



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Οργανική Χημεία Ι

Ενότητα: 21^η Διάλεξη – 19/05/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Πανεπιστήμιο Κρήτης



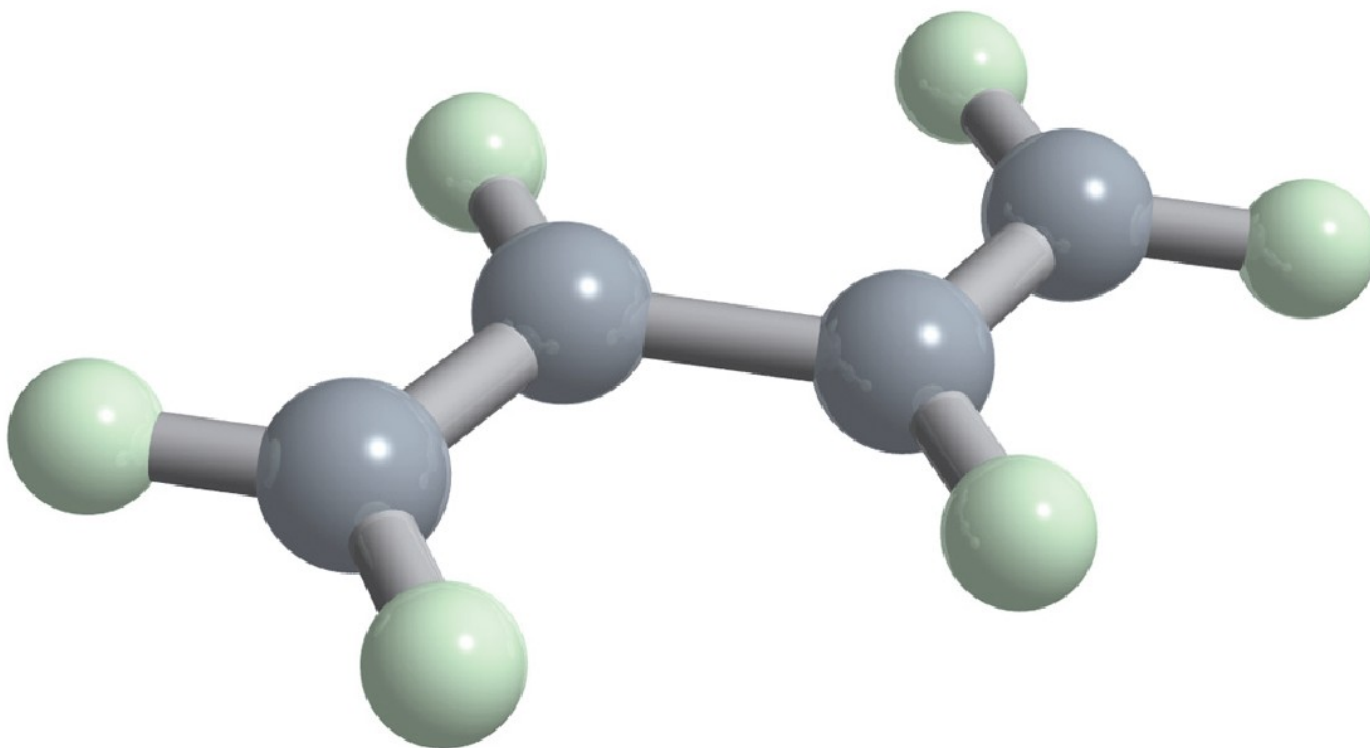
Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





Το 1,3-βουταδιένιο, ένα *συζυγιακό* διένιο, διαθέτει μια εκτεταμένη σειρά αλληλεπικαλυπτόμενων τροχιακών p .



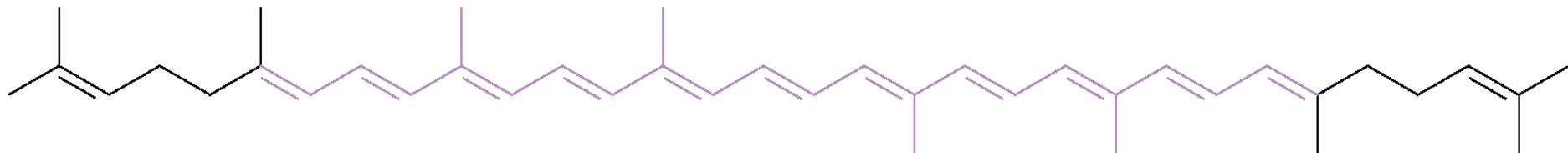
1,3-Βουταδιένιο

(συζυγιακό, με εναλλασσόμενους
διπλούς και απλούς δεσμούς)

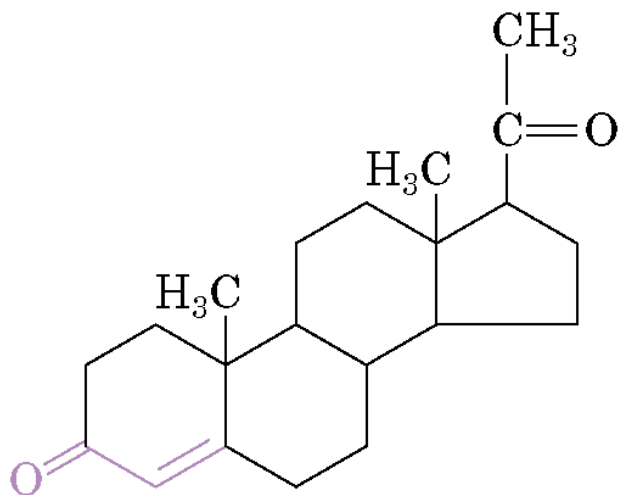


1,4-πενταδιένιο

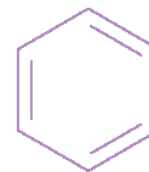
(μη συζυγιακό, δεν έχει εναλλασσόμενους
διπλούς και απλούς δεσμούς)



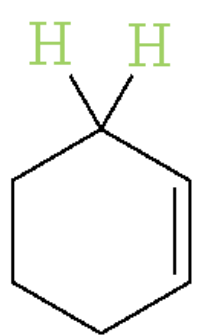
Λυκοπένιο



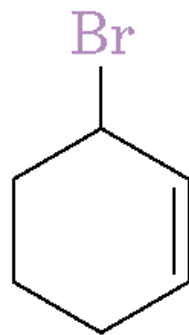
Προγεστερόνη



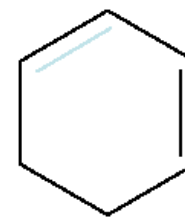
Βενζόλιο



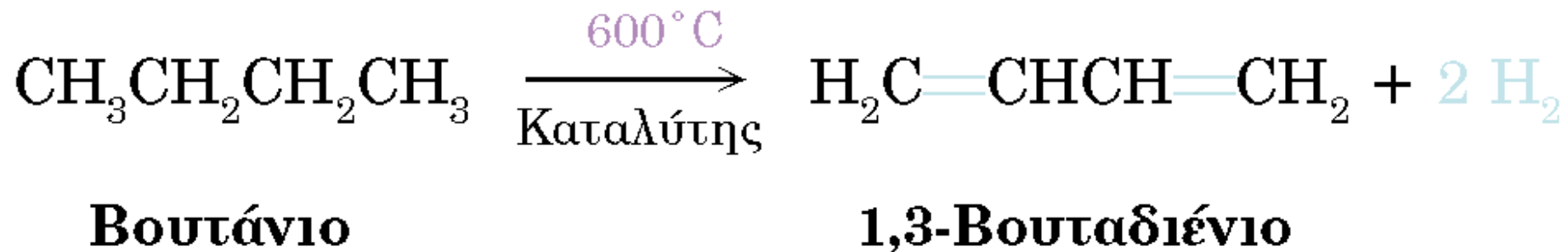
Κυκλοεξένιο

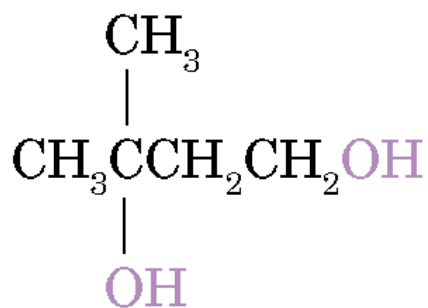


3-Βρωμοκυκλοεξένιο

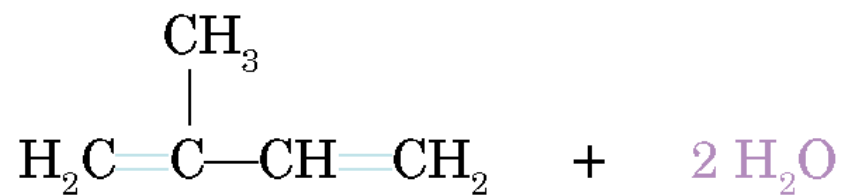
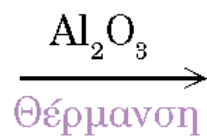


1,3-Κυκλοεξαδιένιο (76%)





3-Μεθυλο-1,3-βουτανοδιόλη



Ισοπρένιο
(2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο)

Πίνακας 14.1 Θερμότητες υδρογόνωσης μερικών αλκενίων και διενίων.

Αλκένιο	Προϊόν	$\Delta H^{\circ}_{\text{υδρογ.}}$	
		(kJ/mol)	(kcal/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-126	-30,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	-118	-28,2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-110	-26,3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-236	-56,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	-229	-54,7
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-253	-60,5

$\Delta H^\circ_{\text{υδρογ.}}$ (kJ/mol)



1,4-Πενταδιένιο

$$-126 + (-126) = -252$$

$$-253$$

1

Αναμενόμενη
Παρατηρηθείσα
Διαφορά



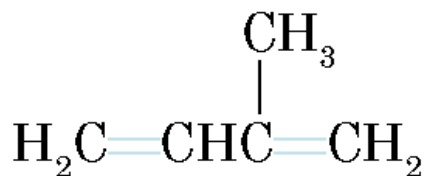
1,3-Βουταδιένιο

$$-126 + (-126) = -252$$

$$-236$$

-16

Αναμενόμενη
Παρατηρηθείσα
Διαφορά



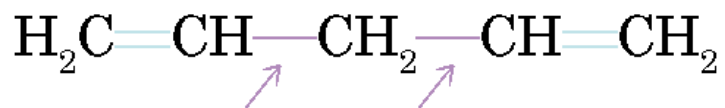
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο

$$-126 + (-118) = -244$$

$$-229$$

-15

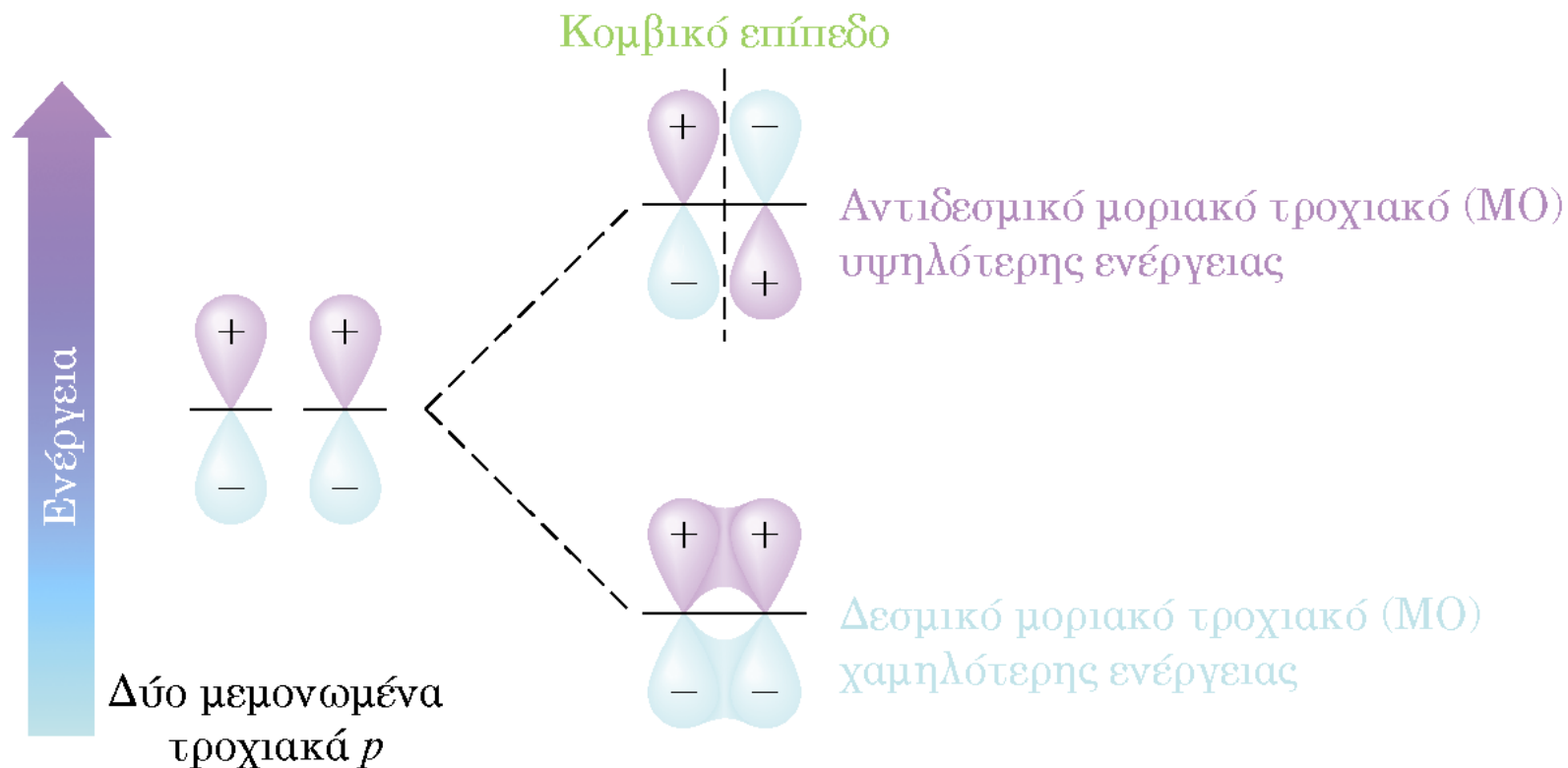
Αναμενόμενη
Παρατηρηθείσα
Διαφορά



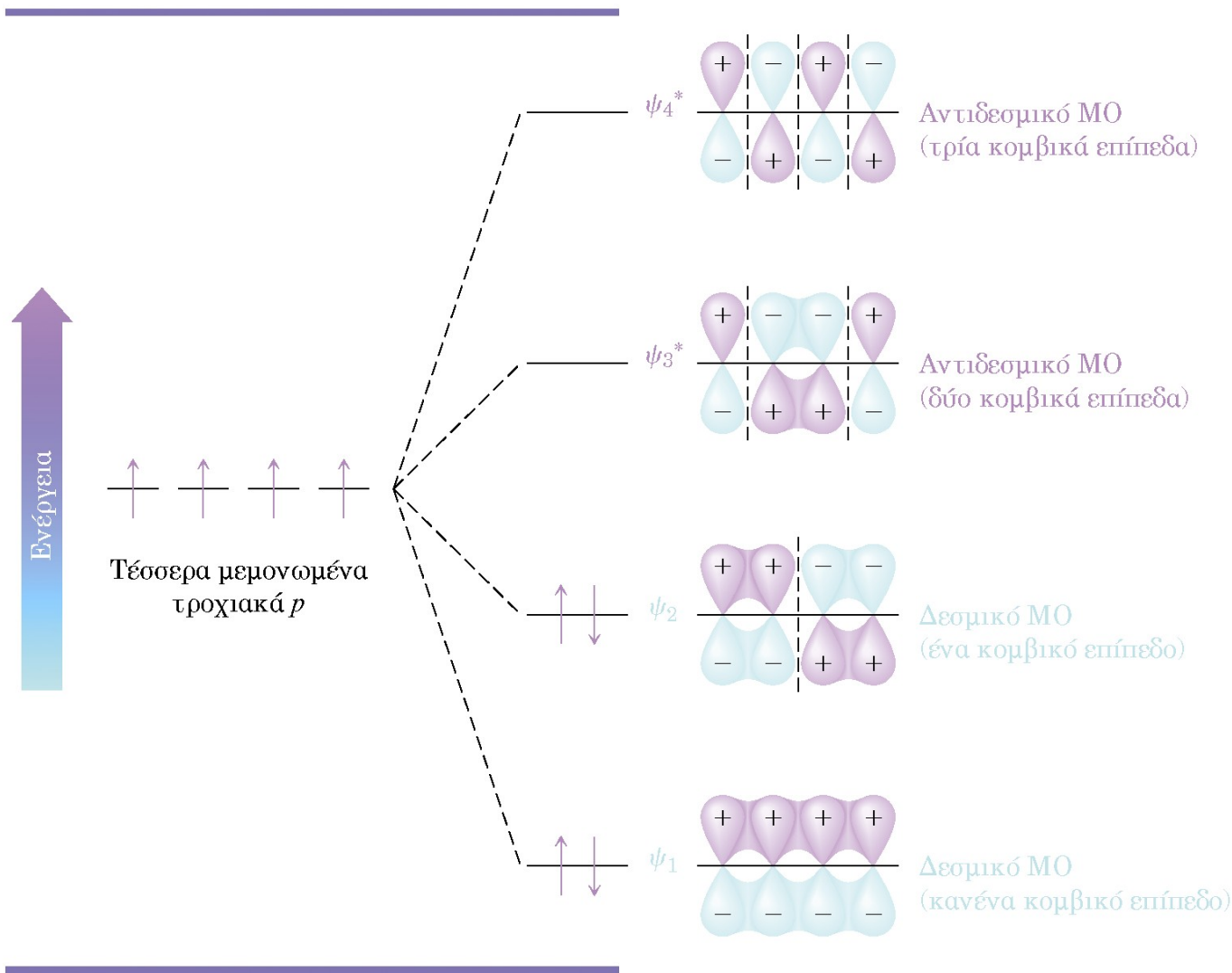
Δεσμοί που σχηματίζονται
από επικάλυψη τροχιακών C_{sp^2} και C_{sp^3}



Δεσμός που σχηματίζεται
από επικάλυψη τροχιακών C_{sp^2} και C_{sp^2}

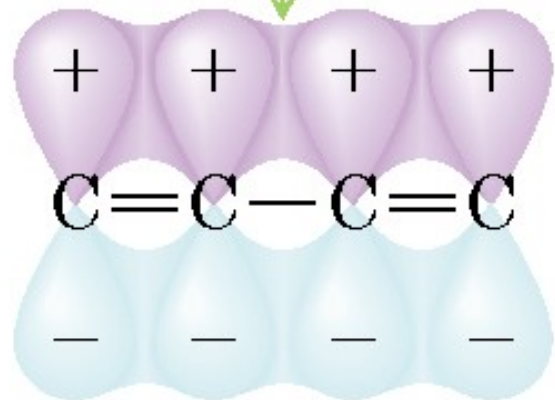


Σχήμα 14.1 Δύο τροχιακά p συνδυάζονται για να σχηματίσουν δύο μοριακά τροχιακά π . Όταν αυτά τα τροχιακά είναι κατειλημμένα από δύο ηλεκτρόνια, καταλαμβάνουν και τα δύο το χαμηλής ενέργειας δεσμικό τροχιακό, με αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας και το σχηματισμό ενός σταθερού δεσμού.

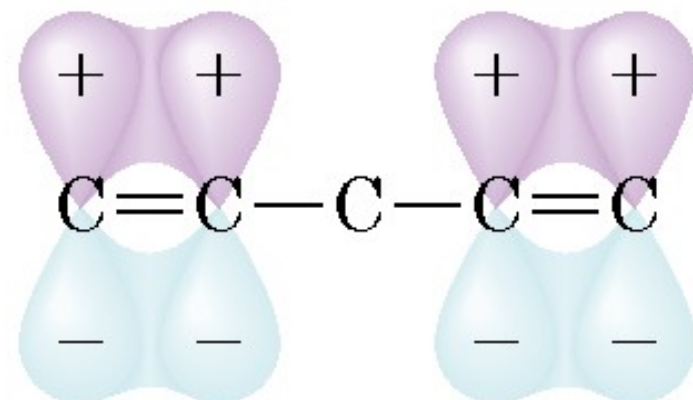


Σχήμα 14.2 Τα τέσσερα μοριακά τροχιακά π του 1,3-βουταδιενίου. Οι αστερίσκοι στα ψ_3^* και ψ_4^* υποδεικνύουν τα αντιδεσμικά τροχιακά. Ο αριθμός των κομβικών επιπέδων μεταξύ των πυρήνων αυξάνει, καθώς αυξάνει το ενεργειακό επίπεδο των τροχιακών.

Μερικός χαρακτήρας
διπλού δεσμού



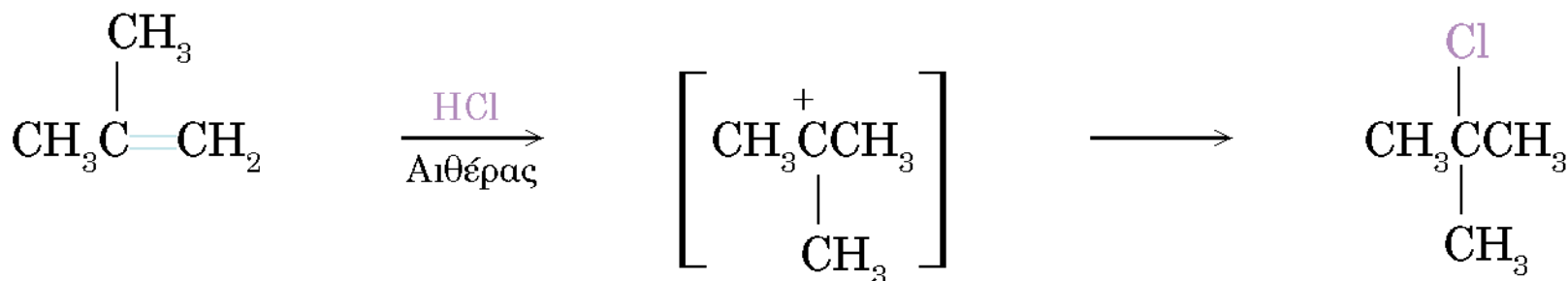
Συζυγιακό διένιο



Μη συζυγιακό διένιο

Πίνακας 14.2 Μερικά μήκη δεσμών άνθρακα-άνθρακα.

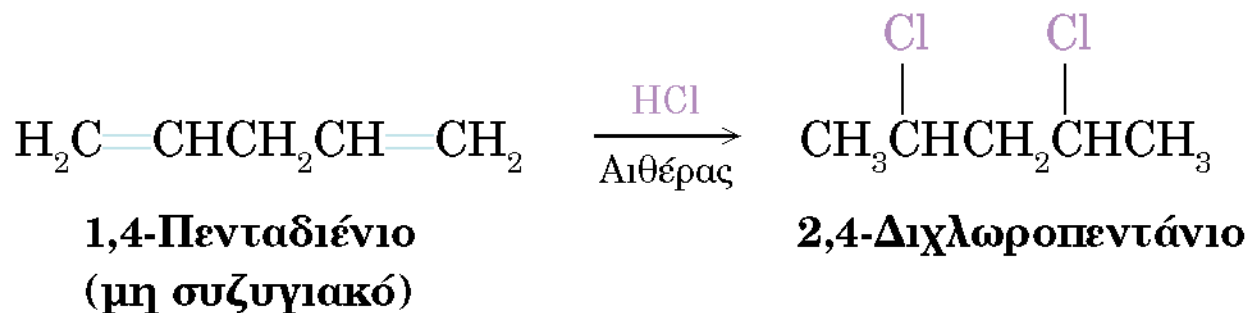
Δεσμός	Μήκος δεσμού (Å)	Υβριδισμός δεσμού
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	1,54	$\text{C}_{sp^3}\text{—C}_{sp^3}$
$\text{H}_2\text{C=CH}_2$	1,33	$\text{C}_{sp^2}\text{—C}_{sp^2}$
$\text{H}_2\text{C=CH—CH}_3$	1,49	$\text{C}_{sp^2}\text{—C}_{sp^3}$
$\text{H}_2\text{C=CH—CH=CH}_2$	1,48	$\text{C}_{sp^2}\text{—C}_{sp^2}$
$\text{H}_2\text{C=CHCH=CH}_2$	1,34	$\text{C}_{sp^2}\text{—C}_{sp^2}$

