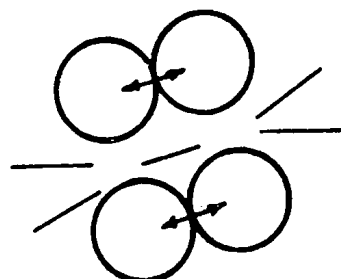
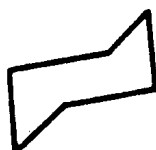
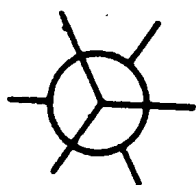
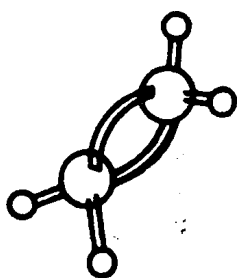


Α. Χ. ΚΟΣΜΑΤΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Γ. Α. ΠΗΛΙΔΗ
ΛΕΚΤΟΡΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΒΑΣΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ



ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1984



542
κ02

Φ.Σ.

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000041995



αρ. 616. 133451

Α. Χ. ΚΟΣΜΑΤΟΥ

**ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

Γ. Α. ΠΗΛΙΔΗ

**ΛΕΚΤΟΡΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

ΒΑΣΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1984



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Οργανική Χημεία είναι ένας κλάδος της Χημείας με τον οποίον ασχολείται συνεχώς ένας χημικός τόσο στις σπουδές του όσον και στην εξάσκηση του επαγγέλματός του. Αυτός είναι ο λόγος που την καθιστά ένα από τα βασικότερα μαθήματα.

Ο φοιτητής της Χημείας που έρχεται στο Πανεπιστήμιο από το Λύκειο, ενώ έχει κάποιες στοιχειώδεις γνώσεις από τη Γενική Χημεία, συνήθως υστερεί, αν δεν έχει πολλές φορές εσφαλμένες αντιλήψεις, στα θέματα που εξετάζει η Οργανική Χημεία.

Έτσι ο φοιτητής της Χημείας εκκαλείτο στο Β' έτος των σπουδών του, να μάθει τις βασικές και απαραίτητες πρώτες έννοιες του μαθήματος αυτού και αμέσως, μέσα σε λίγο χρόνο, πριν προφθάσει να εξοικειωθεί μ' αυτές, έπρεπε να εμβαθύνει και συγχρόνως να αποκτήσει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες που χρειάζεται να γνωρίζει ένας Χημικός.

Αυτό οδηγούσε σε σύγχυση και πολλές φορές σε τραυματικές εμπειρίες από την επαφή του με το μάθημα αυτό.

Ως προσπάθεια να βοηθηθεί ο φοιτητής ώστε να αποφύγει αυτές τις δυσκολίες, έγινε η εισαγωγή στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων του μαθήματος της Βασικής Οργανικής Χημείας στο Β' εξάμηνο του Α' έτους σπουδών και γράφηκε το βιβλίο αυτό.

Εκφράζονται ευχαριστίες στους κ.κ. Π. Κύρκο και Π. Παπαδόπουλο για τα σχήματα και την κ. Ν. Παπαστεργίου για τη δακτυλογράφηση.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελ.
Πρόλογος	III
I. Είδη δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα σε οργανικές ενώσεις	1
1. Η έννοια του τροχιακού. Ο σ-δεσμός	1
2. Υβριδοποιημένα τροχιακά	5
3. Ο απλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα	7
4. Ο διπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα	9
5. Ο τριπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα	13
Περίληψη	15
Ασκήσεις	17
II. Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες	18
1. Άκυκλοι και κυκλικοί υδρογονάνθρακες. Ονοματολογία και συντακτικά ισομερή	18
2. Εύρευση μοριακού τύπου μιας οργανικής ενώσεως	20
3. Διάταξη άκυκλων και κυκλικών αλκανίων στο χώρο	21
4. Φυσικές ιδιότητες των αλκανίων	25
5. Αντιδράσεις των αλκανίων και στερεοχημεία αυτών	27
Περίληψη	36
Ασκήσεις	38
III. Άκυκλα και κυκλικά αλκένια και αλκίνια	40
1. Ονοματολογία. Φυσικές ιδιότητες	40
2. Παρασκευές αλκενίων και αλκινίων	41
3. Αντιδράσεις αλκενίων και αλκινίων	42
4. Αλκένια και αλκίνια με τάση δακτυλίου	47
Περίληψη	52
Ασκήσεις	54
IV. Διένια και πολυένια	57
1. Ονοματολογία	57
2. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των 1,3-διενίων	58



VI	Σελ.
3. Αντιδράσεις των πολυενίων. Πολυμερισμός	62
4. Η δομή των κουμουλενίων	65
Περίληψη	66
Ασκήσεις	68
V. Αρωματικές ενώσεις	70
1. Ονοματολογία	70
2. Η δομή του βενζολίου	72
3. Μία σύντομη ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων	75
4. Αντιδράσεις του βενζολίου	77
Περίληψη	83
Ασκήσεις	85
VI. Παράγωγα των αλκανίων	87
1. Μερικές βασικές έννοιες κινητικής	87
2. Οπτική ισομέρεια	89
3. Η πυρηνόφιλη αλειφατική υποκατάσταση	91
4. Παρασκευαστική χρησιμότητα της πυρηνόφιλης αλειφατικής υποκαταστάσεως	94
Αλκοόλες	94
Θειοαλκοόλες	97
Αιθέρες	98
Θειοαιθέρες	99
Αμίνες	100
Περίληψη	103
Ασκήσεις	105
VII. Παράγωγα αρωματικών ενώσεων	108
1. Αλογονούχες αρωματικές ενώσεις	108
2. Φαινόλες	108
3. Νιτροενώσεις. Αρωματικές αμίνες	109
Περίληψη	111
Ασκήσεις	112
VIII. Αλδεύδες και κετόνες	113
1. Ονοματολογία	113
2. Η δομή της καρβονυλικής ομάδας	114
3. Η δραστηριότητα της καρβονυλικής ομάδας	115
Περίληψη	122



	Σελ.
Ασκήσεις	123
IX. Καρβοξυλικά οξέα και παράγωγα αυτών	125
1. Ονοματολογία	125
2. Η δομή της καρβοξυλικής ομάδας	126
3. Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων από αντιδράσεις της καρβοξυλικής ομάδας	127
4. Πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις στην καρβοξυλική ομάδα	128
5. Υποκατάσταση στην ομάδα R των καρβοξυλικών οξέων	131
Περίληψη	135
Ασκήσεις	136
X. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην οργανική χημεία	139
1. Μερικές βασικές έννοιες των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής	139
2. Οι αριθμοί οξειδώσεως του άνθρακα στις οργανικές ενώσεις	140
Περίληψη	145
Ασκήσεις	146
XI. Επίδραση υποκαταστατών στις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων	148
1. Επίδραση υποκαταστατών στην οξύτητα και βασικότητα οργανικών οξέων και βάσεων	148
2. Επίδραση υποκαταστατών σε οργανικές αντιδράσεις	152
Περίληψη	157
Ασκήσεις	158
XII. Ετεροκυκλικές ενώσεις	160
1. Πυρρόλιο, θειοφαίνιο και φουράνιο	161
2. Πυριδίνη, πυρύλιο, πυριμιδίνη, κινολίνη	162
Περίληψη	111
Ασκήσεις	166
Γενικές ασκήσεις	168
Βιβλία για περισσότερη μελέτη	179
Ευρετήριο	180



Ι. ΕΙΔΗ ΔΕΣΜΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Η διαφορετική δομή των ηλεκτρονιακών στιβάδων των ατόμων καθορίζει διαφορετικά είδη δεσμών. Έτσι π.χ. τα μέταλλα, που βρίσκονται στο αριστερό μέρος του περιοδικού συστήματος των στοιχείων, αντιδρούν με τα αλογόνα, που βρίσκονται στην 7η ομάδα αυτού, με σχηματισμό αλάτων. Στο κρυσταλλικό πλέγμα των αλάτων κατιόντα και ανιόντα συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (ετεροπολικός δεσμός). Στα μέταλλα επιτυγχάνεται η συγκράτηση των μεταλλικών κατιόντων διά μέσου του ευκίνητου «ηλεκτρονιακού αερίου» (μεταλλικός δεσμός). Στις οργανικές ενώσεις τα άτομα που συμμετέχουν σ' ένα δεσμό συγκρατούνται με σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς όπως τα άτομα υδρογόνου στο μόριό του.

1. Η έννοια του τροχιακού. Ο σ-δεσμός

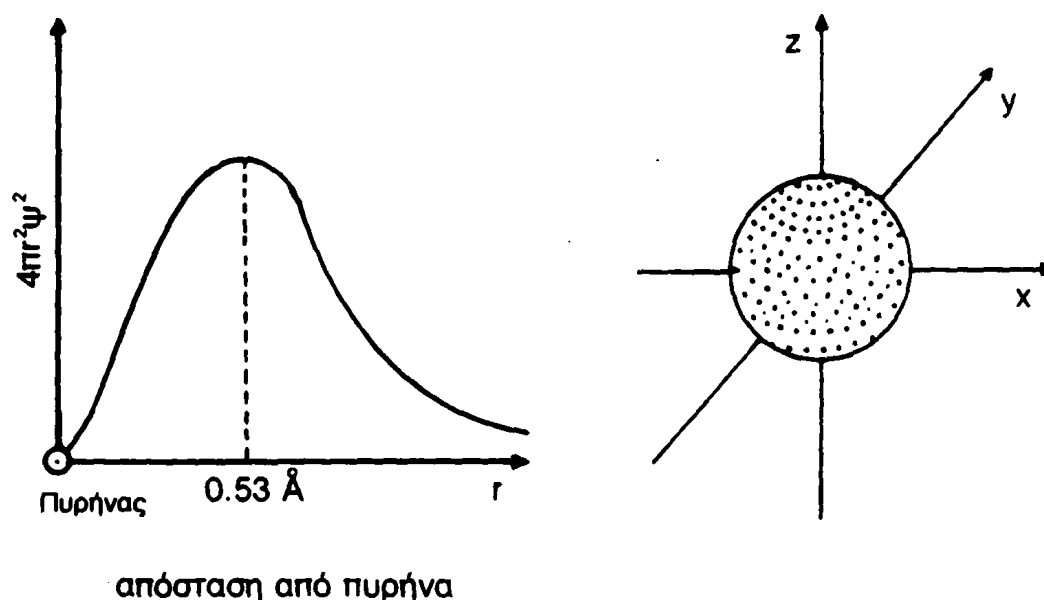
Κατά την ηλεκτρονιακή θεωρία του N. Bohr τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ορισμένες κυκλικές ή ελλειπτικές τροχιές σύμφωνα με τις οποίες καθορίζεται η θέση και η ενέργειά τους. Η θεωρία αυτή δεν είναι χρήσιμη για την περιγραφή των χημικών δεσμών, διότι όπως ορίζει η αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg δεν είναι δυνατόν να γίνει συγχρόνως με ακρίβεια προσδιορισμός της θέσεως και της ορμής ενός σωματιδίου. Η κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα είναι δυνατόν να περιγραφεί με έναν τρόπο που βασίζεται στην κυματική φύση αυτού.

Σε κάθε ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας αντιστοιχεί μία καθορισμένη κυματική συνάρτηση ψ . Αυτή μπορεί, εξαρτώμενη από τις συντεταγμένες του χώρου x, y, z , να παίρνει θετικές ή αρνητικές τιμές και έχει για κάθε ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας μία καθορισμένη συμμετρία.

Ένας ακριβής όμως υπολογισμός των συναρτήσεων ψ απαιτεί ακόμη και για μικρά άτομα με λίγα ηλεκτρόνια πολύπλοκες μαθηματικές επεξεργασίες, πράγμα που εδώ καθιστά αναγκαίο τον περιορισμό σε πολύ απλές ποιοτικές σχέσεις.



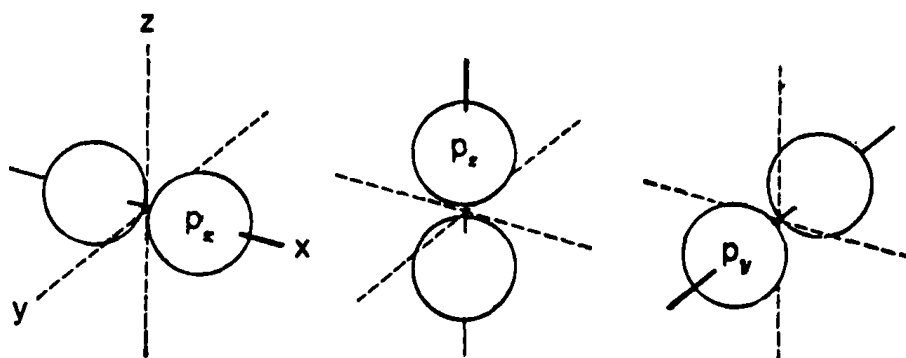
Μια σαφή εικόνα του ηλεκτρονίου στις εξωτερικές στιβάδες προσφέρει η εξέταση της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που είναι το μέτρο της πιθανότητας να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μία καθορισμένη θέση στο χώρο. Αυτή η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι ανάλογη προς το τετράγωνο της συναρτήσεως ψ . Ενώ η συνάρτηση ψ μπορεί να έχει θετικές ή αρνητικές τιμές η ψ^2 είναι πάντα πραγματική και θετική ή ίση με μηδέν και παριστάνει την πιθανότητα Π ευρέσεως του ηλεκτρονίου σε μία καθορισμένη θέση στο χώρο δηλ. $\Pi = \int \psi^2 (r, \theta, \varphi)$, όπου r, θ, φ οι πολικές συντεταγμένες.



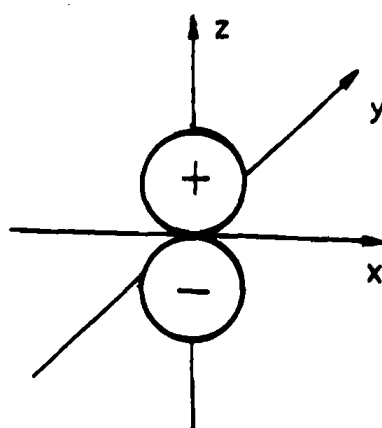
Σχήμα 1. Γραφική μεταβολή της πιθανότητας ευρέσεως του ηλεκτρονίου σε συνάρτηση με την απόσταση r από τον πυρήνα για το 1s ηλεκτρόνιο και παράσταση s τροχιακού.

Η πιθανότητα παραμονής των ηλεκτρονίων στο χώρο σχετίζεται με τα τροχιακά. Τα τροχιακά αντιπροσωπεύουν, με 90% πιθανότητα, το χώρο στον οποίο μπορεί να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο ή με άλλα λόγια το χώρο όπου το ηλεκτρόνιο παραμένει το 90% του χρόνου. Το τροχιακό ενός s-ηλεκτρονίου έχει σφαιρική συμμετρία (σχ. 1), διότι για τα s-ηλεκτρόνια η συνάρτηση ψ εξαρτάται μόνο από την απόσταση r του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα. Έχει υπολογισθεί ότι το 1s ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου, έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να παραμένει σε απόσταση $0,53 \text{ \AA}$ από τον πυρήνα, τιμή που συμπίπτει ακριβώς με την ακτίνα της 1ης ηλεκτρονιακής τροχιάς κατά Bohr.





Σχήμα 2. Παράσταση τροχιακών για τα 2p-ηλεκτρόνια.



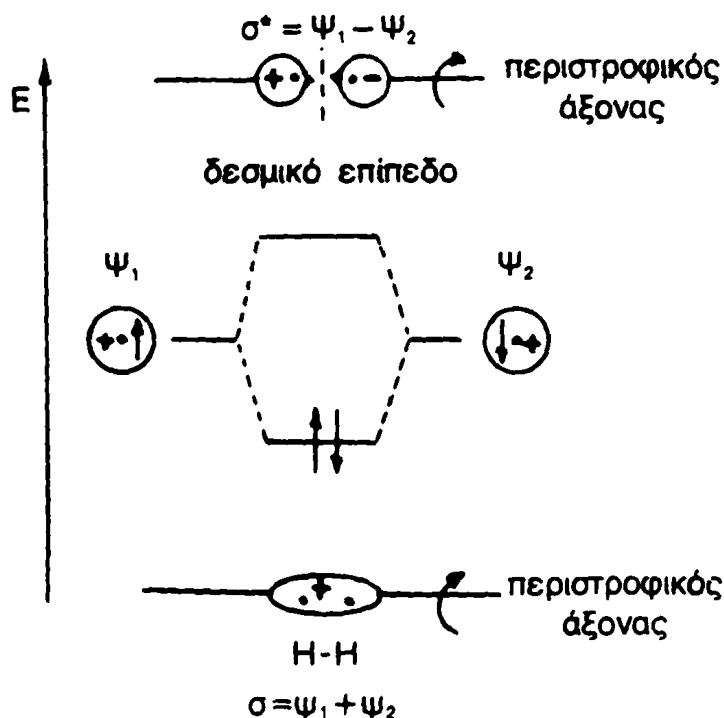
Σχήμα 3. Συμβολισμός του σημείου της συναρτήσεως ψ για ένα ηλεκτρόνιο σ' ένα p_z -τροχιακό. Το σημείο της ψ συναρτήσεως αλλάζει κατά τη διάβαση του δεσμικού επιπέδου.

Τα 2p-τροχιακά έχουν μικρότερη συμμετρία, η δε κυματική εξίσωση γι' αυτά είναι πολυπλοκώτερη και εξαρτάται, εκτός από την απόσταση r και από τη δεύτερη πολική συντεταγμένη, τη γωνία θ . Τα 2p-τροχιακά παριστάνονται με δύο εφαιπόμενες σφαίρες, που ανάλογα με τον προσανατολισμό τους ως προς τις καρτεσιανές συντεταγμένες x , y , z , χαρακτηρίζονται σαν $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (σχ. 2). Σε κάθε ένα από αυτά τα ατομικά τροχιακά μπορούν να υπάρχουν μέχρι δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin.

Ενώ οι ψ συναρτήσεις των 1s-τροχιακών έχουν θετικό (+) σημείο, πράγμα που σημαίνει ότι έχουμε κύμα μιας φάσεως, οι συναρτήσεις των 2p-τροχιακών έχουν ένα δεσμικό επίπεδο (Nodal plane) και το σημείο αλλάζει κατά τη διάβαση αυτού (σχ. 3 για το p_z -τροχιακό). Στο

δεσμικό επίπεδο η συνάρτηση ψ έχει τιμή ίση με μηδέν, δηλαδή η πιθανότητα παραμονής του ηλεκτρονίου εκεί είναι ίση με μηδέν.

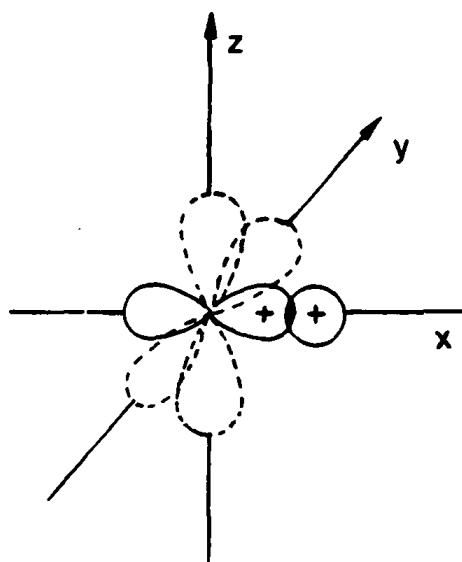
Σύμφωνα με την κβαντομηχανική η αλληλεπίδραση, δύο ατομικών τροχιακών, με ένα ηλεκτρόνιο το κάθε ένα, οδηγεί κατά την προσέγγισή τους σε μία επικάλυψη (overlap) μεταξύ των δύο τροχιακών και έτσι σε μία αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η επικάλυψη αυτή είναι δυνατή τόσο μεταξύ s-τροχιακών, όσο και μεταξύ p-τροχιακών ή s- και p-τροχιακών. Μία δεσμική αλληλεπίδραση των ατομικών τροχιακών γίνεται μόνον όταν οι αντίστοιχες ψ συναρτήσεις έχουν το ίδιο σημείο (είναι της αυτής φάσεως). Σ' αυτήν την περίπτωση σχηματίζεται ένα μοριακό τροχιακό, ένα σ-τροχιακό αν η επικάλυψη είναι μετωπική, του οποίου η στάθμη ενεργείας είναι χαμηλότερη από αυτή των ατομικών τροχιακών των ατόμων πριν την επικάλυψη. Το μοριακό αυτό τροχιακό ονομάζεται **δεσμικό μοριακό τροχιακό**. Η αλληλεπίδραση δύο ατομικών τροχιακών με ψ -συναρτήσεις αντίθετου σημείου παρέχει ένα **αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό** σ^* μ' ένα δεσμικό επίπεδο μεταξύ των πυρήνων (το σ^* -τροχιακό είναι αντισυμμετρικό ως προς το δεσμικό επίπεδο). Η πλήρωση των δύο μοριακών τροχιακών με ηλεκτρόνια (από την αλληλεπίδραση n ατομικών τροχιακών προκύπτουν n μοριακά τροχιακά) ακολουθεί όπως και στα ατομικά τροχιακά την απαγορευτική αρχή του Pauli, δηλ. το μοριακό τροχιακό μπορεί να δεχθεί μέχρι δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin (σχ. 4).



Σχήμα 4: Σχηματισμός του σ - και του σ^* -τροχιακού από δύο 1s-τροχιακά.



Αν τα δύο άτομα, που παίρνουν μέρος στον δεσμό συνδεθούν με έναν άξονα, η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο δεσμικό μοριακό τροχιακό είναι συμμετρική ως προς τον άξονα αυτό. Τέτοιοι ομοιοπολικοί δεσμοί ονομάζονται σ-δεσμοί. Στο σχ. 5 απεικονίζεται ένας τέτοιος δεσμός, που σχηματίζεται μεταξύ ενός 2p-τροχιακού (p_x) ενός ατόμου φθορίου και ενός 1s-τροχιακού ενός ατόμου υδρογόνου.



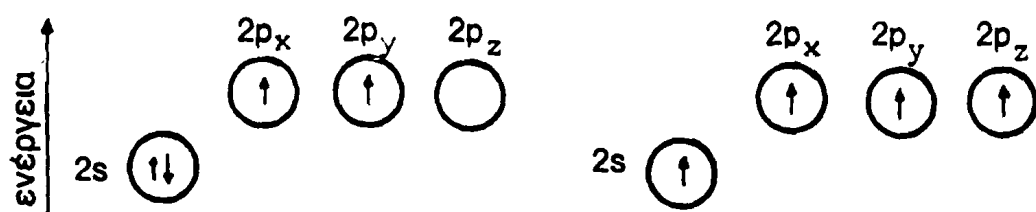
Σχήμα 5: Το μόριο HF. Επικάλυψη ενός 2p-τροχιακού του φθορίου μ' ένα 1s-τροχιακό του υδρογόνου.

2. Υβριδοποιημένα τροχιακά

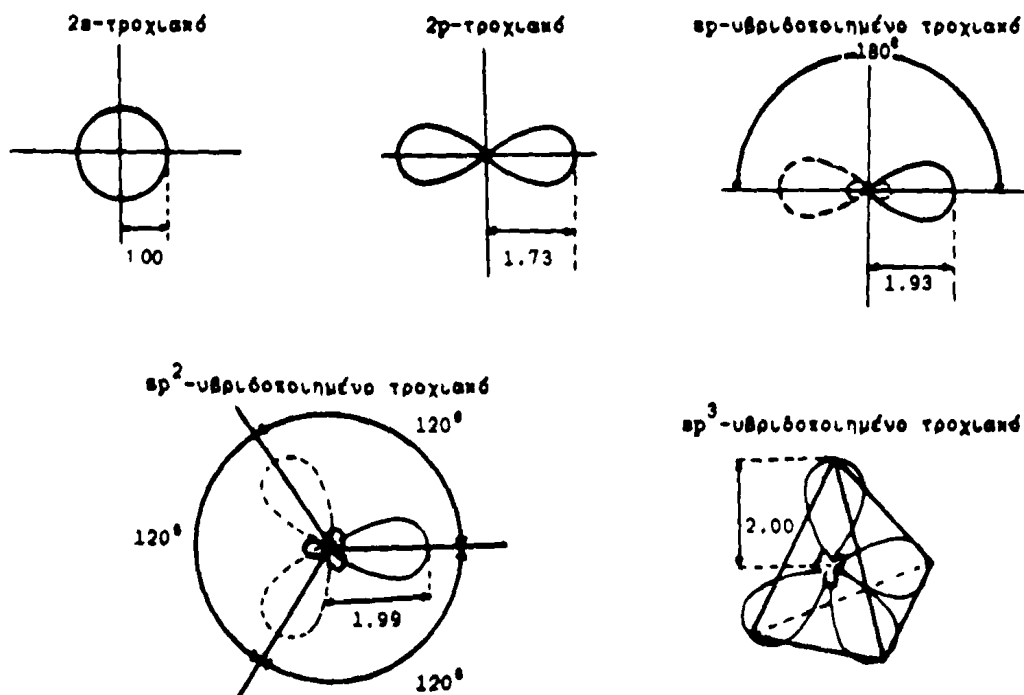
Μέχρι στιγμής αναφέρθηκαν ομοιοπολικοί δεσμοί με συνδυασμό καθαρά s- και p-τροχιακών. Υπάρχουν όμως ομοιοπολικοί δεσμοί στους οποίους παίρνουν μέρος τροχιακά που έχουν χαρακτήρα εν μέρει s- και p-τροχιακών. Τούτο συμβαίνει π.χ. σε ενώσεις του τρισθενούς βορίου.

Το άτομο του βορίου έχει τρία ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα, από τα οποία τα δύο βρίσκονται στο 2s- και το τρίτο σε ένα από τα 2p-τροχιακά. Επειδή υπάρχει μόνο ένα ατομικό τροχιακό που έχει ένα ηλεκτρόνιο, θα έπρεπε το βόριο να σχηματίζει μόνο ένα ομοιοπολικό δεσμό. Στην πραγματικότητα όμως το βόριο έχει στις ενώσεις που σχηματίζει τρεις ισοδύναμους δεσμούς (π.χ. BF_3 , BCl_3 , κλπ.).





Αυτό το γεγονός είναι δυνατόν να εξηγηθεί ως εξής: Ένα ηλεκτρόνιο από τα δύο που βρίσκονται στο ενεργειακά χαμηλότερο 2s-τροχιακό, ανυψώνεται σε ένα από τα δύο κενά 2p-τροχιακά που είναι μεταξύ τους ενεργειακά ισοδύναμα (βρίσκονται στην ίδια ενεργειακή στάθμη). Η ενέργεια που απαιτείται για την ανύψωση αυτή καλύπτεται από το σχηματισμό περισσότερων και ισχυρότερων δεσμών. Κατόπιν το 2s-τροχιακό συνδυάζεται με τα δύο 2p-τροχιακά προς τρία νέα ισοδύναμα *υβριδοποιημένα τροχιακά* (υβριδοποίηση sp^2) που το καθένα περιέχει από ένα ηλεκτρόνιο (το τρίτο $2p_z$ τροχιακό δε συμμετέχει στην υβριδοποίηση και παραμένει κενό). Τέτοια sp^2 -υβριδοποιημένα τροχιακά επιτρέπουν στο βόριο την πιο ευνοϊκή δεσμική αλληλεπίδραση για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών με γωνία δεσμών 120° . Τα τρία sp^2 τροχιακά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ το p_z είναι κάθετο στο επίπεδο αυτό. Η γεωμετρία των υβριδοποιημένων τροχιακών του τύπου sp - (υβριδοποίηση ενός s με ένα p), sp^2 - και sp^3 (υβριδοποίηση ενός s με τρία p) απεικονίζεται στο σχ. 6.



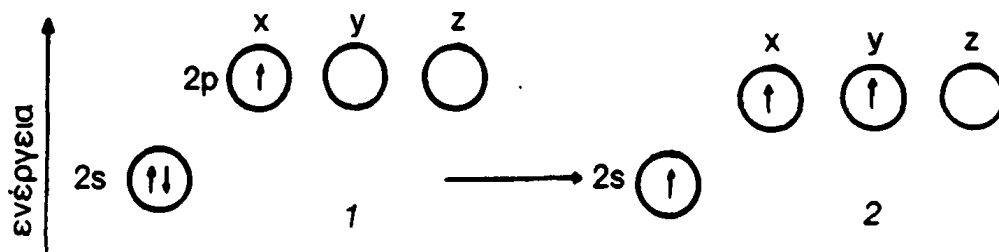
Σχήμα 6: Γεωμετρία των 2s- και 2p- καθώς και των υβριδοποιημένων τροχιακών sp , sp^2 και sp^3 .

Οι δεσμοί που σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση των sp -, sp^2 - ή sp^3 - υβριδοποιημένων τροχιακών με άλλα κατειλημμένα από ένα ηλεκτρόνιο τροχιακά έχουν γωνίες δεσμών 180° , 120° ή $109,2^\circ$ (τετραεδρική γωνία) αντίστοιχα.

Τα υβριδοποιημένα τροχιακά έχουν μία μεγαλύτερη προέκταση προς μία καθορισμένη κατεύθυνση στο χώρο και έτσι επιτρέπουν μία μεγαλύτερη επικάλυψη κατά την αλληλεπίδρασή τους με άλλα τροχιακά. Η ενέργεια που ελευθερώνεται είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να υπερκαλύπτει την ενέργεια που απαιτείται για την ανύψωση του ηλεκτρονίου από το s - σε p -τροχιακό.

3. Ο απλός δεσμός: μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα.

Η διάταξη των ηλεκτρονίων του άνθρακα στη βασική κατάσταση παρουσιάζει δύο ηλεκτρόνια στο $2s$ - και από ένα ηλεκτρόνιο στα δύο από τα τρία $2p$ τροχιακά.

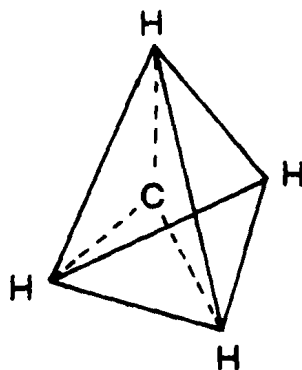


Ο άνθρακας όμως όπως είναι γνωστό έχει στις κορεσμένες ενώσεις του τέσσερις ισοδύναμους δεσμούς. Αυτό γίνεται με ανύψωση ενός $2s$ - ηλεκτρονίου στο κενό $2p_z$ - τροχιακό που ακολουθείται από συνδυασμό του $2s$ - και των τριών $2p$ - ατομικών τροχιακών προς τέσσερα ενεργειακά ισοδύναμα sp^3 - υβριδοποιημένα τροχιακά. Το καθένα από αυτά έχει ένα ηλεκτρόνιο. Τα τροχιακά σχηματίζουν, με επικάλυψη με άλλα τροχιακά (άλλων ατόμων) που έχουν ένα ηλεκτρόνιο, ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Ενώσεις του άνθρακα όπου αυτός έχει τέσσερις υποκαταστάτες, πρέπει να έχουν σύμφωνα με τη θεωρία γωνίες δεσμών $109,2^\circ$ (τετραεδρική γωνία). Το πιο απλό παράδειγμα για την περίπτωση αυτή αποτελεί το μεθάνιο CH_4 . Εδώ παρατηρείται μία επικάλυψη μεταξύ καθενός (από τα τέσσερα) sp^3 -τροχιακού με το $1s$ -τροχιακό ενός ατόμου υδρογόνου δηλ. ένα άτομο άνθρακα είναι ενωμένο με τέσσερα άτομα υδρογόνου. Το ίδιο τετραεδρικά περιβάλλεται ο άνθρακας ; από τέσσερις υποκαταστάτες και σε άλλες κορεσμένες οργανικές ενώσεις.

Η ενέργεια δεσμών (ΔE) που ελευθερώνεται, όταν θεωρητικά, ατομικός αέριος άνθρακας αντιδρά σε αέρια φάση με τέσσερα άτομα υδρογόνου προς CH_4 είναι ίση με την τετραπλάσια τιμή της μέσης



ενέργειας δεσμού για τον δεσμό C-H. Η τιμή αυτή αποτελεί στην προκειμένη περίπτωση μέτρο της ισχύος του δεσμού C-H.



.... δεσμοί

C-H: 1.09 Å

H-C-H: 109°

Πίνακας 1: Μέση ενέργεια δεσμών (Kcal/mol σε 25° C).

H - H 104	F - F 37	H - F 135
O = O 119	Cl - Cl 58	H - Cl 103
N ≡ N 226	Br - Br 46	H - Br 87
	I - I 36	H - I 71
C - H 99	C - C 83	C - F 116
	C = C 146	C - Cl 81
	C ≡ C 200	C - Br 68
	C - N 73	C - I 51
	C = N 147	C - S 65
	C ≡ N 213	
	C - O 85	
	C = O 176-179	

(αλδεϋδη/κετόνη)

Η μέση ενέργεια δεσμού δεν πρέπει να συγχέεται με την ενέργεια διασπάσεως, δηλαδή την τιμή ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπαση ενός ορισμένου δεσμού. Φυσικά στην περίπτωση των στοιχείων H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 κλπ., οι μέσες ενέργειες δεσμού και οι ενέργειες διασπάσεως είναι ίδιες. Κατά τη διαδοχική όμως απόσπαση των τεσσάρων ατόμων υδρογόνου από το μεθάνιο η τιμή της ενέργειας διασπάσεως είναι κάθε φορά διαφορετική. Το άθροισμα όμως των τεσσάρων

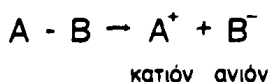


αυτών διαφορετικών τιμών για την ενέργεια διασπάσεως είναι πάλι ίσο προς το τετραπλάσιο της τιμής της μέσης ενέργειας του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου.

		$\Delta H(\text{Kcal/mol})$
CH_4	$\text{H}_3\text{C}\cdot + \text{H}\cdot$	103
$\text{H}_3\text{C}\cdot$	$\text{H}_2\text{C}\cdot + \text{H}\cdot$	87
$\text{H}_2\dot{\text{C}}\cdot$	$\text{H}\dot{\text{C}}\cdot + \text{H}\cdot$	125
$\text{H}\dot{\text{C}}\cdot$	$\cdot\dot{\text{C}}\cdot + \text{H}\cdot$	81
Άθροισμα CH_4	$\cdot\dot{\text{C}}\cdot + 4\text{H}\cdot$	396

Τα παραπάνω είναι παράδειγμα μιας ομολυτικής διάσπασης ενός σ-δεσμού. Από την ομόλυση ενός δεσμού C-H προκύπτουν ένα άτομο υδρογόνου και μία ένωση άνθρακα με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων, μια ελεύθερη ρίζα - στο παράδειγμα μία ελεύθερη ρίζα μεθυλίου. Ο περιττός αριθμός των ηλεκτρονίων σημαίνει ότι στις ελεύθερες ρίζες ένα τουλάχιστον τροχιακό φέρει ένα ηλεκτρόνιο.

Μια άλλη μορφή διασπάσεως σ-δεσμού, όπου το ένα από τα δύο μέρη παίρνει και τα δύο ηλεκτρόνια του δεσμού, είναι γνωστή ως ετερολυτική διάσπαση.

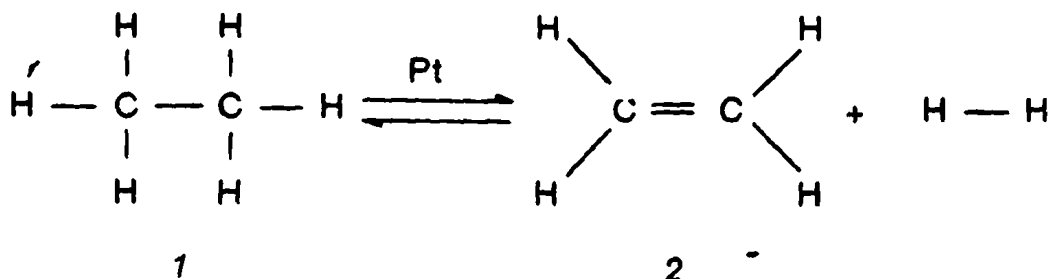


4. Ο διπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα

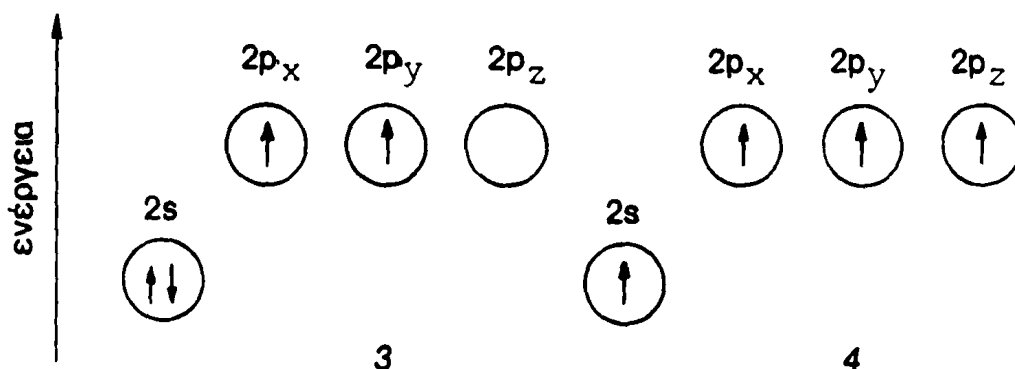
Το πιο απλό μόριο, στο οποίο δύο άτομα άνθρακα είναι συνενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό, είναι το αιθάνιο(1). Από ένα μόριο αιθανίου και σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια καταλύτη λευκόχρυσο (Pt) είναι δυνατή η απόσπαση ενός μορίου υδρογόνου. Ο μοριακός τύπος της ενώσεως που προκύπτει είναι C_2H_4 . Ο συντακτικός της τύπος δείχνει ότι τα δύο άτομα άνθρακα συγκρατούνται από ένα σύστημα δύο τυπικά ισοδύναμων απλών δεσμών που συνολικά ονομάζεται διπλός δεσμός. Αυτό όμως είναι παραπλανητικό, διότι στην πραγματικότητα οι δύο αυτοί δεσμοί δεν είναι ισοδύναμοι με δύο απλούς δεσμούς. Από πειραματικά δεδομένα φαίνεται ότι ένας από αυτούς αντιδρά με διάφορα αντιδραστήρια ευκολότερα από ότι αντιδρά ένας απλός δεσμός C-C π.χ. με παρουσία κονιοποιημένου Pt γίνεται προσθήκη ενός μορίου H_2 στο διπλό δεσμό που μετατρέπεται σε απλό (αναγωγή ή ανόρθωση διπλού δεσμού). Αυτό δεν συμβαίνει με το



δεσμό C-C στο αιθάνιο. Αυτός δεν διασπάται σε αυτές τις συνθήκες, που σημαίνει ότι είναι ισχυρότερος.



Ο σχηματισμός του διπλού δεσμού εξηγείται με το σ π - πρότυπο κατά W. Hückel ως εξής:



Με ανύψωση ενός 2s-ηλεκτρονίου μετατρέπεται, με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε στην περίπτωση του βορίου η ηλεκτρονιακή διάταξη 3 της εξωτερικής στιβάδας του ατόμου άνθρακα στην ηλεκτρονιακή διάταξη 4. Από τα τέσσερα τροχιακά το s- και δύο από τα p υβριδοποιούνται προς τρία sp^2 υβριδοποιημένα τροχιακά (το τρίτο p-τροχιακό δεν συμμετέχει στην υβριδοποίηση). Από τα τρία αυτά sp^2 τροχιακά, το ένα σχηματίζει σ-δεσμό με ένα sp^2 τροχιακό του άλλου ατόμου άνθρακα, και το καθένα από τα άλλα δύο (sp^2 τροχιακά) σχηματίζει σ-δεσμό με ένα 1s τροχιακό ενός ατόμου υδρογόνου (σχ. 7).

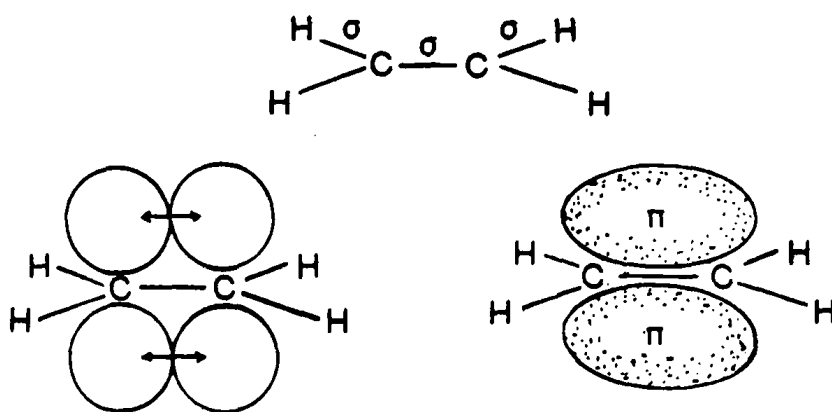
Η sp^2 υβριδοποίηση ορίζει όπως είναι γνωστό γωνίες δεσμών 120° που βρίσκονται στο ίδιο κάθετο προς το p τροχιακό επίπεδο. Μεταξύ των δύο p_z -τροχιακών που έχουν παραμείνει δεν είναι δυνατή μία δεσμική αλληλεπίδραση σύμφωνα με το σ-πρότυπο.

Αν οι ψ-συναρτήσεις των p-ηλεκτρονίων έχουν το ίδιο σημείο, τότε είναι δυνατή μια δεσμική αλληλεπίδραση των p-τροχιακών, όταν αυτά είναι παράλληλα μεταξύ τους. Αυτό γίνεται με πλάγια επικάλυψη των ομόσημων λοβών των δύο τροχιακών και ο δεσμός που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται π-δεσμός (σχ. 8). Σε αντίθεση με το σ-δεσμό, ο π-δεσμός δεν είναι συμμετρικός ως προς τον άξονα

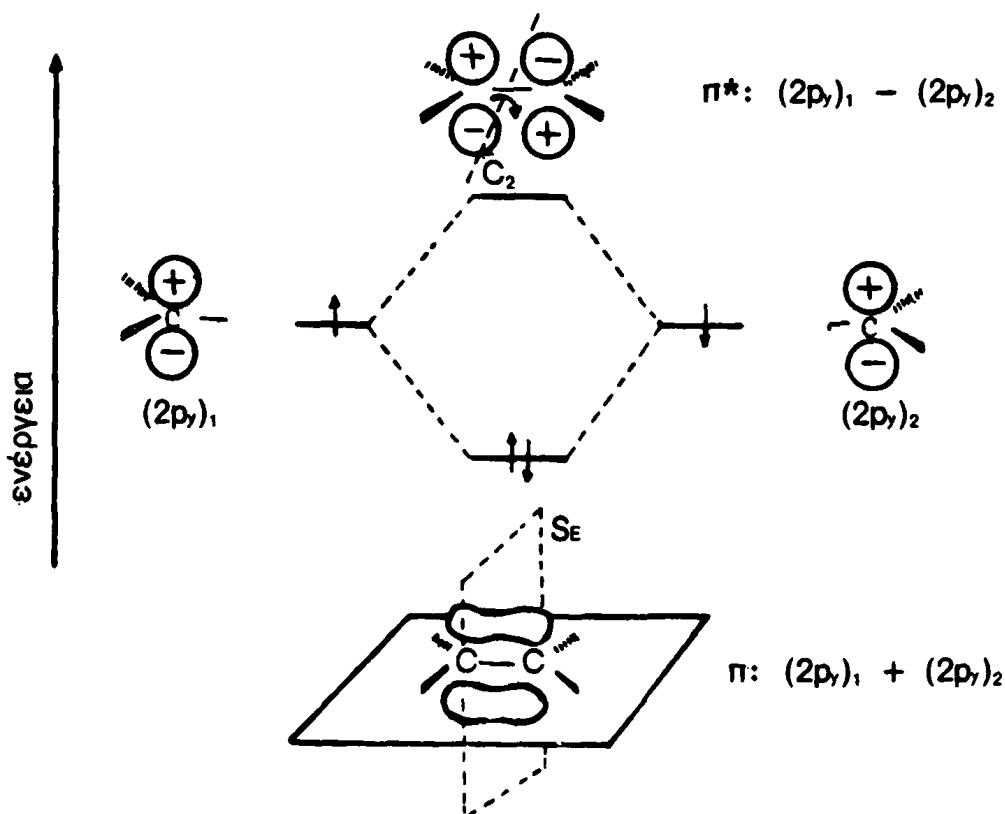


του δεσμού.

Από την αλληλεπίδραση των δύο p -ατομικών τροχιακών σχηματίζονται σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα (σχ. 8), δύο π -μοριακά τροχιακά. Το ένα που έχει τη χαμηλότερη ενέργεια, το δεσμικό π -τροχιακό, είναι κατειλημμένο με δύο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin και έχει σαν στοιχείο συμμετρίας το επίπεδο S_E , που διχοτομεί τον άξονα δεσμού C-C. Το άλλο που είναι υψηλότερης ενεργειακής στάθμης, το αντιδεσμικό π^* -τροχιακό, είναι κενό και έχει έναν άξονα συμμετρίας 2ης τάξεως C_2 και ένα δεσμικό επίπεδο μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα.



Σχήμα 7: Σχηματισμός σ και π δεσμών στο αιθυλένιο.



Σχήμα 8: Διάγραμμα ενέργειας του σχηματισμού του π -δεσμού στο αιθυλένιο.

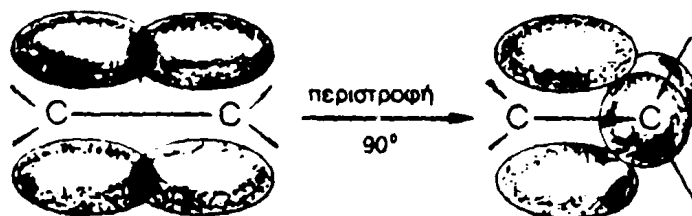


Ένωση	C - H Å	C - C Å	$\angle$ HCH	Μέση ενέργεια δεσμού CC (Kcal/mol)
Αιθάνιο	1.094	1.543	109°	83 (σ-δεσμός)
Αιθυλένιο	1.079	1.353	120°	146 (σ- και π- δεσμός)

Μία σύγκριση των τιμών για τη μέση ενέργεια δεσμού των απλών και διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα, αποδεικνύει, σε συμφωνία με άλλα πειραματικά στοιχεία, ότι ο διπλός δεσμός είναι συνολικά ισχυρότερος του απλού, αλλά ο π-δεσμός είναι ασθενέστερος από το σ-δεσμό. Σε αντιδράσεις διπλού δεσμού η προσβολή από το αντιδραστήριο που προσβάλλει γίνεται στον π-δεσμό.

Η πιο ευνοϊκή δεσμική αλληλεπίδραση των δύο p-τροχιακών στον π-δεσμό είναι όταν αυτά είναι παράλληλα μεταξύ τους. Η δεσμική αλληλεπίδραση μειώνεται με την αύξηση της γωνίας στρέψεως α (ή με τη μείωση του $\sin^2 \alpha$) που είναι η διέδρη γωνία των δύο επιπέδων που κείνται τα sp^2 τροχιακά. Δηλ. ο π-δεσμός είναι ισχυρότερος όσο το $\sin^2 \alpha$ είναι μεγαλύτερο. Επομένως μικρές γωνίες στρέψεως σημαίνουν μικρή απώλεια σε ενέργεια δεσμού. Για μία στρέψη 45° απαιτείται ενέργεια ίση προς το 50% της ενέργειας του π-δεσμού.

Γωνία στρέψεως των p-τροχιακών	$\sin \alpha$	$\sin^2 \alpha$
5°	0.996	0.99
15°	0.97	0.93
25°	0.91	0.82
35°	0.82	0.65
45°	0.71	0.50
↓	↓	↓
90°	0.0	0.0



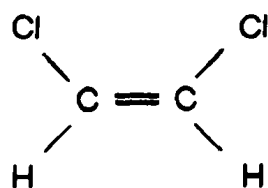
Μεγαλύτερη δυνατή αλληλεπίδραση των p-τροχιακών.

Δεν είναι δυνατή η αλληλεπίδραση των p-τροχιακών.

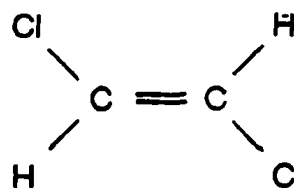
Εξ αιτίας του π αυτού δεσμού το σύστημα των σ-δεσμών στο αιθυλένιο βρίσκεται σε ένα επίπεδο. Περιστροφές γύρω από τον άξονα C-C είναι αδύνατες χωρίς την επίδραση μεγάλου ποσού ενέργειας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα 1,2-δισυποκατεστημένα αιθυλένια να εμφανίζονται σε δύο μορφές ισομερών, όπως φαίνεται στο



παράδειγμα του 1,2-διχλωροαιθυλενίου. Όταν τα δύο άτομα χλωρίου βρίσκονται από την ίδια μεριά του επιπέδου που ορίζεται από το διπλό δεσμό, είναι το *cis*-ισομερές. Στο *trans*-ισομερές οι υποκαταστάτες



cis

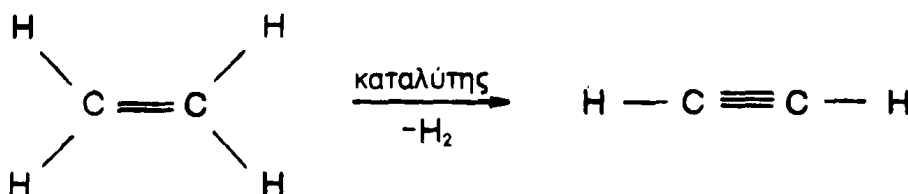


trans

βρίσκονται σε αντίθετες μεριές του επιπέδου. Οι δύο αυτές μορφές είναι στερεοϊσομερείς (γεωμετρικά ισομερείς). Υπενθυμίζεται ότι: Ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά με διαφορετικές φυσικές ή χημικές ιδιότητες ονομάζονται *ισομερείς*. Εάν οι ισομερείς ενώσεις διαφέρουν μόνο ως προς τη διάταξη των ατόμων στο χώρο ονομάζονται *στερεοϊσομερείς*.

5. Ο τριπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα

Η απόσπαση ενός μορίου υδρογόνου από ένα μόριο αιθυλενίου οδηγεί στην ένωση ακετυλένιο με μοριακό τύπο C_2H_2 και συντακτικό τον 1, που έχει ένα τριπλό δεσμό. Για το συμβατικό αυτό συμβολισμό του τριπλού δεσμού με τρεις απλούς ισχύουν ανάλογα με εκείνα που αναφέρθηκαν στην περίπτωση του διπλού δεσμού.

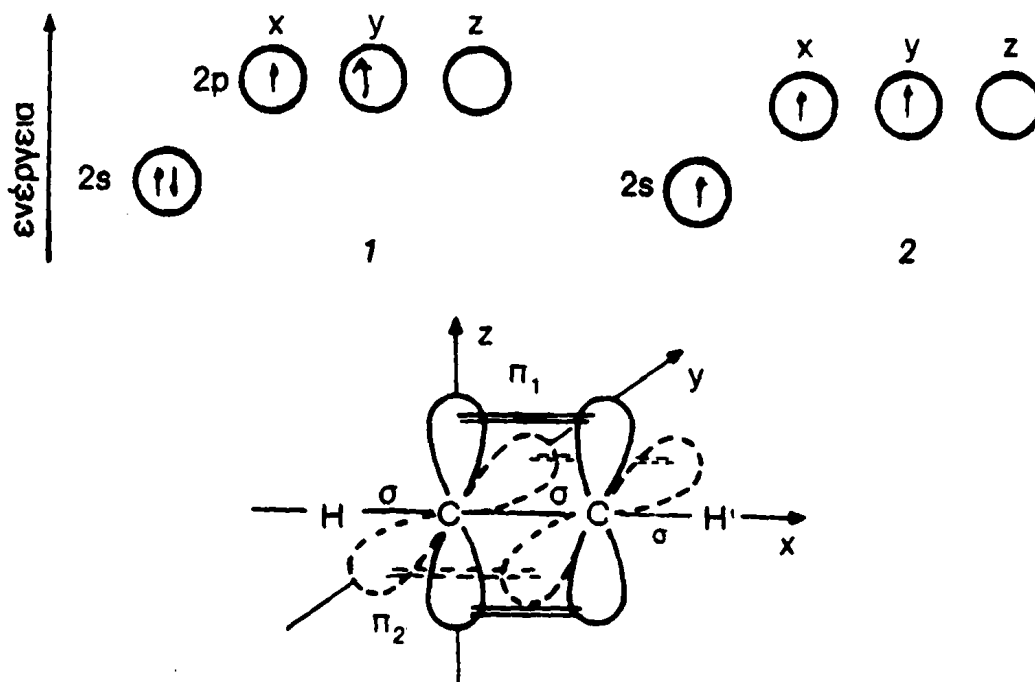


1

Ο τριπλός δεσμός στο ακετυλένιο εξηγείται με την παραδοχή ότι τα τροχιακά των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν σε τριπλό δεσμό έχουν υποστεί *sp*-υβριδοποίηση. Έτσι μετά την ανύψωση του ενός ηλεκτρονίου από το $2s$ στο $2p_z$ τροχιακό, υβριδοποίηση του $2s$ τροχιακού με ένα π.χ. το $2p_x$ τροχιακό καταλήγει σε δύο *sp* ατομικά τροχιακά που το καθένα έχει από ένα ηλεκτρόνιο. Τα δύο αυτά τροχιακά έχουν τον ίδιο άξονα και αντίθετη κατεύθυνση. Τα άλλα δύο ηλεκτρόνια



βρίσκονται στα δύο p τροχιακά, που δεν πήραν μέρος στον υβριδισμό και που είναι κάθετα μεταξύ τους και προς τον άξονα $s-p$. Δύο άτομα άνθρακα σχηματίζουν μεταξύ τους σ δεσμό με επικάλυψη sp τροχιακών (ένα από κάθε άτομο άνθρακα). Τα υπόλοιπα τέσσερα p -τροχιακά ($2p_y, 2p_z$), που είναι κάθετα μεταξύ τους και ως προς τον σ -σκελετό, επικαλυπτόμενα πλάγιως σχηματίζουν π -δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα και έχουν τέσσερα ηλεκτρόνια. Τα δύο μοριακά τροχιακά (δεσμικά) έχουν κυλινδρική μορφή.



Ο sp -υβριδισμός στο μόριο του ακετυλενίου ορίζει δεσμική γωνία $H-C-C$ 180° . Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι αποστάσεις $C-H$ και $C-C$, οι γωνίες δεσμών και η μέση ενέργεια δεσμού, για το αιθάνιο, το αιθυλένιο και το ακετυλένιο.

Ένωση	Υβριδισμός	$C - H$	$C - C$	HCH CCH	Μέση ενέργεια δεσμού (Kcal/mol)
Αιθάνιο	sp^3	1.094	1.543	109°	83 (σ -δεσμός)
Αιθυλένιο	sp^2	1.079	1.353	120°	146 (σ και π -δεσμοί)
Ακετυλένιο	sp	1.057	1.207	180°	199 (σ και 2π -δεσμοί)

Παρατηρείται ότι όσο περισσότερο s -χαρακτήρα έχει ένας δεσμός τόσο οι αποστάσεις άνθρακα-υδρογόνου και άνθρακα-άνθρακα ελαττώνονται.



Περίληψη κεφαλαίου

«Είδη δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα σε οργανικές ενώσεις»

1. Η κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα μπορεί να περιγραφεί με ένα τρόπο που βασίζεται στην κυματική φύση αυτού. Σε κάθε ηλεκτρόνιο αντιστοιχεί μία συνάρτηση ψ , που μπορεί ως προς τις καρτεσιανές συντεταγμένες να φέρει θετικό ή αρνητικό σημείο.
2. Η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μία καθορισμένη θέση στο χώρο είναι ανάλογη της ψ^2 . Τα τροχιακά όπως συμβολίζονται παριστάνουν το χώρο μέσα στον οποίον ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται το 90% του χρόνου. Το τροχιακό του 1s-ηλεκτρονίου έχει σφαιρική συμμετρία (κανένα δεσμικό επίπεδο), αυτό του 2p ηλεκτρονίου έχει ένα δεσμικό επίπεδο που τέμνει τον πυρήνα.
3. Από την αλληλεπίδραση n ατομικών τροχιακών σχηματίζονται με επικάλυψη n -μοριακά τροχιακά, από τα οποία $\frac{n}{2}$ είναι δεσμικά (σ , π) και $\frac{n}{2}$ αντιδεσμικά (σ^* , π^*). Η πλήρωση των μοριακών τροχιακών ακολουθεί τους ίδιους κανόνες με αυτήν των ατομικών τροχιακών.
4. Ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται από την επικάλυψη των ομοσήμων τμημάτων δύο ατομικών τροχιακών. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ των ατόμων που παίρνουν μέρος στο δεσμό.
5. Ο συνδυασμός από ένα s- με ένα, δύο ή τρία p-τροχιακά οδηγεί σε δύο, τρία ή τέσσερα υβριδοποιημένα τροχιακά των τύπων sp , sp^2 ή sp^3 που σχηματίζουν γωνίες δεσμών 180° , 120° ή $\sim 109^\circ$ αντίστοιχα. Η επιμήκυνση ενός τροχιακού στο χώρο αυξάνει στη σειρά $s < p < sp < sp^2 < sp^3$.
6. Απλοί δεσμοί C-C και C-H σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες σχηματίζονται με αλληλεπίδραση sp^3 -υβριδοποιημένων τροχιακών του άνθρακα και sp^3 -τροχιακών άλλων ατόμων άνθρακα ή με 1s-τροχιακά των ατόμων υδρογόνου. Οι δεσμοί που ξεκινούν από τον κορεσμένο άνθρακα σχηματίζουν ένα τετράεδρο (γωνία δεσμών $\sim 109^\circ$).



7. Η μέση ενέργεια ενός δεσμού C-H υπολογίζεται σαν το ένα τέταρτο της συνολικής ενέργειας δεσμών του μορίου CH₄. Οι τιμές για τη μέση ενέργεια δεσμού είναι μέσος όρος τιμών και δεν λαμβάνονται υπ' όψη ειδικές επιδράσεις υποκαταστατών.
8. Η ενέργεια διασπάσεως ενός δεσμού είναι η τιμή ενέργειας που απαιτείται για την διάσπαση του συγκεκριμένου αυτού δεσμού.
9. Η ομολυτική διάσπαση ενός ομοιοπολικού δεσμού παρέχει τεμάχια διασπάσεως με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα (άτομα ή ελεύθερες ρίζες).
10. Η ετερολυτική διάσπαση ενός ομοιοπολικού δεσμού παρέχει κατιόντα και ανιόντα.
11. Ο διπλός δεσμός C = C αποτελείται από δύο δεσμούς: Τον σ-δεσμό που παίρνουν μέρος sp² τροχιακά (ένα από κάθε άτομο) και τον π-δεσμό, που σχηματίζεται με πλάγια επικάλυψη των παράλληλων p-τροχιακών. Ο sp² υβριδισμός του άνθρακα ορίζει γωνία δεσμών με άλλα άτομα 120° και επίπεδη διάταξη του συστήματος των σ δεσμών. Ο π-δεσμός εμποδίζει περιστροφή γύρω από τον άξονα C = C.
12. Τα 1,2-δισυποκατεστημένα αιθυλένια μπορούν να εμφανισθούν σε δύο μορφές στερεοϊσομερών: cis ή trans.
13. Ο τριπλός δεσμός C≡C αποτελείται από έναν σ-δεσμό, που σχηματίζεται από επικάλυψη sp τροχιακών των δύο ατόμων άνθρακα και από δύο π-δεσμούς που είναι κάθετοι μεταξύ τους. Το νέφος των ηλεκτρονίων αυτών των π δεσμών έχει σχήμα κυλινδρικό. Ο sp-υβριδισμός των ατόμων άνθρακα ορίζει γωνία δεσμού H-C-C 180°.
14. Κατά τη μετάβαση sp³ → sp² → sp υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα ελαττώνονται τα μήκη δεσμών άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-υδρογόνου.

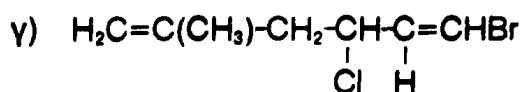
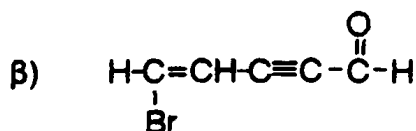
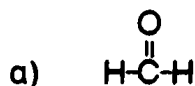


ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να καθορισθούν τα s, p, d, και f ηλεκτρόνια για κάθε ένα από τα άτομα ή ιόντα που ακολουθούν.

- α) άτομα νατρίου β) ιόν νατρίου γ) άτομο χλωρίου
 δ) ιόν χλωρίου ε) ιόν υδριδίου.

