

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ,
ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΝΕΟΛΑΙΑΣ

ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

οργανική χημεία

Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ



Οργανική Χημεία Γ' Λυκείου

Οργανική Χημεία, Γ΄ Λυκείου

Τα κείμενα του βιβλίου «Χημεία, Γ΄ Λυκείου» έχουν επιλεγεί από εκδόσεις της Υπηρεσίας Ανάπτυξης Προγραμμάτων (ΥΑΠ) της Β΄ και Γ΄ τάξης Λυκείου και έχουν προσαρμοστεί στις ανάγκες του νέου Αναλυτικού Προγράμματος της Γ΄ τάξης.

- «Οργανική Χημεία, Κατεύθυνσης, Γ΄ Ενιαίου Λυκείου» (2002).
Συγγραφική ομάδα: Κωνσταντία Ξυδά, Νάτια Παπαϊωάννου, Μιχάλης Νικολάου.
- Χημεία Β΄ και Γ΄ Λυκείου, Υποστηρικτικό υλικό (2018).

Συγγραφή:	Δημήτρης Δημητρίου, Β.Δ., καθηγητής Χημείας Μαρία Τσιερκέζου, καθηγήτρια Χημείας
Εποπτεία:	Χρυστάλλα Κουκουμά, Επιθεωρήτρια Χημείας
Σχεδιασμός Εξωφύλλου:	Έλενα Ηλιάδου, Λειτουργός Υπηρεσίας Ανάπτυξης Προγραμμάτων
Πληκτρολόγηση: Προγραμμάτων	Γαβριέλλα Φλουρή, Λειτουργός Υπηρεσίας Ανάπτυξης
Εικονογραφικό υλικό:	Αρχείο ΥΑΠ
Επιμέλεια Έκδοσης: Προγραμμάτων	Μαρίνα Άστρα Ιωάννου, Λειτουργός Υπηρεσίας Ανάπτυξης
Συντονισμός Έκδοσης: Προγραμμάτων	Δρ. Πέτρος Γεωργιάδης, Συντονιστής Υπηρεσίας Ανάπτυξης

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον κ. Ειρηναίο Κορομιά, Β.Δ. Χημείας, για τις υποδείξεις του στο περιεχόμενο του βιβλίου.

Α΄ Έκδοση 2020
Β΄ Έκδοση 2022
Γ΄ Έκδοση 2024

Εκτύπωση: ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ ΑΦΟΙ ΕΥΣΤΡΑΤΟΓΛΟΥ Ο.Ε.

© ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΝΕΟΛΑΙΑΣ
ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ISBN: 978-9963-54-376-2



Στο εξώφυλλο χρησιμοποιήθηκε ανακυκλωμένο χαρτί σε ποσοστό τουλάχιστον 50%, προερχόμενο από διαχείριση απορριμμάτων χαρτιού. Το υπόλοιπο ποσοστό προέρχεται από υπεύθυνη διαχείριση δασών.

Πρόλογος

Με ιδιαίτερη χαρά προλογίζω την Αναθεωρημένη Έκδοση του βιβλίου «Οργανική Χημεία Γ΄ Λυκείου», το οποίο αποτελεί αξιόλογο βήμα στην προσπάθεια για εκσυγχρονισμό του περιεχομένου των διδακτικών βιβλίων, αναβάθμιση του μαθήματος της Χημείας, καθώς και προώθηση των γενικών αρχών και στόχων της εκπαιδευτικής μεταρρύθμισης.

Όλες οι εκδόσεις της Χημείας τα τελευταία χρόνια βρίσκονται υπό συνεχή αξιολόγηση, διαμόρφωση και βελτίωση στη βάση της ανατροφοδότησης και των παρατηρήσεων, που προέρχονται από μάχιμους εκπαιδευτικούς.

Όλο το υλικό είναι εμποτισμένο με τον σύγχρονο τρόπο σκέψης και προσηλωμένο στην προαγωγή και στην ανάδειξη των βασικών δεξιοτήτων των μαθητών και των μαθητριών μας, οι οποίοι αποτελούν πρώτιστο μέλημά μας. Στόχος είναι η ανάπτυξη των αναγκαίων δεξιοτήτων και ικανοτήτων για συμμετοχή σε μία κοινωνία ενεργών και κριτικά σκεπτόμενων πολιτών, ώστε να διαμορφώσουν θετικές στάσεις και συμπεριφορές έναντι της επιστήμης. Το υλικό του βιβλίου συνδέεται με την καθημερινή ζωή, τη φύση και την εξέλιξη της επιστήμης και περιλαμβάνουν μεγάλη ποικιλία δραστηριοτήτων και εκπαιδευτικών μέσων (κείμενα, πειράματα, εικόνες, εννοιολογικούς χάρτες, γραφικές παραστάσεις, συνδυαστικές ασκήσεις, κ.ά.), τα οποία βοηθούν τους μαθητές και τις μαθήτριες να αναπτύξουν δεξιότητες, ικανότητες, στάσεις και συμπεριφορές που απαιτούνται στη σημερινή μας κοινωνία. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο πείραμα που αποτελεί ένα απαραίτητο εργαλείο της επιστήμης της Χημείας και συμβάλλει στο να αγαπήσουν οι μαθητές και οι μαθήτριες το μάθημα της Χημείας και να αποκτήσουν τις βασικές γνώσεις και ικανότητες της επιστημονικής διερεύνησης.

Ευχαριστώ θερμά όλους τους συντελεστές της παρούσας έκδοσης, εκπαιδευτικούς και επιθεωρήτριες. Τέλος ευχαριστώ την Υπηρεσία Ανάπτυξης Προγραμμάτων που είχε την ευθύνη για την έκδοση του βιβλίου αυτού.

Δρ Κυπριανός Δ. Λούης

Διευθυντής Μέσης Γενικής Εκπαίδευσης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1	Οργανική Χημεία	14
1.2	Σύσταση και δομή των οργανικών ενώσεων	16
1.2.1	Στοιχειακή Ανάλυση	16
1.2.1.1	Ποιοτική ανάλυση	16
1.2.1.2	Ποσοτική ανάλυση	17
1.2.1.2.1	Εμπειρικός τύπος	17
1.2.1.2.2	Μοριακός τύπος	18
1.2.2	Προσδιορισμός της μοριακής μάζας αέριας οργανικής ένωσης	19
1.2.3	Προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων	20
1.2.4	Προσδιορισμός Συντακτικού τύπου οργανικής ένωσης	20
1.3	Διέγερση, υβριδισμός και χημικοί δεσμοί του ατόμου του άνθρακα	22
1.3.1	Διέγερση	22
1.3.2	Ο υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα	23
1.3.2.1	Υβριδισμός sp^3 του ατόμου του άνθρακα	24
1.3.2.2	Υβριδισμός sp^2 του ατόμου του άνθρακα	24
1.3.2.3	Υβριδισμός sp του ατόμου του άνθρακα	24
1.3.3	Σχηματισμός χημικών δεσμών - Επικάλυψη υβριδικών τροχιακών	26
1.3.3.1	Απλός δεσμός	27
1.3.3.2	Διπλός δεσμός	29
1.3.3.3	Τριπλός δεσμός	30
1.4	Τάξη των ατόμων άνθρακα	31
1.5	Κατάταξη των οργανικών ενώσεων	32
1.5.1	Κατάταξη με κριτήριο τη μορφή ανθρακοαλυσίδας	32
1.5.2	Κατάταξη με κριτήριο το είδος δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα	33
1.5.3	Κατάταξη με κριτήριο τη χαρακτηριστική ομάδα	34
1.6	Ομόλογες σειρές	36
1.7	Ονοματολογία οργανικών ενώσεων με βάση τους κανόνες της IUPAC	41
1.7.1	Γενικοί κανόνες ονοματολογίας	41
1.7.1.1	Κυρίως Όνομα	41
1.7.1.2	Πρόθεμα	43
1.7.1.3	Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα για σκοπούς ονοματολογίας	45
1.7.1.4	Ονοματολογία με βάση τις κύριες ομόλογες σειρές	47
1.7.2	Ιδιαίτεροι κανόνες ονοματολογίας για Εστέρες, Νιτρίλια και Ακυλαλογονίδια	49
1.7.2.1	Εστέρες	49
1.7.2.2	Νιτρίλια	50
1.7.2.3	Αλκανοϋλοαλογονίδια ή ακυλαλογονίδια	50
1.8	Ισομέρεια	51
1.8.1	Συντακτική Ισομέρεια	51
1.8.2	Στερεοϊσομέρεια	52
1.8.2.1	Γεωμετρική ισομέρεια (cis-trans ισομέρεια)	52
1.8.2.2	Οπτική ισομέρεια	53
1.9	Διαμοριακές δυνάμεις	56
1.9.1	Εισαγωγή	56
1.9.2	Διαμοριακές δυνάμεις διασποράς (London ή Στιγμαίων ή Παροδικών διπόλων)	57
1.9.3	Διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου	60
1.9.4	Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου	61
1.9.5	Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών	62
1.9.5.1	Επίδραση στη φυσική κατάσταση	62
1.9.5.2	Επίδραση στο σημείο ζέσεως	63
1.9.5.3	Επίδραση στη διαλυτότητα	64
1.9.5.3.1	Ο διαλύτης είναι πολικός	65

1.9.5.3.2	Ο διαλύτης είναι απολικός	67
1.9.5.4	Επίδραση στην πτητικότητα	68
1.10	Φασματοσκοπικές τεχνικές	69
1.10.1	Εισαγωγή	69
1.10.2	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (IR)	71
1.10.2.1	Εισαγωγή	71
1.10.2.2	Φάσματα IR	72
1.10.2.3	Ενδεικτικά Φάσματα IR	74
1.10.2.3.1	Καρβονυλικές ενώσεις (Αλδεΐδες-Κετόνες)	74
1.10.2.3.2	Αλκοόλες	76
1.10.2.3.3	Καρβοξυλικά οξέα	77
1.10.2.3.4	Εστέρες	78
1.10.2.3.5	Αλκανοϋλοχλωρίδια ή Ακυλοχλωρίδια	79
1.10.2.3.6	Νιτρίλια ή Αλκανονιτρίλια	79
1.10.3	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ¹ H-NMR	80
1.10.3.1	Εισαγωγή	80
1.10.3.2	Χαρακτηριστικά Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου	81
1.10.3.2.1	Ο αριθμός των κορυφών	82
1.10.3.2.2	Παράγοντας ολοκλήρωσης	84
1.10.3.2.3	Χημική μετατόπιση δ	85
1.10.3.2.4	Πολλαπλότητα σήματος- Σύζευξη (spin-spin splitting)	86
1.11	Μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων	94
1.11.1	Εισαγωγή	94
1.11.2	Ορισμοί-Έννοιες-Συμβολισμοί	94
1.11.3	Μηχανισμός αντίδρασης	95
1.11.3.1	Ομολυτική σχάση	95
1.11.3.2	Ετερολυτική σχάση	95
1.12	Νεότερες αντιλήψεις για τα οξέα και τις βάσεις	96
1.12.1	Οξέα-βάσεις κατά Brønsted-Lowry	96
1.12.2	Συζυγή ζεύγη	97
1.12.3	Οξέα-βάσεις κατά Lewis	98
1.13	Βασικές γνώσεις θερμοχημείας	99
1.13.1	Ενεργειακά διαγράμματα	99
1.13.1.1	Εξώθερμη αντίδραση	99
1.13.1.2	Ενδόθερμη αντίδραση	100
1.13.2	Ενεργειακή σταθερότητα	100
	Γενικές Ασκήσεις	103

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΛΚΑΝΙΑ

2.1	Αλκάνια	112
2.2	Ονοματολογία	112
2.3	Ισομέρεια	113
2.4	Φυσικές ιδιότητες	114
2.4.1	Φυσική κατάσταση	114
2.4.2	Σημείο ζέσεως	114
2.4.3	Πτητικότητα	114
2.4.4	Πυκνότητα	115
2.4.5	Διαλυτότητα	115
2.5	Χημικές ιδιότητες	117
2.5.1	Αντιδράσεις αλκανίων με χλώριο και βρώμιο	117
2.5.1.1	Ομολυτική υποκατάσταση αλκανίων με μηχανισμό ελευθέρων ριζών	118

2.5.2 Καύση	121
2.5.2.1 Τέλεια καύση	121
2.5.2.2 Ατελής καύση	121
2.6 Πετρέλαιο – Βενζίνη – Φυσικό αέριο	122
2.6.1. Πετρέλαιο	122
2.6.1.1 Κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου	122
2.6.2 Βενζίνη	124
2.6.3 Πυρόλυση	124
2.6.3.1 Σχάση της ανθρακοαλυσίδας	124
2.6.3.2 Αφυδρογόνωση	125
2.6.3.3 Ισομερείωση	125
2.6.3.4 Κυκλοποίηση	125
2.6.4 Το φυσικό αέριο	126
2.6.5 Βιοαέριο	126
2.6.6 Υγραέριο	126
2.7 Φασματοσκοπία IR και ¹H-NMR στα αλκάνια και στα αλογονοαλκάνια	127
2.7.1 Φασματοσκοπία IR	127
2.7.2 Φασματοσκοπία ¹ H-NMR	127
Γενικές Ασκήσεις	129

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΚΕΝΙΑ - ΑΛΚΙΝΙΑ

3.1 Αλκένια – Αλκίνια	136
3.2 Ονοματολογία	136
3.3 Ισομέρεια	138
3.4 Φυσικές ιδιότητες	139
3.5 Μέθοδοι παρασκευής	141
3.5.1 Παρασκευές αλκενίων	141
3.5.1.1 Αφυδάτωση αλκοολών	141
3.5.1.2 Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων	143
3.5.2 Παρασκευές Αλκινίων	144
3.5.2.1 Παρασκευή του αιθινίου με υδρόλυση του ανθρακασβεστίου	144
3.5.2.2 Παρασκευή αλκινίων από διαλογονίδια με διπλή αφυδραλογόνωση	145
3.6 Χημικές ιδιότητες	145
3.6.1 Αντιδράσεις προσθήκης	146
3.6.1.1 Προσθήκη υδρογόνου (καταλυτική υδρογόνωση)	147
3.6.1.2 Προσθήκη αλογόνου	149
3.6.1.3 Προσθήκη υδραλογόνου	151
3.6.1.3.1 Μηχανισμός ετερολυτικής ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια	153
3.6.1.4 Προσθήκη νερού	155
3.6.2 Αντιδράσεις οξειδωσης	156
3.6.2.1 Καύση	157
3.6.2.2 Επίδραση οξειδωτικών ουσιών (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$)	158
3.6.3 Αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης	160
3.6.4 Αντιδράσεις υποκατάστασης ακετυλενικού υδρογόνου	161
3.6.4.1 Υποκατάσταση από κατιόντα Ag^+	162
3.7 Αλκαδιένια	163
3.8 Καουτσούκ	163

Γενικές Ασκήσεις	165
-------------------------	------------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

4.1	Αρωματικές ενώσεις	176
4.2	Δομή του βενζολίου	176
4.2.1	Ιστορική αναδρομή	176
4.2.1.1	Αδυναμίες της δομής Kekulé	177
4.2.2	Σύγχρονες αντιλήψεις για τη δομή του βενζολίου	179
4.2.2.1	Θεωρία των μοριακών τροχιακών	180
4.2.2.2	Θεωρία του συντονισμού	181
4.2.3	Αρωματικός χαρακτήρας	182
4.3	Ταξινόμηση των αρωματικών υδρογονανθράκων	183
4.3.1	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	183
4.3.1.1	Αρένια	183
4.3.1.2	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες με συμπυκνωμένους πυρήνες	184
4.4	Ονοματολογία των αρωματικών ενώσεων	185
4.4.1	Ονοματολογία των παραγώγων του βενζολίου	185
4.4.1.1	Η θέση του υποκαταστάτη στα μονοϋποκατεστημένα βενζόλια	187
4.4.1.2	Η θέση των υποκαταστάτων στα διϋποκατεστημένα βενζόλια	188
4.4.1.3	Η θέση των υποκαταστάτων στα πολυϋποκατεστημένα βενζόλια	189
4.4.2	Ονοματολογία Αρυλίων	191
4.4.3	Ονοματολογία παραγώγων βενζολίου με χαρακτηριστικές ομάδες	192
4.5	Βενζόλιο	193
4.5.1	Εργαστηριακές μέθοδοι παρασκευής	193
4.5.1.1	Αποκαρβοξυλίωση του βενζοϊκού νατρίου	193
4.5.1.2	Τριμερισμός του αιθινίου	193
4.5.2	Χημικές ιδιότητες του βενζολίου	193
4.5.2.1	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης	194
4.5.2.1.1	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης – Αλογόνωση	194
4.5.2.1.2	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης – Νίτρωση	195
4.5.2.1.3	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης – Friedel-Crafts	196
4.5.2.2	Καύση βενζολίου	198
4.6	Παράγωγα του βενζολίου	199
4.6.1	Χημικές ιδιότητες παραγώγων Βενζολίου (υποκατεστημένος αρωματικός πυρήνας)	199
4.6.1.1	Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση - δεύτερος υποκαταστάτης	199
4.6.1.1.1	Όρθο και πάρα κατευθυντές (Δότες ηλεκτρονίων)	200
4.6.1.1.2	Μέτα κατευθυντές (Δέκτες ηλεκτρονίων)	201
4.7	Μεθυλοβενζόλιο (Τολουόλιο)	202
4.7.1	Φυσικές ιδιότητες	202
4.7.2	Εργαστηριακή μέθοδος παρασκευής	202
4.7.3	Χημικές ιδιότητες	202
4.7.3.1	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης	202
4.7.3.1.1	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης – Αλογόνωση	202
4.7.3.1.2	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης - Νίτρωση	203
4.7.3.1.3	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης-Friedel-Crafts	204
4.7.3.2	Αντιδράσεις πλευρικής αλυσίδας	205
4.7.3.2.1	Αντιδράσεις ομολυτικής υποκατάστασης υδρογόνου της πλευρικής αλυσίδας	205
4.7.3.2.2	Αντιδράσεις οξειδωσης της πλευρικής αλυσίδας	207
4.7.3.2.3	Αντιδράσεις καύσης	210
4.8	Μερικά παραδείγματα άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων	211
4.8.1	Στυρόλιο ή βινυλοβενζόλιο (φαινυλαιθένιο)	211
4.8.2	Ξυλόλια (διμεθυλοβενζόλια)	211
4.8.3	Ναφθαλίνο	211
4.8.4	Αφρώδης πολυστερίνη	212
4.9	Φασματοσκοπία IR και ¹H-NMR στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες	213
4.9.1	Φασματοσκοπία IR	213
4.9.2	Φασματοσκοπία ¹ H-NMR	213

4.10 Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση του αρωματικού πυρήνα	217
4.6.1.1 Μηχανισμός αλογόνωσης του βενζολικού πυρήνα	218
4.6.1.2 Μηχανισμός αλκυλίωσης του βενζολικού πυρήνα	218
4.6.1.3 Μηχανισμός ακυλίωσης του βενζολικού πυρήνα	219
4.6.1.4 Μηχανισμός νίτρωσης του βενζολικού πυρήνα	220
Γενικές Ασκήσεις	221

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΥΔΡΟΞΥΕΝΩΣΕΙΣ

5.1 Υδροξυενώσεις	230
5.2 Ταξινόμηση των υδροξυενώσεων	231
5.2.1 Αριθμός υδροξυλίων στο μόριό τους	231
5.2.2 Τάξη του ατόμου του άνθρακα με το οποίο είναι ενωμένο το υδροξύλιο	231
5.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα	231
5.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας	232
5.3 Ονοματολογία	232
5.4 Ισομέρεια	233
5.5 Φυσικές ιδιότητες	234
5.5.1 Φυσική κατάσταση	234
5.5.2 Σημείο ζέσεως	235
5.5.2.1 Μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας	235
5.5.2.2 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας (μοριακή γεωμετρία)	236
5.5.3 Πτητικότητα	237
5.5.4 Πυκνότητα	237
5.5.5 Διαλυτότητα των αλκοολών στο νερό	237
5.6 Μέθοδοι παρασκευής	240
5.6.1 Ενυδάτωση αλκενίων	240
5.6.2 Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων	241
5.6.3 Αναγωγή καρβοξυλικών οξέων	242
5.6.4 Υδρόλυση εστέρων	242
5.6.4.1 Όξινη υδρόλυση εστέρων	243
5.6.4.2 Αλκαλική υδρόλυση εστέρων ή σαπωνοποίηση	243
5.6.5 Υδρόλυση μονοαλογονιδίων (αλκυλαλογονιδίων)	244
5.7 Χημικές ιδιότητες	247
5.7.1 Αντιδράσεις του υδροξυλίου	247
5.7.1.1 Σχάση του δεσμού O-H	247
5.7.1.1.1 Ιοντισμός στο νερό	248
5.7.1.1.2 Αντίδραση με τα μέταλλα νάτριο και κάλιο	248
5.7.1.1.3 Εστεροποίηση	249
5.7.1.2 Σχάση του δεσμού C – OH	251
5.7.1.2.1 Αντίδραση με τα υδραλογόνα	251
5.7.1.2.2 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο	252
5.7.2 Αντιδράσεις συμμετοχής της ανθρακοαλυσίδας	253
5.7.2.1 Αφυδάτωση αλκοολών	253
5.7.2.2 Αλογονοφορμική αντίδραση	254
5.7.2.3 Οξειδωση των αλκοολών	254
5.7.2.3.1 Τέλεια και ατελής καύση	254
5.7.2.3.2 Οξειδωση αλκοολών με ισχυρές οξειδωτικές ουσίες	255
5.7.2.4 Εύρεση συντελεστών σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής οργανικών ενώσεων	257
5.8 Μονογραφία της αιθανόλης	259
5.9 Φασματοσκοπία IR και ¹H-NMR	261
5.9.1 Φασματοσκοπία IR	261
5.9.2 Φασματοσκοπία ¹ H-NMR	261
5.10 Χρήσεις των αλκοολών	262
5.11 Πολυσθενείς αλκοόλες	264

5.11.1 Γλυκόλη και γλυκερίνη	264
5.11.2 Πολυυδροξυλικές ενώσεις στα καλλυντικά	264
5.11.3 Νιτρογλυκερίνη	265
5.12 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων S_N1 και S_N2	266
5.12.1 Εισαγωγή	266
5.12.2 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S _N 1	266
5.12.3 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S _N 2	267
Γενικές Ασκήσεις	269

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

6.1 Καρβονυλικές ενώσεις	276
6.2 Δομή του καρβονυλίου	278
6.3 Ονοματολογία	279
6.4 Ισομέρεια	280
6.5 Φυσικές ιδιότητες	281
6.5.1 Φυσική κατάσταση	281
6.5.2 Σημείο ζέσεως	281
6.5.3 Πτητικότητα	282
6.5.4 Διαλυτότητα	282
6.5.5 Πυκνότητα	283
6.5.6 Οσμή	283
6.6 Μέθοδοι παρασκευής	284
6.6.1 Οξειδωση αλκενίων	284
6.6.2 Ενυδάτωση αλκινίων	284
6.6.3 Οξειδωση των αλκοολών	285
6.6.4 Ακυλίωση Friedel-Crafts	285
6.7 Χημικές ιδιότητες	286
6.7.1 Αντιδράσεις του καρβονυλίου	286
6.7.1.1 Αντιδράσεις προσθήκης	286
6.7.1.1.1 Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων	286
6.7.1.1.2 Προσθήκη υδροκυανίου, HCN	287
6.7.1.2 Υποκατάσταση του οξυγόνου του καρβονυλίου	289
6.7.1.2.1 Αντίδραση με PCl ₅	289
6.7.2 Αντιδράσεις οξειδωσης	290
6.7.2.1 Τέλεια και ατελής καύση	290
6.7.2.2 Οξειδωση με ισχυρά οξειδωτικά	290
6.7.2.3 Οξειδωση με ήπια οξειδωτικά	291
6.7.2.3.1 Οξειδωση με Tollens	291
6.7.2.3.2 Οξειδωση με Fehling	292
6.7.2.3.3 Αυτοοξειδοαναγωγή (αντίδραση Cannizzaro)	293
6.7.3 Αντιδράσεις ανθρακοαλυσίδας	294
6.7.3.1 Αλογονοφορμική αντίδραση	294
6.7.3.2 Αντίδραση με 2,4-δινιτροφαινυλυδραζίνη	294
6.8 Φασματοσκοπία IR και ¹H-NMR	295
6.8.1 Φασματοσκοπία IR	295
6.8.2 Φασματοσκοπία ¹ H-NMR	295
6.9 Άλλες καρβονυλικές ενώσεις	295
6.9.1 Πολυμεθανάλη	295
6.9.2 Βακελίτης και ρητίνη	295
6.6.3 Εντομοκτόνο DDT	296
Γενικές Ασκήσεις	297

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

7.1	Καρβοξυλικές ενώσεις	306
7.2	Ταξινόμηση των υδροξυενώσεων	307
	7.2.1 Αριθμός των καρβοξυλομάδων	307
	7.2.2 Παρουσία δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας (υποκατεστημένα οξέα)	307
	7.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα	307
	7.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας	307
7.3	Δομή του καρβοξυλίου	308
7.4	Ονοματολογία	309
7.5	Ισομέρεια	310
7.6	Φυσικές ιδιότητες	311
	7.6.1 Φυσική κατάσταση	311
	7.6.2 Σημείο ζέσεως	311
	7.6.3 Πτητικότητα	312
	7.6.4 Διαλυτότητα στο νερό	312
7.7	Μέθοδοι παρασκευής	313
	7.7.1 Οξειδωση	313
	7.7.1.1 Οξειδωση αλκενίων	313
	7.7.1.2 Οξειδωση αλκινίων	313
	7.7.1.3 Οξειδωση πρωτοταγών αλκοολών	313
	7.7.1.4 Οξειδωση αλδεϋδών	313
	7.7.2 Υδρόλυση Εστέρων	314
	7.7.2.1 Όξινη Υδρόλυση	314
	7.7.2.2 Αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση)	315
	7.7.3 Υδρόλυση νιτριλίων	315
	7.7.3.1 Όξινη Υδρόλυση	315
	7.7.3.2 Αλκαλική υδρόλυση	315
	7.7.4 Άλλες μέθοδοι παρασκευής	317
7.8	Όξινο Χαρακτήρας	318
	7.8.1 Ισχύς των καρβοξυλικών οξέων	318
	7.8.1.1 Εισαγωγή στο μόριο των οξέων υποκαταστατών που επηρεάζουν την οξύτητα	318
	7.8.1.1.1 Δότες ηλεκτρονίων	319
	7.8.1.1.2 Δέκτες ηλεκτρονίων	320
7.9	Χημικές ιδιότητες	322
	7.9.1 Ιοντισμός στο νερό	322
	7.9.2 Αντιδράσεις των υδατικών διαλυμάτων των οξέων	323
	7.9.2.1 Αντίδραση με μέταλλα	323
	7.9.2.2 Αντίδραση με τις βάσεις (εξουδετέρωση)	323
	7.9.2.2.1 Ογκομετρική ανάλυση	324
	7.9.2.3 Αντίδραση με τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα	325
	7.9.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής	326
	7.9.3.1 Τέλεια και ατελής καύση	326
	7.9.3.2 Οξειδωση	326
	7.9.3.2.1 Μεθανικό οξύ	326
	7.9.3.2.2 Αιθανοδιικό οξύ	327
	7.9.4 Αντιδράσεις αναγωγής	328
	7.9.5 Αντιδράσεις υποκατάστασης του υδροξυλίου	328
	7.9.5.1 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο	328
	7.9.5.2 Εστεροποίηση	329
7.10	Φασματοσκοπία IR και ¹H-NMR	331
	7.10.1 Φασματοσκοπία IR	331
	7.10.2 Φασματοσκοπία ¹ H-NMR	331
7.11	Όξινο Οξύ	332
7.12	Υδροξυοξέα	332
	7.12.1 Γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπανικό οξύ ή α-υδροξυπροπανικό οξύ)	332

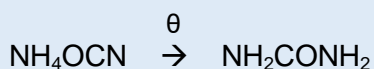
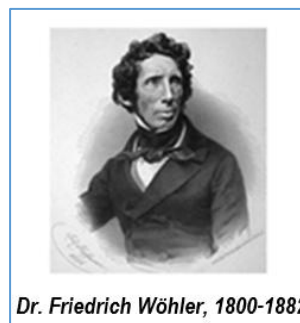
7.12.1.1 Φυσικές ιδιότητες	333
7.12.1.2 Οπτική ισομέρεια	333
7.12.1.3 Χημικές ιδιότητες	333
7.12.2 Τρυγικό οξύ	334
7.12.3 Κιτρικό οξύ	334
7.12.4 Μηλικό οξύ (2-υδροξυβουτανοδικό οξύ)	334
7.13 Σαπούνια και συνθετικά απορρυπαντικά	335
7.13.1 Σαπούνια	335
7.13.1.1 Απορρυπαντική δράση των σαπουνιών	335
7.13.1.2 Μειονεκτήματα των σαπουνιών	336
7.13.2 Συνθετικά απορρυπαντικά	336
7.13.2.1 Απορρυπαντική δράση των συνθετικών απορρυπαντικών	337
Γενικές ασκήσεις	339
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	345
ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ	346
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	347
Παράρτημα 1 Περιοδικός Πίνακας	347
Παράρτημα 2 Πίνακας Απορροφήσεων IR	348
Παράρτημα 3 Πίνακας Χημικών Μετατοπίσεων (δ) ¹ H-NMR	349
Παράρτημα 4 Κανόνας n+1	350

- 1.1 Οργανική Χημεία**
- 1.2 Σύσταση και δομή των οργανικών ενώσεων**
- 1.3 Διέγερση και υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα**
- 1.4 Τάξη των ατόμων άνθρακα**
- 1.5 Κατάταξη των οργανικών ενώσεων**
- 1.6 Ομόλογες σειρές**
- 1.7 Ονοματολογία οργανικών ενώσεων με βάση τους κανόνες της IUPAC**
- 1.8 Ισομέρεια**
- 1.9 Διαμοριακές δυνάμεις**
- 1.10 Φασματοσκοπικές τεχνικές**
- 1.11 Μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων**
- 1.12 Νεότερες αντιλήψεις για τα οξέα και τις βάσεις**
- 1.13 Βασικές γνώσεις θερμοχημείας**
 - Γενικές Ασκήσεις**



1.1 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Το γεγονός ότι μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνα δεν είχε παρασκευασθεί συνθετικά καμιά οργανική ένωση, είχε αποδοθεί στη λεγόμενη «ζωική δύναμη» (vis vitalis), την οποία πίστευαν ότι διέθεταν μόνο οι ζωντανοί οργανισμοί. Η θεωρία αυτή εγκαταλείφθηκε, όταν το 1828 ο Γερμανός χημικός Friedrich Wöhler παρασκεύασε συνθετικά την ουρία, με θερμική κατεργασία διαλυμάτων κυανικού αμμωνίου, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



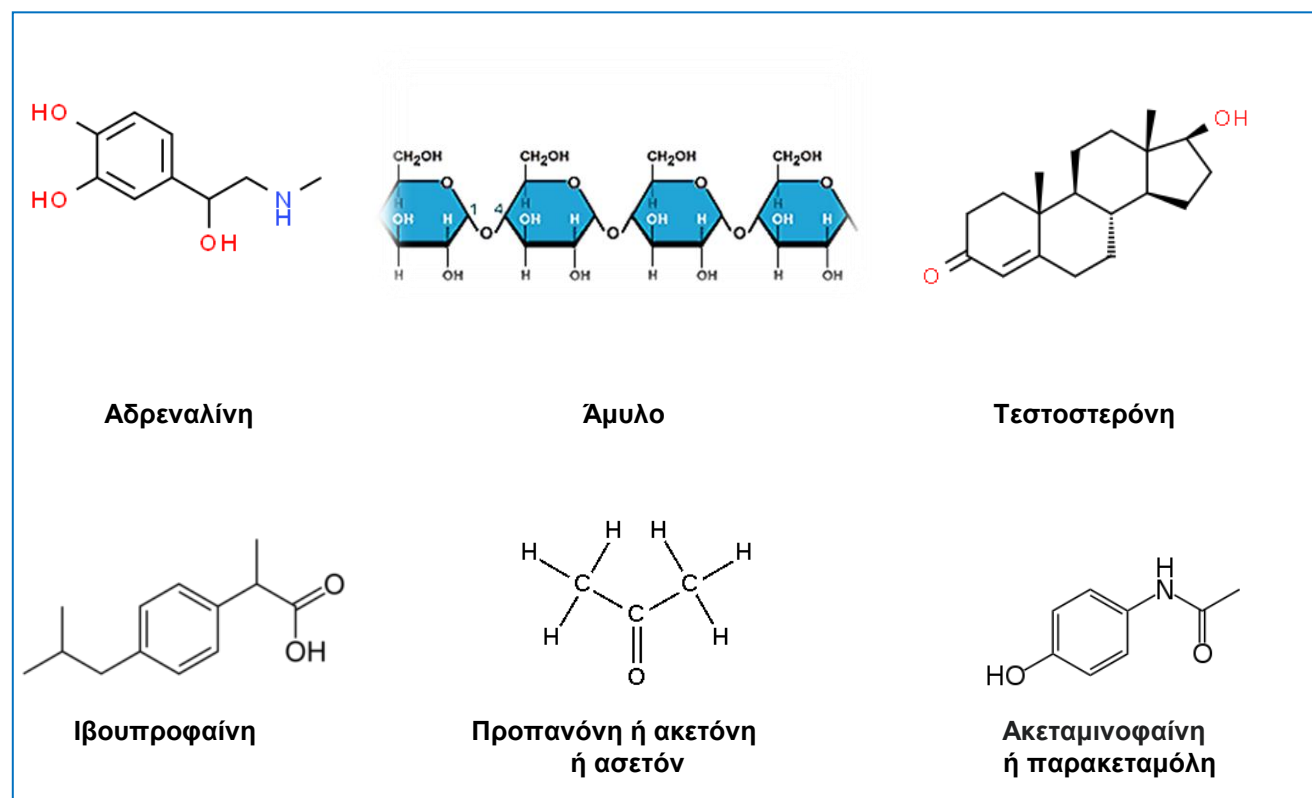
Η Οργανική Χημεία μελετά τις ενώσεις του άνθρακα, εκτός από τα οξειδιά του, το ανθρακικό οξύ και τα ανθρακικά άλατα, τα οποία μελετά η Ανόργανη Χημεία.

Ο διαχωρισμός της Οργανικής από την Ανόργανη Χημεία γίνεται για διδακτικούς λόγους, εξαιτίας του τεράστιου πλήθους και της εξαιρετικής σπουδαιότητας των οργανικών ενώσεων.

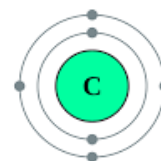
Οι οργανικές ενώσεις που είναι γνωστές σήμερα, ξεπερνούν τα οκτώ εκατομμύρια, ενώ κάθε χρόνο παρασκευάζονται χιλιάδες στα χημικά εργαστήρια.

Οργανικές ενώσεις όπως οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα λίπη, οι βιταμίνες, οι ορμόνες, τα νουκλεϊνικά οξέα, αποτελούν βασικά συστατικά των ζωντανών οργανισμών.

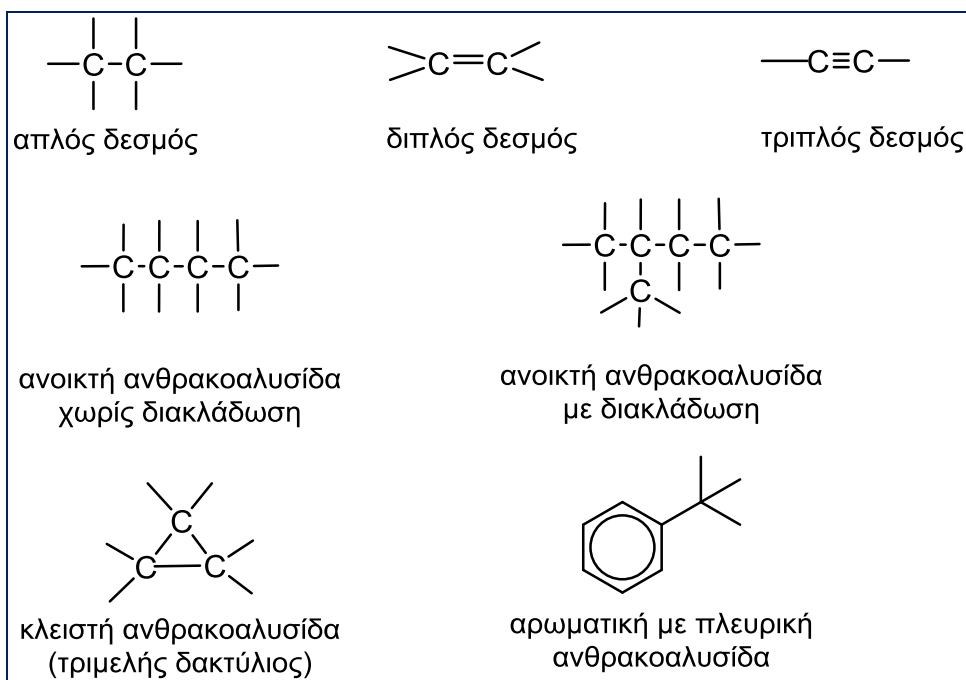
Ταυτόχρονα, σε όλους τους τομείς της ζωής και της δραστηριότητας του ανθρώπου, χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις που παρασκευάζονται συνθετικά, όπως καύσιμα, πλαστικά, απορρυπαντικά, χρώματα, αντισηπτικά, εντομοκτόνα, φάρμακα.



Η ιδιαιτερότητα του στοιχείου του άνθρακα να σχηματίζει μια τόσο τεράστια ποικιλία ενώσεων, οφείλεται στη ικανότητα του ατόμου του να σχηματίζει σταθερούς απλούς, διπλούς και τριπλούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα, καθώς και με άτομα άλλων χημικών στοιχείων.



Το γεγονός αυτό, καθώς και το τετρασθενές του ατόμου του άνθρακα, οδηγούν στον σχηματισμό ανθρακοαλυσίδων με πολύ μεγάλη ποικιλία στη μορφή και στο μέγεθος.



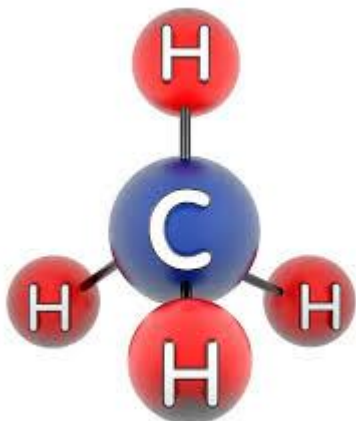
Οι οργανικές ενώσεις διαφέρουν από τις ανόργανες ενώσεις κυρίως ως προς τη συχνότητα εμφάνισης κάποιων φαινομένων.

Για παράδειγμα:

- οι περισσότερες οργανικές ενώσεις είναι μοριακές, ενώ οι περισσότερες ανόργανες είναι ιοντικές.
- το φαινόμενο της ισομέρειας είναι πολύ συνηθισμένο στις οργανικές ενώσεις, ενώ εμφανίζεται μεμονωμένα στις ανόργανες
- οι ανόργανες ενώσεις είναι γενικά σταθερότερες από τις οργανικές ενώσεις

1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Η χημική σύσταση των μορίων, όλων των οργανικών ενώσεων, περιλαμβάνει άτομα άνθρακα. Επιπρόσθετα, στη σύσταση των περισσότερων μορίων οργανικών ενώσεων, υπάρχει υδρογόνο και οξυγόνο, άζωτο και θείο, ενώ σε λιγότερα μόρια συναντάται ο φωσφόρος, τα αλογόνα και μέταλλα.



Ο άνθρακας σχηματίζει το μεθάνιο, CH_4 , με μοριακή μάζα $M_r = 16$, άλλα και τα νουκλεϊνικά οξέα, με μοριακή μάζα $M_r > 1.000.000$.

Για τον προσδιορισμό της σύστασης και της δομής μιας οργανικής ένωσης ακολουθείται η πιο κάτω διαδικασία:

- i. Απομόνωση και καθαρισμός της οργανικής ένωσης.
- ii. Στοιχειακή ανάλυση (ποιοτική και ποσοτική).
- iii. Προσδιορισμός της μοριακής μάζας (M_r).
- iv. Προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων.
- v. Ανίχνευση του είδους δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και της παρουσίας χαρακτηριστικών ομάδων.

Η πιο πάνω διαδικασία οδηγεί στην εύρεση του εμπειρικού τύπου (Ε.Τ.), του μοριακού τύπου (Μ.Τ.) και του συντακτικού τύπου (Σ.Τ.) μιας οργανικής ένωσης.

Σήμερα, η δομή των οργανικών μορίων προσδιορίζεται με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων, όπως η φασματοσκοπία μάζας, η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

1.2.1 Στοιχειακή Ανάλυση

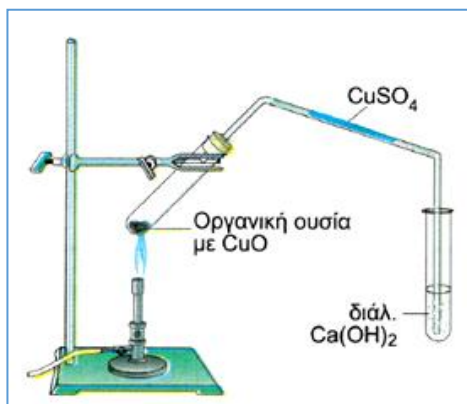
Μετά την απομόνωση μιας οργανικής ένωσης από άλλες χημικές ενώσεις ακολουθεί η στοιχειακή της ανάλυση. Η **στοιχειακή ανάλυση** μιας ένωσης είναι ποιοτική και ποσοτική και αποτελεί το σύνολο των εργασιών που γίνονται για τον προσδιορισμό της χημικής της σύστασης.

1.2.1.1 Ποιοτική ανάλυση

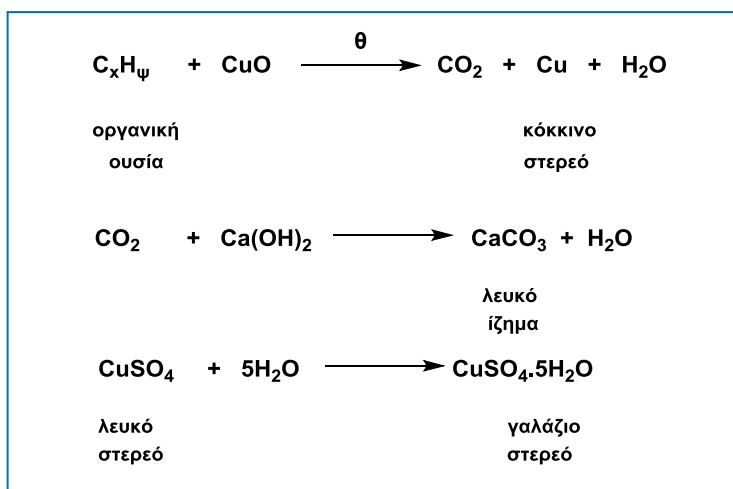
Η **ποιοτική** ανάλυση μιας ένωσης επιτρέπει την ανίχνευση της παρουσίας των συγκεκριμένων χημικών στοιχείων που αποτελούν τη χημική ένωση (π.χ. C, H, Br) ή των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ομάδων στην ένωση (π.χ. -OH). Ακολουθεί ως παράδειγμα η μέθοδος ανίχνευσης της παρουσίας ατόμων άνθρακα και υδρογόνου.

Στοιχειακή ανάλυση - Ανίχνευση άνθρακα και υδρογόνου

Η ανίχνευση του άνθρακα και του υδρογόνου σε μια οργανική ένωση βασίζεται στην πλήρη καύση της, κατά την οποία σχηματίζονται ως προϊόντα, διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 και νερό, H_2O . Το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 , ανιχνεύεται με διαυγές ασβεστόνερο, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ενώ το νερό με άνυδρο θειικό χαλκό (II), CuSO_4 .



Σχήμα 1.1 Συσκευή ανίχνευσης άνθρακα και υδρογόνου σε οργανική ένωση.



1.2.1.2 Ποσοτική ανάλυση

Η **ποσοτική ανάλυση** επιτρέπει τον προσδιορισμό της αναλογίας των ανιχνεύσιμων χημικών στοιχείων στην ένωση.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν, οδηγεί στην εύρεση της σύστασης μιας οργανικής ένωσης, από την οποία προσδιορίζεται ο εμπειρικός τύπος (Ε.Τ.) της οργανικής ένωσης.

Από τον εμπειρικό τύπο (Ε.Τ.) και τη μοριακή μάζα (M_r), προσδιορίζεται ο μοριακός τύπος (Μ.Τ.) της οργανικής ένωσης.

Σημειώνεται ότι για το οξυγόνο δεν υπάρχει ακριβής μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού, γι' αυτό η περιεκτικότητά του στην ένωση βρίσκεται ως η διαφορά των μαζών των υπόλοιπων στοιχείων από τη μάζα της ένωσης, που υποβλήθηκε σε ανάλυση.

1.2.1.2.1 Εμπειρικός τύπος (Ε.Τ.)

Ο **εμπειρικός τύπος** είναι ο πιο απλός χημικός τύπος και δείχνει την απλούστερη ακέραιη αναλογία των ατόμων των στοιχείων, που αποτελούν το μόριο της ένωσης.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Όλοι γνωρίζεται τη γλυκόζη ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), τον πιο άφθονο μονοσακχαρίτη στον πλανήτη γη.

Ποιοτική ανάλυση του μορίου της γλυκόζης δείχνει ότι αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.

Ποσοτική ανάλυση του μορίου της γλυκόζης δείχνει ότι η απλούστερη αναλογία των ατόμων των στοιχείων στο μόριο της γλυκόζης είναι ένα άτομο άνθρακα, προς δύο άτομα υδρογόνου, προς ένα άτομο οξυγόνου (1 άτομο C : 1 άτομα οξυγόνου : 2 άτομο υδρογόνου).

Αυτή η απλούστερη αναλογία των ατόμων των στοιχείων που αποτελούν την γλυκόζη, είναι ο Εμπειρικός τύπος (Ε.Τ.) της γλυκόζης.

Έτσι ο Ε.Τ. της γλυκόζης είναι CH_2O .

Ο ακριβής αριθμός των ατόμων του κάθε στοιχείου, που αποτελεί ένα μόριο της γλυκόζης, είναι $C_6H_{12}O_6$ (6 άτομα άνθρακα : 12 άτομα υδρογόνου : 6 άτομα οξυγόνου) και ορίζεται ως ο Μοριακός Τύπος (Μ.Τ.) της γλυκόζης.

1.2.1.2.2 Μοριακός τύπος (Μ.Τ.)

Ο **μοριακός τύπος** μιας ένωσης δείχνει τον ακριβή αριθμό των ατόμων του κάθε στοιχείου, που αποτελούν ένα μόριο.

Ο μοριακός τύπος και ο εμπειρικός τύπος μιας οργανικής ένωσης συνδέονται με τη σχέση:

$$\mathbf{M.T. = (E.T.)_v \quad \text{όπου } v = 1,2,3,\dots}$$

π.χ. Γλυκόζη E.T.: CH_2O , M.T.: $C_6H_{12}O_6$

$$\mathbf{M.T. = (E.T.)_v \quad C_6H_{12}O_6 = (CH_2O)_v \quad v=6}$$

Για την εύρεση του μοριακού τύπου (Μ.Τ.) μιας χημικής ένωσης, απαιτείται η μοριακή μάζα (Mr) και η εμπειρική μάζα της ένωσης, ώστε να υπολογιστεί το άγνωστο v (v=αριθμός ατόμων άνθρακα).

$$\mathbf{\text{Μοριακή μάζα} = v \times \text{Εμπειρική μάζα}}$$

π.χ. Γλυκόζη E.T.: CH_2O Εμπειρική μάζα (E.M.): $1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 30$

Δίνεται ότι: Mr (γλυκόζης) = 180

$$\mathbf{Mr = (E.M.) \cdot v \quad 180 = v \cdot 30 \quad v=6}$$

$$\mathbf{M.T. = (E.T.)_v \quad M.T. = (CH_2O)_6 \quad M.T.: C_6H_{12}O_6}$$

Σχετική Μοριακή μάζα (Mr) είναι ο καθαρός αριθμός που μας δείχνει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα ενός μορίου (χημικού στοιχείου ή χημικής ένωσης) από το 1/12 της μάζας του ατόμου του άνθρακα ^{12}C .

Παράδειγμα εμπέδωσης

Μια οργανική ένωση με μοριακή μάζα Mr=90 έχει E.T.: CH_2O .

Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. της ένωσης.

Απάντηση:

Εμπειρικός τύπος: (CH_2O)

Εμπειρική μάζα E.M.= $12 + (2 \cdot 1) + 16 = 30$

Εφόσον $(E.M.)_v = Mr$

$$30v = 90 \Rightarrow v = 3$$

M.T.= $(E.T.)_v$

M.T. = $(CH_2O)_3 = C_3H_6O_3$

M.T. : $C_3H_6O_3$

Άσκηση εμπέδωσης

1. Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. μιας οργανικής ένωσης που έχει Ε.Τ. CH_2 και $M_r = 56$
2. Στο Λυκοπένιο οφείλεται το κόκκινο χρώμα πολλών λαχανικών και φρούτων όπως είναι οι ντομάτες και το καρπούζι. Το Λυκοπένιο έχει Μ.Τ.: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ και $M_r=537$
 - (α) Να υπολογίσετε τον Εμπειρικό Τύπο (Ε.Τ.) του Λυκοπενίου.
 - (β) Να ερευνήσετε στο διαδίκτυο για την επίδραση του Λυκοπενίου στην υγεία του ανθρώπου.

1.2.2 Προσδιορισμός της μοριακής μάζας (M_r) αέριας οργανικής ένωσης

Η μέθοδος αυτή, εφαρμόζεται για αέριες χημικές ενώσεις ή ενώσεις που μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν.

Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι ένα mole μορίων, δηλαδή 6×10^{23} μορίων, οποιασδήποτε αέριας χημικής ένωσης καταλαμβάνει όγκο 22,4 L (22400 mL) σε κανονικές συνθήκες.

1 mol αέριας χημικής ένωσης αποτελείται από 6×10^{23} μόρια της χημικής ένωσης, ζυγίζει όσο η M_r της σε γραμμάρια και καταλαμβάνει όγκο 22,4 L, σε κανονικές συνθήκες (Κ.Σ. ή STP).

Οι κανονικές συνθήκες (Κ.Σ.) ή συνθήκες S.T.P. αντιστοιχούν σε θερμοκρασία, $\theta = 0^\circ\text{C}$ και πίεση, $P = 1 \text{ atm}$.

Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να υπολογίσετε για 0,5 mol H_2 σε κανονικές συνθήκες
 - (i) τη μάζα σε γραμμάρια,
 - (ii) τον αριθμό των μορίων και
 - (iii) τον όγκο σε λίτρα που καταλαμβάνει.

Απάντηση:

$$M_r(\text{H}_2) = 2$$

Σε Κανονικές Συνθήκες (Κ.Σ.):

1 mol H_2 ζυγίζει 2 g, αποτελείται από **6×10^{23} μόρια** και καταλαμβάνει όγκο **22,4 L** (Κ.Σ.)
Άρα 0,5 mol H_2 ζυγίζει 1 g, αποτελείται από 3×10^{23} μόρια και καταλαμβάνει όγκο 11,2 L (Κ.Σ.)

2. Να υπολογίσετε για 2 mol CH_4 σε κανονικές συνθήκες:
 - (i) τη μάζα σε γραμμάρια,
 - (ii) τον αριθμό των μορίων και
 - (iii) τον όγκο σε λίτρα που καταλαμβάνει.

Απάντηση:

$$M_r(\text{CH}_4) = 12 + 4(1) = 16$$

1 mol CH_4 ζυγίζει 16 g αποτελείται από **6×10^{23} μόρια** και καταλαμβάνει όγκο **22,4 L** σε Κ.Σ.
Άρα 2 mol CH_4 $\times 1 = 32 \text{ g}$ $\times 2 = 12 \times 10^{23}$ μόρια και $\times 3 = 44,8 \text{ L}$ σε Κ.Σ.

3. Να υπολογίσετε τη μοριακή μάζα μιας αέριας οργανικής ένωσης A, εάν είναι γνωστό ότι 150 mL της, μετρημένα σε κανονικές συνθήκες, έχουν μάζα 0,201 g.

Απάντηση:

Εφόσον τα 0,201 g της οργανικής ένωσης A έχουν όγκο 150 mL, σε Κ.Σ.

X=;

22400 mL (όγκος 1 mol σε Κ.Σ.)

X = 30 g (μάζα 1 mol της A)

Mr = 30

Άσκηση εμπέδωσης

Να υπολογίσετε τη Mr μιας αέριας οργανικής ένωσης, εάν τα 100 mL της ζυγίζουν 0,259 g, σε Κ.Σ.

1.2.3 Προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων

Οι φυσικές ιδιότητες μιας χημικής ένωσης, είναι ένα σύνολο χαρακτηριστικών της, όπως είναι η φυσική κατάσταση, η οσμή, το χρώμα και η διαλυτότητα σε πολικούς ή απολικούς διαλύτες.

Η μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων μιας οργανικής ένωσης, μπορεί να οδηγήσει σε περισσότερα συμπεράσματα όσον αφορά την οργανική ένωση. Συγκεκριμένα, μπορεί να διεξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη μοριακή μάζα (Mr), τη μορφή του μορίου και τη δομή ενός μορίου.

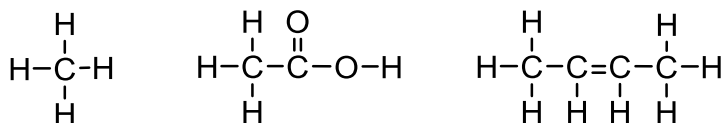
Οι οργανικές ενώσεις είναι γενικά ομοιοπολικές ενώσεις, με κάποιες εξαιρέσεις που είναι ιοντικές π.χ. αλκοξειδία μετάλλων, άλατα των καρβοξυλικών οξέων. Πέρα από το είδος του χημικού δεσμού (ιοντικός/ομοιοπολικός), οι φυσικές ιδιότητες μιας ομοιοπολικής οργανικής ένωσης καθορίζονται από την πιθανή παρουσία χαρακτηριστικής ομάδας (π.χ. -OH) στο μόριο, την πιθανή παρουσία πολλαπλού δεσμού (π.χ. CH₂=CH₂), τη μοριακή μάζα (Mr) και τη μορφή της ανθρακοαλυσίδας. Περισσότερες σχετικές πληροφορίες θα εξετάσουμε στην τρέχουσα ενότητα αλλά και στις ενότητες που ακολουθούν.

1.2.4 Προσδιορισμός Συντακτικού Τύπου (Σ.Τ.) οργανικής ένωσης

Αφού γίνουν γνωστά από την ποιοτική στοιχειακή ανάλυση τα στοιχεία που αποτελούν μια οργανική ένωση και μέσω της ποσοτικής ανάλυσης εξακριβωθεί η ακριβής αναλογία των ατόμων του μορίου της οργανικής ένωσης (π.χ. ο Μ.Τ. του μορίου της γλυκόζης είναι C₆H₁₂O₆), τότε, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί ο τρόπος που είναι συνδεδεμένα τα άτομα μεταξύ τους, για εύρεση του συντακτικού τύπου (Σ.Τ.).

Ο **συντακτικός τύπος (Σ.Τ.)** μιας οργανικής ένωσης δείχνει τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων στο μόριο της ένωσης. Ο Σ.Τ. απεικονίζει τους πολλαπλούς δεσμούς και τις πιθανές χαρακτηριστικές ομάδες που συνθέτουν την οργανική ένωση.

Παραδείγματα εμπέδωσης



Πολλαπλός δεσμός: Σε ένα μόριο οργανικής ένωσης πιθανόν να υπάρχει ένας ή και περισσότεροι πολλαπλοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα (διπλός >C=C< ή τριπλός –C≡C–). Η παρουσία πολλαπλού δεσμού στην οργανική ένωση προσδίδει χαρακτηριστικές χημικές ή/και φυσικές ιδιότητες στην ένωση.

Σημείωση: Πολλαπλός δεσμός μπορεί να παρατηρηθεί επίσης, μεταξύ ατόμων άνθρακα και άλλων στοιχείων π.χ. >C=O, –C≡N.

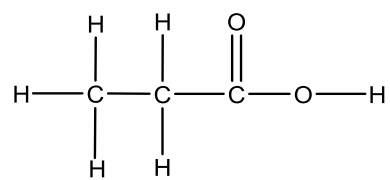
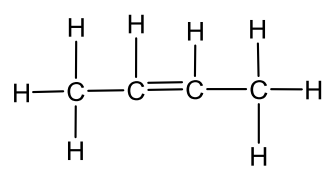
Χαρακτηριστική ομάδα: Σε ένα μόριο οργανικής ένωσης πιθανόν να υπάρχει μία ή και περισσότερες από μία χαρακτηριστικές ομάδες. Χαρακτηριστική ομάδα είναι άτομο ή άτομα με συγκεκριμένη σύνδεση (δεσμούς). Η χαρακτηριστική ομάδα προσδίδει χαρακτηριστικές χημικές ή/και φυσικές ιδιότητες στην ένωση (π.χ. –OH, –COOH, >C=O, –Br).

Σε μια οργανική ένωση, η ανίχνευση της παρουσίας μιας χαρακτηριστικής ομάδας ή ενός πολλαπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, επιτυγχάνεται με τη βοήθεια συγκεκριμένων αντιδραστηρίων. Η οργανική ένωση, λόγω της παρουσίας της χαρακτηριστικής ομάδας ή του πολλαπλού δεσμού, αντιδρά με το συγκεκριμένο αντιδραστήριο και δίνει εμφανές αποτέλεσμα, μέσω του οποίου εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με το είδος του δεσμού ή την χαρακτηριστική ομάδα που έχει στο μόριο της.

Η απεικόνιση της δομής ενός μορίου με ακρίβεια, ώστε να παρουσιάζεται ο τρόπος σύνδεσης των ατόμων που το αποτελούν (δεσμοί και χαρακτηριστικές ομάδες), επιτυγχάνεται με τη γραφή του **αναλυτικού ή αναπτυγμένου συντακτικού τύπου**.

Ωστόσο, λόγω χρόνου και χώρου, χρησιμοποιείται συνήθως ο **συμπυκνμένος συντακτικός τύπος (σ.Σ.Τ.)**.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Αναλυτικός ή αναπτυγμένος Συντακτικός Τύπος	Συμπυκνμένος Συντακτικός Τύπος
	CH ₃ CH ₂ COOH
	CH ₃ CH=CHCH ₃

1.3 ΔΙΕΓΕΡΣΗ, ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

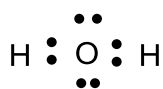
Όπως αναφέρεται στην αρχή του βιβλίου, το άτομο του άνθρακα έχει την ιδιαιτερότητα να σχηματίζει μια τεράστια ποικιλία χημικών ενώσεων, λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει σταθερούς απλούς, διπλούς και τριπλούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα, καθώς και με άτομα άλλων χημικών στοιχείων.

Πώς εξηγείται αυτή η ικανότητα του ατόμου του άνθρακα να σχηματίζει:

- (α) τέσσερις (4) ισοδύναμους δεσμούς π.χ. μόριο μεθανίου, CH_4
(β) διπλούς ή τριπλούς δεσμούς, π.χ. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$

1.3.1 Διέγερση του ατόμου του άνθρακα

Σύμφωνα με τη **Θεωρία του Δεσμού Σθένους**, ένα άτομο μπορεί να σχηματίσει αριθμό ομοιοπολικών δεσμών, ο οποίος είναι ίσος με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων της εξωτερικής του στιβάδας. Για παράδειγμα στο μόριο του νερού, το οξυγόνο έχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια και σχηματίζει δύο ομοιοπολικούς δεσμούς με άτομα υδρογόνου:



Βασικές Αρχές της Θεωρίας Δεσμού Σθένους

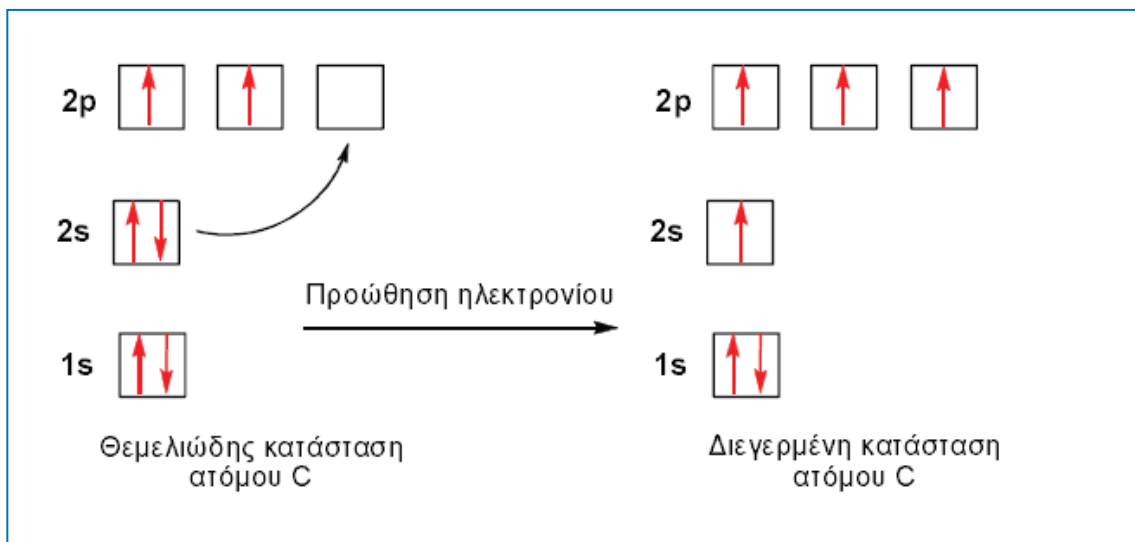
1. Κατά την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τα τροχιακά της στιβάδας σθένους του ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου ατόμου.
2. Εάν στο κάθε άτομο, το τροχιακό που συμμετέχει στην επικάλυψη έχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε μεταξύ των δύο ατόμων, ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin ($\downarrow\uparrow$) δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη δεσμού (ομοιοπολικού δεσμού) ανάμεσά τους.
3. Όσο μεγαλύτερος ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών τόσο μεγαλύτερη η ισχύς του ομοιοπολικού δεσμού.

Μελετώντας την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του άνθρακα στη θεμελιώδη κατάσταση ($1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$) παρατηρούμε πως το άτομο του άνθρακα περιέχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια. Επομένως, θα αναμέναμε ο άνθρακας να σχηματίζει δύο ομοιοπολικούς δεσμούς και η απλούστερη χημική ένωση μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου να είναι η CH_2 , η οποία όμως δεν είναι δυνατή. Το άτομο του άνθρακα για να ευγενοποιηθεί (αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων) σχηματίζει ενώσεις με τέσσερις (4) ομοιοπολικούς δεσμούς (CH_4), άρα έχει τέσσερα (4) μονήρη ηλεκτρόνια.

Η δυνατότητα του ατόμου του άνθρακα να έχει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια κατά τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών εξηγείται με τη **Θεωρία της Διέγερσης**.

Σύμφωνα με τη θεωρία της διέγερσης, τα ηλεκτρόνια μιας στιβάδας, απορροφώντας ενέργεια, μπορεί να μεταπηδήσουν από υποστιβάδα χαμηλότερης ενέργειας σε υποστιβάδα ψηλότερης ενέργειας (ηλεκτρονιακή διέγερση). Αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής διέγερσης είναι η αύξηση των μονήρων ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα του διηγεμένου ατόμου ($1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$) σε σύγκριση με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων του ίδιου ατόμου στη **θεμελιώδη κατάσταση** ($1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$).

Στην περίπτωση του ατόμου του άνθρακα, ${}_6\text{C}$, αποτέλεσμα της διέγερσης είναι η δημιουργία τεσσάρων μονήρων ηλεκτρονίων με τα οποία το άτομο του άνθρακα μπορεί να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Η διέγερση του ατόμου του άνθρακα, ${}_6\text{C}$, παριστάνεται στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2 Διέγερση του ατόμου του άνθρακα, ${}_6\text{C}$

1.3.2 Ο Υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα

Με περαιτέρω μελέτη των τεσσάρων απλών ομοιοπολικών δεσμών που σχηματίζει το άτομο του άνθρακα π.χ. στο μόριο του μεθανίου, CH_4 , διαπιστώνεται ότι:

- Οι τέσσερις δεσμοί είναι ισοδύναμοι όσον αφορά στην ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν.
- Η διάταξη των μορίων του άνθρακα στον χώρο δεν συνάδει με τη διάταξη στον χώρο των ατομικών τροχιακών 2s και 2p.

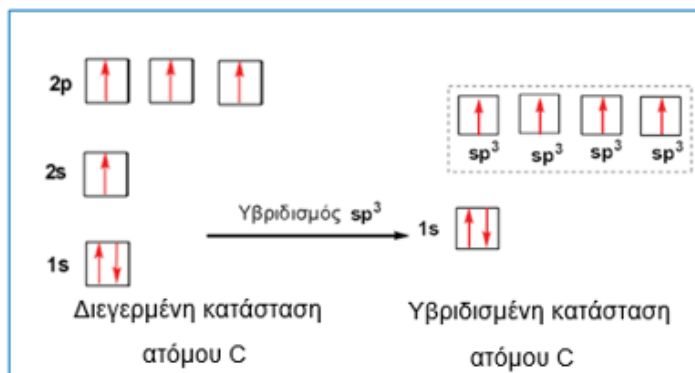
Οι δύο (2) αυτές διαπιστώσεις εξηγούνται με τη **Θεωρία του Υβριδισμού**. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, **ατομικά τροχιακά παραπλήσιας ενεργειακής στάθμης συνδυάζονται (αναμιγνύονται) και δημιουργούνται ισάριθμα υβριδικά τροχιακά, τα οποία είναι ισοδύναμα μεταξύ τους ως προς την ενέργεια και τη μορφή**, δημιουργώντας ενεργειακά σταθερότερη κατανομή ηλεκτρονίων πριν το στάδιο της επικάλυψης για τη δημιουργία των δεσμών. Έτσι εξηγούνται οι τέσσερις ισοδύναμοι δεσμοί, όσον αφορά στην ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν, στο μόριο του μεθανίου. Η Θεωρία του Υβριδισμού επεξηγεί επίσης τη συγκεκριμένη διάταξη στον χώρο των μορίων, η οποία δεν είναι αντίστοιχη με αυτή των ατομικών τροχιακών 2s και 2p του ατόμου του άνθρακα.

Σημειώνεται επίσης ότι, τα υβριδικά τροχιακά λόγω της δομής τους, έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και επομένως η επικάλυψή τους με τα τροχιακά άλλων ατόμων κατά τη δημιουργία των δεσμών είναι μεγαλύτερη. Η μεγαλύτερη επικάλυψη έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται πιο ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί, σε σύγκριση με τους δεσμούς που θα σχηματίζονταν με επικάλυψη των ατομικών τροχιακών που προϋπήρχαν στα άτομα πριν τον υβριδισμό. Έτσι εξηγείται η μεγαλύτερη ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν οι ομοιοπολικοί δεσμοί που προέκυψαν μεταξύ ομοαξονικής επικάλυψης υβριδισμένων τροχιακών σε σχέση με την ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν δεσμοί με απλή επικάλυψη ομοαξονικών ατομικών τροχιακών.

Στα άτομα του άνθρακα παρατηρούνται τρεις πιθανές περιπτώσεις υβριδισμού, ο υβριδισμός sp^3 , ο υβριδισμός sp^2 και ο υβριδισμός sp .

1.3.2.1 Υβριδισμός sp^3 του ατόμου του άνθρακα

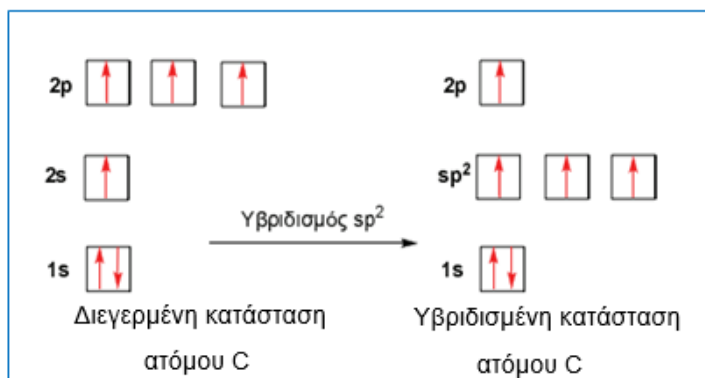
Στη στιβάδα σθένους εάν το ένα 2s-ατομικό τροχιακό υβριδιστεί (συνδυαστεί/αναμιχθεί) με τρία 2p-ατομικά τροχιακά, τότε δημιουργούνται τέσσερα υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως sp^3 (Σχ.1.3).



Σχήμα 1.3 Υβριδισμός sp^3

1.3.2.2 Υβριδισμός sp^2 του ατόμου του άνθρακα

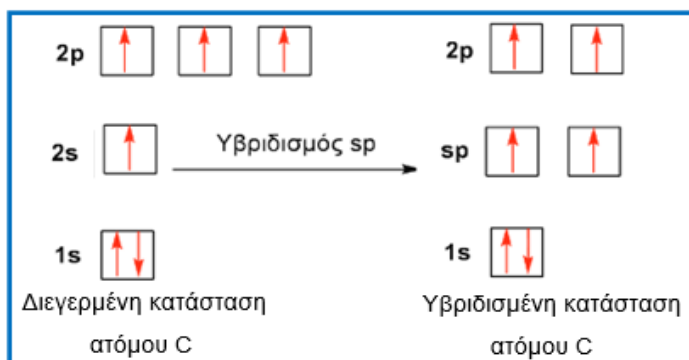
Στη στιβάδα σθένους εάν το ένα 2s-ατομικό τροχιακό υβριδιστεί (συνδυαστεί/αναμιχθεί) με δυο από τα τρία 2p-ατομικά τροχιακά, τότε δημιουργούνται τρία υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως sp^2 (Σχ. 1.4).



Σχήμα 1.4 Υβριδισμός sp^2

1.3.2.3 Υβριδισμός sp του ατόμου του άνθρακα

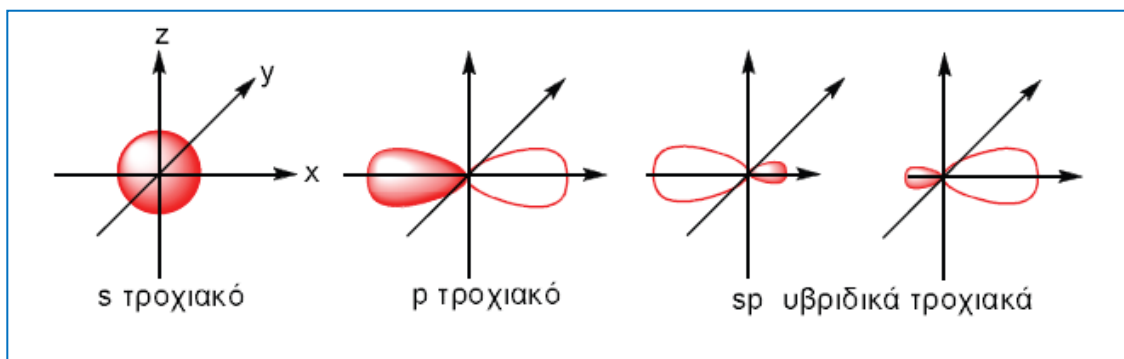
Στη στιβάδα σθένους εάν το ένα 2s-ατομικό τροχιακό υβριδιστεί με ένα από τα τρία 2p-ατομικά τροχιακά, τότε δημιουργούνται δύο υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως sp (Σχ. 1.5).



Σχήμα 1.5 Υβριδισμός sp

Παράδειγμα εμπέδωσης

Γεωμετρικά, το κάθε sp -υβριδικό τροχιακό αποτελείται από δύο λοβούς, ένα πολύ μικρό και ένα πολύ μεγάλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6 Σύγκριση ατομικών και υβριδικών τροχιακών sp

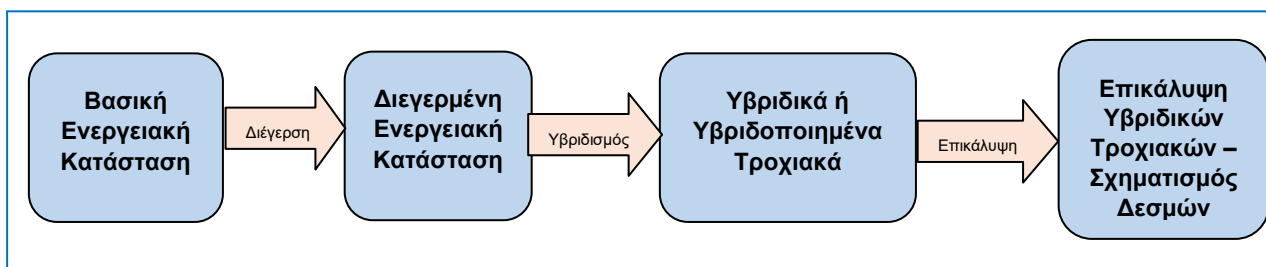
Η διεύθυνση στον χώρο και η γεωμετρία των υβριδικών τροχιακών εξαρτάται από τον αριθμό (ένα, δύο ή τρία) των p -ατομικών τροχιακών που συμμετείχαν στον υβριδισμό και τη διάταξή τους στον χώρο (Σχ.1.7).

Υβριδισμός	sp	sp^2	sp^3
Μίξη ατομικών τροχιακών	<p>ένα s + ένα p</p>	<p>ένα s + δύο p</p>	<p>ένα s + τρία p</p>
Μη υβριδικοποιημένα ατομικά τροχιακά	δύο p	ένα p	κανένα
Γεωμετρία των υβριδικών τροχιακών	<p>Γραμμική</p>	<p>Επίπεδη τριγωνική</p>	<p>Τετραεδρική</p>
Γωνίες δεσμών υβριδικών τροχιακών	180°	120°	$109,5^\circ$
Αναπαράσταση στον χώρο των υβριδικών τροχιακών			

Σχήμα 1.7 Διεύθυνση στον χώρο και γεωμετρία των υβριδικών τροχιακών

1.3.3 Σχηματισμός χημικών δεσμών - Επικάλυψη υβριδικών τροχιακών

Για την καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας του σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού, δίνεται το πιο κάτω διάγραμμα (Σχ. 1.8), στο οποίο φαίνονται ενδεικτικά οι φάσεις από τις οποίες περνά ένα άτομο του άνθρακα μέχρι το σχηματισμό δεσμού.

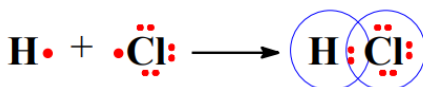
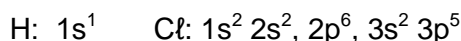


Σχήμα 1.8 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού δεσμού του ατόμου του άνθρακα

Κατά τον σχηματισμό ενός ομοιοπολικού δεσμού δύο άτομα αμέταλλων στοιχείων συνεισφέρουν το μονήρες ηλεκτρόνιο τους. Τα δύο άτομα πλησιάζουν ώστε το τροχιακό με το μονήρες ηλεκτρόνιο του ενός να επικαλύψει το τροχιακό με το μονήρες ηλεκτρόνιο του άλλου ατόμου.

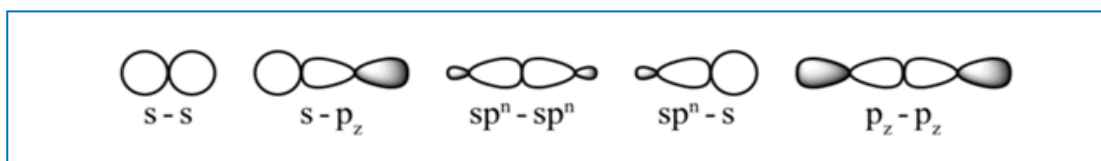
Παράδειγμα εμπέδωσης

Μόριο HCl: Απεικόνιση με σύμβολα Lewis του σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου και ενός ατόμου χλωρίου με **ομοαξονική επικάλυψη ατομικών τροχιακών**. Συγκεκριμένα, η επικάλυψη είναι μεταξύ του 1s ατομικού τροχιακού του υδρογόνου και του 3p ατομικού τροχιακού του χλωρίου με το μονήρες ηλεκτρόνιο.



Επικάλυψη των τροχιακών - Ομοαξονική ή Πλευρική

Για τον σχηματισμό ενός ομοιοπολικού δεσμού η επικάλυψη των τροχιακών μπορεί να είναι ομοαξονική (Σχ.1.9) ή πλευρική (Σχ.1.10). Η **ομοαξονική επικάλυψη των τροχιακών** (ατομικών ή/και υβριδικών) είναι μεγαλύτερη από την πλευρική επικάλυψη με αποτέλεσμα να δημιουργείται ισχυρότερος δεσμός, ο **σ- δεσμός**. Οι ομοαξονικές επικαλύψεις των τροχιακών γίνονται κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεδεμένων ατόμων (Σχ.1.9).



Σχήμα 1.9 Σχηματισμός σ-δεσμού με ομοαξονική επικάλυψη

Ο **σίγμα δεσμός** (σ-δεσμός) προκύπτει από την **ομοαξονική επικάλυψη** μεταξύ:

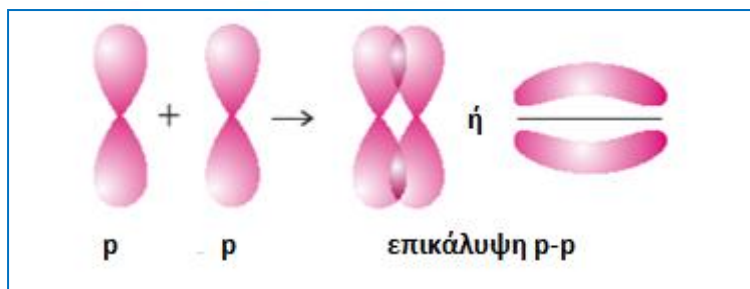
- ατομικών τροχιακών π.χ. s – s, s – p, p – p
- ατομικών και υβριδισμένων τροχιακών π.χ. s – sp², p – sp³
- υβριδισμένων τροχιακών π.χ. sp² – sp³, sp – sp³ ή γενικά spⁿ – spⁿ όπου n=1, 2 ή 3

Με την **πλευρική επικάλυψη** του p ατομικού τροχιακού ενός άνθρακα με το p ατομικό τροχιακό του γειτονικού ατόμου άνθρακα προκύπτει ομοιοπολικός δεσμός ο οποίος ονομάζεται **πι δεσμός** (π-δεσμός). Οι άξονες συμμετρίας των ατομικών τροχιακών p που επικαλύπτονται πλευρικά για τον σχηματισμό του π-δεσμού είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Ο π-δεσμός δεν μπορεί να

προκύπτει όταν έστω ένα από τα άτομα άνθρακα έχει sp^3 υβριδισμό εφόσον δεν υπάρχει διαθέσιμο ατομικό τροχιακό p (στον sp^3 όλα τα ατομικά τροχιακά p συμμετέχουν στο σχηματισμό των υβριδισμένων τροχιακών).

Ο π-δεσμός σχηματίζεται μετά από τον σχηματισμό του σ-δεσμού. Τα p ατομικά τροχιακά, που επικαλύπτονται πλευρικά προς σχηματισμό του π-δεσμού είναι κάθετα στον άξονα του ήδη σχηματισμένου σ-δεσμού (Σχ. 1.10). Ο π-δεσμός είναι ασθενέστερος από τον σ-δεσμό λόγω μικρότερης δυνατότητας για επικάλυψη των τροχιακών (πλευρική επικάλυψη).

Κάθε δεύτερος ή και τρίτος δεσμός που παρατηρείται μεταξύ των ατόμων μιας χημικής ένωσης (π.χ. $CH_3CH=CH_2$, $HC\equiv CH$) είναι π-δεσμός. Στις οργανικές ενώσεις, ο π-δεσμός δεν σχηματίζεται μόνο μεταξύ ατόμων άνθρακα αλλά και μεταξύ ατόμων άνθρακα και άλλων ατόμων όπως για παράδειγμα μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου ($C=O$) ή άνθρακα και αζώτου ($-C\equiv N$).

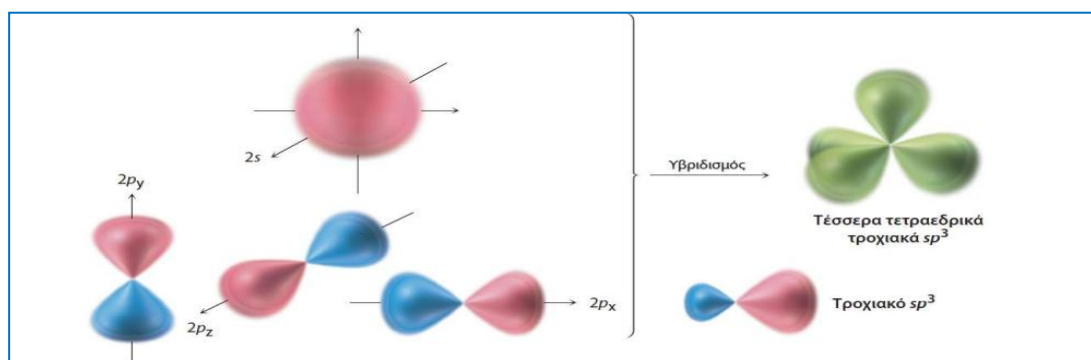


Σχήμα 1.10 Σχηματισμός π-δεσμού με πλευρική επικάλυψη

1.3.3.1 Απλός δεσμός μεταξύ ατόμων άνθρακα

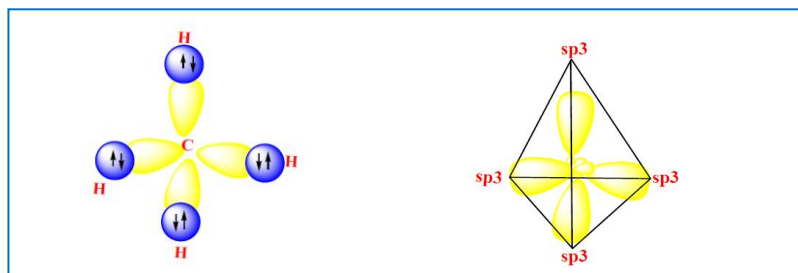
Σχηματισμός του μορίου του μεθανίου, CH_4 - ομοαξονική επικάλυψη (σίγμα δεσμοί)

Στην περίπτωση σχηματισμού του μορίου του μεθανίου, CH_4 , το 2s και τα τρία 2p ατομικά τροχιακά ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) του ατόμου του άνθρακα υβριδίζονται και δημιουργούνται τέσσερα ισοδύναμα sp^3 υβριδικά τροχιακά (Σχ. 1.11).



Σχήμα 1.11 Τα τέσσερα ισοδύναμα sp^3 υβριδικά τροχιακά

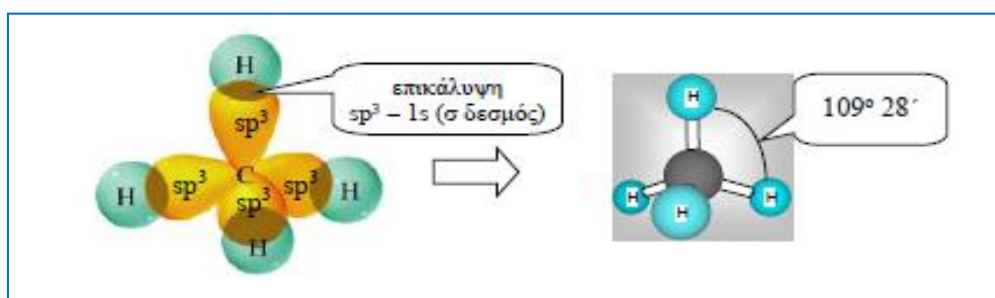
Τα τέσσερα υβριδικά τροχιακά sp^3 έχουν τέτοια κατεύθυνση στον χώρο έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα τα τέσσερα υβριδικά τροχιακά sp^3 , διευθετούνται σε τετραεδρική διάταξη (Σχ. 1.12).



Σχήμα 1.12 Τετραεδρική διάταξη των sp^3 -υβριδικών τροχιακών στο μόριο του μεθανίου

Στο μόριο του μεθανίου, CH_4 , κάθε ένα από τα τέσσερα sp^3 -υβριδικά τροχιακά του ατόμου του άνθρακα επικαλύπτεται ομοαξονικά με το $1s$ -ατομικό τροχιακό του ατόμου του υδρογόνου και προκύπτουν τέσσερις σ -δεσμοί.

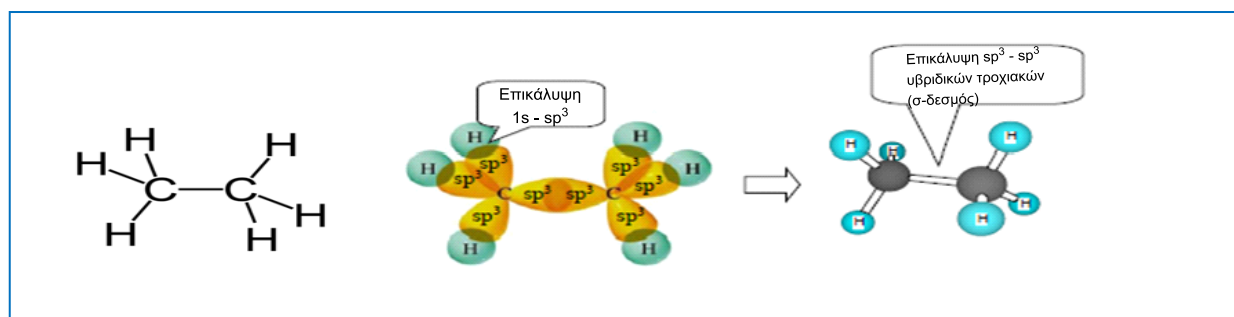
Η μοριακή γεωμετρία του μεθανίου είναι τετραεδρική (Σχ. 1.13), όπως ακριβώς και η διάταξη των sp^3 υβριδικών τροχιακών. Το μόριο του μεθανίου, CH_4 , είναι απολικό λόγω του ότι η διαφορά στην ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου είναι μικρή και επιπλέον το συγκεκριμένο μόριο είναι συμμετρικό.



Σχήμα 1.13 Μοριακή γεωμετρία του μορίου του μεθανίου, CH_4

Σχηματισμός του μορίου του αιθανίου, C_2H_6 , - ομοαξονική επικάλυψη (σίγμα δεσμοί)

Στο μόριο του αιθανίου, δύο sp^3 - υβριδικά τροχιακά που προέρχονται ένα από κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτονται ομοαξονικά μεταξύ τους και σχηματίζουν έτσι ένα σ -δεσμό ($sp^3 - sp^3$) μεταξύ των δύο ατόμων του άνθρακα. Τα υπόλοιπα τρία sp^3 -υβριδικά τροχιακά του κάθε ατόμου του άνθρακα επικαλύπτονται ομοαξονικά με το s -ατομικό τροχιακό του υδρογόνου και προκύπτουν έτσι συνολικά έξι σ -δεσμοί ($sp^3 - s$) μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου (Σχ. 1.14).



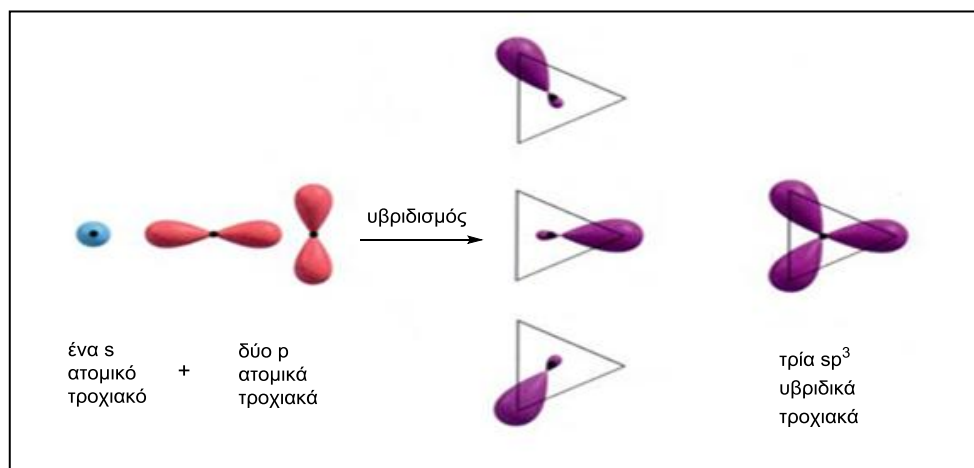
Σχήμα 1.14 Μοριακή γεωμετρία του μορίου του αιθανίου, C_2H_6

Διπλός δεσμός μεταξύ ατόμων άνθρακα

Σχηματισμός του μορίου του αιθενίου, C_2H_4

Στην περίπτωση σχηματισμού του μορίου του αιθενίου, C_2H_4 , σε κάθε άτομο άνθρακα, το 2s και τα δύο (2) από τα τρία 2p ατομικά τροχιακά του ατόμου του άνθρακα υβριδίζονται και δημιουργούνται τρία ισοδύναμα sp^2 υβριδικά τροχιακά, τα οποία βρίσκονται μεταξύ τους σε **επίπεδη τριγωνική διάταξη** (Σχ. 1.15).

Το ατομικό τροχιακό 2p, το οποίο δεν παίρνει μέρος στον υβριδισμό είναι κάθετο στο επίπεδο των sp^2 -υβριδικών τροχιακών.

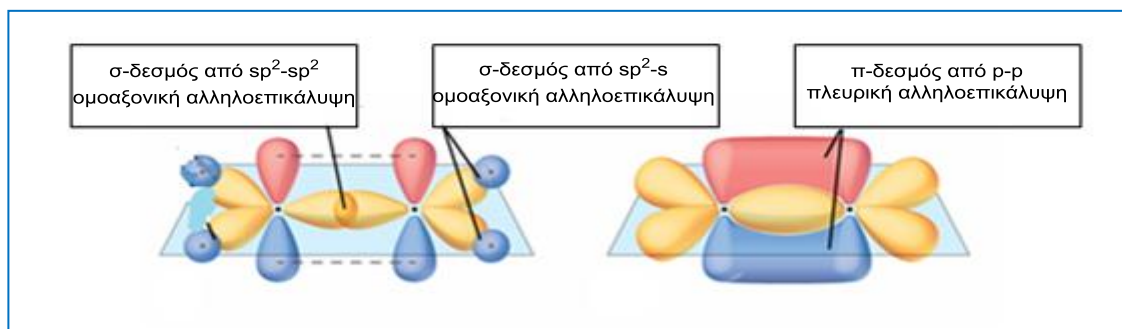


Σχήμα 1.15 Υβριδισμός sp^2

Στο μόριο του αιθενίου, το ένα από τα sp^2 -υβριδικά τροχιακά του ενός ατόμου του άνθρακα επικαλύπτεται ομοαξονικά με ένα από τα sp^2 -υβριδικά τροχιακά του δεύτερου άνθρακα. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό ενός σ -δεσμού (sp^2-sp^2) μεταξύ των δύο ατόμων του άνθρακα. Τα υπόλοιπα δυο sp^2 -υβριδικά τροχιακά του κάθε ατόμου του άνθρακα επικαλύπτονται ομοαξονικά, με το 1s-ατομικό τροχιακό ενός υδρογόνου και έτσι προκύπτουν τέσσερις σίγμα-δεσμοί (sp^2-s).

Το 2p-ατομικό τροχιακό του κάθε άνθρακα, που δεν συμμετείχε στον υβριδισμό, βρίσκεται κάθετα προς τον σ -δεσμό και παράλληλα με το 2p-ατομικό τροχιακό του άλλου άνθρακα. Μετά τον σχηματισμό του σ -δεσμού, τα παράλληλα αυτά 2p ατομικά τροχιακά, επικαλύπτονται πλευρικά σχηματίζοντας ένα π -δεσμό, με το ηλεκτρονιακό νέφος να είναι συμμετρικά κατανομημένο πάνω και κάτω από το επίπεδο των υβριδισμένων τροχιακών (Σχ. 1.16).

Ο π -δεσμός είναι ασθενέστερος από τον σ -δεσμό γιατί η πλευρική επικάλυψη είναι μικρότερη από την ομοαξονική επικάλυψη και το νέφος των ηλεκτρονίων του π -δεσμού είναι πιο μακριά από τον άξονα του σ -δεσμού, άρα και από τους πυρήνες των δύο ατόμων του άνθρακα που συμμετέχουν στον δεσμό.



Σχήμα 1.16 Τρισδιάστατη διάταξη των σ - και π -δεσμών στο μόριο του αιθενίου, $CH_2=CH_2$

1.3.3.2 Τριπλός δεσμός

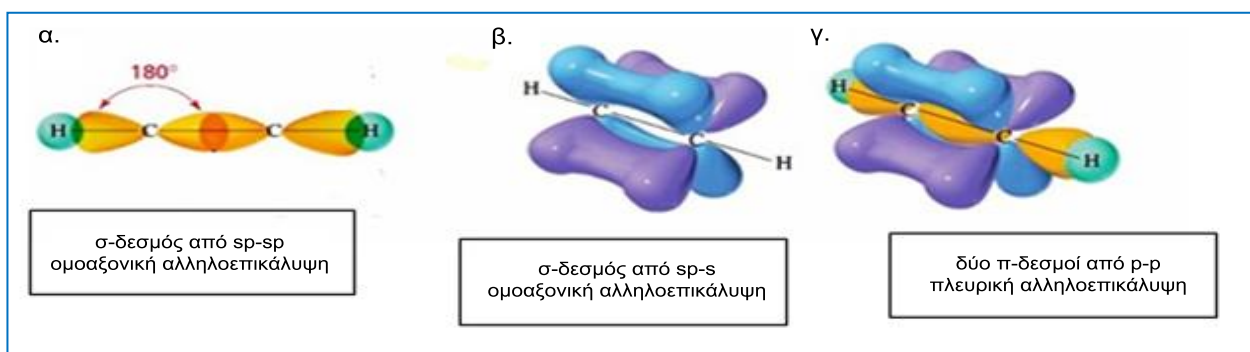
Σχηματισμός του μορίου του αιθινίου, C_2H_2

Στην περίπτωση σχηματισμού του μορίου του αιθινίου, C_2H_2 , σε κάθε άτομο άνθρακα το ατομικό τροχιακό $2s$ και το ένα (1) από τα τρία $2p$ ατομικά τροχιακά υβριδίζονται και δημιουργούνται δύο ισοδύναμα **sp-υβριδικά τροχιακά**.

Τα δύο sp-υβριδικά τροχιακά του κάθε άνθρακα βρίσκονται μεταξύ τους σε **γραμμική διάταξη** στον χώρο. Τα ατομικά τροχιακά $2p$ που δεν παίρνουν μέρος στον υβριδισμό είναι κάθετα στον άξονα των sp-υβριδικών τροχιακών και κάθετα μεταξύ τους.

Στο μόριο του αιθινίου, το ένα από τα sp-υβριδικά τροχιακά του ενός ατόμου του άνθρακα επικαλύπτεται ομοαξονικά με το ένα από τα sp-υβριδικά τροχιακά του δεύτερου άνθρακα. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό ενός σ-δεσμού (sp-sp) μεταξύ των δύο ατόμων του άνθρακα. Το άλλο sp-υβριδικό τροχιακό σε κάθε άτομο του άνθρακα, επικαλύπτεται ομοαξονικά με το $1s$ -ατομικό τροχιακό ενός υδρογόνου και προκύπτει ένας σ-δεσμός (sp-s) μεταξύ κάθε άνθρακα και υδρογόνου (Σχ. 1.17 α).

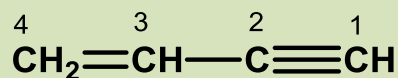
Τα $2p$ -ατομικά τροχιακά του κάθε ατόμου του άνθρακα, τα οποία δεν πήραν μέρος στον υβριδισμό, είναι παράλληλα προς τα αντίστοιχα $2p$ -ατομικά τροχιακά του άλλου ατόμου του άνθρακα. Τα τροχιακά αυτά αλληλοεπικαλύπτονται πλευρικά σχηματίζοντας δυο π-δεσμούς (Σχ. 1.17 β, γ).



Σχήμα 1.17 Τρισδιάστατη διάταξη των σ- και π-δεσμών στο μόριο του αιθινίου, C_2H_2

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνεται η οργανική ένωση Α, της οποίας τα άτομα του άνθρακα αριθμούνται από 1 έως 4, όπως φαίνεται πιο κάτω.



- Να γράψετε τον αριθμό των σ και των π δεσμών στην ένωση Α.
- Να δηλώσετε μεταξύ ποιων ατόμων σχηματίζονται οι π - δεσμοί.
- Να περιγράψετε τον τρόπο σχηματισμού των σ και των π δεσμών μεταξύ των ατόμων $C_3 - C_4$.
- Να αναφέρετε τι είδος υβριδικά τροχιακά έχει κάθε άτομο άνθρακα της ένωσης Α.
- Να περιγράψετε τον υβριδισμό sp^2 και sp .
- Να γράψετε τις τιμές για τις γωνίες μεταξύ όλων των ατόμων.

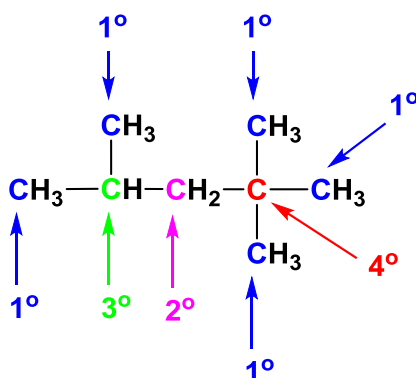
1.4 ΤΑΞΗ ΑΤΟΜΩΝ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Για την πιο αποτελεσματική επικοινωνία της χημικής συμπεριφοράς των ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^3 , οι χημικοί χαρακτηρίζουν τα άτομα αυτά, με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα με τα οποία έχουν χημικό δεσμό. Έτσι η τάξη ενός ατόμου άνθρακα με υβριδισμό sp^3 , που έχει χημικό δεσμό με δύο άλλα άτομα άνθρακα χαρακτηρίζεται ως δευτεροταγής (2°), ενώ η τάξη ενός ατόμου άνθρακα που έχει χημικό δεσμό με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα χαρακτηρίζεται ως τεταρτοταγής (4°). Ανάλογα, τα άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό μπορεί να χαρακτηριστούν ως πρωτοταγή (1°) και τριτοταγή (3°). Σημειώνεται ότι, δεν υπάρχει ανάλογος χαρακτηρισμός για τα άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 και sp αλλά ούτε και ανάλογος χαρακτηρισμός για άτομα άλλων χημικών στοιχείων.

Τα άτομα υδρογόνου χαρακτηρίζονται με αναφορά στην τάξη του ατόμου του άνθρακα με τον οποίο είναι ενωμένα, ως άτομα υδρογόνου που βρίσκονται σε πρωτοταγή (1°), δευτεροταγή (2°) ή τριτοταγή (3°) άτομα άνθρακα.

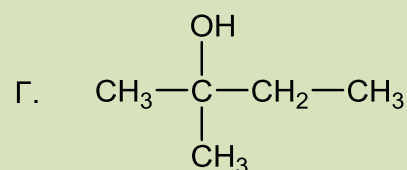
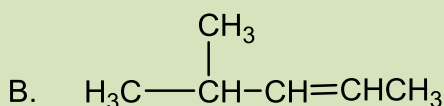
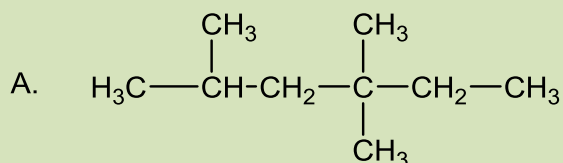
Παράδειγμα εμπέδωσης

Να χαρακτηρίσετε την τάξη των ατόμων του άνθρακα στην οργανική ένωση που ακολουθεί.



Άσκηση εμπέδωσης

Να χαρακτηρίσετε τα άτομα του άνθρακα και τα άτομα του υδρογόνου, στις πιο κάτω οργανικές ενώσεις Α, Β και Γ, ως προς την τάξη τους.



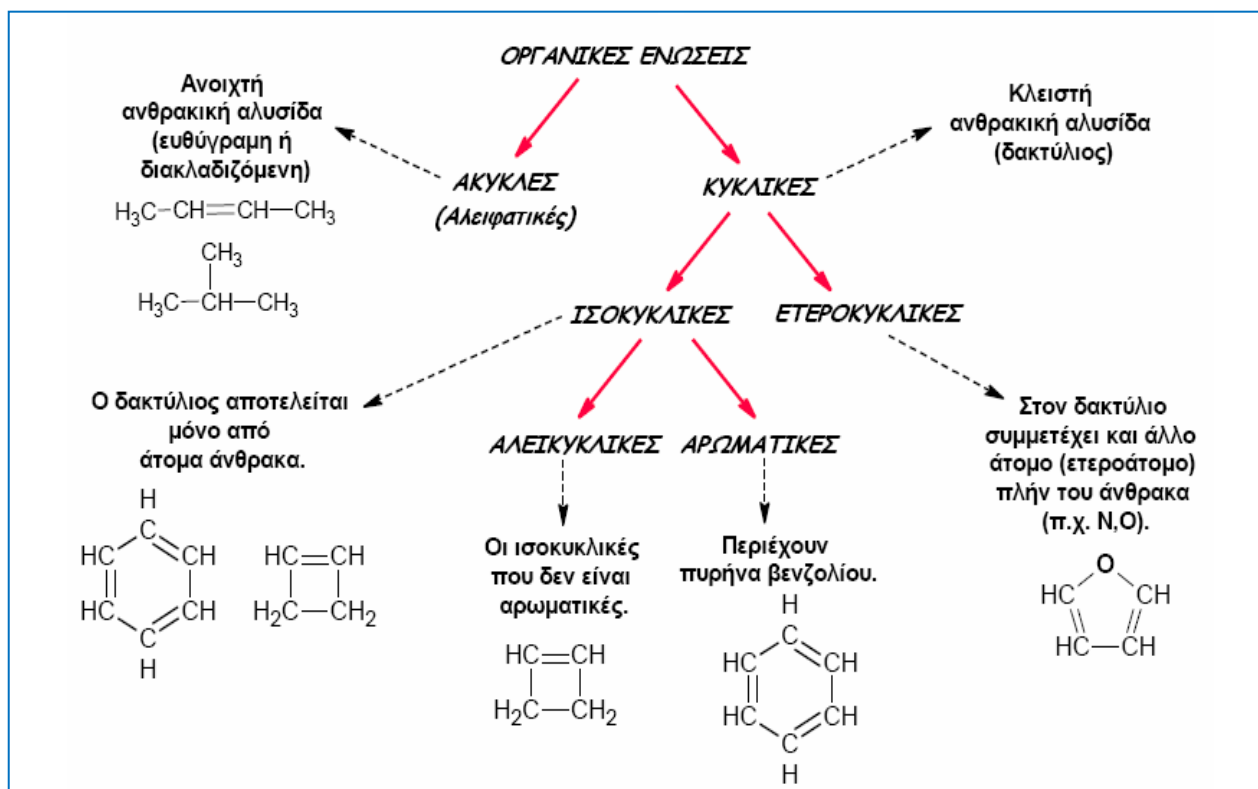
1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Λόγω του μεγάλου αριθμού των οργανικών ενώσεων, η μελέτη των ιδιοτήτων της κάθε οργανικής ένωσης ξεχωριστά, θα ήταν αδύνατη χωρίς την κατάταξη και ομαδοποίηση τους με βάση συγκεκριμένα χαρακτηριστικά/κριτήρια. Τα τρία βασικά κριτήρια για την κατάταξη τους είναι:

- Μορφή ανθρακοαλυσίδας
- Είδος δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα (απλός δεσμός ή πολλαπλός δεσμός)
- Χαρακτηριστική ομάδα στο μόριο της ένωσης

1.5.1 Κατάταξη με κριτήριο τη μορφή ανθρακοαλυσίδας

Με κριτήριο τη μορφή της ανθρακοαλυσίδας, οι οργανικές ενώσεις ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, αυτήν των **άκυκλων (αλειφατικών)** οργανικών ενώσεων και αυτήν των **κυκλικών**. Επιπρόσθετα, οι κυκλικές(αλειφατικές) ενώσεις, ανάλογα με άλλα χαρακτηριστικά της ανθρακοαλυσίδας, ταξινομούνται σε μικρότερες κατηγορίες τις **ισοκυκλικές και τις ετεροκυκλικές** και επιπλέον, οι ισοκυκλικές κατατάσσονται σε **αλεικυκλικές και αρωματικές**, όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Άκυκλες ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, στο μόριο των οποίων υπάρχουν μόνο ανοικτές αλυσίδες ατόμων. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται και λιπαρές, γιατί τα λίπη ήταν από τις πρώτες οργανικές ουσίες, οι οποίες μελετήθηκαν. Επίσης χαρακτηρίζονται και ως αλειφατικές, από την αραβική λέξη άλειφαρ που θα πει λίπος.

Κυκλικές ονομάζονται οι ενώσεις, στο μόριο των οποίων υπάρχει ένας τουλάχιστον δακτύλιος (κλειστή αλυσίδα από άνθρακες μόνο ή από άνθρακες και άλλα στοιχεία).

Ισοκυκλικές ονομάζονται εκείνες οι κυκλικές ενώσεις, στο δακτύλιο (κλειστή αλυσίδα) των οποίων συμμετέχουν μόνο άτομα άνθρακα.

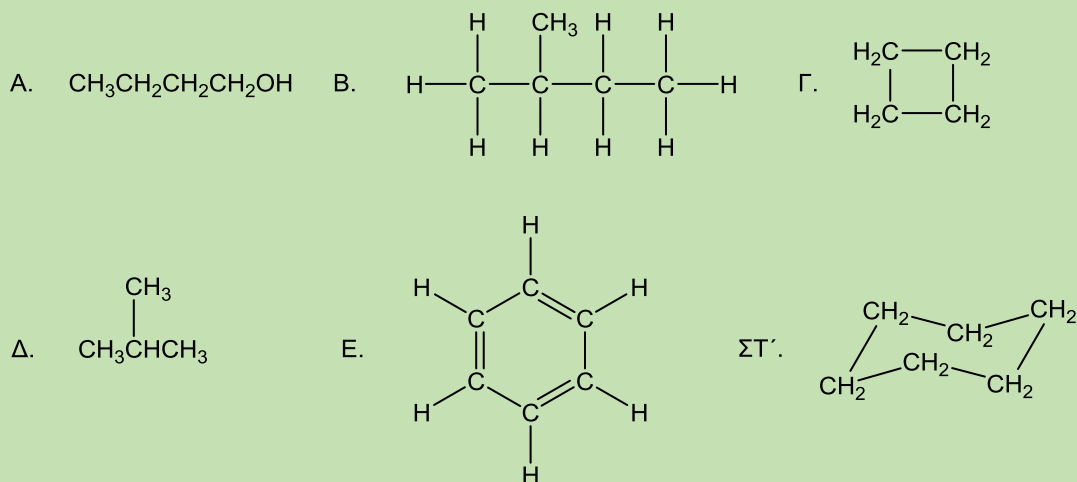
Ετεροκυκλικές χαρακτηρίζονται οι κυκλικές ενώσεις, στο δακτύλιο των οποίων βρίσκονται και άτομα άλλων στοιχείων, εκτός από τον άνθρακα (ετεροάτομα). Τα ετεροάτομα αυτά θα πρέπει να είναι τουλάχιστον δισθενή, για να μπορεί να κλείνει ο δακτύλιος.

Αρωματικές ενώσεις είναι το βενζόλιο, τα παράγωγά του και όλες οι ενώσεις, οι οποίες έχουν αρωματικό δακτύλιο (βενζολικό πυρήνα). Ο αρωματικός δακτύλιος αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα με sp^2 -υβριδισμό.

Αλεικυκλικές ονομάζονται οι μη αρωματικές ισοκυκλικές ενώσεις (μόνο άτομα άνθρακα). Το όνομά τους προέρχεται από το γεγονός ότι έχουν κυρίως ιδιότητες των άκυκλων (αλειφατικών) ενώσεων. Είναι, δηλαδή, κυκλικές με ιδιότητες αλειφατικών ενώσεων.

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνονται πιο κάτω οι οργανικές ενώσεις, Α – ΣΤ.



(α) Να κατατάξετε τις πιο πάνω ενώσεις σε κυκλικές και άκυκλες.

(β) Ποια/ες από τις πιο πάνω ενώσεις είναι αρωματική/ές;

1.5.2 Κατάταξη με κριτήριο το είδος του δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα

Με κριτήριο το είδος του δεσμού (απλός, διπλός, τριπλός), οι οργανικές ενώσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις κορεσμένες και τις ακόρεστες.

Κορεσμένες ενώσεις ονομάζονται οι ενώσεις στις οποίες τα άτομα του άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους μόνο με απλούς δεσμούς. Όλα τα άτομα άνθρακα στο μόριο έχουν sp^3 υβριδισμό.



Κορεσμένη

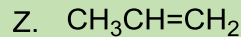
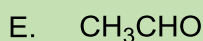
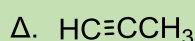
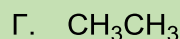
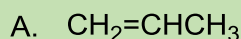


Ακόρεστη

Ακόρεστες ενώσεις ονομάζονται οι ενώσεις στις οποίες υπάρχει τουλάχιστον ένας διπλός ή ένας τριπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Στις ακόρεστες οργανικές ενώσεις έστω δύο από τα άτομα άνθρακα έχουν sp ή sp^2 υβριδισμό.

Άσκηση εμπέδωσης

Να κατατάξετε τις οργανικές ενώσεις Α έως Ζ σε κορεσμένες και ακόρεστες.



1.5.3 Κατάταξη με κριτήριο τη χαρακτηριστική ομάδα

Οι οργανικές ενώσεις δεν αποτελούνται μόνο από άνθρακες και υδρογόνα. Πολλές οργανικές ενώσεις στο μόριό τους έχουν οξυγόνο, άζωτο, θείο κ.ά. Ανάλογα με τον τρόπο που τα στοιχεία αυτά είναι ενωμένα μεταξύ τους και με την ανθρακοαλυσίδα, συνθέτουν μια ομάδα, τη χαρακτηριστική ομάδα. Οι οργανικές ενώσεις που στο μόριό τους **έχουν την ίδια χαρακτηριστική ομάδα**, κατατάσσονται σε συγκεκριμένη μεγάλη κατηγορία γνωστή ως **Χημική Τάξη**.

Έτσι, ο όρος «**χαρακτηριστική ομάδα**», αναφέρεται σε άτομο ή άτομα με συγκεκριμένη σύνδεση (δεσμούς), η οποία προσδίδει χαρακτηριστικές χημικές ή/και φυσικές ιδιότητες στην ένωση. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το γνωστό υδροξύλιο (-OH). Η χαρακτηριστική ομάδα του υδροξυλίου δίνει τη χημική τάξη των υδροξυενώσεων, οι οποίες έχουν κοινές χημικές ιδιότητες.

Η κάθε χημική τάξη χωρίζεται σε μικρότερες ομάδες, τις **ομόλογες σειρές**. Η κάθε ομόλογη σειρά παίρνει το όνομά της από τα τρία κριτήρια κατάταξης που προαναφέρθηκαν (σχήμα αλυσίδας-κυκλική/άκυκλη, είδος δεσμού-κορεσμένη/ακόρεστη, χαρακτηριστική ομάδα).

Παράδειγμα Εμπέδωσης

Η χημική ένωση που βρίσκεται σε όλα τα οινόπνευματώδη ποτά και προκαλεί τη μέθη είναι η αιθανόλη (οινόπνευμα) με Σ.Τ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Να ονομάσετε (α) τη χημική τάξη και (β) την ομόλογη σειρά, στην οποία ανήκει η αιθανόλη με βάση τα τρία κριτήρια κατάταξης των οργανικών ενώσεων.

Απάντηση:

(α) Όνομα χημικής τάξης: Υδροξυενώσεις [λόγω του ενός υδροξυλίου (-OH)]

(β) Όνομα ομόλογης σειράς, στην οποία ανήκει η αιθανόλη, με βάση τα τρία κριτήρια κατάταξης:

- Άκυκλη (αλειφατική)
- Κορεσμένη (έχει μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα)
- Υδροξένωση (έχει ένα υδροξύλιο-μονοσθενής)

Ανήκει στην ομόλογη σειρά των: Άκυκλων Κορεσμένων Μονοσθενών Υδροξυενώσεων

Άσκηση Εμπέδωσης

Να κυκλώσετε τις οργανικές ενώσεις που ανήκουν στη χημική τάξη των υδροξυενώσεων:

A. $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ B. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Γ. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ Δ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Πέρα από τις χημικές τάξεις των οργανικών ενώσεων με χαρακτηριστική ομάδα στο μόριό τους, είναι και η χημική τάξη των υδρογονάνθρακων. Οι **υδρογονάνθρακες**, είναι η μοναδική χημική τάξη που **αποτελείται από άνθρακες και υδρογόνα μόνο**. Οι υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε μικρότερες ομάδες (ομόλογες σειρές), ανάλογα με τον πολλαπλό δεσμό που έχουν (διπλό/τριπλό) και τον αριθμό των πολλαπλών δεσμών.

Μερικές ομόλογες σειρές της χημικής τάξης των υδρογονάνθρακων είναι:

- Άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες
- Άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό
- Κυκλικοί κορεσμένοι υδρογονάνθρακες
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες με κορεσμένη πλευρική αλυσίδα

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικές ομάδες και η χημική τάξη μερικών οργανικών ενώσεων

Χαρακτηριστική Ομάδα	Όνομα χαρακτηριστικής ομάδας	Όνομα Χημικής τάξης	Παραδείγματα
-O-H	Υδροξύλιο	Υδροξυενώσεις (αλκοόλες/φαινόλες)	CH ₃ CH ₂ OH CH ₃ CH=CHCH ₂ OH
-CH=O	Αλδεΐδομάδα	Καρβονυλικές ενώσεις	CH ₃ CHO HC≡CCH ₂ CHO
RCOR'	Κετονομάδα		CH ₃ COCH ₃ C ₆ H ₅ COCH ₃
-COOH	Καρβοξύλιο	Καρβοξυλικά οξέα	CH ₃ COOH CH ₃ CH=CHCH ₂ COOH
-COOC-	Εστερομάδα	Εστέρες	CH ₃ COOCH ₃
R-X Όπου X: Cl, Br, I	Αλογόνο	Αλκυλαλογονίδια (αλογονοαλκάνια)	CH ₃ CH ₂ Cl CH ₃ CH=CHCH ₂ Br
R-COX Όπου X: Cl, Br, I	Ακυλομάδα ακυλαλογονίδια (αλκανοϋλοαλογονίδια)	Ακυλαλογονίδια (αλκανοϋλοαλογονίδια)	CH ₃ COBr

1.6 ΟΜΟΛΟΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ

Η μελέτη του τεράστιου αριθμού των οργανικών ενώσεων διευκολύνεται ακόμα περισσότερο με την κατάταξη τους σε ομόλογες σειρές, οι οποίες αποτελούν μικρότερες ομάδες μιας χημικής τάξης.

Για την ομάδα των οργανικών ενώσεων που ανήκουν στην ίδια **ομόλογη σειρά** ισχύουν τα ακόλουθα:

- Υπακούουν σε ένα κοινό Γενικό Μοριακό Τύπο (Γ.Μ.Τ.)
- Έχουν ίδιο είδος δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα ή/και την ίδια χαρακτηριστική ομάδα
- Το κάθε μέλος διαφέρει από το αμέσως προηγούμενο ή το αμέσως επόμενο κατά μια μεθυλενομάδα (-CH₂-)
- Έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες
- Έχουν κοινές μεθόδους παρασκευής
- Οι φυσικές τους ιδιότητες παρουσιάζουν βαθμιαία μεταβολή με την αύξηση της μοριακής μάζας

Ως αποτέλεσμα, ο χημικός μελετώντας μερικά από τα μέλη μιας ομόλογης σειράς, είναι δυνατό να προβλέψει τις ιδιότητες ενός άλλου μέλους της ίδιας ομόλογης σειράς.

Όπως προαναφέρθηκε, μια οργανική ένωση τοποθετείται σε συγκεκριμένη ομόλογη σειρά αφού ληφθούν υπόψη οι τρεις παράγοντες κατάταξης των οργανικών ενώσεων:

(α) μορφή ανθρακοαλυσίδας

(β) είδος δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα (κορεσμένη – ακόρεστη με διπλό ή τριπλό δεσμό)

(γ) χαρακτηριστική ομάδα και ο αριθμός των ομάδων (μονοσθενής = μία χαρακτηριστική ομάδα)

Παράδειγμα εμπέδωσης

Οι ομόλογες σειρές αποτελούν μικρότερες ομάδες μιας χημικής τάξης.

Να ονομάσετε, για την κάθε χημική τάξη που αναφέρεται στην πρώτη στήλη του πιο κάτω πίνακα, τρεις πιθανές ομόλογες σειρές των οποίων οι χημικές ενώσεις ανήκουν στην ίδια χημική τάξη.

Χημική τάξη	Ομόλογες σειρές
Υδροξυενώσεις (Αλκοόλες)	Άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες
	Άκυκλες ακόρεστες με ένα διπλό δεσμό μονοσθενείς αλκοόλες
	Άκυκλες ακόρεστες με ένα τριπλό δεσμό μονοσθενείς αλκοόλες
Καρβοξυλικά Οξέα	Άκυκλα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα
	Άκυκλα ακόρεστα με ένα τριπλό δεσμό μονοκαρβοξυλικά οξέα
	Άκυκλα κορεσμένα δικαρβοξυλικά οξέα
Υδρογονάνθρακες	Άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες
	Κυκλικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό
	Άκυκλος ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με δύο διπλούς δεσμούς

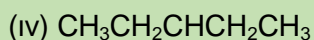
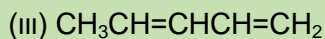
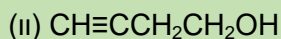
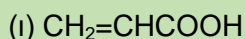
Παράδειγμα εμπέδωσης

Να γράψετε τον συμπυκνόμενο συντακτικό τύπο μίας οργανικής ένωσης που ανήκει στην ομόλογη σειρά που δίνεται στον πιο κάτω πίνακα.

Ομόλογη σειρά	Παράδειγμα
Άκυκλος ακόρεστος με ένα διπλό δεσμό υδρογονάνθρακας	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
Άκυκλη κορεσμένη δισθενής αλκοόλη	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Άκυκλη ακόρεστη με ένα διπλό δεσμό μονοσθενής αλκοόλη	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
Άκυκλα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα	CH_3COOH
Άκυκλο ακόρεστο με ένα τριπλό δεσμό μονοκαρβοξυλικό οξύ	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{COOH}$

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να ονομάσετε την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκει η καθεμιά από τις ακόλουθες οργανικές ενώσεις:

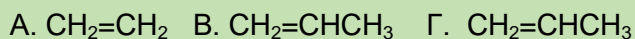


2. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο:

(i) του απλούστερου άκυκλου ακόρεστου με ένα διπλό δεσμό υδρογονάνθρακα και

(ii) της απλούστερης άκυκλης κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης.

3. Για τις ακόλουθες χημικές ενώσεις:



(i) Να ονομάσετε τη χημική τάξη στην οποία ανήκουν.

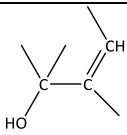

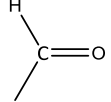
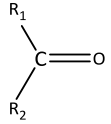
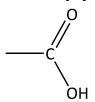
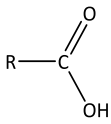
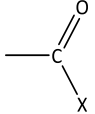
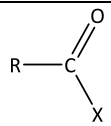
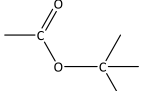
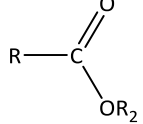
(ii) Να ονομάσετε την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκουν.

(iii) Να γράψετε σε τι διαφέρει ο συντακτικός τύπος της καθεμιάς από την επόμενη.

(iv) Να επιλέξετε τον διαλύτη (νερό ή πετρέλαιο), στον οποίο διαλύεται καλύτερα η ένωση Β, εάν δίνεται ότι η ένωση Γ διαλύεται καλύτερα στο πετρέλαιο.

(v) Να εξηγήσετε το κριτήριο στο οποίο βασίσατε την απάντησή σας στο ερώτημα (iv).

Πίνακας 1.2 Συγκεντρωτικός πίνακας με τις Χημικές τάξεις και Ομόλογες σειρές των άκυκλων οργανικών ενώσεων που θα μελετηθούν στο πλαίσιο του βιβλίου αυτού.

Χημική τάξη	Ομόλογη σειρά	Χαρακτηριστική ομάδα
Υδρογονάνθρακες	Άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (Αλκάνια)	----- π.χ. CH ₃ CH ₃
	Άκυκλοι ακόρεστοι με 1 διπλό δεσμό υδρογονάνθρακες (Αλκένια)	----- π.χ. CH ₂ =CH ₂
	Άκυκλοι ακόρεστοι με 1 τριπλό δεσμό υδρογονάνθρακες (Αλκίνια)	-----
Αλκυλαλογονίδια	Άκυκλες κορεσμένες ενώσεις με ένα άτομο αλογόνου (X) όπου X = Cl, Br, I Μονοαλογονοαλκάνια	R-X π.χ. CH ₃ CH ₂ X
Υδροξυενώσεις-αλκοόλες Περιέχουν υδροξύλιο -OH	Άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς Αλκοόλες Κορεσμένες αλκοόλες	R-OH π.χ. CH ₃ CH ₂ OH
	Άκυκλες ακόρεστες μονοσθενείς αλκοόλες με ένα διπλό δεσμό Ακόρεστες αλκοόλες	 π.χ. CH ₃ CH=CHCH ₂ OH
Καρβονυλικές ενώσεις Περιέχουν καρβonyλίο 	Άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΐδες Αλδεΐδες	 ή -CHO π.χ. CH ₃ CHO, HCHO
	Άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς κετόνες Κετόνες	 π.χ. CH ₃ COCH ₂ CH ₃
Καρβοξυλικά οξέα Περιέχουν καρβοξύλιο 	Άκυκλα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα Καρβοξυλικά οξέα	 π.χ. CH ₃ COOH
Ακυλαλογονίδια 	Άκυκλα κορεσμένα ακυλαλογονίδια (αλκανούλοαλογονίδια) όπου X = Cl, Br, I	 π.χ. CH ₃ COX
Εστέρες Περιέχουν εστερομάδα 	Άκυκλοι κορεσμένοι μονοσθενείς εστέρες Εστέρες	 π.χ. CH ₃ COOCH ₂ CH ₃

Γενικός Μοριακός Τύπος (Γ.Μ.Τ.)

Ο Γενικός Μοριακός Τύπος (Γ.Μ.Τ.) είναι ένας γενικευμένος τύπος της αέρας αναλογίας των ατόμων του κάθε στοιχείου, που αποτελούν τα μέλη μιας ομόλογης σειράς. Ο αριθμός των ατόμων του κάθε στοιχείου, από τα οποία αποτελούνται τα μέλη της ομόλογης σειράς, συμβολίζεται με n . Έτσι για παράδειγμα, ο Γ.Μ.Τ. της ομόλογης σειράς των Αλκενίων που αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα και υδρογόνου δίνεται ως C_nH_{2n} .

Παράδειγμα εμπέδωσης

Δίνεται ότι ο Γ.Μ.Τ. της ομόλογης σειράς των άκυκλων κορεσμένων υδρογονανθράκων (αλκανίων) είναι C_nH_{2n+2} .

Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. των τριών πρώτων αλκανίων και να εντοπίσετε τη διαφορά στον Σ.Τ. των τριών μελών.

Γενικός Μοριακός Τύπος	Μοριακός Τύπος	Διαφορά από προηγούμενο ή/και επόμενο μόριο	Συντακτικός Τύπος
C_nH_{2n+2} όπου $n=1$	$C_1H_{2 \cdot 1 + 2} \Rightarrow CH_4$	-CH ₂ -	CH ₄
C_nH_{2n+2} όπου $n=2$	$C_2H_{2 \cdot 2 + 2} \Rightarrow C_2H_6$	-CH ₂ -	CH ₃ CH ₃
C_nH_{2n+2} όπου $n=3$	$C_3H_{2 \cdot 3 + 2} \Rightarrow C_3H_8$	-CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ CH ₃

Πίνακας 1.3 Γενικοί μοριακοί τύποι μερικών ομόλογων σειρών

Ομόλογη σειρά	Γενικός Μοριακός Τύπος	
Άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (αλκάνια)	C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$
Άκυκλοι ακόρεστοι με ένα διπλό δεσμό υδρογονάνθρακες (αλκένια)	C_nH_{2n}	$n \geq 2$
Άκυκλοι ακόρεστοι με ένα τριπλό δεσμό υδρογονάνθρακες (αλκίνια)	C_nH_{2n-2}	$n \geq 2$
Άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες	$C_nH_{2n+1}OH$ $C_nH_{2n+2}O$	$n \geq 1$
Άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΐδες ή κετόνες	$C_nH_{2n}O$	$n \geq 1$ αλδεΐδες $n \geq 3$ κετόνες
Άκυκλα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα	$C_nH_{2n}O_2$	$n \geq 1$
Άκυκλοι κορεσμένοι μονοεστέρες	$C_nH_{2n}O_2$	$n \geq 2$

Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε, με βάση τους πίνακες 1.2 και 1.3, σε ποια ομόλογη σειρά μπορεί να ανήκει η κάθε μια από τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις, γράφοντας το πλήρες όνομα της ομόλογης σειράς.

(Σε περίπτωση που δίνεται μοριακός τύπος να γράψετε όλες τις πιθανές ομόλογες σειρές)

(α) $C_3H_6O_2$ (β) $CH_3COCH_2CH_3$ (γ) CH_3CH_2OH (δ) C_3H_4 (ε) $CH_3C \equiv CCH_3$

(στ) $CH_3CH_2CH_2COOH$ (ζ) $CH_3CH=CHCH_3$ (η) C_4H_8O (θ) C_2H_4O (ι) C_8H_{14}

(κ) C_4H_9COOH (λ) CH_4 (μ) C_6H_{12} (ν) C_3H_6O (ξ) $C_5H_{10}O_2$ (ο) CH_2O

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. μονοαλογονοαλκανίου που περιέχει 64,1 % κ.μ. ιώδιο.

Απάντηση:

Γ.Μ.Τ. $C_nH_{2n+1}I$ όπου n = αριθμός ατόμων άνθρακα

$M_r = 12 \cdot n + (2 \cdot n + 1) + 127 = 14n + 128$ (M_r = με τη μάζα σε γραμμάρια του 1 mol της ένωσης)

Στα 100 g της οργανικής ένωσης περιέχονται 64,1 g ιωδίου

$14n + 128$ g

127 g (ιώδιο σε 1 mol της ένωσης)

$n = 5$

Άρα το μονοαλογονοαλκάνιο του ιωδίου έχει **Μ.Τ. : $C_5H_{11}I$**

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τον Γ.Μ.Τ. στον οποίο υπακούουν οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενής αλκοόλες.
2. Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. άκυκλης κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης, η οποία περιέχει 18,18% κ.μ. οξυγόνο.
3. Να προβλέψετε τον Γ.Μ.Τ. των άκυκλων ακόρεστων με δύο διπλούς δεσμούς υδρογονανθράκων ξεκινώντας από τον Γ.Μ.Τ. των αλκανίων.

1.7 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΝΟΝΕΣ ΤΗΣ IUPAC

Η απομνημόνευση των ονομάτων εκατομμυρίων οργανικών ενώσεων θα ήταν αδύνατη εάν δεν υπήρχε ένα συγκεκριμένο σύστημα για την ονομασία τους. Παγκοσμίως έχει καθιερωθεί ένα σύστημα ονοματολογίας που δημιουργήθηκε και αναπτύχθηκε από την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC). Στη συνέχεια της ενότητας αυτής θα γνωρίσετε τους κυριότερους κανόνες ονοματολογίας οργανικών ενώσεων της IUPAC.

Με βάση την ονοματολογία αυτή, στο όνομα μιας οργανικής ένωσης είναι δυνατόν κάποιος να διακρίνει τους τρεις παράγοντες ταξινόμησης μιας οργανικής ένωσης (μορφή αλυσίδας, δεσμοί, χαρακτηριστική ομάδα) και πιο συγκεκριμένα την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκει. Είναι δυνατόν επίσης να διαπιστώσει εάν η αλυσίδα είναι ευθύγραμμη ή διακλαδισμένη, από πόσους άνθρακες αποτελείται, τον αριθμό των πολλαπλών δεσμών ή χαρακτηριστικών ομάδων και τη θέση τους στο μόριο.

Ξεκινώντας τη μελέτη των κανόνων ονοματολογίας είναι χρήσιμο να διακρίνουμε ότι μια οργανική ένωση, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της, αποτελείται από το **κυρίως όνομα** και το **πρόθεμα** το προηγείται του ονόματός της.



1.7.1 Γενικοί Κανόνες Ονοματολογίας

1.7.1.1 Κυρίως Όνομα

Εντοπισμός της κύριας αλυσίδας

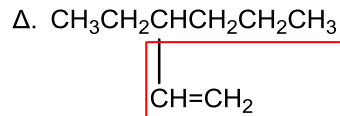
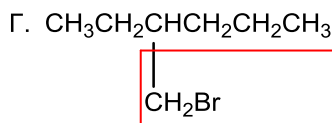
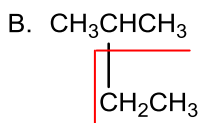
Στο κυρίως όνομα μίας οργανικής ένωσης είναι διακριτός ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας, το είδος του δεσμών (απλός/διπλός/τριπλός) και η κύρια χαρακτηριστική ομάδα που περιέχει στο μόριό της. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά είναι σημαντικό να εντοπιστεί στον συντακτικό τύπο της οργανικής ένωσης η **κύρια ανθρακοαλυσίδα**.

Η κύρια ανθρακοαλυσίδα πρέπει να περιλαμβάνει:

- (α) όσο το δυνατόν περισσότερα άτομα άνθρακα
- (β) τον/τους πολλαπλό/ούς δεσμούς
- (γ) τη χαρακτηριστική ομάδα που δίνει κατάληξη στο όνομα (π.χ. -OH, -COOH),
- (δ) τον άνθρακα με τους υποκαταστάτες που δεν δίνουν κατάληξη στο κυρίως όνομα (π.χ. $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$ και $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2$)

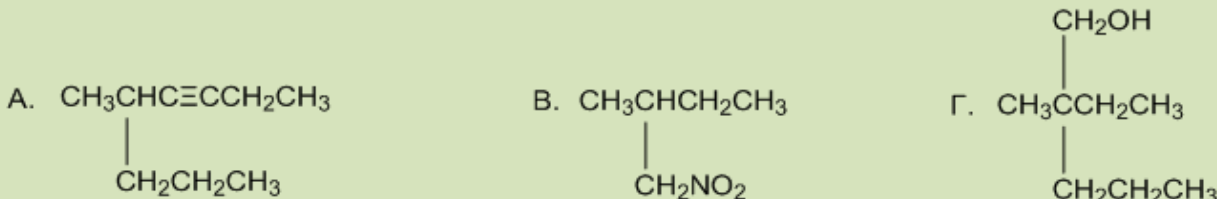
Παραδείγματα Εμπέδωσης

Να υπογραμμίσετε τη κύρια ανθρακοαλυσίδα στον κάθε ένα από τους πιο κάτω συντακτικούς τύπους.



Άσκηση εμπέδωσης

Να υπογραμμίσετε την κύρια ανθρακοαλυσίδα στον κάθε ένα από τους πιο κάτω συντακτικούς τύπους.



Συνθετικά του ονόματος της κύριας αλυσίδας

Αφού εντοπιστεί η κύρια ανθρακοαλυσίδα, τότε δίνεται σε αυτή το **κυρίως όνομα**, έτσι που να φαίνεται ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα (1° συνθετικό), οι πολλαπλοί δεσμοί (2° συνθετικό) και η χαρακτηριστική ομάδα (3° συνθετικό). Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα ονόματα του κάθε συνθετικού:

1° Συνθετικό (αριθμός ατόμων C στο μόριο)		2° Συνθετικό (είδος δεσμών μεταξύ των ατόμων C)		3° Συνθετικό (χαρακτηριστική ομάδα)	
1 άτομο C	Μεθ-	Μόνο απλοί δεσμοί	-αν-	C/H μόνο	-ιο
2 άτομο C	Αιθ-			-OH αλκοόλη	-όλη
3 άτομο C	Προπ-	Ένας διπλός δεσμός	-εν-	-COOH Καρβοξυλικό οξύ	-ικό οξύ
4 άτομο C	Βουτ-	Ένας τριπλός δεσμός	-iv-	R-CO-R κετόνη	-όνη
5 άτομο C	Πεντ-	Δύο διπλοί δεσμοί	-διέν-	-CHO αλδεΐδη	-άλη

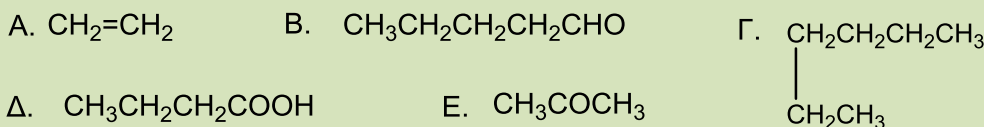
Παράδειγμα εμπέδωσης

Να ονομάσετε τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Πεντ- άν- ιο
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	Προπ- ίν - ιο
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Αιθ - αν - όλη

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνεται ο συντακτικός τύπος των οργανικών ενώσεων Α έως Ε:



(α) Να υπογραμμίσετε την κύρια ανθρακοαλυσίδα

(β) Να ονομάσετε τις οργανικές ενώσεις Α έως Ε με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

2. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο των πιο κάτω οργανικών ενώσεων Α έως Ζ.

Α. μεθάνιο, Β. αιθίνιο, Γ. πεντάνιο, Δ. προπανικό οξύ, Ε. βουτανάλη, Ζ. μεθανόλη

Για να αποδοθεί πλήρως ο συντακτικός τύπος της οργανικής ένωσης, πολλές φορές τα τρία συνθετικά του κυρίως ονόματος δεν είναι ικανοποιητικά και για αυτό χρησιμοποιείται το πρόθεμα. **Πρόθεμα** είναι μέρος του ονόματος μιας οργανικής ένωσης το οποίο προηγείται του κυρίως ονόματος. Στο πρόθεμα περιλαμβάνεται το όνομα του κάθε **υποκαταστάτη υδρογόνου** της κύριας αλυσίδας που δεν περιλήφθηκε στο κυρίως όνομα.

Στους υποκαταστάτες υδρογόνων που τοποθετούνται ως πρόθεμα περιλαμβάνονται:

- τα **αλογόνα**,
- μερικές **χαρακτηριστικές ομάδες που δεν δίνουν κατάληξη** στο κυρίως όνομα π.χ. η νιτρομάδα ($-\text{NO}_2$),
- οι **διακλαδώσεις** δηλαδή αλυσίδες άνθρακα-υδρογόνου (μεθύλ-, αιθύλ-) οι οποίες δεν αποτελούν μέρος του κυρίως ονόματος.

Ως πρόθεμα στο κυρίως όνομα τοποθετούνται και κύριες χαρακτηριστικές ομάδες. Αυτό συμβαίνει όταν στο μόριο υπάρχει πέραν από μία χαρακτηριστική ομάδα που δίνει κατάληξη στο κυρίως όνομα π.χ. υπάρχει $-\text{OH}$ και $-\text{COOH}$. Στην περίπτωση αυτή, η μία από τις ομάδες τοποθετείται ως πρόθεμα και η άλλη δίνει κατάληξη στο κυρίως όνομα π.χ. υδροξυπροπανικό οξύ.

Με βάση τους κανόνες της IUPAC, οι χαρακτηριστικές ομάδες έχουν ταξινομηθεί με σειρά προτεραιότητας που αφορά **μόνο** στην ονοματολογία. Η χαρακτηριστική ομάδα που έχει προτεραιότητα δίνει την κατάληξη στο κυρίως όνομα, όπως στο παράδειγμα του υδροξυπροπανικού οξέος, όπου η $-\text{COOH}$ έχει προτεραιότητα έναντι του $-\text{OH}$, ενώ η άλλη ομάδα τοποθετείται ως πρόθεμα.

