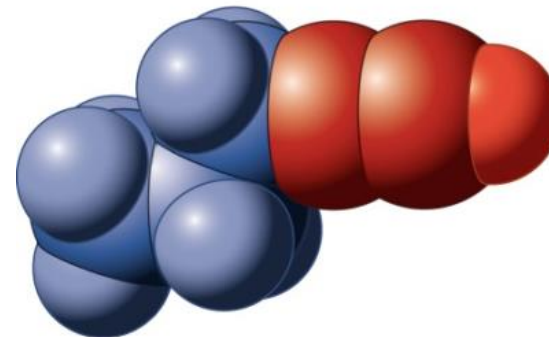
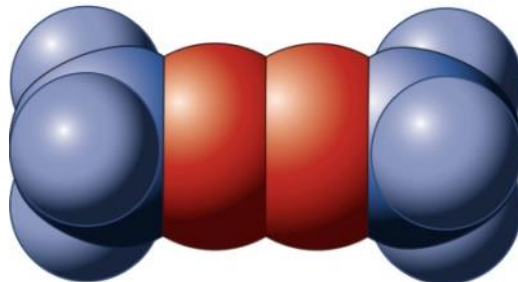
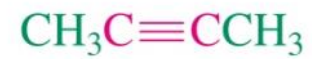
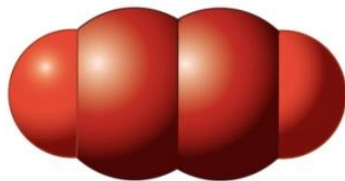
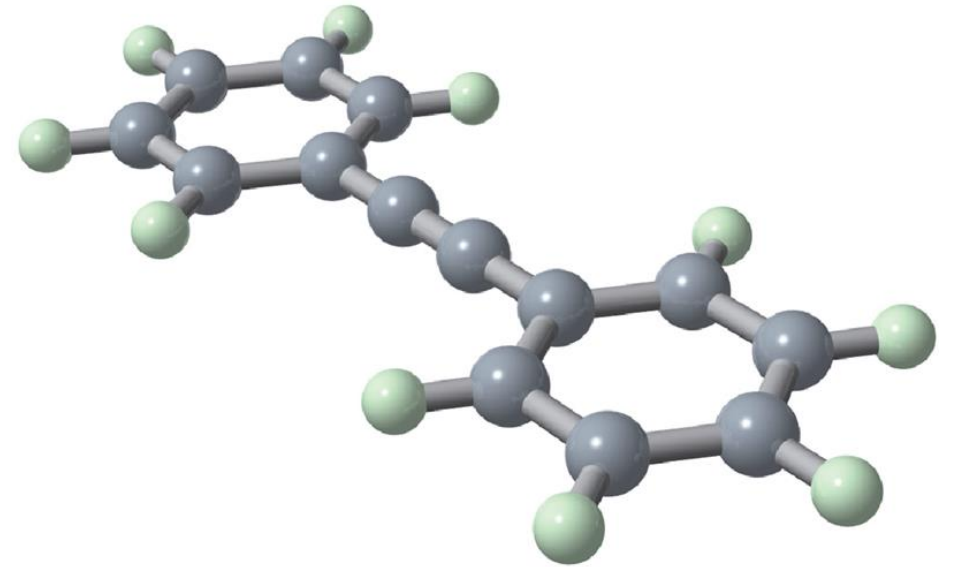


ΑΛΚΥΝΙΑ: C_nH_{2n-2}

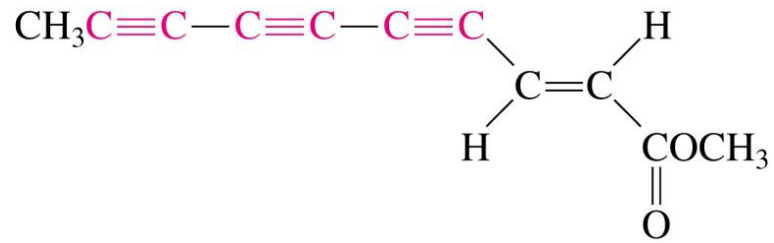
Ο τριπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα



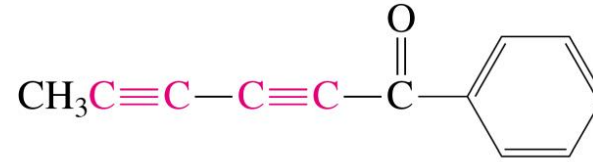
Τριπλός δεσμός αλκυνίου



Αλκύνια στη φύση

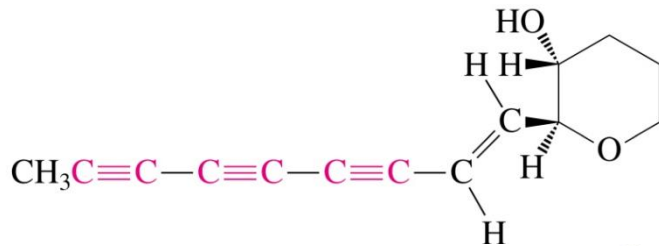


Δευδροματρικαριακός εστέρας

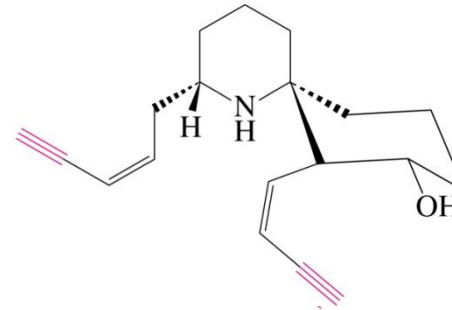


Καπιλλίνη

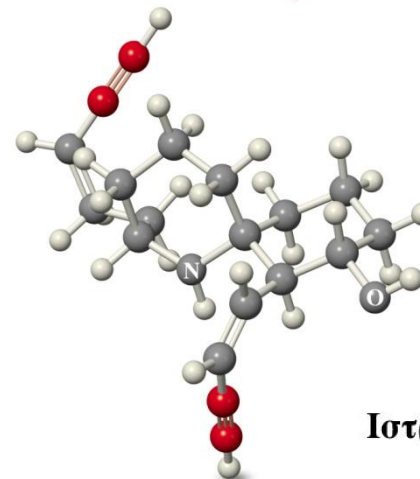
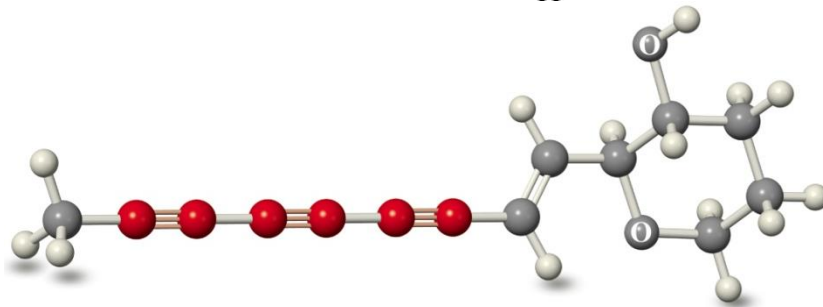
(Δραστική κατά των μυκήτων του δέρματος)



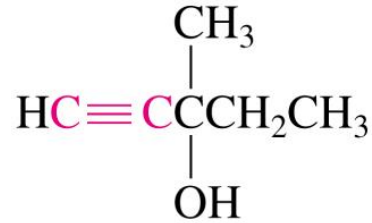
Ιχθυοθερεόλη (Προκαλεί σπασμούς)



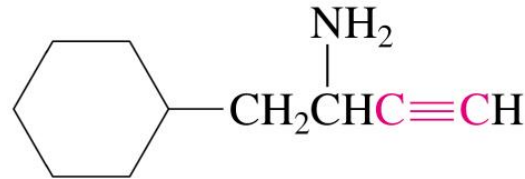
Ιστριονικοτοξίνη



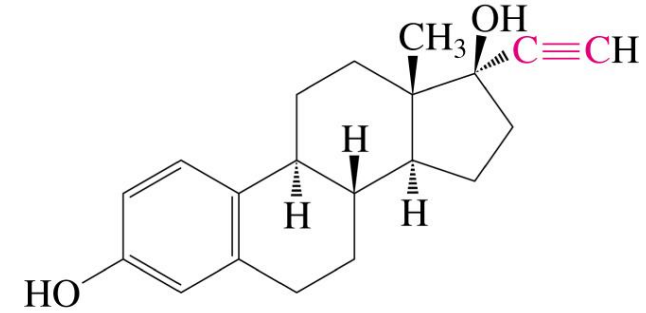
Αλκύνια με βιολογικές δράσεις



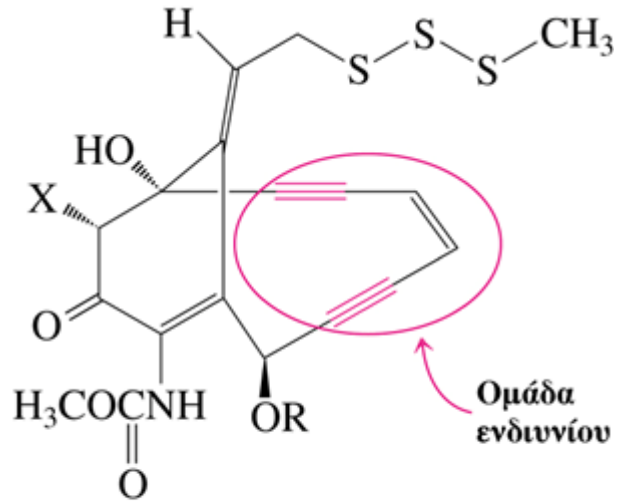
3-Μεθυλο-1-πεντυν-3-όλη
(Υπνωτικό)



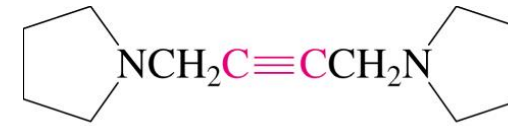
Ένα ανάλογο αμφεταμίνης
(Δραστικό στο κεντρικό νευρικό σύστημα)



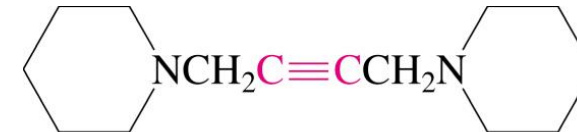
17-Αιθυνυλοιστραδιόλη



Καλιχεαμικίνη (X = H)
Εσπεραμικίνη (X = OR)
R και R' = σάκχαρο



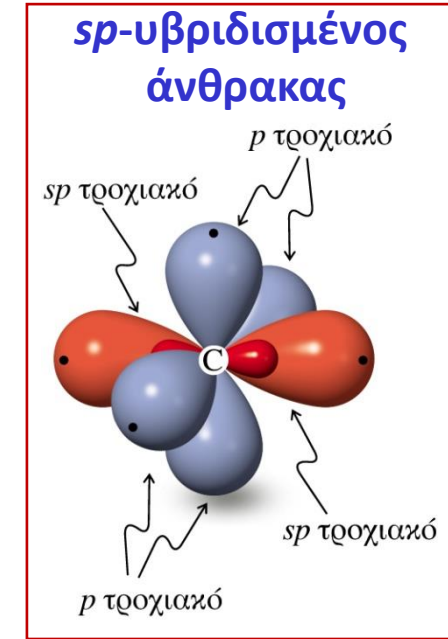
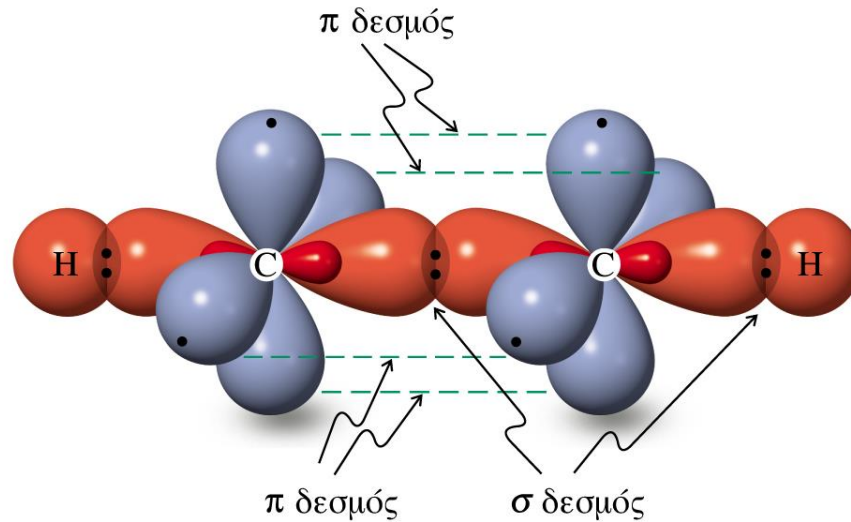
Τρεμορίνη



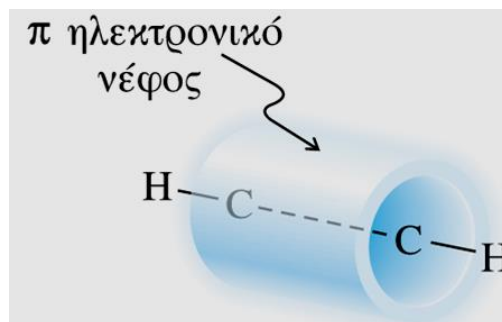
Ανταγωνιστής τρεμορίνης

Ηλεκτρονική δομή των αλκυνίων

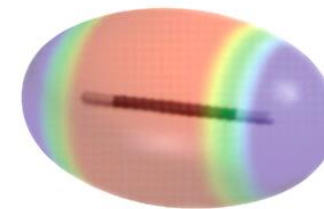
Αιθύνιο: γραμμικό με ισχυρούς, βραχείς δεσμούς



Κυλινδρικό ηλεκτρονικό νέφος



Χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού



Μεγάλη ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από το κεντρικό τμήμα του μοριακού άξονα

Ονομασία των αλκυνίων

$RC\equiv CH$ **τερματικά ή ακραία αλκύνια**

$RC\equiv CR'$ **εσωτερικά αλκύνια**

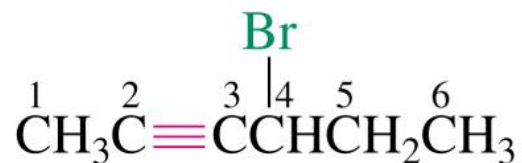
- Εφαρμόζονται οι κανόνες IUPAC για την ονομασία των αλκενίων.
- Η κατάληξη -υνιο αντικαθιστά την κατάληξη -ενιο.



