

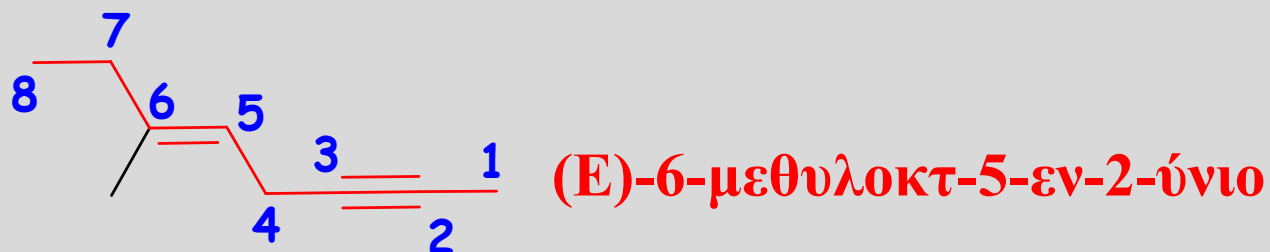
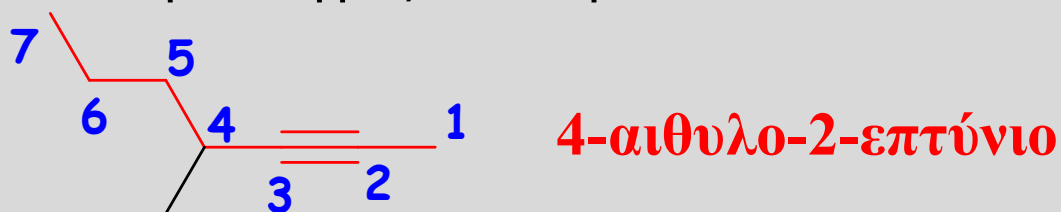
ΑΛΚΥΝΙΑ

- Ως **αλκύνια** ορίζουμε τους υδρογονάνθρακες που περιέχουν στην ανθρακική τους αλυσίδα τουλάχιστον έναν **τριπλό δεσμό** τύπου $C \equiv C$.
- Οι τρεις δεσμοί ενός **αλκυνίου** σχηματίζονται από την επικάλυψη δυο **sp**-υβριδισμένων τροχιακών (δεσμός **σ**) και δυο μη υβριδοποιημένων **p** ατομικών τροχιακών (οι δυο **π** δεσμοί).
- Ο **sp** υβριδισμός έχει ως αποτέλεσμα τα **αλκύνια** να είναι γραμμικά μόρια, δηλαδή η γωνία των δεσμών $-C \equiv C-$ να είναι 180° .

Ονοματολογία αλκυνίων κατά IUPAC

- ☀ Η ένωση ονομάζεται όπως και το αντίστοιχο αλκένιο, μόνο που ως κατάληξη χρησιμοποιείται το «-**UVIO**».
- ☀ Αναλυτικότερα, η αρίθμηση της ανθρακικής αλυσίδας, η ονομασία των υποκαταστατών και η σειρά αναγραφής τους είναι ακριβώς ίδια με ότι έχει ήδη αναπτυχθεί για τα αλκένια.

Για παράδειγμα, τα παρακάτω **αλκύνια** αριθμούνται και ονομάζονται:



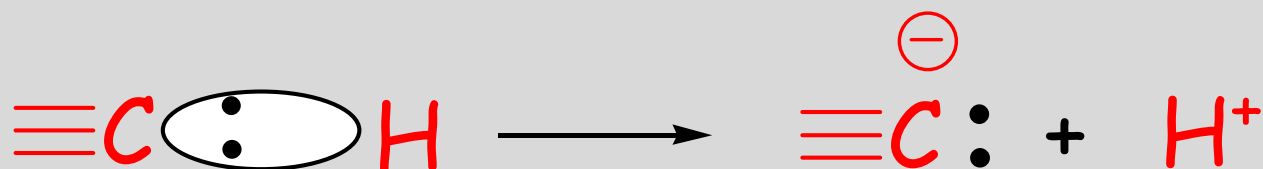
αιθύνιο (είναι όμως γνωστό με την εμπειρική του ονομασία **ακετυλένιο**)

Σημείωση:

Παρατηρείστε ότι ο τριπλός δεσμός είναι **πάντα** ευθύγραμμος.

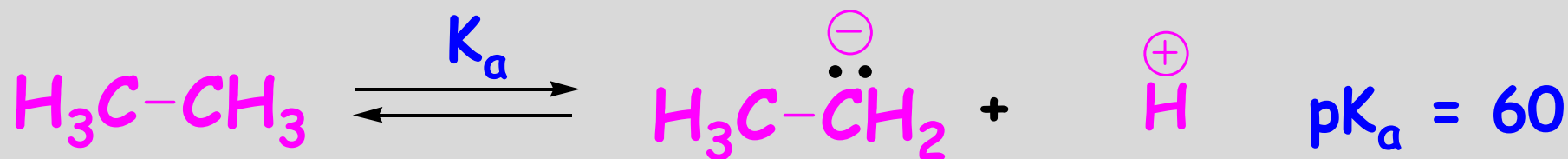
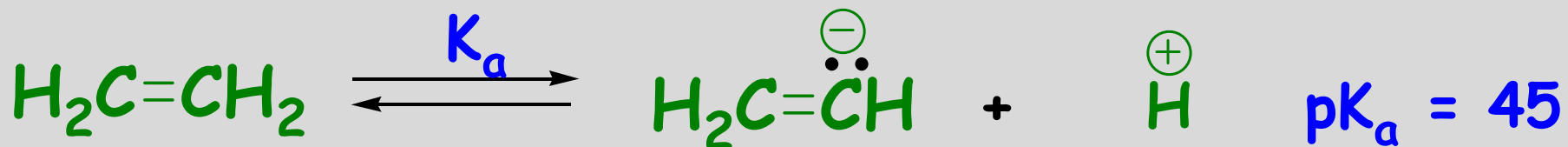
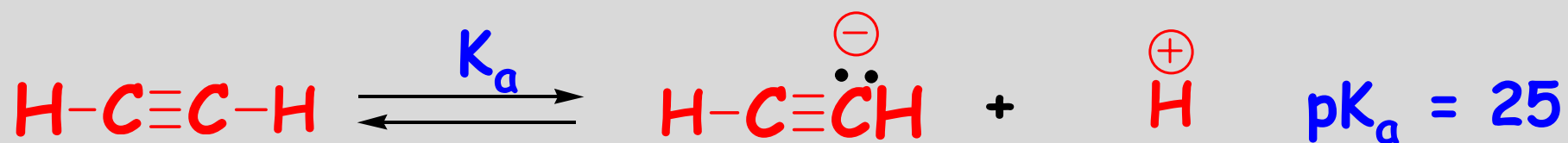
Οξύτητα ακετυλενικών υδρογόνων

Τα υδρογόνα των **ακραίων αλκυνίων** ονομάζονται και **ακετυλενικά** και είναι όξινα, αφού τα άτομα άνθρακα με τα οποία είναι ενωμένα, λόγω **sp**-υβριδισμού, έλκουν τα ηλεκτρόνια του ομοιόπολικού C—H δεσμού. Είναι δε χαρακτηριστικό ότι ο βαθμός της οξύτητάς τους είναι ανάλογος με τον **s** χαρακτήρα του δεσμικού τροχιακού του άνθρακα, αφού το σφαιρικό του σχήμα διευκολύνει την προσέγγιση των ηλεκτρονίων στον πυρήνα, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



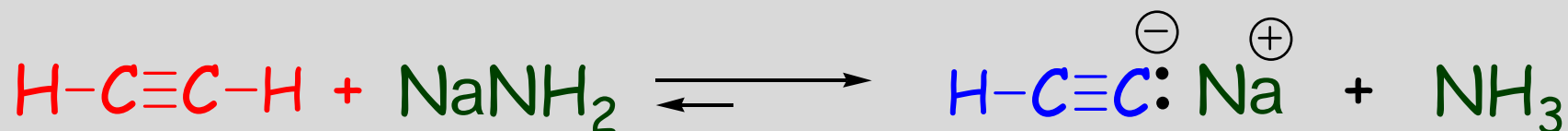
Έτσι, όσο περισσότερο **s** χαρακτήρα έχει ένα υβριδικό τροχιακό τόσο πλησιέστερα στον πυρήνα βρίσκονται τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να πολώνεται περισσότερο ο δεσμός αυτός.

