

ΝΙΚΟΛΑΟΥ Ε. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ

**ΓΕΝΙΚΗ
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

ΔΟΜΗ - ΦΑΣΜΑΤΑ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

ΑΝΑΘΕΩΡΗΜΕΝΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΤΕΥΧΟΣ Α'

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι τρεις γενικές ενότητες –δομή, φάσματα, μηχανισμοί– που εξετάζονται στο βιβλίο αυτό αποτελούν το υπόβαθρο στο οποίο στηρίζεται ολόκληρη η σύγχρονη Οργανική Χημεία. Για το λόγο αυτό, η σπουδή των παραπάνω αντικειμένων αποτελεί απαραίτητη και θεμελιώδη προϋπόθεση για την άρτια και εκσυγχρονισμένη εκπαίδευση του Χημικού.

Η αναθεωρημένη αυτή έκδοση, που αποτελεί συνέχεια τριών άλλων προηγούμενων εκδόσεων που άρχισαν το 1981, περιλαμβάνει μεταξύ άλλων και όλες τις πρόσφατες εξελίξεις που έγιναν στο χώρο της Οργανικής Χημείας και ειδικότερα της φασματοσκοπίας, όπου τα τελευταία χρόνια σημειώθηκαν οι πιο σημαντικές προόδους (FT-IR, 2D-NMR, MS/MS κ.ά.), που επέφεραν δραματικές αλλαγές στον τρόπο διερεύνησης των διαφορών ενώσεων.

Στην έκδοση αυτή διατηρείται και πάλι ο διαχωρισμός του βιβλίου σε δύο τεύχη (Α', Β'), που καθιερώθηκε από την προηγούμενη (3η) έκδοση (1985), προκειμένου η ύλη του να εναρμονιστεί με τις απαιτήσεις του προγράμματος διδασκαλίας του Τμήματος Χημείας του ΑΠΘ.

Έτσι, το τεύχος Α', που η ύλη του αποτελεί αντικείμενο γενικού εισαγωγικού μαθήματος, περιλαμβάνει τη σύνταξη και την επίσημη ονοματολογία των οργανικών ενώσεων, τις γενικές ηλεκτρονικές θεωρίες και τους γενικούς μηχανισμούς των πολικών αντιδράσεων, ενώ συγχρόνως γίνεται και μια σύντομη εξέταση των κυριότερων φασματοσκοπικών μεθόδων.

Το τεύχος Β', που απευθύνεται στους τελειόφοιτους φοιτητές της Χημείας, περιλαμβάνει την εφαρμογή στην Οργανική Χημεία της θεμελιώδους θεωρίας των μοριακών τροχιακών κατά Hückel (HMO), την ταυτομέρεια, τους μηχανισμούς διαφορών μεταθέσεων, τις ομολυτικές και περικυκλικές αντιδράσεις, καθώς επίσης και τις διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους σε ευρεία και διεξοδική ανάπτυξη. Τα κεφάλαια των φασματοσκοπικών μεθόδων και των περικυκλικών αντιδράσεων συμπληρώνονται με πολλές λυμένες ασκήσεις για καλύτερη κατανόηση των αντικειμένων αυτών.

Τα διάφορα θέματα που μελετούνται εξετάζονται με αντικειμε-

νικό σκοπό τη γενίκευση και ενοποίηση των φαινομένων, αποσκοπώντας συγχρόνως στην ανάπτυξη κριτικού πνεύματος από μέρους του σπουδαστή.

Ειδικότερα, στους μηχανισμούς των αντιδράσεων η κύρια έμφαση δίνεται στα γενικά μηχανιστικά σχήματα, χωρίς να γίνεται μνεία των περισσότερων εξειδικευμένων περιπτώσεων.

Εξάλλου, για πληρέστερη ενημέρωση του μελετητή παρέχεται εκτενής βιβλιογραφία, που συγκεντρωτικά παρουσιάζεται στο Α' τεύχος και καλύπτει ένα ευρύτατο φάσμα από ειδικά θέματα.

Πιστεύω ότι και η έκδοση αυτή θα συμβάλλει στην αριότερη μόρφωση των νέων επιστημόνων και θα αποτελέσει ερέθισμα για την ουσιαστική ενασχόλησή τους με την Οργανική Χημεία, που αποτελεί έναν αξιοθαύμαστο και εξαιρετικά χρήσιμο επιστημονικό κλάδο.