2. Να καθορισθεί ο τύπος ηλεκτρονίων (π.χ. s, p, sp, sp^2 ή sp^3 κλπ.) που συμμετέχουν στους δεσμούς για κάθε μια από τις εξής ενώσεις:



3. Σε ποιες από τις παρακάτω ενώσεις υπάρχουν ιοντικοί δεσμοί;

- α) MgCl_2 , β) KClO_4 , γ) CH_2Cl_2 , δ) CH_3NH_2 , ε) SiCl_4

4. Ποια διάταξη στο χώρο έχουν τα παρακάτω μόρια και γιατί;

- α) NH_4^+ , β) H_3O^+ γ) CH_3NH_2

5. Για ποιο λόγο η γωνία HOH στο νερό ($\sim 105^\circ$), και η HNH στην αμμωνία ($\sim 107^\circ$) αποκλείουν από τη γωνία HCH ($\sim 109,5^\circ$) του μεθανίου;



II. ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

1. Άκυκλοι και κυκλικοί υδρογονάνθρακες Ονοματολογία και συντακτικά ισομερή

Στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες τα άτομα του άνθρακα είναι αποκλειστικά ενωμένα με άτομα άνθρακα και υδρογόνου και έχουν sp^3 -υβριδισμό δηλ. τετραεδρική δομή.

Πίνακας 1: Ονομασία, μοριακοί και συντακτικοί τύποι μερικών αλκανίων.

Ονομασία	Μοριακός τύπος	<i>n</i> -αλκάνια	<i>iso</i> -αλκάνια	
		(δομή)	δομή	ονομασία
μεθάνιο	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$		
αιθάνιο	C_2H_6	CH_3-CH_3		
προπάνιο	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$		
βουτάνιο	C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	<i>iso</i> -βουτάνιο ή 2-μεθυλοπροπάνιο
<i>n</i> -πεντάνιο	C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	<i>iso</i> -πεντάνιο ή 2-μεθυλοβουτάνιο
			$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	νεοπεντάνιο ή 2,2-διμεθυλο- προπάνιο

Από τον πίνακα 1 φαίνονται τα εξής:

1. Μετά το βουτάνιο οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες έχουν σαν πρόθεμα το ελληνικό αριθμητικό, που δηλώνει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που έχει το μόριο. Η ονομασία των κορεσμένων υδρογονανθράκων έχει την κατάληξη -ανιο χαρακτηριστική αυτών (αλκάνιο).



2. Ο μοριακός τύπος των αλκανίων είναι C_nH_{2n+2} όπου n οι αριθμοί 1, 2, 3,... Οι μοριακοί τύποι διαδοχικών αλκανίων διαφέρουν κατά την ομάδα $-CH_2-$ και επομένως οι υδρογονάνθρακες μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, πεντάνιο κλπ. ανήκουν σε μια ομόλογη σειρά.

Υπενθυμίζεται ότι: Ομόλογη σειρά είναι σειρά ενώσεων που το ένα μέλος διαφέρει από το προηγούμενο ή επόμενο κατά την ίδια ομάδα (π.χ. στα αλκάνια CH_2).

3. Μετά το προπάνιο, για δεδομένο μοριακό τύπο, υπάρχουν διάφορες δυνατότητες συνδέσεως ατόμων άνθρακα και υδρογόνου, και παρατηρείται η εμφάνιση *συντακτικά ισομερών*. Όπως είναι γνωστό ο συντακτικός τύπος μιας ενώσεως δείχνει με ποια σειρά και με τι δεσμούς είναι ενωμένα μεταξύ τους τα άτομα που απαρτίζουν ένα μόριο.

Τα διάφορα συντακτικά ισομερή των αλκανίων μπορούν να έχουν *ευθύγραμμη αλυσίδα* (*n*-αλκάνια) ή *διακλαδισμένη αλυσίδα ανθράκων* (*iso*-αλκάνια). Με αυξανόμενο αριθμό ανθράκων αυξάνει και ο αριθμός των δυνατών συντακτικά ισομερών, έτσι π.χ. υπάρχουν για το δεκάνιο ($C_{10}H_{22}$) 75 για το δεκαπεντάνιο ($C_{15}H_{32}$) 4347 διαφορετικά συντακτικά ισομερή.

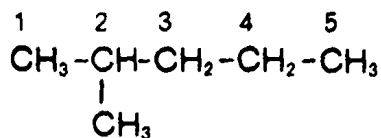
Συχνά απαντώνται *παράγωγα* αυτών των υδρογονανθράκων, όπου ένα άτομο υδρογόνου έχει αντικατασταθεί από μία άλλη ομάδα. Η οργανική ομάδα που προκύπτει από την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από τον κορεσμένο υδρογονάνθρακα συμβολίζεται με R- και ονομάζεται *αλκυλίο*. Η ονομασία ενός αλκυλίου προκύπτει από την αντικατάσταση της κατάληξης *-άνιο* του αντίστοιχου (δηλ. με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα) υδρογονάνθρακα με την κατάληξη *-υλίο*. π.χ.

μεθάνιο	CH_4	μεθύλιο	H_3C
αιθάνιο	H_3C-CH_3	αιθύλιο	H_3C-CH_2
προπάνιο	$H_3C-CH_2-CH_3$	<i>n</i> -προπύλιο	$CH_3-CH_2-CH_2$
		ισοπροπύλιο	$CH_3-CH-CH_3$

Για την ονομασία πολυπλοκότερων υδρογονανθράκων, όπως είναι γνωστό, έγιναν αποδεκτοί ορισμένοι κανόνες (ονοματολογία Γενεύης, κανόνες IUPAC). Υπενθυμίζεται ότι σύμφωνα με αυτούς για την ονομασία ενός υδρογονάνθρακα με διακλαδισμένη αλυσίδα αριθμούνται στο συντακτικό τύπο τα άτομα άνθρακα στη μεγαλύτερη δυνατή αλυσίδα αυτών, έτσι ώστε οι υποκαταστάτες να βρίσκονται στα άτομα άνθρακα που οι αριθμοί τους δίνουν το μικρότερο άθροισμα.

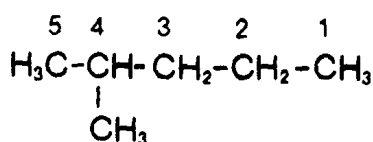
Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες μπορούν να είναι και *κυκλικές ενώσεις*. Αυτές φέρουν το όνομα του υδρογονάνθρακα, που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, με το πρόθεμα *κυκλο*, π.χ.





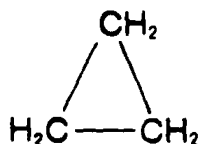
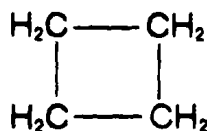
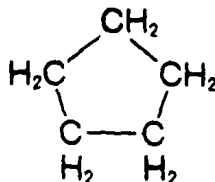
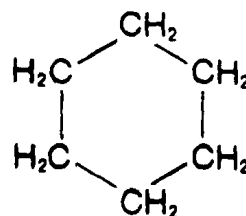
2-μεθυλοπεντάνιο

σωστό



4-μεθυλοπεντάνιο

λάθος

κυκλοπροπάνιο
 C_3H_6 κυκλοβουτάνιο
 C_4H_8 κυκλοπεντάνιο
 C_5H_{10} κυκλοεξάνιο
 C_6H_{12}

Ο γενικός τύπος των κυκλοαλκανίων είναι C_nH_{2n}

2. Εύρεση μοριακού τύπου μιας οργανικής ενώσεως.

Το 1830 ο J.V. Liebig κατόρθωσε να αναλύσει οργανικές ενώσεις και να καθορίσει τον μοριακό τους τύπο. Μια τέτοια ανάλυση απαιτούσε τον καιρό εκείνο ποσότητες ουσίας 200-300 mg. Η μικροανάλυση που για πρώτη φορά εφαρμόστηκε το 1912 από τον F. Prelog απαιτεί μόνο 2-3 mg της ουσίας.

Η αρχή της ποσοτικής αναλύσεως βασίζεται στην καύση της ουσίας, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου προς CO_2 και H_2O . Από το CO_2 υπολογίζεται ο άνθρακας και από το H_2O το υδρογόνο. Για το άζωτο (που προσδιορίζεται σαν N_2), S (σαν SO_4^{2-}), P (σαν PO_4^{3-}) και τα αλογόνα (σαν αλογονίδια) υπάρχουν ειδικές μέθοδοι αναλύσεως. Η περιεκτικότητα της ουσίας σε οξυγόνο υπολογίζεται συνήθως από τη διαφορά που υπολείπεται μετά την αφαίρεση από το 100 των επί τοις εκατό περιεκτικότητων όλων των άλλων στοιχείων, επειδή οι μέθοδοι προσδιορισμού οξυγόνου δεν δίνουν πάντα σωστές τιμές. Από την εκατοστιαία σύσταση μιας ενώσεως βρίσκεται ο εμπειρικός τύπος της δηλ. η αναλογία μεταξύ των ατόμων των στοιχείων που την απαρτίζουν. Για την εύρεση του μοριακού τύπου απαιτείται και η τιμή του μοριακού βάρους που βρίσκεται πειραματικά.

Παράδειγμα:

Έστω ότι μία ουσία περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο και ότι 3,525 mg της ουσίας καταλλήλως καιόμενα δίνουν 6,750 mg CO_2 και 4,112 mg H_2O .



Είναι γνωστά τα εξής:

Ατομικό βάρος: υδρογόνου 1,01, άνθρακα 12,01, οξυγόνου 16,00.

Μοριακό βάρος: CO_2 44,01 H_2O 18,02.

Η επί της % περιεκτικότητα σε καθένα στοιχείο γίνεται ως εξής:

$$\text{άνθρακας: } 6,750 \times \frac{12,01}{44,02} = 1,842 \text{ mg C}$$

$$\text{δηλ. } 52,28 \% \text{ C } \left(\frac{1,842}{2,525} \times 100 \right)$$

$$\text{υδρογόνο: } 4,112 \times \frac{2,02}{18,02} = 0,461 \text{ mg H}_2$$

$$\text{δηλ. } 13,09 \% \text{ H } \left(\frac{0,461}{3,525} \times 100 \right)$$

$$\text{σύνολο: } 65,37\%$$

$$\text{οξυγόνο: } 100 \% - 65,37 \% = 34,63 \% \text{ O}_2$$

Διαιρώντας τις εκατοστιαίες αναλογίες των στοιχείων με τα ατομικά τους βάρη προκύπτει αναλογία γραμμοατόμων και συνεπώς ατόμων:

$$\text{άνθρακας: } 52,58 : 12,01 = 4,35$$

$$\text{υδρογόνο: } 13,09 : 1,01 = 12,95$$

$$\text{οξυγόνο: } 34,63 : 16,00 = 2,15$$

$$\text{δηλαδή } \text{C}_{4,35} \text{H}_{12,95} \text{O}_{2,15}$$

Διαιρώντας πάλι με το μικρότερο δείκτη και στρογγυλοποιώντας προς τον πλησιέστερο ακέραιο αριθμό, προκύπτει ο εμπειρικός τύπος $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_x$. Σε αυτόν αντιστοιχούν όλοι οι μοριακοί τύποι που λαμβάνονται για το σύνολο των φυσικών ακεραίων τιμών του x.



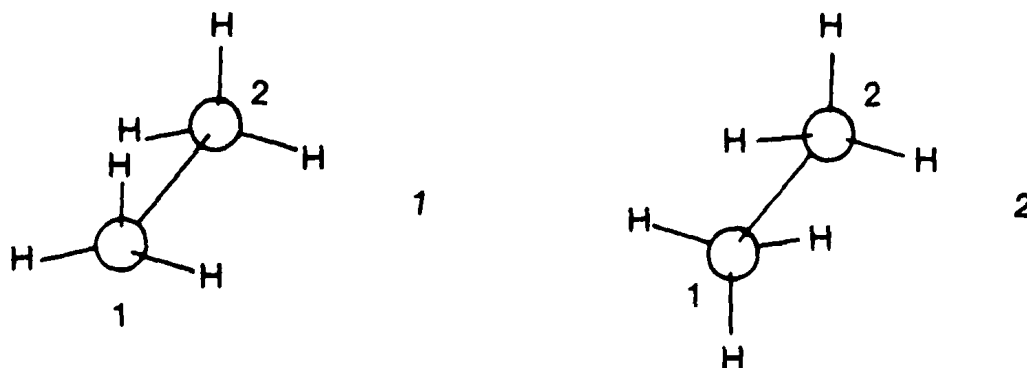
Αν το μοριακό βάρος που βρέθηκε πειραματικά είναι 46 τότε το $x = \frac{46}{46,08} \approx 1$, δηλ. ο μοριακός τύπος είναι $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

3. Διάταξη άκυκλων και κυκλικών αλκανίων στο χώρο.

Οι τέσσερις δεσμοί C-H στο μεθάνιο έχουν λόγω του sp^3 -υβριδισμού γωνία δεσμών $\sim 109^\circ$ και τείνουν προς τις γωνίες ενός κανονικού τετραέδρου, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το άτομο του άνθρακα. Η διάταξη του μορίου στο χώρο στην περίπτωση αυτή είναι

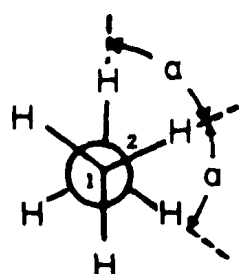


καθορισμένη. Στο αιθάνιο, το αμέσως επόμενο μέλος της ομόλογης σειράς, υπάρχουν επίσης γωνίες δεσμών 109° , όπως φαίνεται και στη μορφή 1. Αν το πίσω άτομο άνθρακα C-2 κρατηθεί σταθερό και το εμπρός άτομο άνθρακα C-1 περιστραφεί κατά 60° ως προς τον άξονα των ανθράκων 1 και 2, τότε προκύπτει η μορφή 2.



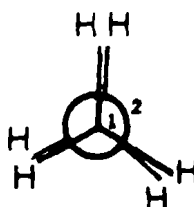
Τα δύο μόρια 1 και 2 διαφέρουν ως προς τη διάταξη στο χώρο, δηλ. πρόκειται για στερεοϊσομερή.

- Σαν διαμορφώσεις (conformations) ενός μορίου εννοούνται οι διαφορετικές διατάξεις των ατόμων στο χώρο (τα στερεοϊσομερή), που προκύπτουν από περιστροφές γύρω από τον άξονα απλών δεσμών C-C (σ-δεσμών). Τα 1 και 2 είναι λοιπόν δύο διαμορφωμερή ή στροφομερή (Rotamers) του ίδιου συντακτικού τύπου. Τέτοιες συνεχείς περιστροφές ως προς σ-δεσμούς γίνονται γρήγορα, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, διότι η ενέργεια που απαιτείται για το σκοπό αυτό είναι μικρότερη από 6 kcal/mol, και μπορεί να καλυφθεί από την κινητική ενέργεια. Τα αλκάνια δεν είναι λοιπόν άκαμπτα μόρια, αλλά βρίσκονται σε συνεχείς κινήσεις περιστροφής ως προς τους σ-δεσμούς.



1a

διαβαθμισμένη
(staggered)
διαμόρφωση



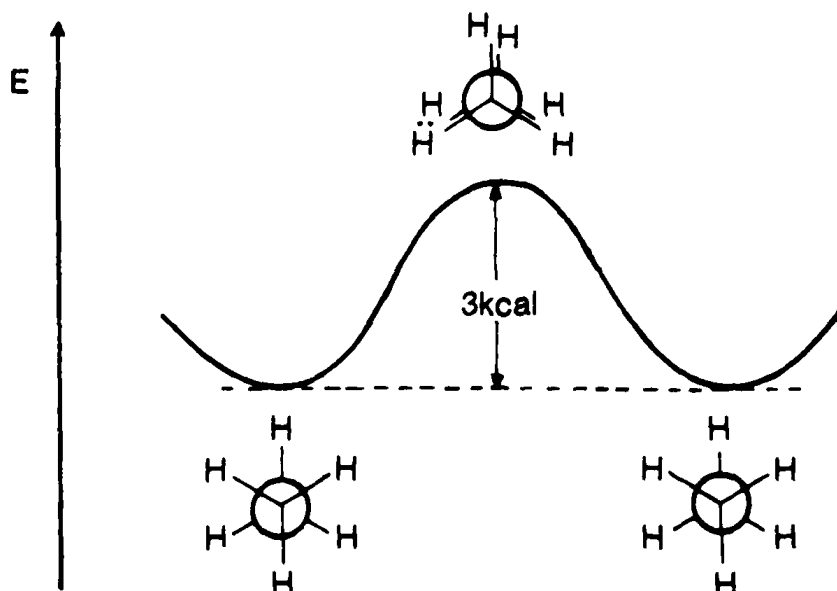
2a

καλυπτική ή
εκλειπτική
(eclipsed)
διαμόρφωση

Για την μελέτη των διαφόρων τύπων διαμορφώσεως χρησιμοποιούνται συνήθως οι τύποι προβολής κατά Newman. Από τις μορφές 1 και 2 του μορίου του αιθανίου προκύπτουν οι τύποι προβολής 1a και 2a κατά Newman λαμβάνοντας υπ' όψη τους παρακάτω κανόνες:



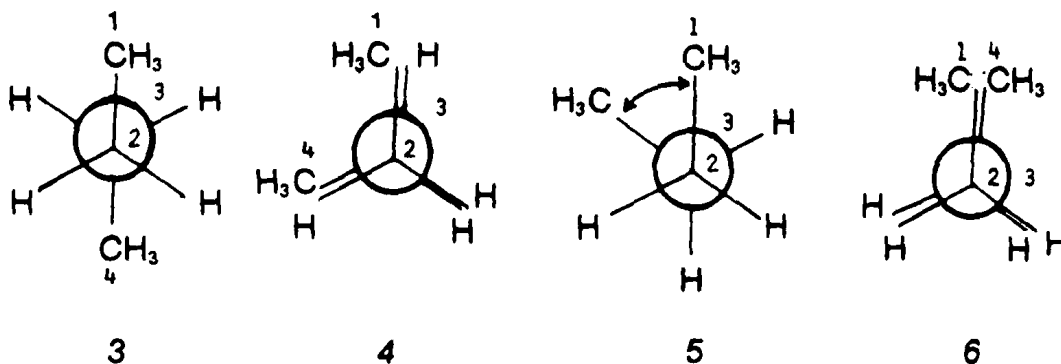
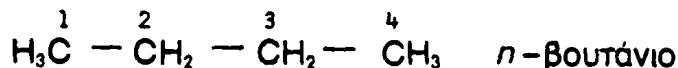
1. Το μόριο προσανατολίζεται ώστε η παρατήρησή του να γίνεται κατά την κατεύθυνση του άξονα δεσμού των δύο ατόμων άνθρακα.
2. Το πίσω άτομο άνθρακα C-2 συμβολίζεται με ένα κύκλο, το εμπρός με ένα σημείο.
3. Επακόλουθο αυτού του τρόπου προβολής είναι ότι οι sp^3 -δεσμοί κάθε ατόμου άνθρακα έχουν στην προβολή γωνίες 120° .



Στους τύπους προβολής κατά Newman, οι υποκαταστάτες σε γειτονικά άτομα άνθρακα ορίζουν μια γωνία, που λέγεται γωνία στρέψεως ή διεδρική γωνία α , που στον τύπο 1α είναι 60° . Στο 2α όλες οι διεδρικές γωνίες είναι 0° (στο σχήμα φαίνονται σχεδόν 0°). Οι διαμορφώσεις 1α και 2α ονομάζονται, διαβαθμισμένη (staggered) και καλυπτική ή εκλειπτική (eclipsed) αντίστοιχα.

Το διάγραμμα που ακολουθεί βασίζεται σε πειραματικές μετρήσεις και παριστάνει τη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας E του μορίου του αιθανίου σε συνάρτηση με τη γωνία στρέψεως. Το διάγραμμα δείχνει, ότι οι διαβαθμισμένες διαμορφώσεις 1α είναι σταθερώτερες (χαμηλότερης ενέργειας) από τις εκλειπτικές διαμορφώσεις 2α. Η περιστροφή υποκαταστατών γειτονικών ατόμων άνθρακα ως προς τον σ -δεσμό απαιτεί ενέργεια που ονομάζεται τάση στρέψεως. Στην περίπτωση του αιθανίου η ενέργεια αυτή ανέρχεται σε 3 Kcal/mol . Οι δύο περιπτώσεις του αιθανίου 1α και 2α είναι δύο ακραίες διαμορφώσεις, που βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία. Ενδιάμεσα υπάρχουν άπειρες διαμορφώσεις που αντιστοιχούν σ' όλες τις τιμές (άπειρες) που λαμβάνει η διεδρική γωνία α . Οι διαμορφώσεις που έχουν διεδρική γωνία 60° είναι πιο σταθερές και συχνές, ενώ αυτές με διεδρική γωνία περίπου 0° είναι πιο ασταθείς και σπάνιες. Η διαφορά ενέργειας

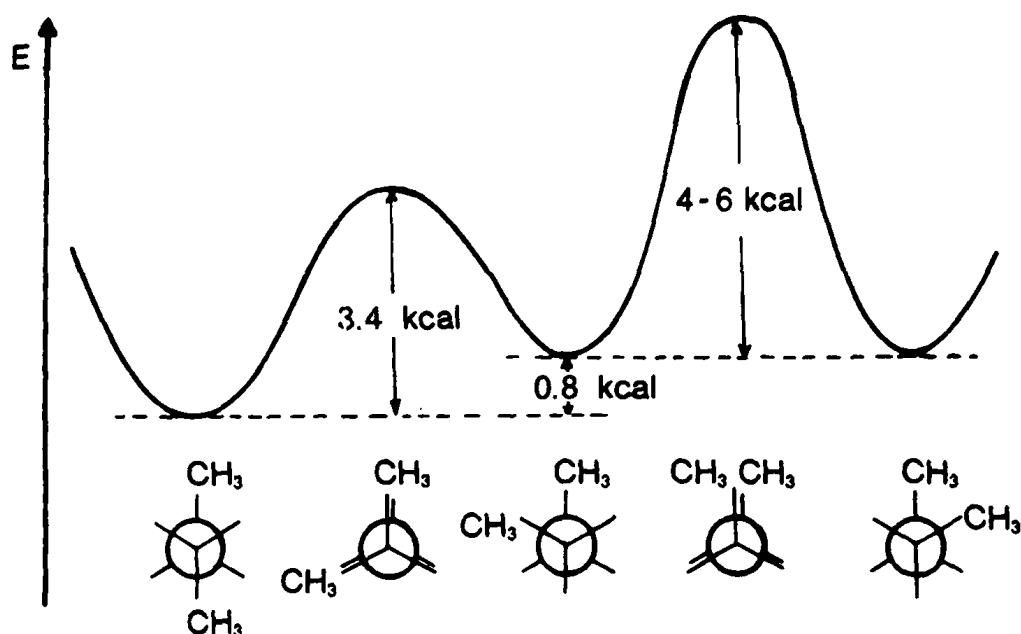
μεταξύ των διαφόρων διαμορφωμερών (στροφομερών) καθορίζει και τη θέση της ισορροπίας μέσω της τιμής της σταθεράς ισορροπίας K ($\Delta E = -R.T.\ln K$) και επομένως και την πιθανότητα να βρεθεί ένα μόριο σε μία συγκεκριμένη διαμόρφωση. Έτσι για μία διαφορά ενέργειας 3 kcal/mol υπολογίζεται αναλογία $1a : 2a = 99,5 : 0,5$ (σε 25°C) αν ληφθούν υπ' όψη μόνο οι διαμορφώσεις $1a$ και $2a$.



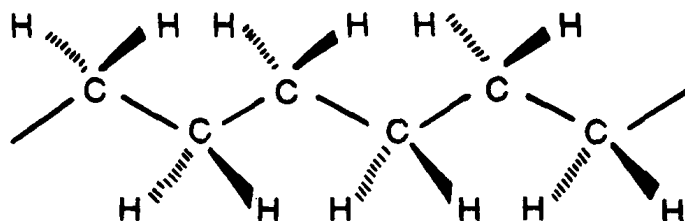
Τα διάφορα διαμορφωμερή του n -βουτανίου μπορούν να μελετηθούν καλύτερα, αν το μόριο παρατηρηθεί κατά την κατεύθυνση του άξονα του δεσμού των ανθράκων 2 και 3. Οι τύποι προβολής κατά Newman 3 έως 6 δείχνουν δύο διαβαθμισμένες (3 και 5) και δύο εκλειπτικές διαμορφώσεις (4 και 6), οι οποίες λαμβάνονται αν κρατηθεί ο άνθρακας C-2 σταθερός και περιστραφούν οι υποκαταστάτες του άνθρακα C-3 κατά τη φορά των δεικτών του ωρολογίου ως προς τον άξονα αυτών (συνολικά 180°). Οι δύο διαβαθμισμένες διαμορφώσεις διαφέρουν στο ότι στην 3 οι σχετικά ογκώδεις μεθυλομάδες βρίσκονται σε θέση *trans* ή *anti*, δηλαδή έχουν τη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους, ενώ στη διαμόρφωση 5 βρίσκονται η μία δίπλα στην άλλη, σχηματίζοντας μεταξύ τους διεδρική γωνία 60° . Σύμφωνα με αυτά που έχουν αναφερθεί η διαμόρφωση 3 είναι σταθερότερη από την 5 (και συνεπώς η πιο σταθερή διαμόρφωση όλης της σειράς των στροφομερών του n -βουτανίου) διότι στην 5 εξαιτίας της πλάγιας (*skew*) αλληλεπιδράσεως των δύο μεθυλομάδων η τάση στρέψεως είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στην 3 όπου υπάρχει πλάγια αλληλεπίδραση μεταξύ CH_3 και των «μικρών» ατόμων υδρογόνου. Ανάλογα, από τις διαβαθμισμένες διαμορφώσεις η 6 είναι η πιο ασταθής, και εδώ η τάση στρέψεως έχει τη μεγαλύτερη τιμή. Ύστερα απ' αυτά είναι δυνατόν να εξηγηθεί το ενεργειακό διάγραμμα της μεταβάσεως της δυναμικής ενέργειας του βουτανίου σε συνάρτηση με τη γωνία στρέψεως. Μια περιστροφή προς μεγαλύτερες από 180° γωνίες δίνει τα διαμορφωμερή του βουτανίου που είναι κατοπτρικά είδωλα των 5 και 4.



Από το ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται ότι η διαμόρφωση 3 είναι η πιο σταθερή. Οι διαμορφώσεις 4 και 6 είναι λόγω της αστάθειάς των σχεδόν ανύπαρκτες.



Γενικά όταν υπάρχει μία αλυσίδα ανθράκων, το σταθερώτερο, από τα διάφορα διαμορφωμερή που υπάρχουν, είναι εκείνο που έχει τους άνθρακες του σε διάταξη $\wedge$, όπως διαπιστώθηκε και πειραματικά με ακτίνες Χ.



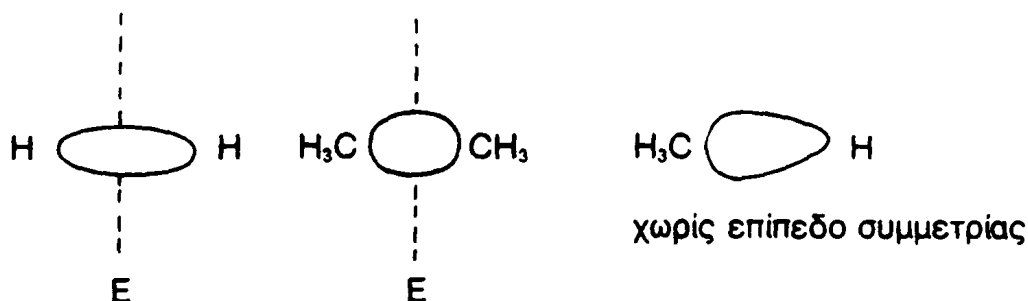
Για να βρεθεί η διάταξη των κυκλοαλκανίων στο χώρο μελετάται η αντίδραση της καύσεώς των προς CO_2 και H_2O . Η αντίδραση αυτή δίνει ποσοτικά στοιχεία, που επιτρέπουν να γίνει μία ενεργειακή κατάταξη των κυκλοαλκανίων, πράγμα που βοηθά στο σκοπό αυτό.

4. Φυσικές ιδιότητες των αλκανίων

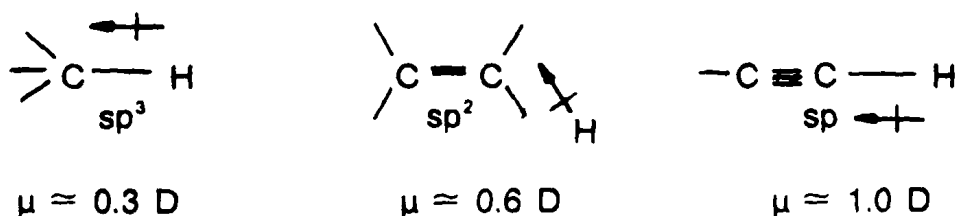
Αν ο σ -δεσμός σχηματισθεί από όμοια τροχιακά ομοίων στοιχείων (H_2 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$), τότε η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ως προς το επίπεδο συμμετρίας S_e που διχοτομεί κάθετα το δεσμό είναι



συμμετρική. Αντίθετα δεν υπάρχει συμμετρικότητα όταν π.χ. ένα sp^3 -τροχιακό ενός άνθρακα σχηματίζει δεσμό με ένα s-τροχιακό ενός υδρογόνου. Ο άνθρακας έλκει εξ αιτίας της μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητάς του ηλεκτρόνια προς το μέρος του, με αποτέλεσμα η κατανομή των δεσμικών ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ατόμων που παίρνουν μέρος στο δεσμό να είναι ασύμμετρη. Έτσι προκύπτει μία πόλωση του δεσμού στην οποία οφείλεται η διπολική ροπή μ του αναφερόμενου σ-δεσμού. Στα οργανικά μόρια οι διπολικές ροπές έχουν τιμές της τάξεως των 10^{-18} CGS - μονάδων ροπής (Debye).

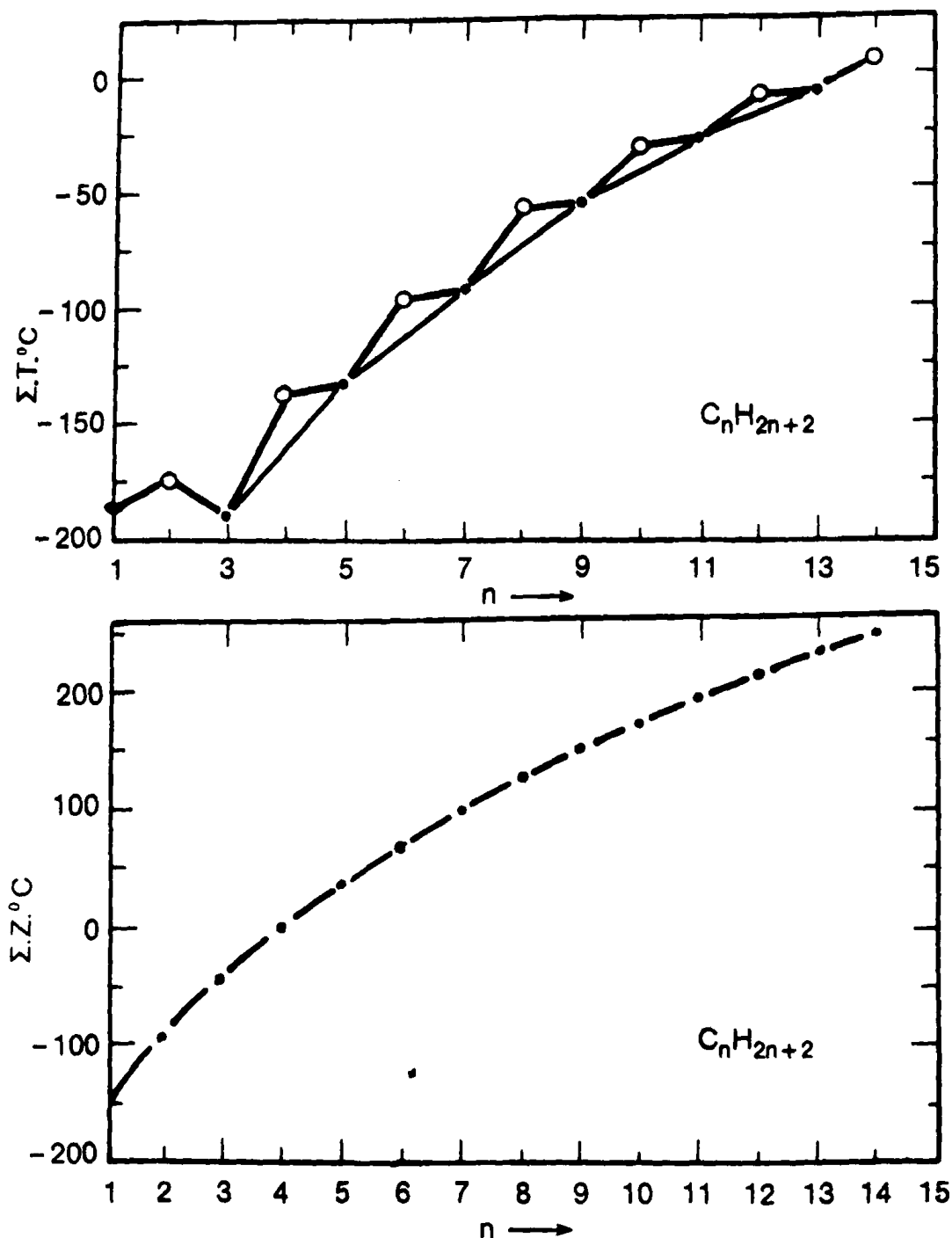


Είναι φυσικό η διπολική ροπή κάθε δεσμού να είναι τόσο μεγαλύτερη (ή μικρότερη) όσο μεγαλύτερη (ή μικρότερη) είναι η διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων που παίρνουν μέρος στο δεσμό. Δεσμοί C-H παρουσιάζουν μικρές τιμές για τη διπολική ροπή, επειδή η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου είναι μικρή ($C (sp^3) = 2.5$, $H = 2.15$ σύμφωνα με τον πίνακα του Pauling). Η αύξηση του s-χαρακτήρα ενός υβριδοποιημένου τροχιακού οδηγεί σε μία αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κοντά στον πυρήνα, που σημαίνει ότι η ηλεκτραρνητικότητα του άνθρακα αυξάνει. Όσο αυξάνει λοιπόν ο s-χαρακτήρας ενός δεσμού C-H, τόσο αυξάνει και η



διπολική του ροπή. Στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες λόγω της συμμετρικότητας του μορίου συμψηφιζόμενες οι διπολικές ροπές των δεσμών, σύμφωνα με την αρχή της προσθέσεως ανυσμάτων, μηδενίζονται. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί είναι μη πολικά μόρια με μηδαμινές διαμοριακές επιδράσεις (δυνάμεις Van der Waals), και γι' αυτό έχουν χαμηλά σημεία ζέσεως και τήξεως που φαίνονται στα δύο διαγράμματα που ακολουθούν.





5. Αντιδράσεις αλκανίων και στερεοχημεία αυτών.

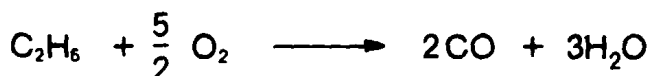
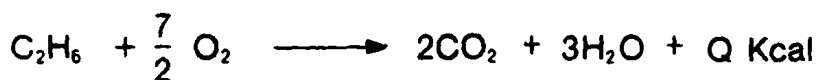
Τα αλκάνια είναι γνωστά για τη μικρή τους δραστικότητα που οφείλεται στο γεγονός ότι για να αντιδράσουν πρέπει να διασπασθούν ισχυροί σ-δεσμοί C-H ή C-C. Παρακάτω εξετάζονται δύο χαρακτηριστικές αντιδράσεις, από τις οποίες προκύπτουν χρήσιμες πληροφορίες για αυτήν την κατηγορία ενώσεων.



5.1. Καύση των αλκανίων . Θερμότητα καύσεως.

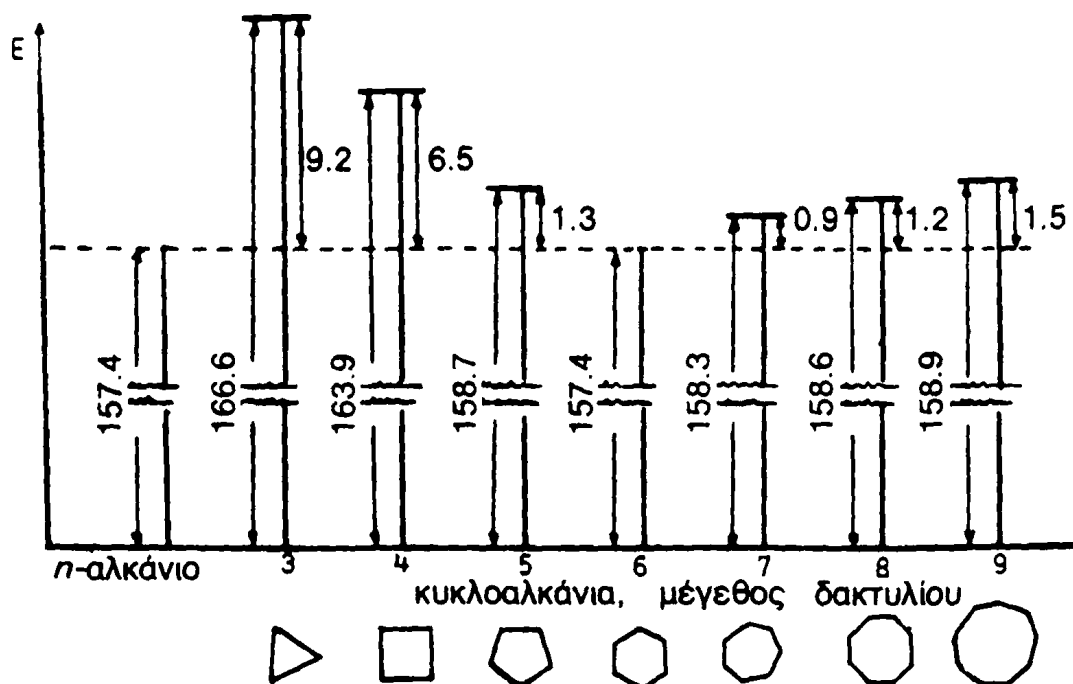
Είναι γνωστό ότι οι υδρογονάνθρακες αντιδρούν σε υψηλή θερμοκρασία με οξυγόνο, που όταν βρίσκεται σε περίσσεια σαν προϊόντα λαμβάνονται αποκλειστικά CO_2 και H_2O . Ο μηχανισμός της καύσεως είναι πολύπλοκος. Κατά την καύση των αλκανίων ελευθερώνεται μεγάλη ποσότητα ενέργειας (θερμότητα καύσεως), που μπορεί να υπολογισθεί κατά προσέγγιση από τις ενθαλπίες σχηματισμού των προϊόντων και αντιδρώντων.

Όταν η καύση είναι ατελής (όχι αρκετό O_2) τότε σχηματίζεται και το εξαιρετικά τοξικό μονοξείδιο του άνθρακα CO . π.χ.



5.2. Στεreoχημεία των κυκλοαλκανίων.

Η επόμενη εικόνα παρουσιάζει τις θερμότητες καύσεως της μεθυλενικής ομάδας CH_2 σειράς κυκλοαλκανίων σε αντιπαράθεση με εκείνη ενός άκυκλου αλκανίου.



Εικόνα 1: Θερμότητες καύσεως ανά ομάδα CH_2 σε διάφορα κυκλοαλκάνια σε (Kcal/mol).

Πίνακας 2: Τάση ανά CH_2 ομάδα και συνολική τάση του μορίου σε μια σειρά κυκλοαλκανίων (τιμές σε Kcal/mol).

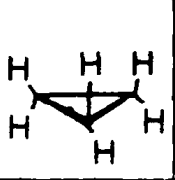
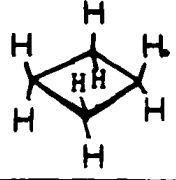
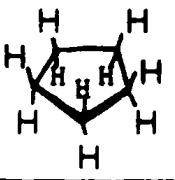
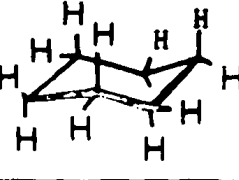
κυκλοαλκάνιο	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
Τάση ανά ομάδα CH_2	9.2	6.5	1.3	0	0.9	1.2	1.5
συνολική τάση μορίου	27.6	26	6.5	0	6.3	9.6	13.5

————— ελαττούμενη τάση —————

Στον πίνακα 2 φαίνεται ότι ο εξαμελής δακτύλιος του μορίου του κυκλοεξανίου δεν έχει τάση, ενώ κατά τη μετάβαση προς μικρότερους ή μεγαλύτερους δακτύλιους η τάση αυξάνεται, αλλά με μικρότερο ρυθμό στη δεύτερη περίπτωση.

Από τα στερεοχημικά πρότυπα (μοντέλα) των μικρών δακτυλίων (κυκλοπροπάνιο, κυκλοβουτάνιο και κυκλοπεντάνιο) παρατηρείται ότι στον τετραμελή δακτύλιο του κυκλοβουτανίου και ακόμη περισσότερο στον τριμελή δακτύλιο του κυκλοπροπανίου οι εσωτερικές γωνίες $\text{C} - \text{C} - \text{C}$ ξεφεύγουν από την τετραεδρική γωνία $\sim 109^\circ$ που αναμένεται λόγω του sp^3 -υβριδισμού.

Από την παραμόρφωση αυτή προκύπτει μία αυξημένη εσωτερική ενέργεια (τάση κατά Baeyer) για κάθε ένα από τους δακτύλιους αυτούς. Σε αυτή την τάση προστίθεται στο κυκλοπροπάνιο, κυκλοβουτάνιο και κυκλοπεντάνιο και η τάση στρέψεως, που οφείλεται στον αποκλεισμό της δυνατότητας σχηματισμού διαβαθμισμένης διαμόρφωσης. Αντίθετα το κυκλοεξάνιο μπορεί να πάρει τη διαβαθμισμένη διαμόρφωση, όταν το μόριό του έχει τη διαμόρφωση του ανακλίντρου (σελ. 31).

κυκλοαλκάνια				
ένωση				
διαμόρφωση γωνίας	$109 - 60 = 49^\circ$	$109 - 90 = 19^\circ$	$109 - 108 = 1^\circ$	$109 - 109 = 0^\circ$
τάση κατά Baeyer	ναι	ναι	όχι	όχι

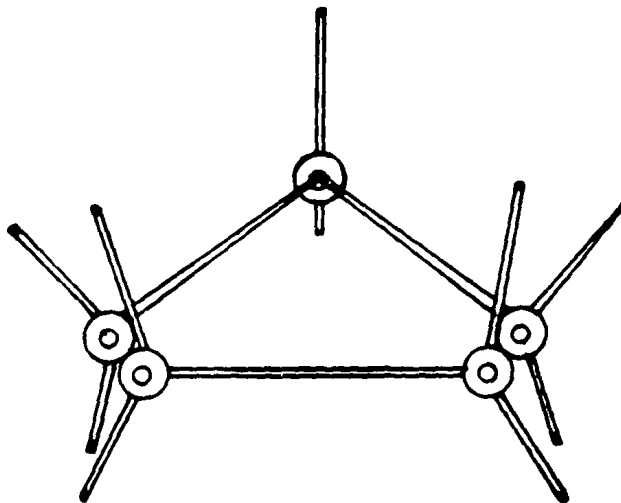
Στους μέσου μεγέθους δακτύλιους (C_7 μέχρι C_9) η τάση κατά Baeyer είναι σχεδόν ανύπαρκτη, διότι οι δακτύλιοι αυτοί σαν μη επίπεδοι έχουν κανονικές γωνίες δεσμών, (περίπου 109°), ενώ η τάση



στρέψεως που οφείλεται και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων υδρογόνου είναι αρκετά υπολογίσιμη. Έτσι η συνολική τάση στους δακτύλιους αυτούς αυξάνει μεν, αλλά συγκριτικά με τους μικρούς δακτύλιους σε μικρότερο βαθμό.

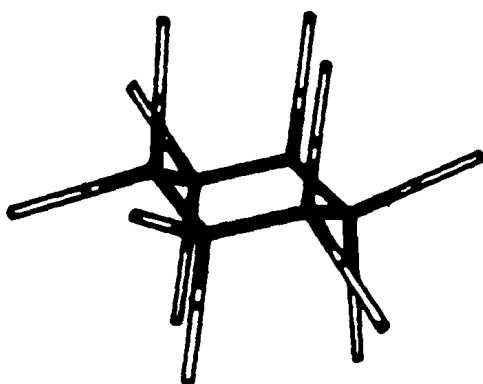
Όσο μεγαλώνει ο δακτύλιος η τάση όλο και ελαττώνεται, και οι ιδιότητες είναι ανάλογες με εκείνες των *n*-αλκανίων.

Κάθε μόριο προσπαθεί να λάβει την πιο σταθερή διαμόρφωση. Αν

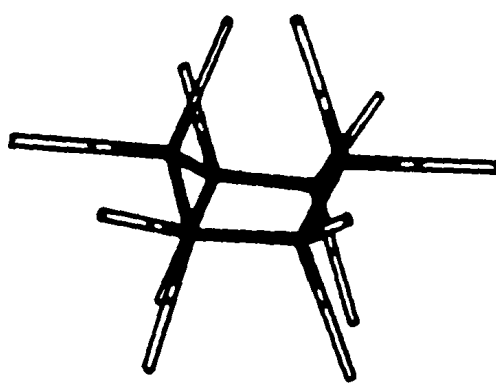


διαμόρφωση φακέλλου 1
στο κυκλοπεντάνιο.

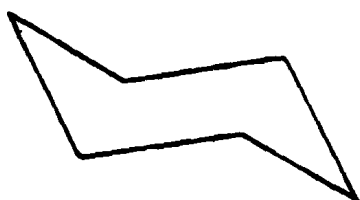
το κυκλοπεντάνιο ήταν επίπεδο, τότε από τη μια μεριά δεν θα είχε τάση κατά Baeyer (εσωτερικές γωνίες C - C - C 108°) από την άλλη όμως θα είχε μεγάλη τάση στρέψεως. Η πιο ευνοϊκή διαμόρφωση για



διαμόρφωση ανακλιντρου 2

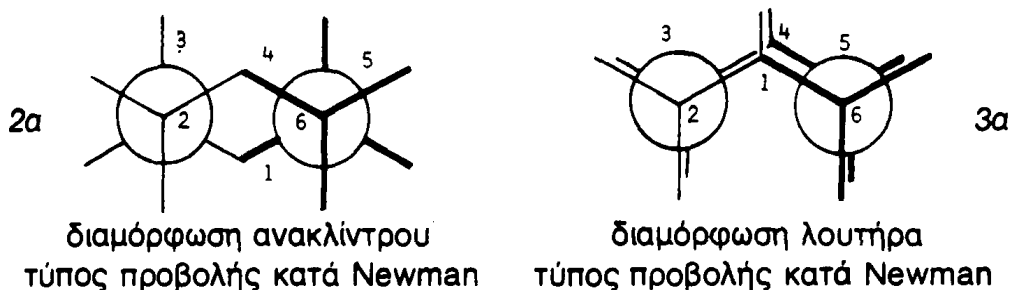


διαμόρφωση λουτήρα 3

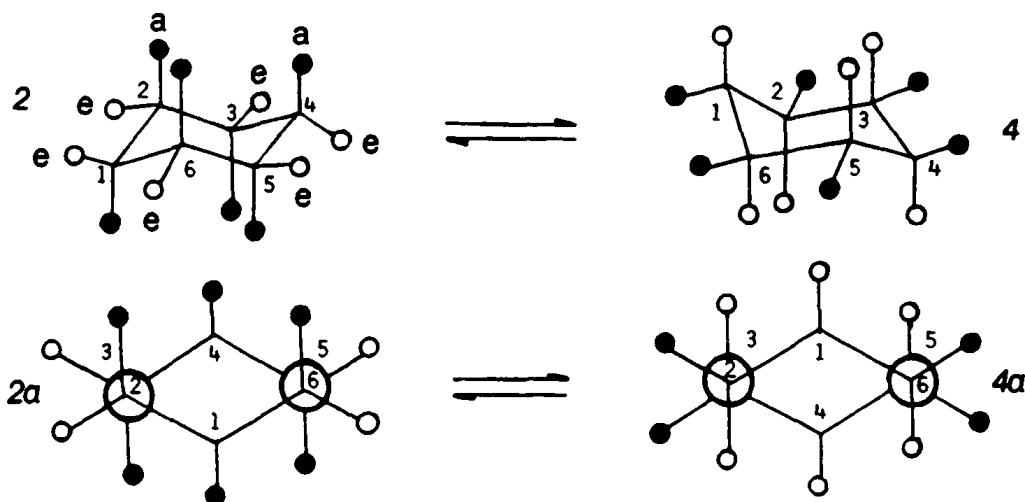


το κυκλοπεντάνιο λαμβάνεται αν μια CH_2 -ομάδα ξεφύγει από το επίπεδο των τεσσάρων άλλων μεθυλενομάδων, (διαμόρφωση φακέλλου), οπότε ελαττώνεται πολύ η τάση στρέψεως, ενώ συγχρόνως αυξάνεται, λίγο όμως, η τάση κατά Baeyer.

Στο κυκλοεξάνιο υπάρχουν δύο δυνατές διαμορφώσεις που δεν είναι επίπεδες και στερούνται τάσεως κατά Baeyer. Η 2 ονομάζεται διαμόρφωση ανακλίντρου (chair) και η 3 διαμόρφωση λουτήρα (boat ή tub).



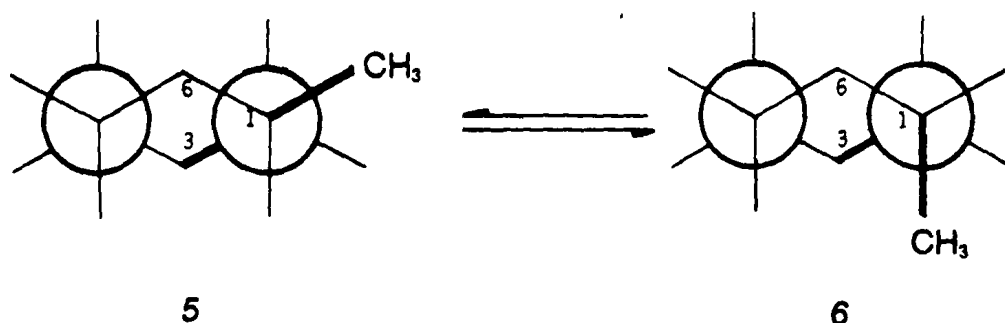
Όπως φαίνεται και στους τύπους προβολής αυτών κατά Newman, 2a και 3a, πιο σταθερή είναι η διαμόρφωση ανακλίντρου, όπου όλα τα άτομα είναι διαβαθμισμένα. Στη διαμόρφωση του λουτήρα από την μια μεριά εμφανίζονται τάσεις στρέψεως, διότι υπάρχουν άτομα σε εκλειπτική θέση και επί πλέον τα υδρογόνα (τύπος 3a) βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη του αθροίσματος των ακτίνων Van der Waals με αποτέλεσμα να εμφανίζονται απωστικές δυνάμεις. Πειραματικά βρέθηκε ότι η διαμόρφωση του ανακλίντρου είναι κατά 7 Kcal/mol σταθερότερη από εκείνη του λουτήρα.



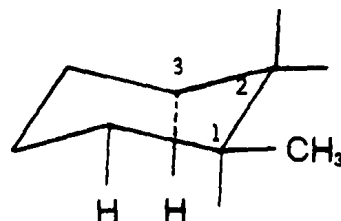
Στη διαμόρφωση ανακλίντρου στο κυκλοεξάνιο διακρίνονται δύο διαφορετικά είδη δεσμών C-H, οι αξονικοί (a, axial) και οι ισημερινοί (e, equatorial) δεσμοί.



Με ανύψωση του C-1 στη διαμόρφωση ανακλίντρου 2 λαμβάνεται η διαμόρφωση λουτήρα 3. Με κατέβασμα του C-4 στη διαμόρφωση λουτήρα 3, λαμβάνεται μία νέα μορφή ανακλίντρου, η 4. Είναι φανερό ότι με περιστροφές ως προς τους άξονες των απλών δεσμών C-C είναι δυνατή η μετάβαση από τη μία μορφή ανακλίντρου 2 στην άλλη 4. Κατά τη μετάβαση αυτή αξονικοί υποκαταστάτες γίνονται ισημερινοί. Αυτή η «ταλάντωση», ανάμεσα στις μορφές 2 και 4 του κυκλοεξανίου γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου πολύ γρήγορα και μπορεί να μελετηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ειδικών φασματοσκοπικών μεθόδων.



Στον τύπο 6α φαίνεται μία ακόμη ενεργειακά δυσμενής αλληλεπίδραση προς τα μεθεπόμενα αξονικά άτομα υδρογόνου, μία 1,3-αλληλεπίδραση.



6α

Ένας υποκαταστάτης μεγαλύτερος από το υδρογόνο στο κυκλοεξάνιο παίρνει την ισημερινή μορφή 5, διότι, η παρουσία του στην αξονική μορφή 6 είναι ενεργειακά δυσμενής εξαιτίας των δύο πλαγίων (skew) αλληλεπιδράσεων με τις γειτονικές $-CH_2-$ ομάδες.

5.3. Μηχανισμός ελευθέρων ριζών. Αλογόνωση και αυτοξειδωση

Μια σημαντική αντίδραση των αλκανίων είναι η υποκατάσταση μέσω ελευθέρων ριζών. Σε μία υποκατάσταση (αντικατάσταση ενός υποκαταστάτη από ένα άλλο) γενικά, λύνεται ένας σ-δεσμός και σχηματίζεται ένας νέος σ-δεσμός.

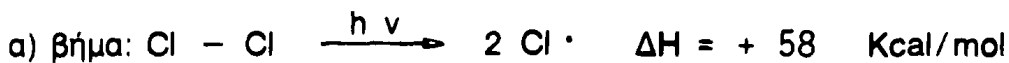
Η χλωρίωση του μεθανίου είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα υποκαταστάσεως μέσω ελευθέρων ριζών.



Ένας σ-δεσμός C-H του αντιδρώντος σώματος λύνεται, ενώ σχηματίζεται ένας νέος σ-δεσμός, ο δεσμός C-Cl.

Μηχανισμός μιας αντιδράσεως είναι ο δρόμος (το σύνολο των διαδοχικών αντιδράσεων) που ακολουθείται κατά τη μετάβαση από την κατάσταση των αντιδρώντων στην κατάσταση των προϊόντων. Από πολυάριθμες μελέτες της χλωρίωσης του μεθανίου έχει γίνει αποδεκτός ο παρακάτω μηχανισμός.

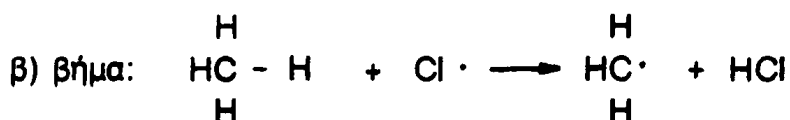
1^ο. Στάδιο: Έναρξη



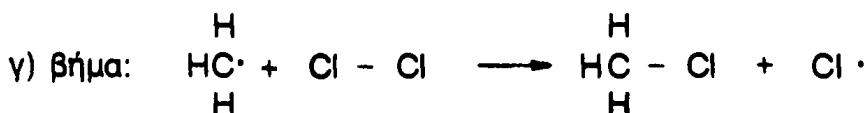
Δηλ. στο βήμα αυτό ομολύεται με τη βοήθεια φωτός ο σ-δεσμός του μορίου του χλωρίου και προκύπτουν δύο άτομα χλωρίου.

Σε άλλες περιπτώσεις η εκκίνηση υποβοηθείται από κατάλληλες ενώσεις που ονομάζονται εκκινητές (initiators).

2^ο. Στάδιο: Διάδοση



$$\Delta H = -4 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H = -23 \text{ Kcal/mol}$$

Το άτομο του χλωρίου που σχηματίσθηκε στο α) βήμα και που είναι μία ελεύθερη ρίζα, προσβάλλει ένα δεσμό C-H του μεθανίου σχηματίζοντας ένα σταθερό μόριο HCl και μια ελεύθερη ρίζα μεθυλίου, η οποία στη συνέχεια (βήμα γ) λύνει το δεσμό Cl-Cl. Έτσι προκύπτει μεθυλοχλωρίδιο και ένα άτομο χλωρίου Cl, το οποίο προσβάλλει ένα δεσμό C-H (βήμα β) κ.ο.κ.

3^ο. Στάδιο: Τερματισμός

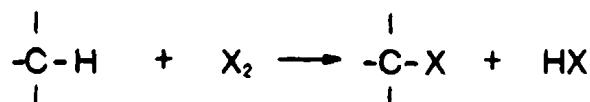


Η διάδοση γίνεται μόνο όταν η συνολική αντίδραση είναι εξώθερμη και κανένα επί μέρους βήμα της δεν είναι σχετικά πολύ ενδόθερμο. Οι ελεύθερες ρίζες παρέχονται από την εναρκτήρια αντίδραση, που στην προκειμένη περίπτωση είναι η ομόλυση του δεσμού Cl-Cl.

Αντίδραση τερματισμού είναι κάθε αντίδραση που ανταγωνίζεται τη διάδοση, όπως π.χ. η αντίδραση με O_2 (διπλή ελεύθερη ρίζα) ή η αντίδραση συνδυασμού δύο ελευθέρων ριζών προς σχηματισμό ενός κανονικού παραγώγου δηλ. κάθε αντίδραση που καταναλώνει ελεύθερες ρίζες χωρίς σχηματισμό νέων ριζών.

Πρέπει να τονισθεί ότι η αντίδραση χλωρίου με το μεθάνιο δεν δίνει αποκλειστικά μονοαλογονωμένο παράγωγο, αλλά μίγμα προϊόντων διαφόρου βαθμού αλογονώσεως (δισ, τρις, κ.λπ. αλογονωμένα παράγωγα).

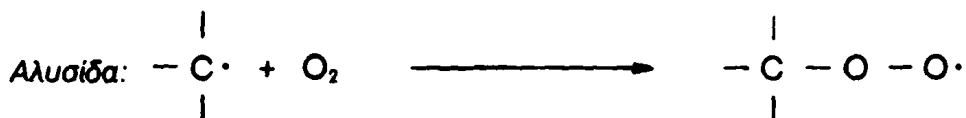
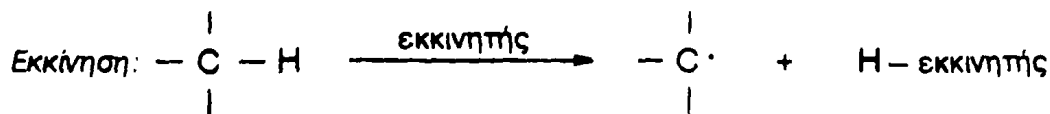
Αντιδράσεις ανάλογες με εκείνες μεταξύ χλωρίου και μεθανίου ή αλκανίου γενικότερα δίνουν και άλλα αλογόνα. Από τις μέσες τιμές ενέργειας δεσμού μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα αν μια τέτοια αντίδραση είναι επιτρεπτή. Έτσι προκύπτει π.χ. ότι η ιωδίωση μέσω ελευθέρων ριζών είναι συνολικά μία ενδόθερμη αντίδραση και επομένως σύμφωνα με αυτά που αναφέρθηκαν, μη επιτρεπτή. Η φθορίωση αντίθετα είναι τόσο εξώθερμη, ώστε να παρουσιάζονται πειραματικά προβλήματα, διότι στοιχειακό φθόριο αντιδρά βίαια με υδρογονάνθρακες με έκρηξη.



Τιμές ΔH σε Kcal/mol

X	F	Cl	Br	I
ΔH	-115	-27	-10	+12

Μία άλλη αντίδραση των υδρογονανθράκων που προχωρεί με το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών είναι η αυτοξειδωση αυτών, όπως ονομάζεται η πολύ αργή αντίδρασή των με μοριακό οξυγόνο σε συνηθισμένη θερμοκρασία.



ελεύθερη ρίζα αλκυλοϋδροϋπεροξειδίου





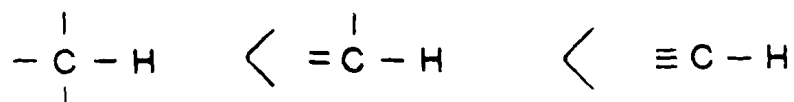
αλκυλοϋδροϋπεροξειδίο

Όταν χρειάζεται να παρεμποδισθεί η αυτοξειδωση οργανικών ουσιών όπως π.χ. στα τρόφιμα, τότε προστίθενται ενώσεις που παρεμποδίζουν την εναρκτήρια αντίδραση. Τέτοιες ενώσεις, οι λεγόμενες αναστολεις (inhibitors), αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες, με αποτέλεσμα να διακόπτεται η διάδοση της αλυσίδας.