Συνοψίζοντας, θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο βαθμός οξύτητας ενός **υδρογονανθρακικού** υδρογόνου είναι ανάλογος με τον βαθμό πόλωσης του C—H δεσμού και η μεγαλύτερη πόλωση συνεπάγεται αυξημένη ευκολία απόσπασης του πρωτονίου άρα μεγαλύτερη οξύτητα. Ενδεικτικά, τα πρωτόνια του **ακετυλενίου** έχουν τιμή **pKa=25**, ενώ τα αντίστοιχα πρωτόνια του **αιθυλενίου** και του **αιθανίου** **45** και **60** αντιστοίχως.



Συνεπώς οι συζυγείς βάσεις των οξέων με τιμή $pK_a > 25$ έχουν την ικανότητα να αποσπούν τα πρωτόνια αυτά σχηματίζοντας (ανάλογα με την περίπτωση) **ιόντα ακετυλιδίου** ή **ακετυλιδικά άλατα**.

Για παράδειγμα, το **ακετυλένιο** αντιδρά με το νατραμίδιο (NaNH_2) σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ισορροπία της αντίδρασης είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά (σχηματισμός του **ακετυλιδικού άλατος**), αφού η pK_a του άλλου προϊόντος (NH_3) είναι 35 (σαφώς μεγαλύτερη του **αλκυνίου**).

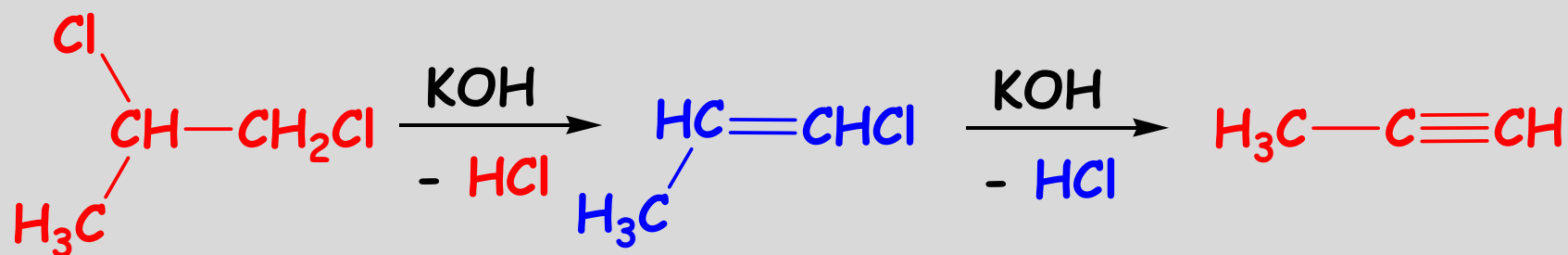
Η οξύτητα αυτή των **ακετυλενικών** υδρογόνων αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των **αλκυνίων**, με σημαντικές εφαρμογές στη συνθετική Οργανική Χημεία.

Μέθοδοι παρασκευής αλκυνίων

Τα **αλκύνια** είναι δυνατόν να συντεθούν με μία από τις δυο παρακάτω μεθόδους:

⇒ **Αφυδραλογόνωση 1,2-διαλογονιδίων** παρουσία βάσης.

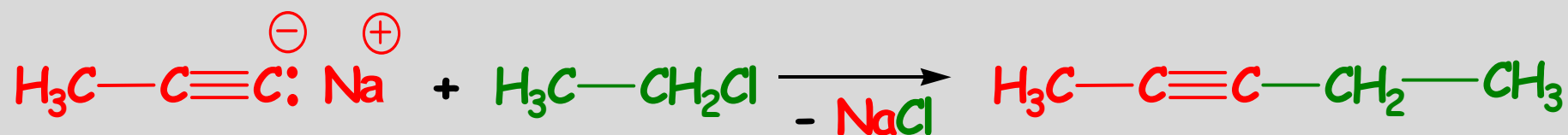
Συγκεκριμένα η επίδραση δυο ισοδυνάμων μιας **ισχυρής βάσης** (πχ **KOH**) σε ένα **1,2-διαλογονίδιο**, έχει ως αποτέλεσμα την απόσπαση δυο **υδραλογόνων**. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σταδιακά: στην αρχή αποσπάται μόνο ένα μόριο **υδραλογόνου** δίνοντας το αντίστοιχο **βινυλαλογονίδιο**, από το οποίο στη συνέχεια αποσπάται ένα δεύτερο **υδραλογόνο** δίνοντας το επιθυμητό **αλκύνιο**.



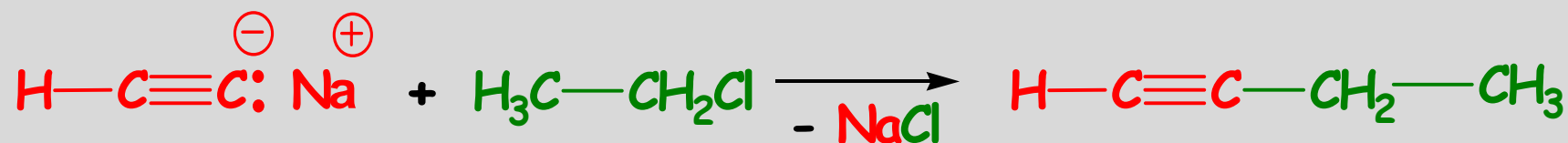
➡ **Αλκυλίωση ακετυλικών αλάτων** με πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια.

Τα **ακετυλικά άλατα** αντιδρούν με τα **αλκυλαλογονίδια** αντικαθιστώντας το αλογόνο τους, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί **αλκύνιο**.

Θα όμως πρέπει να τονιστεί ότι με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να συντεθούν είτε **εσωτερικά αλκύνια**

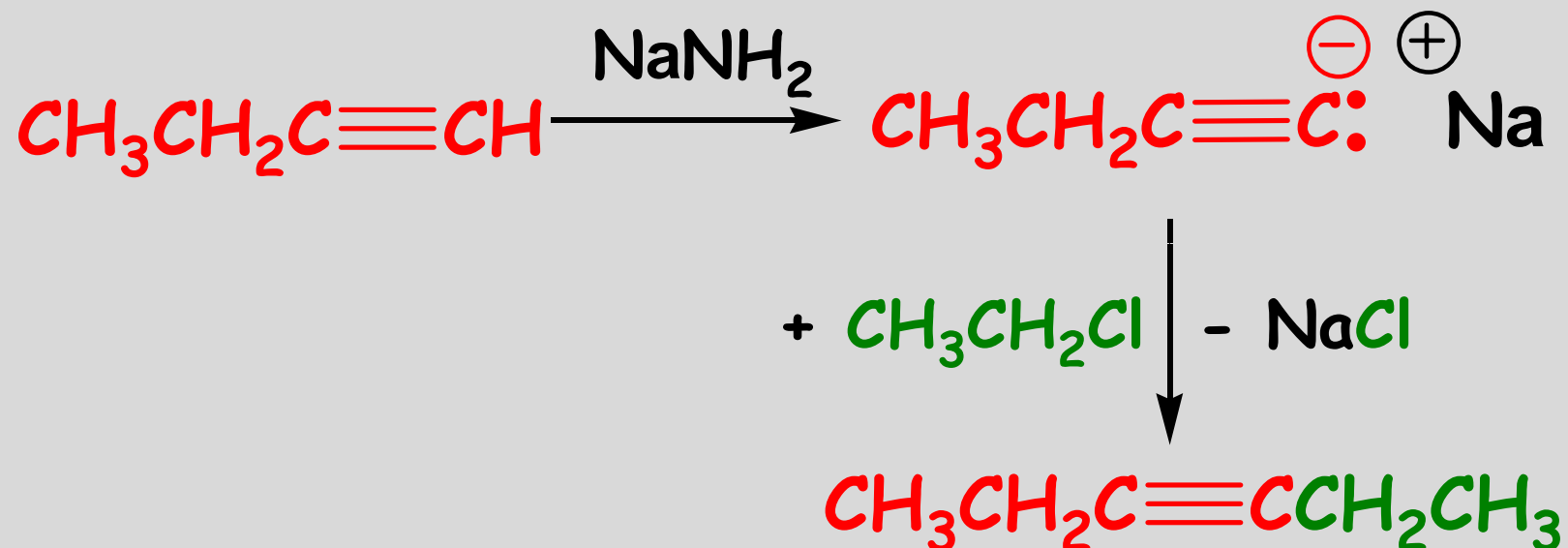


ή και τελικά **αλκύνια**



Παράλληλα όμως η μέθοδος αυτή αποτελεί και ένα τρόπο μετατροπής ενός ακραιού (τελικού) **αλκυνίου** σε εσωτερικό.

