



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Οργανική Χημεία Ι

Ενότητα: 13^η Διάλεξη – 1/4/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Πανεπιστήμιο Κρήτης



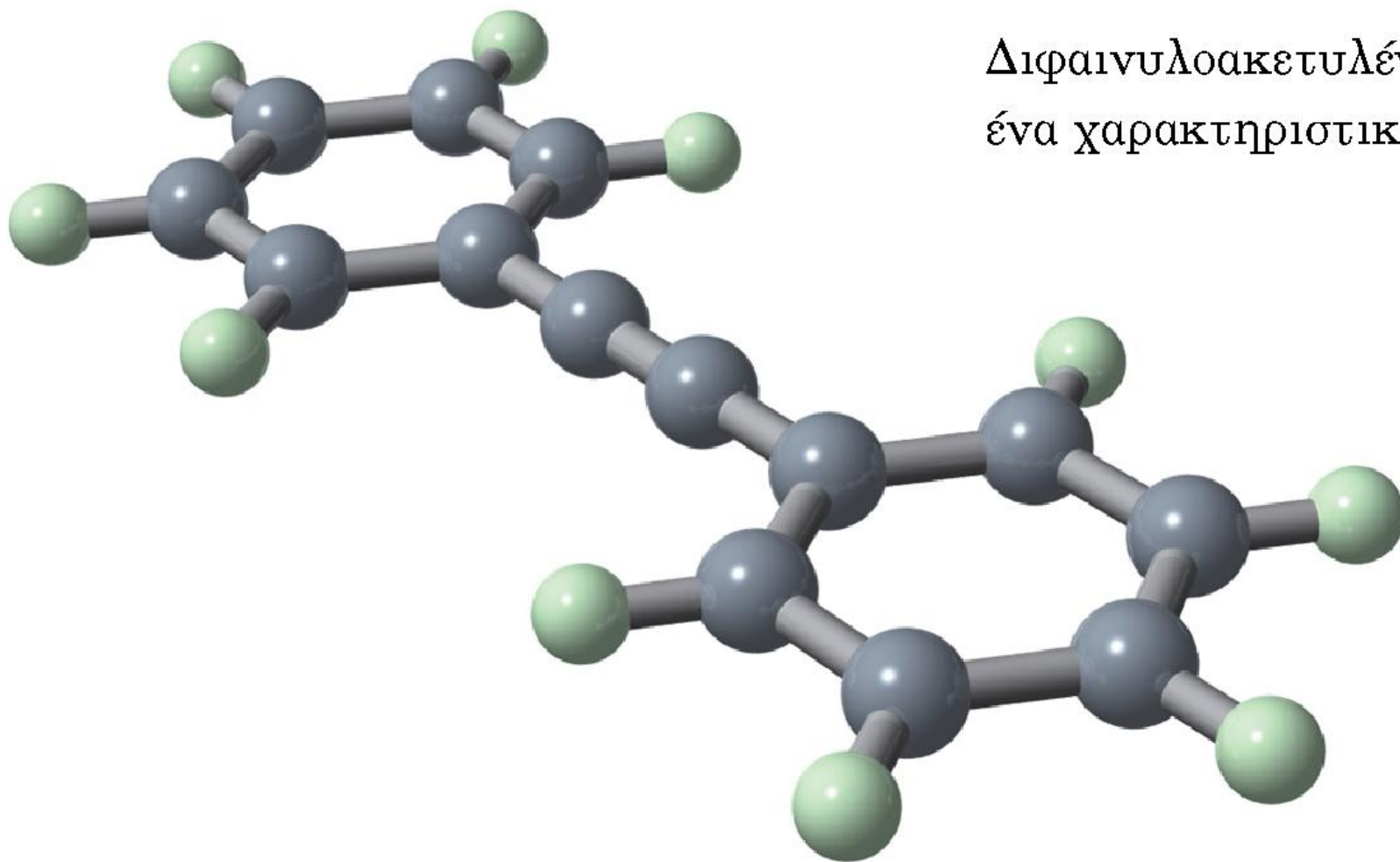
Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



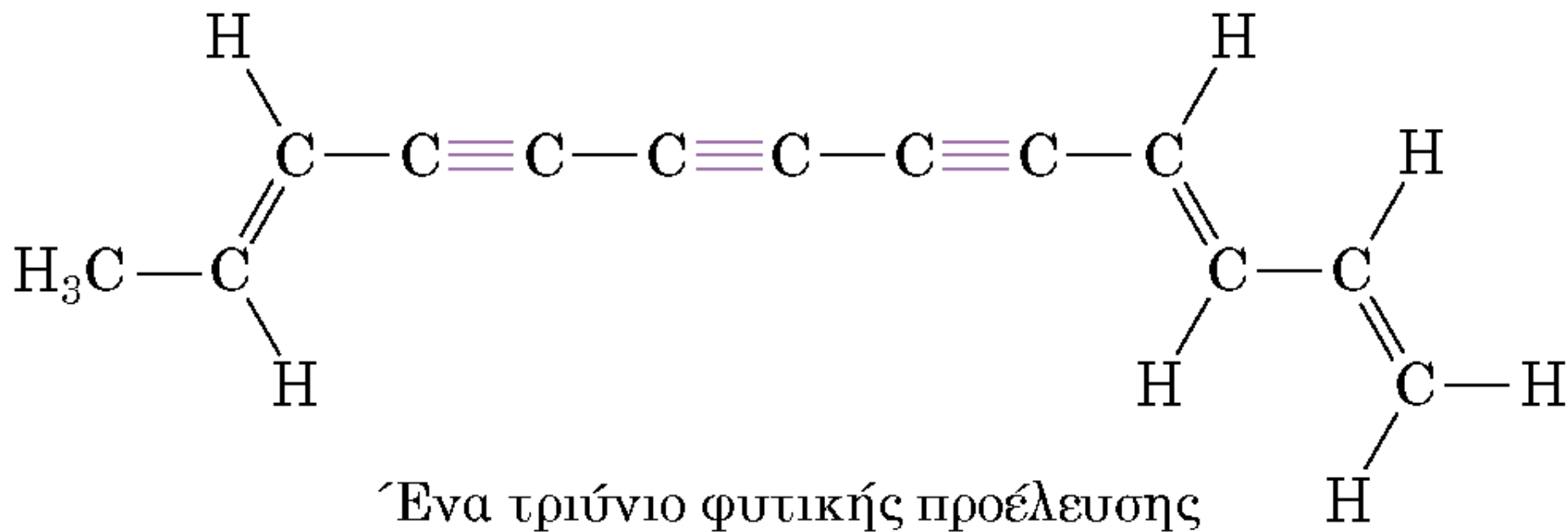
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

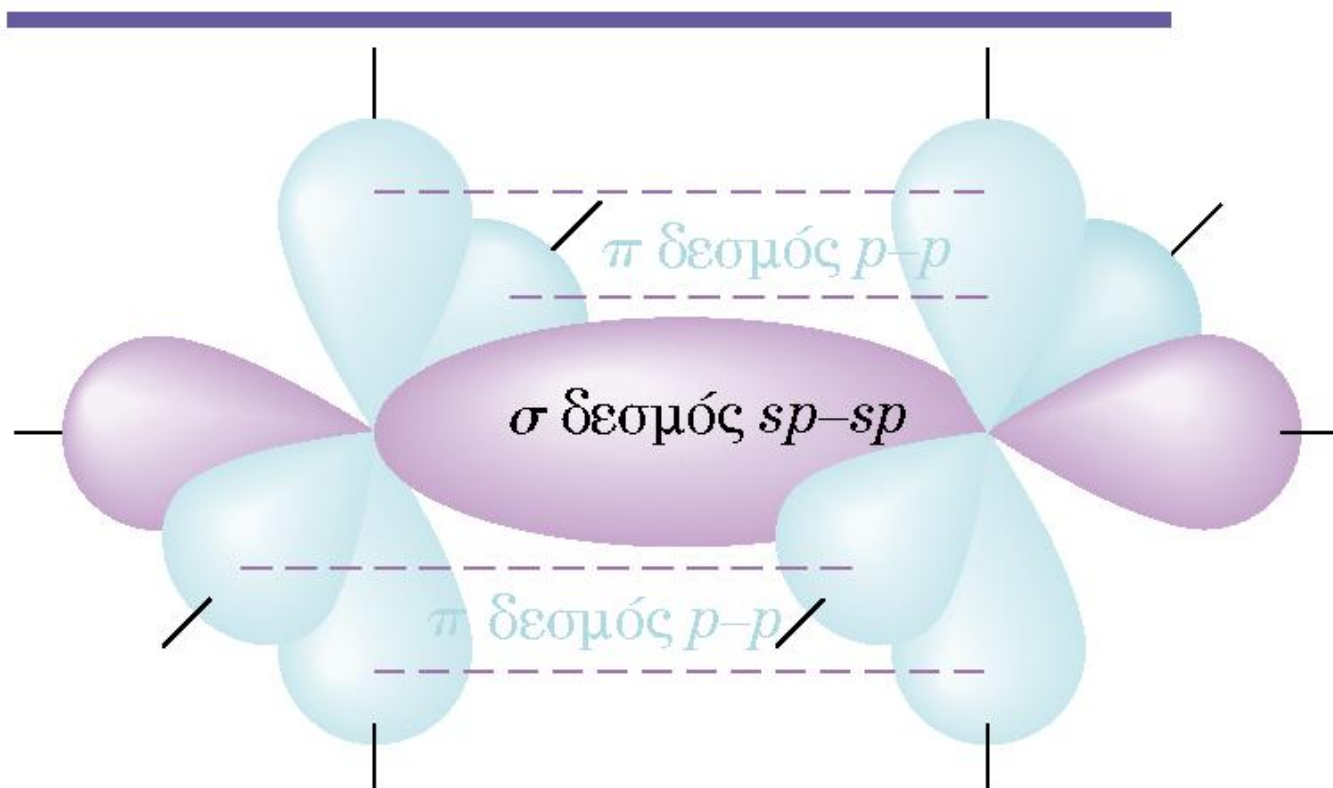
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





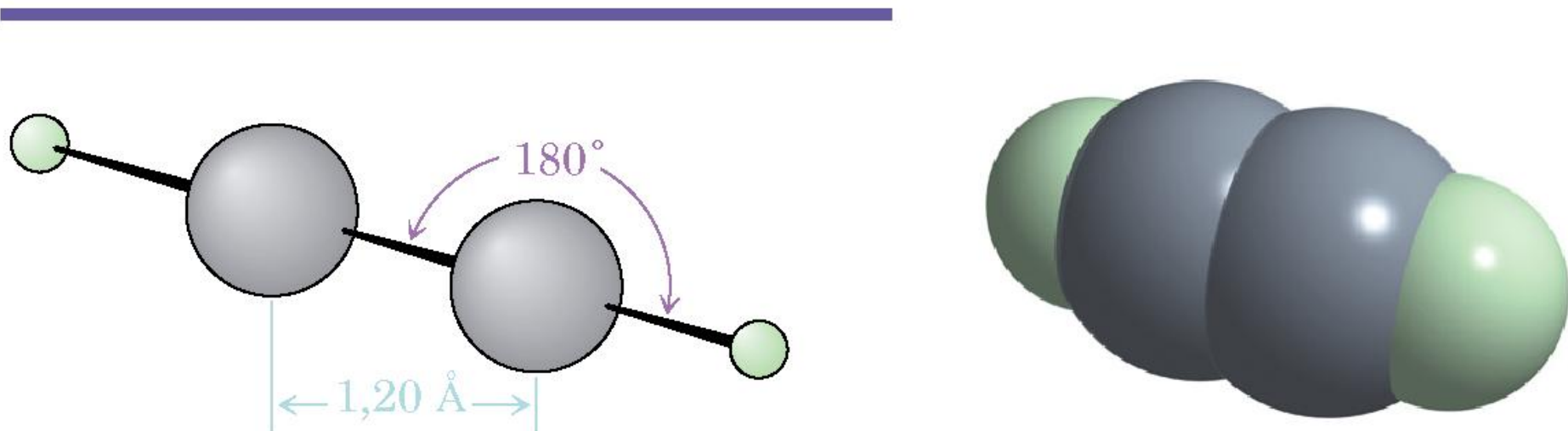
Διφαινυλοακετυλένιο,
ένα χαρακτηριστικό αλκύνιο.



