

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

# οργανική χημεία

Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ, ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΝΕΟΛΑΙΑΣ

# Οργανική Χημεία Γ' Λυκείου

ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ  
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

## 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

Επιτοπτεία: Χρυστάλλα Κουκουμά, Επιθεωρήτρια Χημείας

Σχεδιασμός Εξωφύλλου: Έλενα Ηλιάδου, Λειτουργός Υπηρεσίας Ανάπτυξης Προγραμμάτων

Πληκτρολόγηση: Γαβριέλλα Φλουρή, Λειτουργός Υπηρεσίας Ανάπτυξης Προγραμμάτων

Εικονογραφικό υλικό: Αρχείο ΥΑΠ

Επιμέλεια Έκδοσης: Μαρίνα Άστρα Ιωάννου, Λειτουργός Υπηρεσίας Ανάπτυξης Προγραμμάτων

Συντονισμός Έκδοσης: Χρίστος Παρπούνας, Συντονιστής Υπηρεσίας Ανάπτυξης Προγραμμάτων

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

Α΄ Έκδοση 2020

Β΄ Έκδοση 2022

Εκτύπωση: PRINTFAIR ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ ΕΠΕ

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

ISBN: 978-9963-54-332-8



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

<b>1.1</b>	<b>Οργανική Χημεία</b>	<b>14</b>
<b>1.2</b>	<b>Σύσταση και δομή των οργανικών ενώσεων</b>	<b>15</b>
1.2.1	Στοιχειακή Ανάλυση	16
1.2.1.1	Ποιοτική ανάλυση - Ανίχνευση άνθρακα και υδρογόνου	16
1.2.1.2	Ποσοτική ανάλυση	16
1.2.2	Εμπειρικός τύπος (E.T.)	17
1.2.3	Μοριακός τύπος (M.T.)	17
1.2.4	Προσδιορισμός της μοριακής μάζας αέριας οργανικής ένωσης από τη μάζα ορισμένου όγκου της σε κανονικές συνθήκες	18
1.2.5	Προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων	18
1.2.6	Ανίχνευση της παρουσίας χαρακτηριστικών ομάδων και πολλαπλών δεσμών	19
1.2.7	Συντακτικός τύπος (Σ.Τ.)	19
<b>1.3</b>	<b>Διέγερση και υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα</b>	<b>20</b>
1.3.1	Εισαγωγή	20
1.3.2	Τομείς του Περιοδικού Πίνακα	20
1.3.3	Διέγερση	22
1.3.4	Ο υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα	23
1.3.4.1	Υβριδισμός $sp$	23
1.3.4.2	Υβριδισμός $sp^2$	23
1.3.4.3	Υβριδισμός $sp^3$	24
1.3.5	Επικάλυψη υβριδικών τροχιακών - Σχηματισμός δεσμών	26
1.3.5.1	Απλός δεσμός	27
1.3.5.2	Διπλός δεσμός	29
1.3.5.3	Τριπλός δεσμός	30
<b>1.4</b>	<b>Βασικές γνώσεις θερμοχημείας</b>	<b>31</b>
1.4.1	Ενεργειακά διαγράμματα	32
1.4.2	Ενεργειακή σταθερότητα	33
<b>1.5</b>	<b>Κατάταξη των οργανικών ενώσεων</b>	<b>33</b>
1.5.1	Μορφή ανθρακοαλυσίδας	34
1.5.2	Είδος δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα	35
1.5.3	Χαρακτηριστική ομάδα στο μόριο της οργανικής ένωσης	36
<b>1.6</b>	<b>Ομόλογες σειρές</b>	<b>36</b>
<b>1.7</b>	<b>Ονοματολογία οργανικών ενώσεων με βάση τους κανόνες της IUPAC</b>	<b>39</b>
1.7.1	Αλκάνια – Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες	40
1.7.2	Αλογονοαλκάνια – Αλκυλαλογονίδια	41
1.7.3	Αλκένια και αλκίνια – Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες	41
1.7.4	Αρωματικές ενώσεις	43
1.7.4.1	Μονοϋποκατεστημένα βενζόλια	44
1.7.4.2	Διϋποκατεστημένα βενζόλια	45
1.7.4.3	Πολυϋποκατεστημένα βενζόλια	46
1.7.5	Αλκοόλες	46
1.7.6	Αλδεΐδες	47
1.7.7	Κετόνες	48
1.7.8	Καρβοξυλικά οξέα	49
1.7.9	Εστέρες	51
1.7.10	Νιτρίλια	51
1.7.11	Αλκανοϋλοαλογονίδια ή ακυλαλογονίδια	52
<b>1.8</b>	<b>Ισομέρεια</b>	<b>53</b>
1.8.1	Συντακτική Ισομέρεια	53
1.8.2	Στερεοϊσομέρεια	54
1.8.2.1	Γεωμετρική ισομέρεια (cis-trans ισομέρεια)	54
1.8.2.2	Οπτική ισομέρεια	55

<b>1.9</b>	<b>Τάξη των ατόμων άνθρακα</b>	<b>57</b>
<b>1.10</b>	<b>Νεότερες αντιλήψεις για τα οξέα και τις βάσεις</b>	<b>58</b>
1.10.1	Οξέα-βάσεις κατά Brønsted-Lowry	58
1.10.2	Συζυγή ζεύγη	59
1.10.3	Οξέα-βάσεις κατά Lewis	59
<b>1.11</b>	<b>Διαμοριακές δυνάμεις</b>	<b>60</b>
1.11.1	Εισαγωγή	60
1.11.2	Διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή London	61
1.11.3	Διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου	63
1.11.4	Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου	65
1.11.5	Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών	67
1.11.5.1	Επίδραση στη φυσική κατάσταση	67
1.11.5.2	Επίδραση στο σημείο ζέσεως	67
1.11.5.3	Επίδραση στη διαλυτότητα	68
1.11.5.3.1	Ο διαλύτης είναι πολικός	68
1.11.5.3.2	Ο διαλύτης είναι απολικός	70
<b>1.12</b>	<b>Φασματοσκοπικές τεχνικές</b>	<b>71</b>
1.12.1	Εισαγωγή	71
1.12.2	Εισαγωγικές Έννοιες	71
1.12.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (IR)	75
1.12.3.1	Εισαγωγή	75
1.12.3.2	Αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων	77
1.12.3.2.1	Καρβονυλικές ενώσεις (Αλδεΐδες-Κετόνες)	78
1.12.3.2.2	Αλκοόλες	80
1.12.3.2.3	Καρβοξυλικά οξέα	81
1.12.3.2.4	Εστέρες	82
1.12.3.2.5	Αλκανοϋλοχλωρίδια ή Ακυλοχλωρίδια	83
1.12.3.2.6	Νιτρίλια ή Αλκανονιτρίλια	84
1.12.4	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού <sup>1</sup> H-NMR	85
1.12.4.1	Εισαγωγή	85
1.12.4.2	Χαρακτηριστικά Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου	85
1.12.4.3	Χημική μετατόπιση δ	85
1.12.4.4	Ανάλυση φάσματος <sup>1</sup> H-NMR υψηλής ανάλυσης για το μόριο της αιθανόλης	87
1.12.4.5	Χρήση του φάσματος <sup>1</sup> H-NMR για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου	88
1.12.4.5.1	Ο αριθμός των κορυφών	88
1.12.4.5.2	Παράγοντας ολοκλήρωσης	89
1.12.4.5.3	Χημική μετατόπιση	90
1.12.4.5.4	Σύζευξη σπιν	91
<b>1.13</b>	<b>Μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων</b>	<b>98</b>
1.13.1	Εισαγωγή	98
1.13.2	Ορισμοί-Έννοιες-Συμβολισμοί	98
1.13.3	Μηχανισμός αντίδρασης	99
1.13.3.1	Ομολυτική σχάση	99
1.13.3.2	Ετερολυτική σχάση	99
	<b>Γενικές Ασκήσεις</b>	<b>101</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΛΚΑΝΙΑ

<b>2.1</b>	<b>Αλκάνια</b>	<b>108</b>
<b>2.2</b>	<b>Ονοματολογία</b>	<b>108</b>
<b>2.3</b>	<b>Ισομέρεια</b>	<b>108</b>

<b>2.4</b>	<b>Φυσικές ιδιότητες</b>	<b>110</b>
2.4.1	Φυσική κατάσταση	110
2.4.2	Σημείο ζέσεως	110
2.4.3	Πτητικότητα	110
2.4.4	Πυκνότητα	111
2.4.5	Διαλυτότητα	111
<b>2.5</b>	<b>Χημικές ιδιότητες</b>	<b>112</b>
2.5.1	Αντιδράσεις αλκανίων με χλώριο και βρώμιο	112
2.5.1.1	Μηχανισμός ελευθέρων ριζών στις αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκανίων	113
2.5.2	Καύση	115
2.5.2.1	Τέλεια καύση	115
2.5.2.2	Ατελής καύση	115
<b>2.6</b>	<b>Πετρέλαιο – Βενζίνη – Φυσικό αέριο</b>	<b>116</b>
2.6.1.	Πετρέλαιο	116
2.6.1.1	Κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου	116
2.6.2	Βενζίνη	118
2.6.3	Πυρόλυση	118
2.6.3.1	Σχάση της ανθρακοαλυσίδας	118
2.6.3.2	Αφυδρογόνωση	119
2.6.3.3	Ισομερείωση	119
2.6.3.4	Κυκλοποίηση	119
2.6.4	Το φυσικό αέριο	120
2.6.5	Σύγκριση καυσίμων	120
<b>2.7</b>	<b>Φασματοσκοπία IR και <sup>1</sup>H-NMR στα αλκάνια και στα αλογονοαλκάνια</b>	<b>121</b>
2.7.1	Φασματοσκοπία IR	121
2.7.2	Φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR	121
	<b>Γενικές Ασκήσεις</b>	<b>123</b>

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΚΕΝΙΑ - ΑΛΚΙΝΙΑ

<b>3.1</b>	<b>Αλκένια – Αλκίνια</b>	<b>130</b>
<b>3.2</b>	<b>Ονοματολογία</b>	<b>130</b>
<b>3.3</b>	<b>Ισομέρεια</b>	<b>131</b>
<b>3.4</b>	<b>Φυσικές ιδιότητες</b>	<b>132</b>
<b>3.5</b>	<b>Μέθοδοι παρασκευής</b>	<b>133</b>
3.5.1	Παρασκευές αλκενίων	133
3.5.1.1	Αφυδάτωση αλκοολών	134
3.5.1.2	Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων	135
3.5.2	Παρασκευές Αλκινίων	136
3.5.2.1	Παρασκευή του αιθινίου με υδρόλυση του ανθρακασβεστίου	136
3.5.2.2	Παρασκευή αλκινίων από διαλογονίδια με διπλή αφυδραλογόνωση	137
<b>3.6</b>	<b>Χημικές ιδιότητες</b>	<b>138</b>
3.6.1	Αντιδράσεις προσθήκης	138
3.6.1.1	Προσθήκη υδρογόνου (καταλυτική υδρογόνωση)	140
3.6.1.2	Προσθήκη αλογόνου	141
3.6.1.3	Προσθήκη υδραλογόνου	143
3.6.1.3.1	Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια	145
3.6.1.4	Προσθήκη νερού	147
3.6.2	Αντιδράσεις οξειδωσης	148
3.6.2.1	Καύση	149
3.6.2.2	Επίδραση οξειδωτικών ουσιών (KMnO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	150
3.6.3	Αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης	152



3.6.4 Αντιδράσεις υποκατάστασης ακετυλενικού υδρογόνου	153
3.6.4.1 Υποκατάσταση από κατιόντα Ag <sup>+</sup>	153
<b>3.7 Αλκαδιένια</b>	<b>154</b>
<b>3.8 Καουτσούκ</b>	<b>154</b>
<b>Γενικές Ασκήσεις</b>	<b>155</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

<b>4.1 Αρωματικές ενώσεις</b>	<b>164</b>
<b>4.2 Δομή του βενζολίου</b>	<b>164</b>
4.2.1 Ιστορική αναδρομή	164
4.2.1.1 Αδυναμίες της δομής Kekulé	165
4.2.2 Σύγχρονες αντιλήψεις για τη δομή του βενζολίου	168
4.2.2.1 Θεωρία των μοριακών τροχιακών	168
4.2.2.2 Θεωρία του συντονισμού	170
4.2.3 Αρωματικός χαρακτήρας	170
<b>4.3 Ταξινόμηση των αρωματικών υδρογονανθράκων</b>	<b>171</b>
4.3.1 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	171
4.3.1.1 Αρένια	171
4.3.1.2 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες με συμπυκνωμένους πυρήνες	172
4.3.2 Αρωματικές ενώσεις (εκτός από υδρογονάνθρακες)	172
<b>4.4 Ονοματολογία των αρωματικών ενώσεων</b>	<b>173</b>
4.4.1 Παράγωγα βενζολίου	173
4.4.2 Αρύλια	176
4.4.3 Παράγωγα βενζολίου με χαρακτηριστικές ομάδες	177
<b>4.5 Βενζόλιο</b>	<b>178</b>
4.5.1 Εργαστηριακές μέθοδοι παρασκευής	178
4.5.1.1 Αποκαρβοξυλίωση του βενζοϊκού νατρίου	178
4.5.1.2 Τριμερισμός του αιθινίου	178
4.5.2 Χημικές ιδιότητες του βενζολίου	178
4.5.2.1 Αλογόνωση	179
4.5.2.2 Νίτρωση	180
4.5.2.3 Αντιδράσεις Friedel-Crafts	181
4.5.2.3.1 Αλκυλίωση	181
4.5.2.3.2 Ακυλίωση	181
4.5.3 Καύση βενζολίου	182
<b>4.6 Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση του αρωματικού πυρήνα</b>	<b>182</b>
4.6.1 Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του αρωματικού πυρήνα	183
4.6.1.1 Μηχανισμός αλογόνωσης του βενζολικού πυρήνα	184
4.6.1.2 Μηχανισμός αλκυλίωσης του βενζολικού πυρήνα	185
4.6.1.3 Μηχανισμός ακυλίωσης του βενζολικού πυρήνα	185
4.6.1.4 Μηχανισμός νίτρωσης του βενζολικού πυρήνα	186
4.6.2 Κανόνες ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης δεύτερου υποκαταστάτη	187
4.6.2.1 Όρθο και πάρα κατευθυντές (Δότες ηλεκτρονίων)	188
4.6.2.2 Μέτα κατευθυντές (Δέκτες ηλεκτρονίων)	189
<b>4.7 Μεθυλοβενζόλιο (Τολουόλιο)</b>	<b>190</b>
4.7.1 Φυσικές ιδιότητες	190
4.7.2 Εργαστηριακή μέθοδος παρασκευής	190
4.7.3 Χημικές ιδιότητες	190
4.7.3.1 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης	190
4.7.3.1.1 Αλογόνωση (χλωρίωση ή βρωμίωση)	190
4.7.3.1.2 Νίτρωση	191
4.7.3.1.3 Αντιδράσεις Friedel – Crafts	192
4.7.3.2 Αντιδράσεις πλευρικής αλυσίδας	193

4.7.3.2.1 Αντιδράσεις υποκατάστασης πλευρικής αλυσίδας	193
4.7.3.2.2 Αντιδράσεις οξείδωσης	195
4.7.3.2.3 Αντιδράσεις καύσης	198
<b>4.8 Μερικά παραδείγματα άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων</b>	<b>198</b>
4.8.1 Στυρόλιο ή βινυλοβενζόλιο	198
4.8.2 Ξυλόλια	199
4.8.3 Ναφθαλίνο	199
4.8.4 Αφρώδης πολυστερίνη	199
<b>4.9 Φασματοσκοπία IR και <sup>1</sup>H-NMR στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες</b>	<b>200</b>
4.9.1 Φασματοσκοπία IR	200
4.9.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR	200
<b>Γενικές Ασκήσεις</b>	<b>201</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΥΔΡΟΞΥΕΝΩΣΕΙΣ

<b>5.1 Υδροξυενώσεις</b>	<b>208</b>
<b>5.2 Ταξινόμηση των υδροξυενώσεων</b>	<b>209</b>
5.2.1 Αριθμός υδροξυλίων στο μόριό τους	209
5.2.2 Τάξη του ατόμου του άνθρακα με το οποίο είναι ενωμένο το υδροξύλιο	209
5.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα	209
5.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας	210
<b>5.3 Ονοματολογία</b>	<b>210</b>
<b>5.4 Ισομέρεια</b>	<b>211</b>
<b>5.5 Φυσικές ιδιότητες</b>	<b>212</b>
5.5.1 Φυσική κατάσταση	212
5.5.2 Σημείο ζέσεως	213
5.5.2.1 Μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας	213
5.5.2.2 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας	213
5.5.3 Πτητικότητα	214
5.5.4 Πυκνότητα	215
5.5.5 Διαλυτότητα των αλκοολών στο νερό	215
<b>5.6 Μέθοδοι παρασκευής</b>	<b>217</b>
5.6.1 Ενυδάτωση αλκενίων	217
5.6.2 Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων	218
5.6.3 Αναγωγή καρβοξυλικών οξέων	219
5.6.4 Υδρόλυση εστέρων	219
5.6.4.1 Όξινη υδρόλυση εστέρων	219
5.6.4.2 Αλκαλική υδρόλυση εστέρων ή σαπωνοποίηση	220
5.6.4.3 Ονοματολογία εστέρων	221
5.6.5 Υδρόλυση μονοαλογονιδίων (αλκυλαλογονιδίων)	221
<b>5.7 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων</b>	<b>223</b>
<b>S<sub>N</sub>1 και S<sub>N</sub>2</b>	<b>223</b>
5.7.1 Εισαγωγή	223
5.7.2 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S <sub>N</sub> 1	223
5.7.3 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S <sub>N</sub> 2	224
<b>5.8 Χημικές ιδιότητες</b>	<b>226</b>
5.8.1 Αντιδράσεις του υδροξυλίου	227
5.8.1.1 Σχάση του δεσμού O-H	227
5.8.1.1.1 Ιοντισμός στο νερό	227
5.8.1.1.2 Αντίδραση με τα μέταλλα νάτριο και κάλιο	227
5.8.1.1.3 Εστεροποίηση	228
5.8.1.2 Σχάση του δεσμού C – OH	230
5.8.1.2.1 Αντίδραση με τα υδραλογόνα	230
5.8.1.2.2 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο	231

5.8.2 Αντιδράσεις συμμετοχής της ανθρακοαλυσίδας	231
5.8.2.1 Αφυδάτωση αλκοολών	231
5.8.2.2 Αλογονοφορμική αντίδραση	232
5.8.2.3 Οξειδωση των αλκοολών	232
5.8.2.3.1 Τέλεια και ατελής καύση	232
5.8.2.3.2 Οξειδωση αλκοολών	233
5.8.2.3.3 Οξειδωση μεθανόλης	234
5.8.2.3.4 Αποβολή αιθανόλης από τον οργανισμό	235
5.8.2.4 Εύρεση συντελεστών των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής όταν συμμετέχουν οργανικές ενώσεις	235
<b>5.9 Μονογραφία της αιθανόλης</b>	<b>237</b>
<b>5.10 Αλκοολικοί βαθμοί</b>	<b>237</b>
<b>5.11 Φασματοσκοπία IR και <sup>1</sup>H-NMR</b>	<b>238</b>
5.11.1 Φασματοσκοπία IR	238
5.11.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR	238
<b>5.12 Χρήσεις των αλκοολών</b>	<b>238</b>
5.12.1 Μετουσιωμένο οινόπνευμα (φωτιστικό)	238
5.12.2 Αλκοολούχα ποτά	238
5.12.2.1 Μη αποσταζόμενα αλκοολούχα ποτά	238
5.12.2.2 Αποσταζόμενα αλκοολούχα ποτά	239
5.12.2.3 Ηδύπποτα (λικέρ)	239
<b>5.13 Πολυσθενείς αλκοόλες</b>	<b>240</b>
5.13.1 Γλυκόλη και γλυκερίνη	240
5.13.1.1 Παρασκευή γλυκερίνης	240
5.13.1.2 Χημικές ιδιότητες γλυκόλης και γλυκερίνης	240
5.13.2 Πολυϋδροξυλικές ενώσεις στα καλλυντικά	240
5.13.3 Νιτρογλυκερίνη	241
<b>Γενικές Ασκήσεις</b>	<b>243</b>

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Καρβονυλικές ενώσεις</b>	
<b>6.1 Καρβονυλικές ενώσεις</b>	<b>250</b>
<b>6.2 Δομή του καρβονυλίου</b>	<b>251</b>
<b>6.3 Ονοματολογία</b>	<b>252</b>
<b>6.4 Ισομέρεια</b>	<b>253</b>
<b>6.5 Φυσικές ιδιότητες</b>	<b>254</b>
6.5.1 Φυσική κατάσταση	254
6.5.2 Σημείο ζέσεως	254
6.5.3 Πτητικότητα	254
6.5.4 Διαλυτότητα	254
6.5.5 Πυκνότητα	255
6.5.6 Οσμή	255
<b>6.6 Μέθοδοι παρασκευής</b>	<b>256</b>
6.6.1 Οξειδωση των αλκενίων	256
6.6.2 Ενυδάτωση αλκινίων	257
6.6.3 Οξειδωση των αλκοολών	257
6.6.4 Ακυλίωση Friedel-Crafts	258
<b>6.7 Χημικές ιδιότητες</b>	<b>258</b>
6.7.1 Αντιδράσεις του καρβονυλίου	259
6.7.1.1 Αντιδράσεις προσθήκης	259
6.7.1.1.1 Προσθήκη H <sub>2</sub> - Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων	259
6.7.1.1.2 Προσθήκη υδροκυανίου, HCN	260
6.7.1.2 Υποκατάσταση του οξυγόνου του καρβονυλίου	261
6.7.1.2.1 Αντίδραση με PCl <sub>5</sub>	261

6.7.2 Αντιδράσεις οξειδωσης	262
6.7.2.1 Τέλεια και ατελής καύση	262
6.7.2.2 Οξειδωση με ισχυρά οξειδωτικά	262
6.7.2.3 Οξειδωση με ήπια οξειδωτικά	263
6.7.2.3.1 Οξειδωση με Tollens	263
6.7.2.3.2 Οξειδωση με Fehling / Φελίγγειο υγρό	264
6.7.2.3.3 Αυτοοξειδοαναγωγή (Cannizzaro)	264
6.7.3 Αντιδράσεις ανθρακοαλυσίδας	265
6.7.3.1 Αλογονοφορμική αντίδραση	265
6.7.3.2 Αντίδραση με 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη	265
<b>6.8 Φασματοσκοπία IR και <sup>1</sup>H-NMR</b>	<b>266</b>
6.8.1 Φασματοσκοπία IR	266
6.8.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR	266
<b>6.9 Άλλες καρβονυλικές ενώσεις</b>	<b>266</b>
6.9.1 Πολυμεθανάλη	266
6.9.2 Βακελίτης και ρητίνη	267
6.6.3 Εντομοκτόνο DDT	267
<b>Γενικές Ασκήσεις</b>	<b>269</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

<b>7.1 Καρβοξυλικές ενώσεις</b>	<b>278</b>
<b>7.2 Ταξινόμηση των υδροξυενώσεων</b>	<b>278</b>
7.2.1 Αριθμός των καρβοξυλομάδων	279
7.2.2 Παρουσία δευτέρης χαρακτηριστικής ομάδας (υποκατεστημένα οξέα)	279
7.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα	279
7.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας	279
<b>7.3 Δομή του καρβοξυλίου</b>	<b>279</b>
<b>7.4 Ονοματολογία</b>	<b>280</b>
<b>7.5 Ισομέρεια</b>	<b>281</b>
<b>7.6 Φυσικές ιδιότητες</b>	<b>282</b>
7.6.1 Φυσική κατάσταση	282
7.6.2 Σημείο ζέσεως	282
7.6.3 Πτητικότητα	283
7.6.4 Διαλυτότητα στο νερό	283
<b>7.7 Μέθοδοι παρασκευής</b>	<b>284</b>
7.7.1 Οξειδωση	284
7.7.1.1 Οξειδωση αλκενίων	284
7.7.1.2 Οξειδωση αλκινίων	284
7.7.1.3 Οξειδωση πρωτοταγών αλκοολών	284
7.7.1.4 Οξειδωση αλδεϋδών	284
7.7.2 Υδρόλυση Εστέρων	285
7.7.2.1 Όξινη Υδρόλυση	285
7.7.2.2 Αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση)	285
7.7.3 Υδρόλυση νιτριλίων	286
7.7.3.1 Όξινη Υδρόλυση	286
7.7.3.2 Αλκαλική υδρόλυση	286
7.7.4 Άλλες μέθοδοι παρασκευής	287
<b>7.8 Όξινο Χαρακτήρας</b>	<b>288</b>
7.8.1 Ισχύς των καρβοξυλικών οξέων	288
7.8.1.1 Εισαγωγή στο μόριο των οξέων υποκαταστατών που επηρεάζουν την οξύτητα	289
7.8.1.1.1 Δότες ηλεκτρονίων	289
7.8.1.1.2 Δέκτες ηλεκτρονίων	290



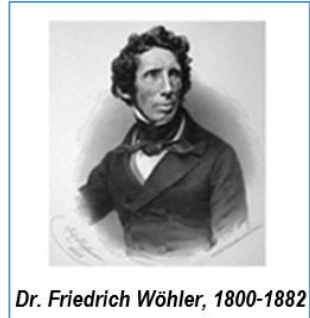
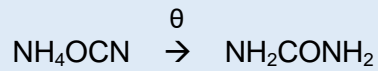
<b>7.9 Χημικές ιδιότητες</b>	<b>292</b>
7.9.1 Ιοντισμός στο νερό	292
7.9.2 Αντιδράσεις των υδατικών διαλυμάτων των οξέων	293
7.9.2.1 Αντίδραση με μέταλλα	293
7.9.2.2 Αντίδραση με τις βάσεις (εξουδετέρωση)	293
7.9.2.3 Αντίδραση με τα ανθρακικά και τα όξινα ανθρακικά άλατα	294
7.9.3 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής	294
7.9.3.1 Τέλεια και ατελής καύση	294
7.9.3.2 Οξειδωση	294
7.9.3.2.1 Μεθανικό οξύ	294
7.9.3.2.2 Αιθανοδικό οξύ	295
7.9.4 Αντιδράσεις αναγωγής	295
7.9.5 Αντιδράσεις υποκατάστασης του υδροξυλίου	296
7.9.5.1 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο	296
7.9.5.2 Εστεροποίηση	296
<b>7.10 Φασματοσκοπία IR και <sup>1</sup>H-NMR</b>	<b>298</b>
7.10.1 Φασματοσκοπία IR	298
7.10.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR	298
<b>7.11 Οξικό Οξύ</b>	<b>298</b>
<b>7.12 Υδροξυοξέα</b>	<b>299</b>
7.12.1 Γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπανικό οξύ ή α-υδροξυπροπανικό οξύ)	299
7.12.1.1 Φυσικές ιδιότητες	299
7.12.1.2 Οπτική ισομέρεια	300
7.12.1.3 Χημικές ιδιότητες	300
7.12.2 Τρυγικό οξύ	301
7.12.3 Κιτρικό οξύ	301
<b>7.13 Σαπούνια και συνθετικά απορρυπαντικά</b>	<b>302</b>
7.13.1 Σαπούνια	302
7.13.1.1 Απορρυπαντική δράση των σαπουνιών	302
7.13.1.2 Μειονεκτήματα των σαπουνιών	303
7.13.2 Συνθετικά απορρυπαντικά	303
7.13.2.1 Απορρυπαντική δράση των συνθετικών απορρυπαντικών	304
<b>Γενικές ασκήσεις</b>	<b>305</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>311</b>
<b>ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ</b>	<b>312</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>313</b>
Παράρτημα 1 Περιοδικός Πίνακας	313
Παράρτημα 2 Πίνακας Απορροφήσεων IR	314
Παράρτημα 3 Πίνακας Χημικών Μετατοπίσεων (δ) <sup>1</sup> H-NMR	315
Παράρτημα 4 Κανόνας n+1	316

- 1.1 Οργανική Χημεία**
  - 1.2 Σύσταση και δομή των οργανικών ενώσεων**
  - 1.3 Διέγερση και υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα**
  - 1.4 Βασικές γνώσεις θερμοχημείας**
  - 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 Τάξη των ατόμων άνθρακα**
  - 1.10 Νεότερες αντιλήψεις για τα οξέα και τις βάσεις**
  - 1.11 Διαμοριακές δυνάμεις**
  - 1.12 Φασματοσκοπικές τεχνικές**
  - 1.13 Μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων**
- Γενικές Ασκήσεις**



## 1.1 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Το γεγονός ότι μέχρι τις αρχές του 19<sup>ου</sup> 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:

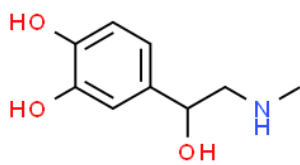


Η Οργανική Χημεία μελετά τις ενώσεις του άνθρακα, εκτός από τα οξείδιά του, το ανθρακικό οξύ και τα ανθρακικά άλατα, τα οποία μελετά η Ανόργανη Χημεία.

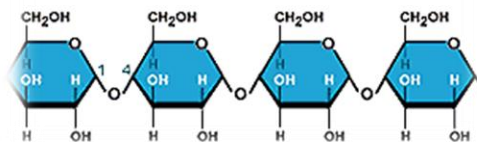
Ο διαχωρισμός της Οργανικής από την Ανόργανη Χημεία γίνεται για διδακτικούς λόγους, εξαιτίας του τεράστιου πλήθους και της εξαιρετικής σπουδαιότητας των οργανικών ενώσεων.

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

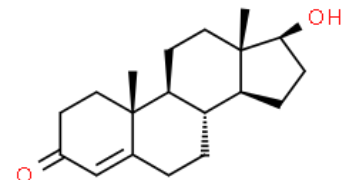
Χημικές ενώσεις όπως οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα λίπη, οι βιταμίνες, οι ορμόνες, τα νουκλεϊνικά οξέα, αποτελούν βασικά συστατικά των ζωντανών οργανισμών.



**Αδρεναλίνη**



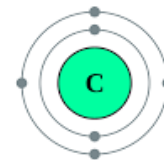
**Άμυλο**



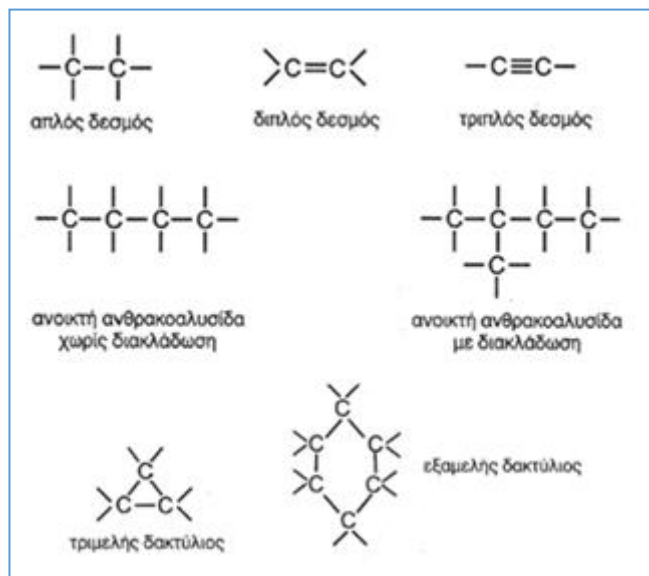
**Τεστοστερόνη**

Δεν υπάρχει τομέας της ζωής και της δραστηριότητας του ανθρώπου, στον οποίο να μην χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις που παρασκευάζονται συνθετικά, όπως καύσιμα, πλαστικά, απορρυπαντικά, χρώματα, αντισηπτικά, εντομοκτόνα, φάρμακα.

Η ιδιαιτερότητα του άνθρακα να σχηματίζει μια τόσο τεράστια ποικιλία ενώσεων οφείλεται στη ικανότητα του ατόμου 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.



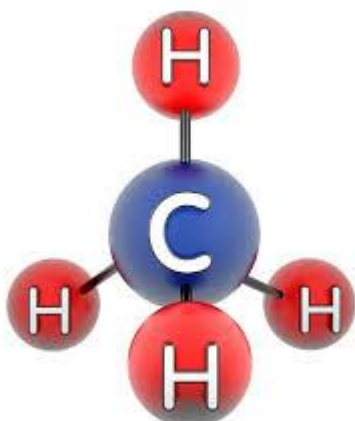
Μεταξύ οργανικών και ανόργανων ενώσεων, δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές, απλώς η συχνότητα εμφάνισης κάποιων φαινομένων είναι μεγαλύτερη στη μια ή στην άλλη τάξη ενώσεων.

Για παράδειγμα:

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

## 1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Όλες οι οργανικές ενώσεις περιέχουν άνθρακα. Στις περισσότερες, εκτός από άνθρακα, περιέχεται υδρογόνο και οξυγόνο, σε άλλες άζωτο και θείο, ενώ σε λιγότερες φωσφόρος, αλογόνα και μέταλλα.



Ο άνθρακας σχηματίζει το μεθάνιο,  $\text{CH}_4$ , με μοριακή μάζα  $M_r = 16$ , άλλα και τα νουκλεϊνικά οξέα, με μοριακή μάζα  $M_r > 1.000.000$ .



Για τον προσδιορισμό της 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.
- iv. Προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων.
- v. Ανίχνευση της παρουσίας χαρακτηριστικών ομάδων, καθώς και του είδους των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα.

Η πιο πάνω διαδικασία οδηγεί στην εύρεση του εμπειρικού, μοριακού και συντακτικού τύπου 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.

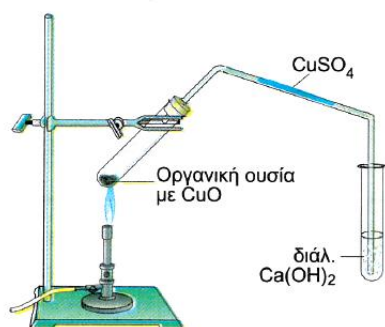
Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης βασίζονται στην επίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων διαφόρου μήκους κύματος στην οργανική ένωση.

Η μέτρηση της έντασης απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε διάφορα μήκη κύματος, παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη σύνταξη και τη δομή των οργανικών μορίων.

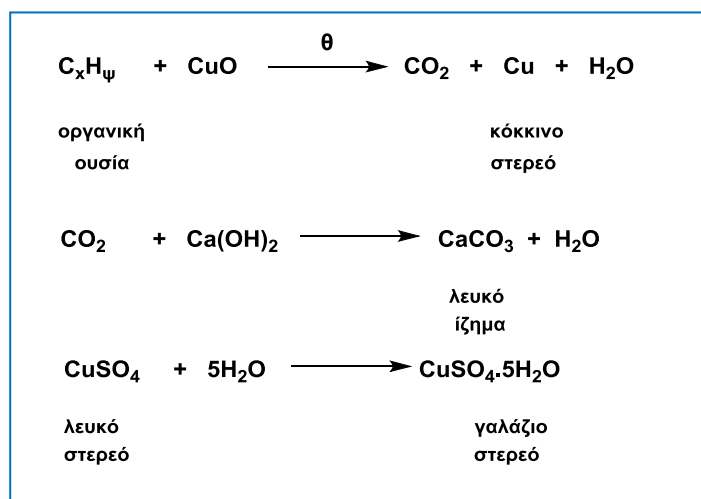
### 1.2.1 Στοιχειακή Ανάλυση

#### 1.2.1.1 Ποιοτική 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,  $\text{CO}_2$  και νερό,  $\text{H}_2\text{O}$ . Το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται με διαυγές ασβεστόνερο,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ενώ το νερό με άνυδρο θειικό χαλκό (II),  $\text{CuSO}_4$ .



Συσκευή ανίχνευσης άνθρακα και υδρογόνου σε οργανική ένωση



#### 1.2.1.2 Ποσοτική ανάλυση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν με τις μεθόδους της ποιοτικής ανάλυσης, οδηγεί στην εύρεση της σύστασης μιας οργανικής ένωσης, από την οποία προσδιορίζεται ο εμπειρικός τύπος (E.T.) της οργανικής ένωσης.

Από τον εμπειρικό τύπο και τη μοριακή μάζα, προσδιορίζεται ο μοριακός τύπος (M.T.) της οργανικής ένωσης.

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.

### 1.2.2 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.

### 1.2.3 Μοριακός τύπος (Μ.Τ.)

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

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

$$\text{Μ.Τ.} = (\text{Ε.Τ.})_n \quad \text{όπου } n = 1,2,3,\dots$$

Επομένως, ο μοριακός τύπος μιας ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί από τον εμπειρικό τύπο και τη μοριακή της μάζα.

$$\text{Μοριακή μάζα} = n \times \text{Εμπειρική μάζα}$$

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Μια οργανική ένωση με μοριακή μάζα  $M_r=90$  έχει Ε.Τ.:  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. της ένωσης.

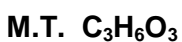
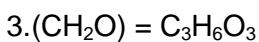
#### Λύση

$$(\text{CH}_2\text{O})_n=90$$

$$30n=90$$

$$n=3$$

$$\text{Μ.Τ.} = (\text{Ε.Τ.})_n$$



#### **Άσκηση εμπέδωσης**

Να υπολογίσετε τον Μ.Τ.:

(α) μιας οργανικής ένωσης που έχει Ε.Τ.  $\text{CH}_2$  και  $M_r = 56$

(β) μιας οργανικής ένωσης που έχει  $M_r = 180$  και Ε.Τ.  $\text{CH}_2\text{O}$

### 1.2.4 Προσδιορισμός της μοριακής μάζας αέριας οργανικής ένωσης από τη μάζα ορισμένου όγκου της σε κανονικές συνθήκες.

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

Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι ένα mole μορίων οποιασδήποτε αέριας ένωσης καταλαμβάνει όγκο 22,4 L (22400 mL) σε κανονικές συνθήκες.

**1 mol αέριας ένωσης καταλαμβάνει όγκο 22,4 L, σε κανονικές συνθήκες (Κ.Σ. ή STP).**

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

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

Λύση:

150 mL έχουν μάζα 0,201 g

22400 mL X=;

X = 30 g

**Mr = 30**

#### **Άσκηση εμπέδωσης**

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

### 1.2.5 Προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων

Η μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων μιας οργανικής ένωσης, όπως η φυσική κατάσταση, η οσμή, το χρώμα και η διαλυτότητα σε πολικούς ή απολικούς διαλύτες, μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με τη μοριακή μάζα, τη μορφή και τη δομή του μορίου.

Το είδος της χαρακτηριστικής ομάδας, και των δεσμών, η μοριακή μάζα και η μορφή της ανθρακοαλυσίδας επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες μιας οργανικής ένωσης

Οι οργανικές ενώσεις είναι γενικά ομοιοπολικές ενώσεις, με κάποιες εξαιρέσεις όπως τα αλκοξείδια μετάλλων, τα άλατα των καρβοξυλικών οξέων και άλλες, που είναι ιοντικές.

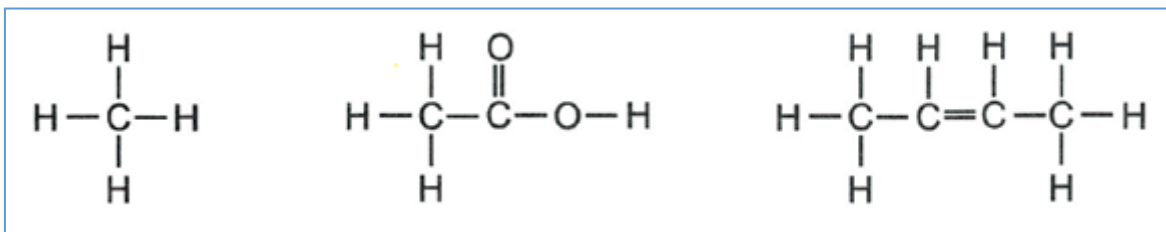
### 1.2.6 Ανίχνευση της παρουσίας χαρακτηριστικών ομάδων και πολλαπλών δεσμών

Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών ομάδων και του είδους των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα επιτυγχάνεται με τη βοήθεια αντιδραστηρίων, με τα οποία η οργανική ένωση δίνει εμφανή αποτελέσματα.

Αυτό οδηγεί στην εύρεση της δομής του μορίου, δηλαδή τον συντακτικό τύπο (Σ.Τ.) της οργανικής ένωσης.

### 1.2.7 Συντακτικός τύπος

Ο συντακτικός τύπος (Σ.Τ.) μιας οργανικής ένωσης δείχνει τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων στο μόριο της ένωσης.



Παρόλο που ο αναλυτικός ή αναπτυγμένος συντακτικός τύπος απεικονίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τη δομή των μορίων, ωστόσο δεν συνηθίζεται στη γραφή των χημικών τύπων, γιατί απαιτεί περισσότερο χώρο και χρόνο. Αντί αυτού χρησιμοποιείται, συνήθως, ο συμπυκνμένος συντακτικός τύπος (σ.Σ.Τ.).

### Παραδείγματα εμπέδωσης

<b>Αναλυτικός ή αναπτυγμένος Συντακτικός Τύπος</b>	<b>Συμπυκνμένος Συντακτικός Τύπος</b>
<p>The image shows the expanded structural formula of acetic acid, with all atoms and bonds explicitly drawn.</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
<p>The image shows the expanded structural formula of 2-butene, with all atoms and bonds explicitly drawn, including the double bond between the two central carbon atoms.</p>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$



## 1.3 ΔΙΕΓΕΡΣΗ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 1.3.1 Εισαγωγή

Η χημική συμπεριφορά των χημικών στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού, δηλαδή παρουσιάζει περιοδικότητα, η οποία είναι σχετική με τον ατομικό τους αριθμό ή πιο συγκεκριμένα με τον αριθμό και την κατανομή των ηλεκτρονίων τους.

Κατά μήκος μιας περιόδου, υπάρχει βαθμιαία μεταβολή ιδιοτήτων. Τα στοιχεία που αντιστοιχούν στην ίδια ομάδα έχουν παρόμοιες ιδιότητες.

Πώς μπορεί να συσχετιστεί η περιοδική κατάταξη των στοιχείων με την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους όπως αυτή παρουσιάζεται πιο πάνω;

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Δίνεται η ηλεκτρονιακή δομή του φθορίου  ${}_9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$   
Τι συμπεραίνετε;

Το φθόριο έχει δυο στιβάδες, την  $K=1$  και την  $L=2$ , άρα ανήκει στη δεύτερη περίοδο. Επίσης έχει επτά (7) ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και επομένως ανήκει στην VIIA ομάδα.

#### **Γενικό συμπέρασμα:**

1. Ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατανομή των ηλεκτρονίων του ατόμου του στοιχείου, καθορίζει τον αριθμό της περιόδου που ανήκει το χημικό στοιχείο.
2. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας καθορίζει τον αριθμό της κύριας ομάδας που ανήκει το χημικό στοιχείο.

### 1.3.2 Τομείς του Περιοδικού Πίνακα

Το σύνολο των στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια στον ίδιο τύπο υποστιβάδας αποτελούν ένα τομέα του περιοδικού πίνακα. Υπάρχουν τέσσερις τομείς στον περιοδικό πίνακα, οι τομείς s, p, d και f.

#### **Τομέας s**

Η υποστιβάδα s περιέχει τα s τροχιακά. Το κάθε s τροχιακό μπορεί να έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας s περιλαμβάνει δυο κύριες ομάδες. Την ομάδα των αλκαλίων, IA και την ομάδα των αλκαλικών γαιών, IIA.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Το μαγνήσιο,  ${}_{12}\text{Mg}$ , με ηλεκτρονιακή δομή,  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$  ανήκει στον τομέα s και στην ομάδα IIA.

#### **Τομέας p**

Ο τομέας p περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε τροχιακό της υποστιβάδας p.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Το άζωτο,  ${}_7\text{N}$ , με ηλεκτρονιακή δομή,  $1s^2, 2s^2, 2p^3$  ανήκει στον τομέα p και στην ομάδα VA.

## Ο τομέας d

Ο τομέας d περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε τροχιακό της υποστιβάδας d. Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει και τα στοιχεία μετάπτωσης. Η υποστιβάδα d περιέχει τα 5d τροχιακά, επομένως μπορεί να πάρει δέκα ηλεκτρόνια, γι' αυτό ο τομέας d έχει δέκα δευτερεύουσες ομάδες.

## Τομέας f

Ο τομέας f περιλαμβάνει στοιχεία, των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο τοποθετείται στην υποστιβάδα f. Ο τομέας f περιλαμβάνει δεκατέσσερις ομάδες αφού η υποστιβάδα f μπορεί να πάρει δεκατέσσερα ηλεκτρόνια. Στον τομέα f ανήκουν οι λανθανίδες και οι ακτινίδες.

Στο σχήμα 1.1 που ακολουθεί, φαίνεται ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων καθώς και οι τομείς του.

**Σχήμα 1.1** Περιοδικός Πίνακας

Τομέας s		Πλήρωση υποστιβάδας 1s										Τομέας p						18
1	2											13	14	15	16	17	VIIIA	
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2	
1	<b>H</b>																<b>He</b>	
2	<b>Li Be</b>	Τομέας d										<b>B C N O F</b>	<b>Ne</b>					
3	<b>Na Mg</b>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	<b>Al Si P S Cl Ar</b>						
4	<b>K Ca</b>	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	<b>Ga Ge As Se Br Kr</b>						
5	<b>Rb Sr</b>	<b>Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd</b>	Πλήρωση υποστιβάδας 4d										<b>In Sn Sb Te I Xe</b>					
6	<b>Cs Ba</b>	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	<b>Tl Pb Bi Po At Rn</b>						
7	<b>Fr Ra</b>	**Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut						
		Τομέας f																
*Σειρά Λανθανίου		<b>Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu</b>	Πλήρωση υποστιβάδας 4f															
**Σειρά Ακτινίου		<b>Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr</b>	Πλήρωση υποστιβάδας 5f															

### 1.3.3 Διέγερση

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.

Μελετώντας την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του άνθρακα, η οποία είναι:  $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$ , παρατηρούμε πως το άτομο του άνθρακα περιέχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως θα αναμέναμε ο άνθρακας να σχηματίζει την χημική ένωση  $CH_2$ , η οποία όμως δεν είναι δυνατή. Η απλούστερη οργανική ένωση του άνθρακα είναι το μεθάνιο με μοριακό τύπο  $CH_4$ .

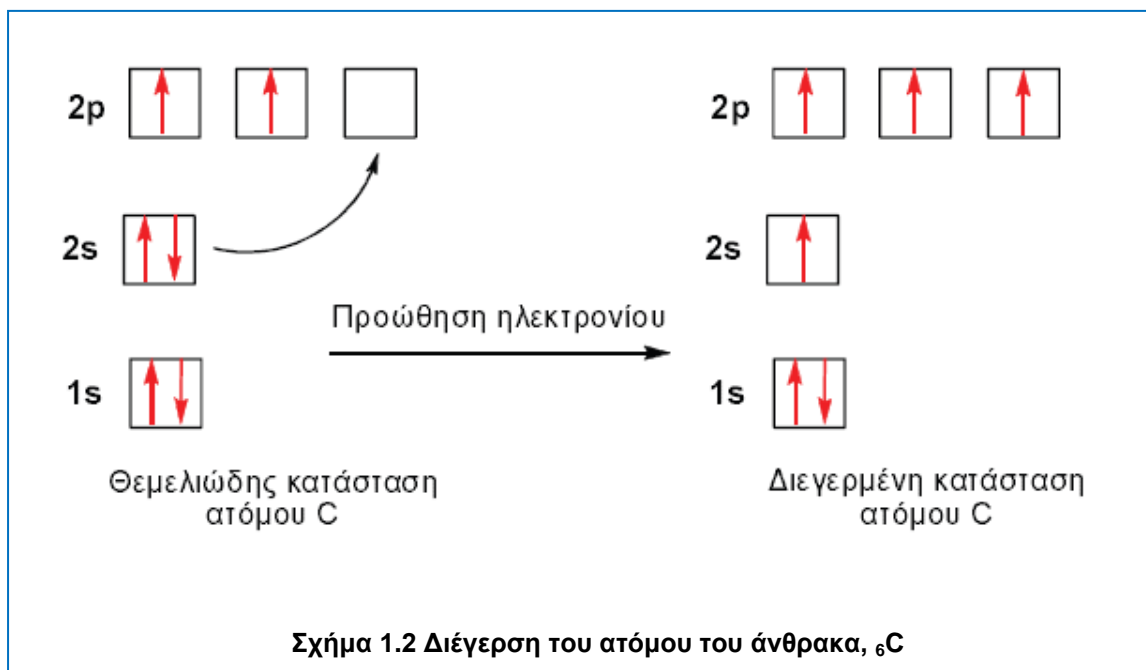
Επομένως, δημιουργούνται τρία (3) ερωτήματα:

1. Πώς το άτομο του άνθρακα μπορεί να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς;
2. Γιατί η ενέργεια που χρειάζεται για να σπάσει ο δεσμός, είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που θα αναμενόταν, εάν οι χημικοί δεσμοί δημιουργούνταν με απλή επικάλυψη ομοαξονικών τροχιακών;
3. Γιατί η τρισδιάστατη δομή των μορίων δεν συνάδει με την τρισδιάστατη δομή των τροχιακών;

Το πρώτο ερώτημα, δηλαδή η δυνατότητα του ατόμου του άνθρακα να αποκτήσει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια κατά τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών εξηγείται με τη **θεωρία της διέγερσης**.

Κατά τη **διέγερση** του ατόμου, τα ηλεκτρόνια απορροφώντας ενέργεια, μπορεί να μεταπηδήσουν από χαμηλότερης ενέργειας υποστιβάδα σε ψηλότερης ενέργειας υποστιβάδα, στην ίδια στιβάδα. Αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής διέγερσης είναι η αύξηση των μονήρων ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα του διεγερμένου ατόμου σε σύγκριση με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων του ίδιου ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση.

Στην περίπτωση του ατόμου του άνθρακα,  ${}_6C$ , 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,  ${}_6C$  ( $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ) παριστάνεται στο σχήμα 1.2.



Η ενέργεια που καταναλώνεται για τη διέγερση του ατόμου αντισταθμίζεται κατά τον σχηματισμό χημικών δεσμών.

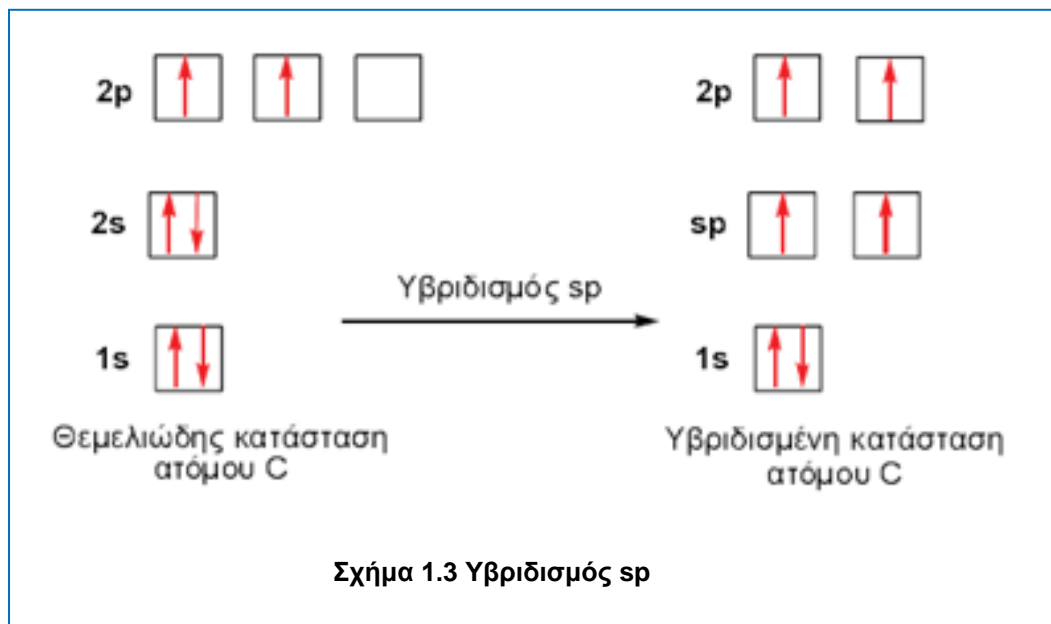
### 1.3.4 Ο υβριδισμός του ατόμου του άνθρακα

Το δεύτερο και τρίτο ερώτημα (ενέργεια δημιουργίας και σχάσης δεσμών και τρισδιάστατη δομή των μορίων και των τροχιακών) εξηγούνται με τη **θεωρία του υβριδισμού**. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, ατομικά τροχιακά παραπλήσια 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 πριν το στάδιο της επικάλυψης.

Τα υβριδικά τροχιακά λόγω της δομής τους, έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και επομένως η επικάλυψη τους με τα τροχιακά άλλων ατόμων είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πιο ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί, σε σύγκριση με τους δεσμούς που θα σχηματίζονταν με επικάλυψη των τροχιακών που προϋπήρχαν στα άτομα πριν τον υβριδισμό. Η θεωρία του υβριδισμού επεξηγεί επίσης την τρισδιάστατη δομή των μορίων.

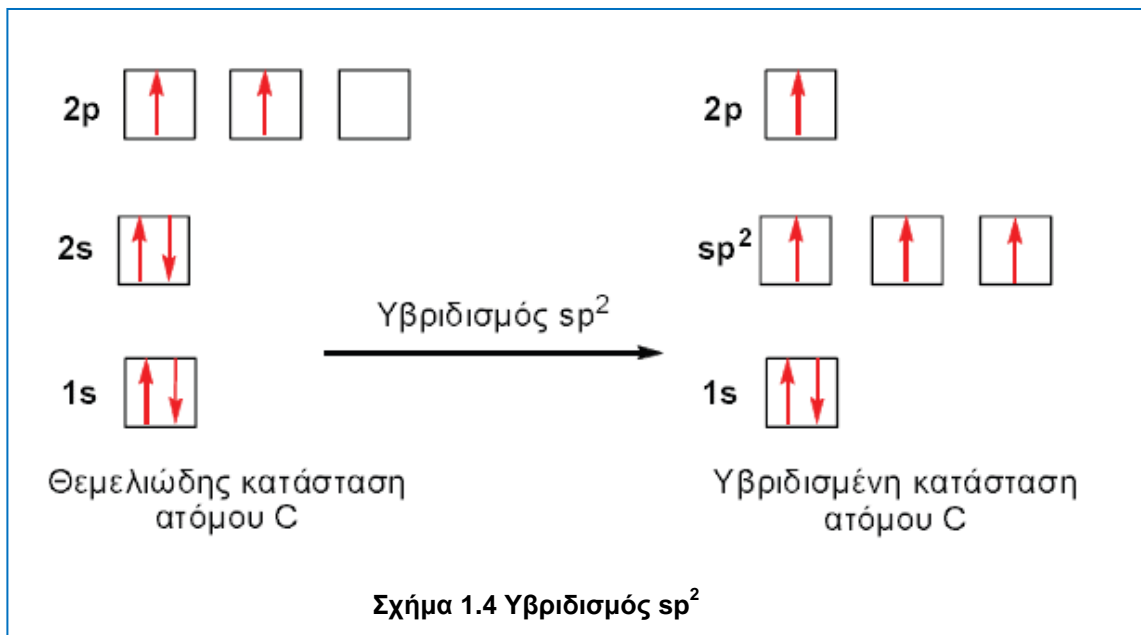
#### 1.3.4.1 Υβριδισμός sp

Εάν το s-τροχιακό της στιβάδας σθένους υβριδιστεί με ένα p-τροχιακό, τότε δημιουργούνται δύο υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως sp (Σχ. 1.3).



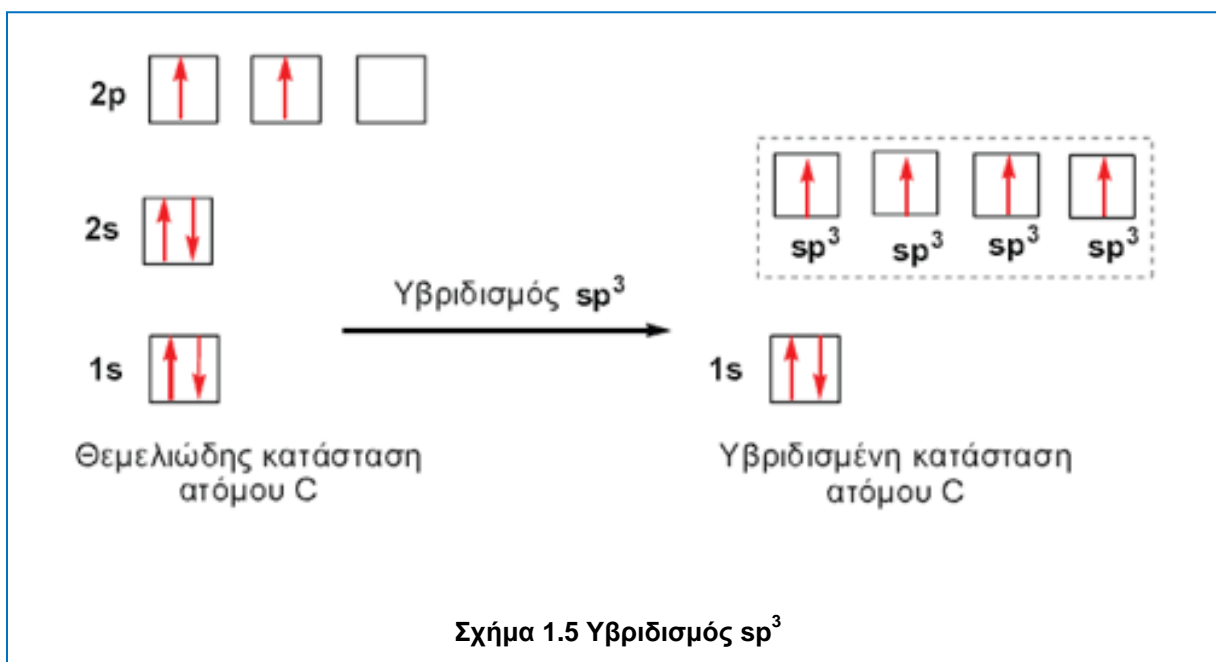
### 1.3.4.2 Υβριδισμός $sp^2$

Εάν το s-τροχιακό της στιβάδας σθένους υβριδιστεί με δυο p-τροχιακά, τότε δημιουργούνται τρία υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως  $sp^2$  (Σχ. 1.4).

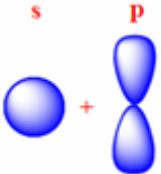
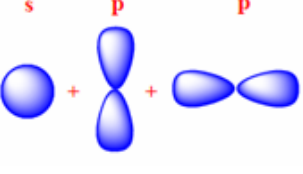
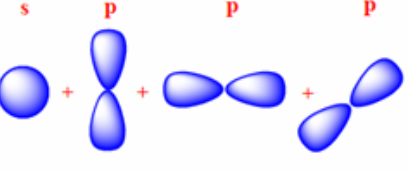








### 1.3.4.3 Υβριδισμός $sp^3$

Εάν το s-τροχιακό της στιβάδας σθένους υβριδιστεί με τρία p-τροχιακά, τότε δημιουργούνται τέσσερα υβριδικά τροχιακά που συμβολίζονται ως  $sp^3$  (Σχ. 1.5)



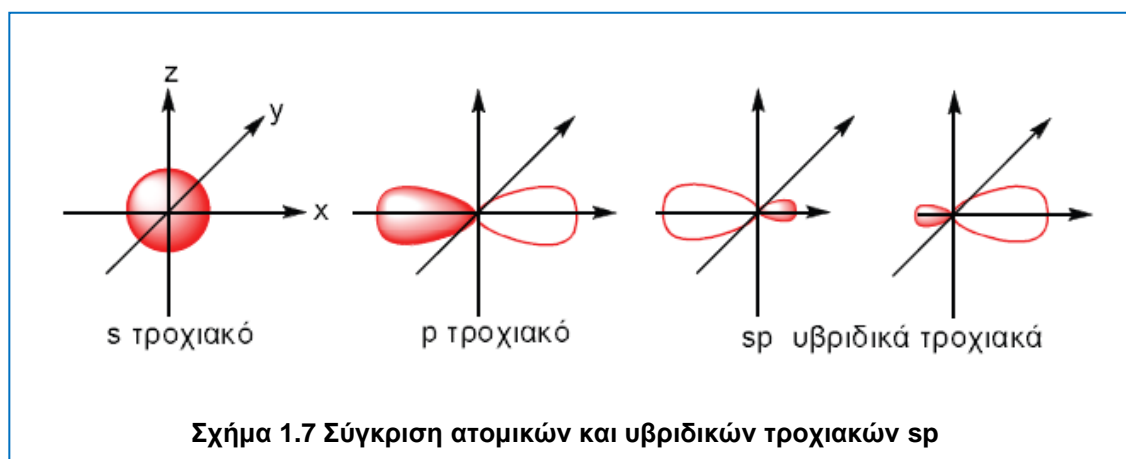
Το κάθε υβριδικό τροχιακό,  $sp^3$ ,  $sp^2$  ή  $sp$ , ως αποτέλεσμα ανάμιξης s και p τροχιακών, έχει ενδιάμεσα χαρακτηριστικά των δύο τροχιακών (Σχ. 1.6).

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

Σχήμα 1.6 Είδη υβριδισμού, διεύθυνση στον χώρο και γεωμετρία υβριδικών τροχιακών

Παράδειγμα εμπέδωσης

Γεωμετρικά, το κάθε sp-υβριδικό τροχιακό αποτελείται από δύο λοβούς, ένα πολύ μικρό και ένα πολύ μεγάλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7.





### 1.3.5 Επικάλυψη υβριδικών τροχιακών - Σχηματισμός δεσμών

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

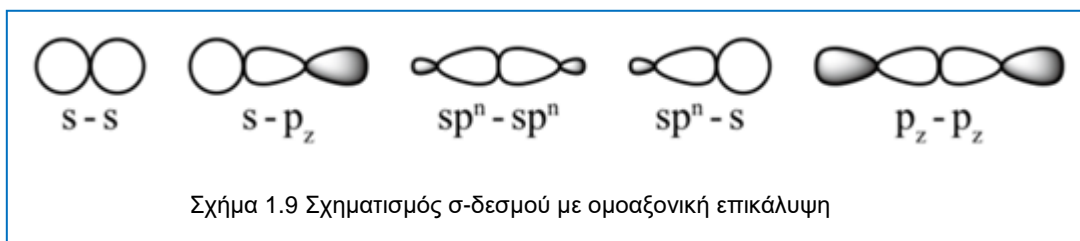


Τα άτομα μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς και στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, οπότε στο διάγραμμα, παραλείπεται το στάδιο της διέγερσης.

Ανάλογα με τον τρόπο επικάλυψης των ατομικών ή/και των υβριδικών τροχιακών προκύπτουν  $\sigma$ -δεσμοί ή  $\pi$ -δεσμοί.

Ο  **$\sigma$ -δεσμός** είναι ο ομοιοπολικός δεσμός που προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη ομοαξονικών τροχιακών. Οι επικαλύψεις των τροχιακών γίνονται κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεδεμένων ατόμων. Κατά τη διεύθυνση αυτή εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη. Δημιουργείται με ομοαξονική αλληλοεπικάλυψη είτε των ατομικών τροχιακών ( $s - s$ ,  $s - p$ ,  $p - p$ ), είτε μεταξύ των τροχιακών  $s - sp^n$ ,  $p - sp^n$ ,  $sp^n - sp^n$  (όπου  $n=1, 2, 3$ ).

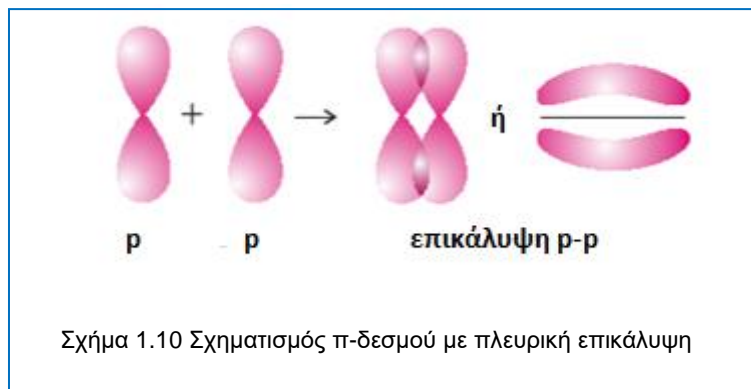
Παραδείγματα ομοαξονικής (μετωπικής) επικάλυψης δίνονται στο σχήμα 1.9.



Ο  **$\pi$ -δεσμός** είναι ο ομοιοπολικός δεσμός που προκύπτει με πλευρική επικάλυψη  $p - p$  ατομικών τροχιακών του ατόμου του άνθρακα. Στον  $\pi$ -δεσμό οι άξονες συμμετρίας των ατομικών τροχιακών που επικαλύπτονται είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Ο  $\pi$ -δεσμός σχηματίζεται μετά από τον σχηματισμό του  $\sigma$ -δεσμού και τα  $p$  ατομικά τροχιακά, τα οποία επικαλύπτονται πλευρικά, είναι κάθετα στον άξονα του ήδη σχηματισμένου  $\sigma$ -δεσμού.



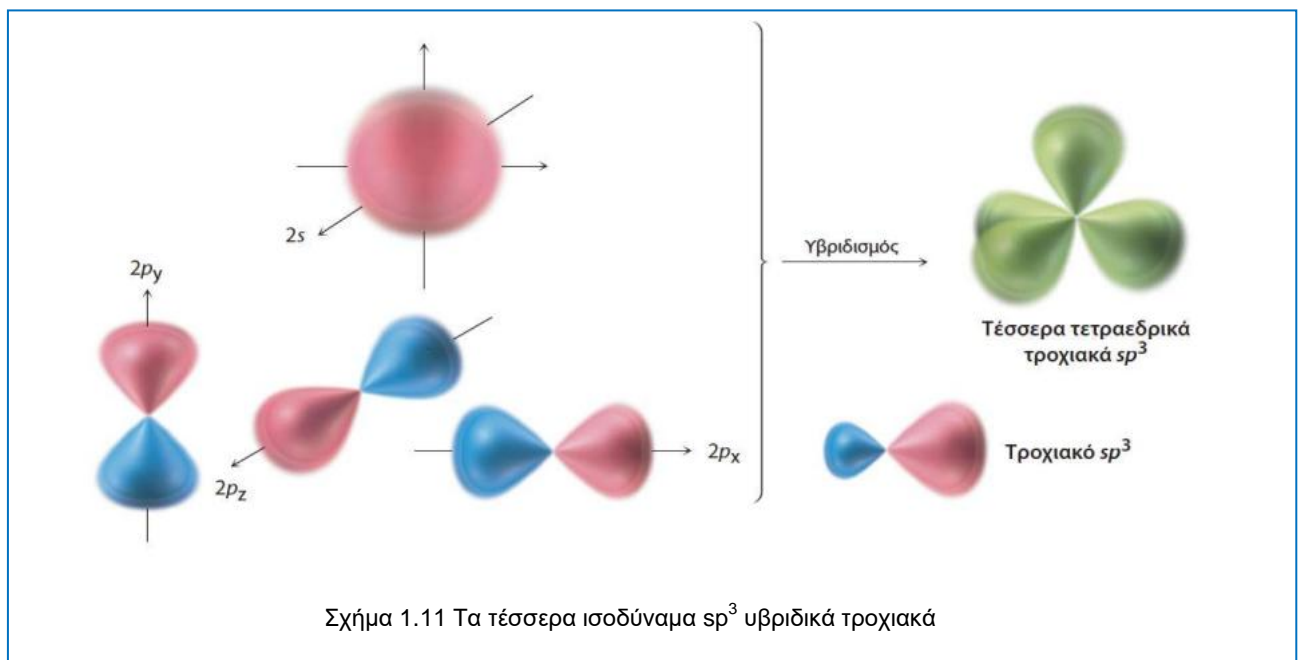
Παράδειγμα σχηματισμού του π-δεσμού με πλευρική επικάλυψη δίνεται στο σχήμα 1.10.



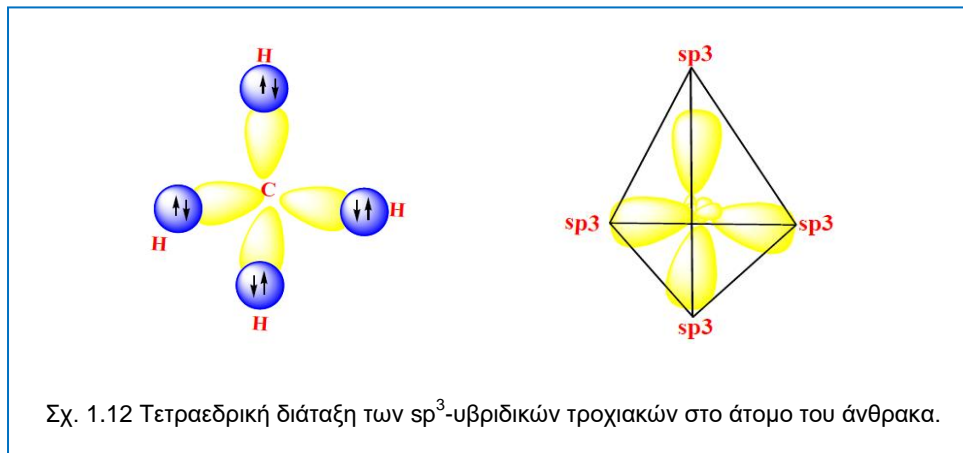
### 1.3.5.1 Απλός δεσμός

Σχηματισμός του μορίου του μεθανίου,  $\text{CH}_4$  ή άλλων ενώσεων με δεσμούς ομοαξονικής αλληλοεπικάλυψης.

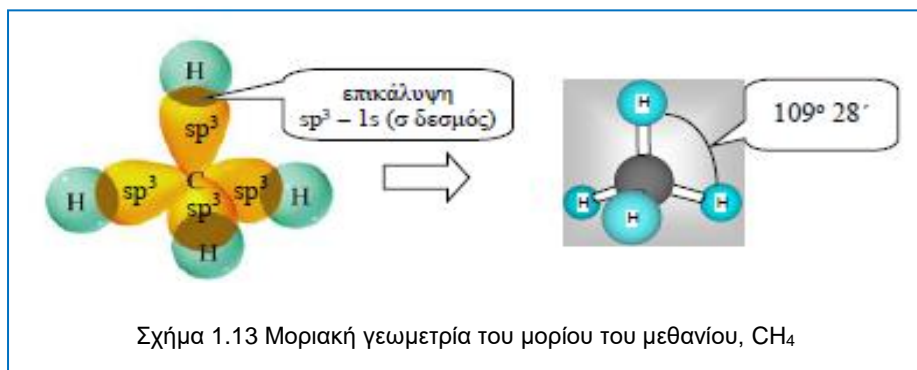
Στην περίπτωση σχηματισμού του μορίου του μεθανίου,  $\text{CH}_4$ , το  $2s$  και τα τρία  $2p$  ατομικά τροχιακά ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) υβριδίζονται και δημιουργούνται τέσσερα ισοδύναμα  $sp^3$  υβριδικά τροχιακά (Σχήμα 1.11).



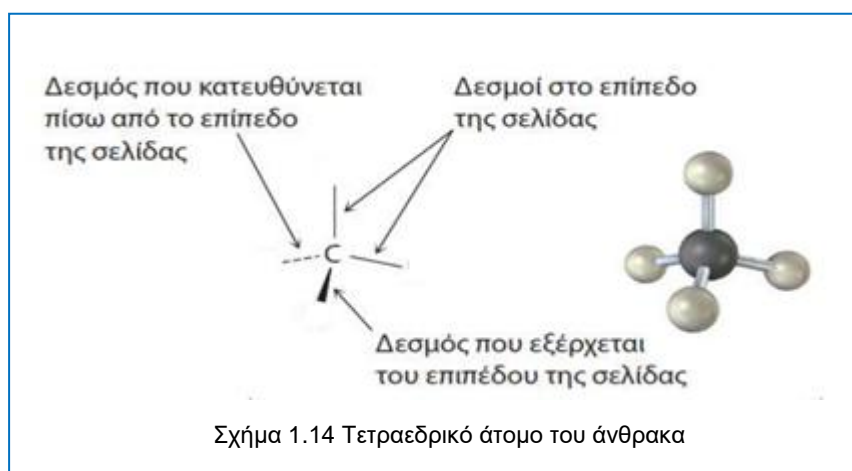
Τα τέσσερα υβριδικά τροχιακά έχουν τέτοια κατεύθυνση στον χώρο έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώσεις μεταξύ τους και πιο συγκεκριμένα διευθετούνται σε τετραεδρική διάταξη (Σχ. 1.12).



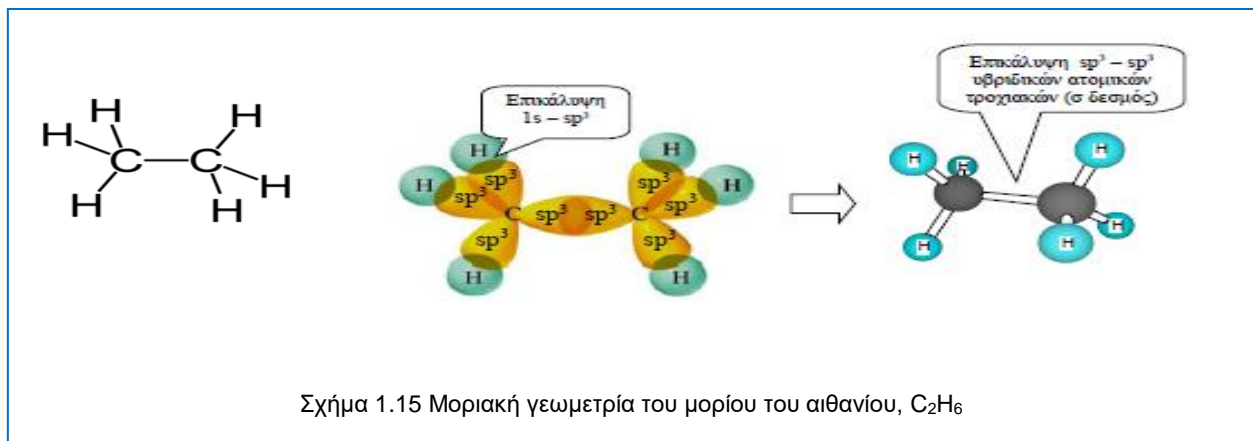
Κάθε ένα από τα τέσσερα  $sp^3$ -υβριδικά τροχιακά του ατόμου του άνθρακα επικαλύπτεται ομοαξονικά με το  $1s$ -ατομικό τροχιακό του ατόμου του υδρογόνου και προκύπτουν τέσσερις  $\sigma$ -δεσμοί. Η μοριακή γεωμετρία του μεθανίου είναι τετραεδρική (Σχ. 1.13).



Το μεθάνιο, λόγω του ότι οι δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα και υδρογόνου είναι απολικοί (ή εμφανίζουν πολύ μικρή πόλωση) και λόγω της συμμετρίας του, το μόριο είναι άπολο ή απολικό (Σχ. 1.14).



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  $\sigma$ -δεσμό μεταξύ των δύο ατόμων του άνθρακα. Τα υπόλοιπα τρία  $sp^3$ -υβριδικά τροχιακά σε κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτονται ομοαξονικά με το  $s$ -ατομικό τροχιακό του υδρογόνου και προκύπτουν έτσι έξι  $\sigma$ -δεσμοί (Σχ. 1.15).

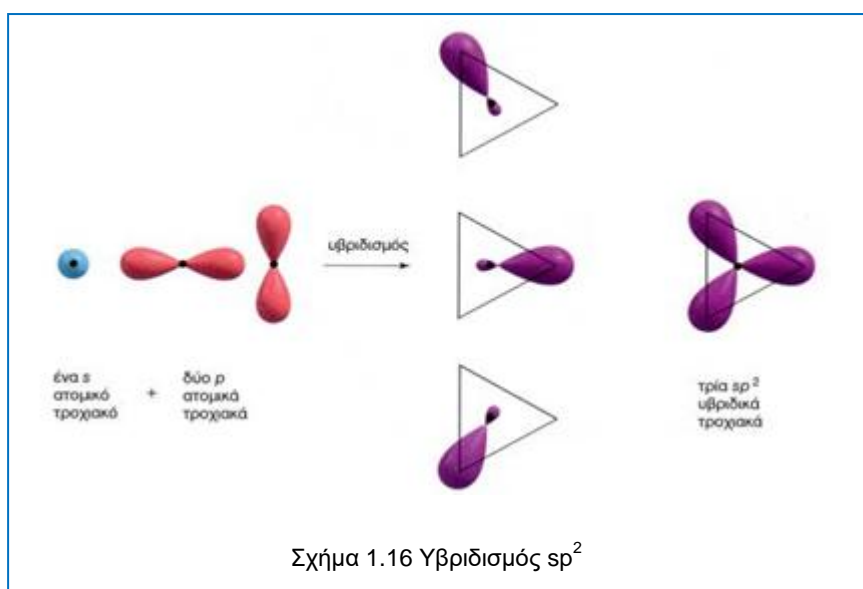


### 1.3.5.2 Διπλός δεσμός

Σχηματισμός του μορίου του αιθενίου,  $C_2H_4$

Κατά τον σχηματισμό του μορίου του αιθενίου, τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται σε κατάσταση υβριδισμού  $sp^2$  (Σχ. 1.16). Κατά τον υβριδισμό προκύπτουν τρία ισοδύναμα  $sp^2$ -υβριδικά τροχιακά με επίπεδη τριγωνική διάταξη στον χώρο.

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

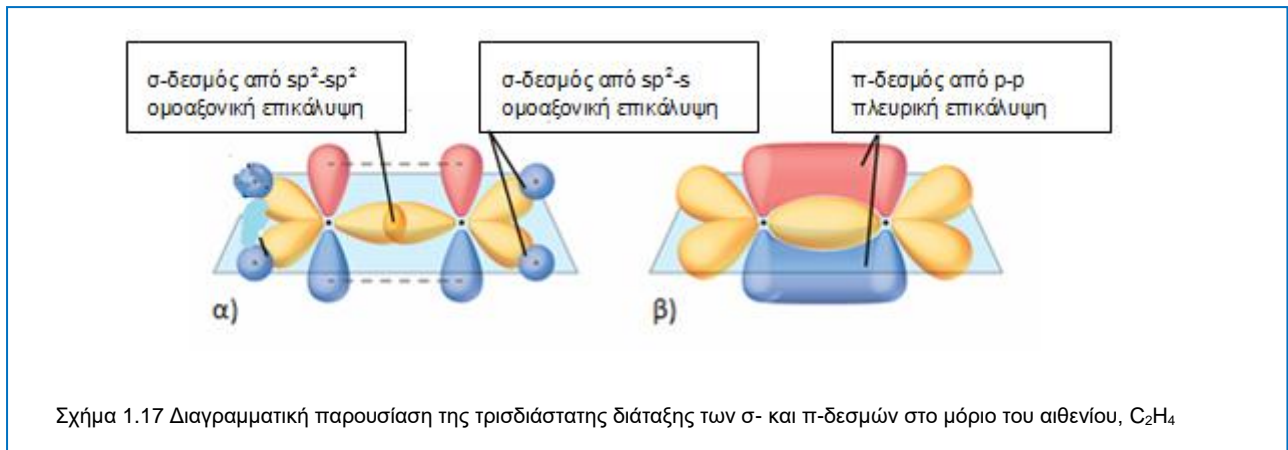


Στο μόριο του αιθενίου, τα δυο  $sp^2$ -υβριδικά τροχιακά, τα οποία προέρχονται από κάθε άτομο του άνθρακα, επικαλύπτονται ομοαξονικά μεταξύ τους και σχηματίζουν έτσι ένα  $\sigma$ -δεσμό μεταξύ των δύο ατόμων του άνθρακα. Τα υπόλοιπα δυο  $sp^2$ -υβριδικά τροχιακά σε κάθε άτομο του άνθρακα

επικαλύπτονται ομοαξονικά με το 1s-ατομικό τροχιακό του υδρογόνου και προκύπτουν έτσι τέσσερις σ-δεσμοί.

Τα δυο 2p-ατομικά τροχιακά (ένα σε κάθε άτομο του άνθρακα), που δεν συμμετέχουν στον υβριδισμό, είναι παράλληλα μεταξύ τους. Όταν τα δυο άτομα του άνθρακα πλησιάσουν μεταξύ τους τότε τα παράλληλα αυτά τροχιακά επικαλύπτονται πλευρικά σχηματίζοντας ένα π-δεσμό, με το ηλεκτρονιακό νέφος να είναι συμμετρικά κατανεμημένο πάνω και κάτω από το επίπεδο των υβριδισμένων τροχιακών (Σχ. 1.17).

Επειδή η επικάλυψη των τροχιακών στον π-δεσμό είναι μικρότερη από την επικάλυψη των τροχιακών στον σ-δεσμό, ο π-δεσμός είναι ασθενέστερος από τον σ-δεσμό.



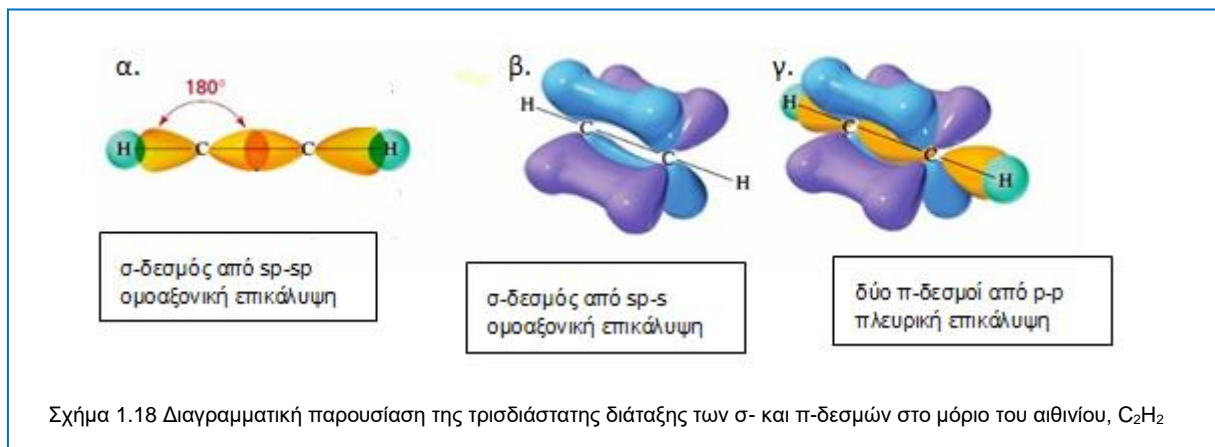
### 1.3.5.3 Τριπλός δεσμός

Σχηματισμός του μορίου του αιθινίου, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Κατά τον σχηματισμό του μορίου του αιθινίου τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται σε κατάσταση υβριδισμού sp. Κατά τον υβριδισμό προκύπτουν δύο ισοδύναμα sp-υβριδικά τροχιακά με 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.

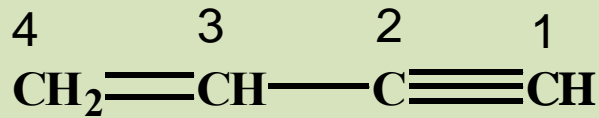
Στο μόριο του αιθινίου, τα δυο ομοαξονικά sp-υβριδικά τροχιακά που προέρχονται από κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτονται ομοαξονικά μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα σ-δεσμό μεταξύ των δύο ατόμων του άνθρακα. Το άλλο sp-υβριδικό τροχιακό σε κάθε άτομο του άνθρακα επικαλύπτεται με το 1s-ατομικό τροχιακό του υδρογόνου και προκύπτουν δυο σ-δεσμοί.

Τα 2p-ατομικά τροχιακά του ενός 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 επικαλύπτονται πλευρικά σχηματίζοντας δυο π-δεσμούς (Σχ. 1.18).



### Άσκηση εμπέδωσης

Δίνεται η οργανική ένωση



της οποίας τα άτομα του άνθρακα αριθμούνται από 1 έως 4, όπως φαίνεται παραπάνω.

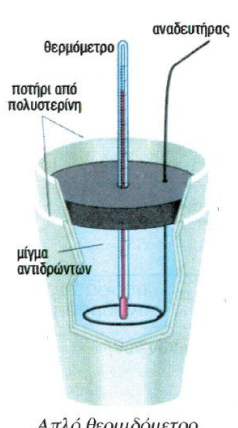
- (α) Να γράψετε τον αριθμό των σ και των π δεσμών στην Ο.Ε.
- (β) Να περιγράψετε τον τρόπο σχηματισμού των σ και των π δεσμών.
- (γ) Να δηλώσετε μεταξύ ποιων ατόμων σχηματίζονται οι π - δεσμοί.
- (δ) Να αναφέρετε τι είδος υβριδικά τροχιακά έχει κάθε άτομο άνθρακα της Ο.Ε.
- (ε) Να περιγράψετε τον υβριδισμό  $sp^2$  και  $sp$ .
- (στ) Να γράψετε τις τιμές για τις γωνίες μεταξύ όλων των ατόμων.

### 1.4 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 ( $\Delta H$ ).



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

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.

*Απλό θερμοδόμετρο*

### 1.4.1 Ενεργειακά διαγράμματα

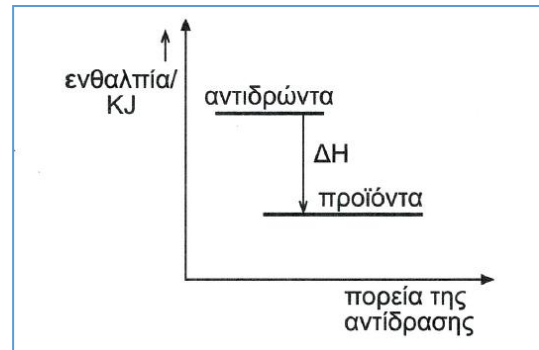
Οι πιο πάνω μεταβολές μπορούν να μελετηθούν με χρήση ενεργειακών διαγραμμάτων.

#### (α) Εξώθερμη αντίδραση

Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

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

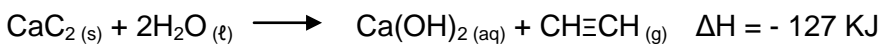
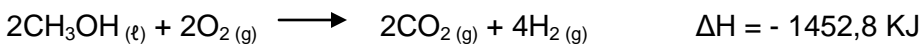
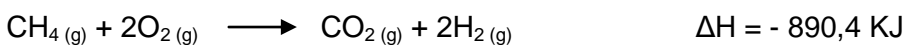
και έτσι συνάγεται ότι η μεταβολή της ενθαλπίας σε μια εξώθερμη αντίδραση είναι αρνητική,  $\Delta H < 0$ .



Θερμότητα καύσης ( $\Delta H_c$ ) 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

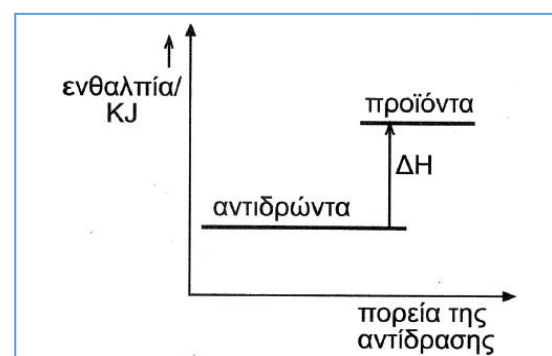


#### (β) Ενδόθερμη αντίδραση

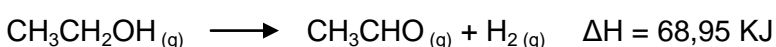
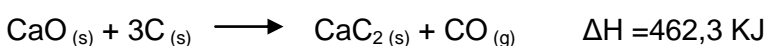
Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

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

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



#### Παραδείγματα εμπέδωσης



Οι χημικές εξισώσεις, που συνοδεύονται από το ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον, χαρακτηρίζονται ως **θερμοχημικές εξισώσεις**.

### **1.4.2 Ενεργειακή σταθερότητα**

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

Επομένως, 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 για μια 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.



Το φυσικό αέριο είναι ένα κοινό καύσιμο. Περιέχει κυρίως μεθάνιο, με μικρές ποσότητες άλλων υδρογονανθράκων.

### **1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ**

---

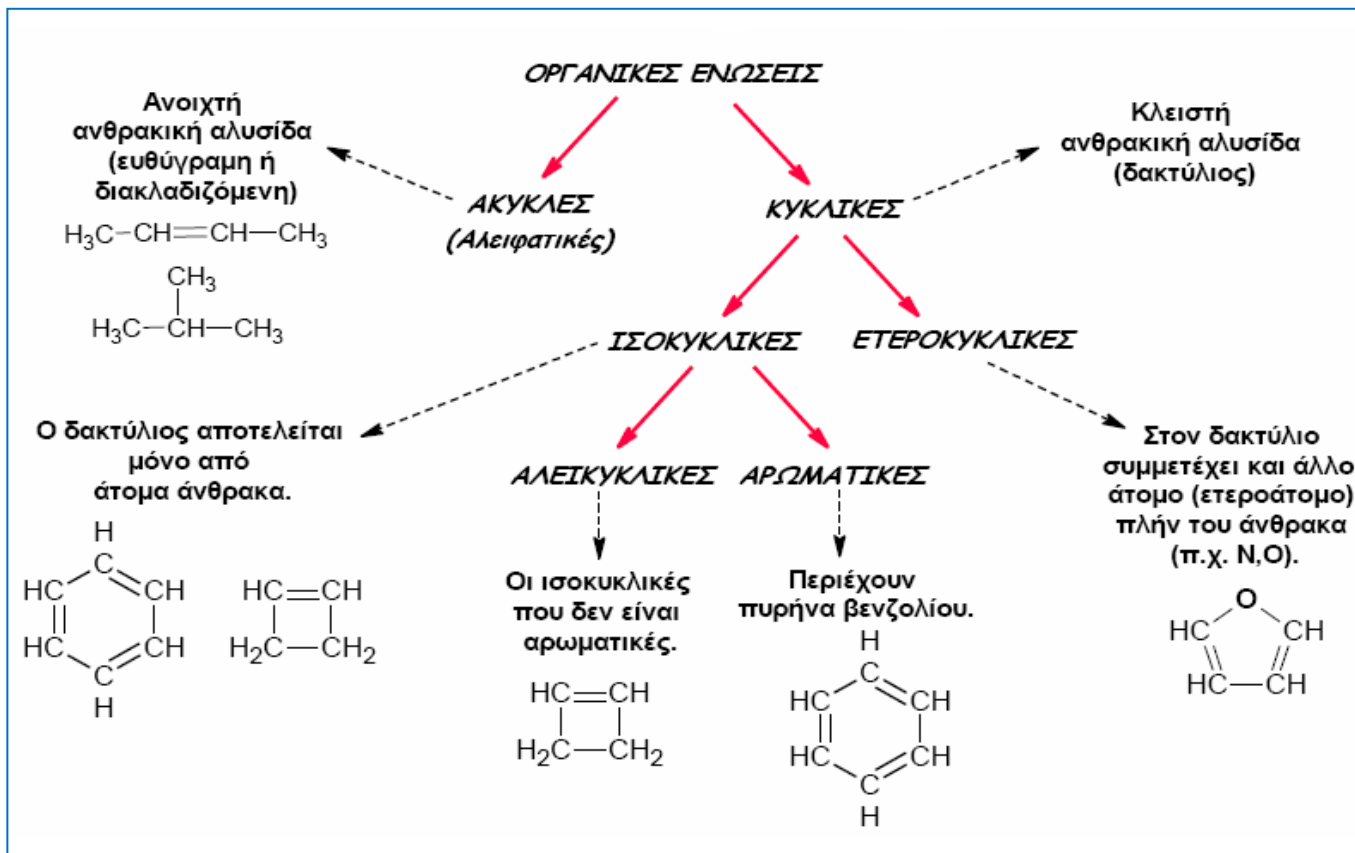
Για την κατάταξη των οργανικών ενώσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα κριτήρια.

- Μορφή ανθρακοαλυσίδας
- Είδος δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα
- Χαρακτηριστική ομάδα στο μόριο της ένωσης



### 1.5.1 Μορφή ανθρακοαλυσίδας

Με βάση το κριτήριο αυτό, οι οργανικές ενώσεις ταξινομούνται ως ακολούθως:



Άκυκλες ονομάζονται οι 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 ως αλειφατικές, από την αραβική λέξη αλειφαρ=λίπος.

Κυκλικές ονομάζονται οι ενώσεις, στο μόριο των οποίων υπάρχει ένας τουλάχιστον δακτύλιος (κλειστή αλυσίδα).

