Οργανικές ενώσεις: τα αλκάνια και η στερεοχημεία τους

3

© tactilephoto/Shutterstock.com

Το πεύκο *Pinus longaeva* είναι ο μακροβιότερος ζωντανός οργανισμός στη Γη. Η κηρώδης επικάλυψη των πευκοβελόνων του περιέχει ένα μείγμα αλκανίων, η μελέτη των οποίων αποτελεί αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3-1 Λειτουργικές ομάδες
3-2 Αλκάνια και ισομερή αλκανίων
3-3 Αλκυλομάδες
3-4 Ονοματολογία αλκανίων
3-5 Ιδιότητες αλκανίων
3-6 Διαμορφώσεις του αιθανίου
3-7 Διαμορφώσεις άλλων αλκανίων
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ
Βενζίνη

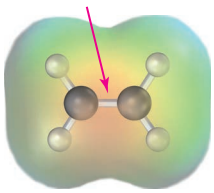
ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ Μολονότι τα αλκάνια είναι σχετικά αδρανή και δεν συμμετέχουν συχνά σε χημικές αντιδράσεις, μέσω της μελέτης τους θα εισαγάγουμε ορισμένες βασικές έννοιες. Στο κεφάλαιο αυτό θα χρησιμοποιήσουμε τα αλκάνια για να προσεγγίσουμε τους βασικούς κανόνες ονοματολογίας των οργανικών ενώσεων, και να μελετήσουμε σε ένα πρώτο επίπεδο ορισμένα από τα τριδιάστατα χαρακτηριστικά των μορίων, ένα θέμα ιδιαίτερα σημαντικό για την κατανόηση της βιολογικής οργανικής χημείας.

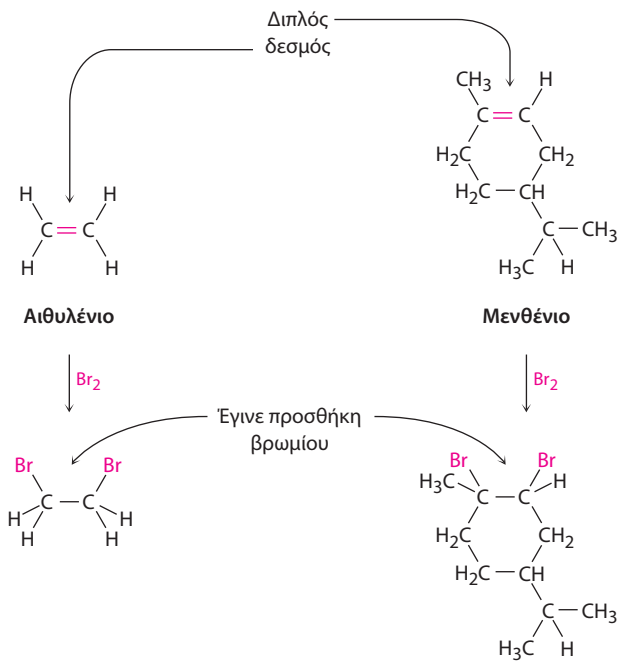
Σύμφωνα με τα *Chemical Abstracts*, την περιοδική αναφορά στην οποία δημοσιεύονται περιλήψεις και ευρετήρια της παγκόσμιας ερευνητικής χημικής βιβλιογραφίας, υπάρχουν περισσότερα από 50 εκατομμύρια γνωστών οργανικών ενώσεων. Κάθε μια από τις ενώσεις αυτές έχει τις δικές της φυσικές ιδιότητες, όπως είναι το σημείο τήξεως ή το σημείο ζέσεως, καθώς και την ιδιαίτερη χημική δραστικότητά της.

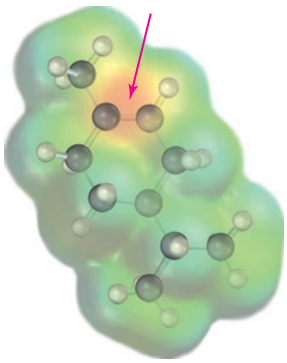
Ύστερα από πολλά χρόνια εμπειρίας, οι χημικοί διαπίστωσαν ότι οι οργανικές ενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε ομόλογες σειρές ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά τους, και ότι τα μέλη μιας ομόλογης σειράς έχουν συχνά παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Έτσι, αντί για 50 εκατομμύρια ενώσεις τυχαίας δραστικότητας, υπάρχουν στην πραγματικότητα μερικές δεκάδες οικογένειες οργανικών ενώσεων (ομόλογες σειρές), των οποίων η χημική συμπεριφορά είναι σε ικανοποιητικό βαθμό προβλέψιμη. Στο βιβλίο που κρατάτε στα χέρια σας, θα μελετήσουμε τη χημεία ορισμένων ομόλογων σειρών, ξεκινώντας στο παρόν κεφάλαιο με μια ματιά στην απλούστερη ομόλογη σειρά οργανικών ενώσεων, τα *αλκάνια*.

3-1 Λειτουργικές ομάδες

Τα δομικά χαρακτηριστικά που καθιστούν δυνατή την ταξινόμηση των οργανικών ενώσεων ανάλογα με τη χημική τους δραστικότητα, λέγονται *λειτουργικές* ή *χαρακτηριστικές ομάδες*. Μια **λειτουργική ομάδα** συνιστά μέρος ενός μεγαλύτερου μορίου. Αποτελείται από ένα άτομο ή ένα σύνολο ατόμων με χαρακτηριστική χημική συμπεριφορά. Η χημική συμπεριφορά μιας λειτουργικής ομάδας είναι σχεδόν η ίδια σε κάθε μόριο του οποίου αποτελεί τμήμα. Παραδείγματος χάριν, ας συγκρίνουμε το αιθυλένιο, μια φυτική ορμόνη που προκαλεί την ωρίμανση των φρούτων, με το μενθένιο, ένα πολύ πιο περίπλοκο μόριο που απαντά στο αιθέριο έλαιο της μέντας. Και οι δύο ενώσεις περιέχουν μια λειτουργική ομάδα διπλού δεσμού άνθρακα–άνθρακα, με αποτέλεσμα και οι δύο να αντιδρούν με τον ίδιο τρόπο με το Br_2. Έτσι, προκύπτει ένα προϊόν στο οποίο κάθε άτομο Br έχει προστεθεί σε κάθε έναν από τους άνθρακες του διπλού δε-







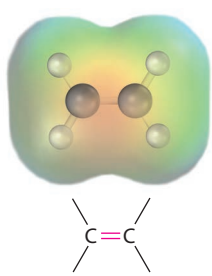
ΕΙΚΟΝΑ 3-1 Οι αντιδράσεις του αιθυλενίου και του μενθενίου με το **βρώμιο**. Και στα δύο μόρια, η λειτουργική ομάδα του διπλού δεσμού άνθρακα–άνθρακα έχει παρόμοια κατανομή πολικότητας, με αποτέλεσμα η αντίδραση με το Br_2 να γίνεται με τον ίδιο τρόπο. Το μέγεθος και η πολυπλοκότητα των μορίων δεν επηρεάζουν το αποτέλεσμα της αντίδρασης.

σμού (ΕΙΚΟΝΑ 3-1). Το παράδειγμα αυτό είναι χαρακτηριστικό: *η χημική συμπεριφορά κάθε οργανικού μορίου καθορίζεται από τις λειτουργικές ομάδες που περιέχει, ανεξάρτητα από το μέγεθος και την πολυπλοκότητά του.*

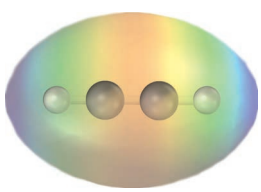
Στον ΠΙΝΑΚΑ 3-1 παρατίθενται οι πιο συνηθισμένες λειτουργικές ομάδες, καθώς και μερικά απλά παραδείγματα ενώσεων από κάθε ομόλογη σειρά. Ορισμένες λειτουργικές ομάδες περιέχουν μόνο διπλούς ή τριπλούς δεσμούς άνθρακα–άνθρακα, άλλες περιέχουν αλογόνα, ενώ άλλες περιέχουν οξυγόνο, άζωτο ή θείο. Το μεγαλύτερο μέρος της χημείας που θα διδαχτείτε στη συνέχεια σχετίζεται με τη μελέτη της χημικής συμπεριφοράς των λειτουργικών ομάδων.

Λειτουργικές ομάδες με πολλαπλούς δεσμούς άνθρακα–άνθρακα

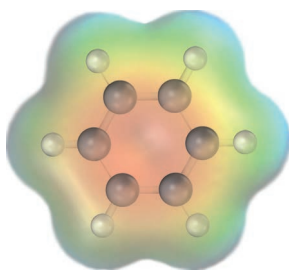
Τα αλκένια, τα αλκύνια και τα αρένια (αρωματικές ενώσεις) περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς άνθρακα–άνθρακα. Τα *αλκένια* έχουν έναν διπλό δεσμό, τα *αλκύνια* έναν τριπλό, ενώ τα *αρένια* περιέχουν εναλλάξ διπλούς και απλούς δεσμούς σε εξαμελείς δακτυλίους ατόμων άνθρακα. Λόγω της δομικής τους ομοιότητας, οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν επίσης ομοιότητες στη χημική συμπεριφορά τους.

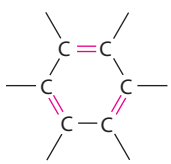


Αλκένιο



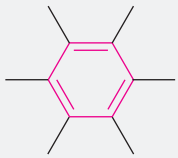
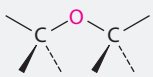
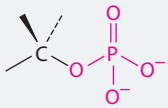
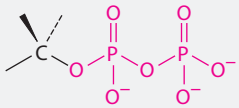
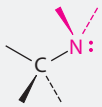
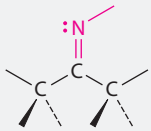
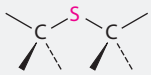
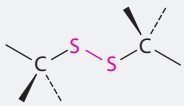
Αλκύνιο





Αρένιο
(αρωματικός δακτύλιος)

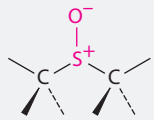
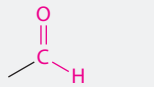
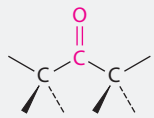
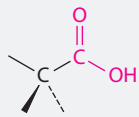
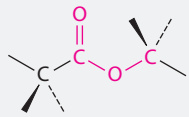
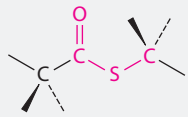
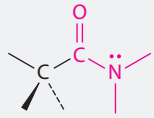
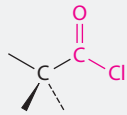
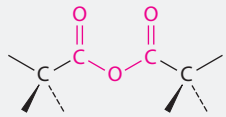
ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1 Δομές ορισμένων κοινών λειτουργικών ομάδων

Ονομασία	Δομή*	Κατάληξη ονομασίας	Παράδειγμα
Αλκένιο (διπλός δεσμός)		*-ένιο*	$H_2C{=}CH_2$ Αιθένιο
Αλκύνιο (τριπλός δεσμός)	$-C{\equiv}C-$	*-ύνιο*	$HC{\equiv}CH$ Αιθύνιο
Αρένιο (αρωματικός δακτύλιος)		—	Βενζόλιο
Αλογονίδιο	(X = F, Cl, Br, I)	—	CH_3Cl Χλωρομεθάνιο
Αλκοόλη		*-όλη*	CH_3OH Μεθανόλη
Αιθέρας		*αιθέρας*	CH_3OCH_3 Διμεθυλο αιθέρας
Φωσφορικός εστέρας		*φωσφορικός εστέρας*	$CH_3OPO_3^{2-}$ Φωσφορικός μεθυλεστέρας
Διφωσφορικός εστέρας		*διφωσφορικός εστέρας*	$CH_3OP_2O_6^{3-}$ Διφωσφορικός μεθυλεστέρας
Αμίνη		*-αμίνη*	CH_3NH_2 Μεθυλαμίνη
Ιμίνη (Βάση Schiff)		—	$CH_3C(=NH)CH_3$ Ιμίνη ακετόνης
Νιτρίλιο	$-C{\equiv}N$	*-νιτρίλιο*	$CH_3C{\equiv}N$ Ακετονιτρίλιο
Θειόλη		*-θειόλη*	CH_3SH Μεθανοθειόλη
Σουλφίδιο		*σουλφίδιο*	CH_3SCH_3 Διμεθυλο σουλφίδιο
Δισουλφίδιο		*δισουλφίδιο*	CH_3SSCH_3 Διμεθυλο δισουλφίδιο

συνεχίζεται ▶

* Θεωρείται ότι οι δεσμοί στους οποίους δεν διευκρινίζονται όλα τα συνδεόμενα άτομα, συνδέονται με άτομα άνθρακα ή υδρογόνου στο υπόλοιπο τμήμα του μορίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1 *(συνέχεια)* **Δομές ορισμένων κοινών λειτουργικών ομάδων**

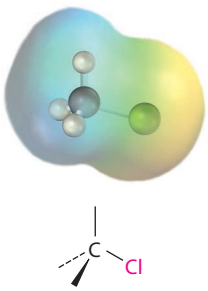
Ονομασία	Δομή*	Κατάληξη ονομασίας	Παράδειγμα
Σουλφοξείδιο		*σουλφοξείδιο*	$CH_3\overset{O^-}{\overset{\vert}{S^+}}CH_3$ Διμεθυλο σουλφοξείδιο
Αλδεΰδη		*-άλη*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}H$ Αιθανάλη
Κετόνη		*-όνη*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_3$ Προπανόνη
Καρβοξυλικό οξύ		*-οϊκό οξύ*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}OH$ Αιθανοϊκό οξύ
Εστέρας		*-οϊκός εστέρας*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}OCH_3$ Αιθανοϊκός μεθυλεστέρας
Θειεστέρας		*-θειοϊκός ή θειεστέρας*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}SCH_3$ Αιθανοθειοϊκός μεθυλεστέρας
Αμίδιο		*-αμίδιο*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}NH_2$ Αιθαναμίδιο
Χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος		*-οϋλο χλωρίδιο*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}Cl$ Αιθανοϋλο χλωρίδιο
Ανυδρίτης καρβοξυλικού οξέος		*-οϊκός ανυδρίτης*	$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}O\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_3$ Αιθανοϊκός ανυδρίτης

* Θεωρείται ότι οι δεσμοί στους οποίους δεν διευκρινίζονται όλα τα συνδεόμενα άτομα, συνδέονται με άτομα άθρακα ή υδρογόνου στο υπόλοιπο τμήμα του μορίου.

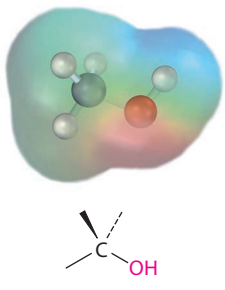
Λειτουργικές ομάδες που περιέχουν απλό δεσμό άνθρακα με κάποιο ηλεκτραρνητικό άτομο

Τα αλκυλαλογονίδια (αλογονοαλκάνια), οι αλκοόλες, οι αιθέρες, οι φωσφορικοί αλκυλεστέρες, οι αμίνες, οι θειόλες, τα σουλφίδια και τα δισουλφίδια, διαθέτουν όλα έναν απλό δεσμό άνθρακα με κάποιο ηλεκτραρνητικό άτομο (π.χ. αλογόνο, οξυγόνο, άζωτο ή θείο). Τα αλκυλαλογονίδια περιέχουν ένα άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με ένα άτομο αλογόνου (—X), οι αλκοόλες ένα άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με το οξυγόνο του υδροξυλίου (—OH), οι αιθέρες δύο άτομα άνθρακα ενωμένα με το ίδιο άτομο οξυγόνου, οι οργανοφωσφορικοί εστέρες ένα άτομο άνθρακα ενωμένο με το οξυγόνο μιας φωσφορικής ομά-

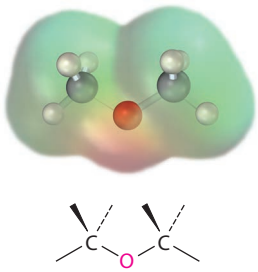
δας ($-OPO_3^{2-}$), οι αμίνες ένα άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με ένα άτομο αζώτου, οι θειόλες ένα άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με το άτομο θείου της ομάδας $-SH$, τα σουλφίδια δύο άτομα άνθρακα συνδεδεμένα στο ίδιο άτομο θείου, και τα δισουλφίδια έχουν άτομα άνθρακα που συνδέονται με δύο γειτονικά άτομα θείου. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις οι δεσμοί είναι πολωμένοι, με το άτομο του άνθρακα να φέρει μερικό θετικό φορτίο (δ^+) και το ηλεκτραρνητικότερο άτομο να φέρει μερικό αρνητικό φορτίο (δ^-).



