

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 2^η: Αλκάνια & κυκλοαλκάνια

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



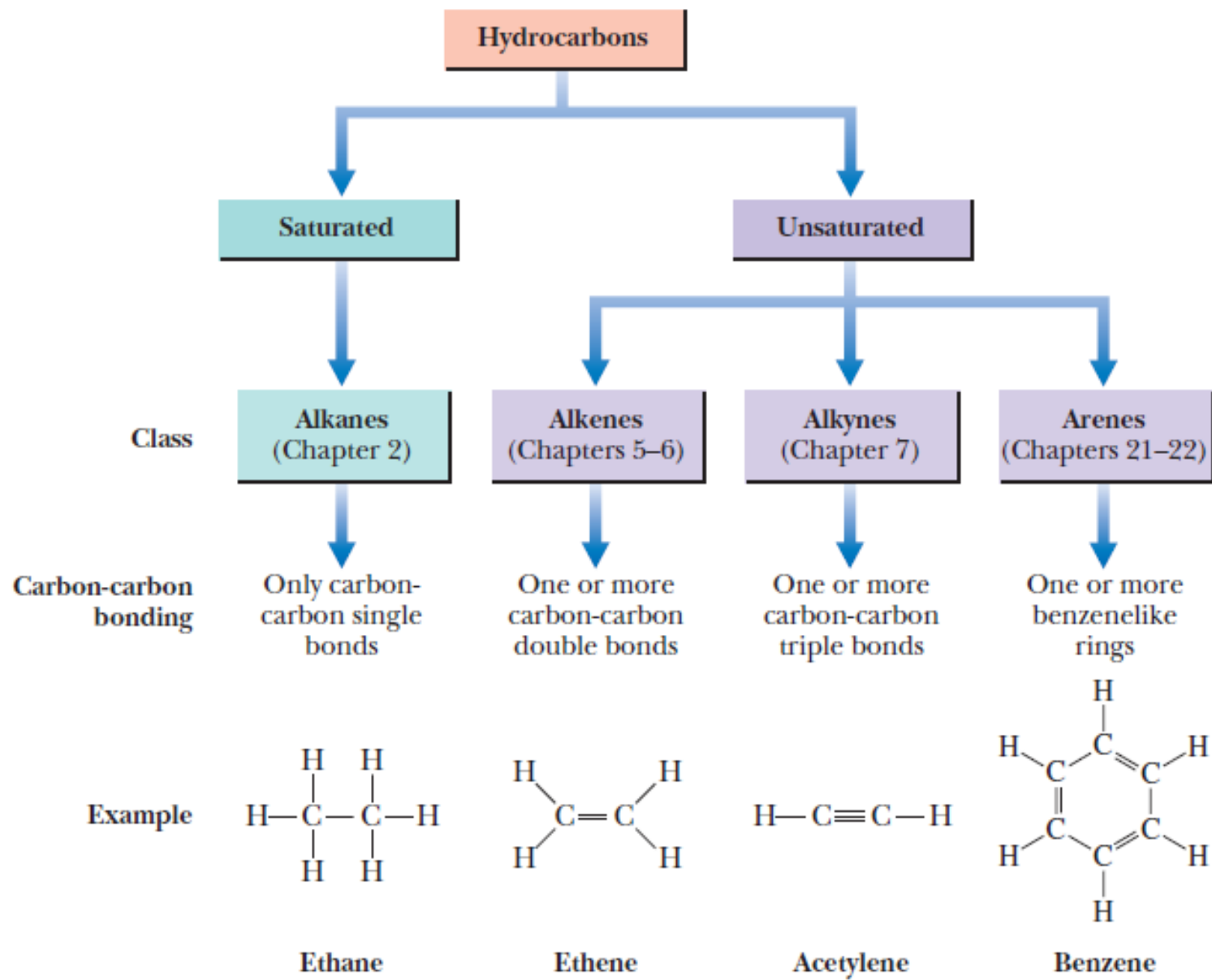
© 2019 - 2020

1. Αλκάνια - Εισαγωγή

Τα **αλκάνια** είναι οι απλούστερες οργανικές ενώσεις. Αποτελούν μέλος μιας ευρύτερης ομάδας που ονομάζεται υδρογονάνθρακες.

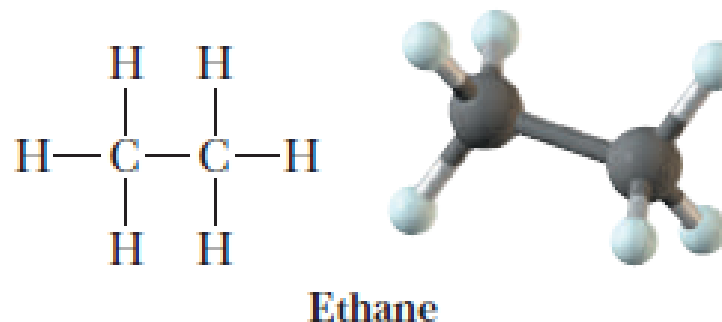
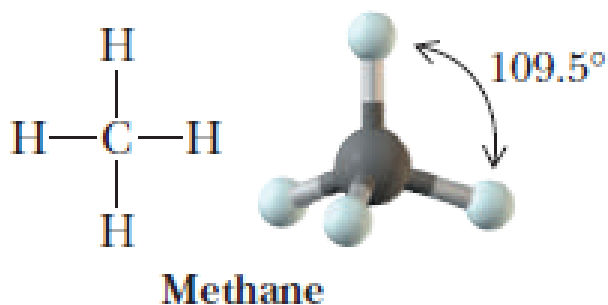
Ένας **υδρογονάνθρακας** είναι μια ουσία που αποτελείται μόνο από άνθρακα και υδρογόνο. Τα αλκάνια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή περιέχουν μόνο απλούς δεσμούς C-C. Σ' αυτό το πλαίσιο, **κορεσμένος** σημαίνει ότι κάθε άτομο άνθρακα είναι ενωμένο με τον μέγιστο αριθμό ατόμων υδρογόνου.

Τα αλκάνια συχνά αναφέρονται ως αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, γιατί οι φυσικές ιδιότητες των μελών με υψηλό μοριακό βάρος προσομοιάζουν εκείνες των μορίων με μακριά ανθρακική αλυσίδα που ανευρίσκονται σε ζωικά λίπη και φυτικά έλαια.



2. Η δομή των αλκανίων

Το μεθάνιο (CH_4) και το αιθάνιο (C_2H_6) είναι τα δύο πρώτα μέλη της οικογένειας των αλκανίων. Το σχήμα του μεθανίου είναι τετράεδρο και όλες οι γωνίες δεσμών είναι 109.5° . Το κάθε άτομο άνθρακα στο αιθάνιο είναι επίσης τετράεδρο και όλες οι γωνίες περίπου 109.5° .

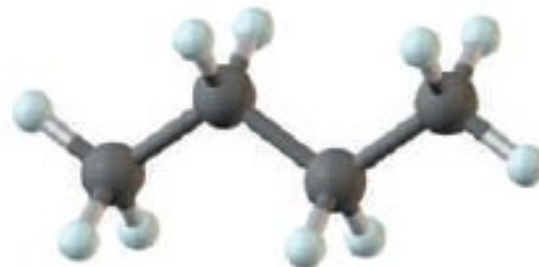


Αν και τα τρισδιάστατα σχήματα των μεγαλύτερων αλκανίων είναι πιο πολύπλοκα, οι τέσσερις δεσμοί είναι επίσης διευθετημένοι με τετραεδρικό τρόπο και όλες οι γωνίες δεσμών περίπου 109.5° .

2. Η δομή των αλκανίων

Τα επόμενα τρία αλκάνια είναι το προπάνιο, το βουτάνιο και το πεντάνιο.

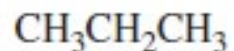
Ball-and-stick model



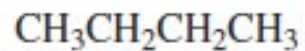
Line-angle formula



Structural formula



Propane



Butane



Pentane

Names, Molecular Formulas, and Condensed Structural Formulas for the First 20 Alkanes with Unbranched Chains

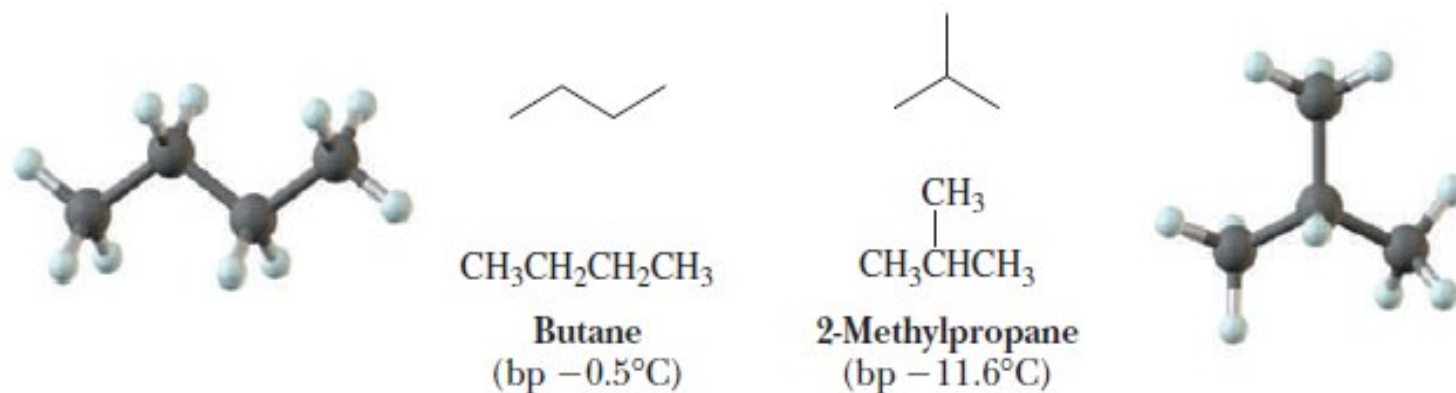
Name	Molecular Formula	Condensed Structural Formula	Name	Molecular Formula	Condensed Structural Formula
Methane	CH ₄	CH ₄	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃
Ethane	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃
Propane	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃
Butane	C ₄ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃
Pentane	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃
Hexane	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
Heptane	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃
Octane	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃
Nonane	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃
Decane	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃

3. Συντακτική ισομέρεια στα αλκάνια

Συντακτικά ισομερή είναι ενώσεις που έχουν τους ίδιους μοριακού αλλά διαφορετικούς δομικούς τύπους. Το «διαφορετικός τύπος» σημαίνει ότι τα συντακτικά ισομερή διαφέρουν στο είδος των δεσμών (απλός, διπλός, τριπλός) ή/και στην συνδεσιμότητα των ατόμων τους.

