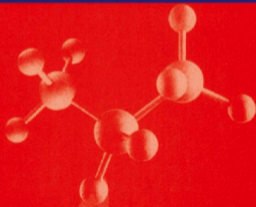


Δ. Ν. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ Α.Π.Θ.

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα "ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ" περιλαμβάνουν την ύλη που διδάσκεται στο Β' και Γ' εξάμηνο του Φαρμακευτικού Τμήματος του ΑΠΘ και για το λόγο αυτό εκδίδονται σαν ΠΡΩΤΟ και ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ.

Στο ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ ολοκληρώνεται η μελέτη των υπολοίπων βασικών τάξεων ενώσεων της Οργανικής Χημείας, αρχικά των ακύκλων (Καρβονυλικές ενώσεις, Καρβοξυλικά Οξέα και παράγωγά τους, Αζωτούχες, Θειούχες και Οργανοπυριτικές ενώσεις), έπειτα των αρωματικών (Αρωματικότητα, Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες και υποκατεστημένα παράγωγά τους, αντίστοιχα των προαναφερθέντων ακύκλων) και δίνονται στοιχεία από τη χημεία των Ετεροκυκλικών Ενώσεων (Ονοματολογία, απλά, επιλεγμένα Οξυγονούχα, Αζωτούχα, Θειούχα ετεροκυκλικά συστήματα, μονοκυκλικά και δικυκλικά).

Δίνεται έμφαση στην ονοματολογία των διαφόρων τάξεων και ενώσεων και των ομάδων που τις χαρακτηρίζουν, στην κριτική προσέγγιση των ιδιοτήτων και των μεθόδων παρασκευής τους και τονίζονται οι φασματοσκοπικές ιδιότητες που συμβάλλουν στο χαρακτηρισμό και την αναγνώρισή τους. Επισημαίνονται οι σχέσεις μεταξύ των διαφόρων τάξεων ενώσεων και με επιλεγμένες ασκήσεις, που συνοδεύονται από λύσεις - απαντήσεις και κριτική, επιδιώκεται η βαθύτερη κατανόηση της ύλης των διαφόρων Κεφαλαίων, ώστε να είναι δυνατή και η πρόβλεψη ιδιοτήτων αγνώστων ενώσεων, που δεν περιλαμβάνονται στην ύλη του βιβλίου.

Τέλος, μελετώνται και διάφορες τάξεις φυσικών προϊόντων, με έντονο βιολογικό ενδιαφέρον, όπως τα Λιπίδια, τα Αμινοξέα, τα Πεπτίδια, οι Πρωτεΐνες, τα Σάκχαρα και οι Ισοπρενοειδείς ενώσεις και αναφέρονται στοιχεία από τη χημεία των Συνθετικών Πολυμερών.

Στα ευρετήρια γίνεται συστηματική καταγραφή και αναφορά ενώσεων, όρων και εννοιών, όπου και όσες φορές αναφέρονται, ώστε με τη χρησιμοποίησή τους να γίνεται εφικτή η εύκολη και πλήρης σχετική ενημέρωση των ενδιαφερομένων.

Στην περιορισμένη έκταση και την επιλογή της ύλης του βιβλίου αυτού, είναι φυσικό να υπάρχουν παραλήψεις. Κάθε υπόδειξη σχετική με παραλείψεις αλλά και λάθη, ή με τη διάρθρωση της ύλης, θα είναι ευπρόσδεκτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