Γενικά, ονομάζοντας το μόριο μιας οργανικής ένωσης που έχει υποκαταστάτες, οι οποίοι τοποθετούνται ως πρόθεμα (αλκύλια, αλογόνα, νιτρομάδα) πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι:

- **δεν παραμένει κενό** (διάστημα) μεταξύ του κυρίως ονόματος και του προθέματος:
π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ μεθυλοπροπάνιο και όχι μεθυλο προπάνιο.
- Όταν υπάρχουν περισσότεροι από ένας υποκαταστάτες τότε **τοποθετούνται με αλφαβητική σειρά** και όχι με βάση τη θέση τους (αρίθμηση):
π.χ. CH_2BrCl βρωμοχλωρομεθάνιο, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 2-βρωμο-1-χλωροπροπάνιο

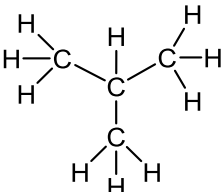
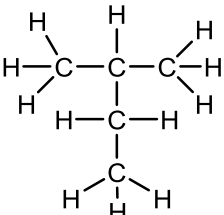
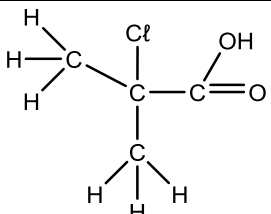
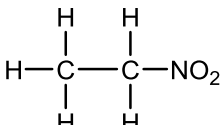
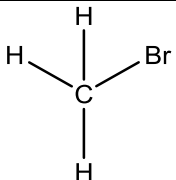
Ονοματολογία διακλαδώσεων-Αλκύλια

Οι υποκαταστάτες-διακλαδώσεις που αποτελούνται από άνθρακες και υδρογόνα, προκύπτουν με την απομάκρυνση ενός ατόμου υδρογόνου από την ανθρακοαλυσίδα ενός αλκανίου. Για τον λόγο αυτό, τα ονόματα των διακλαδώσεων (ανθρακοαλυσίδων – υποκαταστατών), ακολουθούν **το όνομα του αλκανίου αλλάζοντας την κατάληξη από -άνιο σε -ύλιο** και μετονομάζονται γενικά σε αλκύλια και με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα σε μεθύλ-, αιθύλ- κ.ο.κ.

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Όνομα Αλκανίου	Όνομα Αλκυλίου/ Υποκαταστάτη
1	Μεθάνιο	Μεθυλ-
2	Αιθάνιο	Αιθυλ-
3	Προπάνιο	Προπυλ-
4	Βουτάνιο	Βουτυλ-

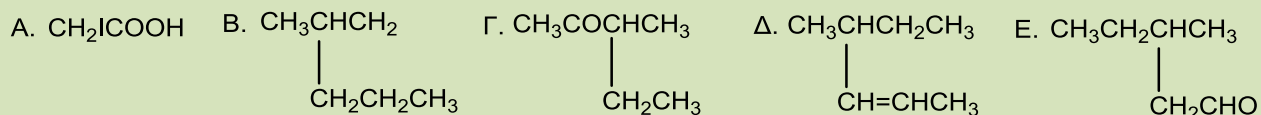
Παραδείγματα εμπέδωσης

Πρόθεμα (αλκύλιο/αλογόνο/νιτρομάδα)

Πρόθεμα	Αναλυτικός Συντακτικός Τύπος	Συμπτυγμένος Συντακτικός τύπος	Ονοματολογία
Αλκύλιο		$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	μεθυλοπροπάνιο
		$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-μεθυλοβουτάνιο
		$\text{CH}_3\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	2-μεθυλο-2-χλωροπροπανικό οξύ
Νιτρομάδα		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	νιτροαιθάνιο
Αλογόνο		CH_3Br	βρωμομεθάνιο

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνονται οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α έως Ε:



(α) Να υπογραμμίσετε την κύρια ανθρακοαλυσίδα.

(β) Να κυκλώσετε, όπου υπάρχει, τη χαρακτηριστική ομάδα που δίνει κατάληξη στο κυρίως όνομα.

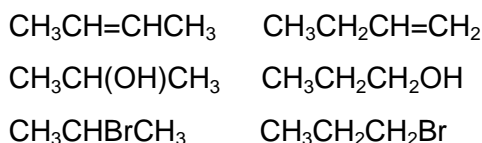
(γ) Να ονομάσετε τις οργανικές ενώσεις Α έως Ε με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των πιο κάτω οργανικών ενώσεων Α έως Δ.

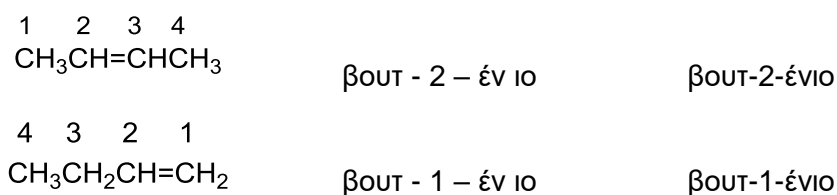
Α. αιθυλοεξάνιο, Β. βρωμοαιθανικό οξύ, Γ. μεθυλοπροπανάλη, Δ. χλωρομεθανικό οξύ

1.7.1.3 Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα για σκοπούς ονοματολογίας

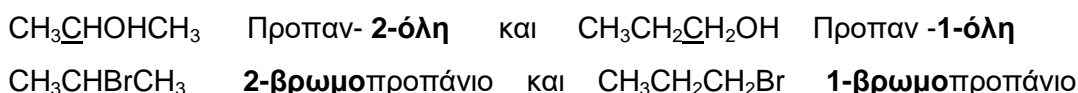
Είναι δυνατό δύο οι περισσότερες οργανικές ενώσεις να έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, το ίδιο είδος δεσμού ή την ίδια χαρακτηριστική ομάδα ή ίδιο υποκαταστάτη, αλλά να διαφέρει η θέση του πολλαπλού δεσμού/χαρακτηριστικής ομάδας ή υποκαταστάτη, όπως για παράδειγμα οι ακόλουθες ενώσεις:



Το όνομα οποιασδήποτε χημικής ένωσης θα πρέπει να τη διακρίνει από οποιαδήποτε άλλη. Για τον λόγο αυτό, σε περιπτώσεις όπως στα παραδείγματα, οι άνθρακες της κύριας ανθρακοαλυσίδας, αριθμούνται έτσι ώστε να γίνει συγκεκριμένη αναφορά στους άνθρακες όπου εμφανίζεται ο διπλός δεσμός ή η χαρακτηριστική ομάδα ή ο υποκαταστάτης, όταν υπάρχουν.



Ανάλογα:



Κανόνες αρίθμησης που αφορούν στη θέση της χαρακτηριστικής ομάδας, του πολλαπλού δεσμού και του υποκαταστάτη.

- Αφού εντοπιστεί η κύρια αλυσίδα του μορίου μιας οργανικής ένωσης, η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα της κύριας ανθρακοαλυσίδα αρχίζει από το άκρο που δίνει τη μικρότερη δυνατή αρίθμηση στη χαρακτηριστική ομάδα, στον πολλαπλό δεσμό και στον υποκαταστάτη π.χ. προπαν-1-όλη και όχι προπαν-3-όλη και εξ-2-ένιο και όχι εξ-4-ένιο.
- Λαμβάνεται υπόψη μια σειρά προτεραιότητας που αφορά στην ονοματολογία:
 - ο Οι χαρακτηριστικές ομάδες και οι πολλαπλοί δεσμοί έχουν προτεραιότητα (μικρότερο αριθμό) των υποκαταστατών και π.χ. $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 4-βρωμοβουτ-1-ενιο,
 - ο οι χαρακτηριστικές ομάδες έχουν προτεραιότητα (μικρότερο αριθμό) του πολλαπλού δεσμού π.χ. $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ βουτ-3-εν-1-όλη και όχι βουτ-1-εν-3-όλη.

Χαρακτηριστική ομάδα > πολλαπλός δεσμός > υποκαταστάτης

- Ο αριθμός που δηλώνει τη θέση της χαρακτηριστικής ομάδας ή του πολλαπλού δεσμού μπαίνει πριν από το συνθετικό, το οποίο προσδιορίζει τον πολλαπλό δεσμό ή τη χαρακτηριστική ομάδα π.χ. προπαν-2-όλη και βουτ-1-ένιο
- Ο αριθμός που δηλώνει τη θέση του προθέματος (αλκύλιο/αλογόνο) μπαίνει πριν από το πρόθεμα. π.χ. 2-μεθυλοβουτάνιο, 2-βρωμοπροπάνιο
- Μεταξύ αριθμού και γράμματος χρησιμοποιείται παύλα « - » π.χ. βουτ-1-ένιο
- Μεταξύ αριθμών χρησιμοποιείται κόμμα « , » π.χ. όταν δύο διπλοί δεσμοί: βουτ-1,3-διένιο.
- Η καρβοξυλομάδα (-COOH) και η αλδεϋδομάδα (-CHO) έχουν πάντοτε τη θέση 1 στην αρίθμηση, η οποία δεν δηλώνεται π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ προπανικό οξύ.

- Για σκοπούς αρίθμησης όλοι οι υποκαταστάτες (αλκύλια/αλογόνα/νιτρομάδα), που δεν δίνουν κατάληξη στο κυρίως όνομα, είναι μεταξύ τους ίσοι και τοποθετούνται με αλφαβητική σειρά ανεξάρτητα της αρίθμησης.
π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ 2-μεθυλο-1-χλωροβουτάνιο
- Εάν δύο ή περισσότερες διακλαδώσεις (αλκύλια) βρίσκονται σε ισοδύναμες (αριθμητικά) θέσεις, τότε δίνεται ο μικρότερος αριθμός σε αυτή που προηγείται αλφαβητικά.
π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3-αιθυλο-4-μεθυλοεξάνιο
- Εάν ο ίδιος υποκαταστάτης παρουσιάζεται στο μόριο περισσότερες από μία φορά, τότε δηλώνονται όλες οι θέσεις στις οποίες εμφανίζεται ο υποκαταστάτης. Επίσης, συμπεριλαμβάνεται το αριθμητικό (ποσοτικό) πρόθεμα δι-, τρι-, τετρα- κλπ, δηλώνοντας τις φορές που επαναλαμβάνεται ο υποκαταστάτης.
π.χ. $\text{CH}_3\text{CHBrCHBr}_2$ 1,1,2-τριβρωμοπροπάνιο
- Ο διπλός και ο τριπλός δεσμός έχουν την ίδια προτεραιότητα ως προς την αρίθμηση. Εάν όμως έχουν την ίδια αρίθμηση ως προς τη θέση, τότε επιλέγεται η αρίθμηση όπου προκύπτει μικρότερος αριθμός στον διπλό δεσμό. Το επίθεμα (συλλαβή) -εν- του διπλού δεσμού προηγείται του επιθέματος -ιν- για τον τριπλό δεσμό.
π.χ. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ πεντ-1-εν-4-ίνιο και $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ πεντ-3-εν-1-ίνιο
- Εάν κατά την αρίθμηση των ανθράκων, η θέση του πολλαπλού δεσμού/χαρακτηριστικής ομάδας (που έχει προτεραιότητα) είναι ίδια από οποιαδήποτε κατεύθυνση αρίθμησης της ανθρακοαλυσίδας, τότε ακολουθείται η αρίθμηση εκείνη με την οποία θα προκύψει το μικρότερο συνολικό άθροισμα των αριθμών.
π.χ. 2-χλωροπενταν-3-όλη και όχι 4-χλωροπενταν-3-όλη
2-μεθυλοβουτ-3-ενιο και όχι 3-μεθυλοβουτ-3-ένιο
- Εάν υπάρχουν δύο ή περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες που δίνουν κατάληξη, τότε για την ονοματολογία η ομάδα που έχει προτεραιότητα δίνει την κατάληξη (3^ο συνθετικό του ονόματος) και έχει προτεραιότητα στην αρίθμηση, ενώ η άλλη ομάδα τοποθετείται ως πρόθεμα (πίνακας 1.4) πριν το κυρίως όνομα.
π.χ. $(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 3-υδροξυπροπανικό οξύ

Σειρά προτεραιότητας στην αρίθμηση	
Υποκαταστάτες (αλκύλια/αλογόνα) < -OH < RCOR' < -CH=O < -COOH	

Πίνακας 1.4 Ονοματολογία – Πρόθεμα και Κατάληξη (3^ο συνθετικό) του κυρίου ονόματος

Ομόλογη σειρά	Χαρακτηριστική Ομάδα	Ως Πρόθεμα	Ως Επίθεμα (3 ^ο Συνθετικό)
Καρβοξυλικά οξέα	-COOH	καρβόξυ- (* μόνο για αρωματικές)	-ικό οξύ
Αλδεΐδες	-CH=O	αλδο- ή φορμυλο-	-άλη
Κετόνες	RCOR'	οξο-	-όνη
Αλκοόλες	-O-H	υδροξυ-	-όλη
Αλογονοαλκάνια	-Cl	χλωρο-	κανένα
	-Br	βρωμο-	κανένα
	-I	ιωδο-	κανένα

Παραδείγματα εμπέδωσης

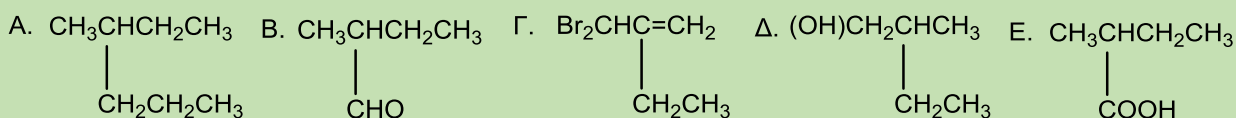
(α) Να αριθμήσετε τα άτομα του άνθρακα της κύριας ανθρακοαλυσίδας.

(β) Να ονομάσετε τις οργανικές ενώσεις με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

Συντακτικός Τύπος	Όνομα κατά IUPAC	
$ \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & & & \\ & & \text{OH} & \end{array} $	 $\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & & & \\ & & \text{OH} & \end{array}$ 	βουταν-1-όλη
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_3 & & \\ 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 & \\ & & & & & & \\ & & \text{CH}_2\text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \end{array} $	 $\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_3 & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 & \\ & & & & & & \\ & & \text{CH}_2\text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \end{array}$ 	4-αιθυλο-2-μεθυλοεξάνιο

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνονται οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α έως Ε:



(α) Να υπογραμμίσετε την κύρια ανθρακοαλυσίδα καταγράφοντας τον σχετικό κανόνα σε κάθε περίπτωση.

(β) Να αριθμήσετε την κύρια ανθρακοαλυσίδα δικαιολογώντας την επιλογή σας.

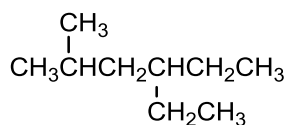
(γ) Να ονομάσετε την κάθε οργανική ένωση με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των πιο κάτω οργανικών ενώσεων Α έως Δ.

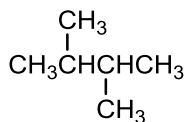
Α. 2-μεθυλο-3-χλωροβουτάνιο, Β. 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο, Γ.

1.7.1.4 Ονοματολογία με βάση τις κύριες ομόλογες σειρές

(α) Ονοματολογία Αλκανίων

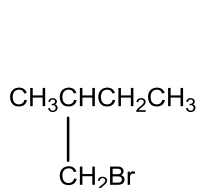


4-αιθυλο-2-μεθυλοεξάνιο

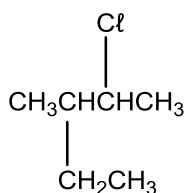


2,3-διμεθυλοβουτάνιο

(β) Ονοματολογία Αλογονοαλκανίων (Αλκυλαλογονιδίων)

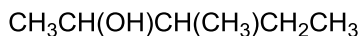


1-βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο



3-μεθυλο-2-χλωροπεντάνιο

(γ) Ονοματολογία Αλκοολών

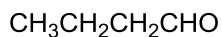


3-μεθυλοπενταν-2-όλη



2-μεθυλοπενταν-3-όλη

(δ) Ονοματολογία Αλδεϋδών



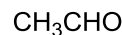
βουτανάλη



βουτ-3-ενάλη

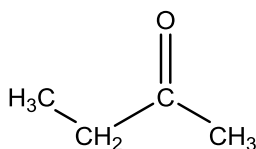


μεθανάλη ή
φορμαλδεΐδη

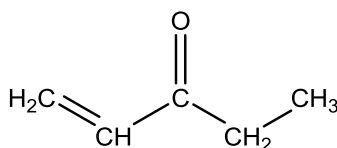


αιθανάλη ή
ακεταλδεΐδη

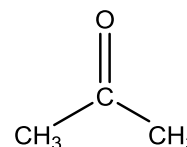
(ε) Ονοματολογία Κετονών



βουταν-2-όνη

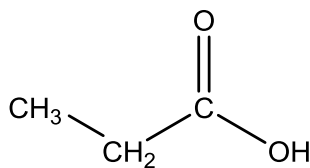


πεντ-1-εν-3-όνη

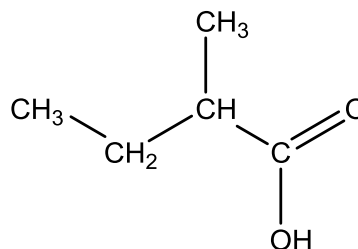


προπανόνη ή ακετόνη

(στ) Ονοματολογία Καρβοξυλικών Οξέων



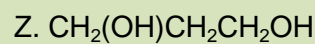
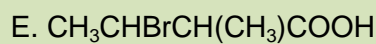
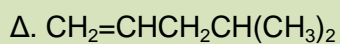
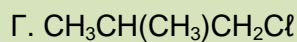
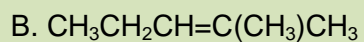
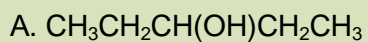
προπανικό οξύ



2-μεθυλοβουτανικό οξύ

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να ονομάσετε τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.



2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των πιο κάτω οργανικών ενώσεων:

A. 2,3-διμεθυλοβουτανάλη

B. 2,5-διμεθυλοβενζοϊκό οξύ

Γ. 3,3-διβρωμοβουτ-1-ίνιο

Δ. αιθυλοβενζόλιο

E. 3-υδροξυβουτανάλη

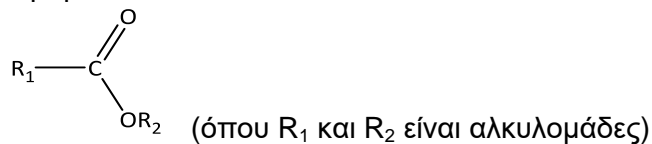
Z. πεντανοδιικό οξύ

Θ. 2-μεθυλο-3-υδροξυ-3-χλωροπεντανάλη

1.7.2 Ιδιαίτεροι κανόνες ονοματολογίας για Εστέρες, Νιτρίλια και Ακυλαλογονίδια

1.7.2.1 Εστέρες

Δομικό χαρακτηριστικό: Εστερομάδα



Οι εστέρες προκύπτουν από αντίδραση μεταξύ αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων. Το όνομα τους βασίζεται στην αλκοόλη και το καρβοξυλικό οξύ από το οποίο προέκυψαν.

Ονοματολογία εστέρων με βάση τους κανόνες της IUPAC

Η ονομασία τους αποτελείται από δύο μέρη:

- **Το πρώτο μέρος**, ως κυρίως όνομα, βασίζεται στο αντίστοιχο **καρβοξυλικό οξύ με την κατάληξη -ικό**.
- **Το δεύτερο μέρος** είναι το **αλκύλιο της αλκοόλης** από την οποία προέκυψε (π.χ. μεθύλιο, αιθύλιο, προπύλιο, κλπ).

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να ονομάσετε τους εστέρες που ακολουθούν σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC.



αιθανικό αιθύλιο



αιθανικό μεθύλιο

Εμπειρική ονοματολογία των εστέρων

Η εμπειρική ονομασία τους αποτελείται από τρία μέρη.

- **Το πρώτο μέρος**, ως κυρίως όνομα, βασίζεται στο αντίστοιχο **καρβοξυλικό οξύ με την κατάληξη -ικός**.
- **Το δεύτερο μέρος** είναι το **αλκύλιο της αλκοόλης** από την οποία προέκυψε (π.χ. μεθυλ-, αιθυλ- κλπ).
- **Το τρίτο μέρος**, είναι η κατάληξη **-εστέρας**. Δεν παρεμβάλλεται κενό διάστημα μεταξύ του δευτέρου μέρους και της κατάληξης.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να ονομάσετε τους εστέρες που ακολουθούν με την εμπειρική ονομασία.



αιθανικός αιθυλ(ο)εστέρας



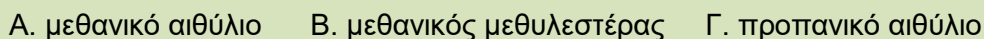
αιθανικός μεθυλ(ο)εστέρας

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να ονομάσετε τους πιο κάτω εστέρες με βάση τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.



2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των πιο κάτω οργανικών ενώσεων:



1.7.2.2 Νιτρίλια

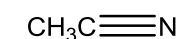
Δομικό χαρακτηριστικό: Νιτριλομάδα



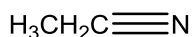
Τα άκυκλα κορεσμένα νιτρίλια ονομάζονται ως αλκανονιτρίλια. Στην ανθρακοαλυσίδα προσμετρείται και ο άνθρακας της νιτριλοομάδας. Δεν χρησιμοποιείται αριθμός για τη θέση της νιτριλομάδας, διότι βρίσκεται πάντοτε στην άκρη της κύριας αλυσίδας και της δίνεται αυτόματα η θέση-1, όπως και στα καρβοξυλικά οξέα.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να ονομάσετε τα νιτρίλια που ακολουθούν.



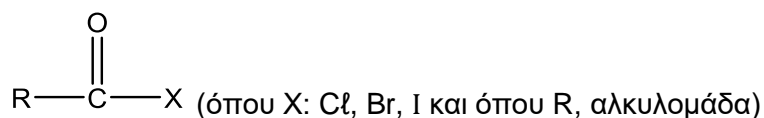
αιθανονιτρίλιο



προπανονιτρίλιο

1.7.2.3 Αλκανούλοαλογονίδια ή ακυλαλογονίδια

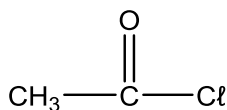
Δομικό χαρακτηριστικό: Ακυλομάδα



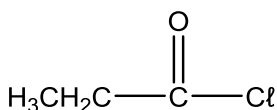
Τα ακυλαλογονίδια, ονομάζονται κατά IUPAC ως αλκανούλοαλογονίδια, όπου στην ανθρακοαλυσίδα προσμετρείται και ο άνθρακας της ακυλοομάδας.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να ονομάσετε τα ακυλαλογονίδια που ακολουθούν.



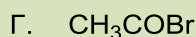
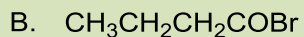
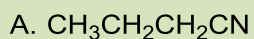
αιθανούλοχλωρίδιο



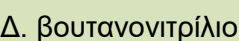
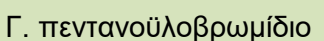
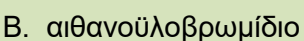
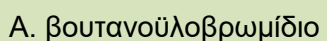
προπανούλοχλωρίδιο

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να ονομάσετε τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις:



2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των πιο κάτω οργανικών ενώσεων:



1.8 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Ισομέρεια είναι το φαινόμενο της ύπαρξης δύο ή περισσότερων ενώσεων, που έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, άλλα διαφορετική διάταξη των ατόμων στα μόριά τους.

Οι ισομερείς ενώσεις μπορεί να ανήκουν στην ίδια ή σε διαφορετική ομόλογη σειρά και έχουν διαφορετικές φυσικές ή/και χημικές ιδιότητες.

Η ισομέρεια διακρίνεται σε δύο κύρια είδη: τη Συντακτική Ισομέρεια και τη Στερεοϊσομέρεια.

1.8.1 Συντακτική Ισομέρεια

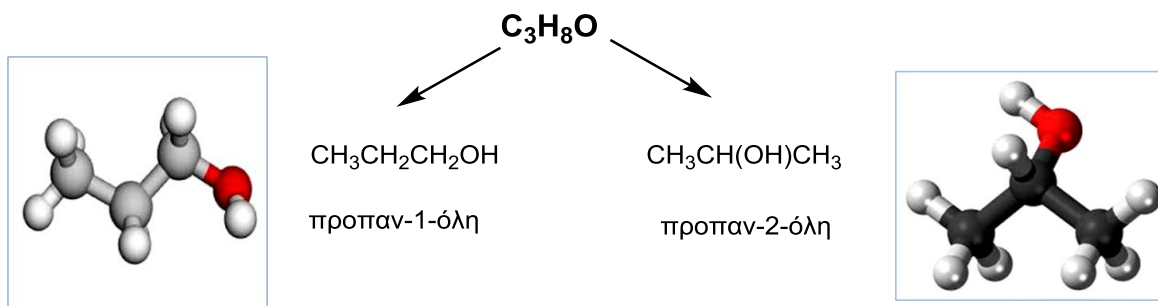
Συντακτική ισομέρεια είναι η σχέση μεταξύ οργανικών ενώσεων που έχουν τον ίδιο μοριακό (Μ.Τ.), αλλά διαφορετικό συντακτικό τύπο (Σ.Τ.), δηλαδή τα άτομα στο μόριό τους συνδέονται μεταξύ τους με διαφορετικό τρόπο. Οι οργανικές ενώσεις με ίδιο Μ.Τ. και διαφορετικό Σ.Τ. χαρακτηρίζονται ως συντακτικά ισομερή.

Η συντακτική ισομέρεια μπορεί να οφείλεται:

- (α) σε διαφορετική διάταξη της ανθρακοαλυσίδας,
- (β) σε διαφορετική θέση του πολλαπλού δεσμού ή της χαρακτηριστικής ομάδας,
- (γ) στην παρουσία διαφορετικών χαρακτηριστικών ομάδων στα μόρια των οργανικών ενώσεων (διαφορετική ομόλογη σειρά).

Παράδειγμα εμπέδωσης

Τα δύο μόρια που δίνονται πιο κάτω είναι συντακτικά ισομερή. Η συντακτική τους ισομέρεια οφείλεται σε διαφορετική θέση της χαρακτηριστικής ομάδας του υδροξυλίου (-OH).



Άσκηση εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε στον πίνακα που ακολουθεί σε τι διαφέρουν τα συντακτικά ισομερή, όπως στο παράδειγμα που δίνεται.

M.T.	Συντακτικά ισομερή		Η συντακτική ισομέρεια οφείλεται:
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH(CH_3)CH_3$	
C_4H_8	$CH_3CH_2CH=CH_2$	$CH_3CH=CHCH_3$	Διαφορετική θέση του πολλαπλού δεσμού
C_3H_8O	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3CH(OH)CH_3$	
C_3H_6O	CH_3CH_2CHO	CH_3COCH_3	

1.8.2 Στερεοϊσομέρεια

Στερεοϊσομέρεια είναι η σχέση μεταξύ οργανικών ενώσεων που έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο και τον ίδιο συντακτικό τύπο, αλλά η **διάταξη των ατόμων τους στον χώρο είναι διαφορετική**, έχουν δηλαδή διαφορετικούς **στερεοχημικούς τύπους**. Οι δύο οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως **στερεοϊσομερή**.

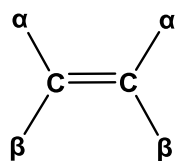
Τα δύο είδη στερεοϊσομέρειας, που θα μελετηθούν, είναι η **γεωμετρική (cis – trans) ισομέρεια** και η **οπτική ισομέρεια**.

1.8.2.1 Γεωμετρική cis-trans ισομέρεια

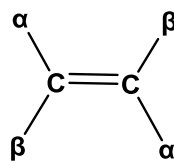
Η Γεωμετρική Ισομέρεια (cis-trans ισομέρεια) παρατηρείται σε οργανικές ενώσεις με τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό (τουλάχιστον δύο άνθρακες με **sp²-υβριδισμό**).

Τα δύο άτομα άνθρακα με sp²-υβριδισμό σχηματίζουν μεταξύ τους ένα σ και ένα π δεσμό (διπλό δεσμό). **Λόγω του π-δεσμού, δεν υπάρχει δυνατότητα ελεύθερης περιστροφής των ατόμων του άνθρακα γύρω από τον άξονα του διπλού δεσμού**, όπως στις περιπτώσεις όπου υπάρχει μόνο ο σ-δεσμός (sp³ υβριδισμός).

Οι άνθρακες με **sp²-υβριδισμό** έχουν **διάταξη επίπεδη τριγωνική**. Το κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού (sp²-υβριδισμό) έχει περιθώριο να σχηματίσει ακόμα δύο σ-δεσμούς με άλλους υποκαταστάτες. Γεωμετρική Ισομέρεια τύπου cis-trans, παρατηρείται στις περιπτώσεις που ο κάθε άνθρακας του διπλού δεσμού έχει δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες και ταυτόχρονα τουλάχιστον ένα κοινό υποκαταστάτη με το άλλο άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού, τύπου **Caβ=Cαβ** ή **Caβ=Cαγ** (όπου α,β,γ υποκαταστάτες). Στην περίπτωση αυτή οι δύο διατάξεις δεν ταυτίζονται, έχουν διαφορετική διάταξη στον χώρο. Δίνονται οι γενικοί στερεοχημικοί τύποι:



Cis – ισομερές



Trans- ισομερές

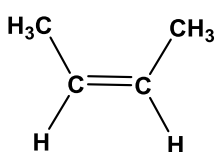
Οι δύο οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως γεωμετρικά ισομερή και συγκεκριμένα ως cis-trans γεωμετρικά ισομερή. Το ισομερές, στο οποίο οι ίδιοι υποκαταστάτες βρίσκονται προς την ίδια πλευρά του επιπέδου του διπλού δεσμού, χαρακτηρίζεται ως cis-ισομερές. Το ισομερές, στο οποίο οι ίδιοι υποκαταστάτες βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές του επιπέδου του διπλού δεσμού, χαρακτηρίζεται ως trans-ισομερές. Εφόσον δεν υπάρχει δυνατότητα περιστροφής των ατόμων του άνθρακα γύρω από τον άξονα του διπλού δεσμού, οι δύο διατάξεις δεν ταυτίζονται και αποτελούν cis-trans ισομερή.

Παράδειγμα εμπέδωσης

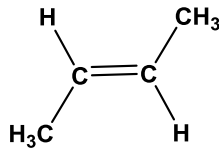
(α) Να γράψετε τους στερεοχημικούς τύπους του βουτ-2-ενίου ώστε να φαίνεται η διαφορετική διάταξη στον χώρο των δύο γεωμετρικών ισομερών.

(β) Να ονομάσετε τα δύο γεωμετρικά ισομερή.

Απάντηση:



Cis – βουτ-2-ένιο

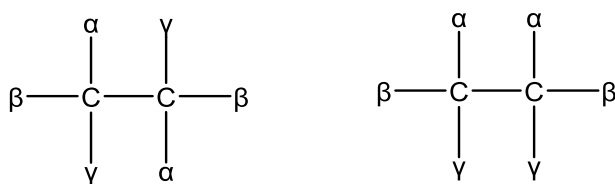


Trans- βουτ-2-ένιο

Ασκήσεις Εμπέδωσης

1. Να συναρμολογήσετε τα προσομοιώματα ατόμων που έχετε στην τάξη σας, για να σχηματίσετε τα cis και trans ισομερή των (α) βου-2-ενίου και (β) πεντ-2-ενίου.
2. (α) Να ελέγξετε αξιοποιώντας τα προσομοιώματα ατόμων, εάν οι πιο κάτω οργανικές ενώσεις έχουν δύο διαφορετικές διατάξεις στον χώρο (γεωμετρικά ισομερή).
(i) βουτάνιο (ii) πεντ-2-ένιο (iii) βουτ-2-ίνιο
(β) Να γράψετε τους στερεοχημικούς τύπους της ένωσης που παρουσιάζει cis-trans ισομέρεια ώστε να φαίνεται η διαφορετική διάταξη στον χώρο των δύο ισομερών της.

Στα **αλκάνια** δεν μπορεί να παρατηρηθεί cis-trans ισομέρεια λόγω της δυνατότητας για περιστροφή των ατόμων του άνθρακα γύρω από τον άξονα του σ- δεσμού η οποία οδηγεί στην ίδια χημική ένωση. Έτσι, οι ακόλουθες δύο διατάξεις ταυτίζονται.

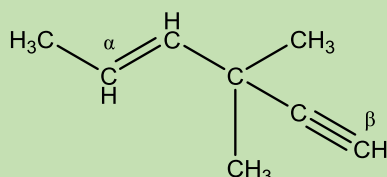


Στα **αλκίνια**, παρόλο που δεν υπάρχει ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του τριπλού δεσμού λόγω των δύο π-δεσμών, λόγω του sp υβριδισμού, τα άτομα άνθρακα έχουν ευθύγραμμη διάταξη (με ένα υποκαταστάτη το κάθε άτομο άνθρακα) άρα δεν είναι δυνατή η διάταξη cis-trans.

Σημείωση: Οργανικές ενώσεις, στις οποίες υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί υποκαταστάτες στα δύο άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού, του τύπου Cα=Cγδ, εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια, αλλά όχι την cis-trans γεωμετρική ισομέρεια.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνεται πιο κάτω, ο συντακτικός τύπος της ακόρεστης οργανικής ένωσης Α.



(α) Να γράψετε:

- (i) τον συνολικό αριθμό των σίγμα (σ) δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα μόνο,
- (ii) τον συνολικό αριθμό των πι (π) δεσμών,
- (iii) τον τύπο των υβριδικών τροχιακών των ατόμων άνθρακα C^α και C^β,
- (iv) την τιμή της γωνίας που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα C^α και C^β.

(β) Να σχεδιάσετε τη στερεοχημική διάταξη στον χώρο των cis-trans γεωμετρικών ισομερών της ένωσης Α.

2. Να γράψετε τους δύο στερεοχημικούς τύπους του 2,3-δichλωροεξ-2-ενίου.

3. Δίνονται τέσσερις (4) οργανικές ενώσεις Α έως Δ:

Α. εξ-3-ένιο Β. 2-μεθυλοπεντάνιο Γ. πεντ-2-ίνιο Δ. 2,3-διμεθυλοπεντ-2-ένιο

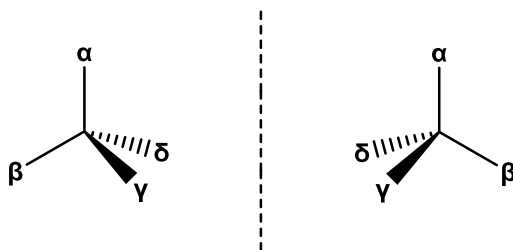
Να εντοπίσετε ποια/ποιες από τις ενώσεις Α έως Δ παρουσιάζει/ζουν γεωμετρική (cis – trans) ισομέρεια.

1.8.2.2 Οπτική ισομέρεια

Το είδος αυτό της στερεοϊσομέρειας εμφανίζεται σε χημικές ενώσεις, που περιέχουν στο μόριό τους ένα τουλάχιστον ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

Ασύμμετρο χαρακτηρίζεται το άτομο του άνθρακα με sp^3 υβριδισμό, το οποίο είναι ενωμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων). Το ασύμμετρο άτομο άνθρακα συμβολίζεται ως **C***.

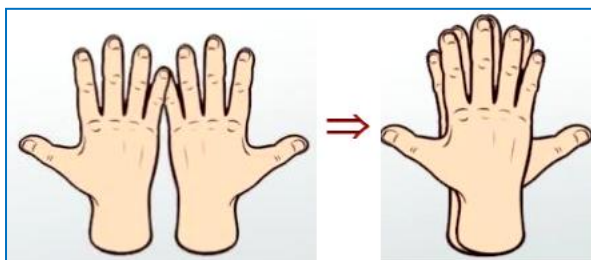
Λόγω της τετραεδρικής διάταξης στον χώρο των sp^3 υβριδικών τροχιακών του ατόμου του άνθρακα, μια ένωση του τύπου Caβγδ (όπου α,β,γ,δ υποκαταστάτες) έχει δύο διαφορετικές διατάξεις στον χώρο.



Τα στερεοϊσομερή μίας τέτοιας οργανικής ένωσης έχουν **σχέση αντικειμένου ειδώλου**, δεν ταυτίζονται μεταξύ τους και χαρακτηρίζονται ως **οπτικά ισομερή ή οπτικοί αντίποδες ή εναντιομερή**. Στη φύση συναντάται συνήθως μόνο ο ένας από τους δύο οπτικούς αντίποδες.

Οι δύο οπτικοί αντίποδες:

- έχουν τη σχέση της δεξιάς με την αριστερή παλάμη (χειρόμορφα μόρια). Η δεξιά παλάμη δεν μπορεί να ταυτιστεί με την αριστερή παλάμη όταν περιστραφεί κατά 180° ,



- έχουν κατά κανόνα τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, με κάποιες εξαιρέσεις,
- διαφέρουν στη βιολογική τους δράση γιατί είτε έχουν διαφορετική ικανότητα να προσαρμόζονται με τον υποδοχέα / ένζυμο, είτε δεν φτάνουν στους υποδοχείς στις ίδιες συγκεντρώσεις (μεταβολίζονται με διαφορετικούς τρόπους),
- έχουν **οπτική στροφική ικανότητα**, δηλαδή **στρέφουν το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός** (οπτικά ενεργές ενώσεις). Ο ένας αντίποδας, που χαρακτηρίζεται ως δεξιόστροφος, (+), στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού, ενώ ο άλλος, ο αριστερόστροφος, (-), το στρέφει κατά την ίδια γωνία αλλά κατά αντίθετη φορά.

Ισομοριακό μίγμα των δύο οπτικών αντιπόδων χαρακτηρίζεται ως **ρακεμικό μίγμα**. Ένα ρακεμικό μίγμα είναι οπτικά ανενεργό και προκύπτει πολλές φορές κατά την εργαστηριακή (συνθετική) παρασκευή μιας οργανικής ένωσης με ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

Για την παρουσίαση της διαφορετικής διάταξης στον χώρο των δύο οπτικών αντιπόδων, χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα σύμβολα:

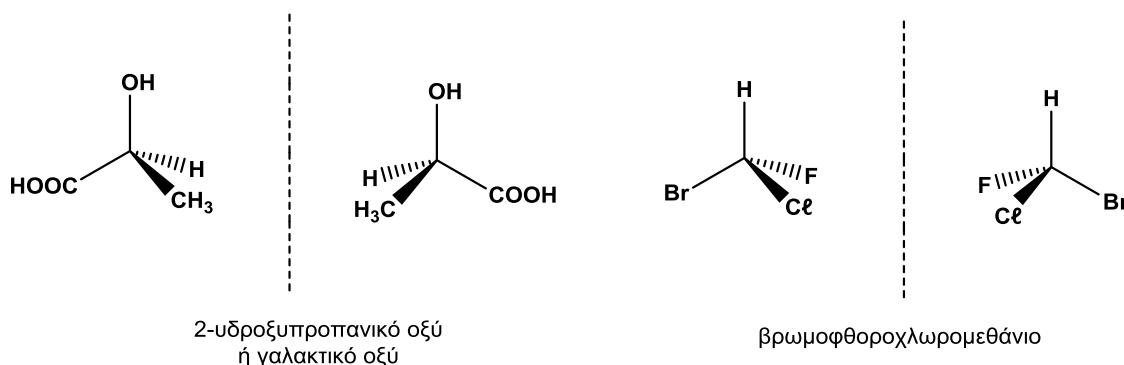
- Συνεχής γραμμή: δεσμός που βρίσκεται στο επίπεδο της σελίδας.
- Διακεκομμένη γραμμή: δεσμός που κατευθύνεται πίσω από το επίπεδο της σελίδας.
- Συνεχής ανισοπαχής γραμμή – σφήνα: δεσμός που κατευθύνεται εμπρός από το επίπεδο της σελίδας.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να σχεδιάσετε τα οπτικά ισομερή του:

(α) 2-υδροξυπροπανικού οξέος και (β) βρωμοφθοροχλωρομεθάνιου.

Απάντηση

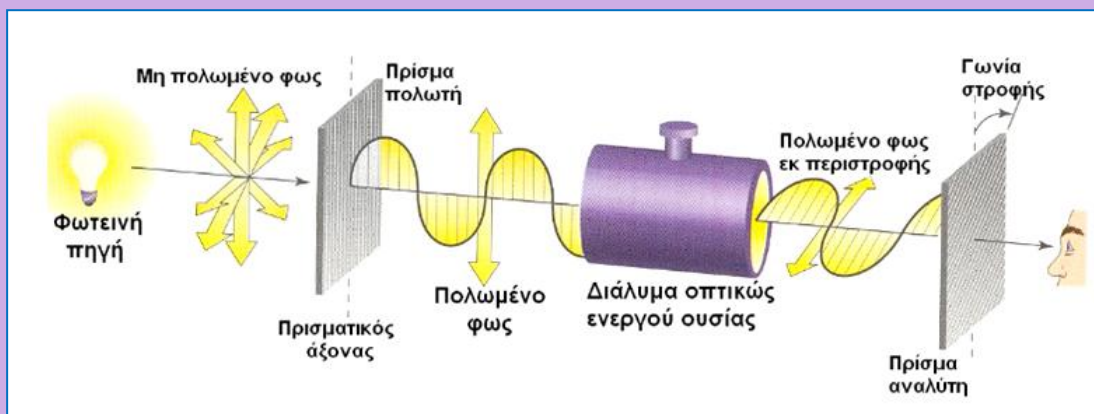


Ασκήσεις εμπέδωσης

- (α) Να γράψετε τον απλούστερο Σ.Τ. κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης που παρουσιάζει οπτική ισομέρεια.
(β) Να ονομάσετε την αλκοόλη σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC.
- Να σχεδιάσετε τα οπτικά ισομερή του 3-χλωροβουτ-1-ένιου με στερεοχημικά σύμβολα.

Πόλωση φυσικού φωτός

Το φυσικό φως είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και θεωρείται ότι αποτελείται από κύματα που ταλαντώνονται κατά πολλές διευθύνσεις, κάθετες στη διεύθυνση διάδοσης του φωτός. Αν στη πορεία του φυσικού φωτός παρεμβληθεί ένας πολωτής, π.χ. ένα πρίσμα Nicol, φιλτράρονται όλα τα κύματα, εκτός από μία διεύθυνση ταλάντωσης του φωτός, η οποία διαπερνά ανενόχλητα και χαρακτηρίζεται ως πολωμένο φως.



Σχήμα 1.18 Πόλωση φυσικού φωτός

1.9 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

1.9.1 Εισαγωγή

Τα άτομα στα μόρια των ομοιοπολικών ενώσεων, καθώς και τα ιόντα στις ιοντικές ενώσεις συγκρατούνται με **ισχυρές δυνάμεις έλξης που ονομάζονται γενικά χημικοί δεσμοί**.

Στον ομοιοπολικό δεσμό, ο οποίος σχηματίζεται μεταξύ αμετάλλων, οι **ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις έλξης** οφείλονται στην έλξη μεταξύ των πυρήνων και του κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων. Αυτές οι ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις έλξης συγκρατούν τα άτομα στο μόριο της χημικής ένωσης, η οποία χαρακτηρίζεται ως ομοιοπολική ένωση.

Πέρα από τις ισχυρές δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται **ενδομοριακά** (ομοιοπολικός δεσμός) στις ομοιοπολικές ενώσεις, **μεταξύ των μορίων** αναπτύσσονται και δυνάμεις έλξης οι οποίες αναφέρονται ως **διαμοριακές δυνάμεις έλξης**. Οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων, οφείλονται είτε στη **μόνιμη πόλωση** του μορίου (παρουσία ηλεκτροαρνητικού στοιχείου) είτε σε **στιγμιαία πόλωση** λόγω της κινητικότητας των ηλεκτρονίων. Αυτό που διαφέρει στις δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ οποιονδήποτε μορίων είναι η ισχύς τους. Η έλξη μεταξύ πολωμένων μορίων είναι ισχυρή, η έλξη μεταξύ μη πολωμένων (απολικών) μορίων είναι ασθενής και η έλξη μεταξύ πολικών και απολικών μορίων είναι πολύ ασθενής.

Γενικά, **οι διαμοριακές δυνάμεις δεν χαρακτηρίζονται ως δεσμοί αλλά ως ελκτικές δυνάμεις, είναι ασθενέστερες από τις ενδομοριακές** και είναι οι δυνάμεις που **καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες** μιας χημικής ένωσης.

Συνεπώς, με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων μιας χημικής ένωσης, μπορούν να απαντηθούν ερωτήματα που αφορούν στις φυσικές ιδιότητες, όπως:

- Γιατί το πεντάνιο έχει ψηλότερο σημείο ζέσεως από το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο;
- Γιατί το βουτάνιο είναι δυσδιάλυτο στο νερό, ενώ η προπανάλη είναι ευδιάλυτη;
- Γιατί η προπανάλη είναι πιο πτητική από την προπαν-1-όλη;

Οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης διακρίνονται:

- στις διαμοριακές δυνάμεις **Διασποράς** (Συνώνυμα: London ή Στιγμιαίων Διπόλων ή Παροδικών Διπόλων)
- στις διαμοριακές δυνάμεις **Μόνιμων Διπόλων** ή απλά **Διπόλου – Διπόλου**
- στον **Δεσμό Υδρογόνου** ή **Γέφυρα Υδρογόνου**

Ομοιοπολικός δεσμός

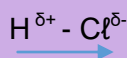
Ο ομοιοπολικός χημικός δεσμός αναπτύσσεται μεταξύ αμετάλλων. Εάν τα άτομα των άμεταλλων έχουν ίδια ή παρόμοια ηλεκτροαρνητικότητα (H-H, O=O, CH₃CH₃) τότε ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως μη πολικός ομοιοπολικός δεσμός, ενώ όταν τα δύο άτομα αμετάλλων έχουν διαφορετική ηλεκτροαρνητικότητα χαρακτηρίζεται ως πολικός ομοιοπολικός δεσμός (H^{δ+}Br^{δ-}).

Στον πολικό ομοιοπολικό δεσμό παρατηρείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου (μερικώς αρνητικό φορτίο) στο ηλεκτροαρνητικότερο άτομο, ενώ στο λιγότερο ηλεκτροαρνητικό άτομο παρατηρείται πλεόνασμα θετικού φορτίου (μερικώς θετικό φορτίο).

Όταν ένα μόριο είναι πολικό, τότε παρατηρούνται δύο (2) πόλοι και χαρακτηρίζεται ως δίπολο. Η πολικότητα ενός μορίου μπορεί να μετρηθεί με μέτρο τη **διπολική ροπή** η οποία είναι διανυσματικό μέγεθος. Μόρια τα οποία αν και έχουν πολικούς δεσμούς εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους χαρακτηρίζονται ως μη πολικά (έχουν συνισταμένη διπολική ροπή ίση με μηδέν).

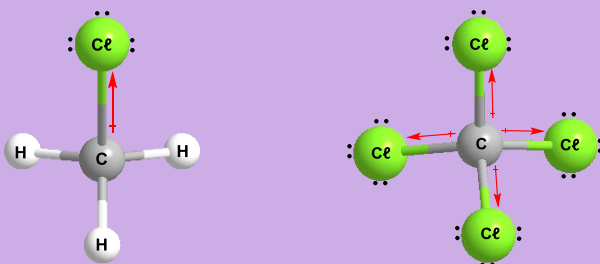
Διπολική ροπή (μ)

Πρόκειται για διανυσματικό μέγεθος με φορά από το θετικό προς το αρνητικό φορτίο. Η διπολική ροπή επηρεάζεται κυρίως από την ηλεκτροαρνητικότητα των ατόμων και την στερεοχημική δομή του μορίου (θέσεις των δεσμών). Η διπολική ροπή (μ) χρησιμοποιείται ως μέτρο της πολικότητας.



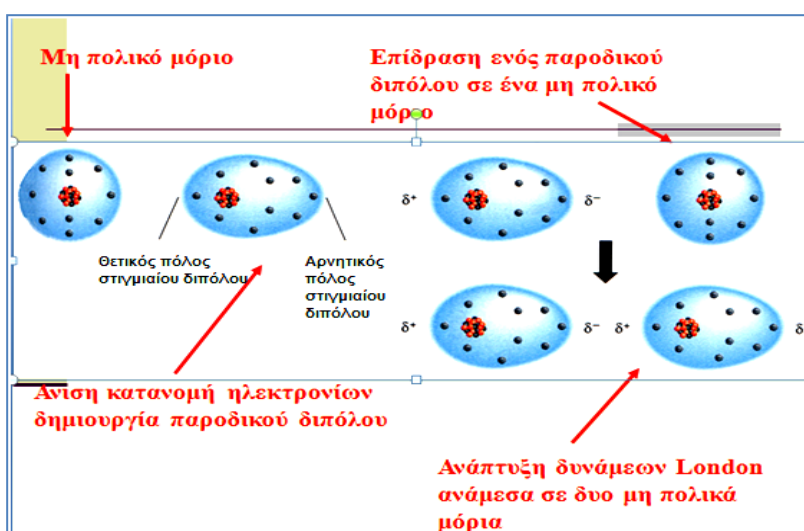
(κατεύθυνση της διπολικής ροπής)

Όταν μια χημική ένωση περιέχει περισσότερους από ένα πολικούς δεσμούς τότε λαμβάνεται υπόψη το άθροισμα των αντισμάτων των επιμέρους διπολικών ροπών.



1.9.2 Διαμοριακές δυνάμεις Διασποράς (London ή Στιγμαίων ή Παροδικών διπόλων)

Οι διαμοριακές δυνάμεις Διασποράς αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια λόγω της στιγμαίας μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους. Αυτό προκαλεί στιγμιαία πόλωση στο μόριο, δηλαδή δημιουργούνται σε αυτό συσσωρεύσεις φορτίου (πλεόνασμα θετικού και αρνητικού φορτίου). Καθώς αναπτύσσεται στιγμιαία θετικό φορτίο στο ένα άκρο του μορίου, αναπτύσσεται, εξ επαγωγής, αρνητικό φορτίο στο άκρο ενός γειτονικού μορίου, το οποίο ονομάζεται επαγόμενο δίπολο. Ως επακόλουθο, αναπτύσσεται μεταξύ των γειτονικών μορίων ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης για μια πολύ μικρή χρονική στιγμή. Η μετατόπιση των ηλεκτρονίων στα μόρια αλλάζει, αλλά αυτό γίνεται ταυτόχρονα και στα γειτονικά μόρια με αποτέλεσμα η ελκτική δύναμη ανάμεσα στα μόρια να διατηρείται (Σχ. 1.19).



Σχήμα 1.19 Διαμοριακές δυνάμεις διασποράς

Αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις, δεν έχουν καθορισμένη κατεύθυνση, γι αυτό και ονομάζονται διαμοριακές δυνάμεις **διασποράς**. Αναφέρονται επίσης και ως διαμοριακές δυνάμεις **παροδικών ή στιγμιαίων διπόλων ή τύπου London**. Στο βιβλίο αυτό θα χρησιμοποιούνται όλοι οι όροι εξίσου.

Οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων μιας οργανικής ένωσης ανεξάρτητα από το εάν το μόριο είναι πολικό ή μη:

- Όταν το μόριο είναι μη πολικό, δηλαδή τα άτομα που το αποτελούν δεν διαφέρουν (Br-Br) ή διαφέρουν ελάχιστα (CH_3CH_3) στην ηλεκτροαρνητικότητα, τότε μεταξύ των μορίων αναπτύσσονται **μόνο διαμοριακές δυνάμεις τύπου διασποράς**.
- Όταν το μόριο είναι πολικό, υπάρχει δηλαδή ηλεκτροαρνητικό στοιχείο όπως για παράδειγμα το οξυγόνο στην αιθανόλη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις έλξης λόγω της μόνιμης πόλωσης που εντοπίζεται στο μόριό τους, αλλά ταυτόχρονα αναπτύσσονται και δυνάμεις τύπου διασποράς λόγω της στιγμιαίας μετατόπισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος της ανθρακοαλυσίδας.

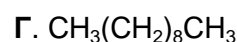
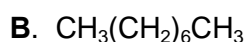
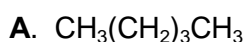
Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων τύπου διασποράς επηρεάζεται:

(α) Από τη **σχετική μοριακή μάζα (Mr)**, γιατί με την αύξηση της Mr (αύξηση μήκους ανθρακοαλυσίδας), η κατανομή των ηλεκτρονίων διαταράσσεται ευκολότερα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισχυρότερα στιγμιαία δίπολα, επομένως ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις τύπου διασποράς (London /παροδικών ή στιγμιαίων διπόλων).

(β) **Από τη μοριακή γεωμετρία (μορφή/σχήμα της ανθρακοαλυσίδας)**, γιατί όσο πιο ευθύγραμμο είναι ένα μόριο, τόσο περισσότερα είναι τα σημεία επαφής, επομένως αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς. Ως αποτέλεσμα, συγκρίνοντας ευθύγραμμο με διακλαδισμένα (σφαιρικά) μόρια ίδιας μοριακής μάζας, οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης στα ευθύγραμμο μόρια είναι ισχυρότερες.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να δηλώσετε σε ποια από τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις Α, Β και Γ αναπτύσσονται οι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις έλξης και να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.



Απάντηση:

Μεταξύ των μορίων της ένωσης Γ αναπτύσσονται οι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις γιατί:

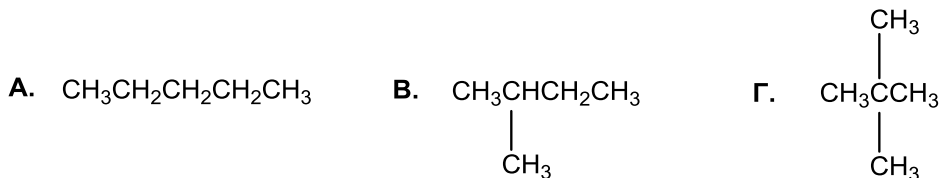
- Στις τρεις ενώσεις αναπτύσσονται μόνο διαμοριακές δυνάμεις τύπου διασποράς αφού είναι μη πολικές ομοιοπολικές ενώσεις (υδρογονάνθρακες).
- Έχουν και οι τρεις ενώσεις ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα.
- Διαφέρει η μοριακή τους μάζα (Mr). Η ένωση Γ έχει τη μεγαλύτερη ανθρακοαλυσίδα και επομένως τη μεγαλύτερη Mr.
- Έτσι, η ένωση Γ έχει περισσότερα σημεία επαφής από την ένωση Β, η οποία έχει περισσότερα σημεία επαφής από την ένωση Α.
- Επομένως μεταξύ των μορίων της ένωσης Γ αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από ότι στις ενώσεις Α και Β.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Δίνεται ότι στον μοριακό τύπο C_5H_{12} , αντιστοιχούν οι ενώσεις Α, Β και Γ.

(α) Να κατατάξετε τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις Α, Β και Γ κατά σειρά αύξησης των δυνάμεων έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων τους.

(β) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.



Απάντηση:

Η σειρά αύξησης των διαμοριακών δυνάμεων έλξης: **Γ < Β < Α** (ισχυρότερες) γιατί:

- οι τρεις ενώσεις:
 - είναι μη πολικές ομοιοπολικές ενώσεις και επομένως μεταξύ των μορίων τους ασκούνται μόνο διαμοριακές δυνάμεις διασποράς,
 - έχουν την ίδια M_r ,
 - διαφέρουν στο σχήμα της ανθρακοαλυσίδας. Τα μόρια της ένωσης Α έχουν ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, τα μόρια της ένωσης Β έχουν μια διακλάδωση και της ένωσης Γ έχουν δύο διακλαδώσεις (ή τα μόρια της ένωσης Γ είναι πιο σφαιρικά από τα μόρια της ένωσης Β που είναι πιο σφαιρικά από τα μόρια της ένωσης Α).
- Άρα, η ένωση Α ως ευθύγραμμη έχει περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων της σε σύγκριση με την ένωση Β, η οποία έχει περισσότερα σημεία επαφής από την ένωση Γ.
- Επομένως οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ισχυρότερες στην ένωση Α από την ένωση Β, η οποία έχει ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από την ένωση Γ.

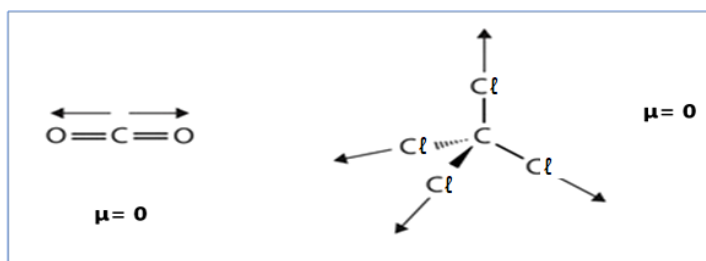
1.9.3 Διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου

Οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου αναπτύσσονται μεταξύ πολικών μορίων. Πολικά μόρια είναι τα μόρια, τα οποία έχουν τουλάχιστον ένα άτομο με μεγαλύτερη ηλεκτροαρνητικότητα. Λόγω της διαφοράς στην ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ των ατόμων, παρατηρείται μετατόπιση του φορτίου του κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων του μορίου προς το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο και ως αποτέλεσμα προκύπτουν πολωμένοι δεσμοί π.χ. $\text{H}_3\text{C}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$, $\text{H}_2\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$. Υπενθυμίζεται ότι πέρα από τη διαφορά στην ηλεκτροαρνητικότητα των ατόμων του μορίου, η πολικότητα ενός μορίου επηρεάζεται από τη στερεοχημική δομή του μορίου (βλέπε διπολική ροπή 1.9.1).

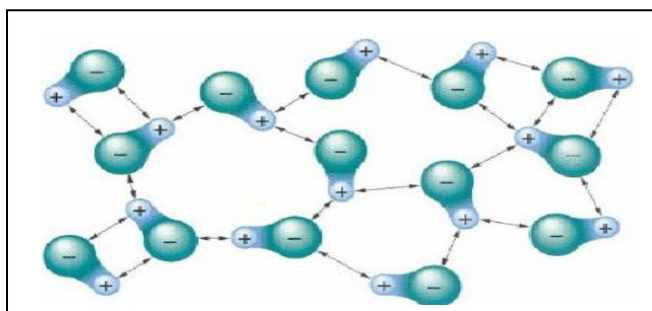
Όταν τα πολικά μόρια βρεθούν με κατάλληλο προσανατολισμό στον χώρο, δηλαδή το θετικό άκρο του ενός μορίου κοντά στο αρνητικό άκρο του άλλου μορίου, τότε έλκονται και αναπτύσσονται μεταξύ τους διαμοριακές δυνάμεις έλξης ηλεκτροστατικής φύσης, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως διαμοριακές δυνάμεις **μονίμων διπόλων** (ή **διπόλου - διπόλου**). Λόγω της φύσεως τους, οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου είναι πιο ισχυρές από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς. Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα των μορίων τόσο πιο ισχυρές οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου

Με βάση όλα τα πιο πάνω:

- Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στην ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ των ατόμων του δεσμού, τόσο πιο ισχυρά πολωμένος είναι ο δεσμός (μεγαλύτερη πολικότητα του μορίου) και τόσο πιο ισχυρές οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου.
- Όσο πιο συμμετρική είναι η στερεοχημική δομή του μορίου, τόσο πιο μικρή είναι η πολικότητα του μορίου και πιο ασθενείς οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Για παράδειγμα στην περίπτωση του CO_2 και του CCl_4 παρόλο που οι δεσμοί είναι πολωμένοι λόγω της διαφοράς στην ηλεκτροαρνητικότητα των ατόμων, στο σύνολο του το μόριο είναι απολικό (Διπολική Ροπή, $\mu=0$) λόγω της στερεοχημικής συμμετρίας των μορίων.



Στο σχήμα 1.20 φαίνεται ο προσανατολισμός σε πολικά μόρια και η δημιουργία διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου.



Σχήμα 1.20 Διαμοριακές δυνάμεις διπόλου διπόλου

Άσκηση εμπέδωσης

Να ονομάσετε τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων:

(α) της προπανόνης και (β) του βουτεν-2-ίου

1.9.4 Δεσμός Υδρογόνου

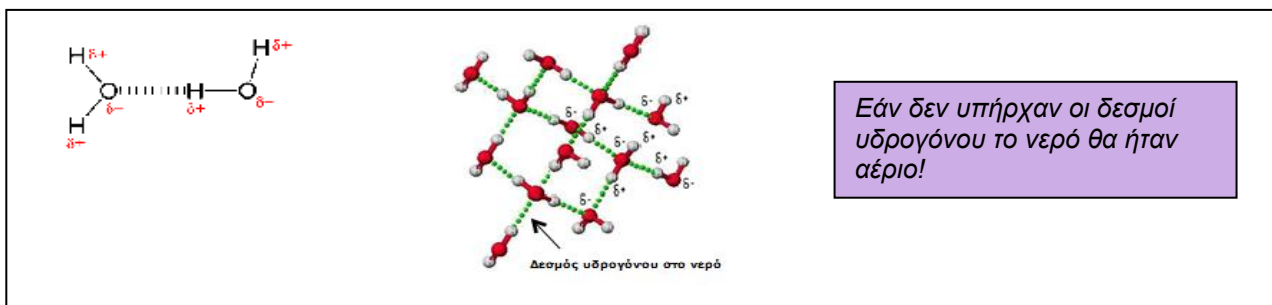
Ο Δεσμός Υδρογόνου είναι μια ειδική περίπτωση διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου. Αναπτύσσεται σε ενώσεις που περιέχουν **ενδομοριακό (ομοιοπολικό) δεσμό μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου και ενός από τα πολύ ηλεκτροαρνητικά στοιχεία με σχετικά μικρό μέγεθος**, όπως το οξυγόνο, το φθόριο και το άζωτο π.χ. $H^{\delta+} - F^{\delta-}$ $CH_3CH_2O^{\delta-} - H^{\delta+}$

Όταν ένα άτομο υδρογόνου συνδέεται μέσω ομοιοπολικού δεσμού με ένα από τα ηλεκτροαρνητικότερα άτομα (F, O, N), το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο έλκει ισχυρά το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα ο χημικός δεσμός να πολώνεται ισχυρά. Το άτομο του υδρογόνου συγκεντρώνει πολύ λίγη ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω του, αποκτώντας μερικώς θετικό φορτίο (δ^+), ενώ το ηλεκτροαρνητικό άτομο μερικώς αρνητικό φορτίο (δ^-).

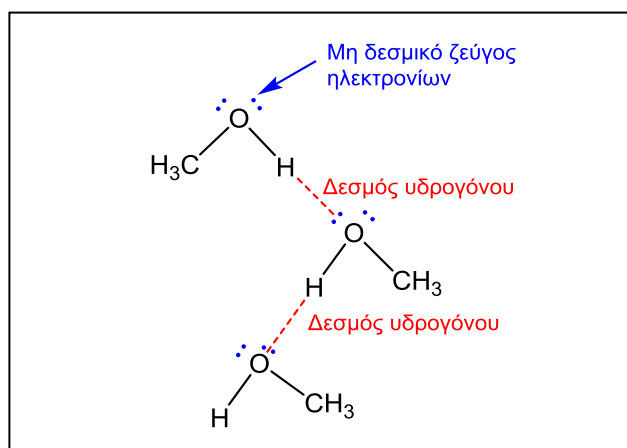
Ο δεσμός υδρογόνου αποτελεί το ισχυρότερο είδος διαμοριακών δυνάμεων.

Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Δεσμός υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού:



2. Δεσμός υδρογόνου μεταξύ μορίων μεθανόλης:



Σύγκριση ισχύος ενδομοριακών και διαμοριακών δυνάμεων

Οι δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων ή ατόμων στους χημικούς δεσμούς (ιοντικό/ομοιοπολικό αντίστοιχα), είναι πολύ πιο ισχυρές από οποιαδήποτε από τις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

Πίνακας 1.5 Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων σε σύγκριση με ιοντικό και ομοιοπολικό δεσμό

Είδος Δεσμού / Διαμοριακών δυνάμεων	Ενέργεια διάσπασης, kJ/mol
Ιοντικός ή Ομοιοπολικός	100-1000
Διπόλου-Διπόλου ή Διασποράς	0,1-10
Δεσμοί υδρογόνου	40

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνεται ο συντακτικός τύπος μιας οργανικής ένωσης: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(α) Να απεικονίσετε την πόλωση των δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα και οξυγόνου.

(β) (i) Να δηλώσετε το είδος των διαμοριακών δυνάμεων έλξης, που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της οργανικής ένωσης.

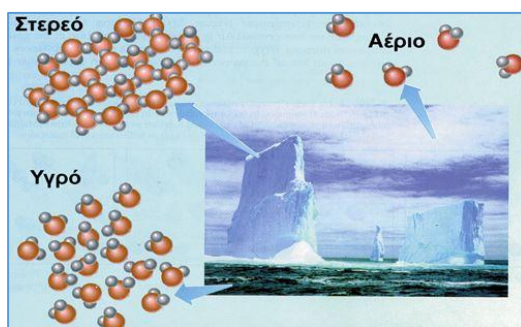
(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

1.9.5 Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών

1.9.5.1 Επίδραση στη φυσική κατάσταση

Η διαφορά στην ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων έλξης εξηγεί τη διαφορά στη φυσική κατάσταση μεταξύ ομοιοπολικών ενώσεων. Όσο πιο ισχυρές οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων μιας ομοιοπολικής ένωσης, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για να μεταβούν τα μόρια από τη στερεή στην υγρή και στην αέρια φάση.

Μία χημική ένωση η οποία είναι υγρή σε συνθήκες δωματίου ($\theta = 20^\circ\text{C}$, $p = 1\text{atm}$), δεν έχει την απαιτούμενη ενέργεια για να ξεπεραστεί η ελκτική δύναμη μεταξύ των μορίων της, να χαλαρώσουν οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης και να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση π.χ. μόρια νερού (δεσμοί υδρογόνου) (Σχ. 1.21). Ταυτόχρονα ένα άλλο μόριο, π.χ. H_2 , CH_4 , με ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις έλξης, στις ίδιες συνθήκες, έχει την απαιτούμενη ενέργεια που απαιτείται για εξαέρωση.



Σχήμα 1.21 Φυσική κατάσταση και απεικόνιση δομής των μορίων του νερού

Παράδειγμα εμπέδωσης:

Δίνεται η φυσική κατάσταση και η Mr των πιο κάτω αλκανίων με ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα. Να δικαιολογήσετε τη διαφορά στη φυσική κατάσταση που παρατηρείται.

	M.T. αλκανίων	Mr	Φυσική κατάσταση (25 °C)
A	C ₄ H ₁₀	58	Αέριο
B	C ₅ H ₁₂	72	Υγρό
Γ	C ₂₀ H ₄₂	282	Στερεό

Απάντηση:

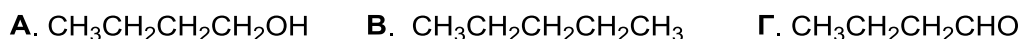
- Οι τρεις ενώσεις
 - είναι ομοιοπολικές απολικές άρα μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται μόνο διαμοριακές δυνάμεις τύπου London.
 - Διαφέρει η μοριακή τους μάζα άρα και το μήκος της ανθρακοαλυσίδας.
- Όσο πιο μεγάλη η μοριακή μάζα/μήκος της ανθρακοαλυσίδας τόσο περισσότερα τα σημεία επαφής άρα τόσο πιο ισχυρές οι διαμοριακές δυνάμεις τύπου London που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων.
- Ως αποτέλεσμα, σε θερμοκρασία δωματίου:
 - Η ένωση A είναι αέριο γιατί οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ασθενείς άρα η ενέργεια που υπάρχει στο περιβάλλον είναι ικανοποιητική για να τις ξεπεράσει και να μεταβεί στην αέρια φάση,
 - η ένωση B είναι υγρό αφού οι ισχυρότερες ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις απαιτούν περισσότερη ενέργεια για να μεταβεί στην αέρια φάση,
 - η ένωση Γ είναι στερεό γιατί οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς στο μόριό της είναι οι ισχυρότερες και απαιτείται πολύ περισσότερη ενέργεια για να χαλαρώσουν και να μεταβεί έστω στην υγρή φάση.

1.9.5.2 Επίδραση στο σημείο ζέσεως

Με την αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων σε μια ουσία, αυξάνεται το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις αυτές και να μεταβεί η ουσία από την υγρή στην αέρια φάση, οπότε αυξάνεται το σημείο ζέσεως της ουσίας.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να κατατάξετε τις πιο κάτω ενώσεις A, B και Γ κατά σειρά αύξησης του σημείου ζέσεως. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.



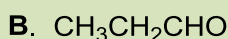
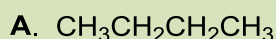
Απάντηση:

- Σειρά αύξησης του σ.ζ.: B < Γ < A
- Οι τρεις ενώσεις:
 - έχουν παραπλήσια Mr (μέγεθος ανθρακοαλυσίδας) και
 - έχουν ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, άρα μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς παρόμοιας ισχύος.

- διαφέρουν ως προς την πόλωση του μορίου τους, άρα και στο είδος των διαμοριακών δυνάμεων έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων τους (πέρα από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς).
- Η ένωση Β είναι ομοιοπολική απολική, άρα μεταξύ των μορίων της αναπτύσσονται μόνο οι δυνάμεις τύπου London (διασποράς)
- Στην ένωση Γ λόγω παρουσίας C=O μεταξύ των μορίων της αναπτύσσονται και διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου.
- Στην ένωση Α λόγω παρουσίας O-H αναπτύσσονται και δεσμοί υδρογόνου.
- Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ένωση Α είναι πιο ισχυροί από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου στην ένωση Γ, οι οποίες είναι πιο ισχυρές από τις διαμοριακές δυνάμεις τύπου διασποράς στην ένωση Β.
- Επομένως, για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις και να μεταβούν οι ενώσεις από την υγρή στην αέρια φάση χρειάζεται την περισσότερη ενέργεια η ένωση Α και τη λιγότερη η ένωση Β.
- Έτσι, η σειρά αύξησης του σημείου ζέσεως των τριών ενώσεων είναι $B < \Gamma < A$

Άσκηση εμπέδωσης

1. Να εξηγήσετε ποια από τις πιο κάτω ενώσεις έχει μικρότερο σ.ζ., με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.



2. Να εξηγήσετε σε τι οφείλεται η διάφορα στα σημεία ζέσεως των συντακτικών ισομερών της οργανικής ένωσης με Μ.Τ.: C_6H_{14}

1.9.5.3 Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων έλξης στη διαλυτότητα

Η διαλυτότητα μιας ουσίας (στερεής, υγρής ή αέριας), δηλαδή η ικανότητα της να διαλύεται σε μια άλλη ουσία, καθορίζεται από τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία και στην περίπτωση των αερίων την πίεση. Για τους σκοπούς της ενότητας αυτής θα εξετάσουμε πώς η φύση του διαλύτη (πολικός ή άπολικος) επηρεάζει τη διαλυτότητα μιας ουσίας.

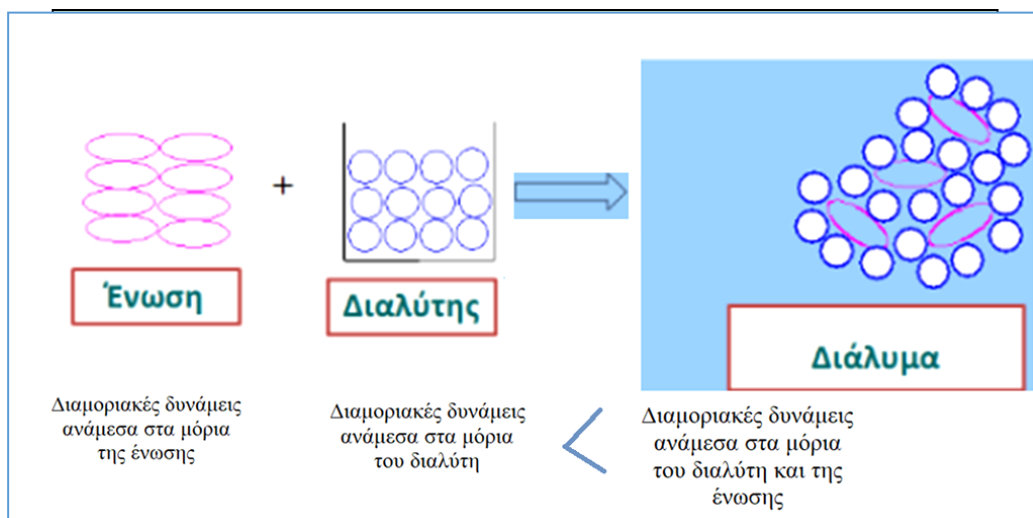
Διαλύτης είναι η ουσία, πολική ή απολική, που διατηρεί τη φάση της στο διάλυμα και βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με τα άλλα συστατικά του μίγματος. Γνωστοί διαλύτες είναι το νερό και οργανικοί διαλύτες όπως το οινόπνευμα (αιθανόλη), το ασετόν (προπανόνη), το εξάνιο, το τετραχλωροαιθέριο, ο τετραχλωράνθρακας.

Το γενικό πλαίσιο, το οποίο καθορίζει τη διαλυτότητα μιας ουσίας σε ένα διαλύτη, είναι η σχετική ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων έλξης μεταξύ μορίων διαλύτη-διαλύτη, διαλύτη-διαλυμένης ουσίας και διαλυμένης ουσίας-διαλυμένης ουσίας.

Η διαλυτότητα είναι το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη, ανάμεσα στα μόρια της υπό διάλυση ουσίας και ανάμεσα στις δυνάμεις που αναπτύσσονται όταν αναμιχθεί ο διαλύτης με τη διαλυμένη ουσία.

Για παράδειγμα, για να διαλυτοποιηθεί μια ουσία σε ένα υγρό διαλύτη πρέπει πρώτα τα μόρια του διαλύτη να υπερνικήσουν τις δυνάμεις μεταξύ τους, έτσι ώστε να βρουν τον δρόμο τους γύρω από κάθε μόριο της ουσίας προς διάλυση. Αυτό επιτυγχάνεται καλύτερα όταν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και εκείνες μεταξύ της των μορίων της προς διάλυση ουσίας είναι παρόμοιες. Επομένως, οι πολικές ουσίες διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι μη πολικές ουσίες διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες. Στην περίπτωση αυτή όπου οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων διαλύτη και μεταξύ μορίων διαλυμένης ουσίας είναι παρόμοιες, αναπτύσσονται ισχυρότερες (συνήθως) δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της

διαλυμένης ουσίας, έτσι προκύπτει ομογενές μίγμα – διάλυση (Σχ. 1.22). Σημειώνεται ότι ακόμα και αν οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων διαλύτη-διαλυμένης ουσίας είναι παρόμοιες και όχι ισχυρότερες, η διάλυση ευνοείται λόγω της εντροπίας διάλυσης (ενέργεια που παράγεται λόγω της ανάμιξης των μορίων).



Σχήμα 1.22 Διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ μορίων διαλύτη και διαλυμένης ουσίας

1.9.5.3.1 Διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων σε πολικό διαλύτη

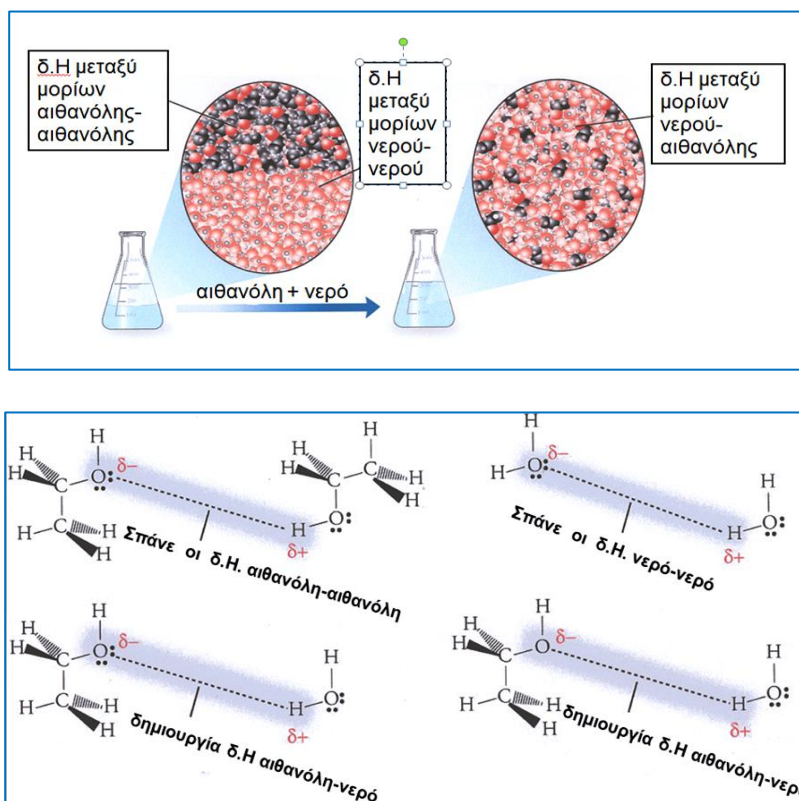
Στην κατάταξη των διαλυτών σε πολικούς και απολικούς, μπορεί να περιληφθούν στους πολικούς διαλύτες, πέραν από το νερό, η αιθανόλη και η προπανόνη, οι οποίες είναι λιγότερο πολωμένες από το μόριο του νερού και χρησιμοποιούνται επιλεκτικά για τη διάλυση συγκεκριμένων ουσιών όπως τα αρώματα.

Το νερό χαρακτηρίζεται ως παγκόσμιος διαλύτης γιατί διαλύει πάρα πολλές χημικές ενώσεις. Το μόριο του νερού είναι πολωμένο λόγω της διαφοράς στην ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου. Μεταξύ των μορίων του νερού αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου που είναι οι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις έλξης. Το νερό ως πολικός διαλύτης διαλύει καλύτερα τις πολικές ενώσεις.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω η διαλυτότητα είναι το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη, στην περίπτωση του νερού δεσμοί υδρογόνου, ανάμεσα στα μόρια της υπό διάλυση ουσίας και ανάμεσα στις δυνάμεις που αναπτύσσονται όταν αναμιχθεί ο διαλύτης με τη διαλυμένη ουσία.

Οργανικές ενώσεις ευδιάλυτες στο νερό

Στις κατώτερες καρβονυλικές και αλκοόλες όπως και στα καρβοξυλικά οξέα, όπου **υπερισχύει ο πολικός χαρακτήρας**, ανάμεσα στα μόρια της υπό διάλυση ουσίας και των μορίων του νερού αναπτύσσονται νέοι δεσμοί υδρογόνου, οι οποίοι είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού και ισχυρότεροι από τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της ουσίας. Ως αποτέλεσμα, ο διαλύτης και η ουσία αναμιγνύονται ομοιόμορφα ή αλλιώς η ουσία είναι ευδιάλυτη στον πολικό διαλύτη (Σχ. 1.23).



Σχήμα 1.23 Διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ μορίων νερού και αιθανόλης

Οργανικές ενώσεις δυσδιάλυτες στο νερό

Οι απολικές οργανικές ενώσεις, όπως αυτές που ανήκουν στη χημική τάξη των υδρογονανθράκων και αυτές στις οποίες υπερισχύει ο απολικός χαρακτήρας, λόγω μεγάλου μεγέθους ανθρακοαλυσίδας (Mr), είναι δυσδιάλυτες στο νερό.

Όταν τα μόρια της υπο διάλυση ουσίας είναι άπολικα π.χ. υδρογονάνθρακες, τότε μεταξύ των μορίων της αναπτύσσονται δυνάμεις τύπου London (διασποράς/παροδικών διπόλων). Λόγω του άπολου χαρακτήρα της υπο διάλυση ουσίας, μεταξύ των μορίων του νερού και των μορίων της ουσίας, δεν μπορούν να αναπτυχθούν διαμοριακές δυνάμεις έλξης ισχυρότερες από τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού και ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της απολικής ουσίας. Ως αποτέλεσμα, η μη πολική ουσία δεν μπορεί να αναμιχθεί ομοιόμορφα με το νερό και επομένως είναι δυσδιάλυτη σε αυτό.

Το ίδιο συμβαίνει και σε περιπτώσεις όπου μία χημική ένωση έχει πολικό τμήμα (π.χ. $>C=O$, $-OH$) αλλά υπερνικά ο απολικός της χαρακτήρας, όπως για παράδειγμα μια κετόνη, αλδεΐδη, ή αλκοόλη με μεγάλη ανθρακοαλυσίδα. Ανάμεσα στα μόρια των οργανικών ενώσεων, πέρα από τις διαμοριακές δυνάμεις London που ασκούνται κατά μήκος της ανθρακοαλυσίδας, αναπτύσσονται ανάλογα και διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου (καρβονυλικές) ή δεσμοί υδρογόνου (αλκοόλες). Με την αύξηση στο μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας μιας καρβονυλικής ένωσης ή αλκοόλης, υπερισχύει ο απολικός χαρακτήρας και σταδιακά η διαλυτότητα στο νερό μειώνεται. Καθώς το απολικό τμήμα της ένωσης αυξάνεται, μειώνεται η δυνατότητα να αναπτυχθούν ισχυρότερες δυνάμεις έλξης μεταξύ του πολικού μορίου του νερού και του μορίου της ένωσης, από τις δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του διαλύτη και από αυτές μεταξύ των μορίων της υπό διάλυση ουσίας (Πίνακας 1.6).

Πίνακας 1.6 Διαλυτότητα μερικών μορίων αλκοολών στο νερό

Συντακτικός Τύπος	Ονομασία	Διαλυτότητα στο νερό (g/100 g H ₂ O) (στους 25°C)
CH ₃ CH ₂ OH	Αιθανόλη	άπειρη
CH ₃ CH(OH)CH ₃	προπαν-2-όλη	άπειρη
(CH ₃) ₃ C-OH	2-μεθυλοπροπαν-2-όλη	άπειρη
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	βουταν-2-όλη	12,5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	πενταν-1-όλη	2,4

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε γιατί η επταν-1-όλη είναι δυσδιάλυτη στο νερό.

Απάντηση:

- Η επταν-1-όλη έχει το ισχυρά πολωμένο υδροξύλιο και μεγάλη ανθρακοαλυσίδα.
- Μεταξύ των μορίων της αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου λόγω του -OH, αλλά και κατά μήκος της ανθρακοαλυσίδας διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- Ο απολικός χαρακτήρας του μορίου της επταν-1-όλης υπερισχύει λόγω της μεγάλης ανθρακοαλυσίδας. Μεταξύ των απολικών μορίων της επταν-1-όλης και των πολωμένων μορίων του νερού δεν αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις έλξης, οι οποίες να υπερισχύσουν των διαμοριακών δυνάμεων έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του πολικού νερού (δεσμών υδρογόνου) και των διαμοριακών δυνάμεων έλξης, που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της επταν-1-όλης.
- Ως εκ τούτου η επταν-1-όλη δεν αναμιγνύεται ομοιόμορφα και δεν διαλύεται στο νερό.

1.9.5.3.2 Διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων σε απολικό διαλύτη

Γνωστοί απολικοί διαλύτες είναι το εξάνιο, CH₃(CH₂)₄CH₃, ο τετραχλωράνθρακας, CCl₄, το χλωροφόρμιο, CHCl₃, το τετραχλωροαιθέριο, CCl₂C=CCl₂ κ.ά.

Οι απολικοί διαλύτες διαλύουν απολικές ενώσεις. Οι νέες διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του απολικού διαλύτη και των μορίων της απολικής ουσίας υπερβαίνουν την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της απολικής ουσίας και την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς που ασκούνται μεταξύ των μορίων του απολικού διαλύτη, η απολική ουσία αναμιγνύεται ομοιόμορφα με τον απολικό διαλύτη, άρα είναι ευδιάλυτη σε αυτόν.

Όταν η ουσία είναι πολική, τότε μεταξύ του πολωμένου μορίου της διαλυμένης ουσίας και του απολικού μορίου του διαλύτη δεν μπορούν να αναπτυχθούν διαμοριακές δυνάμεις έλξης οι οποίες θα υπερισχύσουν την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του διαλύτη και την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων (διπόλου -διπόλου ή δεσμοί υδρογόνου) που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της υπό διάλυση ουσίας. Ως αποτέλεσμα η πολική ουσία δεν αναμιγνύεται με τον απολικό διαλύτη, άρα είναι δυσδιάλυτη σε αυτόν.

1.9.5.4 Επίδραση στην πτητικότητα

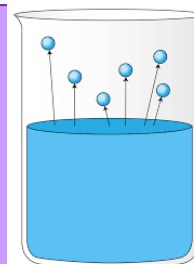
Η πτητικότητα μιας οργανικής ένωσης, δηλαδή η τάση της να εξατμίζεται- να μεταβαίνει από την υγρή στην αέρια φάση επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Ένας από τους κύριους καθοριστικούς παράγοντες είναι η σχετική **μοριακή μάζα** (μέγεθος ανθρακοαλυσίδας) και η **μορφή της ανθρακοαλυσίδας**. Γενικά, τα ελαφρύτερα - μικρότερα μόρια παρουσιάζουν υψηλότερη πτητικότητα καθώς διαθέτουν ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις, επιτρέποντάς τους να ξεφύγουν από την υγρή στην αέρια φάση πιο εύκολα.

Επιπλέον, επηρεάζει η **φύση των λειτουργικών ομάδων** που υπάρχουν στο μόριο. Οι ενώσεις με πολικές λειτουργικές ομάδες, όπως είναι οι ομάδες υδροξυλίου και καρβονυλίου, τείνουν να δημιουργούν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις όπως δεσμούς υδρογόνου ή διπόλου -διπόλου, μειώνοντας την πτητικότητα.

Εξάτμιση

Εξάτμιση είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα υγρό μετατρέπεται σε αέριο χωρίς να βράσει.

Η εξάτμιση γίνεται μόνο από την επιφάνεια του υγρού σε οποιαδήποτε θερμοκρασία.



Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης, ποια ένωση είναι πιο πτητική, το πεντάνιο (ένωση Α) ή η βουτανάλη (ένωση Β).

Απάντηση:

- Οι δύο ενώσεις έχουν παραπλήσια M_r και ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, άρα μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς παρόμοιας ισχύος.
- Οι δύο ενώσεις διαφέρουν ως προς την πόλωση. Η ένωση Α ως υδρογονάνθρακας είναι απολική, ενώ η ένωση Β έχει το πολωμένο καρβονύλιο.
- Λόγω της παρουσίας $C=O$, μεταξύ των μορίων της ένωσης Β αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου.
- Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων είναι αθροιστική. Συνολικά στην ένωση Β αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από ότι στην ένωση Α.
- Έτσι απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να εξασθενήσουν (ή να υπερνικηθούν) οι διαμοριακές δυνάμεις και η ένωση Β να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση (εξατμιστεί).
- Η ένωση Α είναι πιο πτητική από την ένωση Β.

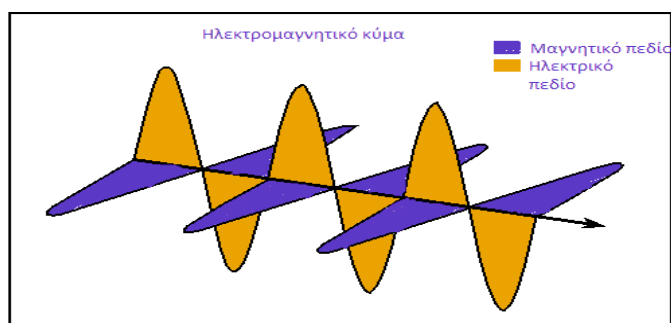
1.10 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

1.10.1 Εισαγωγή

Φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα). Κάθε φασματοσκοπική τεχνική, δίνει διαφορετικό είδος πληροφοριών για το μόριο καθώς η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αξιοποιεί επιδρά στο μόριο διαφορετικά. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται συνδυασμός φασματοσκοπικών τεχνικών για την καλύτερη κατανόηση της δομής ενός μορίου.

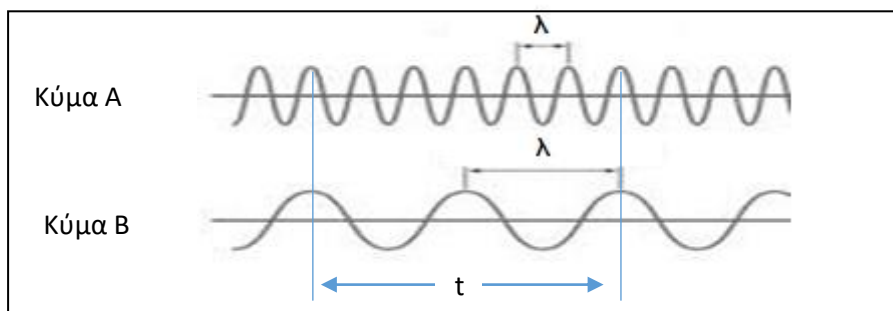
Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι ο όρος που περιγράφει κάθε μορφή «ενέργειας» που ακτινοβολεί στον χώρο υπό μορφή κυμάτων (**ηλεκτρομαγνητικά κύματα**) ή υπό μορφή σωματιδίων (φωτόνια- πακέτα ενέργειας). Για τη διάδοση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη υλικού μέσου.

Τα **ηλεκτρομαγνητικά κύματα** είναι η διάδοση ενός ηλεκτρικού και ενός μαγνητικού πεδίου που παράγονται το ένα από τις μεταβολές του άλλου και ταλαντώνονται σε κάθετα μεταξύ τους επίπεδα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.24. Τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι και το ορατό φως.



Σχήμα 1.24 Ηλεκτρομαγνητικό κύμα

Το **Κύμα** ορίζεται ως μια διαταραχή που μεταδίδεται από μια πηγή σε διαφορετικά σημεία του υλικού μέσου ή του χώρου, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από σημείο σε σημείο. Η απόσταση ανάμεσα σε δύο διαδοχικά σημεία του κύματος που, όταν διαταράσσονται, συμπεριφέρονται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο ορίζεται ως το **μήκος κύματος, λ** (βλέπε σχήμα 1.25). Στο σύστημα SI το μήκος κύματος, λ , μετριέται σε m (μέτρα).



Σχήμα 1.25 Κύματα διαφορετικής συχνότητας και μήκους κύματος

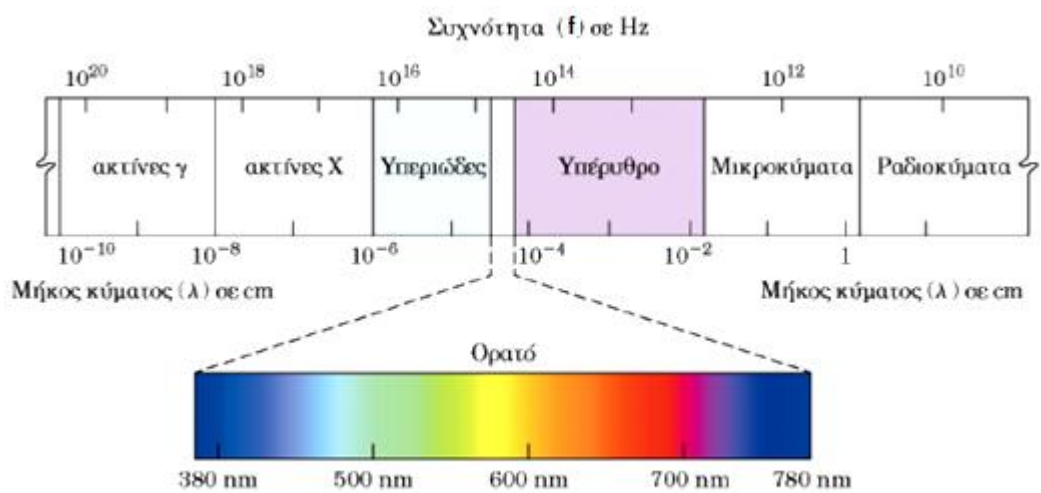
Το μέγεθος με το οποίο η κυματική διαταραχή (μήκος κύματος, λ) επαναλαμβάνεται στη μονάδα χρόνου, ορίζεται ως **συχνότητα του κύματος** και συμβολίζεται με το γράμμα **f**. Για παράδειγμα στο σχήμα 1.25, το κύμα Α έχει μεγαλύτερη συχνότητα (f) από το κύμα Β εφόσον στο χρονικό διάστημα t παρατηρούνται περισσότερες επαναλήψεις της κυματικής διαταραχής. Στο σύστημα SI η συχνότητα μετριέται σε Hz (αριθμός επαναλήψεων της κυματικής διαταραχής σε ένα δευτερόλεπτο).

Η σχέση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας (E), συχνότητας (f) ή ενέργειας (E) και μήκους κύματος (λ), φαίνεται μέσα από την ακόλουθη μαθηματική σχέση:

$E=hf = hc/\lambda$	όπου το h είναι μια σταθερά (σταθερά Plank) το c η ταχύτητα διάδοσης του φωτός (3×10^8 m/s)
---------------------	--

Από τη μαθηματική σχέση των πιο πάνω μεγεθών διαπιστώνεται ότι η ενέργεια (E) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αυξάνεται, όταν η συχνότητα του κύματος (f) αυξάνεται ή όταν το μήκος κύματος (λ) μειώνεται.

Υπάρχουν πολλές μορφές ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων τα οποία διαφέρουν ως προς τη συχνότητα. Το σύνολο των συχνοτήτων ονομάζεται ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα το οποίο θεωρητικά εκτείνεται από μηδενικές συχνοτήτες μέχρι το άπειρο, διαχωρίζεται σε περιοχές ή ζώνες π.χ. ζώνη υπερώθρου σε μήκος κύματος $7,80 \cdot 10^{-7}$ cm έως 10^{-1} cm. Στο σχήμα 1.26 δίνονται όλες οι ζώνες του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.



Σχήμα 1.26 Είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Άσκηση εμπέδωσης

Να απαντήσετε στα ακόλουθα ερωτήματα, αφού μελετήσετε τις πιο πάνω πληροφορίες και το σχήμα 1.26.

- (α) Ποιο είδος ακτινοβολίας είναι στη ζώνη με τις ψηλότερες συχνότητες (f);
- (β) Ποιο είδος ακτινοβολίας εκπέμπει τη χαμηλότερη ενέργεια;
- (γ) Ποιο είδος ακτινοβολίας έχει τη χαμηλότερη ενέργεια η υπεριώδης ή η υπέρωθη;
- (δ) Ποια είναι η σχέση μεταξύ συχνότητας και μήκους κύματος (ανάλογη ή αντιστρόφως ανάλογη);

Η Επίδραση της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας στην ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα)

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη διαφέρει ανάλογα με την ενέργεια που εκπέμπει η κάθε ζώνη ακτινοβολίας.

Συγκεκριμένα:

- Η **υπεριώδης (UV)** ακτινοβολία έχει την ενέργεια που απαιτείται για να επηρεάσει τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (μετακίνηση ηλεκτρονίων από ένα τροχιακό σε ένα άλλο).
- Η **υπέρυθρη (IR)** ακτινοβολία αλληλεπιδρά μεταβάλλοντας τις δονητικές ενεργειακές καταστάσεις των δεσμών.
- Τα **μικροκύματα** επιδρούν σε μικρά μόρια με ισχυρή διπολική ροπή προκαλώντας γρηγορότερη περιστροφή τους και διέγερση ηλεκτρονίων στα μέταλλα ώστε να μεταβούν σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.
- Τα **ραδιοκύματα**, δεν περιέχουν αρκετή ενέργεια για να επηρεάσουν τα μόρια, αλλά επιδρούν στις ενεργειακές καταστάσεις του σπιν του πυρήνα, όταν αυτός βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο. Χρησιμοποιούνται στη Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Οι επιστήμονες αξιοποιώντας την αλληλεπίδραση αυτή, έχουν αναπτύξει ένα σύνολο από πειραματικές τεχνικές για τη συλλογή πληροφοριών που αφορούν στην ύλη. Από τις προαναφερθείσες φασματοσκοπικές τεχνικές θα μελετηθούν:

- Η **Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)**, με την οποία προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικοί δεσμοί και κατ' επέκταση οι χαρακτηριστικές ομάδες.
- Η **Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού – Πρωτονίου (¹H-NMR)** με την οποία προσδιορίζεται το είδος, ο αριθμός και η σχετική θέση/διευθέτηση των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο.

1.10.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (IR)

1.10.2.1 Εισαγωγή

Όταν υπέρυθρη ακτινοβολία πλήρους εύρους συχνοτήτων περάσει μέσα από δείγμα οργανικής ένωσης, η ενέργεια σε συγκεκριμένες συχνότητες απορροφάται και σε κάποιες άλλες διαπερνά ανεπηρέαστη. Οι συχνότητες που απορροφά μια συγκεκριμένη οργανική ένωση οφείλεται στο είδος των δεσμών της.

Όλα τα οργανικά μόρια περιέχουν ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι συνεχώς περιστρέφονται (rotate), κάμπτονται (bend) και εκτείνονται (stretch) με χαρακτηριστική συχνότητα. Όταν οι δεσμοί αυτοί υπόκεινται σε υπέρυθρη ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα, τότε κάμπτονται και εκτείνονται περισσότερο απορροφώντας την ακτινοβολία της συγκεκριμένης συχνότητας. Κάθε δεσμός απορροφά σε μια ή δύο διακριτές συχνότητες. Η προκύπτουσα ακτινοβολία (η ακτινοβολία που δεν έχει απορροφηθεί) μπορεί να ανιχνευθεί και να μετατραπεί σε γράφημα, το οποίο είναι γνωστό ως **φάσμα υπερύθρου**.

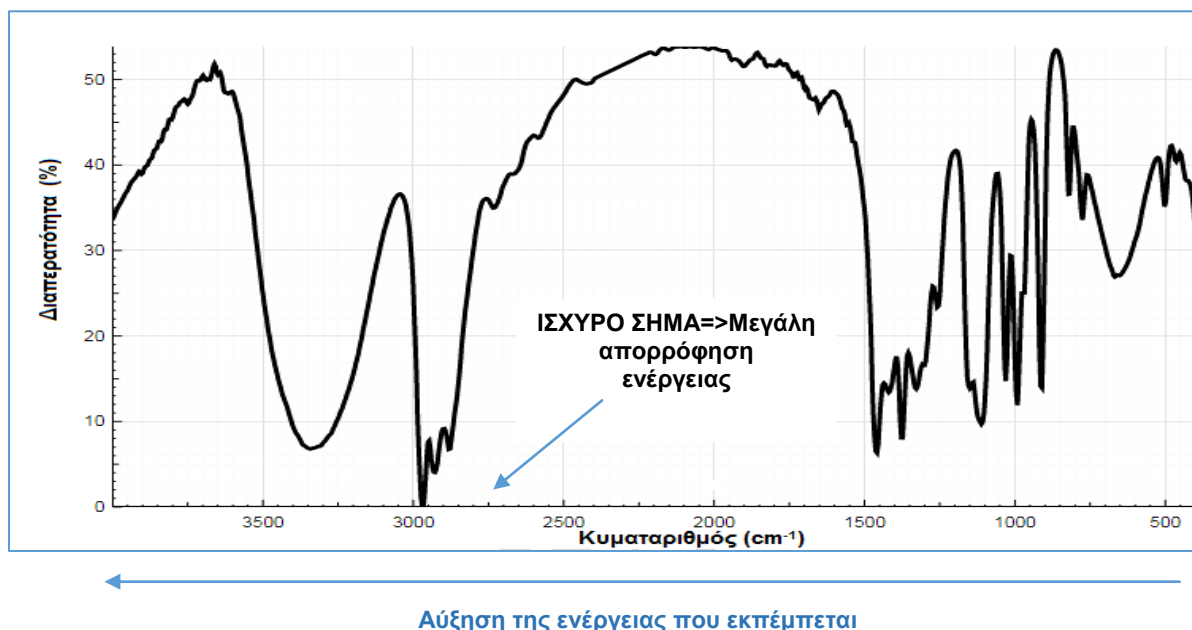
Με βάση τη τεχνική της φασματοσκοπίας IR, ένα μόριο μπορεί να ανιχνευθεί μόνο εάν, κατά την αλληλεπίδραση των δεσμών του με την υπέρυθρη ακτινοβολία, παρουσιάσει μεταβολή στην διπολική ροπή του. Αυτή η μεταβολή στη διπολική ροπή εμφανίζεται ως σήμα και επομένως ανιχνεύεται με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας IR. Επομένως, στη φασματοσκοπία IR, διατομικά ετεροατομικά μόρια (π.χ. CO) παρουσιάζουν μεταβολή της διπολικής ροπής και εμφανίζουν σήμα, ενώ ομοατομικά μόρια όπως H₂, O₂, N₂ δεν είναι ενεργά.

Τα πολυατομικά μόρια είναι ενεργά ως προς την απορρόφηση IR ακτινοβολίας, γιατί έχουν περισσότερους από ένα δεσμό με περισσότερους τρόπους κίνησης, έτσι, η διπολική ροπή τους μπορεί να μεταβληθεί κατά τη δόνηση.

Εφόσον διαφορετικοί δεσμοί απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες του υπέρυθρου φάσματος, το φάσμα υπέρυθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί **για τον προσδιορισμό των διαφορετικών δεσμών και κατά προέκταση των χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο**. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μέθοδος ποιοτικής ανάλυσης.

1.10.2.2 Φάσματα IR

Το Φάσμα απορρόφησης IR που ακολουθεί, προκύπτει όταν η προπαν-1-όλη ακτινοβολείται με υπέρυθρη ακτινοβολία πλήρους εύρους συχνότητων (IR μεταξύ μήκους κύματος $7,80 \cdot 10^{-7}$ cm και 10^{-1} cm).



Σχήμα 1.27 Φάσμα IR προπαν-1-όλης

Στην περίπτωση αυτή, οι δεσμοί του μορίου της προπαν-1-όλης αλληλεπιδρούν με την ακτινοβολία με αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας σε συγκεκριμένα μήκη. Αυτό μετατρέπεται σε Φάσμα IR, όπου φαίνονται οι προς τα κάτω κορυφές σε συγκεκριμένους κυματαριθμούς.

Ο οριζόντιος άξονας του φάσματος, παρουσιάζει το εύρος των συχνοτήτων (κυματαριθμός= $1/(\mu\eta\kappa\omicron\varsigma \ \kappa\upsilon\mu\alpha\tau\omicron\varsigma)$ ή $1/\lambda$) της ακτινοβολίας, με την οποία ακτινοβολήθηκε η χημική ένωση, στη συγκεκριμένη περίπτωση η προπαν-1-όλη. Ο κυματαριθμός ($1/\lambda$) εκφράζεται σε cm^{-1} και είναι ανάλογος της συχνότητας (f) που εκπέμπεται. Πιο μεγάλος κυματαριθμός οφείλεται σε ψηλότερη συχνότητα άρα πρόκειται για ακτινοβολία μεγαλύτερης ενέργειας. Στο φάσμα από δεξιά προς τα αριστερά αυξάνεται ο κυματαριθμός, άρα η ενέργεια της ακτινοβολίας που εκπέμπεται αυξάνεται.

Ο κάθετος άξονας του πιο πάνω φάσματος αντιπροσωπεύει τη **διαπερατότητα (Transmittance -ακτινοβολία που δεν απορροφήθηκε αλλά διαπερνά και ανιχνεύεται)** και εκφράζεται σε **ποσοστό %**. Στις συχνότητες όπου γίνεται απορρόφηση της ενέργειας, η διαπερατότητα της ακτινοβολίας είναι χαμηλή και παρουσιάζεται στο φάσμα ως **κορυφή προς τα κάτω**. Όταν η **διαπερατότητα είναι κάτω από 50%**, τότε σημαντική ποσότητα της ακτινοβολίας στη συγκεκριμένη συχνότητα (κυματαριθμό) έχει απορροφηθεί (**παρατηρείται κορυφή**). Οι απορροφήσεις (κορυφές) οι οποίες εμφανίζονται σε καθορισμένη συχνότητα ή σε μικρό εύρος

συχνοτήτων, χαρακτηρίζονται ως **οξείες (sharp) κορυφές**. Οι απορροφήσεις (κορυφές) οι οποίες εκτείνονται σε μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων, χαρακτηρίζονται ως **ευρείες (broad) κορυφές**.

Συγκεκριμένα, στο πιο πάνω φάσμα παρατηρείται η πιο ισχυρή απορρόφηση (χαμηλότερη διαπερατότητα-κορυφή) από το μόριο της προπαν-1-όλης σε κυματαριθμό 2970 cm^{-1} . Παρατηρείται επίσης ότι δεν υπάρχει κορυφή μεταξύ κυματαριθμού 1750 cm^{-1} - 25000 cm^{-1} (ψηλή διαπερατότητα). Συμπεραίνουμε ότι η ακτινοβολία με κυματαριθμό 1750 cm^{-1} - 25000 cm^{-1} δεν απορροφάται σημαντικά από το μόριο της προπαν-1-όλης.

Ενδεικτικά, στο πιο πάνω φάσμα IR (Σχ. 1.27) φαίνονται οξείες κορυφές στα 830 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} και 2970 cm^{-1} . Φαίνονται επίσης και ευρείες κορυφές σε εύρος συχνοτήτων $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ και $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$.

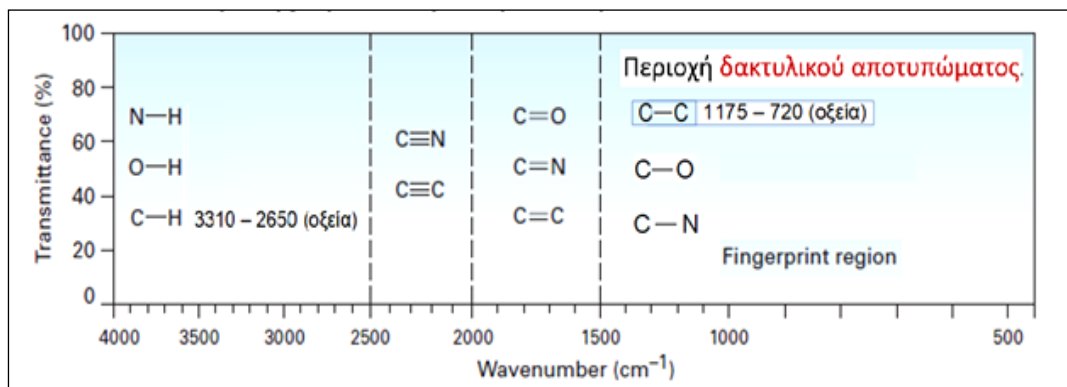
Γενικά, όσον αφορά της οργανικές ενώσεις, αναμένεται ότι σχεδόν πάντοτε, θα εντοπίζονται οι απορροφήσεις που αντιστοιχούν στους δεσμούς C-H και C-C και επιπλέον θα εντοπίζονται οι απορροφήσεις συγκεκριμένων χαρακτηριστικών δεσμών.

Στο βιβλίο αυτό τα φάσματα IR θα αξιοποιηθούν μόνο για την αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων που μελετώνται και όχι για την αναγνώριση διπλού ή τριπλού δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα.

Πίνακας 1.7 Συχνότητα απορρόφησης σε σχέση με το είδος δεσμού

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφησης/ cm^{-1}
C-H	3000 – 2850
C-C	1175 – 720
C-O (οξέα)	1320 - 1210
C-O (αλκοόλες)	1150 - 1050
C=O (καρβονυλίου)	1820 - 1670
O-H (αλκοολών)	3600 – 3200 (ευρεία)
O-H (καρβοξυλικών οξέων)	3300 - 2500 (ευρεία)

Στο Σχήμα 1.28 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεκριμένοι δεσμοί (χαρακτηριστικές ομάδες) ταξινομημένοι με βάση τις συχνότητες απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας και διακρίνονται σε τέσσερις περιοχές:

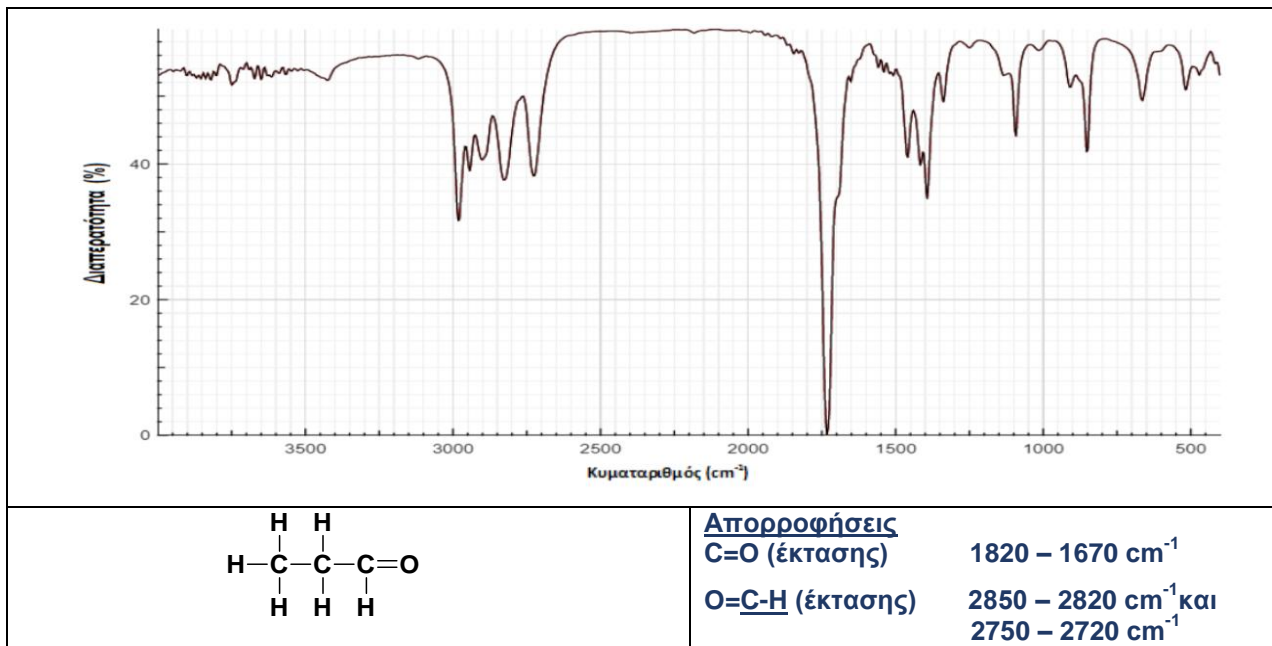


Σχήμα 1.28 Οι συχνότητες απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων

1.10.2.3 Ενδεικτικά Φάσματα

1.10.2.3.1 Καρβονυλικές ενώσεις (Αλδεΐδες-Κετόνες) - Καρβonyλομάδα (C=O)

(i) Αλδεΐδες



Σχήμα 1.29 Φάσμα υπερύθρου (IR) προπανάλης

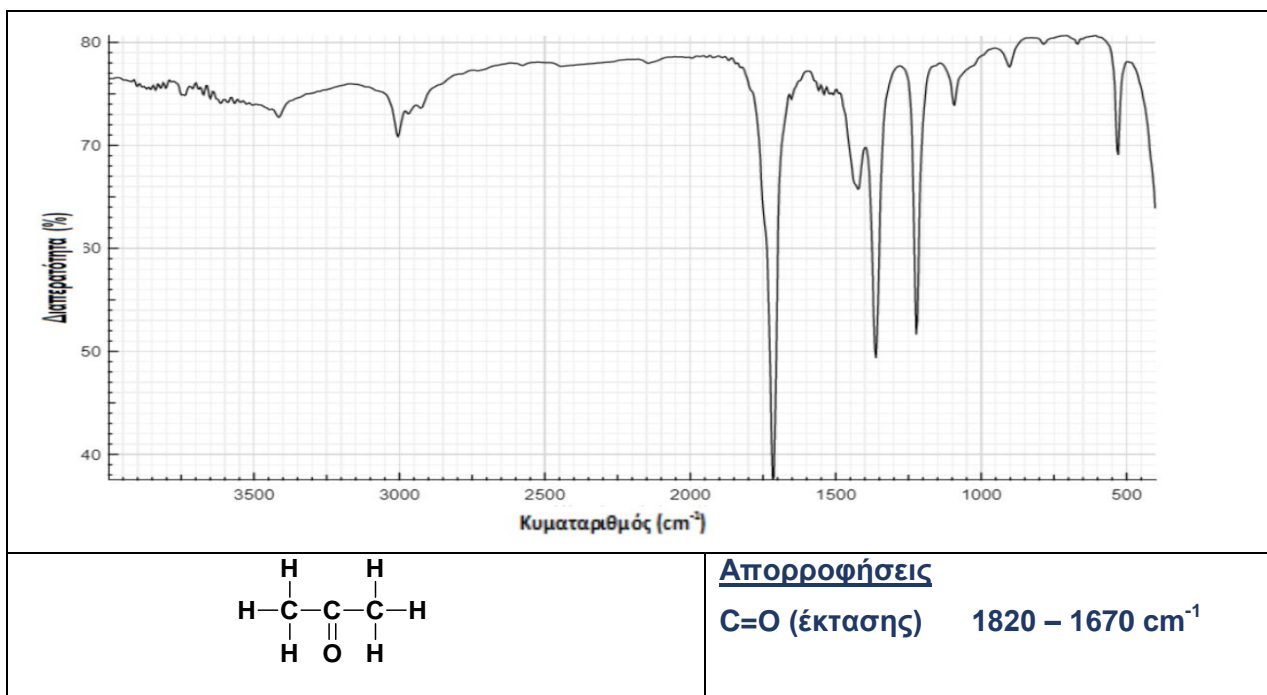
Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις:

- Ισχυρή και οξεία απορρόφηση περίπου στα **1820 – 1670 cm⁻¹** οφείλεται στον δεσμό **C=O του καρβonyλίου** (αλδεΐδών και κετονών).
- Διπλή απορρόφηση περίπου στα **2850 – 2820** και **2750 – 2720 cm⁻¹** οφείλεται στον δεσμό **O=C – H** των αλδεΐδών.

Άσκηση εμπέδωσης

Να εξηγήσετε εάν η φασματοσκοπία IR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση της αιθανάλης από την προπανάλη.

(ii) Κετόνες



Σχήμα 1.30 Φάσμα υπερύθρου (IR) προπανόνης

Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις:

- Ισχυρή και οξεία απορρόφηση περίπου στα **1820 – 1670 cm⁻¹** οφείλεται στον δεσμό **C=O του καρβονυλίου** (αλδεϊδών και κετονών).

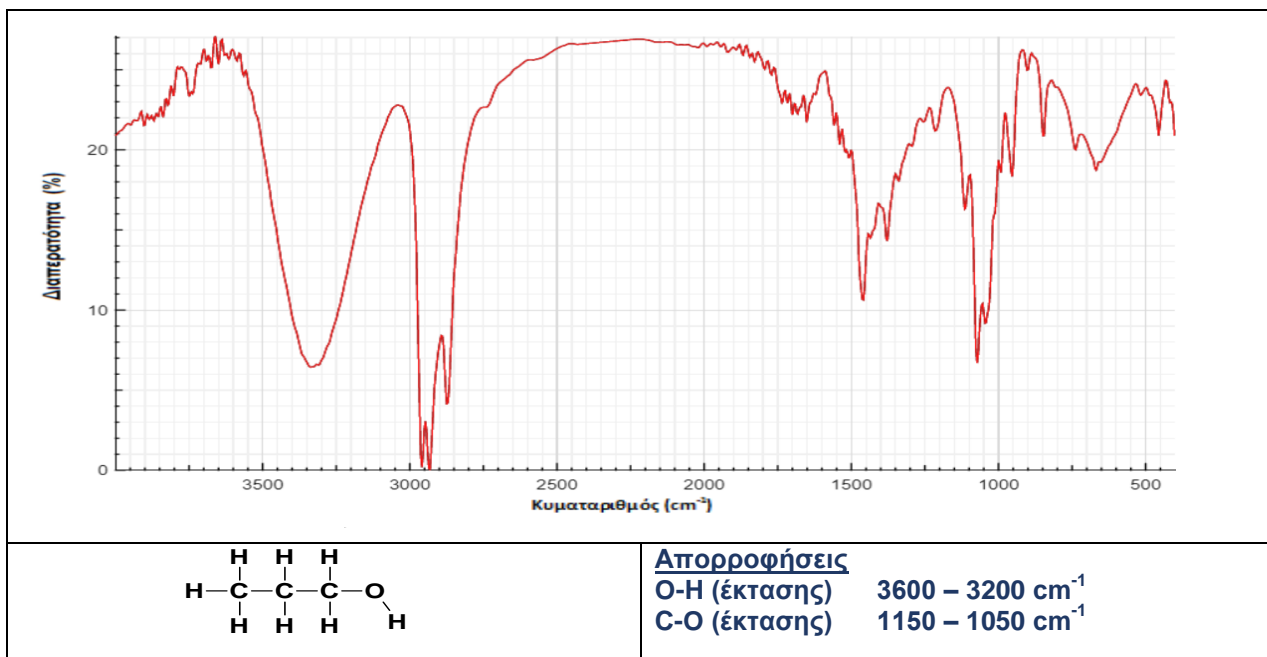
Σημείωση: Η απορρόφηση του δεσμού C=O εμφανίζεται και στα φάσματα των καρβοξυλικών οξέων και των εστέρων.

Άσκηση εμπέδωσης

Να απαντήσετε στα πιο κάτω αφού μελετήσετε τον πίνακα 1.7 και τα σχήματα 1.29 και 1.30:

- Γιατί στο σχήμα 1.30 δεν λαμβάνονται υπόψη οι απορροφήσεις που φαίνονται στους κυματαριθμούς 1500 cm⁻¹ έως 1000 cm⁻¹;
- Να εξηγήσετε την ορθή δήλωση «Όσο πιο μικρό το ποσοστό διαπερατότητας που αποτυπώνεται στο φάσμα τόσο μεγαλύτερο το ποσό ενέργειας που απορροφάται από τον συγκεκριμένο δεσμό».
- Να χαρακτηρίσετε την κορυφή που οφείλεται στον δεσμό C=O του καρβονυλίου αξιοποιώντας τα επίθετα οξεία/ευρεία και ισχυρή/ασθενής.
- Ποιος από τους δεσμούς μίας αλδεΐδης που εμφανίζονται στο φάσμα IR απορροφά σε υψηλότερη ενέργεια (συχνότητα);

1.10.2.3.2 Αλκοόλες - (C-O και O-H)



Σχήμα 1.31 Φάσμα υπερύθρου (IR) προπαν-1-όλης

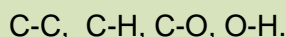
Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις:

- Ισχυρή και ευρεία απορρόφηση στα $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, είναι χαρακτηριστική του δεσμού του υδροξυλίου, O-H, στις αλκοόλες.
- Οξεία κορυφή στα $1150 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O.

Άσκηση εμπέδωσης

Να απαντήσετε τα ακόλουθα ερωτήματα τα οποία αφορούν στην προπαν-1-όλη και στο φάσμα IR της.

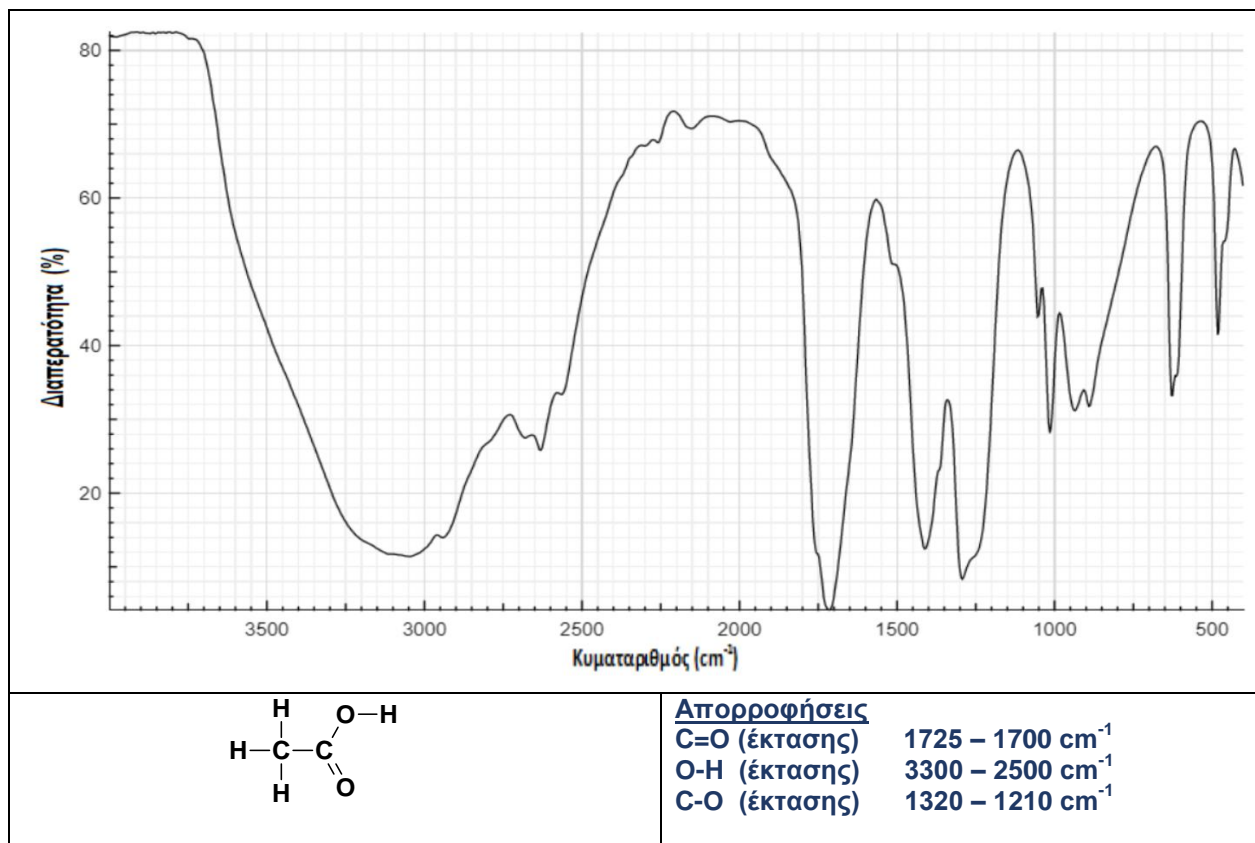
Στο μόριο της προπαν-1-όλης παρατηρούνται 4 διαφορετικά είδη δεσμών:



- (α) Ποια δύο είδη δεσμών της προπαν-1-όλης ξεχωρίζουν στο φάσμα IR και γιατί;
- (β) Από τα δεδομένα του πίνακα 1.7, πιστεύεται ότι οι δύο σημαντικές κορυφές του φάσματος IR της προπαν-1-όλης θα διαφέρουν από αυτές της αιθανόλης, ώστε να είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ τους;
- (γ) Ποια είναι η % διαπερατότητα στον κυματαριθμό 3320 cm^{-1} και άρα ποιο το ποσοστό ενέργειας που απορροφήθηκε;

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται για την μέτρηση με ακρίβεια των επιπέδων αλκοόλης (αιθανόλης) στο αίμα. Η συσκευή ονομάζεται Intoxilyzer.

1.10.2.3.3 Καρβοξυλικά οξέα (C=O, C-O και O-H)



Σχήμα 1.32 Φάσμα υπέρυθρου (IR) αιθανικού οξέος

Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις:

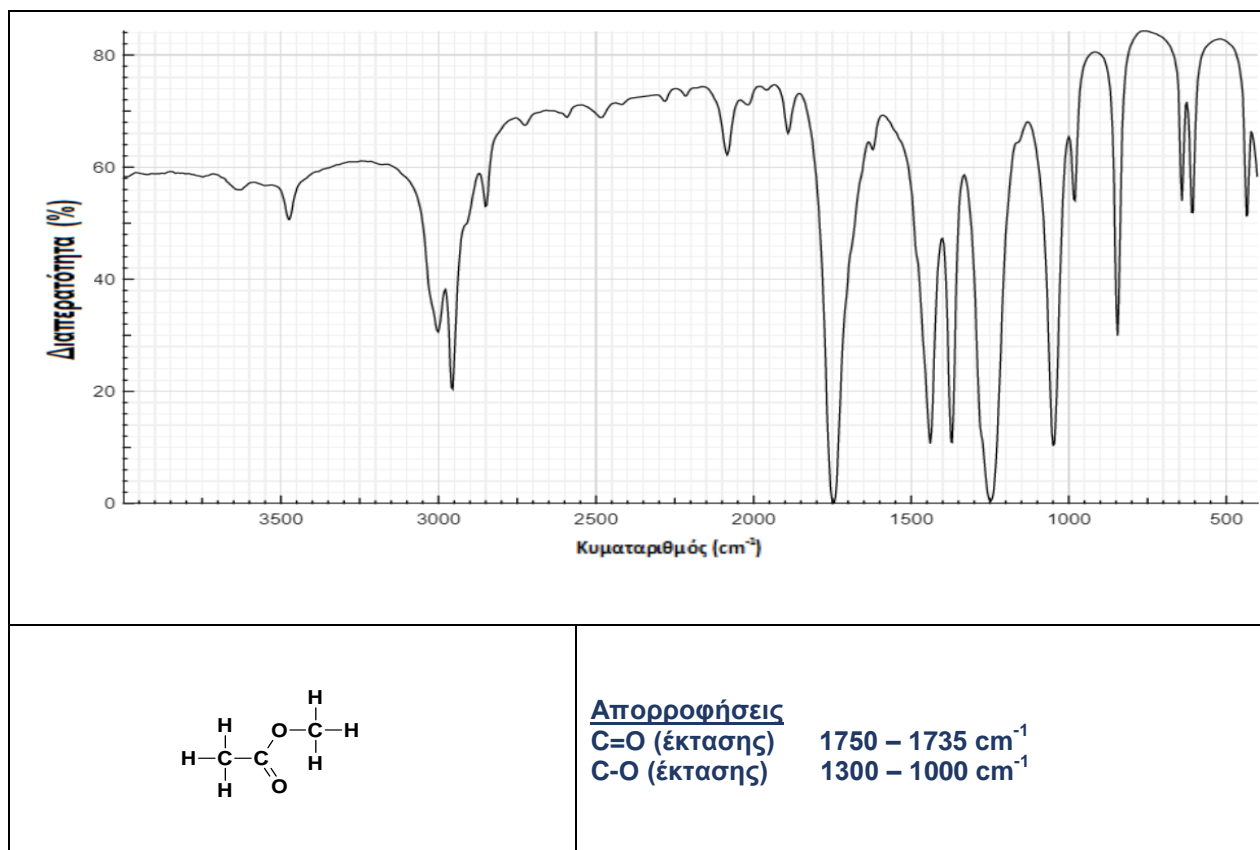
- Μια πολύ ευρεία κορυφή από **3300 – 2500 cm⁻¹**, χαρακτηριστική του δεσμού **O-H** των καρβοξυλικών οξέων.
- Οξεία κορυφή στα **1725 – 1700 cm⁻¹** (**C=O**) και
- Οξεία κορυφή στα **1320 – 1210 cm⁻¹** (**C-O**).

Άσκηση εμπέδωσης

Να απαντήσετε στα πιο κάτω αφού μελετήσετε τα σχήματα 1.30, 1.31 και 1.32.

- (α) Αφού συγκρίνεται την κορυφή του δεσμού O-H της προπαν-1-όλης και του αιθανικού οξέος, να γράψετε τις διαφορές (α) όσον αφορά στο εύρος συχνοτήτων (κυματαριθμό) στο οποίο απορροφούν και (β) όσον αφορά στο σχήμα τους.
- (β) Αφού συγκρίνεται την κορυφή του δεσμού C=O της προπανόνης και του αιθανικού οξέος, να γράψετε τις διαφορές (α) όσον αφορά στο εύρος συχνοτήτων (κυματαριθμό) στο οποίο απορροφούν και (β) όσον αφορά στο σχήμα τους.
- (γ) Ποια είναι η % διαπερατότητα στον κυματαριθμό 3050 cm⁻¹ στο φάσμα του αιθανικού οξέος και άρα ποιο το ποσοστό ενέργειας που απορροφήθηκε;
- (δ) Ποιος είναι ο λόγος που ο δεσμός C-H απορροφά σε ψηλότερα ποσά ενέργειας (μεγαλύτερη συχνότητα/μεγαλύτερο κυματαριθμό) από τον δεσμό C-C.

1.10.2.3.4 Εστέρες (C=O και C-O)



Σχήμα 1.33 Φάσμα υπερώθρου (IR) αιθανικού μεθυλεστέρα

Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις:

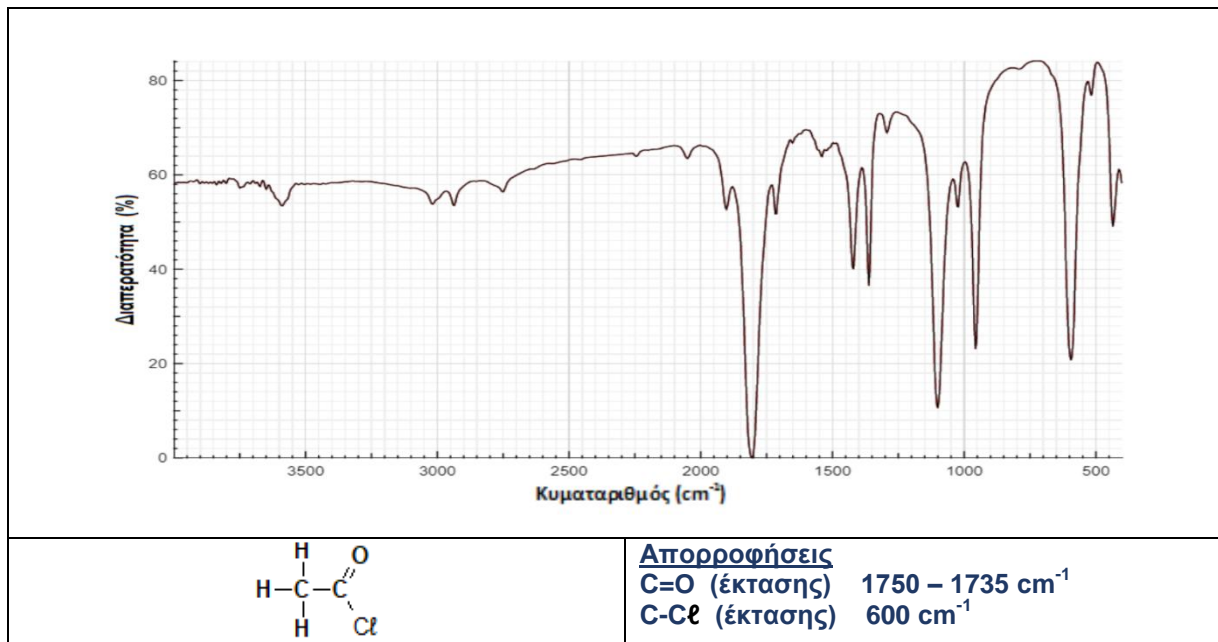
- Οξεία κορυφή στα **1250 cm⁻¹ (C-O)** και
- Οξεία κορυφή **1750 – 1735 cm⁻¹ (C=O)**
 - Απουσία της ευρείας απορρόφησης μεταξύ **3300 – 2500 cm⁻¹** που υπάρχει στα φάσματα καρβοξυλικών οξέων, λόγω της απουσίας της O-H της καρβοξυλομάδας.

Άσκηση εμπέδωσης

Να απαντήσετε στα πιο κάτω αφού μελετήσετε τα σχήματα 1.30, 1.32 και 1.33.

- Ποια είδη δεσμών παρατηρούνται στο μόριο του αιθανικού μεθυλεστέρα;
- Ποιο είδος δεσμού του αιθανικού οξέος απορροφά στις ψηλότερες συχνότητες;
- Αφού συγκρίνετε την κορυφή του δεσμού C=O του αιθανικού μεθυλεστέρα, του αιθανικού οξέως και της προπανόνης, να γράψετε τις ομοιότητες/διαφορές (α) όσον αφορά στο εύρος συχνοτήτων (κυματαριθμό) στο οποίο απορροφούν, (β) στην % διαπερατότητα και (γ) στο σχήμα τους.
- Ποια κορυφή είναι σημαντική για τη διάκριση του φάσματος IR ενός καρβοξυλικού οξέος από το φάσμα του ισομερούς εστέρα του;

1.10.2.3.5 Αλκανουλοχλωρίδια ή Ακυλοχλωρίδια (C=O και C-Cl)

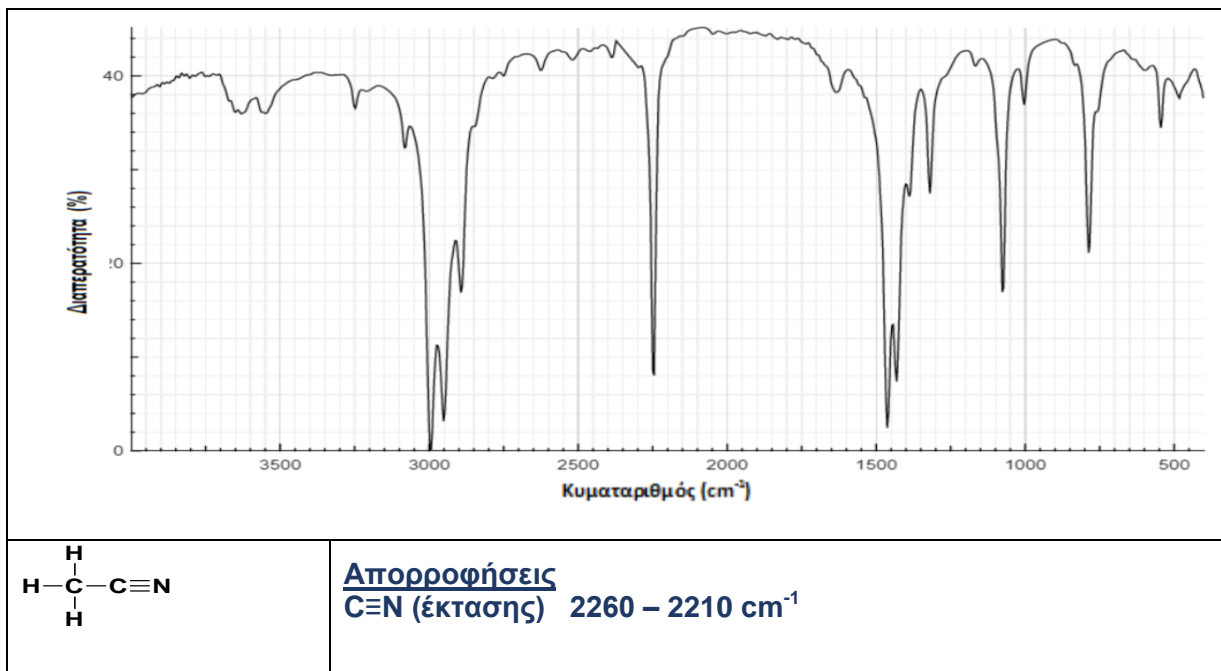


Σχήμα 1.34 Φάσμα υπεράυθρου (IR) αιθανουλοχλωριδίου

Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις:

- Οξεία κορυφή περίπου στα **1750 – 1735 cm⁻¹** (C=O) και
- Οξεία κορυφή στα **600 cm⁻¹** (C - Cl).

1.10.3.3.6 Νιτρίλια ή Αλκανονιτρίλια (C≡N)



Σχήμα 1.35 Φάσμα υπεράυθρου (IR) αιθανονιτρίλιου

Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις:

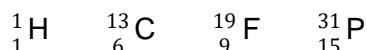
- Μεσαία και οξεία κορυφή έκτασης στα **2260 – 2210 cm⁻¹** περίπου, λόγω έκτασης του δεσμού C≡N.

1.10.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού $^1\text{H-NMR}$

1.10.3.1 Εισαγωγή

Η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού είναι η τεχνική που παρέχει τις περισσότερες πληροφορίες για τη δομή μιας ένωσης. Η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) αξιοποιεί συχνότητες **ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στη ζώνη των ραδιοκυμάτων, σε συνδυασμό με την επίδραση μαγνητικού πεδίου** για να επηρεάσει τις ενεργειακές καταστάσεις του spin (ιδιοπεριστροφή) του πυρήνα κάποιων ατόμων. Η ενέργεια των ραδιοκυμάτων από μόνη της (χωρίς το μαγνητικό πεδίο) δεν μπορεί να επηρεάσει την ύλη.

Οι πυρήνες που επηρεάζονται, από την επίδραση των ραδιοκυμάτων σε συνδυασμό με το μαγνητικό πεδίο, είναι αυτοί των ατόμων με περιττό ατομικό ή περιττό μαζικό αριθμό. Οι πυρήνες αυτοί έχουν μαγνητικές ιδιότητες, δηλαδή, λόγω της περιστροφής τους δημιουργούν μαγνητικό πεδίο, το οποίο έχει τυχαίο προσανατολισμό. Παράδειγμα τέτοιων ατόμων είναι:



Όταν οι πυρήνες αυτοί βρεθούν υπό την **επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου**, τότε το μαγνητικό τους πεδίο μπορεί να αποκτήσει παράλληλο προσανατολισμό (κατάσταση/στάθμη χαμηλής ενέργειας) ή αντιπαράλληλο προσανατολισμό (κατάσταση/στάθμη υψηλής ενέργειας) σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο.

