



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Δειφορικής
Γεωργίας, Γεωπονική Σχολή

Οργανική Χημεία

11^η Ενότητα

Προσδιορισμός δομής οργανικών ενώσεων: Φασματοσκοπία
υπεριώδους (Συζυγία, έγχρωμες οργανικές ενώσεις)

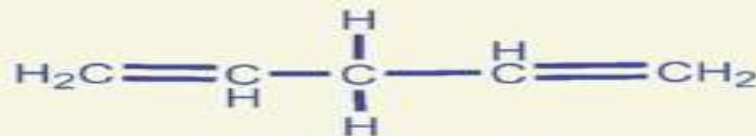
Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

Συζυγιακές ενώσεις

- Οι οργανικές ενώσεις είναι δυνατόν να έχουν περισσότερους από έναν διπλούς δεσμούς.
- Εάν οι διπλοί και απλοί δεσμοί είναι εναλλασσόμενοι, τότε οι ενώσεις χαρακτηρίζονται ως συζυγιακές και έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά.
- Τα τροχιακά των ενώσεων αυτών αλληλοεπιδρούν



1,3-butadiene
conjugated



1,4-pentadiene
nonconjugated

Το συζυγιακό 1,3-βουταδιένιο, έχει ορισμένες αρκετά διαφορετικές ιδιότητες από το μη συζυγιακό 1,4-πενταδιένιο

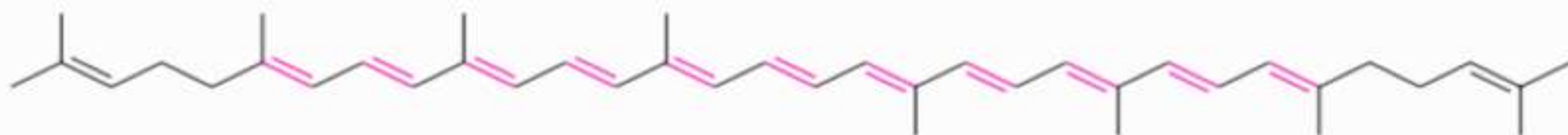
Στη φύση υπάρχουν πολυάριθμες διαφορετικές συζυγιακές ενώσεις

Για παράδειγμα:

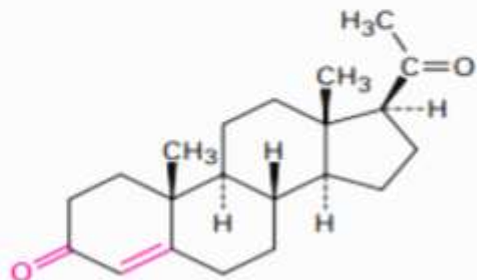
- ✓ οι χρωστικές των λουλουδιών,
- ✓ το λυκοπένιο (κόκκινη χρωστική ντομάτας με αντικαρκινικές ιδιότητες),
- ✓ οι συζυγιακές ενόνες (αλκένια + κετόνες), οι οποίες αποτελούν δομικές μονάδες σημαντικών βιομορίων όπως η προγεστερόνη,
- ✓ κυκλικά συζυγιακά μόρια όπως το βενζόλιο.



Το προερχόμενο από τα στίγματα του κρόκου σαφράν, είναι το ακριβότερο μπαχαρικό του κόσμου και το χρώμα του οφείλεται σε παρουσία οργανικών ενώσεων με εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς



Lycopene, a conjugated polyene



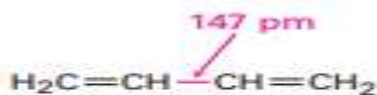
Progesterone, a conjugated enone



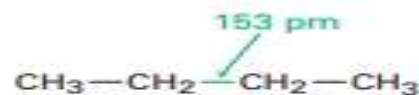
Benzene, a cyclic conjugated molecule

Σταθερότητα συζυγιακών διενίων

- Ο κεντρικός απλός δεσμός στα συζυγιακά διένια είναι μικρότερος από αυτόν των μη συζυγιακών



1,3-Butadiene



Butane

- Τα συζυγιακά διένια είναι πιο σταθερά από τα μη συζυγιακά με βάση τις θερμότητες υδρογόνωσης

	ΔH_{hydrog} (kJ/mol)	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-126 + (-126) = -252$	Expected
1,4-Pentadiene	<u>-253</u>	Observed
	1	Difference
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$-126 + (-126) = -252$	Expected
1,3-Butadiene	<u>-236</u>	Observed
	-16	Difference
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$-126 + (-118) = -244$	Expected
2-Methyl-1,3-butadiene	<u>-229</u>	Observed
	-15	Difference

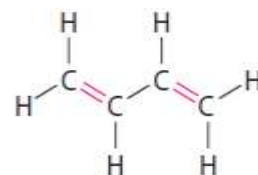
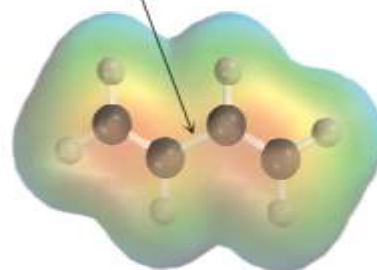
© Thomson - Brooks Cole
McMurry Organic Chemistry 6th edition Chapter 14 (c) 2003

- Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, η σταθερότητά τους οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των τροχιακών p δύο διπλών δεσμών. Αυτή προκαλεί μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού ανάμεσα στους άνθρακες 2 και 3. Έτσι αυξάνεται η ισχύς του δεσμού C_2-C_3 και το μόριο σταθεροποιείται.

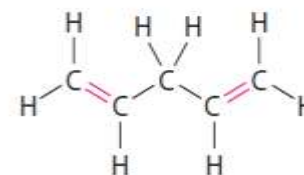
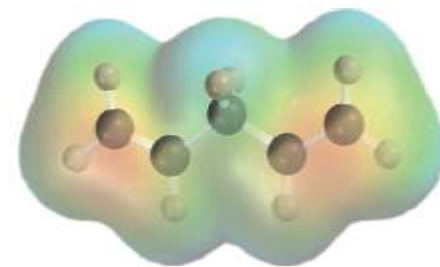
Στον κεντρικό δεσμό του 1,3 βουταδιενίου, υπάρχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, που δείχνει μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού

Μερικός χαρακτήρας διπλού δεσμού

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.



1,3-Βουταδιένιο
(συζυγιακό)



1,4-Πενταδιένιο
(μη συζυγιακό)

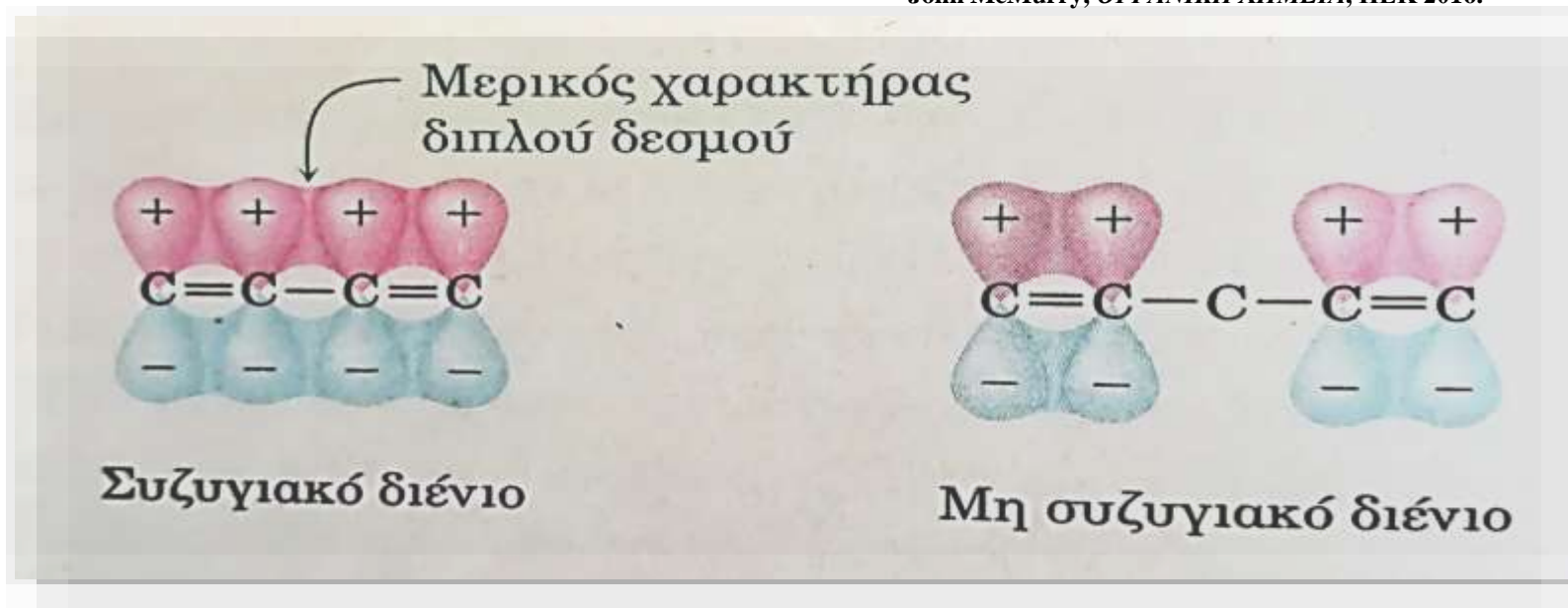
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΔΙΕΝΙΩΝ

Λαμβάνονται προϊόντα 1,2-προσθήκης όπως τα αλκένια όμως και προϊόντα και 1,4 προσθήκης



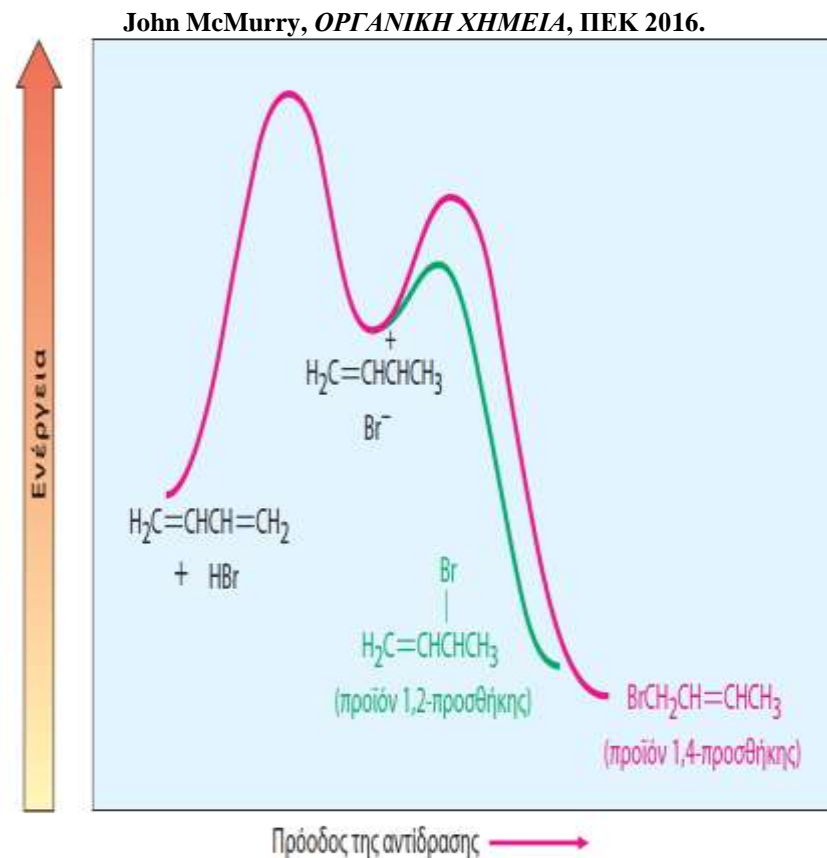
© 2007 Thomson Higher Education

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.



Σύγκριση προϊόντων 1,4- και 1,2-προσθήκης

- Το προϊόν 1,4- είναι σταθερότερο, (προϊόν θερμοδυναμικού ελέγχου), όμως το 1,2- σχηματίζεται ταχύτερα, (προϊόν κινητικού ελέγχου).
- Ο σχηματισμός του 1,2- ευνοείται σε χαμηλές T.
- Σε υψηλές T, ευνοείται ο σχηματισμός του σταθερότερου θερμοδυναμικά 1,4- γιατί το 1,2- διασπάται στα συστατικά του.



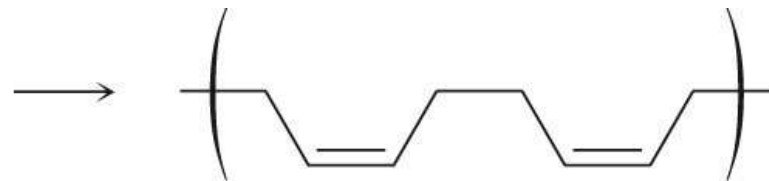
Πολυμερή διενίων

Τα συζυγιακά διένια δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού.

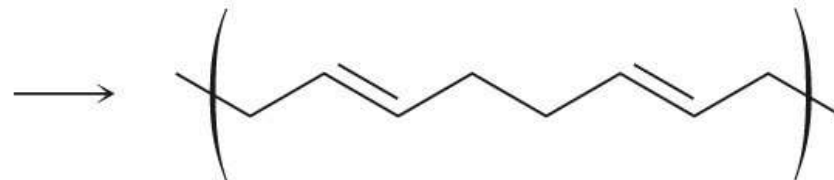
- Η αντίδραση ξεκινά ή από μια ρίζα όπως στον πολυμερισμό του αιθυλενίου, ή από έναν όξινο καταλύτη.
- Ο πολυμερισμός είναι μια 1,4-προσθήκη της αυξανόμενης αλυσίδας σε ένα μονομερές συζυγιακό διένιο.



1,3-Butadiene



cis-Polybutadiene



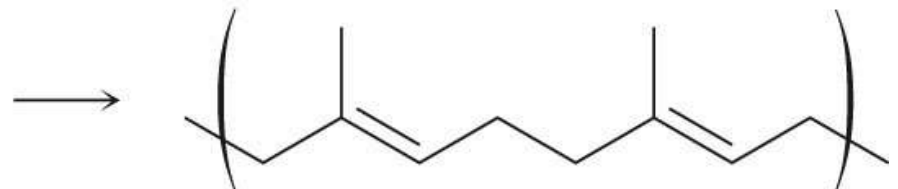
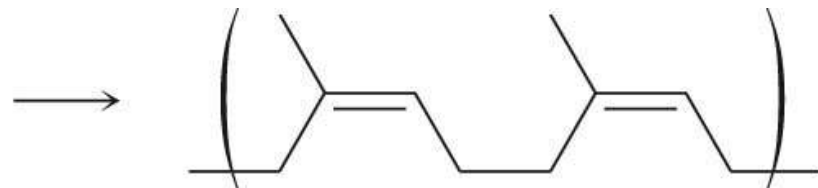
trans-Polybutadiene

Φυσικό καουτσούκ

- Το καουτσούκ, είναι ένα φυσικό πολυμερές του ισοπρενίου.
- Οι διπλοί δεσμοί του καουτσούκ έχουν Z στερεοχημεία.
- Η γουταπέρκα που είναι το E ισομερές του φυσικού καουτσούκ είναι επίσης φυσικό προϊόν. Είναι πιο σκληρή και εύθραυστη του καουτσούκ και βρίσκει χρήσεις δευτερεύουσας σημασίας.



Isoprene
(2-methyl-1,3-butadiene)



Φασματοσκοπία

Είναι η μελέτη του τρόπου αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη.

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

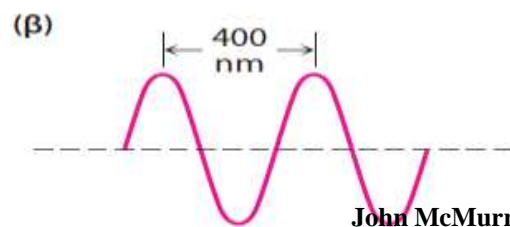
ΤΜΗΜΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ
Ακτίνες Χ	0,3 - 100 Å
Υπεριώδες	200 - 400 nm
Ορατό	400 - 800 nm
Εγγύς υπέρυθρο	0,8-2,5 μm (1000 - 4000 cm ⁻¹)
Υπέρυθρο	2,5 - 15 μm (4000 - 400 cm ⁻¹)
Άπω Υπέρυθρο	15 - 200 μm (400 - 10 cm ⁻¹)
Μικροκύματα	0,2 - 7,0 mm
Ραδιοσυχνότητες	100 - 10000 m

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματοσκοπικών τεχνικών, όμως η βασική αρχή στην οποία στηρίζονται όλες είναι, η ακτινοβολία του δείγματος με δέσμη συγκεκριμένης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η παρατήρηση της επίδρασης σε αυτό ενός τέτοιου ερεθίσματος. Η παρατήρηση αυτή, επιτρέπει στους επιστήμονες να αποκτήσουν πληροφορίες σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες της ύλης.

