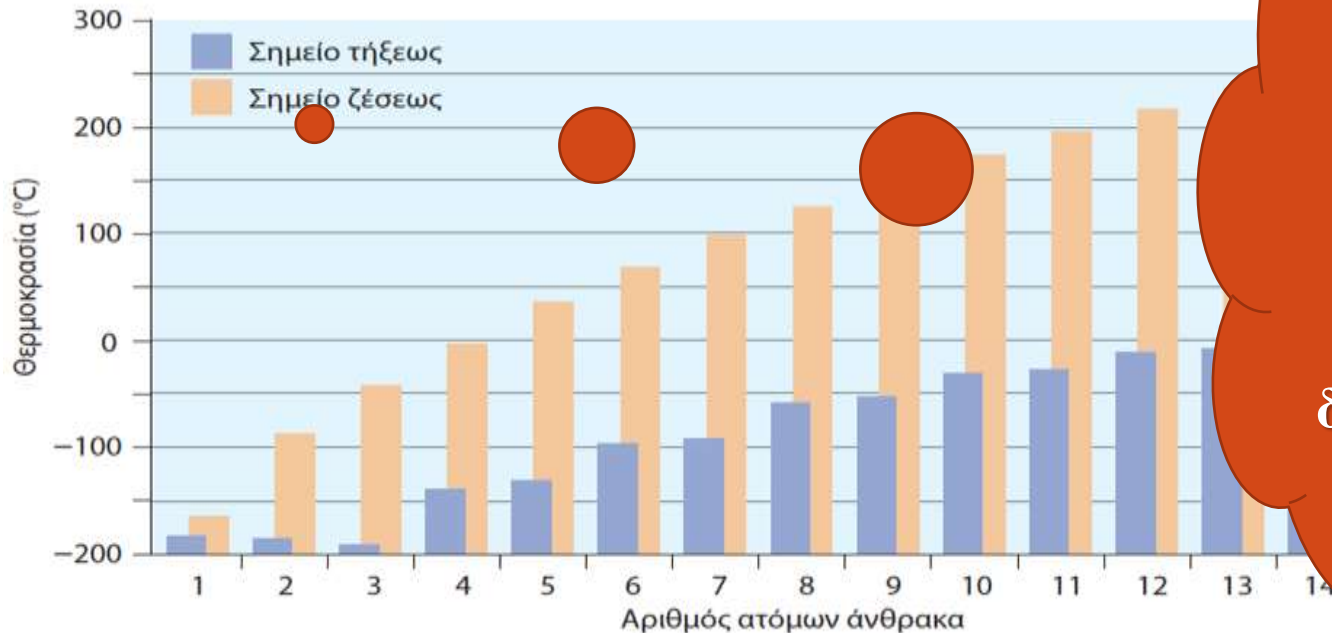
Οργανική Χημεία

4^η Ενότητα

Αλκάνια, Αλκένια, Αλκύνια, Εισαγωγή στην οργανική
σύνθεση

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

Η κύριες πηγές των αλκανίων 1) Πετρέλαιο(περιέχει ανώτερα κλάσματα που διαχωρίζονται με κλασματική απόσταξη) 2)Φυσικό αέριο (C_1-C_4 , 90% CH_4). Το υγραέριο είναι μίγμα βουτανίου και προπανίου

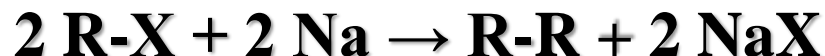
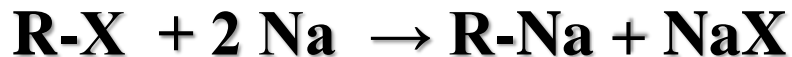


Τα σημεία ζέσεως ελαττώνονται με την αύξηση του αριθμού των διακλαδώσεων.

Εικόνα από: Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης

Αντιδράσεις σύνθεσης αλκανίων

1. Αντίδραση Wurtz



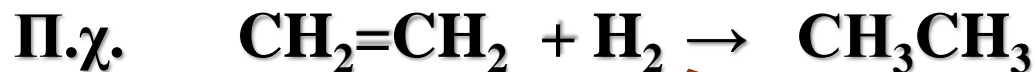
2. Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων με επίδραση μεταλλικού Zn και οξέος



3. Υδρόλυση ενώσεων Grignard H_2O



4. Καταλυτική υδρογόνωση αλκενίων και αλκυνίων



Pt ή Ni ή Pb



Χημικές ιδιότητες των αλκανίων

- Κατά κανόνα αδρανή με τα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια και για το λόγο αυτό ονομάζονται παραφίνες, (ονομασία που προέρχεται από λατινική λέξη η οποία σημαίνει μικρή συγγένεια).
- Κάτω από κατάλληλες συνθήκες αντιδρούν με το οξυγόνο, τα αλογόνα και ορισμένες άλλες ενώσεις.



1. Καύση



Εικόνα προερχόμενο από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008

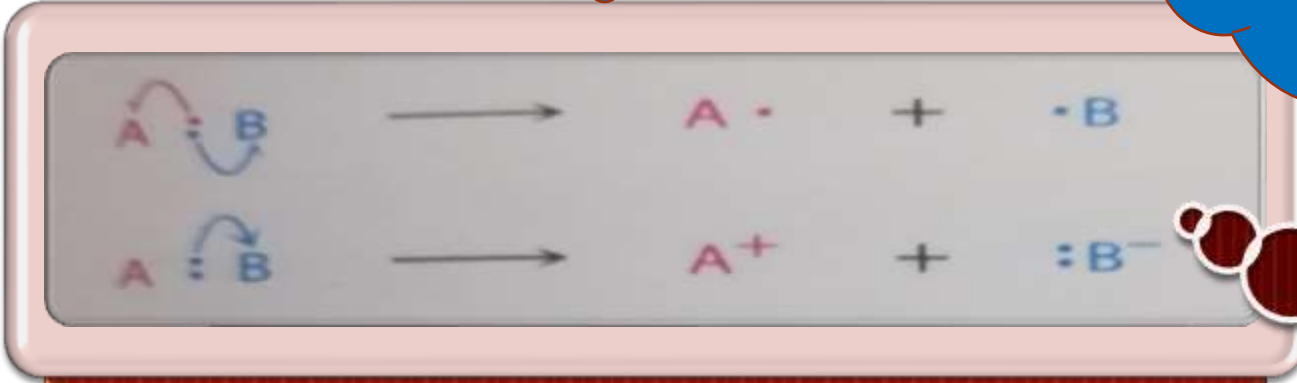
Παραδείγματα





Αντιδράσεις ελευθέρων ριζών

Συμμετρική διάσπαση δεσμού, μέσω ριζών αγκιστροειδές βέλος



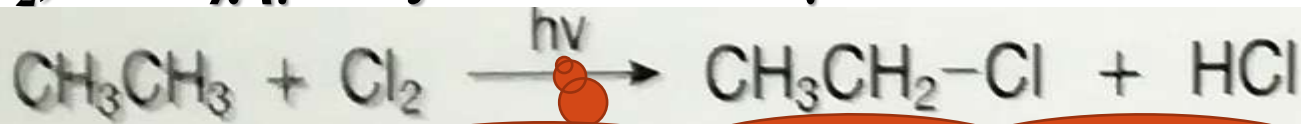
Μη συμμετρική διάσπαση δεσμού, τα δυο e^- , παραμένουν στο ένα θραύσμα

Μια ρίζα, συχνά αναφέρεται και ως «ελεύθερη ρίζα», δεν έχει φορτίο, έχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους και άρα έχει μονήρες ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της.



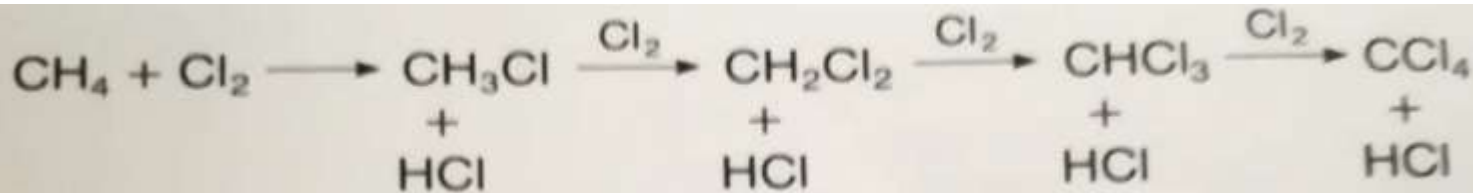
2. Αλογόνωση μέσω ελευθέρων ριζών

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



Χαρακτηρίζεται ως φωτοχημική αντίδραση, εφόσον για να γίνει είναι απαραίτητη η επίδραση ακτινοβολίας.

- Η αντίδραση γίνεται μέσω ελευθέρων ριζών και στην περίπτωση που υπάρχει περίσσεια αλογόνου, οδηγεί στο σχηματισμό πολυαλογονωμένων προϊόντων.



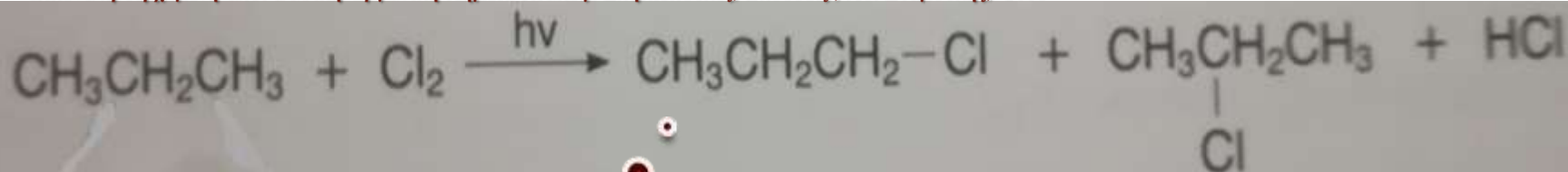
Εικόνες προερχόμενες από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008



2. Αλογόνωση μέσω ελευθέρων ριζών

3° ταγής C > 2° ταγής C > 1° ταγής C

Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008



45%

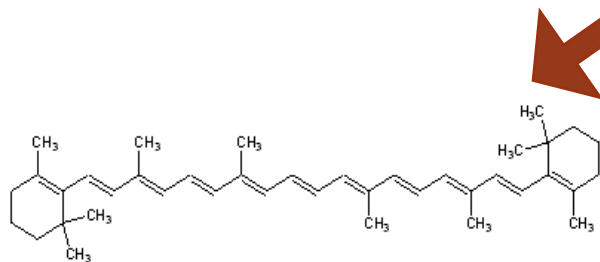
1-Χλωροπροπάνιο

55%

2-Χλωροπροπάνιο



Αλκένια ή ολεφίνες: Υδρογονάνθρακες που στο μόριό τους υπάρχει διπλός δεσμός C=C, άρα ακόρεστες ενώσεις με Γ.Μ.Τ. C_nH_{2n} και $n \geq 2$.



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

β –καροτένιο,
ανεκτίμητη
πηγή βιταμίνης
A

Αιθυλένιο $CH_2=CH_2$
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

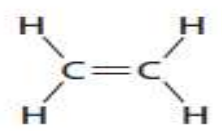
Λεμονένιο:
Βρίσκεται στα
αιθέρια έλαια
των
εσπεριδοειδών



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



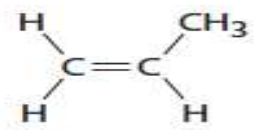
Το αιθυλένιο, ή αιθένιο και το προπυλένιο, ή προπένιο, είναι τα απλούστερα αλκένια και ταυτόχρονα οι σημαντικότερες χημικές ουσίες που παράγονται βιομηχανικά και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πλήθους ενώσεων.



Αιθυλένιο
(αιθένιο)



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Αιθανόλη	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Αιθυλενογλυκόλη	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ Αιθυλενο διχλωρίδιο
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$ Ακεταλδεϋδη	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$ Οξικό οξύ	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$ Αιθυλενοξειδίο
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCCH}_3$ Οξικός βινυλεστέρας	$\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\sim_n$ Πολυαιθυλένιο	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ Βινυλο χλωρίδιο



Προπυλένιο
(προπένιο)

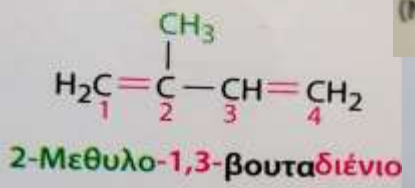
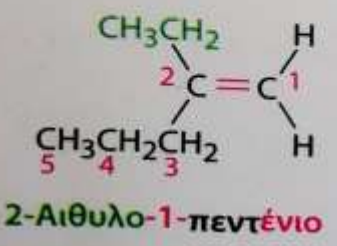
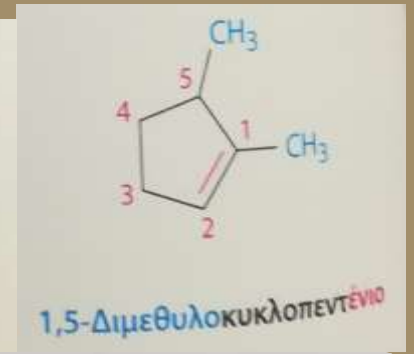
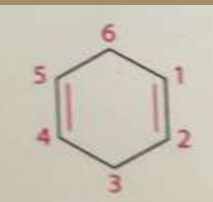
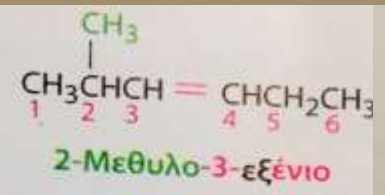
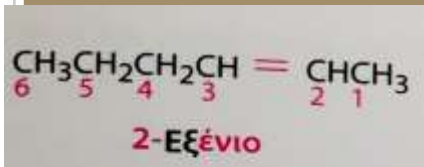


$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ Ισοπροπυλική αλκοόλη	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CHCH}_3 \end{array}$ Προπυλενοξειδίο	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\sim_n$ Πολυπροπυλένιο
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{CH}_3 \end{array}$ Κουμένιο		

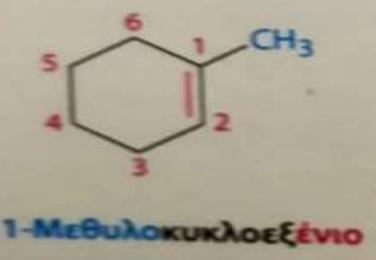


Ονοματολογία αλκενίων

Σύμφωνα με τις νεώτερες συστάσεις της κατά IUPAC ονοματολογίας, θα πρέπει η θέση του διπλού δεσμού να δηλώνεται πριν την κατάληξη -ένιο. Ωστόσο η αλλαγή αυτή στους κανόνες ονοματολογίας δεν είναι ευρέως αποδεκτή.