Κρίνεται σκόπιμο να τονιστεί, πως κάθε υπόδειξη από μέρους των αναγνωστών σχετική με τη διάρθρωση της ύλης, με παραλείψεις αλλά και αβλεψίες ευχαρίστως θα γινόταν δεκτή.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμώς όλους τους συνεργάτες μου, μέλη του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του ΑΠΘ, αλλά και τους πολυάριθμους φοιτητές μου, γιατί με τις πολυχρόνιες κριτικές συζητήσεις που είχα μαζί τους συνέβαλαν στην όλη διαμόρφωση αυτού του βιβλίου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω ακόμη στη συνεργάτριά μου Δρ. Ε. Θεσσαλονικέως για την πολύτιμη βοήθειά της στη διόρθωση των δοκιμίων, αλλά και για τις διάφορες παρατηρήσεις της.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω επίσης προς την οικογένειά μου, και ειδικότερα προς τη σύζυγό μου Κωνσταντία, για την κατανόηση και συμπαράσταση που μου παρείχε σ' όλα τα χρόνια της μακράς ακαδημαϊκής μου σταδιοδρομίας.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνω προς το τυπογραφείο Π. Ζήτη για τις σημαντικές προσπάθειες που κατέβαλε για την άρτια και καλαίσθητη εμφάνιση του βιβλίου.

Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 1992

N.E. Αλεξάνδρου

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ Α', Β' ΤΕΥΧΟΥΣ

ΓΕΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Allinger N., M. Cava, D. De Jongh, C. Johnson, N. Lebel, C. Stevens, Organic Chemistry, Worth, N. York, 1971.
- Beyer H., Lehrbuch der Organischen Chemie, 18 Auflage, Hirzel, Stuttgart, 1976.
- Finar I., Organic Chemistry, 5th Ed., Longmans, London, 1971.
- Fresenius P., Organic Chemical Nomenclature, Wiley, N. York, 1989.
- Gutsche C., D. Pasto, Fundamentals of Organic Chemistry, Prentice-Hall, N. Jersey, 1975.
- Hendrickson J., D. Cram, G. Hammond, Organic Chemistry, 3rd Ed., Mc Graw-Hill, N. York, 1970.
- Loppinet G., M. Burnel, Chimie Organique, Masson, Paris, 1976.
- McMurry J., Organic Chemistry, 2nd Ed., Brooks/Cole, N. York, 1988.
- Morrison R., R. Boyd, Organic Chemistry, 5th Ed., Allyn-Bacon, Boston, 1987. Απόδοση στα Ελληνικά, Κ. Σακαρέλλος, Γ. Πηλίδης, Ι. Γεροθανάσης, Ιωάννινα, 1988.
- Pauling L., General Chemistry, 3rd Ed., Freeman, San Francisco, 1970.
- Roberts J., M. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Ed., Benjamin, N. York, 1977.
- Solomons T., Organic Chemistry, 4th Ed., Wiley, N. York, 1988.
- Streitwieser A., C. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, Macmillan, N. York, 1976.
- Vollhardt K., Organic Chemistry, Freeman, N. York, 1987.
- Αλεξάνδρου Ν., Α. Βάρβογλη, Οργανική Χημεία, Θεσσαλονίκη, 1985.
- Βάρβογλη Α., Χημεία Οργανικών Ενώσεων, Θεσσαλονίκη, 1986.
- Βάρβογλη Γ., Ν. Αλεξάνδρου, Οργανική Χημεία, 6η Έκδοση, 1973.
- Θεοδοροπούλου Δ., Χημεία των Οργανικών Ενώσεων, Πάτρα, 1973.
- Κοσμάτου Α., Γ. Πηλίδη, Βασική Οργανική Χημεία, Ιωάννινα, 1984.
- Νικολαΐδη Δ., Ειδικά Μαθήματα Οργανικής Χημείας, Θεσσαλονίκη, 1983.