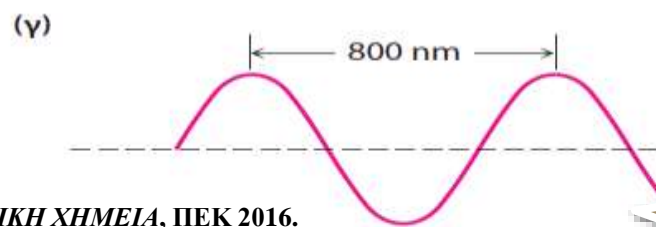


Μήκος Κύματος λ , καλείται
η απόσταση ανάμεσα σε
δυο διαδοχικά μέγιστα

Πλάτος είναι
το ύψος του
κύματος
μετρούμενο
από το
κέντρο



Ίσως φως
($\nu = 7,50 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$)



Υπέρουθρη ακτινοβολία
($\nu = 3,75 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$)

$$\lambda = c / \nu$$

- Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, έχει διττή συμπεριφορά.
- Παρουσιάζει άλλοτε ιδιότητες σωματιδίου, (φωτόνιο) και άλλοτε παρουσιάζει συμπεριφορά ενεργειακού κύματος.
- Χαρακτηρίζεται όπως όλα τα κύματα από το μήκος κύματος λ , (nm) τη συχνότητα ν (s^{-1} ή Hz, όπου $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$), το πλάτος A , (m).

- Όταν ένα σώμα απορροφά ακτινοβολία, αποκτά πρόσθετη ενέργεια, η οποία με κάποιο τρόπο θα πρέπει να κατανεμηθεί σε ολόκληρο το μόριο.
- Στην περίπτωση που απορροφάται υπέρυθρη ακτινοβολία η πρόσθετη ενέργεια προκαλεί εντονότερη έκταση ή κάμψη δεσμών του μορίου.
- Η απορρόφηση στο υπεριώδες και στο ορατό, προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων σθένους.
- Διαφορετικές συχνότητες ακτινοβολίας επηρεάζουν με διαφορετικούς τρόπους τα μόρια όλες όμως δίνουν πληροφορίες για τη δομή του μορίου όταν τα φάσματά τους ερμηνευτούν.

Ανάλογα με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που χρησιμοποιείται, η φασματοσκοπία διακρίνεται σε διάφορα είδη όπως: Φασματοσκοπία μάζας, φασματοσκοπία NMR, φασματοσκοπία EPR, φασματοσκοπία UV-Vis

- Η φασματομετρία μαζών, η φασματοσκοπία υπερύθρου και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, είναι τεχνικές προσδιορισμού της δομής που μπορούν να εφαρμοστούν σε όλα τα οργανικά μόρια και χρησιμοποιούνται ευρέως.
- Η φασματοσκοπία υπεριώδους (UV, ultraviolet) βρίσκει εφαρμογή μόνο σε συζυγιακά συστήματα

Φασματοσκοπία μαζών

- Μοριακό μέγεθος και μοριακός τύπος

Φασματοσκοπία IR

- Λειτουργικές ομάδες

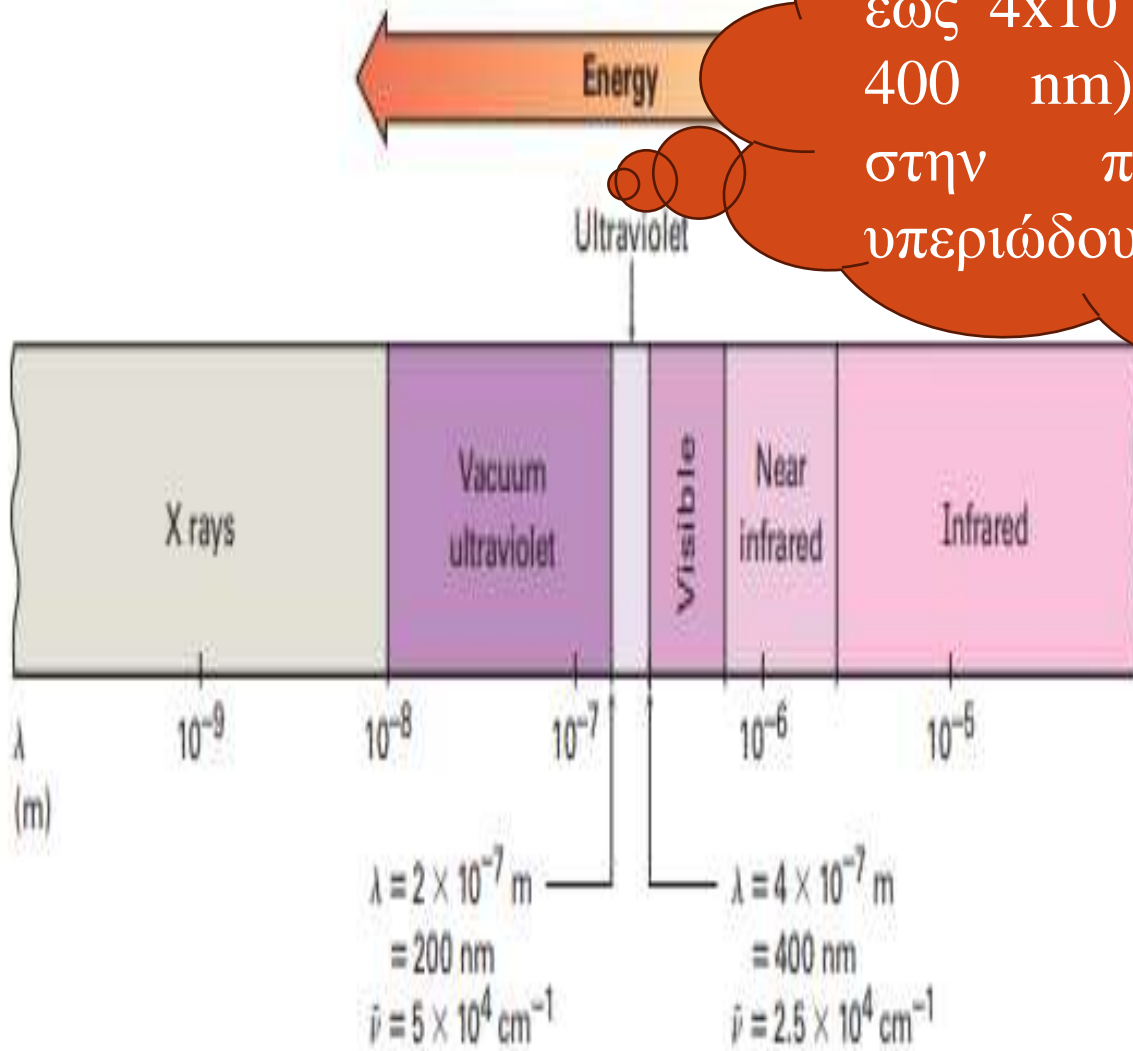
Φασματοσκοπία NMR

- Συνδεσμολογία ανθράκων-υδρογόνων

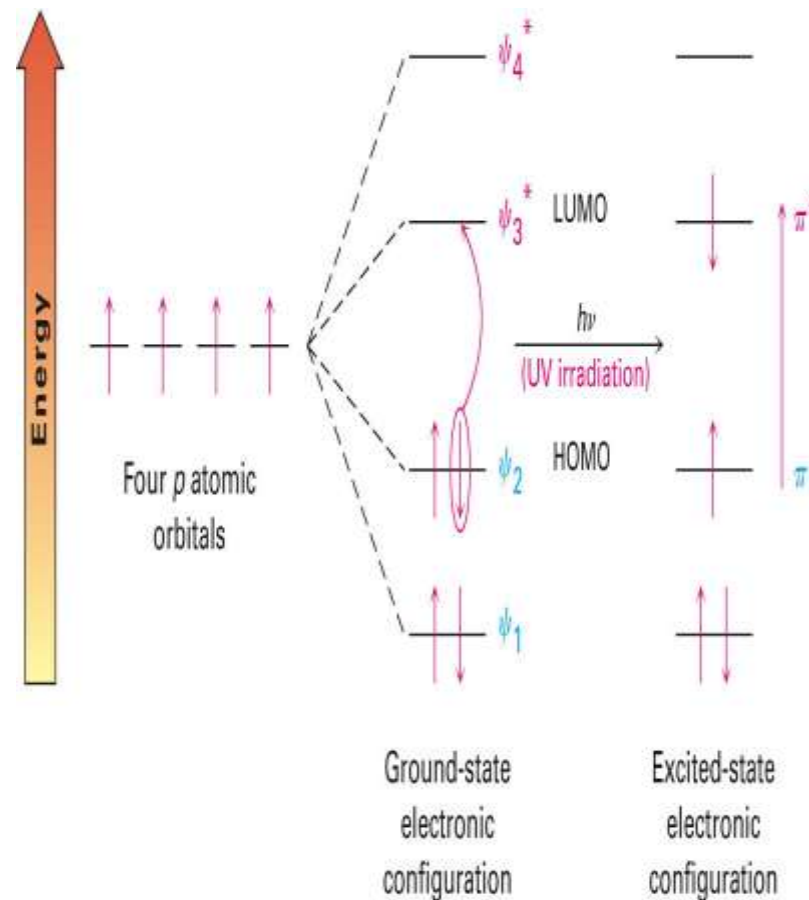
Φασματοσκοπία UV

- Φύση του συζυγιακού ηλεκτρονιακού συστήματος

Η περιοχή από 2×10^{-7} m
έως 4×10^{-7} m (200 έως
400 nm), αντιστοιχεί
στην περιοχή του
υπεριώδους



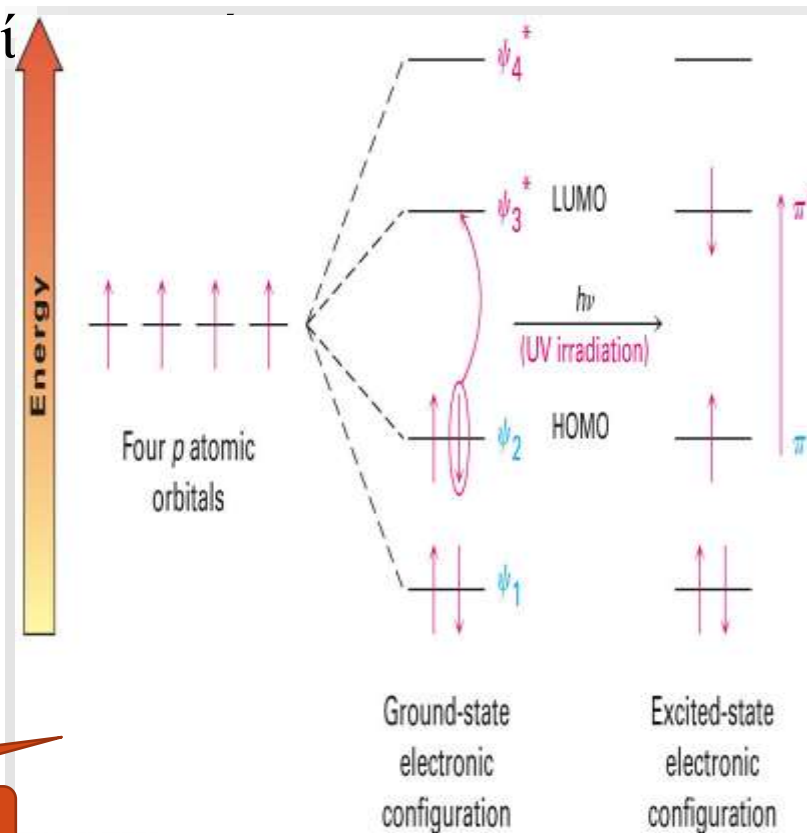
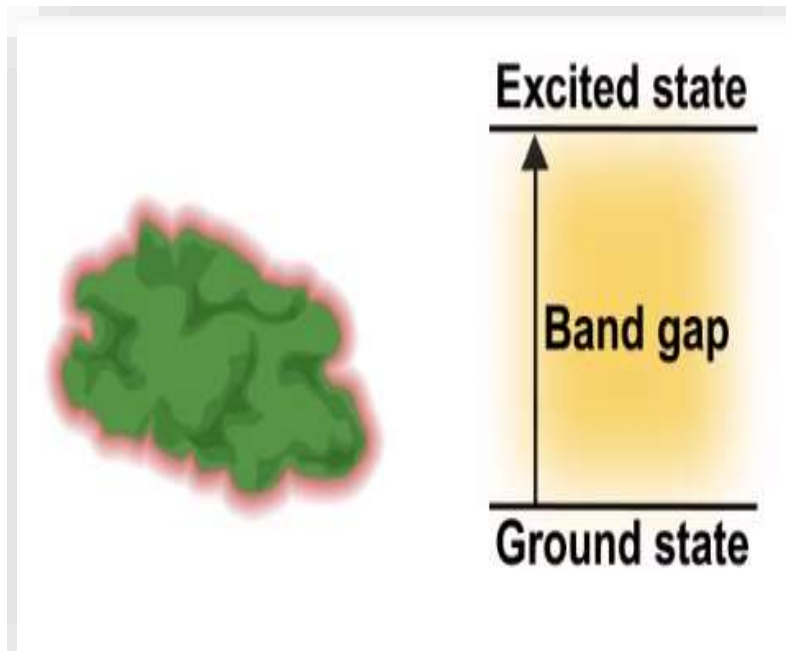
- Οι συζυγιακές ενώσεις μπορούν να απορροφούν το φως στην περιοχή του υπεριώδους.
- Τα ηλεκτρόνια στο υψηλότερο κατειλημμένο ψ_2 μοριακό τροχιακό (HOMO) υφίστανται μετάπτωση στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο ψ_3^* μοριακό τροχιακό (LUMO).



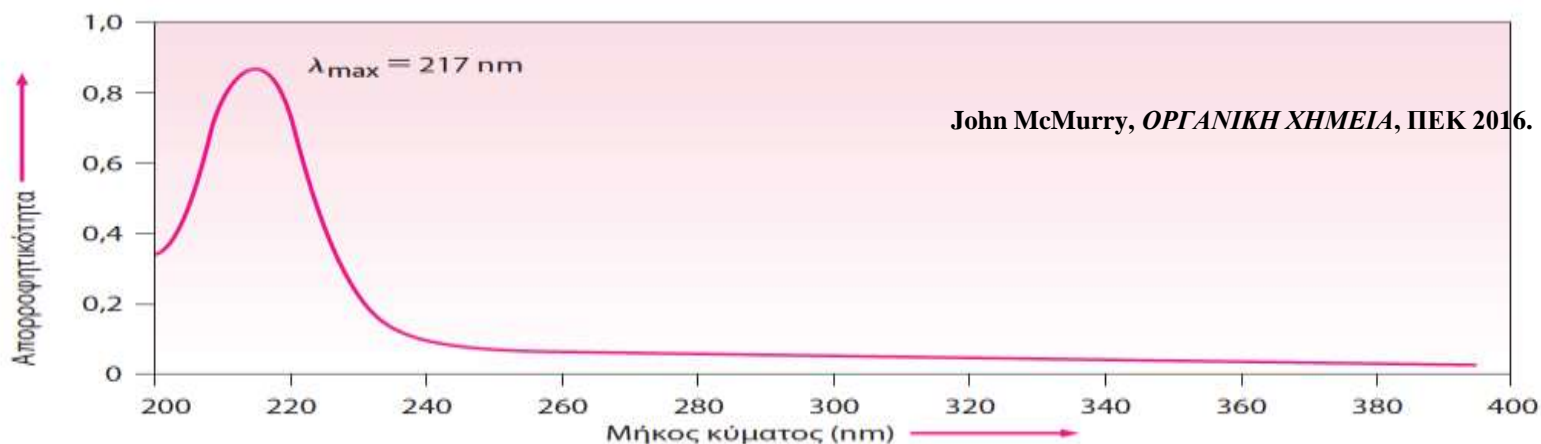
© 2007 Thomson Higher Education



Διέγερση στο 1,3-βουταδιένιο

- Όταν ένα φωτόνιο προσπέσει σε ένα μόριο και απορροφηθεί, τα ηλεκτρόνια στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) υφίστανται μετάπτωση στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό.
- Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο είναι το κενό ζώνης.
- Η ενέργεια του φωτονίου πρέπει να ταιριάζει ακριβώς με το κενό ζώνης για να απορροφηθεί



- Για να ληφθεί και να καταγραφεί φάσμα υπεριώδους, θα πρέπει το δείγμα να εκτεθεί σε ακτινοβολία UV της οποίας το μήκος κύματος να μεταβάλλεται συνεχώς. Όταν το μήκος κύματος αντιστοιχεί στο ενεργειακό επίπεδο που απαιτείται για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου και τη μετάβασή του σε ένα υψηλότερο επίπεδο, απορροφάται ενέργεια.
- Η απορρόφηση αυτή ανιχνεύεται και καταγράφεται ως μεταβολή απορροφητικότητας A , σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. $A = \log I_0/I$ Όπου I_0 : Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας και I : Ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας

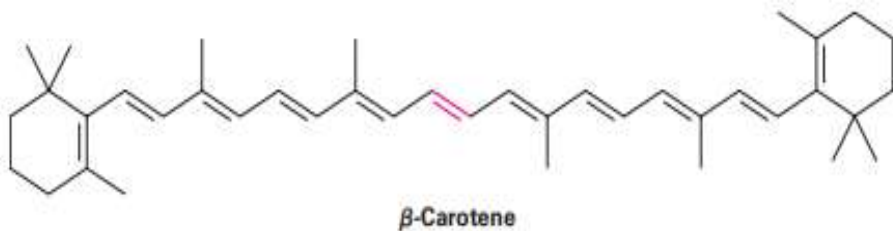
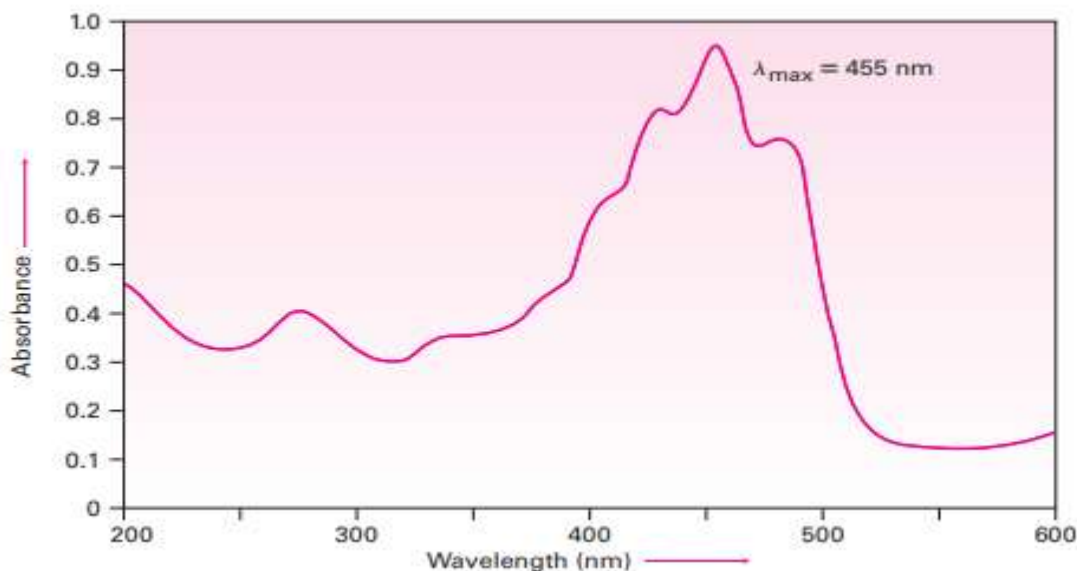


Name	Structure	λ_{\max} (nm)
2-Methyl-1,3-butadiene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	220
1,3-Cyclohexadiene		256
1,3,5-Hexatriene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	258
1,3,5,7-Octatetraene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	290
3-Buten-2-one	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	219
Benzene		203

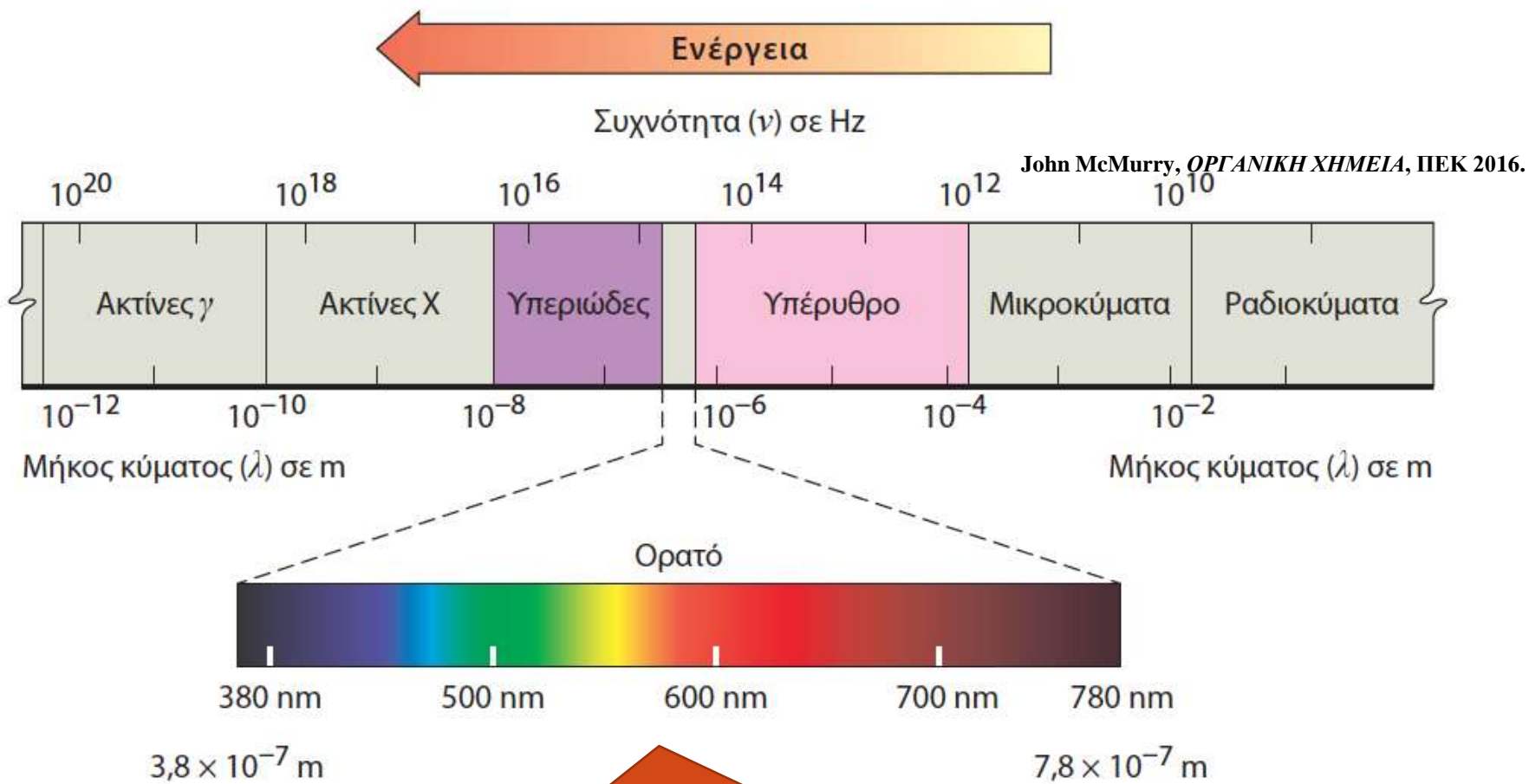
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

Φασματοσκοπία Ορατού

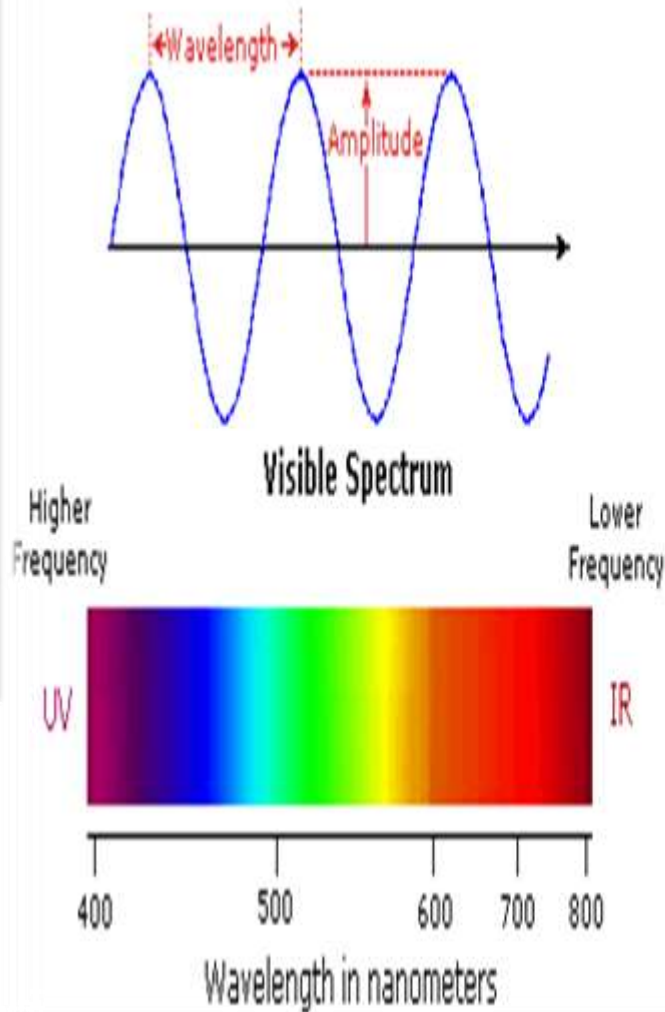
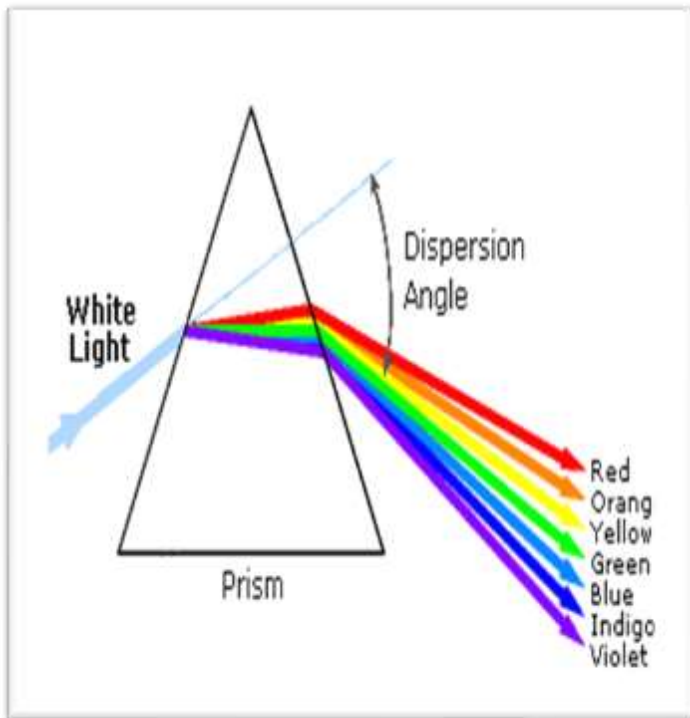
Έγχρωμες οργανικές ενώσεις



- Τα εκτεταμένα συζυγιακά συστήματα απορροφούν στην ορατή περιοχή.
- β -καροτένιο, 11 διπλούς δεσμούς σε συζυγία και $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$
- Απορροφώνται τα μήκη κύματος από 400-500 nm (κυανό).
- Έτσι βλέπουμε μια κίτρινο-πορτοκαλί απόχρωση.



Η περιοχή του ορατού, αφορά μικρό μόνο τμήμα κοντά στο μέσο του φάσματος και πιο συγκεκριμένα μεταξύ υπεριώδους και υπέρυθρου.

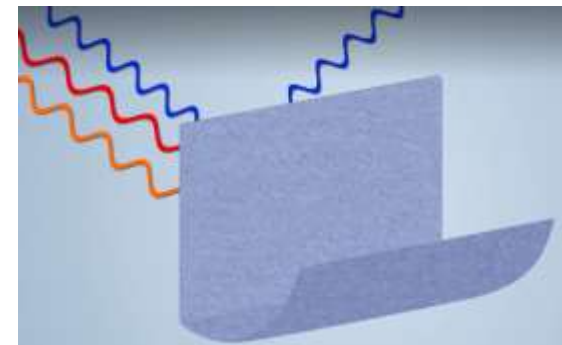
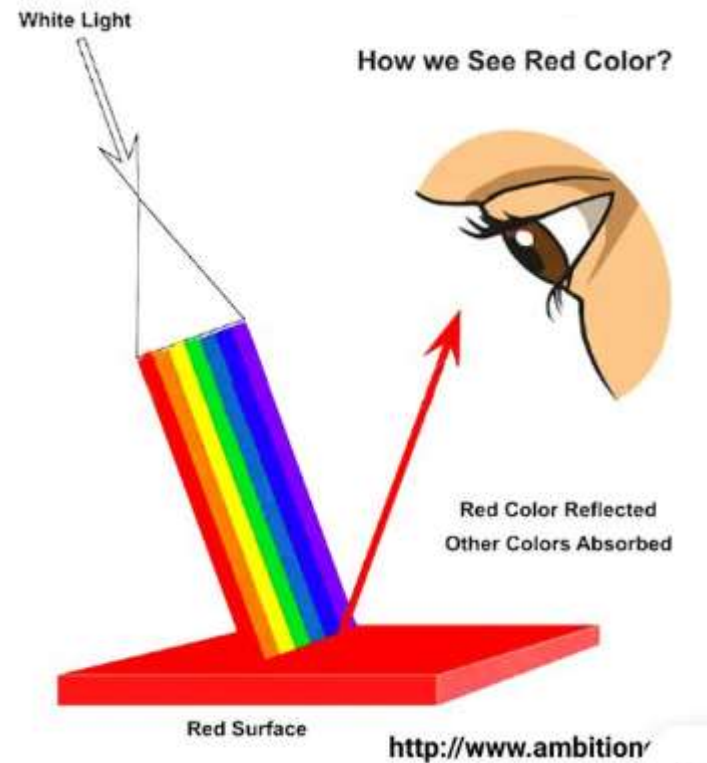


- **Violet:** 400 - 420 nm
- **Indigo:** 420 - 440 nm
- **Blue:** 440 - 490 nm
- **Green:** 490 - 570 nm
- **Yellow:** 570 - 585 nm
- **Orange:** 585 - 620 nm
- **Red:** 620 - 780 nm

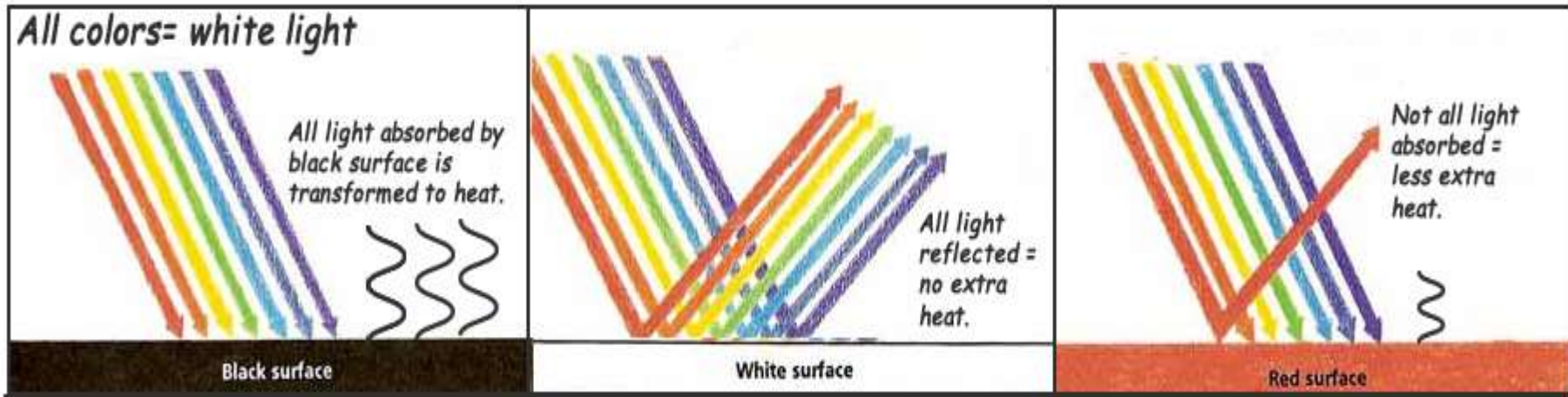
<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectry/uv-vis/spectrum.htm>

- Η επιφάνεια ενός αντικειμένου αντανακλά ορισμένα χρώματα και απορροφά όλα τα άλλα. Εμείς αντιλαμβανόμαστε μόνο τα χρώματα που αντανακλώνται.

- Μια ουσία που αντιλαμβανόμαστε ως μπλε αντανακλά φως στο μπλε εύρος (430 - 480 nm) του ορατού φάσματος και απορροφά φως (το οποίο συμπληρώνει το ανακλώμενο), στην πορτοκαλί περιοχή (590 - 630 nm) του ορατού φάσματος.



Ένα αντικείμενο εμφανίζεται λευκό όταν αντανακλά όλα τα μήκη κύματος, και φαίνεται μαύρο, όταν απορροφά όλα τα μήκη κύματος.



