



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Οργανική Χημεία Ι

Ενότητα: 8^η Διάλεξη – 10/3/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Πανεπιστήμιο Κρήτης



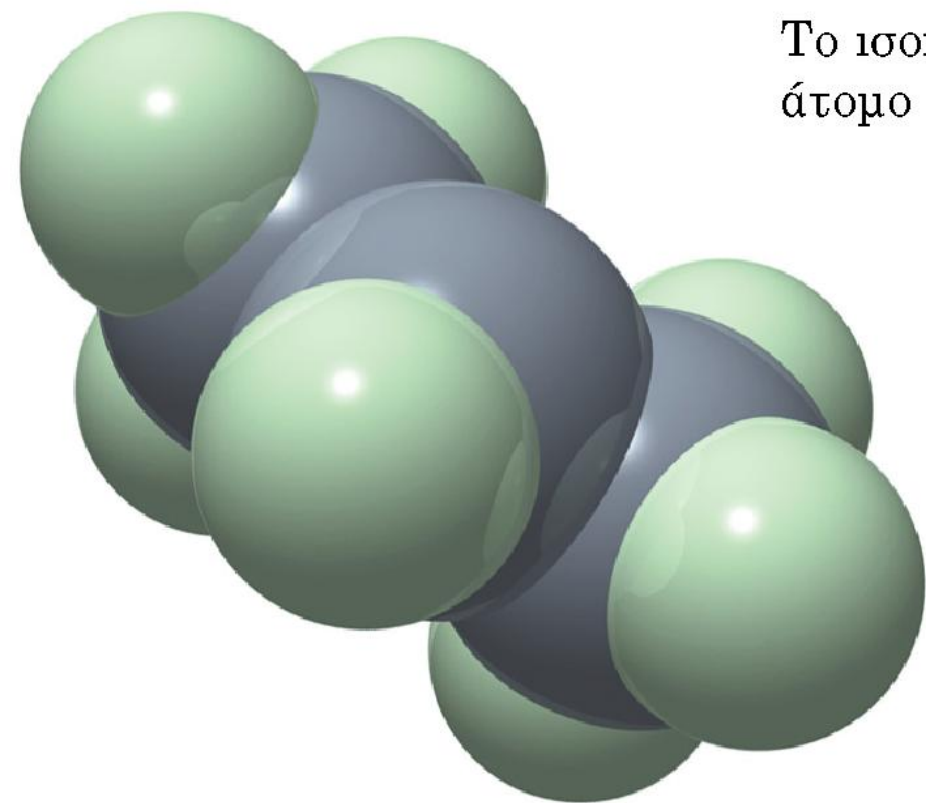
Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



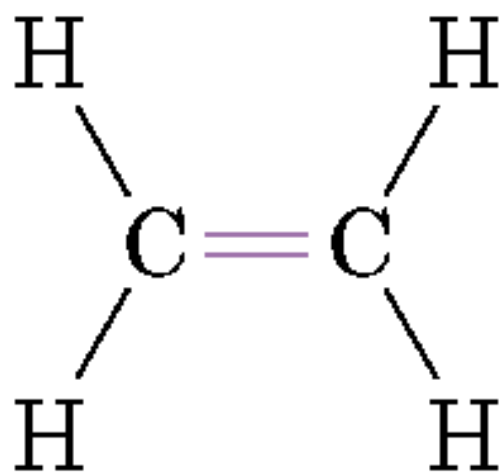
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

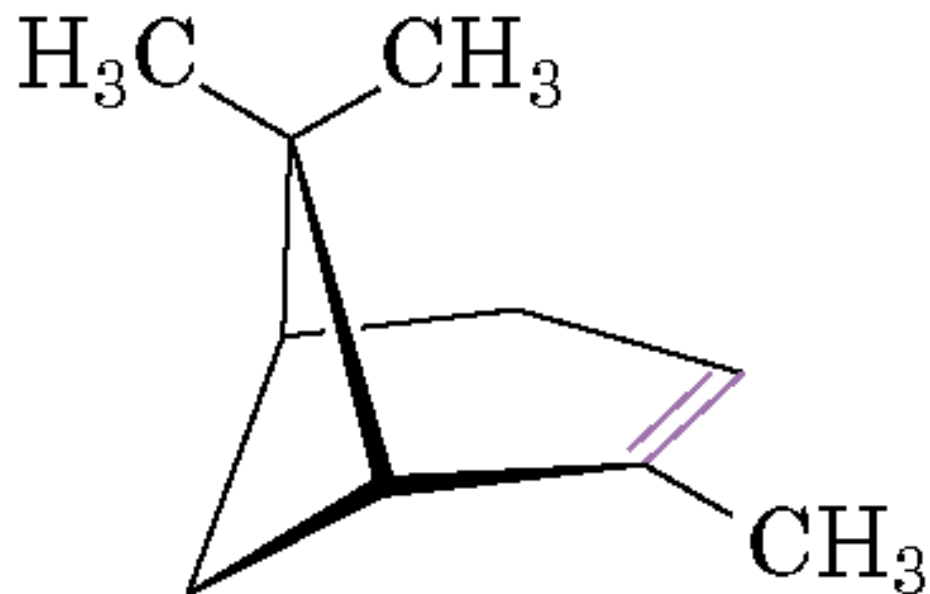




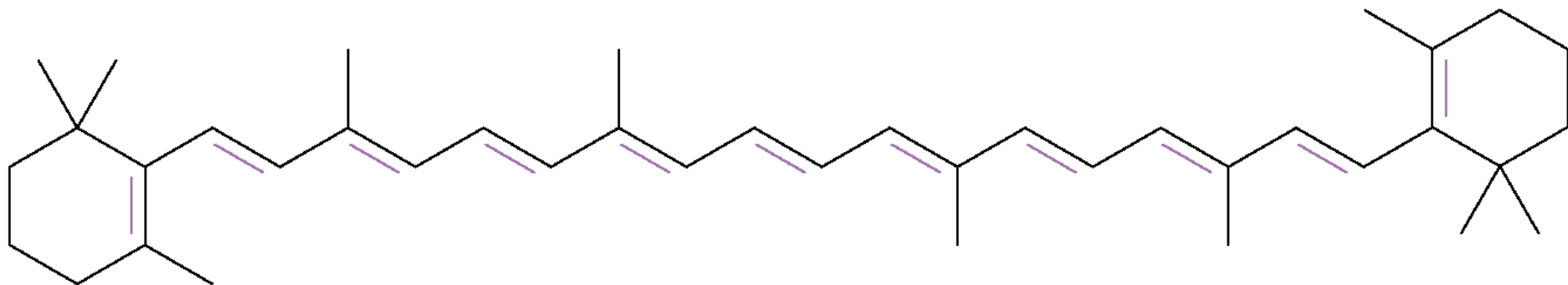
Το ισοπρόπυλο κατιόν έχει ένα επίπεδο τρισθενές άτομο άνθρακα, με ένα κενό τροχιακό p .



Αιθυλένιο

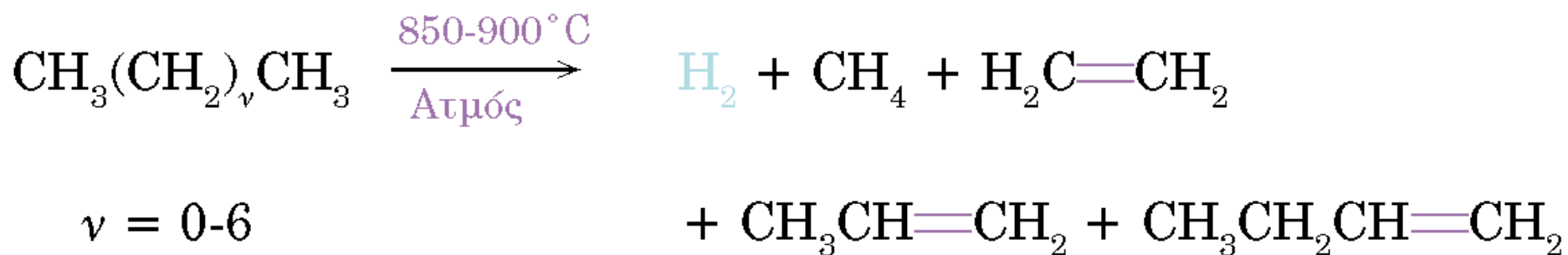


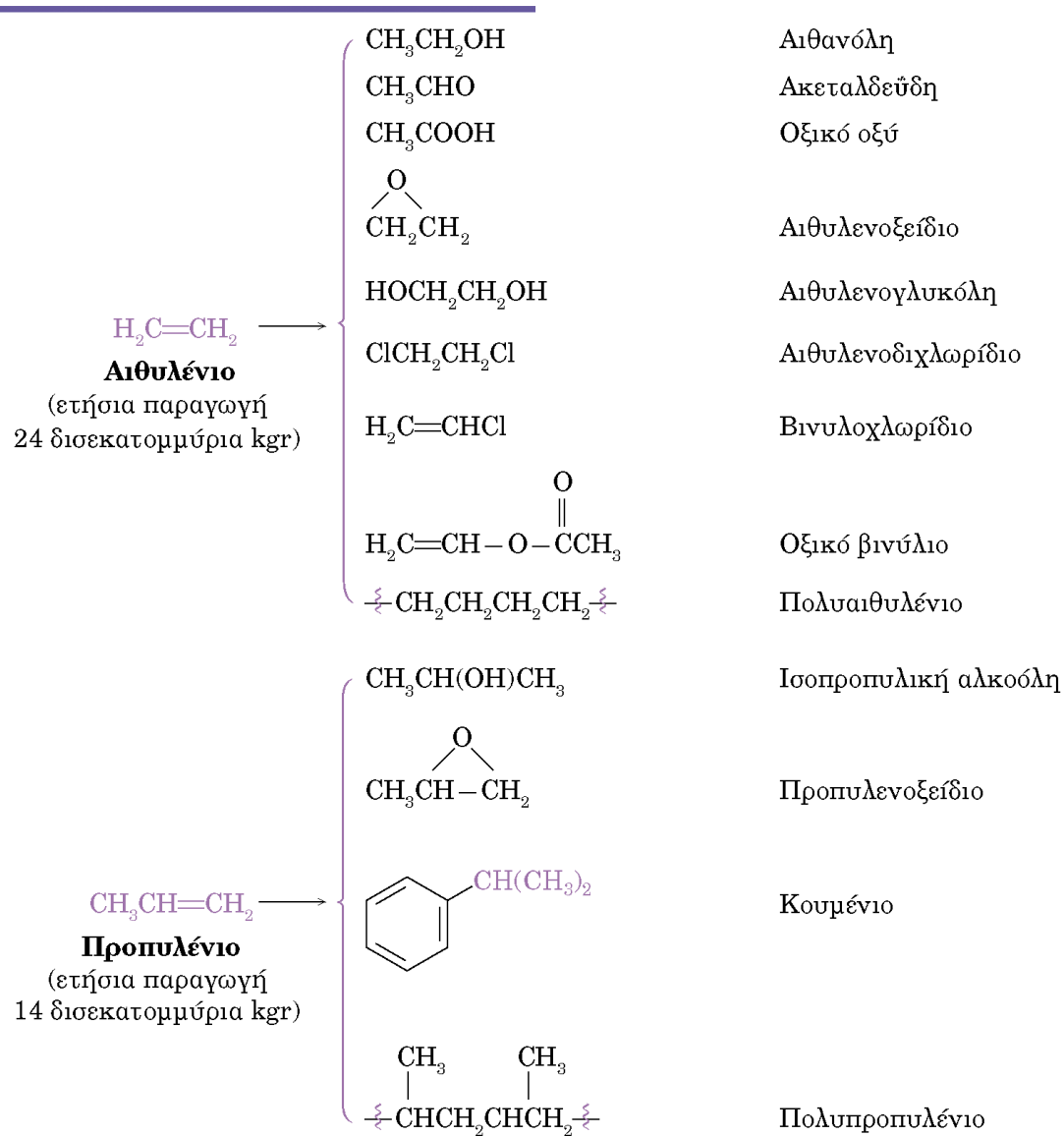
***α*-Πινένιο**



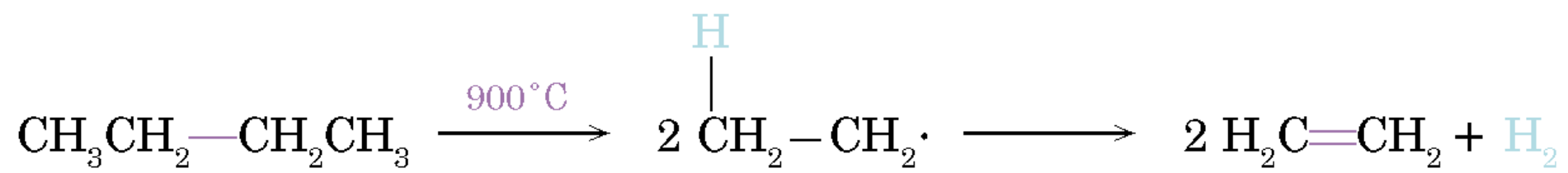
***β*-Καροτένιο**

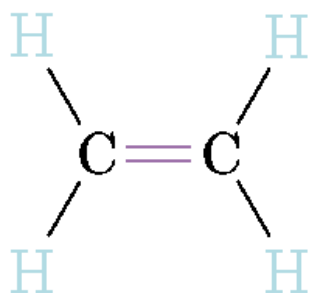
(πορτοκαλόχρωη πρόδρομη ουσία της βιταμίνης Α)