(Νέα ονομασία: Κυκλοεξα-1,4-διένιο)



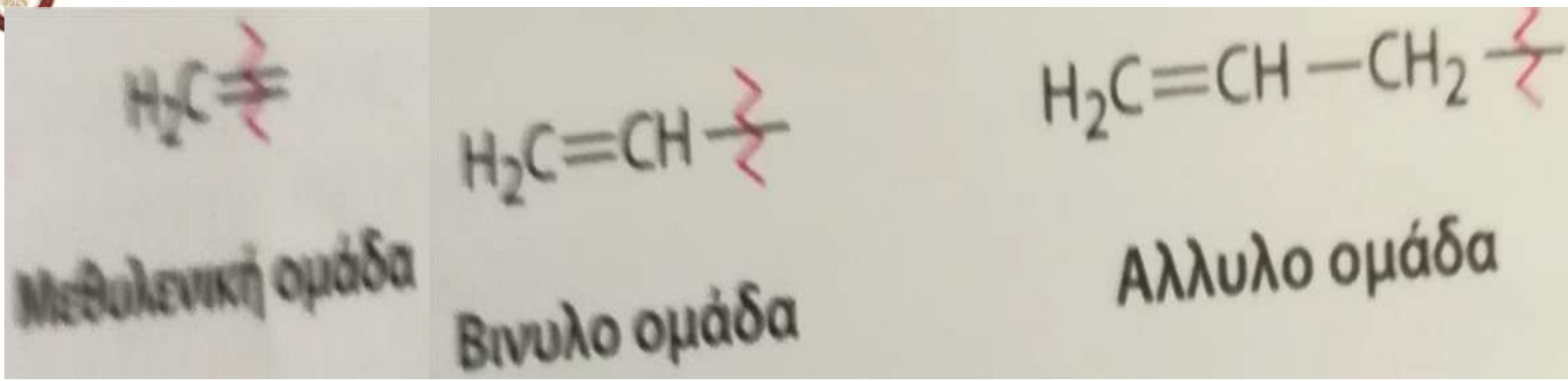
Νεότερο σύστημα ονοματολογίας: 2,5-Διμεθυλοεπτ-3-ένιο

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

3-Προπυλοεξα-1,4-διένιο

3-Προπυλο-1,4-εξαδιένιο)

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

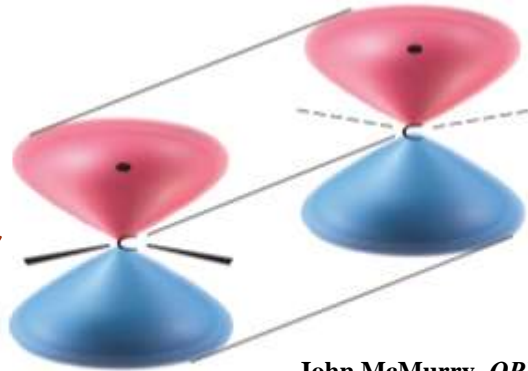
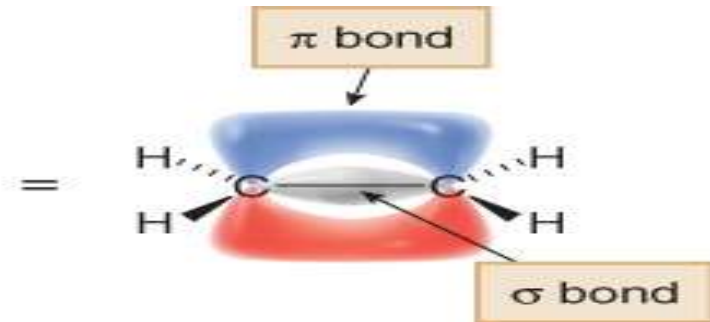
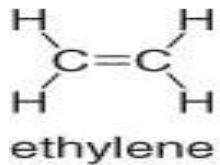
Ένωση	Συστηματική ονομασία	Εμπειρική ονομασία
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Αιθένιο	Αιθυλένιο
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Προπένιο	Προπυλένιο
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-Μεθυλοπροπένιο	Ισοβουτυλένιο
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2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



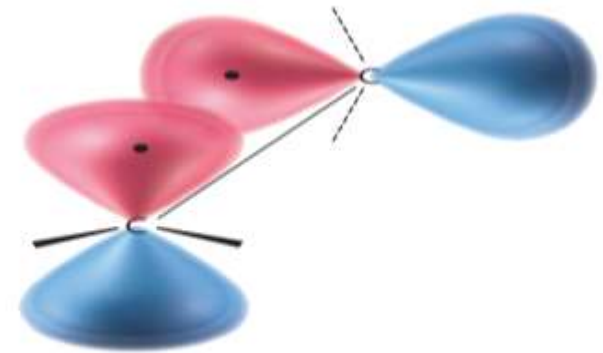
Cis - trans ισομέρεια

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.

<http://www.chem.uky.edu/courses/che230/JH/Chapter%20O%2010.ppt>



περιστροφή
κατά 90°

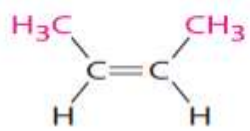


John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

Περιστροφή
γύρω από
διπλό δεσμό
= διάσπαση
 π δεσμού



Αποτέλεσμα της αδυναμίας περιστροφής γύρω από το δ.δ. άνθρακα – άνθρακα είναι η cis-trans ισομέρεια στα διυποκατεστημένα αλκένια και 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.



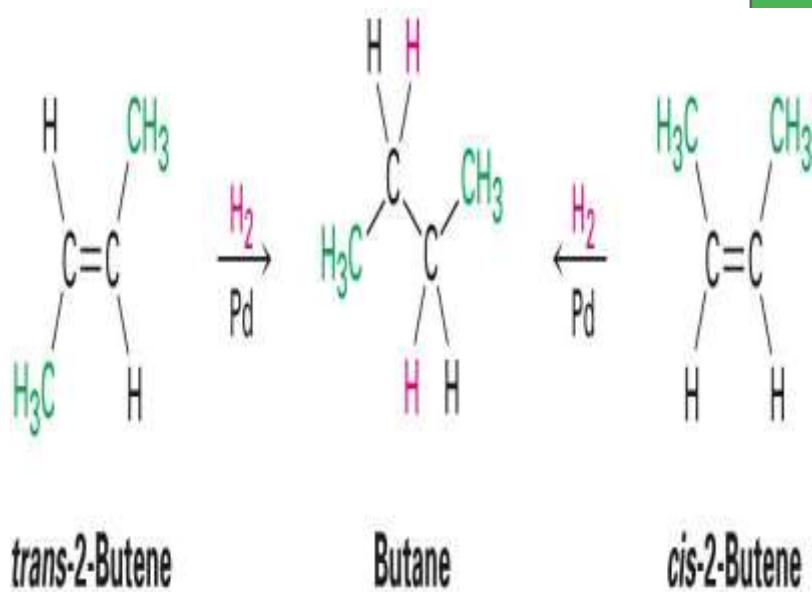
Αυτές οι δύο ενώσεις δεν είναι ταυτόσημες. Πρόκειται για cis-trans ισομερή.



- **Cis-trans** ισομέρεια ή αλλιώς γεωμετρική ισομέρεια, ονομάζεται εκείνη η ισομέρεια, η οποία προκύπτει από τη διαφορετική τοποθέτηση των υποκαταστατών, εκατέρωθεν του διπλού δεσμού.
- 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**.

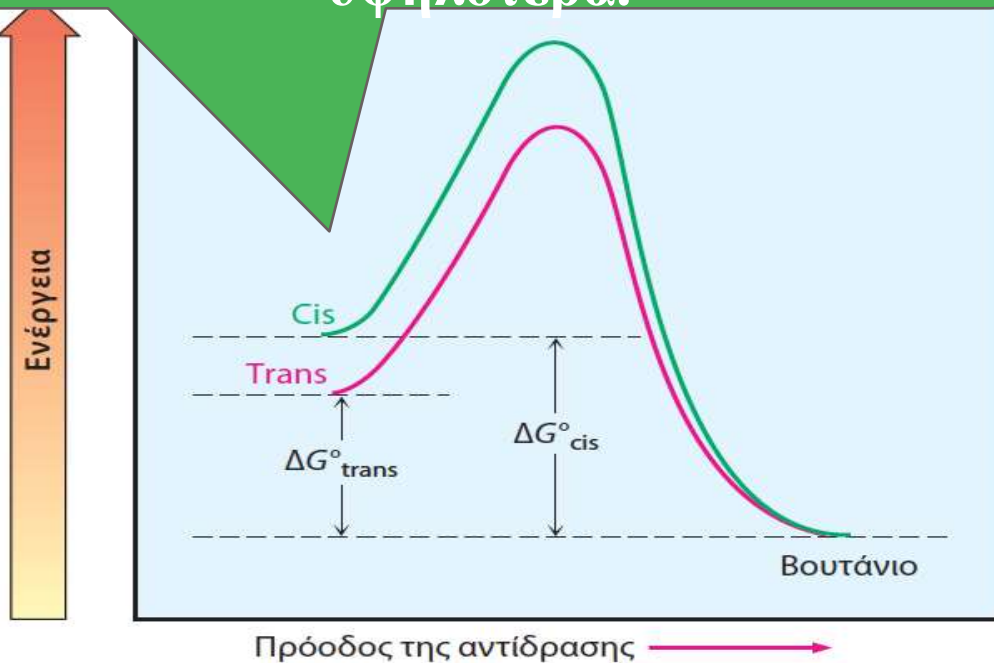


Τα cis αλκένια είναι ασταθέστερα από τα trans, λόγω της στερεοχημικής τάσης η οποία αναπτύσσεται ανάμεσα στους υποκαταστάτες που βρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού.

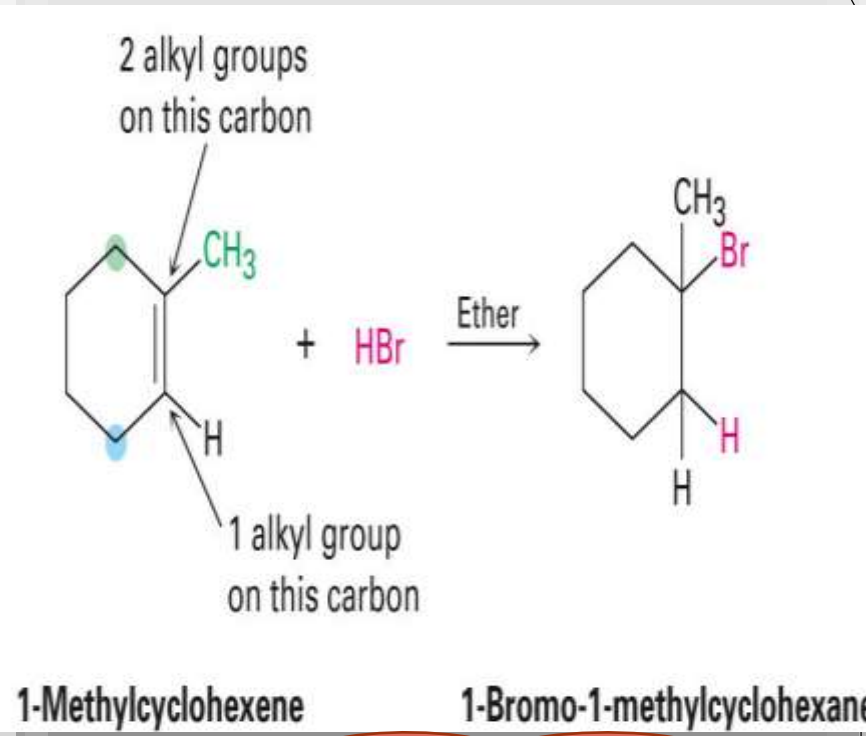
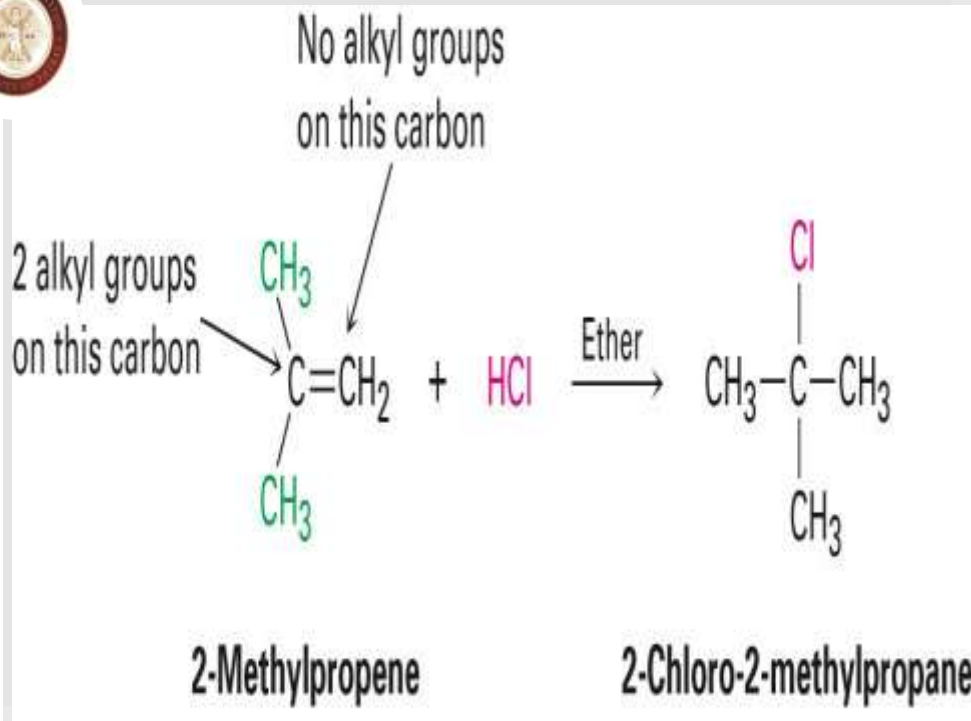