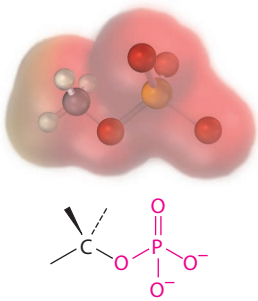
Αλκυλαλογονίδιο (αλογονοαλκάνιο)



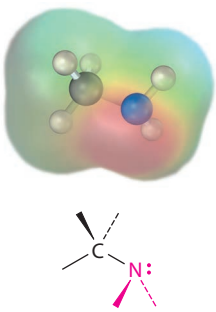
Αλκοόλη



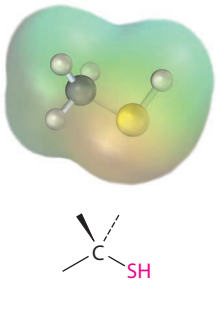
Αιθέρας



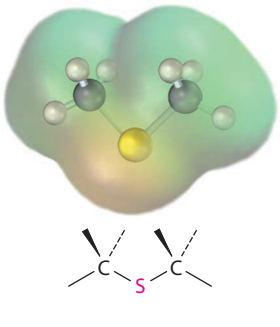
Φωσφορικός εστέρας



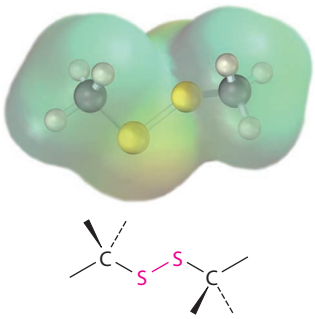
Αμίνη



Θειόλη



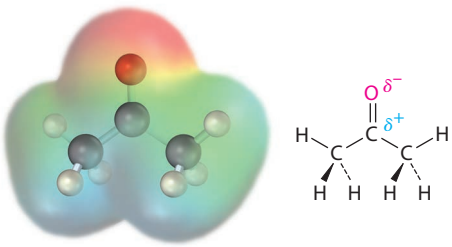
Σουλφίδιο



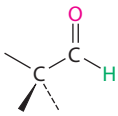
Δισουλφίδιο

Λειτουργικές ομάδες με έναν διπλό δεσμό άνθρακα–οξυγόνου (καρβονυλομάδες)

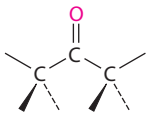
Η *καρβονυλομάδα*, $C=O$, υπάρχει σε πολλές από τις ομόλογες σειρές που παρατίθενται στον Πίνακα 3-1. Πρόκειται για λειτουργική ομάδα που απαντά στην πλειονότητα των οργανικών ενώσεων και πρακτικά σε όλα τα βιομόρια. Οι ενώσεις αυτές έχουν παρόμοια χημική συμπεριφορά αλλά και διαφορές, ανάλογα με τη φύση των ατόμων που συνδέονται με τον άνθρακα του καρβονυλίου. Έτσι, οι αλδεΰδες έχουν τουλάχιστον ένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο με το $C=O$, στις κετόνες η ομάδα $C=O$ είναι συνδεδεμένη με δύο άτομα άνθρακα, στα καρβοξυλικά οξέα με μια ομάδα $-OH$, στους εστέρες με ένα οξυγόνο αιθερικού τύπου, στους θειεστέρες με ένα θείο σουλφιδικού τύπου, στα αμίδια με ένα άτομο αζώτου, στα χλωρίδια καρβοξυλικών οξέων με ένα άτομο χλωρίου κ.λπ. Το άτομο άνθρακα μιας καρβονυλομάδας εμφανίζει μερικό θετικό φορτίο (δ^+), ενώ το οξυγόνο μερικό αρνητικό φορτίο (δ^-).



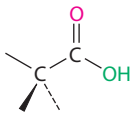
Ακετόνη – μια τυπική καρβονυλική ένωση



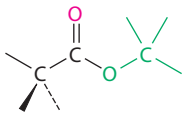
Αλδεΰδη



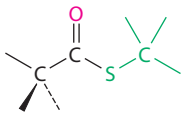
Κετόνη



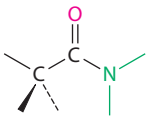
Καρβοξυλικό οξύ



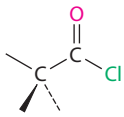
Εστέρας



Θειεστέρας



Αμίδιο

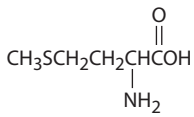


Χλωρίδιο οξέος

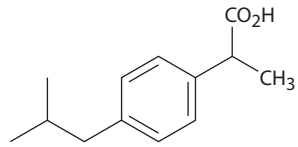
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-1

Προσδιορίστε τις λειτουργικές ομάδες σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια:

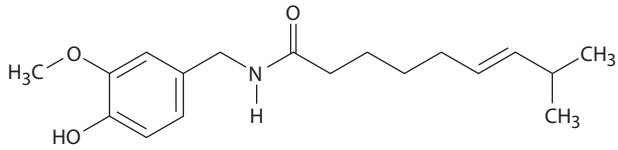
(α) Μεθειονίνη, ένα αμινοξύ:



(β) Ιβουπροφαίνη, ένα παυσίπονο:



(γ) Καψαϊκίνη, το συστατικό που προσδίδει την πικάντικη γεύση στις πιπεριές τσίλι:



ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-2

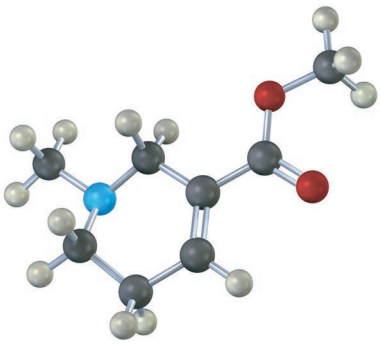
Προτείνετε δομές απλών μορίων που περιέχουν τις παρακάτω λειτουργικές ομάδες:

(α) Αλκοόλη **(β)** Αρωματικό δακτύλιο **(γ)** Καρβοξυλικό οξύ

(δ) Αμίνη **(ε)** Κετόνη και αμίνη **(στ)** Δύο διπλούς δεσμούς

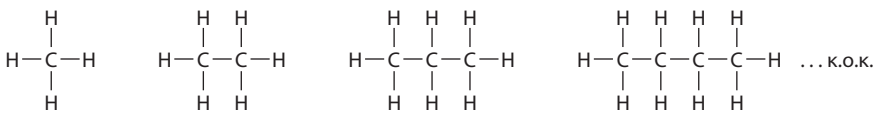
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-3

Αναγνωρίστε τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο παρακάτω μοριακό μοντέλο της αρεκολίνης, η οποία βρίσκει εφαρμογή ως κτηνιατρικό φάρμακο για την καταπολέμηση των παρασίτων στα ζώα. Γράψτε τη δομή Kekulé και τον μοριακό τύπο που αντιστοιχούν στο ακόλουθο μοριακό μοντέλο της αρεκολίνης (κόκκινο = O, γαλάζιο = N).



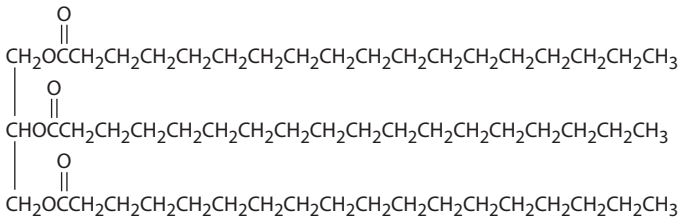
3-2 Αλκάνια και ισομερή αλκανίων

Προτού ξεκινήσουμε τη συστηματική μελέτη των διαφόρων λειτουργικών ομάδων, θα χρησιμοποιήσουμε την απλούστερη οικογένεια οργανικών μορίων, τα *αλκάνια*, για να αναδείξουμε ορισμένες γενικές έννοιες που βρίσκουν εφαρμογή σε όλες τις ομόλογες σειρές. Στην **Ενότητα 1-7** είδαμε ότι ο απλός δεσμός άνθρακα–άνθρακα στο αιθάνιο είναι αποτέλεσμα της αλληλεπικάλυψης τύπου *σ* των sp^3 τροχιακών του κάθε άνθρακα. Εάν ενώσουμε τρία, τέσσερα ή περισσότερα άτομα άνθρακα με απλούς δεσμούς, μπορούμε να δημιουργήσουμε μια μεγάλη οικογένεια μορίων που ονομάζονται **αλκάνια**.



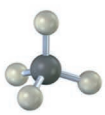
Μεθάνιο **Αιθάνιο** **Προπάνιο** **Βουτάνιο**

Τα αλκάνια αποκαλούνται συχνά και *κορεσμένοι υδρογονάνθρακες*: **υδρογονάνθρακες** γιατί περιέχουν μόνον άτομα άνθρακα και υδρογόνου, και **κορεσμένοι** γιατί περιέχουν μόνον απλούς δεσμούς C—C και C—H, και έτσι φέρουν τον μέγιστο δυνατό αριθμό υδρογόνων ανά άνθρακα. Ο γενικός μοριακός τύπος τους είναι C_vH_{2v+2}, όπου v είναι ένας ακέραιος αριθμός. Τα αλκάνια αναφέρονται επίσης περιστασιακά και ως **αλειφατικές** ενώσεις, ονομασία που προέρχεται από την αρχαιοελληνική λέξη *άλειφαρ*, που σημαίνει λίπος. Όπως θα δούμε στην **Ενότητα 27-1** πολλά ζωικά λίπη περιέχουν μακριές αλειφατικές αλυσίδες.

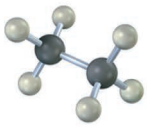


Ένα τυπικό ζωικό λίπος

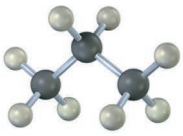
Σκεφτείτε τους τρόπους με τους οποίους ο άνθρακας και το υδρογόνο θα μπορούσαν να συνδυαστούν ώστε να σχηματίσουν αλκάνια. Με ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου, υπάρχει μόνο μία πιθανή δομή, αυτή του μεθανίου, CH_4. Ομοίως, υπάρχει μόνον ένας πιθανός συνδυασμός δύο ανθράκων με έξι υδρογόνα (αιθάνιο, CH_3CH_3), και επίσης ένας συνδυασμός τριών ανθράκων με οκτώ υδρογόνα (προπάνιο, $CH_3CH_2CH_3$). Όταν, όμως, συνδεθεί μεγαλύτερος αριθμός ατόμων άνθρακα και υδρογόνου, μπορούν να προκύψουν περισσότερα από ένα μόρια. Παραδείγματος χάριν, υπάρχουν *δύο* μόρια με μοριακό τύπο C_4H_{10}: οι τέσσερις άνθρακες μπορούν είτε να είναι διατεταγμένοι στη σειρά (βουτάνιο) είτε να διακλαδίζονται (ισοβουτάνιο). Κατ' επέκταση, υπάρχουν τρία μόρια με μοριακό τύπο C_5H_{12} και ούτω καθ' εξής για τα ανώτερα μέλη της ομόλογης σειράς των αλκανίων.



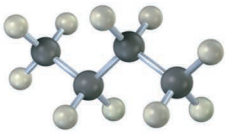
CH_4
Μεθάνιο, CH_4



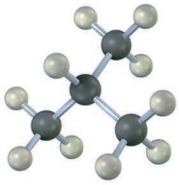
CH_3CH_3
Αιθάνιο, C_2H_6



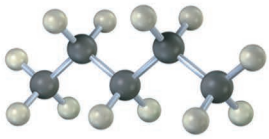
$CH_3CH_2CH_3$
Προπάνιο, C_3H_8



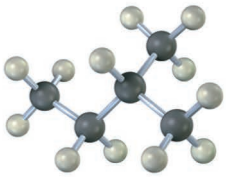
$CH_3CH_2CH_2CH_3$
Βουτάνιο, C_4H_{10}



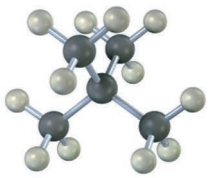
$CH_3CH(CH_3)CH_3$
Ισοβουτάνιο, C_4H_{10}
(2-μεθυλοπροπάνιο)



$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
Πεντάνιο, C_5H_{12}



$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$
2-Μεθυλοβουτάνιο, C_5H_{12}



$CH_3C(CH_3)_2CH_3$
2,2-Διμεθυλοπροπάνιο, C_5H_{12}

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-2 Αριθμός ισομερών αλκανίων

Μοριακός τύπος	Αριθμός ισομερών
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4.347
$C_{20}H_{42}$	366.319
$C_{30}H_{62}$	4.111.846.763

Ενώσεις όπως το βουτάνιο και το πεντάνιο, στις οποίες όλοι οι άνθρακες είναι ενωμένοι σε σειρά, ονομάζονται **αλκάνια ευθείας αλυσίδας** ή *κανονικά αλκάνια* (*n*-αλκάνια). Αντίθετα, ενώσεις όπως το 2-μεθυλοπροπάνιο (ισοβουτάνιο), το 2-μεθυλοβουτάνιο και το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο, στις οποίες οι ανθρακικές αλυσίδες διακλαδίζονται, αποκαλούνται **αλκάνια διακλαδισμένης αλυσίδας**.

Ενώσεις όπως τα δύο αλκάνια με μοριακό τύπο C_4H_{10}, ή τα τρία αλκάνια με μοριακό τύπο C_5H_{12}, τα οποία έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετική δομή, ονομάζονται *ισομερή*. Τα **ισομερή** είναι ενώσεις που έχουν τον ίδιο αριθμό και είδος ατόμων, αλλά διαφέρουν στον τρόπο με τον οποίο τα άτομα διευθετούνται μεταξύ τους. Ενώσεις όπως το βουτάνιο και το ισοβουτάνιο, των οποίων τα άτομα συνδέονται με διαφορετικό τρόπο, ονομάζονται **συντακτικά ισομερή**. Θα δούμε σε επόμενα κεφάλαια ότι υπάρχουν και άλλα είδη ισομέρειας, ακόμη και ανάμεσα σε ενώσεις που τα άτομά τους συνδέονται με τον ίδιο τρόπο. Όπως φαίνεται στον ΠΙΝΑΚΑ 3-2, ο αριθμός των δυνατών ισομερών για τα αλκάνια αυξάνεται εντυπωσιακά, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα.

Η συντακτική ισομέρεια δεν περιορίζεται μόνο στα αλκάνια, αλλά είναι ευρύτατα διαδεδομένη σε όλη την οργανική χημεία. Τα συντακτικά ισομερή μπορεί να έχουν διαφορετική σύνδεση των ανθρακικών αλυσίδων (όπως το ισοβουτάνιο και το βουτάνιο), διαφορετικές λειτουργικές ομάδες (όπως η αιθανόλη και ο διμεθυλο αιθέρας), ή διαφορετική θέση της λειτουργικής ομάδας κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του μορίου (όπως η ισοπροπυλαμίνη και η προπυλαμίνη). Ανεξάρτητα από το αίτιο της ισομέρειας, τα συντακτικά ισομερή έχουν διαφορετικές ιδιότητες, μολονότι πρόκειται για ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο.

Διαφορετικές ανθρακικές αλυσίδες C_4H_{10}

$CH_3CH(CH_3)CH_3$ — **2-Μεθυλοπροπάνιο (ισοβουτάνιο)**

και

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ — **Βουτάνιο**

Διαφορετικές λειτουργικές ομάδες C_2H_6O

CH_3CH_2OH — **Αιθανόλη**

και

CH_3OCH_3 — **Διμεθυλο αιθέρας**

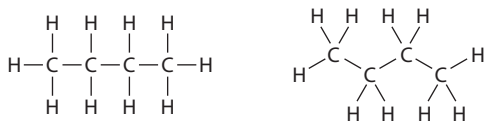
Διαφορετική θέση λειτουργικών ομάδων C_3H_9N

$CH_3CH(NH_2)CH_3$ — **Ισοπροπυλαμίνη**

και

$CH_3CH_2CH_2NH_2$ — **Προπυλαμίνη**

Ένα συγκεκριμένο αλκάνιο μπορεί να σχεδιαστεί με πολλούς τρόπους. Παραδείγματος χάριν, το αλκάνιο ευθείας αλυσίδας που περιέχει τέσσερα άτομα άνθρακα και ονομάζεται βουτάνιο, μπορεί να παρασταθεί με οποιαδήποτε από τις δομές που φαίνονται στην ΕΙΚΟΝΑ 3-2. Οι δομές αυτές δεν υποδηλώνουν καμιά συγκεκριμένη γεωμετρία στον χώρο για το μόριο του βουτανίου, παρά δείχνουν μόνο τις συνδέσεις ανάμεσα στα άτομά του. Όπως αναφέρθηκε στην **Ενότητα 1-12**, σπανίως αναγράφουμε όλους τους δεσμούς σε ένα μόριο, και συνήθως αναφερόμαστε σε μόρια όπως το βουτάνιο, χρησιμοποιώντας τη συμπυκνωμένη δομή $CH_3CH_2CH_2CH_3$, ή την $CH_3(CH_2)_2CH_3$. Ακόμη απλούστερα, μπορούμε να παραστήσουμε το βουτάνιο χρησιμοποιώντας τον τύπο *n*-C_4H_{10}, όπου το *n* δηλώνει ότι το μόριο του βουτανίου είναι *κανονικό* (ευθείας αλυσίδας).