Περίληψη κεφαλαίου «κορεσμένοι υδρογονάνθρακες»

1. Η κατάληξη -ανιο χαρακτηρίζει τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Τα προθέματα *n*-, *iso*- και *κυκλο*- δείχνουν αν η αλυσίδα του ανθρακικού σκελετού είναι ευθύγραμμη, διακλαδισμένη ή κυκλική αντίστοιχα. Ο γενικός τύπος των άκυκλων αλκανίων είναι C_nH_{2n+2} των κυκλικών είναι C_nH_{2n} .
2. Μία σειρά ενώσεων που έχουν παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά, αλλά διαφέρουν μεταξύ τους κατά τον αριθμό μιας ομάδας (π.χ. -CH₂- ομάδα) ονομάζεται ομόλογη σειρά.
3. Ο συντακτικός τύπος (σύνταξη) μιας ενώσεως δείχνει τη σειρά με την οποία είναι συνδεδεμένα τα άτομα που απαρτίζουν το μόριο καθώς και το είδος των μεταξύ τους δεσμών. Ο στερεοχημικός τύπος δείχνει επί πλέον και τη διάταξη των ατόμων στο χώρο. Διαμορφώσεις (conformations) είναι τα στερεοϊσομερή που λαμβάνονται από περιστροφές γύρω από απλούς δεσμούς.
4. Η περιστροφή ως προς τους σ-δεσμούς του άνθρακα είναι γρήγορη σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ενεργειακά χαμηλά βρισκόμενες διαβαθμισμένες διαμορφώσεις είναι στο αιθάνιο κατά 3 Kcal/mol σταθερώτερες από τις εκλειπτικές διαμορφώσεις. Στο βουτάνιο η πλάγια (skew) διαμόρφωση είναι κατά 1 Kcal/mol ασταθέστερη από την ενεργειακά ευνοϊκότερη διαβαθμισμένη διαμόρφωση που έχει δύο μεθυλομάδες σε *trans*-θέση, ενώ η εκλειπτική, με δύο καλυμμένες μεθυλομάδες, διαμόρφωση, κατά 6 Kcal/mol.
5. Η πολικότητα των δεσμών C-H οφείλεται στη μικρή διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ του C και του H. Από το γεγονός αυτό προκύπτει μία μικρή διπολική ροπή για τα αλκάνια, οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι ασθενείς και τα σημεία ζέσεως και πήξεως έχουν χαμηλές τιμές. Το μέγεθος της διπολικής ροπής του δεσμού C-H αυξάνει κατά τη σειρά.



6. Τα αλκάνια καίγονται με περίσσεια οξυγόνου προς CO₂ και H₂O. Η αντίδραση αυτή χρησιμεύει σαν πηγή ενέργειας. Οι θερμότητες καύσεως δίνουν ένα ποσοτικό μέτρο για την περιγραφή των τά-



σεων δεσμών και τη μελέτη των διαμορφώσεων στα κυκλοαλκάνια. Η συνολική τάση στο δακτύλιο ελαττώνεται κατά τη σειρά: τρί- > τετρα- > πεντα- > εξα- > επτα- > οκταμελής δακτύλιος. Ο εξαμελής δακτύλιος έχει μηδενική τάση.

7. Το κυκλοεξάνιο βρίσκεται κατά προτίμηση στη διαμόρφωση ανακλίντρου. Η διαμόρφωση λουπήρα είναι κατά 7 Kcal/mol πιο ασταθής. Κατά την «ταλάντωση» του κυκλοεξανίου (περιστροφές ως προς απλούς δεσμούς C-C) εναλλάσσουν τις θέσεις τους οι αξονικοί και ισημερινοί υποκαταστάτες. Υποκαταστάτες μεγαλύτεροι του υδρογόνου παίρνουν κατά προτίμηση την ευνοϊκότερη ισημερινή θέση.
8. Η χλωρίωση των αλκανίων γίνεται με το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών, όπου διακρίνονται τρία στάδια: η έναρξη, η διάδοση και ο τερματισμός. Η συνολική αντίδραση πρέπει να είναι εξώθερμη και κανένα ενδιάμεσο βήμα δεν πρέπει να είναι σχετικά πολύ ενδόθερμο.
9. Η αυτοξειδωση οργανικών ενώσεων γίνεται με το μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Η αντίδραση αυτή αρχίζει με διάφορους εκκινητές (initiators) και παρεμποδίζεται με προσθήκη κατάλληλων αναστολέων (inhibitors).

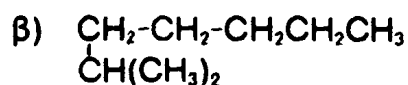
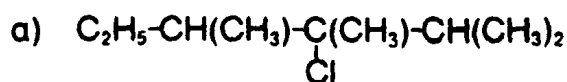


ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

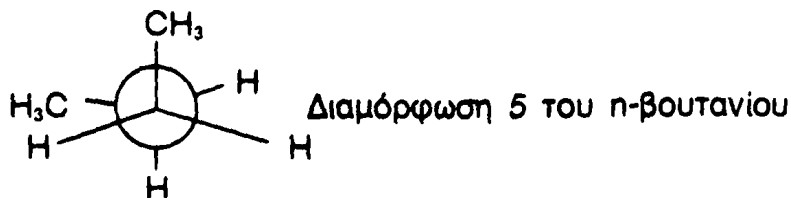
- α) 3-μεθυλο-4-βρωμοεπτάνιο
- β) 2,2,4-τριμεθυλο-3-ιωδοπεντάνιο
- γ) 1,1-διχλωρο-2-μεθυλο-η-πεντάνιο
- δ) μεθυλοϊσοβουτυλο-ι-βουτυλομεθάνιο
- ε) 2,3-διμεθυλο-4-αιθυλο-η-επτάνιο

2. Να γραφούν οι ονομασίες κατά IUPAC των ενώσεων:

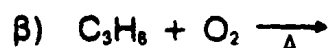
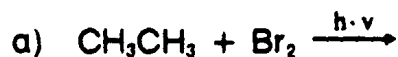


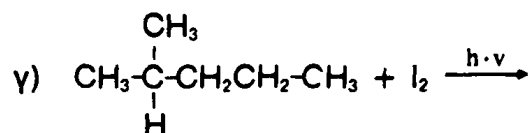
3. Να γραφούν όλες οι συντακτικώς ισομερείς ενώσεις που έχουν μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$.

4. Θεωρητικοί υπολογισμοί, και πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η διεδρική γωνία μεταξύ των μεθυλομάδων στη διαμόρφωση 5 του η-βουτανίου είναι μεγαλύτερη από 60° . Πώς εξηγείται το γεγονός αυτό;



5. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:





6. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι για τα αλκάνια (Α έως Η) λαμβάνοντας υπ' όψη τον παρακάτω πίνακα:

αλκάνιο	μοριακό βάρος	αρ. προϊόντων μονοϋποκατάστασεως
Α	16	1
Β	56	1
Γ	58	2
Δ	72	1
Ε	72	3
Ζ	72	4
Η	86	2

7. Να καταταγούν οι παρακάτω ενώσεις κατά αυξανόμενο σημείο ζέσεως: η-πεντάνιο, 2-μεθυλοπεντάνιο, η-εξάνιο, 2,2-διμεθυλοπεντάνιο, αιθάνιο.
8. Να γραφούν οι τύποι προβολής κατά Newman για τις παρακάτω ενώσεις. Να υποδειχθεί η πιο σταθερή διαμόρφωση: α) η-προπυλοχλωρίδιο β) 1,2-διχλωροαιθάνιο
9. Να συγκριθούν οι σταθερότητες των διαφόρων ανακλίντρων στις παρακάτω ενώσεις:
- α) cis-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο
- β) trans-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο
10. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:
- α) μεθυλοκυκλοπεντάνιο
- β) 1,1-διμεθυλο-4-χλωροκυκλοεπτάνιο
- γ) κυκλοπεντυλοακετυλένιο
- δ) κυκλοεξυλοκυκλοεξάνιο



III. ΑΚΥΚΛΑ ΚΑΙ ΚΥΚΛΙΚΑ ΑΛΚΕΝΙΑ ΚΑΙ ΑΛΚΙΝΙΑ

1. Ονοματολογία . Φυσικές ιδιότητες.

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες όπως αναφέρθηκε έχουν σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC την κατάληξη -ανιο (αλκανιο). Οι υδρογονάνθρακες που έχουν ένα διπλό ή τριπλό δεσμό παίρνουν το όνομά τους από τον κορεσμένο υδρογονάνθρακα που έχει τον ίδιο σκελετό ατόμων άνθρακα αντικαθιστώντας την κατάληξη -ανιο με την -ένιο ή -ίνιο, αντίστοιχα (αλκ-ένιο, αλκ-ίνιο). Η θέση του διπλού ή τριπλού δεσμού στην αλυσίδα δίνεται με αριθμό που τίθεται πριν την ονομασία και δηλώνει τη θέση του πρώτου ατόμου άνθρακα που συμμετέχει στο διπλό ή τριπλό δεσμό. Η αρίθμηση της αλυσίδας γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε η χαρακτηριστική ομάδα, στην προκειμένη περίπτωση ο διπλός ή τριπλός δεσμός, να έχει κατά την αρίθμηση το μικρότερο δυνατό αριθμό. Αν υπάρχει διπλός και τριπλός δεσμός στην ένωση, προτεραιότητα στην αρίθμηση έχει ο διπλός δεσμός. Τα κυκλικά αλκένια και αλκίνια φέρουν όπως και τα κορεσμένα αντίστοιχά τους το πρόθεμα *κυκλο*.

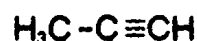
Μερικά παραδείγματα που ακολουθούν δείχνουν τους κανόνες αυτούς.



προπάνιο



προπένιο



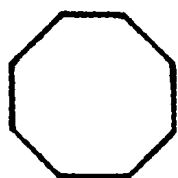
προπίνιο

*n*-βουτάνιο

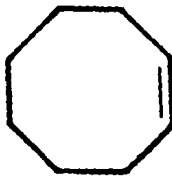
1-βουτένιο



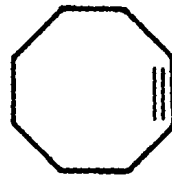
1-βουτίνιο



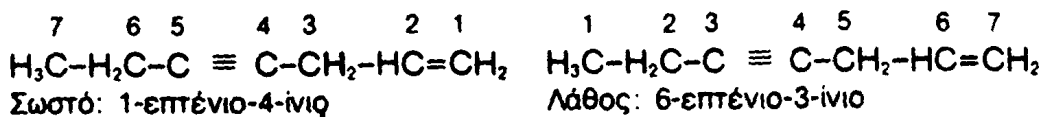
κυκλοοκτάνιο



κυκλοοκτένιο



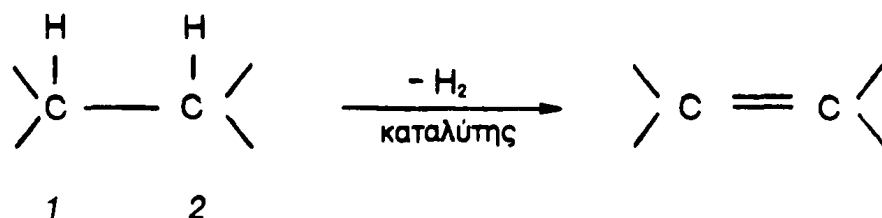
κυκλοοκτίνιο



Τα αλκένια και κυκλοαλκένια έχουν εμπειρικούς τύπους C_nH_{2n} και C_nH_{2n-2} αντίστοιχα, ενώ τα αλκίνια και κυκλοαλκίνια C_nH_{2n-2} και C_nH_{2n-4} . Τα αλκένια και τα αλκίνια όπως και τα αλκάνια έχουν δεσμούς μόνο μεταξύ άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-υδρογόνου, με αποτέλεσμα να μοιάζουν με αυτά στα σημεία ζέσεως και τήξεως, καθώς και στη διαλυτότητά τους. Ενώ όμως τα αλκάνια είναι τελείως μη πολικές ενώσεις (οι διπολικές ροπές των επί μέρους δεσμών αθροίζονται σε μία συνολική διπολική ροπή ίση με το μηδέν), τα ασύμμετρα υποκατεστημένα αλκένια έχουν μικρή διπολική ροπή, που είναι αποτέλεσμα της κατευθύνσεως που έχουν στο χώρο οι υποκαταστάτες στα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού.

2. Παρασκευές αλκενίων και αλκινίων.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε μία παρασκευή ενός αλκενίου (του αιθυλενίου) και ενός αλκινίου (του ακετυλενίου) με απόσπαση υποκαταστατών (ατόμων υδρογόνου) από γειτονικά άτομα άνθρακα.

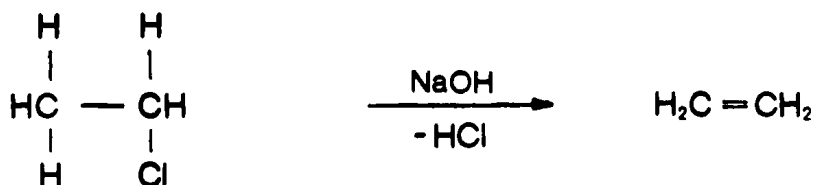


Η αντίδραση αυτή στην οποία γίνεται διάσπαση δύο σ-δεσμών και σχηματίζεται ένας π-δεσμός ονομάζεται *απόσπαση* (E = Elimination). Επειδή οι δύο υποκαταστάτες αποσπώνται από γειτονικές θέσεις, το είδος της αποσπάσεως ονομάζεται 1,2-απόσπαση ή β-απόσπαση. Ώστε: Σε μία 1,2-απόσπαση (β-απόσπαση) σχηματίζεται μεταξύ των δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα ένας π-δεσμός, και λύνονται οι δύο σ-δεσμοί που συνδέουν τους υποκαταστάτες που αποσπώνται.

Σχεδόν όλες οι μέθοδοι παρασκευής αλκενίων γίνονται κατά το πρότυπο της β-αποσπάσεως. Έτσι π.χ. δεν είναι δυνατή μόνο η απόσπαση μοριακού υδρογόνου από τα αλκάνια (μία βιομηχανικά δύσκολη αντίδραση), αλλά και η απόσπαση υδραλογόνου από αλκυλαλογονίδια.

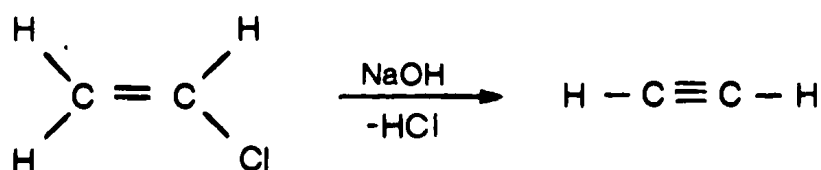
Κατά την επίδραση βάσεως σε αλκυλαλογονίδια σχηματίζονται μεταξύ άλλων και αλκένια. Έτσι με επίδραση υδροξειδίου του νατρίου σε χλωροαιθάνιο σχηματίζεται το αιθυλένιο.





Έχει βρεθεί ότι στην προκειμένη αντίδραση το άτομο υδρογόνου που αποσπάται είναι εκείνο που βρίσκεται σε *trans* θέση ως προς το αλογόνο δηλ. η αντίδραση είναι μία *trans*-απόσπαση.

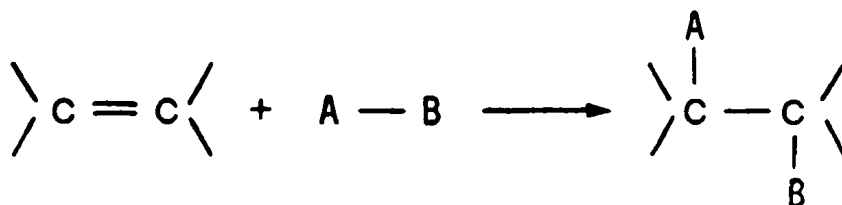
Αν επιδράσει καυστικό νάτριο σε αλογονοαλκένια μπορεί να γίνει επίσης μία β-απόσπαση. Έτσι μπορεί να παραχθεί από χλωροαιθυλένιο το ακετυλένιο, που είναι το πιο απλό αλκίνιο.



3. Αντιδράσεις αλκενίων και αλκινίων.

Από τις τιμές της μέσης ενέργειας δεσμών (κεφάλαιο I, σελίς 8) φαίνεται ότι η συμβολή του π-δεσμού στη σταθερότητα του διπλού δεσμού είναι μικρότερη από εκείνη του σ-δεσμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι π-δεσμοί να είναι οι πιο δραστικές θέσεις δηλ. τα πιο ευπρόσβλητα σημεία στο μόριο.

Οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις των αλκενίων και αλκινίων είναι οι αντιδράσεις προσθήκης, κατά τις οποίες προστίθενται σ' αυτά διάφορα αντιδραστήρια.



Σε μία αντίδραση προσθήκης διασπάται ένας π-δεσμός ενώ συγχρόνως σχηματίζονται σε γειτονικά άτομα άνθρακα δύο σ-δεσμοί που συνδέουν αυτά με τις ομάδες που εισάγονται. Η αντίδραση προσθήκης είναι το αντίστροφο της αντιδράσεως απόσπασεως.

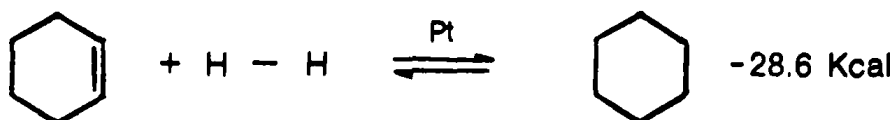
Από την πληθώρα των αντιδράσεων προσθήκης στα αλκένια,



αναφέρονται πιο κάτω, η προσθήκη υδρογόνου και βρωμίου, σε διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα στο μόριο του κυκλοεξενίου.

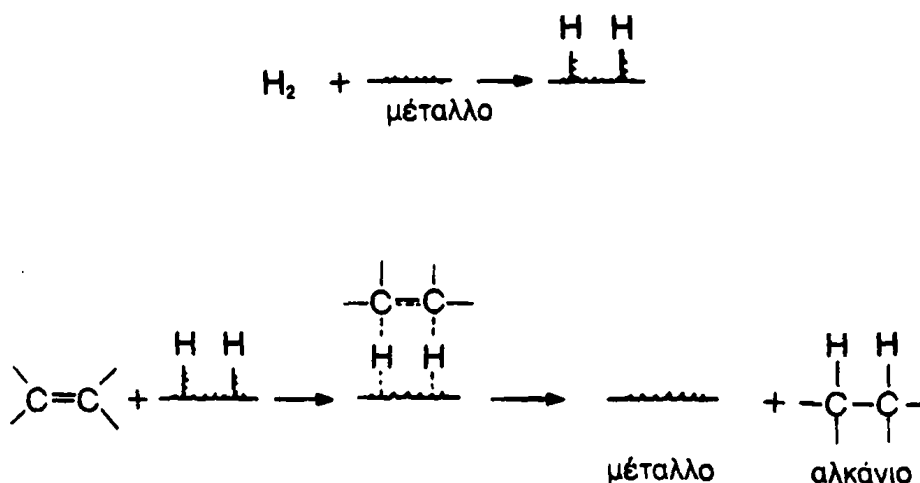
3.1. Προσθήκη υδρογόνου σε διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα

Διαβιβάζοντας μοριακό υδρογόνο σε υγρό κυκλοεξένιο παρατηρείται ότι δεν γίνεται αντίδραση, ακόμη και σε υψηλές πιέσεις υδρογόνου ή υψηλή θερμοκρασία. Με την παρουσία όμως ενός ειδικά παρασκευασμένου μετάλλου (καταλύτη) π.χ. λεπτοκονιοποιημένου Pt, Pd, Rh, κ.ά. λαμβάνει χώρα γρήγορα η προσθήκη 1 mol υδρογόνου για κάθε mol κυκλοεξενίου με σχηματισμό κυκλοεξανίου και έκλυση θερμότητας. Η θερμότητα υδρογονώσεως, που βρίσκεται θερμοδομετρικά, είναι 28.6 Kcal/mol.



Η προσθήκη υδρογόνου σε έναν π-δεσμό ονομάζεται *υδρογόνωση*, και η απόσπαση υδρογόνου από μία ένωση ονομάζεται *αφυδρογόνωση*.

Στις αντιδράσεις αυτές το μέταλλο δρα ως καταλύτης. Πειραματικές έρευνες δείχνουν ότι αρχικά το υδρογόνο προσροφάται στο λεπτοκονιοποιημένο μέταλλο, και στη συνέχεια μεταφέρεται στο αλκένιο. Η προσθήκη και των δύο ατόμων υδρογόνου γίνεται από την ίδια πλευρά του π-δεσμού, δηλαδή πρόκειται για μία *syn*-προσθήκη.



Ο ακριβής μηχανισμός της καταλυτικής υδρογονώσεως δεν είναι

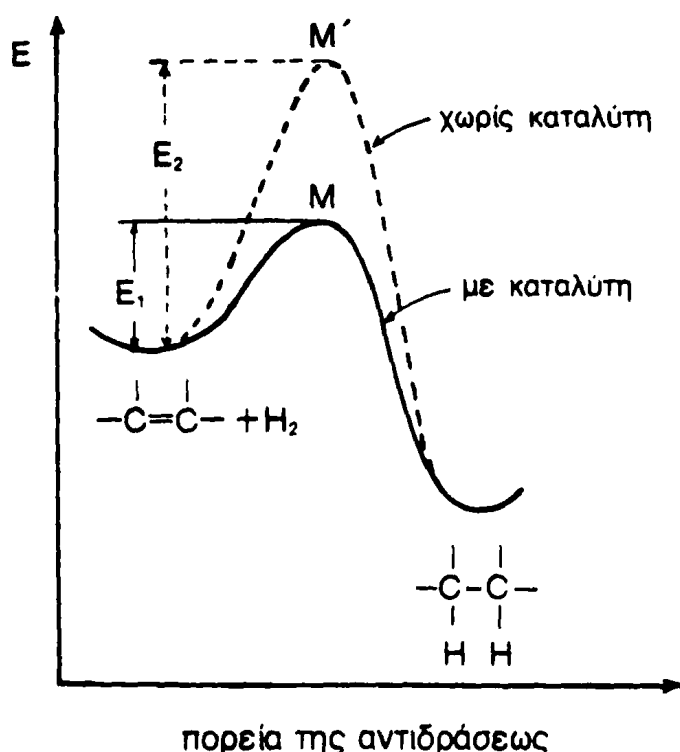


ακόμη απόλυτα γνωστός. Υποτίθεται ότι ένα μέρος του προσροφημένου υδρογόνου μεταφέρεται σαν άτομα στο αλκένιο που είναι και αυτό προσροφημένο στον καταλύτη. Το αλκένιο που σχηματίζεται εκροφάται (αποβάλλεται) γρήγορα εξαιτίας του μη πολικού του χαρακτήρα και έτσι αφήνει ελεύθερο χώρο στην επιφάνεια του καταλύτη ώστε να συνεχισθεί η αντίδραση.

Ένας καταλύτης επιταχύνει μία χημική αντίδραση και με την προσθήκη του κατορθώνεται μία ενεργειακά ευνοϊκότερη πορεία. Ένας ιδανικός καταλύτης δεν καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως.

Επειδή οι προσροφήσεις και εκροφήσεις που γίνονται στην καταλυτική υδρογόνωση εξαρτώνται από τη δομή της επιφανείας του καταλύτη, είναι φυσικό, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες, να καταστρέφονται τα ενεργά του κέντρα.

Ορισμένες ενώσεις προσροφώνται από τον καταλύτη ισχυρότερα από την ένωση που πρόκειται να αντιδράσει και έτσι επιβραδύνουν ή σταματούν τελείως την αντίδραση, δηλ. δρουν σαν *δηλητήρια καταλύτη* (π.χ. διάφορες θειούχες ενώσεις).



Στο παραπάνω διάγραμμα της υδρογονώσεως ως τετμημένη είναι μία παράμετρος που περιγράφει την πορεία της αντιδράσεως όπως η αλλαγή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα από sp^2 σε sp^3 και ως τεταγμένη η ενέργεια του αντιδρώντος συστήματος. Η μετάβαση

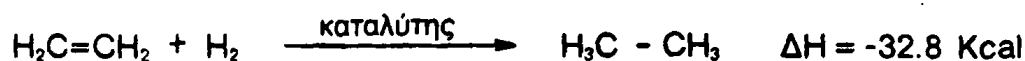


από την κατάσταση sp^2 (διπλός δεσμός) στην sp^3 (απλός δεσμός) γίνεται βαθμιαία, δηλαδή ενώ διασπάται ο π-δεσμός συγχρόνως σχηματίζονται προοδευτικά οι σ-δεσμοί. Η κατάσταση στην κορυφή της καμπύλης Μ ονομάζεται *μεταβατική κατάσταση*.

Η ενέργεια που πρέπει να δοθεί στο σύστημα για να αρχίσει μία αντίδραση πρέπει να είναι το λιγότερο ίση με εκείνη που απαιτείται, ώστε το σύστημα να φθάνει στη μεταβατική κατάσταση. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται *ενέργεια ενεργοποίησης* και συμβολίζεται με E^* . Στη βραδεία μη καταλυόμενη αντίδραση (στο σχήμα διακεκομμένη καμπύλη) η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη και η αντίστοιχη στάθμη ενέργειας της μεταβατικής καταστάσεως Μ' βρίσκεται σε υψηλότερο σημείο.

Η δράση του καταλύτη συνίσταται στην ικανότητα να ελαττώνει την *ενέργεια ενεργοποίησης* και να οδηγεί γρήγορα στο σημείο ισορροπίας ανεξάρτητα από το σημείο εκκινήσεως.

Στη διάρκεια της μεταβάσεως του συστήματος από τη μεταβατική κατάσταση Μ στην κατάσταση των προϊόντων αποδίδεται ενέργεια. Όταν η ενέργεια αυτή είναι περισσότερη από την (απορροφηθείσα) ενέργεια ενεργοποίησης, όπως στην περίπτωση της υδρογόνωσης, τότε η αντίδραση είναι εξώθερμη, και στην αντίθετη περίπτωση είναι ενδόθερμη.



Η ισχυρά εξώθερμη υδρογόνωση αντιστρέφεται μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει την εξάρτηση της ισορροπίας υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης από τη θερμοκρασία αντιδράσεως για το σύστημα αιθάνιο/αιθυλένιο.

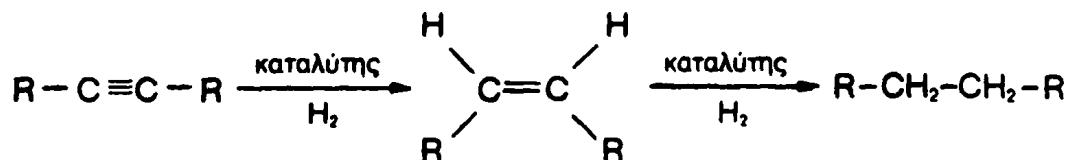
Θερμοκρασία αντιδράσεως °C	% αιθυλένιο σε θερμοδυναμική ισορροπία
20	0
425	2
600	20
925	93

Τα ΔH υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης διαφέρουν από αλκένιο σε αλκένιο και όσο πιο υποκατεστημένος είναι ο διπλός δεσμός, τόσο χαμηλότερο είναι το ΔH . Στις *trans*-μορφές αντιστοιχούν ΔH μικρότερα από εκείνα των *cis*.



αλκένια	$\Delta H(\text{Kcal/mol})$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32.8
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	30.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	28.4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} = \text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	26.6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	28.3
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	27.6

Κάτω από τις ίδιες συνθήκες είναι δυνατό να προστεθεί και στα αλκίνια υδρογόνο. Επειδή οι ταχύτητες προσθήκης υδρογόνου σε διπλό και τριπλό δεσμό είναι περίπου του ίδιου μεγέθους, για να προστεθεί ένα μόνο mol υδρογόνου σε τριπλό δεσμό για το σχηματισμό διπλού δεσμού χωρίς να προχωρήσει η αναγωγή προς απλό δεσμό, απαιτείται η χρησιμοποίηση ειδικών καταλυτών (μερικώς δηλητηριασμένοι καταλύτες). Στερεοχημικές μελέτες απέδειξαν ότι και εδώ η πρόσληψη του υδρογόνου είναι μια syn-προσθήκη.

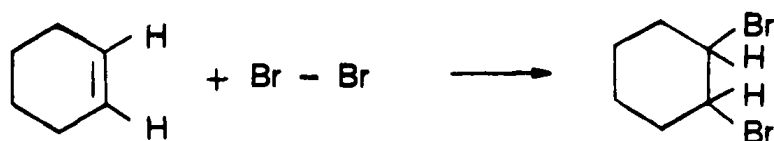


3.2. Προσθήκη βρωμίου σε διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα

Αν σε διάλυμα κυκλοεξενίου μέσα σε τετραχλωράνθρακα, που είναι ένας αδρανής διαλύτης, προστεθεί στάγδην βρώμιο παρατηρείται στιγμιαίος χρωματισμός του διαλύματος, ο οποίος στη συνέχεια εξαφανίζεται. Η εξαφάνιση του χρώματος του βρωμίου δείχνει ότι το



βρώμιο που προστέθηκε αντέδρασε. Το προϊόν που απομονώνεται είναι το 1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο.

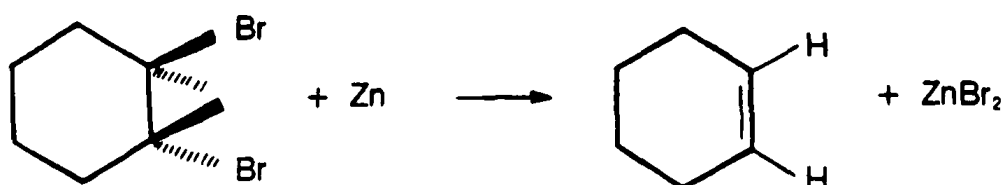


Στη σελίδα 48 δίνονται οι στερεοχημικές διατάξεις και διαμορφώσεις που μπορεί να έχει το προϊόν της αντιδράσεως.

Οι τύποι 3 και 4 αποτελούν δύο διαμορφωμερή του *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξανίου, οι τύποι 6 και 7 τα δύο δυνατά διαμορφωμερή του *cis*-1,2-ισομερούς. Οι προοπτικές απεικονίσεις 5 και 8 δείχνουν ακόμη πιο καθαρά, ότι στην πρώτη περίπτωση τα δύο άτομα του βρωμίου βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές του εξαμελούς δακτυλίου, δηλαδή *trans*, στη δε δεύτερη περίπτωση βρίσκονται στην ίδια πλευρά αυτού δηλ. *cis*. Τόσο το *trans*- όσο και το *cis*-ισομερές μπορούν να παρασκευασθούν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο σε καθαρή κατάσταση. Από σύγκριση των καθάρων αυτών στερεοϊσομερών με το προϊόν της προσθήκης του βρωμίου στο κυκλοεξένιο προκύπτει ότι το τελευταίο έχει *trans*-μορφή.

Από το πειραματικό αυτό δεδομένο συμπεραίνεται ότι η προσθήκη του βρωμίου στον π-δεσμό είναι μία *anti*-προσθήκη.

Εάν προστεθεί κονιοποιημένος ψευδάργυρος στο *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο σχηματίζεται ίζημα $ZnBr_2$, και απομονώνεται κυκλοεξένιο.

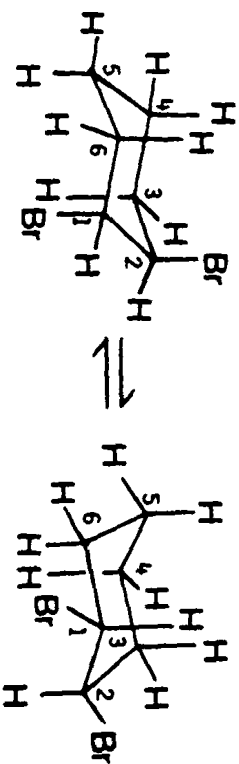


Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν πρόκειται για μία αντίδραση *β-αποσπάσεως*, στην περίπτωση αυτή μιας *trans*-αποσπάσεως. Η αντίδραση αυτή αποτελεί, παράλληλα με την αφυδρογόνωση των αλκανίων και την αφυδραλογόνωση των αλκυλαλογονιδίων με βάσεις, ένα τρίτο τρόπο συνθέσεως αλκενίων.

4. Αλκένια και αλκίνια με τάση δακτυλίου

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.4. οι γωνίες δεσμών σε

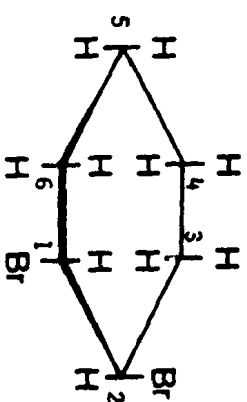




3

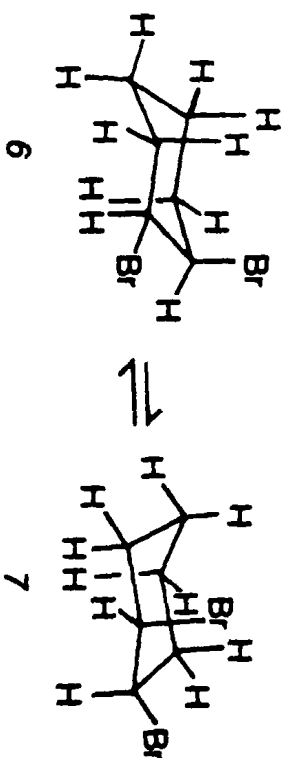
4

διαξονικό δισημεινικό διαμορφωμένες
trans-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο



5

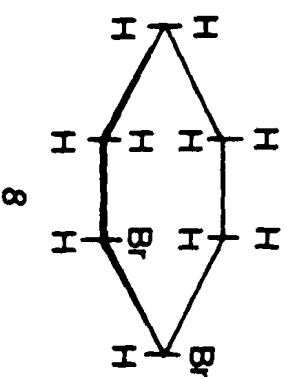
προοπτική
απεικόνιση



6

7

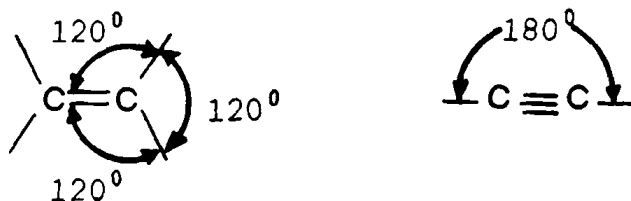
ισημεινικά-αξονικά διαμορφωμένη
cis-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο



8

προοπτική απεικόνιση

διπλούς και τριπλούς δεσμούς, λόγω του sp^2 - και sp -υβριδισμού, είναι 120° και 180° αντίστοιχα.



Και ενώ αυτό ισχύει στα άκυκλα αλκένια και αλκίνια δεν συμβαίνει το ίδιο σε πολλά κυκλοαλκένια και κυκλοαλκίνια και ιδιαίτερα σε εκείνα που έχουν μικρό δακτύλιο. Από τον τύπο του κυκλοοκτινίου π.χ. (κεφάλαιο III. 1.) φαίνεται ότι η γωνία στον τριπλό δεσμό είναι παραμορφωμένη διότι δεν είναι δυνατόν να είναι αυτή 180° .

Από τις θερμότητες καύσεως των κυκλοαλκανίων (κεφάλαιο II) υπολογίσθηκε ότι οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν μία αυξημένη εσωτερική ενέργεια (τάση κατά Baeyer), που οφείλεται στην παραμόρφωση των γωνιών του κυκλοαλκανίου με απομάκρυνση από τη γωνία των 109° του sp^3 -υβριδισμού του τετραεδρικού άνθρακα και όσο πιο μικρός είναι ο δακτύλιος του κυκλοαλκανίου, τόσο πιο μεγάλη είναι η τάση στο μόριο.

Σε κυκλοαλκένια του αυτού μεγέθους δακτυλίου με τα ανάλογα κυκλοαλκάνια η τάση κατά Baeyer είναι ακόμη μεγαλύτερη, διότι οι παραμορφώσεις είναι μεγαλύτερες. Τα κυκλοαλκένια επομένως σε σύγκριση με τα κυκλοαλκάνια του αυτού αριθμού ατόμων άνθρακα τείνουν περισσότερο να μεταβάλλουν τον sp^2 -υβριδισμό των ατόμων άνθρακα των δακτυλίων τους στον πιο ευνοϊκό sp^3 -υβριδισμό.

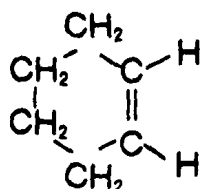
Εξαιτίας της αυξημένης τάσεως Baeyer οι αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό $C=C$ στο κυκλοπροπένιο, κυκλοβουτένιο και κυκλοπεντένιο γίνονται ευκολώτερα από ότι στις αντίστοιχες άκυκλες ενώσεις.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει την παρέκκλιση της πραγματικής γωνίας μερικών κυκλοαλκενίων από την ιδανική γωνία των 120° (για κυκλοαλκένια) και των 109° (για κυκλοαλκάνια).

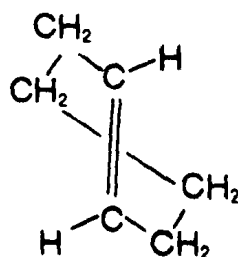
κυκλοαλκένιο			
γωνία σύμφωνα με τη γεωμετρία	60°	90°	109°
απομάκρυνση από τη γωνία των 120° του sp^2 -υβριδισμένου άνθρακα στα αλκένια	60°	30°	11°
απομάκρυνση από τη γωνία των 109° του sp^3 -υβριδισμένου άνθρακα στα αλκάνια	49°	19°	0°



Το κυκλοεξένιο έχει τη διάταξη του ημι-ανακλίντρου. (Half-chair), στην οποία τα υδρογόνα του διπλού δεσμού βρίσκονται σε cis-θέση. Οι δεσμοί των ατόμων άνθρακα C-4 και C-5 (σχήμα 98) είναι όμοιοι με τους αξονικούς και ισημερινούς δεσμούς του κυκλοεξανίου, ενώ των ατόμων C-3 και C-6, που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού έχουν λίγο μεταβληθεί (ψευδοαξονικοί, ψευδοισημερινοί δεσμοί).

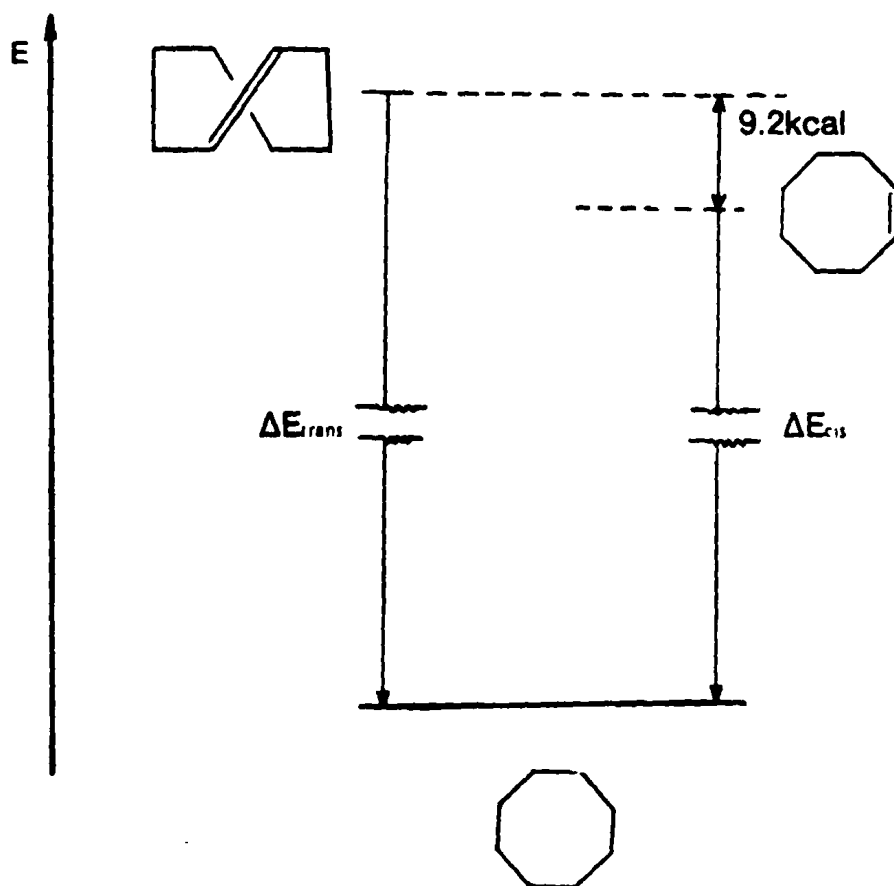


9a



9b

Στα κυκλοαλκένια τα δύο άκρα του διπλού δεσμού συνδέονται μέσω μιας αλυσίδας sp^3 -υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, που βρίσκονται συνήθως σε θέση cis ως προς τον π-δεσμό. Από τα στερεοχημικά



πρότυπα φαίνεται ότι μία trans-διάταξη του δακτυλίου μπορεί να έχει μηδενική τάση μόνο όταν η αλυσίδα του αλκανίου είναι αρκετά μεγάλη



π.χ. στο *trans*-κυκλοοκτένιο, όπου μεσολαβούν έξι CH_2 -ομάδες μεταξύ των θέσεων *trans* του διπλού δεσμού, και που είναι το πιο μικρό *trans*-κυκλοαλκένιο που απομονώθηκε.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω ενεργειακό διάγραμμα, το *trans*-ισομερές του κυκλοοκτενίου είναι κατά 9.2 Kcal/mol λιγότερο σταθερό από το *cis*-ισομερές.



Περίληψη κεφαλαίου. «Άκυκλα και κυκλικά αλκένια και αλκίνια».

1. Στην ονομασία τους τα αλκένια και τα αλκίνια φέρουν την κατάληξη -ενιο και -ινιο. Τα κυκλικά αλκένια και αλκίνια έχουν πρόσθετα και το πρόθεμα *κυκλο*, και η θέση του ακόρεστου δεσμού δηλώνεται με αριθμό.
2. Τα αλκένια και αλκίνια μπορούν να παρασκευασθούν με μία γενική αντίδραση που ονομάζεται *1,2-απόσπαση (β-απόσπαση)*. Στην αντίδραση σχηματισμού αλκενίου διασπώνται δύο σ-δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα και των υποκαταστατών που απομακρύνονται, ενώ συγχρόνως δημιουργείται ένας π-δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα.
3. Η απόσπαση υδραλογόνου από αλκυλαλογονίδια με επίδραση βάσεως είναι μία *trans-απόσπαση*.
4. Τα αλκένια και αλκίνια δίνουν αντιδράσεις προσθήκης. Στις αντιδράσεις αυτές διασπάται ένας π-δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα, και σχηματίζονται δύο νέοι σ-δεσμοί των δύο αυτών ατόμων με τις ομάδες που προστίθενται. Η προσθήκη σε π-δεσμούς μπορεί να γίνει *syn* ή *anti*.
5. Η προσθήκη υδρογόνου σε π-δεσμούς επιτυγχάνεται με ικανοποιητική ταχύτητα μόνο με την παρουσία καταλυτών. Αυτοί αυξάνουν την ταχύτητα της υδρογονώσεως και αφυδρογονώσεως. Η υδρογόνωση είναι ισχυρώς εξώθερμη και συνεπώς η απόσπαση υδρογόνου από αλκάνια είναι δυνατή μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.
6. Η προσθήκη υδρογόνου σε π-δεσμούς στην καταλυτική υδρογόνωση είναι μία *syn-προσθήκη*. Μερική υδρογόνωση αλκινίων προς αλκένια είναι δυνατή μόνο με «δηλητηριασμένους καταλύτες».
7. Η προσθήκη βρωμίου σε διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα είναι μία *anti-προσθήκη*. Από κυκλοεξένιο σχηματίζεται *trans-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο*, που είναι μίγμα των δύο διαμορφώσεων, της διαξονικής και διίσσημερινής. Από *trans-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο* αποσπάται με μεταλλικό ψευδάργυρο το βρώμιο και σχηματίζεται πάλι κυκλοεξένιο.



8. Τα κυκλοαλκένια κυκλοπροπένιο, κυκλοβουτένιο και κυκλοπεντένιο έχουν μεγαλύτερη τάση Baeyer από τα αντίστοιχα κυκλοαλκάνια. Οι αντιδράσεις προσθήκης στον π-δεσμό των κυκλοαλκενίων αυτών γίνονται ευκολότερα απ' ό,τι στα άκυκλα αλκένια που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα.
9. Το *trans*-κυκλοοκτένιο είναι το *trans*-κυκλοαλκένιο με τον πιο μικρό δακτύλιο που απομονώθηκε και είναι κατά 9 Kcal/mol πιο ασταθές από το αντίστοιχο *cis*-ισομερές.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

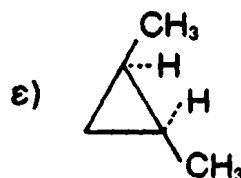
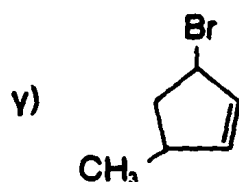
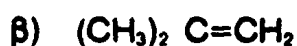
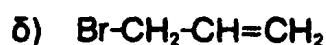
1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

- α) 2-βρωμο-3-εξένιο
- β) τετρακυανοαιθυλένιο
- γ) αλλυλοβρωμίδιο
- δ) 3-χλωροκυκλοεξένιο
- ε) βινυλοχλωρίδιο

2. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των αλκενίων που σχηματίζονται με απόσπαση υδραλογόνου από τις παρακάτω ενώσεις:

- α) 1-χλωροπεντάνιο
- β) 2-χλωροπεντάνιο
- γ) 2-χλωρο-2,3-διμεθυλοβουτάνιο

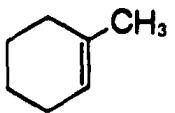
3. Να ονομασθούν κατά IUPAC οι ακόλουθες ενώσεις:



4. Να εξακριβωθεί ποιες από τις ενώσεις που ακολουθούν έχουν ονομασθεί λανθασμένα και να δοθεί η σωστή ονομασία όπου χρειάζεται.

- α) 4-πεντένιο
- β) 4,4-διμεθυλο-2-βουτένιο



- γ) 1-χλωρο-3-προπένιο
- δ) 4-ισοπροπυλο-2-βουτένιο
- ε) 6-βρωμοκυκλοεξένιο
5. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις παρουσιάζουν cis, trans ισομέρεια;
- α) 1-βουτένιο
- β) 3-επτένιο
- γ) 1-χλωροαιθένιο
- δ) 2,3-διμεθυλο-1-πεντένιο
- ε) 1,3-διμεθυλο-3-εξένιο
6. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις που ακολουθούν γράφοντας τα προϊόντα με τους συντακτικούς τύπους:
- α) προπυλένιο + $H_2/Pt \rightarrow$
- β)  + $Cl_2 \xrightarrow{CCl_4}$
- γ) $CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CHCl_3}$
7. Ποια προϊόντα σχηματίζονται κατά την αντίδραση 2-μεθυλοπροπένιου με:
- α) H_2, Ni (κατ.)
- β) Cl_2
- γ) I_2
8. Να συντεθούν χρησιμοποιώντας και ανόργανα αντιδραστήρια όταν χρειάζονται:
- α) από αιθάνιο $\rightarrow$ αιθυλένιο



β) από προπάνιο $\rightarrow$ προπένιο

γ) από προπάνιο $\rightarrow$ 1,2-διβρωμοπροπάνιο

δ) από 1-βρωμοβουτάνιο $\rightarrow$ 1,2-διβρωμοβουτάνιο

9. Να συνθέσετε ξεκινώντας από ακετυλένιο και χρησιμοποιώντας όποιο οργανικό ή ανόργανο αντιδραστήριο κρίνετε απαραίτητο:

α) αιθυλένιο

β) αιθάνιο

γ) 1,2-διχλωροαιθάνιο



IV. ΔΙΕΝΙΑ ΚΑΙ ΠΟΛΥΕΝΙΑ

Μέχρι στιγμής εξετάσθηκαν ενώσεις που έχουν ένα διπλό ή τριπλό δεσμό στο μόριο. Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθούν η δομή και οι ιδιότητες ενώσεων που έχουν δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς στο μόριό τους.

1. Ονοματολογία

Ο αριθμός των διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα που βρίσκονται στο μόριο δηλώνεται με την προσθήκη των δι-, τρι-, τετρα-, πεντα-, κ.λ.π. μπροστά από την κατάληξη -ενιο. Ένα διένιο είναι λοιπόν ένας υδρογονάνθρακας, που έχει δύο διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα, ένα τετραένιο έχει τέσσερις κ.ο.κ.

Οι θέσεις των διπλών δεσμών $C = C$ σε μία αλυσίδα ανθράκων, δηλώνονται με αριθμούς που προηγούνται από το όνομα του υδρογονάνθρακα. Η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα αρχίζει από το άκρο που τελικά θα δώσει αριθμούς που έχουν το μικρότερο δυνατό άθροισμα. Για την καλύτερη κατανόηση των κανόνων αυτών δίνονται τα παρακάτω παραδείγματα:

Παράδειγμα	σωστό	λάθος
1	$\begin{array}{ccccccccc} & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & & & \\ & H_3C & - & HC & = & CH & - & CH & = & CH_2 \end{array}$ 1,3-πενταδιένιο	$\begin{array}{ccccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & & & \\ H_3C & - & HC & = & CH & - & CH & = & CH_2 \end{array}$ 2,4-πενταδιένιο
2	$\begin{array}{ccccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & & & \\ H_2C & = & CH & - & CH_2 & - & CH & = & CH_2 \end{array}$ 1,4-πενταδιένιο	
3	$\begin{array}{ccccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & & & & \\ H_2C & = & C & = & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \end{array}$ 1,2-πενταδιένιο	$\begin{array}{ccccccccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & & & & \\ H_2C & = & C & = & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \end{array}$ 3,4-πενταδιένιο

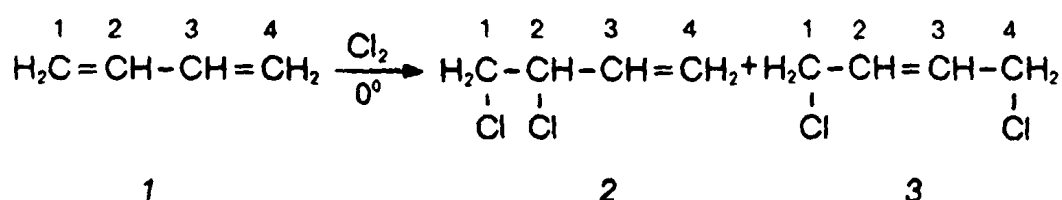


Διπλοί δεσμοί που εναλλάσσονται με απλούς δεσμούς αποτελούν συζυγιακό σύστημα διπλών δεσμών. Διπλοί δεσμοί που μεταξύ τους μεσολαβούν περισσότεροι από ένα απλό δεσμό χαρακτηρίζονται ως απομονωμένοι. Όταν δεν παρεμβάλλεται δεσμός μεταξύ διπλών δεσμών δηλ. ένα άτομο άνθρακα έχει δύο διπλούς δεσμούς τότε αυτοί αποτελούν σύστημα συσσωρευμένων διπλών δεσμών, χαρακτηριστικό των ενώσεων που ονομάζονται *κουμουλένια*.

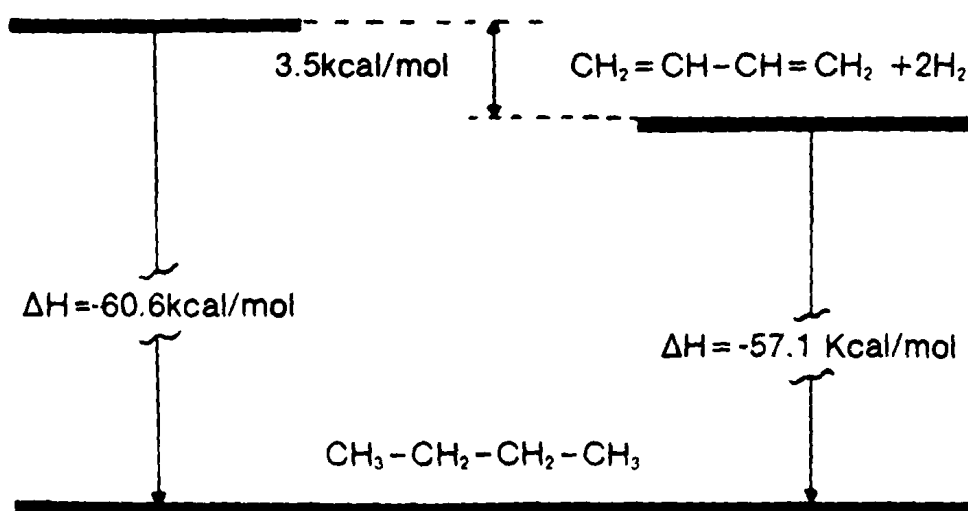
2. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των 1,3-διενίων

Από τα πειραματικά δεδομένα που ακολουθούν μπορούν να βγουν συμπεράσματα για την αλληλεπίδραση των διπλών δεσμών στα 1,3-διένια.

Κατά την αντίδραση διαλύματος βουταδιενίου με ένα mol χλωρίου σε 0° C απομονώνεται σαν κύριο προϊόν ένα μίγμα δύο ισομερών ενώσεων 2 και 3 σε αναλογία 2:1.



Σ' αυτές τις συνθήκες που γίνεται η αντίδραση και οι δύο ενώσεις είναι σταθερές χωρίς η μία να μετατρέπεται στην άλλη. Το ισομερές 2

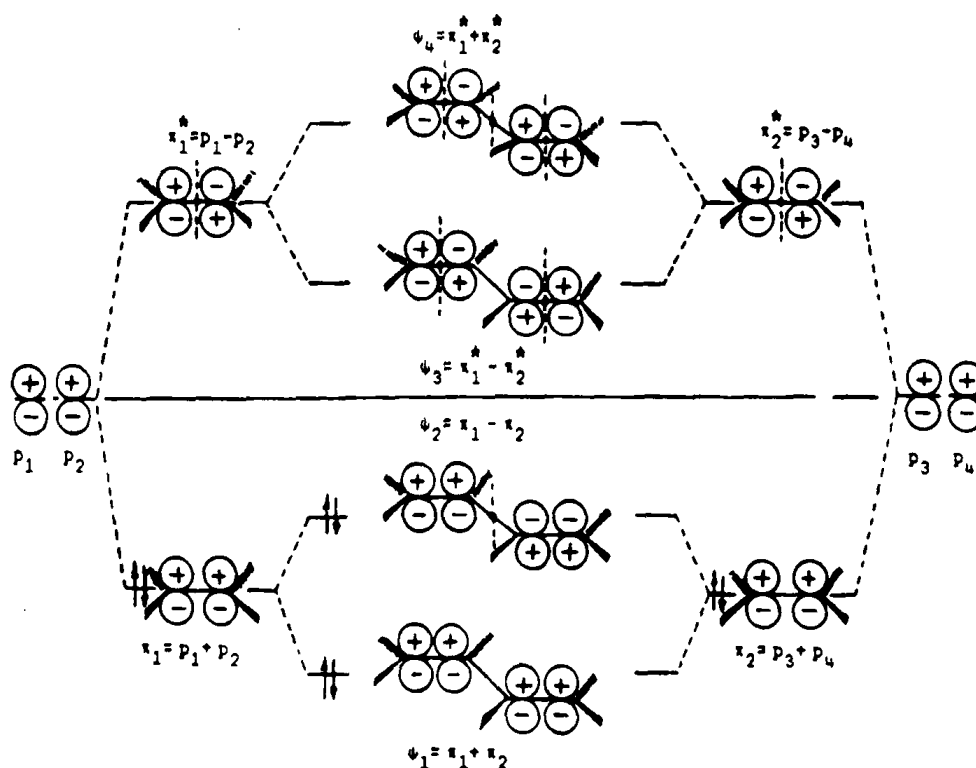


Σχήμα 1: Ενεργειακό διάγραμμα της υδρογόνωσης του 1-βουτενίου και του 1,3-βουταδιενίου.



είναι προϊόν μιας συνηθισμένης προσθήκης χλωρίου σε διπλό δεσμό. Για το σχηματισμό όμως του 3 το χλώριο προστίθεται στις θέσεις 1 και 4 του βουταδιενίου, και εμφανίζεται ένας διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα C-2 και C-3. Ο σχηματισμός του 3 δείχνει ότι οι διπλοί δεσμοί στο συζυγές αυτό διένιο δεν αντιδρούν ανεξάρτητα αλλά υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των. Η αλληλεπίδραση αυτή σταθεροποιεί το μόριο όπως φαίνεται στο σχήμα 1.

Το βουταδιένιο υδρογονώνεται με καταλύτη Pt προς *n*-βουτάνιο παίρνοντας 2 mol υδρογόνου/mol. Κατά την εξώθερμη αυτή αντίδραση ελευθερώνονται 57.1 Kcal/mol, ποσό ενέργειας που απαιτείται για να επιτευχθεί η στάθμη ενέργειας του βουτανίου. Στην ίδια στάθμη ενέργειας καταλήγει και η καταλυτική υδρογόνωση ενός mol 1-βουτενίου με 1 mol υδρογόνου, με έκλυση θερμότητας 30.3 Kcal/mol. Με βάση αυτό το τελευταίο δεδομένο θα έπρεπε όταν υδρογονώνεται ένα mol βουταδιενίου να εκλύεται θερμότητα $2 \times 30.3 = 60.6$ Kcal/mol, δηλ. 3.5 Kcal/mol περισσότερη από ότι συμβαίνει στην πραγματικότητα και που σημαίνει ότι το 1,3-βουταδιένιο είναι κατά 3.5 Kcal/mol σταθερότερο απ' όσο θα ήταν αν οι διπλοί δεσμοί του ήταν ανεξάρ-



Σχήμα 2: Μοριακά τροχιακά δύο απομονωμένων π-δεσμών και του 1,3-βουταδιενίου. Η απεικόνιση δεν είναι υπό κλίμακα, αλλά είναι ενδεικτική των σχετικών θέσεων των ατομικών και μοριακών τροχιακών.



τητοι ο ένας από τον άλλον. Η διαφορά αυτή ονομάζεται *συζυγιακή ενέργεια*.

Έτσι η αλληλεπίδραση των διπλών δεσμών $C = C$ στο 1,3-βουταδιένιο *σταθεροποιεί* το μόριο και οι δύο διπλοί δεσμοί αυτού πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη σαν ένα ενιαίο σύστημα και όχι ξεχωριστά.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω ο τύπος $CH_2 = CH - CH = CH_2$ δεν αποδίδει απόλυτα την πραγματική εικόνα των δεσμών στο μόριο. Επειδή και οι τέσσερις άνθρακες έχουν sp^2 -υβριδισμό, τα τέσσερα p -τροχιακά (ένα από κάθε άτομο άνθρακα) αλληλοεπικαλύπτονται και δίνουν δύο δεσμικά μοριακά τροχιακά (και δύο αντιδεσμικά) που ανήκουν και στα τέσσερα άτομα άνθρακα.

Έτσι τα τέσσερα ηλεκτρόνια (ένα από κάθε άτομο άνθρακα) ανήκουν και συνδέουν και τους τέσσερις πυρήνες με αποτέλεσμα να δίνουν ένα σταθερότερο σύστημα με μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο. Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται *απεντοπισμένα ηλεκτρόνια*.