Για παράδειγμα, για τον μοριακό τύπο C_4H_{10} , δύο συνδεσιμότητες είναι πιθανές. Στο βουτάνιο, οι τέσσερις άνθρακες σχηματίζουν αλυσίδα. Στο 2-μεθυλπροπάνιο, τρεις άνθρακες είναι σε αλυσίδα και ο τέταρτος αποτελεί διακλάδωση της αλυσίδας.

Το βουτάνιο και το 2-μεθυλπροπάνιο είναι συντακτικά ισομερή και είναι διαφορετικές ενώσεις, με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, τα σημεία ζέσεως τους διαφέρουν κατά περίπου $11^{\circ}C$.



4. Ονοματολογία αλκανίων και το σύστημα IUPAC

Το σύστημα IUPAC

Ιδανικά, κάθε οργανική ένωση πρέπει να έχει ένα όνομα στο οποίο ν' αντιστοιχεί ένας μοριακός τύπος. Γι' αυτόν τον σκοπό έχει υιοθετηθεί ένα σύνολο κανόνων που καθιερώθηκε από την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC).

Το όνομα κατά IUPAC ενός αλκανίου με μη-διακλαδιζόμενη ανθρακική αλυσίδα αποτελείται από δύο μέρη:

- (1) Ένα πρόθεμα που υποδεικνύει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα
- (2) Μία κατάληξη -ανιο για να υποδεικνύεται ότι είναι κορεσμένος υδρογονάνθρακας.

Τα τέσσερα πρώτα προθέματα (μεθ-, αιθ-, προπ-, βουτ-) επελέγησαν από την IUPAC γιατί ήταν ευρέως διαδεδομένα στην ορολογία της οργανικής χημείας. Τα προθέματα που υποδηλώνουν πέντε ή περισσότερους άνθρακες προέρχονται από Ελληνικούς και Λατινικούς αριθμούς.

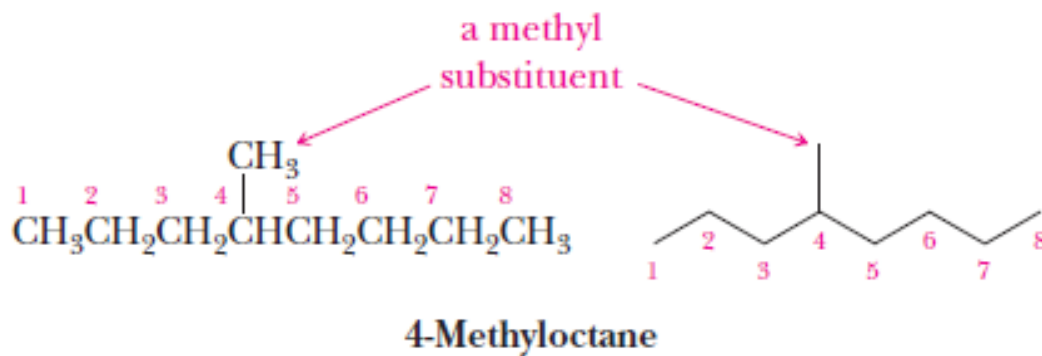
Prefixes Used in the IUPAC System to Show the Presence of 1 to 20 Carbon Atoms in an Unbranched Chain

Prefix	Number of Carbon Atoms	Prefix	Number of Carbon Atoms
meth-	1	undec-	11
eth-	2	dodec-	12
prop-	3	tridec-	13
but-	4	tetradec-	14
pent-	5	pentadec-	15
hex-	6	hexadec-	16
hept-	7	heptadec-	17
oct-	8	octadec-	18
non-	9	nonadec-	19
dec-	10	eicos-	20

4. Ονοματολογία αλκανίων και το σύστημα IUPAC

Το σύστημα IUPAC

Το κατά IUPAC όνομα ενός αλκανίου με διακλαδωμένη αλυσίδα αποτελείται από ένα μητρικό όνομα που υποδεικνύει την μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα και ονόματα υποκαταστατών που υποδεικνύουν τις ομάδες ενωμένες με την μακρύτερη αλυσίδα.



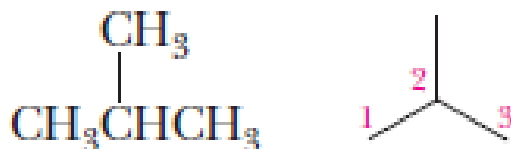
Μια ομάδα-υποκαταστάτης που προέρχεται από ένα αλκάνιο με αφαίρεση ενός υδρογόνου ονομάζεται **αλκύλιο** και συμβολίζεται συνήθως με το R. Τα αλκύλια ονομάζονται αντικαθιστώντας την κατάληξη –ανιο με το –υλιο. Για παράδειγμα, ο υποκαταστάτης που προέρχεται από το μεθάνιο είναι το μεθύλιο ($-\text{CH}_3$).

4. Ονοματολογία αλκανίων και το σύστημα IUPAC

Το σύστημα IUPAC

Οι κανόνες του συστήματος IUPAC για την ονοματολογία των αλκανίων έχουν ως εξής:

1. Το όνομα ενός αλκανίου με μη-διακλαδιζόμενη ανθρακική αλυσίδα αποτελείται από ένα πρόθεμα που υποδεικνύει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα και την κατάληξη –ανιο.
2. Για αλκάνια με διακλαδιζόμενη αλυσίδα, επιλέγεται η μακρύτερη αλυσίδα ατόμων άνθρακα ως μητρική και το όνομά της γίνεται το μητρικό.
3. Σε κάθε υποκαταστάτη της μητρικής αλυσίδας δίνεται ένας αριθμός και ένα όνομα. Ο αριθμός υποδεικνύει το άτομο της μητρικής αλυσίδας με το οποίο ενώνεται ο υποκαταστάτης.

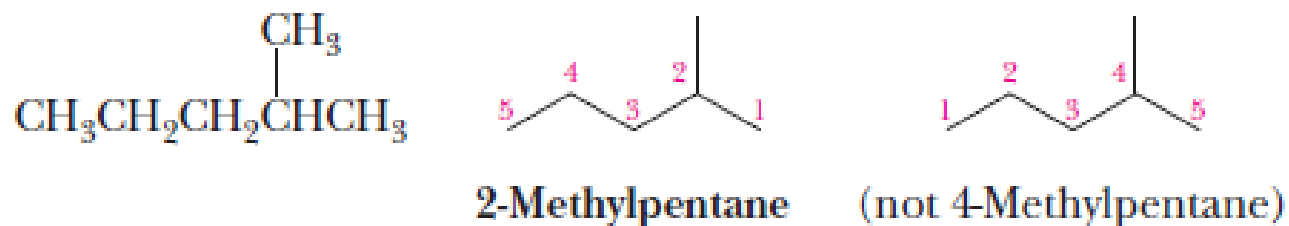


2-Methylpropane

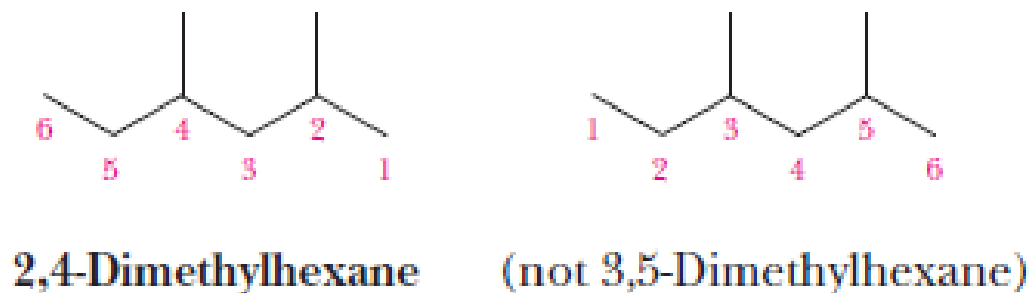
4. Ονοματολογία αλκανίων και το σύστημα IUPAC

Το σύστημα IUPAC

4. Εάν υπάρχει ένας υποκαταστάτης, η αλυσίδα αριθμείται έτσι ώστε ο υποκαταστάτης να λάβει την χαμηλότερη αρίθμηση.



