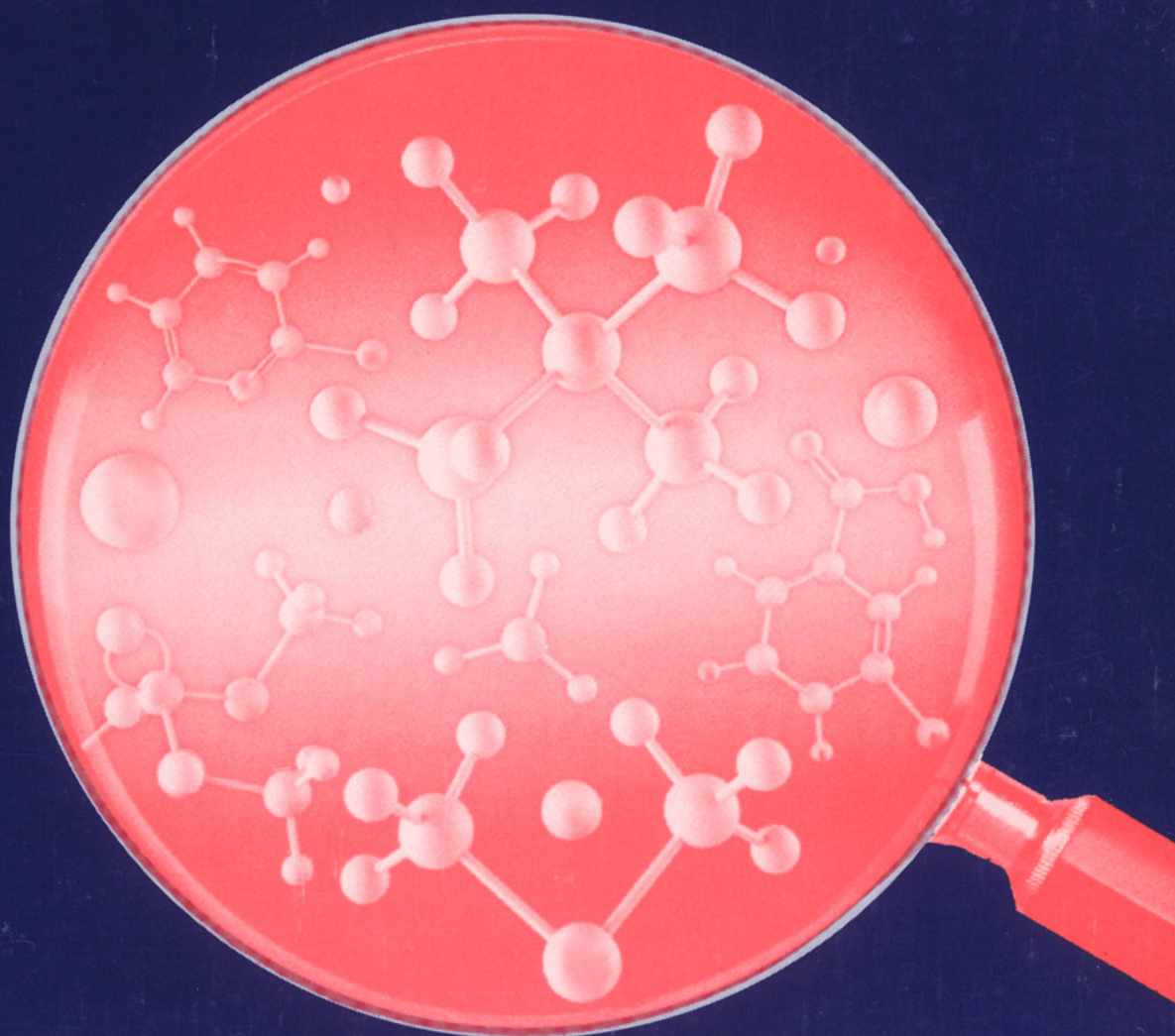


Δ. Ν. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ Α.Π.Θ.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ



ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η «ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» εκδίδεται σε δύο χωριστούς τόμους, σαν Πρώτο και Δεύτερο Μέρος, για καθαρά διδακτικούς λόγους, προκειμένου να προσαρμοσθεί στην ανάγκη διδασκαλίας του αντιστοίχου μαθήματος σε δύο χωριστά Πανεπιστημιακά εξάμηνα. Το δεδομένο αυτό προσδιόρισε επίσης σε μεγάλο βαθμό την επιλογή, κατανομή και έκταση της ύλης, που έγιναν με στόχο την πληρέστερη δυνατή διδασκαλία, σε προπτυχιακό επίπεδο, του μαθήματος της Οργανικής Χημείας. Τα διάφορα Κεφάλαια συνοδεύονται από επιλεγμένες ασκήσεις, με υποδειγματικές απαντήσεις - λύσεις, επεξηγήσεις και επεκτάσεις, για την καλλίτερη κατανόηση και εμπέδωση της βασικής ύλης. Στα ευρετήρια γίνεται πλήρης και συστηματική καταγραφή των διαφόρων ενώσεων, εννοιών και όρων για τον εύκολο εντοπισμό τους στο κείμενο όπου και όσες φορές αναφέρονται.