Από όσα αναφέρθηκαν παραπάνω: το 1,3-βουταδιένιο μπορεί να παρασταθεί πιστότερα σαν $CH_2 \vdots CH \vdots CH \vdots CH_2$. Σε ίδια συμπεράσματα κατέληξε ο Hückel χρησιμοποιώντας τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (HMO). Το σχήμα 2 απεικονίζει το αποτέλεσμα των υπολογισμών με τη θεωρία αυτή όσον αφορά τις σχετικές τιμές ενέργειας των τεσσάρων μοριακών τροχιακών και τη συμμετρία των ψ -συναρτήσεων, όπου φαίνονται τα παρακάτω:

1. Από τέσσερα p -τροχιακά σχηματίζονται τέσσερα μοριακά τροχιακά του συζυγιακού συστήματος (και κατ' επέκταση από n p -τροχιακά n μοριακά τροχιακά), από τα οποία δύο είναι δεσμικά* και δύο αντιδεσμικά (και κατ' επέκταση τα $\frac{n}{2}$ δεσμικά και τα $\frac{n}{2}$ αντιδεσμικά).
2. Με αυξανόμενο αριθμό «δεσμικών»* επιπέδων (nodal plane) των τροχιακών αυτών (μικρότερη δεσμική αλληλεπίδραση) αυξάνει η τιμή της ενέργειας των μοριακών τροχιακών. Η χαμηλότερη δεσμική στάθμη δεν έχει «δεσμικό» επίπεδο.
3. Οι δεσμικές στάθμες είναι κατειλημμένες κάθε μία με δύο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin, ενώ οι αντιδεσμικές στάθμες είναι κενές.
4. Κατά τη συζυγιακή αλληλεπίδραση τα ηλεκτρόνια είναι κατανεμη-

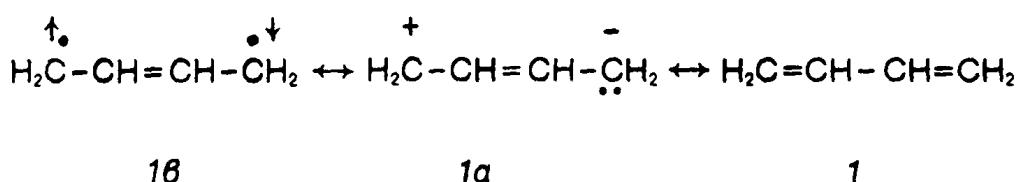
* Ο όρος «δεσμικό» (nodal) προέρχεται από το «δεσμό» (node, κόμπος) των στασιμών κυμάτων και όχι από το χημικό δεσμό (bond). Για τη διαφοροποίηση των όρων χρησιμοποιούνται εδώ εισαγωγικά π.χ. «δεσμός», «δεσμικό», όταν πρόκειται για τους όρους node, nodal.



μένα σε όλο το π-σύστημα και τα p-τροχιακά έχουν παράλληλη διάταξη μεταξύ των κατά μήκος του συζυγιακού συστήματος.

5. Όπως φαίνεται και από την προοπτική απεικόνιση του 1,3-βουταδιενίου, ο σ-σκελετός των ατόμων άνθρακα του μορίου έχει sp^2 -υβριδισμό και συνεπώς οι γωνίες HCH, HCC και CCC είναι 120° .

Η μελέτη του μορίου του 1,3-βουταδιενίου μπορεί να γίνει και με τη μέθοδο «δεσμού σθένους» (Valence Bond, VB-μέθοδος). Σύμφωνα με αυτή, το μόριο περιγράφεται με πολλούς τύπους συντονισμού. Οι τύποι αυτοί είναι φανταστικοί και κανείς μόνος του δεν περιγράφει επακριβώς το μόριο της ενώσεως που είναι ένα υβρίδιο των τύπων συντονισμού. Οι τύποι που ακολουθούν είναι τύποι συντονισμού (ή ισομερείς τύποι) για το 1,3-βουταδιένιο. Μεταξύ των τύπων συντονισμού μπαίνει το σύμβολο $\longleftrightarrow$



Με γραμμικό συνδυασμό των κυματικών συναρτήσεων των 1, 1a, 1β σχηματίζεται μία εικόνα για την πραγματική κατάσταση των δεσμών στο μόριο.

Ο κάθε ένας τύπος συντονισμού (μεσομερής τύπος) συμβάλλει με διαφορετική βαρύτητα στη βασική κατάσταση του μορίου (το υβρίδιο), η οποία είναι πάντοτε χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης (δηλαδή είναι σταθερώτερη) από εκείνη που αντιστοιχεί σε οποιοδήποτε τύπο συντονισμού.

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει σε πολλές περιπτώσεις μία αρκετά καλή προσέγγιση των σχετικών ενεργειών διαφόρων π-συστημάτων καθώς και της δραστηρότητας αυτών. Έτσι π.χ. οι μεσομερείς τύποι 1a και 1β συμβολίζουν τη δυνατότητα να γίνει στο μόριο αυτό 1,4 προσθήκη ιόντων ή ελεύθερων ριζών πράγμα που διαπιστώνεται και πειραματικά.

Κανόνες της μεσομέρειας (συντονισμού, Resonance)

1. Οι μεσομερείς τύποι διαφέρουν μόνο ως προς τις θέσεις των ηλεκτρονίων, ενώ οι σχετικές θέσεις των πυρήνων παραμένουν ίδιες.
2. Ενέργεια συντονισμού ονομάζεται το ποσό της ενέργειας κατά το οποίο είναι λιγότερη η πραγματική ενέργεια του μορίου από εκείνη που θα είχε αυτό, αν δεν υπήρχε αλληλεπίδραση δεσμών. Η

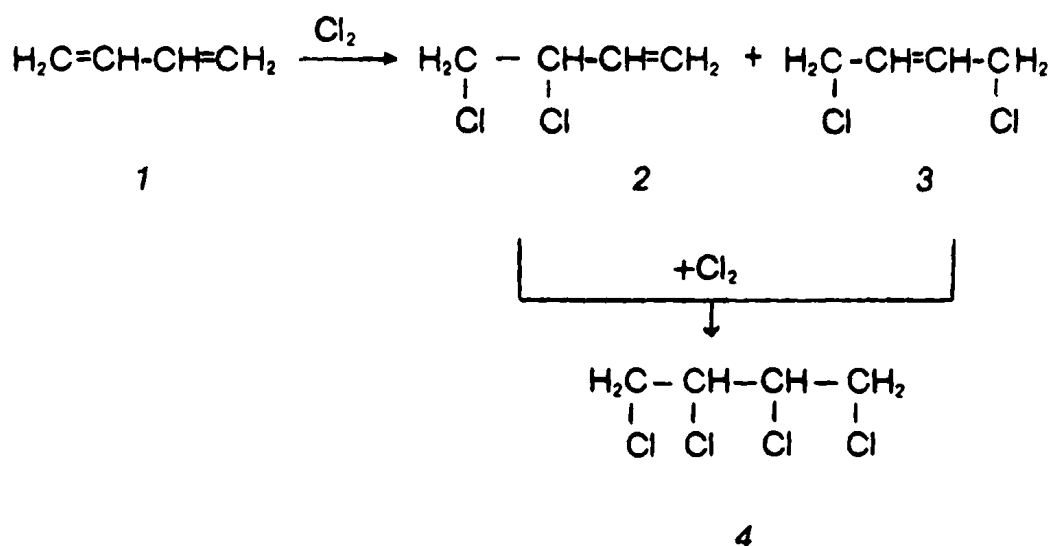


ενέργεια αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο περισσότερο πλησιάζουν οι τύποι συντονισμού μεταξύ τους.

3. Οι μεσομερείς τύποι δεν πρέπει να διαφέρουν ως προς τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων τους.
4. Τα μεσομερή συστήματα πρέπει να έχουν επίπεδη διάταξη στο χώρο, ώστε η αλληλεπίδραση των τροχιακών να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερη.

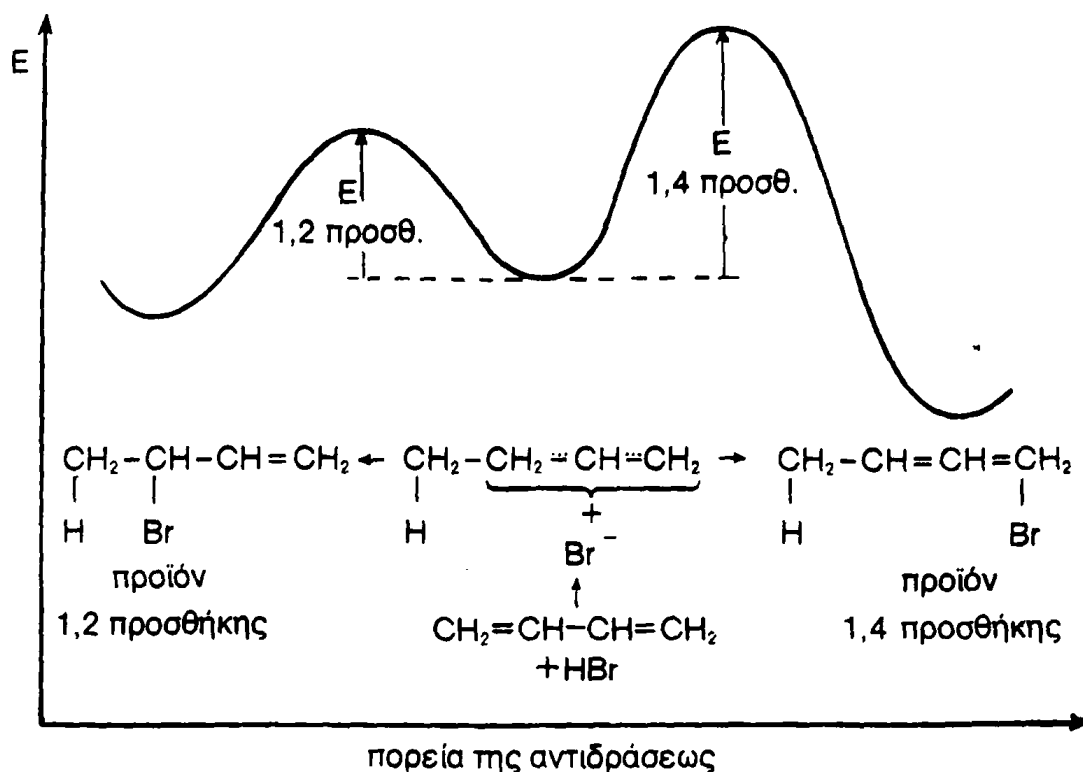
3. Αντιδράσεις των πολυενίων. Πολυμερισμός.

Μέχρι στιγμής αναφέρθηκαν δύο αντιδράσεις ενός διενίου, η καταλυτική υδρογόνωση (γίνεται όπως και στα αλκένια, πρόσληψη 1 ή 2 mol H_2) και η αντίδραση με αλογόνα, όπου ανάλογα με την ποσότητα του χρησιμοποιούμενου αλογόνου λαμβάνεται δίχλωρο-(2 ή και 3) ή το τετραχλωρο-προϊόν (4).



Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα ισομερή 2 και 3 σχηματίζονται με αναλογία 2:1. Επειδή το ισομερές 3 σχηματίζεται με μικρότερη ταχύτητα, προκύπτει ότι για το σχηματισμό του πρέπει να υπερπηδηθεί ένα υψηλότερο ενεργειακό φράγμα από εκείνο που πρέπει να υπερπηδηθεί για το σχηματισμό του ισομερούς 2. Όταν η αναλογία των προϊόντων που σχηματίζονται καθορίζεται από το σχετικό ύψος των ενεργειακών φραγμάτων, δηλαδή από τις διαφορετικές ταχύτητες σχηματισμού των 2 και 3 όπως στην προκειμένη περίπτωση, τότε λέγεται ότι η αντίδραση ελέγχεται κινητικά (κινητικός έλεγχος αντιδράσεως).





Σχήμα 3: Ενεργειακό διάγραμμα της προσθήκης ενός μορίου υδροβρωμίου σε ένα μόριο 1,3-βουταδιένιο.

Από τις θερμότητες καύσεως των 2 και 3 προκύπτει ότι το ισομερές 3 είναι σταθερότερο (χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης) από το 2. Αυτό φαίνεται στο ενεργειακό διάγραμμα της αντιδράσεως του σχήματος 3. Στο σημείο της θερμοδυναμικής ισορροπίας τα ισομερή 2 και 3 βρίσκονται σε αναλογία 0,43:1 και επομένως μπορεί να κατευθυνθεί η προσθήκη 1 mol χλωρίου προς ένα mol 1,3-βουταδιενίου πειραματικά (με προσθήκη ZnCl₂), ώστε τα 2 και 3 να σχηματισθούν σε αναλογία 0,43:1. Στην περίπτωση αυτή λέγεται ότι η αντίδραση έγινε με θερμοδυναμικό έλεγχο. Έτσι:

Μία αντίδραση είναι κινητικά ελεγχόμενη, όταν σε δύο ανταγωνιστικές αντιδράσεις η αναλογία των σχηματιζόμενων προϊόντων καθορίζεται μόνο από τις σχετικές ταχύτητες σχηματισμού των.

Μία αντίδραση είναι θερμοδυναμικά ελεγχόμενη, όταν η αναλογία των σχηματιζόμενων προϊόντων καθορίζεται μόνο από τη σχετική θερμοδυναμική σταθερότητα αυτών.

Στην Οργανική Χημεία υπάρχουν πολλές αντιδράσεις που ελέγχονται κινητικά ή θερμοδυναμικά. Μελέτη της δομής της μεταβατικής καταστάσεως μιας αντιδράσεως είναι δυνατό να γίνει μόνο, όταν η αντίδραση ελέγχεται κινητικά.

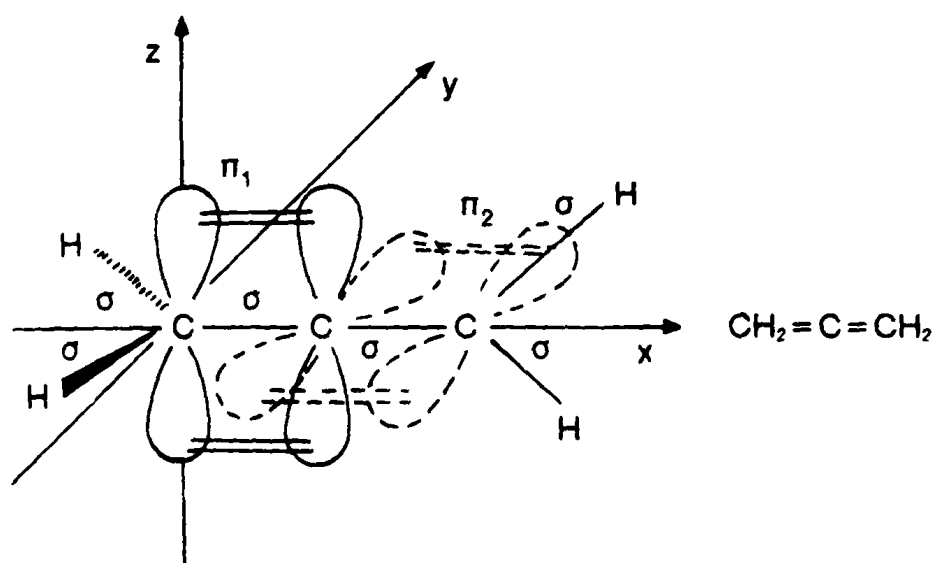
Μια άλλη αντίδραση των πολυενίων, είναι η πολύ χρήσιμη στη



Μονομερές $\text{CH}_2=\text{CHR}$	Πολυμερές
$\text{R}=\text{H}$: αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ πολυαιθυλένιο
$\text{R}=\text{Cl}$: χλωροαιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n-$ πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$: στυρόλιο $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n-$ πολυστυρόλιο

4. Η δομή των κουμουλενίων

Το τροχιακό πρότυπο του πιο απλού κουμουλενίου, του 1,2-προπαδιενίου (αλλενίου) απεικονίζεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4: Τροχιακό πρότυπο του 1,2-προπαδιενίου (αλλενίου).

Επειδή τα p-τροχιακά του κεντρικού ατόμου άνθρακα είναι κάθετα μεταξύ τους (sp-υβριδισμός) πρέπει και οι δύο διπλοί δεσμοί του κουμουλενιακού συστήματος να είναι κάθετοι μεταξύ τους.

Ο κεντρικός άνθρακας C-2 χρησιμοποιεί δύο sp-τροχιακά για το σχηματισμό δύο δεσμών με τα γειτονικά άτομα άνθρακα, που έχουν sp^2 -υβριδισμό, και από ένα p-τροχιακό για το σχηματισμό δύο π-δεσμών, ένα με τον καθένα από τους άνθρακες C-1 και C-3.

Περίληψη κεφαλαίου «Διένια και Πολυένια».

1. Αν οι διπλοί δεσμοί $C=C$ χωρίζονται από ένα ή περισσότερα sp^3 -υβριδοποιημένα άτομα άνθρακα, οι αντίστοιχες ενώσεις λέγεται ότι έχουν απομονωμένους διπλούς δεσμούς. Στα συζυγιακά συστήματα εναλλάσσονται διπλοί και απλοί δεσμοί άνθρακα-άνθρακα. Στα κουμουλένια ένα άτομο έχει δύο διπλούς δεσμούς προς δύο άλλα άτομα άνθρακα.
2. Στα συζυγιακά συστήματα υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των διπλών δεσμών. Για το λόγο αυτό οι ενώσεις που έχουν τους διπλούς δεσμούς σε συζυγία, είναι σταθερώτερες από τις ισομερείς των με τον αυτόν αριθμόν διπλών δεσμών που είναι απομονωμένοι. Η ενέργεια κατά την οποία ένα συζυγιακό σύστημα είναι σταθερώτερο μπορεί να υπολογισθεί (π.χ. από τις θερμότητες υδρογονώσεως).
3. α) Σύμφωνα με τη μέθοδο HMO με γραμμικό συνδυασμό n ατομικών τροχιακών (ένα p -τροχιακό του καθενός ατόμου άνθρακα του συζυγιακού συστήματος) λαμβάνονται n μοριακά τροχιακά, από τα οποία $\frac{n}{2}$ είναι δεσμικά και $\frac{n}{2}$ αντιδεσμικά. Τα δεσμικά τροχιακά είναι κατειλημμένα το καθένα από 2 ηλεκτρόνια αντίθετου spin, ενώ τα αντιδεσμικά τροχιακά είναι κενά. Η σχετική ενεργειακή θέση των μοριακών τροχιακών καθορίζεται από τον αριθμό των «δεσμικών» επιπέδων. Με αυξανόμενο αριθμό «δεσμικών» επιπέδων αυξάνει η ενέργεια των μοριακών τροχιακών του π-συζυγιακού συστήματος. Η αλληλεπίδραση όλων των p -τροχιακών σε ένα συζυγιακό σύστημα (απεντοπισμός, delocalization) οδηγεί σε ένα σύστημα σταθερώτερο από ένα μη συζυγιακό π-σύστημα ίδιου αριθμού διπλών δεσμών. Η συζυγιακή αλληλεπίδραση συνδέεται με μία παράλληλη διάταξη των p -τροχιακών.
 β) Με τη μέθοδο VB (δεσμού σθένους) σχηματίζεται μία εικόνα για τη βασική κατάσταση ενός μορίου από τους διάφορους μεσομερείς τύπους του μορίου. Οι τύποι αυτοί είναι φανταστικοί και κανένας απ' αυτούς δεν περιγράφει το μοναδικό μόριο της ενώσεως. Από τους μεσομερείς τύπους που έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια επιτρεπτοί είναι μόνο εκείνοι που έχουν τον ίδιο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων.



4. Αν σε δύο ανταγωνιζόμενες αντιδράσεις η αναλογία των προϊόντων καθορίζεται από το σχετικό ύψος των ενεργειακών φραγμάτων που πρέπει να υπερπηδηθούν (δηλαδή από τη σχετική ταχύτητα των αντιδράσεων αυτών), τότε πρόκειται για κινητικά ελεγχόμενες αντιδράσεις. Αν η αναλογία των προϊόντων καθορίζεται από τη θερμοδυναμική σταθερότητα αυτών, τότε πρόκειται για θερμοδυναμικά ελεγχόμενες αντιδράσεις. Η προσθήκη ενός mol χλωρίου σε ένα mol 1,3-βουταδιενίου μπορεί ανάλογα με τις συνθήκες της αντιδράσεως να είναι κινητικά ή θερμοδυναμικά ελεγχόμενη. Λόγω της συζυγιακής αλληλεπιδράσεως των δύο διπλών δεσμών σχηματίζεται και στις δύο περιπτώσεις ένα μίγμα 1,2- και 1,4-προϊόντων προσθήκης, φυσικά σε διάφορες αναλογίες.
5. Με ελεύθερες ρίζες, κατιόντα ή ανιόντα μπορεί να εκκινηθεί ένας πολυμερισμός αλκενίων, διενίων και πολυενίων. Οι σχηματιζόμενες αλυσίδες πολυμερών μπορούν να είναι ευθύγραμμες ή διακλαδισμένες.
6. Στο πιο απλό κουμουλενιακό σύστημα (1,2-προπαδιένιο) ο κεντρικός άνθρακας έχει sp - και οι δύο ακραίοι άνθρακες έχουν sp^2 -υβριδισμό. Οι δύο διπλοί δεσμοί του κουμουλενιακού συστήματος είναι κάθετοι μεταξύ τους.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων

α) 1,5-εξαδιένιο

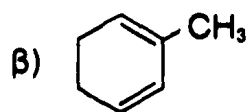
β) 5-μεθυλο-1,3-κυκλοπενταδιένιο

γ) 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (ισοπρένιο)

δ) 2-χλωρο-1,3-βουταδιένιο (χλωροπρένιο)

2. Να ονομαστούν κατά IUPAC οι ενώσεις:

α) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$

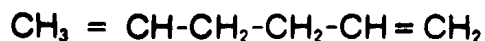
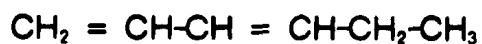
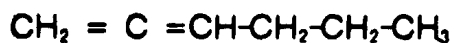


γ) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{C} = \text{CH}_2$

δ) $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH}_2$

3. Ποιο είναι το κύριο προϊόν κατά την αφυδραλογόνωση του 4-βρωμο-1-εξενίου; Να γραφεί η αντίδραση.

4. Να καταταγούν τα ακόλουθα διένια σε σειρά αυξανόμενης σταθερότητας



Πώς θα μπορούσε να αποδειχθεί πειραματικά, ότι η κατάταξη αυτή είναι η σωστή;

5. Ποια προϊόντα προκύπτουν κατά την προσθήκη 1 mol βρωμίου σε



1,3,5-εξατριένιο; Να γραφούν οι αντιδράσεις.

6. Να δοθούν οι συντακτικοί τύποι και να ονομασθούν τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την αντίδραση 1,3-βουταδιενίου με:

α) 1 mol H_2, Ni (κατ.)

β) 2 mol H_2, Ni (κατ.)

γ) 1 mol Br_2

δ) 2 mol Br_2



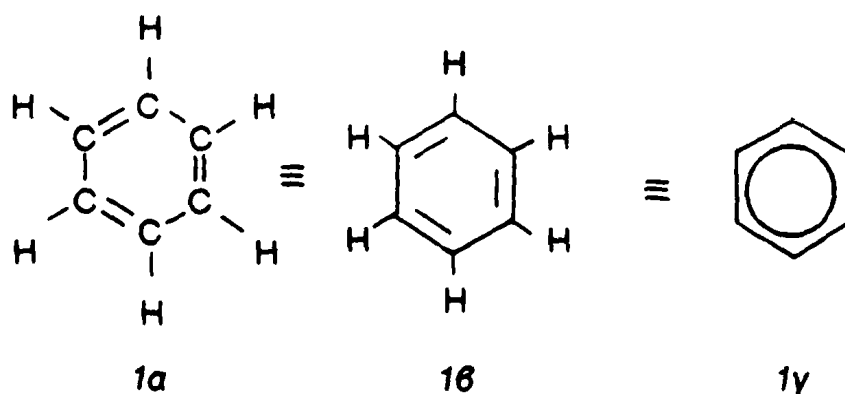
V. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1. Ονοματολογία

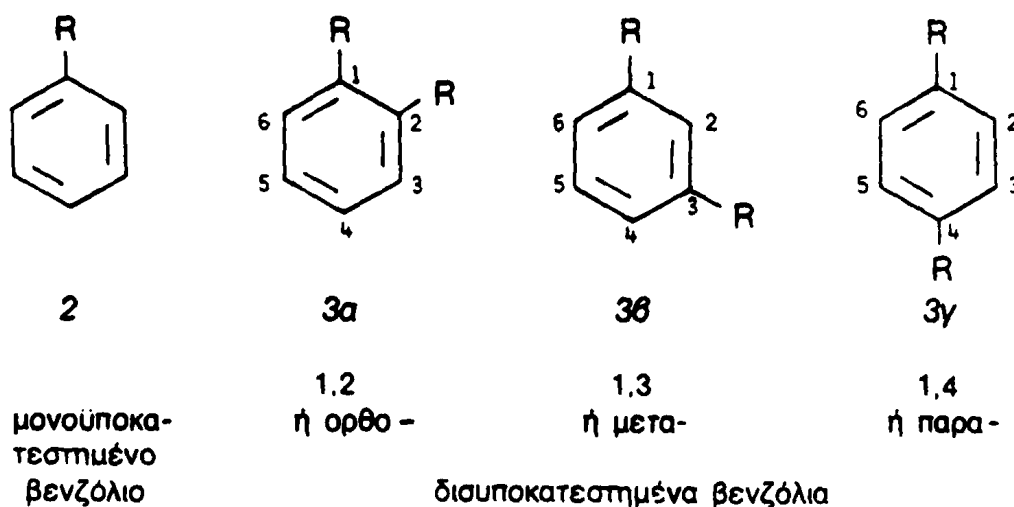
Η πιο τυπική και απλή αρωματική ένωση είναι το βενζόλιο που έχει μοριακό τύπο C_6H_6 και δεν παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των ακόρεστων ενώσεων (αλκενίων, αλκινίων). Έτσι π.χ. το βενζόλιο δεν αντιδρά με βρώμιο σε θερμοκρασία δωματίου.

Το βενζόλιο συμβολίζεται στη βιβλιογραφία με τους συντακτικούς τύπους (1α-1γ).

Τα υδρογόνα του βενζολίου αντικαθίστανται σχετικά εύκολα από άλλους υποκαταστάτες.

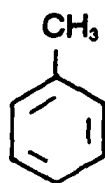


Η ονοματολογία των μονο- και διυποκατεστημένων βενζολικών παραγώγων φαίνεται στους τύπους 2 και 3α-3γ.



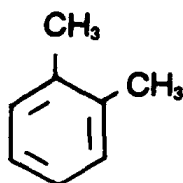
Μερικά μεθυλοβενζόλια έχουν και εμπορικές ονομασίες.



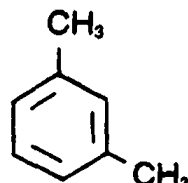


τολουόλιο

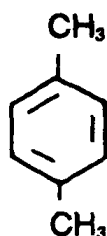
(μεθυλοβενζόλιο)



ο-ξυλόλιο

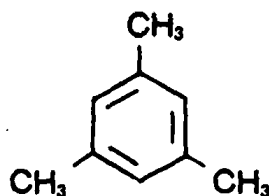
(1,2-διμεθυλο-
βενζόλιο)

m-ξυλόλιο

(1,3-διμεθυλο-
βενζόλιο)

p-ξυλόλιο

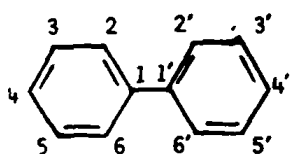
(1,4-διμεθυλοβενζόλιο)



μεσιτυλένιο

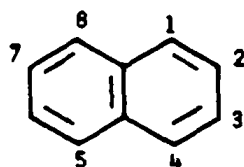
(1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο)

Δύο βενζολικοί πυρήνες μπορούν να συνδεόνται είτε κατά κορυφή, όπως στο διφαινύλιο ή να έχουν κοινή μία πλευρά, όπως στο



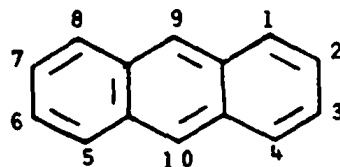
4

διφαινύλιο



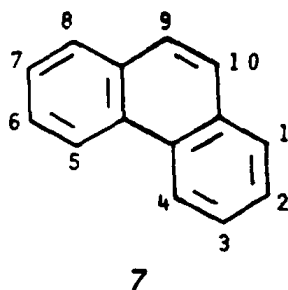
5

ναφθαλίνιο



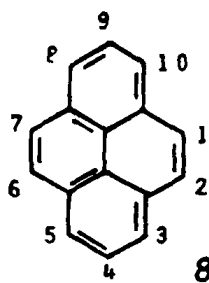
6

ανθρακένιο



7

φαινανθρένιο



8

πυρένιο

ναφθαλίνιο. Υπάρχουν όμως αρωματικές ενώσεις που αποτελούνται

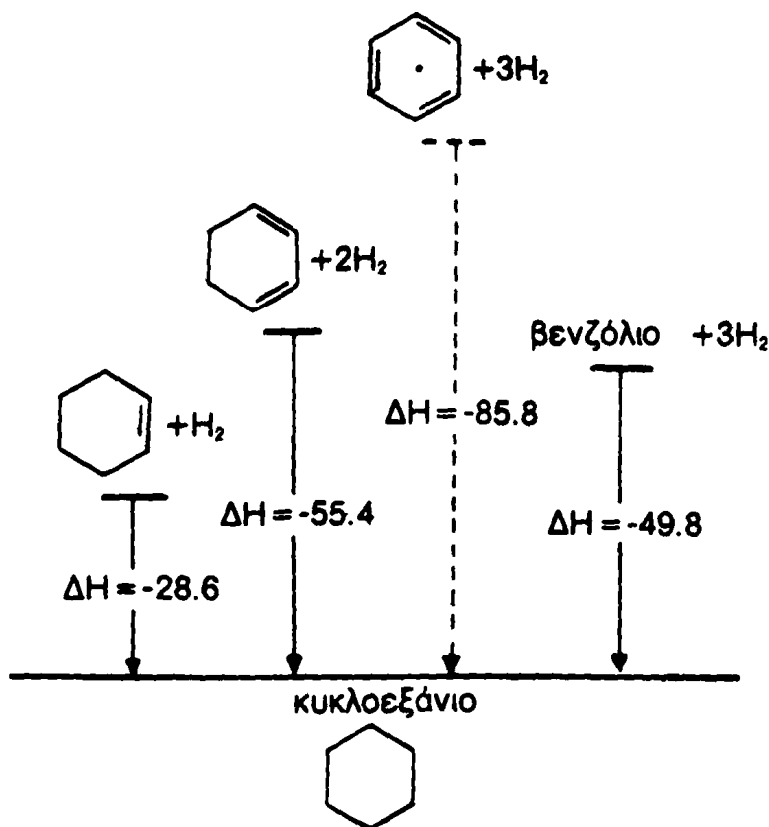


και από περισσότερους βενζολικούς πυρήνες όπως π.χ. το ανθρακένιο (γραμμική διάταξη τριών πυρήνων), το φαινανθρένιο (γωνιακή διάταξη τριών πυρήνων). Τέλος υπάρχουν και πολυπυρηνικοί υδρογονάνθρακες, όπως π.χ. το πυρένιο.

Η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα στους αρωματικούς πυρήνες φαίνεται στους τύπους 4-8.

2. Η δομή του βενζολίου

Οι τύποι 1a και 1b δεν περιγράφουν απολύτως ικανοποιητικά το μόριο του βενζολίου. Από τη δομή του 1,3,5-κυκλοεξατριενίου θα περίμενε κανείς το βενζόλιο να είναι μία πολύ ακόρεστη ένωση και να έχει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες ενός ακόρεστου κυκλικού συστήματος. Έτσι θα έπρεπε π.χ. να προστίθεται, όπως και στα αλκένια, εύκολα βρώμιο ή υδρογόνο παρουσία καταλύτη, πράγμα που δεν συμβαίνει. Αντίθετα το βρώμιο διαλύεται στο βενζόλιο, απουσία φωτός δεν δίνει αντίδραση προσθήκης ακόμη και σε υψηλή θερμοκρασία, δίνει όμως ευκολότερα με κατάλληλες συνθήκες προϊόντα υποκατα-



Σχήμα 1: Ενthalπίες υδρογόνωσης των κυκλοεξενίου, 1,3-κυκλοεξαδιενίου και βενζολίου.



στάσεως. Ακόμη το βενζόλιο δεν υδρογονώνεται παρά μόνο κάτω από πολύ δραστικές συνθήκες. Τα πειράματα αυτά δείχνουν ότι το βενζόλιο είναι μία πολύ σταθερή ένωση.

Για να μελετηθεί η δομή του βενζολίου συγκρίνονται η ενθαλπία υδρογονώσεώς του με τις ενθαλπίες υδρογονώσεως του κυκλοεξενίου και του 1,3-κυκλοεξαδιενίου, που είναι ενώσεις με δύο και ένα διπλούς δεσμούς λιγότερους από το βενζόλιο αντίστοιχα.

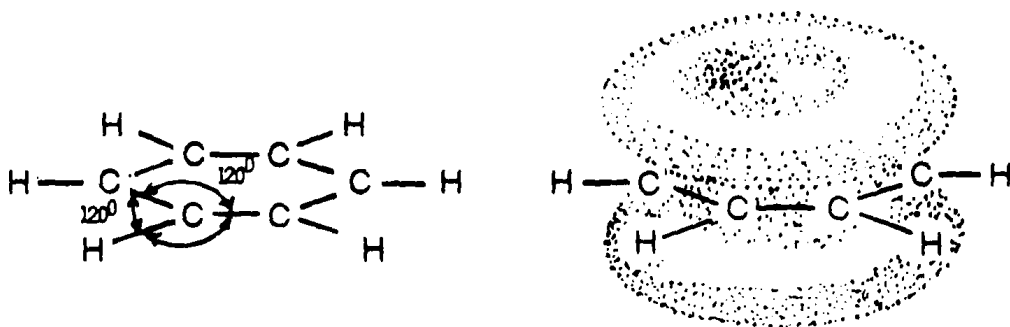
Η ενθαλπία υδρογονώσεως του 1,3-κυκλοεξαδιενίου είναι λόγω του συζυγιακού φαινομένου των δύο διπλών δεσμών λίγο μικρότερη από το διπλάσιο της ενθαλπίας υδρογονώσεως του κυκλοεξενίου.

Το παραπάνω ενεργειακό διάγραμμα της καταλυτικής υδρογονώσεως των κυκλοεξενίου (1), 1,3-κυκλοεξαδιενίου (2) και του βενζολίου (3) δείχνει, ότι το τελευταίο είναι κατά 36 Kcal/mol σταθερώτερο από ένα υποθετικό «1,3,5-κυκλοεξατριένιο» στο οποίο δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των τριών διπλών δεσμών. Η συζυγιακή ενέργεια του 1,3-κυκλοεξαδιενίου είναι 1.8 Kcal/mol.

Από τα πειραματικά δεδομένα συμπεραίνονται τα εξής:

1. Μία κυκλική συζυγία τριών διπλών δεσμών (6π-ηλεκτρόνια) είναι ενεργειακά πολύ ευνοϊκή. Για το λόγο αυτό οι αρωματικές ενώσεις διακρίνονται για τη μεγάλη τους σταθερότητα και διαφέρουν ως προς τη δραστικότητα από τα αντίστοιχα πολυένια.
2. Οι τύποι 1α και 1β δεν περιγράφουν με επάρκεια τις μοριακές ιδιότητες του βενζολίου.

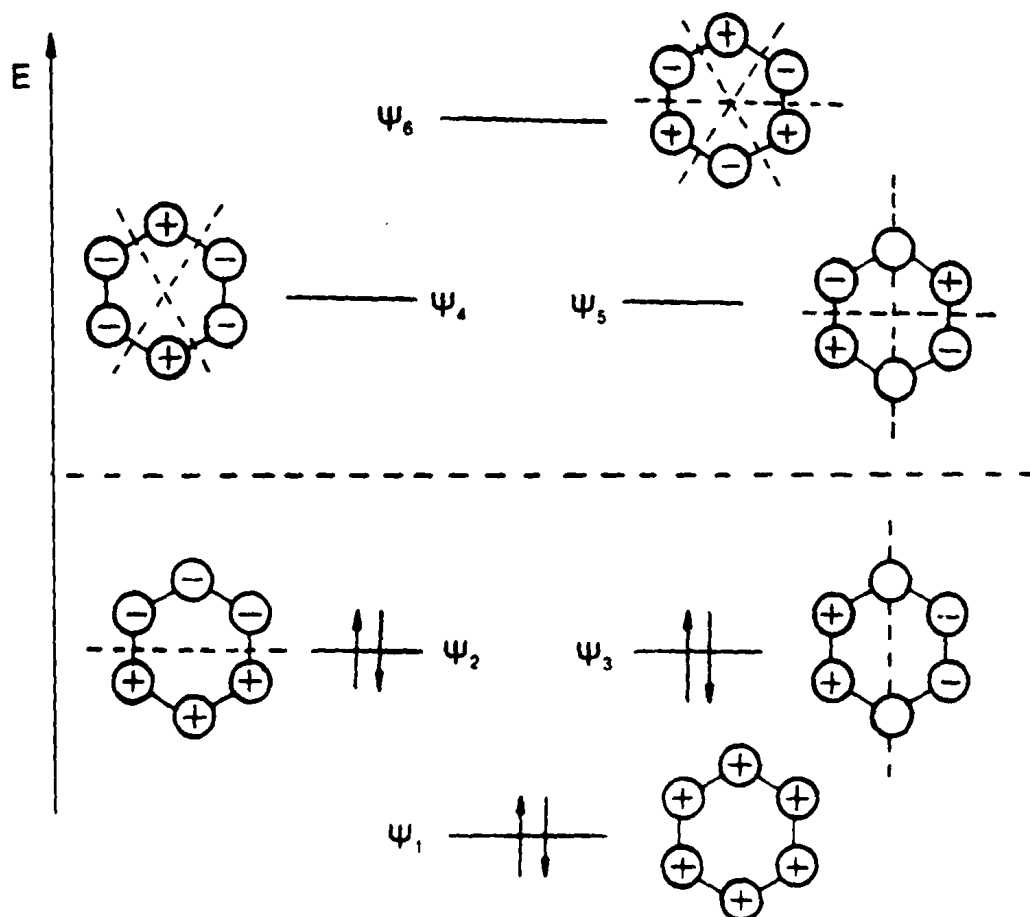
Η πραγματική δομή του βενζολίου αποδίδεται με το παρακάτω τροχιακό πρότυπο σύμφωνα με το οποίο τα άτομα του άνθρακα στο σ-σκελετό έχουν sp^2 -υβριδισμό και βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο, τα μήκη δεσμών άνθρακα-άνθρακα είναι μεταξύ τους ίσα πράγμα που



πιστοποιήθηκε με ανάλυση ακτίνων Χ, τα έξι p-τροχιακά που είναι κάθετα στο επίπεδο των σ-δεσμών σχηματίζουν ένα κυκλικό συζυγιακό π-σύστημα, στο οποίο όλοι οι διπλοί δεσμοί βρίσκονται μεταξύ τους σε αλληλεπίδραση. Για όλα αυτά προτιμάται σήμερα ο συμβολισμός του μορίου του βενζολίου με τον τύπο 1γ.



Σύμφωνα με τη μέθοδο ΗΜΟ από τα έξι p-τροχιακά (ένα από κάθε άτομο άνθρακα) προκύπτουν έξι μοριακά τροχιακά, από τα οποία τρία (ψ_1 , ψ_2 , ψ_3) είναι δεσμικά με δύο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin το καθένα και τρία (ψ_4 , ψ_5 , ψ_6) αντιδεσμικά, που είναι κενά. Τα έξι μοριακά τροχιακά του βενζολίου (σχήμα 2) είναι τοποθετημένα, όπως και στο σχήμα που δόθηκε για το βουταδιένιο, σε σειρά αυξανόμενου αριθμού «δεσμικών» επιπέδων (τα «δεσμικά» επίπεδα συμβολίζονται στο σχήμα 2 με διακεκομμένες γραμμές).

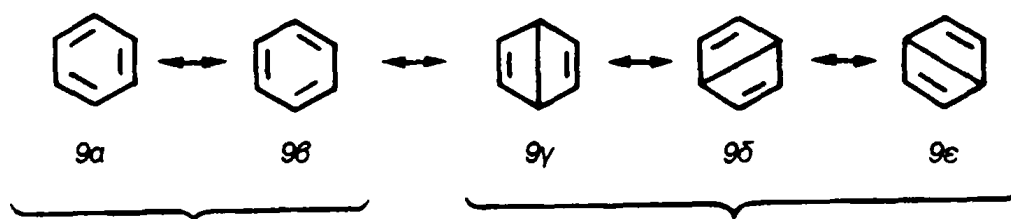


Σχήμα 2: Ενεργειακό πρότυπο και συμμετρία των μοριακών τροχιακών του βενζολίου (οι κενοί κύκλοι σημαίνουν ότι η τιμή της συναρτήσεως ψ στη θέση αυτή είναι μηδέν).

Το βενζόλιο, που αποτελεί τυπικό παράδειγμα μεσομέρειας, περιγράφεται με διάφορους τύπους συντονισμού (9α-9ε), από τους οποίους άλλοι έχουν μεγαλύτερη (80% οι 9α, 9β) και άλλοι μικρότερη (20% οι 9γ, 9δ, 9ε) συμβολή στον πραγματικό τύπο.

Στους τρεις τύπους συντονισμού κατά Dewar (9γ-9ε) η δεσμική αλληλεπίδραση μεταξύ των p-τροχιακών είναι πολύ ασθενής.





Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συγκριτικά τα μήκη δεσμών μεταξύ άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-υδρογόνου στις περιπτώσεις sp^3 -, sp^2 - sp -υβριδισμού και στις αρωματικές ενώσεις. Στον πίνακα αυτό φαίνεται ότι οι τιμές που έχουν τα μήκη δεσμών μεταξύ άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-υδρογόνου στις αρωματικές ενώσεις βρίσκονται μεταξύ των τιμών που έχουν αντίστοιχα τα μήκη σε sp^2 - και sp^3 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα.

υβριδισμός	CC	CH	ένωση
sp^3	1.543	1.094	αιθάνιο
sp^2	1.353	1.079	αιθυλένιο
sp	1.207	1.057	ακετυλένιο
«αρωματική ένωση»	1.397	1.080	βενζόλιο

Γενικά αρωματικές ενώσεις είναι οι κυκλικές ενώσεις που έχουν τα άτομα άνθρακα του δακτυλίου στο ίδιο επίπεδο (τα p -τροχιακά των ατόμων άνθρακα είναι παράλληλα μεταξύ τους για να είναι η επικάλυψη όσο το δυνατόν πιο μεγάλη) και έχουν $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3...$ κλπ) π -ηλεκτρόνια που αποτελούν ένα κυκλικό συζυγιακό σύστημα.

3. Μία σύντομη ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων

Μέχρι στιγμής έχουν αναφερθεί ορισμένες οργανικές αντιδράσεις όπως οι αντιδράσεις προσθήκης, αποσπάσεως και υποκαταστάσεως. Μία ταξινόμηση των αντιδράσεων αυτών γίνεται με βάση τις ιδιότητες του αντιδραστήριου που κάνει την προσβολή κατά την αντίδραση. Το ίδιο πράγμα μπορεί να γίνει και με βάση το αντιδραστήριο που προσβάλλεται (υπόστρωμα).

3.1. Αντιδραστήρια που προσβάλλουν.

Γενικά τα αντιδραστήρια αυτά ταξινομούνται σε τρεις ομάδες:



1. **Πυρηνόφιλα αντιδραστήρια:** Αυτά έχουν ένα ή περισσότερα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων (δηλαδή έχουν τροχιακά που είναι κατειλημμένα από δύο ηλεκτρόνια που δεν μετέχουν σε χημικό δεσμό). Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια μπορούν να έχουν φορτίο αρνητικό ή να μην έχουν φορτίο.

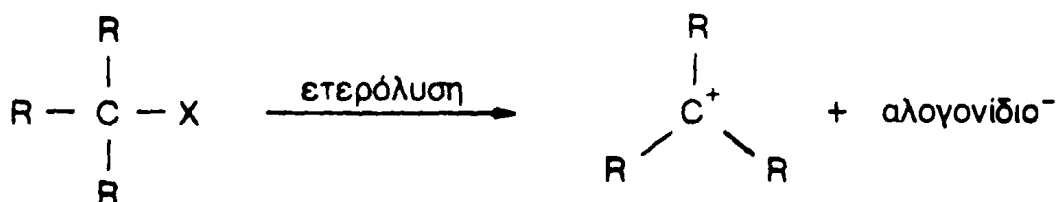
Παραδείγματα ανοργάνων πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων είναι: H_2O , $\text{H}-\text{O}^-$, $\text{H}_3\text{N}:$, HS^- , H^- (υδρίδιο). Ένα αρκετά σημαντικό πυρηνόφιλο οργανικό αντιδραστήριο είναι το καρβανιόν R_3C^- .

2. **Ελεύθερες ρίζες.** Αυτές είναι «τεμάχια μορίων» με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Οι ελεύθερες ρίζες έχουν λοιπόν ένα ή περισσότερα τροχιακά που είναι κατειλημμένα με ένα μόνο ηλεκτρόνιο (μονήρες), και είναι ουδέτερες, ή θετικά (κατιοντικές ελεύθερες ρίζες) ή αρνητικά (ανιοντικές ελεύθερες ρίζες) φορτισμένες.

Στο κεφάλαιο III, αναφέρθηκε η ελεύθερη ρίζα του μεθυλίου $\text{CH}_3\cdot$. Ελεύθερες ρίζες είναι και τα άτομα των αλογόνων $\text{F}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{Br}\cdot$, $\text{J}\cdot$, καθώς και το άτομο του υδρογόνου $\text{H}\cdot$. Υπάρχουν ακόμη και ελεύθερες ρίζες με δύο κέντρα, δηλ. με δύο μονήρη ηλεκτρόνια (με ίδιο spin – διρριζες), καθώς και ελεύθερες ρίζες που είναι ανιόντα ή κατιόντα.

3. **Ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια.** Αυτά έχουν έλλειμμα ηλεκτρονίων (έχουν ένα μοριακό τροχιακό κενό) και είναι ουδέτερα ή θετικά φορτισμένα.

Το πιο απλό ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο είναι το πρωτόνιο H^+ . Μερικά ανόργανα ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια είναι τα BF_3 , AlCl_3 (γενικά BX_3 , AlX_3), SO_3 κ.ά. Ένα σημαντικό οργανικό ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο είναι το καρβοκατιόν, που προκύπτει π.χ. κατά την ετερολυτική διάσπαση του δεσμού άνθρακα-αλογόνου.



3.2. Αντιδραστήρια που προσβάλλονται

Το αντιδραστήριο που προσβάλλεται χαρακτηρίζεται ως αλειφατικό, ολεφινικό ή αρωματικό, όταν το σημείο της προσβολής είναι άνθρακας με sp^3 -υβριδισμό, sp^2 -υβριδισμό ή ένα αρωματικό σύστημα αντίστοιχα.



3.3. Ταξινόμηση των αντιδράσεων υποκαταστάσεως

Οι αντιδράσεις μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το είδος των αντιδραστήριων που προσβάλλουν και των αντιδραστήριων που προσβάλλονται.

Είδος της αντιδράσεως	Ταξινόμηση με βάση τα προσβαλλόμενα αντιδραστήρια	Ταξινόμηση σύμφωνα με το προσβάλλον αντιδραστήριο
Υποκατάσταση	αλειφατική υποκατάσταση	πυρηνόφιλη αλειφατική υποκατάσταση
		ηλεκτρόφιλη αλειφατική υποκατάσταση
		αλειφατική υποκατάσταση μέσω ελευθέρων ριζών
	αρωματική υποκατάσταση	πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση
		ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση
		αρωματική υποκατάσταση μέσω ελευθέρων ριζών.

4. Αντιδράσεις του βενζολίου

Από μία πληθώρα αντιδράσεων του βενζολίου θα αναφερθούν στο σημείο αυτό μόνο δύο πολύ χαρακτηριστικές, η αντίδραση προσθήκης (υδρογόνωση και προσθήκη αλογόνων) καθώς και η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση.

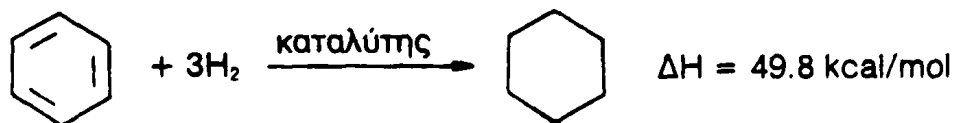
4.1. Αντιδράσεις προσθήκης

Στο ενεργειακό διάγραμμα της σελίδας 72 φαίνεται ότι το βενζόλιο είναι χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης από το 1,3-κυκλοεξαδιένιο. Αυτό σημαίνει ότι οι αντιδράσεις προσθήκης στο βενζόλιο θα γίνονται δυσκολότερα επειδή αυτό θα είναι αναγκασμένο να εγκαταλείψει την ενεργειακά ευνοϊκή αρωματική κατάσταση. Τα πειραματικά δεδομένα ενισχύουν την άποψη αυτή.

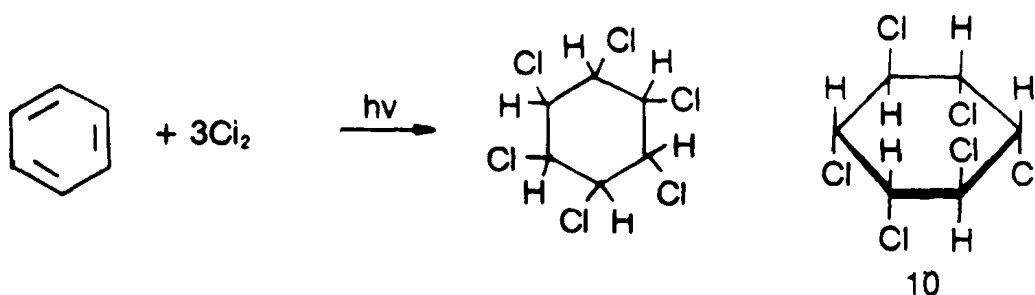
Η υδρογόνωση του βενζολίου γίνεται μόνο παρουσία πολύ δρα-



στικών καταλυτών και οδηγεί στην πράξη κατ' ευθείαν στο κυκλοεξάνιο (ενδιάμεσα προϊόντα δεν απομονώνονται).



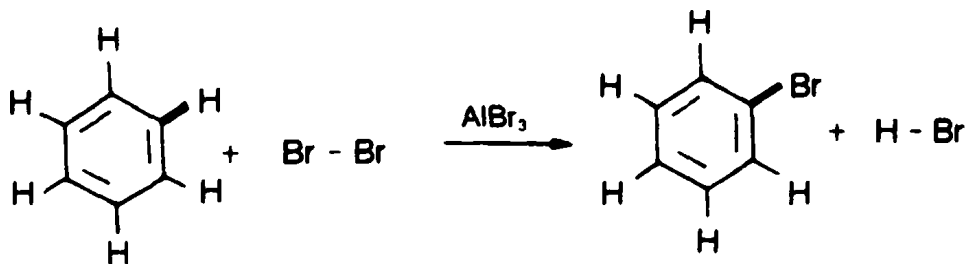
Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο διαλύματα αλογόνων σε βενζόλιο είναι στο σκότος σταθερά. Με επίδραση φωτός όμως 1 mol βενζολίου μπορεί να προσλάβει μέχρι 3 mol αλογόνου.



Το 1,2,3,4,5,6-εξαχλωροκυκλοεξάνιο που σχηματίζεται είναι ένα μίγμα πολλών στερεοϊσομερών. Το ισομερές 10 (που αποτελεί περίπου το 20% του μίγματος) είναι εντομοκτόνο.

4.2. Ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση

Αν διαλυθεί βρώμιο σε βενζόλιο δεν παρατηρείται αντίδραση. Προσθέτοντας όμως λίγα ρινίσματα Fe ή AlBr_3 και θερμαίνοντας προσεκτικά παρατηρείται ότι το ερυθρό χρώμα του βρωμίου εξαφανίζεται βαθμιαία ενώ σχηματίζεται αέριο υδροβρώμιο. Το σχηματιζόμενο προϊόν έχει τη σύσταση $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ και σημείο ζέσεως κατά 70°C υψηλότερο από εκείνο του βενζολίου.

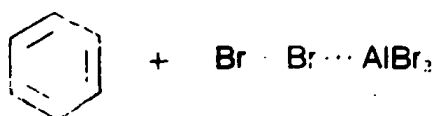


Το AlBr_3 δρα ως καταλύτης και δίνει στην αρχή το σύμπλοκο

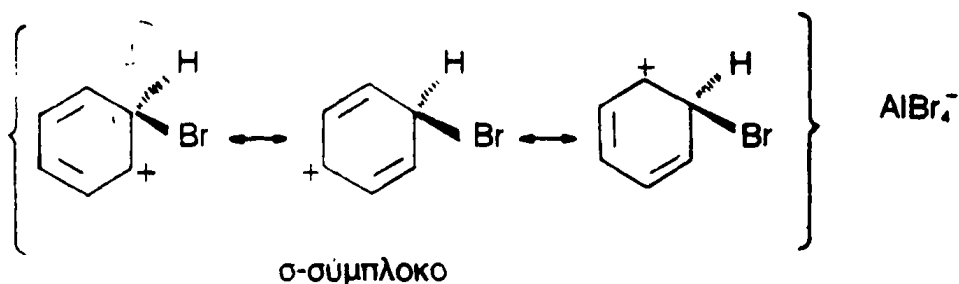


$[\text{AlBr}_4]^- \text{Br}^+$. Το Br^+ είναι εκείνο που προσβάλλει το αρωματικό σύστημα. Σύμφωνα με προηγούμενους ορισμούς που δόθηκαν πρόκειται για μία υποκατάσταση (διάσπαση ενός σ-δεσμού και σχηματισμός ενός νέου σ-δεσμού). Επειδή το προσβάλλον αντιδραστήριο Br^+ είναι ηλεκτρόφιλο και το προσβαλλόμενο αντιδραστήριο είναι μία αρωματική ένωση, η υποκατάσταση αυτή είναι μία *ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση*. Παρακάτω δίνεται χωρίς αποδείξεις ο μηχανισμός της ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκαταστάσεως.

1ο βήμα

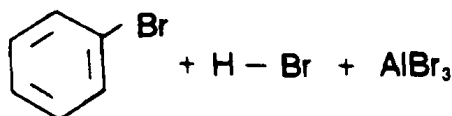


2ο βήμα
(αργά)



3ο βήμα
(γρήγορα)

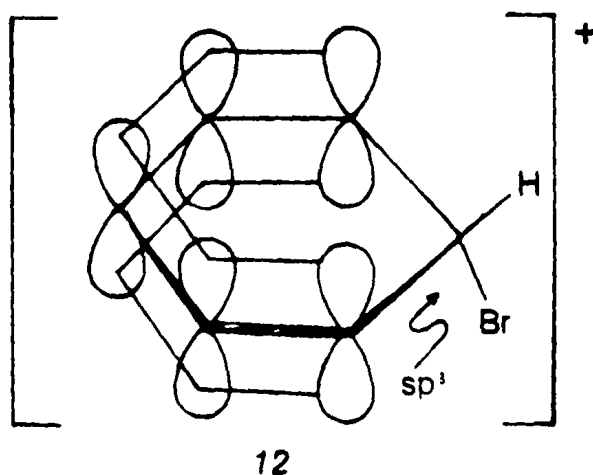
11



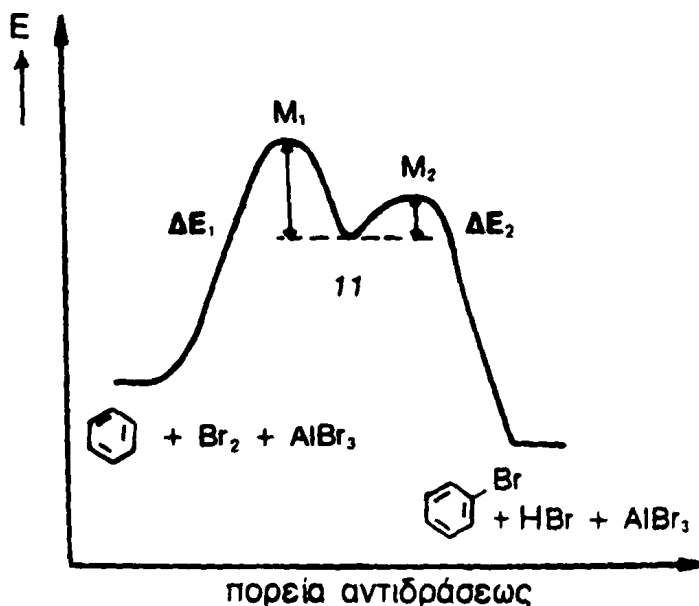
Το βρωμιούχο αργίλιο έχει έλλειμμα ηλεκτρονίων (είναι ένα οξύ Lewis) και έτσι προσβάλλει το βρώμιο, που έχει περίσσεια ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να επέλθει πόλωση του δεσμού $\text{Br} - \text{Br}$. Το βρώμιο προσβάλλει ως Br^+ (ión βρωμονίου) το π-σύστημα δεσμών και σχηματίζει ένα ενδιάμεσο υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου από το βενζόλιο, το 11, που είναι ένα σ-σύνπλοκο. Η αρωματική κατάσταση παύει πλέον να υπάρχει και εκείνο που απομένει είναι ένα συζυγιακό σύστημα δύο διπλών δεσμών και ένα κενό p-τροχιακό. Οι



μεσομερείς τύποι περιγράφουν τη βασική κατάσταση του 11. Το άτομο του άνθρακα, στο οποίο έγινε η προσβολή, έχει τώρα sp^3 -υβριδισμό. Στο 12 δίνεται μία εικόνα των τροχιακών του 11.



Με αυτά τα δεδομένα μπορεί να σχεδιασθεί η ενεργειακή πορεία της ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκατάστασης (σχ. 3). Με την προσβολή του βενζολίου από το ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο καταστρέφεται η αρωματική κατάσταση, γεγονός που απαιτεί ενέργεια. Μετά από



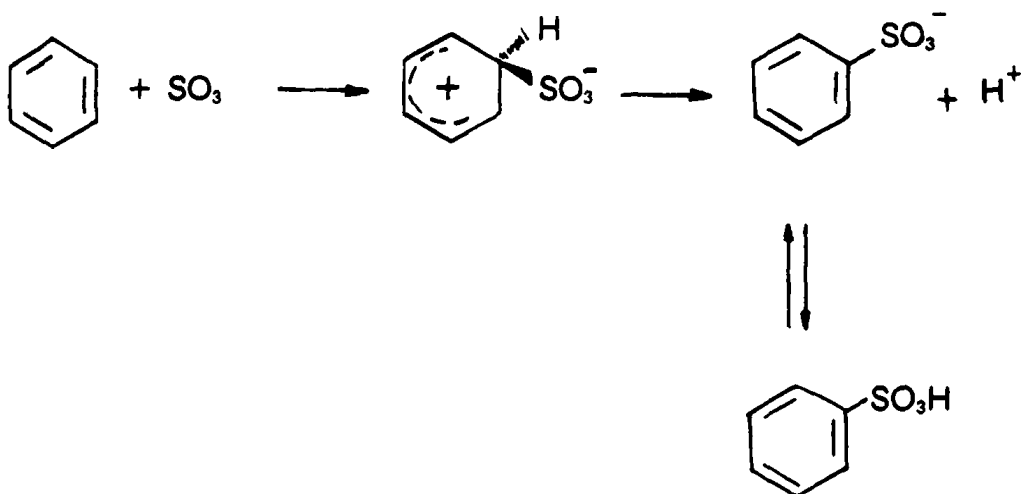
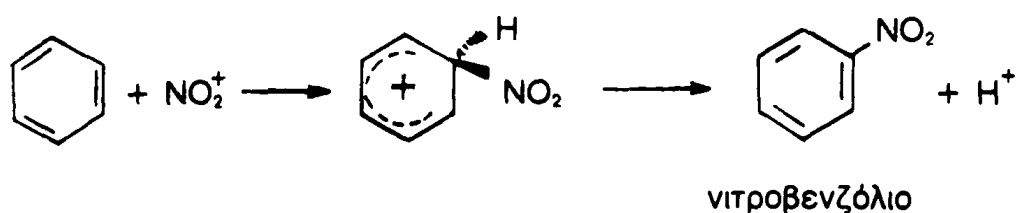
Σχήμα 3. Ενεργειακό διάγραμμα της ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκατάστασης

την υπερπήδηση ενός ενεργειακού φράγματος υψηλής ενέργειας, της μεταβατικής καταστάσεως M_1 , επιτυγχάνεται η ενεργειακή κατά-



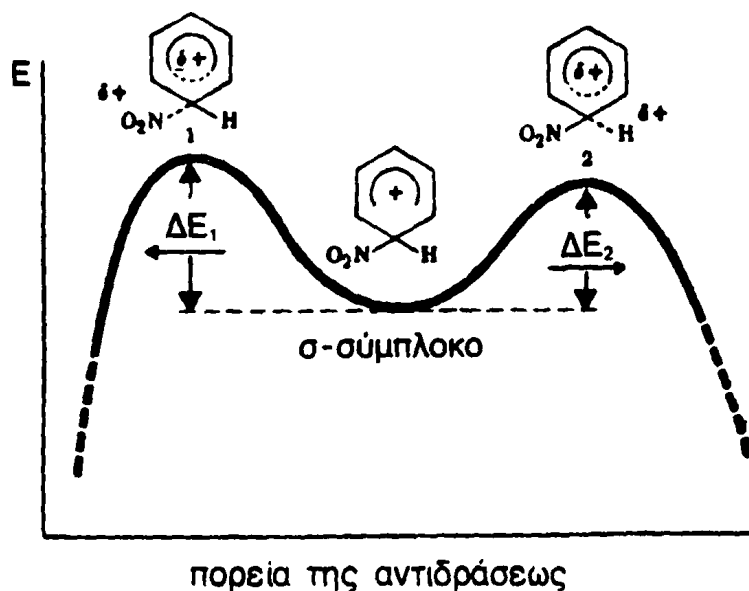
σταση 11. Για τη μετάβαση από το 11 στο βρωμοβενζόλιο, που είναι το κύριο τελικό προϊόν, πρέπει να αποσπασθεί ένα πρωτόνιο, δηλαδή πρέπει να υπερπηδηθεί ένα δεύτερο ενεργειακό φράγμα, η μεταβατική κατάσταση M_2 . Από τις τιμές της μέσης ενέργειας δεσμού υπολογίζεται ότι η βρωμίωση του βενζολίου με καταλύτη βρωμιούχο αργίλιο ή σίδηρο είναι μία εξώθερμη αντίδραση.