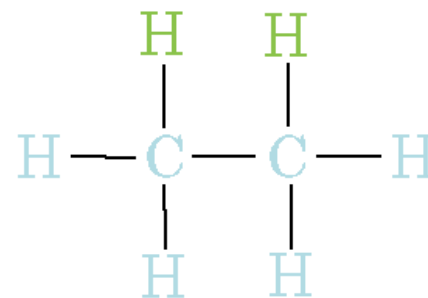
Σχήμα 6.1 Ενώσεις που παρασκευάζονται βιομηχανικά από αιθυλένιο (αιθένιο) και προπυλένιο (προπένιο).





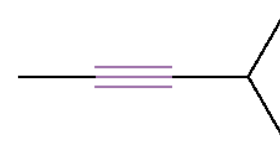
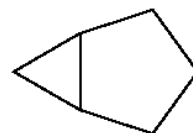
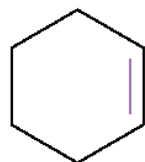
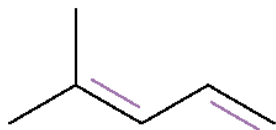
Αιθυλένιο: C₂H₄

(λιγότερα υδρογόνα – ακόρεστο)



Αιθάνιο: C₂H₆

(περισσότερα υδρογόνα – κορεσμένο)



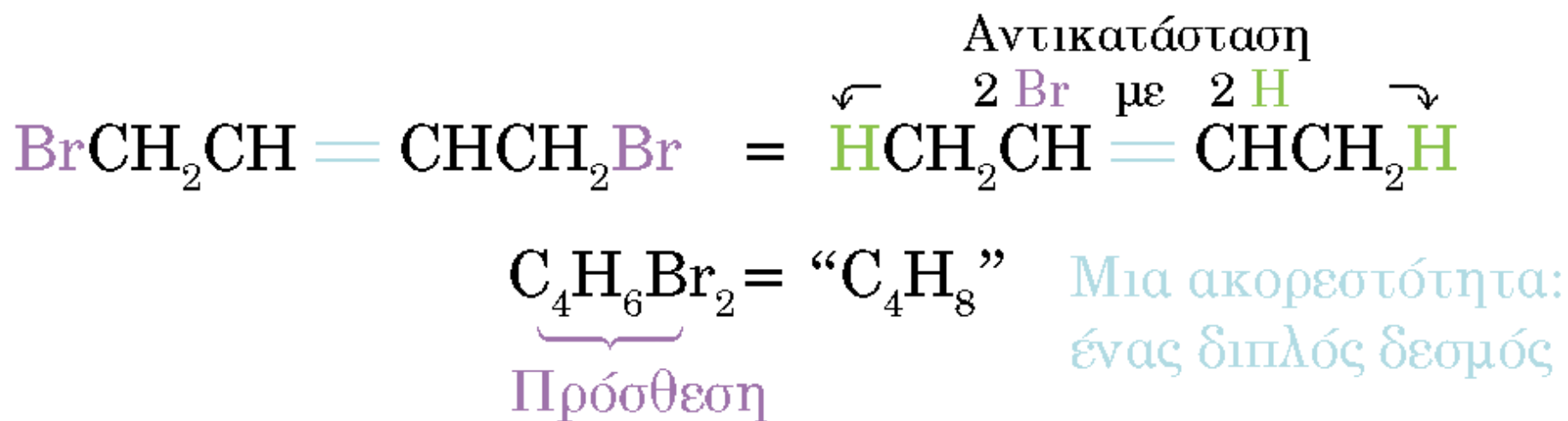
4-Μεθυλο-1,3-πενταδιένιο
(δύο διπλοί δεσμοί)

Κυκλοεξένιο
(ένας δακτύλιος,
ένας διπλός δεσμός)

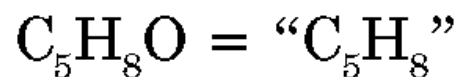
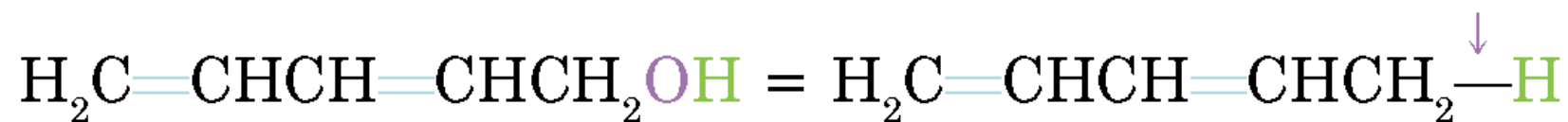
Δικυκλο[3.1.0]εξάνιο
(δύο δακτύλιοι)

4-Μεθυλο-2-πεντύνιο
(ένας τριπλός δε-
σμός)

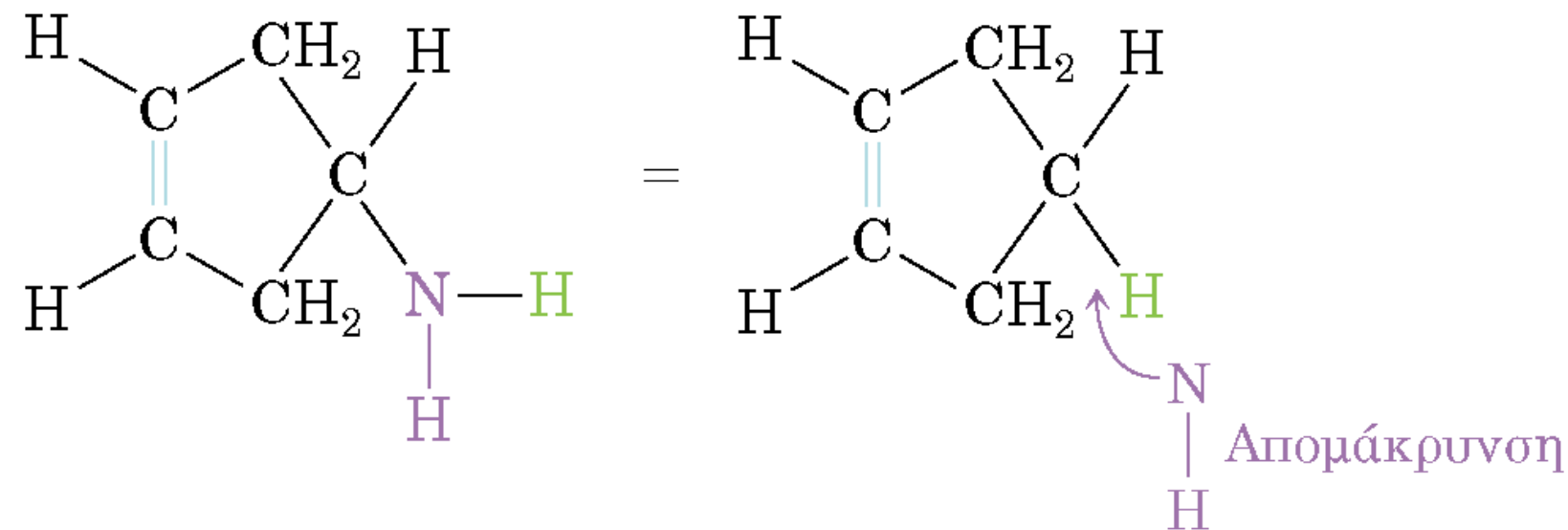


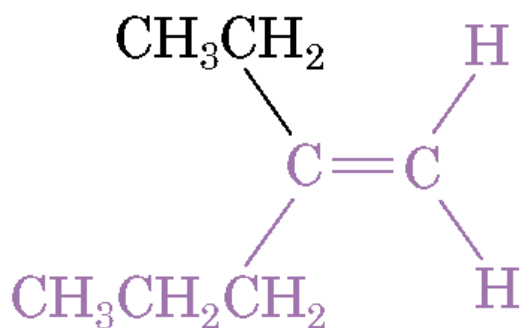


Το O απομακρύνθηκε από εδώ

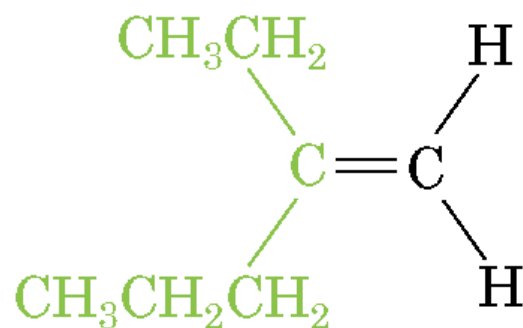


Δύο ακορεστότητες:
δύο διπλοί δεσμοί

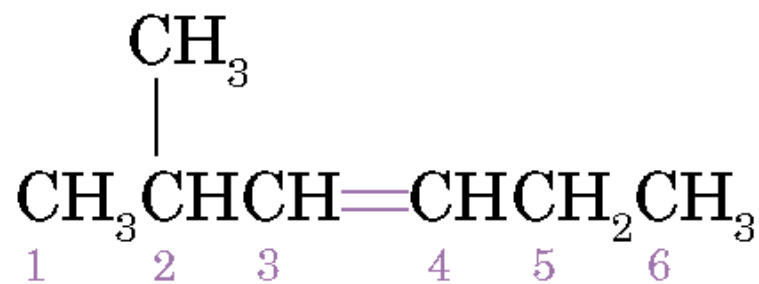
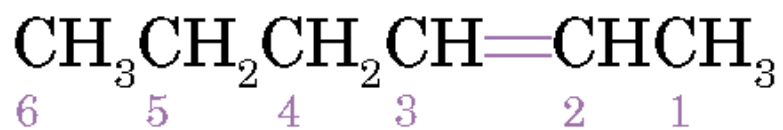


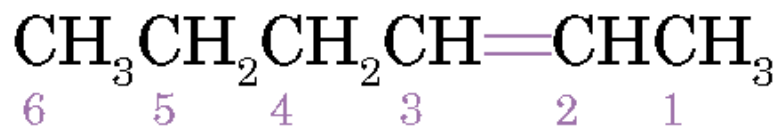


Ονοματίζεται ως πεντένιο

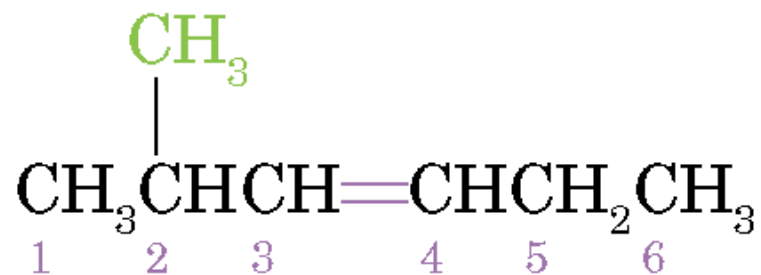


ΟΧΙ ως εξένιο, δεδομένου ότι ο διπλός δεσμός δεν περιλαμβάνεται στην αλυσίδα των έξι ανθράκων