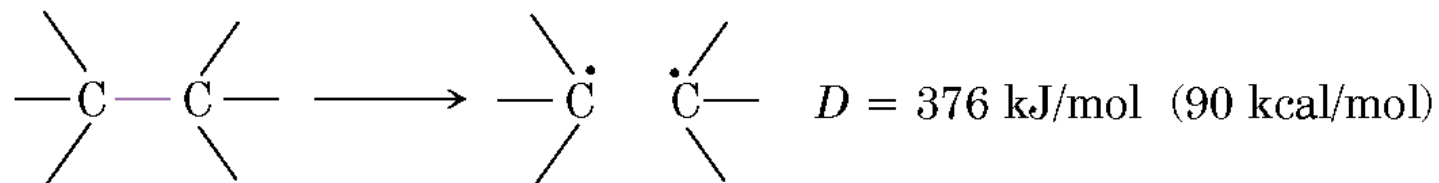
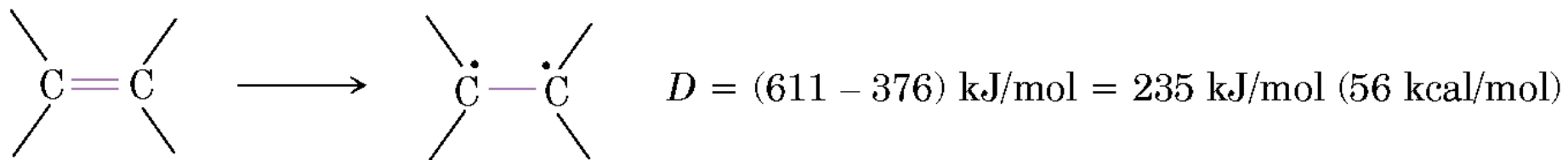
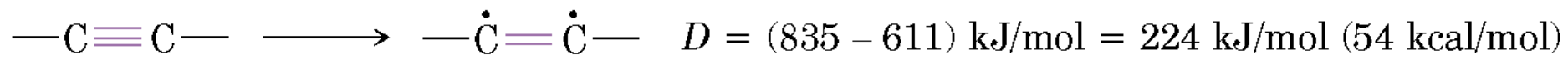


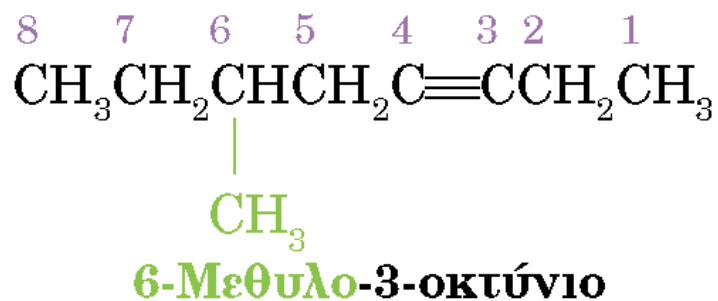
Ο τριπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα

Σχήμα 8.1 Σχηματισμός ενός τριπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα, με την αλληλεπίδραση δύο sp -υβριδισμένων ανθράκων.

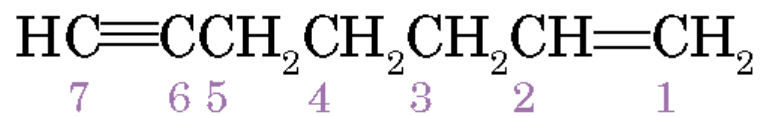


Σχήμα 8.2 Η δομή του ακετυλενίου, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.
Οι γωνίες των δεσμών $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ είναι 180° .

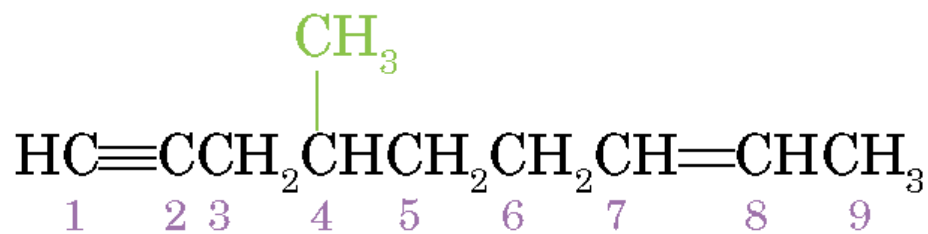




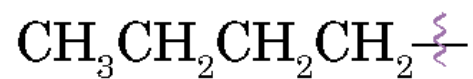
Αρχίστε την αρίθμηση από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα στον τριπλό δεσμό



1-Επτεν-6-ύνιο



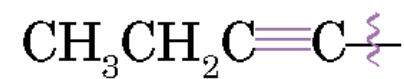
4-Μεθυλο-7-εννεεν-1-ύνιο



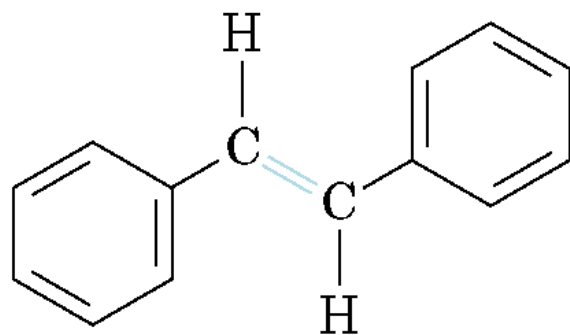
Βούτυλο
(αλκυλομάδα)



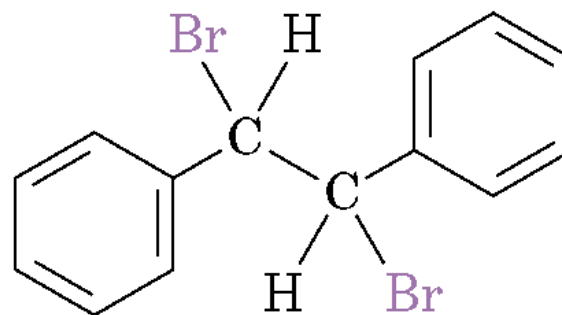
1-Βουτένυλο
(βινυλομάδα)



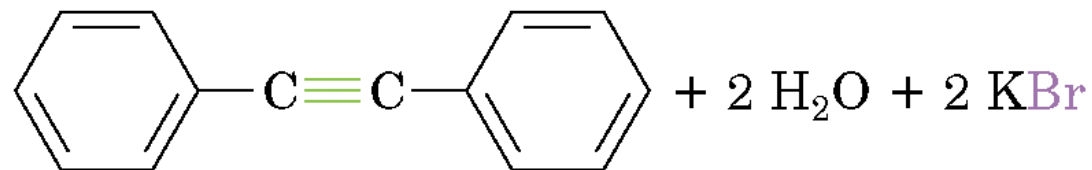
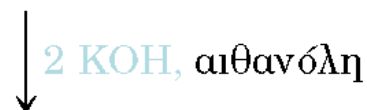
1-Βουτύνυλο
(αλκυνυλομάδα)



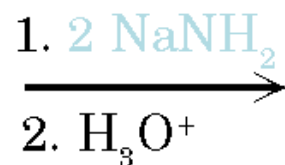
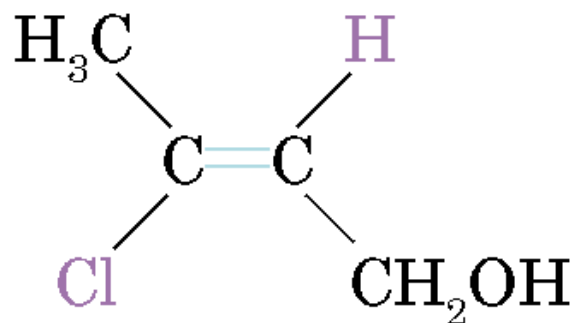
1,2-Διφαινυλοαιθυλένιο
(στιλβένιο)



1,2-Διβρωμο-1,2-διφαινυλοαιθάνιο
(γειτονικό διβρωμίδιο)



Διφαινυλοακετυλένιο (85%)

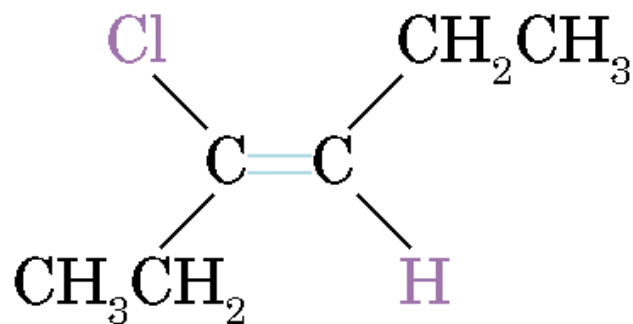
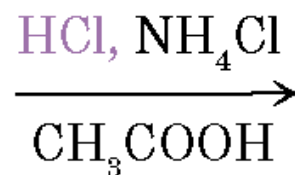


2-Βουτυν-1-όλη (85%)

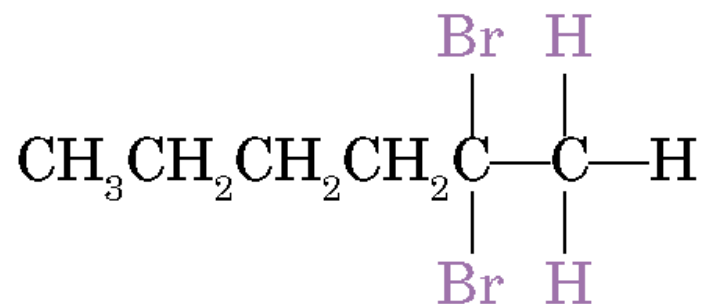
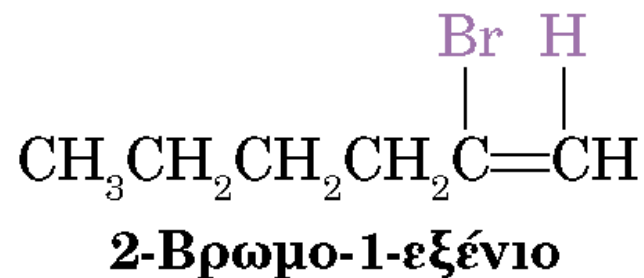
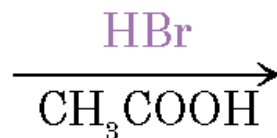
**3-Χλωρο-2-βουτεν-1-όλη
(βινυλικό χλωρίδιο)**