Πριν από τη συστηματική μελέτη των τάξεων των οργανικών ενώσεων γίνεται εκτενής αναφορά σε θέματα που σχετίζονται με τη σύνταξη, ονοματολογία και στερεοχημεία των οργανικών ενώσεων για την κατανόηση των δομικών προβλημάτων των οργανικών μορίων και αναπτύσσονται οι βασικές αρχές των ηλεκτρονικών θεωριών, που εξηγούν και δικαιολογούν τα γενικά χαρακτηριστικά τους. Δίνονται οι βασικές θεωρητικές αρχές των κυριότερων φασματοσκοπικών μεθόδων, με ιδιαίτερη έμφαση στην περιγραφή και ερμηνεία των διαφόρων φασμάτων, από τα οποία προκύπτουν πολύτιμες πληροφορίες και συμπεράσματα για τη δομή των οργανικών μορίων. Ακολουθεί η επισήμανση κοινών χαρακτηριστικών στοιχείων στα διάφορα αντιδραστήρια και τις αντιδράσεις τους και η ταξινόμησή τους σε κατηγορίες, που εμφανίζουν ανάλογη συμπεριφορά. Με τα εισαγωγικά αυτά Κεφάλαια επιδιώκεται η κατανόηση των γενικών χαρακτηριστικών των οργανικών μορίων, η εξήγηση αλλά και η πρόβλεψη των φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων, ώστε να υπάρχει η απαραίτητη υποδομή για την κριτική μελέτη των επί μέρους ενώσεων, που ακολουθεί, αλλά και η δυνατότητα προσέγγισης των ιδιοτήτων ενώσεων, που δεν θα εξετασθούν συστηματικά.

Στο 1ο μέρος εξετάζονται συστηματικά μόνο οι υδρογονάνθρακες (εκτός των αρωματικών) τα αλκυλαλογονίδια, οι εστέρες ανοργάνων οξέων, οι οργανομεταλλικές ενώσεις, οι αλκοόλες, οι αιθέρες, οι καρβονυλικές ενώσεις, τα καρβοξυλικά οξέα και τα παράγωγά τους, σύμφωνα με τις χρονικές δυνατότητες που προσφέρονται στα πλαίσια της διδασκαλίας ενός εξαμηνιαίου μαθήματος. Με τη μελέτη των απλών αυτών ενώσεων εξασφαλίζονται σταδιακά οι προϋποθέσεις για τη μελέτη και άλλων τάξεων ενώσεων, που περιλαμβάνονται στο 2ο μέρος του συγγράμματος αυτού.

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

Θεσσαλονίκη 1990

Δ.Ν. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9– 11
ΚΕΦ. 1. ΣΥΝΤΑΞΗ, ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	13– 42
1.1. Σύνταξη, ισομέρεια 13. 1.2. Ταξινόμηση 22. 1.3. Ονοματολογία 23. Ασκήσεις 37. Απαντήσεις ασκήσεων 39	
ΚΕΦ. 2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ	43– 66
2.1. Γενικά 43. 2.2. Ατομικά, μοριακά τροχιακά 44. 2.3. Υβριδοποιημένα τροχιακά 47. 2.4. Είδη δεσμών 50. 2.5. Διαμοριακές επιδράσεις 51. 2.6. Επαγωγικό φαινόμενο 54. 2.7. Συντονισμός, Συζυγιακό φαινόμενο 56. 2.8. Υπερσυζυγιακό φαινόμενο 62. Ασκήσεις 64. Απαντήσεις ασκήσεων 65.	
ΚΕΦ. 3. ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ	67– 90
3.1. Γενικά 67. 3.2. Οπτική ενεργότητα, Εναντιοστεreoμέρεια 68. 3.3. Διαστεreoμέρεια 72. 3.4. Οπτική ενεργότητα ενώσεων που δεν έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα 75. 3.5. Μέτρηση της οπτικής ενεργότητας 77. 3.6. Ρακεμικά μίγματα, Ρακεμοποίηση 79. 3.7. Ασύμμετρες συνθέσεις 81. 3.8. Γεωμετρική ισομέρεια 82. 3.9. Διαμόρφωση 83. Ασκήσεις 87. Απαντήσεις ασκήσεων 88	
ΚΕΦ. 4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	91–144
4.1. Γενικά 91. 4.2. Φασματοσκοπία Υπεριώδους - Ορατού (Uv-Vis) 94. 4.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR) 100. 4.4. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) 107. 4.5. Φασματοσκοπία μαζών (MS) 131. Ασκήσεις 137. Απαντήσεις ασκήσεων 139.	
ΚΕΦ. 5. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ. ΓΕΝΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	145–180
5.1. Γενικά 145. 5.2. Ταξινόμηση αντιδραστηρίων 146. 5.3. Ταξινόμηση αντιδράσεων 149. Ασκήσεις 175. Απαντήσεις ασκήσεων 176.	