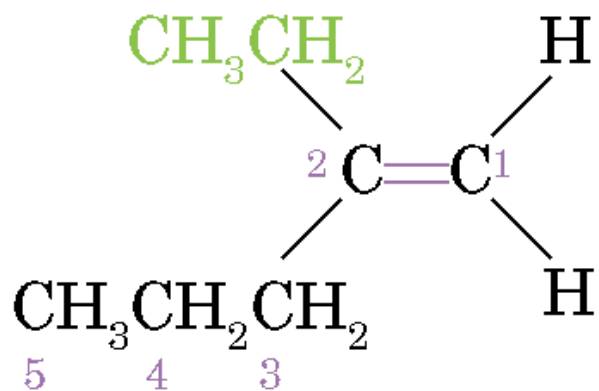




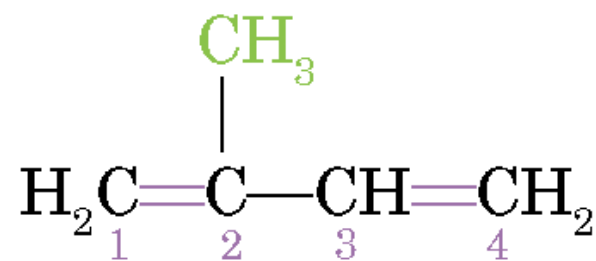
2-Εξένιο



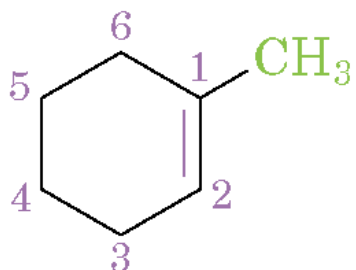
2-Μεθυλο-3-εξένιο



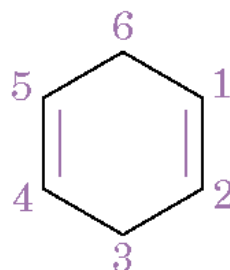
2-Αιθυλο-1-πεντένιο



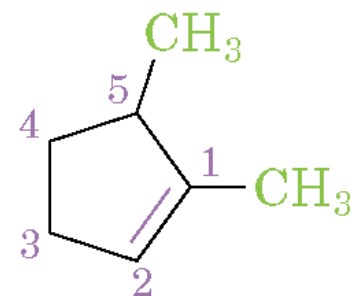
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο



1-Μεθυλοκυκλοεξένιο



1,4-Κυκλοεξαδιένιο

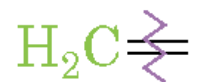


1,5-Διμεθυλοκυκλοπεντένιο

Πίνακας 6.1 Εμπειρικές ονομασίες ορισμένων αλκενίων.*

<i>Ένωση</i>	<i>Συστηματική ονομασία</i>	<i>Εμπειρική ονομασία</i>
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	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
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1,3-Πενταδιένιο	Πιπερυλένιο

* Τόσο οι εμπειρικές όσο και οι συστηματικές ονομασίες αναγνωρίζονται από την IUPAC.



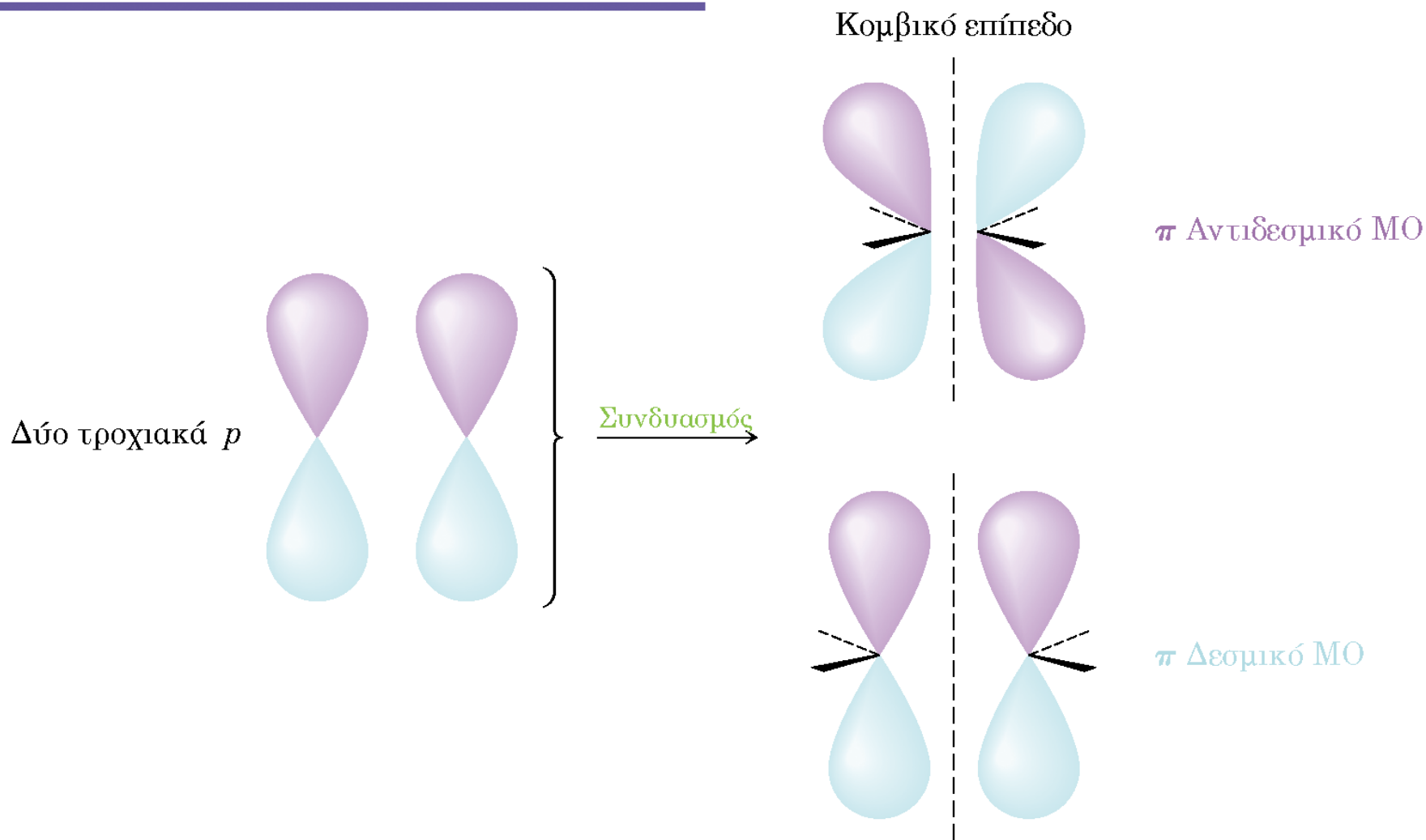
Μεθυλενική ομάδα



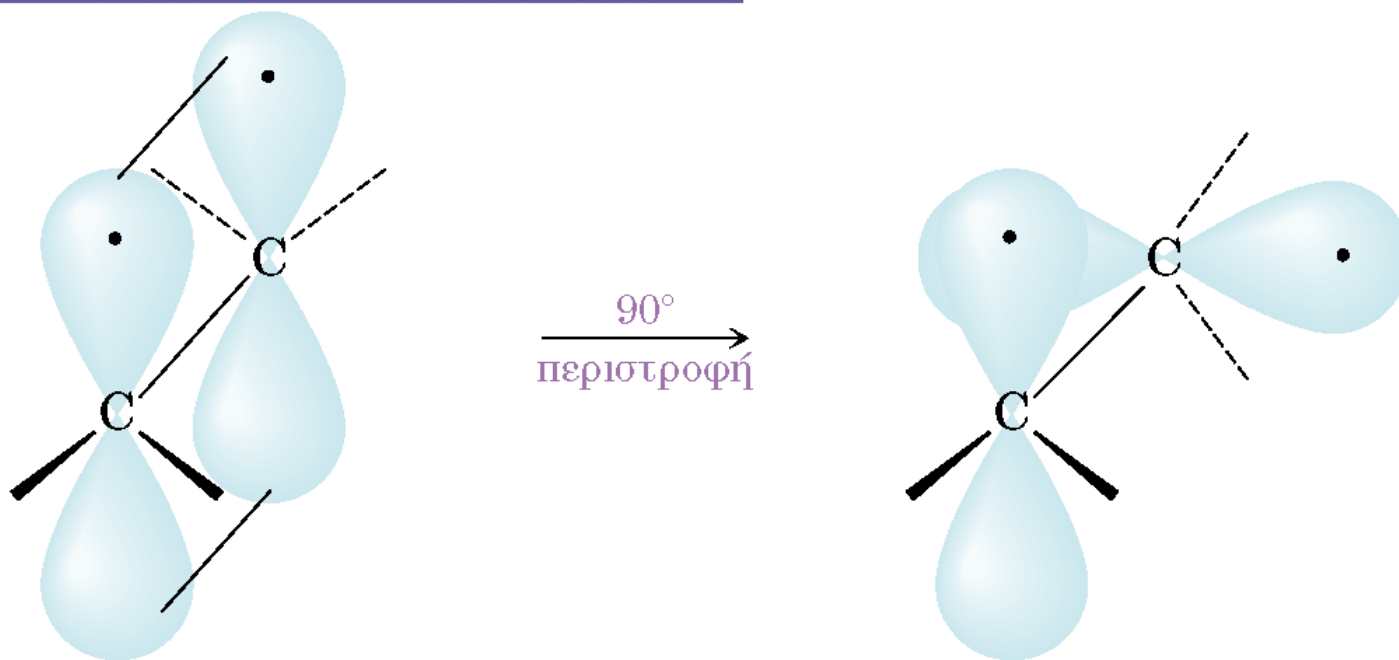
Βίνυλο ομάδα



Άλλυλο ομάδα



Σχήμα 6.2 Περιγραφή με μοριακά τροχιακά του π δεσμού C–C. Το π δεσμικό ΜΟ δημιουργείται από έναν προσθετικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών και είναι πλήρες. Το π αντιδεσμικό ΜΟ δημιουργείται από έναν αφαιρετικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών και είναι κενό.

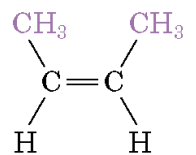
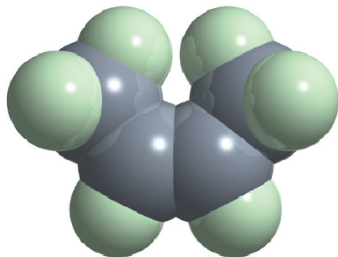


δεσμός π
(τα τροχιακά p είναι παράλληλα)

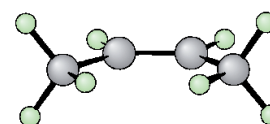
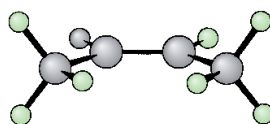
Διασπασμένος δεσμός π , κατόπιν περιστροφής
(τα τροχιακά p είναι κάθετα)

Σχήμα 6.3 Για να λάβει χώρα περιστροφή γύρω από έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, θα πρέπει να διασπαστεί ο δεσμός π .