Τα με υψηλή στάθμη ενέργειας μόρια, (π.χ. το 11 στην ηλεκτροφιλή αρωματική υποκατάσταση) που σχηματίζονται στην πορεία της αντιδράσεως και είναι δύσκολο να απομονωθούν ονομάζονται ενδιάμεσα προϊόντα. Η θέση τους στο αντίστοιχο διάγραμμα ενέργειας είναι σ' ένα ελάχιστο που εμφανίζεται μεταξύ δύο (ΔE_1 , ΔE_2 έχουν μικρές τιμές) μεταβατικών καταστάσεων.



Στην περίπτωση της βρωμώσεως του βενζολίου, το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερνικηθεί για τη μετάβαση από την ενεργειακή στάθμη του ενδιάμεσου 11 στη στάθμη των προϊόντων είναι μικρότερο από αυτό που απαιτείται να υπερνικηθεί για το σχηματισμό του 11 δηλ. $\Delta E_2 < \Delta E_1$. Κατά κανόνα οι τιμές των ΔE_1 και ΔE_2 είναι μικρές. Για να μπορεί το ενδιάμεσο προϊόν 11 να απομονωθεί σε θερμοκρασία δωματίου πρέπει οι τιμές ΔE_1 , ΔE_2 να είναι γύρω στις 20





Kcal/mol. Στην περίπτωση αυτή το ενδιάμεσο προϊόν αποτελεί ένα πραγματικό (δηλαδή απομονώσιμο) ενδιάμεσο προϊόν της αντιδράσεως.

Δύο άλλες επίσης σημαντικές αντιδράσεις ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκαταστάσεως είναι η νίτρωση και η σουλφούρωση. Σαν ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται για τη νίτρωση το NO_2^+ που σχηματίζεται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον από νιτρικό οξύ και θειϊκό οξύ, με απόσπαση ύδατος και για τη σουλφούρωση το SO_3 .

Περίληψη κεφαλαίου «Αρωματικές Ενώσεις»

1. Ενώ το βενζόλιο είναι μία ένωση που έχει λίγα υδρογόνα σε σχέση με τα άτομα άνθρακα, παρ' όλα αυτά δεν δίνει εύκολα αντιδράσεις προσθήκης όπως οι ακόρεστες ενώσεις που εξετάστηκαν. Αντίθετα το βενζόλιο δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκαταστάσεως των υδρογόνων του. Ανάλογα με τις θέσεις των υποκαταστατών στα διυποκατεστημένα παράγωγα, αυτά χαρακτηρίζονται ο- (όρθο), m- (μέτα) ή ρ- (πάρα).
2. Η μέτρηση της θερμότητας υδρογονώσεως του βενζολίου δείχνει ότι το βενζόλιο είναι κατά 36 Kcal/mol σταθερώτερο από ένα υποθετικό 1,3,5-κυκλοεξατριένιο στο οποίο δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των τριών διπλών δεσμών.
3. Η δομή του μορίου του βενζολίου μπορεί να περιγραφεί με τη μέθοδο HMO ή με τη μέθοδο δεσμού σθένους (VB). Σύμφωνα με τη μέθοδο HMO με συνδυασμό έξι ατομικών τροχιακών προκύπτουν έξι μοριακά τροχιακά, τρία δεσμικά και τρία αντιδεσμικά. Κάθε δεσμικό μοριακό τροχιακό είναι κατειλημμένο από δύο ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin. Με αυξανόμενο τον αριθμό των «δεσμικών» επιπέδων αυξάνει η τιμή ενέργειας των μοριακών τροχιακών. Κατά την περιγραφή του βενζολίου με τύπους συντονισμού, οι τύποι Dewar συμβάλλουν στη βασική κατάσταση με ποσοστό, ~20%, ενώ οι τύποι Kekulé με ποσοστό 80%.
4. Αρωματικές ενώσεις καλούνται γενικά οι ενώσεις με επίπεδη κυκλική διάταξη των ατόμων άνθρακα στο μόριό τους και $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) π-ηλεκτρόνια σε συζυγία.
5. Τα πυρηνόφιλα (ουδέτερα ή αρνητικά φορτισμένα) αντιδραστήρια έχουν ένα ή περισσότερα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Οι ελεύθερες ρίζες (ουδέτερες, θετικά ή αρνητικά φορτισμένες) έχουν περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια (ουδέτερα ή θετικά φορτισμένα) έχουν έλλειμμα ηλεκτρονίων.
6. Μία ταξινόμηση των αντιδράσεων προσθήκης, υποκαταστάσεως και αποσπάσεως μπορεί να γίνει με βάση το αντιδραστήριο που κάνει την προσβολή (πυρηνόφιλο, ελεύθερη ρίζα, ηλεκτρόφιλο) και το αντιδραστήριο που προσβάλλεται (αλκάνιο, αλκένιο, αρωματική ένωση).



7. Στην ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση αρχικά ένα ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο προσβάλλει το αρωματικό σύστημα των δεσμών. Το ενδιάμεσο σχηματιζόμενο προϊόν (που σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να απομονωθεί) είναι υψηλής στάθμης ενέργειας, έχει θετικό φορτίο και δύο συζυγιακούς διπλούς δεσμούς. Τα τέσσερα π-ηλεκτρόνια είναι κατανεμημένα σε πέντε ατομικά τροχιακά. Το άτομο του άνθρακα, στο οποίο γίνεται η υποκατάσταση, έχει στο ενδιάμεσο αυτό προϊόν, sp^3 -υβριδισμό. Η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση περατώνεται με απόσπαση ενός πρωτονίου από το ενδιάμεσο προϊόν και σχηματισμό πάλι ενός αρωματικού συστήματος.
8. Με αλογόνωση, νίτρωση και σουλφούρωση μπορούν να εισαχθούν μέσω μιας ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκαταστάσεως αλογόνα (Cl, Br, I), η νιτροομάδα και η σουλφονομάδα στο βενζολικό πυρήνα.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

α) *p*-δινιτροβενζόλιο

β) μεσιτυλένιο (1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο)

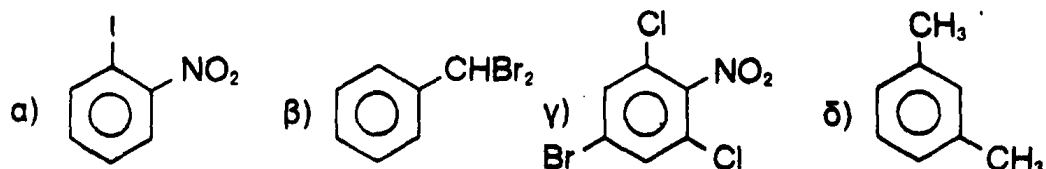
γ) *m*-νιτροτολουόλιο

δ) 4-χλωρο-2,3-δινιτροτολουόλιο

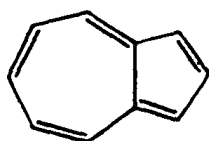
ε) ισοπροπυλοβενζόλιο

στ) βενζυλοχλωρίδιο

2. Να ονομασθούν οι ενώσεις:



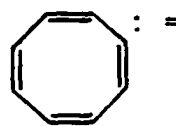
3. Ποιες από τις ακόλουθες ενώσεις είναι αρωματικές;



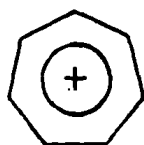
αζουλένιο



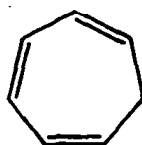
1,3-κυκλοεξαδιένιο



διανιόν
κυκλοοκτατετραενίου



κατιόν
τροπυλίου

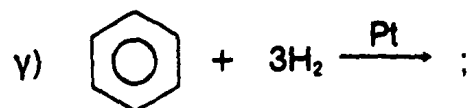
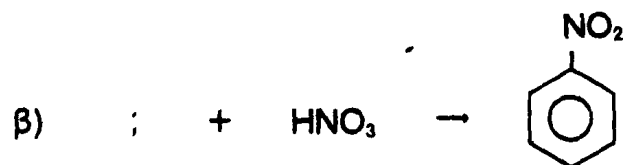
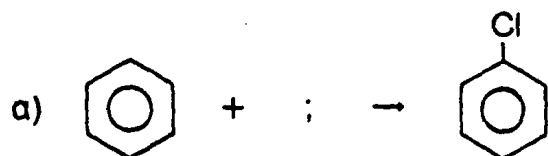


1,3,5-κυκλοεπτατριένιο

4. Να γραφεί η αντίδραση σχηματισμού του NO_2^+ α) από θειικό και νιτρικό οξύ και β) από νιτρικό οξύ



5. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις:



6. Πώς μπορεί να γίνει διάκριση με χημικά πειράματα μεταξύ:

α) βενζολίου και κυκλοεξανίου

β) βενζολίου και κυκλοεξενίου

VI. ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ

Τα παράγωγα των αλκανίων προκύπτουν από την αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου του αλκανίου με άλλες ομάδες (π.χ. αλογόνα, υδροξύλια κ.ά.). Από τα πολυάριθμα παράγωγα έχουν ήδη αναφερθεί τα αλογονοαλκάνια (αλκυλαλογονίδια) που προκύπτουν με υποκατάσταση μέσω του μηχανισμού των ελευθέρων ριζών (κεφάλαιο II).

Στις ενώσεις αυτές ο δεσμός άνθρακα-αλογόνου έχει διπολικό χαρακτήρα, διότι τα ηλεκτρόνια έλκονται από το αλογόνο που έχει μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα. Ο δεσμός άνθρακα-αλογόνου διασπάται κατά την προσβολή του από ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο (π.χ. OH^-). Το αλογόνο απομακρύνεται ως ιόν αλογόνου.



Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν προτύτερα η αντίδραση αυτή είναι μία *πυρηνόφιλη υποκατάσταση*. Οι αντιδράσεις του είδους αυτού είναι οι πιο σημαντικές για την εισαγωγή μιας ομάδας σε μια αλυσίδα αλκανίου.

1. Μερικές βασικές έννοιες κινητικής

Ως ταχύτητα μιας αντιδράσεως ορίζεται η ελάττωση της συγκεντρώσεως του «αντιδρώντος» ή η αύξηση της συγκεντρώσεως του «προϊόντος» στη μονάδα του χρόνου.

Τα διαφορικά πηλίκια $-\frac{d[\text{αντιδρών}]}{dt}$ ή $+\frac{d[\text{προϊόν}]}{dt}$ είναι τα πιο

κατάλληλα για την περιγραφή της ταχύτητας μιας αντιδράσεως.



Από πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η ταχύτητα μιας αντιδράσεως εξαρτάται, εκτός άλλων παραγόντων και από τις συγκεντρώσεις των «αντιδρώντων» σωμάτων.

Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\text{Ταχύτητα της αντιδράσεως} = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma} \dots (1)$$

όπου $[A]$, $[B]$, $[C]$ είναι οι συγκεντρώσεις των A, B και C αντίστοιχα και α , β , γ φυσικοί αριθμοί.

Το άθροισμα των εκθετών ονομάζεται *τάξη της αντιδράσεως*. Η τάξη της αντιδράσεως περιγράφει πώς εξαρτάται από τη συγκέντρωση η ταχύτητα της αντιδράσεως, που μπορεί να μετρηθεί πειραματικά.

Όταν σε μία αντίδραση στο καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας παίρνουν μέρος δύο μόρια, η αντίδραση αυτή ονομάζεται *διμοριακή* και αν παίρνει μέρος μόνο ένα μόριο, *μονομοριακή*.

Ο συντελεστής k , που περιέχεται στην εξίσωση (1) ονομάζεται *σταθερά ταχύτητας αντιδράσεως*, και έχει για κάθε συγκεκριμένη αντίδραση σε ορισμένη θερμοκρασία μία χαρακτηριστική τιμή. Η εξάρτηση της σταθεράς k από τη θερμοκρασία, δίνεται από την εξίσωση του Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

όπου k = σταθερά ταχύτητας αντιδράσεως

A = συντελεστής Arrhenius

E_A = ενέργεια ενεργοποίησης

R = παγκόσμιος σταθερά των αερίων

T = απόλυτη θερμοκρασία

Ο συντελεστής A εξαρτάται από τον αριθμό των συγκρούσεων των αντιδρώντων μορίων στη μονάδα του χρόνου, την πιθανότητα να έχουν τα συγκρουόμενα μόρια τον κατάλληλο προσανατολισμό και τη γεωμετρία (στερικός παράγοντας). Όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός συγκρούσεων μεταξύ των μορίων (σε αντιδράσεις αερίων μπορεί να υπολογισθεί με ακρίβεια), τόσο πιο γρήγορη είναι η αντίδραση. Ο στερικός παράγοντας είναι τόσο πιο μικρός, όσο πιο ογκώδη είναι τα μόρια που αντιδρούν.

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_A είναι η τιμή της ενέργειας που πρέπει να δοθεί στις ενώσεις που αντιδρούν για να αρχίσει η αντίδραση.



2. Οπτική ισομέρεια

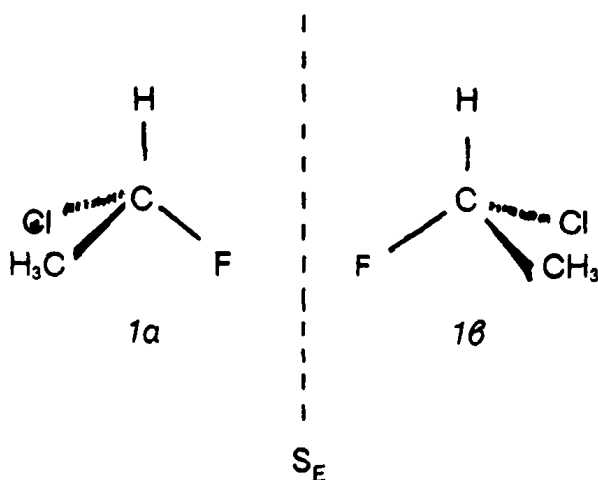
Μέχρι στιγμής έχουν αναφερθεί δύο παραδείγματα στερεοϊσομερών: τα cis-trans-ισομερή 1,2-δισυποκατεστημένων παραγώγων του αιθυλενίου και τα cis-trans-ισομερή δισυποκατεστημένων παραγώγων του κυκλοεξανίου. Παρακάτω εξετάζεται μία ακόμη περίπτωση στερεοϊσομερών.

Αν ένα άτομο άνθρακα έχει τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, τότε υπάρχουν δύο δυνατές στερεοχημικές διατάξεις ενός τέτοιου μορίου στο χώρο, που δεν συμπίπτουν, αλλά έχουν μεταξύ τους σχέση ίδια με εκείνη που έχει το είδωλο προς το αντικείμενο (1α και 1β). Τα ισομερή αυτά που έχουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου ονομάζονται εναντιομερή ή οπτικά ισομερή, έχουν ίδιες φυσικές (σημεία τήξεως, ζέσεως, διαλυτότητα κλπ.) και χημικές ιδιότητες, αλλά στρέφουν το επίπεδο του *επίπεδα πολωμένου φωτός*, όταν τούτο περνά διά μέσου αυτών ή διαλυμάτων τους, το ένα προς τα δεξιά και το άλλο προς τα αριστερά κατά την ίδια απόλυτη τιμή.

Ισομοριακό μίγμα δύο εναντιομερών δεν στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός, και ονομάζεται *ρακεμικό μίγμα*.

Οι ενώσεις 1α και 1β ονομάζονται και χειρικές (από τη λέξη χείρ επειδή έχουν μεταξύ τους όμοια σχέση όπως το αριστερό με το δεξί χέρι). Η χειρομορφία (χειρικότητα) του μορίου στην προκειμένη περίπτωση είναι αποτέλεσμα ενός ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, δηλαδή ενός ατόμου άνθρακα, που φέρει τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Η ισομέρεια αυτή ονομάζεται οπτική ισομέρεια και η ικανότητα που έχουν αυτά τα ισομερή να στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός ονομάζεται στροφική ικανότητα.



Για την παρατήρηση της στροφής χρησιμοποιούνται ειδικά όργα-

να, τα πολωσίμετρα. Σε αυτά, επίπεδα πολωμένο φως διέρχεται από την ενεργό ουσία ή από διάλυμά της και παρατηρείται η στροφή του επιπέδου πολώσεως. Η παρατήρηση γίνεται από την έξοδο του φωτός προς την πηγή και αν η στροφή είναι προς τα δεξιά, τότε η ουσία χαρακτηρίζεται δεξιόστροφη (+), αν είναι αριστερά, αριστερόστροφη (-).

Ειδική στροφική ικανότητα μιας οπτικά ενεργού ουσίας είναι η στροφή που παρατηρείται, όταν το πολωμένο φως κάνει διαδρομή 1dm δια μέσου ενός διαλύματος ουσίας συγκεντρώσεως 1gr/ml και συμβολίζεται με το $[\alpha]$. Όταν η συγκέντρωση εκφράζεται σε gr/100ml, τότε ισχύει η σχέση:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{a \cdot 100}{c \cdot d}$$

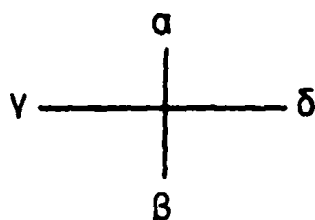
όπου d = το μήκος της διαδρομής του φωτός σε dm

c = η συγκέντρωση του δείγματος σε gr/100ml

α = η μετρούμενη γωνία στροφής σε μοίρες

$[\alpha]_D^{20}$ = η ειδική στροφική ικανότητα, που αναφέρεται σε ορισμένη θερμοκρασία και μήκος κύματος φωτός (συνήθως 20° C και 589nm, που αντιστοιχεί στη ράβδωση D του νατρίου).

Η απεικόνιση των εναντιομερών γίνεται σχετικά εύκολα με προοπτικούς τύπους όταν υπάρχει ένα μόνο κέντρο χειρικότητας, όπως στα 1a και 1b. Όταν όμως τα κέντρα χειρομορφίας στο μόριο είναι περισσότερα τότε η απεικόνιση είναι δυσκολότερη. Για το λόγο αυτό έχει καθιερωθεί η απεικόνιση που προτάθηκε από τον E. Fischer (τύποι προβολής κατά E. Fischer). Σε ένα τέτοιο τύπο το ασύμμετρο άτομο άνθρακα θεωρείται ότι βρίσκεται στο επίπεδο όπου απεικονίζεται η ένωση. Οι υποκαταστάτες που βρίσκονται αριστερά και δεξιά θεωρούνται ότι βρίσκονται πάνω από το επίπεδο αυτό, ενώ οι υποκαταστάτες που βρίσκονται πάνω και κάτω, κάτω από το επίπεδο.



α,β κάτω από το χαρτί

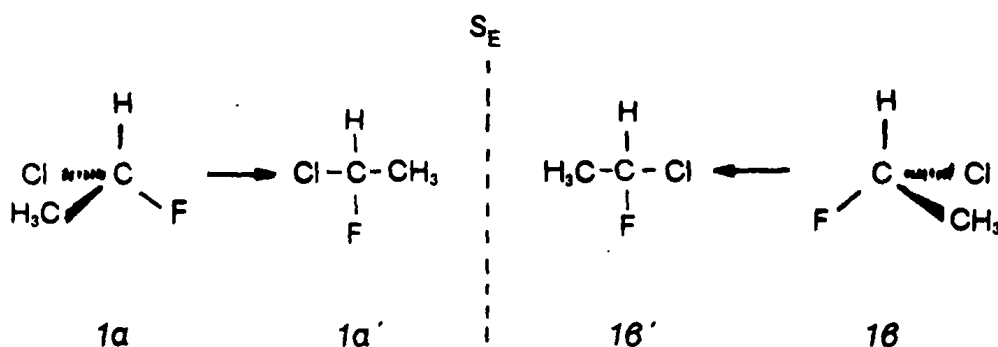
γ,δ πάνω από το χαρτί

σημείο τομής το άτομο του C

(πάνω στο επίπεδο του χαρτιού).

Έτσι οι τύποι προβολής κατά Fischer 1a' και 1b' που αντιστοιχούν στους προοπτικούς τύπους 1a και 1b έχουν μεταξύ τους πάλι σχέση ειδώλου-αντικειμένου.



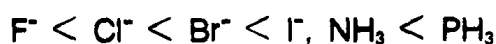


Εάν δύο υποκαταστάτες ενός ασύμμετρου ατόμου άνθρακα αλλάξουν θέσεις τότε προκύπτει η εναντιομερής ένωση.

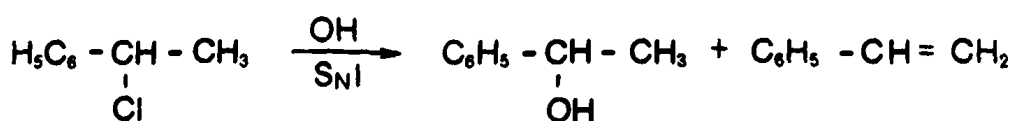
3. Η πυρηνόφιλη αλειφατική υποκατάσταση.

Μία ένωση χαρακτηρίζεται ως *πυρηνόφιλη* αν αντιδρά με ένα ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο (π.χ. H^+) και όσο πιο γρήγορα αντιδρά τόσο περισσότερο πυρηνόφιλη είναι.

Η *πυρηνοφιλία* δεν πρέπει να συγχέεται με τη *βασικότητα* μιας ενώσεως που καθορίζεται από τη θερμοδυναμική ισορροπία ενός δότη ηλεκτρονίων με ένα πρωτόνιο. Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Από κινητικές μελέτες βρέθηκαν οι παρακάτω σειρές αυξανόμενης πυρηνοφιλίας.



Κατά την επίδραση υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου σε φαινυλομεθυλοχλωρομεθάνιο (2) είναι δυνατό να σχηματισθεί τόσο το προϊόν της υποκαταστάσεως 3, όσο και αυτό της αποσπάσεως 4. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την απόσπαση.



2

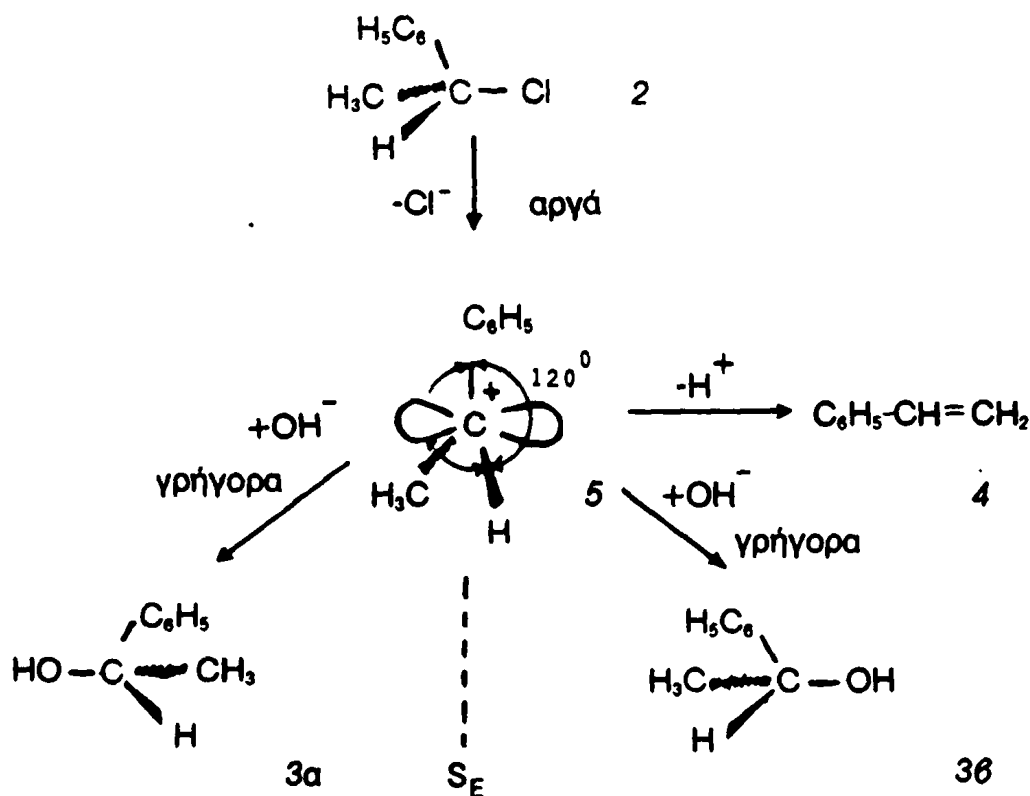
3

4



Τόσο οι αντιδράσεις αποσπάσεως όσο και υποκαταστάσεως περιγράφονται βασικά με δύο μηχανισμούς: Τον μονομοριακό (συμβολισμός E1 για την απόσπαση και S_N1 για την αλειφατική υποκατάσταση) και τον διμοριακό (συμβολισμός E2 και S_N2 αντίστοιχα).

Κατά τον μονομοριακό μηχανισμό η ταχύτητα της αντιδράσεως εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος (στο παραπάνω παράδειγμα το 2) και η αντίδραση ακολουθεί κινητική 1ης τάξεως. Ο μονομοριακός μηχανισμός γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο, *βραδύ και επομένως καθοριστικό για την ταχύτητα της αντιδράσεως* στάδιο, λαμβάνει χώρα διάσπαση του δεσμού άνθρακα-αλογόνου με σχηματισμό ενός καρβοκατιόντος 5.



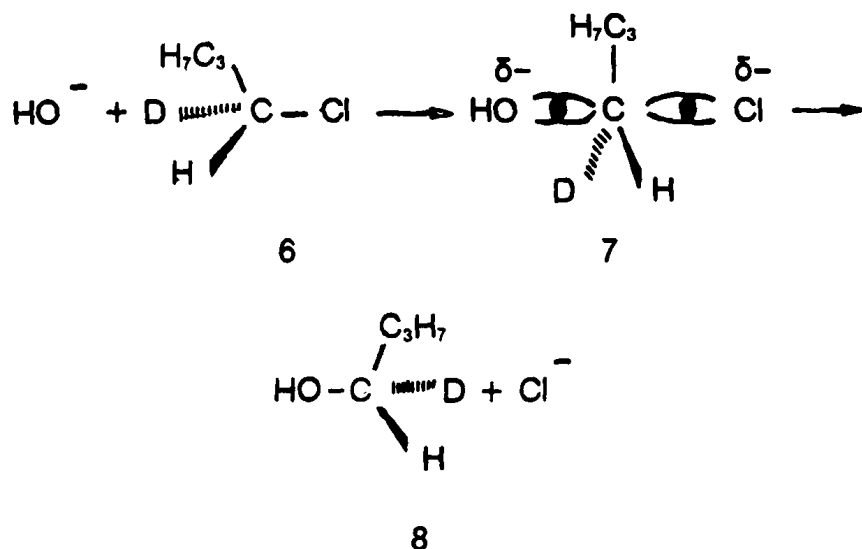
Το καρβοκατιόν 5 έχει επίπεδη διάταξη (sp²-υβριδισμός). Στο δεύτερο στάδιο (ταχύ) η πυρηνόφιλη προσβολή μπορεί να γίνει και από τις δύο μεριές του επιπέδου με αποτέλεσμα ενώσεις με ασύμμετρο το άτομο άνθρακα που προσβάλλεται (όπως είναι η 2) να δίνουν *ρακεμικό μίγμα*.

Από τό καρβοκατιόν 5 μπορεί να αποσπασθεί σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ένα πρωτόνιο, οπότε προκύπτει το προϊόν της αποσπάσεως 4 (μηχανισμός E1).

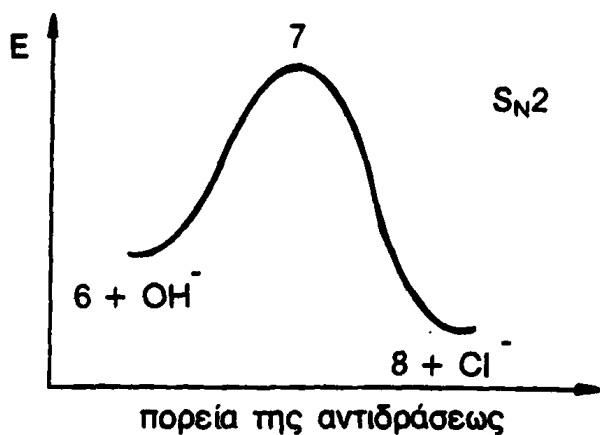
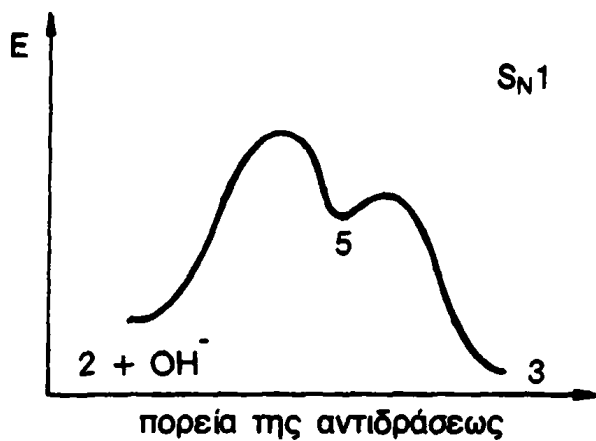
Κατά τον διμοριακό μηχανισμό η αντίδραση ακολουθεί κινητική 2ης τάξεως και γίνεται σε ένα στάδιο. Στην περίπτωση αυτή η ταχύ-



τητα της αντιδράσεως εξαρτάται εκτός από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος και από τη συγκέντρωση του πυρηνόφιλου αντιδραστήριου.



Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό ενώ λύνεται βαθμιαία ο δεσμός μεταξύ άνθρακα και χλωρίου, σχηματίζεται βαθμιαία ο δεσμός μεταξύ



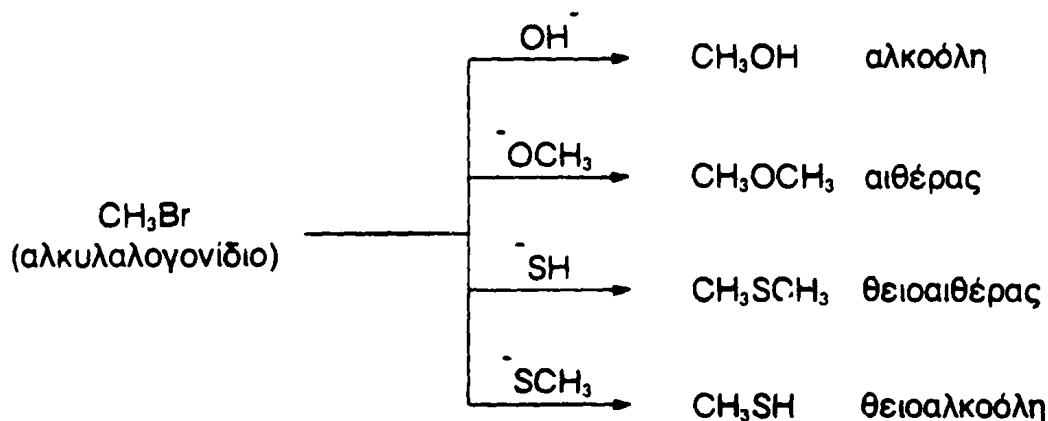
άνθρακα και υδροξυλίου. Στη μεταβατική κατάσταση 7 οι δύο δεσμοί έχουν sp^2 -υβριδισμό (μεταξύ τους γωνία 120°), το δε p-τροχιακό του άνθρακα που υπολείπεται διατηρεί δεσμό, τόσο με την αποχωρούσα όσο και με την εισερχόμενη *περισσότερο* πυρηνόφιλη ομάδα (OH^-). Κατά την πορεία της αντιδράσεως οι δεσμοί του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα με τους τρεις υποκαταστάτες (CH_3 , H και D) αναστρέφονται όπως μία ομπρέλλα από δυνατό αέρα (αναστροφή κατά Walden).

Παραπάνω απεικονίζονται τα ενεργειακά διαγράμματα για ένα μονομοριακό (S_N1) ή (E1) και διμοριακό (S_N2 ή E2) μηχανισμό.

Κατά κανόνα S_N2 και E2 αντιδράσεις δίνουν τα πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια, ενώ S_N1 και E1 αντιδράσεις τα τριτοταγή και σε μερικές περιπτώσεις τα δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια.

4. Παρασκευαστική χρησιμότητα της πυρηνόφιλης αλειφατικής υποκαταστάσεως

Το σχήμα που ακολουθεί δείχνει συνοπτικά την παρασκευή τεσσάρων νέων κατηγοριών οργανικών ενώσεων που γίνονται με πυρηνόφιλη αλειφατική υποκατάσταση.



4.1. Αλκοόλες

Οι αλκοόλες έχουν το γενικό τύπο ROH , όπου το R είναι ένα αλκύλιο. Ανάλογα με την τάξη του αλκυλίου (πρωτοταγές, δευτεροταγές, ή τριτοταγές) διακρίνονται οι αλκοόλες σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς, ενώ ανάλογα με τον αριθμό των υδροξυλίων διακρίνονται σε μονοσθενείς, δισθενείς κ.λπ.

Η ονομασία των αλκοολών γίνεται αντικαθιστώντας την κατάληξη -ιο του αντίστοιχου υδρογονάνθρακα με τη χαρακτηριστική για τις αλ-



κοόλες κατάληξη -όλη. Για τις απλούστερες αλκοόλες και τις πιο κοινές χρησιμοποιούνται ονομασίες που προκύπτουν από τη ρίζα του αλκυλίου π.χ.

CH_3OH	μεθυλική αλκοόλη	ή μεθανόλη
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	αιθυλική αλκοόλη	ή αιθανόλη
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	προπυλική αλκοόλη	ή προπανόλη
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	n-βουτυλική αλκοόλη	ή βουτανόλη

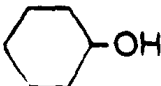
ισοπροπανόλη $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

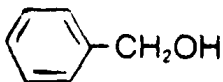
γλυκερίνη $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

ισοβουτανόλη $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

t-βουτανόλη $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

γλυκόλη $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$

κυκλοεξανόλη 

βενζυλική αλκοόλη 

Φυσικές ιδιότητες

Οι αλκοόλες είναι τυπικά αλκυλιωμένα παράγωγα του ύδατος με αποτέλεσμα να έχουν ανάλογες με αυτό φυσικές ιδιότητες, εφ' όσον η επιρροή της πολικής (υδρόφιλης) OH -ομάδας υπερσχύει της μη πολικής (υδρόφοβης) αλκυλομάδας.

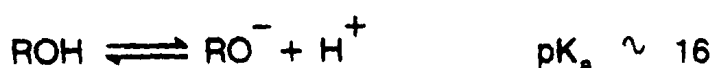
Οι μεταξύ των OH -ομάδων ισχυρές διαμοριακές γέφυρες υδρογόνου είναι αιτία για τις υψηλότερες τιμές του σημείου ζέσεως ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) και σημείου πήξεως αυτών, συγκρινόμενες με τις σταθερές που αντιστοιχούν σε έναν υδρογονάνθρακα ίδιου αριθμού ατόμων άνθρακα.



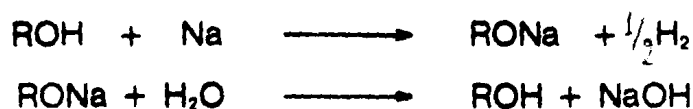
Ο υδρόφιλος χαρακτήρας των ΟΗ-ομάδων έχει ως αποτέλεσμα, οι αλκοόλες να είναι διαλυτές στο νερό. Αυτό ισχύει στην περίπτωση που δεν υπερισχύει η επιρροή της υδρόφοβης αλκυλομάδας. Έτσι οι αλκοόλες με αριθμό ατόμων άνθρακα μέχρι πέντε (C_5) είναι διαλυτές έως μέτρια διαλυτές στο νερό, ενώ οι αλκοόλες με αριθμό ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο του πέντε γίνονται βαθμιαία δυσδιάλυτες σε αυτό.

Χημικές ιδιότητες

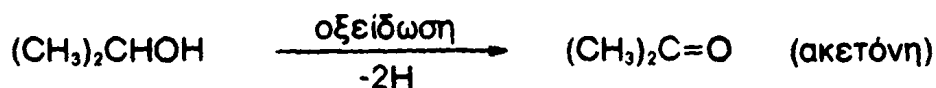
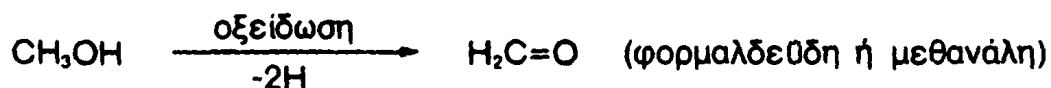
Η διάσπαση των αλκοολών σε ανιόντα και πρωτόνια είναι πολύ μικρή γι' αυτό οι αλκοόλες αντιδρούν ουδέτερα.



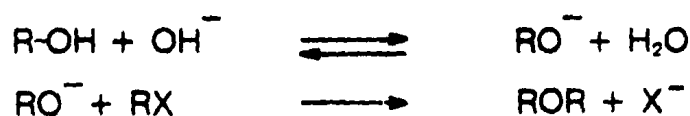
Με αλκάλια (Na, K, Li) οι αλκοόλες δίνουν αλκοξειδία, τα οποία διασπώνται με ύδωρ προς αλκοόλες, επειδή το ύδωρ είναι ισχυρότερο οξύ από αυτές ($pK_s = 14$).



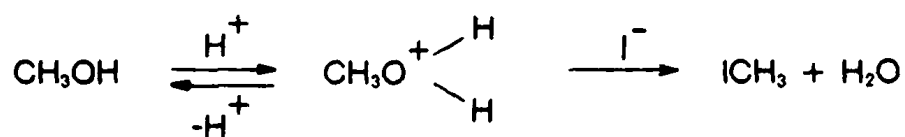
Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεύδες και αυτές με τη σειρά τους σε καρβοξυλικά οξέα. Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες. Οι τριτοταγείς αλκοόλες είναι ανθεκτικές στην οξείδωση.



Οι αλκοόλες έχουν στο οξυγόνο τους δύο ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων, και είναι πυρηνόφιλα αντιδρασθήρια. Ο πυρηνόφιλος χαρακτήρας αυτών είναι πιο αυξημένος στα ανιόντα των αλκοολών που προκύπτουν με απόσπαση πρωτονίου.



Με περίσσεια ενός υδραλογονοξέος οι αλκοόλες μετατρέπονται στα αντίστοιχα αλκυλαλογονίδια. Αρχικά γίνεται πρωτονίωση της OH-ομάδας και έπειτα ακολουθεί εκτόπιση του ύδατος από το περισσότερο πυρηνόφιλο ανιόν του αλογόνου π.χ.



Σύμφωνα με τα προηγούμενα πρόκειται για μια πυρηνόφιλη αλειφατική υποκατάσταση του τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$.

4.2. Θειοαλκοόλες.

Οι θειοαλκοόλες ή μερκαπτάνες έχουν τον γενικό τύπο RSH και η χαρακτηριστική ομάδα είναι η σουλφυδρυλική ομάδα -SH.

Η ονοματολογία των θειοαλκοολών μπορεί να γίνει όπως και στην περίπτωση των αλκοολών μόνο που αντί της καταλήξεως -όλης χρησιμοποιείται η κατάληξη θειόλη, είτε από την ονομασία του αλκυλίου με την προσθήκη της καταλήξεως *μερκαπτάνη*.

π.χ. CH_3SH μεθανοθειόλη ή μεθυλομερκαπτάνη
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$ 2-προπανοθειόλη ή ισοπροπυλομερκαπτάνη

Φυσικές ιδιότητες

Οι θειοαλκοόλες είναι τυπικά τα αλκυλιωμένα παράγωγα του υδροθείου.

Οι θειοαλκοόλες σε αντίθεση με τις αλκοόλες δεν σχηματίζουν διαμοριακές γέφυρες υδρογόνου με αποτέλεσμα τα σημεία ζέσεως των θειοαλκοολών να είναι κατά $30\text{-}60^\circ\text{C}$ χαμηλότερα από αυτά των αλκοολών που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα.

Εξαιτίας του λιγότερο υδρόφιλου χαρακτήρα της SH-ομάδας, η διαλυτότητα των θειοαλκοολών στο νερό είναι μικρότερη από αυτή των αλκοολών.

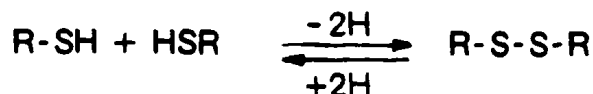
Όλες οι θειοαλκοόλες όπως και το H_2S έχουν δυσάρεστη οσμή.

Χημικές ιδιότητες.

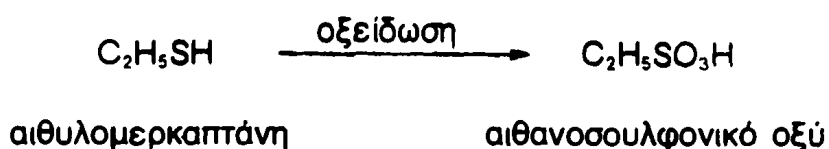
Οι μερκαπτάνες έχουν μεγαλύτερη οξύτητα από τις αντίστοιχες αλκοόλες και διαλύονται σε αλκαλικό περιβάλλον σχηματίζοντας *μερκαπτίδια*.



Ακόμη και πολύ ασθενή μέσα οξειδώσεως π.χ. το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, οξειδώνουν τις μερκαπτάνες προς δισουλφίδια, τα οποία μπορούν πάλι να αναχθούν προς μερκαπτάνες.



Ισχυρά οξειδωτικά μέσα οξειδώνουν την SH-ομάδα προς SO_3H -ομάδα που ονομάζεται σουλφονομάδα (σουλφονική ομάδα).



Τα σουλφονικά οξέα είναι ισχυρά οξέα.

Οι μερκαπτάνες και τα ακόμη πιο δραστικά μερκαπτίδια αντιδρούν όπως και οι αντίστοιχες οξυγονούχες ενώσεις ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια.

4.3. Αιθέρες

Οι αιθέρες μπορούν να θεωρηθούν σαν δισυποκατεστημένα παράγωγα του ύδατος, όπου τα υδρογόνα έχουν αντικατασταθεί από αλκύλια ή αρύλια και ο γενικός τύπος αυτών είναι R-O-R . Η ονομασία τους γίνεται με πρόταξη της ονομασίας των υποκαταστατών που ακολουθείται από τη λέξη αιθέρας.

π.χ. $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ διμεθυλαιθέρας
 $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_5$ μεθυλοφαινυλαιθέρας

Φυσικές ιδιότητες

Λόγω της αντικαταστάσεως των δύο ατόμων υδρογόνου του ύδατος με αλκυλο- ή αρυλομάδες οι φυσικές ιδιότητες των αιθέρων διαφέρουν αρκετά από τις ιδιότητες του ύδατος και των αλκοολών.

Τα σημεία ζέσεως των αιθέρων είναι πολύ πιο χαμηλά από αυτά των αλκοολών με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα.

Οι αιθέρες παρουσιάζουν διαλυτότητα στο ύδωρ συγκρίσιμη με εκείνη των αντίστοιχων (με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα) αλκοολών. Ο διαιθυλαιθέρας που η διαλυτότητά του στο νερό είναι περίπου

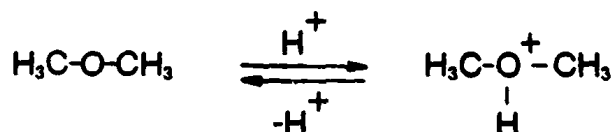


8% χρησιμοποιείται συχνά για εκχύλιση ουσιών από υδατικά διαλύματα.

C_2H_6O	CH_3OCH_3	σημ. ζέσ.	$-24^{\circ}C$
	CH_3CH_2OH	"	$78^{\circ}C$
$C_4H_{10}O$	$C_2H_5-O-C_2H_5$	"	$35^{\circ}C$
	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	"	$118^{\circ}C$

Χημικές ιδιότητες

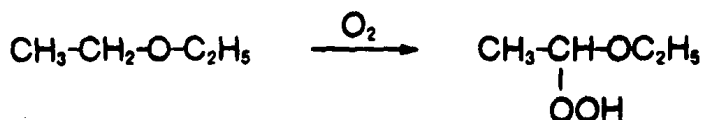
Οι αιθέρες είναι ενώσεις σχετικά αδρανείς. Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον όμως σχηματίζουν άλατα οξωνίου.



Οι αιθέρες διασπώνται με επίδραση πυκνών οξέων, π.χ. το HI διασπά τους αιθέρες προς αλκυλαλογονίδια.



Με οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα οι αιθέρες αυτοξειδώνονται με σχηματισμό αιθερούπεροξειδίων.



Ο αιθέρας που χρησιμοποιείται για εκχύλιση πρέπει για την αποφυγή εκρήξεων να μη περιέχει υπεροξειδία.

4.4. Θειοαιθέρες

Οι θειοαιθέρες έχουν τον γενικό τύπο R-S-R και η ονοματολογία

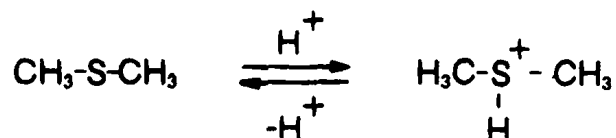


τους είναι ανάλογη με αυτήν των αιθέρων με τη διαφορά που η λέξη αιθέρας αντικαθίσταται από τη λέξη θειοαιθέρας.

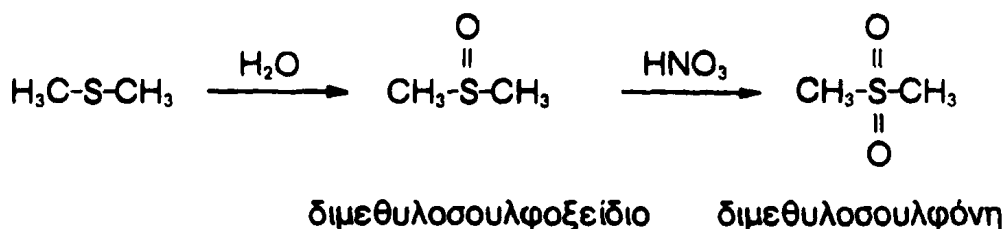
π.χ. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ διμεθυλοθειοαιθέρας
 $\text{CH}_3\text{-S-C}_6\text{H}_5$ μεθυλοφαινυλοθειοαιθέρας

Χημικές ιδιότητες

Οι θειοαιθέρες είναι πρακτικά ουδέτερες ενώσεις. Με ισχυρά όμως οξέα σχηματίζουν άλατα σουλφονίου.



Οι θειοαιθέρες με οξειδωτικά μέσα οξειδώνονται και ανάλογα με την ισχύ του οξειδωτικού μέσου σχηματίζονται σουλφοξείδια ή σουλφόνες.



4.5. Αμίνες

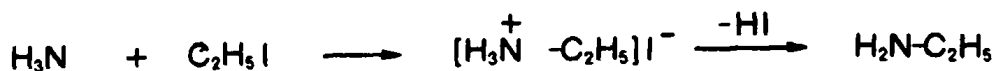
Οι αμίνες είναι παράγωγα της αμμωνίας όπου τα υδρογόνα έχουν αντικατασταθεί από αλκύλια ή αρύλια.

Ανάλογα με τον αριθμό των υδρογόνων που έχει αντικατασταθεί διακρίνονται οι αμίνες σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς. Αν οι υποκαταστάτες είναι αλκύλια οι αμίνες χαρακτηρίζονται σαν αλειφατικές, αν είναι αρύλια σαν αρωματικές.

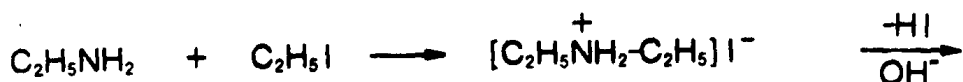
π.χ. CH_3NH_2 μεθυλαμίνη πρωτοταγής αλειφατική αμίνη
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ διφαινυλαμίνη δευτεροταγής αρωματική αμίνη
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ τριαιθυλαμίνη τριτοταγής αλειφατική αμίνη

Ένα τρόπο παρασκευής αμινών αποτελεί η αλκυλίωση της αμμωνίας. Κατά την αντίδραση αυτή λαμβάνεται μίγμα πρωτοταγών, δευτεροταγών, τριτοταγών αμινών και τεταρτοταγών αλάτων του αμμωνίου. Οι παρακάτω εξισώσεις δείχνουν το σχηματισμό των προϊόντων της αντιδράσεως αυτής.

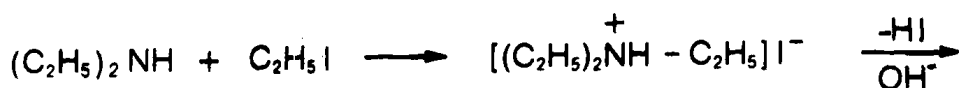




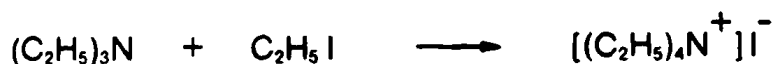
αιθυλαμίνη (1)

 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$

δισαιθυλαμίνη (2)

 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

τρισαιθυλαμίνη (3)



τετρααιθυλαμμωνιακό ιωδίδιο (4)

Και οι τέσσερις αντιδράσεις είναι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκαταστάσεως του τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$ και γίνονται ταυτόχρονα.

Φυσικές ιδιότητες

Οι αλειφατικές αμίνες είναι βασικές ενώσεις. Ο βασικός χαρακτήρας ελαττώνεται ως εξής: $\text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2 > \text{NH}_3$. Αυτό συμβαίνει επειδή τα αλκύλια αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του αζώτου δίνοντας ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα η πρόσληψη του πρωτονίου να γίνεται πιο εύκολα. Οι τριτοταγείς αμίνες όμως είναι λιγότερο βασικές επειδή μεταξύ άλλων τα αλκύλια εδώ παρεμποδίζουν την προσέγγιση του πρωτονίου.

Οι αρωματικές αμίνες όμως είναι λιγότερο βασικές από τις αλειφατικές επειδή οι αρυλομάδες έλκουν ηλεκτρόνια από το άζωτο.



Χημικές ιδιότητες

Λόγω του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του αζώτου, οι αλειφατικές αμίνες αντιδρούν εύκολα με ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια (HNO_2 , H^+ , RCHO , R_2CO κ.λπ.).



Περίληψη κεφαλαίου «Παράγωγα των αλκανίων»

1. Η ταχύτητα μιας ισόθερμης αντιδράσεως που μπορεί να μετρηθεί πειραματικά εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των ενώσεων που παίρνουν μέρος σ' αυτήν. Ο συντελεστής αναλογίας ονομάζεται σταθερά ταχύτητας. Η τάξη μιας αντιδράσεως περιγράφει την εξάρτηση της ταχύτητας της αντιδράσεως, που βρίσκεται πειραματικά, από τις συγκεντρώσεις των ενώσεων που παίρνουν μέρος σε αυτήν. Οι αντιδράσεις διακρίνονται σε 1ης, 2ης, 3ης,... νης τάξεως. Η εξάρτηση της ταχύτητας της αντιδράσεως από τη θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση του Arrhenius.
2. Τα μόρια που έχουν ένα χειρικό κέντρο απαντούν ως δύο εναντιομερή, που έχουν μεταξύ τους σχέση, ειδώλου-αντικειμένου. Τα εναντιομερή παρουσιάζουν το φαινόμενο της οπτικής στροφικής ικανότητας.
3. Αλειφατικές πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις σε αλκυλαλογονίδια μπορούν να γίνουν σύμφωνα με δύο μηχανισμούς.
Στο μηχανισμό S_N1 διασπάται στο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντιδράσεως στάδιο ο δεσμός μεταξύ άνθρακα και αλογόνου. Η αντίδραση είναι 1ης τάξεως. Στο ενδιάμεσα σχηματιζόμενο επίπεδο καρβοκατιόν οφείλεται η ρακεμώση που παρατηρείται, όταν το αλογονοαλκάνιο είναι οπτικά ενεργό.
Στο μηχανισμό S_N2 το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο προσβάλλει το δεσμό άνθρακα-αλογόνου από την πίσω μεριά και η βαθμιαία εισαγωγή του πυρηνόφιλου γίνεται συγχρόνως με βαθμιαία απομάκρυνση του αλογόνου. Κατά τη χρησιμοποίηση οπτικά ενεργών αλκυλαλογονιδίων παρατηρείται 100% αναστροφή (Walden).
4. Από αλκυλαλογονίδια παρασκευάζονται με πυρηνόφιλη αλειφατική υποκατάσταση οι αλκοόλες, θειοαλκοόλες, αιθέρες και θειοαιθέρες. Οι φυσικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών (σημεία ζέσεως, διαλυτότητες) γίνονται κατανοητές, αν λάβει κανείς υπόψη ότι οι αλκοόλες και οι θειοαλκοόλες, οι αιθέρες και οι θειοαιθέρες είναι μόνο- ή διαλκυλοπαράγωγα του ύδατος ή του υδροθείου αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις οξειδώσεως στις παραπάνω κατηγορίες ενώσεων δίνουν διαφορετικά προϊόντα. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται διαδοχικά προς αλδεύδες και καρβοξυλικά οξέα, ενώ οι δευτεροταγείς αλκοόλες δίνουν κετόνες. Από την οξείδωση των



θειοαλκοολών προκύπτουν, ανάλογα με την ισχύ του οξειδωτικού μέσου, δισουλφίδια ή σουλφονοξέα. Κατά την αυτοοξείδωση των αιθέρων σχηματίζονται τα εκρηκτικά αιθερούπεροξειδια. Οι θειο-αιθέρες οξειδώνονται διαδοχικά σε σουλφοξειδια και σουλφόνες.

5. Με αντίδραση μεταξύ αμμωνίας και αλκυλαλογονιδίων προκύπτουν πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες, καθώς και τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα. Οι αμίνες είναι πυρηνόφιλα αντιδραστήρια.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

- α) 2-μεθυλο-2-προπανόλη
- β) αλλυλική αλκοόλη
- γ) 1,3-προπανοδιόλη
- δ) 2-μεθυλοκυκλοπεντανόλη
- ε) ισοπροπυλοβινυλαιθέρας
- στ) διμεθυλοσουλφοξείδιο
- ζ) 2-αμινοπεντάνιο
- η) τριφαινυλαμίνη
- θ) ο-τολουϊδίνη
- ι) 1-κυκλοεξυλοαιθανόλη

2. Να ονομασθούν και να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των κύριων προϊόντων που προκύπτουν κατά την αντίδραση 1-βρωμοβουτανίου με:

- α) NaOH (υδατικό)
- β) H_2 , Pt (κατ.)
- γ) KOH (σε αλκοόλη)
- δ) Br_2/CCl_4

Να γραφούν οι αντιδράσεις.

3. Να καταταγούν οι ακόλουθες ενώσεις ως προς την ταχύτητα αντιδράσεως όταν ακολουθείται α) μηχανισμός S_N1 και β) μηχανισμός S_N2 :

2-βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο, 1-βρωμοπεντάνιο, 2-βρωμοπεντάνιο



4. Να καταταγούν σύμφωνα με το σημείο ζέσεώς των οι ενώσεις:

- α) 3-εξανόλη
- β) n-εξάνιο
- γ) διαιθυλαιθέρας
- δ) n-εξυλοαλκοόλη
- ε) διμεθυλο-n-προπυλομεθανόλη

5. α) Ο διαιθυλαιθέρας και η 1-βουτανόλη είναι ισομερείς ενώσεις. Τα σημεία ζέσεώς των διαφέρουν σημαντικά. Να εξηγηθεί το φαινόμενο αυτό.

β) Οι διαλυτότητες των δυο ενώσεων στο νερό είναι ίδιες (8g/100 ml). Πώς εξηγείται αυτό μετά την απάντηση στην ερώτηση α;

6. α) Μια αλκοόλη αντιδρά με υδροχλωρικό οξύ με S_N1 μηχανισμό. Να γραφούν τα στάδια της αντιδράσεως.

β) Ποιο είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντιδράσεως;

γ) Από την συγκέντρωση ποιας ουσίας εξαρτάται η ταχύτητα της αντιδράσεως;

7. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις εμφανίζουν οπτική ισομέρεια:

- α) 1-χλωροπεντάνιο
- β) 2-χλωροπεντάνιο
- γ) 3-χλωροπεντάνιο
- δ) 1-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο
- ε) 2-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο
- στ) 3-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο
- ζ) 4-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο



η) 2-βρωμο-2-χλωροβουτάνιο

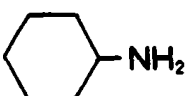
8. Πόσα ισομερή του τύπου $\text{CH}_2\text{X}\Psi$ προκύπτουν α) αν η δομή του $\text{CH}_2\text{X}\Psi$ ήταν ορθογώνιο με τον άνθρακα στο κέντρο.

β) αν η δομή του $\text{CH}_2\text{X}\Psi$ ήταν τετράγωνο με τον άνθρακα στο κέντρο.

9. Να γραφούν οι οκτώ ισομερείς αμίνες που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ και να καταταγούν σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς.

10. Να ονομασθούν οι παρακάτω ενώσεις:

α) $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

β) 

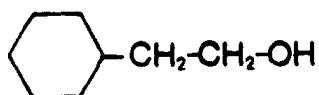
γ) $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

δ) $\text{NH}_2\text{C(CH}_3)_3$

ε) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C(CH}_3)_3$

στ) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\underset{\text{SH}}{\text{CHCH}_3}$

ζ) $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{S}}}\text{-CH}_3$

η) 

11. Να γραφούν τα ζεύγη των εναντιομερών των ενώσεων

α) 3-χλωρο-1-πεντένιο

β) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(CH}_3\text{)NH}_2$

12. Ποια είναι ισχυρότερη βάση: η μεθυλαμίνη ή η p-τολουϊδίνη και γιατί;

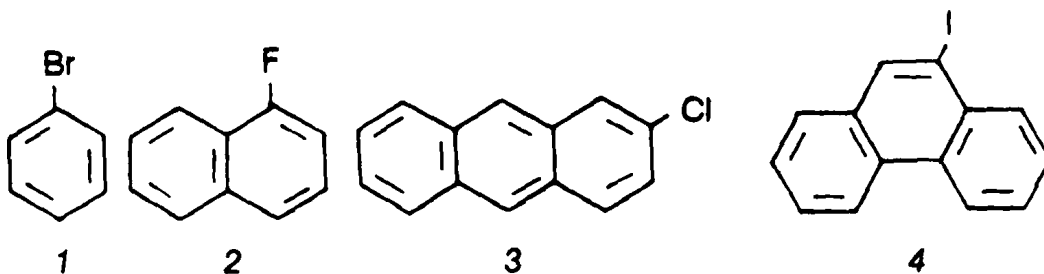


VII. ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Αλογονούχες αρωματικές ενώσεις (αρυλαλογονίδια)

Οι αλογονούχες αρωματικές ενώσεις σχηματίζονται εύκολα με αντιδράσεις ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκαταστάσεως. Η ονομασία τους γίνεται με την αναφορά του αλογόνου, που ακολουθείται από την ονομασία του υδρογονάνθρακα. Όταν είναι απαραίτητο προτάσσεται ένας αριθμός που υποδηλώνει τη θέση του αλογόνου.

π.χ. βρωμοβενζόλιο (1), 1-φθοροναφθαλίνιο (2), 2-χλωροανθρακένιο (3), 9-ιωδοφαινανθρένιο (4)

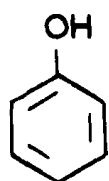


Οι αλογονούχες αρωματικές ενώσεις είναι πολύ αδρανείς ουσίες ως προς τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες, π.χ. θέρμανση με πυκνό διάλυμα βάσεως υπό πίεση σε 200-300° C κατορθώνεται η υποκατάσταση του αλογόνου με μια υδροξυλομάδα.