Όταν οι πυρήνες αυτοί βρεθούν επιπλέον **υπό την επίδραση ραδιοκυμάτων** μεταβαλλόμενης συχνότητας, τότε κάθε πυρήνας μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια που αντιστοιχεί ακριβώς στην διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων (συντονισμός) και να μεταβεί από τη μια ενεργειακή κατάσταση στην άλλη.

Η συχνότητα στην οποία απορροφά ένας πυρήνας εξαρτάται **από το είδος του πυρήνα** και την **κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από αυτόν**. Η απορρόφηση μπορεί να αναλυθεί και να μετατραπεί σε φάσμα το οποίο μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για το μόριο. Η τεχνική αυτή, για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου είναι γνωστή ως «**Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**».

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματοσκοπίας NMR, με βάση το είδος του πυρήνα ο οποίος εξετάζεται. Η μελέτη της συμπεριφοράς των **πυρήνων ατόμων υδρογόνου-πρωτίου (^1H)** μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο και υπό την επίδραση ακτινοβολίας ραδιοσυχνότητας ονομάζεται **Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$)**. Με την τεχνική $^1\text{H-NMR}$ εξάγονται συμπεράσματα για τον αριθμό, το είδος (ως προς το περιβάλλον) και τη διεύθυνση των ατόμων υδρογόνου (πρωτονίων) σε ένα μόριο.

Η φασματοσκοπία NMR γίνεται από μια συσκευή, τον **φασματογράφο NMR**. Στη συσκευή αυτή το δείγμα της υπό μελέτη οργανικής ένωσης, υποβάλλεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο με ταυτόχρονη ακτινοβολία ραδιοσυχνότητας. Ανάλογα με τους μαγνητικούς πυρήνες που έχει η οργανική ένωση αποτυπώνονται οι αντίστοιχες κορυφές σε φάσμα NMR, το οποίο μελετούμε για να προσδιορίσουμε τη δομή του ατόμου. **Στην περίπτωση του $^1\text{H-NMR}$ (NMR πρωτονίου) οι κορυφές αφορούν στους πυρήνες των υδρογόνων (πρωτονίων) του μορίου.**

Σε αυτό το σημείο θεωρείται σημαντικό να επισημανθεί ότι:

- Οι πληροφορίες που μπορεί να εξαχθούν από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ συνήθως δεν είναι επαρκής για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου. Απαιτείται συνδυασμός των αναλυτικών δεδομένων για την πλήρη ταυτοποίηση του συντακτικού τύπου ενός μορίου.
- Στην περίπτωση του $^1\text{H-NMR}$ αναφερόμαστε στους πυρήνες των υδρογόνων (πρωτονίων) του μορίου και όχι στους πυρήνες ατόμων υδρογόνου που λόγω ιοντισμού βρίσκονται υπό μορφή ιόντων σε υδατικά διαλύματα για αυτό και δεν συμβολίζονται ως H^+ .

Ετοιμασία του δείγματος - Διαλύτης

Το δείγμα της υπό μελέτη οργανικής ουσίας προετοιμάζεται με τη **διάλυσή του σε οργανικό διαλύτη ο οποίος δεν έχει ^1H** , έτσι ώστε να μην δρα παρεμποδιστικά στην ανίχνευση των πρωτονίων της οργανικής ένωσης. Τέτοιος διαλύτης είναι ο τετραχλωράνθρακας, CCl_4 . Στην πράξη ωστόσο, χρησιμοποιούνται και δευτεριωμένοι διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο-d, CDCl_3 , όπου D-δευτέριο, ^2H . Οι πυρήνες του δευτερίου παρουσιάζουν spin αλλά απορροφούν σε πολύ διαφορετικές ραδιοσυχνότητες από το πρωτόνιο (^1H), έτσι δεν εμφανίζονται στο φάσμα του πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Η επιλογή διαφορετικού διαλύτη πιθανό να επηρεάσει τη θέση που εμφανίζεται μία κορυφή στο φάσμα.

Καθορισμός της «μηδενικής τιμής» - πρότυπο αναφοράς

Για τη βαθμονόμηση του φάσματος, δηλαδή τον καθορισμό της «μηδενικής τιμής» χρησιμοποιείται αρχικά ως **πρότυπο αναφοράς, το τετραμεθυλοπυρίτιο** (τετραμεθυλοσιλάνιο, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, TMS). Το πρότυπο αναφοράς διαλύεται επίσης σε διαλύτη που δεν δρα παρεμποδιστικά (π.χ. CDCl_3).

Η καταλληλότητα του τετραμεθυλοπυρίτιου ως πρότυπου αναφοράς οφείλεται στο ότι:

- δίνει συνήθως μόνο ένα σήμα (κορυφή) μακριά από τα σήματα των δειγμάτων προς ανάλυση,
- δεν είναι τοξικό,
- είναι χημικά αδρανές,
- έχει χαμηλό σημείο ζέσεως και απομακρύνεται εύκολα από το δείγμα.

1.10.3.2 Χαρακτηριστικά Φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$

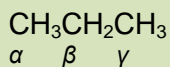
Όπως προαναφέρθηκε, κατά τη φασματογραφία $^1\text{H-NMR}$ μελετάται η συμπεριφορά των **πυρήνων ατόμων υδρογόνου-πρωτίου (^1H)** μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο υπό την επίδραση ακτινοβολίας ραδιοσυχνοτήτων. Ως εκ τούτου, στο φάσμα πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), μέσα από συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του φάσματος (αριθμός κορυφών, χημική μετατόπιση, εμβαδόν κορυφής, πολλαπλότητα κορυφής) είναι δυνατό να εξαχθούν πληροφορίες για τα υδρογόνα (πρωτόνια- ^1H) της υπό μελέτη οργανικής ένωσης.

Πίνακας 1.8 Χαρακτηριστικά Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣ	Αριθμός κορυφών	Χημική μετατόπιση (δ)	Παράγοντας ολοκλήρωσης (εμβαδόν κορυφής)- Π.Ο.	Πολλαπλότητα κορυφής- Σύζευξη (spin-spin splitting)
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ^1H ΤΗΣ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ	Πληροφορεί για το σύνολο των διαφορετικών (μη ισοδύναμων) ^1H ως προς το περιβάλλον (είδος ^1H)	Αφορά τη θέση της κάθε κορυφής στο φάσμα. Επηρεάζεται από την επίδραση στα ^1H άλλων στοιχείων π.χ. οξυγόνου	Κάθε κορυφή, με βάση το εμβαδόν της, πληροφορεί για τον αριθμό των ^1H του συγκεκριμένου είδους	Πληροφορεί για τον αριθμό των γειτονικών μη ισοδύναμων υδρογόνων του κάθε είδους υδρογόνου

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνεται ο συντακτικός τύπος του προπανίου με τους τρεις άνθρακες αριθμημένους αντίστοιχα ως α, β, γ .

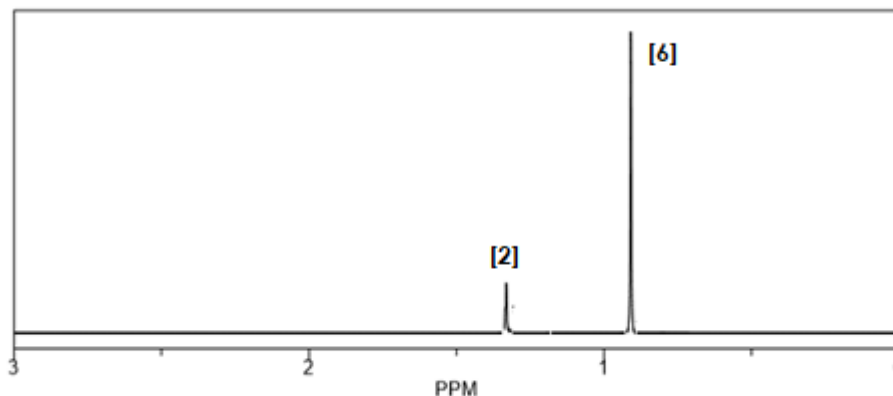


- (α) Πόσα διαφορετικά είδη υδρογόνου ως προς το περιβάλλον έχει το προπάνιο;
(β) Πόσα υδρογόνα από το κάθε είδος έχει το προπάνιο;
(γ) Πόσα γειτονικά υδρογόνα έχουν τα υδρογόνα του άνθρακα β και πόσα του άνθρακα γ ;

1.10.3.2.1 Ο αριθμός των κορυφών

Σε ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$, ο αριθμός των κορυφών που λαμβάνεται είναι η πρώτη χρήσιμη πληροφορία. Η κάθε κορυφή (σήμα), αντιστοιχεί σε ένα είδος (ως προς το περιβάλλον) ατόμων υδρογόνου και άρα ο αριθμός των κορυφών, αντιπροσωπεύει τον αριθμό διαφορετικών μη ισοδύναμων ως προς το περιβάλλον ατόμων υδρογόνου. Στο πιο κάτω φάσμα που αφορά στο προπάνιο (σχήμα 1.36), παρατηρούμε δύο διαφορετικά σήματα.

Όπως θα δούμε στη συνέχεια, πέρα από τη θέση του κάθε σήματος (δ), είναι δυνατό να μετρηθεί το εμβαδόν της κάθε κορυφής και η μορφή της (φάσμα υψηλής ανάλυσης σχ. 1.37), ώστε να εξαχθούν περισσότερες πληροφορίες για τα υδρογόνα (πρωτόνια) της οργανικής ένωσης και άρα τη δομή της.



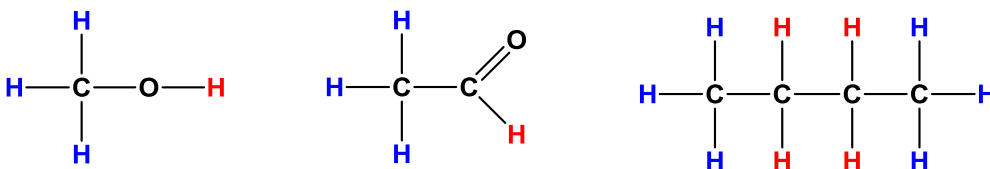
Σχήμα 1.36 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ χαμηλής ανάλυσης του προπανίου

Ισοδύναμα ως προς το περιβάλλον υδρογόνα

Σε κάποια μόρια, όλα τα άτομα υδρογόνου είναι όμοια/χημικά ισοδύναμα και για αυτό δίνουν μόνο μια κορυφή (ένα σήμα), όπως για παράδειγμα τα υδρογόνα στο αιθάνιο και στην προπανόνη. Στο αιθάνιο τα υδρογόνα του κάθε $-\text{CH}_3$ έχουν ένα γειτονικό μεθύλιο άρα το ίδιο περιβάλλον. Τα έξι υδρογόνα του αιθανίου είναι ισοδύναμα. Στην προπανόνη το κάθε $-\text{CH}_3$ γειτονεύει μόνο με το καρβονύλιο, άρα τα υδρογόνα των δύο μεθυλίων έχουν το ίδιο περιβάλλον, είναι ισοδύναμα.



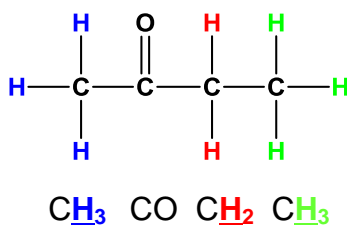
Άλλα μόρια, περιέχουν δύο είδη ατόμων υδρογόνου και θα εμφανίζουν δύο κορυφές (δύο σήματα) όπως το βουτάνιο, η αιθανάλη και η μεθανόλη. Στη μεθανόλη και την αιθανάλη, το υδρογόνο του υδροξυλίου και το υδρογόνο της αλδεΐδομάδας αντίστοιχα, διαφέρουν (ως προς το περιβάλλον) από τα υδρογόνα των μεθυλίων. Ανάλογα, στο βουτάνιο τα έξι υδρογόνα των –CH₃ στην θέση 1 και 4 είναι χημικά ισοδύναμα, ενώ χημικά ισοδύναμα είναι μεταξύ τους και τα τέσσερα υδρογόνα στις θέσεις 2 και 3.



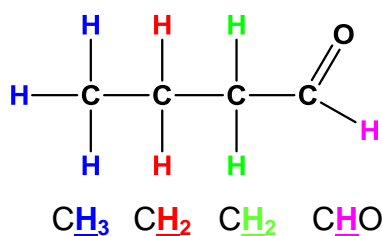
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να μετρήσετε τα διαφορετικά είδη υδρογόνων (πρωτονίων) στο μόριο της βουτανόλης και στο μόριο της βουτανάλης, ώστε να δηλώσετε τον αριθμό των κορυφών που αναμένεται να έχει το φάσμα πρωτονίων (¹H-NMR) της κάθε οργανικής ένωσης.

(α) Τρία διαφορετικά υδρογόνα (πρωτόνια) ως προς το περιβάλλον άρα η βουτανόλη θα έχει φάσμα με τρεις (3) κορυφές.



(β) Τέσσερα διαφορετικά υδρογόνα (πρωτόνια) ως προς το περιβάλλον άρα η βουτανάλη θα έχει φάσμα με τέσσερις (4) κορυφές



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να εντοπίσετε στα πιο κάτω μόρια Α έως Ζ, τα μη ισοδύναμα πρωτόνια, άρα και τον αριθμό των κορυφών που αναμένεται να έχει το φάσμα τους.

A. μεθυλοβουτάνιο B. 2-χλωροπεντάνιο Γ. πενταν-3-όλη Δ. 2-μεθυλοβουτανάλη
E. πενταν-2-όνη ΣΤ. πενταν-3-όνη Ζ. 2-μεθυλο-4-χλωροπεντάνιο

2. Γιατί το υδρογόνο, ¹H, αναφέρεται και ως πρωτόνιο, εξού και φάσμα πρωτονίου το ¹H-NMR;

3. Γιατί στη φασματοσκοπία ¹H-NMR δεν χρησιμοποιείται το χλωροφόρμιο, CHCl₃, ως διαλύτης της υπό μελέτη ουσίας;

1.10.3.2.2 Παράγοντας ολοκλήρωσης

Όπως αναφέρθηκε, για την κάθε κορυφή ενός φάσματος μελετώνται τρία χαρακτηριστικά, η θέση, το εμβαδόν και η μορφή. Από το εμβαδόν μιας κορυφής στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ είναι δυνατό να εξαχθεί ο αριθμός ατόμων υδρογόνου που είναι μεταξύ τους όμοια (ισοδύναμα) ως προς το περιβάλλον. Συγκεκριμένα, **το εμβαδό της κάθε κορυφής** του φάσματος, σχετίζεται με την ένταση της απορρόφησης και δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των πρωτονίων του ίδιου είδους που υπάρχουν στο μόριο. Η σχετική ένταση των κορυφών υπολογίζεται ηλεκτρονικά και είναι γνωστή ως **παράγοντας ολοκλήρωσης**. Σε κάποιες περιπτώσεις ο παράγοντας ολοκλήρωσης δίνεται ως η απλούστερη αναλογία των ισοδύναμων πρωτονίων.

Παράδειγμα εμπέδωσης

1. Ποιος αναμένεται να είναι ο παράγοντας ολοκλήρωσης της κάθε κορυφής στο φάσμα της βουτανόνης και στο φάσμα της βουτανάλης;

Απάντηση:



Η βουτανόνη έχει τρία διαφορετικά πρωτόνια (υδρογόνα) ως προς το περιβάλλον, άρα θα παρουσιάζει κορυφή σε τρεις θέσεις του φάσματος. Στην κάθε θέση υπάρχουν αντίστοιχα 3:2:3 υδρογόνα. Ο παράγοντας ολοκλήρωσης (Π.Ο.) της βουτανόνης είναι 3:2:3



Η βουτανάλη έχει τέσσερα διαφορετικά πρωτόνια (υδρογόνα) ως προς το περιβάλλον, άρα θα παρουσιάζει κορυφή σε τέσσερις θέσεις. Στην κάθε θέση υπάρχουν αντίστοιχα 3:2:2:1 υδρογόνα. Ο παράγοντας ολοκλήρωσης (Π.Ο.) της βουτανάλης είναι 3:2:2:1

2. Πόσες κορυφές αναμένεται να έχει το φάσμα του εξανίου και ποιος ο παράγοντας ολοκλήρωσης;

Απάντηση:

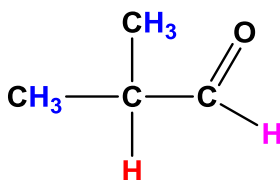
Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ το εξάνιο, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:

- εμφανίζει μόνο τρεις κορυφές λόγω συμμετρίας και
- έχει παράγοντα ολοκλήρωσης 6:4:4 ή ως απλούστερη αναλογία 3:2:2.

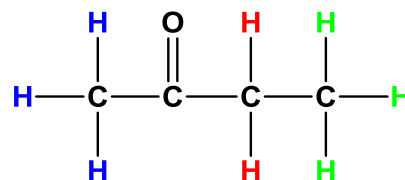
3. Είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ των ισομερών ενώσεων, 2-μεθυλοπροπανάλη και βουτανόνη, με τη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$;

Απάντηση:

Παρόλο που και οι δύο ενώσεις έχουν από τρεις (3) κορυφές στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$, η διάκριση μεταξύ τους είναι δυνατή λόγω του διαφορετικού παράγοντα ολοκλήρωσης των κορυφών του κάθε μορίου στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$.



Παράγοντας Ολοκλήρωσης: **6 : 1 : 1**



3 : 2 : 3

Άσκηση Εμπέδωσης

Να γράψετε τον παράγοντα ολοκλήρωσης που αναμένεται να έχει το φάσμα της κάθε μίας από τις τρεις οργανικές ενώσεις Α, Β και Γ, που δίνονται.

Α. 2-μεθυλοβουτάνιο Β. 2-χλωροπεντάνιο Γ. πενταν-3-όλη

1.10.3.2.3 Χημική μετατόπιση

Ο οριζόντιος άξονας του φάσματος $^1\text{H-NMR}$, παρουσιάζει τη χημική μετατόπιση, δ .

Η χημική μετατόπιση (δ) της κάθε κορυφής που δίνει μια χημική ένωση:

- Είναι **θέση στο γράφημα όπου απορροφά ένας πυρήνας** (ένας είδος υδρογόνου) και εκφράζεται σε ppm.
- Αντιπροσωπεύει την απόσταση εμφάνισης της κορυφής από την μηδενική τιμή, η οποία αντιστοιχεί στην απορρόφηση του προτύπου (TMS).
- Έχει μέγεθος το οποίο **εξαρτάται από το περιβάλλον του ατόμου του υδρογόνου** και πιο συγκεκριμένα σχετίζεται με την εγγύτητα των ηλεκτροαρνητικών ομάδων.
- Επηρεάζεται από το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται για το πρότυπο και την υπό μελέτη ουσία.

Η χημική μετατόπιση (δ), στην οποία παρουσιάζει κορυφή ένας είδος υδρογόνου, είναι μεγαλύτερη:

- Όσο πιο κοντά είναι το συγκεκριμένο είδος υδρογόνου σε ηλεκτροαρνητική ομάδα,
- Όσο πιο πολλές είναι οι ηλεκτροαρνητικές ομάδες
- Όσο αυξάνεται η ηλεκτροαρνητικότητα των ομάδων

Η συχνότητα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από τον πυρήνα του κάθε πρωτονίου, εξαρτάται από το περιβάλλον του πρωτονίου και δίνει πληροφορίες για τη θέση ενός πρωτονίου μέσα στο μόριο, σε σχέση με άλλα άτομα υδρογόνου και χαρακτηριστικές ομάδες.

Η μέτρηση της πραγματικής συχνότητας που απορροφάται είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί και γι' αυτό μετράται η συχνότητα σε σχέση με καθορισμένο πρότυπο αναφοράς. Κατά επέκταση, αυτό που μετράται στην πραγματικότητα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας απορρόφησης των πρωτονίων του μορίου του δείγματος και αυτής του προτύπου, η οποία διαφορά εκφράζεται ως κλάσμα της συχνότητας απορρόφησης του προτύπου και συμβολίζεται με δ :

$$\delta = \frac{f(\text{δείγματος}) - f(\text{προτύπου})}{f(\text{προτύπου})}$$

όπου f η συχνότητα απορρόφησης.

Η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και η μετατόπιση ακολουθούν αντίθετη αυξητική τάση.

Η τιμή του δ είναι γενικά πολύ μικρή, της τάξης του $0-200 \times 10^{-6}$. Για τον λόγο αυτό η μετατόπιση εκφράζεται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) και *δεν πρέπει να συγχύζεται με την γνωστή έκφραση της συγκέντρωσης*. Για παράδειγμα, αν η δ ισούται με 12×10^{-6} τότε εκφράζεται ως **12 ppm**. Στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ οι τιμές δ είναι μεταξύ 0 -15 ppm.

Πίνακας 1.9 Χημικές μετατοπίσεις (δ) με βάση το είδος του μορίου και το περιβάλλον του πρωτονίου.

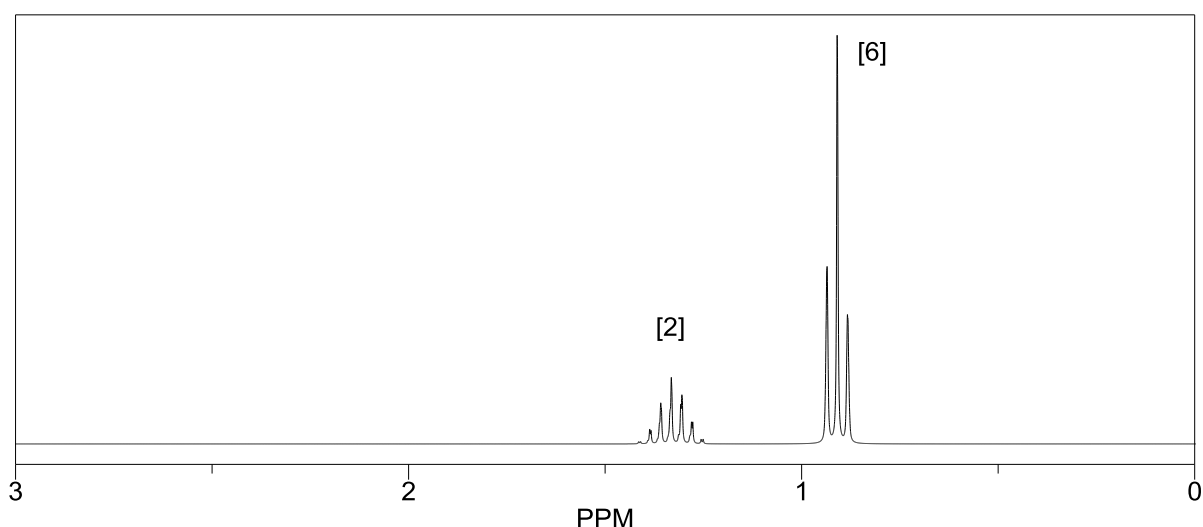
Περιβάλλον	Είδος μορίου	δ /ppm
$\text{CH}_3\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
$\text{R-CH}_2\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
R_3CH	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6
HC-X (X: Cl, Br ή I)	1° ή 2° Αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)	2,0 – 4,2
H-C-C=O	Καρβονυλικές ενώσεις, καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας	2,1 – 3,0
H-C-O	Αλκοόλη ή εστέρας	3,3 – 4,3
O-H	Αλκοόλη	0,5 – 5,0
H-C=O	Αλδεΐδη	9,0 – 10,0
-COO-H	Καρβοξυλικό οξύ	10,0 – 12,0
Ar-H	Αρωματική ένωση	6,2 – 8,3
Ar-CH	Βενζυλικό	2,2 – 3,0

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Ποια χημική ένωση χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση του φάσματος, δηλαδή τον καθορισμό της «μηδενικής τιμής». Να αναφέρετε δύο λόγους για την επιλογή της συγκεκριμένης χημικής ουσίας.
2. Ποιος εξωτερικός παράγοντας (πέρα από τη δομή της χημικής ένωσης) μπορεί να μεταβάλλει τη μετατόπιση στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές μιας οργανικής ένωσης στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$.

1.10.3.2.4 Πολλαπλότητα σήματος- Σύζευξη (spin-spin splitting)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα άτομα υδρογόνου, επηρεάζεται από το περιβάλλον του υδρογόνου με αποτέλεσμα να εμφανίζεται η κορυφή (το σήμα) σε διαφορετική θέση στο φάσμα (διαφορετική χημική μετατόπιση, δ). Επιπρόσθετα, το σήμα που εμφανίζει ένας είδος υδρογόνων επηρεάζεται από τα γειτονικά του υδρογόνα διαφορετικού είδους. Συγκεκριμένα, τα γειτονικά υδρογόνα προκαλούν τη σχάση μίας κορυφής (ενός σήματος) σε πολλαπλές κορυφές. Αυτό αξιοποιείται στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ για να εντοπιστεί ο αριθμός των γειτονικών υδρογόνων. Με την κατάλληλη ρύθμιση του φασματογράφου, προκύπτουν φάσματα υψηλής ανάλυσης με πολλαπλές κορυφές όπου είναι δυνατό να εντοπιστεί ο αριθμός των **γειτονικών πυρήνων υδρογόνου, που επιδρούν στο υπό μελέτη πρωτόνιο και προκαλούν σχάση του σήματος (σύζευξη)**.



Σχήμα 1.37 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης του προπανίου

Στα φάσματα υψηλής ανάλυσης το σήμα NMR ενός πρωτονίου που γειτονεύει με n υδρογόνα (πρωτόνια) αναλύεται (διαχωρίζεται) σε $n+1$ κορυφές με αποτέλεσμα να παρατηρείται διαχωρισμός των απλών κορυφών σε πολλαπλές κορυφές (**σύζευξη**). Αυτό καλείται ο **κανόνας ($n+1$)**, όπου n είναι ο αριθμός μη ισοδυνάμων γειτονικών υδρογόνων.

Με βάση τον κανόνα $n+1$:

- Αν το γειτονικό άτομο άνθρακα δεν φέρει υδρογόνο, τότε $(n+1)=(0+1)=1$, θα εμφανίζεται μια κορυφή και χαρακτηρίζεται ως «απλή».
- Αν το γειτονικό άτομο άνθρακα φέρει 1 υδρογόνο τότε $(n+1)=(1+1)=2$ και θα εμφανίζει «διπλή» κορυφή στο φάσμα υψηλής ανάλυσης.
- Αν το γειτονικό άτομο άνθρακα φέρει 2 υδρογόνα τότε $(n+1)=(2+1)=3$ και θα εμφανίζει «τριπλή» κορυφή στο φάσμα υψηλής ανάλυσης.

Δεν αναμένεται διαχωρισμός κορυφής στις πιο κάτω περιπτώσεις:

- Όταν τα γειτονικά άτομα άνθρακα **δεν έχουν πρωτόνια** (υδρογόνα), π.χ. στη βουτανόνη, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, τα πρωτόνια του μεθυλίου, $-\text{CH}_3$, δεν έχουν γειτονικά πρωτόνια και η κορυφή του δεν διαχωρίζεται, όμοια και στο 2,2-διμεθυλοβουτάνιο, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Όταν τα πρωτόνια στα γειτονικά άτομα άνθρακα είναι **χημικά ισοδύναμα**, π.χ. στο βουτάνιο, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, τα πρωτόνια στις δύο μεθυλενομάδες, $-\text{CH}_2-$ είναι χημικά ισοδύναμα μεταξύ τους έτσι η σχάση που παρατηρείται οφείλεται μόνο στα πρωτόνια του γειτονικού μεθυλίου, $-\text{CH}_3$.
- Όταν **παρεμβάλλεται οξυγόνο**, όπως στην περίπτωση των αλκοολών, η σχάση δεν μεταφέρεται. Η κορυφή του πρωτονίου του υδροξυλίου δεν διαχωρίζεται (παραμένει ως απλή), αλλά και ούτε συνεισφέρει στον διαχωρισμό κορυφών γειτονικών ατόμων υδρογόνου.
π.χ. στην αιθανόλη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, λόγω του ότι παρεμβάλλεται το οξυγόνο, τα πρωτόνια της μεθυλενομάδας, $-\text{CH}_2-$ δεν προκαλούν σχάση της κορυφής που οφείλεται στο πρωτόνιο της υδροξυλομάδας, $-\text{OH}$, έτσι η κορυφή του $-\text{OH}$ παρουσιάζεται ως απλή. Ταυτόχρονα το πρωτόνιο του $-\text{OH}$ δεν προκαλεί σχάση της κορυφής που οφείλεται στο $-\text{CH}_2-$. Η κορυφή του $-\text{CH}_2-$ επηρεάζεται μόνο από τα πρωτόνια του $-\text{CH}_3$ για αυτό και είναι τετραπλή.

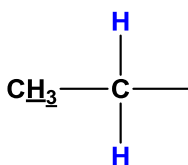
Πίνακας 1.10 Χαρακτηρισμοί κορυφών με βάση τον αριθμό των γειτονικών υδρογόνων (ν)

Αριθμός γειτονικών υδρογόνων (Τιμή ν)	ΠΟΛΛΑΠΛΟΤΗΤΑ Τύπος κορυφής $\nu+1$
0	Απλή
1	Διπλή
2	Τριπλή
3	Τετραπλή
4	Πενταπλή
5	Εξαπλή

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να δηλώσετε για την κάθε περίπτωση (α) έως (δ), εάν θα παρατηρηθεί διαχωρισμός (σχάση) της κορυφής που οφείλεται στη μεθυλομάδα $-\text{CH}_3$. Σε κάθε περίπτωση (i) να δείξετε τον τρόπο που εργαστήκατε και (ii) να υπολογίσετε την πολλαπλότητα που αναμένεται.

(α)



Απάντηση

Τα υδρογόνα του μεθυλίου έχουν στο γειτονικό άτομο άνθρακα δύο υδρογόνα ($\nu=2$), άρα, με βάση τον κανόνα ($\nu+1$), στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αναμένεται τριπλή κορυφή.

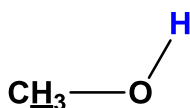
(β)



Απάντηση

Στα δύο μόρια τα υδρογόνα του μεθυλίου έχουν στο γειτονικό άτομο άνθρακα μόνο ένα υδρογόνο ($\nu=1$) άρα, με βάση τον κανόνα ($\nu+1$), στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αναμένεται διπλή κορυφή.

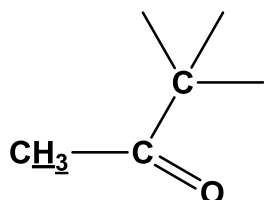
(γ)



Απάντηση

Τα υδρογόνα του μεθυλίου έχουν στο γειτονικό άτομο άνθρακα μόνο ένα υδρογόνο ($\nu=1$), το οποίο ωστόσο παρεμβάλλεται από οξυγόνο. Ως αποτέλεσμα η κορυφή των υδρογόνων του μεθυλίου δεν διαχωρίζεται, άρα στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αναμένεται απλή κορυφή.

(δ)



Απάντηση

Τα υδρογόνα του μεθυλίου στο γειτονικό άτομο άνθρακα δεν έχουν υδρογόνα ($n=0$) άρα, με βάση τον κανόνα ($n+1$), στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αναμένεται απλή κορυφή.

Άσκηση Εμπέδωσης

Να χαρακτηρίσετε την κάθε κορυφή ως προς την πολλαπλότητα (απλή, διπλή, τριπλή, ...)
στα πιο κάτω μόρια:

$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

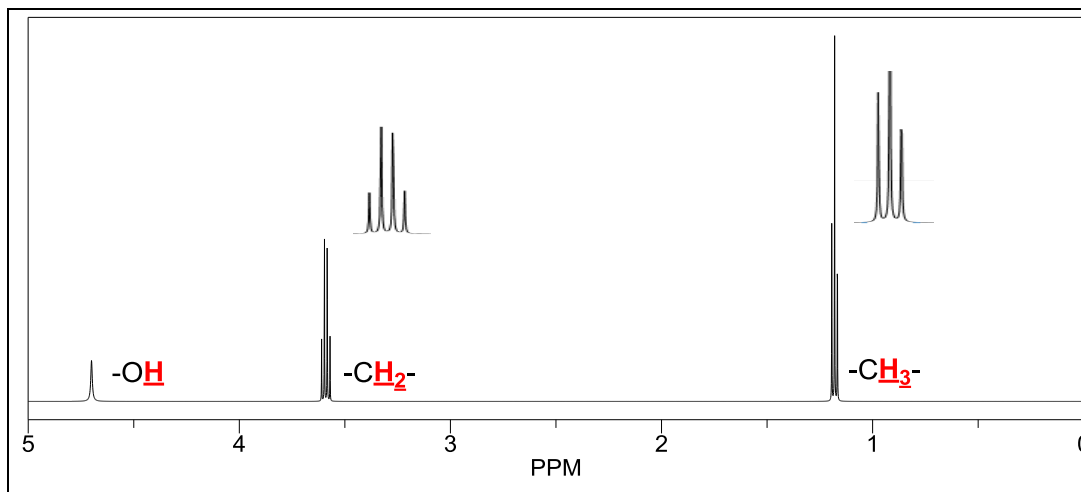
Πίνακας 1.11 Χαρακτηριστικά φάσματος υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ και η σχέση μεταξύ τους

Σήμα (κορυφή)	Απλή	Διπλή	Τριπλή	Τετραπλή
Μορφή				
Διαχωρισμός κορυφών	1	2	3	4
Αριθμός υδρογόνων σε γειτονικούς άνθρακες	0	1	2	3
Σχετική ένταση		1:1	1:2:1	1:3:3:1

Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να αναλύσετε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης για το μόριο της αιθανόλης, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

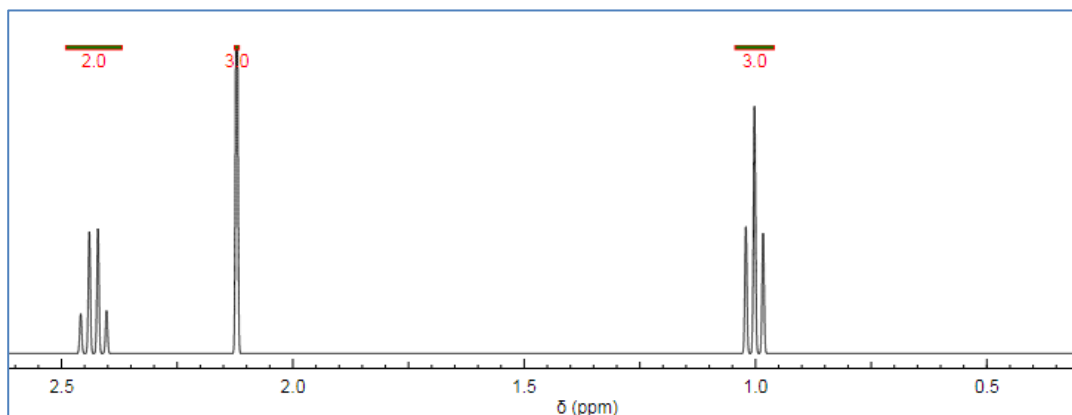
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης της αιθανόλης



Απάντηση

- Οι κορυφές διαχωρίζονται σε πολλαπλές (πολλαπλότητα κορυφής), ακολουθώντας τον κανόνα $n+1$, με εξαίρεση το $-\text{OH}$.
 - Τρία (3) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον τους (CH_3- , $-\text{CH}_2-$ και $-\text{OH}$) των οποίων οι κορυφές εμφανίζονται σε διαφορετικές μετατοπίσεις.
 - Ο παράγοντας ολοκλήρωσης (ή λόγος εντάσεων ή λόγος εμβαδών) των κορυφών αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων του κάθε είδους, δηλαδή 1:2:3.
 - Η κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στο OH εμφανίζεται απλή, διότι παρεμβάλλεται το οξυγόνο και δεν διαχωρίζεται.
 - Η κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στο $-\text{CH}_2-$ εμφανίζεται τετραπλή λόγω του ότι έχει συνολικά τρία (3) άτομα υδρογόνου σε γειτονικό άνθρακα αφού το $-\text{OH}$ δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό (παρεμβάλλεται το οξυγόνο).
 - Η κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στο CH_3- εμφανίζεται τριπλή, λόγω του ότι έχει συνολικά δύο (2) άτομα υδρογόνου σε γειτονικό άνθρακα.
2. Δίνεται πιο κάτω το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης, της οργανικής ένωσης X, η οποία έχει μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης της ένωσης X



Να γράψετε τον πιθανό συντακτικό τύπο της ένωσης X, αξιολογώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

Απάντηση:

Προσέγγιση 1

- Η κορυφή στα $\delta_1 = 1,0$ είναι τριπλή άρα υπάρχουν 2 πρωτόνια σε γειτονικά άτομα άνθρακα με παράγοντα ολοκλήρωσης 3.
 - Αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε ομάδα **-CH₃** γειτονική προς -CH₂- ομάδα.
- Η κορυφή στα $\delta_2 = 2,2$ είναι απλή άρα δεν έχει πρωτόνια σε γειτονικά άτομα άνθρακα, με παράγοντα ολοκλήρωσης 3.
 - Αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε ομάδα -CH₃ συνδεδεμένη με -O- ή >C=O, αλλά η πρώτη απορρίπτεται διότι η δ θα έπρεπε να είναι 3,3 – 4,0.
 - Άρα είναι πιο πιθανό να αντιστοιχεί σε **-CH₃** συνδεδεμένο με >C=O
- Η κορυφή στα $\delta_3 = 2,4$ είναι τετραπλή, άρα υπάρχουν 3 πρωτόνια σε γειτονικά άτομα άνθρακα με παράγοντα ολοκλήρωσης 2
 - Αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε -CH₂- συνδεδεμένο ως CH₃-**CH₂**-C=O ή CH₃-**CH₂**-O- αλλά η δεύτερη απορρίπτεται (όπως πιο πάνω), επομένως το μόριο πρέπει να είναι η **βουταν-2-όνη** ή **βουτανόνη** (**CH₃CH₂COCH₃**)

Προσέγγιση 2

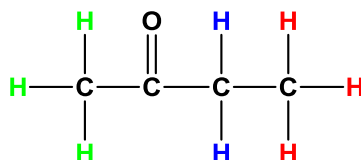
Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κορυφές, το οποίο υποδηλώνει τρία διαφορετικά είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον.

Στη συνέχεια, τα χαρακτηριστικά του φάσματος χημική μετατόπιση, παράγοντας ολοκλήρωσης και πολλαπλότητα, περιλαμβάνονται σε πίνακα, όπου θα καταγράφονται τα συμπεράσματα που αφορούν στο αντίστοιχο δομικό τμήμα ή ολόκληρο το μόριο.

δ (ppm)	Παράγοντας ολοκλήρωσης	Πολλαπλότητα	Συμπέρασμα	Προτεινόμενο δομικό τμήμα
1	3	τριπλή	3 ισοδύναμα πρωτόνια με 2 πρωτόνια σε γειτονικά άτομα άνθρακα	CH₃CH₂-
2,2	3	απλή	3 ισοδύναμα πρωτόνια χωρίς πρωτόνια σε γειτονικά άτομα άνθρακα, δίπλα από καρβonyλομάδα	CH₃C=O
2,4	2	τετραπλή	2 ισοδύναμα πρωτόνια με 3 πρωτόνια σε γειτονικά άτομα άνθρακα, δίπλα από καρβonyλομάδα	CH₃CH₂C=O

Επίσης οι μετατοπίσεις των δύο τελευταίων κορυφών 2,2 και 2,4 επιβεβαιώνουν ότι πρόκειται για πρωτόνια που γεινιάζουν με καρβonyλομάδα (C=O)

Άρα ο συντακτικός τύπος που αντιστοιχεί στα πιο πάνω δεδομένα είναι αυτός της βουταν-2-όνης (ή βουτανόνης).



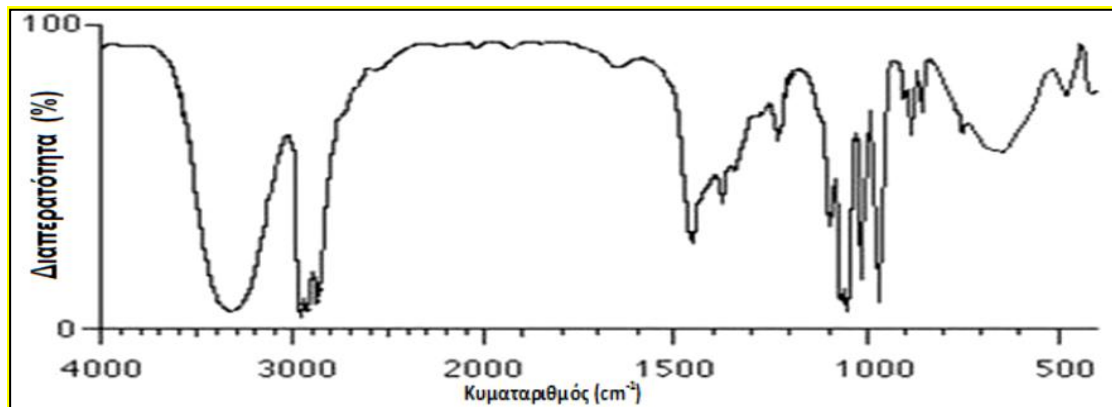
3. Δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες για την ένωση Ψ:

I. Έχει Ε.Τ.: C_3H_8O

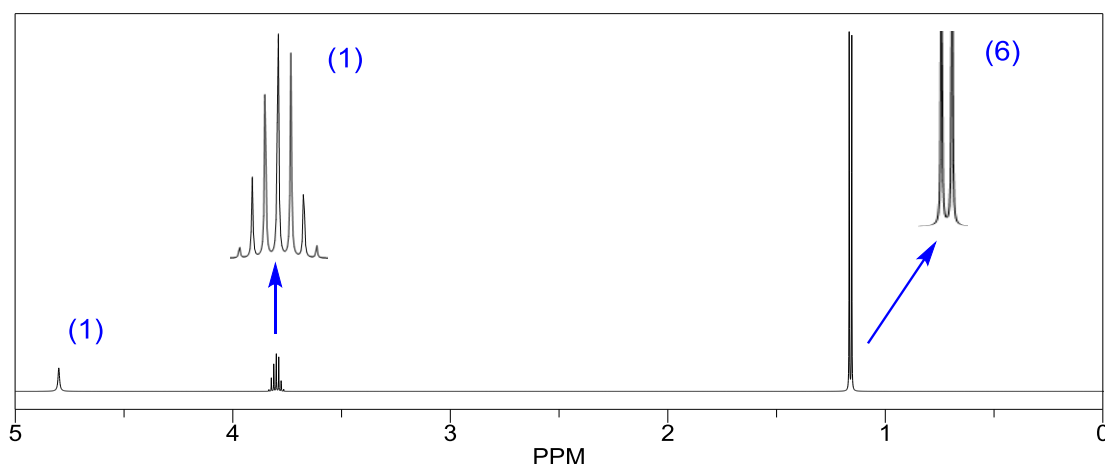
II. Είναι άκυκλη

Δίνονται επίσης το φάσμα υπερέυθρου και το φάσμα 1H -NMR υψηλής ανάλυσης της ένωσης Ψ.

Φάσμα υπερέυθρου, IR της ένωσης Ψ



Φάσμα 1H -NMR υψηλής ανάλυσης της ένωσης Ψ



Να γράψετε:

- (α) την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκει η ένωση Ψ, με αναφορά στα δομικά χαρακτηριστικά τα οποία εξάγονται από τα δεδομένα του φάσματος IR.
- (β) τον συντακτικό τύπο της ένωσης Ψ, συσχετίζοντας τη δομή της ένωσης με τα χαρακτηριστικά του φάσματος 1H -NMR (χημική μετατόπιση, παράγοντας ολοκλήρωσης, πολλαπλότητα κορυφής) και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

Απάντηση:

(α) Από το Φάσμα IR:

- Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό O-H των αλκοολών.
- Οξεία κορυφή στα $1050-1150\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O.
- Απουσία κορυφής στα $2500 - 3300\text{ cm}^{-1}$, που είναι χαρακτηριστική του δεσμού O-H των καρβοξυλικών οξέων αποκλείει την ύπαρξη καρβοξυλομάδας

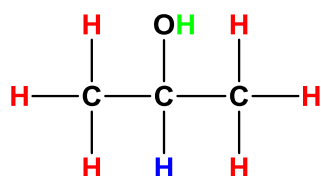
Άρα η ένωση Ψ ανήκει στην ομόλογη σειρά των είναι άκυκλων κορεσμένων αλκοολών.

(β) Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κορυφές, το οποίο υποδηλώνει τρία διαφορετικά είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον.

Στη συνέχεια, τα χαρακτηριστικά του φάσματος χημική μετατόπιση, παράγοντας ολοκλήρωσης και πολλαπλότητα, περιλαμβάνονται σε πίνακα, όπου θα καταγράφονται τα συμπεράσματα που αφορούν στο αντίστοιχο δομικό τμήμα ή ολόκληρο το μόριο.

δ (ppm)	Παράγοντας ολοκλήρωσης	Πολλαπλότητα	Συμπέρασμα	Προτεινόμενο δομικό τμήμα
1,2	6	διπλή	6 ισοδύναμα πρωτόνια με 1 πρωτόνιο σε γειτονικό άτομο άνθρακα	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
3,6	1	επταπλή	1 πρωτόνιο με 6 πρωτόνια σε γειτονικά άτομα άνθρακα	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
4,8	1	απλή	1 πρωτόνιο υδροξυλομάδας αλκοόλης	$-\text{O}-\text{H}$

Ο συντακτικός τύπος της ένωσης Ψ είναι:



4. Η μεθανόλη με κατάλληλη προετοιμασία υπόκειται σε φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου, IR και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, $^1\text{H-NMR}$.

Να προτείνετε τις κορυφές, που αναμένετε να παρατηρήσετε σε κάθε φάσμα, με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά, αιτιολογώντας πλήρως την απάντησή σας.

Απάντηση

Στο Φάσμα IR αναμένονται:

- Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ χαρακτηριστική του δεσμού O-H των αλκοολών.
- Οξεία κορυφή στα $1050-1150 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O.
- Οξεία κορυφή στα $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό C-H

Από το Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αναμένονται:



- Εμφάνιση δύο (2) απορροφήσεων
 - Υπάρχουν δύο (2) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον
 - Το πρωτόνιο O-H και τα τρία (3) πρωτόνια CH_3-
- Η κορυφή με $\delta_1 = 0,5-5,0 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης 1, η οποία εμφανίζεται απλή
 - Υποδηλώνει ότι οφείλεται σε ένα (1) άτομο υδρογόνου υδροξυλομάδας δηλαδή $-\text{OH}$, το οποίο δεν διαχωρίζεται εφόσον παρεμβάλλεται το οξυγόνο.
- Απλή κορυφή με $\delta_2 = 3,3 - 4,0 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης 3, η οποία εμφανίζεται απλή
 - Υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε CH_3- ομάδα συνδεδεμένη με $-\text{O}-$
 - Απλή διότι το μόνο γειτονικό H είναι αυτό της $\text{O}-\text{H}$ το οποίο δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό, εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου.

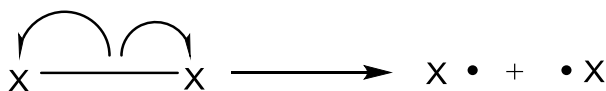
1.11 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

1.11.1 Εισαγωγή

Στην οργανική χημεία υπάρχει πληθώρα μηχανισμών, οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για το κινητικό και ενεργειακό προφίλ των αντίστοιχων αντιδράσεων. Επίσης, κάποιιοι μηχανισμοί μπορεί να ευνοούνται έναντι άλλων, από διάφορους παράγοντες όπως οι συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. πίεση, θερμοκρασία), ο διαλύτης, το υπόστρωμα, τη σταθερότητα των ενδιάμεσων κ.ά. Η μελέτη όλων των μηχανισμών είναι αδύνατη, κυρίως, λόγω διδακτικού χρόνου. Η επιλογή των μηχανισμών δίνει την δυνατότητα στους μαθητές να κατανοούν καλύτερα κάποιες αντιδράσεις.

1.11.2 Ορισμοί-Έννοιες-Συμβολισμοί

- Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. $:\text{NH}_3$)
- Μονήρες ηλεκτρόνιο σε ελεύθερη ρίζα (π.χ. $\text{Cl}\cdot$)
- Καμπύλα βέλη:
 - ❖ Βέλος με πλήρη κεφαλή  αντιπροσωπεύει μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων
 - ❖ Βέλος με μισή κεφαλή (αγκίστρι)  αντιπροσωπεύει μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου.
 - ❖ Το βέλος αρχίζει πάντοτε από τον δότη ηλεκτρονίων και καταλήγει στον δέκτη.
 - ❖ Το κοίλο του βέλους προσανατολίζεται προς το άτομο του άνθρακα, με το οποίο θα συνδεθεί ο εισερχόμενος υποκαταστάτης.
- Ηλεκτρονιόφιλο (E^+): κατιόν ή ουδέτερο σωματίδιο το οποίο σε αντιδράσεις ελκύει ηλεκτρόνια και λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. (π.χ. H^+)
- Πυρηνόφιλο (Nu^-): ανιόν (π.χ. Cl^-) ή μόριο με μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. $:\text{NH}_3$) το οποίο λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων.
- Καρβοκατιόν: ιόν το οποίο περιέχει θετικά φορτισμένο άτομο άνθρακα, το οποίο έχει έξι (6) ηλεκτρόνια σθένους.
- Ελεύθερες ρίζες: Είναι άτομα ή ομάδες που περιέχουν ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το οποίο διαθέτουν για δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού.
- Ομολυτική σχάση: πραγματοποιείται όταν κάθε άτομο που συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό, κατά την διάσπαση του δεσμού, λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο, σχηματίζοντας ελεύθερη ρίζα, δηλαδή άτομο ή ομάδα με μονήρες ηλεκτρόνιο.



- Ετερολυτική σχάση: πραγματοποιείται όταν το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο που συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό, κατά την διάσπαση του δεσμού, λαμβάνει το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζοντας ανιόν, ενώ το άλλο άτομο παραμένει με έλλειμμα ηλεκτρονίων σχηματίζοντας κατιόν.



- Μηχανισμός αντίδρασης: ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται στοιχειώδεις αντιδράσεις ή ενδιάμεσα στάδια και το σύνολό τους αποτελεί τον μηχανισμό της αντίδρασης.

1.11.3 Μηχανισμός αντίδρασης

Η εμπειριστατωμένη περιγραφή του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται μια αντίδραση ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης.

Ο μηχανισμός αντίδρασης περιγράφει:

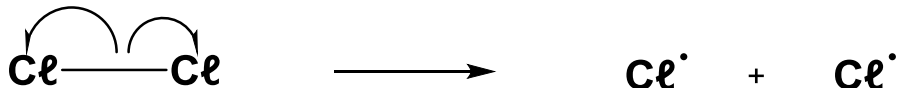
1. ποιοι δεσμοί διασπώνται και με ποια σειρά
2. ποιοι δεσμοί δημιουργούνται και με ποια σειρά
3. ποια αντιδρώντα συμμετέχουν, ποια προϊόντα σχηματίζονται και μέσω ποιων ενδιάμεσων.

Κατά την διάρκεια της χημικής αντίδρασης, συγκεκριμένοι δεσμοί στα αντιδρώντα διασπώνται και συγκεκριμένοι δεσμοί σχηματίζονται, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο τα προϊόντα.

Ένας δεσμός μπορεί να διασπαστεί ομολυτικά ή ετερολυτικά.

1.11.3.1 Ομολυτική σχάση

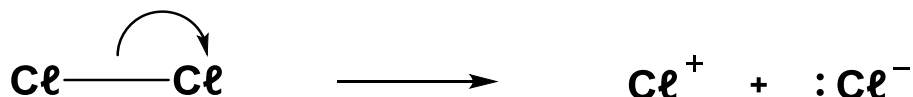
Κατά την ομολυτική / συμμετρική σχάση, το κάθε θραύσμα του μορίου περιλαμβάνει/αποκτά από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο (το οποίο προέρχεται από το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού).



Σχήμα 1.38 Σχηματική περιγραφή της ομολυτικής διάσπασης δεσμού στο Cl₂.

1.11.3.2 Ετερολυτική σχάση

Κατά την ετερολυτική / μη συμμετρική σχάση, το ένα θραύσμα του μορίου αποκτά και τα δυο δεσμικά ηλεκτρόνια (του ομοιοπολικού δεσμού) και φορτίζεται αρνητικά ενώ το άλλο θραύσμα του μορίου φορτίζεται θετικά.



Σχήμα 1.39 Σχηματική περιγραφή της ετερολυτικής διάσπασης δεσμού στο Cl₂.

1.12 ΝΕΟΤΕΡΕΣ ΑΝΤΙΛΗΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΒΑΣΕΙΣ

1.12.1 Οξέα-βάσεις κατά Brønsted-Lowry

Ο ορισμός των οξέων και βάσεων σύμφωνα με τη θεωρία του Arrhenius περιορίζεται σε αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα.

Υπάρχουν όμως αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε άλλους διαλύτες ή και χωρίς την παρουσία διαλύτη.

Θεωρία Arrhenius

Ως οξέα ορίζονται οι ηλεκτρολύτες, οι οποίοι δίστανται στα υδατικά τους διαλύματα και ελευθερώνουν κατιόντα υδρογόνου, H^+ . Ως βάσεις ορίζονται οι ηλεκτρολύτες, που στα υδατικά τους διαλύματα ελευθερώνουν ανιόντα υδροξυλίου, OH^- .

Ένας γενικότερος ορισμός των οξέων και των βάσεων είναι ο ορισμός σύμφωνα με τη θεωρία των Brønsted-Lowry.

Οξύ είναι κάθε ένωση που δρα ως **δότης πρωτονίου** (κατιόντος υδρογόνου).

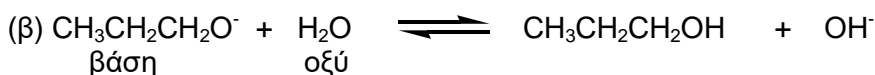
Βάση είναι κάθε ένωση που δρα ως **δέκτης πρωτονίου**.

Παραδείγματα εμπέδωσης

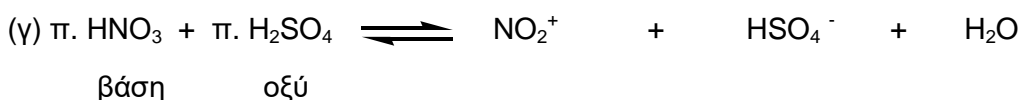
Να χαρακτηρίσετε σε κάθε χημική ισορροπία τα αντιδρώντα ως οξύ ή βάση κατά Brønsted – Lowry.



Το οξικό οξύ, CH_3COOH , λειτουργεί ως πρωτονιοδότης (οξύ κατά Brønsted-Lowry), αυξάνοντας τη συγκέντρωση των H_3O^+ . Το H_2O λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης (βάση κατά Brønsted-Lowry).



Το ανιόν αλκοξειδίου, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης (βάση κατά Brønsted-Lowry), αυξάνοντας τη συγκέντρωση των OH^- . Το H_2O λειτουργεί ως πρωτονιοδότης (οξύ κατά Brønsted-Lowry).



Το πυκνό HNO_3 λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης (βάση κατά Brønsted-Lowry), ενώ το πυκνό H_2SO_4 ως πρωτονιοδότης (οξύ κατά Brønsted-Lowry).

1.12.2 Συζυγή ζεύγη

Γενικά, τα οξέα και οι βάσεις κατά Brønsted-Lowry συνδέονται με την ακόλουθη σχέση:

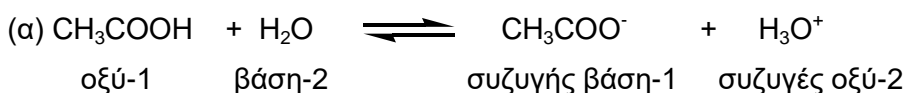


Το οξύ και η βάση στην πιο πάνω αντίδραση χαρακτηρίζονται ως συζυγές ζεύγος.

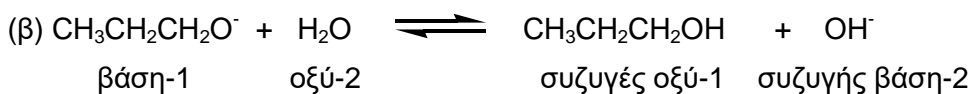
Όσο ισχυρότερο είναι το οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και αντίστροφα.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να γράψετε για κάθε χημική ισορροπία τα συζυγή ζεύγη οξέος – βάσης κατά Brønsted – Lowry.



συζυγή ζεύγη: CH_3COOH (οξύ-1) και CH_3COO^- (συζυγής βάση-1)
 H_2O (βάση-2) και H_3O^+ (συζυγές οξύ-2)



συζυγή ζεύγη: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ (βάση-1) και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (συζυγές οξύ-1)
 H_2O (οξύ-2) και OH^- (συζυγής βάση-2)

Αμφολύτες είναι οι ουσίες οι οποίες συμπεριφέρονται τόσο ως οξέα, όσο και ως βάσεις. Το νερό, σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted – Lowry, είναι αμφολύτης.

1.12.3 Οξέα-βάσεις κατά Lewis

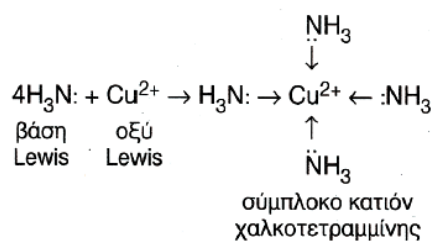
Μερικές αντιδράσεις οξέων και βάσεων δεν μπορούν να ερμηνευτούν ούτε με τη θεωρία του Arrhenius, ούτε με τη θεωρία των Brønsted-Lowry.

Για τις περιπτώσεις αυτές, διατυπώθηκε από τον Lewis ένας ακόμα πιο γενικός ορισμός οξέων και βάσεων.

Οξύ είναι κάθε ουσία που δρα ως **δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων**.

Βάση είναι κάθε ουσία που δρα ως **δότης ζεύγους ηλεκτρονίων**.

Παράδειγμα εμπέδωσης

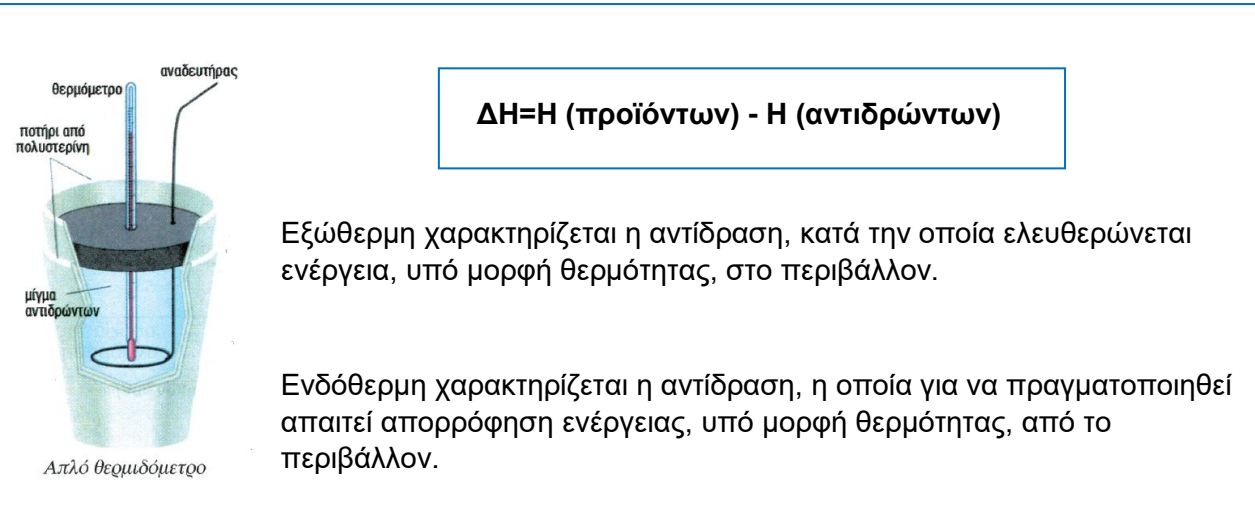


1.13 ΒΑΣΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑΣ

Πολλές χημικές αντιδράσεις, όταν πραγματοποιούνται, συνοδεύονται από έκλυση ενέργειας, ενώ υπάρχουν άλλες αντιδράσεις, που για να πραγματοποιηθούν χρειάζεται να απορροφηθεί ενέργεια από το περιβάλλον.

Η ενέργεια που ελευθερώνεται ή απορροφάται κατά τις χημικές αντιδράσεις, εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή θερμότητας.

Όταν μια αντίδραση πραγματοποιείται σε σταθερή πίεση, η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον χαρακτηρίζεται ως μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH).



$\Delta H = H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων})$

Εξώθερμη χαρακτηρίζεται η αντίδραση, κατά την οποία ελευθερώνεται ενέργεια, υπό μορφή θερμότητας, στο περιβάλλον.

Ενδόθερμη χαρακτηρίζεται η αντίδραση, η οποία για να πραγματοποιηθεί απαιτεί απορρόφηση ενέργειας, υπό μορφή θερμότητας, από το περιβάλλον.

1.13.1 Ενεργειακά διαγράμματα

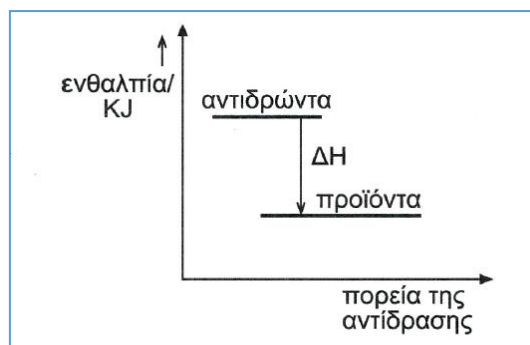
Οι πιο πάνω μεταβολές μπορούν να μελετηθούν με χρήση ενεργειακών διαγραμμάτων.

1.13.1.1 Εξώθερμη αντίδραση

Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta H = H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων})$$

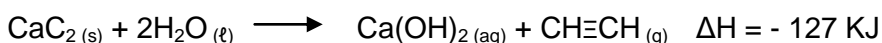
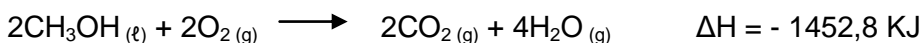
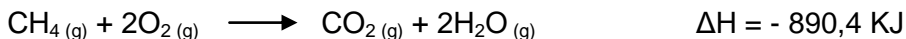
και έτσι συνάγεται ότι η μεταβολή της ενθαλπίας σε μια εξώθερμη αντίδραση είναι αρνητική, $\Delta H < 0$.



Θερμότητα καύσης (ΔH_c) είναι η θερμότητα που εκλύεται, όταν ένα mole μιας ουσίας καίγεται πλήρως με οξυγόνο.

Οι θερμότητες καύσης δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για την ενεργειακή απόδοση των καυσίμων, καθώς και για τη θερμαντική αξία διαφόρων τροφίμων.

Παραδείγματα εμπέδωσης

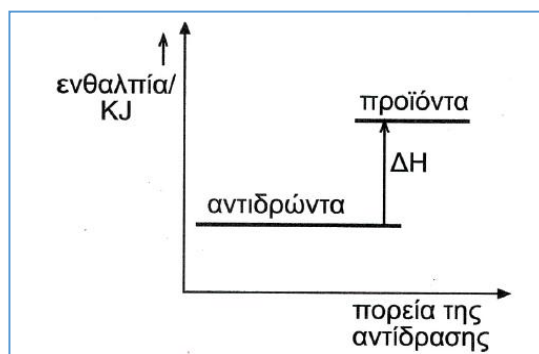


1.13.1.2 Ενδόθερμη αντίδραση

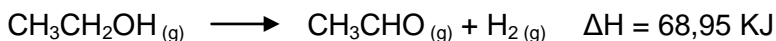
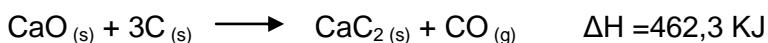
Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta H = H (\text{προϊόντων}) - H (\text{αντιδρώντων})$$

και έτσι συνάγεται ότι η μεταβολή της ενθαλπίας σε μια ενδόθερμη αντίδραση είναι θετική, $\Delta H > 0$.



Παραδείγματα εμπέδωσης



Θερμοχημικές εξισώσεις χαρακτηρίζονται οι χημικές εξισώσεις, που συνοδεύονται από το ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.

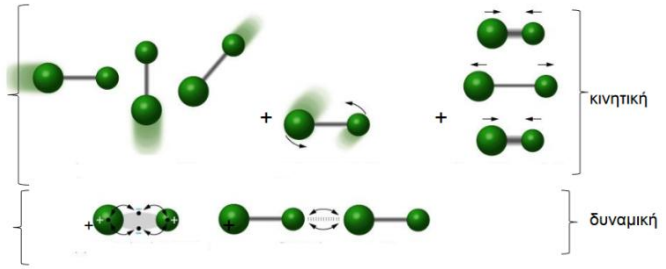
1.13.2 Ενεργειακή σταθερότητα

Γενικά, όσο χαμηλότερο είναι το ενεργειακό περιεχόμενο ενός συστήματος, τόσο πιο σταθερό είναι το σύστημα.



Σχήμα 1.40 Το σύστημα μπορεί να είναι ανοικτό, κλειστό ή μονωμένο

Ένα σύστημα περικλείει ενέργεια η οποία περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια όλων των σωματιδίων και τη δυναμική ενέργεια που οφείλεται στις δυνάμεις των χημικών δεσμών μεταξύ των σωματιδίων του συστήματος.



Σε μια εξώθερμη αντίδραση, τα προϊόντα είναι ενεργειακά σταθερότερα από τα αντιδρώντα και η μεταβολή μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα, δηλαδή χωρίς εξωτερική επέμβαση.

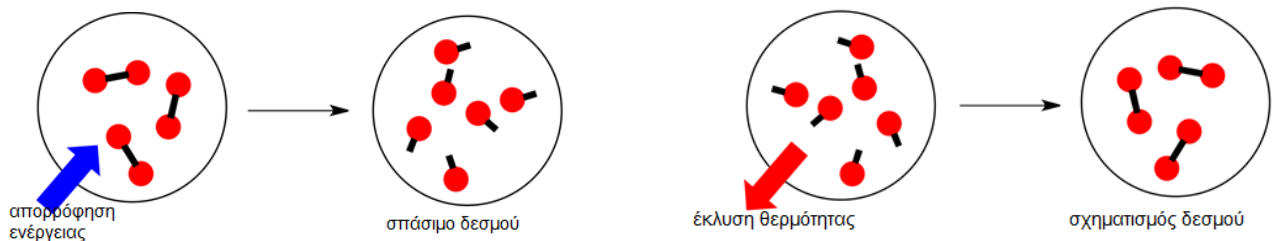
Το αντίθετο ισχύει σε μία ενδόθερμη αντίδραση.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι αντιδράσεις που ευνοούνται ενεργειακά, δεν πραγματοποιούνται κατά ανάγκη σε συνηθισμένες συνθήκες, γιατί μπορεί να μην ευνοούνται κινητικά, δηλαδή η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης να είναι πολύ μικρή.

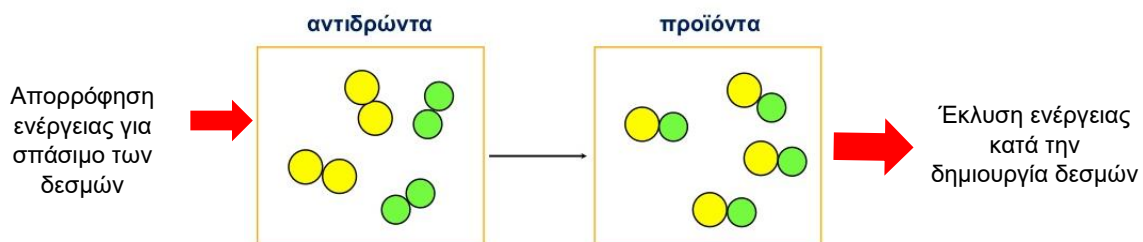
Για παράδειγμα, η καύση του προπανίου και του βουτανίου (υγραέριο) είναι εξώθερμη, αλλά το υγραέριο δεν καίγεται μόλις έλθει σε επαφή με το οξυγόνο, αλλά μόνο αφού αναφλεγεί, δηλαδή όταν αυξηθεί η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης της καύσης.

Κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης, σπάζουν οι χημικοί δεσμοί στα αντιδρώντα και σχηματίζονται νέοι δεσμοί στα προϊόντα.

Το σπάσιμο οποιουδήποτε δεσμού είναι ενδόθερμη μεταβολή, ενώ κατά τον σχηματισμό νέου δεσμού, πάντοτε ελευθερώνεται ενέργεια.



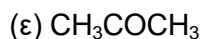
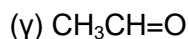
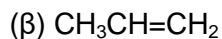
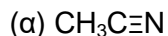
Επομένως, η συνολική ενεργειακή μεταβολή εξαρτάται από την ισχύ των δεσμών που θα σπάσουν, σε σχέση με τους δεσμούς που θα σχηματιστούν.



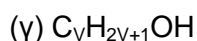
ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Η οργανική ένωση Α έχει γενικό μοριακό τύπο $C_nH_{2n}O$ και περιέχει 36,36% κ.μ. οξυγόνο. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της.

2. Να δηλώσετε ποια/ποιες από τις πιο κάτω ενώσεις είναι κορεσμένες και ποια/ποιες ακόρεστες.



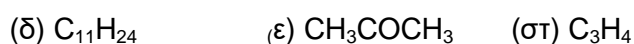
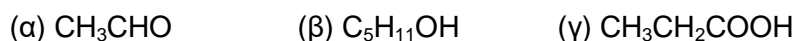
3. Να γράψετε σε ποιες ομόλογες σειρές αντιστοιχούν οι πιο κάτω γενικοί μοριακοί τύποι.



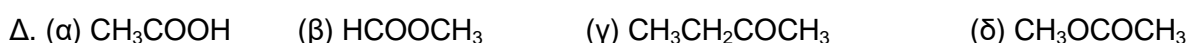
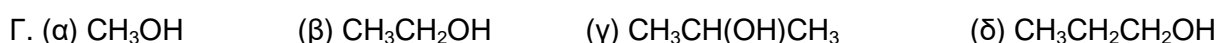
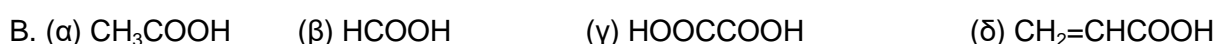
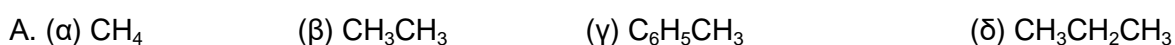
4. Να αντιστοιχίσετε τα «στοιχεία» της στήλης Α με τα «στοιχεία» της στήλης Β.

Στήλη Α	Στήλη Β
C_5H_{10}	$C_nH_{2n+1}COOH$
$CH_3CH_2CH=O$	C_nH_{2n+2}
CH_3COOH	$C_nH_{2n}O$
C_6H_{14}	$C_nH_{2n+2}O$
CH_3CH_2OH	C_nH_{2n}

5. Να γράψετε σε ποιες ομόλογες σειρές ανήκουν οι ακόλουθες ενώσεις;



6. Να δηλώσετε σε ποια από τις ακόλουθες ομάδες ενώσεων Α έως Δ, όλα τα μέλη ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά.



7. Δύο οργανικές ενώσεις έχουν μοριακό τύπο C_2H_6O και $C_5H_{10}O$ αντίστοιχα.

(α) Να δηλώσετε εάν οι ενώσεις αυτές ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά.

(β) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

8. Δίνονται δύο μοριακοί τύποι.

i. C_5H_{12}

ii. C_4H_8O

(α) Να γράψετε τρεις διαφορετικούς συντακτικούς τύπους, για κάθε ένα από τους πιο πάνω μοριακούς τύπους.

(β) Να εξηγήσετε σε συντομία τι είναι ομόλογη σειρά.

(γ) Να γράψετε το όνομα και τον γενικό μοριακό τύπο της ομόλογης σειράς των άκυκλων κορεσμένων υδρογονανθράκων.

9. Δύο κορεσμένες ενώσεις έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο C_3H_6O και ανήκουν σε διαφορετικές ομόλογες σειρές. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των δύο οργανικών ενώσεων.

10. Δίνονται πιο κάτω μερικά ονόματα οργανικών ενώσεων, τα οποία είναι λανθασμένα σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

Να γράψετε (i) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων και (ii) τα ορθά ονόματα κατά IUPAC.

(α) πεντ-3-ένιο

(β) 2-αιθυλοβουτάνιο

(γ) 1,1-διμεθυλοαιθαν-1-όλη

(δ) πενταν-4-όνη

11. Δίνονται οι δηλώσεις:

I. Όταν δύο οργανικές ενώσεις έχουν ίδιο μοριακό τύπο είναι ισομερείς.

II. Οι ισομερείς ενώσεις έχουν την ίδια χαρακτηριστική ομάδα.

(α) Να χαρακτηρίσετε ως ορθή ή λάθος την κάθε μία από τις πιο πάνω δηλώσεις.

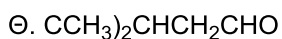
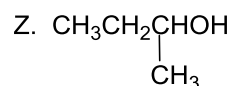
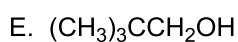
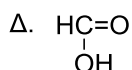
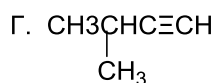
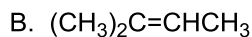
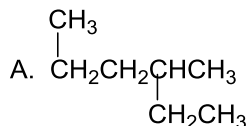
(β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

(γ) Να γράψετε ένα παράδειγμα, για κάθε δήλωση που χαρακτηρίζετε ως ορθή.

12. Να γράψετε (i) τον συντακτικό τύπο και (ii) τον γενικό μοριακό τύπο για κάθε μία από τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις.

- (α) προπαν-2-όλη (β) βουτανόνη (γ) 3-αιθυλοπεντάνιο
(δ) πεντ-2-ίνιο (ε) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ (στ) αιθανάλη
(ζ) μεθανικό οξύ (η) μεθανόλη (θ) 3-χλωροβουτ-1-ένιο

13. Να ονομάσετε τις πιο κάτω ενώσεις σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC.



14. Για την οργανική ένωση A δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

- Είναι κορεσμένη και οξυγονούχα
- Ανήκει στην ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών
- Περιέχει στο μόριό της 18,18 % κ.μ. οξυγόνο.

(α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της ένωσης A.

(β) Να γράψετε (i) τους συντακτικούς τύπους και (ii) τα ονόματα κατά IUPAC των ισομερών της ένωσης A, που παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια.

15. Ατμοί αλκανίου, μάζας 25,9 g καταλαμβάνουν όγκο 10 L, σε Κ.Σ. Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. του αλκανίου και να γράψετε τα συντακτικά ισομερή του.

16. Να υπολογίσετε τον Μ.Τ., να γράψετε τον Σ.Τ. και το όνομα κατά IUPAC, της άκυκλης κορεσμένης μονοσθενούς αλδεΐδης με $M_r=86$, η οποία παρουσιάζει είδος στερεοισομέρειας.

17. Να γράψετε ποιο είδος φασματοσκοπίας προσδιορίζει τις χαρακτηριστικές ομάδες ενός μορίου.

18. Να απαντήσετε στα ερωτήματα που ακολουθούν και αφορούν στη φασματοσκοπία.

(α) Ποια είδη δόνησης γνωρίζετε;

(β) Να αναφέρετε τα είδη δόνησης τα οποία επηρεάζονται από την υπέρυθη ακτινοβολία.

19. (α) Να γράψετε:

i. τον χημικό τύπο μιας χημικής ουσίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο αναφοράς στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

ii. τον ρόλο του προτύπου αναφοράς στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

(β) Έχετε στη διάθεσή σας τριχλωρομεθάνιο και τετραχλωράνθρακα.

i. Να δηλώσετε ποια ένωση από τις πιο πάνω θα χρησιμοποιήσετε ως διαλύτη στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

ii. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

20. Να γράψετε τον Σ.Τ. του ισομερούς με Μ.Τ. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, το οποίο εμφανίζει μόνο ένα σήμα στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$.

21. Δίνονται οι οργανικές ενώσεις Α έως Γ με ίδια ή παραπλήσια μοριακή μάζα:

Α. βουταν-1-όλη Β. πεντάνιο Γ. βουτανάλη

(α) i. Να κατατάξετε τις ενώσεις Α έως Γ κατά σειρά αυξανόμενης πτητικότητας.

ii. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας στο ερώτημα (i), με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

(β) Να εξηγήσετε ποιος είναι ο καταλληλότερος διαλύτης για την ένωση Α, το νερό ή το πετρέλαιο.

22. Να γράψετε τον Σ.Τ. των οργανικών ενώσεων Ζ, Ψ και Φ και ένα πιθανό Σ.Τ. για τις οργανικές ενώσεις Ω και Χ, αξιοποιώντας τις πληροφορίες που δίνονται πιο κάτω και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας.

(α) Η ένωση Χ ανήκει στην ομόλογη σειρά του 3-μεθυλοβουτ-1-ινίου και είναι το ένατο μέλος της. Στο μόριό της όλα τα άτομα υδρογόνου είναι ενωμένα με πρωτοταγή άτομα άνθρακα.

(β) Η ένωση Ψ έχει εμπειρικό τύπο $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ και διαθέτει δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα. Δίνεται ότι 4,5 g ατμών της καταλαμβάνουν όγκο 1,12 L σε συνθήκες STP.

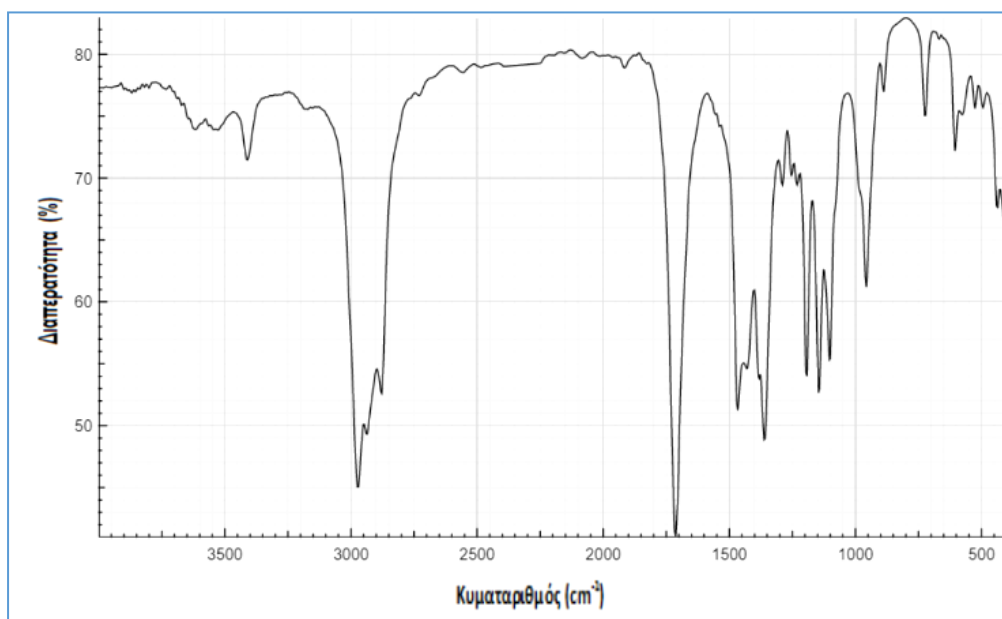
(γ) Η ένωση Φ είναι άκυκλο κορεσμένο μονοαλογονοαλκάνιο με τέσσερα άτομα άνθρακα στο μόριό της και έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 137. Επίσης περιέχει τριτοταγές άτομο άνθρακα, αλλά δεν περιέχει άτομο υδρογόνου σε τριτοταγές άτομο άνθρακα.

(δ) Η ένωση Ω ανήκει στην ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών. Έχει την ίδια σχετική μοριακή μάζα με το πρώτο μέλος της ομόλογης σειράς των άκυκλων κορεσμένων μονοεστέρων.

(ε) Η ένωση Ζ ανήκει στην ίδια ομόλογη σειρά με την προπανόνη. Είναι η απλούστερη της ομόλογης σειράς της, η οποία παρουσιάζει οπτική ισομέρεια.

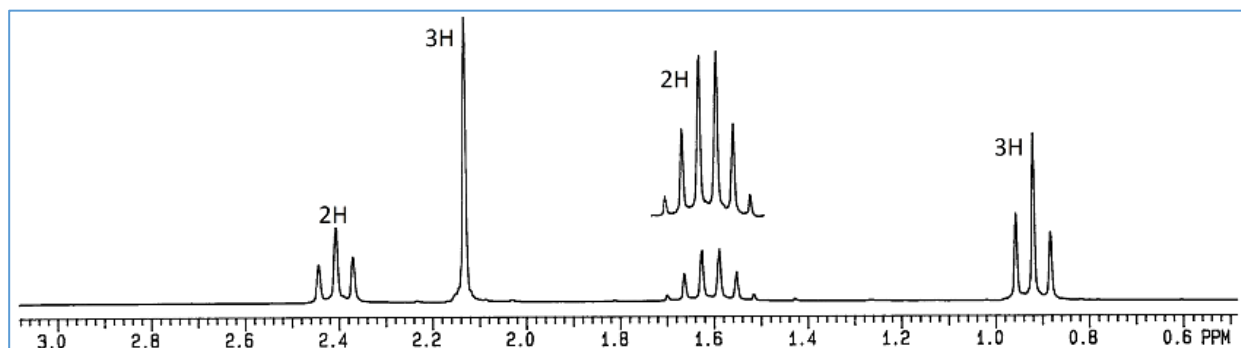
23. Δίνονται τα φάσματα IR και $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης X με Μ.Τ. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

I. Φάσμα IR της ένωσης X



II. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης X

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



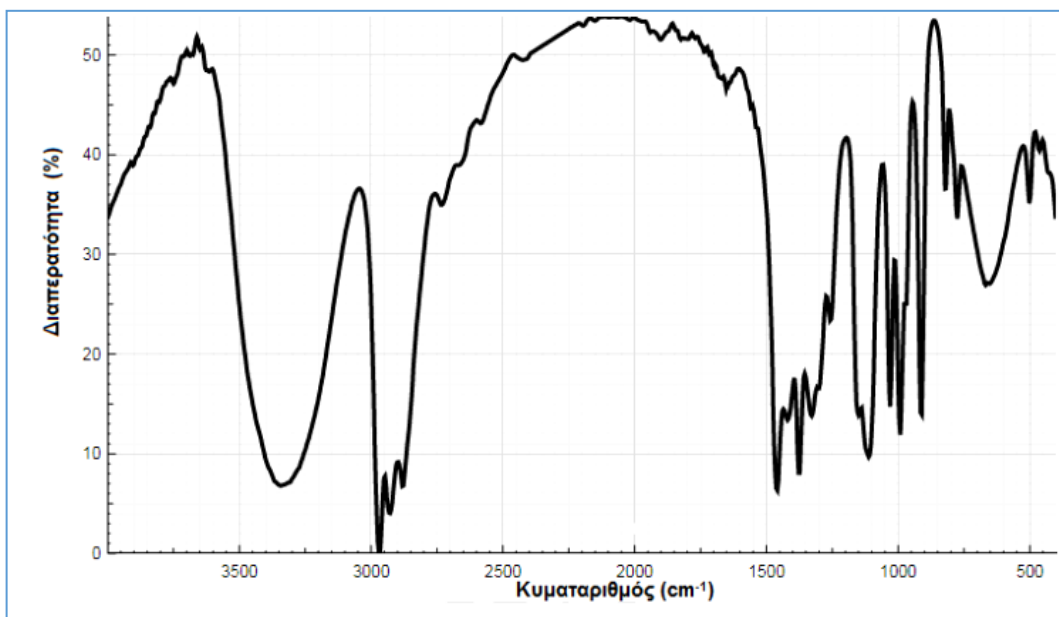
Να γράψετε:

- την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκει η ένωση X, με αναφορά στα δομικά χαρακτηριστικά τα οποία εξάγονται από τα δεδομένα του φάσματος IR.
- τον συντακτικό τύπο της ένωσης X, συσχετίζοντας τη δομή της ένωσης με τα χαρακτηριστικά του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ (χημική μετατόπιση, παράγοντας ολοκλήρωσης, πολλαπλότητα κορυφής) και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

24. Ανάλυση της οργανικής ένωσης X έδειξε ότι:

- i. Αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.
 - ii. Διαθέτει μια χαρακτηριστική ομάδα.
 - iii. Είναι άκυκλη και κορεσμένη.
 - iv. Περιέχει 70,59 % κ.μ. άνθρακα.
- iv. Με κατάλληλη προετοιμασία υποβλήθηκε σε φασματοσκοπική ανάλυση IR και $^1\text{H-NMR}$ και έδωσε το πιο κάτω φάσμα IR και χαρακτηριστικά φάσματος $^1\text{H-NMR}$.

I. Φάσμα IR της ένωσης X

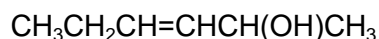


II. Χαρακτηριστικά φάσματος υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης X

Χημική μετατόπιση, δ (ppm)	Παράγοντας ολοκλήρωσης	Πολλαπλότητα
0,9	6	Τριπλή
1,1	3	Απλή
1,4	1	Απλή
1,6	4	Τετραπλή

- (α) Να γράψετε την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκει η ένωση X, με αναφορά στα δομικά χαρακτηριστικά τα οποία εξάγονται από τα δεδομένα του φάσματος IR.
- (β) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της ένωσης X.
- (γ) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης X, συσχετίζοντας τη δομή της ένωσης με τα χαρακτηριστικά του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ (χημική μετατόπιση, παράγοντας ολοκλήρωσης, πολλαπλότητα κορυφής) και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

25. Δίνεται ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α:



- (α) Να γράψετε τον εμπειρικό τύπο της ένωσης Α.
(β) Να υπολογίσετε την % κ.μ. περιεκτικότητα της ένωσης Α σε οξυγόνο.
(γ) Να δηλώσετε το είδος της στερεοϊσομέρειας που παρουσιάζει η ένωση Α.
(δ) Να απεικονίσετε τα στερεοϊσομερή της ένωσης Α.
(ε) Να γράψετε την τάξη των ατόμων άνθρακα της ένωσης Α.
(στ) Η ένωση Ψ, η οποία παρουσιάζει συντακτική ισομέρεια ομόλογης σειράς με την ένωση Α, υποβλήθηκε σε φασματοσκοπική ανάλυση $^1\text{H-NMR}$. Μετά από κατάλληλη προετοιμασία έδωσε τα πιο κάτω χαρακτηριστικά στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$.

Χαρακτηριστικά φάσματος υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης Ψ

Χημική μετατόπιση, δ (ppm)	Παράγοντας ολοκλήρωσης	Πολλαπλότητα
1,0	6	Διπλή
1,3	3	Διπλή
1,5	1	Οκταπλή
2,4	1	Εξαπλή
9,5	1	Διπλή

Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης Ψ, καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας και αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα.

2.1 Αλκάνια

2.2 Ονοματολογία

2.3 Ισομέρεια

2.4 Φυσικές ιδιότητες

2.5 Χημικές ιδιότητες

2.6 Πετρέλαιο –Βενζίνη – Φυσικό αέριο

2.7 Φασματοσκοπία IR και $^1\text{H-NMR}$ στα αλκάνια και στα αλογονοαλκάνια

Γενικές Ασκήσεις



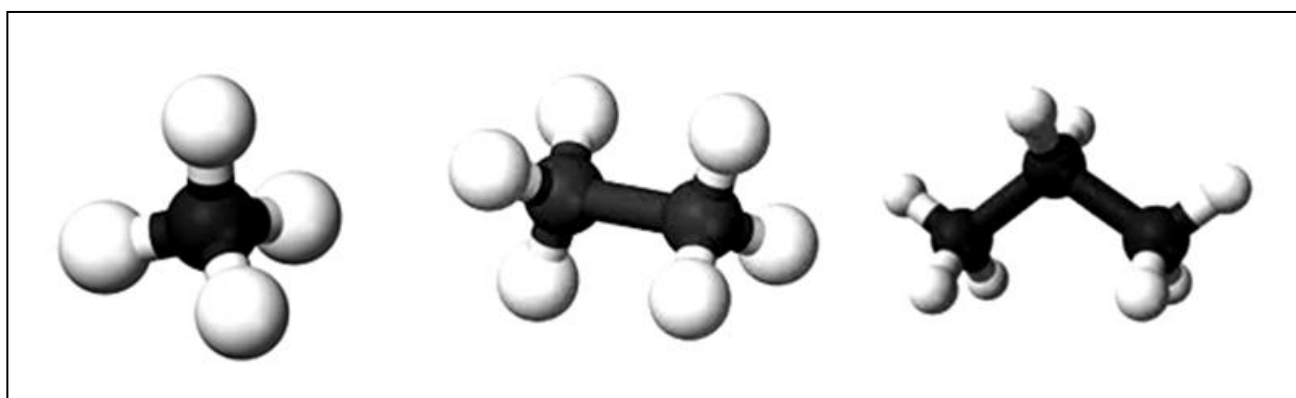
2.1 ΑΛΚΑΝΙΑ

Αλκάνια είναι οι άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες. Ονομάζονται και παραφίνες, γιατί έχουν πολύ μικρή χημική δραστηριότητα.

Ο γενικός μοριακός τύπος (Γ.Μ.Τ.) της ομόλογης σειράς των άκυκλων κορεσμένων υδρογονανθράκων (αλκανίων) είναι C_nH_{2n+2} , όπου $n \geq 1$.

Τα αλκάνια είναι οργανικές ενώσεις πολύ διαδεδομένες στη φύση. Αποτελούν το κύριο συστατικό των πετρελαίων και των γαιαερίων. Ορισμένα ορυκτά, όπως ο οζοκηρίτης, περιέχουν αλκάνια.

Όλα τα άτομα του άνθρακα στα μόρια των αλκανίων, έχουν υβριδισμό sp^3 και συνδέονται μεταξύ τους με σίγμα δεσμούς (απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς).



Σχήμα 2.1 Μοντένα μεθανίου, αιθανίου και προπανίου

Ασκήσεις Εμπέδωσης

1. Το αλκάνιο Α έχει $M_r = 86$. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του.
2. Το αλκάνιο Β αποτελείται από 83,33 % κ.μ. άνθρακα. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του και τη μοριακή μάζα του, M_r .
3. Το αλκάνιο Γ έχει μάζα 10 g και οι ατμοί του καταλαμβάνουν όγκο 3,86 L, σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του.

2.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

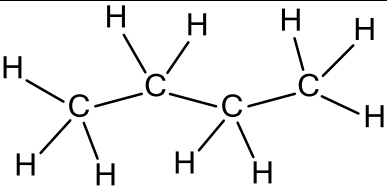
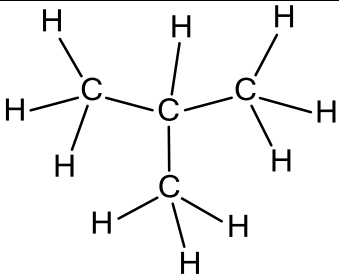
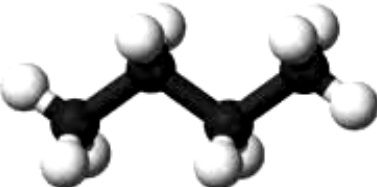
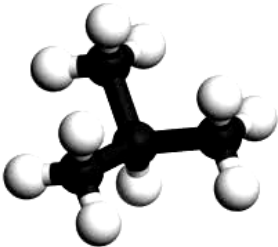
Τα αλκάνια ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

Η ονοματολογία των αλκανίων επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.

2.3 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Τα αλκάνια μπορούν να εμφανίσουν συντακτική ισομέρεια ανθρακοαλυσίδας, λόγω της δυνατότητας διαφορετικής διεύθεσης των ατόμων του άνθρακα στο μόριό τους. Επίσης μπορούν να εμφανίσουν οπτική στερεοϊσομέρεια εάν έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα, δηλαδή άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Μοριακός τύπος	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀
Όνομα	βουτάνιο	2-μεθυλοπροπάνιο ή μεθυλοπροπάνιο
Αναλυτικός ή Αναπτυγμένος Συντακτικός τύπος		
Συμπυγμένος συντακτικός τύπος	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Στεροχημικός τύπος με μοντέλα προσομοίωσης		

Ασκήσεις εμπέδωσης

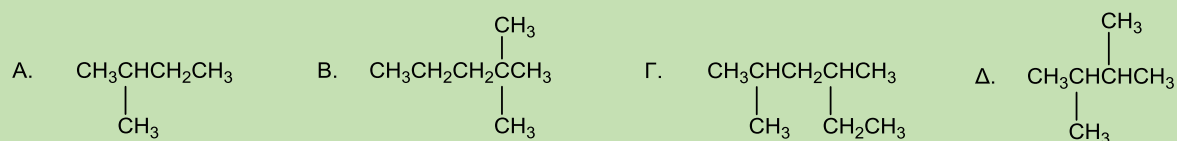
1. Δίνονται οι μοριακοί τύποι: I. C₅H₁₂ II. C₆H₁₄

Να γράψετε:

(α) τους συντακτικούς τύπους των αλκανίων, που αντιστοιχούν στους πιο πάνω μοριακούς τύπους.

(β) να ονομάσετε τα αλκάνια αυτά σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

2. (α) Να ονομάσετε τα πιο κάτω αλκάνια σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.



(β) Να εντοπίσετε ποιο/ποια από τα πιο πάνω αλκάνια Α έως Δ εμφανίζει οπτική ισομέρεια και να γράψετε τα στερεοϊσομερή του.

2.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα μόρια των αλκανίων αποτελούνται μόνο άτομα άνθρακα και υδρογόνου, τα οποία έχουν παραπλήσιες τιμές ηλεκτροαρνητικότητας, για αυτό και τα μόριά τους χαρακτηρίζονται ως άπολα.

Μεταξύ των απολικών ομοιοπολικών μορίων των αλκανίων αναπτύσσονται ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

Η απολικότητα των μορίων των αλκανίων και η μεταβολή της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς, καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες τους.

2.4.1 Φυσική κατάσταση

Τα πρώτα μέλη της ομόλογης σειράς των αλκανίων (C_1 - C_4) είναι αέρια, τα μεσαία (C_5 - C_{17}) είναι υγρά και τα ανώτερα αλκάνια είναι στερεά ($>C_{18}$). Αυτό ισχύει κυρίως για τα άκυκλα ευθύγραμμα αλκάνια.

2.4.2 Σημείο ζέσεως

Όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα των αλκανίων και όσο το πλήθος των διακλαδώσεων μειώνεται, το σημείο ζέσεως των αλκανίων αυξάνεται.

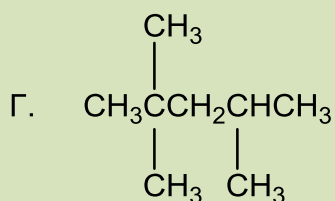
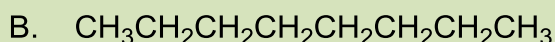
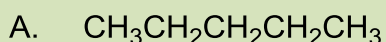
2.4.3 Πτητικότητα

Όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα των αλκανίων και όσο το πλήθος των διακλαδώσεων μειώνεται, η πτητικότητα των αλκανίων μειώνεται.

Στο κεφάλαιο της Εισαγωγής δίνονται περισσότερες διευκρινίσεις αναφορικά με τις διαμοριακές δυνάμεις έλξης και τις φυσικές ιδιότητες.

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνονται τρία αλκάνια Α, Β και Γ.



(α) (i) Να συγκρίνετε τα αλκάνια Α και Β ως προς την πτητικότητά τους.

(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

(β) (i) Να συγκρίνετε τα αλκάνια Β και Γ ως προς το σημείο ζέσεώς τους.

(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

2.4.4 Πυκνότητα

Αύξηση της μοριακής μάζα των αλκανίων, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητάς τους, η οποία όμως παραμένει μικρότερη από την πυκνότητα του νερού (1 g/mL).

2.4.5 Διαλυτότητα

Τα αλκάνια είναι ευδιάλυτα σε μη πολικούς ομοιοπολικούς διαλύτες και δυσδιάλυτα σε πολικούς.

Πίνακας 2.1 Φυσικές σταθερές αλκανίων με ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Μοριακός τύπος	Όνομα	Φυσική κατάσταση, στους 25°C	Σημείο τήξεως, °C	Σημείο ζέσεως, °C	Πυκνότητα, g/mL
1	CH ₄	μεθάνιο	Αέριο	-182	-161	0,424
2	C ₂ H ₆	αιθάνιο	Αέριο	-183	-89	0,546
3	C ₃ H ₈	προπάνιο	Αέριο	-188	-42	0,501
4	C ₄ H ₁₀	βουτάνιο	Αέριο	-138	0	0,579
5	C ₅ H ₁₂	πεντάνιο	Υγρό	-130	36	0,626
6	C ₆ H ₁₄	εξάνιο	Υγρό	-95	69	0,657
7	C ₇ H ₁₆	επτάνιο	Υγρό	-91	98	0,684
8	C ₈ H ₁₈	οκτάνιο	Υγρό	-57	125	0,703
9	C ₉ H ₂₀	εννεάνιο	Υγρό	-54	151	0,718
10	C ₁₀ H ₂₂	δεκάνιο	Υγρό	-30	174	0,730
11	C ₁₁ H ₂₄	εντεκάνιο	Υγρό	-26	196	0,742
12	C ₁₂ H ₂₆	δωδεκάνιο	Υγρό	-10	216	0,749
15	C ₁₅ H ₃₂	δεκαπεντάνιο	Υγρό	10	271	0,769
17	C ₁₇ H ₃₆	δεκαεπτάνιο	Υγρό	22	303	0,778
18	C ₁₈ H ₃₈	δεκαοκτάνιο	Στερεό	28	317	0,777
19	C ₁₉ H ₄₀	δεκαεννεάνιο	Στερεό	32	330	0,777
20	C ₂₀ H ₄₂	εικοσάνιο	Στερεό	37	344	0,778

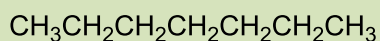
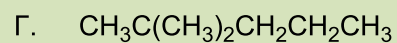
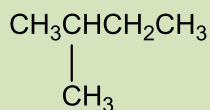
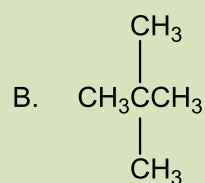
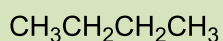
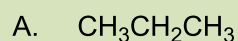
Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να εξηγήσετε τις πιο κάτω ορθές δηλώσεις.

(α) Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό για την κατάσβεση πυρκαγιάς που εκδηλώθηκε σε λίμνη πετρελαίου.

(β) Η βενζίνη χρησιμοποιείται και ως καθαριστικό λεκέδων από λιπαρές ουσίες. Δίνεται η πληροφορία ότι οι λιπαρές ουσίες είναι απολικά ομοιοπολικά μόρια.

2. Δίνονται τα ακόλουθα τρία ζεύγη αλκανίων, Α έως Γ.



(α) Να δηλώσετε για κάθε ένα από τα πιο πάνω ζεύγη, το αλκάνιο με το ψηλότερο σημείο ζέσεως.

(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

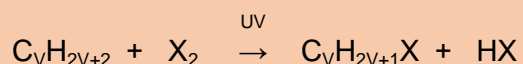
2.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα αλκάνια είναι αδρανείς ενώσεις, για αυτό και βρίσκονται ελεύθερα στη φύση.

Στις κατάλληλες συνθήκες παίρνουν μέρος σε αντιδράσεις αλογόνωσης και καύσης.

2.5.1 Αντιδράσεις αλκανίων με χλώριο και βρώμιο

Τα αλκάνια αντιδρούν με χλώριο και βρώμιο, με επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV και σχηματίζονται αλογονοαλκάνια (αλκυλαλογονίδια).



Άσκηση εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις μονοαλογόνωσης, με επίδραση UV.



Μονοαλογόνωση είναι η υποκατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από ένα άτομο αλογόνου.

Άσκηση εμπέδωσης

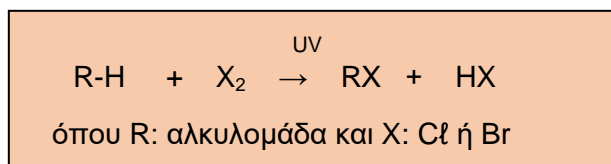
Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις μονοαλογόνωσης, με επίδραση UV.



2.5.1.1 Ομολυτική υποκατάσταση αλκανίων με μηχανισμό ελευθέρων ριζών

Οι ελεύθερες ρίζες αν και από άποψη ηλεκτρικού φορτίου είναι ουδέτερες, εντούτοις είναι πολύ δραστικές επειδή διαθέτουν άτομο το οποίο φέρει μονήρες ηλεκτρόνιο στη στιβάδα σθένους. Μια ελεύθερη ρίζα για να συμπληρώσει τη στιβάδα σθένους της αποσπά άτομο από άλλο μόριο σχηματίζοντας δεσμό, ενώ το άλλο μόριο μετατρέπεται σε μία νέα ρίζα.

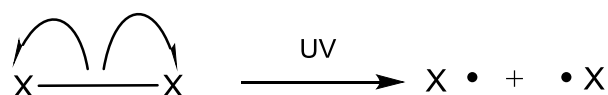
Τα αλκάνια αντιδρούν με χλώριο ή βρώμιο (η αντίδραση με ιώδιο είναι πολύ αργή και με φθόριο εκρηκτική) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV, υποκαθιστώντας άτομα υδρογόνου με άτομα αλογόνου σύμφωνα με τη γενική χημική αντίδραση:



Στάδια μηχανισμού

Ο μηχανισμός, αποτελείται από τρία στάδια: (i) Έναρξη, (ii) Διάδοση και (iii) Τερματισμό

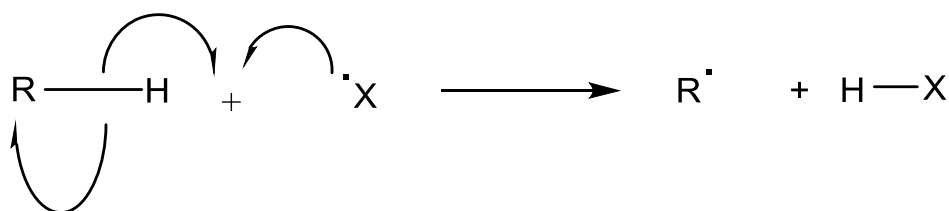
(i) **Έναρξη.** Στο στάδιο αυτό γίνεται ομολυτική διάσπαση του μορίου του αλογόνου (X_2) με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV (διάχυτο φως) σχηματίζοντας ρίζες αλογόνου (X^\cdot).



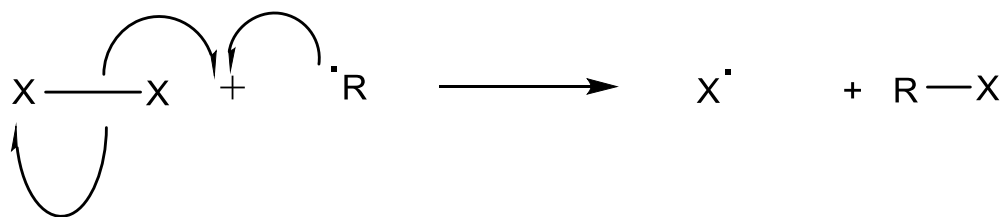
(ii) **Διάδοση.** Το στάδιο αυτό αρχίζει αμέσως μετά τη δημιουργία μικρού αριθμού ριζών αλογόνου.

- Η ρίζα αλογόνου αφού προσκρούσει στο μόριο του αλκανίου αποσπά ένα άτομο υδρογόνου.
- Σχηματίζεται υδραλογόνο και ελεύθερη ρίζα του αλκυλίου (Αντίδραση Α).
- Η ρίζα του αλκυλίου στην συνέχεια αντιδρά με νέο μόριο του αλογόνου σχηματίζοντας έτσι αλκυλαλογονίδιο και νέα ρίζα αλογόνου (Αντίδραση Β).
- Ο μηχανισμός αυτός είναι αυτοσυντηρούμενος και τα στάδια Α και Β επαναλαμβάνονται, καθιστώντας το στάδιο διάδοσης μια **αλυσιδωτή αντίδραση**, η οποία συνεχίζεται όσο υπάρχουν διαθέσιμα αντιδρώντα.

Αντίδραση Α:



Αντίδραση Β:



Σημείωση: Το μονήρες ηλεκτρόνιο το οποίο συμβολίζεται με τελεία (.) εντοπίζεται στο άτομο του άνθρακα από το οποίο αποσπάστηκε ομολυτικά το υδρογόνο.

(iii) Τερματισμός. Στο στάδιο αυτό τερματίζεται η αλυσιδωτή αντίδραση. Η αντίδραση τερματίζεται όταν όλες οι ρίζες ενωθούν ανά δύο μεταξύ τους.

(α) οι ρίζες του αλογόνου αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μόριο αλογόνου



(β) μια ρίζα αλογόνου αντιδρά με μια ρίζα αλκυλίου και σχηματίζεται αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)



(γ) δύο ρίζες αλκυλίου αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας αλκάνιο με διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα (διπλασιασμός ανθρακοαλυσίδας) σε σχέση με τη ρίζα αλκυλίου

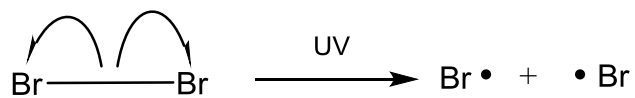


Το αλκάνιο που προκύπτει βρίσκεται σε πολύ μικρό ποσοστό ανάμεσα στα προϊόντα για αυτό ονομάζεται παραπροϊόν.

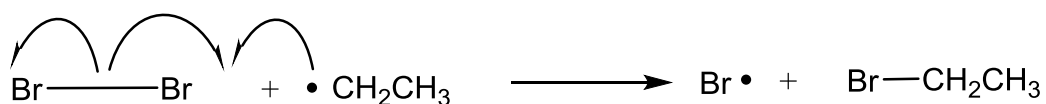
Παράδειγμα εμπέδωσης

Μονοβρωμίωση αιθανίου με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.

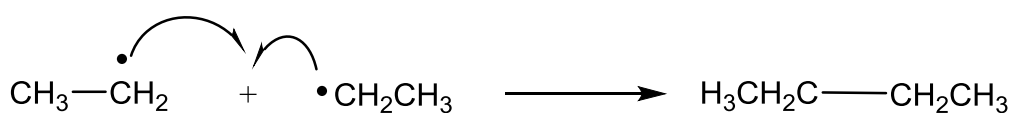
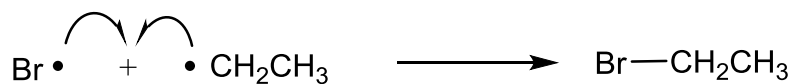
ΕΝΑΡΞΗ



ΔΙΑΔΟΣΗ



ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ



2.5.2 Καύση

Τα αλκάνια, όταν θερμαίνονται με καθαρό οξυγόνο ή αέρα σε θερμοκρασία υψηλότερη ή ίση με τη θερμοκρασία αναφλεξής τους, τότε καίγονται.

Η καύση των αλκανίων συνοδεύεται από φως και έκλυση θερμότητας.

Η αντίδραση της καύσης είναι η σπουδαιότερη για τα αλκάνια. Σε αυτήν οφείλεται η κυριότερή τους χρήση ως καύσιμα.

2.5.2.1 Τέλεια καύση

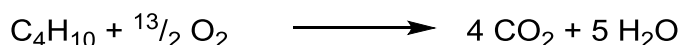
Εάν υπάρχει επαρκής ποσότητα οξυγόνου, η καύση είναι τέλεια. Το αλκάνιο καίγεται πλήρως και τα προϊόντα είναι διοξείδιο του άνθρακα, CO₂ και νερό, H₂O.

Η γενική αντίδραση της καύσης των αλκανίων είναι:



Παράδειγμα εμπέδωσης

Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης καύσης του βουτανίου.



2.5.2.2 Ατελής καύση

Εάν η ποσότητα του οξυγόνου που παρέχεται για την καύση δεν είναι επαρκής, τότε πραγματοποιείται ατελής καύση.

Η φλόγα της ατελούς καύσης είναι αιθαλίζουσα. Η ενέργεια που ελευθερώνεται είναι μικρότερη από ότι στην πλήρη καύση. Στα προϊόντα της καύσης συνυπάρχουν διοξείδιο του άνθρακα, CO₂, νερό, H₂O, μονοξείδιο του άνθρακα, CO και άνθρακας, C, υπό μορφή αιθάλης.

Λόγω ατελούς καύσης στις μηχανές των οχημάτων, αποβάλλονται από τις εξατμίσεις τους, εκτός από CO₂ και H₂O, CO και αιθάλη, C. Τα προϊόντα της ατελούς καύσης στις μηχανές των οχημάτων συντείνουν στην αύξηση της ρύπανσης της ατμόσφαιρας.



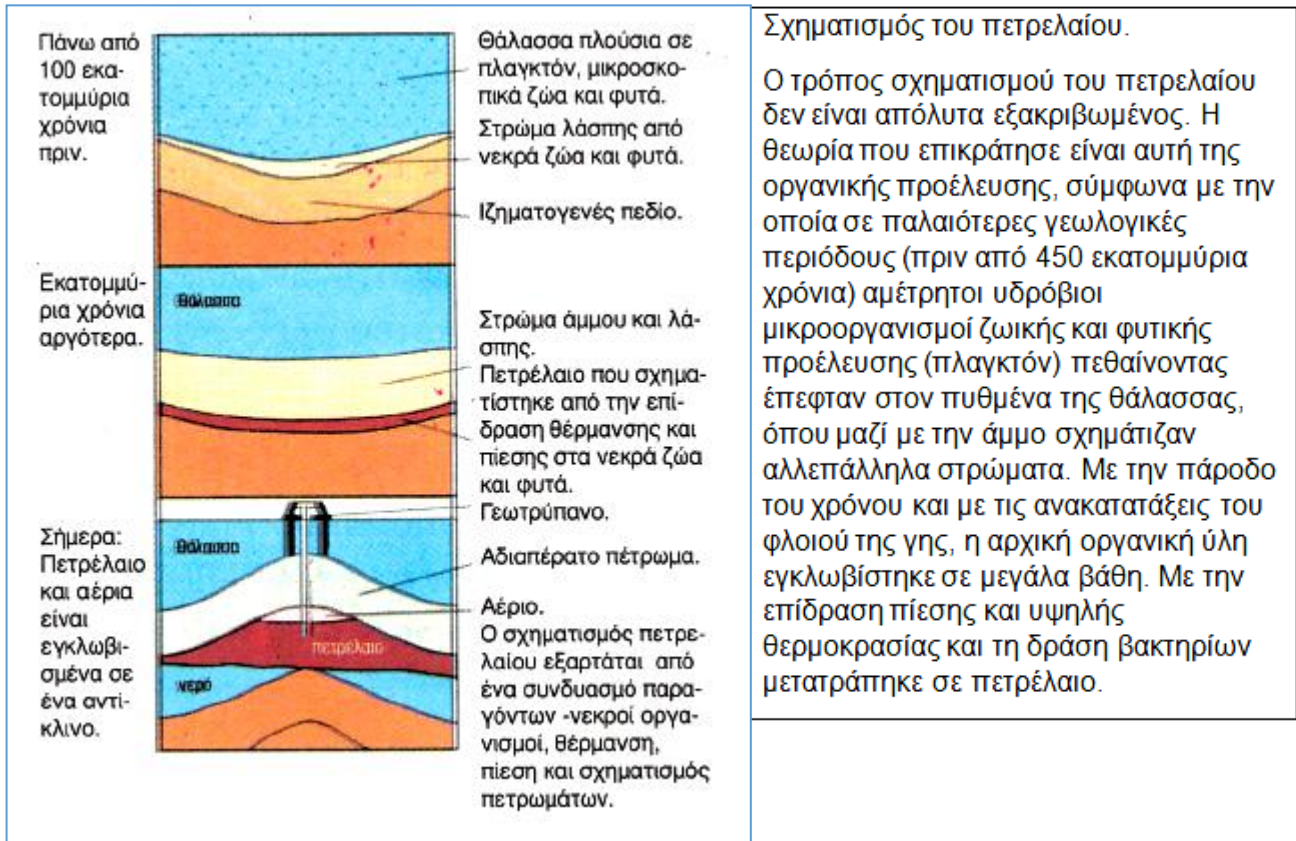
Σχήμα 2.2 Καυσαέρια από εξάτμιση αυτοκινήτου

2.6 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ – ΒΕΝΖΙΝΗ – ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

2.6.1 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο είναι ορυκτό υγρό καύσιμο. Είναι μίγμα υγρών υδρογονανθράκων, μέσα στους οποίους βρίσκονται διαλυμένοι αέριοι και στερεοί υδρογονάνθρακες. Το ακατέργαστο πετρέλαιο, όπως αυτό εξάγεται από τις πετρελαιοπηγές, ονομάζεται αργό πετρέλαιο.

Το αργό πετρέλαιο, μετά την εξαγωγή του, μεταφέρεται στα διυλιστήρια, όπου αφού υποβληθεί σε φυσικό και χημικό καθαρισμό, υποβάλλεται σε κλασματική απόσταξη.



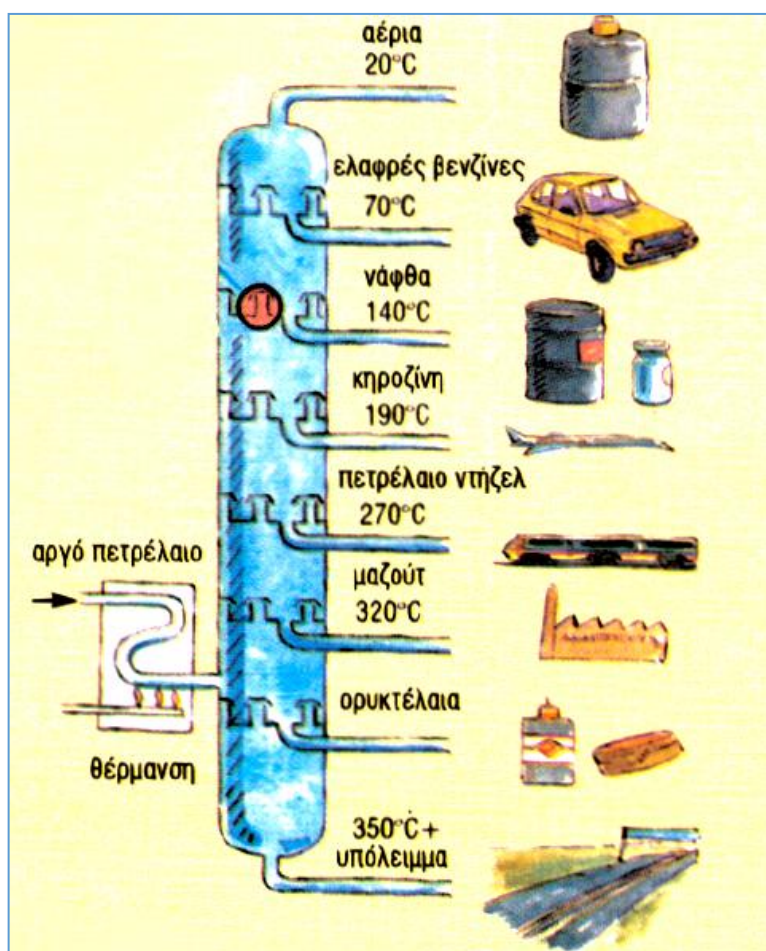
Σχήμα 2.3 Σχηματισμός πετρελαίου

2.6.1.1 Κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο (ακατέργαστο) με κλασματική απόσταξη στα διυλιστήρια πετρελαίου επεξεργάζεται και διαχωρίζεται στα διάφορα προϊόντα του (κλάσματα) με βάση το σημείο ζέσεώς τους, όπως βενζίνη, νάφθα, καύσιμο ντίζελ, άσφαλτο, πετρέλαιο θέρμανσης, κηροζίνη και υγραέριο.



Σχήμα 2.4 Διυλιστήριο πετρελαίου



Σχήμα 2.5 Κλασματική απόσταξη πετρελαίου

Πίνακας 2.2 Κλάσματα πετρελαίου

Κλάσμα	Σημείο ζέσεως, °C	Χρήσεις
αέρια	<30	ως υγραέριο, στην πετροχημεία
ελαφρά βενζίνη	40-100	διαλυτικό μέσο, στην πετροχημεία
βαριά βενζίνη	100-140	καύσιμο, διαλυτικό μέσο
φωτιστικό πετρέλαιο (κηροζίνη)	150-240	φωτιστικό υλικό, καύσιμο (αεροπλάνα, κεντρικές θερμάνσεις)
πετρέλαιο diesel	220-250	Καύσιμο (αυτοκίνητο, εργοστάσια)
ορυκτέλαια	250-360	λιπαντικά (μηχανές), καύσιμο (πλοία, ηλεκτροπαραγωγοί σταθμοί)
υπόλειμμα	>360	λιπαντικά λάδια, κεριά, επίστρωση δρόμων (άσφαλτος)

2.6.2 Βενζίνη

Η βενζίνη είναι ένα από τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης του πετρελαίου. Είναι ένα πολύ σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων, που αποτελούνται κυρίως από πέντε (5) έως δέκα (10) άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Η βενζίνη χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων. Για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας της βενζίνης χρησιμοποιείται η κλίμακα οκτανίου και η βενζίνη χαρακτηρίζεται από τον αριθμό οκτανίου.

Αριθμός οκτανίου μιας βενζίνης είναι το ποσοστό του ισοοκτανίου (2,2,4-τριμεθυλοπεντανίου) που περιέχεται σε ένα μίγμα από επτάνιο και ισοοκτάνιο, που παρουσιάζει το «κτύπημα» στην ίδια συμπίεση με την εξεταζόμενη βενζίνη.

Το επτάνιο αντιστοιχεί στο μηδέν της κλίμακας, ενώ το 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο (ισοοκτάνιο) αντιστοιχεί στο 100. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οκτανίου μιας βενζίνης, τόσο καλύτερη είναι η ποιότητά της.

Στις μηχανές εσωτερικής καύσης, αφού δημιουργηθεί το αέριο μίγμα ατμών βενζίνης και αέρα, διοχετεύεται στους κυλίνδρους καύσης. Εκεί συμπιέζεται και αναφλέγεται με ηλεκτρικό σπινθήρα. Το όριο της συμπίεσης εξαρτάται από το είδος της βενζίνης που χρησιμοποιείται. Πέρα από το όριο αυτό η ανάφλεξη δεν γίνεται ομαλά. Στη μηχανή γίνονται μικροεκρήξεις, εμφανίζεται δηλαδή το λεγόμενο «κτύπημα», με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της βενζίνης. Όσο μεγαλύτερο είναι το όριο της συμπίεσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση ενός κινητήρα.

Όσο πιο διακλαδισμένη είναι η αλυσίδα των υδρογονανθράκων που περιέχονται στη βενζίνη, τόσο μεγαλύτερη είναι η συμπίεση στην οποία εμφανίζεται το «κτύπημα». Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη πτητικότητα των αλκανίων αυτών.

2.6.3 Πυρόλυση

Για βελτίωση της ποιότητας της βενζίνης και αύξηση της ποσοτικής απόδοσης του πετρελαίου σε βενζίνη, καθώς και για παρασκευή αλκενίων και αρωματικών υδρογονανθράκων, που είναι σημαντικές πρώτες ύλες για την πετροχημική βιομηχανία, ορισμένα κλάσματα του πετρελαίου υποβάλλονται σε πυρόλυση.

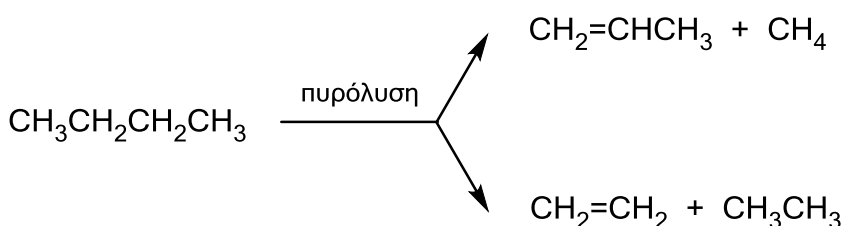
Η διαδικασία που χαρακτηρίζεται ως «πυρόλυση των αλκανίων», είναι η θέρμανση των αλκανίων στους 400-800 °C, στην απουσία οξυγόνου ή αέρα, κάτω από συνθήκες πίεσης ή/και κατάλυσης.

Τα αλκάνια, κάτω από αυτές τις έντονες συνθήκες, υπόκεινται σε αρκετές μεταβολές, δίνοντας διαφορετικές ομάδες προϊόντων υδρογονανθράκων.

2.6.3.1 Σχάση της ανθρακοαλυσίδας

Λαμβάνονται υδρογονάνθρακες, κορεσμένοι και ακόρεστοι, με μικρότερη ανθρακοαλυσίδα.

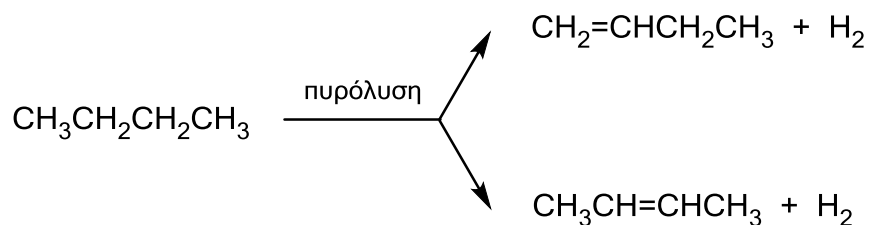
Παράδειγμα εμπέδωσης



2.6.3.2 Αφυδρογόνωση

Αποσπάζεται υδρογόνο από το μόριο και προκύπτουν ακόρεστοι υδρογονάνθρακες.

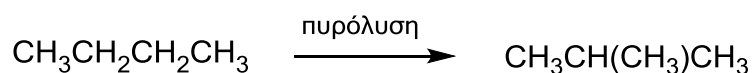
Παράδειγμα εμπέδωσης



2.6.3.3 Ισομερείωση

Προκύπτουν ισομερείς ενώσεις.

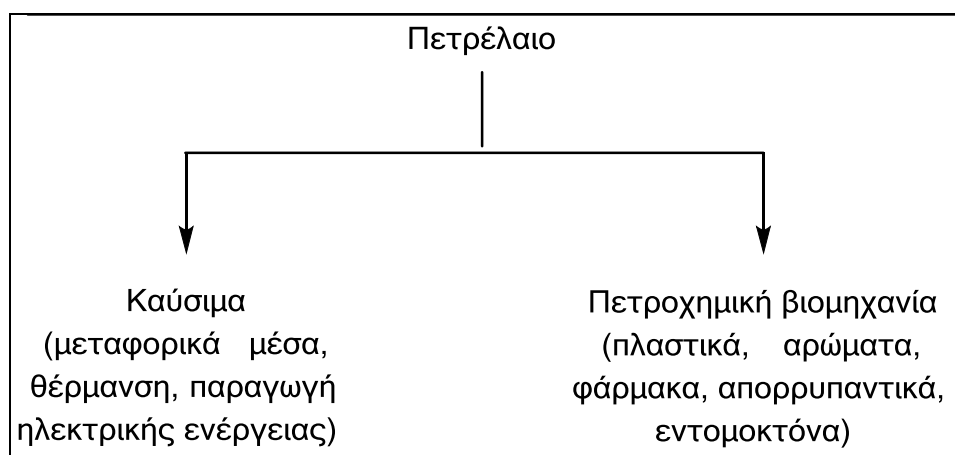
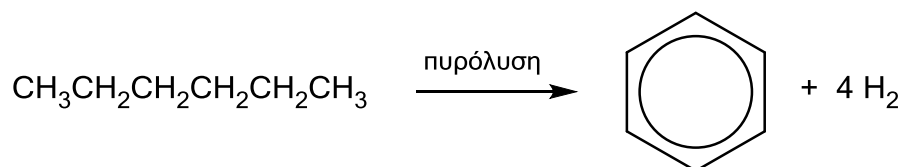
Παράδειγμα εμπέδωσης

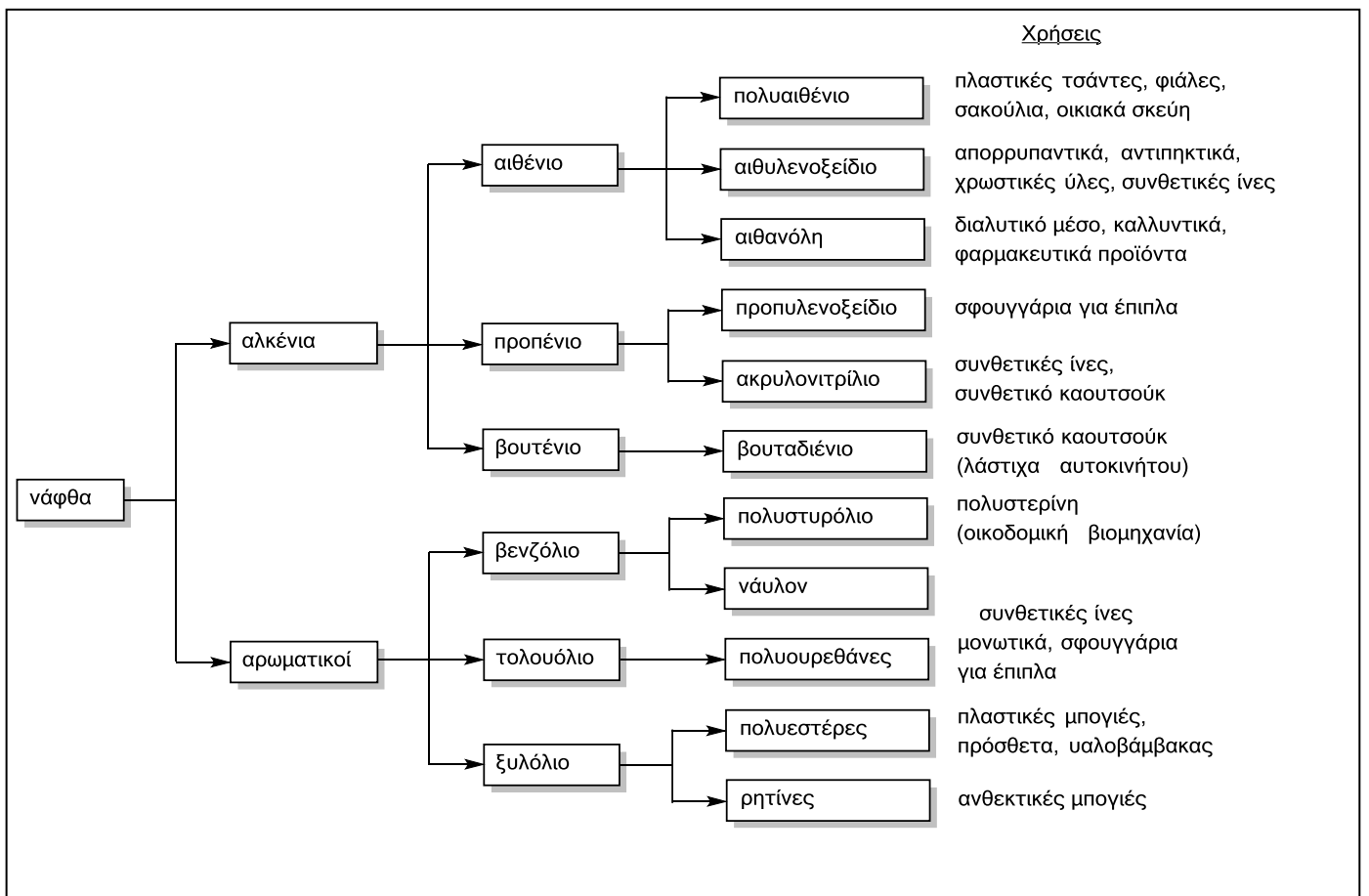


2.6.3.4 Κυκλοποίηση

Λαμβάνονται υδρογονάνθρακες με κυκλική μορφή.

Παράδειγμα εμπέδωσης





Σχήμα 2.6 Πετροχημικά προϊόντα

2.6.4 Το φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι μίγμα αέριων υδρογονανθράκων και αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, CH_4 .

Το φυσικό αέριο δεν περιέχει μονοξειδίο του άνθρακα και δεν είναι τοξικό.

Είναι καύσιμο περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον σε σχέση με τα πετρελαϊκά καύσιμα.

Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται ευρέως ως οικιακό και βιομηχανικό καύσιμο.



2.6.5 Βιοαέριο

Το βιοαέριο είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις αγροτικές περιοχές.

2.6.6 Υγραέριο

Το υγραέριο είναι μίγμα κυρίως προπανίου και βουτανίου. Το υγραέριο είναι άοσμο. Στο υγραέριο του εμπορίου προσθέτουν, σε πολύ μικρές αναλογίες, μερκαπτάνες (θειούχες οργανικές ενώσεις με δυσάρεστη οσμή), για να γίνονται αντιληπτές οι διαρροές.

2.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR ΚΑΙ ¹H-NMR ΣΤΑ ΑΛΚΑΝΙΑ ΚΑΙ ΣΤΑ ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ

2.7.1 Φασματοσκοπία IR

Τα αλκάνια και όλες σχεδόν οι οργανικές ενώσεις περιέχουν δεσμούς C-H και C-C και αναμένεται ότι οι αντίστοιχες κορυφές θα εμφανίζονται πάντοτε σε ένα φάσμα υπερέυθρου, IR. Οι τιμές απορρόφησης (κυματαριθμού) δίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 2.3 Πίνακας απορροφήσεων IR αλκανίων

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφησης/ cm ⁻¹
C-H	3000 – 2850
C-C	1175 – 720

Τα φάσματα IR των αλογονοαλκανίων (αλκυλαλογονιδίων) περιλαμβάνουν οξείες κορυφές έκτασης, οι τιμές απορρόφησης (κυματαριθμού) των οποίων δίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 2.4 Πίνακας απορροφήσεων IR αλογονοαλκανίων

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφησης/ cm ⁻¹
C - Cl	800 - 600
C - Br	600 - 500
C - I	500 - 490

2.7.2 Φασματοσκοπία ¹H-NMR

Τα πρωτόνια στα αλκάνια, εμφανίζουν κορυφές σε διαφορετική χημική μετατόπιση, η οποία εξαρτάται από τη τάξη του ατόμου του άνθρακα.

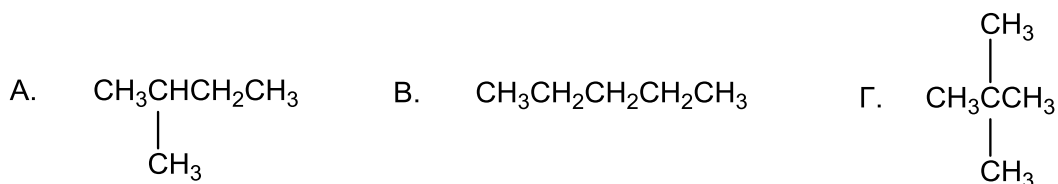
Πίνακας 2.5 Πίνακας χημικών μετατοπίσεων ¹H-NMR αλκανίων και αλογονοαλκανίων

Περιβάλλον	Είδος μορίου	δ /ppm
<u>C</u> H ₃ -R	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
R- <u>C</u> H ₂ -R	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
R ₃ <u>C</u> H	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6

Τα πρωτόνια στα πρωτοταγή ή δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια εμφανίζουν κορυφές σε χημικές μετατοπίσεις 2,0 – 4,2 ppm.

ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΑΛΚΑΝΙΑ

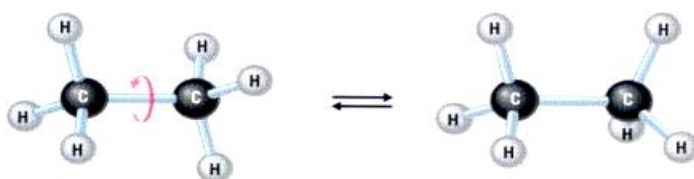
1. Να ιεραρχήσετε τις οργανικές ενώσεις που ακολουθούν κατά σειρά αύξησης των σημείων ζέσεώς τους, δικαιολογώντας την απάντησή σας με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.



2. (α) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του αλκανίου, με τη μικρότερη σχετική μοριακή μάζα (Mr), το οποίο εμφανίζει στερεοϊσομέρεια.
(β) Να σχεδιάσετε τους στερεοχημικούς τύπους των δύο εναντιομερών του.
(γ) Να αναφέρετε τις διαφορές των δύο εναντιομερών μορφών του.
3. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC, του αλκανίου Ψ, το οποίο έχει μοριακό τύπο C_8H_{18} και όλα τα άτομα υδρογόνου του συνδέονται με πρωτοταγή (1°) άτομα άνθρακα.
4. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του αέριου αλκανίου Α, του οποίου ένα λίτρο ατμών του, σε κανονικές συνθήκες, έχει μάζα 1,339 g.
5. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του μονοχλωροαλκανίου Χ, το οποίο περιέχει 33,33 % κ.μ. χλώριο.
6. Το προπάνιο και το βουτάνιο είναι τα συστατικά του υγραερίου, ενώ το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Το υγραέριο και το φυσικό αέριο χρησιμοποιούνται ως καύσιμα. Να εξηγήσετε, γιατί κατά την καύση τους πρέπει να υπάρχει αρκετός αέρας.
7. Οργανική ένωση Ω έχει εμπειρικό τύπο C_3H_7 . Ποσότητα μάζας 4,3 g της ένωσης Ω καταλαμβάνει όγκο 1,12 L, σε κανονικές συνθήκες. Η ένωση Ω διαθέτει δύο άτομα υδρογόνου σε δευτεροταγές (2°) άτομο άνθρακα και τα υπόλοιπα άτομα υδρογόνου σε πρωτοταγή (1°) άτομα άνθρακα.

Να γράψετε, για την ένωση Ω, αξιοποιώντας όλες τις πληροφορίες που δίνονται και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

- (α) τον μοριακό τύπο της,
(β) τον συντακτικό τύπο της,
(γ) το όνομα της, σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC.
8. Να εξηγήσετε εάν επιτρέπεται η περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού C-C στα αλκάνια.



9. Οι ερωτήσεις που ακολουθούν, αφορούν στην κλασματική απόσταξη ενός μίγματος αλκανίων. Μερικές ιδιότητες αυτών των αλκανίων δίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

Αλκάνιο		Συντακτικός Τύπος	σ.τ. (°C)	σ.ζ. (°C)
A	2-μεθυλοβουτάνιο	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-158	28
B	πεντάνιο	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-129	36
Γ	εξάνιο	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-94	69
Δ	επτάνιο	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-91	98
E	οκτάνιο	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-57	125

Να δηλώσετε:

- (α) ποιο από τα αλκάνια συλλέγεται πρώτο κατά την κλασματική απόσταξη.
(β) ποιο αλκάνιο περιέχεται στη συσκευή προς το τέλος της απόσταξης.

10. Δίνεται η δήλωση: «Το πεντάνιο σχηματίζει ομοιογενές μίγμα με το νερό».

- (α) Να χαρακτηρίσετε ως ορθή ή λανθασμένη την πιο πάνω δήλωση.
(β) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

11. Για τον κορεσμένο αλειφατικό υδρογονάνθρακα A δίνεται η πληροφορία:

I. Αντιδρά με χλώριο με επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας και σχηματίζεται το προϊόν B.

Για το προϊόν B δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

- I. Η σχετική μοριακή μάζα του προϊόντος B αυξάνεται κατά 34,5 σε σύγκριση με την αρχική οργανική ένωση A.
II. Το χλώριο αντιπροσωπεύει 55,04 % της μάζας του προϊόντος B.

Να γράψετε:

- (α) τον Σ.Τ. της οργανικής ένωσης B,
(β) τον μηχανισμό της αντίδρασης μετατροπής της ένωσης A προς την ένωση B, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους, συμβολισμούς και συνθήκες.

12. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο των οργανικών ενώσεων X, Ψ και Z, σύμφωνα με τις πληροφορίες που δίνονται πιο κάτω, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας

- (α) Η ένωση X είναι ισομερής με το επτάνιο και δεν περιέχει δευτεροταγή (2°) άτομα άνθρακα στο μόριό της.
(β) Η ένωση Ψ είναι αλκάνιο, με εμπειρικό τύπο C_3H_7 και όταν υποβάλλεται σε φασματοσκοπική ανάλυση $^1\text{H-NMR}$ εμφανίζει τρεις κορυφές με παράγοντα ολοκλήρωσης 3:2:2.
(γ) Η ένωση Z είναι μονοαλογονοαλκάνιο και περιέχει 56,34 % κ.μ. άνθρακα. Όταν υποβάλλεται σε φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου εμφανίζει μεταξύ άλλων, δύο χαρακτηριστικές κορυφές, μια ισχυρή σε κυματαριθμό 3000 cm^{-1} και μια ισχυρή σε κυματαριθμό 750 cm^{-1} . Όταν υποβάλλεται σε φασματοσκοπική ανάλυση $^1\text{H-NMR}$ εμφανίζει δύο κορυφές.

13. Να εξηγήσετε τις πιο κάτω ορθές δηλώσεις:

- I. Η μονοχλωρίωση του πεντανίου, με επίδραση UV, οδηγεί σε μίγμα προϊόντων.
- II. Η μονοχλωρίωση του 2,2-διμεθυλοπροπάνιου, με επίδραση UV, οδηγεί μόνο σε ένα χλωροπαράγωγο.

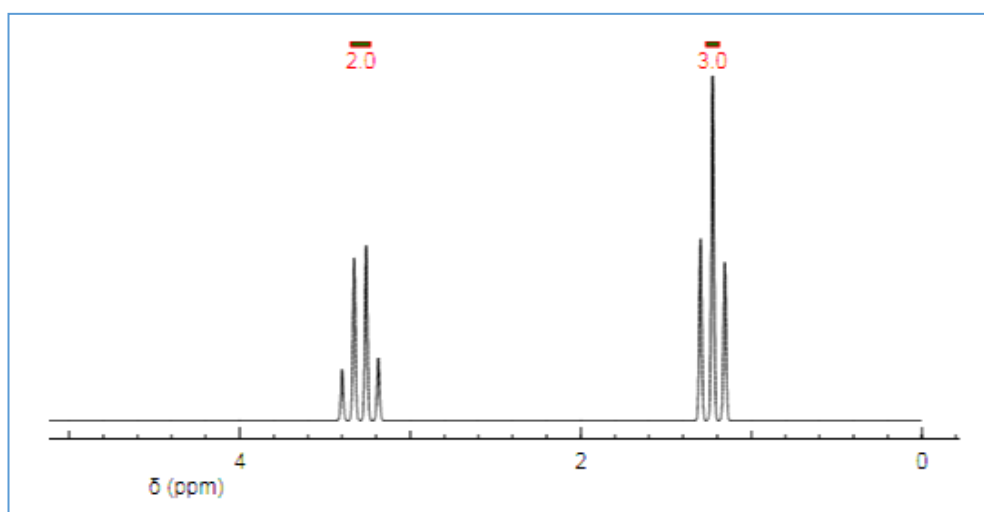
14. Το 1-βρωμο-2,3,3-τριμεθυλοβουτάνιο προκύπτει από τη μονοαλογόνωση του αλκανίου X στις κατάλληλες συνθήκες.

- (α) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC του αλκανίου X.
- (β) Να περιγράψετε, με αναφορά στον τύπο των τροχιακών και στον τρόπο επικάλυψής τους, τον σχηματισμό των σίγμα δεσμών στο αλκάνιο X.
- (γ) Να καταγράψετε τον μηχανισμό μονοαλογόνωσης της ένωσης X, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους, συμβολισμούς και συνθήκες.

15. Για τον άκυκλο κορεσμένο υδρογονάνθρακα X δίνεται ότι η αναλογία των ατόμων του άνθρακα προς τα άτομα του υδρογόνου είναι 1C : 3H. Ο υδρογονάνθρακας μονοβρωμιώνεται, με επίδραση UV και δίνει ως οργανικό προϊόν το βρωμοπαράγωγο Ψ, το οποίο δίνει το πιο κάτω φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης Ψ

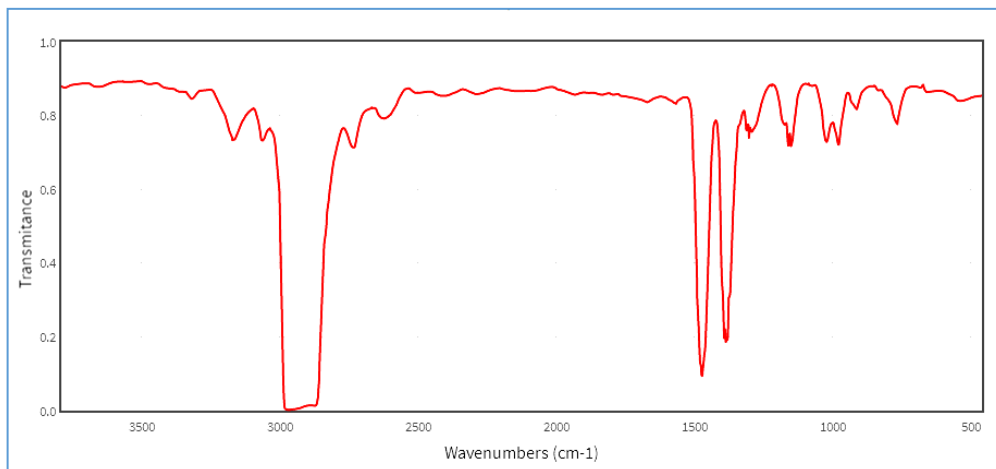
Ο αριθμός πάνω από τις κορυφές αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων της ένωσης Ψ.



- (α) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του βρωμοπαραγώγου Ψ, χρησιμοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.
- (β) Να αναφέρετε το είδος του υβριδισμού των ατόμων του άνθρακα του βρωμοπαραγώγου Ψ.
- (γ) Να δηλώσετε τον αριθμό των σίγμα δεσμών στο μόριο του βρωμοπαραγώγου Ψ.
- (δ) Να απεικονίσετε το τρίτο στάδιο του μηχανισμού βρωμίωσης του υδρογονάνθρακα X, με τη χρήση κατάλληλων συντακτικών τύπων και συμβολισμών.

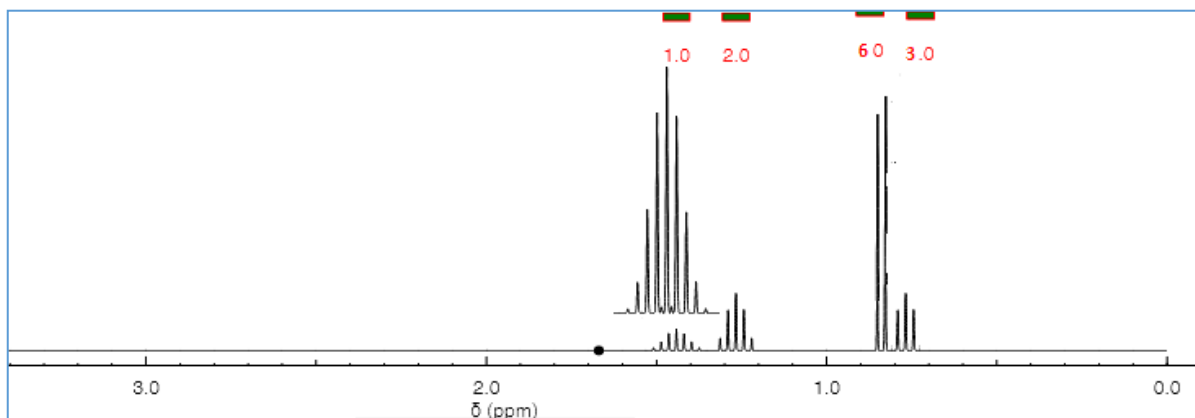
16. Η άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση E έχει μοριακό τύπο C_5H_{12} και δίνει το φάσμα IR και το φάσμα υψηλής ανάλυσης 1H -NMR, που ακολουθούν.

I. Φάσμα IR της ένωσης E



II. Φάσμα υψηλής ανάλυσης 1H -NMR της ένωσης E

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



Να γράψετε για την ένωση E, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας,

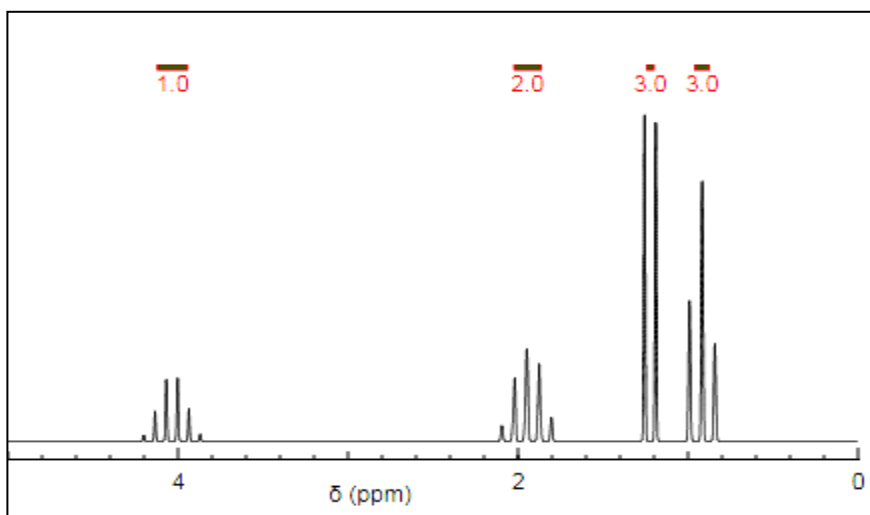
(α) τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις της στο φάσμα IR.

(β) τον συντακτικό τύπο της.

17. Ο άκυκλος κορεσμένος υδρογονάνθρακας X περιέχει 17,24 % κ.μ. υδρογόνου.
- (α) Να υπολογίσετε και να γράψετε τον μοριακό τύπο του υδρογονάνθρακα X.
- (β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του υδρογονάνθρακα X δεδομένου ότι δεν έχει τριτοταγές (3°) άτομο C.
- (γ) Να δηλώσετε τον αριθμό των σ-δεσμών που υπάρχουν στο πιο πάνω μόριο, καθώς επίσης και το είδος των τροχιακών, από τα οποία σχηματίζονται με επικάλυψη οι δεσμοί.
- (δ) (i) Να αναφέρετε εάν ο υδρογονάνθρακας X διαλύεται στο νερό.
(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
- (ε) (i) Να συγκρίνετε τα σημεία ζέσεως του υδρογονάνθρακα X και του ισομερούς του Ψ.
(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.
- (στ) Να γράψετε το δεύτερο στάδιο του μηχανισμού μονοχλωρίωσης του υδρογονάνθρακα X, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους και συμβολισμούς. Δίνεται η πληροφορία ότι το μονοχλωροπαράγωγο του Z, δίνει το πιο κάτω φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης Z

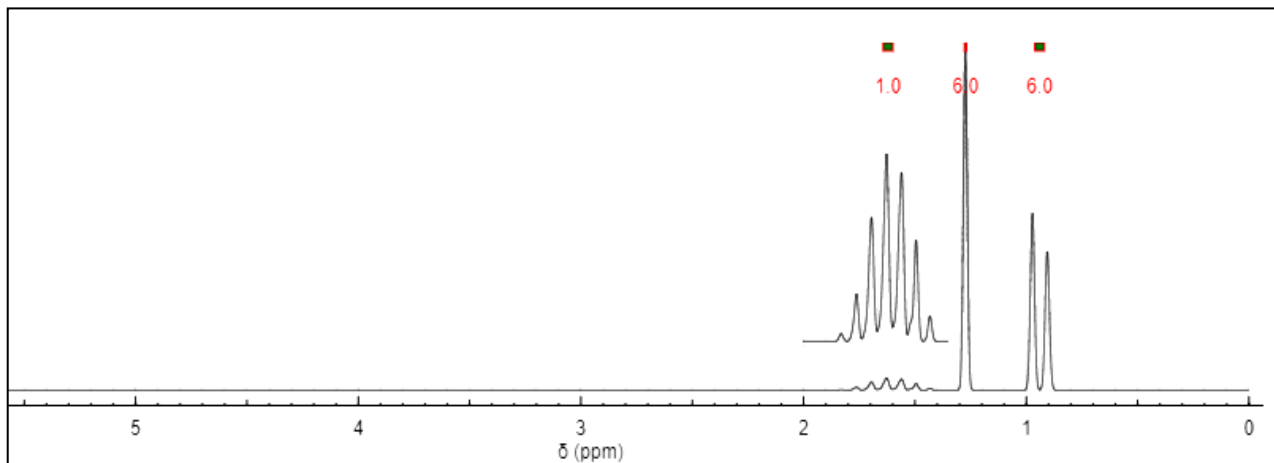
Ο αριθμός πάνω από τις κορυφές αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων της ένωσης Z.



18. Ο άκυκλος κορεσμένος υδρογονάνθρακας Ψ περιέχει 16,28 % κ.μ. υδρογόνο. Ο υδρογονάνθρακας Ψ μονοβρωμιώνεται, στις κατάλληλες συνθήκες και το προϊόν Z που προκύπτει δίνει το πιο κάτω φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης Z

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.

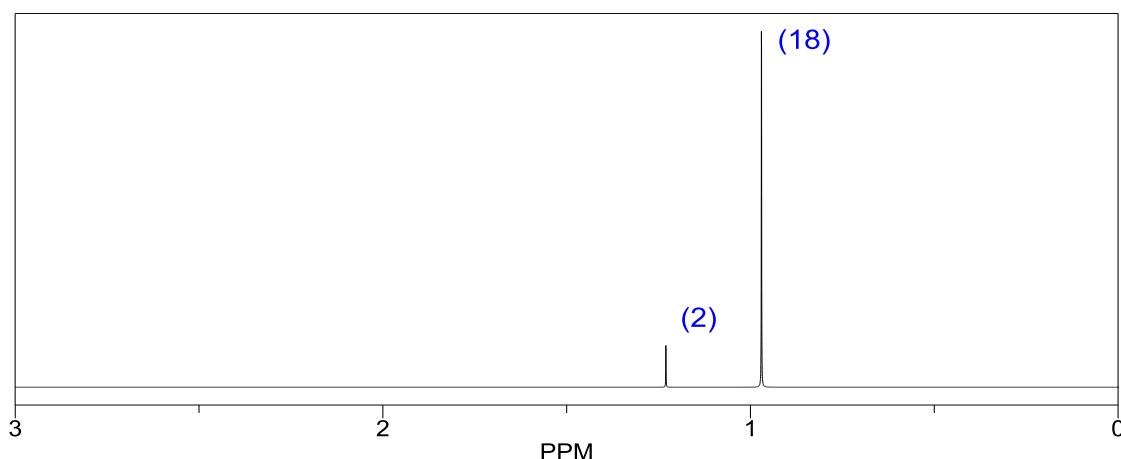


Αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

- (α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του υδρογονάνθρακα Ψ.
(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του προϊόντος Z, το οποίο προκύπτει από τη μονοβρωμίωση του υδρογονάνθρακα Ψ.
19. Πιο κάτω δίνεται το φάσμα χαμηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ του άκυκλου κορεσμένου υδρογονάνθρακα Ψ.

Φάσμα χαμηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ του υδρογονάνθρακα Ψ

Ο αριθμός στις παρενθέσεις αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων του υδρογονάνθρακα Ψ.



Να γράψετε:

- (α) (i) τον μοριακό και (ii) τον συντακτικό τύπο του υδρογονάνθρακα Ψ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.
(β) την πολλαπλότητα των κορυφών του, στο φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$.

3.1 Αλκένια - Αλκίνια

3.2 Ονοματολογία

3.3 Ισομέρεια

3.4 Φυσικές ιδιότητες

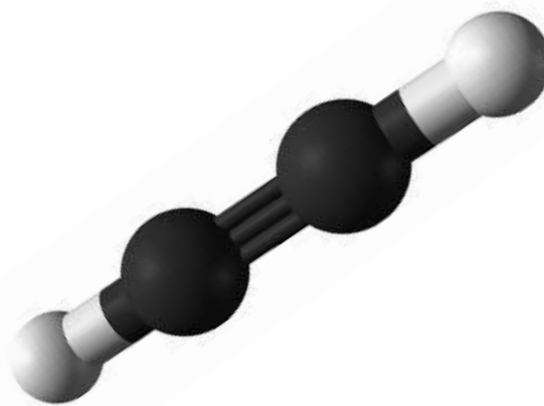
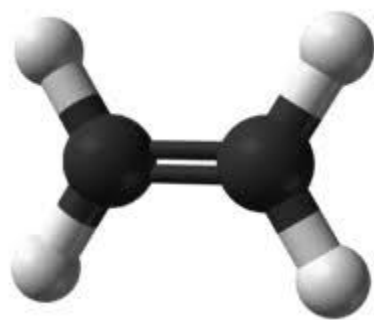
3.5 Μέθοδοι παρασκευής

3.6 Χημικές ιδιότητες

3.7 Αλκαδιένια

3.8 Καουτσούκ

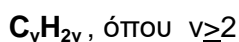
Γενικές Ασκήσεις



3.1 ΑΛΚΕΝΙΑ - ΑΛΚΙΝΙΑ

Αλκένια είναι οι άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που περιέχουν στο μόριό τους ένα ππ-δεσμό (διπλό δεσμό) μεταξύ ατόμων άνθρακα.

Ο γενικός μοριακός τύπος (Γ.Μ.Τ.) της ομόλογης σειράς των αλκενίων είναι:

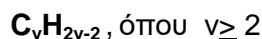


Τα αλκένια είναι γνωστά και με το όνομα ολεφίνες, λόγω της ιδιότητας των πρώτων μελών της ομόλογης σειράς τους να σχηματίζουν με τα αλογόνα ελαιώδη υγρά.

(Λατινικά: *oleum*=λάδι, *fio*= γίνομαι)

Αλκίνια είναι οι άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, που περιέχουν στο μόριό τους δύο ππ-δεσμούς (τριπλό δεσμό) μεταξύ ατόμων άνθρακα.

Ο γενικός μοριακός τύπος (Γ.Μ.Τ.) της ομόλογης σειράς των αλκινίων είναι:



3.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Τα αλκένια ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Συντακτικός τύπος	Ονοματολογία IUPAC
$CH_2=CH_2$	αιθένιο
$CH_3CH=CH_2$	προπένιο
$CH_3CH_2CH=CH_2$	βουτ-1-ένιο
$CH_3CH=CHCH_3$	βουτ-2-ένιο
$CH_3C=CHCH_3$ CH ₃	2-μεθυλοβουτ-2-ένιο

Για την εμπειρική ονομασία των αλκενίων, χρησιμοποιείται η κατάληξη -υλένιο.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Ονοματολογία IUPAC	Εμπειρική ονομασία
Αιθένιο	Αιθυλένιο
Προπένιο	Προπυλένιο

Τα αλκίνια ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.

Παραδείγματα εμπέδωσης

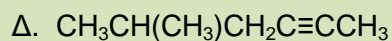
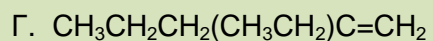
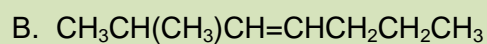
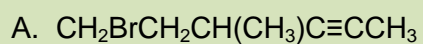
Συντακτικός τύπος	Ονοματολογία IUPAC
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	αιθίνιο
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	προπίνιο
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	βουτ-1-ίνιο
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	βουτ-2-ίνιο
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-μεθυλοβουτ-1-ίνιο

Η εμπειρική ονομασία του αιθινίου είναι ακετυλένιο.

Η ονοματολογία των αλκενίων και των αλκινίων επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.

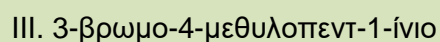
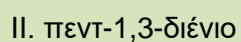
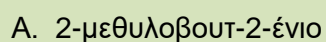
Ασκήσεις Εμπέδωσης

1. (α) Να ονομάσετε σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC, τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις:



(β) Να γράψετε τον αναλυτικό συντακτικό τύπο της ένωσης (Γ).

2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των πιο κάτω οργανικών ενώσεων:

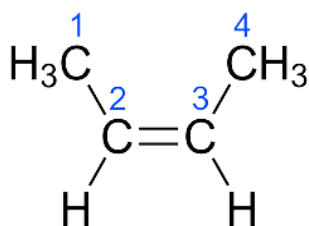


3.3 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

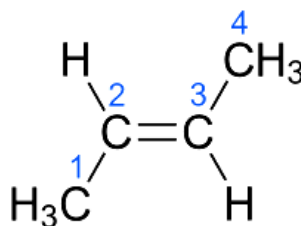
Τα αλκένια, μπορούν να παρουσιάζουν συντακτική ισομέρεια, καθώς και στερεοϊσομέρεια: γεωμετρική (cis-trans) και οπτική. Η συντακτική ισομέρεια μεταξύ των αλκενίων μπορεί να οφείλεται σε διαφορετική θέση του διπλού δεσμού ή/και σε διαφορετική διάταξη της ανθρακοαλυσίδας.

Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να απεικονίσετε και να ονομάσετε τα γεωμετρικά cis – trans στερεοϊσομερή του βουτ-2-ενίου.

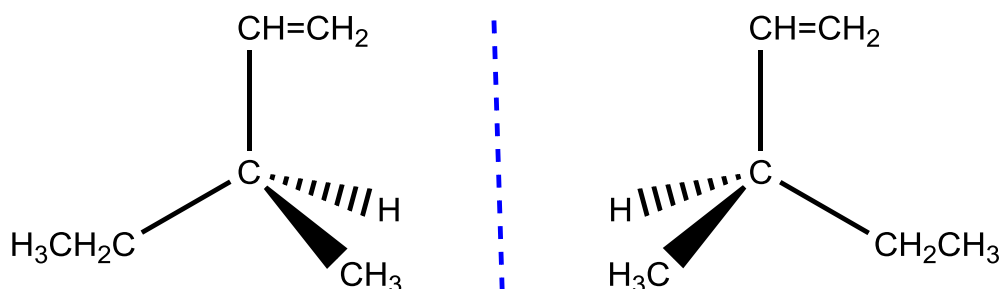


cis-βουτ-2-ένιο



trans-βουτ-2-ένιο

2. Να απεικονίσετε τις εναντιομερείς μορφές του 3-μεθυλοπεντ-1-ενίου με στερεοχημικούς τύπους.



Τα αλκίνια παρουσιάζουν συντακτική ισομέρεια, καθώς και οπτική στερεοϊσομέρεια. Η συντακτική ισομέρεια μεταξύ των αλκινίων μπορεί να οφείλεται σε διαφορετική θέση του τριπλού δεσμού ή/και σε διαφορετική διάταξη της ανθρακοαλυσίδας, ή/και ομόλογης σειράς με τα αλκαδιένια.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνονται οι μοριακοί τύποι δύο αλκενίων: C₅H₁₀ και C₆H₁₂
Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των ισομερών τους, τα οποία παρουσιάζουν γεωμετρική ισομέρεια cis - trans και να τα ονομάσετε.
2. Δίνονται οι μοριακοί τύποι δύο αλκινίων: C₅H₈ και C₆H₁₀
Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα όλων των ισομερών αλκινίων.
4. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του απλούστερου αλκινίου, το οποίο εμφανίζει οπτική ισομέρεια και να σχεδιάσετε τα οπτικά ισομερή του, με τη χρήση στερεοχημικών τύπων.

3.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα πρώτα μέλη της ομόλογης σειράς των αλκενίων (C_2-C_4) είναι αέρια, τα μεσαία (C_5-C_{17}) είναι υγρά και τα ανώτερα αλκένια είναι στερεά ($>C_{18}$).

Πίνακας 3.1 Σημεία ζέσεως (σ.ζ) αλκενίων

ΑΛΚΕΝΙΟ	Όνομα	σ. ζ. °C
$CH_2=CH_2$	αιθίνιο	-104
$CH_3CH=CH_2$	προπ-1-ένιο	-47
$CH_3CH=CHCH_3$	βουτ-2-ένιο	1
$(CH_3)_2C=CH_2$	2-μεθυλοπροπ-1-ένιο	-6,6
$CH_3CH=CHCH_2CH_3$	πεντ-2-ένιο	36
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	πεντ-1-ένιο	30
$CH_3CH_2C=CH_2$ CH_3	2-μεθυλοβουτ-1-ένιο	31
$(CH_3)_2CHCH=CH_2$	3-μεθυλοβουτ-1-ένιο	20
$(CH_3)_2C=CHCH_3$	2-μεθυλοβουτ-2-ένιο	38

Από τα αλκίνια, το ακετυλένιο, το προπίνιο και το βου-1-ίνιο είναι αέρια. Από το βουτ-2-ίνιο μέχρι και τα δεκαεπτά είναι υγρά. Τα υπόλοιπα αλκίνια είναι στερεά ($>C_{18}$). Η διάκριση αυτή αφορά κυρίως στα άκυκλα ευθύγραμμα αλκίνια.

Πίνακας 3.2 Φυσικές σταθερές αλκινίων

ΑΛΚΙΝΙΟ	Όνομα	σ. ζ. °C	σ.τ., °C	Πυκνότητα, g/mL
$CH\equiv CH$	αιθίνιο	-83	-82	0,0012
$CH_3C\equiv CH$	προπ-1-ίνιο	-23	-101,5	0,100
$CH_3CH_2C\equiv CH$	βουτ-1-ίνιο	-8	-122,5	0,668
$CH_3C\equiv CCH_3$	βουτ-2-ίνιο	27	-32	0,691
$CH_3CH_2CH_2C\equiv CH$	πεντ-1-ίνιο	39	-90	0,695

Όσο η μοριακή μάζα αυξάνεται, τόσο αυξάνεται το σημείο ζέσεως των αλκενίων και των αλκινίων. Τα αλκένια και τα αλκίνια είναι ευδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες και δυσδιάλυτα στο νερό.

Η πυκνότητα των υγρών αλκενίων και των υγρών αλκινίων αυξάνεται με την αύξηση της μοριακής μάζας, αλλά παραμένει μικρότερη από την πυκνότητα του νερού (1 g/mL).

Στο κεφάλαιο της Εισαγωγής δίνονται περισσότερες διευκρινίσεις αναφορικά με τις διαμοριακές δυνάμεις έλξης και τις φυσικές ιδιότητες.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνεται ένα ζεύγος αλκενίων (A) και ένα ζεύγος αλκινίων (B):

A. προπ-1-ένιο και βουτ-1-ένιο

B. βουτ-2-ένιο και πεντ-2-ένιο

Να εξηγήσετε ποια ένωση, στο κάθε ένα από τα πιο πάνω ζεύγη, έχει το ψηλότερο σημείο ζέσεως.

2. Να εξηγήσετε πώς αναπτύσσονται οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων των αλκενίων.

3. Να εξηγήσετε που διαλύεται καλύτερα το πεντ-1-ένιο, στο εξάνιο ή στο νερό, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

4. Αναμιγνύονται 200 mL εξ-1-ενίου με 300 mL αποσταγμένου νερού και τοποθετούνται σε διαχωριστική χοάνη.

(α) Να γράψετε τις παρατηρήσεις σας.

(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

3.5.1 Παρασκευές αλκενίων

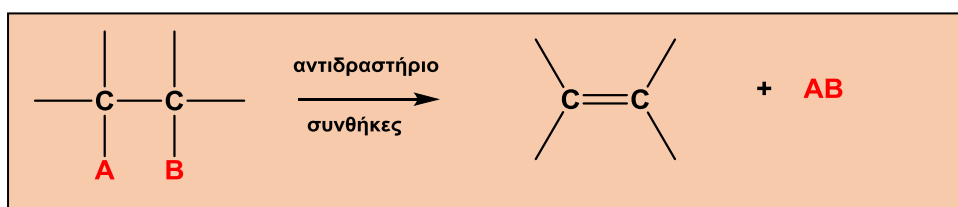
Τα αλκένια, λόγω της δραστικότητάς τους, δεν βρίσκονται ελεύθερα στη φύση.

Το αιθένιο συντελεί στην ωρίμανση των φρούτων. Παράγεται από τα φρούτα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσής τους και δρα ως σήμα εκκίνησης για την ωρίμανση άλλων φρούτων. Όταν ελευθερωθεί μικρή ποσότητα αιθενίου στον χώρο με τα μη ώριμα φρούτα, επιταχύνεται η ωρίμανσή τους. Μόλις αρχίσει η ωρίμανση του φρούτου, εκλύει το ίδιο αιθένιο.

Τα αλκένια παρασκευάζονται από άλλες οργανικές ενώσεις με απόσπαση ομάδας/ων ατόμων στις κατάλληλες συνθήκες.

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται αλκοόλες και αλκυλαλογονίδια.

Η γενική αντίδραση απόσπασης είναι:

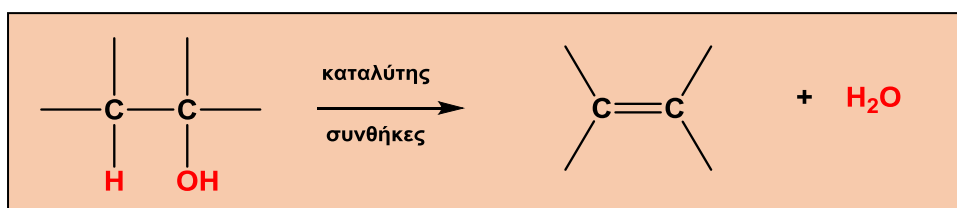


Οι χημικές αντιδράσεις απόσπασης είναι ενδόθερμες.

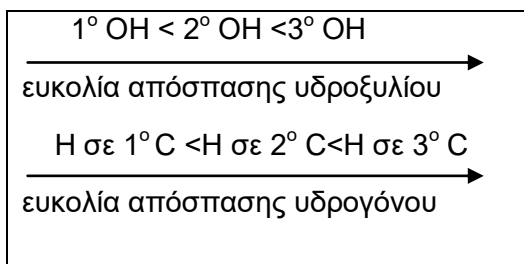
3.5.1.1 Αφυδάτωση αλκοολών

Στις αντιδράσεις αυτές, η αλκοόλη θερμαίνεται στην παρουσία κατάλληλου καταλύτη.

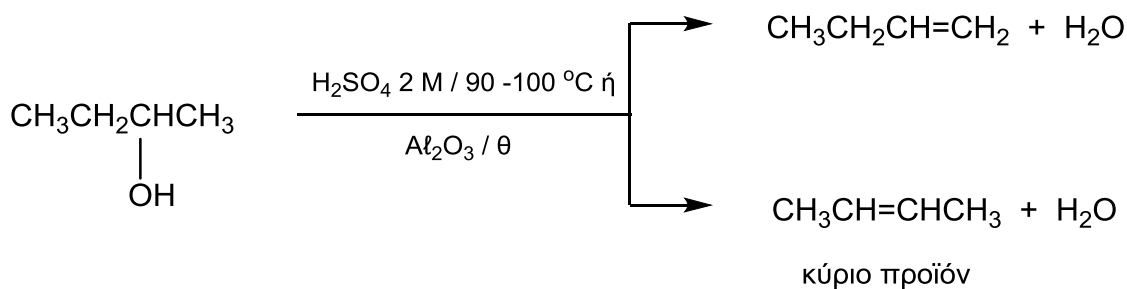
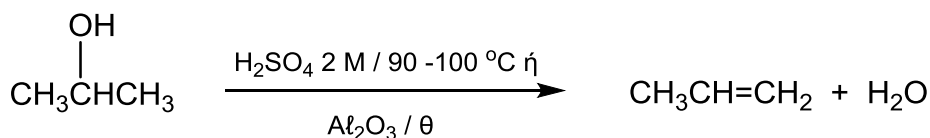
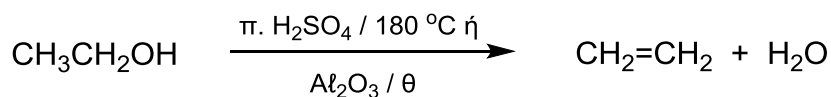
Η γενική αντίδραση αφυδάτωσης των αλκοολών είναι:



- Ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανόργανα οξέα, όπως το θειικό οξύ, H₂SO₄ ή το φωσφορικό οξύ, H₃PO₄. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το οξειδίο του αργιλίου, Al₂O₃.
- Η ευκολία απόσπασης του υδροξυλίου αυξάνεται από τα πρωτοταγή υδροξύλια προς τα τριτοταγή υδροξύλια.
- Η ευκολία απόσπασης των ατόμων υδρογόνου αυξάνεται από τα άτομα υδρογόνου που βρίσκονται σε 1° άτομο άνθρακα προς τα υδρογόνα που βρίσκονται σε 3° άτομα άνθρακα.



Παραδείγματα εμπέδωσης

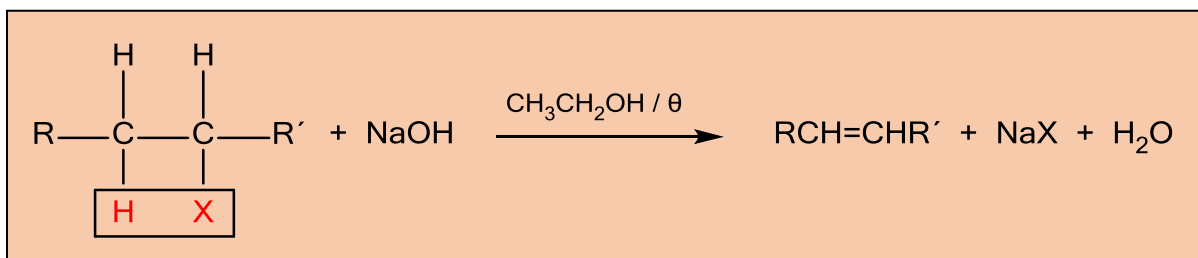


Στην τελευταία χημική αντίδραση παράγεται μίγμα αλκενίων, όπου το βουτ-2-ένιο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία (κύριο προϊόν).

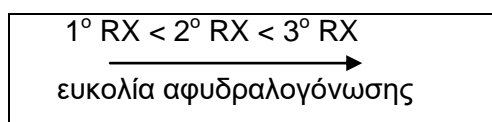
3.5.1.2 Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων

Στις αντιδράσεις αυτές χρησιμοποιείται αλκυλαλογονίδιο, το οποίο θερμαίνεται με αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH ή του καλίου, KOH.

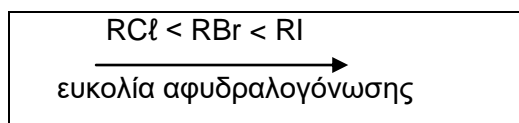
Η γενική αντίδραση αφυδραλογόνωσης έχει ως ακολούθως:



- Πιο εύκολα αφυδραλογονώνονται τα αλκυλαλογονίδια, που έχουν το αλογόνο ενωμένο με τριτοταγές άτομο άνθρακα.

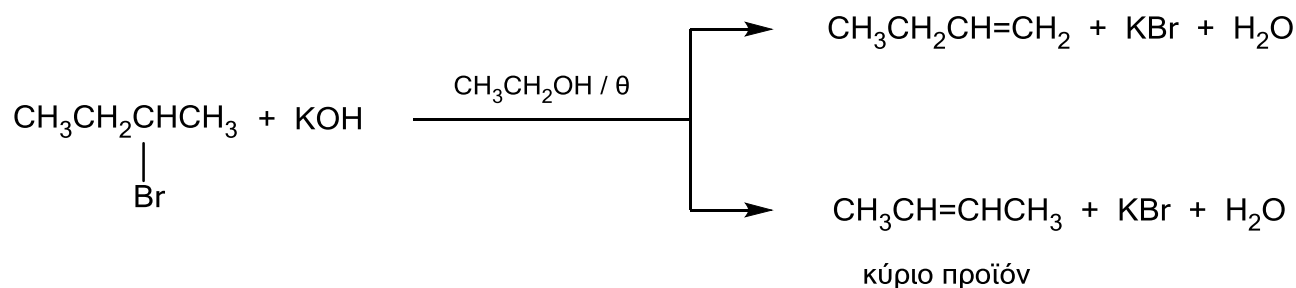


- Για το ίδιο αλκύλιο, R-, πιο εύκολα αφυδραλογονώνονται τα αλκυλοϊωδιδία.



- Αν το αλογόνο βρίσκεται στο εσωτερικό της ανθρακοαλυσίδας και σε ασύμμετρη θέση, σχηματίζεται μίγμα αλκενίων, με μεγαλύτερη αναλογία του αλκενίου που προήλθε από την απόσπαση του πιο ευκίνητου υδρογόνου.

Παράδειγμα εμπέδωσης



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις παρασκευής για καθένα από τα πιο κάτω αλκένια με:

(α) αφυδάτωση και (β) αφυδραλογόνωση

των κατάλληλων οργανικών ενώσεων, αναφέροντας και τις συνθήκες.

(i) 2-μεθυλοπροπένιο

(ii) 3-μεθυλοβουτ-1-ένιο

(iii) 2-μεθυλοβουτ-2-ένιο

2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των αλκενίων που σχηματίζονται κατά την:

(α) αφυδάτωση των:

(i) 3-μεθυλοπενταν-3-όλης

(ii) 3-μεθυλοπενταν-2-όλης

(β) αφυδραλογόνωση των:

(i) 2-μεθυλ-2-χλωροβουτάνιου

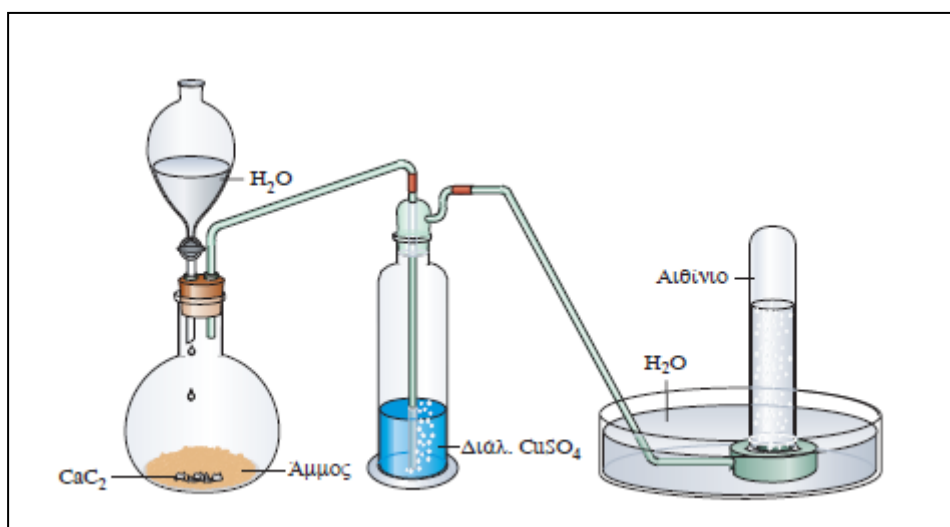
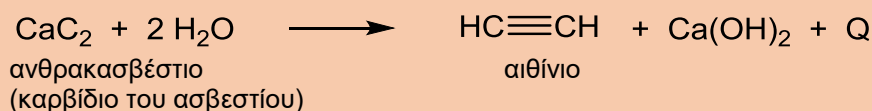
(ii) 2-μεθυλ-3-χλωροβουτάνιου

3.5.2 Παρασκευές Αλκινίων

3.5.2.1 Παρασκευή του αιθινίου με υδρόλυση του ανθρακασβεστίου

Η ειδική αυτή μέθοδος για παρασκευή αιθινίου είναι η πιο συνηθισμένη εργαστηριακή μέθοδος. Παλαιότερα χρησιμοποιείτο σε ευρεία κλίμακα και στη βιομηχανία.

Η αντίδραση είναι γρήγορη και εξώθερμη.



Σχήμα 3.2 Συσκευή παραγωγής και συλλογής αιθινίου από ανθρακασβέστιο

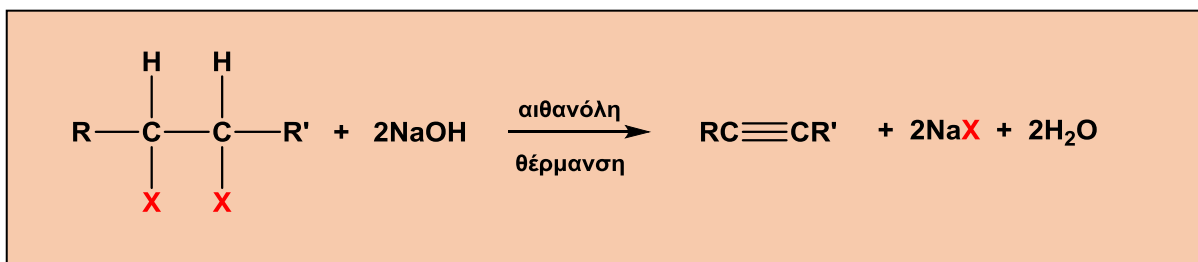


Σχήμα 3.3 Λάμπα ασετυλίνης (αιθινίου)

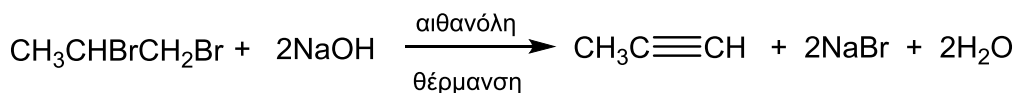
3.5.2.2 Παρασκευή αλκινίων από διαλογονίδια με διπλή αφυδραλογόνωση

Στην αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου.

Η γενική αντίδραση αφυδραλογόνωσης έχει ως ακολούθως:



Παράδειγμα εμπέδωσης



Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις παρασκευής των πιο κάτω αλκινίων από τα κατάλληλα διαλογονίδια.

(α) βουτ-1-ίνιο (β) βουτ-2-ίνιο (γ) 3-μεθυλοβουτ-1-ίνιο

3.6 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα αλκένια και τα αλκίνια παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στην παρουσία των π-δεσμών που υπάρχουν, τόσο στα αλκένια (ένας π-δεσμός), όσο και στα αλκίνια (δύο π-δεσμοί).

Τα π – ηλεκτρόνια του διπλού ή του τριπλού δεσμού:

- είναι εκτεθειμένα και έχουν ψηλή πολωσιμότητα.
- λειτουργούν ως πυρηνόφιλο κέντρο, προσβάλλοντας ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια (π.χ. H^+ , R^+)

Αν και τα αλκένια και τα αλκίνια εμφανίζουν ομοιότητες στις χημικές τους ιδιότητες εντούτοις παρουσιάζουν διαφορές ως προς τη δραστηρότητά τους, δηλαδή την ευκολία με την οποία δίνουν κάποιες αντιδράσεις.

Σύγκριση δραστηρότητας αλκανίων, αλκενίων, αλκινίων

- Τα αλκένια είναι πολύ πιο δραστικές ενώσεις από τα κορεσμένα αλκάνια λόγω του π-δεσμού που περιέχουν στο μόριό τους. Ο π-δεσμός των αλκενίων είναι λιγότερο σταθερός από τον σ-δεσμό των αλκανίων λόγω της μερικής επικάλυψης των παράλληλων p ατομικών τροχιακών.
- Τα αλκίνια είναι πολύ πιο δραστικές ενώσεις από τα αλκάνια και τα αλκένια λόγω των δύο π-δεσμών που περιέχουν στο μόριό τους.

Παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- (α) αντιδράσεις προσθήκης σε αλκένια και αλκίνια
- (β) αντιδράσεις οξειδωσης αλκενίων και αλκινίων
- (γ) αντιδράσεις πολυμερισμού αλκενίων και αλκινίων

3.6.1 Αντιδράσεις προσθήκης

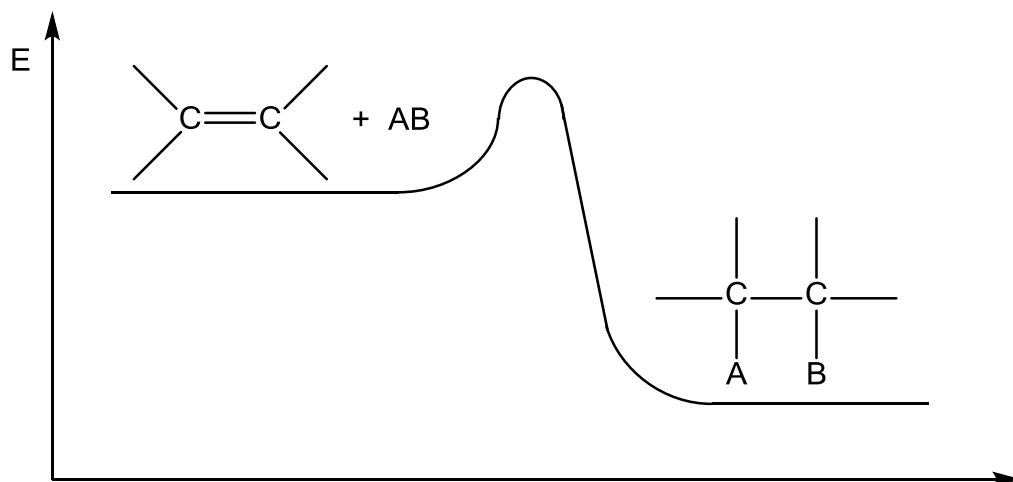
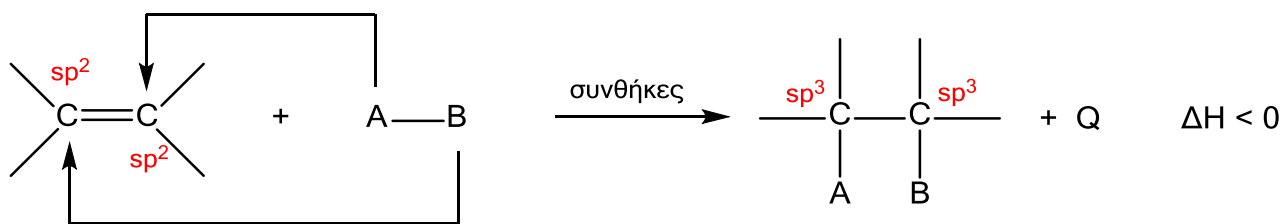
Αντιδράσεις προσθήκης ονομάζονται οι αντιδράσεις, όπου τα δύο τμήματα ενός αντιδραστήριου (A-A ή A-B) προστίθενται στα δύο άτομα άνθρακα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με διπλό ή τριπλό δεσμό. Οι αντιδράσεις προσθήκης συνοδεύονται με ταυτόχρονη σχάση π-δεσμού.

- Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι κορεσμένα και είναι ενεργειακά πιο σταθερά.
- Οι αντιδράσεις προσθήκης οδηγούν σε σταθερότερη ενεργειακά κατάσταση για αυτό τον λόγο είναι εξώθερμες.
- Οι αντιδράσεις προσθήκης στα αλκίνια πραγματοποιούνται πιο αργά από ότι στα αλκένια.

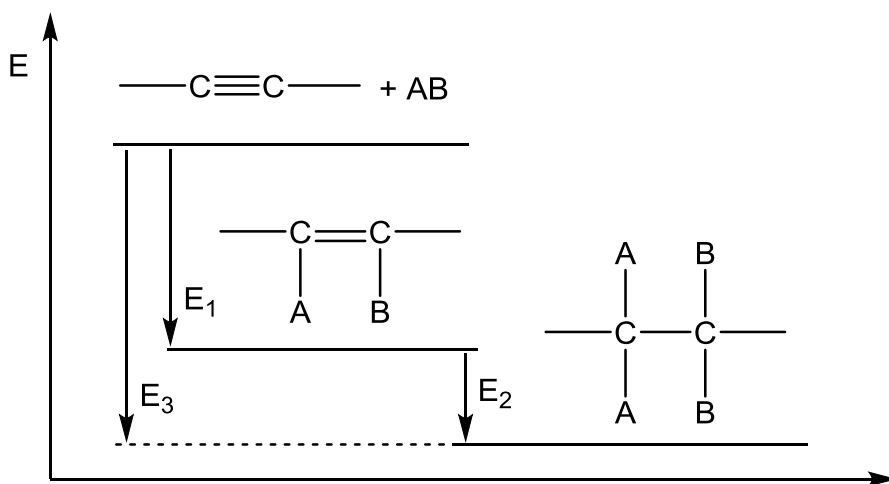
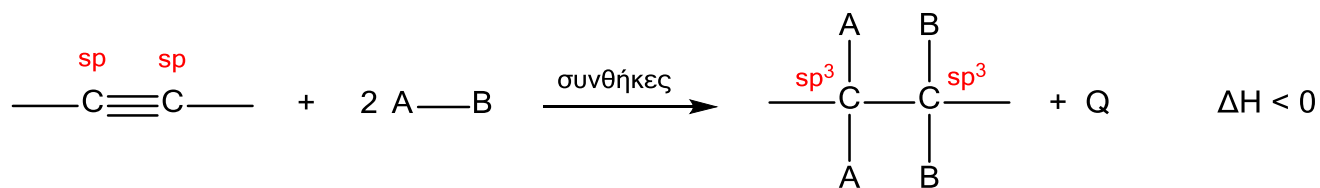
Στις αντιδράσεις προσθήκης στα αλκένια και στα αλκίνια, παρατηρείται σχάση του πολλαπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και σύνδεση με άλλα μονοσθενή άτομα ή ομάδες.

Η νέα κατάσταση είναι ενεργειακά σταθερότερη, για αυτό οι αντιδράσεις προσθήκης είναι εξώθερμες.

(i) Αλκένια



(ii) Αλκίνια



Οι αντιδράσεις προσθήκης στα αλκίνια πραγματοποιούνται πιο αργά από ότι στα αλκένια.

3.6.1.1 Προσθήκη υδρογόνου (καταλυτική υδρογόνωση)

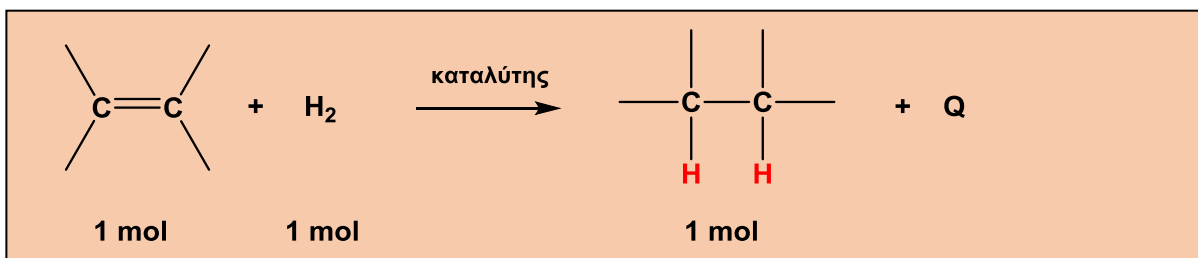
Η προσθήκη υδρογόνου στον πολλαπλό δεσμό (καταλυτική υδρογόνωση) είναι αντίδραση αναγωγής και πραγματοποιείται μόνο με μοριακό υδρογόνο στην παρουσία καταλύτη.

Ως καταλύτης χρησιμοποιείται σκόνη Pt ή Pd ή Ni.

Από την αντίδραση αυτή λαμβάνονται αλκάνια (κορεσμένες ενώσεις).

(i) Αλκένια

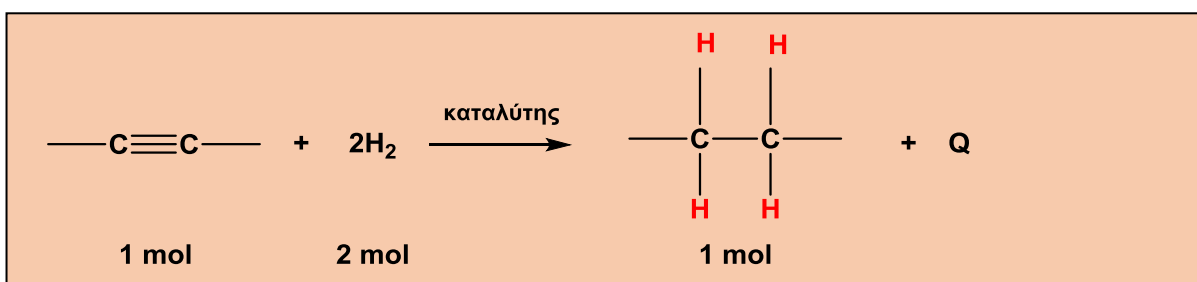
Η γενική αντίδραση προσθήκης υδρογόνου στα αλκένια είναι:



Η προσθήκη υδρογόνου στον διπλό δεσμό εφαρμόζεται στη βιομηχανία για την παραγωγή μαργαρίνης, δηλαδή τη μετατροπή των υγρών λαδιών σε στερεό λίπος. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως «σκλήρυνση των λαδιών».

(ii) Αλκίνια

Η γενική αντίδραση προσθήκης υδρογόνου στα αλκίνια είναι:



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις καταλυτικής υδρογόνωσης των πιο κάτω ενώσεων:

A. 3-μεθυλοβουτ-1-ένιο B. 2-μεθυλοβουτ-2-ένιο Γ. 3-μεθυλοβουτ-1-ίνιο

2. Δίνεται ότι ποσότητα 21 g αλκενίου X απαιτεί για πλήρη υδρογόνωση 11,2 L αέριου H₂, παρουσία καταλύτη Ni, σε κανονικές συνθήκες.

(α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του αλκενίου.

(β) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.

Μετατροπή των ελαίων σε λίπη

Μέχρι πριν από λίγα χρόνια επικρατούσε η άποψη ότι η κατανάλωση μαργαρίνης είναι μια πολύ υγιεινή επιλογή, διότι δεν επιβαρύνει τον οργανισμό με κορεσμένα λιπίδια, που είναι επικίνδυνα για το κυκλοφοριακό σύστημα και την καρδιά.

Λεπτομερέστερη, όμως, εξέταση της σύστασης των διαφόρων ειδών μαργαρίνης δείχνει ότι η άποψη αυτή δεν είναι ορθή.

Οι μαργαρίνες, οι οποίες παράγονται από μερική υδρογόνωση φυτικών λαδιών, ώστε να αποκτήσουν τη γνωστή στερεά αλοιφή μορφή, εκτός από το ότι περιέχουν κορεσμένα λιπίδια, περιέχουν επίσης και λιπίδια trans-λιπαρών οξέων, τα οποία σχηματίζονται κατά την υδρογόνωση και είναι πολύ ανθυγιεινά σε σχέση με τα αρχικά ακόρεστα λιπίδια των λαδιών.

Όσο πιο «σκληρή» είναι η μαργαρίνη (π.χ. μαργαρίνη σε ράβδους), δηλαδή όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός υδρογόνωσης, τόσο πιο πολλά κορεσμένα αλλά και trans-λιπαρά οξέα περιέχει και τόσο πιο ανθυγιεινή είναι.

Τα trans-λιπαρά οξέα έχουν πιο ανοικτή δομή σε σχέση με τα cis-ισομερή τους και έτσι είναι πιο ευαίσθητα στην οξειδωση, η οποία αποτελεί την αρχή μιας πολύπλοκης διαδικασίας, που καταλήγει σε ουσίες που προκαλούν την απόφραξη των αρτηριών.

Φυτικά λάδια

υ
δ
ρ
ο
γ
ό
ν
ο

Φυτικό λίπος

Μαργαρίνη



Τα έλαια είναι υγρά και τα λίπη στερεά.

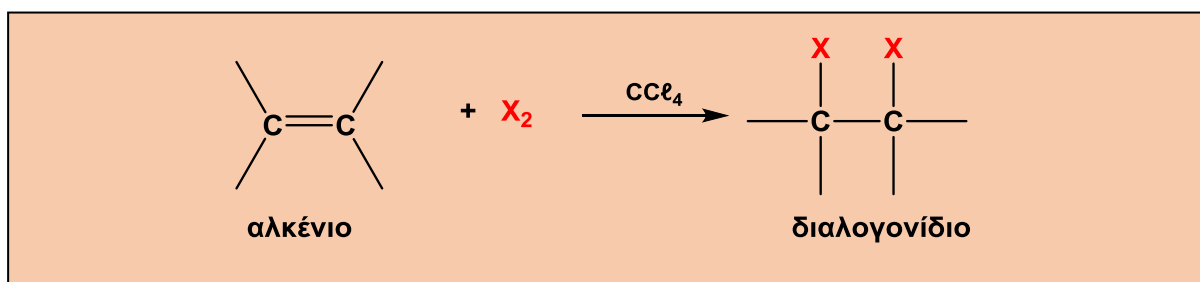
3.6.1.2 Προσθήκη αλογόνου

Η αντίδραση πραγματοποιείται με την επίδραση αλογόνου (Cl_2 ή Br_2), το οποίο είναι διαλυμένο σε μη πολικό διαλύτη, όπως ο τετραχλωράνθρακας, CCl_4 .

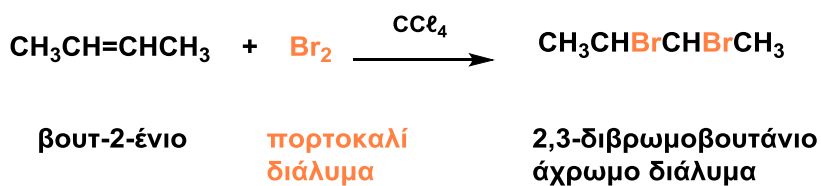
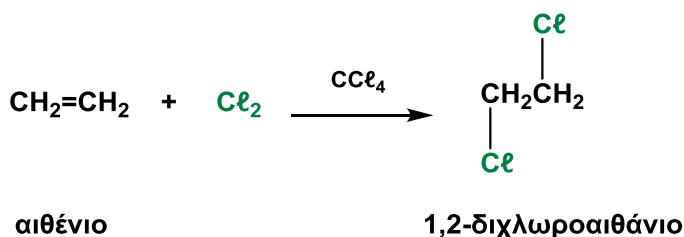
(i) Αλκένια

Από την αντίδραση αυτή λαμβάνονται διαλογονοαλκάνια (διαλογονίδια), με Γ.Μ.Τ. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$, όπου X Cl ή Br .

Η γενική αντίδραση προσθήκης αλογόνου στα αλκένια είναι:



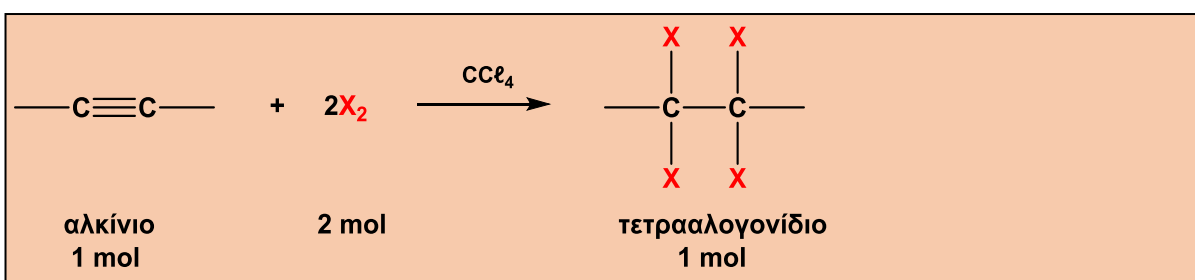
Παραδείγματα εμπέδωσης



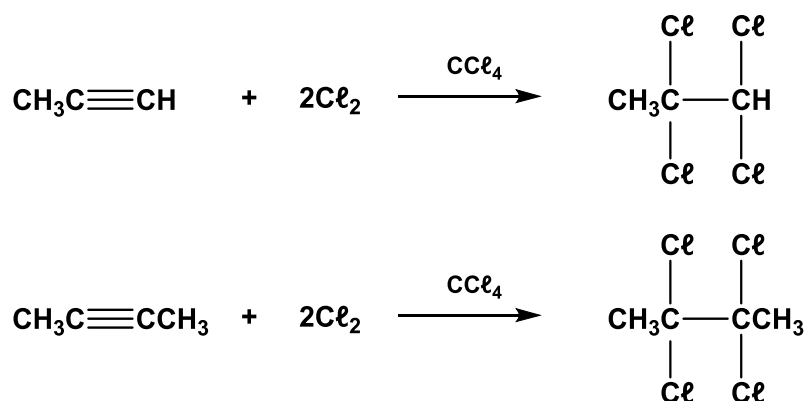
(ii) Αλκίνια

Από την αντίδραση αυτή λαμβάνονται τετραλογονοαλκάνια (τετραλογονίδια), με Γ.Μ.Τ. $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{X}_4$

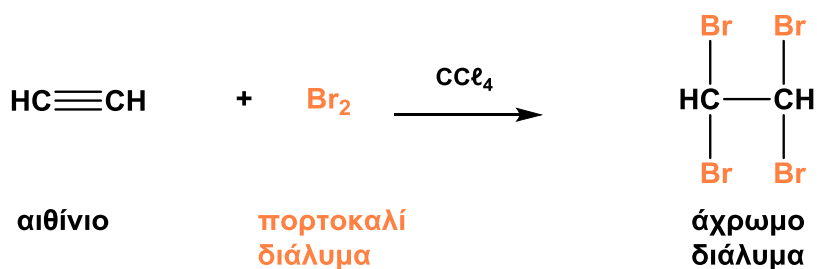
Η γενική αντίδραση προσθήκης αλογόνου στα αλκίνια είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης



Η αντίδραση των αλκενίων και των αλκινίων με το βρώμιο προκαλεί τον άμεσο αποχρωματισμό του πορτοκαλί διαλύματος του βρωμίου, αφού το προϊόν που παράγεται είναι άχρωμο. Αυτή η χρωματική μεταβολή αποτελεί ένδειξη για την παρουσία ενός τουλάχιστον πολλαπλού δεσμού (διπλού ή τριπλού) στο μόριο μιας οργανικής ένωσης.



Ασκήσεις εμπέδωσης

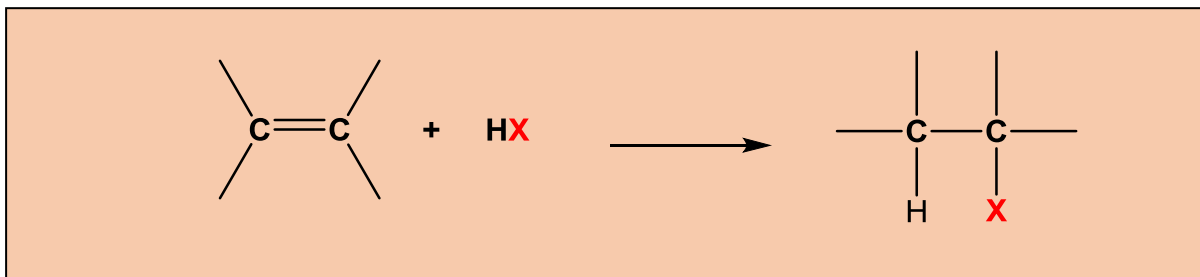
1. Να εισηγηθείτε πειραματικό τρόπο διάκρισης του εξανίου από το εξ-1-ένιο.
2. Δίνονται οι ακόλουθες δηλώσεις:
 - I. Το βουτ-1-ένιο μπορεί να διακριθεί από το βουτ-2-ένιο με διάλυμα Br_2/CCl_4 .
 - II. Το πεντ-1-ένιο και το πεντ-2-ένιο δεν μπορούν να διακριθούν με διάλυμα $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$.(α) Να δηλώσετε εάν οι πιο πάνω δηλώσεις είναι ορθές ή λανθασμένες.
(β) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.
3. Να δείξετε διαγραμματικά τη μετατροπή της βουταν-1-όλης σε βουτ-1-ένιο, γράφοντας τους συντακτικούς τύπους των ενδιάμεσων κύριων οργανικών προϊόντων και τα απαραίτητα αντιδραστήρια ή/και συνθήκες.

3.6.1.3 Προσθήκη υδραλογόνου

(i) Αλκένια

Από την αντίδραση προσθήκης υδραλογόνου, HX, (όπου HX: HCl, HBr, HI) παράγονται αλκυλαλογονίδια (μονοαλογονοαλκάνια), RX, με Γ.Μ.Τ. $C_nH_{2n+1}X$.

Η γενική μορφή της αντίδρασης αλκενίου με υδραλογόνο είναι:



Όταν τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού έχουν διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου, τότε η προσθήκη του υδραλογόνου γίνεται επιλεκτικά, σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov.

Κανόνας του Markovnikov

Κατά την προσθήκη πολικής ένωσης $A^{\delta+}B^{\delta-}$ (π.χ. υδραλογόνου, νερού, κ.λ.π.) σε ακόρεστη ένωση, της οποίας τα άτομα του άνθρακα του πολλαπλού δεσμού έχουν διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου, το θετικά πολωμένο τμήμα (π.χ. άτομο υδρογόνου) συνδέεται με το άτομο του άνθρακα του πολλαπλού δεσμού με τα περισσότερα άτομα υδρογόνου, ενώ το αρνητικά πολωμένο τμήμα συνδέεται με το άτομο του άνθρακα του πολλαπλού δεσμού με τα λιγότερα άτομα υδρογόνου.



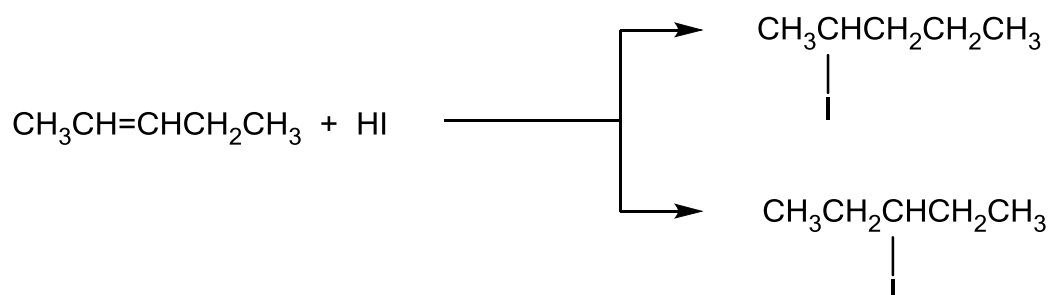
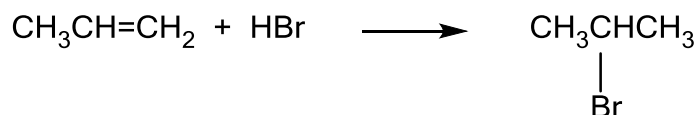
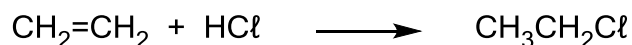
Εφαρμογή του Κανόνα του Markovnikov κατά την προσθήκη υδραλογόνου, HX, σε αλκένιο

Κατά την προσθήκη υδραλογόνου, HX, σε αλκένιο, στο οποίο τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού φέρουν διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου, το υδρογόνο προστίθεται στο άτομο του άνθρακα του διπλού δεσμού με τα περισσότερα άτομα υδρογόνου, ενώ το άτομο του αλογόνου στον άνθρακα του διπλού δεσμού με τα λιγότερα άτομα υδρογόνου.

Όταν τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού, έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων υδρογόνου, το αλογόνο προστίθεται είτε στο ένα είτε στο άλλο άτομο άνθρακα και λαμβάνεται ισομοριακό μίγμα μονοαλογονιδίων.

Η ευκολία υδραλογόνωσης ακολουθεί τη σειρά: $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Παραδείγματα εμπέδωσης

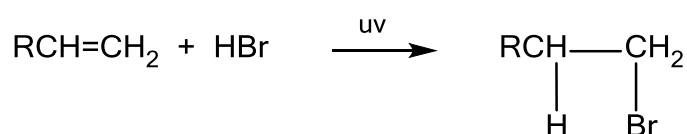


Προσθήκη αντι-Markovnikov

Κατά την προσθήκη υδροβρωμίου, HBr σε αλκένιο, στο οποίο τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού φέρουν διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου, το άτομο του βρωμίου, με επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), προστίθεται στο άτομο του άνθρακα με τα περισσότερα άτομα υδρογόνου ενώ το άτομο του υδρογόνου προστίθεται στον άνθρακα του διπλού δεσμού με τα λιγότερα άτομα υδρογόνου.

Η αντίδραση αυτή χαρακτηρίζεται ως προσθήκη αντι-Markovnikov.

Παράδειγμα εμπέδωσης



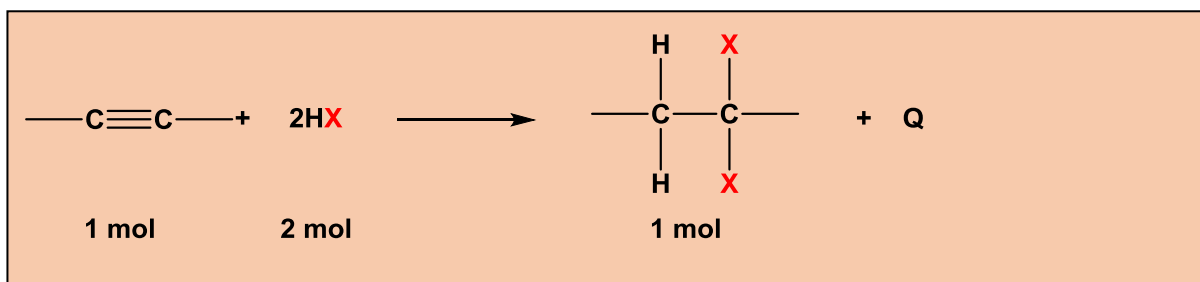
(ii) Αλκίνια

Η προσθήκη των υδραλογόνων στα αλκίνια ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov. Από την αντίδραση αυτή παράγονται διαλογονίδια, με Γ.Μ.Τ. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$, στα οποία τα άτομα του αλογόνου είναι ενωμένα στο ίδιο άτομο άνθρακα.

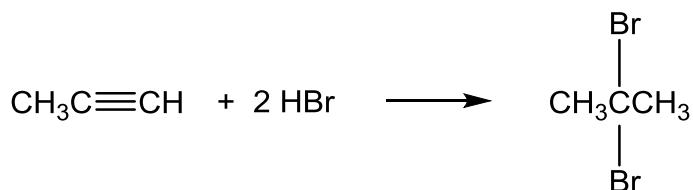
Εφαρμογή του Κανόνα του Markovnikov κατά την προσθήκη HX σε αλκίνιο

Κατά την προσθήκη υδραλογόνου, HX , σε αλκίνιο, στο οποίο τα άτομα του άνθρακα του τριπλού δεσμού φέρουν διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου, το υδρογόνο προστίθεται στο άτομο του άνθρακα του τριπλού δεσμού που έχει άτομο υδρογόνου.

Η γενική μορφή της αντίδρασης αλκινίου με υδραλογόνο είναι:



Παράδειγμα εμπέδωσης



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να παρασκευάσετε 2,2-διχλωροβουτάνιο από κατάλληλο αλκίνιο.
2. Να παρασκευάσετε 2,3-διβρωμοβουτάνιο από κατάλληλο αλκένιο.

3.6.1.3.1 Μηχανισμός ετερολυτικής ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια

Τα αλκένια, εμφανίζουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή του διπλού δεσμού και έλκουν ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια.

Η ενέργεια σχάσης του π-δεσμού είναι μικρή επειδή:

- το ηλεκτρονιακό νέφος του π-δεσμού εντοπίζεται μακριά από τον άξονα που ενώνει τους πυρήνες των ατόμων του άνθρακα του διπλού δεσμού, επομένως έλκεται πιο εύκολα από ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια
- η επικάλυψη των p-τροχιακών είναι μερική.

Επομένως, ο π-δεσμός σπάζει εύκολα.

Αυτό καθιστά τα αλκένια δραστικά ως μόρια και πιο συγκεκριμένα, δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με ετερολυτική σχάση του π-δεσμού.

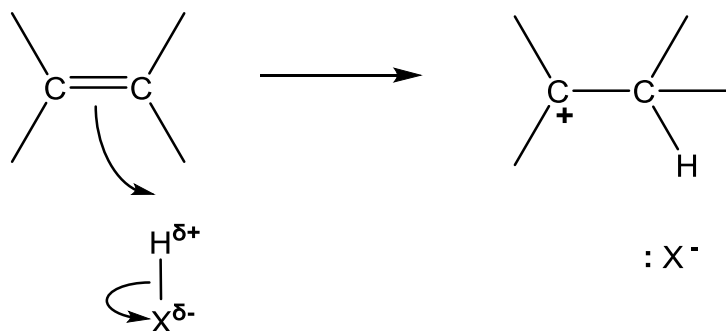
Η προσθήκη υδραλογόπου HX (όπου HX: HCl, HBr και HI) ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov.

Πραγματοποιείται η χημική αντίδραση:

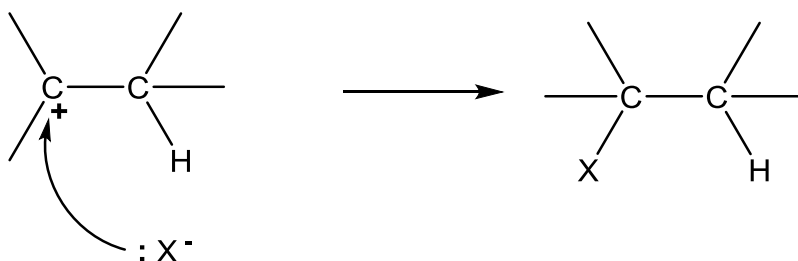


Στάδια μηχανισμού:

(i) Το H^+ (ηλεκτρονιόφιλο) του δεσμού $H-X$ είναι θετικά πολωμένο και προσβάλλεται από το π -δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού $C=C$ (πυρηνόφιλο). Έτσι ο διπλός δεσμός υπόκειται σε ετερολυτική σχάση σχηματίζοντας καρβοκατιόν.

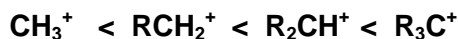


(ii) Στη συνέχεια, το ανιόν αλογονιδίου, $:X^-$ (πυρηνόφιλο), προσβάλλει το καρβοκατιόν (ηλεκτρονιόφιλο), προς σχηματισμό αλογονοαλκανίου.



Σημείωση: Το καμπύλο βέλος, αντιπροσωπεύει μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων.

Το προϊόν προκύπτει από το πιο υποκατεστημένο καρβοκατιόν. Ο μηχανισμός ετερολυτικής ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης εξηγεί τον κανόνα του Markovnikov, ο οποίος απορρέει από τη σχετική σταθερότητα του καρβοκατιόντος και ακολουθεί τη σειρά σταθερότητας:



Η σταθερότητα του καρβοκατιόντος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των αλκυλίων (δοτών ηλεκτρονίων) με τους οποίους είναι ενωμένο το άτομο του άνθρακα του καρβοκατιόντος.

Παράδειγμα εμπέδωσης

- (α) Να εξηγήσετε τον σχηματισμό του προϊόντος προσθήκης του υδροβρωμίου, HBr , στο 2-μεθυλοπροπ-1-ένιο, με αναφορά στη σταθερότητα του καρβοκατιόντος.
- (β) Να γράψετε το αντιδραστήριο, το οποίο δρα ως πυρηνόφιλο και το αντιδραστήριο που δρα ως ηλεκτρονιόφιλο κατά την έναρξη του μηχανισμού ετερολυτικής ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του ερωτήματος (α).

Απάντηση

- (α) Το προϊόν προκύπτει από το πιο υποκατεστημένο καρβοκατιόν. Τα αλκύλια είναι δότες ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τον μηχανισμό, το 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο προκύπτει από το ενδιάμεσο τριτοταγές καρβοκατιόν $(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_3$ το οποίο είναι σταθερότερο από το πρωτοταγές καρβοκατιόν $(CH_3)_2CH\overset{+}{C}H_2$ που οδηγεί στον σχηματισμό του 1-βρωμο-2-μεθυλοπροπανίου.
- (β) Πυρηνόφιλο αντιδραστήριο είναι το 2-μεθυλοπροπ-1-ένιο και ηλεκτρονιόφιλο το H^+ .

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνεται η δήλωση:

«Με προσθήκη υδροχλωρίου στο βουτ-1-ένιο στις κατάλληλες συνθήκες, το κύριο προϊόν είναι το 1-χλωροβουτάνιο».

(α) Να χαρακτηρίσετε τη δήλωση ως ορθή ή λανθασμένη.

(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στη σταθερότητα του καρβοκατιόντος.

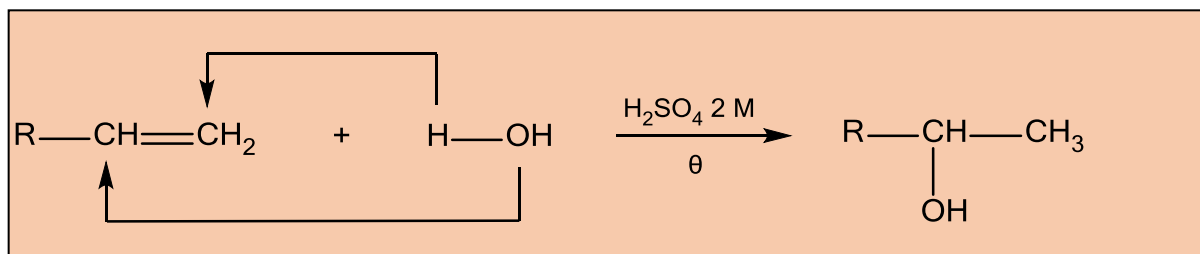
3.6.1.4 Προσθήκη νερού

(i) Αλκένια

Η προσθήκη νερού πραγματοποιείται με θέρμανση του αλκενίου με αραιό διάλυμα ανόργανου οξέος, H_2SO_4 2 M ή H_3PO_4 2 M. Η προσθήκη ακολουθεί τον κανόνα του **Markovnikov**.

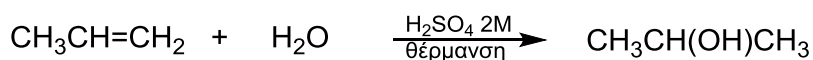
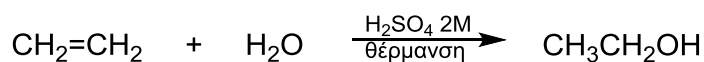
Τα προϊόντα της ενυδάτωσης των αλκενίων είναι αλκοόλες.

Η γενική μορφή της αντίδρασης είναι:



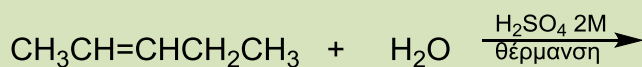
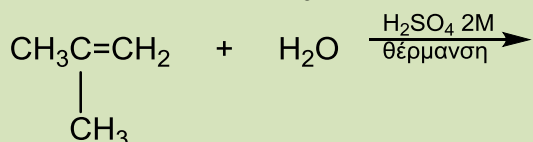
Το μόνο αλκένιο που δίνει πρωτοταγή αλκοόλη κατά την ενυδάτωση του είναι το αιθένιο. Όλα τα υπόλοιπα αλκένια δίνουν δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλκοόλες. Όταν τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού έχουν τον ίδιο αριθμό υδρογόνων, υπάρχει η ίδια πιθανότητα προσθήκης του υδρογόνου και στα δύο άτομα, οπότε παράγεται ισομοριακό μίγμα ισομερών αλκοολών.

Παραδείγματα εμπέδωσης



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις:



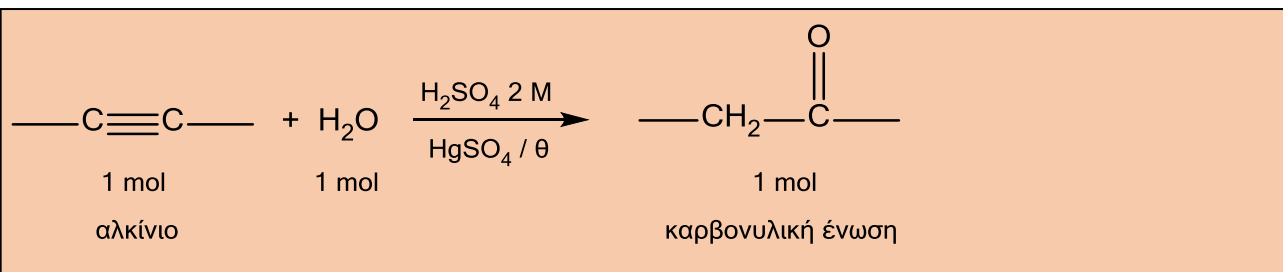
2. Να δείξετε διαγραμματικά την παρασκευή του βουτ-2-ενίου από τη βουταν-1-όλη.

(ii) Αλκίνια

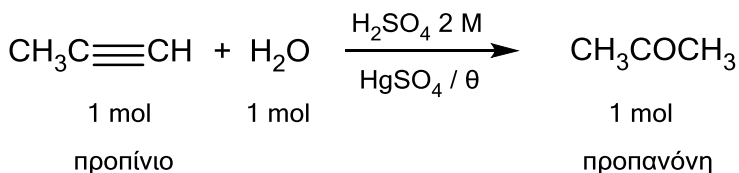
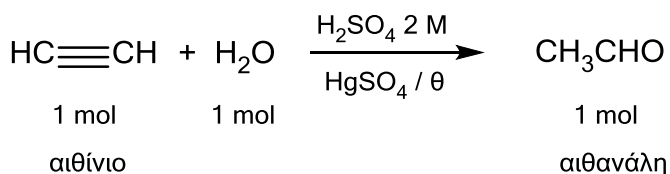
Η προσθήκη νερού πραγματοποιείται κατά τη θέρμανση των αλκινίων με αραιό διάλυμα θειικού οξέος, H_2SO_4 2 M, στην παρουσία θειικού υδραργύρου, HgSO_4 .

Από την αντίδραση παράγονται καρβονυλικές ενώσεις. Η προσθήκη του νερού ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov.

Η γενική αντίδραση είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης



Από την ενυδάτωση του αιθινίου προκύπτει αλδεΐδη, ενώ από όλα τα υπόλοιπα αλκίνια, προκύπτουν κετόνες. Όταν τα άτομα άνθρακα του τριπλού δεσμού δεν βρίσκονται σε συμμετρική θέση, υπάρχει η ίδια πιθανότητα προσθήκης του υδρογόνου και στα δύο άτομα, οπότε παράγεται μίγμα ισομερών κετονών.

Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης προσθήκης νερού στο πεντ-2-ίνιο, στις κατάλληλες συνθήκες.

3.6.2 Αντιδράσεις οξειδωσης

Οξείδωση είναι η **αύξηση** του αριθμού οξειδωσης ενός ατόμου ή ιόντος, **αναγωγή** είναι η **ελάττωση** του αριθμού οξειδωσης ενός ατόμου ή ιόντος.

Ειδικότερα στην Οργανική Χημεία:

Στην **οξείδωση** μιας οργανικής ένωσης **ελαττώνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα** ενός ατόμου άνθρακα λόγω:

- ✓ **σχηματισμού** δεσμών του ατόμου του άνθρακα με ένα πιο ηλεκτροαρνητικό άτομο, όπως το οξυγόνο και το αλογόνο, δηλαδή C-O, C-X (όπου X : Cl, Br, I).
- ✓ **διάσπασης** δεσμών του ατόμου του άνθρακα με ένα λιγότερο ηλεκτροαρνητικό άτομο, όπως το υδρογόνο, δηλαδή C-H.

Στην **αναγωγή** μιας οργανικής ένωσης **αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα** ενός ατόμου άνθρακα λόγω:

- ✓ **σχηματισμού** δεσμών του ατόμου του άνθρακα με ένα λιγότερο ηλεκτροαρνητικό άτομο, όπως το υδρογόνο, δηλαδή C-H.
- ✓ **διάσπασης** δεσμών του ατόμου του άνθρακα με ένα πιο ηλεκτροαρνητικό άτομο, όπως το οξυγόνο και το αλογόνο, δηλαδή C-O, C-X (όπου X : Cl, Br, I).

Ο σχηματισμός δεσμού με ένα πιο ηλεκτροαρνητικό άτομο έχει ως συνέπεια τη μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους του χημικού δεσμού προς αυτό το άτομο, οπότε το άτομο του άνθρακα φαινομενικά «χάνει» ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσης του.

Στην κατηγορία των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής υπάγονται οι αντιδράσεις καύσης και οι αντιδράσεις με τα υδατικά διαλύματα υπερμαγγανικών ιόντων, MnO_4^- και του διχρωμικών ιόντων, $Cr_2O_7^{2-}$, στις κατάλληλες συνθήκες.

3.6.2.1 Καύση

Τα αλκένια και τα αλκίνια καίγονται πλήρως σε καθαρό οξυγόνο προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη.

Η φλόγα της καύσης του αιθινίου σε καθαρό οξυγόνο είναι γαλάζια και η θερμοκρασία της ξεπερνά τους $3000^\circ C$. Είναι γνωστή ως οξυακετυλενική φλόγα και χρησιμοποιείται για την κοπή και τη συγκόλληση των μετάλλων. Μίγματα ακετυλενίου με τον αέρα είναι εκρηκτικά.



Η καύση των αλκενίων και των αλκινίων στον αέρα είναι ατελής. Η φλόγα στα αλκίνια είναι πιο πιο αιθαλίζουσα συγκριτικά με τα αλκένια λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε άνθρακα. Στα προϊόντα της ατελούς καύσης συνυπάρχουν διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 , νερό, H_2O , μονοξείδιο του άνθρακα, CO και άνθρακας, υπό μορφή αιθάλης.

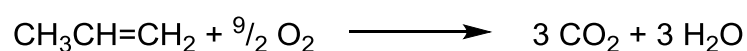
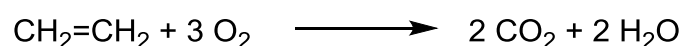
(i) Αλκένια

Η γενική αντίδραση της καύσης των αλκενίων είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης τέλει καύσης του αθενίου και του προπενίου.



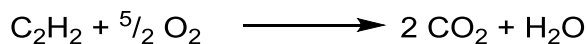
(ii) Αλκίνια

Η γενική αντίδραση της καύσης των αλκινίων είναι:



Παράδειγμα εμπέδωσης

Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης καύσης του αθινίου.

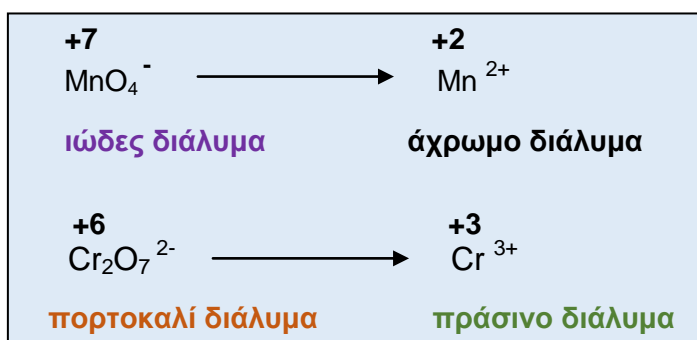


3.6.2.2 Επίδραση οξειδωτικών ουσιών (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$)

Το υπερμαγγανικό ανιόν, MnO_4^- , δρα ως οξειδωτικό σε ουδέτερο, βασικό και όξινο περιβάλλον, ενώ το διχρωμικό ανιόν, $Cr_2O_7^{2-}$, δρα ως οξειδωτικό σε όξινο. Για την οξίνιση των διαλυμάτων χρησιμοποιείται αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Οι αντιδράσεις οξείδωσης πραγματοποιούνται εν ψυχρώ.

Στα αλκένια και στα αλκίνια το ιώδες διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου (ή νατρίου) σε όξινο περιβάλλον, $KMnO_4/H_2SO_4$ (ή $NaMnO_4/H_2SO_4$), ανάγεται σε άχρωμο διάλυμα θειικού μαγγανίου (II), $MnSO_4$, ενώ το πορτοκαλί διάλυμα του διχρωμικού καλίου (ή νατρίου) σε όξινο περιβάλλον, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (ή $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$), ανάγεται σε πράσινο διάλυμα θειικού χρωμίου (III), $Cr_2(SO_4)_3$.

Πίνακας 3.3 Χρωματικές μεταβολές οξειδωτικών ανιόντων



- ✓ Η χρωματική μεταβολή που παρατηρείται στις πιο πάνω αντιδράσεις χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του πολλαπλού δεσμού.
- ✓ Παρατηρούνται ίδιες χρωματικές μεταβολές στα αλκένια και στα αλκίνια, αλλά σχηματίζονται διαφορετικά οργανικά προϊόντα.

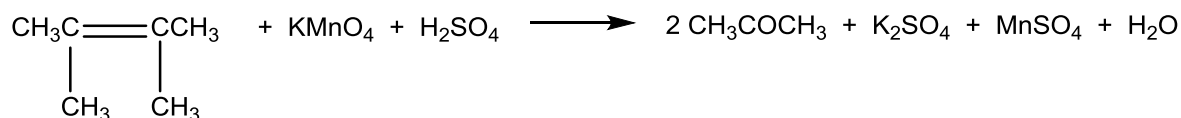
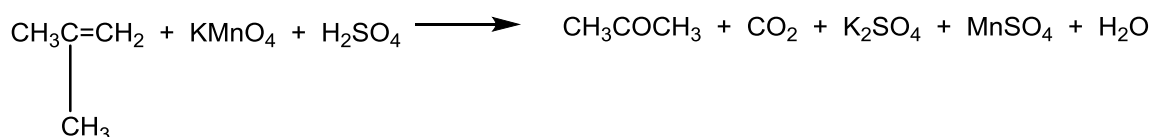
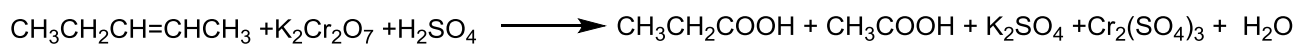
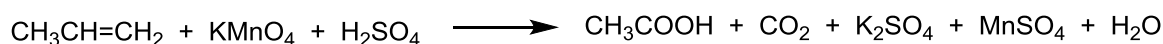
(i) Αλκένια

Τα αλκένια διασπώνται στη θέση του διπλού δεσμού. Από την οξείδωση των αλκενίων προκύπτουν καρβοξυλικά οξέα, κετόνες ή διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , ανάλογα με τη θέση του διπλού δεσμού.

Πίνακας 3.4 Προϊόντα οξειδωσης αλκενίων

$\text{RCH}=\text{CHR}'$ $\begin{array}{c} \text{KMnO}_4 \text{ ή } \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \downarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{COOH}$ <p>οξύ + οξύ</p>	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{R}'' \\ \quad \\ \text{RC}=\text{CR}''' \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{KMnO}_4 \text{ ή } \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \downarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{RCOR}' + \text{R}''\text{COR}'''$ <p>κετόνη + κετόνη</p>
$\text{RCH}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{KMnO}_4 \text{ ή } \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \downarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{RCOOH} + \text{CO}_2$ <p>οξύ + διοξειδίο του άνθρακα</p>	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RC}=\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{KMnO}_4 \text{ ή } \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \downarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{RCOR}' + \text{CO}_2$ <p>κετόνη + διοξειδίο του άνθρακα</p>

Παραδείγματα εμπέδωσης

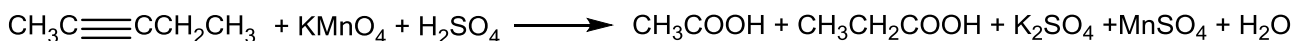
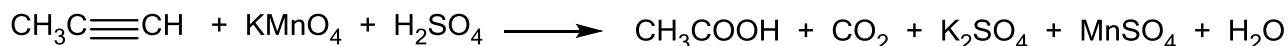
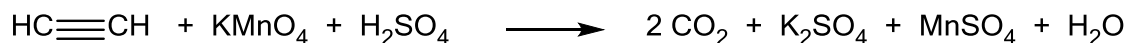


(ii) Αλκίνια

Τα αλκίνια διασπώνται στη θέση του τριπλού δεσμού. Από την οξειδωση των αλκινίων προκύπτουν καρβοξυλικά οξέα ή διοξειδίο του άνθρακα CO_2 .

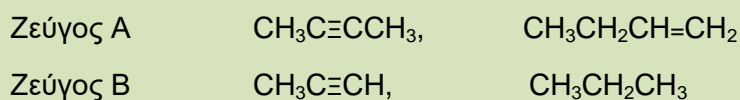


Παραδείγματα εμπέδωσης



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τα οργανικά προϊόντα, τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση των αλκινίων βουτ-1-ίνιο και βουτ-2-ίνιο με οξινισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου.
2. Να εισηγηθείτε τρόπο διάκρισης μεταξύ των ενώσεων στα ζεύγη A και B:



3. Από την επίδραση οξινισμένου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου στο αλκένιο A, στο αλκαδιένιο B και στα αλκίνια Γ, Δ και E παράγονται αντίστοιχα τα προϊόντα:

αλκένιο A: $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COCH}_3$

αλκαδιένιο B: διοξειδίο του άνθρακα, βουτανοδικό οξύ, προπανόνη

αλκίνιο Γ: μόνο CO_2

αλκίνιο Δ: CH_3COOH και CO_2

αλκίνιο E: μόνο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων A, B, Γ, Δ και E.

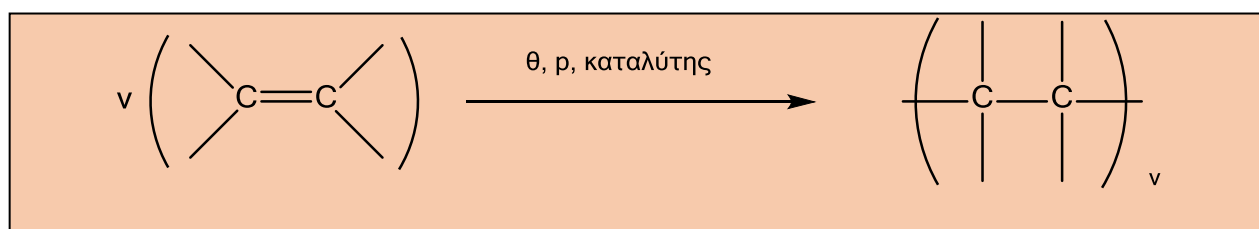
3.6.3 Αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης

Οι ενώσεις που έχουν στο μόριό τους πολλαπλό δεσμό (διπλό ή τριπλό), μπορούν να λάβουν μέρος σε αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης, δηλαδή σε συνένωση μορίων ακόρεστης ένωσης προς σχηματισμό μακρομορίου.

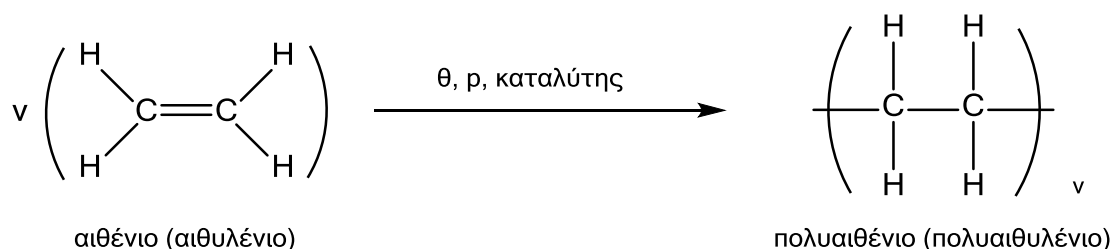
(i) Αλκένια

Κατά τον πολυμερισμό, σπάζουν οι διπλοί δεσμοί των μορίων του μονομερούς και ενώνονται μεταξύ τους κατά χιλιάδες, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μακρομορίου.

Η γενική αντίδραση πολυμερισμού είναι:



Παράδειγμα εμπέδωσης



Το πολυμερές έχει τον ίδιο εμπειρικό τύπο με το μονομερές, αλλά πολλαπλάσια μοριακή μάζα.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται ορισμένα σημαντικά πολυμερή και οι χρήσεις τους.

Πίνακας 3.5 Διάφορα πολυμερή και οι χρήσεις τους

ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΧΡΗΣΕΙΣ
Αιθένιο, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Πολυαιθένιο ή πολυθίνη	υλικά συσκευασίας τροφίμων, ηλεκτρικές μονώσεις
Προπένιο, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	πολυπροπυλίνη	σώματα μπαταριών, σωλήνες, φιάλες, χαλιά
βινυλοχλωρίδιο $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	PVC	τεχνητό δέρμα, σωλήνες, δίσκοι
Στυρόλιο, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	Πολυστυρόλιο (πολυστερίνη)	υλικά συσκευασίας, μονώσεις, αφρώδη υλικά
μεθακρυλικός μεθυλεστέρας $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	πέρσπεξ	γυαλί ασφαλείας, φακοί επαφής, οδοντοστοιχίες, σήματα τροχαίας
Τετραφθοροαιθένιο $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	τεφλόν, PTFE	αντικολλητικές επιφάνειες, μαγειρικά σκεύη, κράνη

(ii) Αλκίνια

Όταν το αιθίνιο διαβιβαστεί μέσα από διάπυρο σωλήνα ($500 - 600^\circ \text{C}$) τριμερίζεται και σχηματίζεται το βενζόλιο, το οποίο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας. Το βενζόλιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για την παρασκευή αρωματικών ενώσεων.

3.6.4 Αντιδράσεις υποκατάστασης ακετυλενικού υδρογόνου

Ακετυλενικό υδρογόνο ονομάζεται το υδρογόνο που είναι ενωμένο με ακραίο άνθρακα του τριπλού δεσμού.

Το ακετυλενικό υδρογόνο:

- ✓ χαρακτηρίζεται από ευκινησία
- ✓ εμφανίζει ασθενή όξινο χαρακτήρα
- ✓ σε κατάλληλες συνθήκες μπορεί να υποκατασταθεί από βαρέα μέταλλα π.χ. Ag⁺

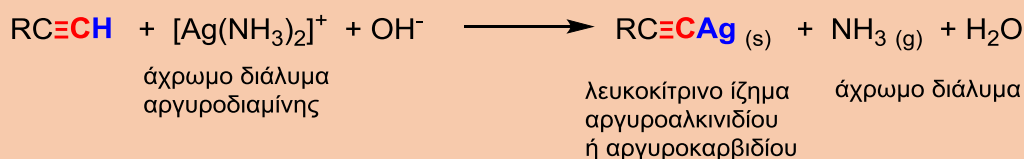
3.6.4.1 Υποκατάσταση από κατιόντα Ag⁺

Τα αλκίνια με τον τριπλό δεσμό σε θέση 1 (ακραία θέση) αντιδρούν με το αντιδραστήριο Tollens (κατιόντα αργυροδιαμίνης [Ag(NH₃)₂]⁺). Κατά την αντίδραση αυτή καταβυθίζεται λευκοκίτρινο ίζημα (αργυροαλκινίδιο ή καρβίδιο).

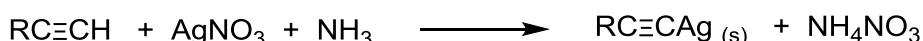
Σχηματισμός Αντιδραστηρίου Tollens



Η γενική αντίδραση είναι η ακόλουθη:

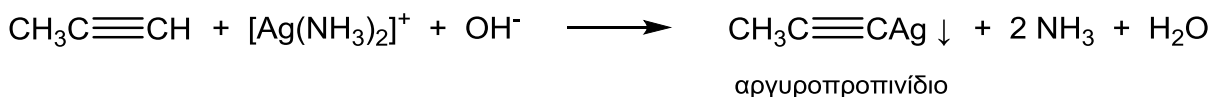
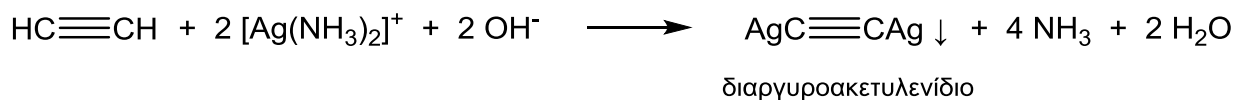


Η αντίδραση μπορεί να γραφτεί και ως:



Οι αντιδράσεις σχηματισμού των αλκινιδίων του αργύρου χρησιμοποιούνται ως αντιδράσεις επιβεβαίωσης της παρουσίας των αλκινίων με τον τριπλό δεσμό στο άκρο της ανθρακοαλυσίδας.

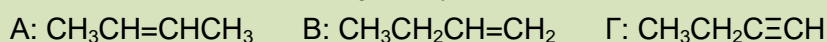
Παραδείγματα εμπέδωσης



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να εισηγηθείτε τρόπο διάκρισης του πεντ-1-ινίου από το πεντ-2-ίνιο.

2. Να εισηγηθείτε τρόπο διάκρισης μεταξύ των ενώσεων:

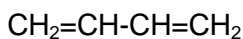


3.7 ΑΛΚΑΔΙΕΝΙΑ

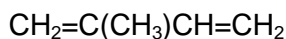
Αλκαδιένια ονομάζονται οι υδρογονάνθρακες, στο μόριο των οποίων υπάρχουν δύο διπλοί δεσμοί.

Έχουν γενικό μοριακό τύπο C_nH_{2n-2} , είναι δηλαδή, ισομερή με τα αλκίνια.

Σπουδαιότερα μέλη της σειράς είναι:



βουτ-1,3-διένιο



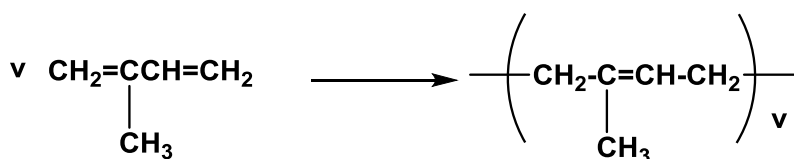
2-μεθυλοβουτ-1,3-διένιο
ή ισοπρένιο

Στη βιομηχανία των ελαστικών, με πολυμερισμό του βουτ-1,3-διενίου παράγεται το πολυβουτ-1,3-διένιο.

3.8 ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ

Τα καουτσουκόδεντρα ευδοκιμούν στις τροπικές περιοχές. Με κατάλληλο χάραγμα των κορμών των δέντρων αυτών συλλέγεται ένας γαλακτώδης χυμός, που ονομάζεται latex. Με ειδικές μεθόδους διαχωρίζεται από το latex μια ελαστική ουσία, το καουτσούκ.

Το καουτσούκ είναι ένα φυσικό πολυμερές. Το μονομερές είναι ένας ακόρεστος υδρογονάνθρακας με δύο διπλούς δεσμούς.

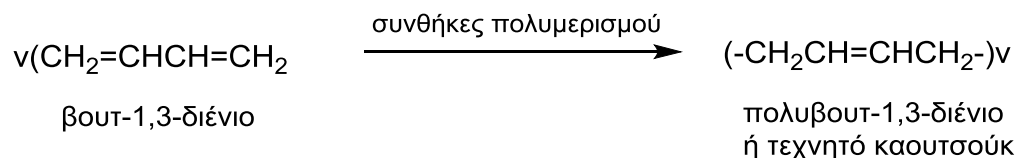


Για να βελτιωθούν οι ιδιότητες του καουτσούκ, υποβάλλεται σε ειδική κατεργασία, που λέγεται βουλκανισμός ή θείωση.

Με το βουλκανισμό, το καουτσούκ προσλαμβάνει θείο σε διάφορες ποσότητες. Μικρή ποσότητα θείου (1-10%) αυξάνει την ελαστικότητά του, ενώ μεγάλη ποσότητα θείου (30-50%) δίνει ως προϊόν τον εβονίτη, ένα σώμα με μεγάλη σκληρότητα, που χρησιμοποιείται ως μονωτικό στην ηλεκτροτεχνία.

Το καουτσούκ χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή ελαστικών. Η ανάπτυξη της βιομηχανίας των αυτοκινήτων έχει αυξήσει τη ζήτηση του καουτσούκ. Η χημική έρευνα πέτυχε την παρασκευή τεχνητού και συνθετικού καουτσούκ, με πρώτη ύλη το πετρέλαιο.

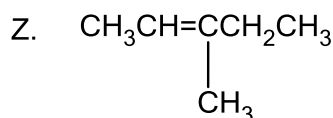
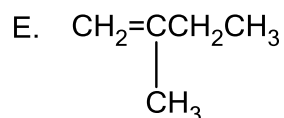
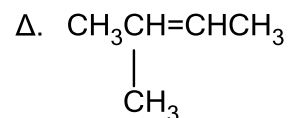
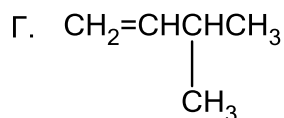
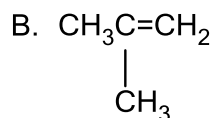
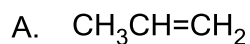
Το τεχνητό καουτσούκ έχει διαφορετική χημική σύσταση από το φυσικό καουτσούκ, αλλά έχει ανάλογες ιδιότητες, για αυτό και το υποκαθιστά στις χρήσεις του. Παρασκευάζεται από τον πολυμερισμό του βουτ-1,3-διενίου σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



Με τον πολυμερισμό του 2-μεθυλοβουτ-1,3-διενίου (ισοπρενίου) σχηματίζεται το πολυ-2-μεθυλοβουτ-1,3-διένιο ή τεχνητό (συνθετικό) καουτσούκ. Η αντίδραση πολυμερισμού είναι ανάλογη με εκείνη που πραγματοποιείται στη φύση για τον σχηματισμό του φυσικού προϊόντος. Το συνθετικό καουτσούκ έχει την ίδια χημική σύσταση με το φυσικό καουτσούκ, για αυτό και το υποκαθιστά στις χρήσεις του.

ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΑΛΚΕΝΙΑ – ΑΛΚΙΝΙΑ

1. Δίνονται πιο κάτω οι συντακτικοί τύποι των αλκενίων A έως Z:



- (α) Να ονομάσετε τα αλκένια A έως Z σύμφωνα με τους κανόνες της συστηματικής ονοματολογίας IUPAC.
- (β) (i) Να δηλώσετε ποιο από τα αλκένια A έως Z εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια cis και trans.
(ii) Να γράψετε τους τύπους των γεωμετρικών ισομερών.
- (γ) Πώς εξηγείται το γεγονός ότι στα αλκένια παρατηρείται γεωμετρική ισομέρεια, ενώ στα αλκάνια και στα αλκίνια δεν παρατηρείται;

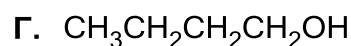
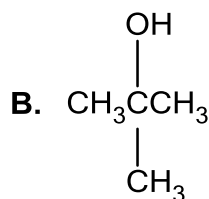
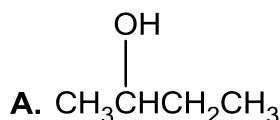
2. Δίνεται ότι 500 mL ενός αλκενίου, σε κανονικές συνθήκες, έχουν μάζα 1,25 g.

Να υπολογίσετε και να γράψετε

(α) τη μοριακή μάζα και τον μοριακό τύπο του αλκενίου

(β) τους συντακτικούς τύπους όλων των ισομερών αλκενίων, που αντιστοιχούν στον πιο πάνω μοριακό τύπο.

3. Δίνονται οι αλκοόλες A έως Γ:



Να δηλώσετε ποια αλκοόλη αφυδατώνεται πιο εύκολα και ποια πιο δύσκολα.

4. Δίνεται η πιο κάτω ορθή δήλωση.

«Κατά την προσθήκη νερού στο βουτ-1-ένιο, στις κατάλληλες συνθήκες, σχηματίζονται δύο ισομερείς ενώσεις A και B».

Να γράψετε τους στερεοχημικούς τύπους των δύο ενώσεων A και B.

5. Το 3-μεθυλοπεντ-1-ένιο υποβάλλεται σε δύο διαφορετικές διεργασίες:

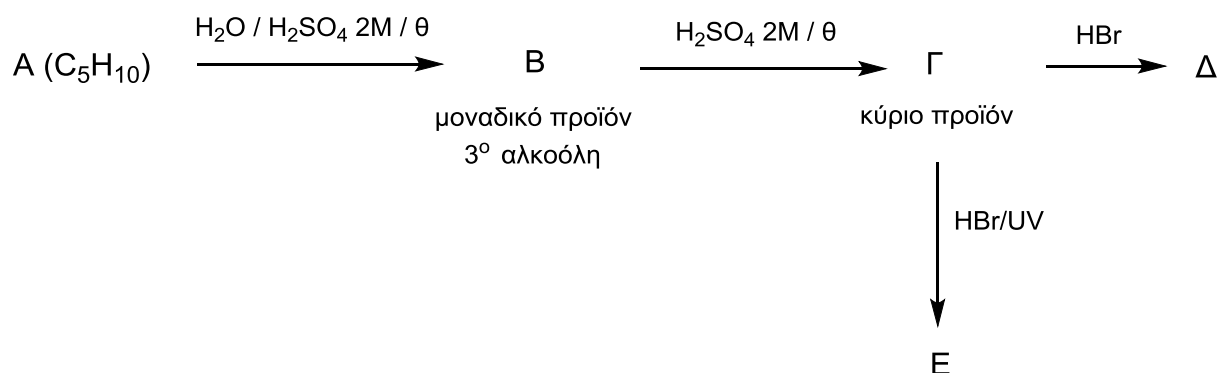
Διεργασία I. Με υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, οξεισμένο με θειικό οξύ

Διεργασία II. Με υδατικό διάλυμα διχρωμικού νατρίου, οξεισμένο με θειικό οξύ

(α) Να γράψετε τις παρατηρήσεις σας σε κάθε διεργασία.

(β) Να εξηγήσετε τις παρατηρήσεις σας.

6. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών:



(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων A έως E.

(β) Να καθορίσετε τη θερμοκρασία που απαιτείται στις συνθήκες μετατροπής της ένωσης B προς την ένωση Γ.

7. Να δείξετε διαγραμματικά, γράφοντας τα αντιδραστήρια/συνθήκες και τα οργανικά προϊόντα, πώς θα μετατρέψετε σε δυο μόνο στάδια:

(α) την αιθανόλη σε 1,2-διβρωμοαιθάνιο

(β) το 1-χλωροπροπάνιο σε αιθανικό οξύ

(γ) το βουτ-1-ένιο σε βουτ-2-ένιο

8. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκενίων A, B, Γ, αξιολογώντας τις πληροφορίες που δίνονται πιο κάτω:

(α) Το αλκένιο A με οξείδωση δίνει αιθανικό οξύ και προπανόνη.

(β) Το αλκένιο B με οξείδωση δίνει οξικό οξύ και 2-μεθυλοπροπανικό οξύ.

(γ) Το αλκένιο Γ με οξείδωση δίνει 2,2-διμεθυλοπροπανικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα.

9. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του αλκενίου Ψ, εάν είναι γνωστό ότι:

(i) με κατεργασία με υδροβρώμιο δίνει οργανικό προϊόν με μοριακή μάζα 151.

(ii) με οξεισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου δίνει διοξείδιο του άνθρακα και κετόνη.

10. Το αλκίνιο Χ, έχει σχετική μοριακή μάζα 68 και διαθέτει τριτοταγές άτομο άνθρακα.

Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του υδρογονάνθρακα, αξιοποιώντας τις πληροφορίες που δίνονται.

11. Δίνεται ότι 0,294 g ενός αλκενίου Χ αντιδρούν πλήρως με 0,56 g βρωμίου. Οξειδωση του αλκενίου δίνει μόνο το οξύ Ψ.

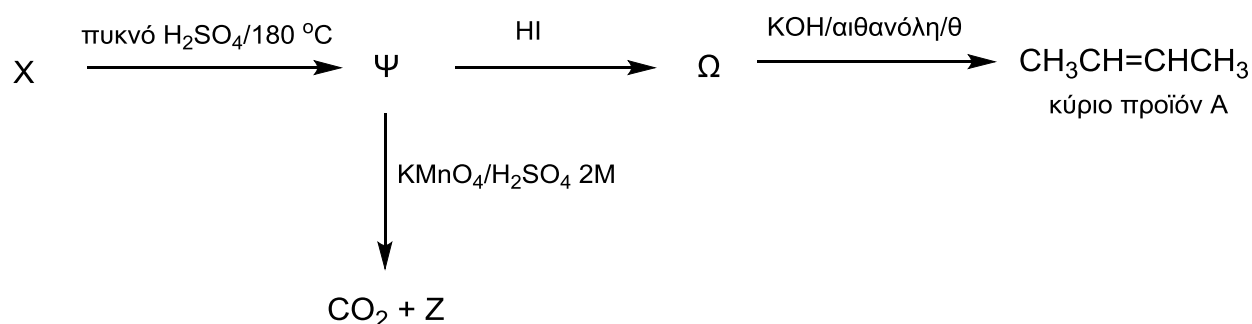
Να υπολογίσετε:

(α) τη μοριακή μάζα του αλκενίου.

(β) τον μοριακό και τον συντακτικό τύπο του αλκενίου.

(γ) τον όγκο διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, NaOH 0,1 M που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση 0,74 g του οξέος Ψ.

12. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών:



Δίνεται η πληροφορία ότι οι οργανικές ενώσεις Α και Ψ είναι ισομερείς.

(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Χ, Ψ, Ζ και Ω.

(β) Να ονομάσετε την κάθε αντίδραση μετατροπής.

13. Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται τα σημεία ζέσεως και τα σημεία τήξεως τριών αλκινίων Α, Β και Γ, τα οποία έχουν ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα και φέρουν ακετυλενικό υδρογόνο.

Αλκίνιο	σ.τ. °C	σ.ζ. °C
A	-90	39
B	-101,5	-23
Γ	-122,5	8

(α) Να προσδιορίσετε τη φυσική κατάσταση των αλκινίων Α, Β και Γ στις συνηθισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (P=1 atm, θ=22° C).

(β) (i) Να δηλώσετε ποιο αλκίνιο έχει τη μεγαλύτερη ανθρακοαλυσίδα.

(ii) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

(γ) Να γράψετε μεταξύ ποιων τιμών θερμοκρασίας το αλκίνιο Γ είναι υγρό.

14. Να γράψετε τις χημικές αντιδράσεις του προπινίου:

(α) με Br_2/CCl_4

(δ) με $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$

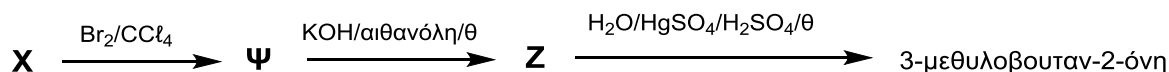
(β) με HI

(ε) με H_2/Ni

(γ) με $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M

(στ) με $\text{H}_2\text{O}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M/θ

15. Δίνεται το διάγραμμα μετατροπών του υδρογονάνθρακα X σε 3-μεθυλοβουταν-2-όνη.



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων X, Ψ και Z.

16. (α) Να σχεδιάσετε μία απλή συσκευή, με την οποία μπορείτε να παρασκευάσετε και να συλλέξετε καθαρό ακετυλένιο από ανθρακασβέστιο.

(β) (i) Να περιγράψετε τη διαδικασία παρασκευής και συλλογής του ακετυλενίου.

(ii) Να γράψετε τις παρατηρήσεις σας και τα συμπεράσματά σας κατά τη διάρκεια του πειράματος.

(γ) Να γράψετε τι θα παρατηρήσετε, εάν στο δοχείο της αντίδρασης προσθέσετε σταγόνες άχρωμης φαινολοφθαλεΐνης.

(δ) Να γράψετε τι θα παρατηρήσετε εάν διοχετεύσετε το ακετυλένιο:

(i) σε βρωμιούχο νερό

(ii) σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, οξιμισμένο με θειικό οξύ

(iii) σε αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου

(ε) Να γράψετε τις χημικές αντιδράσεις στα σημεία δ(ii) και δ(iii).

(στ) Να δηλώσετε:

(i) πώς καίγεται το ακετυλένιο στον ατμοσφαιρικό αέρα.

(ii) γιατί η ανάφλεξη του ακετυλενίου πρέπει να πραγματοποιείται με προσοχή.

(ζ) Να γράψετε τι είναι η οξυακετυλενική φλόγα και για ποιο σκοπό χρησιμοποιείται.

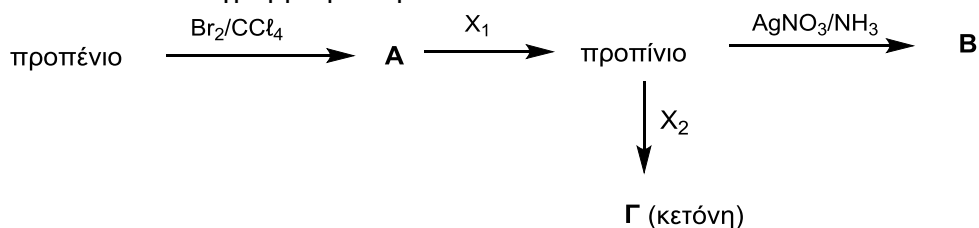
17. Σε μια φιάλη, στην οποία περιέχεται ένα υγρό, το όνομα πάνω στην ετικέτα έχει μουντζουρωθεί και φαίνονται μόνο τα ακόλουθα:

EΞ-1-*NIO

(α) Να δηλώσετε ονόματα οργανικών ενώσεων, τα οποία πιθανό να ήταν γραμμένα στην ετικέτα.

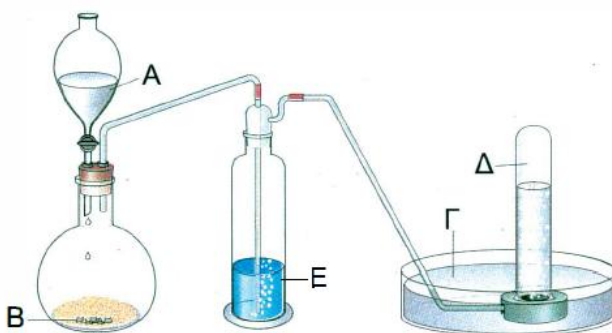
(β) Να περιγράψετε ένα απλό πείραμα, με το οποίο μπορείτε να εξακριβώσετε ποιο είναι το περιεχόμενο του δοχείου. Στην απάντησή σας να αναφέρετε την παρατήρηση, στην οποία θα στηρίξετε το συμπέρασμά σας και να γράψετε τη σχετική χημική εξίσωση.

18. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών:



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ, καθώς και τα αντιδραστήρια/συνθήκες (X_1) και (X_2).

19. Η πιο κάτω συσκευή χρησιμοποιείται για την παρασκευή του υδρογονάνθρακα Δ στο εργαστήριο:



Δίνονται επίσης οι πληροφορίες για τον υδρογονάνθρακα Δ:

- I. καίγεται στον αέρα με αιθαλίζουσα φλόγα.
- II. αντιδρά με $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ και δίνει λευκοκίτρινο ίζημα.
- III. μπορεί σε ένα στάδιο να μετατραπεί σε μια αλδεΐδη.

- (α) Να γράψετε τους χημικούς τύπους και τα ονόματα των ουσιών που συμβολίζονται με τα γράμματα Α, Β, Γ, Δ και Ε.
- (β) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ της ένωσης Α και της ένωσης Β.
- (γ) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης της ένωσης Δ με $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
- (δ) Να δηλώσετε σε ποια φυσική ιδιότητα της ένωσης Δ στηρίζεται ο τρόπος συλλογής της.
- (ε) Να εξηγήσετε:
 - (i) γιατί η ροή της χημικής ένωσης Α ρυθμίζεται, έτσι ώστε η προσθήκη να γίνεται κατά σταγόνες,
 - (ii) τον ρόλο της χημικής ένωσης Ε.

20. Δίνονται τα ακόλουθα αλκίνια:



(α) (i) Να δηλώσετε ποιο από τα αλκίνια Α έως Δ δίνει με προσθήκη νερού δυο προϊόντα.

(ii) Να γράψετε τη χημική εξίσωση και τις συνθήκες της προσθήκης νερού στο αλκίνιο αυτό.

(β) Να γράψετε τη χημική εξίσωση μιας αντίδρασης παρασκευής του αλκινίου Α.

(γ) Να περιγράψετε μέθοδο διάκριση του αλκινίου Β από το αλκίνιο Δ. Στην απάντησή σας να αναφέρετε το αντιδραστήριο που θα χρησιμοποιήσετε, την παρατήρηση βάση της οποίας θα γίνει η διάκριση, καθώς και τη σχετική χημική αντίδραση.

21. Να δείξετε διαγραμματικά πως μπορούν να πραγματοποιηθούν οι πιο κάτω μετατροπές, χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια/συνθήκες και καταγράφοντας τους συντακτικούς τύπους των ενδιάμεσων κύριων οργανικών ενώσεων.

(α) το ανθρακασβέστιο σε 1,1-διβρωμοαιθάνιο

(β) το 2,3-διχλωροβουτάνιο σε 2,2-διχλωροβουτάνιο

22. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκινίων Α, Β και Γ από τις ακόλουθες πληροφορίες:

(α) Ποσότητα 1,35 g του αλκινίου Α καταλαμβάνει όγκο ίσο με 0,56 L σε κανονικές συνθήκες. Με οξείδωση με οξινισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, το αλκίνιο Α δίνει ανάμεσα στα προϊόντα και διοξείδιο του άνθρακα.

(β) Το αλκίνιο Β περιέχει 90% κ.μ. άνθρακα.

(γ) Το αλκίνιο Γ με οξείδωση δίνει ως μοναδικό προϊόν, ένα μονοκαρβοξυλικό οξύ, που περιέχει 43,25% κ.μ. οξυγόνο.

23. Ποσότητα 2,6 g ατμών αιθινίου, διαβιβάζονται σε Κ.Σ., σε 200 mL διαλύματος Br_2/CCl_4 περιεκτικότητας 24 % κ.ό.

(α) (i) Να διερευνήσετε εάν θα αποχρωματιστεί το διάλυμα του Br_2 .

(ii) Εάν το διάλυμα δεν αποχρωματίζεται, να υπολογίσετε την ποσότητα σε g του αιθινίου, η οποία απαιτείται για να αποχρωματιστεί το διάλυμα του Br_2/CCl_4 .

(β) Να υπολογίσετε την ποσότητα του ορυκτού ανθρακασβεστίου καθαρότητας 80 % κ.μ. που απαιτείται για την παρασκευή των 2,6 g αιθινίου.

(γ) Να εξηγήσετε την πιο κάτω ορθή δήλωση:

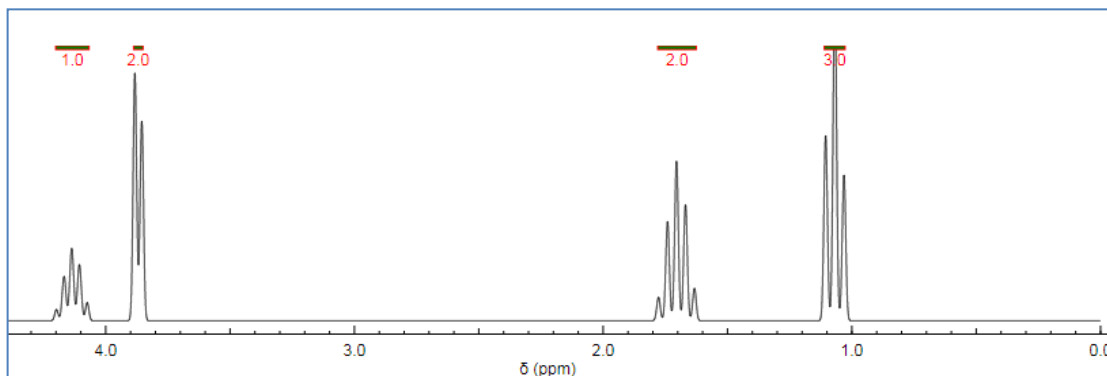
«Οι άνθρακες στο αιθίνιο συνδέονται μεταξύ τους με ένα σ-δεσμό και δύο π-δεσμούς».

24. Η άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση A, με μοριακό τύπο $C_4H_8Br_2$, μετατρέπεται στις κατάλληλες συνθήκες στην ακόρεστη οργανική ένωση B.

Δείγμα της ένωσης A, μετά από κατάλληλη προετοιμασία, υποβλήθηκε σε φασματοσκοπική ανάλυση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και έδωσε το πιο κάτω φάσμα 1H -NMR.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης 1H -NMR της ένωσης A

Ο αριθμός πάνω από τις κορυφές αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων της ένωσης A.



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων A και B, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

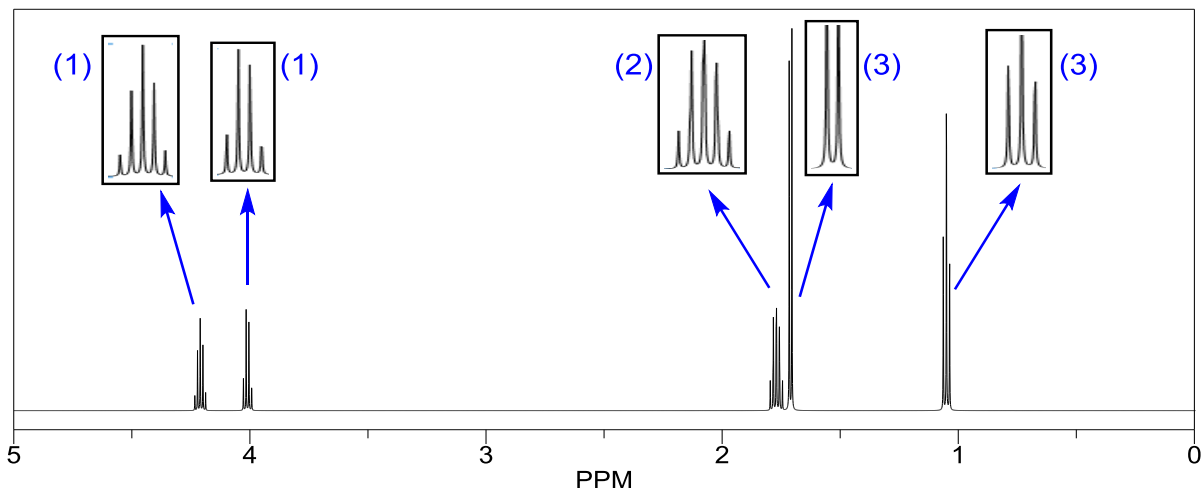
25. Για ένα μίγμα τριών αέριων υδρογονανθράκων A, B και Γ, δίνονται οι ακόλουθες πληροφορίες:
- Οι τρεις υδρογονάνθρακες βρίσκονται στο μίγμα σε ισομοριακή αναλογία.
 - Οι τρεις υδρογονάνθρακες ανήκουν σε διαφορετικές ομόλογες σειρές.
 - Το μίγμα των τριών υδρογονανθράκων αρχικά διαβιβάζεται σε αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου και δίνει ίζημα μάζας 1,47 g.
 - Το μίγμα που περισσεύει διαβιβάζεται σε διάλυμα Br_2/CCl_4 , οπότε σχηματίζονται 0,01 mol υγρής ένωσης με $M_r = 216$, η οποία έχει το χαμηλότερο σημείο ζέσεως από τα ισομερή της.
 - Ο υδρογονάνθρακας που περισσεύει ζυγίζει 0,3 g.

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των υδρογονανθράκων A, B και Γ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

26. Άκυκλος ακόρεστος υδρογονάνθρακας X, με μοριακό τύπο C_5H_{10} αντιδρά με διάλυμα Br_2 , στις κατάλληλες συνθήκες, σχηματίζοντας το οργανικό προϊόν Φ. Το οργανικό προϊόν Φ υπόκειται σε φασματοσκοπική ανάλυση ^1H-NMR , του οποίου το φάσμα υψηλής ανάλυσης δίνεται πιο κάτω:

Φάσμα ^1H-NMR της ένωσης Φ

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



(α) Να γράψετε, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

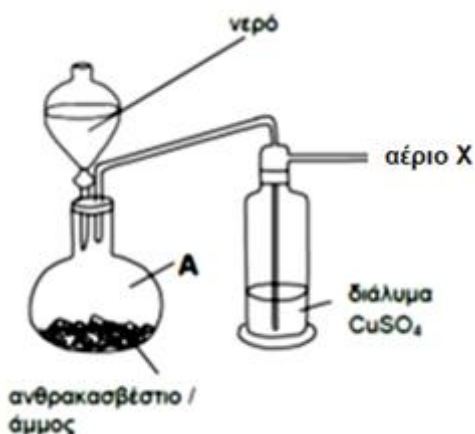
- (i) τον συντακτικό τύπο του υδρογονάνθρακα X.
- (ii) την αντίδραση παρασκευής του οργανικού προϊόντος Φ.

(β) (i) Να γράψετε τη χημική αντίδραση της ένωσης X με το HCl .

(ii) Να ονομάσετε τον μηχανισμό που πραγματοποιείται.

(iii) Να καταγράψετε τον μηχανισμό που εισηγείστε, χρησιμοποιώντας όλους τους απαραίτητους συντακτικούς τύπους και συμβολισμούς.

27. Δίνεται πιο κάτω το σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης παρασκευής του αερίου Χ, με πρώτη ύλη το ανθρακασβέστιο.



Το ανθρακασβέστιο που παράγεται βιομηχανικά είναι συνήθως ακάθαρμο και περιέχει διάφορες ξένες προσμίξεις. Για τον υπολογισμό της εκατοστιαίας (%) περιεκτικότητας σε προσμίξεις του ανθρακασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε στην πιο πάνω διάταξη, δίνονται οι ακόλουθες πληροφορίες:

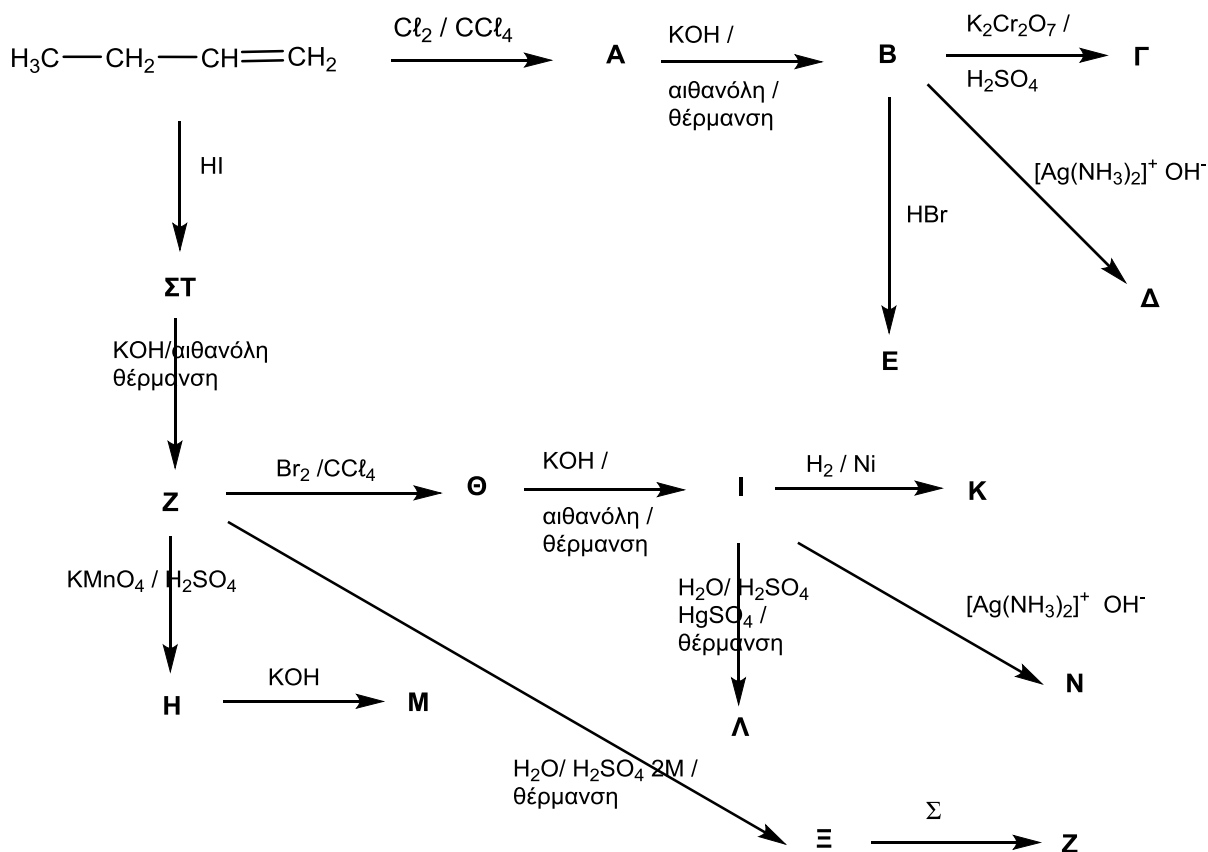
Δείγμα 21,5 g του βιομηχανικού ανθρακασβεστίου υδρολύεται πλήρως σε κατάλληλη συσκευή και ελευθερώνονται 6,048 L αερίου Χ.

Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται έχει απόδοση 100%.

- (α) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης, η οποία πραγματοποιείται στη σφαιρική φιάλη Α.
- (β) Να υπολογίσετε την εκατοστιαία (%) περιεκτικότητα σε προσμίξεις του βιομηχανικού ανθρακασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε.
- (γ) Να αναφέρετε εάν η δήλωση που ακολουθεί είναι ορθή ή λανθασμένη και να εξηγήσετε την απάντησή σας.

«Κατά την παρασκευή αιθινίου από ανθρακασβέστιο στην πλυντρίδα αερίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί υδατικό διάλυμα AgNO_3 , όχι όμως υδατικό διάλυμα NaNO_3 ».

28. Δίνεται το διάγραμμα μετατροπών του βουτ-1-ενίου.



(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα των ενώσεων Α έως Ξ, καθώς επίσης και τα αντιδραστήρια – συνθήκες Σ.

Εάν κάποια αντίδραση δεν πραγματοποιείται να δηλώσετε (X) στο αντίστοιχο προϊόν.

(β) (i) Να δηλώσετε ποια/ες από τις οργανικές ενώσεις Α έως Ξ, εμφανίζει/ουν στερεοϊσομέρεια.

(ii) Να σχεδιάσετε, για την κάθε περίπτωση, τις στερεοϊσομερείς μορφές.

(γ) Να γράψετε τι θα παρατηρήσετε από τη μετατροπή:

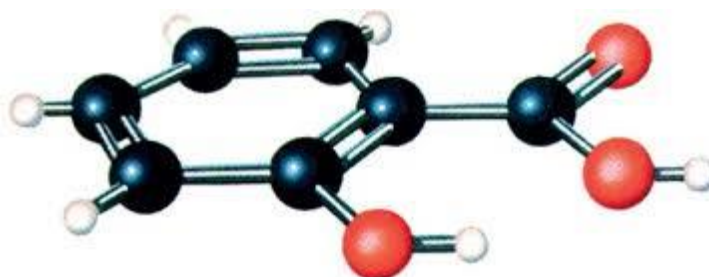
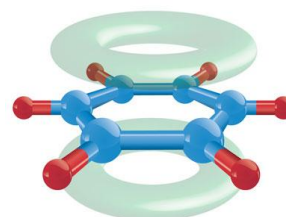
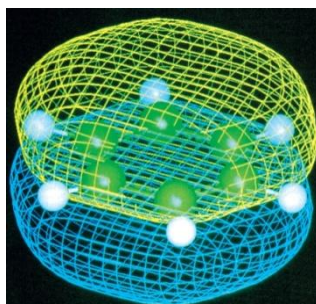
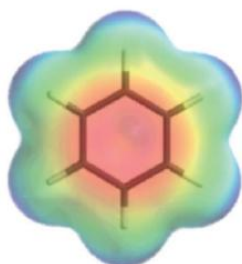
(i) της ένωσης Β στην ένωση Δ

(ii) της ένωσης Β στην ένωση Γ

(iii) της ένωσης Ζ στην ένωση Η

(iv) της ένωσης Ζ στην ένωση Θ

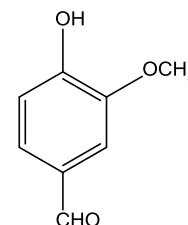
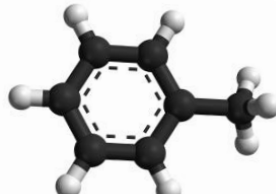
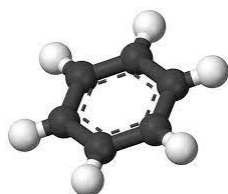
- 4.1 Αρωματικές ενώσεις
 - 4.2 Δομή του βενζολίου
 - 4.3 Ταξινόμηση των αρωματικών υδρογονανθράκων
 - 4.4 Ονοματολογία
 - 4.5 Βενζόλιο
 - 4.6 Παράγωγα του βενζολίου
 - 4.7 Μεθυλοβενζόλιο (Τολουόλιο)
 - 4.8 Μερικά παραδείγματα άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων
 - 4.9 Φασματοσκοπία IR και $^1\text{H-NMR}$ στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες
 - 4.10 Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση του αρωματικού (βενζολικού) πυρήνα
- Γενικές Ασκήσεις



4.1 ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Αρωματικές ενώσεις ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους τουλάχιστον ένα βενζολικό πυρήνα (δακτύλιο).

Το απλούστερο και πιο σημαντικό μέλος των αρωματικών ενώσεων είναι το βενζόλιο με Μ.Τ. C_6H_6 . Στις αρωματικές ενώσεις, εκτός από το βενζόλιο, περιλαμβάνονται όλες οι ενώσεις που έχουν ένα τουλάχιστον βενζολικό δακτύλιο.