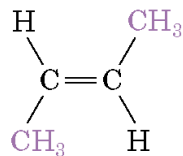
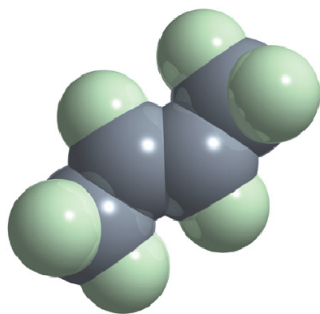
Ισχύς δεσμού C=C στο αιθυλένιο ($\sigma + \pi$)	611 kJ/mol (146 kcal/mol)
Ισχύς δεσμού C—C στο αιθάνιο (μόνον σ)	376 kJ/mol (90 kcal/mol)
<hr/>	
Διαφορά (μόνον ο δεσμός π)	235 kJ/mol (56 kcal/mol)



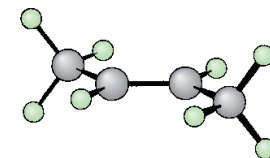
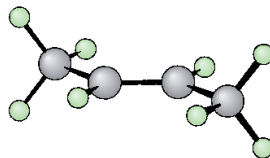
***cis*-2-Βουτένιο**



Στερεοσκοπική άποψη



***trans*-2-Βουτένιο**



Στερεοσκοπική άποψη

Σχήμα 6.4 Cis και trans ισομερή του 2-βουτενίου. Το cis ισομερές έχει και τις δύο μεθυλομάδες στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού, ενώ το trans ισομερές έχει τις μεθυλομάδες σε αντίθετες πλευρές.

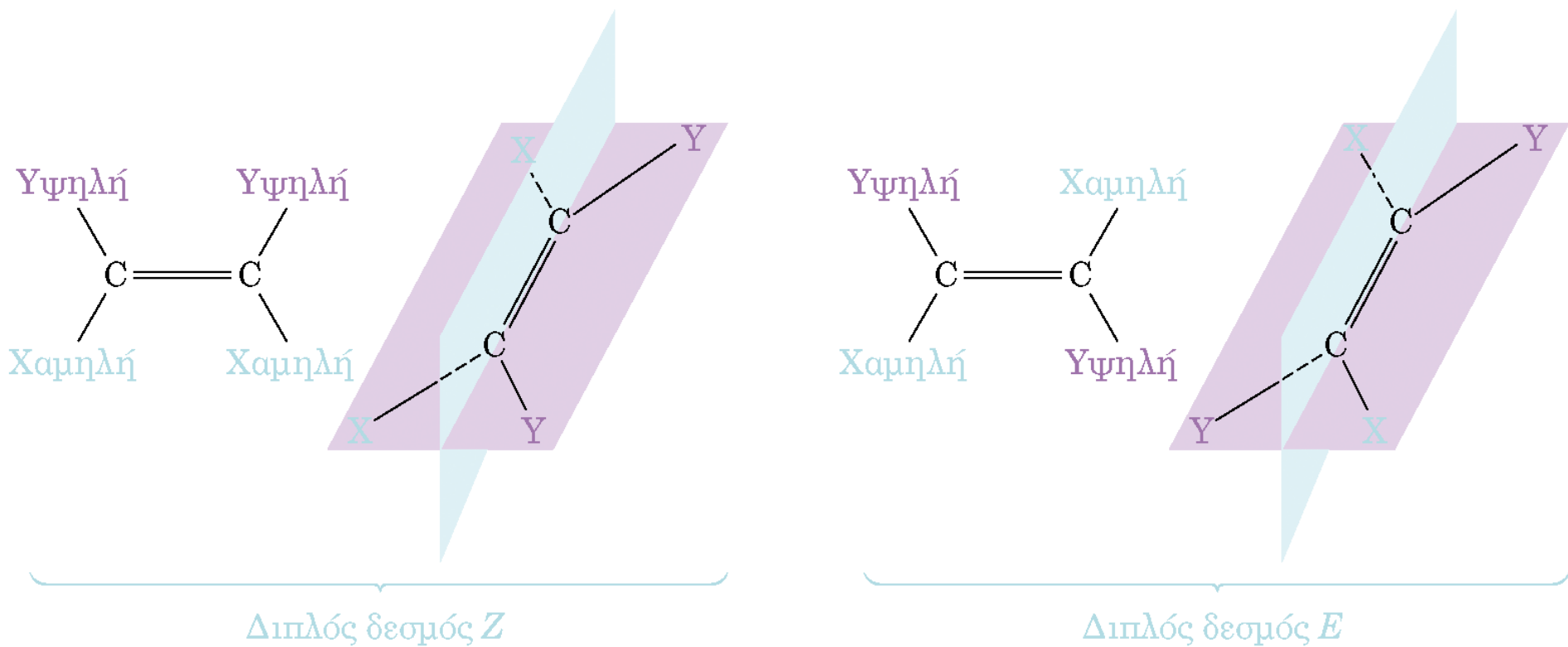


Αυτές οι δύο ενώσεις είναι ταυτόσημες.
Δεν αποτελούν *cis-trans* ισομερή.

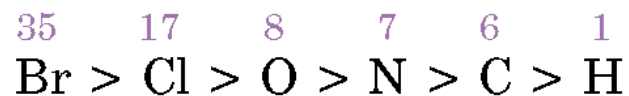


Αυτές οι δύο ενώσεις δεν είναι ταυτόσημες.
Πρόκειται για *cis-trans* ισομερή.

Σχήμα 6.5 Οι προϋποθέσεις για *cis-trans* ισομέρεια στα αλκένια. Ενώσεις που έχουν τον έναν από τους άνθρακες της αλυσίδας συνδεδεμένο με δύο ταυτόσημες ομάδες δεν μπορούν να υπάρξουν ως *cis-trans* ισομερή.



Σχήμα 6.6 Το σύστημα ονοματολογίας *E,Z* για τα υποκατεστημένα αλκένια. Οι ομάδες υψηλότερης προτεραιότητας, (Y), σε κάθε άνθρακα βρίσκονται στην ίδια πλευρά στο *Z* ισομερές, αλλά σε αντίθετες πλευρές στο *E* ισομερές.

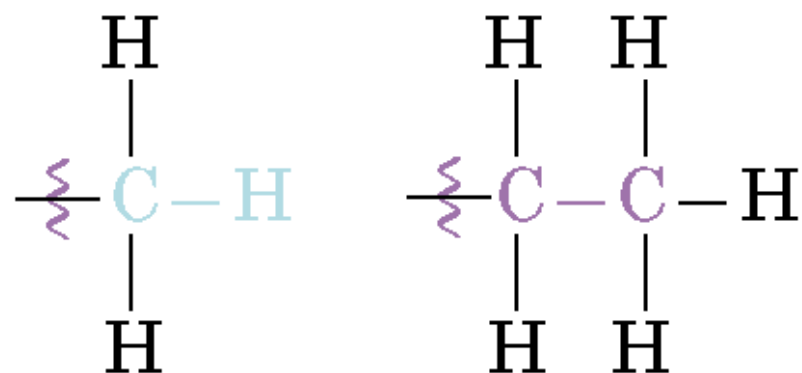


Για παράδειγμα:

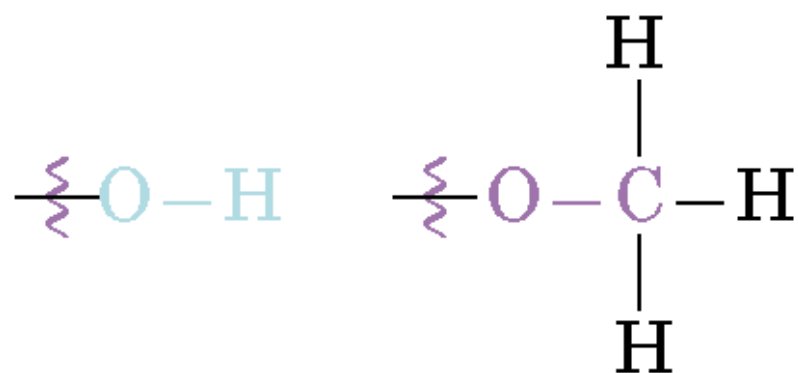


(α) (*E*)-2-Χλωρο-2-βουτένιο

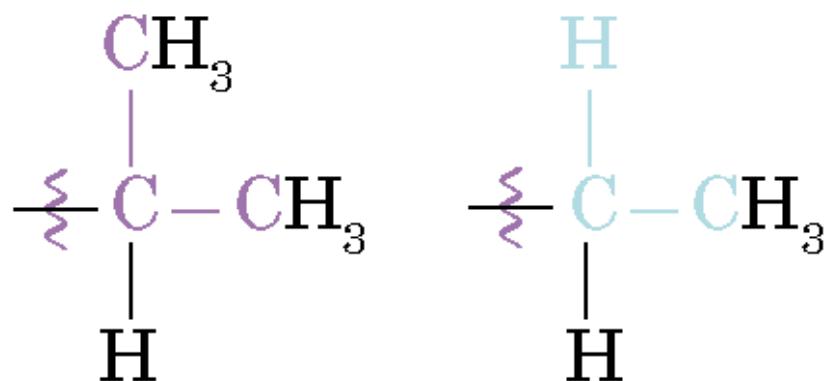
(β) (*Z*)-2-Χλωρο-2-βουτένιο



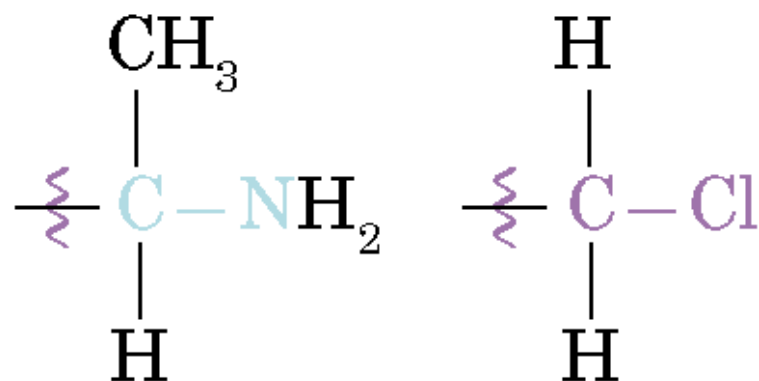
Χαμηλότερη προτεραιότητα Υψηλότερη προτεραιότητα



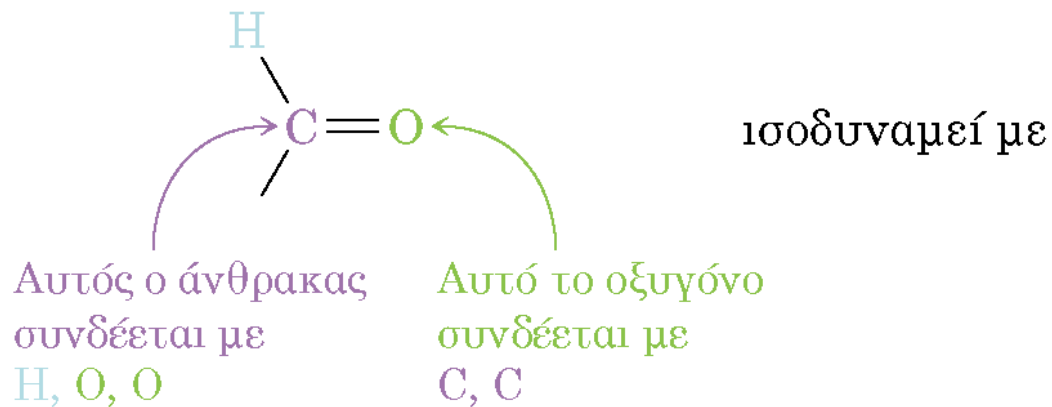
Χαμηλότερη προτεραιότητα Υψηλότερη προτεραιότητα