$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ $\quad$ $CH_3CH_2CH_2CH_3$ $\quad$ $CH_3(CH_2)_2CH_3$

ΕΙΚΟΝΑ 3-2 Ορισμένες αναπαραστάσεις του μορίου του βουτανίου, C_4H_{10}. Ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο έχει παρασταθεί, το μόριο είναι πάντα το ίδιο. Οι δομές αυτές αναδεικνύουν μόνο το γεγονός ότι η ανθρακική αλυσίδα τεσσάρων ατόμων του βουτανίου είναι συνεχής, χωρίς να υποδηλώνουν κάποια συγκεκριμένη γεωμετρία.

Τα αλκάνια ευθείας αλυσίδας ονοματίζονται ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα που περιέχουν, όπως φαίνεται στον ΠΙΝΑΚΑ 3-3. Με εξαίρεση τις πρώτες τέσσερις ενώσεις –μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο– τα ονόματα των οποίων είναι εμπειρικά, η ονοματολογία των αλκανίων σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων

του άνθρακα στο μόριό τους. Η κατάληξη *-άνιο* τοποθετείται στο τέλος κάθε ονομασίας για να δείξει ότι το συγκεκριμένο μόριο είναι ένα αλκάνιο. Έτσι, το πεντ*άνιο* έχει πέντε άτομα άνθρακα, το εξ*άνιο* έξι, και ούτω καθ' εξής. Στη συνέχεια θα δούμε ότι η ονοματολογία των αλκανίων αποτελεί τη βάση για την ονοματολογία όλων των άλλων οργανικών ενώσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-3 Ονομασίες των αλκανίων ευθείας αλυσίδας

Αριθμός ανθράκων (ν)	Ονομασία	Μοριακός τύπος ($C_\nu H_{2\nu+2}$)	Αριθμός ανθράκων (ν)	Ονομασία	Μοριακός τύπος ($C_\nu H_{2\nu+2}$)
1	Μεθάνιο	CH_4	9	Εννεάνιο	C_9H_{20}
2	Αιθάνιο	C_2H_6	10	Δεκάνιο	$C_{10}H_{22}$
3	Προπάνιο	C_3H_8	11	Ενδεκάνιο	$C_{11}H_{24}$
4	Βουτάνιο	C_4H_{10}	12	Δωδεκάνιο	$C_{12}H_{26}$
5	Πεντάνιο	C_5H_{12}	13	Τριδεκάνιο	$C_{13}H_{28}$
6	Εξάνιο	C_6H_{14}	20	Εικοσάνιο	$C_{20}H_{42}$
7	Επτάνιο	C_7H_{16}	30	Τριακοντάνιο	$C_{30}H_{62}$
8	Οκτάνιο	C_8H_{18}			

Σχεδιάζοντας ισομερή

Λυμένο παράδειγμα 3-1

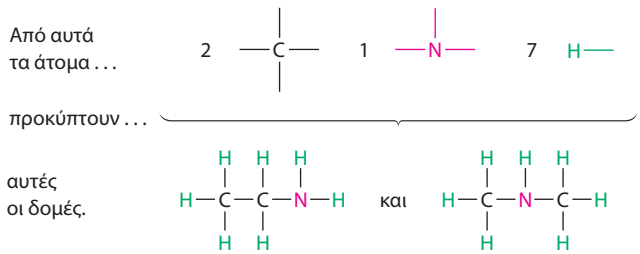
Προτείνετε δομές για τα δύο ισομερή με μοριακό τύπο C_2H_7N.

Στρατηγική

Γνωρίζουμε ότι ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς, το άζωτο τρεις και το υδρογόνο έναν. Χρησιμοποιώντας τη διαίσθησή σας πραγματοποιήστε δοκιμές έως ότου τοποθετήσετε τα άτομα με σωστό τρόπο.

Λύση

Υπάρχουν δύο πιθανές ισομερείς δομές. Η μία έχει τη συνδεσμολογία C—C—N και η άλλη την C—N—C.



ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-4

Σχεδιάστε τις δομές για τα πέντε ισομερή της ένωσης C_6H_{14}.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-5

Προτείνετε δομές που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:

(α) Δύο ισομερείς εστέρες με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O_2$

(β) Δύο ισομερή νιτρίλια με μοριακό τύπο C_4H_7N

(γ) Δύο ισομερή δισουλφίδια με μοριακό τύπο $C_4H_{10}S_2$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-6

Πόσα ισομερή υπάρχουν που συμφωνούν με τους παρακάτω μοριακούς τύπους;

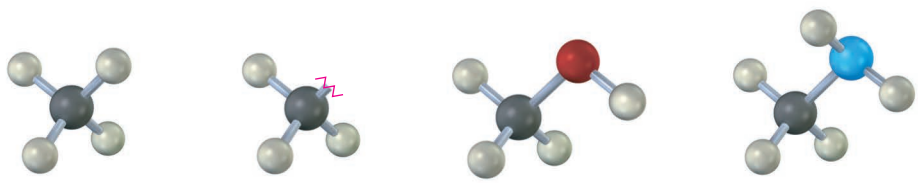
(α) Αλκοόλες με μοριακό τύπο C_3H_8O

(β) Βρωμοαλκάνια με μοριακό τύπο C_4H_9Br

(γ) Θειεστέρες με μοριακό τύπο C_4H_8OS

3-3 Αλκυλομάδες

Αν από ένα αλκάνιο αφαιρεθεί ένα άτομο υδρογόνου, η επιμέρους δομή που προκύπτει ονομάζεται **αλκυλομάδα**. Οι αλκυλομάδες ονοματίζονται με αντικατάσταση της κατάληξης *-άνιο*, στο συγκεκριμένο αλκάνιο, από την κατάληξη *-ύλιο* ή *-υλο*. Παραδείγματος χάριν, αφαίρεση ενός υδρογόνου από το μεθάνιο, CH_4, σχηματίζει την ομάδα του *μεθυλίου*, $-CH_3$, ενώ αφαίρεση ενός υδρογόνου από το αιθάνιο, CH_3CH_3, σχηματίζει την ομάδα του *αιθυλίου*, $-CH_2CH_3$. Ομοίως, αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από τον ακραίο άνθρακα κάθε *n*-αλκανίου οδηγεί στη σειρά των *n*-αλκυλίων ευθείας αλυσίδας, όπως φαίνεται στον **ΠΙΝΑΚΑ 3-4**. Ο συνδυασμός ενός αλκυλίου με οποιαδήποτε από τις λειτουργικές ομάδες που αναφέρθηκαν προηγουμένως οδηγεί στη δημιουργία της πληθώρας των οργανικών ενώσεων. Επί παραδείγματι:



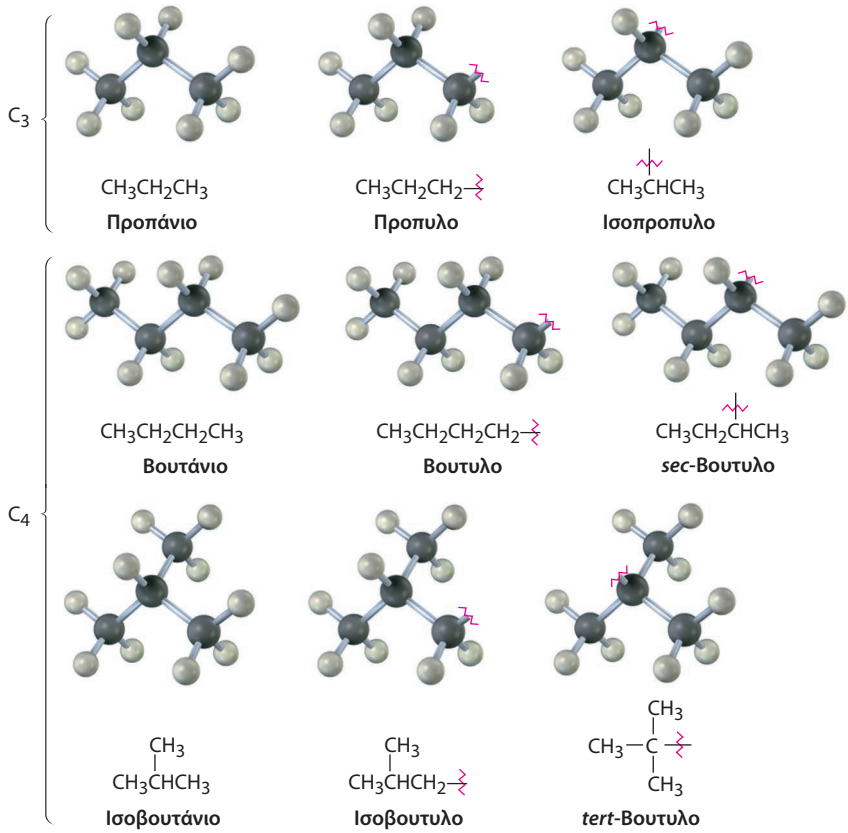
Μεθάνιο | **Μεθυλομάδα** | **Μεθυλική αλκοόλη (μεθανόλη)** | **Μεθυλαμίνη**

Όπως οι *n*-αλκυλομάδες δημιουργούνται με αφαίρεση ενός υδρογόνου από το ακραίο άτομο άνθρακα, διακλαδισμένες αλκυλομάδες μπορούν να δημιουργηθούν με αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από κάποιον εσωτερικό άνθρακα. Υπάρχουν δύο πιθανές αλκυλομάδες με τρία άτομα άνθρακα και τέσσερις με τέσσερα άτομα άνθρακα **(ΕΙΚΟΝΑ 3-3)**.

Ένα πρόσθετο επεξηγηματικό σχόλιο για την ονοματολογία των αλκυλομάδων: τα προθέματα *sec* (για τις δευτεροταγείς) και *tert* (για τις τριτοταγείς) που χρησιμοποιούνται για τις αλκυλομάδες με τέσσερα άτομα άνθρακα στην Εικόνα 3-3, αναφέρονται στον *αριθμό ατόμων άνθρακα που είναι συνδεδεμένα στο άτομο άνθρακα της*

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-4 Ορισμένες αλκυλομάδες ευθείας αλυσίδας

Αλκάνιο	Ονομασία	Αλκυλομάδα	Ονομασία (σύντμηση)
CH_4	Μεθάνιο	$-CH_3$	Μέθυλο (Me)
CH_3CH_3	Αιθάνιο	$-CH_2CH_3$	Αίθυλο (Et)
$CH_3CH_2CH_3$	Προπάνιο	$-CH_2CH_2CH_3$	Πρόπυλο (Pr)
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Βουτάνιο	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	Βούτυλο (Bu)
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Πεντάνιο	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Πέντυλο ή άμυλο



ΕΙΚΟΝΑ 3-3 Αλκυλομάδες που προκύπτουν από αλκάνια ευθείας αλυσίδας.

διακλάδωσης. Υπάρχουν τέσσερις πιθανοί τρόποι υποκατάστασης σε έναν άνθρακα, που υποδηλώνονται ως 1° (πρωτοταγής), 2° (δευτεροταγής), 3° (τριτοταγής) και 4° (τεταρτοταγής).

Ο *πρωτοταγής* άνθρακας (1°) συνδέεται με έναν άλλο άνθρακα.

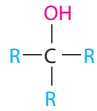
Ο *δευτεροταγής* άνθρακας (2°) συνδέεται με δύο άλλους άνθρακες.

Ο *τριτοταγής* άνθρακας (3°) συνδέεται με τρεις άλλους άνθρακες.

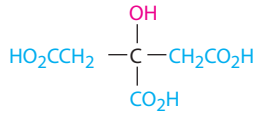
Ο *τεταρτοταγής* άνθρακας (4°) συνδέεται με τέσσερις άλλους άνθρακες.

Ο συμβολισμός **R** χρησιμοποιείται γενικά στην οργανική χημεία για να υποδείξει μια αλκυλομάδα. Το R μπορεί να είναι μεθύλιο, αιθύλιο, προπύλιο ή οποιοδήποτε άλλο αλκύλιο.

Οι όροι *πρωτοταγής*, *δευτεροταγής*, *τριτοταγής* και *τεταρτοταγής* χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην οργανική χημεία, και για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό να τους έχουμε κατανοήσει πλήρως. Λόγου χάρη, εάν πούμε ότι το κιτρικό οξύ είναι μια τριτοταγής αλκοόλη, αναφερόμαστε σε μια ένωση που έχει μια λειτουργική ομάδα αλκοόλης (—OH) συνδεδεμένη με ένα άτομο άνθρακα, ο οποίος συνδέεται με άλλους τρεις άνθρακες. Με τη σειρά τους οι τρεις αυτοί άνθρακες μπορεί να συνδέονται με άλλες λειτουργικές ομάδες.



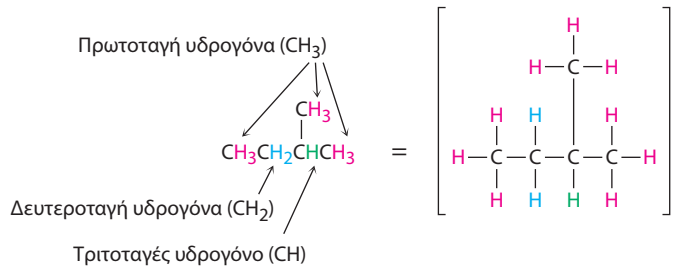
Γενική κατηγορία τριτοταγών αλκοολών, R_3COH



Κιτρικό οξύ – μια ιδιαίτερη τριτοταγής αλκοόλη

Επιπλέον, αναφερόμαστε και σε πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή άτομα υδρογόνου. Τα πρωτοταγή άτομα υδρογόνου είναι συνδεδεμένα με πρωτοταγείς άνθρακες (RCH_3), τα δευτεροταγή συνδέονται με δευτεροταγείς άνθρακες (R_2CH_2), και

τα τριτοταγή με τριτοταγείς άνθρακες (R_3CH). Προφανώς, δεν μπορεί να υπάρξει τεταρτοταγές άτομο υδρογόνου.



ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-7

Σχεδιάστε τις οκτώ αλκυλομάδες που περιέχουν πέντε άτομα άνθρακα (ισομερή του πεντυλίου).

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-8

Προσδιορίστε τα άτομα άνθρακα στα παρακάτω μόρια ως πρωτοταγή, δευτεροταγή, τριτοταγή ή τεταρτοταγή.

(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ **(β)** $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ **(γ)** $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-9

Προσδιορίστε τα άτομα του υδρογόνου στις ενώσεις του Προβλήματος 3-8 ως πρωτοταγή, δευτεροταγή, ή τριτοταγή.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-10

Σχεδιάστε δομές αλκανίων που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:

(α) Ένα αλκάνιο με δύο τριτοταγείς άνθρακες

(β) Ένα αλκάνιο που περιέχει μια ισοπροπυλομάδα

(γ) Ένα αλκάνιο που περιέχει έναν τεταρτοταγή και έναν δευτεροταγή άνθρακα

3-4 Ονοματολογία αλκανίων

Παλαιότερα, όταν λίγες μόνο οργανικές ενώσεις ήταν γνωστές, οι νέες ενώσεις αποκτούσαν την ονομασία τους ανάλογα με την έμπνευση του ερευνητή που τις ανακάλυπτε. Έτσι, ουρία (CH_4N_2O) ονομάστηκε μια κρυσταλλική ουσία που απομονώθηκε από τα ούρα, η μορφίνη ($C_{17}H_{19}NO_3$), ένα ισχυρό παυσίπονο, πήρε την ονομασία της από τον Μορφέα, θεό του ύπνου και των ονείρων, ενώ η κύρια οργανική ένωση του ξιδιού ονομάστηκε οξικό οξύ.