© 2007 Thomson Higher Education

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

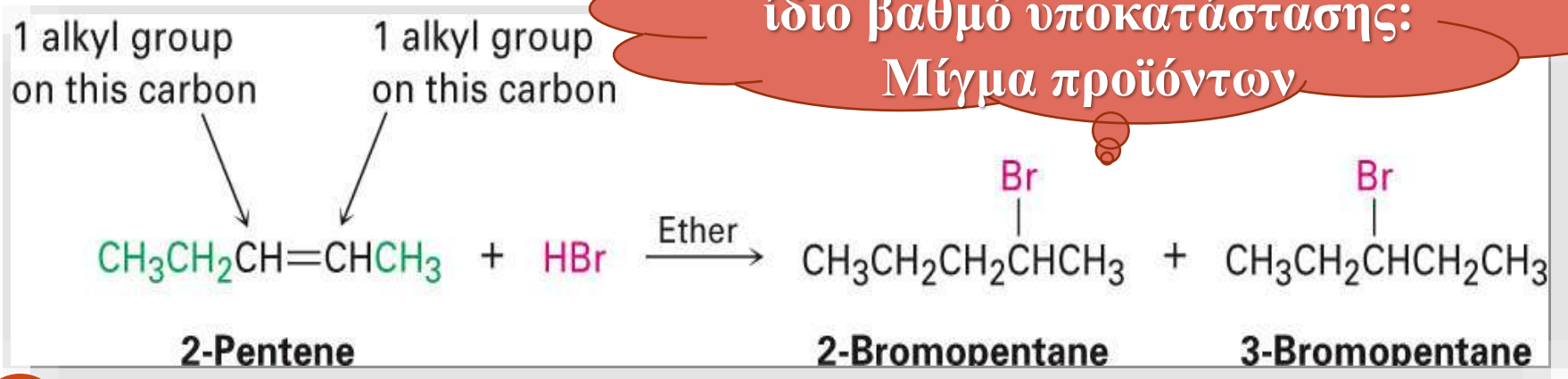


John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.



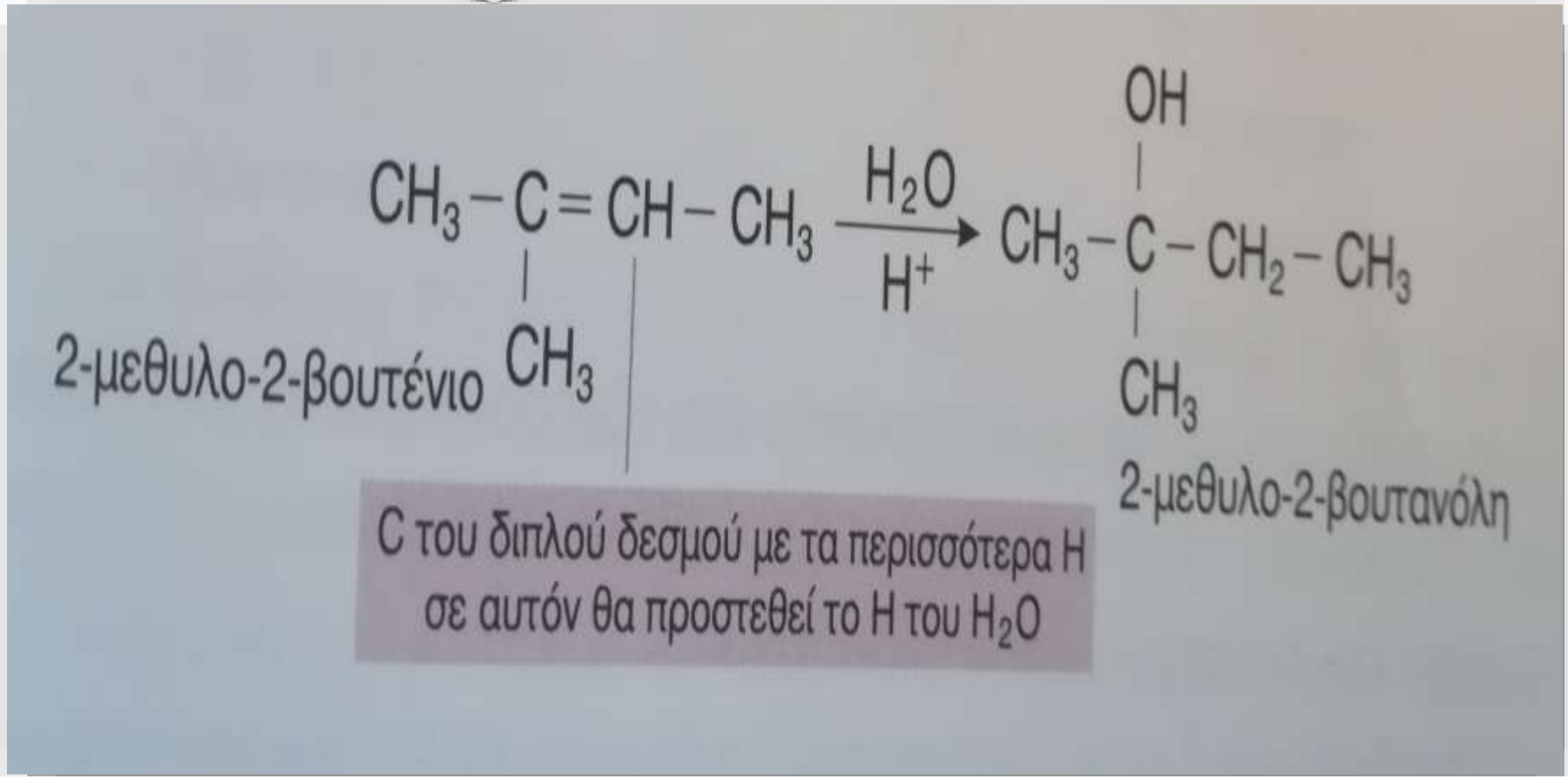
John McMurry, *Organic Chemistry 7th Edition*

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





Η προσθήκη H₂O, στα αλκένια, ακολουθεί και αυτή τον κανόνα Markovnikov.



Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, ΑΘ. Σταμούλης, 2008



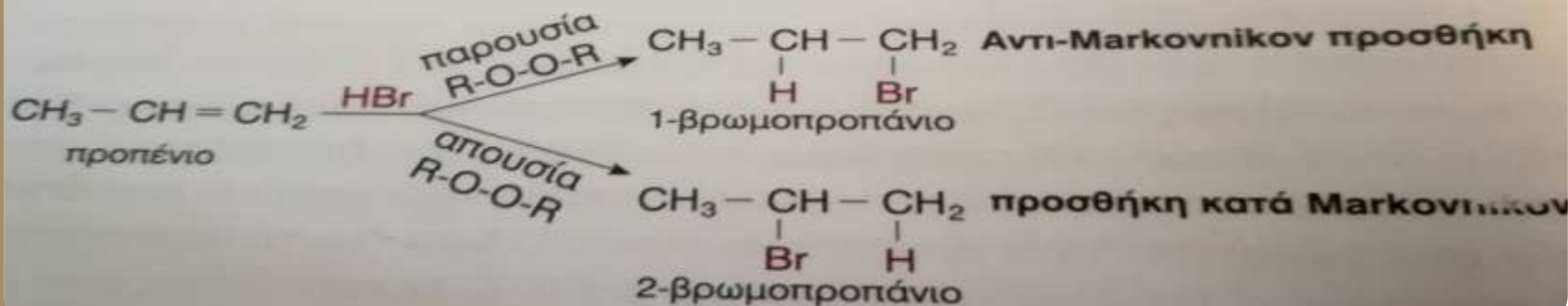
Κατά την απόσπαση HX από αλκυλαλογονίδιο ή H₂O από αλκοόλη ακολουθείται ο κανόνας, του Saytzeff και το H αποσπάται από τον C που έχει τα λιγότερα H.

Κατά την προσθήκη HX σε αλκένιο ή H₂O σε αλκένιο ακολουθείται ο κανόνας του Markovnikov και το H προστίθεται στον C με τα περισσότερα H.



Εξαίρεση στον κανόνα Markovnikov: Η προσθήκη HBr παρουσία υπεροξειδίων.

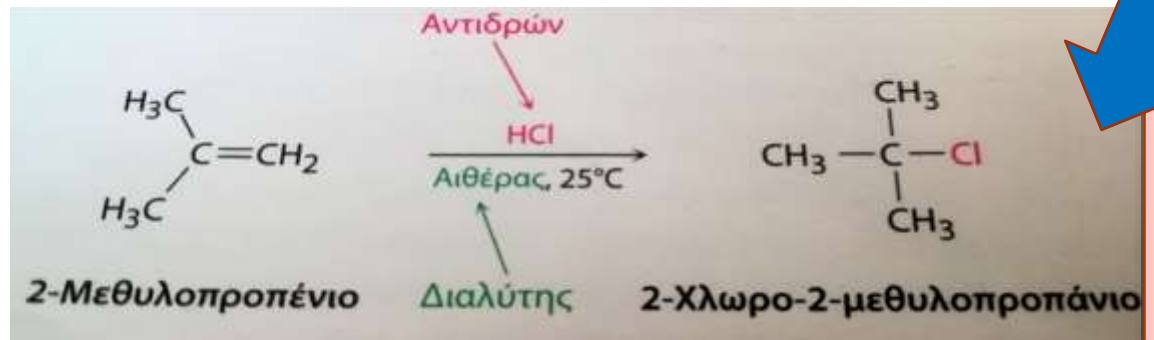
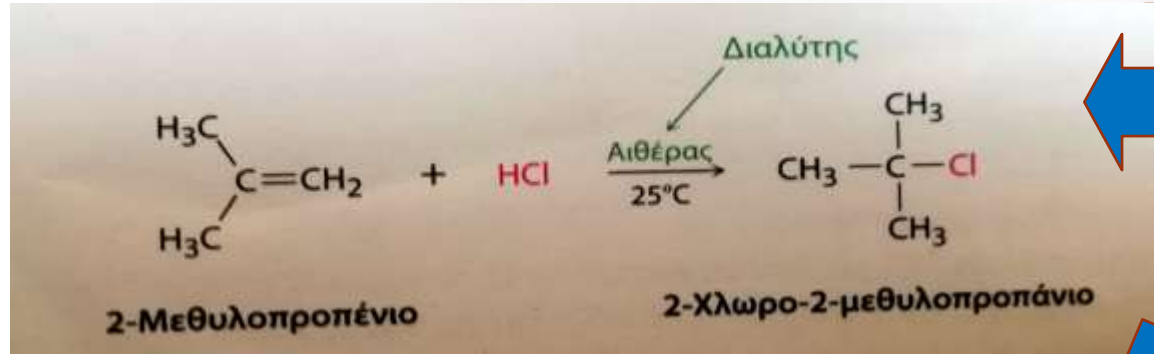
- Η προσθήκη HBr, αλλά ΟΧΙ HCl και HI, παρουσία υπεροξειδίων, γίνεται αντίθετα με τον κανόνα του Markovnikov και ονομάζεται αντι-Markovnikov προσθήκη. Αυτό συμβαίνει, γιατί παρουσία υπεροξειδίων, η προσθήκη γίνεται με μηχανισμό ελεύθερων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες προκύπτουν από τη διάσπαση των υπεροξειδίων: $R-O-O-R \rightarrow 2R-O\cdot$



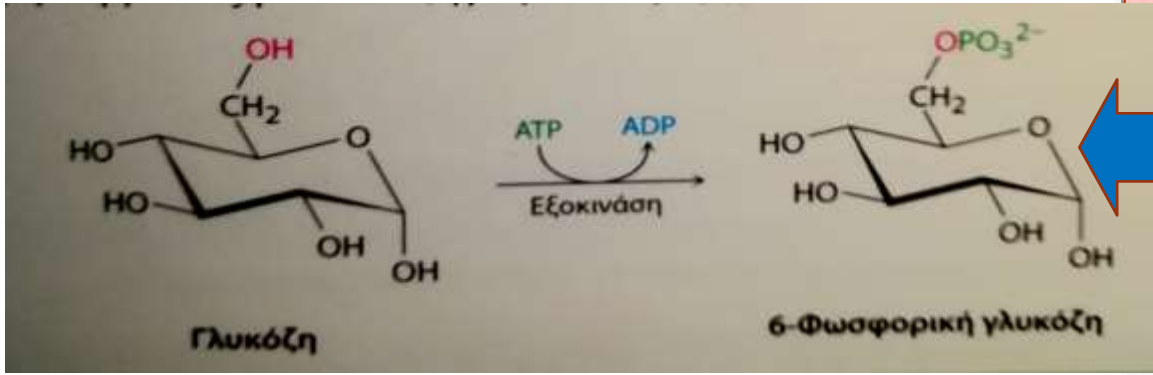
Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σηλιόπουλος, Εκδόσεις, ΑΘ. Σταμούλης, 2008