- Νικολαΐδη Δ., Μαθήματα Οργανικής Χημείας, Θεσσαλονίκη, 1990.
Παπαγεωργίου Β., Ονοματολογία Οργανικών Ενώσεων, Θεσσαλονίκη, 1985.
Παπαγεωργίου Β., Εφαρμοσμένη Οργανική Χημεία, Θεσσαλονίκη, 1986.
Σάνδρη Κ., Οργανική Χημεία, Αθήνα, 1973.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Atkins P., Quanta, Oxford, 1974.
Bassindale A., The Third Dimension in Organic Chemistry, Wiley, N. York, 1984.
Coulson C., B. O'Leary, R. Mallion, Hückel Theory for Organic Chemists, Academic, London, 1978.
Csizmadia I., Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, Elsevier, Amsterdam, 1976.
Deslongchamps P., Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry, Pergamon, Oxford, 1983.
Dewar M., R. Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum, N. York, 1975.
Eliel E., N. Allinger, S. Angyal, G. Morrison, Conformational Analysis, Wiley, N. York, 1965.
Epiotis N., Theory of Organic Reactions, Verlag Chemie, N. York, 1978.
Hallas G., Organic Stereochemistry, McGraw-Hill, London, 1967.
Kagan H., Organic Stereochemistry, Arnold, London, 1979.
Karagounis G., Introductory Organic Quantum Chemistry, Academic, N. York, 1962.
Pople J., D. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, N. York, 1970.
Salem L., Electrons in Chemical Reactions, Wiley, N. York, 1982.
Streitwieser A., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, N. York, 1962.
Turner A., Methods in Molecular Orbital Theory, Prentice-Hall, London, 1974.
Τσίπη Κ., Εισαγωγή στην Κβαντική Χημεία (Τόμοι I, II), Θεσσαλονίκη, 1984.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Atherton N., *Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood, Chichester, 1977.
- Baker A., D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon, Oxford, 1972.
- Bellamy L., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd Ed., Chapman-Hall, London, 1975.
- Berson M., J. Baird, *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, Benjamin, N. York, 1966.
- Budzikiewicz H., C. Djerassi, D. Williams, *Mass Spectroscopy of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967.
- Busch K., G. Glish, S. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry*, VCH, N. York, 1988.
- Chen C-N., D. Hoult, *Biomedical Magnetic Resonance Technology*, Hilger, N. York, 1989.
- Conley R., *Infrared Spectroscopy*, 2nd Ed., Allyn-Bacon, Boston, 1972.
- Constantin E., A. Schnell, *Mass Spectrometry*, Horwood, London, 1990.
- Crooks J., *The Spectrum in Chemistry*, Academic, London, 1978.
- Ernst R., G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- Günther H., *NMR Spectroscopie*, Thieme, Stuttgart, 1973, Wiley, N. York, 1984.
- Harris R., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Longman, Essex, 1986.
- Haws E., R. Hill, D. Mowthorpe, *The Interpretation of Proton Magnetic Resonance Spectra*, Heyden, London, 1973.
- Howarth O., *Theory of Spectroscopy*, Nelson, London, 1973.
- Howe I., D. Williams, R. Bowen, *Mass Spectrometry, Principles and Applications*, McGraw-Hill, London, 1981.
- Johnson M., W. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, N. York, 1973.
- Katritzky A., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Academic, N. York, 1962-1972.
- Laszlo P., P. Stang, *Organic Spectroscopy*, Harper-Row, N. York, 1971.
- Marrit C., C. Mc Ewen, Eds., *Mass Spectrometry*, Marcel-Dekker, N. York, 1979.
- Martin G., A. Zektzer, *Two Dimensional NMR Methods for Establishing*

- Molecular Connectivity, VCH, Weinheim, 1988.
- Nakanishi K., P. Salomon, Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd Ed., Holden-Day, San Francisco, 1977.
- Orchin M., H. Jaffé, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley, N. York, 1971.
- Pecsok R., L. Shields, T. Caivns, I. Mc William, Modern Methods of Chemical Analysis, Wiley, 1980. Απόδοση στα Ελληνικά, Σ. Βολιώτης.
- Sanders J., B. Hunter, Modern NMR Spectroscopy, Oxford University Press, Oxford, 1988.
- Seibl J., Massenspectrometrie, Akademische Verlag, Frankfurt, 1970.
- Silverstein R., C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2nd Ed., Wiley, N. York, 1981.
- Stothers J., Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic, N. York, 1972.
- Wehrli F., T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, Heyden, London, 1976.
- Williams D., I. Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 2nd Ed., Mc Garw-Hill, London, 1973.
- Yoder G., C. Schaeffer, Jr., Introduction to Multinuclear NMR, Benjamin, N. York, 1987.
- Αλεξάνδρου Ν., Ειδικά Μαθήματα Οργανικής Χημείας (Φασματοσκοπικοί Μέθοδοι - Ετεροκυκλικοί Ενώσεις), Θεσσαλονίκη, 1974.
- Βαλαβανίδη Α., Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία, Αθήνα, 1990.
- Φίλη Γ., Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Μαζών, Ιωάννινα, 1977.

ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Bellamy A., Introduction to Conservation of Orbital Symmetry, Longman, London, 1974.
- Carey F., R. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, Structure and Mechanisms, 3rd. Ed., Plenum, N. York, 1990.
- Carpenter B., Determination of Organic Reaction Mechanisms, Wiley, N. York, 1984.
- Carruthers W., Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis, Pergamon, London, 1990.
- Cundall R., A. Gilbert, Photochemistry, Nelson, London, 1970.
- Fleming J., Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, London, 1976.

- Fukui K., Theory of Orientation and Stereoselection, Springer, Berlin, 1975.
- Garratt P., Aromaticity, Wiley, N. York, 1986.
- Gilchrist T., R. Storr, Organic Reactions and Orbital Symmetry, Cambridge, 1972.
- Hine J., Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, Wiley, N. York, 1975.
- Huang R., S. Goh, S. Ong, The Chemistry of Free Radicals, Arnold, London, 1974.
- Ingold C., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, 1969.
- Isaacs N., Physical Organic Chemistry, Longman, Essex, 1987.
- Jones R., Physical and Mechanistic Organic Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- Klopman G., Ed., Chemical Reactivity and Reaction Paths, Wiley, N. York, 1974.
- Lowry T., R. Schneller, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper-Row, N. York, 1976.
- March J., Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure, 3rd Ed., Wiley, N. York, 1985.
- Marchand A., R. Lehr, Eds., Pericyclic Reactions, Academic, N. York, 1977.
- Padwa A., Ed., Organic Photochemistry, Dekker, N. York, 1989.
- Pearson R., Symmetry Rules for Chemical Reactions, Wiley, N. York, 1976.
- Sykes P., A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry, 5th Ed., Longman, London, 1981.
- Turro N., Modern Molecular Photochemistry, Benjamin, N. York, 1978.
- Wentrop C., Reactive Molecules, Wiley, N. York, 1984.
- Woodward R., R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- Αλεξάνδρου Ν., Ηλεκτρονικάί Θεωρίαι και Μηχανισμοί Οργανικών Αντιδράσεων, 3η Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1971.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	7-11
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	13-15
Κεφ. 1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	17-21
1.1 Γενικά.....	17
1.2 Μέθοδοι καθαρισμού.....	18
1.3 Στοιχειακή ανάλυση οργανικών ενώσεων	20
Κεφ. 2 ΣΥΝΤΑΞΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	22-34
2.1 Σύνταξη και ταξινόμηση.....	22
2.2 Ονοματολογία οργανικών ενώσεων.....	25
Κεφ. 3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ.....	35-69
3.1 Γενικά για τη δομή του ατόμου	35
3.2 Κβαντομηχανική περιγραφή του ατόμου	39
3.3 Ατομικά τροχιακά.....	41
3.4 Μοριακά τροχιακά - Χημικός δεσμός	45
3.5 Υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά	55
3.6 Διπλός και τριπλός δεσμός.....	57
3.7 Αποκλίσεις από την τετρασθένεια του άνθρακα.....	60
3.8 Πόλωση δεσμών - Ημιπολικός δεσμός	62
3.9 Δεσμός υδρογόνου - Διαμοριακές επιδράσεις	66
Κεφ. 4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	70-94
4.1 Επαγωγικό φαινόμενο	70
4.2 Συντονισμός - Συζυγιακό φαινόμενο.....	76
4.3 Υπερσυζυγιακό φαινόμενο.....	86
4.4 Εξίσωση Hammett	89
Κεφ. 5 ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ - ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ.....	95-134
5.1 Γενικές έννοιες.....	95
5.2 Εναντιοστερομερία.....	97
5.3 Ρακεμικά συστήματα - Διαχωρισμός αυτών - Ρακεμοποίηση	99
5.4 Απεικόνιση αντιπόδων - Συμβολισμός R, S.....	103
5.5 Μέτρηση ειδικής γωνίας στροφής - Στροφικός σκεδασμός	106
5.6 Διαστερομερία.....	112
5.7 Μοριακή ασυμμετρία	118