Από τον 19ο αιώνα, όμως, καθώς η επιστήμη της οργανικής χημείας άρχισε να αναπτύσσεται και ο αριθμός των οργανικών ενώσεων να πολλαπλασιάζεται, δημιουργήθηκε η ανάγκη συστηματοποίησης της ονοματολογίας τους. Το σύστημα που θα χρησιμοποιήσουμε στο παρόν βιβλίο είναι εκείνο που υιοθετήθηκε από τη Διεθνή Ένωση Βασικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, συντομογραφικά IUPAC).

Η ονομασία μιας χημικής ένωσης σύμφωνα με το *σύστημα IUPAC* αποτελείται από τέσσερα μέρη: το πρόθεμα, το κύριο μέρος, τη θέση του υποκαταστάτη και την κατάληξη. Το πρόθεμα προσδιορίζει το είδος των διαφόρων **υποκαταστατών** στο μόριο, το κύριο μέρος υποδεικνύει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν σε ένα

επιλεγμένο τμήμα του μορίου, η θέση του υποκαταστάτη αφορά τις θέσεις των λειτουργικών ομάδων και των υποκαταστατών στο μόριο, ενώ η κατάληξη σχετίζεται με το είδος της λειτουργικής ομάδας που περιέχει το μόριο.

Θέση υποκαταστάτη — Πρόθεμα — Κύριο μέρος — Κατάληξη

Θέση υποκαταστάτη	Πρόθεμα	Κύριο μέρος	Κατάληξη
Σε ποιες θέσεις βρίσκονται οι υποκαταστάτες και οι λειτουργικές ομάδες;	Ποιοι είναι οι υποκαταστάτες;	Πόσοι άνθρακες υπάρχουν στην κύρια αλυσίδα;	Ποια είναι η κύρια λειτουργική ομάδα;

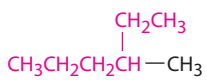
Καθώς, στα επόμενα κεφάλαια, θα συναντούμε νέες λειτουργικές ομάδες, θα εφαρμόζουμε και τους αντίστοιχους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC. Σημειώστε ότι στο Παράρτημα Α, στο τέλος του βιβλίου, παρατίθεται μια συνολική επισκόπηση της ονοματολογίας των οργανικών ενώσεων και εξετάζεται το πώς ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν περισσότερες από μία λειτουργικές ομάδες. Προς το παρόν, ας δούμε πώς ονοματίζονται τα αλκάνια με διακλαδισμένη αλυσίδα και ας μάθουμε ορισμένους γενικούς κανόνες που βρίσκουν εφαρμογή στην ονοματολογία όλων των ενώσεων.

Σε όλα τα διακλαδισμένα αλκάνια, εκτός από αυτά με εξαιρετικά πολύπλοκες διακλαδώσεις, δίδονται ονομασίες ακολουθώντας τέσσερα βήματα. Για πολύ λίγες ενώσεις, απαιτείται ένα επιπλέον πέμπτο στάδιο.

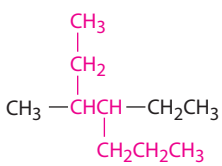
ΒΗΜΑ 1

Βρίσκουμε την κύρια αλυσίδα του υδρογονάνθρακα.

(α) Εντοπίζουμε τη μακρύτερη συνεχόμενη ανθρακική αλυσίδα που υπάρχει στο μόριο και χρησιμοποιούμε την ονομασία της ως κύριο όνομα. Η μακρύτερη αλυσίδα ενδεχομένως να μην είναι άμεσα εμφανής από τον τρόπο γραφής του μορίου και ίσως χρειαστεί να ακολουθήσετε τεθλασμένη πορεία.

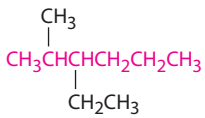


Ονοματίζεται ως υποκατεστημένο εξάνιο

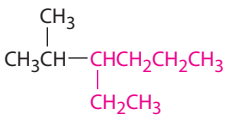


Ονοματίζεται ως υποκατεστημένο επτάνιο

(β) Αν υπάρχουν δύο διαφορετικές αλυσίδες με ίσο αριθμό ατόμων άνθρακα, επιλέγουμε ως κύρια αυτή με τον μεγαλύτερο αριθμό διακλαδώσεων.



Ονοματίζεται ως εξάνιο
με *δύο* υποκαταστάτες

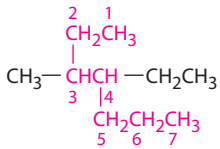


και όχι ως εξάνιο
με *έναν* υποκαταστάτη

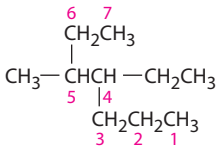
ΒΗΜΑ 2

Αριθμούμε τα άτομα της κύριας αλυσίδας.

(α) Ξεκινώντας από το άκρο της αλυσίδας που βρίσκεται πλησιέστερα στην πρώτη διακλάδωση, αριθμούμε κάθε άτομο άνθρακα της κύριας αλυσίδας.

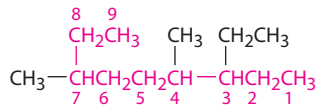


ΟΧΙ

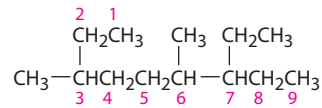


Σύμφωνα με τη σωστή αρίθμηση, η πρώτη διακλάδωση εμφανίζεται στον C3, και όχι στον C4.

(β) Αν υπάρχει διακλάδωση σε ίσες αποστάσεις και από τα δύο άκρα της κύριας αλυσίδας, αρχίζουμε την αρίθμηση από τον άνθρακα που βρίσκεται πλησιέστερα στη θέση της δεύτερης διακλάδωσης.



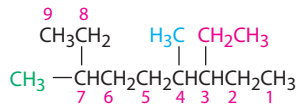
ΟΧΙ



ΒΗΜΑ 3

Προσδιορίζουμε και αριθμούμε τους υποκαταστάτες.

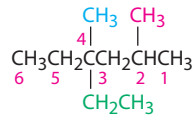
(α) Αριθμούμε κάθε υποκαταστάτη για να δηλώσουμε τη θέση στην οποία συνδέεται με την κύρια αλυσίδα.



Ονοματίζεται ως υποκατεστημένο εννεάνιο

Υποκαταστάτες: Στον C3, CH_2CH_3 (3-αιθυλο)
Στον C4, CH_3 (4-μεθυλο)
Στον C7, CH_3 (7-μεθυλο)

(β) Αν υπάρχουν δύο υποκαταστάτες στο ίδιο άτομο άνθρακα, λαμβάνουν και οι δύο την ίδια αρίθμηση. Θα πρέπει να υπάρχουν τόσοι αριθμοί στην ονομασία της ένωσης όσοι ακριβώς και οι υποκαταστάτες.



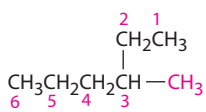
Ονοματίζεται ως υποκατεστημένο εξάνιο

Υποκαταστάτες: Στον C2, CH_3 (2-μεθυλο)
Στον C4, CH_3 (4-μεθυλο)
Στον C4, CH_2CH_3 (4-αιθυλο)

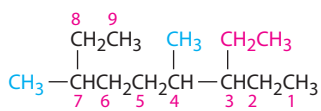
ΒΗΜΑ 4

Γράφουμε την ονομασία ως μία λέξη.

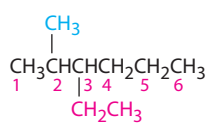
Χρησιμοποιούμε παύλες για να διαχωρίσουμε τα διαφορετικά προθέματα και κόμματα για να διαχωρίσουμε τους αριθμούς. Εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι υποκαταστάτες, τους τοποθετούμε κατά αλφαβητική σειρά. Στην απόδοση του βιβλίου αυτού στα Ελληνικά υιοθετείται ως αλφαβητική σειρά η Λατινική, για να μην υπάρχει δυσαρμονία στην ονοματολογία. Παραδείγματος χάριν, χρησιμοποιώντας το ελληνικό αλφάβητο, ο υποκαταστάτης μεθυλο (methyl) προηγείται του χλωρο (chloro), ενώ στο λατινικό αλφάβητο ισχύει το αντίστροφο. Εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι όμοιοι υποκαταστάτες στην κύρια αλυσίδα χρησιμοποιούμε ένα από τα προθέματα που δηλώνουν πλήθος *δι-*, *τρι-*, *τετρα-*, και ούτω καθ' εξής. Τα προθέματα αυτά, όμως, δεν πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην αλφαβητική ιεράρχηση των υποκαταστατών. Οι πλήρεις ονομασίες για ορισμένα από τα παραδείγματα που χρησιμοποιήσαμε είναι οι ακόλουθες:



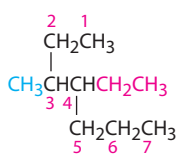
3-Μεθυλοεξάνιο



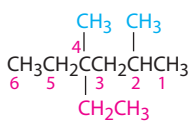
3-Αιθυλο-4,7-διμεθυλοεννεάνιο



3-Αιθυλο-2-μεθυλοεξάνιο



4-Αιθυλο-3-μεθυλοεπτάνιο

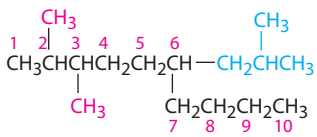


4-Αιθυλο-2,4-διμεθυλοεξάνιο

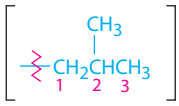
ΒΗΜΑ 5

Ονοματίζουμε έναν διακλαδισμένο υποκαταστάτη σαν να ήταν ξεχωριστή ένωση.

Σε ορισμένες ιδιαίτερα περίπλοκες περιπτώσεις, είναι απαραίτητο ένα πέμπτο βήμα κατά την ονοματολογία. Αυτό συμβαίνει όταν ένας υποκαταστάτης της κύριας αλυσίδας είναι επίσης διακλαδισμένος. Στην ακόλουθη περίπτωση, λόγου χάρη, ο υποκαταστάτης στον C6 αποτελεί αλυσίδα τριών ανθράκων με μια μεθυλομάδα. Για την πλήρη ονομασία της ένωσης αυτής, θα πρέπει πρώτα να ονοματίσουμε τον διακλαδισμένο υποκαταστάτη.

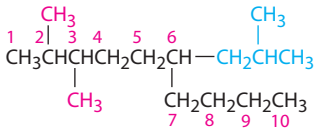


Ονοματίζεται ως 2,3,6-τριυποκατεστημένο δεκάνιο



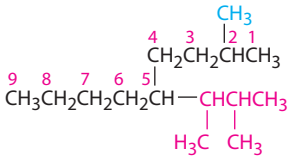
Μια 2-μεθυλοπροπυλο ομάδα ως υποκαταστάτης

Αρχίζουμε την αρίθμηση του διακλαδισμένου υποκαταστάτη από το σημείο σύνδεσής του με την κύρια αλυσίδα και τον προσδιορίζουμε (σε αυτή την περίπτωση είναι η 2-μεθυλοπροπυλο ομάδα). Ο υποκαταστάτης θεωρείται σαν να είναι μια ολόκληρη ένωση και τοποθετείται αλφαβητικά ανάλογα με το πρώτο γράμμα της πλήρους ονομασίας του, συμπεριλαμβανομένου του αριθμητικού του προθέματος. Στην πλήρη ονομασία του μορίου, ο υποκαταστάτης αυτός τοποθετείται μέσα σε παρένθεση.



2,3-Διμεθυλο-6-(2-μεθυλοπροπυλο)δεκάνιο

Άλλο παράδειγμα:



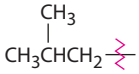
5-(1,2-Διμεθυλοπροπυλο)-2-μεθυλοεννεάνιο

Μια 1,2-διμεθυλοπροπυλο ομάδα

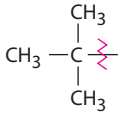
Για ιστορικούς λόγους, ορισμένες από τις απλούστερες διακλαδισμένες αλκυλομάδες έχουν και μη συστηματικές (εμπειρικές) ονομασίες, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Ισοπροπυλο (*i*-Pr)

***sec*-Βουτυλο (*sec*-Bu)**



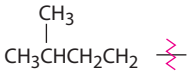
Ισοβουτυλο



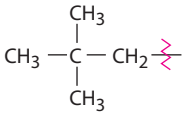
***tert*-Βουτυλο (*t*-βουτυλο ή *t*-Bu)**

Αλκυλομάδα τριών ατόμων άνθρακα

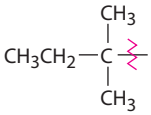
Αλκυλομάδες τεσσάρων ατόμων άνθρακα



Ισοπεντυλο ή ισοαμυλο (*i*-amyl)



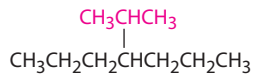
Νεοπεντυλο



***tert*-Πεντυλο ή *tert*-αμυλο (*t*-amyl)**

Αλκυλομάδες πέντε ατόμων άνθρακα

Οι εμπειρικές ονομασίες των απλών αλκυλομάδων είναι τόσο διαδεδομένες στη χημική βιβλιογραφία, ώστε έχουν ενσωματωθεί στους κανόνες ονοματολογίας της IUPAC. Έτσι, η παρακάτω ένωση ονομάζεται σωστά, είτε ως 4-(1-μεθυλοαιθυλο) επτάνιο, είτε ως 4-ισοπροπυλοεπτάνιο.

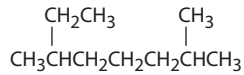


4-(1-Μεθυλοαιθυλο)επτάνιο ή 4-Ισοπροπυλοεπτάνιο

Όταν αναγράφουμε την ονομασία ενός αλκανίου, το πρόθεμα *ισο-* (*iso-*) θεωρείται μέρος του ονόματος της αλκυλομάδας, έτσι θεωρούμε ότι αλφαβητικά ο υποκαταστάτης αρχίζει από *i*. Αντίθετα, τα προθέματα *sec-* και *tert-* δεν λαμβάνονται υπόψη στην αλφαβητική προτεραιότητα. Το ισοπροπυλο (isopropyl) και το ισοβουτυλο (isobutyl), λοιπόν, ταξινομούνται υπό το γράμμα *i*, ενώ το *sec*-βουτυλο (*sec*-butyl) και το *tert*-βουτυλο (*tert*-butyl) ταξινομούνται υπό το γράμμα *b*.

Λυμένο παράδειγμα 3-2 Ονοματίζοντας ένα αλκάνιο

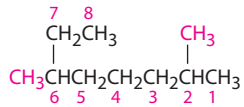
Ποια είναι η ονομασία κατά IUPAC του παρακάτω αλκανίου;



Στρατηγική

Εντοπίστε τη μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα στο μόριο και χρησιμοποιείστε την ως κύρια ονομασία. Το συγκεκριμένο μόριο έχει ως μακρύτερη μια αλυσίδα οκτώ ατόμων άνθρακα –οκτάνιο– με δύο μεθυλο υποκαταστάτες. Η αλυσίδα αυτή είναι τεθλασμένη. Ξεκινώντας την αρίθμηση από το άκρο που βρίσκεται πιο κοντά στον πρώτο μεθυλο υποκαταστάτη θα διαπιστώσετε ότι τα μεθύλια βρίσκονται στους C2 και C6.

Λύση



2,6-Διμεθυλοοκτάνιο

Λυμένο παράδειγμα 3-3 Μετατρέποντας μια χημική ονομασία σε δομή

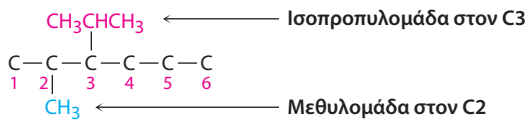
Σχεδιάστε τη δομή της ένωσης 3-ισοπροπυλο-2-μεθυλοεξάνιο.

Στρατηγική

Ακολουθήστε την αντίστροφη στρατηγική από αυτή του Λυμένου παραδείγματος 3-2. Ξεκινήστε από την ονομασία της κύριας ανθρακικής αλυσίδας (εξάνιο) και σχεδιάστε τον ανθρακικό της σκελετό.

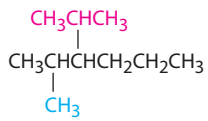
C—C—C—C—C—C **Εξάνιο**

Στη συνέχεια, τοποθετήστε τους υποκαταστάτες (3-ισοπροπυλο και 2-μεθυλο) στους κατάλληλους άνθρακες:



Τέλος, προσθέστε τα άτομα υδρογόνου για να ολοκληρώσετε τη δομή.