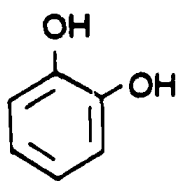
2. Φαινόλες

Οι υδροξυαρωματικές ενώσεις ονομάζονται φαινόλες από το όνομα του πιο απλού εκπροσώπου αυτής της φαινόλης C_6H_5OH . Οι φαινόλες μεταξύ άλλων παρασκευάζονται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως από τις αλογονούχες αρωματικές ενώσεις με καυστικό νάτριο. Στην ονοματολογία τους διατηρούνται εκτός από τα συστηματικά ονόματα και μια σειρά από εμπορικές ονομασίες.

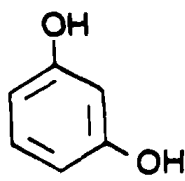




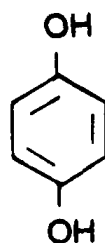
φαινόλη



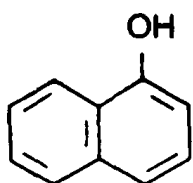
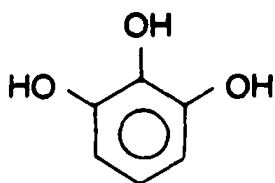
πυροκατεχόλη



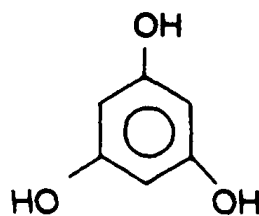
ρεσορκινόλη



υδροκινόνη

1-ναφθόλη
ή α-ναφθόλη

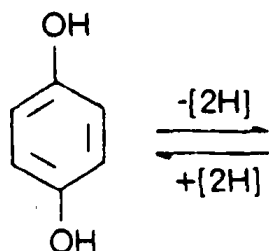
πυρογαλλόλη



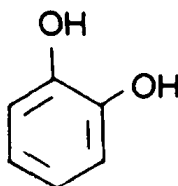
φλωρογλυκινόλη

Οι ιδιότητες των φαινολών διαφέρουν από αυτές των αλκοολών. Οι φαινόλες είναι πιο όξινες από τις αλκοόλες. Οι τιμές pK_a των απλών φαινολών (χωρίς άλλους υποκαταστάτες στο μόριο) κυμαίνονται μεταξύ 9-10. Οι πιο απλές φαινόλες διαλύονται εύκολα σε διάλυμα καυστικού νατρίου ή ουδέτερου ανθρακικού νατρίου, όχι όμως σε όξινο ανθρακικό νατρίου.

Διαφορές μεταξύ φαινολών και αλκοολών υπάρχουν και ως προς τη συμπεριφορά αυτών προς τα οξειδωτικά μέσα. Οι μονοσθενείς φαινόλες είναι σχετικά σταθερές σε ήπια οξειδωτικά μέσα. Οι διϋδροξυαρωματικές ενώσεις που έχουν τις υδροξυλομάδες σε ο- και p-θέσεις οξειδώνονται εύκολα σε ο- ή p-κινόνες.



p-βενζοκινόνη



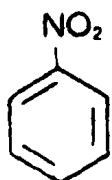
o-βενζοκινόνη

3. Νιτροενώσεις . Αρωματικές αμίνες

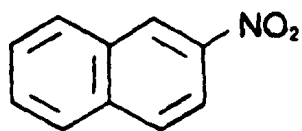
Οι αρωματικές νιτροενώσεις φέρουν τη χαρακτηριστική νίτρο-



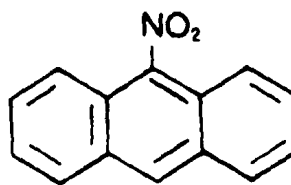
ομάδα ($-\text{NO}_2$) συνδεδεμένη με άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου. Η ονομασία τους προκύπτει με το πρόθεμα νίτρο- που ακολουθείται από την ονομασία του αρωματικού υδρογονάνθρακα. Όταν είναι απαραίτητο προτάσσεται ένας αριθμός που υποδηλώνει τη θέση του άνθρακα, που είναι συνδεδεμένος με την νίτρο-ομάδα π.χ. νιτροβενζόλιο (5), 2-νιτροναφθαλίνιο (6), 9-νιτροανθρακένιο (7).



5



6



7

Οι αρωματικές νίτρο-ενώσεις παρασκευάζονται με ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση, με επίδραση του μίγματος νιτρώσεως (πυκνό θειϊκό οξύ και πυκνό νιτρικό οξύ) στο αρωματικό παράγωγο.

Από τις αρωματικές νιτροενώσεις μπορούν να παρασκευασθούν με καταλυτική υδρογόνωση (χρησιμοποιώντας π.χ. καταλύτη νικέλιο-Raney) ή καλύτερα με Fe / HCl , οι αρωματικές αμίνες.



Σε σύγκριση με τις αλειφατικές, οι αρωματικές αμίνες είναι λιγότερο βασικές (γύρω στις 5-6 μονάδες pK) και λιγότερο πυρηνόφιλες.



Περίληψη κεφαλαίου «Παράγωγα αρωματικών ενώσεων»

Τα σημαντικότερα παράγωγα των αρωματικών ενώσεων είναι τα αρυλαλογονίδια, οι φαινόλες, οι αρωματικές αμίνες και νιτροενώσεις. Πολλά από αυτά τα παράγωγα παρασκευάζονται με ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση.

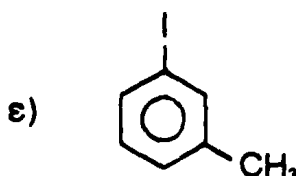
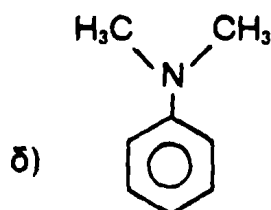
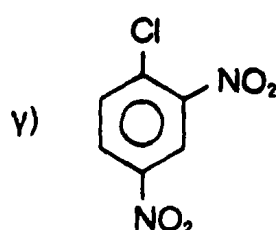
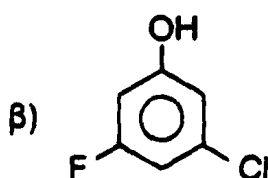
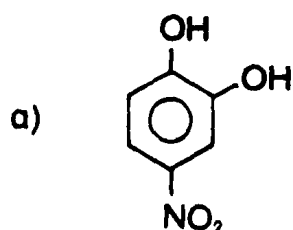
Τα αρυλαλογονίδια είναι αδρανείς ενώσεις ως προς πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Οι φαινόλες που σχηματίζονται, εκτός άλλων τρόπων και με την επίδραση καυστικού νατρίου σε αρυλαλογονίδια, είναι πιο όξινες από τις αλκοόλες και το ύδωρ.

Οι αρωματικές αμίνες παρασκευάζονται με αναγωγή από τις αρωματικές νιτροενώσεις και είναι συγκριτικά με τις αλειφατικές αμίνες λιγότερο βασικές και πυρηνόφιλες.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Γιατί τα αρυλαλογονίδια, αντίθετα με τα αλκυλαλογονίδια δεν παρασκευάζονται από τις αντίστοιχες υδροξυενώσεις;
2. Να ονομασθούν κατά IUPAC οι ενώσεις:



3. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

α) 2,3-δινιτροανιλίνη

β) p-νιτροακετανιλίδιο

γ) 2,3-διβρωμοφαινόλη

δ) p-νιτροφαινοξείδιο του καλίου

ε) ανισόλη

στ) 9,10-διχλωροανθρακένιο

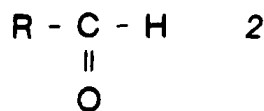
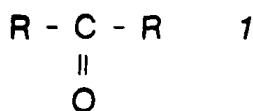
4. Πόσα διαφορετικά μονονιτροναφθαλίνια και δινιτροναφθαλίνια υπάρχουν;
5. Να γίνει η σύνθεση α) 1-αμινοναφθαλίνης από ναφθαλίνη και β) 9-βρωμοανθρακενίου από ανθρακένιο.
Να γραφούν οι αντιδράσεις.
6. Ποια ένωση αναμένεται να έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως, η ο-νιτροφαινόλη ή η p-νιτροφαινόλη και γιατί;



VIII. ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ

1. Ονοματολογία

Οι αλδεΐδες και οι κετόνες έχουν σαν χαρακτηριστικό γνώρισμα την καρβονυλική ομάδα $C=O$. Στις κετόνες 1 ο άνθρακας της καρβονυλομάδας είναι συνδεδεμένος με δύο άτομα άνθρακα, ενώ στις αλδεΐδες 2 με ένα τουλάχιστον άτομο υδρογόνου.



Σύμφωνα με τη συστηματική ονοματολογία οι αλδεΐδες φέρουν την κατάληξη -άλη και οι κετόνες την κατάληξη -όνη, τοποθετημένη μετά τη ρίζα που χαρακτηρίζει τον υδρογονάνθρακα που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Στην περίπτωση των κετονών, όταν είναι απαραίτητο προτάσσεται και ένας αριθμός, που δείχνει τη θέση της καρβονυλομάδας στο μόριο (ο άνθρακας της καρβονυλομάδας μετέχει στην αλυσίδα).

Σε πολλές περιπτώσεις έχουν επικρατήσει οι εμπορικές ονομασίες. Παρακάτω δίνονται μερικά παραδείγματα ονοματολογίας αλδεϊδών και κετονών.

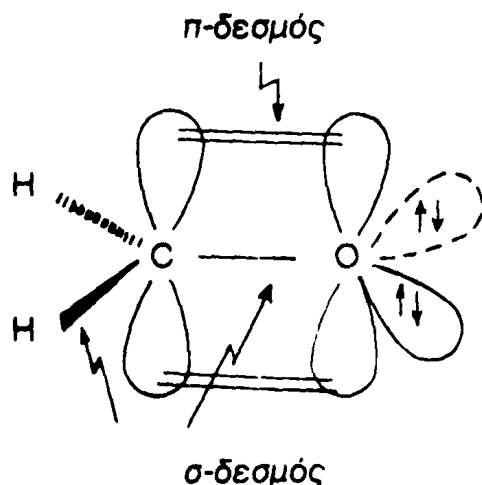
Συντακτικός τύπος	Ονοματολογία (εμπορ. ονομ.)	σημ.ζέο. (°C)
$H_2C=O$	μεθανάλη (φορμαλδεΐδη)	-21
CH_3CHO	αιθανάλη (ακεταλδεΐδη)	+21
CH_3CH_2CHO	προπανάλη	+49
C_6H_5CHO	βενζαλδεΐδη	+179
$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$	2-προπανόνη (ακετόνη, διμεθυλοκετόνη)	+59
$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-C_2H_5$	2-βουτανόνη (αιθυλομεθυλοκετόνη)	+80
$C_2H_5COC_2H_5$	3-πεντανόνη (διαιθυλοκετόνη)	+102
$C_6H_5COC_6H_5$	βενζοφαιρόνη (διφαινυλοκετόνη)	+306



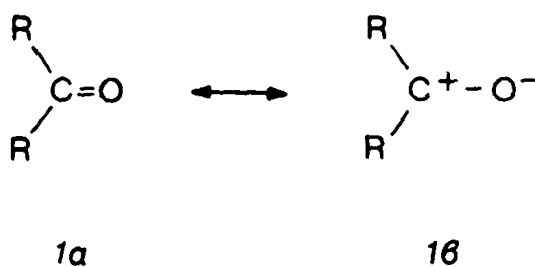
Οι αλδεύδες και οι κετόνες έχουν, σε σύγκριση με τις αλκοόλες του ίδιου αριθμού ατόμων άνθρακα, χαμηλότερα σημεία ζέσεως.

2. Η δομή της καρβονυλικής ομάδας

Το σχήμα που ακολουθεί δείχνει τη δομή της καρβονυλικής ομάδας και συγκεκριμένα τη δομή της φορμαλδεΐδης. Σ' αυτό φαίνεται ότι ο άνθρακας της καρβονυλικής ομάδας έχει sp^2 υβριδισμό και επομένως οι τρεις υποκαταστάτες (H, H, O) βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Το άτομο του άνθρακα είναι συνδεδεμένο με τρεις σ δεσμούς με τους τρεις υποκαταστάτες. Μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου υπάρχει και ένας π δεσμός που προκύπτει από την αλληλεπικάλυψη του p_y τροχιακού του άνθρακα και του p_y τροχιακού του οξυγόνου.



Το οξυγόνο έχει δύο ακόμα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων, που βρίσκονται στα λεγόμενα μη δεσμικά (αδεσμικά) τροχιακά. Οι γωνίες δεσμών HCH και HCO είναι 120° . Η περιγραφή της καρβονυλικής ομάδας με τους μεσομερείς τύπους (VB-μέθοδος) δίνει ενδιαφέρουσες πληροφορίες για τη φύση των δεσμών στη βασική κατάσταση, στην οποία συμμετέχει με μικρή σχετικά συμβολή η ιοντική μορφή 1β. Στη μορφή αυτή φαίνεται ότι ο άνθρακας αποτελεί το ηλεκτρόφιλο κέντρο της καρβονυλικής ομάδας και για το λόγο αυτό η προσβολή από



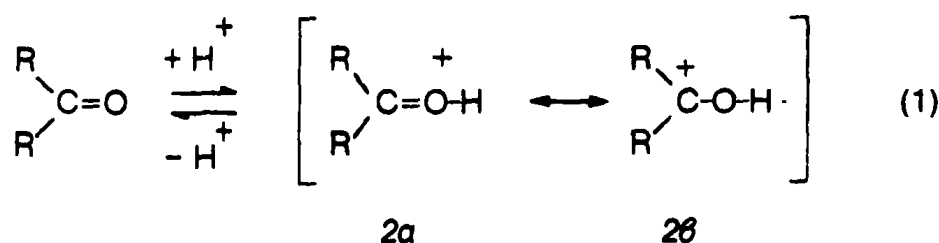
πυρηνόφιλο αντιδραστήριο γίνεται εκεί, ενώ το οξυγόνο αντιπροσωπεύει το πυρηνόφιλο κέντρο της καρβονυλικής ομάδας, με αποτέλεσμα στο σημείο αυτό να προσβάλλεται από ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια.

Η μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου και η συμβολή ιοντικών τύπων συντονισμού στη βασική κατάσταση της καρβονυλικής ομάδας δικαιολογεί τη μεγάλη διπολική ροπή των αλδευδών και κετονών που κυμαίνεται μεταξύ 2,7 και 2,9 D.

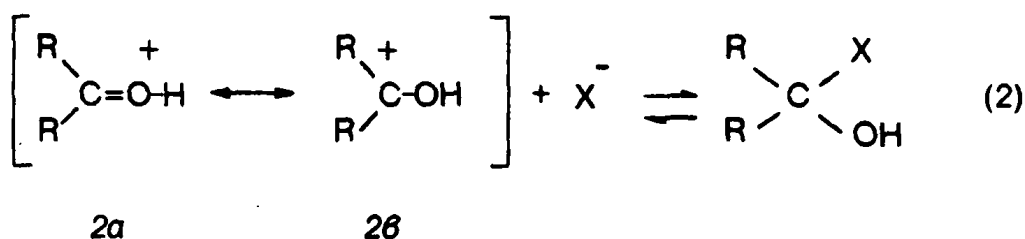
3. Η δραστικότητα της καρβονυλικής ομάδας

3.1. Αντιδράσεις προσθήκης στην καρβονυλική ομάδα

Η δομή της καρβονυλικής ομάδας καθορίζει τη δραστικότητά της. Η προσβολή από πυρηνόφιλα αντιδραστήρια γίνεται στον άνθρακα, ενώ από ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια στο οξυγόνο της καρβονυλικής ομάδας. Η προσβολή της καρβονυλικής ομάδας στο οξυγόνο από το πρωτόνιο είναι αμφίδρομη.



Στό ενδιάμεσο προϊόν της προσθήκης 2 ο άνθρακας της καρβονυλικής ομάδας είναι πιο ηλεκτρόφιλος από ότι στη βασική κατάσταση, με αποτέλεσμα η προσβολή με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια να γίνεται ακόμα πιο εύκολα (κατάλυση με οξύ).



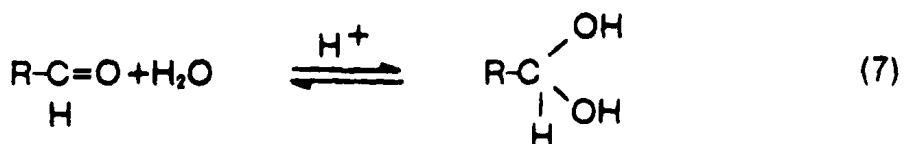
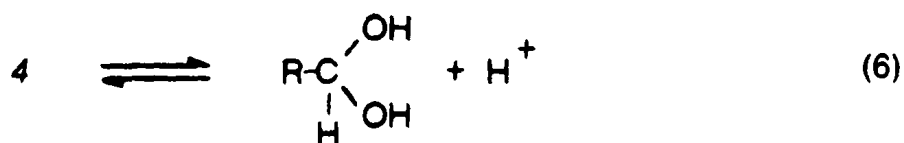
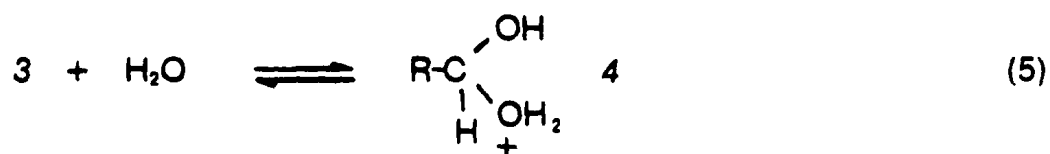
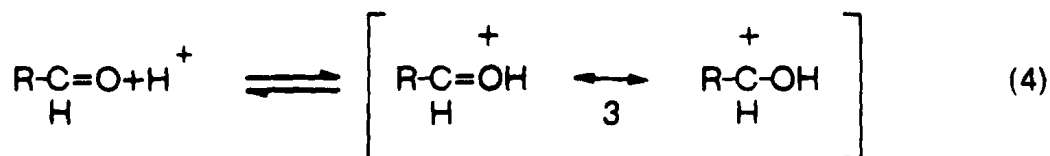
Οι εξισώσεις (1) και (2) δείχνουν την προσθήκη του HX στο διπλό



δεσμό της καρβονυλικής ομάδας με διάσπαση ενός π-δεσμού και σχηματισμό δύο σ-δεσμών. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι όλες οι αντιδράσεις της προσθήκης αυτής είναι αντιδράσεις ισορροπίας.

Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των ενώσεων που αντιδρούν η θέση ισορροπίας μπορεί να μετατοπισθεί έτσι ώστε οι αντιδράσεις αυτές να έχουν παρασκευαστική σημασία.

Παρακάτω εξετάζεται με συντομία μια από αυτές τις αντιδράσεις προσθήκης και συγκεκριμένα ο σχηματισμός 1,1-διολών. Στην περίπτωση αυτή το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο είναι το ύδωρ. Η προσθήκη ύδατος σε αλδεύδες και κετόνες μπορεί να παρακολουθηθεί φασματοσκοπικά διότι το εύκολα διεγέρσιμο π-σύστημα της καρβονυλικής ομάδας εξαφανίζεται βαθμιαία κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως.



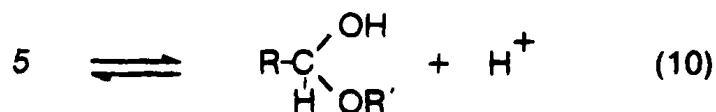
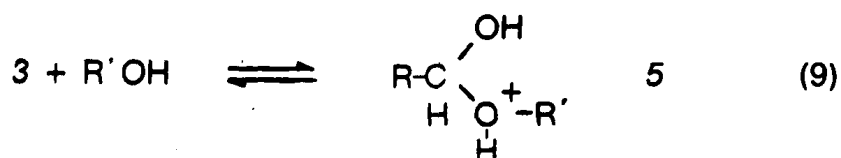
Η εξίσωση (7) δείχνει ότι ο σχηματισμός 1,1-διολών από αλδεύδες και κετόνες με προσθήκη του ασθενούς πυρηνόφιλου ύδατος γίνεται μόνο με την παρουσία οξέος.

Η θέση της ισορροπίας επηρεάζεται από τη φύση του υποκαταστάτη R. Η ισορροπία της προσθήκης αυτής βρίσκεται περισσότερο προς τη μεριά του προϊόντος, όταν αντιδρά μια αλδεύδη με ύδωρ, παρά όταν αντιδρά μια κετόνη.

Η ταχύτητα της προσθήκης ενός πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου σε μια καρβονυλική ομάδα είναι μεγαλύτερη στις αλδεύδες από ότι στις κετόνες. Όταν το πυρηνόφιλο είναι αλκοόλη τότε λαμβάνεται ημια-

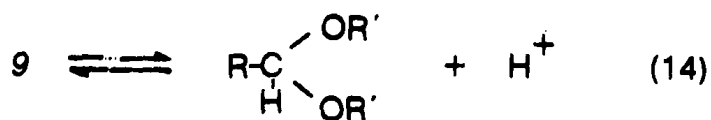
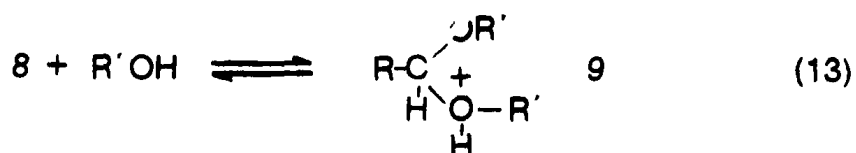
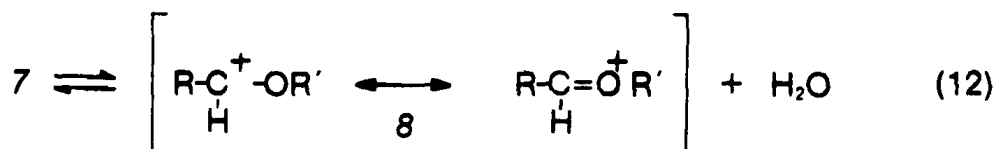
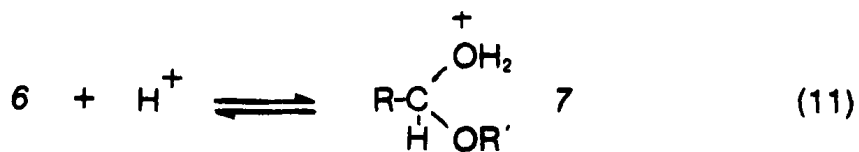


κετάλη ή ακετάλη. Οι αλδεΐδες αντιδρούν με αλκοόλες σε όξινο περιβάλλον. Στο πρώτο στάδιο η αντίδραση γίνεται όπως και με την προσθήκη του ύδατος. Στην αρχή σχηματίζονται οι λεγόμενες ημιακετάλες 6, που κατά κανόνα είναι σταθερές μόνο σε διάλυμα. Κατά την προσπάθεια απομονώσεώς τους οι ημιακετάλες διασπώνται προς αλκοόλες και καρβονυλικές ενώσεις.



ημιακετάλη 6

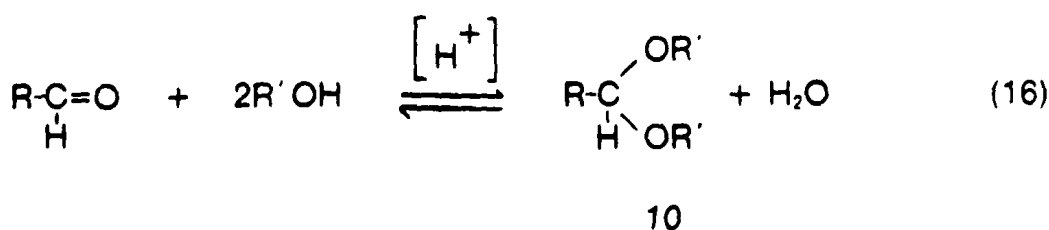
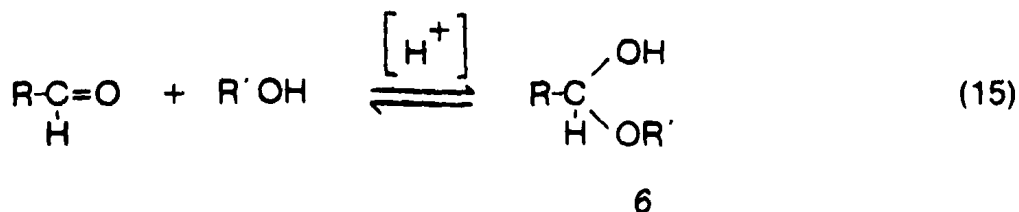
Όταν υπάρχει περίσσεια αλκοόλης τότε απομονώνονται οι ακετάλες 10 (εξισώσεις 11-14).



ακετάλη 10

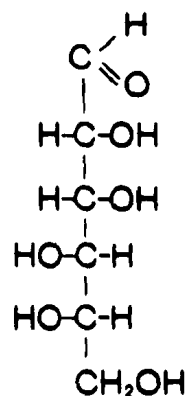


Προσθέτοντας τις εξισώσεις (8) έως και (10) και (8) έως και (14) λαμβάνονται οι εξισώσεις (15) και (16) αντίστοιχα.

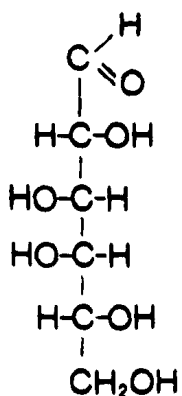


Και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για αντιδράσεις προσθήκης στην καρβονυλική ομάδα πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων με καταλύτη ένα οξύ. Η εξίσωση (16) δείχνει ότι οι ακετάλες διασπώνται από το ύδωρ σε όξινο περιβάλλον. Οι κετόνες σχηματίζουν ομοίως τις ημικετάλες $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{OR}$ που είναι ασταθείς και τις κετάλες $\text{R}_2\text{C}(\text{OR})_2$, που μπορούν να απομονωθούν.

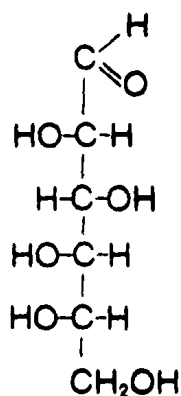
Τα απλά σάκχαρα που είναι πολυϋδροξυλιωμένες αλδεϋδες ή κετόνες σχηματίζουν κυκλικές ημιακετάλες και ημικετάλες διότι περιέχουν στο μόριό τους $-\text{OH}$ (δηλαδή είναι αλκοόλες) και $-\text{CHO}$ (δηλ. είναι αλδεϋδες) ή $>\text{C}=\text{O}$ (δηλ. κετόνες), π.χ.



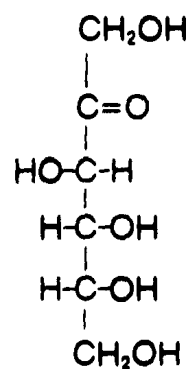
L-(-) -μαννόζη



D-(+) -γαλακτόζη

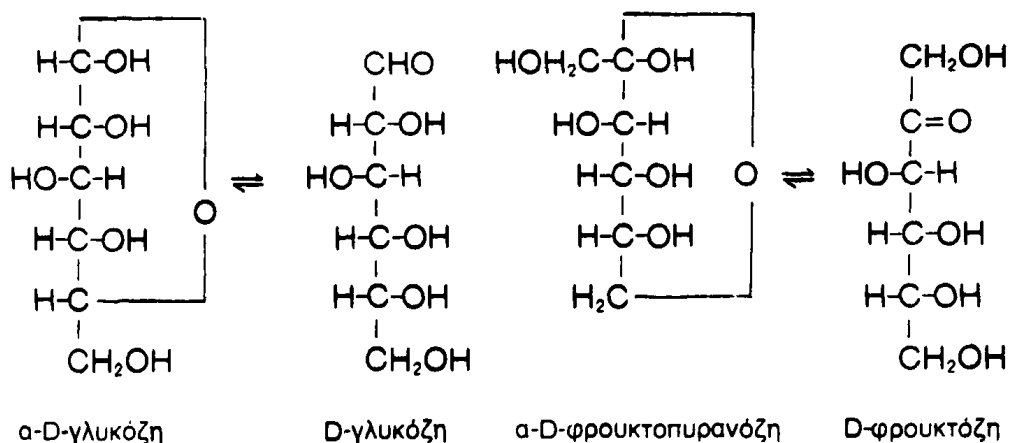


L-(-) -γλυκόζη



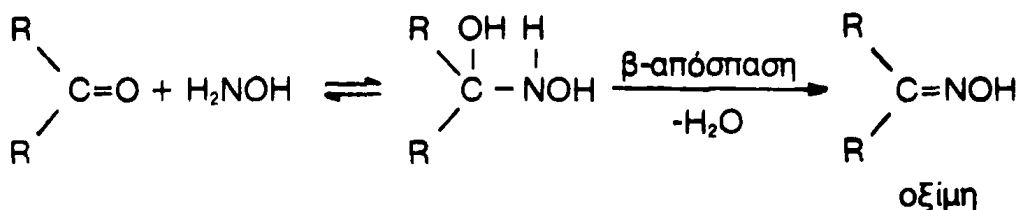
D-(-) -φρουκτόζη





Σχηματισμός οξιμών από αντίδραση με υδροξυλαμίνη

Η υδροξυλαμίνη είναι πιο βασική και πιο πυρηνόφιλη από τις αλκοόλες. Η προσθήκη αυτής στην καρβονυλική ομάδα μιας αλδεΐδης ή μιας κετόνης γίνεται σε ασθενές όξινο περιβάλλον (pH 5). Σε μικρότερες τιμές pH η αντίδραση γίνεται πιο αργά, διότι το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο NH_2OH αδρανοποιείται επειδή σχηματίζεται υδροξυλοαμμωνιακό άλας (HONH_3^+). Ύστερα από το στάδιο της προσθήκης ακολουθεί απόσπαση ύδατος προς σχηματισμό μιας οξίμης, ένα στάδιο που σύμφωνα με τα προηγούμενα είναι μια β-απόσπαση. Η σειρά των αντιδράσεων αυτών δίνεται στο παράδειγμα μιας κετόνης.



Οι οξίμες που προέρχονται από τις αλδεΐδες ονομάζονται αλδοξίμες και αυτές που προέρχονται από τις κετόνες κετοξίμες..

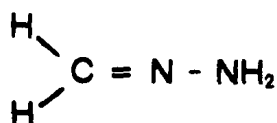
Η ταυτοποίηση των αλδεϋδών και των κετονών πολλές φορές γίνεται με βάση τις κρυσταλλικές οξίμες. Οι οξίμες αποτελούν ακόμη σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα σε ενδιαφέρουσες συνθέσεις (π.χ. σύνθεση Perlon).

Σχηματισμός υδραζονών από αντίδραση με παράγωγα υδραζίνης

Με την επίδραση υδραζίνης ή παραγώγων της σε καρβονυλικές

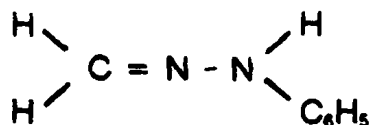


ενώσεις σχηματίζονται υδραζόνες με ανάλογο τρόπο που σχηματίζονται οι οξίμες.



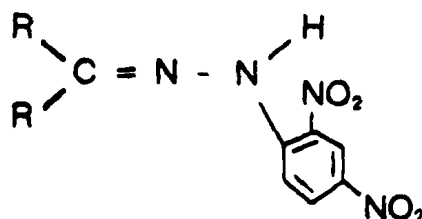
υδραζόνη

11



φαινυλοϋδραζόνη

12



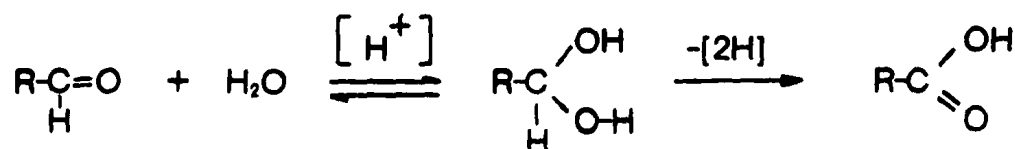
2,4-δινιτροφαινυλοϋδραζόνη

13

Τα παράγωγα 12 και 13 των αλδεϋδών ή κετονών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση καρβονυλικών ενώσεων.

3.2. Αντιδράσεις οξειδώσεως των αλδεϋδών

Οι αλδεϋδες οξειδώνονται σε καρβοξυλικά οξέα RCOOH που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Η πορεία της οξειδώσεως δίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

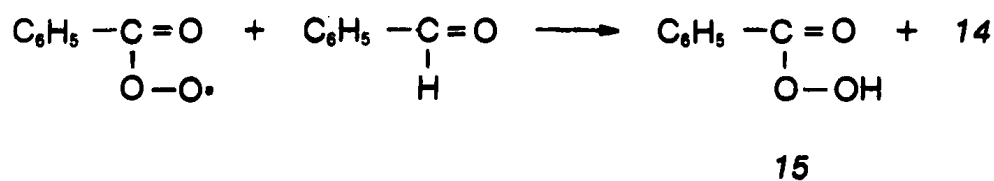
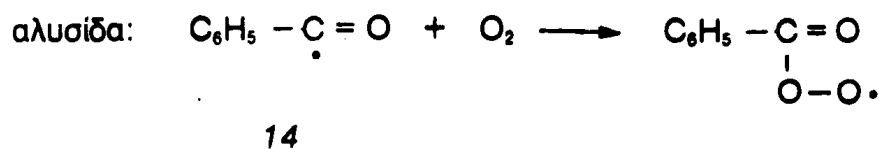
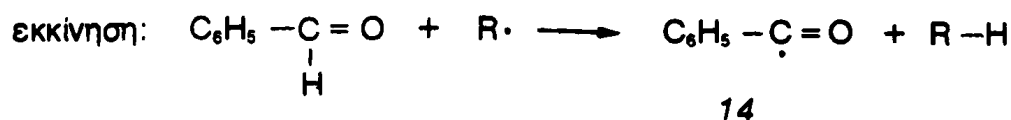


Σαν οξειδωτικά μέσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν π.χ. ιόντα Cu^{++} ή Ag^+ .

Πολλές αλδεϋδες οξειδώνονται από το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται

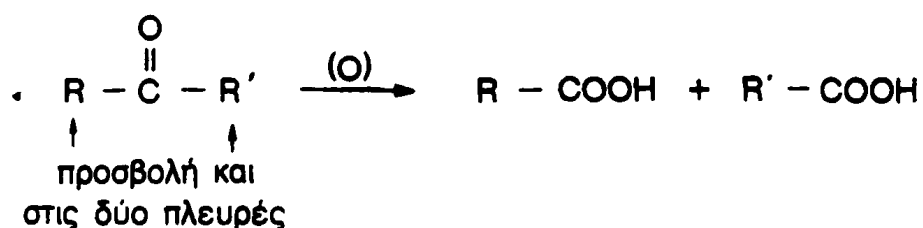


αυτοξειδωση και γίνεται σύμφωνα με το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών, όπως δίνεται στο παράδειγμα της βενζαλδευδης.



Οι κετόνες είναι σχετικά σταθερές στα ασθενή οξειδωτικά μέσα (π.χ. Cu^{2+} , Ag^+). Το γεγονός αυτό επιτρέπει μια αναλυτική διάκριση αλδεϋδών και κετονών.

Οι κετόνες διασπώνται όμως από ισχυρά οξειδωτικά μέσα (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ κ.ά.) προς καρβοξυλικά οξέα, που το καθένα έχει λιγότερα άτομα άνθρακα από την κετόνη.



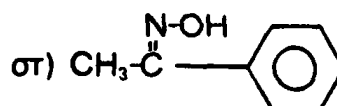
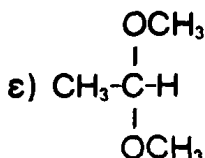
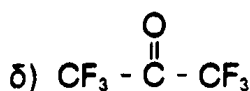
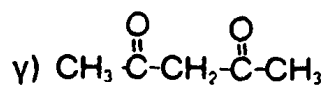
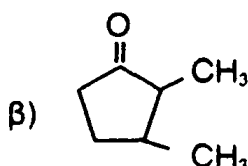
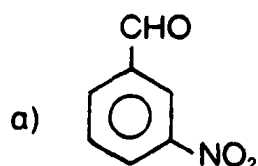
Περίληψη κεφαλαίου «Αλδεΐδες και Κετόνες»

1. Οι αλδεΐδες και οι κετόνες ονομάζονται με βάση το όνομα του υδρογονάνθρακα που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα και την κατάληξη οι μεν πρώτες -αλη, οι δε δεύτερες -ονη. Εκτός την επίσημη ονομασία τους πολλές αλδεΐδες και κετόνες έχουν και εμπορικά ονόματα.
2. Ο άνθρακας της καρβονυλικής ομάδας έχει sp^2 υβριδισμό (γωνία δεσμών 120°). Το p_y -τροχιακό του άνθρακα που παραμένει σχηματίζει με το p_y -τροχιακό του οξυγόνου (που έχει και αυτό sp^2 υβριδισμό) ένα π-δεσμό. Το οξυγόνο έχει επίσης δύο ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων στα λεγόμενα μη δεσμικά τροχιακά. Η καρβονυλική ομάδα έχει εξ αιτίας της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας του οξυγόνου μεγάλη διπολική ροπή.
3. Η περιγραφή της καρβονυλικής ομάδας με μεσομερείς τύπους συντονισμού δείχνει ότι ο άνθρακας είναι το ηλεκτρόφιλο και το οξυγόνο το πυρηνόφιλο κέντρο της καρβονυλικής ομάδας. Πυρηνόφιλα αντιδραστήρια προσβάλλουν λοιπόν τον άνθρακα, ηλεκτρόφιλα το οξυγόνο της καρβονυλικής ομάδας.
4. Η προσθήκη ασθενών πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων ΗΧ στην καρβονυλική ομάδα είναι δυνατή μόνο παρουσία οξέος ως καταλύτη. Ισχυρά πυρηνόφιλα αντιδραστήρια προστίθενται σε αυτήν και χωρίς οξύ.
Κατά την αντίδραση αλδεϊδών και κετονών με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια σχηματίζονται: α) με ύδωρ 1,1-διόλες β) με αλκοόλη ημιακετάλες, ακετάλες (από αλδεΐδες) ή ημικετάλες, κετάλες (από κετόνες), γ) με υδροξυλαμίνη και υδραζίνη καθώς και παράγωγα αυτής έπειτα από απόσπαση ύδατος οξίμες και υδραζόνες.
5. Οι αλδεΐδες οξειδώνονται σε καρβοξυλικά οξέα χωρίς θραύση του σκελετού των ανθράκων, ενώ οι κετόνες είναι σχετικά σταθερές στην οξείδωση. Κατά την οξείδωση των αλκοολών σε υδατικό περιβάλλον σχηματίζονται ενδιάμεσα 1,1-διόλες. Πολλές αλδεΐδες αντιδρούν με οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα σύμφωνα με μια αντίδραση που ονομάζεται αυτοοξείδωση.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να ονομασθούν κατά IUPAC οι ενώσεις:



2. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

α) 2-μεθυλο-5,6-διβρωμοοκτανάλη

β) γ,γ,γ-τριχλωροβουτυρική αλδεϋδη

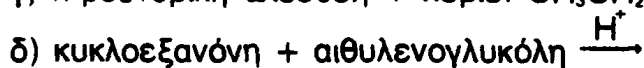
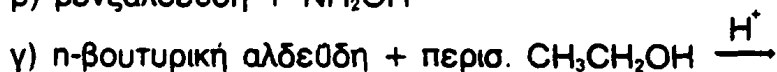
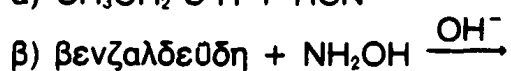
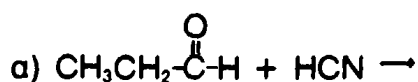
γ) 4-μεθυλο-3-πεντεν-2-ονη

δ) οξίμη της βενζοφαινόνης

ε) 1,3-κυκλοεξανοδιόνη

στ) p-νιτροβενζαλδεϋδη

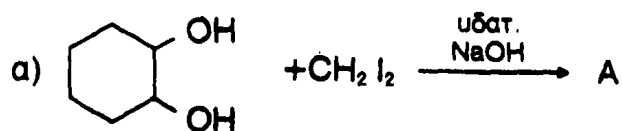
3. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις και να γραφούν οι χημικοί τύποι όπου δεν δίνονται:



4. Να εξηγηθεί γιατί τα άνυδρα οξέα ευνοούν το σχηματισμό ακεταλών ενώ τα υδατικά διαλύματα αυτών ευνοούν τη διάσπαση τούτων.

5. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:





β) Σε ποια κατηγορία ενώσεων ανήκει το Α;

γ) Τι συμβαίνει αν επιδράσει βάση στο Α;

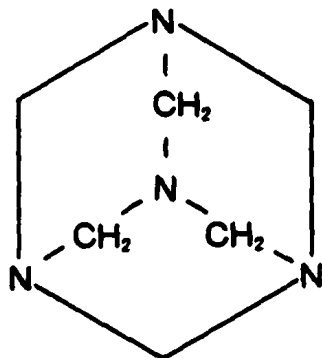
6. Να γραφεί ο μηχανισμός των αντιδράσεων:

α) βενζαλδεϋδη + φαινυλδραζίνη

β) ακετόνη + 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη

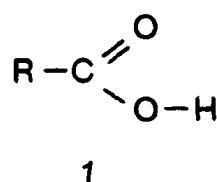
γ) κυκλοεξανόνη + σεμικαρβαζίδιο

7. Από 6 mol φορμαλδεϋδης και 4 mol αμμωνίας σχηματίζεται η εξαμεθυλενοτετραμίνη ή ουροτροπίνη που χρησιμοποιείται στην Αναλυτική Χημεία. Να εξηγηθεί ο σχηματισμός αυτής.



ΙΧ. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΑΥΤΩΝ

Η οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών (RCH_2OH) οδηγεί μέσω των αλδεϋδών, (RCHO) σε μια κατηγορία ενώσεων που ονομάζονται καρβοξυλικά οξέα (RCOOH). Ο τύπος 1 δείχνει ότι στην καρβοξυλική ομάδα περιέχονται η καρβονυλική και υδροξυλική ομάδες.



1. Ονοματολογία

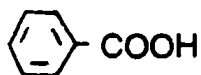
Τα οξέα που έχουν καρβοξυλική ομάδα ονομάζονται καρβοξυλικά οξέα. Πολλά καρβοξυλικά οξέα είναι γνωστά με τα εμπορικά τους ονόματα π.χ.



οξικό οξύ

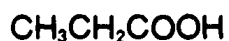


ακετυλενοδικαρβοξυλικό οξύ



βενζοϊκό οξύ

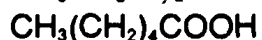
Η συστηματική ονομασία ενός οξέος γίνεται με την προσθήκη της καταλήξεως -οϊκό, στη ρίζα της ονομασίας του υδρογονάνθρακα που αντιστοιχεί (ίδιος αριθμός ατόμων άνθρακα). Η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα αρχίζει από τον άνθρακα του καρβοξυλίου.



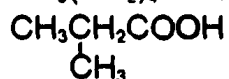
προπανοϊκό οξύ



n-βουτανοϊκό οξύ



εξανοϊκό οξύ

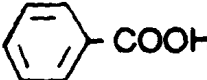


2-μεθυλοβουτανοϊκό οξύ

κ.ο.κ.



Πίνακας 1: Ονοματολογία, συντακτικοί τύποι και τιμές pK_a μερικών σημαντικών καρβοξυλικών οξέων.

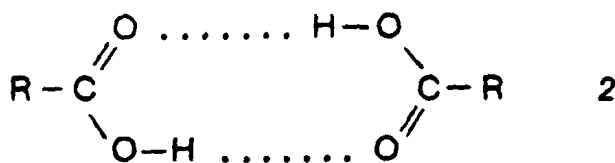
όνομα	συντακτικός τύπος	pK_a (25°), σε ύδωρ
μυρμηκικό οξύ	$HCOOH$	3.77
οξικό οξύ	CH_3COOH	4.76
προπιονικό οξύ	CH_3-CH_2-COOH	4.88
n-βουτυρικό οξύ	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	4.82
n-βαλεριανικό οξύ	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	4.81
ακρυλικό οξύ	$H_2C=CH-COOH$	4.26
βενζοϊκό οξύ		4.22

2. Η δομή της καρβοξυλικής ομάδας

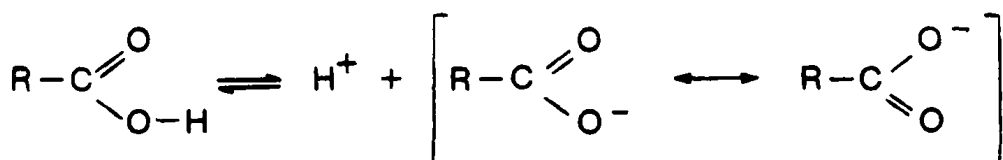
Συγκρίνοντας τα σημεία ζέσεως των αλκοολών και των καρβοξυλικών οξέων ίδιου μοριακού βάρους φαίνεται ότι πάντοτε τα αντίστοιχα οξέα έχουν πολύ υψηλότερο σημείο ζέσεως.

μοριακό βάρος	σημείο ζέσεως °C	
	αλκοόλη	καρβοξυλικό οξύ
46	CH_3-CH_2OH 78°	$HCOOH$ 101°
60	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ 98°	CH_3-COOH 118°

Από μετρήσεις του μοριακού βάρους και αναλύσεις ακτίνων X φαίνεται ότι τα μόρια των καρβοξυλικών οξέων σε στερεή κατάσταση καθώς και σε διαλύματα σε μη πολικούς διαλύτες συγκρατώνται με γέφυρες υδρογόνου σχηματίζοντας διμερή. Μόνο μέσα σε ισχυρά πολικούς διαλύτες, ιδιαίτερα σε εκείνους που έχουν υδροξυλομάδες (π.χ. H_2O , CH_3OH), οι διμερείς μορφές των καρβοξυλικών οξέων διασπώνται σχηματίζοντας γέφυρες υδρογόνου με μόρια του διαλύτη.



Οι τιμές των pK_a του πίνακα 1 δείχνουν ότι τα καρβοξυλικά οξέα είναι πολύ πιο ισχυρά οξέα από τις αλκοόλες. Αυτό συμβαίνει διότι τα ανιόντα που σχηματίζονται σταθεροποιούνται με μεσομέρεια (καρβοξυλικά ανιόντα, π.χ. 3, δυο τύποι συντονισμού ίδιου ενεργειακού περιεχομένου)

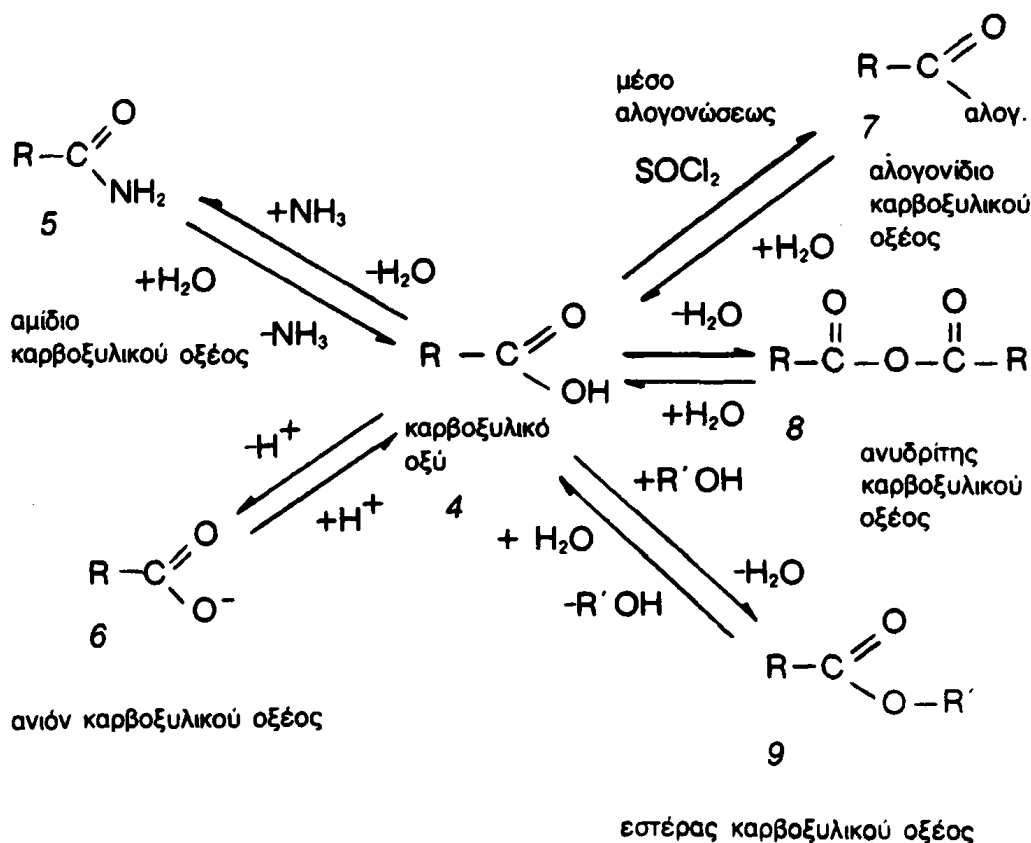


3

3. Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων από αντιδράσεις της καρβοξυλικής ομάδας

Τα οργανικά οξέα αντιδρούν με διάφορα αντιδραστήρια και δίνουν διάφορα χρήσιμα παράγωγα. Στις αντιδράσεις αυτές αντικαθίσταται το υδροξύλιο της καρβοξυλικής ομάδας από μια άλλη ομάδα ή στοιχείο.

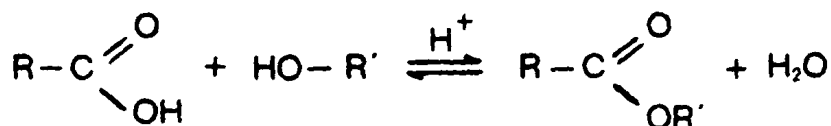
Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται μια σειρά τέτοιων αντιδράσεων.



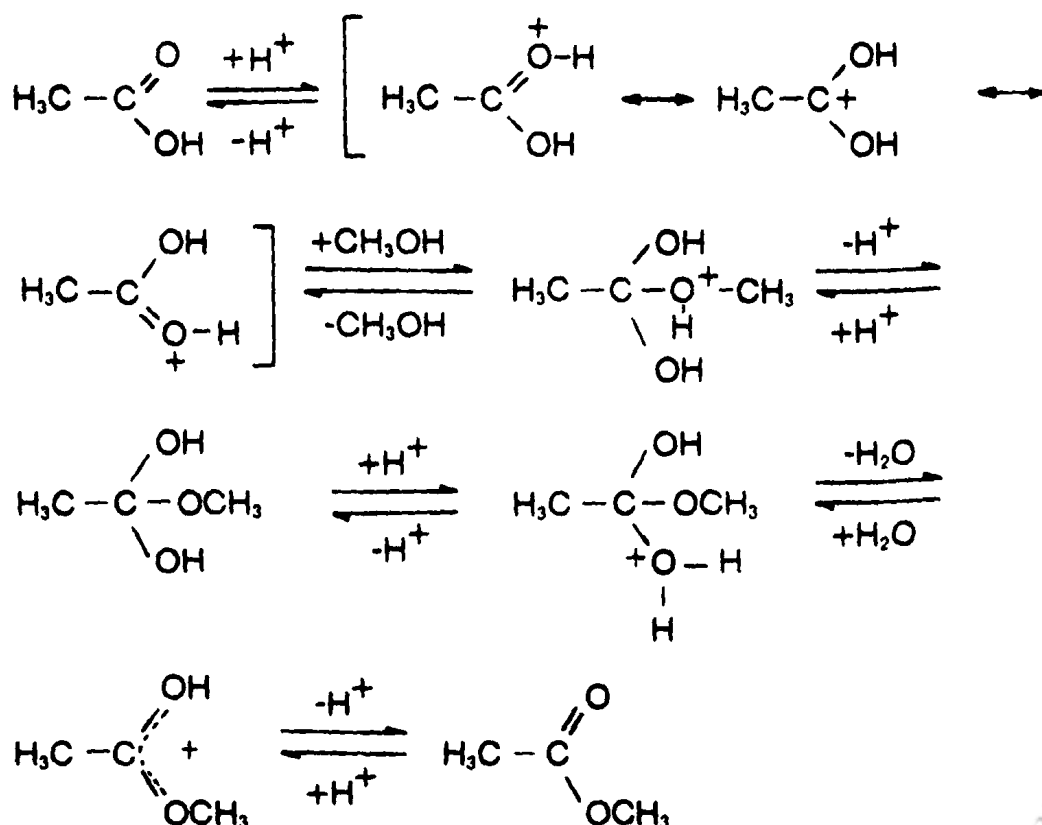
4. Πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις στην καρβοξυλική ομάδα

4.1. Εστεροποίηση

Τα οξέα αντιδρούν με αλκοόλες προς εστέρες.



Η απλή ανάμειξη ενός καρβοξυλικού οξέος και μιας αλκοόλης δεν οδηγεί πρακτικά στο σχηματισμό του αντίστοιχου εστέρα ακόμη και σε θερμοκρασία βρασμού. Προσθέτοντας όμως καταλυτικές ποσότητες ενός άνυδρου οξέος π.χ. πυκνού θειϊκού οξέος παρατηρείται σχηματισμός του εστέρα. Με την παρουσία του καταλύτη ενισχύεται ο ηλεκτρόφιλος χαρακτήρας του άνθρακα της καρβοξυλικής ομάδας με πρωτονίωση αυτής στο οξυγόνο και διευκολύνεται η πυρηνόφιλη προσβολή από την αλκοόλη. Ο μηχανισμός της εστεροποίησης περιγράφεται με την παρακάτω σειρά αντιδράσεων ισορροπίας, και στηρίζεται σε μελέτες που έγιναν.



Η συνολική αντίδραση στο παράδειγμα αυτό τόσο της εστεροποίησης (αντίδραση από τα αριστερά προς τα δεξιά) όσο και της υδρόλυσής του εστέρα (αντίδραση από τα δεξιά προς τα αριστερά) που καταλύεται με οξύ είναι:



Αν 1 mol οξικού οξέος και 1 mol μεθανόλης αντιδράσουν παρουσία H^+ , η ισορροπία αποκαθίσταται όταν καταναλωθούν περίπου τα 2/3 mol των αντιδρώντων. Δηλ. στο μίγμα ισορροπίας έχουμε 2/3 mol εστέρα, 2/3 mol οξικού οξέος και 1/3 mol μεθανόλης. Η σταθερά ισορροπίας της εστεροποίησης K υπολογίζεται με βάση το νόμο των μαζών και είναι ίση προς 4.

$$K = \frac{[\text{εστέρας}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{οξύ}] [\text{αλκοόλη}]} = \frac{2/3 \cdot 2/3}{1/3 \cdot 1/3} = 4$$

Απομακρύνοντας συνεχώς το ύδωρ ή τον εστέρα που σχηματίζεται με απόσπαξη, ή χρησιμοποιώντας μεγάλη περίσσεια ενός από τα αντιδρώντα, είναι δυνατόν η ισορροπία να μετατεθεί προς τη μεριά των προϊόντων.

4.2 Υδρόλυση των εστέρων

Η διάσπαση ενός εστέρα με ύδωρ προς σχηματισμό οξέος και αλκοόλης ονομάζεται *υδρόλυση του εστέρα*.

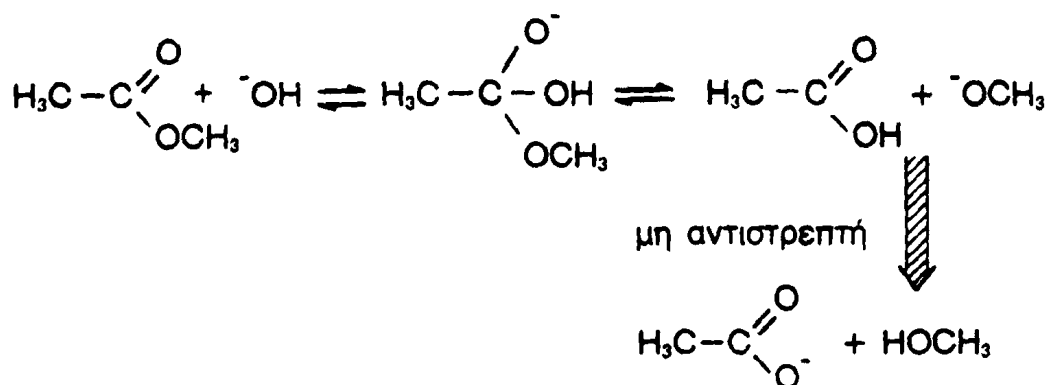


Η υδρόλυση αυτή των εστέρων που καταλύεται με οξύ αποτελεί την αντίστροφη αντίδραση της εστεροποίησης των καρβοξυλικών οξέων που αναφέρθηκε προηγουμένως.

Για την προσθήκη του ύδατος, που είναι μια ασθενής πυρηνόφιλη ένωση, στην καρβονυλική ομάδα του εστέρα χρειάζεται καταλύτης οξύ. Το πιο ισχυρό όμως πυρηνόφιλο OH^- μπορεί να προστεθεί γρήγορα στον άνθρακα της καρβοξυλικής ομάδας του εστέρα.



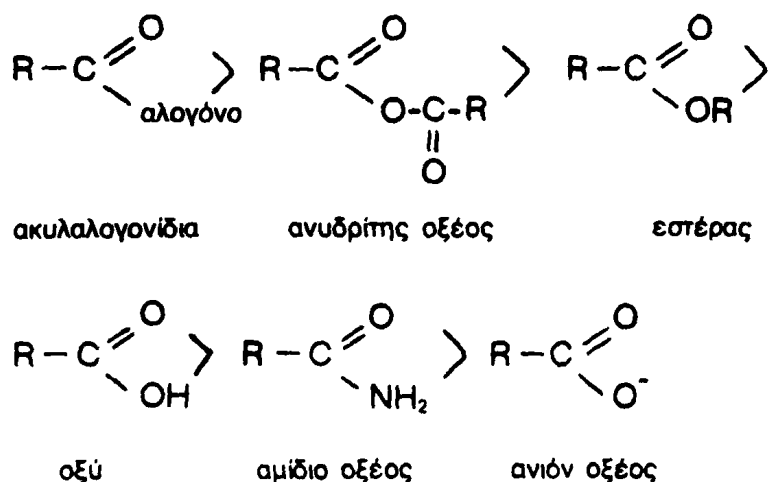
Η τελευταία αυτή αντίδραση αποτελεί το μη αντιστρεπτό στάδιο της αλκαλικής υδρολύσεως των εστέρων, την *σαπωνοποίηση* αυτών.



Το τελευταίο στάδιο είναι μη αντιστρεπτό, διότι το πυρηνόφιλο CH_3COO^- δεν μπορεί να αντιδράσει με την πυρηνόφιλη αλκοόλη.

4.3. Αντιδράσεις ακυλίωσης

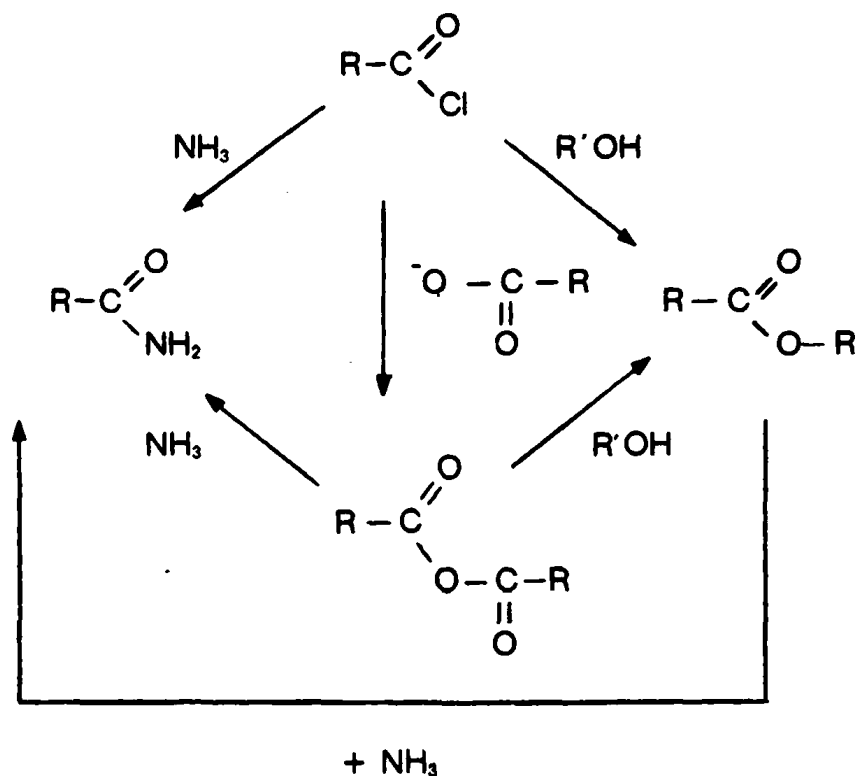
Όσο πιο θετικός είναι ο άνθρακας της καρβοξυλικής ομάδας, τόσο πιο εύκολα αντιδρά αυτή με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Έτσι ισχύει η παρακάτω σειρά ελαττούμενης δραστηριότητας ορισμένων παραγώγων των καρβοξυλικών οξέων (η ομάδα R παραμένει η ίδια στη σειρά αυτή) λόγω της διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων που είναι ενωμένα με τον άνθρακα της καρβοξυλικής ομάδας.