Γραφή των οργανικών αντιδράσεων

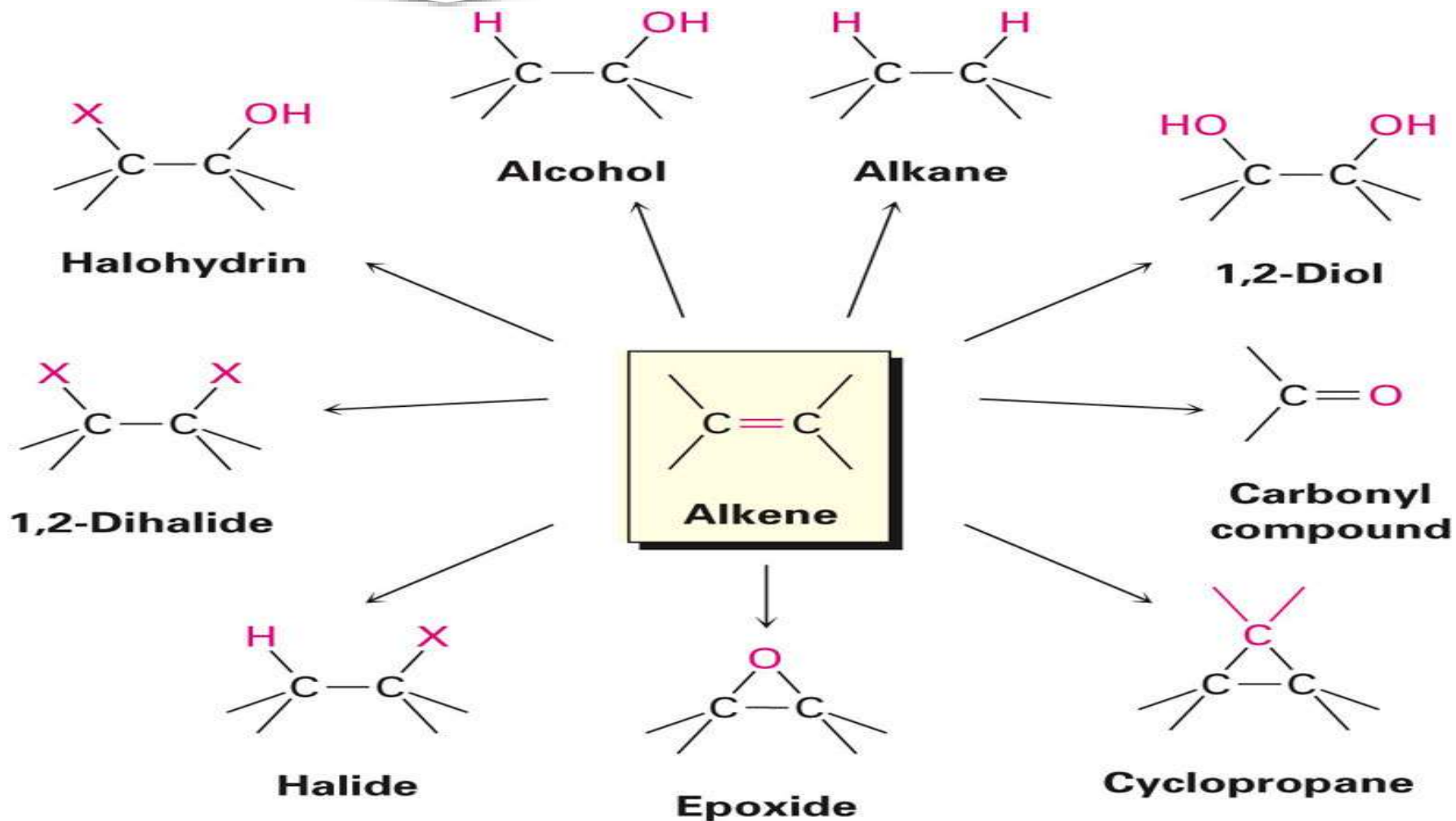


John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



- Συνηθισμένος τρόπος γραφής.
- Εναλλακτικός τρόπος γραφής για να δοθεί έμφαση στο αντιδρών του οποίου η χημική συμπεριφορά έχει μεγαλύτερο ενδιαφέρον, (2-Μεθυλοπροπένιο).
- Τρόπος γραφής βιολογικών αντιδράσεων.

Τα αλκένια αντιδρούν με πολλά ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια και δίνουν χρήσιμα προϊόντα μέσω αντιδράσεων προσθήκης



John McMurry, *Organic Chemistry 7th Edition*



Η λειτουργική ομάδα των αλκενίων, είναι ο διπλός δεσμός C=C, ο οποίος καθορίζει τις χημικές τους ιδιότητες

- Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα του διπλού δεσμού, είναι αυτή των αντιδράσεων προσθήκης.
- Κατά τη διεξαγωγή αντιδράσεων προσθήκης, προστίθενται στο διπλό δεσμό, μικρά μόρια όπως αλογόνα, X_2 , υδραλογόνα HX , H_2O , H_2 και ο διπλός δεσμός ανορθώνεται σε απλό. Αυτό γίνεται με τη διάσπαση του π δεσμού και τη δημιουργία στη θέση του δύο νέων σ δεσμών.
- Αντίστροφες των αντιδράσεων προσθήκης, είναι οι αντιδράσεις απόσπασης.





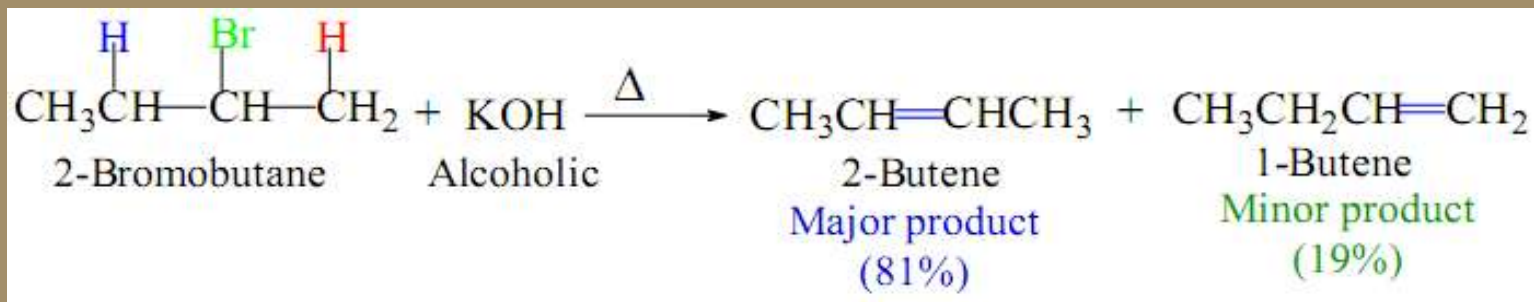
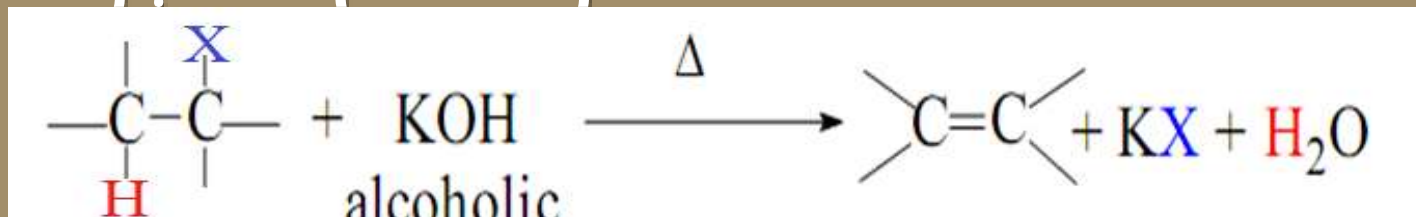
Παρασκευές Αλκενίων

Το αιθυλένιο, το προπυλένιο και το βουτένιο, βιομηχανικά παρασκευάζονται με θερμική πυρόλυση του φυσικού αερίου, (αλκάνια C_1-C_4) και της βενζίνης, (αλκάνια C_4-C_8). Η θερμική πυρόλυση, πραγματοποιείται απουσία καταλυτών στους $900^\circ C$. Η όλη διαδικασία συμπεριλαμβάνει και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών.



Άλλες κοινές μέθοδοι παρασκευής αλκενίων είναι οι:

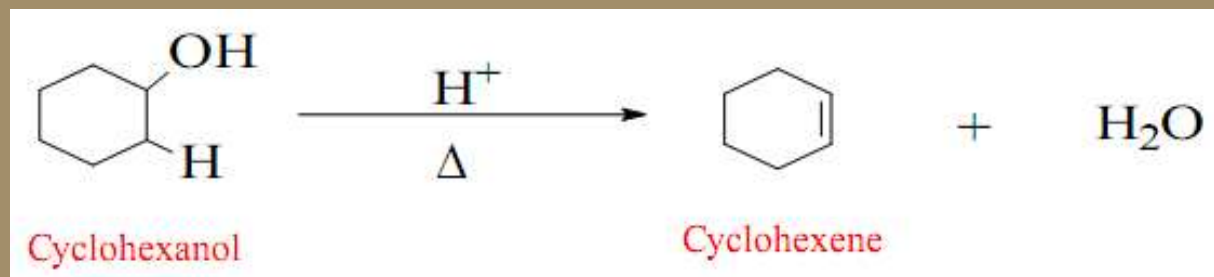
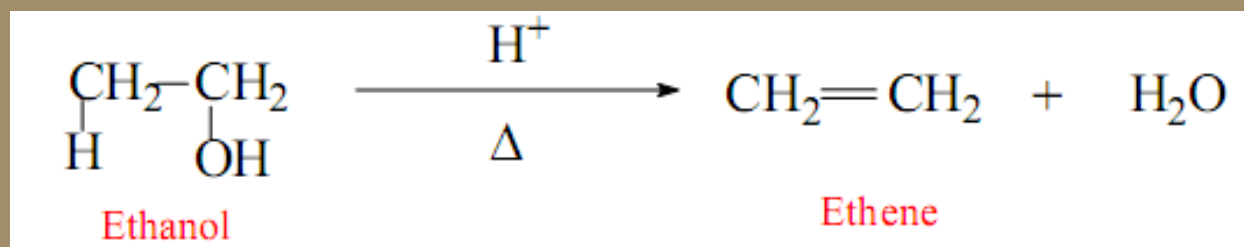
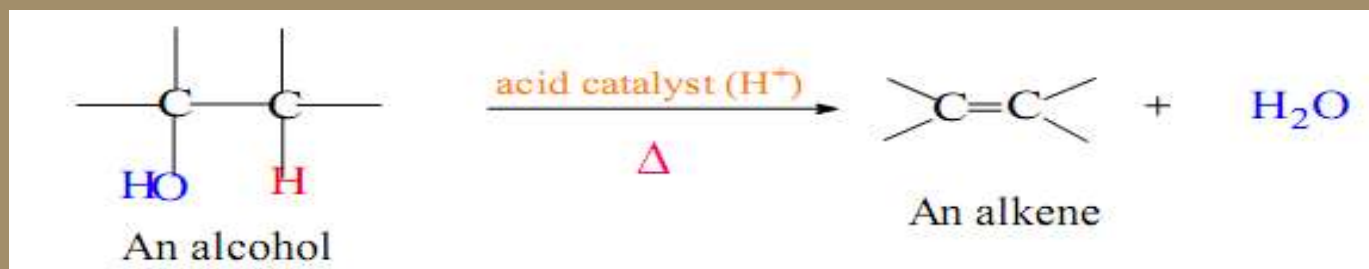
1. Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων, δηλαδή απόσπαση HX από αλκυλαλογονίδιο. Γίνεται με θέρμανση και παρουσία KOH.



Το κύριο προϊόν προβλέπεται με βάση τον κανόνα του Saytzeff και είναι το περισσότερο υποκατεστημένο αλκένιο, δηλαδή αυτό το οποίο έχει περισσότερους υποκαταστάτες συνδεδεμένους με τους άνθρακες του διπλού δεσμού.

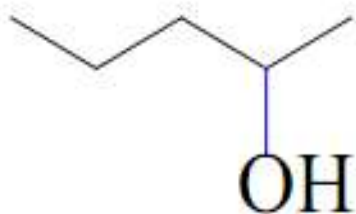


2. Αφυδάτωση αλκοολών, δηλαδή απόσπαση H_2O από αλκοόλες. Γίνεται παρουσία ισχυρού οξέος (H_2SO_4 στους $50\text{ }^\circ\text{C}$).

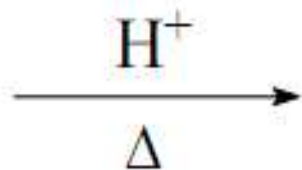




Η αφυδάτωση των αλκοολών, ακολουθεί επίσης τον κανόνα Saytzeff.