βανιλίνη
(άρωμα βανίλιας)

Το όνομα «αρωματικές» χρησιμοποιήθηκε επειδή οι πρώτες ενώσεις που ανακαλύφθηκαν είχαν ευχάριστη οσμή (άρωμα). Σήμερα είναι γνωστό ότι οι περισσότερες αρωματικές ενώσεις είναι δύσσομες καθώς επίσης ότι οι ατμοί πολλών από αυτές παρουσιάζουν τοξικότητα. Ο όρος «αρωματικές» διατηρήθηκε για να διακρίνονται οι ενώσεις αυτές από τις υπόλοιπες οργανικές ενώσεις.

4.2 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

4.2.1 Ιστορική αναδρομή

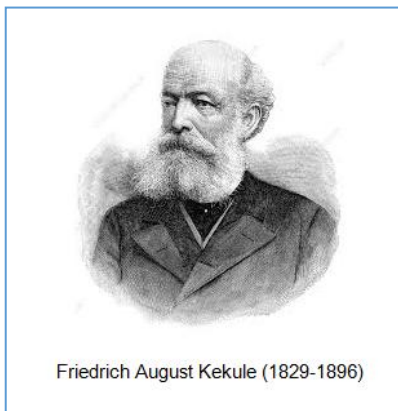
Το βενζόλιο είναι η απλούστερη αρωματική ένωση.

Ανακαλύφθηκε από τον Faraday το 1825 και απομονώθηκε από τον Hofmann το 1845.

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του βενζολίου, καθώς και ο προσδιορισμός της μοριακής του μάζας, έδειξαν ότι ο μοριακός του τύπος είναι C_6H_6 .

Η δομή του μορίου του βενζολίου απασχόλησε για πολλά χρόνια τους χημικούς, διότι κανένας από τους άκυκλους συντακτικούς τύπους που προτεινόταν, δεν ανταποκρινόταν στις ιδιότητες του βενζολίου.

Το 1865, ο Γερμανός επιστήμονας Friedrich August Kekulé πρότεινε μια κυκλική δομή, στην οποία τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στις κορυφές ενός κανονικού εξαγώνου και σχηματίζουν μεταξύ τους εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς.



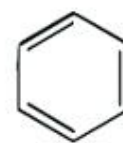
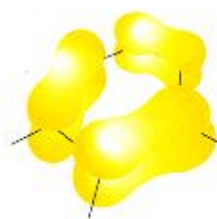
Friedrich August Kekule (1829-1896)

«Αφήστε μας να μάθουμε να ονειρευόμαστε Κύριε, αλλά αφήστε μας να προλάβουμε να δημοσιεύσουμε τα όνειρά μας πριν η ρεαλιστική νόηση τα ερμηνεύσει». Kekulé

Το όνειρο του Kekulé

«Τα άτομα στριφογύριζαν μπροστά στα μάτια μου. Αυτή τη φορά οι μικρότερες ομάδες ήταν στο βάθος. Το μυαλό μου, που είχε γίνει πιο οξυδερκές από επαναλαμβανόμενα οράματα τέτοιου είδους, μπορούσε τώρα να διακρίνει μεγαλύτερες δομές πιο πολύπλοκης κατασκευής, μακρές σειρές, μερικές φορές πολύ κοντά η μια στην άλλη, όλες να στριφογυρίζουν και να περιπλέκονται σαν σε φιδίσιο σχηματισμό.

Αλλά κοίτα! Τι ήταν αυτό; Ένα από τα φίδια είχε αρπάξει την ουρά του και η μορφή στριφογύριζε κοροϊδευτικά μπροστά στα μάτια μου. Σαν να με κτύπησε η λάμψη του κεραυνού, ξύπνησα!»



κυκλοεξα-1,3,5-τριένιο
τύπος του Kekulé

Η δομή που πρότεινε ο Kekulé ανταποκρίνεται σε κάποια χαρακτηριστικά του βενζολίου:

- τα άτομα του άνθρακα έχουν σθένος τέσσερα (4),
- όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και του υδρογόνου έχουν την ίδια ενέργεια,
- δίνει μόνο ένα μονοπαράγωγο του τύπου C_6H_5A .

4.2.1.1 Αδυναμίες της δομής Kekulé

Ωστόσο, η δομή Kekulé δεν μπορούσε να εξηγήσει ικανοποιητικά τα χαρακτηριστικά του μορίου του βενζολίου.

(α) Το βενζόλιο δεν δίνει τις χαρακτηριστικές χημικές αντιδράσεις των ακόρεστων ενώσεων στις ίδιες συνθήκες, όπως θα αναμενόταν από μια ένωση με τρεις εντοπισμένους διπλούς δεσμούς.

Πίνακας 4.1 Παρατηρήσεις αντιδράσεων βενζολίου και κυκλοεξα-1,3,5-τριενίου

Αντιδραστήριο	Παρατήρηση	
	Κυκλοεξα-1,3,5-τριένιο	Βενζόλιο
$KMnO_4/H_2SO_4$	Το ιώδες διάλυμα αποχρωματίζεται	Καμία μεταβολή
Br_2/H_2O	Το πορτοκαλί διάλυμα αποχρωματίζεται	Καμία μεταβολή

(β) Από τον τύπο του Kekulé αναμένεται ότι οι τρεις δεσμοί θα έχουν το μήκος του απλού δεσμού, 154 pm και οι άλλοι τρεις το μήκος του διπλού δεσμού, 134 pm. Εντούτοις, όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα στο βενζόλιο έχουν το ίδιο μήκος, ίσο με 140 pm, καθώς επίσης και την ίδια ενέργεια δεσμού.

Πίνακας 4.2 Σύγκριση μήκους δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο, στα αλκάνια και στα αλκένια

Ομόλογη σειρά	Μήκος δεσμού
Αλκάνια, C – C	154 pm
Αλκένια, C = C	134 pm
Βενζόλιο	140 pm

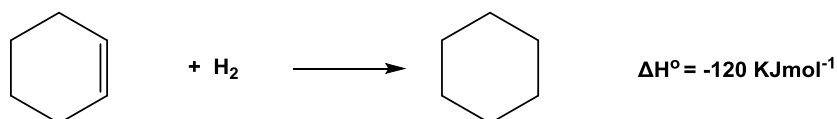
(γ) Το βενζόλιο έχει μόνο ένα διπαράγωγο με τους υποκατάστατες σε γειτονικά άτομα άνθρακα (1,2-διπαράγωγο), ενώ με τη δομή του Kekulé θα αναμένεται να έχει δύο.



(δ) Το βενζόλιο έχει μικρότερη ενέργεια υδρογόνωσης από την αναμενόμενη ενέργεια υδρογόνωσης του κυκλοεξα-1,3,5-τριενίου. Αυτό δείχνει ότι η πραγματική δομή του βενζολίου είναι σταθερότερη από την προτεινόμενη δομή Kekulé.

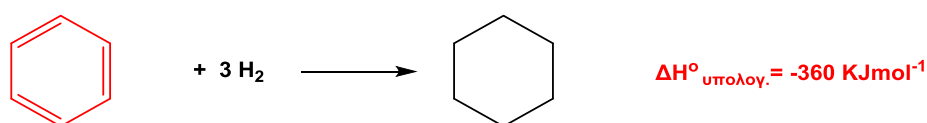
Η πιο πάνω δήλωση, μπορεί να αποδειχθεί, εάν συγκριθεί η πειραματική τιμή της ενέργειας υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου, με την υποθετική τιμή ενέργειας υδρογόνωσης του βενζολίου και την πειραματική τιμή ενέργειας υδρογόνωσης του βενζολίου, όπως φαίνονται στις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν.

(i) Μεταβολή ενθαλπίας κατά την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου



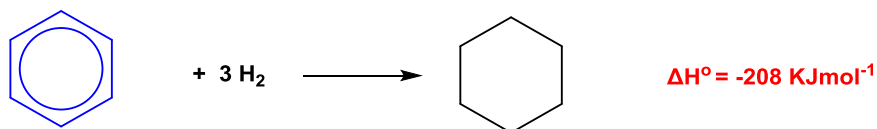
(ii) Μεταβολή ενθαλπίας κατά την υδρογόνωση του υποθετικού βενζολίου Kekulé (κυκλοεξα-1,3,5-τριενίου).

Η αναμενόμενη τιμή της ενέργειας για την πλήρη υδρογόνωση κυκλικής ένωσης με τρεις διπλούς δεσμούς υπολογίζεται να είναι τριπλάσια από αυτή του κυκλοεξενίου.

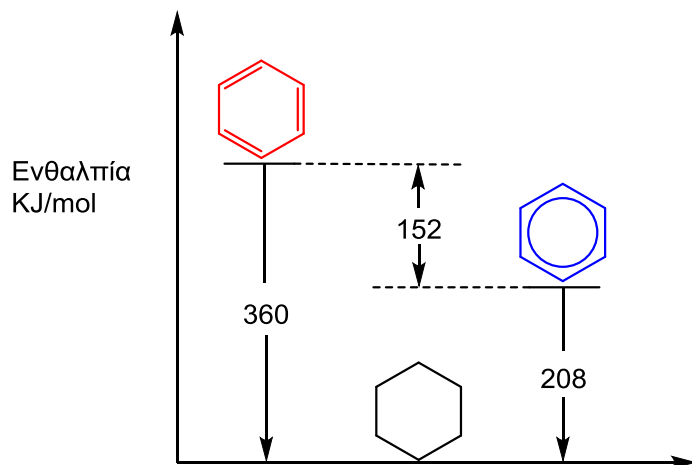


(iii) Μεταβολή ενθαλπίας κατά την υδρογόνωση του βενζολίου.

Η πειραματική τιμή της υδρογόνωσης του βενζολίου, όπως μετρήθηκε, έχει αριθμητική τιμή ίση με $-208 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Συνοψίζοντας τα πιο πάνω σε ενεργειακό διάγραμμα (Σχ.4.1), διαφαίνεται ότι το βενζόλιο βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα σε σχέση με την προτεινόμενη από τον Kekulé δομή (κυκλοεξα-1,3,5-τριένιο). Έτσι εξηγείται και θερμοδυναμικά η σταθερότητα του βενζολίου, έναντι της δομής Kekulé.

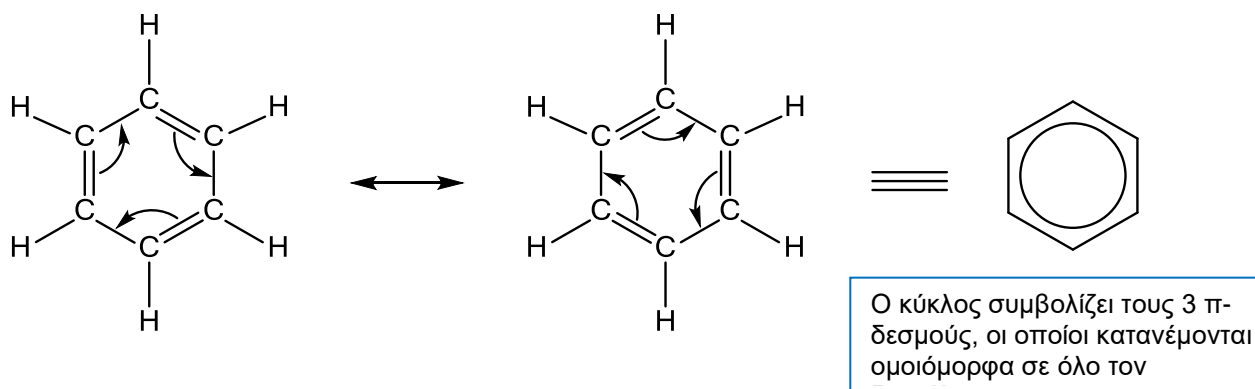


Σχήμα 4.1 Ενεργειακό διάγραμμα βενζολίου και κυκλοεξα-1,3,5-τριένιου

4.2.2 Σύγχρονες αντιλήψεις για τη δομή του βενζολίου

Σύμφωνα με τις σύγχρονες αντιλήψεις για τη δομή του βενζολίου, τα άτομα του άνθρακα στον βενζολικό δακτύλιο βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν κανονικό εξάγωνο. Ενώνονται μεταξύ τους με απλούς δεσμούς και ταυτόχρονα υπάρχουν τρεις διπλοί δεσμοί (π ηλεκτρόνια), οι οποίοι δεν είναι εντοπισμένοι, λόγω του ότι τα π ηλεκτρόνια του κάθε άνθρακα, κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλο τον δακτύλιο.

Οι σύγχρονες θεωρίες για τη δομή του μορίου του βενζολίου αναφέρονται σε υβρίδιο συντονισμού, το οποίο περιγράφεται με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (Σχ.4.2).

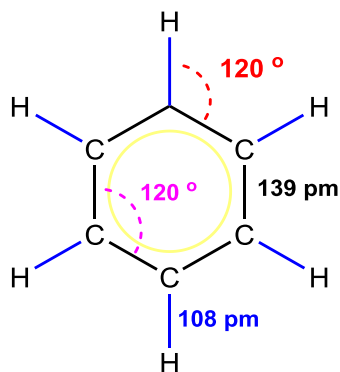


Σχήμα 4.2 Δομές συντονισμού του βενζολίου

4.2.2.1 Θεωρία των μοριακών τροχιακών

Η δομή του βενζολίου (Σχ. 4.3), όπως εξηγείται με τις σύγχρονες θεωρίες, περιλαμβάνει όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου στο ίδιο επίπεδο. Επίσης, όλοι οι δεσμοί άνθρακα – άνθρακα είναι ισοδύναμοι, με μήκος ενδιάμεσο του απλού και του διπλού δεσμού άνθρακα – άνθρακα, όπως προτάθηκε αρχικά από τον Kekule.

Συγκεκριμένα, όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα έχουν μήκος 139 pm και όλοι οι δεσμοί άνθρακα – υδρογόνου έχουν μήκος 108 pm.



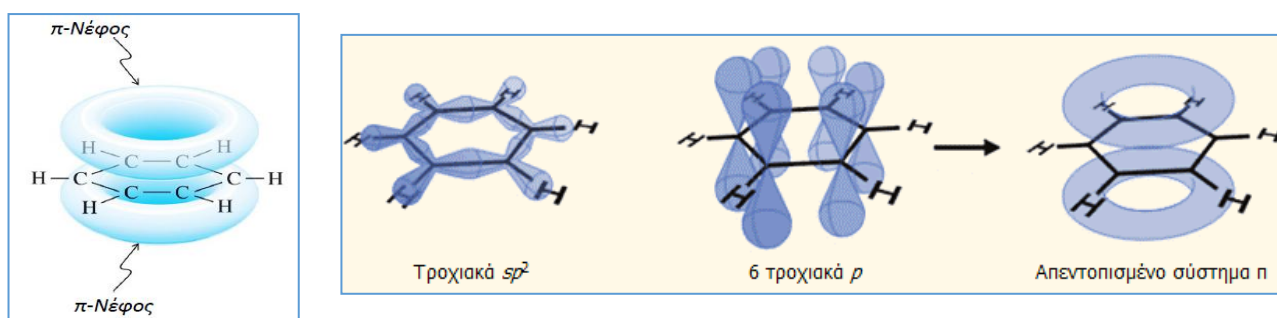
Σχήμα 4.3 Δομή του βενζολίου

Σύμφωνα με τη Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών, κάθε άτομο άνθρακα στον αρωματικό δακτύλιο εμφανίζεται με sp^2 υβριδισμό. Τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του κάθε άνθρακα σχηματίζουν τρεις σ -δεσμούς σε επίπεδη τριγωνική διάταξη. Συγκεκριμένα σχηματίζουν δύο σ -δεσμούς με δύο γειτονικά άτομα άνθρακα και ένα σ -δεσμό με ένα άτομο υδρογόνου. Η προσέγγιση αυτή τεκμηριώνει επίσης την τιμή των γωνιών στο βενζόλιο η οποία είναι 120° .

Επιπρόσθετα, κάθε άτομο άνθρακα στο βενζόλιο έχει ένα ατομικό τροχιακό p , δηλαδή υπάρχουν συνολικά έξι p τροχιακά, παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα στον επίπεδο δακτύλιο. Σε κάθε p τροχιακό υπάρχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο.

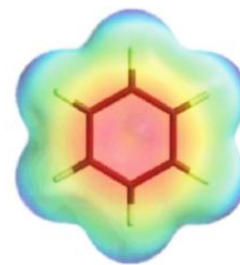
Τα έξι p τροχιακά, λόγω της παράλληλης μεταξύ τους διεύθεσης, επικαλύπτονται πλευρικά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός συνεχούς δεσμικού μοριακού π -τροχιακού. Το π μοριακό τροχιακό, σε αντίθεση με τα αλκένια, δεν περιορίζεται μεταξύ συγκεκριμένων ατόμων άνθρακα (εντοπισμένο), αλλά εκτείνεται σε όλο το μόριο, με τη μορφή δύο δακτυλίων (μη εντοπισμένο νέφος) πάνω και κάτω από το επίπεδο των έξι ατόμων άνθρακα.

Με την δομή αυτή, η π ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βενζολίου κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο τον αρωματικό δακτύλιο (Σχ.4.4), έχοντας ως αποτέλεσμα τη χημική σταθερότητα και την απόκλιση του από τις αναμενόμενες ιδιότητες των αλκανίων και αλκενίων, όπως αυτές καθορίζονται από την προτεινόμενη δομή Kekule.



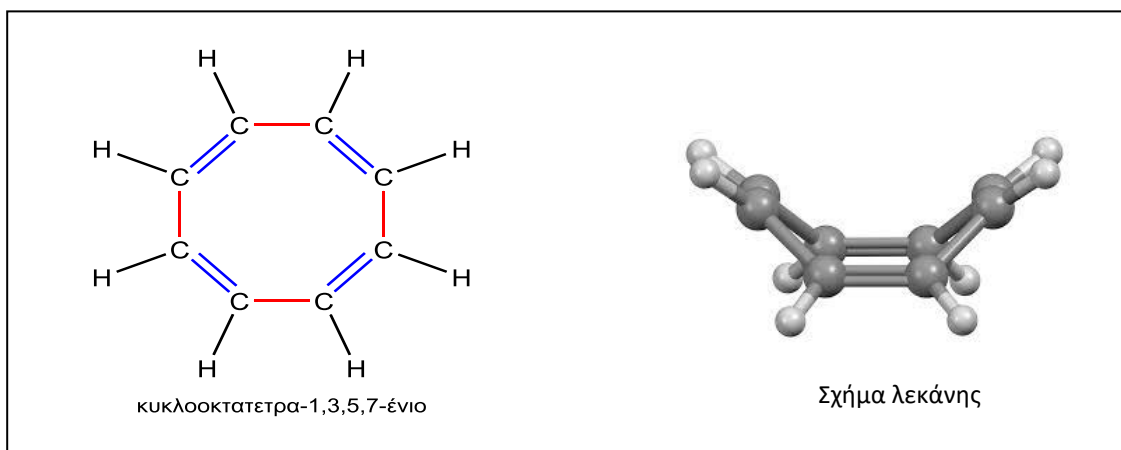
Σχήμα 4.4 Απεικόνιση δομής βενζολίου

Η δομή αυτή εξηγεί την ισοδυναμία μεταξύ των έξι δεσμών των ατόμων του άνθρακα, καθώς και την ιδιαίτερη ενεργειακή σταθερότητα του μορίου.



Ο βενζολικός δακτύλιος λόγω του π-νέφους είναι σχετικά πλούσιος σε ηλεκτρόνια και υπάρχει ίση κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα έξι άτομα άνθρακα. Επειδή τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν σε σχετικά μεγάλο χώρο, οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους μειώνονται και έτσι αυξάνεται η σταθερότητα του μορίου.

Η ιδιαιτερότητα του βενζολίου μπορεί να επιβεβαιωθεί, εάν συγκρίνουμε τη δομή του με άλλα μόρια με τα οποία εμφανίζει κάποιες ομοιότητες. Τέτοιο μόριο είναι το κυκλοεξατετρα-1,3,5,7-ένιο (Σχ. 4.5). Το μόριο του κυκλοεξατετρα-1,3,5,7-ενίου δεν είναι επίπεδο (έχει μορφή λεκάνης) αν και ο υβριδισμός των ανθράκων είναι sp^2 . Επίσης, δεν εμφανίζει συνεχές π-μοριακό τροχιακό, το οποίο να εκτείνεται σε όλο το μόριο, αλλά υπάρχουν τέσσερα π-μοριακά τροχιακά τα οποία προκύπτουν από πλευρική επικάλυψη μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα σε τέσσερα διαφορετικά ζεύγη. Τα εντοπισμένα αυτά π συστήματα δίνουν στο μόριο ιδιότητες αντίστοιχες με αυτές των άκυκλων αλκενίων, όπως να πραγματοποιούν με σχετική ευκολία αντιδράσεις προσθήκης και οξειδωσης.



Σχήμα 4.5 Δομή κυκλοοκτατετρα-1,3,5,7-ενίου

4.2.2.2 Θεωρία του συντονισμού

Το βενζόλιο κατά Kekulé έχει δύο δομές, Α και Β, οι οποίες ονομάζονται δομές συντονισμού.

Σύμφωνα με τη θεωρία του συντονισμού:

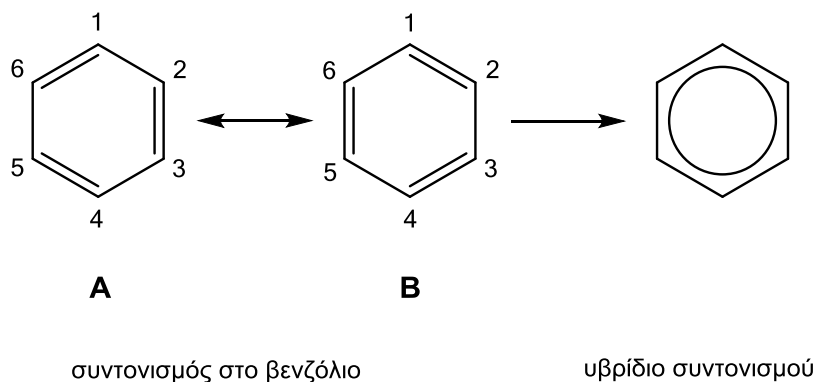
(α) όταν η θέση των δεσμών μπορεί να αποδοθεί με δύο ή περισσότερες δομές, καμιά από αυτές δεν απεικονίζει την πραγματική δομή του μορίου.

(β) η πραγματική δομή του μορίου είναι ενδιάμεση των δομών και ονομάζεται υβρίδιο συντονισμού.

Έτσι οι δομές συντονισμού:

- προκύπτουν από τη μετακίνηση ζεύγους π-ηλεκτρονίων (Σχ. 4.2)
- είναι υποθετικές και όχι πραγματικές

Ο συντονισμός στο βενζόλιο απεικονίζεται με τον ακόλουθο τρόπο:



Ο συντακτικός τύπος που παριστάνει το υβρίδιο συντονισμού, είναι ο τύπος που συνήθως χρησιμοποιείται για το βενζόλιο. Ο κύκλος μέσα στο εξάγωνο υποδηλώνει την παρουσία ενός μη εντοπισμένου π-νέφους, αντί εντοπισμένων εναλλάξ απλών και διπλών δεσμών.

4.2.3 Αρωματικός χαρακτήρας

Οι αρωματικές ενώσεις, έχουν ιδιαίτερη χημική συμπεριφορά, που διαφέρει από αυτή των αλειφατικών ενώσεων, λόγω της ιδιόμορφης δομής του αρωματικού πυρήνα.

Η χημική συμπεριφορά του αρωματικού πυρήνα καθορίζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

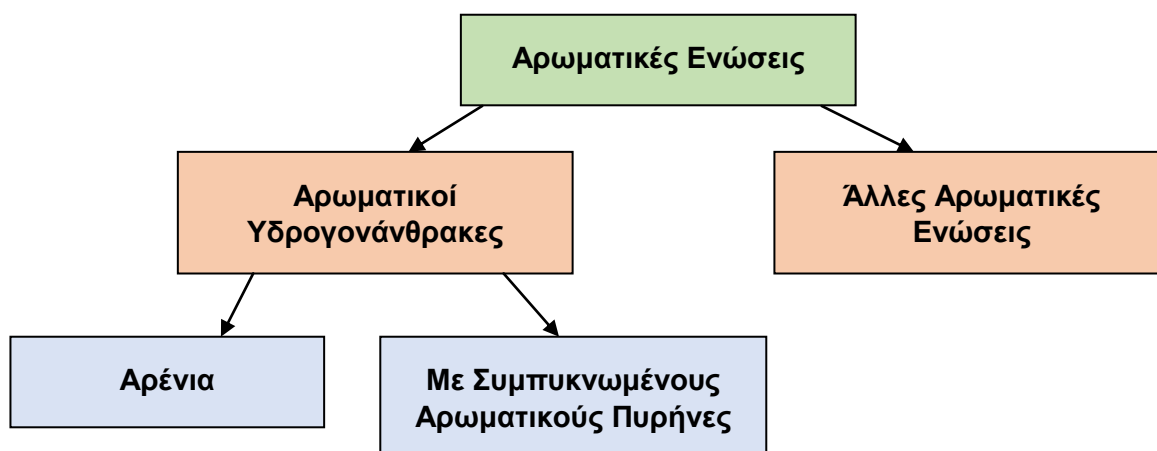
(α) η σταθερότητα του αρωματικού πυρήνα

(β) η μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα του αρωματικού πυρήνα

Λόγω της σταθερότητας και της μεγάλης ηλεκτρονιακής πυκνότητας του αρωματικού πυρήνα δύσκολα δίνει αντιδράσεις προσθήκης, δύσκολα οξειδώνεται, δεν πολυμερίζεται και οι ηλεκτρονιόφιλες υποκαταστάσεις γίνονται πιο εύκολα από ότι σε αλειφατικές ενώσεις.

4.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε αρένια και σε υδρογονάνθρακες με συμπυκνωμένους αρωματικούς πυρήνες.



4.3.1 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

4.3.1.1 Αρένια

Στα αρένια κατατάσσονται το βενζόλιο και τα διάφορα παράγωγά του, τα οποία ως υποκαταστάτες έχουν υδρογονανθρακικές ομάδες, κορεσμένες ή ακόρεστες.

- Γ.Μ.Τ. ομόλογης σειράς βενζολίου με κορεσμένη πλευρική αλυσίδα:



- Γ.Μ.Τ. ομόλογης σειράς υποκατεστημένου βενζολίου με ένα διπλό δεσμό στην πλευρική αλυσίδα



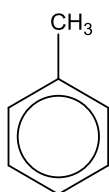
- Γ.Μ.Τ. ομόλογης σειράς υποκατεστημένου βενζολίου με ένα τριπλό δεσμό στην πλευρική αλυσίδα



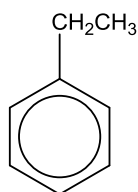
Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να γράψετε τους συντακτικούς αρωματικών υδρογονανθράκων που ανήκουν στην ομόλογη σειρά του βενζολίου.

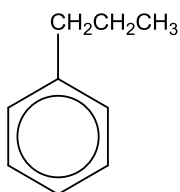
Απάντηση:



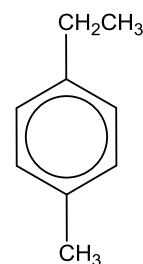
μεθυλοβενζόλιο



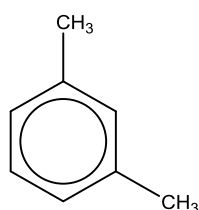
αιθυλοβενζόλιο



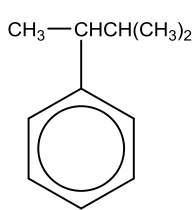
προπυλοβενζόλιο



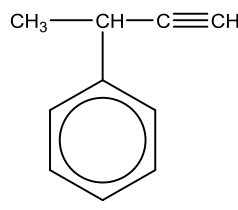
1-αιθυλο-4-μεθυλοβενζόλιο



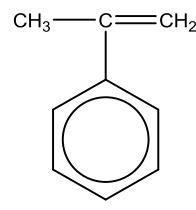
1,3-διμεθυλοβενζόλιο



2-μεθυλο-3-φαινυλοβουτάνιο



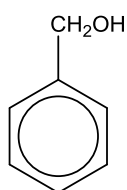
3-φαινυλοβουτ-1-ίνιο



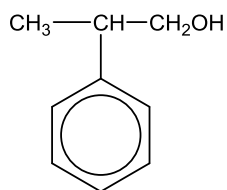
2-φαινυλοπρωπ-1-ένιο

2. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο (i) δύο αρωματικών ενώσεων που ανήκουν στη χημική τάξη των αλκοολών (ii) ενός αρωματικού καρβοξυλικού οξέος.

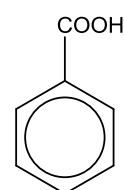
Απάντηση:



(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο
ή
βενζυλική αλκοόλη



2-φαινυλοπρωπαν-1-όλη



βενζοκαρβοξυλικό οξύ
ή
βενζοϊκό οξύ

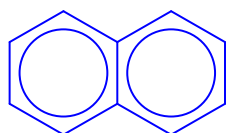
Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της ένωσης Α, η οποία έχει $M_r = 118$ και ανήκει στην ομόλογη σειρά υποκατεστημένου βενζολίου με ένα διπλό δεσμό στην πλευρική αλυσίδα.
2. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της ένωσης Β, η οποία ανήκει στην ομόλογη σειρά του βενζολίου, με κορεσμένη πλευρική αλυσίδα, της οποίας 6,89 g ατμών, καταλαμβάνουν όγκο 1,456 L, σε Κ.Σ.
3. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της ένωσης Γ, η οποία ανήκει στην ομόλογη σειρά του βενζολίου με κορεσμένη πλευρική αλυσίδα και περιέχει 10 % κ.μ. υδρογόνο.

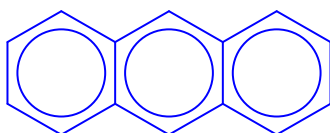
4.3.1.2 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες με συμπυκνωμένους πυρήνες

Στα μόρια αυτών των υδρογονανθράκων οι πυρήνες είναι ενωμένοι με τρόπο ώστε να έχουν δύο τουλάχιστον κοινά άτομα άνθρακα.

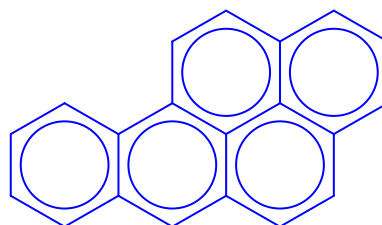
Παραδείγματα εμπέδωσης



ναφθαλίνιο



ανθρακένιο



βενζοπυρένιο

Το βενζοπυρένιο είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας και αποτελεί μια από τις καρκινογόνες ενώσεις που περιέχονται στην καπνιά (αιθάλη) των καπνοδόχων, στο ψητό κρέας και στον καπνό του τσιγάρου. Ένεση με ελάχιστη ποσότητα σε βενζοπυρένιο είναι αρκετή για να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος σε ποντίκια.

4.4 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.4.1 Ονοματολογία των παραγώγων του βενζολίου

Οι περισσότερες αρωματικές ενώσεις είναι παράγωγα του βενζολίου. Στην ονοματολογία των παραγώγων του βενζολίου, ο αρωματικός δακτύλιος μπορεί να θεωρείται (α) ως η κύρια αλυσίδα ή (β) ως ο υποκαταστάτης.

(α) Ο πυρήνας βενζολίου επιλέγεται **ως κύρια αλυσίδα** όταν είναι υποκατεστημένος (i) με κορεσμένη ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα μέχρι έξι (6) άτομα άνθρακα ή (ii) με κάποιες από τις χαρακτηριστικές ομάδες όπως π.χ. $-Br$, $-NH_2$, ή $-NO_2$. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα μονοϋποκατεστημένα παράγωγα του βενζολίου ονομάζονται με την κατάληξη **-βενζόλιο**, χωρίς κενό ενδιάμεσα.

(β) Ο πυρήνας του βενζολίου χρησιμοποιείται **ως υποκαταστάτης** και τοποθετείται ως πρόθεμα με το όνομα **φαινυλ-** στις περιπτώσεις που ο δακτύλιος είναι υποκατεστημένος με:

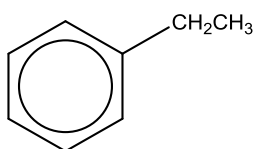
- αλκύλια με περισσότερα από έξι (6) άτομα άνθρακα
- διακλαδισμένη ανθρακοαλυσίδα
- ακόρεστη ανθρακοαλυσίδα
- ανθρακοαλυσίδα, που περιέχει χαρακτηριστική ομάδα που δίνει κατάληξη στο όνομα των οργανικών ενώσεων π.χ. $-CH_2CH_2OH$, $-CHO$, $-COCH_3$

Παραδείγματα εμπέδωσης

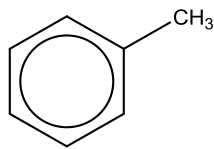
1. Να ονομάσετε τα πιο κάτω μονοπαράγωγα του βενζολίου (μονοϋποκατεστημένα βενζόλια).

Απάντηση:

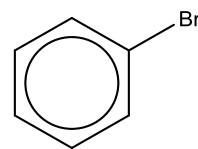
Τα ακόλουθα μονοϋποκατεστημένα παράγωγα είτε έχουν πλευρικές ανθρακοαλυσίδες με λιγότερους από έξι άνθρακες, είτε έχουν αλογόνο που δεν δίνει στην ονοματολογία των οργανικών ενώσεων κατάληξη στο όνομα. Ο αρωματικός πυρήνας αποτελεί την κύρια αλυσίδα.



αιθυλοβενζόλιο



μεθυλοβενζόλιο

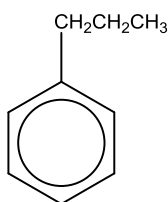


βρωμοβενζόλιο

2. Να ονομάσετε τα πιο κάτω μονοπαράγωγα του βενζολίου.

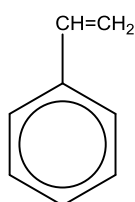
Απάντηση:

Τα ακόλουθα μονοϋποκατεστημένα παράγωγα έχουν πλευρικές ανθρακοαλυσίδες με περισσότερους από έξι άνθρακες, διακλαδώσεις, πολλαπλό δεσμό ή χαρακτηριστική ομάδα που δίνει στην ονοματολογία των οργανικών ενώσεων κατάληξη στο όνομα. Ο αρωματικός πυρήνας θεωρείται υποκαταστάτης.



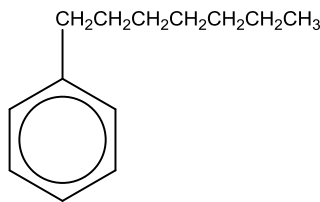
προπυλοβενζόλιο

όχι
1-φαινυλοπροπάνιο



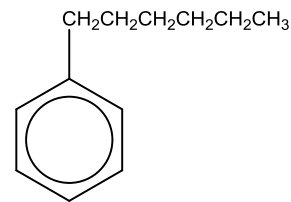
φαινυλοαιθένιο

όχι
βενζυλοαιθένιο



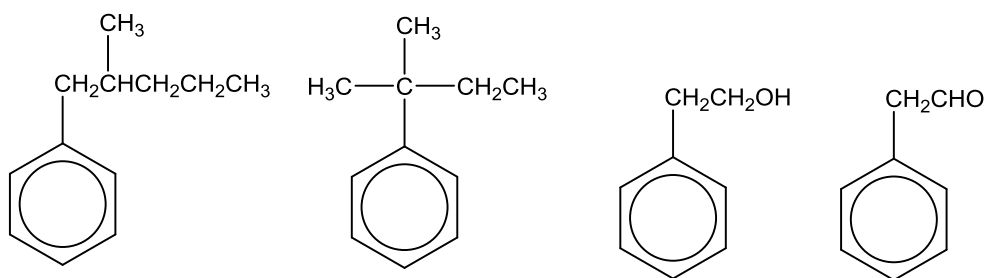
1-φαινυλοεπτάνιο

όχι
επτυλοβενζόλιο



εξυλοβενζόλιο

όχι
1-φαινυλοεξάνιο



(2-μεθυλοπεντυλο)βενζόλιο
ή
2-μεθυλο-1-φαινυλοπεντάνιο 2-μεθυλο-2-φαινυλοβουτάνιο 2-φαινυλαιθαν-1-όλη 2-φαινυλαιθανάλη

Η λέξη «φαινύλ-» προέρχεται από το ελληνικό ρήμα φαίνω, σε ανάμνηση του γεγονότος ότι το βενζόλιο ανακαλύφθηκε από τον Faraday το 1825 στο ελαιώδες υπόλειμμα που άφησε το φωταέριο, το οποίο χρησιμοποιείτο στις λάμπες για τον φωτισμό των δρόμων του Λονδίνου.

Εμπειρικά ονόματα

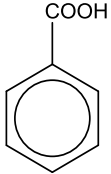
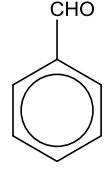
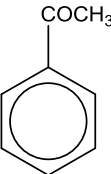
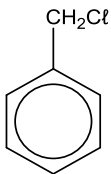
Αρκετά μονοπαράγωγα του βενζολίου διατηρούν και τα εμπειρικά τους ονόματα, τα οποία είναι αποδεκτά από την IUPAC.

Στον πίνακα 4.3 που ακολουθεί δίνεται το όνομα ορισμένων μονοπαραγώγων του βενζολίου σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC, καθώς και τα εμπειρικά τους ονόματα, τα οποία είναι αποδεκτά από την IUPAC.

Πίνακας 4.3

Συσχέτιση ονοματολογίας IUPAC, μονοπαραγώγων βενζολίου, με αποδεκτά εμπειρικά ονόματα.

Συντακτικός Τύπος	Ονομασία σύμφωνα με κανόνες IUPAC	Εμπειρική Ονομασία
	μεθυλοβενζόλιο	τολουόλιο
	1-φαινυλαιθένιο	στυρόλιο
	(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο φαινυλομεθανόλη	βενζυλική αλκοόλη

	βενζοκαρβοξυλικό οξύ	βενζοϊκό οξύ
	φορμυλοβενζόλιο φαινυλομεθανάλη	βενζαλδεΐδη
	φαινυλαιθανόνη	ακετοφαινόνη
	(χλωρομεθυλο)βενζόλιο	βενζυλοχλωρίδιο

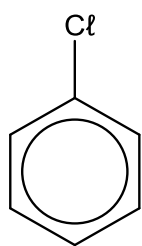
Άσκηση Εμπέδωσης

Να γράψετε τον συντακτικό τύπο των ακόλουθων μονοϋποκατεστημένων παραγώγων του βενζολίου:

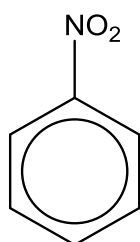
- (α) 2-φαινυλεπτάνιο, (β) 2-μεθυλο-2-φαινυλοεξάνιο, (γ) χλωροβενζόλιο, (δ) 3-φαινυλπροπανάλη
(ε) 2-φαινυλαιθανικό οξύ, (στ) 2,3-διμεθυλο-2-φαινυλβουτάνιο, (ζ) 3-φαινύλπροπ-1-ενιο

4.4.1.1 Η θέση του υποκαταστάτη στα μονοϋποκατεστημένα βενζόλια

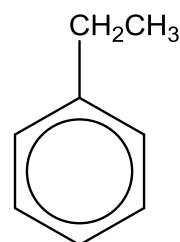
Το βενζόλιο έχει έξι πιθανές θέσεις μονοϋποκατάστασης, οι οποίες είναι ισοδύναμες. Ως εκ τούτου, η θέση του υποκαταστάτη δεν δηλώνεται, όπως φαίνεται στα πιο κάτω παραδείγματα.



χλωροβενζόλιο



νιτροβενζόλιο



αιθυλοβενζόλιο

4.4.1.2 Η θέση των υποκαταστάτων στα διϋποκατεστημένα βενζόλια

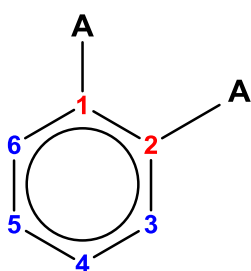
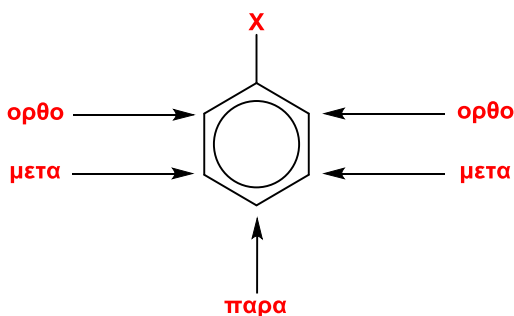
Στα διϋποκατεστημένα βενζόλια, οι υποκαταστάτες μπορούν να διευθετηθούν σε τρεις διαφορετικές σχετικές θέσεις.

Θέσεις «όρθο», «μέτα» και «πάρα»: Οι χαρακτηρισμοί «όρθο», «μέτα» και «πάρα» ισχύουν για τις περιπτώσεις που στον αρωματικό πυρήνα υπάρχουν μόνο δύο υποκαταστάτες.

Για σκοπούς ονοματολογίας, οι άνθρακες του αρωματικού δακτυλίου αριθμούνται από το ένα μέχρι το έξι, αρχίζοντας από ένα εκ των δύο υποκατεστημένων ατόμων άνθρακα. Έστω ότι ο ένας υποκαταστάτης είναι ο X (στον άνθρακα 1) και ο δεύτερος υποκαταστάτης βρίσκεται σε γειτονικό άτομο άνθρακα (άνθρακα 2), τότε δηλώνεται ότι οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται σε θέση «όρθο» ή θέση 1,2. Ανάλογα, οι θέσεις των δύο υποκαταστατών μπορεί να χαρακτηριστούν ως «μέτα» (ή σε θέση 1,3) και ως «πάρα» (ή σε θέση 1,4).

Στην αρίθμηση των δύο υποκαταστατών προτεραιότητα (θέση 1) παίρνει ο υποκαταστάτης που δίνει χαρακτηριστικό όνομα στην ένωση π.χ. εάν υποκαταστάτες είναι το βρώμιο και το μεθύλιο, τότε τη θέση 1 έχει ο άνθρακας του βενζολίου με το μεθύλιο (το μεθύλιο δίνει το χαρακτηριστικό όνομα τολουόλιο). Εάν και οι δύο υποκαταστάτες δίνουν χαρακτηριστικό όνομα (π.χ. μεθύλιο και καρβοξυλομάδα), τότε τη θέση 1 παίρνει ο άνθρακας με την ισχυρότερη ομάδα για την ονοματολογία π.χ. 2-μεθυλοβενζοϊκό οξύ.

Εάν κανένας από τους δύο υποκαταστάτες δεν δίνει χαρακτηριστικό όνομα τότε αριθμούνται με αναφορά στην αλφαβητική τους σειρά, π.χ. εάν οι δύο υποκαταστάτες είναι βρώμιο και χλώριο τότε η θέση 1 δίνεται στον άνθρακα με το βρώμιο.

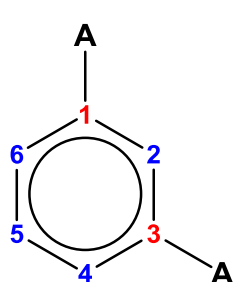


εμπειρικό: ορθο-

εμπειρικό:

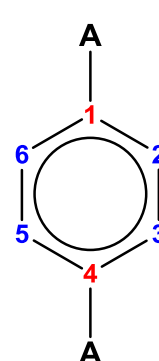
IUPAC:

1,2-



εμπειρικό: μετα-

IUPAC: 1,3-

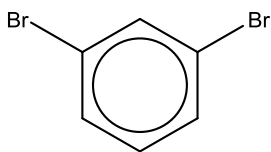


εμπειρικό: παρα-

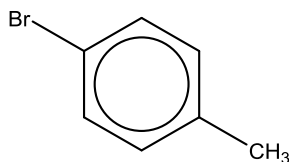
IUPAC: 1,4-

Παραδείγματα εμπέδωσης

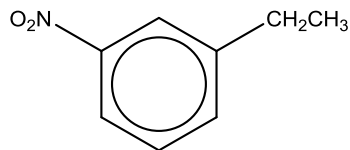
Να ονομάσετε τα ακόλουθα διπαράγωγα του βενζολίου με βάση την IUPAC και με βάση την εμπειρική ονομασία.



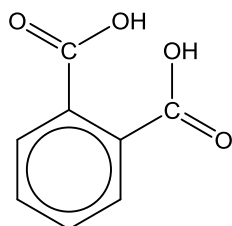
1,3-διβρωμοβενζόλιο



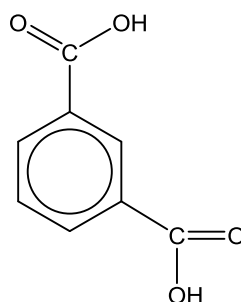
1-βρωμο-4-μεθυλοβενζόλιο ή
4-βρωμοτολουόλιο ή
π-βρωμοτολουόλιο



1-αιθυλο-3-νιτροβενζόλιο



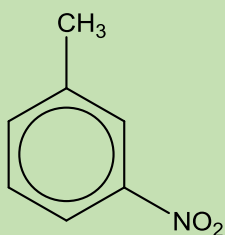
βενζο-1,2-δικαρβοξυλικό οξύ
ή
ο-φθαλικό οξύ



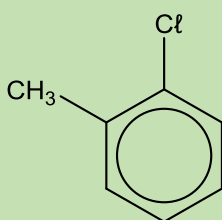
βενζο-1,3-δικαρβοξυλικό οξύ
ή
μ-φθαλικό οξύ

Άσκηση εμπέδωσης

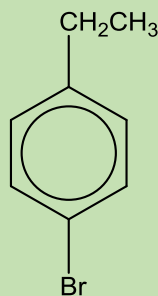
Να ονομάσετε σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC τις πιο κάτω αρωματικές ενώσεις:



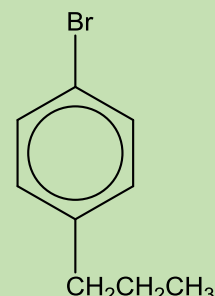
(α)



(β)



(γ)

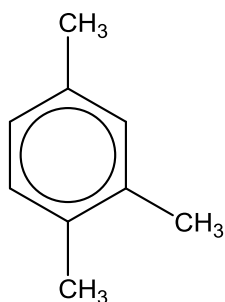


(δ)

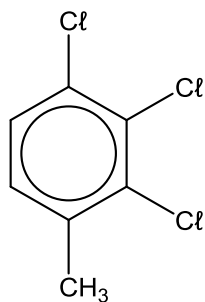
4.4.1.3 Η θέση των υποκαταστάτων στα πολυϋποκαταστημένα βενζόλια

Όταν το βενζόλιο έχει περισσότερους από δύο υποκαταστάτες (πολυϋποκαταστημένος δακτύλιος), τότε η θέση τους δηλώνεται αριθμητικά, η δε αρίθμηση των ανθράκων γίνεται με τρόπο έτσι ώστε να προκύπτει η μικρότερη συνολικά αρίθμηση (αθροιστικά) με προϋπόθεση ότι η ομάδα που δίνει το χαρακτηριστικό όνομα (π.χ. μεθύλιο, καρβοξυλομάδα, αλδεϋδομάδα) είναι στη θέση 1.

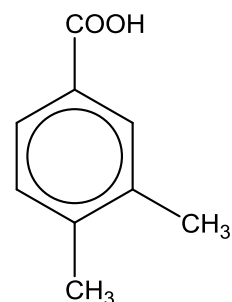
Παραδείγματα εμπέδωσης



1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο



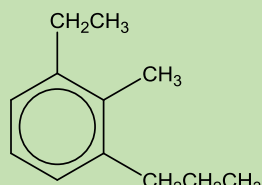
1-μεθυλο-2,3,4-τριχλωροβενζόλιο



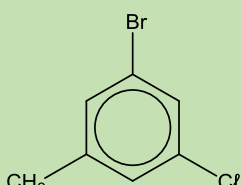
3,4-διμεθυλοβενζοϊκό οξύ

Ασκήσεις εμπέδωσης

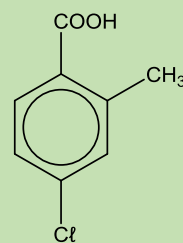
1. Να ονομάσετε σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC τις πιο κάτω αρωματικές ενώσεις:



(α)



(β)



(γ)

2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των πιο κάτω αρωματικών ενώσεων:

(α) 1,3-διμεθυλοβενζόλιο

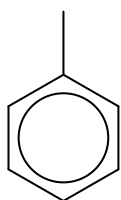
(β) 1-βρωμο-2-μεθυλοβενζόλιο

(γ) 1-μεθυλο-2-χλωροβενζόλιο

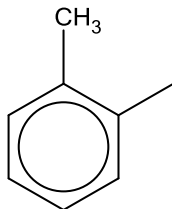
4.4.2 Ονοματολογία Αρυλίων

Αρύλια είναι οι μονοσθενείς ομάδες που προκύπτουν από την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από τον πυρήνα των αρενίων (**Ar-**).

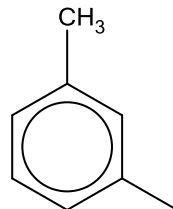
Κυριότερο αρύλιο είναι το φαινύλιο **C₆H₅-**.



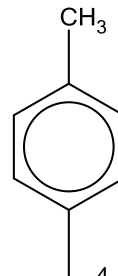
φαινύλιο



2-μεθυλοφαινύλιο

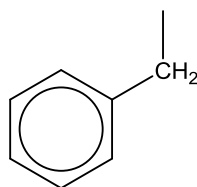


3-μεθυλοφαινύλιο

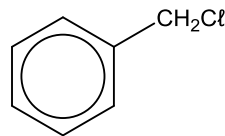


4-μεθυλοφαινύλιο

Η μονοσθενής ομάδα, που προκύπτει από την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από την πλευρική αλυσίδα του τολουολίου, ονομάζεται φαινυλομεθύλιο (βενζύλιο). Το βενζύλιο δεν ανήκει στα αρύλια.



φαινυλομεθυλ-
ή
βενζυλ-



βενζυλοχλωρίδιο

Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ακόλουθων αρωματικών ενώσεων:

(α) 1-αιθυλο-4-βρωμοβενζόλιο

(β) φαινυλομεθανόλη

(γ) 3-φαινυλοπροπ-1-ίνιο

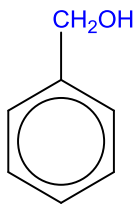
(δ) βενζυλοχλωρίδιο

(ε) 2-μεθυλοφαινυλοαιθέριο

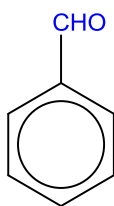
(στ) 2-μεθυλ-2 φαινυλοπροπάνιο

4.4.3 Ονοματολογία παραγώγων βενζολίου με χαρακτηριστικές ομάδες

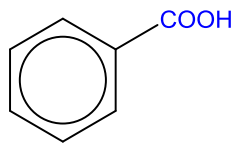
Παραδείγματα παραγώγων βενζολίου με χαρακτηριστικές ομάδες.



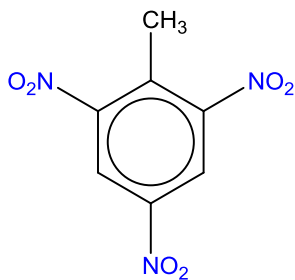
(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο
ή
φαινυλομεθανόλη
ή
βενζυλική αλκοόλη



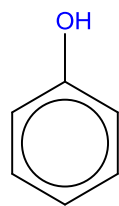
φαινυλομεθανάλη
ή
φορμυλοβενζόλιο
ή
βενζαλδεΐδη



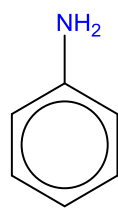
βενζοκαρβοξυλικό οξύ
ή
βενζοϊκό οξύ



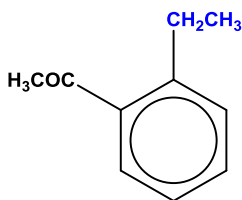
2-μεθυλο-1,3,5-τρινιτροβενζόλιο
ή
2,4,6-τρινιτροτολουόλιο (TNT)



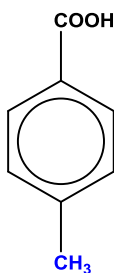
υδροξυβενζόλιο
ή
φαινόλη



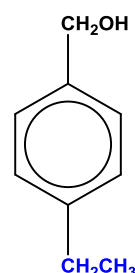
αμινοβενζόλιο
ή
ανιλίνη



2-αιθυλοφαινυλαιθανόνη
ή
ο-αιθυλοφαινυλαιθανόνη
ή
2-αιθυλοακετοφαινόνη



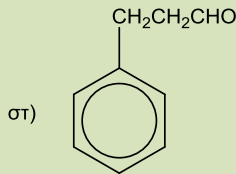
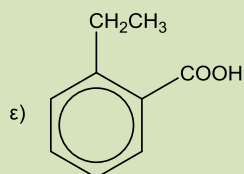
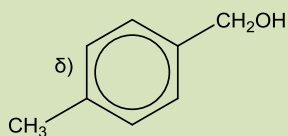
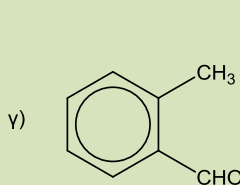
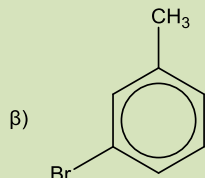
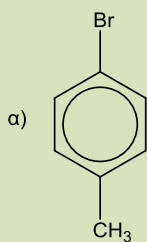
4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ
ή
π-μεθυλοβενζοϊκό οξύ



4-αιθυλοβενζυλική αλκοόλη
ή
π-αιθυλοβενζυλική αλκοόλη

Άσκηση εμπέδωσης

Να ονομάσετε τις ακόλουθες αρωματικές ενώσεις:



4.5 ΒΕΝΖΟΛΙΟ

Το βενζόλιο είναι άχρωμο, τοξικό υγρό με χαρακτηριστική οσμή βενζίνης. Το σημείο ζέσεώς του είναι 80 °C και σημείο τήξεώς του 5,5 °C. Είναι ευδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες και δυσδιάλυτο στο νερό. Το βενζόλιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης απολικών ενώσεων.

Το βενζόλιο εκπέμπεται ως αέριος ρύπος από τα καύσιμα και τις μηχανές των οχημάτων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο την αμόλυβδη βενζίνη. Η συνεχής εισπνοή των ατμών του προκαλεί αναιμία και λευχαιμία.

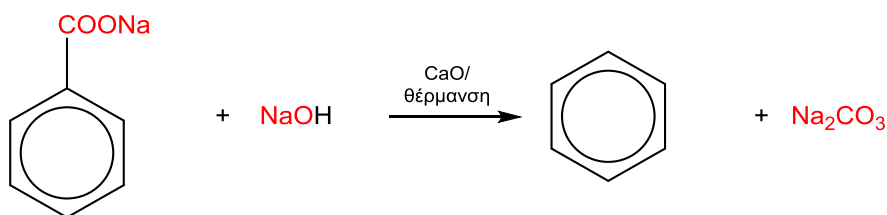
Το βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης, όμως λόγω του ότι είναι καρκινογόνο έχει εξολοκλήρου αντικατασταθεί από το τολουόλιο (μεθυλοβενζόλιο), που είναι λιγότερο τοξικό. Το βενζόλιο, όπως και τα άλλα αρένια, προστίθεται στην αμόλυβδη βενζίνη με σκοπό τη βελτίωσή της. Όμως, λόγω της τοξικότητάς του, είναι αμφίβολο αν θα πρέπει να προτιμάται από τα πρόσθετα με βάση τον μόλυβδο.

Το βενζόλιο είναι η πρώτη ύλη παραγωγής σημαντικών ενώσεων, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων, ειδικά των πλαστικών και των υφάνσιμων ινών.

4.5.1 Εργαστηριακές μέθοδοι παρασκευής του Βενζολίου

4.5.1.1 Αποκαρβοξυλίωση του βενζοϊκού νατρίου

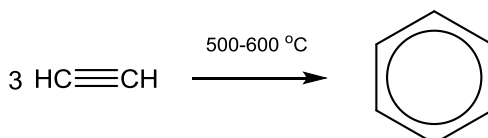
Η αποκαρβοξυλίωση επιτυγχάνεται με θέρμανση στερεού βενζοϊκού νατρίου με νατράσβεστο. Η νατράσβεστος είναι μίγμα στερεού υδροξειδίου του νατρίου, NaOH και στερεού οξειδίου του ασβεστίου, CaO μεγάλης καθαρότητας.



Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται αποικοδόμηση της ανθρακοαλυσίδας.

4.5.1.2 Τριμερισμός του αιθινίου

Το αιθίνιο χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή πολλών χημικών προϊόντων ανάμεσα στα οποία και το βενζόλιο. Το βενζόλιο παράγεται με πολυμερισμό του αιθινίου και πιο συγκεκριμένα με τον τριμερισμό του. Στην ακόλουθη χημική αντίδραση, φαίνεται ότι για κάθε μόριο βενζολίου αντιδρούν μεταξύ τους τρία μόρια αιθινίου σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας.



4.5.2 Χημικές ιδιότητες του βενζολίου

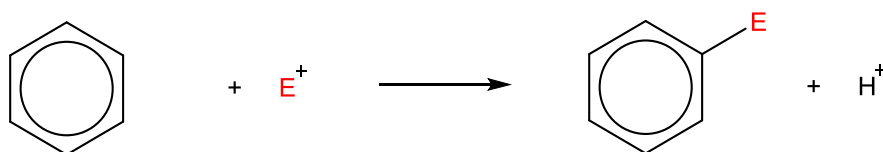
Το βενζόλιο, λόγω του μη εντοπισμένου συστήματος π-ηλεκτρονίων, το οποίο προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στο μόριο, δεν δίνει εύκολα αντιδράσεις προσθήκης, οξειδωσης και πολυμερισμού. Ωστόσο, λόγω της αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητάς του, δίνει με σχετική ευκολία αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στον πυρήνα. Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την υποκατάσταση των υδρογόνων του πυρήνα και όχι την προσθήκη στον αρωματικό δακτύλιο.

4.5.2.1 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

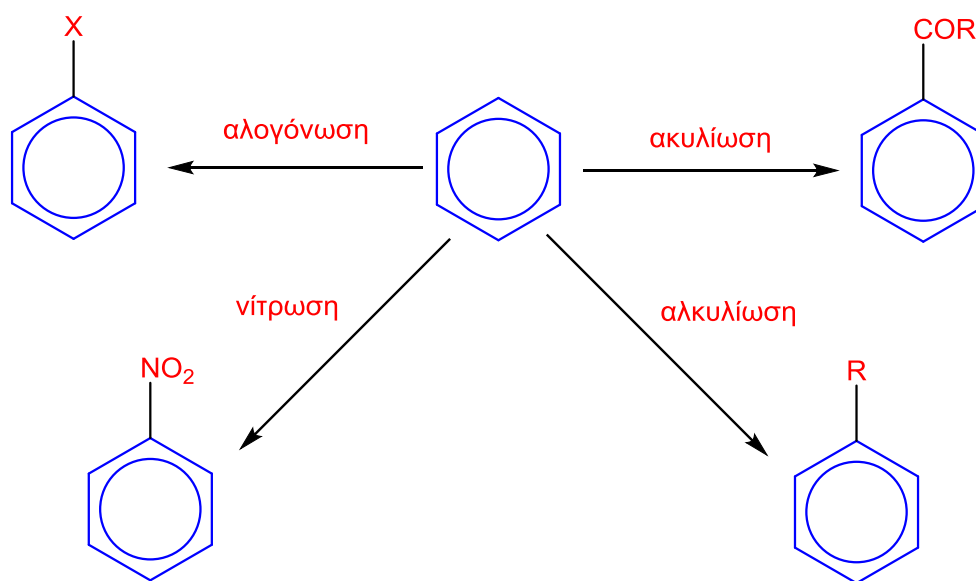
Η αντίδραση κατά την οποία ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο αντιδρά με τον αρωματικό δακτύλιο και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του, ονομάζεται αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση. Οι αντιδράσεις αυτές αποτελούν μια κατηγορία αντιδράσεων, χαρακτηριστική των αρωματικών ενώσεων.

Ο βενζολικός πυρήνας είναι πλούσιος σε ηλεκτρονιακό νέφος που κατανέμεται ομοιόμορφα πάνω και κάτω από τον δακτύλιο. Τα μη εντοπισμένα π-ηλεκτρόνια του αρωματικού πυρήνα, τα οποία εκτείνονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου, προσβάλλουν τα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια, E^+ .

Ως αποτέλεσμα, το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο (E^+) υποκαθιστά το υδρογόνο του αρωματικού πυρήνα σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



Στο διάγραμμα που ακολουθεί, δίνονται κάποιες από τις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στον αρωματικό πυρήνα καθώς και τα οργανικά προϊόντα που προκύπτουν.



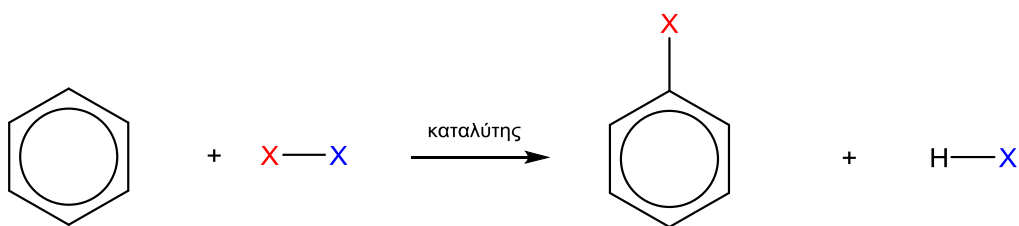
4.5.2.1.1 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης - Αλογόνωση

Η ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση αρωματικού υδρογόνου από αλογόνο (Cl_2 , Br_2) στον βενζολικό δακτύλιο πραγματοποιείται σε συνηθισμένη θερμοκρασία στην παρουσία καταλύτη.

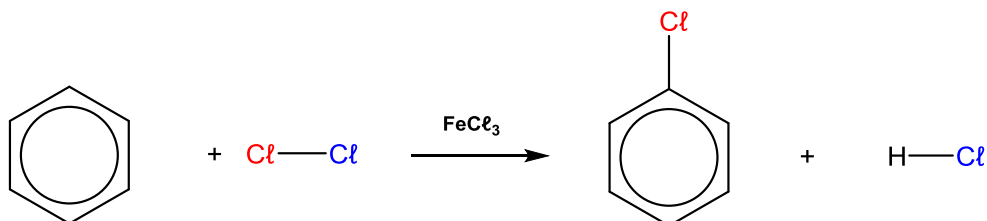
Πιθανοί καταλύτες αλογόνωσης είναι τα άλατα AlX_3 ή FeX_3 (όπου $X=Cl, Br$) ή τα μέταλλα Al ή Fe . Στην αλογόνωση, στις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται ένα από τα μέταλλα, Al ή Fe , προηγείται η αντίδραση μεταξύ αλογόνου και μετάλλου για σχηματισμό του καταλύτη AlX_3 και FeX_3 αντίστοιχα.

Οι καταλύτες της αρωματικής αλογόνωσης ονομάζονται «μεταφορείς αλογόνου». Χρησιμεύουν στη δημιουργία του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου (E^+). Έτσι, λόγω της επίδρασης του καταλύτη, προκύπτει ως ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο το X^+ .

Το αλογόνο ($X^+ = E^+$) υποκαθιστά ένα (1) από τα έξι (6) υδρογόνα του βενζολίου (τα οποία είναι ισοδύναμα) όπως φαίνεται στην ακόλουθη γενική αντίδραση.



Αντίδραση του βενζολίου με χλώριο στην παρουσία κατάλληλου καταλύτη:

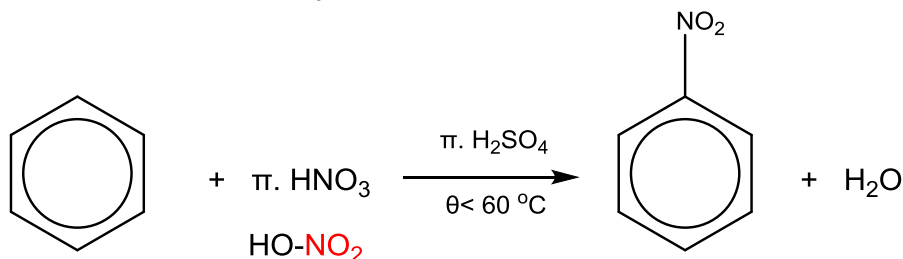


4.5.2.1.2 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης - Νίτρωση

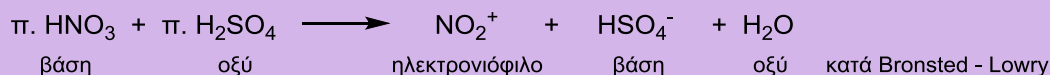
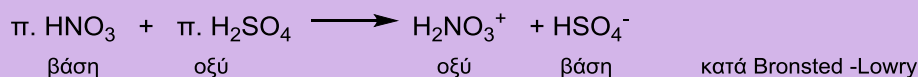
Η νίτρωση του αρωματικού πυρήνα αποτελεί ακόμα μία αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης. Ο αρωματικός πυρήνας λόγω του μη εντοπισμένου συστήματος π-ηλεκτρονίων, έχει αυξημένη πόλωση και ταυτόχρονα μεγάλη σταθερότητα. Όταν επιδράσει σε αυτό μίγμα πυκνού νιτρικού οξέος και πυκνού θειικού οξέος (οξύ νίτρωσης), πραγματοποιείται υποκατάσταση ατόμου υδρογόνου από τη νιτρομάδα (NO_2^+ = ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο). Το θετικά φορτισμένο NO_2^+ , το οποίο προκύπτει από το μίγμα των πυκνών οξέων, προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος π-ηλεκτρονίων και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα χωρίς να επηρεαστεί η δομή του πυρήνα.

Η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, καθορίζει τον αριθμό των υδρογόνων του πυρήνα που υποκαθιστούνται από νιτρομάδες. Ως αποτέλεσμα, σε θερμοκρασία χαμηλότερη των $60\text{ }^\circ\text{C}$ η αντίδραση δίνει το μονοπαράγωγο, νιτροβενζόλιο, ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των $60\text{ }^\circ\text{C}$ υποκαθιστούνται δύο ή τρία υδρογόνα και παράγονται το 1,4-δινιτροβενζόλιο και το 1,3,5-τρινιτροβενζόλιο αντίστοιχα.

Μονονίτρωση του βενζολίου $\theta < 60\text{ }^\circ\text{C}$



Οξύ νίτρωσης και παρασκευή του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου



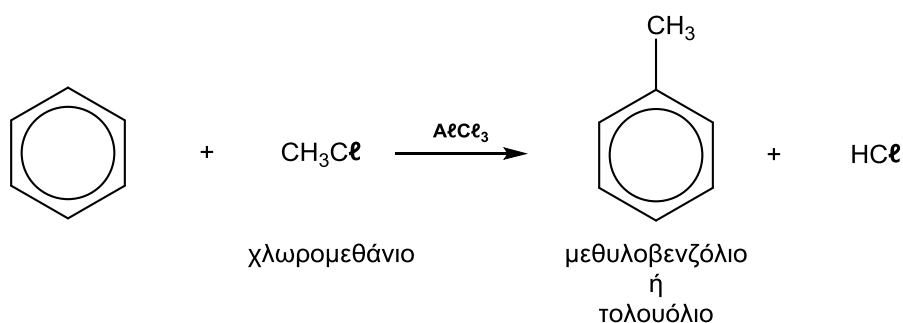
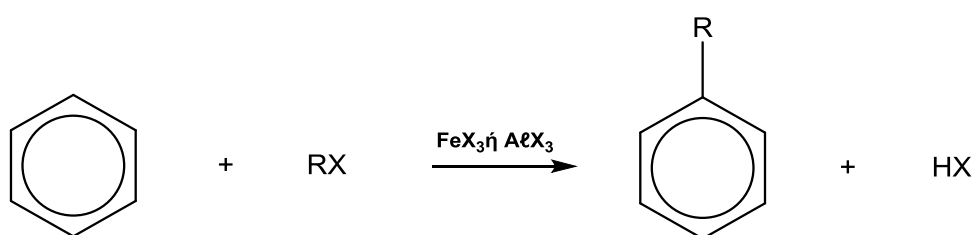
4.5.2.1.3 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης – Friedel-Crafts

Οι αντιδράσεις Friedel-Crafts (F-C) περιλαμβάνουν την αλκυλίωση (προσθήκη αλκυλίου) και την ακυλίωση (προσθήκη ακυλίου) του αρωματικού δακτυλίου (βενζολικού πυρήνα). Η αντίδραση πραγματοποιείται στην παρουσία καταλύτη AlX_3 ή FeX_3 , όπου $\text{X} = \text{Cl}$ ή Br .

Αλκυλίωση Friedel-Crafts

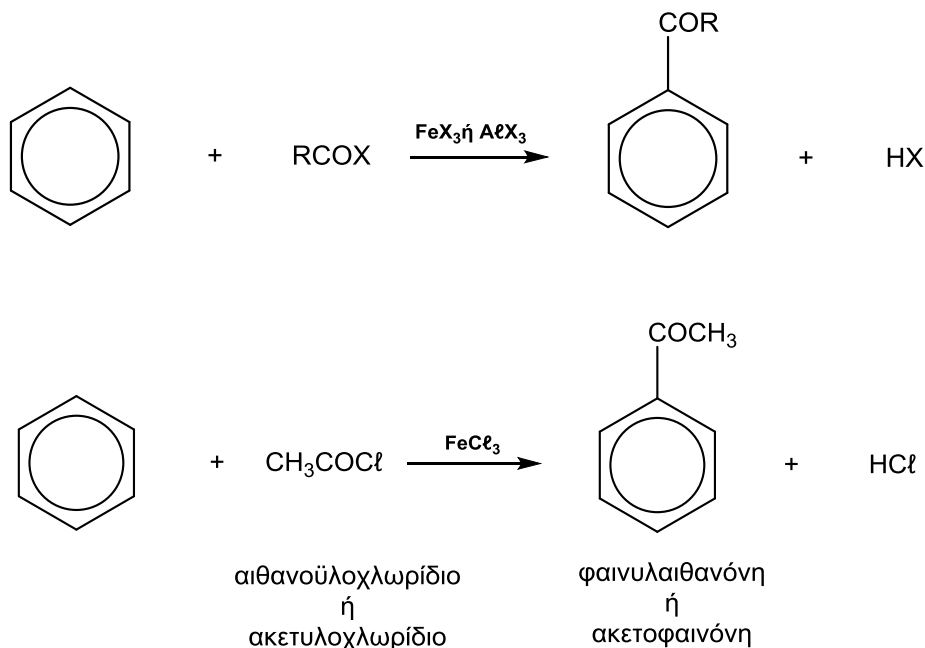
Το βενζόλιο αντιδρά με αλκυλαλογονίδια (μονοαλογονοαλκάνια), RX , στην παρουσία καταλύτη $\text{AlX}_3 / \text{FeX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ή Br) με αποτέλεσμα την ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση αρωματικού υδρογόνου από αλκύλιο. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο R^+ , το οποίο παράγεται λόγω της δράσης του καταλύτη, προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος π-ηλεκτρονίων του αρωματικού πυρήνα και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα χωρίς να επηρεαστεί η δομή του πυρήνα. Κατά τις αντιδράσεις αλκυλίωσης Friedel-Crafts παράγονται ομόλογα του βενζολίου (αρωματικοί υδρογονάνθρακες με κορεσμένη πλευρική αλυσίδα).

Η αντίδραση δεν πραγματοποιείται με τα αρυλαλογονίδια (π.χ. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) και τα βινυλαλογονίδια (π.χ. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) καθώς δεν δημιουργούνται αντίστοιχα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια του τύπου C_6H_5^+ και $\text{CH}_2=\text{CH}^+$.



Ακυλίωση Friedel-Crafts

Το βενζόλιο αντιδρά με ακυλαλογονίδια, RCOX, στην παρουσία καταλύτη AlX_3 / FeX_3 ($X = Cl$ ή Br) με αποτέλεσμα την ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση αρωματικού υδρογόνου από ακύλιο. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο RCO^+ , το οποίο παράγεται λόγω της δράσης του καταλύτη, προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος π-ηλεκτρονίων του αρωματικού πυρήνα και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα χωρίς να επηρεαστεί η δομή του πυρήνα. Κατά τις αντιδράσεις ακυλίωσης Friedel-Craft παράγονται αρωματικές κετόνες με το καρβονύλιο ενωμένο απ'ευθείας στον αρωματικό πυρήνα.



Σημείωση: Τα ακυλαλογονίδια RCOX, είναι παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων και σχηματίζονται με υποκατάσταση του υδροξυλίου του καρβοξυλίου από αλογόνο. Αναφορά στα ακυλαλογονίδια (ακυλαλοχλωρίδια) γίνεται στην ενότητα στο κεφάλαιο των καρβοξυλικών οξέων. Η ονοματολογία τους επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.

Άσκηση εμπέδωσης

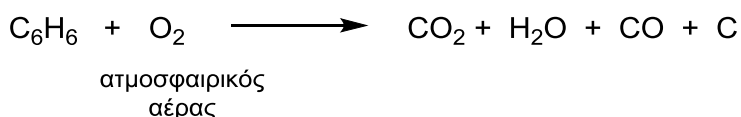
- Να γράψετε την αντίδραση του βενζολίου με κάθε ένα από τα πιο κάτω αντιδραστήρια, δηλώνοντας και τις κατάλληλες συνθήκες:
 - CH_3CH_2Cl
 - CH_3CH_2COCl
 - $CH_3CHClCH_3$
 - Br_2
 - π. HNO_3 /π. H_2SO_4 /θ>60 °C
- Γιατί για την ακυλίωση Friedel-Craft είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου καταλύτη;
- Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του οργανικού προϊόντος της αντίδρασης μεταξύ του παραχλωροβενζυλοχλωριδίου και του βενζολίου στην παρουσία $FeCl_3$.

4.5.2.2 Καύση βενζολίου

Όπως προαναφέρθηκε, το βενζόλιο λόγω του μη εντοπισμένου συστήματος π-ηλεκτρονίων, το οποίο προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στο μόριο, δεν δίνει εύκολα αντιδράσεις οξειδωσης με οξειδωτικά μέσα όπως το KMnO_4 .

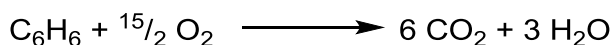
Ωστόσο, στον αέρα καίγεται (οξειδοαναγωγική αντίδραση με το οξυγόνο), με έντονα αιθαλίζουσα φλόγα. Η έντονα αιθαλίζουσα φλόγα οφείλεται στην ατελή καύση του βενζολίου στον αέρα, λόγω του μεγάλου ποσοστού άνθρακα που περιέχει σε σχέση με το υδρογόνο του μορίου του και σε σχέση με το διαθέσιμο οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Η έντονα αιθαλίζουσα φλόγα καύσης οργανικής ένωσης στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι ενδεικτική της παρουσίας αρωματικού δακτυλίου.

Ατελής καύση



Τέλεια καύση

Όταν η καύση του βενζολίου γίνεται σε αφθονία οξυγόνου τα προϊόντα είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό μόνο.



Καύσεις, ενέργεια και ρύποι

Η ενέργεια αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα που επηρεάζει την εξέλιξη της ανθρώπινης κοινωνίας αφού παίζει ζωτικό ρόλο στην ανάπτυξη της οικονομικής και βιομηχανικής παραγωγής. Η αυξανόμενη ενεργειακή σπατάλη από την ανθρώπινη δραστηριότητα οδηγεί συνεχώς στην αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας. Σήμερα, η καύση παρέχει το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας αν και συζητούνται πολλές εναλλακτικές ενεργειακές λύσεις όπως η πυρηνική, η ηλιακή και η αιολική ενέργεια κ.λπ.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν μια κύρια κατηγορία των χημικών συστατικών που εμπλέκονται στην καύση. Σε σύγκριση με άλλους υδρογονάνθρακες με πανομοιότυπο αριθμό άνθρακα, τα αρωματικά έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε θερμότητα ανά μονάδα όγκου και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θερμότητα ανά μονάδα μάζας. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι περίπου 20-40% κατ' όγκο στη βενζίνη, στο ντίζελ και στα καύσιμα αεροσκαφών, εκτός από τις παραφίνες, τις ολεφίνες και τα ναφθένια.

Επομένως, η συμπεριφορά καύσης αυτών των καυσίμων με βάση το πετρέλαιο επηρεάζεται σημαντικά από τη χημεία της αρωματικής καύσης. Η αρωματική καύση είναι επίσης σημαντική στη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, στη διαχείριση αστικών στερεών αποβλήτων κ.α. Για τα αστικά στερεά απόβλητα, οι πολυμερισμένοι και αλογονωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες καταλαμβάνουν σημαντικό μέρος, γεγονός που προκαλεί την παραγωγή καρκινογόνων οργανικών ρύπων.

Γενικά η καύση αρωματικών ενώσεων συμβάλλει σημαντικά στους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα σωματίδια (PM). Τα λεπτά σωματίδια με διάμετρο κάτω των 2,5 nm μπορούν να περάσουν πιο βαθιά στους πνεύμονες.

Όλες αυτές οι εκπομπές στο περιβάλλον σχετίζονται με ανθρώπινη τερατογένεση, καρκίνο ή μεταλλάξεις και έχουν βιοσυσσωρευτική επίδραση. Επομένως, υπάρχει αυξανόμενη πίεση για την ελαχιστοποίηση της τοξικής ρύπανσης και την ενίσχυση του ενεργειακού εφοδιασμού. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει τεράστιες προσπάθειες από τους επιστημονικούς ερευνητές για την ανάπτυξη προηγμένης τεχνολογίας και εξοπλισμού καύσης με βελτιωμένη απόδοση καύσης και μειωμένες εκπομπές ρύπων.

4.6 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

4.6.1 Χημικές ιδιότητες παραγώγων Βενζολίου (υποκατεστημένος αρωματικός πυρήνας)

Τα παράγωγα του βενζολίου, τα οποία προκύπτουν από τις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του βενζολίου, μπορεί να αντιδράσουν περαιτέρω μέσω ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης και να δώσουν αρωματικές ενώσεις με διυποκατεστημένο ή πολυυποκατεστημένο αρωματικό πυρήνα.

Επιπρόσθετα, οι υποκαταστάτες σε ένα αρωματικό δακτύλιο είναι δυνατό να δώσουν αντιδράσεις, οι οποίες βασίζονται στη χαρακτηριστική ομάδα και το είδος των δεσμών του κάθε υποκαταστάτη.

4.6.1.1 Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση – δεύτερος υποκαταστάτης

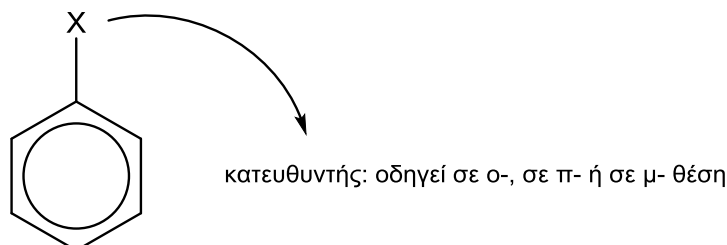
Όταν υπάρχει ήδη ένας υποκαταστάτης στον αρωματικό δακτύλιο η θέση στην οποία κατευθύνεται ένας δεύτερος υποκαταστάτης καθορίζεται από τον υποκαταστάτη που προϋπάρχει στον αρωματικό πυρήνα.

Οι υποκαταστάτες που προϋπάρχουν στον δακτύλιο ασκούν τις ακόλουθες δύο επιδράσεις:

(α) Επηρεάζουν τη **δραστικότητα** του αρωματικού δακτυλίου. Μερικοί υποκαταστάτες ενεργοποιούν τον πυρήνα, καθιστώντας τον περισσότερο δραστικό από το βενζόλιο, ενώ μερικοί τον απενεργοποιούν, καθιστώντας τον λιγότερο δραστικό.

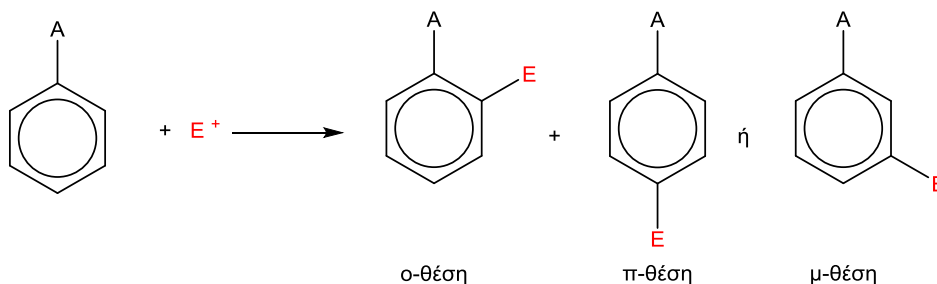
(β) Επηρεάζουν την **κατεύθυνση**, δηλ. καθορίζει τη θέση του δεύτερου υποκαταστάτη. Τα τρία πιθανά δι-υποκατεστημένα προϊόντα (ορθο, μετα, παρα) δεν σχηματίζονται σε ίσες ποσότητες.

Ο πρώτος υποκαταστάτης λειτουργεί ως κατευθυντής.



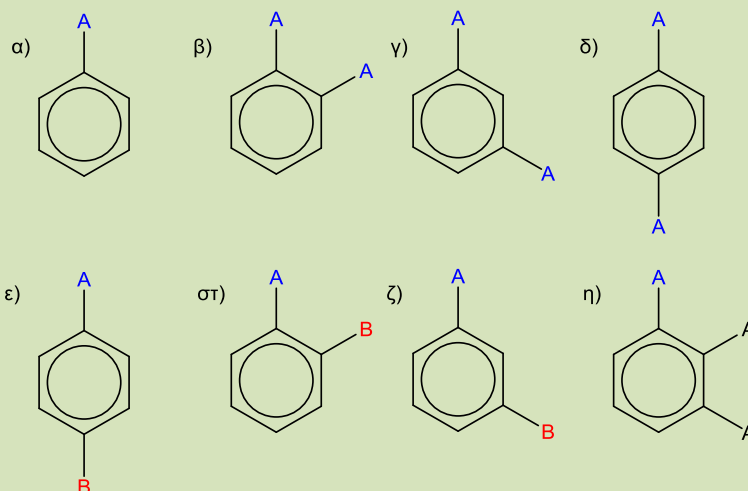
Όταν εισάγεται δεύτερος υποκαταστάτης στον αρωματικό πυρήνα, τόσο η ταχύτητα όσο και το άτομο άνθρακα με το οποίο θα συνδεθεί (θέση), εξαρτάται από τον υποκαταστάτη που ήδη υπάρχει στον πυρήνα.

Οι διάφοροι υποκαταστάτες ανάλογα με το που κατευθύνουν τους νέους υποκαταστάτες διακρίνονται σε όρθο/πάρα κατευθυντές (δότες ηλεκτρονίων) και μέτα κατευθυντές (δέκτες ηλεκτρονίων).



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε πόσα πιθανά μονοχλωροπαράγωγα στον πυρήνα έχουν οι πιο κάτω αρωματικές ενώσεις.



2. Να γράψετε όλους τους συντακτικούς τύπους των αρωματικών ενώσεων που ανταποκρίνονται στις πιο κάτω περιγραφές και αφορούν στην αρωματική ένωση με μοριακό τύπο:

(α) C_8H_{10} , που δίνει μόνο ένα μονονιτροπαράγωγο στον πυρήνα.

(β) $C_6H_3Br_3$, που δίνει τρία διαφορετικά μονονιτροπαράγωγα στον πυρήνα.

4.6.1.1 Όρθο και πάρα κατευθυντές (Δότες ηλεκτρονίων)

Οι δότες ηλεκτρονίων (προσφέρουν ηλεκτρόνια προς τον πυρήνα) είναι ομάδες, οι οποίες αυξάνουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους του πυρήνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο πυρήνας να ενεργοποιείται (περισσότερο από ότι του βενζολίου), οι ηλεκτρονιόφιλες ομάδες πλησιάζουν πιο εύκολα και οι αντιδράσεις γίνονται πολύ πιο γρήγορα (ευκολότερη προσβολή του ηλεκτρονιόφιλου E^+ από τον βενζολικό πυρήνα) σε σχέση με το βενζόλιο. Ως εκ τούτου αυξάνεται η ταχύτητα των αντιδράσεων ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

Επιπλέον σε αυτές τις περιπτώσεις οι υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων, αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στις θέσεις όρθο και πάρα και για αυτό χαρακτηρίζονται ως όρθο και πάρα κατευθυντές.

Ο κυριότερος δότης ηλεκτρονίων είναι: - R αλκύλια (π.χ. $-CH_3$, $-CH_2CH_3$)

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε την πιο κάτω δήλωση:

Η ταχύτητα αλογόνωσης του τολουολίου είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα αλογόνωσης του βενζολίου.

Απάντηση

Η ταχύτητα ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στο τολουόλιο είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το βενζόλιο επειδή ο υποκαταστάτης $-CH_3$ λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων προς στον πυρήνα και τον ενεργοποιεί, αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή του πυκνότητα. Έτσι διευκολύνεται η προσβολή των ηλεκτρονιόφιλων αντιδραστηρίων από τον βενζολικό πυρήνα, συγκριτικά με το βενζόλιο. Ως εκ τούτου, η ταχύτητα υποκατάστασης του τολουολίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του βενζολίου.

Άσκηση εμπέδωσης

Να εξηγήσετε τη δήλωση που ακολουθεί:

«Η ταχύτητα νίτρωσης του τολουολίου είναι 25 φορές μεγαλύτερη από την ταχύτητα νίτρωσης του βενζολίου».

4.6.1.1.2 Μέτα κατευθυντές (Δέκτες ηλεκτρονίων)

Οι δέκτες ηλεκτρονίων (έλκουν ηλεκτρόνια από τον πυρήνα) μειώνουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους του βενζολικού πυρήνα, με αποτέλεσμα να τον απενεργοποιούν (αδρανοποιούν). Ως εκ τούτου δυσχεραίνεται η προσβολή του βενζολικού πυρήνα από ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια και η ταχύτητα των αντιδράσεων ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης ελαττώνεται.

Οι υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων, αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της μέτα θέσης και για αυτό χαρακτηρίζονται ως μέτα κατευθυντές.

Οι κυριότεροι δέκτες ηλεκτρονίων είναι:

- NO ₂	νιτρομάδα	- COOH	καρβοξύλιο
- COR	κετονομάδα	- CHO	αλδεϋδομάδα
- COOR	εστερομάδα	- Cl, Br	αλογόνα

Εξαιρέση αποτελούν τα αλογόνα τα οποία παρόλο που είναι δέκτες ηλεκτρονίων και απενεργοποιούν τον πυρήνα, κατευθύνουν σε όρθο και πάρα θέση και χαρακτηρίζονται ως όρθο και πάρα κατευθυντές.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε την πιο κάτω δήλωση:

Η ταχύτητα νίτρωσης του χλωροβενζολίου είναι μικρότερη από την ταχύτητα νίτρωσης του βενζολίου.

Απάντηση

Η ταχύτητα ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στο χλωροβενζόλιο είναι μικρότερη από ότι στο βενζόλιο, επειδή το χλώριο λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων, μειώνοντας την ηλεκτρονιακή του πυκνότητα. Ως αποτέλεσμα ο πυρήνας απενεργοποιείται. Έτσι, δυσχεραίνεται η προσβολή των ηλεκτρονιόφιλων αντιδραστηρίων από τον βενζολικό πυρήνα, συγκριτικά με το βενζόλιο. Ως εκ τούτου, η ταχύτητα υποκατάστασης είναι μικρότερη σε σχέση με το βενζόλιο.

Άσκηση εμπέδωσης

Να εξηγήσετε τη δήλωση, η οποία ακολουθεί:

«Η ταχύτητα νίτρωσης του νιτροβενζολίου είναι 10⁴ φορές μικρότερη από την ταχύτητα νίτρωσης του βενζολίου».

4.7 ΜΕΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟ (ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ)

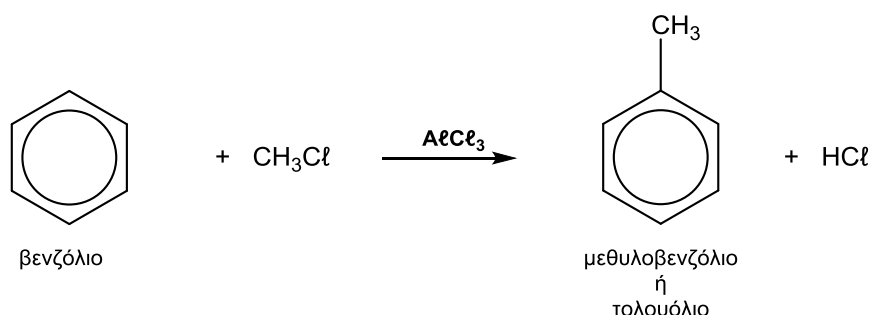
4.7.1 Φυσικές ιδιότητες

Το μεθυλοβενζόλιο (τολουόλιο) είναι άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική οσμή, όμοια με αυτή του βενζολίου. Έχει σημείο ζέσεως 111 °C και σημείο τήξεως -95 °C. Η πυκνότητά του είναι μικρότερη από την πυκνότητα του νερού.

Είναι ευδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες και δυσδιάλυτο στο νερό. Είναι καλός διαλύτης για απολικές ουσίες και αντικαθιστά το βενζόλιο σε πολλές περιπτώσεις, επειδή είναι λιγότερο τοξικό.

4.7.2 Εργαστηριακή μέθοδος παρασκευής

Το τολουόλιο παρασκευάζεται στο εργαστήριο με αλκυλίωση του βενζολίου (Friedel-Crafts) παρουσία καταλύτη: AlX_3 / FeX_3 ($X = Cl$ ή Br ή I).



4.7.3 Χημικές ιδιότητες

Το τολουόλιο παρουσιάζει ιδιότητες που οφείλονται στην παρουσία της πλευρικής αλυσίδας, - CH_3 , καθώς και στις χαρακτηριστικές ιδιότητες ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του βενζολικού δακτυλίου, οι οποίες πραγματοποιούνται ταχύτερα από ότι στο βενζόλιο.

Οι αντιδράσεις του τολουολίου κατατάσσονται σε:

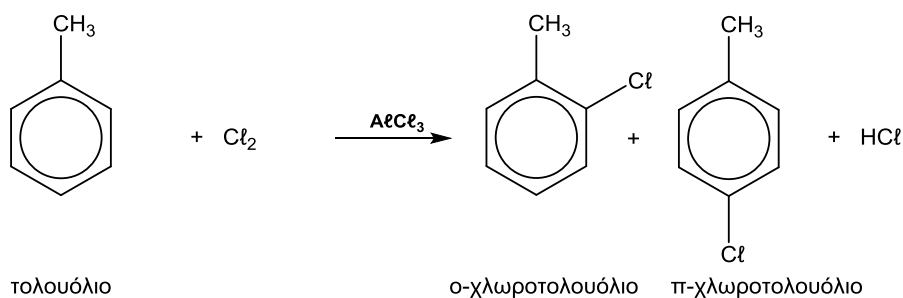
- (α) Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης
- (β) Αντιδράσεις της πλευρικής αλυσίδας

4.7.3.1 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του τολουολίου που θα μελετηθούν, περιλαμβάνουν την αλογόνωση, τη νίτρωση καθώς και τις δύο αντιδράσεις Friedel -Crafts

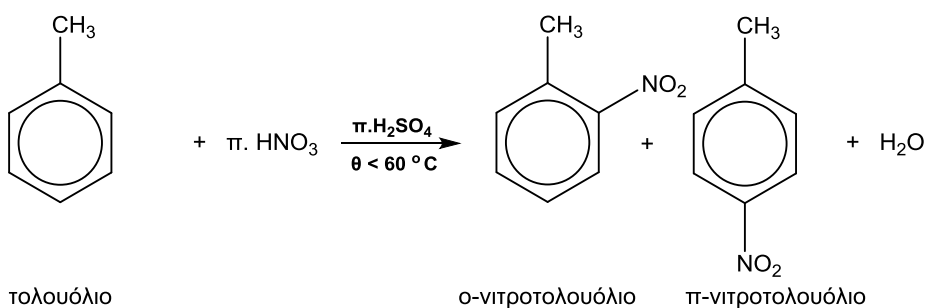
4.7.3.1.1 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης - Αλογόνωση

Με την υποκατάσταση στον πυρήνα του τολουολίου, ενός ατόμου υδρογόνου, λαμβάνεται μίγμα ορθο (ο-) και πάρα (π-) αλογονοτολουολίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται στην παρουσία καταλύτη AlX_3 ή FeX_3 , όπου $X = Cl$ ή Br , ή σκόνης Al ή σκόνης Fe .

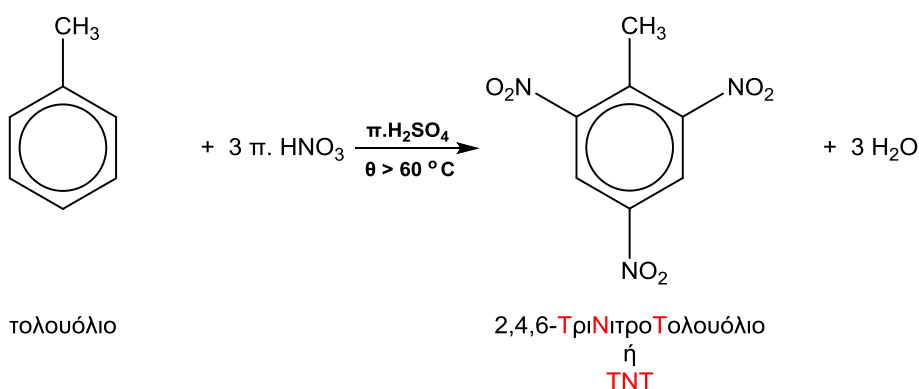


4.7.3.1.2 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης - Νίτρωση

Για να επιτευχθεί η παρασκευή του μονονιτροπαραγώγου, η θερμοκρασία πρέπει να διατηρείται κάτω από τους 60 °C.



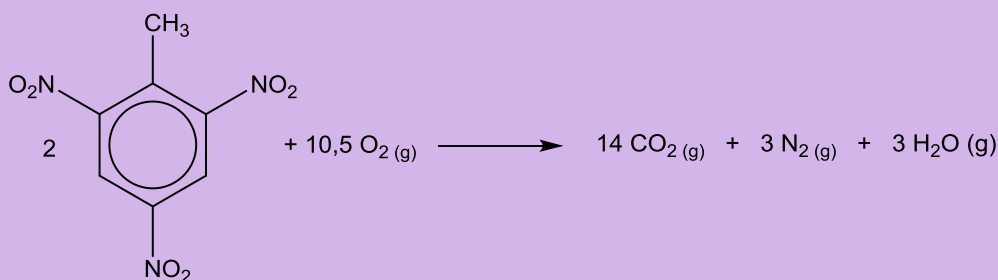
Αν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των 60 °C, πραγματοποιείται υποκατάσταση τριών ατόμων υδρογόνου και λαμβάνεται η γνωστή εκρηκτική ύλη τρινιτροτολουόλιο (TNT) ή τροτύλη.



Το TNT είναι στερεό με σημείο τήξεως 81 °C. Η εκρηκτική ικανότητα του TNT φαίνεται από την αντίδραση καύσης του.

Καύση του TNT

Σύμφωνα με τη χημική εξίσωση καύσης από 2 mol στερεού TNT ελευθερώνονται συνολικά 22 mol αερίων.

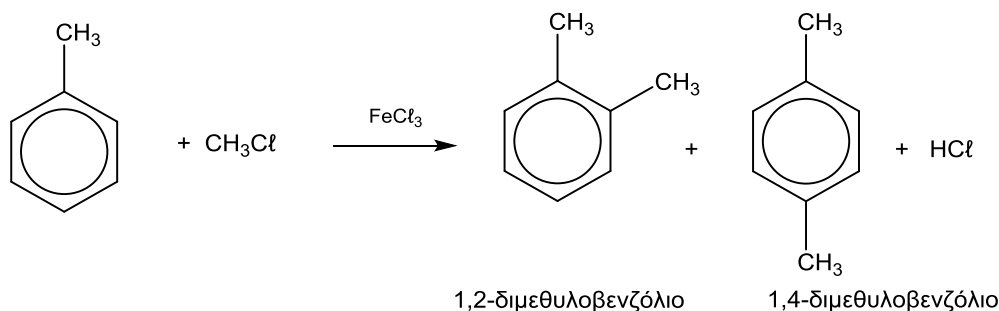


Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη, κυρίως λόγω του σχηματισμού μοριακού αζώτου, N_2 (η ενέργεια δεσμού $\text{N}\equiv\text{N}$ είναι 945 KJ/mol). Ο απότομος σχηματισμός μεγάλου όγκου αερίων σε υψηλή θερμοκρασία, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία τρομακτικής πίεσης η οποία προκαλεί τα γνωστά καταστροφικά αποτελέσματα.

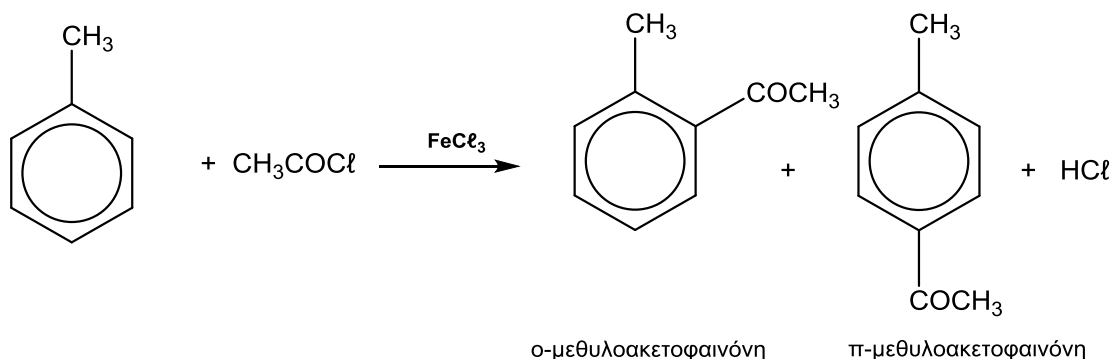
4.7.3.1.3 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης - Friedel – Crafts

Η αλκυλίωση και η ακυλίωση Friedel – Crafts πραγματοποιούνται παρουσία καταλύτη AlX_3 ή FeX_3 , όπου X: Cl ή Br.

(I) Αλκυλίωση



(II) Ακυλίωση



Σημείωση: Η αλκυλίωση και η ακυλίωση Friedel – Crafts δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν, εάν στον πυρήνα υπάρχει ισχυρός απενεργοποιητής (μετα-κατευθυντής) όπως η $-\text{NO}_2$ και το $-\text{COOH}$. Οι δύο ομάδες ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$) λόγω των ηλεκτροαρνητικών οξυγόνων είναι ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να απενεργοποιούν τον αρωματικό πυρήνα έτσι δεν είναι εφικτές περαιτέρω ηλεκτρονιόφιλες υποκαταστάσεις στον πυρήνα.

Άσκηση εμπέδωσης

Να δείξετε διαγραμματικά πώς από το βενζόλιο μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες μετατροπές:

- (α) 1,3,5 – τρινιτροβενζόλιο
- (β) 1-βρωμο-3-νιτροβενζόλιο
- (γ) μ – βρωμοφαινυλαιθανόνη

4.7.3.2 Αντιδράσεις πλευρικής αλυσίδας

Η πλευρική αλυσίδα του τολουολίου μπορεί να δώσει αντιδράσεις

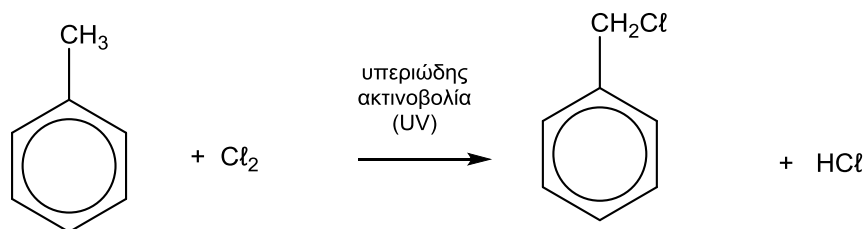
- (α) ομολυτικής υποκατάστασης υδρογόνου της πλευρικής αλυσίδας
- (β) οξειδωσης της πλευρικής αλυσίδας

4.7.3.2.1 Αντιδράσεις ομολυτικής υποκατάστασης υδρογόνου της πλευρικής αλυσίδας

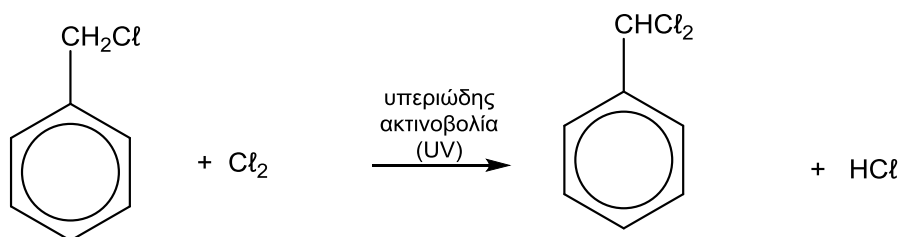
Στην παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας με βρώμιο ή χλώριο είναι δυνατή η ομολυτική αλογόνωση της πλευρικής αλυσίδας των ομολόγων του βενζολίου (C_6H_{2v-6}). Στην περίπτωση αυτή, ακολουθώντας τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών, πιο εύκολα υποκαθίσταται το υδρογόνο της πλευρικής αλυσίδας με την υψηλότερη τάξη ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$).

Το τολουόλιο, αντιδρά με χλώριο ή βρώμιο στην παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και δίνει προϊόντα υποκατάστασης ατόμων υδρογόνου της πλευρικής αλυσίδας.

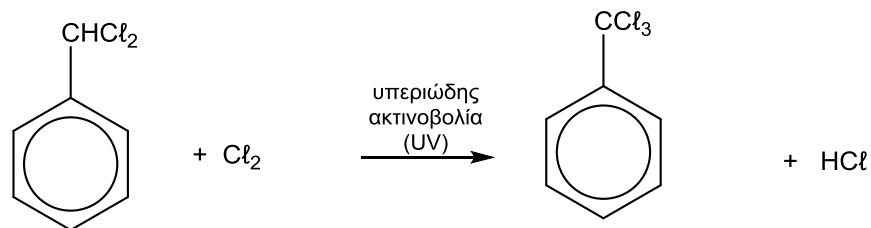
Ανάλογα με την ποσότητα του αλογόνου μπορούν υποκατασταθούν ένα, δύο ή και τα τρία άτομα υδρογόνου του μεθυλίου.



(χλωρομεθυλο)βενζόλιο
ή βενζυλοχλωρίδιο



(διχλωρομεθυλο)βενζόλιο
ή βενζαλοχλωρίδιο



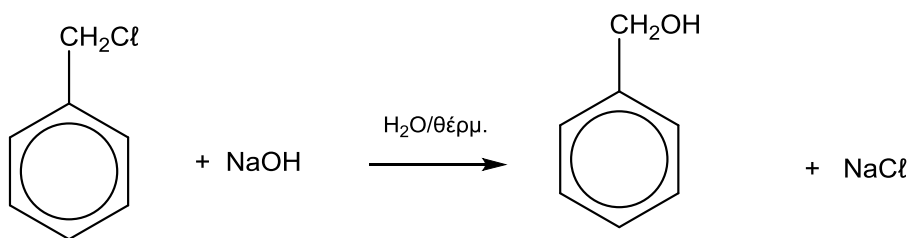
(τριχλωρομεθυλο)βενζόλιο
ή βενζοτριχλωρίδιο

Η αντίδραση ομολυτικής βρωμίωσης της πλευρικής αλυσίδας του τολουολίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό έλεγχο της παρουσίας πλευρικής ανθρακοαλυσίδας στον πυρήνα. Εφόσον για την υποκατάσταση υδρογόνου στον πυρήνα (ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση) είναι απαραίτητη η παρουσία σχετικού καταλύτη, ο αποχρωματισμός του πορτοκαλόχρωμου διαλύματος του $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ με επίδραση UV, είναι ένδειξη αντίδρασης με πλευρική αλυσίδα του πυρήνα.

Υδρόλυση των προϊόντων αλογόνωσης

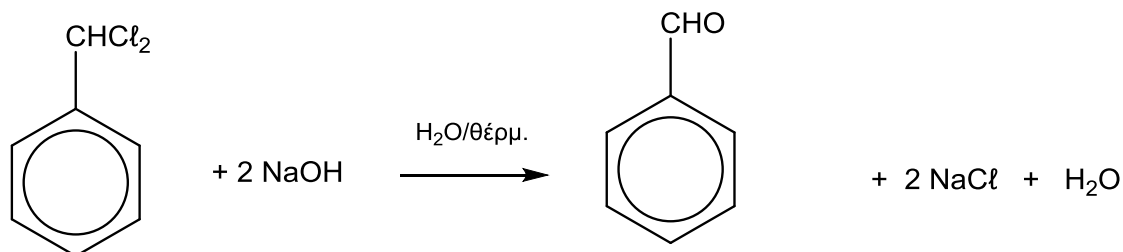
Τα προϊόντα αλογόνωσης της πλευρικής αλυσίδας, υδρολύονται εύκολα όταν θερμανθούν με υδατικό διάλυμα αλκαλίου, NaOH ή KOH.

Το (χλωρομεθυλο)βενζόλιο υδρολύεται όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα NaOH ή KOH προς βενζυλική αλκοόλη.



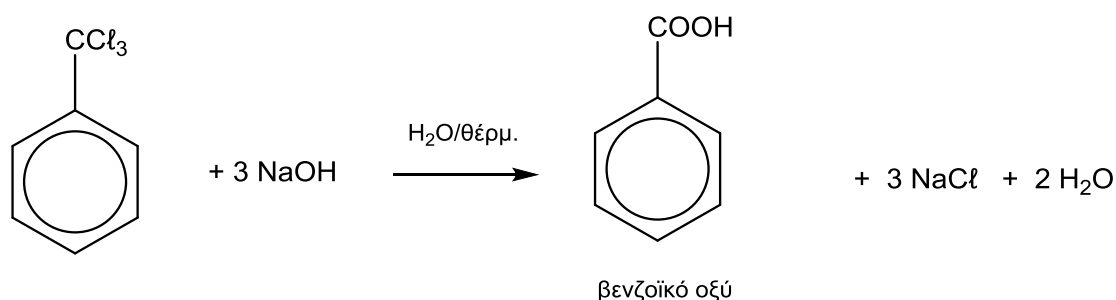
βενζυλική αλκοόλη

Το (διχλωρομεθυλο)βενζόλιο υδρολύεται όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα NaOH ή KOH προς βενζαλδεΐδη.



βενζαλδεΐδη

Το (τριχλωρομεθυλο)βενζόλιο υδρολύεται όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα NaOH ή KOH προς βενζοϊκό οξύ.



Σημείωση: Το βενζόλιο στην παρουσία περίσσειας βρωμίου ή χλωρίου και στις ίδιες συνθήκες (UV) αντιδρά πραγματοποιώντας αντίδραση προσθήκης. Το προϊόν της αντίδρασης είναι το κυκλικό μη αρωματικό, 1,2,3,4,5,6-εξαχλωροκυκλοεξάνιο ή 1,2,3,4,5,6-εξαβρωμοκυκλοεξάνιο.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να απεικονίσετε τον μηχανισμό υποκατάστασης ενός ατόμου υδρογόνου της πλευρικής αλυσίδας του τολουολίου από βρώμιο.
2. Να δείξετε με χημικές αντιδράσεις πώς από το βενζόλιο παράγεται:
 - (α) βενζυλική αλκοόλη
 - (β) βενζαλδεΐδη

4.7.3.2 Αντιδράσεις οξείδωσης της πλευρικής αλυσίδας

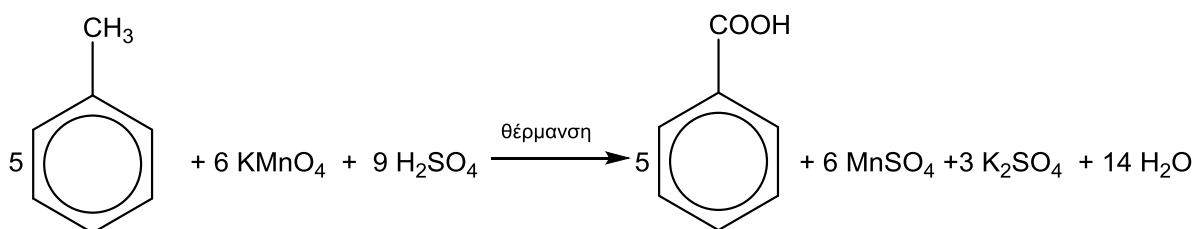
Ο αρωματικός πυρήνας είναι γενικά ανθεκτικός στην οξείδωση, ως αποτέλεσμα το βενζόλιο πολύ δύσκολα οξειδώνεται με τα συνήθη οξειδωτικά μέσα. Στη περίπτωση ωστόσο, που οι αρωματικές ενώσεις έχουν πλευρική ανθρακοαλυσίδα η οξείδωση είναι δυνατή, έτσι κατά κανόνα εμφανίζουν αναγωγικές ιδιότητες.

(α) Οξείδωση τολουολίου και ομολόγων του βενζολίου

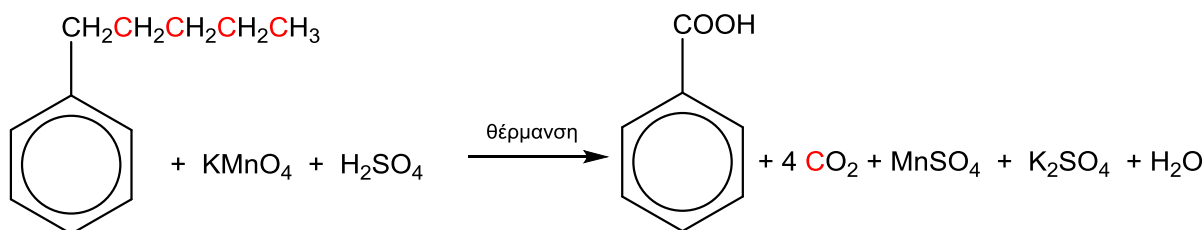
Το τολουόλιο, όπως και τα άλλα ομόλογα του βενζολίου, οξειδώνονται όταν θερμανθούν με κατάλληλα οξειδωτικά μέσα και μετατρέπονται σε βενζοϊκό οξύ. Τα υπόλοιπα ανθρακοάτομα οξειδώνονται προς διοξείδιο του άνθρακα.

Ως οξειδωτικά μέσα χρησιμοποιούνται:

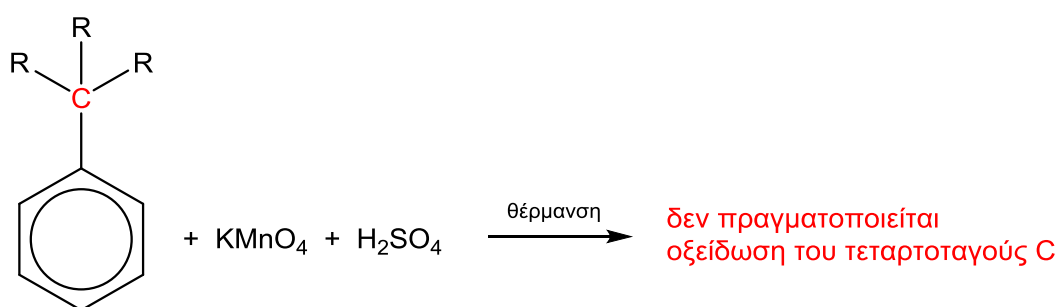
- θερμό και όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού ανιόντος, $\text{MnO}_4^- / \text{H}_2\text{SO}_4 / \theta$
- θερμό και όξινο διάλυμα διχρωμικού ανιόντος, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \theta$



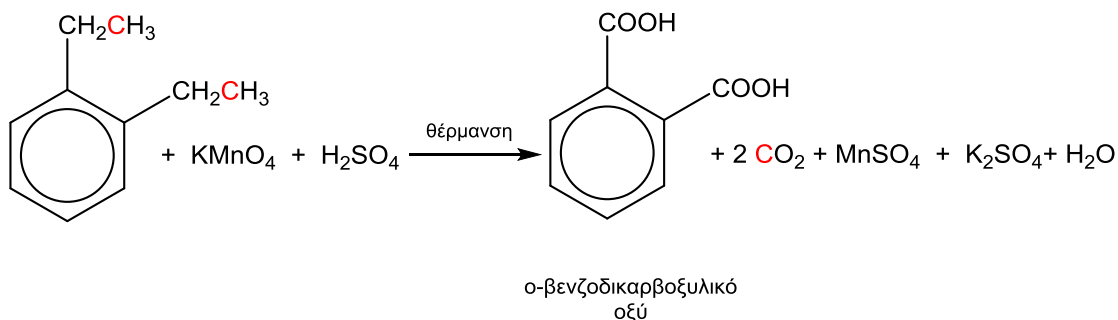
Στην περίπτωση που η πλευρική αλυσίδα περιέχει περισσότερα από ένα άτομα άνθρακα, όπως ήδη αναφέρθηκε, η οξείδωση στον πρώτο άνθρακα σχηματίζει πάλι βενζοϊκό οξύ ενώ τα υπόλοιπα, οξειδώνονται προς CO₂.



Στην περίπτωση που ο υποκαταστάτης συνδέεται στον αρωματικό πυρήνα με τριτοταγές αλκύλιο (τεταρτοταγές άτομο άνθρακα) τότε δεν πραγματοποιείται οξείδωση του τεταρτοταγούς ατόμου άνθρακα.



Στην περίπτωση που στον αρωματικό πυρήνα υπάρχουν δύο ή περισσότερες πλευρικές αλυσίδες, τότε κατά την οξείδωση μετατρέπονται όλες σε καρβοξύλια. Τα υπόλοιπα ανθρακόατομα οξειδώνονται προς διοξείδιο του άνθρακα.



Τα αρένια της ομόλογης σειράς του βενζολίου με κορεσμένη πλευρική αλυσίδα δεν αποχρωματίζουν το ψυχρό οξιμισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου.

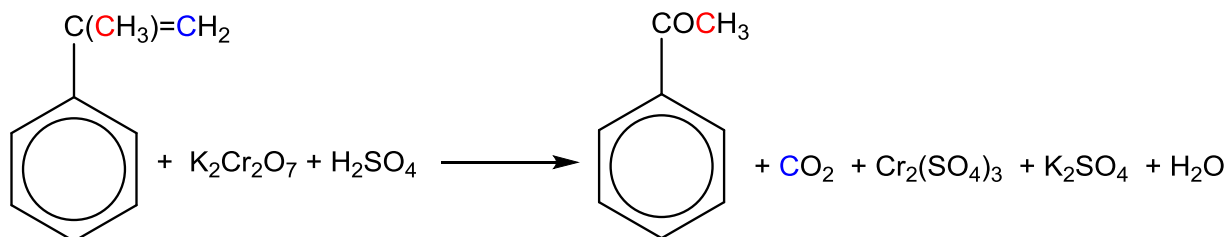
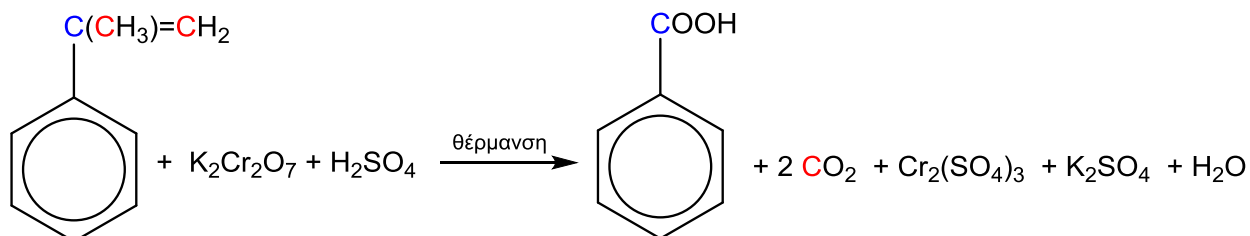
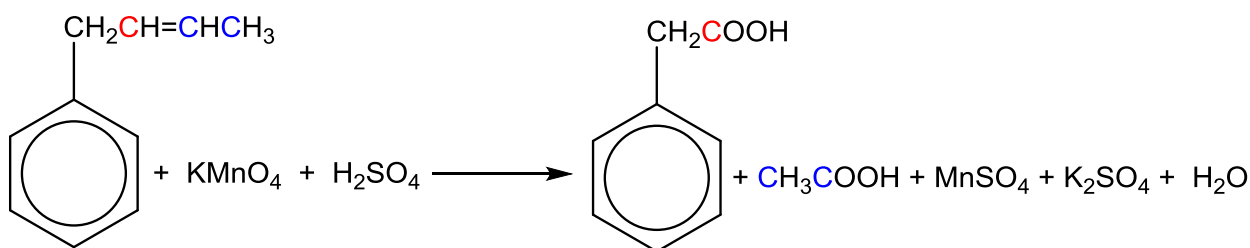
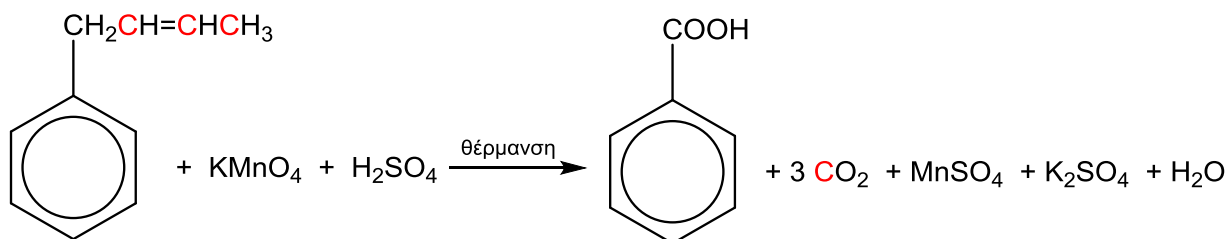
Άσκηση εμπέδωσης

1. Να γράψετε τη χημική αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου με θερμό και όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου, K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ /θ.
2. Να γράψετε τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται:
 - (α) αιθυλοβενζόλιο με ψυχρό οξιμισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου
 - (β) ισοπροπυλβενζόλιο με θερμό οξιμισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου

(β) Οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων με ακόρεστη πλευρική αλυσίδα

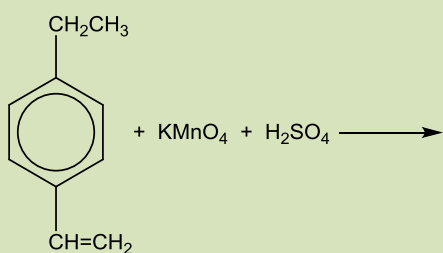
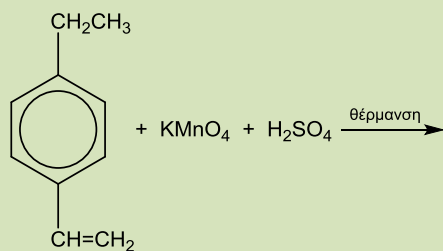
Αν η πλευρική αλυσίδα είναι ακόρεστη οξειδώνεται με $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ χωρίς θέρμανση. Η εν ψυχρώ οξείδωση ακολουθεί τους κανόνες οξείδωσης των αλκενίων και αλκινίων.

Ο αποχρωματισμός του ιώδους θερμού διαλύματος $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_4$) ή η μεταβολή του χρώματος του θερμού διαλύματος $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$) από πορτοκαλί σε πράσινο διάλυμα με θέρμανση είναι ένδειξη παρουσίας κορεσμένης πλευρικής αλυσίδας σε αρωματικό δακτύλιο. Εάν η χρωματική αλλαγή παρατηρηθεί χωρίς θέρμανση τότε η πλευρική αλυσίδα είναι ακόρεστη.



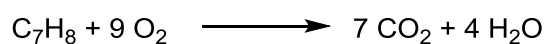
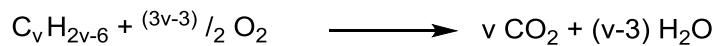
Άσκηση εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις.



4.7.3.2.3 Αντιδράσεις καύσης

Το τολουόλιο και τα αρένια της ομόλογης σειράς του βενζολίου καίγονται με έντονα αιθαλίζουσα φλόγα, σύμφωνα με τις χημικές εξισώσεις:



Σχήμα 4.6 Καύση τολουολίου

Άσκηση εμπέδωσης

Κατά την τέλεια καύση 0,56 L ενός αρωματικού υδρογονάνθρακα της ομόλογης σειράς του βενζολίου με κορεσμένη ανθρακοαλυσίδα, παράχθηκαν 9,9 g διοξειδίου του άνθρακα, CO_2 , σε συνθήκες STP.

Να υπολογίσετε:

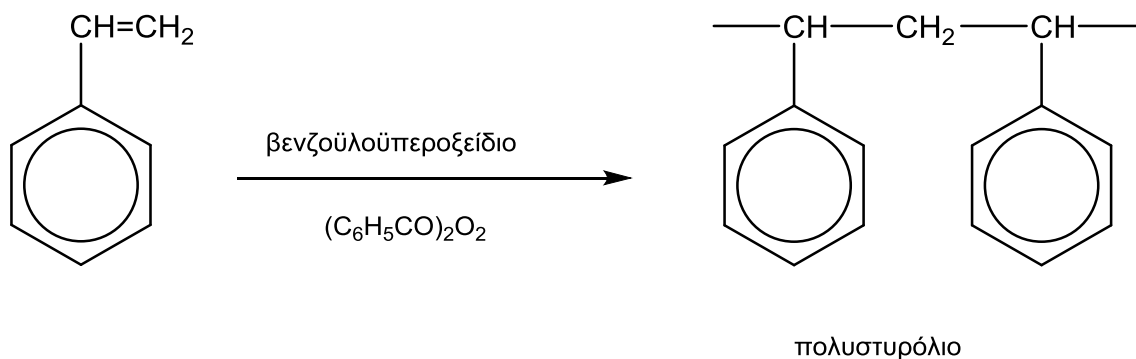
(α) τον μοριακό τύπο του υδρογονάνθρακα.

(β) τον όγκο του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη καύση των 0,56 L του υδρογονάνθρακα, σε συνθήκες STP.

4.8 ΜΕΡΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

4.8.1 Στυρόλιο ή βινυλοβενζόλιο (φαινυλαιθένιο)

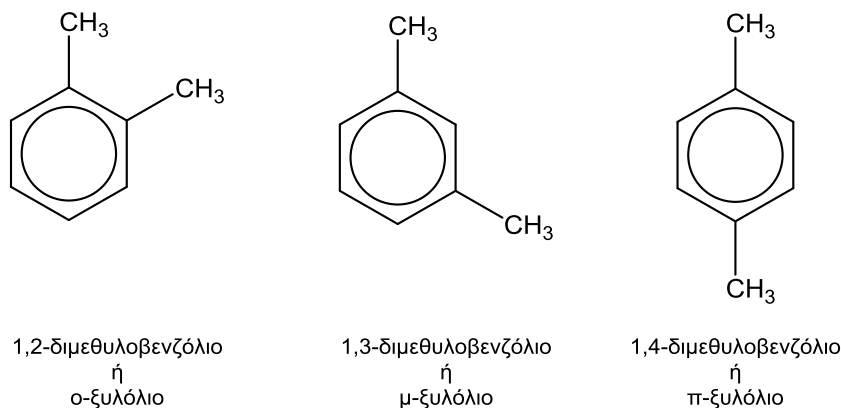
Το φαινυλαιθένιο ή στυρόλιο ή βινυλοβενζόλιο, $C_6H_5CH=CH_2$, είναι ο σημαντικότερος αρωματικός υδρογονάνθρακας με ακόρεστη πλευρική αλυσίδα. Η κύρια χρήση του στυρολίου είναι στην παραγωγή του πολυμερούς πολυστυρολίου (κοινώς πολυστερίνη) και συνθετικού καουτσούκ.



4.8.2 Ξυλόλια (διμεθυλοβενζόλια)

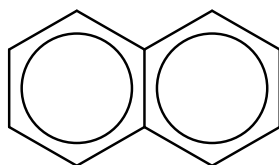
Τα ξυλόλια (διμεθυλοβενζόλια), $C_6H_4(CH_3)_2$, περιέχονται στη λιθανθρακόπισσα και χρησιμοποιούνται κυρίως στην παραγωγή των φθαλικών οξέων.

Η λιθανθρακόπισσα, ένα μαύρο παχύρρευστο υγρό, που προέρχεται από την ξηρή απόσταξη των λιθανθράκων, αποτελεί πολύτιμη πηγή αρωματικών ενώσεων.



4.8.3 Ναφθαλίνιο (κοινώς ναφθαλίνη) $C_{10}H_8$

Το ναφθαλίνιο (κοινώς ναφθαλίνη), $C_{10}H_8$, είναι άσπρο στερεό με σ.τ. $80\text{ }^\circ\text{C}$, δυσδιάλυτο στο νερό. Το μόριό του αποτελείται από δύο συμπυκνωμένους αρωματικούς πυρήνες.



Χρησιμοποιείται για την παραγωγή φθαλικού ανυδρίτη, χρωμάτων και για την καταπολέμηση του σκώρου.

4.8.4 Αφρώδης πολυστερίνη

Είναι ένα εξαιρετικά ελαφρύ πλαστικό, που χρησιμοποιείται ως θερμομονωτικό στα ταβάνια, στα ποτήρια του καφέ και στους δίσκους συσκευασίας τροφίμων ή ως υλικό συσκευασίας ευαίσθητων προϊόντων όπως τα αυγά, τα στερεοφωνικά συγκροτήματα και άλλα.

Ονομάζεται αφρώδες πλαστικό και η μικρή του πυκνότητα οφείλεται στη δομή του, που αποτελείται από άπειρες κυψέλες γεμάτες αέρα.

Μπορεί να παραχθεί με δύο τρόπους:

(α) Με εμφύσηση αέρα μέσα από την υγρή πολυστερίνη, ούτως ώστε να σχηματιστεί αφρός ο οποίος και στερεοποιείται στη συνέχεια.

(β) Με παραγωγή μικρών σφαιρών πολυστερίνης, η καθεμιά από τις οποίες περικλείει διογκωτή, μια χημική ένωση που παράγει αέριο όταν θερμανθεί. Ποσότητα από τις σφαίρες θερμαίνεται σε καλούπι, τήκεται και το αέριο που παράγεται από το διογκωτή, σχηματίζει φυσαλίδες οι οποίες διογκώνουν τα σφαιρίδια της πολυστερίνης και γεμίζουν το καλούπι.

Ως διογκωτές χρησιμοποιούνται το πεντάνιο, που είναι πτητικό υγρό, καθώς και το όξινο ανθρακικό νάτριο, το οποίο ελευθερώνει διοξείδιο του άνθρακα κατά την θέρμανση.

Ως διογκωτές μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και οι χλωροφθοριωμένοι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι όμως καταστρέφουν το στρώμα του όζοντος, για αυτό πολλοί παραγωγοί τους έχουν αντικαταστήσει.

Άσκηση Εμπέδωσης

Να γράψετε τους συμπτυγμένους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

- (α) Το άχρωμο υγρό Α έχει Μ.Τ. C_6H_6 και καίγεται με έντονα αιθαλίζουσα φλόγα. Δεν αποχρωματίζει το βρωμιούχο νερό, ούτε το θερμό ή το ψυχρό διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου, οξιτισμένου με θειικό οξύ.
- (β) Το άχρωμο υγρό Β έχει Μ.Τ. C_7H_8 και καίγεται με έντονα αιθαλίζουσα φλόγα. Δεν αποχρωματίζει το βρωμιούχο νερό, αλλά αποχρωματίζει το θερμό διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου, οξιτισμένου με θειικό οξύ.
- (γ) Το άχρωμο υγρό Γ έχει Μ.Τ. C_8H_8 και καίγεται με έντονα αιθαλίζουσα φλόγα. Αποχρωματίζει το βρωμιούχο νερό και το ψυχρό διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου, οξιτισμένου με θειικό οξύ.

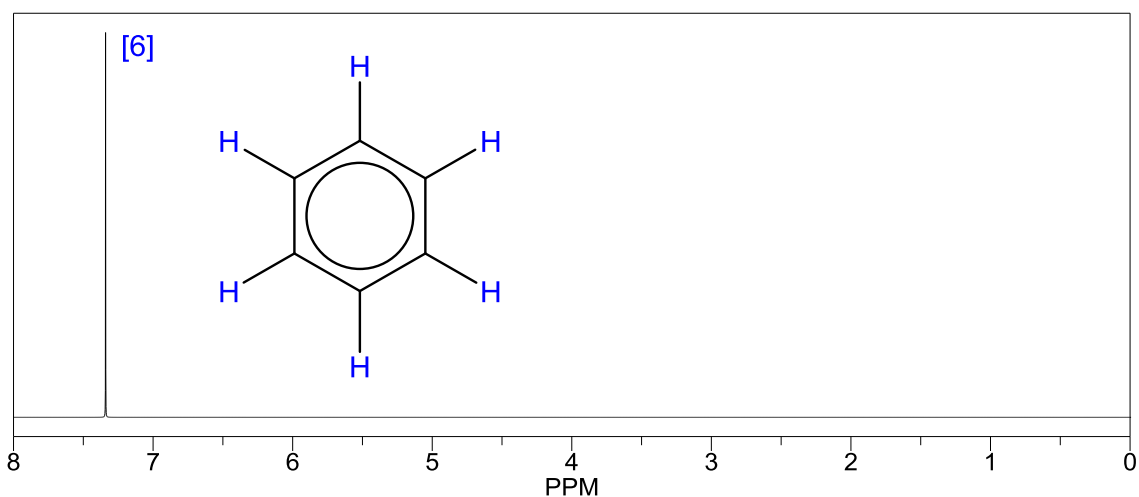
4.9 Φασματοσκοπία IR και $^1\text{H-NMR}$ στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες

4.9.1 Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα υπερέθρου του βενζολίου και των αρενίων γενικότερα, εμφανίζει χαρακτηριστική απορρόφηση περίπου στα $3030 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, ως αποτέλεσμα της δόνησης έκτασης του αρωματικού δεσμού C – H. Η απορρόφηση αυτή βρίσκεται λίγο ψηλότερα από αυτή του δεσμού C – H των αλκυλίων, η οποία εμφανίζεται γύρω στα $2850-2960 \text{ cm}^{-1}$.

4.9.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Η φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ένα ακόμη τεκμήριο για την δομή του βενζολίου, αφού το βενζόλιο εμφανίζει μόνο μία απλή κορυφή στα 6,5-8,3 ppm, το οποίο υποδηλώνει τη χημική ισοδυναμία των πρωτονίων του (Σχ. 4.7).



Σχήμα 4.7 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του βενζολίου

Συγκριτικά τα αντίστοιχα πρωτόνια στα αλκένια, εμφανίζουν κορυφή σε 4,6 – 5,9 ppm, ενώ το αρωματικό μεθύλιο (π.χ. στο μεθυλοβενζόλιο) εμφανίζει κορυφή στα 2,5 - 2,7 ppm. Στην Εισαγωγή δίνεται σχετικό παράδειγμα για το μεθυλοβενζόλιο (τολουόλιο).

Οι απορροφήσεις των πρωτονίων του αρωματικού πυρήνα, όταν στον αρωματικό πυρήνα υπάρχει ένας ή περισσότεροι υποκαταστάτες (υποκατεστημένος αρωματικός πυρήνας), εμφανίζουν διαφοροποίηση από αυτήν του βενζολίου.

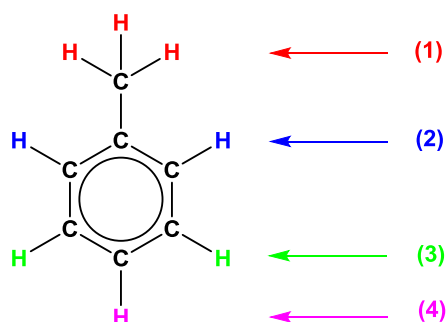
Οι διαφοροποιήσεις που εμφανίζουν εξαρτώνται από:

- τη φύση του υποκαταστάτη,
- τον αριθμό των υποκαταστατών και
- τη θέση των υποκαταστατών.

Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να δικαιολογήσετε την κάθε κορυφή που αναμένετε να παρατηρήσετε ως προς τη χημική μετατόπιση, την πολλαπλότητα και τον παράγοντα ολοκλήρωσης στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης του μεθυλοβενζολίου (τολουολίου).

Απάντηση



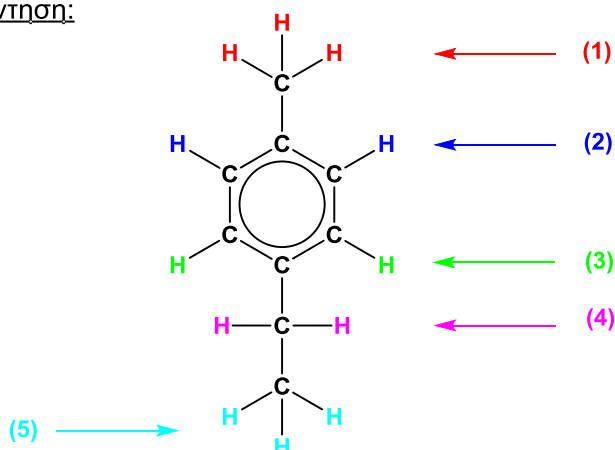
Υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά πρωτόνια ως προς το περιβάλλον και αναμένονται τέσσερις κορυφές. Τα χαρακτηριστικά δίνονται πιο κάτω σε μορφή πίνακα:

Κορυφή	Πρωτόνιο 1	Πρωτόνιο 2	Πρωτόνιο 3	Πρωτόνιο 4
Χημική Μετατόπιση, δ (ppm)	1,5 – 2,8	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3
Αριθμός γειτονικών υδρογόνων	0	1	2	2
Πολλαπλότητα	Απλή	Διπλή	Τριπλή	Τριπλή
Παράγοντας ολοκλήρωσης	3	2	2	1

Σημείωση: Για την κορυφή του πρωτονίου 4, το πρωτόνιο 4 «βλέπει» ως ανόμοια (ως προς το ίδιο) τα γειτονικά του 3 (υδρογόνα της μετά θέσης) με αποτέλεσμα να δίνει τριπλή κορυφή. Σε άλλες περιπτώσεις όπου τα γειτονικά πρωτόνια δεν είναι χημικά ισοδύναμα, αναμένεται να δούμε πιο πολύπλοκες συζεύξεις. Οι περιπτώσεις αυτές, όπως και άλλες, οι οποίες δεν ακολουθούν τις βασικές αρχές της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ δεν θα είναι αντικείμενο μελέτης.

2. Να δικαιολογήσετε την κάθε κορυφή που αναμένετε να παρατηρήσετε ως προς τη χημική μετατόπιση, την πολλαπλότητα και τον παράγοντα ολοκλήρωσης στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης του 1-αιθυλο-4-μεθυλοβενζολίου.

Απάντηση:

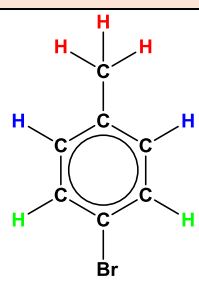
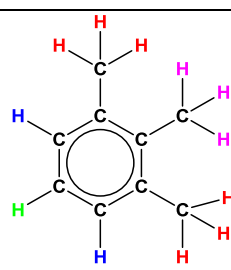
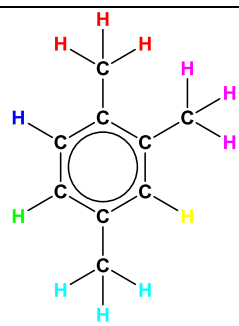


Υπάρχουν πέντε διαφορετικά πρωτόνια ως προς το περιβάλλον και αναμένονται πέντε κορυφές. Τα χαρακτηριστικά δίνονται πιο κάτω σε μορφή πίνακα:

Κορυφή	Πρωτόνιο 1	Πρωτόνιο 2	Πρωτόνιο 3	Πρωτόνιο 4	Πρωτόνιο 5
Χημική Μετατόπιση, δ (ppm)	2,2 – 3,0	6,0 – 8,5	6,0 – 8,5	2,2 – 3,0	2,2 – 3,0
Αριθμός γειτονικών υδρογόνων	0	1	1	2	3
Πολλαπλότητα	Απλή	Διπλή	Διπλή	Τριπλή	Τετραπλή
Παράγοντας ολοκλήρωσης	3	2	2	3	2

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να προτείνετε τις κορυφές, που αναμένονται σε κάθε ένωση Β έως Δ, με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης, συμπληρώνοντας τον πιο κάτω πίνακα, όπως το παράδειγμα που αφορά στην ένωση Α.