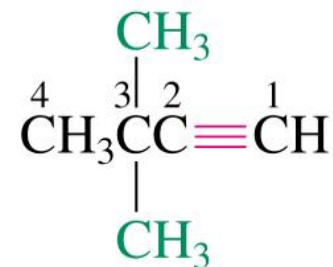
Αιθύνιο



2-Βουτύνιο



4-Βρωμο-2-εξύνιο
(Ένα εσωτέρο αλκύνιο)



3,3-Διμεθυλο-1-βουτύνιο
(Ένα τερματικό αλκύνιο)

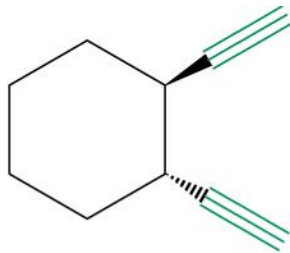
Αλκυνυλο-ομάδα: Υποκαταστάτης που φέρει τριπλό δεσμό



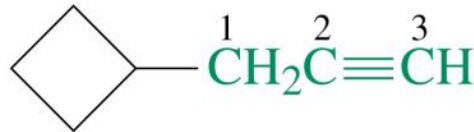
Αιθυνυλο-ομάδα



Προπυνυλο-
(ή **προπαργυλο-**) **ομάδα**



trans-1,2-Διαιθυνυλοκυκλοεξάνιο



2-Προπυνυλο κυκλοβουτάνιο
(Προπαργυλοκυκλοβουτάνιο)



2-Προπυν-1-όλη
(Προπαργυλική αλκοόλη)

Αλκενύνιο: Υδρογονάνθρακας που φέρει διπλούς και τριπλούς δεσμούς

- Η αρίθμηση αρχίζει από το άκρο που βρίσκεται πιο κοντά σε οποιαδήποτε λειτουργική ομάδα.
- Όταν βρίσκονται σε ίσες αποστάσεις από κάθε άκρο, ο διπλός δεσμός παίρνει τη μικρότερη αρίθμηση.

Αλκυνόλη: Αλκύνιο που περιέχει υδροξυ-ομάδα

- Η ομάδα OH έχει προτεραιότητα στην αρίθμηση έναντι των διπλών και τριπλών δεσμών.



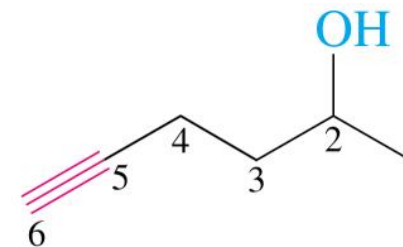
3-Εξεν-1-ύνιο

(όχι 3-εξεν-5-ύνιο)



1-Πεντεν-4-ύνιο

(όχι 4-πεντεν-1-ύνιο)

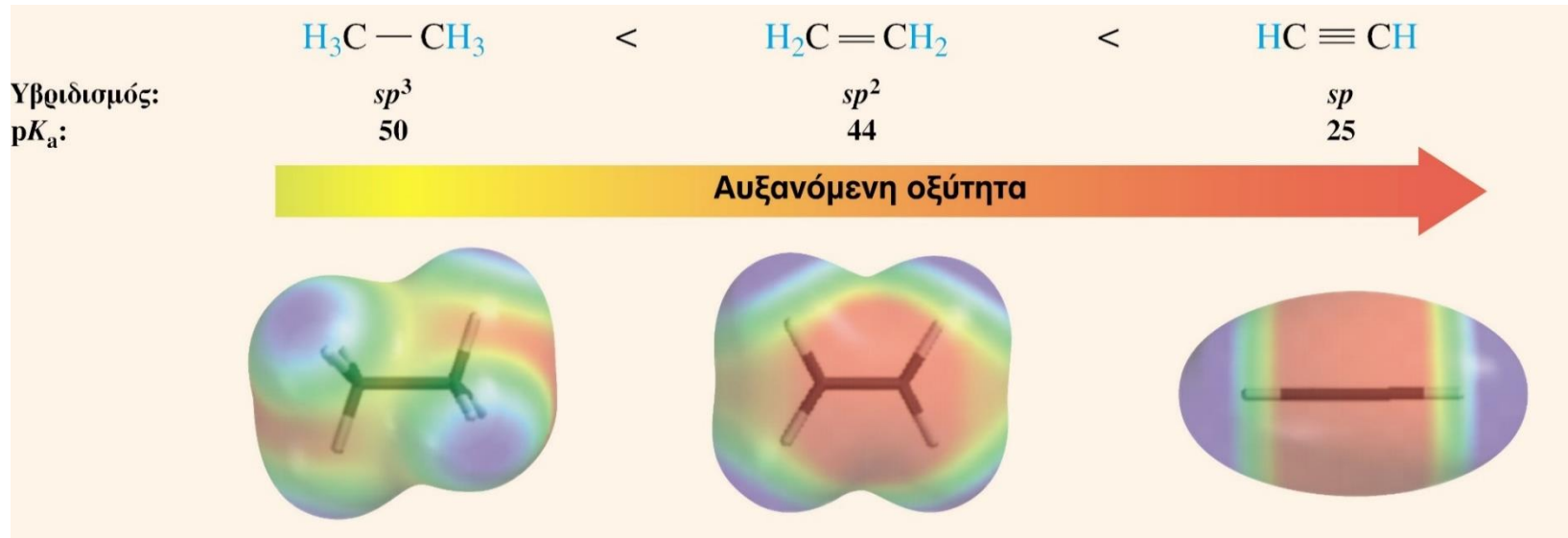


5-Εξυν-2-όλη

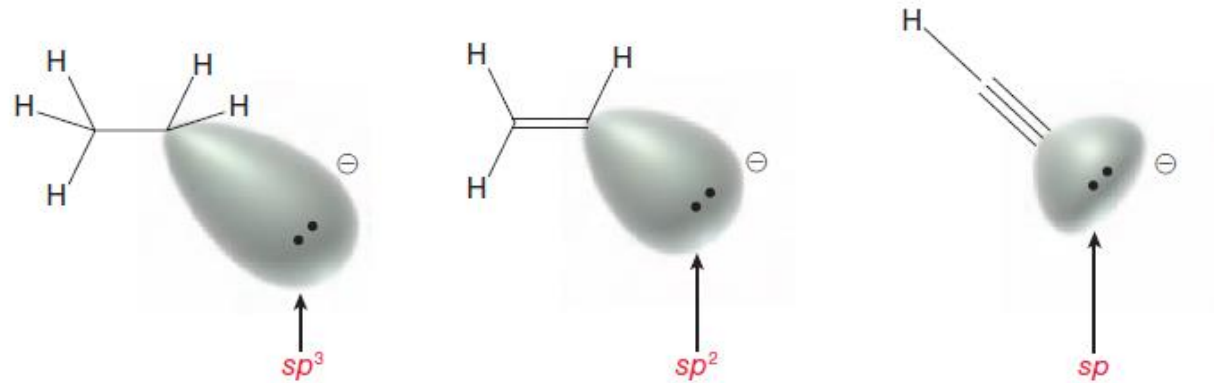
(όχι 1-εξυν-5-όλη)

Ιδιότητες των αλκυνίων

Τα τερματικά αλκύνια είναι αξιοσημείωτα όξινα:



Σχετικές οξύτητες αλκανίων, αλκενίων και αλκυνίων



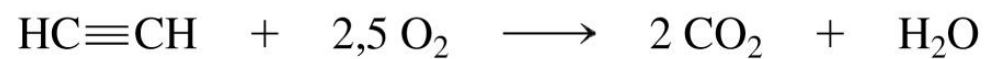
Ιδιότητες των αλκυνίων

- Έχουν σημεία ζέσεως παρόμοια με αυτά των αντίστοιχων αλκανίων και αλκενίων
- Πολυμερίζονται πολύ εύκολα, συχνά με βίαιο τρόπο
- Περικλείουν μεγάλα ποσά ενέργειας

Κατά την καύση του ακετυλενίου παράγονται οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη συγκόλληση μετάλλων.



Καύση του αιθυνίου



$$\Delta H^\circ = -311 \text{ kcal mol}^{-1} \\ (-1301 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Σχετικές σταθερότητες των αλκυνίων:



Πιο σταθερό

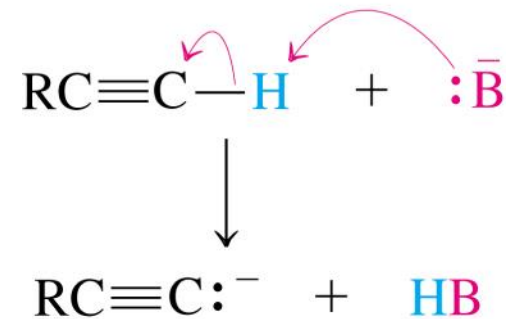
Τα εσωτερικά αλκύνια είναι σταθερότερα από τα αντίστοιχα
τερματικά λόγω υπερσυζυγιακού φαινομένου

Υδρογόνωση ισομερών αλκυνίων

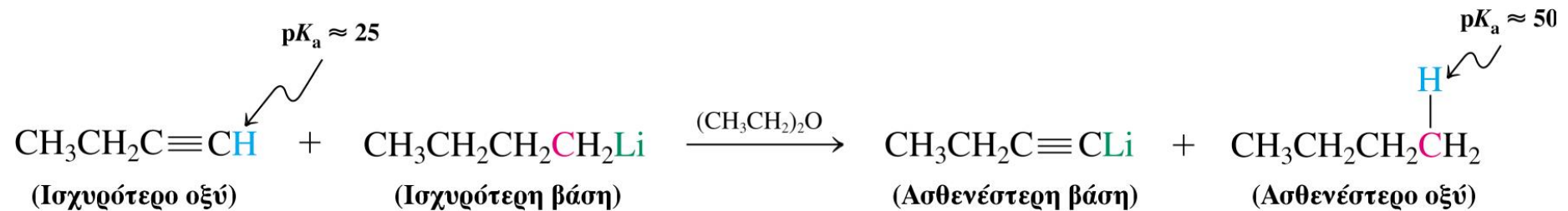


Τα ακραία αλκύνια είναι αξιοσημείωτα όξινα

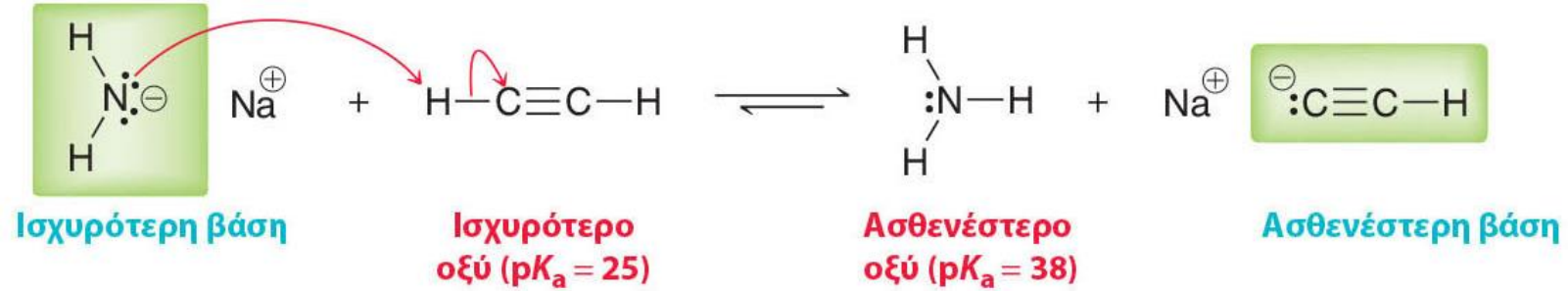
Αποπρωτονίωση 1-αλκυνίου



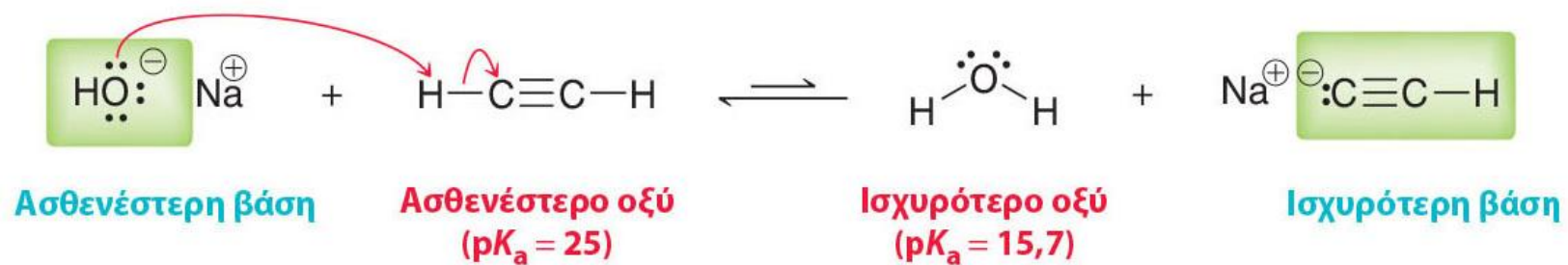
Αποπρωτονίωση τερματικού αλκυνίου



Αποπρωτονίωση ακραίου αλκυνίου



Η ισορροπία ευνοεί τον σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης



Η ισορροπία ευνοεί τον σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης

Επιλεγμένες βάσεις και τα συζυγή οξέα τους για την αποπρωτονίωση ακραίου αλκυνίου

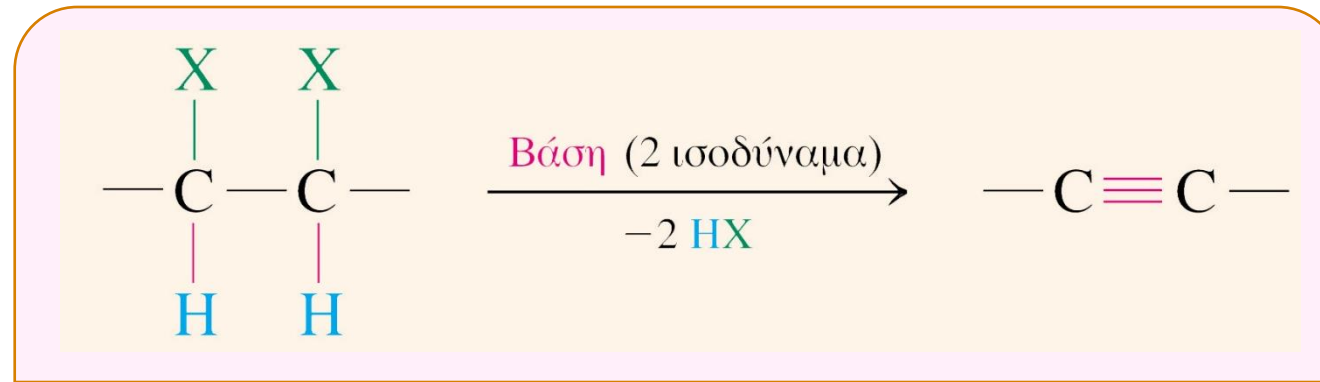
	ΒΑΣΗ	ΣΥΖΥΓΕΣ ΟΞΥ	pK _a
Αυτές οι βάσεις <u>αποπρωτονιώνουν</u> ένα ακραίο αλκύνιο			50
	H_2N^-	$:\text{NH}_3$	38
	H^-	H_2	35
	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	25
Αυτές οι βάσεις <u>δεν αποπρωτονιώνουν</u> ένα ακραίο αλκύνιο			18
			16
	HO^-	H_2O	15,7