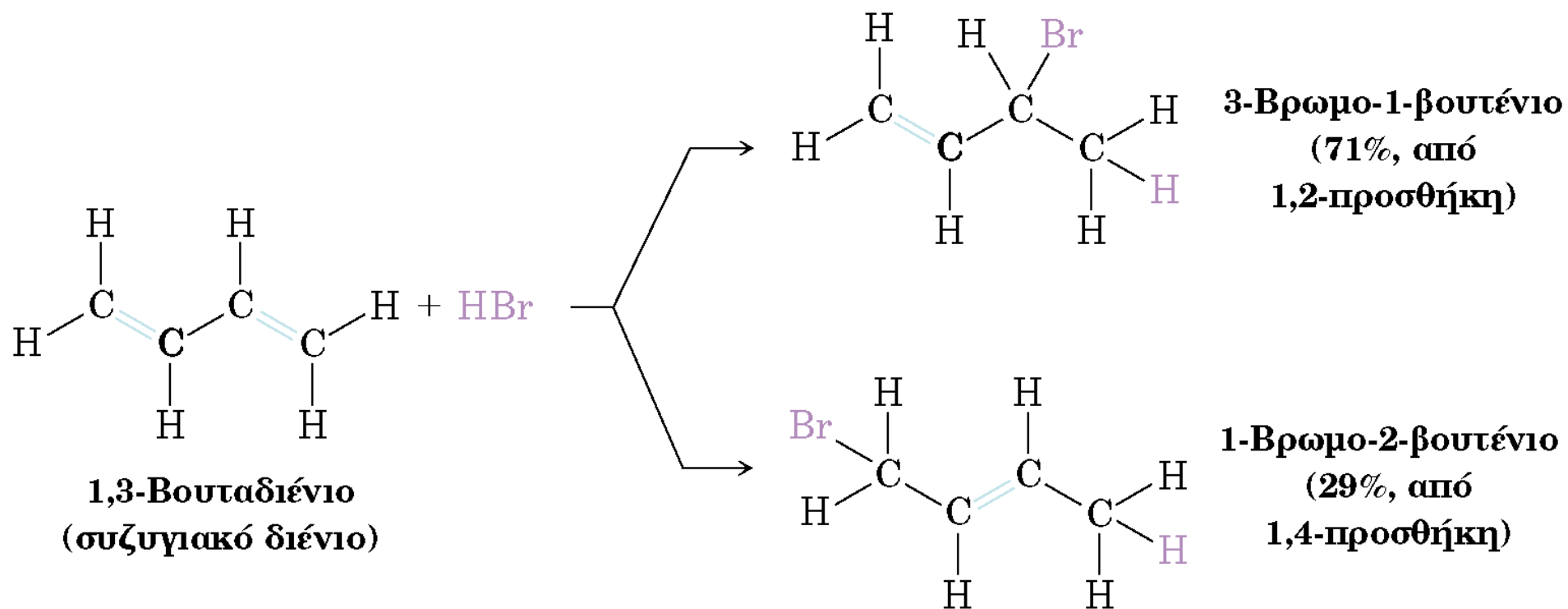


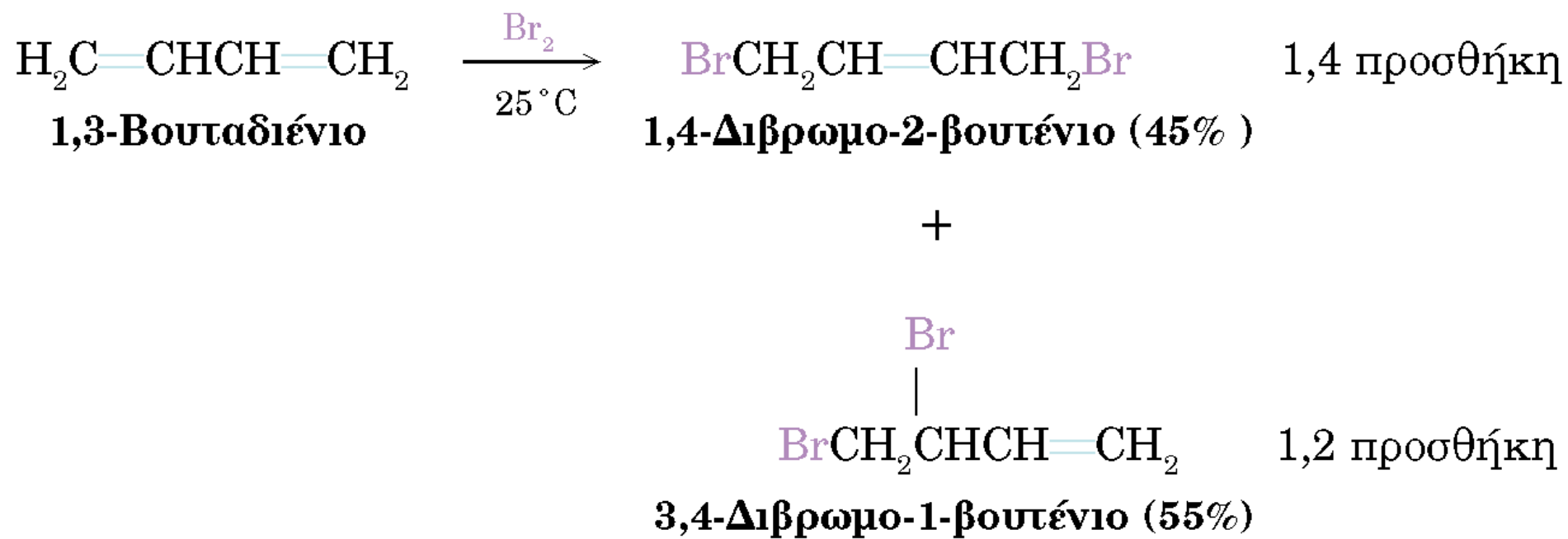
2-Μεθυλοπροπένιο

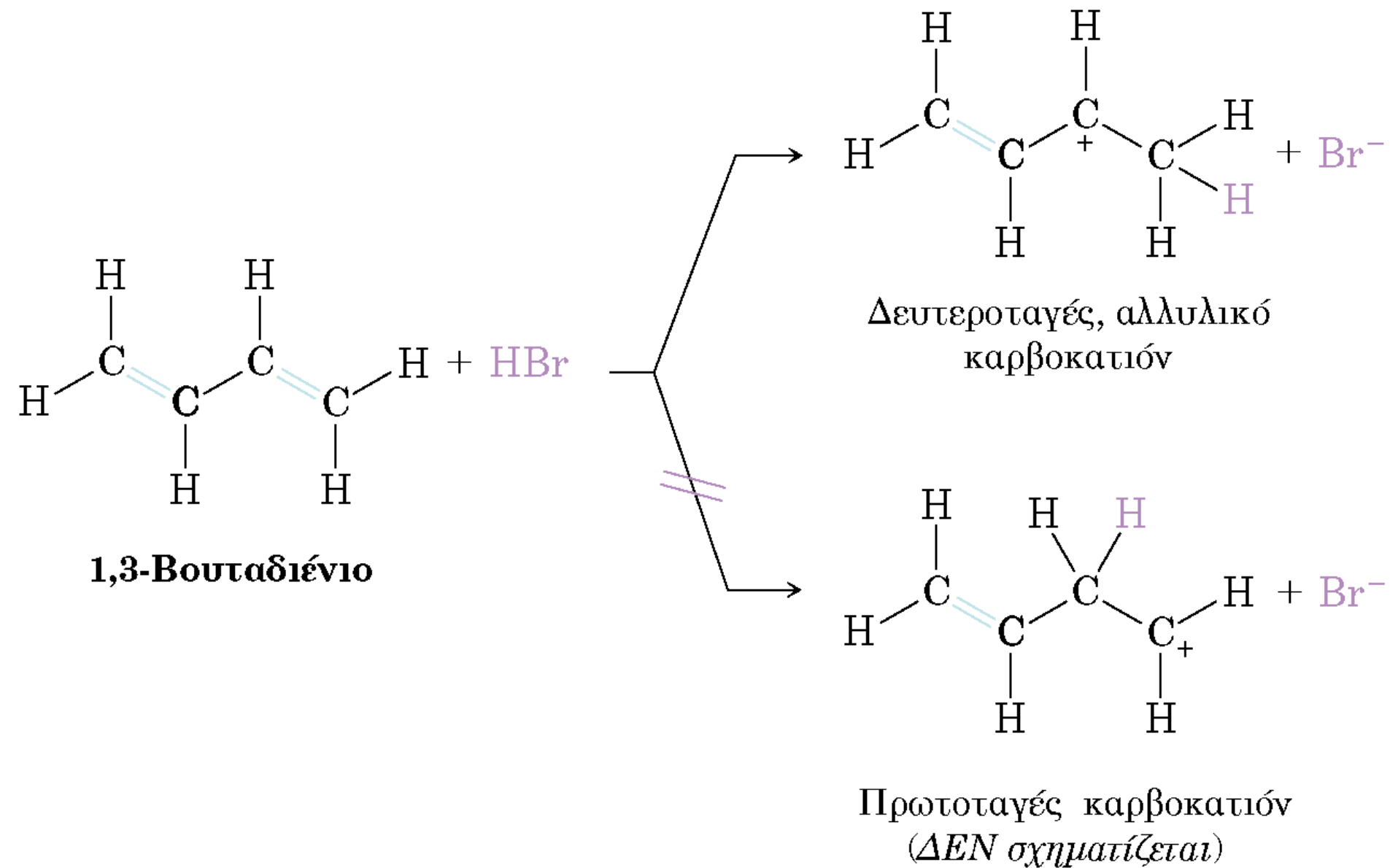
Τριτοταγές καρβοκατιόν

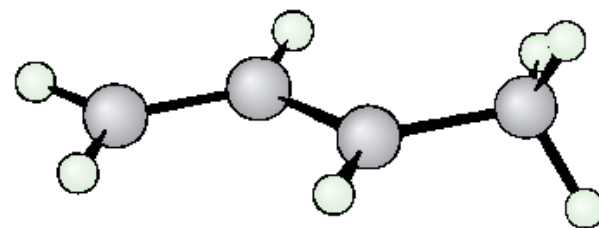
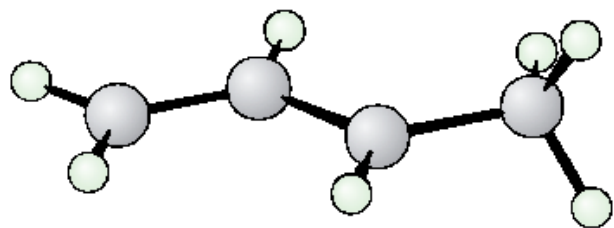
2-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο



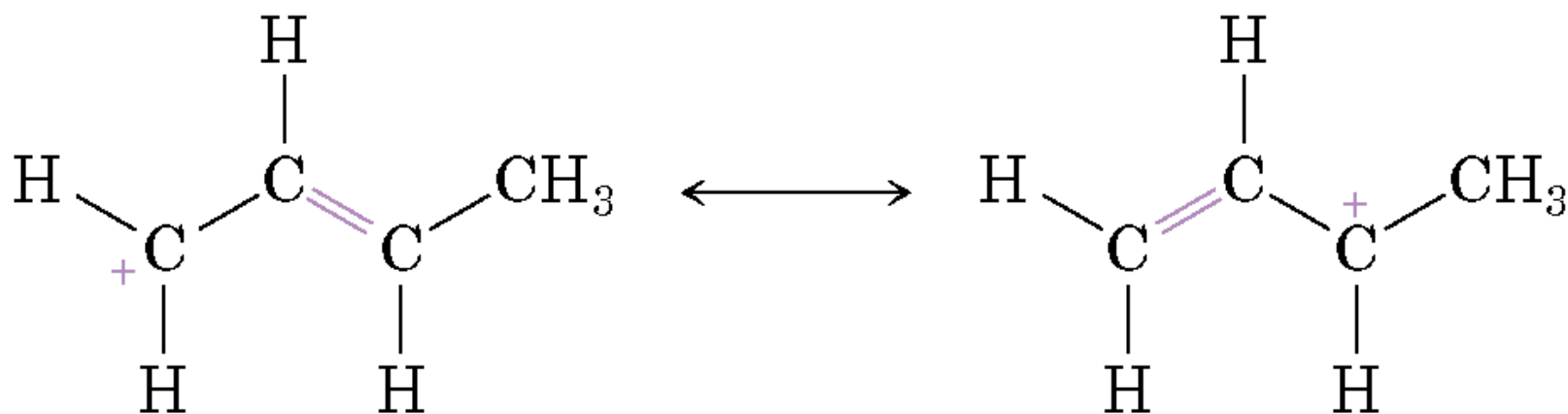




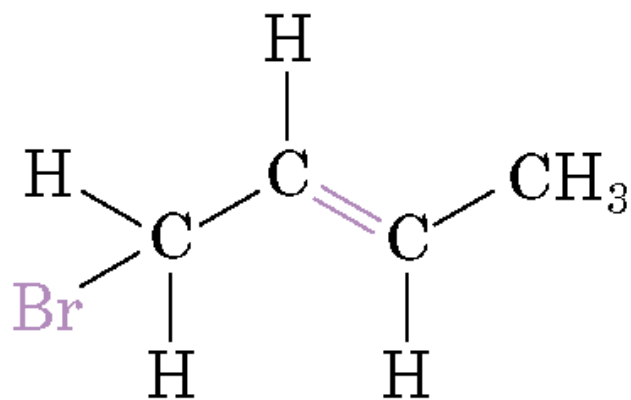
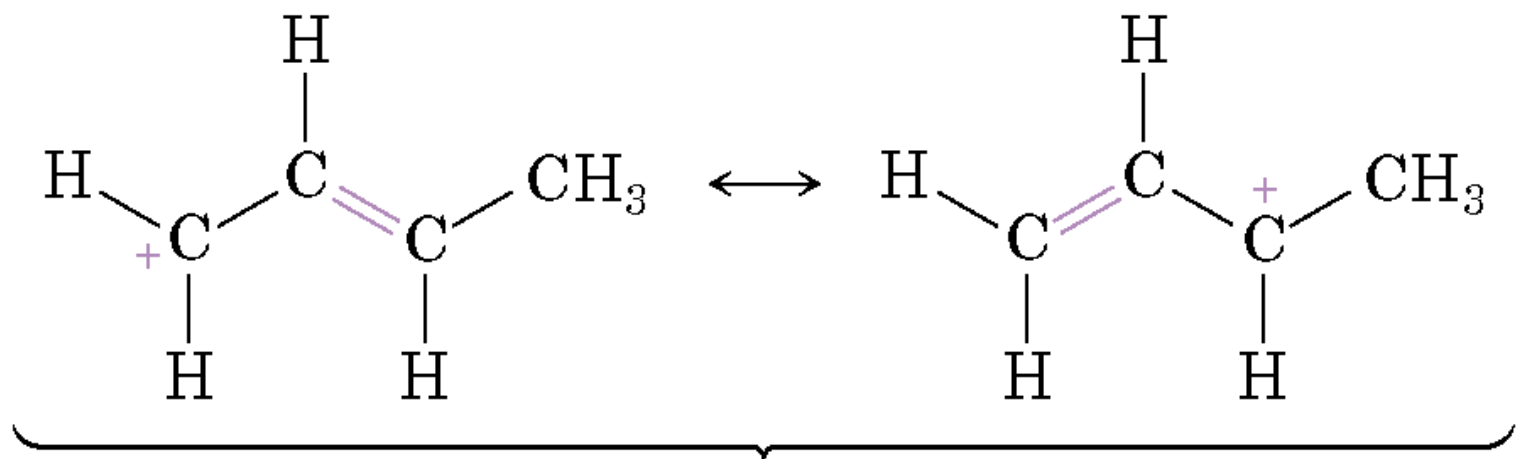