Absorbs All

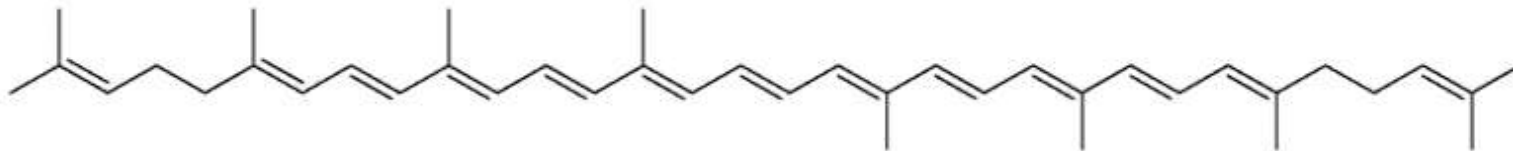


Reflects Red



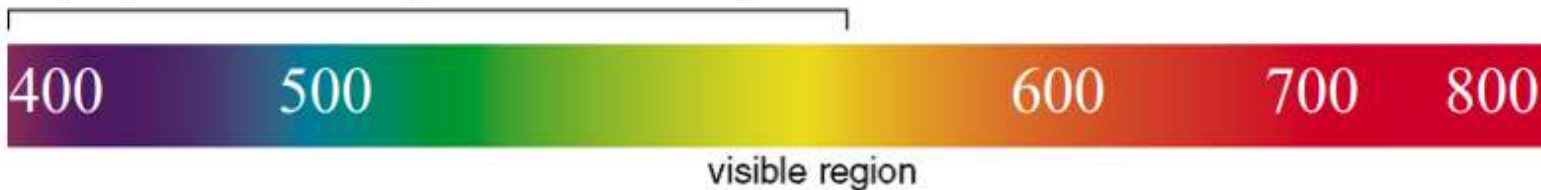
Reflects All

Το λυκοπένιο απορροφά το ορατό φως σε $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί στην μπλε – πράσινη περιοχή του ορατού φάσματος. Επειδή όμως δεν απορροφά φως στην κόκκινη περιοχή εμφανίζεται να έχει κόκκινο χρώμα.



Lycopene—11 conjugated π bonds

Lycopene absorbs this part of the visible region.



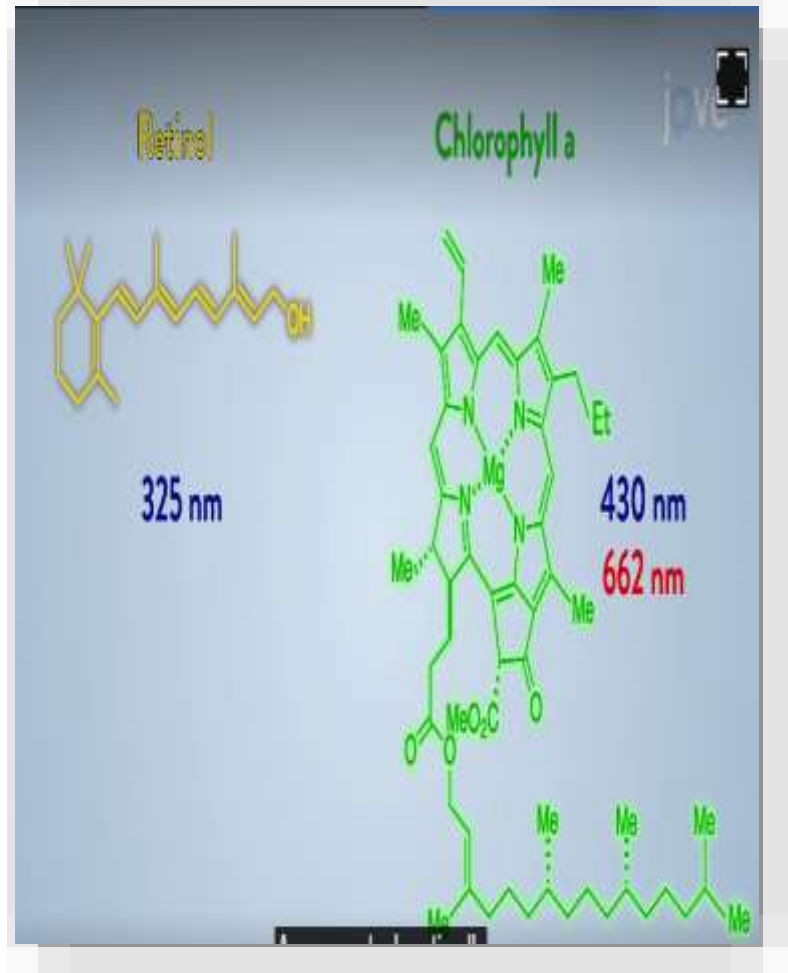
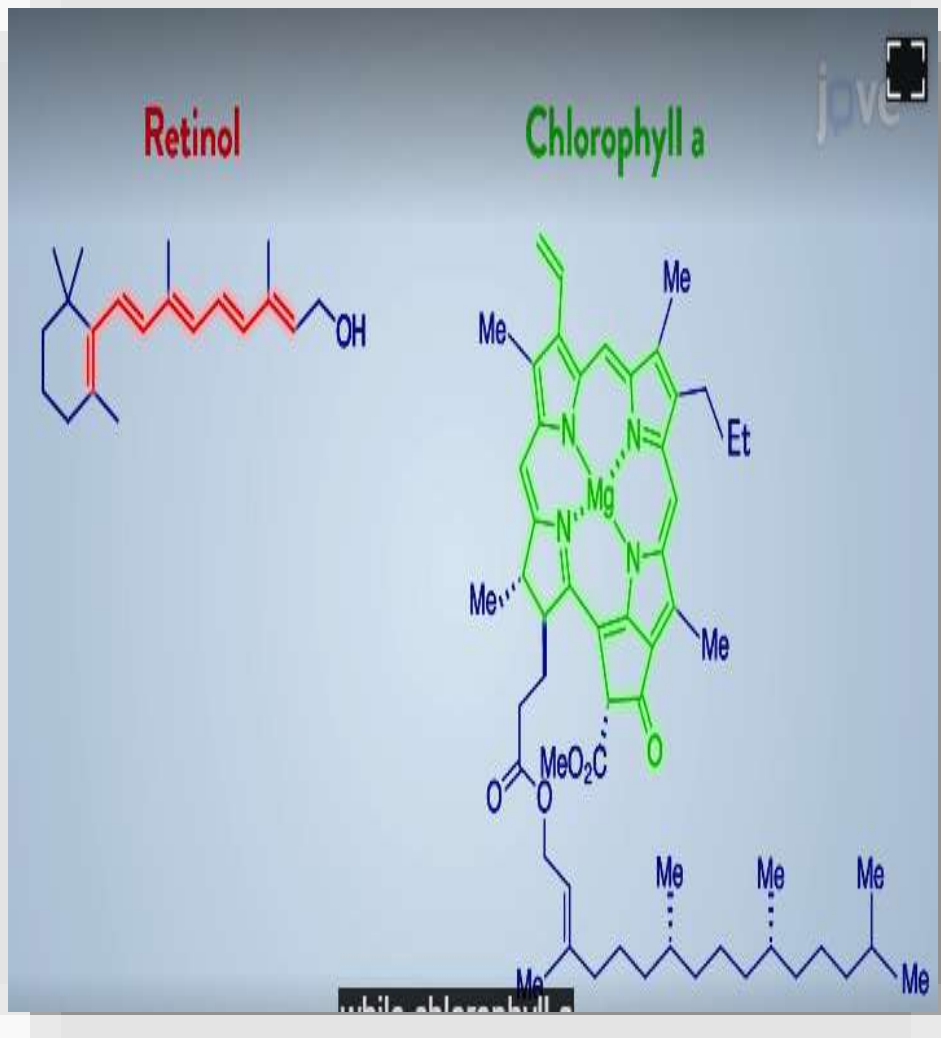
This part of the spectrum is *not* absorbed.

Lycopene appears red.

Χημική δομή και χρώμα

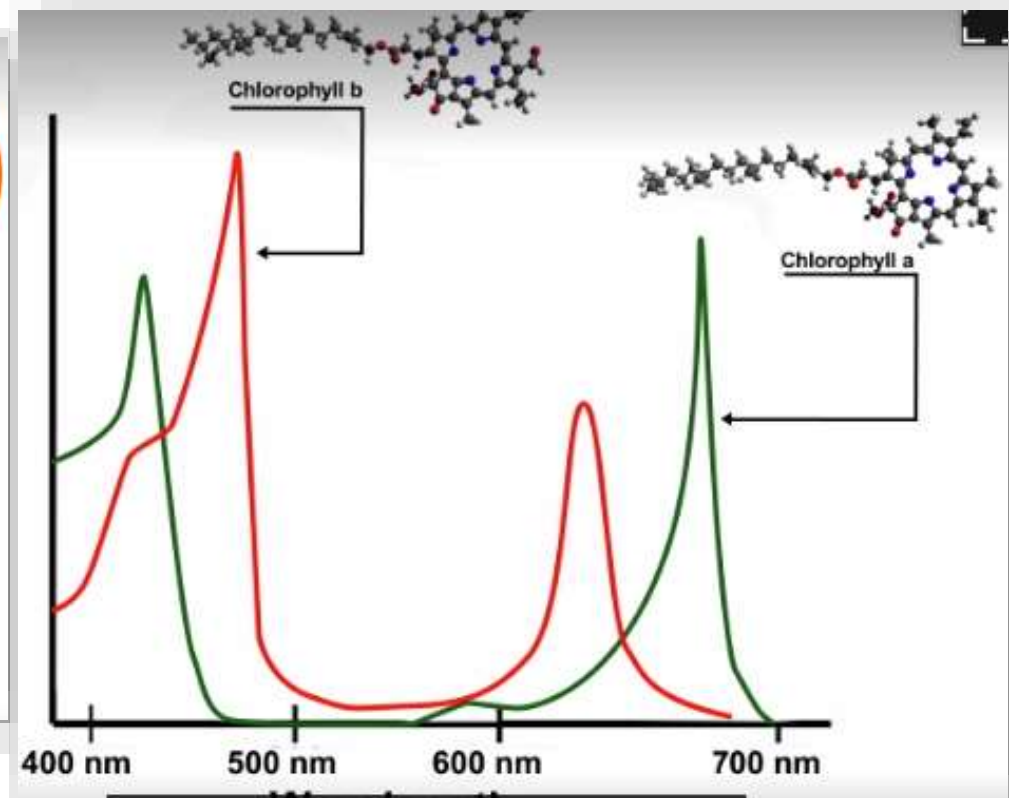
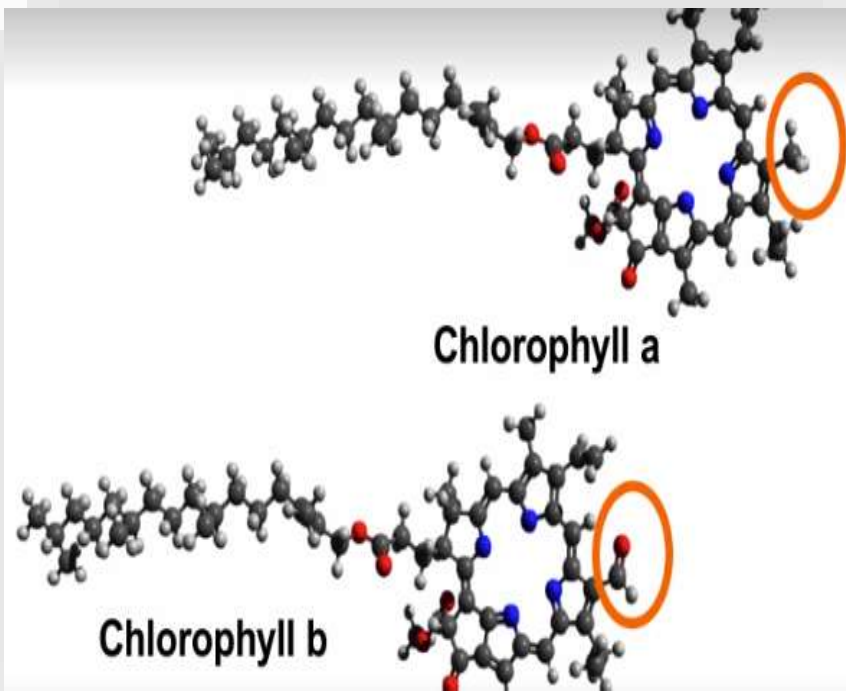
- Ο Witt το 1986 εξέφρασε την άποψη ότι το χρώμα συνδέεται με την παρουσία σε ένα μόριο **ακόρεστων** αλλά και **κορεσμένων** ομάδων τις οποίες ονόμασε αντίστοιχα **χρωμοφόρες** και **αυξόχρωμες**.
- **Χρωμοφόρα ομάδα** είναι εκείνο το τμήμα του μορίου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση από το μόριο στην περιοχή υπεριώδους/ορατού. Αποτελείται από συστήματα συζυγών διπλών δεσμών.
- **Κάποιες κοινές χρωμοφόρες ομάδες στις οργανικές ενώσεις είναι οι:**
 - C=C-(Ομάδα βινυλενίου), -C=O (ομάδα καρβονυλίου), -C=S (θειοκαρβονυλομάδα), -NO₂(νιτροομάδα), -N=O (νιτροδοομάδα), -N=N-(αζωομάδες) και η -C=NH(ιμινομάδα)

- **Αυξόχρωμος ομάδα** καλείται η κορεσμένη πολική λειτουργική ομάδα με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων η οποία στην περίπτωση που βρίσκεται σε συζυγιακή θέση σε σχέση με κάποια χρωμοφόρο αυξάνει την ένταση της απορρόφησης ή και μετατοπίζει το μέγιστο της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.
- **Κοινές αυξόχρωμες ομάδες είναι οι:**
 - OH, (ομάδα του υδροξυλίου), -COOH(ομάδα καρβοξυλίου), -SO₃H(σουλφομάδα), -NH₂ (πρωτοταγής αμινομάδα), -NH- (δευτεροταγής αμινομάδα), -C(O)NH₂ (αμιδομάδα) και τέλος τα αλογόνα



<https://www.jove.com/science-education/11225/uv-vis-spectroscopy-of-dyes>

Η χημική δομή καθορίζει το κενό ζώνης. Επομένως, τα μόρια το καθένα έχουν μοναδικά φάσματα απορρόφησης.



Φασματοφωτόμετρα Υπεριώδους - Ορατού μετρούν

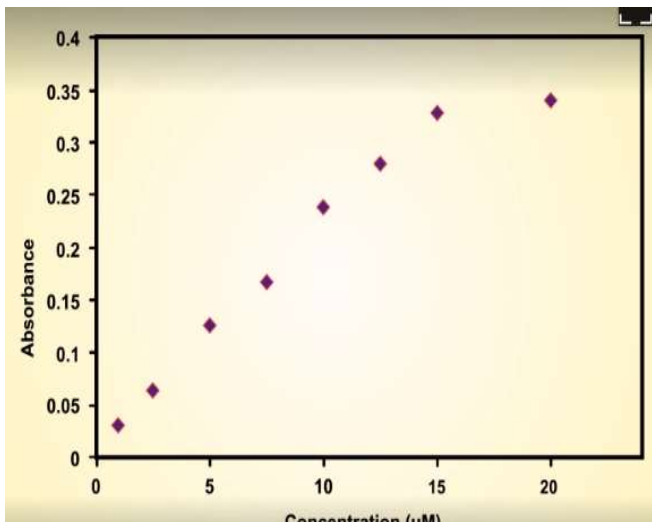
Απορρόφηση A
Absorbance (Abs)

$$A = -\log T$$

%
Διαπερατότητα
δείγματος
% T
Transmission

Με βάση αυτά μπορούμε
να κάνουμε ποσοτική και
ποιοτική ανάλυση του
δείγματος μας

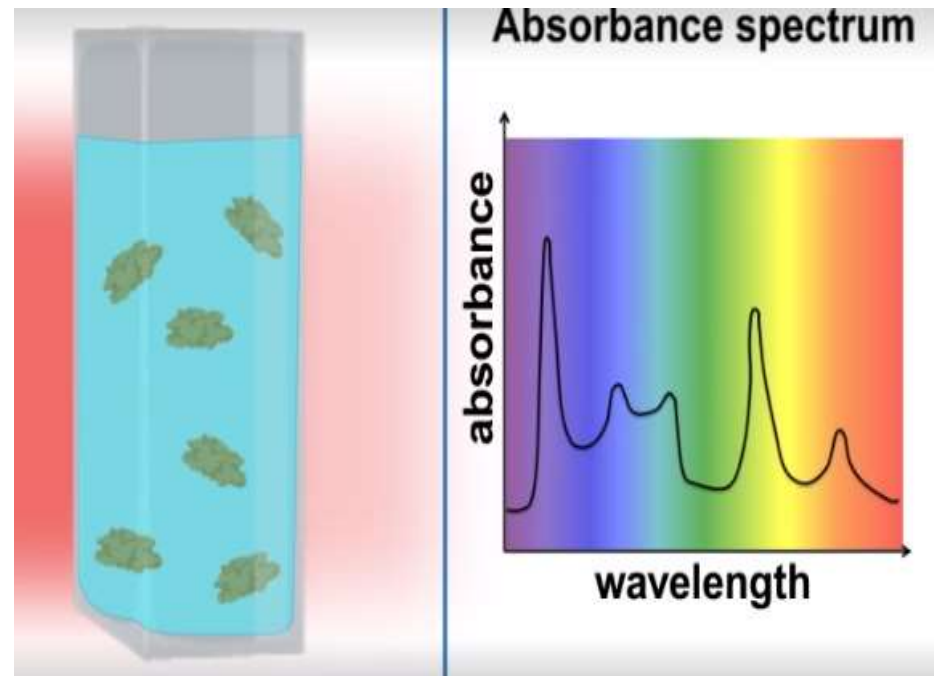
Absorbance → Concentration



Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για:

Ποσοτικό
προσδιορισμό

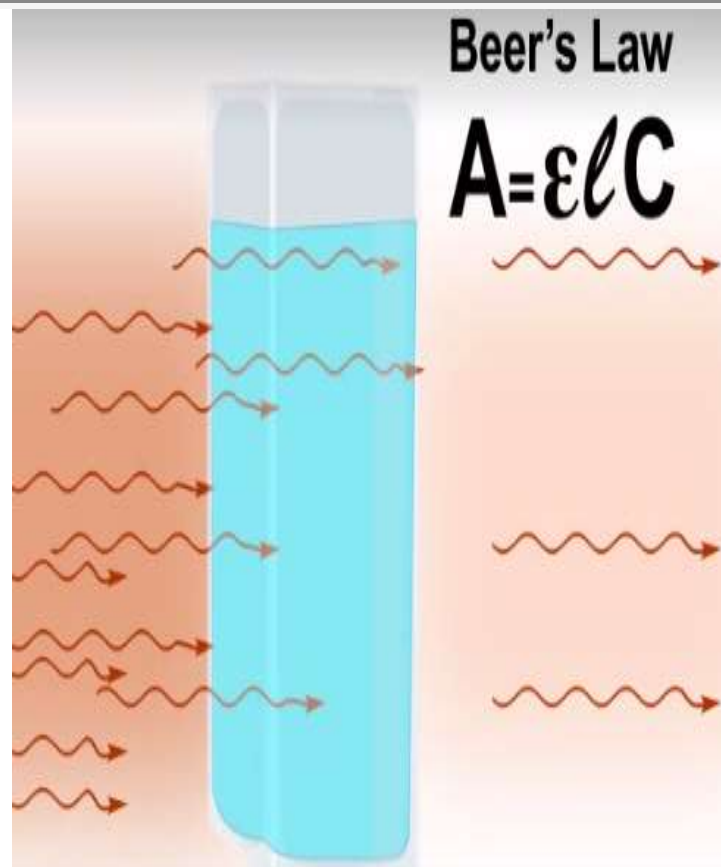
Ποιοτικό
προσδιορισμό

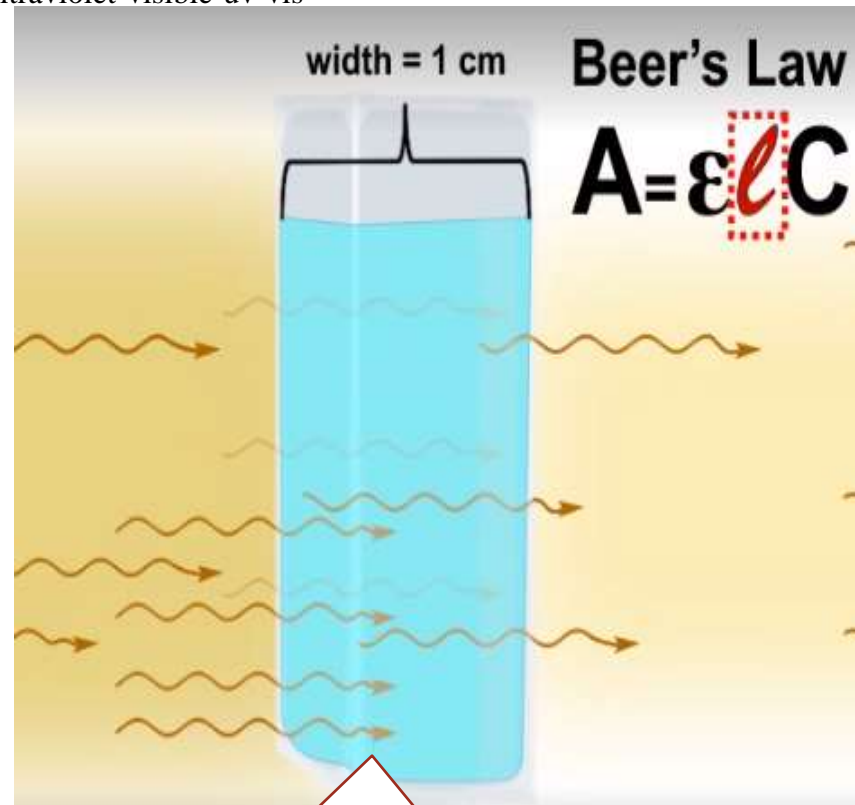
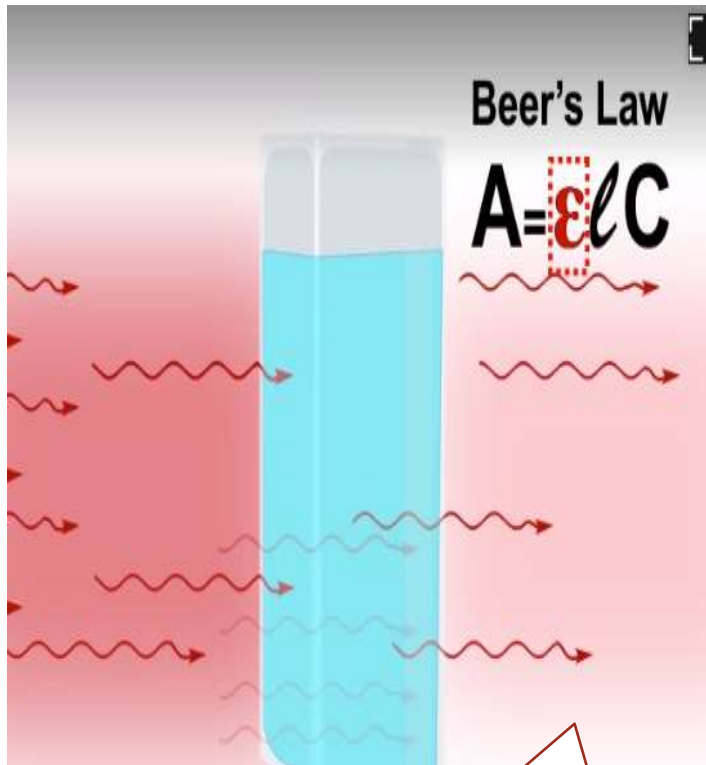


<https://www.jove.com/science-education/10204/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy>

Νόμος των Lambert - Beer

Σύμφωνα με το νόμο του Beer, “όταν η μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει ουσία που απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας, ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορρόφησής της από την ουσία”. Η μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας, εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά και από την απόσταση που διανύει η δέσμη μέσα στο διάλυμα.





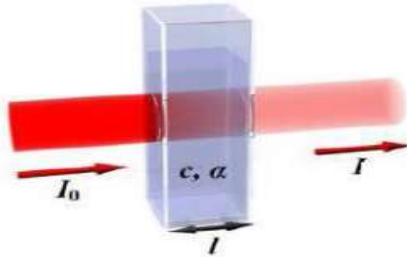
όπου ϵ είναι η μοριακή απορρόφηση (δηλ. Η απορρόφηση που θα είχε διάλυμα 1M της ουσίας)

l το μήκος του δείγματος (πάχος κυψελίδας σε cm), και c η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (σε mole/l)

Απορροφητικότητα

$$a C_{g/L}$$

$$A = \log I_0/I = -\log T = a l c_{g/L} \Rightarrow \epsilon \cdot l \cdot c_{moll/L}$$



Μοριακή

Απορροφητικότητα

$$\epsilon C_{moll/L}$$

- **A:** Η απορρόφηση
- **I₀:** Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- **I:** Η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά τη διόδο από το διάλυμα.
- **T:** Η διαπερατότητα που εκφράζεται επί τοις εκατό %T.
- **l:** Το μήκος της διαδρομής που διανύεται στο διάλυμα, (αναφέρεται και σαν εσωτερικό πάχος κυψελίδας).

Προϋποθέσεις εφαρμογής του νόμου των Lambert - Beer

- Ο μόνος μηχανισμός αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και της διαλυμένης ουσίας, είναι η απορρόφηση.
- Η προσπίπτουσα ακτινοβολία, είναι μονοχρωματική.
- Η απορρόφηση, γίνεται σε ομοιόμορφης διατομής όγκο διαλύματος.
- Τα σωματίδια που απορροφούν, δρουν ανεξάρτητα μεταξύ τους και άσχετα με τον αριθμό και το είδος τους. Έτσι ακόμη και στην περίπτωση μίγματος ουσιών, ο νόμος του Beer ισχύει με τη μορφή :
$$A_{ολ.} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \varepsilon_n b c_n$$
- Τα διαλύματα δεν είναι πυκνά $c < 0,01 \text{ F}$

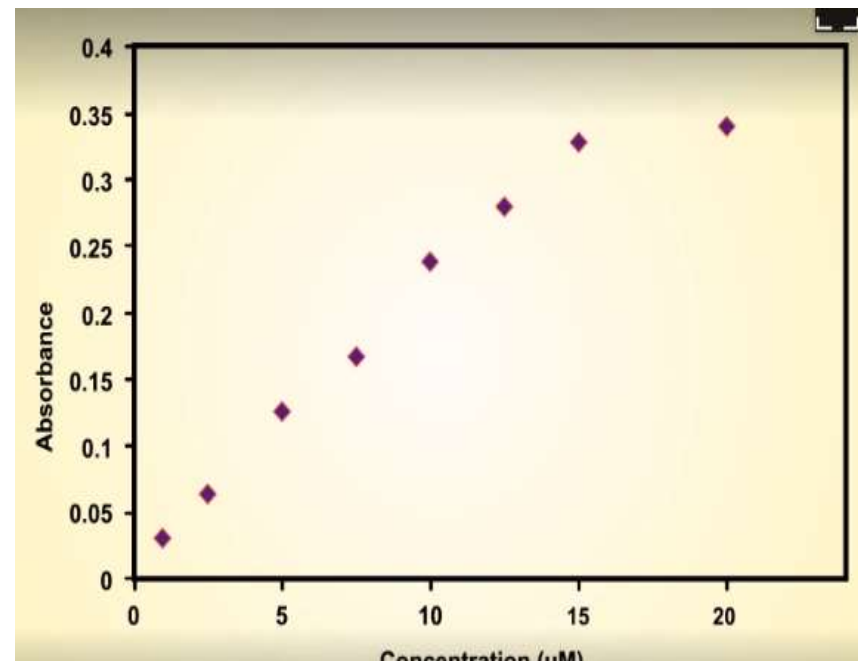
Προσδιορισμός συγκέντρωσης εφαρμόζοντας το νόμο του Beer

$$A = \epsilon l C$$

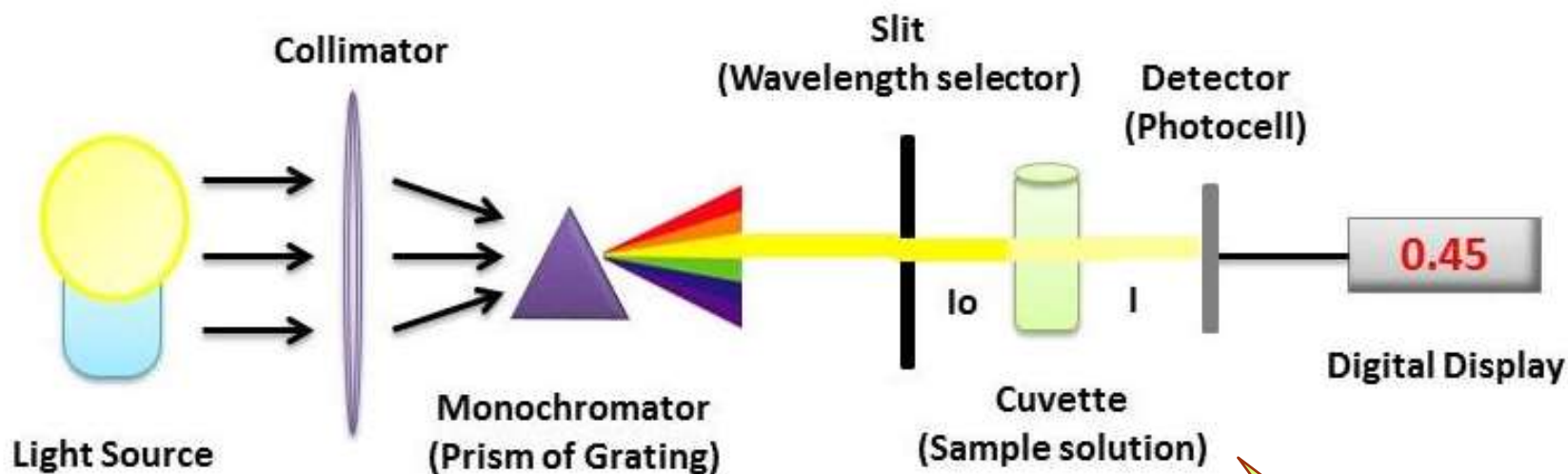
Εάν κατασκευαστεί η γραφική παράσταση Απορρόφηση συναρτήσει Συγκέντρωσης με βάση τις τιμές απορρόφησης 5 πρότυπων, (γνωστής C) διαλυμάτων και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους.

Εάν είναι
γνωστή
η τιμή ϵ από τη
βιβλιογραφία

$$A = \epsilon l C$$



Βασική οργανολογία φασματοφωτόμετρου ορατού

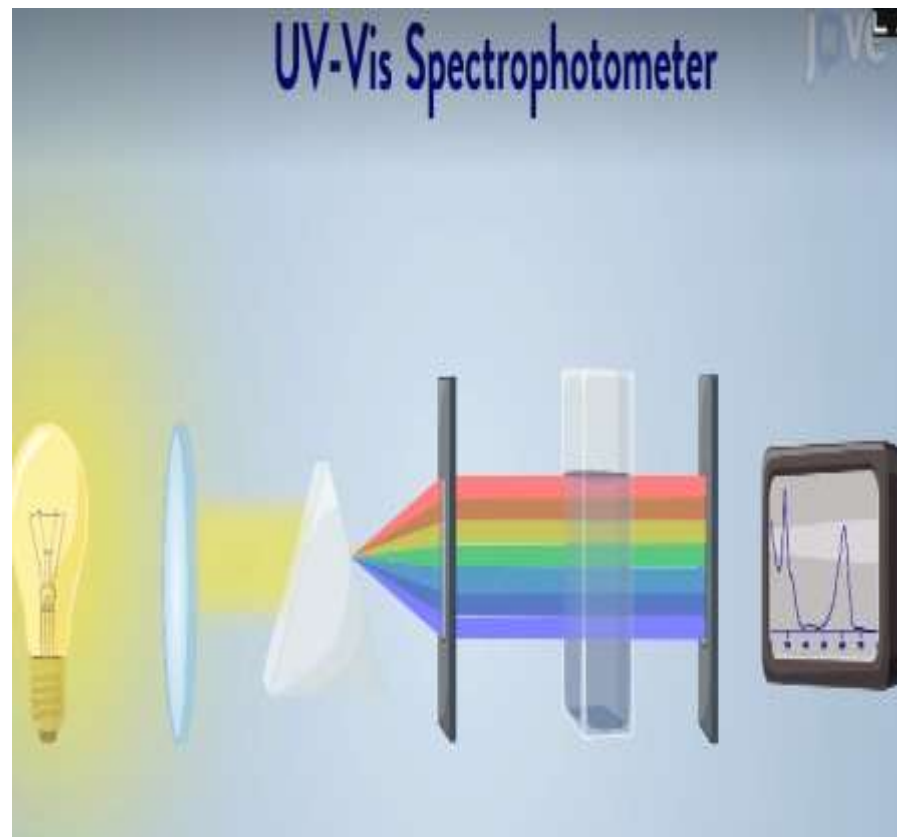
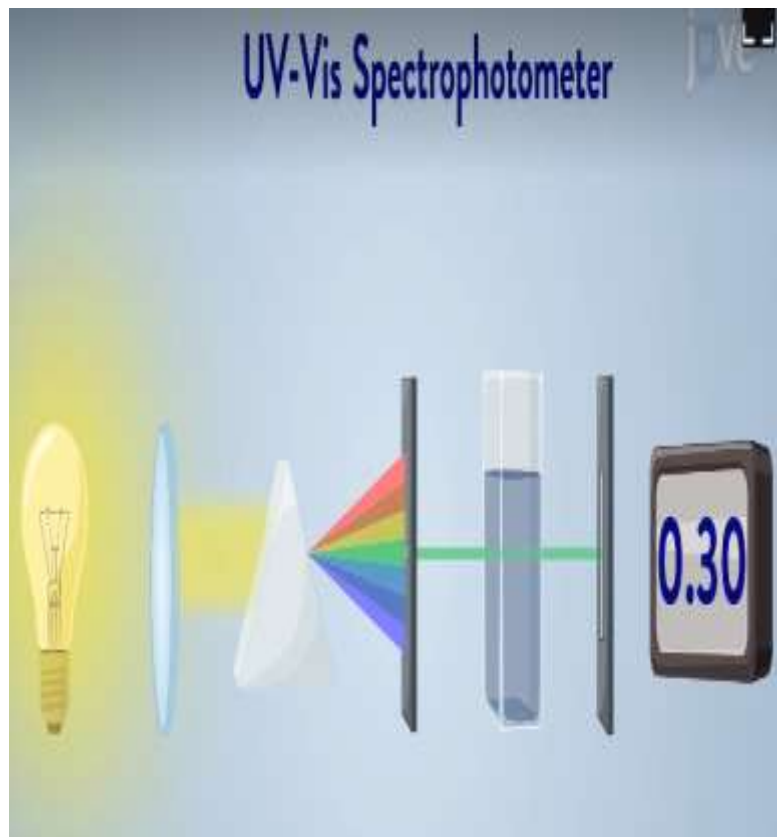