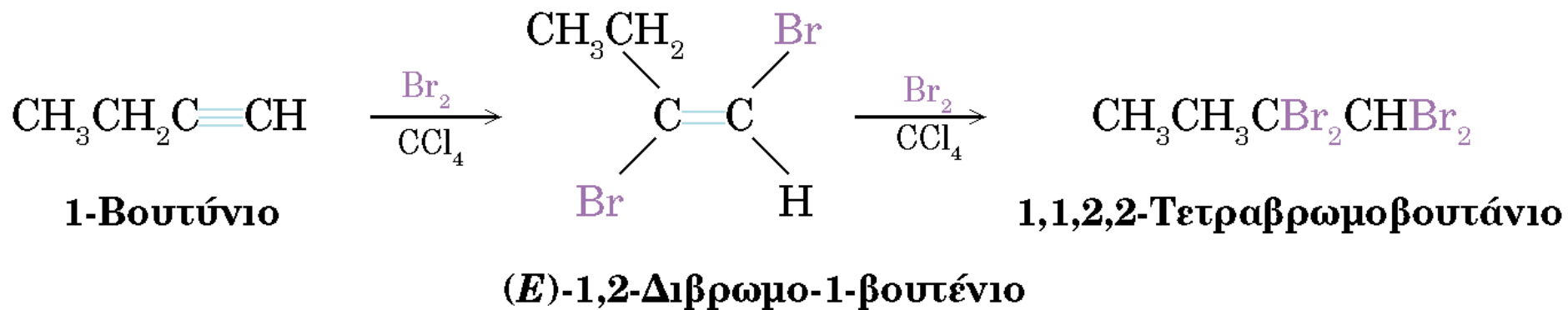


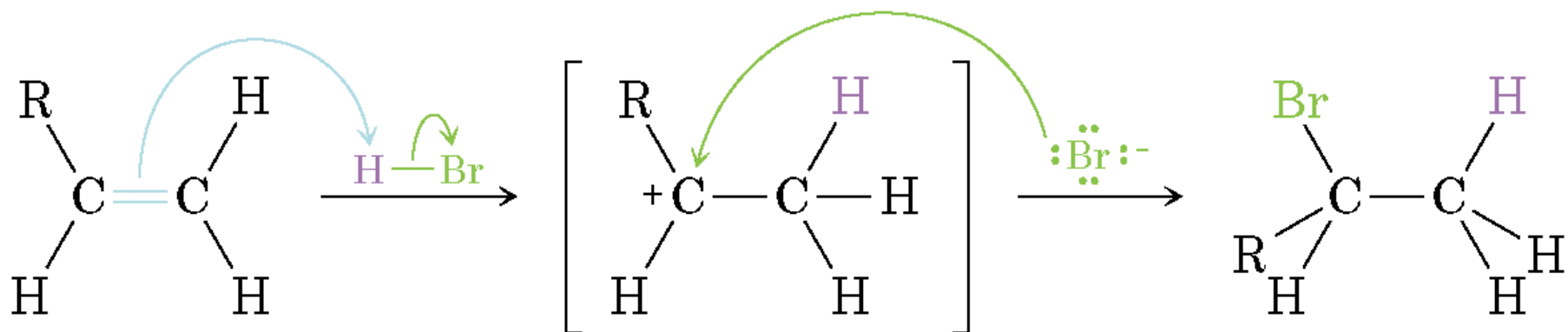
3-Εξύνιο



(Z)-3-Χλωρο-3-εξένιο (95%)



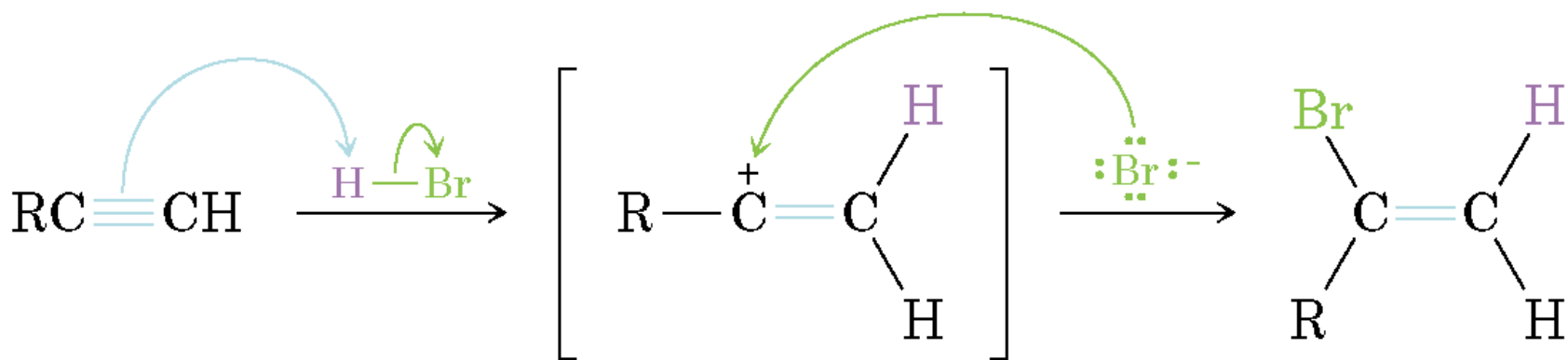




Αλκένιο

Άλκυλο καρβοκατιόν

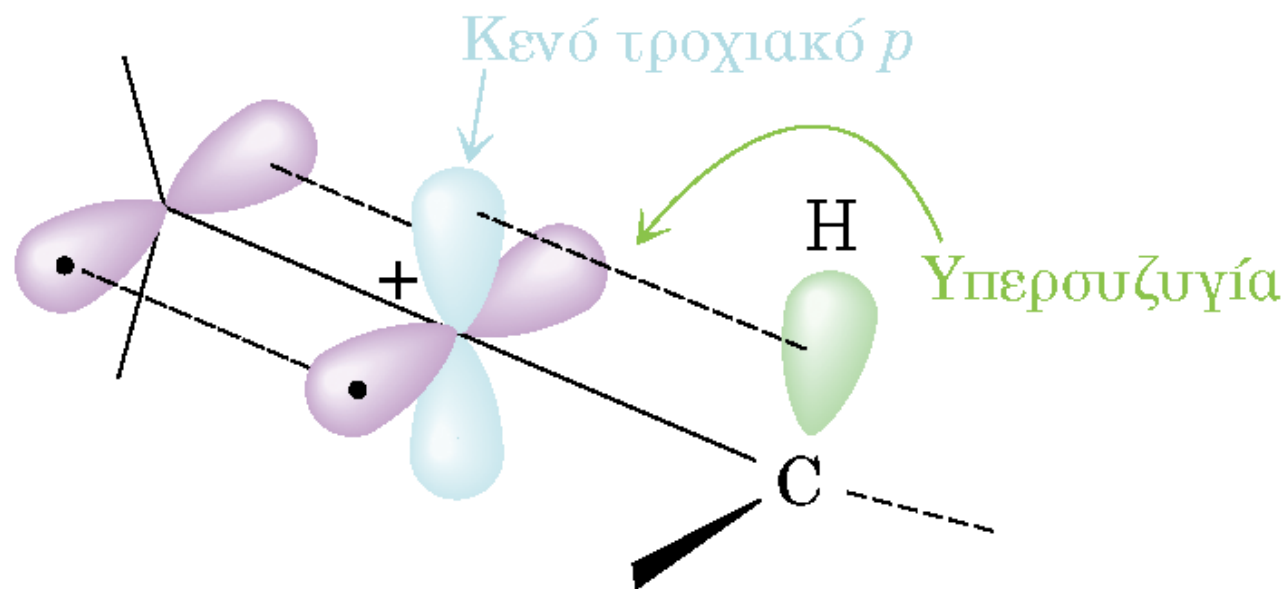
Άλκυλο βρωμίδιο



Αλκύνιο

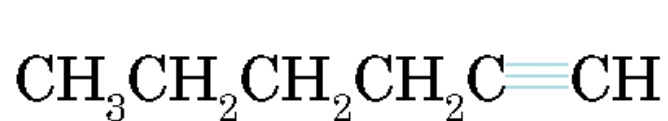
Βινυλικό καρβοκατιόν

Βινυλικό βρωμίδιο

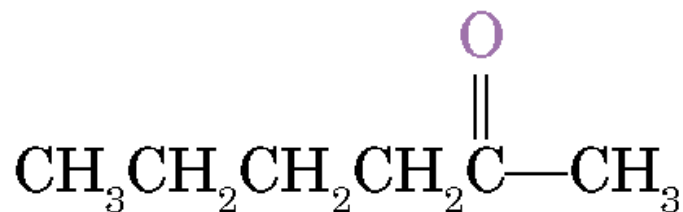
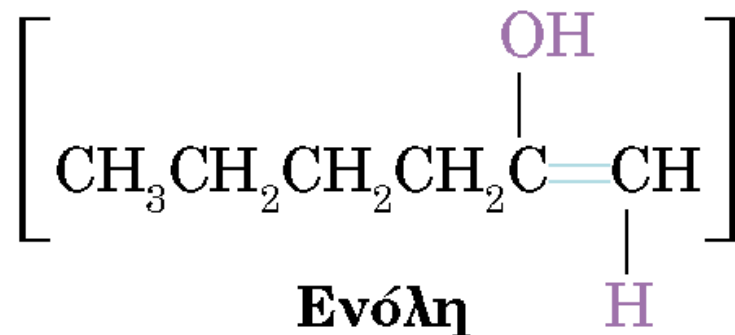
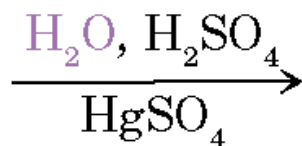


Ένα δευτεροταγές βινυλικό καρβοκατιόν (sp -υβριδισμένο)

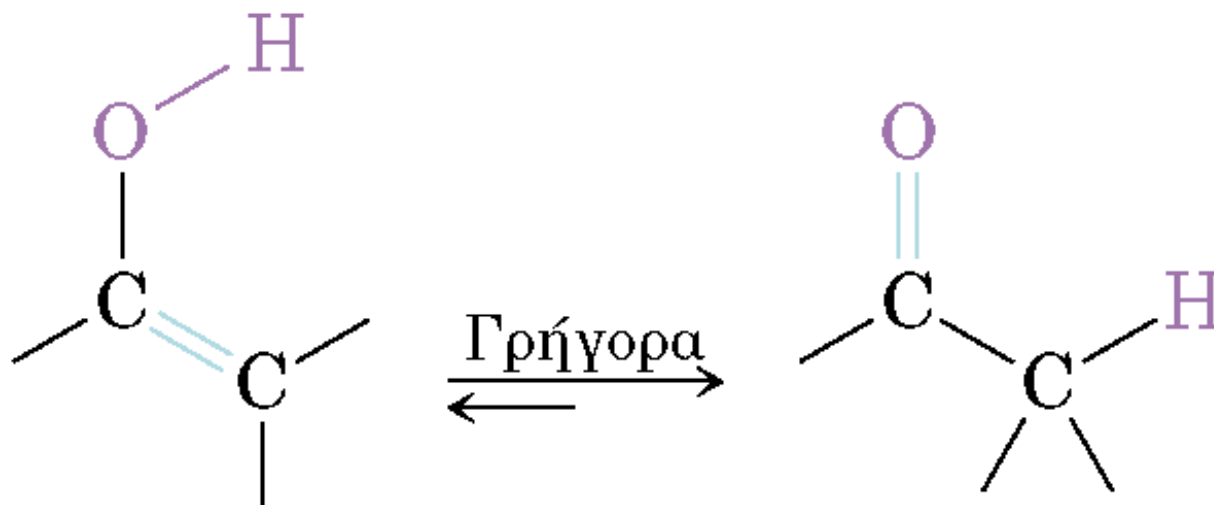
Σχήμα 8.3 Η ηλεκτρονική δομή ενός βινυλικού καρβοκατιόντος. Το κατιονικό άτομο του άνθρακα είναι sp -υβριδισμένο και σταθεροποιείται λόγω υπερσυζυγίας του κενού p τροχιακού του με κάποιον γειτονικό δεσμό C–H.