Συντακτικός Τύπος	Αρ.κορυφών	Παράγοντας Ολοκλήρωσης	Πολλαπλότητα	Αριθμός γειτονικών υδρογόνων
Α 	<u>3 κορυφές</u> Πρωτόνιο 1 Πρωτόνιο 2 Πρωτόνιο 3	3 2 2	Απλή Διπλή Διπλή	0 1 1
Β 				
Γ 				

Δ					
---	--	--	--	--	--

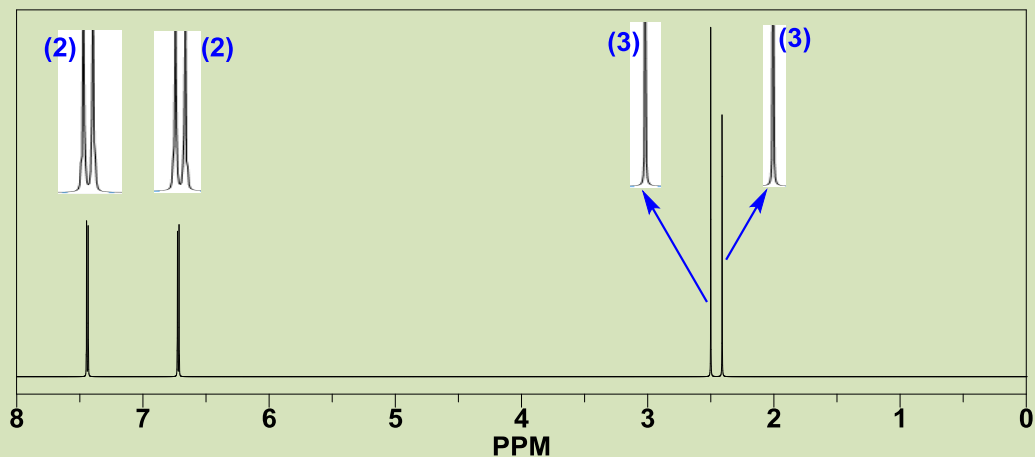
2. Για την οργανική ένωση X με μοριακό τύπο $C_{18}H_{20}$ και το προϊόν της, την οργανική ένωση Ψ, δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες (I) έως (V).

Οργανική ένωση X:

- (I) Με καύση της παρατηρείται έντονα αιθαλίζουσα φλόγα.
- (II) Αποχρωματίζει άμεσα διάλυμα βρωμίου σε τετραχλωράνθρακα.
- (III) Οξειδωσή της με οξιτισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου σε θερμοκρασία δωματίου δίνει ως μοναδικό προϊόν οξειδωσης την οργανική ένωση Ψ.

Οργανική ένωση Ψ:

- (IV) Το φάσμα 1H -NMR της:



- (V) Οξειδωσή της με θερμό διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ δίνει το οργανικό προϊόν Z, του οποίου 0,005 mol απαιτούν 25 mL διαλύματος $NaOH$ 0,4 M για πλήρη εξουδετέρωση.

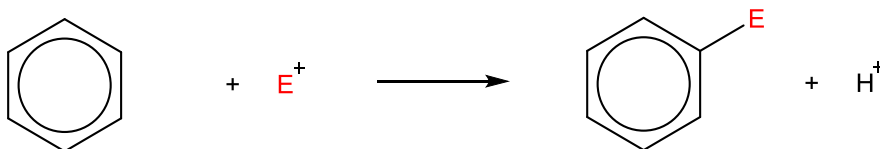
(α) Να γράψετε τα συμπεράσματα τα οποία εξαγονται:

- (i) για την οργανική ένωση X, από τα δεδομένα (I), (II) και (III).
- (ii) για την οργανική ένωση Ψ, από τα δεδομένα (III), (IV) και (V).

(β) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων X, Ψ και Z.

4.10 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΑ

Στη γενική αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης γίνεται υποκατάσταση του υδρογόνου του αρωματικού πυρήνα από το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.



(όπου E^+ το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο)

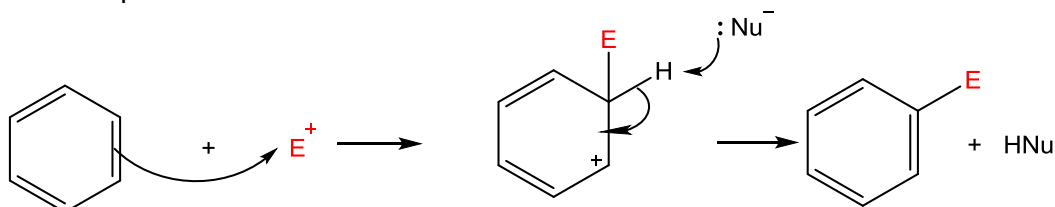
Στάδια μηχανισμού:

(i) Σχηματισμός ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου (παρουσία καταλύτη).

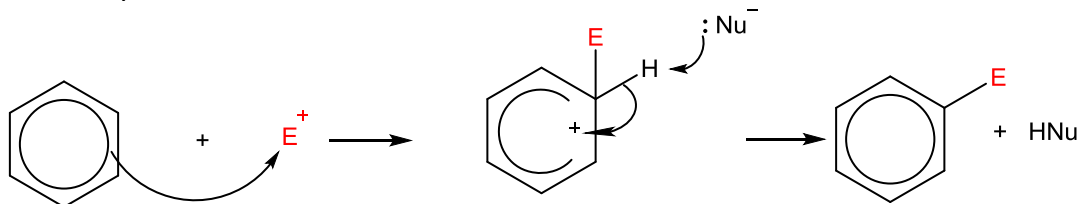
(ii) Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη (αργό στάδιο) – το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, E^+ , προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος του (πυρηνόφιλου) αρωματικού / βενζολικού πυρήνα και σχηματίζεται ένας ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του άνθρακα του βενζολικού πυρήνα και του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την απώλεια του αρωματικού χαρακτήρα και τον σχηματισμό ενός μη αρωματικού ασταθούς ενδιάμεσου καρβοκατιόντος. Το μη αρωματικό ενδιάμεσο καρβοκατιόν είναι λιγότερο σταθερό από τον αρχικό βενζολικό δακτύλιο.

(iii) Απόσπαση πρωτονίου / επαναρωματοποίηση. Κάποιο ανιόν $:Nu^-$ που υπάρχει στο διάλυμα (και το οποίο προκύπτει συνήθως κατά τον σχηματισμό του ηλεκτρονιόφιλου είδους) δεν προστίθεται στον πυρήνα αλλά αποσπά το κατιόν του υδρογόνου, H^+ , από τον άνθρακα που φέρει το E και έτσι προκύπτει το προϊόν υποκατάστασης (γρήγορο στάδιο). Με την απόσπαση του υδρογόνου επανακτάται ο αρωματικός χαρακτήρας.

Ο συνολικός γενικός μηχανισμός, δίνεται στο πιο κάτω σχεδιάγραμμα, χρησιμοποιώντας τη δομή συντονισμού:

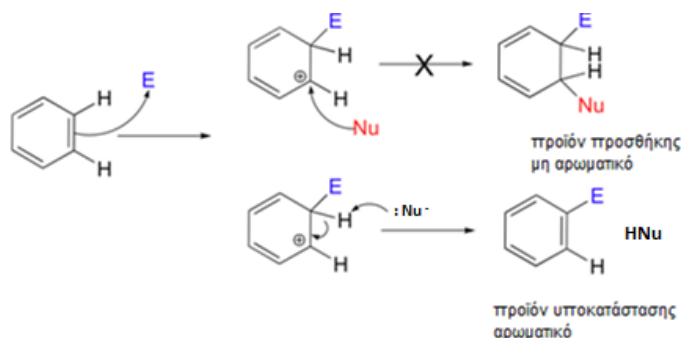


Ο ίδιος μηχανισμός, εναλλακτικά, μπορεί να αποδοθεί χρησιμοποιώντας τη δομή του υβριδίου συντονισμού:



Σύμφωνα με τον μηχανισμό, ο καταλύτης ανασχηματίζεται και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά.

Όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα, η αντίδραση προσθήκης στον αρωματικό πυρήνα δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Από ενεργειακής άποψης το προϊόν προσθήκης είναι λιγότερο σταθερό από το προϊόν υποκατάστασης, έτσι ανάμεσα στις δύο αντιδράσεις ευνοείται η ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση.



4.10.1 Μηχανισμός αλογόνωσης του βενζολικού πυρήνα

Η αλογόνωση του βενζολικού πυρήνα με Cl_2 ή Br_2 πραγματοποιείται στην παρουσία καταλύτη (AlCl_3 ή AlBr_3 ή FeCl_3 ή FeBr_3 ή Al ή Fe).

Στάδια μηχανισμού:

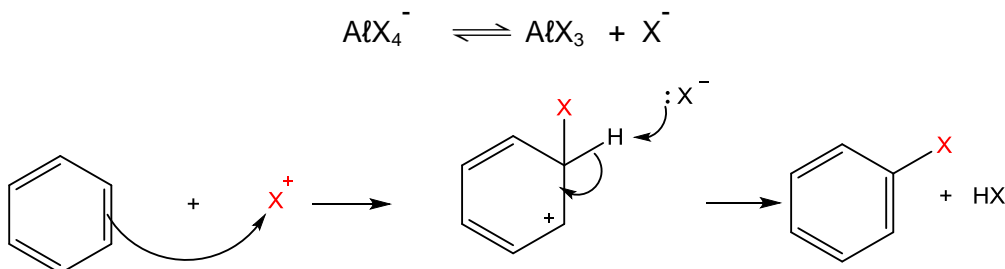
(i) Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση αρωματικής υποκατάστασης είναι απαραίτητη η παρουσία ισχυρού ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου. Έτσι η αλογόνωση του αρωματικού δακτυλίου γίνεται στην παρουσία κάποιου καταλύτη πχ AlX_3 , ο οποίος καθιστά το μόριο του αλογόνου ηλεκτρονιόφιλο αφού σχηματίζει μαζί του το σύμπλοκο $\text{AlX}_4^- \cdots \text{X}^+$, το οποίο αντιδρά ως να ήταν X^+ .



(ii) Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, X^+ , προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος του πυρηνόφιλου αρωματικού πυρήνα και σχηματίζει ένα μη αρωματικό ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

(iii) Το ανιόν $[\text{AlX}_4]^-$ που υπάρχει στο διάλυμα δίσταται και το ανιόν X^- που προκύπτει, λειτουργεί ως βάση, αποσπώντας το κατιόν του υδρογόνου, H^+ από τον άνθρακα που περιέχει το αλογόνο και έτσι προκύπτει το προϊόν υποκατάστασης.

Ο συνολικός μηχανισμός για τα στάδια (i) έως (iii) δίνεται στο πιο κάτω σχεδιάγραμμα:



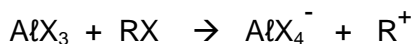
4.10.2 Μηχανισμός αλκυλίωσης του βενζολικού πυρήνα

Το βενζόλιο αντιδρά με μονοαλογονοαλκάνια (αλκυλαλογονίδια) στην παρουσία καταλύτη (AlX_3 ή FeX_3 , όπου X: Cl ή Br) σύμφωνα με την αντίδραση:

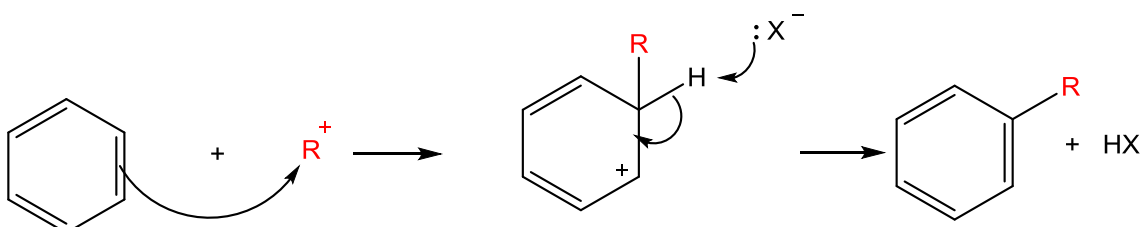
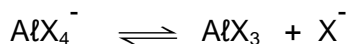


Στάδια μηχανισμού:

(i) Σε πρώτο στάδιο το αλογονοαλκάνιο αντιδρά με τον καταλύτη και σχηματίζεται το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.



(ii) και (iii). Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, στη συνέχεια αντιδρά με τον βενζολικό πυρήνα, σύμφωνα με τον γενικό μηχανισμό που επεξηγήθηκε νωρίτερα.



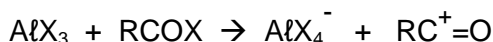
4.10.3 Μηχανισμός ακυλίωσης του βενζολικού πυρήνα

Το βενζόλιο, αντιδρά με ακυλαλογονίδια (RCOX) στην παρουσία καταλύτη (AlX₃ ή FeX₃, όπου X: Cl ή Br) σύμφωνα με την αντίδραση:

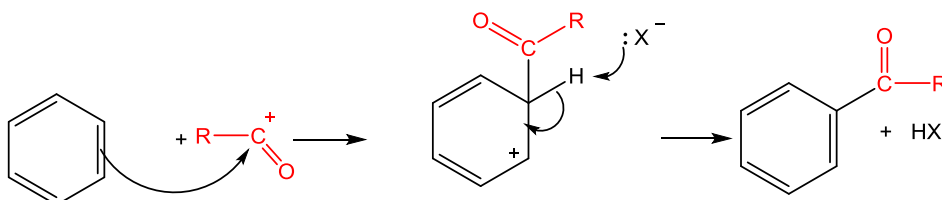
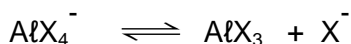


Στάδια μηχανισμού:

(i) Αρχικά το ακυλαλογονίδιο αντιδρά με τον καταλύτη σχηματίζοντας το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο:



(ii) και (iii) Στα επόμενα στάδια, το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, αντιδρά με τον βενζολικό πυρήνα ακολουθώντας τον γενικό μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

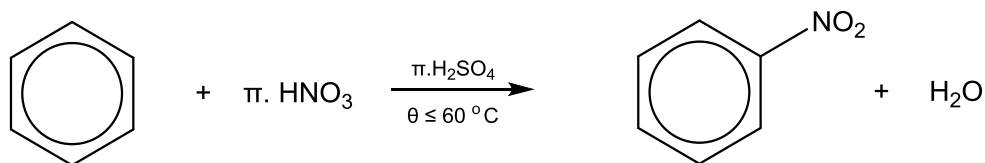


Σημείωση: Στην περίπτωση που το αλογόνο χρησιμοποιείται με τα μέταλλα Al ή Fe, προηγείται η αντίδραση μεταξύ τους προς σχηματισμό του καταλύτη AlX₃ και FeX₃ αντίστοιχα.

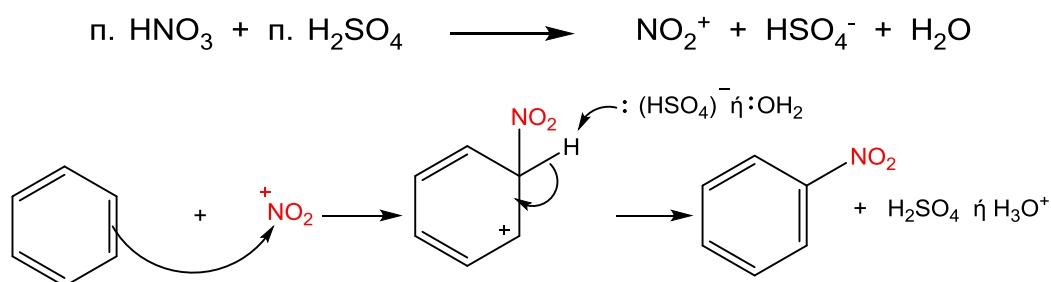
4.10.4 Μηχανισμός νίτρωσης του βενζολικού πυρήνα

Η νίτρωση του πυρήνα επιτυγχάνεται με οξύ νίτρωσης, το οποίο είναι μίγμα π. νιτρικού οξέος με π. θειικό οξύ στην κατάλληλη θερμοκρασία. Για την μονονίτρωση του πυρήνα, η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 60 °C, ειδάλως η αντίδραση προχωρά προς σχηματισμό δι- και τρινιτροπαραγώγου.

Πραγματοποιείται η χημική αντίδραση:



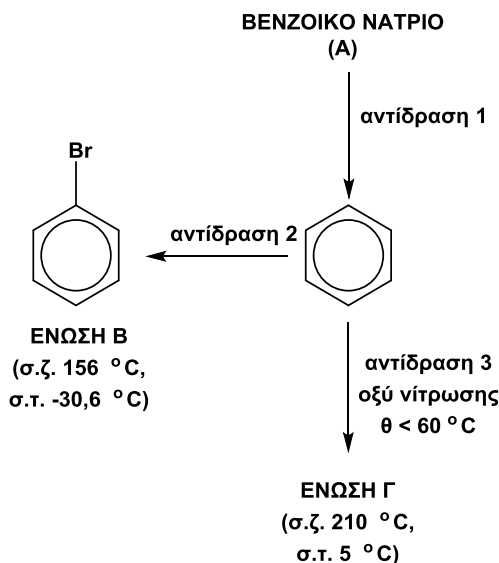
Ο μηχανισμός αρχίζει με την αντίδραση μεταξύ του πυκνού HNO₃ και του πυκνού H₂SO₄, η οποία είναι αντίδραση οξέος – βάσης κατά Brønsted- Lowry, προς σχηματισμό του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου (NO₂⁺).



Σημείωση: Στο τελευταίο στάδιο, φαίνεται και ο επανασχηματισμός του H₂SO₄, το οποίο λειτουργεί καταλυτικά.

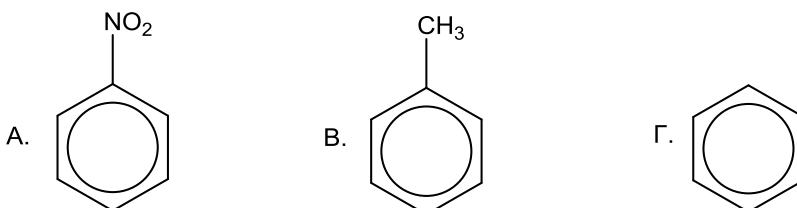
ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

1. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνεται μια από τις παρασκευές του βενζολίου και μερικές από τις χαρακτηριστικές χημικές αντιδράσεις του:



- (α) (i) Με ποιο αντιδραστήριο και σε ποιες συνθήκες πραγματοποιείται η αντίδραση 1;
(ii) Πώς ονομάζεται η μέθοδος αυτή;
(iii) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.
- (β) Να αναφέρετε μία άλλη μέθοδο εργαστηριακής παρασκευής του βενζολίου.
- (γ) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων 2 και 3.
- (δ) (i) Να γράψετε τι χαρακτηρίζεται ως οξύ νίτρωσης.
(ii) Να εξηγήσετε με ποιο τρόπο το οξύ νίτρωσης επιδρά στο βενζόλιο, γράφοντας και τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
- (ε) Να δηλώσετε τη φυσική κατάσταση των ενώσεων Α, Β και Γ.

2. Δίνονται οι αρωματικές ενώσεις Α, Β και Γ.



- (α) Να κατατάξετε τις πιο πάνω σε σειρά ευκολίας νίτρωσής τους.
(β) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

3. Δίνεται η πληροφορία ότι η αλογόνωση του βενζολίου μπορεί να γίνει και με τη χρήση χλωριούχου ιωδίου ($I^{\delta+}Cl^{\delta-}$), αντί Br_2 ή Cl_2 . Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται ένα μόνο προϊόν.

- (α) Να γράψετε το προϊόν της πιο πάνω αντίδρασης.
(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

4. Σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 1 mL βρωμιούχο νερό, προστίθενται 2 mL τολουολίου μαζί ρινίσματα σιδήρου. Το μίγμα αναδεύεται και αφήνεται σε ηρεμία για λίγα λεπτά.

(α) Τι θα παρατηρηθεί στον δοκιμαστικό σωλήνα;

(β) Να γράψετε τη χημική αντίδραση που πραγματοποιείται.

5. Ένας βοηθός χημικού εργαστηρίου, ετοιμάζοντας κάποια πειραματική εργασία, τοποθέτησε σε τρεις φιάλες Α, Β και Γ, από 200 mL βενζολίου, τολουολίου και φαινυλαιθενίου, αντίστοιχα. Ξέχασε να σημειώσει σε κάθε φιάλη το περιεχόμενο της, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διακρίνει σε ποια φιάλη βρισκόταν η κάθε ένωση, αφού και οι τρεις είναι άχρωμα υγρά με χαρακτηριστική οσμή.

Να περιγράψετε πειραματική διαδικασία με την οποία να βοηθήσετε τον βοηθό εργαστηρίου να εξακριβώσει το περιεχόμενο της κάθε φιάλης.

6. Να δείξετε με χημικές αντιδράσεις, καθορίζοντας και τις κατάλληλες συνθήκες, πώς μπορεί το τολουόλιο να μετατραπεί σε:

(α) ο-νιτροβενζοϊκό οξύ

(β) αιθυλοβενζόλιο

7. Οι πληροφορίες που ακολουθούν αφορούν στον αρωματικό υδρογονάνθρακα Α:

I. Έχει μοριακό τύπο C_9H_{10}

II. Αποχρωματίζει γρήγορα το βρώμιο σε τετραχλωράνθρακα

III. Όταν θερμανθεί με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου στην παρουσία θειικού οξέος, δίνει το οξύ Β.

IV. Έχει δύο πιθανά μονοχλωροπαράγωγα στον πυρήνα.

Να γράψετε:

(α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α και Β

(β) τον συντακτικό τύπο της ένωσης Γ, ισομερούς της Α, η οποία παρουσιάζει γεωμετρική ισομέρεια.

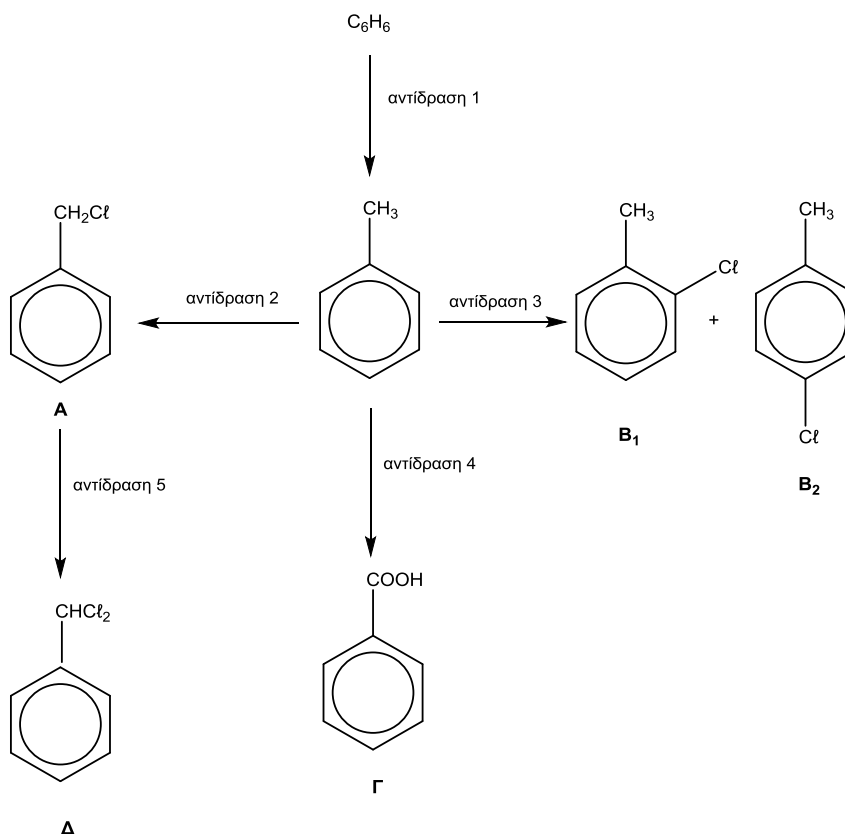
8. Να δείξετε πώς μπορεί το βενζόλιο να μετατραπεί διαγραμματικά, καθορίζοντας και τις κατάλληλες συνθήκες σε:

(α) 2-νιτροτολουόλιο

(β) 4-χλωροβενζοϊκό οξύ

(γ) βενζο-1,2-δικαρβοξυλικό οξύ

9. Στο ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών δίνεται μία από τις παρασκευές του τολουολίου και τέσσερις χαρακτηριστικές χημικές αντιδράσεις του.



(α) Να επιλέξετε τα κατάλληλα αντιδραστήρια και τις συνθήκες ώστε να πραγματοποιηθούν οι χημικές αντιδράσεις 1, 2, 3, 4 και 5.

(β) Να γράψετε:

(i) τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων 1, 2, 3 και 5.

(ii) τη χημική αντίδραση 4.

(γ) Να ονομάσετε τις ενώσεις A, B₁, B₂, Γ και Δ.

(δ) Να δείξετε διαγραμματικά τη μετατροπή του τολουολίου σε ακετοφαινόνη (4 στάδια).

(ε) Να γράψετε τη χημική αντίδραση των ενώσεων A και Δ με θερμό υδατικό διάλυμα NaOH.

10. Όταν το 2-χλωροπροπάνιο αναμιχθεί με βενζόλιο, στην παρουσία καταλύτη FeCl₃, σχηματίζεται η αρωματική ένωση A.

(α) Να ονομάσετε την ένωση A.

(β) Να γράψετε, για την ένωση A, τον αριθμό των κορυφών στο φάσμα ¹H-NMR υψηλής ανάλυσης, την πολλαπλότητα κάθε κορυφής καθώς και τον παράγοντα ολοκλήρωσης.

(γ) (i) Να γράψετε τι θα παρατηρήσετε κατά την καύση της ένωσης A σε ύαλο ωρολογίου.

(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

11. Οι συντακτικά ισομερείς αρωματικές ενώσεις A και B έχουν μοριακό τύπο C₁₀H₁₄.

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των δύο ισομερών, των οποίων τα φάσματα ¹H-NMR έχουν τα πιο κάτω χαρακτηριστικά:

(α) Ισομερές A

χημική μετατόπιση (ppm)	7,18	2,70	1,20
παράγοντας ολοκλήρωσης	4	4	6
Πολλαπλότητα	απλή	τετραπλή	τριπλή

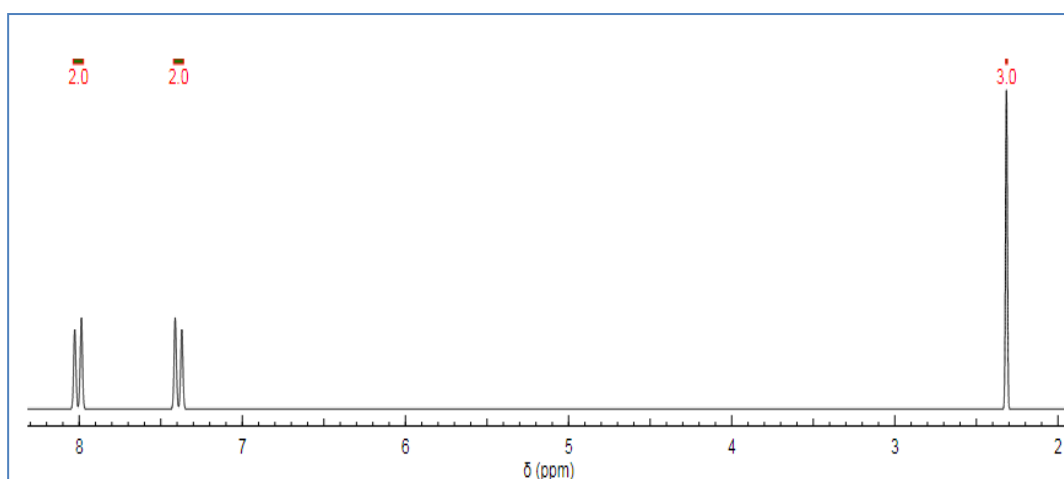
(β) Ισομερές B

χημική μετατόπιση (ppm)	7,0	7,2	2,85	2,28	1,20
παράγοντας ολοκλήρωσης	2	2	1	3	6
Πολλαπλότητα	διπλή	διπλή	επταπλή	απλή	διπλή

12. Κατά τη νίτρωση του τολουολίου με οξύ νίτρωσης, σε θερμοκρασία 50° C, παράγονται δύο προϊόντα X και Ψ. Μετά από τον διαχωρισμό και καθαρισμό του προϊόντος X, αυτό υποβλήθηκε σε φασματοσκοπική ανάλυση ¹H-NMR. Το φάσμα υψηλής ανάλυσης του προϊόντος X δίνεται πιο κάτω.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης ¹H-NMR της ένωσης X

Ο αριθμός πάνω από τις κορυφές αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων της ένωσης X.



(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και το όνομα των ενώσεων X και Ψ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας

(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης Z, προϊόντος οξείδωσης της οργανικής ένωσης X.

13. Για την οργανική ένωση X, δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

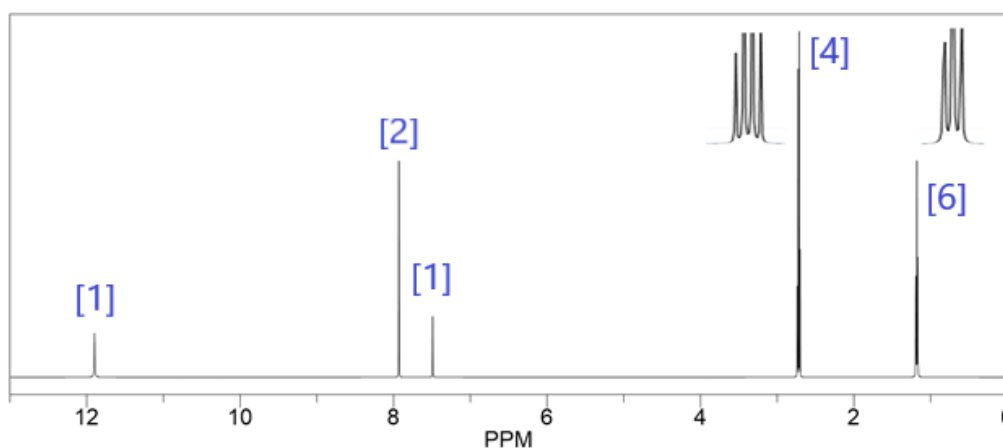
- I. Έχει εμπειρικό τύπο C_3H_4 .
- II. Με πλήρη καύση 0,015 mol της παράγονται 4,032 L CO_2 σε κανονικές συνθήκες.
- III. Υποβάλλεται σε κατεργασία με οξειδωτικό μίγμα, στις κατάλληλες συνθήκες και δίνει το οργανικό προϊόν Ψ.

Για την οργανική ένωση Ψ, δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

- I. Αντιδρά με υδροξείδιο του νατρίου και σχηματίζεται η ένωση Z. Ακολούθως η ένωση Z θερμαίνεται ισχυρά με στερεό μίγμα νατράσβεστου, σχηματίζοντας την ένωση Ω.
- II. Υποβάλλεται σε φασματοσκοπική ανάλυση 1H -NMR και δίνει το πιο κάτω φάσμα.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης 1H -NMR της ένωσης Ψ

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



Αξιοποιώντας όλες τις πληροφορίες και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

(α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της οργανικής ένωσης X.

(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο των οργανικών ενώσεων X, Ψ, Z και Ω.

14. Κατά την εκτέλεση εργαστηριακής άσκησης παρασκευής οργανικού προϊόντος X από μεθυλοβενζόλιο, ομάδα μαθητών και μαθητριών της Γ' Λυκείου, υπό την επίβλεψη του εκπαιδευτικού, ακολούθησε την πιο κάτω διαδικασία:

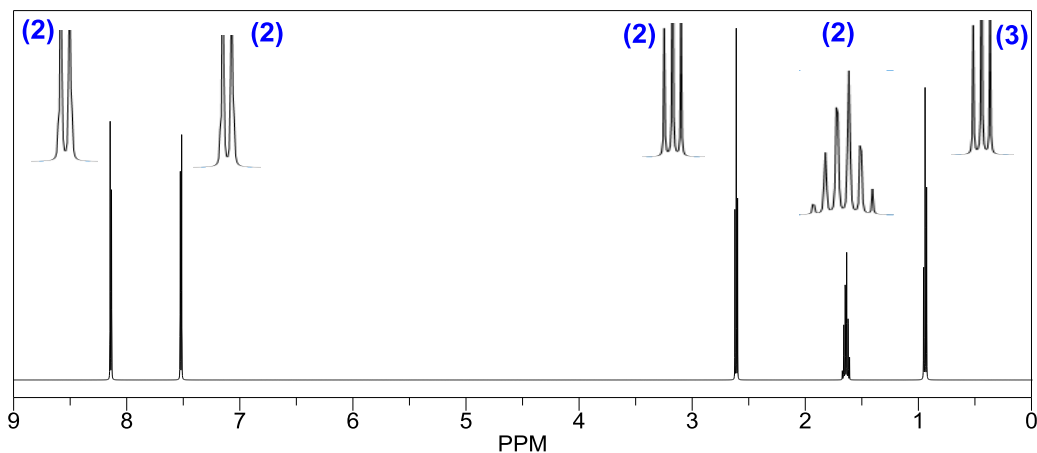
- Μεταφορά 2 mL μεθυλοβενζολίου και 3 mL βρωμοαιθανίου σε στεγνή σφαιρική φιάλη και ψύξη του μίγματος σε παγόλουτρο.
- Προσεκτική προσθήκη 70 mg άνυδρου βρωμιούχου σιδήρου (III) και ήπια ανάδευση μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης.
- Απομάκρυνση της σφαιρικής φιάλης από το παγόλουτρο για να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου.
- Προσθήκη 10-15 mL αποσταγμένου νερού για τερματισμό της αντίδρασης.

(α) Να δηλώσετε ποιο από τα φάσματα 1H -NMR υψηλής ανάλυσης, (I) έως (III), τα οποία ακολουθούν, αντιστοιχεί στο προϊόν X της πιο πάνω εργαστηριακής παρασκευής.

(β) Να δικαιολογήσετε την επιλογή σας στο ερώτημα (α) συσχετίζοντας τη δομή της ένωσης X με τα χαρακτηριστικά του φάσματος.

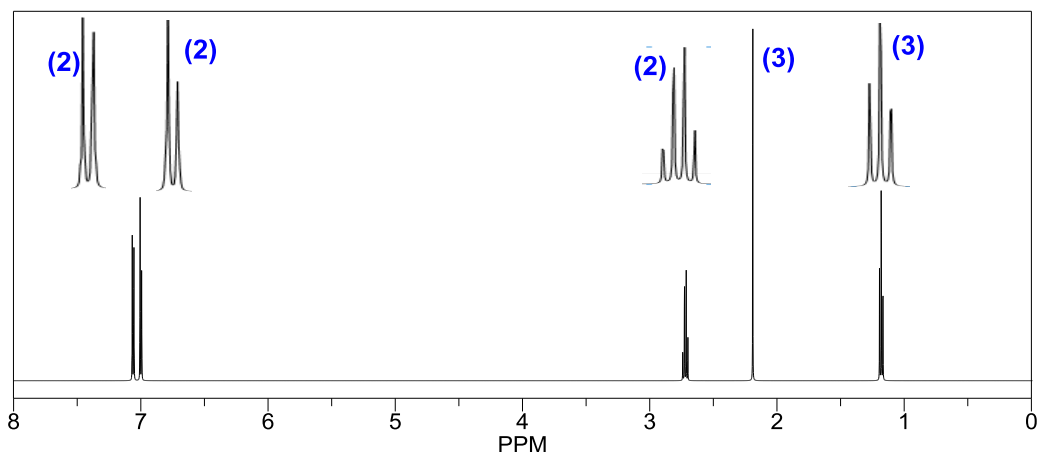
Φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ (I)

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



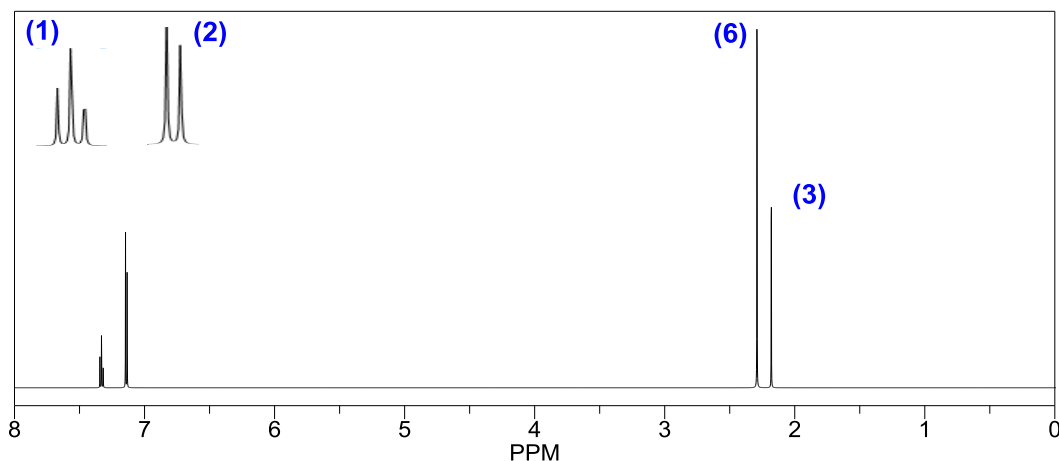
Φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ (II)

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



Φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ (III)

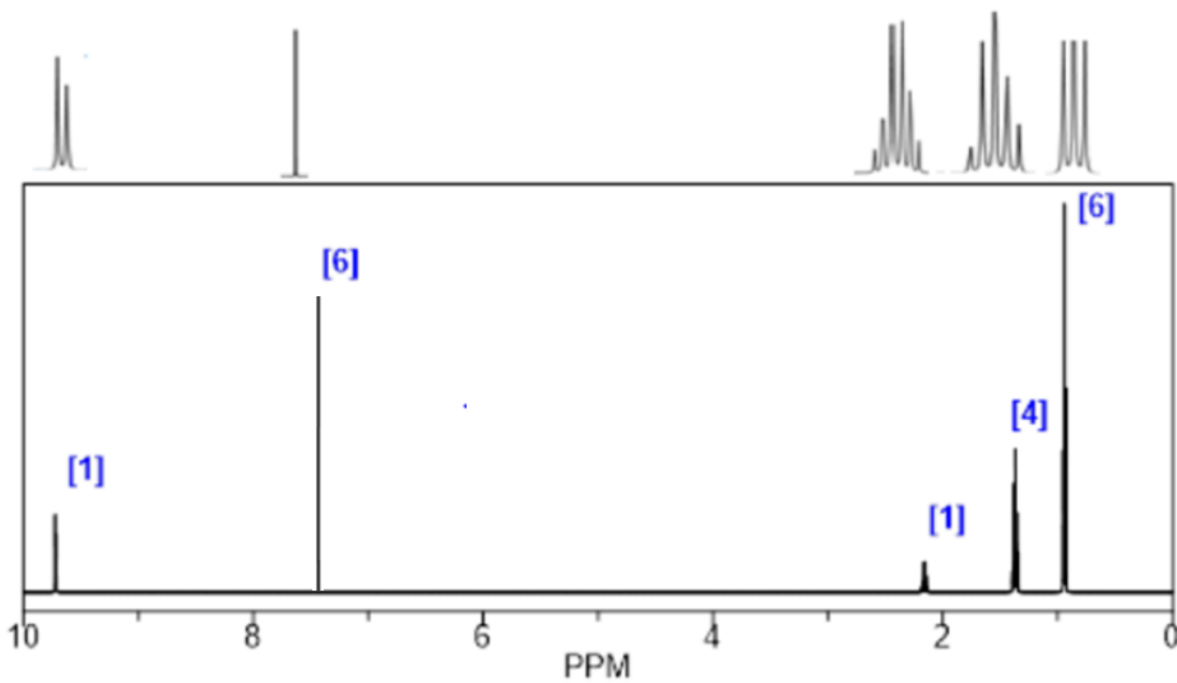
Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



15. Κατά τη διαδικασία φασματοσκοπικού προσδιορισμού κορεσμένης άκυκλης οργανικής ένωσης X, με μοριακό τύπο $C_6H_{12}O$, ένας φοιτητής προετοίμασε το δείγμα προς ανάλυση 1H -NMR, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη τον υδρογονάνθρακα Δ.

Το φάσμα 1H -NMR του δείγματος δίνεται πιο κάτω.

Στο πάνω μέρος του φάσματος φαίνονται οι πολλαπλότητες των κορυφών και οι αριθμοί στις αγκύλες αναφέρονται στους παράγοντες ολοκλήρωσης.



(α) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της οργανικής ένωσης X και του διαλύτη Δ, χρησιμοποιώντας όλες τις πληροφορίες και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας.

(β) Δίνονται τρεις (3) άλλοι διαλύτες:

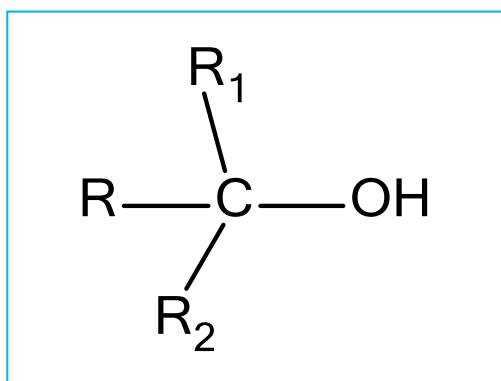
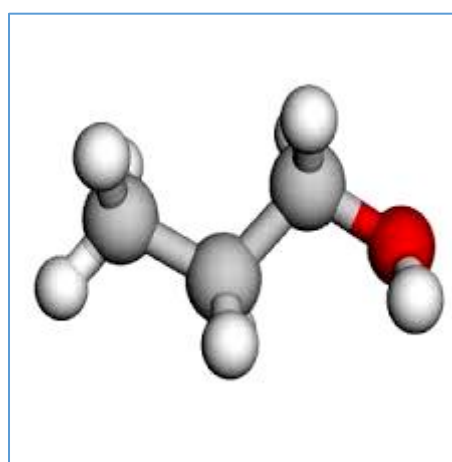
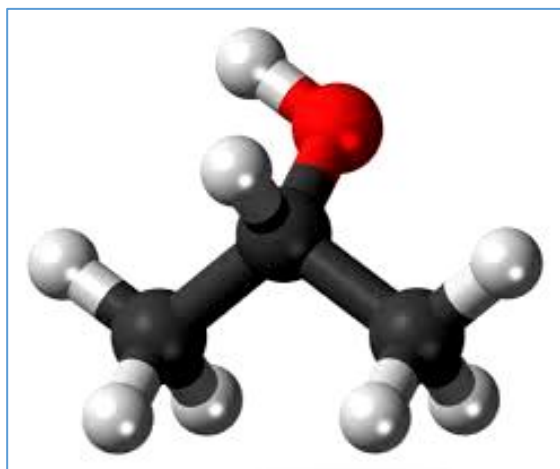
προπανόνη, εξάνιο και τετραχλωράνθρακας (CCl_4)

(i) Να επιλέξετε, αντί του διαλύτη Δ, τον καταλληλότερο από τους τρεις (3) αυτούς διαλύτες, για τη φασματοσκοπική ανάλυση της οργανικής ένωσης X.

(ii) Να δικαιολογήσετε την επιλογή σας στο ερώτημα β(i).

(γ) Να εξηγήσετε τον ρόλο του τετραμεθυλοπυριτίου (τετραμεθυλοσιλανίου) στην φασματοσκοπία 1H -NMR.

- 5.1 Υδροξυενώσεις
- 5.2 Ταξινόμηση των υδροξυενώσεων
- 5.3 Ονοματολογία
- 5.4 Ισομέρεια
- 5.5 Φυσικές ιδιότητες
- 5.6 Μέθοδοι παρασκευής
- 5.7 Χημικές ιδιότητες
- 5.8 Μονογραφία της αιθανόλης
- 5.9 Φασματοσκοπία IR και $^1\text{H-NMR}$
- 5.10 Χρήσεις των αλκοολών
- 5.11 Πολυσθενείς αλκοόλες
- 5.12 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων $\text{S}_{\text{N}}1$ και $\text{S}_{\text{N}}2$
Γενικές Ασκήσεις



5.1 ΥΔΡΟΞΥΕΝΩΣΕΙΣ

Στη χημική τάξη των **υδροξυενώσεων** ανήκουν όλες οι οργανικές ενώσεις, που έχουν στο μόριό τους μια ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου (-OH). Οι αρωματικές υδροξυενώσεις διακρίνονται στις **φαινόλες**, στις οποίες το υδροξύλιο είναι απ' ευθείας ενωμένο στον αρωματικό δακτύλιο και στις **αρωματικές αλκοόλες** στις οποίες το υδροξύλιο είναι ενωμένο σε πλευρική ανθρακοαλυσίδα.

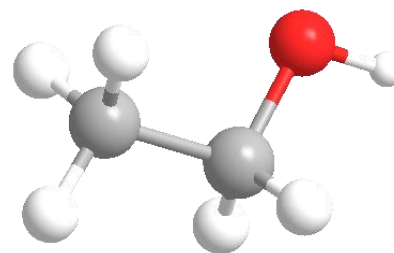
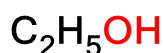
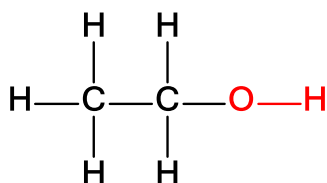
Στις **αλειφατικές υδροξυενώσεις (αλειφατικές αλκοόλες)** ανήκει και η ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών, οι οποίες έχουν ένα υδροξύλιο, -OH, σε αλειφατικό άτομο άνθρακα. Ο Γενικός Μοριακός Τύπος των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι $C_nH_{2n+2}O$ ή $C_nH_{2n+1}OH$.

Στις αλειφατικές αλκοόλες ανήκουν και οι άκυκλες ακόρεστες αλκοόλες. Στις ακόρεστες αλκοόλες το -OH δεν εμφανίζεται σε άνθρακα με πολλαπλό δεσμό καθώς τέτοια δομή δεν είναι σταθερή.

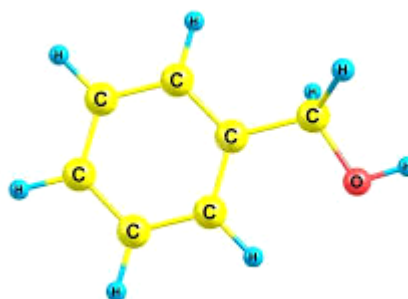
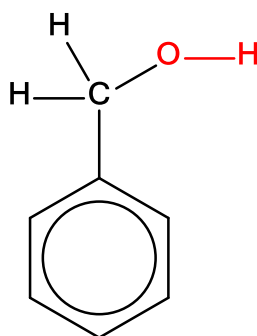
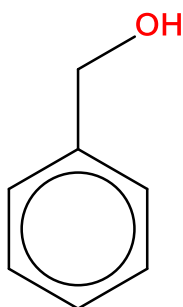
Το όνομα των αλκοολών προέρχεται από το «Al Kojol», που στα αραβικά σημαίνει «το πνεύμα». Το όνομα χρησιμοποιήθηκε για την αιθανόλη, ως το πτητικότερο συστατικό του κρασιού (οινόπνευμα). Από την ένωση αυτή, το όνομα αλκοόλη δόθηκε σε όλα τα υδροξυλιωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Πολλές αλκοόλες έχουν αντισηπτικές ιδιότητες π.χ. η προπαν-2-όλη χρησιμοποιείται για αποστείρωση χειρουργικών εργαλείων.

Παραδείγματα εμπέδωσης

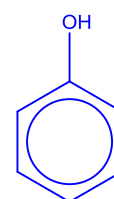
Αλειφατικές αλκοόλες: αιθανόλη



Αρωματικές αλκοόλες: Φαινυλομεθανόλη ή (υδροξυμεθυλο)βενζόλιο ή βενζυλική αλκοόλη



Φαινόλες: είναι οι υδροξυενώσεις στις οποίες το υδροξύλιο είναι απευθείας ενωμένο στον αρωματικό δακτύλιο (φαινολικό υδροξύλιο). Ο χημικός χαρακτήρας των φαινολών διαφοροποιείται από αυτών των αλειφατικών και αρωματικών αλκοολών με αποτέλεσμα να δίνουν διαφορετικές χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα η φαινόλη, το απλούστερο μέλος των φαινολών, αντιδρά και εξουδετερώνει διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και γενικά συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ ($pK_a=9,95$).



5.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

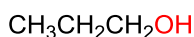
Πολλές από τις σημαντικότερες οργανικές ενώσεις, που χρησιμοποιούμε στην καθημερινότητά μας αλλά και στην οργανική σύνθεση γενικότερα, ανήκουν στις αλκοόλες. Για απλούστευση και συστηματική μελέτη τους, οι αλκοόλες ταξινομούνται σύμφωνα με συγκεκριμένα κριτήρια της δομής τους όπως είναι ο αριθμός των υδροξυλίων στο μόριό τους, η τάξη του ατόμου του άνθρακα στον οποίο είναι ενωμένο το -OH, η παρουσία πολλαπλού δεσμού κ.ά.

5.2.1 Αριθμός υδροξυλίων στο μόριό τους

Ανάλογα με τον αριθμό των ομάδων υδροξυλίου που περιέχονται στο μόριό τους, οι υδροξυενώσεις διακρίνονται σε μονοϋδροξυλικές (μονοσθενείς), διϋδροξυλικές (δισθενείς) και πολυϋδροξυλικές (πολυσθενείς).

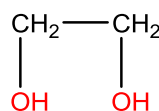
Παραδείγματα εμπέδωσης

μονοϋδροξυλικές

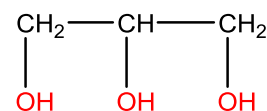


(μονοσθενής)

πολυϋδροξυλικές (πολυσθενείς)



(δισθενής)

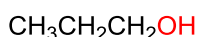


(τρισθενής)

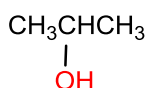
5.2.2 Τάξη του ατόμου του άνθρακα με το οποίο είναι ενωμένο το υδροξύλιο

Οι μονοϋδροξυλικές αλκοόλες ταξινομούνται σε πρωτοταγείς (1°), δευτεροταγείς (2°) και τριτοταγείς (3°), ανάλογα με την τάξη του ατόμου του άνθρακα με το οποίο είναι ενωμένο το υδροξύλιο (-OH).

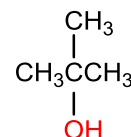
Παραδείγματα εμπέδωσης



πρωτοταγείς (1°)



δευτεροταγείς (2°)

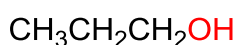


τριτοταγείς (3°)

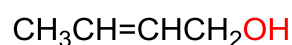
5.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα

Οι αλκοόλες ταξινομούνται σε κορεσμένες και ακόρεστες. Στις ακόρεστες αλκοόλες συναντούμε το -OH μόνο σε άτομο άνθρακα με sp^3 υβριδισμό.

Παραδείγματα εμπέδωσης



κορεσμένες

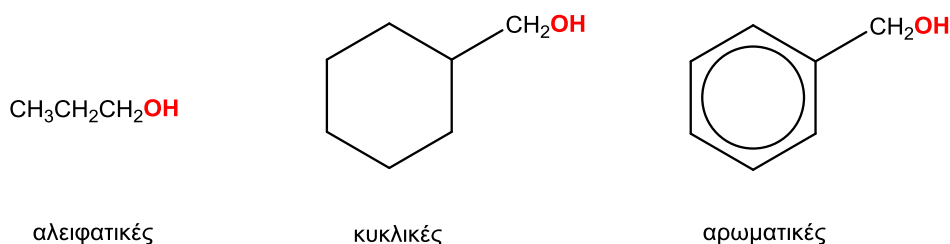


ακόρεστες

5.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας

Οι αλκοόλες ταξινομούνται σε άκυκλες, κυκλικές και αρωματικές.

Παραδείγματα εμπέδωσης



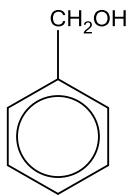
5.3 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Οι αλειφατικές αλκοόλες ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC.

Η ονοματολογία των αλκοολών επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.

Οι αρωματικές αλκοόλες ονομάζονται ως υποκατεστημένες άκυκλες αλκοόλες. Για κάποιες ενώσεις είναι αποδεκτές και οι εμπειρικές ονομασίες.

Πίνακας 5.1 Ονοματολογία υδροξυενώσεων

Συντακτικός Τύπος	Ονομασία σύμφωνα με κανόνες IUPAC	Εμπειρική Ονομασία
CH_3OH	μεθανόλη	ξυλόπνευμα
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	αιθανόλη	οινόπνευμα
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	προπαν-1-όλη	-
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	προπαν-2-όλη	ισοπροπανόλη
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	αιθαν-1,2-διόλη	γλυκόλη
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	προπαν-1,2,3-τριόλη	γλυκερίνη
	(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο φαινυλομεθανόλη	βενζυλική αλκοόλη

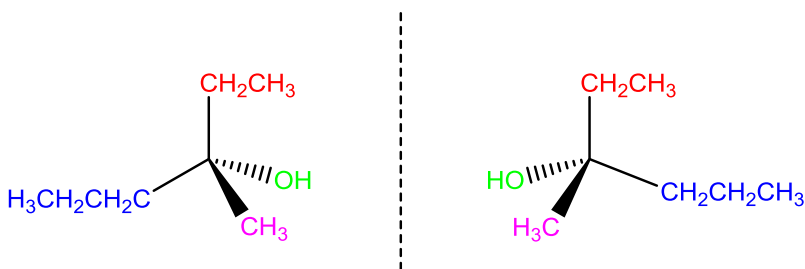
5.4 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες μπορεί να εμφανίσουν συντακτική ισομέρεια λόγω διαφορετικής ανθρακοαλυσίδας, διαφορετικής θέσης του υδροξυλίου ή διαφορετικής ομόλογης σειράς (αιθέρες).

Είναι επίσης δυνατό να παρουσιάσουν οπτική ισομέρεια (στερεοϊσομέρεια) εάν στο μόριο τους έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

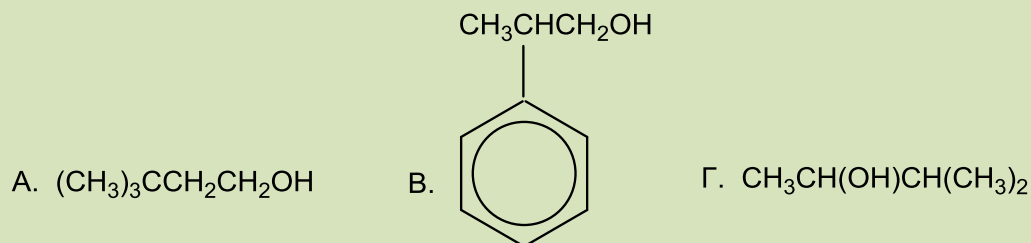
Παράδειγμα εμπέδωσης

Να απεικονίσετε με στερεοχημικούς τύπους τις εναντιομερείς μορφές της 3-μεθυλοεξαν-3-όλης.



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα όλων των πρωτοταγών αλκοολών με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$.
2. Δίνονται πιο κάτω οι συντακτικοί τύποι των αλκοολών Α, Β και Γ:

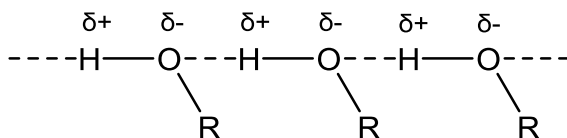


- (α) Να ονομάσετε, σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC, τις ενώσεις Α, Β και Γ.
(β) Να τις χαρακτηρίσετε ως 1°, 2° ή 3° αλκοόλες.
(γ) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο μιας τριτοταγούς αλκοόλης, που είναι ισομερής με την αλκοόλη Β.
3. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο άκυκλης κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης με $Mr = 102$.
 4. Οι πληροφορίες που ακολουθούν αναφέρονται στην άκυκλη κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη Χ.
 - I. έχει περιεκτικότητα σε οξυγόνο 18,18 % κ.μ.
 - II. έχει ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα
 - III. είναι οπτικά ενεργή
 - IV. είναι δευτεροταγής

Να γράψετε τον μοριακό τύπο, τον συντακτικό τύπο και το όνομα της αλκοόλης Χ.

5.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι φυσικές ιδιότητες των αλκοολών επηρεάζονται από την παρουσία του πολικού υδροξυλίου, καθώς και την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ του ατόμου του υδρογόνου ενός μορίου της αλκοόλης και του ατόμου του οξυγόνου ενός γειτονικού μορίου αλκοόλης. Παράλληλα στα μόρια των αλκοολών αναπτύσσονται και διαμοριακές δυνάμεις διασποράς λόγω της απολικής ανθρακοαλυσίδας.



Σχήμα 5.1 Η πόλωση και οι δεσμοί υδρογόνου σε αλκοόλη

Στο κεφάλαιο της Εισαγωγής δίνονται περισσότερες διευκρινίσεις αναφορικά με τις διαμοριακές δυνάμεις έλξης και τις φυσικές ιδιότητες.

5.5.1 Φυσική κατάσταση

Τα κατώτερα μέλη της ομόλογης σειράς των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι άχρωμα υγρά με χαρακτηριστική οσμή οινόπνεύματος και μεγάλη διαλυτότητα στο νερό. Τα ανώτερα μέλη είναι στερεά. Δεν υπάρχει αλκοόλη σε αέρια κατάσταση, σε Κ.Σ.

Πίνακας 5.2 Φυσικές ιδιότητες των αλκοολών

Συντακτικός Τύπος	Ονομασία	Διαλυτότητα στο νερό (g/100 g H ₂ O) (στους 25°C)	Σημείο ζέσεως °C	Φυσική Κατάσταση (στους 25°C)
CH ₃ OH	Μεθανόλη	άπειρη	64,7	υγρή
CH ₃ CH ₂ OH	Αιθανόλη	άπειρη	78,3	υγρή
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	προπαν-1-όλη	άπειρη	97,4	υγρή
CH ₃ CH(OH)CH ₃	προπαν-2-όλη	άπειρη	82,7	υγρή
(CH ₃) ₃ C-OH	2-μεθυλοπροπαν-2-όλη	άπειρη	83	υγρή
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	βουταν-1-όλη	7,9	117,9	υγρή
CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	βουταν-2-όλη	12,5	99,5	υγρή
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	πενταν-1-όλη	2,4	138	υγρή
CH ₂ (OH)CH ₂ OH	αιθαν-1,2-διόλη	άπειρη	197	υγρή
CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ OH	προπαν-1,2,3-τριόλη	άπειρη	290	υγρή

5.5.2 Σημείο ζέσεως

Το σημείο ζέσεως των αλκοολών, λόγω των δεσμών υδρογόνου, είναι ψηλότερο από το σημείο ζέσεως των υδρογονανθράκων και των καρβονυλικών ενώσεων που έχουν παραπλήσια Mr και παρόμοιο σχήμα ανθρακοαλυσίδας. Μεταξύ των μορίων των αλκοολών αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου που είναι ισχυρότεροι από τις δυνάμεις διασποράς και τις διαμοριακές δυνάμεις διπόλου διπόλου που παρατηρούνται στους υδρογονάνθρακες και στις καρβονυλικές αντίστοιχα.

Πέρα από τους δεσμούς υδρογόνου, κατά μήκος της ανθρακοαλυσίδας του μορίου της αλκοόλης, αναπτύσσονται και διαμοριακές δυνάμεις διασποράς. Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται είναι αθροιστική (δεσμοί υδρογόνου + δυνάμεις διασποράς). Όσο πιο ισχυρό το σύνολο των διαμοριακών δυνάμεων έλξης που ασκούνται μεταξύ των μορίων μιας αλκοόλης τόσο πιο ψηλό το σημείο ζέσεως της αλκοόλης αφού θα απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να χαλαρώσουν και να μεταβεί η αλκοόλη από την υγρή στην αέρια φάση.

Συγκρίνοντας το σημείο ζέσεως αλκοολών που ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά και συγκεκριμένα στην ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών παρατηρείται μεταβολή στην ισχύ των δυνάμεων διασποράς, η οποία οφείλεται είτε στο διαφορετικό μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας (διαφορετικό Mr), είτε στη διαφορετική μορφή της ανθρακοαλυσίδας (μοριακή γεωμετρία).

5.5.2.1 Μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας

Παράδειγμα Εμπέδωσης

Να εξηγήσετε τη διαφορά στο σ.ζ. των πιο κάτω αλκοολών

Αλκοόλη		Mr	σ.ζ. °C
A	CH ₃ OH	32	64,7
B	CH ₃ CH ₂ OH	46	78,3
Γ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60	97,4
Δ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	117,9
E	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	88	138

Απάντηση

Οι ενώσεις ανήκουν στην ομόλογη σειρά των αλκοολών και λόγω του πολυμένου υδροξυλίου μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου. Εκτός από τους δεσμούς υδρογόνου, μεταξύ των μορίων τους κατά μήκος της ανθρακοαλυσίδας, αναπτύσσονται και διαμοριακές δυνάμεις διασποράς. Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων είναι αθροιστική.

Όσον αφορά το σχήμα τους, οι πιο πάνω αλκοόλες έχουν ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, διαφέρουν ωστόσο στο μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας.

Όσο αυξάνεται το μέγεθος του μορίου (Mr) αυξάνεται ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων. Ως αποτέλεσμα η κατανομή τους διαταράσσεται ευκολότερα και δημιουργούνται περισσότερα στιγμιαία δίπολα. Ως εκ τούτου, με την αύξηση στο μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας αυξάνεται η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις, έτσι ώστε να μεταβούν από την υγρή στην αέρια φάση.

Άρα όσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο πιο ψηλό είναι το σημείο ζέσεως των μορίων. Αυτό εξηγεί τη διαφορά στο σημείο ζέσεως από την ένωση A προς την ένωση E.

Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων είναι αθροιστική. Άρα όσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο πιο ψηλό είναι το σημείο ζέσεως των μορίων.

5.5.2.2 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας (μοριακή γεωμετρία)

Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να εξηγήσετε τη διαφορά στο σ.ζ. των πιο κάτω αλκοολών

Αλκοόλη		Mr	σ.ζ. °C
A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	74	83
B	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	74	99,5

Απάντηση

Οι δύο ενώσεις ανήκουν στην ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών. Είναι ισομερείς (έχουν ίση Mr). Μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς λόγω της ανθρακοαλυσίδας και δεσμοί υδρογόνου λόγω του πολικού υδροξυλίου. Οι δύο αλκοόλες έχουν διαφορετικό σχήμα ανθρακοαλυσίδας.

Τα μόρια της ένωσης A είναι σφαιρικά (έχουν διακλάδωση), ενώ τα μόρια της ένωσης B είναι ευθύγραμμα. Η ένωση B έχει περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων της σε σύγκριση με την ένωση A.

Γενικά, όσο πιο σφαιρικά είναι τα μόρια η επιφάνεια επαφής τους μειώνεται και έτσι ασκούνται ασθενέστερες ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διασποράς, με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις και να γίνει η μετάβαση των μορίων από την υγρή στην αέρια φάση. Άρα έχουν χαμηλότερο σημείο ζέσεως.

2. Δίνονται τα σημεία ζέσεως ενός αλκανίου και μιας αλκοόλης.

Οργανική Ένωση		Mr	σ.ζ. °C
A	CH ₃ CH ₂ OH	46	78,3
B	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42

Να συγκρίνετε τα σημεία ζέσεως των δύο ενώσεων και να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

Απάντηση

Οι δύο ενώσεις έχουν παραπλήσια Mr και ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα. Μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται παρόμοιας ισχύος διαμοριακές δυνάμεις διασποράς. Ωστόσο, η αιθανόλη λόγω του -OH είναι πολικό μόριο, ενώ το προπάνιο απολικό. Μεταξύ των μορίων της αιθανόλης αναπτύσσονται εκτός των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς και δεσμοί υδρογόνου.

Οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των αλκοολών αθροιστικά (δεσμοί υδρογόνου + δυνάμεις διασποράς) είναι ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς που αναπτύσσονται μεταξύ των άπολων μορίων των υδρογονανθράκων.

Επομένως, απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της αιθανόλης έτσι ώστε να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση (ψηλότερο σ.ζ.).

5.5.3 Πτητικότητα

Η πτητικότητα των αλκοολών, λόγω των δεσμών υδρογόνου, είναι χαμηλότερη από αυτή των υδρογονανθράκων και των καρβονυλικών ενώσεων που έχουν παραπλήσια Mr και παρόμοιο σχήμα ανθρακοαλυσίδας.

Συγκρίνοντας την πτητικότητα των αλκοολών που ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά και συγκεκριμένα στην ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών παρατηρείται μεταβολή στην ισχύ των δυνάμεων διασποράς, η οποία οφείλεται είτε στο διαφορετικό μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας (διαφορετικό Mr), είτε στη διαφορετική μορφή της ανθρακοαλυσίδας (μοριακή γεωμετρία).

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε γιατί η βουταν-1-όλη είναι λιγότερο πτητική από την προπαν-1-όλη.

Απάντηση

Οι δύο ενώσεις έχουν ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα και μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς και δεσμοί υδρογόνου.

Η βουταν-1-όλη έχει μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα ($M_r=74$) από την προπαν-1-όλη ($M_r=60$), δηλαδή έχει μεγαλύτερο απολικό τμήμα. Κατά συνέπεια οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ισχυρότερες στην βουταν-1-όλη. Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων είναι αθροιστική, άρα οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της βουταν-1-όλης είναι ισχυρότερες, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να υπερνικηθούν (εξασθενήσουν) και να γίνει η μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση (τα μόριά της εξατμίζονται δυσκολότερα), άρα είναι λιγότερο πτητική από την προπαν-1-όλη.

5.5.4 Πυκνότητα

Η πυκνότητα (ρ) όλων των αλειφατικών αλκοολών είναι μικρότερη από την πυκνότητα του νερού ($\rho_{\text{αλκοολών}} < 1 \text{ g/mL}$), με αποτέλεσμα οι δυσδιάλυτες αλειφατικές αλκοόλες να επιπλέουν στο νερό.

Οι αρωματικές αλκοόλες έχουν πυκνότητα ελάχιστα μεγαλύτερη από 1 g/mL για αυτό και βυθίζονται στο νερό. Χαρακτηριστική είναι η κάτω στιβάδα που σχηματίζει η βενζυλική αλκοόλη σε δοκιμαστικό σωλήνα με νερό.

5.5.5 Διαλυτότητα των αλκοολών στο νερό

Η διαλυτότητα είναι το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη, ανάμεσα στα μόρια της προς διάλυση ουσίας και ανάμεσα στις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται όταν αναμιχθούν η διαλυμένη ουσία με τον διαλύτη.

Η διαλυτότητα εξαρτάται από την πολικότητα του -OH (δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με το νερό) και από την απολικότητα της ανθρακοαλυσίδας.

Αλκοόλες μέχρι τρία άτομα άνθρακα αναμιγνύονται με το νερό σε κάθε αναλογία με αποτέλεσμα η διαλυτότητά τους να θεωρείται άπειρη. Οι αλκοόλες μέχρι τρία άτομα άνθρακα είναι καλοί διαλύτες, τόσο για πολικές όσο και για απολικές ουσίες. Η πολική ομάδα του υδροξυλίου τις καθιστά καλούς διαλύτες για ιοντικές ενώσεις, όπως NaOH ή KOH και η απολική ανθρακοαλυσίδα τις καθιστά καλούς διαλύτες για απολικές ουσίες, όπως το ιώδιο ή το εξάνιο.

Οι αρωματικές αλκοόλες είναι δυσδιάλυτες στο νερό διότι υπερισχύει ο απολικός χαρακτήρας του αρωματικού πυρήνα. Ως άπολικές ενώσεις αποτελούν καλούς άπολικούς διαλύτες.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να συγκρίνετε τη διαφορά στη διαλυτότητα των πιο κάτω αλκοολών, στους 25 °C.

Αλκοόλη		Διαλυτότητα g/100g H ₂ O
A	CH ₃ OH	Άπειρη
B	CH ₃ CH ₂ OH	Άπειρη
Γ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Άπειρη
Δ	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	7,9

Απάντηση

Όταν ανάμεσα στα μόρια της υπό διάλυση ουσίας και των μορίων του νερού αναπτύσσονται νέοι δεσμοί υδρογόνου, οι οποίοι είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού και ισχυρότεροι από τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της ουσίας, τότε η ουσία διαλύεται στο νερό.

Με την αύξηση της Mr (αύξηση της ανθρακοαλυσίδας) η διαλυτότητα των αλκοολών μειώνεται γιατί παρατηρείται αύξηση του απολικού μέρους με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι διαμοριακές δυνάμεις τύπου διασποράς (επικρατούν οι ιδιότητες του απολικού μέρους) μεταξύ των μορίων της αλκοόλης. Οι δυνάμεις αυτές είναι πλέον ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις που μπορεί να αναπτυχθούν μεταξύ των μορίων του νερού και των μορίων της αλκοόλης, έτσι η αλκοόλη δεν αναμιγνύεται ομοιόμορφα με το νερό (ετερογενές μίγμα) δεν διαλύεται στο νερό.

Ως εκ τούτου, αύξηση του μεγέθους της ανθρακοαλυσίδας, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας των αλκοολών στο νερό.

Η αιθανόλη στα καλλυντικά

Η μεγάλη διαλυτική ικανότητα και η πηκτικότητα της αιθανόλης, την καθιστούν εξαιρετικό διαλύτη σε πολλές βιομηχανίες, όπως η βιομηχανία καλλυντικών.

(α) Διαλύει τα δυσδιάλυτα στο νερό αιθέρια έλαια, στα οποία οφείλεται το άρωμα.

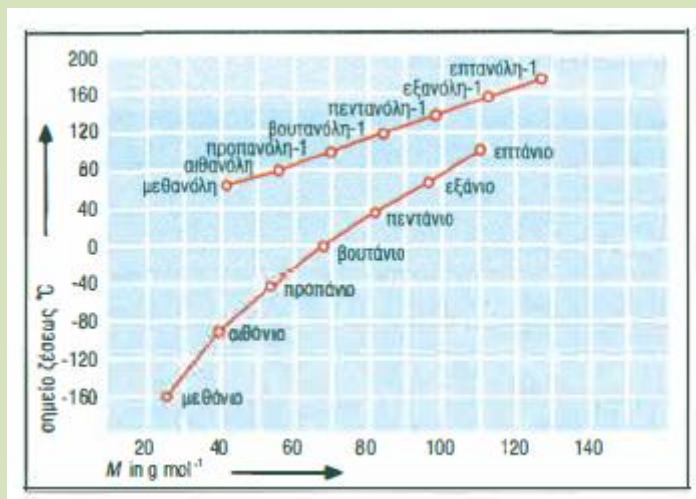
(β) Η γρήγορη εξάτμισή της προκαλεί ψύξη, που βοηθά στο κλείσιμο των πόρων που διαστέλλονται με το ζεστό νερό.

(γ) Με την αντισηπτική της δράση εμποδίζει μολύνσεις από πιθανά κοψίματα.

Στο γαλάκτωμα που χρησιμοποιείται για μετά το ξύρισμα («after shave lotion») χρησιμοποιείται αιθανόλη σε ποσοστό 70% και ο ρόλος της είναι πολλαπλός.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Η πιο κάτω γραφική παράσταση, δείχνει τα σημεία ζέσεως των πρώτων επτά πρωτοταγών αλκοολών με ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, καθώς επίσης και των αντίστοιχων αλκανίων.



Να εξηγήσετε, με αναφορά στην πιο πάνω γραφική παράσταση, γιατί:

- (α) τα σημεία ζέσεως των αλκοολών είναι υψηλότερα από τα αντίστοιχα σημεία ζέσεως των αλκανίων, παραπλήσιας M_r.
- (β) η διαφορά στα σημεία ζέσεως των αλκοολών και των αλκανίων ελαττώνεται με την αύξηση της ανθρακοαλυσίδας.
2. Να εξηγήσετε τις πιο κάτω ορθές δηλώσεις.
- (α) Η αιθανόλη αναμιγνύεται με το νερό σε οποιαδήποτε αναλογία
- (β) Η βενζυλική αλκοόλη είναι δυσδιάλυτη στο νερό.

5.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

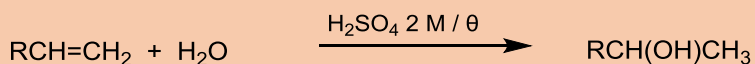
Οι αλειφατικές κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες παρασκευάζονται με τις ακόλουθες μεθόδους:

- (α) ενυδάτωση αλκενίων
- (β) αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων
- (γ) αναγωγή μονοκαρβοξυλικών οξέων
- (δ) υδρόλυση εστέρων
- (ε) αλκαλική υδρόλυση μονοαλογονιδίων (μονοαλογονοαλκανίων)

5.6.1 Ενυδάτωση αλκενίων

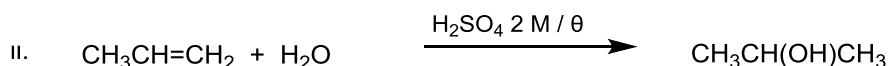
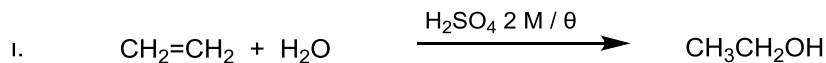
Η ενυδάτωση των αλκενίων ακολουθεί τον κανόνα του Μαρκονικον. Πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον και θέρμανση (H_2SO_4 2 M/θ).

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Ανάλογα με το αλκένιο λαμβάνονται δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλκοόλες.

Η μοναδική 1° αλκοόλη που παράγεται είναι η αιθανόλη από το αιθένιο.

Όταν τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων υδρογόνων, υπάρχει ίση πιθανότητα προσθήκης του υδρογόνου και στα δύο άτομα άνθρακα, οπότε παράγεται μίγμα ισομερών αλκοολών, σε αναλογία 50:50.

Άσκηση εμπέδωσης

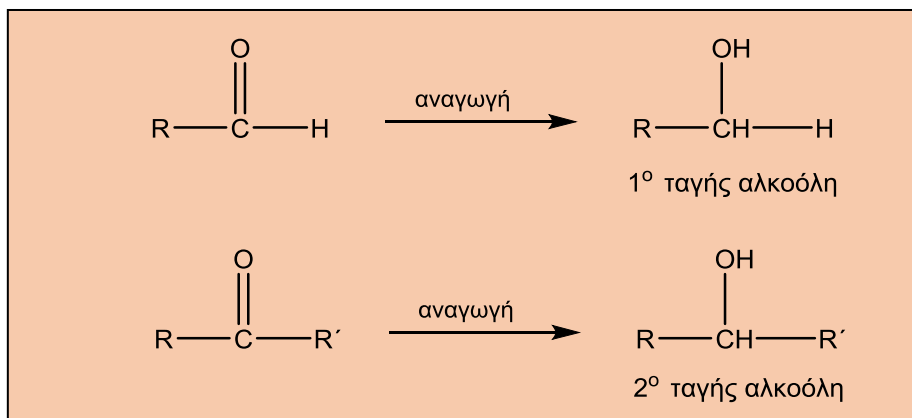
Να γράψετε τη χημική εξίσωση ενυδάτωσης του στυρολίου, στις κατάλληλες συνθήκες.

5.6.2 Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων

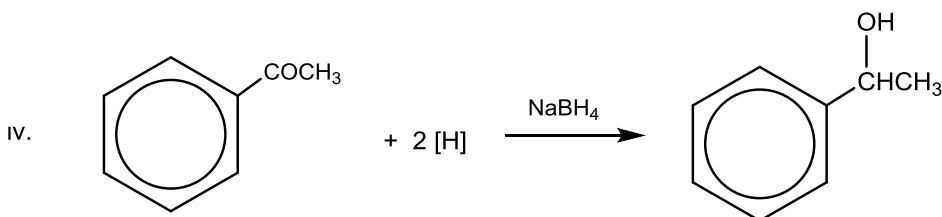
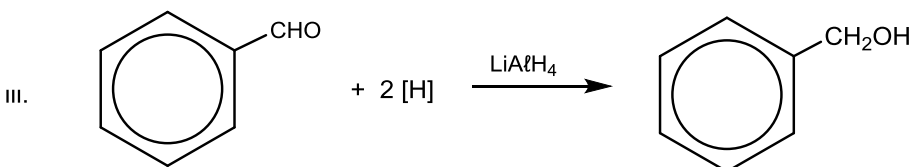
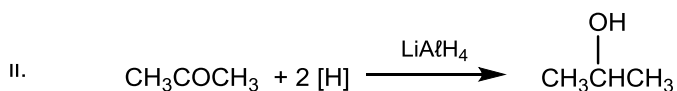
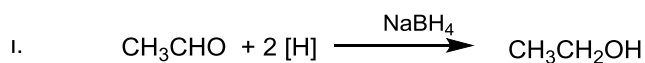
Η αναγωγή των καρβονυλικών ενώσεων γίνεται με την επίδραση των αναγωγικών μέσων LiAlH_4 (λιθιοαργιλιοϋδρίδιο) ή NaBH_4 (νατριοβοριοϋδρίδιο), τα οποία δίνουν άτομα υδρογόνου, $[\text{H}]$.

Οι αλδεΐδες, καθώς έχουν το καρβονύλιο στη θέση 1, ανάγονται προς πρωτοταγείς αλκοόλες ενώ οι κετόνες ανάγονται προς δευτεροταγείς αλκοόλες αφού ο άνθρακας του καρβονυλίου είναι ενωμένος με δύο άλλα άτομα άνθρακα.

Η γενική μορφή των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται είναι:

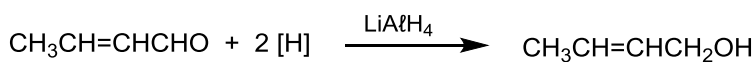


Παραδείγματα εμπέδωσης



Με την αναγωγή των ακόρεστων καρβονυλικών ενώσεων με LiAlH_4 ή NaBH_4 δεν επηρεάζονται οι πολλαπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα, που τυχόν υπάρχουν στο μόριο. Η προσθήκη υδρογόνου στον πολλαπλό δεσμό πραγματοποιείται μόνο με μοριακό υδρογόνο, H_2 , στην παρουσία καταλύτη (Pt ή Pd ή Ni).

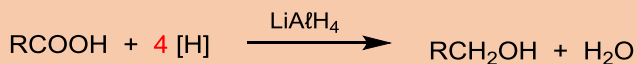
Παραδείγματα εμπέδωσης



5.6.3 Αναγωγή καρβοξυλικών οξέων

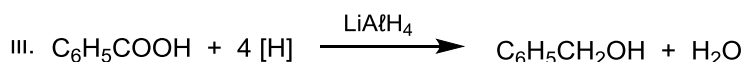
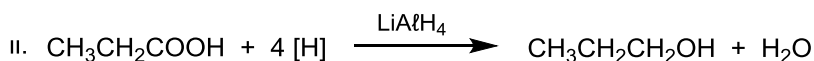
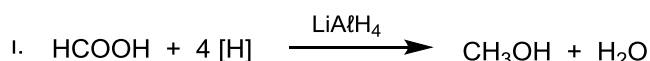
Η αναγωγή των καρβοξυλικών ενώσεων επιτυγχάνεται μόνο με το αναγωγικό μέσο LiAlH_4 . Τα καρβοξυλικά οξέα ανάγονται προς πρωτοταγείς αλκοόλες.

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Άσκηση εμπέδωσης

Να παρασκευάσετε τη 2-μεθυλοπροπαν-1-όλη με δύο διαφορετικές μεθόδους, γράφοντας τις αντίστοιχες χημικές εξισώσεις και τις κατάλληλες συνθήκες.

5.6.4 Υδρόλυση εστέρων

Από την υδρόλυση των εστέρων (όξινη και αλκαλική) παρασκευάζονται πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες.

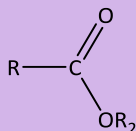
Εστέρες

Οι εστέρες κατώτερων/μέσων οξέων με κατώτερες/μέσες αλκοόλες είναι ελαιώδη υγρά με ευχάριστη μυρωδιά. Οι εστέρες χρησιμοποιούνται σε διάφορες συνθέσεις καθώς και στη βιομηχανία καλλυντικών, στην αρωμάτιση ποτών, γλυκισμάτων κ.τ.λ.

Οι εστέρες μπορούν να αντικαταστήσουν τα διάφορα αιθέρια έλαια, δηλαδή αρωματικά συστατικά λουλουδιών και φρούτων για αυτό και ονομάζονται τεχνητά αιθέρια έλαια (essences).

Οι αλειφατικοί κορεσμένοι μονοεστέρες είναι συντακτικά ισομερή των άκυκλων κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων και έχουν Γ.Μ.Τ. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

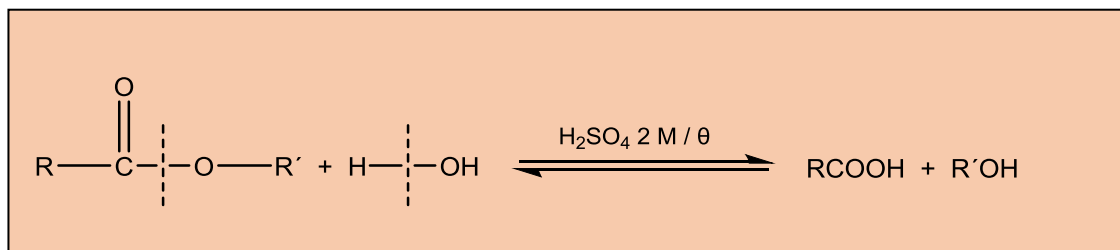
Χαρακτηριστική εστερομάδα:



5.6.4.1 Όξινη υδρόλυση εστέρων

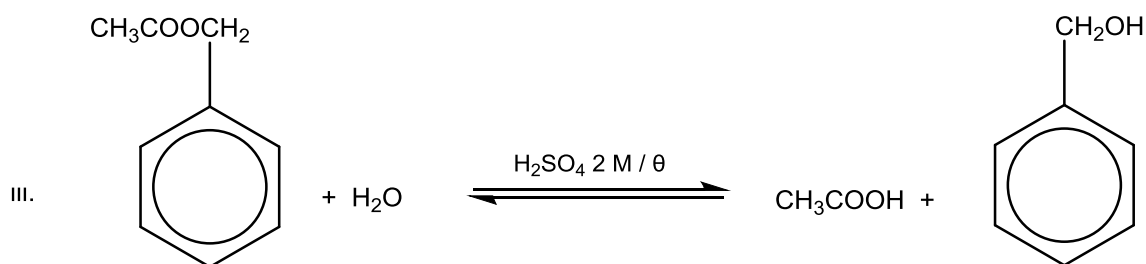
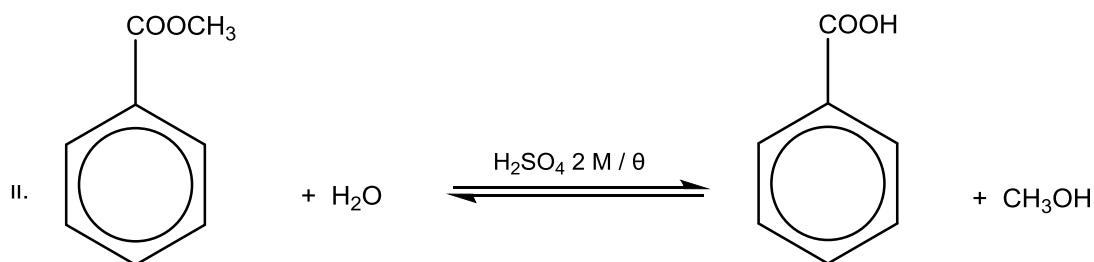
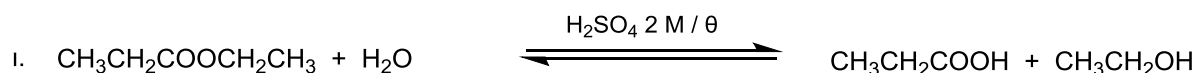
- ✓ Η αντίδραση είναι αργή και αμφίδρομη
- ✓ Πραγματοποιείται παρουσία H_2SO_4 2 M και θέρμανσης
- ✓ Σχηματίζεται οργανικό οξύ και αλκοόλη

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

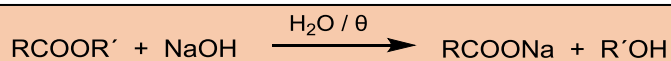
Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



5.6.4.2 Αλκαλική υδρόλυση εστέρων ή σαπωνοποίηση

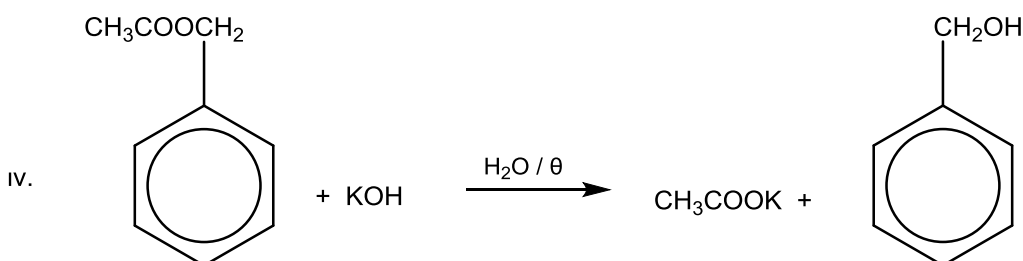
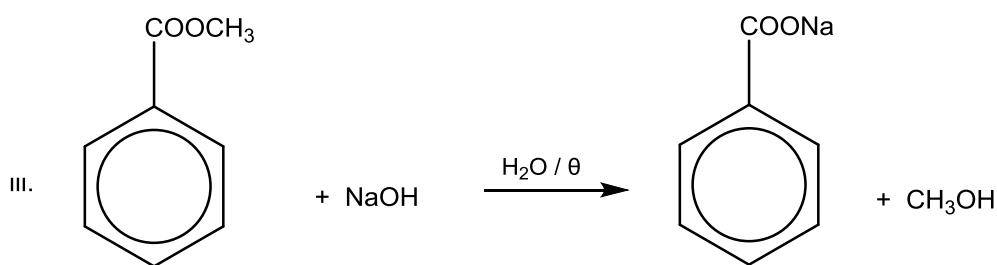
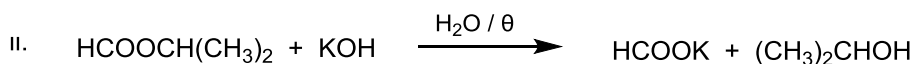
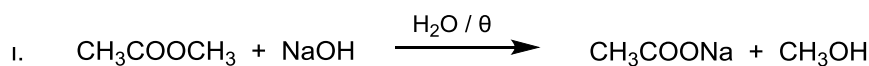
- ✓ Η αντίδραση είναι **μονόδρομη**
- ✓ Χρησιμοποιείται **αλκαλικό** περιβάλλον και **θέρμανση**
- ✓ Σχηματίζεται αλκοόλη και άλας του οργανικού οξέος

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Άσκηση εμπέδωσης

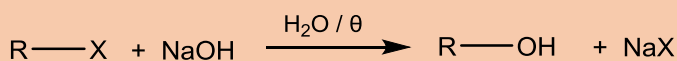
Να υδρολύσετε, όξινα και αλκαλικά, τον προπανικό μεθυλεστέρα.

5.6.5 Υδρόλυση μονοαλογονιδίων (αλκυλαλογονιδίων)

Οι αλκοόλες παρασκευάζονται από αλκυλαλογονίδια, RX και αρυλαλκυλαλογονίδια $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$ (όχι όμως από αρυλαλογονίδια $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$), με υποκατάσταση του αλογόνου από $-\text{OH}$.

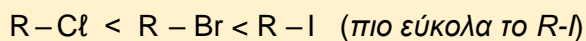
Η υδρόλυση πραγματοποιείται με θέρμανση σε υδατικό διάλυμα ισχυρής βάσης (NaOH , KOH).

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Στα αλκυλαλογονίδια ο δεσμός άνθρακα – αλογόνου, $\text{C}-\text{X}$, είναι ισχυρά πολικός με αποτέλεσμα τα αλκυλαλογονίδια να είναι πολύ δραστικές ενώσεις.

Η σειρά ευκολίας απόσπασης του αλογόνου από τα αλκυλαλογονίδια ακολουθεί τη σειρά:

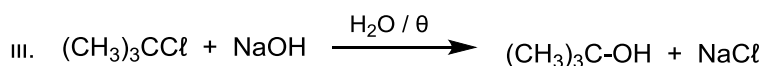
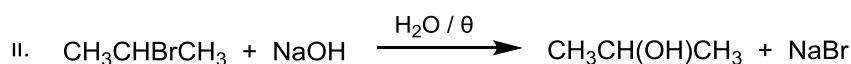
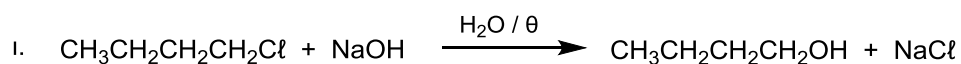


Η ταχύτητα υδρόλυσης των αλκυλαλογονιδίων, RX , καθορίζεται μεταξύ άλλων από την ισχύ του δεσμού του άνθρακα – αλογόνου, $C-X$. Η ισχύς του δεσμού $C-X$ αυξάνεται με την αύξηση της ηλεκτροαρνητικότητας του αλογόνου.

Για παράδειγμα η σχάση του δεσμού άνθρακα–ιωδίου, $R-I$, πραγματοποιείται γρηγορότερα από ότι στα υπόλοιπα αλογόνα, λόγω της μικρότερης ηλεκτροαρνητικότητας του ιωδίου (μεγαλύτερο μέγεθος του ατόμου του ιωδίου), άρα μικρότερη επικάλυψη μεταξύ των ατόμων άνθρακα ιωδίου.

Παραδείγματα εμπέδωσης

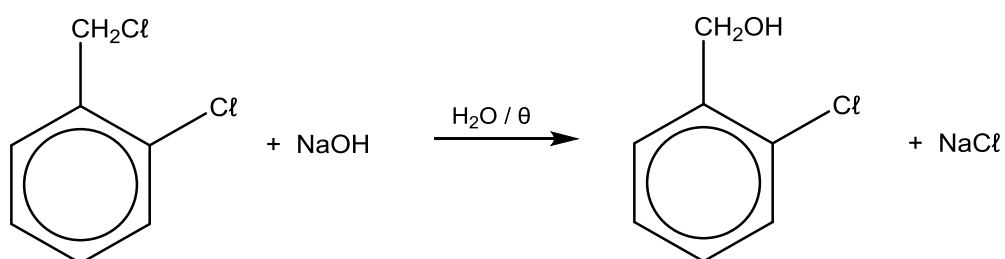
Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Στις αρωματικές ενώσεις, με ισχυρή βάση, $NaOH$ ή KOH , παρουσία H_2O/θ είναι δυνατή η υποκατάσταση του αλογόνου της πλευρικής αλυσίδας αλλά όχι του αλογόνου που βρίσκεται απ' ευθείας ενωμένο στον αρωματικό πυρήνα. Λόγω αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων του χλωρίου και των ηλεκτρονίων του αρωματικού πυρήνα, ο δεσμός αλογόνου και αρωματικού πυρήνα είναι ισχυρός και δύσκολα σπάζει.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τη χημική αντίδραση που ακολουθεί στις κατάλληλες συνθήκες.



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο κατάλληλου αλκυλαλογονιδίου για την παρασκευή της 3-μεθυλοβουταν-2-όλης.
2. Η οργανική ένωση Α με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ μπορεί να παρασκευαστεί:
 - I. με αναγωγή της κετόνης Β
 - II. με ενυδάτωση του αλκενίου Γ ή του αλκενίου Δ. Το αλκένιο Δ παρουσιάζει γεωμετρική ισομέρεια
 - III. με αλκαλική υδρόλυση στο αλκυλαλοβρωμίδιο ΕΝα γράψετε:
 - (α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε.
 - (β) τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων με τις οποίες παρασκευάζεται η ένωση Α από τις ενώσεις Β, Γ, Δ και Ε.
 - (γ) i. τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών που είναι ισομερείς με την ένωση Α
ii. να χαρακτηρίσετε την κάθε μία από αυτές ως πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή.
3. (α) Να δείξετε διαγραμματικά την παρασκευή αιθανόλης από ανθρακασβέστιο.
(β) Να υπολογίσετε την ποσότητα, σε g, του ανθρακασβεστίου, καθαρότητας 85 % κ.μ., η οποία απαιτείται για να παρασκευαστούν 2 mol αιθανόλης. Όλες οι μετατροπές πραγματοποιούνται με απόδοση 100 %.
4. Κατά την επεξεργασία ενός εστέρα Χ με θερμό και αραιό διάλυμα οξέος, σχηματίζονται δυο προϊόντα, το Α με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ και το Β με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O_2$.
Δίνεται η πληροφορία ότι οι ενώσεις Α και Β παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια.
Να γράψετε:
 - (α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Χ, Α και Β.
 - (β) τη χημική εξίσωση παρασκευής των ενώσεων Α και Β από τον εστέρα Χ, στις κατάλληλες συνθήκες.
5. Με επίδραση νερού στο αλκένιο Ψ προκύπτει η 3^ο αλκοόλη Ζ, που περιέχει 18,18 % κ.μ. οξυγόνο. Να γράψετε τον Σ.Τ. της ένωσης Ζ και ένα πιθανό Σ.Τ. της ένωσης Ψ.
6. Να γράψετε τις χημικές αντιδράσεις του 1-χλωροβουτανίου με:
 - (α) θερμό υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου,
 - (β) θερμό αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου.

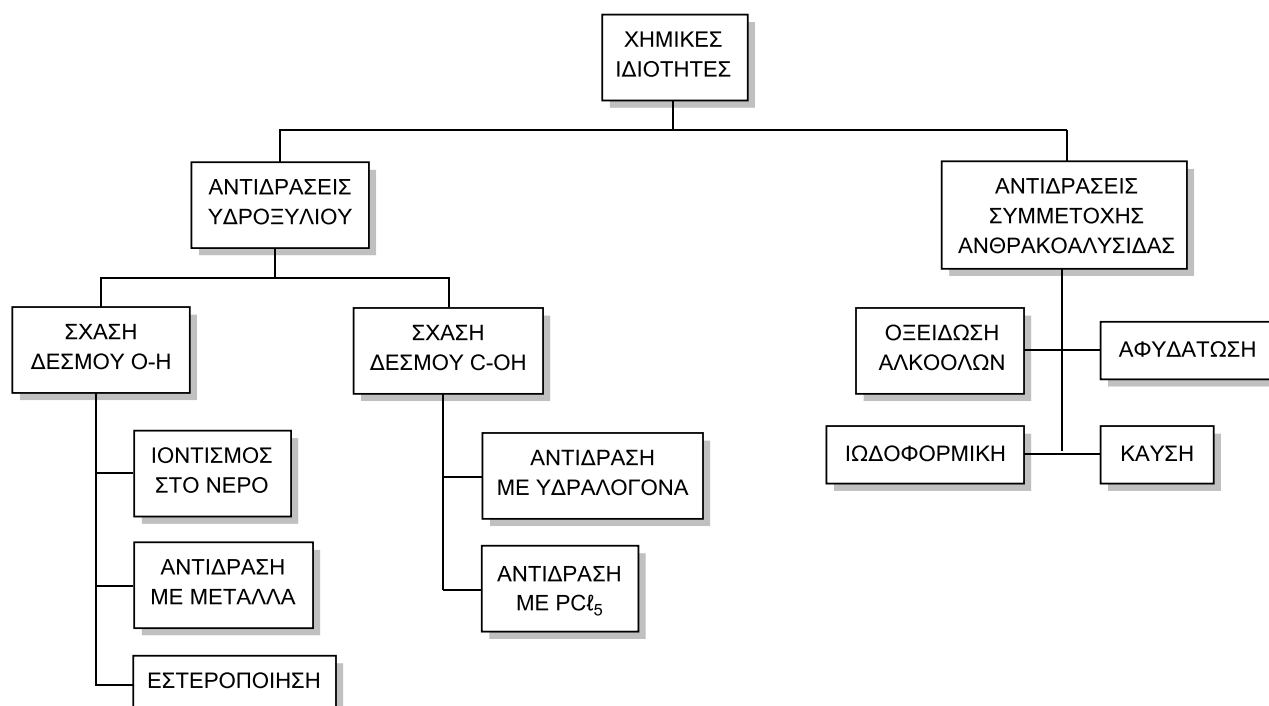
5.7 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η μεγάλη δραστηριότητα των αλκοολών οφείλεται στην πολικότητα του μορίου τους:



Οι αντιδράσεις των αλκοολών κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- (α) Αντιδράσεις του υδροξυλίου, στις οποίες υποκαθίσταται το υδρογόνο ή ολόκληρο το υδροξύλιο.
- (β) Αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν ταυτόχρονα το υδροξύλιο και η ανθρακοαλυσίδα.



5.7.1 Αντιδράσεις του υδροξυλίου

5.7.1.1 Σχάση του δεσμού O-H

Όσον αφορά στις αντιδράσεις σχάσης του δεσμού O-H, συγκρίνοντας την ταχύτητα αντίδρασης αλκοολών παρατηρείται αύξηση στην ευκολία αντίδρασης από τις τριτοταγής στις πρωτοταγής αλκοόλες. Παρατηρείται επίσης αύξηση στην ευκολία της αντίδρασης (μεγαλύτερη ταχύτητα) με την μείωση του μεγέθους της ανθρακοαλυσίδας.

Η ευκολία σχάσης του δεσμού O-H ακολουθεί τη σειρά: $3^\circ \quad 2^\circ \quad 1^\circ \quad \text{CH}_3\text{OH}$ \rightarrow

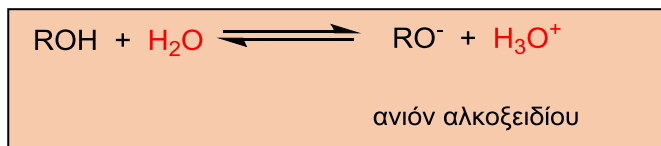
Η διαφορά στην ταχύτητα αντίδρασης οφείλεται στις αλκυλομάδες, οι οποίες δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δεσμού O-H. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ισχυροποιείται ο δεσμός O-H, να μειώνεται η πόλωσή του και η απόσπαση του υδρογόνου του υδροξυλίου να πραγματοποιείται δυσκολότερα.

Όσο μεγαλύτερες και περισσότερες οι αλκυλομάδες και όσο πιο κοντά στο υδροξύλιο τόσο πιο ισχυρή η επίδρασή τους. Αυτό εξηγεί τη διαφορά μεταξύ της δραστηριότητας των πρωτοταγών δευτεροταγών και τριτοταγών αλκοολών καθώς και τη μεγαλύτερη δραστηριότητα της μεθανόλης σε σχέση με άλλες αλκοόλες.

5.7.1.1.1 Ιοντισμός στο νερό

Οι αλκοόλες μέσα στο νερό ιοντίζονται σε πολύ μικρό βαθμό.

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



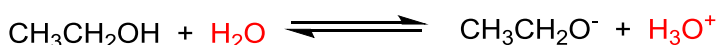
Η σταθερά διάστασης του νερού είναι $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-16}$, ενώ των αλκοολών είναι $K_{\text{ROH}} = 10^{-18}$. Άρα οι αλκοόλες ιοντίζονται ελάχιστα στο νερό, ελευθερώνοντας πολύ λίγα H^+ και δεν επηρεάζεται η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου, $[\text{H}^+]$, του νερού και κατ' επέκταση ούτε το pH του νερού. Ως αποτέλεσμα χαρακτηρίζονται ως ουδέτερες οργανικές ενώσεις, τα υδατικά τους διαλύματα έχουν pH=7 και ο γενικός δείκτης έχει χρώμα πράσινο.

Οι αλκοόλες δεν αντιδρούν με τις βάσεις, τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα εφόσον για να πραγματοποιηθούν οι συγκεκριμένες αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης θα πρέπει να εκτοπίζεται ασθενέστερος ηλεκτρολύτης ($K_{\text{ROH}} < K_{\text{H}_2\text{CO}_3} < K_{\text{H}_2\text{O}}$).

Κατά Brønsted- Lowry, οι αλκοόλες στο νερό δρουν ως δότες πρωτονίων, επομένως συμπεριφέρονται ως οξέα.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να γράψετε τη χημική αντίδραση ιοντισμού της αιθανόλης στο νερό



Οι αλκοόλες δρουν ως δότες πρωτονίων, επομένως συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Brønsted-Lowry.

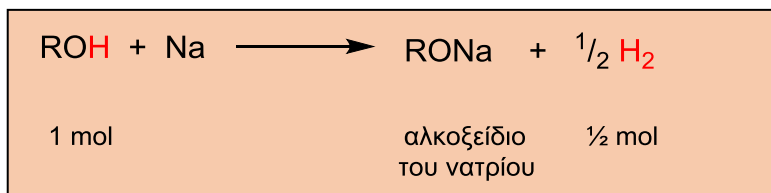
Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε τη χημική αντίδραση ιοντισμού της προπαν-2-όλης.

5.7.1.1.2 Αντίδραση με τα μέταλλα νάτριο και κάλιο

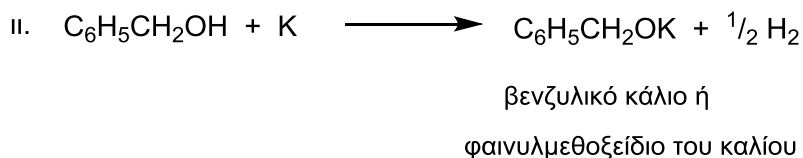
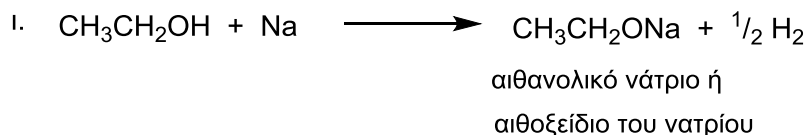
Η αντίδραση των αλκοολών με τα δραστικά μέταλλα Na και K οφείλεται στην πόλωση του δεσμού O-H. Ελευθερώνεται άχρωμο αέριο υδρογόνο, το οποίο καίγεται εκρηκτικά.

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



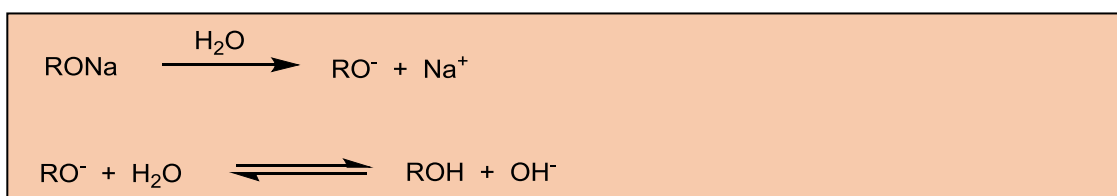
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Τα υδατικά διαλύματα των αλκοολικών αλάτων που παράγονται είναι αλκαλικά υδρολυόμενα, λόγω της υδρόλυσης του ανιόντος αλκοξυλίου.

Η γενική μορφή των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται είναι:



Με βάση τη θεωρία των Brønsted- Lowry, το αλκοξειδίο του νατρίου ή του καλίου που προκύπτει από την αντίδραση των αλκοολών με τα αλκάλια λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης δεσμεύοντας H^+ . Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ελεύθερων OH^- στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ελεύθερων H^+ , $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$. Η τιμή pH των υδατικών διαλυμάτων των αλάτων των αλκοολών είναι μεγαλύτερη από 7.

5.7.1.1.3 Εστεροποίηση

Οι αλκοόλες αντιδρούν με τα καρβοξυλικά οξέα ή με τα ακυλαλογονίδια και σχηματίζουν εστέρες.

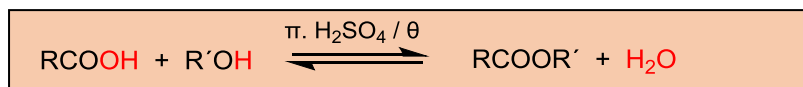
Η εστεροποίηση είναι αντίδραση συμπύκνωσης, δηλαδή συνένωση δύο μορίων και σχηματισμός ενός μεγάλου μορίου, που συνοδεύεται από την απόσπαση ενός μικρού μορίου όπως νερό ή υδραλογόνο. Η ευκολία αντίδρασης όπως με όλες τις αντιδράσεις των αλκοολών όπου παρατηρείται σχάση του δεσμού O-H είναι:



Οι κατώτερες και μεσαίες αλκοόλες με εστεροποίηση σχηματίζουν εστέρες, οι οποίοι έχουν ευχάριστη μυρωδιά φρούτων.

(α) Εστεροποίηση- αντίδραση αλκοολών με καρβοξυλικά οξέα:

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και αργή.

Η ταχύτητά της αυξάνεται με θέρμανση και τη χρήση καταλύτη (πυκνό H_2SO_4).

Η παρουσία του πυκνού H_2SO_4 ως αφυδατικού μετατοπίζει την αμφίδρομη αντίδραση δεξιά.

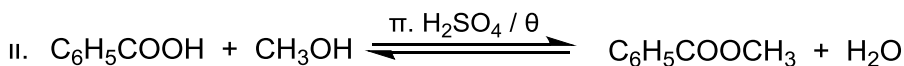
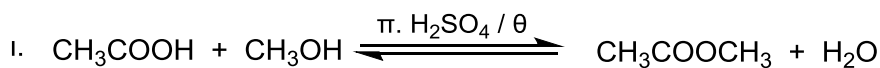
Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης εστεροποίησης εκφράζεται με τη σχέση:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}]}$$

Η συγκέντρωση του νερού, $[\text{H}_2\text{O}]$, συμπεριλαμβάνεται στη σταθερά ισορροπίας, K , επειδή η χημική ισορροπία δεν πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα.

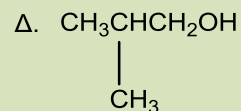
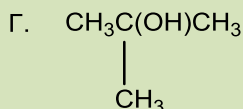
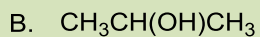
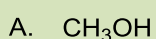
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Ασκήσεις εμπέδωσης

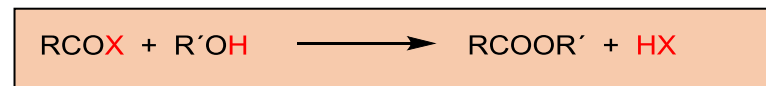
1. Να εξηγήσετε, γιατί στην εστεροποίηση χρησιμοποιείται το πυκνό H_2SO_4 , ενώ στην όξινη υδρόλυση εστέρων H_2SO_4 2 M.
2. Με ποιους τρόπους μπορεί να αυξηθεί η απόδοση μιας αντίδρασης εστεροποίησης;
3. Να κατατάξετε τις πιο κάτω αλκοόλες, Α έως Δ, κατά σειρά αύξησης της ευκολίας εστεροποίησής τους.



(β) Εστεροποίηση- αντίδραση αλκοολών με ακυλαλογονίδια RCOX

Οι αλκοόλες σχηματίζουν εστέρες και με τα ακυλαλογονίδια.

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:

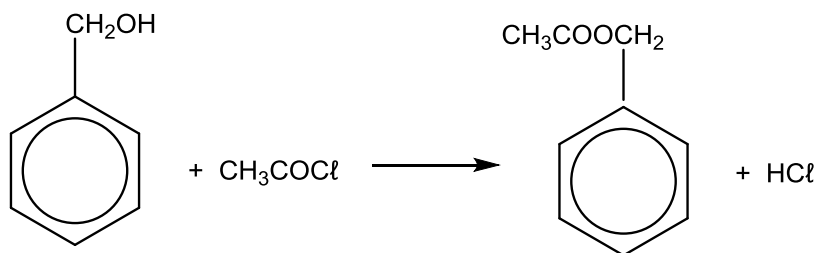
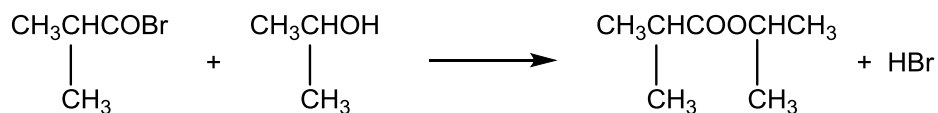
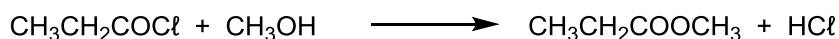


Η αντίδραση είναι ποσοτική (μονόδρομη), γρήγορη και πραγματοποιείται στη συνηθισμένη θερμοκρασία χωρίς την παρουσία καταλύτη.

Η ένωση HCOCl (μεθανούλοχλωρίδιο) δεν χρησιμοποιείται γιατί είναι ασταθής.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



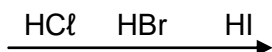
5.7.1.2 Σχάση του δεσμού C - OH

Η ευκολία σχάσης του δεσμού C – OH ακολουθεί τη σειρά: $\text{CH}_3\text{OH} \quad 1^\circ \quad 2^\circ \quad 3^\circ$ \longrightarrow

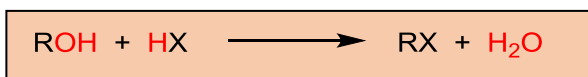
Όσο περισσότερα τα αλκύλια, τα οποία είναι δότες ηλεκτρονίων, τόσο ενισχύεται ο δεσμός O-H και εξασθενεί ο δεσμός C-OH, με αποτέλεσμα η σχάση του δεσμού C-OH να γίνεται πιο εύκολα. Ως επακόλουθο, οι αντιδράσεις υποκατάστασης ολόκληρου του -OH πραγματοποιούνται πιο εύκολα στις τριτοταγής αλκοόλες. Αυτό εξηγεί την αύξηση στην ευκολία σχάσης του δεσμού C-OH από τις πρωτοταγής αλκοόλες προς τις τριτοταγής.

5.7.1.2.1 Αντίδραση με τα υδραλογόνα

Η ευκολία αντίδρασης των υδραλογόνων, HX, με τις αλκοόλες, ακολουθεί τη σειρά:



Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



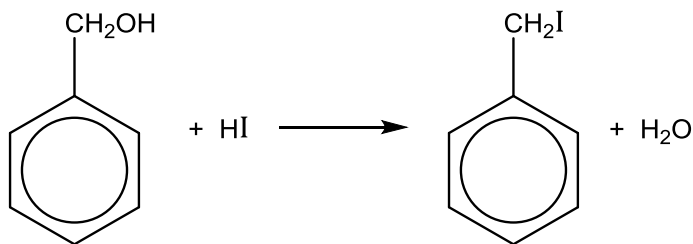
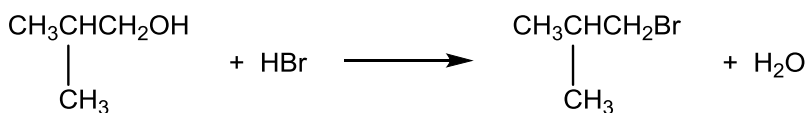
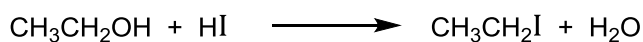
Από την αντίδραση παρασκευάζονται αλογονοαλκάνια της ίδιας τάξης με τις αλκοόλες.

Επισημαίνεται ότι:

- Το HBr και το HI παρασκευάζονται στο δοχείο της αντίδρασης (in situ), με ανάμιξη στερεού άλατός τους με πυκνό ανόργανο οξύ (KBr με π. H_2SO_4 ή KI με π. H_3PO_4).
- Η αντίδραση με των αλκοολών με HCl (το λιγότερο δραστικό από τα υδραλογόνα HBr και HI) είναι πολύ αργή και πρακτικά δεν πραγματοποιείται χωρίς την παρουσία καταλύτη (ZnCl_2) και θέρμανσης.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



5.7.1.2.2 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο, PCl₅

Ο PCl₅ χρησιμοποιείται σε άνυδρες συνθήκες γιατί υδρολύεται στην παρουσία νερού.

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Ελευθερώνονται άχρωμοι ατμοί υδροχλωρίου, οι οποίοι έχουν αποπνικτική μυρωδιά και σχηματίζουν λευκό νέφος με αέρια αμμωνία.

Οι πιο πάνω αντιδράσεις είναι χαρακτηριστικές των οργανικών ενώσεων που περιέχουν υδροξύλιο, -OH (άκυκλες, κυκλικές και αρωματικές αλκοόλες καθώς και καρβοξυλικά οξέα).

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τη χημική αντίδραση που ακολουθεί.



Πίνακας 5.3 Σύγκριση δραστηριότητας των αλκοολών

1 ^ο ταγών	$\text{CH}_3\text{—O—H}$	Αύξηση της ευκολίας υποκατάστασης του υδρογόνου του υδροξυλίου	↑	Αύξηση της ευκολίας υποκατάστασης του υδροξυλίου	↓				
	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—H}$								
2 ^ο ταγών	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—O—H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$								
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—O—H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$								
3 ^ο ταγών									

5.7.2 Αντιδράσεις συμμετοχής της ανθρακοαλυσίδας

Στις αντιδράσεις που ακολουθούν πέρα από το -OH εμπλέκεται και η ανθρακοαλυσίδα. Στη κατηγορία αυτή ανήκει η αφυδάτωση των αλκοολών και η αλογονοφορμική αντίδραση.

5.7.2.1 Αφυδάτωση αλκοολών

Η αφυδάτωση των αλκοολών μελετήθηκε ήδη ως μέθοδος παρασκευής των αλκενίων.

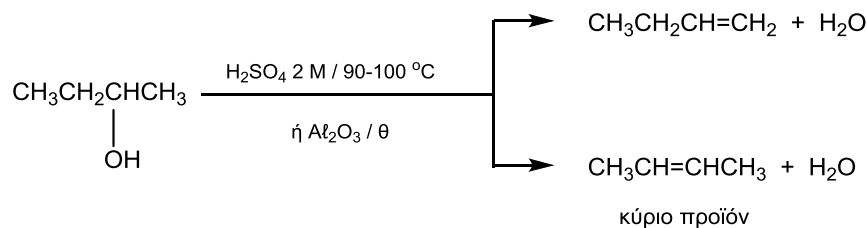
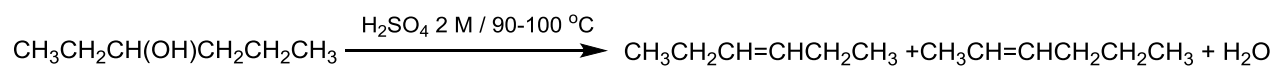
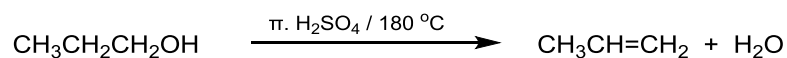
Η ευκολία αφυδάτωσης αλκοολών ακολουθεί τη σειρά: $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{1^\circ \quad 2^\circ \quad 3^\circ}$

Στις πρωτοταγείς αλκοόλες για την αφυδάτωση απαιτούνται έντονες συνθήκες: θέρμανση στους 180 °C, παρουσία πυκνού θειικού οξέος, H_2SO_4 ή με θέρμανση παρουσία οξειδίου του αργιλίου, Al_2O_3 .

Στις δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες η αφυδάτωση γίνεται με θέρμανση στους 90-100 °C (υδρόλουτρο) παρουσία διαλύματος θειικού οξέος, H_2SO_4 2 M ή με θέρμανση παρουσία οξειδίου του αργιλίου, Al_2O_3 .

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.

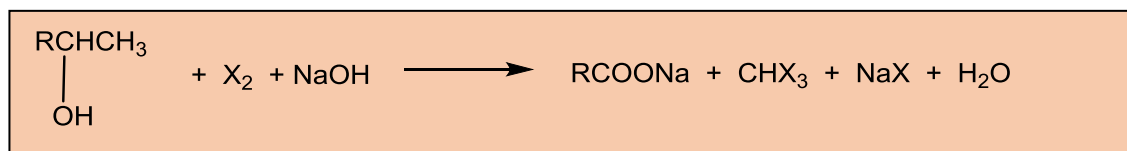


Στην τελευταία χημική αντίδραση παράγεται μίγμα, όπου το βουτ-2-ένιο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία.

5.7.2.2 Αλογονοφορμική αντίδραση

Η αιθανόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και οι 2^ο αλκοόλες που έχουν στο μόριο τους την ομάδα $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$ (μεθυλοαλκοόλες) αντιδρούν με αλογόνα X_2 (I_2 , Br_2 , Cl_2) σε αλκαλικό περιβάλλον και σχηματίζουν αλογονοφόρμιο CHX_3 (τριαλογονοαλκάνιο) και άλας καρβοξυλικού οξέος με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο.

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



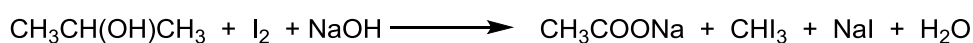
Η αλογονοφορμική αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετατροπές που περιλαμβάνουν μείωση του αριθμού ατόμων ανθράκων σε μια ένωση (απικοδόμηση της ανθρακοαλυσίδας).

Το χλωροφόρμιο, CHCl_3 είναι άχρωμο υγρό, το βρωμοφόρμιο, CHBr_3 είναι υποκίτρινο υγρό, μη ευδιάκριτο, ενώ το ιωδοφόρμιο, CHI_3 , είναι κίτρινο στερεό.

Την αλογονοφορμική αντίδραση δίνουν και οι οργανικές ενώσεις RCOCH_3 και CH_3CHO .

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν.



5.7.2.3 Οξείδωση των αλκοολών

5.7.2.3.1 Τέλεια και ατελής καύση

Οι αλκοόλες καίγονται πολύ εύκολα με περίσσεια οξυγόνου προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ελευθερώνοντας μεγάλη ποσότητα ενέργειας υπό μορφή θερμότητας.

Η γενική μορφή της χημικής εξίσωσης της τέλει καύσης που πραγματοποιείται είναι:

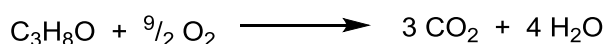
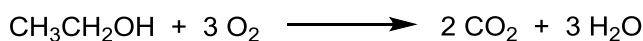


Η μεθανόλη και η αιθανόλη, καίγονται στον αέρα με γαλάζια φλόγα γιατί είναι κορεσμένες ενώσεις με μικρό ποσοστό άνθρακα σε σχέση με το υδρογόνο (μικρή ανθρακοαλυσίδα).

Σε συνθήκες ατελούς καύσης (μη ικανοποιητική ποσότητα οξυγόνου), οι αλκοόλες καίγονται ελευθερώνοντας εκτός από διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 και νερό, H_2O , μονοξείδιο του άνθρακα, CO και αιθάλη, C .

Παραδείγματα εμπέδωσης

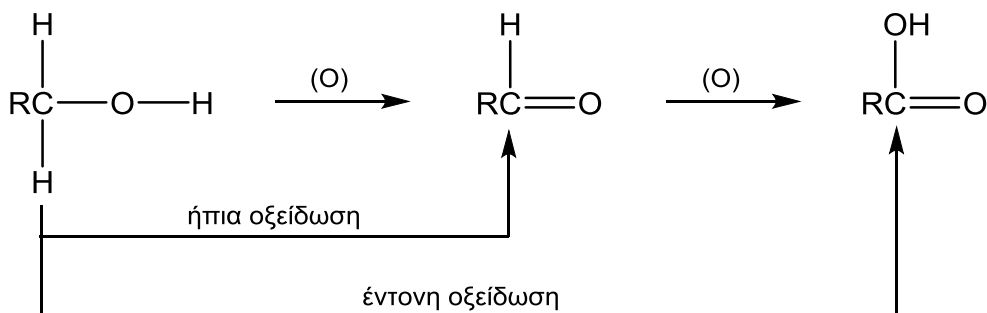
Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων καύσης των πιο κάτω αλκοολών.



5.7.2.3.2 Οξείδωση αλκοολών με ισχυρές οξειδωτικές ουσίες

Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται εύκολα με ισχυρές οξειδωτικές ουσίες, όπως τα όξινα διαλύματα υπερμαγγανικού καλίου και διχρωμικού καλίου.

(α) Οξείδωση πρωτοταγών (1^ο) αλκοολών

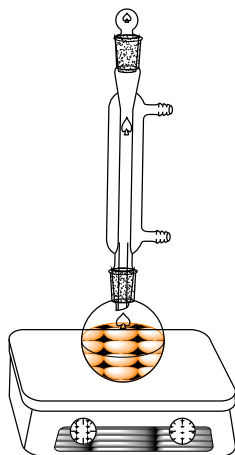


Οι πρωτοταγείς (1^ο) αλκοόλες οξειδώνονται προς αλδεΐδες μόνο με όξινο διάλυμα διχρωμικού άλατος ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και με την προϋπόθεση ότι θα αποστάζει το παραγόμενο οργανικό προϊόν (με πλάγιο ψυκτήρα).

Οι πρωτοταγείς (1^ο) αλκοόλες οξειδώνονται προς καρβοξυλικό οξύ με (i) το όξινο διάλυμα διχρωμικού άλατος ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και κάθετο ψυκτήρα ή (ii) με το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού άλατος (MnO_4^-)/θ.

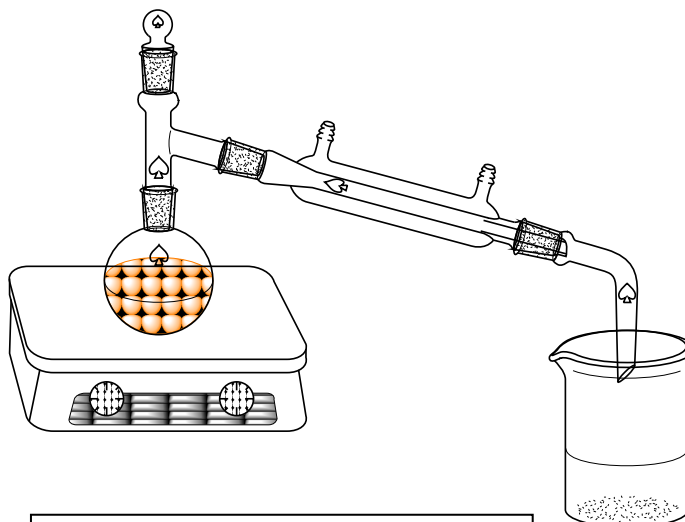
Συσκευές

(α) κάθετος ψυκτήρας



Οι ατμοί της αλδεΐδης μετά το πρώτο στάδιο οξείδωσης ψύχονται και υγροποιούνται, γίνεται επαναρροή στη φιάλη οξείδωσης με τελικό προϊόν το καρβοξυλικό οξύ.

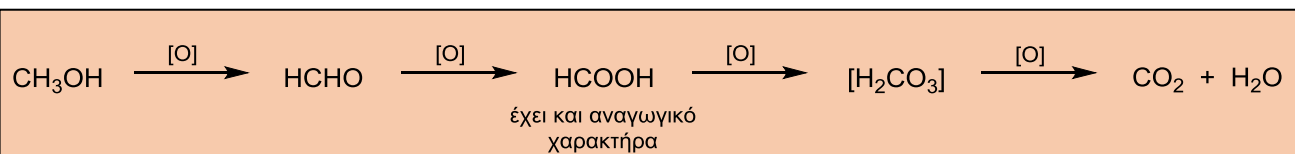
(β) πλάγιος ψυκτήρας



Απομακρύνεται η αλδεΐδη πριν οξειδωθεί περαιτέρω σε καρβοξυλικό οξύ.

Οξείδωση μεθανόλης

Η οξείδωση της μεθανόλης οδηγεί σε διοξείδιο του άνθρακα τόσο μεταβολικά όσο και στο εργαστήριο. Η απομόνωση των ενδιάμεσων προϊόντων είναι πρακτικά δύσκολη.

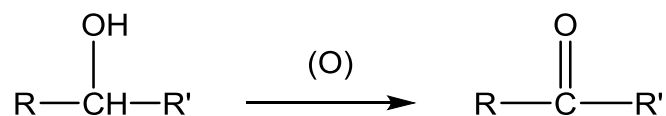


Η μεθανόλη είναι τοξική ένωση και μπορεί να εισαχθεί στον ανθρώπινο οργανισμό με κατάποση, εισπνοή ή απορρόφηση από το δέρμα. Επιδρά άμεσα στο κεντρικό νευρικό σύστημα προκαλώντας κατάπτωση. Η ίδια η μεθανόλη δεν είναι τοξική, είναι όμως πολύ τοξικά τα προϊόντα διάσπασής της. Στο ήπαρ, μέσω του ενζύμου αλκοολικής αφυδρογονάσης, οξειδώνεται προς φορμαλδεΰδη, η οποία προκαλεί τύφλωση, γιατί καταστρέφει το οπτικό νεύρο.

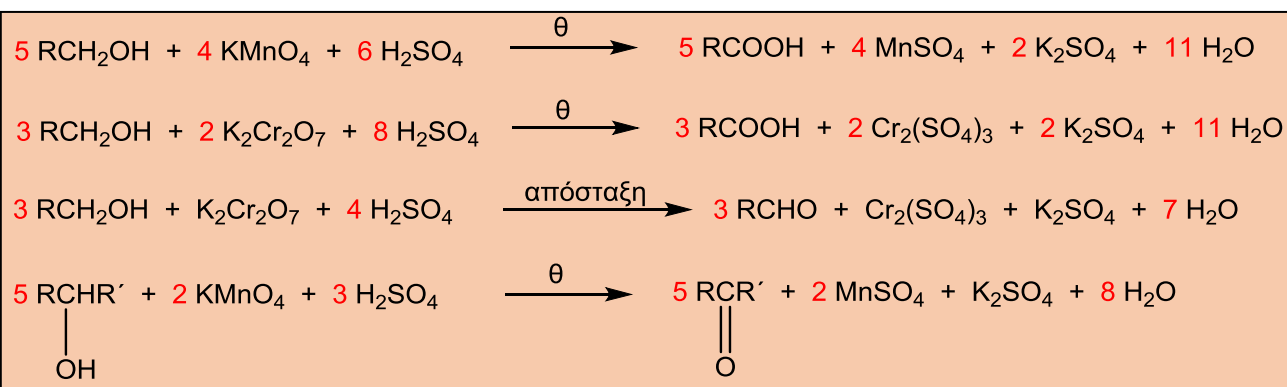
Η φορμαλδεΰδη οξειδώνεται περαιτέρω προς μεθανικό οξύ (μυρμηκικό οξύ), μέσω του ενζύμου φορμαλδεΰδικης αφυδρογονάσης. Το μυρμηκικό οξύ σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλεί μεταβολική οξέωση και βλάβες στους ιστούς, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στον θάνατο. Ο οργανισμός απαλλάσσεται από το μυρμηκικό οξύ, μέσω της οξειδωτικής διάσπασής του προς διοξείδιο του άνθρακα.

(β) Οξείδωση δευτεροταγών (2°) αλκοολών

Οι δευτεροταγείς (2°) αλκοόλες οξειδώνονται προς κετόνες.



Οι γενικές χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων οξείδωσης των αλειφατικών (1° και 2°) αλκοολών:

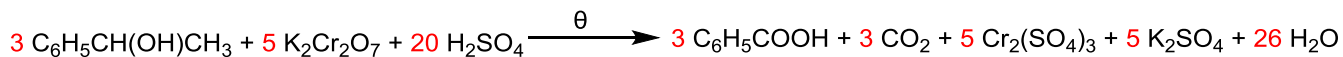
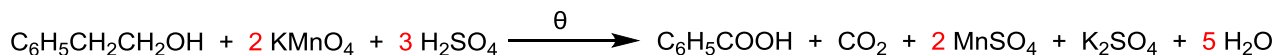


Επισημαίνεται ότι:

- Οι τριτοταγείς (3°) αλκοόλες δεν οξειδώνονται με τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση των 1° και 2° αλκοολών (οξεινωμένο KMnO_4 ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).
- Οι αλκοόλες για να οξειδωθούν με οξεινωμένο KMnO_4 ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ χρειάζονται θέρμανση ενώ τα αλκένια / αλκίνια αντιδρούν με ψυχρά διαλύματα των οξειδωτικών μέσων.
- Οι αρωματικές αλκοόλες συνήθως οξειδώνονται με τελικό προϊόν το βενζοϊκό οξύ.
- Η βενζυλική αλκοόλη με τις πιο πάνω οξειδωτικές ουσίες/συνθήκες οξειδώνεται προς βενζοϊκό οξύ, χωρίς να μπορεί να απομονωθεί η βενζαλδεΰδη.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Όλες οι πιο πάνω αντιδράσεις συνοδεύονται από χρωματικές αλλαγές, που επιτρέπουν τη διάκριση των πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών από τις τριτοταγείς.

- Το όξινο διάλυμα του MnO_4^- από ιώδες αποχρωματίζεται λόγω αναγωγής των ιόντων του MnO_4^- σε ιόντα Mn^{2+} .
- Το όξινο διάλυμα του $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ από πορτοκαλί γίνεται πράσινο λόγω αναγωγής των ιόντων $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε ιόντα Cr^{3+} .

5.7.2.4 Εύρεση συντελεστών σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής οργανικών ενώσεων

Η εύρεση των συντελεστών στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στηρίζεται στη μεταβολή του αριθμού οξειδωσης των διαφόρων στοιχείων, από τα αντιδρώντα στα προϊόντα της αντίδρασης.

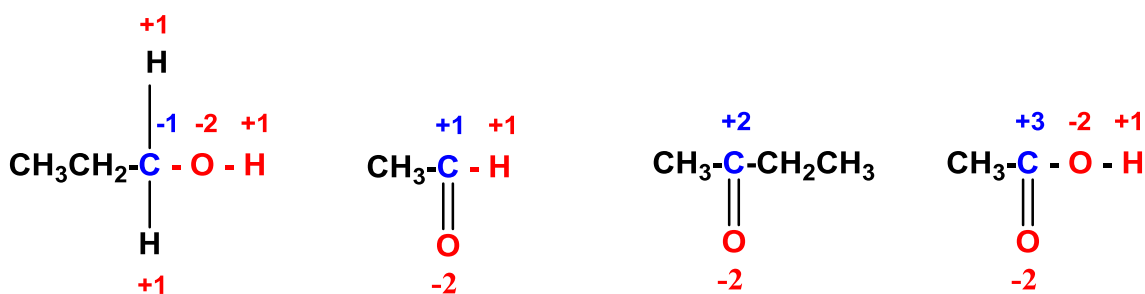
Για την εύρεση του αριθμού οξειδωσης ενός ατόμου άνθρακα, ισχύουν τα ακόλουθα:

(α) δεν λαμβάνονται υπόψη τα άτομα άνθρακα με τα οποία είναι ενωμένο.

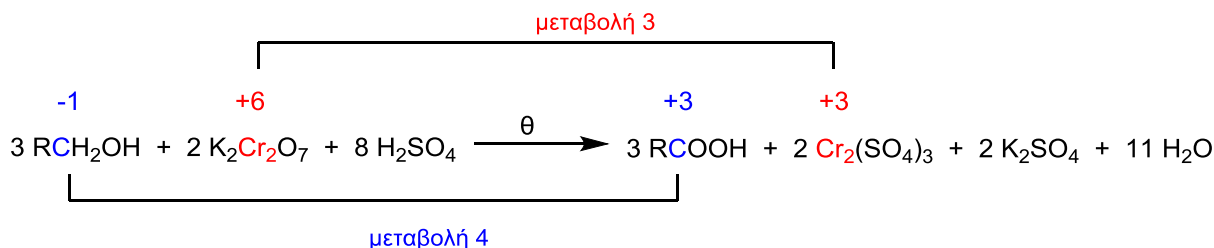
(β) το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξειδωσης του κάθε ατόμου άνθρακα C με τα άλλα άτομα/ομάδες με τα οποία είναι ενωμένο (εκτός από C), είναι ίσο με μηδέν.

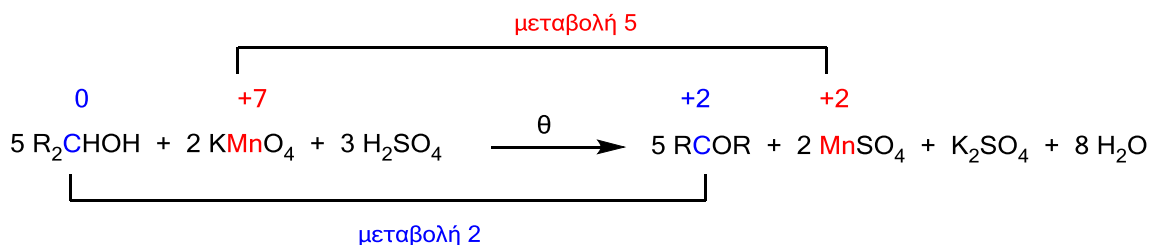
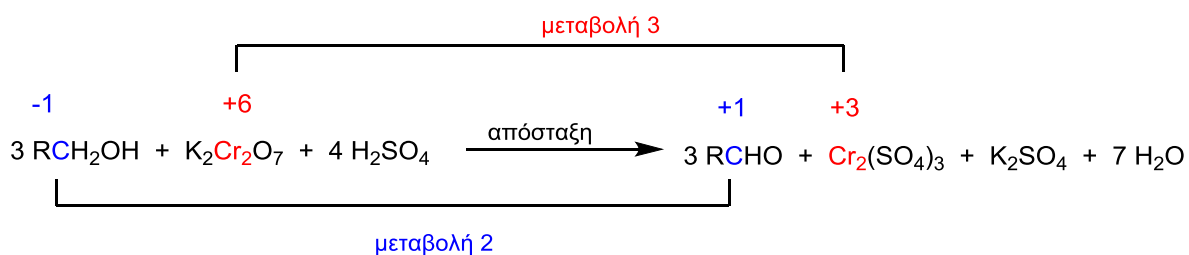
Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να γράψετε τους αριθμούς οξειδωσης του ατόμου του άνθρακα της χαρακτηριστικής ομάδας.



2. Να υπολογίσετε τους συντελεστές των πιο κάτω χημικών αντιδράσεων.





Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα των οργανικών προϊόντων που παράγονται, όταν στη βενζυλική αλκοόλη επιδρούν, στις κατάλληλες συνθήκες:

- (α) νάτριο (β) προπανικό οξύ (γ) KBr/π. H₂SO₄
 (δ) PCl₅ (ε) KMnO₄/H₂SO₄

2. Ο μοριακός τύπος της αλκοόλης Α είναι: C₅H₁₂O.

- (α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των ισομερών αλκοολών.
 (β) Να υποδείξετε μια αλκοόλη που αντιδρά εύκολα με το HI και να γράψετε τις απαραίτητες εξηγήσεις.

3. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών προϊόντων που σχηματίζονται, όταν οι πιο κάτω αλκοόλες θερμαίνονται με οξινομένο διάλυμα διχρωμικού νατρίου.

- (α) αιθανόλη με ταυτόχρονη απόσταξη του προϊόντος
 (β) αιθανόλη χωρίς απόσταξη του προϊόντος
 (γ) 2-μεθυλοβουταν-1-όλη
 (δ) βουταν-2-όλη

5.8 ΜΟΝΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Η αιθανόλη (το κοινό οινόπνευμα) είναι η λιγότερο τοξική από τις αλκοόλες, για αυτό βρίσκει ευρεία χρήση τόσο στη καθημερινή ζωή, όσο και στη βιομηχανία.

Η αιθανόλη παρασκευάζεται σε μεγάλη κλίμακα με δύο κυρίως μεθόδους:

(α) Ενουδάτωση του αιθενίου

(β) Αλκοολική ζύμωση απλών σακχάρων

Ζυμώσεις είναι οι αντιδράσεις διάσπασης πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες, με τη βοήθεια των κατάλληλων ενζύμων.

Στην αλκοολική ζύμωση χρησιμοποιούνται απλά σάκχαρα, όπως είναι η γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$.



Η γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$, λαμβάνεται είτε απευθείας από τα σταφύλια, τα χαρούπια, τα σύκα και άλλα φρούτα, είτε έμμεσα από αμυλούχους καρπούς (κριθάρι, πατάτες κ.α.). Το άμυλο, $C_6H_{10}O_5$, υδρολύεται σε γλυκόζη, είτε με τη βοήθεια ενζύμων (ενζυματική υδρόλυση), είτε με θέρμανση με διαλύματα ανόργανων οξέων (χημική υδρόλυση).

Τα ένζυμα η φυράματα είναι ενώσεις πρωτεϊνικής φύσης που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς ή αδένες μέσα στους ζωντανούς οργανισμούς. Χαρακτηριστικά τους η μεγάλη εκλεκτικότητα και η ευπάθεια στις συνθήκες του περιβάλλοντος.

Η θερμοκρασία κατά τη ζύμωση διατηρείται περίπου στους $30\text{ }^\circ\text{C}$ επειδή σε ψηλότερες θερμοκρασίες τα ένζυμα καταστρέφονται, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα ένζυμα γίνονται ανενεργά.

Το διάλυμα της αιθανόλης που λαμβάνεται από την αλκοολική ζύμωση της γλυκόζης, έχει περιεκτικότητα 13% v/v. Η αντίδραση δεν ολοκληρώνεται, γιατί η δράση των ενζύμων περιορίζεται, όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται.

Στη συνέχεια, με κλασματική απόσταξη μπορεί να ληφθεί διάλυμα αιθανόλης μεγαλύτερης συγκέντρωσης, μέχρι και 95-96 % v/v, όχι όμως 100 % v/v (απόλυτη αιθανόλη). Ο λόγος είναι ότι το μίγμα αιθανόλης και νερού με την πιο πάνω αναλογία αποτελεί αζεοτροπικό μίγμα.

Αζεοτροπικό μίγμα είναι μίγμα δύο ή περισσότερων υγρών, σταθερού σημείου ζέσεως, που έχει την ίδια σύσταση στη υγρή και αέρια φάση και επομένως περαιτέρω διαχωρισμός με απόσταξη δεν είναι δυνατός. Για την παραγωγή απόλυτης αιθανόλης χρησιμοποιούνται κατάλληλα αφυδατικά (π.χ. άνυδρο $CaCl_2$ ή CaO).

Αλκοολικοί βαθμοί

Ο αλκοολικός βαθμός (°) είναι ο τρόπος έκφρασης της περιεκτικότητας διαλυμάτων αιθανόλης. Δείχνει πόσα mL καθαρής αιθανόλης περιέχονται σε 100 mL διαλύματος.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να γράψετε τι σημαίνει διάλυμα αιθανόλης 95°.

Απάντηση:

Διάλυμα αιθανόλης 95° σημαίνει ότι σε 100 mL του διαλύματος περιέχονται 95 mL αιθανόλης.

Αποβολή αιθανόλης από τον οργανισμό

Η αποβολή της αιθανόλης από τον οργανισμό γίνεται με οξειδωτική διαδικασία. Το συκώτι μπορεί να οξειδώνει προς διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 και νερό, περίπου 8 g αιθανόλης, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, την ώρα. Μεγάλες ποσότητες αιθανόλης προκαλούν βλάβη στο συκώτι (κίρρωση του ήπατος). Αν οι ποσότητες της αιθανόλης που καταναλώθηκαν είναι μεγαλύτερες από αυτές τις οποίες μπορεί να οξειδώσει το συκώτι παρουσιάζονται στον οργανισμό τα συμπτώματα της μέθης.

ALCOTEST

Το γνωστό «alcotest», χρησιμοποιείται από την αστυνομία, για τον γρήγορο προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε αιθανόλη, του αέρα εκπνοής του οδηγού. Βασίζεται στη χρωματική αλλαγή, λόγω οξείδωση της αιθανόλης από το οξειδωμένο $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Καθώς ο οδηγός «φυσά» σε ειδικό μηχάνημα, το πορτοκαλί οξειδωμένο διάλυμα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ μετατρέπεται σε πράσινο διάλυμα, όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης στον αέρα της εκπνοής υπερβαίνει την καθορισμένη επιτρεπόμενη τιμή, σύμφωνα με τη νομοθεσία.



5.9 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR ΚΑΙ $^1\text{H-NMR}$

5.9.1 Φασματοσκοπία IR

Η δεσμός O-H της υδροξυλομάδας εμφανίζει μια χαρακτηριστική απορρόφηση στο φάσμα IR στα $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ως ισχυρή και πολύ ευρεία κορυφή.

Ο δεσμός C-O εμφανίζει μία χαρακτηριστική απορρόφηση στα $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ ως οξεία κορυφή.

5.9.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Σε φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$, το πρωτόνιο της υδροξυλομάδας ($-\text{OH}$), εμφανίζει απορρόφηση σε εύρος μετατόπισης $0,5\text{--}5\text{ ppm}$, ενώ το γειτονικό πρωτόνιο ως προς την υδροξυλομάδα (H-C-O) εμφανίζει απορρόφηση σε περίπου $3,3\text{--}4,3\text{ ppm}$.

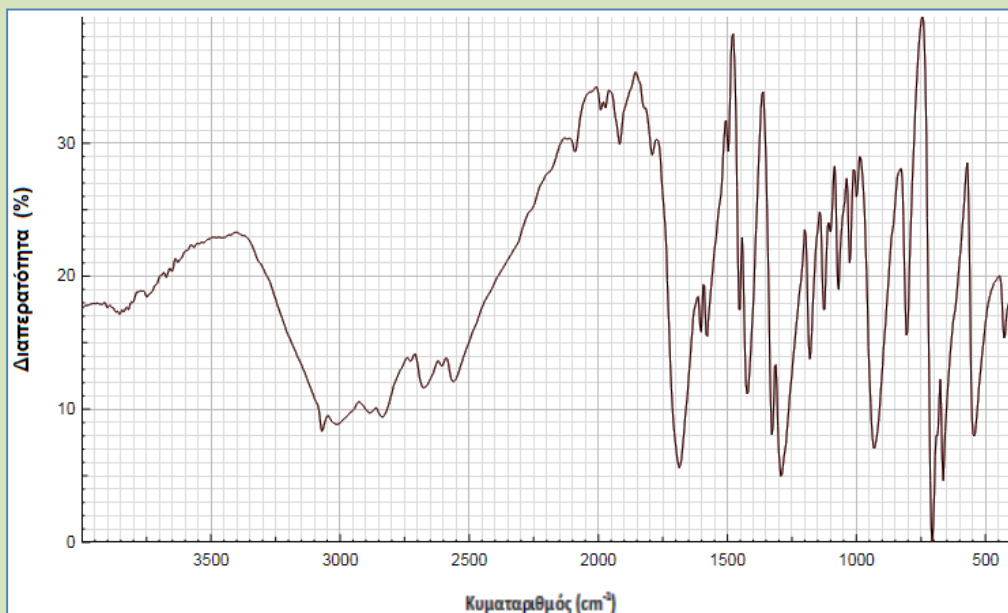
Εφόσον **παρεμβάλλεται οξυγόνο** η σχάση δεν μεταφέρεται έτσι το πρωτόνιο της υδροξυλομάδας O-H δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό. Η κορυφή του πρωτονίου του υδροξυλίου δεν διαχωρίζεται (παραμένει ως απλή), αλλά και ούτε συνεισφέρει στον διαχωρισμό κορυφών γειτονικών ατόμων υδρογόνου.

Άσκηση εμπέδωσης

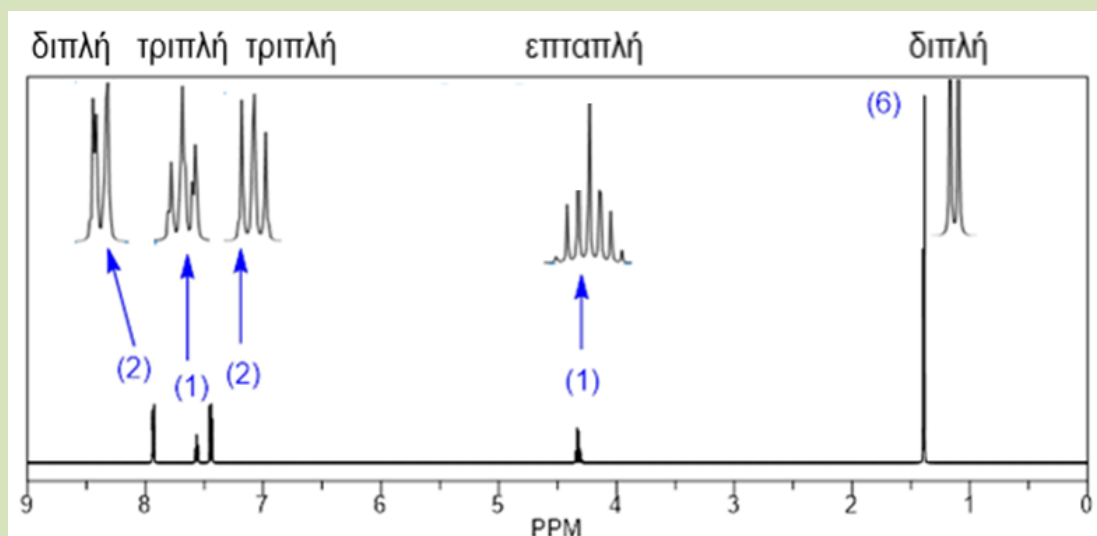
Όταν η ένωση A, με Μ.Τ. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, θερμαίνεται με αραιό διάλυμα οξέος παράγονται δύο οργανικά προϊόντα, η ένωση B και η ένωση Γ. Η ένωση Γ έχει τη μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα, Mr, από τα δύο προϊόντα.

Με φασματοσκοπική ανάλυση λήφθηκε το φάσμα υπερύθρου (IR) της ένωσης Γ και το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης A.

Φάσμα υπερύθρου (IR) της ένωσης Γ



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης Α



Να γράψετε:

(α) τη λειτουργική ομάδα που υπάρχει στην οργανική ένωση Γ με βάση το φάσμα IR.

(β) τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ.

5.10 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται από τις οινοβιομηχανίες για την παρασκευή οινοπνευματωδών ποτών, υπόκειται σε υψηλή φορολογία, ενώ όση χρησιμοποιείται για άλλους βιομηχανικούς σκοπούς (βιομηχανία καλλυντικών, χρωμάτων κτλ) δεν φορολογείται.

Μετουσιωμένο οινόπνευμα (φωτιστικό)

Για να καταστεί η αιθανόλη ακατάλληλη για χρήση σε αλκοολούχα ποτά, υποβάλλεται σε μετουσίωση, δηλαδή προστίθεται σε αυτήν μεθανόλη (που είναι πολύ τοξική), πετρέλαιο (για να μην μπορούν να διαχωριστούν τα συστατικά με απόσταξη) και χρωστική ουσία (για να διακρίνεται από την καθαρή αιθανόλη).

Αλκοολούχα ποτά

Τα αλκοολούχα (οινοπνευματώδη) ποτά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες τα μη αποσταζόμενα, τα αποσταζόμενα και τα ηδύποτα.

(α) Μη αποσταζόμενα αλκοολούχα ποτά

Τα μη αποσταζόμενα αλκοολούχα ποτά (μπύρα, κρασί) έχουν χαμηλή περιεκτικότητα αιθανόλης (μπύρα: 4-5°, κρασί: 8-13°). Παρασκευάζονται με την αλκοολική ζύμωση της γλυκόζης, η οποία λαμβάνεται από φρούτα ή δημητριακά.

Κατά τη διαδικασία της παραγωγής της μπύρας, όταν η περιεκτικότητα είναι 3-5°, το μίγμα θερμαίνεται για να καταστραφούν τα ένζυμα και να σταματήσει η ζύμωση. Στο μίγμα προστίθεται και λυκίσκος, που προσδίδει στην μπύρα τη χαρακτηριστική πικρή γεύση και το άρωμα.

Για την παραγωγή του κρασιού, δεν προστίθεται ζυμάση, γιατί αυτή περιέχεται στη φλούδα των σταφυλιών. Κατά την παραγωγή της σαμπάνιας προστίθεται σάκχαρο και η ζύμωση συνεχίζεται και μετά την εμφιάλωση οπότε παράγεται αέριο διοξείδιο του άνθρακα, CO₂, που την καθιστά αφρώδη.

(β) Αποσταζόμενα αλκοολούχα ποτά

Τα αποσταζόμενα αλκοολούχα ποτά (κονιάκ, ουίσκι, ρούμι, τζιν, ούζο, ζιβανία, βότκα κ.α.) έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αιθανόλη (30-70°). Λαμβάνονται με απόσταξη αλκοολούχων διαλυμάτων, αφού σε αυτά προστεθούν και ειδικές αρωματικές ουσίες.

(γ) Ηδύποτα (λικέρ)

Η περιεκτικότητά των λικέρ (cointrau, cherry, μαστίχα κ.α.) σε αιθανόλη ποικίλλει. Παρασκευάζονται με την επεξεργασία φρούτων με οινόπνευμα, αφού προστεθούν ζάχαρη, αρωματικές ύλες και άλλα πρόσθετα.

Τα κύτταρα του εγκεφάλου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην επίδραση του οινόπνευματος. Ο εγκέφαλος συρρικνώνεται, ακόμα και σε περιπτώσεις μέτριας κατανάλωσης. Με την αποχή και την κατάλληλη διατροφή, μέρος της βλάβης αποκαθίσταται. Η παρατεταμένη όμως λήψη, οδηγεί σε μη αναστρέψιμη βλάβη του εγκεφάλου, που επηρεάζει την όραση, τη μνήμη, την ικανότητα μάθησης και άλλες λειτουργίες.

Ένα από τα αποτελέσματα της κατανάλωσης οινόπνευματωδών ποτών είναι ότι διαστέλλονται τα μικρά αιμοφόρα αγγεία του δέρματος, επιτρέποντας μεγαλύτερη ροή αίματος στο δέρμα και ψύχοντας το υπόλοιπο σώμα. Για αυτό η κατανάλωση οινόπνευματος δεν ενδείκνυται για όσους παρουσιάζουν υποθερμία, αφού μειώνει τη θερμοκρασία του σώματος.

Πίνακας 5.4 Προέλευση οινόπνευματωδών ποτών

Οινόπνευματώδες ποτό	Προέλευση
Ουίσκι	Σπόροι, καλαμπόκι, σιτάρι, κριθάρι, σίκαλη, βρώμη
Ρούμι	Μελάσσα
Μπράντι	Σταφύλι και άλλα φρούτα
Βότκα	Πατάτες, καλαμπόκι
Κρασί	Σταφύλι
Μπύρα	Κριθάρι
Τεκίλα	Φραγκόσυκα
Τζίν	Σπόροι (ακολουθεί απόσταξη και προστίθεται ειδικό άρωμα)

5.11 ΠΟΛΥΣΘΕΝΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ

5.11.1 Γλυκόλη και γλυκερίνη

Η γλυκόλη και η γλυκερίνη είναι δύο πολύ σημαντικές πολυσθενείς αλκοόλες.

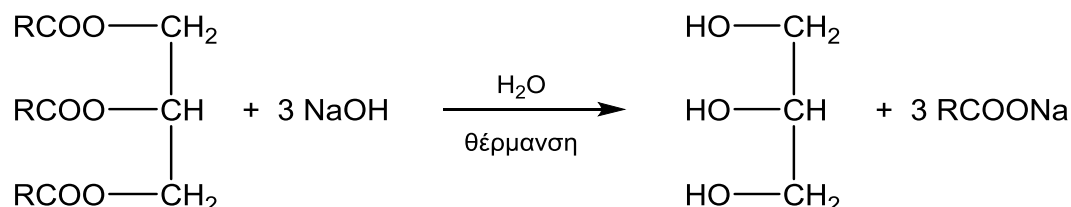
Οι κυριότερες φυσικές τους ιδιότητες, καθώς και οι χρήσεις τους, φαίνονται στον πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5 Φυσικές ιδιότητες και χρήσεις πολυσθενών αλκοολών

Αλκοόλη	Φυσικές ιδιότητες	Χρήσεις
CH ₂ (OH)CH ₂ OH Γλυκόλη Αιθανο-1,2-διόλη	άχρωμο παχύρρευστο υγρό	Αντιπηκτικό στα ραδιατέρων αυτοκινήτων Παραγωγή terylene (ύφάνσιμες ίνες)
	σ.ζ. 197 °C	
	Πολύ ευδιάλυτη στο νερό	
	Έχει γλυκιά γεύση Έχει ελαιώδη υφή	
CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ OH Γλυκερίνη Προπανο-1,2,3-τριόλη	άχρωμο παχύρρευστο υγρό	Παραγωγή καλλυντικών, βερνικών, εκρηκτικών υλών, φάρμακα κ.α.
	σ.ζ. 290 °C	
	Πολύ ευδιάλυτη στο νερό	
	Πολύ υγροσκοπική Έχει ελαιώδη υφή	

5.11.2 Παρασκευή γλυκερίνης

Η γλυκερίνη παρασκευάζεται με την αλκαλική υδρόλυση των γλυκεριδίων (ή σαπωνοποίηση).



Ο όρος «σαπωνοποίηση» χρησιμοποιείται κατ' επέκταση για την αλκαλική υδρόλυση οποιουδήποτε εστέρα.

Γλυκερίδια είναι οι τριεστέρες της γλυκερίνης με τα ανώτερα οξέα παλμιτικό οξύ, C₁₅H₃₁COOH, στεατικό οξύ, C₁₇H₃₅COOH, ελαϊκό οξύ, C₁₇H₃₃COOH. Τα γλυκερίδια αποτελούν συστατικά των λιπών και των ελαίων.

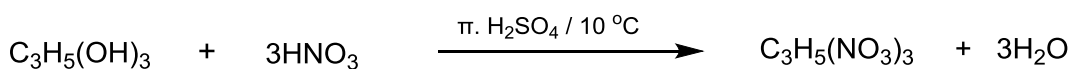
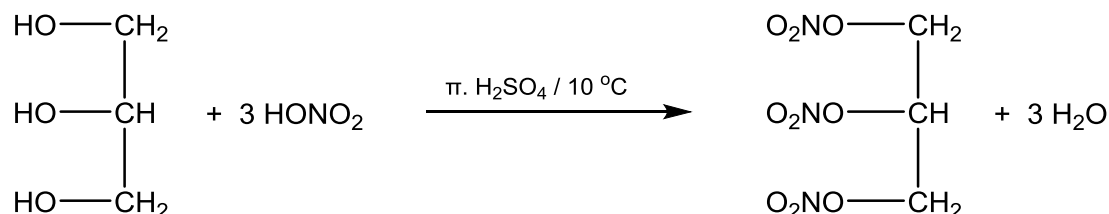
5.11.3 Πολυυδροξυλικές ενώσεις στα καλλυντικά

Η γλυκερίνη, η σορβιτόλη και άλλες πολυυδροξυλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται πολύ πλατιά για την παρασκευή υδατικών κρεμών προσώπου.

Αυτές έχουν έντονο υγροσκοπικό χαρακτήρα και απορροφούν υδατμούς από την ατμόσφαιρα. Τούτο οφείλεται στην ικανότητα των πολυυδροξυλικών αλκοολών να σχηματίζουν πολλούς υδρογονικούς δεσμούς με τα μόρια του νερού.

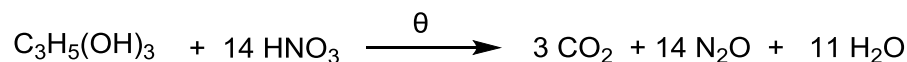
5.11.4 Νιτρογλυκερίνη

Η νιτρογλυκερίνη ή τρινιτρογλυκερίνη ή 1,2,3-τρινιτροοξυπροπάνιο σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC, $C_3H_5(NO_3)_3$, παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από τον Ιταλό Καθηγητή Χημείας Ascanio Sobrero, στο Πανεπιστήμιο του Τορίνο, με απλή διαδικασία νίτρωσης της γλυκερίνης, $C_3H_5(OH)_3$, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



Η προσθήκη της γλυκερίνης πρέπει να γίνεται σταδιακά, σε ψυχόμενο μίγμα ($10 - 15^\circ\text{C}$) πυκνού θειικού οξέος και πυκνού νιτρικού οξέος.

Εάν η θερμοκρασία ανέβει, πραγματοποιείται πλήρης οξειδωση της γλυκερίνης και απελευθέρωση τοξικών ατμών διοξειδίου του αζώτου.

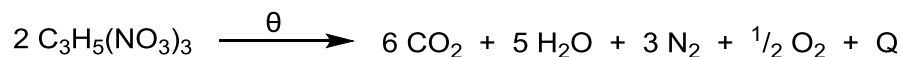


Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αντίδραση νίτρωσης της γλυκερίνης είναι πολύ αργή.

Η νιτρογλυκερίνη είναι άχρωμο ελαιώδες υγρό και εκρήγνυται με απλή ανακίνηση του δοχείου στο οποίο περιέχεται. Για αυτό η μεταφορά και η αποθήκευσή της είναι επικίνδυνη.

Λόγω της ιδιότητας της αυτής, η νιτρογλυκερίνη για αρκετά χρόνια δεν χρησιμοποιείτο ως εκρηκτικό. Λύση στο πρόβλημα έδωσε ο Σουηδός μηχανικός και χημικός Alfred Bernhard Nobel, του οποίου ο αδελφός Emil Nobel και τέσσερις εργάτες σκοτώθηκαν σε μια έκρηξη νιτρογλυκερίνης, στο εργοστάσιο όπλων της οικογένειάς του, στο Helenborg της Σουηδίας.

Ο Nobel αναμιγνύοντας τη νιτρογλυκερίνη με την αδρανή ουσία «γη διατόμων», σκόνη καθαρής πυρίτιδας, SiO_2 , μετέτρεπε την υγρή νιτρογλυκερίνη σε ένα υλικό σαν το ζυμάρι, τη δυναμίτιδα, με περιεκτικότητα 75% σε νιτρογλυκερίνη, η οποία είναι ασφαλής τόσο στον χειρισμό και στη μεταφορά της, όσο και στην αποθήκευση. Η δυναμίτιδα εκρήγνυται μόνο με πυροδότηση.



Το μόριο της νιτρογλυκερίνης, όπως και άλλες ουσίες με μεγάλη περιεκτικότητα σε άζωτο, είναι ασταθές. Κατά τη διάσπασή του εκλύονται τεράστια ποσά θερμότητας, λόγω σχηματισμού μοριακού αζώτου, N_2 ($N \equiv N$). Κατά την έκρηξη ελευθερώνεται τεράστιος όγκος αερίων, ενώ η τρομακτική πίεση που αναπτύσσεται προκαλεί την καταστροφή.

5.12 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΜΟΝΟΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ S_N1 - S_N2

5.12.1 Εισαγωγή

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης, μπορεί να εφαρμοστεί στις αντιδράσεις αλογονοαλκανίων με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως:

(α) OH^- (π.χ. διάλυμα NaOH ή KOH)

(β) CN^- (π.χ. KCN ή NaCN)

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:

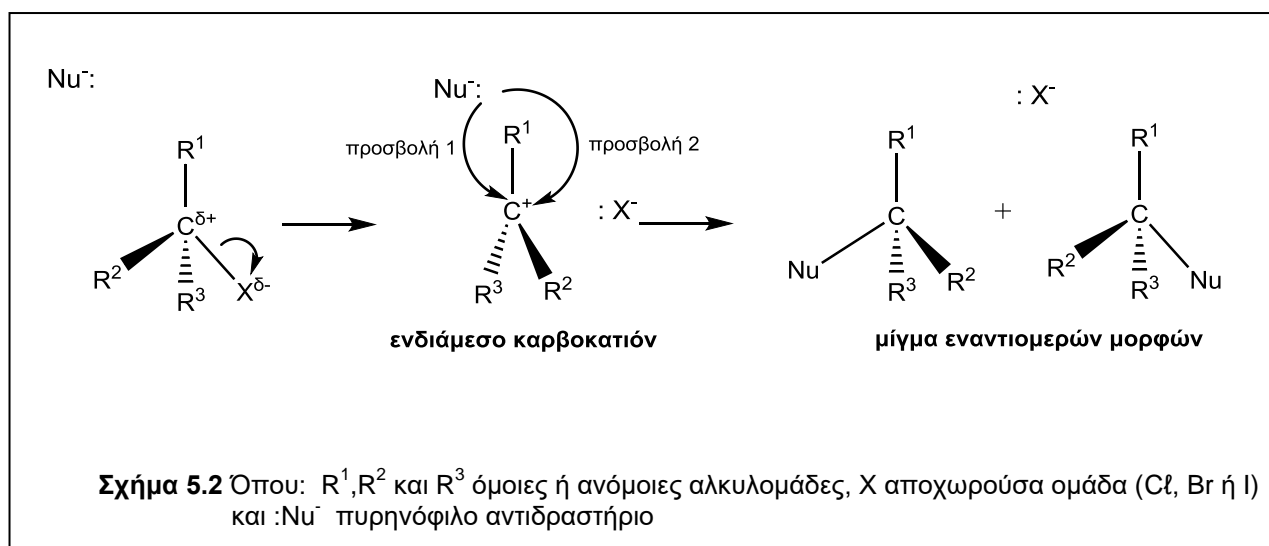


όπου $:\text{Nu}^-$, είναι το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης διακρίνεται σε μονομοριακό (S_N1) και διμοριακό (S_N2). Η διάκριση αυτή, αφορά στο στάδιο του μηχανισμού, το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (πιο αργό στάδιο του μηχανισμού).

5.12.2 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N1

Καλείται και «μονομοριακός», επειδή για τον σχηματισμό του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος λαμβάνει μέρος μόνο ένα είδος μορίου, το αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο) και αυτό επειδή το αλογόνο αποχωρεί σχετικά εύκολα στις συνθήκες της αντίδρασης και το καρβοκατιόν που προκύπτει σταθεροποιείται, λόγω των αλκυλομάδων οι οποίες λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων.

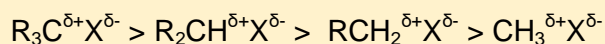


Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν έχει επίπεδη διάταξη (sp^2). Η εισερχόμενη ομάδα ($:\text{Nu}^-$), μπορεί να προσβάλει το καρβοκατιόν από δύο αντίθετες κατευθύνσεις (προσβολή 1 και 2) και μάλιστα με την ίδια πιθανότητα. Αν ο άνθρακας που φέρει την αποχωρούσα ομάδα είναι ασύμμετρος, τότε σε αρκετές περιπτώσεις προκύπτει ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών μορφών του

προϊόντος (ρακεμικό μίγμα), όπως φαίνεται και στο πιο πάνω διάγραμμα. Αν ο ηλεκτρονιόφιλος άνθρακας δεν είναι ασύμμετρος, τότε οι δύο κατευθύνσεις προσβολής οδηγούν στο ίδιο προϊόν.

Η σταθερότητα του καρβοκατιόντος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των αλκυλίων (δοτών ηλεκτρονίων), με τους οποίους είναι ενωμένο το άτομο του άνθρακα του καρβοκατιόντος.

Επομένως, τα δευτεροταγή και τα τριτοταγή αλογονοαλκάνια, ευνοούν τον S_N1 μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης, εκτός και αν για τα δευτεροταγή αλογονοαλκάνια δηλώνεται διαφορετικά.



Άσκηση Εμπέδωσης

Το 3-μεθυλο-3-χλωροεξάνιο αντιδρά με θερμό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

(α) Να γράψετε την πιο πάνω χημική αντίδραση.

(β) Να απεικονίσετε τον μηχανισμό της πιο πάνω χημικής αντίδρασης, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συμβολισμούς.

(γ) Να δηλώσετε το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

5.12.3 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N2

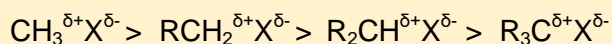
Κατά την διάρκεια πειραμάτων οργανικής σύνθεσης είχε παρατηρηθεί, ότι κάποιες αντιδράσεις προκαλούν αναστροφή της στερεοχημείας γύρω από τον ασύμμετρο άνθρακα. Τα πειράματα αυτά οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης στα πρωτοταγή και σε κάποια δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια συντελούνται με αναστροφή της στερεοχημικής απεικόνισης.

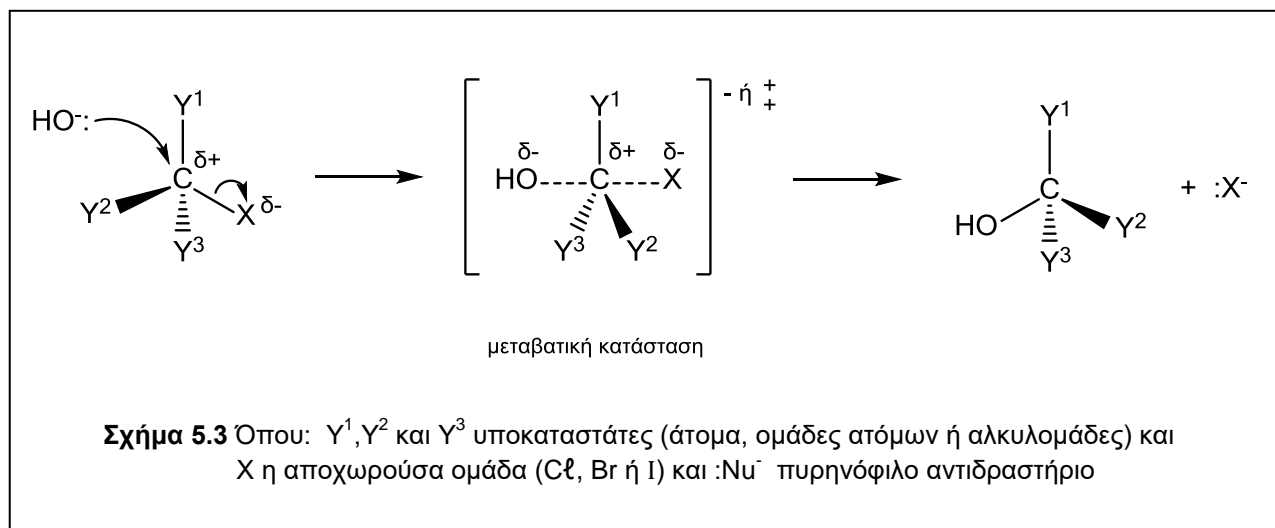
Ο μηχανισμός που ερμηνεύει την αλλαγή της στερεοχημείας, καθιερώθηκε με την ορολογία **μηχανισμός S_N2** , που σημαίνει «bimolecular nucleophilic substitution», δηλαδή διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση.

Καλείται «διμοριακός», επειδή για τον σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης, λαμβάνουν μέρος δύο είδη μορίων, το αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο) και το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο. (Ο μηχανισμός S_N2 ευνοείται σε μόρια τα οποία εμφανίζουν μικρή στερεοχημική παρεμπόδιση).

Όσο πιο λίγες και λιγότερο διακλαδισμένες είναι οι αλκυλομάδες που βρίσκονται στον άνθρακα που φέρει την αποχωρούσα ομάδα, τόσο πιο μικρή είναι η στερεοχημική παρεμπόδιση του πυρηνόφιλου προς το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο και επομένως τόσο πιο μεγάλη η ταχύτητα αντίδρασης.

Επομένως τα πρωτοταγή αλογονοαλκάνια ευνοούν τον μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N2 .



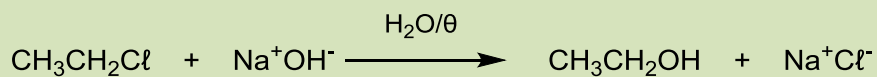


Κατά τη μεταβατική κατάσταση στο ενδιάμεσο προϊόν, δημιουργείται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της εισερχόμενης ομάδας (πυρηνόφιλο), ενώ ταυτόχρονα διασπάζεται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της αποχωρούσας ομάδας (X).

Χαρακτηριστικό του μηχανισμού S_N2 , είναι ότι, αν ο άνθρακας που φέρει την αποχωρούσα ομάδα είναι ασύμμετρος (C^*), τότε το προϊόν θα έχει την εναντιομερή διαμόρφωση (αναστροφή δομής), σε σχέση με την αρχική ένωση. Αυτό συμβαίνει, διότι η εισερχόμενη ομάδα (Nu^-) έχει πρόσβαση στο μόριο από την αντίθετη κατεύθυνση σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα (X).

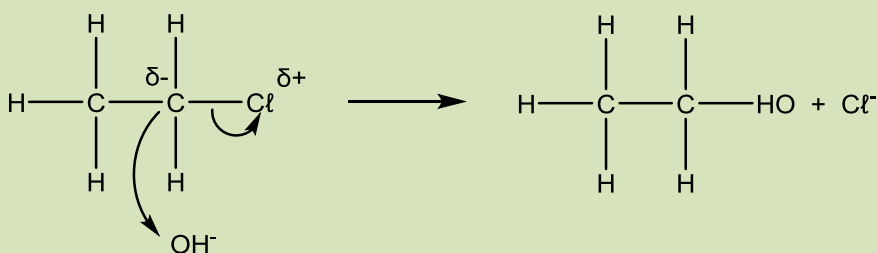
Άσκηση εμπέδωσης

Το χλωροαιθάνιο αντιδρά με υδροξείδιο του νατρίου σε υδατικό περιβάλλον όπως παρουσιάζεται στην πιο κάτω χημική εξίσωση:



(α) Να αναφέρετε τον μηχανισμό πραγματοποίησης της πιο πάνω αντίδρασης.

(β) Ένας μαθητής παρουσίασε τον μηχανισμό της πιο πάνω αντίδρασης, όπως φαίνεται πιο κάτω.



Ο μηχανισμός που προτάθηκε από τον μαθητή δεν είναι σωστός.

Να γράψετε ορθά τον μηχανισμό.

ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΥΔΡΟΞΥΕΝΩΣΕΙΣ

1. Σε τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες που περιέχουν μικρή ποσότητα βουταν-2-όλης προστίθεται ξεχωριστά:

- (i) ένα κομματάκι νατρίου
- (ii) κρύσταλλος ιωδίου και διάλυμα καυστικού νατρίου
- (iii) διάλυμα γενικού δείκτη
- (iv) θερμό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, οξιτισμένο με θειικό οξύ:

Να γράψετε:

- (α) τι θα παρατηρήσετε σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα.
- (β) τις χημικές αντιδράσεις στους δοκιμαστικούς σωλήνες (i), (ii) και (iv).

2. Προκειμένου να εξεταστεί η πτητικότητα τριών αλκοολών, τοποθετούνται σε τρεις υάλους ωρολογίου 2 mL αιθανόλης, 2 mL προπαν-1-όλης και 2 mL πενταν-1-όλης (αμυλικής αλκοόλης), αντίστοιχα. Σε κάθε ύαλο πλησιάζεται αναμμένο σπίρτο σε κάποια απόσταση, μέχρι να γίνει ανάφλεξη.

(α) (i) Να δηλώσετε ποια αλκοόλη θα αναφλεγεί από τη μεγαλύτερη απόσταση.

(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

(β) Να γράψετε ποια αλκοόλη θα παρουσιάσει την πιο αιθαλίζουσα φλόγα.

3. Να υπολογίσετε τον όγκο υδατικού διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου 0,1 M που απαιτείται για την πλήρη οξειδωση 0,23 g αιθανόλης, στην παρουσία θειικού οξέος.

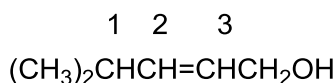
4. Δίνεται το μόριο της 3-φαινυλοπροπ-2-εν-1-όλης.

Να γράψετε:

(α) τον συντακτικό τύπο της.

(β) την αντίδραση πολυμερισμού 200 μορίων της.

5. Δίνεται ο συμπυκνμένος Σ.Τ. της οργανικής ένωσης A:



(α) Να γράψετε τον μοριακό και τον εμπειρικό τύπο της ένωσης A.

(β) (i) Να δηλώσετε το είδος της στερεοϊσομέρειας που εμφανίζει η ένωση A.

(ii) Να γράψετε και να ονομάσετε τα στερεοϊσομερή της.

(γ) Να αναφέρετε το είδος του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα 1 και 3 της ένωσης A και να τους περιγράψετε.

(δ) Να γράψετε την τιμή της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ των ατόμων άνθρακα, οι οποίοι σημειώνονται με τους αριθμούς 1, 2, 3.

(ε) Να εξηγήσετε, με αναφορά στον τύπο των τροχιακών και στον τρόπο επικάλυψής τους, πώς σχηματίζονται οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα 2 και 3.

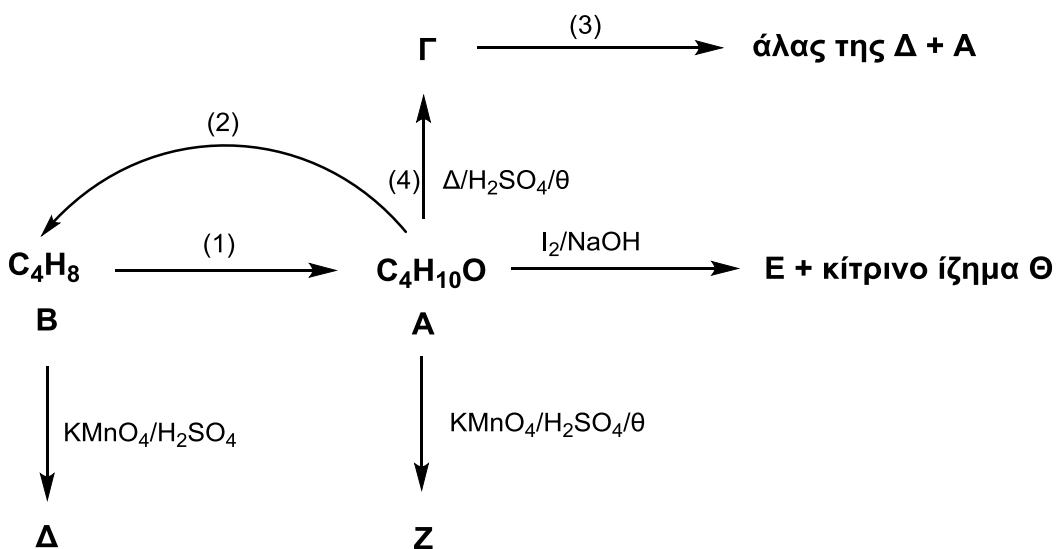
6. Δίνεται ότι 27,6 g αιθανόλης οξειδώνονται πλήρως με $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ και η ποσότητα της οργανικής ένωσης A που παράγεται, αφού απομονωθεί, χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη.

Το πρώτο μέρος διαλύεται σε νερό και το διάλυμα Δ που προκύπτει εξουδετερώνεται με διάλυμα NaOH 1 M.

Το δεύτερο μέρος αναμειγνύεται με ισομοριακή ποσότητα αιθανόλης, στις κατάλληλες συνθήκες, οπότε παράγεται η οργανική ένωση B μάζας 17,6 g.

- (α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων, οι οποίες πραγματοποιούνται.
 (β) Να υπολογίσετε τον όγκο του διαλύματος NaOH που καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση του διαλύματος Δ.
 (γ) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης στην ένωση B.
 (δ) Να δείξετε με χημικές αντιδράσεις την παρασκευή πολυαιθυλενίου με πρώτη ύλη την αιθανόλη.

7. Το διάγραμμα μετατροπών που ακολουθεί απεικονίζει μια παρασκευή και μερικές από τις ιδιότητες της αλκοόλης A.



- (α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα των οργανικών ενώσεων A έως Θ (εκτός από το όνομα της ένωσης Γ).
 (β) Να προσδιορίσετε τα αντιδραστήρια και τις συνθήκες για τις μετατροπές (1), (2) και (3).
 (γ) Να δηλώσετε ένα άλλο αντιδραστήριο, με το οποίο μπορεί να γίνει η μετατροπή (4).
 (δ) Να υπολογίσετε τη μάζα σε γραμμάρια της αλκοόλης A, που παράγονται από ένα mole του αλκενίου B, εάν η μετατροπή αυτή έχει απόδοση 70 %;

8. Σε τρία δοχεία χωρίς ετικέτες περιέχονται υδατικά διαλύματα των ακόλουθων αλκοολών:

A. αιθανόλη

B. 2-μεθυλοπροπαν-2-όλη

Γ. προπαν-1-όλη

Να περιγράψετε απλά χημικά πειράματα, για να εξακριβώσετε το περιεχόμενο του κάθε δοχείου. Η απάντησή σας να περιέχει τις παρατηρήσεις που αναμένετε να κάνετε, τα συμπεράσματα, καθώς επίσης και τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.

9. Ακολουθεί η περιγραφή ενός πειράματος που πραγματοποίησαν μαθητές της Γ' Λυκείου στο εργαστήριο χημείας.

Στάδιο I. Σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει μικρή ποσότητα αιθανόλης, τοποθετείται ένα κομματάκι νατρίου.

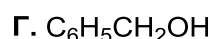
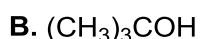
Στάδιο II. Ακολούθως εξατμίζεται η αιθανόλη που δεν αντέδρασε.

Στάδιο III. Στη συνέχεια προστίθεται στον δοκιμαστικό σωλήνα μικρή ποσότητα αποσταγμένου νερού και μερικές σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης.

(α) Να γράψετε τις παρατηρήσεις σας, για κάθε στάδιο ξεχωριστά.

(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας στο στάδιο III μόνο.

10. Δίνονται οι υδροξυενώσεις A έως Δ:



(α) Να γράψετε δύο αντιδράσεις παρασκευής της ένωσης A. Για κάθε αντίδραση να καθορίσετε τις απαραίτητες συνθήκες.

(β) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους δύο αλκοολών, που είναι ισομερείς με την ένωση B.

(γ) Σε δείγματα των τεσσάρων ενώσεων προστίθεται αλκαλικό διάλυμα ιωδίου. Να δηλώσετε ποια/ες από τις ενώσεις αντιδρά/ούν και δίνει/ουν κίτρινο ίζημα.

(δ) Να αναφέρετε ένα αντιδραστήριο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση της ένωσης A από την ένωση B. Να γράψετε την παρατήρηση, βάσει της οποίας θα γίνει η διάκριση και τη σχετική χημική αντίδραση.

11. Ορισμένη ποσότητα γλυκόζης υποβάλλεται σε αλκοολική ζύμωση, στις κατάλληλες συνθήκες. Από το μίγμα της ζύμωσης διαχωρίζονται με κλασματική απόσταξη 200 mL οινόπνευματος 95 βαθμών.

(α) Να γράψετε τι ορίζεται ως οινόπνευμα 95 βαθμών.

(β) Να υπολογίσετε τη μάζα, σε γραμμάρια, καθαρής αιθανόλης, η οποία περιέχεται σε 200 mL του οινόπνευματος. Δίνεται η πυκνότητα της αιθανόλης = 0,8 g/mL.

12. Να δείξετε, διαγραμματικά, τη χημική μετατροπή της αιθανόλης σε ακετυλένιο, χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια/συνθήκες και καταγράφοντας τους συντακτικούς τύπους των ενδιάμεσων κύριων οργανικών ενώσεων.

13. Για τον υπολογισμό των αλκοολικών βαθμών ενός αλκοολούχου ποτού, ακολουθήθηκαν τα πιο κάτω πειραματικά βήματα:

- Όγκος 10 mL από το ποτό αραιώθηκε με αποσταγμένο νερό μέχρι όγκου 1000 mL.
- Όγκος 10 mL από το αραιωμένο ποτό χρειάστηκε 11 mL διαλύματος KMnO_4 0,05 M για την πλήρη οξειδωσή του, στην παρουσία θειικού οξέος.

(α) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης οξειδωσης της αιθανόλης, η οποία πραγματοποιείται κατά την ογκομέτρηση.

(β) Να υπολογίσετε τους αλκοολικούς βαθμούς του ποτού.

Δίνεται ότι η πυκνότητα της αιθανόλης είναι 0,789 g/mL

14. Η ένωση Α έχει μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$. Όταν η ένωση Α θερμανθεί με περίσσεια πυκνού θειικού οξέος, δίνει το προϊόν Β. Η ένωση Β αντιδρά με νερό, στην παρουσία οξέος και δίνει την ένωση Γ, η οποία είναι ισομερής της ένωσης Α. Η ένωση Γ δίνει εμφανές αποτέλεσμα με $I_2/NaOH$, ενώ η ένωση Α όχι.

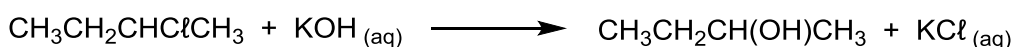
(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, και Γ.

(β) Να γράψετε την αντίδραση της ένωσης Α με το ακετυλοχλωρίδιο (αιθανοϋλοχλωρίδιο) και να ονομάσετε το προϊόν Δ.

(γ) (i) Να γράψετε μια άλλη αντίδραση παρασκευής της ένωσης Δ.

(ii) Να δηλώσετε πώς μπορεί να αυξηθεί η απόδοση της πιο πάνω αντίδρασης στην πράξη.

15. Η αντίδραση του 2-χλωροβουτανίου με θερμό υδατικό διάλυμα ισχυρής βάσης (ΚΟΗ ή ΝΑΟΗ) δίνει ως προϊόν την βουταν-2-όλη, σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:



Για τη βελτιστοποίηση της διαλυτότητας, προστίθεται μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη. Αν προστεθεί μικρή ποσότητα αιθανόλης (πολικός πρωτικός διαλύτης) ευνοείται ο μηχανισμός S_N1 , ενώ προσθήκη μικρής ποσότητας ακετόνης (πολικός απρωτικός διαλύτης) ευνοείται ο μηχανισμός S_N2 .

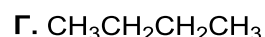
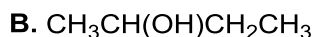
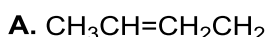
(α) Να σχεδιάσετε, με τη χρήση κατάλληλων στερεοχημικών τύπων και συμβόλων, τον μηχανισμό της αντίδρασης του 2-χλωροβουτανίου με θερμό υδατικό διάλυμα ΝΑΟΗ στην παρουσία μικρής σχετικά ποσότητας:

(i) αιθανόλης

(ii) προπανόνης

(β) Να καταγράψετε τυχόν ομοιότητες και διαφορές που παρατηρείτε στους δύο μηχανισμούς και να τις συζητήσετε στην ολομέλεια της τάξης.

16. Δίνονται οι ενώσεις Α, Β και Γ.



(α) Να παρασκευάσετε την ένωση Β από την ένωση Γ, σε δύο στάδια.

(i) Να δείξετε διαγραμματικά την πιο πάνω παρασκευή.

(ii) Να ονομάσετε τον μηχανισμό στο πρώτο στάδιο μετατροπής της ένωσης Γ στην ένωση Β.

(iii) Να γράψετε τον μηχανισμό, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους και συμβολισμούς.

(β) Να παρασκευάσετε την ένωση Β από την ένωση Α, σε δύο στάδια.

(i) Να δείξετε διαγραμματικά την πιο πάνω παρασκευή.

(ii) Να ονομάσετε τον μηχανισμό στο πρώτο στάδιο μετατροπής της ένωσης Α στην ένωση Β.

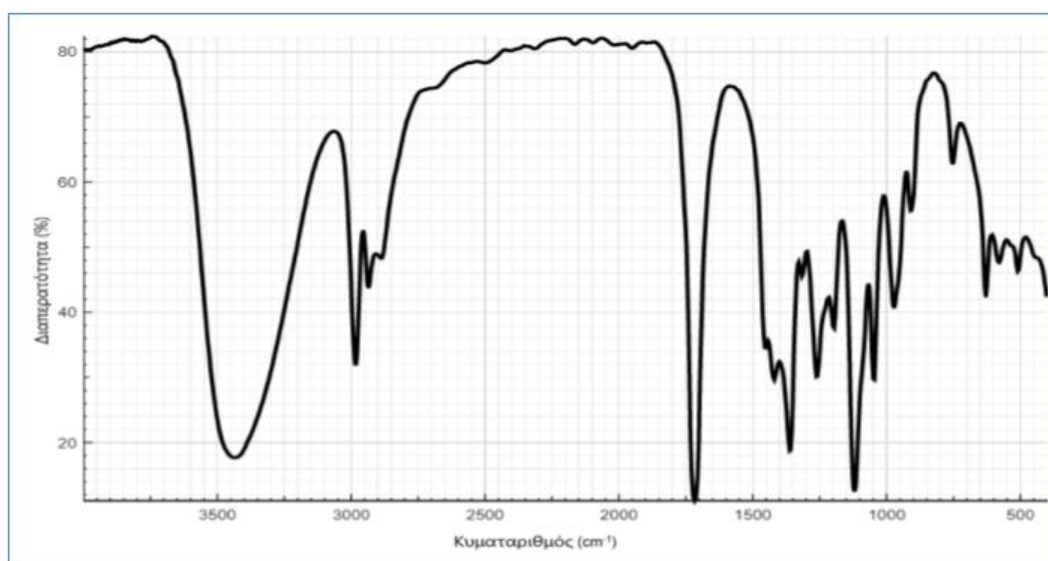
(iii) Να γράψετε τον μηχανισμό, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους και συμβολισμούς.

17. Για την οργανική ένωση X δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

- I. Είναι κορεσμένη και έχει ένα είδος χαρακτηριστικής ομάδας.
- II. Έχει μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$
- III. Όταν ένα mol της αντιδράσει πλήρως με ιώδιο σε βασικό περιβάλλον, δίνει ένα mol ιωδοφορμίου.
- IV. Κατά την επίδραση περίσσειας θερμού και όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου στην ένωση X, προκύπτει η οργανική ένωση Ψ, η οποία έχει δύο χαρακτηριστικές ομάδες.

Για την οργανική ένωση Ψ δίνεται το φάσμα υπερώθρου, IR.

Φάσμα υπερώθρου της οργανικής ένωσης Ψ



(α) (i) Να αναγνωρίσετε τις δύο χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες περιέχονται στην οργανική ένωση Ψ, με αναφορά στις αντίστοιχες κορυφές του φάσματος.

(ii) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων X και Ψ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

(β) Κατά την επίδραση τριών αντιδραστηρίων ή και συνθήκες στην ένωση X προκύπτουν οι κορεσμένες οργανικές ενώσεις Z, Φ και Ω, οι οποίες ανήκουν στην ίδια χημική τάξη.

Στο φάσμα υπερώθρου, IR, των ενώσεων Z, Φ και Ω δεν παρατηρούνται οι απορροφήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων της ένωσης Ψ.

(i) Να γράψετε ένα πιθανό συντακτικό τύπο για κάθε μία από τις ενώσεις Z, Φ και Ω.

(ii) Να προτείνετε το αντιδραστήριο ή και συνθήκες για τις πιο πάνω μετατροπές.

18. Για την οργανική ένωση X δίνεται ότι:

- I. προκύπτει από την αντίδραση των οργανικών ενώσεων Ψ και Ω στις κατάλληλες συνθήκες.
- II. το φάσμα υπέρυθρου περιλαμβάνει μεταξύ άλλων οξείες κορυφές έκτασης στα 1250 cm^{-1} και στα 1750 cm^{-1} .

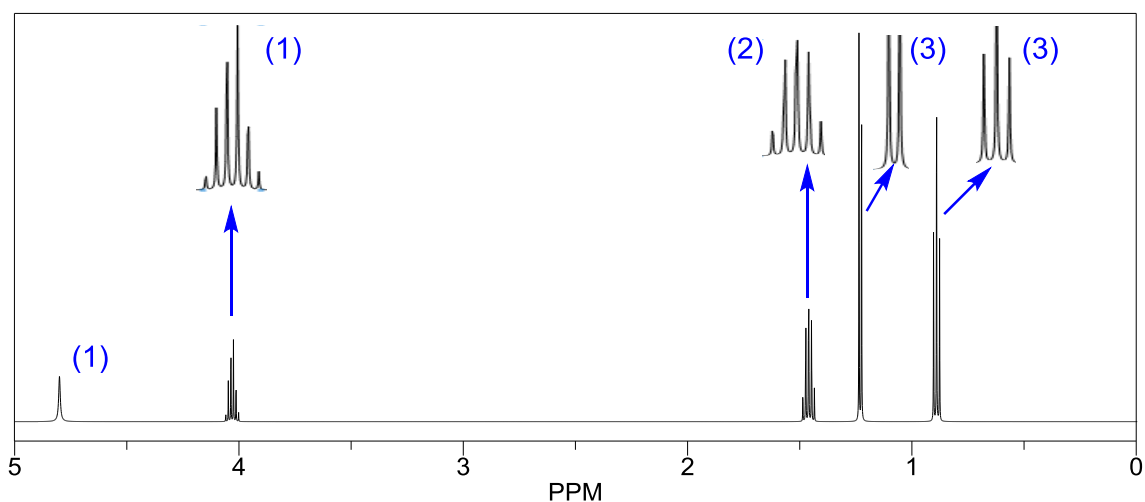
Για την ένωση Ω δίνεται ότι:

- I. έχει εμπειρικό τύπο CH_2O
- II. στο μόριό της περιέχεται μία χαρακτηριστική ομάδα.
- III. στο φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ εμφανίζει μεταξύ άλλων μία κορυφή σε εύρος χημικής μετατόπισης 10-12 ppm.

Για την ένωση Ψ δίνεται το φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης Ψ

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και στην παρένθεση ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.



- (α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων X, Ψ και Ω, αξιοποιώντας όλες τις πληροφορίες και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.
- (β) Να υπολογίσετε τη μάζα σε γραμμάρια της ένωσης Ψ, η οποία παράγεται από ένα mole της ένωσης X, εάν η αντίδραση έχει απόδοση 75 %.

6.1 Καρβονυλικές ενώσεις

6.2 Δομή του καρβονυλίου

6.3 Ονοματολογία

6.4 Ισομέρεια

6.5 Φυσικές ιδιότητες

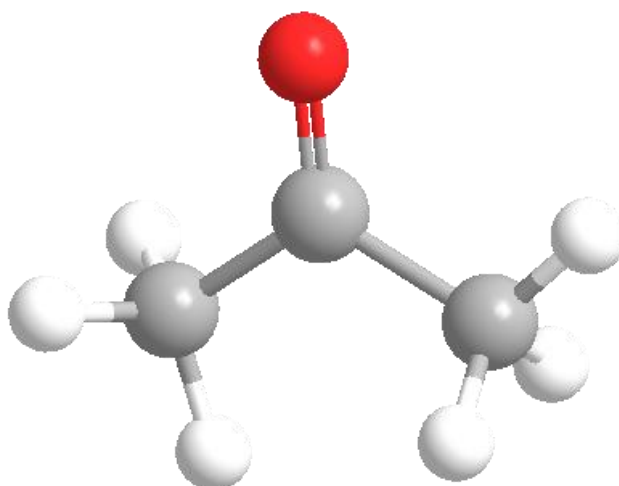
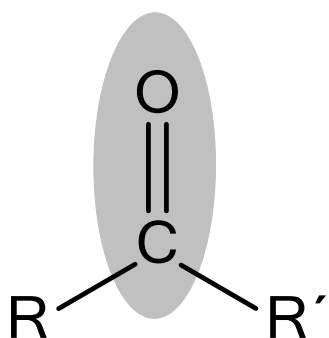
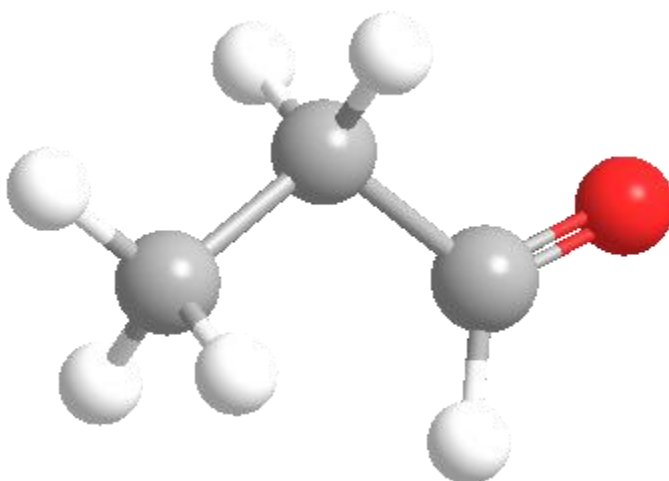
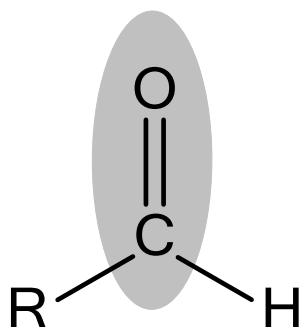
6.6 Μέθοδοι παρασκευής

6.7 Χημικές ιδιότητες

6.8 Φασματοσκοπία IR και $^1\text{H-NMR}$

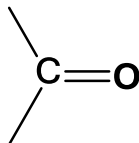
6.9 Άλλες καρβονυλικές ενώσεις

Γενικές ασκήσεις

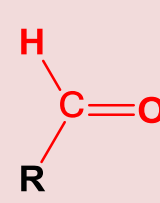
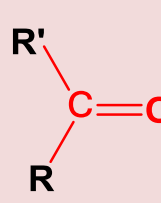


6.1 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Καρβονυλικές ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριό τους τη χαρακτηριστική ομάδα του καρβονυλίου:

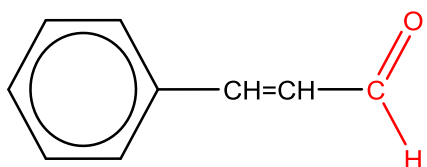


Το άτομο του άνθρακα στο καρβονύλιο, ενώνεται με διπλό δεσμό με ένα άτομο οξυγόνου.

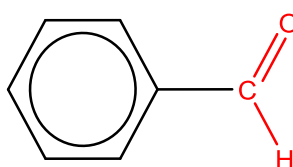
Οι αλδεΐδες περιέχουν την ομάδα:	Οι κετόνες περιέχουν την ομάδα:
	

Οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΐδες και κετόνες έχουν γενικό μοριακό τύπο (Γ.Μ.Τ.) $C_nH_{2n}O$ (όπου $n \geq 1$ για τις αλδεΐδες και $n \geq 3$ για τις κετόνες).

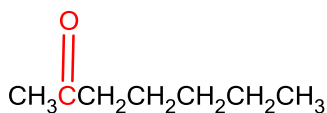
Οι καρβονυλικές ενώσεις είναι πλατιά διαδεδομένες στο φυτικό βασίλειο ως συστατικά των αρωματικών αιθέριων ελαίων. Πολλές αλδεΐδες και κετόνες έχουν ευχάριστο άρωμα και σε αυτές οφείλεται το άρωμα και η γεύση πολλών φρούτων και καρπών. Το μεθυστικό άρωμα των παλιών κρασιών οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις διάφορες αλδεΐδες που παράγονται κατά την παλαίωσή τους. Χρησιμοποιούνται για τον λόγο αυτό στη βιομηχανία τροφίμων.



κινναμαλδεΐδη
άρωμα κανέλλας



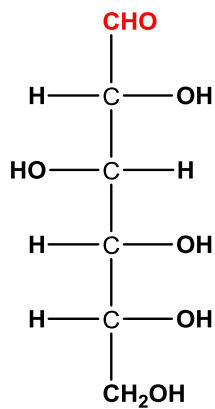
βενζαλδεΐδη
άρωμα πικραμύγδαλου



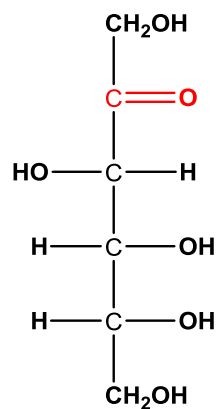
επταν-2-όνη
άρωμα μπαχαρικού γαρύφαλλου

Πολλές καρβονυλικές ενώσεις έχουν λειτουργικό ρόλο στους οργανισμούς.

Η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η γαλακτόζη είναι μονοσακχαρίτες και κατά τη διάρκεια της πέψης απορροφώνται άμεσα και μεταφέρονται στο αίμα. Η γλυκόζη είναι ένα από τα κύρια προϊόντα της φωτοσύνθεσης και χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την κυτταρική αναπνοή.

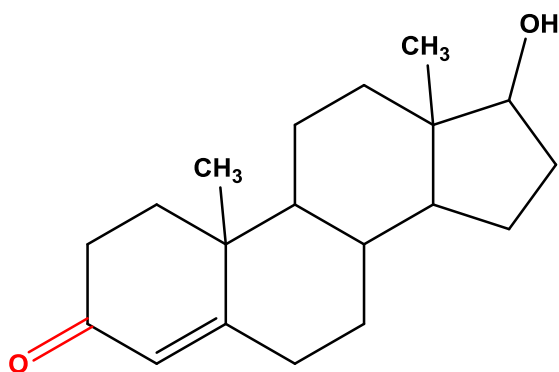


γλυκόζη

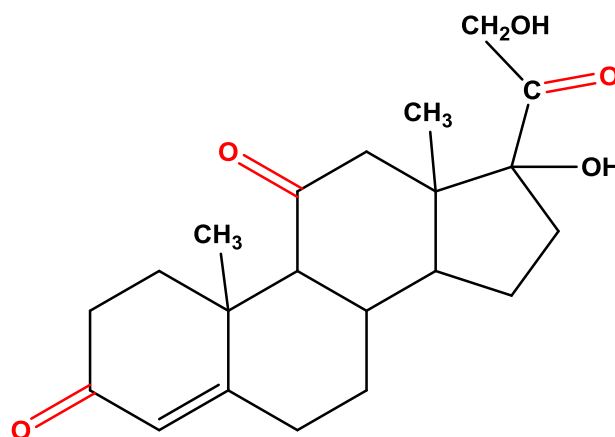


φρουκτόζη

Οι ορμόνες τεστοστερόνη και κορτιζόνη είναι κετόνες.



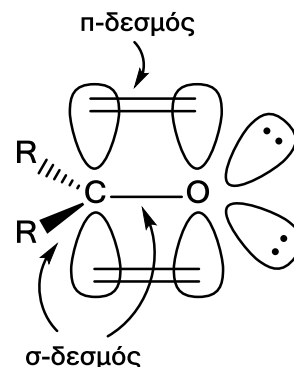
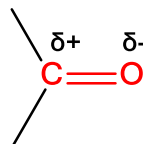
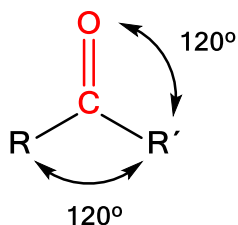
τεστοστερόνη



κορτιζόνη

6.2 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΟΥ

Ο άνθρακας της καρβonyλομάδας έχει sp^2 υβριδισμό και επομένως οι τρεις υποκαταστάτες βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

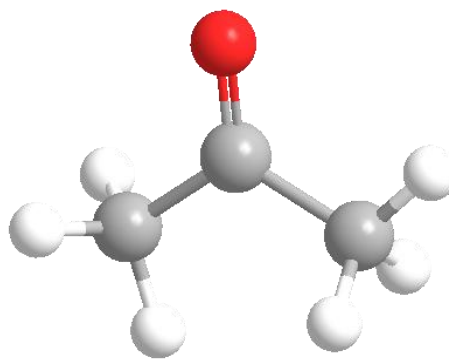
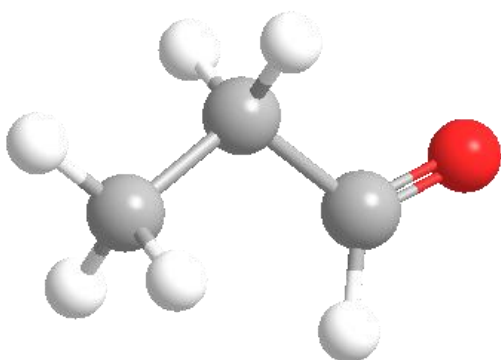


Το άτομο του άνθρακα του καρβonyλίου είναι συνδεδεμένο με τρεις σ -δεσμούς με τους τρεις υποκαταστάτες. Μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου υπάρχει και ένας π -δεσμός που προκύπτει από την πλευρική αλληλοεπικάλυψη του p_y ατομικού τροχιακού του ατόμου του άνθρακα και του p_y ατομικού τροχιακού του ατόμου του οξυγόνου.

Λόγω της διαφοράς ηλεκτροαρνητικότητας του άνθρακα και του οξυγόνου παρατηρείται μετατόπιση των κοινών ζευγών ηλεκτρονίων προς το πιο ηλεκτροαρνητικό άτομο του οξυγόνου, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει περίσσεια αρνητικού φορτίου και συμβολίζεται με δ^- , ενώ το άτομο του άνθρακα παρουσιάζει έλλειμμα αρνητικού φορτίου και συμβολίζεται με δ^+ . Έτσι, στο καρβonyλίο παρατηρείται η ύπαρξη μόνιμου διπόλου.

Οι γωνίες δεσμών του άνθρακα του καρβonyλίου ($R-C-R$ και $R-C=O$) είναι 120° .

Το άτομο του άνθρακα του καρβonyλίου αποτελεί το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο και προσβάλλεται από πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, ενώ το άτομο του οξυγόνου αντιπροσωπεύει το πυρηνόφιλο κέντρο της καρβonyλικής ομάδας.



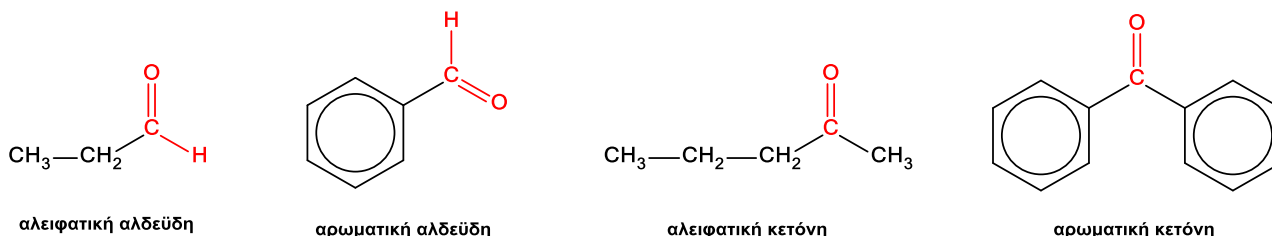
6.3 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Οι καρβονυλικές ενώσεις ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC. Για κάποιες ενώσεις χρησιμοποιούνται και εμπειρικές ονομασίες.

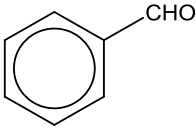
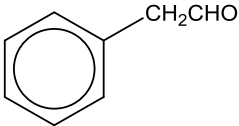
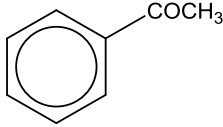
Η ονοματολογία των αλδεϋδών και των κετονών επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.

Στις άκυκλες αλδεϋδες δεν χρειάζεται να δηλωθεί η θέση του καρβonyliου γιατί βρίσκεται πάντα στο άκρο της ανθρακοαλυσίδας.

Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις ονομάζονται ως υποκατεστημένες άκυκλες.



Πίνακας 6.1 Ονοματολογία Καρβονυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Εμπειρική ονομασία
HCHO	μεθανάλη	φορμαλδεϋδη
CH ₃ CHO	αιθανάλη	ακεταλδεϋδη
CH ₃ CH ₂ CHO	προπανάλη	
CH ₃ COCH ₃	προπανόνη	ακετόνη
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	πενταν-2-όνη	
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	πενταν-3-όνη	
	φαινυλομεθανάλη φορμυλοβενζόλιο	βενζαλδεϋδη
	φαινυλαιθανάλη	
	φαινυλαιθανόνη	ακετοφαινόνη

6.4 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΐδες μπορεί να εμφανίσουν συντακτική ισομέρεια λόγω διαφορετικής ανθρακοαλυσίδας ή διαφορετικής ομόλογης σειράς (κετόνες και άκυκλες ακόρεστες αλκοόλες με ένα διπλό δεσμό). Είναι επίσης δυνατό να παρουσιάσουν οπτική ισομέρεια (στερεοϊσομέρεια) εάν στο μόριο τους έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

Οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς κετόνες μπορεί να εμφανίσουν συντακτική ισομέρεια λόγω διαφορετικής ανθρακοαλυσίδας, διαφορετικής θέσης του καρβονυλίου ή διαφορετικής ομόλογης σειράς (κετόνες και άκυκλες ακόρεστες αλκοόλες με ένα διπλό δεσμό). Είναι επίσης δυνατό να παρουσιάσουν οπτική ισομέρεια (στερεοϊσομέρεια) εάν στο μόριο τους έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τον μοριακό και τον συντακτικό τύπο της άκυκλης κορεσμένης καρβονυλικής ένωσης, η οποία έχει $M_r = 86$ και διαθέτει στο μόριό της τεταρτοταγές άτομο άνθρακα.
2. Να δηλώσετε το είδος της ισομέρειας που παρουσιάζουν οι ενώσεις: πενταν-2-όνη και πενταν-3-όνη.
3. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των άκυκλων κορεσμένων καρβονυλικών ενώσεων με μοριακό τύπο C_4H_8O .
4. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της απλούστερης αλδεΐδας που εμφανίζει οπτική ισομέρεια και τους στερεοχημικούς τύπους των εναντιομερών της.
5. Δίνεται ο συμπυκνμένος Σ.Τ. της οργανικής ένωσης Φ: $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)CHO$
Να γράψετε, για την ένωση Φ, τον μοριακό τύπο της και τον εμπειρικό τύπο της.
6. Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της καρβονυλικής ένωσης Α, της οποίας 6,03 g ατμών, καταλαμβάνουν όγκο 1,876 L, σε Κ.Σ.
7. Άκυκλη ακόρεστη μονοσθενής καρβονυλική ένωση Ψ, με τρεις άνθρακες με υβριδισμό sp^2 , περιέχει 16,33 % κ.μ. (% w/w) οξυγόνο και διαθέτει στο μόριό της τεταρτοταγές άτομο άνθρακα.
Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο και να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης.
8. Άκυκλη ακόρεστη μονοσθενής καρβονυλική ένωση, Β, με ένα (1) διπλό δεσμό περιέχει 28,57 % κ.μ. οξυγόνο.
(α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο και να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης Β.
(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης Γ, που είναι το επόμενο μέλος της ομόλογης σειράς που ανήκει η ένωση Β και παρουσιάζει ισομέρεια cis-trans.

6.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μεταξύ των μορίων των καρβονυλικών ενώσεων αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου και διασποράς. Όλες οι φυσικές ιδιότητες των καρβονυλικών ενώσεων επηρεάζονται από την παρουσία του πολωμένου καρβονυλίου.

Στο κεφάλαιο της Εισαγωγής δίνονται περισσότερες διευκρινίσεις αναφορικά με τις διαμοριακές δυνάμεις έλξης και τις φυσικές ιδιότητες.

6.5.1 Φυσική κατάσταση

Η μεθανάλη είναι η μοναδική καρβονυλική ένωση που είναι αέρια, σε κανονικές συνθήκες. Όλες οι υπόλοιπες καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΐδες και κετόνες) μέχρι και 8 άτομα άνθρακα είναι υγρές και από 9 άτομα άνθρακα και πάνω είναι στερεές.

6.5.2 Σημείο ζέσεως

Το σημείο ζέσεως των καρβονυλικών ενώσεων, λόγω του πολωμένου καρβονυλίου, είναι ψηλότερο από το σημείο ζέσεως των υδρογονανθράκων και χαμηλότερο από το σημείο ζέσεως των αλκοολών με παραπλήσια Mr και παρόμοιο σχήμα ανθρακοαλυσίδας. Μεταξύ των μορίων των καρβονυλικών ενώσεων αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου διπόλου που είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις διασποράς και ασθενέστερες από τους δεσμούς υδρογόνου που παρατηρούνται στους υδρογονάνθρακες και στις αλκοόλες αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας το σημείο ζέσεως καρβονυλικών που ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά και συγκεκριμένα στην ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλδεϋδών ή κετονών παρατηρείται μεταβολή στην ισχύ των δυνάμεων διασποράς, η οποία οφείλεται είτε στο διαφορετικό μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας (διαφορετικό Mr), είτε στη διαφορετική μορφή της ανθρακοαλυσίδας (μοριακή γεωμετρία).

Πίνακας 6.2 Σημεία ζέσεως καρβονυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Σημείο ζέσεως (°C)
HCHO	μεθανάλη	-21
CH ₃ CHO	αιθανάλη	20
CH ₃ CH ₂ CHO	προπανάλη	49
CH ₃ COCH ₃	προπανόνη	56
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	βουτανάλη	76
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	βουταν-2-όνη	80
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	πενταν-3-όνη	101
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	εξανάλη	129
C ₆ H ₅ CHO	φαινυλομεθανάλη (βενζαλδεΐδη)	178

Τα ευθύγραμμα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από τα σφαιρικά γιατί στα ευθύγραμμα μόρια υπάρχουν περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων.

Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων είναι αθροιστική. Άρα όσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις τόσο πιο ψηλό είναι το σημείο ζέσεως των μορίων.

6.5.3 Πτητικότητα

Η πτητικότητα των καρβονυλικών ενώσεων, λόγω των διαμοριακών δυνάμεων διπόλου διπόλου, είναι χαμηλότερη από αυτή των υδρογονανθράκων και ψηλότερη από αυτή των αλκοολών με παραπλήσια M_r και παρόμοιο σχήμα ανθρακοαλυσίδας.

Συγκρίνοντας την πτητικότητα των καρβονυλικών ενώσεων που ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά και συγκεκριμένα στην ομόλογη σειρά των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλδεϋδών ή κετονών παρατηρείται μεταβολή στην ισχύ των δυνάμεων διασποράς, η οποία οφείλεται είτε στο διαφορετικό μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας (διαφορετικό M_r), είτε στη διαφορετική μορφή της ανθρακοαλυσίδας (μοριακή γεωμετρία).

6.5.4 Διαλυτότητα

Η διαλυτότητα είναι το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη, ανάμεσα στα μόρια της προς διάλυση ουσίας και ανάμεσα στις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται όταν αναμιχθούν η διαλυμένη ουσία με τον διαλύτη.

Η μεθανάλη, η αιθανάλη και η προπανόνη αναμιγνύονται με το νερό σε κάθε αναλογία με αποτέλεσμα η διαλυτότητά τους να θεωρείται άπειρη. Παράλληλα οι ίδιες αποτελούν καλούς διαλύτες, τόσο για πολικές όσο και για απολικές ουσίες. Όσον αφορά στις υπόλοιπες αλειφατικές καρβονυλικές ενώσεις, η διαλυτότητά τους στο νερό μειώνεται με την αύξηση της ανθρακοαλυσίδας διότι υπερισχύει ο απολικός χαρακτήρας.

Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις είναι δυσδιάλυτες στο νερό διότι υπερισχύει ο απολικός χαρακτήρας του αρωματικού πυρήνα. Ως απολικές ενώσεις αποτελούν καλούς απολικούς διαλύτες.

Πίνακας 6.3 Διαλυτότητα Καρβονυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Διαλυτότητα (g/100g H ₂ O)
HCHO	μεθανάλη	άπειρη
CH ₃ CHO	αιθανάλη	άπειρη
CH ₃ CH ₂ CHO	προπανάλη	16
CH ₃ COCH ₃	προπανόνη	άπειρη
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	βουτανάλη	7
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	βουταν-2-όνη	26
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	πενταν-3-όνη	5

6.5.5 Πυκνότητα

Η πυκνότητα (ρ) όλων των αλειφατικών καρβονυλικών ενώσεων είναι μικρότερη από την πυκνότητα του νερού ($\rho_{\text{αλκοολών}} < 1 \text{ g/mL}$), με αποτέλεσμα οι δυσδιάλυτες αλειφατικές καρβονυλικές ενώσεις να επιπλέουν στο νερό.

Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 1 g/mL για αυτό και βυθίζονται στο νερό. Χαρακτηριστική είναι η κάτω στιβάδα που σχηματίζει η βενζαλδεΐδη σε δοκιμαστικό σωλήνα με νερό.

6.5.6 Οσμή

Οι κατώτερες αλδεΐδες έχουν διαπεραστικές, μάλλον δυσάρεστες οσμές. Η αιθανάλη μυρίζει σάπιο μήλο, η βενζαλδεΐδη μυρίζει πικραμύγδαλο. Οι κετόνες έχουν πιο ευχάριστες γλυκές μυρωδιές.

Οι καρβονυλικές ενώσεις είναι διαδεδομένες ως συστατικά αιθέριων ελαίων, άρωμα βανίλιας, κανέλας, μέντας, δυόσμου, γαρύφαλλου (μπαχαρικό).

Ασκήσεις εμπέδωσης

- (α) Να δηλώσετε ποια ένωση έχει ψηλότερο σημείο ζέσεως, η αιθανάλη ή η πεντανάλη.
(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.
- Δίνονται οι συντακτικοί τύποι τεσσάρων (4) οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ και Δ.
Α. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Β. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Γ. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ Δ. CH_3COCH_3
(α) i. Να κατατάξετε τις πιο πάνω ενώσεις κατά σειρά αύξησης του σημείου ζέσεώς τους
ii. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.
(β) i. Να δηλώσετε ποια από τις ενώσεις Α και Δ είναι η πιο πτητική.
ii. Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.
(γ) Η ένωση Δ είναι ευδιάλυτη τόσο στο νερό, όσο και στον τετραχλωράνθρακα.
Να εξηγήσετε την πιο πάνω δήλωση.

6.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

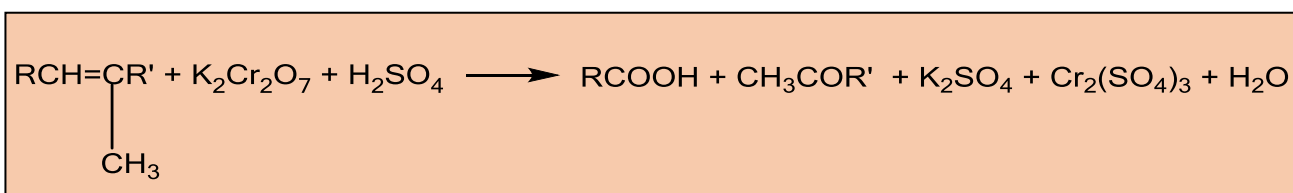
Οι κορεσμένες μονοσθενείς καρβονυλικές ενώσεις παρασκευάζονται με τις ακόλουθες μεθόδους:

- (α) οξείδωση αλκενίων
- (β) ενυδάτωση αλκινίων
- (γ) οξείδωση αλκοολών
- (δ) ακυλίωση Friedel – Crafts (για τις αρωματικές κετόνες)

6.6.1 Οξείδωση αλκενίων

Η οξείδωση πραγματοποιείται με διάλυμα KMnO_4 ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ή $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ οξεισιμένο με διάλυμα H_2SO_4 . Τα αλκένια διασπώνται στη θέση του διπλού δεσμού. Όταν το άτομο του διπλού δεσμού έχει διακλάδωση (δεν έχει H) οξειδώνεται προς κετόνη, RCOR' .

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



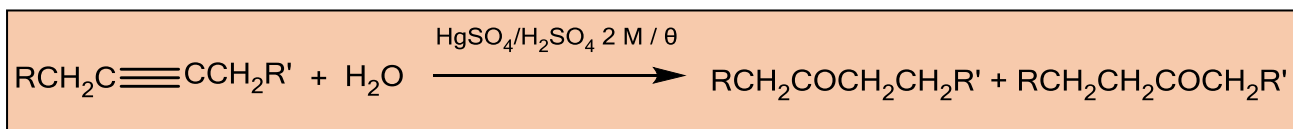
6.6.2 Ενυδάτωση αλκινίων

Η ενυδάτωση των αλκινίων ακολουθεί τον κανόνα του Μαρκοννικον. Πραγματοποιείται παρουσία HgSO_4 (καταλύτης), H_2SO_4 2 M και θέρμανσης.

Από το αιθίνιο παράγεται αιθανάλη, ενώ από τα υπόλοιπα αλκίνια παράγονται κετόνες.

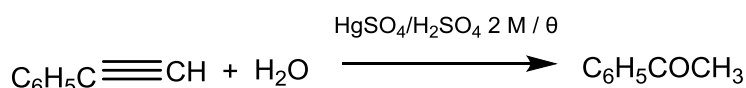
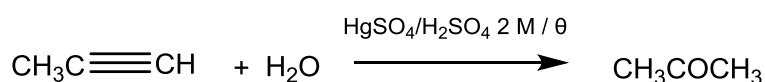
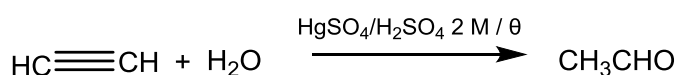
Όταν τα άτομα άνθρακα του τριπλού δεσμού δεν βρίσκονται σε συμμετρική θέση, παράγεται μίγμα ισομερών καρβονυλικών ενώσεων.

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

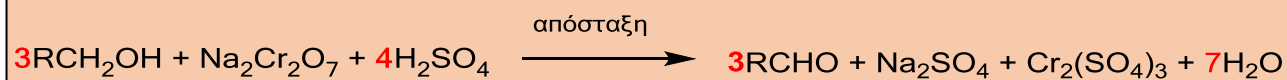
Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



6.6.3 Οξειδωση των αλκοολών

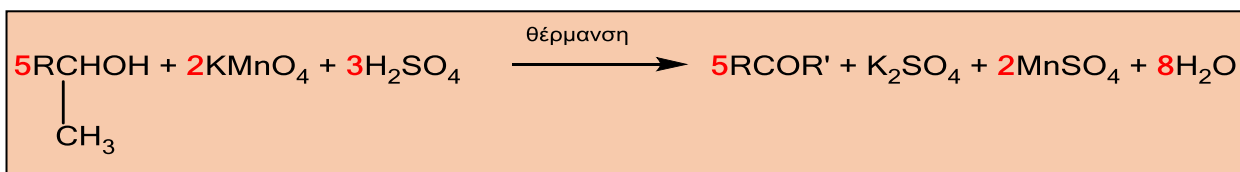
Η παρασκευή των αλδεϊδών πραγματοποιείται με θέρμανση των 1^ο αλκοολών με διάλυμα διχρωμικού νατρίου ή καλίου, Na₂Cr₂O₇ ή K₂Cr₂O₇, στην παρουσία θειικού οξέος, H₂SO₄ 2 M με ταυτόχρονη απόσταξη (πλάγιο ψυκτήρα) του προϊόντος.

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Οι κετόνες παρασκευάζονται με οξειδωση των 2^ο αλκοολών με θερμό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου ή νατρίου, KMnO₄ ή NaMnO₄ στην παρουσία θειικού οξέος, H₂SO₄ 2 M, ή με θερμό διάλυμα διχρωμικού νατρίου ή καλίου, Na₂Cr₂O₇ ή K₂Cr₂O₇, στην παρουσία θειικού οξέος, H₂SO₄ 2 M.

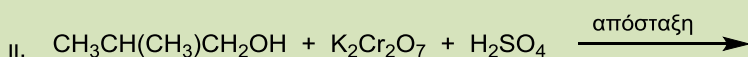
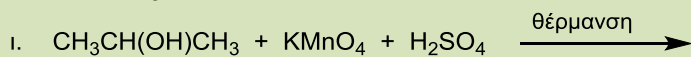
Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Η οξειδωση των αλκοολών έχει εξεταστεί στο κεφάλαιο των αλκοολών.

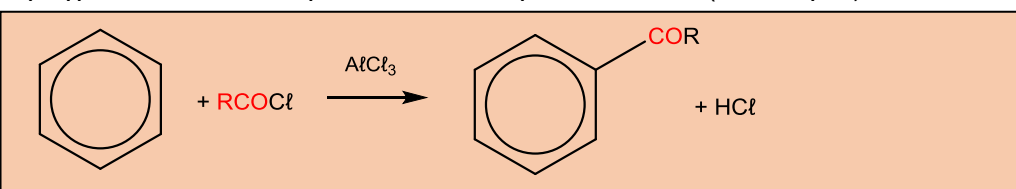
Άσκηση εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις και να γράψετε τους κατάλληλους συντελεστές.



6.6.4 Ακυλίωση Friedel-Crafts

Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται αρωματικές κετόνες με το καρβονύλιο ενωμένο στον αρωματικό δακτύλιο. Πρόκειται για αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης και πραγματοποιούνται παρουσία καταλύτη: AlX₃ / FeX₃ (X = Cl ή Br).



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της οργανικής ένωσης, η οποία με ενυδάτωση δίνει την 3-μεθυλοβουταν-2-όνη
2. Να παρασκευάσετε, διαγραμματικά:
(α) προπανάλη από 1-χλωροπροπάνιο (β) ακετοφαινόνη από τολουόλιο
(γ) βενζαλδεΐδη από ανθρακασβέστιο (δ) 1-χλωροπροπάνιο από προπανάλη

6.7 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι χημικές ιδιότητες των καρβονυλικών ενώσεων κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

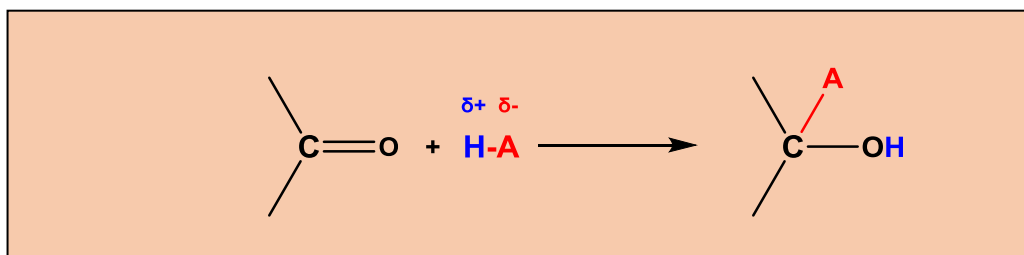
- (α) αντιδράσεις του καρβονυλίου
- (β) αντιδράσεις οξείδωσης
- (γ) αντιδράσεις της ανθρακοαλυσίδας

6.7.1 Αντιδράσεις του καρβονυλίου

6.7.1.1 Αντιδράσεις προσθήκης

Η δομή της καρβονυλικής ομάδας καθορίζει τη δραστηρότητά της. Η καρβονυλομάδα είναι κοινή για τις αλδεΐδες και τις κετόνες. Το ηλεκτρονιακό νέφος του καρβονυλικού διπλού δεσμού είναι ισχυρά μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτροαρνητικότερου ατόμου, δηλαδή του οξυγόνου. Για αυτό και ο διπλός δεσμός C=O, σε αντίθεση με τον διπλό δεσμό των αλκενίων C=C, είναι ισχυρά πολωμένος.

Έτσι οι καρβονυλικές ενώσεις δίνουν εύκολα αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης με ενώσεις ΗΑ.



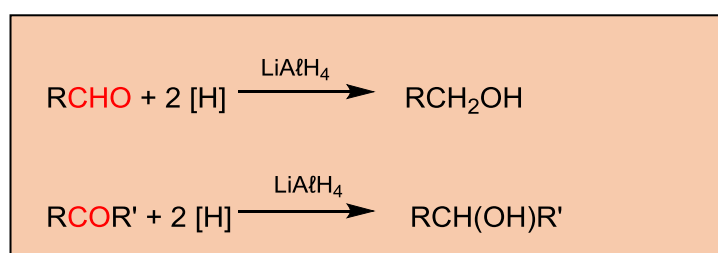
- ✓ Διασπάται ο διπλός δεσμός της καρβονυλικής ομάδας (π-δεσμός) και σχηματίζονται δύο σ-δεσμοί.
- ✓ Ο άνθρακας του καρβονυλίου από sp^2 γίνεται sp^3 .

6.7.1.1.1 Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων

Η αναγωγή των καρβονυλικών ενώσεων γίνεται στην παρουσία $LiAlH_4$ ή $NaBH_4$. Οι αλδεΐδες ανάγονται προς 1° αλκοόλες και οι κετόνες ανάγονται προς 2° αλκοόλες.

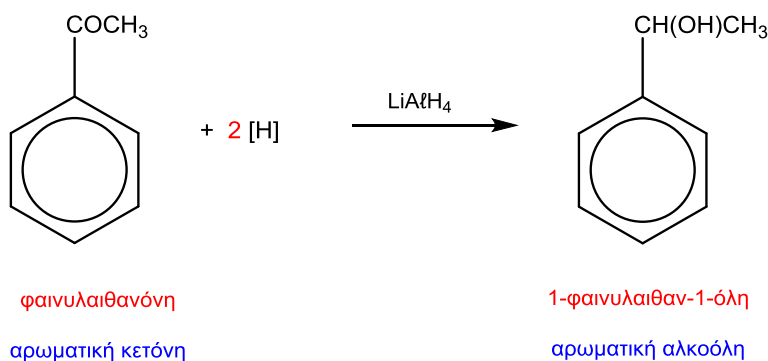
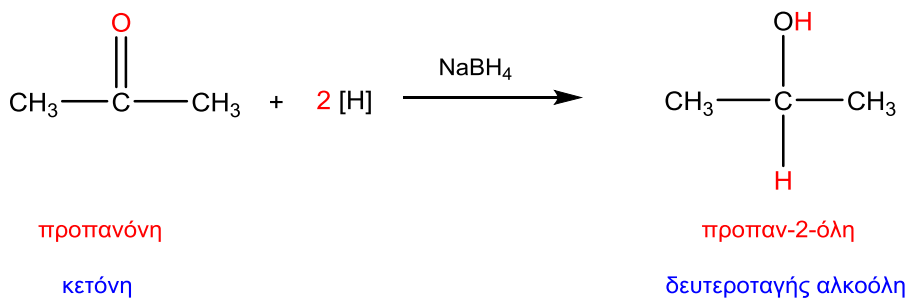
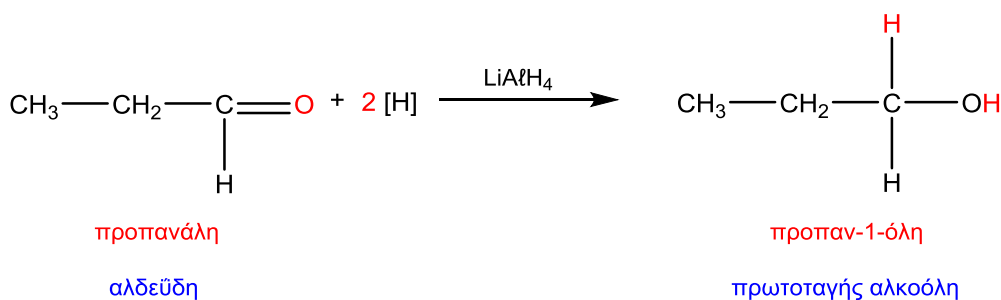
Με τα αναγωγικά μέσα $LiAlH_4$ ή $NaBH_4$ δεν επηρεάζονται οι πολλαπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα, που τυχόν υπάρχουν στο μόριο.

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



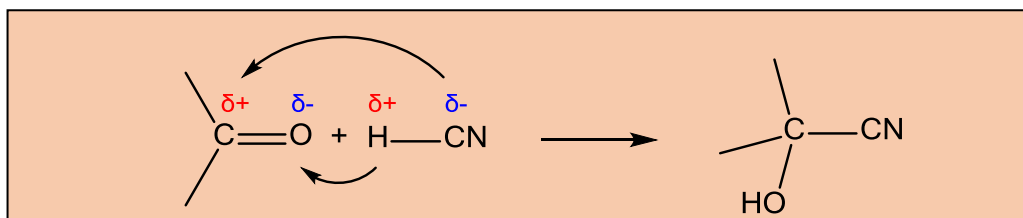
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



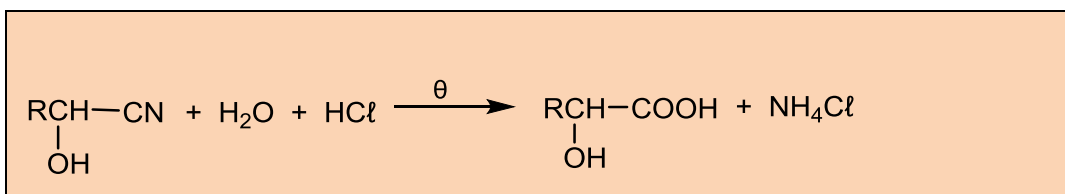
6.7.1.1.2 Προσθήκη υδροκυανίου, HCN

Λαμβάνονται 2-υδροξυνιτρίλια ή α-υδροξυνιτρίλια (κυανυδρίνες) σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:

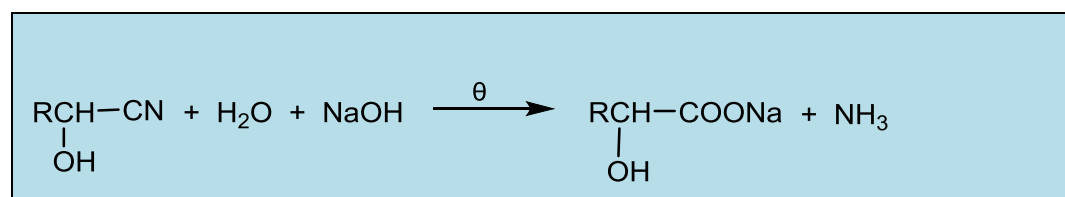


- Το διάλυμα HCN δεν χρησιμοποιείται στην πράξη γιατί είναι ασταθές και ασθενές οξύ. Ιοντίζεται σε μικρό βαθμό και σχηματίζονται πολύ λίγα ανιόντα κυανίου, CN^- . Παρασκευάζεται από κυανιούχο άλας π.χ. NaCN ή KCN και H_2SO_4 ή HCl .
- Η ανθρακοαλυσίδα αυξάνεται κατά ένα άτομο άνθρακα (ανοικοδόμηση).
- Η κυανοομάδα $-\text{CN}$ με υδρόλυση, μετατρέπεται σε καρβοξύλιο $-\text{COOH}$.
- Η υδρόλυση μπορεί να είναι όξινη (σχηματίζεται οξύ) ή αλκαλική (σχηματίζεται άλας του οξέος).

Όξινη υδρόλυση :

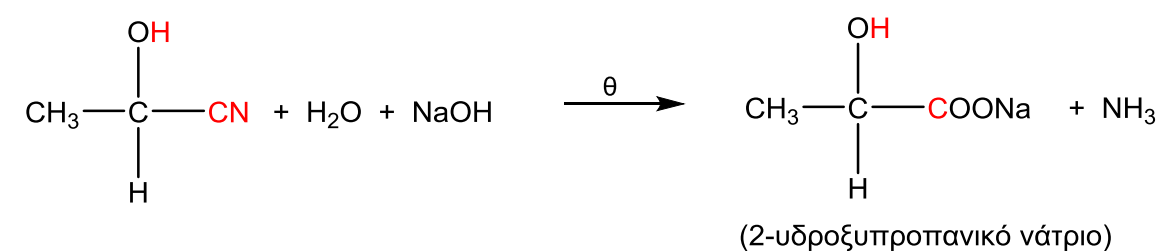
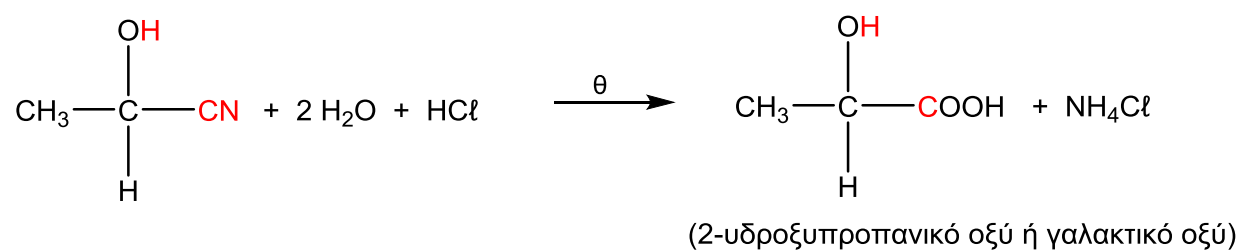
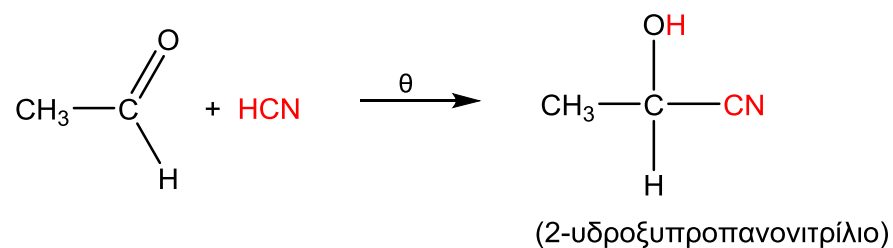


Αλκαλική υδρόλυση :



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



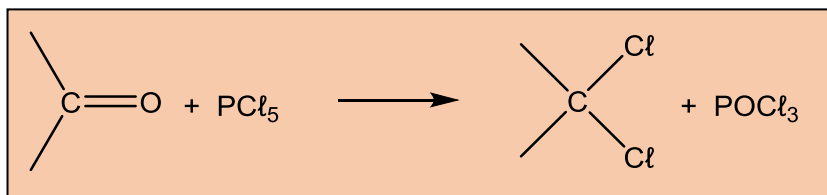
6.7.1.2 Υποκατάσταση του οξυγόνου του καρβονυλίου

6.7.1.2.1 Αντίδραση με PCl_5

Με επίδραση πενταχλωριούχου φωσφόρου, PCl_5 , στις καρβονυλικές ενώσεις το οξυγόνο του καρβονυλίου υποκαθίσταται από δύο άτομα χλωρίου. Σχηματίζεται διχλωρίδιο, το οποίο έχει και τα δύο άτομα του χλωρίου στο ίδιο ανθρακόατομο. Τα διχλωρίδια υδρολύονται, όταν θερμανθούν με υδατικό διάλυμα NaOH ή KOH , δίνοντας τις καρβονυλικές ενώσεις από τις οποίες προήλθαν.

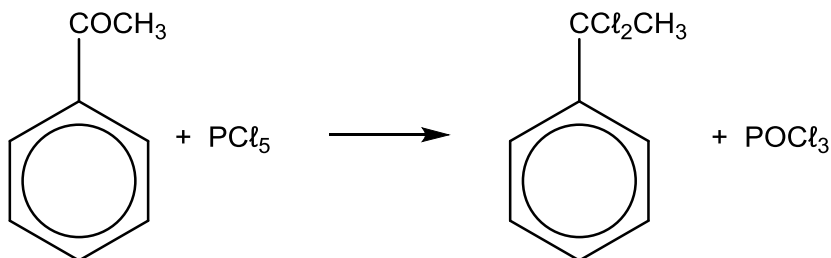
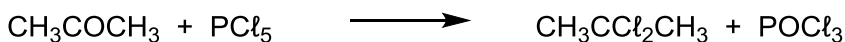
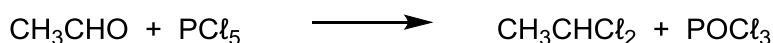
Από τις αλδεΐδες παράγονται διχλωρίδια, τα οποία έχουν τα δύο άτομα του χλωρίου στο άκρο της ανθρακοαλυσίδας. Από τις κετόνες παράγονται διχλωρίδια που έχουν τα δύο άτομα του χλωρίου στον άνθρακα της κετονομάδας. Την αντίδραση δίνουν όλες οι καρβονυλικές ενώσεις, εκτός από τη μεθανάλη.

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να δείξετε, διαγραμματικά, τη μετατροπή της προπανόνης σε 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ.
2. Να γράψετε την αντίδραση παρασκευής του 2-υδροξυβουτανονιτριλίου από την κατάλληλη καρβονυλική ένωση, σε ένα στάδιο.
3. i. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πενταχλωριούχος φωσφόρος ως αντιδραστήριο για διάκριση της αιθανάλης από την αιθανόλη;
ii. Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
4. Δίνεται ότι 22 g αιθανάλης αντιδρούν πλήρως με HCN . Η οργανική ένωση Α, η οποία παράγεται αντιδρά με θερμό διάλυμα NaOH και μετατρέπεται ποσοτικά στην ένωση Β.
(α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται.
(β) Να υπολογίσετε τη μάζα της ένωσης Β που παράγεται.

5. Η βουταν-1-όλη θερμαίνεται με πυκνό H_2SO_4 στους 180°C . Η οργανική ένωση Α που προκύπτει αντιδρά με $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M/θ και δίνει την ένωση Β. Η ένωση Β οξειδώνεται με όξινο θερμό διάλυμα KMnO_4 προς την οργανική ένωση Γ. Με προσθήκη HCN στην ένωση Γ και όξινη υδρόλυση του προϊόντος σχηματίζεται η ένωση Δ. Να γράψετε όλες τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
6. Να δείξετε, διαγραμματικά, τις πιο κάτω μετατροπές:
- (α) αιθανόλη σε ακεταλδεΐδη (1 στάδιο)
- (β) προπαν-2-όλη σε προπανάλη (4 στάδια)

6.7.2 Αντιδράσεις οξείδωσης

6.7.2.1 Τέλεια και ατελής καύση

Οι καρβονυλικές ενώσεις με περίσσεια οξυγόνου καίγονται και ελευθερώνεται αέριο διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί.

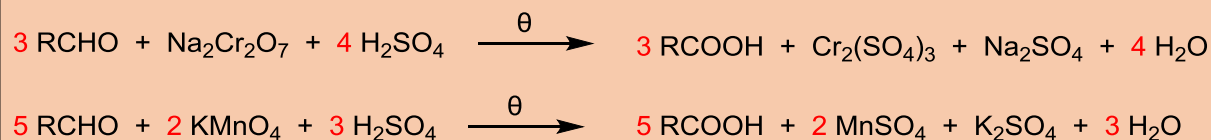
Η χημική εξίσωση της αντίδρασης τέλει καύσης των καρβονυλικών ενώσεων είναι:



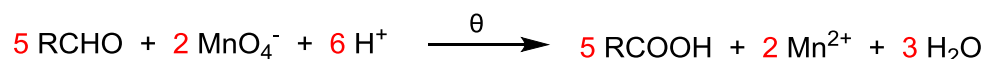
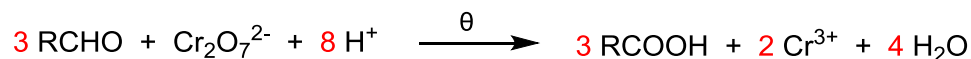
Όταν δεν υπάρχει περίσσεια οξυγόνου, η καύση είναι ατελής και ελευθερώνονται εκτός από διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί, μονοξείδιο του άνθρακα και άνθρακας υπό μορφή αιθάλης.

6.7.2.2 Οξείδωση με ισχυρά οξειδωτικά

Οι αλειφατικές αλδεΐδες με θερμά διαλύματα ισχυρών οξειδωτικών ουσιών, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ή KMnO_4 σε όξινο περιβάλλον, οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα καρβοξυλικά οξέα, εκτός από τη μεθανάλη που οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα, λόγω του αλδεϋδικού υδρογόνου.

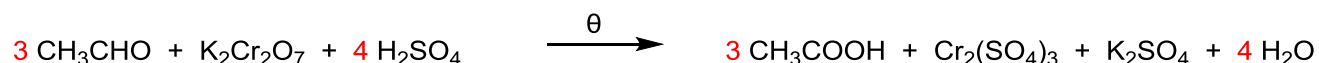


Στην ιοντική μορφή:



Παράδειγμα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τη χημική αντίδραση που ακολουθεί στις κατάλληλες συνθήκες.



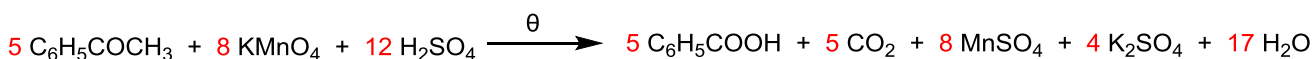
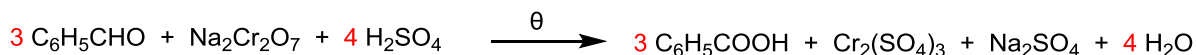
Η οξείδωση των αλειφατικών κετονών απαιτεί σχάση του δεσμού C – C, που είναι πιο ανθεκτικός από τον δεσμό C – H των αλδευδών, για αυτό οι αλειφατικές κετόνες δεν οξειδώνονται με τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο.

Η οξείδωση με ισχυρές οξειδωτικές ουσίες αποτελεί διάκριση μεταξύ των αλειφατικών αλδευδών και των αλειφατικών κετονών. Το εμφανές αποτέλεσμα είναι ο αποχρωματισμός του ιώδους διαλύματος MnO_4^- , ή η μετατροπή του πορτοκαλιού διαλύματος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε πράσινο.

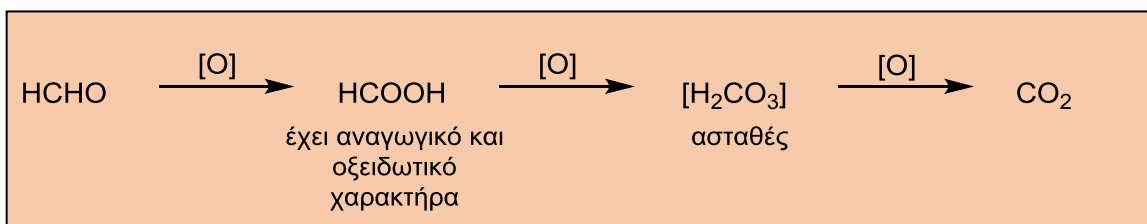
Οι αρωματικές αλδεΐδες και κετόνες οξειδώνονται προς βενζοϊκό οξύ.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Η μεθανάλη, διαθέτει δύο άτομα υδρογόνου ενωμένα με το καρβονύλιο. Έχει ισχυρή αναγωγική δράση και οξειδώνεται τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα.



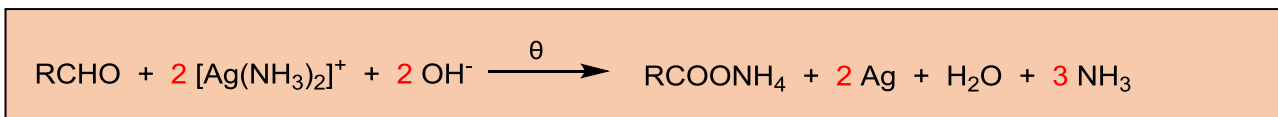
Διευκρινίζεται ότι η απομόνωση των ενδιάμεσων προϊόντων είναι πρακτικά δύσκολη.

6.7.2.3 Οξείδωση με ήπια οξειδωτικά

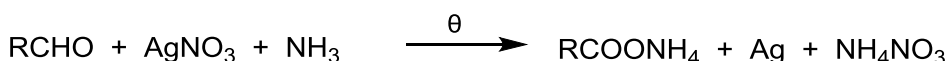
6.7.2.3.1 Οξείδωση με Tollens

Οι αλδεΐδες, αλειφατικές και αρωματικές, οξειδώνονται με κατιόντα αργυροδιαμίνης $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (αντιδραστήριο Tollens), τα οποία σχηματίζονται σε αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου. Σχηματίζεται αμμωνιακό άλας και το κατιόν αργύρου, Ag^+ , ανάγεται σε μεταλλικό άργυρο, Ag^0 , ο οποίος σχηματίζει καθρέφτη αργύρου στα τοιχώματα καθαρού δοκιμαστικού σωλήνα.

Εξαιρεση αποτελεί η μεθανάλη, η οποία είναι ισχυρά αναγωγική ουσία, λόγω των δυο ατόμων υδρογόνου που είναι ενωμένα στο καρβονύλιο και οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει γιατί το μεθανικό αμμώνιο, όπως όλα τα μεθανικά άλατα, είναι ισχυρά αναγωγικές ουσίες και οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα.

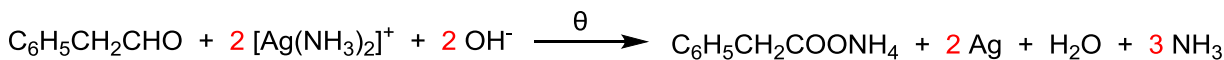
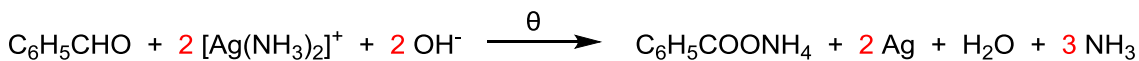
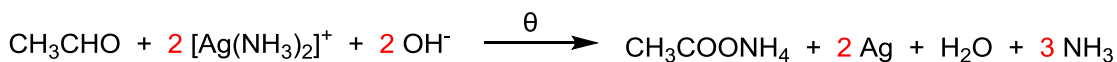
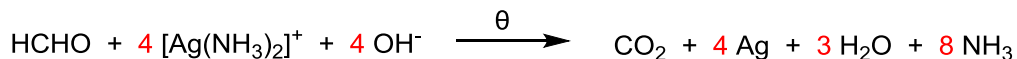


Η χημική αντίδραση γράφεται και ως ακολούθως:



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Άσκηση εμπέδωσης

Δύο δοχεία χωρίς ετικέτα, περιέχουν εξ-1-ίνιο και προπανάλη.

Να εξηγήσετε εάν μπορούν να διακριθούν με το αντιδραστήριο Tollens.

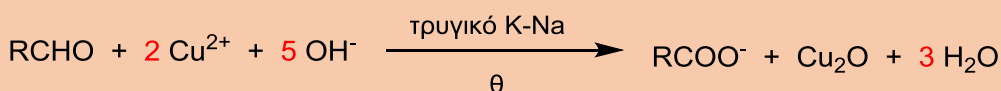
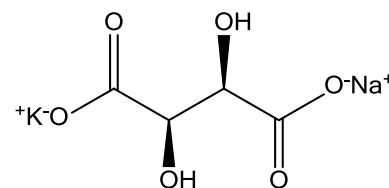
6.7.2.3.2 Οξείδωση με Fehling

Το αντιδραστήριο Fehling (Φελίγγειο υγρό) είναι βαθύ μπλε διάλυμα και σχηματίζεται με ανάμιξη ίσων όγκων δύο διαλυμάτων:

Fehling A - Υδατικό διάλυμα CuSO_4 (γαλάζιο)

Fehling B - Υδατικό διάλυμα NaOH μαζί με τρυγικό K- Na (άχρωμο)

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



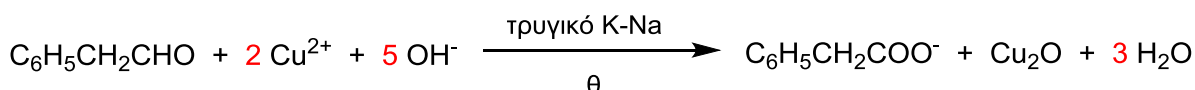
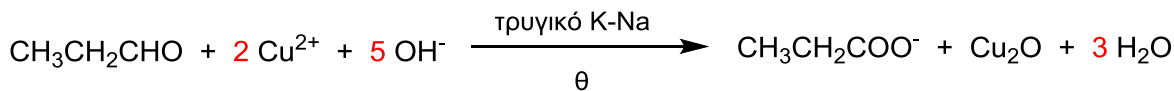
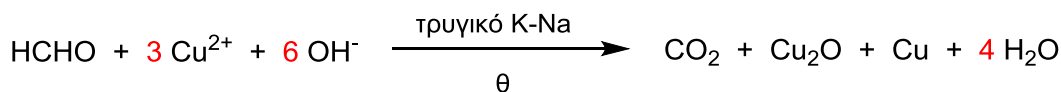
Το ανιόν RCOO^- καρβοξυλικού άλατος λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης κατά Brønsted-Lowry.

Η μεθανάλη, HCHO , έχει πιο ισχυρό αναγωγικό χαρακτήρα από τις υπόλοιπες αλδεΐδες λόγω των δυο ατόμων υδρογόνου που είναι ενωμένα στο καρβονύλιο. Έτσι, όταν επιδράσει στη μεθανάλη φελίγγειο υγρό, εκτός από το κεραμέρυθρο ίζημα, Cu_2O , παράγεται, κοκκινωπό στερεό με μεταλλική λάμψη, Cu , στα τοιχώματα του σωλήνα και ελευθερώνονται φουσαλίδες αερίου.

Οι αρωματικές αλδεΐδες που έχουν το καρβονύλιο ενωμένο απευθείας με τον αρωματικό δακτύλιο, όπως η βενζαλδεΐδη, δεν αντιδρούν με το φελίγγειο υγρό.

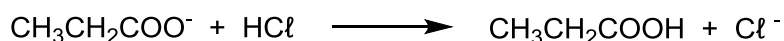
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Από τη χημική αντίδραση του ανιόντος RCOO^- με ισχυρό ανόργανο οξύ σχηματίζεται καρβοξυλικό οξύ.

Παράδειγμα εμπέδωσης



6.7.2.3 Αυτοοξειδοαναγωγή (αντίδραση Cannizzaro)

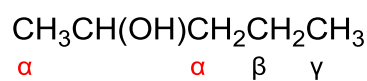
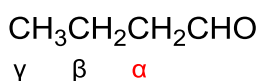
Αυτοοξειδοαναγωγή είναι η αντίδραση κατά την οποία μια ένωση παθαίνει ταυτόχρονα οξείδωση και αναγωγή. Η αντίδραση πραγματοποιείται με την επίδραση πυκνών διαλυμάτων υδροξειδίων των αλκαλίων (π.χ. πυκνό υδροξείδιο του νατρίου, NaOH).

Την αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής (αντίδραση Cannizzaro) δίνουν οι αλδεΐδες που δεν έχουν υδρογόνο σε α -θέση, όπως η μεθανάλη, η βενζαλδεΐδη και η διμεθυλοπροπανάλη.

➤ Τι είναι η α -θέση;

Είναι η θέση δίπλα από το ανθρακόατομο που φέρει τη χαρακτηριστική ομάδα.

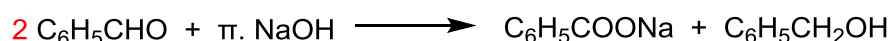
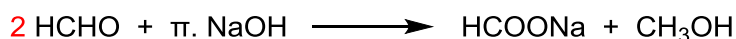
Παραδείγματα εμπέδωσης



Από την αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής ένα μόριο της αλδεΐδης ανάγεται προς αλκόλη, ενώ ένα άλλο μόριο της αλδεΐδης οξειδώνεται προς καρβοξυλικό άλας.

Παραδείγματα εμπέδωσης

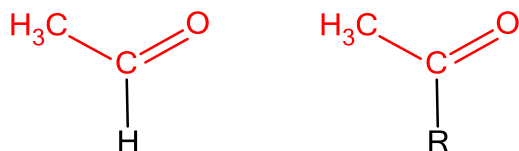
Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



6.7.3 Αντιδράσεις ανθρακοαλυσίδας

6.7.3.1 Αλογονοφορμική αντίδραση

Την αντίδραση δίνουν οι καρβονυλικές που έχουν στο μόριό τους την ομάδα RCOCH_3 (δηλαδή οι μεθυλοκετόνες και η αιθανάλη). Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με αλογόνο (Cl_2 , Br_2 , I_2) στην παρουσία NaOH και σχηματίζεται αλογονοφόρμιο, CHX_3 .



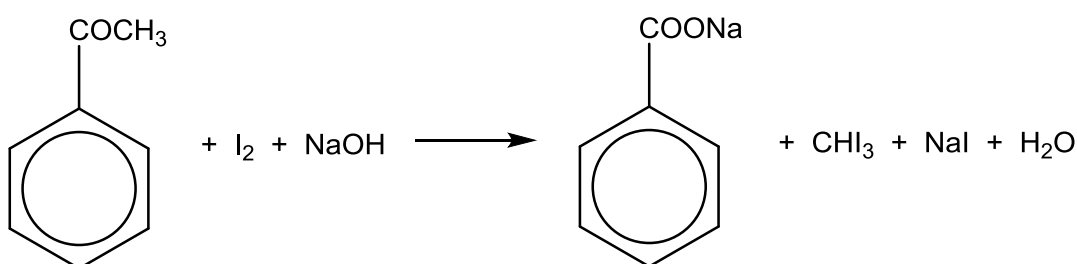
Το χλωροφόρμιο, CHCl_3 είναι άχρωμο υγρό, το βρωμοφόρμιο, CHBr_3 είναι υποκίτρινο υγρό, μη ευδιάκριτο, ενώ το ιωδοφόρμιο, CHI_3 , είναι κίτρινο στερεό.

Η αλογονοφορμική αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετατροπές που περιλαμβάνουν μείωση του αριθμού ατόμων άνθρακα σε μια ένωση.



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



6.7.3.2 Αντίδραση με 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη

Το καρβονύλιο ανιχνεύεται με τη 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη (2,4-Δ.Ν.Φ.Υ.). Το εμφανές αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός κίτρινου – πορτοκαλόχρωμου ιζήματος.

Η χαρακτηριστική αυτή αντίδραση χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του καρβονυλίου και τη διάκριση των καρβονυλικών ενώσεων από άλλες ενώσεις.

6.8 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR ΚΑΙ ¹H-NMR

6.8.1 Φασματοσκοπία IR

Η καρβonyλομάδα (C=O) εμφανίζει μια χαρακτηριστική απορρόφηση στο φάσμα IR στα 1820–1680 cm⁻¹ ως οξεία και ισχυρή κορυφή.

Ο δεσμός C-H της αλδεΐδομάδας (O=C-H) εμφανίζει δύο χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 2850 - 2820 & 2750 - 2720 cm⁻¹ ως μεσαίες κορυφές.

Άσκηση εμπέδωσης

Να εξηγήσετε εάν η φασματοσκοπία IR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση των ισομερών καρβonyλικών ενώσεων με Μ.Τ. C₃H₆O.

6.8.2 Φασματοσκοπία ¹H-NMR

Σε φάσμα υψηλής ανάλυσης ¹H-NMR το πρωτόνιο της αλδεΐδομάδας (O=C-**H**), εμφανίζει απορρόφηση σε εύρος μετατόπισης 9-10 ppm, ενώ το γειτονικό πρωτόνιο ως προς την καρβonyλομάδα (R**CH**₂-C=O) εμφανίζει απορρόφηση σε περίπου 2,1–3,0 ppm.

Άσκηση εμπέδωσης

Να εξηγήσετε εάν η φασματοσκοπία ¹H-NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση των ισομερών καρβonyλικών ενώσεων με Μ.Τ. C₃H₆O.

6.9 ΑΛΛΕΣ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Γενικά οι καρβonyλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία:

- ως διαλύτες
- ως πρώτες ύλες για την παραγωγή πλαστικών, χρωμάτων και άλλων προϊόντων

Οι χρήσεις των πιο γνωστών καρβonyλικών ενώσεων δίνονται στον πίνακα 6.4.

6.9.1 Πολυμεθανάλη

Οι αλδεΐδες μπορούν να σχηματίσουν πολυμερή με αλληλοπροσθήκη των μορίων τους στον διπλό δεσμό του καρβonyλίου, >C=O.

Πιο εύκολα πολυμερίζεται η μεθανάλη, δίνοντας την πολυμεθανάλη, (-CH₂O-)_n, ένα πλαστικό με μεγάλη αντοχή, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή εξαρτημάτων αυτοκινήτων, που παλαιότερα κατασκευάζονταν από μέταλλο, όπως π.χ. τα γρανάζια των ταχυτήτων και οι σφιγκτήρες (clips).

Οι πλαστικές ηλεκτρικές τσαγιέρες είναι επίσης κατασκευασμένες από πολυμεθανάλη.



6.9.2 Βακελίτης και ρητίνη

Η μεθανάλη συμπολυμερίζεται επίσης με άλλες ενώσεις, όπως η φαινόλη και η ουρία. Με τη φαινόλη δίνει τον βακελίτη, ένα πολύ χρήσιμο θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό, ενώ με την ουρία, NH_2CONH_2 , δίνει ρητίνη που χρησιμοποιείται ως «συγκολλητικό» για την παραγωγή μοριοσανίδων (chipboard), αλλά και στους πάγκους της κουζίνας.

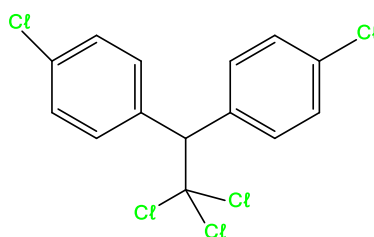
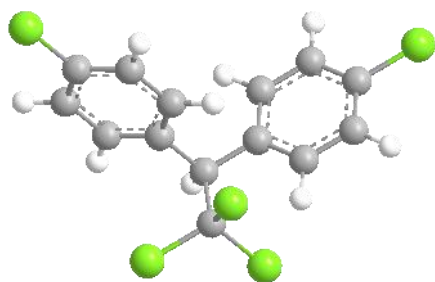
Πίνακας 6.4 Χρήσεις Καρβονυλικών ενώσεων

	Χρήσεις καρβονυλικών ενώσεων
Μεθανάλη	<ul style="list-style-type: none">Υδατικό διάλυμα 40% κ.ο., γνωστό ως φορμόλη, χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό και συντηρητικό για ταριχεύσεις και συντήρηση ζωικών ιστώνΣτην παραγωγή συνθετικών πολυμερών (βακελίτης, πολυμεθανάλη «φορμάικα», ρητίνες φορμαλδεΐδης-ουρίας)
Αιθανάλη	Στη βιομηχανία παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες από το αιθένιο και χρησιμοποιείται για την παραγωγή: <ul style="list-style-type: none">οξικού οξέος και παραγώγων τουχλωράλης, CCl_3CHO, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή DDTπαραλδεΐδης και μεταλδεΐδης (στερεό καύσιμο)του εντομοκτόνου DDT
βανιλίνη βενζαλδεΐδη	<ul style="list-style-type: none">Για τον αρωματισμό των τροφίμων
βουτανόνη προπανόνη	<ul style="list-style-type: none">Ως διαλύτες, ιδιαίτερα στη βιομηχανία συνθετικών ινών
Κυκλοεξανόνη	<ul style="list-style-type: none">Για την παραγωγή του εξανοδιικού οξέος, πρώτης ύλης για την παραγωγή της συνθετικής ίνας nylon

6.6.3 Εντομοκτόνο DDT

Το DDT είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά εντομοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν ποτέ. Έχει αποτρέψει τον πρόωρο θάνατο εκατομμυρίων ανθρώπων χάρη στην ικανότητά του να σκοτώνει τους ψύλλους, τα κουνούπια και τις ψείρες, που είναι φορείς του τύφου και της μαλάριας. Στον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο οι στρατιώτες χρησιμοποιούσαν το DDT για να καταπολεμήσουν τις ψείρες και τα κουνούπια.

Όπως αποκαλύφθηκε αργότερα, η σταθερότητα των μορίων του κατέστησε το DDT μία από τις πιο σοβαρές απειλές για το περιβάλλον. Το μόριο του DDT αποσυντίθεται πάρα πολύ δύσκολα. Έτσι παραμένει στη φύση αναλλοίωτο για πολλά χρόνια, ρυπαίνοντας το περιβάλλον. Ως συνέπεια, επεμβαίνει στην τροφική αλυσίδα πολλών ζώων, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται στους ιστούς προκαλώντας προβλήματα στην ανάπτυξή τους. Η χρήση του έχει απαγορευθεί στις αναπτυσσόμενες χώρες, όχι όμως και στις χώρες του τρίτου κόσμου, που μαστίζονται από την ελονοσία.



ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1. Να δείξετε διαγραμματικά, πώς θα πετύχετε τις ακόλουθες μετατροπές, χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια/συνθήκες και καταγράφοντας τους συντακτικούς τύπους των ενδιάμεσων κύριων οργανικών ενώσεων.

- (α) προπαν-1-όλη \rightarrow προπανόνη
(β) ακεταλδεΐδη \rightarrow χλωροαιθάνιο
(γ) ακετυλένιο \rightarrow ακετοφαινόνη
(δ) βουταν-1-όλη \rightarrow βουτ-2-ίνιο
(ε) προπαν-2-όλη \rightarrow 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ
(στ) ακετυλένιο \rightarrow 2-υδροξυπροπανικό οξύ

2. Δίνονται οι ακόλουθες καρβονυλικές ενώσεις:



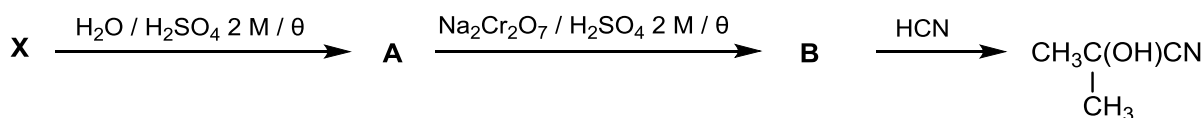
(α) Να προτείνετε απλά χημικά πειράματα, με τα οποία μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ όλων των καρβονυλικών ενώσεων. Στην απάντησή σας να αναφέρετε τα αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιήσετε, να δηλώσετε τις παρατηρήσεις στις οποίες θα βασιστείτε για τη διάκριση και να γράψετε τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.

(β) (i) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης της ένωσης E με το υδροξείδιο του νατρίου.

(ii) Να ονομάσετε το είδος της αντίδρασης και να εξηγήσετε την απάντησή σας.

(iii) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο μιας άλλης καρβονυλικής ένωσης, που δίνει το ίδιο είδος αντίδρασης που αναφέρετε στο σημείο (ii).

3. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών:



Να γράψετε:

(α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων X, A και B.

(β) τη χημική αντίδραση της αλκαλικής υδρόλυσης του νιτριλίου που σχηματίζεται.

4. Με θέρμανση της ένωσης X, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, παράγεται η ένωση Y. Η ένωση Y με θερμό διάλυμα $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ δίνει την ένωση Z, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Η ένωση Z δίνει εμφανές αποτέλεσμα με τη 2,4-ΔΝΦΥ, αλλά όχι με το φελίγγειο υγρό.

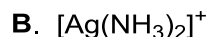
Να γράψετε:

(α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων X, Y και Z

(β) τις πιο πάνω χημικές αντιδράσεις (εκτός από τη 2,4-ΔΝΦΥ).

5. Οι αλδεΐδες και οι κετόνες μπορούν να παρασκευαστούν στο εργαστήριο με οξείδωση αλκοολών στις κατάλληλες συνθήκες.

Σε μια τέτοια παρασκευή, ένας μαθητής σύγχυσε τις φιάλες και δεν ήταν βέβαιος αν χρησιμοποίησε προπαν-1-όλη ή προπαν-2-όλη. Για να βεβαιωθεί, απομόνωσε με απόσταξη την καρβονυλική ένωση που παρασκεύασε και χρησιμοποίησε τα πιο κάτω αντιδραστήρια (Α και Β), για να διαπιστώσει ποια ήταν η καρβονυλική ένωση Χ, που παρασκεύασε:



Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων του ο μαθητής διαπίστωσε ότι χρησιμοποίησε την προπαν-2-όλη.

Να γράψετε:

- (α) τι παρατήρησε ο μαθητής με τα δύο αντιδραστήρια, Α και Β.
- (β) τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης Χ, που παρασκεύασε ο μαθητής με οξείδωση της προπαν-2-όλης.
- (γ) δύο άλλες αντιδράσεις παρασκευής της ένωσης Χ, χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους.

6. Δίνεται ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α: $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

- (α) Να ονομάσετε την ένωση Α σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC.
- (β) Να συγκρίνετε το σημείο ζέσεως της ένωσης Α με το σ.ζ. της πενταν-1-όλης.
 - (i) Να δηλώσετε ποια ένωση έχει ψηλότερο σ.ζ.
 - (ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
- (γ) Να γράψετε μία χημική αντίδραση παρασκευής της ένωσης Α.
- (δ) Να γράψετε τις χημικές αντιδράσεις της ένωσης Α:
 - (i) με HCN
 - (ii) με PCl_5
 - (iii) με το φελίγγειο υγρό
- (ε) Δείγμα της ένωσης Α θερμαίνεται ελαφρά με αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

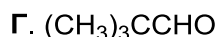
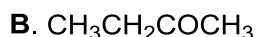
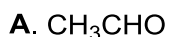
Να γράψετε:

- (i) τις παρατηρήσεις σας
- (ii) τη σχετική χημική αντίδραση.
- (στ) Να γράψετε τι θα παρατηρήσετε, αν σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει μικρή ποσότητα από την ένωση Α, προσθέσετε 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη (2,4-ΔΝΦΥ).
- (ζ) (i) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης Β, ισομερούς της ένωσης Α, που δίνει την αντίδραση Cannizzaro.
 - (ii) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.
- (η) Να δείξετε διαγραμματικά πώς η ένωση Α μπορεί να μετατραπεί στην πενταν-2-όνη.

7. Ένα δοχείο περιέχει την υγρή ένωση Χ, για την οποία είναι γνωστό ότι είναι μια από τις ενώσεις αιθανάλη, μεθανάλη ή προπανόνη.

Να περιγράψετε πορεία ταυτοποίησης της ένωσης Χ, χρησιμοποιώντας μόνο ένα αντιδραστήριο. Η απάντησή σας πρέπει να περιλαμβάνει το όνομα του αντιδραστηρίου/συνθήκες, τις παρατηρήσεις σας και τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.

8. Δίνονται οι ακόλουθες οργανικές ενώσεις:



(α) Να ονομάσετε την ένωση Γ με τους κανόνες της IUPAC.

(β) Να γράψετε μια αντίδραση παρασκευής της ένωσης Α στις κατάλληλες συνθήκες.

(γ) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης της ένωσης Γ με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

(δ) Να περιγράψετε, πορεία ταυτοποίησης των πιο πάνω ενώσεων, αναφέροντας το αντιδραστήριο που θα χρησιμοποιήσετε και τις παρατηρήσεις, με τις οποίες θα γίνει η διάκριση.

9. Ποσότητα μίγματος Α, που περιέχει αιθανάλη και προπανόνη αντιδρά με αλκαλικό διάλυμα I_2 και καταβυθίζονται 78,8 g κίτρινου ιζήματος.

Διπλάσια ποσότητα του ίδιου μίγματος αντιδρά με όξινο διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και τα προϊόντα απαιτούν για την πλήρη εξουδετέρωση τους 400 mL KOH 0,5 M.

(α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται.

(β) Να υπολογίσετε την % κατά μάζα σύσταση του μίγματος Α.

10. Δίνονται τρία ζεύγη οργανικών ενώσεων:

(i) προπανόνη και προπαν-1-όλη

(ii) εξ-1-ίνιο και προπανάλη

(iii) εξ-1-ένιο και βουτανάλη

Οι ενώσεις καθενός από τα πιο πάνω ζεύγη αντιδρούν με ένα κοινό αντιδραστήριο. Τα αποτελέσματα, που παρατηρούνται για κάθε ένωση του ζεύγους, είναι διαφορετικά και με βάση αυτά μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ των δύο ενώσεων.

(α) Να ονομάσετε το αντιδραστήριο, που πρέπει να είναι διαφορετικό για κάθε ζεύγος.

(β) Να αναφέρετε τις παρατηρήσεις, στις οποίες θα βασιστείτε για να διακρίνετε τις ενώσεις του κάθε ζεύγους.

(γ) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του προϊόντος στο οποίο θα βασιστείτε για τη διάκριση.

11. Μια οργανική ένωση Α χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως διαλύτης. Η ένωση Α δίνει εμφανές αποτέλεσμα με τη 2,4-ΔΝΦΥ και με I_2/NaOH . Αναγωγή της ένωσης Α δίνει την ένωση Β, με μοριακό τύπο $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Επίσης, δίνεται η πληροφορία ότι το μόριο της Α δεν έχει διακλαδώσεις.

(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α και Β, αξιοποιώντας όλες τις πληροφορίες και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας,

(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης Γ, ισομερούς και ομολόγου της Α, η οποία δεν δίνει εμφανές αποτέλεσμα με I_2/NaOH .

(γ) (i) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης Δ, ισομερούς της Α, που δίνει αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής.

(ii) Να γράψετε τη χημική εξίσωση αυτής της αντίδρασης.

12. Ποσότητα 10 g της άκυκλης κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης A, με μοριακή μάζα 88, οξειδώνεται στις κατάλληλες συνθήκες με $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ και δίνει 5,08 g οργανικής ένωσης B, η οποία ανάγει το φελίγγειο υγρό και διαθέτει άτομο άνθρακα ενωμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

(α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της A.

(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα των ενώσεων A και B.

(γ) (i) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της οξείδωσης της ένωσης A.

(ii) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

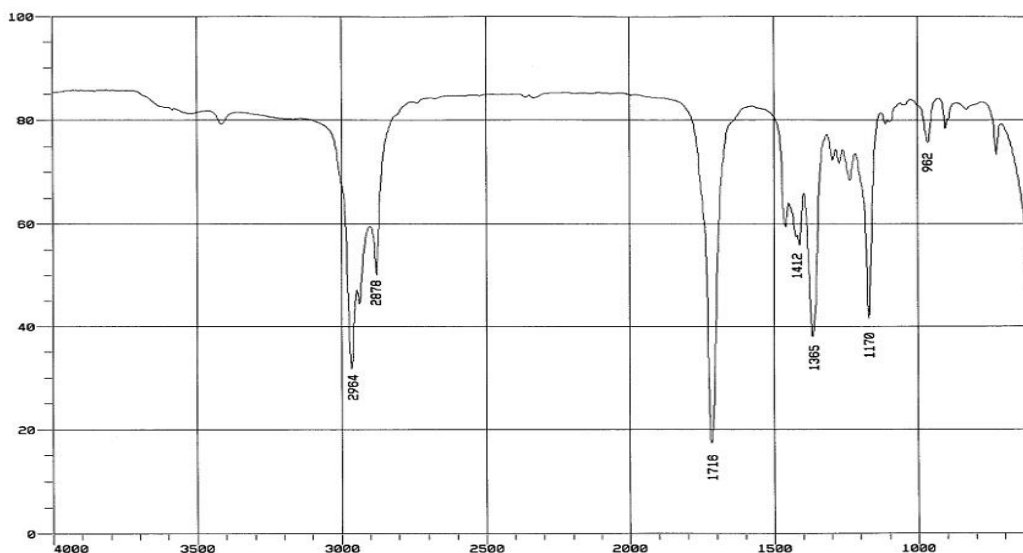
(δ) (i) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης B₁, ισομερούς της ένωσης B, η οποία αντιδρά με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και δίνει μίγμα δύο οργανικών ενώσεων.

(ii) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης.

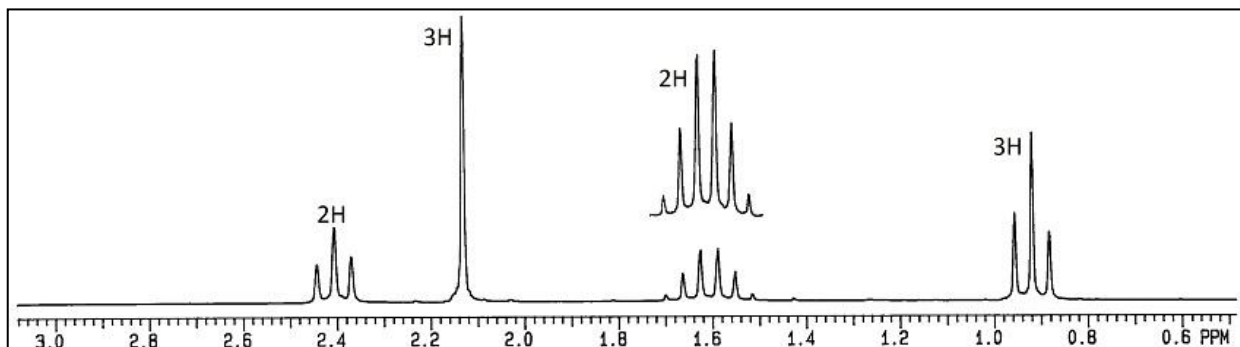
(ε) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις δύο αντιδράσεων παρασκευής της αλκοόλης A.

13. Δίνονται τα φάσματα IR και $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης της οργανικής ένωσης X με Μ.Τ. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

I. Φάσμα IR της ένωσης X



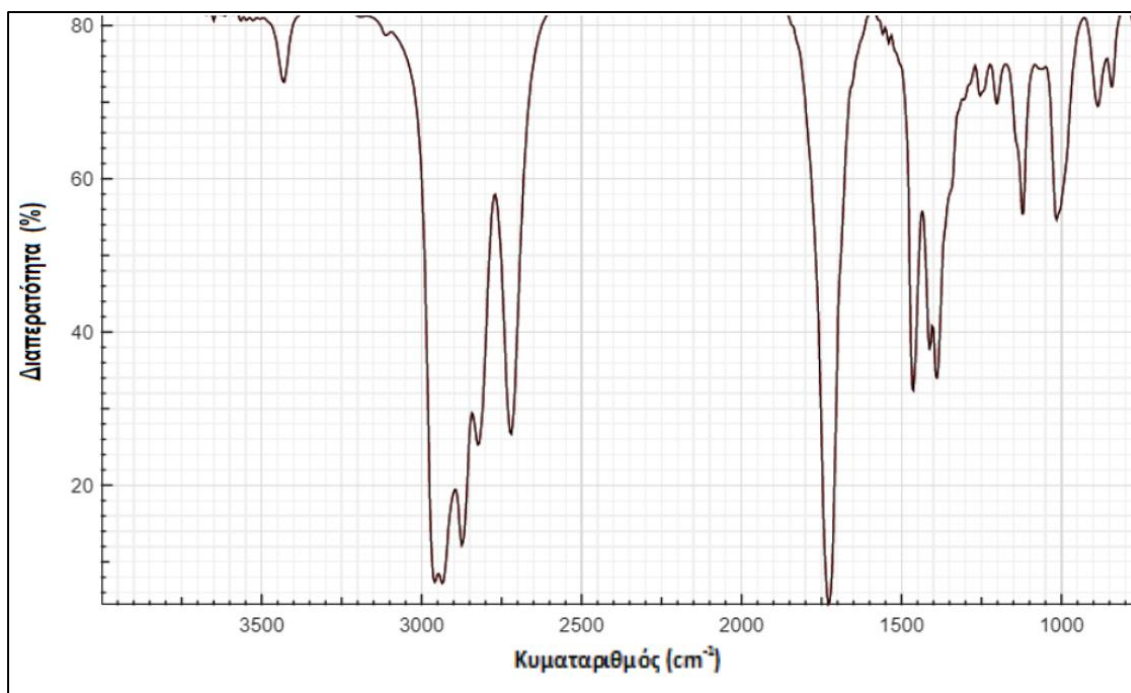
II. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης της ένωσης X



Να γράψετε ένα πιθανό συντακτικό τύπο για την ένωση X, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

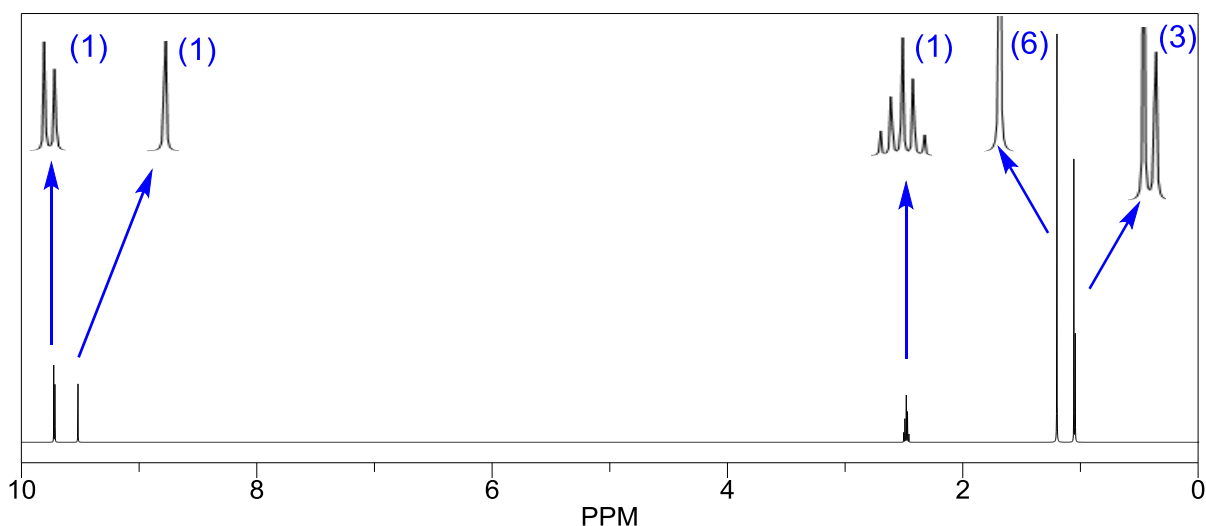
14. Για την άγνωστη ουσία X, με μοριακό τύπο $C_7H_{12}O_2$, δίνονται τα φάσματα IR και 1H -NMR υψηλής ανάλυσης.

Φάσμα υπερώθρου (IR) άγνωστης ουσίας X



Φάσμα 1H -NMR υψηλής ανάλυσης της άγνωστης ουσίας X

Στο πάνω μέρος των κορυφών του φάσματος δίνονται οι πολλαπλότητες τους (όπου απαιτείται) και στην παρένθεση ο παράγοντας ολοκλήρωσης για την κάθε κορυφή.

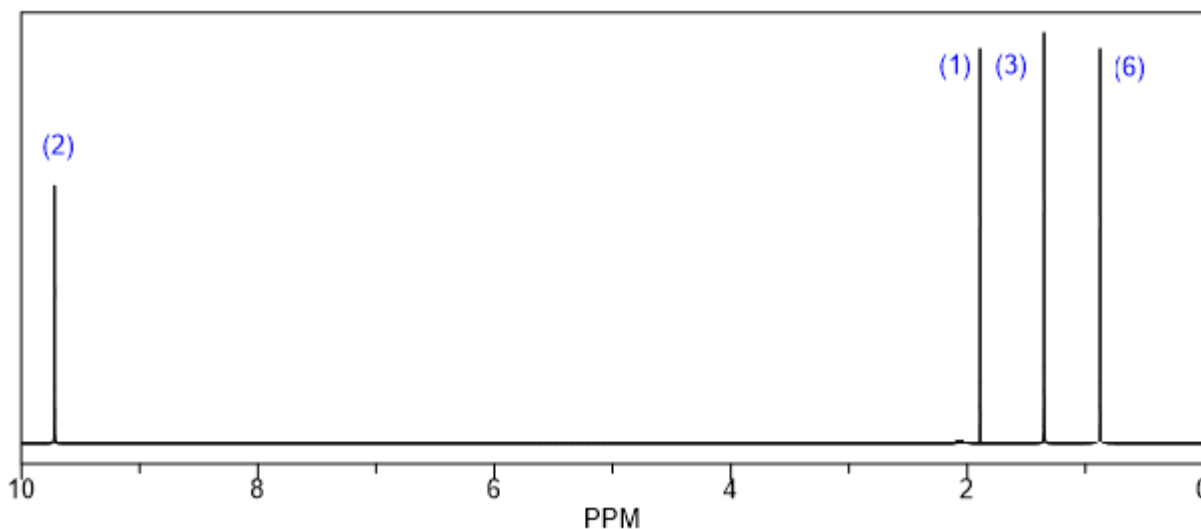


Να γράψετε:

- τον συντακτικό τύπο της άγνωστης ουσίας X, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.
- τον πιθανό συντακτικό τύπο της ένωσης Ψ, ισομερούς της ένωσης X που παρουσιάζει οπτική ενεργότητα.
- τον συντακτικό τύπο της ένωσης Z, ισομερούς της ένωσης X που δίνει το πιο κάτω φάσμα 1H -NMR χαμηλής ανάλυσης.

Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ χαμηλής ανάλυσης της άγνωστης ουσίας Z

Ο αριθμός πάνω από τις κορυφές αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωτονίων της ένωσης Z.



15. Τα αρώματα που κυκλοφορούν στο εμπόριο περιέχουν 80 – 85 % v/v αιθανόλη, καθώς επίσης νερό και αιθέρια έλαια. Η ποσότητα της αιθανόλης που περιέχεται στα αρώματα παράγεται από αιθένιο, στις κατάλληλες συνθήκες, με απόδοση 65 %.

Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL τοποθετείται 10 mL αρώματος και προστίθενται 40 mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2 M και H_2SO_4 20% κ.ό.

Το μίγμα θερμαίνεται σε συσκευή απόσταξης. Το οργανικό προϊόν A που παράγεται συλλέγεται ως απόσταγμα.

Η περίσσεια του διαλύματος $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ χρησιμοποιείται για να οξειδώσει πλήρως ποσότητα προπανάλης, με παρατεταμένη θέρμανση, σε κάθετο ψυκτήρα. Το προϊόν B λαμβάνεται με απόδοση 100 %. Για την πλήρη εξουδετέρωσή του απαιτούνται 50 mL διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1 M.

Δίνεται $\rho_{\text{αιθανόλης}} = 0,789 \text{ g/mL}$.

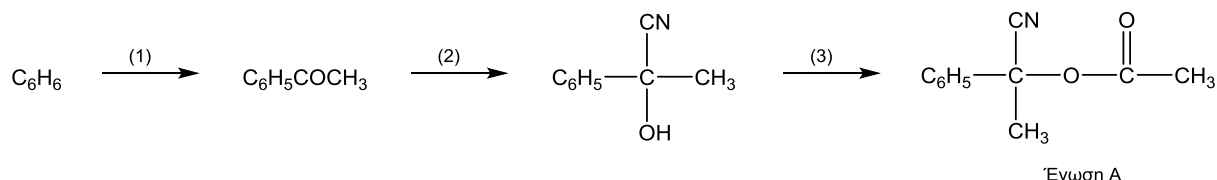
Να υπολογίσετε, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

(α) τη μάζα του αιθενίου που χρειάζεται για την παραγωγή 10 mL αρώματος.

(β) την % v/v περιεκτικότητα του αρώματος σε αιθανόλη.

16. Η ένωση A, με μοριακό τύπο $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, άρχισε να χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια, δοκιμαστικά, ως νέο εντομοκτόνο.

Συνθετική πορεία της ένωσης A δίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα χημικών μετατροπών:



Να γράψετε:

(α) τα αντιδραστήρια / συνθήκες που χρησιμοποιούνται στα στάδια 1 και 2

(β) δύο διαφορετικά αντιδραστήρια / συνθήκες για το στάδιο 3

(γ) τη χημική αντίδραση της αλκαλικής υδρόλυσης της ένωσης A.

17. Για την ένωση Α δίνονται οι ακόλουθες πληροφορίες:

- I. είναι άκυκλος ακόρεστος υδρογονάνθρακας
- II. ποσότητα 6,11 g ατμών της, καταλαμβάνουν όγκο 1,456 L σε Κ.Σ.
- III. ένα (1) mol της αντιδρούν πλήρως με 3 mol H₂
- IV. δίνει εμφανές αποτέλεσμα με το αντιδραστήριο Tollens
- V. οξείδωση ενός (1) mol της με διάλυμα KMnO₄/H₂SO₄ δίνει ένα (1) mol της οργανικής ένωσης Γ, ένα (1) mol της οργανικής ένωσης Δ και ένα (1) mol ανόργανου αέριου προϊόντος
- VI. ενυδάτωση της στις κατάλληλες συνθήκες δίνει την ένωση Β.

Η ένωση Β, μετά από κατάλληλη προετοιμασία, υποβλήθηκε σε φασματοσκοπική ανάλυση IR και ¹H-NMR και έδωσε τα πιο κάτω αποτελέσματα:

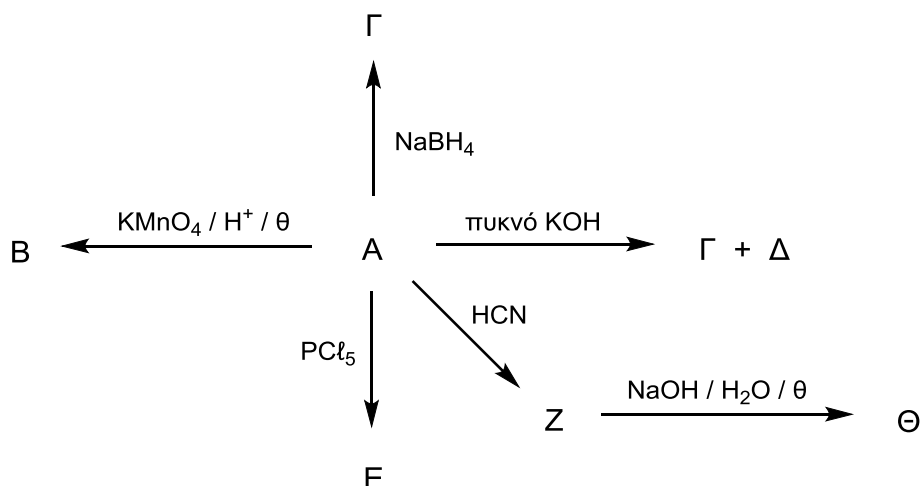
- I. φάσμα IR: ισχυρές απορροφήσεις στα 1100 cm⁻¹, 1750 cm⁻¹ και 3600 – 3200 cm⁻¹ στη φασματοσκοπική ανάλυση IR,
- II. χαρακτηριστικά φάσματος ¹H-NMR υψηλής ανάλυσης:

δ (ppm)	Παράγοντας Ολοκλήρωσης	Πολλαπλότητα
1	3	3
1,2	2	4
2,3	3	1
2,6	2	1
3	3	1
4,5	1	1

Για την ένωση Γ δίνεται ότι δίνει εμφανές αποτέλεσμα, τόσο με 2,4 Δ.Ν.Φ.Υ., όσο και με NaHCO₃.

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ και Δ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

18. Δίνεται το πιο κάτω διάγραμμα μετατροπών της ένωσης Α:



Δίνεται επίσης η πληροφορία ότι η ένωση Γ έχει Μ.Τ. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

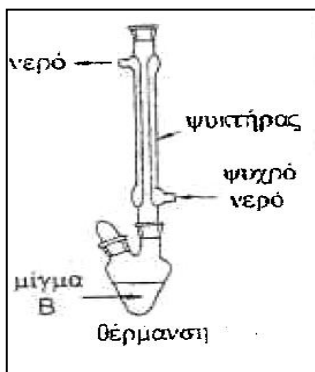
(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ και Θ.

(β) Στην ένωση Γ επιδρά διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2M/θ.

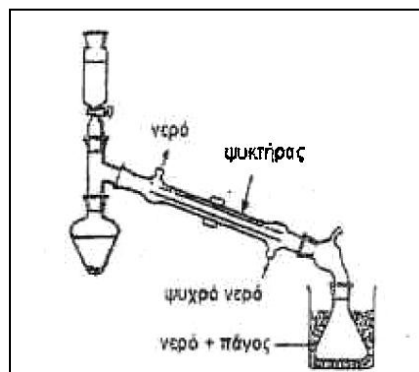
(i) Να δηλώσετε με ποια από τις δύο πειραματικές διατάξεις (I και II) που δίνονται πιο κάτω, παίρνουμε την ένωση Α.

(ii) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

Πειραματική Διάταξη I

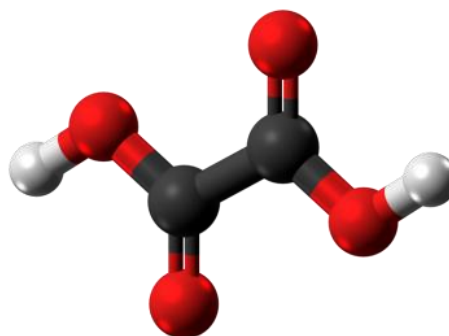
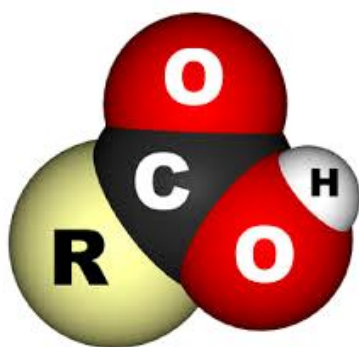
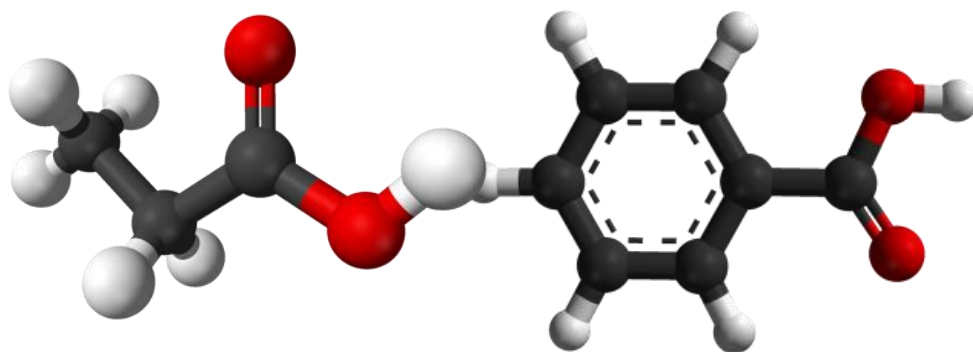


Πειραματική Διάταξη II



- 7.1 Καρβοξυλικά οξέα
- 7.2 Ταξινόμηση των καρβοξυλικών οξέων
- 7.3 Δομή του καρβοξυλίου
- 7.4 Ονοματολογία
- 7.5 Ισομέρεια
- 7.6 Φυσικές ιδιότητες
- 7.7 Μέθοδοι παρασκευής
- 7.8 Όξινο Χαρακτήρας
- 7.9 Χημικές ιδιότητες
- 7.10 Φασματοσκοπία IR και $^1\text{H-NMR}$
- 7.11 Οξικό Οξύ
- 7.12 Υδροξυοξέα
- 7.13 Σαπούνια και συνθετικά απορρυπαντικά

Γενικές ασκήσεις



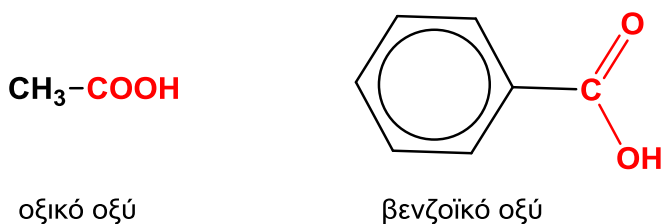
7.1 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Καρβοξυλικά οξέα ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους μια ή περισσότερες ομάδες καρβοξυλίου (-COOH).



Τα άκυκλα κορεσμένα μονοσθενή καρβοξυλικά οξέα έχουν γενικό μοριακό τύπο (Γ.Μ.Τ.) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (όπου $n \geq 1$).

Αν το καρβοξύλιο (-COOH) συνδέεται με αλειφατική ανθρακοαλυσίδα (R-) προκύπτει αλειφατικό οξύ, ενώ όταν συνδέεται με αρωματικό δακτύλιο (Ar-) σχηματίζεται αρωματικό οξύ.



Συναντούμε τα καρβοξυλικά οξέα στη φύση:

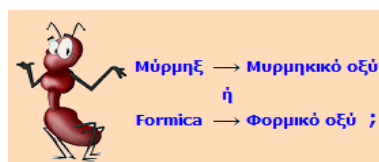
- ✧ το κεντρί του μυρμηγκιού περιέχει μυρμηκικό οξύ
- ✧ το ξύδι περιέχει οξικό οξύ
- ✧ το ταγκισμένο βούτυρο περιέχει βουτυρικό οξύ
- ✧ τα εσπεριδοειδή περιέχουν κιτρικό οξύ
- ✧ τα σταφύλια και το κρασί περιέχουν τρυγικό οξύ
- ✧ στο γιαούρτι και στους μυσ υπάρχει γαλακτικό οξύ
- ✧ στις λιπαρές ουσίες υπάρχουν παλμιτικό, στεατικό και ελαϊκό οξύ
- ✧ η βιταμίνη Γ είναι το ασκορβικό οξύ



Το κεντρί των μυρμηγκιών περιέχει μεθανικό οξύ.



Οι πρώτοι ερευνητές απομόνωσαν το οξαλικό οξύ από φυτά του γένους «*Oxalis* - Οξαλίδα»



http://195.134.76.37/chemicals/chem_formicacid.htm

7.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

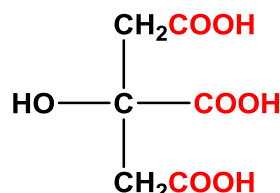
Τα καρβοξυλικά οξέα ταξινομούνται με βάση:

- (α) τον αριθμό των καρβοξυλομάδων
- (β) την παρουσία δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας.
- (γ) το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα.
- (δ) τη μορφή της ανθρακοαλυσίδας.

7.2.1 Αριθμός των καρβοξυλομάδων

Ταξινομούνται σε:

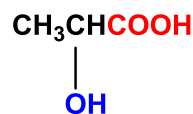
- ✓ Μονοκαρβοξυλικά οξέα π.χ. μεθανικό οξύ, **HCOOH**
- ✓ Δικαρβοξυλικά οξέα π.χ. οξαλικό οξύ, **(COOH)₂** ή **HOOC-COOH**
- ✓ Πολυκαρβοξυλικά οξέα π.χ. κιτρικό οξύ,



7.2.2 Παρουσία δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας (υποκατεστημένα οξέα)

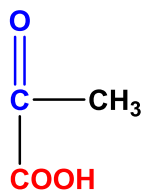
Ταξινομούνται σε:

Υδροξυοξέα: **R-CH(OH)COOH** π.χ. 2-υδροξυπροπανικό ή γαλακτικό οξύ,



- ✓ Αλογονοξέα: **R-CH(X)COOH** π.χ. 2-βρωμοπροπανικό οξύ, **CH₃CHBrCOOH**

- ✓ Κετονοξέα: **R-CO-COOH** π.χ.



κετοπροπανικό οξύ

πυροσταφυλικό οξύ

7.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα

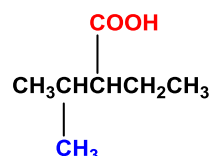
Ταξινομούνται σε:

- ✓ Κορεσμένα π.χ. προπανικό οξύ, **CH₃CH₂COOH**
- ✓ Ακόρεστα π.χ. προπενικό οξύ, **CH₂=CHCOOH**

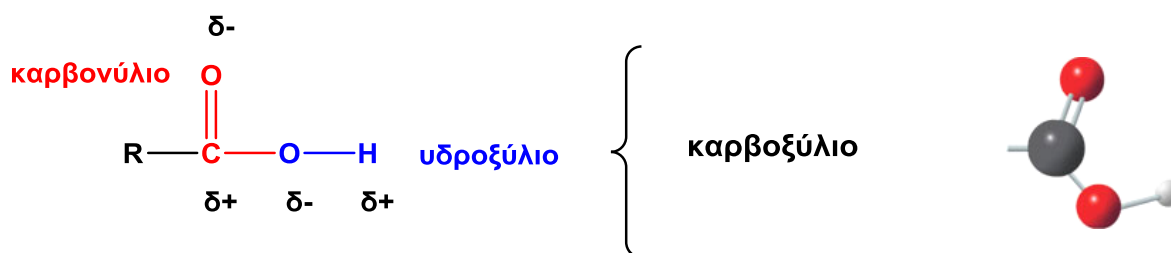
7.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας

Ταξινομούνται σε:

- ✓ Ευθύγραμμα π.χ. βουτανικό οξύ, **CH₃CH₂CH₂COOH**
- ✓ Διακλαδισμένα, π.χ. 2-αιθυλο-3-μεθυλοβουτανικό οξύ



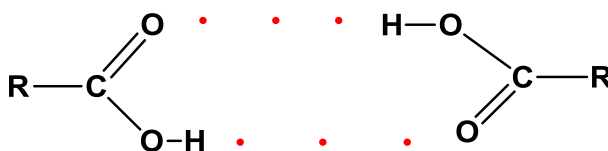
7.3 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΟΥ



Το καρβοξύλιο αποτελείται από τις ομάδες καρβονύλιο και υδροξύλιο, οι οποίες είναι απ' ευθείας ενωμένες μεταξύ τους και επηρεάζουν τόσο τις φυσικές, όσο και τις χημικές τους ιδιότητες.

Οι φυσικές ιδιότητες των καρβοξυλικών οξέων επηρεάζονται από:

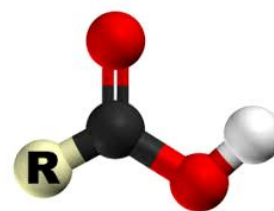
- **το πολικό καρβονύλιο $>\text{C}=\text{O}$** , το οποίο είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων, έτσι αυξάνεται η πόλωση του δεσμού $-\text{O}-\text{H}$ με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρότεροι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων τους, σε σχέση με τις αλκοόλες.
- **τον διμερισμό:** Τα καρβοξυλικά οξέα έχουν την ικανότητα να διμερίζονται, δηλαδή να σχηματίζονται δύο δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο μορίων τους.



7.4 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Τα καρβοξυλικά οξέα ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC. Για κάποια οξέα χρησιμοποιούνται και εμπειρικές ονομασίες, που σχετίζονται συνήθως με την προέλευσή τους.

Η ονοματολογία των καρβοξυλικών οξέων επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.



Στα άκυκλα καρβοξυλικά οξέα δεν χρειάζεται να δηλωθεί η θέση του καρβοξυλίου διότι βρίσκεται πάντα στη θέση 1 (άκρο της ανθρακοαλυσίδας).

Τα αρωματικά καρβοξυλικά οξέα ονομάζονται ως υποκατεστημένα άκυκλα και το καρβοξύλιο συνδέεται με άτομο άνθρακα του αρωματικού πυρήνα.

Για κάποια καρβοξυλικά οξέα χρησιμοποιούνται και εμπειρικές ονομασίες.

Πίνακας 7.1 Ονοματολογία Καρβοξυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Εμπειρική ονομασία
HCOOH	μεθανικό οξύ	μυρμηκικό οξύ
CH ₃ COOH	αιθανικό οξύ	οξικό οξύ
CH ₃ CH ₂ COOH	προπανικό οξύ	
C ₆ H ₅ COOH	βενζοκαρβοξυλικό οξύ	βενζοϊκό οξύ
HOOC-COOH	αιθανοδιικό οξύ	οξαλικό οξύ

Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε τον Μ.Τ. , τον Σ.Τ. και το όνομα του άκυκλου κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος:

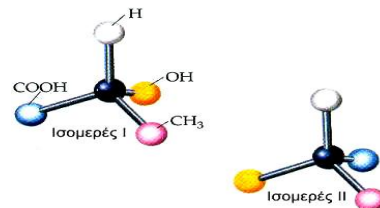
(α) το οποίο έχει $M_r = 102$ και τεταρτοταγές (4°) άτομο C.

(β) το οποίο περιέχει 36,36 % κ.μ. οξυγόνο και είναι το πιο πτητικό από τα ισομερή του.

7.5 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Τα άκυκλα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα μπορεί να εμφανίσουν συντακτική ισομέρεια λόγω διαφορετικής ανθρακοαλυσίδας ή συντακτική ισομέρεια ομόλογης σειράς με τους άκυκλους μονοσθενείς εστέρες, τις άκυκλες κορεσμένες υδροξυκετόνες και τις άκυκλες κορεσμένες υδροξυαλδεΐδες.

Είναι επίσης δυνατό να παρουσιάσουν οπτική ισομέρεια (στεreoϊσομέρεια) εάν στο μόριο τους έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα.



Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε:

(α) τα ισομερή καρβοξυλικά οξέα με Μ.Τ. $C_5H_{10}O_2$ που εμφανίζουν ισομέρεια ανθρακοαλυσίδας.

(β) τα ισομερή με Μ.Τ. $C_4H_8O_2$ που εμφανίζουν ισομέρεια ομόλογης σειράς.

2. Να γράψετε:

(α) τον Σ.Τ. και το όνομα του απλούστερου κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος που εμφανίζει οπτική ισομέρεια.

(β) τους στερεοχημικούς τύπους των δύο εναντιομερών μορφών του πιο πάνω οξέος.

(γ) σε τι διαφέρουν οι δύο εναντιομερείς μορφές του πιο πάνω οξέος

7.6 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

7.6.1 Φυσική κατάσταση

Τα πρώτα μέλη της σειράς των άκυκλων κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων ($C_1 - C_4$) είναι άχρωμα υγρά με διαπεραστική οσμή. Τα επόμενα μέλη ($C_5 - C_9$) είναι ελαιώδη υγρά με δυσάρεστη οσμή. Τα ανώτερα μέλη ($>C_{10}$) είναι άοσμα στερεά.

7.6.2 Σημείο ζέσεως

Το σημείο ζέσεως των άκυκλων μονοκαρβοξυλικών οξέων επηρεάζεται από:

- το καρβονύλιο $>C=O$, το οποίο είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων, έτσι αυξάνει την πόλωση του δεσμού $O-H$ με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρότεροι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων τους, σε σχέση με τις αλκοόλες.
- την ικανότητα τους να διμερίζονται, λόγω του πολικού καρβονυλίου $>C=O$ και υδροξυλίου $O-H$, δηλαδή να σχηματίζουν δύο δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων τους σε αντίθεση με τις αλκοόλες που σχηματίζουν ένα.
- το μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας. Όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα, αυξάνεται το απολικό τους μέρος, άρα αυξάνεται η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς.
- το σχήμα της ανθρακοαλυσίδας. Τα ευθύγραμμα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τα σφαιρικά (διακλαδισμένα), επειδή στα ευθύγραμμα μόρια υπάρχουν περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται περισσότερες/ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

Ακολουθώντας τον γενικό κανόνα, αύξηση στην ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου ζέσεως των καρβοξυλικών οξέων.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε τη διαφορά στα σημεία ζέσεως των οργανικών ενώσεων του πιο κάτω πίνακα.

Οργανική Ένωση	Mr	σ.ζ. °C
Αιθανικό οξύ	60	118
Προπαν-1-όλη	60	98
Μεθανικός μεθυλεστέρας	60	32
Βουτάνιο	58	0

Απάντηση

- Όλες οι οργανικές ενώσεις έχουν παραπλήσια Mr, είναι ευθύγραμμες και μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται παρόμοιας ισχύος διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- Μεταξύ των μορίων των άκυκλων μονοκαρβοξυλικών οξέων αναπτύσσονται επιπλέον ισχυρότεροι δεσμοί υδρογόνου από ότι στις αλκοόλες λόγω διμερισμού των οξέων.
- Μεταξύ των μορίων των εστέρων αναπτύσσονται επιπλέον και διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου, που είναι ασθενέστερες από τους δεσμούς υδρογόνου.
- Μεταξύ των μορίων των υδρογονανθράκων αναπτύσσονται μόνο διαμοριακές δυνάμεις διασποράς, οι οποίες είναι ασθενέστερες από τις διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου και τους δεσμούς υδρογόνου.

- Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι αθροιστικές. Επομένως, απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να υπερνικηθούν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων των άκυκλων μονοκαρβοξυλικών οξέων για να μεταβούν από την υγρή στην αέρια φάση και άρα τα σημεία ζέσεώς τους είναι ψηλότερα από αυτά των άλλων οργανικών ενώσεων με παραπλήσια Mr.

7.6.3 Πτητικότητα

Τα καρβοξυλικά οξέα, λόγω της πολωμένης καρβοξυλομάδας, είναι λιγότερο πτητικά από τις οργανικές ενώσεις που ανήκουν στις ομόλογες σειρές που μελετήθηκαν.

Μεταξύ των άκυκλων μονοκαρβοξυλικών οξέων παρατηρείται μεταβολή στην πτητικότητα, η οποία οφείλεται:

- στο μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας. Όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα, αυξάνεται το απολικό τους μέρος, άρα αυξάνεται η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς.
- στη μορφή της ανθρακοαλυσίδας. Τα ευθύγραμμα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τα σφαιρικά (διακλαδισμένα), γιατί στα ευθύγραμμα μόρια υπάρχουν περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων.

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνονται οι ενώσεις: **A.** προπανικό οξύ και **B.** βουταν-1-όλη

(α) Να επιλέξετε την πιο πτητική ένωση.

(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

7.6.4 Διαλυτότητα στο νερό

Τα κατώτερα αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα πολικά μόρια του νερού και για αυτό είναι ευδιάλυτα στο νερό. Το απολικό μέρος των κατώτερων οξέων είναι μικρό σε σχέση με το πολικό τους μέρος έτσι σχηματίζουν ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του οξέος και μεταξύ των μορίων του νερού.

Με την αύξηση της Mr, υπερिσχύει το απολικό μέρος, έτσι η ισχύς των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του οξέος και των μορίων του νερού δεν είναι ικανοί να συμπαρασύρουν το απολικό μέρος των οξέων στο νερό και να αναμιχθούν ομοιόμορφα με αυτό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαλυτότητά τους στο νερό και να αυξάνεται η διαλυτότητά τους στους απολικούς διαλύτες.

Τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα διαλύονται σε οργανικούς/απολικούς διαλύτες.

Τα αρωματικά οξέα είναι στερεά δυσδιάλυτα στο νερό, διότι υπερिσχύει ο απολικός χαρακτήρας του αρωματικού πυρήνα.

Το βενζοϊκό οξύ είναι δυσδιάλυτο στο κρύο νερό (δημιουργείται αιώρημα στο κρύο νερό), διαλύεται όμως στο ζεστό νερό.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνονται οι ενώσεις: **A.** αιθανικό οξύ και **B.** πεντανικό οξύ

Να δηλώσετε ποια ένωση διαλύεται καλύτερα στο νερό.

2. Να εξηγήσετε γιατί το βενζοϊκό οξύ είναι δυσδιάλυτο στο νερό.

7.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Τα καρβοξυλικά οξέα παρασκευάζονται με:

(α) Οξειδωση

- i. αλκενίων
- ii. αλκινίων
- iii. πρωτοταγών αλκοολών
- iv. αλδεϋδών

(β) Υδρόλυση εστέρων

(γ) Υδρόλυση νιτριλίων

7.7.1 Οξειδωση

Για την οξειδωση χρησιμοποιούνται ισχυρά οξειδωτικά μέσα σε όξινο περιβάλλον:

$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M ή $\text{NaMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M ή $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M.

7.7.1.1 Οξειδωση αλκενίων

Δεν απαιτείται θέρμανση:

- ✓ αν το άτομο του άνθρακα του διπλού δεσμού έχει ένα H, οξειδώνεται προς καρβοξύλιο και σχηματίζεται οργανικό οξύ, RCOOH .
- ✓ αν το αλκένιο είναι συμμετρικό τότε παράγεται ένα οργανικό οξύ σε διπλάσια ποσότητα mol.

7.7.1.2 Οξειδωση αλκινίων

Δεν απαιτείται θέρμανση:

- ✓ αν τα άτομα του άνθρακα του τριπλού δεσμού οξειδώνονται προς οργανικό οξύ.
- ✓ αν το αλκίνιο είναι συμμετρικό τότε παράγεται ένα οργανικό οξύ σε διπλάσια ποσότητα mol.

7.7.1.3 Οξειδωση πρωτοταγών αλκοολών

Η οξειδωση των πρωτοταγών αλκοολών με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M/θ ή $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2 M/ H_2SO_4 /θ πραγματοποιείται σε συσκευή με κατακόρυφο ψυκτήρα, όπου γίνεται επαναρροή στο μίγμα των αντιδρώντων και εξαντλητική οξειδωση.

Εάν η απόσταση γίνει με πλάγιο ψυκτήρα, παράγεται αλδεϋδη.

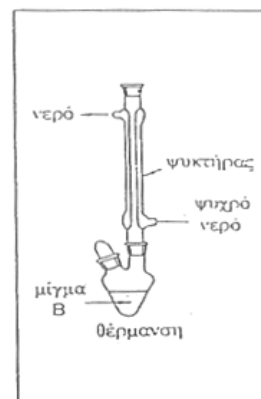
Η μεθανόλη με οξειδωση μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα.

7.7.1.4 Οξειδωση αλδεϋδών

Οι αλδεϋδες οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα καρβοξυλικά οξέα, εκτός από τη μεθανάλη που οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα. Ο αναγωγικός χαρακτήρας των αλδεϋδών οφείλεται στο αλδεϋδικό υδρογόνο (ισχυρό αναγωγικό), που είναι απ' ευθείας ενωμένο στο καρβονύλιο.

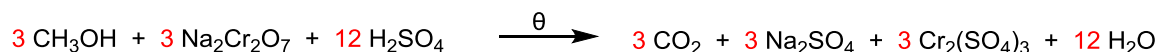
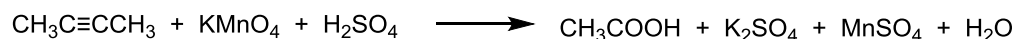
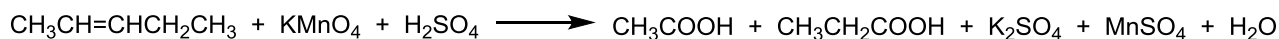
Η οξειδωση των αλειφατικών κετονών απαιτεί σπάσιμο δεσμού C – C, που είναι πιο ανθεκτικός από τον δεσμό C – H των αλδεϋδών, για αυτό οι αλειφατικές κετόνες δεν οξειδώνονται με τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούμε.

Οι αρωματικές αλδεϋδες και κετόνες οξειδώνονται προς βενζοϊκό οξύ.



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.

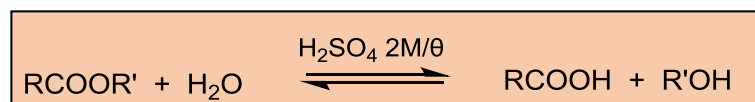


7.7.2 Υδρόλυση Εστέρων

7.7.2.1 Όξινη Υδρόλυση

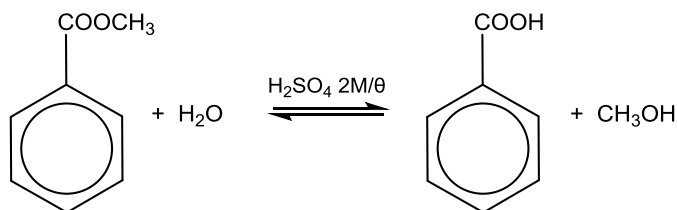
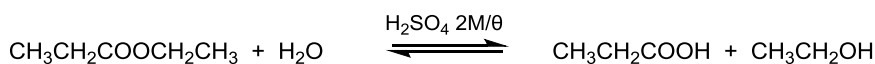
- ✓ Αμφίδρομη αντίδραση
- ✓ Με αραιό διάλυμα ισχυρού οξέος / θέρμανση
- ✓ Σχηματίζεται οργανικό οξύ και αλκοόλη

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



Παραδείγματα εμπέδωσης

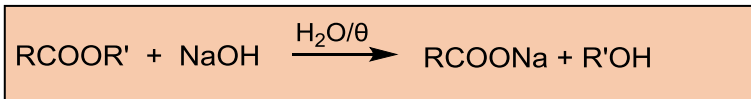
Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



7.7.2.2 Αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση)

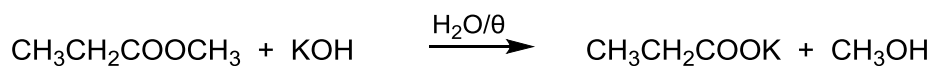
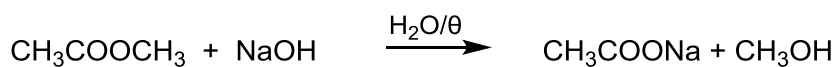
- ✓ Η αντίδραση είναι μονόδρομη
- ✓ Πραγματοποιείται στην παρουσία θερμού υδατικού διαλύματος ισχυρής βάσης
- ✓ Σχηματίζεται αλκοόλη και άλας του οργανικού οξέος

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:

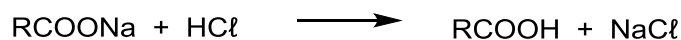


Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



- ✓ Στην αλκαλική υδρόλυση (συγκριτικά με την όξινη) η απόδοση είναι μεγαλύτερη, διότι η αντίδραση είναι πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά.
- ✓ Το καρβοξυλικό οξύ «εκτοπίζεται» από το άλας του με την προσθήκη διαλύματος ανόργανου οξέος, το οποίο είναι ισχυρότερο από το οργανικό οξύ.

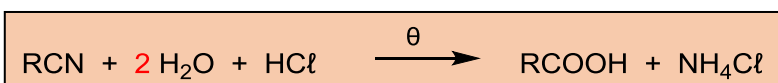


7.7.3 Υδρόλυση νιτριλίων

Η υδρόλυση των νιτριλίων, RCN, πραγματοποιείται με θέρμανση σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον.

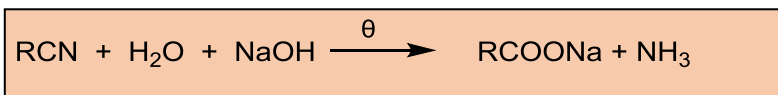
7.7.3.1 Όξινη υδρόλυση

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



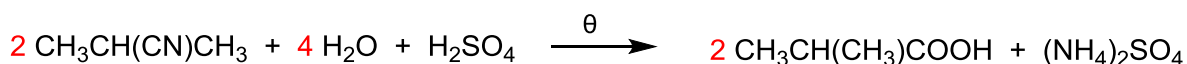
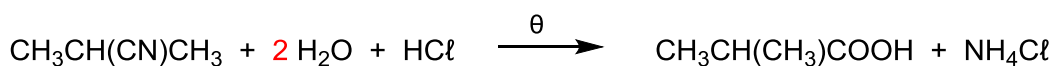
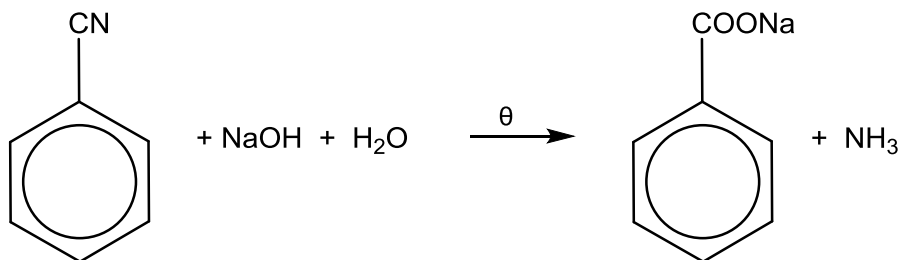
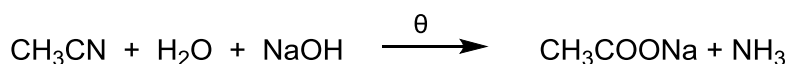
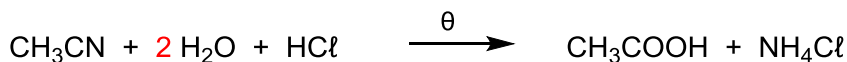
7.7.3.2 Αλκαλική υδρόλυση

Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι:



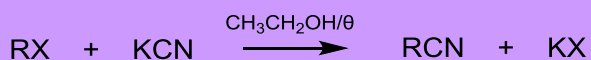
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Νιτρίλια

Τα νιτρίλια παρασκευάζονται από τα αλκυλαλογονίδια, RX ή αρυλαλκυλαλογονίδια με θέρμανση με αιθανολικό διάλυμα ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\theta$) KCN ή NaCN (όχι με αρυλαλογονίδια).



Τα νιτρίλια έχουν ένα άτομο άνθρακα περισσότερο στο μόριό τους (ανοικοδόμηση ανθρακοαλυσίδας).

Τα οξέα, που παρασκευάζονται με υδρόλυση νιτρίλιων έχουν ένα άτομο άνθρακα περισσότερο στο μόριό τους (ανοικοδόμηση ανθρακοαλυσίδας), από τα αρχικά αλκυλαλογονίδια.

Η ονοματολογία των νιτρίλιων επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής

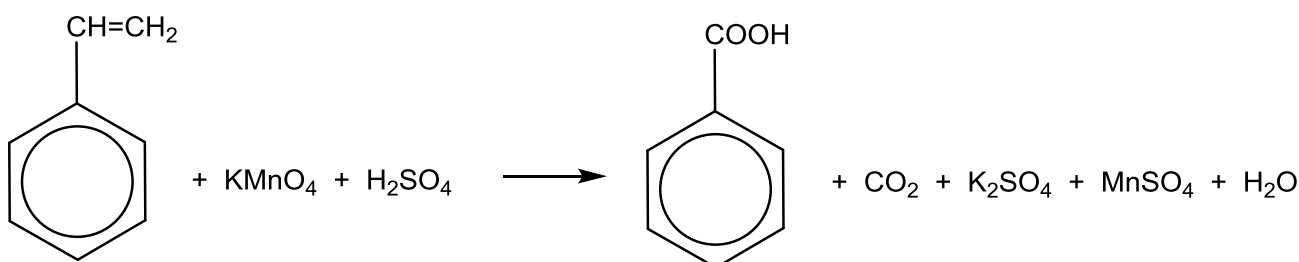
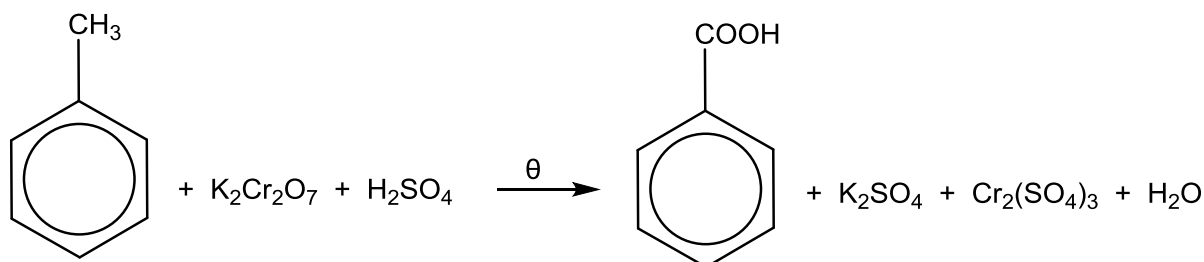
Άσκηση εμπέδωσης

Δίνεται ότι το χλωροαιθάνιο αντιδρά με κυανιούχο νάτριο, παρουσία θερμού διαλύματος αιθανόλης.

Να γράψετε την πιο πάνω αντίδραση, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους και συμβολισμούς.

7.7.4 Άλλες μέθοδοι παρασκευής

(α) Το βενζοϊκό οξύ παρασκευάζεται με οξείδωση κορεσμένων και ακόρεστων αρωματικών ενώσεων.



(β) Με αλογονοφορμική αντίδραση λαμβάνεται άλας του καρβοξυλικού οξέος, από το οποίο με επίδραση ισχυρού οξέος λαμβάνεται το καρβοξυλικό οξύ.



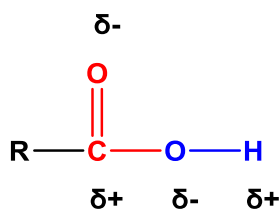
Τα οξέα που παρασκευάζονται με την αλογονοφορμική αντίδραση έχουν ένα άτομο άνθρακα λιγότερο στο μόριό τους από τις αρχικές οργανικές ενώσεις (αποικοδόμηση ανθρακοαλυσίδας).

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τρεις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής των πιο κάτω καρβοξυλικών οξέων.
(α) προπανικό οξύ, (β) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ (γ) βενζοϊκό οξύ.
2. Να δείξετε με χημικές αντιδράσεις πώς θα πραγματοποιηθούν οι ακόλουθες μετατροπές:
(α) βρωμοαιθάνιο σε αιθανικό οξύ (σε δύο στάδια)
(β) βενζόλιο σε βενζοϊκό οξύ (σε δύο στάδια)
(γ) αιθένιο σε προπανικό οξύ (σε τρία στάδια)

7.8 ΟΞΙΝΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ

Τα καρβοξυλικά οξέα λόγω της ομάδας του καρβοξυλίου -COOH παρουσιάζουν κάποιες ομοιότητες στη χημική τους συμπεριφορά, τόσο με τις αλκοόλες, όσο και με τις καρβονυλικές ενώσεις.



Η συνύπαρξη των δύο χαρακτηριστικών ομάδων C=O και O-H στο ίδιο άτομο άνθρακα επηρεάζει τις ιδιότητες των καρβοξυλικών οξέων.

- Τα οξέα εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα σε αντίθεση με τις αλκοόλες που είναι ουδέτερες.
- Τα καρβοξυλικά οξέα δεν δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στο καρβονύλιο, ως οι καρβονυλικές ενώσεις.
- Οι δείκτες, στα υδατικά διαλύματα των καρβοξυλικών οξέων παίρνουν το χρώμα που έχουν σε όξινο περιβάλλον, ενώ στις αλκοόλες το χρώμα σε ουδέτερο περιβάλλον.

Πίνακας 7.2 Χρώματα δεικτών

ΔΕΙΚΤΗΣ/ ΠΕΙΒΑΛΛΟΝ	ΟΞΙΝΟ	ΟΥΔΕΤΕΡΟ	ΒΑΣΙΚΟ
Γενικός Δείκτης	Κόκκινο	Πράσινο	Μπλε
Φαινολοφθαλεΐνη	Άχρωμο	Άχρωμο	Φούξια

7.8.1 Ισχύς των καρβοξυλικών οξέων

Η ισχύς των καρβοξυλικών οξέων εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού O-H. Το πόσο ισχυρός είναι ο δεσμός O-H εξαρτάται από την πόλωση του.

Στα οξέα, η πόλωση του δεσμού O-H αυξάνεται, με αποτέλεσμα ο δεσμός O-H να είναι ασθενέστερος, έτσι το υδρογόνο αποσπάται από το καρβοξυλικό οξύ ως κατιόν υδρογόνου, H⁺, ευκολότερα από ότι στις αλκοόλες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η ισχύς των οξέων και να έχουν μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς ισορροπίας, K_{οξ}.

7.8.1.1 Εισαγωγή στο μόριο των οξέων υποκαταστατών που επηρεάζουν την οξύτητα

Η εισαγωγή στο μόριο ενός καρβοξυλικού οξέος, υποκαταστάτη/υποκαταστατών, που επηρεάζουν την πόλωση του δεσμού O-H, έχει ως συνέπεια τη μεταβολή της ισχύος του οξέος.

Οι υποκαταστάτες κατατάσσονται σε δότες και δέκτες ηλεκτρονίων.

Υποκαταστάτες όπως τα αλκύλια, R-, δρουν ως δότες ηλεκτρονίων μέσω των απλών δεσμών. Αντίθετα, υποκαταστάτες όπως τα άτομα των αλογόνων και την υδροξυλομάδα, δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων μέσω των απλών δεσμών.

7.8.1.1.1 Δότες ηλεκτρονίων

Οι δότες ηλεκτρονίων μετατοπίζουν το ηλεκτρονιακό νέφος προς την περιοχή του υδροξυλίου με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η πόλωση του δεσμού O–H. Ο δεσμός O–H ισχυροποιείται και το υδρογόνο αποσπάται δυσκολότερα στα υδατικά του διαλύματα, επομένως το οξύ είναι πιο ασθενές.

Δότες ηλεκτρονίων \Rightarrow **ελάττωση πόλωσης O-H** \Rightarrow **ισχυρότερος ο δεσμός O-H**

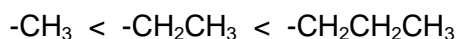
\Rightarrow ελευθερώνονται δυσκολότερα H^+ (\Rightarrow μικρή τιμή K_{ox})

\Rightarrow **ασθενέστερα οξέα**

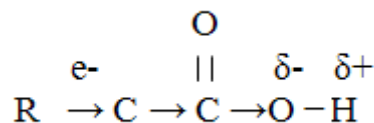
➔ **Δότες ηλεκτρονίων** είναι μεταξύ άλλων τα αλκύλια (-R).

Η ισχύς των αλκυλίων ως δότες ηλεκτρονίων αυξάνεται:

(α) όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα,



(β) όσο πιο διακλαδισμένο είναι το αλκύλιο, $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$



➔ **Όσο πιο ισχυρός είναι ο δότης, τόσο ασθενέστερο είναι το οξύ**

Παράδειγμα εμπέδωσης

Δίνονται τα οξέα: αιθανικό οξύ και βουτανικό οξύ

(α) (i) Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων. (ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

(β) Να εξηγήσετε ποιο από τα οξέα έχει μικρότερη σταθερά ιοντισμού.

Απάντηση

(α) Το αιθανικό οξύ έχει ένα μεθύλιο (CH_3-) ενωμένο με την καρβοξυλομάδα, ενώ το βουτανικό οξύ έχει ένα προπύλιο ($CH_3CH_2CH_2-$) που είναι δότες ηλεκτρονίων. Το προπύλιο λειτουργεί ως ισχυρότερος δότης ηλεκτρονίων. Έτσι, στο βουτανικό οξύ, ελαττώνεται περισσότερο η πόλωση του δεσμού O–H και ο δεσμός O–H είναι ισχυρότερος από ότι στο αιθανικό οξύ. Για αυτό το βουτανικό οξύ ιοντίζεται δυσκολότερα στα υδατικά του διαλύματα (τα H^+ ελευθερώνονται δυσκολότερα), άρα το βουτανικό είναι ασθενέστερο οξύ από το αιθανικό οξύ.

(β) Αφού η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου είναι μικρότερη στο βουτανικό οξύ από ότι στο αιθανικό οξύ και αφού η $[H^+]$ είναι ανάλογη της σταθεράς ιοντισμού τότε, η σταθερά ιοντισμού του βουτανικού οξέος θα είναι μικρότερη από του αιθανικού οξέος.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. (i) Να ταξινομήσετε τα οξέα που ακολουθούν κατά αυξανόμενη ισχύ και (ii) να εξηγήσετε την απάντησή σας.

A. βουτανικό οξύ, B. 2-μεθυλοπροπανικό οξύ

2. (i) Να δηλώσετε ποιο από τα οξέα A, B ή Γ, που ακολουθούν έχει μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς ιοντισμού, K και (ii) να εξηγήσετε την απάντησή σας.

A. CH_3COOH , B. $HCOOH$, Γ. CH_3CH_2COOH

7.8.1.1.2 Δέκτες ηλεκτρονίων

Οι δέκτες ηλεκτρονίων απομακρύνουν το ηλεκτρονιακό νέφος από την περιοχή του υδροξυλίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πόλωση του δεσμού O–H. Ο δεσμός O–H εξασθενεί και το υδρογόνο απελευθερώνεται ευκολότερα επομένως το οξύ καθίσταται πιο ισχυρό.

Δέκτες ηλεκτρονίων \Rightarrow **αύξηση πόλωσης** O–H \Rightarrow **εξασθενίζει ο δεσμός** O–H

\Rightarrow ελευθερώνονται ευκολότερα H^+ \Rightarrow (μεγάλη τιμή $K_{οξ}$)

\Rightarrow **ισχυρότερα οξέα**

➔ **Δέκτες ηλεκτρονίων** είναι μεταξύ άλλων τα αλογόνα και το υδροξύλιο (-OH)

- ✓ Όσο πιο ηλεκτροαρνητικός είναι ο υποκαταστάτης, το οξύ καθίσταται ισχυρότερο.
- ✓ Όσο πιο κοντά στην ομάδα –COOH είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων, τόσο πιο πολύ αυξάνει την ισχύ του οξέος, αφού ο δεσμός O–H εξασθενεί και έτσι αποσπάται ευκολότερα το υδρογόνο ως κατιόν.
- ✓ Όσο περισσότεροι είναι οι δέκτες ηλεκτρονίων στο μόριο του οξέος, τόσο πιο πολύ αυξάνεται η ισχύς του οξέος, αφού η ισχύς του δεσμού O–H μειώνεται και έτσι αποσπάται ευκολότερα το υδρογόνο ως κατιόν.

Παραδείγματα εμπέδωσης

1. Να ταξινομήσετε τα οξέα της κάθε ομάδας (α) έως (γ) κατά αυξανόμενη ισχύ και να εξηγήσετε την απάντησή σας.

(α) **A.** CH_3COOH , **B.** $Cl-CH_2COOH$, **Γ.** $I-CH_2COOH$, **Δ.** $F-CH_2COOH$, **E.** $Br-CH_2COOH$

Απάντηση

- ✓ Η ανθρακοαλυσίδα όλων των οξέων είναι ίδια. Το οξύ A δεν έχει υποκαταστάτη στο μόριό του ενώ τα οξέα B, Γ, Δ και E έχουν υποκαταστάτη (αλογόνο) που είναι δέκτης ηλεκτρονίων στην ίδια θέση στο μόριό τους.
- ✓ Όσο πιο ηλεκτροαρνητικός είναι ο υποκαταστάτης (σειρά ηλεκτροαρνητικότητας $F > Cl > Br > I$) τόσο πιο ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων είναι, τόσο πιο πολύ αυξάνεται η πόλωση του δεσμού O–H. Ο δεσμός O–H εξασθενεί περισσότερο και το υδρογόνο αποσπάται ως κατιόν H^+ , ευκολότερα. Επομένως το οξύ καθίσταται πιο ισχυρό.
- ✓ Σειρά αυξανόμενης ισχύς : **A < Γ < E < B < Δ**

(β) **A.** $CH_3CHClCH_2COOH$, **B.** $CH_3CH_2CHClCOOH$, **Γ.** $ClCH_2CH_2CH_2COOH$

Απάντηση

- ✓ Η ανθρακοαλυσίδα όλων των οξέων είναι ίδια και έχουν τον ίδιο υποκαταστάτη (Cl), που είναι δέκτης ηλεκτρονίων, αλλά σε διαφορετική θέση στο μόριό τους.
- ✓ Όσο πιο κοντά στο –COOH βρίσκεται ο υποκαταστάτης τόσο πιο πολύ αυξάνει την πόλωση του δεσμού O–H.

- ✓ Η ισχύς του δεσμού O-H μειώνεται περισσότερο και έτσι ευκολότερα αποσπάται το υδρογόνο ως κατιόν. Επομένως το οξύ καθίσταται πιο ισχυρό.
- ✓ Σειρά αυξανόμενης ισχύς : $\Gamma < \mathbf{A} < \mathbf{B}$

(γ) **A.** CCl_3COOH , **B.** CH_2ClCOOH , **Γ.** CH_3COOH , **Δ.** CHCl_2COOH ,

Απάντηση

- ✓ Η ανθρακοαλυσίδα όλων των οξέων είναι ίδια. Το οξύ Γ δεν έχει υποκαταστάτη, ενώ τα οξέα Α, Β και Δ έχουν τρεις, ένα και δύο υποκαταστάτες/δέκτες ηλεκτρονίων (Cl) στο ίδιο άτομο άνθρακα, αντίστοιχα.
- ✓ Όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός των υποκαταστατών τόσο πιο πολύ αυξάνει την πόλωση του δεσμού O–H.
- ✓ Η ισχύς του δεσμού O-H μειώνεται περισσότερο και έτσι ευκολότερα αποσπάται το υδρογόνο ως κατιόν. Επομένως το οξύ καθίσταται πιο ισχυρό.
- ✓ Σειρά αυξανόμενης ισχύς : $\Gamma < \mathbf{B} < \mathbf{\Delta} < \mathbf{A}$

2. Να ταξινομήσετε τα οξέα Α έως Γ κατά αυξανόμενη ισχύ, στους 25 °C.

A. CH_3COOH , **B.** HCOOH , **Γ.** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Δίνονται, στους 25 °C::

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \times 10^{-5}, \quad K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \times 10^{-4}, \quad K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6,25 \times 10^{-5}$$

Απάντηση

- ✓ Η σταθερά ιοντισμού των οξέων είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου, $[\text{H}^+]$.
- ✓ Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ιοντισμού, τόσο μεγαλύτερη είναι η $[\text{H}^+]$.
- ✓ Όσο μεγαλύτερη είναι η $[\text{H}^+]$, τόσο πιο ισχυρό είναι το οξύ.
- ✓ Σειρά αυξανόμενης ισχύς : $\mathbf{A} < \mathbf{\Gamma} < \mathbf{B}$

Άσκηση εμπέδωσης

Δίνονται τα οξέα Α και Β:

A. $\text{HO-CH}_2\text{COOH}$, **B.** CH_3COOH

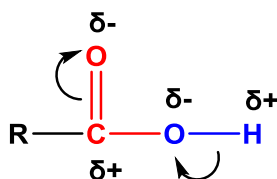
(α) Να δηλώσετε ποιο από τα οξέα, Α ή Β, που ακολουθούν είναι πιο ισχυρό.

(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας, στο ερώτημα (α).

(γ) Να δηλώσετε ποιο από τα οξέα Α ή Β, έχει μεγαλύτερη Κ.

7.9 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

7.9.1 Ιοντισμός στο νερό



Η παρουσία του οξυγόνου του καρβονυλίου προκαλεί μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους από την περιοχή του υδροξυλίου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πόλωση του δεσμού O-H και να ελευθερώνεται το υδρογόνο ως πρωτόνιο στα υδατικά διαλύματα.

Τα καρβοξυλικά οξέα, ως ασθενή οξέα, ιοντίζονται μερικώς στα υδατικά τους διαλύματα.



Το υδροξύλιο της καρβοξυλομάδας δρα ως δότης πρωτονίου.

Οι τιμές για τις σταθερές ιοντισμού, K , των καρβοξυλικών οξέων κυμαίνονται μεταξύ 10^{-4} έως 10^{-5} , στους 25°C . Η τιμή τους μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία.

$$K_{\text{οξ}} = \frac{[\text{RCOO}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Η σταθερά ιοντισμού του οξικού οξέος, CH_3COOH , είναι $K_{\text{οξ}}=1,8 \times 10^{-5}$, ενώ της αιθανόλης, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, είναι $K_{\text{αιθ}}=10^{-18}$, στους 25°C .
Να εξηγήσετε τη διαφορά στις δύο σταθερές ιοντισμού.
2. Να υπολογίσετε την τιμή pH υδατικού διαλύματος οξικού οξέος, CH_3COOH 0,2 M, σε θερμοκρασία 25°C . Δίνεται η τιμή της $K_{\text{οξ}}=1,8 \times 10^{-5}$ στους 25°C .
3. Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού υδατικού διαλύματος προπανικού οξέος, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,1 M και τιμής $\text{pH}=2,94$, στους $\theta^\circ\text{C}$.

7.9.2 Αντιδράσεις των υδατικών διαλυμάτων των οξέων

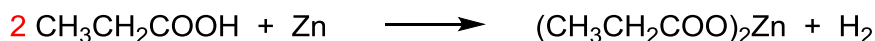
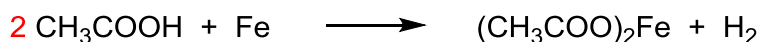
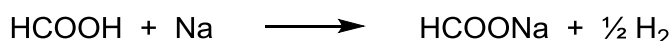
7.9.2.1 Αντίδραση με μέταλλα

Τα καρβοξυλικά οξέα αντιδρούν με τα μέταλλα, που είναι δραστικότερα του υδρογόνου. Από την αντίδραση ελευθερώνεται αέριο υδρογόνο, το οποίο καίγεται με χαρακτηριστικό κρότο.



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν.



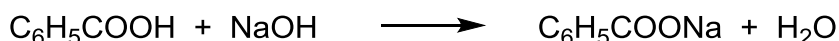
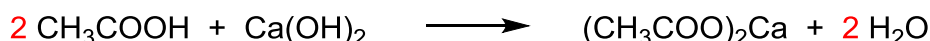
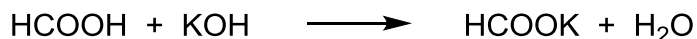
7.9.2.2 Αντίδραση με τις βάσεις (εξουδετέρωση)

Τα καρβοξυλικά οξέα εξουδετερώνουν τις βάσεις και τα βασικά οξείδια.



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν.

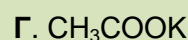
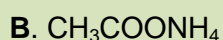


Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων που προκύπτουν από την αντίδραση των οξέων με τα μέταλλα και τις βάσεις είναι αλκαλικά υδρολυόμενα, διότι τα ανιόντα τους, RCOO^- , υδρολύονται ελευθερώνοντας ανιόντα υδροξυλίου, σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:



Άσκηση εμπέδωσης

Δίνονται τα ακόλουθα τρία υδατικά διαλύματα αλάτων στους 25 °C:



(α) Να χαρακτηρίσετε το κάθε ένα από τα άλατα Α έως Γ ως ουδέτερο, όξινο ή βασικό.

(β) Να δικαιολογήσετε πλήρως την απάντησή σας, γράφοντας και τις σχετικές χημικές εξισώσεις.

Δίνονται, στους 25 °C: $K_{\text{HCOOH}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

7.9.2.2.1 Ογκομετρική ανάλυση

Η ογκομετρική ανάλυση είναι μία από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους ποσοτικής ανάλυσης. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η άγνωστη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος μιας ένωσης με τη χρήση διαλύματος άλλης ένωσης, γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπο διάλυμα), με την οποία αντιδρά στοιχειομετρικά.

Αν κατά την προετοιμασία των οργάνων ή κατά την πορεία της ογκομέτρησης γίνουν λάθη, αυτά οδηγούν σε σφάλματα, με αποτέλεσμα ο όγκος του μέτρου που θα καταναλωθεί κατά την ογκομέτρηση δεν θα είναι ο πραγματικός. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση του αγνώστου που θα υπολογιστεί θα διαφέρει από την πραγματική.

(α) Βασικές έννοιες που χρησιμοποιούνται

- i. **Μέτρο** είναι το διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης και συνήθως τοποθετείται στην προχοΐδα.
- ii. **Άγνωστο** είναι το διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης και συνήθως τοποθετείται μέσα στην κωνική φιάλη.
- iii. **Ισοδύναμο σημείο** είναι το σημείο στο οποίο το άγνωστο διάλυμα αντιδρά πλήρως με την απαιτούμενη ποσότητα του μέτρου.
- iv. **Ισοδύναμος όγκος** είναι ο όγκος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση και αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο.
- v. **Τελικό σημείο** προσδιορίζεται με τη χρωματική αλλαγή και δείχνει το τέλος της ογκομέτρησης. Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.
- vi. **Ζώνη εξουδετέρωσης** είναι το τμήμα της καμπύλης εξουδετέρωσης όπου επιτυγχάνεται η πλήρης εξουδετέρωση του μέτρου από το άγνωστο.

(β) Χρήση δείκτη στις ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης

Η χρωματική αλλαγή του δείκτη υποδεικνύει το σημείο ισοδυναμίας. Το διάστημα τιμών του pH στο οποίο ένας δείκτης αλλάζει χρώμα ονομάζεται ζώνη εκτροπής ή εργάσιμη ζώνη. Είναι χαρακτηριστική για κάθε δείκτη και εξαρτάται από τη σταθερά διάστασής του.

Ένας δείκτης είναι κατάλληλος όταν:

- Η ζώνη εκτροπής του περιλαμβάνεται στη ζώνη εξουδετέρωσης.
- Έχει μικρή ζώνη εκτροπής.
- Η μεταβολή του χρώματός του είναι ευδιάκριτη.

(γ) Είδη ογκομετρίας

Αλκαλιμετρία : προσδιορισμός συγκέντρωσης οξέος με πρότυπο διάλυμα βάσης

Οξυμετρία : προσδιορισμός συγκέντρωσης βάσης με πρότυπο διάλυμα οξέος

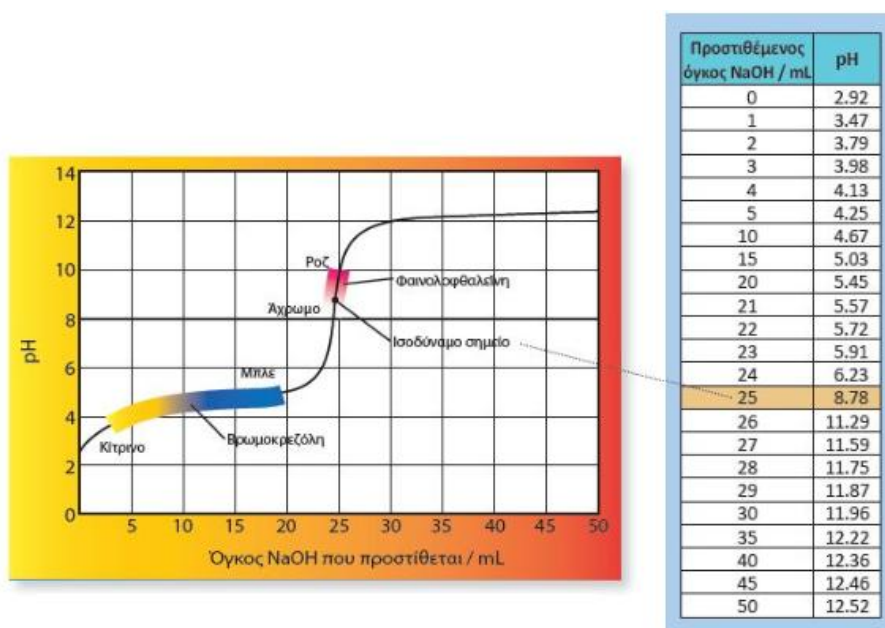
(δ) Καμπύλες ογκομέτρησης

Καμπύλη ογκομέτρησης είναι η γραφική παράσταση της μεταβολής της τιμής του pH του αγνώστου διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου μέτρου.

Για κάθε είδος ογκομέτρησης η καμπύλη έχει τη δική της χαρακτηριστική μορφή, ανάλογα με το μέτρο και το άγνωστο.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Καμπύλη ογκομέτρησης διαλύματος αιθανικού οξέος, CH₃COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH



Πηγή: http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2672/Chimeia_G-Lykeiou-ThSp_html-empl/index5_6.html

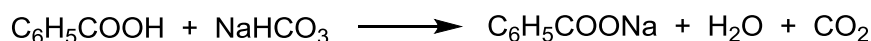
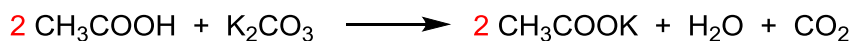
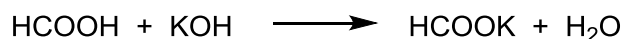
7.9.2.3 Αντίδραση με τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα

Τα καρβοξυλικά οξέα είναι ισχυρότερα από το ανθρακικό οξύ ($K_{\text{RCOOH}} > K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$). Συνεπώς, τα καρβοξυλικά οξέα διασπούν τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα.



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν.



Η αντίδραση με τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του καρβοξυλίου σε μια οργανική ένωση.

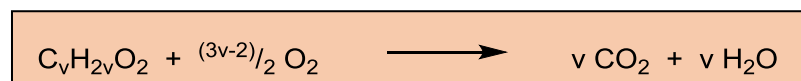
Η **ασπιρίνη** είναι ένα αρωματικό οξύ δυσδιάλυτο στο νερό. Με προσθήκη ανθρακικού ή όξινου ανθρακικού άλατος (π.χ. Na₂CO₃ ή NaHCO₃) μετατρέπεται σε ευδιάλυτη ουσία, το γνωστό «ASPRO CLEAR».

7.9.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

7.9.3.1 Τέλεια και ατελής καύση

Τα καρβοξυλικά οξέα με περίσσεια οξυγόνου καίγονται και ελευθερώνεται αέριο διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί.

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης τέλει καύσης των καρβοξυλικών οξέων είναι:



Όταν δεν υπάρχει περίσσεια οξυγόνου, η καύση είναι ατελής και ελευθερώνονται εκτός από διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί, μονοξείδιο του άνθρακα και άνθρακας υπό μορφή αιθάλης.

7.9.3.2 Οξείδωση

Τα καρβοξυλικά οξέα δεν οξειδώνονται με τις συνηθισμένες οξειδωτικές ουσίες. Εξαιρέση αποτελούν το μεθανικό οξύ και το οξαλικό οξύ.

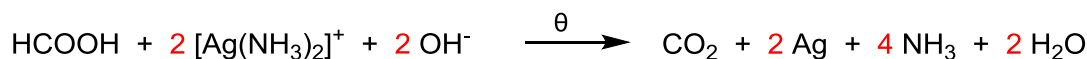
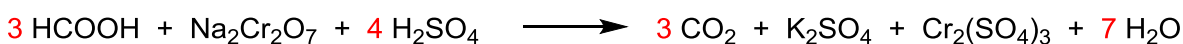
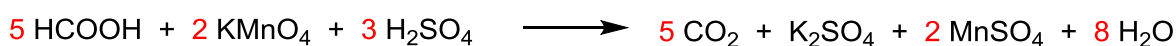
7.9.3.2.1 Μεθανικό οξύ

Το μεθανικό οξύ (μυρμηκικό οξύ), λόγω της παρουσίας του υδρογόνου που είναι απευθείας ενωμένο στο καρβονύλιο, παρουσιάζει αναγωγικό χαρακτήρα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα.

Το μεθανικό οξύ οξειδώνεται με οξιμισμένο διάλυμα MnO_4^- και $Cr_2O_7^{2-}$, καθώς και με το αντιδραστήριο Tollens, προς διοξείδιο του άνθρακα.

Παραδείγματα εμπέδωσης

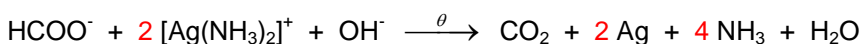
Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν.



Αναγωγικό χαρακτήρα παρουσιάζουν και τα μεθανικά (μυρμηκικά) άλατα. Με οξιμισμένο διάλυμα MnO_4^- και $Cr_2O_7^{2-}$, καθώς και το αντιδραστήριο Tollens, οξειδώνονται προς διοξείδιο του άνθρακα.

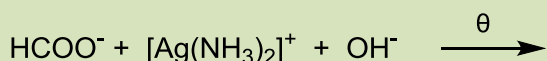
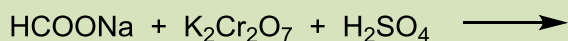
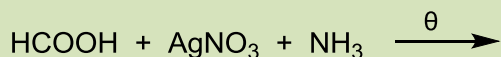
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν.



Άσκηση εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν.

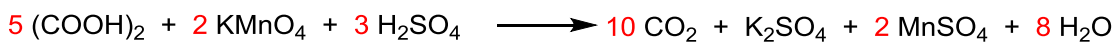


7.9.3.2 Αιθανοδιικό οξύ

Το αιθανοδιικό οξύ (οξαλικό οξύ) και τα άλατά του οξειδώνονται προς διοξείδιο του άνθρακα, με οξινισμένο διάλυμα KMnO_4 και $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

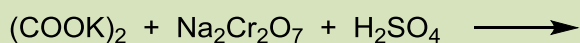
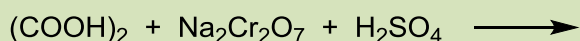
Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν.



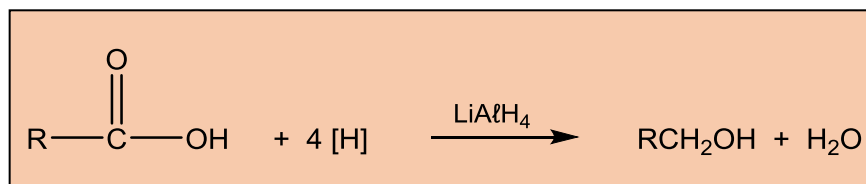
Άσκηση εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν.



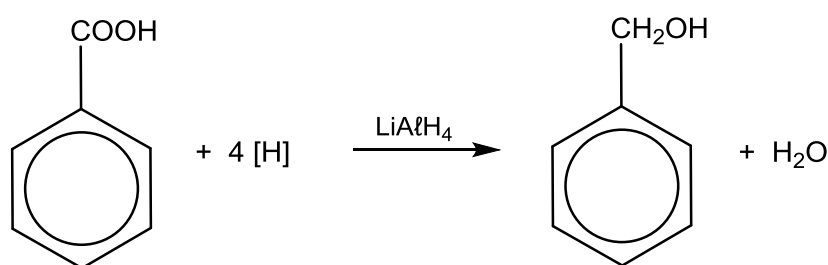
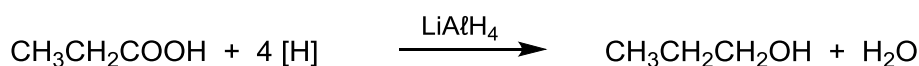
7.9.4 Αντιδράσεις αναγωγής

Τα καρβοξυλικά οξέα ανάγονται μόνο στην παρουσία LiAlH_4 προς πρωτοταγείς αλκοόλες.



Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που ακολουθούν.



7.9.5 Αντιδράσεις υποκατάστασης του υδροξυλίου

7.9.5.1 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο (PCl_5)

Τα ακυλοχλωρίδια, τα οποία είναι τα σημαντικότερα από τα ακυλαλογονίδια, παράγονται από την αντίδραση των καρβοξυλικών οξέων με τον πενταχλωριούχο φωσφόρο, PCl_5 . Το μεθανούλοχλωρίδιο δεν μπορεί να απομονωθεί γιατί διασπάται σε CO και HCl .



Παράδειγμα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τη χημική αντίδραση που ακολουθεί.



Τα ακυλαλογονίδια ονομάζονται από το αντίστοιχο αλκάνιο, με αντικατάσταση της κατάληξης-ιο από την κατάληξη-ούλοαλογονίδιο. Η ονοματολογία τους επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.

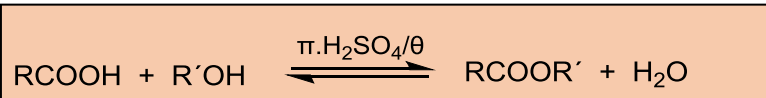
Παραδείγματα εμπέδωσης

CH_3COCl αιθανούλοχλωρίδιο (ή ακετυλοχλωρίδιο)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COBr}$ προπανούλοβρωμίδιο

7.9.5.2 Εστεροποίηση

Η αντίδραση των καρβοξυλικών οξέων με τις αλκοόλες επιτυγχάνεται με θέρμανση στην παρουσία πυκνού ισχυρού οξέος, (συνήθως χρησιμοποιείται πυκνό θειικό οξύ, H_2SO_4), που χρησιμεύει ως καταλύτης. Η εστεροποίηση έχει μελετηθεί και στο κεφάλαιο των αλκοολών. Η αντίδραση της εστεροποίησης είναι αμφίδρομη και αργή. Η ταχύτητά της αυξάνεται με θέρμανση και τη χρήση καταλύτη (πυκνό H_2SO_4).

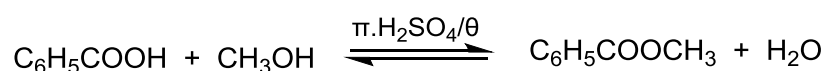
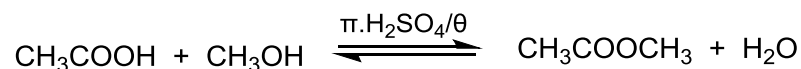


Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης εστεροποίησης εκφράζεται με τη σχέση:

$$K = \frac{[RCOOR'] \times [H_2O]}{[RCOOH] \times [R'OH]}$$

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να συμπληρώσετε τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν στις κατάλληλες συνθήκες.



Το άρωμα πολλών φρούτων και λουλουδιών οφείλεται σε μίγματα ενώσεων, πολλές από τις οποίες είναι εστέρες κυρίως των κατώτερων οξέων και αλκοολών. Λόγω της ευχάριστης οσμής τους χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση φυσικών αρωματικών ουσιών, στη ζαχαροπλαστική και στην αρτοποιία.

Οι εστέρες ονομάζονται, κατά IUPAC, από το όνομα του οξέος και το όνομα του αλκυλίου της αλκοόλης, από τα οποία προέρχονται.

Η ονοματολογία των εστέρων επεξηγείται στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.

Παραδείγματα εμπέδωσης

Να ονομάσετε τους εστέρες που ακολουθούν.

CH_3COOCH_3 αιθανικό μεθύλιο (εμπειρικό όνομα: οξικός μεθυλεστέρας)

$C_6H_5COOCH_2CH_3$ βενζοϊκό αιθύλιο (εμπειρικό όνομα: βενζοϊκός αιθυλεστέρας)

Τεχνητά αιθέρια έλαια (essences)

Είναι μίγματα εστέρων του οξικού οξέος με μέσες αλκοόλες ή μέσων οξέων με κατώτερες και μέσες αλκοόλες.

$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ μυρωδιά μπανάνας

$CH_3CH_2CH_2COOCH_3$ μυρωδιά μήλου

$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ μυρωδιά αχλαδιού

$CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ μυρωδιά χρυσόμηλου

Κεριά

Είναι εστέρες ανώτερων οξέων με ανώτερες αλκοόλες, που συναντώνται τόσο στο ζωικά, όσο και στο φυτικό βασίλειο. Από τα ζωικά κεριά, σπουδαιότερο είναι το κερί των μελισσών.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Δίνεται ότι 6 g αιθανικού οξέος αντιδρούν με περίσσεια προπταν-1-όλης. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, προστέθηκε στο μείγμα που προέκυψε, περίσσεια NaHCO_3 , οπότε ελευθερώθηκε αέριο όγκου 448 mL, σε Κ.Σ.

(α) Να υπολογίσετε το % ποσοστό του αιθανικού οξέος που εστεροποιήθηκε.

(β) Να υπολογίσετε τη μάζα του εστέρα που παράχθηκε, αν η απόδοση της αντίδρασης είναι 80%.

2. Να υπολογίσετε την τιμή pH υδατικού διαλύματος HCOOH 0,1 M ($K_{\text{ox}} = 1,8 \times 10^{-4}$), στους 25 °C.

3. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων του 2-μεθυλοπροπανικού οξέος με τα ακόλουθα:

(α) μαγνήσιο

(β) υδροξείδιο του καλίου

(γ) λιθιοαργιλοϋδρίδιο

(δ) πενταχλωριούχο φωσφόρο

4. Να εισηγηθείτε απλά πειράματα, που θα σας επιτρέψουν να διακρίνετε το μεθανικό οξύ από:

(α) αιθανικό οξύ (οξικό οξύ)

(β) αιθανοδιικό οξύ (οξαλικό οξύ)

5. Να εισηγηθείτε πειραματικό τρόπο παρασκευής των πιο κάτω ουσιών. Στην απάντησή σας να γράψετε και τη χημική εξίσωση παρασκευής τους:

(α) προπανοϋλοχλωρίδιο

(β) βενζοϊκό μεθύλιο

6. Δίνεται ότι 14,8 g ενός κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος RCOOH διαλύονται στο νερό οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_1 όγκου 2 L. Το διάλυμα Δ_1 έχει τιμή $\text{pH} = 3$, στους θ °C. Για την πλήρη εξουδετέρωση του διαλύματος Δ_1 απαιτούνται 2 L υδατικού διαλύματος KOH 0,1 M.

Να υπολογίσετε για το οξύ RCOOH :

(α) τον συντακτικό τύπο του,

(β) τη συγκέντρωσή του,

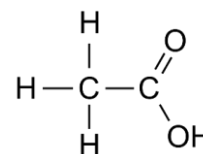
(γ) τη σταθερά ιοντισμού του.

7.10 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR ΚΑΙ ¹H-NMR

7.10.1 Φασματοσκοπία IR

Στο φάσμα IR ενός καρβοξυλικού οξέος αναγνωρίζονται τρεις χαρακτηριστικές απορροφήσεις λόγω:

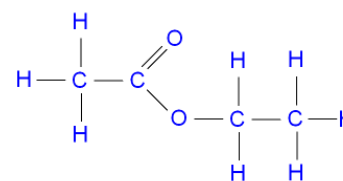
- (α) του υδροξυλίου (O-H) στα 3300–2500 cm⁻¹ ως ισχυρή και πολύ ευρεία,
- (β) της καρβonyλομάδας (C=O) στα 1725–1700 cm⁻¹ ως οξεία και ισχυρή και
- (γ) του δεσμού C-O στα 1320–1210 cm⁻¹ ως ισχυρή.



Στο φάσμα IR ενός εστέρα αναγνωρίζονται δύο χαρακτηριστικές απορροφήσεις λόγω:

- (α) της καρβonyλομάδας (C=O) στα 1750–1735 cm⁻¹ ως ισχυρή και οξεία,
- (β) του δεσμού C-O στα 1300–1000 cm⁻¹ ως ισχυρή.

Η απορρόφηση του O-H απουσιάζει από το φάσμα IR του εστέρα.



7.10.2 Φασματοσκοπία ¹H-NMR

Σε φάσμα υψηλής ανάλυσης ¹H-NMR μπορείτε να εντοπίσετε τις κορυφές που αντιστοιχούν:

- (α) στα πρωτόνια του H-C-C=O των καρβοξυλικών οξέων και των εστέρων στα 2,1 – 3,0 ppm
- (β) στα πρωτόνια του COO-H στα καρβοξυλικά οξέα στα 10,0 – 12,0 ppm
- (γ) στα πρωτόνια του H-C-O του εστέρα στα 3,3 – 4,3 ppm

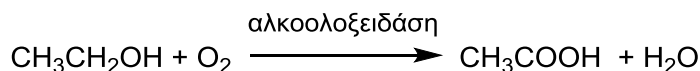
7.11 ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ

Το οξικό οξύ, CH_3COOH , είναι υγρό άχρωμο με διαπεραστική οσμή, ευδιάλυτο στο νερό, στην αιθανόλη, στον αιθέρα, καθώς και σε άλλους οργανικούς διαλύτες.

Στερεοποιείται στους $16,6\text{ }^\circ\text{C}$ σε μορφή κρυστάλλων που μοιάζουν με πάγο, για αυτό χαρακτηρίζεται ως «παγόμορφο». Το ξίδι είναι αραιό διάλυμα οξικού οξέος και προκύπτει από ειδική ζύμωση της αιθανόλης (οξική ζύμωση).

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ενζυματική οξειδωση της αιθανόλης, που περιέχεται σε αλκοολούχα ποτά χαμηλής περιεκτικότητας σε οινόπνευμα, όπως το κρασί.

Η οξειδωση γίνεται από το οξυγόνο του αέρα (αερόβια οξειδωση) με την βοήθεια του ενζύμου αλκοολοξειδάση. Το ένζυμο αυτό εκκρίνεται από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στον αέρα, καθώς επίσης και σε παλιό ξίδι. Η απαιτούμενη θερμοκρασία για να επιτευχθεί η οξική ζύμωση κυμαίνεται μεταξύ $20\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$.



Η περιεκτικότητα του ξιδιού σε οξικό οξύ εκφράζεται σε βαθμούς, που δηλώνουν την εκατοστιαία κατ' όγκο (% κ.ό.) συγκέντρωση σε οξικό οξύ. Συνήθως το ξίδι που παρασκευάζεται από κρασί είναι $5\text{-}6^\circ$ (βαθμών).

Το καθαρό οξικό οξύ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χρωμάτων, φαρμάκων, αρωμάτων, πλαστικών, για την παρασκευή ακετόνης, οξικής κυτταρίνης, οξικού αιθυλεστέρα κ.α.

7.12 ΥΔΡΟΞΥΟΞΕΑ

Υδροξυοξέα ονομάζονται τα οξέα που περιέχουν στο μόριό τους ένα ή περισσότερα υδροξύλια, σε υποκατάσταση ατόμων υδρογόνου.

Πολλά υδροξυοξέα συναντώνται στη φύση, είτε ελεύθερα είτε ως άλατα.

Μερικά από τα σημαντικότερα υδροξυοξέα είναι το γαλακτικό οξύ, που περιέχεται στο ξινό γάλα, καθώς και το τρυγικό, το κιτρικό και το μηλικό οξύ, που περιέχονται σε διάφορα φρούτα.

7.12.1 Γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπανικό οξύ ή α-υδροξυπροπανικό οξύ)



Το γαλακτικό οξύ είναι ο τυπικός εκπρόσωπος των υδροξυοξέων.

Σχηματίζεται κατά τη ζύμωση του γαλακτοσακχάρου (λακτόζη), για αυτό περιέχεται στο ξινισμένο γάλα και στο γιαούρτι.

Περιέχεται επίσης στους μυϊκούς ιστούς, όπου σχηματίζεται κατά τη ζύμωση της γλυκόζης, η οποία προέρχεται από τη διάσπαση του γλυκογόνου. Η ποσότητα του γαλακτικού οξέος αυξάνεται όσο εντονότερα εργάζονται οι μύς και είναι αυτό που προκαλεί το αίσθημα της κόπωσης. Κατά τη διάρκεια της ανάπαυσης, ένα μέρος του γαλακτικού οξέος καίγεται προς διοξείδιο του άνθρακα, ενώ το υπόλοιπο επανασχηματίζει γλυκογόνο.

Στη βιομηχανία, το γαλακτικό οξύ παράγεται με τη γαλακτική ζύμωση της γλυκόζης.

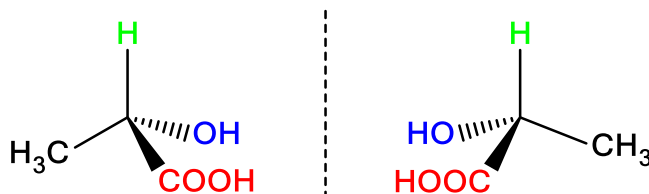
Το γαλακτικό οξύ αναπληρώνει συχνά το τρυγικό και το κιτρικό οξύ στα αναψυκτικά.

7.12.1.1 Φυσικές ιδιότητες

Το γαλακτικό οξύ είναι άχρωμο υγρό, που στερεοποιείται στους 18 °C. Είναι ευδιάλυτο στο νερό και στην αιθανόλη.

7.12.1.2 Οπτική ισομέρεια

Το γαλακτικό οξύ, λόγω του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα που περιέχει, δηλαδή ατόμου άνθρακα με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, εμφανίζει οπτική ισομέρεια.



Το γαλακτικό οξύ που υπάρχει στο γιαούρτι, βρίσκεται στη μορφή του ρακεμικού μίγματος, ενώ στους μύς στη μορφή του δεξιόστροφου αντίποδα. Ο αριστερόστροφος αντίποδας δεν υπάρχει στη φύση.

Το γαλακτικό οξύ που παρασκευάζεται με συνθετικές μεθόδους είναι οπτικώς ανενεργό, διότι αποτελεί ισομοριακό μίγμα των δύο αντιπόδων (ρακεμικό μίγμα).

Τα φάρμακα που προέρχονται από φυσικές πηγές, έχουν συνήθως ασύμμετρα άτομα άνθρακα και συναντώνται ως επί το πλείστον στη μορφή του ενός μόνο αντίποδα. Ο άλλος αντίποδας συνήθως δεν εμφανίζει βιολογική δράση.

Για παράδειγμα, η ουσία πενικιλίνη V, που απομονώνεται από τον μύκητα *Penicillium*, έχει αντιβιοτική δράση. Το εναντιομερές της, που δεν υπάρχει στη φύση, άλλα μπορεί να παρασκευαστεί εργαστηριακά, είναι βιολογικά ανενεργό.

Κατά τη συνθετική παρασκευή φαρμάκων που έχουν ασύμμετρα άτομα άνθρακα, σχηματίζεται το ρακεμικό μίγμα των δύο αντιπόδων.

Εν τούτοις, το εναντιομερές που δεν είναι βιολογικά ενεργό, είναι προτιμότερο να μη συμμετέχει στα φαρμακευτικά παρασκευάσματα, διότι πιθανό να αναστέλλει τη δράση του ενεργού εναντιομερούς ή να προκαλεί ανεπιθύμητες παρενέργειες.

Είναι γνωστή η περίπτωση του φαρμάκου θαλιδομίδη, που χορηγήθηκε σε εγκύους για την πρωινή ναυτία τη δεκαετία του 60. Το ένα από τα δύο εναντιομερή της ουσίας αυτής αποδείχτηκε ότι προκαλούσε τερατογενέσεις.

Για να παρακάμψουν αυτό το πρόβλημα οι φαρμακευτικές εταιρείες, έχουν αρχίσει να επινοούν μεθόδους «ασύμμετρης σύνθεσης», με την οποία μπορούν να παρασκευάσουν το ένα μόνο εναντιομερές.

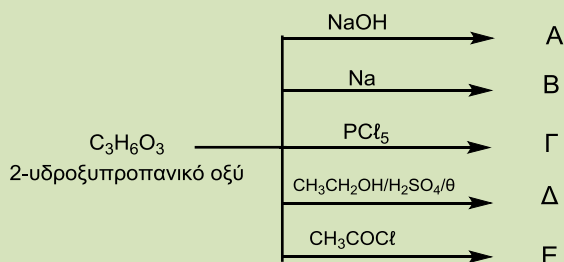
7.12.1.3 Χημικές ιδιότητες

Το γαλακτικό οξύ παρουσιάζει γενικά τις ιδιότητες των μονοκαρβοξυλικών οξέων και των δευτεροταγών αλκοολών.

Ως οξύ είναι ισχυρότερο από το προπανικό, λόγω του επίδρασης του υδροξυλίου ως δότης ηλεκτρονίων.

Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να δείξετε διαγραμματικά τρόπο παρασκευής του γαλακτικού οξέος
(α) από την αιθανόλη
(β) από το προπανικό οξύ
2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους δύο ισομερών ενώσεων με μοριακό τύπο $C_4H_8O_3$, που έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες:
 - I. Διασπών τα ανθρακικά άλατα.
 - II. Εστεροποιούνται με οξικό οξύ στην παρουσία πυκνού θειικού οξέος.
 - III. Η κάθε ένωση υπάρχει σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές.
3. (α) Να γράψετε τις στερεοϊσομερείς μορφές της ένωσης 2-χλωροπροπανικό οξύ
(β) Να αναφέρετε σε τι διαφέρουν οι οπτικοί αντίποδες μεταξύ τους.
(γ) Να γράψετε τι ορίζεται ως ρακεμικό μίγμα.
4. (α) Να συγκρίνετε την ισχύ του γαλακτικού οξέος και του προπανικού οξέος.
(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
5. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα χημικών μετατροπών του 2-υδροξυπροπανικού οξέος:

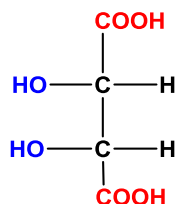


- (α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων 2-υδροξυπροπανικό οξύ, A, B, Γ, Δ, E.
(β) Στον μοριακό τύπο E αντιστοιχούν δύο εναντιομερείς ενώσεις.

Να γράψετε τους στερεοχημικούς τύπους των ενώσεων αυτών.

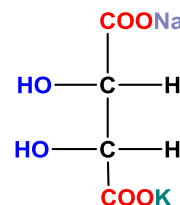
7.12.2 Τρυγικό οξύ (2,3-διυδροξυβουτανοδικό οξύ)

Το τρυγικό οξύ είναι λευκή κρυσταλλική ουσία ευδιάλυτη στο νερό. Πρόκειται για ένα σχετικά ασθενές διπρωτικό οργανικό οξύ, που βρίσκεται σε πολλά φυτά και καρπούς και κυρίως στα σταφύλια.



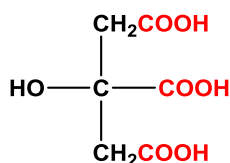
Το τρυγικό οξύ, καθώς και τα άλατά του με κάλιο και ασβέστιο, περιέχονται στην τρυγία και στη βινάσσα, που είναι τα υπολείμματα της αλκοολικής ζύμωσης.

Το τρυγικό καλιονάτριο χρησιμοποιείται στην παρασκευή του φελίγγειου υγρού.



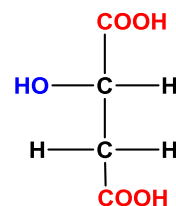
7.12.3 Κιτρικό οξύ

Το κιτρικό οξύ είναι άχρωμη κρυσταλλική ουσία και περιέχεται στα εσπεριδοειδή και κυρίως στα λεμόνια.



7.12.4 Μηλικό οξύ (2-υδροξυβουτανοδικό οξύ)

Το μηλικό οξύ είναι κρυσταλλική ουσία, ευδιάλυτη στο νερό. Χρησιμοποιείται στα τρόφιμα ως μέσο οξίνισης και αρωματισμού και ως σταθεροποιητικό χρώματος στους χυμούς μήλου και γκρέιπφρουτ.



7.13 ΣΑΠΟΥΝΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ

7.13.1 Σαπούνια

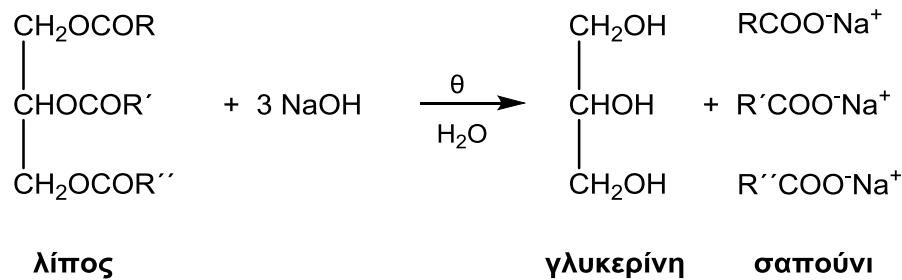
Τα σαπούνια είναι γνωστά από τα αρχαία χρόνια. Υπάρχουν γραπτές μαρτυρίες ότι οι Σουμέριοι παρασκεύαζαν σαπούνι το 2500 π.Χ. με θέρμανση λαδιών με ανθρακικό κάλιο.

Η λέξη «σαπούνι» προέρχεται από την πόλη Σαβόνα της Ιταλίας, η οποία υπήρξε το πρώτο κέντρο σαπωνοποιίας στην Ευρώπη.

Οι τριεστέρες της γλυκερίνης με τα ανώτερα λιπαρά οξέα ονομάζονται γλυκερίδια (τριγλυκερίδια).

Τα σαπούνια είναι τα άλατα με νάτριο ή κάλιο των ανώτερων μονακαρβοξυλικών (λιπαρών) οξέων και κυρίως των κορεσμένων οξέων παλμιτικό $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ και στεατικό, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ και του ακόρεστου ελαϊκού οξέος, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Τα άλατα νατρίου είναι γνωστά ως σκληρά σαπούνια, ενώ τα άλατα καλίου είναι τα μαλακά σαπούνια. Τα σκληρά σαπούνια παρασκευάζονται από τα λίπη και τα λάδια με αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση). Οι λιπαρές ουσίες θερμαίνονται με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή ανθρακικού νατρίου, οπότε διασπώνται σε γλυκερίνη και άλατα των οξέων με νάτριο, που αποτελούν τα σαπούνια.



Το σαπούνι που σχηματίζεται, είναι πιο ελαφρύ από τις άλλες ουσίες και συγκεντρώνεται στην επιφάνεια του μίγματος της αντίδρασης. Για τον πληρέστερο διαχωρισμό του σαπουνιού, προστίθεται πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, οπότε η διαλυτότητά του στο νερό ελαττώνεται λόγω επίδρασης κοινού ιόντος (Na^+). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εξαλάτωση.

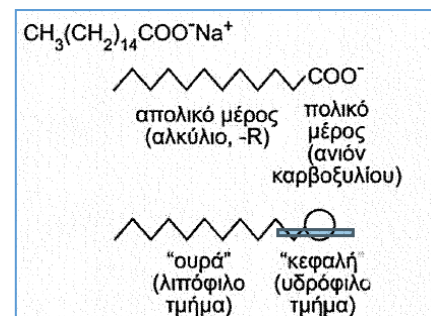
7.13.1.1 Απορρυπαντική δράση των σαπουνιών

Τα σαπούνια έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν ρύπους, οι οποίοι δεν διαλύονται στο νερό. Αυτό οφείλεται στη δομή του μορίου τους, η οποία τους προσδίδει δύο σημαντικές ιδιότητες:

- Ελαττώνουν την επιφανειακή τάση του νερού
- Βοηθούν στον σχηματισμό γαλακτώματος μεταξύ του νερού και του λιπαρού ρύπου.

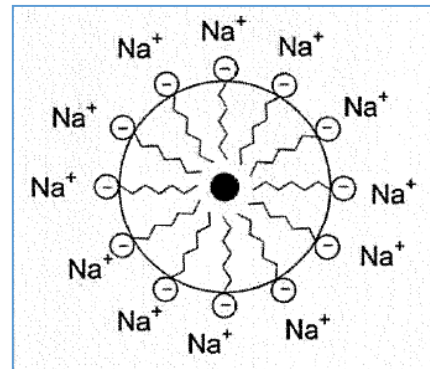
Το μόριο του σαπουνιού αποτελείται από δύο μέρη:

- Το υδρόφιλο μέρος ($-\text{COO}^-$), που διαλύεται στο νερό, αλλά όχι στο λίπος (λιπόφοβο)
- Το λιπόφιλο, R, που διαλύεται στο λίπος αλλά όχι στο νερό (υδρόφοβο).



Κατά την απομάκρυνση των λιπαρών λεκέδων, το λιπόφιλο μέρος του σαπουνιού κατευθύνεται προς το λίπος, ενώ το υδρόφιλο προς το νερό. Το λιπόφιλο μέρος βυθίζεται στον ρύτιο, ενώ το υδρόφιλο έλκεται από τα μόρια του νερού.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον κατατεμαχισμό του ρύτιου σε μικροσκοπικές σταγόνες λίπους, οι οποίες γαλακτωματοποιούνται με το νερό και απομακρύνονται με τη ροή του νερού.



7.13.1.2 Μειονεκτήματα των σαπουνιών

(α) Η απορρυπαντική δράση των σαπουνιών μειώνεται στο σκληρό νερό, διότι σ' αυτό περιέχονται αυξημένες ποσότητες κατιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, που σχηματίζουν με το σαπούνι δυσδιάλυτα άλατα $(RCOO)_2Ca$ και $(RCOO)_2Mg$.

(β) Τα σαπούνια σχηματίζουν βασικά υδατικά διαλύματα ($pH > 7$), αφού, ως άλατα που προέρχονται από ασθενή οξέα και ισχυρές βάσεις, υδρολύονται και ελευθερώνουν ανιόντα υδροξυλίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα σαπούνια να είναι ακατάλληλα για το πλύσιμο ευαίσθητων υφασμάτων, όπως τα μάλλινα και τα μεταξωτά. Επίσης, λόγω του υψηλού pH ερεθίζουν και ξηραίνουν το ανθρώπινο δέρμα, το οποίο προστατεύεται από ένα φυσικό «όξινο στρώμα» με τιμή $pH = 5,5$.

(γ) Τα σαπούνια δεν έχουν απορρυπαντική δράση σε όξινο περιβάλλον, διότι μετατρέπονται στα αντίστοιχα καρβοξυλικά οξέα.

(δ) Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των σαπουνιών, φυτικές ή ζωικές λιπαρές ύλες, είναι ακριβές και μπορούν με κατάλληλα επεξεργασία να χρησιμοποιηθούν ως τρόφιμα.

7.13.2 Συνθετικά απορρυπαντικά

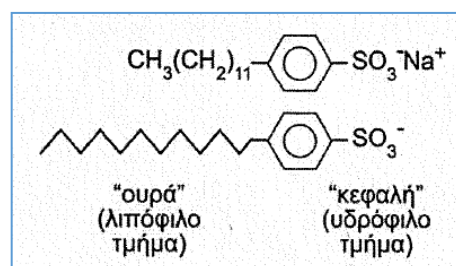
Τα συνθετικά απορρυπαντικά, είναι προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας και δεν παρουσιάζουν τα μειονεκτήματα των σαπουνιών.

Στο εμπόριο υπάρχει σήμερα πολύ μεγάλη ποικιλία συνθετικών ουσιών με απορρυπαντική δράση.

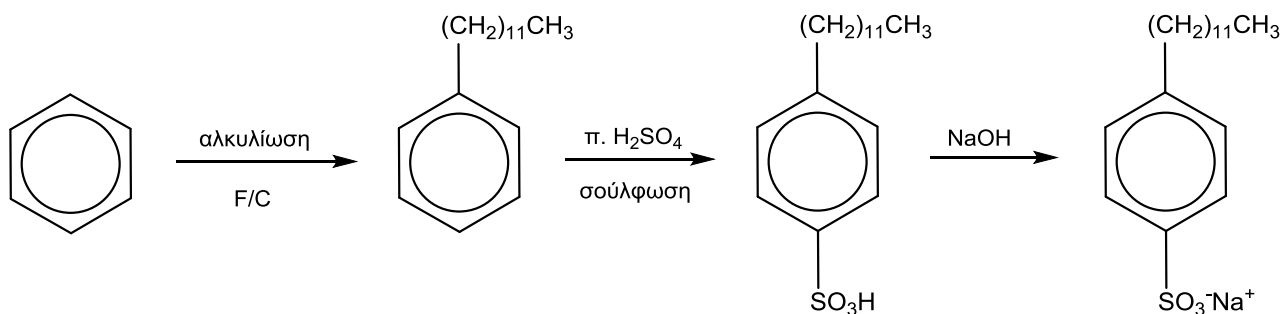
Δύο σημαντικές κατηγορίες είναι οι ακόλουθες:

(α) Άλατα των αλκυλοβενζοσουλφονικών οξέων.

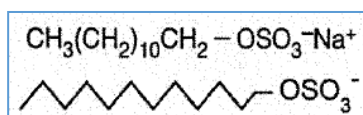
Τα άλατα των αλκυλοβενζοσουλφονικών οξέων είναι και τα πρώτα που αντικατέστησαν τα σαπούνια.



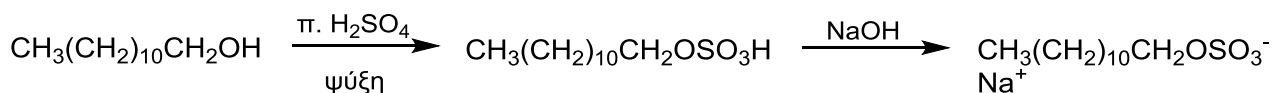
Τα άλατα των αλκυλοβενζοσουλφονικών οξέων παρασκευάζονται σύμφωνα με την πιο κάτω διαγραμματική διαδικασία:



(β) Άλατα των όξινων θειικών αλκυλεστέρων με 10-12 άτομα άνθρακα.



Τα άλατα των όξινων θειικών αλκυλεστέρων παρασκευάζονται σύμφωνα με την πιο κάτω διαγραμματική διαδικασία:



7.13.2.1 Απορρυπαντική δράση των συνθετικών απορρυπαντικών

Η απορρυπαντική δράση των συνθετικών απορρυπαντικών βασίζεται, όπως και στα σαπούνια, στην παρουσία πολικού και απολικού τμήματος στο μόριό τους.

Παλαιότερα η χρήση των συνθετικών απορρυπαντικών προκάλούσε σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης των επιφανειακών νερών, λόγω του ότι δεν ήταν βιοαποικοδομήσιμα. Αυτό οφειλόταν κυρίως στην παρουσία διακλαδώσεων στο απολικό (υδρογονανθρακικό) τους τμήμα.

Σήμερα έχει επιτευχθεί η σύνθεση βιοαποικοδομήσιμων απορρυπαντικών, με ευθείες ανθρακοαλυσίδες, οι οποίες, όπως έχει αποδειχθεί, είναι πιο «εύγευστες» για τα βακτήρια, από ό,τι οι διακλαδισμένες.

Βιοαποικοδόμηση είναι η διάσπαση σύνθετων ουσιών σε απλούστερες, με την επίδραση μικροοργανισμών.

Η απόρριψη μη βιοαποικοδομήσιμων απορρυπαντικών προκαλεί τον αφρό στα ποτάμια.

ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

1. Ποσότητα 50 mL ενός υδατικού διαλύματος, που περιέχει, 0,44 g ενός άκυκλου κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος, απαιτεί για την εξουδετέρωσή του 10 mL διαλύματος NaOH 0,5 M.

Να υπολογίσετε:

(α) τον μοριακό τύπο του οξέος.

(β) την τιμή του pH του διαλύματος του οξέος, στους 25 °C. Δίνεται $K_{ox} = 1,51 \times 10^{-5}$, στους 25 °C.

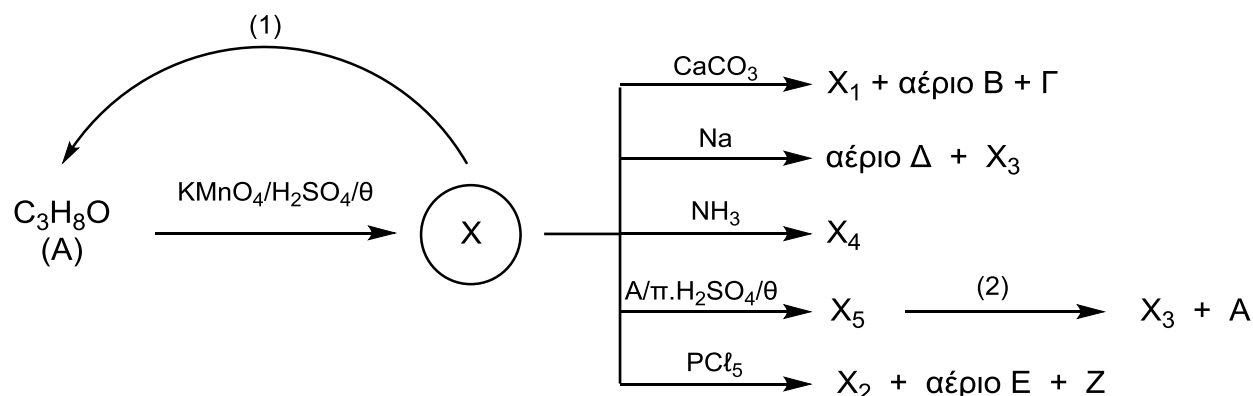
2. Ποσότητα ενός κορεσμένου δικαρβοξυλικού οξέος εξουδετερώνεται πλήρως με 200 mL διαλύματος NaOH 0,75 M. Μετά την εξάτμιση του διαλύματος που προκύπτει, το άλας βρέθηκε ότι έχει μάζα 12,15 g. Δίνεται η πληροφορία ότι στο μόριο του οξέος δεν υπάρχει διακλάδωση.

(α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του οξέος.

(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του οξέος.

(γ) Να δείξετε τη διαγραμματική πορεία παρασκευής του οξέος, ξεκινώντας από την αιθανόλη.

3. Στο πιο κάτω διάγραμμα μετατροπών σκιαγραφούνται οι χημικές ιδιότητες, τόσο του καρβοξυλικού οξέος X, όσο και μερικών ενώσεών του.



(α) Να γράψετε (i) τους συντακτικούς τύπους και (ii) τα ονόματα των ενώσεων

A, B, Γ, Δ, E, Z, X, $X_1 - X_5$.

(β) Να καθορίσετε τα αντιδραστήρια/συνθήκες για τις μετατροπές 1 και 2.

4. Δίνονται τα ακόλουθα καρβοξυλικά οξέα A έως Δ:

A. CH_3COOH , **B.** $HCOOH$, **Γ.** CH_3CH_2COOH , **Δ.** $HOOC-COOH$

(α) (i) Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων A, B και Γ και να δηλώσετε ποιο από τα οξέα αυτά είναι το ασθενέστερο.

(ii) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

(β) Έχετε στη διάθεσή σας υδατικά διαλύματα των οξέων B και Γ. Να εισηγηθείτε πειραματικό τρόπο διάκρισής τους. Στην απάντησή σας να αναφέρετε το αντιδραστήριο που θα χρησιμοποιήσετε, την παρατήρηση βάση της οποίας θα γίνει η διάκριση και να γράψετε τη σχετική χημική αντίδραση που πραγματοποιείται.

(γ) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης του οξέος Δ με τον πενταχλωριούχο φωσφόρο.

5. Δείγμα ενός λευκού κρασιού, όγκου 25 mL ογκομετρήθηκε με διάλυμα NaOH 0,054 M στην παρουσία δείκτη φαινολφθαλεΐνης, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς του σε τρυγικό οξύ (2,3-διυδροξυβουτανοδικό οξύ). Για την πλήρη εξουδετέρωση του οξέος καταναλώθηκαν 28,5 mL διαλύματος της βάσης.

Να υπολογίσετε την ποσότητα, σε γραμμάρια, του τρυγικού οξέος που περιέχεται σε 100 mL του κρασιού.

6. Σε ένα μαθητή δόθηκε δείγμα άχρωμου ξιδιού και του ζητήθηκε να υπολογίσει την % κ.ό. περιεκτικότητά του σε αιθανικό οξύ.

Ο μαθητής ακολούθησε την πιο κάτω διαδικασία:

- I. Πήρε 10 mL ξιδιού και το αραιώσε με νερό μέχρι όγκου 100 mL.
- II. Έκανε τρεις ογκομετρήσεις ακριβείας με διάλυμα NaOH 0,1 M, χρησιμοποιώντας κάθε φορά ποσότητα 10 mL αραιωμένου ξιδιού. Ο ισοδύναμος όγκος των τριών μετρήσεων που έκανε ήταν: 11,8 mL, 11,5 mL και 11,6 mL, αντίστοιχα.

Αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

- (α) Να υπολογίσετε την % κ.ό. περιεκτικότητα του ξιδιού σε αιθανικό οξύ
- (β) Να αναφέρετε όλα τα όργανα που χρησιμοποίησε ο μαθητής για να πραγματοποιήσει την πιο πάνω πειραματική διαδικασία.
- (γ) Για την αναγνώριση του τελικού σημείου της ογκομέτρησης χρησιμοποιήθηκε ένας από τους πιο κάτω δείκτες.

Δείκτης	Ζώνη εκτροπής	Χρώμα δείκτη		
		pH < ζώνη εκτροπής	Ζώνη εκτροπής	pH > ζώνη εκτροπής
A	0,8 – 1,3	κόκκινο	πορτοκαλί	κίτρινο
B	8,0 – 9,6	κίτρινο	πράσινο	μπλε
Γ	10,1 – 12,0	κίτρινο	πορτοκαλί	κόκκινο

- (i) Από τους πιο πάνω δείκτες, να αναφέρετε τον καταλληλότερο για την αναγνώριση του τελικού σημείου της πιο πάνω ογκομέτρησης.
- (ii) Να δηλώσετε τη χρωματική αλλαγή που θα παρατηρηθεί στο τέρμα της ογκομέτρησης, έχοντας χρησιμοποιήσει τον συγκεκριμένο δείκτη.

7. Για την οξειδωση 50 mL υδατικού διαλύματος μεθανικού οξέος, HCOOH 0,1 M, καταναλώθηκαν 25 mL διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, KMnO₄, οξιτισμένου με θειικό οξύ, H₂SO₄ 2 M.

- (α) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.
- (β) Να υπολογίσετε τη μοριακότητα του διαλύματος του KMnO₄.

8. Δίνεται η δήλωση:

«Υδατικό διάλυμα προπτανικού νατρίου χρωματίζει τη φαινολοφθαλεΐνη φούξια».

(α) Να χαρακτηρίσετε την πιο πάνω δήλωση ως ορθή ή λανθασμένη.

(β) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στη θεωρία Brønsted-Lowry.

9. Δίνονται τα πιο κάτω ζεύγη ενώσεων, (I) και (II).

(I) CH_3COOH και $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ (διαλύματα)

(II) CH_3COOH και $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$

(α) Να προτείνετε ένα αντιδραστήριο, διαφορετικό σε κάθε περίπτωση, για να διακρίνετε τις ενώσεις από κάθε ζεύγος.

(β) Να γράψετε:

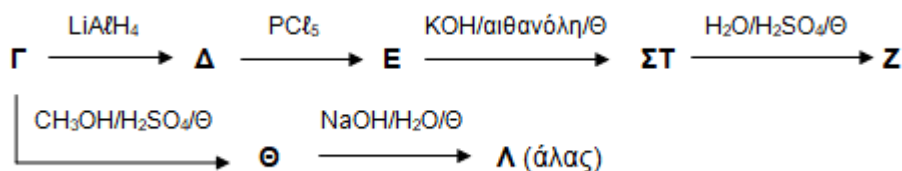
(i) τις παρατηρήσεις, για κάθε ζεύγος ξεχωριστά,

(ii) τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.

10. Ο υδρογονάνθρακας A, C_7H_{14} , κατά την οξείδωσή του με οξιτισμένο διάλυμα KMnO_4 , δίνει μίγμα δύο καρβοξυλικών οξέων, B και Γ. Το οξύ Γ εμφανίζει οπτική ισομέρεια.

(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα των ενώσεων A, B, και Γ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

(β) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Δ, Ε, ΣΤ, Ζ, Θ, Λ, στο πιο κάτω διάγραμμα μετατροπών του οξέος Γ.



(γ) Να δείξετε διαγραμματικά, πως το οξύ B μπορεί να παρασκευαστεί από το ακετυλένιο.

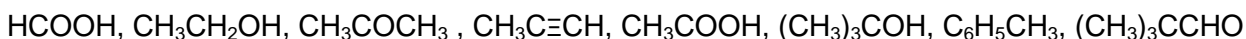
(δ) Να γράψετε τρεις αντιδράσεις παρασκευής του οξέος B στο εργαστήριο, από αλκόλη, νιτρίλιο και εστέρα.

11. Τρεις ισομερείς ενώσεις, Α, Β, και Γ, έχουν μοριακό τύπο $C_3H_6O_2$. Στον πίνακα που ακολουθεί, δίνονται τα σημεία ζέσεως των ενώσεων αυτών.

Οργανική Ένωση	Α	Β	Γ
σημείο ζέσεως	57 °C	141 °C	54 °C

- (α) Οι δύο από τις ενώσεις αυτές ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά. Ποιες είναι αυτές;
- (β) Μια από τις τρεις ενώσεις διαλύεται εύκολα τόσο στο νερό, αντιδρά με διαλύματα NaOH και Na_2CO_3 . Από το τελευταίο ελευθερώνεται αέριο που θολώνει το διαυγές ασβεστόνερο. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης.
- (γ) Οι υπόλοιπες δύο ενώσεις αντιδρούν με θερμό υδατικό διάλυμα NaOH, δίνοντας δύο διαφορετικά προϊόντα. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των δύο αυτών ενώσεων.
- (δ) Πώς δικαιολογείται το τόσο ψηλό σημείο ζέσεως της ένωσης Β;
- (ε) Να γράψετε τον πιθανό συντακτικό τύπο της ένωσης Δ, ισομερούς με τις ενώσεις Α, Β και Γ, η οποία ανήκει σε διαφορετική ομόλογη σειρά από τις τρεις ενώσεις.
- (στ) Να προτείνετε χημικές δοκιμές για την επιβεβαίωση της παρουσίας των χαρακτηριστικών ομάδων στις ενώσεις Α, Β και Γ. Να δηλώσετε τα αντιδραστήρια/συνθήκες που θα χρησιμοποιήσετε και τις παρατηρήσεις σας.

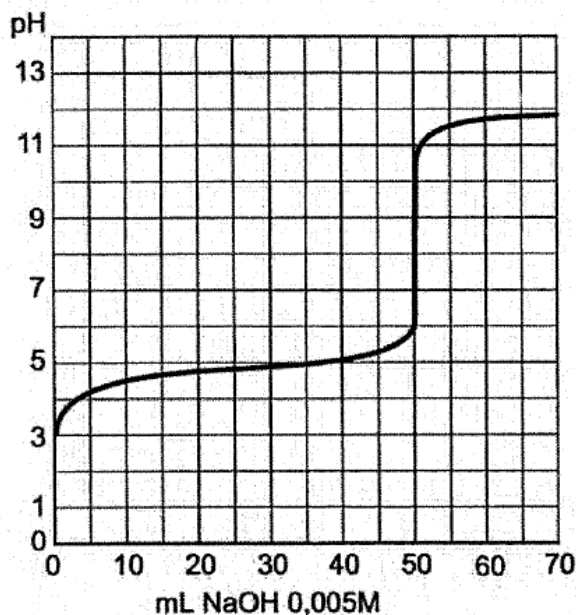
12. Δίνονται οι ακόλουθες οργανικές ενώσεις:



Από τις πιο πάνω ενώσεις, να επιλέξετε αυτήν που ανταποκρίνεται σε καθένα από τα γράμματα Α, Β, Γ και Δ, με βάση τις πληροφορίες που δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Αντιδραστήριο	Α	Β	Γ	Δ
$KMnO_4/H_2SO_4$	αντιδρά	δεν αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά
Br_2/CCl_4	αντιδρά	δεν αντιδρά	δεν αντιδρά	δεν αντιδρά
$AgNO_3/NH_3$	αντιδρά	δεν αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά
$NaHCO_3$	δεν αντιδρά	αντιδρά	δεν αντιδρά	αντιδρά
$NaOH$	δεν αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά

13. Δίνεται η καμπύλη εξουδετέρωσης 50 mL διαλύματος μεθανικού οξέος, με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,005 M, στους θ °C.



- (α) Χρησιμοποιώντας δεδομένα από την καμπύλη εξουδετέρωσης:
- (i) Να γράψετε την αρχική τιμή pH του διαλύματος του μεθανικού οξέος.
 - (ii) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου του.
 - (iii) Να γράψετε τον ισοδύναμο όγκο.
 - (iv) Να υπολογίσετε τη μοριακότητα του διαλύματος του μεθανικού οξέος.
- (β) (i) Να γράψετε την αντίδραση ιοντισμού του μεθανικού οξέος.
- (ii) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού του μεθανικού οξέος, στους θ °C.
- (γ) (i) Να δηλώσετε, στο σημείο ισοδυναμίας, εάν η τιμή pH του διαλύματος θα είναι ίση με 7, μικρότερη του 7 ή μεγαλύτερη του 7.
- (ii) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.
- (δ) (i) Να γράψετε ποιος/οι από τους πιο κάτω δείκτες μπορεί/ούν να χρησιμοποιηθούν για αυτή την ογκομέτρηση.
- (ii) Να δικαιολογήσετε την επιλογή σας.

Δείκτης	Ζώνη εκτροπής
Μ.Ο.	3,1 – 4,4
Κ.Β.Θ.	6,0 – 7,6
Φ.Φ.	8,2 – 10,0

- (ε) Τα υδατικά διαλύματα του μεθανικού οξέος μπορούν να ογκομετρηθούν και με τη βοήθεια υδατικού διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, στην παρουσία θειικού οξέος.
- (i) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης οξειδοαναγωγής.
 - (ii) Να υπολογίσετε τον όγκο του διαλύματος KMnO_4 0,01 M, ο οποίος απαιτείται για την οξειδωση 50 mL του πιο πάνω διαλύματος του μεθανικού οξέος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- M. Νικολάου, Χρ. Βαλανίδου (2001), Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας Γ' Λυκείου-Σ2 και Ενιαίου Λυκείου, Υπηρεσία Ανάπτυξης Προγραμμάτων, Λευκωσία.
- Ε. Παπαχριστοδούλου, Β. Λοιζου, Γ. Παπαχρυσσοστόμου, Κ. Κουμίδης (1995), Οργανική Χημεία, Γ' Λυκείου (Σ2α), Υπηρεσία Ανάπτυξης Προγραμμάτων, Λευκωσία.
- John McMurry (1998), Οργανική Χημεία. Τόμος I, II, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- G. Hill, J. Holman, J.Lazonby, J.Raffan, D.Waddington (1995), Chemistry, The Salters Approach, Heinemann Education.
- C. Johnson (1987), Chemistry for GCSE, Heinemann Education Books.
- B. McDuell (1994), Examining GCSE Chemistry Huctchinson, London, Melbourne, Auckland, Johannesburg.
- A. & P. Fullick (1994), Chemistry, Heinemann Advanced Science.
- Hill., J. Holman (1989), Chemistry in Context, Nelson, Third Edition.
- R. Chang (1994), Chemistry, McGraw – Hill, Inc. N.Y.
- J. D. Herron et als (1993), Heath Chemistry, D. C. Heath and Co. Lexington USA.
- W. Aanann et al (1994), Elemente Chemie I, Ernst Klett, Schuibuchverlag, Stuttgart –Germany.
- W. Aanann et al (1994), Elemente Chemie I, Ernst Klett, Schuibuchverlag, Stuttgart –Germany.
- T. W. Graham Solomons (1997), Organic chemistry, John Willey & Sons, Inc. USA.
- R. O. C. Norman O. J. Waddington (1978), Modern Organic Chemistry, Mills & Boon Ltd, London.
- E. N. Ramsden (1994), A-Level Chemistry, Stanley Thornes (Publishers) Ltd. England.
- Lister & Renshaw (1994), Understanding Chemistry, Stanley Thornes (Publishers) Ltd, England.
- Mathews (1992), Advanced Chemistry – Organic and Inorganic, Cambridge.
- Mathews (1992), Advanced Chemistry – Physical and Industrial, Cambridge.
- Morrison & Boyd, 4^η έκδοση (Τόμος Α', Β' & Γ')
- Γενική Χημεία (2002), Ebbing Darrell D., Gammon Steven D., Εκδόσεις Τραυλός
- Οργανική Χημεία για τις Επιστήμες της Ζωής (2015), David Klein, Εκδόσεις Utopia

<http://encarta.msn.com/find/concise.asp?ti=761555199&sid=11#s11>

<http://gened.emc.maricopa.edu/bio/bio181/BIOBK/BioBookCHEM2.html>

www.chemhelper.com/

www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/

www.ch.ic.ac.uk/local/organic/mod/mo_0.html

www.organicworldwide.net/

www.molecularuniverse.com/index.html

www.chemmybear.com/

<https://el.wikipedia.org/wiki/>

http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2672/Chimeia_G-Lykeiou-ThSp_html-empl/index5_6.html

Πανεπιστήμιο Πατρών (Ανοικτά ακαδημαϊκά μαθήματα)


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Περιοδικός Πίνακας

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

I _A	2																	VIII _A
1	He																	4
1	H																	10
3	Li	II _A														VII _A	9	
7	Be	4														F	19	
11	B	9														Ne	20	
11	Na	12														17	18	
23	Mg	24														Cl	Ar	
19	K	20														35,5	40	
39	Ca	40														32	36	
37	Sc	38	39														34	35
85,5	Y	88	89														79	80
55	Zr	56	57-71														84	85
133	Nb	137	La														53	54
87	Mo	91	Ba														I	Xe
[223]	Tc	93	Hf														127	131
	Ru	96	Ta														128	131
	Rh	101	W														85	86
	Pd	103	Re														At	Rn
	Ni	105,4	Os														[210]	[222]
	Cu	108	Ir														[209]	[222]
	Zn	112	Pt														209	[222]
	Ga	115	Au														116	117
	Ge	119	Hg														116	117
	As	122	Tl														[293]	[294]
	Se	128	Pb														[289]	[294]
	Br	131	Bi														[289]	[294]
	Kr	136	Po														[289]	[294]
	Rb	137	At														[289]	[294]
	Sr	138	Rn														[289]	[294]
	Y	139	Fr														[289]	[294]
	Zr	140	Ra														[289]	[294]
	Nb	141	Ac														[289]	[294]
	Mo	142	Th														[289]	[294]
	Tc	143	Pa														[289]	[294]
	Ru	144	U														[289]	[294]
	Rh	145	Np														[289]	[294]
	Pd	146	Pu														[289]	[294]
	Ag	147	Am														[289]	[294]
	Cd	148	Cm														[289]	[294]
	In	149	Bk														[289]	[294]
	Sn	150	Cf														[289]	[294]
	Sb	151	Es														[289]	[294]
	Te	152	Fm														[289]	[294]
	I	153	Md														[289]	[294]
	Xe	154	No														[289]	[294]
	Kr	155	Lr														[289]	[294]
	Br	156	[257]														[289]	[294]
	Se	157	[258]														[289]	[294]
	As	158	[259]														[289]	[294]
	Ge	159	[260]														[289]	[294]
	Ga	160	[261]														[289]	[294]
	Zn	161	[262]														[289]	[294]
	Cu	162	[263]														[289]	[294]
	Ni	163	[264]														[289]	[294]
	Co	164	[265]														[289]	[294]
	Fe	165	[266]														[289]	[294]
	Mn	166	[267]														[289]	[294]
	Cr	167	[268]														[289]	[294]
	V	168	[269]														[289]	[294]
	Ti	169	[270]														[289]	[294]
	Sc	170	[271]														[289]	[294]
	Ca	171	[272]														[289]	[294]
	K	172	[273]														[289]	[294]
	Rb	173	[274]														[289]	[294]
	Sr	174	[275]														[289]	[294]
	Y	175	[276]														[289]	[294]
	Zr	176	[277]														[289]	[294]
	Nb	177	[278]														[289]	[294]
	Mo	178	[279]														[289]	[294]
	Tc	179	[280]														[289]	[294]
	Ru	180	[281]														[289]	[294]
	Rh	181	[282]														[289]	[294]
	Pd	182	[283]														[289]	[294]
	Ag	183	[284]														[289]	[294]
	Cd	184	[285]														[289]	[294]
	In	185	[286]														[289]	[294]
	Sn	186	[287]														[289]	[294]
	Sb	187	[288]														[289]	[294]
	Te	188	[289]														[289]	[294]
	I	189	[290]														[289]	[294]
	Xe	190	[291]														[289]	[294]
	Kr	191	[292]														[289]	[294]
	Br	192	[293]														[289]	[294]
	Se	193	[294]														[289]	[294]
	As	194	[295]														[289]	[294]
	Ge	195	[296]														[289]	[294]
	Ga	196	[297]														[289]	[294]
	Zn	197	[298]														[289]	[294]
	Cu	198	[299]														[289]	[294]
	Ni	199	[300]														[289]	[294]
	Co	200	[301]														[289]	[294]
	Fe	201	[302]														[289]	[294]
	Mn	202	[303]														[289]	[294]
	Cr	203	[304]														[289]	[294]
	V	204	[305]														[289]	[294]
	Ti	205	[306]														[289]	[294]
	Sc	206	[307]														[289]	[294]
	Ca	207	[308]														[289]	[294]
	K	208	[309]														[289]	[294]
	Rb	209	[310]														[289]	[294]
	Sr	210	[311]														[289]	[294]
	Y	211	[312]														[289]	[294]
	Zr	212	[313]														[289]	[294]
	Nb	213	[314]														[289]	[294]
	Mo	214	[315]														[289]	[294]
	Tc	215	[316]														[289]	[294]
	Ru	216	[317]														[289]	[294]
	Rh	217	[318]														[289]	[294]
	Pd	218	[319]														[289]	[294]
	Ag	219	[320]														[289]	[294]
	Cd	220	[321]														[289]	[294]
	In	221	[322]														[289]	[294]
	Sn	222	[323]														[289]	[294]
	Sb	223	[324]														[289]	[294]
	Te	224	[325]														[289]	[294]
	I	225	[326]														[289]	[294]
	Xe	226	[327]														[289]	[294]
	Kr	227	[328]														[289]	[294]
	Br	228	[329]														[289]	[294]
	Se	229	[330]														[289]	[294]
	As	230	[331]														[289]	[294]
	Ge	231	[332]														[289]	[294]
	Ga	232	[333]														[289]	[294]
	Zn	233	[334]														[289]	[294]
	Cu	234	[335]														[289]	[294]
	Ni	235	[336]														[289]	[294]
	Co	236	[337]														[289]	[294]
	Fe	23																

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Πίνακας Απορροφήσεων IR

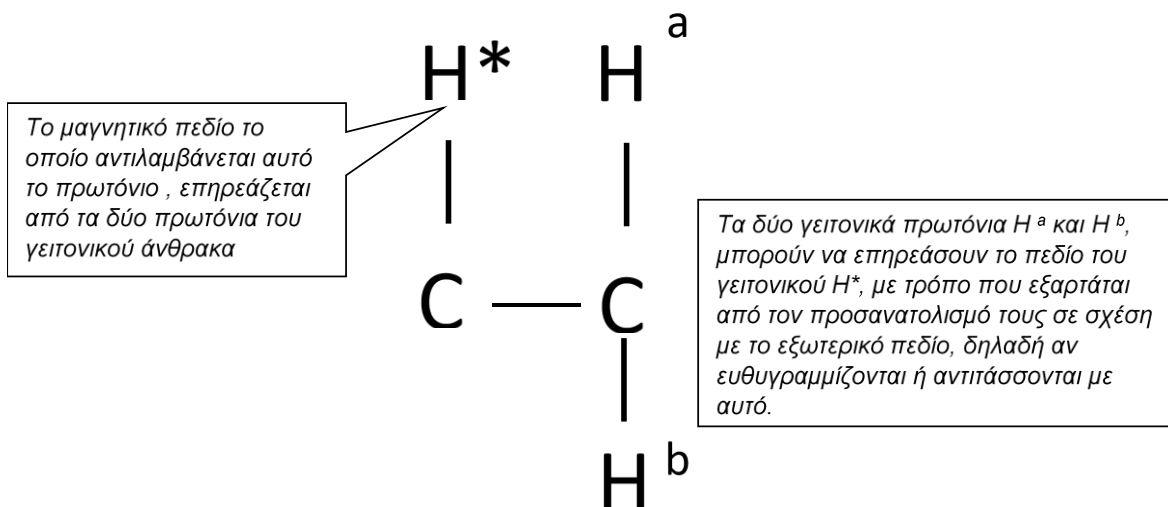
Χαρακτηριστική Ομάδα	Είδος Δόνησης	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Μορφή
ΑΛΚΑΝΙΑ			
-C-H	έκτασης	3000 - 2850	Ισχυρή
-C-H	κάμψης	1480 -1350	μη συγκεκριμένη
-C-C-	έκτασης	1175 -720	Μεσαία
ΑΛΚΕΝΙΑ			
=C-H	έκτασης	3100 - 3010	Μεσαία
=C-H	κάμψης	1000 - 675	Ισχυρή
C=C	έκτασης	1680 - 1620	μη συγκεκριμένη
ΑΛΚΙΝΙΑ			
≡C-H	έκτασης	3300 - 3290	ισχυρή, οξεία
	έκτασης	2260 - 2100	Συνήθως ασθενής μεταβαλλόμενη, απουσιάζει σε συμμετρικά αλκίνια
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)			
C-Cℓ	έκτασης	800 - 600	Ισχυρή
C-Br	έκτασης	600 - 500	Ισχυρή
C- I	έκτασης	500 - 490	Ισχυρή
ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ			
C-H	έκτασης	3100 - 3000	Μεσαία
C=C	έκτασης	1600 - 1400	μεσαία-ασθενής, πολλαπλό σήμα
ΑΛΚΟΟΛΕΣ			
O-H	έκτασης	3600 - 3200	ισχυρή, ευρεία
C-O	έκτασης	1150 - 1050	Ισχυρή
ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ			
C=O	έκτασης	1820 - 1670	Ισχυρή
ΑΛΔΕΪΔΕΣ			
O=C-H	έκτασης	2850 - 2820 & 2750 - 2720	μεσαία, δύο κορυφές
ΝΙΤΡΙΛΙΑ			
CN	έκτασης	2260 - 2210	Μεσαία
ΝΙΤΡΟ-			
N-O	έκτασης	1560 - 1515 & 1385 - 1345	ισχυρή, δύο κορυφές
ΚΑΡΒΟΞΥΛΟΜΑΔΑ			
C=O	έκτασης	1725 - 1700	ισχυρή
O-H	έκτασης	3300 - 2500	ισχυρή, πολύ ευρεία
C-O	έκτασης	1320 - 1210	ισχυρή
ΕΣΤΕΡΕΣ			
C=O	έκτασης	1750 - 1735	ισχυρή
C-O	έκτασης	1300 - 1000	Δύο κορυφές ή περισσότερες

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: Πίνακας Χημικών Μετατοπίσεων (δ) $^1\text{H-NMR}$

Περιβάλλον	Είδος μορίου	δ / ppm
$\text{CH}_3\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
$\text{R-CH}_2\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
R_3CH	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6
HC-X (X: Cl, Br ή I)	Αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)	2,0 – 4,0
H-C-C=O	Καρβονυλομάδα, καρβοξυλομάδα ή εστερομάδα	2,1 – 3,0
H-C-O	Αλκοόλη ή εστέρας	3,3 – 4,3
O-H	Αλκοόλη	0,5 – 5,0
H-C=C	Αλκένιο	4,6 – 5,9
$\text{H-C}\equiv\text{C}$	Αλκίνιο	2,3 – 2,7
H-C=O	Αλδεΐδη	9,0 – 10,0
-COO-H	Καρβοξυλικό οξύ	10,0 – 12,0
Ar-H	Αρωματική ένωση	6,0 – 8,5
Ar-CH_3	Βενζυλικό	2,2 – 3,0

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: Πως προκύπτει ο κανόνας $n+1$.

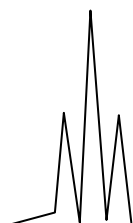
Χρησιμοποιώντας το πιο κάτω τμήμα μορίου, το H^* συγκεκριμένα, είναι το πρωτόνιο υπό μελέτη, ενώ τα H^a και H^b είναι τα μοναδικά γειτονικά πρωτόνια. Το μόριο βρίσκεται κάτω από την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



Η επίδραση δίνεται στον πιο κάτω πίνακα:

a	b	Προσανατολισμός ως προς το εξωτερικό πεδίο	Αριθμός με τον ίδιο προσανατολισμό
↑	↑	2 με αντίθετη φορά	1
↑	↓	1 ίδια φορά- 1 αντίθετη φορά	2
↓	↑	1 ίδια φορά- 1 αντίθετη φορά	
↓	↓	2 με ίδια φορά	1

Το H^* εμφανίζει απλή κορυφή στο φάσμα χαμηλής ανάλυσης λόγω απουσίας σύζευξης των spin. Στο φάσμα υψηλής ανάλυσης η απλή κορυφή θα διαχωριστεί προς πολλαπλή (τριπλή) με σχετική αναλογία 1:2:1 και θα έχει την πιο κάτω μορφή:

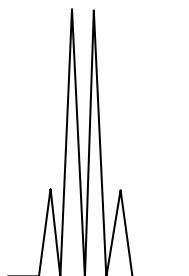


Η τριπλή κορυφή σε αναλογία 1:2:1 δηλώνει την ύπαρξη 2 πρωτονίων στον γειτονικό άνθρακα

Αν υπάρχουν τρία (3) γειτονικά πρωτόνια, H^a , H^b και H^c , τότε η επίδραση τους στον διαχωρισμό των κορυφών φαίνεται στον πιο κάτω πίνακα:

a	b	c	Προσανατολισμός ως προς το εξωτερικό πεδίο	Αριθμός με τον ίδιο προσανατολισμό
↑	↑	↑	3 με αντίθετη φορά	1
↑	↑	↓	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	3
↓	↑	↑	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	
↑	↓	↑	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	
↓	↓	↑	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	3
↓	↑	↓	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	
↑	↓	↓	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	
↓	↓	↓	3 με ίδια φορά	1

Όπως πιο πάνω το H^* εμφανίζει απλή κορυφή στο φάσμα χαμηλής ανάλυσης λόγω απουσίας σύζευξης των spin. Στο φάσμα υψηλής ανάλυσης η απλή κορυφή θα διαχωριστεί προς πολλαπλή (τετραπλή) με σχετική αναλογία 1:3:3:1 και θα έχει την πιο κάτω μορφή.



Τετραπλή κορυφή σε αναλογία 1:3:3:1 υποδηλώνει την ύπαρξη 3 πρωτονίων σε γειτονικό άνθρακα.