Λύση



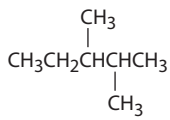
3-Ισοπροπυλο-2-μεθυλοεξάνιο

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-11

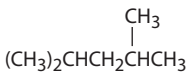
Ονοματίστε κατά IUPAC τις παρακάτω ενώσεις:

(α) Τα τρία ισομερή του C_5H_{12}

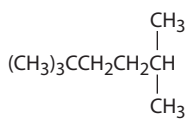
(β)



(γ)



(δ)



ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-12

Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες κατά IUPAC:

(α) 3,4-Διμεθυλοεννεάνιο

(β) 3-Αιθυλο-4,4-διμεθυλοεπτάνιο

(γ) 2,2-Διμεθυλο-4-προπυλοοκτάνιο

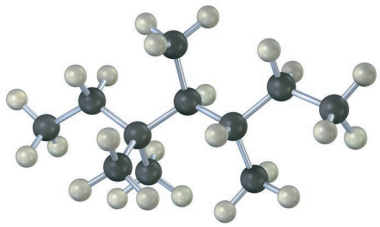
(δ) 2,2,4-Τριμεθυλοπεντάνιο

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-13

Ονοματίστε τις οκτώ αλκυλομάδες με πέντε άτομα άνθρακα που σχεδιάσατε στο Πρόβλημα 3-7.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-14

Γράψτε τη συστηματική κατά IUPAC ονομασία του παρακάτω υδρογονάνθρακα και μετατρέψτε το μοριακό μοντέλο σε σκελετική δομή.



3-5 Ιδιότητες αλκανίων

Τα αλκάνια αναφέρονται μερικές φορές και ως *παραφίνες*, λέξη που προέρχεται από το λατινικό *parum affinis*, που σημαίνει «μικρή συγγένεια». Ο όρος αυτός περιγράφει εύστοχα τη χημική τους συμπεριφορά, καθώς τα αλκάνια παρουσιάζουν περιορισμένη συγγένεια με άλλες ενώσεις και είναι, από χημική άποψη, κατά κανόνα αδρανή με τα περισσότερα αντιδραστήρια. Επιπλέον, δεν συμμετέχουν συχνά στη χημεία των μεταβολικών διεργασιών. Αντιδρούν, όμως, κάτω από κατάλληλες συνθήκες με το οξυγόνο, τα αλογόνα και κάποιες άλλες ενώσεις.

Η αντίδραση με το O_2 λαμβάνει χώρα όταν τα αλκάνια χρησιμοποιούνται ως καύσιμα, π.χ. σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης. Τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ εκλύεται μεγάλη ποσότητα θερμότητας.

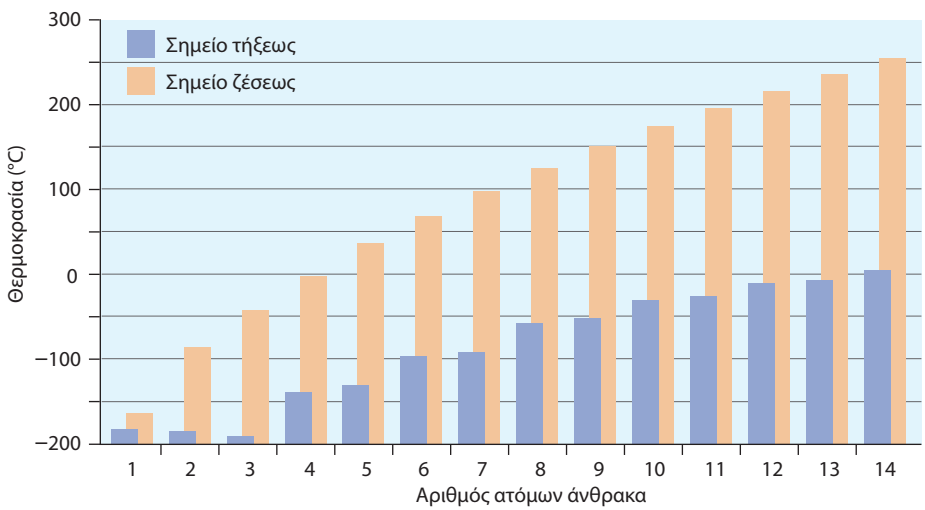
Παραδείγματος χάριν, το μεθάνιο (φυσικό αέριο) αντιδρά με το οξυγόνο σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 890\ \text{kJ/mol (213 kcal/mol)}$$

Η αντίδραση ενός αλκανίου με Cl_2 λαμβάνει χώρα, όταν ένα μείγμα τους ακτινοβοληθεί με υπεριώδες φως (που συμβολίζεται ως *hν*). Ανάλογα με τις σχετικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων και τη διάρκεια της ακτινοβολίας, πραγματοποιείται διαδοχική υποκατάσταση των ατόμων υδρογόνου του αλκανίου από άτομα χλωρίου, που καταλήγει σε ένα μείγμα χλωριωμένων προϊόντων. Το μεθάνιο, παραδείγματος χάριν, αντιδρά με το Cl_2 και προκύπτει ένα μείγμα CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ και CCl_4. Θα εξετάσουμε λεπτομερώς την αντίδραση αυτή στην **Ενότητα 6-3**.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 + HCl$$

Τα αλκάνια εμφανίζουν σταδιακή αύξηση στα σημεία ζέσεως και τήξεως, καθώς αυξάνεται το μοριακό τους βάρος **(ΕΙΚΟΝΑ 3-4)**, ένα φαινόμενο που οφείλεται στην ύπαρξη ασθενών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των μορίων (**Ενότητα 2-12**). Μόνον όταν δοθεί αρκετή ενέργεια, ώστε να υπερνικηθούν οι δυνάμεις αυτές, το στερεό αλκάνιο τήκεται ή το υγρό βράζει. Όπως θα αναμέναμε, οι δυνάμεις van der Waals αυξάνονται, καθώς μεγαλώνει το μέγεθος του μορίου, γεγονός που ερμηνεύει τα υψηλότερα σημεία τήξεως και ζέσεως των ανώτερων αλκανίων.



ΕΙΚΟΝΑ 3-4 Διάγραμμα σημείων τήξεως και ζέσεως των κανονικών αλκανίων C_1-C_{14} σε συνάρτηση με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα. Παρατηρείται σταδιακή αύξηση ανάλογα με το μέγεθος του μορίου.

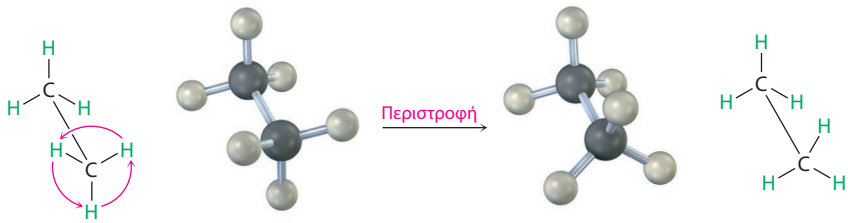
Ένα άλλο φαινόμενο που παρατηρείται στα αλκάνια είναι ότι με αύξηση του αριθμού των διακλαδώσεων ελαττώνονται τα σημεία ζέσεώς τους. Έτσι το πεντάνιο, που δεν έχει διακλαδώσεις, βράζει στους 36,1°C, το ισοπεντάνιο (2-μεθυλοβουτάνιο), που έχει μία διακλάδωση, βράζει στους 27,85°C, ενώ το νεοπεντάνιο (2,2-διμεθυλοπροπάνιο), με δύο διακλαδώσεις, βράζει στους 9,5°C. Για τον ίδιο λόγο, το οκτάνιο βράζει στους 125,7°C, ενώ το ισοοκτάνιο (2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο) στους 99,3°C. Τα διακλαδισμένα αλκάνια έχουν περισσότερο σφαιρικό σχήμα σε σχέση με τα αλκάνια ευθείας αλυσίδας, και ως εκ τούτου διαθέτουν μικρότερη επιφάνεια και αναπτύσσουν ασθενέστερες δυνάμεις van der Waals. Για τον λόγο αυτό παρουσιάζουν χαμηλότερα σημεία ζέσεως απ' ό,τι τα αντίστοιχα αλκάνια ευθείας αλυσίδας.

3-6 Διαμορφώσεις του αιθανίου

Μέχρι τώρα θεωρήσαμε τα μόρια μόνο σε δύο διαστάσεις και ασχολήθηκαμε ελάχιστα με τις συνέπειες που μπορεί να έχει η διάταξη των ατόμων τους στον χώρο. Τώρα, θα προσθέσουμε και την τρίτη διάσταση στη μελέτη μας. Η **στερεοχημεία** είναι ο κλάδος

της χημείας που μελετά την τριδιάστατη δομή των μορίων. Στα επόμενα κεφάλαια θα συναντήσουμε πολλές περιπτώσεις όπου η τριδιάστατη δομή ενός μορίου συχνά καθορίζει τις ιδιότητες και τη βιολογική του συμπεριφορά.

Ήδη από την **Ενότητα 1-5** γνωρίζουμε ότι η συμμετρία των δεσμών *σ* είναι κυλινδρική. Με άλλα λόγια, η διατομή του τροχιακού ενός απλού δεσμού μεταξύ δύο ανθράκων είναι σχεδόν κυκλική. Ακριβώς λόγω αυτής της κυλινδρικής συμμετρίας, στα μόρια ανοικτής αλυσίδας είναι δυνατή η περιστροφή γύρω από τους δεσμούς άνθρακα–άνθρακα. Στο αιθάνιο π.χ., η περιστροφή γύρω από τον δεσμό C—C είναι ελεύθερη, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται συνεχώς οι συσχετισμοί στον χώρο μεταξύ των ατόμων υδρογόνου του ενός άνθρακα σε σχέση με τα υδρογόνα του άλλου (**ΕΙΚΟΝΑ 3-5**).



ΕΙΚΟΝΑ 3-5 Λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας του απλού δεσμού *σ* άνθρακα–άνθρακα στο αιθάνιο, υπάρχει ελεύθερη περιστροφή σε αυτόν.

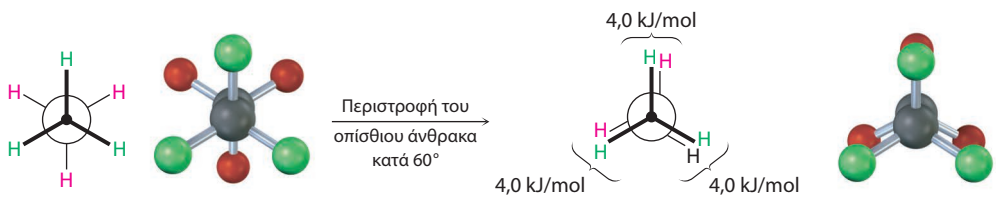
Οι διαφορετικές διατάξεις των ατόμων που προκύπτουν από την περιστροφή γύρω από έναν απλό δεσμό ονομάζονται **διαμορφώσεις**, και τα μόρια που εμφανίζουν διαφορετικές διατάξεις των ατόμων στον χώρο ονομάζονται ισομερή διαμόρφωσης, στροφομερή ή **διαμορφωμερή**. Σε αντίθεση, όμως, με τα συντακτικά ισομερή, η ταχύτατη αλληλομετατροπή των διαμορφωμερών, στην πλειονότητα των περιπτώσεων δεν επιτρέπει την απομόνωσή τους.

Τα ισομερή διαμόρφωσης απεικονίζονται με δύο τρόπους, όπως φαίνεται στην **ΕΙΚΟΝΑ 3-6**. Στην πλαγιογωνιακή αναπαράσταση ο δεσμός άνθρακα–άνθρακα προβάλλεται υπό λοξή γωνία, ώστε να φαίνονται όλες οι διατάξεις των δεσμών C—H στον χώρο. Σε μια **προβολή Newman**, η οποία είναι μετωπική, τα δύο άτομα άνθρακα να απεικονίζονται σαν ένας κύκλος. Οι δεσμοί του πρόσθιου άνθρακα συμβολίζονται με ευθείες γραμμές που ξεκινούν από το κέντρο του κύκλου, ενώ οι δεσμοί του οπίσθιου άνθρακα με ευθείες γραμμές που ξεκινούν από την περιφέρεια του κύκλου.

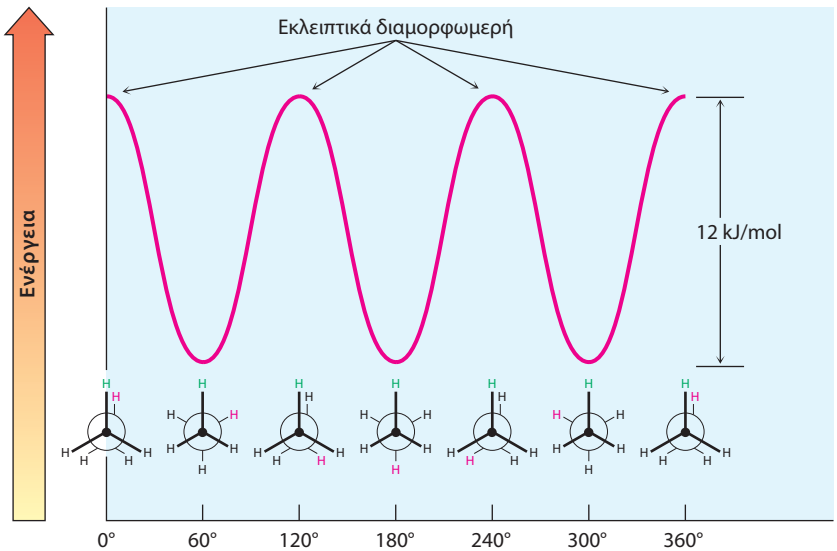
Πλαγιογωνιακή αναπαράσταση **Προβολή Newman**

ΕΙΚΟΝΑ 3-6 Πλαγιογωνιακή αναπαράσταση και προβολή Newman του αιθανίου. Στην πλαγιογωνιακή αναπαράσταση προβάλλεται το μόριο υπό λοξή γωνία, ενώ στην προβολή Newman μετωπικά. Με μια πρώτη ματιά, η προβολή Newman φαίνεται να έχει 6 άτομα συνδεδεμένα σε ένα άτομο άνθρακα. Στην πραγματικότητα, ο "πρόσθιος" άνθρακας, με τρία συνδεδεμένα **πράσινα άτομα**, βρίσκεται ακριβώς εμπρός από τον οπίσθιο άνθρακα που έχει συνδεδεμένα τρία **κόκκινα άτομα**.

Παρά τα όσα μόλις αναφέραμε, *απολύτως* ελεύθερη περιστροφή στο αιθάνιο δεν παρατηρείται στην πραγματικότητα. Σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα, υπάρχει ένα μικρό ενεργειακό φράγμα που παρεμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή (12 kJ/mol ή 2,9 kcal/mol) με αποτέλεσμα ορισμένες διαμορφώσεις να είναι σταθερότερες από κάποιες άλλες. Η σταθερότερη, χαμηλότερης ενέργειας διαμόρφωση είναι αυτή στην οποία και οι έξι δεσμοί C—H βρίσκονται στη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση ο ένας από τον άλλο. Η διαμόρφωση αυτή σε μια προβολή Newman λέγεται **διαβαθμισμένη**. Η λιγότερο σταθερή και υψηλότερης ενέργειας διαμόρφωση είναι εκείνη στην οποία η απόσταση μεταξύ των δεσμών C—H είναι η ελάχιστη δυνατή. Στις προβολές Newman, η διαμόρφωση αυτή ονομάζεται **εκλειπτική**. Σε μια δεδομένη στιγμή, περίπου το 99% των μορίων αιθανίου απαντά στη διαβαθμισμένη διαμόρφωση και μόλις το 1% στην εκλειπτική.



Διαβαθμισμένη διαμόρφωση αιθανίου **Εκλειπτική διαμόρφωση αιθανίου**



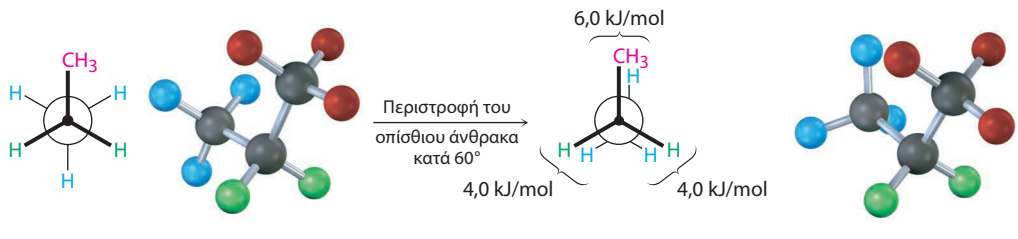
ΕΙΚΟΝΑ 3-7 Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας ως προς την περιστροφή του δεσμού C—C στο αιθάνιο. Τα διαβαθμισμένα διαμορφωμερή έχουν κατά 12 kJ/mol χαμηλότερη ενέργεια από τα αντίστοιχα εκλειπτικά.