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

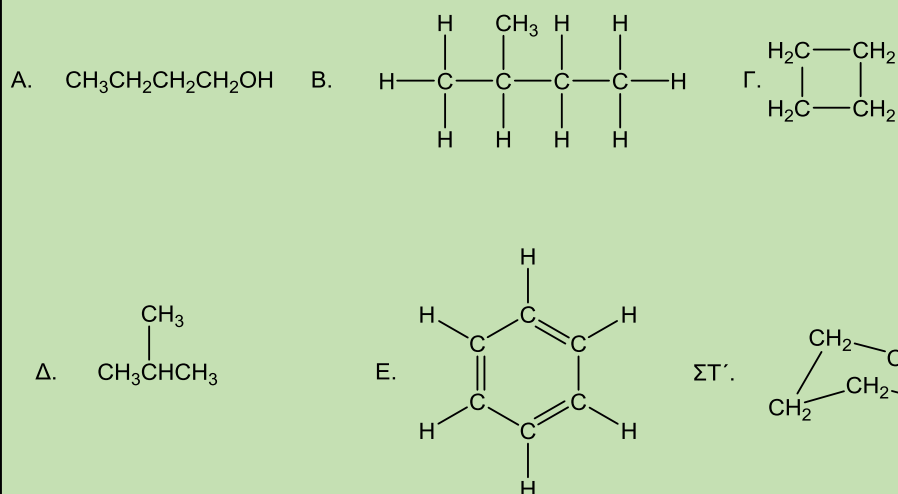
Ετεροκυκλικές χαρακτηρίζονται οι κυκλικές ενώσεις, στο δακτύλιο των οποίων βρίσκονται και άτομα άλλων στοιχείων, εκτός από τον άνθρακα (ετεροάτομα). Τα ετεροάτομα αυτά θα πρέπει να είναι τουλάχιστον δισθενή, για να μπορεί να κλείνει ο δακτύλιος.

Αρωματικές ενώσεις είναι το βενζόλιο, τα παράγωγά του και όλες οι ενώσεις, οι οποίες έχουν αρωματικό δακτύλιο.

Αλεικυκλικές ονομάζονται οι μη αρωματικές ισοκυκλικές ενώσεις. 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 – Ζ.



(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 Είδος δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα

Με βάση αυτό το κριτήριο οι οργανικές ενώσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, κορεσμένες και ακόρεστες.

(α) **Κορεσμένες ενώσεις** ονομάζονται οι ενώσεις στις οποίες τα άτομα του άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους μόνο με απλούς δεσμούς.



Κορεσμένη

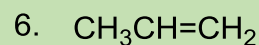
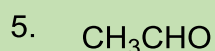
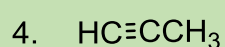
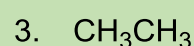
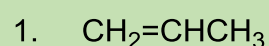


Ακόρεστη

(β) **Ακόρεστες ενώσεις** ονομάζονται οι ενώσεις στις οποίες μεταξύ των ατόμων του άνθρακα υπάρχει τουλάχιστον ένας διπλός ή ένας τριπλός δεσμός.

## Άσκηση εμπέδωσης

Να κατατάξετε τις οργανικές ενώσεις 1 - 6 σε κορεσμένες και ακόρεστες.



### 1.5.3 Χαρακτηριστική ομάδα στο μόριο της οργανικής ένωσης

Ανάλογα με το είδος της χαρακτηριστικής ομάδας που βρίσκεται σε μια οργανική ένωση, η ένωση αυτή κατατάσσεται σε ορισμένη κατηγορία, γνωστή ως χημική τάξη.

Οι υδρογονάνθρακες, που είναι μια από τις σημαντικότερες χημικές τάξεις οργανικών ενώσεων, μπορούν να διακριθούν σε μικρότερες ομάδες, όπως

- Άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες
- Άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες
- Κυκλικοί κορεσμένοι υδρογονάνθρακες
- Κυκλικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Μερικές χαρακτηριστικές ομάδες που συναντώνται στην Οργανική Χημεία, μαζί με το όνομά τους καθώς και το όνομα των αντίστοιχων χημικών τάξεων και των ομόλογων σειρών δίνονται στον πίνακα 1.1.

**Πίνακας 1.1** Χαρακτηριστικές ομάδες και χημική τάξη οργανικών ενώσεων

Λειτουργική Ομάδα	Όνομα ομάδας	Ομόλογη σειρά	Χημική τάξη	Παράδειγμα
-O-H	Υδροξύλιο	Αλκοόλες	Αλκοόλες	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
-CH=O	Αλδεϋδομάδα	Αλδεϋδες	Καρβονυλικές ενώσεις	CH <sub>3</sub> CHO
RCOR'	Κετονομάδα	Κετόνες		CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
-COOH	Καρβοξύλιο	Καρβοξυλικά οξέα	Καρβοξυλικά οξέα	CH <sub>3</sub> COOH
-COOC-	Εστερομάδα	Εστέρες	Εστέρες	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>
R-X Όπου X: Cl, Br, I	Αλκυλαλογονίδια (αλογονοαλκάνια)	Αλκυλαλογονίδια (αλογονοαλκάνια)	Αλκυλαλογονίδια (αλογονοαλκάνια)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl
RCOX Όπου X: Cl, Br, I	Ακυλαλογονίδια (αλκανούλοαλογονίδια)	Ακυλαλογονίδια (αλκανούλοαλογονίδια)	Ακυλαλογονίδια (αλκανούλοαλογονίδια)	CH <sub>3</sub> COBr

### 1.6 ΟΜΟΛΟΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ

Η μελέτη του τεράστιου αριθμού των οργανικών ενώσεων διευκολύνεται σε μεγάλο βαθμό με την κατάταξή τους σε ομόλογες σειρές, που αποτελούν μικρότερες ομάδες μιας χημικής τάξης.

Ομόλογη σειρά ονομάζεται μια ομάδα οργανικών ενώσεων, για τις οποίες 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 (λειτουργική) ομάδα
- Το κάθε μέλος διαφέρει από το αμέσως προηγούμενο ή το αμέσως επόμενο κατά μια μεθυλενομάδα (-CH<sub>2</sub>-)
- Έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες
- Έχουν κοινές μεθόδους παρασκευής
- Οι φυσικές τους ιδιότητες παρουσιάζουν βαθμιαία μεταβολή με την αύξηση της μοριακής μάζας

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Ο τύπος  $C_nH_{2n+2}$  είναι ο Γενικός Μοριακός Τύπος (Γ.Μ.Τ.) της ομόλογης σειράς των άκυκλων κορεσμένων υδρογονανθράκων (αλκανίων).

Ομόλογη σειρά άκυκλων κορεσμένων υδρογονανθράκων	
Συντακτικός Τύπος	Μοριακός Τύπος
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>v-2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>v</sub> H <sub>2v+2</sub>

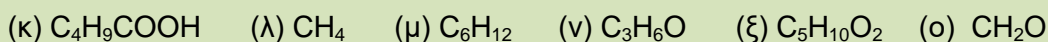
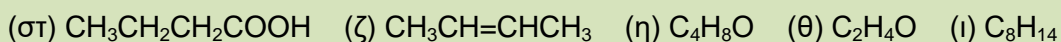
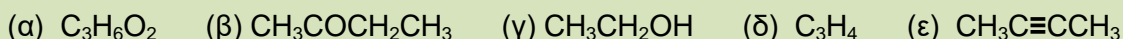
Στον πίνακα 1.2, ο οποίος ακολουθεί δίνονται οι Γ.Μ.Τ. μερικών ομόλογων σειρών.

**Πίνακας 1.2** Γενικοί μοριακοί τύποι οργανικών ενώσεων

Ομόλογη σειρά	Γενικός Μοριακός Τύπος	
Άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (αλκάνια)	$C_nH_{2n+2}$	$n \geq 1$
Άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό (αλκένια)	$C_nH_{2n}$	$n \geq 2$
Άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα τριπλό δεσμό (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	$C_nH_{2n}O_2$	$n \geq 2$

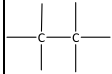



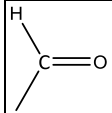
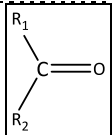

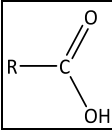
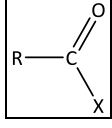
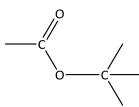
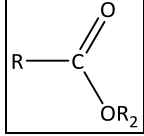
### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε σε ποιες ομόλογες σειρές μπορεί να ανήκουν οι πιο κάτω οργανικές ενώσεις:



2. Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. άκυκλης κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης, η οποία περιέχει 18,18% κ.μ. οξυγόνο.

**Πίνακας 1.3** Χημικές τάξεις – Ομόλογες σειρές – Χαρακτηριστικές ομάδες

Χημική τάξη	Ομόλογη σειρά	Χαρακτηριστική ομάδα
<b>Υδρογονάνθρακες</b>  Περιέχουν μόνο άτομα άνθρακα και υδρογόνου	<b>Αλκάνια</b> (άκυκλοι κορεσμένοι)	 απλοί δεσμοί
	<b>Αλκένια</b> } (άκυκλοι ακόρεστοι)	 1 διπλός δεσμός
		<b>Αλκίνια</b> }  1 τριπλός δεσμός
<b>Αλκυλαλογονίδια</b> Κορεσμένες ενώσεις με αλογόνο (X)	<b>Μονοαλογονοαλκάνια</b>	<b>R-X</b> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X X = Cl, Br, I
<b>Υδροξυενώσεις</b> Περιέχουν υδροξύλιο -OH	<b>Αλκοόλες</b> (άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς)	<b>R-OH</b> π.χ. CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
<b>Καρβονυλικές ενώσεις</b>  Περιέχουν καρβonyλίο 	<b>Αλδεΐδες</b> (άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς)	 ή -CHO ή -CH=O π.χ. CH <sub>3</sub> CHO, HCHO
	<b>Κετόνες</b> (άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς)	 π.χ. CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>Καρβοξυλικά οξέα</b> Περιέχουν καρβοξύλιο 	<b>Καρβοξυλικά οξέα</b> (Άκυκλα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά)	 π.χ. CH <sub>3</sub> COOH
<b>Ακυλαλογονίδια</b> (κορεσμένες ενώσεις με αλογόνο)	<b>Ακυλαλογονίδια</b> (αλκανοϋλοαλογονίδια)	 π.χ. CH <sub>3</sub> COX X = Cl, Br, I
<b>Εστέρες</b> Περιέχουν εστερομάδα 	<b>Εστέρες</b> (Άκυκλοι κορεσμένοι μονοσθενείς εστέρες)	 π.χ. CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

## 1.7 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΥΣ ΚΑΝΟΝΕΣ ΤΗΣ ΙΟΥΡΑΚ

Για την ονοματολογία των οργανικών ενώσεων, απαιτείται η απομνημόνευση ορισμένων βασικών ονομάτων και κανόνων, οι οποίοι παρατίθενται πιο κάτω. Γενικά, το βασικό (κύριο) μέρος του ονόματος αναφέρεται στον αριθμό ατόμων άνθρακα της αλυσίδας, η οποία έχει επιλεγεί ως «κύρια αλυσίδα». Ακολουθεί το επίθεμα (-συνταξία) το οποίο δηλώνει τον βαθμό ακορεστότητας, δηλαδή την ύπαρξη ή όχι πολλαπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα. Το επίθεμα-κατάληξη του ονόματος αναφέρεται στην ύπαρξη κύριας χαρακτηριστικής ομάδας (σειρά προτεραιότητας) συνδεδεμένη στην κύρια αλυσίδα. Άλλες ομάδες συνδεδεμένες με την κύρια αλυσίδα χαρακτηρίζονται ως υποκαταστάτες.

ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

ΑΡ. ΑΝΘΡΑΚΩΝ\_ΑΚΟΡΕΣΤΟΤΗΤΑ\_ΚΑΤΑΛΗΞΗ



ΚΥΡΙΟ ΜΕΡΟΣ ΤΟΥ ΟΝΟΜΑΤΟΣ

### Κυριότερες Λειτουργικές (Χαρακτηριστικές) Ομάδες

Ο όρος «λειτουργική ή χαρακτηριστική» ομάδα οργανικής ένωσης, αναφέρεται σε άτομο ή άτομα με συγκεκριμένη σύνδεση (δεσμούς), η οποία προσδίδει χαρακτηριστικές χημικές ή/και φυσικές ιδιότητες στην ένωση.

Η λειτουργική ομάδα καθορίζει επίσης και την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκει η οργανική ένωση.

Πίνακας 1.4 Ονοματολογία ομόλογης σειράς και προθέματος

Ομόλογη σειρά	Λειτουργική Ομάδα	Πρόθεμα	Επίθεμα-Κατάληξη
Καρβοξυλικά οξέα	-COOH	καρβόξυ- (* 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
Αλκάνια		----	-ιο
Αλκένια	>C=C<	----	-ιο
Αλκίνια	-C≡C-	----	-ιο
Αρωματικοί		φαινυλ-	-βενζόλιο

### 1.7.1 Αλκάνια – Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες

Τα ονόματα των ευθύγραμμων αλυσίδων, κορεσμένων υδρογονανθράκων, δίνονται πιο κάτω. Τα ονόματα των αλυσίδων - υποκαταστατών, οι οποίοι προκύπτουν από την απομάκρυνση ενός ατόμου υδρογόνου από την άκρη της ανθρακοαλυσίδας, ακολουθούν το όνομα του αλκανίου αλλάζοντας την κατάληξη από -άνιο σε -ύλιο.

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Όνομα Αλκανίου	Όνομα Αλκυλίου/ Υποκαταστάτης
1	Μεθάνιο	Μεθυλ-
2	Αιθάνιο	Αιθυλ-
3	Προπάνιο	Προπυλ-
4	Βουτάνιο	Βουτυλ-
5	Πεντάνιο	Πεντυλ-
6	Εξάνιο	Εξυλ-
7	Επτάνιο	Επτυλ-
8	Οκτάνιο	Οκτυλ-

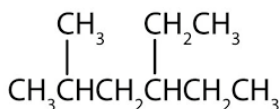
Η πορεία που ακολουθείται και οι κανόνες που εφαρμόζονται για την ονοματολογία των οργανικών ενώσεων δίνονται πιο κάτω περιληπτικά, καθώς επίσης και παραδείγματα για καλύτερη κατανόηση.

- Αναγνώριση της μεγαλύτερης ανθρακοαλυσίδας η οποία περιέχει την κύρια λειτουργική ομάδα (υπάρχει σειρά προτεραιότητας). Θεωρείται η «κύρια αλυσίδα».
- Αναγνώριση όλων των υποκαταστατών (ομάδων) οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι στην κύρια αλυσίδα.
- Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα αρχίζοντας από το άκρο εκείνο, έτσι ώστε να δίνεται η μικρότερη δυνατή αρίθμηση στους άνθρακες που συνδέονται με τους υποκαταστάτες ή που φέρουν πολλαπλούς δεσμούς. Εάν δύο ή περισσότερες διακλαδώσεις βρίσκονται σε ισοδύναμες (αριθμητικά) θέσεις, τότε δίνεται ο μικρότερος αριθμός σε αυτή που προηγείται στην ονομασία (αλφαβητικά).
- Εάν ο ίδιος υποκαταστάτης περιέχεται περισσότερες από μια φορά στην ένωση, 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
- Εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διαφορετικοί υποκαταστάτες, τότε δηλώνονται αλφαβητικά ως προς το βασικό όνομα και αγνοώντας τα προθέματα (δι-, τρι- κλπ).
- Εάν σε μια διακλαδισμένη ένωση, υπάρχουν αλυσίδες με ίδιο αριθμό ανθράκων, τότε ως κύρια αλυσίδα επιλέγεται εκείνη:
  - (α) με τον μεγαλύτερο αριθμό πλευρικών αλυσίδων (διακλαδώσεων)
  - (β) της οποίας οι υποκαταστάτες έχουν την μικρότερη αρίθμηση

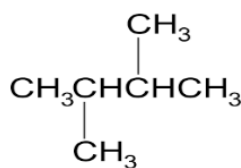
Περιληπτικά, στο όνομα της οργανικής ένωσης γράφονται οι υποκαταστάτες σε αλφαβητική σειρά και ακολουθεί το βασικό (κύριο) όνομα της κύριας ανθρακοαλυσίδας (από τον αριθμό ανθράκων της). Χρησιμοποιούνται κόμματα (,) μεταξύ αριθμών και παύλες (-) μεταξύ γραμμάτων και αριθμών. Δεν υπάρχει κενό (διάστημα) στο όνομα.



## Παραδείγματα εμπέδωσης



4-αιθυλο-2-μεθυλοεξάνιο



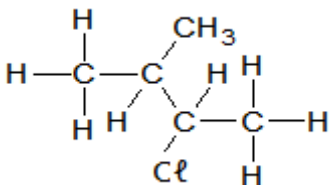
2,3-διμεθυλοβουτάνιο

### 1.7.2 Αλογονοαλκάνια - Αλκυλαλογονίδια

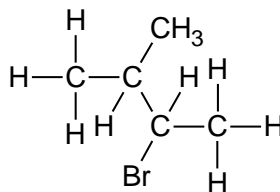
Τα αλογόνα θεωρούνται ως υποκαταστάτες, οι οποίοι έχουν την ίδια προτεραιότητα με τα αλκύλια στην αρίθμηση των ανθράκων της κύριας αλυσίδας. Συμπεριλαμβάνονται πριν από το όνομα της κύριας αλυσίδας με σειρά αλφαβητικής προτεραιότητας με βάση τα πιο κάτω ονόματα:

-Cl	χλωρο-
-Br	βρωμο-
-I	ιωδο-

## Παραδείγματα εμπέδωσης



2-μεθυλο-3-χλωροβουτάνιο



2-βρωμο-3-μεθυλοβουτάνιο

### 1.7.3 Αλκένια και αλκίνια – Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες

Δομικό χαρακτηριστικό: αλκένια, >C=C<

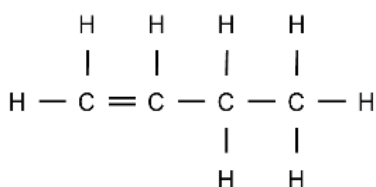
αλκίνια, -C≡C-

Ο διπλός δεσμός δηλώνεται αντικαθιστώντας το επίθεμα (συλλαβή) –αν- με –έν-. Ο τριπλός δεσμός δηλώνεται με τον ίδιο τρόπο, αντικαθιστώντας με το επίθεμα (συλλαβή) –ίν-. Η θέση του διπλού ή του τριπλού δεσμού δηλώνεται με τον μικρότερο αριθμό του άνθρακα που συμμετέχει στον πολλαπλό δεσμό και τοποθετείται πριν από το επίθεμα.

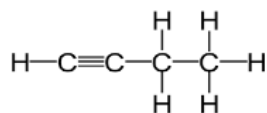
Οι κυριότεροι κανόνες που αφορούν στην ονοματολογία ακόρεστων ενώσεων είναι:

- Η κύρια αλυσίδα αριθμείται με τρόπο ώστε οι πολλαπλοί δεσμοί να έχουν τους μικρότερους δυνατούς αριθμούς. Ο διπλός και τριπλός δεσμός έχουν προτεραιότητα σε σχέση με τα αλκύλια και τα αλογόνα ως υποκαταστάτες.
- Όταν συνυπάρχει διπλός και τριπλός δεσμός, τους δίνονται οι μικρότεροι δυνατοί αριθμοί, ασχέτως αν θα δοθεί μικρότερος σε διπλό ή τριπλό δεσμό.
- Ο διπλός και ο τριπλός δεσμός έχουν την ίδια προτεραιότητα ως προς την αρίθμηση. Εάν όμως έχουν την ίδια αρίθμηση ως προς την θέση, τότε επιλέγεται η αρίθμηση όπου προκύπτει μικρότερος αριθμός στον διπλό δεσμό.
- Όταν υπάρχουν διπλός και τριπλός δεσμός, το επίθεμα (συλλαβή) -εν- του διπλού δεσμού προηγείται του επιθέματος -ιν- για τον τριπλό δεσμό. Η θέση του διπλού και τριπλού δεσμού γράφεται πριν από τα αντίστοιχα επιθέματα.
- Για άκυκλο ακόρεστο υδρογονάνθρακα, κύρια αλυσίδα θεωρείται εκείνη με τον μέγιστο δυνατό αριθμό πολλαπλών δεσμών.
- Αν υπάρχει επιλογή για αρίθμηση τότε, η κύρια αλυσίδα αριθμείται με τρόπο ώστε να δοθεί στους υποκαταστάτες ο μικρότερος αριθμός ως προς το πρώτο σημείο στο οποίο διαφέρουν.

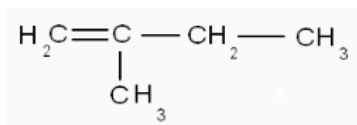
### Παραδείγματα εμπέδωσης



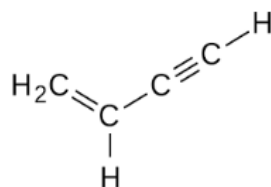
**βουτ-1-ένιο**



**βουτ-1-ίνιο**



**2-μεθυλοβουτ-1-ένιο**

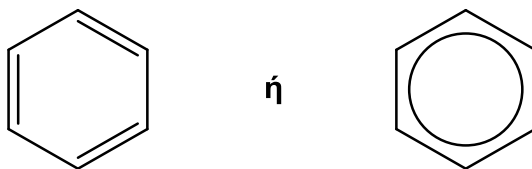


**βουτ-1-εν-3-ίνιο**

### 1.7.4 Αρωματικές ενώσεις

Αρωματικές ενώσεις είναι οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα πυρήνα βενζολίου (αρωματικό δακτύλιο). Το βενζόλιο, είναι η απλούστερη αρωματική ένωση, έχει μοριακό τύπο  $C_6H_6$  και αναφέρεται ως αρωματικός δακτύλιος ή αρωματικός πυρήνας.

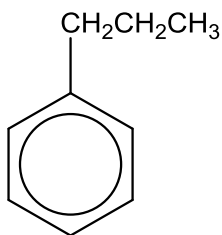
Ο συντακτικός τύπος του βενζολίου γράφεται με μία από τις πιο κάτω αναπαραστάσεις:



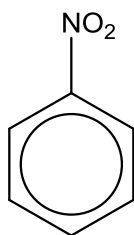
βενζόλιο

Όταν ο πυρήνας βενζολίου είναι υποκατεστημένος, με κορεσμένη ανθρακοαλυσίδα μέχρι έξι (6) άτομα άνθρακα ή με κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες, π.χ.  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ , τότε ο πυρήνας βενζολίου επιλέγεται ως κύρια αλυσίδα και οι ενώσεις ονομάζονται με κατάληξη **-βενζόλιο**.

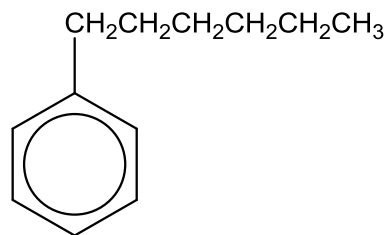
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



προπυλοβενζόλιο



νιτροβενζόλιο

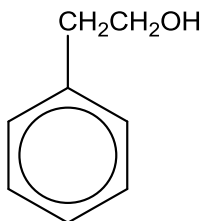


εξυλοβενζόλιο

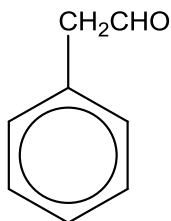
Ο πυρήνας του βενζολίου χρησιμοποιείται ως υποκαταστάτης και τοποθετείται ως πρόθεμα με το όνομα **φαινυλ-** στις περιπτώσεις που ο δακτύλιος είναι υποκατεστημένος με:

- αλκύλια με περισσότερα από έξι (6) άτομα άνθρακα
- διακλαδισμένη ανθρακοαλυσίδα
- ακόρεστη ανθρακοαλυσίδα
- ανθρακοαλυσίδα, που περιέχει χαρακτηριστική ομάδα, π.χ.  $-CH_2CH_2OH$ ,  $-CHO$

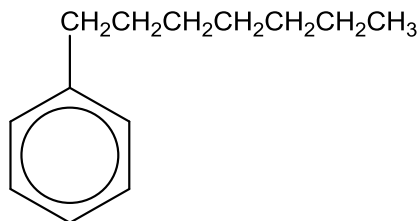
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



2-φαινυλαιθαν-1-όλη



2-φαινυλαιθανάλη

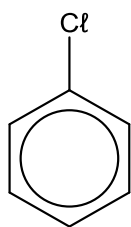


1-φαινυλεπτάνιο

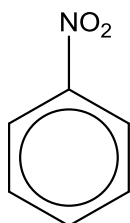
### 1.7.4.1 Μονοϋποκατεστημένα βενζόλια

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.

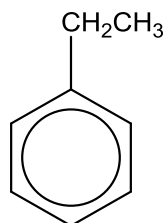
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



**χλωροβενζόλιο**



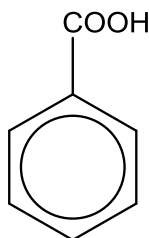
**νιτροβενζόλιο**



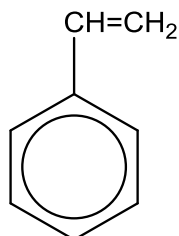
**αιθυλοβενζόλιο**

Σε ορισμένες περιπτώσεις, κοινοί υποκαταστάτες στο βενζόλιο, δίνουν στη δομή-μόριο εμπειρικά ονόματα, τα οποία είναι αποδεκτά κατά IUPAC.

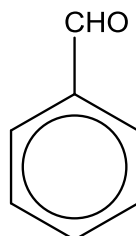
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



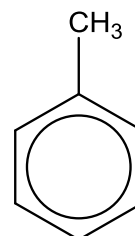
**βενζοϊκό οξύ**



**στυρόλιο**



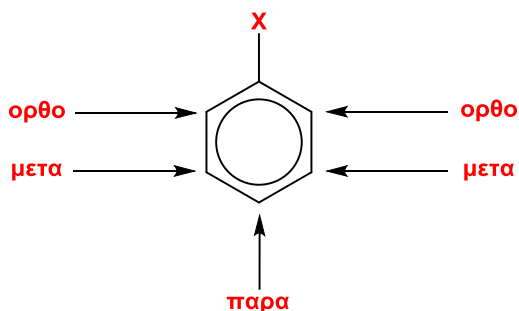
**βενζαλδεΰδη**



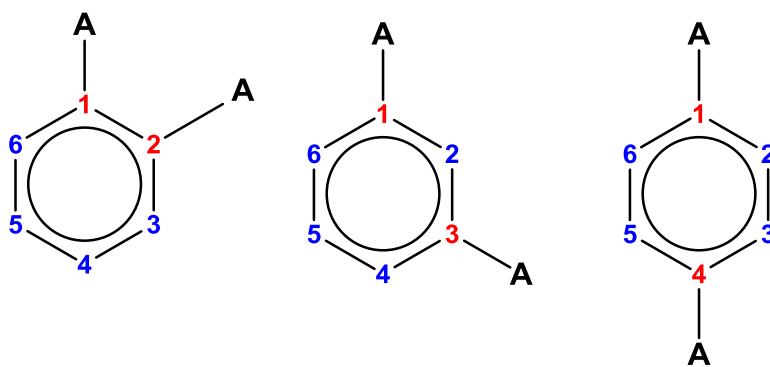
**τολουόλιο**

### 1.7.4.2 Διύποκατεστημένα βενζόλια

Στα διύποκατεστημένα βενζόλια, οι υποκαταστάτες μπορούν να διευθετηθούν σε τρεις διαφορετικές σχετικές θέσεις.



#### Παραδείγματα εμπέδωσης



εμπειρικό:

ορθο-

μετα-

παρα-

IUPAC:

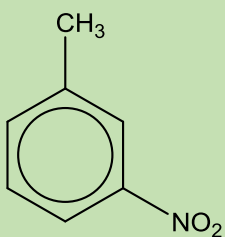
1,2-

1,3-

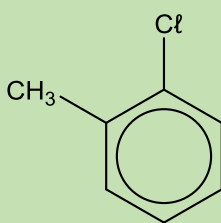
1,4-

#### Άσκηση εμπέδωσης

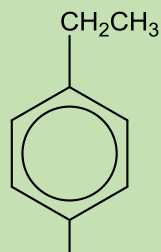
Να ονομάσετε σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC τις πιο κάτω αρωματικές ενώσεις:



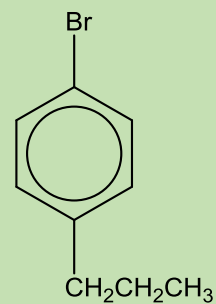
(α)



(β)



(γ)

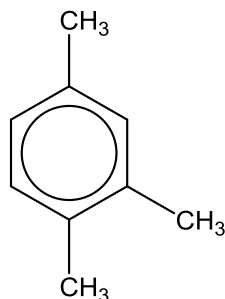


(δ)

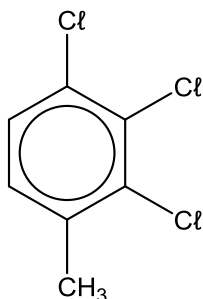
### 1.7.4.3 Πολυϋποκατεστημένα βενζόλια

Όταν το βενζόλιο έχει περισσότερους από δύο υποκαταστάτες, τότε η θέση τους δηλώνεται αριθμητικά, η δε αρίθμηση των ανθράκων γίνεται με τρόπο έτσι ώστε να προκύπτει η μικρότερη συνολικά αρίθμηση (αθροιστικά).

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



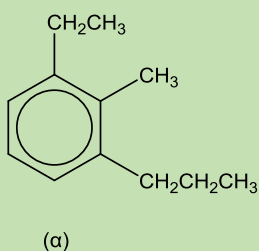
1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο



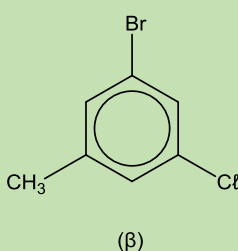
1-μεθυλο-2,3,4-τριχλωροβενζόλιο

#### **Άσκηση εμπέδωσης**

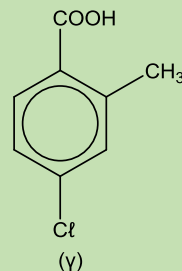
Να ονομάσετε σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC τις πιο κάτω αρωματικές ενώσεις:



(α)



(β)



(γ)

### 1.7.5 Αλκοόλες

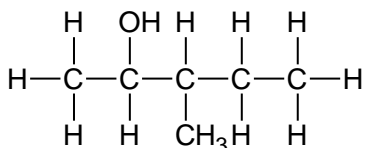
Δομικό χαρακτηριστικό: Υδροξυλομάδα, -O-H

Οι αλκοόλες ονομάζονται, αντικαθιστώντας το επίθεμα (κατάληξη) -άνιο με -όλη. Η θέση της υδροξυλομάδας δηλώνεται πριν την κατάληξη.

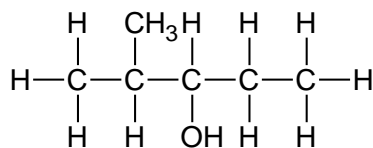
Οι κυριότεροι κανόνες που αφορούν στην ονοματολογία άκυκλων, κορεσμένων μονοσθενών υδροξυενώσεων είναι:

- Η υδροξυλομάδα (-OH) έχει προτεραιότητα σε σχέση με τις αλκυλομάδες και τα αλογόνα καθώς και τους πολλαπλούς δεσμούς ως προς την αρίθμηση της κύριας αλυσίδας. Όταν διπλός δεσμός και υδροξυλομάδα συνυπάρχουν, το επίθεμα -εν- προηγείται της κατάληξης -όλη.
- Εάν κατά την αρίθμηση των ανθράκων δεν υπάρχει επιλογή ως προς τη θέση της υδροξυλομάδας, τότε ακολουθείται η αρίθμηση εκείνη με την οποία θα προκύψει η μικρότερη συνολική αρίθμηση.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



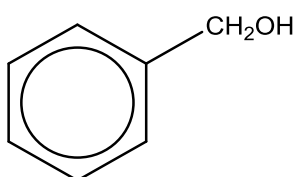
**3-μεθυλοπενταν-2-όλη**



**2-μεθυλοπενταν-3-όλη**

Μερικά εμπειρικά ονόματα αλκοολών είναι αποδεκτά από IUPAC.

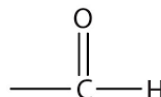
### Παράδειγμα εμπέδωσης



**(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο ή φαινυλομεθανόλη ή βενζυλική αλκοόλη**

### 1.7.6 Αλδεΐδες

Δομικό χαρακτηριστικό: Αλδεΐδομάδα



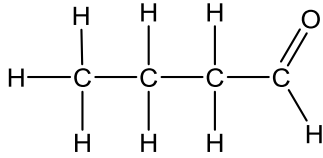
Για την ονομασία των αλδεΐδων, μετρούνται οι άνθρακες της μακρύτερης συνεχόμενης ανθρακοαλυσίδας, συμπεριλαμβανομένου και του άνθρακα της αλδεΐδομάδας. Αντικαθίσταται το επίθεμα-κατάληξη -ιο των υδρογονανθράκων με «-άλη». Εάν υπάρχουν δύο αλδεΐδομάδες, τότε αυτές περιλαμβάνονται στην κύρια αλυσίδα κατά την επιλογή της και στην κατάληξη συμπεριλαμβάνεται και το αριθμητικό πρόθεμα δηλαδή «-διάλη». Δεν χρησιμοποιείται αριθμός για τη θέση της αλδεΐδομάδας, διότι βρίσκεται πάντοτε στην άκρη της κύριας αλυσίδας και της δίνεται αυτόματα η θέση-1.

Οι κυριότεροι κανόνες που αφορούν της αλδεΐδες είναι:

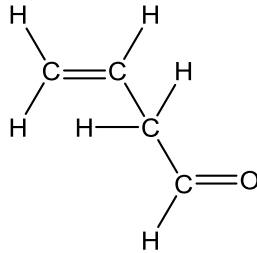
- Η καρβονυλομάδα έχει προτεραιότητα έναντι των πολλαπλών δεσμών, αλκυλομάδων, αλογόνων και της υδροξυλομάδας κατά την αρίθμηση της κύριας αλυσίδας.
- Όταν αλδεΐδη περιέχει και πολλαπλό δεσμό, π.χ. διπλό δεσμό, τότε η συλλαβή -εν- προηγείται της κατάληξης -άλη. Η θέση του διπλού δεσμού δηλώνεται πριν από το -εν-, όπως ακριβώς στα αλκένια. Η θέση της αλδεΐδομάδας δεν δηλώνεται (θέση-1).



### Παραδείγματα εμπέδωσης



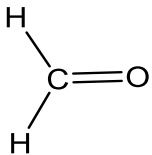
**βουτανάλη**



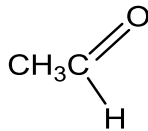
**βουτ-3-ενάλη**

Μερικά εμπειρικά ονόματα αλδευδών είναι αποδεκτά κατά IUPAC.

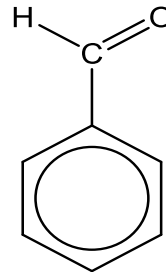
### Παραδείγματα εμπέδωσης



**μεθανάλη ή  
φορμαλδεΐδη**



**αιθανάλη ή  
ακεταλδεΐδη**



**φαινυλμεθανάλη ή  
φορμυλοβενζόλιο ή  
βενζαλδεΐδη**

### 1.7.7 Κετόνες

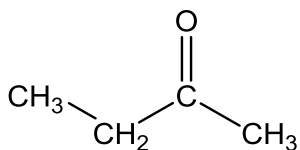
Δομικό χαρακτηριστικό: Κετονομάδα:  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$  όπου R, R' ανθρακοαλυσίδες

Οι κετόνες ονομάζονται χρησιμοποιώντας την κατάληξη -όνη. Η θέση της κετονομάδας δηλώνεται πριν από την κατάληξη π.χ. πενταν-2-όνη

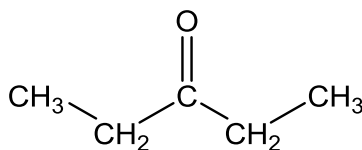
Οι κανόνες που αφορούν τις κετόνες είναι:

- Η καρβonyλομάδα έχει προτεραιότητα στην αρίθμηση των ανθράκων της κύριας αλυσίδας έναντι των αλκυλομάδων, αλογόνων, πολλαπλών δεσμών και της υδροξυλομάδας.
- Όταν πολλαπλός δεσμός και καρβonyλομάδα συνυπάρχουν, τότε το επίθεμα -εν- προηγείται του επιθέματος -ον- της κετονομάδας. Η θέση τόσο του πολλαπλού δεσμού όσο και της κετονομάδας προηγούνται των αντίστοιχων επιθεμάτων.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



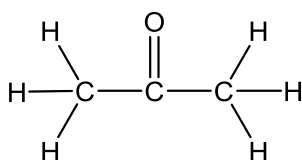
**βουταν-2-όνη**



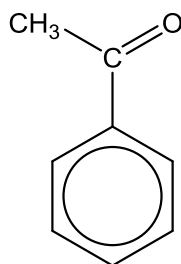
**πενταν-3-όνη**

Μερικά εμπειρικά ονόματα κετονών είναι αποδεκτά κατά IUPAC.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



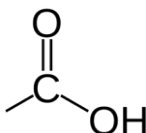
**προπανόνη ή ακετόνη**



**φαινυλαιθανόνη ή ακετοφαινόνη**

### 1.7.8 Καρβοξυλικά οξέα

Δομικό χαρακτηριστικό: Καρβοξυλομάδα

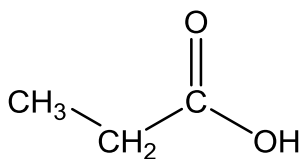


Για την ονομασία των καρβοξυλικών οξέων, μετρούνται οι άνθρακες της μακρύτερης συνεχόμενης ανθρακοαλυσίδας, συμπεριλαμβανομένου και του άνθρακα της καρβοξυλομάδας. Αντικαθίσταται το επίθεμα-κατάληξη -ιο των υδρογονανθράκων με «ικό οξύ». Εάν υπάρχουν δύο καρβοξυλομάδες, τότε αυτές περιλαμβάνονται στην κύρια αλυσίδα κατά την επιλογή της και στην κατάληξη συμπεριλαμβάνεται και το αριθμητικό πρόθεμα δηλαδή «δικό οξύ». Δεν χρησιμοποιείται αριθμός για τη θέση της καρβοξυλομάδας, διότι βρίσκεται πάντοτε στην άκρη της κύριας αλυσίδας και της δίνεται αυτόματα η θέση-1.

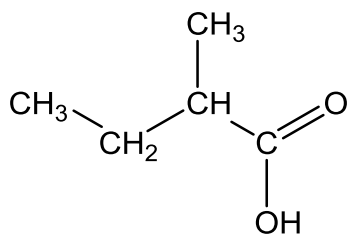
Δίνονται πιο κάτω οι κυριότεροι κανόνες ονοματολογίας που αφορούν στα καρβοξυλικά οξέα:

- Η καρβοξυλομάδα έχει προτεραιότητα στην αρίθμηση της κύριας αλυσίδας έναντι των: αλκυλομάδων, αλογόνων, υδροξυλομάδας, αλδεΐδομάδας, κετονομάδας και πολλαπλών δεσμών.
- Αν η καρβοξυλομάδα είναι συνδεδεμένη σε δακτύλιο, τότε ονομάζεται ο δακτύλιος και προστίθεται η κατάληξη καρβοξυλικό οξύ.

Παραδείγματα εμπέδωσης



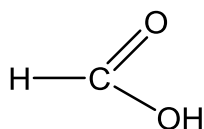
**προπανικό οξύ**



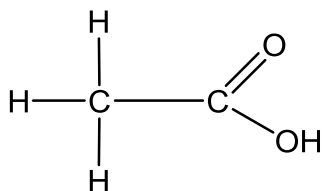
**2-μεθυλοβουτανικό οξύ**

Υπάρχουν μερικά εμπειρικά ονόματα, τα οποία είναι αποδεκτά κατά IUPAC.

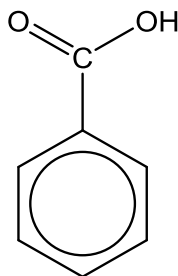
Παραδείγματα εμπέδωσης



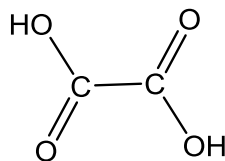
**μεθανικό οξύ ή μυρμηκικό οξύ**



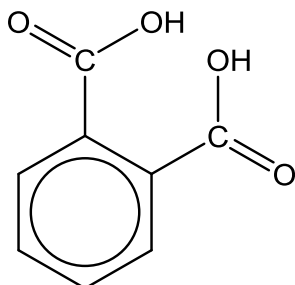
**αιθανικό οξύ ή οξικό οξύ**



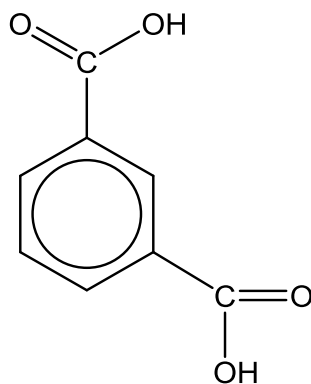
**βενζοκαρβοξυλικό οξύ ή βενζοϊκό οξύ**



**αιθανοδιϊκό οξύ ή οξαλικό οξύ**



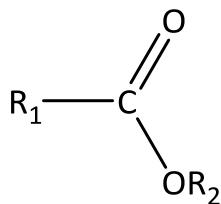
**βενζο-1,2-δικαρβοξυλικό οξύ ή ο-φθαλικό οξύ**



**βενζο-1,3-δικαρβοξυλικό οξύ ή μ-φθαλικό οξύ**

### 1.7.9 Εστέρες

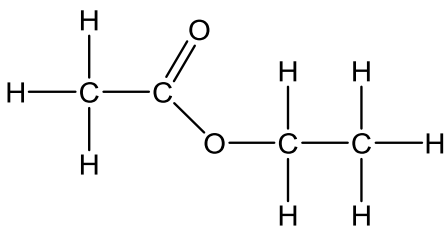
Δομικό χαρακτηριστικό: Εστερομάδα:



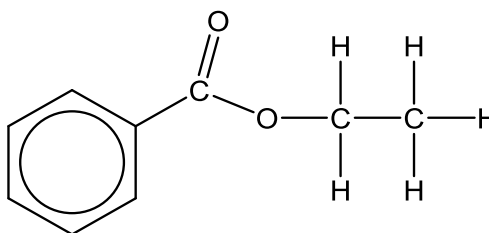
όπου R<sub>1</sub> και R<sub>2</sub> είναι αλκυλομάδες

Η ονομασία των εστέρων διακρίνεται σε τρία μέρη. Το πρώτο μέρος βασίζεται στο αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ από το οποίο προέρχεται, με κατάληξη -ικός. Το δεύτερο μέρος, ακολουθεί το κενό διάστημα μετά από το πρώτο μέρος και αναφέρεται στο αλκύλιο που είναι συνδεδεμένο στην καρβοξυλομάδα και ονομάζεται ως υποκαταστάτης (π.χ. μεθυλ-, αιθυλ- κλπ). Το τρίτο μέρος, είναι η κατάληξη -εστέρας, χωρίς να παρεμβάλλεται κενό διάστημα μεταξύ του δεύτερου μέρους και της κατάληξης.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



**αιθανικός αιθυλ(ο)εστέρας**



**βενζοϊκός αιθυλ(ο)εστέρας**

### 1.7.10 Νιτρίλια

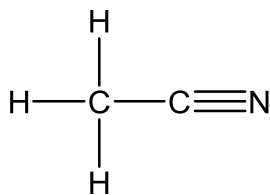
Δομικό χαρακτηριστικό: Νιτριλομάδα



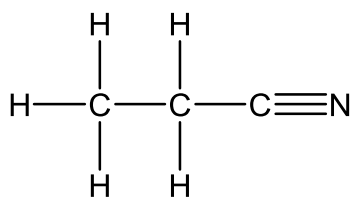
όπου R, αλκυλομάδα

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, αντίστοιχα με τα καρβοξυλικά οξέα.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



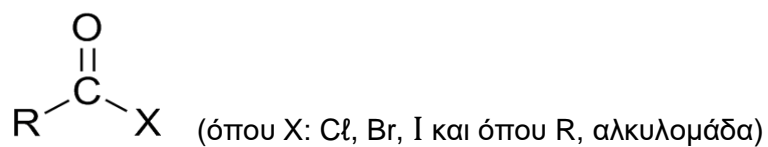
**αιθανονιτρίλιο**



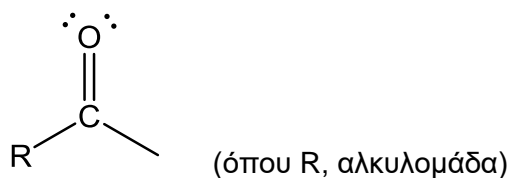
**προπανονιτρίλιο**

### 1.7.11 Αλκανοϋλοαλογονίδια ή ακυλαλογονίδια

Δομικό χαρακτηριστικό:

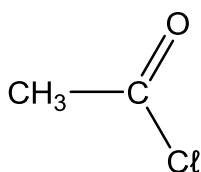


Ως ακυλομάδα θεωρείται η δομή

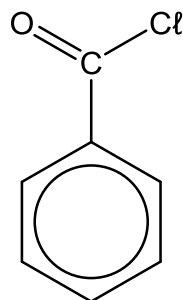


Τα ακυλαλογονίδια, ονομάζονται κατά IUPAC ως αλκανοϋλοαλογονίδια, όπου στην ανθρακοαλυσίδα προσμετρείται και ο άνθρακας της ακυλοομάδας.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



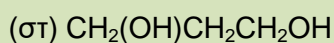
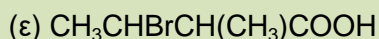
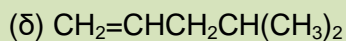
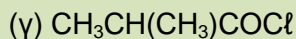
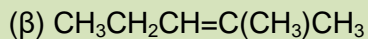
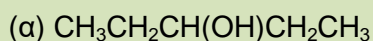
**αιθανοϋλοχλωρίδιο**



**βενζοϋλοχλωρίδιο (αποδεκτή ονομασία)**

### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να ονομάσετε τις πιο κάτω οργανικές ενώσεις:



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

(α) 2,3-διμεθυλοβουτανάλη

(β) 2,5-διμεθυλοβενζοϊκό οξύ

(γ) 2,2-διβρωμοπροπανονιτρίλιο

(δ) αιθυλοβενζόλιο

(ε) 3-υδροξυβουτανάλη

(στ) 2-μεθυλο-3-υδροξυ-3-χλωροπεντανάλη

(ζ) πεντανοδιϊκό οξύ

## 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.

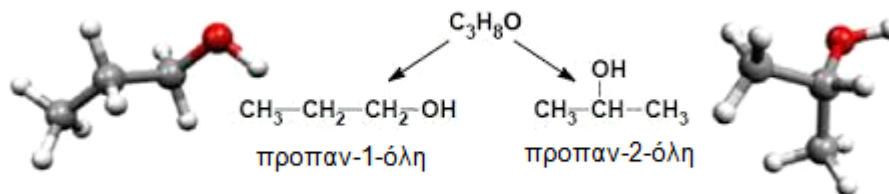
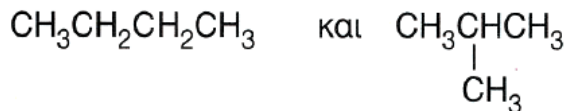
Η ισομέρεια διακρίνεται σε δύο κύρια είδη: τη συντακτική ισομέρεια και τη στερεοϊσομέρεια.

### 1.8.1 Συντακτική Ισομέρεια

Οι ενώσεις έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά διαφορετικό συντακτικό τύπο (Σ.Τ.). Τα άτομα στο μόριό τους συνδέονται μεταξύ τους με διαφορετικό τρόπο.

Μπορεί να οφείλεται σε διαφορετική διάταξη της ανθρακοαλυσίδας, σε διαφορετική θέση του πολλαπλού δεσμού ή της χαρακτηριστικής ομάδας ή στην παρουσία διαφορετικών χαρακτηριστικών ομάδων στα μόρια των οργανικών ενώσεων.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



### **Άσκηση εμπέδωσης**

Δίνονται οι Μ.Τ. : Α.  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  Β.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

(α) Να γράψετε τα συντακτικά ισομερή των οργανικών ενώσεων Α και Β.

(β) Να δηλώσετε πού οφείλεται η συντακτική ισομέρεια σε καθεμία από τις πιο πάνω ενώσεις.

### **1.8.2 Στερεοϊσομέρεια**

Οι οργανικές ενώσεις έχουν τον ίδιο μοριακό και συντακτικό τύπο, αλλά η διάταξη των ατόμων στον χώρο είναι διαφορετική, έχουν δηλαδή διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους.

Ο στερεοχημικός τύπος δείχνει τη διάταξη των ατόμων στον χώρο.

#### **1.8.2.1 Γεωμετρική ισομέρεια (cis-trans ισομέρεια)**

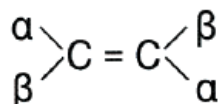
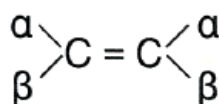
Σε μια ένωση με απλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, υπάρχει η δυνατότητα ελεύθερης περιστροφής των ατόμων του άνθρακα γύρω από τους απλούς δεσμούς.

Έτσι, οι ακόλουθες δύο διατάξεις ταυτίζονται.

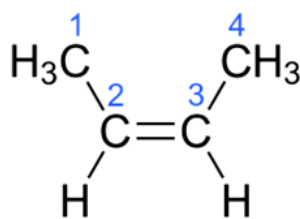


Στην περίπτωση όμως που υπάρχει διπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα, δεν υπάρχει δυνατότητα ελεύθερης περιστροφής των ατόμων του άνθρακα γύρω από τον άξονα του διπλού δεσμού, λόγω του π-δεσμού.

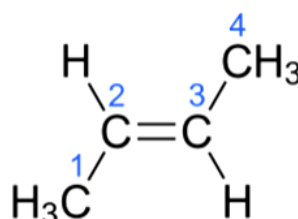
Επομένως, οι ακόλουθες δύο διατάξεις δεν ταυτίζονται.



Οι δύο οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως 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.



*cis*-βουτ-2-ένιο



*trans*-βουτ-2-ένιο

Το φαινόμενο της γεωμετρικής *cis,trans* ισομέρειας εμφανίζεται σε ενώσεις του τύπου  $\text{Ca}\beta=\text{Ca}\beta$  ή  $\text{Ca}\beta=\text{Ca}\gamma$ .

Οργανικές ενώσεις, στις οποίες υπάρχουν ίδιοι υποκαταστάτες έστω στο ένα από τα δύο άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού, δεν εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια. Έτσι, οι οργανικές ενώσεις του τύπου  $\text{Ca}\alpha=\text{Ca}\alpha$ ,  $\text{Ca}\alpha=\text{Ca}\beta$ ,  $\text{Ca}\alpha=\text{C}\beta\gamma$ ,  $\text{Ca}\alpha=\text{C}\beta\beta$ , έχουν στον χώρο μόνο μια διάταξη.

Οργανικές ενώσεις, στις οποίες υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί υποκαταστάτες στα δύο άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού, του τύπου  $\text{Ca}\beta=\text{C}\gamma\delta$ , εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια, αλλά όχι *cis,trans* ισομέρεια.

### Άσκηση εμπέδωσης

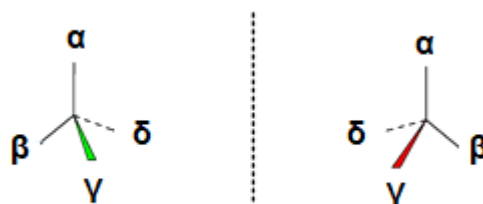
Να γράψετε τα γεωμετρικά ισομερή του 2,3-διχλωροεξ-2-ενίου.

#### 1.8.2.2 Οπτική ισομέρεια

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

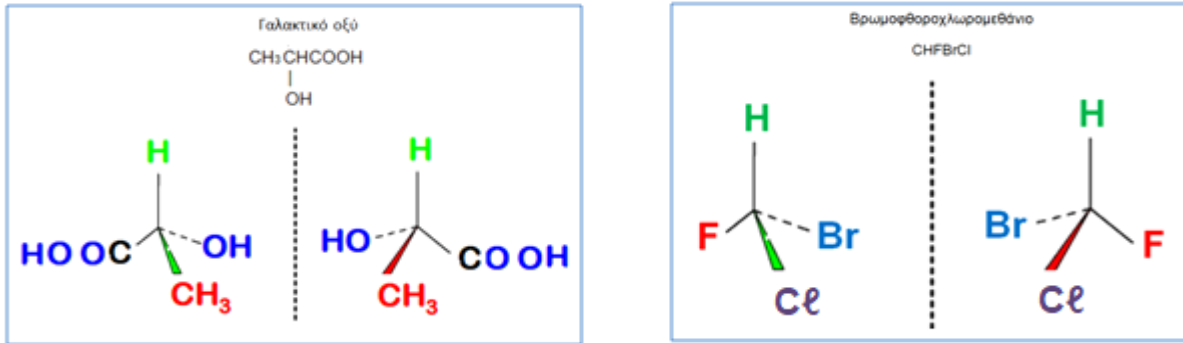
Ασύμμετρο είναι το άτομο του άνθρακα, που ενώνεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, άτομα ή ομάδες (συμβολίζεται ως  $\text{C}^*$ ).

Λόγω της τετραεδρικής διάταξης στον χώρο του ατόμου του άνθρακα, που ενώνεται μόνο με απλούς δεσμούς, μια ένωση του τύπου  $\text{Ca}\beta\gamma\delta$  έχει δύο διαφορετικές διατάξεις στον χώρο.

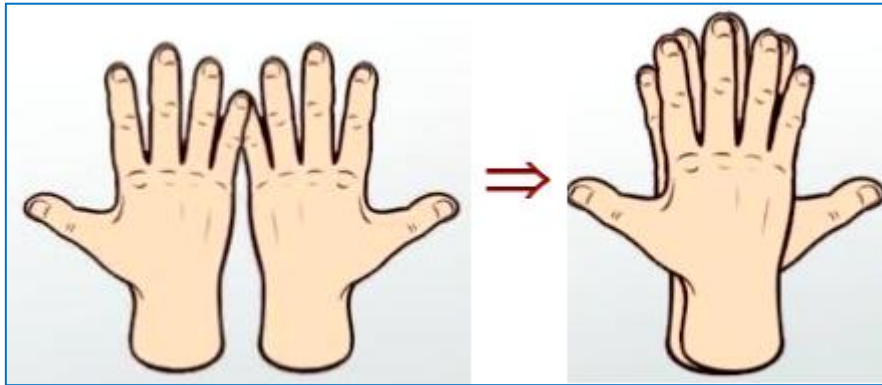




Τα ισομερή έχουν σχέση αντικειμένου ειδώλου, δεν ταυτίζονται μεταξύ τους και χαρακτηρίζονται ως οπτικά ισομερή ή οπτικοί αντίποδες ή εναντιοστερεομερή.



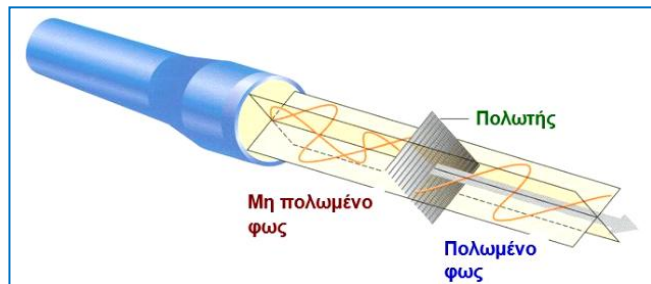
Οι δύο αντίποδες έχουν σχέση της δεξιάς με την αριστερή παλάμη (χειρόμορφα μόρια). Η δεξιά παλάμη δεν μπορεί να ταυτιστεί με την αριστερή παλάμη όταν περιστραφεί κατά  $180^\circ$ .



Ισομοριακό μίγμα των δύο αντιπόδων είναι οπτικά ανενεργό και χαρακτηρίζεται ως **ρακεμικό μίγμα**.

Οι αντίποδες έχουν κατά κανόνα τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, με κάποιες εξαιρέσεις. Η συνθετική παρασκευή μιας οπτικά ενεργού ένωσης οδηγεί πολλές φορές στον σχηματισμό ρακεμικού μίγματος. Στη φύση συναντάται συνήθως μόνο ο ένας από τους δύο αντίποδες.

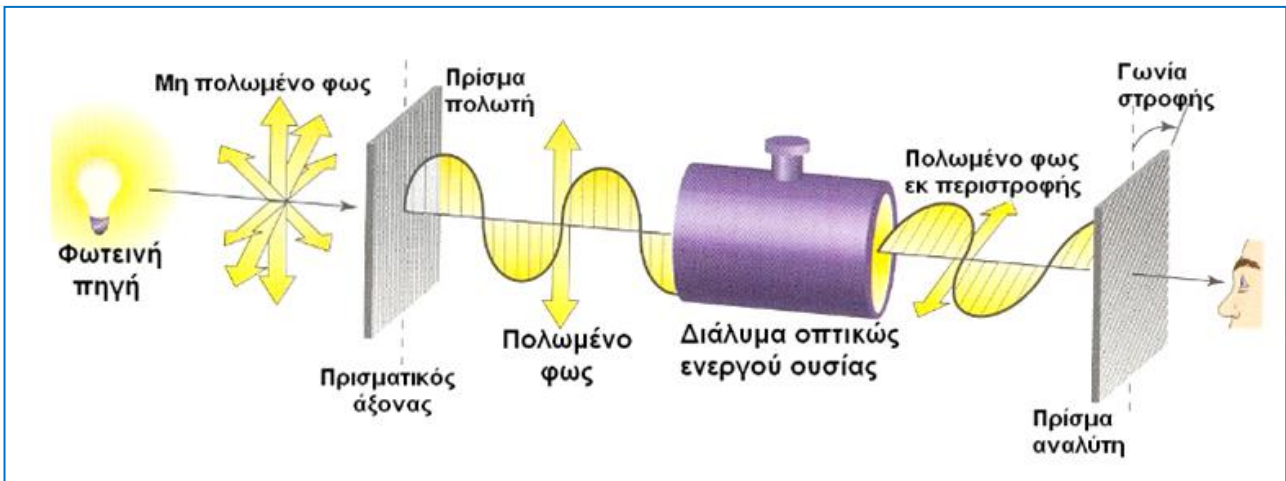
Οι ενώσεις που έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα στο μόριό τους, έχουν οπτική στροφική ικανότητα, δηλαδή στρέφουν το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός (οπτικά ενεργές ενώσεις). Ο ένας αντίποδας, που χαρακτηρίζεται ως δεξιόστροφος, (+), στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού, ενώ ο άλλος, ο αριστερόστροφος, (-), το στρέφει κατά την ίδια γωνία αλλά κατά αντίθετη φορά.



Οι δύο οπτικοί αντίποδες 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).

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 1.19).



Σχήμα 1.19 Πόλωση φυσικού φωτός

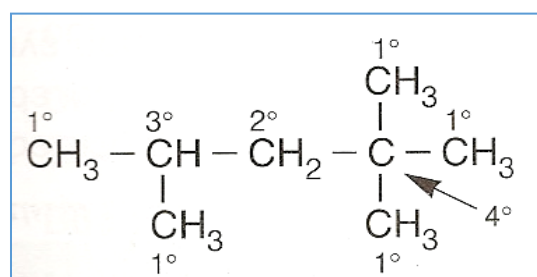
### Άσκηση εμπέδωσης

- (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 χρήση στερεοχημικών συμβόλων.

## 1.9 ΤΑΞΗ ΑΤΟΜΩΝ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τα κορεσμένα άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πρωτοταγή ( $1^\circ$ ), δευτεροταγή ( $2^\circ$ ), τριτοταγή ( $3^\circ$ ) και τεταρτοταγή ( $4^\circ$ ), ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα με τα οποία ενώνονται.

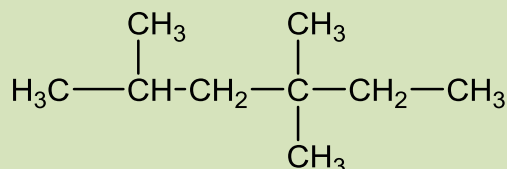
### Παράδειγμα εμπέδωσης



Τα άτομα υδρογόνου χαρακτηρίζονται ως άτομα υδρογόνου που βρίσκονται σε πρωτοταγή (1°), δευτεροταγή (2°) ή τριτοταγή (3°) άτομα άνθρακα.

### Άσκηση εμπέδωσης

Να χαρακτηρίσετε τα άτομα του άνθρακα και τα άτομα του υδρογόνου, στην πιο κάτω οργανική ένωση.



## 1.10 ΝΕΟΤΕΡΕΣ ΑΝΤΙΛΗΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΒΑΣΕΙΣ

### 1.10.1 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.

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

**Θεωρία Arrhenius:**

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

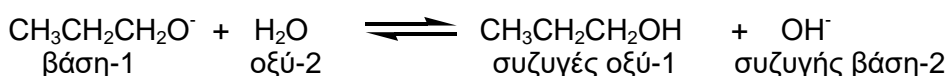
**Οξύ είναι κάθε ένωση που δρα ως δότης πρωτονίου (κατιόντος υδρογόνου).**

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

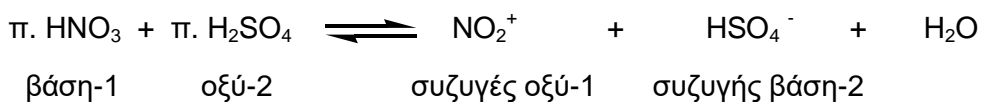
### Παραδείγματα εμπέδωσης



Το οξικό οξύ, CH<sub>3</sub>COOH, λειτουργεί ως πρωτονιοδότης (οξύ κατά Brønsted-Lowry), αυξάνοντας τη συγκέντρωση των H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.



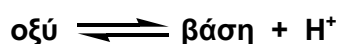
Το ανιόν αλκοξειδίου, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης (βάση κατά Brønsted-Lowry), αυξάνοντας τη συγκέντρωση των OH<sup>-</sup>.



Το πυκνό HNO<sub>3</sub> λειτουργεί ως πρωτονιοδέκτης (βάση κατά Brønsted-Lowry), ενώ το πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ως πρωτονιοδότης (οξύ κατά Brønsted-Lowry).

### 1.10.2 Συζυγή ζεύγη

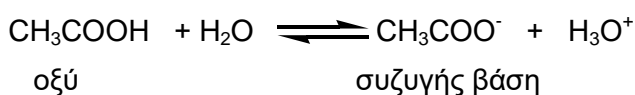
Γενικά, τα οξέα και οι βάσεις κατά Brønsted-Lowry συνδέονται με την ακόλουθη σχέση:



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



### 1.10.3 Οξέα-βάσεις κατά Lewis

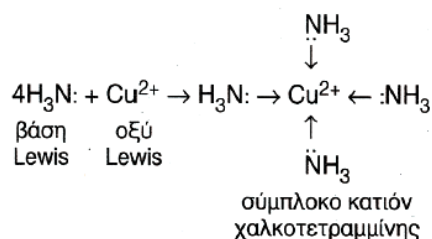
Μερικές αντιδράσεις οξέων και βάσεων δεν μπορούν να ερμηνευτούν ούτε με τη θεωρία του Arrhenius, ούτε με τη θεωρία των Brønsted-Lowry.

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



## 1.11 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

### 1.11.1 Εισαγωγή

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

Όταν ο ομοιοπολικός χημικός δεσμός δημιουργηθεί μεταξύ ατόμων με ίδια ηλεκτροαρνητικότητα χαρακτηρίζεται ως μη πολικός ομοιοπολικός δεσμός, ενώ όταν δημιουργηθεί μεταξύ ατόμων με διαφορετική ηλεκτροαρνητικότητα χαρακτηρίζεται ως πολικός ομοιοπολικός δεσμός.

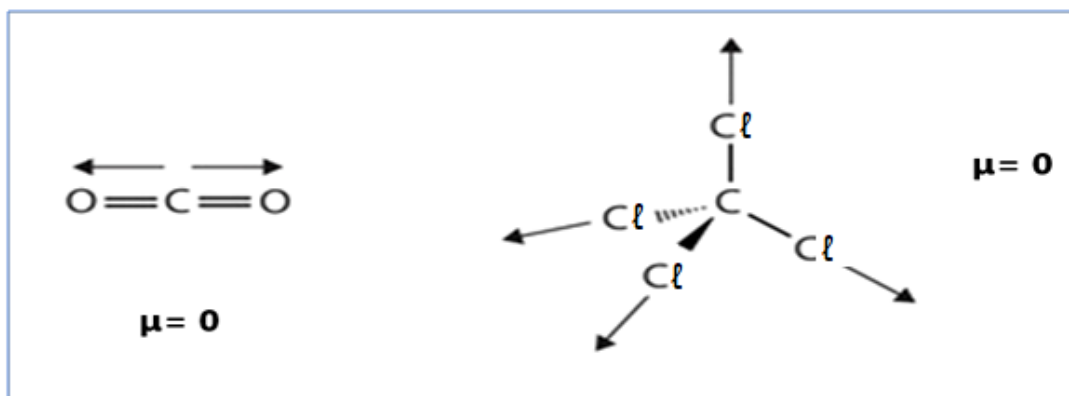
Στον πολικό ομοιοπολικό δεσμό παρατηρείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου (μερικώς αρνητικό φορτίο) στο ηλεκτροαρνητικότερο άτομο, ενώ στο λιγότερο ηλεκτροαρνητικό άτομο παρατηρείται πλεόνασμα θετικού φορτίου (μερικώς θετικό φορτίο).

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).

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Στα μόρια  $\text{CO}_2$  και  $\text{CCl}_4$  οι δεσμοί C-O και C-Cl είναι πολικοί.

Τα μόρια, εξαιτίας της συμμετρίας τους, δεν είναι πολικά μόρια (Διπολική Ροπή,  $\mu=0$ ).



Ενδομοριακές δυνάμεις ονομάζονται οι δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα στα μόρια των χημικών στοιχείων ή των χημικών ενώσεων και ονομάζονται ομοιοπολικοί δεσμοί.

Πώς εξηγείται η διαφορά στις φυσικές ιδιότητες των πιο κάτω χημικών ενώσεων;

(α) Το πεντάνιο έχει ψηλότερο σημείο ζέσεως από το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο.

(β) Το βουτάνιο είναι δυσδιάλυτο στο νερό, ενώ η προπανάλη είναι ευδιάλυτη.

(γ) Η προπανάλη είναι πιο πτητική από την προπαν-1-όλη.

Οι διαφορές αυτές μπορούν να εξηγηθούν με βάση τη θεωρία των διαμοριακών δυνάμεων.

Οι διαμοριακές δυνάμεις δεν χαρακτηρίζονται ως δεσμοί αλλά ως ελκτικές δυνάμεις.

Ως διαμοριακές δυνάμεις ορίζονται οι ελκτικές δυνάμεις (ηλεκτροστατικής φύσεως) μεταξύ των μορίων.

Οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης είναι γενικά ασθενέστερες από τις ενδομοριακές και καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες της ουσίας.

Οι διαμοριακές δυνάμεις διακρίνονται σε τρία (3) είδη:

1. Διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή London ή Στιγμαϊού διπόλου ή Παροδικού διπόλου
2. Διαμοριακές δυνάμεις μόνιμου διπόλου – μόνιμου διπόλου ή απλά διπόλου – διπόλου
3. Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου.

Συχνά, οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς και οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου αποκαλούνται ενοποιημένα με τον όρο δυνάμεις Van der Waals.

Οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων, επηρεάζουν τη φυσική κατάσταση της ουσίας, σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Έτσι, για να αλλάξει η φυσική κατάσταση μιας ουσίας πρέπει να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

**διαμοριακές δυνάμεις : ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων**

**Ενδομοριακές δυνάμεις : δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα μέσα στο μόριο- ομοιοπολικός δεσμός**

διαμοριακές - ενδομοριακές

- 41 kJ για την εξάτμιση ενός mole νερού (διαμοριακές)
- 930 kJ για την διάσπαση όλων των δεσμών O-H σ' ένα mole νερού (ενδομοριακές)

Γενικά οι διαμοριακές είναι πολύ ασθενέστερες από τις ενδομοριακές

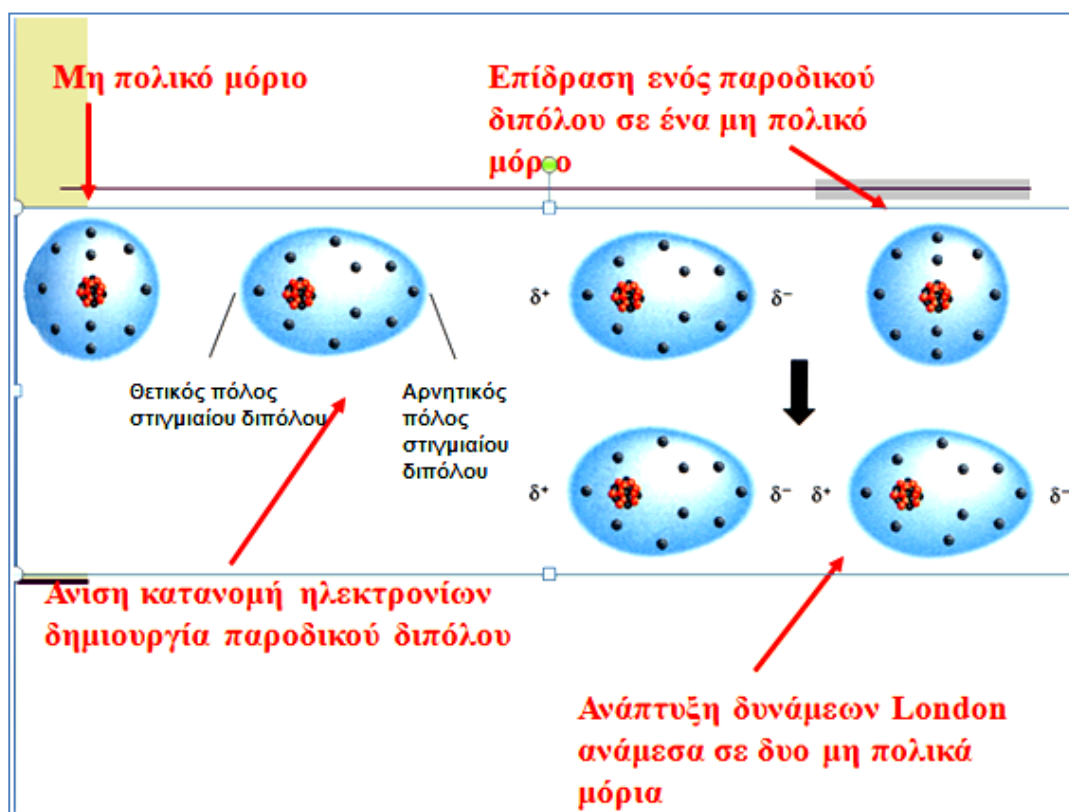
### 1.11.2 Διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή London

Οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια των ουσιών ανεξάρτητα από το εάν αυτά είναι πολικά ή μη πολικά.

Πώς αναπτύσσονται οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς;

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός μορίου μετατοπίζεται στιγμιαία. Η μετατόπιση αυτή προκαλεί στιγμιαία πόλωση στο μόριο, δηλαδή δημιουργούνται συσσωρεύσεις-πλεόνασμα θετικού και αρνητικού φορτίου σε αυτό. 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. 1.20).

Δεν έχουν καθορισμένη κατεύθυνση, για αυτό και ονομάζονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.



Σχήμα 1.20. Διαμοριακές δυνάμεις διασποράς

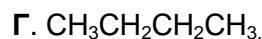
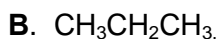
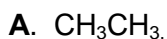
Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς εξαρτάται:

(α) Από τη σχετική μοριακή μάζα ( $M_r$ )

Με την αύξηση της  $M_r$  (αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο μόριο), η κατανομή των ηλεκτρονίων διαταράσσεται ευκολότερα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισχυρότερα στιγμιαία δίπολα, επομένως ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Να δηλώσετε ποια από τις παρακάτω οργανικές ενώσεις Α, Β και Γ έχει το μεγαλύτερο σημείο ζέσεως και να εξηγήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.



### Απάντηση:

- Οι τρεις ενώσεις είναι μη πολικές ομοιοπολικές ενώσεις.
- Άρα, μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται μόνο διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- Η ένωση Γ έχει τη μεγαλύτερη ανθρακοαλυσίδα και επομένως τη μεγαλύτερη  $M_r$ .
- Όσο πιο μεγάλη είναι η  $M_r$  της ένωσης, τόσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων.
- Επομένως μεταξύ των μορίων της ένωσης Γ αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τις ενώσεις Α και Β.
- Ως αποτέλεσμα απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις διασποράς για να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση.
- Επομένως η ένωση Γ θα έχει το μεγαλύτερο σημείο ζέσεως.



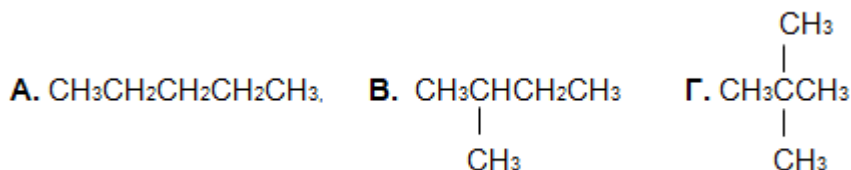
(β) Από τη μοριακή γεωμετρία

Όσο πιο ευθύγραμμο είναι ένα μόριο, τόσο πιο μεγάλο αριθμό σημείων επαφής έχει, επομένως αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

Στα ευθύγραμμα μόρια αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τα διακλαδισμένα (σφαιρικά) μόρια ίδιας μοριακής μάζας.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Στον μοριακό τύπο  $C_5H_{12}$ , αντιστοιχούν οι ενώσεις με τους πιο κάτω Σ.Τ.:



Να κατατάξετε τις πιο πάνω ενώσεις Α, Β και Γ κατά σειρά αύξησης του σημείου ζέσεώς τους. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας, με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

#### Απάντηση:

- Οι τρεις ενώσεις έχουν την ίδια Mr.
- Είναι μη πολικές ομοιοπολικές ενώσεις.
- Επομένως μεταξύ των μορίων τους ασκούνται μόνο διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- 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).
- Η ένωση Α 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.
- Όσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις τόσο πιο πολλή ενέργεια απαιτείται για να υπερνικηθούν.
- Η σειρά αύξησης του σημείου ζέσεως των τριών ενώσεων είναι  $\Gamma < B < A$

### 1.11.3 Διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου

Οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου αναπτύσσονται μεταξύ πολικών μορίων.

Πολικά μόρια είναι τα μόρια, τα οποία αποτελούνται από άτομα με διαφορετική ηλεκτροαρνητικότητα, έχουν πολωμένους δεσμούς και στα οποία παρατηρείται ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρικού φορτίου.

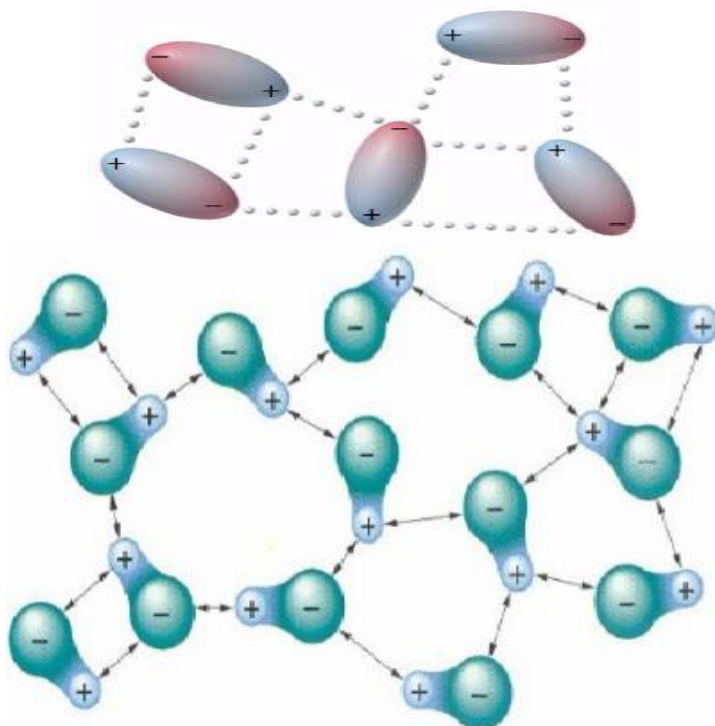
Οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου είναι ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης, οι οποίες αναπτύσσονται ανάμεσα στο μερικώς θετικά φορτισμένο άκρο ενός μορίου και στο μερικώς αρνητικά φορτισμένο άκρο ενός γειτονικού μορίου.



Πώς αναπτύσσονται οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου διπόλου;

Σε πολικά μόρια παρατηρείται μετατόπιση του φορτίου του κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων του μορίου προς το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο. Όταν τα πολικά μόρια βρεθούν με κατάλληλο προσανατολισμό στον χώρο, δηλαδή το θετικό άκρο του ενός μορίου κοντά στο αρνητικό άκρο του άλλου μορίου, έλκονται και αναπτύσσονται μεταξύ τους διαμοριακές δυνάμεις. Επακόλουθο του σχηματισμού διαμοριακών δυνάμεων, είναι η σταθερότητα που αποκτούν τα μόρια.

Στο σχήμα 1.21 φαίνεται ο προσανατολισμός στα μόρια και η δημιουργία διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου.



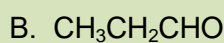
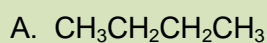
Σχήμα 1.21. Διαμοριακές δυνάμεις διπόλου διπόλου

Λόγω της φύσεως τους, οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου είναι πιο ισχυρές από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.

Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου αυξάνεται όσο αυξάνεται η πόλωση των μορίων, με την προϋπόθεση τα μόρια να έχουν παραπλήσια/ίδια  $M_f$ .

#### Άσκηση εμπέδωσης

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



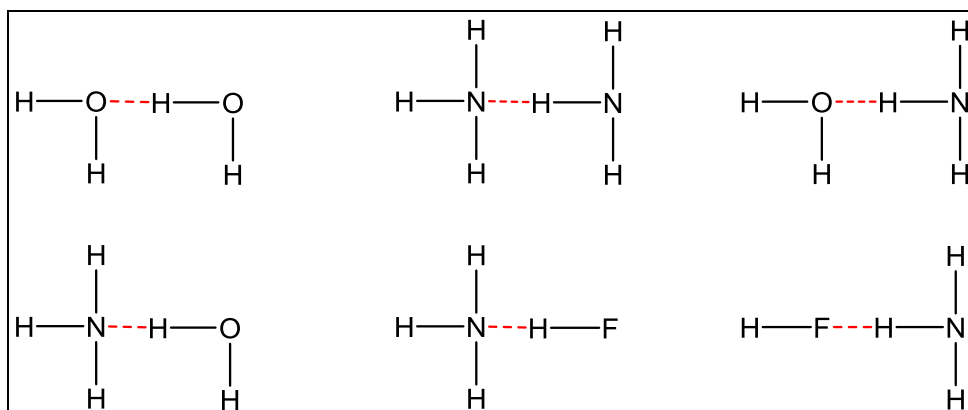
### 1.11.4 Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου

Είναι μια ειδική περίπτωση διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου και 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.

Όταν ένα άτομο υδρογόνου συνδέεται μέσω ομοιοπολικού δεσμού με ένα από τα ηλεκτροαρνητικότερα άτομα, 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 ( $\delta^+$ ), ενώ το ηλεκτροαρνητικό άτομο μερικώς αρνητικό φορτίο ( $\delta^-$ ). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το άτομο του υδρογόνου μπορεί να δράσει ως γέφυρα προς το ηλεκτροαρνητικό άτομο μικρού μεγέθους, το οποίο έχει μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, ασκώντας σε αυτό ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης.

Ο δεσμός υδρογόνου είναι οι δυνάμεις έλξης που αναπτύσσονται μεταξύ του  $H^{\delta+}$  ενός μορίου και του ισχυρά ηλεκτροαρνητικού ατόμου  $O^{\delta-}$ ,  $F^{\delta-}$  ή  $N^{\delta-}$  γειτονικού μορίου.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



#### Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων

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

#### Σύγκριση ισχύος ενδομοριακών και διαμοριακών δυνάμεων

στιγμαίο δίπολο με στιγμαίο δίπολο	δίπολο με στιγμαίο δίπολο	δίπολο με δίπολο	δεσμός υδρογόνου	Δεσμός ιόντος με δίπολο	..... .....	Ιοντικός και ομοιοπολικός δεσμός
------------------------------------	---------------------------	------------------	------------------	-------------------------	----------------	----------------------------------

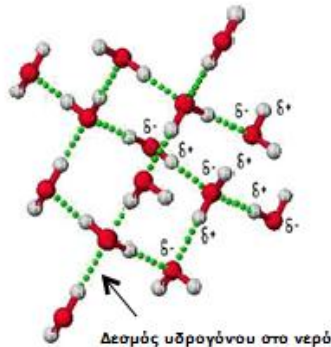
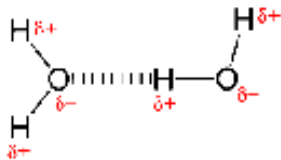
————— Αύξηση ισχύος —————>

Ο δεσμός υδρογόνου αναπτύσσεται τόσο μεταξύ ατόμων του ίδιου μορίου (ενδομοριακά), όσο και μεταξύ ατόμων διαφορετικών μορίων (διαμοριακά). Οι μεγαλομοριακές ενώσεις σε όλα τα έμβια συστήματα (π.χ. το DNA, οι πρωτεΐνες) πολύ συχνά δημιουργούν τη γεωμετρική δομή που χρειάζονται, για τις διάφορες εξειδικευμένες βιοχημικές λειτουργίες τους, με δεσμούς υδρογόνου.

Ο δεσμός υδρογόνου αποτελεί το ισχυρότερο είδος διαμοριακών δυνάμεων.

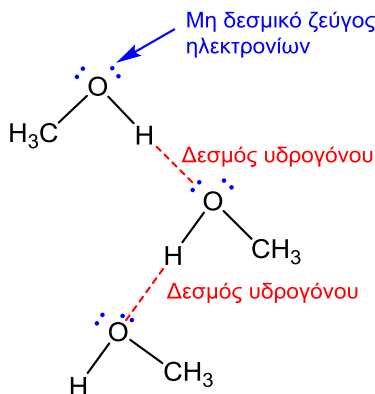
### Παραδείγματα εμπέδωσης

Δεσμός υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού



*Εάν δεν υπήρχαν οι δεσμοί υδρογόνου το νερό θα ήταν αέριο! Επίσης, λόγω της ύπαρξης των διαμοριακών δυνάμεων έλξης εξηγείται το γεγονός ότι ο πάγος επιπλέει στο νερό!*

Δεσμός υδρογόνου μεταξύ μορίων μεθανόλης



*Το άτομο του υδρογόνου όταν ενώνεται με ομοιοπολικό δεσμό με ένα ηλεκτροαρνητικό άτομο που έλκει ισχυρά το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, αποκτά θετικό φορτίο λόγω έλλειψης ηλεκτρονιακού φορτίου. Μεταξύ του ηλεκτροαρνητικού ατόμου, το οποίο έχει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων και του θετικά φορτισμένου υδρογόνου, αναπτύσσεται ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης.*

**Άσκηση εμπέδωσης**

Δίνεται το μόριο:  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(α) Να απεικονίσετε την πόλωση των δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα και οξυγόνου, στο πιο πάνω μόριο.

(β) i. Να δηλώσετε το είδος των διαμοριακών δυνάμεων έλξης, που αναπτύσσονται στο μόριο αυτό.  
 ii. Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

### 1.11.5 Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις φυσικές ιδιότητες των ουσιών

#### 1.11.5.1 Επίδραση στη φυσική κατάσταση

Παράδειγμα εμπέδωσης:

Δίνεται η φυσική κατάσταση πιο κάτω αλκανίων με ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα.

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

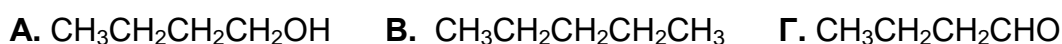
Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων δικαιολογεί τη φυσική κατάσταση των πιο πάνω Ο.Ε.: η ένωση Α είναι αέριο γιατί οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ασθενείς, η ένωση Β είναι υγρό, ενώ η ένωση Γ είναι στερεό γιατί οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ισχυρές.

#### 1.11.5.2 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, οπότε αυξάνεται το σημείο ζέσεως της ουσίας.

Παράδειγμα εμπέδωσης:

Να κατατάξετε τις πιο κάτω ενώσεις Α, Β και Γ με βάση το αυξανόμενο σημείο ζέσεως. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.



Απάντηση:

- Οι τρεις ενώσεις έχουν παραπλήσια Mr και ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, άρα μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς παρόμοιας ισχύος.
- Η ένωση Β είναι ομοιοπολική απολική ενώ οι ενώσεις Α και Γ είναι ομοιοπολικές πολικές.
- Επιπλέον, μεταξύ των μορίων της ένωσης Α αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, λόγω παρουσίας Ο-Η, ενώ μεταξύ των μορίων της ένωσης Γ αναπτύσσονται δυνάμεις διπόλου-διπόλου, λόγω παρουσίας C=O.
- Οι δεσμοί υδρογόνου στην ένωση Α είναι πιο ισχυροί από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου στην ένωση Γ, οι οποίες είναι πιο ισχυρές από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς στην ένωση Β.
- Επομένως, χρειάζονται περισσότερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις της ένωσης Α από ότι της ένωσης Γ και της ένωσης Γ περισσότερη ενέργεια από ότι της ένωσης Β για να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση.
- Η σειρά αύξησης του σημείου ζέσεως των τριών ενώσεων είναι Β < Γ < Α

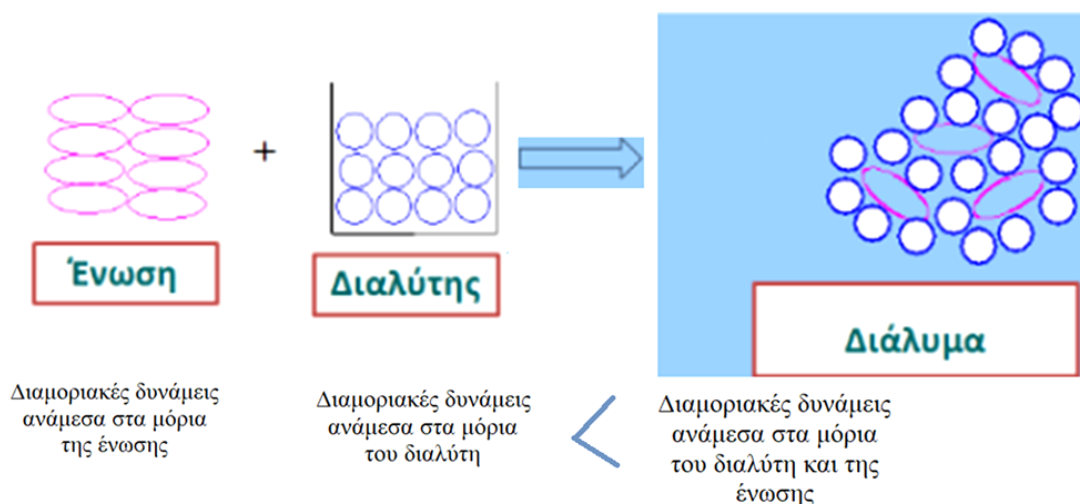
### 1.11.5.3 Επίδραση στη διαλυτότητα

Η διαλυτότητα μιας ουσίας καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του διαλύτη, η θερμοκρασία και η πίεση (μόνο για αέρια).

Το γενικό πλαίσιο, το οποίο καθορίζει τη διαλυτότητα μιας ουσίας σε ένα διαλύτη, είναι η σχετική ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων 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 προς διάλυση ουσίας είναι παρόμοιες.



Οι πολικές ουσίες διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι μη πολικές ουσίες διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες.

#### 1.11.5.3.1 Ο διαλύτης είναι πολικός

##### (i) Η ουσία είναι μη πολική

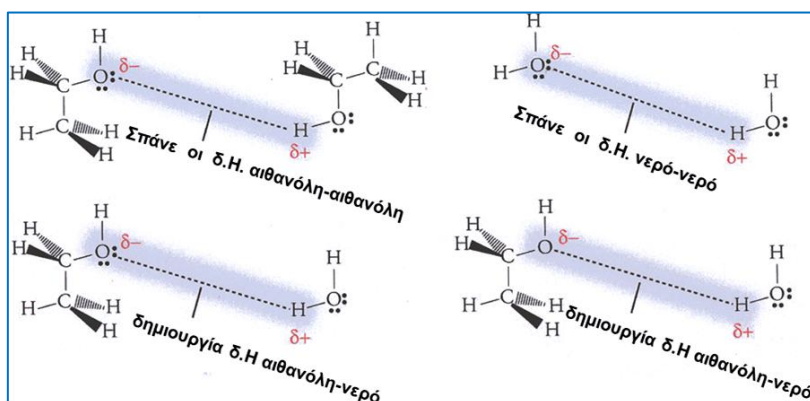
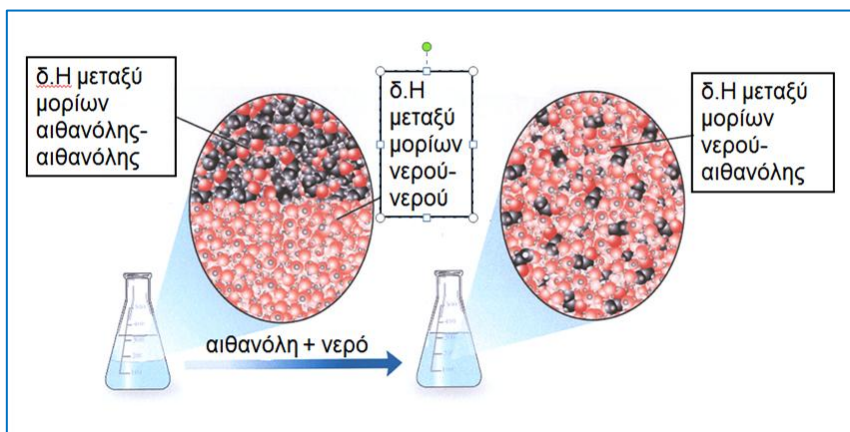
Αν η ουσία που προστίθεται στο πολικό νερό είναι μη πολική ομοιοπολική, τότε η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του διαλύτη (νερού) και των μορίων της ουσίας δεν μπορούν να υπερνικήσουν την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς που ασκούνται μεταξύ των μορίων της μη πολικής ουσίας και την ισχύ των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού. Ως αποτέλεσμα, η μη πολική ουσία δεν μπορεί να αναμιχθεί ομοιόμορφα με το νερό και επομένως είναι δυσδιάλυτη σε αυτό.

##### (ii) Η ουσία είναι πολική

Αν η ουσία που προστίθεται στο πολικό νερό είναι πολική, ανάμεσα στα μόρια της ουσίας αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου, ενώ ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη ( $H_2O$ ) αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου. Αν η ισχύς των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας υπερβαίνει την ισχύ των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της υπό διάλυσης ουσίας και την ισχύ των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού, τότε η πολική ουσία μπορεί να αναμιχθεί ομοιόμορφα με το νερό και επομένως είναι ευδιάλυτη σε αυτό.

(iii) Η ουσία είναι πολική με δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου με το νερό

Αν η ουσία που προστίθεται στο πολικό νερό είναι πολική και μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου με το νερό (π.χ. αιθανόλη στο νερό), τότε μεταξύ των μορίων του διαλύτη ( $H_2O$ ) και της διαλυμένης ουσίας αναπτύσσονται νέοι δεσμοί υδρογόνου. Αν οι νέοι δεσμοί που αναπτύσσονται μπορούν να υπερνικήσουν την ισχύ των επιμέρους δυνάμεων μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και μεταξύ των μορίων του νερού, τότε ο διαλύτης και ουσία αναμιγνύονται ομοιόμορφα ή αλλιώς η ουσία είναι ευδιάλυτη στον διαλύτη.



(iv) Η ουσία έχει μεγάλο απολικό μέρος και μικρό πολικό

Όσο αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας μιας ουσίας, η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς υπερβαίνει σε ισχύ τις διαμοριακές δυνάμεις διπόλου διπόλου ή και τους δεσμούς υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη, καθώς επίσης μεταξύ των μορίων της υπό διάλυση ουσίας είναι αθροιστικά ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων διαλύτη και υπό διάλυση ουσίας. Ως εκ τούτου η ουσία εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε απολικό διαλύτη από ότι σε πολικό.

Παράδειγμα εμπέδωσης

Διαλυτότητα επταν-1-όλης στο νερό

- Η διαλυτότητα εξαρτάται από την πολικότητα του υδροξυλίου, O-H (δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με το νερό) και από την απολικότητα της ανθρακοαλυσίδας.
- Η επταν-1-όλη έχει μεγάλη ανθρακοαλυσίδα, δηλαδή έχει μεγάλο απολικό μέρος, άρα μεταξύ των μορίων της αναπτύσσονται ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις διασποράς. Παράλληλα αναπτύσσονται και δεσμοί υδρογόνου λόγω του πολικού υδροξυλίου της.
- Ως αποτέλεσμα οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του νερού, καθώς επίσης μεταξύ των μορίων της επταν-1-όλης είναι αθροιστικά ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων νερού και επταν-1-όλης.
- Ως εκ τούτου η επταν-1-όλη αναμιγνύεται ομοιόμορφα με απολικό διαλύτη και δεν διαλύεται στο νερό.

### 1.11.5.3.2 Ο διαλύτης είναι απολικός

#### (i) Η ουσία είναι μη πολική

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. Ως αποτέλεσμα η απολική ουσία αναμιγνύεται ομοιόμορφα με τον απολικό διαλύτη, άρα είναι ευδιάλυτη σε αυτόν.

#### (ii) Η ουσία είναι πολική

Οι νέες διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του απολικού διαλύτη και των μορίων της πολικής ουσίας δεν υπερβαίνουν την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου (ή δεσμών υδρογόνου) που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της πολικής ουσίας και την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς που ασκούνται μεταξύ των μορίων του απολικού διαλύτη. Ως αποτέλεσμα η πολική ουσία να μην αναμιγνύεται με τον απολικό διαλύτη, άρα είναι δυσδιάλυτη σε αυτόν.