1-Εξύνιο

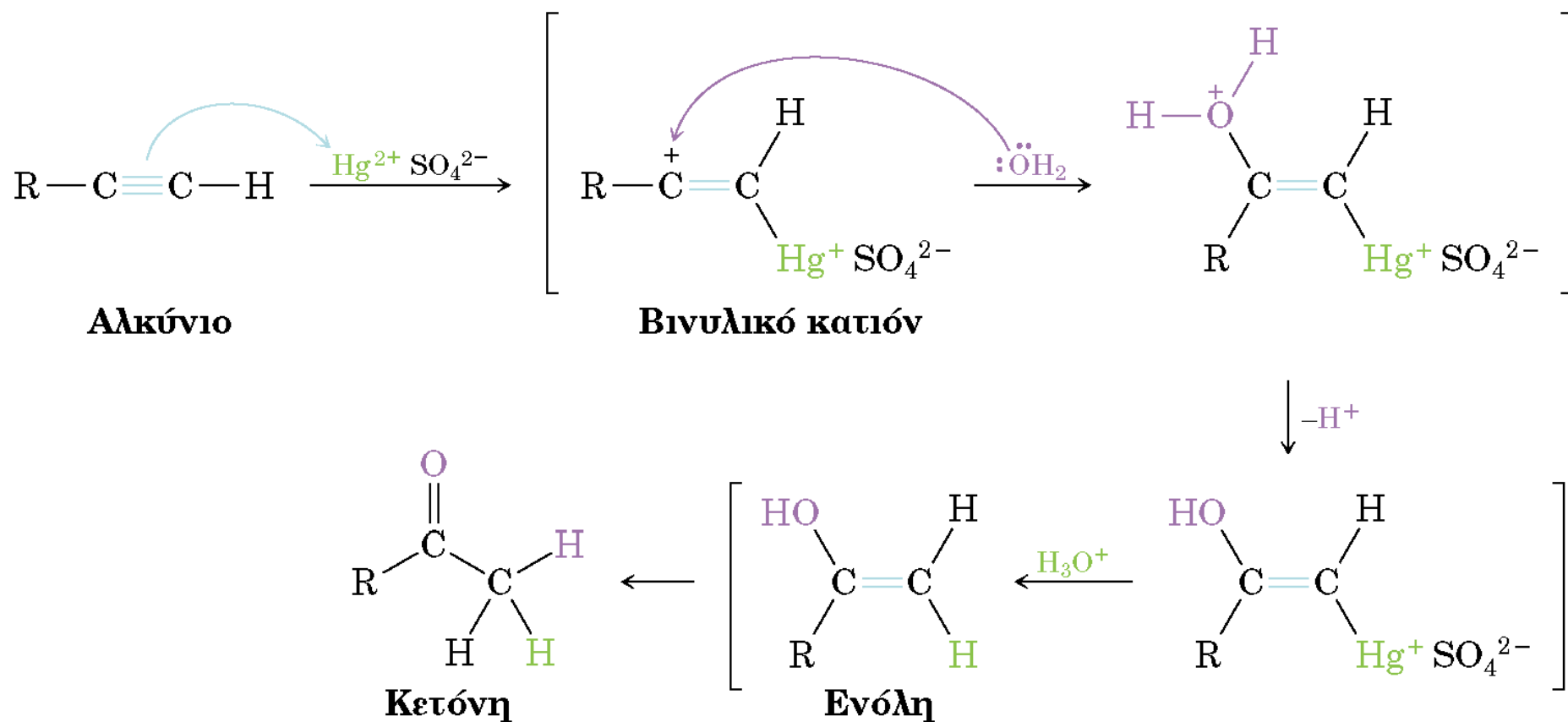


2-Εξανόνη (78%)

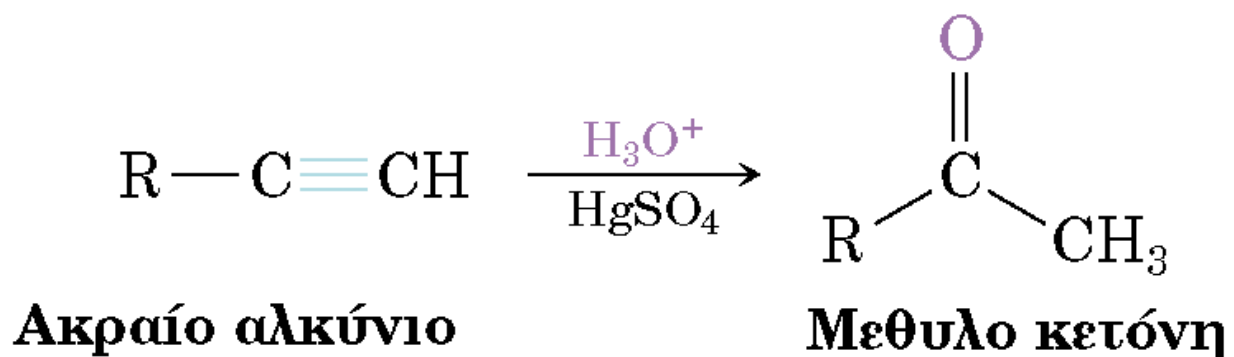
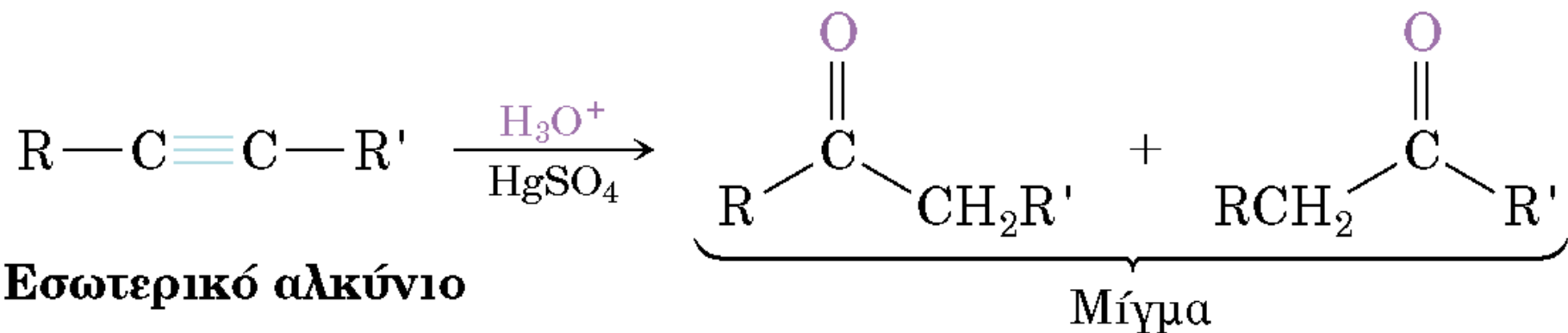


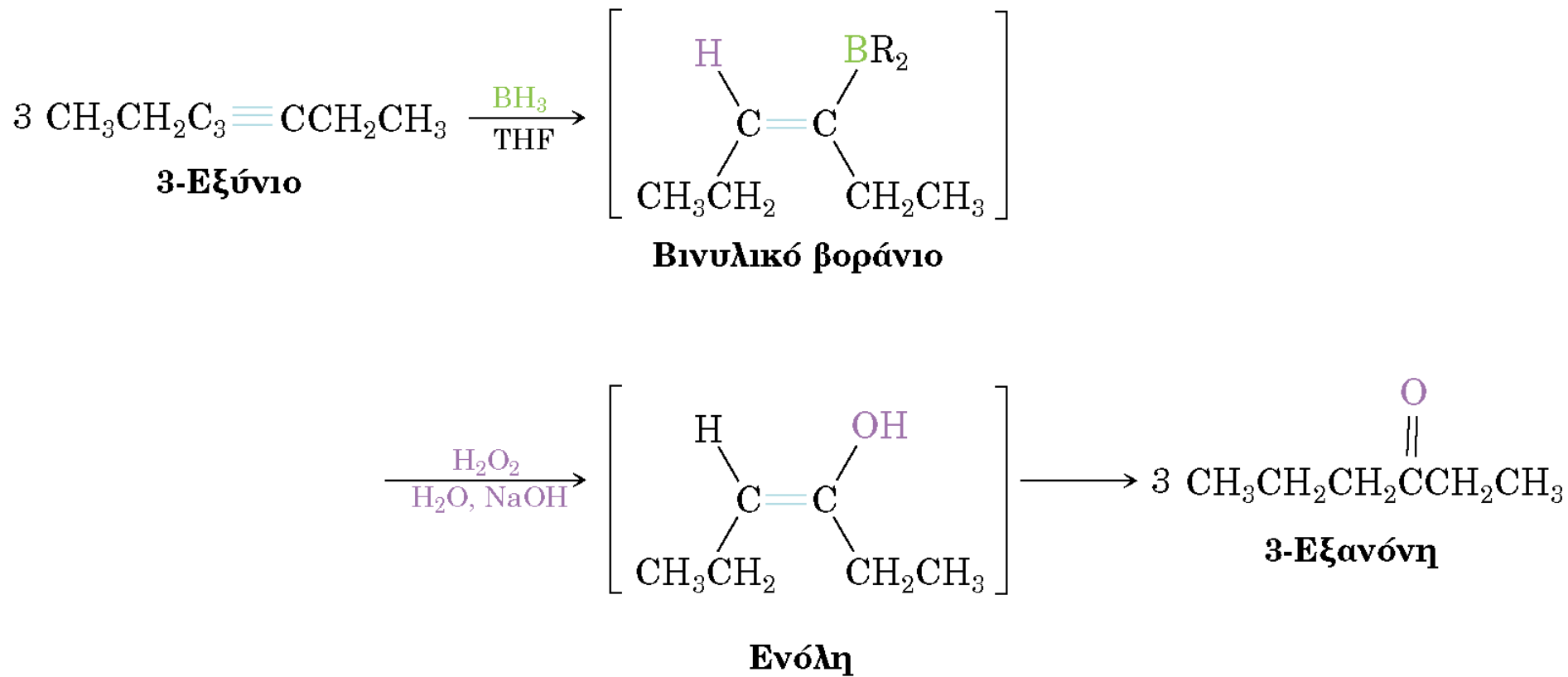
Ενολικό ταυτομερές
(λιγότερο ευνοούμενο)