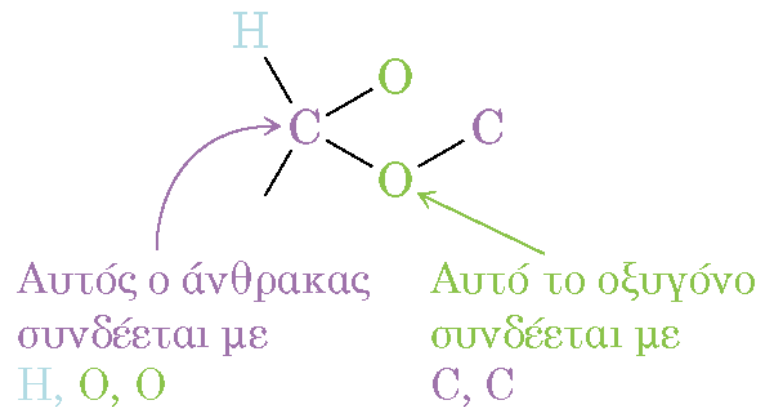
Υψηλότερη προτεραιότητα Χαμηλότερη προτεραιότητα



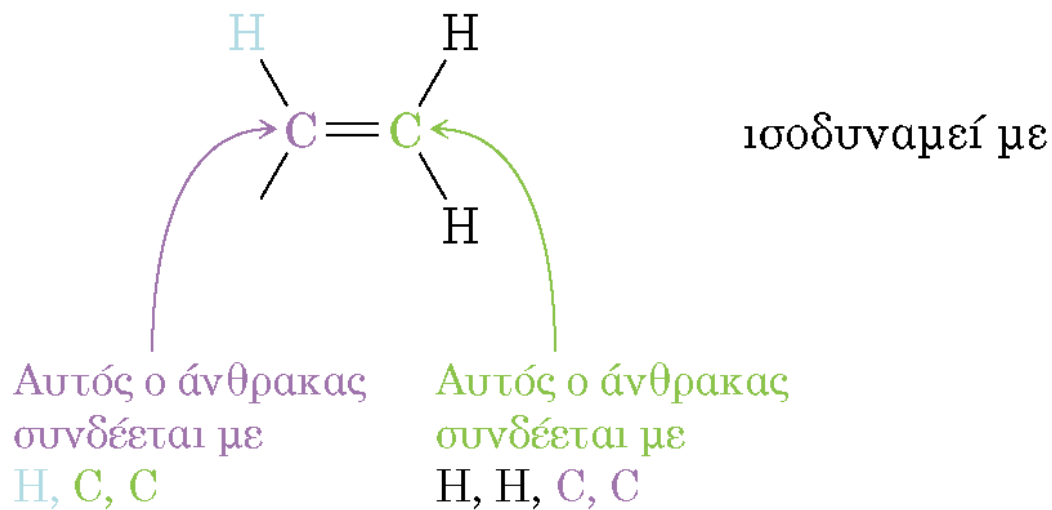
Χαμηλότερη προτεραιότητα Υψηλότερη προτεραιότητα



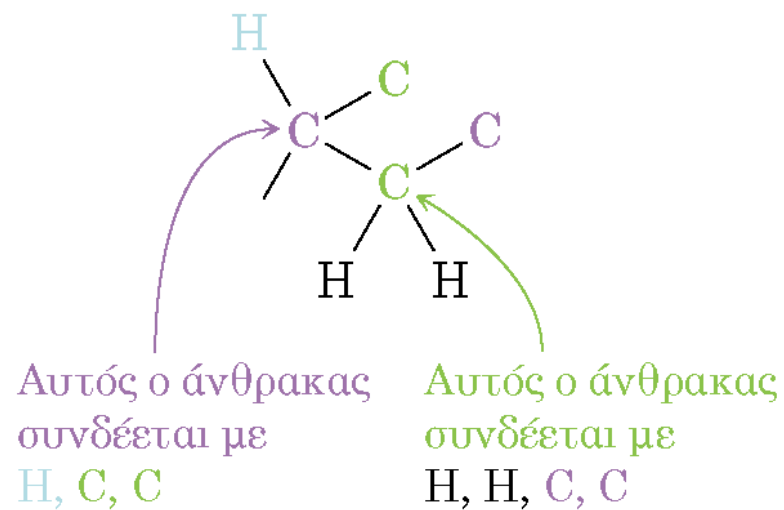
ισοδυναμεί με



Ως επιπλέον παραδείγματα, τα παρακάτω ζεύγη θεωρούνται ισοδύναμα:



ισοδυναμεί με

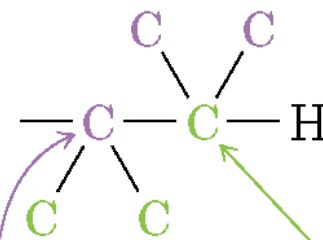




Αυτός ο άνθρακας
συνδέεται με
C, C, C

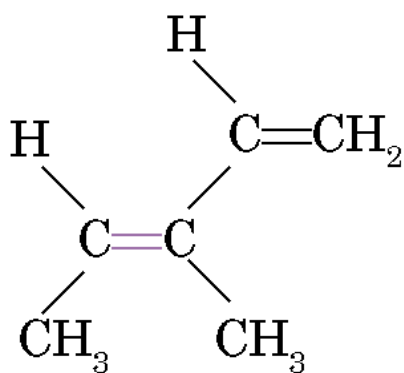
Αυτός ο άνθρακας
συνδέεται με
H, C, C, C

ισοδυναμεί με

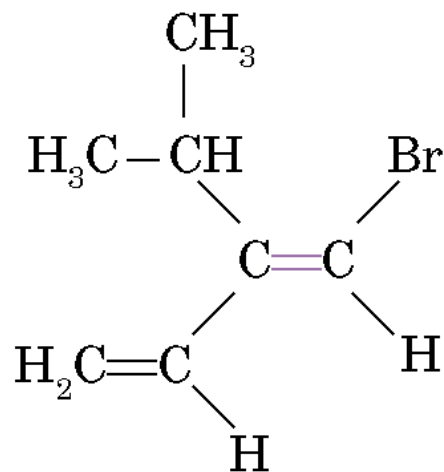


Αυτός ο άνθρακας
συνδέεται με
C, C, C

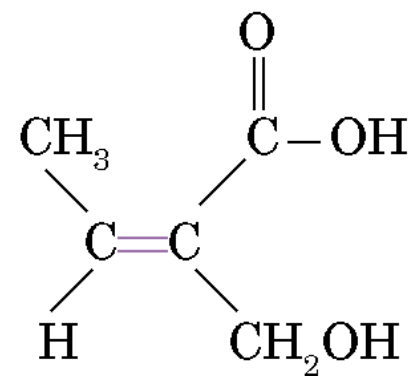
Αυτός ο άνθρακας
συνδέεται με
H, C, C, C



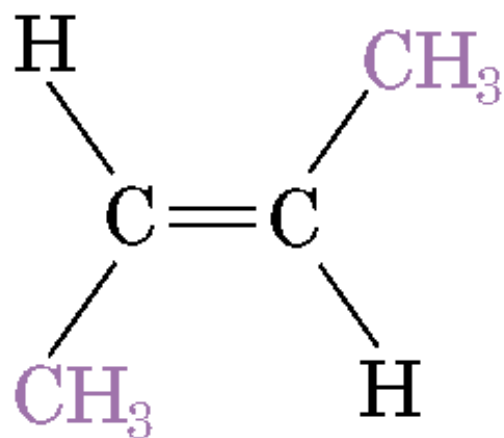
(E)-3-Μεθυλο-1,3-πενταδιένιο



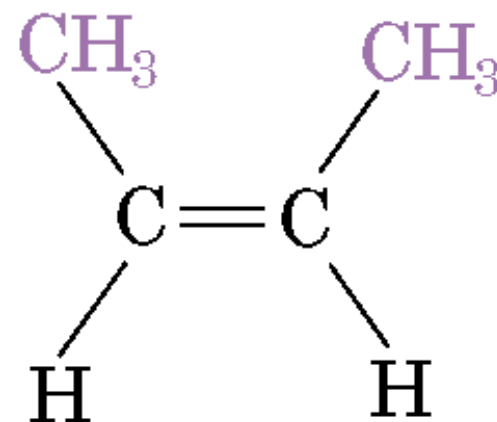
**(E)-1-Βρωμο-2-ισοπροπυλο-
1,3-βουταδιένιο**



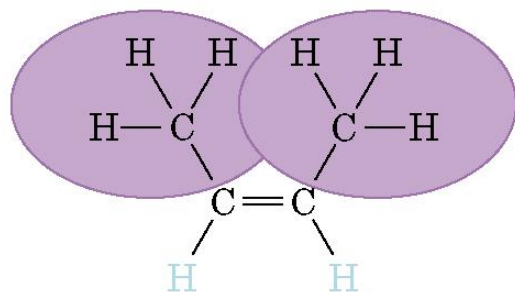
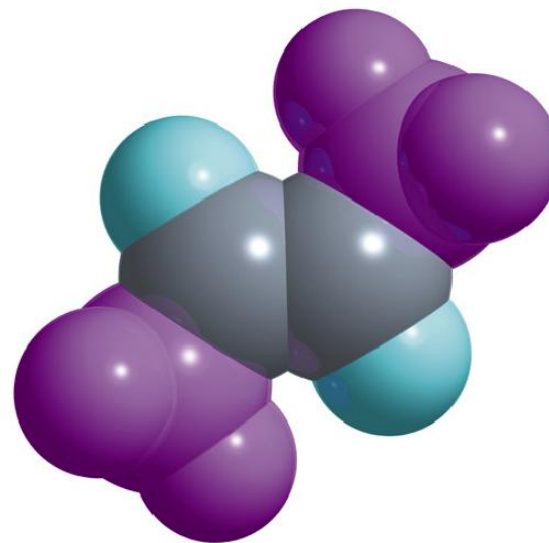
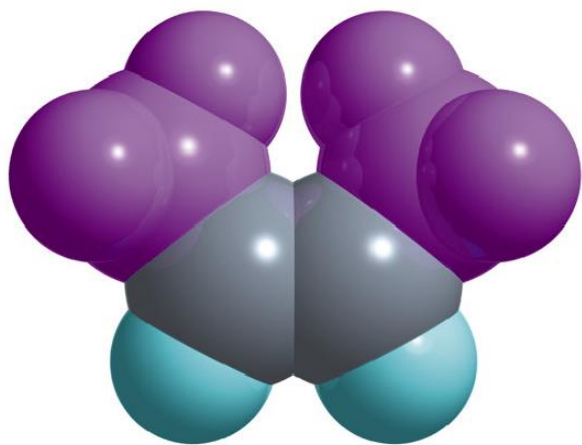
**(Z)-2-Υδροξυμεθυλο-
2-βουτενοϊκό οξύ**



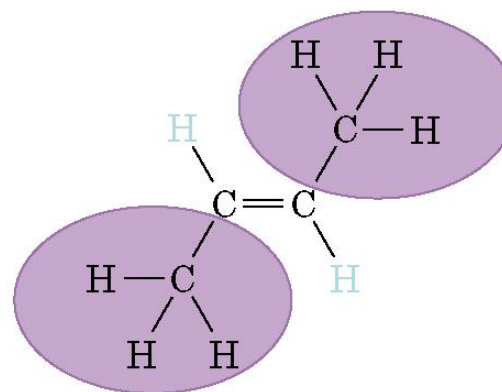
Trans (76%)



Cis (24%)

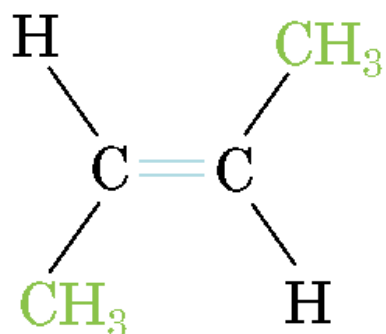


Στερεοχημική τάση στο
cis-2-βουτένιο

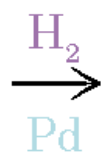


Απουσία στερεοχημικής τάσης στο
trans-2-βουτένιο

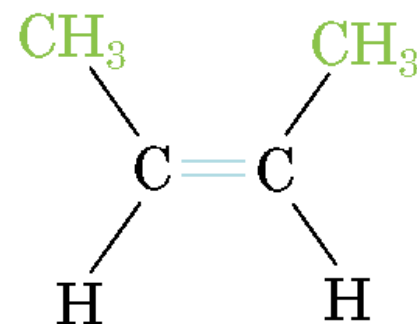
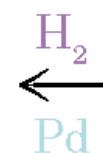
Σχήμα 6.7 Το *cis*-2-βουτένιο είναι ασταθέστερο από το *trans* ισομερές του, λόγω της στερεοχημικής άπωσης η οποία εκδηλώνεται όταν οι δύο μεθυλομάδες προσπαθούν να καταλάβουν τον ίδιο χώρο.