Ισχύς βάσης ↑

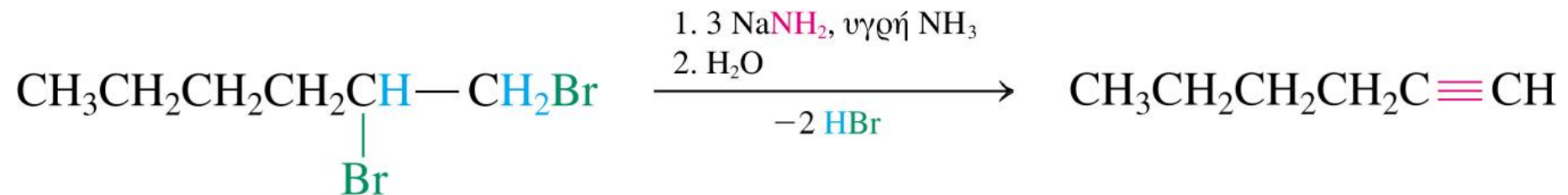
Ισχύς οξέος ↓

Παρασκευές αλκυνίων

1. Από γειτονικά διαλογονοαλκάνια με αντιδράσεις διπλής απόσπασης



Παράδειγμα

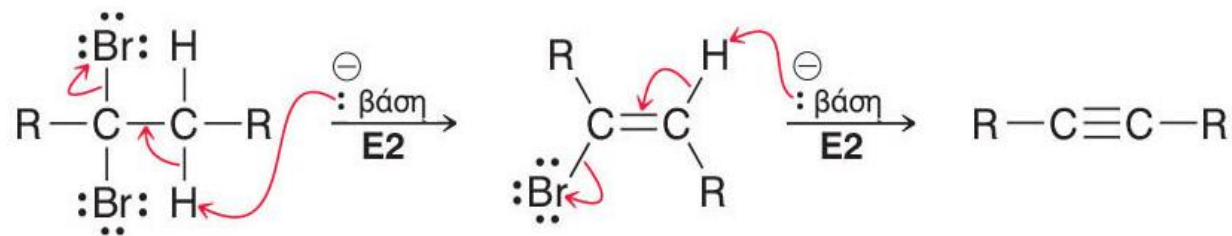


2. Από δίδυμα διαλογονοαλκάνια (στο ίδιο άτομο C) με αντιδράσεις διπλής απόσπασης

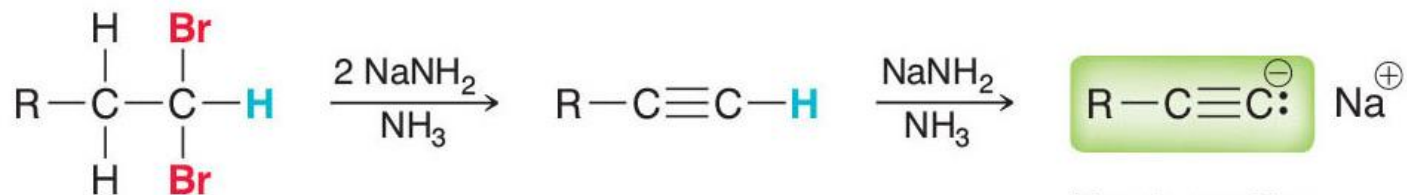


Ένα αλκυλο**δ**ιαλογονίδιο

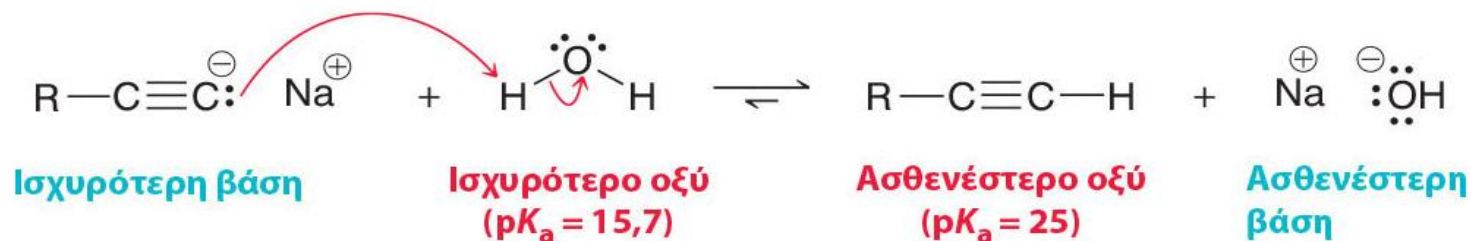
Μηχανισμός



Απαιτούνται τρία ισοδύναμα βάσης:

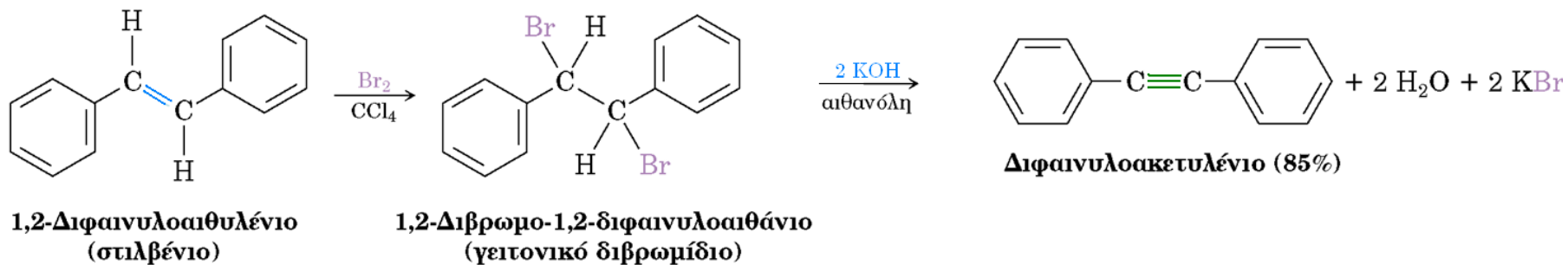
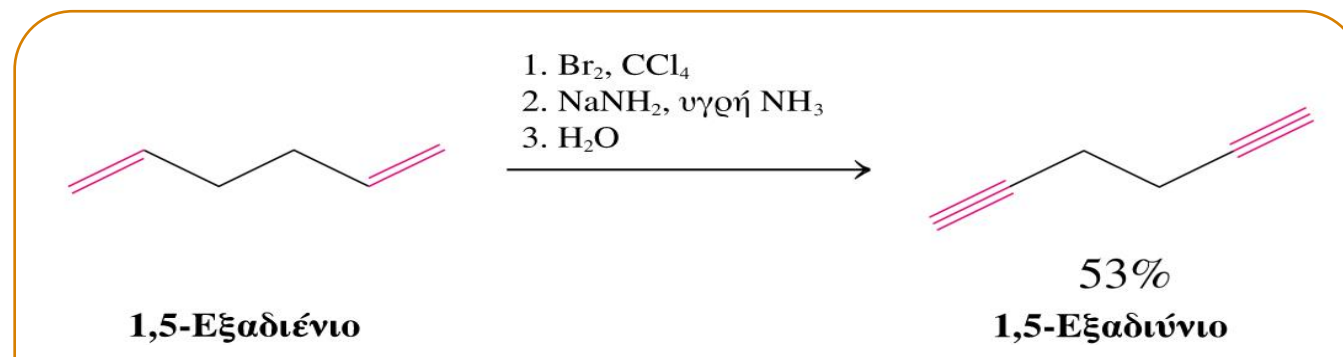


Ιόν αλκυνιδίου

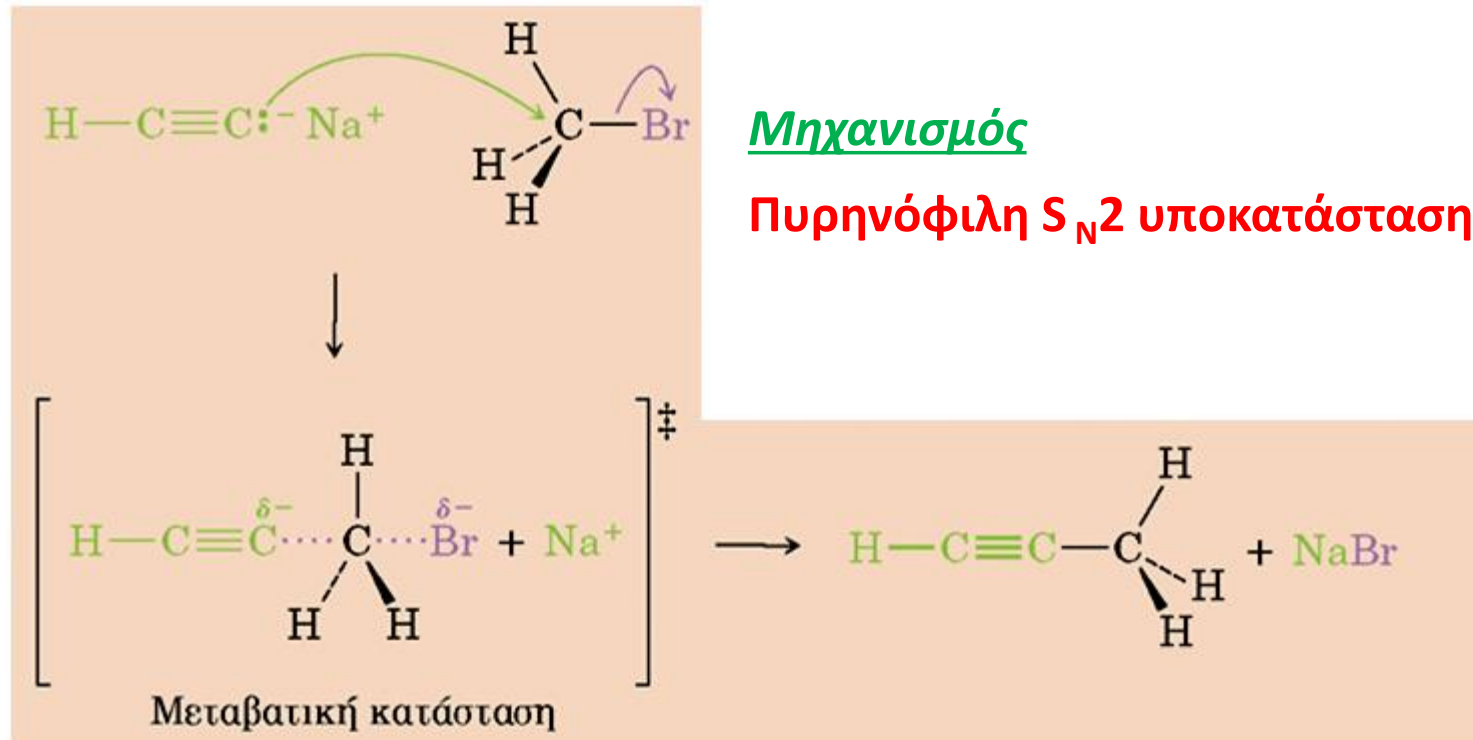
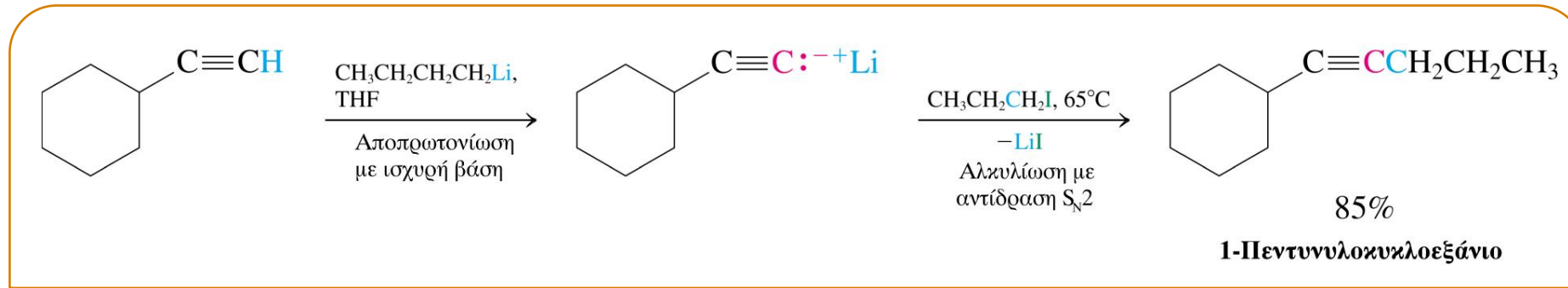