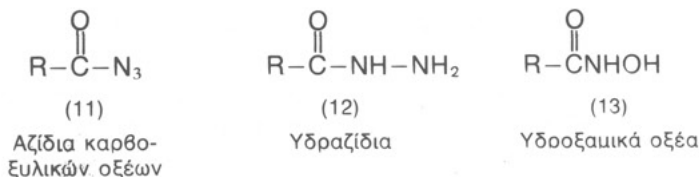
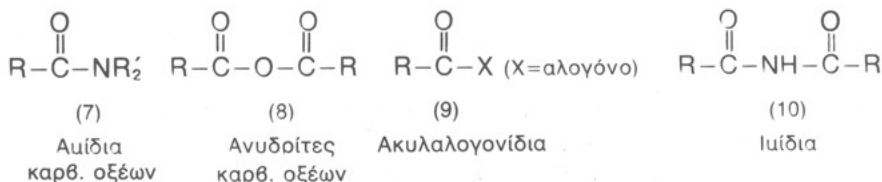
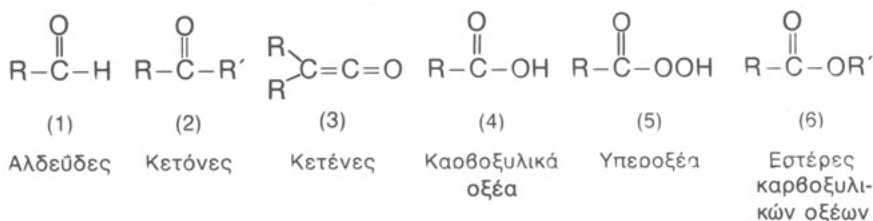
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	7
ΚΕΦ. 1. ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	9–39
1.1. Γενικά 9. 1.2. Αλδεΐδες και κετόνες 12. 1.3 Δικαρβονυλικές ενώσεις 30. 1.4. Κετένες 32. Ασκήσεις 34. Απαντήσεις ασκήσεων 35	
ΚΕΦ. 2. ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ	40–56
2.1. Γενικά 40. 2.2. Ονοματολογία 40. 2.3. Παρασκευές 41. 2.4. Φυ- σικές, φασματοσκοπικές ιδιότητες 42. 2.5. Χημικές ιδιότητες 43. 2.6. Διάφορα μέλη 47. 2.7. Υποκατεστημένα καρβοξυλικά οξέα 51. 2.7.1. Αλογονοξέα 51. 2.7.2. Υδροξυοξέα 52. 2.7.3. Κετονοξέα 54. Ασκήσεις 55. Απαντήσεις ασκήσεων 55.	
ΚΕΦ. 3. ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΟΥ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	57–84
3.1. Γενικά, ονοματολογία 57. 3.2. Ακυλαλογονίδια 59. 3.3. Ανυδρί- τες καρβοξυλικών οξέων 60. 3.4. Εστέρες καρβοξυλικών οξέων 62. 3.5. Αμίδια καρβοξυλικών οξέων 71. 3.6. Νιτρίλια των οξέων 74. 3.7. Παράγωγα του ανθρακικού οξέος 76. Ασκήσεις 80. Απαντή- σεις ασκήσεων 81.	
ΚΕΦ. 4. ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	85–105
4.1. Αμίνες 85. 4.2. Νιτροενώσεις 95. 4.3 Νιτρωδοενώσεις 97. 4.4. Διαζωενώσεις 97. 4.5. Αζίδια 99. 4.6. Οξίμες 99. 4.7. Παράγωγα της υδραζίνης 102. Ασκήσεις 103. Απαντήσεις ασκήσεων 104.	
ΚΕΦ. 5. ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	106–113
Γενικά, ονοματολογία 106. 5.1. Μερκαπτάνες ήθειόλες και παρά- γωγά τους 106. 5.2. Θειαιθέρες και παράγωγά τους 109. Ασκήσεις 111. Απαντήσεις ασκήσεων 112.	
ΚΕΦ. 6. ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	114–116
ΚΕΦ. 7. ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ, ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ	117–148
7.1. Γενικά περί αρωματικότητας 117. 7.2. Αρωματική υποκατά- σταση. Γενικά 121. 7.3. Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση 122. 7.3.1. Μηχανισμός 122. 7.3.2. Προσανατολισμός, δραστηκότη- τα 124. 7.3.3. Νίτρωση 132. 7.3.4. Αλογόνωση 133. 7.3.5. Σουλφω- νίωση 135. 7.3.6. Αλκυλίωση 135. 7.3.7. Ακυλίωση 138. 7.3.8. Άλλες ηλεκτρονιόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις 139. 7.4. Πυρηνόφι- λη αρωματική υποκατάσταση 141. 7.5. Αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης αρωματικών δακτυλίων 143. 7.5.1. Αναγωγή 143. 7.5.2. Οξειδωση 144. Ασκήσεις 146. Απαντήσεις ασκήσεων 147.	
ΚΕΦ. 8. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	149–154
Ασκήσεις 152. Απαντήσεις ασκήσεων 153.	