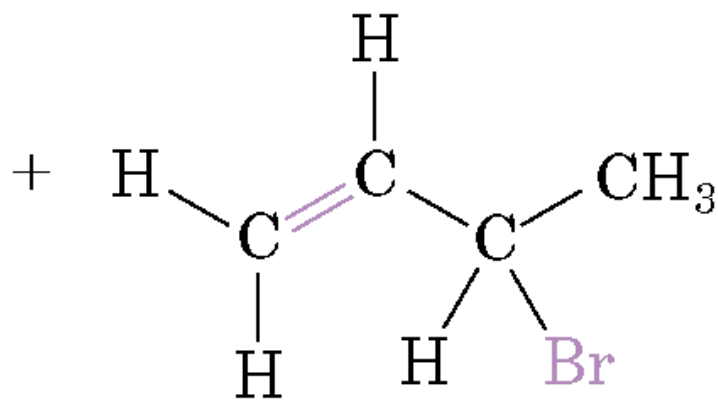
Στερεοσκοπική άποψη



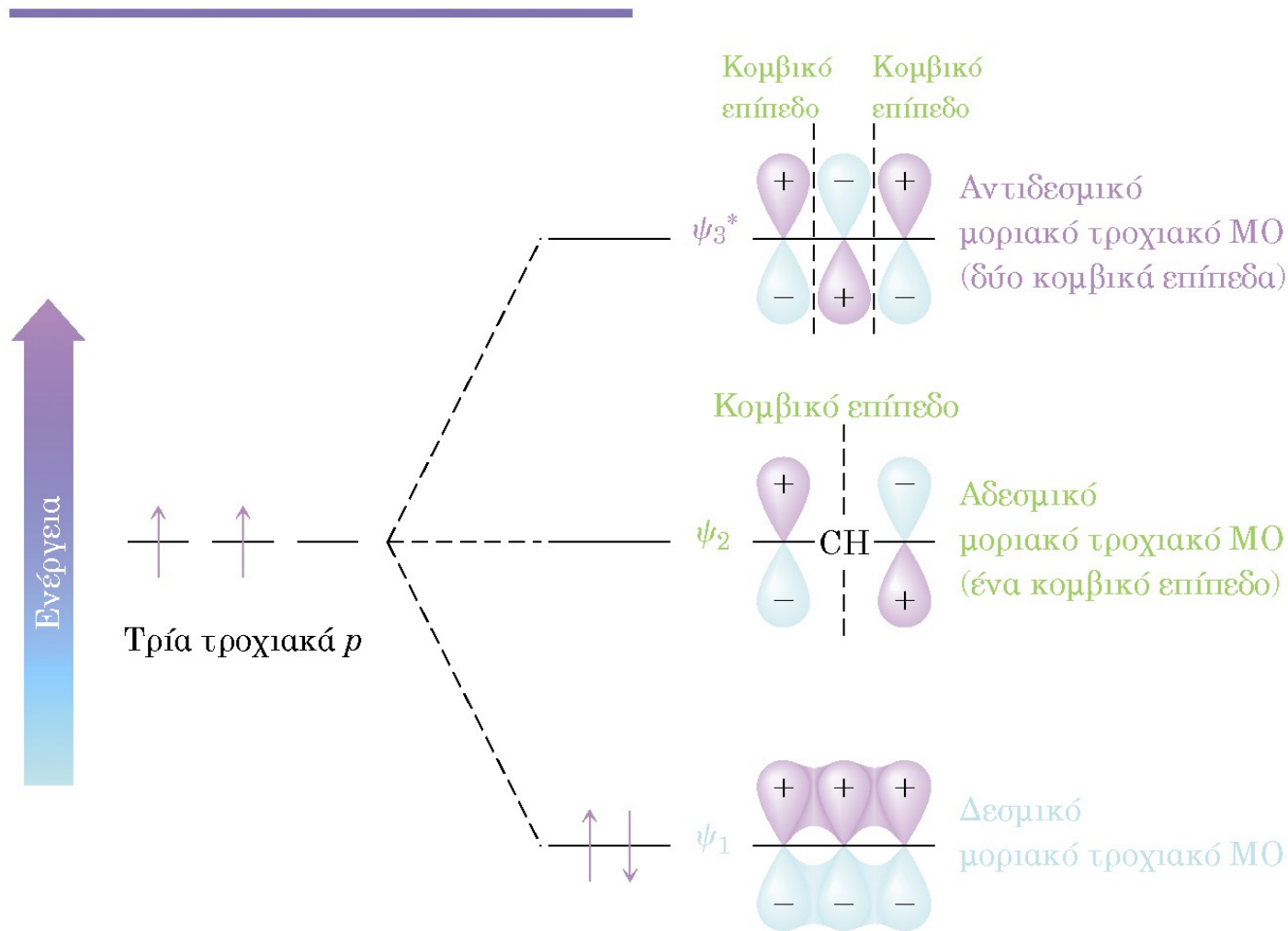
Δύο δομές συντονισμού
ενός αλλυλικού καρβοκατιόντος



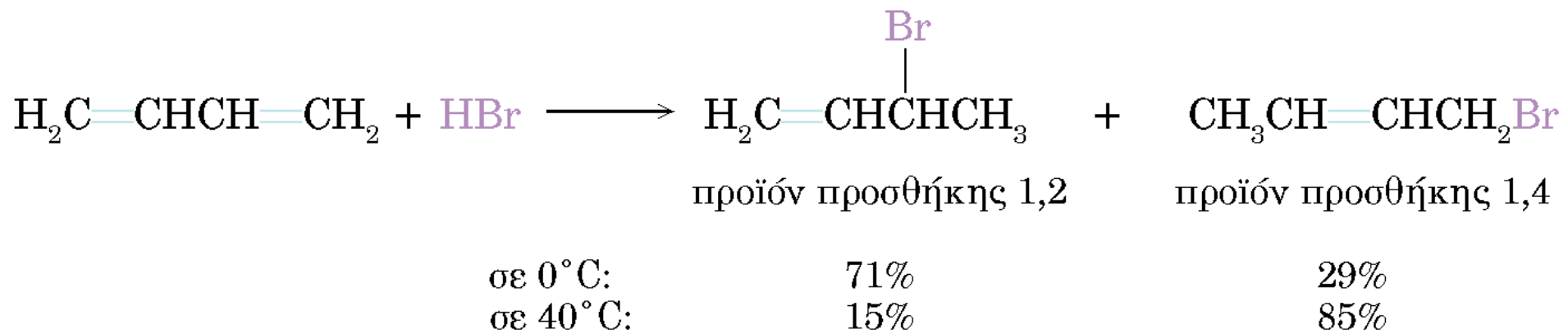
1,4-προσθήκη
(29%)

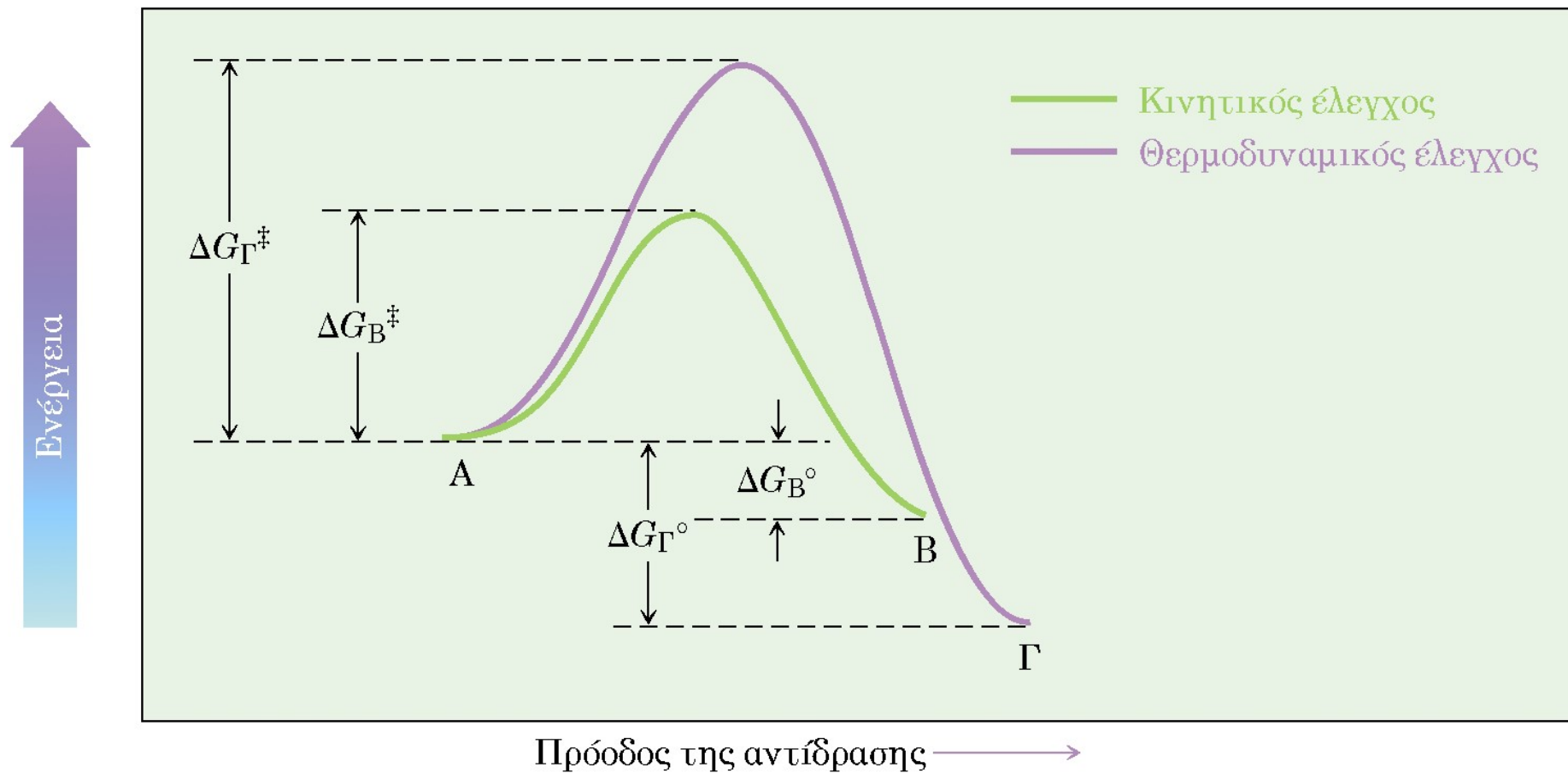


1,2-προσθήκη
(71%)

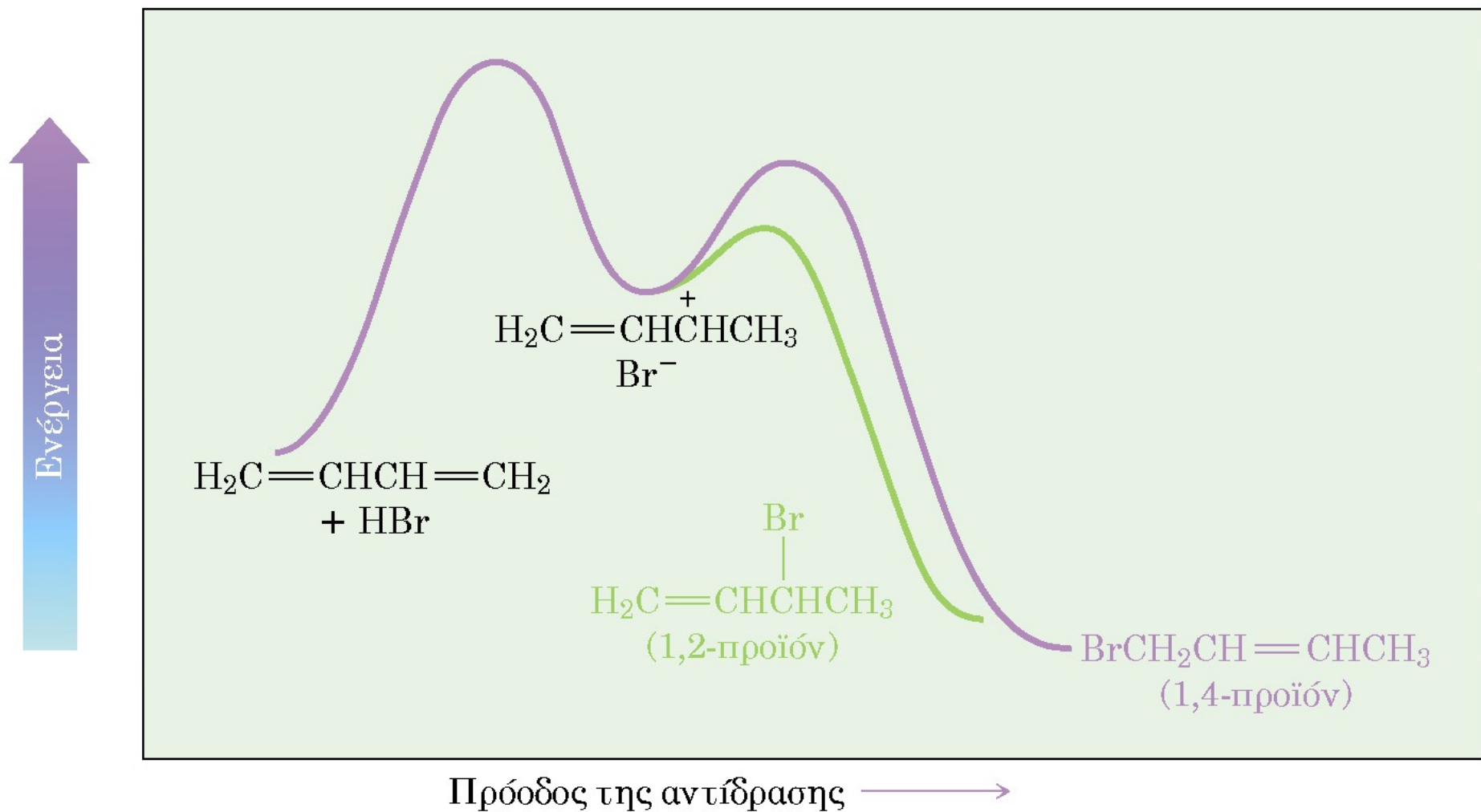


Σχήμα 14.3 Τα μοριακά τροχιακά π ενός αλλυλικού καρβοκατιόντος. Τα δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το χαμηλής ενέργειας δεσμικό τροχιακό, έτσι ώστε να προκύπτει τελικά σταθεροποίηση του καρβοκατιόντος.





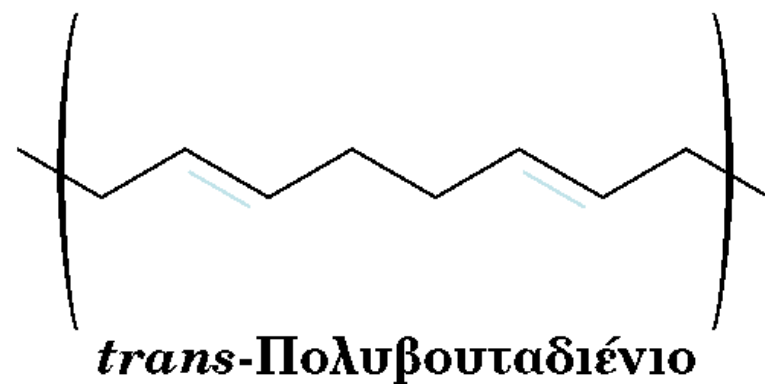
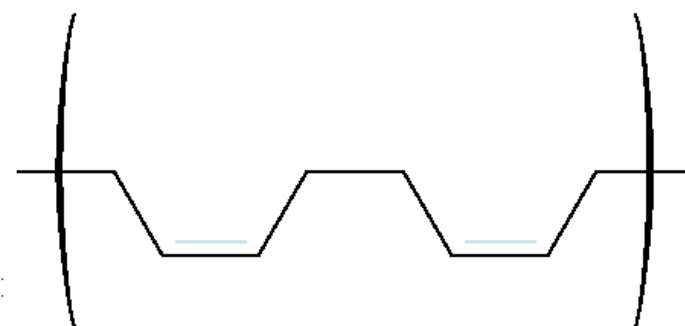
Σχήμα 14.4 Ενεργειακό διάγραμμα δύο ανταγωνιστικών αντιδράσεων, όπου το λιγότερο σταθερό προϊόν σχηματίζεται ταχύτερα από το περισσότερο σταθερό.