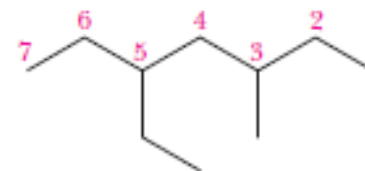
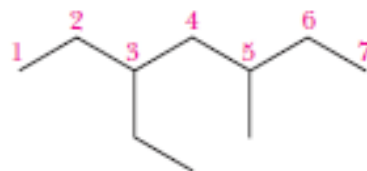
5. Εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ίδιοι υποκαταστάτες, η αλυσίδα αριθμείται έτσι ώστε να λάβει την χαμηλότερη αρίθμηση ο πρώτος υποκαταστάτης. Το πλήθος των υποκαταστατών υποδεικνύεται με ένα πρόθεμα δι-, τρι- κτλ.



4. Ονοματολογία αλκανίων και το σύστημα IUPAC

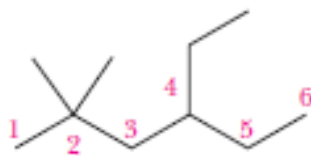
Το σύστημα IUPAC

6. Εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διαφορετικοί υποκαταστάτες, η αλυσίδα αριθμείται έτσι ώστε να λάβει ο πρώτος υποκαταστάτης την χαμηλότερη αρίθμηση. Αν υπάρχουν διαφορετικοί υποκαταστάτες σε ισοδύναμες θέσεις πάνω στην αλυσίδα, χαμηλότερη αρίθμηση λαμβάνει ο υποκαταστάτης που κατατάσσεται πρώτος αλφαβητικά.



3-Ethyl-5-methylheptane (not 3-Methyl-5-ethylheptane)

7. Τα προθέματα δι-, τρι- κτλ δεν συμπεριλαμβάνονται στην αλφαβητική κατάταξη.

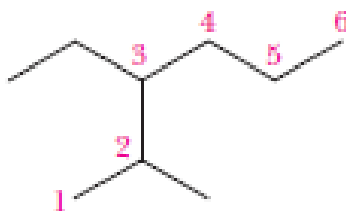


4-Ethyl-2,2-dimethylhexane
(not 2,2-Dimethyl-4-ethylhexane)

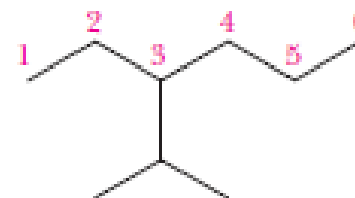
4. Ονοματολογία αλκανίων και το σύστημα IUPAC

Το σύστημα IUPAC

8. Όπου υπάρχουν μητρικές αλυσίδες ίδιου μήκους, επιλέγεται η αλυσίδα με τους περισσότερους υποκαταστάτες.



3-Ethyl-2-methylhexane



(not 3-Isopropylhexane)

Οι υποκαταστάτες ονομάζονται με βάση τους ίδιους κανόνες. Οι υποκαταστάτες με μη-διακλαδιζόμενη αλυσίδα έχουν κατάληξη -υλ αντί για -ανιο. Έτσι, μη-διακλαδιζόμενοι αλκυλ- υποκαταστάτες ονομάζονται μεθυλ-, αιθυλ-, προπυλ- κτλ.

Κοινά ονόματα είναι αποδεκτά από την IUPAC και μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αντί των επίσημων ονομάτων (π.χ. ισοπροπυλ- αντί για 1-μεθυλαιθυλ-).

Names for Alkyl Groups with One to Five Carbons.
Common Names and Their Abbreviations Are Given in Parentheses

Name	Condensed Structural Formula	Name	Condensed Structural Formula
Methyl (Me)	—CH_3	1,1-Dimethylethyl (<i>tert</i> -butyl, <i>t</i> -Bu)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ethyl (Et)	$\text{—CH}_2\text{CH}_3$		
Propyl (Pr)	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentyl	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
1-Methylethyl (isopropyl, iPr)	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Methylbutyl (isopentyl)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Butyl (Bu)	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-Methylbutyl	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-Methylpropyl (isobutyl, iBu)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Dimethylpropyl (neopentyl)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
1-Methylpropyl (<i>sec</i> -butyl, <i>s</i> -Bu)	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		

5. Το σύστημα IUPAC – Ένα γενικό σύστημα ονοματολογίας

Το όνομα που δίνεται σε κάθε ένωση με ανθρακική αλυσίδα αποτελείται από τρία μέρη: το **πρόθεμα**, το **ένθεμα** και την **κατάληξη**. Κάθε μέρος δίνει συγκεκριμένη πληροφορία για την δομή μιας ένωσης.

1. Το πρόθεμα υποδεικνύει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην μητρική αλυσίδα.
2. Το ένθεμα υποδεικνύει την φύση των δεσμών C-C στην μητρική αλυσίδα

Infix	Nature of Carbon-Carbon Bonds in the Parent Chain
-an-	all single bonds
-en-	one or more double bonds
-yn-	one or more triple bonds

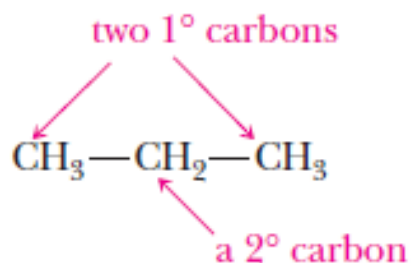
3. Η κατάληξη υποδεικνύει την τάξη των ενώσεων στην οποία ανήκει η ουσία.

Suffix	Class of Compound
-e	hydrocarbon
-ol	alcohol
-al	aldehyde
-amine	amine
-one	ketone
-oic acid	carboxylic acid

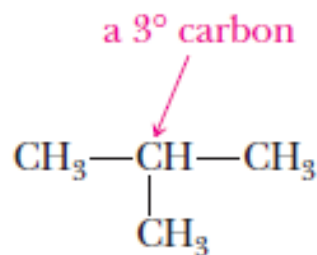
5. Το σύστημα IUPAC – Ένα γενικό σύστημα ονοματολογίας

Κατηγοριοποίηση ατόμων άνθρακα και υδρογόνου

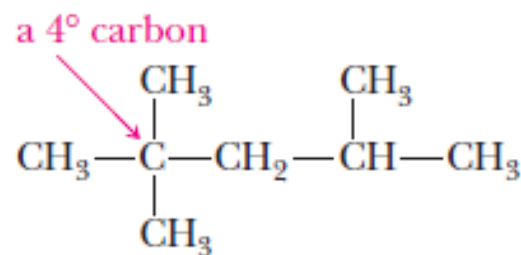
Τα άτομα άνθρακα κατηγοριοποιούνται ως πρωτοταγή (1°), δευτεροταγή (2°), τριτοταγή (3°), ή τεταρτοταγή (4°) ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα με τα οποία ενώνονται. Ένας άνθρακας που ενώνεται μ' ένα άτομο άνθρακα είναι ένας πρωτοταγής άνθρακας. Αντίστοιχα, αν ενώνεται με δύο είναι δευτεροταγής. Για παράδειγμα, το προπάνιο περιέχει δύο πρωτοταγείς και έναν δευτεροταγή άνθρακα.



Propane



2-Methylpropane



2,2,4-Trimethylpentane

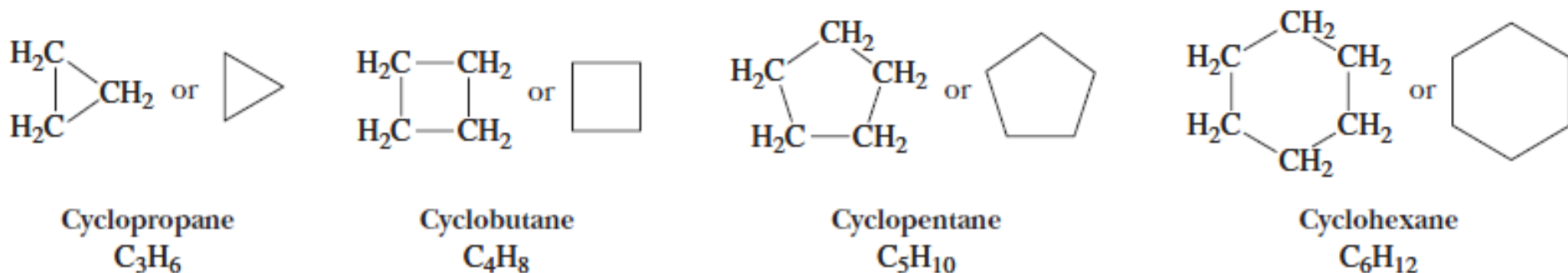
Τα υδρογόνα κατηγοριοποιούνται επίσης ως πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή, ανάλογα με τον τύπο του άνθρακα με τον οποίον ενώνονται. Αυτά που ενώνονται με πρωτοταγή άνθρακα ονομάζονται πρωτοταγή υδρογόνα, κτλ.

6. Κυκλοαλκάνια

Δομή και ονοματολογία

Ένας υδρογονάνθρακας που περιέχει άτομα άνθρακα ενωμένα έτσι ώστε να σχηματίζουν δακτύλιο, ονομάζεται κυκλικός υδρογονάνθρακας. Αν όλοι οι άνθρακες του δακτυλίου είναι κορεσμένοι, ο υδρογονάνθρακας ονομάζεται κυκλοαλκάνιο.