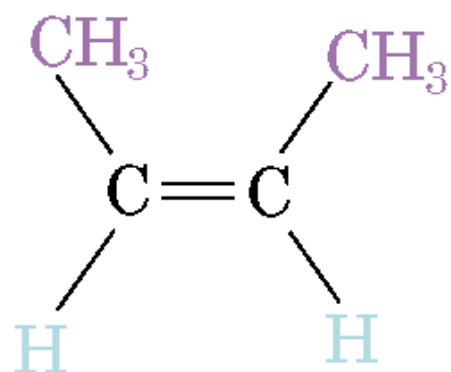
***trans*-2-Βουτένιο**



Βουτάνιο

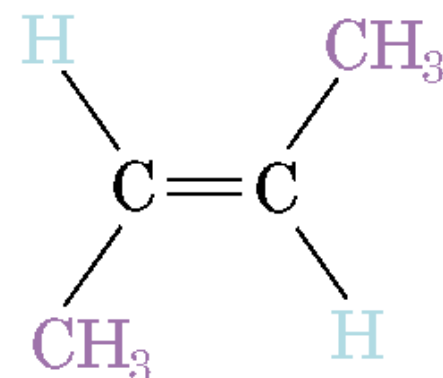


***cis*-2-Βουτένιο**



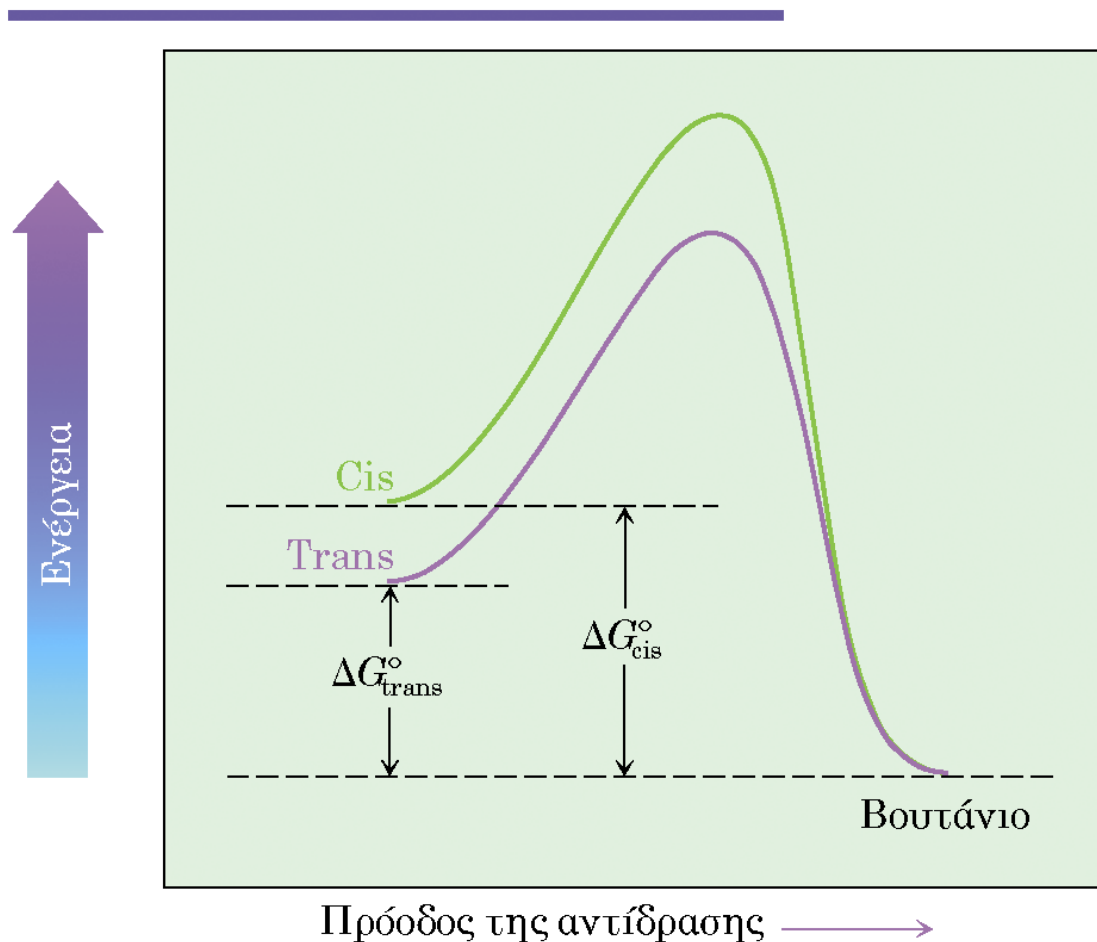
Cis ισομερές

$$\Delta H^\circ_{\text{υδρογ.}} = -120 \text{ kJ/mol}$$



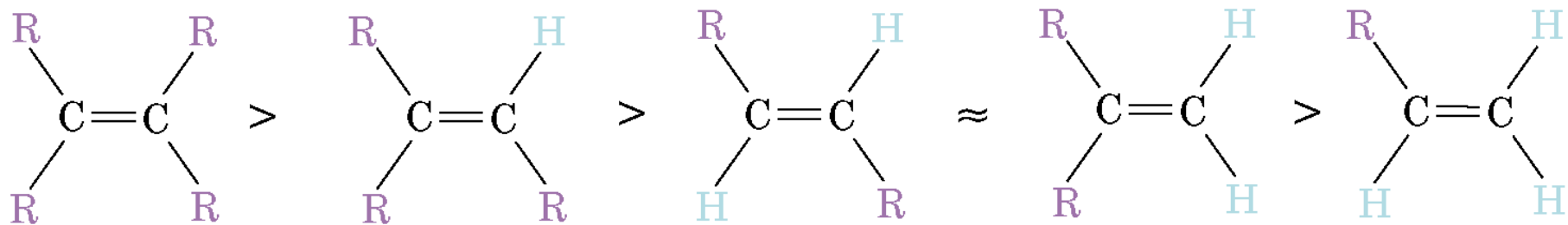
Trans ισομερές

$$\Delta H^\circ_{\text{υδρογ.}} = -116 \text{ kJ/mol}$$



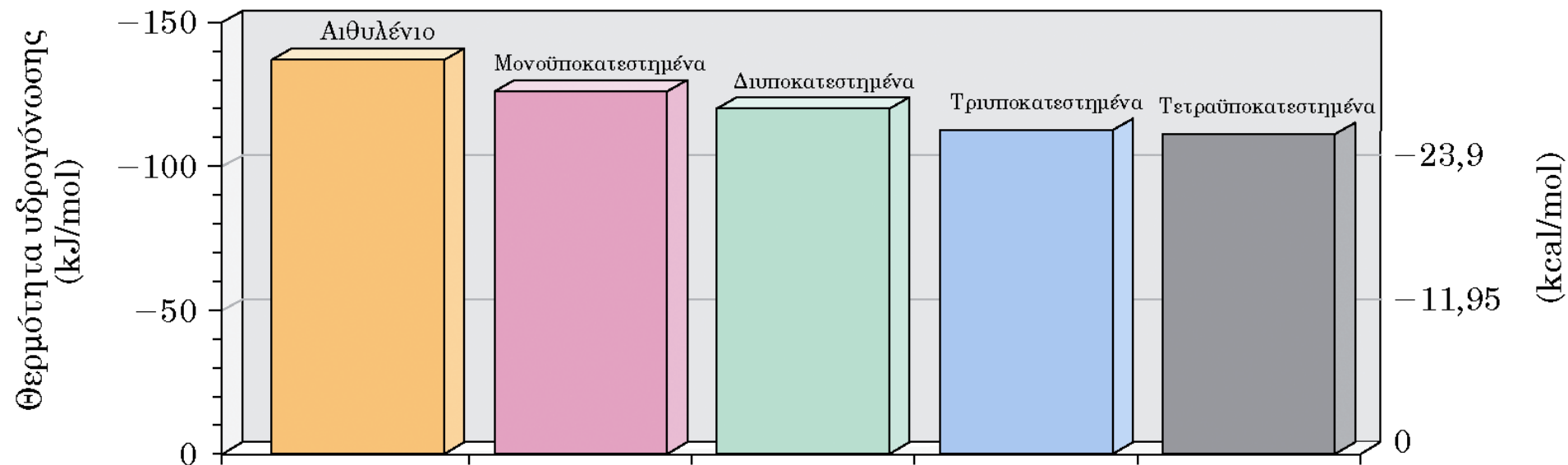
Σχήμα 6.8 Ενεργειακά διαγράμματα για την αντίδραση υδρογόνωσης του *cis*- και του *trans*- 2-βουτενίου. Το *cis* ισομερές είναι ενεργειακά υψηλότερο από το *trans* ισομερές κατά 2,8 kJ/mol περίπου και γι' αυτό απελευθερώνει περισσότερη ενέργεια κατά την αντίδραση.

Τετραϋποκατεστημένα > Τριποκατεστημένα > Διποκατεστημένα > Μονοϋποκατεστημένα



Πίνακας 6.2 Θερμότητες υδρογόνωσης ορισμένων αλκενίων.

Υποκατάσταση	Αλκένιο	$\Delta H^\circ_{\text{υδρογ.}}$	
		(kJ/mol)	(kcal/mol)
Μονοϋποκατεστημένα	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	-137	-32,8
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-126	-30,1
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-126	-30,1
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	-127	-30,3
Διυποκατεστημένα	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (cis)	-120	-28,6
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (trans)	-115	-27,6
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-119	-28,4
Τριυποκατεστημένα	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	-113	-26,9
Τετραϋποκατεστημένα	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-111	-16,6

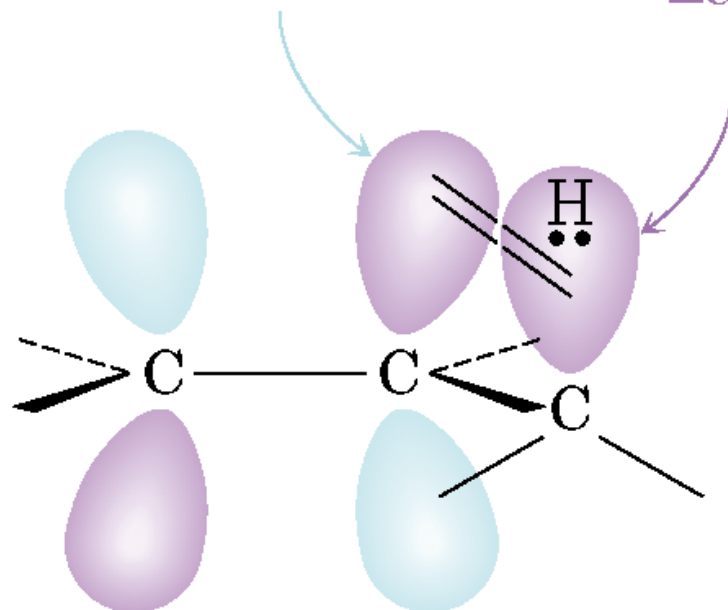


Σχήμα 6.9 Γραφική παράσταση της θερμότητας υδρογόνωσης σε σχέση με τη μορφή υποκατάστασης στα αλκένια. Η σταθερότητα των αλκενίων αυξάνεται αυξανομένης της υποκατάστασης.