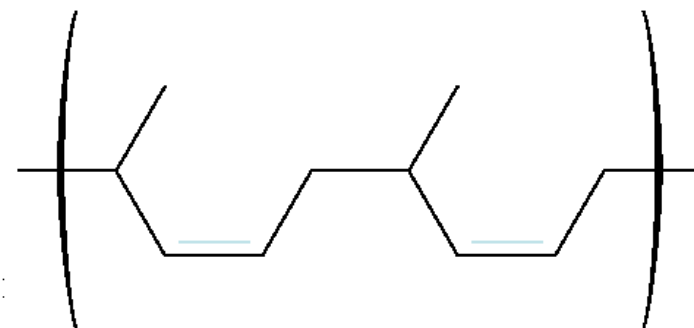
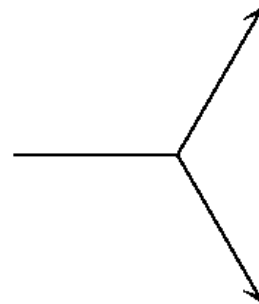
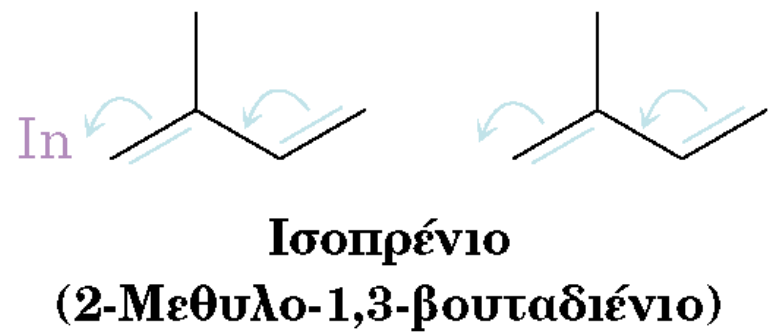


Σχήμα 14.5. Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του HBr στο 1,3-βουταδιένιο. Το 1,2-προϊόν είναι το κινητικό προϊόν επειδή σχηματίζεται ταχύτερα, ενώ το 1,4-προϊόν είναι το θερμοδυναμικό προϊόν επειδή είναι σταθερότερο.

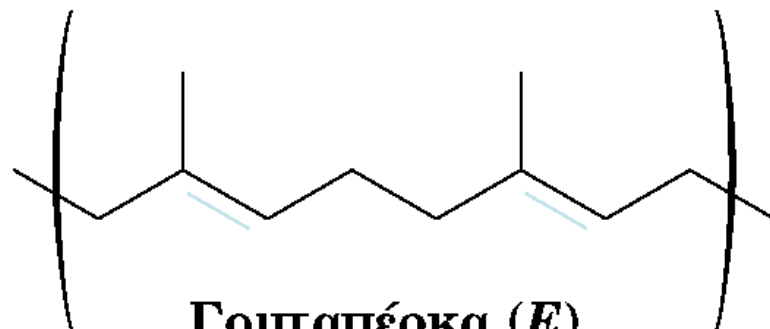


In = εκκινητής (initiator)

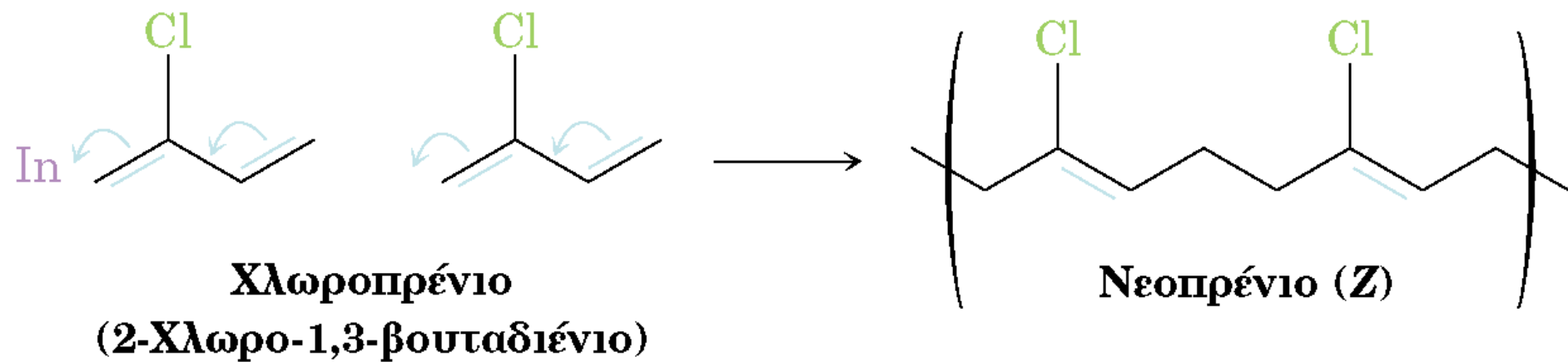


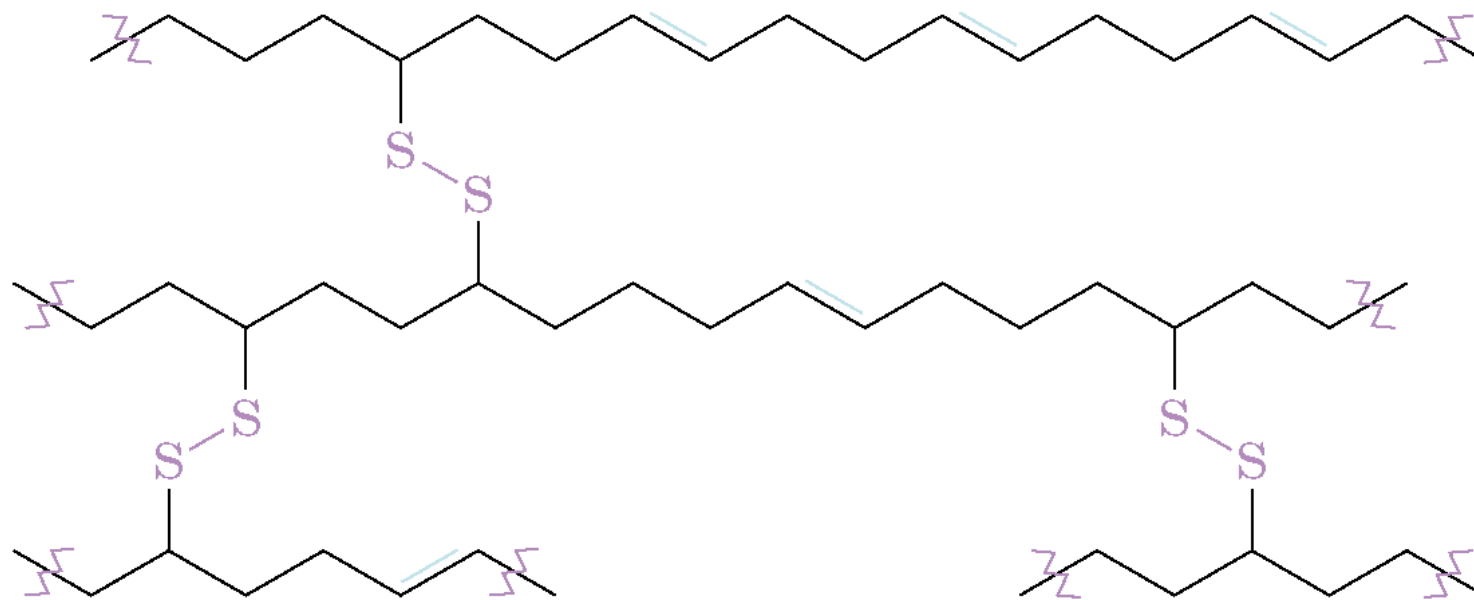


Φυσικό καουτσούκ (Z)

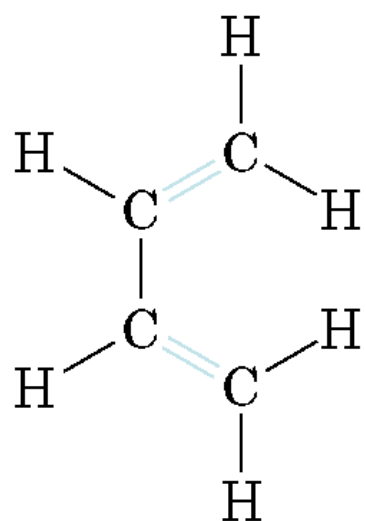


Γουταπέρκα (E)



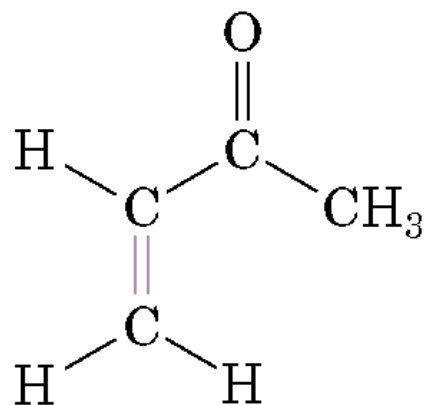


Σχήμα 14.6 Αλυσίδες με γέφυρες θείου, αποτέλεσμα του βουλκανισμού του καουτσούκ.

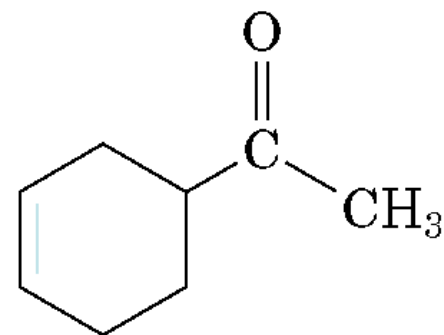
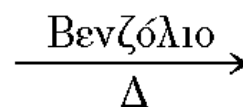


1,3-Βουταδιένιο

+



3-Βουτεν-2-όνη

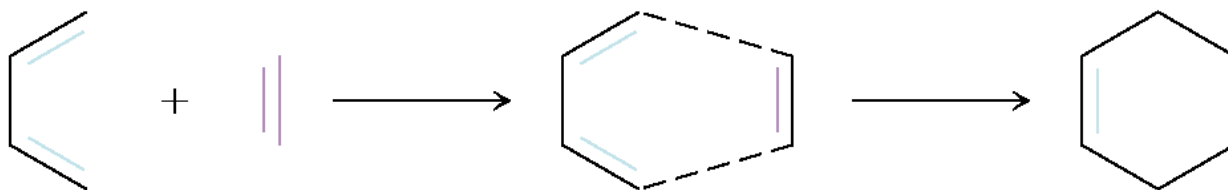


**3-Κυκλοεξενυλο μεθυλο κετόνη
(96%)**

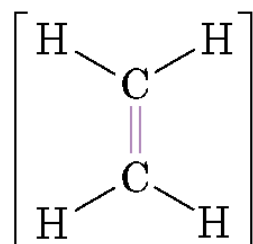


Στερεοσκοπική άποψη

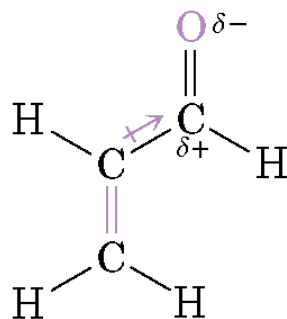
Κυκλική μεταβατική κατάσταση



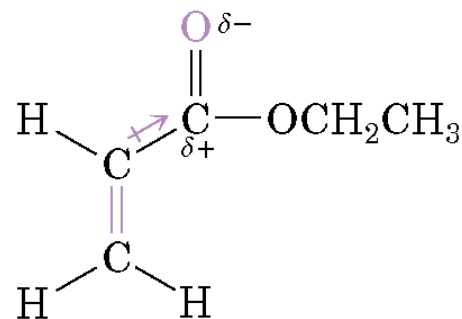
Σχήμα 14.7 Μηχανισμός της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης Diels-Alder. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο, μέσω μιας κυκλικής μεταβατικής κατάστασης, κατά την οποία οι δύο νέοι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα σχηματίζονται ταυτοχρόνως.



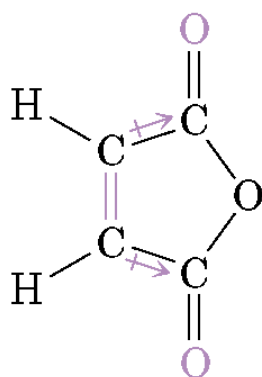
Αιθυλένιο
(Μη δραστικό)



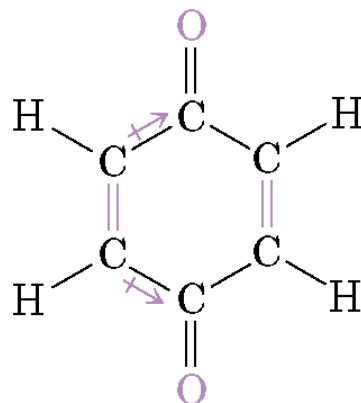
Προπενάλη
(Ακρολεΐνη)



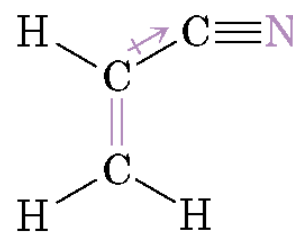
Προπenoϊκό αιθύλιο
(Ακρυλικό αιθύλιο)



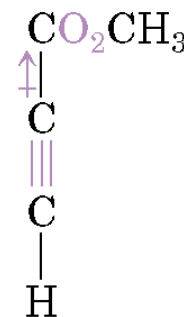
Μηλεινικός ανυδρίτης



Βενζοκινόνη

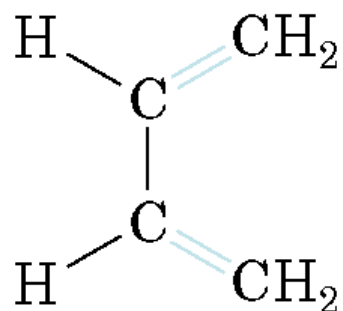


Προπenoνιτρίλιο
(Ακρυλονιτρίλιο)



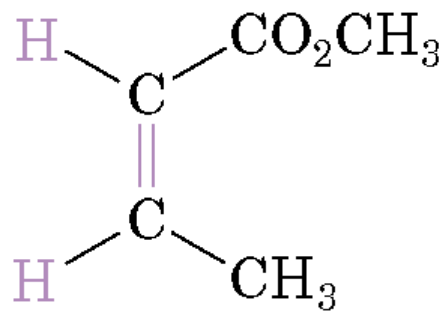
Προπenoϊκό μεθύλιο

Σχήμα 14.8 Μερικά διενόφιλα Diels-Alder. Όλα διαθέτουν ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια από τον διπλό δεσμό.