Η ισορροπία ευνοεί τον σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης

3. Από αλκένια με διαδοχική αλογόνωση–διπλή αφυδραλογόνωση



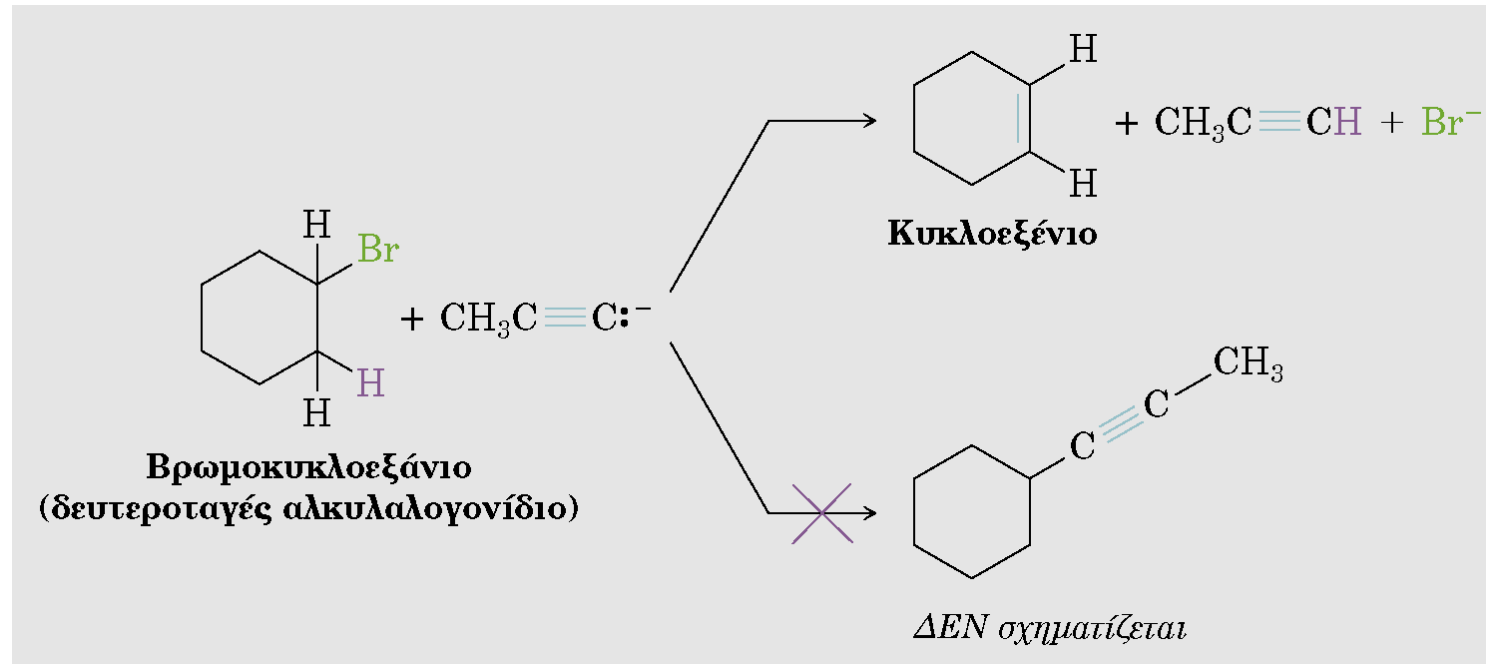
4. Με αλκυλίωση αλκυνυλο-ανιόντων



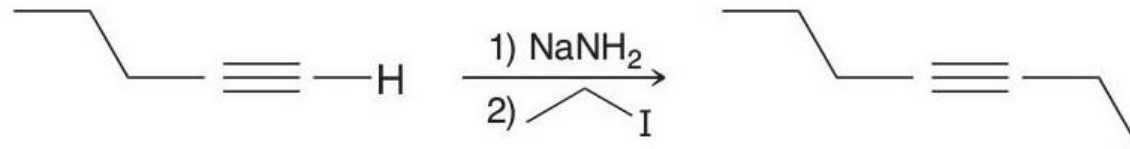
Περιορισμοί: Εφαρμογή μόνο σε πρωτοταγή βρωμίδια και ιωδίδια του τύπου RCH_2X .

Εκτός από πυρηνόφιλα, τα αλκυνο-ανιόντα είναι και ισχυρές βάσεις.

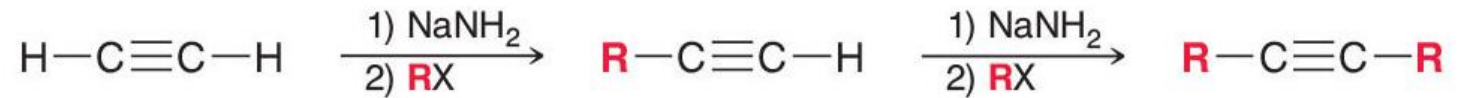
Με δευτεροταγή και τριτοταγή αλογονοαλκάνια δίνουν προϊόντα απόσπασης υδραλογόνου.



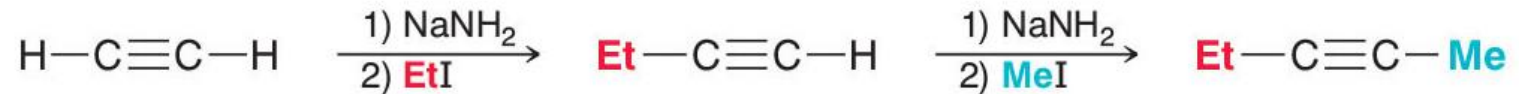
Αλκυλίωση τερματικού αλκυνίου



Αλκυλίωση αιθυνίου



Η διπλή αλκυλίωση γίνεται σταδιακά και επιτρέπει την εισαγωγή διαφορετικών αλκυλο-ομάδων

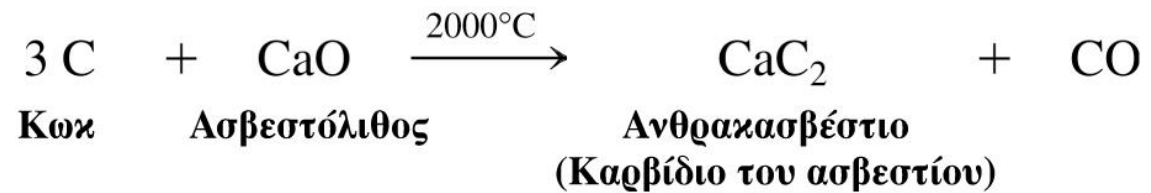


ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟΥ

- Βιομηχανική παρασκευή από γαιάνθρακα και υδρογόνο



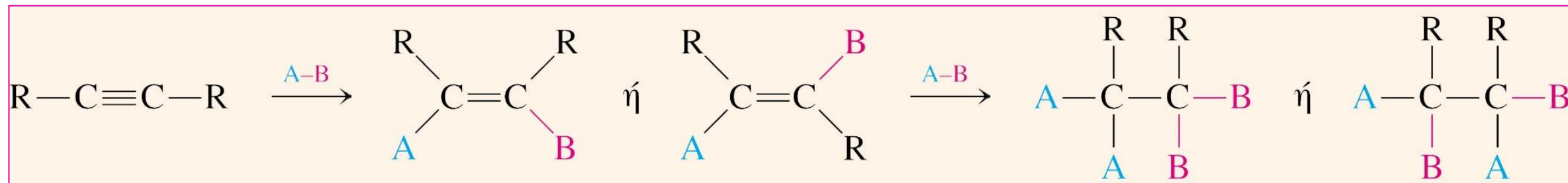
- Βιομηχανική παρασκευή από ανθρακασβέστιο και νερό



Αντιδράσεις Αλκυνίων

Αντιδράσεις προσθήκης των αλκυνίων

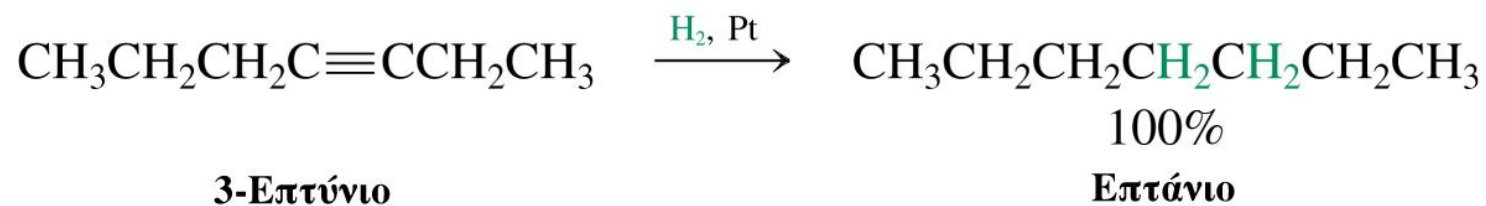
Προσθήκη αντιδραστηρίων A-B



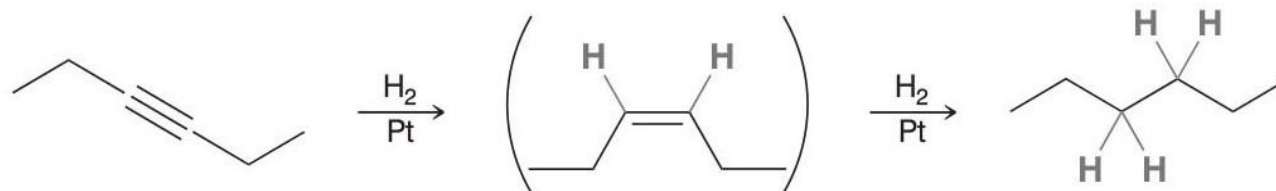
1. Αναγωγή των αλκυνίων: Προσθήκη Υδρογόνου

1A. Καταλυτική υδρογόνωση

Πλήρης υδρογόνωση: Υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου και παρουσία καταλύτη Pt ή Pd τα αλκύνια δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό και τελικά οδηγούν σε αλκάνια.

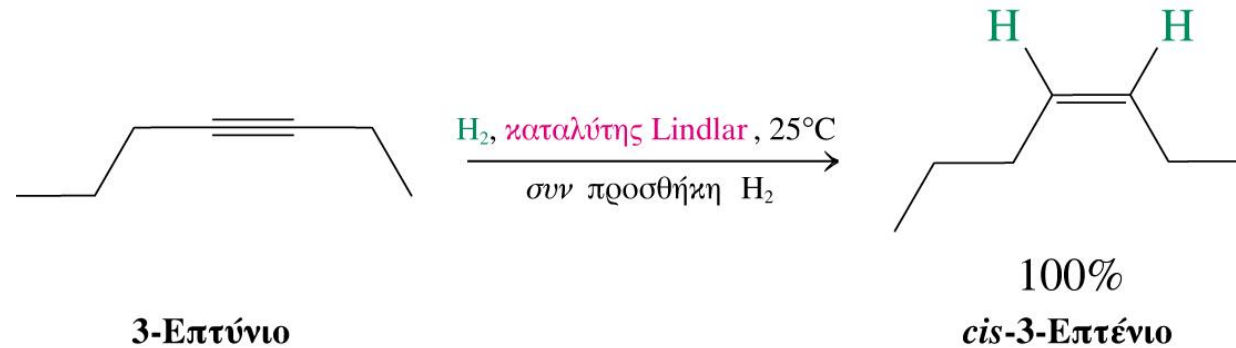


Το ενδιάμεσα σχηματιζόμενο *cis*-αλκένιο είναι περισσότερο δραστικό σε περαιτέρω υδρογόνωση από το αρχικό αλκύνιο και δεν απομονώνεται



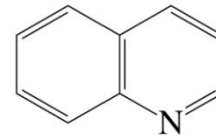
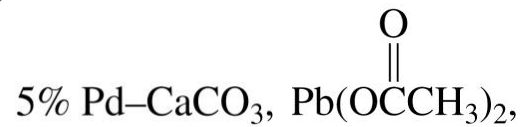
Μερική Αναγωγή των αλκυνίων

1B. Στερεοεκλεκτική σύνθεση *cis*-αλκενίων: Υδρογόνωση με καταλύτη Lindlar

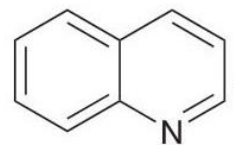


Δηλητηριασμένοι
καταλύτες:

Καταλύτης Lindlar



Κινολίνη



Κινολίνη

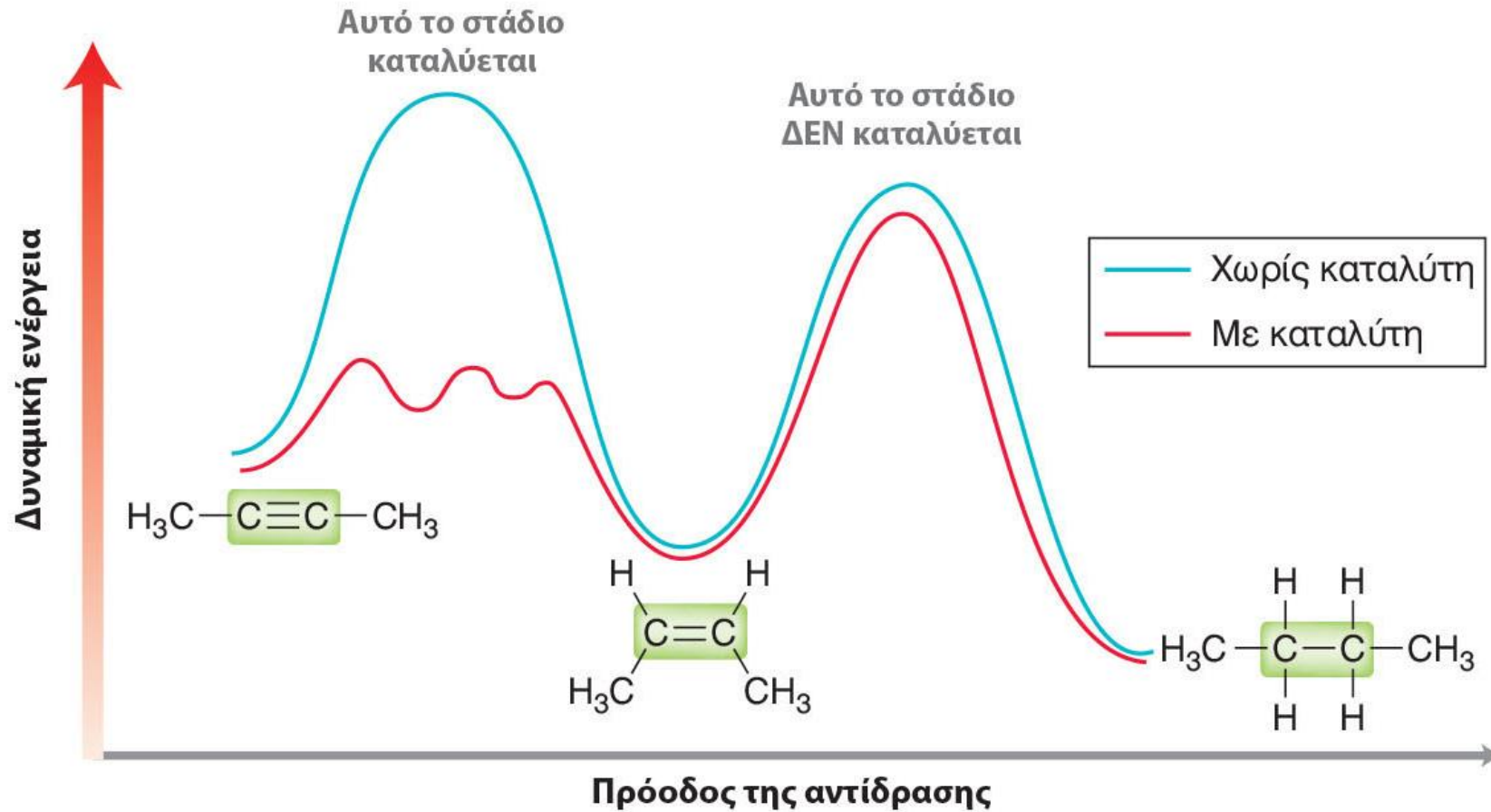


Καταλύτης P-2:

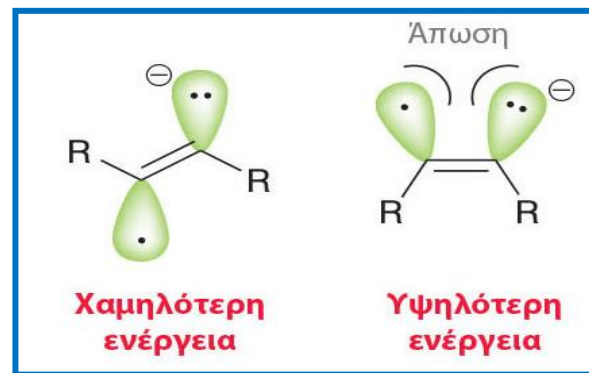
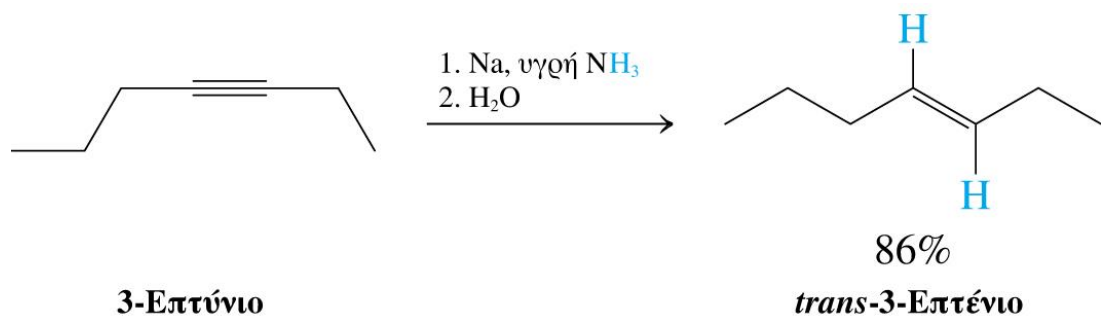
Σύμπλοκο νικελίου-βορίου (Ni₂B)

- Ανάγεται μόνο ο ένας π-δεσμός
- Η προσθήκη του H₂ είναι μία συν διαδικασία

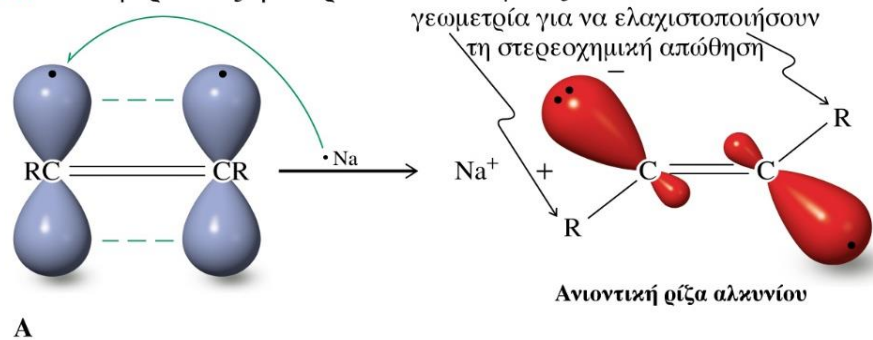
Ενεργειακό διάγραμμα υδρογόνωσης καταλυόμενης από δηλητηριασμένο καταλύτη



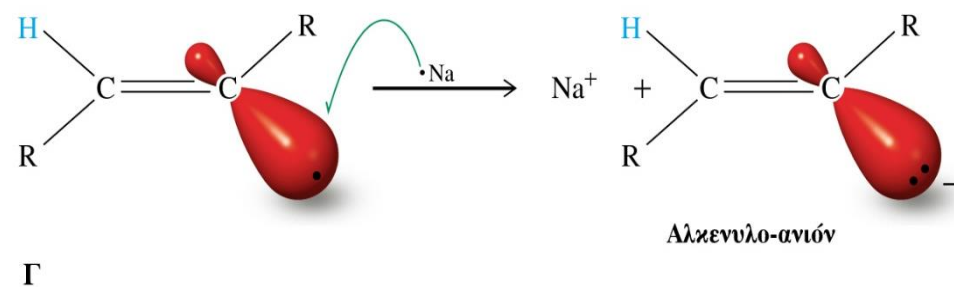
1Γ. Μετατροπή προς *trans*-αλκένια: Αναγωγή με διαλυόμενο μέταλλο (Na σε υγρή αμμωνία). Η αντίδραση περιλαμβάνει δύο διαδοχικές αναγωγές ενός ηλεκτρονίου.



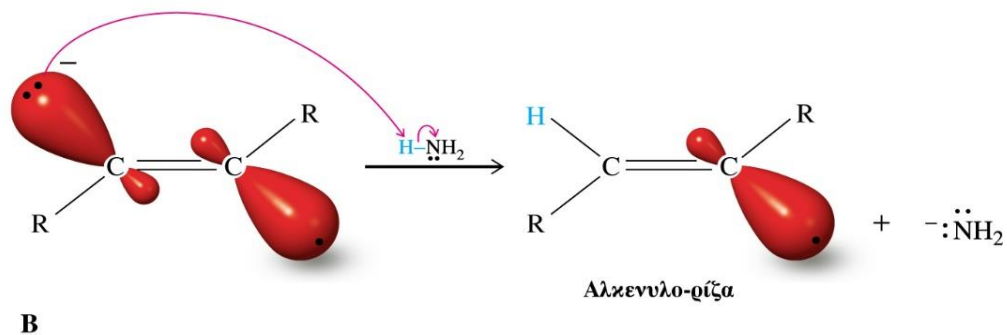
Στάδιο 1. Μεταφορά ενός ηλεκτρονίου



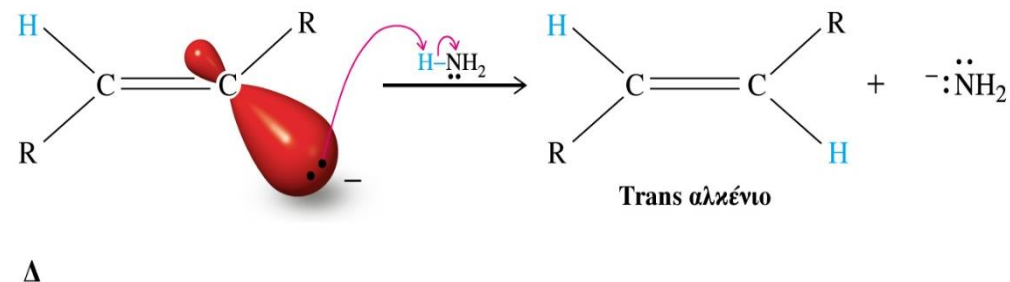
Στάδιο 3. Δεύτερη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου



Στάδιο 2. Πρώτη πρωτονίωση



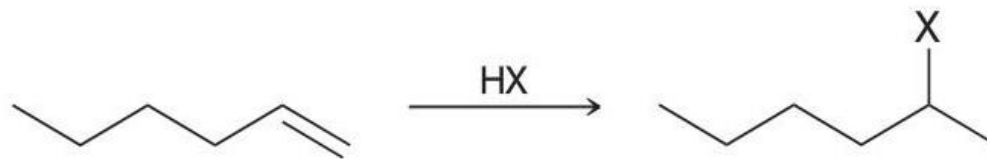
Στάδιο 4. Δεύτερη πρωτονίωση



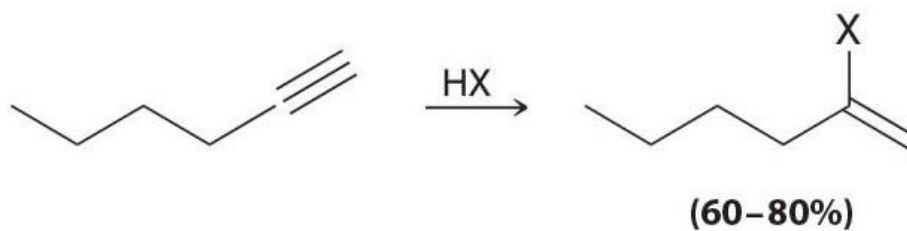
2. Ηλεκτρονιόφιλη Προσθήκη Υδραλογόνου

Προσθήκη *Markovnikov*: Το αλογόνο εισάγεται στην περισσότερο υποκατεστημένη θέση

Σε αλκένιο

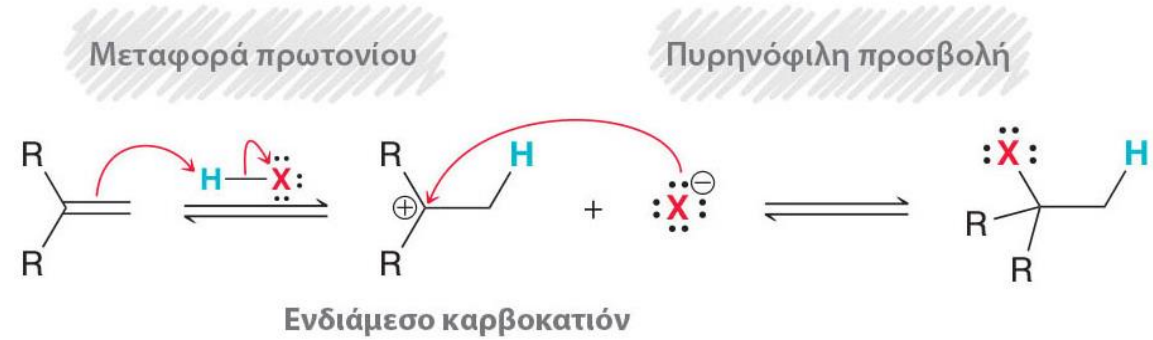


Σε αλκύνιο

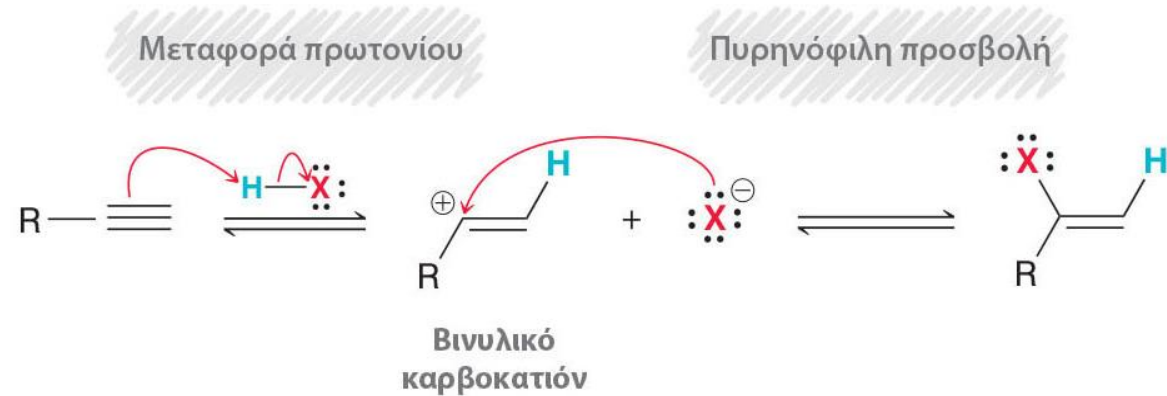


Μηχανισμός Προσθήκης υδραλογόνου

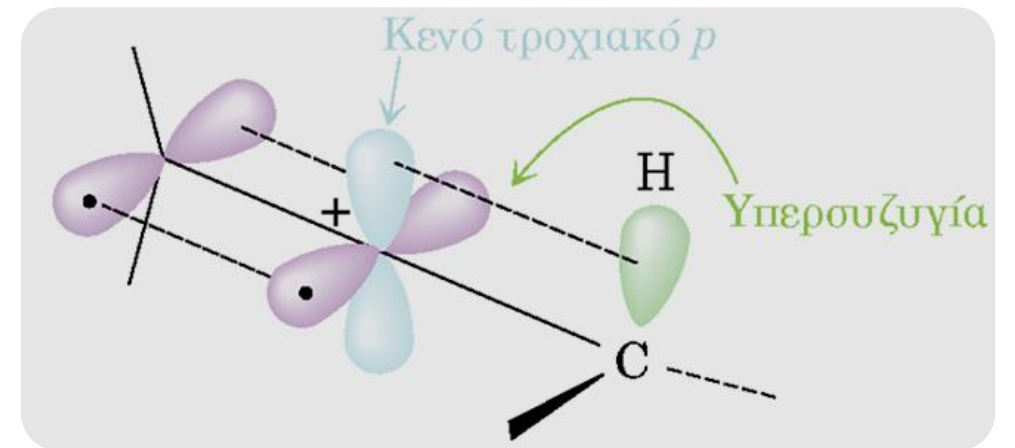
Προσθήκη σε αλκένιο



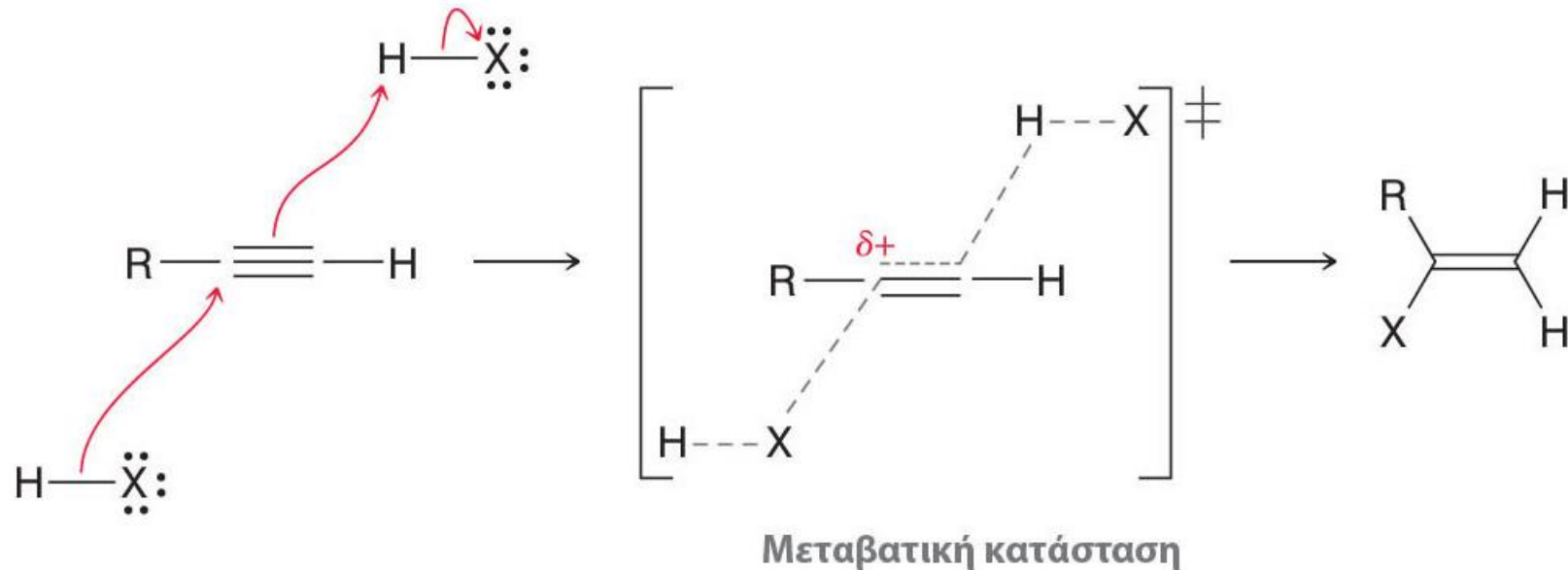
Προσθήκη σε αλκύνιο



Βινυλικό καρβοκατιόν: *sp*-υβριδισμένο. Το κατιοντικό άτομο άνθρακα σταθεροποιείται λόγω υπερσυζυγίας του κενού *p* τροχιακού με κάποιον γειτονικό δεσμό C-H.