Για παράδειγμα το **1-βουτύνιο** είναι δυνατόν να μετατραπεί σε **βουτυλιδικό άλας**, το οποίο στη συνέχεια αντιδρώντας με ένα **αλκυλαλογονίδιο** (πχ το **αιθυλοχλωρίδιο**) δίνει το **3-εξύνιο**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



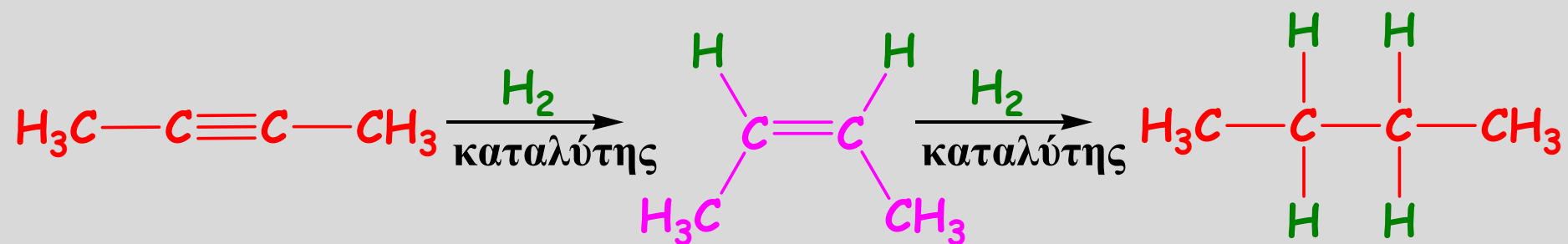
Αντιδράσεις προσθήκης αλκυνίων

Οι αντιδράσεις των **αλκυνίων** αφορούν την **προσθήκη ηλεκτρονιόφιλων αντιδραστηρίων**, αφού ο τριπλός δεσμός παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με τον διπλό δεσμό των **αλκενίων**. Οι κυριότερες από τις αντιδράσεις αυτές είναι:

⇒ Αναγωγή

Ένας τρόπος αναγωγής είναι η προσθήκη **H₂** παρουσία καταλύτη (συνήθως μετάλλου), που οδηγεί στη μετατροπή **του αλκυνίου** σε **cis-αλκένιο**. Επιπλέον, η προσθήκη ενός ακόμα μορίου **H₂** έχει ως τελικό αποτέλεσμα τη μετατροπή του μορίου στο αντίστοιχο **αλκάνιο**.

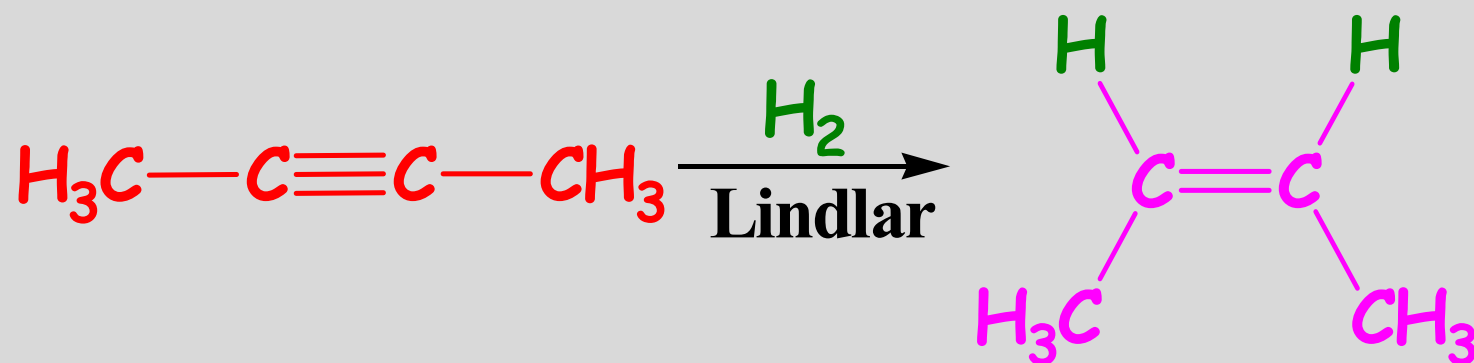
Για παράδειγμα, το **2-βουτύνιο** υδρογονώνεται στην αρχή σε **cis-2-βουτένιο** και τελικά σε **βουτάνιο**, σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



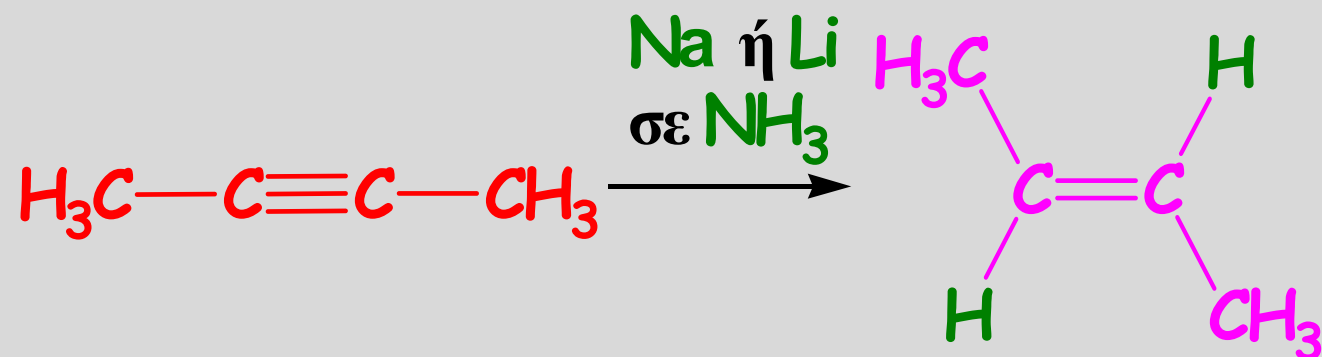
Η πραγματοποίηση της **καταλυτικής υδρογόνωσης** επιτυγχάνεται με την προσρόφηση αερίου **H₂** από ένα καταλύτη, δίνοντας ως προϊόν το **cis-αλκένιο**, σύμφωνα με τον μηχανισμό που εξηγήθηκε στην καταλυτική υδρογόνωση των **αλκενίων** (**συν προσθήκη**).

Εάν όμως επιθυμούμε η αντίδραση να σταματήσει στο στάδιο σχηματισμού του **cis-αλκενίου**, τότε χρησιμοποιούμε ως καταλύτη τον **Lindlar** (Pd, οξικός μόλυβδος και κινολίνη προσροφημένα σε CaCO₃), ο οποίος είναι λιγότερο δραστικός.

Για παράδειγμα, η **υδρογόνωση** του **2-βουτινίου** παρουσία καταλύτη **Lindlar**, δίνει ως αποκλειστικό προϊόν το **cis-2-βουτένιο** (χωρίς να σχηματιστεί καθόλου **βουτάνιο**).



Τέλος, ένας εναλλακτικός επίσης τρόπος αναγωγής **αλκυνίου** στο αντίστοιχο **αλκένιο** (επίσης χωρίς το σχηματισμό του αντίστοιχου **αλκανίου**) είναι με χρησιμοποίηση μεταλλικού **Na** ή **Li** σε **υγρή αμμωνία** (**NH₃**). Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι στην περίπτωση αυτή το προϊόν **αλκένιο** θα έχει **trans-γεωμετρία**.

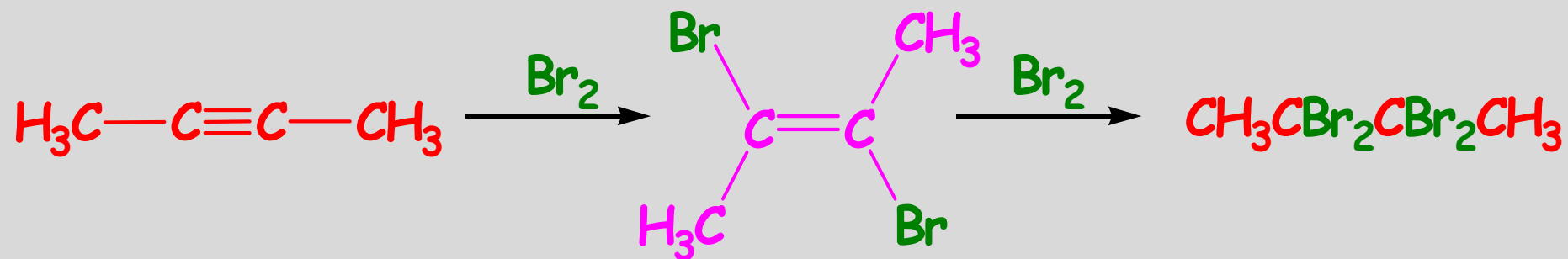


Συνοψίζοντας, είναι αξιοσημείωτο να τονιστεί ότι χρησιμοποιώντας διάφορους τρόπους και αντιδραστήρια αναγωγής είναι δυνατόν με πρώτη ύλη ένα **αλκύνιο**, να συνθέσουμε όλα τα αντίστοιχα **αλκένια** και **αλκάνια**.