5.8	Ασύμμετρες συνθέσεις.....	121
5.9	Γεωμετρική ισομέρεια –cis-, trans- ισομερή.....	124
5.10	Διαμόρφωση.....	129
Κεφ. 6	ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΚΥΚΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	135-145
6.1	Γενικές έννοιες.....	135
6.2	Μικροί και κοινοί δακτύλιοι.....	136
6.3	Μέσοι και μακρο-δακτύλιοι.....	143
Κεφ. 7	ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ N, S, P.....	146-154
7.1	Στεροχημεία του αζώτου.....	146
7.2	Στεροχημεία του θείου.....	150
7.3	Στεροχημεία του φωσφόρου.....	152
Κεφ. 8	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	155-173
8.1	Γενικά.....	155
8.2	Φάσματα υπεριώδους - ορατού.....	157
8.3	Φάσματα υπερύθρου.....	161
8.4	Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.....	164
8.5	Φάσματα μαζών.....	170
Κεφ. 9	ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ.....	174-192
9.1	Οξεία και βάσεις κατά Lewis - Πυρηνόφιλα και ηλεκτρονόφιλα αντιδραστήρια.....	174
9.2	Ταξινόμηση αντιδράσεων.....	181
9.3	Γενικά για τη μεταβατική κατάσταση.....	183
9.4	Ισοτοπική επισήμανση - Ισοτοπικό φαινόμενο.....	189
Κεφ. 10	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	193-224
10.1	Γενικά για τις πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις.....	193
10.2	Μηχανικοί S_N2 και S_N1	195
10.3	Επίδραση της ομάδας R στην πορεία υποκατάστασης.....	201
10.4	Επίδραση των ομάδων X και N στην υποκατάσταση.....	206
10.5	Επίδραση του διαλύτη και των αλάτων.....	210
10.6	Συμμετοχή γειτονικής ομάδας - Κλασικά - μη κλασικά καρβω- νόντα (καρβοκατιόντα).....	212
10.7	[1, 2] Μεταθέσεις σε καρβοκατιόντα (καρβωνιόντα).....	219
Κεφ. 11	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ.....	225-235
11.1	Γενικά για τις αντιδράσεις απόσπασης.....	225
11.2	Μηχανισμοί $E2$ και $E1$	225
11.3	Ειδικές αντιδράσεις απόσπασης.....	231
Κεφ. 12	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	236-244
12.1	Γενικά για τις ηλεκτρονόφιλες υποκαταστάσεις.....	236
12.2	Μηχανισμοί S_E1 και S_E2	237
12.3	Διάφορες ηλεκτρονόφιλες αντιδράσεις.....	242

Κεφ. 13	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΑΙΘΥΛΕΝΙΚΟΥΣ ΔΙΠΛΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ.....	245-263
13.1	Γενικά για τις αντιδράσεις προσθήκης.....	245
13.2	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αιθυλενικούς διπλούς δεσμούς.....	246
13.3	Πυρηνόφιλη προσθήκη σε αιθυλενικούς διπλούς δεσμούς.....	259
13.4	Αντιδράσεις προσθήκης σε συζυγιακούς διπλούς δεσμούς.....	260
Κεφ. 14	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΟΥΣ ΔΙΠΛΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ.....	264-282
14.1	Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης.....	264
14.2	Χημική δραστηριότητα καρβονυλικών ενώσεων.....	273
14.3	Υδρόλυση παραγώγων των οξέων.....	275
Κεφ. 15	ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ - ΑΡΩΜΑΤΙΚΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	283-300
15.1	Εξήγηση αρωματικότητας.....	283
15.2	Αρωματική υποκατάσταση.....	289
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ.....	301
	ΓΕΝΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ.....	303
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΩΝ ΟΡΩΝ.....	309

ΚΕΦΑΛΑΙΟ I

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η **Οργανική Χημεία** αποτελεί κλάδο της Χημείας και ορίζεται ως η Χημεία των ενώσεων του άνθρακα (Kekulé, 1859). Μεταξύ των δύο κλάδων της Χημείας –Ανόργανης και Οργανικής– δεν υπάρχει σήμερα καμιά ουσιώδης διαφορά και ίδιοι νόμοι και αρχές ισχύουν γενικά και για τους δύο κλάδους. Έτσι, ο διαχωρισμός της Οργανικής Χημείας από την Ανόργανη παραμένει λόγω του μεγάλου αριθμού των οργανικών ενώσεων, οι οποίες το 1990 έφτασαν τα 10.000.000(!), και της μεγάλης σπουδαιότητάς τους. Εξάλλου, ο διαχωρισμός μιας επιστήμης σε περισσότερους επιστημονικούς κλάδους επιβάλλεται για τη συστηματικότερη μελέτη και την καλύτερη αντιμετώπιση των προβλημάτων της.