ΚΕΦ. 6.	ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	181–195
	6.1. Γενικά 181. 6.2. Αλκάνια 182. 6.3. Κυκλοαλκάνια 188. 6.4. Φασματοσκοπικές ιδιότητες κορεσμένων υδρογονανθρά- κων 192. Ασκήσεις 193. Απαντήσεις ασκήσεων 193.	
ΚΕΦ. 7.	ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	196–224
	7.1. Γενικά 196. 7.2. Αλκένια 197. 7.3. Αλκαδιένια 205. 7.4. Αλκύνια 210. 7.5. Ακόρεστοι Κυκλικοί Υδρογονάνθρακες 215. Ασκήσεις 217. Απαντήσεις ασκήσεων 219.	
ΚΕΦ. 8.	ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΟΞΕΩΝ	225–233
	8.1. Γενικά 225. 8.2. Αλκυλαλογονίδια 225. 8.3. Εστέρες ανορ- γάνων οξέων 231. Ασκήσεις 233. Απαντήσεις ασκήσεων 233.	
ΚΕΦ. 9.	ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	234–239
	9.1. Γενικά 234. 9.2. Οργανομαγνησιακές Ενώσεις 235. 9.3. Οργανολιθιακές ενώσεις 237. Ασκήσεις 238. Απαντήσεις ασκή- σεων 239.	
ΚΕΦ. 10.	ΑΛΚΟΟΛΕΣ, ΑΙΘΕΡΕΣ	240–258
	10.1. Αλκοόλες 240. 10.2. Αιθέρες 250. Ασκήσεις 257. Απαντή- σεις ασκήσεων 258.	
ΚΕΦ. 11.	ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	259–289
	11.1. Γενικά 259. 11.2. Αλδεύδες και κετόνες 262. 11.2.1. Γενικά 262. 11.2.2. Ονοματολογία 262. 11.2.3. Παρασκευές 264. 11.2.4. Φυσικές ιδιότητες 266. 11.2.5. Φασματοσκοπικές ιδιότητες 266. 11.2.6. Χημικές ιδιότητες 267. 11.2.7. Διάφορα μέλη 278. 11.3. Δικαρβονυλικές ενώσεις 280. 11.4. Κετένες 282. Ασκήσεις 284. Απαντήσεις ασκήσεων 285.	
ΚΕΦ. 12.	ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ	290–306
	12.1. Γενικά 290. 12.2. Ονοματολογία 290. 12.3. Παρασκευές 291. 12.4. Φυσικές, φασματοσκοπικές ιδιότητες 292. 12.5. Χημικές ιδιότητες 293. 12.6. Διάφορα μέλη 297. 12.7. Υποκατεστημένα ξυλικά οξέα 301. 12.7.1. Αλογονοξέα 301. 12.7.2. Υδροξυοξέα 302. 12.7.3. Κετονοξέα 304. Ασκήσεις 305. Απαντήσεις ασκ. 305	
ΚΕΦ. 13.	ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	307–334
	13.1. Γενικά, ονοματολογία 307. 13.2. Ακυλαλογονίδια 309. 13.3. Ανυδρίτες καρβοξυλικών οξέων 310. 13.4. Εστέρες καρβοξυλι- κών οξέων 312. 13.4.1. Διάφορα μέλη 319. 13.5. Αμίδια καρβοξυ- λικών οξέων 321. 13.5.1. Διάφορα μέλη 324. 13.6. Νιτρίλια των οξέων 324. 13.7. Παράγωγα του ανθρακικού οξέος 326. Ασκή- σεις 330. Απαντήσεις ασκήσεων 331.	
	ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ	335–340
	Ασκήσεις 335. Απαντήσεις 336	
	ΣΥΜΒΟΛΑ	341
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ	343–
	Ευρετήριο Συγγραφών 343. Ευρετήριο Χημικών όρων 345. Ευρετήριο ξένων όρων και συντομογραφιών 359.	

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Οργανική Χημεία είναι ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τη μελέτη των ενώσεων του άνθρακα. Περί το 1780 οι επιστήμονες άρχισαν να διακρίνουν τις χημικές ενώσεις σε οργανικές, που μπορούσαν να ληφθούν μόνο από ζώντες οργανισμούς και σε ανόργανες, που προέρχονται από ορυκτά και γενικά από μη ζώντες οργανισμούς. Η διάκριση στηρίζονταν στην πεποίθησή τους ότι για την παρασκευή των οργανικών ενώσεων απαιτείται μια ειδική δύναμη, που τη διαθέτουν μόνο οι ζώντες οργανισμοί και την αποκαλούσαν «ζωική δύναμη» (*vis vitalis* ή *vital force*). Έτσι πίστευαν ότι δεν είναι δυνατή η σύνθεση οργανικών ενώσεων στο εργαστήριο, μέχρις ότου το 1828 ο Wöhler παρασκεύασε την ουρία με θέρμανση του κυανικού αμμωνίου, δηλαδή μια οργανική ουσία από μια ανόργανη ουσία.



Αν και πάρα πολλές οργανικές ενώσεις συνδέονται άμεσα με τους ζώντες οργανισμούς και με την ίδια τη ζωή, σήμερα οι περισσότερες παρασκευάζονται και συνθετικά. Η φύση βέβαια εξακολουθεί να αποτελεί την κύρια πηγή για τις πρώτες ύλες, αλλά και για την απομόνωση πολλών σπουδαιών οργανικών ενώσεων.

Ο αριθμός των οργανικών ενώσεων είναι τεράστιος. Ήδη είναι γνωστές περισσότερες από δυο εκατομμύρια. Η Οργανική Χημεία ασχολείται τόσο με την απομόνωση οργανικών ενώσεων από φυσικά προϊόντα, όσο και με τη σύνθεση γνωστών και νέων ενώσεων.

Η απομόνωση των οργανικών ενώσεων από τις φυσικές πηγές τους, καθώς και από τα μίγματα προϊόντων των διαφόρων συνθετικών χημικών αντιδράσεων και ο πλήρης καθαρισμός τους από άλλες προσμίξεις, είναι ιδιαίτερα επίπονη διαδικασία και γίνεται με κλασικές μεθόδους, όπως η εκχύλιση, η απόσταξη (απλή, κλασματική, με ελαττωμένη πίεση, με υδρατμούς), η κρυστάλλωση, η εξάχνωση, ή με σύγχρονες χρωματογραφικές μεθόδους (χρωματογραφία στήλης, χάρτη, λεπτής στιβάδας, αέριος, υψηλής πίεσης). Η γνώση της θεωρίας και της τεχνικής των φυσικοχημικών αυτών μεθόδων είναι απαραίτητη για έναν οργανικό χημικό.

Μετά την απομόνωσή της, η οργανική ένωση ελέγχεται για την

καθαρότητά της, με τους προσδιορισμούς διαφόρων φυσικών σταθερών της, όπως το σημείο ζέσεως, ή τήξεως, ο δείκτης διαθλάσεως κλπ., με τη λήψη και τη μελέτη των φασμάτων της (UV-Vis, IR, NMR, MS) και τον προσδιορισμό της εκατοστιαίας ποσοτικής αναλογίας των στοιχείων της. Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους της, που γίνεται είτε με τη λήψη του φάσματος μάζης, είτε με κλασικές κρυοσκοπικές και ζεσεοσκοπικές μεθόδους, σε συνδυασμό με τη στοιχειακή της ανάλυση, αποκαλύπτει το μοριακό της τύπο. Από τα στοιχεία αυτά είτε αποδεικνύεται ότι η ουσία ταυτίζεται με γνωστή ένωση, που ήδη περιγράφεται στη βιβλιογραφία, οπότε η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται σαν ταυτοποίηση, είτε διαπιστώνεται ότι είναι νέα ένωση, οπότε διερευνάται η δομή της και η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται σαν διευκρίνιση δομής. Στη δεύτερη περίπτωση, αρχικά πιθανολογούνται όλες οι δυνατές δομές (σύνταξη, στερεοχημεία) που ανταποκρίνονται στο μοριακό της τύπο και ελέγχεται ποιά απ' αυτές συμφωνεί με τα πειραματικά στοιχεία και τη χημική συμπεριφορά της. Προκειμένου να ελεγχθεί αν η ένωση είναι γνωστή, πρέπει να προβλεφθεί η πιθανή ονομασία της, ενώ αν είναι νέα πρέπει να δοθεί η σωστή ονομασία της, για να συμπεριληφθεί στη διεθνή χημική βιβλιογραφία.

Η συμπεριφορά της κάθε ουσίας (φυσικές, φασματοσκοπικές, χημικές ιδιότητες, χρήσεις) καθορίζεται από τη φύση των δομικών στοιχείων της, δηλαδή το είδος των ομάδων και των δεσμών που περιέχονται στο μόριό της. Η αναγνώριση των δομικών αυτών στοιχείων οδηγεί στην εξήγηση του τρόπου σχηματισμού της ένωσης από μια αντίδραση και στην πρόβλεψη άλλων τρόπων παρασκευής της.

Γενικά έχει διαπιστωθεί ότι οι διάφορες ενώσεις αντιδρούν κατά ορισμένους τρόπους με άλλες ενώσεις και με ανταλλαγή ή ανακατάταξη των δομικών τους στοιχείων δίνουν νέα προϊόντα. Το τελικό αποτέλεσμα συνήθως προκύπτει μετά από ενδιάμεσες μετατροπές, που απαιτούν ειδικές πειραματικές συνθήκες (διαλύτης, θερμοκρασία, φως, καταλύτης, παρουσία οξέων ή βάσεων), καθοριστικές για την εξέλιξη της όλης πορείας της αντίδρασης. Έτσι απαιτείται η διερεύνηση του «μηχανισμού» της αντίδρασης για τη σωστή επιλογή συνθηκών και αντιδραστηρίων.

Όπως προκύπτει από τα προηγούμενα, το αντικείμενο της Οργανικής Χημείας είναι πολύ ευρύ. Σε πολλές περιπτώσεις απαιτούνται γνώσεις μαθηματικών, φυσικής, φυσικοχημείας, ανόργανης και αναλυτικής χημείας, καθώς και γνώσεις για τους χειρισμούς διαφόρων

οργάνων προηγμένης τεχνολογίας. Στα κεφάλαια που ακολουθούν, αρχικά εξετάζονται γενικά στοιχεία των οργανικών ενώσεων, που αφορούν τη δομή, την ονοματολογία, τη φασματοσκοπική συμπεριφορά, τη χημική συμπεριφορά τους, επιχειρείται η εξήγηση των διαφόρων ιδιοτήτων τους με στοιχεία συγχρόνων ηλεκτρονικών θεωριών και γίνεται ταξινόμηση των διαφόρων αντιδράσεων και αντιδραστηρίων, για την ευκολότερη μελέτη τους. Ακολουθεί η μελέτη των πλέον σημαντικών τάξεων οργανικών ενώσεων, που η γνώση τους καλύπτει ικανοποιητικά ένα μεγάλο μέρος της Οργανικής Χημείας.

Η προσφορά της Οργανικής Χημείας στη σύγχρονη ζωή, αλλά και στις προοπτικές για ένα καλλίτερο μέλλον, είναι αυταπόδεικτη. Φάρμακα, εντομοκτόνα, πλαστικά, λιπαντικά, απορρυπαντικά, καύσιμα, νήματα, χρώματα είναι μερικά από τα γνωστότερα οργανικά προϊόντα με ανυπολόγιστη σημασία. Δυστυχώς όμως μεταξύ των οργανικών προϊόντων συμπεριλαμβάνονται και ορισμένα ανεπιθύμητα για την ανθρωπότητα, που είτε διαφεύγουν από τις βιομηχανίες και μολύνουν το περιβάλλον, είτε παρασκευάζονται ειδικά, όπως τα δηλητήρια, τα ναρκωτικά, οι πολεμικές χημικές ουσίες κλπ. Είναι φανερό η κατεύθυνση προς την οποία πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι γνώσεις που προσφέρονται από τη διδασκαλία της Οργανικής Χημείας.

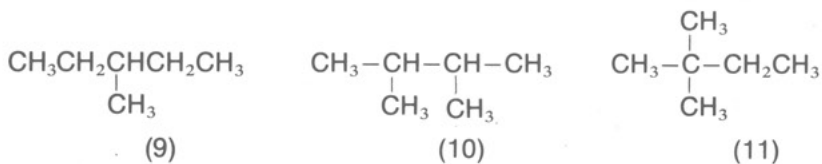
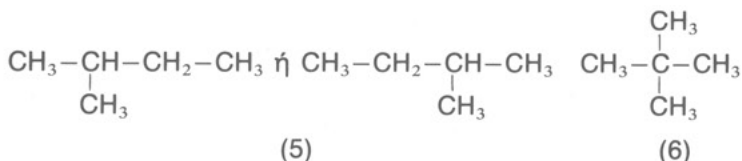
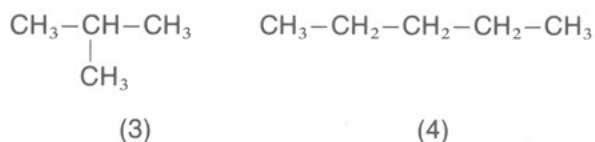
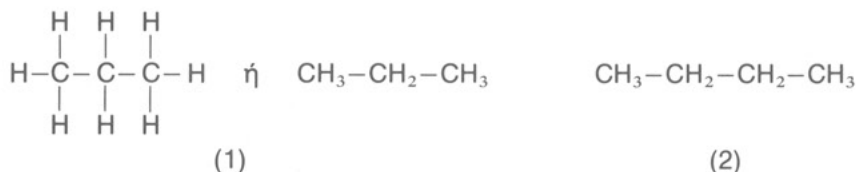
1. ΣΥΝΤΑΞΗ, ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ο αριθμός των οργανικών ενώσεων ξεπερνά σήμερα τα δυο εκατομμύρια και θεωρητικά είναι απεριόριστος. Αυτό οφείλεται στο ότι στις οργανικές ενώσεις συμμετέχουν σχεδόν όλα τα στοιχεία. Κυρίως όμως οφείλεται στην τετρασθένεια του ατόμου του άνθρακα και στην ικανότητά του να σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα, δημιουργώντας ανθρακικές αλυσίδες, που μπορούν να συμπεριλάβουν μέχρι και χιλιάδες άτομα, συνδεδεμένα μεταξύ τους. Η δυνατότητα σχηματισμού διαφόρων μορφών ανθρακικών αλυσίδων από τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, η παρουσία απλών και πολλαπλών δεσμών, η συμμετοχή και άλλων στοιχείων, που είτε παρεμβάλλονται στην ανθρακική αλυσίδα, είτε συνδέονται μ' αυτήν σαν υποκαταστάτες, η δημιουργία κυκλικών και πολυκυκλικών συστημάτων, καθώς και οι διαφορετικοί προσανατολισμοί στο χώρο των επί μέρους δομικών στοιχείων των διαφόρων οργανικών μορίων, καθιστούν προφανή τον δυνητικά απεριόριστο αριθμό των οργανικών ενώσεων. Γίνεται επίσης φανερή η δυσκολία του προσδιορισμού της δομής των πολυπλόκων, αλλά ακόμη και των σχετικά απλών οργανικών μορίων και η ανάγκη ταξινόμησής τους σε κατηγορίες.

1.1. Σύνταξη, ισομέρεια

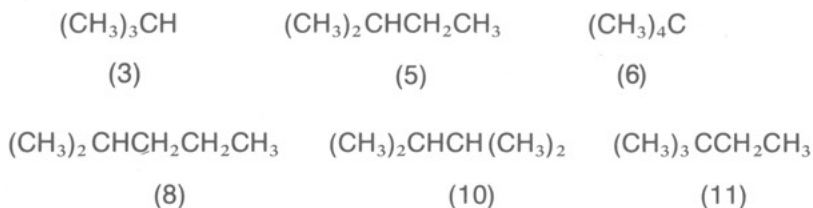
Μετά τον προσδιορισμό του μοριακού τύπου μιας οργανικής ένωσης, αρχικά διερευνάται η μορφή της ανθρακικής αλυσίδας της. Η διερεύνηση αυτή στηρίζεται στη **συντακτική θεωρία**, που διατύπωσε το 1858 ο Kekulé, σύμφωνα με την οποία, το άτομο του άνθρακα είναι τετρασθενές και έχει ισότιμες τις τέσσερις μονάδες συγγενείας του. Με βάση τη θεωρία αυτή, στην ένωση με μοριακό τύπο C_3H_8 αντιστοιχεί μόνο η δομή (1), δηλ. τα άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με απλούς δεσμούς, σχηματίζοντας μια ευθεία ανθρακική αλυσίδα και τα άτομα του υδρογόνου συνδέονται με τα άτομα του άνθρακα, συμπληρώνοντας την τετρασθένειά τους. Στο μοριακό τύπο C_4H_{10} όμως, δυο δομές αντα-

ποκρίνονται προς τις απαιτήσεις της συντακτικής θεωρίας, η (2) με ευθεία ανθρακική αλυσίδα και η (3) με διακλαδισμένη αλυσίδα. Για το μοριακό τύπο C_5H_{12} μπορούν να γραφούν οι δομές (4), (5), (6) και για το μοριακό τύπο C_6H_{14} πέντε δομές οι (7)-(11).



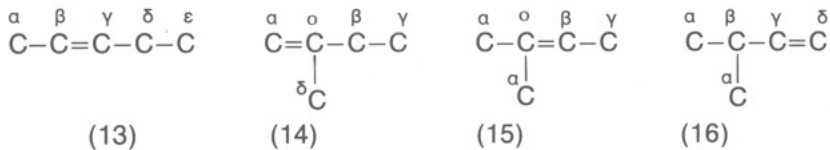
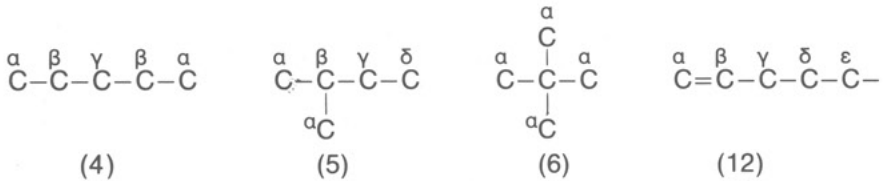
Η δομή της ένωσης (1) περιγράφεται αναλυτικά, με την υπόδειξη όλων των δεσμών του μορίου της και κάπως συνοπτικά, με την υπόδειξη μόνο των δεσμών της ανθρακικής αλυσίδας. Η συνοπτική αυτή περιγραφή χρησιμοποιείται και στους τύπους (2)-(6). Στους τύπους των ενώσεων (8) και (9) παραλείπονται όλοι οι δεσμοί της κύριας ανθρακικής αλυσίδας και σημειώνονται μόνο οι δεσμοί των διακλαδώσεων, ενώ στον τύπο της ένωσης (7) οι διαδοχικές ομάδες $-\text{CH}_2-$ της ευθείας ανθρακικής αλυσίδας περιγράφονται με

μια παρένθεση, που δείχνει τη φύση της επαναλαμβανόμενης ομάδας και εξωτερικά κάτω ένα αριθμό, που δείχνει το πλήθος των ομάδων. Οι διακλαδώσεις μπορούν επίσης να υποδειχθούν με παρένθεση μέσα στην κύρια αλυσίδα και η ένωση (9) π.χ. μπορεί να περιγραφεί με τον τύπο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, ή ακόμη απλούστερα με τον τύπο $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$. Ανάλογα και οι άλλες ενώσεις με διακλαδώσεις γράφονται:



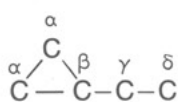
Οι διαφορετικές ενώσεις που αντιστοιχούν στον ίδιο μοριακό τύπο ονομάζονται **ισομερείς** και το φαινόμενο **ισομέρεια**. Ισομερείς μεταξύ τους είναι οι ενώσεις (2)-(3), οι ενώσεις (4)-(6) και οι ενώσεις (7)-(11). Η ισομέρεια των ενώσεων αυτών οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο σύνδεσης των στοιχείων μεταξύ τους, δηλαδή στη διαφορετική τους σύνταξη και χαρακτηρίζεται γενικά σαν **συντακτική ισομέρεια**. Ισομέρεια όμως μπορεί να εμφανισθεί και σε ενώσεις που έχουν την ίδια σύνταξη, αλλά διαφέρουν ως προς την τοποθέτηση των δομικών τους στοιχείων στο χώρο. Η ισομέρεια αυτή χαρακτηρίζεται **στερεοχημική** και θα εξετασθεί σε ιδιαίτερο κεφάλαιο. Οι ισομερείς ενώσεις που μελετήθηκαν προηγούμενα διαφέρουν μεταξύ τους μόνο στη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας τους. Το είδος της συντακτικής αυτής ισομέρειας χαρακτηρίζεται σαν **ισομέρεια αλυσίδας ή ανθρακικού σκελετού**. Ισομέρεια εμφανίζεται και μεταξύ ενώσεων που έχουν τον ίδιο ανθρακικό σκελετό, αλλά διαφέρουν ως προς τη θέση πολλαπλών δεσμών και υποκαταστατών στην ανθρακική τους αλυσίδα και χαρακτηρίζεται σαν **ισομέρεια θέσης**. **Ισομέρεια αλυσίδας - δακτυλίου** εμφανίζεται μεταξύ ακύκλων ακορέστων και κυκλικών ενώσεων. Ενδιάφερουσα είναι και η ισομέρεια που παρατηρείται μεταξύ ενώσεων διαφορετικών τάξεων, όπως π.χ. η ισομέρεια μεταξύ αλκοολών και αιθέρων, που προκύπτει από την εμφάνιση διαφορετικών δραστικών ομάδων, λόγω της διαφορετικής τους σύνταξης. Η ισομέρεια αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό των οργανικών ενώσεων και εξηγεί τον θεωρητικά απεριόριστο αριθμό τους.

Όπως αναφέρθηκε, στο μοριακό τύπο C_5H_{12} αντιστοιχούν τα ισομερή (4)-(6). Στο μοριακό τύπο $C_5H_{11}Cl$ αντιστοιχεί μεγαλύτερος αριθμός ισομερών, που οφείλεται στο συνδυασμό ισομέρειας ανθρακικού σκελετού και θέσης του ατόμου του χλωρίου. Έτσι από τον ανθρακικό σκελετό (4) θα προκύψουν τρία ισομερή θέσης, με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από το ακραίο, ή το δεύτερο, ή το κεντρικό άτομο άνθρακα. Επισημαίνεται ότι όλα τα άτομα υδρογόνου που ανήκουν στο ίδιο, ή σε συμμετρικά άτομα άνθρακα, θεωρούνται ισότιμα και η αντικατάστασή τους από άτομο χλωρίου δίνει το ίδιο ισομερές. Στον ανθρακικό σκελετό (4) ανά ζεύγη ισότιμα είναι τα δυο ακραία και τα δυο γειτονικά τους άτομα άνθρακα, δηλαδή τα ζεύγη α και β. Στο σκελετό (5) τα άτομα άνθρακα της κύριας αλυσίδας διαφοροποιούνται μεταξύ τους, λόγω της παρουσίας της διακλάδωσης σε μη συμμετρική θέση. Ο άνθρακας της διακλάδωσης είναι ισότιμος με το γειτονικό ακραίο. Επομένως στο σκελετό (5) υπάρχουν τέσσερα είδη ανισοτίμων ατόμων άνθρακα και επειδή σε όλα υπάρχουν άτομα υδρογόνου, από το σκελετό αυτό προκύπτουν τέσσερα ισομερή θέσης, κατά την αντικατάσταση υδρογόνου από άτομο χλωρίου. Από τον ανθρακικό σκελετό (6) προκύπτει ένα ισομερές χλωροπαράγωγο, διότι το μεν κεντρικό άτομο άνθρακα είναι τετραποκατεστημένο και δεν μπορεί να δεχτεί άτομο χλωρίου, τα δε υπόλοιπα τέσσερα είναι μεταξύ

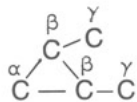


τους ισότιμα. Συμπερασματικά στο μοριακό τύπο $C_5H_{11}Cl$ αντιστοιχούν οκτώ ισομερή, δηλαδή όσος και ο αριθμός των ανισοτίμων ατόμων άνθρακα, που σημειώνονται στους τρεις ισομερείς ανθρακικούς σκελετούς και έχουν λιγότερους από τέσσερις ανθρακικούς δεσμούς.

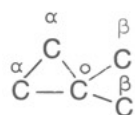
Στο μοριακό τύπο C_5H_{10} , η έλλειψη δυο ατόμων υδρογόνου προϋποθέτει την εμφάνιση ενός διπλού δεσμού ή ενός δακτυλίου. Έτσι στον τύπο αυτό θα αντιστοιχούν άκυκλες ενώσεις με ένα διπλό δεσμό, ή κυκλικές χωρίς διπλό δεσμό, δηλαδή θα εμφανίζονται ισομέρεια ανθρακικού σκελετού – θέσης διπλού δεσμού και ισομέρεια αλυσίδας – δακτυλίου. Τα άκυκλα ισομερή αντιστοιχούν στις δομές (12)-(16) και είναι πέντε. Στους τύπους επισημαίνονται με γράμματα τα ισότιμα και ανισότιμα άτομα άνθρακα και ιδιαίτερα με το γράμμα ο εκείνα που έχουν τέσσερις ανθρακικούς δεσμούς και δεν μπορούν να έχουν υδρογόνο ή άλλο υποκαταστάτη. Στα υπόλοιπα θεωρείται ότι υπάρχει ο απαραίτητος αριθμός υδρογόνων, για τη συμπλήρωση της τετρασθένειάς τους. Επισημαίνεται η απουσία σκελετού ανάλογου προς τον τύπο (6), διότι σ' αυτόν είναι αδύνατη η εμφάνιση του διπλού δεσμού. Τα κυκλικά ισομερή περιγράφονται ανάλογα με τους τύπους (17)-(21) και είναι πέντε.



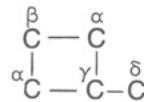
(17)



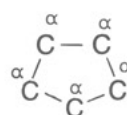
(18)



(19)



(20)



(21)

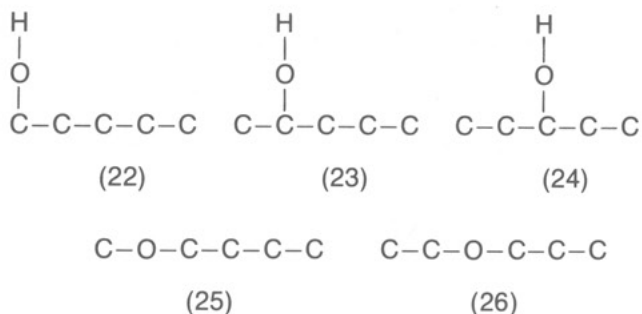
Επομένως στο μοριακό τύπο C_5H_{10} αντιστοιχούν συνολικά δέκα συντακτικά ισομερή, δηλαδή τα ακόρεστα άκυκλα (12)-(16) και τα κορεσμένα κυκλικά (17)-(21).

Στο μοριακό τύπο C_5H_9Cl αντιστοιχούν πέντε ισομερή θέσης του χλωρίου στο σκελετό (12), πέντε στο σκελετό (13), τέσσερα στο (14), τρία στο (15) τέσσερα στο (16), τέσσερα στο (17), τρία στο (18), δυο στο (19), τέσσερα στο (20) και ένα στο (21), δηλαδή συνολικά 35 συντακτικά ισομερή, όπως εύκολα προκύπτει από το πλήθος των ανισοτίμων ατόμων άνθρακα των σκελετών (12)-(21), που μπορούν να δεχθούν σαν υποκαταστάτη το άτομο του χλωρίου. Τα συνολικά ισομερή όμως είναι περισσότερα, αν υπολογισθούν και τα στερεοχημικά ισομερή, που προκύπτουν από κατάλληλη υποκατάσταση των διπλών δεσμών και των δακτυλίων και από την εμφάνιση ατόμων άνθρακα με ασύμμετρη υποκατάσταση.

Όταν σε ένα μοριακό τύπο εκτός από άνθρακα και υδρογόνο περιέχονται και άλλα στοιχεία, με σθένος μεγαλύτερο της μονάδας, τότε ο αριθμός των συντακτικών ισομερών αυξάνεται κατά πολύ. Αυτό οφείλεται στο ότι, τέτοια στοιχεία μπορούν είτε να συνδεθούν με τον ανθρακικό σκελετό με απλό, ή πολλαπλό δεσμό, είτε να

παρεμβληθούν ανάμεσα στα άτομα άνθρακα του ανθρακικού σκελετού, όπως φαίνεται στα ακόλουθα σχετικά απλά παραδείγματα. Στο μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ περιέχεται το δισθενές στοιχείο οξυγόνο, που έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει με C και H δεσμούς C–O–C, C–O–H, C=O. Για τις δυο πρώτες περιπτώσεις, όπου το O φαίνεται σαν να παρεμβάλλεται σε ήδη υπάρχοντες δεσμούς μεταξύ των στοιχείων C και H, ο μοριακός τύπος μπορεί να γραφεί με τη μορφή $C_5H_{12}(O)$, ενώ για την τρίτη περίπτωση που θα υπήρχε ο δεσμός C=O, ο μοριακός τύπος παίρνει τη μορφή $C_4H_{12}(C=O)$. Η περίπτωση του μοριακού τύπου $C_4H_{12}(C=O)$ αποκλείεται, διότι σε ανθρακική αλυσίδα τεσσάρων ατόμων άνθρακα αντιστοιχεί μέγιστος αριθμός ατόμων υδρογόνου δέκα (σελ. 14). Επομένως αποκλείονται ισομερή με τη συμμετοχή της ομάδας C=O. Τα συντακτικά ισομερή που αντιστοιχούν στον τύπο $C_5H_{12}(O)$ μπορούν να υπολογισθούν από τα ισομερή (4), (5), (6) (σελ. 16), που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο C_5H_{12} , αν θεωρηθεί ότι σε όλους τους μη ισοδύναμους δεσμούς C–C και C–H παρεμβάλλεται το O.

Στην ένωση (4) τα άτομα C που συμβολίζονται με τα ίδια γράμματα (σελ. 16) είναι ισότιμα μεταξύ τους. Επομένως από το σκελετό αυτό προκύπτουν τρία ισομερή (αλκοόλες), τα (22), (23), (24), με παρεμβολή του O σε δεσμό C–H των ατόμων α, β, γ αντίστοιχα και δυο ισομερή (αιθέρες), τα (25), (26), με παρεμβολή του O σε δεσμό C–C μεταξύ των γειτονικών ατόμων α-β και β-γ αντίστοιχα.



Από το σκελετό (5) (σελ. 16) προκύπτουν τέσσερις ισομερείς αλκοόλες (–OH στα άτομα α, β, γ, δ) και τρεις ισομερείς αιθέρες (O μεταξύ ατόμων α-β, β-γ, γ-δ), ενώ από το σκελετό (6) προκύπτει μια ισομερής αλκοόλη και ένας ισομερής αιθέρας με το O ανάμεσα στο κεντρικό και σε ένα από τα (α) άτομα άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή, όπως φαίνεται, εμφανίζονται και ισομερή τάξεων ενώσεων (αλκοολών - αιθέρων).