2-pentanol



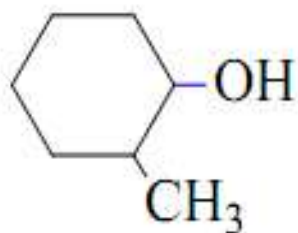
2-pentene

Major product

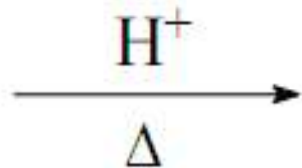


1-pentene

Minor product

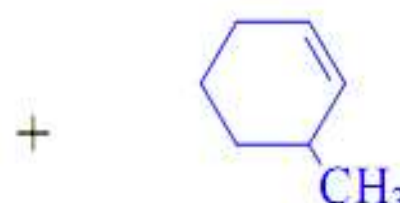


2-methylcyclohexanol



1-methylcyclohexene

Major product

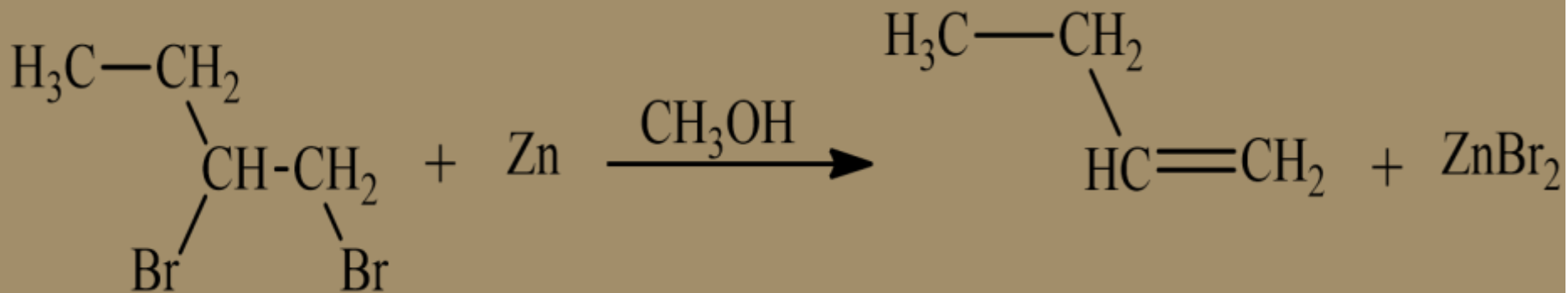
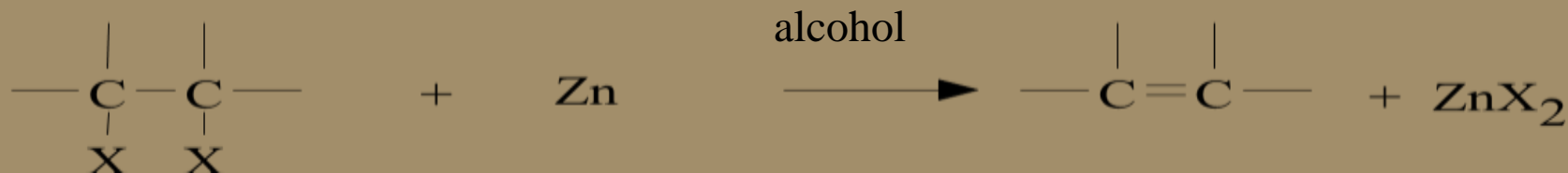


3-methylcyclohexene

Minor products

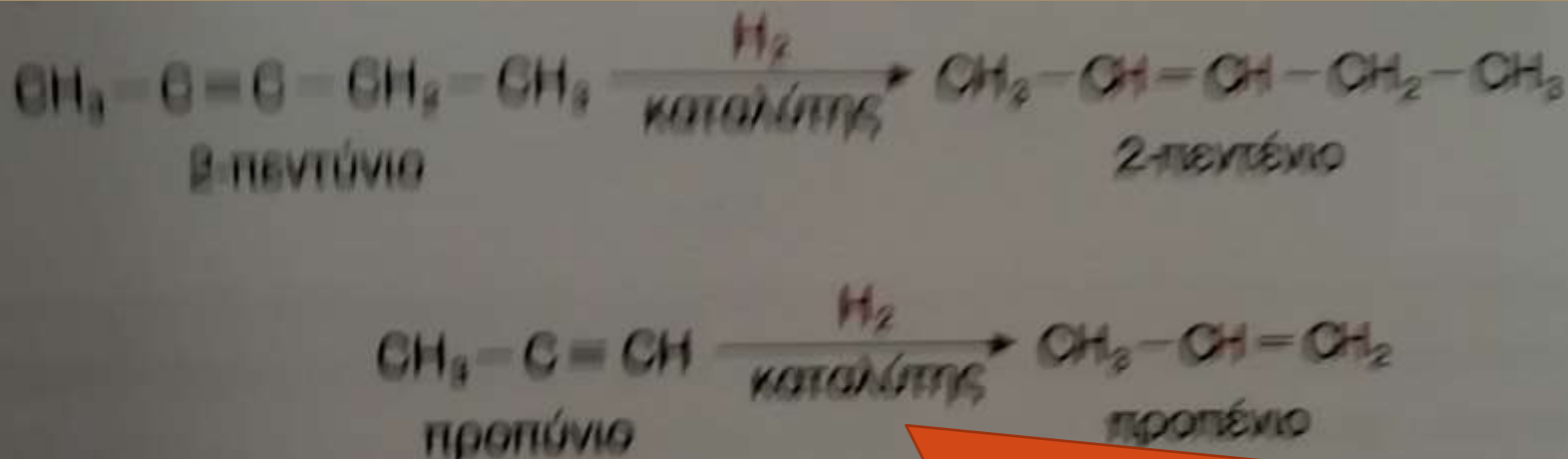


3. Απόσπαση αλογόνου από 1,2-διαλογονίδια. Πραγματοποιείται με επίδραση ψευδαργύρου.





4. Καταλυτική υδρογόνωση αλκινίων Πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη όπως Pt ή Pd.

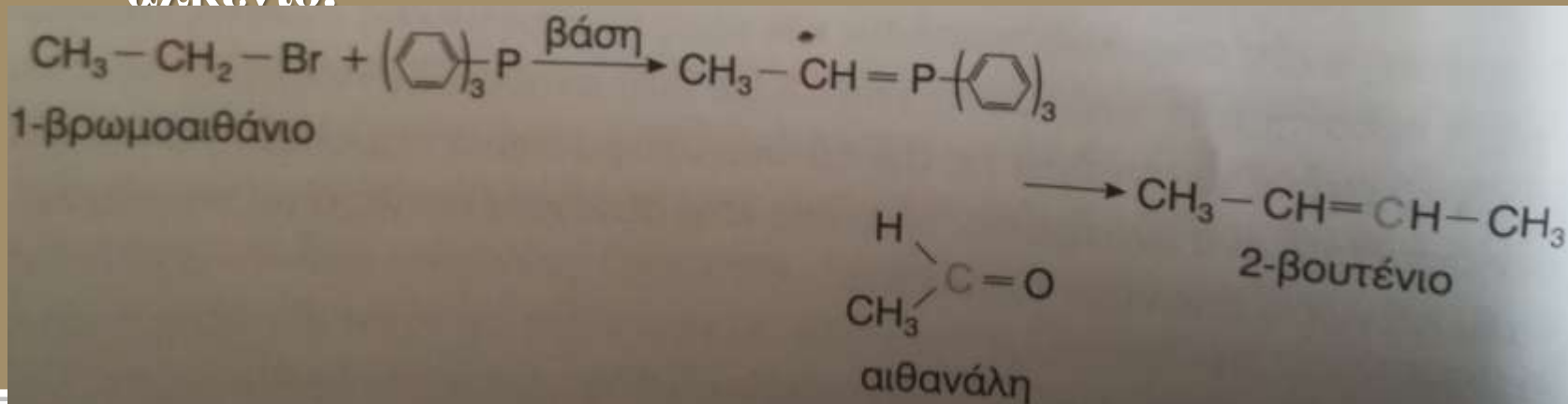


Για να σταματήσει η υδρογόνωση στο αλκένιο και να μην αναχθεί το αλκίνιο σε αλκάνιο, χρησιμοποιείται κατάλληλος καταλύτης μικρής δραστηριότητας, (καταλύτης Lindlar)

5. Αντίδραση Wittig. Σημαντική γιατί σε αντίθεση με την αφυδάτωση των αλκοολών ή την αφυδραλογόνωση των αλκυλαλογονιδίων 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 αλδεΰδη ή κετόνη και δίνει το αλκένιο.



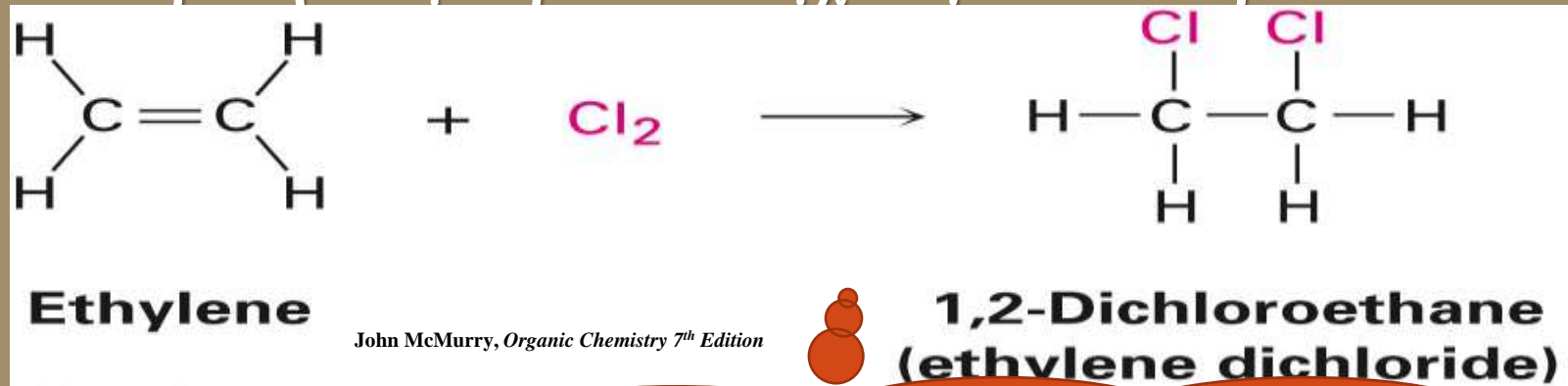


Αντιδράσεις αλκενίων



1. Προσθήκη αλογόνου σε αλκένια

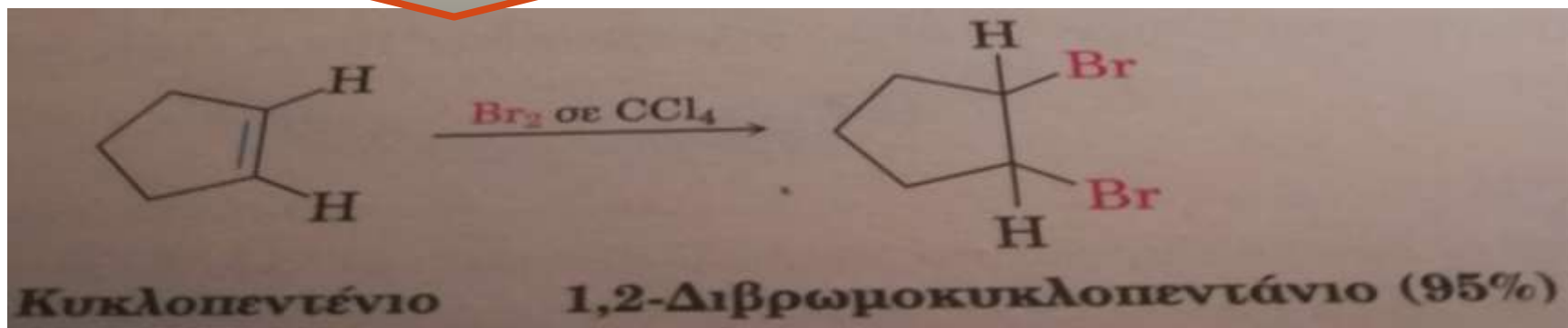
- Cl_2 και Br_2 , προστίθενται στο διπλό δεσμό και έτσι σχηματίζονται 1,2-διαλογονίδια, δηλαδή αλκυλαλογονίδια τα οποία έχουν 2 άτομα αλογόνου σε γειτονικούς άνθρακες.
- Το I_2 δεν αντιδρά, ενώ το F_2 είναι πολύ δραστικό και η αντίδραση δεν μπορεί να ελεγχθεί γιατί είναι βίαια.



Το αιθυλενοδιχλωρίδιο, χρησιμοποιείται και ως διαλύτης και ως πρώτη ύλη για την παρασκευή πολυβινυλοχλωριδίου (PVC)

Προσθήκη Br_2 σε αλκένια \rightarrow γρήγορος και απλός έλεγχος ύπαρξης ακορεστότητας. **Βρίσκει εφαρμογή στην τεχνολογία τροφίμων** για τον προσδιορισμό του βαθμού κορεσμού, (του αριθμού των δ.δ.) των λιπαρών ενώσεων.