Η πρώτη οργανική ένωση που παρασκευάστηκε συνθετικά ήταν η ουρία (1) (Wöhler, 1828), με θέρμανση κυανικού αμμωνίου και έτσι κατέπεσε η θεωρία της «ζωικής δυνάμεως» (vis vitalis), σύμφωνα με την οποία ο άνθρωπος δεν έχει τη δυνατότητα να συνθέσει οργανικές ενώσεις



Σήμερα έχει επιτευχθεί η σύνθεση ενός πολύ μεγάλου πλήθους ενώσεων, που πολλές δεν υπάρχουν στη φύση και που παρουσιάζουν τεράστιο πρακτικό ενδιαφέρον (φάρμακα, εντομοκτόνα, πολυμερή κ.ά.). Η Οργανική Χημεία έχει συμβάλει σημαντικά στη βελτίωση της ζωής του ανθρώπου και γενικά κατέχει μια θέση που δεσπόζει στο χώρο των φυσικών επιστημών. Αυτό συμβαίνει γιατί ο κλάδος αυτός της Χημείας αποτελεί τη βάση όλων των βιολογικών επιστημών, αλλά και γιατί οι οργανικές ενώσεις αποτελούν ένα ιδιαίτερα πρόσφορο σύστημα εφαρμογής νέων φυσικών (φασματοσκοπικών) τεχνικών και διαφόρων θεωρητικών (αβαντομηχανικών) μεθόδων.

1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Για τη μελέτη κάθε ένωσης είναι απαραίτητο αυτή να βρίσκεται σε καθαρή κατάσταση. Ο διαχωρισμός και καθαρισμός των οργανικών ενώσεων βασίζεται στις διαφορές που παρουσιάζουν τα συστατικά του μίγματος ως προς τις φυσικές, κυρίως, αλλά και τις χημικές ιδιότητές τους.

Παρακάτω δίνονται οι αρχές των κυριότερων φυσικών μεθόδων καθαρισμού*.

Κρυστάλλωση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για τον καθαρισμό των στερεών και στηρίζεται στο διαφορετικό θερμοκρυσταλλικό διαλυτότητας των συστατικών του μίγματος. Έτσι, με ελάττωση της θερμοκρασίας ενός κορεσμένου διαλύματος επιτυγχάνεται η απόθεση μιας ένωσης, συνήθως σε κρυσταλλική μορφή, και η εργασία αυτή επαναλαμβάνεται (**ανακρυστάλλωση**) κατά προτίμηση από διαφορετικό διαλύτη.

Εξάχνωση. Ενώσεις που έχουν μεγάλη τάση ατμών είναι δυνατό με θέρμανση να μεταβούν απευθείας από τη στερεά στην αέρια κατάσταση. Για να συμβεί αυτό πρέπει η εξωτερική πίεση να είναι μικρότερη εκείνης που αντιστοιχεί στο **τριπλό σημείο**, στο οποίο για ορισμένη πίεση και θερμοκρασία συνυπάρχει η στερεά, η υγρή και η αέρια κατάσταση.

Απόσταξη. Στη μέθοδο αυτή ακολουθείται με θέρμανση του μίγματος η διεργασία υγρό-ατμός-υγρό και με τον τρόπο αυτό κατορθώνεται ο εμπλουτισμός στο πιο πτητικό συστατικό. Ο διαχωρισμός δεν είναι πλήρης όταν δημιουργούνται **αζεοτροπικά μίγματα**, ενώ εξάλλου υπάρχουν διάφορα είδη απόσταξης, όπως με υδρατμούς, με κενό κ.ά.

Χρωματογραφική ανάλυση. Η μέθοδος αυτή γνωστή και ως **χρωματογραφία** αποτελεί την καλύτερη εργαστηριακή μέθοδο για τον καθαρισμό των οργανικών ενώσεων και χρησιμοποιείται με επιτυχία όταν οι προηγούμενες τεχνικές δε βρίσκουν εφαρμογή. Υπάρχουν πολλά είδη χρωματογραφίας που στηρίζονται στην **προσρόφηση** και την **κατανομή** σε υγρά που δε μίγνυνται πλήρως.

Χρωματογραφία στήλης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε αρχικά για το διαχωρισμό φυσικών χρωστικών (Tswett, 1906) και στηρίζεται στη διαφορετική προσρόφηση των ουσιών σε ορισμένα προσροφητικά μέσα, που τοποθετούνται μέσα σε γυάλινη στήλη. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με την προσθήκη διαλύτη, οπότε γίνονται διαδοχικές επαναδιαλύσεις και επαναπροσροφήσεις, με συνέπεια οι πιο πολικές ενώσεις να βρίσκονται στο επάνω μέ-

* Για εκτενέστερη ανάπτυξη βλ. Ν. Αλεξάνδρου, Α. Βάρβογλη και Φ. Χατζημιχαλάκη, «Εργαστηριακός Οδηγός - Τεχνική και Οργανικές Συνθέσεις», Θεσ/νίκη, 1986.