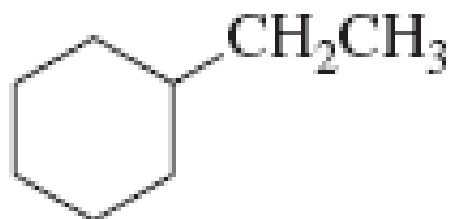
Στην φύση ανευρίσκονται κυκλοαλκάνια με μέγεθος δακτυλίου από 3 έως 30 άτομα άνθρακα. Πενταμελείς (κυκλοπεντάνια) και εξαμελείς (κυκλοεξάνια) δακτύλιοι είναι οι πλέον κοινοί.



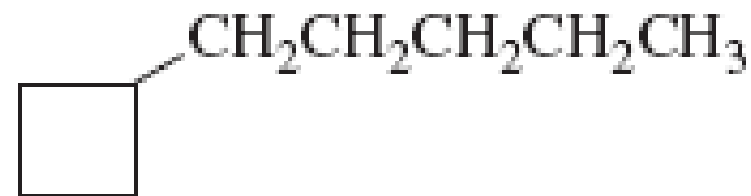
Για την ονομασία ενός κυκλοαλκανίου, προστίθεται το πρόθεμα κυκλο- πριν την ονομασία του μη-κυκλικού αλκανίου και ονομάζεται κάθε υποκαταστάτης του δακτυλίου. Εάν υπάρχει μόνο ένας υποκαταστάτης στον δακτύλιο, δεν υπάρχει ανάγκη αρίθμησης. Εάν υπάρχουν δύο υποκαταστάτες, ο δακτύλιος αριθμείται ξεκινώντας από τον υποκαταστάτη με την χαμηλότερη αλφαβητική κατάταξη. Αν υπάρχουν τρεις ή περισσότεροι υποκαταστάτες, ο δακτύλιος αριθμείται έτσι ώστε οι υποκαταστάτες να έχουν την χαμηλότερη αρίθμηση και αναφέρονται αλφαβητικά.



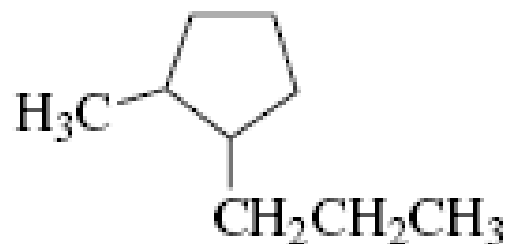
methylcyclopentane



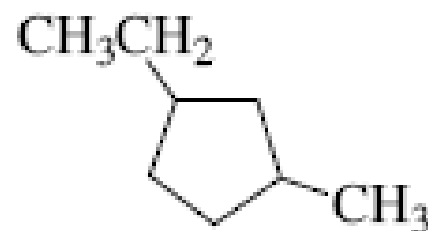
ethylcyclohexane



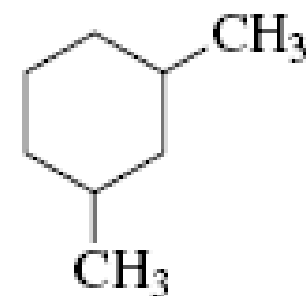
1-cyclobutylpentane



1-methyl-2-propylcyclopentane



1-ethyl-3-methylcyclopentane



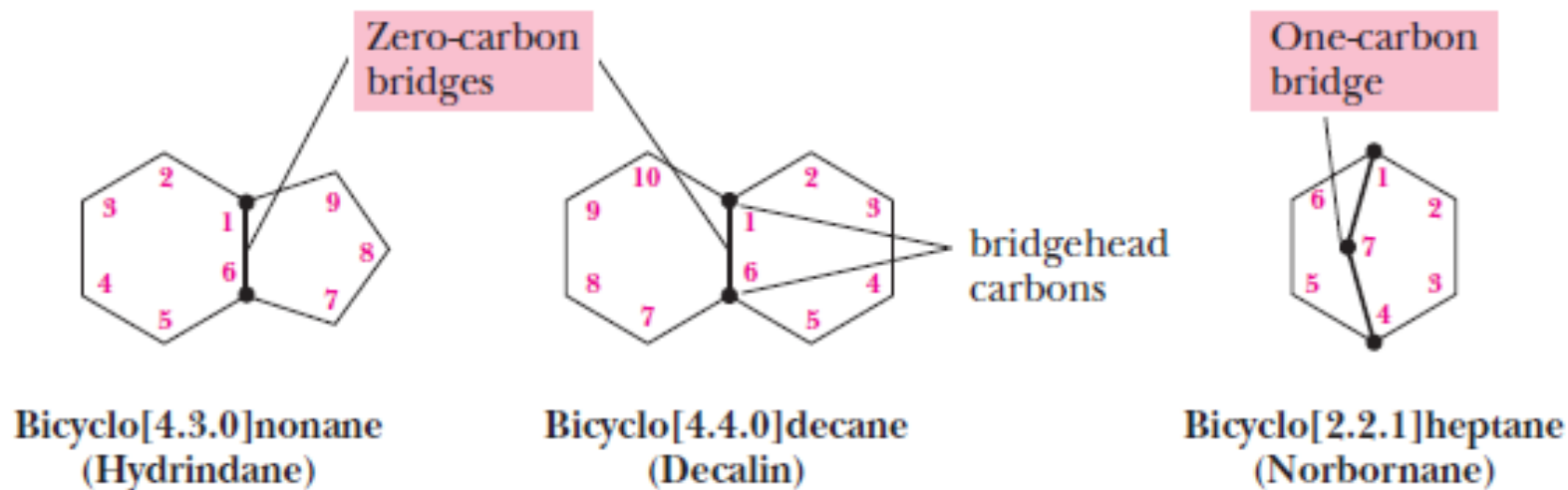
1,3-dimethylcyclohexane

6. Κυκλοαλκάνια

Δικυκλοαλκάνια

Ένα αλκάνιο που περιέχει δύο δακτυλίους με δύο κοινά άτομα άνθρακα ονομάζεται δικυκλοαλκάνιο. Τα κοινά άτομα άνθρακα ονομάζονται **προγεφυροματικοί άνθρακες** (bridgehead carbons), και η ανθρακική αλυσίδα που τα συνδέει ονομάζεται **γέφυρα** (bridge).

Η IUPAC έχει ένα σύνολο κανόνων για την ονομασία των δικυκλοαλκανίων, αλλά τα περισσότερα αναφέρονται με το κοινό τους όνομα.

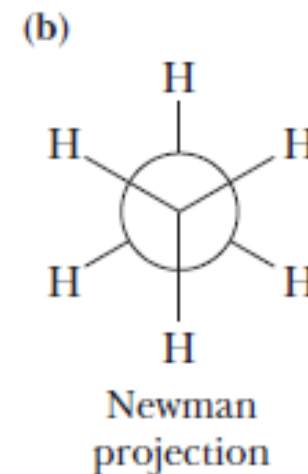
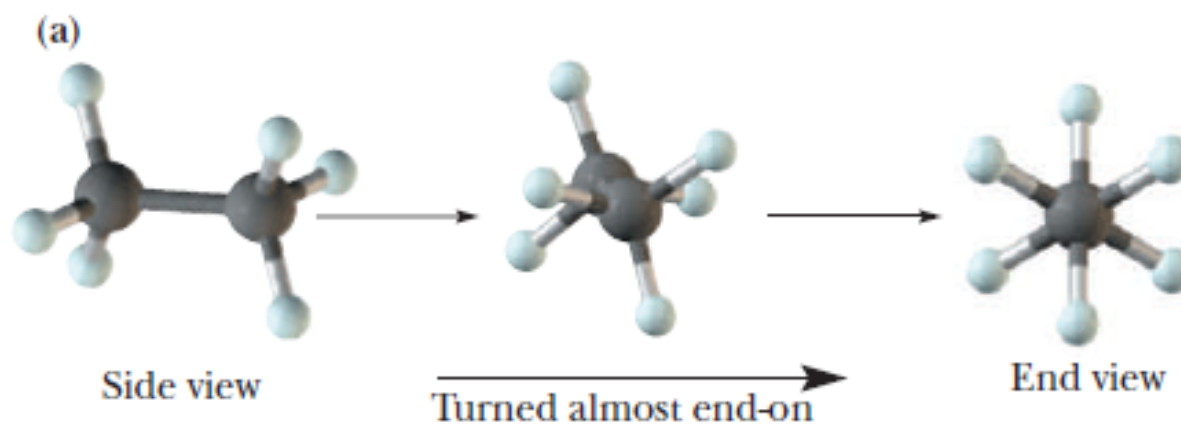


7. Διαμόρφωση αλκανίων και κύκλοαλκανίων

Αλκάνια

Τα αλκάνια με δύο ή περισσότερους άνθρακες μπορούν να συστραφούν σε ένα πλήθος από διαφορετικές 3D διευθετήσεις των ατόμων τους, με περιστροφή γύρω από έναν ή περισσότερους δεσμούς C-C.