➡ Προσθήκη αλογόνων σε **αλκύνια**.

Είναι ανάλογη με την παρόμοια αντίδραση των αλκενίων και οδηγεί αρχικά στο σχηματισμό των αντίστοιχων **διαλογοαλκενίων** (*trans*-διαμόρφωσης).

Στη συνέχεια όμως η προσθήκη ενός επιπλέον μορίου **αλογόνου** οδηγεί στο σχηματισμό ενός **τετραλογοαλκανίου**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

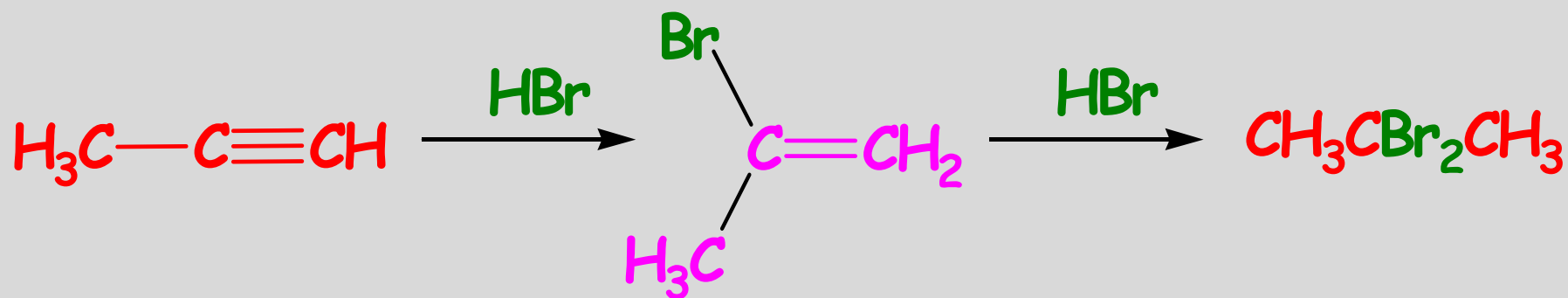


➡ Προσθήκη υδραλογόνων σε αλκύνια.

Είναι επίσης ανάλογη με την αντίστοιχη αντίδραση των αλκενίων οδηγώντας αρχικά στο σχηματισμό ενός βινυλαλογονιδίου. Στη συνέχεια, η προσθήκη ενός επιπλέον υδραλογόνου δίνει ως τελικό προϊόν διαλογονίδιο.

Και οι δυο προσθήκες ακολουθούν τον κανόνα του **Markovnikov**, δηλαδή το αλογόνο ενώνεται αρχικά με τον πλέον υποκατεστημένο άνθρακα του τριπλού δεσμού και στη συνέχεια με τον αντίστοιχο άνθρακα του διπλού δεσμού.

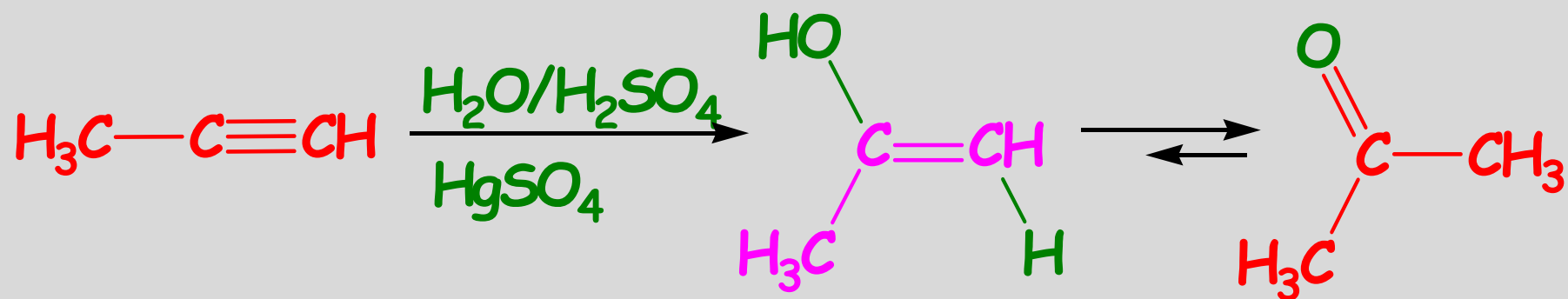
Για παράδειγμα, η υδραλογόνωση του προπυνίου λαμβάνει χώρα ως:



➡ Προσθήκη H_2O σε **αλκύνια** (ενυδάτωση).

Λαμβάνει χώρα σε **όξινα υδατικά διαλύματα** παρουσία HgSO_4 οδηγώντας όμως στη σύνθεση των αντίστοιχων **ΚΕΤΟΝΩΝ** (καρβονυλικών ενώσεων). Ο μηχανισμός της αντίδρασης αναφέρεται στην προσθήκη **κατά Markovnikov** ενός μορίου ύδατος για να σχηματιστεί μια **βινυλική αλκοόλη (ενόλη)**. Στη συνέχεια όμως αυτή μετατρέπεται ταχύτατα στην κατά πολύ σταθερότερη **ΚΕΤΟΝΗ**.

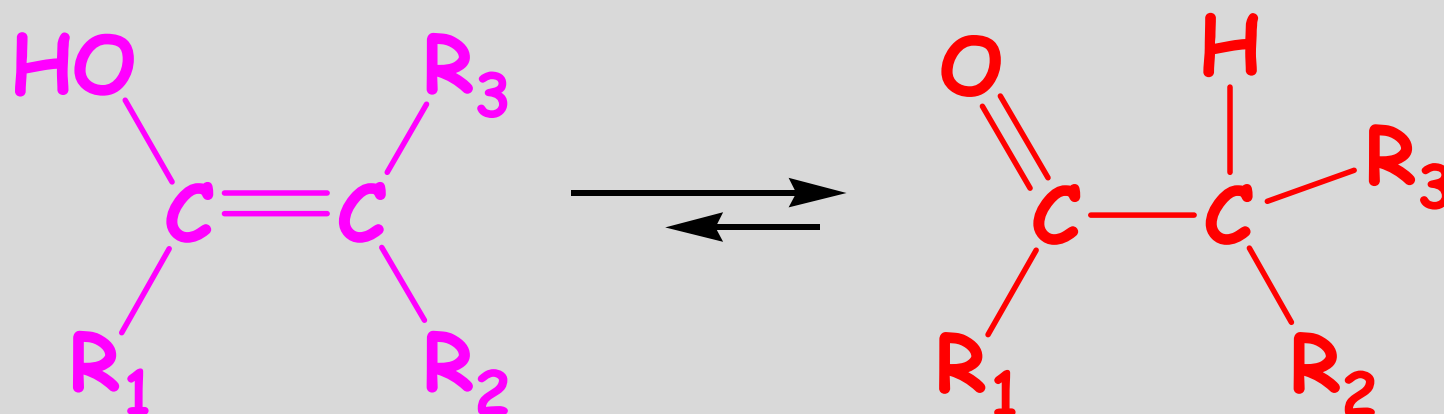
Για παράδειγμα, το **προπύνιο** με **ενυδάτωση** μετατρέπεται σε **προπανόνη (ακετόνη)**.



Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ιδιαίτερα το στάδιο της μετατροπής της **βινυλικής αλκοόλης** σε **κετόνη**. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **ταυτομερείωση** και είναι ταχύτερη, αφού το σχηματιζόμενο προϊόν είναι σταθερότερο.

Ταυτομερείς ονομάζονται οι ισομερείς ενώσεις που αλληλομετατρέπονται, για να επικρατήσει όπως είναι φυσικό η σταθερότερη.

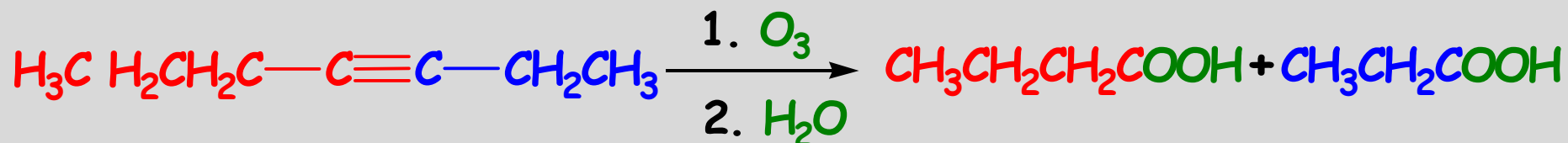
Στη συνέχεια παρατίθεται η **ταυτομερείωση ενόλης-κετόνης**, μια ισορροπία που είναι σαφώς μετατοπισμένη προς το σχηματισμό της σταθερότερης **κετόνης**.