ρος της στήλης και οι λιγότερο πολικές στο κατώτερο μέρος αυτής. Όταν οι ενώσεις είναι χρωματισμένες σχηματίζονται έγχρωμοι δακτύλιοι, που αποτελούν το **χρωματογράφημα**.

Χρωματογραφία χάρτου. Η μέθοδος αυτή αποτελεί τυπική χρωματογραφία κατανομής και ο διαχωρισμός γίνεται με υπόστρωμα ειδικό φύλλο χαρτιού. Το εκλουστικό υγρό αποτελείται από οργανικό διαλύτη κορεσμένο με νερό, το οποίο προσροφάται στο χαρτί και αποτελεί τη στατική φάση, ενώ ο οργανικός διαλύτης αποτελεί την κινούμενη. Τα διάφορα συστατικά του μίγματος μετακινούνται σε διαφορετική απόσταση από το σημείο εκκίνησης και έτσι επέρχεται ο διαχωρισμός τους. Η θέση κάθε συστατικού καθορίζεται από τη σταθερά **R_F**, που παριστάνει το λόγο της απόστασης που έχει διανύσει η ουσία προς την απόσταση που έχει διανύσει ο διαλύτης.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό κυρίως υδατοδιαλυτών ενώσεων (σάκχαρα, αμινοξέα κλπ.).

Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας. Η χρωματογραφική αυτή μέθοδος αποτελεί συνδυασμό της χρωματογραφίας προσροφήσεως και της χρωματογραφίας κατανομής χάρτου.

Στην περίπτωση αυτή αντί των φύλλων του χαρτιού χρησιμοποιούνται γυάλινα πλακίδια με λεπτή στρώση ενός προσροφητικού μέσου. Η ανάπτυξη –διαχωρισμός– των συστατικών γίνεται μέσα σε ειδικό κώδωνα, που περιέχει τον οργανικό διαλύτη και όλη η εργασία είναι ανάλογη με τη χρωματογραφία χάρτου.

Αέριος χρωματογραφία. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για το διαχωρισμό ουσιών που βρίσκονται στην αέρια φάση και στηρίζεται στη διαφορετική κατανομή των διαφόρων συστατικών σε μια υγρή στατική φάση και σε μια κινούμενη αέρια (He). Για τη χρωματογραφία αυτή (**αερίου-υγρού**) χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, που η διαχωριστική τους ικανότητα είναι ιδιαίτερα μεγάλη.

Υγρή χρωματογραφία. Αποτελεί την πιο πρόσφατη χρωματογραφική μέθοδο, συμπληρωματική της προηγούμενης, και χρησιμοποιείται κυρίως για το διαχωρισμό πολικών ενώσεων μέσα σε ειδικές στήλες με πίεση (μέχρι 100 Atm), που περιέχουν ειδικό υγρό με μεγάλο σημείο ζέσεως. Ο διαχωρισμός των συστατικών γίνεται με κατανομή σε διάφορα εκλουστικά υγρά.

Όλες οι χρωματογραφικές μέθοδοι χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία και διαχωριστική ικανότητα, που είναι συνήθως μεγαλύτερη κατά 10^2 – 10^4 φορές από τη διαχωριστική ικανότητα των συνηθισμένων κλασικών μεθόδων καθαρισμού.

Κριτήρια καθαρότητας. Η καθαρότητα μιας άγνωστης ένωσης ελέγχεται με τις μεταβολές που παρουσιάζουν ορισμένες φυσικές σταθερές στα

διάφορα στάδια καθαρισμού της. Αν μετά από δύο διαδοχικούς καθαρισμούς οι σταθερές παραμένουν αμετάβλητες, τότε η ένωση γενικώς θεωρείται καθαρή. Οι πιο συνηθισμένες φυσικές σταθερές που χρησιμοποιούνται είναι το σ.τ. για τα στερεά και το σ.ζ. για τα υγρά και κατά γενικό κανόνα οι σταθερές αυτές δεν πρέπει να έχουν εύρος ή μεταβολή μεγαλύτερη από 2°. Εκτός από τις σταθερές αυτές μπορεί να χρησιμοποιηθούν ο δ. διάθλασης, διάφορες φασματοσκοπικές σταθερές, καθώς επίσης και η χρωματογραφία, οπότε έχουμε εμφάνιση μονάχα μιας κηλίδας όταν η ένωση είναι καθαρή.