Αντιδεσμικό π τροχιακό C–C

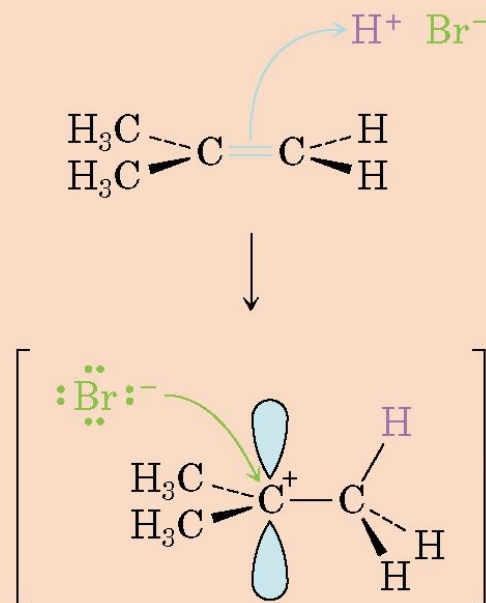
(κενό)

Δεσμικό σ τροχιακό C–H
(πλήρες)

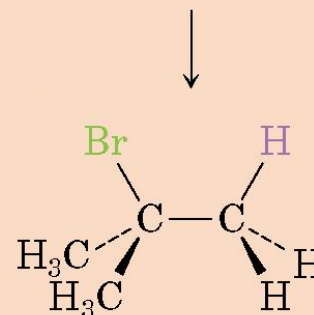


Σχήμα 6.10 Υπερσυζυγιακό φαινόμενο – ένα σταθεροποιητικό φαινόμενο που οφείλεται σε αλληλεπίδραση μεταξύ ενός κενού τροχιακού π και ενός γειτονικού πλήρους τροχιακού ενός σ δεσμού C–H.

Το ηλεκτρονιόφιλο H^+ προσβάλλεται από τα π ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού, οπότε σχηματίζεται ένας νέος σ δεσμός $\text{C}-\text{H}$. Το γεγονός αυτό προσδίδει στο άλλο άτομο του άνθρακα ένα + φορτίο και ένα κενό p τροχιακό.



**Ενδιάμεσο
καρβοκατιόν**

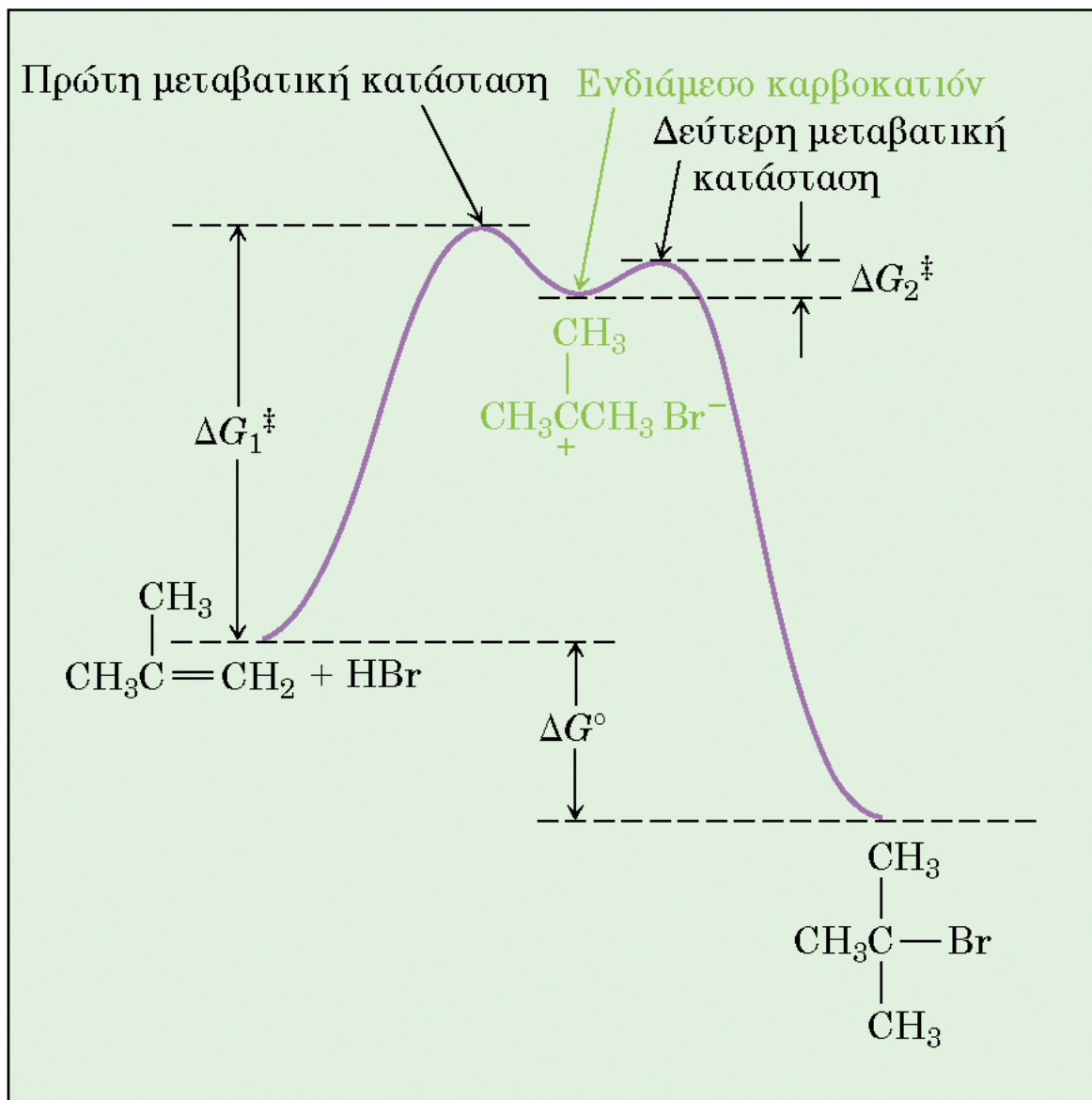


Το Br^- προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο θετικά φορτισμένο άτομο του άνθρακα, σχηματίζοντας έναν σ δεσμό $\text{C}-\text{Br}$ και ένα ουδέτερο προϊόν προσθήκης.

© 1984, JOHN McMURRY

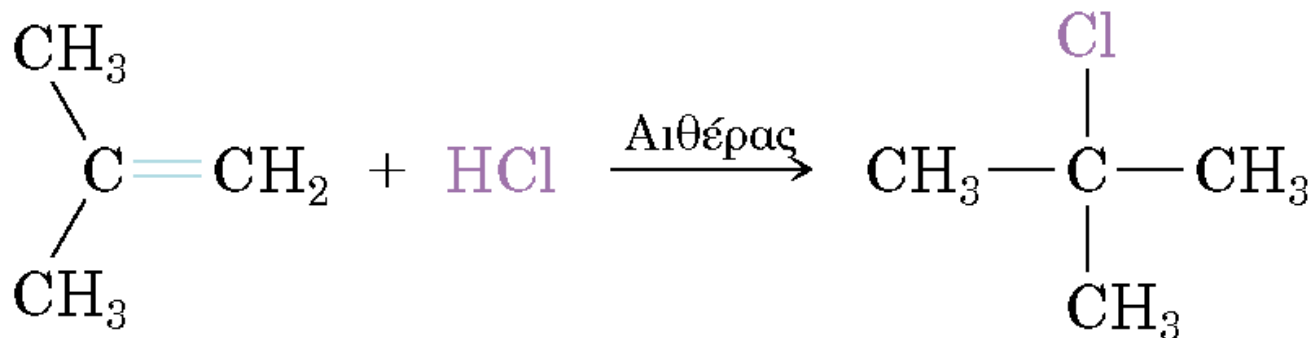
Σχήμα 6.11 Μηχανισμός της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του HBr στο 2-μεθυλοπροπένιο. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια και περιλαμβάνει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

Ενέργεια



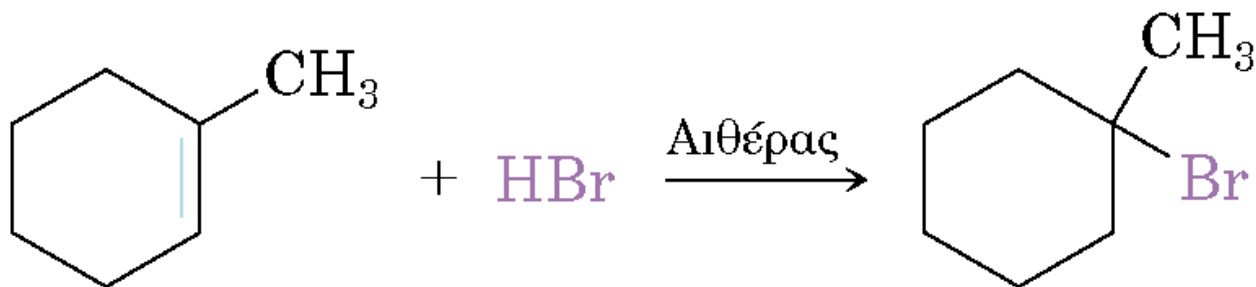
Πρόδος της αντίδρασης →

Σχήμα 6.12
Ενεργειακό διάγραμμα για την αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης δύο σταδίων του HBr στο 2-μεθυλοπροπένιο. Το πρώτο στάδιο είναι πιο αργό από το δεύτερο.



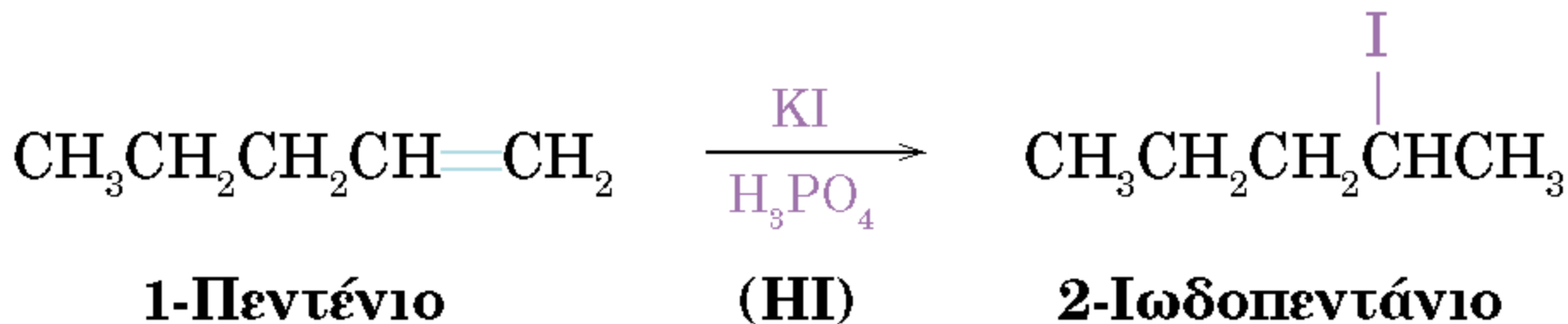
2-Μεθυλοπροπένιο

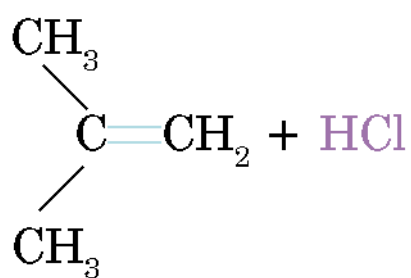
2-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο (94%)



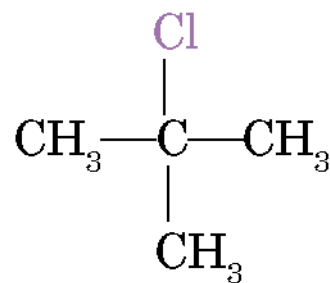
1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

1-Βρωμο-1-μεθυλοκυκλοεξάνιο (91%)



