DAVID KLEIN
Οργανική Χημεία
Γενική Επιμέλεια - Πρόλογος:
Γεώργιος Κόκοτος
Καθηγητής Οργανική Χημείας
Τμήμα Χημείας Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών
I
Utopia

Κυρίως

Προτεινόμενη Βιβλιογραφία:

-«ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΤΟΜΟΣ Ι», David Klein,Εκδόσεις Utopia, Αθήνα, 2015.

- «ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ », J. McMurry, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης, 2012.
- «ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ», Δ. Ν. Νικολαίδης, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1987.
- «ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ», Ν. Ε. Αλεξάνδρου-Α. Γ. Βάρβογλη, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1986.
- «ORGANIC CHEMISTRY, Fourth Edition», T. W. Graham Solomons, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- «ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ, Τόμος Α, Έκτη Έκδοση», K. P. C. Vollhardt, N.E. Schore, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 2012.
- «ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ, Τόμος Β, Έκτη Έκδοση», K. P. C. Vollhardt, N.E. Schore, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 2012.
- «ORGANIC CHEMISTRY”, H. Beyer and W. Walter, Translator and Editor D. Lloyd, Albion Chemical Science Series, Chichester, England, 1997.
- «ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY, Reactions, Mechanisms, and Structure, Fourth Edition», J. March, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.

Site Διαφανειών:

https://users.auth.gr/klitinas/

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1780: ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ - ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

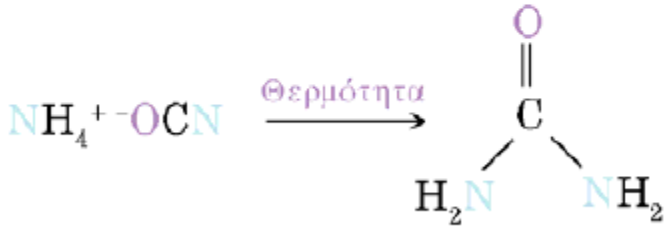
Ζωική Δύναμη Vis Vitalis Vital Force

1816: M. Chevreul:

$$\text{ζωικό λίπος} \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \text{σαπούνι + γλυκερίνη}$$

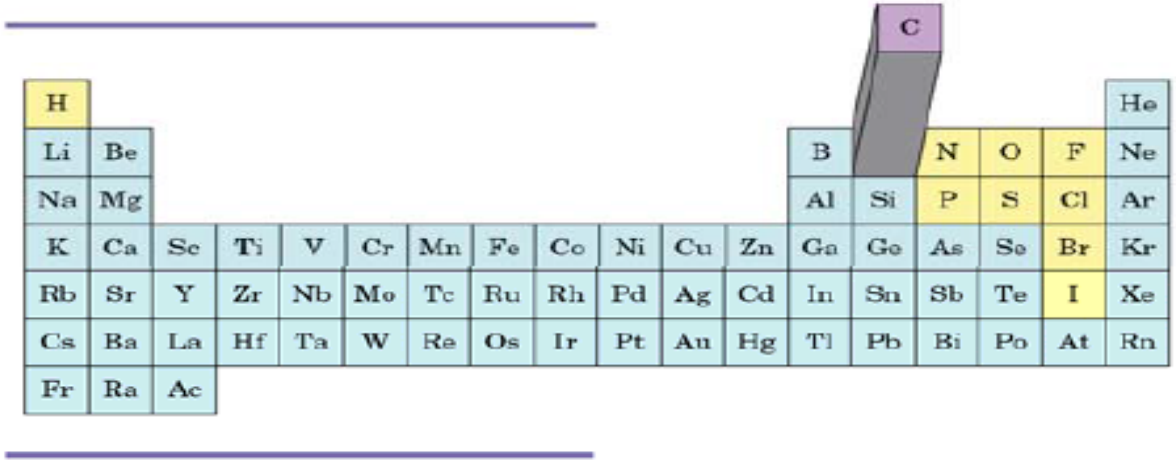
$$\text{σαπούνι} \xrightarrow{H_3O^+} \text{«λιπαρά οξέα»}$$

1828: F. Wohler:



Κυανικό αμμώνιο **Ουρία**

Η ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ μελετά τις ενώσεις που περιέχουν ‘Ανθρακα (C)



Σχήμα 1.1 Η θέση του άνθρακα στον περιοδικό πίνακα. Τα στοιχεία με κίτρινο χρώμα είναι εκείνα που συνήθως απαντούν στις οργανικές ενώσεις.

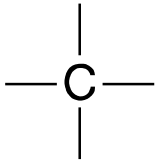
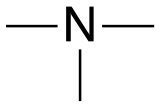
Η Οργανική Χημεία περιλαμβάνει:

- **Σύνθεση Οργανικών Ενώσεων**
- **Εύρεση νέων μεθόδων σύνθεσης οργανικών ενώσεων**
- **Απομόνωση Οργανικών Ενώσεων από τη φύση**
- **Μελέτη Ιδιοτήτων**
- **Εύρεση και Επιβεβαίωση δομής (Ταυτοποίηση ενώσεων)**
- **Μελέτη Μετατροπής πρώτων υλών στα προιόντα (Μηχανισμός αντιδράσεων)**
- **Θεωρίες που ερμηνεύουν τη δομή και τη δράση των ενώσεων**

Οργανικές Ενώσεις: Χρήσιμες αλλά και επιβλαβείς

Δομική Θεωρία

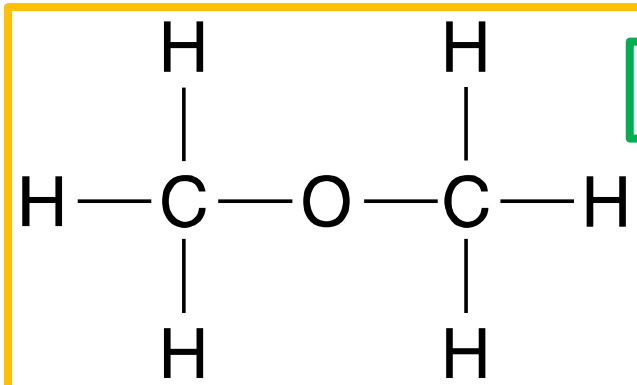
Τα άτομα που είναι συνήθως συνδεδεμένα με τον άνθρακα περιλαμβάνουν τα N, O, H, και τα αλογόνα (F, Cl, Br, I).
Με ορισμένες εξαιρέσεις κάθε στοιχείο γενικά σχηματίζει έναν συγκεκριμένο αριθμό δεσμών με άλλα άτομα.

Τετρασθενής	*Τρισθενές*	*Δισθενές*	*Μονοσθενή*
			(όπου X = F, Cl, Br ή I)
Ο άνθρακας γενικά σχηματίζει ***τέσσερις*** δεσμούς.	Το άζωτο γενικά σχηματίζει ***τρεις*** δεσμούς.	Το οξυγόνο γενικά σχηματίζει ***δύο*** δεσμούς.	Το υδρογόνο και τα αλογόνα γενικά σχηματίζουν ***έναν*** δεσμό.

Στα μέσα του 19ου αιώνα, προτάθηκε για πρώτη φορά ότι οι ουσίες καθορίζονται από μία ειδική διευθέτηση των ατόμων.

Kekule, Couper, Butlerov

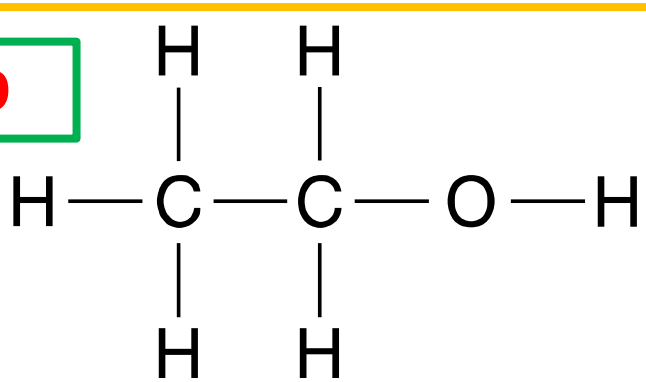
Γιατί ο μοριακός τύπος μίας ένωσης ΔΕΝ αρκεί για τον προσδιορισμό της δομής της;



Διμέθυλο αιθέρας

Σημείο ζέσεως = –23 °C

Μ.Τ. C_2H_6O



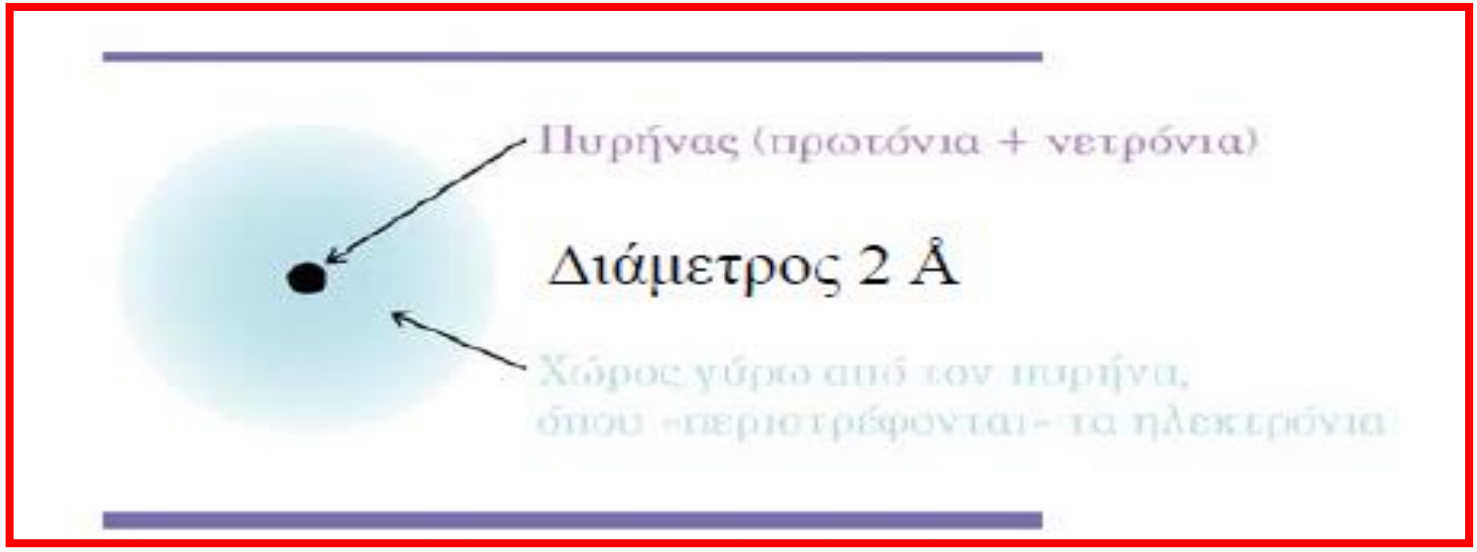
Αιθανόλη

Σημείο ζέσεως = 78,4 °C

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΑ ΙΣΟΜΕΡΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ατομική Δομή

- Ο πυρήνας του ατόμου αποτελείται από πρωτόνια (+1) και νετρόνια (ηλεκτρικά ουδέτερα)
- Τα **ηλεκτρόνια** (-1) βρίσκονται εκτός πυρήνα.
- Ορισμένα ηλεκτρόνια βρίσκονται κοντά στον πυρήνα και άλλα μακριά.
- Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας είναι τα **ηλεκτρόνια σθένους**.



Ηλεκτρόνια: 1874 (G.J.Stoney), 1897 (J. J. Thomson-Cambridge),1916 (G. Lewis)

Υπολογισμός Ηλεκτρονίων Σθένους

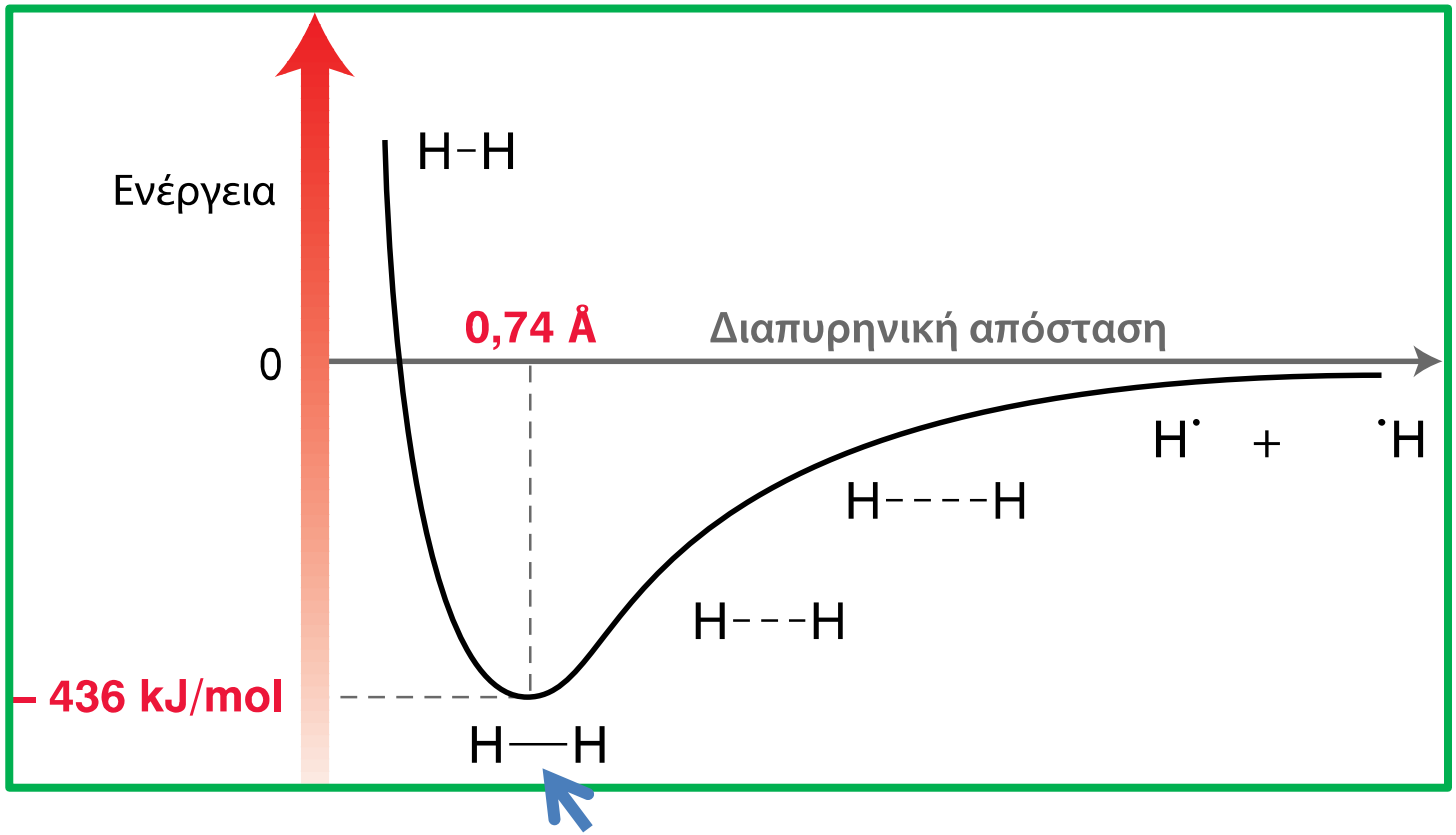
- Μπορείτε πάντα να υπολογίσετε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους αναλύοντας την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση.
- Ή, μόνο για τα στοιχεία της Ομάδας Α, απλώς κοιτάξτε τον αριθμό της ομάδας (Λατινικό Αριθμητικό) στον περιοδικό πίνακα.

1A	2A					3A	4A	5A	6A	7A	8A
H											He
Li	Be					B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca					Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr					In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba					Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Στοιχεία Μετάλλων Μεταπτώσεως

Ομοιοπολικός Δεσμός

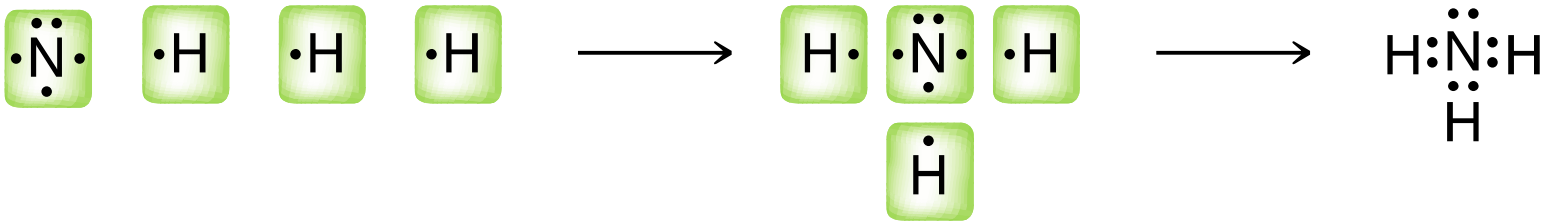
Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ένα ΖΕΥΓΟΣ ηλεκτρονίων που μοιράζονται μεταξύ δύο ατόμων (G. Lewis 1916). Για παράδειγμα…



Ελκτικές Δυνάμεις και Απωστικές Δυνάμεις

Απλές Δομές Lewis

- Για Απλές Δομές Lewis…
  1. Σχεδιάστε τα μεμονωμένα άτομα χρησιμοποιώντας κουκίδες για να αναπαραστήσετε τα ηλεκτρόνια σθένους.
  2. Ενώστε τα άτομα ώστε να μοιράζονται **ΖΕΥΓΗ** ηλεκτρονίων για να σχηματίσετε πλήρεις οκτάδες.
- Ας δούμε την NH_3, για παράδειγμα…



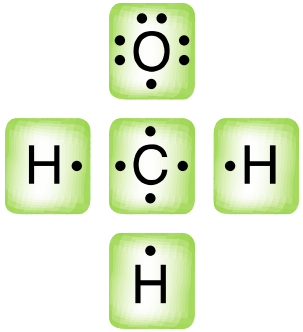
Κανόνας της Οκτάδας (Ηλεκτρονιακή Δομή Ευγενούς Αερίου)

Τυπικό Φορτίο

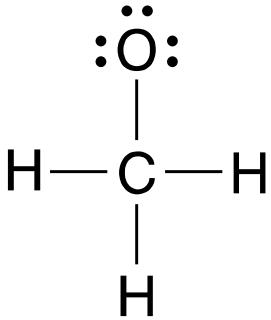
Για να υπολογίσουμε το ΤΥΠΙΚΟ φορτίο ενός ατόμου, <u>συγκρίνουμε</u> τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους που <u>θα έπρεπε</u> να έχει το άτομο <u>με τον</u> αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους που έχει <u>στην πραγματικότητα</u> το άτομο

Εξετάστε το παρακάτω παράδειγμα τυπικού φορτίου. Υπολογίστε το τυπικό φορτίο σε κάθε άτομο.

Δομή Lewis



ή

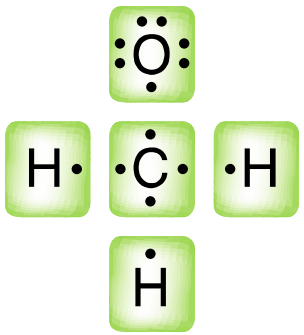


Δομή Kekule

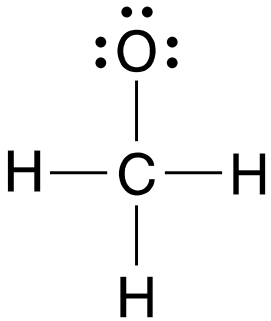
Το άτομο άνθρακα <u>θα έπρεπε</u> να έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους, διότι ανήκει στην ομάδα IVA του περιοδικού πίνακα.

Τα 4 που <u>στην πραγματικότητα</u> έχει ισορροπούν τα 4 που <u>θα έπρεπε</u> να έχει, οπότε δεν έχει τυπικό φορτίο. <u>Είναι ουδέτερο</u>.

- **Αναλύστε το τυπικό φορτίο του ατόμου του οξυγόνου.**



ή



- **Το άτομο του οξυγόνου <u>θα έπρεπε</u> να έχει 6 ηλεκτρόνια σθένους, διότι ανήκει στην ομάδα VIA του περιοδικού πίνακα.**
- **<u>Στην πραγματικότητα</u> υπολογίζονται 7 στο φορτίο του. Έχει τυπικό φορτίο -1.**

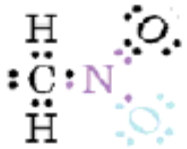
Νιτρομεθάνιο

$$\textbf{Τυπικό Φορτίο} = \begin{pmatrix}\text{Αριθμός}\\ \text{ηλεκτρονίων σθένους}\\ \text{στο ουδέτερο άτομο}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Αριθμός των ηλεκτρονίων}\\ \text{σθένους στο άτομο}\\ \text{που συμμετέχει στο δεσμό}\end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix}\text{Αριθμός}\\ \text{ηλεκτρονίων}\\ \text{σθένους}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Τα μισά}\\ \text{δεσμικά}\\ \text{ηλεκτρόνια}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Αριθμός των}\\ \text{αδεσμικών}\\ \text{ηλεκτρονίων}\end{pmatrix}$$

Για το **άζωτο** στο μόριο του νιτρομεθανίου,

CH_3NO_2 =



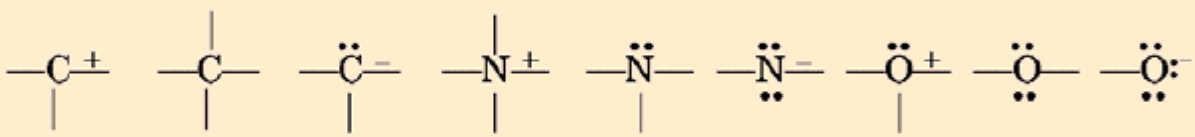
Ηλεκτρόνια σθένους του αζώτου	=	5
Δεσμικά ηλεκτρόνια του αζώτου	=	8
Αδεσμικά ηλεκτρόνια του αζώτου	=	0

Τυπικό φορτίο = 5 – 8/2 – 0 = +1

Για το οξυγόνο του νιτρομεθανίου που συνδέεται με το άζωτο με απλό δεσμό ισχύει,

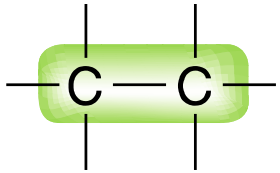
Ηλεκτρόνια σθένους του οξυγόνου	=	6
Δεσμικά ηλεκτρόνια του οξυγόνου	=	2
Αδεσμικά ηλεκτρόνια του οξυγόνου	=	6
Τυπικό φορτίο = 6 – 2/2 – 6	=	–1

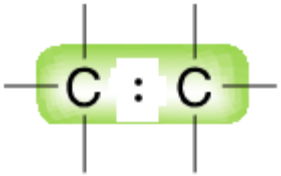
Πίνακας 2.2 Μια σύνοψη τυπικών φορτίων στα άτομα.

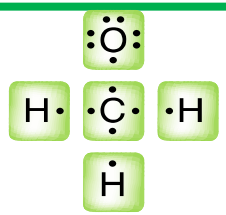
Άτομο	C			N			O		
Δομή									
Αριθμός δεσμών	3	4	3	4	3	2	3	2	1
Μονήρη ζεύγη	0	0	1	0	1	2	1	2	3
Τυπικό φορτίο	+1	0	–1	+1	0	–1	+1	0	–1

Επαγωγή - Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί - Ηλεκτραρνητικότητα

Οι <u>ομοιοπολικοί δεσμοί είναι ζεύγη ηλεκτρονίων</u> που απαντούν σε ένα τροχιακό που διαμοιράζεται μεταξύ δύο ατόμων.







Ποιοι παράγοντες καθορίζουν ποιο άτομο στο δεσμό θα έλκει περισσότερο τα διαμοιραζόμενα ηλεκτρόνια;

Η <u>Ηλεκτραρνητικότητα</u> είναι μέτρο της ικανότητας ενός ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια.

Linus Pauling
(Nobel 1954, 1962)

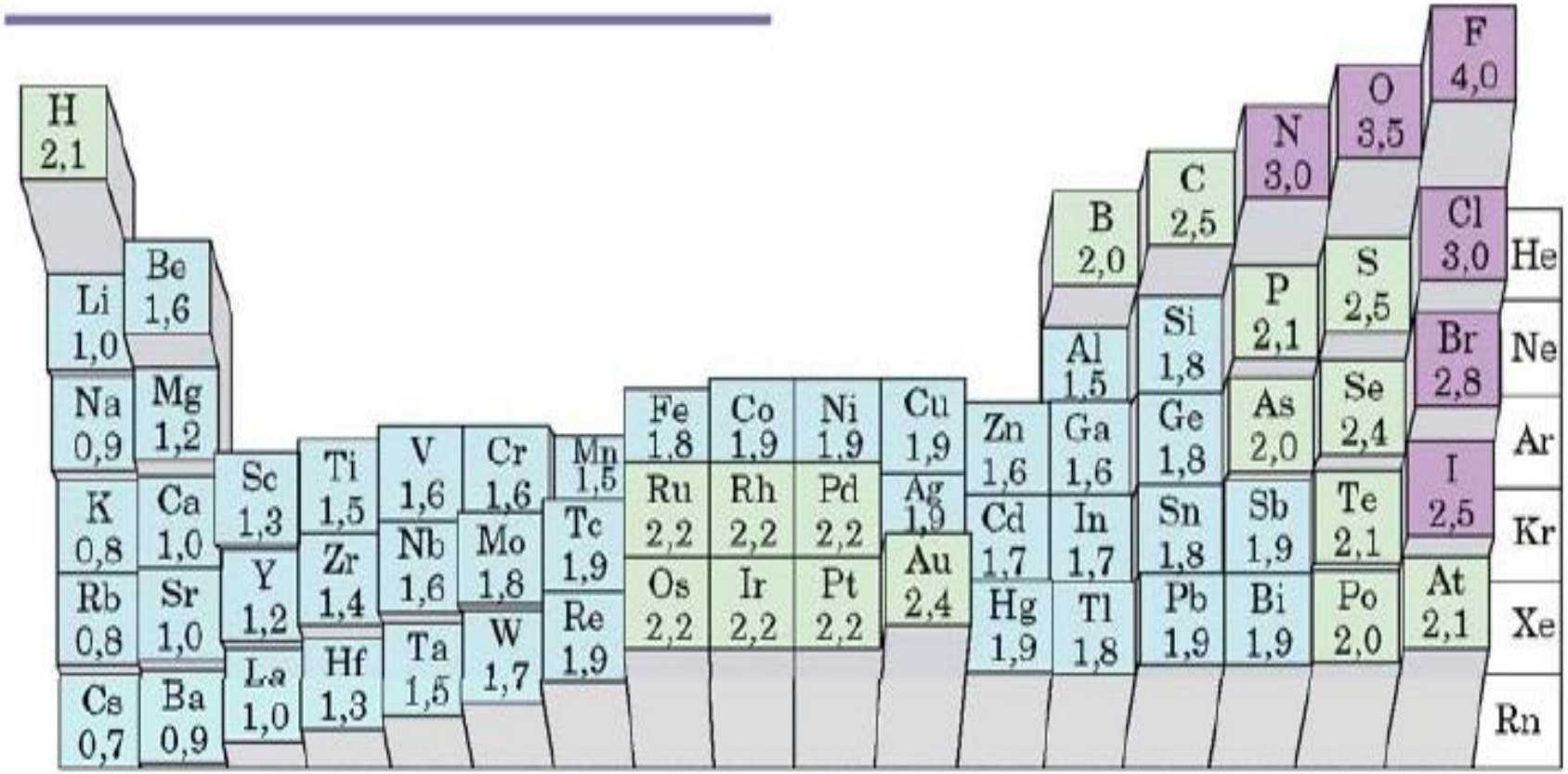
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 ΤΙΜΕΣ ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΚΟΙΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Αύξηση ηλεκτραρνητικότητας →

		H 2,1				
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8						Br 2,8

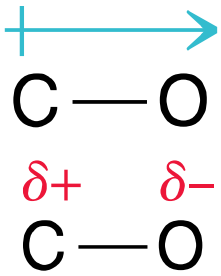
↑ Αύξηση ηλεκτραρνητικότητας

Τιμές Ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων του Περιοδικού πίνακα.



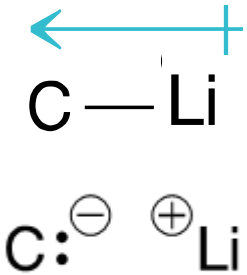
Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι είτε πολικοί είτε μη πολικοί

- **Μη Πολικοί Ομοιοπολικοί–<u>τα άτομα που σχηματίζουν δεσμό μοιράζονται τα ηλεκτρόνια ισότιμα</u>**
- **Πολικοί Ομοιοπολικοί–<u>Ένα από τα άτομα έλκει τα ηλεκτρόνια του δεσμού περισσότερο από το άλλο</u>**



ΕΠΑΓΩΓΗ:

Η τάση μετακίνησης των ηλεκτρονίων προς το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο



1,5

Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα, τόσο πιο πολικός είναι ο δεσμός.

Ετεροπολικός ή

Ομοιοπολικός			Πολικός ομοιοπολικός			Ιοντικός
C—C	C—H	N—H	C—O	Li—C	Li—N	NaCl
Μικρή διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα						Μεγάλη διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα
< 0,5			0,5 – 1,7			> 1,7

Ιοντικός χαρακτήρας

Συμμετρικός ομοιοπολικός δεσμός

Πολικός ομοιοπολικός δεσμός

Ιοντικός δεσμός

Ιοντικοί Δεσμοί ($Na^+ Cl^-$ / $K^+ F^-$ / $Li^+ Br^-$)