Η επιπλέον ποσότητα ενέργειας των 12 kJ/mol που περιέχει το μόριο του αιθανίου όταν βρίσκεται στην εκλειπτική διαμόρφωση ονομάζεται **τάση στρέψης**. Σε τι οφείλεται, όμως, η τάση στρέψης; Παλαιότερα το ερώτημα είχε προκαλέσει αντιπαραθέσεις, φαίνεται ωστόσο ότι η κύρια αιτία είναι οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα δεσμικά τροχιακά των δεσμών C—H του ενός άνθρακα με τα αντιδεσμικά τροχιακά των δεσμών C—H γειτονικών ανθράκων, οι οποίες ευνοούν τη σταθεροποίηση της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης έναντι της εκλειπτικής. Εφόσον η ενέργεια των 12 kJ/mol προκύπτει από τρεις ισοδύναμες απωστικές εκλειπτικές αλληλεπιδράσεις υδρογόνου–υδρογόνου, μπορούμε να αποδώσουμε σε κάθε αλληλεπίδραση ένα πόσο ενέργειας ίσο με περίπου 4,0 kJ/mol (1,0 kcal/mol). Το φράγμα περιστροφής που δημιουργείται απ' αυτή την αλληλεπίδραση μπορεί να αναπαρασταθεί γραφικά ως η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με τον βαθμό περιστροφής. Στο διάγραμμα αυτό, η δίεδρη γωνία μεταξύ των δεσμών C—H του πρόσθιου και του οπίσθιου άνθρακα μπορεί να έχει εύρος από 0° έως 360°. Όπως φαίνεται στην **ΕΙΚΟΝΑ 3-7**, τα ενεργειακά ελάχιστα εμφανίζονται στις διαβαθμισμένες διαμορφώσεις, ενώ τα ενεργειακά μέγιστα στις εκλειπτικές.

3-7 Διαμορφώσεις άλλων αλκανίων

Στο προπάνιο, που είναι το αμέσως ανώτερο μέλος της ομόλογης σειράς των αλκανίων, μετά το αιθάνιο, παρατηρείται και πάλι ένα ενεργειακό φράγμα περιστροφής, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ελαφρώς παρεμποδισμένη περιστροφή γύρω από τους δεσμούς άνθρακα–άνθρακα. Το ενεργειακό αυτό φράγμα στο προπάνιο είναι λίγο υψηλότερο απ' ό,τι στο αιθάνιο: 14 kJ/mol (3,4 kcal/mol) έναντι 12 kJ/mol.

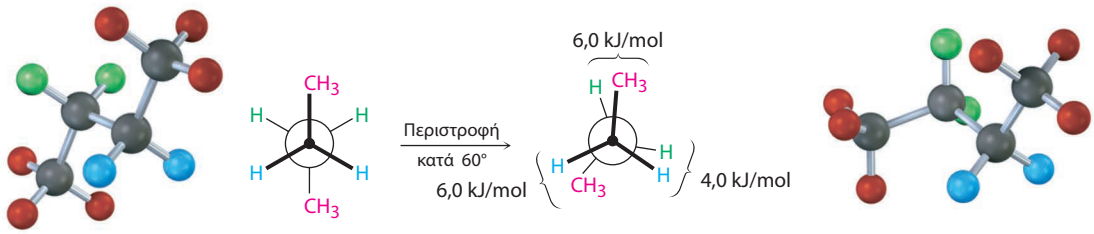
Στο εκλειπτικό διαμορφωμερές του προπανίου υπάρχουν τρεις αλληλεπιδράσεις: δύο αλληλεπιδράσεις υδρογόνου–υδρογόνου, όπως στο αιθάνιο, και μια επιπλέον αλληλεπίδραση υδρογόνου–μεθυλίου. Εφόσον κάθε εκλειπτική αλληλεπίδραση H↔H είναι όμοια με εκείνη του αιθανίου με ενεργειακό «κόστος» 4,0 kJ/mol, μπορούμε να αποδώσουμε στην εκλειπτική αλληλεπίδραση H ↔ CH_3 ενέργεια ίση με 14 – (2 × 4,0) = 6,0 kJ/mol (1,4 kcal/mol) **(ΕΙΚΟΝΑ 3-8)**.



ΕΙΚΟΝΑ 3-8 Προβολές Newman του προπανίου που απεικονίζουν τη διαβαθμισμένη και την εκλειπτική διαμόρφωση. Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση είναι ενεργειακά χαμηλότερη κατά 14 kJ/mol.

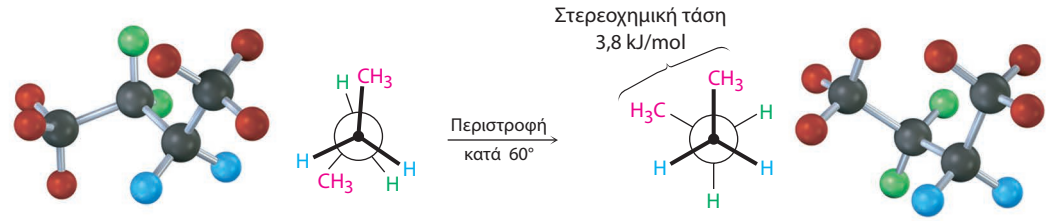
Στα μεγαλύτερα μέλη της ομόλογης σειράς των αλκανίων, οι διαμορφώσεις γίνονται πιο περίπλοκες, καθώς όλες οι εκλειπτικές ή όλες οι διαβαθμισμένες διαμορφώσεις δεν έχουν την ίδια ενέργεια. Στο βουτάνιο, παραδείγματος χάριν, η διαμόρφωση με τη χαμηλότερη ενέργεια, η οποία ονομάζεται **διαμόρφωση anti**, είναι εκείνη στην οποία οι δύο μεθυλομάδες βρίσκονται στη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους, δηλαδή 180°. Με περιστροφή του δεσμού C2—C3 κατά 60°, προσεγγίζεται μια εκλειπτική διαμόρφωση στην οποία ασκούνται δύο αλληλεπιδράσεις CH_3 ↔ H και μία αλ-

ληλεπίδραση H ↔ H. Λαμβάνοντας υπόψη τις ενεργειακές τιμές των εκλειπτικών διαμορφώσεων στο αιθάνιο και στο προπάνιο, η συγκεκριμένη εκλειπτική διαμόρφωση εμφανίζει ακόμη μεγαλύτερη τάση στρέψης από τη διαμόρφωση anti, κατά 16 kJ/mol (3,8 kcal/mol). Η τιμή αυτή προκύπτει αν αθροίσουμε τις δύο αλληλεπιδράσεις CH_3 ↔ H (2 × 6,0 kJ/mol) και την αλληλεπίδραση H ↔ H (4,0 kJ/mol).



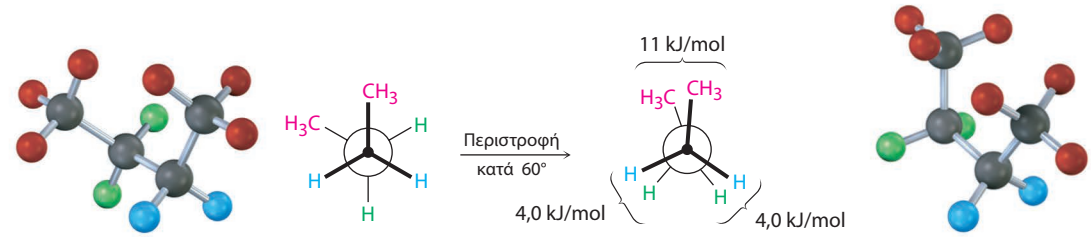
Διαμόρφωση anti βουτανίου (0 kJ/mol) **Εκλειπτική διαμόρφωση βουτανίου (16 kJ/mol)**

Καθώς η περιστροφή συνεχίζεται, φθάνουμε σε μια διαβαθμισμένη διαμόρφωση που αντιστοιχεί σε ένα ενεργειακό ελάχιστο, όπου οι μεθυλομάδες σχηματίζουν δίεδρη γωνία 60°. Η διαμόρφωση αυτή ονομάζεται **gauche**, και παρότι δεν έχει καμία εκλειπτική αλληλεπίδραση, ενεργειακά είναι κατά 3,8 kJ/mol (0,9 kcal/mol) υψηλότερη από τη διαμόρφωση anti. Αυτή η ενεργειακή διαφορά οφείλεται στο φαινόμενο της *στερεοχημικής τάσης*, το οποίο εμφανίζεται στη διαμόρφωση gauche επειδή τα άτομα υδρογόνου των δύο μεθυλομάδων πλησιάζουν μεταξύ τους στον χώρο. Γενικότερα, **στερεοχημική τάση** είναι η απωστική αλληλεπίδραση που αναπτύσσεται όταν τα άτομα πλησιάσουν σε απόσταση μικρότερη από εκείνη που επιτρέπει η ατομική τους ακτίνα, δηλαδή, εξαναγκάζονται να καταλάβουν τον ίδιο χώρο.



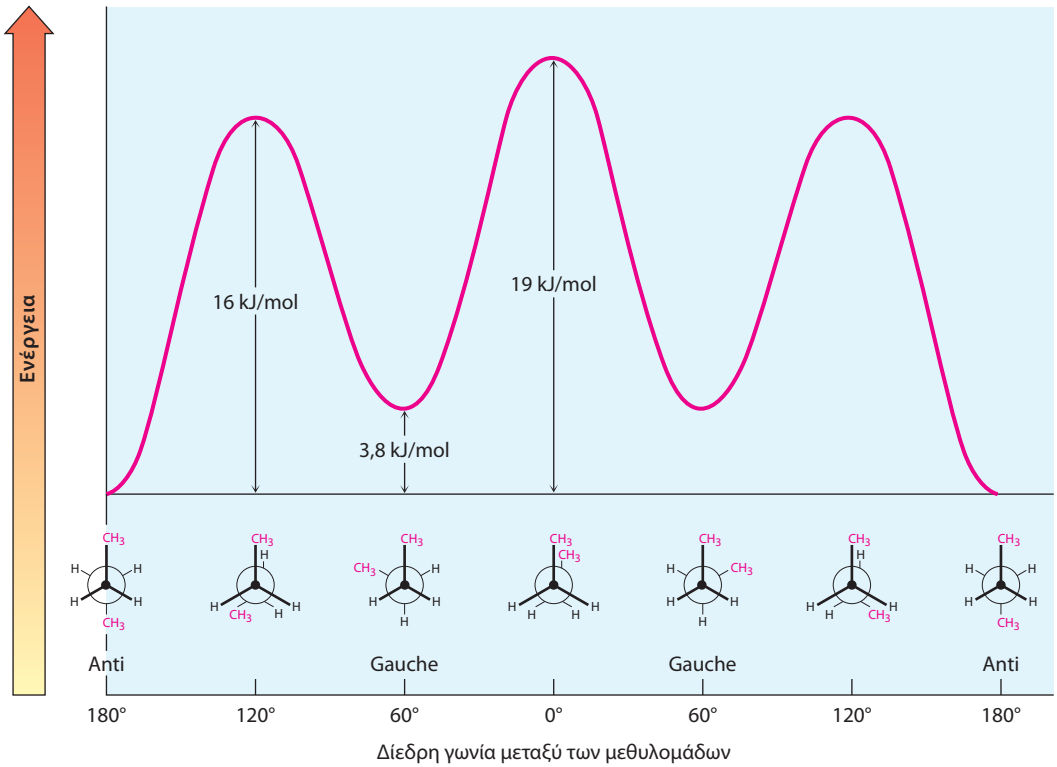
Εκλειπτική διαμόρφωση βουτανίου (16 kJ/mol) **Διαμόρφωση gauche βουτανίου (3,8 kJ/mol)**

Καθώς η δίεδρη γωνία ανάμεσα στις μεθυλομάδες προσεγγίζει τις 0°, φθάνουμε σε ένα ενεργειακό μέγιστο, όπου η διαμόρφωση είναι πάλι εκλειπτική. Επειδή οι μεθυλομάδες πλησιάζουν περισσότερο η μία την άλλη απ' ό,τι στη διαμόρφωση gauche, αναπτύσσονται τόσο τάση στρέψης όσο και στερεοχημική τάση. Γι' αυτή τη διαμόρφωση, η συνολική τάση υπολογίζεται σε 19 kJ/mol (4,5 kcal/mol), η οποία μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε την ενέργεια της εκλειπτικής αλληλεπίδρασης CH_3↔CH_3, που είναι ίση με 11 kJ/mol (2,5 kcal/mol). Η τιμή αυτή προκύπτει αν από τη συνολική τάση των 19 kJ/mol αφαιρέσουμε την τάση δύο εκλειπτικών αλληλεπιδράσεων H↔H (2 × 4,0 kcal/mol).



Διαμόρφωση gauche βουτανίου (3,8 kJ/mol) **Εκλειπτική διαμόρφωση βουτανίου (19 kJ/mol)**

Μετά τις 0°, η συνεχιζόμενη περιστροφή οδηγεί σε διαμορφώσεις κατοπτρικές με εκείνες που έχουμε ήδη εξετάσει. Έτσι, φθάνουμε σε άλλη μια διαμόρφωση gauche και σε άλλη μια εκλειπτική διαμόρφωση, για να επιστρέψουμε τελικά στη διαμόρφωση anti. Στην **ΕΙΚΟΝΑ 3-9** απεικονίζεται το διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας ως προς την περιστροφή γύρω από τον δεσμό C2—C3.



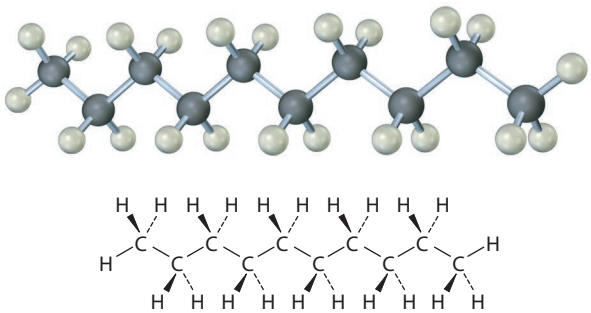
ΕΙΚΟΝΑ 3-9 Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας ως προς την περιστροφή γύρω από τον δεσμό C2—C3 στο βουτάνιο. Η μέγιστη ενέργεια εμφανίζεται όταν οι δύο μεθυλομάδες βρίσκονται σε εκλειπτική διαμόρφωση, ενώ η ελάχιστη όταν είναι απομακρυσμένες μεταξύ τους υπό γωνία 180° (διαμόρφωση anti).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-5 Ενεργειακά κόστη αλληλεπιδράσεων στα διαμορφωμερή των αλκανίων

		Ενεργειακό κόστος	
Αλληλεπίδραση	**Αιτία**	**(kJ/mol)**	**(kcal/mol)**
Εκλειπτική H↔H	Τάση στρέψης	4,0	1,0
Εκλειπτική H↔CH_3	Κυρίως τάση στρέψης	6,0	1,4
Εκλειπτική CH_3↔CH_3	Τάση στρέψης και στερεοχημική τάση	11,0	2,6
Gauche CH_3↔CH_3	Στερεοχημική τάση	3,8	0,9

Η δυνατότητα να υπολογίζουμε τις ενεργειακές τιμές συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται κατά την περιστροφή των δεσμών σ' ένα μόριο είναι ιδιαίτερα χρήσιμη και θα μας απασχολήσει ξανά στο επόμενο κεφάλαιο. Μια σύνοψη όσων αναφέραμε μέχρι τώρα παρατίθεται στον **ΠΙΝΑΚΑ 3-5**.

Οι ίδιες αρχές που αναπτύχθηκαν προηγουμένως για το βουτάνιο εφαρμόζονται και στο πεντάνιο, στο εξάνιο και σε όλα τα ανώτερα αλκάνια. Γενικότερα, η πιο σταθερή διαμόρφωση ενός αλκανίου είναι εκείνη, στην οποία οι δεσμοί άνθρακα–άνθρακα είναι διαβαθμισμένοι και οι μεγάλοι υποκαταστάτες βρίσκονται σε θέσεις anti ο ένας ως προς τον άλλο. Μια γενικευμένη δομή της σταθερότερης διαμόρφωσης ενός αλκανίου παρουσιάζεται στην **ΕΙΚΟΝΑ 3-10**.