Αν η ένωση είναι γνωστή, τότε γίνεται σύγκριση των φυσικών σταθερών της με τις τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία.

Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατό μια ένωση να κρυσταλλώνεται σε μια μορφή και να έχει εύρος στο σ.τ. 2°, στο διάλυμα όμως μπορεί να υπάρχει σε ισορροπία με άλλες ισομερείς μορφές (αλληλομετατροπή στερεοϊσομερών, ταυτομέρεια κλπ.).

1.3. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Μετά τον καθαρισμό και την ξήρανση, όπου γίνεται απομάκρυνση της υγρασίας και ιχνών από διαλύτες, επακολουθεί η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των διαφόρων στοιχείων, που είναι συστατικά των οργανικών ενώσεων. Οι μέθοδοι ανάλυσης είναι γνωστές και δεν κρίνεται σκόπιμο να γίνει περαιτέρω ανάπτυξη τους.

Στη σημερινή πρακτική γίνεται απευθείας **ποσοτική ανάλυση** C, H, N με ειδικές μικροαναλυτικές συσκευές, με ποσότητα δείγματος της τάξης του 1 mg. Η ουσία καίγεται όπως και στη μέθοδο Liebig και Dumas και τα προϊόντα καύσης προσδιορίζονται ως CO₂, H₂O, N₂ με βάση την αρχή της αέριας χρωματογραφίας. Συνήθως τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται με ακρίβεια ±0,3%.

Αναφορικά με τον προσδιορισμό του οξυγόνου, αν και υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι ανάλυσης, αυτό συνήθως μετρείται έμμεσα αφαιρώντας από το 100 το άθροισμα των περιεκτικότητων των υπολοίπων στοιχείων.

Μετά την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση επακολουθεί ο **προσδιορισμός του μοριακού βάρους**, προκειμένου να υπολογιστεί ο μοριακός τύπος της ένωσης.

Καλύτερη και πλέον διαδεδομένη μέθοδος για τον προσδιορισμό του μ.β. είναι η φασματοσκοπία μαζών, που χρησιμοποιείται κυρίως για ενώσεις μ.β. μέχρι ~1500 μονάδες μάζας. Ειδικότερα, με φασματόμετρα μαζών διπλής εστίασης και υψηλής διαχωριστικής ικανότητας προσδιορίζεται το μ.β. με ακρίβεια της τάξης ±0,0001, οπότε στην περίπτωση αυτή δεν είναι αναγκαία η στοιχειακή ανάλυση, γιατί ο μοριακός τύπος προκύπτει από

το ακριβές μ.β.

Άλλες ενδιαφέρουσες μέθοδοι προσδιορισμού μ.β. είναι της κρυσκοπίας, της ωσμομετρίας (ωσμόμετρο τάσης ατμών) και για υψηλά μ.β. η μέθοδος της υπερφυγοκέντρωσης.

Από το μοριακό τύπο μιας ένωσης προκύπτει ο **βαθμός ακορεστότητας** που δείχνει το ισοδύναμο του αριθμού των διπλών δεσμών που αντιστοιχούν στην ένωση. Αυτό γίνεται με σύγκριση ενός μοριακού τύπου με τον τύπο των κορεσμένων υδρογονανθράκων (C_nH_{2n+2}). Έτσι, ο υδρογονάνθρακας με τύπο C_5H_8 έχει βαθμό ακορεστότητας 2, δηλ. 4H λιγότερα από τον κορεσμένο υδρογονάνθρακα C_5H_{12} .

Σημειώνεται πως ένας δακτύλιος ισοδυναμεί με 1 διπλό δεσμό και 1 τριπλός δεσμός με 2 διπλούς δεσμούς.

Αν η ένωση περιέχει αλογόνα, αυτά υπολογίζονται σαν άτομα H, ενώ δεν υπολογίζονται τα δισθενή άτομα O, S. Στις αζωτούχες ενώσεις για κάθε άτομο N, αλλά και για κάθε τριθενές άτομο αφαιρείται ένα H και στη συνέχεια βρίσκεται ο βαθμός ακορεστότητας όπως και στους υδρογονάνθρακες. Έτσι, η ένωση του τύπου C_3H_6ClNO ισοδυναμεί με τον υδρογονάνθρακα C_3H_6 και συνεπώς έχει βαθμό ακορεστότητας 1.