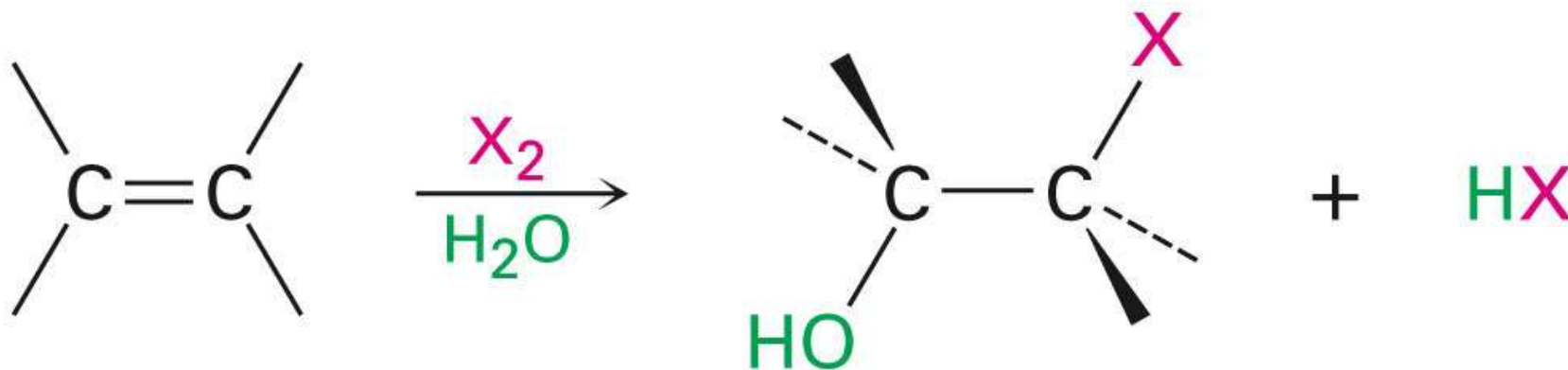
Σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθεται δείγμα ουσίας άγνωστης δομής και διαλύεται σε CCl_4 . Στη συνέχεια προσθέτονται στο διάλυμα στγ. Br_2 . Η εξαφάνιση άμεσα της κόκκινης χροιάς του Br_2 δείχνει ότι η ουσία είναι αλκένιο.



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

2. Σχηματισμός αλογονοϋδρίνης

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



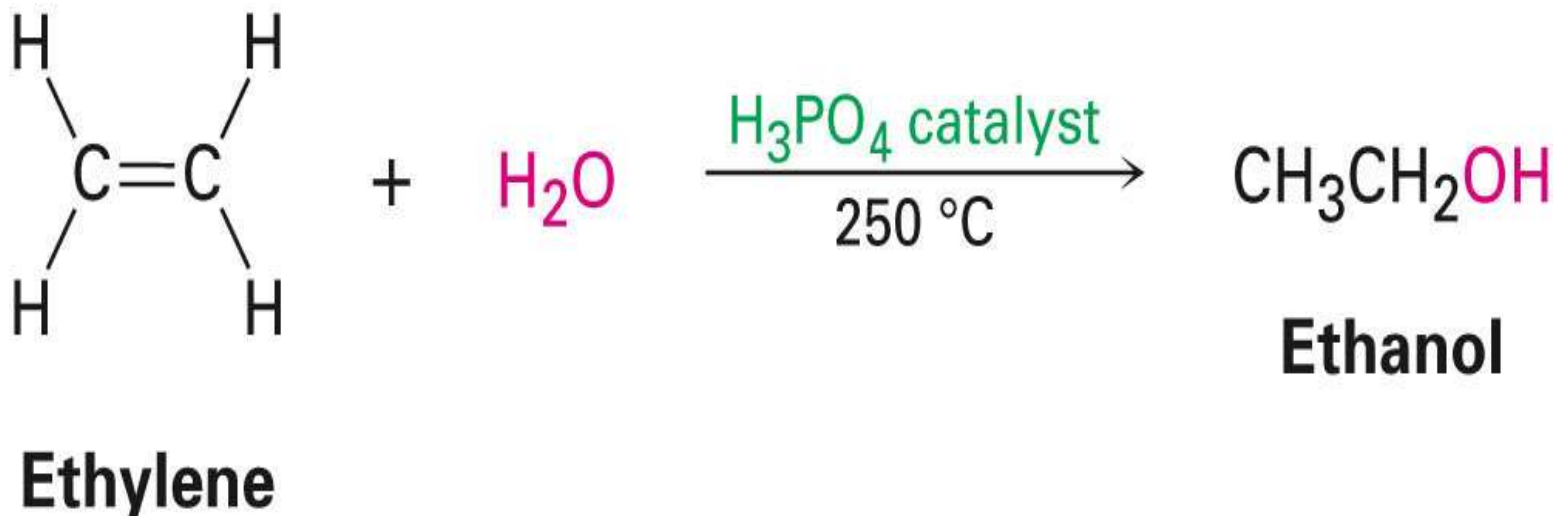
An alkene

A halohydrin



3. Ενυδάτωση → Προσθήκη H₂O σε αλκένια

- Σε βιομηχανικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας, χρησιμοποιούνται οξέα ως καταλύτες και πολύ υψηλές θερμοκρασίες.



John McMurry, *Organic Chemistry 7th Edition*

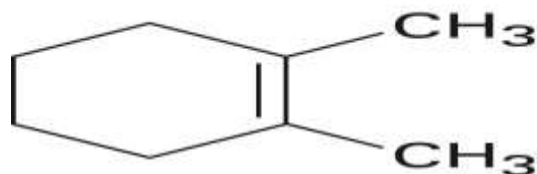


- Στα βιολογικά συστήματα, είναι σπάνιες οι αντιδράσεις ενυδάτωσης απλών αλκενίων που καταλύονται από οξέα. Για να πραγματοποιηθεί μια βιολογική αντίδραση ενυδάτωσης, πρέπει απαραίτητα ο δ.δ. να είναι δίπλα σε καρβονυλομάδα.
- Αντιδράσεις αφυδάτωσης σε βιολογικά συστήματα πραγματοποιούνται όταν η υδροξυλοομάδα βρίσκεται δύο άτομα C μακριά από μια καρβονυλομάδα. Σπάνια σε βιολογικές αντιδράσεις, γίνεται αφυδάτωση σε απλές αλκοόλες.



4. Αναγωγή αλκενίων - Καταλυτική υδρογόνωση

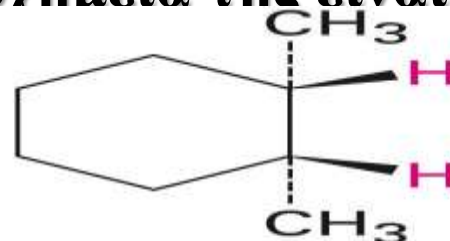
- Στην αναγωγή, σύμφωνα με την οργανική χημεία, προκαλείται αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C, λόγω:
 1. σχηματισμού δεσμού: C-H
 2. διάσπασης δεσμών: C-O C-N C-X
- Ως καταλύτες χρησιμοποιούνται Pt ή Pd. Το Pd σε κονιορτοποιημένη μορφή και προσροφημένο σε αδρανές υλικό όπως ο ενεργός άνθρακας, (Pd/C). Ο Pt με τη μορφή PtO₂. (Καταλύτης του Adams).
- Η αντίδραση ξεκινά με την προσρόφηση του H₂ στο στερεό καταλύτη και είναι ετερογενής. Η στερεογονικότητα της είναι *syn*.



1,2-Dimethyl-cyclohexene



John McMurry, *Organic Chemistry 7th Edition*



***cis*-1,2-Dimethyl-cyclohexane (82%)**

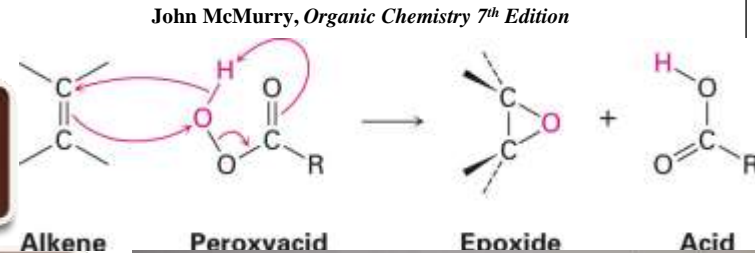


5. Οξείδωση αλκενίων

Κατά την οξείδωση στην οργανική χημεία, προκαλείται μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C λόγω:

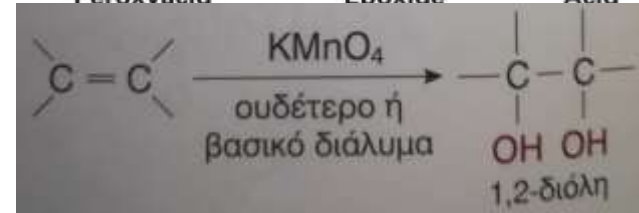
1. Σχηματισμού δεσμών: C-O C-N C-X
2. Διάσπασης δεσμού: C-H

5^α. Κατεργασία αλκενίων με υπεροξύ. Σχηματισμός εποξειδίων.



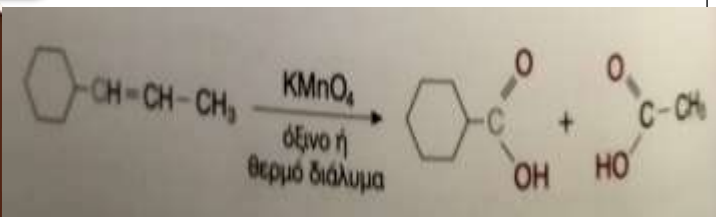
Οξείδωση Αλκενίων

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

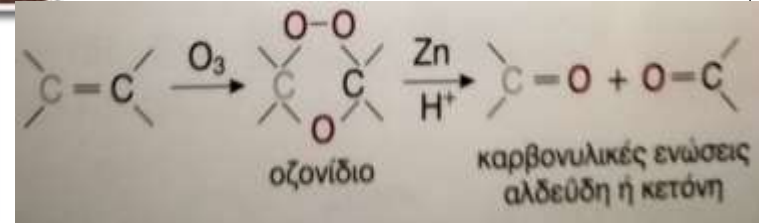


Εικόνες προερχόμενες από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008

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

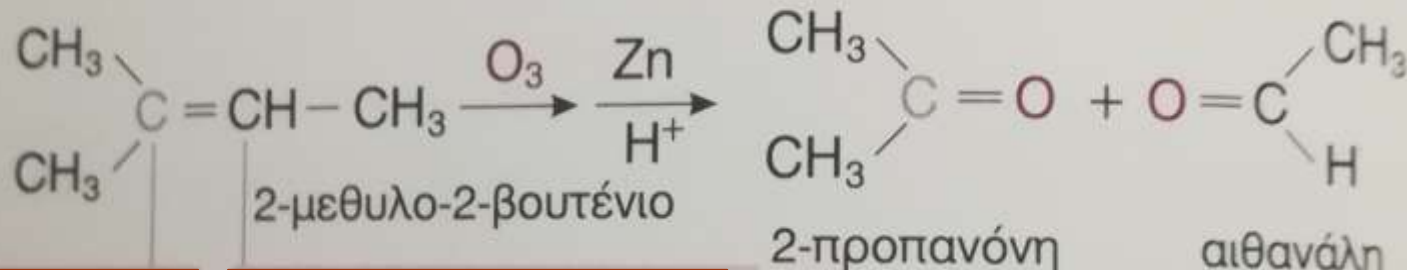


5^δ. Οξειδωτική διασπαση αλκενίων –Οζονόλυση. Σχηματισμός καρβονυλικών ενώσεων. (Κετόνη ή και αλδεΐδη)



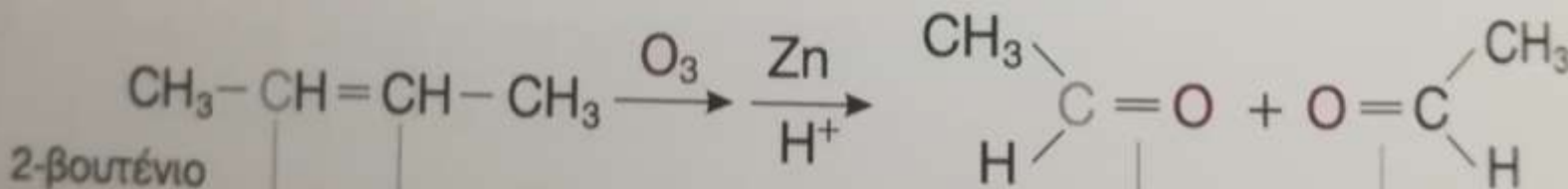


Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις , Αθ. Σταμούλης, 2008



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.



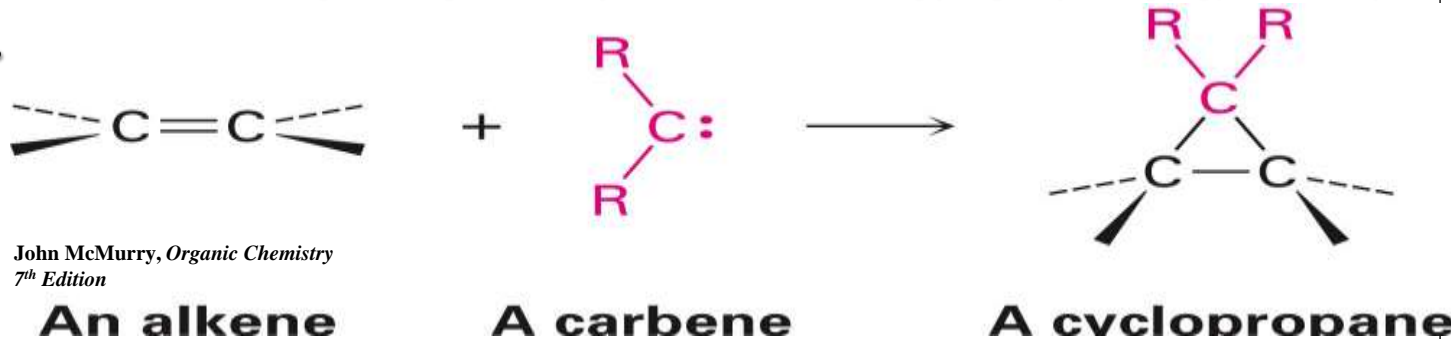
Οι δύο C του δ.δ.
έχουν H άρα
θα σχηματιστούν 2
αλδεΐδες.