### 1.11.5.4 Επίδραση στην πτητικότητα

Η πτητικότητα εξαρτάται από την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων έλξης, η οποία καθορίζεται από τη σχετική μοριακή μάζα, Mr, τη μορφή της ανθρακοαλυσίδας και τη φύση των διαμοριακών δυνάμεων έλξης (δυνάμεις διασποράς, διπόλου-διπόλου ή δεσμοί υδρογόνου).

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

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

#### Απάντηση:

- Οι δύο ενώσεις έχουν παραπλήσια Mr και ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα, άρα μεταξύ των μορίων τους αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς παρόμοιας ισχύος.
- Η ένωση Α είναι ομοιοπολική απολική ενώ η ένωση Β είναι ομοιοπολική πολική.
- Επιπλέον, μεταξύ των μορίων της ένωσης Β αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου, λόγω παρουσίας C=O.
- Συνολικά στην ένωση Β αναπτύσσονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από ότι στην ένωση Α.
- Άρα απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να εξασθενήσουν (ή να υπερνικηθούν) οι διαμοριακές δυνάμεις και να μεταβεί η ένωση Β από την υγρή στην αέρια φάση.
- Η ένωση Α είναι πιο πτητική από την ένωση Β.



## 1.12 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 1.12.1 Εισαγωγή

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι μελετούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης και είναι οι κύριες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της δομής των μορίων. Στις περιπτώσεις που τα μόρια δεν είναι πολύ μεγάλα ή πολύπλοκα, η δομή μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια.

Κάθε φασματοσκοπική τεχνική, δίνει διαφορετικό είδος πληροφοριών για το μόριο, η οποία στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το υπό ανάλυση μόριο. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται συνδυασμός φασματοσκοπικών τεχνικών για την καλύτερη κατανόηση της δομής ενός μορίου.

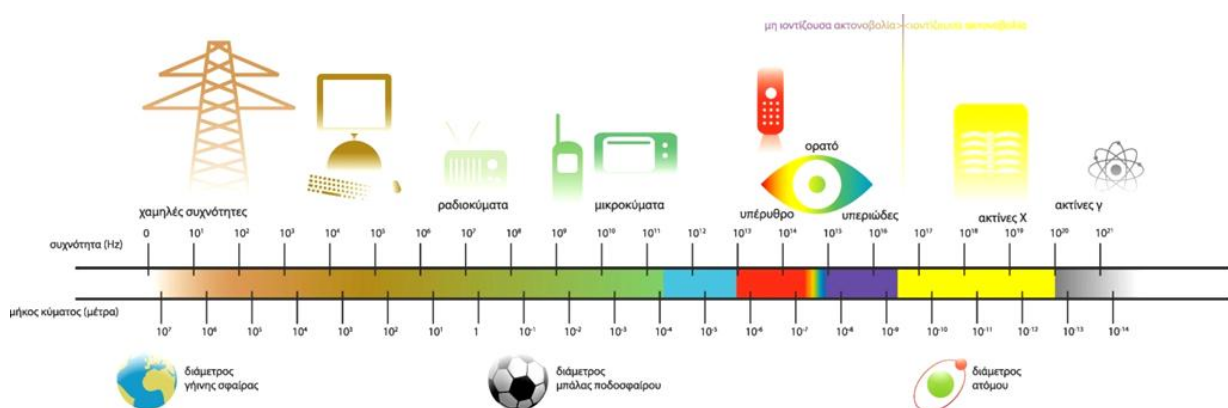
Η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία έχει αρκετή ενέργεια για να επηρεάσει τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Η υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία αλληλεπιδρά μεταβάλλοντας τις δονητικές ενεργειακές καταστάσεις των δεσμών. Τα μικροκύματα προκαλούν μεταπτώσεις μεταξύ των περιστροφικών ενεργειακών καταστάσεων. Τα ραδιοκύματα δεν περιέχουν αρκετή ενέργεια για να επηρεάσουν τα μόρια, αλλά επιδρούν στις ενεργειακές καταστάσεις του σπιν του πυρήνα, όταν αυτός βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο και χρησιμοποιείται στη Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Από τις προαναφερθείσες φασματοσκοπικές τεχνικές θα μελετηθούν η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR), με την οποία προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικοί δεσμοί και κατ' επέκταση οι χαρακτηριστικές ομάδες και η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού – Πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ ) με την οποία προσδιορίζεται το είδος, ο αριθμός και η σχετική θέση/διευθέτηση των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο.

### 1.12.2 Εισαγωγικές Έννοιες

**Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία** είναι ο όρος που περιγράφει κάθε μορφή «ενέργειας» που ακτινοβολεί στον χώρο υπό μορφή κυμάτων, είτε υπό μορφή σωματιδίων (διπλή φύση).

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα αποτελείται από διάφορα είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Σχ. 1.22).



Σχήμα 1.22. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



Στο σχήμα 1.23 φαίνεται το μήκος κύματος/συχνότητα που εκπέμπουν τα διάφορα είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, μεταξύ των οποίων η ορατή, η υπέρυθρη και τα ραδιοκύματα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.23 η ορατή ακτινοβολία εκπέμπει σε μήκος κύματος  $3,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm} - 7,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ , η υπέρυθρη ακτινοβολία σε μήκος κύματος  $7,80 \cdot 10^{-7} \text{ cm} - 10^{-1} \text{ cm}$  και τα ραδιοκύματα σε μήκος κύματος μεγαλύτερο των  $10 \text{ cm}$ .

Τα κυριότερα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι:

(i) η συχνότητα ( $f$ )

Η συχνότητα  $f$  συμβολίζεται και με το γράμμα  $\nu$ .

(ii) η ταχύτητα διάδοσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας,  $c$ , είναι ίση με την ταχύτητα του φωτός,  $2,99 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ .

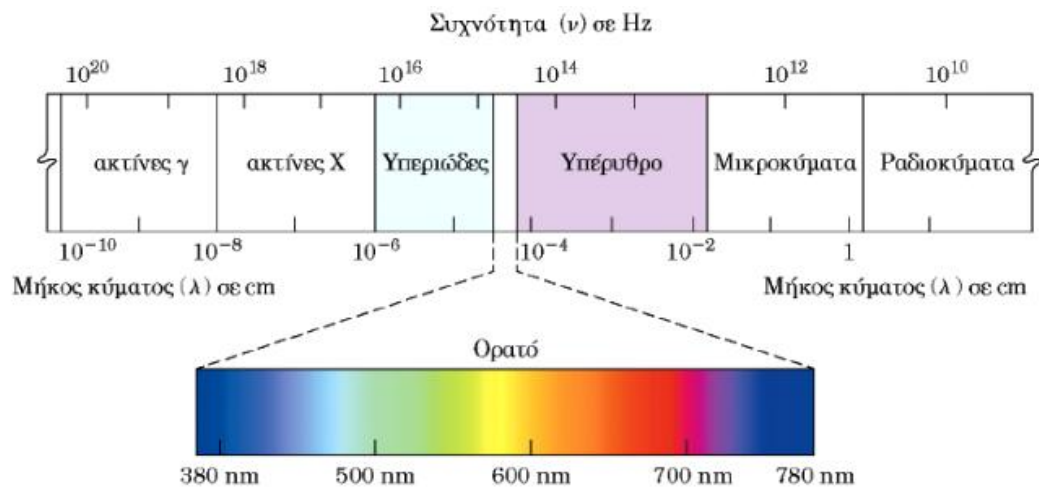
Οπότε, θα ισχύει:  $c = \lambda \cdot f$

(iii) η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Όλα τα φωτόνια κινούνται με την ίδια ταχύτητα, την ταχύτητα του φωτός, αλλά έχουν διαφορετική ενέργεια, η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ενέργεια ενός φωτονίου ονομάζεται κβάντο και δίνεται από τη σχέση:

$$E = h \cdot f \quad (\text{όπου } h \text{ η σταθερά του Plank})$$

(iv) ο κυματαριθμός,  $\nu = 1 / \lambda$ , είναι η χωρική συχνότητα, δηλαδή ο αριθμός των επαναλήψεων ανά μονάδα μήκους. Εκφράζεται συνήθως σε  $\text{cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης, ιδιαίτερα στη φασματοσκοπία υπέρυθρου.



Σχήμα 1.23. Είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

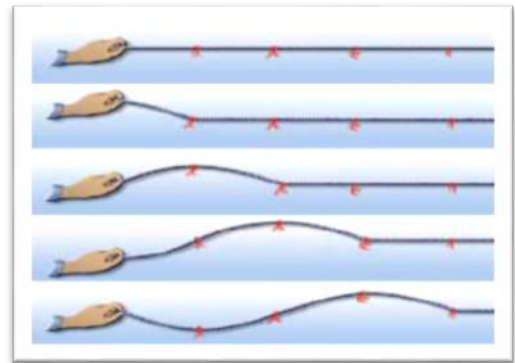
**Κύμα** είναι μια διαταραχή που διαδίδεται από μία πηγή προς το μέσο που την περιβάλλει, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από σημείο σε σημείο.

Η κυματική κίνηση εμφανίζεται σχεδόν παντού στη φύση: οι κυματισμοί του νερού, οι σεισμικές δονήσεις, τα ηχητικά κύματα, τα κύματα σε μια χορδή ή ένα ελατήριο, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα κυματικής κίνησης. Τα κύματα χωρίζονται σε δύο (2) κατηγορίες:



- (α) μηχανικά και
- (β) ηλεκτρομαγνητικά

**(α) Μηχανικά** είναι τα κύματα που μεταφέρουν μηχανική ενέργεια και για τη διάδοσή τους χρειάζονται ελαστικό μέσο. Τέτοια κύματα για παράδειγμα είναι: τα ηχητικά, τα κύματα στην επιφάνεια νερού κ.α.



**(β) Ηλεκτρομαγνητικά** είναι τα κύματα που μεταφέρουν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια και για τη διάδοσή τους δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη υλικού μέσου.

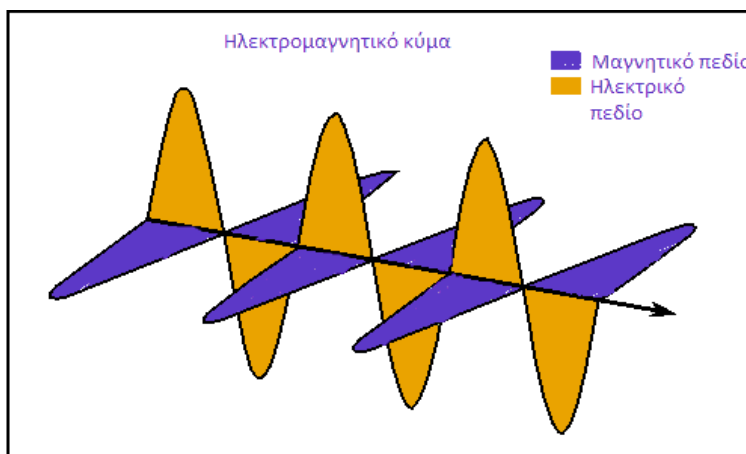
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι η εκπομπή ενέργειας στον χώρο που διαδίδεται με τη μορφή κυμάτων.

*Η κατανόηση της φύσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρά με την ύλη αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την ερμηνεία των φασμάτων.*

Αυτά τα κύματα διαχωρίζονται σε ηλεκτρικά και μαγνητικά και ταλαντώνονται σε κάθετα μεταξύ τους επίπεδα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.24.

Πρόκειται για μια εγκάρσια κύμανση με μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο.

Τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι και το φως.



Σχήμα 1.24. Ηλεκτρομαγνητικό κύμα

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη των κυμάτων είναι:

(i) Η συχνότητα,  $f$ , του κύματος ορίζεται ως ο ρυθμός με τον οποίο η κυματική διαταραχή επαναλαμβάνεται στη μονάδα του χρόνου. Στο σύστημα SI μετριέται σε Hz (κύκλοι ανά δευτερόλεπτο) και πολλαπλάσια αυτού KHz, MHz, GHz. Εναλλακτικά μπορούμε να ορίσουμε τη συχνότητα ως τον αριθμό των κυμάτων ανά δευτερόλεπτο.

(ii) Το μήκος κύματος,  $\lambda$ , είναι η απόσταση ανάμεσα σε δύο σημεία του κύματος που, όταν διαταράσσονται, συμπεριφέρονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Στο σύστημα SI μετριέται σε m.

(iii) Το πλάτος,  $y_0$ , του κύματος ονομάζουμε τη μέγιστη απομάκρυνση ενός σωματιδίου του μέσου από τη θέση ισορροπίας.

(iv) Η περίοδος,  $T$ ,  $= 1 / f$ , του κύματος είναι ο χρόνος στον οποίο η κυματική διαταραχή κάνει έναν πλήρη κύκλο. Στο σύστημα SI μετριέται σε sec.

(v) Η ταχύτητα,  $u$ , διάδοσης του κύματος, εύκολα αποδεικνύεται ότι:

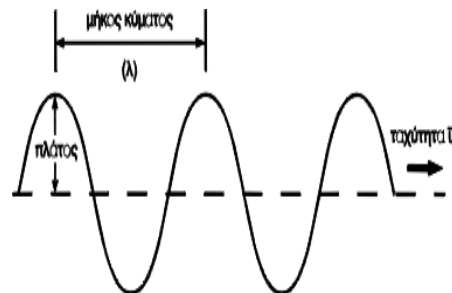
$$u = \lambda / T \quad \text{ή}$$

$$u = \lambda \cdot f$$

*Το φως συμπεριφέρεται ως κύμα.  
Το φως αποτελείται από σωματίδια, τα φωτόνια.*

*Το φως μπορεί να περιγραφεί και με τους δύο τρόπους, σαν κύμα και σαν σωματίδιο (κυματοσωματίδιο)*

*Επίσης, σύμφωνα με τον Maxwell, 19<sup>ος</sup> αιώνας, το φως έχει ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες, και για το λόγο αυτό είναι πιο σωστό να ονομάζεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.*



**Φασματοσκοπία** είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα).

Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να προκαλέσει ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας ή/και μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων.

Η μετάβαση από ένα ενεργειακό επίπεδο προς ένα υψηλότερο με μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το άτομο ή το μόριο ονομάζεται **απορρόφηση**.

Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της δομής των ατόμων, των μορίων και των ιόντων.

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τα φάσματα των μορίων εξαρτώνται από το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται.

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (infrared) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δόνησης των μορίων και δίνει πληροφορίες για την ακαμψία και την ισχύ των χημικών δεσμών. Όταν πολυχρωματική ακτινοβολία προσπέσει σε μια ουσία (στερεά, υγρή ή αέρια), είναι δυνατόν να απομακρυνθούν εκλεκτικά με απορρόφηση μερικές συχνότητες ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ενέργειας στα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια, τα οποία συνθέτουν το δείγμα. Η επεξεργασία της εναπομένουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης.

## **1.12.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (IR)**

### **1.12.3.1 Εισαγωγή**

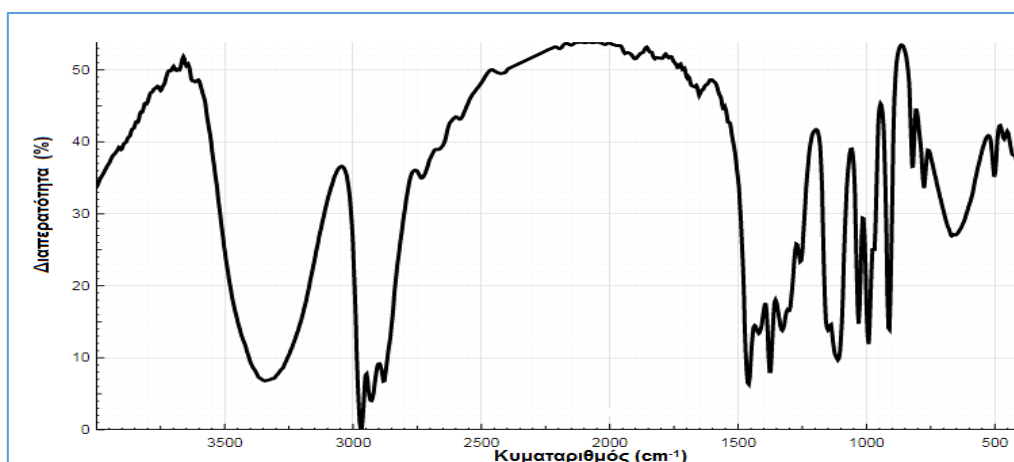
Όλα τα οργανικά μόρια περιέχουν ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι συνεχώς περιστρέφονται (rotate), κάμπτονται (bend) και εκτείνονται (stretch) με χαρακτηριστική συχνότητα. Όταν οι δεσμοί αυτοί υπόκεινται σε υπέρυθρη ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα, κάμπτονται και εκτείνονται περισσότερο απορροφώντας την ακτινοβολία της συγκεκριμένης συχνότητας. Κάθε δεσμός απορροφά σε μια ή δύο διακριτές συχνότητες. Όταν υπέρυθρη ακτινοβολία πλήρους εύρους συχνοτήτων περάσει μέσα από δείγμα οργανικής ένωσης, κάποιες συχνότητες απορροφούνται και κάποιες άλλες διαπερνούν ανεπηρέαστες. Η προκύπτουσα ακτινοβολία μπορεί να ανιχνευθεί και να μετατραπεί σε φάσμα, το οποίο είναι γνωστό ως φάσμα υπέρυθρου.

Τα μόρια τα οποία αλληλεπιδρούν με την υπέρυθρη ακτινοβολία, παρουσιάζουν μεταβολή στη διπολική ροπή τους. Για παράδειγμα, ομοατομικά μόρια (π.χ.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) δεν παρουσιάζουν μεταβολή της διπολικής ροπής, επομένως δεν είναι ενεργά στη φασματοσκοπία IR, ενώ διατομικά ετεροατομικά μόρια (π.χ. CO) παρουσιάζουν μεταβολή της διπολικής ροπής και εμφανίζουν σήμα.

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν περισσότεροι από έναν δεσμοί και έχουν περισσότερους τρόπους κίνησης, έτσι η διπολική ροπή μπορεί να μεταβληθεί κατά τη δόνηση, επομένως είναι ενεργά ως προς την απορρόφηση IR ακτινοβολίας.

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Δίνεται πιο κάτω το φάσμα υπέρυθρου, IR, της προπαν-1-όλης.



Σχήμα 1.25. Φάσμα IR προπαν-1-όλης

Ο οριζόντιος άξονας αντιπροσωπεύει τον κυματαριθμό (κυματαριθμός=1/λ) και εκφράζεται σε  $cm^{-1}$ , ενώ ο κάθετος άξονας αντιπροσωπεύει τη διαπερατότητα (Transmittance) και εκφράζεται σε ποσοστό %.

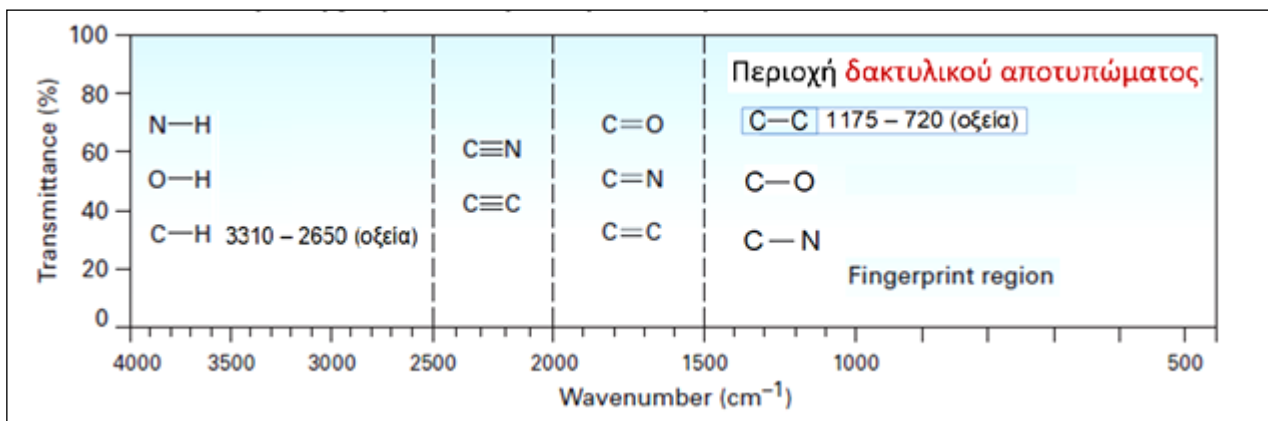
Εάν η διαπερατότητα είναι μικρότερη από 50%, τότε σημαντική ποσότητα της ακτινοβολίας στη συγκεκριμένη συχνότητα (κυματαριθμός) απορροφάται και χαρακτηρίζεται ως κορυφή. Κάποιες απορροφήσεις εμφανίζονται σε καθορισμένη συχνότητα ή σε μικρό εύρος συχνοτήτων και οι κορυφές χαρακτηρίζονται ως οξείες (sharp), ενώ άλλες κορυφές εκτείνονται σε μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων και χαρακτηρίζονται ως ευρείες (broad).

Ενδεικτικά, στο πιο πάνω φάσμα IR (Σχ. 1.25) φαίνονται οξείες κορυφές στα  $830\text{ cm}^{-1}$ ,  $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$ ,  $1180\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  και  $2970\text{ cm}^{-1}$  και μερικές άλλες. Φαίνονται επίσης και ευρείες κορυφές σε εύρος συχνοτήτων  $800 - 500\text{ cm}^{-1}$  και  $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$ .

Εφόσον διαφορετικοί δεσμοί απορροφούν σε διαφορετικούς κυματαριθμούς (συχνότητα), οι κορυφές σε ένα φάσμα υπερέθρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των διαφορετικών δεσμών και κατά προέκταση των χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο.

Ως εκ τούτου η φασματοσκοπία υπερέθρου είναι μέθοδος ποιοτικής και όχι ποσοτικής ανάλυσης.

Οι συχνότητες απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων χωρίζονται σε τέσσερις περιοχές (Σχ.1.26).



Σχήμα 1.26. Οι συχνότητες απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων

Αφού όλες σχεδόν οι οργανικές ενώσεις περιέχουν C-H και C-C δεσμούς, αναμένεται ότι οι αντίστοιχες κορυφές θα βρίσκονται πάντοτε σε ένα φάσμα υπερέθρου και δίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφησης, $\text{cm}^{-1}$
C-H*	3000 - 2850
C-C	1175 - 720

*\*Για κορεσμένες οργανικές ενώσεις*

Δίνονται ενδεικτικά, μερικές απορροφήσεις δεσμών, οι οποίες θα είναι χρήσιμες για την αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων.

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφηση/ $\text{cm}^{-1}$
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)

*Σημείωση: Ο πίνακας με τις απορροφήσεις υπερύθρου, IR, δίνεται στο Παράρτημα 2.*

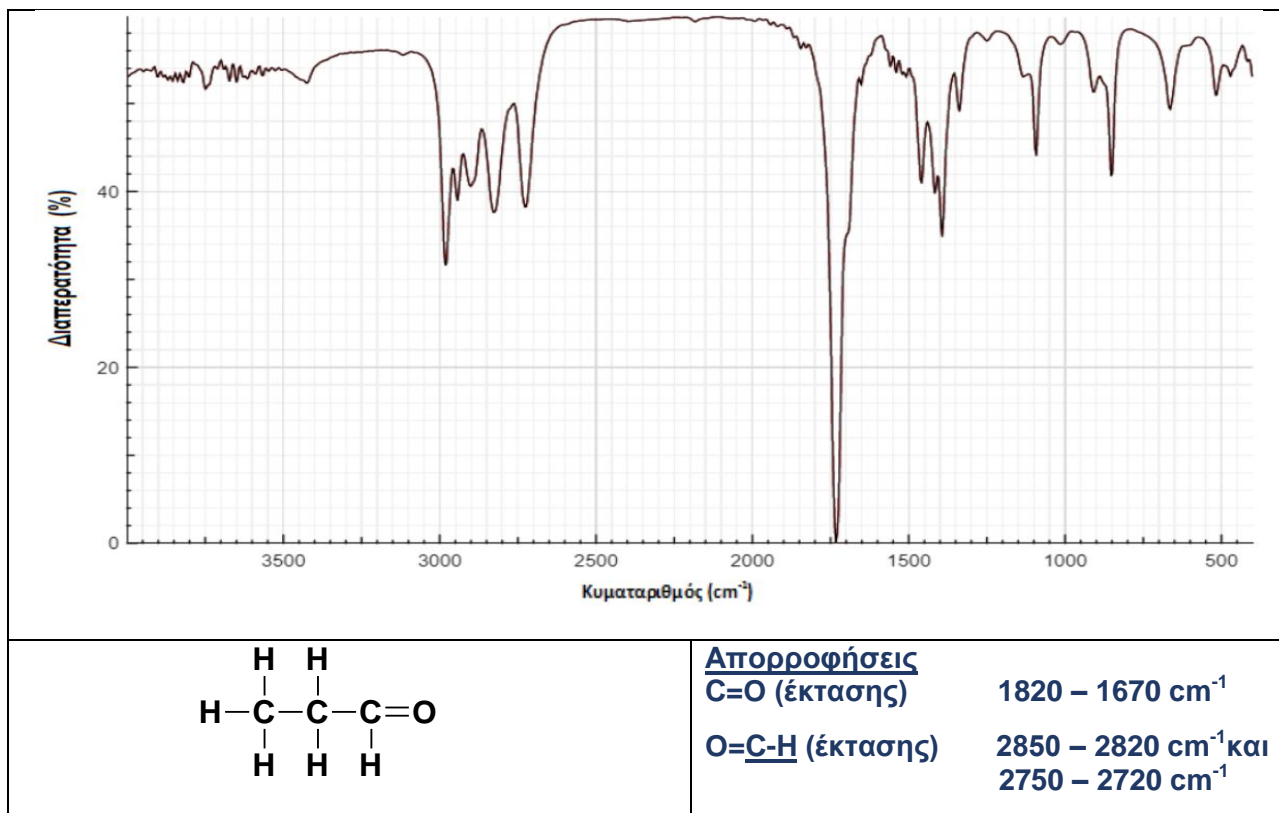
### 1.12.3.2 Αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων

Οι χαρακτηριστικές ομάδες των ομόλογων σειρών και παραγώγων τους, μπορούν να ταυτοποιηθούν από την παρουσία των κορυφών στο φάσμα υπερύθρου (IR) και οι οποίες αντιστοιχούν στις συχνότητες απορρόφησης των δεσμών.

Παρατίθενται πιο κάτω, παραδείγματα φασμάτων υπερύθρου (IR) οργανικών ενώσεων με τις χαρακτηριστικές ομάδες.

### 1.12.3.2.1 Καρβονυλικές ενώσεις (Αλδεΐδες-Κετόνες) - Καρβονυλομάδα (C=O)

#### (i) αλδεΐδες

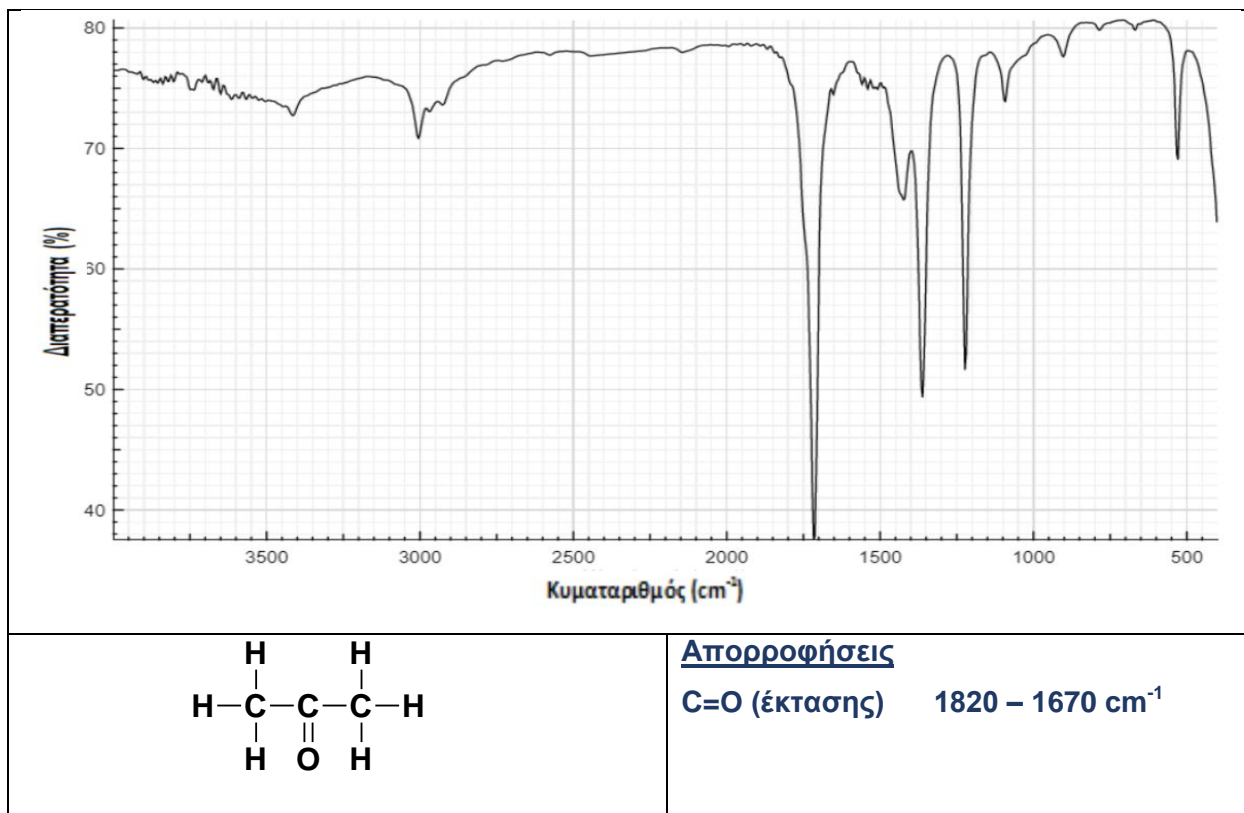


Σχήμα 1.27. Φάσμα υπέρυθρου (IR) προπανάλης

Η ισχυρή και οξεία απορρόφηση περίπου στα  $1820 - 1670 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στον δεσμό C=O του καρβονυλίου (αλδεϋδών και κετονών).

Η διπλή απορρόφηση περίπου στα  $2850 - 2820$  και  $2750 - 2720 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στον δεσμό O=C - H των αλδεϋδών.

## (II) ΚΕΤΟΝΕΣ



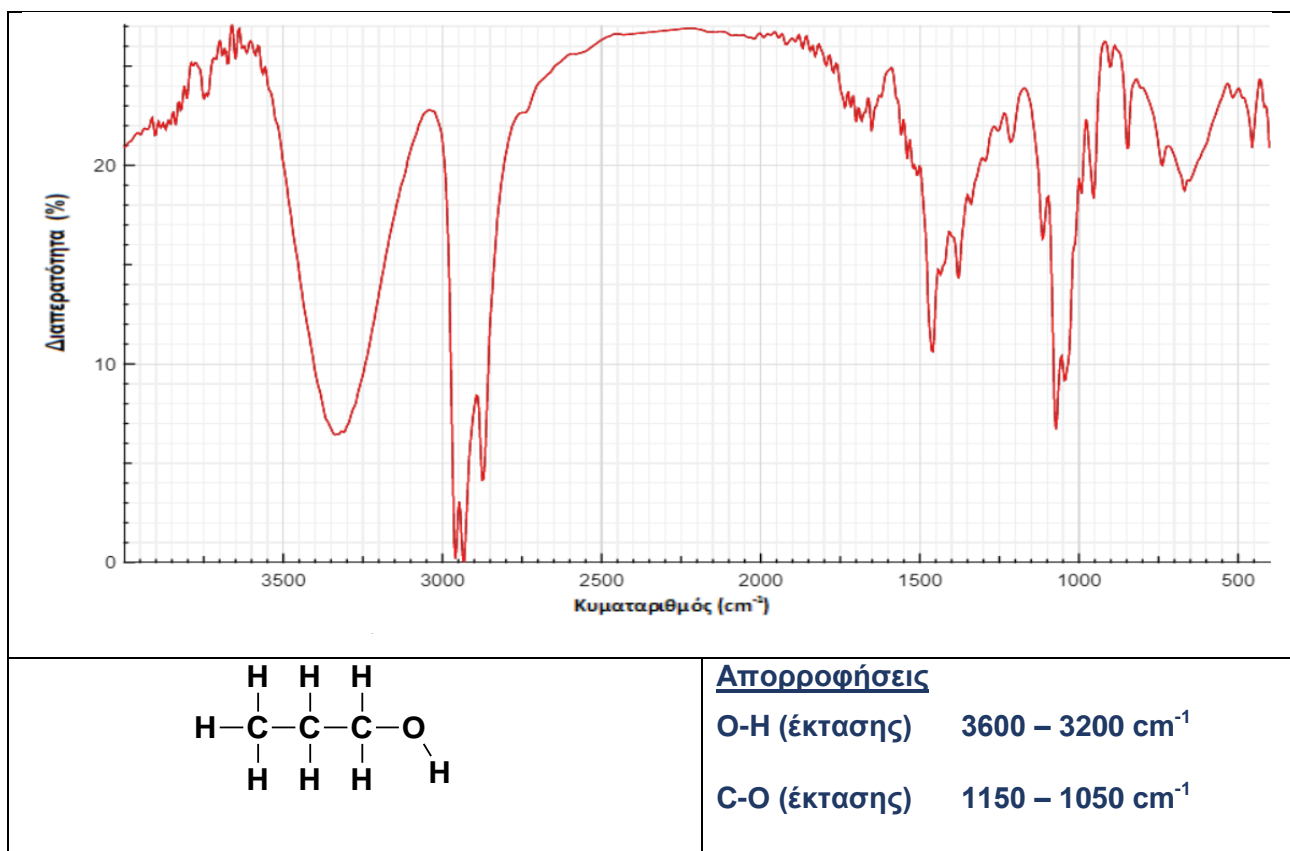
Σχήμα 1.28. Φάσμα υπέρυθρου (IR) προπανόνης

Η ισχυρή και οξεία απορρόφηση περίπου στα **1820 – 1670 cm<sup>-1</sup>** οφείλεται στον δεσμό C=O του καρβονυλίου (αλδευδών και κετονών).

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



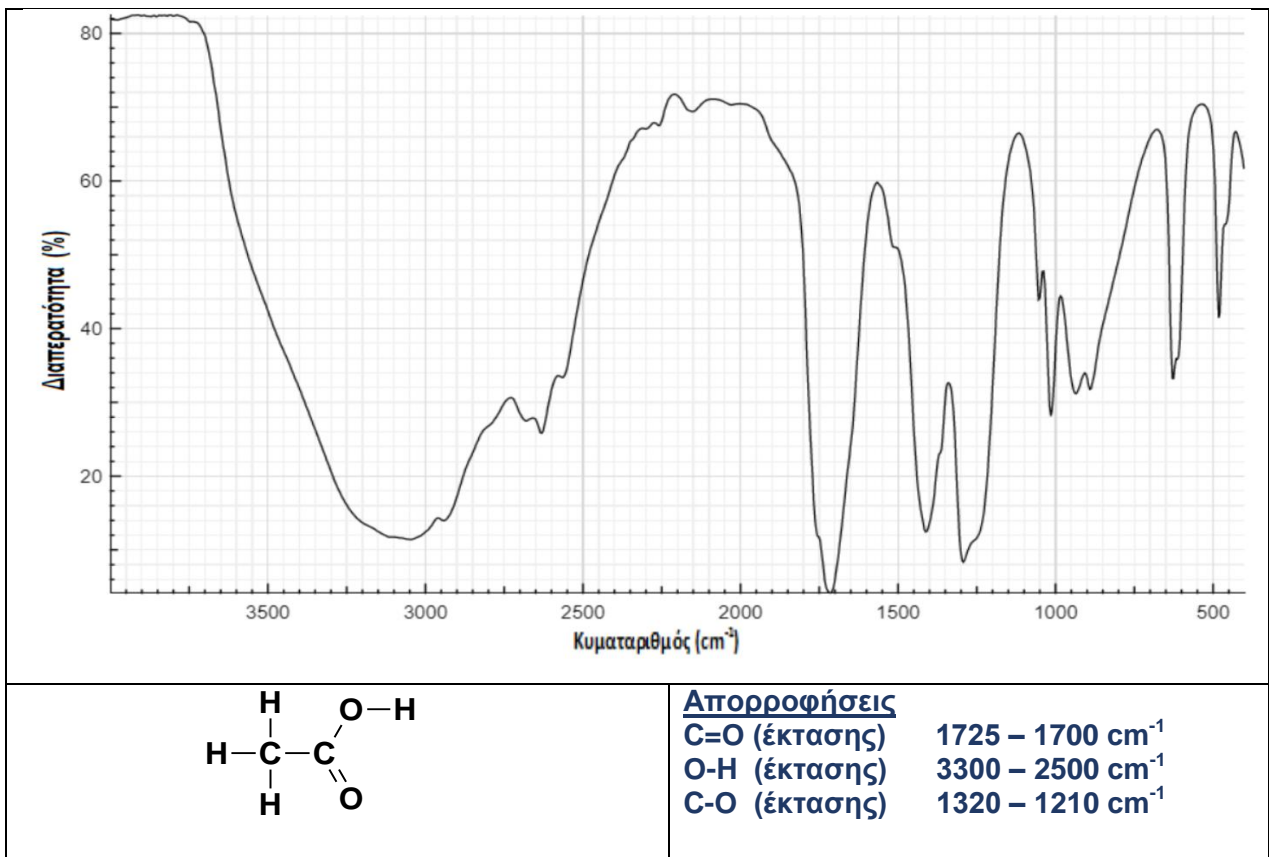
### 1.12.3.2.2 Αλκοόλες - (C-O και O-H)



Σχήμα 1.29. Φάσμα υπερύθρου (IR) προπαν-1-όλης

Η ισχυρή και ευρεία απορρόφηση στα **3600 – 3200 cm<sup>-1</sup>**, είναι χαρακτηριστική του δεσμού O-H στις αλκοόλες. Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα **1150 – 1050 cm<sup>-1</sup>** που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O.

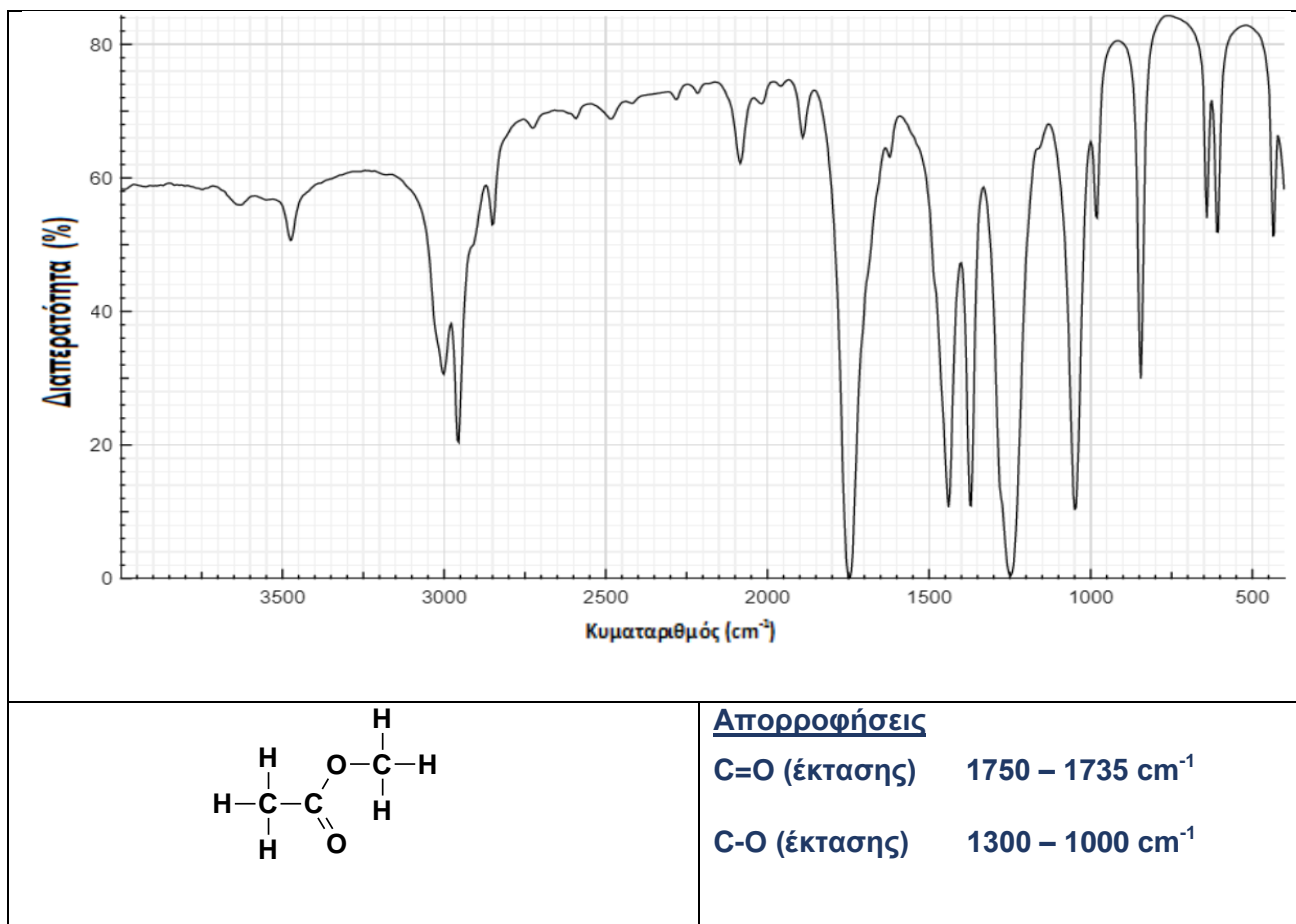
### 1.12.3.2.3 Καρβοξυλικά οξέα (C=O, C-O και O-H)



Σχήμα 1.30. Φάσμα υπερώθρου (IR) αιθανικού οξέος

Οι σημαντικές απορροφήσεις, οι οποίες παρατηρούνται στα καρβοξυλικά οξέα, περιλαμβάνουν μια πολύ ευρεία κορυφή από **3300 – 2500 cm<sup>-1</sup>**, χαρακτηριστική του δεσμού **O-H** των καρβοξυλικών οξέων. Επίσης υπάρχουν οξείες κορυφές στα **1725 – 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O)** και στα **1320 – 1210 cm<sup>-1</sup> (C-O)**.

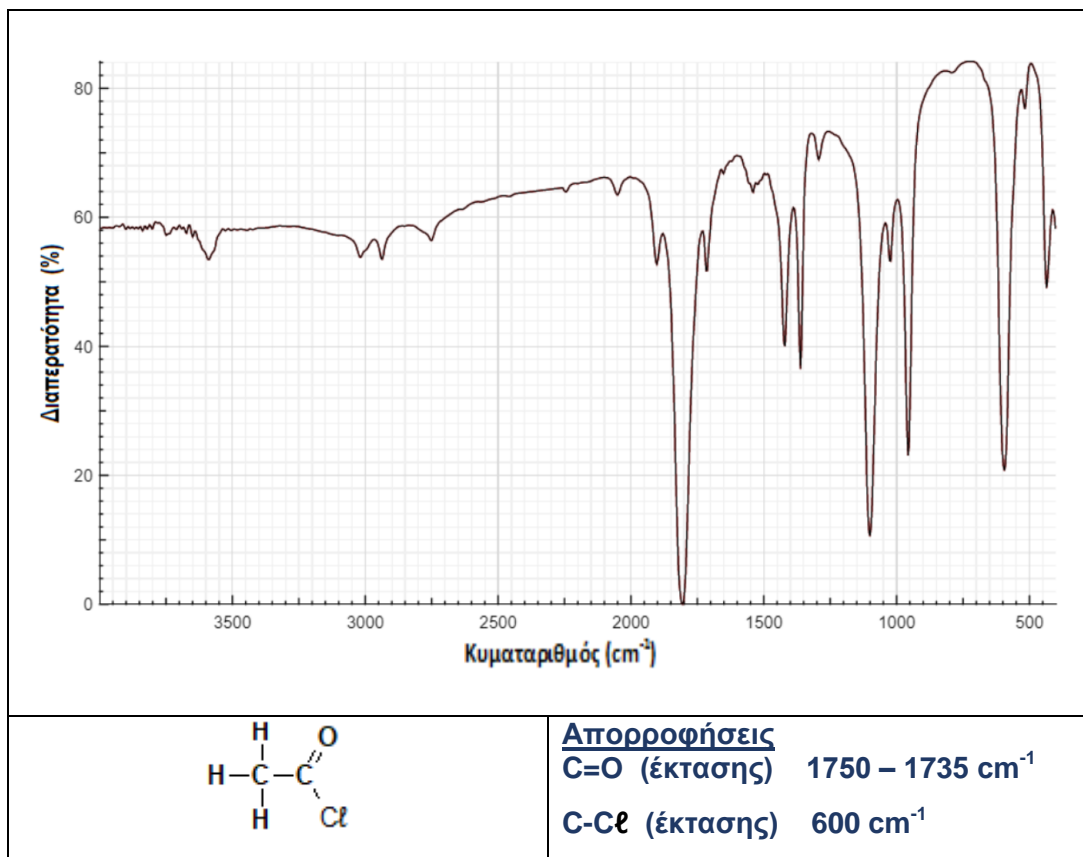
### 1.12.3.2.4 Εστέρες (C=O και C-O)



Σχήμα 1.31. Φάσμα υπερώθρου (IR) αιθανικού μεθυλεστέρα

Τα φάσματα των εστέρων περιλαμβάνουν οξείες κορυφές στα **1250 cm<sup>-1</sup> (C-O)** και **1750 – 1735 cm<sup>-1</sup> (C=O)** με χαρακτηριστικό, την απουσία της ευρείας απορρόφησης μεταξύ **3300 – 2500 cm<sup>-1</sup>** που υπάρχει στα φάσματα καρβοξυλικών οξέων λόγω της απουσίας της O-H της καρβοξυλομάδας.

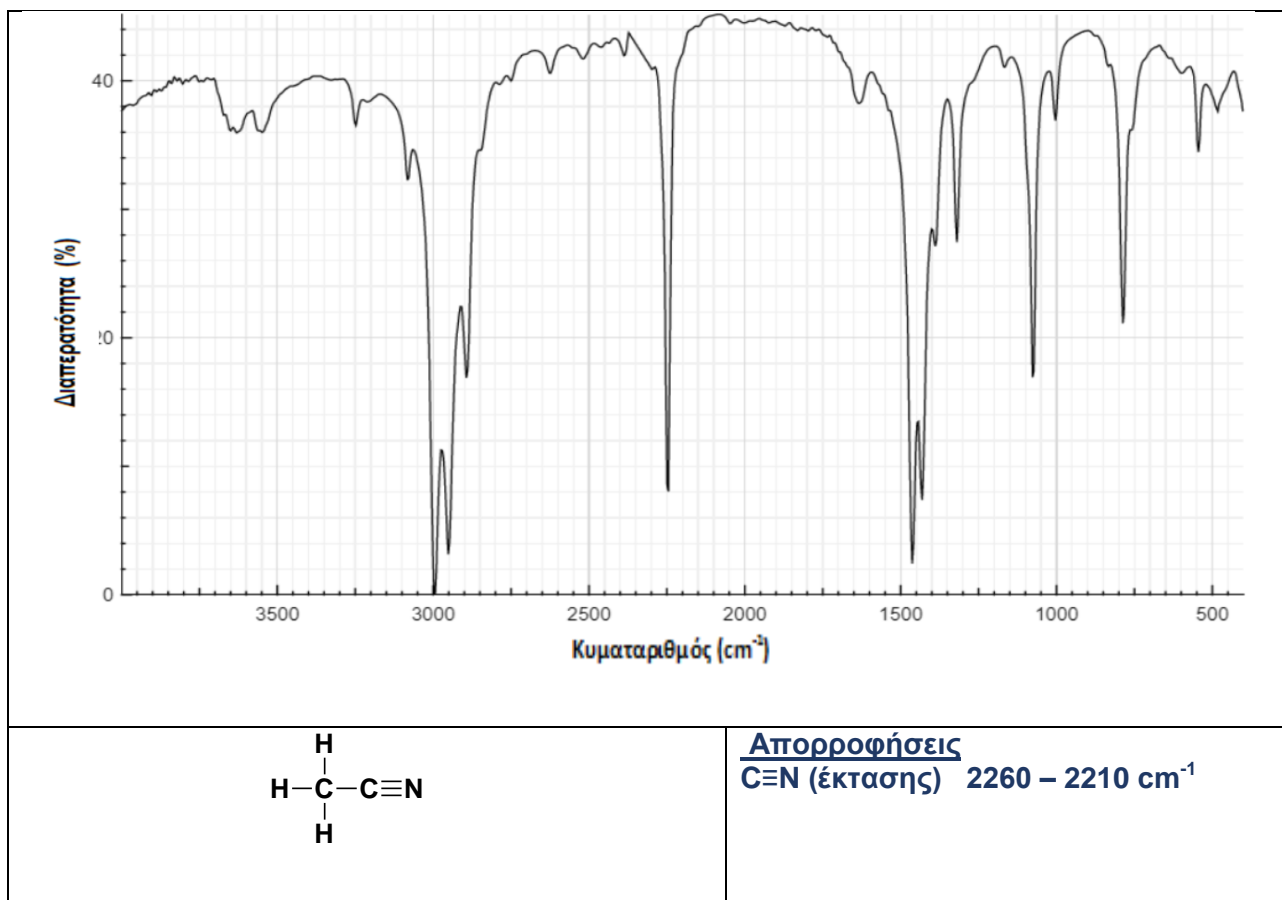
### 1.12.3.2.5 Αλκανοϋλοχλωρίδια ή Ακυλοχλωρίδια - (C=O και C-Cl)



Σχήμα 1.32. Φάσμα υπερύθρου (IR) αιθανοϋλοχλωριδίου

Τα φάσματα των αλκανοϋλοχλωριδίων περιλαμβάνουν οξείες κορυφές περίπου στα  $1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$  (C=O) και  $600 \text{ cm}^{-1}$  (C - Cl).

### 1.12.3.2.6 Νιτρίλια ή Αλκανονιτρίλια (C≡N)



Σχήμα 1.33. Φάσμα υπερώθρου (IR) αιθανονιτρίλιου

Τα φάσματα των αλκανονιτριλίων περιλαμβάνουν μεσαία και οξεία κορυφή έκτασης στα **2260 – 2210 cm<sup>-1</sup>** περίπου λόγω έκτασης του δεσμού C≡N.

## **1.12.4 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού <sup>1</sup>H-NMR**

### **1.12.4.1 Εισαγωγή**

Κάποιοι πυρήνες έχουν μαγνητικές ιδιότητες, δηλαδή δημιουργούν μαγνητικό πεδίο αλλά με τυχαία διεύθυνση. Όταν οι πυρήνες αυτοί υπόκεινται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε το μαγνητικό τους πεδίο μπορεί να ευθυγραμμιστεί (κατάσταση χαμηλής ενέργειας) ή να αντιπαχθεί (κατάσταση ψηλής ενέργειας) σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο.

Όταν οι πυρήνες βρεθούν επιπλέον υπό την επίρεια ραδιοκυμάτων μεταβαλλόμενης συχνότητας, τότε κάθε πυρήνας μπορεί να απορροφήσει την συχνότητα που αντιστοιχεί ακριβώς στην διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων (συντονισμός) και να μεταβεί από τη μια κατάσταση στην άλλη. Η απορρόφηση μπορεί να ανιχνευθεί και να μετατραπεί σε φάσμα.

Η συχνότητα στην οποία απορροφά ένας πυρήνας εξαρτάται από το είδος του πυρήνα και την κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από αυτόν. Έτσι το φάσμα 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. Για την ύλη της Γ' Λυκείου, όπως καθορίζεται από τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, θα γίνει ανάπτυξη μόνο της φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H-NMR που μελετά τον πυρήνα του υδρογόνου-πρωτίου (<sup>1</sup>H). Η τεχνική <sup>1</sup>H-NMR δίνει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό, το είδος και τη διεύθυνση των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο.

### **1.12.4.2 Χαρακτηριστικά Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου**

(α) Ως διαλύτης του δείγματος και του προτύπου αναφοράς, χρησιμοποιείται ένωση που να μην περιέχει <sup>1</sup>H, έτσι ώστε να μην δρα παρεμποδιστικά, όπως CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub> (D: δευτέριο, <sup>2</sup>H).

(β) Στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR, ο αριθμός των κορυφών που εμφανίζονται, είναι ενδεικτικός του αριθμού των διαφορετικών πρωτονίων, σε σχέση με το περιβάλλον τους σε ένα μόριο, ενώ η **χημική μετατόπιση δ** κάθε κορυφής δίνει πληροφορίες για το είδος του περιβάλλοντος.

(γ) Πρότυπο αναφοράς. Για την βαθμονόμηση του φάσματος και καθορισμό της μηδενικής τιμής, χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα τετραμεθυλοπυριτίου (τετραμεθυλοσιλάνιο, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, TMS).

Η καταλληλότητα του τετραμεθυλοπυριτίου οφείλεται στο ότι:

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

### **1.12.4.3 Χημική μετατόπιση δ**

Η συχνότητα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται, 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 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  $12 \times 10^{-6}$  τότε εκφράζεται ως **12 ppm**. Στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  οι τιμές δ είναι μεταξύ 0 -15 ppm.

Το εμβαδό της κάθε κορυφής του φάσματος, σχετίζεται με την ένταση της απορρόφησης και δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των πρωτονίων του ίδιου τύπου (περιβάλλοντος) στο μόριο. **Η σχετική ένταση των κορυφών υπολογίζεται ηλεκτρονικά**. Είναι γνωστή ως **παράγοντας ολοκλήρωσης**. Σε κάποιες περιπτώσεις ο παράγοντας ολοκλήρωσης δίνεται ως η απλούστερη αναλογία.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Το εξάνιο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  εμφανίζει τρεις κορυφές στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  με παράγοντα ολοκλήρωσης 6:4:4 ή 3:2:2.

Με επιλογή των ρυθμίσεων του οργάνου, γειτονικοί πυρήνες υδρογόνου μπορούν να αλληλεπιδρούν (σύζευξη σπιν) μεταξύ τους, δημιουργώντας το φάσμα υψηλής ανάλυσης, όπου παρατηρείται διαχωρισμός των απλών κορυφών σε πολλαπλές. Το σήμα NMR ενός πρωτονίου που γειτονεύει με ν υδρογόνα (πρωτόνια) αναλύεται (διαχωρίζεται) σε  **$n+1$**  κορυφές και καλείται ως ο **κανόνας ( $n+1$ )**, όπου ν= αριθμός (μη ισοδυνάμων) ατόμων υδρογόνου σε διπλανά άτομα άνθρακα από τον άνθρακα που φέρει το υπό εξέταση πρωτόνιο (Παράρτημα 4).

Αν το γειτονικό/ά άτομο/α άνθρακα δεν φέρει/ουν υδρογόνο, τότε με βάση τον κανόνα  $(n+1)=(0+1)=1$ , 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. Ενδεικτικά, δίνονται οι χαρακτηρισμοί στον πιο κάτω πίνακα.

**Πίνακας 1.5**





Τιμή ν	Τύπος κορυφής
0	Απλή
1	Διπλή
2	Τριπλή
3	Τετραπλή
4	Πενταπλή
5	Εξαπλή

Ο διαχωρισμός κορυφών από γειτονικά άτομα υδρογόνου χαρακτηρίζεται ως **σύζευξη σπιν**.

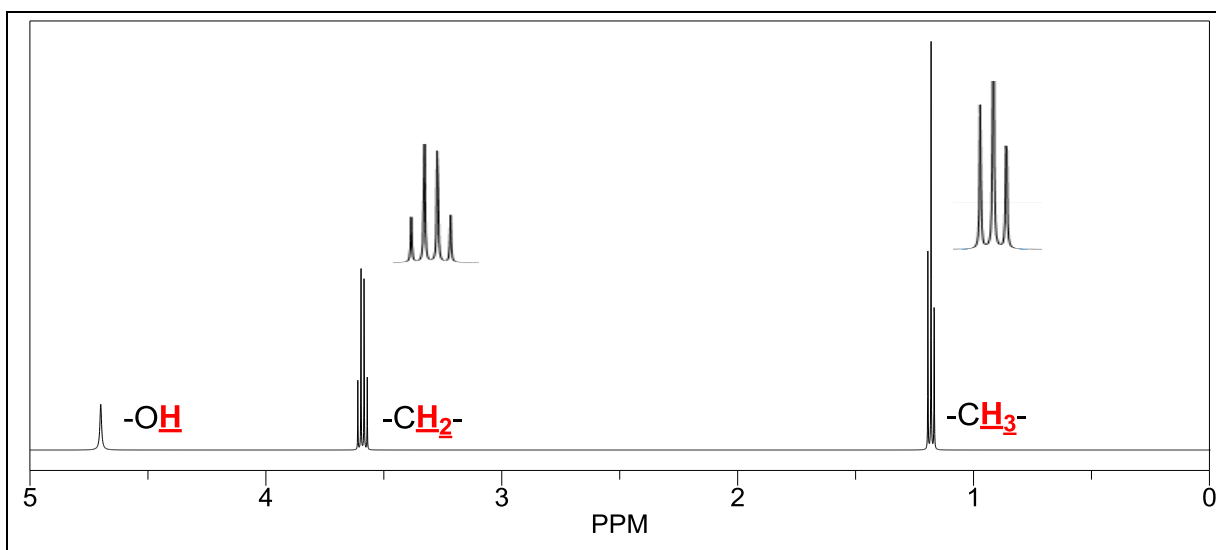
Αν ένα άτομο υδρογόνου συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου, τότε η κορυφή του δεν διαχωρίζεται (παραμένει ως απλή), αλλά και ούτε συνεισφέρει στον διαχωρισμό κορυφών γειτονικών ατόμων υδρογόνου.

Στον πίνακα που ακολουθεί, περιέχονται τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος υψηλής ανάλυσης  $^1\text{H-NMR}$  καθώς επίσης και η πιθανή σχέση μεταξύ τους.

**Πίνακας 1.6**

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

#### 1.12.4.4 Ανάλυση φάσματος $^1\text{H-NMR}$ υψηλής ανάλυσης για το μόριο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



Σχήμα 1.34. Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  υψηλής ανάλυσης της αιθανόλης



## Ανάλυση - Παρατηρήσεις

- Οι κορυφές διαχωρίζονται σε πολλαπλές (πολλαπλότητα κορυφής), ακολουθώντας τον κανόνα  $n+1$ , με εξαίρεση το  $-OH$ .
- Τρία (3) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον τους ( $CH_3$ -,  $-CH_2$ - και  $-OH$ ) 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 δεν διαχωρίζεται λόγω του ότι συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου.
- Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο  $-CH_2-$  εμφανίζεται τετραπλή λόγω του ότι έχει συνολικά τρία (3) άτομα υδρογόνου σε γειτονικό άνθρακα αφού το  $-OH$  δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό (συμμετοχή σε δεσμό υδρογόνου).
- Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο  $CH_3$ - εμφανίζεται τριπλή, λόγω του ότι έχει συνολικά δύο (2) άτομα υδρογόνου σε γειτονικό άνθρακα.

Η χημική μετατόπιση  $\delta$  καθορίζεται από παράγοντες, οι οποίοι ελαττώνουν την «προστασία» του πυρήνα από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (και δίνουν κορυφές σε ψηλότερες τιμές  $\delta$ ).

Οι παράγοντες αυτοί είναι:

- Αυξανόμενη ηλεκτροαρνητικότητα κοντινών ομάδων
- Αυξανόμενο αριθμό ηλεκτροαρνητικών ομάδων που βρίσκονται κοντά
- Φθίνουσα απόσταση μεταξύ του πρωτονίου και της ηλεκτροαρνητικής ομάδας

### 1.12.4.5 Χρήση του φάσματος $^1H$ -NMR για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου

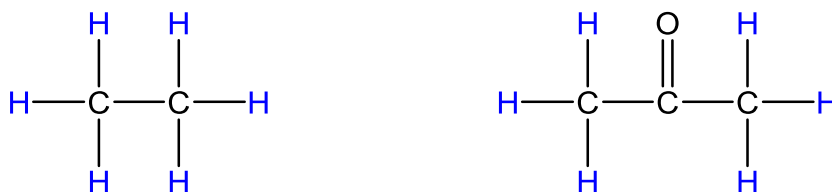
Είναι αναγκαίο να αναφερθεί, ότι από τις πληροφορίες που μπορεί να εξαχθούν από μία φασματοσκοπική τεχνική και μόνο, είναι δύσκολη έως και αδύνατη η πλήρης κατανόηση ενός μορίου. Γι' αυτό, απαιτείται συνδυασμός αναλυτικών δεδομένων για την πλήρη ταυτοποίηση ενός συντακτικού τύπου.

Η χρήση του  $^1H$ -NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή των πιο κάτω πληροφοριών ως προς τη δομή:

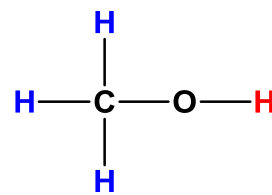
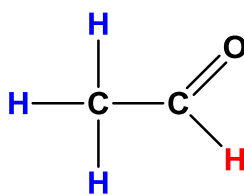
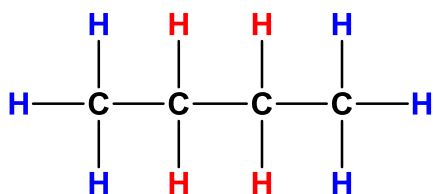
#### 1.12.4.5.1 Ο αριθμός των κορυφών

Κάθε κορυφή (σήμα), αντιστοιχεί σε ένα είδος ατόμων υδρογόνου ως προς το περιβάλλον και άρα ο αριθμός των κορυφών, αντιπροσωπεύει τον αριθμό διαφορετικών ειδών ατόμων υδρογόνου.

Σε κάποια μόρια, όλα τα άτομα υδρογόνου είναι όμοια/ισοδύναμα και για αυτό δίνουν μόνο μια κορυφή, όπως για παράδειγμα στο αιθάνιο και στην προπανόλη.



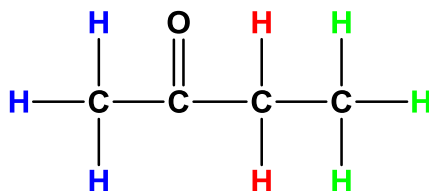
Άλλα μόρια, περιέχουν δύο είδη ατόμων υδρογόνου και θα εμφανίζουν δύο κορυφές όπως το βουτάνιο, η αιθανάλη και η μεθανόλη.



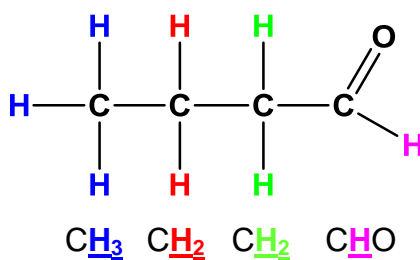
Τα περισσότερα μόρια όμως, μπορούν να δώσουν περισσότερες από δύο κορυφές.

### Παραδείγματα εμπέδωσης

(i) η βουτανόνη με τρεις (3) κορυφές



(ii) Η βουτανάλη με τέσσερις (4) κορυφές

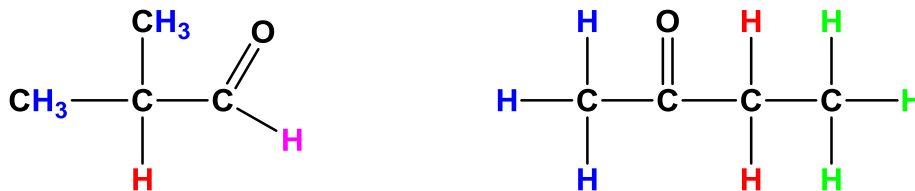


### 1.12.4.5.2 Παράγοντας ολοκλήρωσης

Ο παράγοντας ολοκλήρωσης δείχνει τον αριθμό ατόμων υδρογόνου σε κάθε ομάδα που είναι μεταξύ τους όμοια (ισοδύναμα), ως προς το περιβάλλον.

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Στον Μ.Τ.  $C_4H_8O$  αναπαριστούνται τόσο η μεθυλοπροπανάλη, όσο και η βουτανόνη. Και οι δύο ενώσεις δίνουν από τρεις (3) κορυφές στο φάσμα  $^1H$ -NMR. Επειδή οι χημικές μετατοπίσεις και οι παράγοντες ολοκλήρωσης των κορυφών τους είναι διαφορετικές, το φάσμα  $^1H$ -NMR μπορεί να χρησιμεύσει για τη μεταξύ τους διάκριση.



Παράγ. Ολοκλήρωσης:

6 : 1 : 1

3 : 2 : 3

### 1.12.4.5.3 Χημική μετατόπιση

Η χημική μετατόπιση  $\delta$  εξαρτάται από το περιβάλλον του ατόμου του υδρογόνου και πιο συγκεκριμένα σχετίζεται με την εγγύτητα των ηλεκτροαρνητικών ομάδων. Όσο πιο κοντά είναι σε ηλεκτροαρνητική ομάδα, τόσο μεγαλύτερη η μετατόπιση.

Ο πιο κάτω πίνακας, περιλαμβάνει μερικές από τις χημικές μετατοπίσεις.

Πίνακας 1.7

Περιβάλλον	Είδος μορίου / χαρ. ομάδας	$\delta$ /ppm
$CH_3-R$	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
$R-CH_2-R$	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
$R_3CH$	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6
$\underline{H}C-X$ (X: Cl, Br ή I)	1° ή 2° Αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)	2,0 – 4,2
$\underline{H}-C-C=O$	Καρβονυλικές ενώσεις, καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας	2,1 – 3,0
$\underline{H}-C-O$	Αλκοόλη ή εστέρας	3,3 – 4,3
$O-\underline{H}$	Αλκοόλη	0,5 – 5,0
$\underline{H}-C=O$	Αλδεΐδη	9,0 – 10,0
$-COO-\underline{H}$	Καρβοξυλικό οξύ	10,0 – 12,0
$Ar-\underline{H}$	Αρωματική ένωση	6,2 – 8,3
$Ar-\underline{CH}$	Βενζυλικό	2,2 – 3,0

Σημείωση: Ο πίνακας με τις χημικές μετατοπίσεις δίνεται στο Παράρτημα 3.

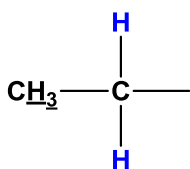
#### 1.12.4.5.4 Σύζευξη σπιν

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απορρόφηση ακτινοβολίας από άτομα υδρογόνου, επηρεάζεται από άλλα άτομα υδρογόνου γειτονικών ατόμων, εφόσον δεν απομονώνεται από το άτομο του οξυγόνου. Τα γειτονικά άτομα υδρογόνου προκαλούν διαχωρισμό σε κορυφές ακολουθώντας τον κανόνα  $v+1$ .

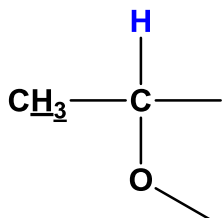
Ο κανόνας  $v+1$ , προκύπτει από τον τρόπο αλληλεπίδρασης των spin ενός ατόμου πρωτονίου με τα γειτονικά του πρωτόνια. Λόγω του ότι η θεωρία από την οποία προκύπτει ο κανόνας δεν περιλαμβάνεται στους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, δίνεται μια απλή επεξήγηση στο Παράρτημα 4, έτσι ώστε να αποφεύγεται αχρείαση και χρονοβόρα εμβάθυνση.

Ενδεικτικά, μελετώντας την μεθυλομάδα  $\text{CH}_3^-$ , αναμένεται να έχει κορυφή με παράγοντα ολοκλήρωσης 3. Ο διαχωρισμός της κορυφής αυτή θα εξαρτηθεί από τον συνολικό αριθμό των ατόμων υδρογόνου του γειτονικού/ών ατόμου/ων άνθρακα.

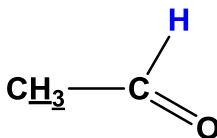
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



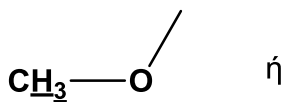
$v = 2 \Rightarrow$  θα παρατηρηθεί τριπλή κορυφή



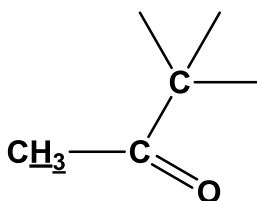
ή



$v = 1 \Rightarrow$  διπλή κορυφή



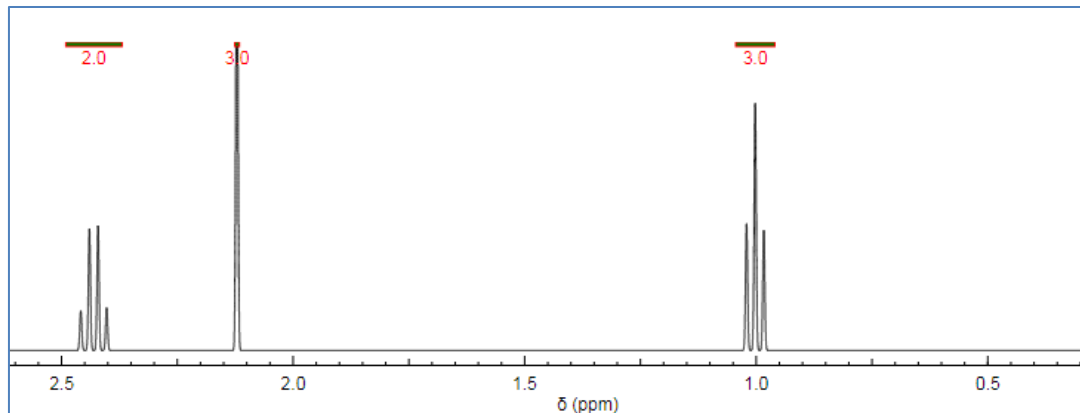
ή



$v = 0 \Rightarrow$  απλή κορυφή

## Άσκηση εμπέδωσης 1

Δίνεται το πιο κάτω φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  υψηλής ανάλυσης, της οργανικής ένωσης X με Μ.Τ.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , με χημικές μετατοπίσεις  $\delta_1 = 1,0$ ,  $\delta_2 = 2,2$ ,  $\delta_3 = 2,4$  και παράγοντα ολοκλήρωσης 3:3:2 αντίστοιχα.

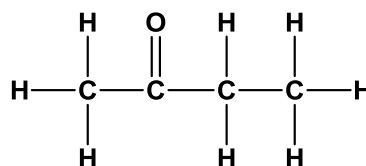


Να προτείνετε πιθανό Σ.Τ. για την ένωση X, αξιολογώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

Απάντηση:

Προσέγγιση 1

- Η κορυφή στα  $\delta_1 = 1,0$  είναι τριπλή άρα υπάρχουν 2 άτομα H σε γειτονικούς άνθρακες με παράγοντα ολοκλήρωσης 3.
  - Αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε ομάδα  $\text{CH}_3$ - γειτονική προς  $-\text{CH}_2$ - ομάδα.
- Η κορυφή στα  $\delta_3 = 2,2$  είναι απλή  $\Rightarrow$  0 άτομα H σε γειτονικούς άνθρακες, με παράγοντα ολοκλήρωσης 3.
  - Υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε  $\text{CH}_3$ - ομάδα συνδεδεμένη με  $-\text{O}-$  ή  $-\text{C}=\text{O}$ , αλλά η πρώτη απορρίπτεται διότι η  $\delta$  θα έπρεπε να είναι 3,3 – 4,0.
  - Άρα είναι πιο πιθανό να αντιστοιχεί σε  $\text{CH}_3$  συνδεδεμένο με  $-\text{C}=\text{O}$
- Η κορυφή στα  $\delta_2 = 2,4$  είναι τετραπλή, άρα υπάρχουν 3 άτομα H σε γειτονικούς άνθρακες με παράγοντα ολοκλήρωσης 2
  - αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε  $-\text{CH}_2$ - συνδεδεμένο ως  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$  ή  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$  αλλά η δεύτερη απορρίπτεται (όπως πιο πάνω), επομένως το μόριο πρέπει να είναι η **βουταν-2-όνη** ή **βουτανόνη** ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ )



*Σημείωση: Λόγω του μεγάλου αριθμού πληροφοριών που πρέπει να επεξεργαστούν οι μαθητές και λόγω του ότι δεν υπάρχει εμπειρία διαχείρισης τέτοιων προβλημάτων, συστήνεται η χρήση πίνακα και γενικότερα η πιο κάτω μεθοδολογία:*

### Προσέγγιση 2

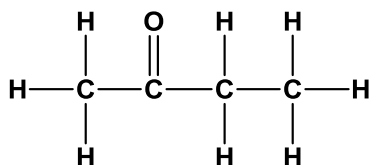
Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κορυφές, το οποίο υποδηλώνει τρία διαφορετικά είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον.

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

$\delta$ (ppm)	Παράγοντας ολοκλήρωσης	Πολλαπλότητα	Συμπέρασμα	Προτεινόμενο δομικό τμήμα
1	3	τριπλή	3 ισοδύναμα πρωτόνια με 2 γειτονικά πρωτόνια	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$
2,2	3	απλή	3 ισοδύναμα πρωτόνια χωρίς γειτονικά πρωτόνια, δίπλα από καρβonyλομάδα	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$
2,4	2	τετραπλή	2 ισοδύναμα πρωτόνια με 3 γειτονικά πρωτόνια, δίπλα από καρβonyλομάδα	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$

**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 συντακτικό τύπος που αντιστοιχεί στα πιο πάνω δεδομένα είναι αυτός της βουταν-2-όνης (ή βουτανόνης).



## Άσκηση εμπέδωσης 2

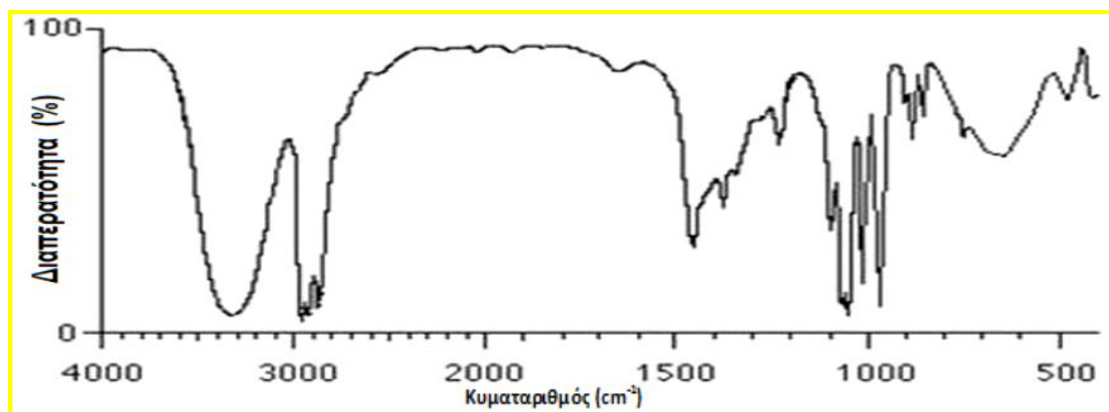
Για την ένωση Ψ, δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες

I. Έχει Ε.Τ.:  $C_3H_8O$

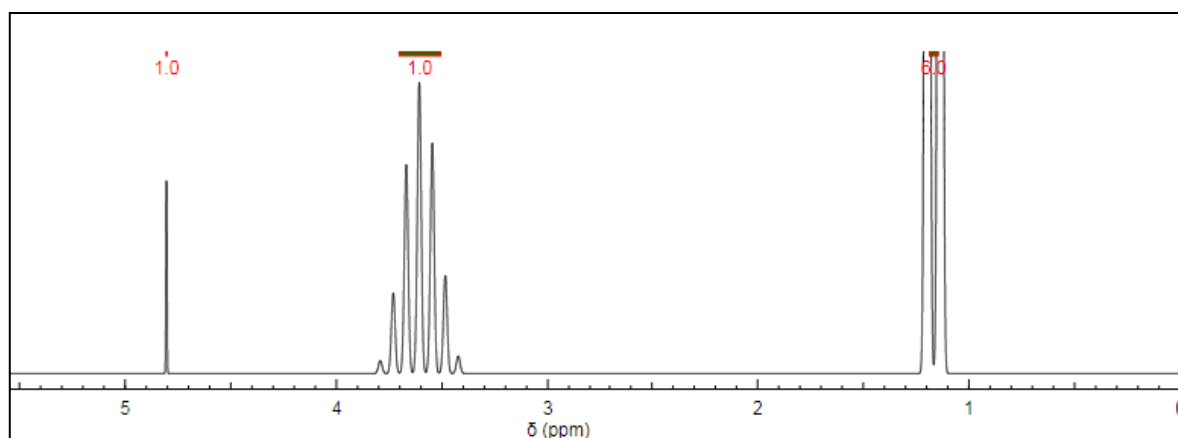
II. Είναι άκυκλη

Δίνονται επίσης το φάσμα υπερύθρου και το φάσμα  $^1H$ -NMR της ένωσης Ψ.

### Φάσμα υπερύθρου της ένωσης Ψ



### Φάσμα $^1H$ -NMR της ένωσης Ψ



Να προτείνετε τον Σ.Τ. της ένωσης Ψ, αξιολογώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

### Απάντηση:

#### Από το Φάσμα IR

- **Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα 3200 – 3600 cm<sup>-1</sup>**
  - χαρακτηριστική του δεσμού O-H στις αλκοόλες.
- **Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα 1050-1150 cm<sup>-1</sup>**
  - που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O.
- **Απουσία κορυφής στα 2500 – 3300 cm<sup>-1</sup>**
  - η οποία είναι χαρακτηριστική του δεσμού O-H των καρβοξυλικών οξέων αποκλείει την ύπαρξη καρβοξυλομάδας

**Άρα η ένωση Ψ είναι ακυκλή κορεσμένη αλκοόλη**

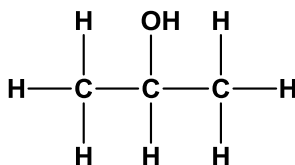
#### Από το Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR

- **Εμφάνιση τριών (3) απορροφήσεων**
  - ⇒ υπάρχουν τρία είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον

Στη συνέχεια, τα χαρακτηριστικά του φάσματος χημική μετατόπιση, παράγοντας ολοκλήρωσης και πολλαπλότητα, περιλαμβάνονται σε πίνακα, με μια ή δύο επιπλέον στήλες 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 γειτονικό πρωτόνιο	<b>(CH<sub>3</sub>)<u>2</u>CH-</b>
3,6	1	επταπλή	1 πρωτόνιο με 6 γειτονικά πρωτόνια	<b>(CH<sub>3</sub>)<u>2</u>CH-</b>
4,8	1	απλή	1 πρωτόνιο υδροξυλομάδας αλκοόλης	<b>-O-<u>H</u></b>

Ο συντακτικό τύπος που αντιστοιχεί στα πιο πάνω δεδομένα είναι αυτός της προπαν-2-όλης





### Άσκηση εμπέδωσης 3

Η μεθανόλη με κατάλληλη προετοιμασία υπόκειται σε φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου και  $^1\text{H-NMR}$ .

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

#### Απάντηση

Από το Φάσμα IR αναμένονται:

- **Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$** 
  - χαρακτηριστική του δεσμού **O-H** στις αλκοόλες.
- **Επίσης υπάρχει 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**

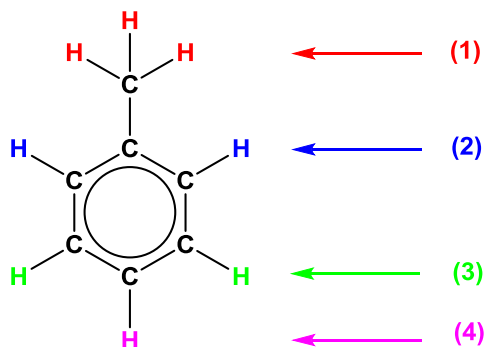
Από το Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  αναμένονται:

- **Εμφάνιση δύο (2) απορροφήσεων**
  - Υπάρχουν δύο (2) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον  
Το πρωτόνιο **O-H** και τα τρία (3) πρωτόνια **CH<sub>3</sub>**-
- **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 -OH, το οποίο δεν διαχωρίζεται εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου.
- **Απλή κορυφή με  $\delta_2 = 3,3 - 4,0 \text{ ppm}$  με παράγοντα ολοκλήρωσης 3, η οποία εμφανίζεται απλή**
  - Υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε CH<sub>3</sub>- ομάδα συνδεδεμένη με -O-
  - Απλή διότι το μόνο γειτονικό H είναι αυτό της O-H το οποίο δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό, εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου (δεσμός υδρογόνου).

#### Άσκηση εμπέδωσης 4

Να δικαιολογήσετε το κάθε σήμα που αναμένετε να παρατηρήσετε ως προς την μετατόπιση, σύζευξη και 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
Μορφή/διαχωρισμός.	Απλή	Διπλή	Τριπλή	Τριπλή
Αρ. γειτ. υδρογόνων	0	1	2	2
Χημική Μετατόπιση, $\delta$ (ppm)	1,5 – 2,8	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3
Παράγοντας ολοκλήρωσης	3	2	2	1



*Σημείωση:* Για την κορυφή του πρωτονίου 3, το πρωτόνιο 3 «βλέπει» ως ανόμοια (ως προς το ίδιο) τα γειτονικά του 2 και 4 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  $^1\text{H-NMR}$ .

## 1.13 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

### 1.13.1 Εισαγωγή

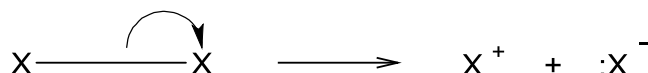
Στην οργανική χημεία υπάρχει πληθώρα μηχανισμών, οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για το κινητικό και ενεργειακό προφίλ των αντίστοιχων αντιδράσεων. Επίσης, κάποιοι μηχανισμοί μπορεί να ευνοούνται έναντι άλλων, από διάφορους παράγοντες όπως οι συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. πίεση, θερμοκρασία), ο διαλύτης, 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.

### 1.13.2 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 ( $\text{E}^+$ ): κατιόν ή ουδέτερο σωματίδιο το οποίο σε αντιδράσεις ελκύει ηλεκτρόνια και λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. (π.χ.  $\text{H}^+$ )
- Πυρηνόφιλο ( $\text{Nu}^-$ ): ανιόν (π.χ.  $\text{Cl}^-$ ) 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.

### 1.13.3 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.

#### 1.13.3.1 Ομολυτική σχάση

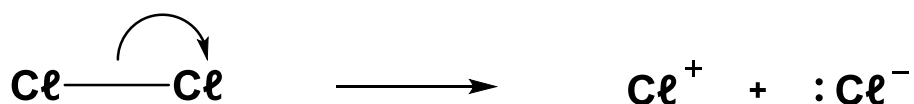
Κατά την ομολυτική / συμμετρική σχάση, το κάθε θραύσμα του μορίου περιλαμβάνει/αποκτά από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο (το οποίο προέρχεται από το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού).



Σχήμα 1.35. Σχηματική περιγραφή της ομολυτικής διάσπασης δεσμού στο Cl<sub>2</sub>.

#### 1.13.3.2 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 1.36. Σχηματική περιγραφή της ετερολυτικής διάσπασης δεσμού στο Cl<sub>2</sub>.



## ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Η οργανική ένωση Α έχει Γ.Μ.Τ.  $C_vH_{2v}O$  και περιέχει 36,36% κ.μ. οξυγόνο. Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. της ένωσης Α.

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

- (α)  $CH_3C\equiv N$
- (β)  $CH_3CH=CH_2$
- (γ)  $CH_3CH=O$
- (δ)  $HC\equiv CH$
- (ε)  $CH_3COCH_3$

3. Να αναφέρετε σε ποιες ομόλογες σειρές αντιστοιχούν οι πιο κάτω Γ.Μ.Τ.;

- (α)  $C_vH_{2v}$
- (β)  $C_vH_{2v-2}$
- (γ)  $C_vH_{2v+1}OH$
- (δ)  $C_vH_{2v}O$
- (ε)  $C_vH_{2v}O_2$

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

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

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

- (α)  $CH_3CHO$                       (β)  $C_5H_{11}OH$                       (γ)  $CH_3CH_2COOH$
- (δ)  $C_{11}H_{24}$                       (ε)  $CH_3COCH_3$                       (στ)  $C_3H_4$

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

- A.** (α)  $CH_4$     (β)  $CH_3CH_3$     (γ)  $C_6H_5CH_3$     (δ)  $CH_3CH_2CH_3$
- B.** (α)  $CH_3COOH$     (β)  $HCOOH$     (γ)  $HOOC-COOH$     (δ)  $CH_2=CHCOOH$
- Γ.** (α)  $CH_3OH$     (β)  $CH_3CH_2OH$     (γ)  $CH_3CH(OH)CH_3$     (δ)  $CH_3CH_2CH_2OH$
- Δ.** (α)  $CH_3COOH$     (β)  $HCOOCH_3$     (γ)  $CH_3CH_2COCH_3$     (δ)  $CH_3OCOCH_3$

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) Για καθένα από τους πιο πάνω μοριακούς τύπους, να γράψετε τρεις διαφορετικούς συντακτικούς 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. Με βάση αυτά τα ονόματα να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων και τα ορθά ονόματα κατά IUPAC.

(α) πεντ-3-ένιο

(β) 2-αιθυλοβουτάνιο

(γ) 1,1-διμεθυλοαιθαν-1-όλη

(δ) πενταν-4-όνη

11. Να χαρακτηρίσετε ως ορθή ή λάθος την καθεμιά από τις πιο κάτω προτάσεις και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

(α) Όταν δύο οργανικές ενώσεις έχουν ίδιο Μ.Τ. είναι ισομερείς.

(β) Ο ισομερείς ενώσεις έχουν την ίδια χαρακτηριστική ομάδα.

Για κάθε πρόταση που χαρακτηρίζετε ως ορθή, να γράψετε ένα παράδειγμα.

12. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και τον γενικό μοριακό τύπο για κάθε μία από πιο κάτω οργανικές ενώσεις.

(α) προπαν-2-όλη

(β) βουτανόνη

(γ) 3-αιθυλοπεντάνιο

(δ) πεντ-2-ίνιο

(ε) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ

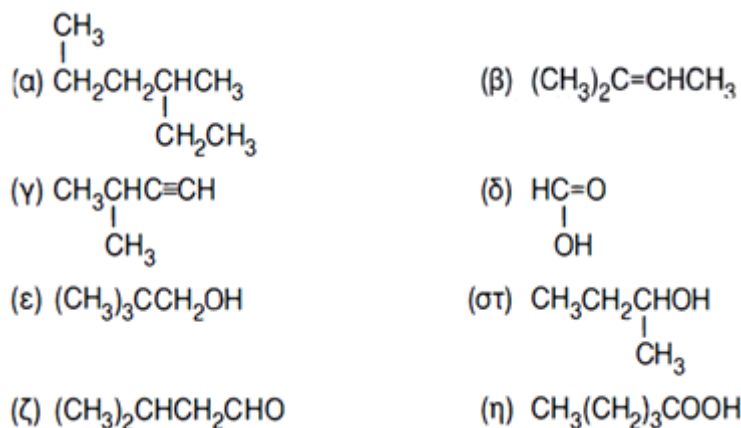
(στ) αιθανάλη

(ζ) μεθανικό οξύ

(η) μεθανόλη

(θ) 3-χλωροβουτ-1-ένιο

13. Να ονομάσετε τις πιο κάτω ενώσεις, (α) έως (η), σύμφωνα με την ονοματολογία της IUPAC.



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

- Είναι κορεσμένη
- Αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο
- Περιέχει στο μόριό της 18,18 % κ.μ. οξυγόνο.

(α) Να υπολογίσετε τον Μ.Τ. της ένωσης Α.

(β) Να γράψετε τους Σ.Τ. και τα ονόματα κατά IUPAC των ισομερών της ένωσης Α, 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 αλδεΐδης με  $M_r=86$ , η οποία παρουσιάζει στερεοϊσομέρεια.

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. 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  $^1\text{H-NMR}$ , με χημική μετατόπιση ( $\delta$ ) 1,8 ppm.

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

**A.** βουταν-1-όλη **B.** πεντάνιο **Γ.** βουτανάλη

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

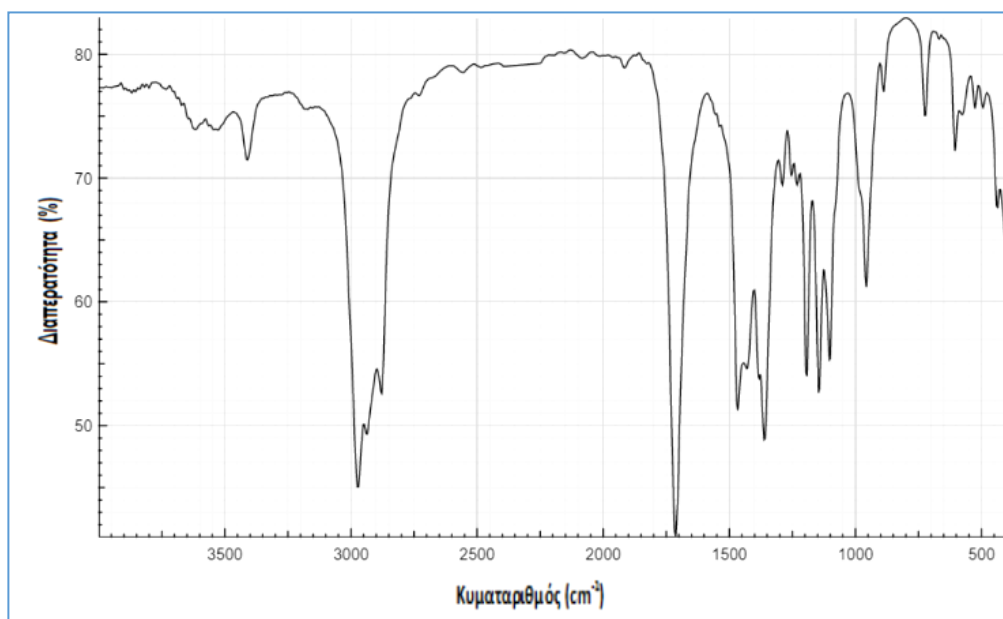
ii. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας στο ερώτημα (i), με αναφορά στις διαμοριακές δυνάμεις έλξης.

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

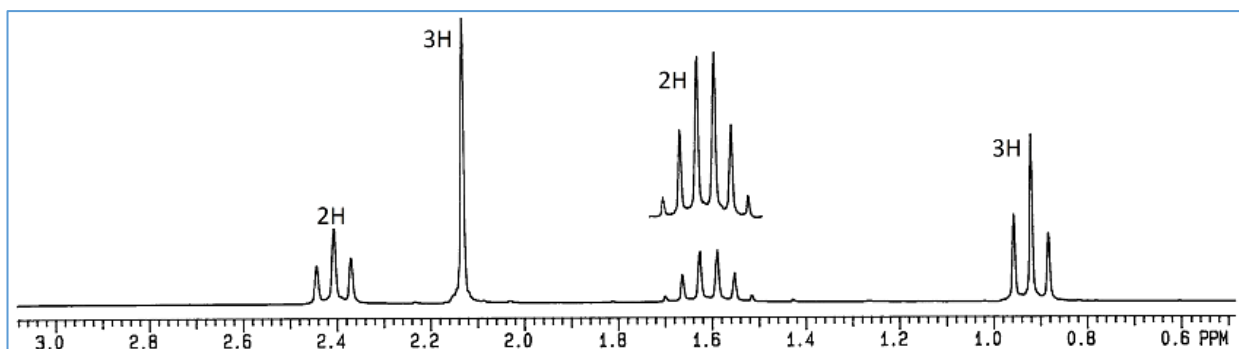


21. Δίνονται τα φάσματα IR και  $^1\text{H-NMR}$  της ένωσης X με Μ.Τ.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .

### I. Φάσμα IR της X



### II. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της X



Να προτείνετε ένα πιθανό συντακτικό τύπο για την X, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας πλήρως τους συλλογισμούς σας.