ΚΕΦ. 9.	ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	155–168
	9.1. Παρασκευές 155. 9.2. Ιδιότητες 157. 9.3. Διάφορα μέλη 160. 9.4. Αννουλένια 165. Ασκήσεις 166. Απαντήσεις ασκήσεων 167.	
ΚΕΦ. 10.	ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	169–175
	10.1. Μηχανισμός αλογόνωσης 169. 10.2. Ενδιαφέροντα μέλη 172. Ασκήσεις 174. Απαντήσεις ασκήσεων 174.	
ΚΕΦ. 11.	ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	176–201
	11.1. Γενικά 176. 11.2. Φαινόλες 176. 11.3. Κινόνες 184. 11.4. Φαινολαιθέρους 186. 11.5. Αρυλαλδεύδες 189. 11.6. Αρωματικές κε- τόνες 192. 11.7. Αρωματικά οξέα 194. 11.8. Φαινολοξέα 198. Ασκή- σεις 199. Απαντήσεις ασκήσεων 200.	
ΚΕΦ. 12.	ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	202–206
	12.1. Αρυλοσουλφονικά οξέα και παράγωγα 202. Ασκήσεις 205. Απαντήσεις ασκήσεων 205.	
ΚΕΦ. 13.	ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	207–223
	13.1. Νιτροενώσεις 207. 13.2. Νιτρωδοενώσεις 209. 13.3. Αμινο- νώσεις 210. 13.4. Διαζωνιακά άλατα 215. 13.5. Αζωενώσεις 219. 13.6. Υδραζωενώσεις 221. Ασκήσεις 222. Απαντήσεις ασκήσεων 222	
ΚΕΦ. 14	ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	224–235
	14.1. Γενικά 224. 14.2. Πενταμελείς ετεροκυκλικές ενώσεις 224. 14.3. Εξαμελείς ετεροκυκλικές ενώσεις 229. 14.4. Συμπυκνωμένοι ετεροκυκλικοί δακτύλιοι 233. 14.5. Νουκλειϊνικά οξέα 233.	
ΚΕΦ. 15	ΛΙΠΙΔΙΑ	236–239
ΚΕΦ. 16	ΑΜΙΝΟΞΕΑ, ΠΕΠΤΙΔΙΑ, ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ	240–251
	16.1. Αμινοξέα 240. 16.2. Πεπτίδια 245. 16.3. Πρωτεΐνες 249. 16.4. Ένζυμα 250.	
ΚΕΦ. 17.	ΣΑΚΧΑΡΑ ή ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ	252–266
	17.1. Γενικά 252. 17.2. Μονοσακχαρίτες 252. 17.3. Δισακχαρίτες 261. 17.4. Πολυσακχαρίτες 263. 17.5. Συνθετικά πολυμερή 265.	
ΚΕΦ. 18.	ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	267–271
	18.1. Γενικά 267. 18.2. Τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες 267. 18.3. Οξυγονούχες ισοπρενοειδείς ενώσεις 268. 18.4. Καροτενοειδή 269. 18.5. Στεροειδή 270.	
	ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ	272–277
	Ασκήσεις 272. Απαντήσεις 273.	
	ΣΥΜΒΟΛΑ	279
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ	281–300
	Ευρετήριο συγγραφέων 283. Ευρετήριο Χημικών όρων 285. Ευρε- τήριο ξένων όρων και συντομογραφιών 299.	

1. ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1.1. Γενικά

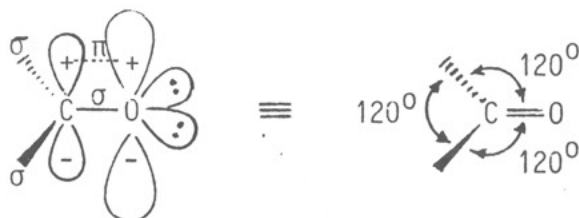
Καρβονυλικές γενικά χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους την καρβονυλική ομάδα $>C=O$. Ανάλογα με τις ομάδες ή τα στοιχεία που συνδέονται με το καρβονυλικό άτομο άνθρακα προκύπτουν διάφορες τάξεις ενώσεων. Οι σημαντικότερες απ' αυτές περιγράφονται στους γενικούς τύπους (1)–(13)



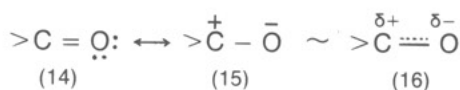
Συνηθέστερα σαν καρβονυλικές ενώσεις θεωρούνται οι αλδεϋδες (1), οι κετόνες (2) καθώς και οι κετένες (3), ενώ οι ενώσεις (5)–(13) θεωρούνται κυρίως σαν παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων (4). Οι καρβονυλικές ενώσεις γενικά συμπεριλαμβάνονται μεταξύ των σημαντικότερων τάξεων ενώσεων της Οργανικής Χημείας και η χημική τους συμπεριφορά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συμπεριφορά της καρβονυλικής τους ομάδας.

Ο καρβονυλικός διπλός δεσμός αποτελείται από ένα σ και ένα

π δεσμό, όπως και ο αιθυλενικός διπλός δεσμός, με sp^2 υβριδισμό στα άτομα του C και του O.



Αν και ο καρβονυλικός διπλός δεσμός είναι πολύ ισχυρός (176–179 Kcal/mol στις αλδεύδες και κετόνες αντίστοιχα) είναι συγχρόνως και πολύ δραστήκιος. Η δραστηκότητα του $>C=O$ οφείλεται στη μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ C και O καθώς και στην ικανότητα του ατόμου του O να δέχεται ολόκληρο το ηλεκτρονικό ζεύγος του δεσμού ($-R$), με αποτέλεσμα τη σημαντική συμβολή της πολικής δομής συντονισμού (15).



Αυτό αποδεικνύεται και πειραματικά από τη μετρούμενη διπολική ροπή του δεσμού, που για τις αλδεύδες και κετόνες είναι της τάξης ~ 2.7 D και αντιστοιχεί σε δεσμό ιονικού χαρακτήρα της τάξης 40–50%. Η πόλωση του δεσμού καθιστά την καρβονυλική ομάδα πολύ δραστήκιη, διότι το άτομο του άνθρακα εμφανίζεται σαν ηλεκτρονιόφιλο κέντρο, το άτομο του οξυγόνου σαν πυρηνόφιλο κέντρο και συνολικά η ομάδα $>C=O$ εμφανίζει ισχυρά $-I$ και $-R$ φαινόμενα.

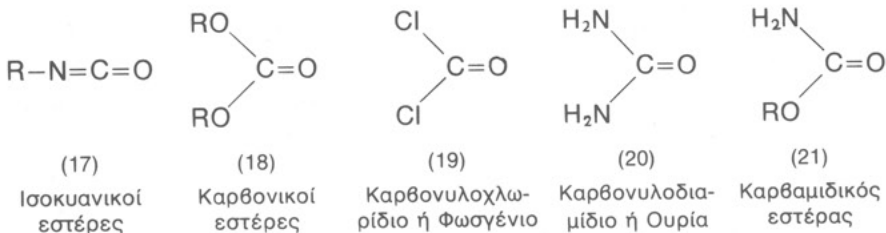
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσβολής στο καρβονυλικό άτομο άνθρακα, που σε πρώτο στάδιο χωρούν κατά το ακόλουθο σχήμα:



Η πολικότητα του καρβονυλικού δεσμού διευκολύνει την προσθήκη H_2O και άλλων πολικών αντιδραστηρίων. Η δραστηκότητα της καρβονυλικής ομάδας επηρεάζεται από τη φύση των υποκαταστατών που συνδέονται με το καρβονυλικό άτομο άνθρακα. Γενικά

υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων αυξάνουν τη δραστικότητα του καρβονυλίου, ενώ υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων, καθώς και ογκώδεις υποκαταστάτες, με έντονη στερεοχημική παρεμπόδιση, την ελαττώνουν. Αύξηση της δραστικότητάς του παρατηρείται και σε περιπτώσεις συμμετοχής του καρβονυλίου σε μικρούς δακτυλίους, διότι αυξάνει την τάση του δακτυλίου. Με την πυρηνόφιλη προσθήκη στο καρβονύλιο και τη μετατροπή του υβριδισμού του καρβονυλικού ατόμου άνθρακα από sp^2 (γωνίες 120°) σε sp^3 (γωνίες $109^\circ 28'$) μειώνεται η τάση του δακτυλίου και σταθεροποιείται το σύστημα.

Οι κετόνες γενικά είναι λιγότερο δραστικές από τις αλδεύδες, λόγω των ηλεκτρονικών δράσεων (+I) των αλκυλίων. Τα ακυαλογονίδια (9), στα οποία το αλογόνο εμφανίζει $-I > +R$, είναι πολύ δραστικά. Ανάλογη δραστικότητα εμφανίζουν και οι ανυδρίτες των καρβοξυλικών οξέων (8), λόγω του $-I$ φαινομένου της ομάδας $-OCOR$, ενώ οι εστέρες (6) εμφανίζουν δραστικότητα ανάλογη των κετονών, καθόσον τα φαινόμενα $-I$ και $+R$ του υποκαταστάτη $-OR$ είναι περίπου ίσα. Αντίθετα τα αμίδια (7) εμφανίζονται αδρανέστερα, διότι ο υποκαταστάτης $-NR_2$ ασκεί φαινόμενα $-I < +R$. Γενικά οι διαφορές στη δραστικότητα της καρβονυλικής ομάδας στις διάφορες καρβονυλικές ενώσεις μπορεί να θεωρηθούν ποσοτικές και όχι ποιοτικές. Μεγαλύτερη αναλογία παρουσιάζουν μεταξύ τους οι αλδεύδες και οι κετόνες, που μαζί με τις κετένες θα εξετασθούν αρχικά. Θα επακολουθήσει η μελέτη των καρβοξυλικών οξέων και των παραγώγων τους. Στις καρβονυλικές ενώσεις μπορεί να συμπεριληφθούν με την ευρύτερη έννοια του όρου, και τα παράγωγα άλλων οξέων, όπως οι ισοκυανικοί εστέρες (17) καθώς και τα παράγωγα του ανθρακικού οξέος (18)–(21).



Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις θα εξετασθούν χωριστά, στις αρωματικές ενώσεις.

1.2. Αλδεΰδες και Κετόνες

1.2.1. Γενικά

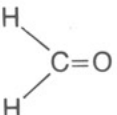
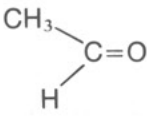
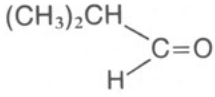
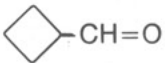
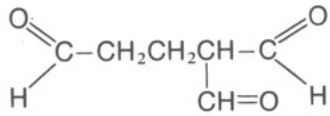
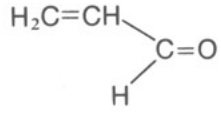
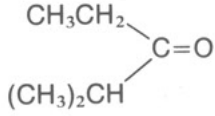
Οι αλδεΰδες και οι κετόνες με τον ίδιο μοριακό τύπο είναι μεταξύ τους ισομερείς και εμφανίζουν πολλές ομοιότητες, αλλά και σημαντικές διαφορές. Οι ομοιότητές τους οφείλονται στην καρβονυλική τους ομάδα, ενώ οι διαφορές τους προκύπτουν από το ότι στις αλδεΰδες ο ένας υποκαταστάτης του καρβονυλίου είναι άτομο υδρογόνου. Οι κετόνες μπορεί να είναι και κυκλικές, δηλαδή να έχουν το καρβονυλικό άτομο άνθρακα σαν κρίκο δακτυλίου. Όταν περιέχουν περισσότερα του ενός καρβονύλια, π.χ. δύο, διακρίνονται σε διαλδεΰδες, δικετόνες ή κετοαλδεΰδες. Οι ιδιότητες των αλδεϋδών και κετονών εξαρτώνται και από τη μορφή του ή των αλκυλίων τους, δηλαδή τη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας, την παρουσία και τη θέση πολλαπλών δεσμών, ή άλλων δραστικών ομάδων, καθώς και από την αμοιβαία θέση των καρβονυλίων τους, όταν στο μόριο υπάρχουν περισσότερα του ενός.