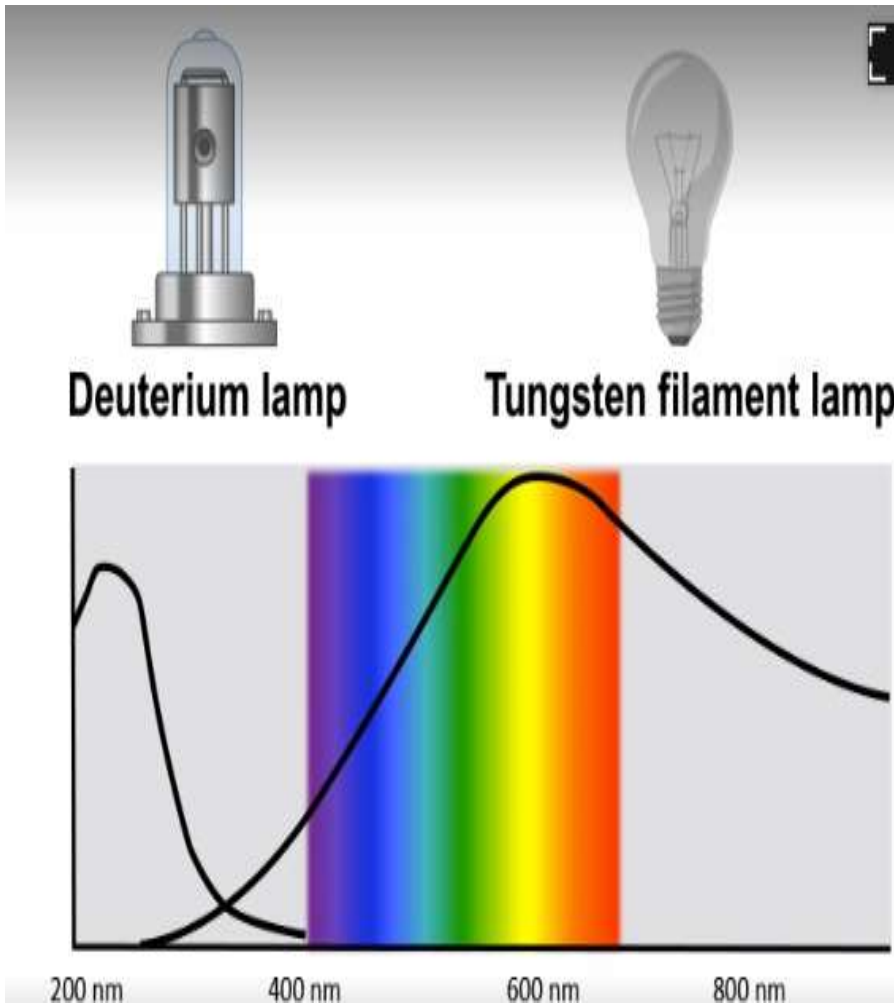
Basic Instrumentation of a Spectrophotometer

<https://www.biochemden.com/spectrophotometer-instrumentation-principle/>

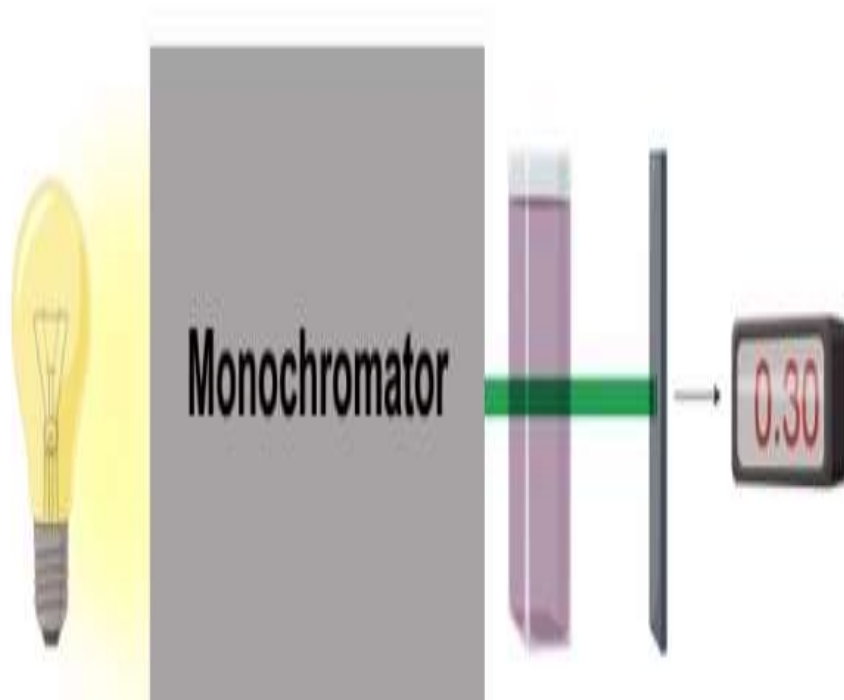
Μία
κυψελίδα

Μπορούμε να πάρουμε τιμή απορρόφησης ή φάσμα απορρόφησης





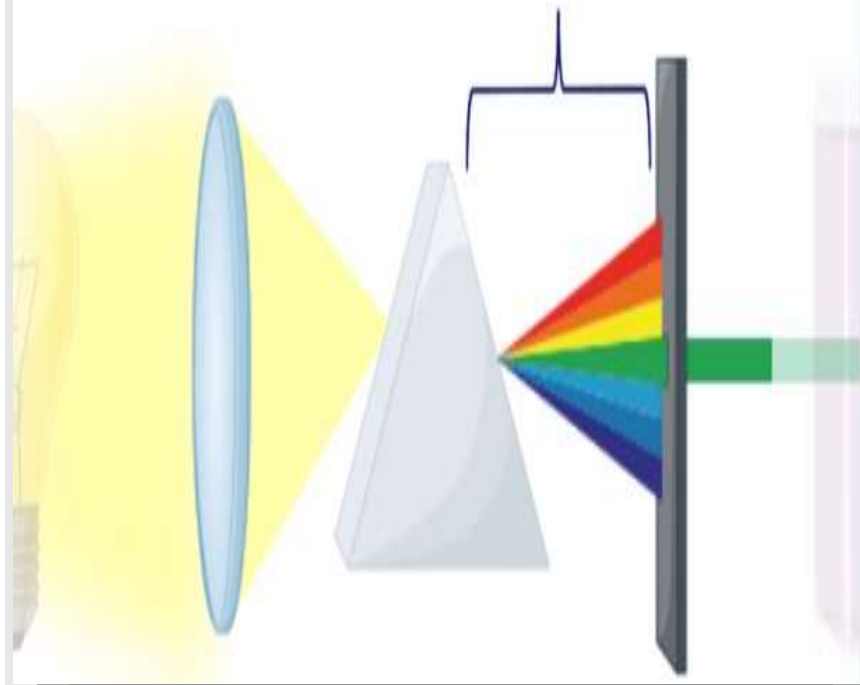
Τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα UV-Vis χρησιμοποιούν μια λυχνία δευτερίου για την περιοχή UV, η οποία παράγει φως από 170-375 nm και μια λάμπα πυράκτωσης βολφραμίου για την ορατή περιοχή



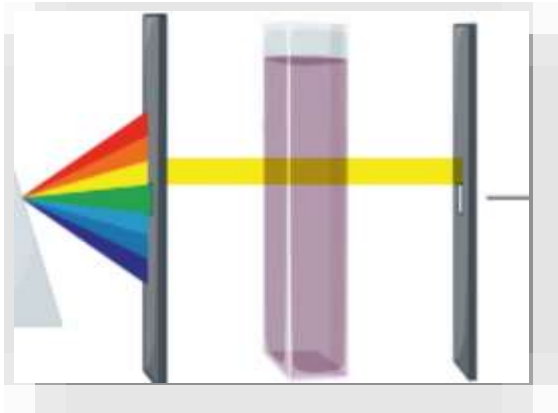
Δεδομένου ότι η πηγή φωτός είναι συνήθως μια λάμπα με ευρεία κλίμακα μήκους κύματος, συγκεκριμένο μήκος κύματος απορρόφησης επιλέγεται χρησιμοποιώντας είτε οπτικά φίλτρα είτε μονοχρώματα.

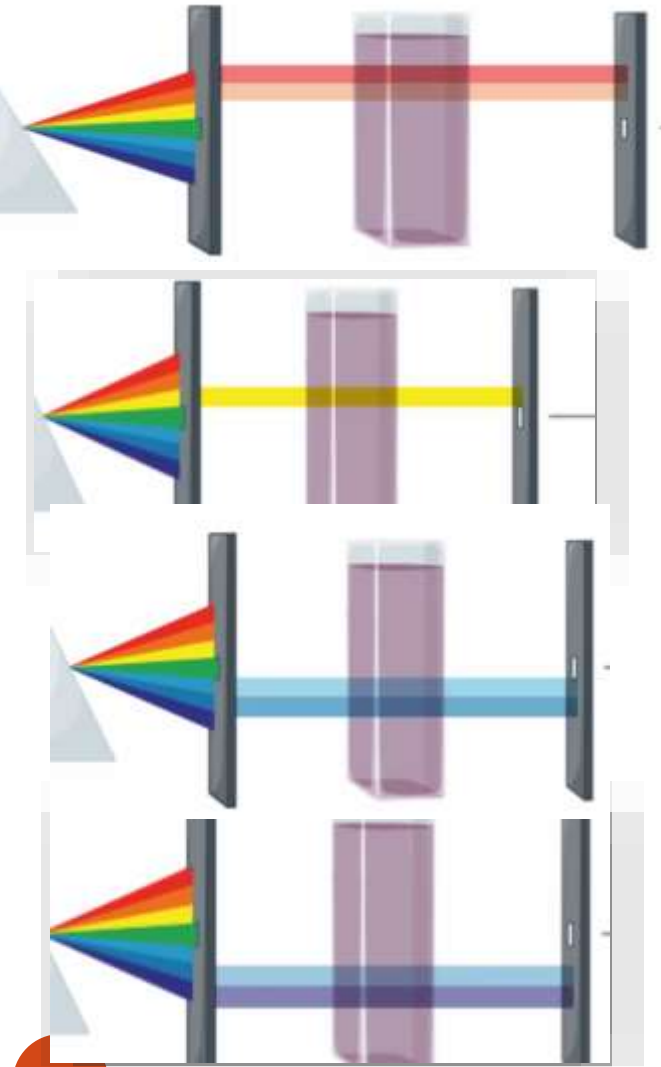
<https://www.jove.com/science-education/10204/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy>

Separates wavelengths



Ο μονοχρωμάτωρας διαχωρίζει τα μήκη κύματος του φωτός και στη συνέχεια αυτά περνούν από μια σχισμή εξόδου όπου επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος του φωτός.





Ο μονοχρωμάτορας μπορεί να σαρώσει πολλά μήκη κύματος ώστε τελικά να παρέχει ένα ολόκληρο φάσμα απορρόφησης.

Αυτό καθιστά την τεχνική χρήσιμη για τον ποσοτικό προσδιορισμό και τον προσδιορισμό ενός ευρέος φάσματος μορίων.

Αρωματικές ενώσεις

- Ο όρος αρωματικός, χρησιμοποιείται για ιστορικούς λόγους και αναφέρεται στη χαρακτηριστική οσμή των πρώτων ενώσεων οι οποίες μελετήθηκαν.
- Σήμερα ο όρος δεν σχετίζεται με την οσμή που έχουν οι αρωματικές ενώσεις, αλλά με την ιδιαίτερη δομή και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες τους που τις διαφοροποιούν από τις αλειφατικές ενώσεις.

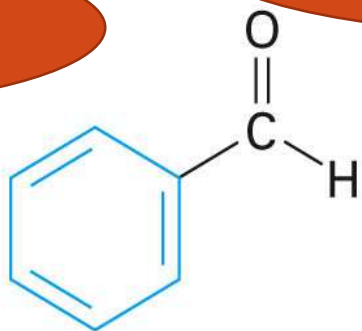
Απόσταγμα
λιθανθρακόπισσας



Benzene

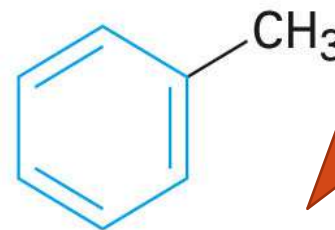
© 2007 Thomson Higher Education

Από τα κέρασια τα
ροδάκινα και τα
αμύγδαλα



Benzaldehyde

Από το
βάλσαμο
του δέντρου
Τολού



Toluene

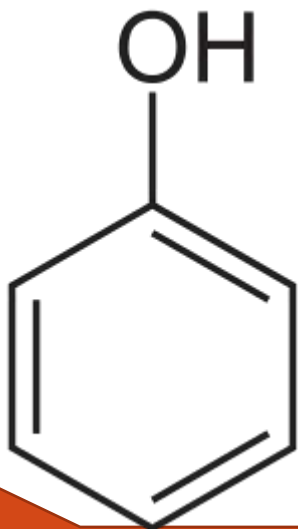
Βενζόλιο

- Ένας εργαστηριακός διαλύτης που πρέπει να χρησιμοποιείται με μεγάλη προσοχή.

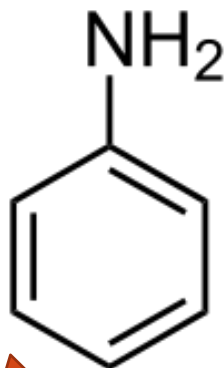
Μετά από παρατεταμένη έκθεση στο βενζόλιο, προκαλείται συρρίκνωση του μυελού των οστών και λευκοπενία, δηλαδή μείωση αριθμού λευκοκυττάρων.

Η αρωματικότητα δεν περιορίζεται μόνο στους υδρογονάνθρακες

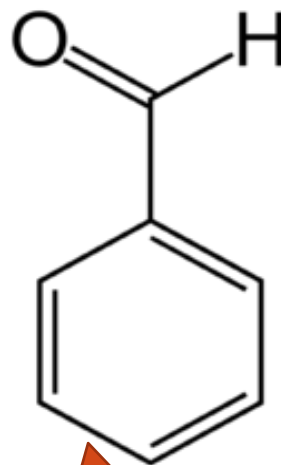
- Με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου του βενζολίου με μια λειτουργική ομάδα, προκύπτουν αρωματικές ενώσεις άλλων ομόλογων σειρών.



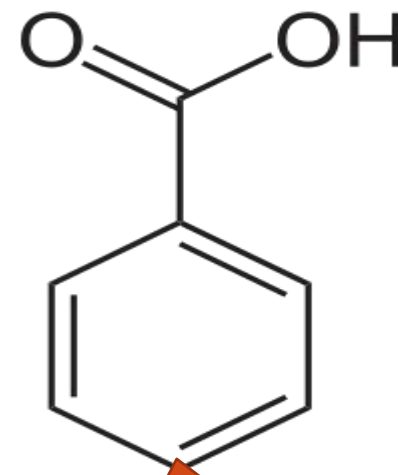
Φαινόλη
Αρωματική
αλκοόλη



Ανιλίνη
Αρωματική
αμίνη



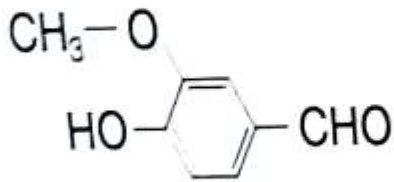
Βενζαλδεΰδη
Αρωματική
αλδεΰδη



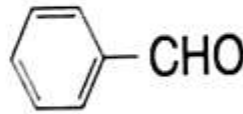
Βενζοϊκό οξύ
Αρωματικό
καρβοξυλικό
οξύ

Οι αρωματικές ενώσεις είναι διαδεδομένες στη φύση

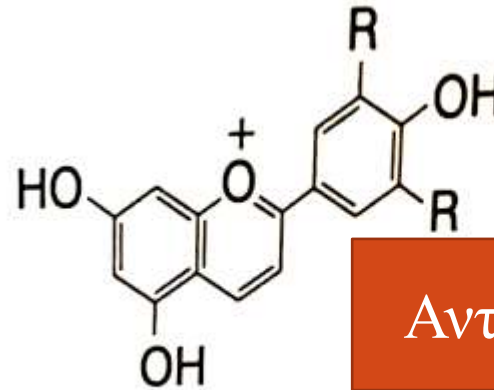
John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*



βανιλίνη

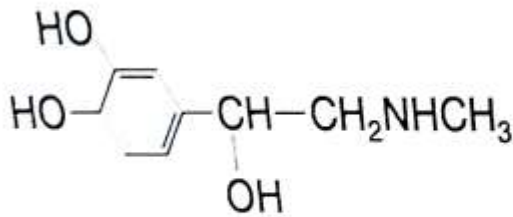


βενζαλδεΰδη

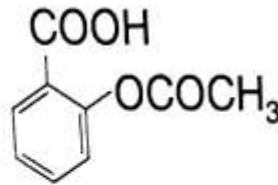


ανθοκυανίνες

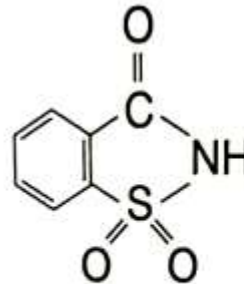
Αντιοξειδωτικό



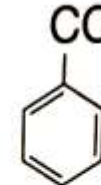
αδρεναλίνη



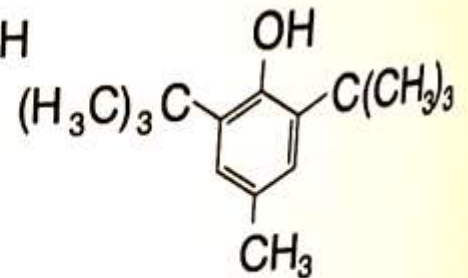
ακετυλοσαλικυλικό οξύ



ζαχαρίνη



βενζοϊκό οξύ



BHT

Συντηρητικό
τροφίμων

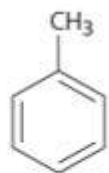
Οι απλοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται από το κάρβουνο και το πετρέλαιο

- **Κάρβουνο:** μίγμα αποτελούμενο κυρίως από εκτεταμένες αλυσίδες δακτυλίων που μοιάζουν με το βενζόλιο. Με τη θέρμανσή του στους 1000 °C, απουσία αέρα, προκύπτει μίγμα ενώσεων, (λιθανθρακόπισσα) και με κλασματική απόσταξη λαμβάνεται πλήθος αρωματικών ενώσεων.
- **Πετρέλαιο:** κύρια αποτελείται από αλκάνια και από λίγες αρωματικές.