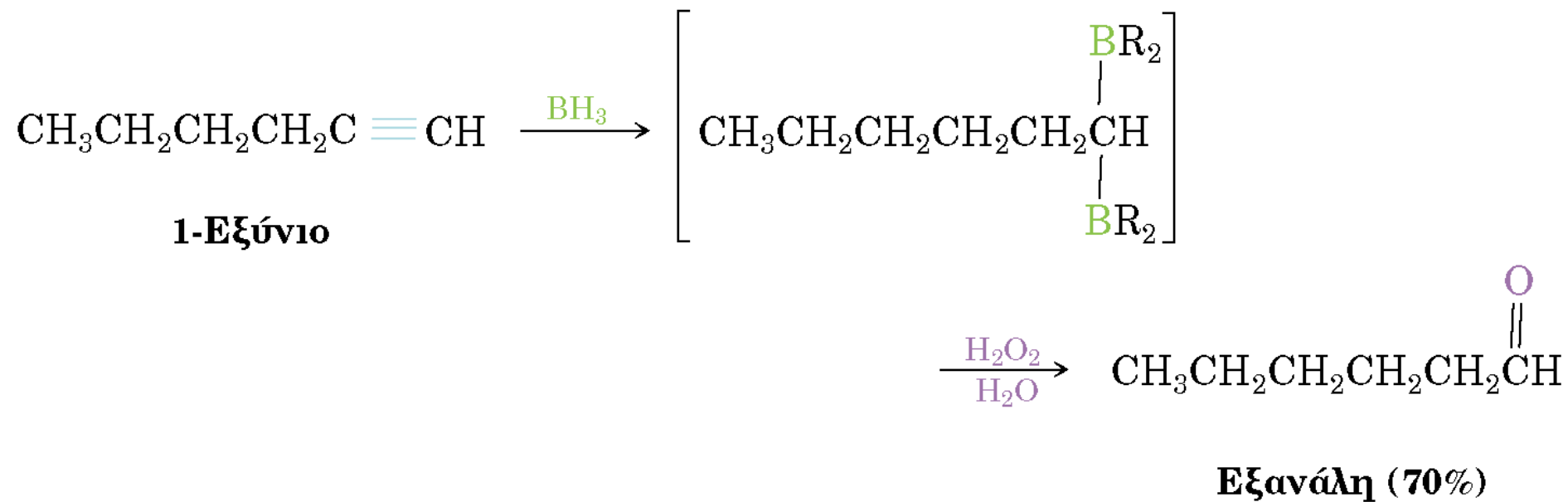
Κέτο ταυτομερές
(περισσότερο ευνοούμενο)

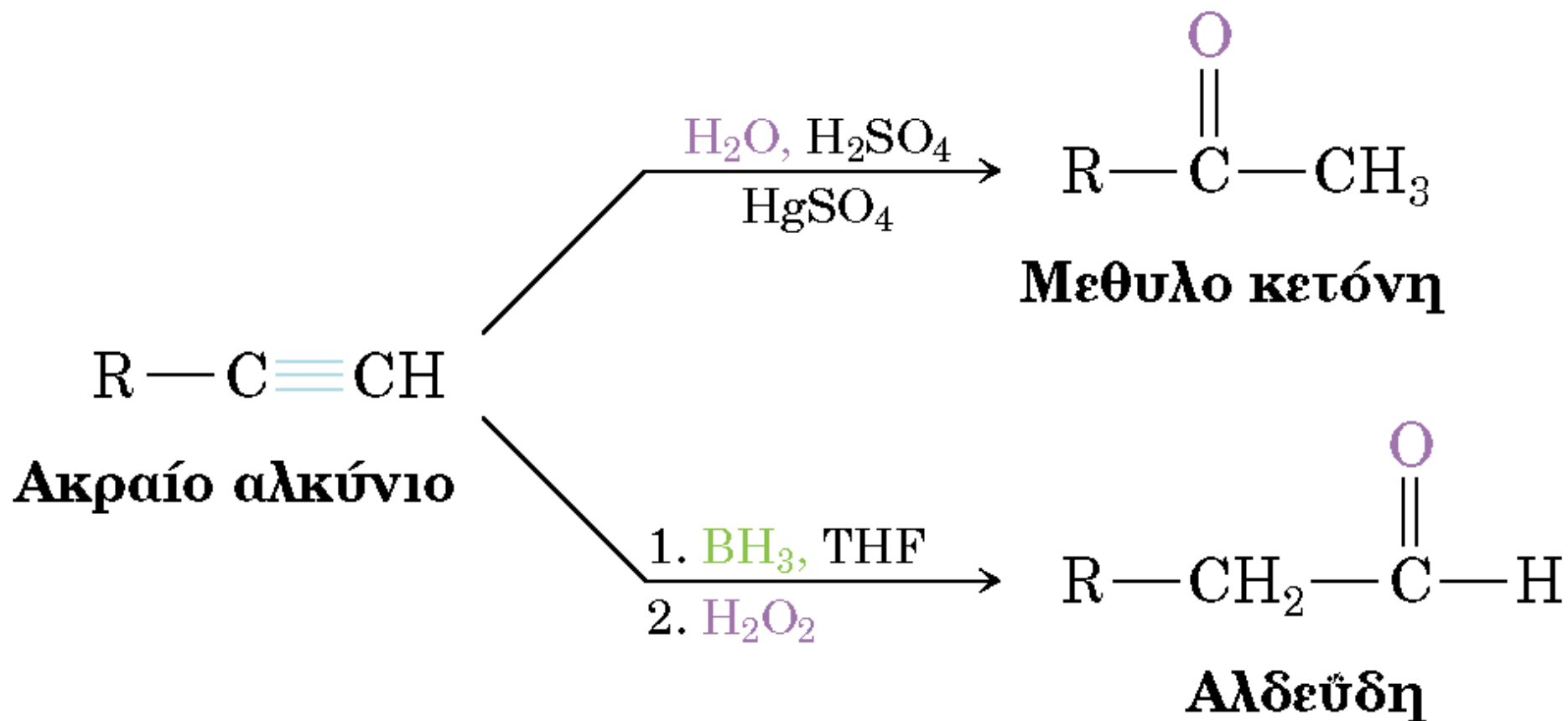


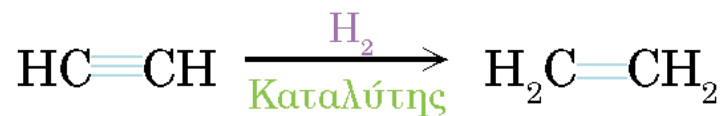
Σχήμα 8.4 Μηχανισμός ενυδάτωσης ενός αλκυνίου, με καταλύτη ιόν υδραργύρου, προς σχηματισμό κετόνης. Η αντίδραση οδηγεί σε μια ενδιάμεση ενόλη, η οποία ταχύτατα ταυτομερίζεται προς κετόνη.