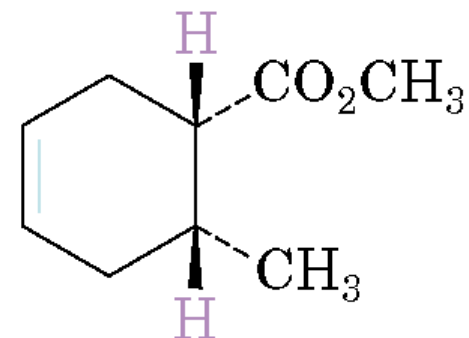
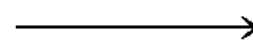


1,3-Βουταδιένιο

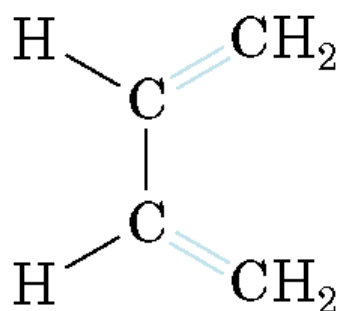
+



(Z)-2-Βουτενοϊκό μεθύλιο

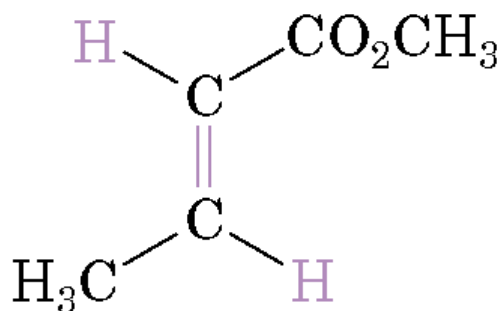


Προϊόν cis

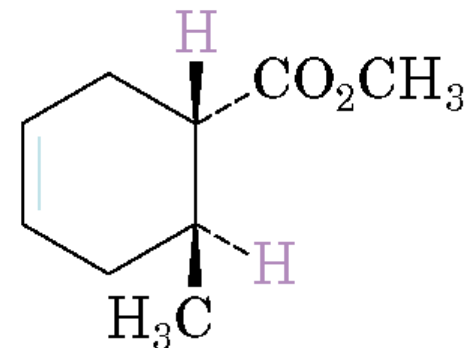
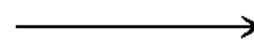


1,3-Βουταδιένιο

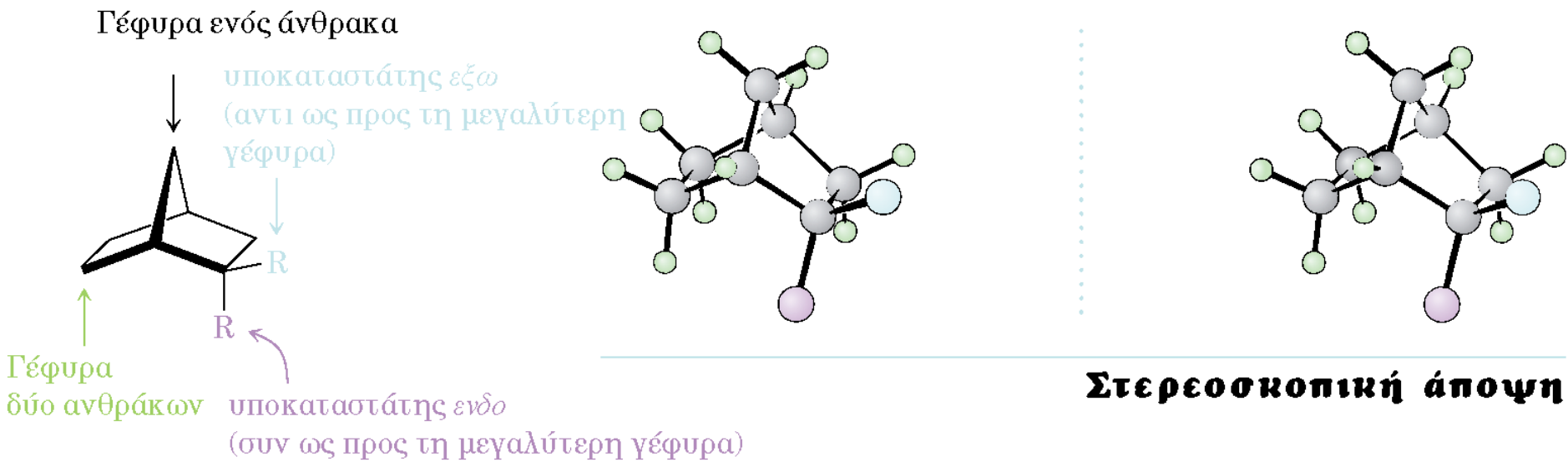
+

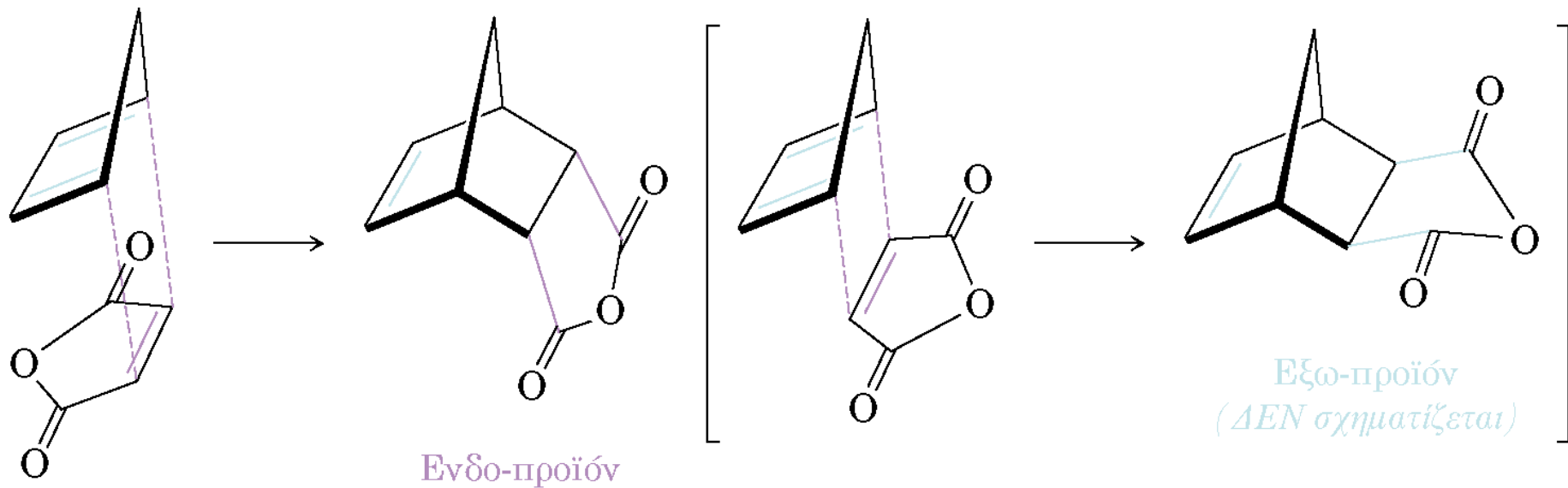


(E)-2-Βουτενοϊκό μεθύλιο

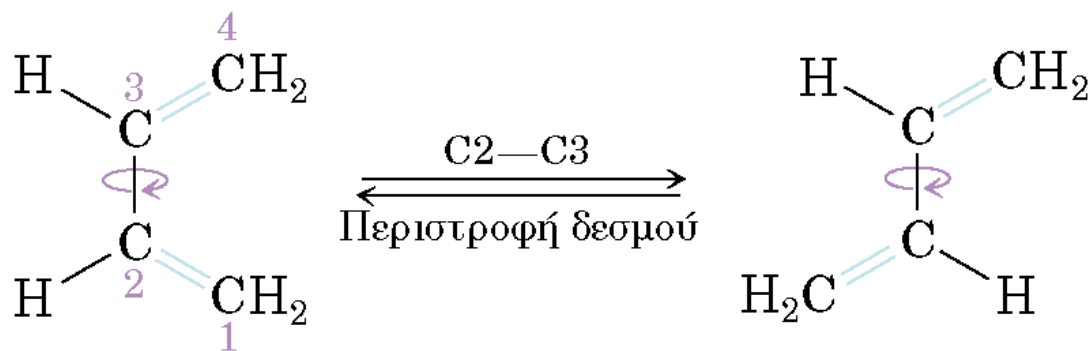


Προϊόν trans



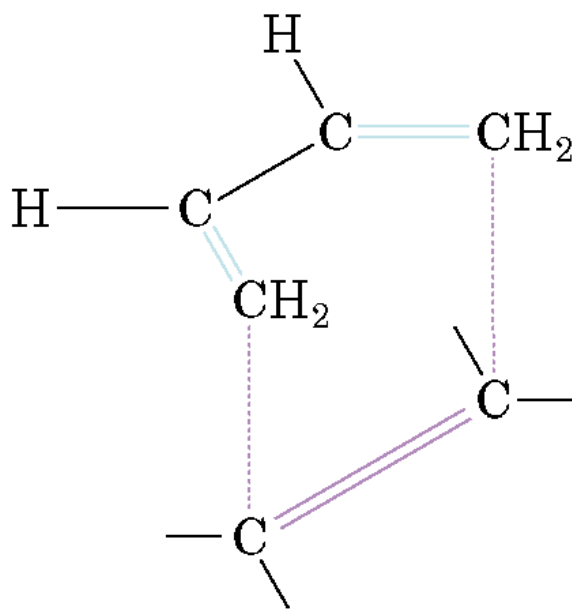


Μηλεϊνικός ανυδρίτης

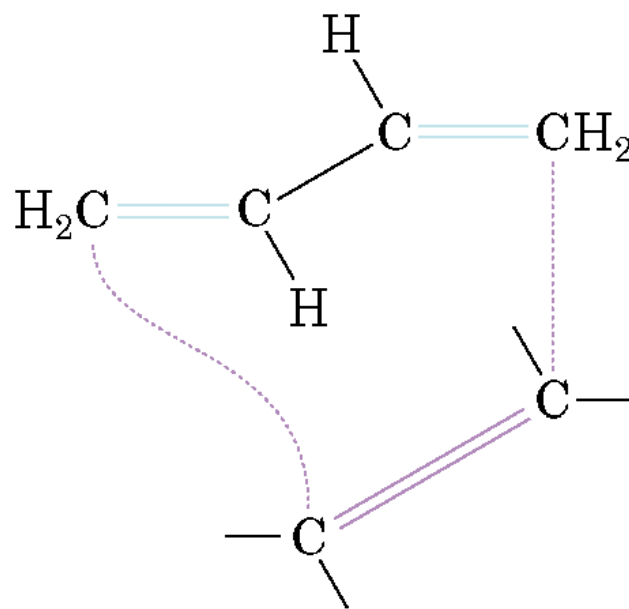


Διαμόρφωση *s*-cis

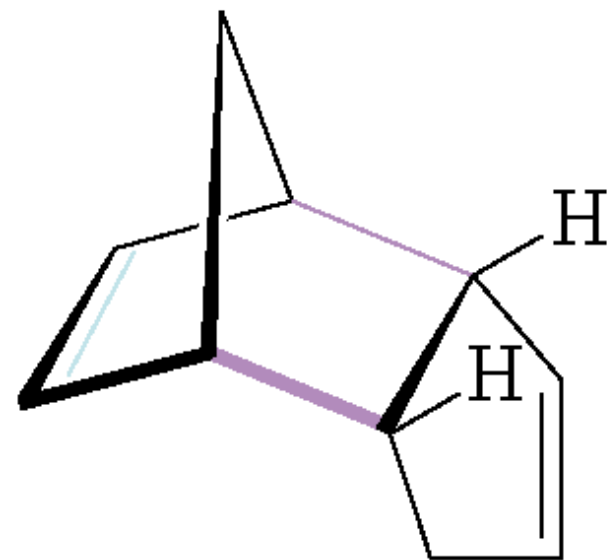
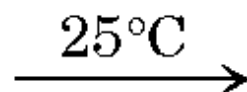
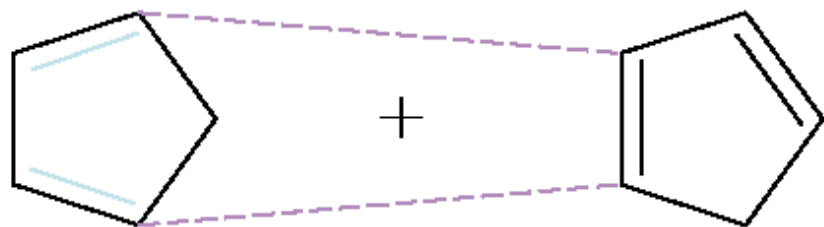
Διαμόρφωση *s*-trans