Κάθε 3D διευθέτηση των ατόμων που προκύπτει από περιστροφή γύρω από απλούς δεσμούς ονομάζεται **διαμόρφωση** (conformation). Παρακάτω φαίνεται μια **διαβαθμισμένη διαμόρφωση** (staggered conformation) του αιθανίου. Σ' αυτήν την διαμόρφωση, οι τρεις δεσμοί C-H του ενός άνθρακα βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο μακριά από αυτούς στον γειτονικό άνθρακα.



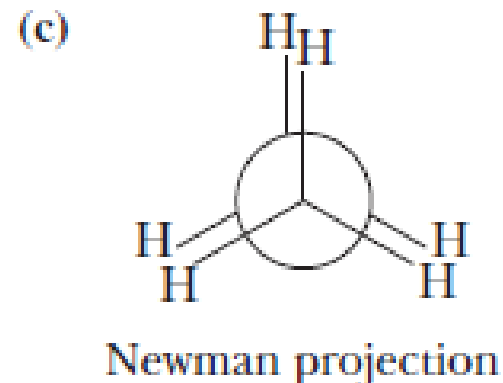
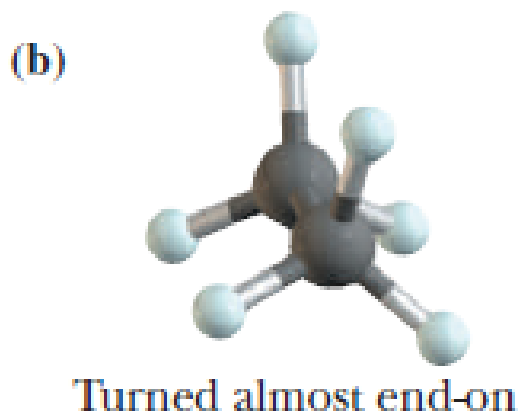
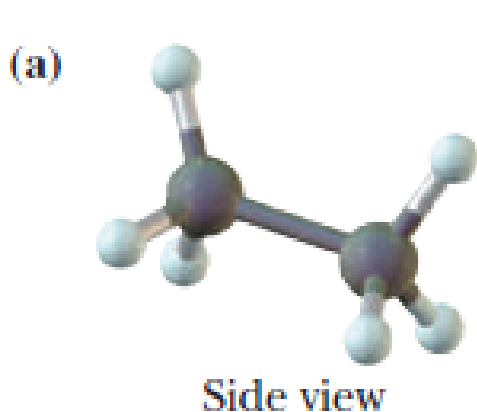
7. Διαμόρφωση αλκανίων και κυκλοαλκανίων

Αλκάνια

Η παρακάτω εικόνα δίνει μια μοντελοποιημένη και την προβολή κατά Newman μιας **εκλειπτικής διαμόρφωσης** (eclipsed conformation) του αιθανίου. Σ' αυτήν την διαμόρφωση, οι τρεις δεσμοί C-H του ενός άνθρακα είναι όσο το δυνατόν εγγύτερα στους τρεις δεσμούς C-H του γειτονικού άνθρακα.

Δηλαδή, τα άτομα υδρογόνου του πίσω άνθρακα έχουν υποστεί έκλειψη από τα άτομα του μπροστινού άνθρακα.

Οι διαφορετικές διαμορφώσεις συχνά αναφέρονται ως **ισομερή διαμόρφωσης** (conformational isomers) ή **διαμορφωμερή**.



7. Διαμόρφωση αλκανίων και κυκλοαλκανίων

Αλκάνια

Μια **διεδρική γωνία**, θ (dihedral angle) είναι η γωνία που σχηματίζεται από δύο τέμνοντα επίπεδα, το καθένα από τα οποία ορίζεται από τρία άτομα.

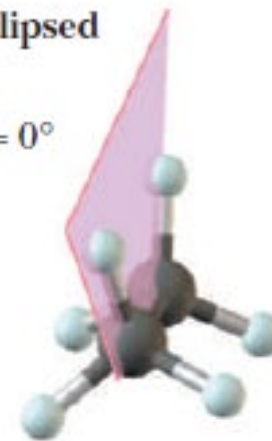
Στην προβολή κατά Newman της εκλειπτικής διαμόρφωσης του αιθανίου, φαίνονται δύο H-C-C επίπεδα. Η γωνία αυτών των επιπέδων είναι 0° . Στην διαβαθμισμένη διαμόρφωση, η γωνία των επιπέδων είναι 60° .

Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ της εκλειπτικής και διαβαθμισμένης διαμόρφωσης του αιθανίου είναι περίπου 12.6 kJ και αναφέρεται ως **τάση συστροφής** (torsional strain).

Η τάση συστροφής προκύπτει όταν μη-ενωμένα άτομα που διαχωρίζονται από τρεις δεσμούς εξαναγκάζονται να μεταβούν από την διαβαθμισμένη στην εκλειπτική διαμόρφωση.

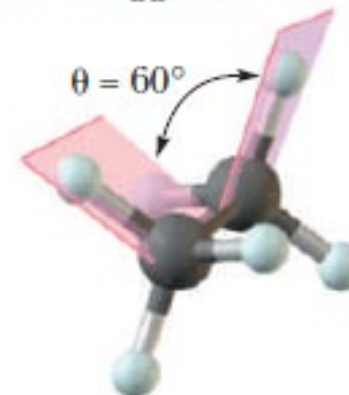
(a) Eclipsed

$$\theta = 0^\circ$$



(b) Staggered

$$\theta = 60^\circ$$



7. Διαμόρφωση αλκανίων και κυκλοαλκανίων

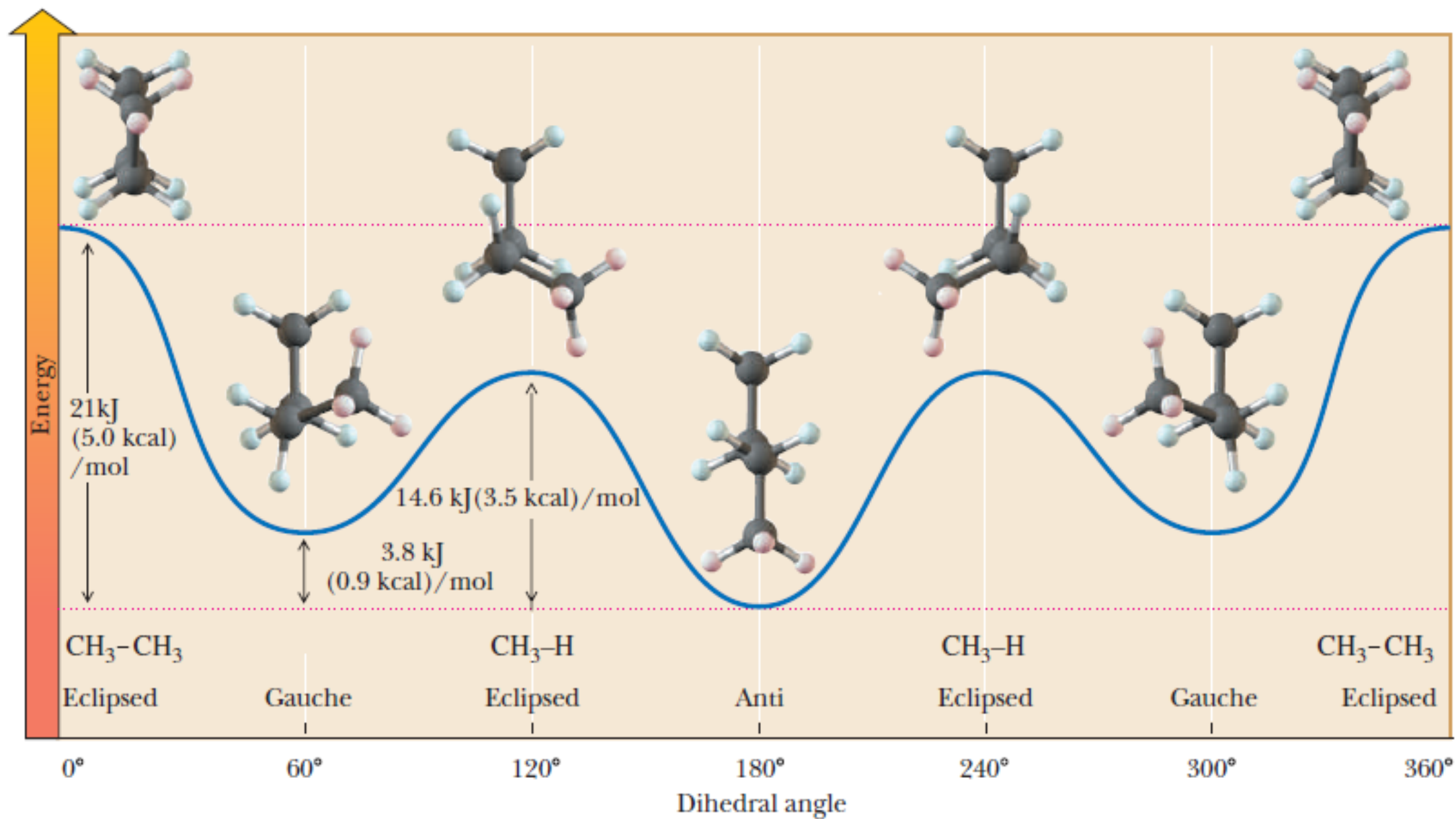
Αλκάνια

Για το βουτάνιο, υπάρχουν δύο τύποι τάσης συστροφής, δύο τύποι διαβαθμισμένης διαμόρφωσης και δύο τύποι εκλειπτικής διαμόρφωσης. Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση όπου οι μεθυλομάδες έχουν την μεγαλύτερη απόσταση ($\vartheta = 180^\circ$) ονομάζεται **αντι-διαμόρφωση** (anti conformation), ενώ όταν οι μεθυλομάδες έχουν την μικρότερη απόσταση ($\vartheta = 60^\circ$) ονομάζεται **διαμόρφωση gauche** (gauche conformation).