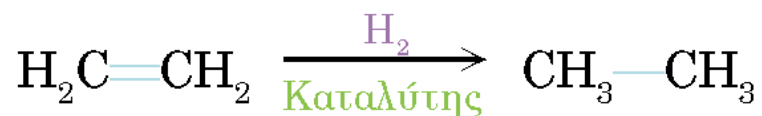




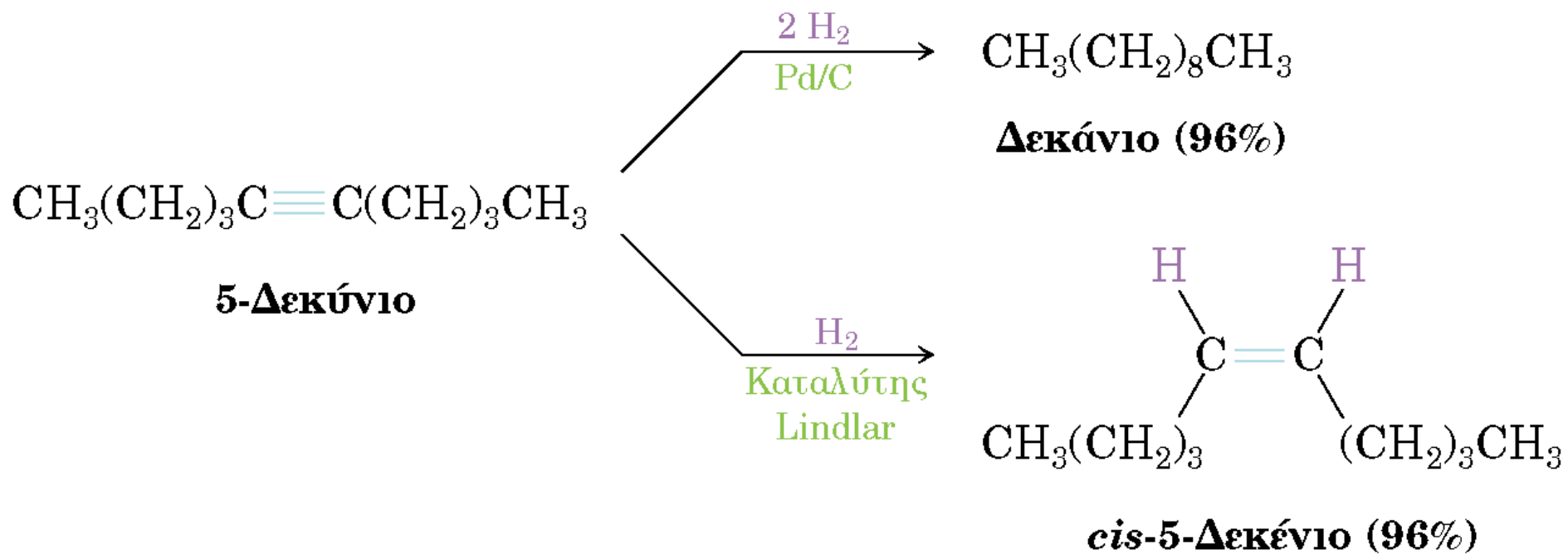


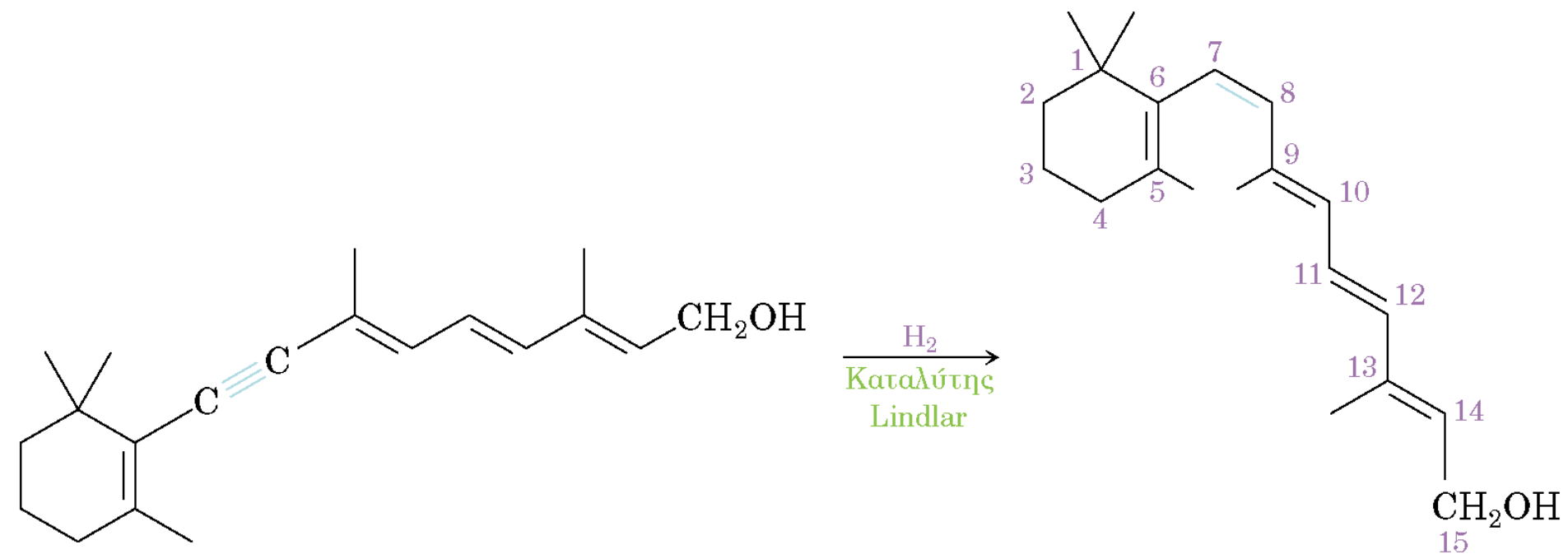


$$\Delta H^\circ_{\text{υδρογ.}} = -176 \text{ kJ/mol } (-42 \text{ kcal/mol})$$



$$\Delta H^\circ_{\text{υδρογ.}} = -137 \text{ kJ/mol } (-33 \text{ kcal/mol})$$



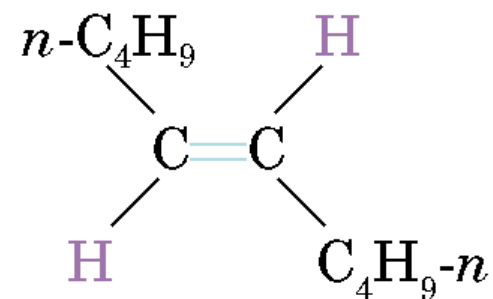


7-*cis*- Ρετινόλη

(7-*cis*-Βιταμίνη Α. Η βιταμίνη Α έχει έναν *trans* διπλό δεσμό στον C7)



5-Δεκύνιο



***trans*-5-Δεκένιο (78%)**

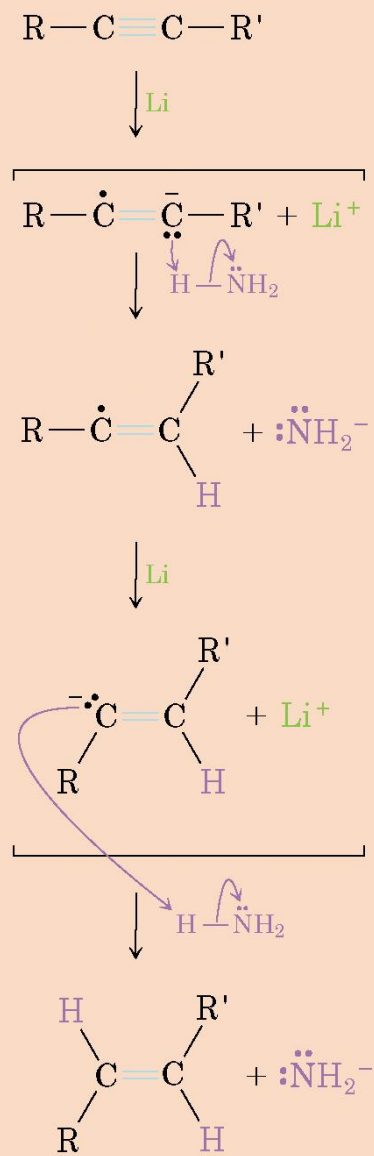
Το μεταλλικό λίθιο προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο αλκύνιο σχηματίζοντας μια ανιοντική ρίζα...

...η οποία αποσπά ένα πρωτόνιο από το διαλύτη, δηλαδή την αμμωνία, σχηματίζοντας μια βινυλική ρίζα.

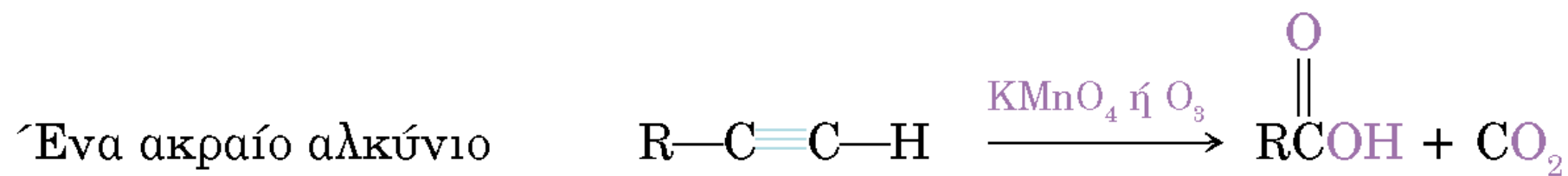
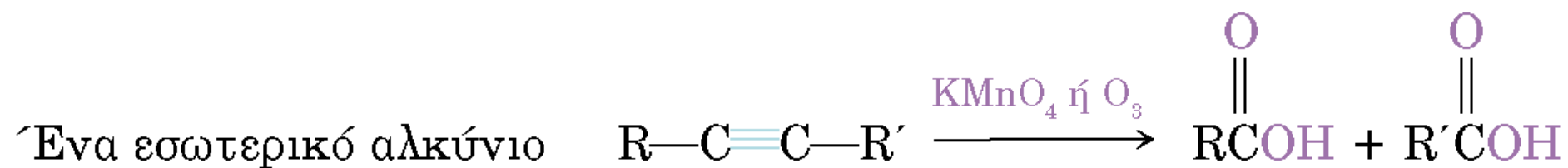
Η βινυλική ρίζα δέχεται ένα πρόσθετο ηλεκτρόνιο από ένα δεύτερο άτομο λιθίου, οπότε σχηματίζεται ένα βινυλικό ανιόν...

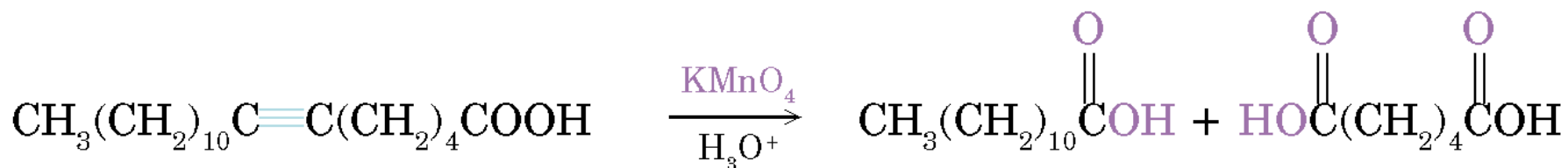
...το οποίο αποσπά ένα ακόμη πρωτόνιο από το διαλύτη (αμμωνία), σχηματίζοντας τελικά το *trans* αλκένιο.

©1984, JOHN McMURRY



Σχήμα 8.5 Μηχανισμός αναγωγής ενός αλκυνίου με λίθιο/αμμωνία προς ένα *trans* αλκένιο.

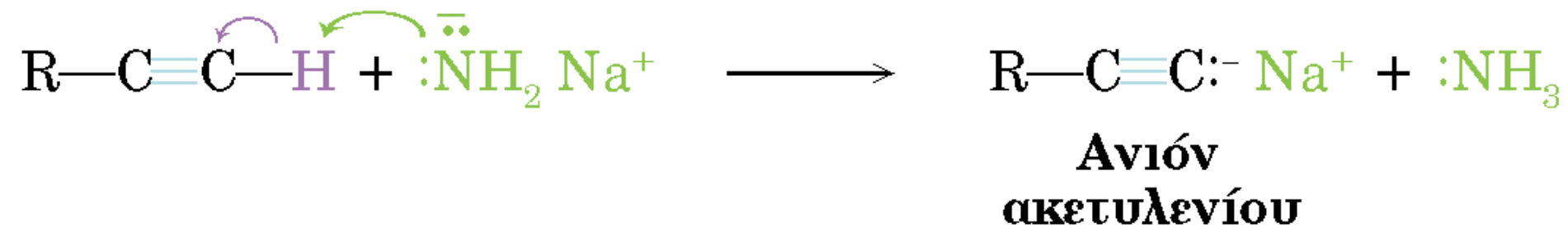


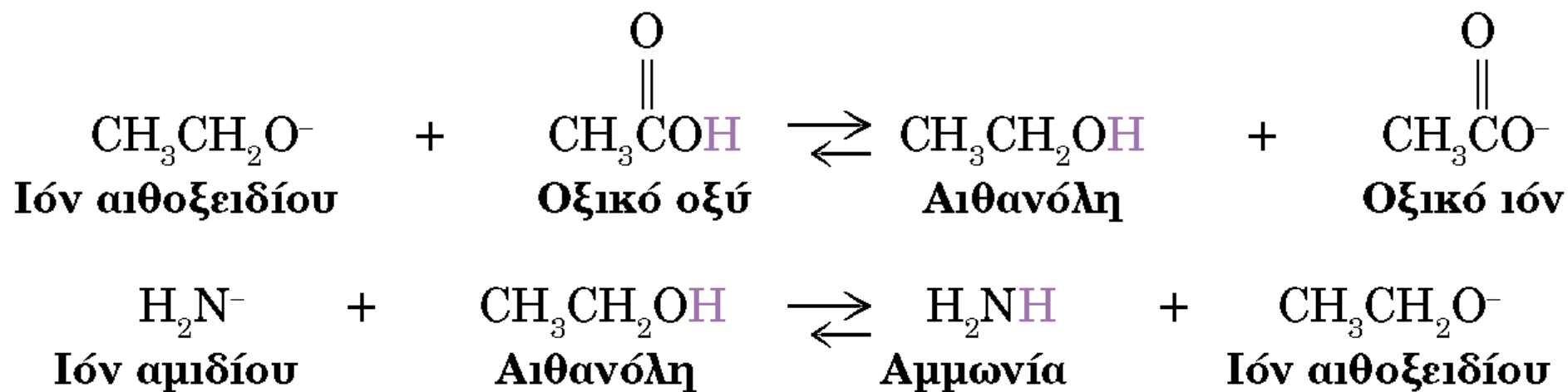


6-Οκταδεκυνοϊκό οξύ
(Ταριρικό οξύ)

Δωδεκανοϊκό οξύ
(Λαουρικό οξύ)


1,6-Εξανοδιοϊκό οξύ
(Αδιπικό οξύ)

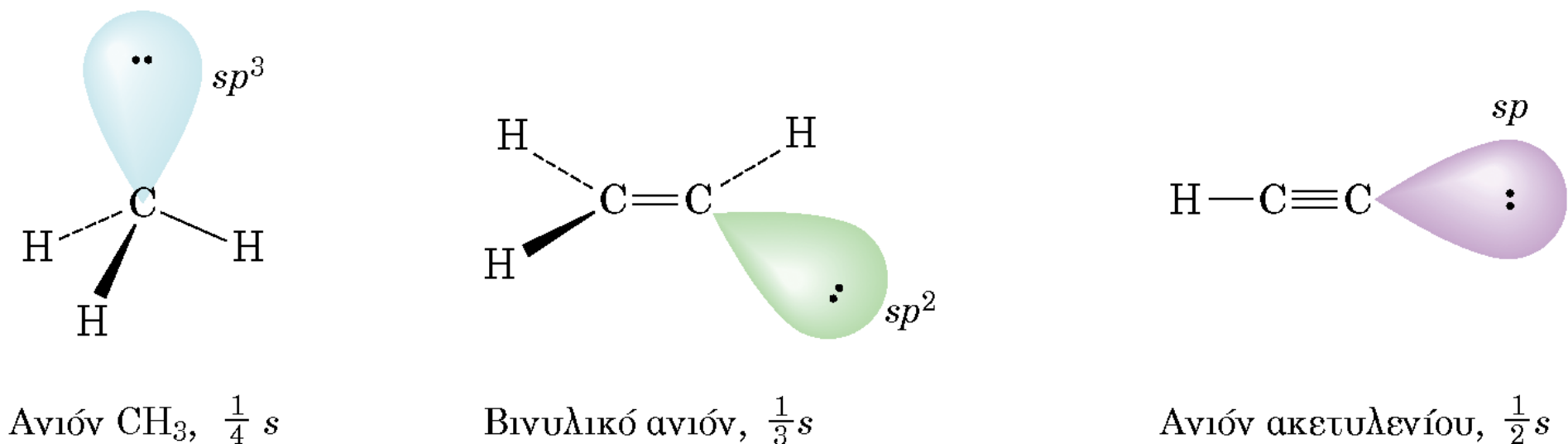




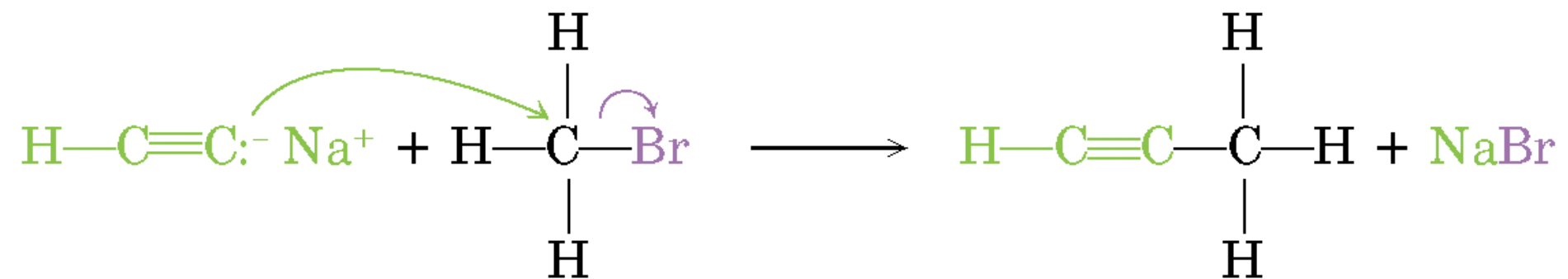
Πίνακας 8.1 Οξύτητα απλών υδρογονανθράκων.

<i>Τύπος</i>	<i>Παράδειγμα</i>	K_a	pK_a
Αλκύνιο	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	10^{-25}	25
Αλκένιο	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10^{-44}	44
Αλκάνιο	CH_4	$\sim 10^{-60}$	~ 60

Ισχυρότερο οξύ

 Ασθενέστερο οξύ



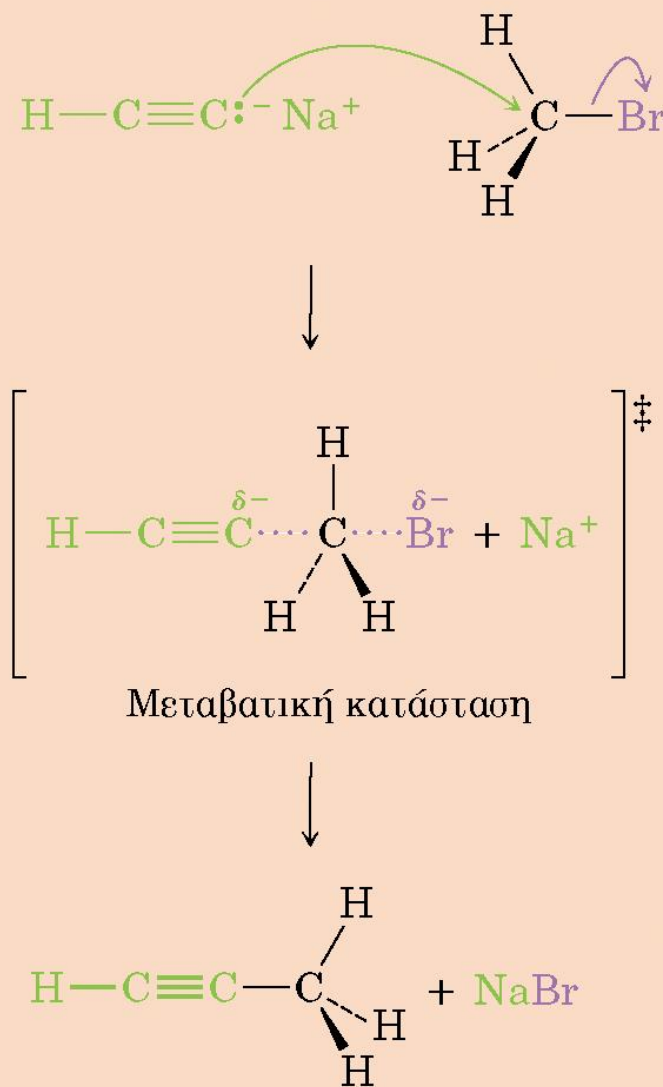
Σχήμα 8.6 Σύγκριση άλκυλο, βίνυλο και ακετύλενο ανιόντων. Το ανιόν του ακετυλενίου με *sp*-υβριδισμό, έχει περισσότερο χαρακτήρα *s* και είναι σταθερότερο.



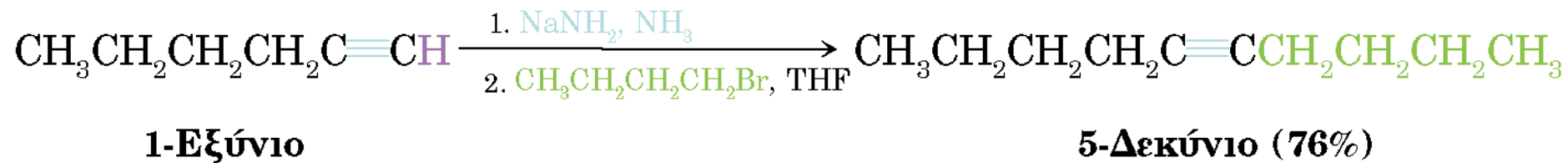
Το πυρηνόφιλο ανιόν του ακετυλενίου χρησιμοποιεί το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του για να σχηματίσει έναν δεσμό με το θετικά πολωμένο ηλεκτρονιόφιλο άτομο άνθρακα του βρωμομεθανίου. Στη μεταβατική κατάσταση, καθώς ο νέος δεσμός C–C αρχίζει να σχηματίζεται, ο δεσμός C–Br αρχίζει να διασπάται.

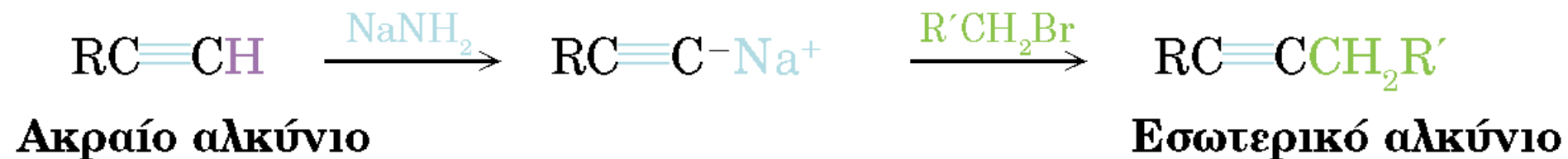
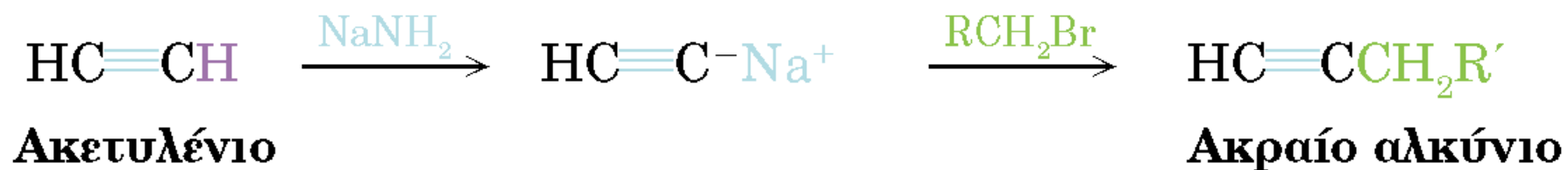
Στο τέλος της αντίδρασης, ο νέος δεσμός C–C σχηματίζεται πλήρως και ο παλιός δεσμός C–Br διασπάται πλήρως.