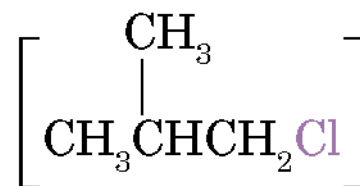


2-Μεθυλοπροπένιο



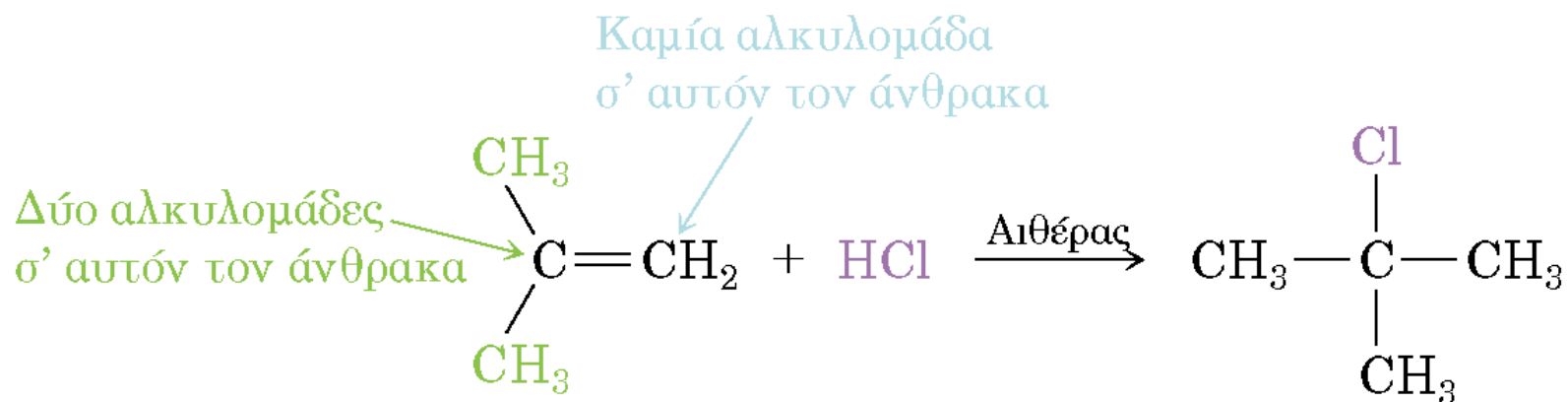
2-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο

(μοναδικό προϊόν)



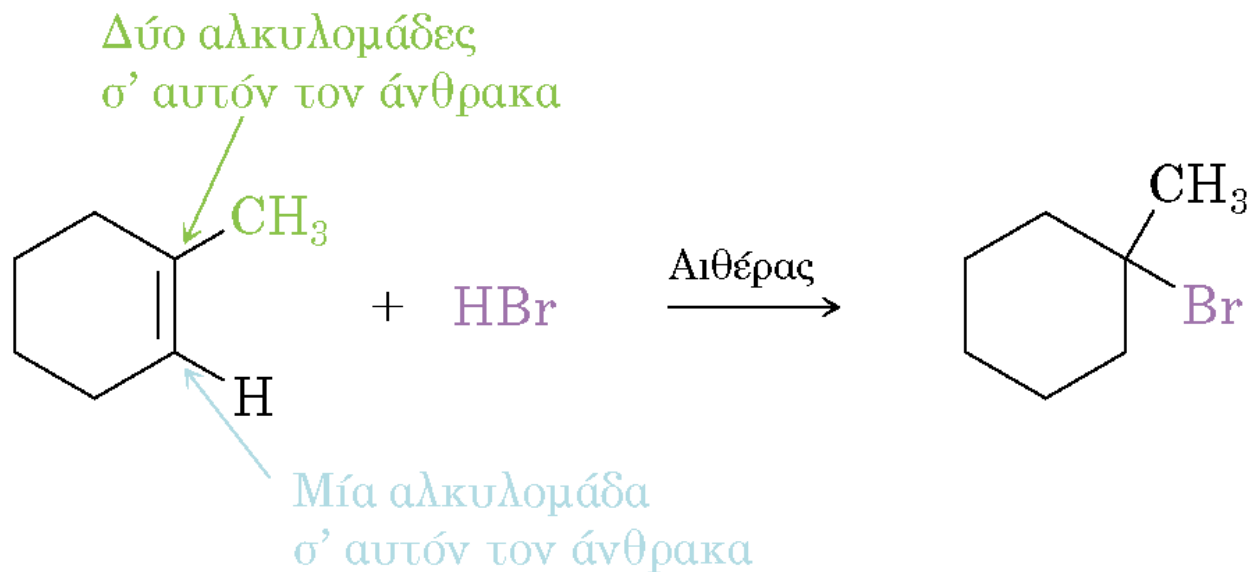
1-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο

(ΔΕΝ σχηματίζεται)



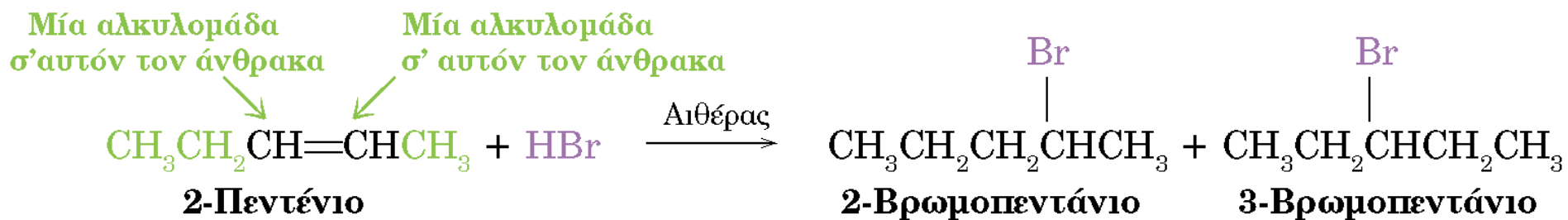
2-Μεθυλοπροπένιο

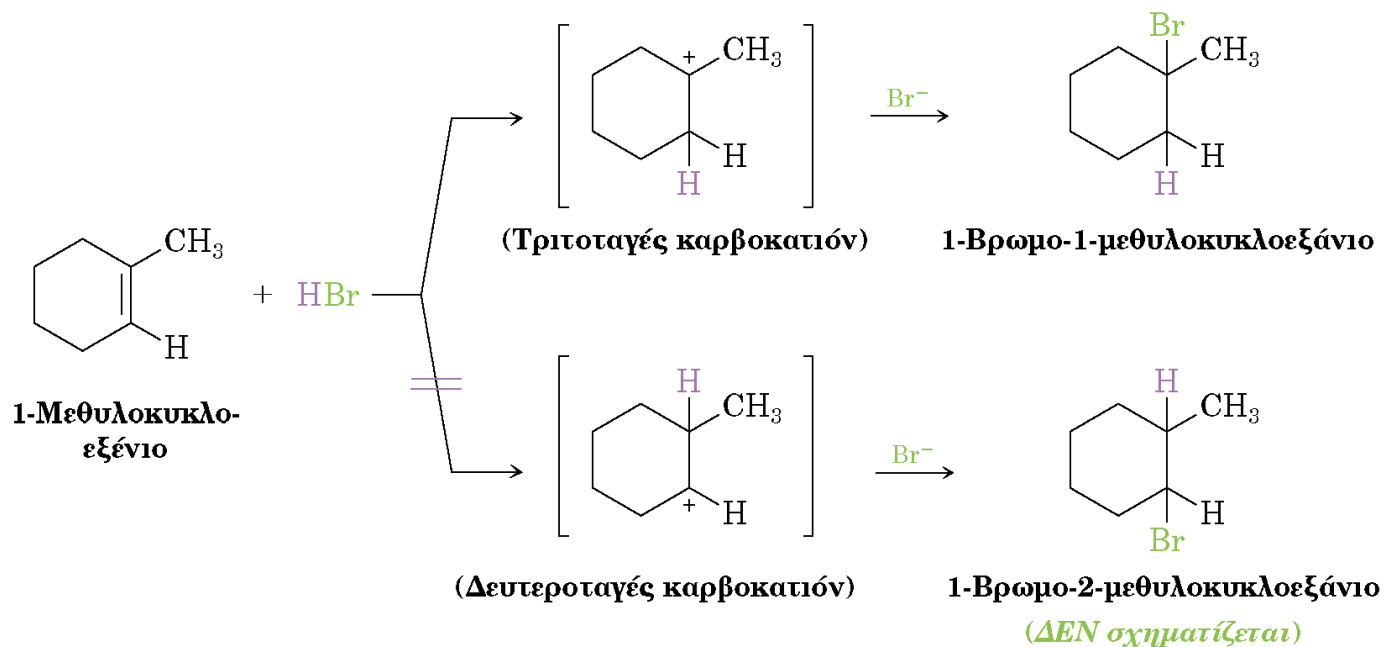
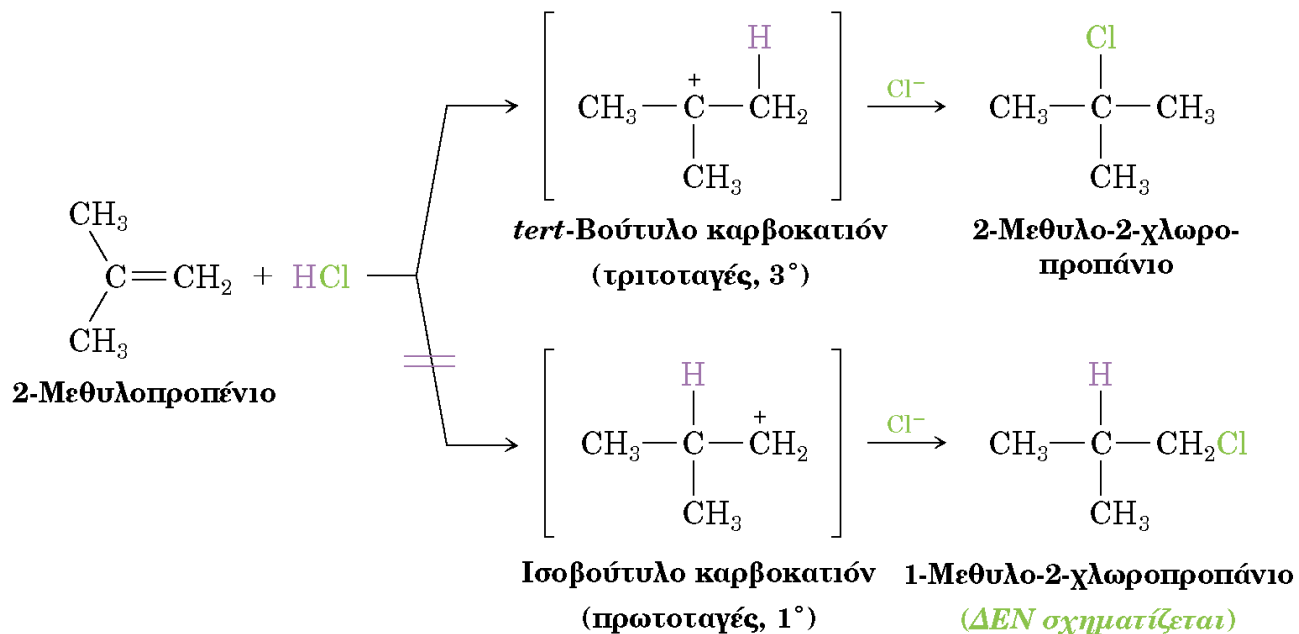
2-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο



1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

1-Βρωμο-1-μεθυλοκυκλοεξάνιο





Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Χρηματοδότηση

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



Σημειώματα

Σημείωμα αδειοδότησης

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



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

- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
 - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
 - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
 - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Κρήτης Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης. «Οργανική Χημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Ηράκλειο 2015. 8^η Διάλεξη – 10/3/2015 . Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://opencourses.uoc.gr/courses/course/view.php?id=350>.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.