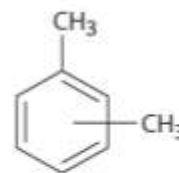
Κάποιοι υδρογονάνθρακες της λιθανθρακόπισσας



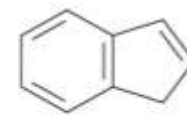
Βενζόλιο
(σ.ζ. 80°C)



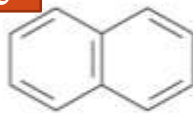
Τολουόλιο
(σ.ζ. 111°C)



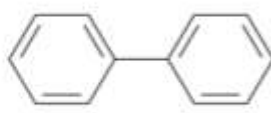
Ξυλόλια
(σ.ζ.: ortho, 144°C·
meta, 139°C· para, 138°C)



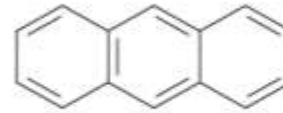
Ινδόλιο
(σ.ζ. 182°C)



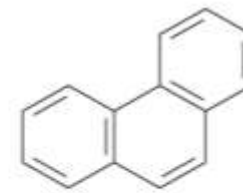
Ναφθαλένιο
(σ.τ. 80°C)



Διφαινύλιο
(σ.τ. 71°C)



Ανθρακένιο
(σ.τ. 216°C)

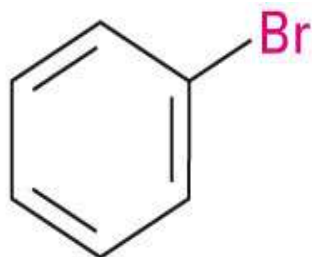


Φαινανθρένιο
(σ.τ. 101°C)

John McMurry, Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.

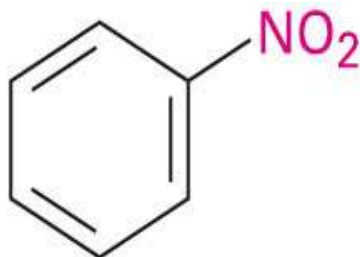
Ονοματολογία αρωματικών ενώσεων

- Ονομάζονται συστηματικά σύμφωνα με τους κανόνες κατά IUPAC, όμως έχουν επικρατήσει οι εμπειρικές τους ονομασίες. Π.χ. το υδρόξυβενζόλιο επικράτησε ως φαινόλη.
- Τα μονοϋποκατεστημένα παράγωγα του βενζολίου ονομάζονται συστηματικά όπως οι άλλοι υδρογονάνθρακες, μαζί με το επίθεμα –βενζόλιο.

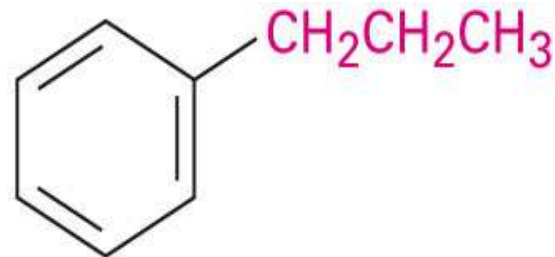


Bromobenzene

© 2007 Thomson Higher Education



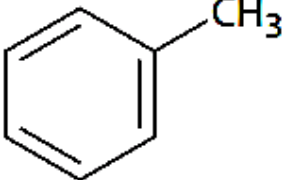
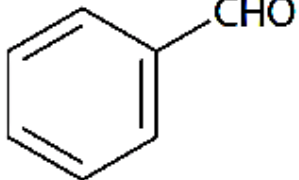
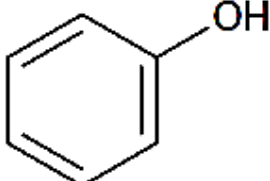
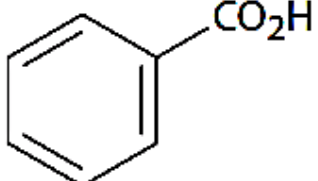
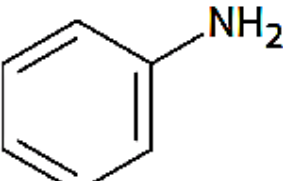
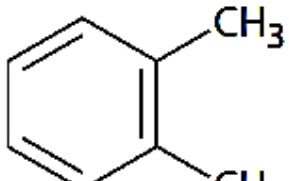
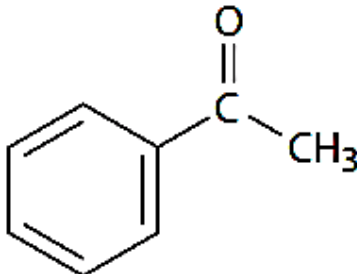
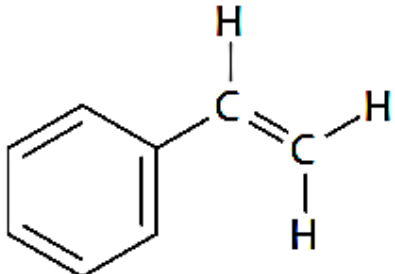
Nitrobenzene



Propylbenzene

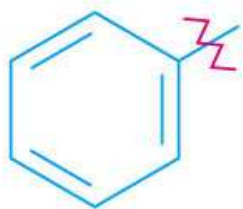
Κοινές ονομασίες αρωματικών ενώσεων

John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

Δομή	Ονομασία	Δομή	Ονομασία
	Τολουόλιο (σ.ζ. 111°C)		Βενζαλδεΐδη (σ.ζ. 178°C)
	Φαινόλη (σ.τ. 43°C)		Βενζοϊκό οξύ (σ.τ. 122°C)
	Ανιλίνη (σ.ζ. 184°C)		<i>ortho</i> -Ξυλόλιο (σ.ζ. 144°C)
	Ακετοφαινόνη (σ.τ. 21°C)		Στυρένιο (σ.ζ. 145°C)

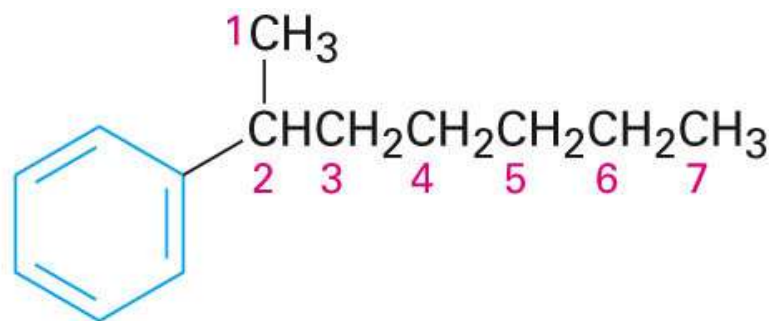
Αλκυλοϋποκατεστημένα βενζόλια

- Τα αλκυλοϋποκατεστημένα βενζόλια, ονομάζονται και αρένια.
 - Ομάδα $-C_6H_5$: φαινύλιο, (Φ ή Ph).
 - Ομάδα $C_6H_5CH_2-$: βενζυλική ή βενζύλιο.
 - Όταν ο αλκυλοϋποκαταστάτης έχει μέχρι 6 C: αλκυλοϋποκατεστημένο βενζόλιο.
 - Όταν ο αλκυλοϋποκαταστάτης έχει περισσότερους από 6 C: φαινυλοϋποκατεστημένο αλκάνιο.

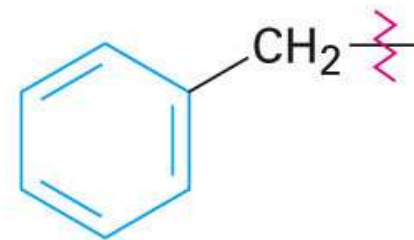


A phenyl group

© 2007 Thomson Higher Education

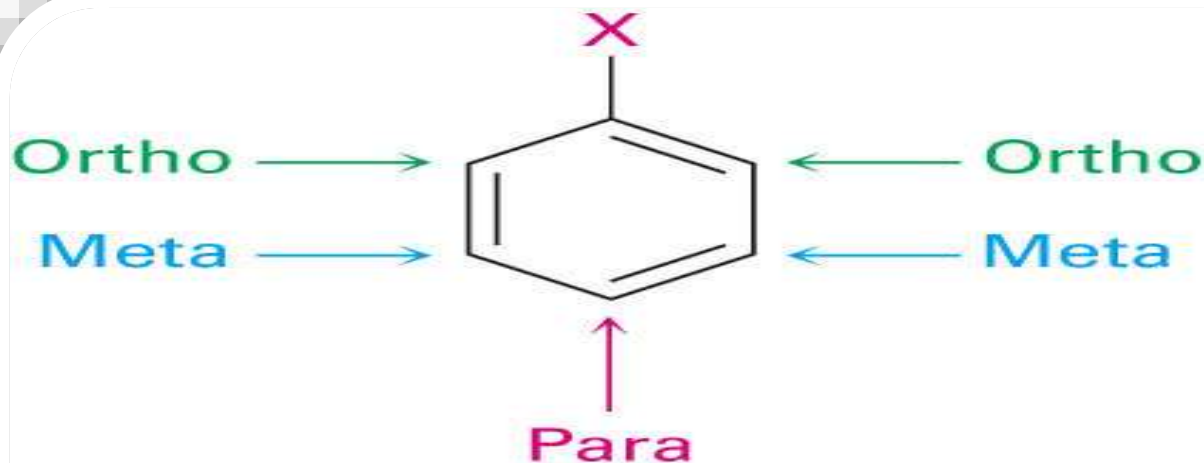


2-Phenylheptane

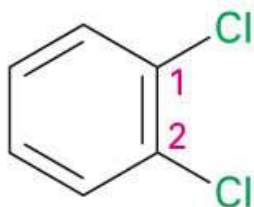


A benzyl group

Διπποκατεστημένα βενζόλια



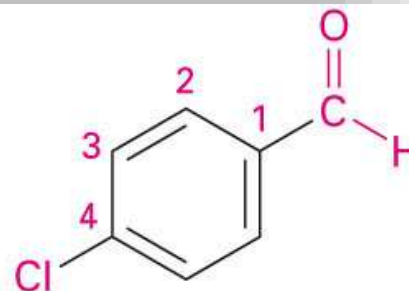
© 2007 Thomson Higher Education



ortho-Dichlorobenzene
1,2 disubstituted



meta-Dimethylbenzene
(*meta*-xylene)
1,3 disubstituted

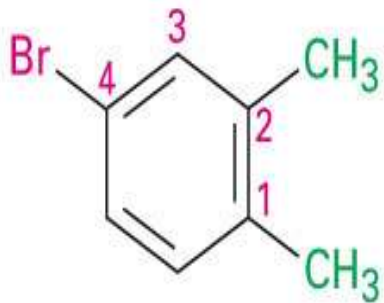


para-Chlorobenzaldehyde
1,4 disubstituted

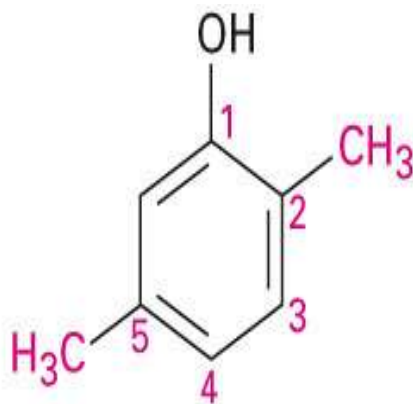
© 2007 Thomson Higher Education

Όνομασία βενζολικών δακτυλίων με περισσότερους από δύο υποκαταστάτες

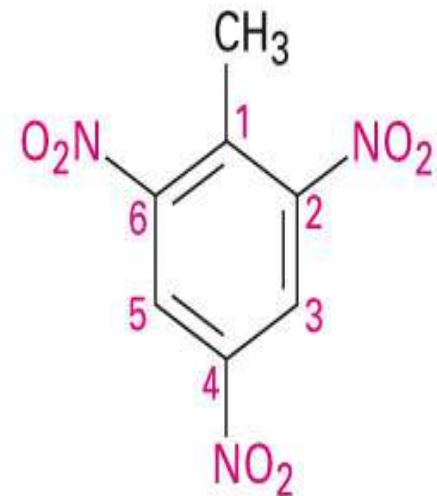
- Αριθμείται η θέση του υποκαταστάτη, έτσι ώστε να προκύψουν οι κατά το δυνατό μικρότεροι αριθμοί.
- Στην ονομασία η αναφορά των υποκαταστατών, γίνεται αλφαβητικά.



4-Bromo-1,2-dimethylbenzene

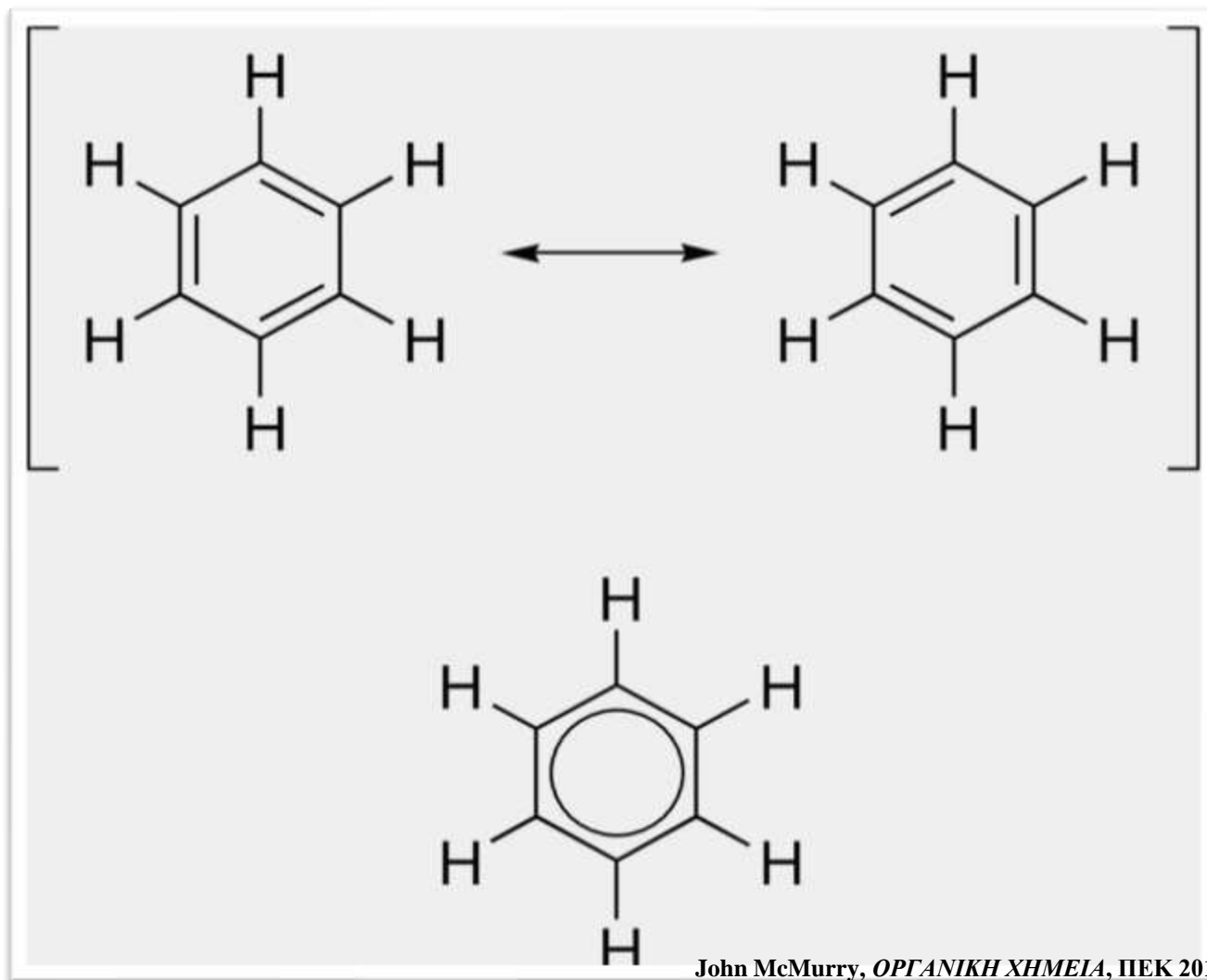


2,5-Dimethylphenol



2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)