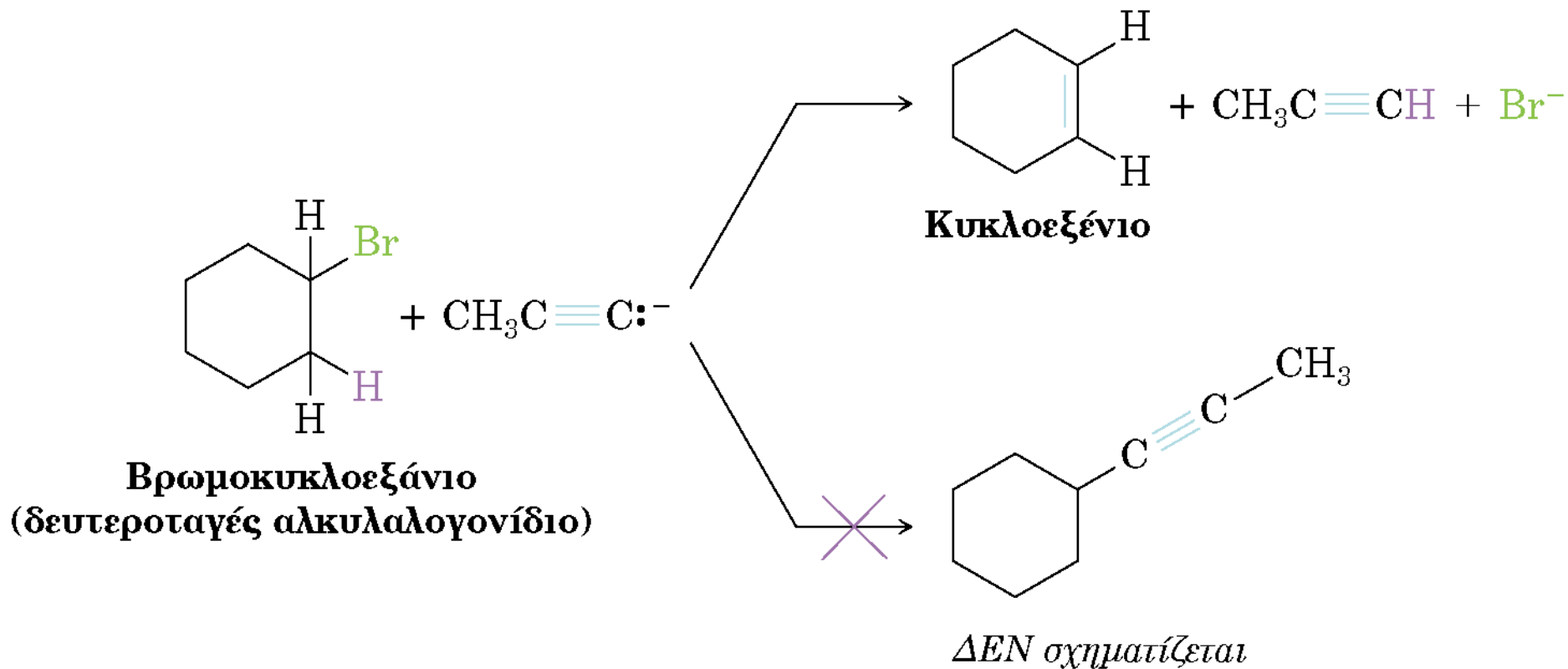
© 1984, JOHN McMURRY

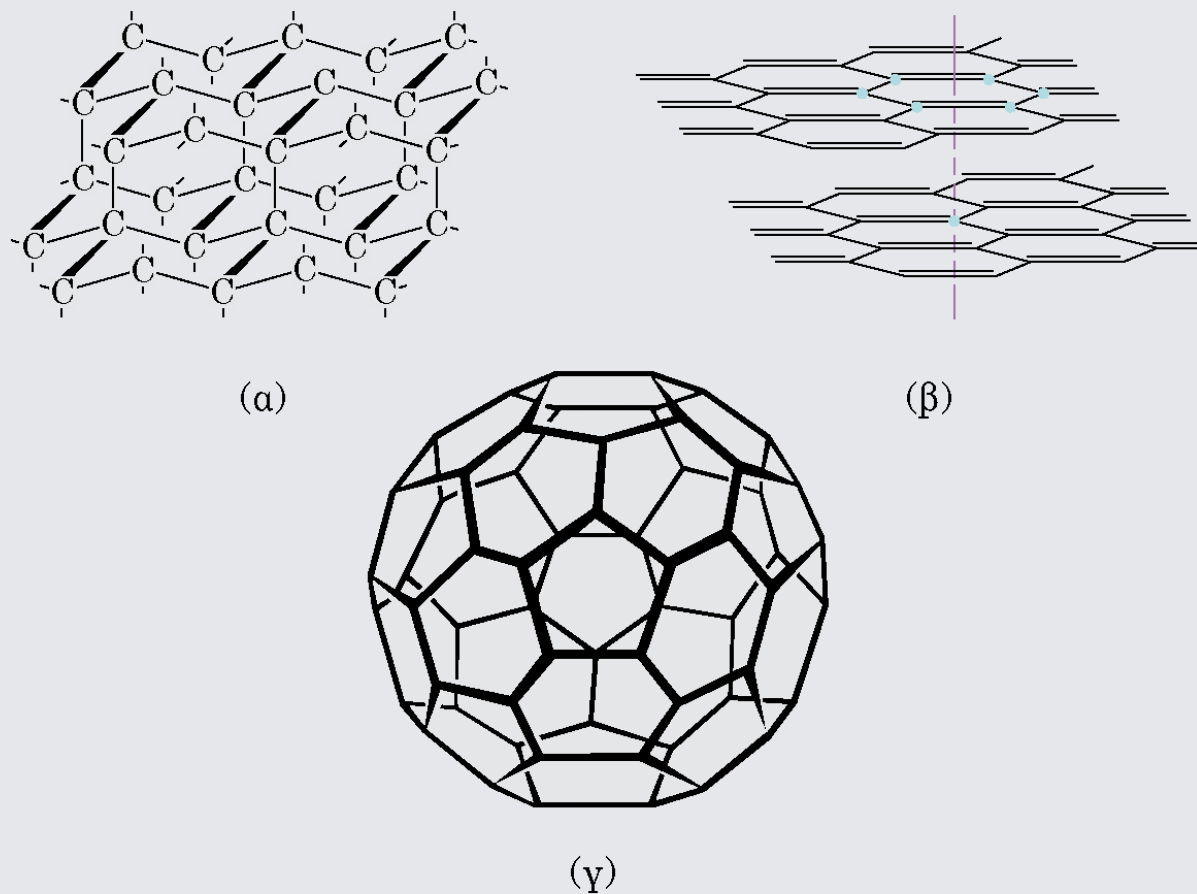


Σχήμα 8.7 Μηχανισμός της αντίδρασης αλκυλίωσης του ανιόντος ακετυλενίου με βρωμομεθάνιο.







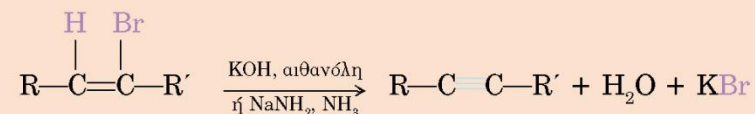
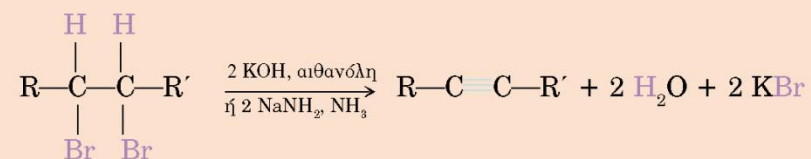


Σχήμα 8.8 Τρεις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: (α) Ο αδάμας αποτελείται από ένα τριδιάστατο πλέγμα από sp^3 -υβριδισμένους άνθρακες, που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς σε κυκλοεξανικού τύπου δακτυλίους. (β) Ο γραφίτης αποτελείται από διδιάστατα φύλλα sp^2 -υβριδισμένων ανθράκων σε βενζολικού τύπου δακτυλίους. Τα άτομα σε κάθε φύλλο παρεκκλίνουν ελάχιστα από τα άτομα στα γειτονικά φύλλα. (γ) Το φουλερένιο, C_{60} , είναι ένα μοριακό στερεό, του οποίου τα μόρια έχουν σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου. Η επιφάνεια της σφαίρας περιλαμβάνει 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα, και κάθε άτομο άνθρακα είναι sp^2 -υβριδισμένο.

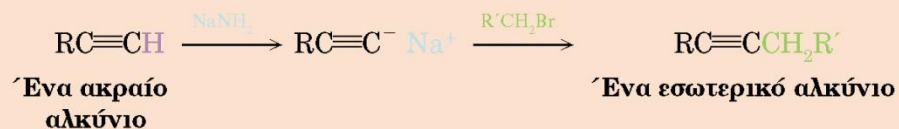
Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων

1. Παρασκευές αλκυνίων

(α) Αφυδραλογόνωση γειτονικών διαλογονιδίων (Τμήμα 8.3)

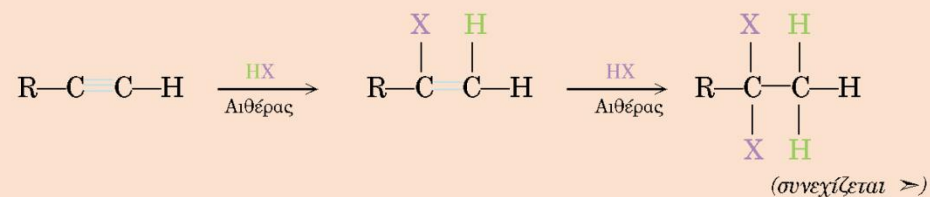


(β) Αλκυλίωση ανιόντος ακετυλενίου (Τμήμα 8.9)

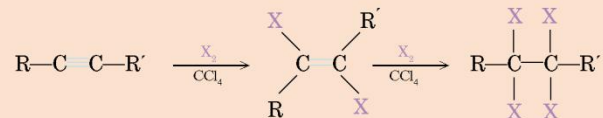


2. Αντιδράσεις αλκυνίων

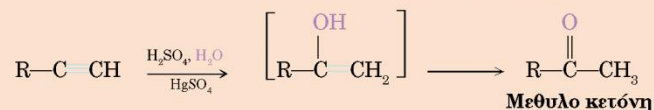
(α) Προσθήκη HX, όπου X = Br ή Cl (Τμήμα 8.4)



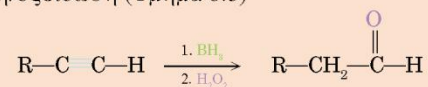
(β) Προσθήκη X_2 , όπου $X = Br$ ή Cl (Τμήμα 8.4)



(γ) Ενυδάτωση καταλυόμενη από θειικό υδράργυρο (Τμήμα 8.5)

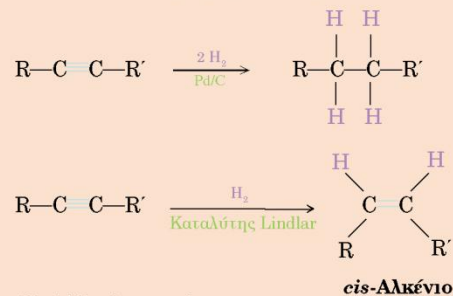


(δ) Υδροβορίωση/οξειδωση (Τμήμα 8.5)

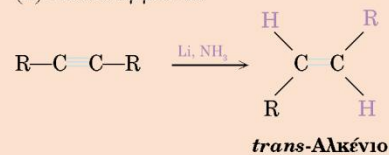


(ε) Αναγωγή (Τμήμα 8.6)

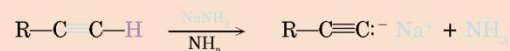
(1) Καταλυτική υδρογόνωση



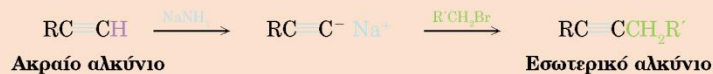
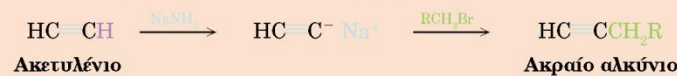
(2) Λίθιο/αμμωνία



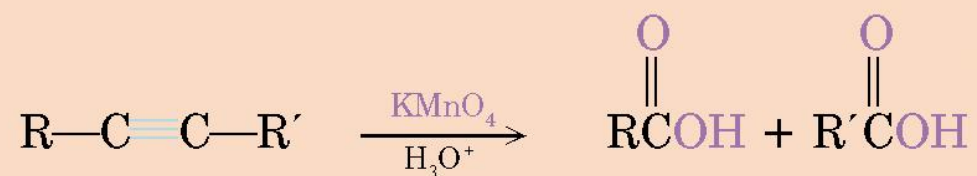
(στ) Οξύτητα: μετατροπή σε ανιόντα ακετυλενίου (Τμήμα 8.8)



(ζ) Αλκυλίωση ιόντων ακετυλενίου (Τμήμα 8.9)



(η) Οξειδωτική διάσπαση (Τμήμα 8.7)



Τέλος Ενότητας



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. 13^η Διάλεξη – 1/4/2015 . 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.