2 μόρια αιθανάλης,
διότι το αλκένιο ήταν
συμμετρικό.



6. Προσθήκη καρβενίων σε αλκένια. Σχηματισμός κυκλοπροπανίων

- Καρβένια $R_2C:$,
- Τα καρβένια είναι ηλεκτρικά ουδέτερα μόρια. Περιέχουν δισθενή άνθρακα με έξι μόνο ηλεκτρόνια σθένους.
- Είναι εξαιρετικά δραστικά, δημιουργούνται ως ενδιάμεσα προϊόντα και 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.



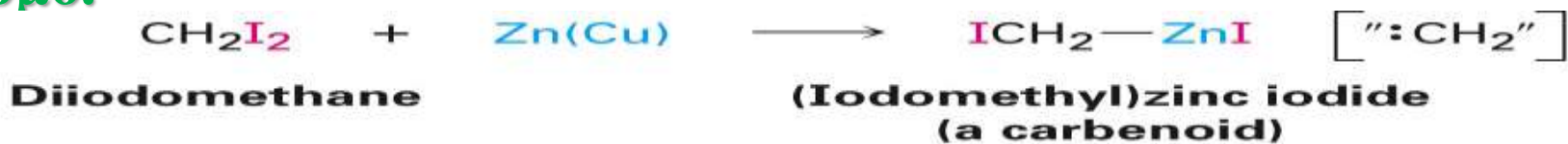


7. Αντίδραση Simmons-Smith

Η καλύτερη μέθοδος για παρασκευή μη αλογονομένων κυκλοπροπανίων.

- **Δεν σχηματίζονται καρβένια.** Συμμετέχει ένα καρβενοειδές είδος, (συμπλοκοποιημένο με μέταλλο, αντιδραστήριο ανάλογης δραστηρότητας με αυτή του καρβένιου). Δημιουργείται από την αντίδραση διωδομεθανίου με κράμα ψευδαργύρου-χαλκού σχηματίζει ιωδιούχος (ιωδομεθυλο)ψευδάργυρος.
- **Ο ICH_2ZnI , παρουσία αλκενίου μεταφέρει ομάδα CH_2 : στο διπλό δεσμό.**

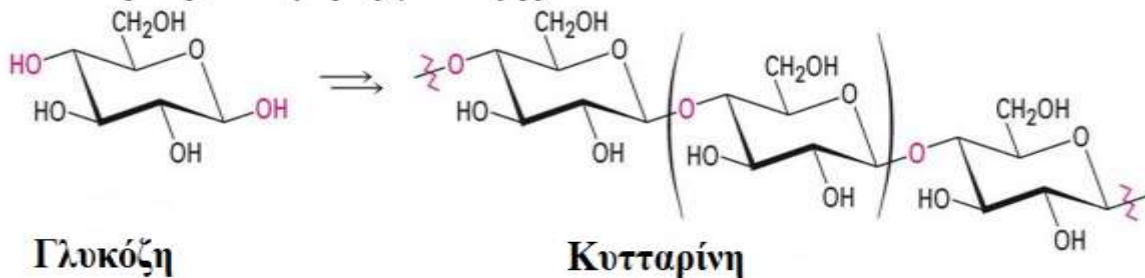
John McMurry, *Organic Chemistry 7th Edition*



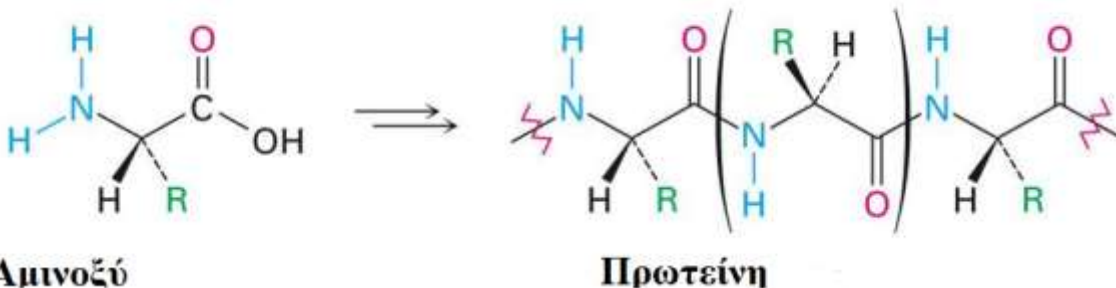
8. Πολυμερισμός

- Ένα πολυμερές, είναι ένα πολύ μεγάλο μόριο, που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες απλούστερων μορίων, που λέγονται μονομερή.

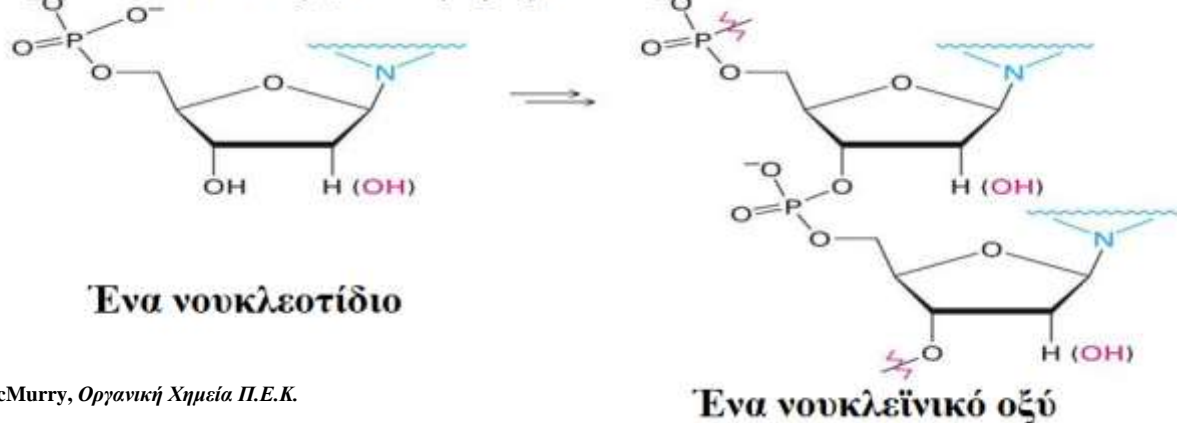
Κυτταρίνη, πολυμερές γλυκόζης




Πρωτεΐνη, πολυμερές αμινοξέων



Νουκλεϊνικό οξύ, πολυμερές νουκλεοτιδίων





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.

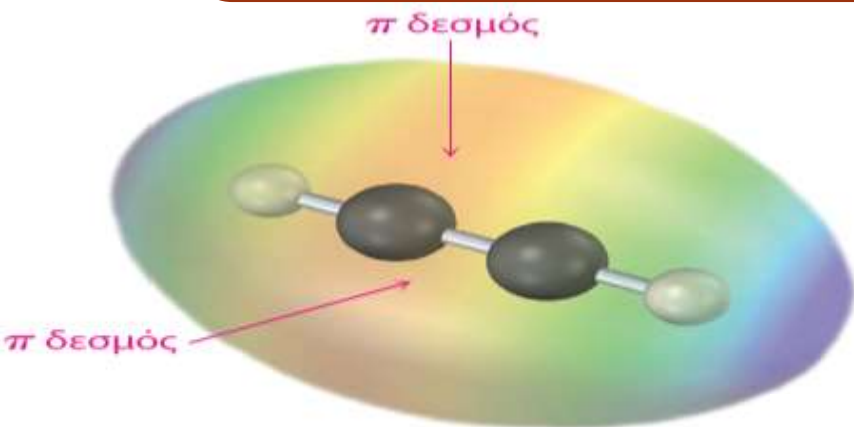


A polygyne detected in interstellar space

© 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.

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.*

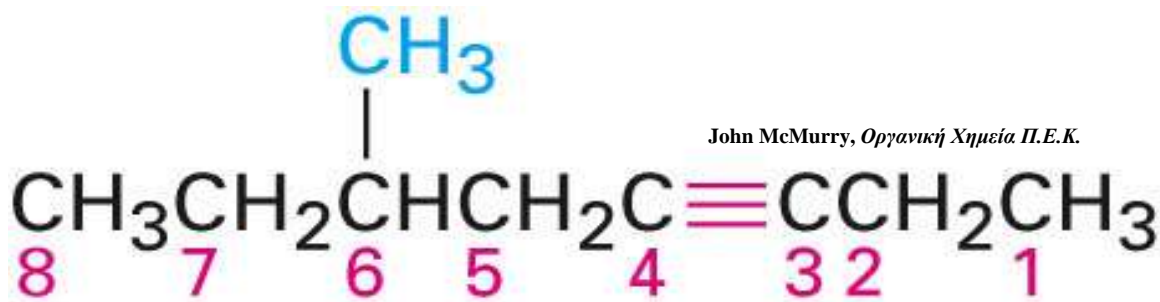


Ο τριπλός δεσμός $C\equiv C$, είναι βραχύτερος και ισχυρότερος από τον απλό ($C-C$) και τον διπλό δεσμό, ($C=C$).

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..



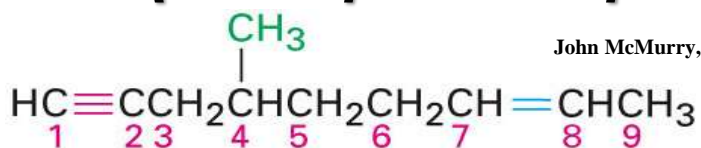
6-Μεθυλο-3-οκτύνιο

Νέος τρόπος:

6-Μεθυλοκτ-3-ύνιο

Όνοματολογία αλκυνίων

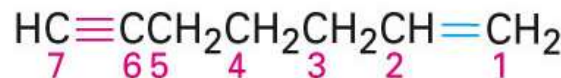
- Ενώσεις που περιέχουν διπλό και τριπλό δεσμό ονομάζονται ενύνια.
- Η αρίθμηση ενός ενύνιου, ξεκινά από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα στον πρώτο πολλαπλό δεσμό, (διπλό ή τριπλό).



4-Μεθυλο-7-εννεεν-1-ύνιο

Νέος τρόπος:

4-Μέθυλοεννε-7-εν-1-ύνιο

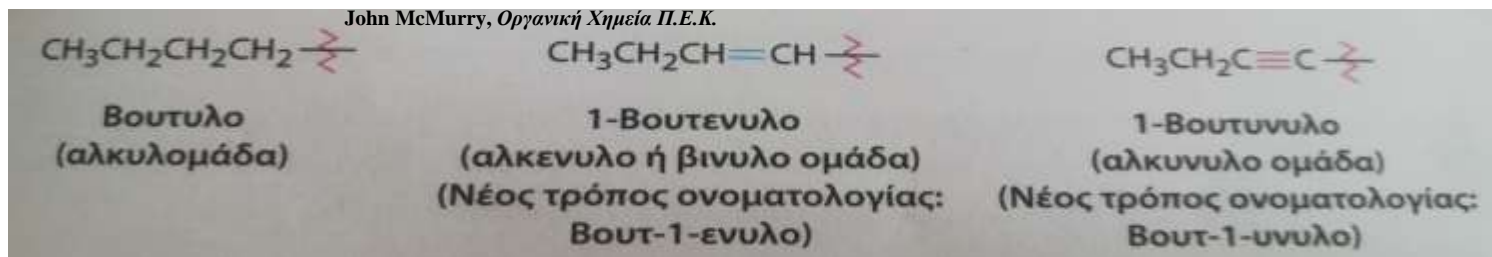


1-Επτεν-6-ύνιο

Νέος τρόπος:

Επτ-1-εν-6-ύνιο

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

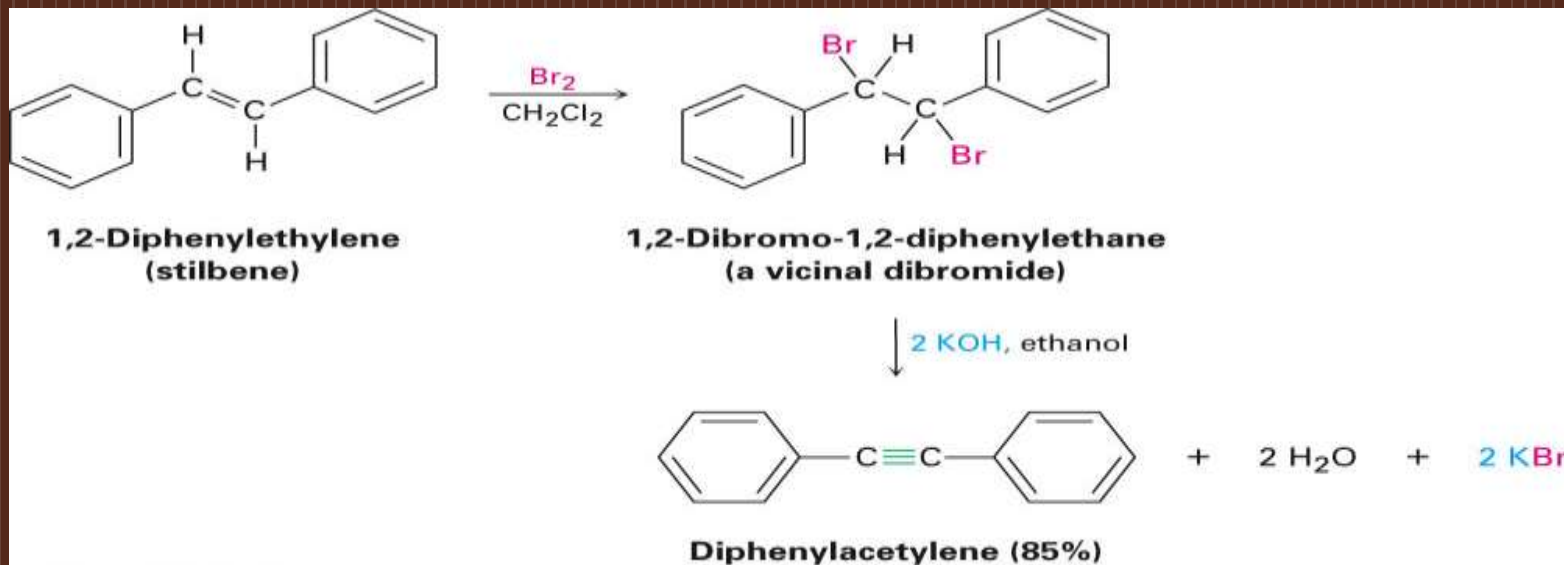


Αντιδράσεις σύνθεσης αλκυνίων

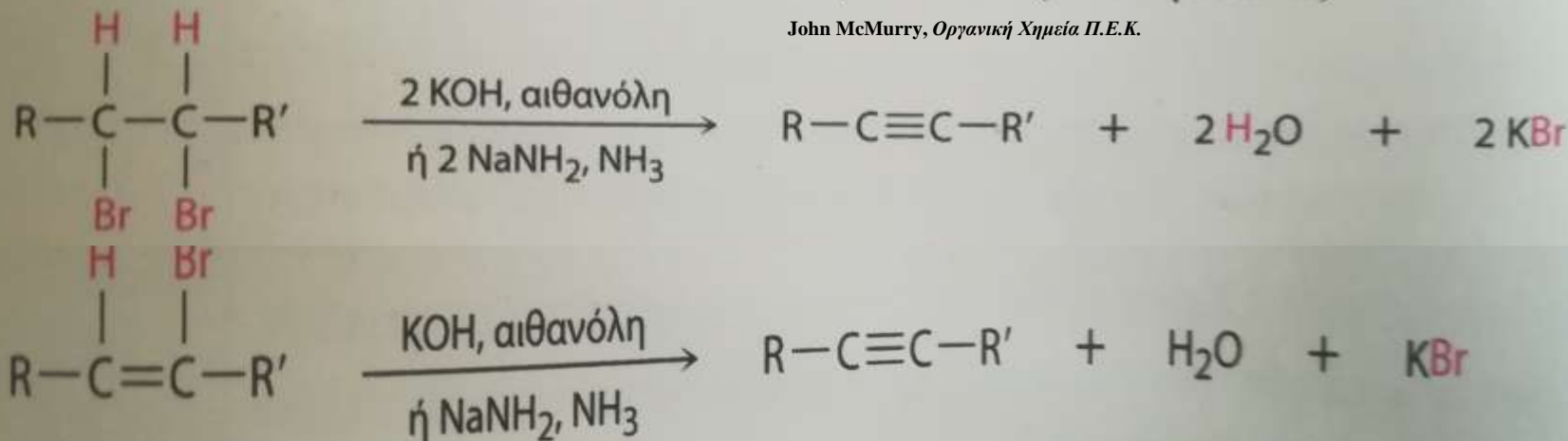
1. Επίδραση νερού σε καρβίδιο του ασβεστίου, (CaC_2), δίνει ακετυλένιο, ένωση με μεγάλη βιομηχανική σημασία.



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



© 2007 Thomson Higher Education

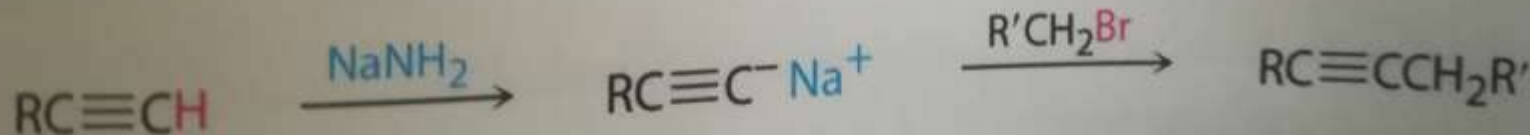


3. Αλκυλίωση ακραίων αλκυνίων. Βασίζεται στη μικρή οξύτητα που παρουσιάζουν τα ακραία αλκύνια.



Ακετυλένιο

Ακραίο αλκύνιο



Ακραίο αλκύνιο

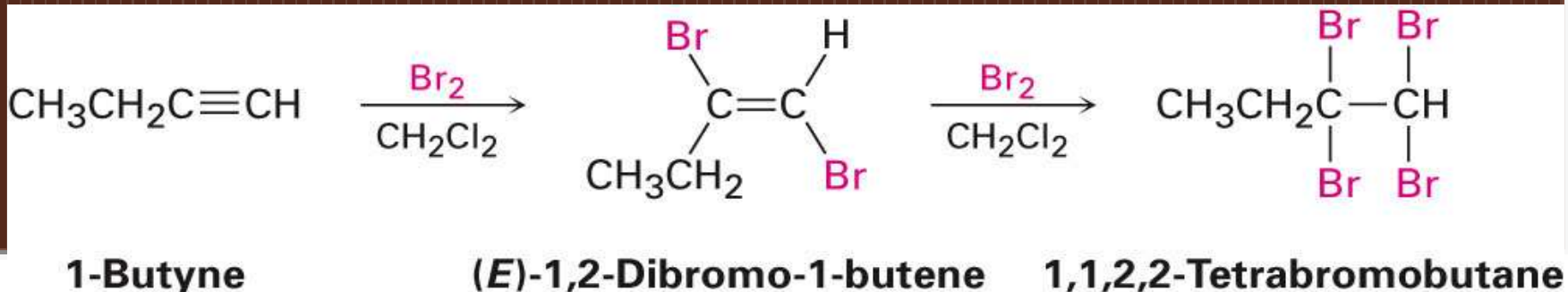
Εσωτερικό αλκύνιο

Χημικές ιδιότητες αλκυνίων

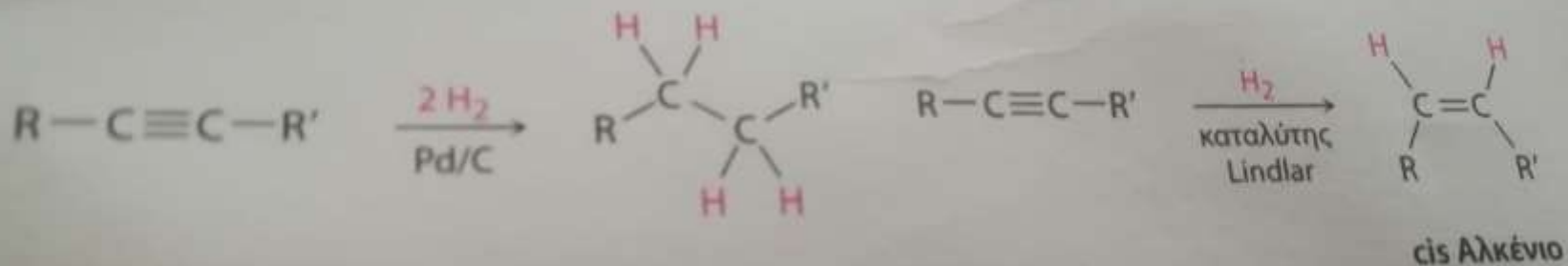
Στη χημεία των αλκυνίων, κυριαρχούν οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, όπως ακριβώς και στα αλκένια.

1. Προσθήκη Cl_2 και Br_2

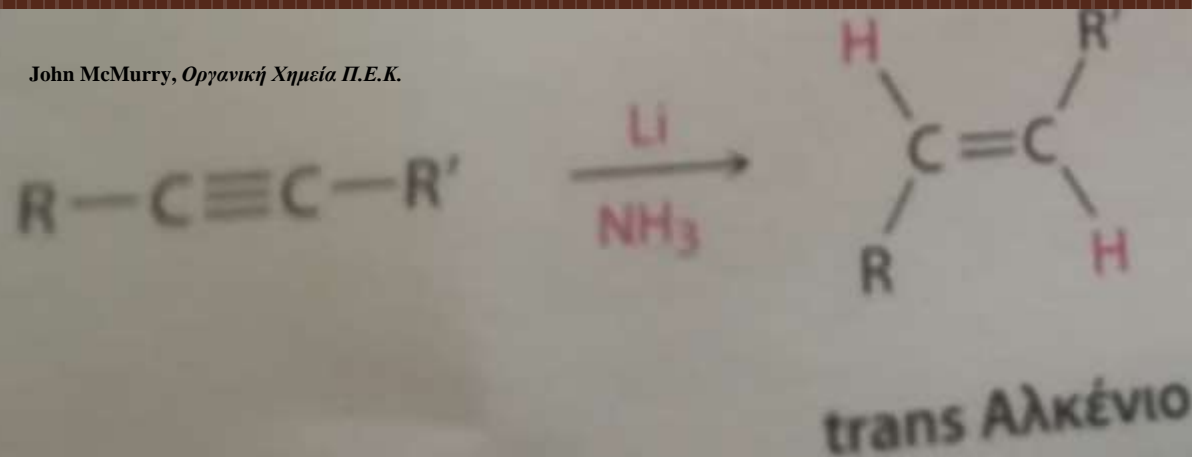
- Η αρχική προσθήκη συνήθως δίνει trans ενδιάμεσο προϊόν.
- Μπορεί να σταματήσει σε αυτό το στάδιο εάν προστεθεί ένα γραμμοϊσοδύναμο Cl_2 ή Br_2 .
- Το τελικό προϊόν που προκύπτει με περίσσεια αντιδραστηρίου είναι τετρααλογονίδιο.



4. Καταλυτική υδρογόνωση. Αναγωγή αλκυνίων



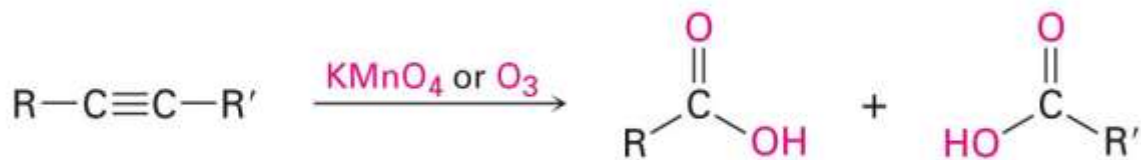
John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*



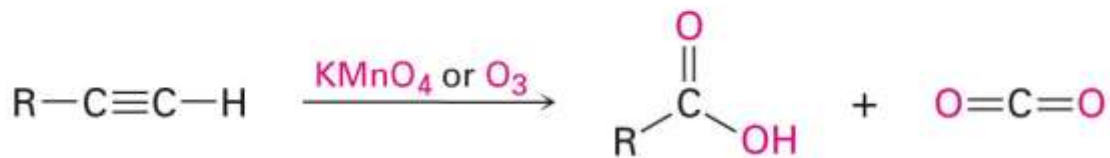
John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

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.

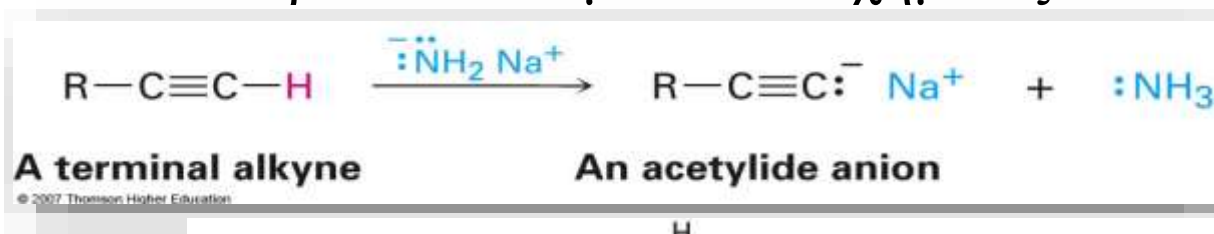


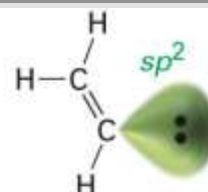
Table 8.1 Acidity of Simple Hydrocarbons

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



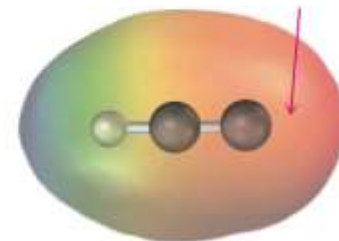
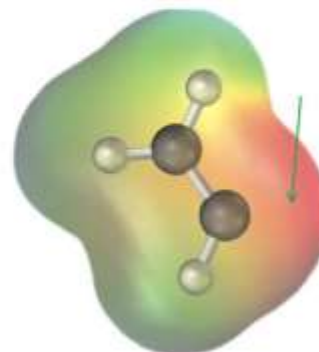
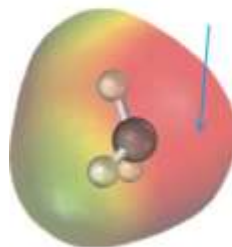
Alkyl anion
25% s



Vinylic anion
33% s



Acetylide anion
50% s



Less stable

Stability

More stable



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**