Το παρακάτω σχήμα δείχνει το σχηματισμό ορισμένων παραγώγων των καρβοξυλικών οξέων. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις η ακυλομάδα $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ εισάγεται σε ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο και οι αντιδράσεις αυτού του τύπου ονομάζονται αντιδράσεις ακυλίωσης.



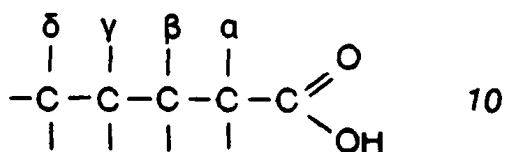
Τα αλογονίδια των καρβοξυλικών οξέων, (τα ακυλοαλογονίδια) και οι ανυδρίτες αυτών είναι τόσο δραστικές ενώσεις, ώστε αντιδρούν ακόμη και με την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα.



5. Υποκατάσταση στην ομάδα R των καρβοξυλικών οξέων.

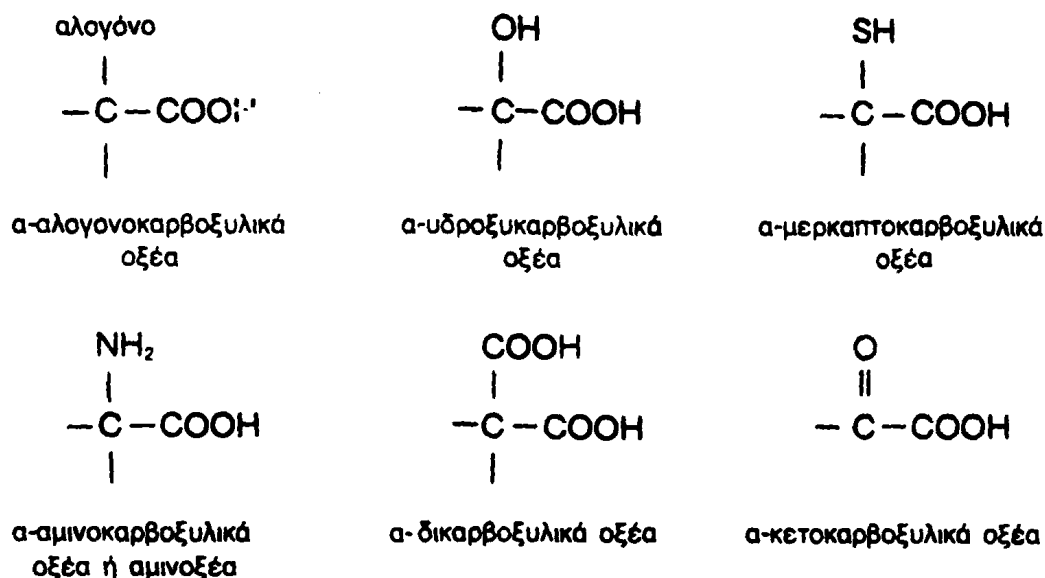
Οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν μέχρι εδώ, αφορούν κυρίως υποκαταστάσεις του υδροξυλίου της καρβοξυλικής ομάδας από πυρηνόφιλα αντιδραστήρια ενώ η ομάδα R (αλκύλιο ή αρύλιο) παραμένει ανέπαφη. Είναι φανερό όμως ότι υποκαταστάσεις στην ομάδα αυτή παρέχουν τη δυνατότητα συνθέσεως υποκατεστημένων καρβοξυλικών οξέων.

Κατωτέρω απεικονίζεται μια σειρά κατηγοριών ενώσεων, που προκύπτουν από τέτοιες υποκαταστάσεις.



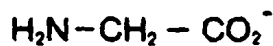
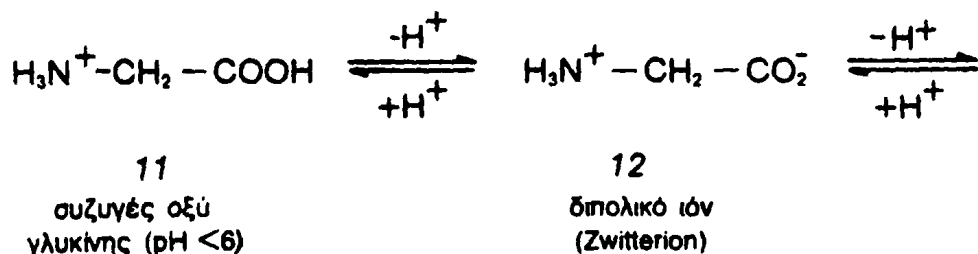
10





Ανάλογα με τη θέση της δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας στην αλυσίδα του αλκανίου τα υποκατεστημένα καρβοξυλικά οξέα ταξινομούνται ως α-, β-, γ- ... κλπ. καρβοξυλικά οξέα. Οι ιδιότητες των υποκατεστημένων αυτών καρβοξυλικών οξέων είναι συνυφασμένες με τις ιδιότητες των χαρακτηριστικών ομάδων.

Τα αμινοκαρβοξυλικά οξέα ή αμινοξέα που είναι σημαντικώτατα παράγωγα που απαντούν στη φύση, διαλύονται συνήθως στο ύδωρ. Τα σημεία πήξεώς τους είναι εξαιρετικά υψηλά, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις στο κρυσταλλικό πλέγμα τους. Στα υδατικά τους διαλύματα τα αμινοξέα ανάλογα με το pH βρίσκονται σε διάφορες ιοντικές μορφές, όπως φαίνεται από τις παρακάτω ισορροπίες ιονισμού της γλυκίνης.

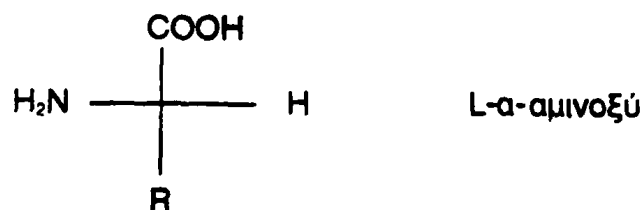


13

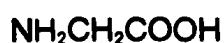
συζυγής βάση της
γλυκίνης (pH > 6)



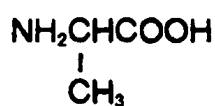
Τα πιο διαδεδομένα αμινοξέα στη φύση είναι τα α-αμινοξέα και απαντώνται κατά κανόνα στην εναντιομερή μορφή τους που συμβολίζεται με το L.



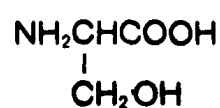
Τύποι μερικών σημαντικών α-αμινοξέων (σε παρένθεση η συντομογραφία τους)



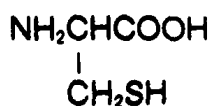
γλυκίνη (Gly)



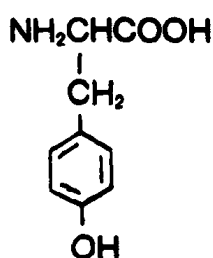
αλανίνη (Ala)



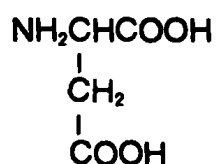
σερίνη (Ser)



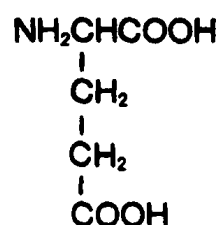
κυστεΐνη (Cys)



τυροσίνη (Tyr)



ασπαραγινικό οξύ (Asp)

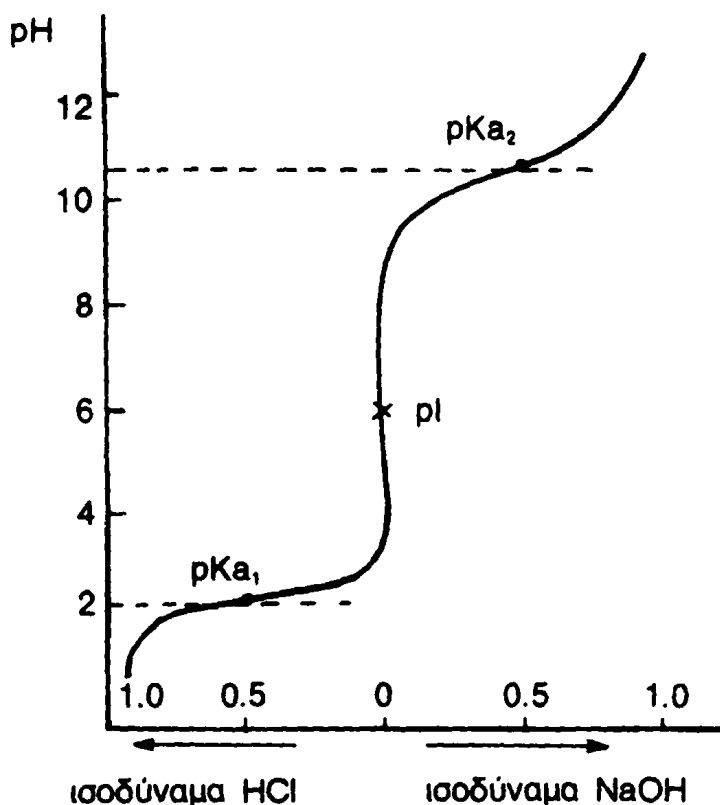


γλουταμινικό οξύ (Glu)



Έτσι η γλυκίνη, που είναι το πιο απλό αμινοξύ και είναι συγχρόνως οξύ και βάση, στα διαλύματά της μπορεί να έχει όλες τις μορφές 11 έως 13 ανάλογα με το pH που επικρατεί. Σε περίπου ουδέτερα διαλύματα ($\text{pH} \sim 6$) καθώς και σε κρυσταλλική μορφή η γλυκίνη βρίσκεται στη διπολική μορφή της (εσωτερικό άλας, zwitterion, βεταΐνη) γεγονός που εξηγεί την καλή διαλυτότητά της στο H_2O και το υψηλό σημείο τήξεως (332°C) αυτής.

Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει την καμπύλη ογκομετρήσεως διαλύματος γλυκίνης.



Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται το σημείο όπου οι δύο μορφές 11 και 12 βρίσκονται σε ισομοριακές ποσότητες ($\text{pKa}_1 \sim 10$). Από τις τιμές των pKa_1 και pKa_2 φαίνεται ότι το καρβοξυλικό υδρογόνο των αμινοξέων είναι πιο όξινο από εκείνο των καρβοξυλικών οξέων, ενώ η αμινομάδα αυτών είναι λιγότερο βασική από την αμινομάδα των αμινών.

Στο ισοηλεκτρικό σημείο pI το αμινοξύ βρίσκεται στη μορφή του διπόλου 12 και η ηλεκτροφορητική ταχύτητά του είναι ίση με μηδέν. Το pH του ισοηλεκτρικού σημείου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2}$$



Περίληψη κεφαλαίου «Καρβοξυλικά οξέα και παράγωγα αυτών».

1. Τα καρβοξυλικά οξέα σε μη πολικούς διαλύτες και σε κρυσταλλική μορφή βρίσκονται ως διμερή.
2. Τα καρβοξυλικά οξέα είναι ασθενή αλλά πολύ πιο ισχυρά οξέα από τις αλκοόλες. Το καρβοξυλικό ανιόν, που προκύπτει από την απόσπαση ενός πρωτονίου είναι ιδιαίτερα σταθερό λόγω συντονισμού.
3. Η οξύτητα ασθενών οξέων (όπως π.χ. των καρβοξυλικών οξέων) δηλώνεται με την τιμή pK_a αυτών. Η βασικότητα των αμινών δηλώνεται με την τιμή pK_b ή με την τιμή pK_a των συζυγών οξέων αυτών (των αμμωνιακών αλάτων).
4. Η αντικατάσταση του $-OH$ της καρβοξυλικής ομάδας με H_2N- , $RO-$, $RCOO-$ και αλογόνο-ομάδες οδηγεί σε αμίδια, εστέρες, ανυδρίτες και αλογονίδια καρβοξυλικών οξέων αντίστοιχα.
5. Η μετατροπή ενός καρβοξυλικού οξέος στον εστέρα του ονομάζεται εστεροποίηση. Η εστεροποίηση είναι μια αμφίδρομη αντίδραση και καταλύεται με ισχυρό οξύ. Οι εστέρες με περίσσεια ύδατος σε όξινο περιβάλλον υδρολύονται προς οξύ και αλκοόλη (υδρόλυση εστέρων). Η αλκαλική υδρόλυση των εστέρων προς άλας και αλκοόλη ονομάζεται σαπωνοποίηση και είναι μια μη αντιστρεπτή αντικατάσταση της $OR-$ ομάδας με OH -ομάδα.
6. Με αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου της αλκυλομάδας R ενός καρβοξυλικού οξέος με αλογόνο, $HO-$, $HS-$, NH_2- , $-COOH$ ή $C=O$ προκύπτουν τα αλογόνο-, υδροξυ-, μερκάπτο-, αμινο-, δι-, ή κετοκαρβοξυλικά οξέα. Η θέση της δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας στην αλυσίδα των ανθράκων δηλώνεται με τα γράμματα α , β , γ ,... κλπ.
7. Τα αμινοκαρβοξυλικά οξέα ή αμινοξέα είναι συγχρόνως βάσεις και οξέα. Τα αμινοξέα έχουν ανάλογα με το pH του διαλύματός των μορφή βεταΐνης (στο ισοηλεκτρικό σημείο), κατιοντική (ιόν αμμωνίου, σε όξινο περιβάλλον) ή ανιοντική (σε αλκαλικό περιβάλλον). Τα υψηλά σημεία πήξεως των αμινοξέων οφείλονται στη μορφή του εσωτερικού άλατος (βεταΐνη) που έχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

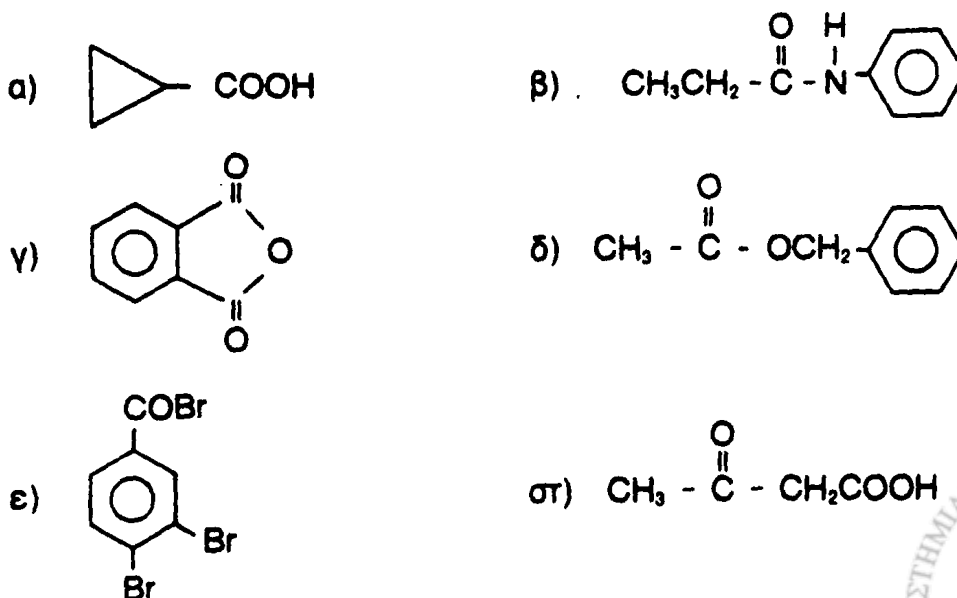
1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

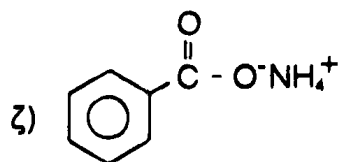
- α) iso-βουτυρικό οξύ
- β) 2,3-διβρωμοεξανοϊκό οξύ
- γ) p-νιτροβενζαμίδιο
- δ) γ-υδροξυβουτυρικό οξύ
- ε) οξικό βάριο
- στ) βουτανοϊκός ανυδρίτης
- ζ) 3,5-δινιτροβενζούλοχλωρίδιο
- η) N-μεθυλοσερίνη
- θ) αιθυλεστέρας γλυκίνης
- ι) β-ναφθοϊκό οξύ

2. Ποια προϊόντα σχηματίζονται στις αντιδράσεις:

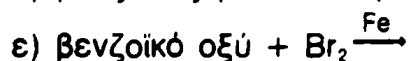
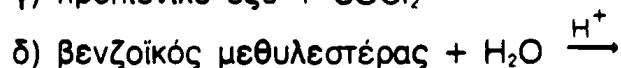
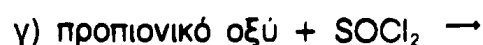
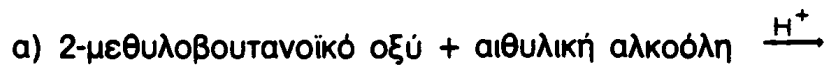
- α) αλανίνη + HCl $\rightarrow$
- β) αλανίνη + NaOH $\rightarrow$
- γ) αλανίνη + CH₃CH₂OH $\xrightarrow{H^+}$
- δ) αλανίνη + SOCl₂
- ε) αλανίνη + NH₃ $\xrightarrow{\Delta}$

3. Να ονομασθούν κατά IUPAC οι ενώσεις



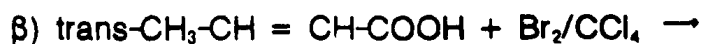


4. Να γραφούν οι αντιδράσεις:



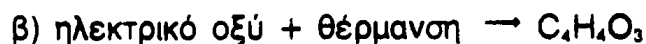
5. Πώς εξηγείται το γεγονός ότι οι τρεις δεσμοί μεταξύ C και O στο ανθρακικό ασβέστιο έχουν το ίδιο μήκος ($1.31 \text{ \AA}$), το οποίο είναι μεγαλύτερο από το μήκος του δεσμού μεταξύ C και O στο μετά νατρίου άλας του μυρμηκικού οξέος ($1.27 \text{ \AA}$);

6. Ποια είναι τα προϊόντα των αντιδράσεων:



Να γραφούν οι εξισώσεις

7. Να γραφούν οι παρακάτω αντιδράσεις, χρησιμοποιώντας συντακτικούς τύπους:



8. Να γραφούν οι αντιδράσεις παρασκευής από βενζοϊκό οξύ των παρακάτω ενώσεων:



9. Τόσο το μηλεϊνικό οξύ ($C_4H_4O_4$ σημ. πήξ. 130° , ευδιάλυτο στο



νερό) όσο και το φουμαρικό οξύ ($C_4H_4O_4$, σημ. τήξεως 302° , αδιάλυτο στο νερό) είναι δикаρβοξυλικά οξέα. Και τα δυο κατά την καταλυτική υδρογόνωση μετατρέπονται σε ηλεκτρικό οξύ, ενώ με θέρμανση (το μηλεϊνικό οξύ στους $100^\circ C$ και το φουμαρικό οξύ στους $300^\circ C$) δίνουν τον ίδιο ανυδρίτη, από τον οποίο με κρύο νερό προκύπτει μηλεϊνικό οξύ. Να εξηγήσετε το γεγονός αυτό.



Χ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

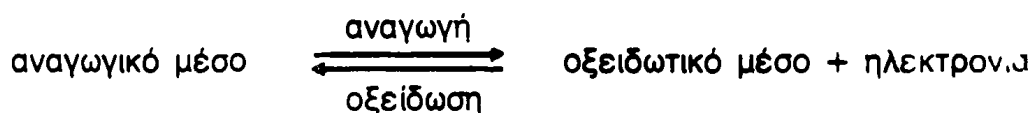
Για την καλύτερη κατανόηση του κεφαλαίου αυτού θεωρείται σκόπιμο να υπομνηθούν οι ορισμοί και οι έννοιες που ακολουθούν.

1. Μερικές βασικές έννοιες των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής

Αντιδράσεις οξειδώσεως είναι εκείνες στις οποίες αποβάλλονται ηλεκτρόνια και αντιδράσεις αναγωγής είναι οι αντιδράσεις στις οποίες προσλαμβάνονται ηλεκτρόνια. Οι παρακάτω αντιδράσεις είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα οξειδώσεων και αναγωγών.



Οξειδωτικά μέσα είναι ενώσεις που μπορούν να προσλάβουν ηλεκτρόνια, ενώ αναγωγικά μέσα είναι ενώσεις που δίνουν ηλεκτρόνια.

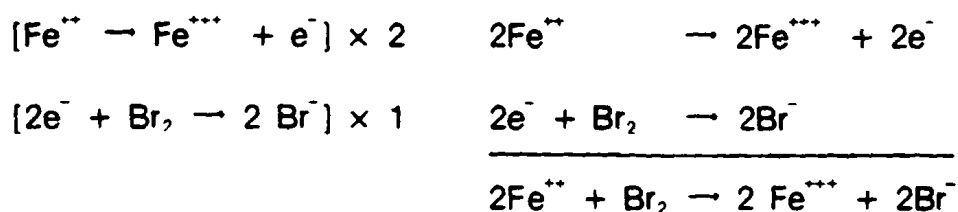


Τα ηλεκτρόνια μπορούν να δοθούν από ένα αναγωγικό μέσο μόνο όταν συγχρόνως μπορούν να προσληφθούν από ένα οξειδωτικό μέσο και επομένως μια οξείδωση συνδέεται πάντοτε με μια αναγωγή και αντίστροφα δηλ. εκείνο που συμβαίνει είναι μια οξειδοαναγωγή.

Για τη διατύπωση μιας αντιδράσεως οξειδοαναγωγής

- γράφεται η αντίδραση οξειδώσεως
- διατυπώνεται η αντίδραση αναγωγής και
- αφού οι δυο αντιδράσεις πολλαπλασιασθούν με τους κατάλληλους συντελεστές, έτσι ώστε όσα ηλεκτρόνια δίνονται από το αναγωγικό μέσο τόσα να προσλαμβάνονται από το οξειδωτικό, αθροίζονται. Αυτά φαίνονται στο παράδειγμα που ακολουθεί.





Η γραφή των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής είναι απλή όταν αντιδρούν στοιχεία ή απλά ιόντα. Όταν οι ενώσεις που αντιδρούν είναι πολύπλοκες, τότε χρειάζεται ο προσδιορισμός της μεταβολής (αλγεβρικής) του αριθμού οξειδώσεως. Για τον προσδιορισμό αυτό λαμβάνονται υπόψη ότι:

- * κάθε μη φορτισμένο άτομο έχει αριθμό οξειδώσεως 0,
- * ο αριθμός οξειδώσεως ενός μονοατομικού ιόντος είναι ίσος με το φορτίο του
- * το άθροισμα των αριθμών οξειδώσεως των ατόμων από τα οποία αποτελείται ένα πολυατομικό ιόν είναι ίσο με το φορτίο του ιόντος.
- * τα ηλεκτρόνια των δεσμών μεταξύ των ατόμων θεωρούνται ότι ανήκουν στο ηλεκτροαρνητικότερο άτομο (όταν τα άτομα του δεσμού είναι ίδια τα ηλεκτρόνια αυτού μοιράζονται εξ ίσου) και
- * ο οξειδωτικός αριθμός του φθορίου είναι σε όλες τις ενώσεις -1, του οξυγόνου -2 (εκτός στα υπεροξειδία όπου είναι -1) του υδρογόνου +1 (εκτός στα μεταλλοϋδρίδια όπου είναι -1)

Σύμφωνα με αυτά προκύπτουν οι σημειούμενοι αριθμοί οξειδώσεως των ατόμων στις παρακάτω ενώσεις

+ 7	+5	+6	-2
MnO ₄ ⁻	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ S

Η αναγωγή του MnO₄⁻ σε Mn²⁺ αντιστοιχεί λοιπόν με μια μεταβολή του οξειδωτικού αριθμού κατά 5 μονάδες (πρόσληψη 5 ηλεκτρονίων), η οξείδωση του H₂S σε H₂SO₄ με μεταβολή αυτού κατά 8 μονάδες (απώλεια 8 ηλεκτρονίων).

2. Οι αριθμοί οξειδώσεως του άνθρακα στις οργανικές ενώσεις

Όταν σε μια αντίδραση αποσπάται από μια οργανική ένωση υδρογόνο, εύκολα φαίνεται η οξείδωση και η αναγωγή.

Στη μετατροπή π.χ. του αιθανίου σε αιθυλένιο σε υψηλές θερμοκρασίες.

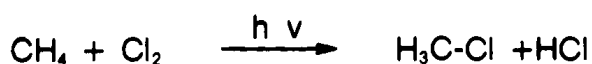




Η απόσπαση του υδρογόνου ισοδυναμεί με απόσπαση δύο ηλεκτρονίων και επομένως η αντίδραση αυτή είναι μια αντίδραση οξειδώσεως του αιθανίου. Το ίδιο γίνεται και στη μετατροπή της αιθανόλης σε ακεταλδεΐδη όπου η αιθανόλη οξειδώνεται.



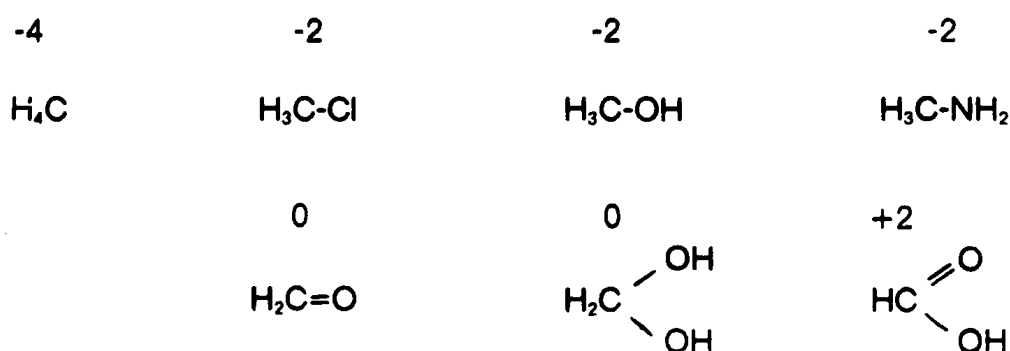
Η χλωρίωση όμως του μεθανίου, μέσω ελευθέρων ριζών, σε μεθυλοχλωρίδιο δεν φαίνεται αμέσως ότι είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής (οξειδώσεως του μεθανίου και αναγωγής του χλωρίου).



Στην αντίδραση αυτή παρατηρείται ότι ο αριθμός οξειδώσεως του χλωρίου που ενώθηκε με το υδρογόνο άλλαξε από 0 (στοιχειακό χλώριο) σε -1 ($\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$). Τούτο σημαίνει ότι το μεθάνιο πρέπει κατά τη μετατροπή του σε χλωρομεθάνιο να έχει οξειδωθεί.

Για να γίνουν οι οργανικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής περισσότερο κατανοητές, καθορίζεται πάντοτε ο αριθμός οξειδώσεως του άνθρακα σε αυτές.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν οι αριθμοί οξειδώσεως του άνθρακα στις παρακάτω ενώσεις είναι:



Έτσι γίνεται κατανοητό, ότι η μετατροπή του μεθανίου σε μεθυλοχλωρίδιο (χλωρίωση μέσω ελευθέρων ριζών) είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής, ενώ η αντίδραση του μεθυλοχλωριδίου με



OH^- (πυρηνόφιλη υποκατάσταση) προς σχηματισμό μεθανόλης δεν είναι.

Κατά τη μετατροπή της μεθανόλης αρχικά σε φορμαλδεΐδη και έπειτα σε μυρμηκικό οξύ αυξάνεται ο αριθμός οξειδώσεως του άνθρακα κάθε φορά κατά 2 μονάδες (απόσπαση 2 ηλεκτρονίων) και επομένως πρόκειται περί αντιδράσεως οξειδώσεως.

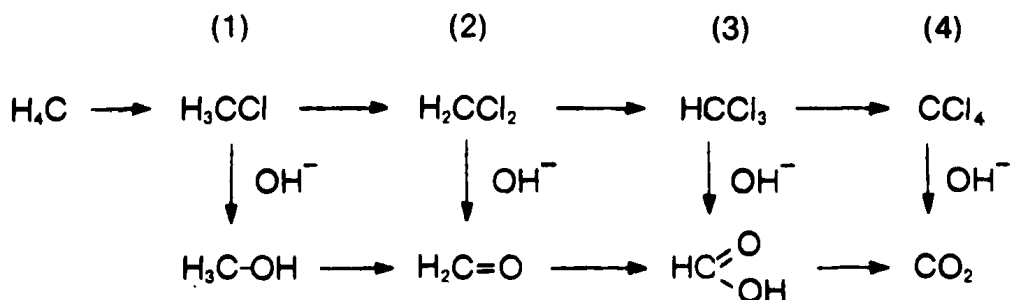
Ο παρακάτω πίνακας 1 που ακολουθεί δείχνει τους αριθμούς οξειδώσεως του άνθρακα σε διάφορες κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Στον πίνακα αυτό φαίνεται μεταξύ άλλων ότι ο αριθμός οξειδώσεως του άνθρακα σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες είναι διαφορετικός. Αξιοσημείωτο είναι ότι κατά τη μετατροπή πρωτοταγούς αλκοόλης — αλδεΐδη — καρβοξυλικό οξύ και δευτεροταγούς αλκοόλης — κετόνη παρατηρείται σε κάθε στάδιο η ίδια μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως.

Πίνακας 1: Αριθμοί οξειδώσεως του άνθρακα σε οργανικές ενώσεις (X = υποκαταστάτης ηλεκτραρνητικώτερος από τον άνθρακα, π.χ. αλογόνα, -N, -S, κ.λπ.

Κατηγορία ενώσεων αριθμός οξειδώσεως	μετατροπή μεθανίου	μετατροπή σε πρωτοταγή άνθρακα	μετατροπή σε δευτεροταγή άνθρακα	μετατροπή σε τριτοταγή άνθρακα
-4	CH_4			
-3		R-CH_3		
-2	H_3COH CH_3X		$\text{R-CH}_2-\text{R}$	
-1		$\text{R-CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R-CH-R} \end{array}$	R_3CH
0	H_2CO H_2CX_2		R_2CHX	
+1		R-CHO RCHX_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R-C-R} \end{array}$	R_3COH R_3CX
+2	HCOOH HCX_3		R-C-R (R_2CX_2)	
+3		RCO_2H (RCX_3)		
+4	CO_2 $(\text{COX}_2 \text{ CX}_4)$			

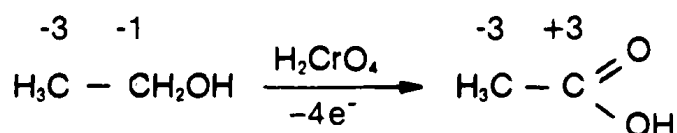


Από τον ίδιο πίνακα φαίνεται ότι μια βαθμιαία αλογόνωση σημαίνει και βαθμιαία αύξηση του αριθμού οξειδώσεως του άνθρακα κατά 2 μονάδες.

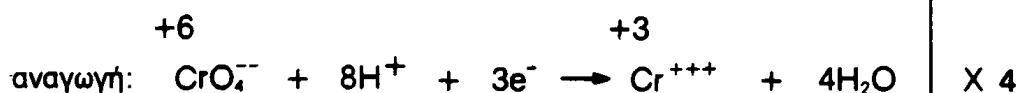
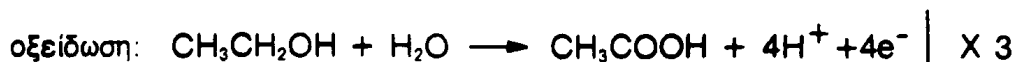


Αντίθετα κατά την πυρηνόφιλη υποκατάσταση του χλωρίου από το $-\text{OH}$ οι οξυγονούχες ενώσεις μεθανόλη, φορμαλδεΐδη, μυρμηκικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα, αντιδράσεις (1) έως (4), προκύπτουν χωρίς μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως του άνθρακα.

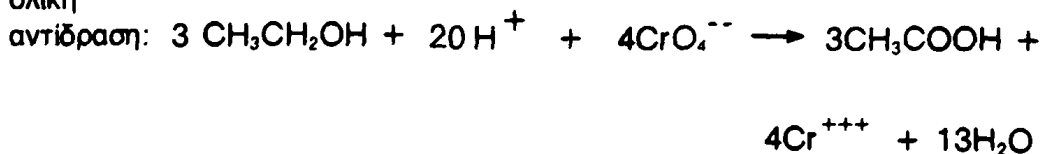
Σε ενώσεις του τύπου RCH_2X ο άνθρακας έχει τόσο στα αλκυλαλογονίδια ($\text{X}=\text{αλογόνο}$), όσο και στις αμίνες ($\text{X}=\text{NR}_2$), αλκοόλες ($\text{X}=\text{OH}$), θειοαλκοόλες ($\text{X}=\text{SH}$), αιθέρες ($\text{X}=\text{OR}$) και θειοαιθέρες ($\text{X}=\text{SR}$) τον ίδιο αριθμό οξειδώσεως. Η μετατροπή των αλκυλαλογονιδίων σε μια από τις παραπάνω κατηγορίες ενώσεων με πυρηνόφιλη υποκατάσταση δεν αποτελεί προφανώς, σε αντίθεση με την αλογόνωση των αλκανίων μέσω ελευθέρων ριζών, αντίδραση οξειδοαναγωγής.



Οι αριθμοί -4 και 0 είναι το άθροισμα των αριθμών οξειδώσεως των ατόμων άνθρακα.

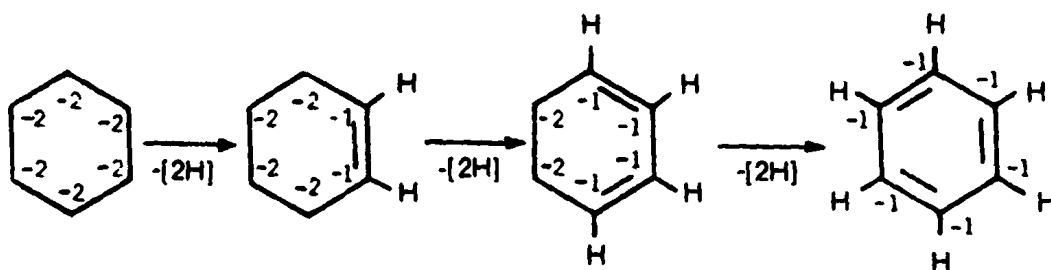


ολική



Για τη διατύπωση αντιδράσεως οξειδοαναγωγής πρέπει να υπολογίζονται όλοι οι αριθμοί οξειδώσεως όλων των ατόμων άνθρακα στο μόριο. Από το άθροισμα των αριθμών οξειδώσεως σε αντιδρώντα και προϊόντα υπολογίζεται ευκολα ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάχθηκαν κατά την οξειδοαναγωγή.

Με τον ίδιο τρόπο μπορεί ναδειχθεί ότι η μετατροπή του κυκλοεξανίου σε κυκλοεξένιο και κατόπιν σε 1,3-κυκλοεξαδιένιο και βενζόλιο είναι αντιδράσεις οξειδώσεως.



Περίληψη κεφαλαίου «Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην Οργανική Χημεία»

1. Στις αντιδράσεις οξειδώσεως αποσπώνται ηλεκτρόνια, ενώ στις αντιδράσεις αναγωγής προσλαμβάνονται. Τα οξειδωτικά μέσα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και ανάγονται, ενώ τα αναγωγικά μέσα δίνουν ηλεκτρόνια και οξειδώνονται.
2. Αριθμός οξειδώσεως ενός ατόμου που βρίσκεται σε μια ορισμένη κατάσταση είναι ο αριθμός που δείχνει πόσα περισσότερα ή λιγότερα ηλεκτρόνια έχει το άτομο αυτό από τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής του στιβάδας, όταν αυτό βρίσκεται σε ηλεκτρικώς ουδέτερη κατάσταση. Ο αριθμός αυτός έχει το πρόσημο (-) στην πρώτη περίπτωση και (+) στην δεύτερη.
Κατά τον υπολογισμό αυτόν λαμβάνεται υπόψη το εξής:
 - α) τα άτομα έχουν εξ ορισμού αριθμό οξειδώσεως 0, ενώ ο αριθμός οξειδώσεως των μονατομικών ιόντων είναι ίσος με το φορτίο τους.
 - β) τα ηλεκτρόνια καταμετρώνται πάντοτε στο ηλεκτροαρνητικότερο άτομο ενός δεσμού. Το φθόριο έχει πάντοτε αριθμό οξειδώσεως -1, το οξυγόνο κατά κανόνα -2, το υδρογόνο +1 (εξαιρέσεις: το οξυγόνο σε υπεροξειδία: -1, το υδρογόνο σε μεταλλοϋδρίδια: -1).
 - γ) στην περίπτωση δεσμών μεταξύ δυο ομοίων ατόμων τα ηλεκτρόνια του δεσμού μοιράζονται εξ ίσου.

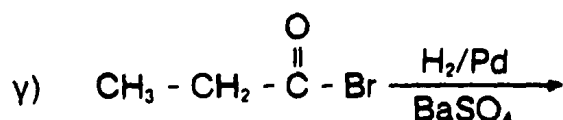
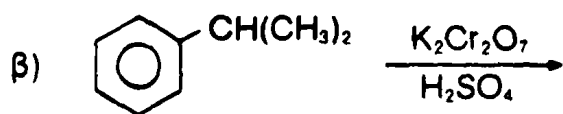
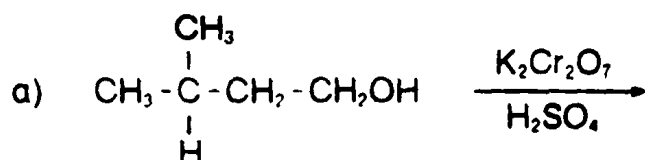


ΑΣΚΗΣΕΙΣ

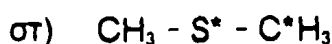
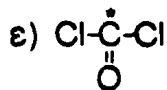
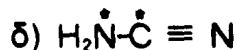
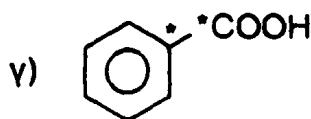
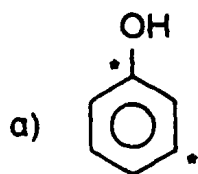
1. Γιατί η κροτονική αλδεΐδη $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ δεν μπορεί να οξειδωθεί σε αλκαλικό διάλυμα KMnO_4 προς 2,3-διϋδροξυβουτανάλη;

Πώς μπορεί να παρασκευασθεί 2,3-διϋδροξυβουτανάλη από κροτονική αλδεΐδη;

2. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:



3. Να γραφεί ο αριθμός οξειδώσεως των στοιχείων που φέρουν ένα αστερίσκο στις εξής ενώσεις:



4. Ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής;

α) πυρηνόφιλη αλειφατική υποκατάσταση

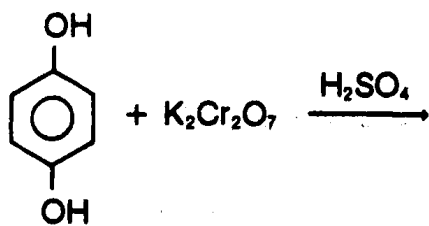
β) β-απόσπαση

γ) ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση

ε) προσθήκη αλογόνου σε διπλό δεσμό



5. Να γραφεί στοιχειομετρικό η παρακάτω αντίδραση



ΧΙ. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε, χωρίς να αναπτυχθεί ιδιαίτερα, ότι μια αλλαγή των υποκαταστατών σ' ένα μόριο μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην ταχύτητα και στη θέση ισορροπίας μιας αμφιδρόμης αντιδράσεως. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις μπορεί μια υποκατάσταση στο μόριο να αλλάξει τελείως το μηχανισμό μιας αντιδράσεως ή να προσδώσει σ' αυτό νέες δυνατότητες αντιδράσεως.

Η επίδραση ενός υποκαταστάτη στην πορεία μιας αντιδράσεως οφείλεται σε δυο κυρίως παράγοντες, το στερικό φαινόμενο και το ηλεκτρονιακό. Το καθαρά στερικό φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε υποκαταστάτης καταλαμβάνει ένα ορισμένο όγκο.

Ογκώδεις π.χ. υποκαταστάτες μπορούν να επιταχύνουν ή να επιβραδύνουν μια αντίδραση. Το ηλεκτρονιακό φαινόμενο οφείλεται σε διαφορές ηλεκτρarνητικότητας και στην κατάσταση δεσμών. εκδηλώνεται με δυο τρόπους και ως επαγωγικό και ως συζυγιακό και επηρεάζει τη βασική και μεταβατική κατάσταση μιας αντιδράσεως καθώς και τα ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίζονται. Το επαγωγικό φαινόμενο γίνεται αισθητό στο αμέσως γειτονικό άτομο και εξασθενίζει απότομα όσο μεγαλώνει η απόσταση από τον υποκαταστάτη. Το συζυγιακό φαινόμενο γίνεται αισθητό και σε άτομα που βρίσκονται αρκετά μακριά από την ομάδα που το προκαλεί.

Πολλές φορές τα αποτελέσματα των στερικών και ηλεκτρονιακών φαινομένων αθροίζονται κάνοντας δύσκολο τον ποσοτικό διαχωρισμό τους.

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν μόνο οι επιδράσεις των υποκαταστατών, που οφείλονται στο ηλεκτρονιακό φαινόμενο.

1. Επίδραση υποκαταστατών στην οξύτητα και βασικότητα οργανικών οξέων και βάσεων.

Στους πίνακες 1 και 2 δίνονται οι τιμές pK_a μερικών αλειφατικών καρβοξυλικών οξέων και υποκατεστημένων στο βενζολικό πυρήνα αλάτων της ανιλίνης. Υπενθυμίζεται ότι μικρές τιμές pK_a σημαίνουν μεγάλη οξύτητα οξέος και μικρή βασικότητα της συζυγούς βάσεως.



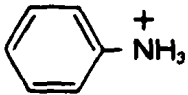
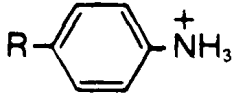
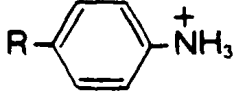
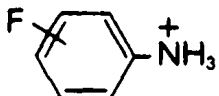
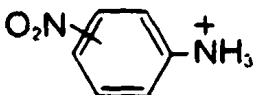
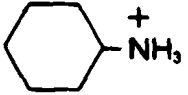
Πίνακας 1: Τιμές pK_a μερικών αλειφατικών καρβοξυλικών οξέων (σε ύδωρ 25°C).

		συντακτικός τύπος	pK_a
1	μυρμηκικό οξύ	$H-COOH$	3.74
2	οξικό οξύ	$H_3C-COOH$	4.75
3	φθοροξικό οξύ	$F-CH_2-COOH$	2.66
4	χλωροξικό οξύ	$Cl-CH_2-COOH$	2.81
5	βρωμοξικό οξύ	$Br-CH_2-COOH$	2.87
6	ιωδοξικό οξύ	$I-CH_2-COOH$	3.13
7	υδροξυοξικό οξύ	$HO-CH_2-COOH$	3.87
8	μεθοξυοξικό οξύ	CH_3O-CH_2-COOH	2.94
9	κυανοξικό οξύ	$N\equiv C-CH_2-COOH$	2.44
10	νιτροξικό οξύ	O_2N-CH_2-COOH	1.32
11	χλωροξικό οξύ	$Cl-CH_2-COOH$	2.81
12	διχλωροξικό οξύ	$Cl_2CH-COOH$	1.29
13	τριχλωροξικό οξύ	$Cl_3C-COOH$	0
14	βουτυρικό οξύ	$H_3C-CH_2-CH_2-COOH$	4.81
15	α -χλωροβουτυρικό οξύ	$H_3C-CH_2-\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH}-COOH$	2.85
16	β -χλωροβουτυρικό οξύ	$CH_3-\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH}-CH_2COOH$	4.08
17	γ -χλωροβουτυρικό οξύ	$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	4.58
18	οξαλικό οξύ	$HO_2C-COOH$	1.27*
19	μηλονικό οξύ	HO_2C-CH_2-COOH	2.69*
20	ηλεκτρικό οξύ	$HO_2C-CH_2-CH_2-COOH$	4.21*
21	γλουταρικό οξύ	$HO_2C-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	4.39*
22	ακρυλικό οξύ	$H_2C=CH-COOH$	4.25
23	ακετυλενοκαρβοξυλικό οξύ	$HC\equiv C-COOH$	1.84
24	βενζοϊκό οξύ	$\text{C}_6\text{H}_5-COOH$	4.20

Από τον πίνακα 1 φαίνεται ότι η οξύτητα μιας ενώσεως αυξάνει όταν στην ανθρακική αλυσίδα εισέρχονται υποκαταστάτες που είναι ηλεκτροαρνητικότεροι από τον άνθρακα. Οι υποκαταστάτες αυτοί προκαλούν μετατόπιση των ηλεκτρικών φορτίων μέσω του σ -συστήματος δεσμών που οδηγεί σε πόλωση της ενώσεως. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επαγωγικό φαινόμενο (inductive effect) και συμβολίζεται με το γράμμα I . Στην προκειμένη περίπτωση που ο υποκαταστάτης είναι ηλεκτροαρνητικότερος από τον άνθρακα και επομένως έλκει ηλεκτρόνια εμφανίζεται αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο ($-I$). Όταν στην ανθρακική αλυσίδα εισέλθει μία ηλεκτροθετικότερη από



Πίνακας 2: Τιμές pK_a μερικών ιόντων ανιλίνης (σε ύδωρ, 25°C)

συντακτικός τύπος		pK_a
1		4.62
2		$R = F$ 4.52
3		$R = Cl$ 3.81
4		$R = Br$ 3.91
5		$R = NO_2$ 0.98
6		$R = CH_3$ 5.08
7		$R = OH$ 5.50
8		$R = OCH_3$ 5.30
9		o-F 2.96
10		m-F 3.32
11		p-F 4.52
12		o-NO ₂ ~0
13		m-NO ₂ 2.45
14		p-NO ₂ 0.98
15		10.64

τον άνθρακα ομάδα (δότης ηλεκτρονίων) το επαγωγικό φαινόμενο έχει θετικό πρόσημο (+I).

Οι υποκαταστάτες F, Cl, Br, I, OH, OCH₃, CN, NO₂ παρουσιάζουν -I επαγωγικό φαινόμενο, ενώ οι αλκυλο-ομάδες όπως π.χ. η CH₃-ομάδα, παρουσιάζουν +I επαγωγικό φαινόμενο.

Το επαγωγικό φαινόμενο περισσότερων υποκαταστατών αθροίζεται.

Στην περίπτωση των α-υποκατεστημένων καρβοξυλικών οξέων όταν ο υποκαταστάτης είναι ηλεκτραρνητικότερος του άνθρακα (έλκει ηλεκτρόνια) και επομένως το επαγωγικό φαινόμενο είναι -I τότε σταθεροποιείται το ανιόν και παρατηρείται αύξηση της οξύτητας σε σύγκριση με το μη υποκατεστημένο οξύ, επειδή ευνοείται η διάσπαση. Το αντίθετο παρατηρείται στην περίπτωση που παρουσιάζεται +I φαινόμενο.

1.1. Συζυγιακό φαινόμενο και τιμές pK_a αλάτων ανιλίνης

Από τον πίνακα 2 φαίνονται τα εξής:



1. Η οξύτητα των αλάτων της ανιλίνης αυξάνεται όταν υπάρχει στην *p*-θέση του βενζολικού πυρήνα αλογόνο ή μία νίτρο-ομάδα (σύγκριση του 1 με τα 2-5), ενώ αντίθετα ελαττώνεται όταν στην *p*-θέση υπάρχουν οι ομάδες CH_3 -, OH -, CH_3O - (σύγκριση του 1 με τα 6-8).

2. Στη σειρά των αλάτων *o*, *m*, *p* φθοροανιλίνης ελαττώνεται η οξύτητα (9-11), ενώ αντίθετα στα αντίστοιχα άλατα νιτροανιλινών η νιτροομάδα σε *o*- και *p*- θέση αυξάνει την οξύτητα, ενώ σε *m*- θέση ελαττώνει αυτήν (12,13,14) και

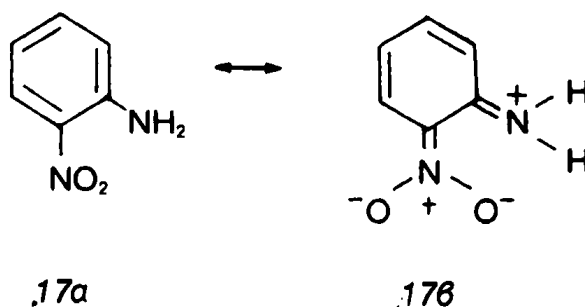
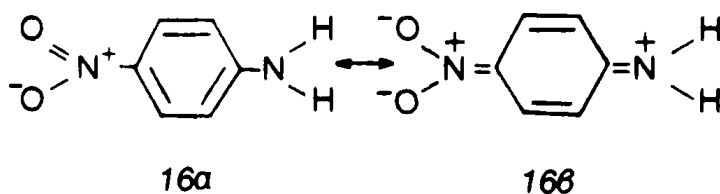
3. Η οξύτητα του ιόντος της ανιλίνης είναι μεγαλύτερη από αυτή της αντίστοιχης υδρογονομένης ενώσεως (1 και 15).

Τα δεδομένα αυτά μπορούν να ερμηνευτούν με το *συζυγιακό φαινόμενο* (conjugative effect, *M*-φαινόμενο), που παρουσιάζεται όταν ο υποκαταστάτης είναι συνδεδεμένος με ένα συζυγιακό σύστημα διπλών δεσμών με αποτέλεσμα την «παραμόρφωση» του συστήματος των π -ηλεκτρονίων, έλκοντας ή απωθώντας αυτά. Όπως και στην περίπτωση του επαγωγικού φαινομένου, έτσι και εδώ το συζυγιακό φαινόμενο είναι *θετικό* (+*M*), όταν ο υποκαταστάτης είναι *δότης* ηλεκτρονίων και *αρνητικό* (-*M*), όταν ο υποκαταστάτης *έλκει* ηλεκτρόνια.

Οι υποκαταστάτες που έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων παρουσιάζουν +*M* φαινόμενο. Αντίθετα παρουσιάζουν -*M* φαινόμενο οι υποκαταστάτες που συνδέονται διαμέσου ενός ατόμου ενωμένου μέσω π -δεσμών με ένα ηλεκτραρνητικότερο από τον άνθρακα άτομο.

Οι υποκαταστάτες -F, -Cl, -Br, -I παρουσιάζουν +*M* φαινόμενο ενώ οι υποκαταστάτες -C=O, -C $\equiv$ N, -NO₂ -*M* φαινόμενο.

Η επίδραση του συζυγιακού φαινομένου μπορεί να αποδοθεί με τους τύπους συντονισμού που συμβάλλουν στη βασική κατάσταση του μορίου, όπως φαίνεται στο παράδειγμα της *o*- και *p*-νιτροανιλίνης.



Από τους μεσομερείς τύπους 16a – 16b και 17a – 17b φαίνεται ότι όταν η νιτροομάδα βρίσκεται σε ο- ή ρ- θέση προς την αμινομάδα έλκει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων αυτής με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η βασικότητα της NH_2 -ομάδας. Όταν η νιτροομάδα βρίσκεται σε m- θέση ως προς την αμινοομάδα, τότε επιδρά μόνο με το -I φαινόμενο. Γενικά το συζυγιακό φαινόμενο παρατηρείται μόνο όταν οι υποκαταστάτες βρίσκονται σε ο- ή ρ- θέσεις. Από τη σειρά οξύτητας των αλάτων της φθοροανιλίνης φαίνεται ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση η οξύτητα καθορίζεται κυρίως από το -I φαινόμενο του αλογόνου.

Ομάδες με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων (αλογόνα, -OH, αρυλομάδα, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$) εμφανίζουν αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο -I και θετικό φαινόμενο συντονισμού +M. Από τα πειραματικά δεδομένα διαπιστώνεται ότι στα αλογόνα, το -I φαινόμενο υπερσχύει έναντι του +M φαινομένου, ενώ στα -OH, -OR, NH_2 και NR_2 συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Ο πίνακας 3 δείχνει συγκριτικά τη σχετική επίδραση του επαγωγικού και συζυγιακού φαινομένου ορισμένων υποκαταστατών.

Πίνακας 3: Επίδραση υποκαταστατών (+ = ασθενής, ++ = μέση, +++ = ισχυρή, ++++ = πολύ ισχυρή επίδραση).

υποκαταστάτης και επίδραση αυτού	+I	-I	+M	-M
αλκύλια	+		+	
αρύλια		++	+	
αλογόνα		++	+	
-OH, -OR		+	++++	
$-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$		+	++++	
$-\text{NO}_2$		++		+++
$-\text{C}\equiv\text{N}$		++		++
$-\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$		++		++

2. Επίδραση υποκαταστατών σε οργανικές αντιδράσεις

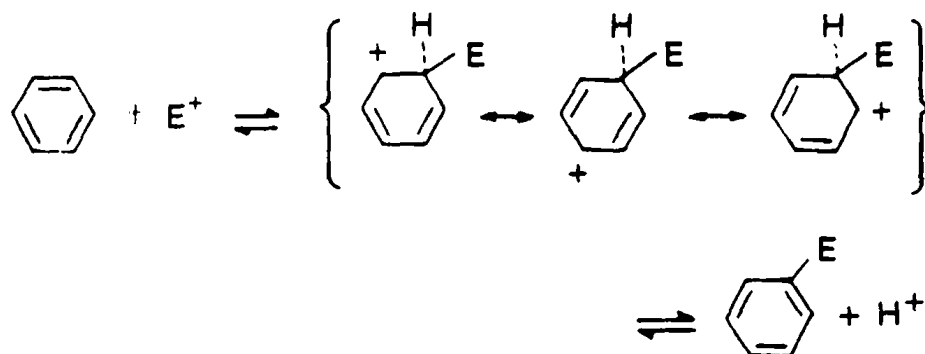
Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η επίδραση διαφόρων υποκατα-



στατών όσο αφορά οργανικές αντιδράσεις. Από αυτές έχουν επιλεγεί, η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση και η πυρηνόφιλη προσθήκη στην καρβονυλική ομάδα των αλδεϋδών, κετονών και εστέρων.

2.1. Επίδραση στην ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση

Τα πιο σημαντικά στάδια μιας ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκαταστάσεως περιγράφονται με την εξίσωση.

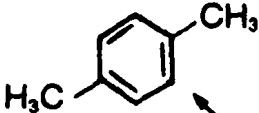
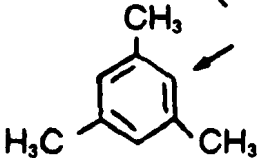
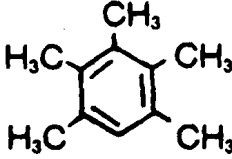


Σ' αυτή με E^+ συμβολίζεται το ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο που μπορεί να είναι π.χ. Br^+ , NO_2^+ και μέσα σε αγκύλες είναι το ενδιάμεσο προϊόν που περιγράφεται με τρεις μεσομερείς τύπους και που σχηματίζεται με την προσθήκη του E^+ στον αρωματικό δακτύλιο.

Η ταχύτητα σχηματισμού του ενδιαμέσου αυτού προϊόντος είναι τόσο μεγαλύτερη (δηλαδή το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερπηδηθεί είναι τόσο μικρότερο) όσο πιο ενεργειακά ευνοϊκή είναι η θέση του.

Επειδή στους τύπους συντονισμού του ενδιαμέσου αυτού το φορτίο εμφανίζεται σε ο- ή ρ- θέση ως προς το νεοεισερχόμενο υποκαταστάτη E, η αντίδραση ευνοείται όταν οι θέσεις αυτές είναι κατειλημμένες με υποκαταστάτες, που είναι δότες ηλεκτρονίων διότι έτσι σταθεροποιείται το κατιόν. Αντίθετα η αντίδραση δυσχεραίνεται, όταν στις θέσεις αυτές υπάρχουν ομάδες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων (έλκουν ηλεκτρόνια) όπως $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$ κ.ά. τόσο πολύ ώστε η υποκατάσταση να κατευθύνεται σε m- θέση. Δηλαδή η παρουσία στον πυρήνα ενός δότη ηλεκτρονίων ενεργοποιεί τον πυρήνα και κατευθύνει το E^+ σε ο- ή και ρ- θέση, ενώ η παρουσία ενός δέκτη ηλεκτρονίων απενεργοποιεί αυτόν και κατευθύνει την υποκατάσταση σε m- θέση. Ο πίνακας που ακολουθεί δείχνει τη σχετική ταχύτητα της ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκαταστάσεως σε μια σειρά μεθυλοβενζολίων, στην περίπτωση της μονοβρωμώσεως. Από αυτό φαίνεται ότι με αύξηση του αριθμού των μεθυλομάδων αυξάνεται πολύ η ταχύτητα της βρωμώσεως.



Ένωση (τα βέλη δείχνουν τη θέση της υποκατάστασης)	Σχετική ταχύτητα αντιδράσεως
	1
	$2,5 \times 10^3$
	$1,89 \times 10^6$
	$8,1 \times 10^8$

Η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση γίνεται επίσης πολύ εύκολα στις θέσεις ο- και p- ως προς τον υπάρχοντα υποκαταστάτη και στην περίπτωση που αυτός είναι μια $-OH$, CH_3O^- , H_2N^- , ή $(CH_3)_2N^-$ ομάδα.

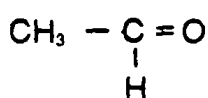
Έτσι στη φαινόλη και στην ανιλίνη η υποκατάσταση γίνεται με επίδραση υδατικού διαλύματος βρωμίου χωρίς καταλύτη, ενώ ανάλογη αντίδραση στο νιτροβενζόλιο απαιτεί προσθήκη $FeBr_3$ και θερμοκρασία $150^\circ C$. Αναφέρεται για σύγκριση, ότι η βρωμίωση του βενζολίου παρουσία $FeBr_3$ ή $AlCl_3$ ως καταλύτη γίνεται στους $40^\circ C$ περίπου.

2.2. Πυρηνόφιλη προσθήκη στην καρβονυλική ομάδα αλδεύδων και κετονών

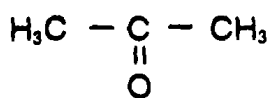
Ο τύπος συντονισμού 16 (σελ.114) της καρβονυλικής ομάδας κάνει αυτού του είδους τις αντιδράσεις των κετονών κατανοητές. Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια στις αντιδράσεις προσθήκης προσβάλλουν την καρβονυλική ομάδα στον άνθρακα που είναι θετικά φορτισμένος. Η παρουσία υποκαταστατών που είναι δέκτες ηλεκτρονίων αυξάνει την ηλεκτροφιλία του άνθρακα με συνέπεια την αύξηση της ταχύτητας της πυρηνόφιλης προσθήκης σε αυτόν και σε περιπτώσεις αμφιδρόμων αντιδράσεων, η ισορροπία βρίσκεται περισσότερο προς το μέρος του



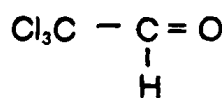
προϊόντος 2 (σελ. 115). Αντίθετα υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων επιβραδύνουν την προσθήκη των πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων. Επειδή η μεθυλομάδα είναι ισχυρότερος δότης ηλεκτρονίων από το υδρογόνο, η ακεταλδεύδη αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια γρηγορώτερα από την ακετόνη. Γενικά, όταν υπάρχουν οι ίδιοι υποκαταστάτες, οι αλδεύδες αντιδρούν με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια γρηγορώτερα από τις κετόνες και η ισορροπία βρίσκεται περισσότερο προς τη μεριά του προϊόντος 2 στη περίπτωση αλδεύδων από ότι στις κετόνες.



18



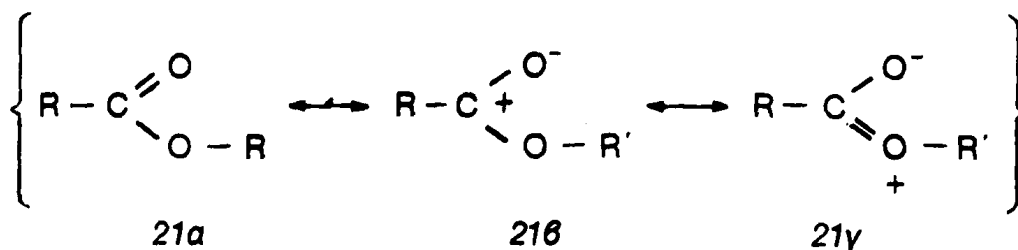
19



20

Όταν στη μεθυλομάδα της ακεταλδεύδης εισαχθούν νέοι υποκαταστάτες που αυξάνουν την ηλεκτραρνητικότητά της όπως π.χ. -Cl, τότε η πυρηνόφιλη προσθήκη στο καρβονύλιο γίνεται γρηγορώτερα, ενώ αντίθετα επιβραδύνεται σημαντικά, όταν αυτοί είναι δότες ηλεκτρονίων. Έτσι εξηγείται η υγροσκοπικότητα της τριχλωροακεταλδεύδης (χλωράλης) 20, δηλαδή η γρήγορη προσθήκη και η συγκράτηση ύδατος. Η αφυδάτωση της ένυδρης μορφής της γίνεται μόνο με πυκνό θειϊκό οξύ.