ΕΙΚΟΝΑ 3-10 Η πιο σταθερή διαμόρφωση ενός αλκανίου είναι αυτή στην οποία όλοι οι υποκαταστάτες βρίσκονται σε διαβαθμισμένη διαμόρφωση και οι δεσμοί άνθρακα–άνθρακα βρίσκονται σε διαμόρφωση anti, όπως απεικονίζεται στη συγκεκριμένη δομή του δεκανίου.

Θα πρέπει να υπογραμμίσουμε, τέλος, πως όταν λέμε ότι ένα συγκεκριμένο διαμορφωμερές είναι σταθερότερο από κάποιο άλλο, αυτό δεν σημαίνει ότι το μόριο αποκτά την πιο σταθερή διαμόρφωση και παραμένει σ' αυτήν. Σε θερμοκρασία δωματίου, οι περιστροφές γύρω από κάθε δεσμό *σ* είναι τόσο ταχείες, ώστε όλα τα διαμορφωμερή βρίσκονται σε ισορροπία.

Σε οποιαδήποτε στιγμή, όμως, μεγαλύτερο ποσοστό μορίων βρίσκεται σε μια σταθερότερη διαμόρφωση, απ' ό,τι σε μια λιγότερο σταθερή.

Σχεδιάζοντας προβολές Newman

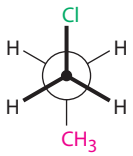
Λυμένο παράδειγμα 3-4

Σχεδιάστε την προβολή Newman της σταθερότερης και της ασταθέστερης διαμόρφωσης, παρατηρώντας κατά μήκος του δεσμού C1—C2 του 1-χλωροπροπανίου.

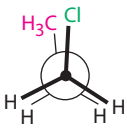
Στρατηγική

Κατά κανόνα, η πιο σταθερή διαμόρφωση ενός υποκατεστημένου αλκανίου είναι διαβαθμισμένη και η στερεοχημική σχέση μεταξύ των μεγάλων ομάδων είναι anti. Αντίστοιχα, η λιγότερο σταθερή διαμόρφωση είναι εκλειπτική, στην οποία οι μεγάλες ομάδες προσεγγίζουν η μια την άλλη όσο το δυνατόν περισσότερο.

Λύση



Σταθερότερη διαμόρφωση (διαβαθμισμένη)



Ασταθέστερη διαμόρφωση (εκλειπτική)

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-15

Σχεδιάστε το διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας ως προς τη γωνία περιστροφής του δεσμού C—C στο προπάνιο και προσδιορίστε τις τιμές των ενεργειακών μεγίστων.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-16

Θεωρήστε το 2-μεθυλοπροπάνιο (ισοβουτάνιο). Παρατηρήστε κατά μήκος του δεσμού C2—C1, και:

(α) Σχεδιάστε την προβολή Newman για το σταθερότερο διαμορφωμερές.

(β) Σχεδιάστε την προβολή Newman για το ασταθέστερο διαμορφωμερές.

(γ) Κατασκευάστε ένα διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με τη γωνία περιστροφής γύρω από τον δεσμό C2—C1.

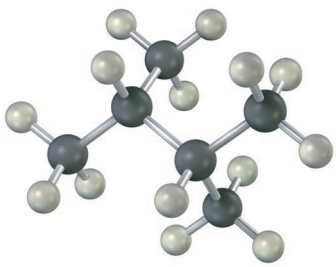
(δ) Δεδομένου ότι η εκλειπτική αλληλεπίδραση H↔H έχει ενεργειακό κόστος 4,0 kJ/mol και η αντίστοιχη H ↔ CH_3 έχει 6,0 kJ/mol, προσδιορίστε τις σχετικές ενεργειακές τιμές για τα μέγιστα και τα ελάχιστα στο διάγραμμά σας.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-17

Σχεδιάστε την προβολή Newman για το σταθερότερο διαμορφωμερές κατά μήκος του δεσμού C2—C3 του 2,3-διμεθυλοβουτανίου.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3-18

Σχεδιάστε την προβολή Newman κατά μήκος του δεσμού C2—C3 για την ακόλουθη διαμόρφωση του 2,3-διμεθυλοβουτανίου και υπολογίστε τη συνολική ενέργεια τάσης:



ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

Βενζίνη

© David Hilcher/Shutterstock.com

Η βενζίνη είναι πεπερασμένος ενεργειακός πόρος. Δεν θα υπάρχει για πάντα.

Οι κυριότερες πηγές αλκανίων είναι σχεδόν αποκλειστικά τα αποθέματα φυσικού αερίου και πετρελαίου της γης. Θαμμένα στα έγκατα της Γης, τα αποθέματα αυτά δημιουργήθηκαν εδώ και εκατομμύρια χρόνια και προέρχονται κυρίως από την αποικοδόμηση των τρηματοφόρων (foraminifera), μονοκύτταρων θαλάσσιων οργανισμών. Το *φυσικό αέριο* αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, ενώ περιέχει επίσης αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Αντίθετα, το *πετρέλαιο* είναι ένα πολυσύνθετο μείγμα υδρογονανθράκων, το οποίο πρέπει πρώτα να υποστεί κλασματική απόσταξη και κατόπιν κατάλληλη επεξεργασία, προτού χρησιμοποιηθεί.

Οι απαρχές της εποχής του πετρελαίου χρονολογούνται τον Αύγουστο του 1859, όταν ο Edwin Drake διάνοιξε την πρώτη πετρελαιοπηγή στην πόλη Titusville της Pennsylvania. Κατά την κατεργασία του πετρελαίου, λαμβάνονταν με απόσταξη διάφορα κλάσματα, ωστόσο αυτό με το μεγαλύτερο οικονομικό ενδιαφέρον ήταν η κηροζίνη (υψηλού σημείου ζέσεως φωτιστικό πετρέλαιο), και όχι η βενζίνη που τότε δεν είχε αξία. Την περίοδο εκείνη ο κόσμος διάβαζε όλο και περισσότερο, και γι' αυτό αναζητούσε καλύτερο τρόπο φωτισμού από αυτόν με κεριά. Η βενζίνη αρχικά είχε θεωρηθεί ως ένα άχρηστο παραπροϊόν της απόσταξης του πετρελαίου, επειδή ήταν πολύ πτητική ώστε να χρησιμοποιηθεί στις λάμπες φωτισμού. Σήμερα ωστόσο, ανάμεσα στα κλάσματα του πετρελαίου, η βενζίνη είναι εκείνη που έχει μεγάλη αξία και όχι το φωτιστικό πετρέλαιο.

Η διύλιση αρχίζει με την απόσταξη του αργού πετρελαίου σε τρία κύρια κλάσματα με βάση το σημείο ζέσεως: τη βενζίνη κίνησης (σ.ζ. 30-200°C), την κηροζίνη (σ.ζ. 175-300°C) και το πετρέλαιο θέρμανσης ή κίνησης (σ.ζ. 275-400°C). Περαιτέρω απόσταξη υπό συνθήκες ελαττωμένης πίεσης δίνει λιπαντικά έλαια και κηρούς, ενώ παραμένει μη αποστάξιμο ένα πισσώδες κατάλοιπο (άσφαλτος). Όμως, η απόσταξη του αργού πετρελαίου δεν είναι παρά μόνο το πρώτο στάδιο για την παρασκευή βενζίνης. Η βενζίνη που προέρχεται από την κλασματική απόσταξη του πετρελαίου δεν είναι αποδοτικό καύσιμο για χρήση στην αυτοκίνηση, λόγω του χαρακτηριστικού «κτυπήματος» (engine knock) που προκαλείται από την ανεξέλεγκτη ανάφλεξη, όταν αυξηθεί η θερμοκρασία στον βενζινοκινητήρα.

Το μέγεθος με το οποίο προσδιορίζεται η τάση του καυσίμου να προκαλεί το «κτύπημα» στον κινητήρα είναι ο *αριθμός οκτανίων*. Γνωρίζουμε από παλιά ότι οι υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας προκαλούν πολύ πιο εύκολα «κτύπημα» στον κινητήρα απ' ό,τι οι ενώσεις με υψηλό βαθμό διακλάδωσης. Στο επτάνιο, το οποίο αποτελεί ένα κακής ποιότητας καύσιμο, αποδίδεται κατά σύμβαση αριθμός οκτανίων 0, ενώ το 100 αποδίδεται στο διακλαδισμένο 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο, ευρύτερα γνωστό και ως ισοοκτάνιο.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

Επτάνιο
(αριθμός οκτανίων = 0)

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ |\qquad\ \ | \\ CH_3CCH_2CHCH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2,2,4-Τριμεθυλοπεντάνιο
(αριθμός οκτανίων = 100)

Επειδή η βενζίνη που προέρχεται από την αρχική κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου αποτελεί κακής ποιότητας καύσιμο, οι χημικοί πετρελαίου έχουν επινοήσει αρκετές μεθόδους για την παραγωγή καυσίμων ανώτερης ποιότητας. Μια από τις μεθόδους αυτές ονομάζεται *καταλυτική πυρόλυση* και περιλαμβάνει τη «διάσπαση» του κλάσματος υψηλού σημείου ζέσεως της κηροζίνης (C_{11}-C_{14}) σε μικρότερα διακλαδισμένα μόρια, κατάλληλα για χρήση στη βενζίνη. Σε μια άλλη διεργασία, η οποία ονομάζεται *αναμόρφωση*, τα αλκάνια με αριθμό ανθράκων C_6-C_8 μετατρέπονται σε αρωματικές ενώσεις, όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο, τα οποία έχουν σαφώς υψηλότερο αριθμό οκτανίων σε σχέση με τα αλκάνια. Η βενζίνη που χρησιμοποιούν τα αυτοκίνητα έχει κατά προσέγγιση την ακόλουθη σύσταση: 15% αλκάνια ευθείας αλυσίδας C_4-C_8, 25% έως 40% διακλαδισμένα αλκάνια C_4-C_{10}, 10% κυκλοαλκάνια, 10% αλκένια ευθείας αλυσίδας και κυκλοαλκένια, καθώς και 25% αρένια (αρωματικές ενώσεις).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρά το γεγονός ότι τα αλκάνια είναι σχετικά αδρανή και δεν συμμετέχουν συχνά σε χημικές αντιδράσεις, αποτελούν ένα χρήσιμο εφαλτήριο για να εισαγάγουμε ορισμένες γενικές έννοιες. Στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιήσαμε τα αλκάνια για να παρουσιάσουμε μια βασική προσέγγιση στην ονοματολογία των οργανικών ενώσεων και να πάρουμε μια πρώτη γεύση αναφορικά με την τριδιάστατη δομή των μορίων.

Λειτουργική ομάδα ονομάζουμε μια ομάδα ατόμων που βρίσκονται σε κάποιο μεγαλύτερο μόριο και εμφανίζουν χαρακτηριστική χημική δραστικότητα. Επειδή οι λειτουργικές ομάδες συμπεριφέρονται σχεδόν παρόμοια σε όλα τα μόρια όπου απαντούν, οι χημικές αντιδράσεις ενός οργανικού μορίου προσδιορίζονται κατά κύριο λόγο από τις λειτουργικές του ομάδες.

Τα **αλκάνια** είναι μια κατηγορία **κορεσμένων υδρογονανθράκων**, με γενικό μοριακό τύπο C_vH_{2v+2}. Δεν περιέχουν λειτουργικές ομάδες, είναι σχετικά αδρανή και υφίστανται είτε ως μόρια **ευθείας αλυσίδας** (κανονικά αλκάνια) είτε με **διακλαδισμένη αλυσίδα**. Η ονοματολογία των αλκανίων ακολουθεί τους κανόνες της IUPAC. Ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά διαφορετική δομή, ονομάζονται **ισομερή**. Ειδικότερα, ενώσεις όπως το βουτάνιο και το ισοβουτάνιο, οι οποίες διαφέρουν ως προς τη συνδεσμολογία μεταξύ των ατόμων, ονομάζονται **συντακτικά ισομερή**.

Οι απλοί δεσμοί άνθρακα–άνθρακα των αλκανίων σχηματίζονται από τη *σ* αλληλεπικάλυψη των υβριδικών τροχιακών sp^3 του άνθρακα. Λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας των δεσμών *σ*, υπάρχει η δυνατότητα περιστροφής γύρω από τον άξονά τους, με αποτέλεσμα τα αλκάνια να υιοθετούν έναν μεγάλο αριθμό ταχέως αλληλομετατρεπόμενων **διαμορφώσεων**. Με τις **προβολές Newman** μπορούμε να αντιληφθούμε τις αλλαγές που συντελούνται στον χώρο κατά την περιστροφή ενός απλού δεσμού άνθρακα–άνθρακα, παρατηρώντας κατά μήκος του άξονά του. Δεν εμφανίζουν όλες οι διαμορφώσεις των αλκανίων την ίδια σταθερότητα. Η **διαβαθμισμένη διαμόρφωση** του αιθανίου είναι κατά 12 kJ/mol (2,9 kcal/mol) σταθερότερη από την **εκλειπτική διαμόρφωση**, λόγω της **τάσης στρέψης**. Κατά κανόνα, η σταθερότερη διαμόρφωση ενός αλκανίου είναι εκείνη στην οποία όλοι οι δεσμοί του είναι διαβαθμισμένοι.

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ

αλειφατικές, 71
αλκάνια, 70
αλκάνια διακλαδισμένης αλυσίδας, 72
αλκάνια ευθείας αλυσίδας, 72
αλκυλομάδα, 74
διαβαθμισμένη διαμόρφωση, 83
διαμορφωμερή, 83
διαμορφώσεις, 83
διαμόρφωση anti, 84
διαμόρφωση gauche, 85
εκλειπτική διαμόρφωση, 83
ισομερή, 72
κορεσμένοι, 71
λειτουργική ομάδα, 65
ομάδα R, 75
προβολή Newman, 83
στερεοχημεία, 83
στερεοχημική τάση, 85
συντακτικά ισομερή, 72
τάση στρέψης, 84
υδρογονάνθρακας, 71
υποκαταστάτης, 76

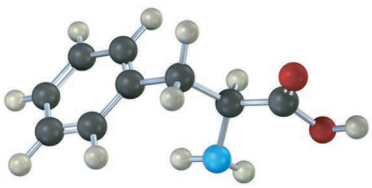
ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

(Τα προβλήματα 3-1 έως 3-18 εμφανίζονται στο κυρίως κείμενο του κεφαλαίου.)

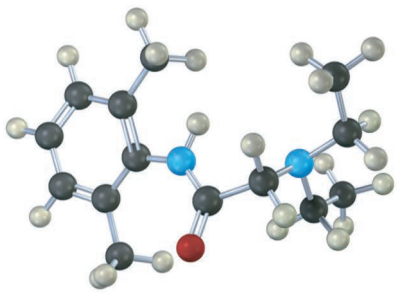
3-19 Αναγνωρίστε τις λειτουργικές ομάδες των ακόλουθων ενώσεων και μετατρέψτε τα μοριακά μοντέλα σε μοριακούς τύπους (κόκκινο = O, γαλάζιο = N).

(α)



Φαινυλαλανίνη

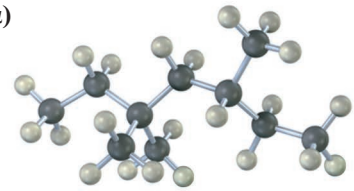
(β)



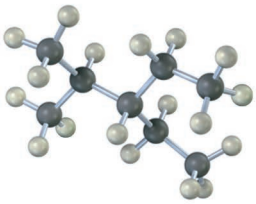
Λιδοκαΐνη

3-20 Δώστε την κατά IUPAC ονομασία των παρακάτω αλκανίων και μετατρέψτε τα μοριακά μοντέλα σε σκελετικές δομές.

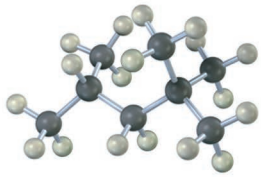
(α)



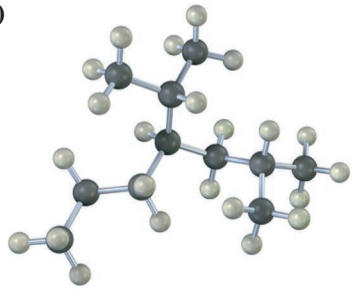
(β)



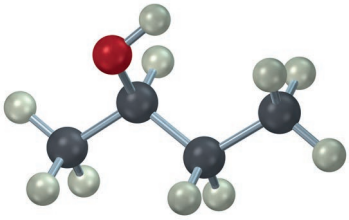
(γ)



(δ)



3-21 Σχεδιάστε την προβολή Newman κατά μήκος του δεσμού C2—C3 στην ακόλουθη διαμόρφωση της 2-βουτανόλης.