Επιτυχής αντίδραση

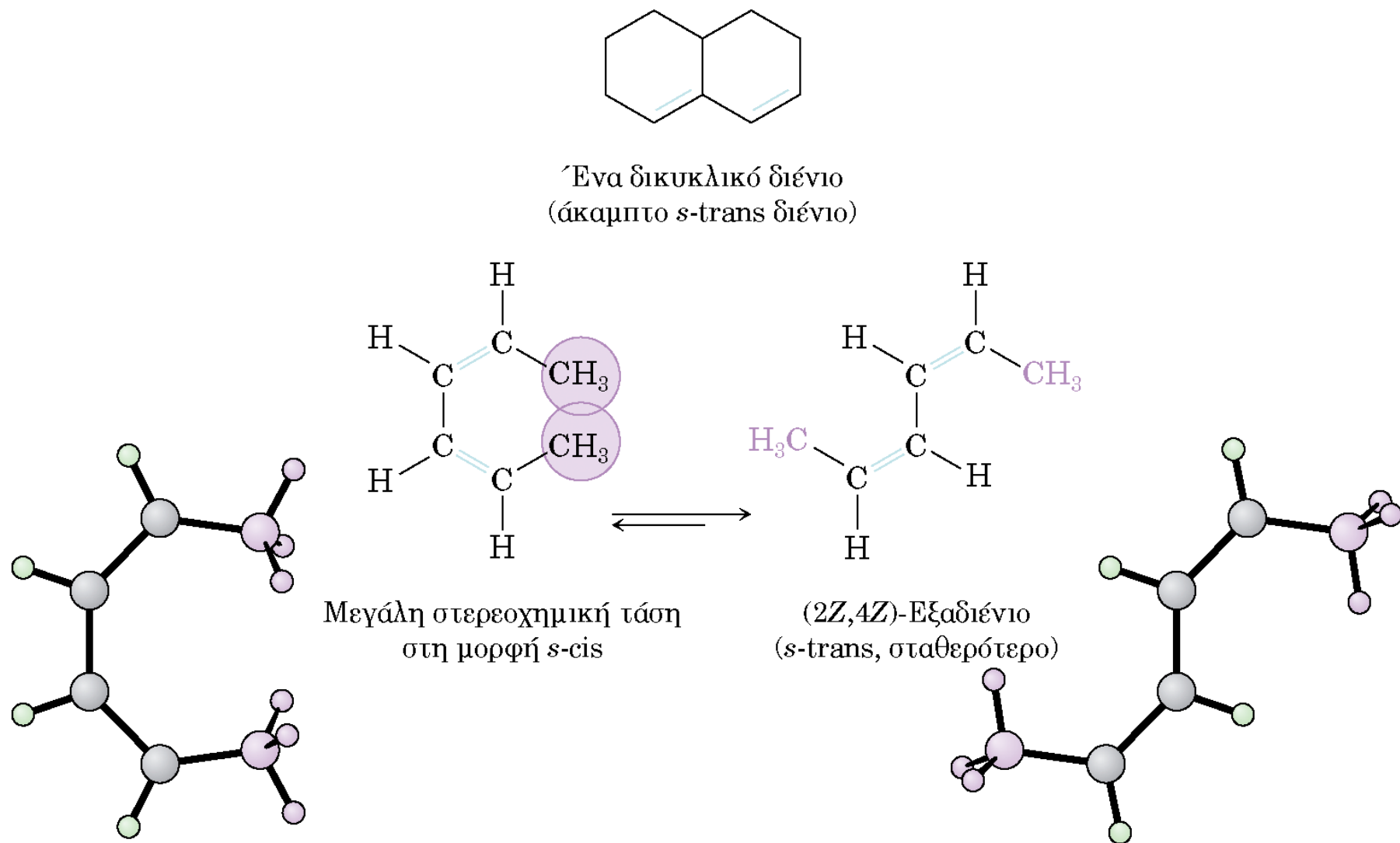


Δεν αντιδρούν
(τα άκρα του διενίου βρίσκονται
πολύ μακριά)

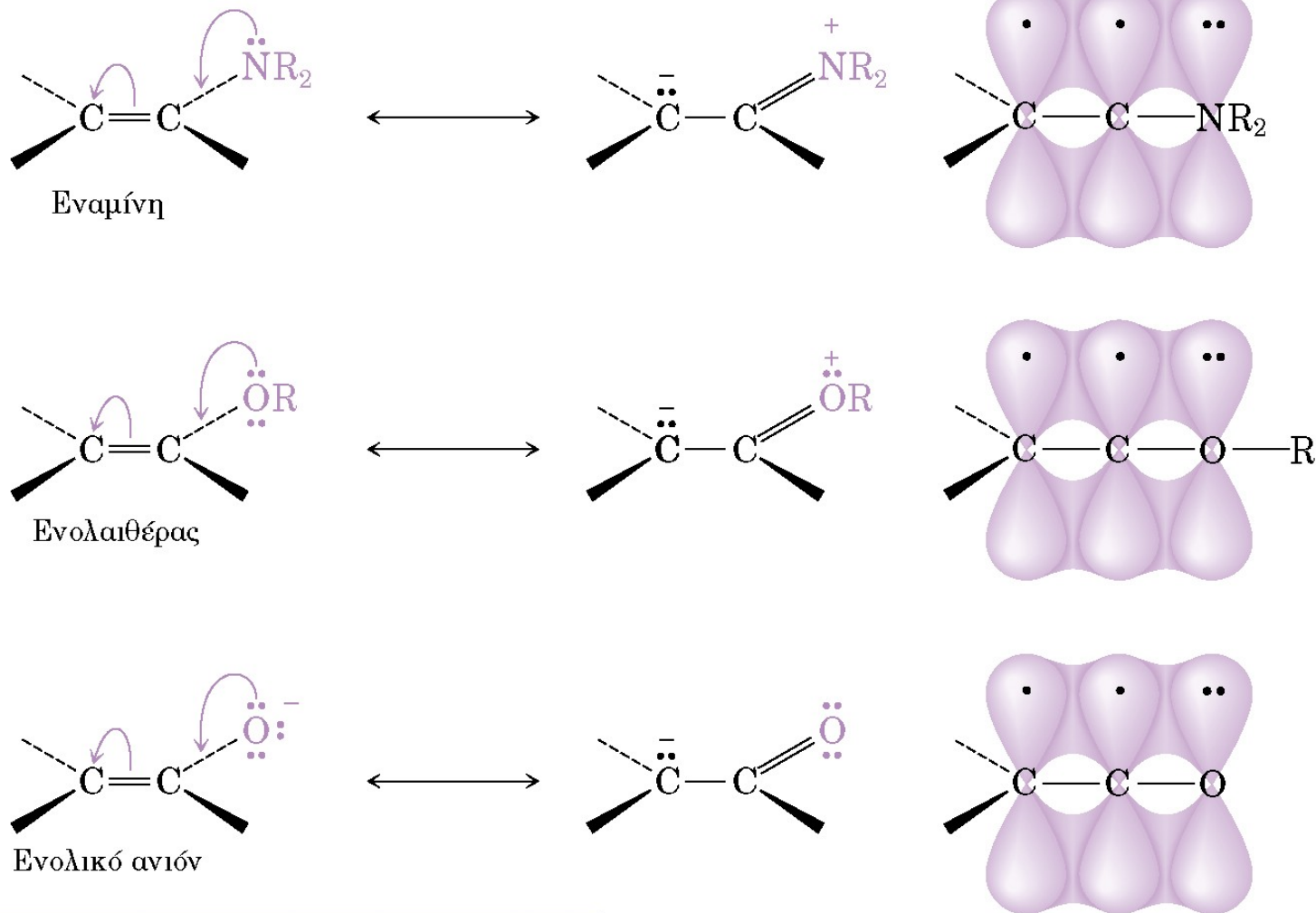


1,3-Κυκλοπενταδιένιο
(s-cis)

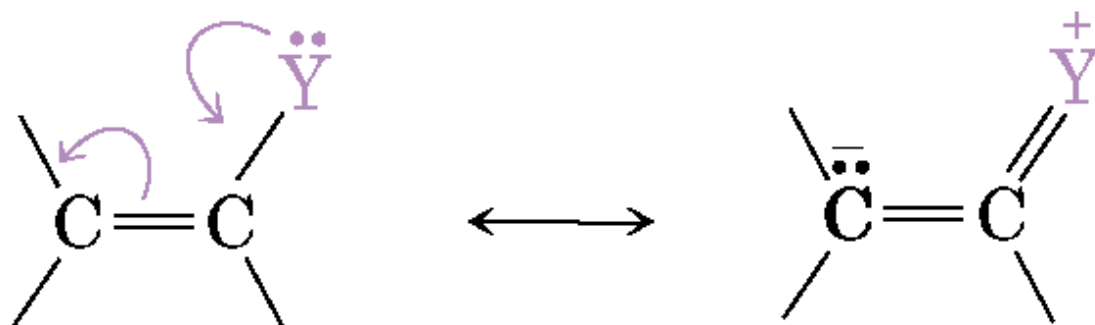
Δικυκλοπενταδιένιο



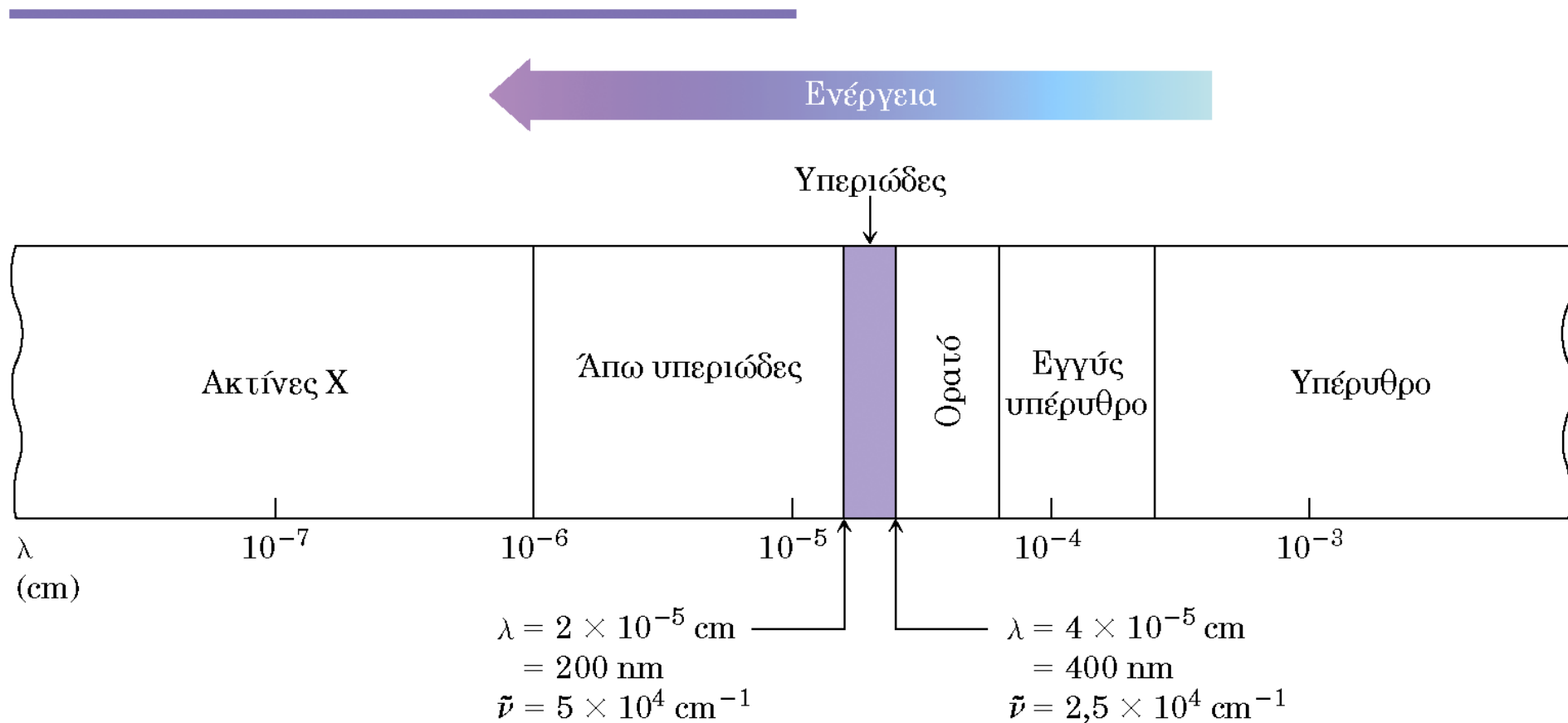
Σχήμα 14.9 Δύο *s-trans* διένια, που δεν μπορούν να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις Diels-Alder.



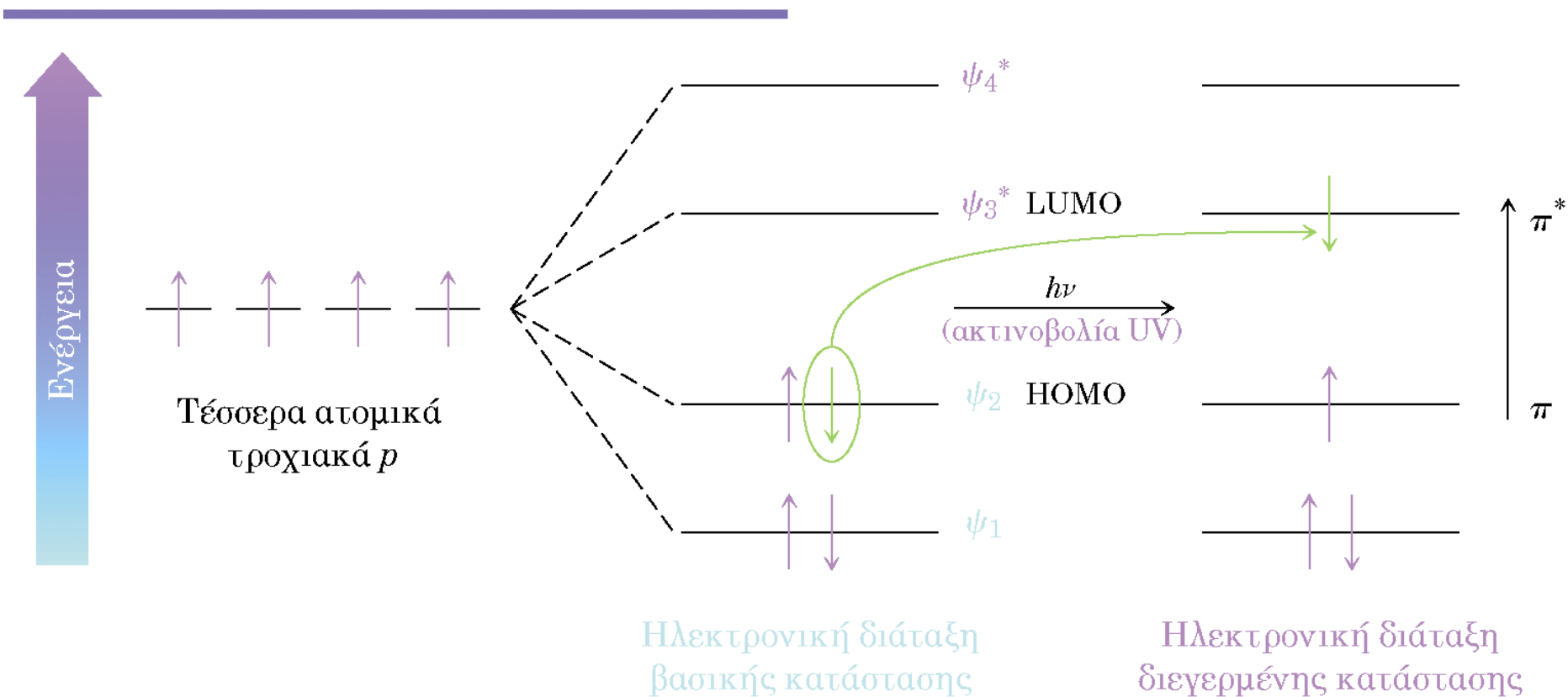
Σχήμα 14.10 Μερικά συζυγιακά συστήματα που προκύπτουν από την επικάλυψη των τροχιακών p του ανθρακικού διπλού δεσμού με τα κατειλημμένα τροχιακά p γειτονικών ατόμων οξυγόνου ή αζώτου.