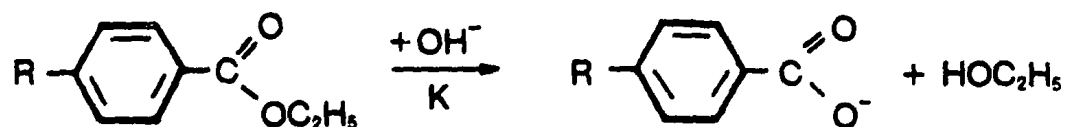
2.3. Πυρηνόφιλη προσθήκη στην καρβονυλική ομάδα των εστέρων



Από τον 21b μπορούν να βγουν συμπεράσματα για την επίδραση που έχει ένας υποκαταστάτης R στην πυρηνόφιλη προσθήκη στην καρβονυλική ομάδα του εστέρα. Είναι φανερό ότι υποκαταστάτες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων επιταχύνουν και εδώ την προσθήκη για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν στην περίπτωση των κετονών, ενώ υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων την επιβραδύνουν.



Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η επίδραση αυτή στη σαπωνοποίηση μερικών p-υποκατεστημένων αιθυλεστέρων του βενζοϊκού οξέος.



R	$10^5 \cdot K$ [1/mol sec] (85% C ₂ H ₅ OH, 25°C)
NH ₂	1,27
OCH ₃	11,50
CH ₃	21,10
H	55,00
Br	289,00
NO ₂	5670,00



Περίληψη κεφαλαίου «Επίδραση υποκαταστατών στις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων».

1. Η επίδραση των υποκαταστατών στις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων εκδηλώνεται με το στερικό φαινόμενο και με το ηλεκτρονικό φαινόμενο. Το τελευταίο διακρίνεται σε επαγωγικό και συζυγϊακό. Το επαγωγικό φαινόμενο ($-I$ ή $+I$) έχει μικρή ακτίνα δράσεως, ενώ το συζυγϊακό φαινόμενο ($-M$ ή $+M$) σχετικά μεγαλύτερη.
2. Υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια αυξάνουν την οξύτητα των οργανικών οξέων και ελαττώνουν τη βασικότητα των συζυγών βάσεων. Υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων έχουν την αντίθετη επίδραση.
3. α) Οι ηλεκτρόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις διευκολύνονται όταν ο αρωματικός πυρήνας φέρει υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων και δυσχεραίνονται όταν έχει υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια.

β) Υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια αυξάνουν την ταχύτητα προσθήκης πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων στην καρβονυλική ομάδα. Οι αλδεϋδες είναι πιο δραστικές από τις κετόνες.

γ) Η σαπωνοποίηση υποκατεστημένων στον πυρήνα βενζοϊκών εστέρων επιταχύνεται όταν ο αρωματικός πυρήνας έχει υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια και επιβραδύνεται όταν αυτός έχει υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να καταταγούν οι ακόλουθες ενώσεις με σειρά αυξανόμενης ταχύτητας κατά την πυρηνόφιλη προσθήκη.

α) ακετόνη β) ακεταλδεϋδη γ) 3-μεθυλοπροπανάλη
δ) 2-κυανοβουτανάλη

2. Να εξηγήσετε για ποιο λόγο η τριφθοροακεταλδεϋδη είναι πιο δραστική από την ακεταλδεϋδη κατά την πυρηνόφιλη προσθήκη.

3. Ποια ένωση από το καθένα ζεύγος ενώσεων που ακολουθούν είναι η πιο όξινη;

α) α-χλωροβουτυρικό οξύ ή α-ιωδοβουτυρικό οξύ;

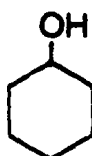
β) οξικό οξύ ή τριμεθυλοξικό οξύ;

γ) 2-ιωδοπροπιονικό οξύ ή 5-φθοροεπτανοϊκό οξύ;

δ) 2-νιτροβενζοϊκό οξύ ή 2-μεθυλοβενζοϊκό οξύ;

4. Να καταταγούν οι παρακάτω ενώσεις με σειρά αυξανόμενης ταχύτητας εστεροποίησης.

α) CH_3COOH , $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$, HCOOH , $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$

β) CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, 

5. Να συγκριθεί η οξύτητα του οξαλικού (1ο στάδιο ιονισμού), του μυρμηκικού και του μηλονικού οξέος (1ο στάδιο ιονισμού).

Πώς εξηγούνται οι διαφορές που παρατηρούνται;

6. Να καταταγούν τα οξέα: οξαλικό, μηλονικό, ηλεκτρικό, γλουταρικό και αδιπικό, σε σειρά αυξανόμενης οξύτητας.

Να αιτιολογηθεί η απάντηση.

7. Τι σημαίνουν οι παρακάτω τιμές K_a :

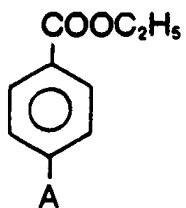
αμμωνία $K_a \approx 10^{-33}$

βενζαμίδιο $K_a \approx 10^{-14} - 10^{-15}$

φθαλιμίδιο $K_a \approx 5 \cdot 10^{-9}$



8. Οι σχετικές ταχύτητες αλκαλικής υδρολύσεως p-υποκατεστημένων αιθυλεστέρων του βενζοϊκού οξέος είναι:



$$A = \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$$

110	4	1	0.5	0.2
-----	---	---	-----	-----

Να εξηγηθεί αυτή η σειρά

9. Να εξηγηθεί για ποιο λόγο ογκώδεις υποκαταστάτες τόσο στην αλκοόλη, όσο και στο οξύ ελαττώνουν την ταχύτητα εστεροποίησης καθώς και την ταχύτητα υδρολύσεως ενός εστέρα.



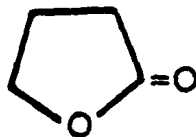
XII. ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Στην κατηγορία των ετεροκυκλικών ενώσεων ανήκουν οι κυκλικές ενώσεις που εκτός από άνθρακα περιέχουν στο δακτύλιό τους και ένα ή περισσότερα ετεροάτομα (π.χ. N, S, O, κλπ). Ανάλογα με τη δομή τους και τις ιδιότητές τους οι ετεροκυκλικές ενώσεις χωρίζονται σε τρεις ομάδες, τις ετεροπαραφίνες, τις ετεροαρωματικές ενώσεις και τις ετεροολεφίνες.

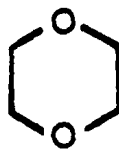
Οι ετεροπαραφίνες είναι κορεσμένες ενώσεις που διαφέρουν λίγο από τα αντίστοιχα άκυκλα παράγωγά τους. Έτσι π.χ. η 1,4-διοξάνη και το τετραύδροφουράνιο συμπεριφέρονται σαν αιθέρες, ενώ οι λακτόνες μοιάζουν με τους εστέρες και οι λακτάμες με τα αμίδια.



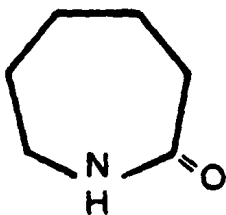
τετραύδροφουράνιο



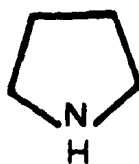
γ-βουτυρολακτόνη



1,4-διοξάνη



ε-καπρολακτάμη



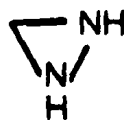
πυρρολιδίνη



οξιράνιο



αζιριδίνη

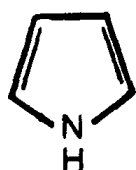


διαζιριδίνη •

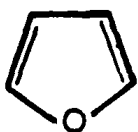
Οι ετεροαρωματικές ενώσεις που αποτελούν τη μεγαλύτερη και σημαντικότερη ομάδα των ετεροκυκλικών ενώσεων, είναι 5-μελείς ή 6-μελείς δακτύλιοι με αρωματικές ιδιότητες, διότι έχουν 6 π-ηλεκτρόνια σε κυκλική συζυγία και υπακούουν στον κανόνα του



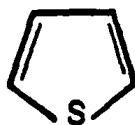
Hückel. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να είναι πλούσιες σε π-ηλεκτρόνια (π.χ. πυρρόλιο, θειοφαίνιο, φουράνιο) ή πτωχές (π.χ. πυριδίνη, πυριμιδίνη).



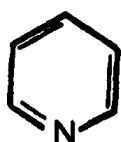
πυρρόλιο



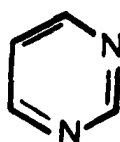
φουράνιο



θειοφαίνιο



πυριδίνη

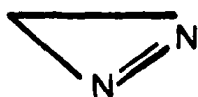


πυριμιδίνη

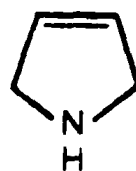
Οι ετεροολεφίνες κατατάσσονται μεταξύ των ετεροπαραφινών και των ετεροαρωματικών ενώσεων και έχουν στο μόριό τους ένα ή περισσότερους διπλούς δεσμούς που δεν βρίσκονται μεταξύ τους σε κυκλική συζυγία.



γ-πυράνιο

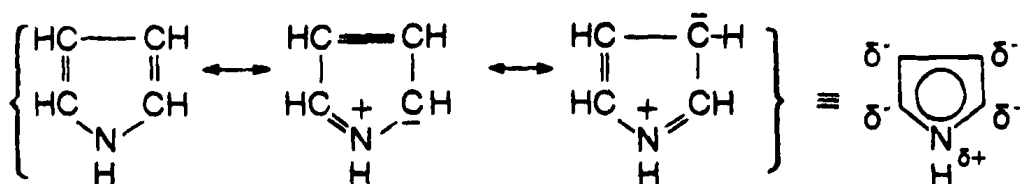


διαζιρίνη

Δ³-πυρρολίνη

1. Πυρρόλιο, θειοφαίνιο και φουράνιο

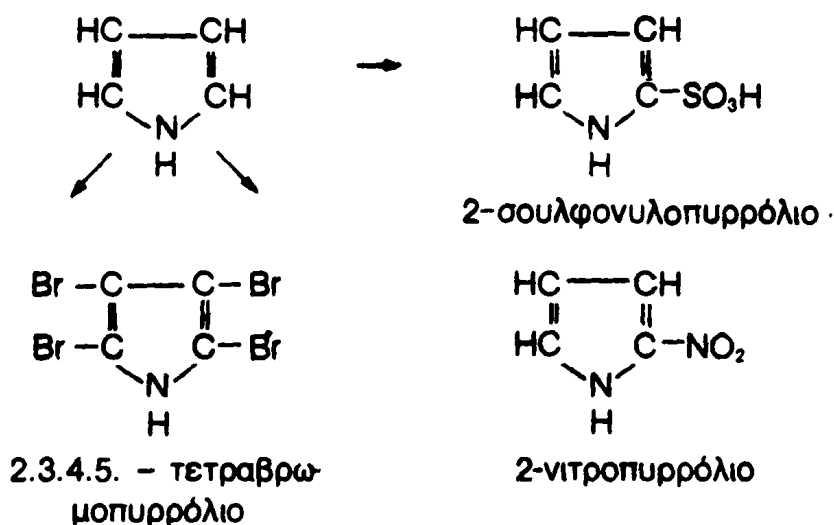
Το πυρρόλιο είναι δομικός λίθος της βιταμίνης B₁₂ και των πορφυρινικών χρωστικών, και μπορεί να περιγραφεί με τους παρακάτω τύπους συντονισμού, που δικαιολογούν τον ελαττωμένο βασικό του χαρακτήρα.



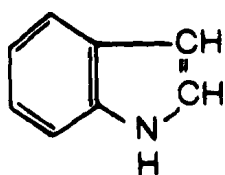
Το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου συμμετέχει στο αρωματικό σύστημα των 6 π-ηλεκτρονίων, οδηγώντας έτσι σε μια



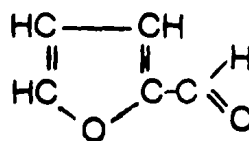
αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα άτομα άνθρακα του πυρρολίου. Για το λόγο αυτό η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση γίνεται πολύ εύκολα σε ήπιες συνθήκες.



Όταν οι θέσεις 2 και 5 είναι κατειλημμένες τότε η αντίδραση γίνεται στις θέσεις 3 και 4. Ανάλογα αντιδρούν και το φουράνιο και το θειοφαίνιο. Ένα σημαντικό παράγωγο του πυρρολίου είναι η ινδόλη που είναι δομικός λίθος των χρωμάτων ινδικού. Χρήσιμα παράγωγα του φουρανίου είναι η φουρφουράλη που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία του Νylon, και το τετραϋδροφουράνιο που είναι ένας ευρύτατα χρησιμοποιούμενος οργανικός διαλύτης.



ινδόλιο

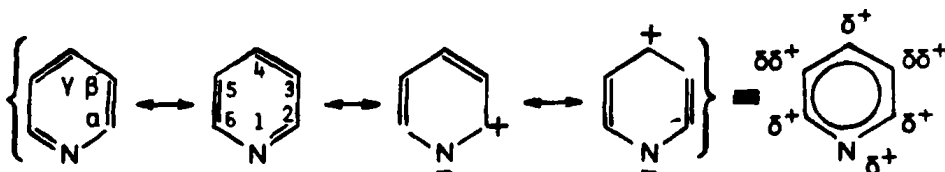


φουρφουράλη

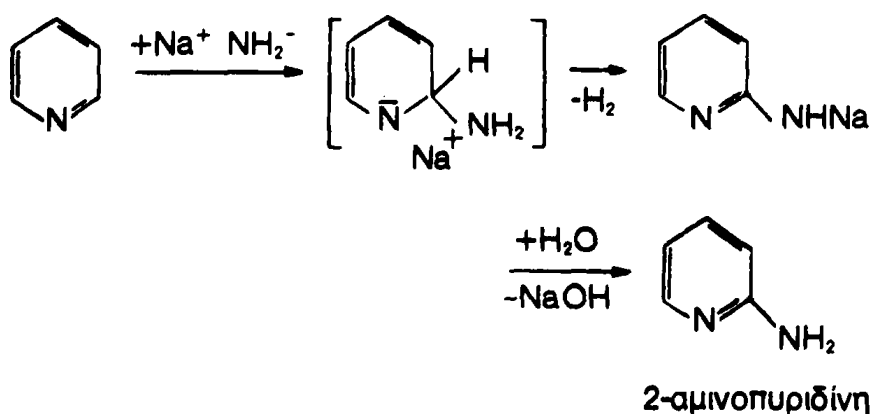
2. Πυριδίνη, πυρύλιο, πυριμιδίνη, κινολίνη

Στην πυριδίνη κάθε άτομο του δακτυλίου (C και N) συμμετέχει με ένα ηλεκτρόνιο στην εξάδα των π-ηλεκτρονίων. Η κατανομή των π-ηλεκτρονίων είναι ασύμμετρη εξαιτίας της μεγαλύτερης ηλεκτροαρνητικότητας του αζώτου με αποτέλεσμα τα άτομα του άνθρακα να είναι σχετικά πτωχότερα από το άζωτο σε π-ηλεκτρόνια, όπως φαίνεται και στους παρακάτω τύπους συντονισμού.



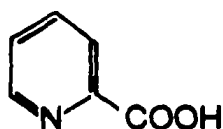


Συνέπεια αυτού είναι η πυριδίνη να αντιδρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια π.χ. η νίτρωση προς 3-νιτροπυριδίνη γίνεται με μείγμα νιτρώσεως σε 300° C, και μάλιστα σε πολλή μικρή απόδοση. Αντίθετα η πυριδίνη προσβάλλεται εύκολα από πυρηνόφιλα αντιδραστήρια με σχηματισμό των 2 και 6-υποκατεστημένων παραγώγων.

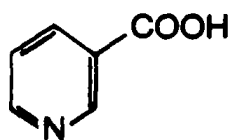


Επειδή το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο άζωτο δεν συμμετέχει στο σχηματισμό της π-ηλεκτρονιακής εξάδας, όπως συμβαίνει στο πυρρόλιο, το άζωτο της πυριδίνης πρωτονιώνεται εύκολα, δηλ. η πυριδίνη έχει βασικό χαρακτήρα.

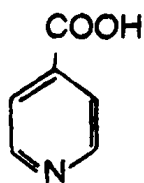
Από τα σημαντικότερα παράγωγα της πυριδίνης είναι το πικολινικό οξύ, το νικοτινικό οξύ, η νικοτίνη και η πιπεριδίνη.



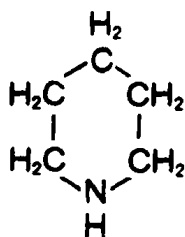
α-πικολινικό οξύ



νικοτινικό οξύ



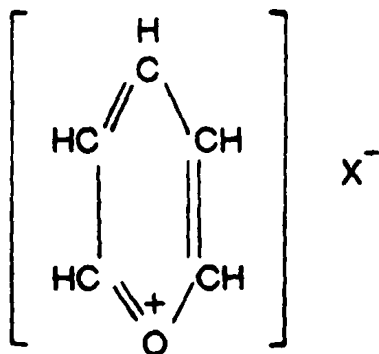
ισονικοτινικό οξύ



πιπεριδίνη

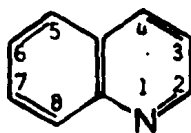


Το πυρύλιο είναι ένας αρωματικός εξαμελής δακτύλιος που έχει ένα άτομο οξυγόνου με θετικό φορτίο. Τα άλατα αυτού είναι σταθερά, όταν το ανιόν δεν είναι πολύ πυρηνόφιλο. Ένα τέτοιο άλας είναι το υπερχλωρικό πυρύλιο.



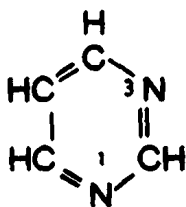
άλας πυρυλίου

Η κινολίνη, τα παράγωγα της οποίας έχουν πολλές εφαρμογές στη φαρμακευτική χημεία, είναι μια βενζοπυριδίνη.

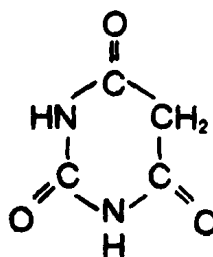


κινολίνη

Η πυριμιδίνη είναι ο σπουδαιότερος αζωτούχος δακτύλιος με δυο άτομα αζώτου. Ένα σημαντικό παράγωγο είναι το βαρβιτουρικό οξύ, ένα αρκετά ισχυρό οξύ (pKa 3.9), του οποίου διάφορα διαλκυλοπαράγωγα χρησιμοποιούνται για υπνωτικά.



πυριμιδίνη



βαρβιτουρικό οξύ

Περίληψη κεφαλαίου «Εισαγωγή στις ετεροκυκλικές ενώσεις»

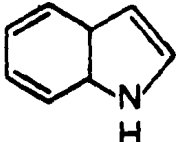
1. Οι ετεροκυκλικές ενώσεις είναι κυκλικές ενώσεις, που περιέχουν στο δακτύλιό τους ένα ή περισσότερα ετεροάτομα (N, S, O,...). Ανάλογα με τη δομή και τις ιδιότητές τους διακρίνονται σε ετεροπαραφίνες, ετεροολεφίνες και ετεροαρωματικές ενώσεις.
2. Οι ετεροαρωματικές ενώσεις που αποτελούν μια σημαντικώτατη κατηγορία των ετεροκυκλικών ενώσεων μπορούν να είναι σε π-ηλεκτρόνια «πλούσιες» (πυρρόλιο, θειοφαίνιο, φουράνιο) ή «πτωχές» (πυριδίνη). Τούτο έχει επίδραση στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.
3. Το πυρρόλιο, το θειοφαίνιο και το φουράνιο δεν έχουν τις ιδιότητες που θα περίμενε κανείς με βάση την ομοιότητά τους με τις αμίνες, θειοαιθέρες και τους αιθέρες. Επίσης δίνουν πολύ πιο εύκολα αντιδράσεις ηλεκτρόφιλης υποκαταστάσεως από το βενζόλιο.
4. Η πυριδίνη αντιδρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια, ενώ προσβάλλεται πολύ εύκολα από πυρηνόφιλα αντιδραστήρια.
5. Πολλά παράγωγα ετεροκυκλικών ενώσεων όπως τα ινδόλιο, φουρ-φουράλη, κινολίνη, βαρβιτουρικό οξύ κ.λπ. έχουν μεγάλη σημασία στην οργανική σύνθεση και στη φαρμακευτική χημεία.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

- α) 3-βρωμοπυριδίνη β) πιπεριδίνη γ) 2-ακετυλοφουράνιο
 δ) 3-βενζούλοθειοφαίνιο ε) τετραϋδροφουράνιο
 στ) κινολίνη

2. Το ινδόλιο  είναι μια ετεροκυκλική ένωση που

βρίσκεται στην πίσσα και στα άνθη πορτοκαλλιών. Να καθορισθεί αν τούτο είναι μια αρωματική ένωση και να αιτιολογηθεί η απάντηση.

3. Να γραφούν οι εξισώσεις για τις παρακάτω αντιδράσεις:

- α) πυρρολιδίνη + υδατ. HCl $\rightarrow$
 β) πυρρολιδίνη + υδατ. NH₃ $\rightarrow$
 γ) πυρρολιδίνη + μεθυλοϊωδιδιο $\rightarrow$
 δ) πυρρολιδίνη + οξικός ανυδρίτης $\rightarrow$

4. Η 2-αμινοπυριδίνη μπορεί να νιτρωθεί με πιο ήπιες συνθήκες από την πυριδίνη. Η υποκατάσταση γίνεται κατά κύριο λόγο στη θέση 5. Να δοθεί εξήγηση για τα γεγονότα αυτά.

5. Κατά την επίδραση πυριδίνης σε διαιθυλεστέρα του βρωμοηλεκτρικού οξέος προκύπτει ο ακόρεστος διαιθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος. Ποιος είναι ο ρόλος της πυριδίνης στην παραπάνω αντίδραση; Ποιο πλεονέκτημα έχει η πυριδίνη στην αντίδραση αυτή έναντι αλκοολικού διαλύματος KOH;

6. Να γραφούν οι εξισώσεις για τις αντιδράσεις:

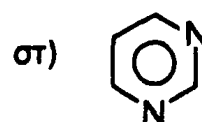
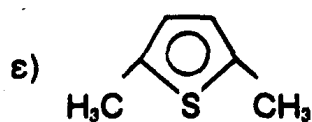
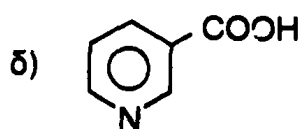
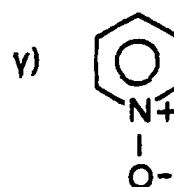
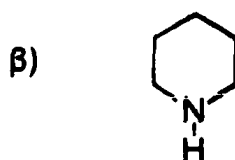
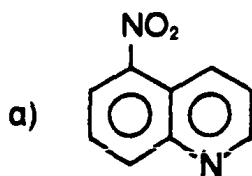
- α) πυριδίνη + Br₂ $\xrightarrow{300^\circ\text{C}}$
 β) πυριδίνη + KNO₃ + H₂SO₄ $\xrightarrow{300^\circ\text{C}}$
 γ) πυριδίνη + NaNH₂ $\xrightarrow{\Delta}$
 δ) πυριδίνη + υδ. HCl $\rightarrow$
 ε) πυριδίνη + υδ. NaOH $\rightarrow$
 στ) πυριδίνη + H₂/Pt $\rightarrow$



ζ) θειοφαίνιο + 1 mol Br₂ →

η) πυρρόλιο + H₂/Ni →

7. Να ονομασθούν κατά IUPAC οι ενώσεις:



ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

- α) ισοβουτυλένιο β) μηλονικός διαιθυλεστέρας
 γ) 1,4-κυκλοοκταδιΐνιο δ) νεοπεντάνιο ε) πυρογαλλόλη στ) t-βουτανόλη ζ) 3-χλωροκυκλοεξαδιένιο-1,3 η) βινυλοχλωρίδιο
 θ) στυρόλιο ι) αλλένιο ια) μεσιτυλένιο ιβ) ο-ξυλόλιο ιγ) φαινανθρένιο ιδ) υδροκινόνη ιε) βενζοφαινόνη

2. Να εξηγηθεί για ποιο λόγο:

- α) Οι υδρογονάνθρακες έχουν χαμηλά σημεία ζέσεως και πήξεως
 β) η τιμή της διπολικής ροπής στο ακετυλένιο είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στο αιθυλένιο
 γ) δεν υπάρχει το trans-κυκλοεπτένιο (να γραφεί ο συντακτικός του τύπος)
 δ) το βρώμιο δεν αντιδρά μόνο του με το βενζόλιο
 ε) οι αλδεύδες είναι πιο δραστικές ως προς πυρηνόφιλα αντιδραστήρια απ' ό,τι οι εστέρες.

3. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι και να σημειωθεί με αστερίσκο το ή τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα στις ενώσεις:

- α) 3-χλωροπεντάνιο β) 1-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο γ) 2-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο δ) 4-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο ε) 1-χλωρο-2-βρωμοβουτάνιο

4. Ποια από τα ακόλουθα αλκένια παρουσιάζουν γεωμετρική ισομέρεια;

Να γραφούν οι στερεοχημικοί τύποι και να δοθούν τα ονόματα των ισομερών

- α) $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ β) $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3$
 γ) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{I}$ δ) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
 ε) $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$



5. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος ενώσεως μοριακού τύπου C_3H_6 χωρίς διπλούς δεσμούς και ένα είδος υδρογόνων, καθώς και ενώσεως μοριακού τύπου C_6H_6 με τρεις διπλούς δεσμούς και ένα είδος υδρογόνων;
6. Ποια προϊόντα αναμένονται από την καταλυόμενη με φως χλωρίωση του 3,3-διμεθυλοπεντανίου;
7. Να ονομαστούν και να γραφούν τα προϊόντα της αντιδράσεως της κυκλοεξανόνης με:
 - α) 2,4-δινιτροφαινυλοϋδραζίνη β) υδροξυλαμίνη γ) υδραζίνη
8. Να γραφούν οι εξισώσεις για τις εξής αντιδράσεις:
 - α) σερίνη + περίσσεια μεθανόλης $\xrightarrow{H^+}$
 - β) γλυκίνη + $HCl \rightarrow$
 - γ) αλανίνη + $NaOH \rightarrow$
9. Ποιο είναι το προϊόν της επιδράσεως διχρωμικού νατρίου επί αιθανόλης σε όξινο περιβάλλον; Να γραφούν οι ημιαντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής καθώς και η συνολική αντίδραση.
10. Να σχεδιασθεί ο δεσμός υδρογόνου σε όποιες από τις παρακάτω ενώσεις εμφανίζεται:

μεθανόλη, διμεθυλαιθέρας, φθοριούχο μεθάνιο, μεθυλαμίνη, διμεθυλαμίνη, τριμεθυλαμίνη.
11. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των παρακάτω ενώσεων και να καταταγούν σε σειρά αυξανόμενης οξύτητας. Να αιτιολογηθεί η κατάταξη αυτή.

α-μεθοξυβουτυρικό οξύ, β-χλωροβουτυρικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, οξαλικό οξύ, δινιτροοξικό οξύ, οξικό οξύ.
12. Να καταταγούν οι εξής αρωματικές ενώσεις ως προς την ταχύτητα της μονοβρωμώσεως αυτών. Να αιτιολογήσετε την κατάταξη αυτή.

βενζόλιο, ισοπροπυλοβενζόλιο, πενταμεθυλοβενζόλιο, νιτροβενζόλιο, κυανοβενζόλιο (βενζονιτρίλιο).
13. Να εξηγηθεί για ποιο λόγο:
 - α) η πυριδίνη είναι μια βάση



β) η πυριδίνη αντιδρά εύκολα με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια

14. Να γραφούν οι εξισώσεις για τις παρακάτω αντιδράσεις:

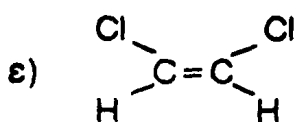
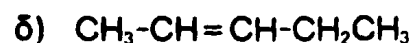
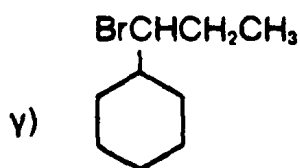
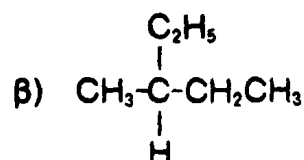
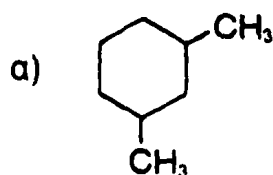
α) πυρρόλιο + 1 mol $\text{Br}_2 \rightarrow$;

β) βενζόλιο + ; $\rightarrow$ νιτροβενζόλιο

γ) βενζόλιο + ; $\rightarrow$ βρωμοβενζόλιο

δ) ανιλίνη + ; $\rightarrow$ p-βρωμοανιλίνη

15. Να δοθούν τα ονόματα των ενώσεων:



16. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

α) ακρυλικό οξύ β) βενζοϊκό οξύ γ) αλανίνη δ) οξαλικό οξύ
ε) πυριδίνη στ) φουράνιο ζ) πυρρόλιο

17. Να γραφεί ο μηχανισμός της εστεροποίησης ενός καρβοξυλικού οξέος με όξινη κατάλυση.

18. Να γραφεί ο συντακτικός τύπος:

α) ενός εστέρα αρωματικού καρβοξυλικού οξέος με τριτοταγή αλκοόλη

β) ενός αμιδίου αλειφατικού καρβοξυλικού οξέος με δευτεροταγή αμίνη και

γ) ενός ανυδρίτη καρβοξυλικού οξέος

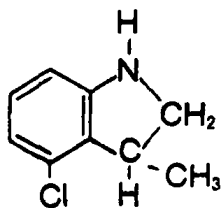
19. Από τις παρακάτω απεικονιζόμενες ενώσεις (1 έως 9):

1) ποιες είναι οι δευτεροταγείς αμίνες;

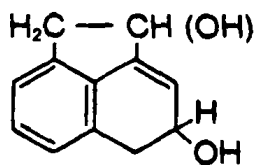


2) ποιες είναι δισθενείς αλκοόλες;

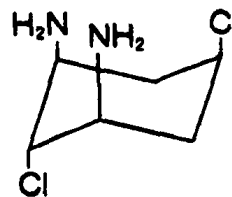
3) ποιες ενώσεις παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια;



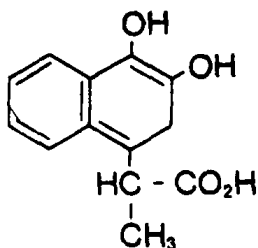
1



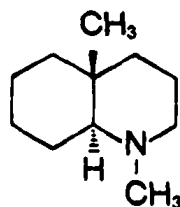
2



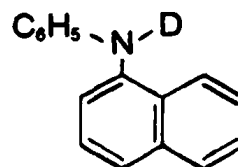
3



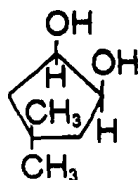
4



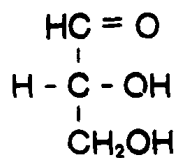
5



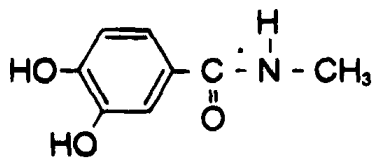
6



7

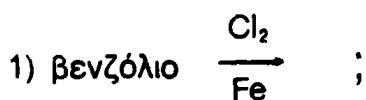


8



9

20. Να γραφούν οι εξισώσεις για τις παρακάτω αντιδράσεις:



21. Η ακεταλδεϋδη μπορεί να μετατραπεί με μεθανόλη στην ακετάλη της

1) Τι καταλύτης απαιτείται;

2) Να γραφεί η συνολική αντίδραση

3) Να γραφεί αναλυτικά ο μηχανισμός της αντιδράσεως.

22. Να εξηγηθεί για ποιο λόγο απαιτείται για τη νίτρωση του βενζολίου εκτός από πυκνό νιτρικό οξύ και θειικό οξύ.



23. Να συγκριθούν οι θειοαλκοόλες με τις αλκοόλες ως προς
- α) τα σημεία ζέσεώς τους
 - β) την οξύτητά τους
 - γ) τη διαλυτότητά τους στο ύδωρ
 - δ) τα προϊόντα οξειδώσεώς τους με ισχυρά και λιγώτερο ισχυρά οξειδωτικά μέσα

Να αιτιολογηθεί η απάντηση.

24. Να συγκριθούν οι πρωτοταγείς αλειφατικές με τις αρωματικές αμίνες ως προς τη βασικότητά τους αιτιολογώντας την απάντηση.
25. Να καταταγούν οι παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

μεθανόλη, ύδωρ, οξικό οξύ, ανιλίνη, φθοροξικό οξύ, φαινόλη.

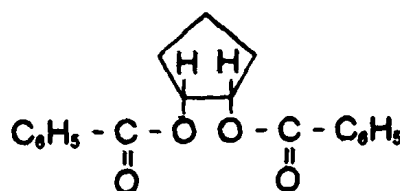
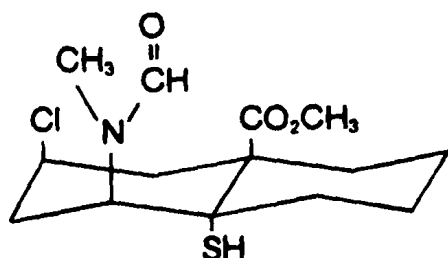
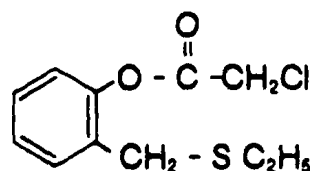
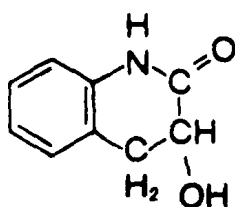
26. Να γραφεί η παρακάτω αντίδραση χωρίς μηχανισμό:

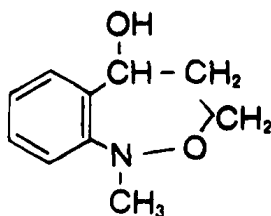
χλωρίδιο βενζοϊκού οξέος + διμεθυλοαμίνη $\rightarrow$

27. Πόσα συντακτικά ισομερή του μοριακού τύπου C_4H_9Cl είναι δυνατά; Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ισομερών αυτών.

28. Από τους παρακάτω τύπους ενώσεων να σημειωθούν ποιες είναι αμίδια, εστέρες καρβοξυλικών οξέων, μερκαπτάνες, θειοαιθέρες.

Ποιες ενώσεις δεν εμφανίζονται ως οπτικά ισομερή;





29. Να καταταγούν οι παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

μεθανόλη, μυρμηκικό οξύ, ύδωρ, φαινόλη, οξικό οξύ.

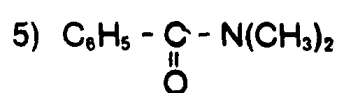
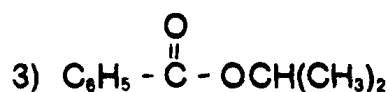
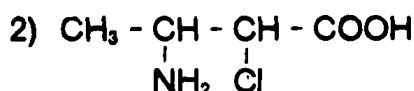
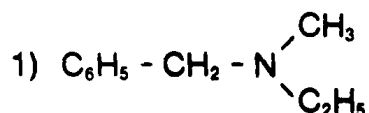
30. Ποια είναι τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων και να γραφούν οι εξισώσεις:



31. Γιατί τα καρβοξυλικά οξέα είναι πιο όξινα από τις αντίστοιχες αλκοόλες;

32. Να γραφεί αναλυτικά ο σχηματισμός μιας οξίμης από μια κετόνη.

33. Να δοθεί η σωστή ονομασία των ενώσεων:



34. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:

1) 4-χλωροφαινόλη

2) 3-βρωμο-5-ισοπροπυλοβενζοϊκός φαινυλεστέρας

3) trans-1,4-κυκλοεξανοδιόλη

4) 2-χλωρο-2-μεθυλο-1-βουτανοθειόλη

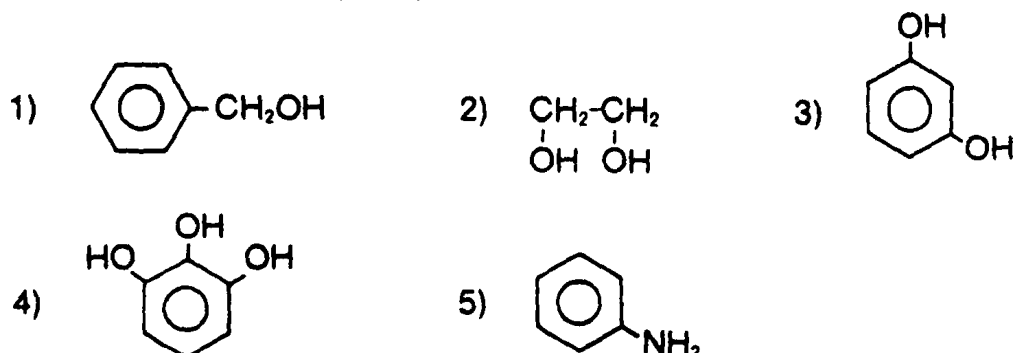
5) cis-1,2-διχλωροκυκλοπεντάνιο.



35. Να γραφεί ένα παράδειγμα για

- 1) μια τριτοταγή αλκοόλη
- 2) ένα δικαρβοξυλικό οξύ
- 3) μια δισθενή αλκοόλη
- 4) ένα β-υδροξυκαρβοξυλικό οξύ και
- 5) ένα ανυδρίτη ενός καρβοξυλικού οξέος

36. Να δοθεί η εμπειρική ονομασία των ενώσεων:



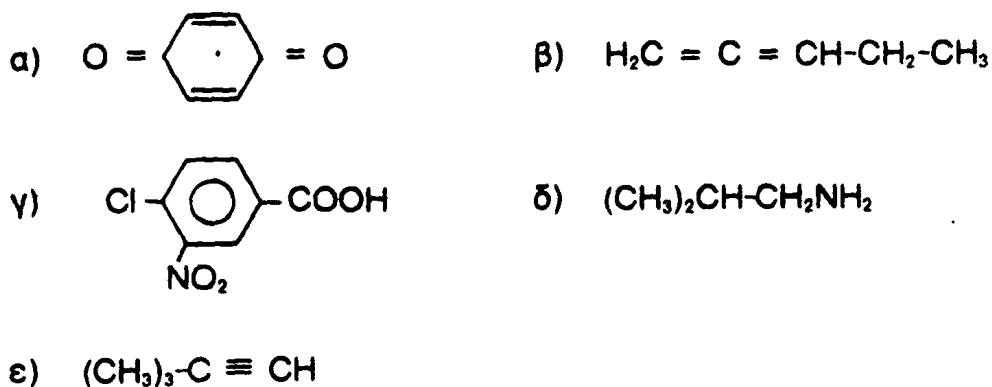
37. Να γραφεί ο αριθμός οξειδώσεως του άνθρακα της χαρακτηριστικής ομάδας στις ενώσεις:

- 1) ακεταλδεϋδη 2) οξικό οξύ 3) γλυκερίνη 4) βενζοφαινόνη 5) υδροκινόνη

38. Να γραφεί αναλυτικά ο μηχανισμός της αντιδράσεως:



39. Να ονομασθούν οι παρακάτω ενώσεις:

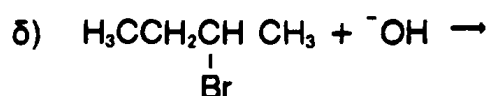
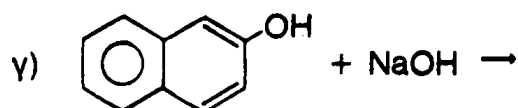
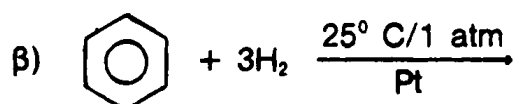
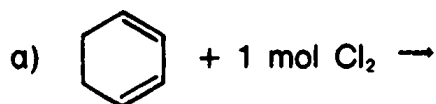


40. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων:



- α) 2-αμινοναφθαλίνιο β) βενζυλο-η-προπυλαμίνη
 γ) 1-βρωμο-4-μεθοξυκυκλοεξάνιο δ) αιθυλοφαινυλαιθέρας
 ε) 3-χλωρο-2-πεντένιο

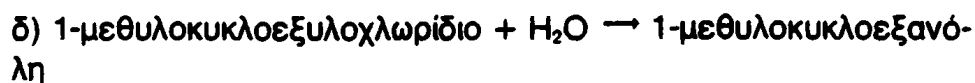
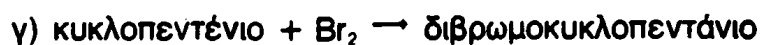
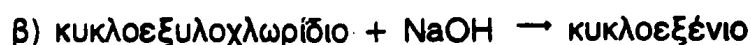
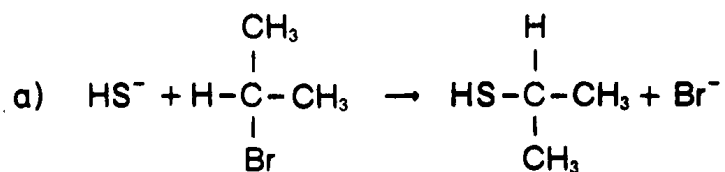
41. Να γραφούν οι εξισώσεις των παρακάτω αντιδράσεων:



42. Να γραφούν οι στερεοϊσομερείς τύποι των ενώσεων:

- α) cis-1,3-διμεθυλοκυκλοεξάνιο
 β) trans-1,2-διμεθυλοαιθυλένιο
 γ) 1,2-διφθοροαιθάνιο (στη διαβαθμ. διαμόρφ. Newman)
 δ) cis-1,2-διβρωμοκυκλοβουτάνιο

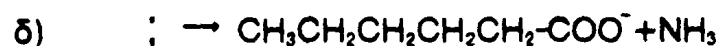
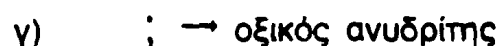
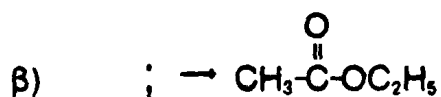
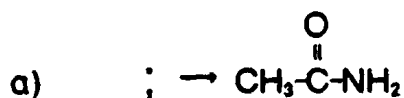
43. Να καθορισθεί το είδος των εξής αντιδράσεων (π.χ. ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση):



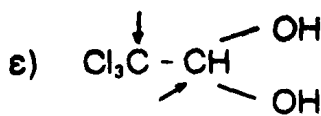
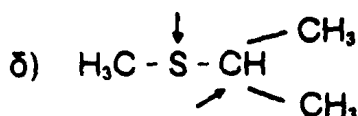
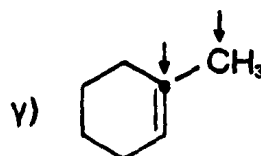
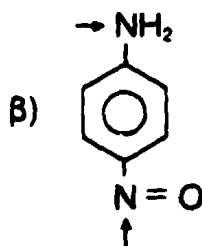
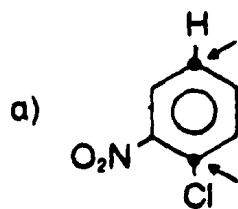
44. Να γίνει η σύνθεση των ενώσεων:

- α) ισοπροπυλομεθυλαιθέρας από μεθυλοϊωδίδιο
 β) οξύμη της κυκλοεξανόνης από κυκλοεξανόλη
 γ) κυκλοεξυλοβρωμίδιο από κυκλοεξανόλη

45. Να γραφούν τα αντιδρώντα που απαιτούνται για τη σύνθεση των προϊόντων που δίνονται στις παρακάτω αντιδράσεις



46. Να γραφούν οι αριθμοί οξειδώσεως στα άτομα που σημειώνονται με ένα βέλος στις ενώσεις:



47. Να χαρακτηρισθούν ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλογονοενώσεις, αμίνες ή αλκοόλες, οι ενώσεις:

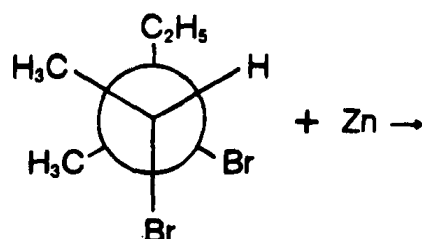
- α) 1,3-διχλωροβουτάνιο
 β) 2-χλωρο-2-μεθυλο-1-βουτανόλη
 γ) γλυκερίνη
 δ) βενζυλοβρωμίδιο
 ε) αιθυλοκυκλοπεντυλαμίνη

48. Να γραφούν οι αντιδράσεις που ακολουθούν και να καθορισθεί ο τύπος αντιδράσεως που ανήκει η κάθε μια.

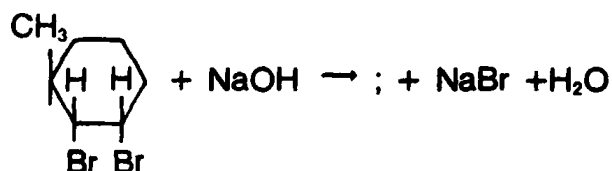


- α) κυκλοπεντένιο + βρώμιο $\rightarrow$
 β) φαινυλο-*t*-βουτυλοχλωρομεθάνιο + NaOH $\rightarrow$
 γ) τετραμεθυλομεθάνιο + χλώριο $\xrightarrow{h\nu}$
 δ) βενζόλιο + πυκνό $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ $\rightarrow$

49. Ποια είναι τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την αντίδραση;



50. Να γραφούν τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την προσθήκη 1 mol βρωμίου σε ένα mol 1,3-κυκλοεξαδιενίου.
51. Ποια από τις παρακάτω ενώσεις εμφανίζεται σαν ζεύγος εναντιομερών; Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι.
- α) *cis*-1,2-διχλωροκυκλοπεντάνιο
 β) *trans*-1,2-διχλωροκυκλοπεντάνιο
 γ) *trans*-1,4-διϋδροξυκυκλοεξάνιο
52. Να γραφούν οι αντιδράσεις ενός παραδείγματος πολυμερισμού (π.χ. μιας ολεφίνης).
53. Να αναφερθούν οι σημαντικότερες διαφορές που έχουν ως προς τη χημική συμπεριφορά το βενζόλιο και ένα συζυγές διένιο.
54. Ποια προϊόντα αποσπάσεως προκύπτουν κατά την αντίδραση;



55. Πώς είναι δυνατόν να γίνει η σύνθεση
- α) βενζυλαμίνης από τολουόλιο
 β) 1,2-κυκλοεξανοδιόλης από κυκλοεξένιο
 γ) ανιλίνης από βενζόλιο



56. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις γράφοντας τις ενώσεις με τους συντακτικούς των τύπους.

α) ανιλίνη + οξικός ανυδρίτης $\rightarrow$

β) φαινόλη + μεθυλοϊωδιδίο $\xrightarrow{\text{NaOH}}$

γ) 1,2,4,5-τετραμεθυλοβενζόλιο + πυκν. HNO_3 /πυκν. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

δ) βενζαλδεΐδη + μεθανόλη (περίσσεια) $\xrightarrow{\text{H}^+}$

ε) 2-βουτανόνη + υδροξυλαμίνη $\xrightarrow{\text{H}^+}$

57. Να γραφεί αναλυτικά η παρακάτω εξίσωση οξειδοαναγωγής

υδροκινόννη + διχρωμικό νάτριο $\xrightarrow{\text{οξύ}}$

58. Ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι αντίδραση οξειδοαναγωγής; Να γραφούν στα αντιδρώντα και προϊόντα οι αριθμοί οξειδώσεως των ατόμων των χαρακτηριστικών ομάδων που οξειδώνονται ή ανάγονται,

α) κυκλοπεντένιο $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ trans-1,2-διβρωμοκυκλοπεντάνιο

β) βενζόλιο $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ νιτροβενζόλιο

γ) 1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ 2,4,6-τριμεθυλοβρωμοβενζόλιο

δ) αμμωνία + περίσσεια αιθυλοϊωδιδίου $\rightarrow$ τετρααιθυλοαμμωνιακό ιωδιδίο

59. Να καταταγούν με σειρά αυξανόμενης τιμής pK_a οι ενώσεις:

α) φαινόλη, p-νιτροφαινόλη, p-αμινοφαινόλη

β) βουτυρικό οξύ, α-νιτροβουτυρικό οξύ, β,β-διμεθυλοβουτυρικό οξύ, α-χλωροβουτυρικό οξύ

60. Αν σε 2,3-διβρωμο-2,3-διμεθυλοβουτάνιο επιδράσει Zn σχηματίζεται βρωμιούχος ψευδάργυρος και μια πτητική ένωση μοριακού τύπου C_6H_{12} , που δεν διαλύεται στο νερό. Σε ποια κατηγορία ενώσεων ανήκει αυτή και ποια είναι η ονομασία της παραπάνω αντιδράσεως; Να σχεδιασθούν τα τροχιακά των σ- και π-δεσμών της ενώσεως αυτής και να καθορισθούν οι γωνίες δεσμών.



ΒΙΒΛΙΑ ΓΙΑ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΗ ΜΕΛΕΤΗ

1. Ν. Αλεξάνδρου, Α. Βάρβογλη
Μαθήματα Οργανικής Χημείας, Θεσσαλονίκη, 1973
2. Ν. Αλεξάνδρου
Γενική Οργανική Χημεία. Δομή - Φάσματα - Μηχανισμοί, Θεσσαλονίκη 1981.
3. Δ. Θεοδωροπούλου
Χημεία των Οργανικών Ενώσεων, Τόμοι Ι, ΙΙ, ΙΙΙ, Γάττα 1973, 1974, 1979.
4. R. Baumgarten
Organic Chemistry. A Brief Survey, The Ronald Press Company, New York, 1977.
5. H. Beyer
Lehrbuch der Organischen Chemie, 18. Auflage, Hirzel, Stuttgart, 1976.
6. H. R. Christen
Grundlagen der Organischen Chemie, Sauerlander, 4. Auflage, Aarau, 1977.
7. R. Morrison, R. Boyd
Organic Chemistry, 4th Ed., Allyn-Bacon, Boston 1983.
8. Organikum
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.



ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

- αζουλένιο, 85
 αιθανόλη, 95
 αιθέρες, 98
 αιθεροϋπεροξειδία, 99
 ακετάλη, 117
 ακεταλδεϋδη, 113
 ακετόνη, 96, 113
 ακετυλένιο, 13, 14
 ακετυλενοδικαρβοξυλικό οξύ, 125
 ακρυλικό οξύ, 126
 αλανίνη, 133
 άλατα οξωνίου, 99
 άλατα πυρυλίου, 164
 αλειφατικές ενώσεις, 18
 αλδεϋδες, 113, 121
 αλκάνια, 18, 25
 αλκένια, 40
 αλκίνια, 40
 αλκοξειδία, 96
 αλκοόλες, 94
 αλκυαλογονίδια, 87, 94
 αλκυλοβενζόλια, 71
 αλλένιο, 65
 αλογονοκαρβοξυλικά οξέα, 132
 αλογόνωση, 32
 αμίδια, 127
 αμίνες, 100
 αμινοξέα, 132
 αναγωγή, 139
 ανάκλιντρο 30, 31
 αναστολέας αντιδράσεως 35, 64
 αναστροφή κατά Walden, 94
 ανθρακένιο, 71
 ανιλίνη, 110
 αντίδραση αποσπάσεως, 41, 92
 αντίδραση προσθήκης, 46, 62, 77, 115
 ανυδρίτες καρβοξυλικών οξέων, 127
 απεντοπισμένα ηλεκτρόνια, 60
 απόσπαση, 41, 92
 αρυαλογονίδια, 108
 αρωματικές αμίνες, 109
 αρωματικές ενώσεις, 70
 αρωματική υποκατάσταση, 78
 αρωματικότητα, 73
 ασπαραγινικό οξύ, 133
 ασύμμετρο άτομο άνθρακα, 89
 ατομικό τροχιακό, 3
 αυτοξειδωση, 34, 121
 βαλεριανικό οξύ, 126
 βαρβιτουρικό οξύ, 164
 βενζοφαινόνη, 113
 βενζαλδεϋδη, 113, 121
 βενζοϊκό οξύ, 125
 p-βενζοκινόνη, 109
 βενζόλιο, 70
 —, νίτρωση, σουλφούρωση, 81
 —, υδρογόνωση, 78



βενζυλική αλκοόλη, 95
 βεταΐνη, 134
 1,3-βουταδιένιο, 58, 62
 βουτυρικό οξύ, 126
 βρωμίωση αλκενίων, 46

γαλακτόζη, 118
 γέφυρα υδρογόνου, 126
 γεωμετρική ισομέρεια, 13
 γλουταμινικό οξύ, 133
 γλυκερίνη, 95
 γλυκίνη, 132
 γλυκόζη, 118
 γλυκόλη, 95

δεσμοί αξονικοί, 31
 —, ισημερινοί, 31
 δεσμός απλός, 7
 —, διπλός, 9
 —, τριπλός, 13
 δεσμικό επίπεδο, 3, 60
 δηλητήρια καταλύτη, 44
 διαμορφωμερή, 22
 διαμόρφωση ανακλίντρου, 30
 —, διαβαθμισμένη, 22
 —, εκλειπτική, 22
 —, λουτήρα, 30
 διένια, 57
 δικαρβοξυλικά οξέα, 132
 διοξάνη, 160
 διπολική ροπή, 26
 διφαινύλιο, 71

ειδική στροφική ικανότητα, 90
 εκκινητής αντιδράσεως, 34, 64
 ελεύθερες ρίζες, 9, 32, 76
 εναντιομερή, 89
 ενέργεια ενεργοποιήσεως, 45
 εστέρες, 127
 εστεροποίηση, 128

ηλεκτρόνια s, p, 2, 3
 ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια, 76
 ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκα-
 τάσταση, 78, 153
 ημιακετάλες, 117
 ημιανάκλιντρο, 50
 ημικετάλες, 118

θειοαιθέρες, 94, 99
 θειόλες, 94, 97
 θειοφαίνιο, 161
 θερμοδυναμικός έλεγχος, 63

ινδόλιο, 162
 ισοβουτάνιο, 18
 ισηλεκτρικό σημείο, 134
 ισομέρεια, γεωμετρική, 13
 ισομέρεια οπτική, 89
 —, cis, trans, 13
 ισομερείς ενώσεις, 19

καταλύτης, 43, 44, 110
 κανόνας Hückel, 75
 καρβανιόντα, 76
 καρβοκατιόντα, 76
 καρβονυλικές ενώσεις, 113
 καρβοξυλικά οξέα, 125
 —, ανυδρίτες, 127
 —, αλογονίδια, 127
 καταλυτική υδρογόνωση, 43, 78
 κατάσταση μεταβατική, 45, 80, 93
 κετάλες, 118
 κετοκαρβοξυλικά οξέα, 132
 κετόνες, 113
 κινητικός έλεγχος, 63
 κινολίνη, 164
 κουμουλένια, 58, 65
 κυκλοαλκάνια, 20
 κυκλοαλκένια, 50, 51
 κυκλοβουτάνιο, 20



κυκλοεξάνιο, 20
 κυκλοεξανόλη, 95
 κυκλοεξένιο, 43, 47, 72
 κυκλοπεντάνιο, 20
 κυκλοπροπάνιο, 20
 κυστεΐνη, 133

μαννόζη, 118
 μεθάνιο, 8, 18, 19
 μεθανόλη, 95
 μερκαπτάνες, 97
 μερκαπτιδία, 97
 μεσιτυλένιο, 72
 μεσομέρεια, 61
 μηχανισμός εστεροποίησης, 128
 —, ηλεκτρόφιλης αρω-
 ματικής υποκαταστάσεως, 79
 —, S_N1 , 92
 —, S_N2 , 92
 —, σχηματισμού ακετά-
 λης, 115-118
 —, σχηματισμού κετά-
 λης, 115-118
 —, υδρολύσεως εστέ-
 ρων, 129
 μοριακός τύπος, 20
 μυρμηκικό οξύ, 126

ναφθαλίνιο, 71
 ναφθόλη, 109
 νεοπεντάνιο, 18
 νικοτινικό οξύ, 163
 νιτροβενζόλιο, 81

ξυλόλιο, 71

ολεφίνες, 40
 ομόλογη σειρά, 19
 οξειδωση, 139
 οξικό οξύ, 125

οξίμες, 119
 οξύτητα, 148
 οπτική ισομέρεια, 89

πολυαιθυλένιο, 65
 πολυβινυλοχλωρίδιο, 65
 πολυμερισμός, 62, 64
 πολυστυρόλιο, 65
 προσθήκη -1,2, 63
 —, -1,4, 63
 —, σε αλδεΐδες και κε-
 τόνες, 115, 154
 —, σε αλκένια, 43, 46

πυρένιο, 71
 πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, 76
 πυρηνόφιλη υποκατάσταση, 91
 πυριδίνη, 162
 πυρύλιο, 162
 πυριμιδίνη, 162
 πυρογαλλόλη, 109
 πυροκατεχόλη, 109
 πυρρολιδίνη, 160
 πυρρόλιο, 161

ρακεμικό μίγμα, 89
 ρεσορκινόλη, 109

σάκχαρα, 118-119
 σαπωνοποίηση, 130
 σερίνη, 133
 σουλφίδια, 98
 σουλφόνες, 100
 σουλφονικά οξέα, 98
 σουλφοξείδια, 100
 σουλφούρωση, 81
 στερεοϊσομερείς ενώσεις, 13
 στερεοχημεία κυκλοαλκανίων, 28
 στυρόλιο, 65
 συζυγή διένια, 58
 συζυγική ενέργεια, 60



- συζυγιακό φαινόμενο, 60, 73
 σύμπλοκο σ. 79-82
- τάξη αντιδράσεως, 88
 τάση κατά Baeyer, 19
 τάση στρέψεως, 23, 29
 ταχύτητα αντιδράσεως, 87-88
 τετραϋδροφουράνιο, 160
 τολουόλιο, 71
 τροχιακά, ατομικά, 1, 3
 —, δεσμικά, 4
 —, αντιδεσμικά, 4
 —, μη δεσμικά, 4, 114
 —, μοριακά, 11, 59, 74, 60
 —, p, 3
 —, s, 2
 —, υβριδοποιημένα, 5, 7, 9, 13
 τύποι προβολής κατά Fischer, 90
 —, κατά Newman, 22
 τύποι συντονισμού, 61
 τυροσίνη, 133
- υδραζόνες, 120
 υδρογονάνθρακες ακόρεστοι, 40
 υδρογονάνθρακες κορεσμένοι, 40
 υδροκινόννη, 109
 υδροξυκαρβοξυλικά οξέα, 132
- φαινανθρένιο, 71
 φαινόλες, 108
 φαινόμενο επαγωγικό, 148
 —, συζυγιακό, 148, 150
 φαινυλδραζόνες, 120
 φλωρογλυκινόλη, 109
 φορμαλδεΰδη, 96, 113
 φρουκτόζη, 118
 φρουκτοπυρανόζη, 119
 φουράνιο, 161
 φουρφουράλη, 162
- χειρομορφία, 89
 χλωρίωση αλκανίων, 33
 χλωρίωση μεθανίου, 33
- ψευδο-αξονικός δεσμός, 50
 ψευδο-ισημερινός δεσμός, 50



Τυπώθηκε στο Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο με δαπάνη
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κ.Α. Πανεπιστημιακού Τυπογραφείου.

Copyright : Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η
λήψη φωτοαντιγράφων από το βιβλίο χωρίς τη γραπτή
άδεια του Τμήματος Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου
Ιωαννίνων και του συγγραφέα.

Διατίθεται και στο Βιβλιοπωλείο του Πανεπιστημίου
Ιωαννίνων, Δομπόλη, 451 10 Ιωάννινα τηλ. 21801.

ΔΙΑΝΕΜΕΤΑΙ ΔΩΡΕΑΝ στους φοιτητές.



παρατίθεται με αναλυτική περιγραφή στο παρόν
κατάλογο των βιβλίων.

Οι ενδιαφερόμενοι μπορούν να ενημερωθούν για τα
παραπάνω στοιχεία.

Παρατίθεται αναλυτική περιγραφή των βιβλίων.

Εάν πρόκειται για βιβλίο που είναι ή μπορεί να είναι
πολύτιμο, τότε οι ενδιαφερόμενοι μπορούν να
επικοινωνήσουν με τον αρμόδιο υπάλληλο για
περαιτέρω πληροφορίες.

Παρατίθεται με

αναλυτική

περιγραφή

των βιβλίων.

