

2 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

2.1. Εισαγωγή στην Οργανική Χημεία

Η **οργανική χημεία** αγκαλιάζει την καθημερινή μας ζωή. Είμαστε φτιαγμένοι από μια σειρά οργανικών ενώσεων. Σχεδόν πάντα, όλες οι αντιδράσεις των έμβιων όντων περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις και είναι αδύνατο να κατανοήσουμε τη ζωή μόνο από φυσική άποψη, χωρίς να γνωρίζουμε οργανική χημεία.

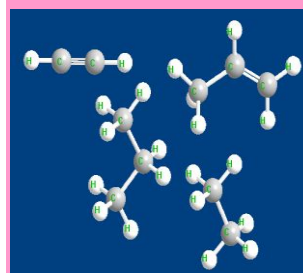
Οι κυριότεροι δομικοί λίθοι των έμβιων όντων είναι οργανικές ενώσεις, όπως οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα λίπη, τα νουκλεϊκά οξέα (DNA, RNA), οι κυτταρικές μεμβράνες, τα ένζυμα, οι ορμόνες κ.ά. Άλλες οργανικές ενώσεις περιλαμβάνονται στο πετρέλαιο, στη βενζίνη, στα λάδια των αυτοκινήτων, στα ρούχα που φοράμε, στα ξύλα των επίπλων, στο χαρτί των βιβλίων, στα φάρμακα, στα διάφορα πλαστικά, στα φιλμ των φωτογραφικών ή κινηματογραφικών μηχανών, στα αρώματα, στα απορρυπαντικά, στα χαλιά, στην καθημερινότητά μας.

Οργανική Χημεία είναι ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τη μελέτη των ενώσεων του άνθρακα.

Οργανικές ενώσεις ονομάζονται οι χημικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα. Εξαιρέση αποτελούν το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το ανθρακικό οξύ (H₂CO₃) και τα διάφορα ανθρακικά



Μοντέλο της διπλής έλικας του DNA

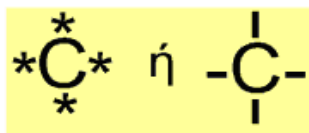


άλατα (πχ. ανθρακικό ασβέστιο, CaCO_3), καθώς και το υδροκυάνιο, HCN ($\text{H-C}\equiv\text{N}$) και τα κυανιούχα άλατα, π.χ. κυανιούχο κάλιο (KCN), που κατατάσσονται στις ανόργανες ενώσεις.

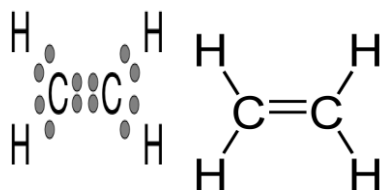
2.1.α. Άνθρακας, ένα μοναδικό στοιχείο με τόσες πολλές ενώσεις

Το πλήθος των γνωστών οργανικών ενώσεων που έχουν απομονωθεί ή παρασκευαστεί συνθετικά έχει ξεπεράσει σήμερα τα 25.000.000. Ο μεγάλος αριθμός των οργανικών ενώσεων, σε σχέση με τον αριθμό των ενώσεων όλων των άλλων στοιχείων, οφείλεται στη δομή του ατόμου του άνθρακα.

Ο άνθρακας ανήκει στην 14^η ομάδα του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό $Z=6$, άρα ηλεκτρονιακή δομή: $\text{K}(2)\text{L}(4)$. Δηλαδή, ο άνθρακας έχει 4 μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα του και συμβολίζεται:

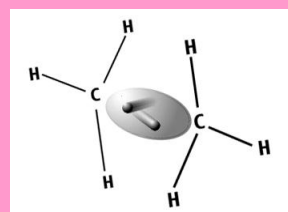


α) Με τα μονήρη ηλεκτρόνια που διαθέτει ένα άτομο C μπορεί να ενωθεί (με ομοιοπολικούς δεσμούς) με άτομα άλλων στοιχείων ή και με άλλα άτομα C, με πολλούς και διάφορους συνδυασμούς.



β) Λόγω της μικρής ατομικής ακτίνας του, ο άνθρακας έχει την ικανότητα να σχηματίζει

Οργανικές ενώσεις:
είναι αυτές που αποτελούνται από άτομα άνθρακα ενωμένα με στοιχεία όπως το υδρογόνο, το οξυγόνο, το άζωτο, το θείο κ.ά.

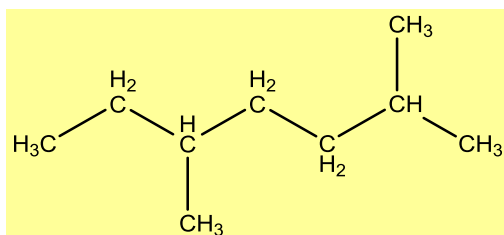


Οργανική ένωση που αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα και έξι άτομα υδρογόνου.

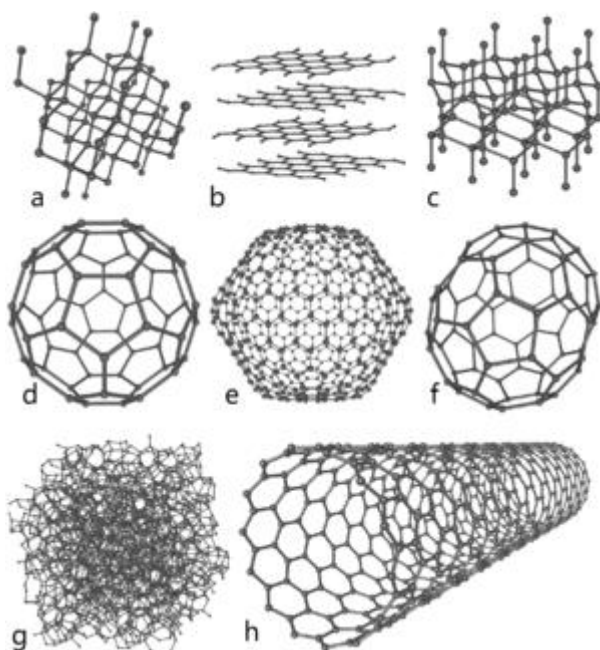


σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς με πολλά στοιχεία.

Γενικά ο (ομοιοπολικός) δεσμός C-Y είναι πολύ σταθερός (όπου Y = H, O, N). Επειδή και ο (ομοιοπολικός) δεσμός C-C είναι πολύ σταθερός, τα άτομα του C μπορούν να συνδέονται μεταξύ τους και να σχηματίζουν ανθρακικές αλυσίδες:



Να θυμίσουμε εδώ και τις διάφορες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα όπως το διαμάντι, τον γραφίτη και τα φουλλερένια.

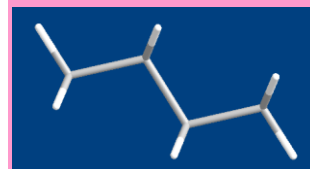


Οκτώ αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: (a) διαμάντι, (b) γραφίτης, (c) Lonsdaleite (d) μπακμίνστερ-φουλλερένιο (buckminsterfullerene) ή μπάκιμπολ (buckyball), C₆₀, (e) C₅₂₀, (f) C₇₀, (g) άμορφος άνθρακας, (h) μονοτοίχιος νανοσωλήνας άνθρακα ή μπάκυ-σωλήνας (buckytube).

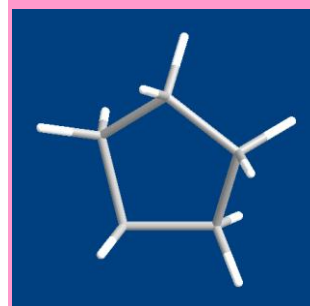
Η σύνδεση των ατόμων C μεταξύ τους μπορεί να γίνει όχι μόνο με απλό δεσμό ($\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$)

Οι οργανικές ενώσεις διέπονται από τους ίδιους νόμους της Χημείας και της Φυσικής, που διέπονται οι ανόργανες ενώσεις, όσον αφορά τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητές τους.

Η ανθρακική αλυσίδα μπορεί να είναι ανοικτή (άκυκλες ενώσεις),

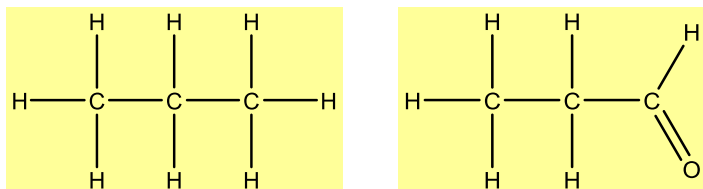


ή κλειστή (κυκλικές ενώσεις).

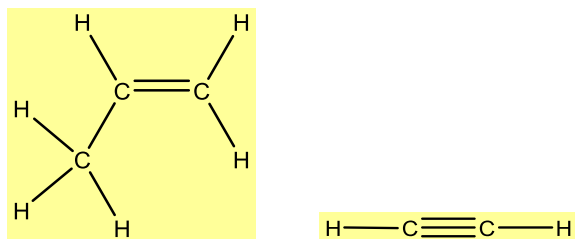


αλλά και με διπλό δεσμό ($>C=C<$) ή με τριπλό δεσμό ($-C\equiv C-$).

Όταν σε μία ένωση τα άτομα του C συνδέονται μεταξύ τους μόνο με απλούς δεσμούς, τότε η ένωση ονομάζεται **κορεσμένη**.



Όταν σε μια ένωση υπάρχει ένας, τουλάχιστον, διπλός ή τριπλός δεσμός μεταξύ ατόμων άνθρακα, τότε η ένωση ονομάζεται **ακόρεστη**.



2.1.β. Μερικές ιδιότητες των οργανικών ενώσεων

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις είναι ομοιοπολικές, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν τις εξής ιδιότητες:

α) Δεν είναι ηλεκτρολύτες.

β) Διαλύονται κυρίως σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. σε βενζίνη, βενζόλιο, οινόπνευμα, ακετόνη), ενώ κατά κανόνα είναι δυσδιάλυτες στο νερό.

γ) Είναι γενικά ευπαθείς στην υψηλή θερμοκρασία, ενώ αρκετές οργανικές ενώσεις είναι εύφλεκτες.

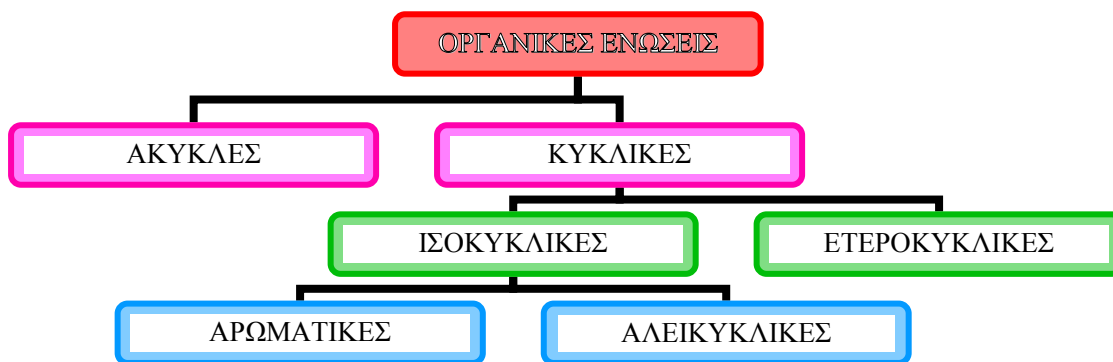
δ) Έχουν γενικά χαμηλά σημεία ζέσης και σημεία τήξης.

Οι οργανικές αντιδράσεις είναι, εν γένει μοριακές, οπότε έχουν μικρή ταχύτητα και μικρή απόδοση.

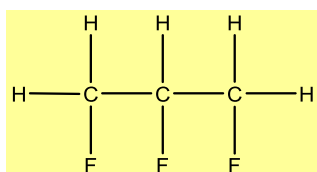
Εξάλλου, μια οργανική αντίδραση μπορεί να δίνει διαφορετικά προϊόντα, ανάλογα με τις συνθήκες. Γι' αυτό στις οργανικές αντιδράσεις είναι πολύ σημαντικό να καθορίζονται οι συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία) και οι καταλύτες.

Π.χ. από την αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου (H_2), ανάλογα με τις συνθήκες, μπορούμε να πάρουμε μεθάνιο (CH_4) ή μεθανόλη (CH_3OH), ή βενζίνη.

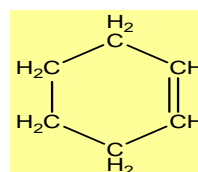




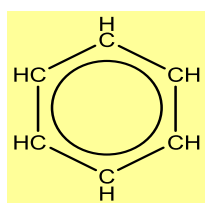
Παραδείγματα



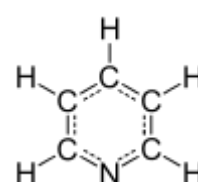
άκυκλη



κυκλική / ισοκυκλική / αλεικυκλική



κυκλική / ισοκυκλική / αρωματική

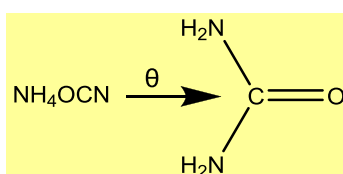


κυκλική /ετεροκυκλική /αρωματική

Βιταλισμός

Κατά τη διάρκεια του 18^{ου} αιώνα, οι χημικοί αποδέχονταν τη **βιταλιστική θεωρία**, σύμφωνα με την οποία για να συντεθεί μια οργανική ουσία ήταν απαραίτητη η ζωική δύναμη (**vis vitalis**), την οποία διαθέτουν μόνο οι ζωντανοί οργανισμοί. Επομένως μόνο σε ζωντανούς οργανισμούς μπορεί να συντεθούν οι οργανικές ουσίες.

Το 1828 ο Wöhler ανακάλυψε ότι μια οργανική ουσία, η ουρία, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, μπορεί να παρασκευαστεί στο εργαστήριο με θερμική μετατροπή της ανόργανης ένωσης κυανικό αμμώνιο:



2.2. Ταξινόμηση των οργανικών ενώσεων και ομόλογες σειρές

Για την απλούστευση και συστηματική μελέτη των οργανικών ενώσεων, οι οργανικές ενώσεις ταξινομούνται σε ομόλογες σειρές.

Ομόλογη σειρά ονομάζεται ένα σύνολο οργανικών ενώσεων των οποίων τα μέλη έχουν τα εξής κοινά χαρακτηριστικά:

- έχουν τον ίδιο γενικό μοριακό τύπο
- έχουν ανάλογη σύνταξη
- περιέχουν στο μόριό τους την ίδια *χαρακτηριστική ομάδα**
- έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες καθώς η χημική συμπεριφορά τους εξαρτάται από τη σύνταξη του μορίου και τις χαρακτηριστικές ομάδες
- οι φυσικές ιδιότητες μεταβάλλονται ανάλογα με τη σχετική μοριακή τους μάζα (M_r) και τη θέση της χαρακτηριστικής ομάδας
- έχουν παρόμοιες μεθόδους παρασκευής
- κάθε μέλος διαφέρει από το προηγούμενο και το επόμενο κατά την ομάδα $-CH_2-$

** Χαρακτηριστική ομάδα ονομάζεται ένα άτομο (πλήν του άνθρακα και του υδρογόνου) ή ένα συγκρότημα ατόμων στο οποίο οφείλονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες μιας οργανικής ένωσης.*

Παράδειγμα χαρακτηριστικής ομάδας είναι τα άτομα των αλογόνων (που χαρακτηρίζουν την ομόλογη σειρά των **αλκυλαγονιδίων**, $C_nH_{2n+1}-X$ ή απλώς $C_nH_{2n+1}X$ ή RX , όπου $X = F, Cl, Br, I$), κι έτσι έχουμε τα **αλκυλοφθορίδια**, **αλκυλοχλωρίδια**, **αλκυλοβρωμίδια** και **αλκυλοϊωρίδια**,

Η ταξινόμηση των οργανικών ενώσεων είναι απαραίτητη ώστε να διευκολυνθεί η μελέτη του μεγάλου πλήθους των ενώσεων αυτών. Η ταξινόμηση αυτή γίνεται με διάφορα κριτήρια:

1. Με βάση το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα δηλαδή **κορεσμένες** ή **ακόρεστες** ενώσεις.
2. Με βάση τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα μεταξύ τους (διάταξη ανθρακικής αλυσίδας).

Η ρίζα $-CH_2-$ ονομάζεται μεθυλένιο

Αν από μόριο αλκανίου αφαιρεθεί ένα άτομο υδρογόνου προκύπτει η ρίζα του αλκυλίου με γενικό τύπο $-C_nH_{2n+1}$ ή συνοπτικά: $-R$



π.χ. μεθυλοφθορίδιο, CH_3F , αιθυλοχλωρίδιο, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ή $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ κ.ο.κ. Εξάλλου, η υδροξυλομάδα $-\text{O}-\text{H}$ (ή απλώς $-\text{OH}$) χαρακτηρίζει την ομόλογη σειρά των **αλκοολών**, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{H}$ ή απλώς $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ή ROH), π.χ. μεθανόλη CH_3OH , και αιθανόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Προφανώς, οι υδρογονάνθρακες δεν περιέχουν χαρακτηριστική ομάδα.

2.3. Ονοματολογία άκυκλων υδρογονανθράκων

Σύμφωνα με το σύστημα IUPAC το όνομα ενός άκυκλου αποτελείται από τρία τμήματα. Οι βασικοί κανόνες ονοματολογίας αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Κανόνες ονοματολογίας άκυκλων υδρογονανθράκων

Πρώτο τμήμα	Δεύτερο τμήμα	Τρίτο τμήμα
μεθ- για 1 άτομο C	-αν- εφόσον η ένωση είναι κορεσμένη	-ιο- για τους υδρογονάνθρακες, π.χ. μεθάνιο CH_4
αιθ- για 2 άτομα C	-εν- εφόσον είναι ακόρεστη με έναν διπλό δεσμό	π.χ. αιθένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (C_2H_4)
προπ- για 3 άτομα C	-διεν- αν είναι ακόρεστη με δυο διπλούς δεσμούς	π.χ. προπαιδιένιο $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (C_3H_4)
βουτ- για 4 άτομα C	-τριεν- αν είναι ακόρεστη με τρεις διπλούς δεσμούς	π.χ. βουτατριένιο $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (C_4H_4)
πεντ- για 5 άτομα C κτλ.	-ιβ- εφόσον είναι ακόρεστη με έναν τριπλό δεσμό	π.χ. 1-πεντίνιο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 2-πεντίνιο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

Το **πρώτο τμήμα** δείχνει τον **αριθμό των ατόμων άνθρακα** που συγκροτούν τη **μεγαλύτερη δυνατή αλυσίδα** στο μόριο της οργανικής ένωσης.

Το **δεύτερο τμήμα** δείχνει αν η οργανική ένωση είναι **κορεσμένη** ή **ακόρεστη**.

Το **τρίτο τμήμα** (που αποτελεί και την κατάληξη της ονομασίας) δείχνει την **ομόλογη σειρά** στην οποία υπάγεται η ένωση

Ο γενικός μοριακός τύπος μιας ομόλογης σειράς, π.χ. $C_nH_{2n}O_2$, δείχνει το είδος των ατόμων που αποτελούν το μόριο της ένωσης και ταυτόχρονα περιέχει έναν γενικό δείκτη n , ο οποίος μπορεί να πάρει διάφορες τιμές.

Ο μοριακός τύπος μιας ένωσης, π.χ. $C_2H_4O_2$, δείχνει το είδος και τον αριθμό των ατόμων που αποτελούν το μόριο της ένωσης.

Ο συντακτικός τύπος μιας ένωσης δείχνει τον αριθμό ατόμων και τον τρόπο σύνδεσής τους (δηλαδή το είδος των χημικών δεσμών) στο μόριο της ένωσης στο επίπεδο (βλ. παραδείγματα παραπάνω).

Στοιχειακή ανάλυση

Ας θεωρήσουμε 1 mol αιθανίου, C_2H_6 . Η σχετική μοριακή μάζα του (M_r) είναι $(2 \times 12) + (6 \times 1) = 30$, όπου 12 είναι η σχετική ατομική μάζα (A_r) του C και 1 η A_r του H. Η επί τις εκατό (%) κατά μάζα σύστασή του είναι $(2 \times 12)/30 \times 100 = 80,0\%$ άνθρακα και $(6 \times 1)/30 \times 100 = 20,0\%$ υδρογόνου.

Αν γνωρίζουμε την % κατά μάζα σύσταση μιας χημικής ένωσης στα διάφορα συστατικά χημικά στοιχεία της, δουλεύοντας αντίστροφα μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό mol C και H σε 100 g της ένωσης. Για το παραπάνω παράδειγμα, έχουμε:

$$\text{mol C: } 80/12 = 6,66\dots \quad \text{και mol H: } 20/1 = 20$$

Επομένως, η αναλογία των mol C προς mol H στην ένωση είναι 6,67/20.

Μας ενδιαφέρει τώρα να εκφράσουμε την αναλογία αυτή σε όσο γίνεται μικρότερους ακέραιους αριθμούς. Ένας τρόπος για να το πετύχουμε αυτό είναι να διαιρέσουμε και τους δύο αριθμούς με τον μικρότερο: $6,67/20 = (6,67/6,67)/(20/6,67) = 1/3,003 = 1/3$. (Δεν βρήκαμε απευθείας ακριβώς το 3 λόγω στρογγύλευσης που κάναμε παραπάνω στο αποτέλεσμα της διαίρεσης $80/12$). Επομένως, ο απλούστερος χημικός τύπος για την ένωση θα ήταν C_1H_3 . Παρατηρούμε ότι αυτός ο τύπος δεν συμπίπτει με τον μοριακό τύπο (MT) της ένωσης, αλλά ότι πρέπει να διπλασιάσουμε τους δύο δείκτες για να βρούμε τον MT: $(C_1H_3)_2 = C_2H_6$. Στη γενική περίπτωση δεν γνωρίζουμε τον MT, επομένως από τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης, μπορούμε να καταλήξουμε στον λεγόμενο **εμπειρικό τύπο** (ET) της ένωσης $(C_1H_3)_x$.

Για να βρούμε την τιμή του x απαιτείται να γνωρίζουμε την τιμή της M_r της ένωσης.

→

→ Για το παράδειγμά μας, η M_r είναι 30, επομένως θα πρέπει να ισχύει: $[(1 \times 12) + (3 \times 1)]x = 30$, οπότε λύνοντας ως προς x βρίσκουμε $x = 2$. Η στοιχειακή ανάλυση είναι μια πειραματική μέθοδος προσδιορισμού της (συνήθως εκατοστιαίας σύστασης) ενός στοιχείου σε μια ένωση. Στην οργανική χημεία, η ανάλυση αυτή αναφέρεται συνήθως στα στοιχεία C, H και N και ονομάζεται ανάλυση CHN. Αν η ένωση περιέχει και οξυγόνο, το άθροισμα των εκατοστιαίων συστάσεων για C, H και N προκύπτει μικρότερο από 100%, οπότε η εκατοστιαία σύσταση σε O προκύπτει με αφαίρεση του αθροίσματος από το 100. Η στοιχειακή ανάλυση οδηγεί στον ΕΤ της ένωσης. Όπως είδαμε παραπάνω, για να βρούμε τον ΜΤ απαιτείται να ξέρουμε και την τιμή της M_r της ένωσης.

ΕΦΑΡΜΟΓΗ: Η στοιχειακή ανάλυση μιας οργανικής ένωσης έδωσε ότι αποτελείται από 48,61% C, 8,08% H, ενώ δεν βρέθηκε να περιέχει άζωτο. Να βρεθεί ο ΜΤ της ένωσης αν η M_r της είναι 74.

Απάντηση: Αθροίζοντας τα παραπάνω ποσοστά βρίσκουμε 56,69, άρα η ένωση πρέπει να περιέχει και $(100 - 56,69) = 43,31\%$ O. Από την εκατοστιαία σύσταση υπολογίζουμε τον αριθμό mol C, H και O σε 100g της ένωσης:

$$\text{Αριθμός mol C: } 48,61/12 = 4,051$$

$$\text{Αριθμός mol H: } 8,08/1 = 8,08$$

$$\text{Αριθμός mol O: } 43,31/16 = 2,707$$

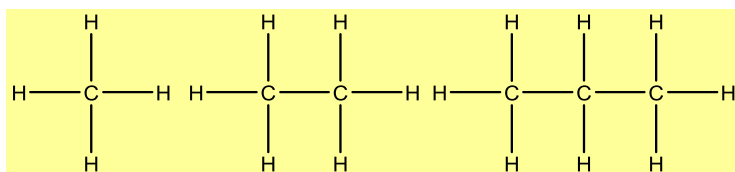
Επομένως, η αναλογία των mol C προς mol H και προς mol O στην ένωση είναι $4,051/8,08/2,707$. Για να εκφράσουμε την αναλογία αυτή σε όσο γίνεται μικρότερους ακεραίους αριθμούς, διαιρούμε και τους τρεις αριθμούς με τον μικρότερο: $(4,051/2,707) / (8,08/2,707) / (2,707/2,707) = 1,496 / 2,985 / 1$. Επειδή οι δύο αριθμοί απέχουν πολύ από το να είναι ακέραιοι, πολλαπλασιάζουμε όλους τους αριθμούς επί κατάλληλο πολλαπλασιαστή, ωστόσο αυτοί να γίνουν ακέραιοι ή πολύ κοντά σε ακεραίους. Διπλασιάζοντας τους τρεις αριθμούς, παίρνουμε $2,992 / 5,97 / 2$ που είναι πολύ κοντά σε $3 / 6 / 2$. Επειδή τα πειραματικά δεδομένα περιέχουν πειραματικά σφάλματα, κατά κανόνα βρίσκουμε τελικά αριθμούς κοντά σε ακεραίους αλλά όχι ακριβώς ακεραίους. Επομένως, ο ΕΤ της ένωσης είναι $(C_3H_6O_2)_x$. Την τιμή του x την υπολογίζουμε λαμβάνοντας υπόψη τη δοθείσα M_r της ένωσης: $[(3 \times 12) + (6 \times 1) + (2 \times 16)]x = 74$, οπότε λύνοντας ως προς x βρίσκουμε $x = 1$, άρα ο ΜΤ είναι $C_3H_6O_2$.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Αντί της εκατοστιαίας σύστασης της ένωσης, μπορεί να δίδεται η σύσταση συγκεκριμένης μάζας της ένωσης, διαφορετικής από τα 100g. Στο παράδειγμά μας: 15 g της ένωσης περιέχουν 7,29 g C, 1,12 g H, 0 g N και 6,50 g O.

2.4. Υδρογονάνθρακες - Αλκάνια

Οι υδρογονάνθρακες είναι οι απλούστερες οργανικές ενώσεις που αποτελούνται μόνο από άτομα άνθρακα και υδρογόνου. Οι ομάδες υδρογονανθράκων που θα μελετήσουμε είναι των **αλκανίων**, των **αλκενίων** και των **αλκινίων**.

Τα **αλκάνια** είναι υδρογονάνθρακες ανοικτής αλυσίδας (άκυκλοι) που αποτελούν την ομόλογη σειρά με γενικό μοριακό τύπο: C_nH_{2n+2} , (όπου n είναι ένας ακέραιος αριθμός). Τα αλκάνια ονομάζονται κορεσμένοι υδρογονάνθρακες γιατί στο μόριό τους απαντώνται μόνο **απλοί δεσμοί άνθρακα-άνθρακα**:



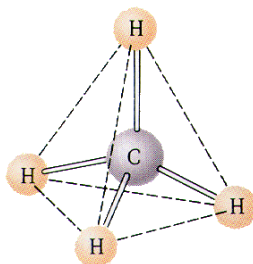
μεθάνιο, CH₄ αιθάνιο, CH₃CH₃ προπάνιο, CH₃CH₂CH₃

Προέλευση

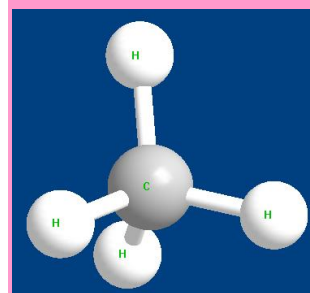
Στη Γη οι κύριες πηγές των υδρογονανθράκων είναι τα ορυκτά καύσιμα (φυσικό αέριο πετρέλαιο και γαιάνθρακες). Το φυσικό αέριο είναι κατά βάση μεθάνιο με μικρότερες ποσότητες άλλων αέριων αλκανίων (αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο)

Στερεοχημεία

Τα αλκάνια εμφανίζουν τετραεδρική διάταξη στο χώρο, δηλαδή, στο κέντρο του τετραέδρου τοποθετείται ένα άτομο άνθρακα και στις κορυφές οι υποκαταστάτες του (τα υδρογόνα).



Τα απλούστερα αλκάνια (μεθάνιο έως πεντάνιο) μπορούν να παραχθούν σε καθαρή κατάσταση με κλασματική απόσταξη του πετρελαίου ή του φυσικού αερίου.



Τριδιάστατο (στερεοχημικό) μοντέλο του μορίου του μεθανίου

Χημικές ιδιότητες

Τα αλκάνια έχουν γενικά μικρή χημική δραστικότητα, διότι οι δεσμοί άνθρακα – άνθρακα και άνθρακα – υδρογόνου είναι σχετικά σταθεροί και τα μόρια των αλκανίων δεν διαθέτουν άλλες χαρακτηριστικές ομάδες. Σε κατάλληλες όμως συνθήκες, μπορούν να δώσουν ορισμένες αντιδράσεις, σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

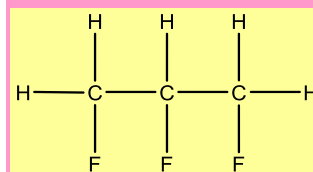
▣ Η **καύση** (τη μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο).

▣ Η **πυρόλυση**: θερμική διάσπαση απουσία αέρα και υπό πίεση, με ή χωρίς καταλύτη, που οδηγεί σε μείγμα κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων με μικρότερη σχετική μοριακή μάζα ή σε ισομερείς με διακλαδισμένη αλυσίδα

▣ Η **υποκατάσταση**: είναι δυνατό να υποκατασταθούν ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου του αλκανίου από άτομα άλλου στοιχείου ή από ολόκληρες ομάδες.

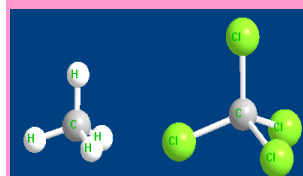
Οι χλωροφθοράνθρακες και η τρύπα του όζοντος

Οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), όπως δείχνει και το όνομά τους, περιέχουν χλώριο και φθόριο και χρησιμοποιούνται σε ψυκτικές συσκευές (ψυγεία, κλιματιστικά) και σε σπρέι. Οι CFC έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και μεταφέρονται από την τροπόσφαιρα στην ατμόσφαιρα πριν να αδρανοποιηθούν. Εκεί, παρουσία της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας, διασπώνται, ελευθερώνοντας άτομα χλωρίου. Τα άτομα χλωρίου λειτουργούν ως *καταλύτες*, επιταχύνοντας την καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος, προκαλώντας το φαινόμενο της *τρύπας του όζοντος*. Η εκπομπή τους, για προφανείς λόγους, είναι μεγαλύτερη σε πυκνοκατοικημένες και βιομηχανικές περιοχές. Από το 1987, χρονιά που οι χλωροφθοράνθρακες ενοχοποιούνται ως η βασικότερη αιτία της τρύπας του όζοντος, έχουν γίνει επιτυχείς προσπάθειες για την αντικατάστασή τους με άλλες ουσίες.



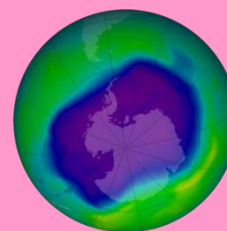
Η δραστικότητα των αλογόνων ακολουθεί την εξής σειρά: φθόριο > χλώριο > βρώμιο > ιώδιο
 $F > Cl > Br > I$ (πιο δραστικό είναι το φθόριο).

Η απευθείας φθορίωση των αλκανίων γίνεται συνήθως βίαια και συχνά με έκρηξη. Γι' αυτό τον λόγο εφαρμόζονται ειδικές μέθοδοι για την παρασκευή φθοροπαραγώγων.



Από το μεθάνιο με αντικατάσταση των υδρογόνων από χλώρια προκύπτει ο τετραχλωράνθρακας.

1 άτομο χλωρίου μπορεί να καταστρέψει μέχρι και 100.000 μόρια όζοντος.



Εικόνα της μεγαλύτερης τρύπας του όζοντος που έχει καταγραφεί ποτέ στην Ανταρκτική (Σεπτέμβριος 2006)



Τα αλκάνια απαντώνται τόσο στη Γη όσο και στο ηλιακό μας σύστημα, αλλά συνήθως μόνο τα περίπου εκατό πρώτα μέλη της ομόλογης σειράς και κυρίως σε ίχνη. Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες, και κυρίως το μεθάνιο και το αιθάνιο, έχουν εντοπιστεί σε ουρές κομητών αλλά και σε μετεωρίτες. Επίσης, αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό της ατμόσφαιρας των αέριων πλανητών Δία, Κρόνου, Ουρανού και Ποσειδώνα. Στον Τιτάνα, δορυφόρο του Κρόνου, πιστεύεται ότι κάποτε υπήρχαν μεγάλοι ωκεανοί μικρών ή και μακρύτερων αλκανίων, ενώ τώρα πιστεύεται ότι υπάρχουν μικρότερες θάλασσες υγρού αιθανίου.



Χρήσεις

Τα αλκάνια αποτελούν βασική πηγή ενέργειας, ιδιαίτερα με τη μορφή ακάθαρτου και φωτιστικού πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Χρησιμοποιούνται επίσης ως διαλυτικά μέσα και ως λιπαντικά έλαια.

Αλκάνια με περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα στο μόριό τους χρησιμοποιούνται στη φαρμακευτική (**βαζελίνη**) και για την παρασκευή κεριών (**παραφίνη**).

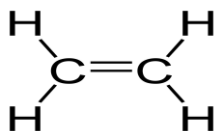
Κίνδυνοι για την υγεία

Το μεθάνιο καθώς και άλλα αλκάνια χαμηλής σχετικής μοριακής μάζας (M_r) μπορούν να σχηματίζουν εκρηκτικά μείγματα με τον αέρα (1-8% CH_4). Το μεθάνιο θεωρείται ισχυρό αέριο του θερμοκηπίου. Τα ελαφρά υγρά αλκάνια είναι εξαιρετικά εύφλεκτα αλλά αυτός ο κίνδυνος μειώνεται με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας. Τα πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο και οκτάνιο έχουν επισημανθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως επικίνδυνα για το περιβάλλον και επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό.

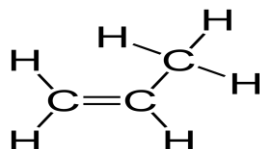


2.5. Αλκένια

Τα **αλκένια** είναι άκυκλοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που περιέχουν στο μόριό τους ένα διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Ο γενικός χημικός τύπος τους είναι C_nH_{2n} ($n=2,3\dots$)



Αιθένιο ή αιθυλένιο, C_2H_4 ή $H_2C=CH_2$ ή $CH_2=CH_2$



προπένιο ή προπυλένιο, C_3H_6 ή $H_3C(H)C=CH_2$ ή $CH_3CH=CH_2$

Προέλευση

Σε αντίθεση με τα αλκάνια, λόγω της δραστηρότητάς τους, τα αλκένια δεν είναι τόσο διαδεδομένα στη φύση. Ωστόσο ορισμένα από αυτά έχουν σπουδαίο βιολογικό ρόλο, όπως για παράδειγμα το αιθένιο που προκαλεί/επιταχύνει την ωρίμανση των φρούτων.

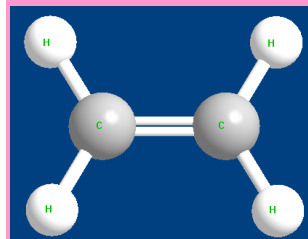
Παρασκευές

Βιομηχανικά τα αλκένια παρασκευάζονται με πυρόλυση των αλκανίων του πετρελαίου. Τα αλκένια που έχουν μέχρι τέσσερα άτομα άνθρακα μπορούν να παραχθούν σε καθαρή μορφή από το πετρέλαιο.

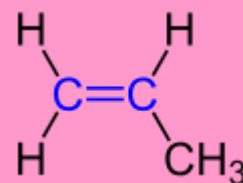
Στερεοχημεία

Τα αλκένια δεν έχουν τετραεδρική δομή γιατί ο άξονας του διπλού δεσμού και οι άξονες των απλών δεσμών βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, συνεπώς δεν υπάρχει δυνατότητα περιστροφής των ανθράκων του διπλού δεσμού.

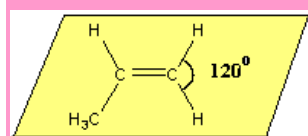
Τα αλκένια ονομάζονται και ολεφίνες.



Αιθένιο ή αιθυλένιο
(τριδιάστατο
προσομοίωμα)



Η γωνία H-C-H είναι $120^\circ C$



Απεικόνιση του διπλού
δεσμού στο επίπεδο

Φυσικές ιδιότητες

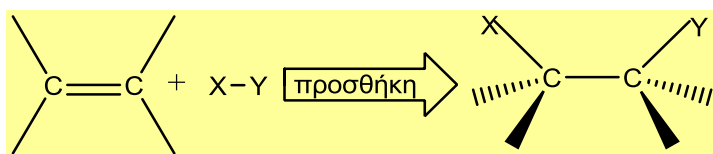
Τα αλκένια έχουν ανάλογες φυσικές ιδιότητες με τα αλκάνια. Τα πρώτα μέλη (μέχρι 4 άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα) είναι αέρια. Τα μεσαία μέλη είναι υγρά ενώ τα ανώτερα στερεά. Τα αλκένια είναι αδιάλυτα στο νερό διαλύονται όμως σε πολλούς οργανικούς διαλύτες.

Χημικές ιδιότητες

Σε σύγκριση με τα αλκάνια τα αλκένια είναι πολύ πιο δραστικά γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη του διπλού δεσμού.

Καύση (τη μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο).

Αντιδράσεις προσθήκης:



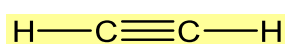
όπου $X-Y$ μπορεί να είναι $H-H$, $Br-Br$, $H-Cl$, $H-OH$.

(ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Παραπάνω δείχνεται συμβολικά η τετραεδρική τριδιάστατη διάταξη: οι απλές γραμμές κείνται πάνω στο επίπεδο του χαρτιού, οι συνεχείς μαύρες σφηνοειδείς γραμμές κατευθύνονται πάνω από το επίπεδο του χαρτιού, και οι γραμμωτές σφηνοειδείς γραμμές κατευθύνονται κάτω από το επίπεδο του χαρτιού.)

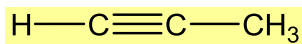
Πολυμερισμός (θα τον μελετήσουμε σε επόμενο κεφάλαιο).

2.6. Αλκίνια

Τα **αλκίνια** είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που φέρουν ένα τριπλό δεσμό στο μόριό τους, με γενικό χημικό τύπο C_nH_{2n-2} ($n = 2, 3, \dots$)



Αιθίνιο C_2H_2

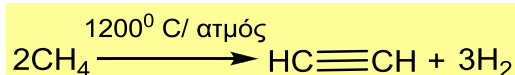


Προπίνιο C_3H_4

Λόγω της χημικής δραστικότητάς τους, τα αλκίνια απαντούν σε μικρές ποσότητες στη φύση.

Παρασκευή

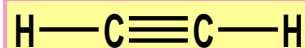
Βιομηχανικά το αιθίνιο παρασκευάζεται με πυρόλυση του μεθανίου στους $1200^\circ C$:



Αν προσθέσουμε αλκένιο σε διάλυμα βρωμίου σε τετραχλωράνθρακα (CCl_4), το αλκένιο αντιδρά με το βρώμιο, με συνέπεια να αποχρωματίζεται το διάλυμα.

Οι αντιδράσεις προσθήκης στα αλκίνια είναι πολύ χρήσιμες για τη σύνθεση πολλών οργανικών ενώσεων όπως αλκάνια, αλκοόλες, αλκυλαλογονίδια κ.ά.

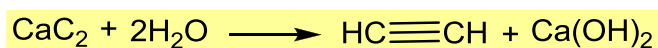
Το **αιθίνιο** ή **ακετυλένιο** ή **ασετυλίνη** (C_2H_2), είναι το απλούστερο αλκίνιο:



Οι φυσικές ιδιότητες των αλκινίων είναι ανάλογες με αυτές των αλκενίων και αλκανίων.

Το ακετυλένιο είναι αέριο άχρωμο, άγευστο, δύσσομο και ελάχιστα διαλυτό στο νερό.

Με υδρόλυση του ανθρακασβεστίου (CaC₂):



Χημικές ιδιότητες

Όπως τα αλκένια έτσι και τα αλκίνια είναι δραστικές Με ενώσεις, λόγω του τριπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα του μορίου τους.

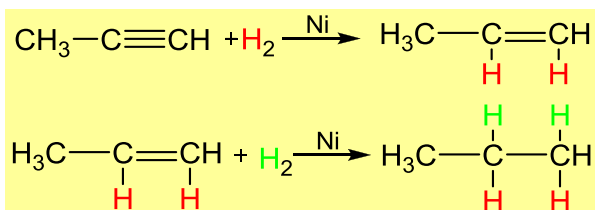
Καύση (τη μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο).

Αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό

Η προσθήκη γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο ο τριπλός δεσμός γίνεται διπλός και στο δεύτερο ο διπλός δεσμός που σχηματίστηκε γίνεται απλός.

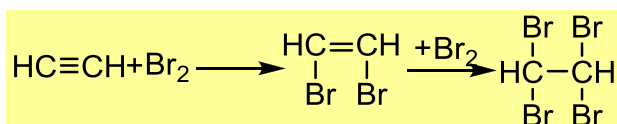
Υδρογόνωση

Προστίθεται στο αλκίνιο υδρογόνο παρουσία καταλυτών όπως Pt, Pd ή Ni (καταλυτική υδρογόνωση) π.χ.



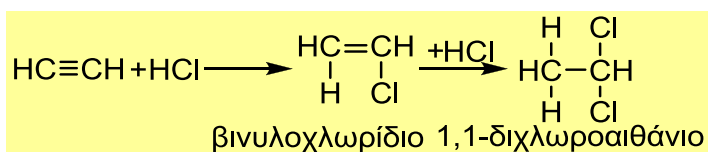
Αλογόνωση

Η προσθήκη αλογόνου στον τριπλό δεσμό γίνεται σε δύο στάδια ως εξής:

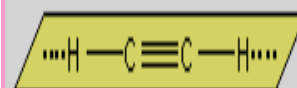


Υδραλογόνωση

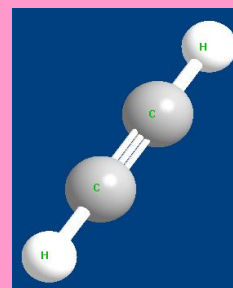
Η υδραλογόνωση γίνεται με προσθήκη υδραλογόνου:



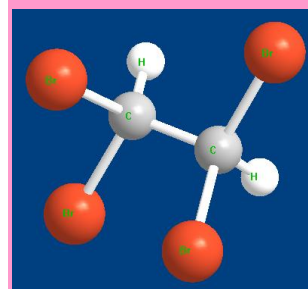
Γεωμετρία αλκινίων



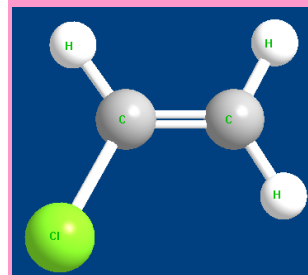
Η δομή του ακετυλενίου είναι γραμμική αφού ο τριπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα και οι δύο δεσμοί άνθρακα-υδρογόνου βρίσκονται πάνω στον ίδιο άξονα.



Παλιότερα το ακετυλένιο αποτελούσε βάση για τη βιομηχανική παραγωγή πολλών οργανικών ενώσεων, με μεγάλες πρακτικές εφαρμογές. Από το '70 και μετά σχεδόν αντικαταστάθηκε από το αιθυλένιο που είναι φθηνότερο



τετραβρωμοαιθάνιο



βινυλοχλωρίδιο

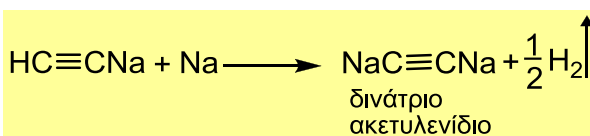
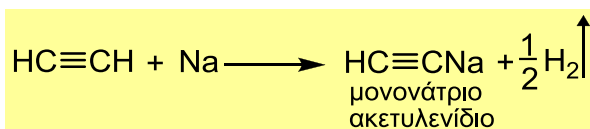
Το ενδιάμεσο προϊόν βινυλοχλωρίδιο μπορεί να απομονωθεί και να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του πολυμερούς πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) (βλέπε επόμενο κεφάλαιο).

Πολυμερισμός

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού περιγράφονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Αντιδράσεις όξινου υδρογόνου

Τα υδρογόνα που είναι συνδεδεμένα με τον άνθρακα του τριπλού δεσμού μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν από άτομα μετάλλων:

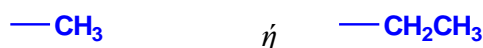


2.7. Διακλαδώσεις και αρίθμηση ανθρακικής αλυσίδας

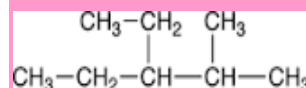
Η κύρια ανθρακική αλυσίδα περιλαμβάνει τα περισσότερα άτομα άνθρακα, τις περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες και πολλαπλούς δεσμούς

Κανόνες

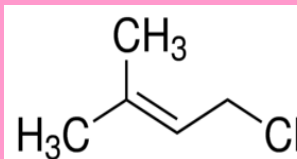
Οι διακλαδώσεις είναι συνήθως αλκύλια, π.χ. το μεθύλιο ή το αιθύλιο



Τα ονόματα των διακλαδώσεων προηγούνται του κυρίως ονόματος με αλφαβητική σειρά και αριθμούς που καθορίζουν τις θέσεις

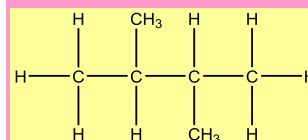


3-αιθυλο-2-μεθυλοπεντάνιο

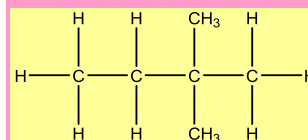


3-μεθυλο-2-βουτεν-1-χλωρίδιο

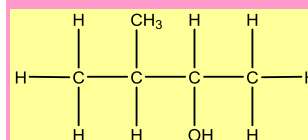
ισομερείς ενώσεις:



2,3-διμεθυλοβουτάνιο



2,2-διμεθυλοβουτάνιο



3-μεθυλο-2-βουτανόλη

τους (όταν αυτό είναι απαραίτητο), π.χ. 3-αιθυλο-2-μεθυλοπεντάνιο. Οι ίδιες διακλαδώσεις αναφέρονται ομαδικά με τα αριθμητικά προθέματα που δείχνουν το πλήθος τους, π.χ. 2,2-διμεθυλοβουτάνιο.

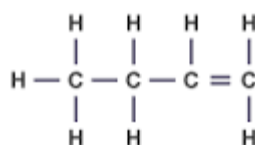
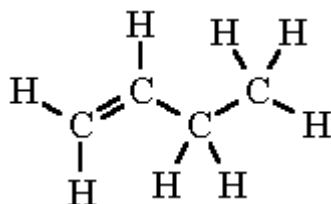
Αν μια ένωση περιέχει χαρακτηριστική ομάδα (XO) και πολλαπλό δεσμό (ΠΔ) και διακλάδωση (Δ), η σειρά προτεραιότητας ως προς την αρίθμηση είναι $XO > \Pi\Delta > \Delta$ (προηγείται η XO), π.χ. 3-μεθυλο-2-βουτεν-1-χλωρίδιο.

2.8. Το φαινόμενο της ισομέρειας

Επειδή τα άτομα των στοιχείων που περιέχονται στο μόριο των οργανικών ενώσεων μπορούν να συνδέονται μεταξύ τους με διαφορετικούς τρόπους, εμφανίζεται το φαινόμενο της ισομέρειας.

Ισομέρεια ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο δύο οι **ενώσεις** έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο (MT), αλλά παρουσιάζουν διαφορές στις ιδιότητές τους.

Για παράδειγμα, στον τύπο C_4H_8 αντιστοιχούν δύο συντακτικές ισομερείς ενώσεις:



1-βουτένιο (ή συνοπτικά: $CH_3CH_2CH=CH_2$)

ΣΗΜΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:

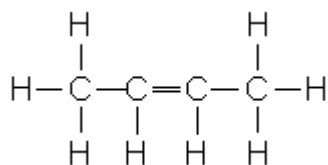
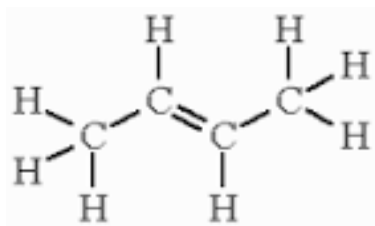
Δίπλα δείχνονται τρεις εναλλακτικοί συντακτικοί τύποι για το 1-βουτένιο και το 2-βουτένιο.

✓ Ο πρώτος, εκτός από τη σύνταξη δείχνει και τη ζιγκ-ζαγκ γεωμετρία της αλυσίδας των ατόμων άνθρακα.

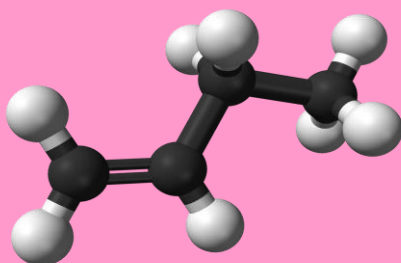
✓ Ο δεύτερος είναι απλουστευμένος και δείχνει γραμμική (σε ευθεία γραμμή) την κύρια διακλάδωση ατόμων άνθρακα.

✓ Ο τρίτος είναι συνοπτικός και ευκολότερος για απομνημόνευση.

Ο πρώτος τύπος είναι κοντά στον λεγόμενο **τριδιάστατο ή στερεοχημικό τύπο**, ο οποίος δείχνει τη διάταξη και σύνδεση των ατόμων του μορίου στον χώρο.



2-βουτένιο (ή συνοπτικά: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$)

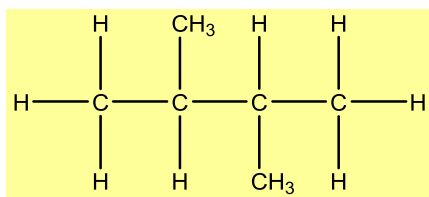


Στερεοχημικός τύπος για το 1-βουτένιο, όπου οι μαύρες σφαίρες αντιπροσωπεύουν άτομα C και οι άσπρες σφαίρες άτομα H.

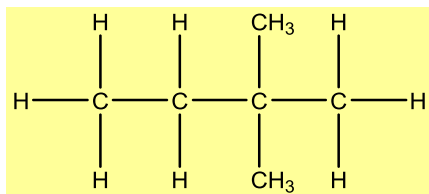
Οι ενώσεις 1-βουτένιο και οι 2-βουτένιο είναι εντελώς διαφορετικές ή μία από την άλλη. Οι διαφορές στις ιδιότητες οφείλονται στον διαφορετικό συντακτικό τύπο (**συντακτική ισομέρεια**). Για το 2-βουτένιο διακρίνουμε περαιτέρω δύο στερεοχημικά ισομερή (**στερεοϊσομέρεια**) που διαφέρουν στον διαφορετικό **στερεοχημικό τύπο**.

Είδη συντακτικής ισομέρειας

α) **Ισομέρεια αλυσίδας**: τα συντακτικά ισομερή διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη διάταξη των ατόμων άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα.



2,3-διμεθυλοβουτάνιο $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$



2,2-διμεθυλοβουτάνιο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$

β) **Ισομέρεια θέσης:** Τα συντακτικά ισομερή διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη θέση της χαρακτηριστικής ομάδας ή του πολλαπλού δεσμού.

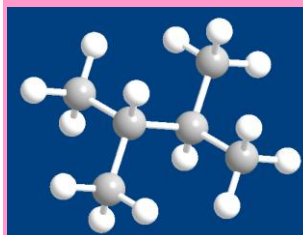
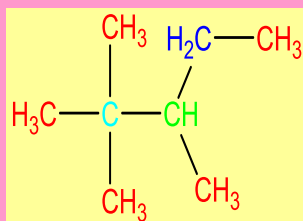
γ) **Ισομέρεια ομόλογης σειράς:** τα συντακτικά ισομερή διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την ομόλογη σειρά στην οποία ανήκουν (βλ. Κεφ. 4).

Πρωτοταγές: ονομάζεται το άτομο άνθρακα που ενώνεται μόνο με ένα άτομο άνθρακα.

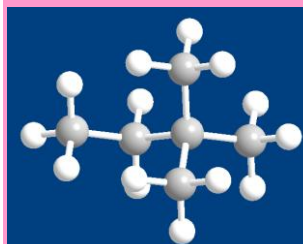
Δευτεροταγές: είναι το άτομο άνθρακα που συνδέεται με άλλα δύο.

Τριτοταγές: είναι αυτό που συνδέεται με άλλα τρία άτομα άνθρακα.

Τεταρτοταγές: είναι το άτομο άνθρακα που ενώνεται με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα.



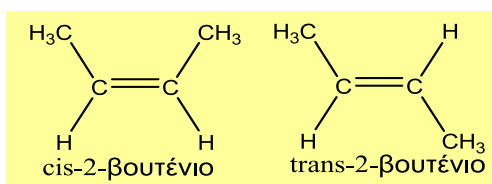
2,3-διμεθυλοβουτάνιο



2,2-διμεθυλοβουτάνιο

Γεωμετρική ισομέρεια

Η ισομέρεια αυτή οφείλεται στη δυνατότητα διαφορετικής διάταξης των υποκαταστατών που είναι ενωμένοι με τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού. Η βασική αιτία της ισομέρειας αυτής είναι το γεγονός ότι δεν υπάρχει δυνατότητα ελεύθερης περιστροφής γύρω από τον άξονα του δεσμού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το 2-βουτένιο:



ισομερές *cis* ισομερές *trans*
(*cis*: $\sigma.τ. = -139^{\circ}C$, $\sigma.ζ. = 3,7^{\circ}C$
trans: $\sigma.τ. = -106^{\circ}C$, $\sigma.ζ. = 0,3^{\circ}C$)

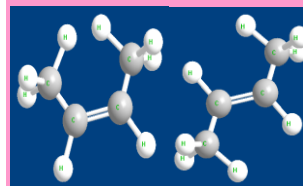
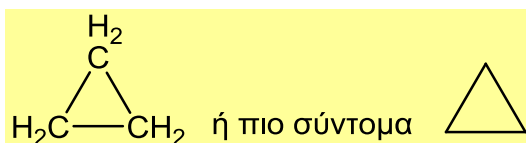
2.9. Αλκαδιένια

Τα **αλκαδιένια** είναι υδρογονάνθρακες με δύο διπλούς δεσμούς. Παρουσιάζουν, όπως είναι φυσικό, συντακτική ισομέρεια θέσεως των διπλών δεσμών, αλυσίδας καθώς και γεωμετρική (**cis** και **trans**) στερεοϊσομέρεια.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συζυγή αλκαδιένια, δηλαδή εκείνα, στα οποία οι δύο διπλοί δεσμοί χωρίζονται από έναν απλό.

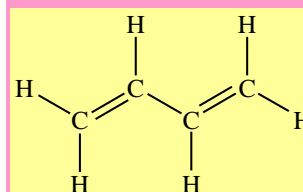
2.10. Κυκλικές οργανικές ενώσεις – Κυκλικοί υδρογονάνθρακες

Το απλούστερο κυκλοαλκάνιο είναι το κυκλοπροπάνιο.

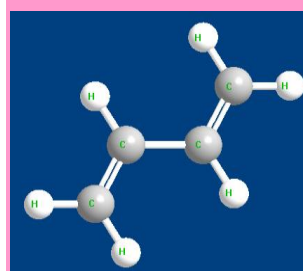


cis-2-βουτένιο,
και *trans*-2-βουτένιο

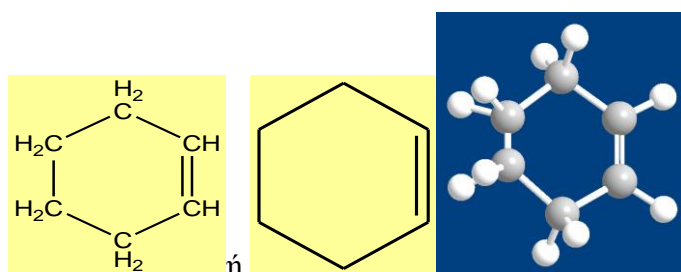
Τα ισομερή αυτά ονομάζονται **γεωμετρικά ισομερή** και ο τύπος της ισομέρειας **γεωμετρική**. Τα γεωμετρικά ισομερή εμφανίζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, αλλά διαφέρουν αρκετά στις φυσικές.



1,3-βουταδιένιο
(συζυγές βουταδιένιο)



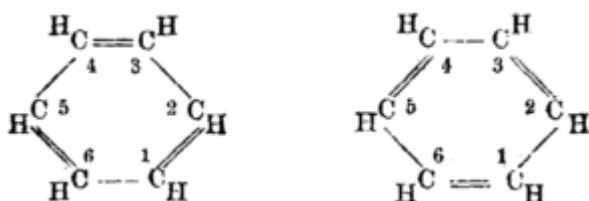
Τα κυκλοαλκένια είναι οι κυκλικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα κυκλοαλκενίου αποτελεί το κυκλοεξένιο.



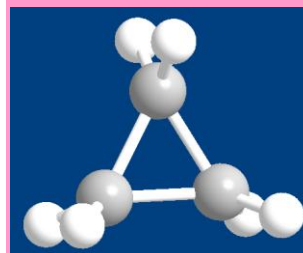
Κυκλοεξένιο

Αρωματικές οργανικές ενώσεις - Βενζόλιο

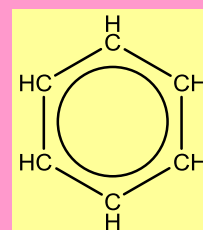
Στο Κεφ. 1 αναφερθήκαμε στις αρωματικές ενώσεις και στην απλούστερη αρωματική ένωση, το βενζόλιο, με μοριακό τύπο C_6H_6 . Οι αρωματικές ενώσεις αποτελούν μια ολόκληρη οικογένεια οργανικών ενώσεων, με πολλές επιμέρους τάξεις, όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικές αλκοόλες, αρωματικές αμίνες, αρωματικά οξέα κ.λπ. Στις ενώσεις αυτές θα επανέλθουμε στο Κεφ. 5 (Φάρμακα).



Οι δύο ιστορικοί ισοδύναμοι συντακτικοί τύποι του βενζολίου (C_6H_6) που πρότεινε ο γερμανός χημικός Kekulé το 1872.



Τα κυκλοαλκάνια είναι μια σειρά ενώσεων που οι δομές τους σχηματίζουν κλειστές αλυσίδες - σαν ένα φίδι που δαγκώνει την ουρά του.



Ο σύγχρονος συντακτικός τύπος του βενζολίου (όλοι οι χημικοί δεσμοί C-C είναι ισοδύναμοι, ενδιάμεσοι σε μήκος ανάμεσα στον απλό δεσμό C-C και στον διπλό δεσμό C=C)