Επίσης, υπάρχουν δύο τύποι τάσεως, η **γωνιακή τάση** (angle strain) και η **στεreoχημική τάση** (steric strain).

Η γωνιακή τάση προκύπτει όταν η γωνία δεσμού σ' ένα μόριο είτε εκτείνεται είτε συμπιέζεται σε σχέση με την βέλτιστη τιμή της. Τάση μπορεί ακόμα να προκύψει όταν τα μήκη δεσμών εξαναγκάζονται να μειωθούν ή ν' αυξηθούν.

Η στεreoχημική τάση (ονομάζεται και τάση van der Waals) προκύπτει όταν μη-ενωμένα άτομα που διαχωρίζονται από τέσσερις ή περισσότερους δεσμούς εξαναγκάζονται να έρθουν εγγύτερα απ' ότι επιτρέπουν οι ατομικές ακτίνες τους. Δηλαδή, όταν εξαναγκάζονται να συγκρουστούν.



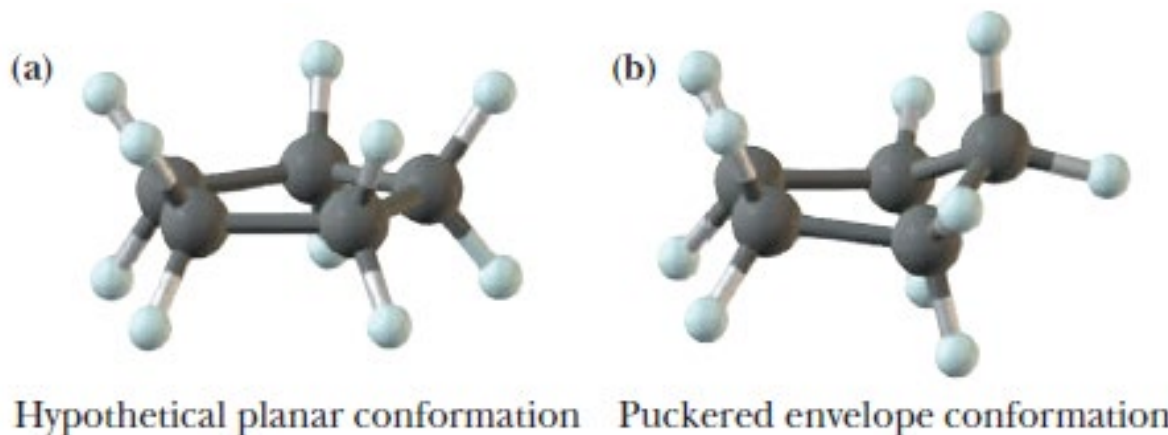
7. Διαμόρφωση αλκανίων και κυκλοαλκανίων

Κυκλοαλκάνια

Οι δομές και οι ενέργειες των κυκλικών αλκανίων εξαρτώνται κατά πολύ από το μέγεθος του δακτυλίου τους. Η **τάση μικρού δακτυλίου** (small ring strain) που συναντάται σε μεγέθη μικρότερα των έξι ανθράκων, οφείλεται στις γωνίες δεσμών C-C-C που δεν μπορούν να λάβουν την βέλτιστη τετραεδρική γωνία 109.5° , και έχει μεγάλη σημασία.

Τα κυκλοαλκάνια με τέσσερις ή περισσότερους άνθρακες μπορούν, όπως και τα αλκάνια, να υποστούν αλληλομετατρέψιμες διαμορφώσεις με διάφορες τιμές τάσης συστροφής γύρω από τους απλούς δεσμούς C-C. Οι αλληλομετατροπές συμπεριλαμβάνουν περιστροφές γύρω από τους απλούς δεσμούς C-C των δακτυλίων, αλλά μέσα σε όρια που δεν επιτρέπουν την διάσπαση δεσμών, γι' αυτό και είναι πιο περιορισμένες.

Cyclopentane. (a) In the planar conformation, there are ten pairs of eclipsed C—H interactions. (b) The most stable conformation is a puckered envelope conformation.



7. Διαμόρφωση αλκανίων και κυκλοαλκανίων

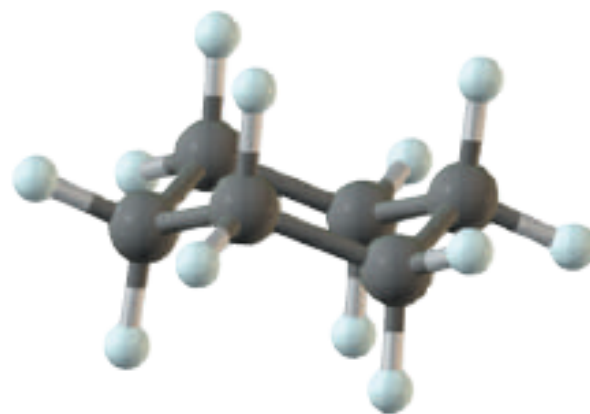
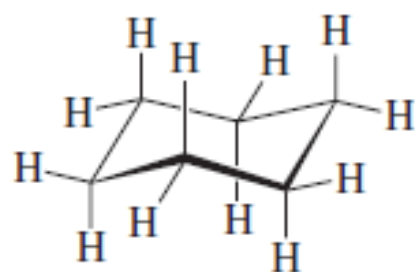
Κυκλοεξάνιο

Το κυκλοεξάνιο υιοθετεί ένα πλήθος από πτυχωτές διαμορφώσεις (puckered conformations) που αλληλομετατρέπονται μέσω περιστροφών των δεσμών C-C. Η πιο σταθερή είναι η **διαμόρφωση ανάκλιντρου** (chair conformation).

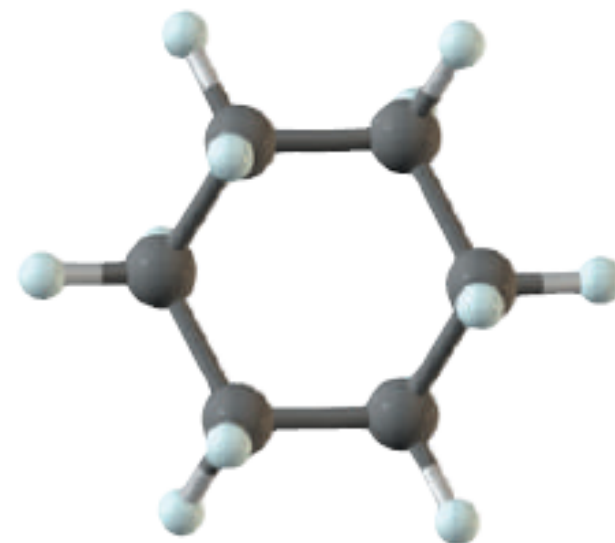
Σ' αυτήν την διαμόρφωση, όλες οι γωνίες δεσμών C-C-C είναι 110.9° (ελαχιστοποίηση γωνιακής τάσης) όλα τα υδρογόνα σε γειτονικούς άνθρακες είναι διαβαθμισμένα μεταξύ τους (ελαχιστοποίηση τάσης συστροφής). Επιπλέον, δεν υπάρχει ζεύγος ατόμων με μεγάλη εγγύτητα για την εμφάνιση τάσης από αλληλεπίδραση μη-ενωμένων ατόμων. Συνεπώς, υπάρχει μικρή τάση σ' αυτήν την διαμόρφωση.

Οι δεσμοί C-H στην διαμόρφωση ανάκλιντρου του κυκλοεξανίου διευθετούνται σε δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς. Έξι δεσμοί C-H ονομάζονται **αξονικοί δεσμοί** (axial bonds) και οι άλλοι έξι **ισημερινοί δεσμοί** (equatorial bonds).

Οι ισημερινοί δεσμοί είναι περίπου κάθετοι στον νοητό άξονα και σχηματίζουν έναν ισημερινό γύρω από τον δακτύλιο. Οι ισημερινοί δεσμοί εναλλάσσονται, πρώτα ελαφρώς επάνω και μετά ελαφρώς κάτω από τον έναν άνθρακα του δακτυλίου στον άλλον. Οι αξονικοί δεσμοί είναι παράλληλοι στον νοητό άξονα. Τρεις δεσμοί κατευθύνονται προς τα πάνω και οι άλλοι τρεις προς τα κάτω. Οι αξονικοί δεσμοί επίσης εναλλάσσονται, πρώτα πάνω και μετά κάτω.