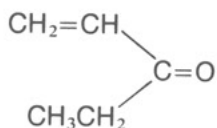
1.2.2. Ονοματολογία

Πολλές αλδεΰδες και κετόνες είναι περισσότερο γνωστές με τα εμπειρικά τους ονόματα. Τα πρώτα πέντε μέλη της ομόλογης σειράς των αλδεϋδών είναι γνωστά σαν: $\text{CH}_2=\text{O}$: φορμαλδεϋδη, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ ακεταλδεϋδη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ προπιοναλδεϋδη, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ βουτυραλδεϋδη και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ βαλεραλδεϋδη. Επίσης η απλούστερη κετόνη $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ή CH_3COCH_3 είναι γνωστή σαν ακετόνη. Πολλές καρβονυλικές ενώσεις και τα παράγωγά τους ονομάζονται εμπειρικά, σαν παράγωγα των ενώσεων που προαναφέρθηκαν.

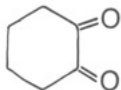
Σύμφωνα με τους κανόνες της ονοματολογίας κατά IUPAC η ονομασία των ενώσεων αυτών προκύπτει από το μήκος της μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας που περιλαμβάνει και το καρβονύλιο, την υπόδειξη της παρουσίας και της θέσης πολλαπλών δεσμών και υποκαταστατών, εφόσον υπάρχουν, και την κατάληξη -άλη ή -όνη για τις αλδεΰδες και τις κετόνες αντίστοιχα. Η καρβονυλική ομάδα προηγείται σε προτεραιότητα των πολλαπλών δεσμών και όλων των άλλων χαρακτηριστικών ομάδων, εκτός του καρβοξυλίου και των παραγώγων του (Μέρος πρώτο, σελ. 34). Όταν υπάρχουν ομάδες που προηγούνται σε προτεραιότητα από το αλδεϋδικό και κετονικό καρβονύλιο, τα τελευταία χαρακτηρίζονται σαν -οξο-

και ειδικά το κετονικό και σαν κετο-. Το αλδεϊδικό καρβονύλιο προηγείται σε προτεραιότητα από το κετονικό. Στις κετοαλδεΐδες το κετονικό καρβονύλιο δηλώνεται σαν οξο- ή κετο-. Ο χαρακτηρισμός φορμυλο- χρησιμοποιείται για την αλδεϊδική ομάδα $-\text{CH}=\text{O}$, όταν αυτή αποτελεί υποκαταστάτη-διακλάδωση σε κύρια ανθρακική αλυσίδα. Ο χαρακτηρισμός καρβαλδεΐδη ή καρβοξαλδεΐδη χρησιμοποιείται για την ίδια ομάδα, όταν αυτή είναι απ' ευθείας ενωμένη σε δακτύλιο. Σε ανάλογες περιπτώσεις η ομάδα $-\text{COCH}_3$ χαρακτηρίζεται σαν ακετυλο- και η ομάδα $-\text{COR}$ γενικά σαν ακυλο-. Ακολουθούν χαρακτηριστικά παραδείγματα ονομασίας αλδεϊδών-κετονών :

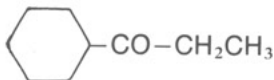
Ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Ονομασία εμπειρική
	Μεθανάλη	Φορμαλδεΐδη
	Αιθανάλη	Ακεταλδεΐδη
	2-Μεθυλοπροπανάλη	Ισοβουτυραλδεΐδη
	Κυκλοβουτανοκαρβοξαλδεΐδη (ή -καρβαλδεΐδη)	
	2-Φορμυλο-πεντανοδιάλη	
	Προπενάλη	Ακρολεΐνη
$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	Αιθανοδιάλη	Γλυοξάλη
	2-Μεθυλο-3-πεντανόνη	Αιθυλο-ισοπροπυλοκετόνη