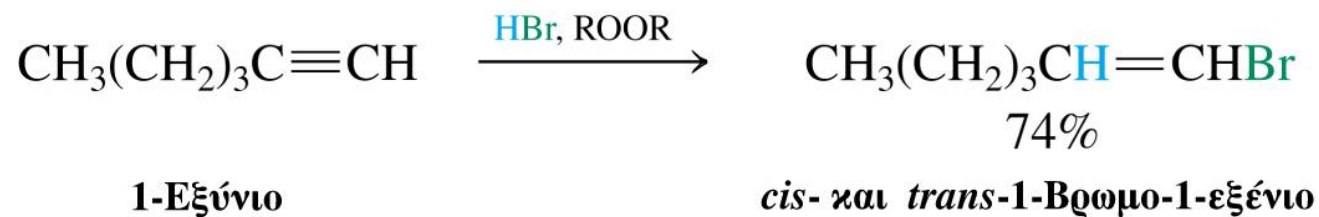
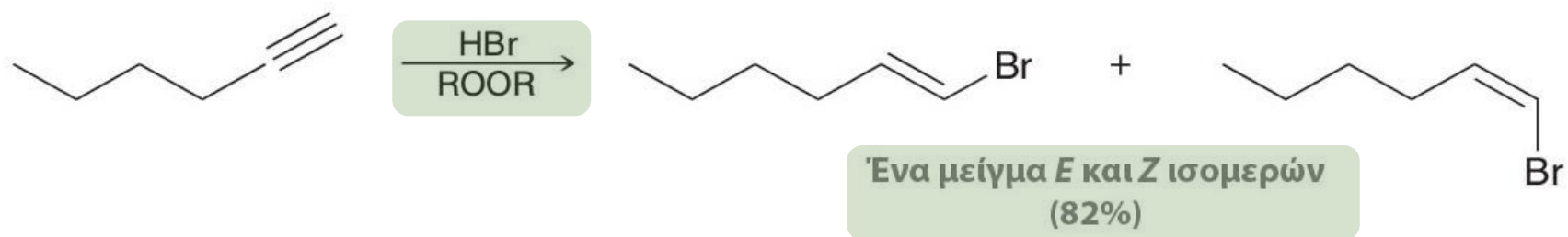


Εναλλακτικός μηχανισμός: τριμοριακή διαδικασία χωρίς τη μεσολάβηση βινυλικού καρβοκατιόντος. Υποστηρίζεται από την παρατηρούμενη σε πολλές περιπτώσεις εξίσωση της ταχύτητας τρίτης τάξης : $\text{Ταχύτητα} = k [\text{αλκύνιο}] [\text{HX}]^2$

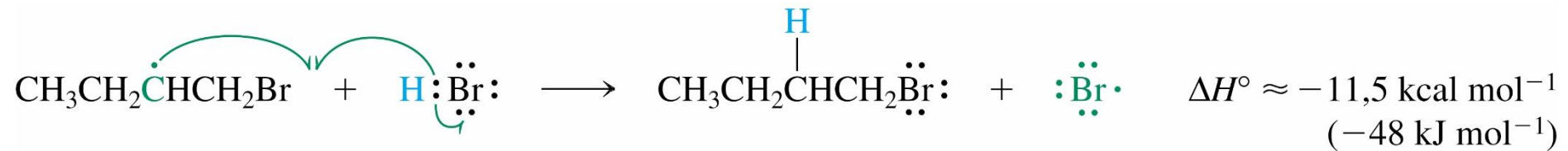


3. Προσθήκη υδραλογόνου παρουσία υπεροξειδίων (αντι-Markovnikov)

Προσθήκη HBr παρουσία υπεροξειδίων λαμβάνει χώρα με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.

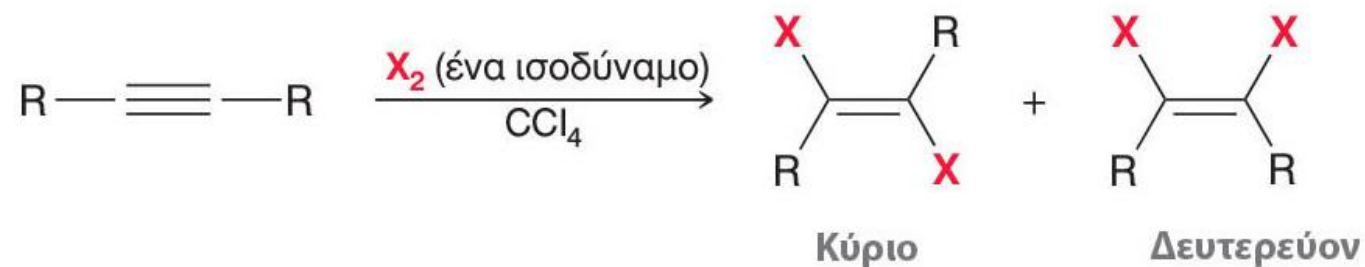


Μηχανισμός υδροβρωμίσωσης αλκενίου με ρίζες



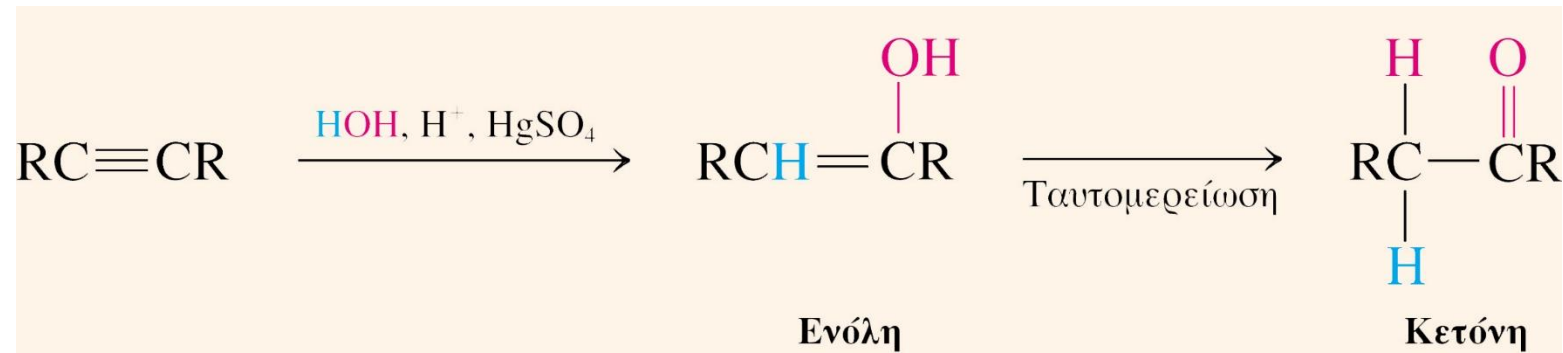
4. Αλογόνωση αλκυνίων

Προσθήκη αλογόνου: Προκύπτουν γειτονικά διαλογοαλκένια και τετρααλογοαλκάνια

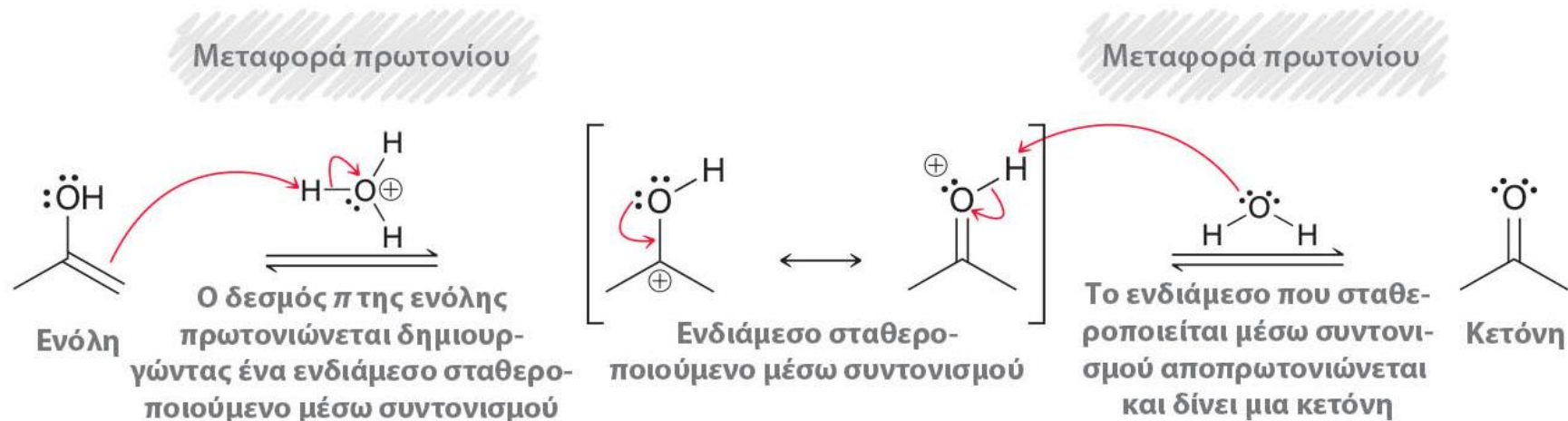


5. Ενυδάτωση αλκυνίου

- Κατάλυση από ιόντα υδραργύρου
- Ακολουθείται ο κανόνας του **Markovnikov**
- Προκύπτουν **κετόνες**

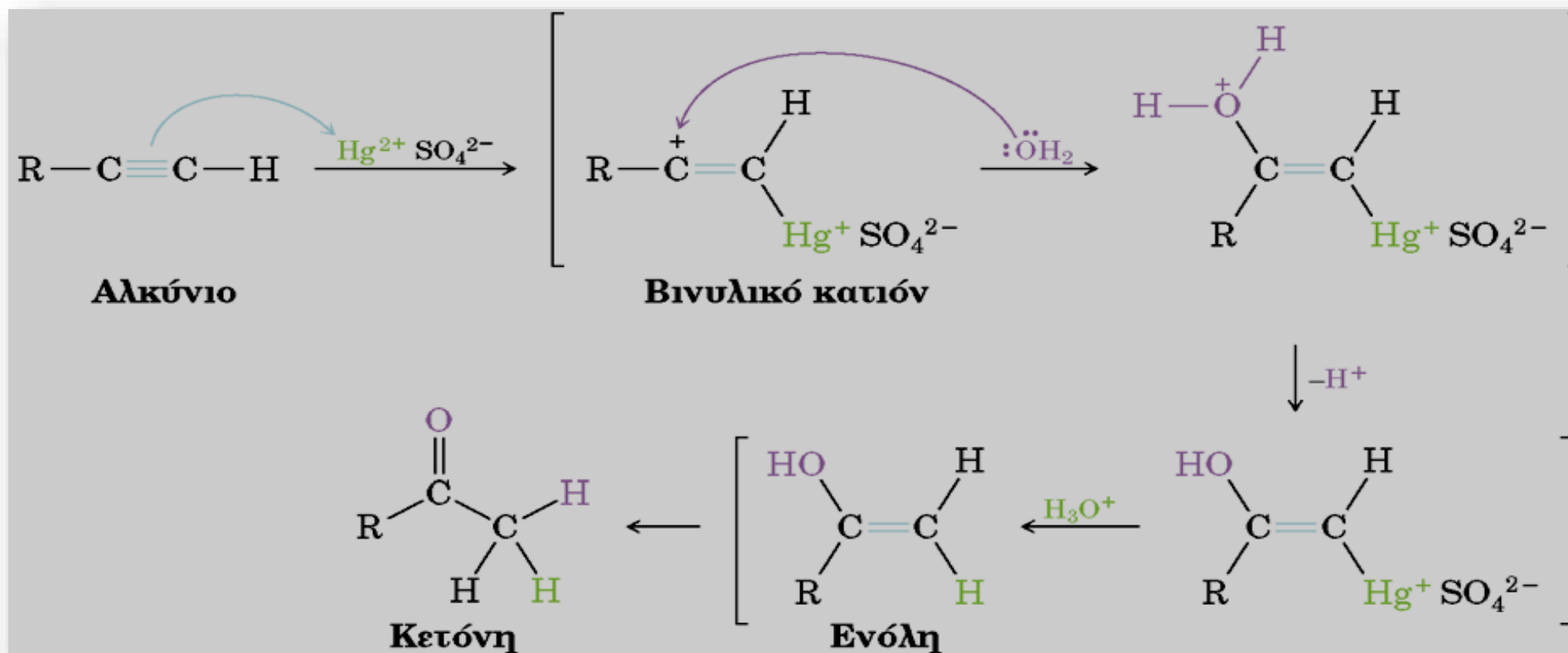


Ταυτομέρεια ενόλης-κετόνης

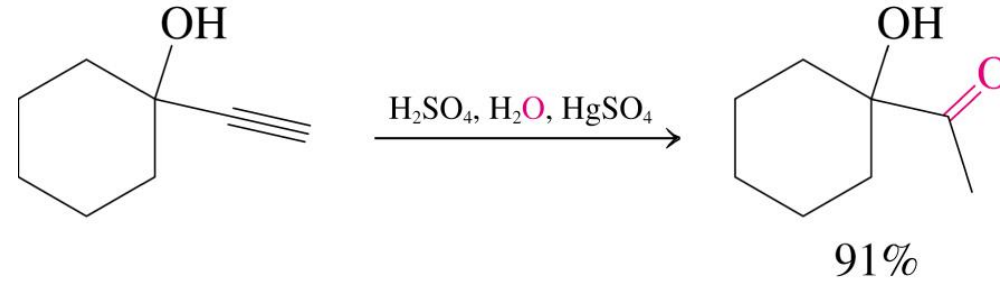


Μηχανισμός Ενυδάτωσης αλκυνίου

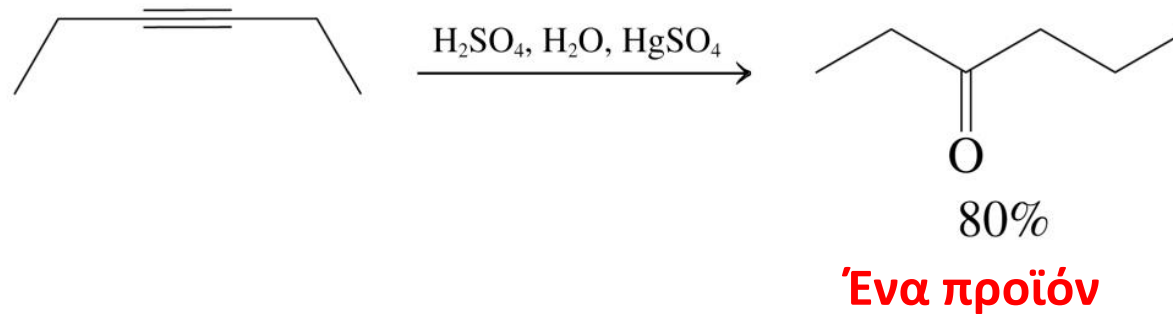
ΔΕΝ μεσολαβεί σχηματισμός κυκλικών ιόντων υδραργυρωνίου, όπως συμβαίνει με τα αλκένια, αλλά ξεκάθαρων βινυλικών κατιόντων.



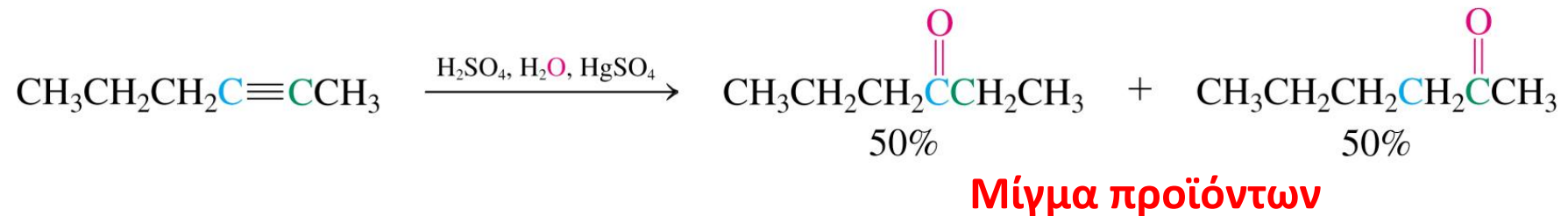
Ενυδάτωση τερματικού αλκυνίου



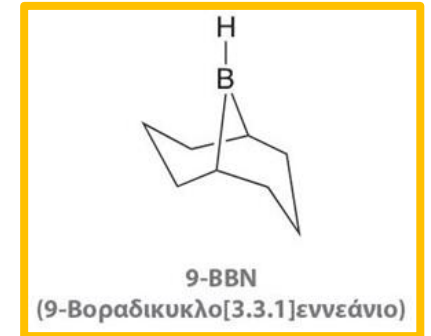
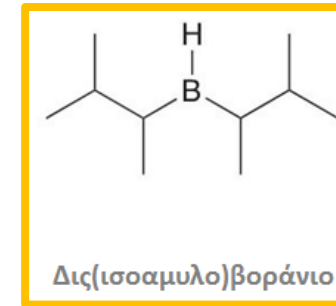
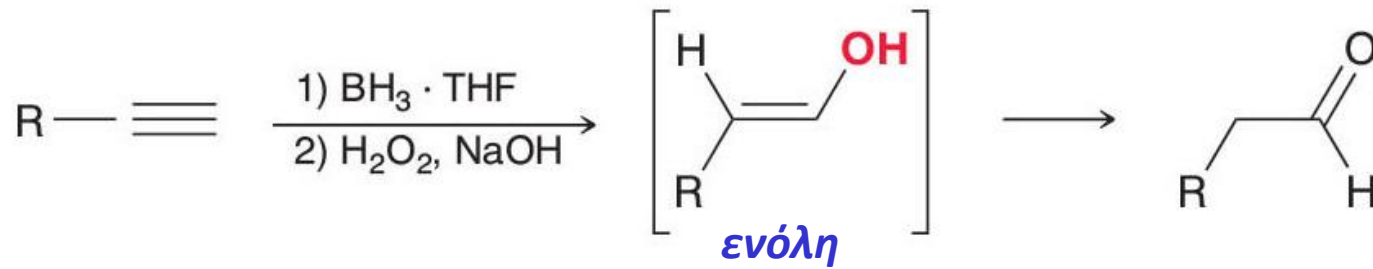
Ενυδάτωση εσωτερικού συμμετρικού αλκυνίου



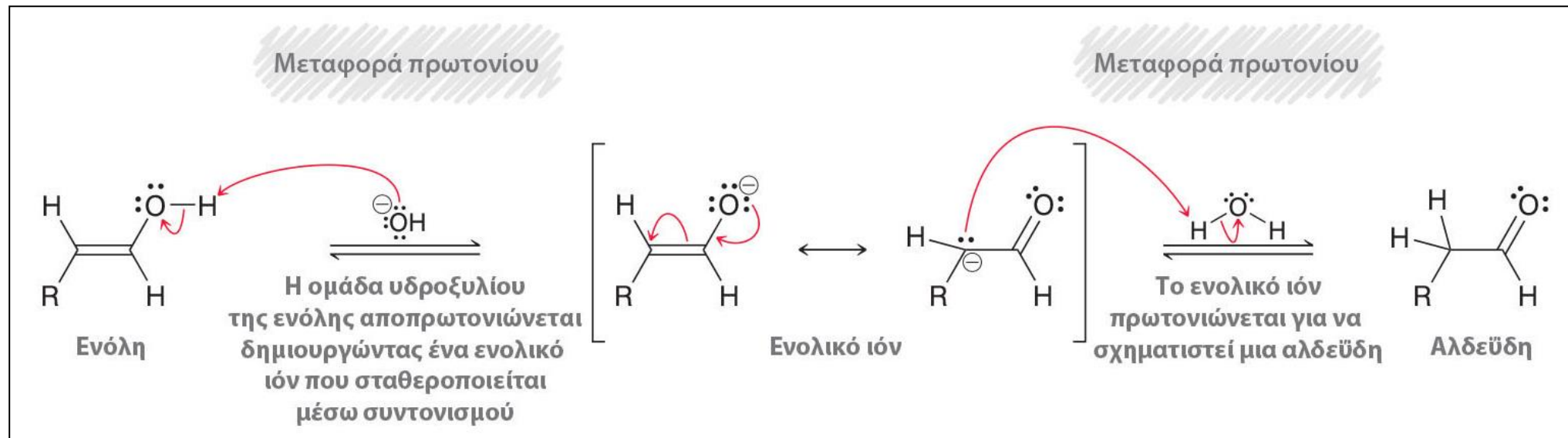
Ενυδάτωση εσωτερικού μη συμμετρικού αλκυνίου



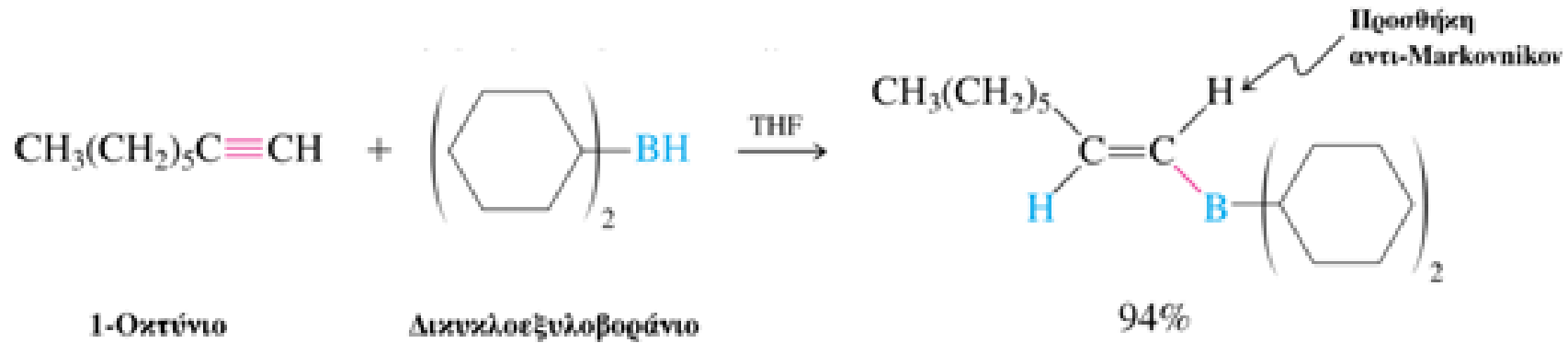
6. Υδροβορίωση - Οξείδωση αλκυνίων (αντι-Markovnikov ενυδάτωση)



Ταυτομερείωση ενόλης-αλδεΐδης καταλυόμενη από βάση

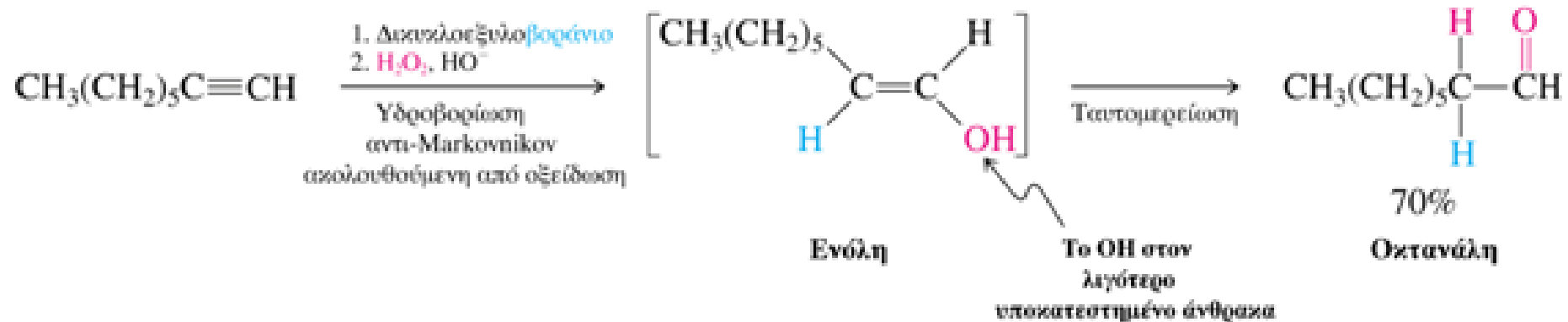


Υδροβορίωση τερματικού αλκυνίου



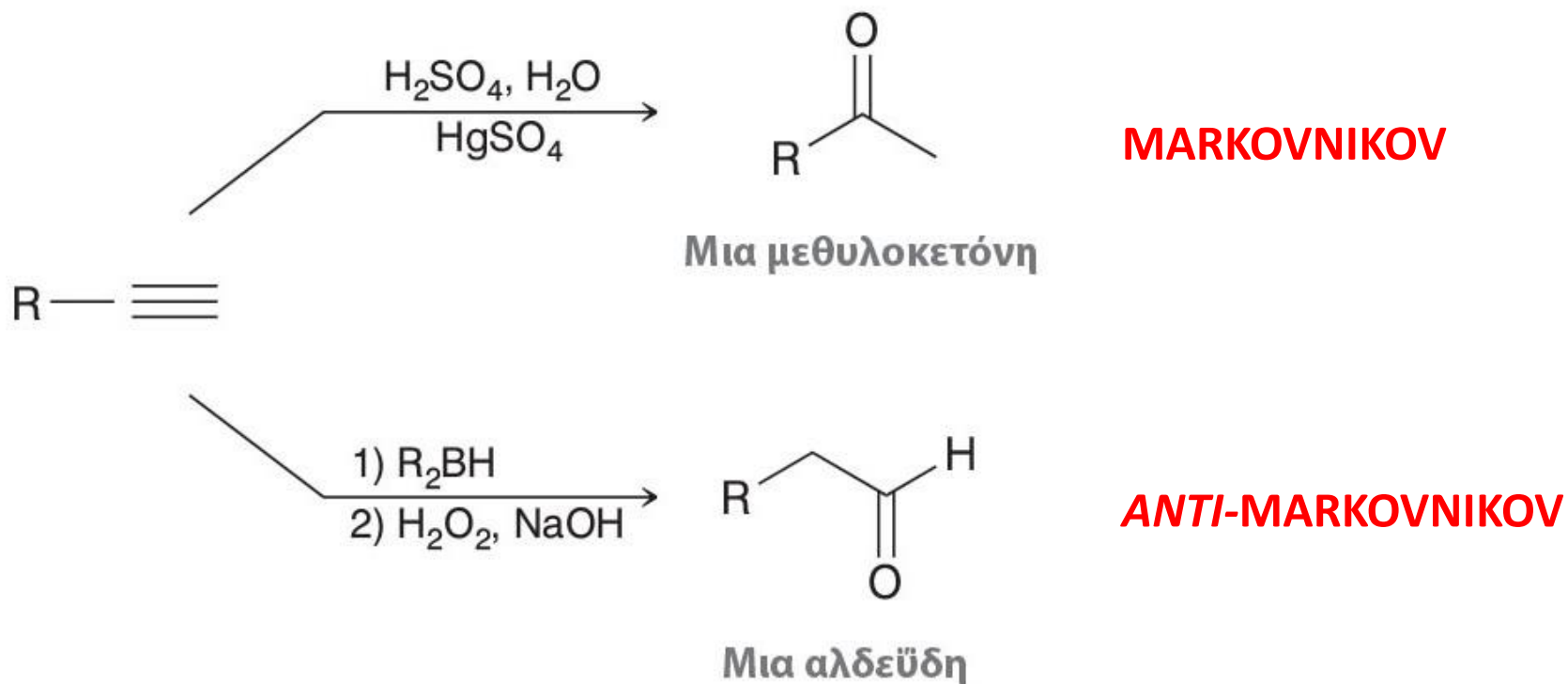
Η χρήση ογκωδών διακυλοβορανίων R_2BH , αντί του απλού βορανίου BH_3 , αποτρέπει την υδροβορίωση και του δεύτερου π -δεσμού που εναπομένει.

Υδροβορίωση-οξείδωση τερματικού αλκυνίου



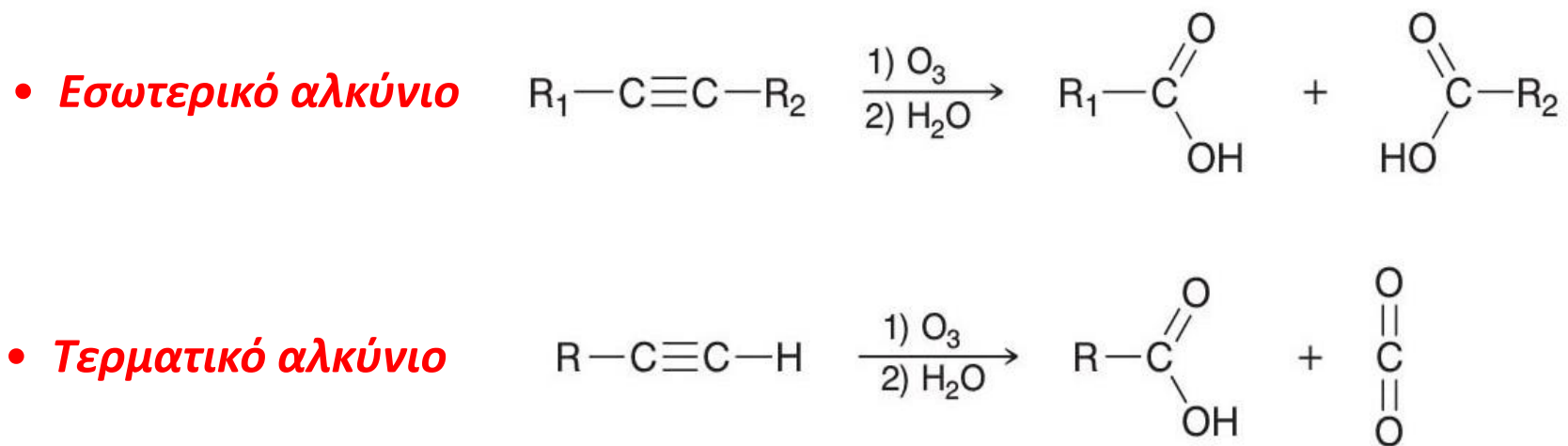
Ενυδάτωση τερματικού αλκυνίου

Έλεγχος της τοποχημείας της ενυδάτωσης των αλκυνίων

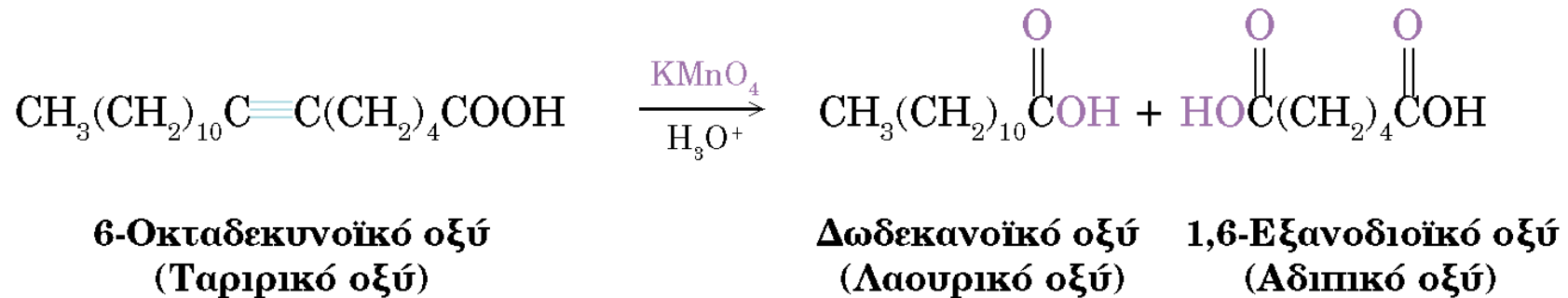


- Η άμεση ενυδάτωση με νερό και θειικό υδράργυρο οδηγεί στον σχηματισμό μεθυλοκετονών
- Η διαδοχική υδροβορίωση / οξείδωση οδηγεί στον σχηματισμό αλδεϊδών

7. Οζονόλυση (Οξειδωτική διάσπαση αλκυνίων)



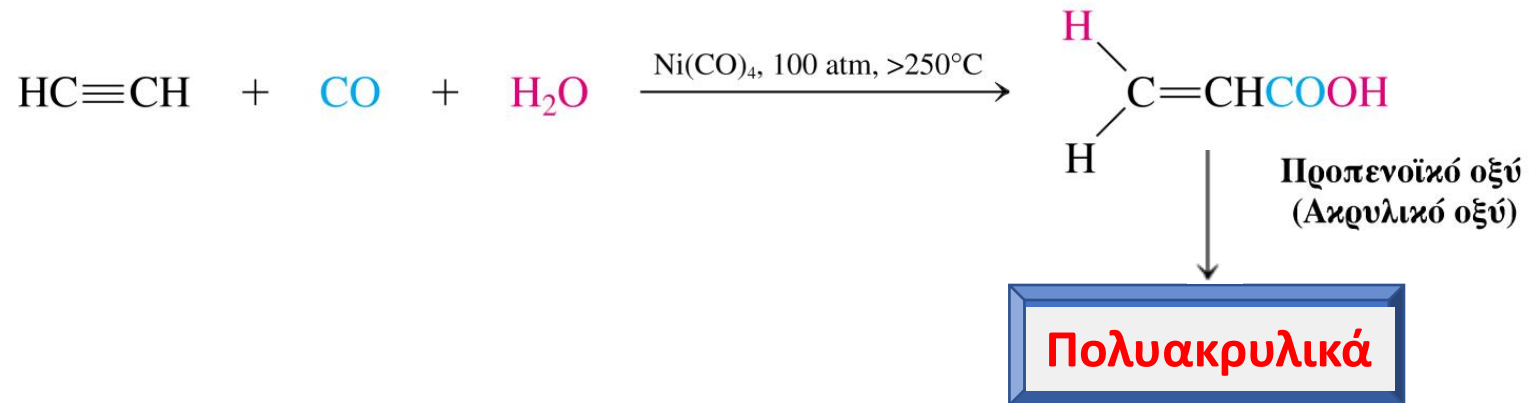
8. Επίδραση KMnO_4 (Οξειδωτική διάσπαση Αλκυνίων)



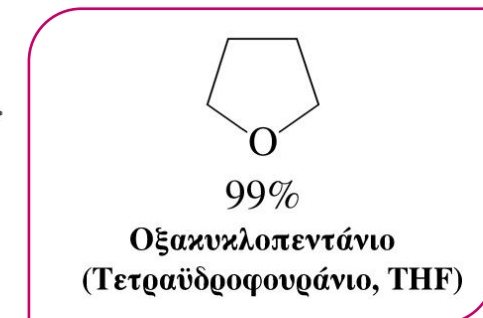
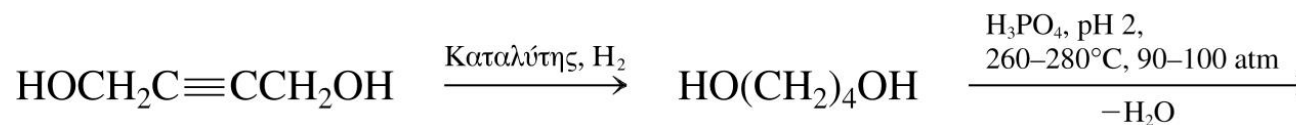
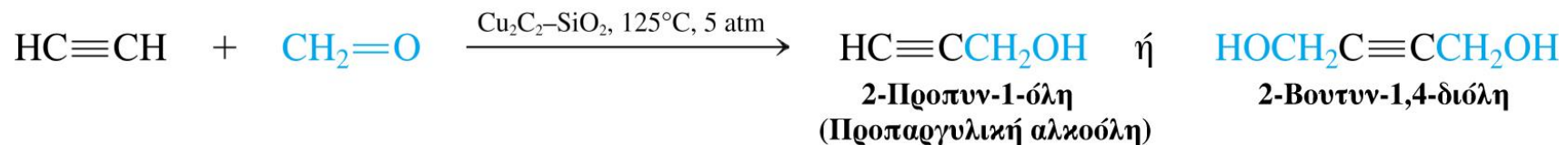
Εφαρμογή στον προσδιορισμό της δομής του ταριρικού οξέος

Ακετυλένιο: Βιομηχανική πρώτη ύλη

- Βιομηχανική παρασκευή ακρυλικού οξέος από αιθύνιο

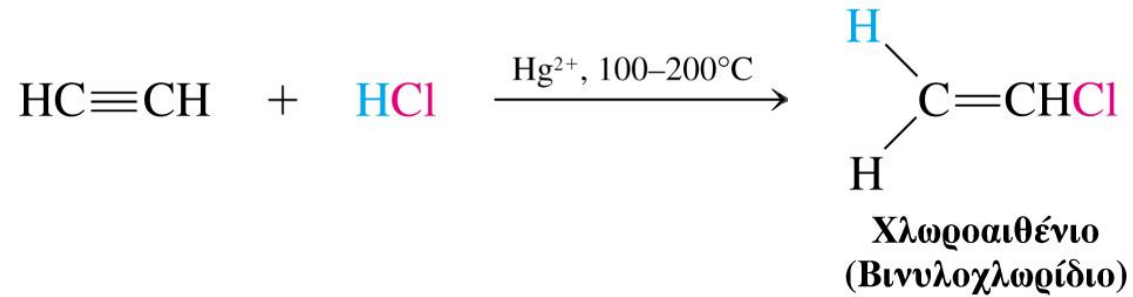


- Βιομηχανική παρασκευή τετραϋδροφουρανίου

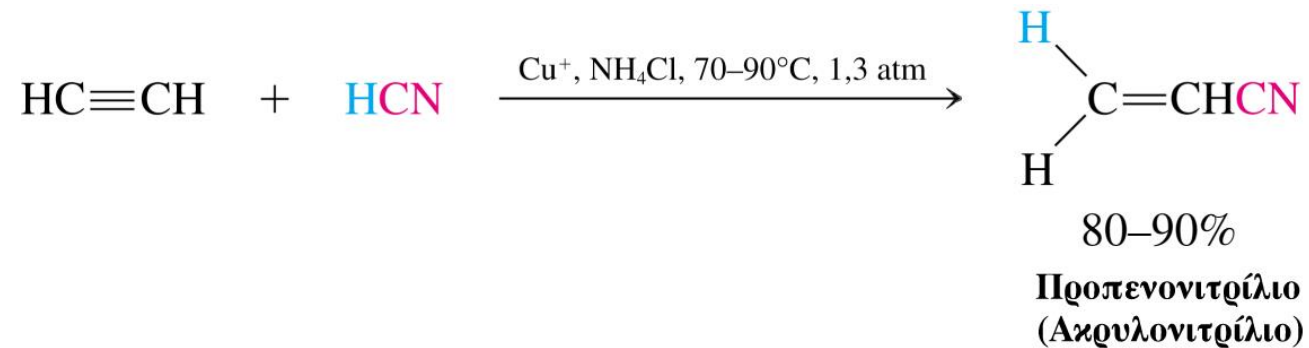


- Βιομηχανική παρασκευή βινυλοχλωριδίου

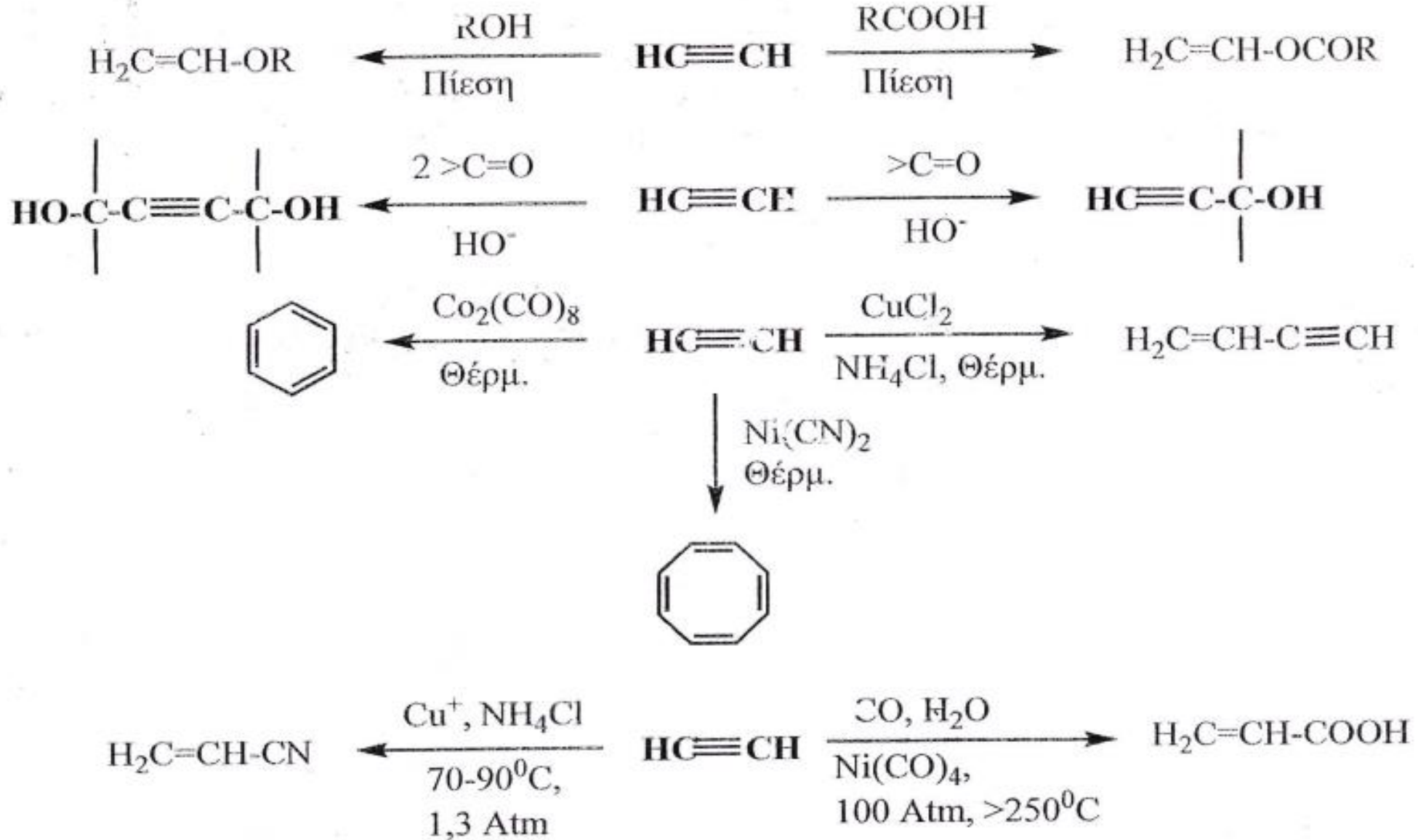
Χρήση στην κατασκευή σωλήνων



- Βιομηχανική παρασκευή ακρυλονιτριλίου



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟΥ



ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ