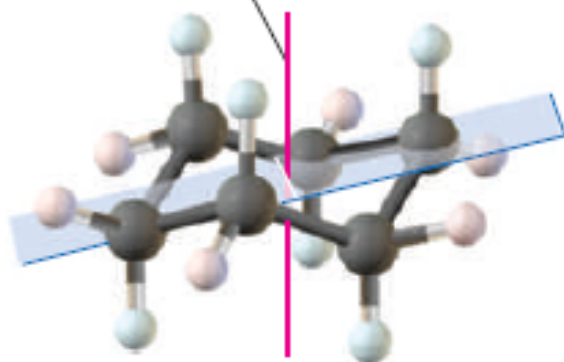


View from the side

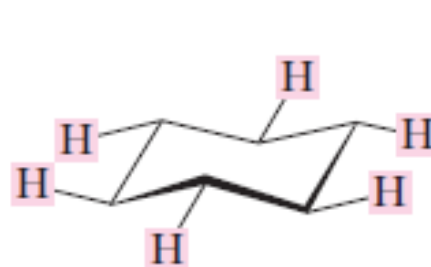


View from above

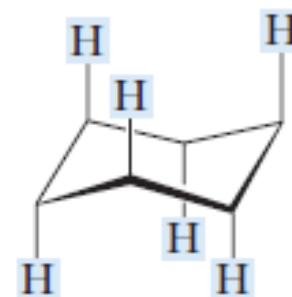
Axis through the
center of the ring



(a) Ball-and-stick model
showing all 12 hydrogens



(b) The six equatorial C—H
bonds shown in red



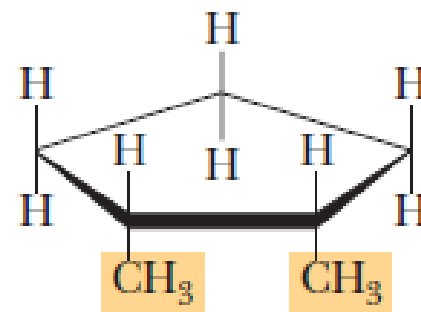
(c) The six axial C—H
bonds shown in blue

8. *Cis, trans* ισομέρεια σε κυκλοαλκάνια και δικυκλοαλκάνια

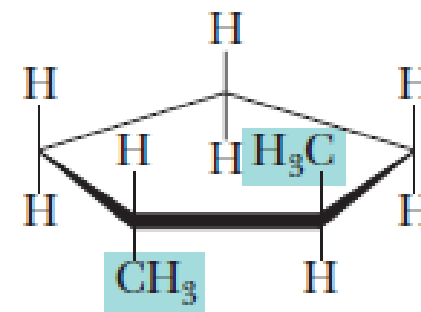
Κυκλοαλκάνια

Τα **στερεοϊσομερή** είναι ενώσεις που έχουν (1) τον ίδιο μοριακό τύπο, (2) την ίδια συνδεσιμότητα ατόμων, (3) αλλά διαφορετικό προσανατολισμό των ατόμων στον χώρο.

Τα κυκλοαλκάνια με υποκαταστάτες σε δύο ή περισσότερους άνθρακες του δακτυλίου εμφανίζουν έναν τύπο στερεοϊσομέρειας που ονομάζεται ***cis,trans* ισομέρεια**. Για παράδειγμα, λαμβάνεται υπόψη το 1,2-διμεθυλκυκλοπεντάνιο, το οποίο αναπαρίσταται ως κανονικό επίπεδο πεντάγωνο.



cis-1,2-Dimethyl-
cyclopentane



trans-1,2-Dimethyl-
cyclopentane

Στο ένα ισομερές του 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντανίου, οι μεθυλομάδες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου. Στο άλλο ισομερές, βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές. Το πρόθεμα *cis* υποδεικνύει υποκαταστάτες στην ίδια πλευρά του δακτυλίου, ενώ το πρόθεμα *trans* υποκαταστάτες σε αντίθετες πλευρές.

Το *cis* ισομερές δεν μπορεί να μετατραπεί στο *trans* και αντίστροφα, χωρίς την διάσπαση και αναδιαμόρφωση ενός ή περισσότερων δεσμών.

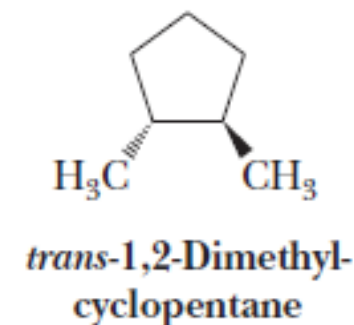
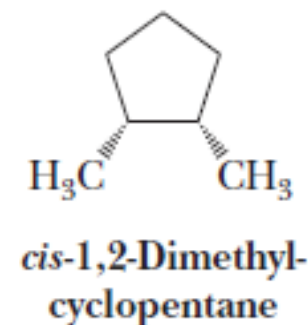
8. *Cis, trans* ισομέρεια σε κυκλοαλκάνια και δικυκλοαλκάνια

Κυκλοαλκάνια

Ο δακτύλιος του κυκλοπεντανίου μπορεί ν' αναπαρασταθεί ως ένα κανονικό πεντάγωνο που παρατηρείται από επάνω, με τον δακτύλιο στο επίπεδο της σελίδας. Οι υποκαταστάτες του δακτυλίου κατευθύνονται είτε προς τον παρατηρητή (πάνω από το επίπεδο) και αναπαρίστανται με γεμάτες σφήνες, είτε κατευθύνονται αντίθετα από τον παρατηρητή (κάτω από το επίπεδο), και αναπαρίστανται με διακεκομμένες σφήνες.

Λέγεται ότι το 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο έχει δύο στερεόκεντρα. Ένα **στερεόκεντρο** (stereocenter) είναι ένα άτομο, στο οποίο όταν ανταλλαχθούν δύο ομάδες, δημιουργείται ένα διαφορετικό στεροϊσομερές.

Για παράδειγμα, αμφότεροι οι άνθρακες 1 και 2 στο 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο, είναι στερεόκεντρα. Σ' αυτό το μόριο, ανταλλαγή του H με CH₃ σε οποιοδήποτε στερεόκεντρο μετατρέπει ένα *trans* ισομερές σ' ένα *cis* ισομερές και το αντίστροφο.

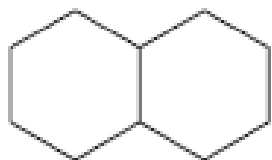


Η **διάταξη** (configuration) αναφέρεται στην διεύθυνση των ατόμων σ' ένα στερεόκεντρο. Για παράδειγμα, ανταλλαγή ομάδων σε οποιοδήποτε στερεόκεντρο που έχει *cis* διάταξη, δίνει ένα στεροϊσομερές με διάταξη *trans*.

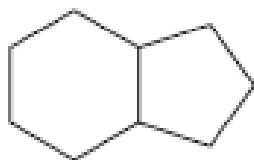
8. *Cis, trans* ισομέρεια σε κυκλοαλκάνια και δικυκλοαλκάνια

Δικυκλοαλκάνια

Μακράν τα πιο κοινά δικυκλοαλκάνια είναι η δεκαλίνη και το υδρινδάνιο.



Decalin

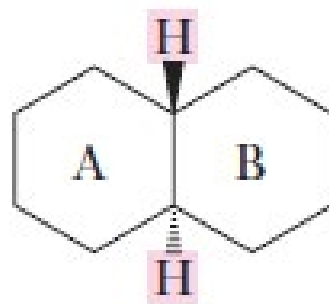


Hydrindane

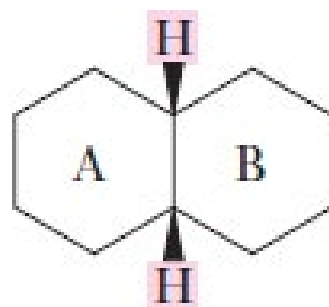
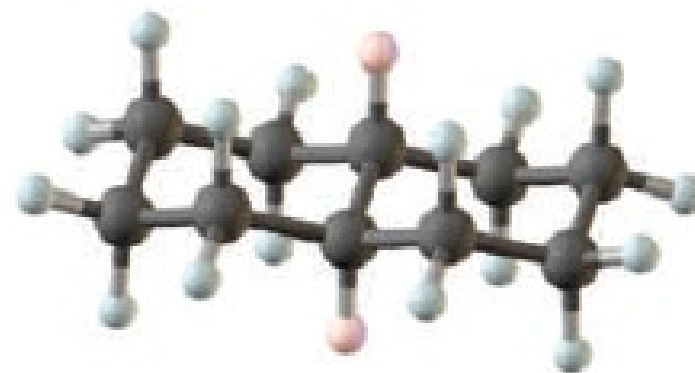
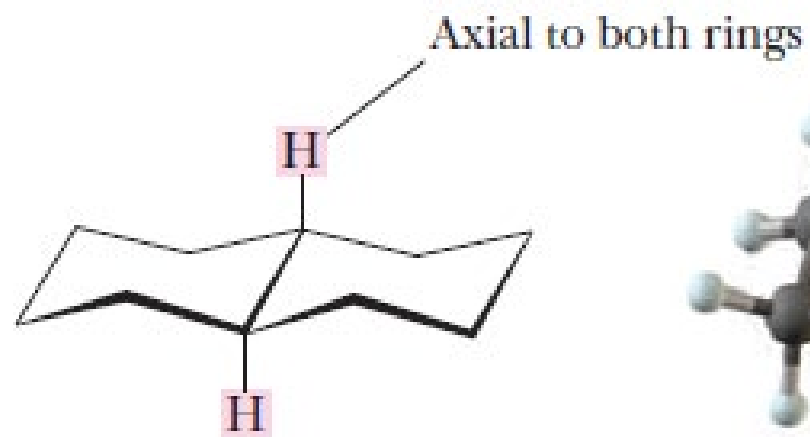
Είναι δυνατή η ύπαρξη δύο στερεοϊσομερών για κάθε μία από αυτές τις ουσίες, ανάλογα με το αν δύο άτομα υδρογόνου στην ένωση των δακτυλίων είναι *trans* ή *cis* μεταξύ τους. Αν αναπαρασταθούν οι διαμορφώσεις των εξαμελών δακτυλίων στα δύο ισομερή της δεκαλίνης, κάθε δακτύλιος μπορεί να υπάρξει στην πιο σταθερή διαμόρφωση ανάκλιντρου.