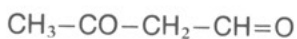
1-Πεντεν-3-όνη Αιθυλο-βινυλο-
κετόνη



1,2-Κυκλοεξανοδιόνη



1-Κυκλοεξυλο-1-προπανόνη Κυκλοεξυλο-αιθυλοκετόνη



3-Οξο-βουτανάλη



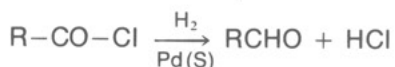
4-Οξο-πεντανοϊκό οξύ γ-Κετοβαλερικό οξύ

1.2.3. Παρασκευές

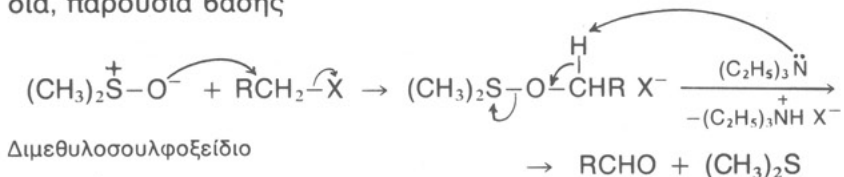
Για την παρασκευή των αλδεϋδών και των κετονών υπάρχουν πολλές μέθοδοι, μεταξύ των οποίων και ορισμένες με βιομηχανικό ενδιαφέρον. Ήδη κατά τη μελέτη των διαφόρων τάξεων ενώσεων που περιλαμβάνονται στο πρώτο μέρος αναφέρθηκε ότι: η οξονόλωση των αλκενίων δίνει αλδεϋδες και κετόνες (σελ. 203), η οξειδωση των αλκενίων με KMnO_4 δίνει κετόνες (σελ. 204), η προσθήκη H_2O σε αλκύνια δίνει αλδεϋδες και κετόνες (σελ. 212), η επίδραση KMnO_4 σε αλκύνια δίνει α-δικετόνες (σελ. 213), η υδρόλυση των 1,1-δισαλογονοπαραγώγων δίνει κυρίως αλδεϋδες (σελ. 229), η πινακολινική μετάθεση δίνει κυρίως κετόνες (σελ. 245), η οξειδωση των πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών δίνει αντίστοιχα αλδεϋδες και κετόνες, όπως και η οξειδωτική διάσπαση των γλυκολών (σελ. 246).

Για την **παρασκευή των αλδεϋδών** πρακτικά χρησιμοποιούνται κυρίως η οξειδωση των πρωτοταγών αλκοολών, καθώς και οι ακόλουθοι μέθοδοι:

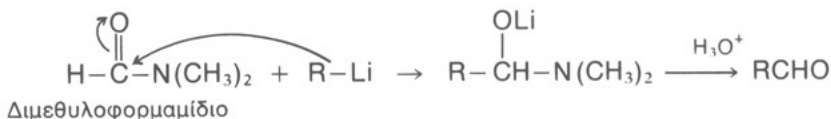
I. Αναγωγή ακυλοχλωριδίων (Μέθοδος Rosemund)



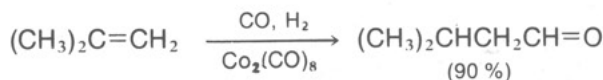
II. Επίδραση διμεθυλοσουλφοξειδίου σε πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια, παρουσία θάσης