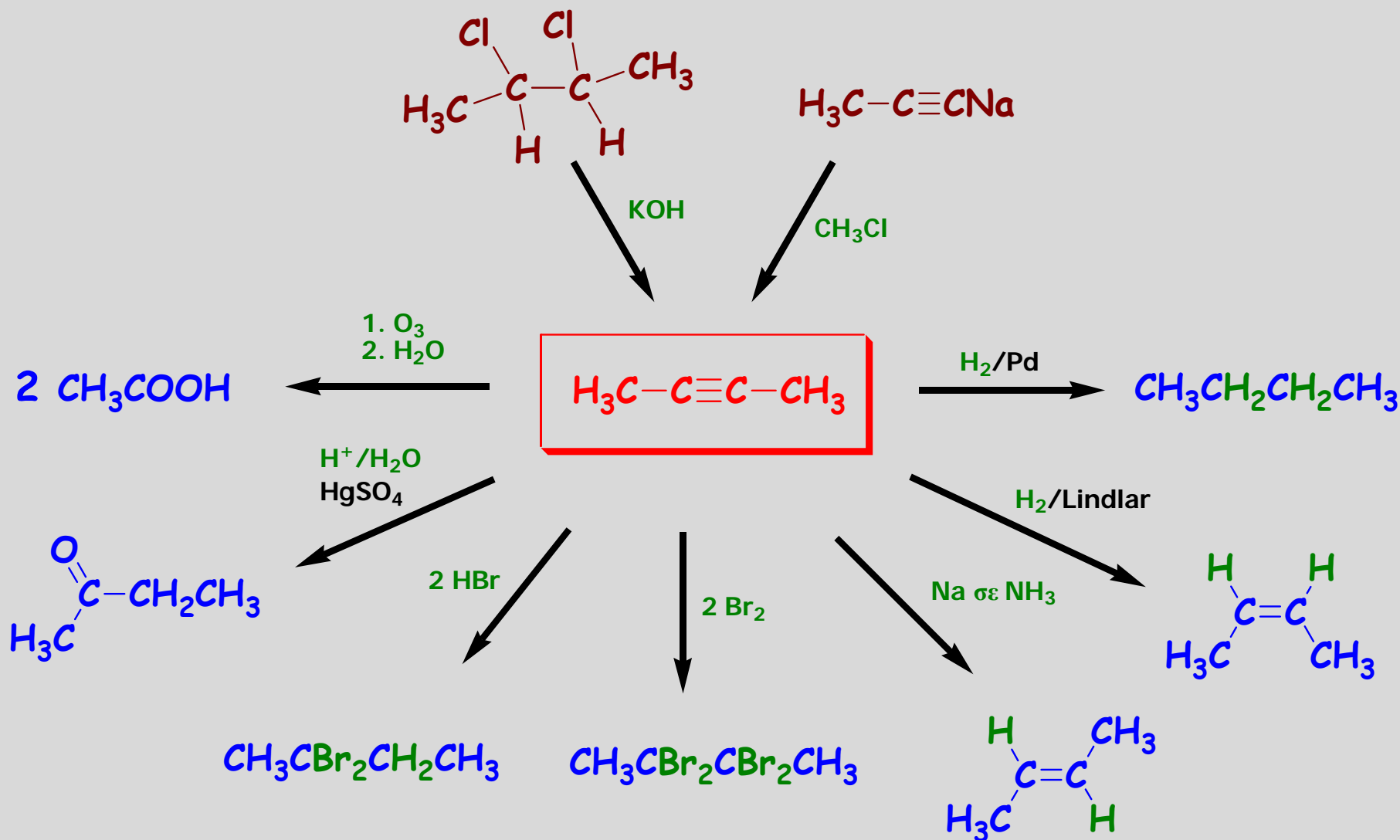
⇒ **Διάσπαση αλκυνίων με όζον.**

Λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια: αρχικά προστίθεται το **όζον** και στη συνέχεια **H₂O**, με αποτέλεσμα την οξειδωτική διάσπαση του **αλκυνίου** και το σχηματισμό δυο **καρβοξυλικών οξέων**. Τα τελευταία είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για την ταυτοποίηση της δομής του αρχικού **αλκυνίου**, αφού από αυτά μπορούμε να συνάγουμε πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις ανθρακικές αλυσίδες που υπάρχουν εκατέρωθεν του τριπλού δεσμού.

Για παράδειγμα η αντίδραση του **3-επτανίου** με **όζον** δίνει ως προϊόντα το **βουτανοϊκό** και το **προπανοϊκό οξύ**, αφού τα άτομα άνθρακα από τις δυο πλευρές του τριπλού δεσμού είναι αντιστοίχως τέσσερα και τρία.



Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζονται συνοπτικά οι **μέθοδοι παρασκευής** και τα **προϊόντα των αντιδράσεων** των **αλκυνίων**.



Η ολοκλήρωση της μελέτης των πρώτων κεφαλαίων της Οργανικής Χημείας σε συνδυασμό με την γνώση των αντιδράσεων και μεθόδων ορισμένων οργανικών ενώσεων μας επιτρέπει πλέον μια πρώτη εισαγωγή στο κεφάλαιο της «**Οργανικής Σύνθεσης**».

Το κεφάλαιο αυτό αφορά την παρασκευή των οργανικών ενώσεων και είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πολλούς κλάδους της χημικής βιομηχανίας, όπως για παράδειγμα στις βιομηχανίες φαρμάκων, καλλυντικών, χρωμάτων, πλαστικών, κλπ.

Στόχος της **Οργανικής Σύνθεσης** είναι η εύρεση της πλέον κατάλληλης αλληλουχίας αντιδράσεων για την παρασκευή ενός μορίου, ξεκινώντας από μια ευρέως διαθέσιμη και φτηνή πρώτη ύλη. Είναι λοιπόν φυσικό η επιτυχής ενασχόληση με το θέμα αυτό να προϋποθέτει την καλή γνώση των αντιδράσεων της οργανικής χημείας και την κριτική σκέψη για την επιλογή του πλέον κατάλληλου συνδυασμού τους.

Πριν αναφερθούμε σε κάποιο συγκεκριμένο παράδειγμα θα πρέπει να τονίσουμε ότι εκάστη συνθετική αλληλουχία για τη μετατροπή ενός μορίου σε ένα άλλο, αποτελεί μόνο έναν από τους πολλούς τρόπους που μπορεί ο καθένας μπορεί να επινοήσει.

Η τελική επιλογή της προσφορότερης αλληλουχίας έχει σχέση με τη λογική και τις εμπειρίες του ενασχολούμενου με το πρόβλημα.

Ως ένα πρώτο παράδειγμα θα παρουσιάσουμε και θα σχολιάσουμε την συνθετική οδό (αλληλουχία αντιδράσεων) για τη μετατροπή του **ακετυλενίου** (φτηνής και εμπορικά διαθέσιμης πρώτης ύλης) σε **1-βουτανόλη**.