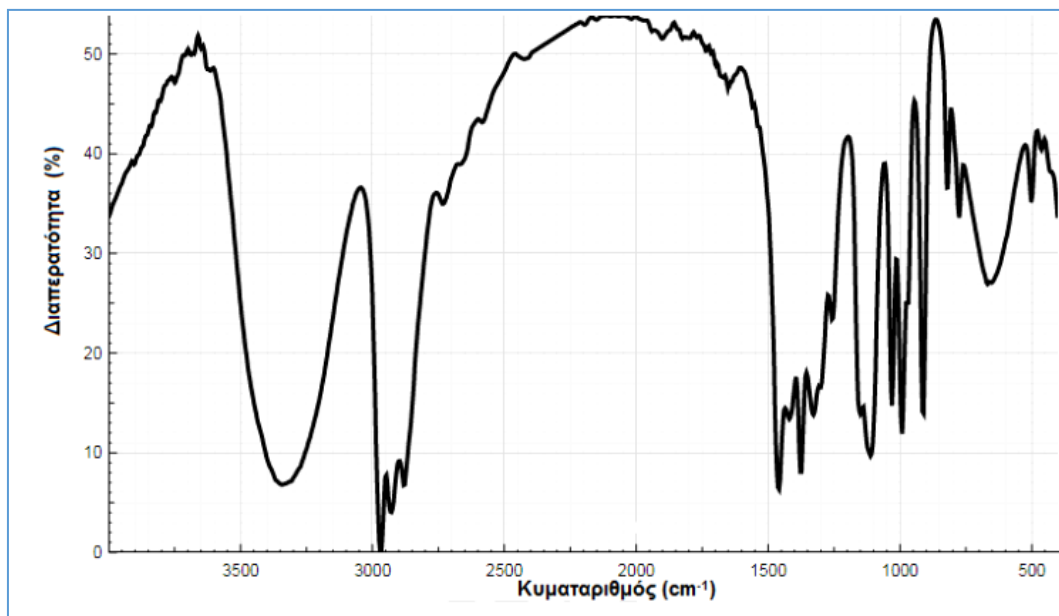
22. (α) Να γράψετε:

- 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 ποιαν ένωση από τις πιο πάνω θα χρησιμοποιήσετε ως διαλύτη στη φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ .
  - ii. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

23. Ανάλυση της οργανικής ένωσης X έδειξε ότι:

- i. Αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.
- ii. Διαθέτει μια χαρακτηριστική ομάδα.
- iii. Είναι άκυκλη
- iv. Είναι κορεσμένη.
- v. Περιέχει 70,59 % κ.μ. άνθρακα.
- vi. 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

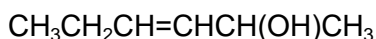


### II. Χαρακτηριστικά φάσματος υψηλής ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης X

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

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

24. 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 ισομέρειας 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 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 Α

Χημική μετατόπιση, $\delta$ (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 Α, καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας και αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα.

25. Να γράψετε τον Σ.Τ. των οργανικών ενώσεων Χ, Ψ και Φ και ένα πιθανό Σ.Τ. για τις οργανικές ενώσεις Ω και Ζ, 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.

**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

---

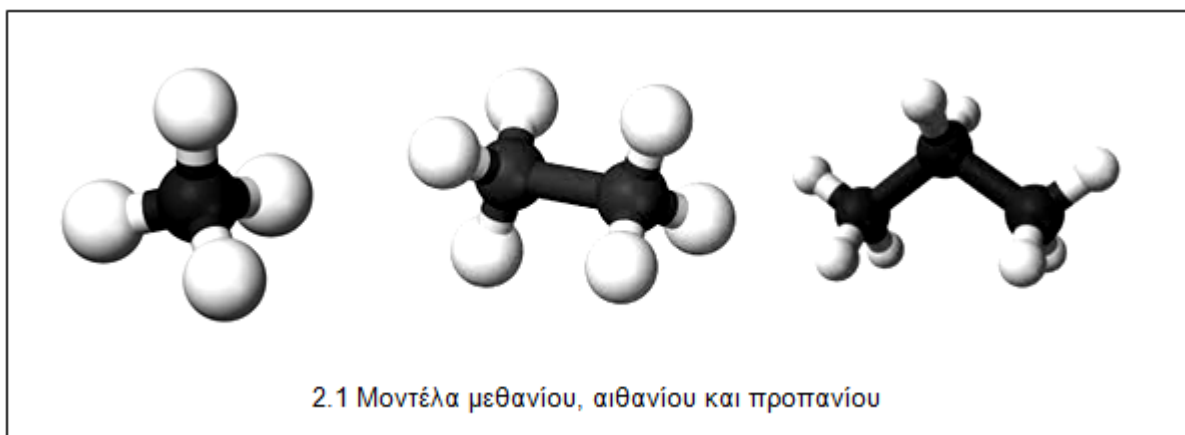
Αλκάνια είναι οι άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες. Ονομάζονται και παραφίνες, γιατί έχουν πολύ μικρή χημική δραστηριότητα.

Έχουν Γ.Μ.Τ.  $C_nH_{2n+2}$ , όπου  $n \geq 1$ .

### Ασκήσεις Εμπέδωσης

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

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



Στα αλκάνια, όλα τα άτομα του άνθρακα είναι ενωμένα μεταξύ τους με  $\sigma$ -δεσμούς (απλούς δεσμούς).

## 2.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

---

Τα αλκάνια ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC. Εκτενέστερη αναφορά καθώς και παραδείγματα γίνεται στην Εισαγωγή.

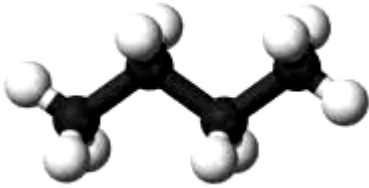
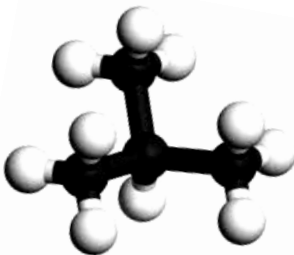
*Η ονοματολογία των αλκανίων έχει μελετηθεί στις σελίδες 40-41 στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.*

## 2.3 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

---

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

**Παραδείγματα εμπέδωσης**

Μοριακός τύπος	$C_4H_{10}$	$C_4H_{10}$
Όνομα	βουτάνιο	2-μεθυλοπροπάνιο ή μεθυλοπροπάνιο
Αναλυτικός ή Αναπτυγμένος Συντακτικός τύπος	$  \begin{array}{cccc}  & H & H & H & H \\  &   &   &   &   \\  H & - C & - C & - C & - H \\  &   &   &   &   \\  & H & H & H & H  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  & H & & H & & H \\  &   & &   & &   \\  H & - C & - & C & - C & - H \\  &   & &   & &   \\  & H & & H & & H \\  & & & & & H \\  & & & & &   \\  & & & & & H  \end{array}  $
Συμπυγμένος συντακτικός τύπος	$  \begin{array}{c}  & & CH_2 & & \\  & & / \quad \backslash & & \\  H_3C & & & & CH_3 \\  & & \backslash \quad / & & \\  & & CH_2 & &  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  CH_3 \\    \\  CH \\  / \quad \backslash \\  H_3C \quad CH_3  \end{array}  $
Στεροχημικός τύπος με μοντέλα προσομοίωσης		

**Ασκήσεις εμπέδωσης**

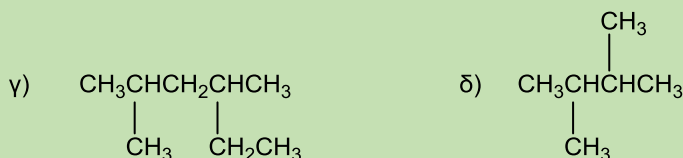
1. Δίνονται οι μοριακοί τύποι:    i.  $C_5H_{12}$                             ii.  $C_6H_{14}$

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. Να ονομάσετε τα πιο κάτω αλκάνια σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC.



## 2.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα μόρια των αλκανίων περιέχουν μόνο άτομα άνθρακα και υδρογόνου, τα οποία έχουν παραπλήσιες τιμές ηλεκτροαρνητικότητας, γι' αυτό και τα μόριά τους δεν παρουσιάζουν πολικότητα.

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

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

### 2.4.1 Φυσική κατάσταση

Σύμφωνα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα:

-Τα πρώτα μέλη της σειράς είναι αέρια ( $C_1$ - $C_4$ )

-Από  $C_5$ - $C_{17}$  είναι υγρά

-Από  $C_{18}$  είναι στερεά

### 2.4.2 Σημείο ζέσεως

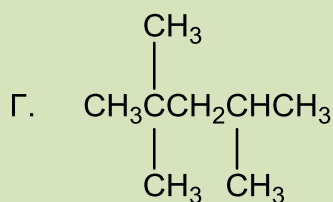
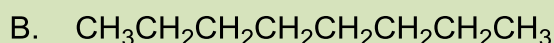
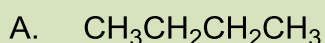
Όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα των αλκανίων, αυξάνεται και το σημείο ζέσεώς τους.

### 2.4.3 Πτητικότητα

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

### 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 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

Όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα των αλκανίων, η πυκνότητα τους αυξάνει, παραμένει όμως πάντα μικρότερη από την πυκνότητα του νερού ( $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ).

#### 2.4.5 Διαλυτότητα

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

Τα υγρά αλκάνια είναι καλοί μη πολικοί διαλύτες.

Πίνακας 2.1 Φυσικές σταθερές αλκανίων με ευθεία ανθρακοαλυσίδα

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

#### Ασκήσεις εμπέδωσης

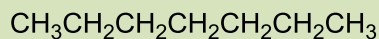
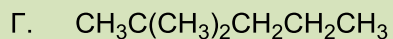
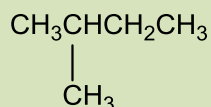
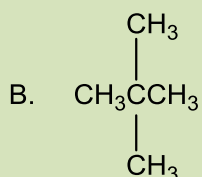
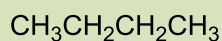
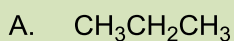
1. Να εξηγήσετε τις πιο κάτω δηλώσεις.

(α) Για την κατάσβεση πυρκαγιάς που εκδηλώθηκε σε λίμνη πετρελαίου, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό.

(β) Η βενζίνη χρησιμοποιείται και ως καθαριστικό ρύπων από λιπαρές ουσίες.



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.

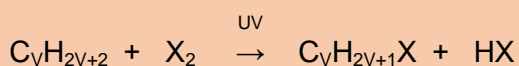
## 2.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα αλκάνια είναι αδρανείς ενώσεις, γι' 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 σχηματίζοντας αλογονοαλκάνιο.

### Άσκηση εμπέδωσης

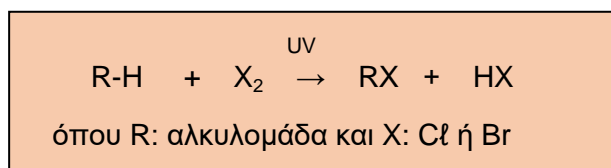
Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις μονοαλογόνωσης, με επίδραση UV.



#### 2.5.1.1 Μηχανισμός ελευθέρων ριζών στις αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκανίων

Οι ελεύθερες ρίζες αν και από άποψης ηλεκτρικού φορτίου είναι ουδέτερες, εντούτοις είναι πολύ δραστικές επειδή διαθέτουν άτομο το οποίο φέρει μονήρες ηλεκτρόνιο στη στιβάδα σθένους. Μια ρίζα μπορεί να συμπληρώσει τη στιβάδα σθένους του ατόμου με το μονήρες ηλεκτρόνιο, όταν αποσπά και συνδέεται με άλλο άτομο, το οποίο προέρχεται από διαφορετικό μόριο, μετατρέποντας το μόριο αυτό σε μια νέα ρίζα.

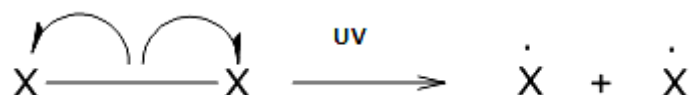
Τα αλκάνια αντιδρούν με χλώριο ή βρώμιο (η αντίδραση με ιώδιο είναι πολύ αργή και με φθόριο εκρηκτική) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV, υποκαθιστώντας άτομα υδρογόνου με άτομα αλογόνου σύμφωνα με την γενική αντίδραση:



#### Στάδια μηχανισμού

Ο μηχανισμός, διακρίνεται σε τρία στάδια: (i) Έναρξη, (ii) Διάδοση και (iii) Τερματισμό

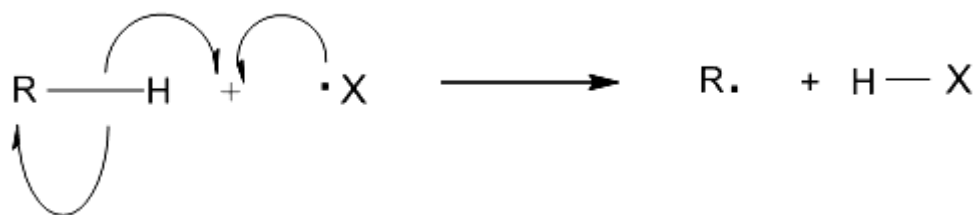
(i) **Έναρξη.** Στο στάδιο αυτό γίνεται ομολυτική διάσπαση του μορίου του αλογόνου ( $\text{X}_2$ ) με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV, (διάχυτο φως) σχηματίζοντας ρίζες αλογόνου ( $\text{X}^\cdot$ ).



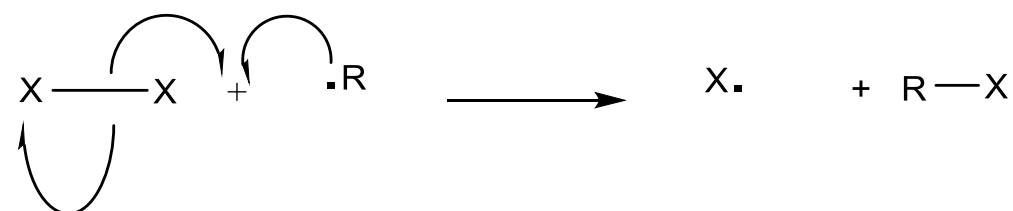
(ii) **Διάδοση.** Το στάδιο αυτό αρχίζει αμέσως μετά τη δημιουργία μικρού αριθμού ριζών αλογόνου.

- 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:**



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

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



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



(γ) δύο ρίζες αλκυλίου αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας αλκάνιο με διπλάσιο αριθμό ανθράκων σε σχέση με τη ρίζα αλκυλίου



*Σημείωση: Ο μηχανισμός να εφαρμόζεται σε αντιδράσεις μονοαλογόνωσης μεθανίου και αιθανίου. Οι μηχανισμοί για άλλα αλκάνια, τα οποία σχηματίζουν μίγματα προϊόντων, να εξετάζονται μόνο όταν δίνεται το προϊόν μονοαλογόνωσης.*

## 2.5.2 Καύση

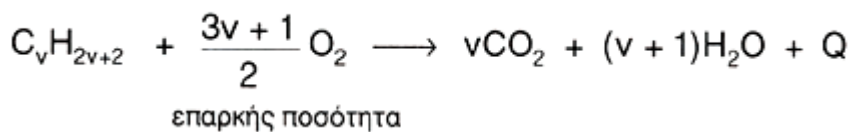
Τα αλκάνια, όταν θερμαίνονται με καθαρό οξυγόνο ή αέρα σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία προαναφλέξεως τους, καίγονται.

Η καύση των αλκανίων συνοδεύεται από φως και έκλυση θερμότητας.

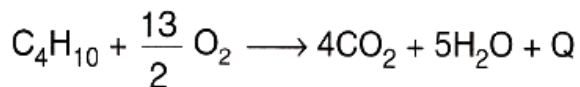
Η αντίδραση της καύσης είναι η σπουδαιότερη για τα αλκάνια. Σ' αυτήν οφείλεται η κυριότερή τους χρήση ως καύσιμα.

### 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, CO<sub>2</sub> και νερό, H<sub>2</sub>O.



#### Παράδειγμα εμπέδωσης



### 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 κίτρινη. Η ενέργεια που ελευθερώνεται είναι μικρότερη από ότι στην πλήρη καύση. Στα προϊόντα της καύσης συνυπάρχουν διοξείδιο του άνθρακα, CO<sub>2</sub>, νερό, H<sub>2</sub>O, μονοξείδιο του άνθρακα, CO και άνθρακας, C, υπό μορφή αιθάλης.



Το είδος της φλόγας εξαρτάται από την παροχή οξυγόνου

Λόγω ατελούς καύσης στις μηχανές των οχημάτων, αποβάλλονται από τις εξατμίσεις τους, εκτός από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, CO και αιθάλη, C. Όσο πιο παλιά είναι η μηχανή ενός οχήματος τόσο πιο ατελής είναι η καύση. Τα προϊόντα της ατελούς καύσης στις μηχανές των οχημάτων συντείνουν στην αύξηση της ρύπανσης της ατμόσφαιρας.



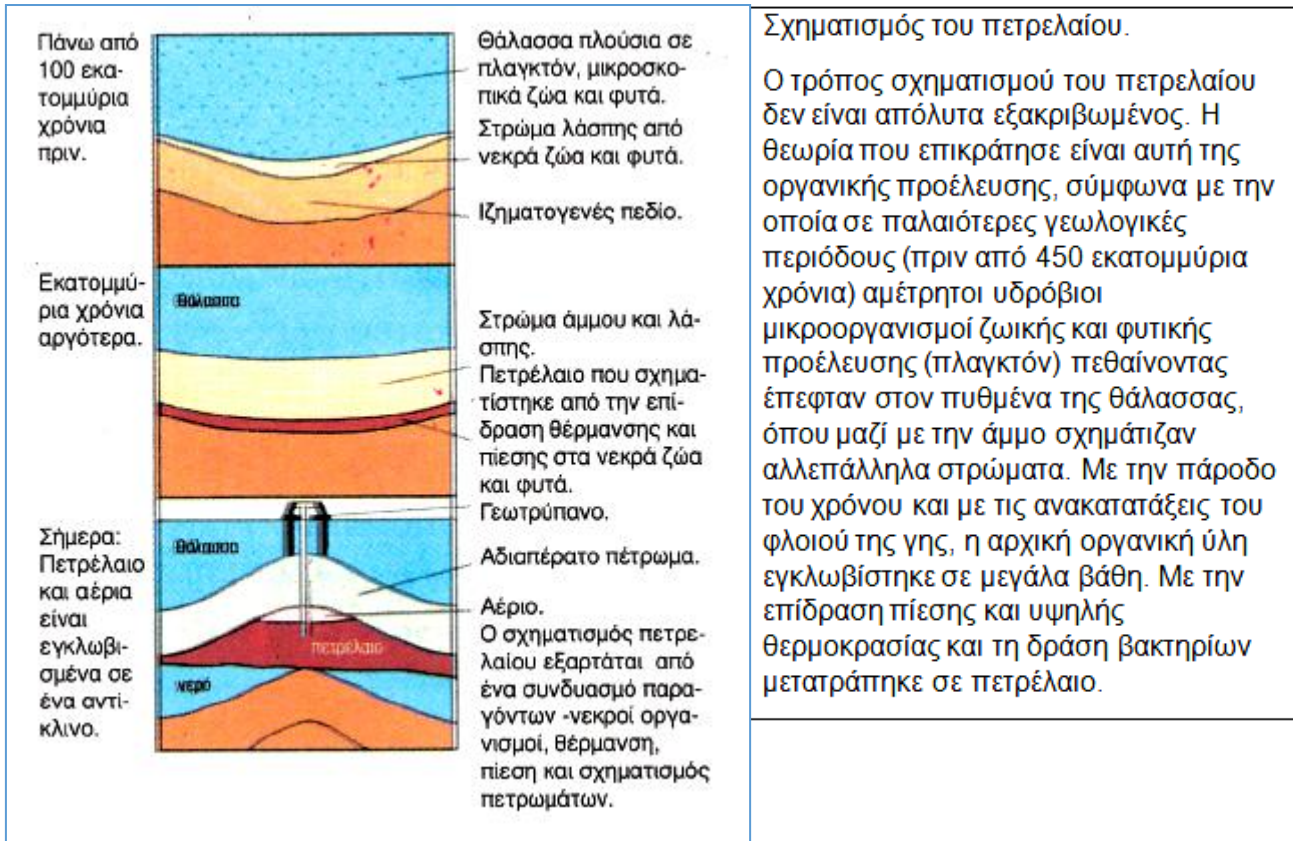
Σχήμα 2.2 Καυσαέρια από εξατμηση αυτοκινήτου

## 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.

Μετά την εξαγωγή του μεταφέρεται στα διυλιστήρια, όπου αφού υποβληθεί σε φυσικό και χημικό καθαρισμό, υποβάλλεται σε κλασματική απόσταξη.



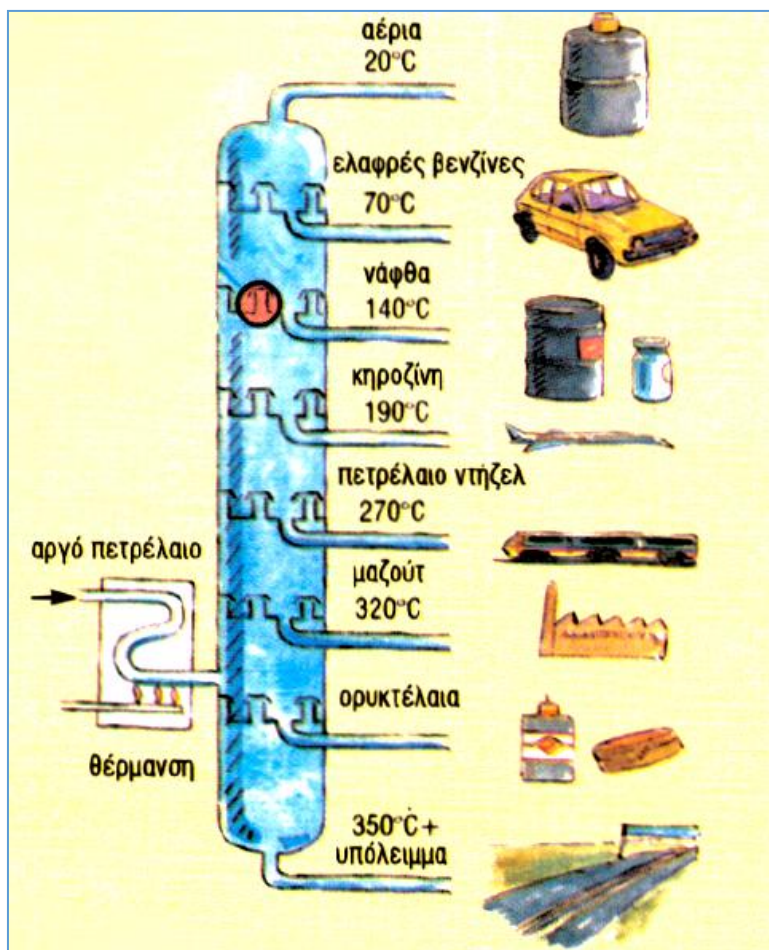
Σχήμα 2.3 Σχηματισμός πετρελαίου

#### 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 μίγμα υδρογονανθράκων, που έχουν κυρίως 5 έως 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 δε 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.

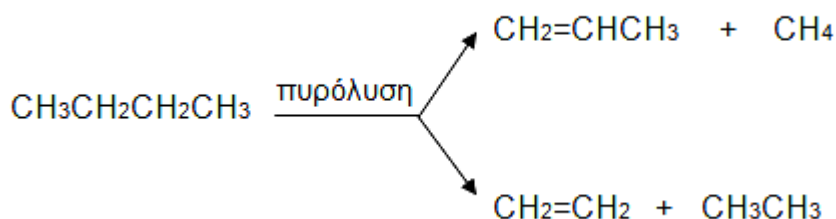
Η διαδικασία που χαρακτηρίζεται ως «πυρόλυση των αλκανίων», είναι η θέρμανση των αλκανίων στους 400-800°C, στην απουσία οξυγόνου ή αέρα, κάτω από συνθήκες πίεσης ή/και κατάλυσης.

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.

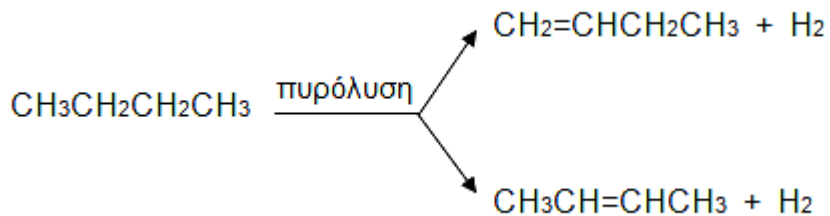
#### Παράδειγμα εμπέδωσης



### 2.6.3.2 Αφυδρογόνωση

Αποσπτάται υδρογόνο από το μόριο και προκύπτουν ακόρεστοι υδρογονάνθρακες.

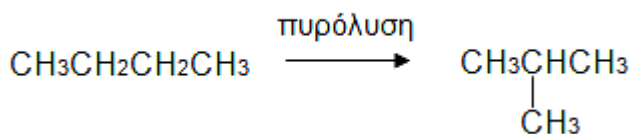
#### Παράδειγμα εμπέδωσης



### 2.6.3.3 Ισομερείωση

Προκύπτουν ισομερείς ενώσεις.

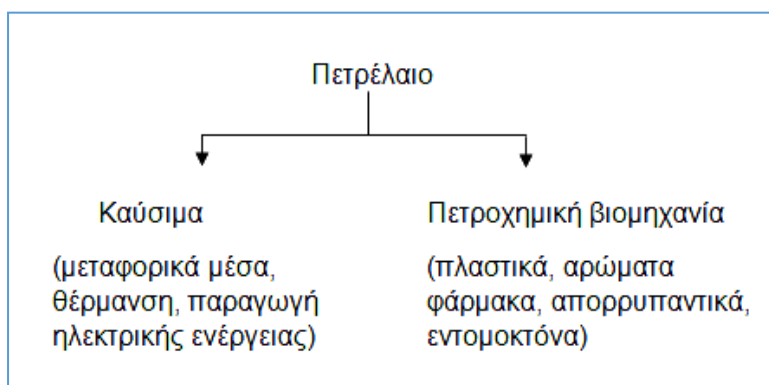
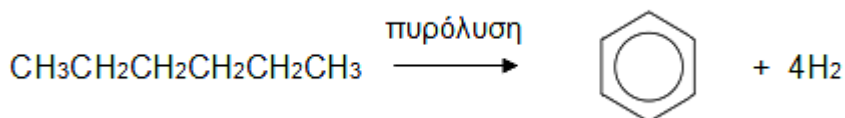
#### Παράδειγμα εμπέδωσης



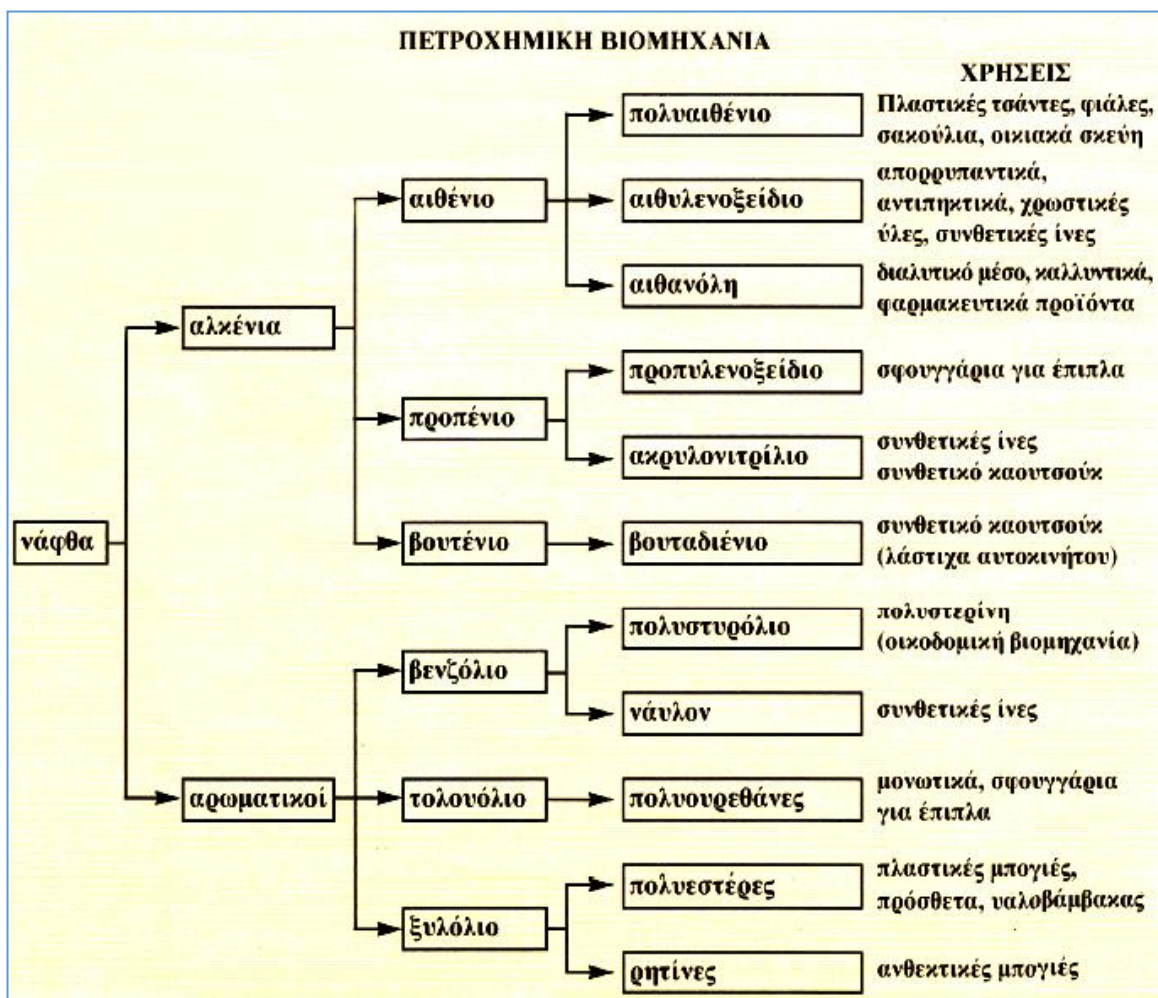
### 2.6.3.4 Κυκλοποίηση

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,  $\text{CH}_4$ .

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

Είναι καύσιμο περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον σε σχέση με τα πετρελαϊκά καύσιμα, επειδή κατά την καύση του δεν παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα,  $\text{CO}$ .



#### **2.6.5 Σύγκριση καυσίμων**

Το μεθάνιο χρησιμοποιείται κυρίως ως καύσιμο και ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία πετροχημικών.

Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται ευρέως ως οικιακό και βιομηχανικό καύσιμο.

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

Τα υγραέρια είναι κυρίως προπάνιο και βουτάνιο. Τα υγραέρια είναι άοσμα. Στα υγραέρια του εμπορίου προσθέτουν, σε πολύ μικρές αναλογίες, μερκαπτάνες (θειούχες οργανικές ενώσεις με δυσάρεστη οσμή), για να γίνονται αντιληπτές οι διαρροές.

Η βενζίνη είναι μίγμα ισομερών κυρίως του εξανίου ( $C_6H_{14}$ ), του επτανίου ( $C_7H_{16}$ ) και του οκτανίου ( $C_8H_{18}$ ).

## 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 βρίσκονται πάντοτε σε ένα φάσμα υπερύθρου, IR. Οι απορροφήσεις αυτές φαίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

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 απορροφήσεις των οποίων φαίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

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.

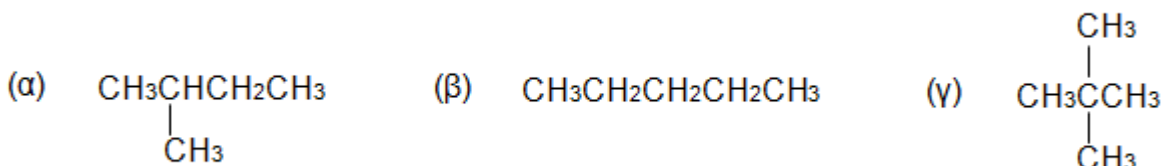
Περιβάλλον	Είδος μορίου / χαρ. ομάδας	$\delta$ /ppm
$CH_3$ -R	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
R- $CH_2$ -R	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
$R_3CH$	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6

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



## ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΑΛΚΑΝΙΑ

1. Να τοποθετήσετε τις ακόλουθες οργανικές ενώσεις κατά σειρά αύξησης των σημείων ζέσεώς τους, δικαιολογώντας τη σειρά στην οποία θα τις τοποθετήσετε.



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 Μ.Τ.  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  και όλα τα άτομα υδρογόνου του είναι σε πρωτοταγή ( $1^\circ$ ) 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 Μ.Τ. του μονοχλωραλκανίου 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 Ε.Τ.  $\text{C}_3\text{H}_7$ . 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 ( $2^\circ$ ) άτομο άνθρακα και τα υπόλοιπα άτομα υδρογόνου σε πρωτοταγή ( $1^\circ$ ) άτομα άνθρακα.

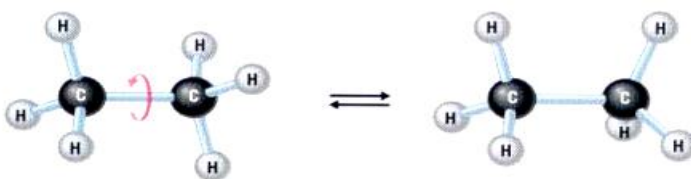
Να γράψετε για την ένωση Ω, αξιοποιώντας όλες τις πληροφορίες που δίνονται πιο πάνω και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας,:

(α) τον Μ.Τ. της.

(β) τον Σ.Τ. 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.

	<b>Αλκάνιο</b>	<b>Συντακτικός Τύπος</b>	<b>σ.τ. °C</b>	<b>σ.ζ. °C</b>
A	2-μεθυλοβουτάνιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-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

- (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 δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

- I. Αντιδρά με χλώριο με επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και σχηματίζεται το προϊόν B. Για το προϊόν B δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:
- II. Η σχετική μοριακή μάζα του προϊόντος B αυξάνεται κατά 34,5 σε σύγκριση με την αρχική οργανική ένωση A.
- III. 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 A προς B, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συμβολισμούς.

12. Να εξηγήσετε τις πιο κάτω δηλώσεις:

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

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

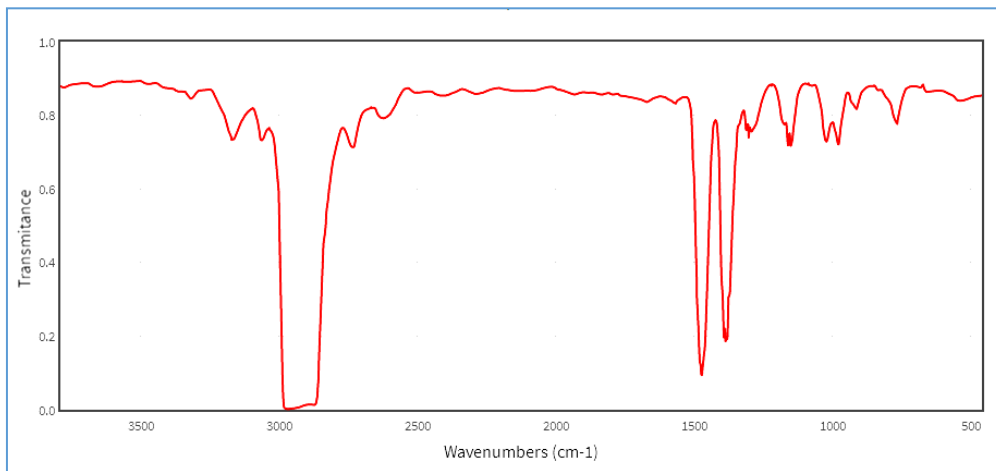
- (α) Η ένωση X είναι ισομερής με το επτάνιο και δεν περιέχει δευτεροταγή ( $2^\circ$ ) άτομα άνθρακα στο μόριό της.  
 (β) Η ένωση Ψ είναι αλκάνιο, με εμπειρικό τύπο  $\text{C}_3\text{H}_7$  και όταν υποβάλλεται σε φασματοσκοπική ανάλυση  $^1\text{H-NMR}$  εμφανίζει τρεις κορυφές με παράγοντα ολοκλήρωσης 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  $3000\text{ cm}^{-1}$  και μια ισχυρή σε κυματαριθμό  $750\text{ cm}^{-1}$ . Όταν υποβάλλεται σε φασματοσκοπική ανάλυση  $^1\text{H-NMR}$  εμφανίζει δύο κορυφές.

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

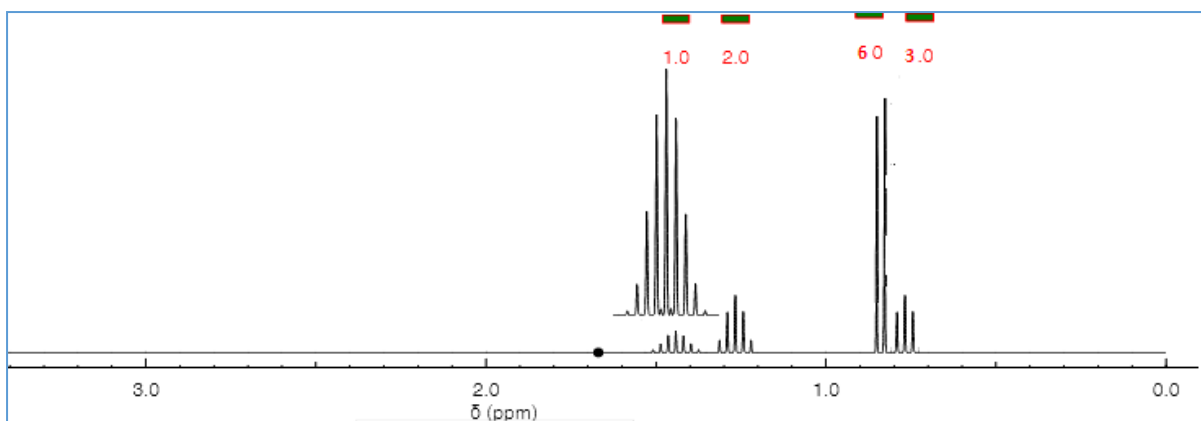
- (α) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC του αλκανίου X.
- (β) i. Να γράψετε το είδος και τον αριθμό των δεσμών στο αλκάνιο X.  
ii. Να εξηγήσετε, με αναφορά στον τύπο των τροχιακών και στον τρόπο επικάλυψής τους, πώς σχηματίζονται οι πιο πάνω δεσμοί.
- (γ) Να καταγράψετε τον μηχανισμό μονοαλογόνωσης της ένωσης X, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους, συμβολισμούς και συνθήκες.

15. Η άκυκλη οργανική ένωση E έχει Μ.Τ.  $C_5H_{12}$  και δίνει τα ακόλουθα IR φάσμα και  $^1H$ -NMR φάσμα υψηλής ανάλυσης.

### I. Φάσμα IR της ένωσης E



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

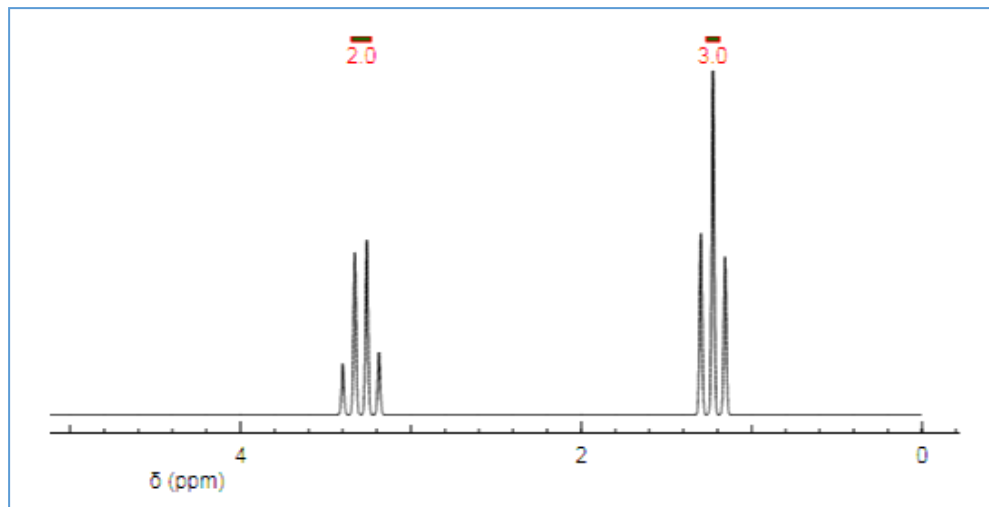


Να γράψετε για την ένωση E, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας,

- (α) τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις της στο φάσμα IR.  
(β) τον Σ.Τ. της.

16. Για τον άκυκλο κορεσμένο υδρογονάνθρακα X γνωρίζουμε ότι η αναλογία των ατόμων του άνθρακα προς αυτά του υδρογόνου είναι 1C : 3H. Ο υδρογονάνθρακας βρωμιώνεται, με επίδραση UV και δίνει ως προϊόν ένα μονοβρωμοπαράγωγο, το προϊόν Ψ, το οποίο δίνει το πιο κάτω φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού  $^1\text{H-NMR}$ .

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

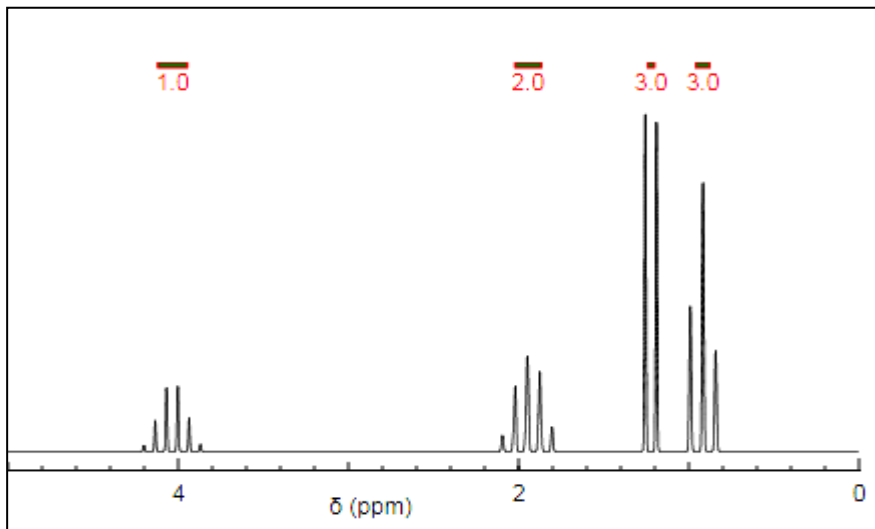


- (α) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του αλκυλοβρωμιδίου, χρησιμοποιώντας όλα τα δεδομένα.  
 (β) Να αναφέρετε τα είδη του υβριδισμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα.  
 (γ) Να δηλώσετε τον αριθμό και το είδος των δεσμών στο μόριο του αλκυλοβρωμιδίου.  
 (δ) Να παρουσιάσετε τον μηχανισμό βρωμίωσης του υδρογονάνθρακα με τη χρήση κατάλληλων τύπων και συμβόλων.

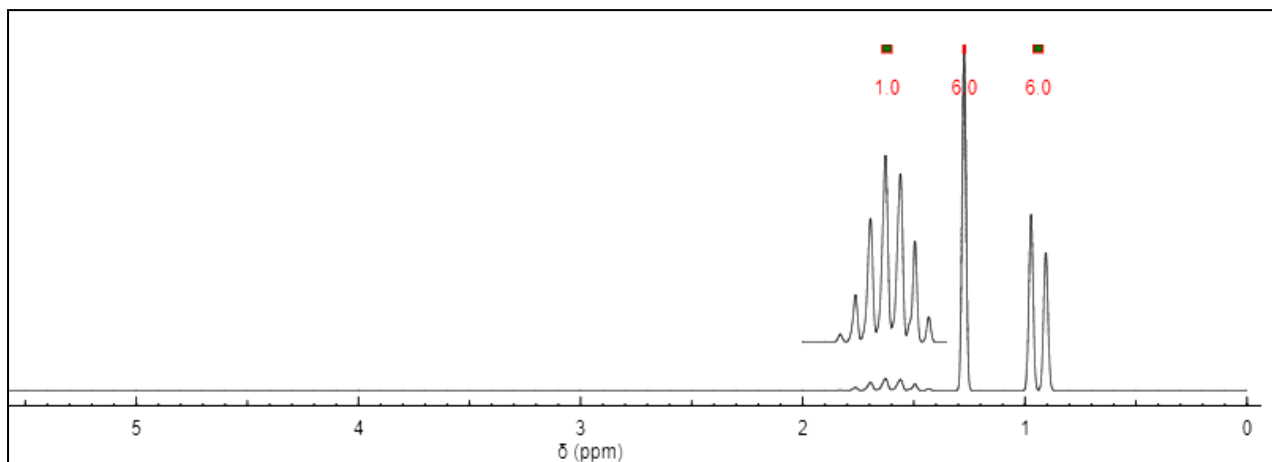
17. Κορεσμένος υδρογονάνθρακας X περιέχει 17,24 % κ.μ. υδρογόνου.

- (α) Να υπολογίσετε και να γράψετε τον μοριακό τύπο του υδρογονάνθρακα X.  
 (β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του υδρογονάνθρακα X δεδομένου ότι δεν περιέχει υδρογόνα σε τριτοταγές ( $3^\circ$ ) άτομο C.  
 (γ) Να δηλώσετε τον αριθμό των σ-δεσμών που υπάρχουν στο πιο πάνω μόριο και από ποια τροχιακά προέρχονται.  
 (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 τον μηχανισμό μονοαλογόνωσης του υδρογονάνθρακα X, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συμβολισμούς. Δίνεται η πληροφορία ότι το χλωροπαράγωγο του Z, δίνει το πιο κάτω φάσμα υψηλής ανάλυσης  $^1\text{H-NMR}$ .

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



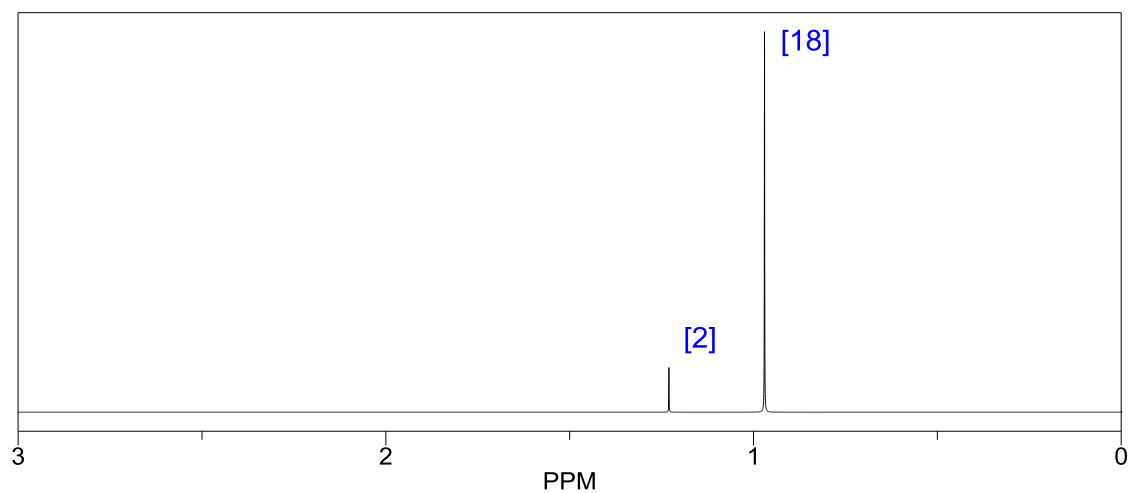
18. Ο άκυκλος κορεσμένος υδρογονάνθρακας Ψ περιέχει 16,28 % κ.μ. υδρογόνο. Ο υδρογονάνθρακας Ψ μονοβρωμιώνεται, στις κατάλληλες συνθήκες και το προϊόν Z που προκύπτει δίνει το πιο κάτω φάσμα υψηλής ανάλυσης  $^1\text{H-NMR}$ .



Αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας:

- (α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του υδρογονάνθρακα Ψ.  
 (β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του προϊόντος Z, ο οποίος προκύπτει από τη μονοβρωμίωση του υδρογονάνθρακα Ψ.

19. Πιο κάτω δίνεται το φάσμα χαμηλής ανάλυσης  $^1\text{H-NMR}$  του άκυκλου κορεσμένου 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**

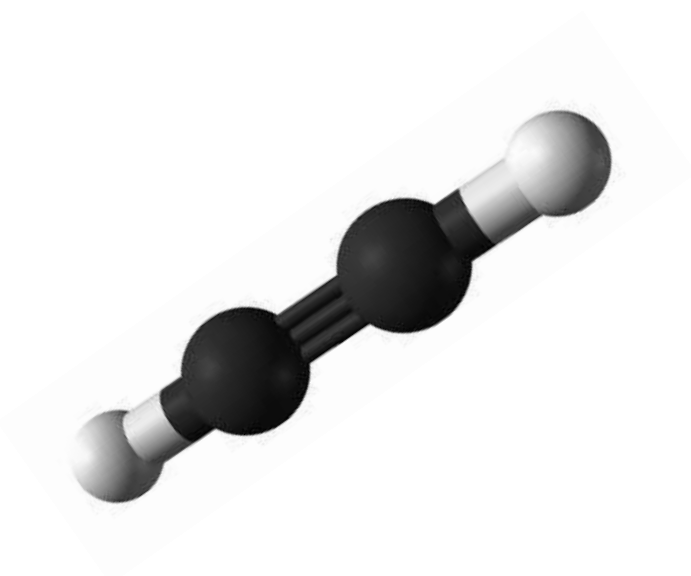
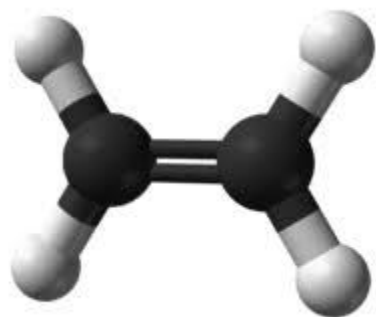
**3.5 Μέθοδοι παρασκευής**

**3.6 Χημικές ιδιότητες**

**3.7 Αλκαδιένια**

**3.8 Καουτσούκ**

**Γενικές Ασκήσεις**

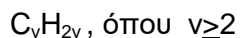


### 3.1 ΑΛΚΕΝΙΑ - ΑΛΚΙΝΙΑ

---

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

Ο γενικός μοριακός τύπος της ομόλογης σειράς των αλκενίων είναι:

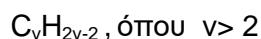


Τα αλκένια είναι γνωστά και με το όνομα ολεφίνες, λόγω της ιδιότητας των πρώτων μελών της ομόλογης σειράς να σχηματίζουν με τα αλογόνα ελαιώδη υγρά.

(Λατινικά: oleum=λάδι, fio= γίνομαι)

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

Ο γενικός μοριακός τύπος 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

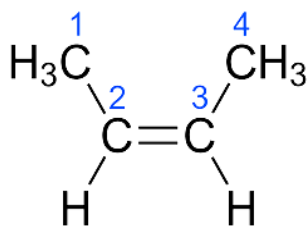
Η εμπειρική ονομασία του αιθινίου είναι ακετυλένιο.

*Η ονοματολογία των αλκενίων και των αλκινίων αναλύεται στις σελίδες 41-42 στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.*

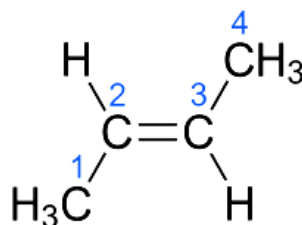
### 3.3 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Τα αλκένια, εκτός από τη συντακτική ισομέρεια, παρουσιάζουν και μια μορφή στερεοχημικής ισομέρειας, τη **γεωμετρική ισομέρεια**.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης



cis-βουτ-2-ένιο



trans-βουτ-2-ένιο

Η συντακτική ισομέρεια μεταξύ των αλκινίων μπορεί να οφείλεται σε διαφορετική θέση του τριπλού δεσμού ή/και σε διαφορετική διάταξη της ανθρακοαλυσίδας.

#### **Ασκήσεις εμπέδωσης**

1. Δίνονται οι μοριακοί τύποι δύο αλκενίων:  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  και  $\text{C}_6\text{H}_{12}$   
Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των ισομερών τους, που παρουσιάζουν γεωμετρική ισομέρεια cis trans και να τα ονομάσετε.
2. Δίνονται οι μοριακοί τύποι δύο αλκινίων:  $\text{C}_5\text{H}_8$  και  $\text{C}_6\text{H}_{10}$   
Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα όλων των ισομερών αλκινίων.
3. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του απλούστερου αλκινίου που 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 ( $C_5-C_{17}$ ) υγρά και τα ανώτερα αλκένια είναι στερεά ( $>C_{18}$ ).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1** Σημεία ζέσεως (σ.ζ) αλκενίων

ΑΛΚΕΝΙΟ	Όνομα	σ. ζ. °C
$CH_2=CH_2$	αιθένο	-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
$(CH_3)_2C=CHCH_3$	3-μεθυλοβουτ-2-ένιο	38

Το ακετυλένιο, το προπίνιο και το βου-1-ένιο είναι αέρια. Από το βουτ-2-ένιο μέχρι και τα δεκαεπτίνια είναι υγρά. Τα υπόλοιπα αλκίνια είναι στερεά ( $>C_{18}$ ).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 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 όλα δυσδιάλυτα στο νερό, ευδιάλυτα όμως σε οργανικούς διαλύτες.

Η πυκνότητα των υγρών αλκενίων και υγρών αλκινίων αυξάνεται με την αύξηση της μοριακής μάζας, αλλά παραμένει μικρότερη από την πυκνότητα του νερού ( $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ).

## Ασκήσεις εμπέδωσης

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

**A.** προπ-1-ένιο και βουτ-1-ένιο

**B.** βουτ-2-ίνιο και πεντ-2-ίνιο

Να εξηγήσετε ποια ένωση, στο καθένα 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 μέσα 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 και το αιθένιο.

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

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται αλκοόλες και αλκυλαλογονίδια.

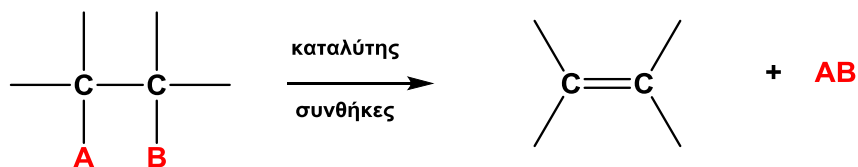


Οι χημικές αντιδράσεις απόσπασης είναι ενδόθερμες.

### 3.5.1.1 Αφυδάτωση αλκοολών

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

Η γενική αντίδραση αφυδάτωσης των αλκοολών είναι:

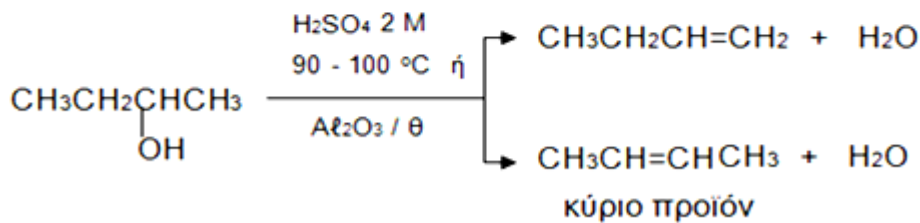
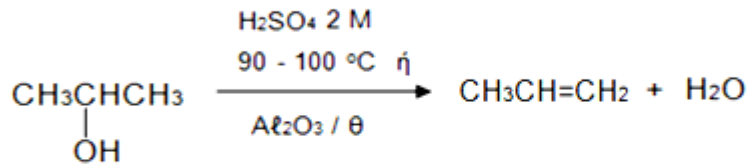
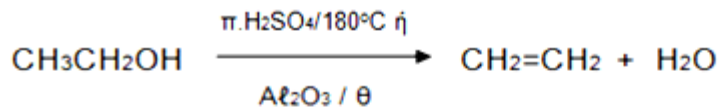


- Ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανόργανα οξέα, όπως το θειικό οξύ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή το φωσφορικό οξύ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το οξειδίο του αργιλίου,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Η ευκολία απόσπασης του υδροξυλίου αυξάνεται από τις πρωτοταγείς προς τις τριτοταγείς αλκοόλες.
- Η ευκολία απόσπασης των ατόμων υδρογόνου αυξάνεται από τα άτομα υδρογόνου που βρίσκονται σε  $1^\circ$  άτομο άνθρακα προς τα υδρογόνα που βρίσκονται σε  $3^\circ$  άτομα άνθρακα.

$1^\circ \text{OH} < 2^\circ \text{OH} < 3^\circ \text{OH}$
ευκολία απόσπασης υδροξυλίου $\longrightarrow$
$\text{H σε } 1^\circ \text{C} < \text{H σε } 2^\circ \text{C} < \text{H σε } 3^\circ \text{C}$
ευκολία απόσπασης υδρογόνου $\longrightarrow$



### Παραδείγματα εμπέδωσης

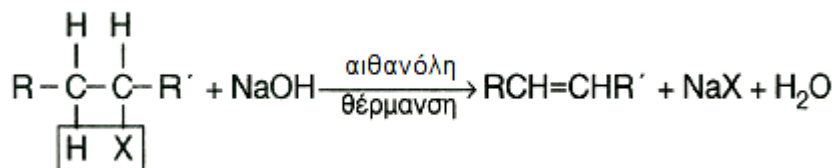


Στην τελευταία χημική αντίδραση παράγεται μίγμα, όπου το βουτ-2-ένιο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία.

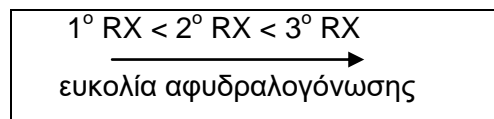
#### 3.5.1.2 Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων

Στις αντιδράσεις αυτές χρησιμοποιείται αλκυλαλογονίδιο, το οποίο θερμαίνεται με αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH ή του καλίου, KOH.

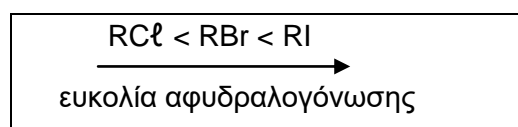
Η γενική αντίδραση αφυδραλογόνωσης έχει ως εξής:



- Πιο εύκολα αφυδραλογονώνονται τα αλκυλαλογονίδια, που έχουν το αλογόνο ενωμένο με τριτοταγές άτομο άνθρακα.



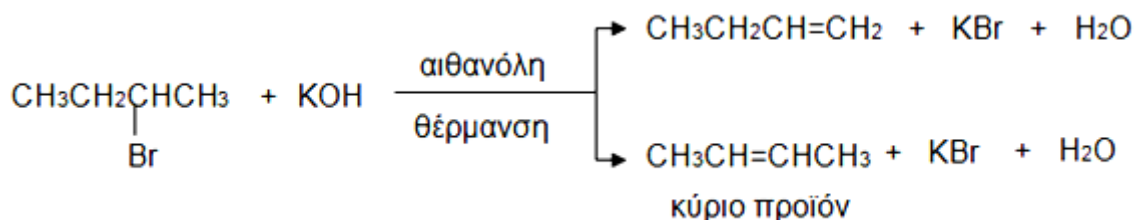
- Για το ίδιο αλκύλιο, R-, πιο εύκολα αφυδραλογονώνονται τα αλκυλοϊωδιδία.





- 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:  
(i) αφυδάτωση και (ii) αφυδραλογόνωση των κατάλληλων οργανικών ενώσεων, αναφέροντας και τις συνθήκες.

- (α) 2-μεθυλοπροπένιο
- (β) 3-μεθυλοβουτ-1-ένιο
- (γ) 2-μεθυλοβουτ-2-ένιο

2. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των αλκενίων που σχηματίζονται κατά την:

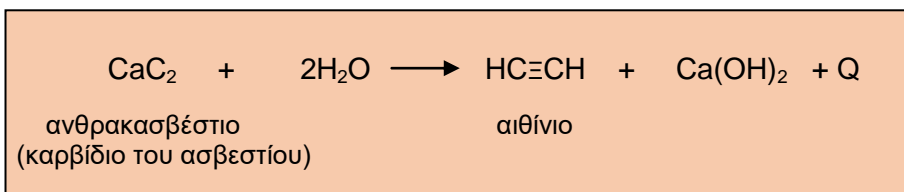
- (α) αφυδάτωση των:
  - (i) 3-μεθυλοπενταν-3-όλης
  - (ii) 3-μεθυλοπενταν-2-όλης
- (β) αφυδραλογόνωση των:
  - (i) 2-μεθυλ-2-χλωροβουτάνιου
  - (ii) 2-μεθυλ-3-χλωροβουτάνιου

### **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.

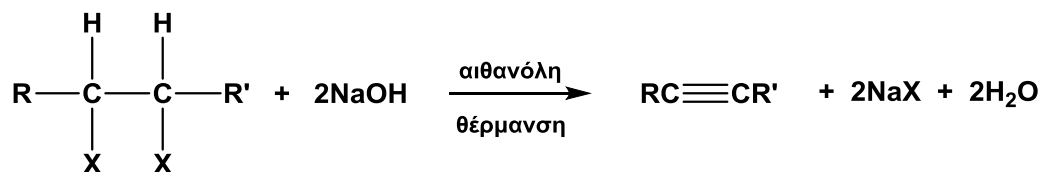


Το ακετυλένιο ή ασετυλίνη παρασκευάζεται και από το φυσικό αέριο.

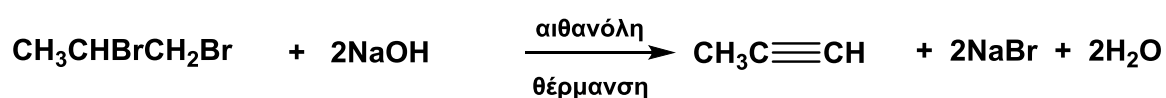


### 3.5.2.2 Παρασκευή αλκινίων από διαλογονίδια με διπλή αφυδραλογόνωση

Στην αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου.



#### 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. Τα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια έλκονται από το μη εντοπισμένο αρνητικό φορτίο.
- λειτουργούν ως πυρηνόφιλο κέντρο (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 δραστηρές 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 δραστηρές ενώσεις από τα αλκάνια και τα αλκένια λόγω των δύο π-δεσμών που περιέχουν στο μόριό τους.

Τα αλκένια και τα αλκίνια παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- (α) αντιδράσεις προσθήκης
- (β) αντιδράσεις οξειδωσης
- (γ) αντιδράσεις πολυμερισμού
- (δ) αντιδράσεις καύσης

#### 3.6.1 Αντιδράσεις προσθήκης

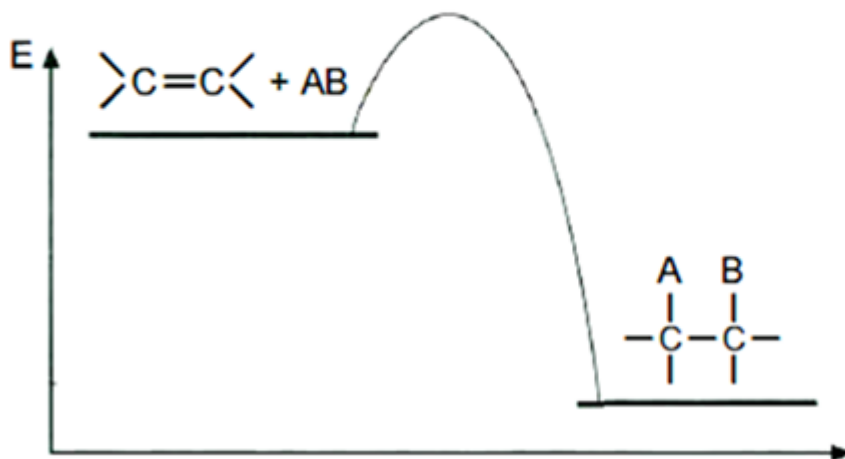
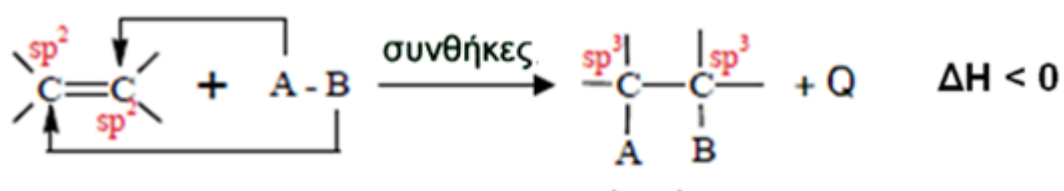
Αντιδράσεις προσθήκης ονομάζονται οι αντιδράσεις, όπου τα δύο τμήματα ενός αντιδραστηρίου (A-A ή A-B) προστίθενται στα δύο άτομα άνθρακα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με διπλό ή τριπλό δεσμό. Οι αντιδράσεις προσθήκης συνοδεύονται με ταυτόχρονη σχάση π-δεσμού.

- 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.

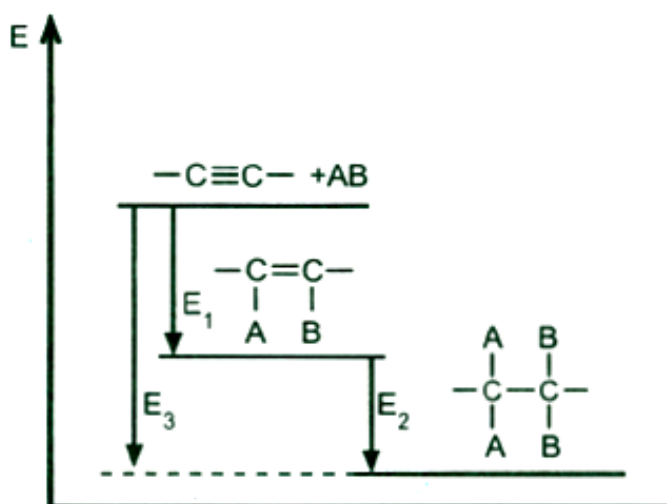
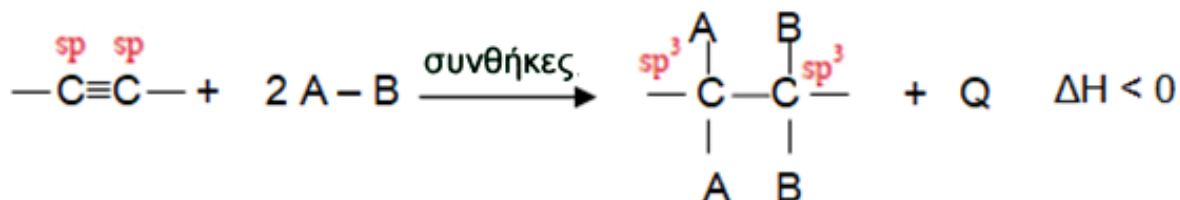
Στις αντιδράσεις προσθήκης στα αλκένια και στα αλκίνια, παρατηρείται σχάση του πολλαπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και σύνδεση με άλλα μονοσθενή άτομα ή ομάδες.

Η νέα κατάσταση είναι ενεργειακά σταθερότερη, γι' 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)

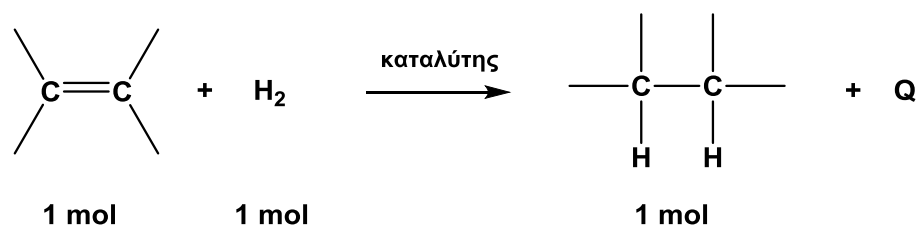
Η προσθήκη υδρογόνου στον πολλαπλό δεσμό ονομάζεται καταλυτική υδρογόνωση και πραγματοποιείται μόνο με μοριακό υδρογόνο στην παρουσία καταλυτών.

Ως καταλύτης χρησιμοποιείται σκόνη Pt ή Pd ή Ni.

Από την αντίδραση αυτή λαμβάνονται αλκάνια.

#### (i) Αλκένια

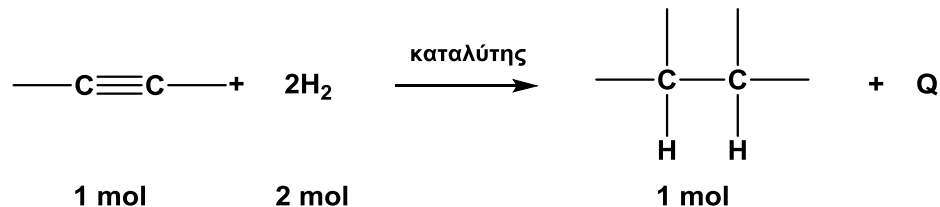
Η γενική αντίδραση της προσθήκης υδρογόνου στα αλκένια είναι:



Η καταλυτική υδρογόνωση του διπλού δεσμού 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 της προσθήκης υδρογόνου στα αλκίνια είναι:



#### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις καταλυτικής υδρογόνωσης των πιο κάτω ενώσεων:

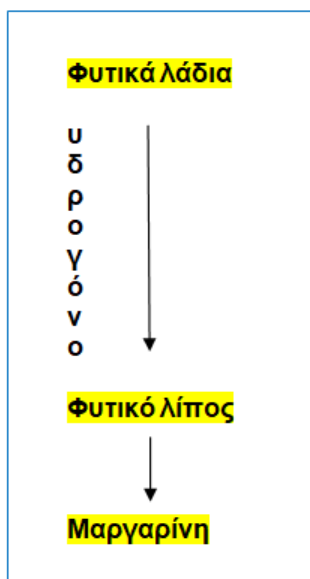
**A.** 3-μεθυλοβουτ-1-ένιο    **B.** 2-μεθυλοβουτ-2-ένιο    **Γ.** 3-μεθυλοβουτ-1-ίνιο

2. Δίνεται ότι ποσότητα 21 g αλκενίου X απαιτεί για πλήρη υδρογόνωση 11,2 L αέριου H<sub>2</sub>, παρουσία καταλύτη Ni, σε Κ.Σ.

(α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο του αλκενίου.

(β) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.

### Μετατροπή των ελαίων σε λίπη



Τα έλαια είναι υγρά και τα λίπη στερεά.

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 αλοιφώδη 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 οξείδωση, η οποία αποτελεί την αρχή μιας πολύπλοκης διαδικασίας, που καταλήγει σε ουσίες που προκαλούν την απόφραξη των αρτηριών.

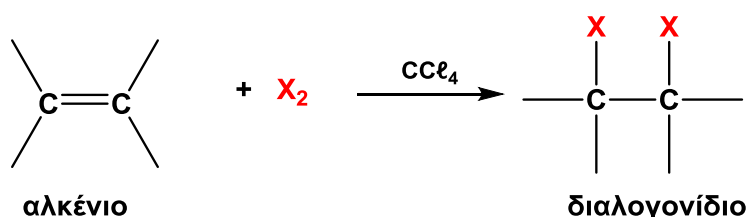
### 3.6.1.2 Προσθήκη αλογόνου

Η αντίδραση πραγματοποιείται με την επίδραση αλογόνου ( $\text{Cl}_2$  ή  $\text{Br}_2$ ), το οποίο είναι διαλυμένο σε μη πολικό διαλύτη, όπως ο τετραχλωράνθρακας,  $\text{CCl}_4$ .

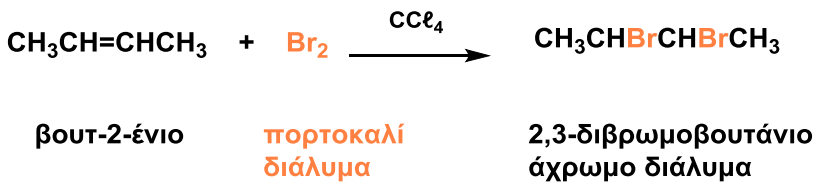
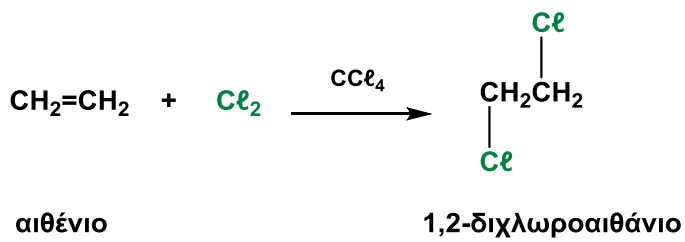
#### (i) Αλκένια

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 της προσθήκης αλογόνου στα αλκένια είναι:

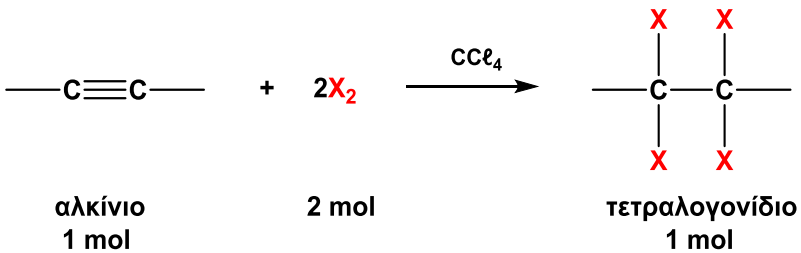


Παραδείγματα εμπέδωσης

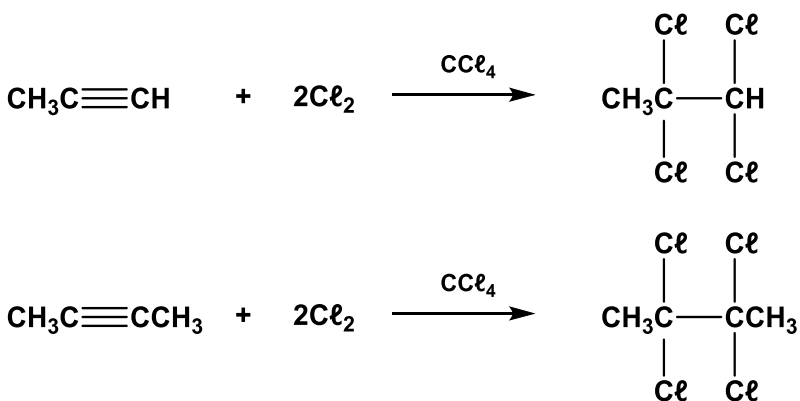


**(ii) Αλκίνια**

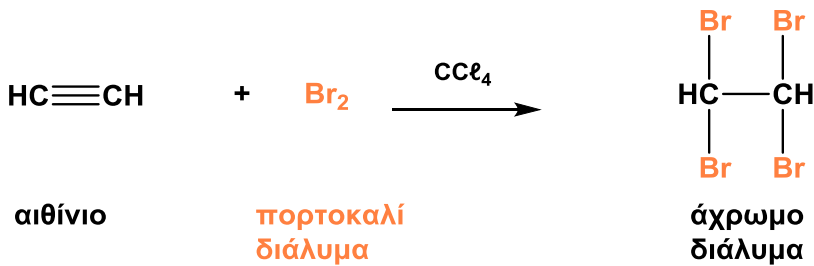
Από την αντίδραση αυτή λαμβάνονται τετραλογονοαλκάνια (τετραλογονίδια), με Γ.Μ.Τ.  $\text{C}_v\text{H}_{2v-2}\text{X}_4$   
Η γενική αντίδραση της προσθήκης αλογόνου στα αλκίνια είναι:



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 αλλαγή 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 τη βοήθεια διαλύματος βρωμίου σε τετραχλωράνθρακα.
- II. Το πεντ-1-ένιο και το πεντ-2-ένιο δεν μπορούν να διακριθούν με τη βοήθεια βρωμίου σε τετραχλωράνθρακα.

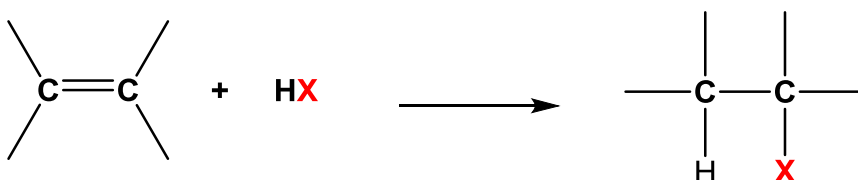
- (α) Να δηλώσετε εάν οι πιο πάνω δηλώσεις είναι ορθές ή λανθασμένες.  
 (β) Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

3. Να δείξετε διαγραμματικά τη μετατροπή της βουταν-1-όλης σε βουτ-1-ένιο.

### 3.6.1.3 Προσθήκη υδραλογόνου,

#### (i) Αλκένια

Από την αντίδραση προσθήκης υδραλογόνου HX (όπου HX: HCl, HBr, HI) παράγονται αλκυλαλογονίδια (μονοαλογονίδια), RX, με Γ.Μ.Τ. C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>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 Μαρκοννίκον.



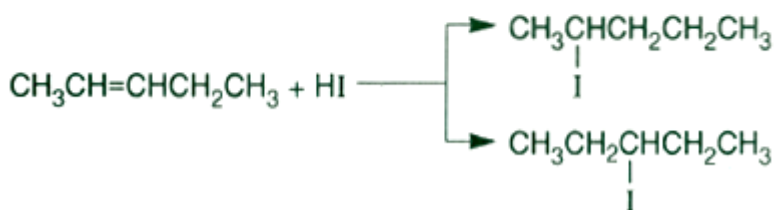
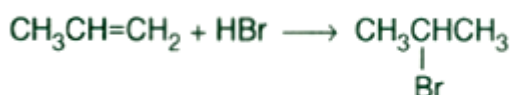
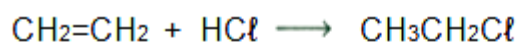
### Κανόνας Markovnikov

Κατά την προσθήκη μιας υδρογονούχας ένωσης του τύπου HA 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

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 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 ασύμμετρο αλκένιο, στην παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), το άτομο του βρωμίου, προστίθεται στο άτομο του άνθρακα με τα περισσότερα άτομα υδρογόνου.

Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή ως προσθήκη αντι-Markovnikov.

### Παράδειγμα εμπέδωσης



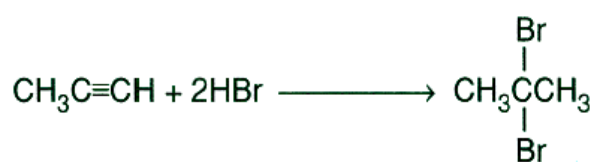
## (ii) Αλκίνια

Η προσθήκη των υδραλογόνων στα αλκίνια ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov. Από την αντίδραση αυτή παράγονται διαλογονίδια, με Γ.Μ.Τ.  $C_nH_{2n}X_2$ , στο οποίο τα άτομα του αλογόνου είναι ενωμένα στο ίδιο άτομο άνθρακα.

Η γενική μορφή της αντίδρασης αλκινίου με υδραλογόνο είναι:



### Παράδειγμα εμπέδωσης



### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να παρασκευάσετε 2-χλωροβουτάνιο και 1-βρωμοβουτάνιο από κατάλληλο αλκένιο.
2. Να παρασκευάσετε 2,3-διβρωμοβουτάνιο από κατάλληλο αλκένιο.

### 3.6.1.3.1 Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκίνια

Τα αλκίνια, εμφανίζουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή του διπλού δεσμού και έλκουν ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια.

Η ενέργεια σχάσης του π-δεσμού είναι μικρή επειδή:

1. 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
2. η επικάλυψη των p-τροχιακών είναι μερική.

Επομένως, ο π-δεσμός σπάζει εύκολα.

Αυτό καθιστά τα αλκίνια δραστικά ως μόρια και πιο συγκεκριμένα, δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με ετερολυτική σχάση του π-δεσμού.

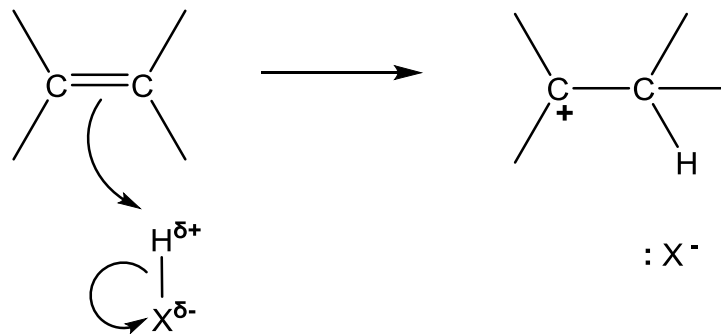
Η προσθήκη υδραλογόνου HX (όπου HX: HCl, HBr και HI) ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov.

Πραγματοποιείται η χημική αντίδραση:

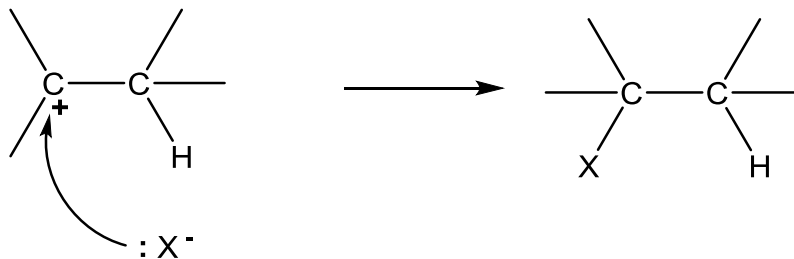


### Στάδια μηχανισμού:

(i) Το H του δεσμού H-X είναι θετικά πολωμένο και προσβάλλεται από το π-δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C=C, ο οποίος δεσμός υπόκειται σε ετερολυτική διάσπαση (σχάση).

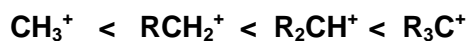


(ii) Στη συνέχεια, το ανιόν αλογονιδίου (:X<sup>-</sup>) προσβάλλει το καρβοκατιόν, προς σχηματισμό αλογονοαλκανίου.



Σημ. Το καμπύλο βέλος, αντιπροσωπεύει μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων.

Ο μηχανισμός 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.

### Γενίκευση του κανόνα του Markovnikov

Ο κανόνας του Markovnikov έχει εφαρμογή και στις περιπτώσεις που προστίθενται στον διπλό δεσμό ενώσεις με πολωμένο μόριο του τύπου A<sup>δ+</sup>B<sup>δ-</sup>, όπως για παράδειγμα X<sup>δ+</sup>OH<sup>δ-</sup>. Στις περιπτώσεις αυτές ο κανόνας διατυπώνεται ως εξής:

Κατά την προσθήκη πολικής ένωσης του τύπου A<sup>δ+</sup>B<sup>δ-</sup> σε αλκένιο, στο οποίο τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού έχουν διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου, η θετικά πολωμένη ομάδα του μορίου προστίθεται στο άτομο του άνθρακα του διπλού δεσμού με τα περισσότερα άτομα υδρογόνου.

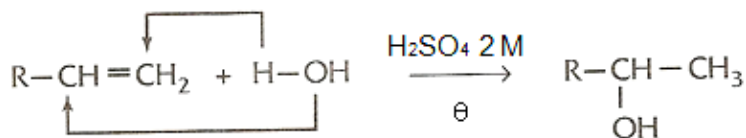


### 3.6.1.4 Προσθήκη νερού

#### (i) Αλκένια

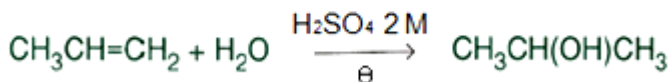
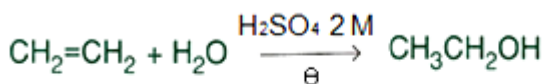
Η προσθήκη νερού πραγματοποιείται με θέρμανση του αλκενίου με αραιό διάλυμα ανόργανου οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M ή  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 M. Η προσθήκη ακολουθεί τον κανόνα του **Markovnikov**.

Τα προϊόντα της ενυδάτωσης των αλκενίων είναι αλκοόλες.



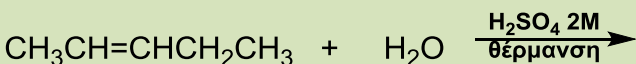
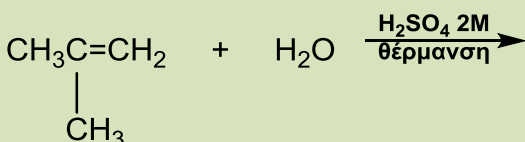
Το μόνο αλκένιο που δίνει πρωτοταγή αλκοόλη κατά την ενυδάτωση του είναι το αιθένιο. Όλα τα υπόλοιπα αλκένια δίνουν δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλκοόλες. Όταν τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού έχουν τον ίδιο αριθμό υδρογόνων, υπάρχει η ίδια πιθανότητα προσθήκης του υδρογόνου και στα δύο άτομα, οπότε παράγεται μίγμα ισομερών αλκοολών.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



#### **Ασκήσεις εμπέδωσης**

1. Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις:



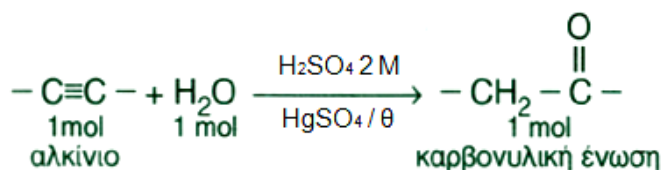
2. Να δείξετε διαγραμματικά την παρασκευή του βουτ-2-ενίου από τη βουταν-1-όλη.

#### (ii) Αλκίνια

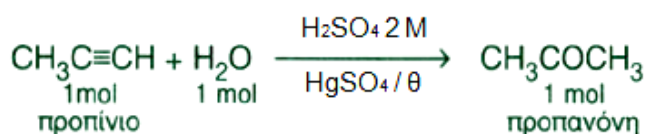
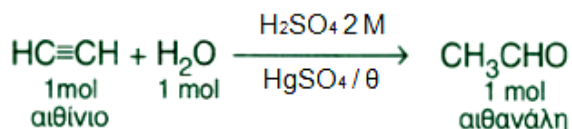
Η προσθήκη νερού πραγματοποιείται κατά τη θέρμανση των αλκινίων με αραιό διάλυμα θειικού οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M, στην παρουσία θειικού υδραργύρου,  $\text{HgSO}_4$ .

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, 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.

### 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 ηλεκτραρνητικό 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 ηλεκτραρνητικό 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 οξειδωσης του.

Στην κατηγορία των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής υπάγονται οι αντιδράσεις καύσης και η αντίδραση με τα υδατικά διαλύματα του υπερμαγγανικού καλίου,  $\text{KMnO}_4$  και του διχρωμικού καλίου,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 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 ισχυρώς εξώθερμη.

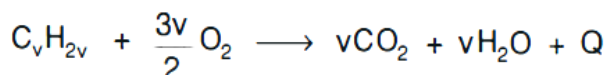
Η φλόγα της καύσης του αιθινίου σε καθαρό οξυγόνο είναι γαλάζια και η θερμοκρασία της ξεπερνά τους  $3000^\circ\text{C}$ . Είναι γνωστή ως οξυακετυλениκή φλόγα και χρησιμοποιείται για την κοπή και τη συγκόλληση των μετάλλων. Μίγματα ακετυλενίου με τον αέρα είναι εκρηκτικά.



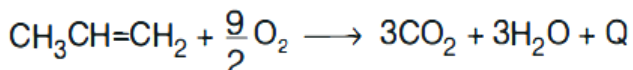
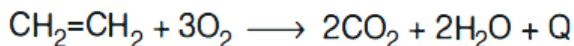
Η καύση των αλκενίων και των αλκινίων στον αέρα είναι ατελής. Η φλόγα στα αλκίνια είναι πιο πορτοκαλιά και πιο αιθαλίζουσα συγκριτικά με τα αλκένια λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε άνθρακα. Στα προϊόντα της ατελούς καύσης συνυπάρχουν διοξείδιο του άνθρακα,  $\text{CO}_2$ , νερό,  $\text{H}_2\text{O}$ , μονοξείδιο του άνθρακα,  $\text{CO}$  και άνθρακας, υπό μορφή αιθάλης.

#### (i) Αλκένια

Η γενική αντίδραση της καύσης των αλκενίων είναι:

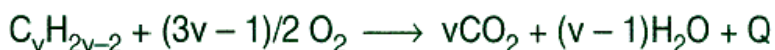


#### Παραδείγματα εμπέδωσης

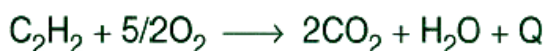


#### (ii) Αλκίνια

Η γενική αντίδραση της καύσης των αλκινίων είναι:



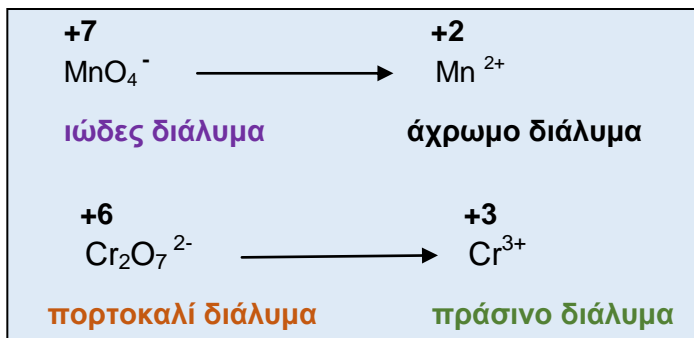
#### Παράδειγμα εμπέδωσης



### 3.6.2.2 Επίδραση οξειδωτικών ουσιών (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Το υπερμαγγανικό κάλιο, KMnO<sub>4</sub>, δρα ως οξειδωτικό σε ουδέτερο, βασικό και όξινο περιβάλλον, ενώ το διχρωμικό κάλιο, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, μόνο σε όξινο. Για την οξίνιση των διαλυμάτων χρησιμοποιείται αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Οι αντιδράσεις οξείδωσης πραγματοποιούνται εν ψυχρώ.

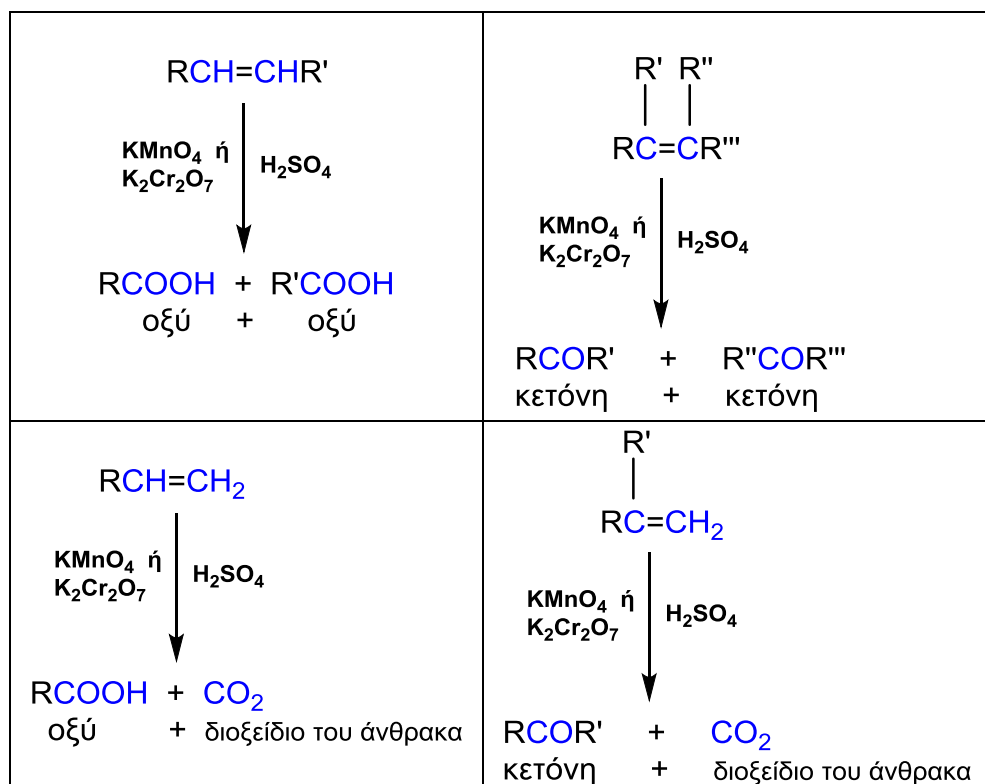
Στα αλκένια και στα αλκίνια το ιώδες διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου (ή νατρίου) σε όξινο περιβάλλον, KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ανάγεται σε άχρωμο διάλυμα θειικού μαγγανίου (II), MnSO<sub>4</sub>, ενώ το πορτοκαλί διάλυμα του διχρωμικού καλίου (ή νατρίου) σε όξινο περιβάλλον, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ανάγεται σε πράσινο διάλυμα θειικού χρωμίου (III), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.



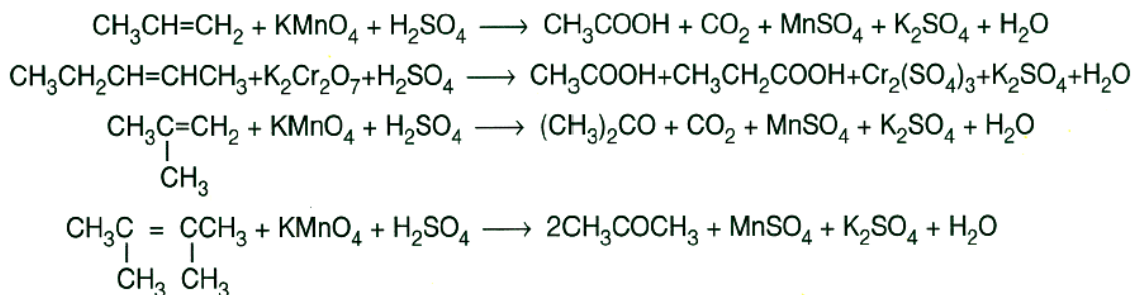
- ✓ Η χρωματική αλλαγή που παρατηρείται στις πιο πάνω αντιδράσεις χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του πολλαπλού δεσμού.
- ✓ Παρατηρούνται ίδιες χρωματικές αλλαγές στα αλκένια και στα αλκίνια, αλλά σχηματίζονται διαφορετικά προϊόντα.

#### (i) Αλκένια

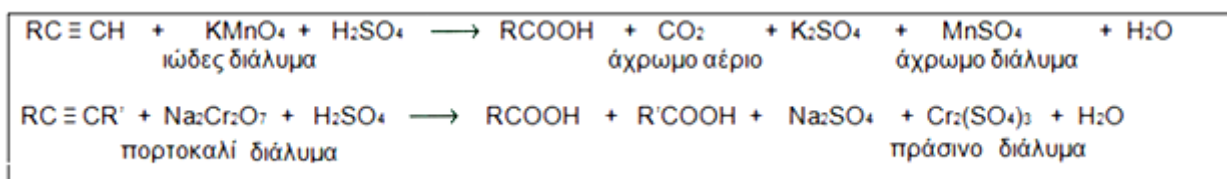
Τα αλκένια διασπώνται στη θέση του πολλαπλού δεσμού. Από την οξείδωση των αλκενίων προκύπτουν καρβοξυλικά οξέα, κετόνες ή διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>, ανάλογα με τη θέση του διπλού δεσμού.



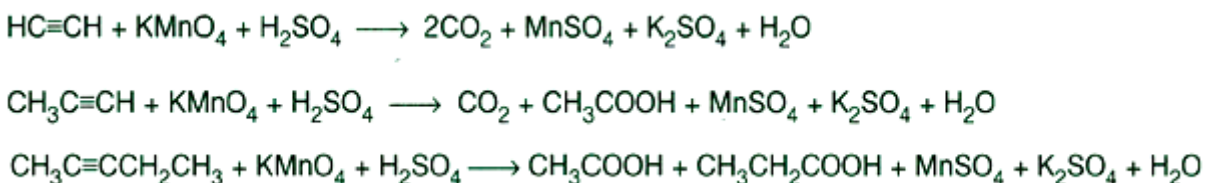
### Παραδείγματα εμπέδωσης



### (ii) Αλκίνια



### Παραδείγματα εμπέδωσης



### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τα προϊόντα της οξειδωσης των αλκινίων βουτ-1-ίνιο και βουτ-2-ίνιο με οξινισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου.
2. Να εισηγηθείτε τρόπο διάκρισης μεταξύ των ενώσεων στα ζεύγη Α και Β:

Ζεύγος Α	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3,$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
Ζεύγος Β	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH},$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

3. Από την επίδραση οξινισμένου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου στα αλκένια Α και Β και στα αλκίνια Γ, Δ και Ε παράγονται αντίστοιχα, τα εξής προϊόντα:

αλκένιο Α:  $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COCH}_3$

αλκένιο Β: διοξείδιο του άνθρακα, βουτανοδιϊκό οξύ, προπανόνη

αλκίνιο Γ: μόνο  $\text{CO}_2$

αλκίνιο Δ:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $\text{CO}_2$

αλκίνιο Ε: μόνο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε.



### 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.



#### Παράδειγμα εμπέδωσης



Το πολυμερές έχει τον ίδιο εμπειρικό τύπο με το μονομερές, αλλά πολλαπλάσια μοριακή μάζα.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται ορισμένα σημαντικά πλαστικά και οι χρήσεις τους.

Πίνακας 3.3

ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΠΛΑΣΤΙΚΟ	ΧΡΗΣΕΙΣ
Αιθένιο, CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Πολυαιθένιο ή πολυθίνη	υλικά συσκευασίας τροφίμων, ηλεκτρικές μονώσεις
Προπένιο, CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	πολυπροπυλίνη	σώματα μπαταριών, σωλήνες, φιάλες, χαλιά
βινυλοχλωρίδιο CH <sub>2</sub> =CHCl	PVC	τεχνητό δέρμα, σωλήνες, δίσκοι
Στυρόλιο, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Πολυστυρόλιο (πολυστερίνη)	υλικά συσκευασίας, μονώσεις, αφρώδη υλικά
μεθακρυλικός μεθυλεστέρας $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_2=C-COOCH_3 \end{array}$	πέρσπεξ	γυαλί ασφαλείας, φακοί επαφής, οδοντοστοιχίες, σήματα τροχαίας
Τετραφθοροαιθένιο CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	τεφλόν, PTFE	αντικολλητικές επιφάνειες, μαγειρικά σκεύη, κράνη

## (ii) Αλκίνια

Όταν το αιθίνιο διαβιβαστεί μέσα από διάπυρο σωλήνα (500° 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

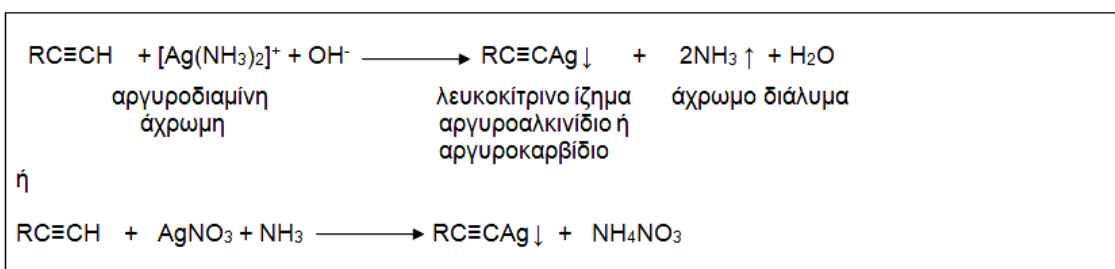
Ακετυλενικό υδρογόνο:

- ✓ ονομάζεται το υδρογόνο που είναι ενωμένο με ακραίο άνθρακα του τριπλού δεσμού
- ✓ χαρακτηρίζεται από ευκινησία
- ✓ εμφανίζει ασθενή όξινο χαρακτήρα
- ✓ σε κατάλληλες συνθήκες μπορεί να υποκατασταθεί από βαρέα μέταλλα π.χ. Ag<sup>+</sup>
- ✓ τα προϊόντα ονομάζονται καρβίδια ή αλκινίδια

#### 3.6.4.1 Υποκατάσταση από κατιόντα Ag<sup>+</sup>

Αντίδραση αλκινίων με αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου, AgNO<sub>3</sub> / NH<sub>3</sub> ή συμπλοκοποιημένο αμμωνιακό διάλυμα με τη μορφή των κατιόντων της αργυροδιαμίνης [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> OH<sup>-</sup>, το οποίο ονομάζεται αντιδραστήριο Tollens. Κατά την αντίδραση καταβυθίζεται λευκοκίτρινο ίζημα (αργυροαλκινίδιο).

Η γενική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



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



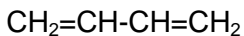
#### **Ασκήσεις εμπέδωσης**

1. Να εισηγηθείτε τρόπο διάκρισης του πεντ-1-ινίου από το πεντ-2-ίνιο.
2. Να εισηγηθείτε τρόπο διάκρισης μεταξύ των ενώσεων:  
Α: CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>   Β: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>   Γ: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH

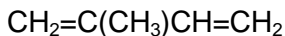
### 3.7 ΑΛΚΑΔΙΕΝΙΑ

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



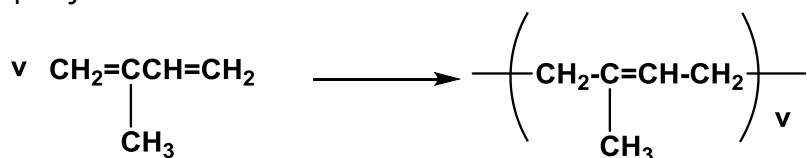
2-μεθυλοβουτ-1,3-διένιο  
ή ισοπρένιο

Στη βιομηχανία των ελαστικών, με πολυμερισμό του βουτ-1,3-διενίου παράγεται το πολυβουτ-1,3-διένιο.

### 3.8 ΚΑΟΥΤΣΙΟΥΚ

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, γι' αυτό και το υποκαθιστά στις χρήσεις του.



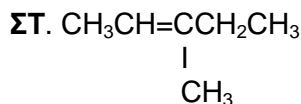
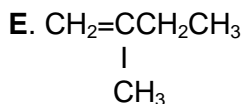
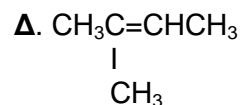
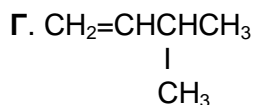
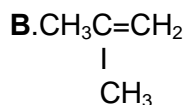
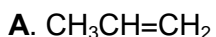
βουτ-1,3-διένιο

πολυβουτ-1,3-διένιο  
ή τεχνητό καουτσούκ

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 το σχηματισμό του φυσικού προϊόντος. Το συνθετικό καουτσούκ έχει την ίδια χημική σύσταση με το φυσικό καουτσούκ, γι' αυτό και το υποκαθιστά στις χρήσεις του.

## ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΑΛΚΕΝΙΑ – ΑΛΚΙΝΙΑ

1. Δίνονται οι πιο κάτω οι συντακτικοί τύποι των αλκενίων Α έως ΣΤ:



- (α) Να ονομάσετε τα αλκένια Α έως ΣΤ σύμφωνα με τους κανόνες της συστηματικής ονοματολογίας IUPAC.
- (β) i. Να δηλώσετε ποιο από τα αλκένια Α έως ΣΤ 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.

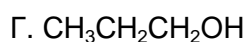
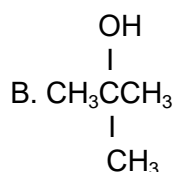
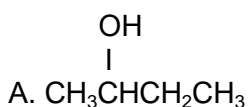
(α) Να υπολογίσετε και να γράψετε

i. τη μοριακή μάζα και τον μοριακό τύπο του αλκενίου

ii. τους συντακτικούς τύπους όλων των ισομερών αλκενίων, που αντιστοιχούν στον πιο πάνω μοριακό τύπο.

- (β) i. Να γράψετε ποιο από τα ισομερή, του ερωτήματος (α)(ii) έχει το χαμηλότερο σημείο ζέσεως;  
ii. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

3. Δίνονται οι αλκοόλες Α 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 πιθανά προϊόντα».

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των δύο πιθανών προϊόντων.

5. Το 3-μεθυλοπεντ-1-ένιο υποβάλλεται σε δύο διαφορετικές διεργασίες:

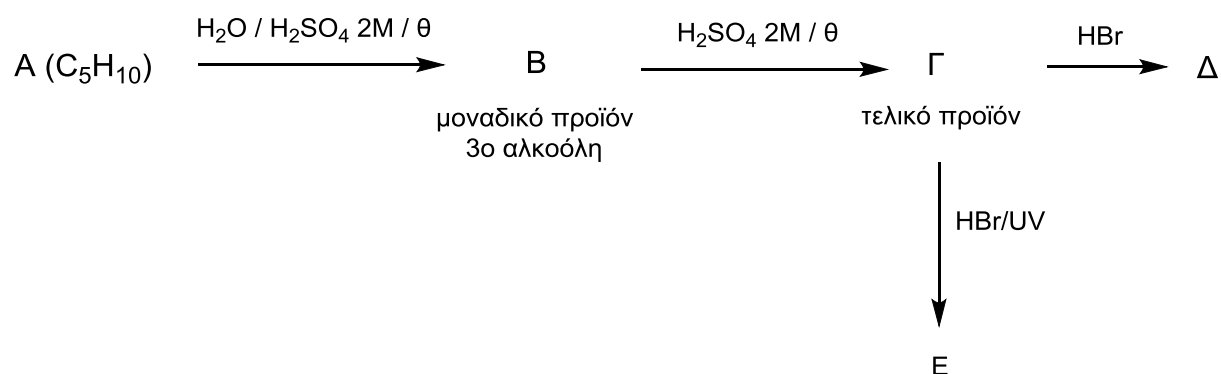
Διεργασία I. Με υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, οξεισμένο με θειικό οξύ

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, δίνοντας τα αντιδραστήρια/συνθήκες και τα οργανικά προϊόντα, πως 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:

i. Το αλκένιο A με οξειδωση δίνει αιθανικό οξύ και προπανόνη.

ii. Το αλκένιο B με οξειδωση δίνει οξικό οξύ και 2-μεθυλοπροπανικό οξύ.

iii. Το αλκένιο Γ με οξειδωση 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. Δίνεται ότι 0,294 g ενός αλκενίου X 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.

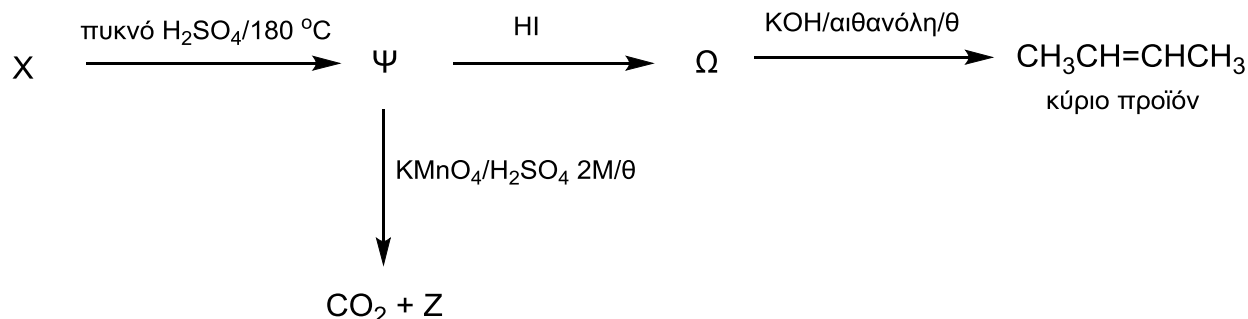
(γ) τον όγκο διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, NaOH 0,1 M που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση 0,74 g του οξέος Ψ.

11. Το αλκίνιο X, έχει μοριακή μάζα 68 και διαθέτει τριτοταγές άτομο άνθρακα.

(α) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του υδρογονάνθρακα.

(β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

12. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών:



Δίνεται η πληροφορία ότι οι οργανικές ενώσεις X και Ψ είναι ισομερείς.

(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων X, Ψ, Z και Ω.

(β) Να ονομάσετε την κάθε αντίδραση μετατροπής.

13. Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται τα σημεία ζέσεως και τα σημεία τήξεως τριών αλκινίων A, B και Γ με ευθύγραμμη αλυσίδα.

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 A, B 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<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>

(δ) με AgNO<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>

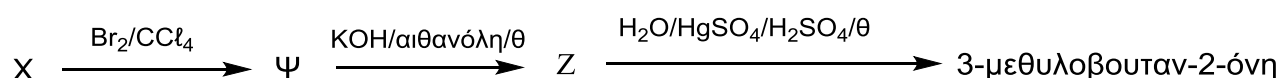
(β) με υδροϊώδιο

(ε) με H<sub>2</sub>/Ni

(γ) με KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(στ) με H<sub>2</sub>O/HgSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/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 ακετυλένιο από ανθρακασβέστιο και να το συλλέξετε σε δοκιμαστικό σωλήνα.  
 (β) Να περιγράψετε τη διαδικασία παρασκευής και συλλογής του ακετυλενίου και να εκθέσετε τις παρατηρήσεις 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 αν διοχετεύσετε το ακετυλένιο:  
 i. σε βρωμιούχο νερό  
 ii. σε διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, οξινισμένο 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:

### ΕΞ-1-\*NIO

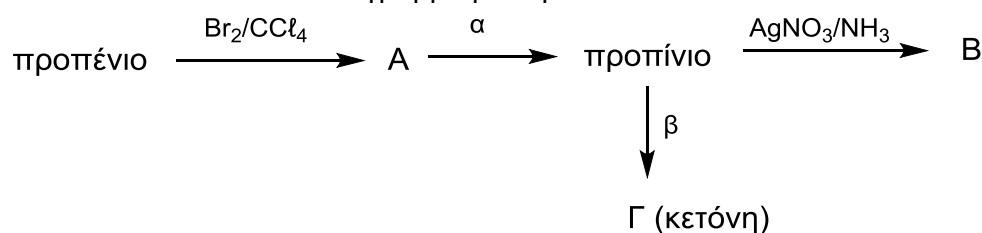
- (α) Να δηλώσετε ονόματα οργανικών ενώσεων, τα οποία πιθανό να ήταν γραμμένα στην ετικέτα.  
 (β) Να περιγράψετε ένα απλό πείραμα, με το οποίο μπορείτε να εξακριβώσετε ποιο είναι το περιεχόμενο του δοχείου. Στην απάντησή σας να αναφέρετε την παρατήρηση, στην οποία θα στηρίζετε το συμπέρασμά σας και να γράψετε τη σχετική χημική εξίσωση.

18. Να δείξετε διαγραμματικά πως μπορούν να πραγματοποιηθούν οι πιο κάτω μετατροπές. Στα διαγράμματα να περιλάβετε τα αντιδραστήρια, τις κατάλληλες συνθήκες και τα κύρια οργανικά προϊόντα μόνο. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε οποιαδήποτε αντιδραστήρια θεωρείτε αναγκαία.

- (α) από ανθρακασβέστιο σε 1,1-διβρωμοαιθάνιο  
 (β) από 2,3-διχλωροβουτάνιο σε 2,2-διχλωροβουτάνιο

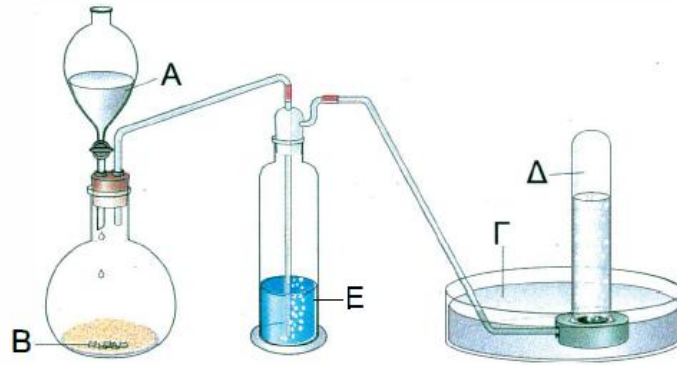
19. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκινίων Α, Β και Γ από τις ακόλουθες πληροφορίες:  
 I. Ποσότητα 1,35 g του αλκινίου Α καταλαμβάνει όγκο ίσο με 0,56 L σε κανονικές συνθήκες. Με οξείδωση με οξινισμένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, το αλκίνιο Α δίνει ανάμεσα στα προϊόντα και διοξείδιο του άνθρακα.  
 II. Το αλκίνιο Β περιέχει 90% κ.μ. άνθρακα.  
 III. Το αλκίνιο Γ με οξείδωση δίνει ως μοναδικό προϊόν, ένα μονοκαρβοξυλικό οξύ, που περιέχει 43,25% κ.μ. οξυγόνο.

20. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών:



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ, καθώς και τα αντιδραστήρια/συνθήκες (α) και (β).

21. Η πιο κάτω συσκευή χρησιμοποιείται για την παρασκευή ενός υδρογονάνθρακα στο εργαστήριο:



Δίνονται επίσης οι πληροφορίες για το προϊόν Δ:

- I. καίγεται στον αέρα με αιθαλίζουσα φλόγα.
- II. αντιδρά με  $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$  και δίνει λευκοκίτρινο ίζημα.
- III. μπορεί σε ένα στάδιο να μετατραπεί σε μια αλδεύδη.

α) Να γράψετε τους χημικούς τύπους και τα ονόματα των ουσιών που συμβολίζουν 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 το αμμωνιακό διάλυμα του νιτρικού αργύρου.

(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

22. Δίνονται τα ακόλουθα αλκίνια:



(α) i. Να δηλώσετε ποιο από τα αλκίνια Α – 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. 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.

23. Ποσότητα 2,6 g ατμών αιθινίου, διαβιβάζονται σε Κ.Σ., σε 200 mL διαλύματος  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  περιεκτικότητας 8% κ.ό.

(α) Να διερευνήσετε εάν θα αποχρωματιστεί το διάλυμα του  $\text{Br}_2$ .

(β) Εάν όχι, να υπολογίσετε τον όγκο του διαλύματος  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  που απαιτείται για να αποχρωματιστεί.

(γ) Να υπολογίσετε την ποσότητα του ορυκτού ανθρακασβεστίου καθαρότητας 80 % κ.μ. που απαιτείται για την παρασκευή των 2,6 g αιθινίου.

(δ) Να εξηγήσετε την πιο κάτω ορθή δήλωση:

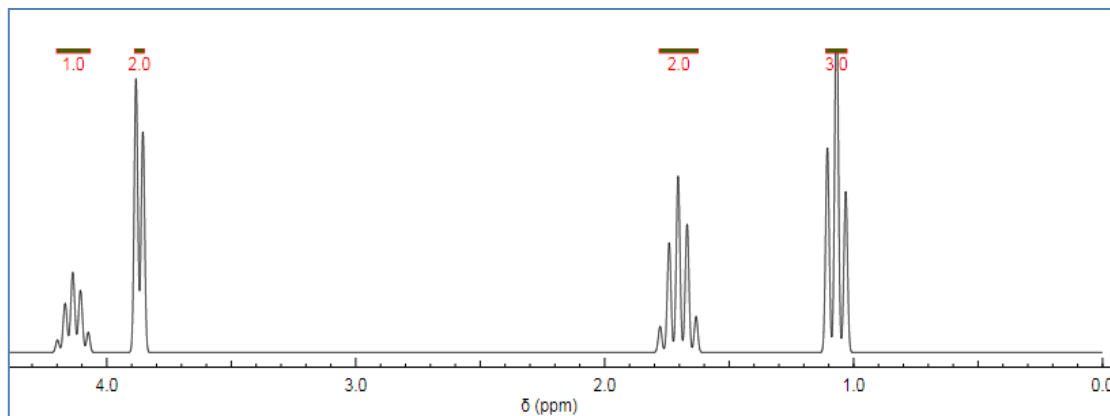
«Οι άνθρακες στο αιθίνιο συνδέονται μεταξύ τους με ένα σ-δεσμό και δύο π-δεσμούς».



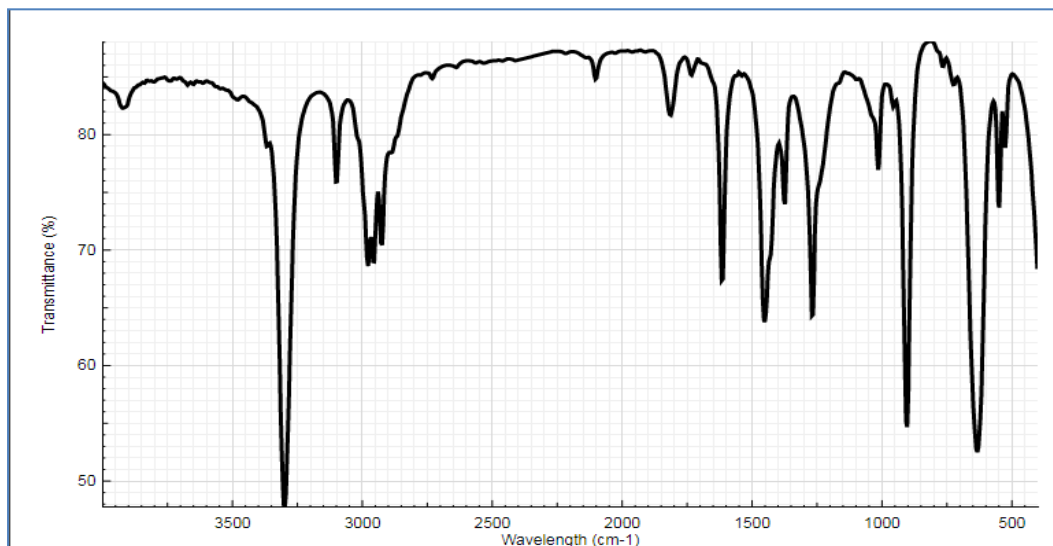
24. Η άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση A, με Μ.Τ.  $C_4H_8Br_2$ , μετατρέπεται σε κατάλληλες συνθήκες στην ακόρεστη οργανική ένωση B.

Δίνεται το Φάσμα  $^1H$ -NMR ένωσης A και το Φάσμα IR της ένωσης B.

### Φάσμα $^1H$ -NMR της ένωσης A

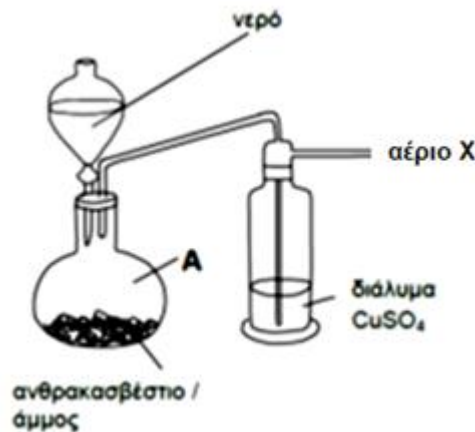


### Φάσμα IR της ένωσης B



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων A και B, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

25. 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.

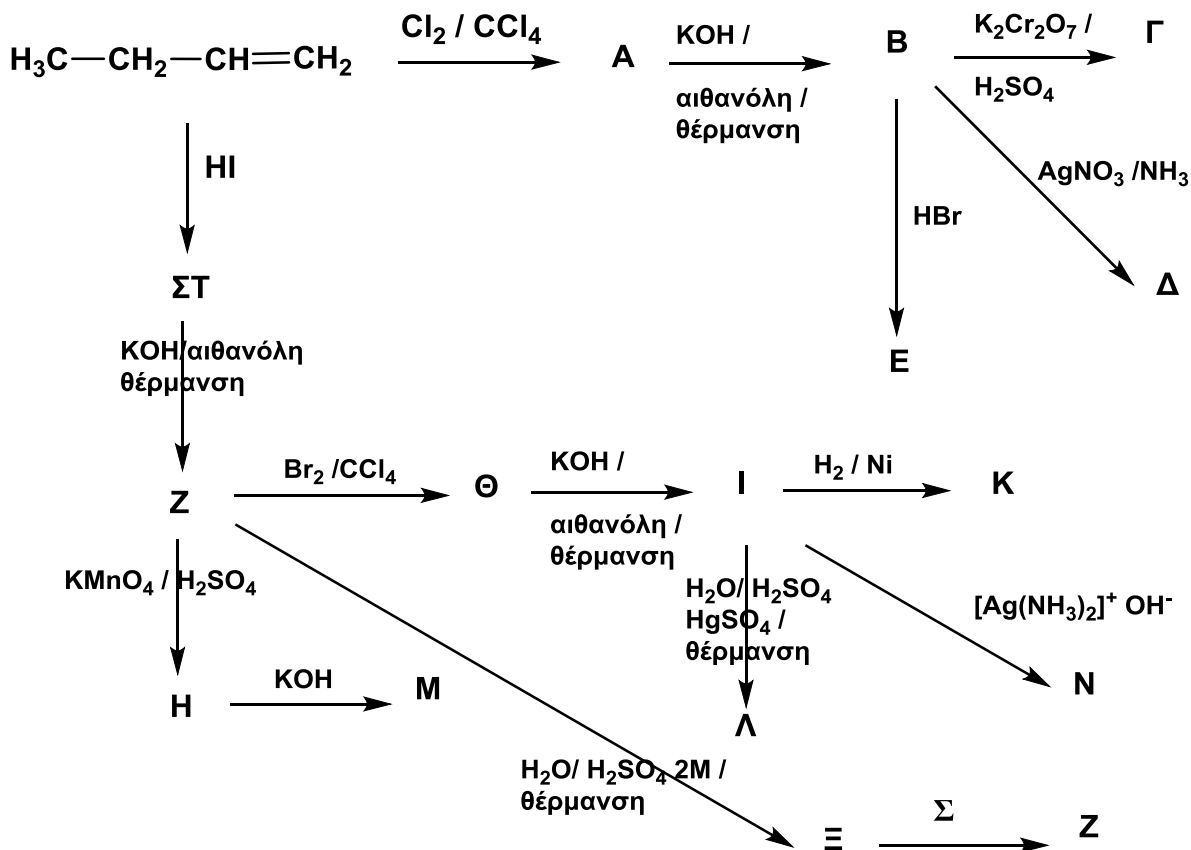
Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται έχει απόδοση 100%.

- (α) i. Να δηλώσετε εάν η απόδοση θα είναι ίση, μικρότερη ή μεγαλύτερη με 100%, στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί υγρή άμμος.  
ii. Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
- (β) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται στη σφαιρική φιάλη Α.
- (γ) Να υπολογίσετε την εκατοστιαία (%) περιεκτικότητα σε προσμίξεις του βιομηχανικού ανθρακασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε.
- (δ) Να αναφέρετε εάν η δήλωση που ακολουθεί είναι ορθή ή λανθασμένη και να εξηγήσετε την απάντησή σας.  
«Κατά την παρασκευή αιθινίου από ανθρακασβέστιο στην πλυντηρίδα αερίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί υδατικό διάλυμα  $\text{AgNO}_3$ , όχι όμως υδατικό διάλυμα  $\text{NaNO}_3$ ».

26. Για ένα μίγμα τριών αέριων υδρογονανθράκων Α, Β 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  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ , 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 Σ.Τ. των υδρογονανθράκων Α, Β και Γ, καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας και αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα.

27. 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) Από τις οργανικές ενώσεις Α έως Ξ, να δηλώσετε

i. ποια/ες 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 των αρωματικών ενώσεων

4.5 Βενζόλιο

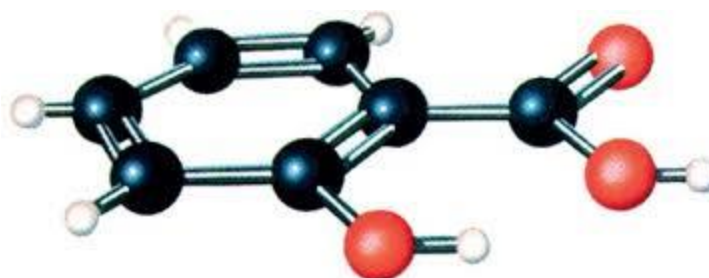
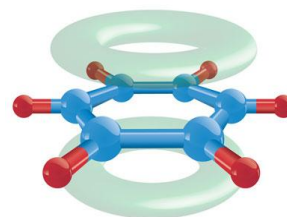
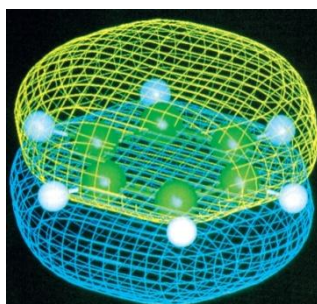
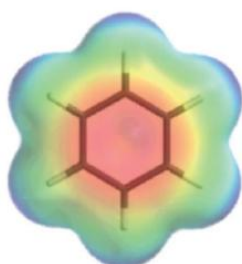
4.6 Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση του αρωματικού πυρήνα

4.7 Μεθυλοβενζόλιο (Τολουόλιο)

4.8 Μερικά παραδείγματα άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων

4.9 Φασματοσκοπία IR και  $^1\text{H-NMR}$  στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες

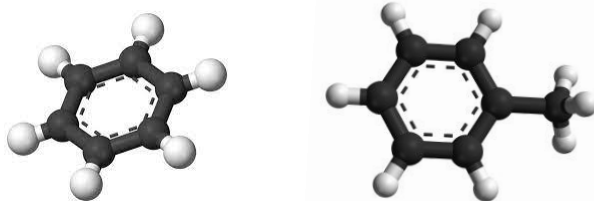
Γενικές Ασκήσεις



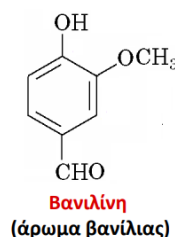
## 4.1 ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

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.



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 προτείνονταν 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.



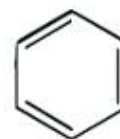
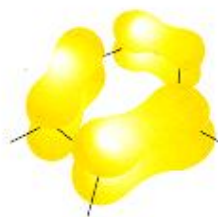
Friedrich August Kekule (1829-1896)

«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 Kekulé ανταποκρίνεται σε κάποια χαρακτηριστικά του βενζολίου, όπως:

- (α) τετρασθενές άτομο άνθρακα,
- (β) όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και του υδρογόνου έχουν την ίδια ενέργεια,
- (γ) η ύπαρξη μόνο ενός μονοπαραγώγου,  $C_6H_5A$ .

### 4.2.1.1 Αδυναμίες της δομής Kekulé

Η δομή Kekulé παρουσιάζει αρκετές αδυναμίες, όπως:

- (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

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

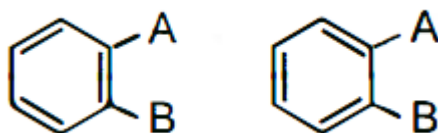
(β) Από τον τύπο του Kekulé αναμένεται ότι οι τρεις δεσμοί να έχουν το μήκος του απλού δεσμού, 154 pm και οι άλλοι τρεις το μήκος του διπλού δεσμού, 134 pm. Εντούτοις, όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα στο βενζόλιο έχουν το ίδιο μήκος, ίσο με 140 pm, ενδιάμεσο μεταξύ του μήκους του απλού και του διπλού δεσμού, καθώς επίσης και την ίδια ενέργεια δεσμού.

**Πίνακας 4.2**

Ομόλογη σειρά	Μήκος δεσμού
Αλκάνια, C – C	154 pm
Αλκένια, C = C	134 pm
Βενζόλιο	140 pm

Σύγκριση μήκους δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο, σε αλκάνια και σε αλκένια

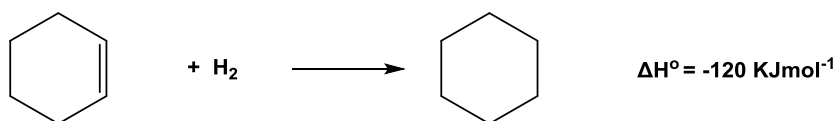
(γ) Ενώ το βενζόλιο έχει μόνο ένα διπαραγώγο με τους υποκατάστατες σε γειτονικά άτομα άνθρακα (1,2-διπαραγώγο), με τη δομή του Kekulé αναμένεται να έχει δύο.



(δ) Η ενέργεια υδρογόνωσης του βενζολίου είναι μικρότερη 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.

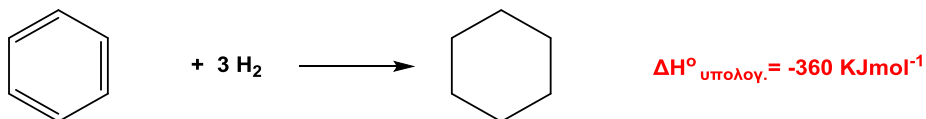
Η πιο πάνω δήλωση, μπορεί να αποδειχθεί, εάν συγκριθεί η πειραματική τιμή της ενέργειας υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου, με την υποθετική τιμή ενέργειας υδρογόνωσης του βενζολίου και την πειραματική τιμή ενέργειας υδρογόνωσης του βενζολίου, όπως φαίνονται στις Θερμοχημικές Εξισώσεις που ακολουθούν.

(ι) Μεταβολή ενθαλπίας κατά την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου



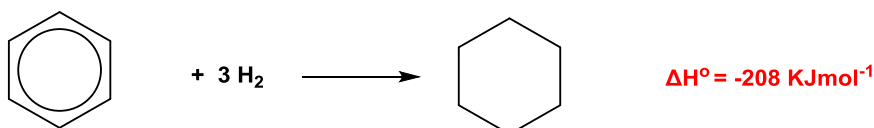
(ii) Μεταβολή ενθαλπίας κατά την υδρογόνωση του υποθετικού βενζολίου Kekulé (κυκλοεξα-1,3,5-τριένιο)

Από την πλήρη υδρογόνωση κυκλικής ένωσης με τρεις διπλούς δεσμούς, δηλαδή του κυκλοεξα-1,3,5-τριενίου όπως προτάθηκε από τον Kekule, η αναμενόμενη τιμή της ενέργειας υπολογίζεται να είναι τριπλάσια από αυτή του κυκλοεξενίου, στη Θερμοχημική Εξίσωση που ακολουθεί.

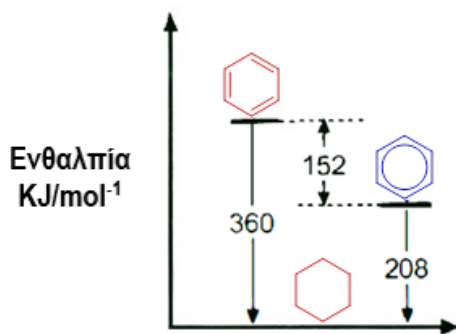


(III) Μεταβολή ενθαλπίας κατά την υδρογόνωση του βενζολίου

Η πειραματική τιμή της υδρογόνωσης του βενζολίου, όπως μετρήθηκε, έχει αριθμητική τιμή ίση με  $-208 \text{ KJmol}^{-1}$ , όπως φαίνεται στην πιο κάτω Θερμοχημική Εξίσωση.



Συνοψίζοντας τα πιο πάνω σε ενεργειακό διάγραμμα (Σχ.4.1), διαφαίνεται ότι το βενζόλιο βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα σε σχέση με την προτεινόμενη από τον Kekule δομή (κυκλοεξα-1,3,5-τριένιο). Έτσι εξηγείται και θερμοδυναμικά η σταθερότητα του βενζολίου, έναντι της δομής Kekule.



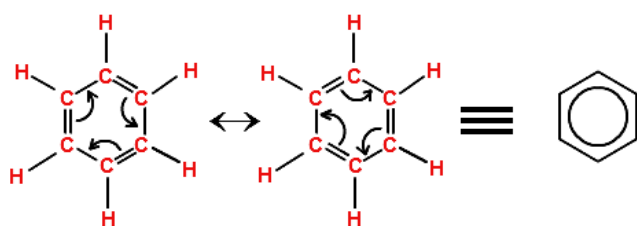
Σχήμα 4.1 Ενεργειακό διάγραμμα βενζολίου και κυκλοεξα-1,3,5-τριένιου

#### 4.2.2 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 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).



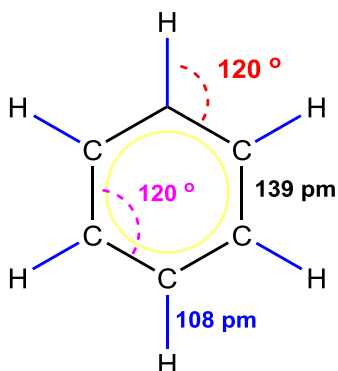


Ο κύκλος δείχνει τους 3 διπλούς δεσμούς που κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλο τον δακτύλιο.

Σχήμα 4.2 Δομές συντονισμού του βενζολίου

#### 4.2.2.1 Θεωρία των μοριακών τροχιακών

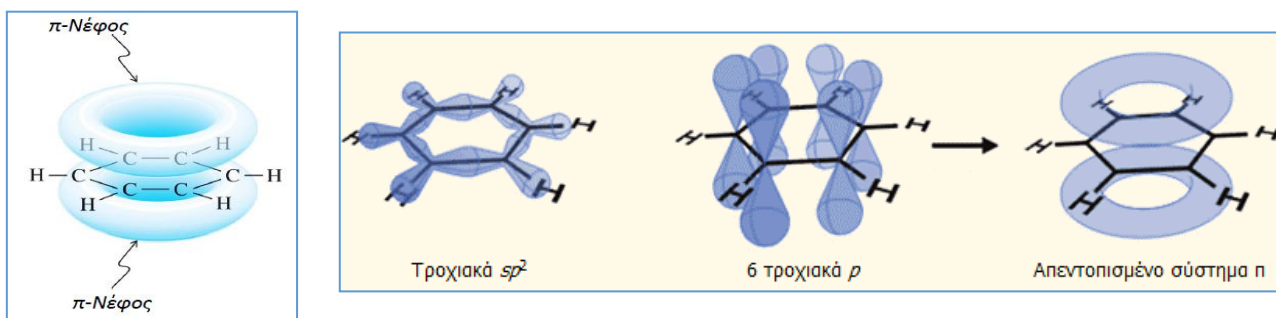
Η δομή του βενζολίου (Σχ. 4.3), όπως εξηγείται με τις σύγχρονες θεωρίες, περιλαμβάνει όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου στο ίδιο επίπεδο. Επίσης, όλοι οι δεσμοί άνθρακα – άνθρακα είναι ισοδύναμοι, με μήκος ενδιάμεσο του απλού και του διπλού δεσμού άνθρακα – άνθρακα, όπως προτάθηκε αρχικά από τον Kekule. Συγκεκριμένα, ενώ ο απλός δεσμός άνθρακα - άνθρακα έχει μήκος 154 pm και ο διπλός δεσμός 133 pm, στο βενζόλιο όλοι οι δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα έχουν μήκος 139 pm. 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 χρησιμοποιεί το ένα s και τα δύο (από τα τρία) p τροχιακά, για να σχηματίσει δεσμούς με ένα άτομο υδρογόνου και δύο γειτονικά άτομα άνθρακα, σε επίπεδη τριγωνική διάταξη. Η διευθέτηση αυτή συμφωνεί με την πρόταση Kekule και άρα κάθε άνθρακας εμφανίζεται με  $sp^2$  υβριδισμό. Η προσέγγιση αυτή τεκμηριώνει επίσης την τιμή των γωνιών στο βενζόλιο η οποία είναι  $120^\circ$ . Κάθε άτομο άνθρακα στο βενζόλιο έχει ένα αμιγές τροχιακό p, δηλαδή υπάρχουν έξι συνολικά p τροχιακά, παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα στον επίπεδο εξαμελή δακτύλιο. Σε κάθε p τροχιακό υπάρχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο.

Τα έξι p τροχιακά, λόγω της παράλληλης μεταξύ τους διεύθετησης, επικαλύπτονται πλευρικά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός συνεχούς δεσμικού μοριακού π-τροχιακού. Το π-τροχιακό, σε αντίθεση με τα αλκένια, δεν περιορίζεται μεταξύ συγκεκριμένων ατόμων άνθρακα (μη εντοπισμένο), αλλά εκτείνεται σε όλο το μόριο, με τη μορφή δύο δακτυλίων. Σε κάθε μεριά του επιπέδου του βενζολίου εντοπίζεται και ένας δακτύλιος (Σχ.4.4) Με την δομή αυτή, η π ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βενζολίου κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο το μόριο, 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.

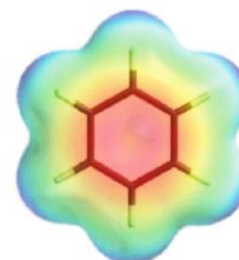


Σχήμα 4.4 Απεικόνιση δομής βενζολίου

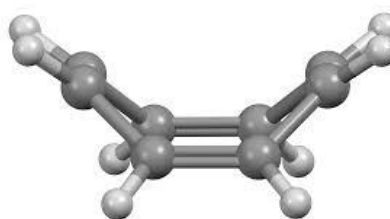
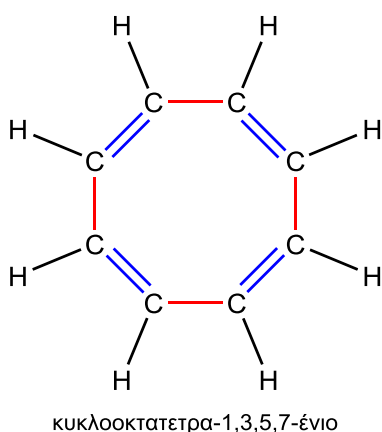
Η δομή αυτή εξηγεί την ισοδυναμία μεταξύ των έξι δεσμών των ατόμων του άνθρακα, καθώς και την ιδιαίτερη ενεργειακή σταθερότητα του μορίου.

Το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια του π-νέφους δεν είναι εντοπισμένα αλλά κινούνται σε μεγάλο χώρο, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση των απωστικών δυνάμεων μεταξύ τους και επομένως την ενεργειακή σταθερότητα του μορίου.

*Ο βενζολικός δακτύλιος 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. Ένα τέτοιο μόριο είναι το κυκλοεξατετρα-1,3,5,7-ένιο (Σχ. 4.5). Το μόριο του κυκλοεξατετρα-1,3,5,7-ένιου 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 οξείδωσης.



Σχήμα λεκάνης

Σχήμα 4.5 Δομή κυκλοεξατετρα-1,3,5,7-ένιου

#### 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:

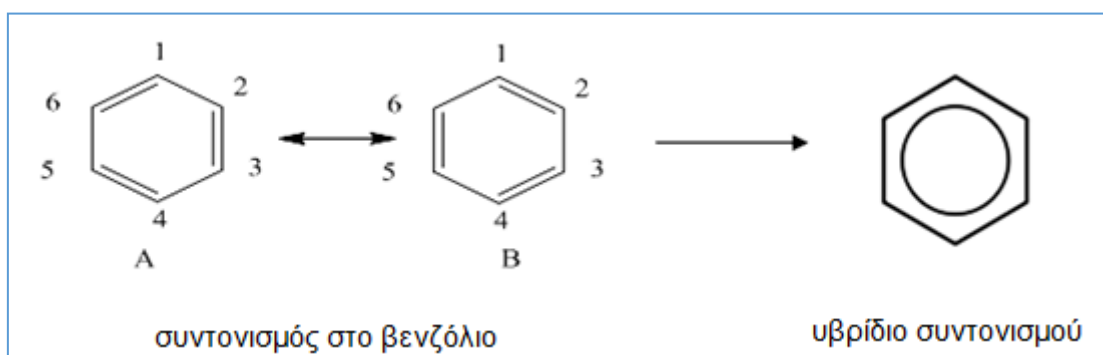
(α) όταν η θέση των δεσμών μπορεί να αποδοθεί με δύο ή περισσότερες δομές, καμιά από αυτές δεν απεικονίζει την πραγματική δομή του μορίου.

(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.

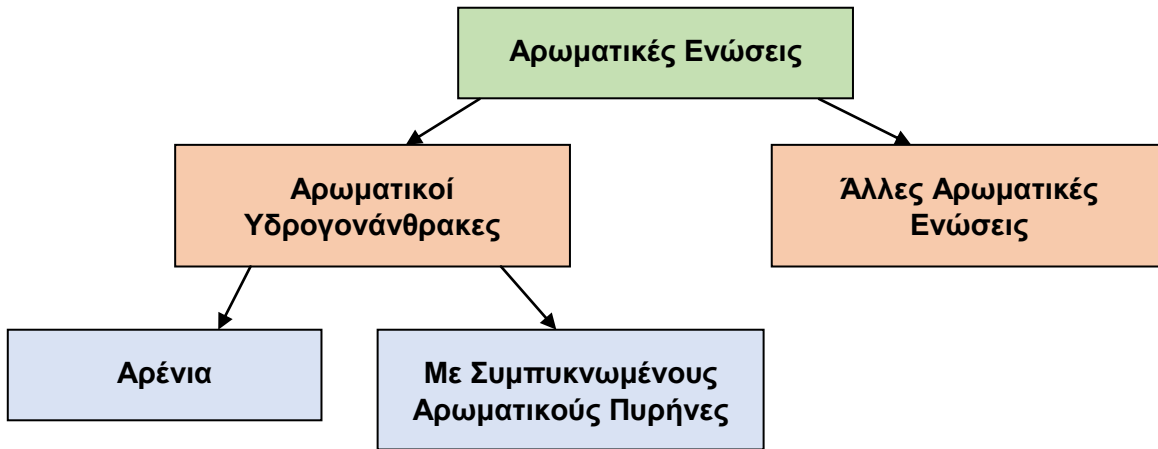
Η χημική συμπεριφορά του αρωματικού πυρήνα καθορίζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- (α) σταθερότητα του αρωματικού πυρήνα
- (β) 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:



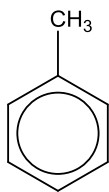
- Γ.Μ.Τ. ομόλογης σειράς υποκατεστημένου βενζολίου με ένα διπλό δεσμό στην πλευρική αλυσίδα



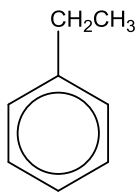
- Γ.Μ.Τ. ομόλογης σειράς υποκατεστημένου βενζολίου με ένα τριπλό δεσμό στην πλευρική αλυσίδα



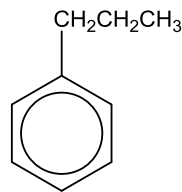
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



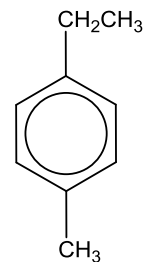
μεθυλοβενζόλιο



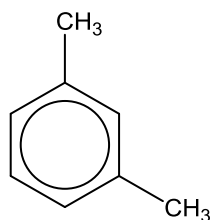
αιθυλοβενζόλιο



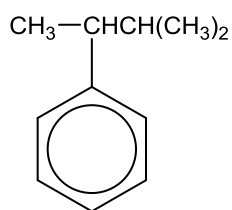
προπυλοβενζόλιο



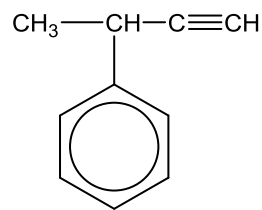
1-αιθυλο-4-μεθυλοβενζόλιο



1,3-διμεθυλοβενζόλιο



2-μεθυλο-3-φαινυλοβουτάνιο

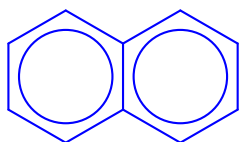


3-φαινυλοβουτ-1-ίνιο

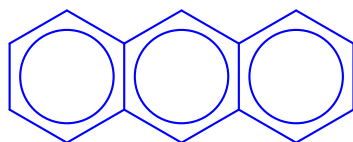
#### 4.3.1.2 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες με συμπυκνωμένους πυρήνες

Στα μόρια αυτών των υδρογονανθράκων οι πυρήνες είναι ενωμένοι με τρόπο ώστε να έχουν δύο τουλάχιστον κοινά άτομα άνθρακα.

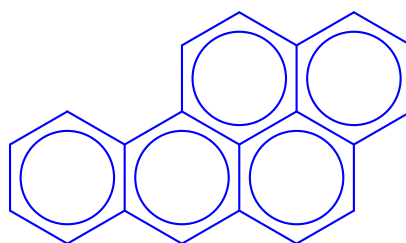
##### Παραδείγματα εμπέδωσης



ναφθαλίνιο



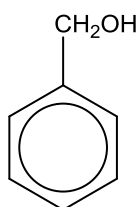
ανθρακένιο



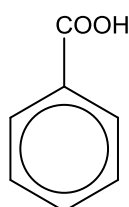
βενζοπυρένιο

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.

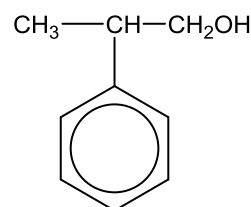
#### 4.3.2 Αρωματικές ενώσεις (εκτός από υδρογονάνθρακες)



(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο  
ή  
βενζυλική αλκοόλη



βενζοκαρβοξυλικό οξύ  
ή  
βενζοϊκό οξύ



2-φαινυλοπροπαν-1-όλη

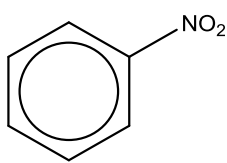
## 4.4 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

### 4.4.1 Παράγωγα βενζολίου

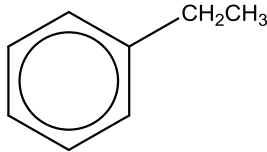
Οι περισσότερες αρωματικές ενώσεις είναι παράγωγα του βενζολίου. Πολλές από αυτές ονομάζονται γράφοντας ως πρόθεμα το όνομα του υποκαταστάτη και ακολουθεί το όνομα «βενζόλιο», χωρίς κενό ενδιάμεσα, όπως φαίνεται στα παραδείγματα που ακολουθούν.

*Η ονοματολογία των παραγώγων του βενζολίου αναλύεται στις σελίδες 43-46 στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.*

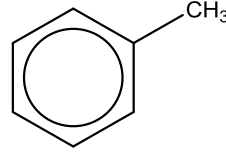
Παραδείγματα εμπέδωσης μονοπαραγώγων βενζολίου (μονοϋποκατεστημένα βενζόλια)



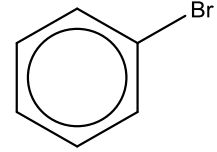
νιτροβενζόλιο



αιθυλοβενζόλιο



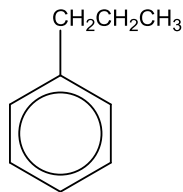
μεθυλοβενζόλιο



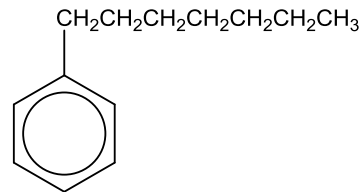
βρωμοβενζόλιο

Τα αρένια της ομόλογης σειράς του βενζολίου ονομάζονται ως αλκυλοβενζόλια, εφόσον η πλευρική αλυσίδα έχει μέχρι έξι άτομα άνθρακα, όσα δηλαδή και ο πυρήνας. Όταν όμως το αλκύλιο – υποκαταστάτης έχει επτά ή περισσότερα άτομα άνθρακα, τότε το αρένιο ονομάζεται ως φαινυλαλκάνιο. Επίσης, στις περιπτώσεις που η πλευρική αλυσίδα είναι μικρότερη από επτά άτομα άνθρακα, αλλά έχει η ίδια διακλαδώσεις έτσι ώστε η ονομασία του ως υποκαταστάτης να μην είναι απλή, τότε ο βενζολικός πυρήνας ονομάζεται ως υποκαταστάτης (φαινυλο) στην αλκυλομάδα.

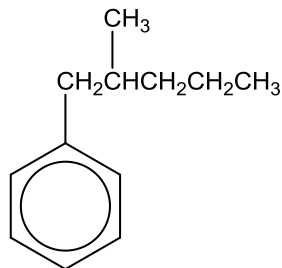
Παραδείγματα εμπέδωσης



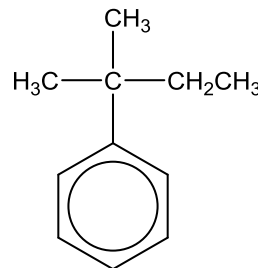
προπυλοβενζόλιο  
όχι  
1-φαινυλοπτοπνάνιο



1-φαινυλοεππνάνιο  
όχι  
εππυλοβενζόλιο



(2-μεθυλοπεντυλο)βενζόλιο  
ή  
2-μεθυλο-1-φαινυλοπεντάνιο

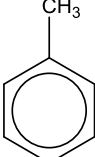
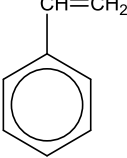
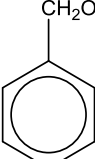
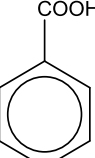
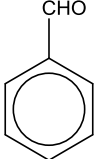
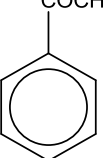
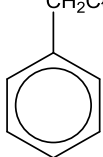


2-μεθυλο-2-φαινυλοβουτάνιο

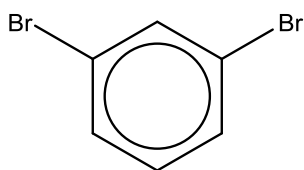
Αρκετά μονοπαράγωγα του βενζολίου διατηρούν και τα εμπειρικά τους ονόματα, τα οποία είναι αποδεκτά από την IUPAC.

### Πίνακας 4.3

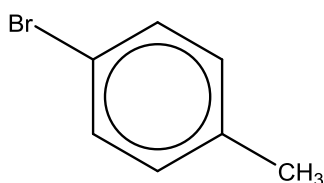
Συσχέτιση ονοματολογίας IUPAC, μονοπαραγώγων βενζολίου, με αποδεκτά εμπειρικά ονόματα.

Συντακτικός Τύπος	Ονομασία σύμφωνα με κανόνες IUPAC	Εμπειρική Ονομασία
	μεθυλοβενζόλιο	τολουόλιο
	1-φαινυλαιθένιο	στυρόλιο
	(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο φαινυλμεθανόλη	βενζυλική αλκοόλη
	βενζοκαρβοξυλικό οξύ	βενζοϊκό οξύ
	φαινυλομεθανάλη	βενζαλδεΐδη
	φαινυλαιθανόνη	ακετοφαινόνη
	(χλωρομεθυλο)βενζόλιο	βενζυλοχλωρίδιο

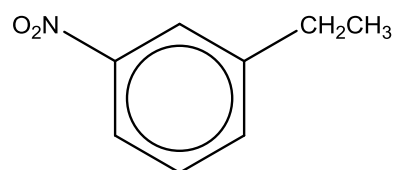
Παραδείγματα εμπέδωσης διπαραγώγων βενζολίου (διύποκατεστημένα βενζόλια)



1,3-διβρωμοβενζόλιο



1-βρωμο-4-μεθυλοβενζόλιο ή  
4-βρωμοτολουόλιο ή  
π-βρωμοτολουόλιο



1-αιθυλο-3-νιτροβενζόλιο

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται παραδείγματα αρωματικών ενώσεων με αποδεκτή ονοματολογία από IUPAC.

**Πίνακας 4.4**

Συσχέτιση ονοματολογίας IUPAC, διπαραγώγων βενζολίου, με αποδεκτά εμπειρικά ονόματα

Ονοματολογία IUPAC*	Συντακτικός τύπος	Αποδεκτή ονοματολογία από IUPAC
1-μεθυλο-2-νιτροβενζόλιο		2-μεθυλονιτροβενζόλιο 2-μεθυλο-1-νιτροβενζόλιο 2-νιτροτολουόλιο ο-νιτροτολουόλιο
1-μεθυλο-2-χλωροβενζόλιο		2-μεθυλοχλωροβενζόλιο 2-μεθυλο-1-χλωροβενζόλιο 2-χλωροτολουόλιο ο-χλωροτολουόλιο
3-χλωροβενζοκαρβοξυλικό οξύ		3-χλωροβενζοϊκό οξύ μ-χλωροβενζοϊκό οξύ
1-αιθυλο-4-μεθυλοβενζόλιο		4-αιθυλο-1-μεθυλοβενζόλιο 4-αιθυλοτολουόλιο π-αιθυλοτολουόλιο

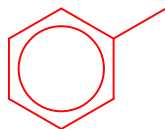
\*PIN: Preferred IUPAC Name



#### 4.4.2 Αρύλια

Αρύλια είναι οι μονοσθενείς ομάδες που προκύπτουν από την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από τον πυρήνα των αρενίων (**Ar-**).

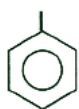
Κυριότερο αρύλιο είναι το φαινύλιο  $C_6H_5-$ .



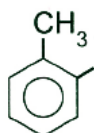
φαινυλο-

Η λέξη «φαινύλιο» 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.

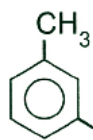
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



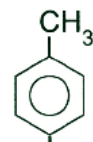
φαινύλιο



2-μεθυλοφαινύλιο

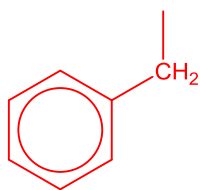


3-μεθυλοφαινύλιο



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-

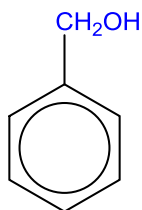
#### Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ακόλουθων αρωματικών ενώσεων:

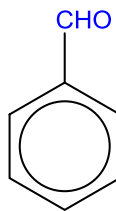
- (α) 1-αιθυλο-4-βρωμοβενζόλιο
- (β) φαινυλομεθανόλη
- (γ) βενζοκαρβοξυλικό οξύ
- (δ) βενζυλοχλωρίδιο

#### 4.4.3 Παράγωγα βενζολίου με χαρακτηριστικές ομάδες

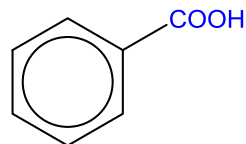
Παραδείγματα παραγώγων βενζολίου με χαρακτηριστικές ομάδες.



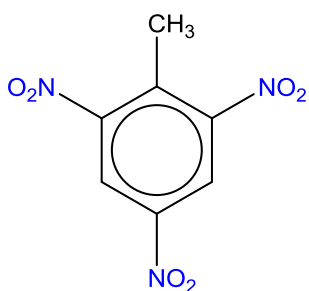
(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο  
ή  
βενζυλική αλκοόλη



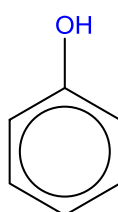
φορμυλοβενζόλιο  
ή  
βενζαλδεΐδη



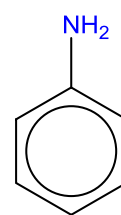
βενζοκαρβοξυλικό οξύ  
ή  
βενζοϊκό οξύ



2-μεθυλο-1,3,5-τρινιτροβενζόλιο  
ή  
2,4,6-τρινιτροτολουόλιο (TNT)



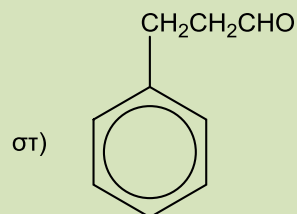
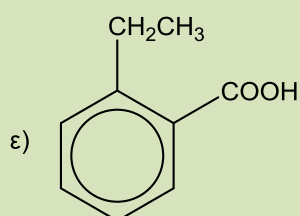
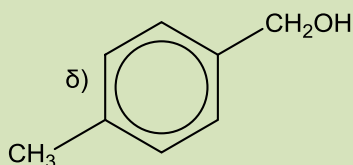
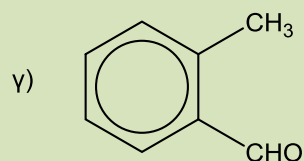
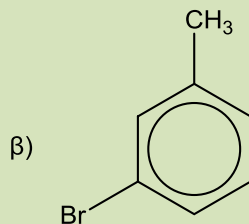
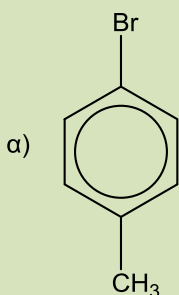
υδροξυβενζόλιο  
ή  
φαινόλη



αμινοβενζόλιο  
ή  
ανιλίνη

#### Άσκηση εμπέδωσης

Να ονομάσετε τις ακόλουθες αρωματικές ενώσεις:



## 4.5 BENZOLIO

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.

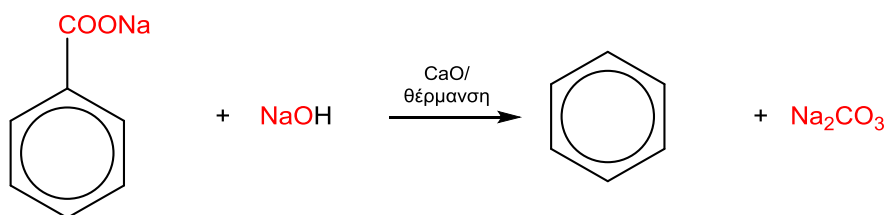
Το βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης, όμως λόγω του ότι είναι καρκινογόνο έχει εξολοκλήρου αντικατασταθεί από το τολουόλιο (μεθυλοβενζόλιο), που είναι λιγότερο τοξικό. Το βενζόλιο, όπως και τα άλλα αρένια, προστίθεται στην αμόλυβδη βενζίνη με σκοπό τη βελτίωσή της. Όμως, λόγω της τοξικότητάς του, 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

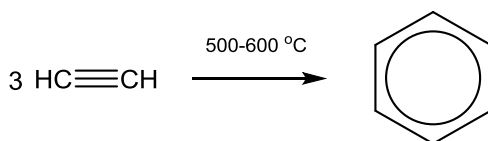
#### 4.5.1.1 Αποκαρβοξυλίωση του βενζοϊκού νατρίου

Η αποκαρβοξυλίωση επιτυγχάνεται με θέρμανση στερεού βενζοϊκού νατρίου με νατράσβεστο. Η νατράσβεστος είναι μίγμα στερεού υδροξειδίου του νατρίου, NaOH και οξειδίου του ασβεστίου, CaO μεγάλης καθαρότητας.



Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται αποικοδόμηση της ανθρακοαλυσίδας.

#### 4.5.1.2 Τριμερισμός του αιθινίου



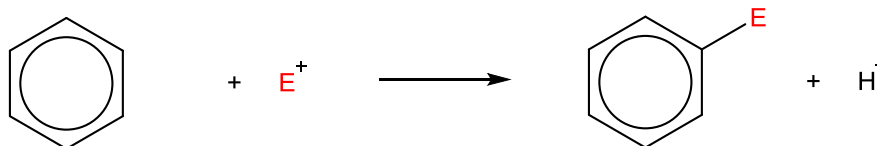
### 4.5.2 Χημικές ιδιότητες του βενζολίου

Το βενζόλιο, λόγω του μη εντοπισμένου συστήματος π-ηλεκτρονίων, το οποίο προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στο μόριο, δεν δίνει εύκολα αντιδράσεις προσθήκης, οξειδωσης και πολυμερισμού. Δίνει με σχετική ευκολία αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στον πυρήνα, λόγω της αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την υποκατάσταση των υδρογόνων και όχι την προσθήκη στον αρωματικό δακτύλιο.

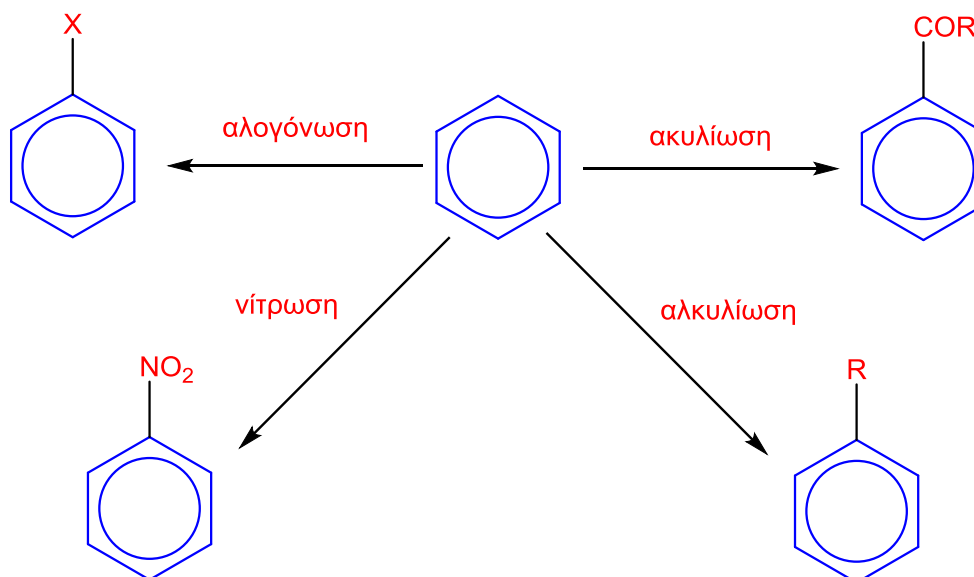
Η αντίδραση κατά την οποία ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο αντιδρά με τον αρωματικό δακτύλιο και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του, ονομάζεται αρωματική ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση.

Οι αντιδράσεις αυτές αποτελούν μια χαρακτηριστική κατηγορία αντιδράσεων που συναντούμε μόνο στις αρωματικές ενώσεις. 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 επιτρέπουν την πρόσβαση στα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια,  $E^+$ , επειδή εκτείνονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

Γίνεται υποκατάσταση του υδρογόνου του αρωματικού πυρήνα από το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο ( $E^+$ ), σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται τα πιθανά προϊόντα ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του βενζολίου.

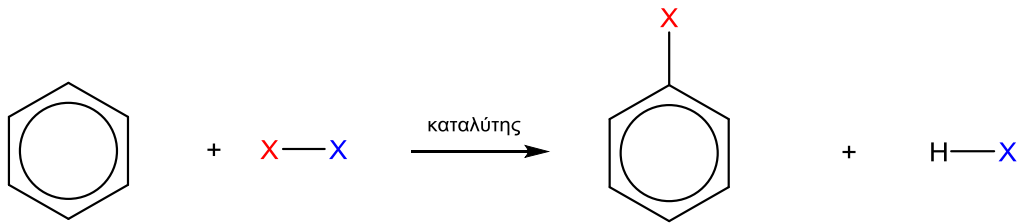


#### 4.5.2.1 Αλογόνωση

Η προσθήκη αλογόνου ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) στο βενζόλιο και στα ομόλογά του πραγματοποιείται σε συνηθισμένη θερμοκρασία στην παρουσία καταλύτη:  $AlCl_3$  ή  $AlBr_3$  ή  $FeCl_3$  ή  $FeBr_3$  ή σκόνη  $Al$  ή σκόνη  $Fe$ .

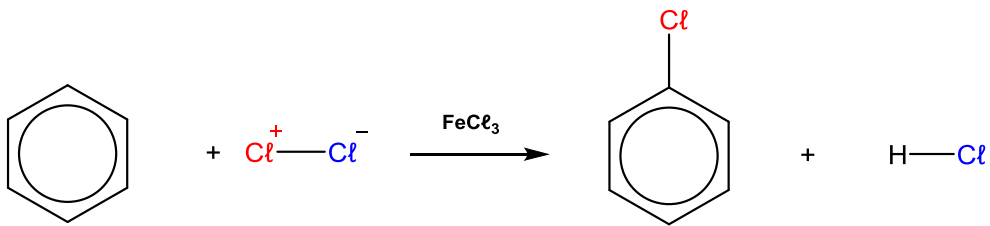
Οι καταλύτες της αρωματικής αλογόνωσης ονομάζονται «μεταφορείς αλογόνου». Χρησιμεύουν στη δημιουργία του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου ( $E^+$ ).

Το αλογόνο ( $X^+ = E^+$ ) υποκαθιστά ένα (1) από τα έξι (6) υδρογόνα του βενζολίου (τα οποία είναι ισοδύναμα).



Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο στην αλογόνωση είναι το  $X^+$ .

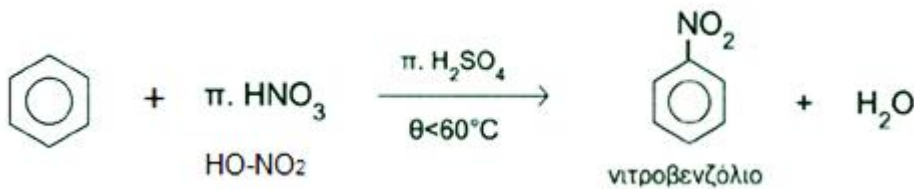
Παράδειγμα εμπέδωσης



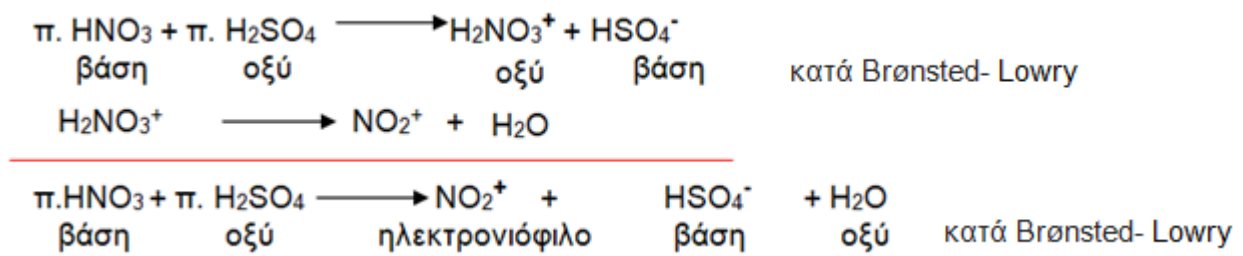
*Σημείωση: Στην περίπτωση που το αλογόνο χρησιμοποιείται με τα μέταλλα Al ή Fe, προηγείται η αντίδραση μεταξύ αλογόνου και μετάλλου για σχηματισμό του καταλύτη  $AlX_3$  και  $FeX_3$  αντίστοιχα.*

**4.5.2.2 Νίτρωση**

Κατά την επίδραση μίγματος πυκνού νιτρικού οξέος και πυκνού θειικού οξέος (οξύ νίτρωσης) στο βενζόλιο, πραγματοποιείται υποκατάσταση ατόμων υδρογόνου από τη νιτρομάδα,  $NO_2^+$ .



Στην παρουσία του π.  $H_2SO_4$  δημιουργείται το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο  $NO_2^+$ . Σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted- Lowry τα όξινα θειικά ανιόντα  $HSO_4^-$  λειτουργούν ως δέκτης του πρωτονίου,  $H^+$ .



*Σημείωση: Για να παρασκευαστεί το μονοπαράγωγο, η θερμοκρασία πρέπει να διατηρηθεί κάτω από  $60^\circ C$ . Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από  $60^\circ C$ , πραγματοποιείται υποκατάσταση δύο ή τριών ατόμων υδρογόνου.*

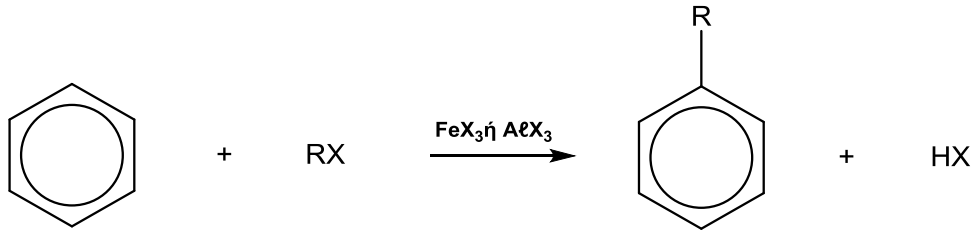
### 4.5.2.3 Αντιδράσεις Friedel-Crafts

Οι αντιδράσεις Friedel-Crafts (F-C) περιλαμβάνουν την αλκυλίωση (προσθήκη αλκυλίου,  $RX$ ) και την ακυλίωση (προσθήκη ακυλίου,  $RCOX$ ) του βενζολίου και των ομολόγων του. Η αντίδραση πραγματοποιείται στην παρουσία καταλύτη  $AlX_3$  ή  $FeX_3$ , όπου  $X = Cl$  ή  $Br$ .

#### 4.5.2.3.1 Αλκυλίωση

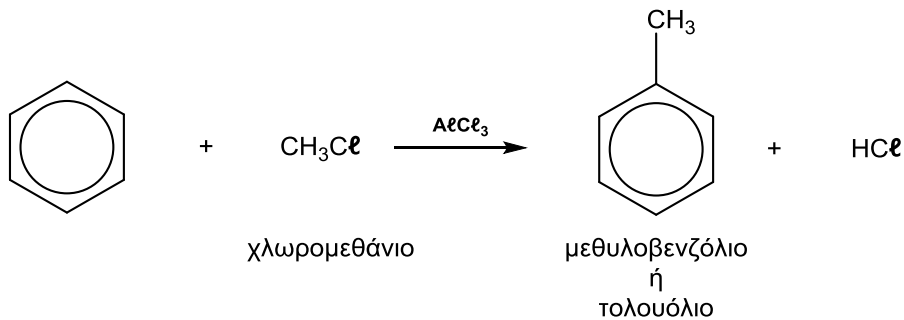
Το βενζόλιο αντιδρά με αλκυλαλογονίδια (μονοαλογονοαλκάνια),  $RX$ , στην παρουσία καταλύτη  $AlX_3 / FeX_3$  ( $X = Cl$  ή  $Br$ ).

Παράγονται ομόλογα του βενζολίου (αρωματικοί υδρογονάνθρακες με κορεσμένη πλευρική αλυσίδα).



*Σημείωση: Η αντίδραση δεν πραγματοποιείται με τα αρυλαλογονίδια (π.χ.  $C_6H_5Cl$ ) ή με τα βινυλαλογονίδια (π.χ.  $CH_2=CHCl$ ).*

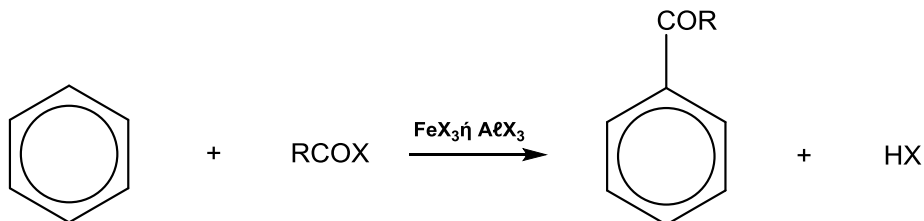
#### Παράδειγμα εμπέδωσης



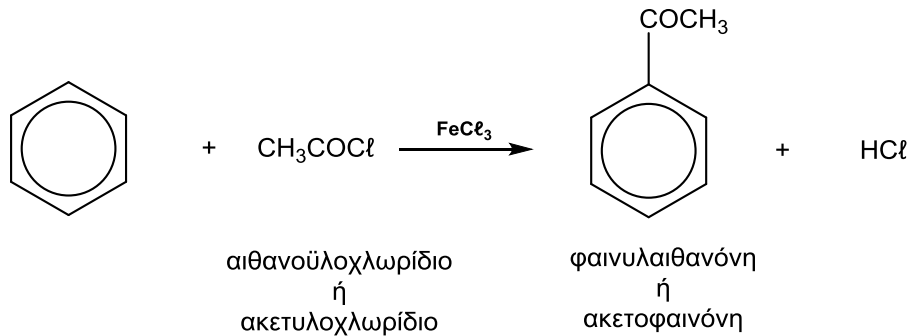
#### 4.5.2.3.2 Ακυλίωση

Το βενζόλιο αντιδρά με ακυλαλογονίδια,  $RCOX$ , στην παρουσία καταλύτη  $AlX_3 / FeX_3$  ( $X = Cl$  ή  $Br$ ). Τα ακυλαλογονίδια είναι παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων και σχηματίζονται με υποκατάσταση του υδροξυλίου του καρβοξυλίου από αλογόνο.

Παράγονται αρωματικές κετόνες, με το καρβονύλιο ενωμένο στον αρωματικό πυρήνα.



### Παράδειγμα εμπέδωσης



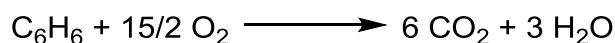
### Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε την αντίδραση του βενζολίου με καθένα τα πιο κάτω αντιδραστήρια, αναφέροντας και τις κατάλληλες συνθήκες:

- (α)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
- (β)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$
- (γ)  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$
- (δ)  $\text{Br}_2$

### 4.5.3 Καύση βενζολίου

Το βενζόλιο καίγεται στον αέρα με έντονα αιθαλίζουσα φλόγα, λόγω του μεγάλου ποσοστού άνθρακα που περιέχει σε σχέση με το υδρογόνο.



Η έντονα αιθαλίζουσα φλόγα είναι ενδεικτική της παρουσίας αρωματικού δακτυλίου.

### 4.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΑ

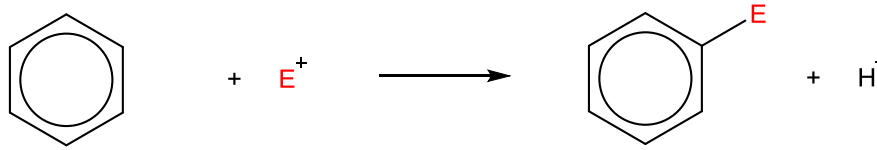
Η αντίδραση κατά την οποία ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο αντιδρά με τον αρωματικό δακτύλιο και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του, ονομάζεται ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση.

Το βενζόλιο, λόγω του μη εντοπισμένου συστήματος π- ηλεκτρονίων, το οποίο προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στο μόριο, δεν δίνει εύκολα αντιδράσεις προσθήκης, οξειδωσης και πολυμερισμού. Δίνει με σχετική ευκολία αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στον πυρήνα, λόγω της αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Τα μη εντοπισμένα π-ηλεκτρόνια του αρωματικού πυρήνα επιτρέπουν πρόσβαση στα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια, επειδή εκτείνονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης που θα μελετηθούν είναι: η *αλογόνωση*, η *νίτρωση*, η *αλκυλίωση* και η *ακυλίωση*. Όλες αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με παρόμοιο μηχανισμό. Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης είναι χαρακτηριστικές για όλους τους αρωματικούς δακτυλίους.

#### 4.6.1 Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του αρωματικού πυρήνα

Στην γενική αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης γίνεται υποκατάσταση του υδρογόνου του αρωματικού πυρήνα από το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.



(όπου  $E^+$  το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο)

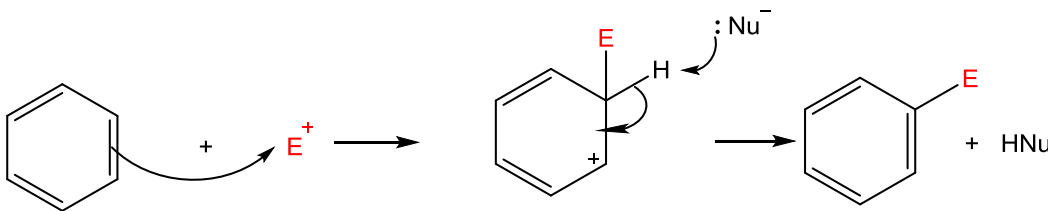
#### Στάδια μηχανισμού:

(i) Σχηματισμός ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου (παρουσία καταλύτη).

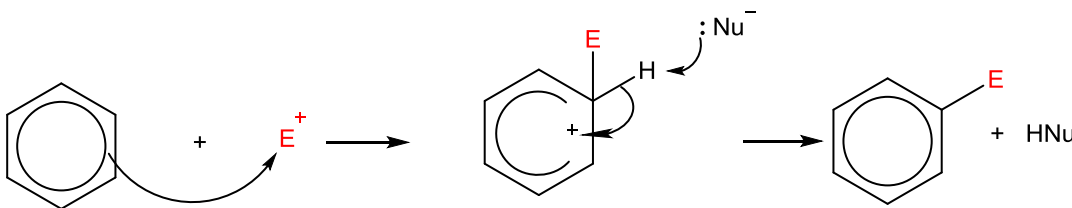
(ii) Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη (αργό στάδιο) – το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο,  $E^+$ , προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος του (πυρηνόφιλου) αρωματικού / βενζολικού πυρήνα και σχηματίζεται ένας ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του άνθρακα του βενζολικού πυρήνα και του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου. Αυτό 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 επανακάτται ο αρωματικός χαρακτήρας.

Ο συνολικός γενικός μηχανισμός, δίνεται στο πιο κάτω σχεδιάγραμμα, χρησιμοποιώντας τη δομή συντονισμού:



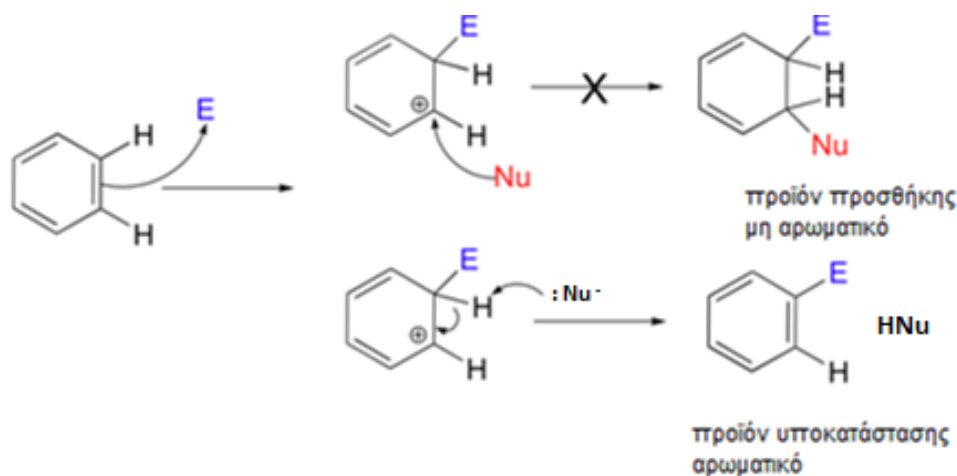
Ο ίδιος μηχανισμός, εναλλακτικά, μπορεί να αποδοθεί χρησιμοποιώντας τη δομή του υβριδίου συντονισμού:



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.



#### 4.6.1.1 Μηχανισμός αλογόνωσης του βενζολικού πυρήνα

Η αλογόνωση του βενζολικού πυρήνα με  $\text{Cl}_2$  ή  $\text{Br}_2$  πραγματοποιείται στην παρουσία καταλύτη ( $\text{AlCl}_3$  ή  $\text{AlBr}_3$  ή  $\text{FeCl}_3$  ή  $\text{FeBr}_3$  ή  $\text{Al}$  ή  $\text{Fe}$ ).

Στάδια μηχανισμού:

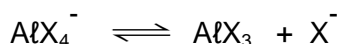
(i) Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση αρωματικής υποκατάστασης είναι απαραίτητη η παρουσία ισχυρού ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου. Έτσι η αλογόνωση του αρωματικού δακτυλίου γίνεται στην παρουσία κάποιου καταλύτη πχ  $\text{AlX}_3$ , ο οποίος καθιστά το μόριο του αλογόνου ηλεκτρονιόφιλο αφού σχηματίζει μαζί του το σύμπλοκο  $\text{AlX}_4^- \cdots \text{X}^+$ , το οποίο αντιδρά ως να ήταν  $\text{X}^+$ .

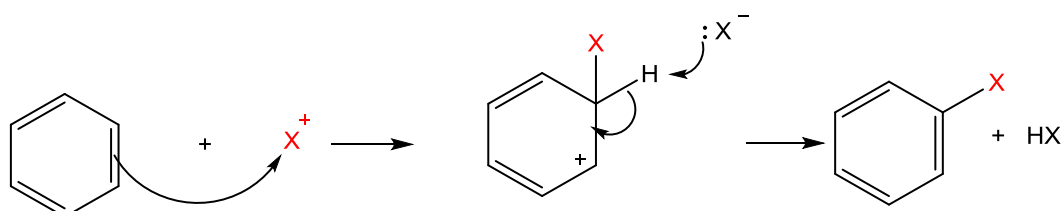


(ii) Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο,  $\text{X}^+$ , προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος του πυρηνόφιλου αρωματικού πυρήνα και σχηματίζει ένα μη αρωματικό ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

(iii) Το ανιόν  $[\text{AlX}_4]^-$  που υπάρχει στο διάλυμα δίσταται και το ανιόν  $\text{X}^-$  που προκύπτει, λειτουργεί ως βάση, αποσπώντας το κατιόν του υδρογόνου,  $\text{H}^+$  από τον άνθρακα που περιέχει το αλογόνο και έτσι προκύπτει το προϊόν υποκατάστασης.

Ο συνολικός μηχανισμός για τα στάδια (i) - (iii) δίνεται στο πιο κάτω σχεδιάγραμμα:





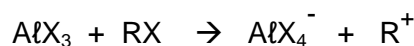
#### 4.6.1.2 Μηχανισμός αλκυλίωσης του βενζολικού πυρήνα

Το βενζόλιο αντιδρά με μονοαλογονοαλκάνια (αλκυλαλογονίδια) στην παρουσία καταλύτη ( $AlX_3$  ή  $FeX_3$ , όπου X: Cl ή Br) σύμφωνα με την αντίδραση:

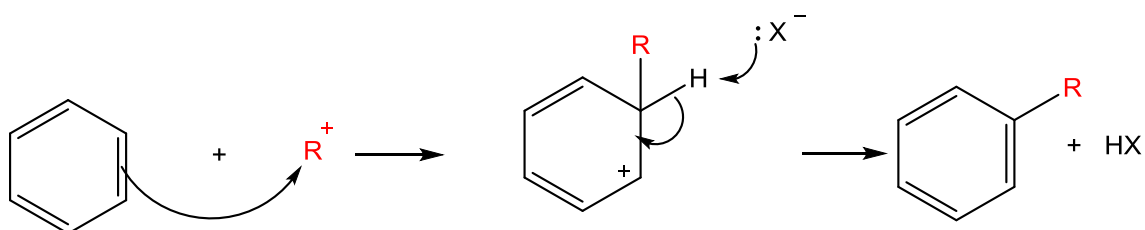
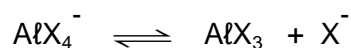


##### Στάδια μηχανισμού:

(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.



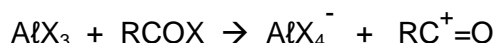
#### 4.6.1.3 Μηχανισμός ακυλίωσης του βενζολικού πυρήνα

Το βενζόλιο, αντιδρά με ακυλαλογονίδια ( $RCOX$ ) στην παρουσία καταλύτη ( $AlX_3$  ή  $FeX_3$ , όπου X: Cl ή Br) σύμφωνα με την αντίδραση:

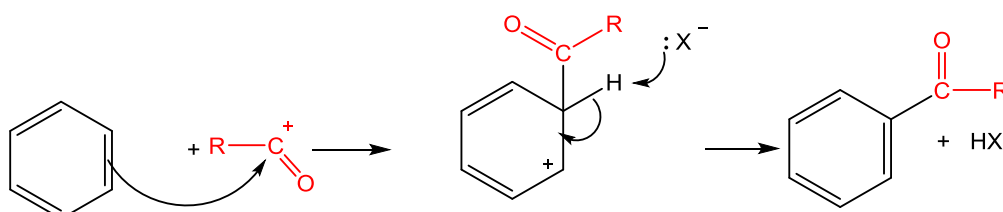
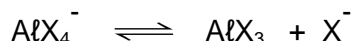


### Στάδια μηχανισμού:

(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.

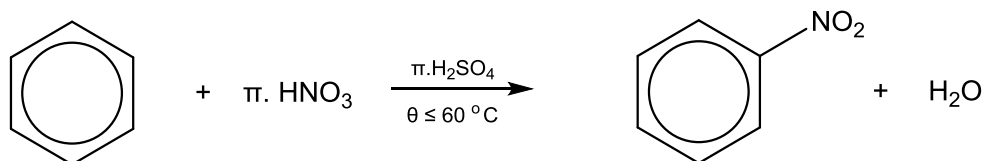


*Σημείωση: Στην περίπτωση που το αλογόνο χρησιμοποιείται με τα μέταλλα Al ή Fe, προηγείται η αντίδραση μεταξύ τους προς σχηματισμό του καταλύτη  $\text{AlX}_3$  και  $\text{FeX}_3$  αντίστοιχα.*

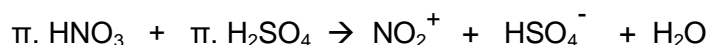
#### 4.6.1.4 Μηχανισμός νίτρωσης του βενζολικού πυρήνα

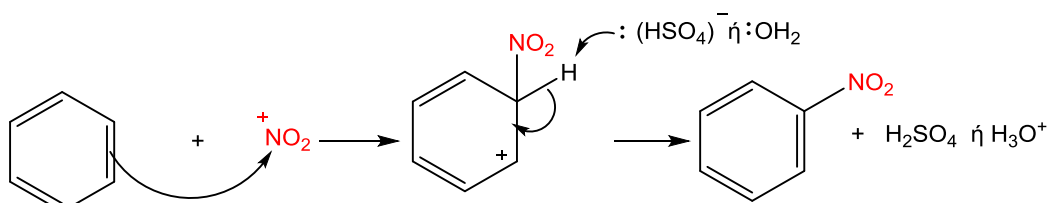
Η νίτρωση του πυρήνα επιτυγχάνεται με οξύ νίτρωσης, το οποίο είναι μίγμα π. νιτρικού οξέος με π. θειικό οξύ στην κατάλληλη θερμοκρασία. Για την μονονίτρωση του πυρήνα, η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 60 °C, ειδάλως η αντίδραση προχωρά προς σχηματισμό δι- και τρινιτροπαραγώγου.

Χημική αντίδραση:



Ο μηχανισμός αρχίζει με την αντίδραση μεταξύ του π.  $\text{HNO}_3$  και π.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , η οποία είναι αντίδραση οξέος – βάσης κατά Brønsted- Lowry, προς σχηματισμό του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου ( $\text{NO}_2^+$ ).





*Σημείωση: Στο τελευταίο στάδιο, φαίνεται και ο επανασχηματισμός του  $H_2SO_4$ , το οποίο λειτουργεί καταλυτικά.*

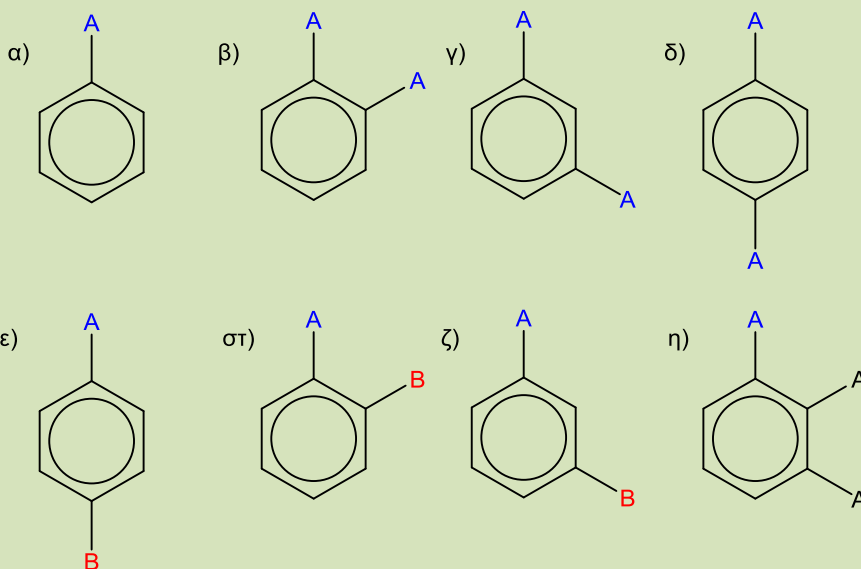
#### 4.6.2 Κανόνες ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης δεύτερου υποκαταστάτη

Όταν πραγματοποιηθεί ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση στο βενζόλιο, μόνο ένα προϊόν μπορεί να σχηματιστεί.

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.

#### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε πόσα πιθανά μονοχλωροπαράγωγα στον πυρήνα έχουν οι παρακάτω 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.

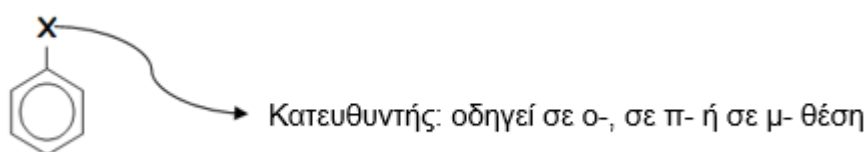
(β)  $C_6H_3Br_3$ , που δίνει τρία διαφορετικά μονονιτροπαράγωγα στον πυρήνα.

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.

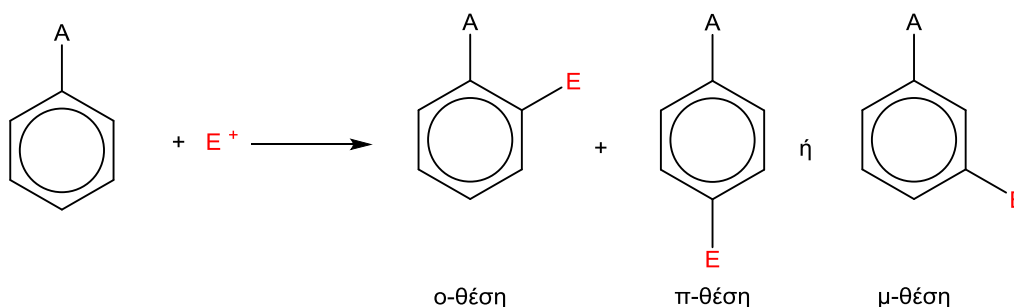
(β) Επηρεάζουν την **κατεύθυνση**, δηλ. καθορίζει τη θέση του δεύτερου υποκαταστάτη. Τα τρία πιθανά δι-υποκατεστημένα προϊόντα (ορθο, μετα, παρα) δεν σχηματίζονται σε ίσες ποσότητες.

Ο πρώτος υποκαταστάτης λειτουργεί ως κατευθυντής.



Όταν προσθέσουμε ένα δεύτερο υποκαταστάτη στον αρωματικό πυρήνα, τόσο η ταχύτητα όσο και η θέση στην οποία θα πάει 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).



#### 4.6.2.1 Όρθο και πάρα κατευθυντές (Δότες ηλεκτρονίων)

Οι δότες ηλεκτρονίων είναι ομάδες, οι οποίες αυξάνουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους του πυρήνα (δίνουν δηλαδή ηλεκτρόνια στον 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 αλκύλιο (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)**

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε την πιο κάτω δήλωση:

Η ταχύτητα νίτρωσης του τολουολίου είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα νίτρωσης του βενζολίου.

### Απάντηση:

Η ταχύτητα ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στο τολουόλιο είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το βενζόλιο επειδή ο υποκαταστάτης  $-CH_3$  είναι δότης ηλεκτρονίων στον πυρήνα και τον ενεργοποιεί αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή του πυκνότητα και έτσι διευκολύνεται η προσβολή των ηλεκτρονιόφιλων αντιδραστηρίων από τον βενζολικό πυρήνα, συγκριτικά με το βενζόλιο. Ως αποτέλεσμα, η ταχύτητα υποκατάστασης του τολουολίου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με 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».

### **4.6.2.2 Μέτα κατευθυντές (Δέκτες ηλεκτρονίων)**

Οι δέκτες ηλεκτρονίων μειώνουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους του πυρήνα, με αποτέλεσμα να τον απενεργοποιούν (αδρανοποιούν). Ως εκ τούτου δυσχεραίνεται η προσβολή του 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 είναι δέκτης ηλεκτρονίων, μειώνει την ηλεκτρονιακή του πυκνότητα και απενεργοποιεί τον πυρήνα. Ως αποτέλεσμα 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  $10^4$  φορές μικρότερη από την ταχύτητα νίτρωσης του βενζολίου».

## **4.7 ΜΕΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟ (ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ)**

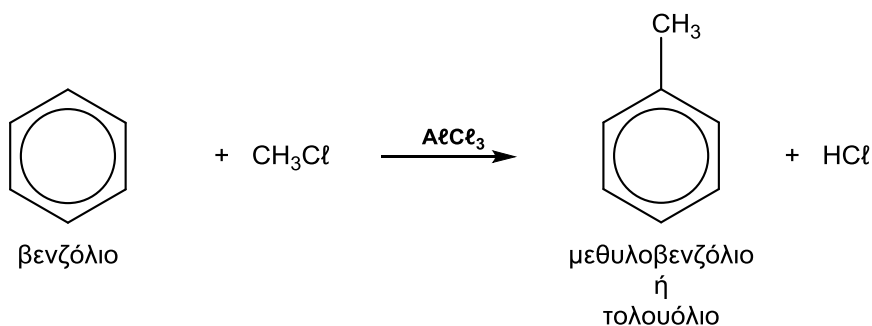
### **4.7.1 Φυσικές ιδιότητες**

Το τολουόλιο είναι άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική οσμή, όμοια με αυτή του βενζολίου. Έχει σημείο ζέσεως  $111\text{ }^\circ\text{C}$  και σημείο τήξεως  $-95\text{ }^\circ\text{C}$ . Η πυκνότητά του είναι μικρότερη από του νερού.

Είναι δυσδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες. Είναι καλός διαλύτης για απολικές ουσίες και αντικαθιστά το βενζόλιο σε πολλές περιπτώσεις, επειδή είναι λιγότερο τοξικό.

### **4.7.2 Εργαστηριακή μέθοδος παρασκευής**

Στο εργαστήριο το τολουόλιο παρασκευάζεται με αλκυλίωση του βενζολίου (Friedel-Crafts) παρουσία καταλύτη:  $\text{AlX}_3 / \text{FeX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ή  $\text{Br}$  ή  $\text{I}$ ).



### **4.7.3 Χημικές ιδιότητες**

Το τολουόλιο παρουσιάζει ιδιότητες που οφείλονται στην παρουσία της πλευρικής αλυσίδας,  $-\text{CH}_3$ , 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

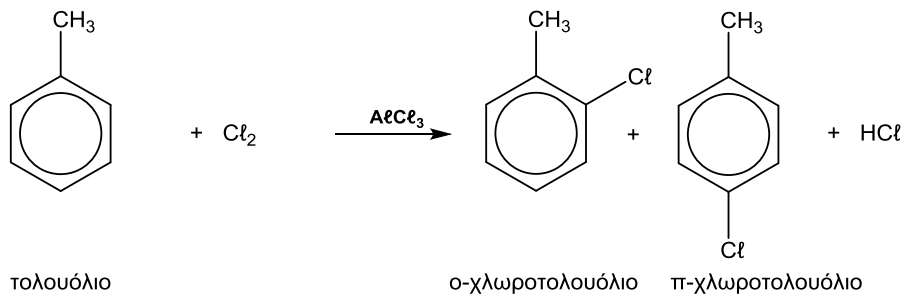
### 4.7.3.1 Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του τολουολίου περιλαμβάνουν την αλογόνωση, τη νίτρωση καθώς και τις αντιδράσεις Friedel-Crafts

#### 4.7.3.1.1 Αλογόνωση (χλωρίωση ή βρωμίωση)

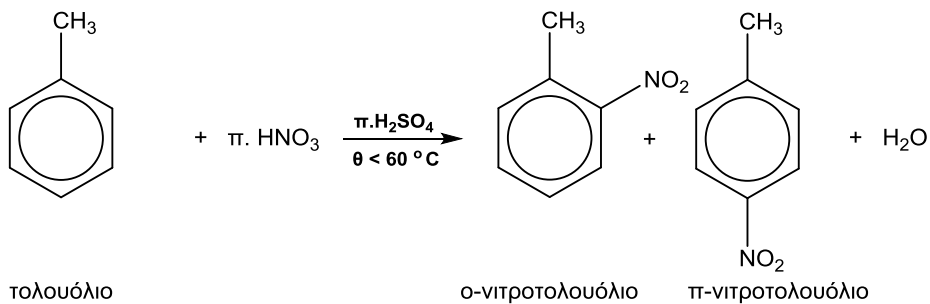
Κατά την υποκατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου λαμβάνεται μίγμα ορθο (ο-) και πάρα (π-) αλογονοτολουολίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται στην παρουσία καταλύτη  $AlX_3$  ή  $FeX_3$ , όπου  $X = Cl$  ή  $Br$ , ή σκόνης  $Al$  ή σκόνης  $Fe$ .

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

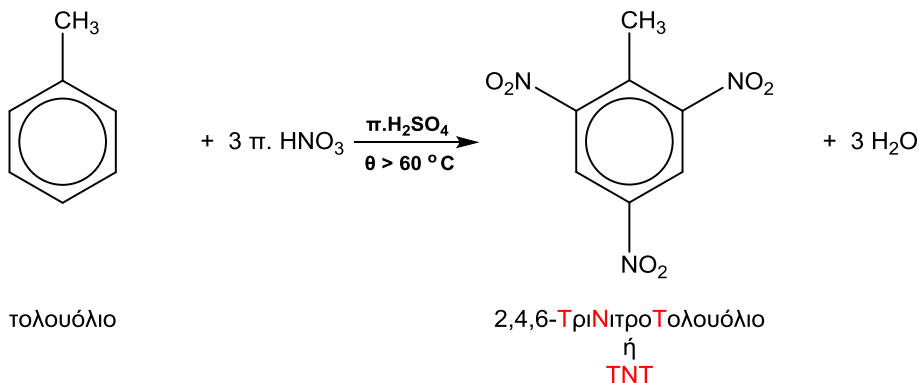


#### 4.7.3.1.2 Νίτρωση

Για να επιτευχθεί η παρασκευή του μονονιτροπαραγώγου, η θερμοκρασία πρέπει να διατηρείται κάτω από τους  $60^\circ C$ .



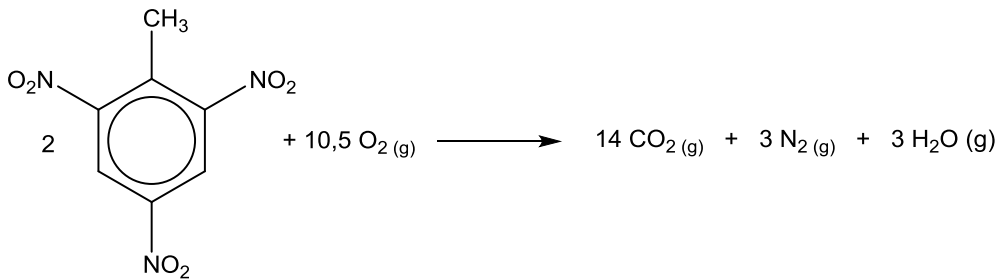
Αν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των  $60^\circ C$ , πραγματοποιείται υποκατάσταση τριών ατόμων υδρογόνου και λαμβάνεται η γνωστή εκρηκτική ύλη τρινιτροτολουόλιο (TNT) ή τροτύλη.





Το TNT είναι στερεό με σημείο τήξεως 81 °C. Η εκρηκτική ικανότητα του TNT φαίνεται από την αντίδραση καύσης του.

Σύμφωνα με τη χημική εξίσωση καύσης από 2 mol στερεού TNT ελευθερώνονται συνολικά 22 mol αερίων.



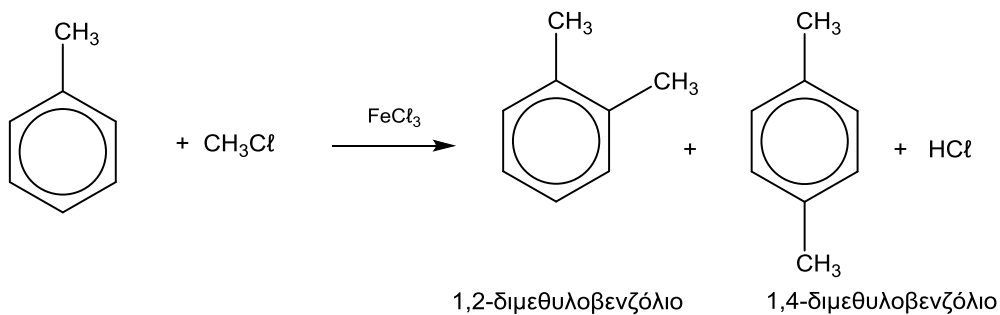
Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη, κυρίως λόγω του σχηματισμού μοριακού αζώτου, N<sub>2</sub> (η ενέργεια δεσμού N≡N είναι 945 KJ/mol). Ο απότομος σχηματισμός μεγάλου όγκου αερίων σε υψηλή θερμοκρασία, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία τρομακτικής πίεσης η οποία προκαλεί τα γνωστά καταστροφικά αποτελέσματα.

#### 4.7.3.1.3 Αντιδράσεις Friedel – Crafts

Η αλκυλίωση και η ακυλίωση Friedel – Crafts πραγματοποιούνται παρουσία καταλύτη AlX<sub>3</sub> ή FeX<sub>3</sub>, όπου X: Cl ή Br.

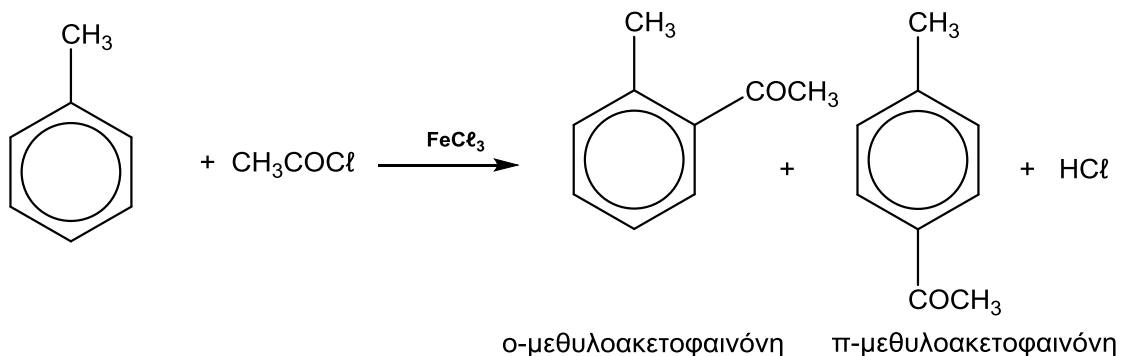
(I) Αλκυλίωση

##### Παράδειγμα εμπέδωσης



(II) Ακυλίωση

##### Παράδειγμα εμπέδωσης



*Σημείωση: Η αλκυλίωση και η ακυλίωση Friedel – Crafts δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν, εάν στον πυρήνα υπάρχει ισχυρός μέτα-κατευθυντής, όπως η –NO<sub>2</sub> και το –COOH.*

### 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

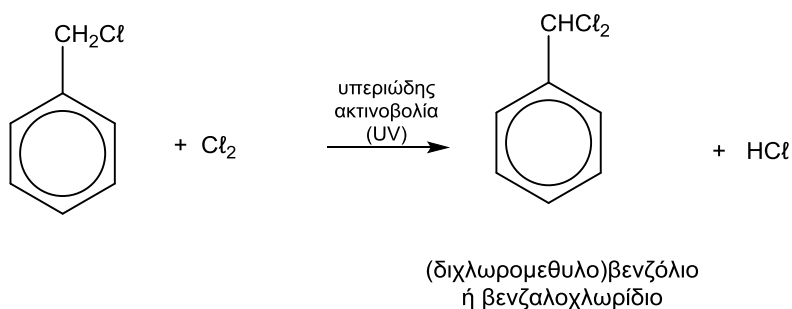
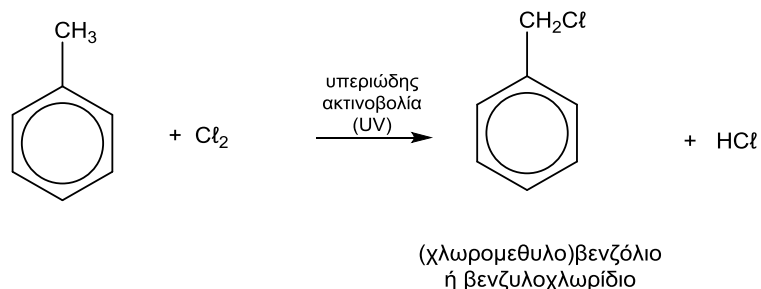
Η πλευρική αλυσίδα του τολουολίου μπορεί να δώσει αντιδράσεις

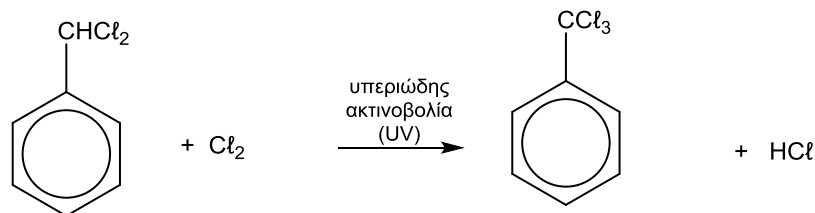
- (α) υποκατάστασης
- (β) οξείδωσης

##### 4.7.3.2.1 Αντιδράσεις υποκατάστασης πλευρικής αλυσίδας

Το τολουόλιο αντιδρά με χλώριο ή βρώμιο με επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), ακολουθώντας τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Πραγματοποιείται αντίδραση υποκατάστασης ατόμων υδρογόνου της πλευρικής αλυσίδας.

Ανάλογα με την ποσότητα του αλογόνου μπορούν υποκατασταθούν ένα, δύο ή και τα τρία άτομα υδρογόνου του μεθυλίου.



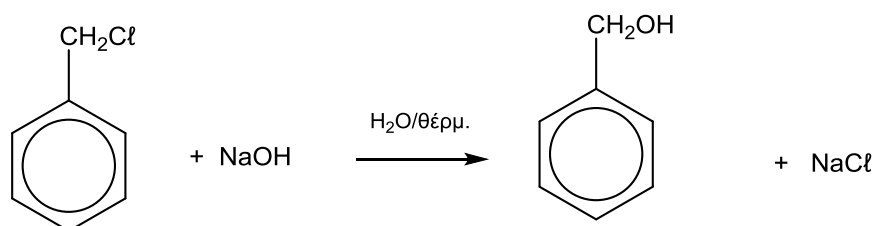


(τριχλωρομεθυλο)βενζόλιο  
ή βενζοτριχλωρίδιο

Ο αποχρωματισμός του πορτοκαλί διαλύματος του  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ , με επίδραση UV, είναι ένδειξη ύπαρξης πλευρικής αλυσίδας σε αρωματικό δακτύλιο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το βενζόλιο στις ίδιες περίπου συνθήκες αποχρωματίζει επίσης το βρώμιο, πραγματοποιώντας αντίδραση προσθήκης.

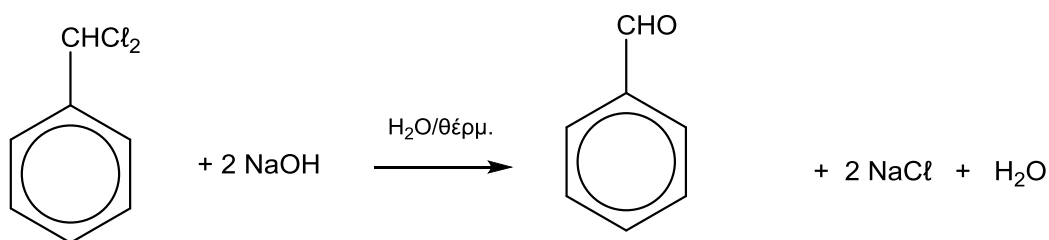
Τα πιο πάνω προϊόντα υδρολύονται εύκολα όταν θερμανθούν με υδατικό διάλυμα αλκαλίου,  $\text{NaOH}$  ή  $\text{KOH}$ .

Το βενζυλοχλωρίδιο υδρολύεται όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$  ή  $\text{KOH}$  προς βενζυλική αλκοόλη.



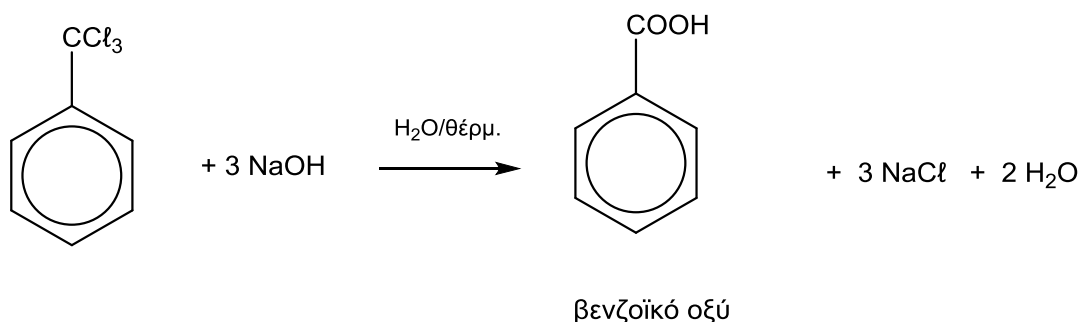
βενζυλική αλκοόλη

Το διχλωροβενζόλιο υδρολύεται όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$  ή  $\text{KOH}$  προς βενζαλδεΰδη.



βενζαλδεΰδη

Το τριχλωροβενζόλιο υδρολύεται όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα NaOH ή KOH προς βενζοϊκό οξύ.



### 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 (υδροξυμεθυλο)βενζόλιο.

#### 4.7.3.2.2 Αντιδράσεις οξειδωσης

Ο αρωματικός πυρήνας είναι γενικά ανθεκτικός στην οξείδωση. Έτσι ενώ το βενζόλιο είναι ανθεκτικό στην οξείδωση με τα συνήθη οξειδωτικά μέσα, οι υπόλοιπες αρωματικές ενώσεις, οι οποίες έχουν πλευρική αλυσίδα, κατά κανόνα εμφανίζουν αναγωγικές ιδιότητες, με κάποιες εξαιρέσεις.

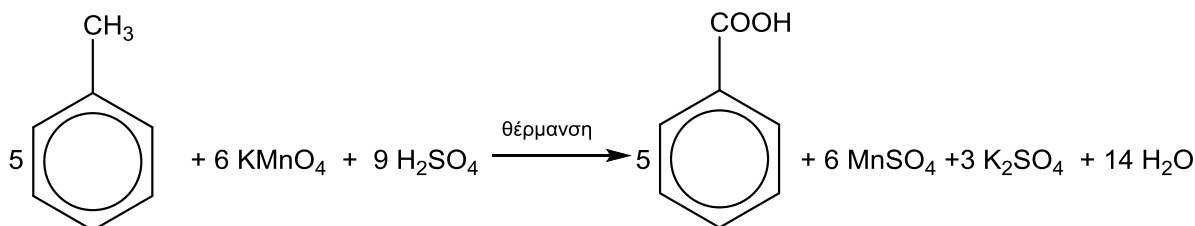
(α) Οξείδωση τολουολίου και ομολόγων του βενζολίου

Το τολουόλιο, όπως και τα άλλα ομόλογα του βενζολίου με μία πλευρική αλυσίδα, οξειδώνονται στην πλευρική αλυσίδα, όταν θερμανθούν με κατάλληλα οξειδωτικά μέσα και μετατρέπονται σε βενζοϊκό οξύ. Τα υπόλοιπα ανθρακόατομα οξειδώνονται προς διοξείδιο του άνθρακα.

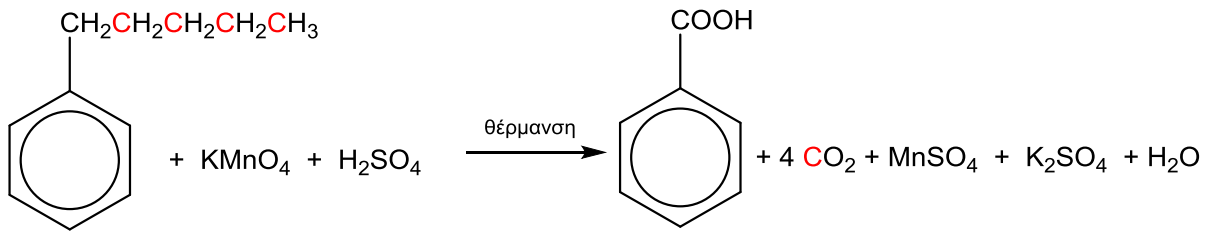
Ως οξειδωτικά μέσα χρησιμοποιούνται:

- θερμό και όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου,  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\theta$
- θερμό και όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4/\theta$

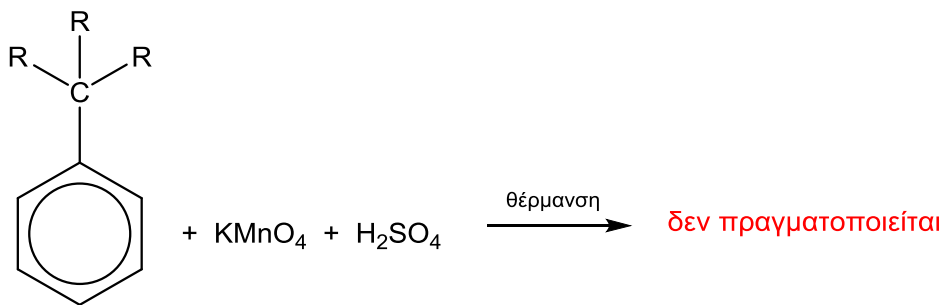
#### Παράδειγμα εμπέδωσης



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 CO<sub>2</sub>.

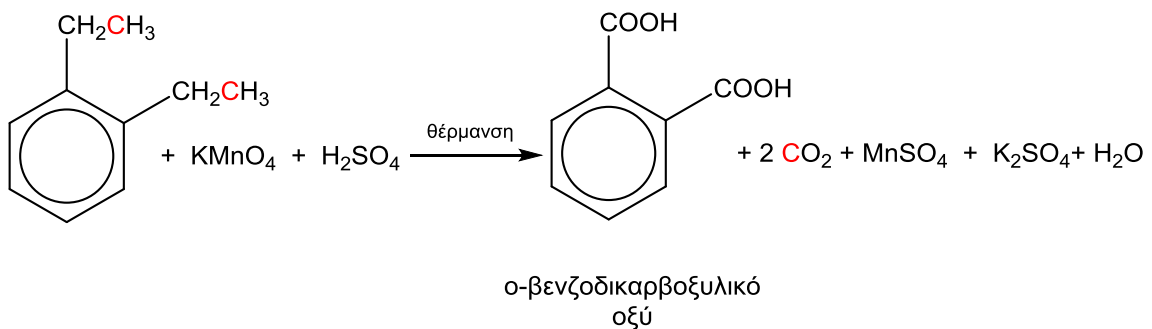


Στην περίπτωση που ο υποκαταστάτης συνδέεται στον αρωματικό πυρήνα με τριτοταγές αλκύλιο (ή τεταρτοταγές άτομο άνθρακα) τότε δεν πραγματοποιείται οξείδωση.



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.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης



Τα αρένια της ομόλογης σειράς του βενζολίου δεν αποχρωματίζουν το βρωμιούχο νερό ή το ψυχρό διάλυμα του όξινου υπερμαγγανικού καλίου.

#### **Άσκηση εμπέδωσης**

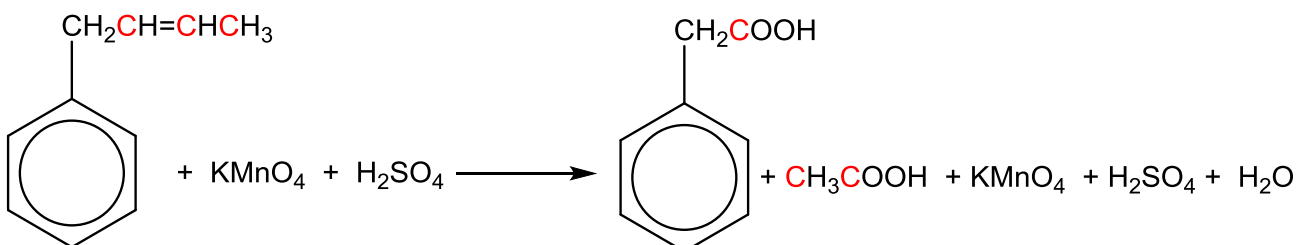
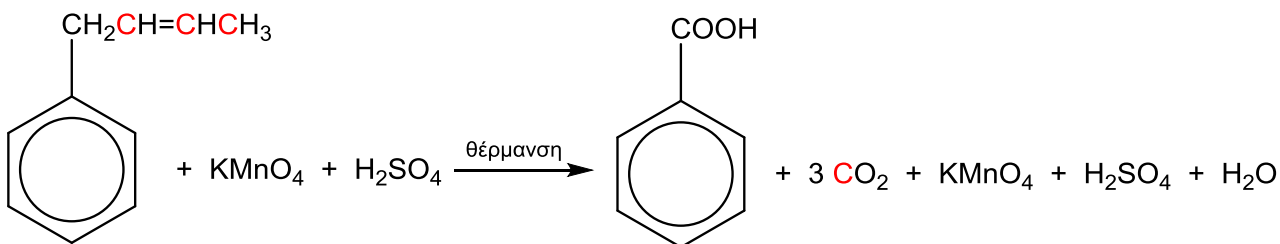
Να γράψετε τη χημική αντίδραση οξείδωσης του τολουολίου με θερμό και όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/θ.

(β) Οξειδωση 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 οξειδωση ακολουθεί τους κανόνες οξειδωσης των αλκενίων και αλκινίων.

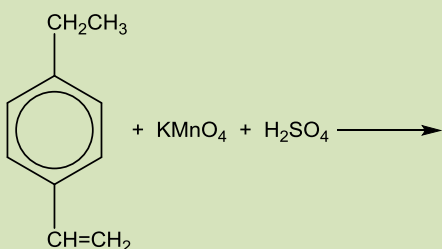
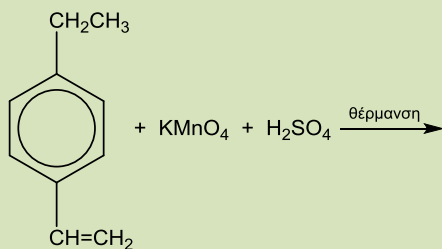
Ο αποχρωματισμός του ιώδους διαλύματος  $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$  ή  $\text{NaMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$  ή η μεταβολή του χρώματος του διαλύματος  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$  ή  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$  από πορτοκαλί διάλυμα 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.

### Παράδειγμα εμπέδωσης



### Ασκήσεις εμπέδωσης

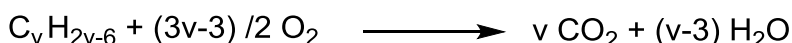
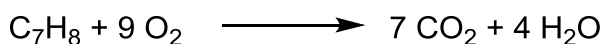
1. Να συμπληρώσετε τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις.



2. Να γράψετε τους συμπυκνμένους 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, οξεισιμένου 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, οξεισιμένου 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, οξεισιμένου με θειικό οξύ.
3. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο κορεσμένου αρωματικού υδρογονάνθρακα, ο οποίος με θερμό διάλυμα του διχρωμικού νατρίου, οξεισιμένου με θειικό οξύ, δίνει μεταξύ άλλων και  $1 \text{ mol CO}_2$ . Στην απάντησή σας να γράψετε τη σχετική χημική αντίδραση.

#### 4.7.3.2.3 Αντιδράσεις καύσης

Το τολουόλιο και τα αρένια της σειράς του βενζολίου καίγονται με έντονα αιθαλίζουσα φλόγα.

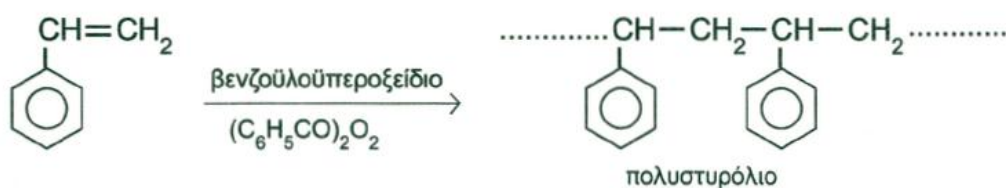


Σχήμα 4.6 Καύση τολουολίου

## 4.8 ΜΕΡΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

### 4.8.1 Στυρόλιο ή βινυλοβενζόλιο (φαινυλαιθένιο), $C_6H_5CH=CH_2$

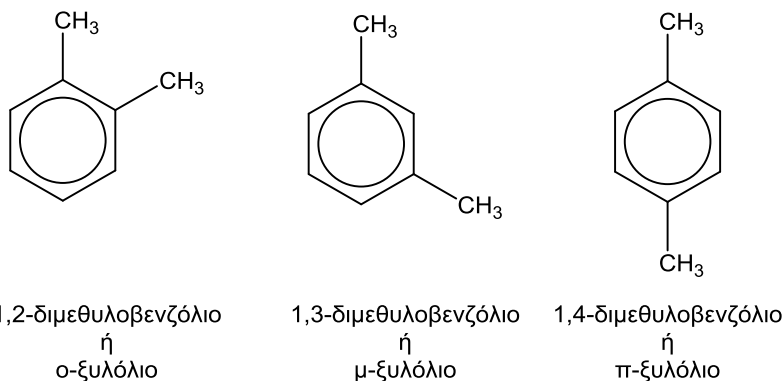
Είναι ο σημαντικότερος αρωματικός υδρογονάνθρακας με ακόρεστη πλευρική αλυσίδα. Η κύρια χρήση του στυρολίου είναι στην παραγωγή του πολυμερούς πολυστυρολίου (κοινώς πολυστερίνη) και συνθετικού καουτσούκ.



#### **4.8.2 Ξυλόλια (διμεθυλοβενζόλια), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

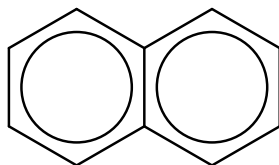
Τα ξυλόλια περιέχονται στη λιθανθρακόπισσα και χρησιμοποιούνται κυρίως στην παραγωγή των φθαλικών οξέων.

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<sub>10</sub>H<sub>8</sub>**

Το ναφθαλίνιο είναι άσπρο στερεό με σ.τ. 80 °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, γι'αυτό πολλοί παραγωγοί τούς έχουν αντικαταστήσει.

## 4.9 Φασματοσκοπία IR και $^1\text{H-NMR}$ στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες

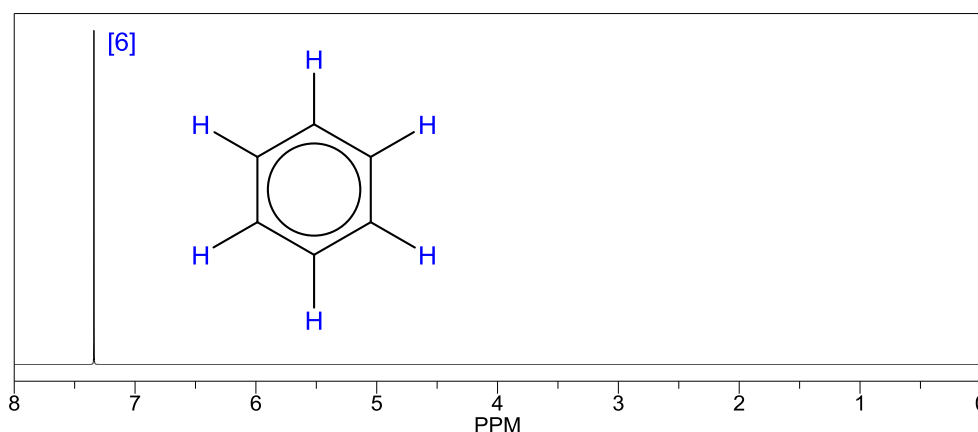
### 4.9.1 Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα υπερώθρου 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).

Συγκριτικά τα αντίστοιχα πρωτόνια στα αλκένια, εμφανίζουν κορυφή σε 4,6 – 5,9 ppm, ενώ το αρωματικό μεθύλιο (π.χ. στο τολουόλιο) εμφανίζει κορυφή στα 2,5 - 2,7 ppm.



Σχήμα 4.7 Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του βενζολίου

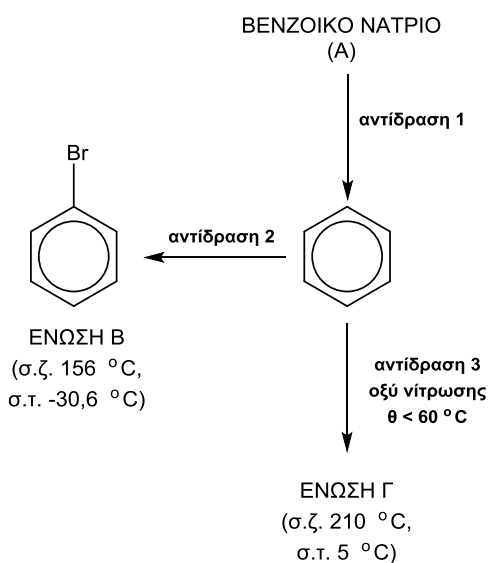
Οι απορροφήσεις των πρωτονίων του αρωματικού πυρήνα, όταν στον αρωματικό πυρήνα υπάρχει ένας ή περισσότεροι υποκαταστάτες (υποκατεστημένος αρωματικός πυρήνας), εμφανίζουν διαφοροποίηση από αυτήν του βενζολίου.

Οι διαφοροποιήσεις που εμφανίζουν εξαρτώνται από:

- τη φύση του υποκαταστάτη,
- τον αριθμό των υποκαταστατών και
- τη θέση των υποκαταστατών.

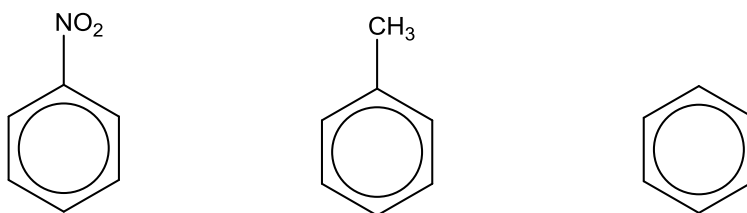
## ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

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 σχετική χημική εξίσωση.
- (β) Να αναφέρετε μια άλλη μέθοδο εργαστηριακής παρασκευής του βενζολίου.
- (γ) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων 2 και 3.
- (δ) i. Να γράψετε ποιο είναι το «οξύ νίτρωσης».  
ii. Να εξηγήσετε με ποιο τρόπο επιδρά στο βενζόλιο.
- (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) Ποιο αναμένετε να είναι το προϊόν αυτό;
- (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 μυρωδιά βενζίνης.

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.

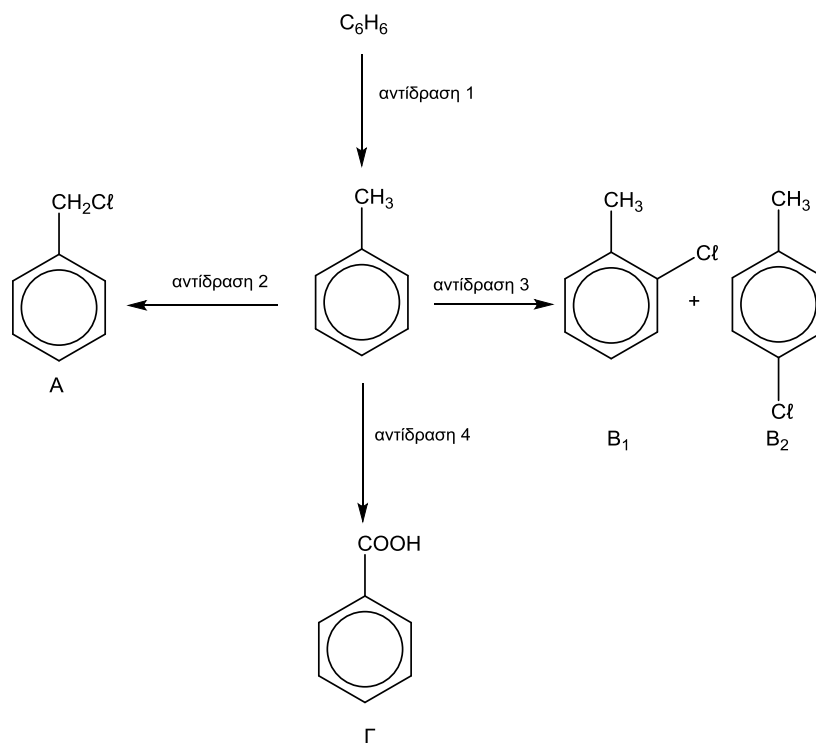
8. Να δείξετε πώς μπορεί το βενζόλιο να μετατραπεί διαγραμματικά, καθορίζοντας και τις κατάλληλες συνθήκες σε:

(α) 2-νιτροτολουόλιο

(β) 4-χλωροβενζοϊκό οξύ

(γ) βενζο-1,2-δικαρβοξυλικό οξύ

9. Στο ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών δίνεται μια 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 και 4.

(β) Να γράψετε:

- i. τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων 1, 2 και 4.
- ii. τη χημική αντίδραση 3.

(γ) Να ονομάσετε τις ενώσεις A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> και Γ

(δ) Να δείξετε διαγραμματικά τη μετατροπή του τολουολίου σε ακετοφαινόνη (4 στάδια).

(ε) Να γράψετε τη χημική αντίδραση της ένωσης A με θερμό υδατικό διάλυμα NaOH.

10. Όταν το 2-χλωροπροπάνιο αναμιχθεί με βενζόλιο, στην παρουσία καταλύτη  $FeCl_3$ , 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. Τι θα παρατηρήσετε κατά την καύση της A σε ύαλο ωρολογίου;  
 ii. Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

11. Δίνεται ότι η αρωματική οργανική ένωση Ψ έχει Μ.Τ. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>.

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των δύο ισομερών της ένωσης Ψ, τα ισομερή Α και Β, που παρουσιάζουν τα ακόλουθα δεδομένα στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR υψηλής ανάλυσης.

(α) Ισομερές Α

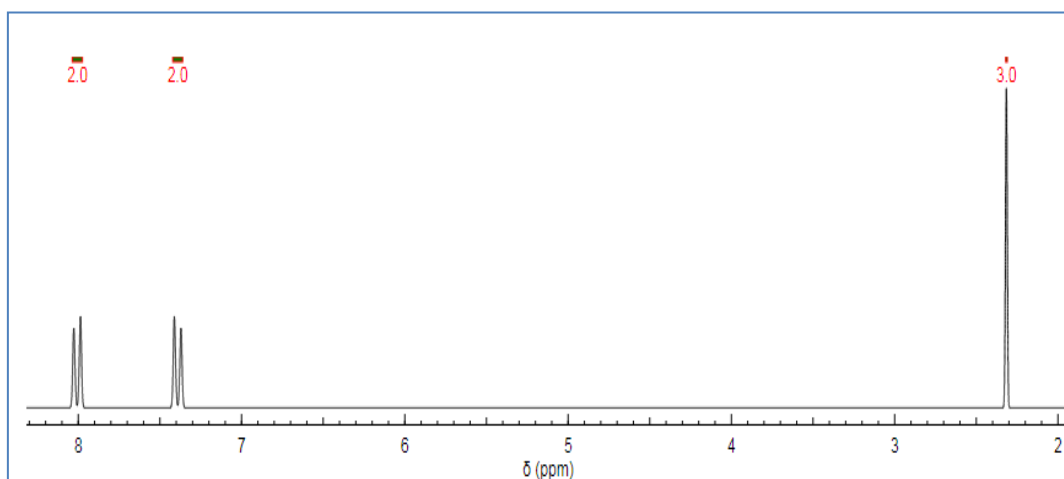
χημική μετατόπιση (ppm)	7,18	2,70	1,20
παράγοντας ολοκλήρωσης	4	4	6
Πολλαπλότητα	απλή	τετραπλή	τριπλή

(β) Ισομερές Β

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 Χ και Ψ. Μετά από τον διαχωρισμό και καθαρισμό του προϊόντος Χ, αυτό υποβλήθηκε σε φασματοσκοπική ανάλυση <sup>1</sup>H-NMR. Το φάσμα υψηλής ανάλυσης του προϊόντος Χ δίνεται πιο κάτω.

Φάσμα υψηλής ανάλυσης <sup>1</sup>H-NMR της ένωσης Χ



(α) Να γράψετε τους Σ.Τ. και το όνομα των ενώσεων Χ και Ψ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας

(β) Να γράψετε τον Σ.Τ. και το όνομα της ένωσης Ζ, προϊόντος οξειδωσης της ένωσης Χ.

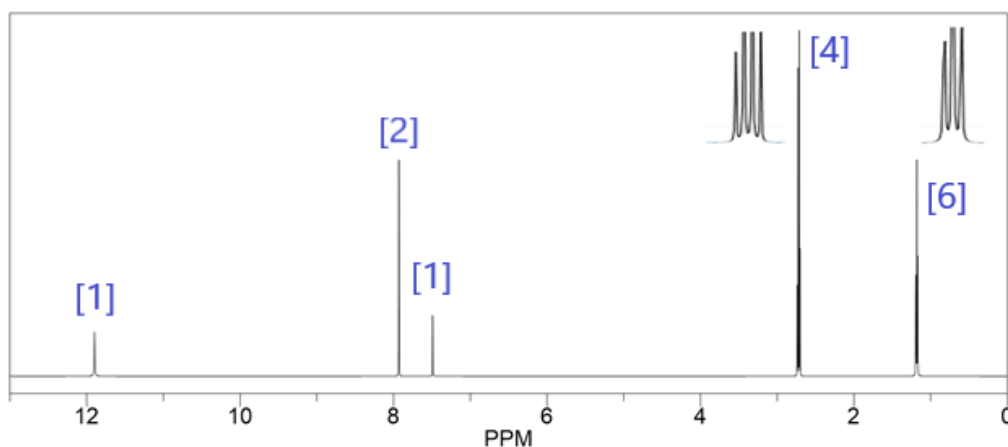
13. Για την οργανική ένωση X, δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

- 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 ακολούθως θερμαίνεται ισχυρά με στερεό μίγμα νατράσβεστου, σχηματίζοντας την ένωση Ω.
- II. Υποβάλλεται σε φασματοσκοπική ανάλυση  $^1H$ -NMR και δίνει το πιο κάτω φάσμα.

### Φάσμα $^1H$ -NMR της ένωσης Ψ



Αξιοποιώντας όλες τις πληροφορίες και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας:

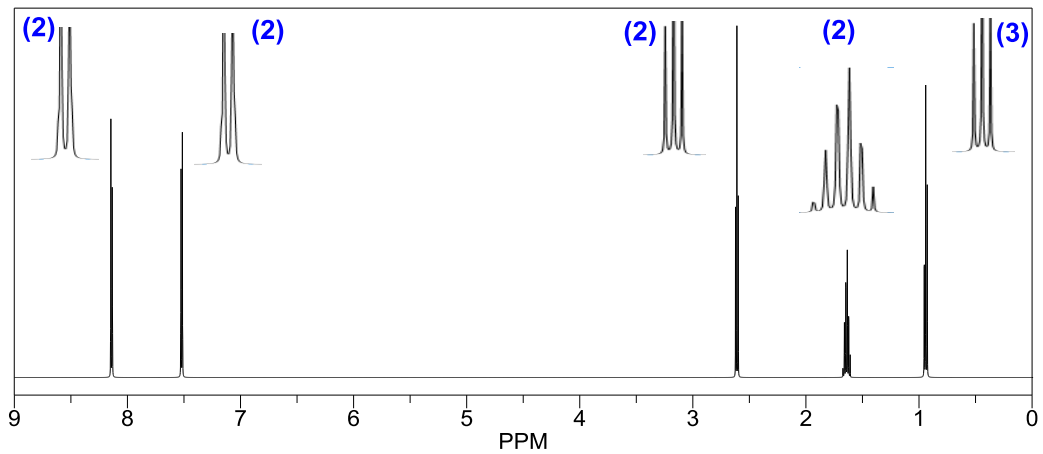
- (α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο της οργανικής ένωσης X.
- (β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο των οργανικών ενώσεων X, Ψ και Ω.

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:

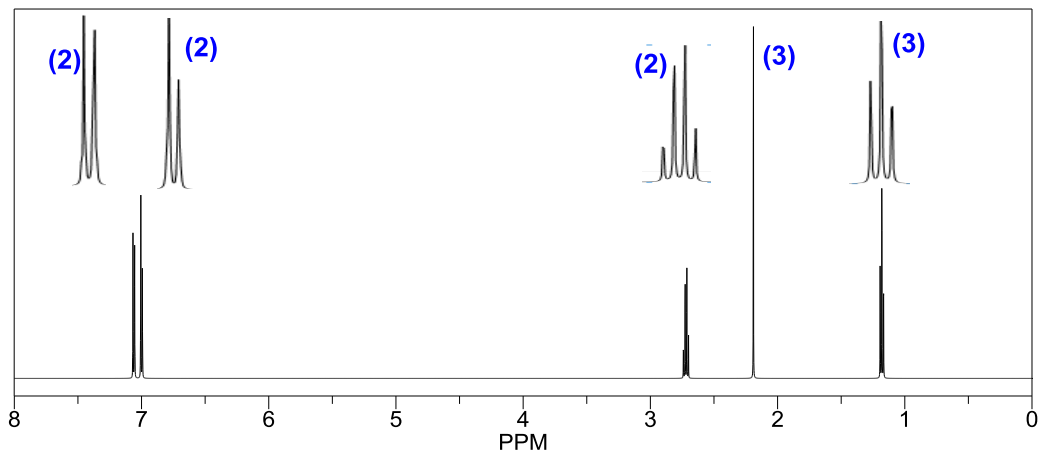
- Μεταφορά 2 mL τολουολίου και 3 mL βρωμοαιθανίου σε στεγνή σφαιρική φιάλη και ψύξη του μίγματος σε παγόλουτρο.
- Προσεκτική προσθήκη 70 mg άνυδρου βρωμιούχου σιδήρου (III) και ήπια ανάδευση μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης.
- Απομάκρυνση της σφαιρικής φιάλης από το παγόλουτρο για να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου.
- Προσθήκη 10-15 mL αποσταγμένου νερού για τερματισμό της αντίδρασης.

- (α) Να δηλώσετε ποιο από τα φάσματα  $^1H$ -NMR, (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.

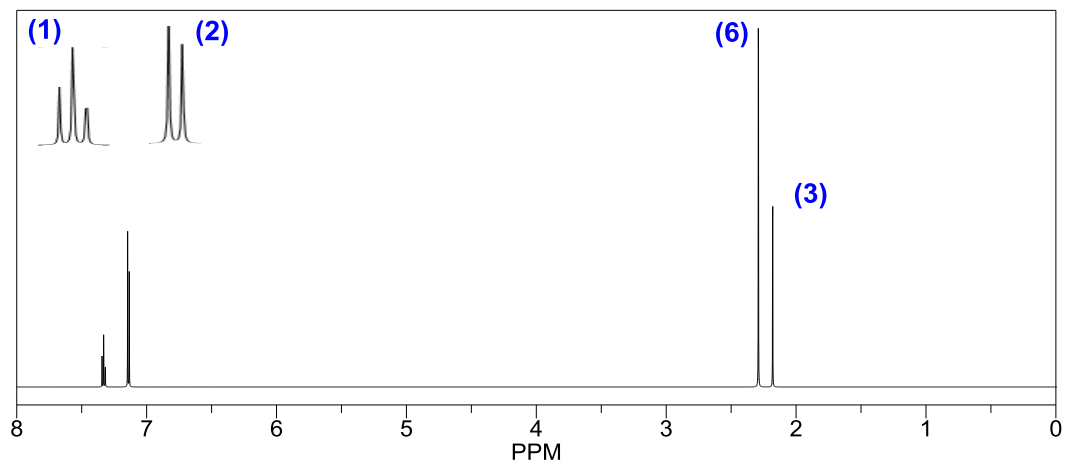
**Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (I)**



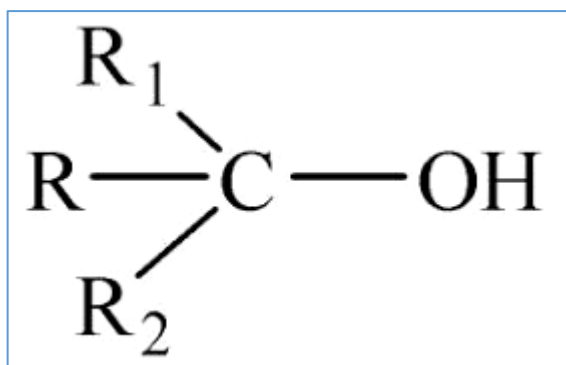
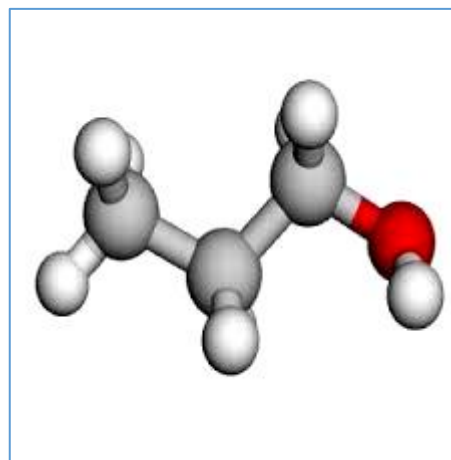
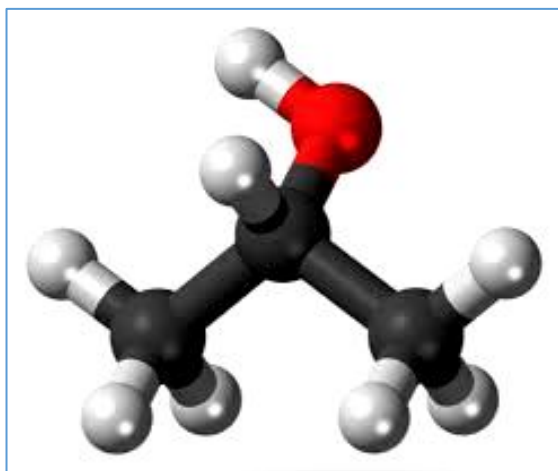
**Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (II)**



**Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (III)**



- 5.1 Υδροξυενώσεις
  - 5.2 Ταξινόμηση των υδροξυενώσεων
  - 5.3 Ονοματολογία
  - 5.4 Ισομέρεια
  - 5.5 Φυσικές ιδιότητες
  - 5.6 Μέθοδοι παρασκευής
  - 5.7 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων  $S_N1$  και  $S_N2$
  - 5.8 Χημικές ιδιότητες
  - 5.9 Μονογραφία της αιθανόλης
  - 5.10 Αλκοολικοί βαθμοί
  - 5.11 Φασματοσκοπία IR και  $^1\text{H-NMR}$
  - 5.12 Χρήσεις των αλκοολών
  - 5.13 Πολυσθενείς αλκοόλες
- Γενικές Ασκήσεις





## 5.1 ΥΔΡΟΞΥΕΝΩΣΕΙΣ

Υδροξυενώσεις ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, αλειφατικές ή αρωματικές, που έχουν στο μόριό τους μια ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου (-OH).

Άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που έχουν ένα υδροξύλιο, -OH, σε αλειφατικό άτομο άνθρακα.

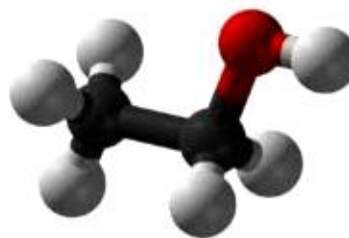
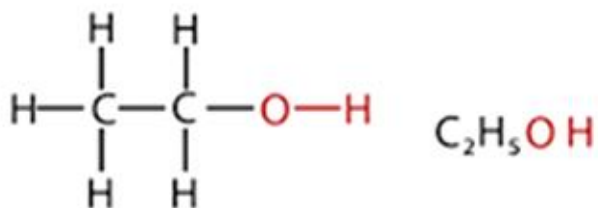
Ο Γενικός Μοριακός Τύπος των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι  $C_nH_{2n+1}OH$  ή  $C_nH_{2n+2}O$ .

Το όνομα των αλκοολών προέρχεται από το Αι Κοϊοί, που στα αραβικά σημαίνει «το πνεύμα». Το όνομα χρησιμοποιήθηκε για την αιθανόλη, ως το πητικότερο συστατικό του κρασιού (οινόπνευμα). Από την ένωση αυτή, το όνομα αλκοόλη δόθηκε σε όλα τα υδροξυλιωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων.

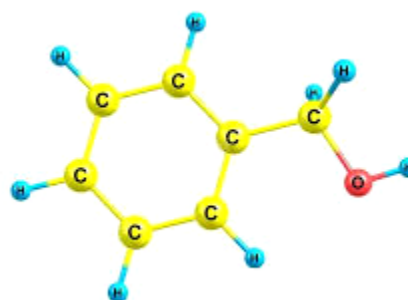
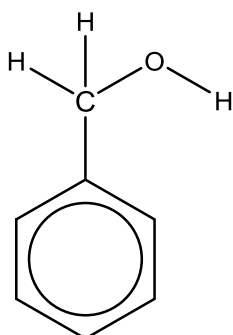
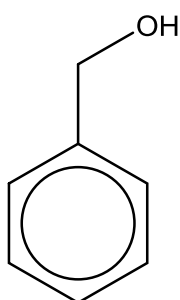
Πολλές αλκοόλες έχουν αντισηπτικές ιδιότητες. Η προπαν-2-όλη χρησιμοποιείται για αποστείρωση χειρουργικών εργαλείων.

### Παραδείγματα εμπέδωσης

Αλειφατικές αλκοόλες: αιθανόλη



Αρωματικές αλκοόλες: Φαινυλμεθανόλη ή (υδροξυμεθυλο)βενζόλιο ή βενζυλική αλκοόλη



## 5.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ

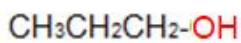
Οι αλκοόλες ταξινομούνται σύμφωνα με διάφορα κριτήρια:

### 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) και πολυϋδροξυλικές (πολυσθενείς).

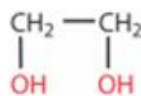
#### Παράδειγμα εμπέδωσης

μονοϋδροξυλικές

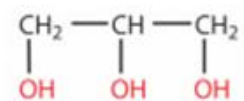


(μονοσθενείς)

πολυϋδροξυλικές (πολυσθενείς)



(δισθενής αλκοόλη)

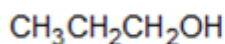


(τρισθενής αλκοόλη)

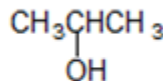
### 5.2.2 Τάξη του ατόμου του άνθρακα με το οποίο είναι ενωμένο το υδροξύλιο

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).

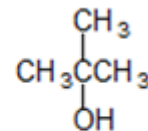
#### Παράδειγμα εμπέδωσης



πρωτοταγείς (1°)



δευτεροταγείς (2°)

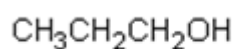


τριτοταγείς (3°)

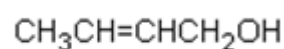
### 5.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα

Οι αλκοόλες ταξινομούνται σε κορεσμένες και ακόρεστες.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης



κορεσμένες

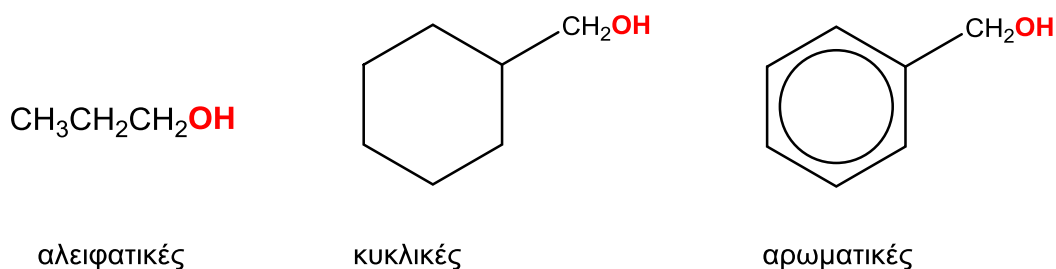


ακόρεστες

### 5.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας

Οι αλκοόλες ταξινομούνται σε άκυκλες, κυκλικές και αρωματικές.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης



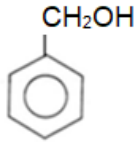
### 5.3 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Οι αλειφατικές αλκοόλες ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC.

*Η ονοματολογία των αλκοολών αναλύεται στις σελίδες 46-47 στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.*

Οι αρωματικές αλκοόλες ονομάζονται ως υποκατεστημένες άκυκλες αλκοόλες. Για κάποιες ενώσεις χρησιμοποιούνται και εμπειρικές ονομασίες.

Πίνακας 5.1 Ονοματολογία υδροξυενώσεων

Συντακτικός Τύπος	Ονομασία σύμφωνα με κανόνες IUPAC	Εμπειρική Ονομασία
$\text{CH}_3\text{OH}$	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	-
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	αιθανο-1,2-διόλη	γλυκόλη
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	προπανο-1,2,3-τριόλη	γλυκερίνη
	(υδροξυμεθυλο)βενζόλιο φαινυλμεθανόλη	βενζυλική αλκοόλη

## 5.4 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες εμφανίζουν:

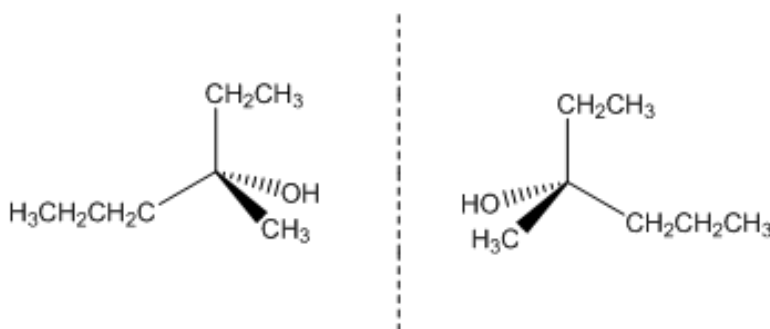
### ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. ανθρακοαλυσίδα
2. ομόλογης σειράς

### ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. Οπτική ισομέρεια

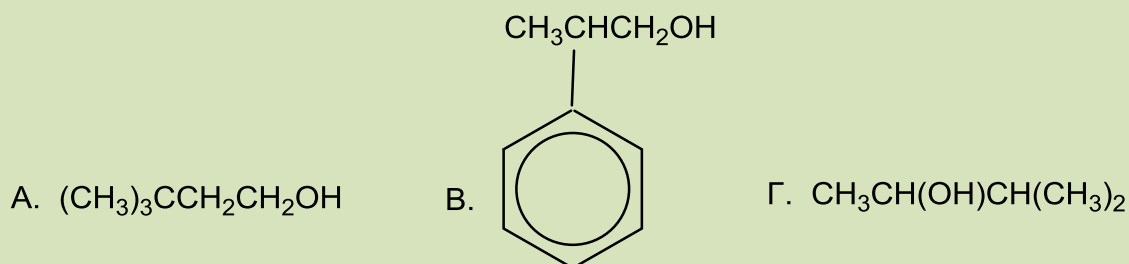
### Παράδειγμα εμπέδωσης οπτικής ισομέρειας



### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα όλων των πρωτοταγών αλκοολών με μοριακό τύπο  $C_5H_{11}OH$ .

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  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  και  $3^\circ$  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 μονοσθενής αλκοόλης με  $M_r = 88$ .

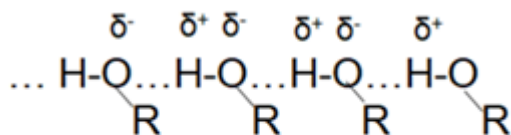
4. Οι πληροφορίες που ακολουθούν αναφέρονται στην άκυκλη κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη Χ.

- I. έχει περιεκτικότητα σε οξυγόνο 18,18 % κ.μ.
- II. έχει ευθύγραμμη ανθρακοαλυσίδα
- III. είναι οπτικά ενεργή

Να γράψετε τον Μ.Τ. και τον Σ.Τ. 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.



Η πόλωση και οι δεσμοί υδρογόνου σε αλκοόλη

### 5.5.1 Φυσική κατάσταση

Τα κατώτερα μέλη της ομόλογης σειράς των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι άχρωμα υγρά με χαρακτηριστική οσμή, ευδιάλυτα στο νερό. Τα ανώτερα μέλη είναι στερεά. Δεν υπάρχει αλκοόλη σε αέρια κατάσταση, σε Κ.Σ.

Πίνακας 5.2 Φυσικές ιδιότητες των αλκοολών, στους 25 °C

Συντακτικός Τύπος	Ονομασία	Διαλυτότητα στο νερό (g/100 g H <sub>2</sub> O)	Σημείο ζέσεως °C	Φυσική Κατάσταση
CH <sub>3</sub> OH	Μεθανόλη	άπειρη	64,7	υγρή
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Αιθανόλη	άπειρη	78,3	υγρή
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	προπαν-1-όλη	άπειρη	97,4	υγρή
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	προπαν-2-όλη	άπειρη	82,7	υγρή
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OH	2-μεθυλοπροπαν-2-όλη	άπειρη	83	υγρή
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	βουταν-1-όλη	7,9	117,9	υγρή
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	βουταν-2-όλη	12,5	99,5	υγρή
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	πενταν-1-όλη	2,4	138	υγρή
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> OH	αιθανο-1,2-διόλη	άπειρη	197	υγρή
CH <sub>2</sub> (OH)CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	προπανο-1,2,3-τριόλη	άπειρη	290	υγρή

### 5.5.2 Σημείο ζέσεως

Το σημείο ζέσεως (σ.ζ.) των αλκοολών επηρεάζεται:

- (i) από το μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας
- (ii) από τη μορφή της ανθρακοαλυσίδας

#### 5.5.2.1 Μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας

##### Παράδειγμα Εμπέδωσης

Να εξηγήσετε τη διαφορά στο σ.ζ. των πιο κάτω αλκοολών, στους 25 °C.

Αλκοόλη		Mr	σ.ζ. °C
A	CH <sub>3</sub> OH	32	64,7
B	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46	78, 3
Γ	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	60	97,4
Δ	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	74	117,9
E	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	88	138

##### Απάντηση:

Όσο αυξάνεται το μέγεθος του μορίου (Mr), λόγω του μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων, των οποίων η κατανομή διαταράσσεται ευκολότερα, δημιουργούνται στιγμιαία δίπολα με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς και τα μόρια να συγκρατούνται πιο κοντά το ένα στο άλλο.

Επομένως χρειάζονται μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για να απομακρυνθούν/διαχωριστούν και να μεταβούν τα μόρια από την υγρή στην αέρια φάση, άρα αυξάνεται το σημείο ζέσεως.

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

##### Παράδειγμα εμπέδωσης 1

Να εξηγήσετε τη διαφορά στο σ.ζ. των πιο κάτω αλκοολών, στους 25 °C.

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 αλκοόλες είναι ισομερείς (ίση Mr). Όσο πιο σφαιρικό είναι το μόριο μειώνεται η επιφάνεια επαφής τους και έτσι ασκούνται ασθενέστερες ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διασποράς, απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις ώστε να αποσυνδεθούν τα μόρια και να μεταβούν από την υγρή στην αέρια φάση, άρα έχουν χαμηλότερο σημείο ζέσεως. Αντίθετα τα ευθύγραμμα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τα σφαιρικά μόρια γιατί στα ευθύγραμμα μόρια (γραμμικά) υπάρχουν περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων.

### Παράδειγμα εμπέδωσης 2

Δίνονται τα σημεία ζέσεως ενός αλκανίου και μιας αλκοόλης με παραπλήσια Mr.

Οργανική Ένωση		Mr	σ.ζ. °C
A	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46	78,3
B	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	44	-42

Να συγκρίνετε τα σημεία ζέσεως των δύο ενώσεων και να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

### Απάντηση

Οι δύο ενώσεις έχουν παραπλήσια Mr και αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων τους παρόμοιας ισχύος διαμοριακές δυνάμεις διασποράς. Η αιθανόλη είναι πολικό μόριο, ενώ το προπάνιο απολικό. Μεταξύ των μορίων των αλκοολών αναπτύσσονται εκτός των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς και δεσμοί υδρογόνου. Οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των πολικών μορίων των αλκοολών αθροιστικά είναι ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς που αναπτύσσονται μεταξύ των άπολων μορίων των υδρογονανθράκων.

Επομένως, στις αλκοόλες απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων των αλκοολών έτσι ώστε να μεταβούν από την υγρή στην αέρια φάση και άρα τα σημεία ζέσεως των αλκοολών είναι πιο ψηλά από αυτά των υδρογονανθράκων, παραπλήσιας Mr.

### 5.5.3 Πτητικότητα

Η πτητικότητα των αλκοολών επηρεάζεται:

- (i) από το μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας
- (ii) από τη μορφή της ανθρακοαλυσίδας

Όσο πιο σφαιρικό είναι το μόριο της αλκοόλης, τόσο μεγαλύτερη πτητικότητα έχει.

Η πτητικότητα μειώνεται με την αύξηση της Mr.

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Να εξηγήσετε γιατί η βουταν-2-όλη είναι λιγότερο πτητική από την προπαν-2-όλη.

### Απάντηση

Μεταξύ των μορίων των δύο αλκοολών αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς και δεσμοί υδρογόνου.

Η βουταν-2-όλη έχει μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα (Mr=74) από την προπαν-2-όλη (Mr=60), δηλαδή έχει μεγαλύτερο απολικό τμήμα και κατά συνέπεια οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ισχυρότερες. Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων είναι αθροιστική, άρα οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της βουταν-2-όλης είναι ισχυρότερες με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να υπερνικηθούν και να μεταβεί από την υγρή στην αέρια φάση (τα μόριά της διαχέονται δυσκολότερα στον χώρο), άρα είναι λιγότερο πτητική από την προπαν-2-όλη.

#### **5.5.4 Πυκνότητα**

Η πυκνότητα των αλειφατικών ενώσεων είναι μικρότερη από την πυκνότητα του νερού ( $\rho < 1 \text{ g/mL}$ ), ενώ αυτές που έχουν αρωματικό πυρήνα έχουν πυκνότητα ελάχιστα μεγαλύτερη από  $1 \text{ g/mL}$ .

#### **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  $\text{OH}^-$  (δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με το νερό) και από την απολικότητα της ανθρακοαλυσίδας.

Αλκοόλες με τρία άτομα άνθρακα αναμιγνύονται με το νερό σε κάθε αναλογία με αποτέλεσμα η διαλυτότητά τους να θεωρείται άπειρη. Οι αλκοόλες μέχρι τέσσερα 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  $\text{NaOH}$  ή  $\text{KOH}$  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.

#### **Παράδειγμα εμπέδωσης**

Να συγκρίνετε τη διαφορά στη διαλυτότητα των πιο κάτω αλκοολών, στους  $25^\circ\text{C}$ .

Αλκοόλη		Διαλυτότητα $\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$
A	$\text{CH}_3\text{OH}$	Άπειρη
B	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Άπειρη
Γ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Άπειρη
Δ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	7,9

#### **Απάντηση**

Τα πολωμένα μόρια του νερού παρεμβάλλονται μεταξύ των πολωμένων μορίων της αλκοόλης και αναπτύσσουν μεταξύ τους νέους δεσμούς υδρογόνου. Οι νέοι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να υπερνικήσουν την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της αλκοόλης και την ισχύ των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού, με αποτέλεσμα αλκοόλη και νερό να αναμιγνύονται ομοιόμορφα.

Η διαλυτότητα των αλκοολών μειώνεται με την αύξηση της  $M_r$  (αύξηση της ανθρακοαλυσίδας) γιατί παρατηρείται αύξηση του απολικού μέρους, άρα υπερισχύουν οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς (επικρατούν οι ιδιότητες του απολικού μέρους).



## Η αιθανόλη στα καλλυντικά

Η μεγάλη διαλυτική ικανότητα και η πτητικότητα της αιθανόλης, την καθιστούν εξαιρετικό διαλύτη σε πολλές βιομηχανίες, όπως η βιομηχανία καλλυντικών.

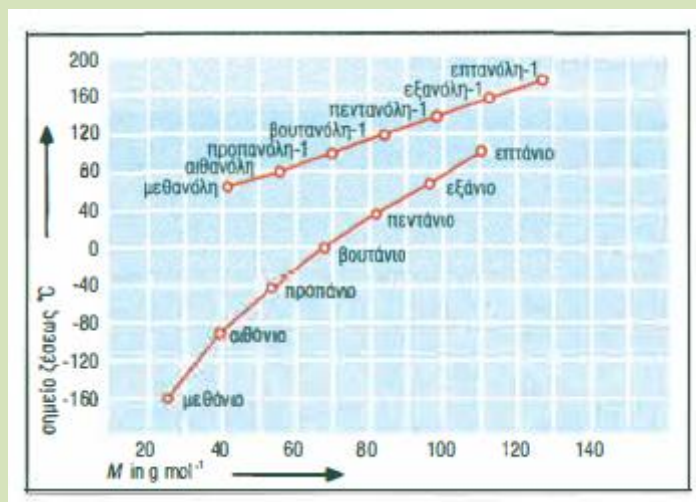
- (α) Διαλύει τα δυσδιάλυτα στο νερό αιθέρια έλαια, στα οποία οφείλεται το άρωμα.
- (β) Η γρήγορη εξάτμισή της προκαλεί ψύξη, που βοηθά στο κλείσιμο των πόρων που διαστέλλονται με το ζεστό νερό.
- (γ) Με την αντισηπτική της δράση εμποδίζει μολύνσεις από πιθανά κοψίματα.

### Παράδειγμα εμπέδωσης

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 ανθρακοαλυσιδα, 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.
- (β) η διαφορά στα σημεία ζέσεως των αλκοολών και των αλκανίων ελαττώνεται με την αύξηση της ανθρακοαλυσιδας.

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.
- (γ) Η βουταν-2-όλη είναι περισσότερο ευδιάλυτη στο νερό από το πεντάνιο.

## 5.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

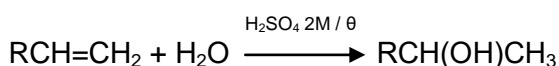
Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες παρασκευάζονται με τις ακόλουθες μεθόδους:

- (α) ενυδάτωση αλκενίων
- (β) αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων
- (γ) αναγωγή μονοκαρβοξυλικών οξέων
- (δ) υδρόλυση εστέρων
- (ε) αλκαλική υδρόλυση μονοαλογονιδίων (μονοαλογοαλκανίων)

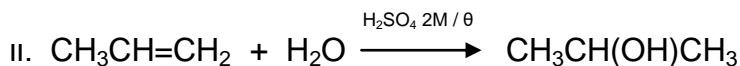
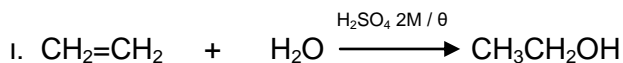
### 5.6.1 Ενυδάτωση αλκενίων

Η ενυδάτωση των αλκενίων ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov. Πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον και θέρμανση ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M/θ).

Γενική μορφή χημικής εξίσωσης



#### Παραδείγματα εμπέδωσης



Ανάλογα με το αλκένιο λαμβάνονται δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλκοόλες.

Η μοναδική 1<sup>ο</sup> 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.

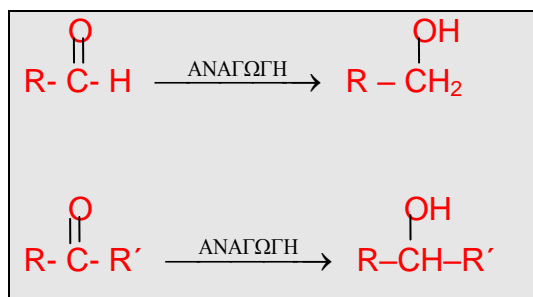
#### Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε τη χημική εξίσωση ενυδάτωσης του στυρολίου, στις κατάλληλες συνθήκες.

### 5.6.2 Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων

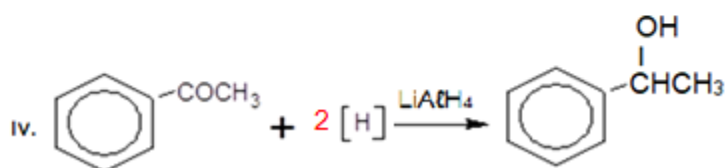
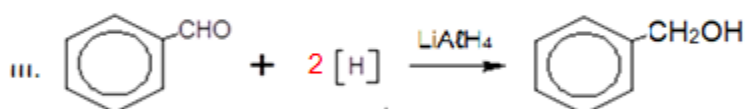
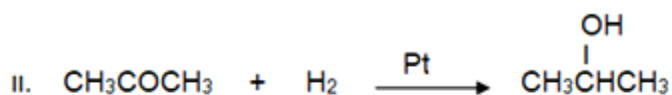
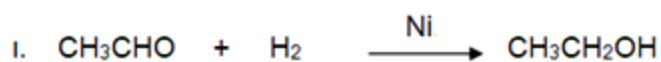
Η αναγωγή των καρβονυλικών ενώσεων γίνεται στην παρουσία αναγωγικών μέσων:  $H_2$ / καταλύτης (Ni, Pt, Pd),  $[H]/LiAlH_4$  (λιθοαργλιοϋδρίδιο) ή  $[H]/NaBH_4$  (νατριοβοριοϋδρίδιο).

Γενική μορφή χημικών αντιδράσεων:



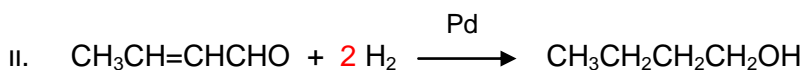
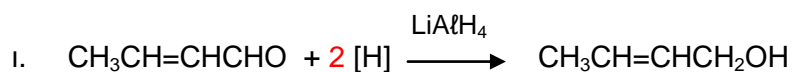
Οι αλδεΐδες ανάγονται προς πρωτοταγείς αλκοόλες και οι κετόνες προς δευτεροταγείς αλκοόλες.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



Με προσθήκη  $[H]/LiAlH_4$  ή  $[H]/NaBH_4$  δεν επηρεάζονται οι διπλοί δεσμοί που τυχόν υπάρχουν στο μόριο.

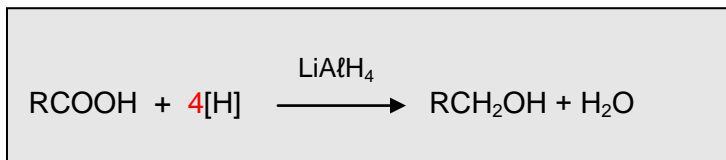
#### Παραδείγματα εμπέδωσης



### 5.6.3 Αναγωγή καρβοξυλικών οξέων

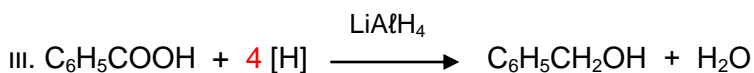
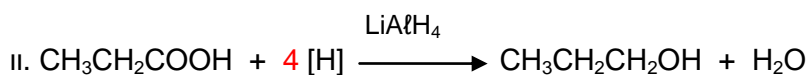
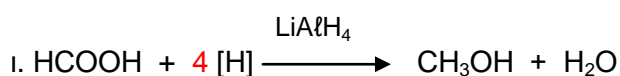
Η αναγωγή των καρβοξυλικών ενώσεων επιτυγχάνεται με υδρογόνωση με ατομικό υδρογόνο και ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιείται μόνο το  $\text{LiAlH}_4$  (λιθιοαργιλιοϋδρίδιο).

Γενική μορφή χημικής εξίσωσης:



Τα καρβοξυλικά οξέα ανάγονται προς πρωτοταγείς αλκοόλες.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



#### Άσκηση εμπέδωσης

Να παρασκευάσετε τη 2-μεθυλοπροπαν-1-όλη με δύο διαφορετικούς τρόπους, γράφοντας τις αντίστοιχες χημικές εξισώσεις στις κατάλληλες συνθήκες.

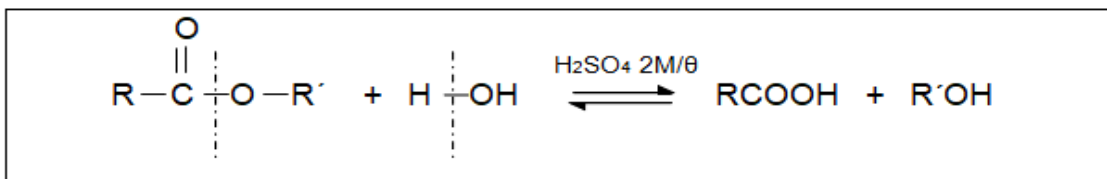
### 5.6.4 Υδρόλυση εστέρων

Από την υδρόλυση των εστέρων (όξινη και αλκαλική) παρασκευάζονται πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες.

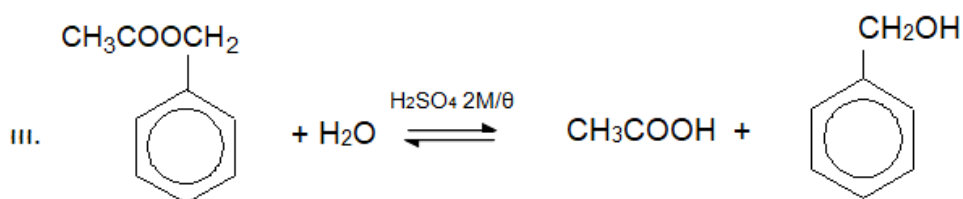
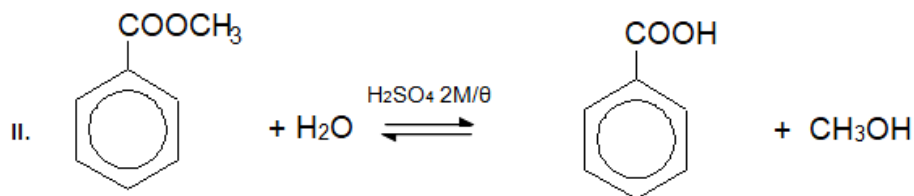
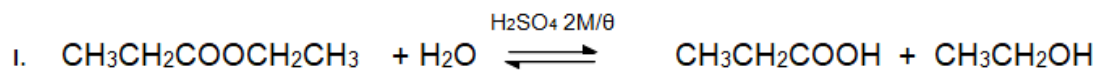
#### 5.6.4.1 Όξινη υδρόλυση εστέρων

- ✓ Η αντίδραση είναι αργή και αμφίδρομη
- ✓ Πραγματοποιείται παρουσία  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M και θέρμανσης
- ✓ Σχηματίζεται οργανικό οξύ και αλκοόλη

Γενική μορφή χημικής εξίσωσης:



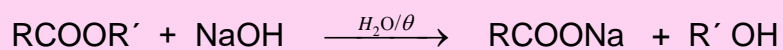
### Παραδείγματα εμπέδωσης



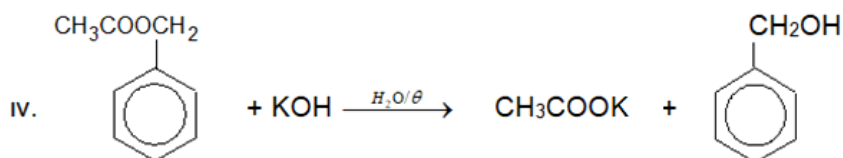
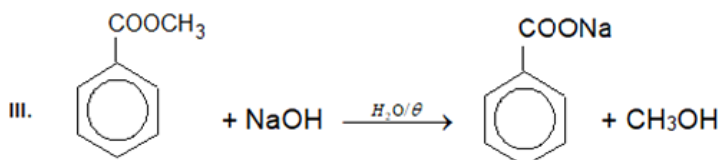
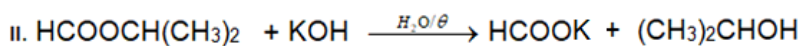
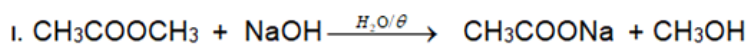
#### 5.6.4.2 Αλκαλική υδρόλυση εστέρων ή σαπωνοποίηση

- ✓ Η αντίδραση είναι **μονόδρομη**
- ✓ Χρησιμοποιείται **αλκαλικό** περιβάλλον και **θέρμανση**
- ✓ Σχηματίζεται αλκοόλη και άλας του οργανικού οξέος

Γενική μορφή χημικής εξίσωσης:



### Παραδείγματα εμπέδωσης



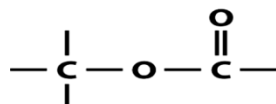
### Άσκηση εμπέδωσης

Να υδρολύσετε, όξινα και αλκαλικά, τον προπανικό μεθυλεστέρα.

#### 5.6.4.3 Ονοματολογία εστέρων

Οι εστέρες,  $\text{RCOOR}'$ , κατά IUPAC ονομάζονται από το οξύ από το οποίο προέρχονται και το αλκύλιο της αλκοόλης.

Η ονοματολογία των εστέρων αναλύεται στη σελίδα 51 στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.



#### Παράδειγμα εμπέδωσης

Ο εστέρας  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  ονομάζεται κατά IUPAC αιθανικό μεθύλιο ή εμπειρικά οξικός μεθυλεστέρας

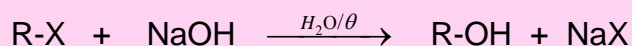
Η υδρόλυση των εστέρων πραγματοποιείται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον.

#### 5.6.5 Υδρόλυση μονοαλογονιδίων (αλκυλαλογονιδίων)

Οι αλκοόλες παρασκευάζονται από αλκυλαλογονίδια,  $\text{RX}$  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  $-\text{OH}$ .

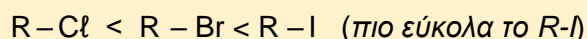
Η υδρόλυση πραγματοποιείται με θέρμανση σε υδατικό διάλυμα ισχυρής βάσης ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ).

Γενική μορφή χημικής εξίσωσης:



Στα αλκυλαλογονίδια ο δεσμός άνθρακα – αλογόνου,  $\text{C-X}$ , είναι ισχυρά πολικός με αποτέλεσμα τα αλκυλαλογονίδια να είναι πολύ δραστικές ενώσεις.

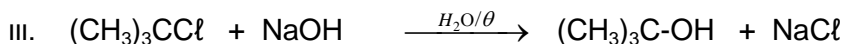
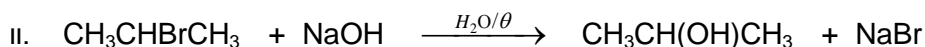
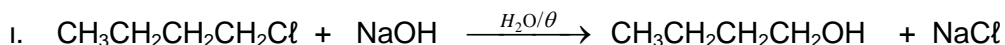
Η σειρά ευκολίας απόσπασης του αλογόνου από τα αλκυλαλογονίδια ακολουθεί τη σειρά:



Η ταχύτητα υδρόλυσης των αλκυλαλογονιδίων,  $\text{RX}$ , καθορίζεται μεταξύ άλλων από την ισχύ του δεσμού του άνθρακα – αλογόνου,  $\text{C-X}$ . Η ισχύς του δεσμού  $\text{C-X}$  αυξάνεται με την αύξηση της ηλεκτροαρνητικότητας του αλογόνου.

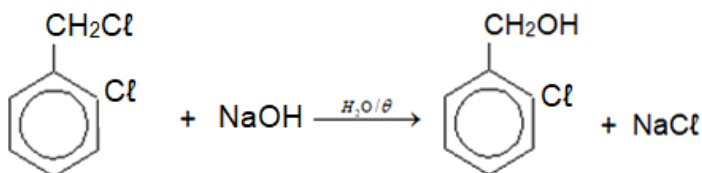
Για παράδειγμα η σχάση του δεσμού άνθρακα – ιωδίου,  $\text{R-I}$ , πραγματοποιείται γρηγορότερα από ότι στα υπόλοιπα αλογόνα, λόγω της μικρότερης ηλεκτροαρνητικότητας του ιωδίου (μεγαλύτερο μέγεθος του ατόμου του ιωδίου), άρα μικρότερη επικάλυψη μεταξύ των ατόμων άνθρακα ιωδίου.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



Στις αρωματικές ενώσεις, με ισχυρή βάση, NaOH ή KOH, παρουσία H<sub>2</sub>O/θ γίνεται υποκατάσταση του αλογόνου της πλευρικής αλυσίδας και όχι του αλογόνου που βρίσκεται 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 σπάει.

### Παράδειγμα εμπέδωσης



### **Ασκήσεις εμπέδωσης**

1. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του κατάλληλου αλκυλαλογονιδίου για την παρασκευή της αλκοόλης 3-μεθυλοβουταν-2-όλης.

2. Η οργανική ένωση A με μοριακό τύπο C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O μπορεί να παρασκευαστεί:

I. με αναγωγή της κετόνης B

II. με ενυδάτωση του αλκενίου Γ ή του αλκενίου Δ. Το αλκένιο Δ παρουσιάζει γεωμετρική ισομέρεια

III. με αλκαλική υδρόλυση στο αλκυλαλογονίδιο E

Να γράψετε:

(α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων A, B, Γ, Δ και E.

(β) τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων με τις οποίες παρασκευάζεται η ένωση A από τις ενώσεις B, Γ, Δ και E.

(γ) i. τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών που είναι ισομερείς με την ένωση A  
ii. να χαρακτηρίσετε την καθεμιά από αυτές ως πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή.

3. (α) Να δείξετε διαγραμματικά την παρασκευή αιθανόλης από ακετυλένιο.

(β) Να υπολογίσετε την ποσότητα, σε g, του ανθρακασβεστίου, καθαρότητας 85 % κ.μ., η οποία απαιτείται για να παρασκευαστούν 2 mol αιθανόλης.

4. Κατά την επεξεργασία ενός εστέρα X με θερμό και αραιό διάλυμα οξέος, σχηματίζονται δυο προϊόντα, το A με μοριακό τύπο C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O και το B με μοριακό τύπο C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Δίνεται η πληροφορία ότι οι ενώσεις A και B παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια.

Να γράψετε:

(α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων X, A και B.

(β) τη χημική εξίσωση παρασκευής των ενώσεων A και B από τον εστέρα X, στις κατάλληλες συνθήκες.

5. Με επίδραση νερού στο αλκένιο Ψ προκύπτει η 3<sup>ο</sup> αλκοόλη Z, που περιέχει 18,18 % κ.μ. οξυγόνο. Να γράψετε τον Σ.Τ. της ένωσης Ψ και ένα πιθανό Σ.Τ. της ένωσης Z.

6. Να εξηγήσετε γιατί στην όξινη υδρόλυση εστέρα χρησιμοποιείται ως καταλύτης H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M και όχι πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

7. 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 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΜΟΝΟΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ S<sub>N</sub>1 - S<sub>N</sub>2

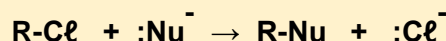
### 5.7.1 Εισαγωγή

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης, μπορεί να εφαρμοστεί στις αντιδράσεις αλογονοαλκανίων με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως:

(α) OH<sup>-</sup> (π.χ. διάλυμα NaOH ή KOH)

(β) CN<sup>-</sup> (π.χ. KCN ή NaCN)

Γενική χημική αντίδραση:



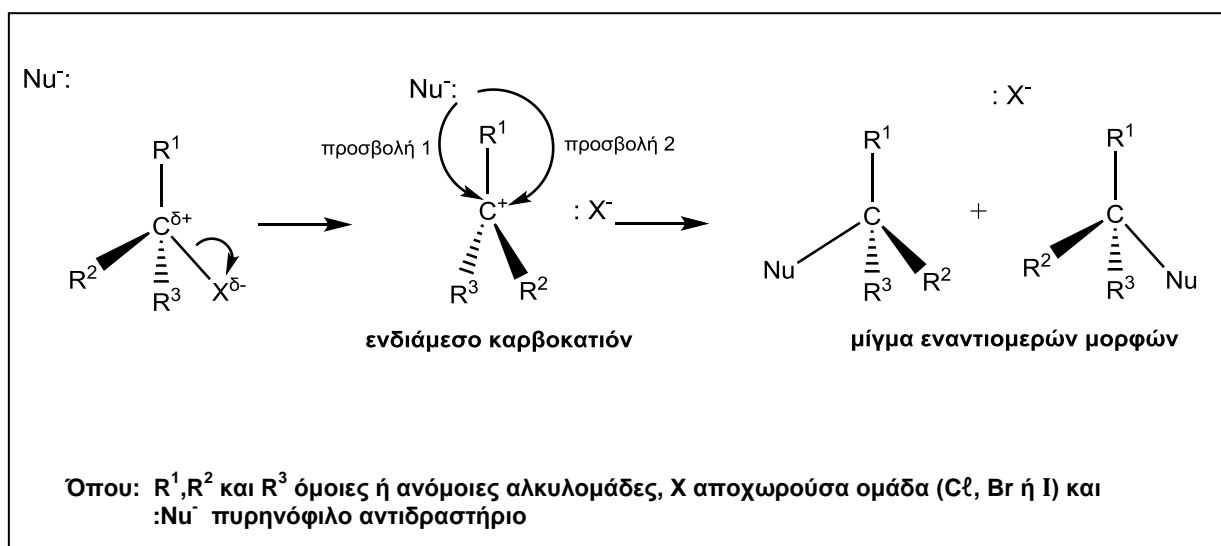
όπου :Nu<sup>-</sup>, είναι το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης διακρίνεται σε μονομοριακό (S<sub>N</sub>1) και διμοριακό (S<sub>N</sub>2). Η διάκριση αυτή, αφορά στο στάδιο του μηχανισμού, το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (πιο αργό στάδιο του μηχανισμού).

### 5.7.2 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S<sub>N</sub>1

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 (λόγω του θετικού επαγωγικού φαινομένου).

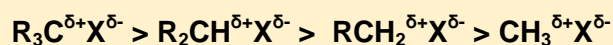




Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν έχει επίπεδη διάταξη ( $sp^2$ ). Η εισερχόμενη ομάδα ( $:Nu^-$ ), μπορεί να προσβάλει το καρβοκατιόν από δύο αντίθετες κατευθύνσεις (προσβολή 1 και 2) και μάλιστα με την ίδια πιθανότητα. Αν ο άνθρακας που φέρει την αποχωρούσα ομάδα είναι ασύμμετρος, τότε σε αρκετές περιπτώσεις 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.

- Να γράψετε την πιο πάνω χημική αντίδραση.
- Να απεικονίσετε τον μηχανισμό της πιο πάνω χημικής αντίδρασης, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συμβολισμούς.
- Να δηλώσετε το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

### 5.7.3 Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης $S_N2$

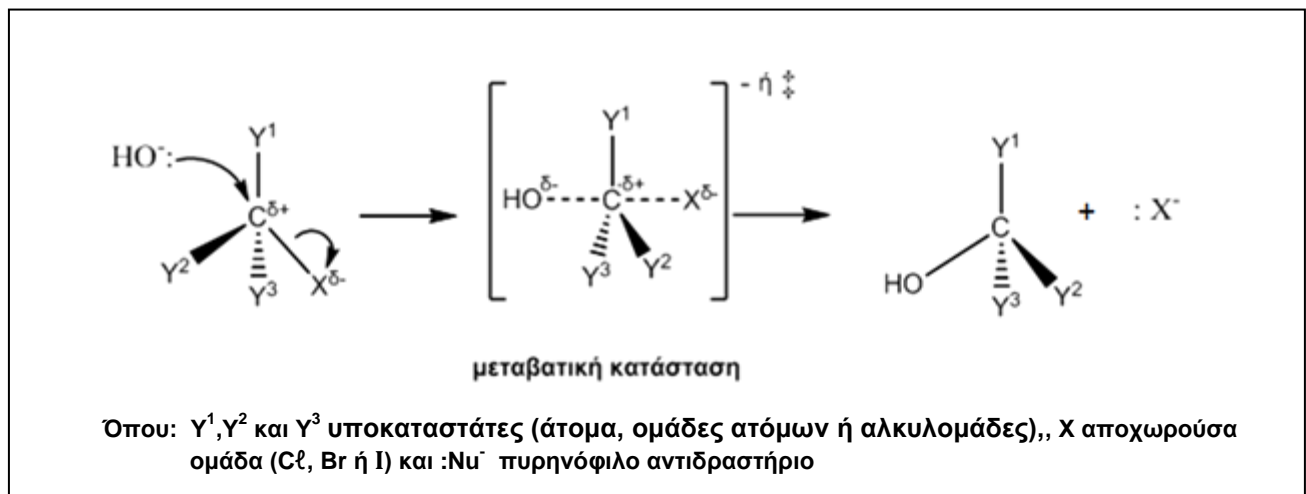
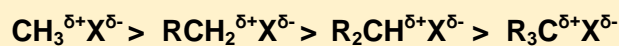
Κατά την διάρκεια πειραμάτων οργανικής σύνθεσης είχε παρατηρηθεί, ότι κάποιες αντιδράσεις προκαλούν αναστροφή της στερεοχημείας γύρω από τον ασύμμετρο άνθρακα. Τα πειράματα αυτά οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης στα πρωτοταγή και σε κάποια δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια συντελούνται με αναστροφή της στερεοχημικής απεικόνισης.

Ο μηχανισμός που ερμηνεύει την αλλαγή της στεreoχημείας, καθιερώθηκε με την ορολογία **μηχανισμός S<sub>N</sub>2**, 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<sub>N</sub>2 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<sub>N</sub>2.

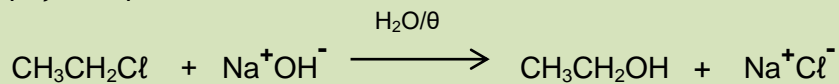


Κατά τη μεταβατική κατάσταση στο ενδιάμεσο προϊόν, δημιουργείται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της εισερχόμενης ομάδας (πυρηνόφιλο), ενώ ταυτόχρονα διασπάται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της αποχωρούσας ομάδας (X).

Χαρακτηριστικό του μηχανισμού S<sub>N</sub>2, 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).

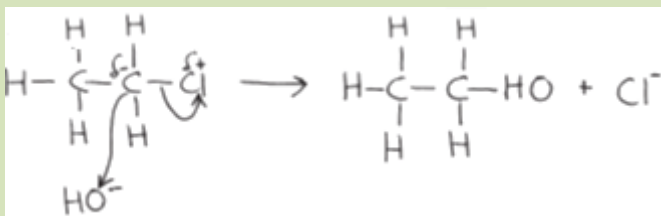
## Άσκηση εμπέδωσης

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.



Δεδομένου ότι ο μηχανισμός που προτάθηκε από τον μαθητή δεν είναι σωστός, να γράψετε ξανά τον μηχανισμό, γράφοντας και τις απαραίτητες διορθώσεις.

## 5.8 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.



## 5.8.1 Αντιδράσεις του υδροξυλίου

### 5.8.1.1 Σχάση του δεσμού O-H

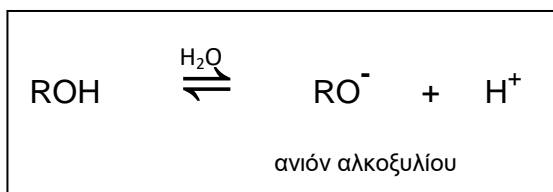
Η ευκολία σχάσης του δεσμού O-H ακολουθεί τη σειρά:  $\underline{3^\circ \quad 2^\circ \quad 1^\circ \quad \text{CH}_3\text{OH}}$

Η ταχύτητα της αντίδρασης των τριτοταγών αλκοολών είναι πολύ αργή λόγω της ύπαρξης των αλκυλομάδων που είναι δότες ηλεκτρονίων, το  $\text{RO}^-$  γίνεται πιο σταθερό και το υδρογόνο του υδροξυλίου,  $-\text{OH}$ , αποσπάται από το αλκύλιο, R και υποκαθίσταται πιο αργά.

Όσο υπάρχουν δότες μειώνεται η πόλωση, ενώ όσο υπάρχουν δέκτες αυξάνεται η πόλωση.

#### 5.8.1.1.1 Ιοντισμός στο νερό

Οι αλκοόλες μέσα στο νερό ιοντίζονται σε πολύ μικρό βαθμό.



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  $\text{H}^+$  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.

#### Παράδειγμα εμπέδωσης



Οι αλκοόλες δρουν ως δότες πρωτονίων, επομένως συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Brønsted-Lowry.

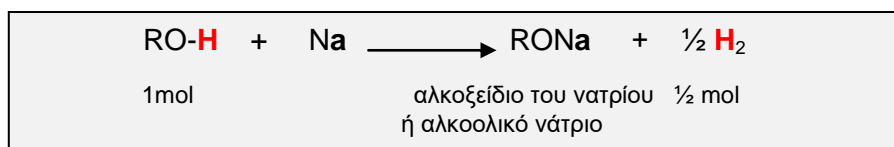
#### Άσκηση εμπέδωσης

Να γράψετε την αντίδραση ιοντισμού της προπαν-2-όλης.

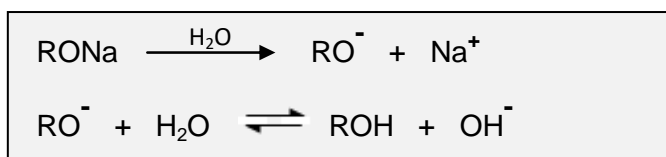
#### 5.8.1.1.2 Αντίδραση με τα μέταλλα νάτριο και κάλιο

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.

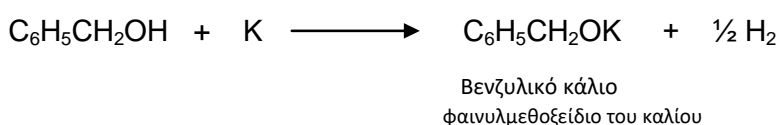
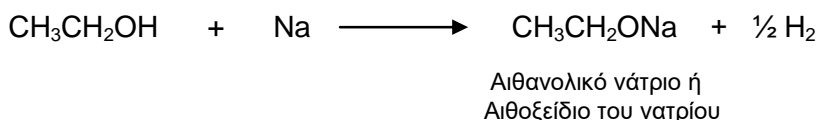
Γενική μορφή της αντίδρασης :



Τα υδατικά διαλύματα των αλκοολικών αλάτων που παράγονται είναι αλκαλικά υδρολυόμενα, λόγω της υδρόλυσης του ανιόντος αλκοξυλίου.



### Παραδείγματα εμπέδωσης



Το αλκοξείδιο του νατρίου ή το αλκοξείδιο του καλίου λειτουργούν ως πρωτονιοδέκτης (βάση κατά Brønsted- Lowry), αυξάνοντας τη συγκέντρωση των  $\text{OH}^-$ , ως αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στην τιμή του pH.

Τα υπολείμματα νατρίου καταστρέφονται στο εργαστήριο με οινόπνευμα και όχι με νερό, μια και η αντίδραση με το νερό είναι πολύ βίαιη, ενώ με το οινόπνευμα είναι πολύ πιο ήπια.

### 5.8.1.1.3 Εστεροποίηση

Οι αλκοόλες αντιδρούν με τα καρβοξυλικά οξέα ή τα αλκυλαλογονίδια και σχηματίζουν εστέρες.

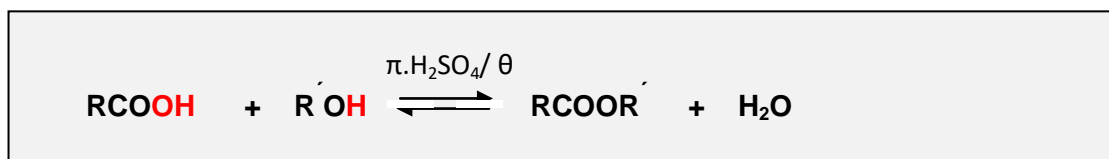
Η εστεροποίηση είναι αντίδραση συμπύκνωσης, δηλαδή συνένωση δύο μορίων και συνοδεύεται από την απόσπαση ενός μικρού μορίου όπως νερό ή υδραλογόνο. Πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον.

Ευκολία εστεροποίησης των αλκοολών:  $3^\circ \quad 2^\circ \quad 1^\circ \quad \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow$

Οι κατώτερες και μεσαίες αλκοόλες με εστεροποίηση σχηματίζουν εστέρες, οι οποίοι έχουν ευχάριστη μυρωδιά φρούτων.

(α) Με καρβοξυλικά οξέα:

Γενική μορφή της αντίδρασης



Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και αργή.

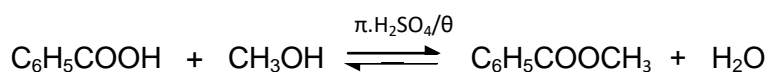
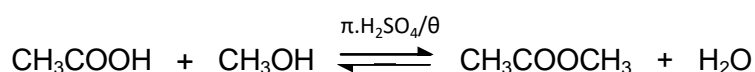
Η ταχύτητά της αυξάνεται με θέρμανση και τη χρήση καταλύτη, πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης εστεροποίησης εκφράζεται με τη σχέση:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}$$

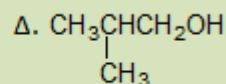
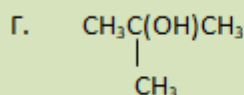
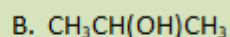
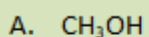
Το άρωμα πολλών φρούτων και λουλουδιών οφείλεται σε μίγματα ενώσεων, πολλές από τις οποίες είναι εστέρες κυρίως των κατώτερων οξέων και αλκοολών.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



### Ασκήσεις εμπέδωσης

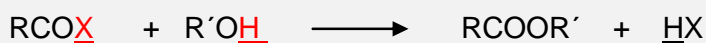
1. Να εξηγήσετε, γιατί στην εστεροποίηση χρησιμοποιείται το πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ενώ στην όξινη υδρόλυση εστέρων  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M.
2. Με ποιους τρόπους μπορεί να αυξηθεί η απόδοση μιας αντίδρασης εστεροποίησης;
3. Να κατατάξετε τις πιο κάτω αλκοόλες κατά σειρά αύξησης της ευκολίας εστεροποίησής τους.



(β) Με ακυλαλογονίδια  $\text{RCOX}$

Οι αλκοόλες σχηματίζουν εστέρες και με τα ακυλαλογονίδια.

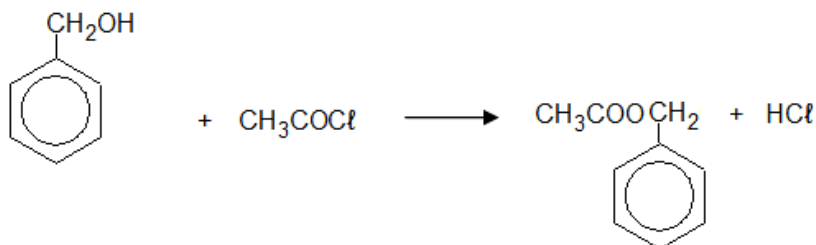
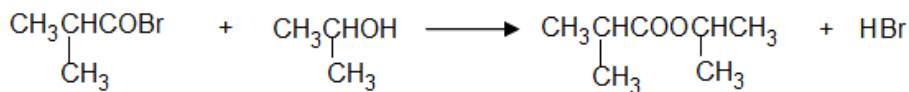
Γενική μορφή της αντίδρασης:



Η αντίδραση είναι ποσοτική (μονόδρομη), γρήγορη και πραγματοποιείται στη συνηθισμένη θερμοκρασία χωρίς την παρουσία καταλύτη.

Η ένωση  $\text{HCOCl}$  (μεθανούλοχλωρίδιο) δεν χρησιμοποιείται γιατί είναι ασταθής.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



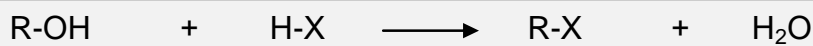
### 5.8.1.2 Σχάση του δεσμού C - OH

Η ευκολία σχάσης του δεσμού C - OH ακολουθεί τη σειρά:  $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{1^\circ \quad 2^\circ \quad 3^\circ}$

#### 5.8.1.2.1 Αντίδραση με τα υδραλογόνα

Η σειρά ευκολία αντίδρασης των υδραλογόνων, HX, ακολουθεί τη σειρά:  $\text{HCl} \quad \text{HBr} \quad \text{HI} \xrightarrow{\hspace{1cm}}$

Η γενική μορφή της αντίδρασης είναι:



Το HBr και το HI παρασκευάζονται στο δοχείο της αντίδρασης (in situ), με ανάμιξη στερεού αλατός τους με πυκνό ανόργανο οξύ (KBr με π.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή KI με π.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Παρασκευάζονται αλογονοαλκάνια της ίδιας τάξης με τις αλκοόλες.

*Σημείωση: Η αντίδραση με των αλκοολών με HCl (είναι λιγότερο δραστικό από τα υδραλογόνα HBr και HI) είναι πολύ αργή και πρακτικά δεν πραγματοποιείται χωρίς την παρουσία καταλύτη ( $\text{ZnCl}_2$ ) και θέρμανσης.*

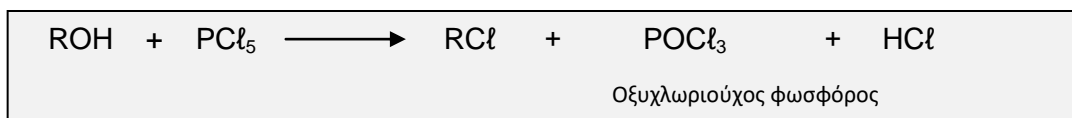
### Παραδείγματα εμπέδωσης



### 5.8.1.2.2 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο, $\text{PCl}_5$

Ο  $\text{PCl}_5$  χρησιμοποιείται σε άνυδρες συνθήκες γιατί υδρολύεται στην παρουσία νερού.

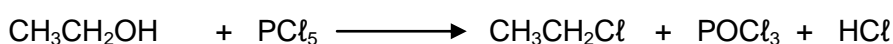
Η γενική μορφή της αντίδρασης είναι:



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,  $-\text{OH}$ : οι άκυκλες, οι κυκλικές, οι αρωματικές αλκοόλες και τα καρβοξυλικά οξέα.

Παράδειγμα εμπέδωσης



**Πίνακας 5.3** Σύγκριση δραστηριότητας των αλκοολών

1°	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{H}$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$	↑ αύξηση της ευκολίας αντικατάστασης του υδρογόνου του υδροξύλιου	
2°	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$   $\text{CH}_3$		↓ αύξηση της ευκολίας αντικατάστασης του υδροξύλιου
3°	$\text{CH}_3$   $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{H}$   $\text{CH}_3$		

## 5.8.2 Αντιδράσεις συμμετοχής της ανθρακοαλυσίδας

### 5.8.2.1 Αφυδάτωση αλκοολών

Η αφυδάτωση των αλκοολών οδηγεί σε αλκένια.

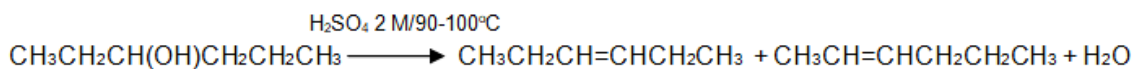
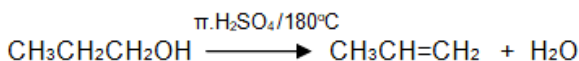
Η ευκολία αφυδάτωσης αλκοολών ακολουθεί τη σειρά:  $\text{CH}_3\text{OH} \quad 1^\circ \quad 2^\circ \quad 3^\circ$

Στις πρωτοταγείς αλκοόλες απαιτούνται έντονες συνθήκες: θέρμανση στους  $180^\circ\text{C}$ , παρουσία πυκνού θειικού οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή με θέρμανση παρουσία οξειδίου του αργιλίου,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Στις δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες γίνεται με θέρμανση στους  $90-100^\circ\text{C}$  (υδρόλουτρο) παρουσία διαλύματος θειικού οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M ή με θέρμανση παρουσία οξειδίου του αργιλίου,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



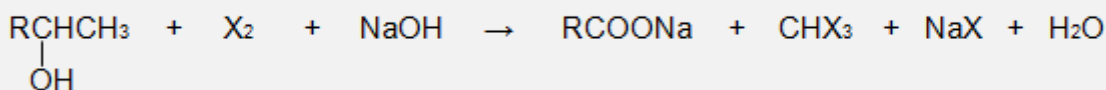
## Παραδείγματα εμπέδωσης



### 5.8.2.2 Αλογονοφορμική αντίδραση

Η αιθανόλη  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  και οι 2<sup>ο</sup> αλκοόλες που έχουν στο μόριο τους την ομάδα  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$  (μεθυλοαλκοόλες) αντιδρούν με αλογόνα  $\text{X}_2$  ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) σε αλκαλικό περιβάλλον και σχηματίζουν αλογονοφόρμιο  $\text{CHX}_3$  (τριαλογονοαλκάνιο) και άλας καρβοξυλικού οξέος με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο.

Η γενική αντίδραση έχει ως εξής:

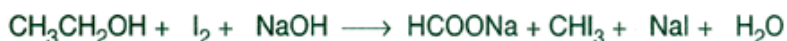


Η αλογονοφορμική αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετατροπές που περιλαμβάνουν μείωση του αριθμού ατόμων ανθράκων σε μια ένωση (απαικοδόμηση της ανθρακοαλυσίδας).

Το χλωροφόρμιο,  $\text{CHCl}_3$  και το βρωμοφόρμιο,  $\text{CHBr}_3$  είναι άχρωμα υγρά, ενώ το ιωδοφόρμιο,  $\text{CHI}_3$  (ιωδοφορμική αντίδραση) είναι κίτρινο στερεό.

Την αλογονοφορμική αντίδραση δίνουν και οι οργανικές ενώσεις  $\text{RCOCH}_3$  και  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

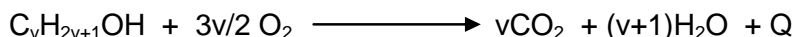
## Παραδείγματα εμπέδωσης



### 5.8.2.3 Οξείδωση των αλκοολών

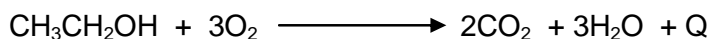
#### 5.8.2.3.1 Τέλεια και ατελής καύση

Οι αλκοόλες καίγονται πολύ εύκολα με περίσσεια οξυγόνου προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ελευθερώνοντας μεγάλη ποσότητα ενέργειας υπό μορφή θερμότητας.



Η 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).

#### Παράδειγμα εμπέδωσης

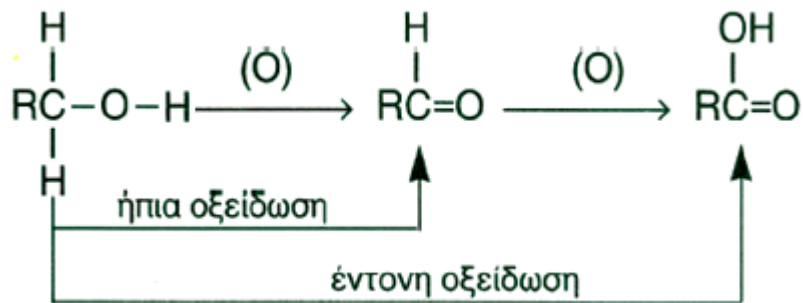


Σε συνθήκες ατελούς καύσης (μη ικανοποιητική ποσότητα οξυγόνου), οι αλκοόλες καίγονται ελευθερώνοντας εκτός από διοξείδιο του άνθρακα, CO<sub>2</sub> και νερό, H<sub>2</sub>O, μονοξείδιο του άνθρακα, CO και αιθάλη, C.

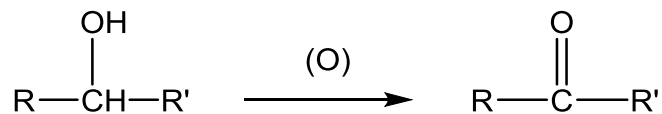
### 5.8.2.3.2 Οξείδωση αλκοολών με ισχυρές οξειδωτικές ουσίες

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°) αλκοολών



(β) Οξείδωση δευτεροταγών (2°) αλκοολών



Οι πρωτοταγείς (1°) αλκοόλες οξειδώνονται προς αλδεΐδες μόνο με όξινο διάλυμα διχρωμικού άλατος (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ή Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) και με την προϋπόθεση ότι θα αποστάξει το παραγόμενο οργανικό προϊόν (με πλάγιο ψυκτήρα).

Οι πρωτοταγείς (1°) αλκοόλες με όξινο διάλυμα διχρωμικού άλατος (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ή Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) με κάθετο ψυκτήρα οξειδώνονται προς καρβοξυλικό οξύ.

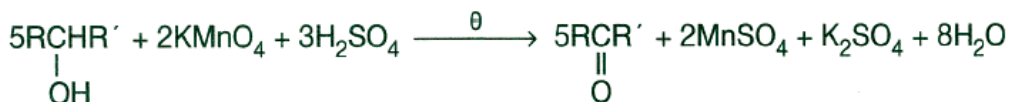
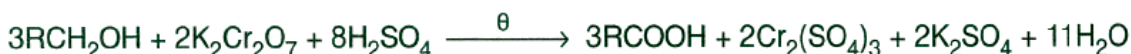
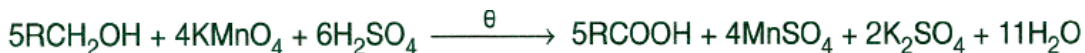
Οι πρωτοταγείς (1°) αλκοόλες με όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού άλατος (KMnO<sub>4</sub> ή NaMnO<sub>4</sub>) προχωρά ως το τέλος, δίνοντας οξύ.

Οι δευτεροταγείς (2°) αλκοόλες οξειδώνονται προς κετόνες.

Οι τριτοταγείς (3°) αλκοόλες δεν οξειδώνονται με τις ισχυρές οξειδωτικές ουσίες KMnO<sub>4</sub> ή K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

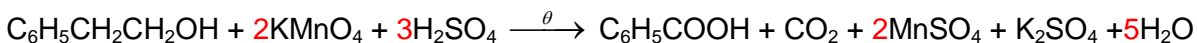
Οι αλκοόλες για να οξειδωθούν χρειάζονται θέρμανση, αντίθετα με τα αλκένια / αλκίνια που δεν χρειάζονται.

Οι γενικές χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων οξειδωσης των αλειφατικών αλκοολών:



Οι αρωματικές αλκοόλες συνήθως οξειδώνονται με τελικό προϊόν το βενζοϊκό οξύ.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



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  $KMnO_4$  και  $NaMnO_4$  από ιώδες αποχρωματίζεται λόγω αναγωγής των ιόντων του  $MnO_4^-$  σε ιόντα  $Mn^{2+}$ .

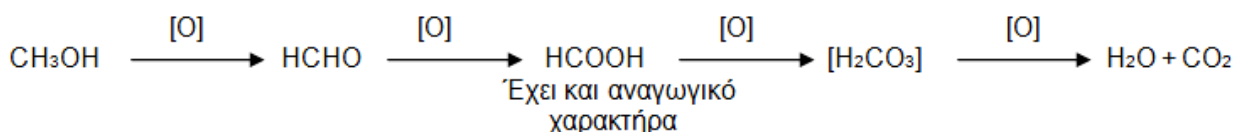
Το όξινο διάλυμα του  $K_2Cr_2O_7$  ή του  $Na_2Cr_2O_7$  από πορτοκαλί γίνεται πράσινο λόγω αναγωγής των ιόντων  $Cr_2O_7^{2-}$  σε ιόντα  $Cr^{3+}$ .

#### 5.8.2.3.3 Οξείδωση μεθανόλης

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 κατάπνωση. Η ίδια η μεθανόλη δεν είναι τοξική, είναι όμως πολύ τοξικά τα προϊόντα διάσπασής της. Στο ήπαρ, μέσω του ενζύμου αλκοολικής αφυδρογονάσης οξειδώνεται προς φορμαλδεΐδη, η οποία προκαλεί τύφλωση, γιατί καταστρέφει το οπτικό νεύρο.

Η φορμαλδεΐδη οξειδώνεται περαιτέρω προς μεθανικό οξύ (μυρμηκικό οξύ), μέσω του ενζύμου φορμαλδεϊδικής 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.

Η οξείδωση (μεταβολισμός) της μεθανόλης οδηγεί σε διοξείδιο του άνθρακα και αποδίδεται διαγραμματικά:



*Διευκρινίζεται ότι η απομόνωση των ενδιάμεσων προϊόντων είναι πρακτικά δύσκολη ως και αδύνατη.*

#### 5.8.2.3.4 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,  $\text{CO}_2$  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.



#### 5.8.2.4 Εύρεση συντελεστών των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής όταν συμμετέχουν οργανικές ενώσεις

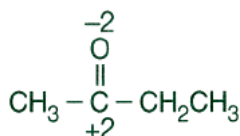
Η εύρεση των συντελεστών στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στηρίζεται στη μεταβολή του αριθμού οξείδωσης των διαφόρων στοιχείων από τα αντιδρώντα στα προϊόντα της αντίδρασης.

Για την εύρεση του αριθμού οξείδωσης ενός ατόμου άνθρακα, ισχύουν τα ακόλουθα:

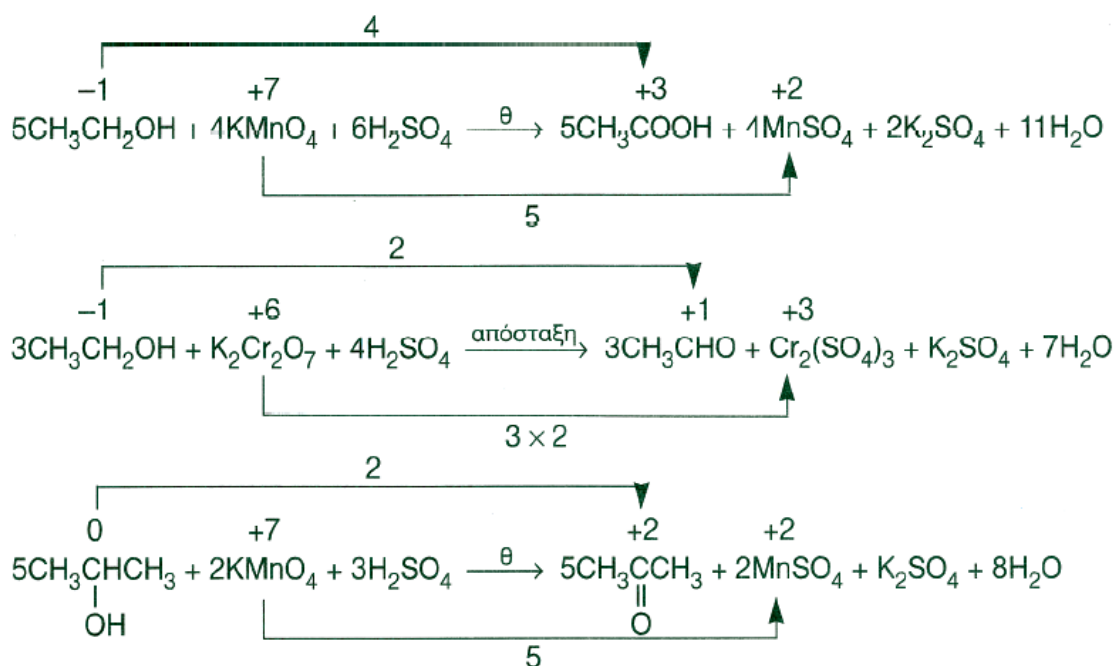
- (α) δεν λαμβάνονται υπόψη τα άλλα άτομα άνθρακα με τα οποία είναι ενωμένο.
- (β) το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης του άνθρακα C και των άλλων ατόμων ή ομάδων με τα οποία είναι ενωμένο (εκτός από C), είναι ίσο με μηδέν.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης

(α) εύρεση αριθμού οξείδωσης ατόμου άνθρακα



(β) εύρεση των συντελεστών 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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 (δ) PCl<sub>5</sub>                      (ε) KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2. Ο μοριακός τύπος της αλκοόλης Α είναι: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O.

- (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 οξινισμένο 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

## 5.9 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.

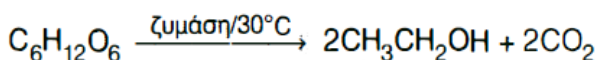
Η αιθανόλη παρασκευάζεται σε μεγάλη κλίμακα με δύο κυρίως μεθόδους:

(α) Ενυδάτωση 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.



Η γλυκόζη λαμβάνεται είτε απευθείας από τα σταφύλια τα χαρούπια, τα σύκα και άλλα φρούτα, είτε έμμεσα από αμυλούχους καρπούς (κριθάρι, πατάτες κ.α.)

Το άμυλο ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) υδρολύεται σε γλυκόζη, είτε με τη βοήθεια ενζύμων (ενζυματική υδρόλυση), είτε με θέρμανση με διαλύματα ανόργανων οξέων (χημική υδρόλυση).

Τα ένζυμα ή 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 °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  $\text{CaCl}_2$  ή  $\text{CaO}$ ).

## 5.10 ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΙ ΒΑΘΜΟΙ

---

Ο αλκοολικός βαθμός (°) είναι ο τρόπος έκφρασης της περιεκτικότητας διαλυμάτων αιθανόλης. Δείχνει πόσα mL καθαρής αιθανόλης περιέχονται σε 100 mL διαλύματος.

### Παράδειγμα εμπέδωσης

Διάλυμα αιθανόλης 95° σημαίνει ότι σε 100 mL του διαλύματος περιέχονται 95 mL αιθανόλης.

## 5.11 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR ΚΑΙ <sup>1</sup>H-NMR

---

### 5.11.1 Φασματοσκοπία IR

Η δεσμός O-H της υδροξυλομάδας εμφανίζει μια χαρακτηριστική απορρόφηση στο φάσμα IR στα 3600–3100 cm<sup>-1</sup> ως ισχυρή και πολύ ευρεία κορυφή.

Ο δεσμός C-O εμφανίζει μία χαρακτηριστική απορρόφηση στα 1300 – 1100 cm<sup>-1</sup> ως οξεία κορυφή.

### 5.11.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR

Σε φάσμα υψηλής ανάλυσης <sup>1</sup>H-NMR το πρωτόνιο της υδροξυλομάδας (-OH), εμφανίζει απορρόφηση σε εύρος μετατόπισης 0,5-5 ppm, ενώ το γειτονικό πρωτόνιο ως προς την υδροξυλομάδα (H-C-O) εμφανίζει απορρόφηση σε περίπου 3,3–4,3 ppm.

Το πρωτόνιο της υδροξυλομάδας O-H το οποίο δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό, εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου (δεσμός υδρογόνου).

## 5.12 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.

### 5.12.1 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).

### 5.12.2 Αλκοολούχα ποτά

Τα αλκοολούχα (οινοπνευματώδη) ποτά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

Οι περισσότεροι άνθρωποι καταναλώνουν μικρές ποσότητες οινοπνευματωδών ποτών. Η κατάχρησή τους όμως έχει δυσάρεστες συνέπειες και μπορεί να προκαλέσει παροδικές ανωμαλίες στην υγεία (μέθη) αλλά και μόνιμες (κίρρωση του ήπατος).

#### 5.12.2.1 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, CO<sub>2</sub>, που την καθιστά αφρώδη.

### 5.12.2.2 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.

### 5.12.2.3 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

<b>Οινόπνευματώδες ποτό</b>	<b>Προέλευση</b>
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)



## 5.13 ΠΟΛΥΣΘΕΝΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ

### 5.13.1 Γλυκόλη και γλυκερίνη

Η γλυκόλη και η γλυκερίνη είναι δύο πολύ σημαντικές πολυσθενείς αλκοόλες.

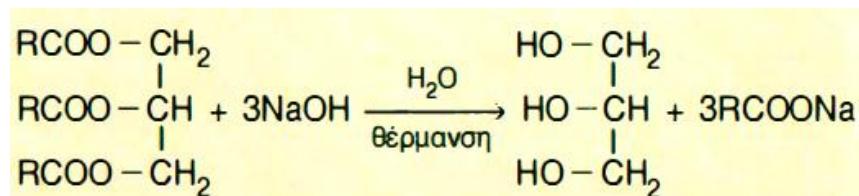
Οι κυριότερες φυσικές τους ιδιότητες, καθώς και οι χρήσεις τους, φαίνονται στον πίνακα 5.5.

**Πίνακας 5.5** Φυσικές ιδιότητες και χρήσεις πολυσθενών αλκοολών

Αλκοόλη	Φυσικές ιδιότητες	Χρήσεις
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> OH Γλυκόλη Αιθανο-1,2-διόλη	άχρωμο παχύρρευστο υγρό	Αντιπηκτικό στα ραδιατέρ των αυτοκινήτων
	σ.ζ. 197 °C	
	Πολύ ευδιάλυτη στο νερό	Παραγωγή terylene (ύφάνσιμες ίνες)
	Έχει γλυκιά γεύση	
Έχει ελαιώδη υφή		
CH <sub>2</sub> (OH)CH(OH)CH <sub>2</sub> 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	

#### 5.13.1.1 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, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH, στεατικό οξύ, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH, ελαϊκό οξύ, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH. Τα γλυκερίδια αποτελούν συστατικά των λιπών και των ελαίων.

#### 5.13.1.2 Χημικές ιδιότητες γλυκόλης και γλυκερίνης

Η γλυκόλη και η γλυκερίνη έχουν τις τυπικές ιδιότητες των μονοσθενών αλκοολών.

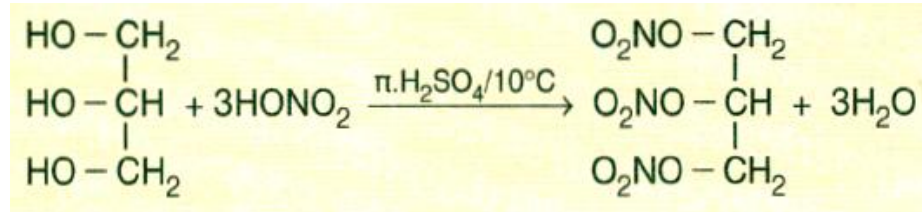
### 5.13.2 Πολυυδροξυλικές ενώσεις στα καλλυντικά

Η γλυκερίνη, η σορβιτόλη και άλλες πολυυδροξυλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται πολύ πλατιά για την παρασκευή υδατικών κρεμών προσώπου.

Αυτές έχουν έντονο υγροσκοπικό χαρακτήρα και απορροφούν υδρατμούς από την ατμόσφαιρα. Τούτο οφείλεται στην ικανότητα των πολυυδροξυλικών αλκοολών να σχηματίζουν πολλούς υδρογονικούς δεσμούς με τα μόρια του νερού.

### 5.13.3 Νιτρογλυκερίνη

Η νιτρογλυκερίνη παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από τον Ιταλό χημικό Sobrego, με νίτρωση της γλυκερίνης σύμφωνα με την αντίδραση:

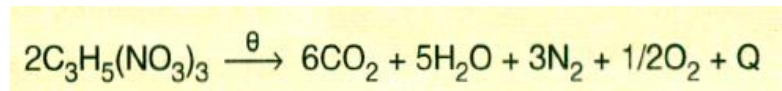


Η νιτρογλυκερίνη είναι άχρωμο ελαιώδες υγρό και εκρήγνυται με απλή ανακίνηση του δοχείου στο οποίο περιέχεται. Για αυτό η μεταφορά και η αποθήκευσή της είναι επικίνδυνη.

Λόγω της ιδιότητας της αυτής, η νιτρογλυκερίνη για αρκετά χρόνια δεν χρησιμοποιείτο ως εκρηκτικό. Λύση στο πρόβλημα έδωσε ο Σουηδός χημικός Alfred Nobel, του οποίου ο αδελφός σκοτώθηκε σε ένα από τα εργοστάσια παρασκευής νιτρογλυκερίνης.

Ο Nobel αναμιγνύοντας την νιτρογλυκερίνη με αδρανή ουσία (γη διατόμων), δημιούργησε την δυναμίτιδα, με περιεκτικότητα 75% σε νιτρογλυκερίνη, η οποία είναι ασφαλής στη μεταφορά της.

Η δυναμίτιδα είναι στερεά και 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,  $\text{N}_2$  ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ).

Κατά την έκρηξη ελευθερώνεται τεράστιος όγκος αερίων, ενώ η τρομακτική πίεση που αναπτύσσεται προκαλεί την καταστροφή.



## ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΥΔΡΟΞΥΕΝΩΣΕΙΣ

1. Σε τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες που περιέχουν μικρή ποσότητα βουταν-2-όλης προστίθεται ξεχωριστά:

- (i) ένα μικρό κομματάκι νατρίου
- (ii) κρύσταλλος ιωδίου και διάλυμα καυστικού νατρίου
- (iii) διάλυμα γενικού δείκτη
- (iv) θερμό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, οξεινωμένο 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 αμυλικής αλκοόλης, αντίστοιχα. Σε κάθε ύαλο πλησιάζεται αναμμένο σπίρτο σε κάποια απόσταση, μέχρι να γίνει ανάφλεξη.

- (α) i. Ποια αλκοόλη θα αναφλεγεί από τη μεγαλύτερη απόσταση;
- ii. Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

(β) Ποια αλκοόλη θα παρουσιάσει την πιο φωτιστική φλόγα;

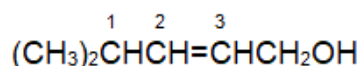
3. Να υπολογίσετε τον όγκο υδατικού διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου 0,1 M που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση 0,23 g αιθανόλης, στην παρουσία θειικού οξέος.

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 Α:



- (α) Να γράψετε τον μοριακό και τον εμπειρικό τύπο της ένωσης Α.
- (β) i. Να δηλώσετε το είδος της στερεοϊσομέρειας που εμφανίζει η ένωση Α.
- ii. Να γράψετε και να ονομάσετε τα στερεοϊσομερή της.
- (γ) Να αναφέρετε το είδος του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα 1 και 3 της ένωσης Α 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.

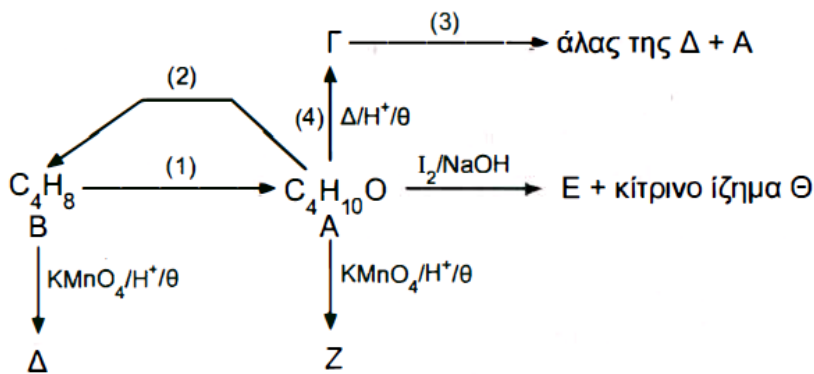
6. Δίνεται ότι 27,6 g αιθανόλης οξειδώνονται πλήρως με  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  και η ποσότητα της οργανικής ένωσης A που παράγεται, αφού απομονωθεί, χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη.

Το πρώτο μέρος διαλύεται σε νερό και το διάλυμα Δ που προκύπτει εξουδετερώνεται με διάλυμα  $\text{NaOH}$  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  $\text{NaOH}$  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. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών, που απεικονίζει μια παρασκευή και μερικές από τις ιδιότητες της αλκοόλης A.



- (α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα των οργανικών ενώσεων A ως Θ (εκτός από το όνομα της Γ).  
 (β) Να προσδιορίσετε τα αντιδραστήρια και τις συνθήκες για τις μετατροπές (1), (2) και (3).  
 (γ) Με ποιο άλλο αντιδραστήριο μπορεί να πραγματοποιηθεί η μετατροπή (4);  
 (δ) Πόσα γραμμάρια της αλκοόλης A παράγονται από ένα mole του αλκενίου B, αν η μετατροπή αυτή έχει απόδοση 70 %;

8. 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 φαινολαφθαλεΐνης.

- (α) Να γράψετε τις παρατηρήσεις σας, για κάθε στάδιο ξεχωριστά.  
 (β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας στο στάδιο III μόνο.

9. Σε τρία δοχεία χωρίς ετικέτες περιέχονται υδατικά διαλύματα των ακόλουθων αλκοολών:

A. αιθανόλη

B. 2-μεθυλοπροπαν-2-όλη

Γ. μεθανόλη

Να περιγράψετε απλά χημικά πειράματα, για να εξακριβώσετε το περιεχόμενο του κάθε δοχείου. Η απάντησή σας να περιέχει τις παρατηρήσεις που αναμένετε να κάμετε, τα συμπεράσματα, καθώς επίσης και τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.

10. Δίνονται οι ακόλουθες τέσσερις υδροξυενώσεις:

A.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

B.  $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$

Γ.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$

Δ.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

(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.

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) 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 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  $\text{KMnO}_4$  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.

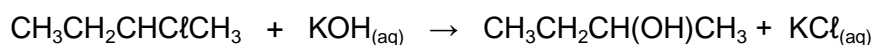
(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, και Γ.

(β) Να γράψετε την αντίδραση της ένωσης Α με το ακετυλοχλωρίδιο (αιθανούλοχλωρίδιο) και να ονομάσετε το προϊόν Δ.

(γ) i. Να γράψετε μια άλλη αντίδραση παρασκευής της ένωσης Δ.

ii. Πώς μπορεί να αυξηθεί η απόδοση της πιο πάνω αντίδρασης στην πράξη;

15. Η αντίδραση του 2-χλωροβουτανίου με θερμό υδατικό διάλυμα ισχυρής βάσης ( $KOH$  ή  $NaOH$ ) 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  $NaOH$  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 έως Δ:

**A:**  $CH_3CH_2CH=CH_2$     **B:**  $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$     **Γ:**  $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$     **Δ:**  $CH_3CH_2CH_2CH_3$

(α) Να παρασκευάσετε την ένωση Β από την ένωση Δ, σε δύο στάδια.

i. Να δείξετε διαγραμματικά την πιο πάνω παρασκευή.

ii. Να ονομάσετε τον μηχανισμό στο πρώτο στάδιο μετατροπής της ένωσης Δ στην ένωση Β.

(β) Να παρασκευάσετε την ένωση Γ από την ένωση Α, σε δύο στάδια.

i. Να δείξετε διαγραμματικά την πιο πάνω παρασκευή.

ii. Να ονομάσετε τον μηχανισμό σε κάθε στάδιο μετατροπής της ένωσης Α στην ένωση Γ.

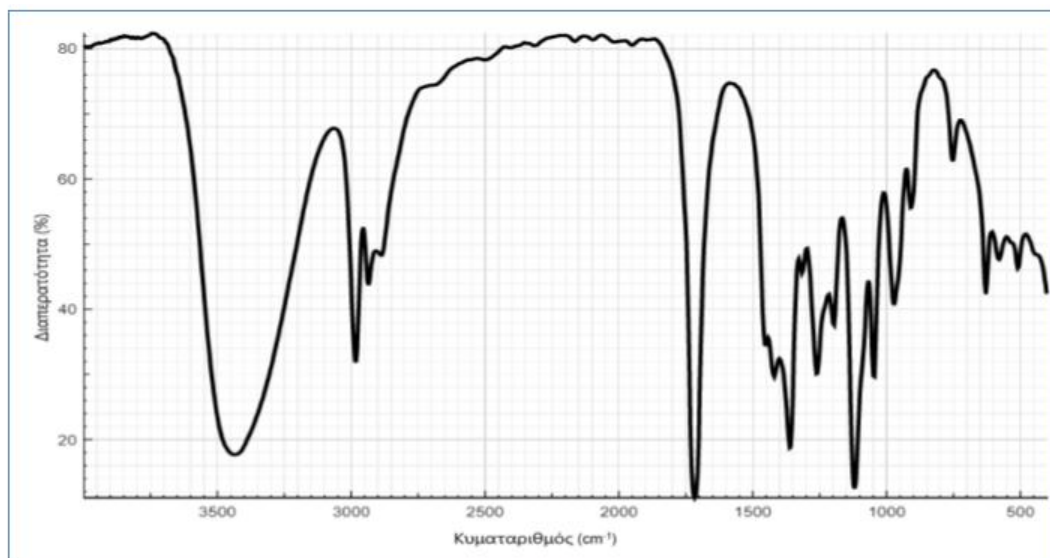
iii. Να γράψετε τον μηχανισμό του κάθε σταδίου, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους και συμβολισμούς.

17. Κορεσμένη οργανική ένωση X με μοριακό τύπο  $C_5H_{10}O_2$  έχει ένα είδος λειτουργικής ομάδας.

Για την ένωση X δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες:

- I. Όταν ένα mol της ένωσης X αντιδρά πλήρως με ιώδιο σε βασικό περιβάλλον, δίνει ένα mol ιωδοφορμίου.
- II. Κατά την επίδραση περίσσειας θερμού και όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου στην ένωση X, προκύπτει η οργανική ένωση Ψ η οποία έχει δύο λειτουργικές ομάδες.
- III. Φασματοσκοπική ανάλυση στην ένωση Ψ, δίνει το πιο κάτω φάσμα υπερύθρου, IR.

**Φάσμα υπερύθρου της οργανικής ένωσης Ψ**



- (α) i. Να αναγνωρίσετε τις δύο λειτουργικές ομάδες, οι οποίες περιέχονται στην οργανική ένωση Ψ, με αναφορά στις αντίστοιχες κορυφές του φάσματος.
  - ii. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους για τις ενώσεις 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 ενώσεις Z, Φ και Ω, οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές ομόλογες σειρές.

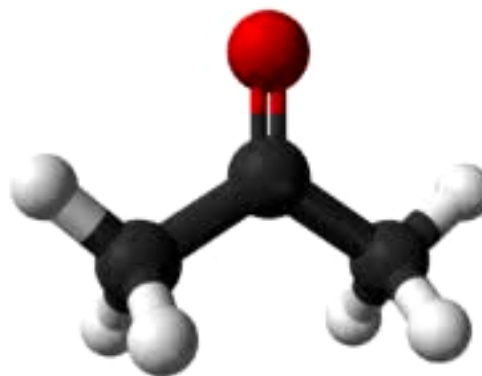
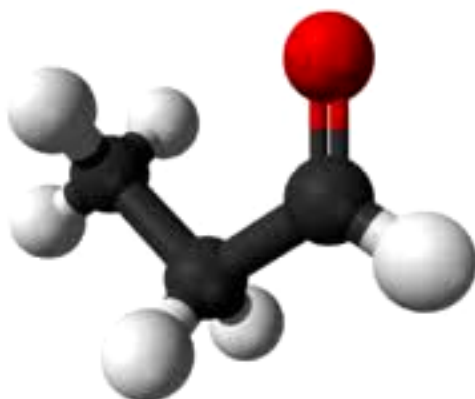
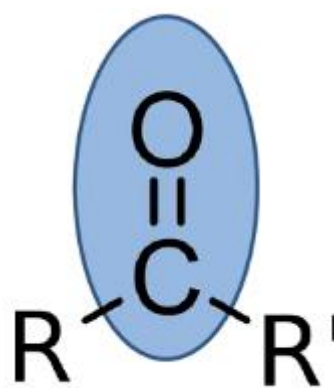
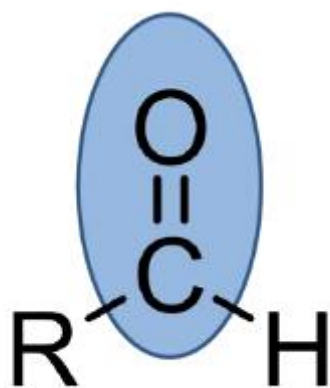
Στο φάσμα υπερύθρου, IR, των ενώσεων Z, Φ και Ω δεν παρατηρούνται οι απορροφήσεις των λειτουργικών ομάδων της ένωσης Ψ.

- i. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο των ενώσεων Z, Φ και Ω.
- ii. Να προτείνετε το αντιδραστήριο ή και συνθήκες για τις πιο πάνω μετατροπές.



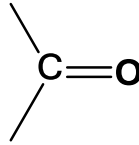


- 6.1 Καρβονυλικές ενώσεις
  - 6.2 Δομή του καρβονυλίου
  - 6.3 Ονοματολογία
  - 6.4 Ισομέρεια
  - 6.5 Φυσικές ιδιότητες
  - 6.6 Μέθοδοι παρασκευής
  - 6.7 Χημικές ιδιότητες
  - 6.8 Φασματοσκοπία IR και  $^1\text{H-NMR}$
  - 6.9 Άλλες καρβονυλικές ενώσεις
- Γενικές ασκήσεις

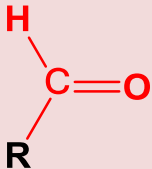
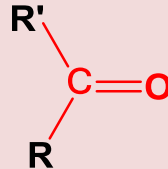


## 6.1 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

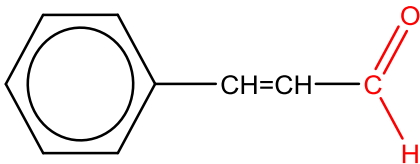
Καρβονυλικές ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριό τους τη χαρακτηριστική ομάδα του καρβονυλίου:



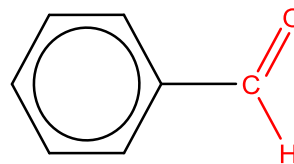
Το άτομο του άνθρακα στο καρβονύλιο, ενώνεται με διπλό δεσμό με ένα άτομο οξυγόνου.

Οι αλδεΐδες περιέχουν την ομάδα: 	Οι κετόνες περιέχουν την ομάδα: 
---	---

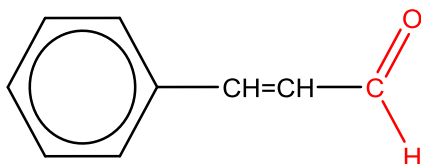
Οι καρβονυλικές ενώσεις είναι πλατιά διαδεδομένες στο φυτικό βασίλειο ως συστατικά των αρωματικών αιθέριων ελαίων. Πολλές αλδεΐδες και κετόνες έχουν ευχάριστο άρωμα και σε αυτές οφείλεται το άρωμα και η γεύση πολλών φρούτων και καρπών. Το μεθυστικό άρωμα των παλιών κρασιών οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις διάφορες αλδεΐδες που παράγονται κατά την παλαίωσή τους. Χρησιμοποιούνται για τον λόγο αυτό στη βιομηχανία τροφίμων.



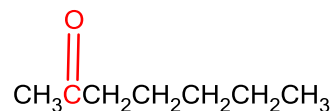
κινναμαλδεΐδη  
άρωμα κανέλλας



βενζαλδεΐδη  
άρωμα πικραμύγδαλου



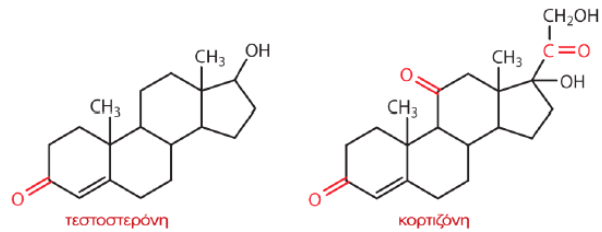
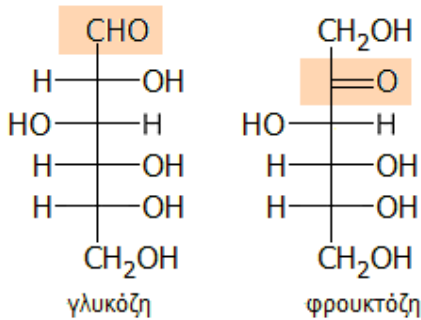
κινναμαλδεΐδη  
άρωμα κανέλλας



επταν-2-όνη  
άρωμα μπαχαρικού γαρύφαλλου

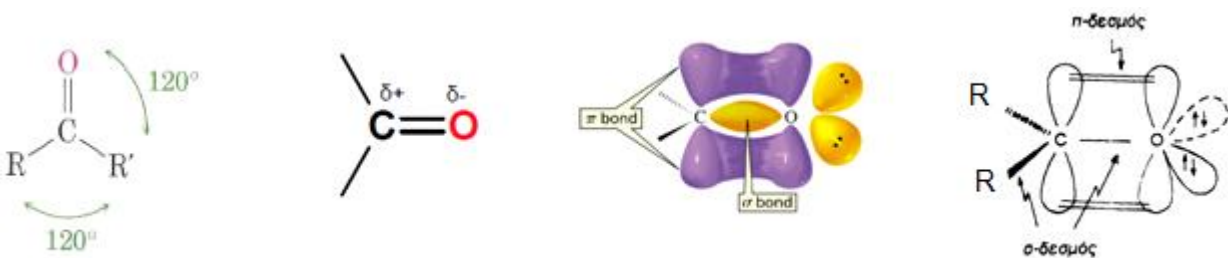
Πολλές καρβονυλικές ενώσεις έχουν λειτουργικό ρόλο στους οργανισμούς.

- ✚ 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.
- ✚ Οι ορμόνες τεστοστερόνη και κορτιζόνη είναι κετόνες.



## 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  $\sigma$ -δεσμούς με τους τρεις υποκαταστάτες. Μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου υπάρχει και ένας  $\pi$ -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  $\delta^-$ , ενώ το άτομο του άνθρακα παρουσιάζει έλλειμμα αρνητικού φορτίου και συμβολίζεται με  $\delta^+$ . Έτσι, στο καρβonyλίο παρατηρείται η ύπαρξη μόνιμου διπόλου.

Οι γωνίες δεσμών του άνθρακα του καρβonyλίου ( $R-C-R$  και  $R-C=O$ ) είναι  $120^\circ$ .

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

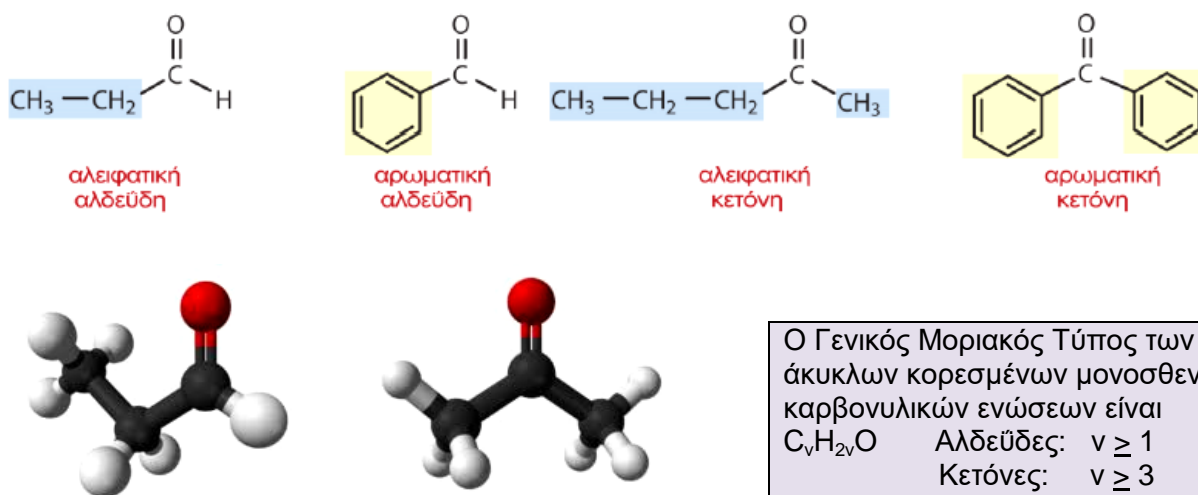
Οι καρβονυλικές ενώσεις ονομάζονται σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC. Για κάποιες ενώσεις χρησιμοποιούνται και εμπειρικές ονομασίες.

*Η ονοματολογία των αλδεϋδών και των κετονών αναλύεται στις σελίδες 47-49 στο κεφάλαιο της Εισαγωγής.*

Στις άκυκλες αλδεΐδες δεν χρειάζεται να δηλωθεί η θέση του καρβonyλίου γιατί βρίσκεται πάντα στο άκρο της ανθρακοαλυσίδας.

Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις ονομάζονται ως υποκατεστημένες άκυκλες.

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).



Πίνακας 6.1 Ονοματολογία Καρβονυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Εμπειρική ονομασία
HCHO	μεθανάλη	φορμαλδεΐδη
CH <sub>3</sub> CHO	αιθανάλη	ακεταλδεΐδη
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	προπανάλη	
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	προπανόνη	ακετόνη
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	πενταν-2-όνη	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	πενταν-3-όνη	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	βενζοκαρβαλδεΐδη (φαινυλομεθανάλη)	βενζαλδεΐδη
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CHO	φαινυλαιθανάλη	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	φαινυλαιθανόνη	ακετοφαινόνη

## 6.4 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΐδες εμφανίζουν:

### ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. ανθρακοαλυσίδα
2. ομόλογης σειράς

### ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. Οπτική ισομέρεια

Οι άκυκλες κορεσμένες μονοσθενείς κετόνες εμφανίζουν:

### ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. ανθρακοαλυσίδα
2. θέσης χαρακτηριστικής ομάδας
3. ομόλογης σειράς

### ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. Οπτική ισομέρεια

### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τον Μ.Τ. και τον Σ.Τ. της άκυκλης κορεσμένης καρβονυλικής ένωσης με  $M_r = 86$  και τεταρτοταγές άτομο άνθρακα.
2. Να δηλώσετε το είδος της ισομέρειας που παρουσιάζουν η πενταν-2-όνη και η πενταν-3-όνη.
3. Να γράψετε τους Σ.Τ. όλων των άκυκλων κορεσμένων καρβονυλικών ενώσεων με Μ.Τ.  $C_4H_8O$ .
4. Να γράψετε τον Σ.Τ. της απλούστερης αλδεΐδης 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. (α) Να υπολογίσετε τον μοριακό τύπο καρβονυλικής ένωσης Α, της οποίας 6,03 g ατμών της, καταλαμβάνουν όγκο 1,876 L, σε Κ.Σ.  
(β) Να γράψετε όλα τα ισομερή της ένωσης Α, τα οποία περιέχουν καρβονύλιο.
7. Άκυκλη ακόρεστη μονοσθενής καρβονυλική ένωση, 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 και να γράψετε τον μοριακό και τον συντακτικό τύπο της ένωσης.
8. Άκυκλη ακόρεστη μονοσθενής καρβονυλική ένωση, Β, με 1 διπλό δεσμό περιέχει 28,57 % κ.μ. οξυγόνο.  
(α) Να υπολογίσετε και να γράψετε τον μοριακό και τον συντακτικό τύπο της ένωσης Β.  
(β) Να γράψετε τον Σ.Τ. και το όνομα της ένωσης Γ, που είναι το επόμενο μέλος της ομόλογης σειράς που ανήκει η ένωση Β και παρουσιάζει γεωμετρική 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.

### 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

Τα σημεία ζέσεως (σ.ζ.) των καρβονυλικών ενώσεων αυξάνονται με την αύξηση της Mr.

Μεταξύ ισομερών καρβονυλικών ενώσεων, η ένωση με την πιο διακλαδισμένη ανθρακοαλυσίδα, έχει χαμηλότερο σ.ζ. διότι οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ασθενέστερες. Όσο πιο σφαιρικό είναι το μόριο, μειώνεται η επιφάνεια επαφής τους και έτσι ασκούνται ασθενέστερες ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις, απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις ώστε να αποσυνδεθούν τα μόρια και να μεταβούν από την υγρή στην αέρια φάση, άρα έχουν πιο χαμηλό σημείο ζέσεως.

**Πίνακας 6.2** Σημεία ζέσεως Καρβονυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Σημείο ζέσεως (°C)
HCHO	μεθανάλη	-21
CH <sub>3</sub> CHO	αιθανάλη	20
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	προπανάλη	49
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	προπανόνη	56
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	βουτανάλη	76
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	βουταν-2-όνη	80
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	πενταν-3-όνη	101
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	εξανάλη	129

Τα ευθύγραμμα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από τα σφαιρικά γιατί στα ευθύγραμμα μόρια (γραμμικά) 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

Με την αύξηση της Mr η πτητικότητα των καρβονυλικών ενώσεων μειώνεται.

#### 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.

Τα κατώτερα μέλη των καρβονυλικών ενώσεων είναι ευδιάλυτα στο νερό λόγω του μικρού απολικού μέρους και του πολικού καρβονυλίου. Δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων των καρβονυλικών ενώσεων και μεταξύ των μορίων του νερού. Οι δεσμοί αυτοί είναι πιο ισχυροί από τις διαμοριακές δυνάμεις διπόλου διπόλου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των καρβονυλικών ενώσεων και τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού. Έτσι δημιουργούν ομοιογενές μίγμα με το νερό.

**Πίνακας 6.3** Διαλυτότητα Καρβονυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Διαλυτότητα (g/100g H <sub>2</sub> O)
HCHO	μεθανάλη	άπειρη
CH <sub>3</sub> CHO	αιθανάλη	άπειρη
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	προπανάλη	16
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	προπανόνη	άπειρη
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	βουτανάλη	7
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Βοταν-2-όνη	26
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	πενταν-3-όνη	5

Όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα τόσο η διαλυτότητα στο νερό μειώνεται γιατί αυξάνεται το απολικό μέρος.

Οι καρβονυλικές ενώσεις μέχρι τρία άτομα άνθρακα είναι διαλύτες τόσο για πολικές όσο και για απολικές ενώσεις.

Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις είναι δυσδιάλυτες στο νερό διότι υπερισχύει ο απολικός χαρακτήρας του αρωματικού πυρήνα.

#### 6.5.5 Πυκνότητα

Η πυκνότητα των αλειφατικών ενώσεων είναι μικρότερη από του νερού ( $\rho < 1$  g/mL), ενώ αυτές που έχουν αρωματικό πυρήνα έχουν πυκνότητα ελάχιστα μεγαλύτερη από 1 g/mL.

#### 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.

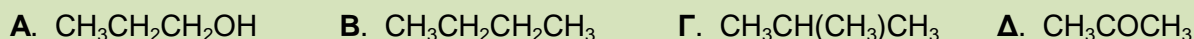
Οι καρβονυλικές ενώσεις είναι διαδεδομένες ως συστατικά αιθέριων ελαίων, άρωμα βανίλιας, κανέλας, μέντας, δυόσμου, γαρύφαλλου (μπαχαρικό).



## Ασκήσεις εμπέδωσης

1. (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.

2. Δίνονται οι συντακτικοί τύποι τεσσάρων (4) οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ και Δ.



(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

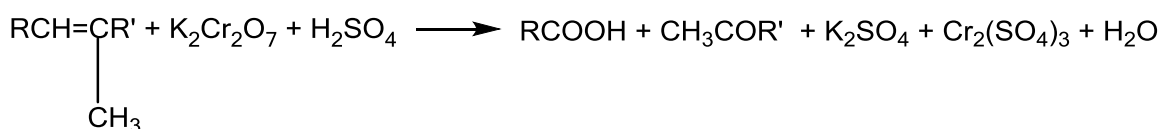
(β) ενυδάτωση αλκινίων

(γ) οξείδωση αλκοολών

(δ) ακυλίωση Friedel – Crafts (για τις αρωματικές κετόνες)

### 6.6.1 Οξείδωση των αλκενίων

Η οξείδωση πραγματοποιείται με διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  ή  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ή  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  οξιμισμένο με διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Τα αλκένια διασπώνται στη θέση του διπλού δεσμού. Όταν το άτομο του διπλού δεσμού έχει **διακλάδωση** (δεν έχει H) οξειδώνεται προς κετόνη,  $\text{RCOR}'$ .



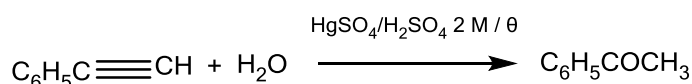
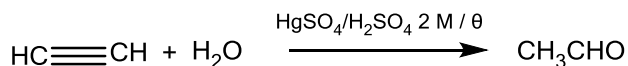
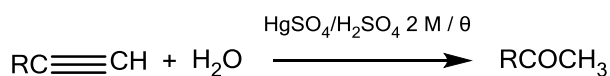
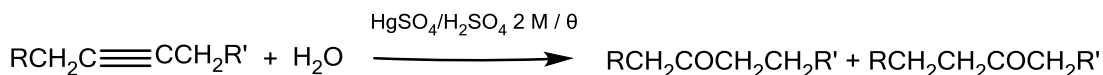
### 6.6.2 Ενυδάτωση αλκινίων

Η ενυδάτωση των αλκινίων ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov. Πραγματοποιείται παρουσία  $\text{HgSO}_4$  (καταλύτης),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M και θέρμανσης.

Από το αιθίνιο παράγεται αιθανάλη, ενώ από τα υπόλοιπα αλκίνια παράγονται κετόνες.

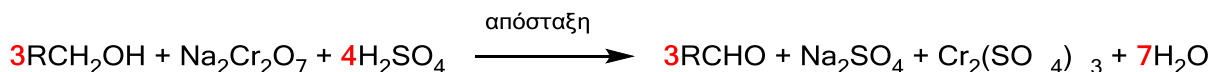
Όταν τα άτομα άνθρακα του τριπλού δεσμού δεν βρίσκονται σε συμμετρική θέση, παράγεται μίγμα ισομερών καρβονυλικών ενώσεων.

Γενική μορφή αντίδρασης

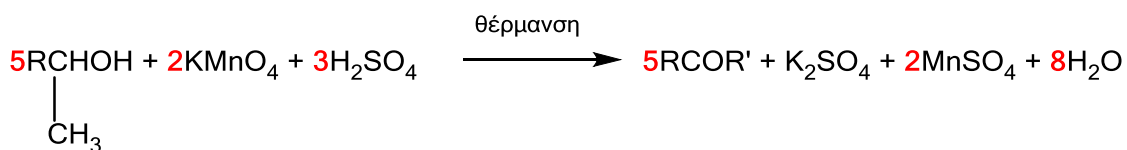


### 6.6.3 Οξείδωση των αλκοολών

Η παρασκευή των αλδευδών πραγματοποιείται με θέρμανση των 1° αλκοολών με διάλυμα διχρωμικού νατρίου ή καλίου,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ή  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , στην παρουσία θειικού οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M με ταυτόχρονη απόσταξη (πλάγιο ψυκτήρα) του προϊόντος.



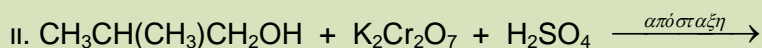
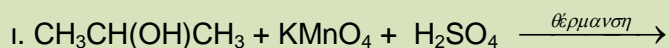
Οι κετόνες παρασκευάζονται με οξείδωση των 2° αλκοολών με θερμό διάλυμα υπερμαγγανικού νατρίου ή καλίου,  $\text{KMnO}_4$  ή  $\text{NaMnO}_4$  στην παρουσία θειικού οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M, ή με θερμό διάλυμα διχρωμικού νατρίου ή καλίου,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ή  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , στην παρουσία θειικού οξέος,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M.



*Σημείωση: Η οξείδωση των αλκοολών έχει μελετηθεί στη σελίδα 233 στο κεφάλαιο των αλκοολών.*

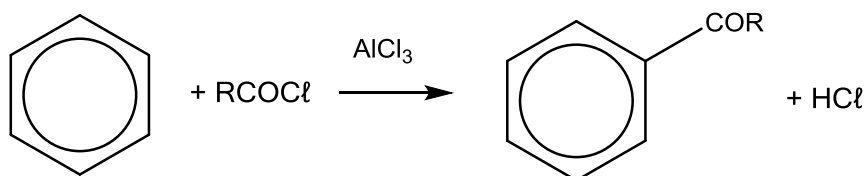
#### Άσκηση εμπέδωσης

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:  $AlX_3 / FeX_3$  ( $X = Cl$  ή  $Br$ ).



#### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της οργανικής ένωσης που με ενυδάτωση δίνει την 3-μεθυλοβουταν-2-όνη
2. Να παρασκευάσετε, διαγραμματικά:
  - (α) προπανάλη από 1-χλωροπροπάνιο
  - (β) ακετοφαινόνη από τολουόλιο
  - (γ) βενζαλδεΐδη από βενζόλιο

## 6.7 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

---

Οι χημικές ιδιότητες των καρβονυλικών ενώσεων κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

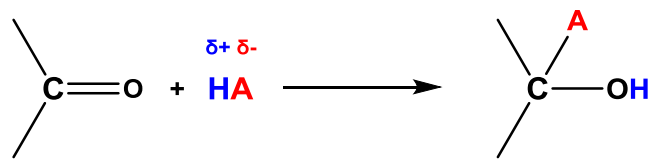
- (α) αντιδράσεις του καρβονυλίου
- (β) αντιδράσεις οξείδωσης
- (γ) αντιδράσεις της ανθρακοαλυσίδας

### 6.7.1 Αντιδράσεις του καρβονυλίου

#### 6.7.1.1 Αντιδράσεις προσθήκης

Η δομή της καρβονυλικής ομάδας καθορίζει τη δραστηριότητά 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 HA.



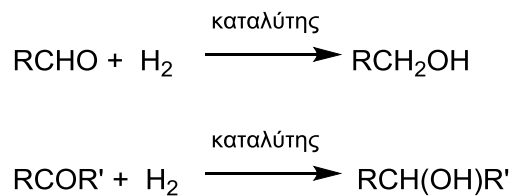
- ✓ Διασπάται ο διπλός δεσμός της καρβονυλικής ομάδας (π-δεσμός) και σχηματίζονται δύο σ-δεσμοί.
- ✓ Ο άνθρακας του καρβονυλίου από  $sp^2$  γίνεται  $sp^3$ .

#### 6.7.1.1.1 Προσθήκη $H_2$ - Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων

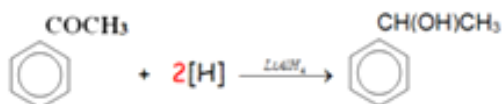
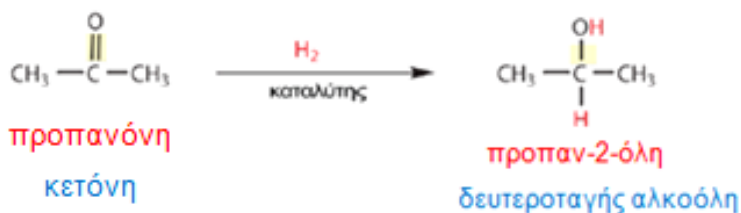
Η αντίδραση πραγματοποιείται με αέριο υδρογόνο,  $H_2$  παρουσία καταλύτη (Ni, Pd Pt) ή  $[H]/LiAlH_4$  (λιθιοαργιλιοϋδρίδιο) ή  $[H]/NaBH_4$  (νατριοβοριοϋδρίδιο).

Με προσθήκη  $[H] / LiAlH_4$  ή  $NaBH_4$  **ΔΕΝ** επηρεάζονται οι διπλοί δεσμοί που τυχόν υπάρχουν στο μόριο.

Οι αλδεΐδες ανάγονται προς  $1^\circ$  αλκοόλες και οι κετόνες ανάγονται προς  $2^\circ$  αλκοόλες.

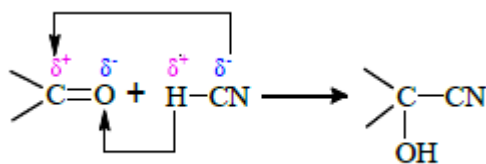


#### Παραδείγματα εμπέδωσης



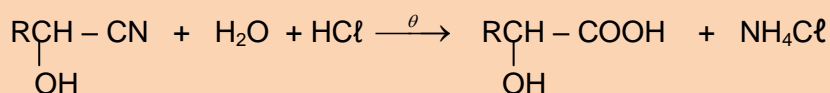
### 6.7.1.1.2 Προσθήκη υδροκυανίου, HCN

Λαμβάνονται 2-υδροξυνιτρίλια ή α-υδροξυνιτρίλια (κυανυδρίνες).

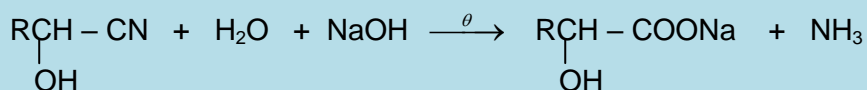


- ✚ Το διάλυμα HCN δεν χρησιμοποιείται στην πράξη γιατί είναι ασταθές και ασθενές οξύ. Ιοντίζεται σε μικρό βαθμό και σχηματίζονται πολύ λίγα ανιόντα κυανίου,  $\text{CN}^-$ . Παρασκευάζεται από κυανιούχο άλας π.χ. NaCN ή KCN και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή HCl.
- ✚ Η ανθρακοαλυσίδα αυξάνεται κατά ένα 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).

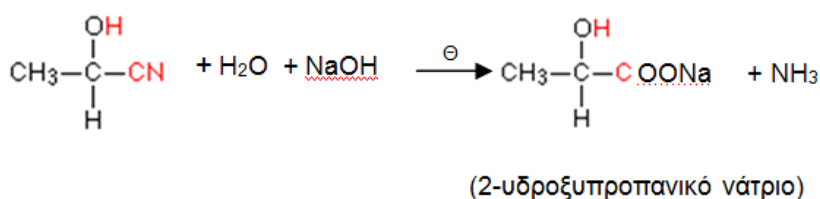
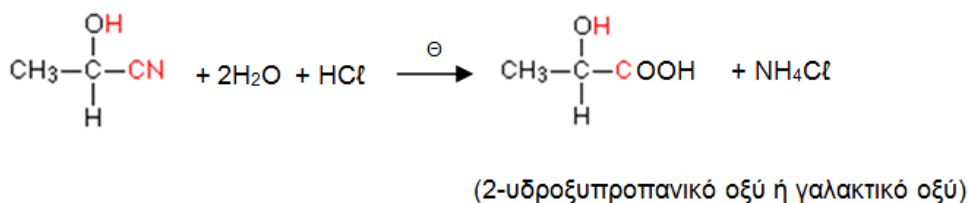
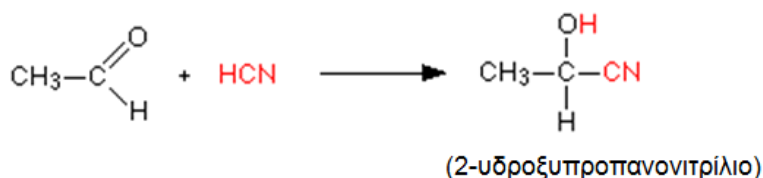
Όξινη υδρόλυση :



Αλκαλική υδρόλυση :



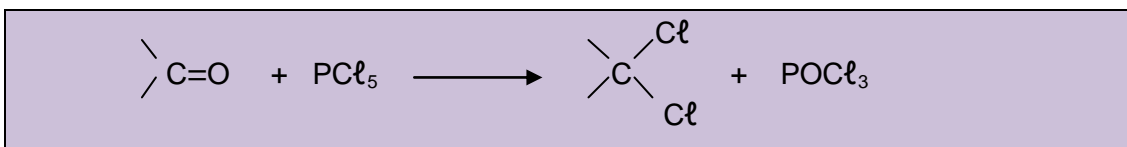
Παράδειγμα εμπέδωσης



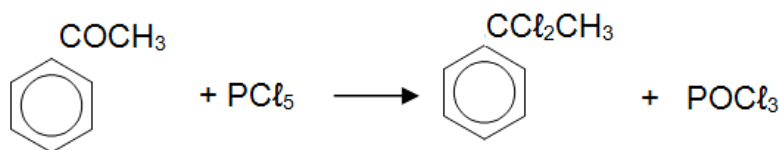
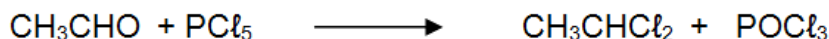
## 6.7.1.2 Υποκατάσταση του οξυγόνου του καρβονυλίου

### 6.7.1.2.1 Αντίδραση με $\text{PCl}_5$

Με επίδραση πενταχλωριούχου φωσφόρου,  $\text{PCl}_5$  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 ανθρακοάτομο. Από τις αλδεύδες 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.



### Παραδείγματα εμπέδωσης



### Ασκήσεις εμπέδωσης

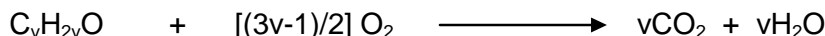
1. Να δείξετε, διαγραμματικά, τη μετατροπή της ακετόνης σε 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ.
2. Να γράψετε την αντίδραση παρασκευής του 2-υδροξυβουτανονιτριλίου από την κατάλληλη καρβονυλική ένωση, σε ένα στάδιο.
3. i. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πενταχλωριούχος φωσφόρος ως αντιδραστήριο για διάκριση της αιθανάλης από την αιθανόλη;  
ii. Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
4. Δίνεται ότι 22 g αιθανάλης αντιδρούν πλήρως με HCN. Η οργανική ένωση A, η οποία παράγεται αντιδρά με θερμό διάλυμα NaOH και μετατρέπεται ποσοτικά στην οργανική ένωση B.  
(α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται.  
(β) Να υπολογίσετε τη μάζα της ένωσης B που παράγεται.
5. Η βουταν-1-όλη θερμαίνεται με πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στους  $180^\circ \text{C}$ . Η οργανική ένωση A που προκύπτει αντιδρά με  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M /θ και δίνει την ένωση B. Η ένωση B οξειδώνεται με όξινο θερμό διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  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  
(β) προπαν-2-όλη σε προπανάλη

## 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 αντίδραση τέλει καύσης των καρβονυλικών ενώσεων αποδίδεται από τη χημική εξίσωση:



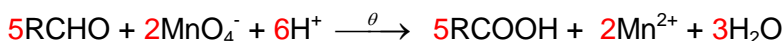
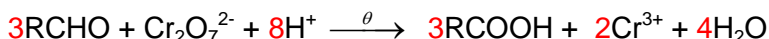
Όταν δεν υπάρχει περίσσεια οξυγόνου, η καύση είναι ατελής και ελευθερώνονται εκτός από διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί, μονοξείδιο του άνθρακα και άνθρακας υπό μορφή αιθάλης.

### 6.7.2.2 Οξείδωση με ισχυρά οξειδωτικά

Οι αλειφατικές αλδεΐδες με θερμά διαλύματα ισχυρών οξειδωτικών ουσιών,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $K_2Cr_2O_7$  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

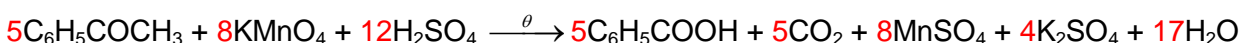


Η οξείδωση των αλειφατικών κετονών απαιτεί σπάσιμο του δεσμού C – C, που είναι πιο ανθεκτικός από τον δεσμό C – H των αλδεϋδών, για αυτό οι αλειφατικές κετόνες δεν οξειδώνονται με τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούμε.

Η οξείδωση με ισχυρές οξειδωτικές ουσίες αποτελεί διάκριση μεταξύ των αλειφατικών αλδεϋδών και των αλειφατικών κετονών. Το εμφανές αποτέλεσμα είναι ο αποχρωματισμός του ιώδους διαλύματος  $MnO_4^-$ , ή η μετατροπή του πορτοκαλιού διαλύματος  $Cr_2O_7^{2-}$  σε πράσινο.

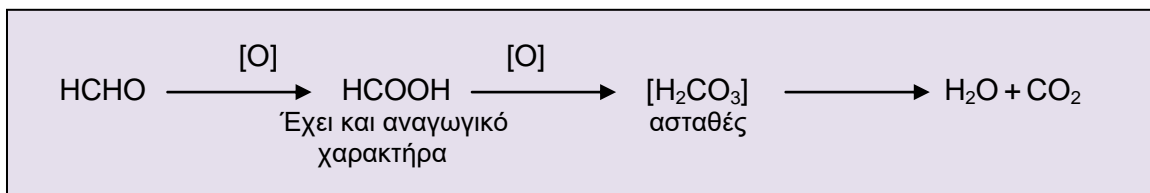
Οι αρωματικές αλδεΐδες και κετόνες οξειδώνονται προς βενζοϊκό οξύ.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης



Η μεθανάλη, διαθέτει δύο άτομα υδρογόνου ενωμένα με το καρβονύλιο. Έχει ισχυρή αναγωγική δράση και οξειδώνεται τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα.

Ο μεταβολισμός της μεθανάλης οδηγεί σε διοξείδιο του άνθρακα και αποδίδεται διαγραμματικά:



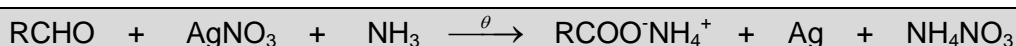
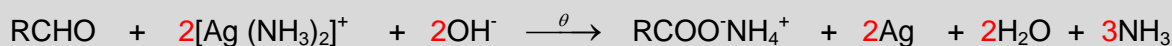
Διευκρινίζεται ότι η απομόνωση των ενδιάμεσων προϊόντων είναι πρακτικά δύσκολη ως και αδύνατη.

### 6.7.2.3 Οξείδωση με ήπια οξειδωτικά

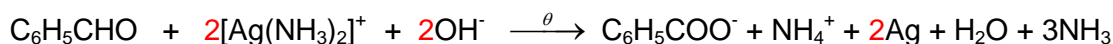
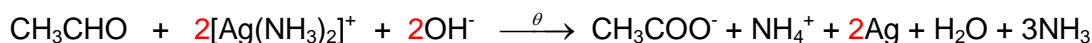
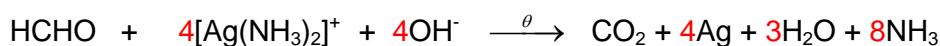
#### 6.7.2.3.1 Οξείδωση με Tollens

Το αντιδραστήριο Tollens είναι αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου,  $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ , όπου τα κατιόντα αργύρου είναι συμπλοκοποιημένα με τη μορφή κατιόντων της αργυροδιαμίνης,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Οι αλδεΐδες, αλειφατικές και αρωματικές, οξειδώνονται σε αμμωνιακό άλας. Εξαίρεση αποτελεί η μεθανάλη, η οποία είναι ισχυρά αναγωγική ουσία, λόγω του αλδεΐδικού υδρογόνου που είναι απ' ευθείας ενωμένο 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. Το κατιόν αργύρου ανάγεται σε μεταλλικό άργυρο, ο οποίος σχηματίζει καθρέφτη αργύρου στα τοιχώματα καθαρού δοκιμαστικού σωλήνα.



#### Παραδείγματα εμπέδωσης



#### Άσκηση εμπέδωσης

Δύο δοχεία, χωρίς ετικέτα, περιέχουν εξ-1-ίνιο και προπανάλη.

Να εξηγήσετε εάν μπορούν να ταυτοποιηθούν με το αντιδραστήριο Tollens.



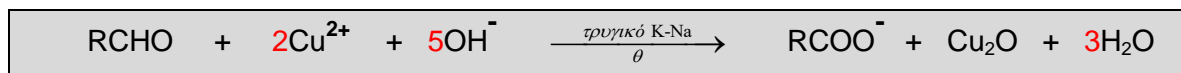
### 6.7.2.3.2 Οξειδωση με Fehling / Φελίγγειο υγρό

Το αντιδραστήριο Fehling είναι βαθύ μπλε διάλυμα και σχηματίζεται με ανάμειξη ίσων όγκων δύο διαλυμάτων:

Fehling A - Υδατικό διάλυμα  $\text{CuSO}_4$  (γαλάζιο)

Fehling B - Υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$  μαζί με τρυγικό K- Na (άχρωμο)

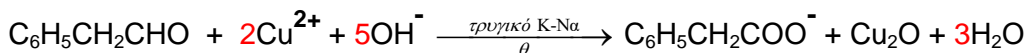
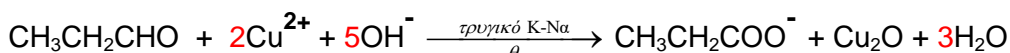
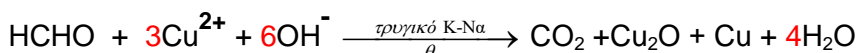
Γενική αντίδραση:



Η μεθανάλη,  $\text{HCHO}$ , έχει πιο ισχυρό αναγωγικό χαρακτήρα από τις υπόλοιπες αλδεΐδες λόγω των δυο ατόμων υδρογόνου που είναι ενωμένα στο καρβονύλιο, για αυτό όταν επιδράσουμε σε αυτή φελίγγειο υγρό, εκτός από το κεραμέρυθρο ίζημα,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , παράγεται, κοκκινωπό στερεό με μεταλλική λάμψη,  $\text{Cu}$ , στα τοιχώματα του σωλήνα και ελευθερώνονται φυσαλίδες 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

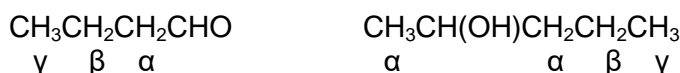


### 6.7.2.3.3 Αυτοοξειδοαναγωγή (Cannizzaro)

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,  $\text{NaOH}$ ).

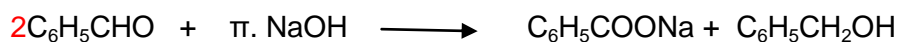
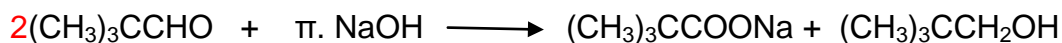
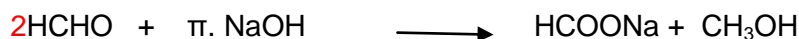
Την αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής δίνουν οι αλδεΐδες που δεν έχουν υδρογόνο σε α-θέση, όπως η μεθανάλη, η βενζαλδεΐδη και η διμεθυλοπροπανάλη,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-CHO}$ .

Τι είναι η α-θέση; είναι η θέση δίπλα από το ανθρακοάτομο που φέρει τη χαρακτηριστική ομάδα



Από την αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής ένα μόριο της αλδεΐδης ανάγεται προς την αντίστοιχη αλκοόλη, ενώ ένα άλλο μόριο της αλδεΐδης οξειδώνεται προς το αντίστοιχο οξύ, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή άλατος στο αλκαλικό περιβάλλον της αντίδρασης.

### Παραδείγματα εμπέδωσης

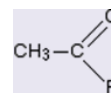


### **6.7.3 Αντιδράσεις ανθρακοαλυσίδας**

#### **6.7.3.1 Αλογονοφορμική αντίδραση**

Επίδραση αλογόνου ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) στην παρουσία  $\text{NaOH}$ , σχηματίζεται αλογονοφόρμιο,  $\text{CHX}_3$ .

Την αντίδραση δίνουν οι καρβονυλικές που έχουν στο μόριό τους την ομάδα  $\text{RCOCH}_3$  (δηλαδή οι μεθυλοκετόνες και η αιθανάλη).

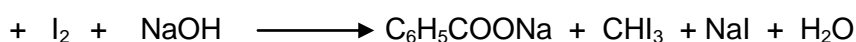
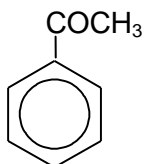


Το χλωροφόρμιο,  $\text{CHCl}_3$  και το βρωμοφόρμιο,  $\text{CHBr}_3$  είναι άχρωμα υγρά, ενώ το ιωδοφόρμιο,  $\text{CHI}_3$ , είναι κίτρινο στερεό.

Η αλογονοφορμική αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετατροπές που περιλαμβάνουν μείωση του αριθμού ανθράκων σε μια ένωση.



### Παραδείγματα εμπέδωσης



#### **6.7.3.2 Αντίδραση με 2,4-δινιτροφαιλυδραζίνη**

Το καρβονύλιο ανιχνεύεται με τη 2,4-δινιτροφαιλυδραζίνη (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 <sup>1</sup>H-NMR

### 6.8.1 Φασματοσκοπία IR

Η καρβonyλομάδα (C=O) εμφανίζει μια χαρακτηριστική απορρόφηση στο φάσμα IR στα 1820–1680 cm<sup>-1</sup> ως οξεία και ισχυρή κορυφή.

Ο δεσμός C-H της αλδεϋδομάδας (O=C-H) εμφανίζει δύο χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 2850 - 2820 & 2750 - 2720 cm<sup>-1</sup> ως μεσαίες κορυφές.

#### Άσκηση εμπέδωσης

Να εξηγήσετε εάν η φασματοσκοπία IR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση των ισομερών καρβonyλικών ενώσεων με Μ.Τ. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.

### 6.8.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR

Σε φάσμα υψηλής ανάλυσης <sup>1</sup>H-NMR το πρωτόνιο της αλδεϋδομάδας (O=C-H), εμφανίζει απορρόφηση σε εύρος μετατόπισης 9-10 ppm, ενώ το γειτονικό πρωτόνιο ως προς την καρβonyλομάδα (RCH<sub>2</sub>-C=O) εμφανίζει απορρόφηση σε περίπου 2,1–3,0 ppm.

#### Άσκηση εμπέδωσης

Να εξηγήσετε εάν η φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση των ισομερών καρβonyλικών ενώσεων με Μ.Τ. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.

## 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 6.2.

### 6.9.1 Πολυμεθανάλη

Όπως τα αλκένια πολυμερίζονται, λόγω της διαδοχικής προσθήκης των μορίων τους μεταξύ τους, έτσι και οι αλδεϋδες μπορούν να σχηματίσουν πολυμερή με αλληλοπροσθήκη των μορίων τους στον διπλό δεσμό του καρβonyλίου, C=O.

Πιο εύκολα πολυμερίζεται η μεθανάλη, δίνοντας την πολυμεθανάλη, (-CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, 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,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , δίνει ρητίνη που χρησιμοποιείται ως «συγκολλητικό» για την παραγωγή μοριοσανίδων (chipboard), αλλά και στους πάγκους της κουζίνας.

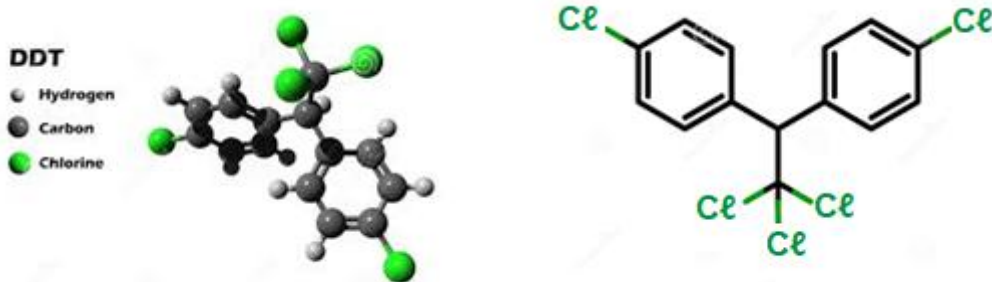
Πίνακας 6.4 Χρήσεις Καρβονυλικών ενώσεων

	Χρήσεις καρβονυλικών ενώσεων
Μεθανάλη	<ul style="list-style-type: none"><li>Υδατικό διάλυμα 40% κ.ο., γνωστό ως φορμόλη, χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό και συντηρητικό για ταριχεύσεις και συντήρηση ζωικών ιστών</li><li>Στην παραγωγή συνθετικών πολυμερών (βακελίτης, πολυμεθανάλη «φορμάικα», ρητίνες φορμαλδεΐδης-ουρίας)</li></ul>
Αιθανάλη	Στη βιομηχανία παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες από το αιθένιο και χρησιμοποιείται για την παραγωγή <ul style="list-style-type: none"><li>οξικού οξέος και παραγώγων του</li><li>χλωράλης, <math>\text{CCl}_3\text{CHO}</math>, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή DDT</li><li>παραλδεΐδης και μεταλδεΐδης (στερεό καύσιμο)</li><li>του εντομοκτόνου DDT</li></ul>
βανιλίνη βενζαλδεΐδη	<ul style="list-style-type: none"><li>Για τον αρωματισμό των τροφίμων</li></ul>
βουτανόνη προπανόνη	<ul style="list-style-type: none"><li>Ως διαλύτες, ιδιαίτερα στη βιομηχανία συνθετικών ινών</li></ul>
Κυκλοεξανόνη	<ul style="list-style-type: none"><li>Για την παραγωγή του εξανοδικού οξέος, πρώτης ύλης για την παραγωγή της συνθετικής ίνας nylon</li></ul>

### 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, υποδεικνύοντας τα κατάλληλα αντιδραστήρια/συνθήκες, πώς θα πετύχετε τις ακόλουθες μετατροπές:

- (α) προπαν-1-όλη  $\rightarrow$  προπανόνη  
(β) ακεταλδεΐδη  $\rightarrow$  αιθυλοχλωρίδιο  
(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

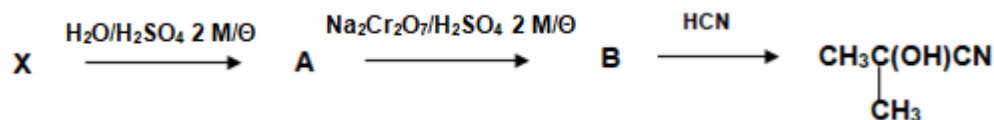
2. Δίνονται οι ακόλουθες καρβονυλικές ενώσεις:



(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 αντιδράσεων:



Να γράψετε:

- (α) τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων X, A και B.  
(β) τη χημική αντίδραση της αλκαλικής υδρόλυσης του νιτριλίου.

4. 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 (A και B), για να διαπιστώσει ποια ήταν η καρβονυλική ένωση X, που παρασκεύασε:



Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων του διαπίστωσε ότι χρησιμοποίησε προπαν-2-όλη.

Να γράψετε:

- (α) τι παρατήρησε ο μαθητής με τα δύο αντιδραστήρια, A και B.  
(β) τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης X, που παρασκεύασε ο μαθητής με οξείδωση της προπαν-2-όλης.  
(γ) δύο άλλες αντιδράσεις παρασκευής της ένωσης X, χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους.

5. Δίνεται ο συντακτικός τύπος της ένωσης A:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ .

(α) Να ονομάσετε την ένωση A σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC.

(β) Να συγκρίνετε το σημείο ζέσεως της ένωσης A 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 A.

(δ) Να γράψετε τις χημικές αντιδράσεις της ένωσης A:

(i) με  $\text{HCN}$

(ii) με  $\text{PCl}_5$

(iii) με το φελίγγειο υγρό

(ε) Δείγμα της ένωσης A 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 A, προσθέσετε 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη (2,4-ΔΝΦΥ).

(ζ) (i) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης B, ισομερούς της ένωσης A, που δίνει την αντίδραση Cannizzaro.

(ii) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης αυτής.

(η) Να δείξετε διαγραμματικά πώς η ένωση A μπορεί να μετατραπεί στην πενταν-2-όνη.

6. 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 την 2,4-ΔΝΦΥ).

7. Ένα δοχείο περιέχει το υγρό X, που είναι γνωστό ότι είναι μια από τις ενώσεις αιθανάλη, μεθανάλη ή προπανόνη.

Να περιγράψετε πορεία ταυτοποίησης της ένωσης X, 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 καρβονυλικές ενώσεις:

I.  $\text{CH}_3\text{CHO}$

II.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

III.  $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$

IV.  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

(α) Να ονομάσετε την ένωση III με τους κανόνες της IUPAC.

(β) Να γράψετε μια αντίδραση παρασκευής της ένωσης I, καθορίζοντας τις απαραίτητες συνθήκες.

(γ) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης της ένωσης III 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 A, που περιέχει αιθανάλη και προπανόνη αντιδρά με αλκαλικό διάλυμα  $\text{I}_2$  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  $\text{KOH}$  0,5 M.

Να υπολογίσετε την % κατά μάζα σύσταση του μίγματος A.

**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  $C_5H_{12}O$ . Επίσης, δίνεται η πληροφορία ότι το μόριο της Α δεν έχει διακλαδώσεις.

(α) Αξιολογώντας όλες τις πληροφορίες και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας, να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α και Β.

(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 Α, με μοριακή μάζα 88, οξειδώνονται στις κατάλληλες συνθήκες με  $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$  και δίνουν 5,08 g μιας ένωσης Β, 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 Α.

(β) Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα των ενώσεων Α και Β.

(γ) i. Να γράψετε τη χημική εξίσωση της οξείδωσης της ένωσης Α.

ii. Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

(δ) i. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της ένωσης Β<sub>1</sub>, ισομερούς της ένωσης Β, 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 Α.



13. Τα αρώματα που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι περίπου 80 – 85 αλκοολικών βαθμών και αποτελούνται κυρίως από οινόπνευμα, νερό και αιθέρια έλαια. Η ποσότητα της αιθανόλης που περιέχεται στα αρώματα παράγεται από αιθέριο 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20% κ.ό.

Το μίγμα θερμαίνεται σε συσκευή απόσταξης. Το οργανικό προϊόν Α που παράγεται συλλέγεται ως απόσταγμα.

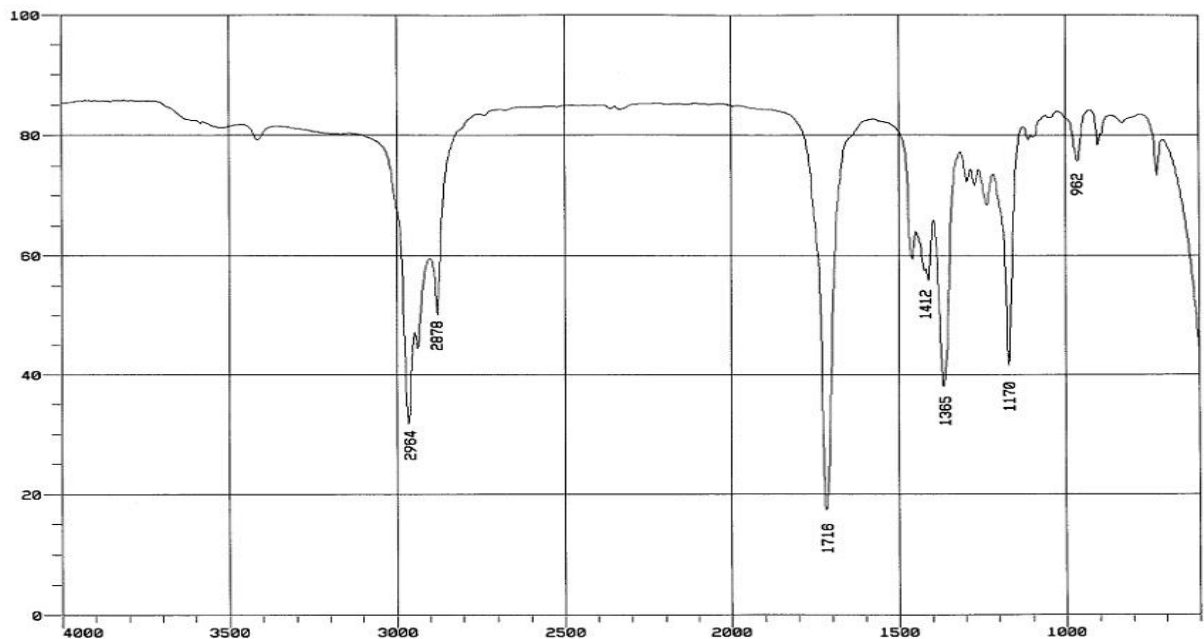
Η περίσσεια του διαλύματος  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  χρησιμοποιείται για να οξειδώσει πλήρως ποσότητα προπανόλης, με παρατεταμένη θέρμανση, σε κάθετο ψυκτήρα. Το προϊόν Β λαμβάνεται με απόδοση 100 %. Για την πλήρη εξουδετέρωσή του απαιτούνται 40 mL διαλύματος  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  1 M. Δίνεται  $\rho_{\text{αιθανόλης}} = 0,789 \text{ g/mL}$ .

Να υπολογίσετε, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας:

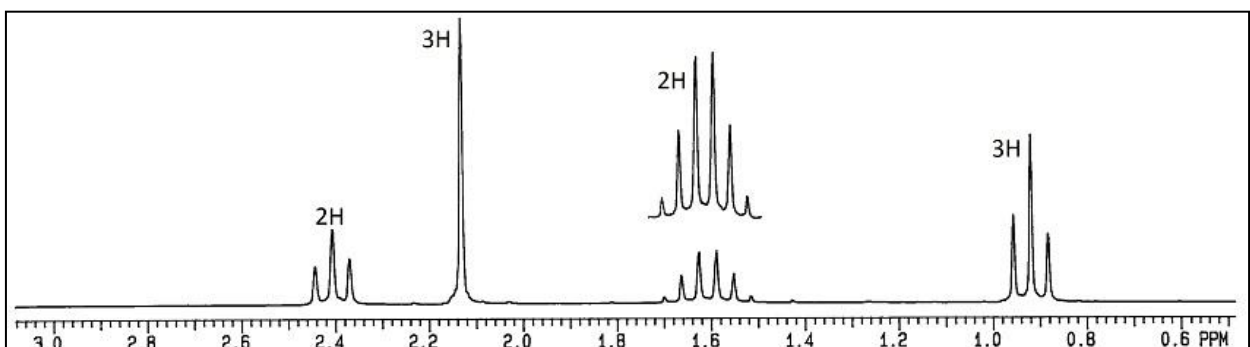
- (α) τη μάζα του αιθενίου που χρειάζεται για την παραγωγή 10 mL αρώματος.
- (β) τους αλκοολικούς βαθμούς του αρώματος.

14. Δίνονται τα φάσματα IR και  $^1\text{H-NMR}$  για την ένωση X με Μ.Τ.  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . Να προτείνετε ένα πιθανό Σ.Τ. για την ένωση X, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

### I. Φάσμα IR της ένωσης X

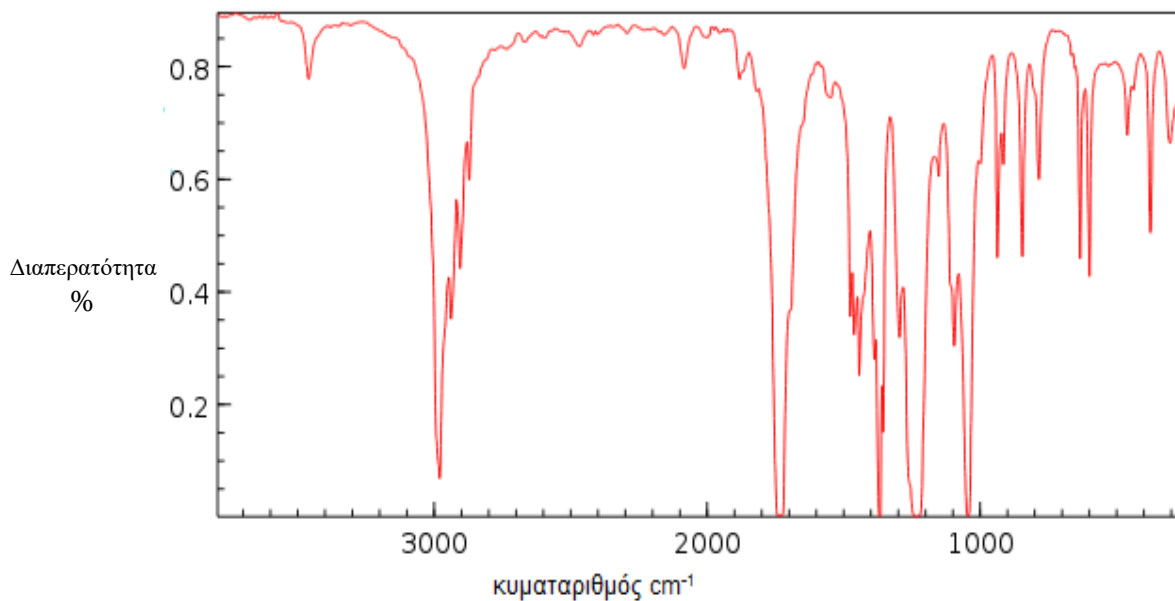


### II. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης X

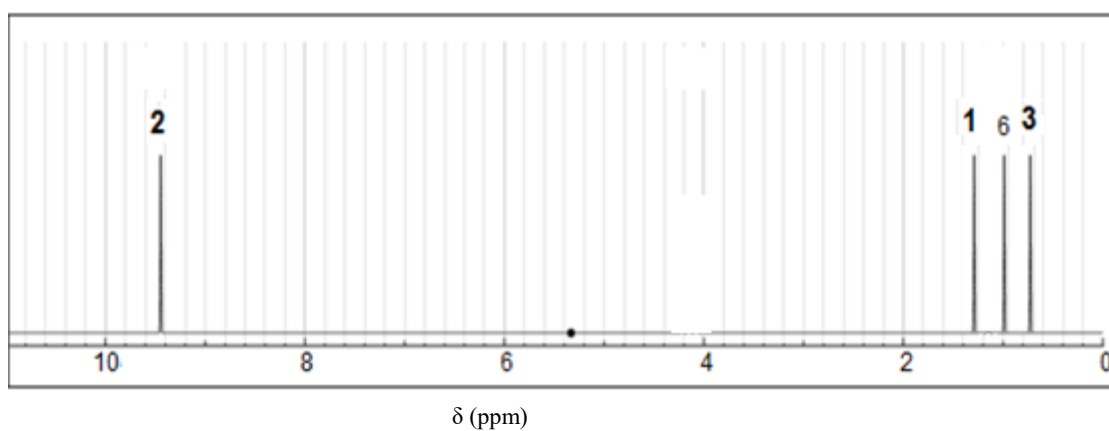


15. Για την άγνωστη ουσία X, με μοριακό τύπο  $C_7H_{12}O_2$ , δίνονται τα φάσματα IR και  $^1H$ -NMR.

**Φάσμα υπεράυθρου (IR) άγνωστης ουσίας X**



**Φάσμα  $^1H$ -NMR άγνωστης ουσίας X**



Να γράψετε:

(α) τον συντακτικό τύπο της άγνωστης ουσίας X, καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας και αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα.

(β) τον πιθανό Σ.Τ. της ένωσης Ψ, ισομερούς της ένωσης X που παρουσιάζει οπτική ενεργότητα.

16. 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 H<sub>2</sub>
- iv. δίνει εμφανές αποτέλεσμα με το αντιδραστήριο Tollens
- v. οξείδωση ενός (1) mol της με διάλυμα KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 <sup>1</sup>H-MMR και έδωσε τα πιο κάτω αποτελέσματα:

i. IR: ισχυρές απορροφήσεις στα 1100 cm<sup>-1</sup>, 1750 cm<sup>-1</sup> και 3600 – 3200 cm<sup>-1</sup> στη φασματοσκοπική ανάλυση IR,

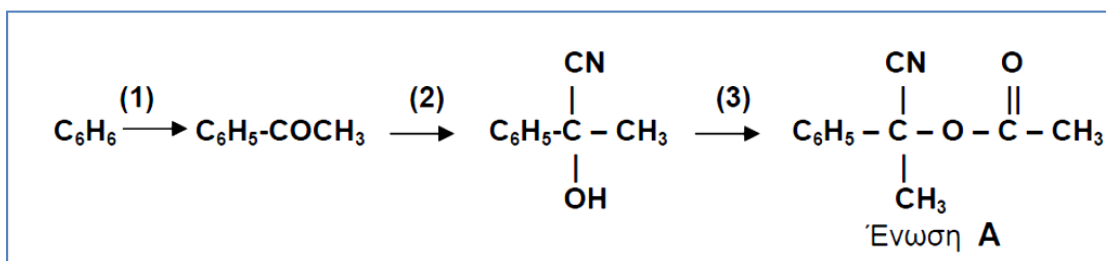
ii. <sup>1</sup>H-MMR:

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 NaHCO<sub>3</sub>.

Να γράψετε τους Σ.Τ. των ενώσεων Α, Β, Γ και Δ, αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας.

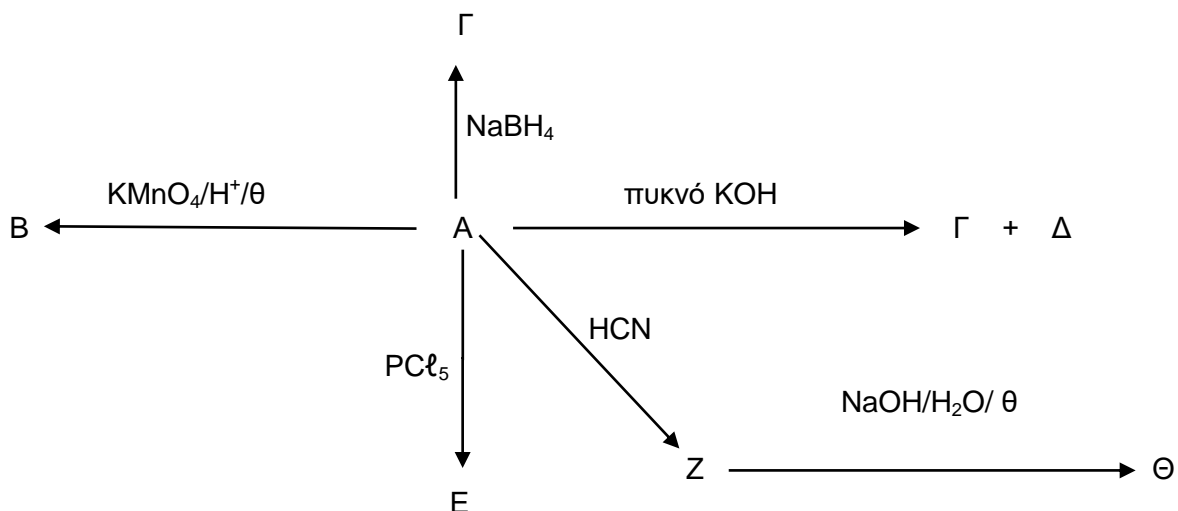
17. Η ένωση Α, με μοριακό τύπο C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, άρχισε να χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια, δοκιμαστικά, ως νέο εντομοκτόνο. Συνθετική πορεία της Α δίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα χημικών μετατροπών:



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 Α.

18. Δίνεται το πιο κάτω διάγραμμα μετατροπών της ένωσης Α:



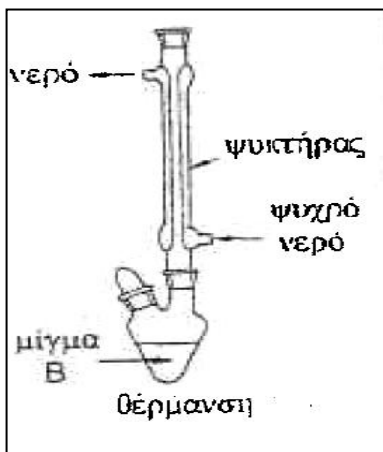
Δίνεται επίσης ότι η ένωση Γ έχει Μ.Τ.  $C_5H_{12}O$

(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ και Θ.

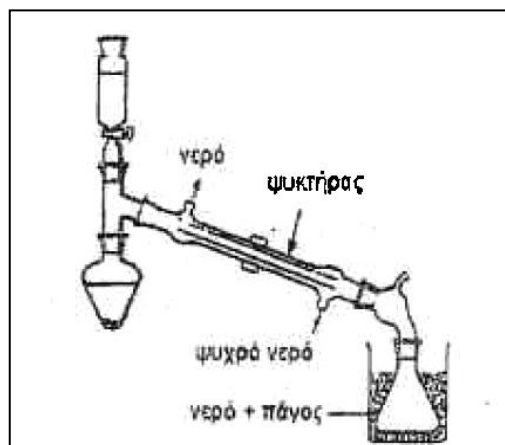
(β) Στην ένωση Γ επιδρά διάλυμα  $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4 2M/θ$ .

- 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

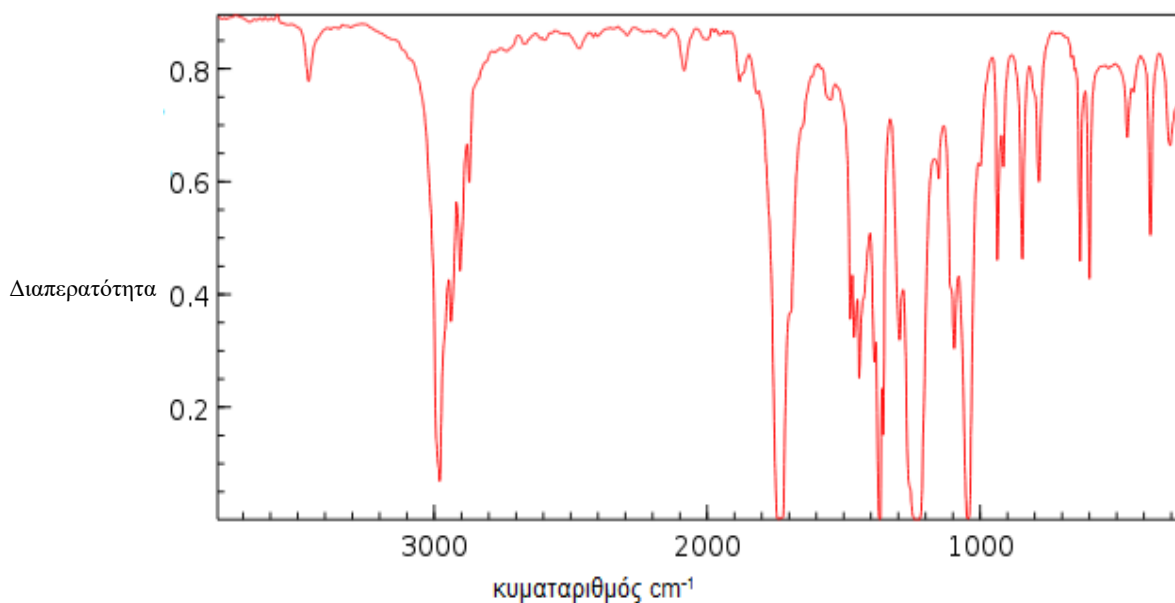


Πειραματική Διάταξη II

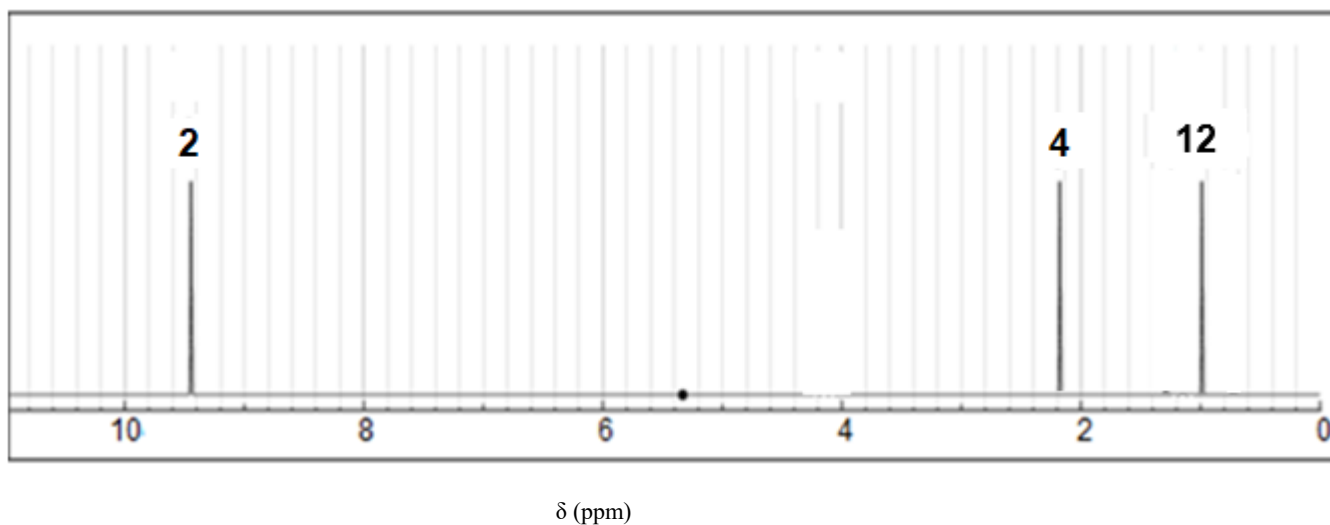


19. Για την άγνωστη ουσία Z, με μοριακό τύπο  $C_{10}H_{18}O_2$ , δίνονται τα φάσματα IR και  $^1H$ -NMR.

**Φάσμα υπεράυθρου (IR) άγνωστης ουσίας Z**

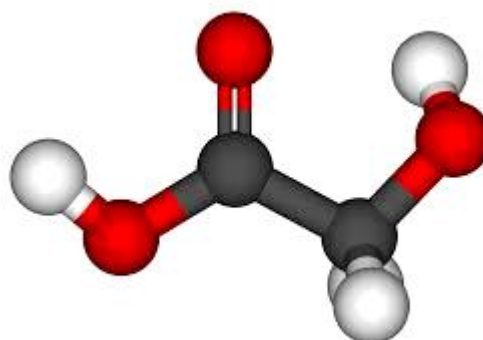
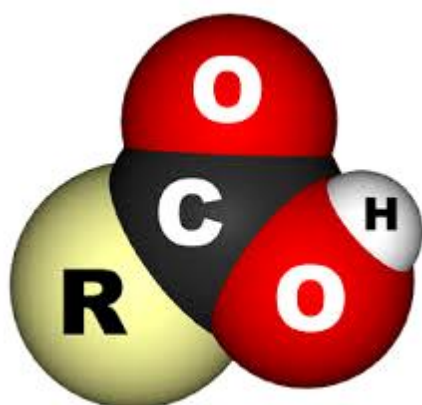


**Φάσμα  $^1H$ -NMR υψηλής ανάλυσης άγνωστης ουσίας Z**



Να γράψετε τον συντακτικό τύπο της άγνωστης ουσίας Z, καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας και αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα.

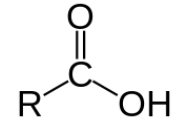
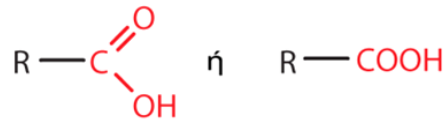
- 7.1 Καρβοξυλικά οξέα
  - 7.2 Ταξινόμηση των καρβοξυλικών οξέων
  - 7.3 Δομή του καρβοξυλίου
  - 7.4 Ονοματολογία
  - 7.5 Ισομέρεια
  - 7.6 Φυσικές ιδιότητες
  - 7.7 Μέθοδοι παρασκευής
  - 7.8 Όξιнос Χαρακτήρας
  - 7.9 Χημικές ιδιότητες
  - 7.10 Φασματοσκοπία IR και  $^1\text{H-NMR}$
  - 7.11 Οξικό Οξύ
  - 7.12 Υδροξυοξέα
  - 7.13 Σαπούνια και συνθετικά απορρυπαντικά
- Γενικές ασκήσεις



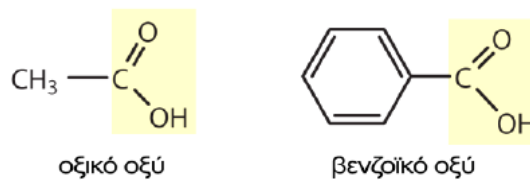
## 7.1 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Καρβοξυλικά οξέα ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους μια ή περισσότερες ομάδες καρβοξυλίου (-COOH).

Η ομάδα του καρβοξυλίου βρίσκεται πάντα στη θέση 1.



Η ομάδα R μπορεί να είναι υδρογόνο, H, ή αλειφατική ομάδα ή αρωματικός δακτύλιος. Αν το καρβοξύλιο (-COOH) συνδέεται με αλειφατική ανθρακοαλυσίδα προκύπτει αλειφατικό οξύ, ενώ όταν συνδέεται με αρωματικό δακτύλιο σχηματίζεται αρωματικό οξύ.



Συναντάμε 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 μύς 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.

## 7.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

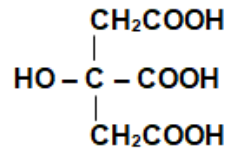
Τα καρβοξυλικά οξέα ταξινομούνται με βάση:

- (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:

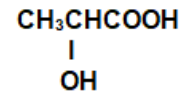
- ✓ Μονοκαρβοξυλικά οξέα π.χ. μεθανικό οξύ, HCOOH
- ✓ Δικαρβοξυλικά οξέα π.χ. οξαλικό οξύ, (COOH)<sub>2</sub> ή HOOC-COOH
- ✓ Πολυκαρβοξυλικά οξέα π.χ. κιτρικό οξύ,



### 7.2.2 Παρουσία δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας (υποκατεστημένα οξέα)

Ταξινομούνται σε:

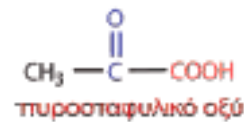
Υδροξυοξέα: R-CHCOOH π.χ. 2-υδροξυπροπανικό ή γαλακτικό οξύ,



- ✓ Αλογονοξέα: R-CHCOOH π.χ. 2-βρωμοπροπανικό οξύ, CH<sub>3</sub>CHBrCOOH



- ✓ Κετονοξέα: R-CO-COOH π.χ. κετοπροπανικό οξύ,



### 7.2.3 Είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα

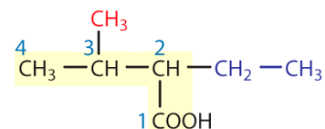
Ταξινομούνται σε:

- ✓ Κορεσμένα π.χ. προπανικό οξύ, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH
- ✓ Ακόρεστα π.χ. προπενικό οξύ, CH<sub>2</sub>=CHCOOH

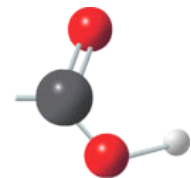
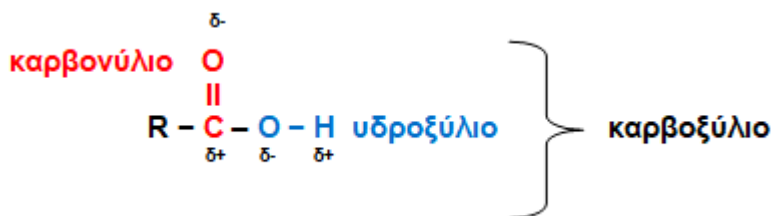
### 7.2.4 Μορφή της ανθρακοαλυσίδας

Ταξινομούνται σε:

- ✓ Ευθύγραμμη π.χ. βουτανικό οξύ, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH
- ✓ Διακλαδισμένα, π.χ. 2-αιθυλο-3-μεθυλοβουτανικό οξύ



## 7.3 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΟΥ



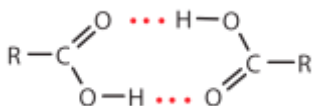
Το καρβοξύλιο αποτελείται από τις ομάδες καρβονύλιο και υδροξύλιο, οι οποίες είναι απ' ευθείας ενωμένες μεταξύ τους.



Λόγω της δομής του καρβοξυλίου, οι ιδιότητες των καρβοξυλικών οξέων επηρεάζονται από:

(α) **το πολικό καρβονύλιο  $>C=O$** , το οποίο είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων, έτσι αυξάνεται η πόλωση του δεσμού  $-O-H$  με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρότεροι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων τους, σε σχέση με τις αλκοόλες.

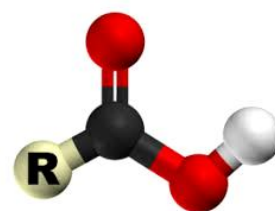
(β) **τον διμερισμό**: Τα καρβοξυλικά οξέα έχουν την ικανότητα να διμερίζονται, δηλαδή να σχηματίζονται δύο δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο μορίων τους.



## 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 οξέων αναλύεται στις σελίδες 49-50 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 κάποιες ενώσεις χρησιμοποιούνται και εμπειρικές ονομασίες.

Ο Γ.Μ.Τ. των άκυκλων κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων είναι  $C_nH_{2n}O_2$  (όπου  $n \geq 1$ ).

Τα άκυκλα κορεσμένα μονοσθενή καρβοξυλικά οξέα έχουν γενικό μοριακό τύπο (Γ.Μ.Τ.)  $C_nH_{2n}O_2$  (όπου  $n \geq 1$ ).

**Πίνακας 7.1** Ονοματολογία Καρβοξυλικών ενώσεων

Χημική ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Εμπειρική ονομασία
HCOOH	μεθανικό οξύ	μυρμηκικό οξύ
CH <sub>3</sub> COOH	αιθανικό οξύ	οξικό οξύ
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	προπανικό οξύ	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 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 ( $4^\circ$ ) άτομο C.  
(β) το οποίο περιέχει 36,36 % κ.μ. οξυγόνο και είναι το πιο πτητικό από τα ισομερή του.

## 7.5 ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

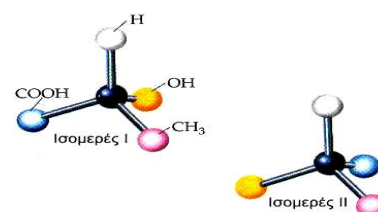
Τα άκυκλα κορεσμένα μονοσθενή καρβοξυλικά οξέα εμφανίζουν:

### ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. ανθρακοαλυσίδα
2. ομόλογης σειράς

### ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

1. Οπτική ισομέρεια



### Άσκησης 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 πολικό καρβονύλιο  $>C=O$ , το οποίο είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων, έτσι αυξάνεται η 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, δηλαδή να σχηματίζονται δύο δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων τους σε αντίθεση με τις αλκοόλες που σχηματίζουν ένα.
- από το μέγεθος της ανθρακοαλυσίδας. Όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα, αυξάνεται το απολικό τους μέρος, άρα αυξάνεται η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς. Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων έλξης είναι αθροιστική.
- από το σχήμα της ανθρακοαλυσίδας. Τα ευθύγραμμα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς από τα σφαιρικά (διακλαδισμένα), γιατί στα ευθύγραμμα (γραμμικά) μόρια υπάρχουν περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται περισσότερες/ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διασποράς.
- Όσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο πιο ψηλό είναι το σημείο 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 επιπλέον αναπτύσσονται δύο δεσμοί υδρογόνου, ενώ μεταξύ των μορίων των αλκοολών αναπτύσσεται ένας δεσμός υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων των καρβοξυλικών οξέων είναι πιο ισχυροί από τους δεσμούς υδρογόνου στις αλκοόλες.
- 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.
- Επομένως, απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να υπερνικηθούν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων των άκυκλων μονοκαρβοξυλικών οξέων για τη μετάβαση τους 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 Πητικότητα**

Η πητικότητα των άκυκλων μονοκαρβοξυλικών οξέων επηρεάζεται από:

- 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), γιατί στα ευθύγραμμα (γραμμικά) μόρια υπάρχουν περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ των μορίων.

Όσο ασθενέστερες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο πιο πητικά είναι τα καρβοξυλικά οξέα.

#### **Άσκηση εμπέδωσης**

Δίνονται οι ενώσεις: **A.** προπανικό οξύ και **B.** βουταν-1-όλη

(α) Να επιλέξετε την πιο πητική ένωση.

(β) Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

### **7.6.4 Διαλυτότητα στο νερό**

Τα κατώτερα αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα είναι ευδιάλυτα στο νερό γιατί σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα πολικά μόρια του νερού και έχουν μικρό απολικό μέρος σε σχέση με το πολικό τους μέρος, επομένως η ισχύς των νέων δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των μορίων του οξέος και του νερού μπορούν να υπερβούν/υπερνικήσουν το άθροισμα της ισχύος των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των καρβοξυλικών οξέων και της ισχύος των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού.

Με την αύξηση της  $M_r$ , υπερισχύει 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 αναμειχθούν ομοιόμορφα με αυτό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαλυτότητά τους στο νερό και να αυξάνεται η διαλυτότητα στους απολικούς διαλύτες.

Όλα τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα διαλύονται σε οργανικούς/απολικούς διαλύτες.

Τα αρωματικά οξέα είναι στερεά δυσδιάλυτα στο νερό, διότι υπερισχύει ο απολικός χαρακτήρας του αρωματικού πυρήνα.

Το βενζοϊκό οξύ είναι δυσδιάλυτο στο κρύο νερό (δημιουργείται αιώρημα στο κρύο νερό), διαλύεται όμως στο ζεστό νερό (80 %).

#### **Άσκησης 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
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  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,  $\text{RCOOH}$ .
- ✓ αν το αλκένιο είναι ευθύγραμμο και συμμετρικό τότε παράγεται ένα οργανικό οξύ σε διπλάσια ποσότητα mol.

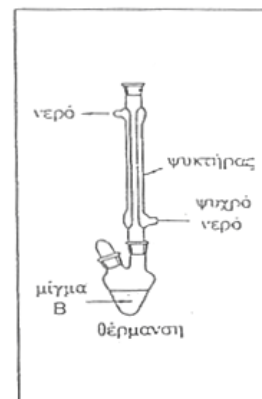
#### 7.7.1.2 Οξειδωση αλκινίων

Δεν απαιτείται θέρμανση

- ✓ 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/  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /θ πραγματοποιείται σε συσκευή με κατακόρυφο ψυκτήρα, όπου γίνεται επαναροή 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.

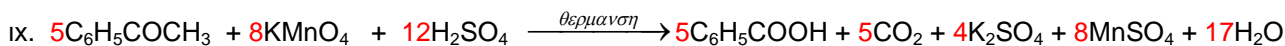
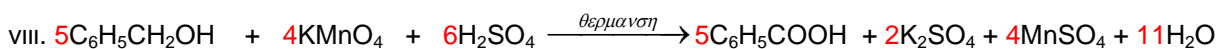
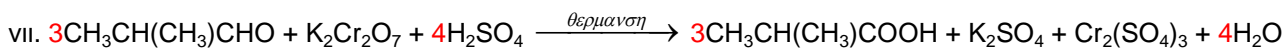
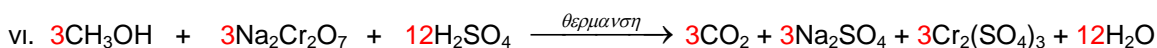
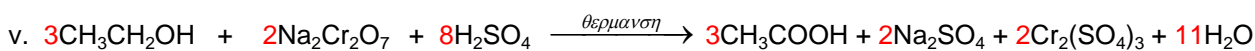


#### 7.7.1.4 Οξειδωση αλδεϋδών

- ✓ Οι αλδεϋδες οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα καρβοξυλικά οξέα, εκτός από τη μεθανάλη που οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό 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, γι' αυτό οι αλειφατικές κετόνες δεν οξειδώνονται με τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούμε.
- ✓ Οι αρωματικές αλδεϋδες και κετόνες οξειδώνονται προς βενζοϊκό οξύ.

### Παραδείγματα εμπέδωσης

- i.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ii.  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- iii.  $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{θέρμανση}} 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- iv.  $5\text{HCHO} + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{θέρμανση}} 5\text{CO}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$

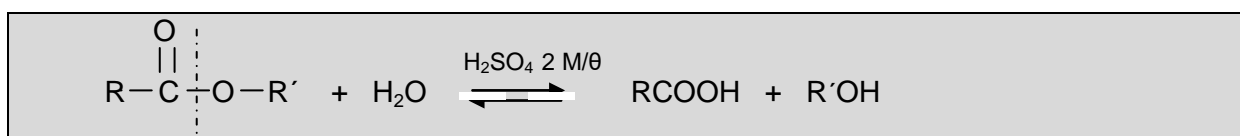


## 7.7.2 Υδρόλυση Εστέρων

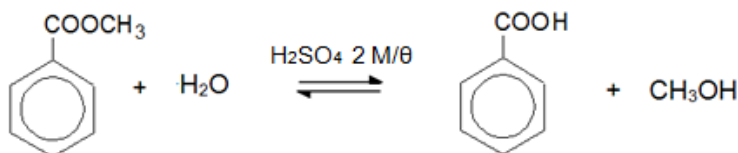
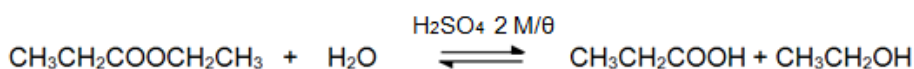
### 7.7.2.1 Όξινη Υδρόλυση

- ✓ Αμφίδρομη αντίδραση
- ✓ Με αραιό διάλυμα ισχυρού οξέος / θέρμανση
- ✓ Σχηματίζεται οργανικό οξύ και αλκοόλη

Γενική μορφή αντίδρασης



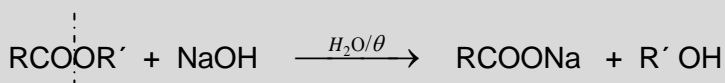
Παραδείγματα εμπέδωσης



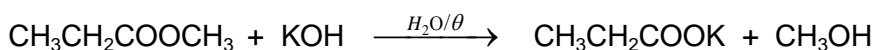
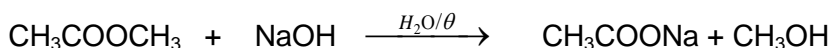
### 7.7.2.2 Αλκαλική υδρόλυση (σαπυνοποίηση)

- ✓ Η αντίδραση είναι μονόδρομη
- ✓ Πραγματοποιείται στην παρουσία θερμού υδατικού διαλύματος ισχυρής βάσης
- ✓ Σχηματίζεται αλκοόλη και άλας του οργανικού οξέος

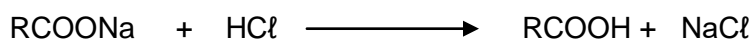
Γενική μορφή αντίδρασης



Παραδείγματα εμπέδωσης



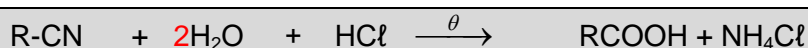
- ✓ Στην αλκαλική υδρόλυση (συγκριτικά με την όξινη) η απόδοση είναι μεγαλύτερη, διότι η αντίδραση είναι πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά.
- ✓ Το καρβοξυλικό οξύ «εκτοπίζεται» από το άλας του με την προσθήκη διαλύματος ανόργανου οξέος, το οποίο είναι ισχυρότερο από το οργανικό οξύ.



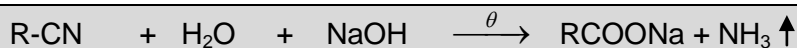
### 7.7.3 Υδρόλυση νιτριλίων

Η υδρόλυση των νιτριλίων, RCN, πραγματοποιείται με θέρμανση σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον.

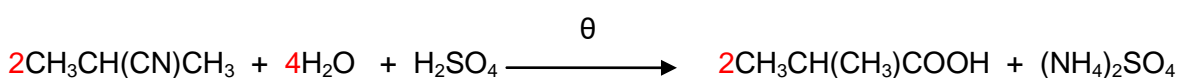
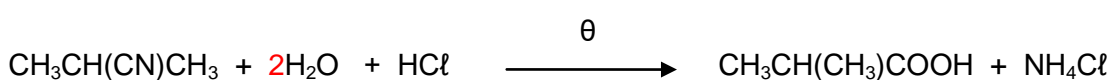
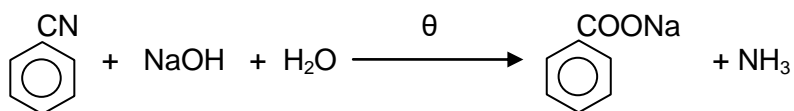
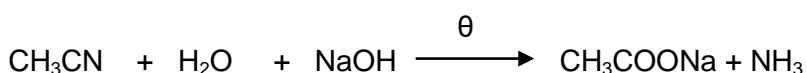
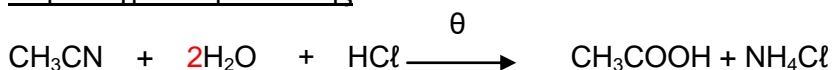
#### 7.7.3.1 Όξινη υδρόλυση



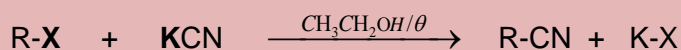
#### 7.7.3.2 Αλκαλική υδρόλυση



#### Παραδείγματα εμπέδωσης



- ✓ Τα νιτρίλια παρασκευάζονται από τα αλκυλαλογονίδια, RX ή αρυλαλκυλαλογονίδια με θέρμανση με αιθανολικό διάλυμα (αιθανόλη/θ) KCN ή NaCN (όχι με αρυλαλογονίδια).



- ✓ Τα νιτρίλια έχουν ένα άτομο άνθρακα περισσότερο στο μόριό τους (ανοικοδόμηση ανθρακοαλυσίδας).
- ✓ Τα οξέα, που παρασκευάζονται με υδρόλυση νιτριλίων έχουν ένα άτομο άνθρακα περισσότερο στο μόριό τους (ανοικοδόμηση ανθρακοαλυσίδας), από τα αρχικά αλκυλαλογονίδια.

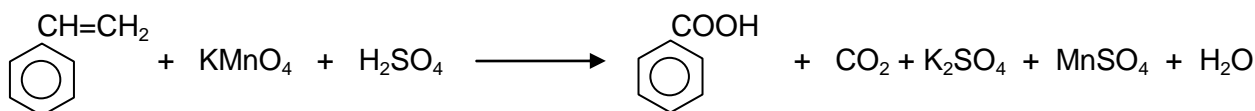
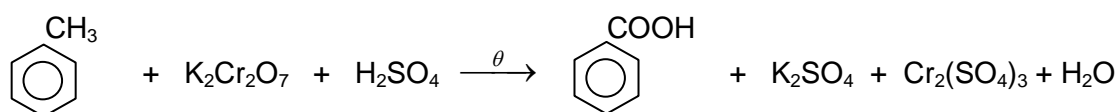
### Άσκηση εμπέδωσης

Δίνεται ότι το χλωροαιθάνιο αντιδρά με κυανιούχο νάτριο, παρουσία θερμού διαλύματος αιθανόλης.

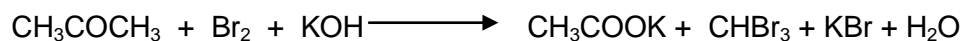
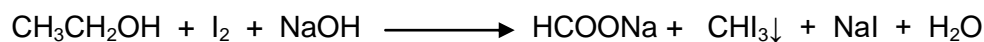
Να γράψετε την πιο πάνω αντίδραση, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντακτικούς τύπους και συμβολισμούς.

### 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)

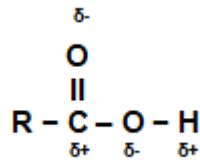
(β) βενζόλιο σε βενζοϊκό οξύ (σε δύο στάδια)

(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. Δεν δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στο καρβονύλιο (π.χ. αντιδράσεις αναγωγής). Εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα σε αντίθεση από τις ουδέτερες αλκοόλες.

- Η πόλωση του δεσμού O-H αυξάνεται, με αποτέλεσμα στο καρβοξύλιο είναι ασθενέστερος, το υδρογόνο να αποσπάται από το καρβοξυλικό οξύ ως H<sup>+</sup> ευκολότερα από ότι στις αλκοόλες.
- 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	Κόκκινο

### 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 πόλωσή του.

**Αύξηση της πόλωσης του δεσμού του O-H, εξασθενεί τον δεσμό, με αποτέλεσμα το υδρογόνο να αποσπάται ευκολότερα ως κατιόν υδρογόνου, H<sup>+</sup>, από το καρβοξυλικό οξύ. Ως επακόλουθο των πιο πάνω είναι η αύξηση της ισχύος του οξέος (μεγαλύτερη K<sub>οξ</sub>).**

### 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.

Υποκαταστάτες όπως τα αλκύλια, R-, που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων μέσω των απλών δεσμών, ασκούν δηλαδή θετικό επαγωγικό φαινόμενο (+I), ελαττώνουν την ισχύ του οξέος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που έχει ένα αλκύλιο, τόσο πιο ισχυρό θετικό επαγωγικό φαινόμενο (+I) προκαλεί.

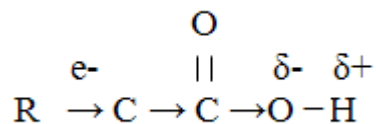
Αντίθετα, υποκαταστάτες που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων μέσω των απλών δεσμών, ασκούν δηλαδή αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο (-I), αυξάνουν την πόλωση του δεσμού O-H, με αποτέλεσμα ο δεσμός αυτός να εξασθενίζει και να ελευθερώνει ευκολότερα κατιόντα υδρογόνου, H<sup>+</sup>, στα υδατικά διαλύματα. Τέτοιοι υποκαταστάτες είναι, για παράδειγμα, τα άτομα των αλογόνων και η υδροξυλομάδα.

#### 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<sup>+</sup> ( $\Rightarrow$  μικρή τιμή K<sub>ox</sub>)  
 $\Rightarrow$  **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, -CH<sub>3</sub> < -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> < -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

(β) όσο πιο διακλαδισμένο είναι το αλκύλιο, 1° < 2° < 3°

#### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Να ταξινομήσετε τα οξέα που ακολουθούν κατά αυξανόμενη ισχύ και να εξηγήσετε την απάντησή σας.

A. βουτανικό οξύ, B. 2-μεθυλοπροπανικό οξύ

2. Να ταξινομήσετε τα οξέα που ακολουθούν κατά αυξανόμενη ισχύ και να εξηγήσετε την απάντησή σας.

A. CH<sub>3</sub>COOH, B. HCOOH, Γ. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH

Δίνονται, στους 25 °C:

K<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 1,8x10<sup>-5</sup>, K<sub>HCOOH</sub> = 1,8x10<sup>-4</sup>, K<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH</sub> = 1,3x10<sup>-5</sup>

### 7.8.1.1.2 Δέκτες ηλεκτρονίων

Οι δέκτες ηλεκτρονίων μετατοπίζουν 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)

#### Παραδείγματα εμπέδωσης

Να ταξινομήσετε τα οξέα της κάθε ομάδας (α) ως (δ) 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.**  $Br-CH_2COOH$

Δίνονται, στους 25 °C:

$K_{CH_3COOH} = 1,8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{I-CH_2COOH} = 7,58 \times 10^{-4}$ ,  $K_{Cl-CH_2COOH} = 1,38 \times 10^{-3}$ ,  $K_{F-CH_2COOH} = 2,18 \times 10^{-3}$

#### 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.
- ✓ 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.**  $ClCH_2CH_2CH_2COOH$

Δίνονται, στους 25 °C:

$K_{CH_2(Cl)CH_2CH_2COOH} = 3,02 \times 10^{-5}$ ,  $K_{CH_3CH(Cl)CH_2COOH} = 8,71 \times 10^{-5}$ ,  $K_{CH_3CH_2CH(Cl)COOH} = 1,44 \times 10^{-3}$

#### 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 : **Γ < A < B**

(γ) **A.**  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , **B.**  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , **Γ.**  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , **Δ.**  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,

Δίνονται, στους 25 °C::

$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{\text{CH}_2\text{ClCOOH}} = 1,38 \times 10^{-3}$ ,  $K_{\text{CHCl}_2\text{COOH}} = 5,12 \times 10^{-2}$ ,  $K_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = 2,23 \times 10^{-1}$

#### 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.
- ✓ 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 : **Γ < Β < Δ < Α**

(δ) **A.**  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , **B.**  $\text{HCOOH}$ , **Γ.**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Δίνονται, στους 25 °C::

$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \times 10^{-4}$ ,  $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6,25 \times 10^{-5}$

#### Απάντηση

- ✓ Το βενζοϊκό οξύ είναι πιο ισχυρό από τα άκυκλα μονοκαρβοξυλικά οξέα, εκτός από το μεθανικό οξύ, λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων του οξυγόνου του υδροξυλίου με τα ηλεκτρόνια του αρωματικού πυρήνα, έτσι ο δεσμός O—H πολώνεται και εξασθενεί με αποτέλεσμα να ελευθερώνονται πιο εύκολα  $\text{H}^+$  σε υδατικά διαλύματα.
- ✓ Σειρά αυξανόμενης ισχύς : **A < Γ < B**

#### Γενικά Συμπεράσματα:

- (α) όσο πιο μεγάλη είναι η ανθρακοαλυσίδα τόσο πιο **ασθενές** είναι το οξύ
- (β) όσο πιο **ηλεκτροαρνητική** είναι η ομάδα
- (γ) όσο πιο **κοντά** στην ομάδα  $-\text{COOH}$  είναι οι δέκτες e
- (δ) και όσο **περισσότεροι** δέκτες e υπάρχουν στο μόριο

τόσο πιο  
μεγάλη είναι η  
ισχύς του  
οξέος

#### Άσκηση εμπέδωσης

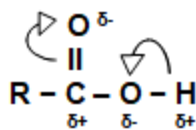
Να ταξινομήσετε τα οξέα που ακολουθούν κατά αυξανόμενη ισχύ και να εξηγήσετε την απάντησή σας.

**A.**  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ , **B.**  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Δίνονται, στους 25 °C:  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{\text{HOCH}_2\text{COOH}} = 1,48 \times 10^{-4}$

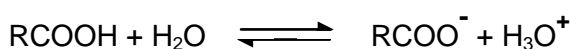
## 7.9 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

### 7.9.1 Ιοντισμός στο νερό

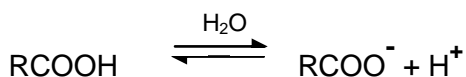


Η παρουσία του οξυγόνου του καρβονυλίου προκαλεί μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους από την περιοχή του υδροξυλίου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πόλωση του δεσμού O-H και να ελευθερώνεται το υδρογόνο ως πρωτόνιο στα υδατικά διαλύματα.

Τα καρβοξυλικά οξέα, ως ασθενή οξέα, ιοντίζονται μερικώς στα υδατικά τους διαλύματα.



ή απλούστερα



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  $25^\circ\text{C}$ . Η τιμή τους μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία.

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

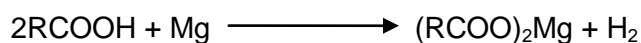
#### Ασκήσεις εμπέδωσης

1. Η σταθερά ιοντισμού του οξικού οξέος,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , είναι  $K_{\text{ox}}=1,8 \times 10^{-5}$ , ενώ της αιθανόλης,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , είναι  $K_{\text{αιθ}}=10^{-18}$ , στους  $25^\circ\text{C}$ . Να εξηγήσετε τη διαφορά στις δύο σταθερές ιοντισμού.
2. Να υπολογίσετε την τιμή pH υδατικού διαλύματος οξικού οξέος,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2 M, στους  $25^\circ\text{C}$ .
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  $\theta^\circ\text{C}$ .

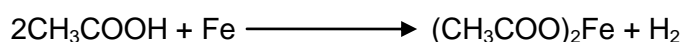
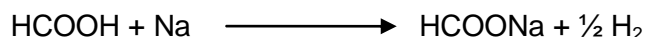
## 7.9.2 Αντιδράσεις των υδατικών διαλυμάτων των οξέων

### 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.

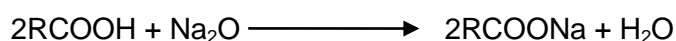
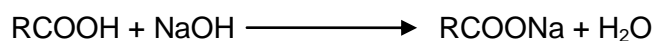


#### Παραδείγματα εμπέδωσης

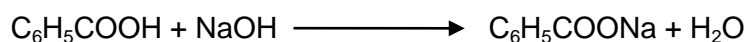
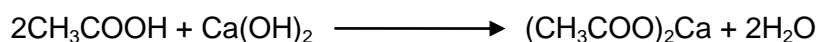
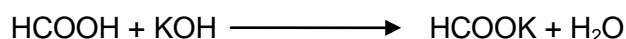


### 7.9.2.2 Αντίδραση με τις βάσεις (εξουδετέρωση)

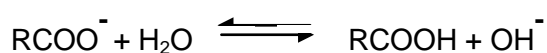
Τα καρβοξυλικά οξέα εξουδετερώνουν τις βάσεις και τα βασικά οξείδια.



#### Παραδείγματα εμπέδωσης

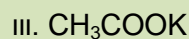
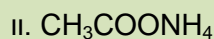
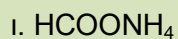


Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων που προκύπτουν από την αντίδραση των οξέων με τα μέταλλα και τις βάσεις είναι βασικά, διότι τα ανιόντα τους,  $\text{RCOO}^-$ , υδρολύονται και ελευθερώνουν ανιόντα υδροξυλίου, σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:



#### **Άσκηση εμπέδωσης**

Δίνονται τα ακόλουθα τρία υδατικά διαλύματα αλάτων στους 25 °C:

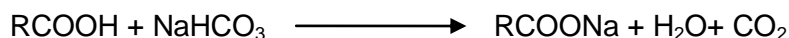


(α) Να χαρακτηρίσετε το καθένα από τα άλατα ως ουδέτερο, όξινο ή βασικό.

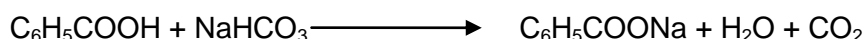
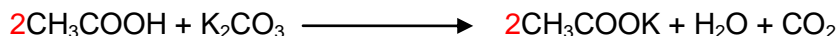
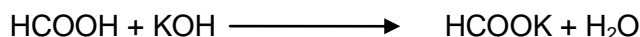
(β) Να δικαιολογήσετε πλήρως την απάντησή σας, γράφοντας και τις σχετικές χημικές εξισώσεις. Δίνονται, στους 25 °C:  $K_{\text{HCOOH}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$   $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$   $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

### 7.9.2.3 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



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.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ή  $\text{NaHCO}_3$ ) 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 αντίδραση τέλει καύσης των καρβοξυλικών οξέων αποδίδεται από τη χημική εξίσωση:



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

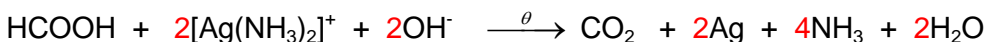
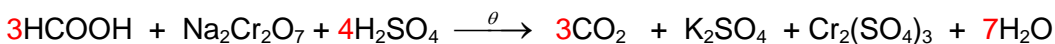
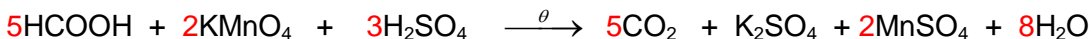
Τα καρβοξυλικά οξέα δεν οξειδώνονται με τις συνηθισμένες οξειδωτικές ουσίες. Εξαιρέση αποτελούν το μεθανικό οξύ και το οξαλικό οξύ.

##### 7.9.3.2.1 Μεθανικό οξύ

Το μεθανικό οξύ (μυρμηκικό οξύ), λόγω της παρουσίας της αλδεϋδομάδας στο μόριό του, παρουσιάζει αναγωγικό χαρακτήρα, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα.

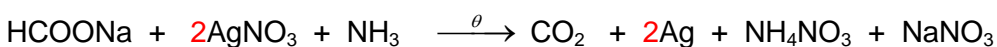
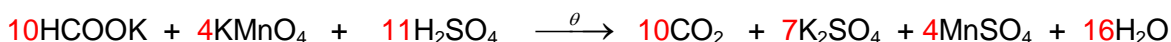
Με θερμό οξινισμένο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  και  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , καθώς και με το αντιδραστήριο Tollens, οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



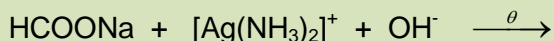
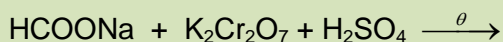
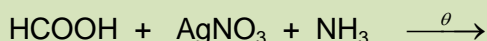
Αναγωγικό χαρακτήρα παρουσιάζουν και τα μυρμηκικά άλατα. Με θερμό οξιτισμένο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  και  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , καθώς και το αντιδραστήριο Tollens, οξειδώνονται προς διοξείδιο του άνθρακα.

### Παραδείγματα εμπέδωσης



### **Άσκηση εμπέδωσης**

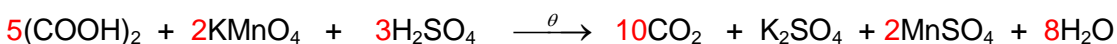
Να συμπληρώσετε τις αντιδράσεις που ακολουθούν, γράφοντας και τους κατάλληλους συντελεστές.



### 7.9.3.2.2 Αιθανοδιικό οξύ

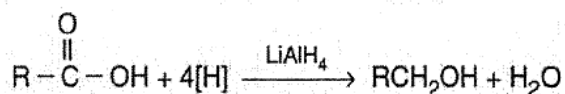
Το αιθανοδιικό οξύ (οξαλικό οξύ) και τα άλατά του οξειδώνονται επίσης προς διοξείδιο του άνθρακα, με θερμό οξιτισμένο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$  και  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### Παραδείγματα εμπέδωσης



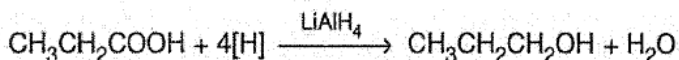
### 7.9.4 Αντιδράσεις αναγωγής

Τα καρβοξυλικά οξέα ανάγονται δύσκολα και μόνο με τη χρήση ισχυρών αναγωγικών ουσιών, όπως το λιθιοαργιλιοϋδρίδιο,  $\text{LiAlH}_4$ , το οποίο ανάγει τα οξέα προς πρωτοταγείς αλκοόλες.





### Παραδείγματα εμπέδωσης



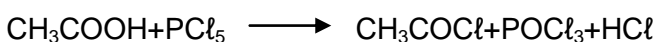
### 7.9.5 Αντιδράσεις υποκατάστασης του υδροξυλίου

#### 7.9.5.1 Αντίδραση με πενταχλωριούχο φωσφόρο (PCl<sub>5</sub>)

Τα ακυλοχλωρίδια, τα οποία είναι τα σημαντικότερα από τα ακυλαλογονίδια, παράγονται από την αντίδραση των καρβοξυλικών οξέων με τον πενταχλωριούχο φωσφόρο, PCl<sub>5</sub>.



### Παράδειγμα εμπέδωσης



Τα ακυλαλογονίδια ονομάζονται από το αντίστοιχο αλκάνιο, με αντικατάσταση της κατάληξης-ιο από την κατάληξη-οϋλοαλογονίδιο.

### Παραδείγματα εμπέδωσης

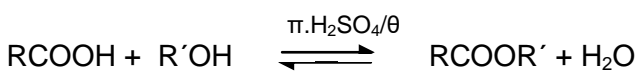
CH<sub>3</sub>COCl αιθανοϋλοχλωρίδιο (ή ακετυλοχλωρίδιο)

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COBr προπανοϋλοβρωμίδιο

#### 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), που χρησιμεύει ως καταλύτης. Η εστεροποίηση έχει μελετηθεί και στο κεφάλαιο των αλκοολών.

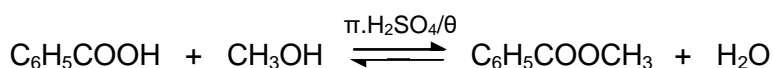
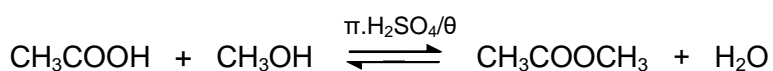
Η αντίδραση της εστεροποίησης είναι αμφίδρομη και αργή. Η ταχύτητά της αυξάνεται με θέρμανση και τη χρήση καταλύτη, πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης εστεροποίησης εκφράζεται με τη σχέση:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}$$

### Παραδείγματα εμπέδωσης



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.

#### Παραδείγματα εμπέδωσης

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  αιθανικό μεθύλιο (εμπειρικό όνομα: οξικός μεθυλεστέρας)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  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.

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  μυρωδιά μπανάνας

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  μυρωδιά μύλου

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  μυρωδιά αχλαδιού

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  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 κερι των μελισσών.

#### **Ασκήσεις εμπέδωσης**

1. Δίνεται ότι 6 g αιθανικού οξέος αντιδρούν με περίσσεια προπαν-1-όλης. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, προστέθηκε στο μείγμα που προέκυψε, περίσσεια  $\text{NaHCO}_3$ , 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  $\text{HCOOH}$  0,1 M ( $K_{\text{ox}} = 1,8 \times 10^{-4}$ ) και υδατικού διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M ( $K_{\text{ox}} = 1,8 \times 10^{-5}$ ), 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) οξείδιο του νατρίου

(δ) λιθιοαργιλοϋδριδιο

(ε) πενταχλωριούχο φωσφόρο

4. Να εισηγηθείτε απλά πειράματα, που θα σας επιτρέψουν να διακρίνετε το μεθανικό οξύ από:  
(α) αιθανικό οξύ  
(β) οξαλικό οξύ

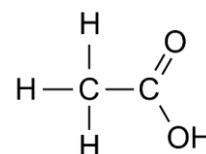
5. Να εισηγηθείτε πειραματικό τρόπο παρασκευής των πιο κάτω ουσιών. Στην απάντησή σας να γράψετε και τη χημική εξίσωση παρασκευής τους:  
(α) προπανοϋλοχλωρίδιο  
(β) βενζοϊκό μεθύλιο

## 7.10 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR ΚΑΙ <sup>1</sup>H-NMR

### 7.10.1 Φασματοσκοπία IR

Στο φάσμα IR ενός καρβοξυλικού οξέος αναγνωρίζονται τρεις χαρακτηριστικές απορροφήσεις λόγω:

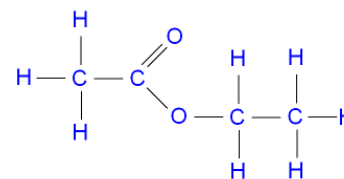
- (α) του υδροξυλίου (O-H) στα 3300–2500 cm<sup>-1</sup> ως ισχυρή και πολύ ευρεία,  
(β) της καρβonyλομάδας (C=O) στα 1725–1700 cm<sup>-1</sup> ως οξεία και ισχυρή και  
(γ) του δεσμού C-O στα 1320–1210 cm<sup>-1</sup> ως ισχυρή.



Στο φάσμα IR ενός εστέρα αναγνωρίζονται δύο χαρακτηριστικές απορροφήσεις λόγω:

- (α) της καρβonyλομάδας (C=O) στα 1750–1735 cm<sup>-1</sup> ως ισχυρή και οξεία,  
(β) του δεσμού C-O στα 1300–1000 cm<sup>-1</sup> ως ισχυρή.

Η απορρόφηση του O-H απουσιάζει από το φάσμα IR του εστέρα.



### 7.10.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR

Σε φάσμα υψηλής ανάλυσης <sup>1</sup>H-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

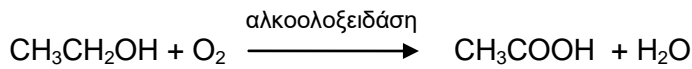
## 7.11 ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ

Το οξικό οξύ, CH<sub>3</sub>COOH, είναι υγρό άχρωμο με διαπεραστική οσμή, ευδιάλυτο στο νερό, στην αιθανόλη, στον αιθέρα, καθώς και σε άλλους οργανικούς διαλύτες.

Στερεοποιείται στους 16,6 °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 20-30 °C.



Η περιεκτικότητα του ξιδιού σε οξικό οξύ εκφράζεται σε βαθμούς, που δηλώνουν την εκατοστιαία κατ' όγκο (% κ.ο.) συγκέντρωση σε οξικό οξύ. Συνήθως το ξίδι που παρασκευάζεται από κρασί είναι 5-6° (βαθμών).

Το καθαρό οξικό οξύ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χρωμάτων, φαρμάκων, αρωμάτων, πλαστικών, για την παρασκευή ακετόνης, οξικής κυτταρίνης, οξικού αιθυλεστέρα κ.α.

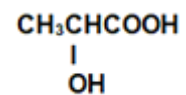
## 7.12 ΥΔΡΟΞΥΟΞΕΑ

Υδροξυοξέα ονομάζονται τα οξέα που περιέχουν στο μόριό τους ένα ή περισσότερα υδροξύλια, σε αντικατάσταση 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.

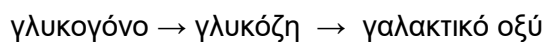
### 7.12.1 Γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπανικό οξύ ή α-υδροξυπροπανικό οξύ)



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 μύες 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.

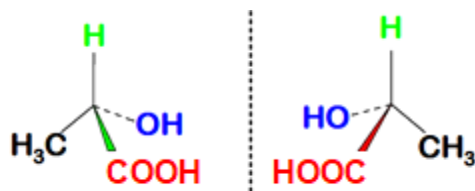
Το γαλακτικό οξύ αναπληρώνει συχνά το τρυγικό και το κιτρικό οξύ στα αναψυκτικά.

#### 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, εμφανίζει οπτική ισομέρεια.



Το γαλακτικό οξύ που υπάρχει στο γιαούρτι, βρίσκεται στη μορφή του ρακεμικού μίγματος, ενώ στους μυς 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 αρνητικού επαγωγικού φαινομένου (-I), που παρουσιάζει το υδροξύλιο.

### 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 ακόλουθες ιδιότητες:

I. Διασπούν τα ανθρακικά άλατα.

II. Εστεροποιούνται με οξικό οξύ στην παρουσία πυκνού θειικού οξέος.

III. Η κάθε ένωση υπάρχει σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές.

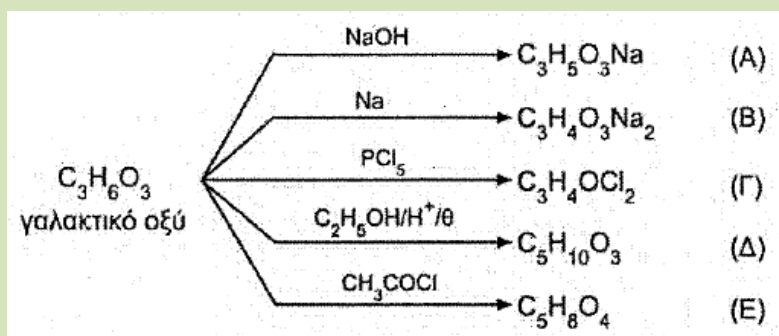
3. (α) Να γράψετε τις στερεοϊσομερείς μορφές της ένωσης 2-χλωροπροπανικό οξύ

(β) Να αναφέρετε σε τι διαφέρουν οι οπτικοί αντίποδες μεταξύ τους.

(γ) Να γράψετε τι ορίζεται ως ρακεμικό μίγμα.

4. Να συγκρίνετε την ισχύ του γαλακτικού και του προπανικού οξέος και να εξηγήσετε την απάντησή σας.

5. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα χημικών αντιδράσεων:

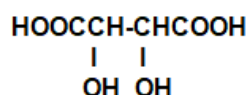


(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε.

(β) Στον μοριακό τύπο Ε αντιστοιχούν δύο εναντιομερείς ενώσεις.

Να γράψετε τους στερεοχημικούς τύπους των ενώσεων αυτών.

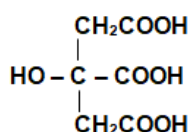
### 7.12.2 Τρυγικό οξύ,



Το τρυγικό οξύ, καθώς και τα άλατά του με κάλιο και ασβέστιο, περιέχονται στην τρυγία και στη βινάσση, που είναι τα υπολείμματα της αλκοολικής ζύμωσης.

Το τρυγικό καλιονάτριο χρησιμοποιείται στην παρασκευή του φελίγγειου υγρού.

### 7.12.3 Κιτρικό οξύ,



Το κιτρικό οξύ περιέχεται στα εσπεριδοειδή και κυρίως στα λεμόνια.

## 7.13 ΣΑΠΟΥΝΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ

### 7.13.1 Σαπούνια

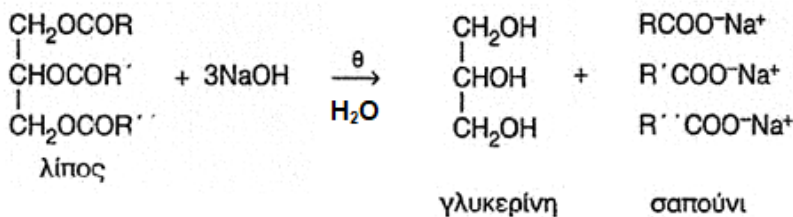
Τα σαπούνια είναι γνωστά από τα αρχαία χρόνια. Υπάρχουν γραπτές μαρτυρίες ότι οι Σουμέριοι παρασκεύαζαν σαπούνι το 2500 π.Χ. με θέρμανση λαδιών με ανθρακικό κάλιο.

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 μονοκαρβοξυλικών (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 ( $\text{Na}^+$ ). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εξαλάτωση.

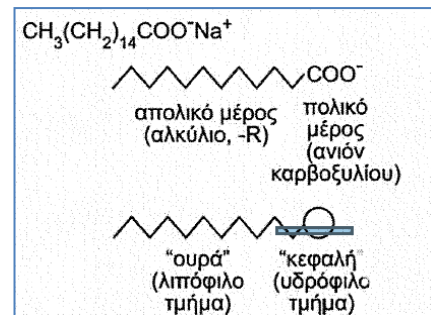
#### 7.13.1.1 Απορρυπαντική δράση των σαπουνιών

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:

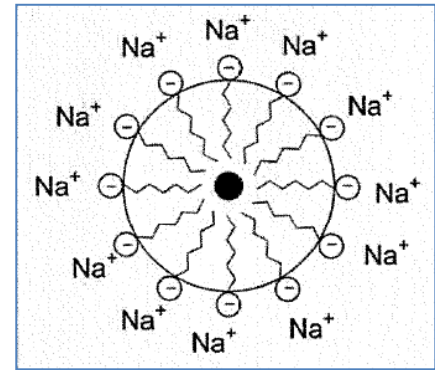
- (α) Ελαττώνουν την επιφανειακή τάση του νερού
- (β) Βοηθούν στον σχηματισμό γαλακτώματος μεταξύ του νερού και του λιπαρού ρύπου.

Το μόριο του σαπουνιού αποτελείται από δύο μέρη:

- (α) Το υδρόφιλο μέρος ( $-\text{COO}^-$ ), που διαλύεται στο νερό, αλλά όχι στο λίπος (λιπόφοβο)
- (β) 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.

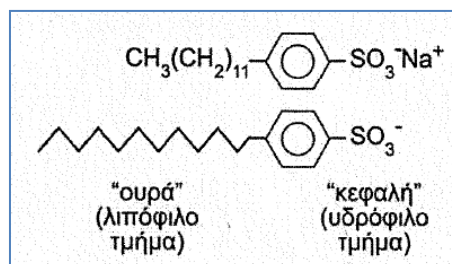
### 7.13.2 Συνθετικά απορρυπαντικά

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.

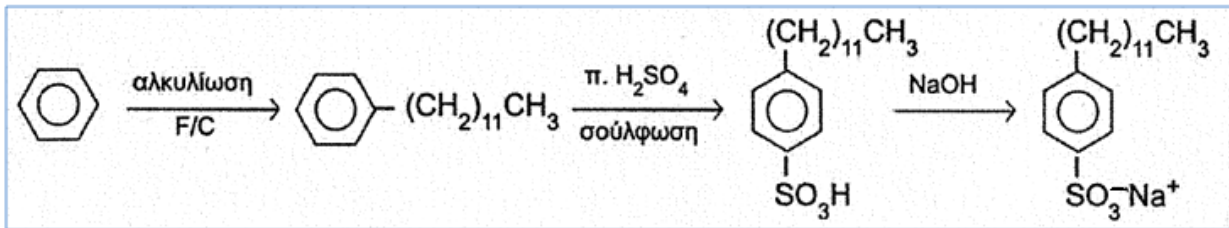
Δύο σημαντικές κατηγορίες είναι οι ακόλουθες:

(α) Τα άλατα των αλκυλοβενζοσουλφονικών οξέων, τα οποία είναι και τα πρώτα που αντικατέστησαν τα σαπούνια.

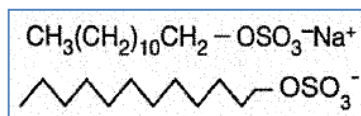




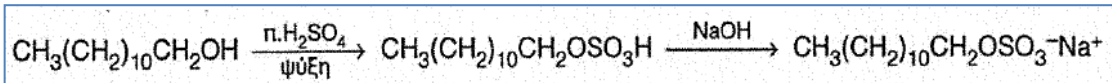
Τα άλατα των αλκυλοβενζοσουλφονικών οξέων παρασκευάζονται σύμφωνα με την πιο κάτω διαγραμματική διαδικασία:



(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.

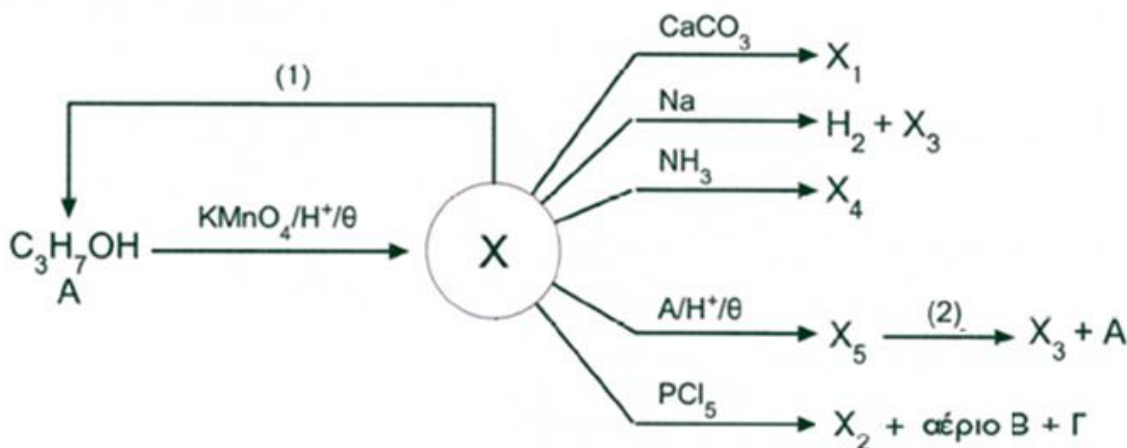
Η απόρριψη μη βιοαποικοδομήσιμων απορρυπαντικών προκαλεί τον αφρό στα ποτάμια.

## 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.  
 (α) Ο μοριακός τύπος του οξέος.  
 (β) Την τιμή 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) Ο μοριακός τύπος του οξέος.  
 (β) Ο συντακτικός τύπος του οξέος.  
 (γ) Τη διαγραμματική πορεία παρασκευής του οξέος, ξεκινώντας από την αιθανόλη.

3. Στο πιο κάτω διάγραμμα αντιδράσεων σκιαγραφούνται οι χημικές ιδιότητες, τόσο του καρβοξυλικού οξέος X, όσο και μερικών ενώσεών του.



(α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα των ενώσεων A, B, Γ, X, X<sub>1</sub> – X<sub>5</sub>.  
 (β) Να καθορίσετε τα αντιδραστήρια/συνθήκες για τις μετατροπές 1 και 2.

4. Δίνονται τα ακόλουθα καρβοξυλικά οξέα A – Δ:

**A.** CH<sub>3</sub>COOH, **B.** HCOOH, **Γ.** CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH, **Δ.** HOOC-COOH

(α) Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων A, B και Γ. Να δηλώσετε ποιο από τα οξέα αυτά είναι το ασθενέστερο. Να εξηγήσετε την απάντησή σας.  
 (β) Έχετε στη διάθεσή σας υδατικά διαλύματα των οξέων B και Δ. 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 φαινολοφθαλεΐνης, 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 περιέχονται σε 100 mL του κρασιού.

6. Σε ένα μαθητή δόθηκε δείγμα άχρωμου ξιδιού και του ζητήθηκε να υπολογίσει τους βαθμούς του.

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: 11,6 mL, 11,5 mL και 11,6 mL, αντίστοιχα.

Αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας όλους τους συλλογισμούς σας:

(α) Να υπολογίσετε τους βαθμούς του ξιδιού.

(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.

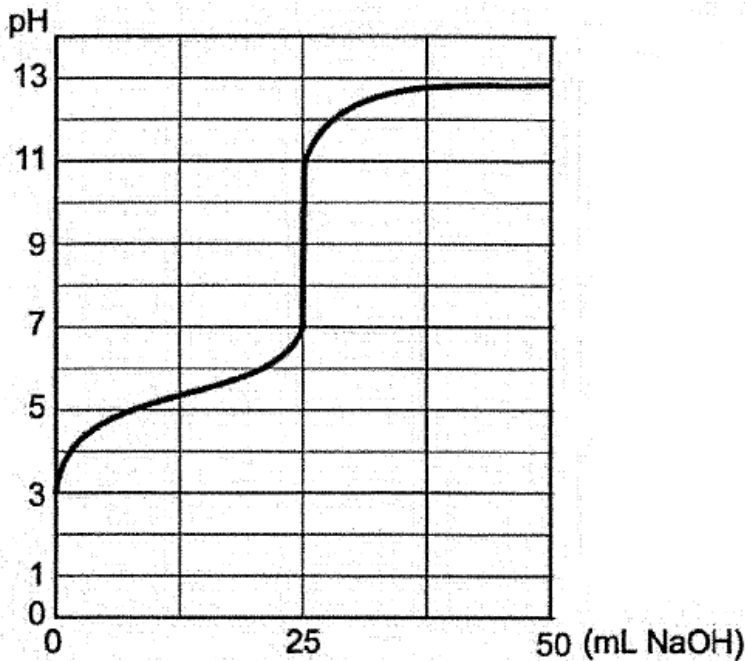
7. Για την οξειδωση 50 mL υδατικού διαλύματος οξαλικού οξέος,  $H_2C_2O_4$  0,1 M, καταναλώθηκαν 25 mL διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου,  $KMnO_4$ , οξινισμένου με θειικό οξύ,  $H_2SO_4$  2 M.

(α) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.

(β) Να υπολογίσετε τη μοριακότητα του διαλύματος του  $KMnO_4$ .

8. Να χαρακτηρίσετε ως ΟΡΘΗ ή ΛΑΘΟΣ την ακόλουθη πρόταση και να δικαιολογήσετε την απάντησή σας: «Υδατικό διάλυμα προπανικού νατρίου χρωματίζει τη φαινολοφθαλεΐνη κόκκινη».

9. Η γραφική παράσταση που ακολουθεί δείχνει τη μεταβολή της τιμής pH κατά τη διάρκεια της εξουδετέρωσης 20 mL διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH με διάλυμα NaOH 0,004 M, στους θ °C.



- (α) Να υπολογίσετε τη μοριακότητα του διαλύματος του οξικού οξέος.  
 (β) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού του οξικού οξέος, στους θ °C.

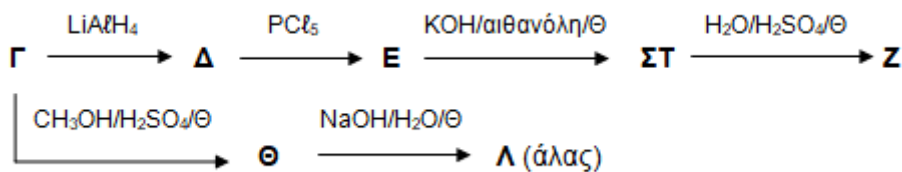
10. Δίνονται τα πιο κάτω ζεύγη ενώσεων. Να προτείνετε ένα αντιδραστήριο, διαφορετικό σε κάθε περίπτωση, για να διακρίνετε μεταξύ τους τις ενώσεις. Να γράψετε τις σχετικές χημικές αντιδράσεις και τις αντίστοιχες παρατηρήσεις.

- (α) CH<sub>3</sub>COOH και CH<sub>3</sub>CH(OH)CHO (διαλύματα)  
 (β) CH<sub>3</sub>COOH και CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>

11. Ο υδρογονάνθρακας A, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, κατά την οξείδωσή του με οξιτισμένο διάλυμα KMnO<sub>4</sub>, δίνει μίγμα δύο καρβοξυλικών οξέων, B και Γ. Το οξύ Γ εμφανίζει οπτική ισομέρεια.

(α) Αξιοποιώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας, να γράψετε τους συντακτικούς τύπους και τα ονόματα των ενώσεων A , B, και Γ.

(β) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Δ, E, 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 αλκοόλη, νιτρίλιο και εστέρα.

12. Τρεις ισομερείς ενώσεις, Α, Β, και Γ, έχουν μοριακό τύπο C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Στον πίνακα που ακολουθεί, δίνονται τα σημεία ζέσεως των ενώσεων αυτών.

Οργανική Ένωση	Α	Β	Γ
σ.ζ.	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, όσο και σε διαλύματα NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Από το τελευταίο ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο και το όνομα της ένωσης.

(γ) Οι υπόλοιπες δύο ενώσεις διαλύονται εύκολα σε θερμό υδατικό διάλυμα NaOH, με το οποίο αντιδρούν 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 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.

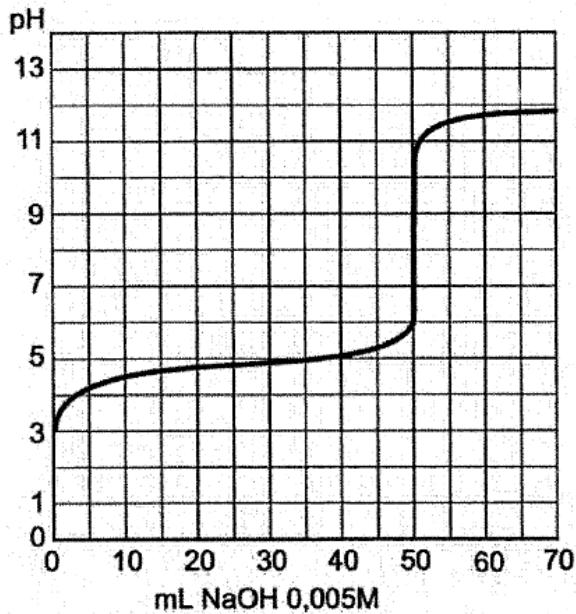
13. Δίνονται οι ακόλουθες ενώσεις:



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 ακόλουθο πίνακα.

Αντιδραστήριο	Α	Β	Γ	Δ
KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	αντιδρά	δεν αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά
Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub>	αντιδρά	δεν αντιδρά	δεν αντιδρά	δεν αντιδρά
AgNO <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	αντιδρά	δεν αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά
NaHCO <sub>3</sub>	δεν αντιδρά	αντιδρά	δεν αντιδρά	αντιδρά
NaOH	δεν αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά	αντιδρά

14. Πιο κάτω δίνεται η καμπύλη εξουδετέρωσης 50 mL διαλύματος μεθανικού οξέος 0,005 M με διάλυμα NaOH 0,005 M, στους  $\theta$  °C.



(α) Να υπολογίσετε:

- i. την τιμή pH του αρχικού διαλύματος του μεθανικού οξέος.
- ii. τη συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου.

(β) Πόσος όγκος μέτρου καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση;

(γ) i. Να γράψετε την αντίδραση ιοντισμού του μεθανικού οξέος.  
ii. Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού του, στους  $\theta$  °C.

(δ) i. Στο τέρμα της αντίδρασης (σημείο ισοδυναμίας), η τιμή pH του διαλύματος θα είναι 7, μικρότερη του 7 ή μεγαλύτερη του 7;  
ii. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

(ε) i. Ποιος/οι από τους πιο κάτω δείκτες μπορεί/ούν να χρησιμοποιηθούν για αυτή την ογκομέτρηση;  
ii. Να δικαιολογήσετε την επιλογή σας.

Δείκτης	Ζώνη εκτροπής
M.O	3,1-4,4
K.B.Θ.	6-7,6
Φ.Φ.	8,2-10

(στ) 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  $\text{KMnO}_4$  0,01 M, ο οποίος απαιτείται για την οξείδωση 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. Παπαχρυσόστομου, 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 an Inorganic, Cambridge.
- Mathews (1992), Advanced Chemistry – Physical and Industrial, Cambridge.
- Morrison & Boyd, 4<sup>η</sup> έκδοση (Τόμος Α', Β' & Γ')
- Γενική χημεία (2002) Ebbing Darrell D. , Gammon Steven D., Εκδόσεις Τραυλός



## ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<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/](http://www.chemhelper.com/)

[www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/](http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/)

[www.ch.ic.ac.uk/local/organic/mod/mod\\_0.html](http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/mod/mod_0.html)

[www.organicworldwide.net/](http://www.organicworldwide.net/)

[www.molecularuniverse.com/index.html](http://www.molecularuniverse.com/index.html)

[www.chemmybear.com/](http://www.chemmybear.com/)

<https://el.wikipedia.org/wiki/>

Πανεπιστήμιο Πατρών (Ανοικτά ακαδημαϊκά μαθήματα)



**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Πίνακας Απορροφήσεων IR**

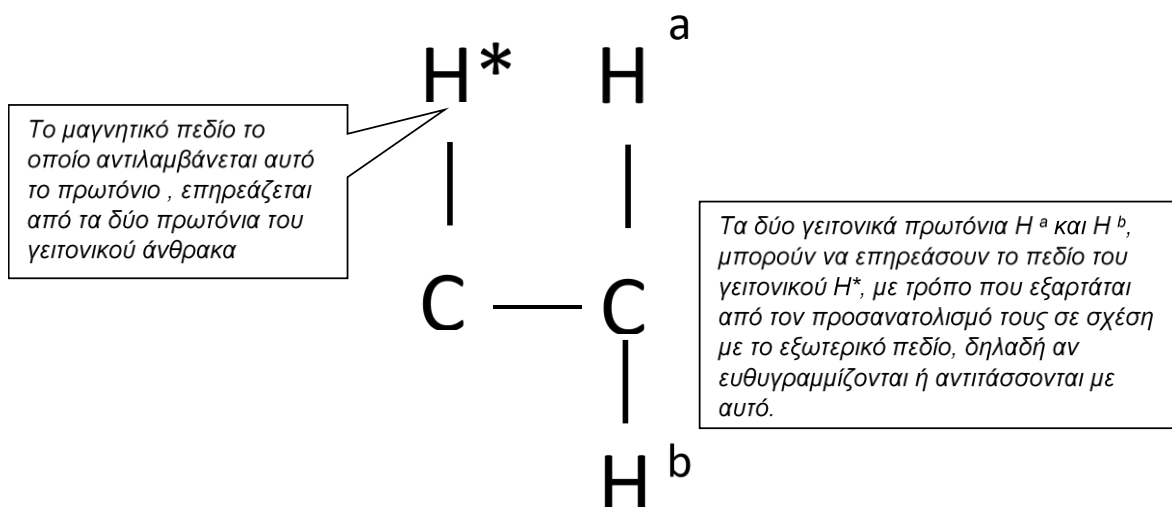
Χαρακτηριστική Ομάδα	Είδος Δόνησης	Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Μορφή
<b>ΑΛΚΑΝΙΑ</b>			
-C-H	έκτασης	3000 - 2850	Ισχυρή
-C-H	κάμψης	1480 -1350	μη συγκεκριμένη
-C-C-	έκτασης	1175 -720	Μεσαία
<b>ΑΛΚΕΝΙΑ</b>			
=C-H	έκτασης	3100 - 3010	Μεσαία
=C-H	κάμψης	1000 - 675	Ισχυρή
C=C	έκτασης	1680 - 1620	μη συγκεκριμένη
<b>ΑΛΚΙΝΙΑ</b>			
≡C-H	έκτασης	3300 - 3290	ισχυρή, οξεία
-C≡C-	έκτασης	2260 - 2100	Συνήθως ασθενής μεταβαλλόμενη, απουσιάζει σε συμμετρικά αλκίνια
<b>ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)</b>			
C-Cl	έκτασης	800 - 600	Ισχυρή
C-Br	έκτασης	600 - 500	Ισχυρή
C- I	έκτασης	500 - 490	Ισχυρή
<b>ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ</b>			
C-H	έκτασης	3100 - 3000	Μεσαία
C=C	έκτασης	1600 - 1400	μεσαία-ασθενής, πολλαπλό σήμα
<b>ΑΛΚΟΟΛΕΣ</b>			
O-H	έκτασης	3600 - 3200	ισχυρή, ευρεία
C-O	έκτασης	1150 - 1050	Ισχυρή
<b>ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ</b>			
C=O	έκτασης	1820 - 1670	Ισχυρή
<b>ΑΛΔΕΪΔΕΣ</b>			
O=C-H	έκτασης	2850 - 2820 & 2750 - 2720	μεσαία, δύο κορυφές
<b>ΝΙΤΡΙΛΙΑ</b>			
CN	έκτασης	2260 - 2210	Μεσαία
<b>ΝΙΤΡΟ-</b>			
N-O	έκτασης	1560 - 1515 & 1385 - 1345	ισχυρή, δύο κορυφές
<b>ΚΑΡΒΟΞΥΛΟΜΑΔΑ</b>			
C=O	έκτασης	1725 - 1700	ισχυρή
O-H	έκτασης	3300 - 2500	ισχυρή, πολύ ευρεία
C-O	έκτασης	1320 - 1210	ισχυρή
<b>ΕΣΤΕΡΕΣ</b>			
C=O	έκτασης	1750 - 1735	ισχυρή
C-O	έκτασης	1300 - 1000	Δύο κορυφές ή περισσότερες

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: Πίνακας Χημικών Μετατοπίσεων ( $\delta$ )  $^1\text{H-NMR}$**

Περιβάλλον	Είδος μορίου	$\delta$ / ppm
$\text{CH}_3\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	0,7 – 1,2
$\text{R-CH}_2\text{-R}$	Υδρογονάνθρακας	1,2 – 1,4
$\text{R}_3\text{CH}$	Υδρογονάνθρακας	1,4 – 1,6
$\text{HC-X}$ (X: Cl, Br ή I)	Αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)	2,0 – 4,0
$\text{H-C-C=O}$	Καρβονυλομάδα, καρβοξυλομάδα ή εστερομάδα	2,1 – 3,0
$\text{H-C-O}$	Αλκοόλη ή εστέρας	3,3 – 4,3
$\text{O-H}$	Αλκοόλη	0,5 – 5,0
$\text{H-C=C}$	Αλκένιο	4,6 – 5,9
$\text{H-C}\equiv\text{C}$	Αλκίνιο	2,3 – 2,7
$\text{H-C=O}$	Αλδεύδη	9,0 – 10,0
$\text{-COO-H}$	Καρβοξυλικό οξύ	10,0 – 12,0
$\text{Ar-H}$	Αρωματική ένωση	6,0 – 8,5
$\text{Ar-CH}_3$	Βενζυλικό	2,2 – 3,0

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: Πως προκύπτει ο κανόνας $n+1$ .

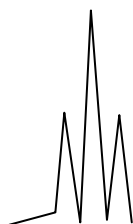
Χρησιμοποιώντας το πιο κάτω τμήμα μορίου, το  $H^*$  συγκεκριμένα, είναι το πρωτόνιο υπό μελέτη, ενώ τα  $H^a$  και  $H^b$  είναι τα μοναδικά γειτονικά πρωτόνια. Το μόριο βρίσκεται κάτω από την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



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:

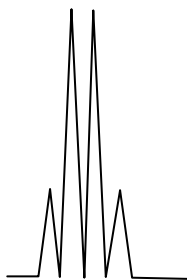


**Η τριπλή κορυφή σε αναλογία 1:2:1 δηλώνει την ύπαρξη 2 πρωτονίων στον γειτονικό άνθρακα**

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  $H^a$  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.**