III. Επίδραση διμεθυλοφορμαμιδίου σε οργανολιθιακές ενώσεις

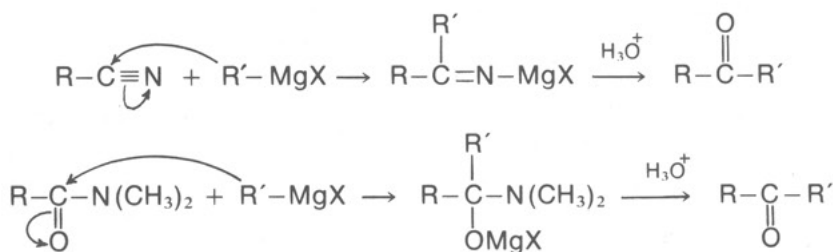


IV. Επίδραση CO και H₂ σε αλκένια, παρουσία καταλύτη Co₂(CO)₈ (βιομηχανική μέθοδος)

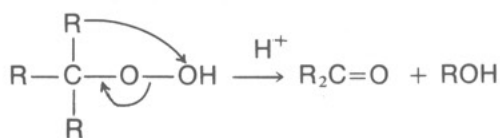


Για την **παρασκευή κετονών** πρακτικά χρησιμοποιούνται οι ακόλουθοι μέθοδοι:

I. Επίδραση οργανομαγνησιακών ενώσεων σε νιτρίλια (RCN) ή αμίδια (RCONR₂) και τελικά υδρόλυση των σχηματιζόμενων ενδιάμεσων προϊόντων



II. Μετάθεση υδρούπεροξειδίων (βιομηχανική μέθοδος)

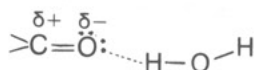


Για την παρασκευή κετονών πρακτική εφαρμογή βρίσκει και η οξειδωση των δευτεροταγών αλκοολών, η ενυδάτωση των αλκυνίων καθώς και η κετονική διάσπαση του ακετοξικού αιθυλεστέρα (σελ. 70).

Αλδεΐδες και κετόνες προκύπτουν επίσης και κατά την υδρόλυση των οξιμών και των άλλων αζωτούχων παραγώγων τους (σελ. 21). Κυκλικές κετόνες παρασκευάζονται από διεστέρες δικαρβοξυλικών οξέων (σελ. 68).

1.2.4. Φυσικές ιδιότητες

Η απλούστερη αλδεΐδη, η φορμαλδεΐδη είναι αέριο, ενώ οι υπόλοιπες αλδεΐδες και όλες οι κετόνες είναι υγρά. Τα σ.ζ. τους είναι ενδιάμεσα εκείνων των υδρογονανθράκων και των αλκοολών του αυτού μοριακού βάρους. Οι μικρού μ.β. αλδεΐδες έχουν κατά κανόνα δριμεία (τσουχτερή) οσμή, ενώ οι κετόνες έχουν κατά κανόνα ευχάριστη οσμή. Τα κατώτερα μέλη διαλύονται και στο νερό, ενώ τα ανώτερα μόνο σε οργανικούς διαλύτες. Η διαλυτότητά τους στο H_2O οφείλεται στη δημιουργία γέφυρας υδρογόνου της μορφής



1.2.5. Φασματοσκοπικές ιδιότητες

Οι αλδεΐδες και κετόνες εμφανίζουν πολύ χαρακτηριστικές φασματοσκοπικές ιδιότητες, που επιτρέπουν την ανίχνευση και γενικότερα την ταυτοποίησή τους. Στη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (Uv-Vis) εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή 180–200 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ διέγερση, $\epsilon > 1000$) και ασθενή απορρόφηση στην περιοχή 275–295 nm ($n \rightarrow \pi^*$ διέγερση, $\epsilon < 200$). Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) εμφανίζουν απορρόφηση δόνησης τάσης του καρβονυλικού δεσμού ($\nu_{C=O}$) στην περιοχή 1680–1750 cm^{-1} . Γενικά όμως οι αλδεΐδες απορροφούν σε κάπως μεγαλύτερη τιμή, συνήθως στα 1730 cm^{-1} , ενώ οι κετόνες σε 1715 cm^{-1} . Η διάκριση μεταξύ τους γίνεται από την απορρόφηση σε ~ 2750 cm^{-1} , που την εμφανίζουν μόνο οι αλδεΐδες και οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού $-CO-H$. Η απορρόφηση του $C=O$ εμφανίζεται σε μικρότερες τιμές, όταν στο μόριο υφίσταται συζυγία του καρβονυλίου με άλλο πολλαπλό δεσμό, π.χ. σε ενώσεις του τύπου