Στην *trans*-δεκαλίνη, τα υδρογόνα στην ένωση του δακτυλίου είναι αξονικά σε αμφότερους τους δακτυλίους. Δηλαδή, το υδρογόνο στην ένωση πάνω από το επίπεδο των δακτυλίων είναι αξονικό και στον δακτύλιο Α και στον δακτύλιο Β. Ομοίως και για το υδρογόνο στην ένωση κάτω από το επίπεδο των δακτυλίων.

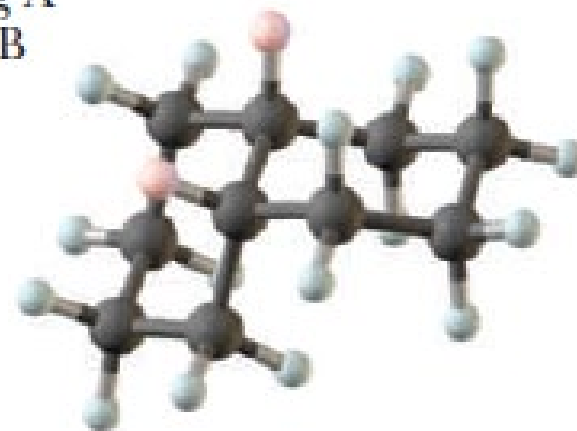
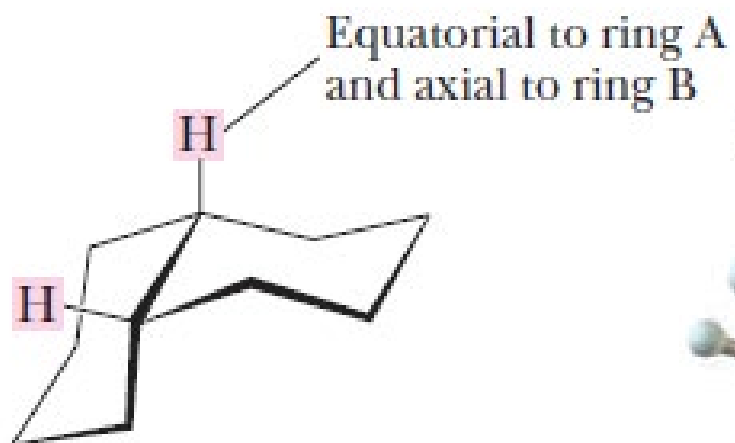
Στην *cis*-δεκαλίνη, κάθε υδρογόνο στην ένωση των δακτυλίων είναι αξονικό στον έναν δακτύλιο, αλλά ισημερινό στον άλλον.



trans-Decalin



cis-Decalin

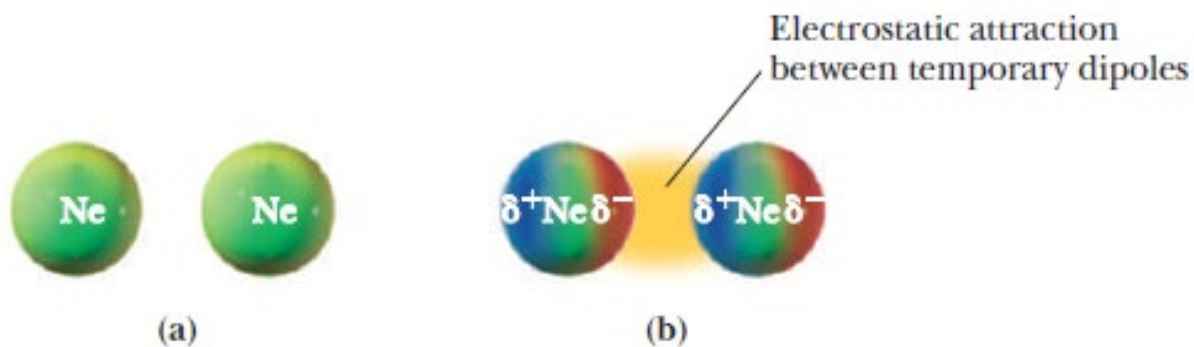


9. Φυσικές ιδιότητες αλκανίων και κυκλοαλκανίων

Δυνάμεις διασποράς και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Η πιο σημαντική ιδιότητα των αλκανίων και κυκλοαλκανίων είναι η σχεδόν παντελής έλλειψη πολικότητας. Επομένως, τα αλκάνια είναι μη-πολικές ουσίες και μεταξύ των μορίων τους μπορούν να υπάρξουν μόνο ασθενείς αλληλεπιδράσεις.

Οι δυνάμεις διασποράς (dispersion forces) είναι οι ασθενέστερες διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις. Για την οπτικοποίηση της προέλευσης των δυνάμεων διασποράς, μπορεί να θεωρηθεί μια στιγμιαία κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας (όχι μέσος όρος). Λαμβάνεται για παράδειγμα το νέον, ένα αέριο σε θερμοκρασία δωματίου και σε πίεση 1 atm, το οποίο μπορεί να υγροποιηθεί στους -224°C .



Με τον χρόνο, η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σ' ένα άτομο νέου είναι συμμετρική και δεν υπάρχει διπολική ροπή. Εντούτοις, σε κάποια χρονική στιγμή, υπάρχει μη-μηδενική πιθανότητα η ηλεκτρονιακή πυκνότητα να πολωθεί (μετατοπιστεί) περισσότερο προς το ένα μέρος του ατόμου. Αυτή η προσωρινή πόλωση δημιουργεί παροδική διπολική ροπή, η οποία επάγει παρωδικές διπολικές ροπές σε γειτονικά άτομα.

9. Φυσικές ιδιότητες αλκανίων και κυκλοαλκανίων

Δυνάμεις διασποράς και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Η ασθενής έλξη που αναφέρεται ως δυνάμεις διασποράς είναι η πηγή ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ παροδικών δίπολων. Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς εξαρτάται από την ευκολία με την οποία πολώνεται ένα ηλεκτρονιακό νέφος.

Τα ηλεκτρόνια σε μικρότερα άτομα και μόρια συγκρατούνται εγγύτερα στους πυρήνες τους και επομένως δεν πολώνονται εύκολα.

Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς τείνει ν' αυξάνει με την αύξηση της μοριακής μάζας και μεγέθους.

Οι δυνάμεις διασποράς είναι αντιστρόφως ανάλογες της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ των ατόμων ή μορίων που αλληλοεπιδρούν. Δηλαδή, για ν' αναπτυχθούν σημαντικές δυνάμεις θα πρέπει τα άτομα ή τα μόρια ουσιαστικά να έρθουν σ' επαφή.

9. Φυσικές ιδιότητες αλκανίων και κυκλοαλκανίων

Σημεία ζέσεως, τήξεως και πυκνότητα

Επειδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων αλκανίων αποτελούνται μόνο από ασθενείς δυνάμεις διασποράς, τα σημεία ζέσεως των αλκανίων είναι χαμηλότερα από αυτά οποιασδήποτε ένωσης έχει το ίδιο μοριακό βάρος. Καθώς ο αριθμός των ατόμων και το μοριακό βάρος των αλκανίων αυξάνει, υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες εμφάνισης δυνάμεων διασποράς μεταξύ των μορίων τους και τα σημεία ζέσεως αυξάνουν.

Αν και γενικά αμφότερα τα σημεία ζέσεως και τήξεως των αλκανίων αυξάνουν καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος, η αύξηση στα σημεία τήξεως δεν είναι τόσο κανονική όσο παρατηρείται για τα σημεία ζέσεως.

Στα στερεά, η σύμπτυξη των μορίων σε διατεταγμένα μοτίβα των στερεών αλλάζει καθώς αλλάζει το μοριακό μέγεθος και σχήμα. Τα αλκάνια που περιέχουν 1 έως 4 άνθρακες είναι αέρια σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ αυτά που περιέχουν 5 έως 17 άνθρακες είναι άχρωμα υγρά.

Αλκάνια υψηλού μοριακού βάρους (περισσότεροι από 18 άνθρακες) είναι λευκά κηρώδη στερεά. Πολλοί κήροι φυτικής προέλευσης είναι αλκάνια υψηλού μοριακού βάρους.

Η μέση πυκνότητα των αλκανίων είναι περίπου 0.7 g/mL ενώ αυτών με υψηλό μοριακό βάρος είναι περίπου 0.8 g/mL (ελαφρύτερα από το νερό).

Physical Properties of Some Unbranched Alkanes				
Name	Condensed Structural Formula	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Density of Liquid* (g/mL at 0°C)
Methane	CH ₄	-182	-164	(a gas)
Ethane	CH ₃ CH ₃	-183	-88	(a gas)
Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-190	-42	(a gas)
Butane	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-138	0	(a gas)
Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-130	36	0.626
Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69	0.659
Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-90	98	0.684
Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126	0.703
Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-51	151	0.718
Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174	0.730

*For comparison, the density of H₂O is 1 g/mL at 4°C

Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7th Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.