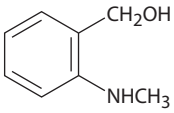


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

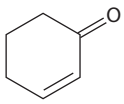
Λειτουργικές ομάδες

3-22 Εντοπίστε και αναγνωρίστε τις λειτουργικές ομάδες στα παρακάτω μόρια.

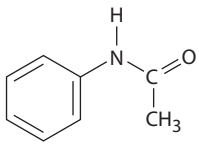
(α)



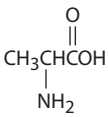
(β)



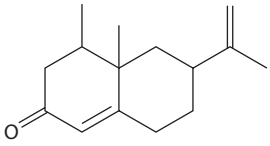
(γ)



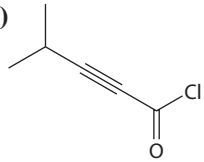
(δ)



(ε)



(στ)



3-23 Προτείνετε δομές που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:

(α) Μια κετόνη με πέντε άτομα άνθρακα

(β) Ένα αμίδιο με τέσσερα άτομα άνθρακα

(γ) Έναν εστέρα με πέντε άτομα άνθρακα

(δ) Μια αρωματική αλδεΰδη

(ε) Έναν κετο εστέρα

(στ) Μια αμινο αλκοόλη

3-24 Προτείνετε δομές για τα παρακάτω:

(α) Μια κετόνη, C_4H_8O

(β) Ένα νιτρίλιο, C_5H_9N

(γ) Μια διαλδεΰδη, $C_4H_6O_2$

(δ) Ένα βρωμοαλκένιο, $C_6H_{11}Br$

(ε) Ένα αλκάνιο, C_6H_{14}

(στ) Ένα κυκλοαλκάνιο, C_6H_{12}

(ζ) Ένα διένιο, C_5H_8

(η) Ένα κετο αλκένιο, C_5H_8O

3-25 Προβλέψτε το είδος υβριδισμού των ατόμων άνθρακα σε κάθε μία από τις παρακάτω λειτουργικές ομάδες:

(α) Κετόνη **(β)** Νιτρίλιο **(γ)** Καρβοξυλικό οξύ

3-26 Σχεδιάστε τις δομές των παρακάτω μορίων:

(α) *Διακετύλιο*, $C_4H_6O_2$ (ουσία με οσμή βουτύρου). Δεν περιέχει δακτυλίους ούτε πολλαπλούς δεσμούς άνθρακα–άνθρακα.

(β) *Αιθυλενιμίνη*, C_2H_5N (ουσία που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση πολυμερών μελαμίνης). Δεν περιέχει πολλαπλούς δεσμούς.

(γ) *Γλυκερόλη*, $C_3H_8O_3$ (ουσία που απομονώνεται από το λίπος και χρησιμοποιείται στα καλλυντικά). Διαθέτει από μία ομάδα —OH σε κάθε άτομο άνθρακα.

Ισομερή

3-27 Σχεδιάστε δομές που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές (υπάρχουν πολλές εναλλακτικές λύσεις):

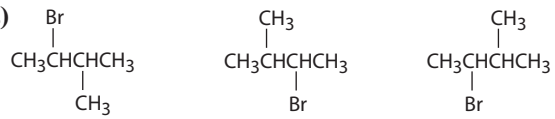
(α) Τρία ισομερή με μοριακό τύπο C_8H_{18}

(β) Δύο ισομερή με μοριακό τύπο $C_4H_8O_2$

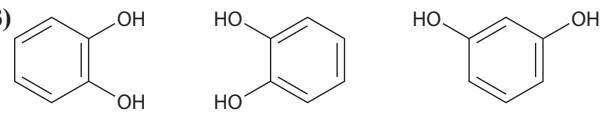
3-28 Σχεδιάστε τις δομές των εννέα ισομερών του C_7H_{16}.

3-29 Σε κάθε ένα από τα παρακάτω σύνολα ενώσεων, ποιες δομές αντιπροσωπεύουν την ίδια ένωση και ποιες αντιπροσωπεύουν διαφορετικές ενώσεις;

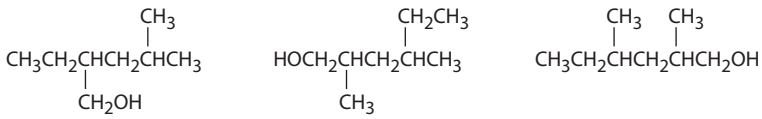
(α)



(β)



(γ)



3-30 Υπάρχουν επτά συντακτικά ισομερή με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$. Σχεδιάστε όσα περισσότερα μπορείτε.

3-31 Σχεδιάστε όσο το δυνατόν περισσότερες ενώσεις που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:

(α) Αλκοόλες με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$

(β) Αμίνες με μοριακό τύπο $C_5H_{13}N$

(γ) Κετόνες με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$

(δ) Αλδεΰδες με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$

(ε) Εστέρες με μοριακό τύπο $C_4H_8O_2$

(στ) Αιθέρες με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$

3-32 Σχεδιάστε ενώσεις που να περιέχουν τα παρακάτω:

(α) Μια πρωτοταγή αλκοόλη

(β) Ένα τριτοταγές νιτρίλιο

(γ) Μια δευτεροταγή θειόλη

(δ) Μια πρωτοταγή και μια δευτεροταγή υδροξυλομάδα

(ε) Μια ισοπροπυλο ομάδα

(στ) Έναν τεταρτοταγή άνθρακα

Ονοματολογία ενώσεων

3-33 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα μονοβρωμο παράγωγα του πεντανίου, $C_5H_{11}Br$.

3-34 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα μονοχλώρο παράγωγα του 2,5-διμεθυλοεξανίου, $C_8H_{17}Cl$.

3-35 Σχεδιάστε τις δομές των παρακάτω μορίων:

(α) 2-Μεθυλοεπτάνιο

(β) 4-Αιθυλο-2,2-διμεθυλοεξάνιο

(γ) 4-Αιθυλο-3,4-διμεθυλοοκτάνιο

(δ) 2,4,4-Τριμεθυλοεπτάνιο

(ε) 3,3-Διαιθυλο-2,5-διμεθυλοεννεάνιο

(στ) 4-Ισοπροπυλο-3-μεθυλοεπτάνιο

3-36 Σχεδιάστε μια ένωση η οποία:

(α) Έχει μόνο πρωτοταγείς και τριτοταγείς άνθρακες

(β) Δεν έχει δευτεροταγείς ή τριτοταγείς άνθρακες

(γ) Έχει τέσσερις δευτεροταγείς άνθρακες

3-37 Σχεδιάστε μια ένωση η οποία:

(α) Έχει εννέα πρωτοταγή υδρογόνα

(β) Έχει μόνο πρωτοταγή υδρογόνα

3-38 Δώστε την ονομασία κατά IUPAC των παρακάτω ενώσεων:

(α)
```
      CH3
       |
CH3CHCH2CH2CH3
```

(β)
```
        CH3
         |
CH3CH2CCH3
         |
        CH3
```

(γ)
```
     H3C  CH3
      |    |
CH3CHCCCH2CH2CH3
          |
         CH3
```

(δ)
```
        CH2CH3   CH3
          |       |
CH3CH2CHCH2CH2CHCH3
```

(ε)
```
            CH3   CH2CH3
             |      |
CH3CH2CH2CHCH2CCH3
                    |
                   CH3
```

(στ)
```
     H3C    CH3
      |      |
CH3C —CCH2CH2CH3
      |      |
     H3C    CH3
```

3-39 Ονοματίστε τα πέντε ισομερή του C_6H_{14}.

3-40 Εξηγήστε για ποιον λόγο οι ακόλουθες ονομασίες είναι λανθασμένες:

(α) 2,2-Διμεθυλο-6-αιθυλοεπτάνιο

(β) 4-Αιθυλο-5,5-διμεθυλοπεντάνιο

(γ) 3-Αιθυλο-4,4-διμεθυλοεξάνιο

(δ) 5,5,6-Τριμεθυλοοκτάνιο

(ε) 2-Ισοπροπυλο-4-μεθυλοεπτάνιο

3-41 Προτείνετε δομές και δώστε τις ονομασίες κατά IUPAC για τα παρακάτω:

(α) Ένα διαιθυλοδιμεθυλοεξάνιο

(β) Ένα αλκάνιο με υποκαταστάτη το 3-μεθυλοβουτύλιο

Διαμορφώσεις

3-42 Παρατηρήστε κατά μήκος του δεσμού C2—C3 στο 2-μεθυλοβουτάνιο (ισοπεντάνιο):

(α) Σχεδιάστε την προβολή Newman της πιο σταθερής διαμόρφωσης.

(β) Σχεδιάστε την προβολή Newman της λιγότερο σταθερής διαμόρφωσης.

(γ) Αφού η εκλειπτική αλληλεπίδραση $CH_3 \leftrightarrow CH_3$ έχει ενεργειακό κόστος 11 kJ/mol (2,5 kcal/mol) και η αλληλεπίδραση gauche $CH_3 \leftrightarrow CH_3$ 3,8 kJ/mol (0,9 kcal/mol), σχεδιάστε ένα ποσοτικό διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με την περιστροφή γύρω από τον δεσμό C2—C3.

3-43 Θεωρήστε τον δεσμό C2—C3 στο 2,3-διμεθυλοβουτάνιο. Ποιες είναι οι σχετικές ενέργειες των τριών πιθανών διαβαθμισμένων διαμορφώσεων; (βλ. Πρόβλημα 3-42)

3-44 Κατασκευάστε ένα ποιοτικό διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας για την περιστροφή γύρω από τον δεσμό C—C του 1,2-διβρωμοαιθανίου. Ποια διαμόρφωση θα αναμένατε να είναι η σταθερότερη; Υποδείξτε τις διαμορφώσεις anti και gauche του 1,2-διβρωμοαιθανίου.

3-45 Ποια διαμόρφωση του 1,2-διβρωμοαιθανίου (Πρόβλημα 3-44) θα αναμένατε να εμφανίζει τη μεγαλύτερη διπολική ροπή; Η παρατηρούμενη διπολική ροπή του 1,2-διβρωμοαιθανίου είναι $\mu = 1{,}0$ D. Τι φανερώνει η τιμή αυτή για την πραγματική διαμόρφωση του μορίου;

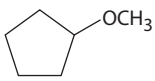
3-46 Σχεδιάστε την πιο σταθερή διαμόρφωση του πεντανίου χρησιμοποιώντας σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές για να αναπαραστήσετε τους δεσμούς που εξέρχονται και εισέρχονται στο επίπεδο της σελίδας, αντίστοιχα.

3-47 Σχεδιάστε την πιο σταθερή διαμόρφωση του 1,4-διχλωροβουτανίου χρησιμοποιώντας σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές για να αναπαραστήσετε τους δεσμούς που εξέρχονται και εισέρχονται στο επίπεδο της σελίδας, αντίστοιχα.

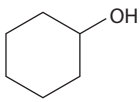
Γενικά προβλήματα

3-48 Για κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις σχεδιάστε ένα ισομερές με τις ίδιες λειτουργικές ομάδες.

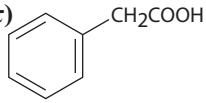
(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$

(β) 

(γ) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}N$

(δ) 

(ε) CH_3CH_2CHO

(στ) 

3-49 Το μηλικό οξύ, $C_4H_6O_5$, απομονώνεται από τα μήλα. Επειδή η συγκεκριμένη ένωση αντιδρά με 2 ισοδύναμα βάσης, είναι ένα δικαρβοξυλικό οξύ.

(α) Σχεδιάστε τουλάχιστον πέντε πιθανές δομές.

(β) Εάν το μηλικό οξύ είναι μια δευτεροταγής αλκοόλη, ποια είναι η δομή του;

3-50 Η φορμαλδεΰδη, $H_2C{=}O$, είναι γνωστή σε όλους τους βιολόγους, επειδή χρησιμεύει στη συντήρηση των ιστών. Όταν βρίσκεται σε καθαρή κατάσταση, η φορμαλδεΰδη *τριμερίζεται* και μετατρέπεται σε τριοξάνιο, $C_3H_6O_3$, το οποίο παραδόξως δεν φέρει καμιά καρβονυλομάδα. Μόνον ένα μονοβρωμιωμένο παράγωγο ($C_3H_5BrO_3$) του τριοξανίου είναι δυνατόν να υπάρξει. Προτείνετε μια δομή για το τριοξάνιο.

3-51 Το φράγμα περιστροφής γύρω από τον δεσμό C—C του βρωμοαιθανίου είναι 15 kJ/mol (3,6 kcal/mol).

(α) Ποια τιμή μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια της εκλειπτικής αλληλεπίδρασης $H \leftrightarrow Br$;

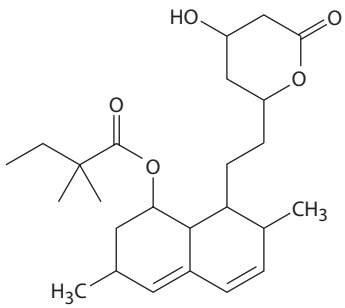
(β) Κατασκευάστε ένα ποσοτικό διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας ως προς την περιστροφή του δεσμού C—C.

3-52 Η αυξημένη υποκατάσταση γύρω από έναν δεσμό οδηγεί γενικά σε αυξημένη τάση. Θεωρήστε τα παρακάτω τέσσερα υποκατεστημένα βουτάνια. Για κάθε ένωση παρατηρήστε κατά μήκος του δεσμού C2—C3 και σχεδιάστε τις προβολές Newman των σταθερότερων και ασταθέστερων διαμορφώσεων. Με τη βοήθεια των δεδομένων του Πίνακα 3-5, να αποδώσετε τιμές ενέργειας για τις τάσεις σε κάθε διαμόρφωση. Ποια από τις οκτώ διαμορφώσεις εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση και ποια τη μικρότερη;

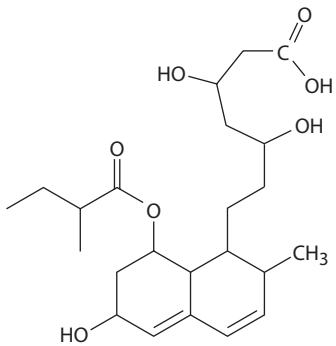
(α) 2-Μεθυλοβουτάνιο **(β)** 2,2-Διμεθυλοβουτάνιο

(γ) 2,3-Διμεθυλοβουτάνιο **(δ)** 2,2,3-Τριμεθυλοβουτάνιο

3-53 Ανάμεσα στα πλέον συνταγογραφούμενα φάρμακα παγκοσμίως είναι οι υπολιπιδαιμικοί παράγοντες με την ονομασία *στατίνες*, όπως η σιμβαστατίνη (Zocor) και η πραβαστατίνη (Pravachol). Ταυτοποιήστε τις λειτουργικές ομάδες στα δύο μόρια και εξηγήστε σε τι διαφέρουν.

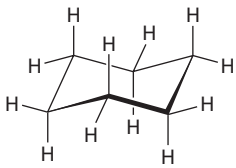


Σιμβαστατίνη (Zocor)

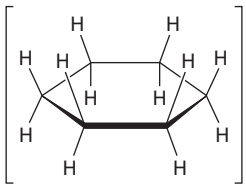


Πραβαστατίνη (Pravachol)

3-54 Στο επόμενο κεφάλαιο θα μελετήσουμε τα *κυκλοαλκάνια*, τα οποία είναι κορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες, και θα δούμε ότι, γενικά, τα μόρια αυτά υιοθετούν μια «πτυχωμένη», μη επίπεδη διαμόρφωση. Το κυκλοεξάνιο, παραδείγματος χάριν, υιοθετεί μια «πτυχωμένη» δομή που ονομάζεται ανάκλιντρο και δεν υφίσταται ως ένα επίπεδο εξάγωνο. Γιατί;

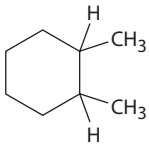


Μη επίπεδο κυκλοεξάνιο



Επίπεδο κυκλοεξάνιο

3-55 Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι υπάρχουν δύο ισομερείς ενώσεις για το 1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο. Εξηγήστε γιατί.



1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο