

N. E. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ - Α. Γ. ΒΑΡΒΟΓΛΗ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Π Ρ Ο Λ Ο Γ Ο Σ

Το βιβλίο αυτό θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν Δ' έκδοση προηγούμενου μας έργου, που με τίτλο «Μαθήματα Οργανικής Χημείας» πρωτοεμφανίστηκε το 1974.

Η αναπροσαρμογή των προγραμμάτων διδασκαλίας στα διάφορα Τμήματα επέβαλε τον περιορισμό της διδακτέας ύλης και κατά συνέπεια της έκτασης της ύλης του βιβλίου, ώστε το στοιχείο αυτό να αποτελεί την ουσιώδη διαφορά από τις προηγούμενες εκδόσεις.

Στην παρούσα έκδοση, που κυρίως απευθύνεται στους φοιτητές των Βιολογικών Επιστημών, το γενικό-θεωρητικό μέρος παρέμεινε σχεδόν αναλλοίωτο, έγιναν όμως αρκετές περικοπές στο ειδικό μέρος, που αφορά στις τάξεις των οργανικών ενώσεων και κυρίως σε θέματα περισσότερο εξειδικευμένα και με κάπως περιορισμένο ενδιαφέρον.

Έτσι, πιστεύουμε ότι η έκταση της ύλης του βιβλίου είναι τέτοια, ώστε άνετα να καλύπτεται με τρίωρη διδασκαλία εβδομαδιαίως στη διάρκεια ενός εξαμήνου και επιπλέον ότι είναι δυνατή η αφομοίωσή της από την πλευρά του φοιτητή.

Στους αναγνώστες φοιτητές μας εναπόκειται η αξιολόγηση αυτής της προσπάθειας. Κάθε υπόδειξη σχετικά με τη διάρθρωση της ύλης του βιβλίου, αλλά και με ασάφειες ή αβλεψίες με ευχαρίστηση θα γινόταν δεκτή.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζουμε στο τυπογραφείο ΖΗΤΗ για τις προσπάθειές του για την αρτιότερη εμφάνιση του βιβλίου.

Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 1986

Ν. Ε. Αλεξάνδρου-Α. Γ. Βάρβογλης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	5
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	7-10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11-13
Κεφ. 1 ΣΥΝΤΑΞΗ, ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	15-23
1.1 Σύνταξη	15
1.2 Ταξινόμηση	17
1.3 Ονοματολογία	18
Κεφ. 2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ	24-42
2.1 Γενικά για την ατομική δομή	24
2.2 Ατομικά τροχιακά	25
2.3 Μοριακά τροχιακά	27
2.4 Είδη δεσμών	31
2.5 Διαμοριακές επιδράσεις	34
2.6 Επαγωγικό φαινόμενο	35
2.7 Συντονισμός - Αρωματικότητα	37
2.8 Συζυγιακό φαινόμενο	40
Κεφ. 3 ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ	43-57
3.1 Γενικές έννοιες	43
3.2 Εναντιοστερεομέρεια	44
3.3 Διαστερομέρεια	48
3.4 Μοριακή ασυμμετρία	50
3.5 Εμφάνιση και μέτρηση ειδικής στροφής	51
3.6 Ρακεμικά μίγματα - Ρακεμοποίηση	52
3.7 Ασύμμετρες συνθέσεις	53
3.8 Στερεοχημεία αζώτου	54
3.9 Διαμόρφωση - Ελεύθερη περιστροφή	56
Κεφ. 4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	58-75
4.1 Γενικές έννοιες	58
4.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού	59
4.3 Φασματοσκοπία υπέρθρου	64
4.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	67
4.5 Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού ...	72
4.6 Φασματοσκοπία μαζών	72

Κεφ. 5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ. ΓΕΝΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	76-85
5.1 Ταξινόμηση αντιδραστηρίων	76
5.2 Ταξινόμηση αντιδράσεων	78
5.3 Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκαταστάσεως	81
5.4 Αντιδράσεις αποσπάσεως	85
Κεφ. 6 ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ - ΑΛΚΑΝΙΑ	88-92
Κεφ. 7 ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΑΚΥΚΛΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	93-106
7.1 Αλκένια	93
7.2 Αλκαδιένια	100
7.3 Αλκίνια	103
Κεφ. 8 ΚΥΚΛΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥΣ	107-112
Κεφ. 9 ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΟΞΕΩΝ	113-118
9.1 Αλκυλαλογονίδια - Πολυαλογονοπαράγωγα	113
9.2 Εστέρες ανοργάνων οξέων	117
Κεφ. 10 ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	119-122
10.1 Οργανομαγνησιακές ενώσεις	119
10.2 Παράγωγα άλλων μετάλλων	121
10.3 Οργανοπυριτικές ενώσεις	121
Κεφ. 11 ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΚΑΙ ΑΙΘΕΡΕΣ	123-132
11.1 Αλκοόλες	123
11.2 Αιθέρες	129
Κεφ. 12 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	133-146
12.1 Αλδεΐδες και κετόνες	133
12.2 Κετόνες	143
12.3 Αζωτούχα παράγωγα των καρβονυλικών ενώσεων	144
Κεφ. 13 ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	147-155
13.1 Αμίνες	147
13.2 Νιτροενώσεις	153
13.3 Διαζωενώσεις	154
13.4 Αζίδια	155
Κεφ. 14 ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	156-160
14.1 Μερκαπτάνες ή θειόλες	156
14.2 Θειαιθέρες	158
14.3 Σουλφοξείδια - Σουλφόνες	159

Κεφ. 15 ΚΑΡΒΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ	161–171
15.1 Μονοκαρβονικά και δικαρθονικά οξέα	161
15.2 Αλογονοξέα	166
15.3 Υδροξυοξέα	167
15.4 Κετονοξέα	169
Κεφ. 16 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ	172–183
16.1 Ακυλαλογονίδια	172
16.2 Ανυδρίτες οξέων	174
16.3 Εστέρες οξέων	175
16.4 Αμίδια οξέων	178
16.5 Νιτρίλια οξέων	181
Κεφ. 17 ΛΙΠΙΔΙΑ	184–188
17.1 Γλυκερίδια	184
17.2 Φωσφατίδια	188
Κεφ. 18 ΑΜΙΝΟΞΕΑ – ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ	189–202
18.1 Αμινοξέα	189
18.2 Πεπτίδια	194
18.3 Πρωτεΐνες	199
18.4 Ένζυμα	201
Κεφ. 19 ΣΑΚΧΑΡΑ Ή ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ	203–217
19.1 Μονοσακχαρίτες	203
19.2 Δισακχαρίτες – Ολιγοσακχαρίτες	212
19.3 Πολυσακχαρίτες	214
Κεφ. 20 ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ. ΒΕΝΖΟΛΙΟ ΚΑΙ ΟΜΟΛΟΓΑ	218–226
20.1 Αρωματική υποκατάσταση	218
20.2 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	222
Κεφ. 21 ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΟΞΥΓΟΝΟ ΚΑΙ ΘΕΙΟ	227–239
21.1 Φαινόλες	227
21.2 Φαινυλαιθέρες	232
21.3 Κινόνες	235
21.4 Θειούχες ενώσεις	236
Κεφ. 22 ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	240–249
22.1 Νιτροενώσεις	240
22.2 Νιτρωδοενώσεις	241
22.3 Αρυλυδροξυλαμίνες	242
22.4 Αζωξενώσεις	243
22.5 Αζωενώσεις	243
22.6 Υδραζωενώσεις	244
22.7 Αμινοενώσεις	245
22.8 Διαζωνιακά άλατα	247

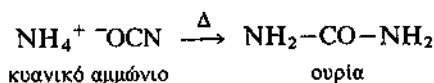
Κεφ. 23 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	250-260
23.1 Αλδεΐδες	250
23.2 Κετόνες	252
23.3 Οξέα	254
23.4 Φαινολοξέα	259
Κεφ. 24 ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	261-269
24.1 Διφαινυλικά παράγωγα	261
24.2 Διφαινυλομεθανικά παράγωγα	262
24.3 Τριφαινυλομεθανικά παράγωγα	262
24.4 Ναφθαλίνιο	264
24.5 Ανθρακένιο - Φαινανθρένιο	266
24.6 Καρκινογόνοι υδρογονάνθρακες	268
Κεφ. 25 ΙΣΟΠΡΕΝΟΙΔΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	270-282
25.1 Τερπενοειδή	270
25.2 Καροτενοειδή	273
25.3 Βιταμίνες	275
25.4 Στεροειδή	277
25.5 Ορμόνες	279
Κεφ. 26 ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΠΕΝΤΑΜΕΛΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟ	283-289
26.1 Πενταμελείς δακτύλιοι με ένα ετεροάτομο	283
26.2 Πορφυρίνες και παράγωγα	285
26.3 Πενταμελείς δακτύλιοι με δυο ετεροάτομα	287
Κεφ. 27 ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΕΞΑΜΕΛΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟ	290-296
27.1 Οξυγονόχοι δακτύλιοι	290
27.2 Αζωτούχοι δακτύλιοι - Πυριδίνη	291
27.3 Αζωτούχοι δακτύλιοι με δυο ετεροάτομα - Πυριμιδίνη	295
Κεφ. 28 ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟΙ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΟΙ ΔΑΚΤΥΛΙΟΙ	297-300
28.1 Ινδόλιο	297
28.2 Κινολίνη - Ισοκινολίνη	298
28.3 Ανθοκυάνες	299
28.4 Πτεριδίνες ή Πτερίνες	299
28.5 Πουρίνες	300
Κεφ. 29 ΝΟΥΚΛΕΟΤΙΔΙΑ - ΝΟΥΚΛΕΪΝΙΚΑ ΟΞΕΑ	301-305
29.1 Νουκλεοτίδια	301
29.2 Νουκλεϊνικά οξέα	303
ΣΥΜΒΟΛΑ	307
ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ	309

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Οργανική Χημεία έχει κυρίαρχη θέση ανάμεσα στις Φυσικές και Βιολογικές Επιστήμες. Από τη μια μεριά έχει στενούς δεσμούς με τη Φυσική και τα Μαθηματικά, που αποτελούν το θεωρητικό υπόβαθρο της Χημείας γενικά, ενώ παράλληλα είναι η βάση της Βιοχημείας, που με τη σειρά της αποτελεί την αφετηρία της Βιολογίας, της Φαρμακευτικής και της Ιατρικής.

Η Οργανική Χημεία είναι ο κλάδος της Χημείας που εξετάζει τις ενώσεις του άνθρακα. Ο όρος οργανική έχει μείνει από ένα παλιότερο διαχωρισμό των χημικών ενώσεων σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις ανόργανες, που προέρχονται από τα ορυκτά και τις οργανικές, που προέρχονται από τους ζωντανούς οργανισμούς. Η διατήρηση αυτού του διαχωρισμού έχει επικρατήσει για συστηματικούς λόγους και στην πραγματικότητα δεν υπάρχουν ουσιώδεις διαφορές μεταξύ ανοργάνων και οργανικών ενώσεων.

Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα οι χημικοί πίστευαν ότι οι οργανικές ενώσεις δε μπορούν να συντεθούν στο εργαστήριο, επειδή ο άνθρωπος δεν είχε την απαραίτητη «ζωική δύναμη» (*vis vitalis*). Η θεωρία αυτή κατέπεσε, όταν ο Wöhler το 1828 παρασκεύασε από μια ανόργανη ένωση, το κυανικό αμμώνιο, μια οργανική ένωση, την ουρία. Η μετατροπή ήταν ιδιαίτερα απλή, αφού βασιζόταν σε θέρμανση υδατικού διαλύματος του άλατος:



Από τότε έχουν συντεθεί πάνω από πέντε εκατομμύρια οργανικών ενώσεων, οι περισσότερες των οποίων δεν απαντούν στη φύση.

Η **σύνθεση** των οργανικών ενώσεων έχει σαν σκοπό τη δημιουργία προϊόντων με συγκεκριμένη δομή ή με επιθυμητές ιδιότητες, καθώς και την εύρεση νέων γενικών ή ειδικών μεθόδων ή τη βελτίωση γνωστών μεθόδων. Παράλληλα με τη σύνθεση επιδιώκεται η **απομόνωση** οργανικών ενώσεων από διάφορες φυσικές πηγές, δηλ. ζωντανούς οργανισμούς ή προϊόντα τους.

Μετά τη σύνθεση ή απομόνωση μιας ενώσεως ακολουθεί η **μελέτη των ιδιοτήτων** της (φυσικές, φασματοσκοπικές, χημικές), που οδηγούν στην εύρεση ή επιβεβαίωση της **δομής** της. Με διάφορους τρόπους

μπορεί να εξηγηθεί ο **μηχανισμός** των αντιδράσεων, δηλ. οι λεπτομερειακές μεταβολές που συμβαίνουν κατά τη μετατροπή των αντιδρώντων στα προϊόντα των αντιδράσεων. Συνδυάζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις και συμπεράσματα με θεωρητικά δεδομένα είναι δυνατό να αναπτυχθούν **θεωρίες**, που ερμηνεύουν τις σχέσεις δομής και δραστηριότητας των οργανικών ενώσεων.

Οι γνώσεις που αποκομίζονται έτσι για τις οργανικές ενώσεις αποτελούν τις βάσεις άλλων επιστημών, ενώ ταυτόχρονα οι ίδιες οι ενώσεις μπορούν να αξιοποιηθούν από την τεχνολογία. Πραγματικά, χιλιάδες ενώσεων βρίσκουν καθημερινά χρησιμοποίηση σε τομείς, όπως η βιομηχανία τροφίμων, φαρμάκων, χρωμάτων, πλαστικών, υφανσίμων ινών, φωτογραφικών κλπ.

Η χρησιμοποίηση σε μεγάλη κλίμακα των οργανικών ενώσεων έχει βελτιώσει σημαντικά το βιοτικό επίπεδο του ανθρώπου, αλλά ταυτόχρονα δημιούργησε και προβλήματα, όπως η μόλυνση του περιβάλλοντος. Η γνώση της Οργανικής Χημείας πρέπει όχι μόνο να βοηθήσει το νέο επιστήμοντα στην καλύτερη κατανόηση της επιστήμης του, αλλά και να τον κάνει ικανό να συμβάλει θετικά στην επίλυση διαφόρων προβλημάτων που θα έχει να αντιμετωπίσει.

Οι οργανικές ενώσεις είτε απαντούν στη φύση, σαν συστατικά των ζωντανών κυρίως οργανισμών, είτε παρασκευάζονται συνθετικά στο εργαστήριο ή στο εργοστάσιο. Ανεξάρτητα από την προέλευσή της, μια οργανική ένωση απομονώνεται αρχικά σε ακάθαρτη μορφή, δηλ. συνοδεύεται κι από άλλες ενώσεις σε διάφορες ποσότητες, όπως ισομερή, αναλλοίωτες πρώτες ύλες, παραπροϊόντα πολυμερισμού κλπ. Απαραίτητη προϋπόθεση για μια σωστή μελέτη είναι ο καθαρισμός της ενώσεως, που έχει σκοπό να την απαλλάξει από όλες τις προσμίξεις που τη συνοδεύουν.

Όταν μια ένωση έχει άγνωστη δομή, πρέπει να βρεθεί ο **συντακτικός τύπος** της, δηλ. ο τρόπος συνδέσεως των διαφόρων ατόμων που αποτελούν το μόριο. Για την εύρεση του συντακτικού τύπου απαιτείται σειρά εργασιών, που μπορούν να διαχωριστούν σε δύο στάδια: το πρώτο, προκαταρκτικό, στάδιο περιλαμβάνει ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, καθώς και προσδιορισμό του μοριακού βάρους. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν εξάγεται ο **μοριακός τύπος** της ενώσεως. Το δεύτερο στάδιο συνίσταται στη λεπτομερή εξέταση φυσικών, φασματοσκοπικών και χημικών ιδιοτήτων, με βάση τις οποίες προτείνεται μια συγκεκριμένη δομή, που είναι ο συντακτικός τύπος. Οι διεργασίες του δεύτερου σταδίου μπορούν να παρακαμφθούν με την απευθείας εύρεση του συντακτικού τύπου από διαγράμματα περιθλάσεως ακτίνων Χ. Η

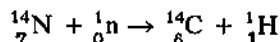
κρυσταλλογραφική αυτή μέθοδος δίνει με ακρίβεια τις αποστάσεις και τις γωνίες των δεσμών και αποτελεί τον ιδεώδη τρόπο προσδιορισμού μιας δομής, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζει και πολλές δυσκολίες. Οποσδήποτε, η κρυσταλλογραφική ανάλυση δε μειώνει τη σημασία των φυσικών και χημικών δεδομένων, που είναι απαραίτητα για την κατανόηση της συμπεριφοράς κάθε ενώσεως. Πολύ συχνά ο προτεινόμενος συντακτικός τύπος επιβεβαιώνεται με **ολική σύνθεση**, δηλ. παρασκευή από απλές πρώτες ύλες γνωστής συντάξεως. Είναι φανερό, ότι εκτός από το ακαδημαϊκό ενδιαφέρον μια σύνθεση παρουσιάζει και βιομηχανικό ενδιαφέρον, όταν η ένωση είναι εμπορεύσιμο προϊόν.

Όταν μια ένωση είναι ήδη γνωστή, έχει σημασία η **ταυτοποίησή** της. Με τον όρο αυτό εννοούμε την ταύτιση της ενώσεως που διαθέτουμε με την υποτιθέμενη γνωστή ένωση. Αυτό γίνεται είτε με άμεση σύγκριση των ιδιοτήτων των δύο ενώσεων, είτε με σύγκριση με βάση τις ιδιότητες της γνωστής ενώσεως, όπως παρέχονται από τη βιβλιογραφία. Η ταύτιση των ιδιοτήτων συνεπάγεται, κατά γενικό κανόνα, και την ταύτιση των δύο ενώσεων.

1

ΣΥΝΤΑΞΗ, ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Το άτομο του άνθρακα απαντά στη φύση με τη μορφή μίγματος δύο ισωτόπων, του $^{12}_6\text{C}$ (~99%) και του $^{13}_6\text{C}$ (~1%). Σε ενώσεις βιολογικής προελεύσεως και πρόσφατης σχετικά ηλικίας βρίσκεται σε ίχνη και το ραδιενεργό ισότοπο $^{14}_6\text{C}$. Ο $^{14}_6\text{C}$ σχηματίζεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας από $^{14}_7\text{N}$ και νετρόνια, που προέρχονται από την κοσμική ακτινοβολία κατά την πυρηνική αντίδραση



Ο $^{14}_6\text{C}$ οξειδώνεται σε $^{14}\text{CO}_2$, το οποίο αναμιγνύεται με το «κανονικό» CO_2 της ατμόσφαιρας και μέσω της αφομοιώσεως εισέρχεται στα φυτά και στη συνέχεια στα ζώα. Επειδή όλες οι οργανικές ενώσεις των έμβιων όντων προέρχονται από το CO_2 , είναι επόμενο να περιέχουν $^{14}_6\text{C}$, που παραμένει και μετά το θάνατο του οργανισμού σε επίπεδα που μπορούν να μετρηθούν επί ~40.000 έτη. Δεδομένου ότι ο χρόνος ημιζωής του $^{14}_6\text{C}$, που αποσυντίθεται προς $^{14}_7\text{N}$ εκπέμποντας β-ακτινοβολία, είναι ~5730 έτη, είναι δυνατό μετρώντας τη β-ακτινοβολία να υπολογιστεί τι ποσότητα $^{14}_6\text{C}$ έχει παραμείνει, π.χ. σ' ένα αρχαιολογικό εύρημα βιολογικής προελεύσεως (πάπυρος, ύφασμα κλπ.) και να προσδιοριστεί έτσι η ηλικία του.

1.1 ΣΥΝΤΑΞΗ

Ο άνθρακας με ελάχιστες εξαιρέσεις είναι στοιχείο τετρασθενές, που σχηματίζει σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα περισσότερα στοιχεία. Επίσης ιδιαίτερα σταθερός είναι κι ο δεσμός C-C, πράγμα που επιτρέπει τη δημιουργία μεγάλων ανθρακικών αλυσίδων, σε μερικές περιπτώσεις με πολλές χιλιάδες άτομα C ενωμένα μεταξύ τους. Έτσι εξηγείται

ο μεγάλος αριθμός των οργανικών ενώσεων, που θεωρητικά είναι απεριόριστος, ιδίως αν λάβουμε υπόψη και τη δομή τους στο χώρο.

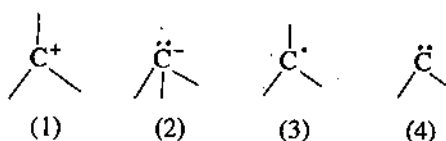
Ισομέρεια. Τα άτομα C σε μια οργανική ένωση μπορούν να συνδυαστούν με διάφορους τρόπους, ενώ και τα άλλα στοιχεία, εκτός από το υδρογόνο (**ετεροάτομα**), μπορούν να συνδεθούν με την ανθρακική αλυσίδα επίσης με διάφορους τρόπους. Σε ένα λοιπόν συγκεκριμένο μοριακό τύπο αντιστοιχούν συχνά πολλές ενώσεις, που διαφέρουν ως προς τη σύνταξη, τον τρόπο δηλ. συνδέσεως των ατόμων από τα οποία αποτελούνται. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **ισομερείς** και το φαινόμενο **ισομέρεια**. Η **ισομέρεια** είναι πολύ συνηθισμένο φαινόμενο στις οργανικές ενώσεις, ενώ στις ανόργανες είναι σχετικά σπάνιο. Εκτός από τις **ισομέρειες** του ανθρακικού σκελετού και της θέσης δεσμού ή στοιχείου υπάρχουν και άλλα είδη **ισομέρειας** που θα αναφερθούν σε διάφορα κεφάλαια.

Από το μοριακό τύπο μιας ενώσεως και με βάση το γενικό τύπο των κορεσμένων υδρογονανθράκων $C_n H_{2n+2}$ προκύπτει ο **βαθμός ακορεστότητας**, δηλ. ο αριθμός των διπλών δεσμών της ενώσεως. Έτσι η ένωση C_3H_4 έχει 4 H λιγότερα από τον κορεσμένο υδρογονάνθρακα με τρία άτομα, C_3H_8 και συνεπώς έχει βαθμό ακορεστότητας 2. Ο βαθμός ακορεστότητας ονομάζεται και **ισοδύναμο διπλού δεσμού**, γιατί μια ένωση με διπλό δεσμό είναι **ισομερής** με μια κυκλική ένωση, ενώ μια ένωση με δύο διπλούς δεσμούς είναι **ισομερής** με μια κυκλική με ένα διπλό δεσμό και με μια άκυκλη με ένα τριπλό δεσμό.

Αν η ένωση περιέχει αλογόνα, αυτά θεωρούνται σαν να ήταν άτομα H, ενώ αν περιέχει O και S, τα στοιχεία αυτά δεν υπολογίζονται. Στις αζωτούχες ενώσεις για κάθε άτομο N αφαιρείται ένα H κι ο βαθμός ακορεστότητας βρίσκεται από τα υπόλοιπα H.

Αποκλίσεις από την τετρασθένεια του άνθρακα. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο C σχηματίζει ενώσεις, όπου το σθένος του είναι μειωμένο. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις είναι ασταθείς και δε μπορούν ν' απομονωθούν, ο σχηματισμός τους όμως έχει επιβεβαιωθεί με διάφορους τρόπους κατά την πορεία των αντιδράσεων. Μερικές ενώσεις του τρισθενή κυρίως άνθρακα σταθεροποιούνται από διάφορους παράγοντες (βλ. τμ. 2.8), οπότε είναι απομονώσιμες.

Διακρίνονται τέσσερις περιπτώσεις, όπου ο C εμφανίζεται με μειωμένο σθένος. Στα **καρβωνιόντα** ή **καρβοκατιόντα** (1) ο C είναι τρισθενής με θετικό φορτίο, στα **καρβανιόντα** (2) είναι τρισθενής με αρνητικό φορτίο και στις **ελεύθερες ρίζες** (3) είναι επίσης τρισθενής, με μονήρες ηλεκτρόνιο και χωρίς φορτίο.

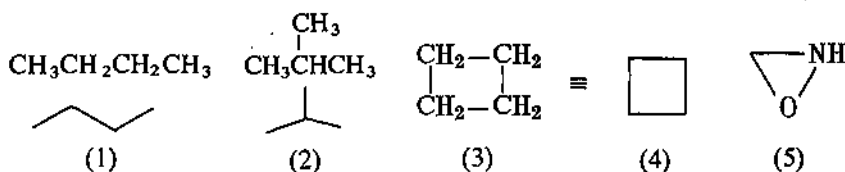


Τα καρβένια ή μεθυλένια (4) είναι ενώσεις του δισθενή C χωρίς φορτίο. Η ηλεκτρονική δομή των παραγώγων αυτών του τρισθενή και δισθενή C εξετάζεται στο τμ. 2.3. Γενικά τα περισσότερα από αυτά τα παράγωγα έχουν μεγάλη εσωτερική ενέργεια, γιαυτό και είναι ασταθή. Εξάλλου χαρακτηρίζονται από αυξημένη χημική δραστηριότητα και τείνουν να μετατραπούν σε σταθερά παράγωγα του τετρασθενή C.

1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Ανάλογα με τη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας, οι οργανικές ενώσεις υποδιαιρούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: τις άκυκλες ή αλειφατικές, τις ισοκυκλικές και τις ετεροκυκλικές. Στις άκυκλες ενώσεις υπάγονται όλες οι περιπτώσεις ανοικτής αλυσίδας, ευθείας ή διακλαδισμένης. Στις ισοκυκλικές ενώσεις σχηματίζεται δακτύλιος που αποτελείται μόνο από άτομα C, ενώ στις ετεροκυκλικές συμμετέχουν σαν κρίκοι (μέλη) του δακτυλίου κι ένα ή περισσότερα ετεροάτομα.

Όταν μια ένωση αποτελείται μόνο από C και H (υδρογονάνθρακες) μπορεί να γραφεί και μ' ένα γεωμετρικό σχήμα, που αποδίδει κατά προσέγγιση και το πραγματικό σχήμα του μορίου. Έτσι τα ισομερή βουτάνιο και ισοβουτάνιο γράφονται και με τη μορφή (1) και (2), ενώ το κυκλοβουτάνιο (3) συμβολίζεται με ένα τετράγωνο (4).



Κάθε γωνία αντιπροσωπεύει μια μεθυλενική ομάδα ($-\text{CH}_2-$), ενώ κάθε ανοικτή γραμμή συμβολίζει μια μεθυλική ομάδα ($-\text{CH}_3$). Η γραφή αυτή εφαρμόζεται κυρίως στις ισοκυκλικές (4) και ετεροκυκλικές ενώσεις (π.χ. 5).

Το H ενός υδρογονάνθρακα μπορεί να αντικαταστήσει ένας υποκαταστάτης, δηλ. στοιχείο ή ομάδα στοιχείων, οπότε προκύπτουν οι διάφορες τάξεις των οργανικών ενώσεων.

Ενώσεις με τους ίδιους υποκαταστάτες που διαφέρουν μεταξύ τους κατά μία ή περισσότερες μεθυλενικές ομάδες ονομάζονται ομόλογες,

όπως π.χ. οι ενώσεις CH_4 και C_2H_6 ή CH_3Cl και $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$. Οι ομόλογες ενώσεις απαρτίζουν μια **ομόλογη σειρά**, που αποδίδεται συχνά με ένα γενικευμένο τύπο, όπως $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Η κατάταξη των οργανικών ενώσεων σε ομόλογες σειρές διευκολύνει και απλουστεύει σημαντικά τη μελέτη τους, γιατί όλα τα μέλη μιας ομόλογης σειράς έχουν κοινές ή παραπλήσιες ιδιότητες και παρασκευάζονται συνήθως με τις ίδιες γενικές μεθόδους.

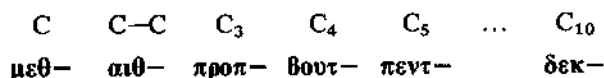
1.3 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Οι οργανικές ενώσεις ονομάζονταν παλιότερα με ένα ή και περισσότερα εμπειρικά ονόματα, που είχαν προέλθει από ονόματα φυτών, χρωμάτων, προσώπων κλπ. Επειδή όμως τα ονόματα αυτά δεν έδιναν καμιά πληροφορία για τη δομή της ενώσεως, αποφασίστηκε να ισχύει μια νέα συστηματική ονοματολογία, όπου το όνομα πρέπει να αποδίδει και την ακριβή σύνταξη κάθε ενώσεως.

Οι πρώτοι κανόνες συστηματικής ονομασίας θεσπίστηκαν σ' ένα παγκόσμιο συνέδριο στη Γενεύη, το 1898 και αποτέλεσαν την **ονοματολογία κατά Γενεύη**. Στη συνέχεια οι κανόνες αυτοί συμπληρώθηκαν σε διάφορα συνέδρια της «Διεθνούς Ενώσεως Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας» (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) κι αποτελούν σήμερα την **ονοματολογία κατά IUPAC**.

Οι βασικές αρχές για την ονομασία μιας απλής ενώσεως έχουν ως εξής:

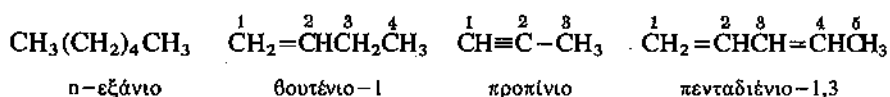
1. Το μέγεθος της άκυκλης ανθρακικής αλυσίδας δηλώνεται για ενώσεις με πάνω από τέσσερα άτομα C με το ελληνικό αριθμητικό. Για τα τέσσερα πρώτα μέλη ισχύουν ειδικά προθέματα. Έτσι οι παρακάτω ευθείες αλυσίδες ονομάζονται αντίστοιχα:



2. Μετά το πρόθεμα του μεγέθους της αλυσίδας ακολουθεί μια συλλαβή που δείχνει το βαθμό κορεσμού της ενώσεως:
 - αν— όταν δεν υπάρχει πολλαπλός δεσμός
 - εν— όταν υπάρχει διπλός δεσμός
 - ιν— όταν υπάρχει τριπλός δεσμός
3. Οι υδρογονάνθρακες έχουν πάντα την κατάληξη —ιο. Πολλές φορές

οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας για να διακριθούν από τα ισομερή τους με διακλαδισμένη αλυσίδα παίρνουν πριν από το όνομα το γράμμα n- (ή κ-). Οι διάφορες τάξεις χαρακτηρίζονται από ειδική κατάληξη, που δηλώνει το είδος του υποκαταστάτη. Σε ενώσεις με πολλούς υποκαταστάτες χρησιμοποιείται μια μόνο κατάληξη, ενώ οι υπόλοιποι υποκαταστάτες δηλώνονται με προθέματα.

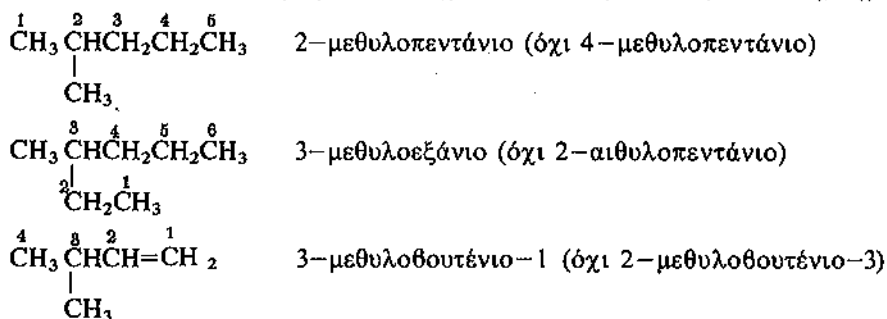
Από τις παραπάνω αρχές προκύπτουν οι εξής ονομασίες για μερικούς απλούς υδρογονάνθρακες, όπου σημειώνεται κι η αρίθμηση της αλυσίδας, που κανονικά παραλείπεται:



Παρατηρούμε ότι, όταν υπάρχει δυνατότητα ισομέρειας λόγω θέσης του διπλού δεσμού, προσθέτουμε στο τέλος ένα αριθμό που δείχνει από πού αρχίζει ο διπλός δεσμός. Το βουτένιο-1 γράφεται και με τον ισοδύναμο τύπο $\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\overset{2}{\text{C}}\overset{1}{\text{H}}=\text{C}\text{H}_2$, αλλά είναι διαφορετικό από το βουτένιο-2 ($\text{CH}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}=\overset{3}{\text{C}}\text{HCH}_3$). Όταν υπάρχουν δύο διπλοί δεσμοί, η κατάληξη γίνεται -διένιο, όταν συνυπάρχουν διπλός και τριπλός δεσμός γίνεται -ενίνο κλπ. Στις περιπτώσεις αυτές το άθροισμα των αριθμών που δείχνουν τη θέση των πολλαπλών δεσμών πρέπει να είναι το ελάχιστο δυνατό.

Οι ανθρακούχες ομάδες που προκύπτουν αν από ένα κορεσμένο υδρογονάνθρακα (αλκάνιο) αφαιρεθεί ένα άτομο H ονομάζονται **αλκάλια**. Τα αλκάλια, του γενικού τύπου $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, παριστάνονται συνήθως με το γράμμα R κι η ονομασία τους αποτελείται από το πρόθεμα που δηλώνει το μέγεθος της αλυσίδας και την κατάληξη -ύλιο, π.χ. CH_3 -μεθύλιο, C_8H_{17} -οκτύλιο κλπ.

Υδρογονάνθρακες που αποτελούνται από διακλαδισμένη αλυσίδα ονομάζονται με βάση τη μεγαλύτερη ευθεία αλυσίδα και οι πλευρικές αλυσίδες θεωρούνται σαν υποκαταστάτες και προτάσσονται με το όνομα του αλκυλίου κι ένα αριθμό που δείχνει από πού γίνεται η σύνδεση, π.χ.

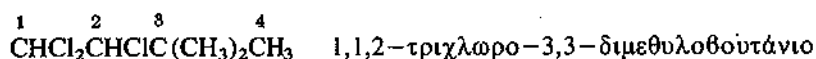


Γενικά παρατηρούμε ότι δίνουμε τους μικρότερους δυνατούς αριθμούς στα άτομα C των διακλαδώσεων, ενώ όταν συνυπάρχουν πολλαπλοί δεσμοί, αυτοί παίρνουν προτεραιότητα στην αρίθμηση.

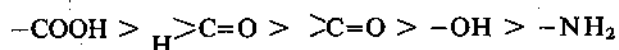
Αν αντί για αλκύλια υπάρχουν αλογόνα ή νιτροομάδα ($-\text{NO}_2$), η ονοματολογία είναι παρόμοια, π.χ.



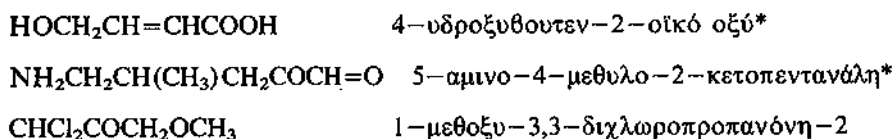
Όμοιοι υποκαταστάτες δηλώνονται με αριθμητικό πρόθεμα και αριθμούς που δείχνουν από πού γίνεται η σύνδεση, π.χ.



Αν οι υποκαταστάτες είναι άλλες ομάδες, όπως π.χ. $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$ ή $-\text{OH}$, τότε έχουν προτεραιότητα στην αρίθμηση σε σχέση με τους πολλαπλούς δεσμούς. Η σειρά προτεραιότητας μερικών κοινών υποκαταστατών (χαρακτηριστικές ομάδες) έχει ως εξής:



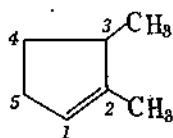
Ακολουθούν μερικά παραδείγματα ονομάτων πολυυποκατεστημένων παραγώγων, όπου η προτεραιότητα καθορίζει και την κατάληξη:



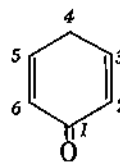
Σε μερικές περιπτώσεις η θέση ενός υποκαταστάτη ως προς μια θεμελιώδη ομάδα υποδηλώνεται με τα γράμματα α, β, γ, ..., ω, όπως π.χ. στο οξύ 3-χλωροβουτανοϊκό οξύ, $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$, που ονομάζεται και β-χλωροβουτανοϊκό οξύ.

Οι κυκλικές ενώσεις ονομάζονται όπως και οι άκυκλες, με τη διαφορά ότι στο όνομα του ανθρακικού σκελετού, που εδώ αναφέρεται στους κρίκους του δακτυλίου, προσθέτουμε το πρόθεμα **κυκλο-**, π.χ.:

* Ο αριθμός 1 στο τέλος παραλείπεται.

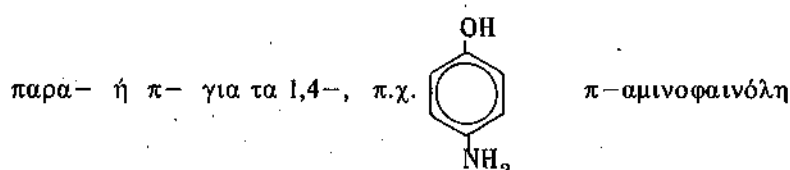
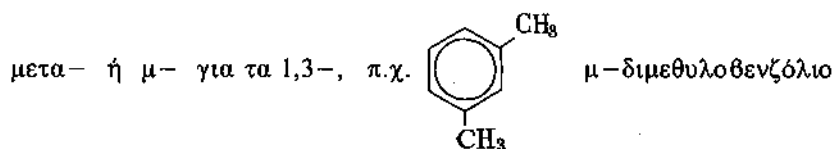
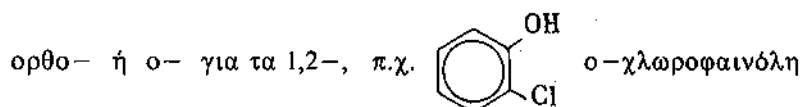


2,3-διμεθυλο-κυκλο-πεντένιο



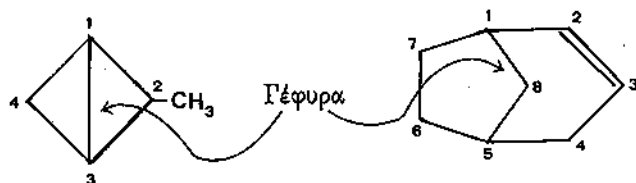
κυκλο-εξαδιεν-2,5-όνη

Το βενζόλιο και ορισμένα παράγωγά του διατηρούν τις εμπειρικές τους ονομασίες και σαν συστηματικές, δεδομένου ότι δεν είναι κυκλοεξατριένια (βλ. τμ. 2.7). Ειδικά στα διυποκατεστημένα βενζόλια χρησιμοποιούνται συχνά αντί για αριθμούς τα εξής προθέματα:



Μια μεγάλη κατηγορία κυκλικών ενώσεων είναι τα πολυκυκλικά συστήματα που αποτελούνται από συμπυκνωμένους δακτυλίους, δηλ. δακτυλίους που έχουν κοινά ένα ή περισσότερα άτομα. Οι πιο κοινές ενώσεις αυτού του τύπου είναι οι δικυκλικές, που ονομάζονται με βάση το σύνολο των ατόμων C που συμμετέχουν στους δύο δακτυλίους, προτάσσοντας το πρόθεμα **δικυκλο-**. Για να δείξουμε τον αριθμό των ατόμων C των τριών αλυσίδων που σχηματίζουν το δικυκλικό σύστημα, μετά το πρόθεμα δικυκλο- σε μια αγκύλη βάζουμε τους αριθμούς των ατόμων C κάθε αλυσίδας, χωρίς να μετρήσουμε τα δύο κοινά άτομα C. Οι αριθμοί γράφονται από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο, ενώ η αρίθμηση του δικυκλικού συστήματος αρχίζει από το ένα κοινό άτομο C και προχωρεί από τη μεγαλύτερη αλυσίδα προς τη μικρότερη. Η μικρότερη αλυσίδα ονομάζεται συχνά γέφυρα και μπορεί να μην έχει άλλα

άτομα C εκτός από τα κοινά, οπότε ο αριθμός της στην αγκύλη είναι 0 :



2-Μεθυλο-δικυκλο[1,1,0] βουτάνιο

Δικυκλο [3,2,1] οκτένιο-2

Η ονοματολογία των ετεροκυκλικών ενώσεων κατά IUPAC παρουσιάζει αρκετές ιδιομορφίες. Σε γενικές γραμμές ισχύουν τα εξής: το όνομα του δακτυλίου αρχίζει με μια συντομογραφία του ετεροατόμου, που συνοδεύεται από το γράμμα α-, π.χ.:

-O- οξα-

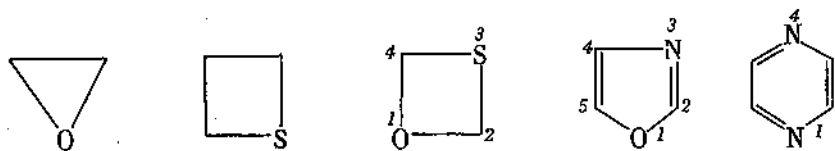
-S- θεια-

-N< αζα-

Ακολουθεί μια συλλαβή που δηλώνει το μέγεθος του δακτυλίου. Για τους τρι-, τετρα-, πεντα- και εξα-μελείς δακτυλίους οι συλλαβές είναι αντίστοιχα -ιρ-, -ετ-, -ολ- και -ιν-.

Ανάλογα με το βαθμό κορεσμού της ενώσεως, δηλ. την παρουσία διπλών δεσμών, το όνομα συμπληρώνεται με μια χαρακτηριστική κατάληξη. Η αρίθμηση των δακτυλίων αρχίζει από τα ετεροάτομα. Όταν υπάρχουν διάφορα ετεροάτομα, σύμφωνα με κανόνες προτεραιότητας, το O προηγείται του S και το S του N. Η προτεραιότητα αναφέρεται στην αρίθμηση και στην ονομασία.

Μερικά παραδείγματα ονομασίας απλών ετεροκυκλικών δακτυλίων έχουν ως εξής:



Οξ(α) ιράνιο

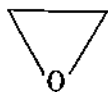
Θει(α) ετάνιο

Οξαθειετάνιο-1,3

Οξαζόλιο-1,3

Διαζίνη-1,4

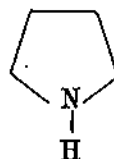
Σε ορισμένες περιπτώσεις ισχύει κι ένας άλλος τρόπος ονομασίας, όπου ο δακτύλιος ονομάζεται σαν να ήταν ισοκυκλικός, π.χ.:



Οξα-κυκλοπροπάνιο



Θεια-κυκλοβουτάνιο



Αζα-κυκλοπεντάνιο

Με βάση τους κανόνες της IUPAC είναι δυνατό να ονομασθεί οποιαδήποτε ένωση, χωρίς να δημιουργείται αμφιβολία για τη σύνταξή της. Σε πολύπλοκες όμως ενώσεις, όπως π.χ. στα φυσικά προϊόντα, επειδή η συστηματική ονομασία είναι εξαιρετικά πολυσύλλαβη, χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά τα εμπειρικά ονόματα.