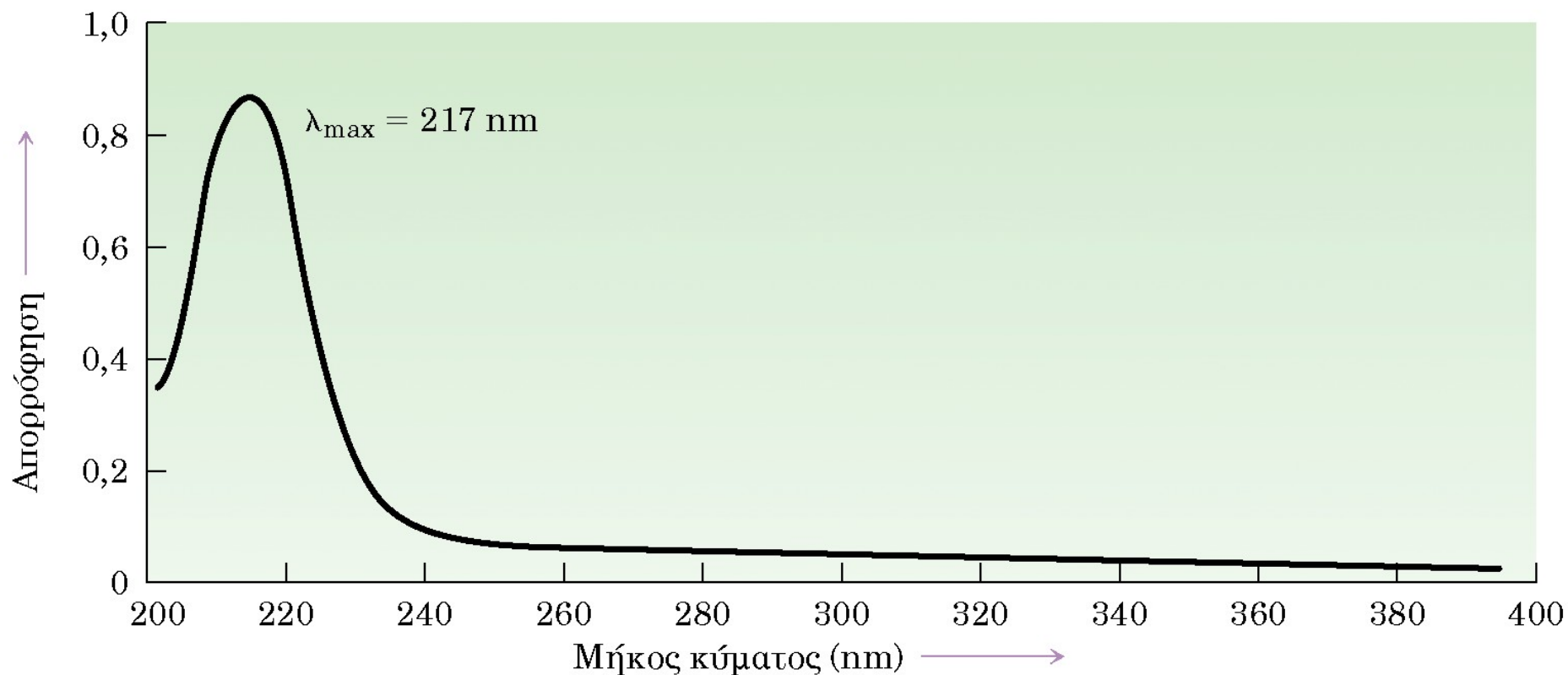
Αυτή η δομή συντονισμού προσθέτει ηλεκτρονική πυκνότητα στον *άνθρακα* και τον καθιστά περισσότερο πυρηνόφιλο



Σχήμα 14.11 Η περιοχή του υπεριώδους (UV) στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.


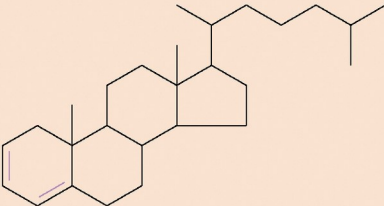

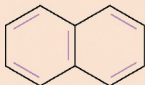


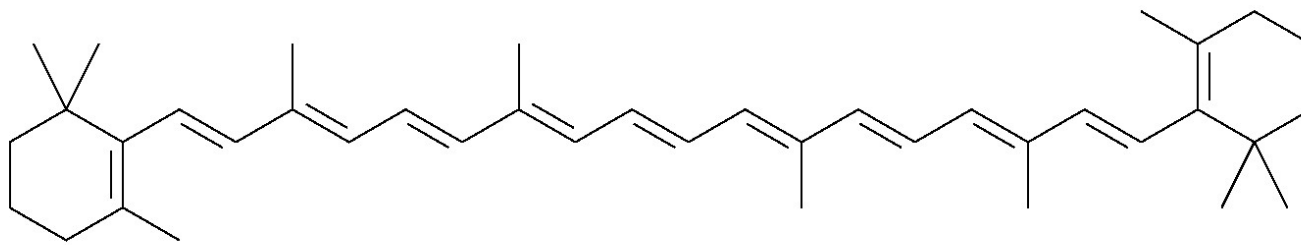
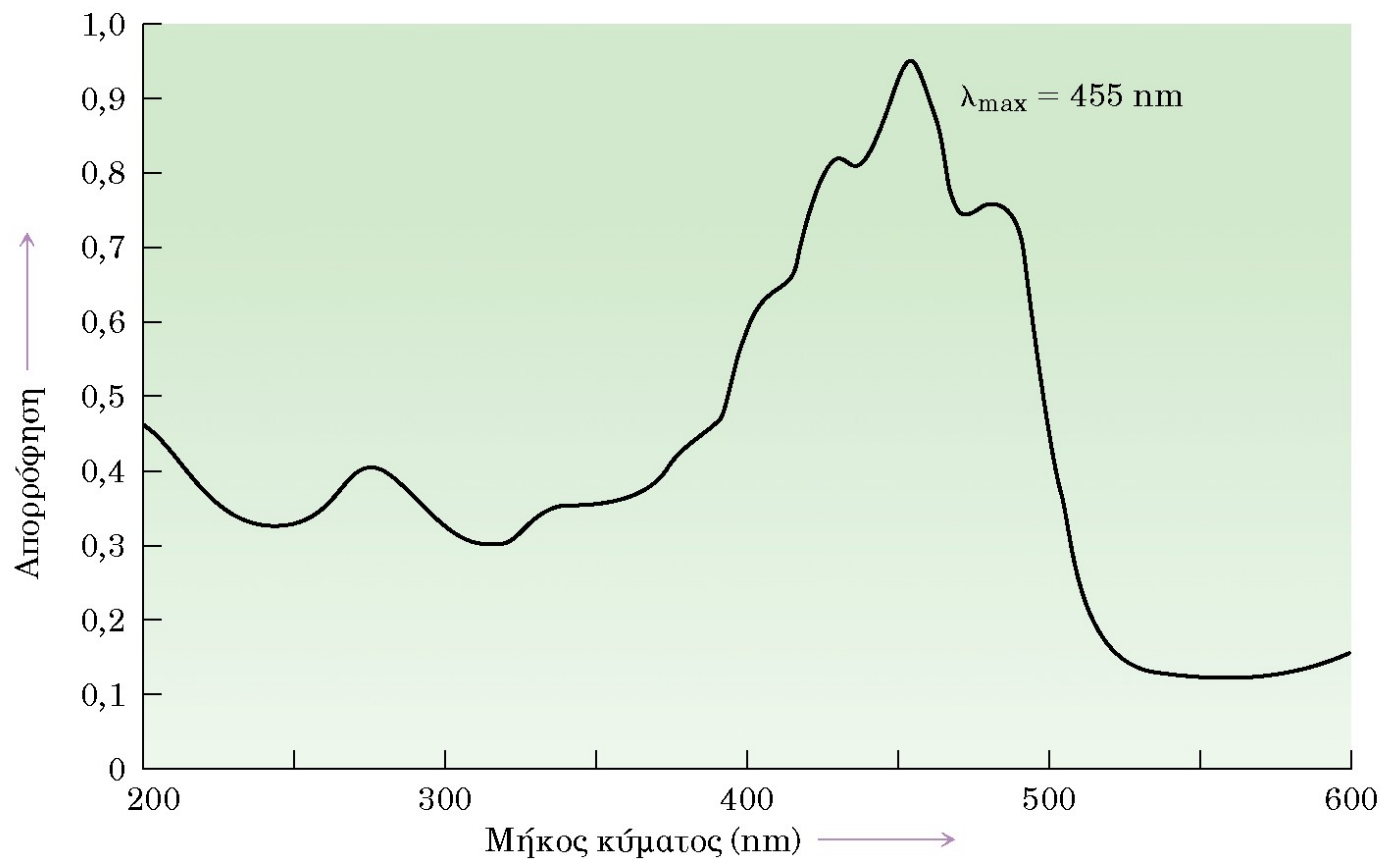
Σχήμα 14.12 Η διεγερση υπεριώδους του 1,3-βουταδιενίου οδηγεί στη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από το ψ_2 , το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO), στο ψ_3^* , το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO).



Σχήμα 14.13 Το φάσμα υπεριώδους του 1,3-βουταδιενίου, $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$.

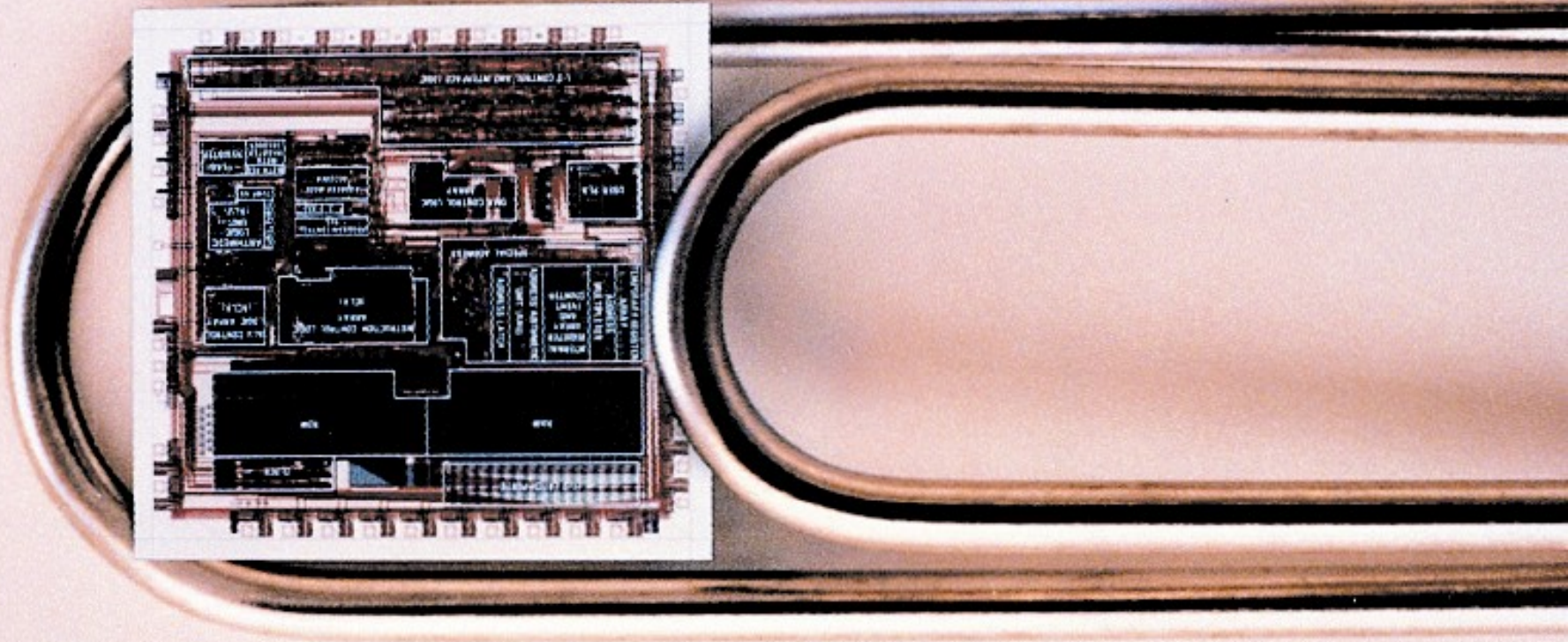
Πίνακας 14.3 Απορροφήσεις υπεριώδους μερικών συζυγιακών μορίων.

Όνομασία	Δομή	λ_{max} (nm)
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	220
1,3-Κυκλοεξαδιένιο		256
1,3,5-Εξατριένιο	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	258
1,3,5,7-Οκτατετραένιο	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	290
2,4-Χολησταδιένιο		275
3-Βουτεν-2-όνη	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	219
Βενζόλιο		254
Ναφθαλένιο		275



***β*-Καροτένιο**

Σχήμα 14.14 Το φάσμα υπεριώδους του *β*-καροτένιου, ενός συζυγιακού μορίου με 11 διπλούς δεσμούς. Η απορρόφηση εμφανίζεται στην περιοχή του ορατού.



Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Χρηματοδότηση

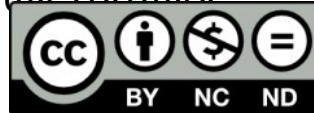
- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση 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. 21^η Διάλεξη – 19/05/2015 .
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.