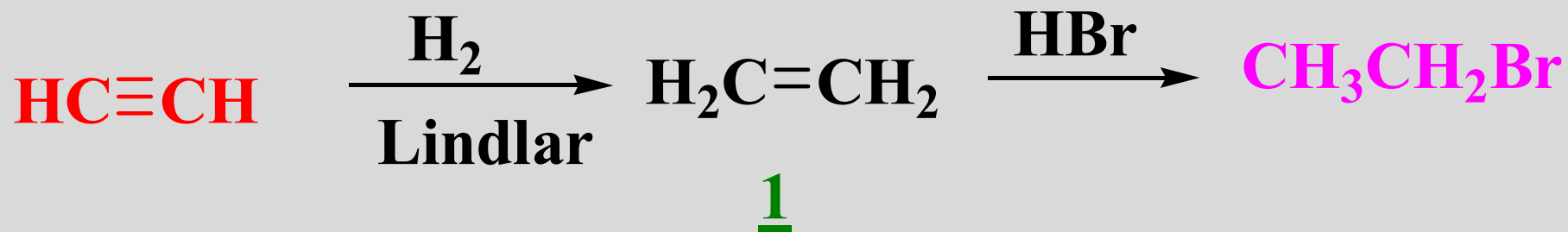


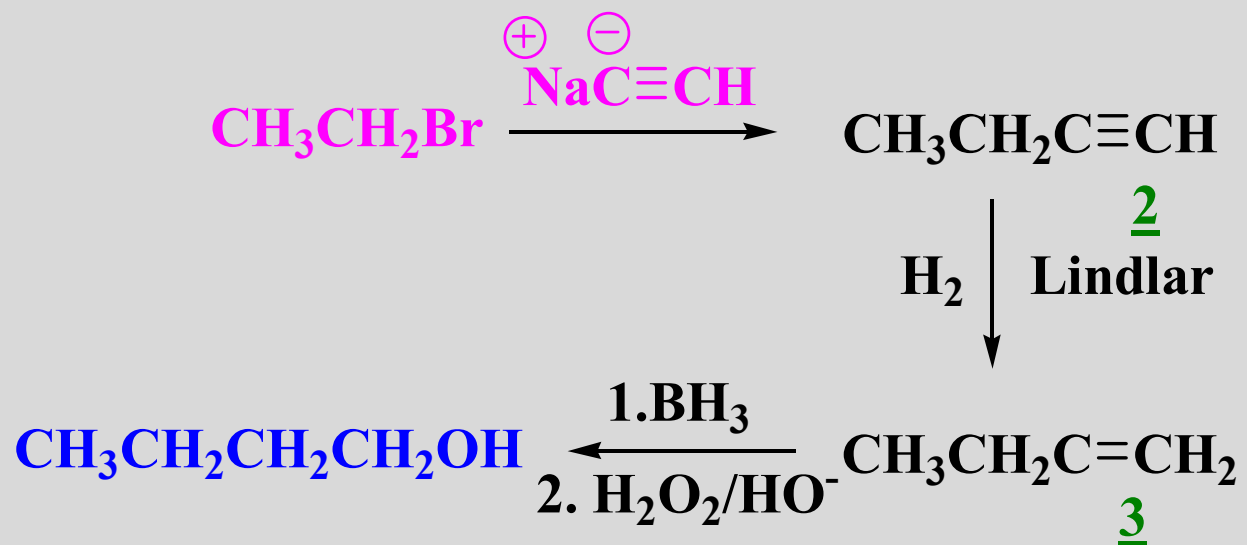
Μια πρώτη παρατήρηση για τη συγκεκριμένη μετατροπή είναι ότι αφορά το διπλασιασμό του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας ενός **αλκυνίου** (από δυο σε τέσσερις **C**) με παράλληλη μετατροπή του σε κορεσμένη πρωτοταγή αλκοόλη.

Με βάση τις έως τώρα γνώσεις σας, ο προσφορότερος τρόπος για τη μετατροπή αυτή είναι η αλκυλίωση του αντίστοιχου **ακετυλιδικού ιόντος** με **αιθυλοβρομίδιο**.

Έτσι η συνθετική αλληλουχία θα ξεκινήσει από την μετατροπή του **ακετυλενίου** σε **αιθυλοβρομίδιο**. Ο στόχος αυτός είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί πολύ εύκολα, αρκεί να:

1. υδρογονωθεί μερικώς προς αιθυλένιο, παρουσία του σχετικά αδρανούς καταλύτη Lindlar, και μετά
2. προστεθεί υδροβρόμιο δίνοντας το επιθυμητό **αιθυλοβρομίδιο**





Στη συνέχεια η αντίδραση του **ακετυλιδικού άλατος** με το **αιθυλοβρομίδιο** θα δώσει ως προϊόν το ακραίο αλκύνιο **2** (1-βουτύνιο), που θα πρέπει να μετατραπεί στην επιθυμητή αλκοόλη.

Μία καλή μεθοδολογία για τη μετατροπή αυτή είναι η υδρογόνωση του τριπλού δεσμού σε διπλό (με καταλύτη Lindlar) και η ενυδάτωση του προϊόντος αλκενίου (**3**) με στόχο τη μετατροπή του σε **αλκοόλη**.

Σημειώστε ότι ως μέθοδος ενυδάτωσης επελέγη η υδροβορίωση, αφού μόνο αυτή οδηγεί στην παρασκευή της **1-βουτανόλης** (με **αντι-Markovnikov** προσθήκη).

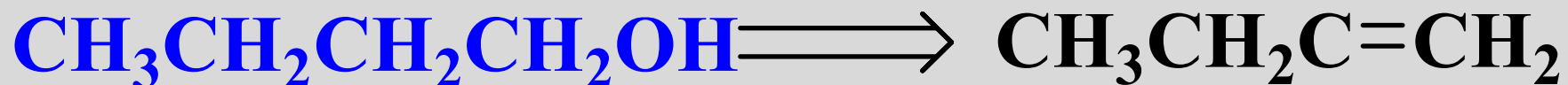
Είναι όμως πολύ λογικό να προκύψει και το παρακάτω ερώτημα:

Ποια είναι η ενδεδειγμένη μεθοδολογία σκέψης και ανάλυσης των δεδομένων, ώστε να καταλήξουμε στην υιοθέτηση της πλέον κατάλληλης αλληλουχίας αντιδράσεων για τη σύνθεση ενός μορίου;

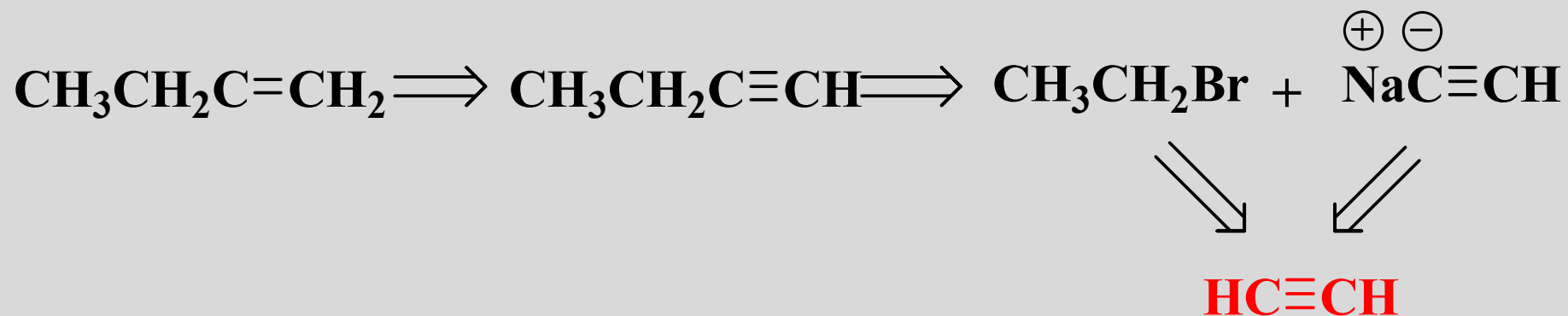
Η απάντηση στο ερώτημα αυτό είναι η χρησιμοποίηση της μεθόδου της **αντιθετικής ανάλυσης** (*antithetic analysis*). Κατά την μέθοδο αυτή ξεκινώντας από το προϊόν προσπαθούμε να προσδιορίσουμε τα ενδιάμεσα στάδια της συνθετικής πορείας έως ότου καταλήξουμε στην αρχική ένωση.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η χρήση της μεθοδολογίας της **αντιθετικής ανάλυσης** για την εύρεση της **συνθετικής πορείας** για την παρασκευή της **1-βουτανόλης** (του καλούμενου και μόριου-στόχου).

Πρώτο λογικό βήμα στη μέθοδο αυτή είναι η σκέψη ότι το μόριο-στόχος (**1-βουτανόλη**) μπορεί να προέλθει με αντι-Markovnikov ενυδάτωση (υδροβορίωση) του 1-βουτενίου.



Σημειώστε ότι το σύμβολο που χρησιμοποιούμε στην αντίδραση της **αντιθετικής ανάλυσης** είναι \Longrightarrow σε αντίθεση με τις πραγματικές αντιδράσεις, στις οποίες χρησιμοποιείται το βέλος για να δείξει την κατεύθυνσή της .



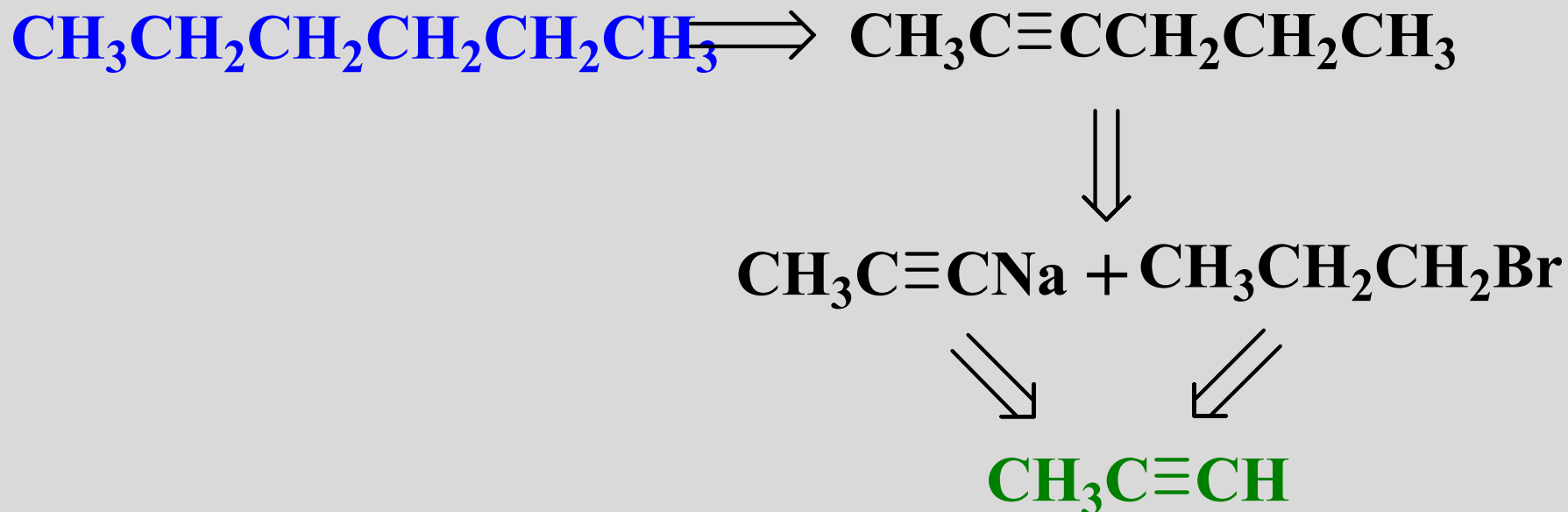
Αντίστοιχα το 1-βουτένιο είναι δυνατόν να παρασκευαστεί με μερική υδρογόνωση (καταλύτης Lindlar) από το 1-βουτύνιο, που με τη σειρά του είναι δυνατόν να προκύψει με αντίδραση ενός ακετυλιδικού άλατος με αιθυλοβρομίδιο.

Τέλος, τα δυο τελευταία μόρια μπορούν να προέλθουν από το **ακτυλένιο**, που αποτελεί τη δοθείσα φτηνή και προσιτή πρώτη ύλη.

Ένα άλλο σχετικά απλό παράδειγμα χρησιμοποίησης της μεθοδολογίας της **αντιθετικής ανάλυσης** που παρουσιάζεται στη συνέχεια είναι η μετατροπή του **1-προπυνίου** σε **εξάνιο**.

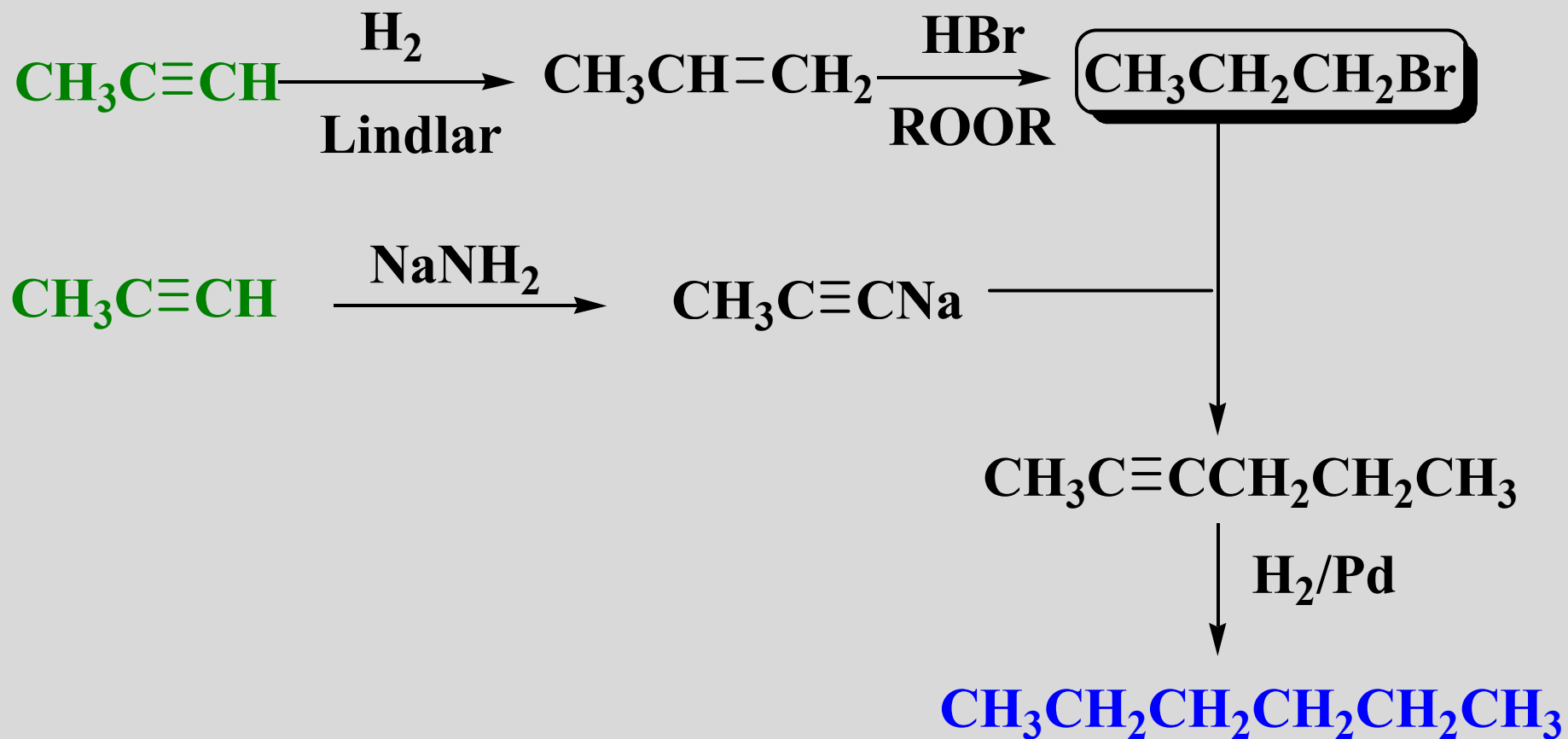


Το σχήμα **αντιθετικής ανάλυσης** (*antithetic analysis*) του **εξανίου** από το 1-προπύνιο είναι:



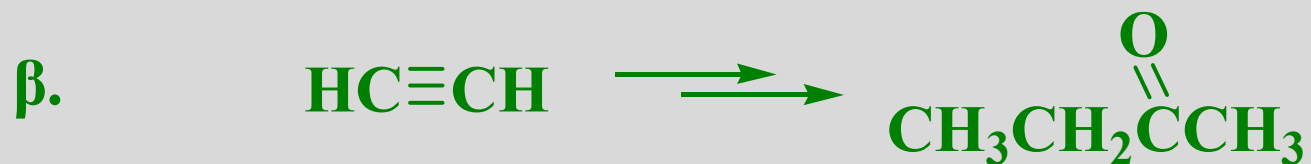
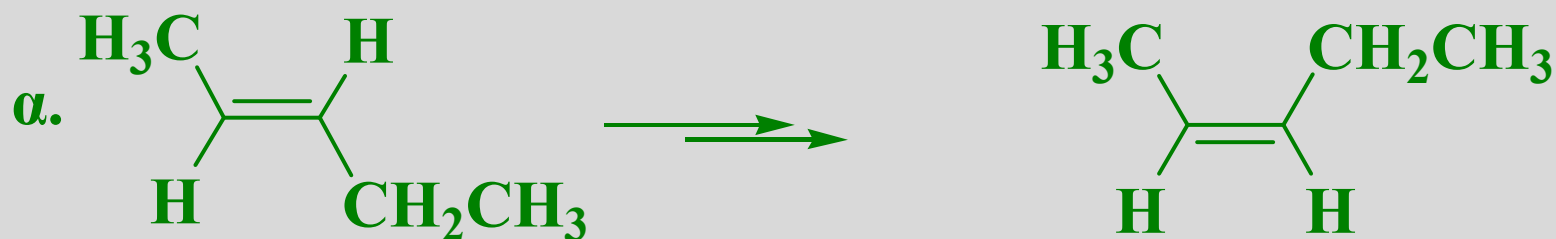
Αναλυτικότερα, το **εξάνιο** (μόριο-στόχος) μπορεί να προέλθει από την υδρογόνωση του 2-εξυνίου, το οποίο με τη σειρά του είναι δυνατόν να παρασκευαστεί από την αντίδραση του προπυλοβρομιδίου με προπυλιδενικό νάτριο. Τα δυο τελευταία αντιδραστήρια είναι δυνατόν να συντεθούν πολύ εύκολα από το αρχικό μόριο (**1-προπύνιο**).

Με βάση λοιπόν την παραπάνω ανάλυση, μπορούμε πλέον να παρουσιάσουμε ολοκληρωμένο το συνθετικό σχήμα (αλληλουχία αντιδράσεων) για τη μετατροπή του **1-προπινίου** σε **εξάνιο**:



Άσκηση

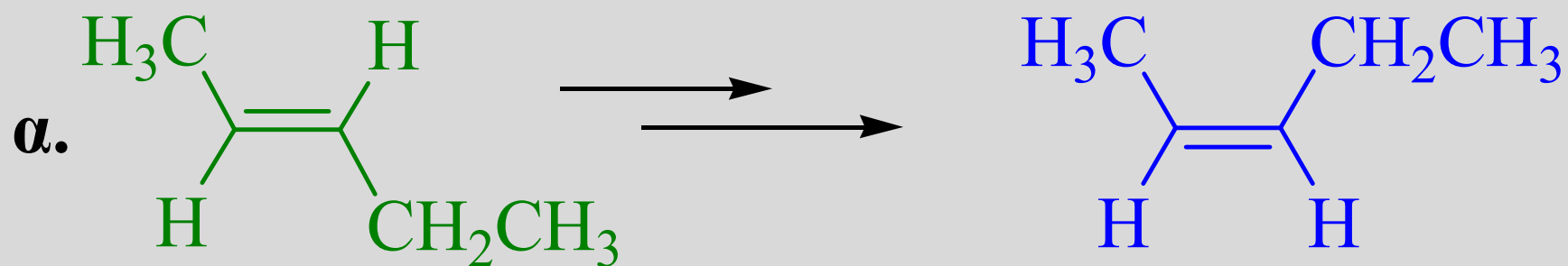
Προτείνετε συνθετικές πορείες για τη μετατροπή των ενώσεων στα αντίστοιχα προϊόντα (χρησιμοποιήστε όποια αντιδραστήρια εσείς θεωρείτε κατάλληλα):

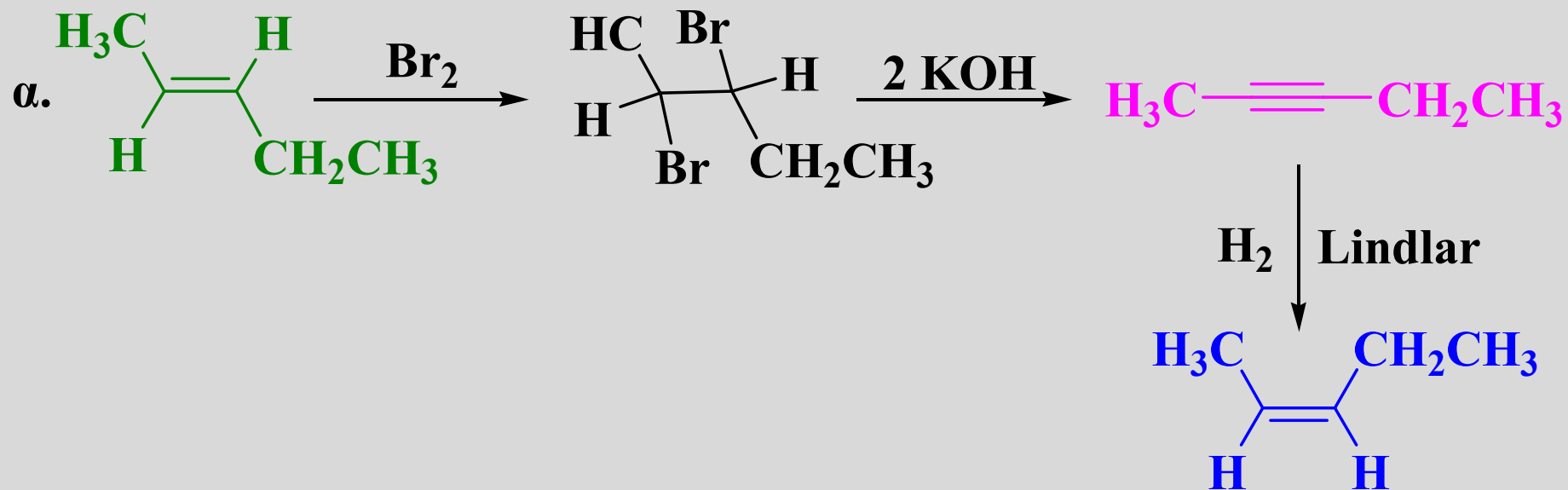


Απάντηση

Το πρώτο ερώτημα αφορά τη μετατροπή του **trans-2-πεντενίου** σε **cis-2-πεντένιο**.

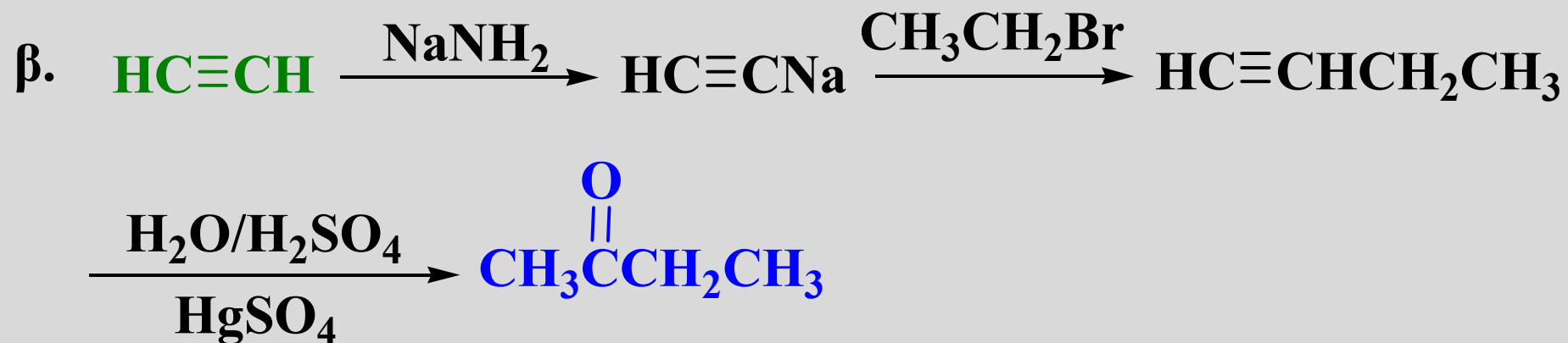
Για να λύσουμε το πρόβλημα θα πρέπει να ανακαλέσουμε τις γνώσεις μας σχετικά με τις στερεοεκλεκτικές αναγωγές των **αλκυνίων**, αφού μια καλή ιδέα είναι η μετατροπή του αρχικού προϊόντος σε **αλκύνιο**, η αναγωγή του οποίου (ανάλογα με τις συνθήκες) μπορεί να δώσει το ζητούμενο **cis-αλκένιο**.





Πλέον συγκεκριμένα, η μετατροπή της πρώτης ύλης (***trans*-2-πεντενίου**) σε **αλκύνιο** είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί πολύ εύκολα με βρομίωση και αφυδραλογόνωση.

Στη συνέχεια το **αλκύνιο** που προκύπτει υδρογονώνεται με καταλύτη **Lindlar** δίνοντας το ζητούμενο προϊόν (***cis*-2-πεντένιο**).



Το δεύτερο ερώτημα αφορά τη μετατροπή ενός **αλκυνίου** σε **κετόνη**, με παράλληλη αύξηση (διπλασιασμό) της ανθρακικής αλυσίδας. Για να λύσουμε το πρόβλημα θα πρέπει να μετατρέψουμε την πρώτη ύλη (**ακετυλένιο**) σε ακετυλιδικό νάτριο. Το άλας αυτό αντιδρώντας με αιθυλοβρομίδιο θα δώσει το μόριο με την επιθυμητή ανθρακική αλυσίδα (1-βουτύνιο).

Τέλος, η ενυδάτωση του μορίου αυτού με παράλληλη ταυτομερείωση του σχηματιζόμενης ενόλης (βινυλικής αλκοόλης) θα δώσει ως προϊόν την ζητούμενη **κετόνη**.