Δομές συντονισμού του βενζολίου

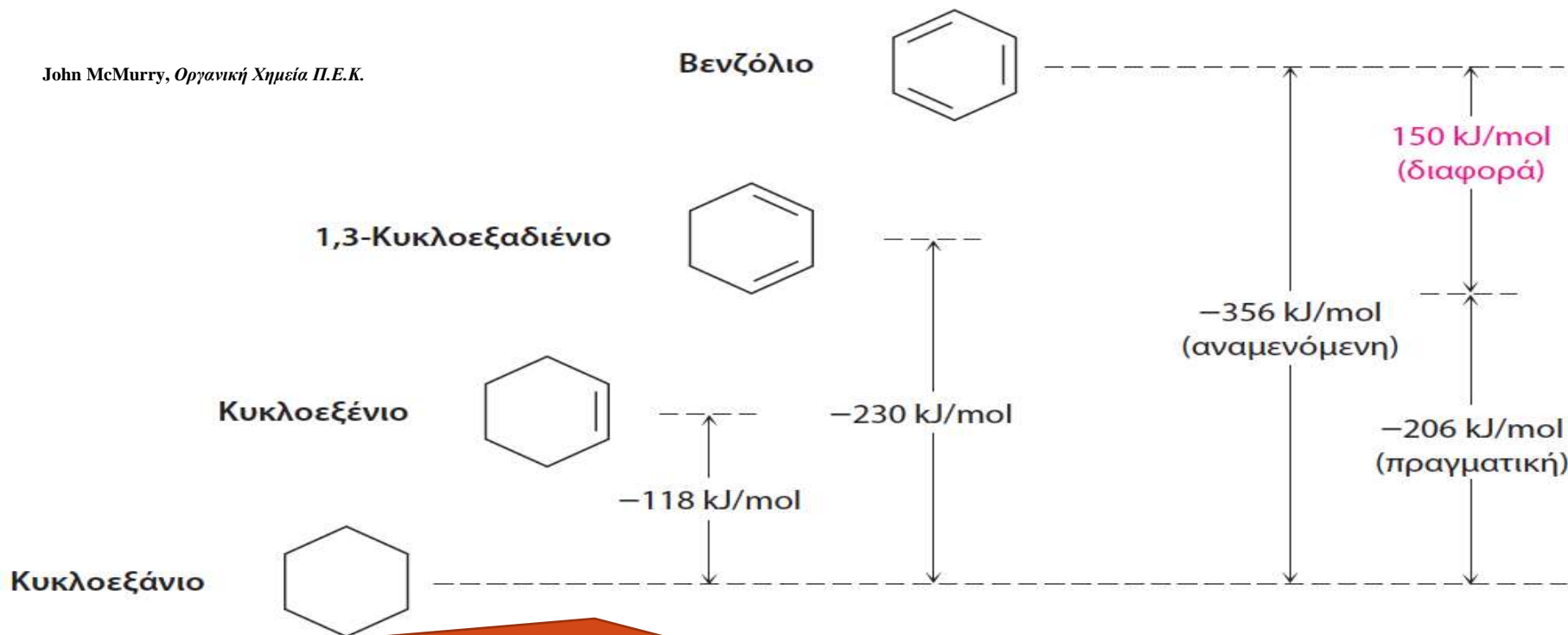


John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

Σταθερότητα του βενζολίου

- Παρουσιάζει ασυνήθιστη σταθερότητα, η οποία μπορεί να φανεί με σύγκριση των θερμοτήτων υδρογόνωσης για το κυκλοεξένιο, το 1,3-κυκλοεξαδιένιο και το βενζόλιο.

John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*



Το βενζόλιο είναι κατά 150 KJ/mol σταθερότερο από ότι αναμένεται για υποθετικό «κυκλοεξατριένιο»

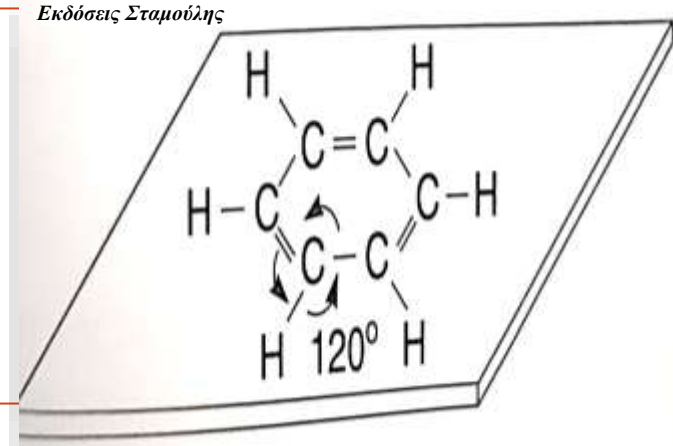
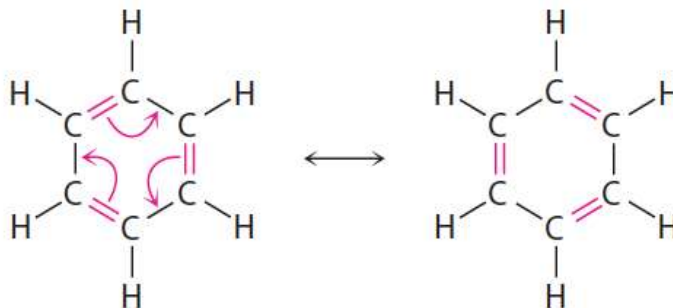
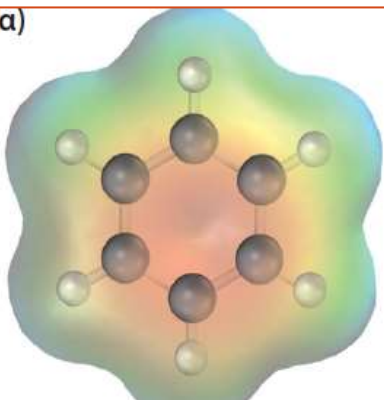
Η ασυνήθιστη δομή του βενζολίου

- Όλοι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα στο βενζόλιο, έχουν το ίδιο μήκος, (1,39 Å), που είναι ενδιάμεσο μεταξύ αμιγών απλών δεσμών C-C, (1,54 Å) και αμιγών διπλών δεσμών C=C, (1,34 Å).
- Έχει δομή επίπεδη κυκλική (οι άνθρακες και τα υδρογόνα είναι στο ίδιο επίπεδο) με σχήμα κανονικού εξαγώνου. Όλες οι γωνίες των δεσμών C-C-C είναι 120 °
- Είναι συζυγιακό μόριο, δηλαδή αποτελείται από εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς.
- Η δομή του περιγράφεται από δομές συντονισμού.

Ιωακείμ Σπηλιόπουλος Βασική Οργανική Χημεία
Εκδόσεις Σταμούλης

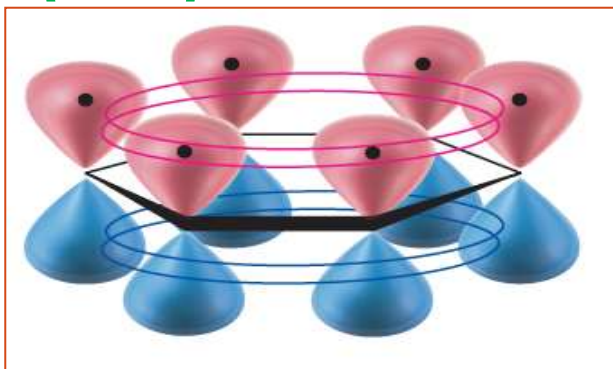
(α)

John McMurry, Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.



Η ασυνήθιστη δομή του βενζολίου

- Όλα τα άτομα C έχουν υβριδισμό sp^2 .
- Τα τρία από τα sp^2 υβριδικά τροχιακά του κάθε C, χρησιμοποιούνται στο σχηματισμό τριών σ δεσμών με τους δυο γειτονικούς άνθρακες και το υδρογόνο.
- Κάθε C έχει ένα ελεύθερο τροχιακό $2p_z$, κάθετο στο επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου, που περιέχει ένα ηλεκτρόνιο. Το $2p_z$ ατομικό τροχιακό του κάθε C μπορεί να επικαλυφθεί ταυτόχρονα με τα $2p_z$ ατομικά τροχιακά των δυο γειτονικών ατόμων C.
- Έτσι σχηματίζεται ένας εκτεταμένος π δεσμός, που περιέχει 6 ηλεκτρόνια. Αυτά είναι γνωστά ως 6π ηλεκτρόνια.



John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*



Ιωακείμ Σπηλιόπουλος *Βασική Οργανική Χημεία*
Εκδόσεις Σταμούλης

Αρωματικότητα και κανόνας του Hückel

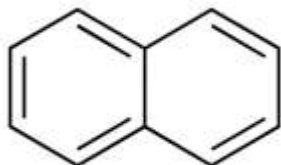
- Για να είναι αρωματικό ένα μόριο θα πρέπει να ικανοποιεί τα εξής κριτήρια αρωματικότητας:
 1. Να είναι κυκλικό και συζυγιακό, (απλούς και διπλούς δεσμούς εναλλάξ).
 2. Να υπακούει στον κανόνα του Hückel. Σύμφωνα με αυτόν τον κανόνα θα πρέπει να έχει $(4n + 2)$ π ηλεκτρόνια, $n = 0,1,2,3\dots$



Benzene

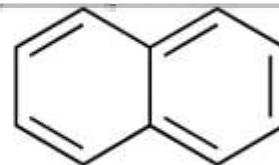
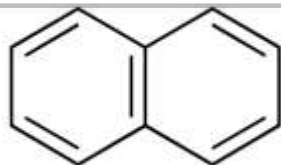
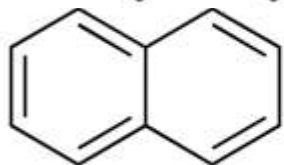
Three double bonds;
six π electrons

Κάθε π δεσμός, περιέχει δύο ηλεκτρόνια, άρα το βενζόλιο έχει $3 \times 2 = 6$ π ηλεκτρόνια
 $4 \times 1 + 2 = 6$ π



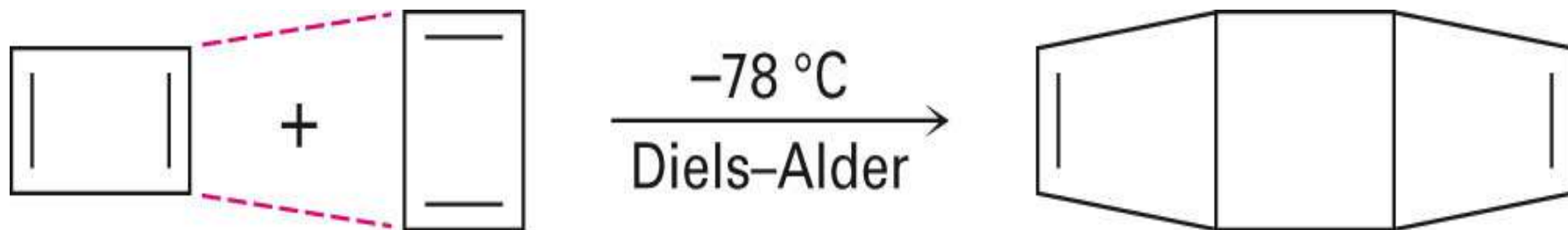
Το ναφθαλίνιο, έχει $5 \times 2 = 10$ π ηλεκτρόνια

$4 \times 2 + 2 = 10$ π ηλεκτρόνια



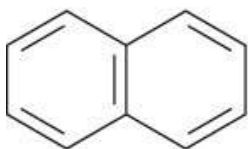
Ενώσεις με $4n$ π ηλεκτρόνια δεν είναι αρωματικές Αντιαρωματικές

- Επίπεδα συζυγιακά μόρια με $4n$ ηλεκτρόνια π (4, 8, 12, 16,...) δεν είναι δυνατόν να είναι αρωματικά ακόμη κι αν είναι κυκλικά και φαινομενικά συζυγιακά.
- Τα επίπεδα συζυγιακά μόρια με $4n$ π ηλεκτρόνια ονομάζονται αντιαρωματικά, διότι ο απεντοπισμός των π ηλεκτρονίων τους οδηγεί σε αύξηση της ενέργειάς τους.
- Το κυκλοβουταδιένιο για παράδειγμα τόσο δραστικό που διμερίζεται με τον εαυτό του.



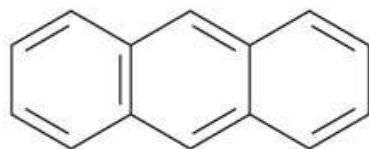
Πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις

- Οι αρωματικές ενώσεις μπορούν να έχουν δακτυλίους συμπυκνωμένους.
- Το ναφθαλίνιο, το ανθρακένιο, το 1, 2-βενζοπυρένιο, είναι γνωστές πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις. Η τελευταία είναι μια από τις καρκινογόνες ουσίες που έχουν απομονωθεί από τον καπνό του τσιγάρου.

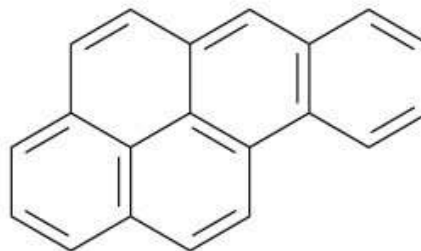


Naphthalene

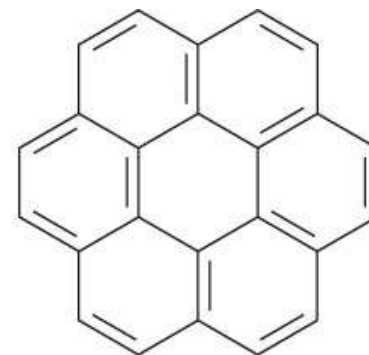
© 2007 Thomson Higher Education



Anthracene



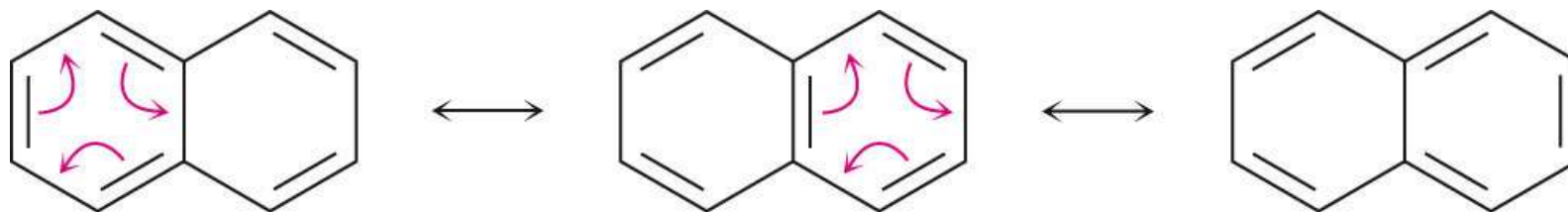
Benzo[a]pyrene



Coronene

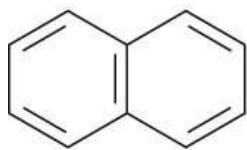
Ναφθαλίνιο

- Τροχιακά του ναφθαλινίου. Φαίνεται ότι τα 10 ηλεκτρόνια π είναι πλήρως απεντοπισμένα στους δυο δακτύλιους



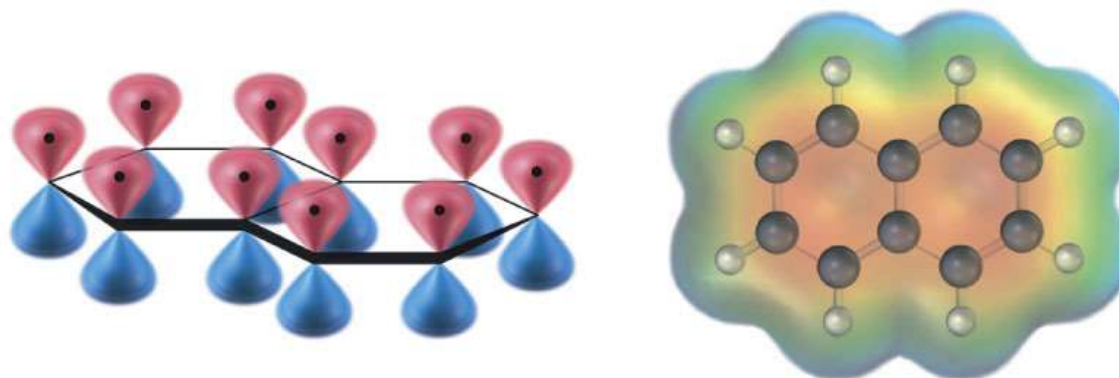
Naphthalene

© 2007 Thomson Higher Education



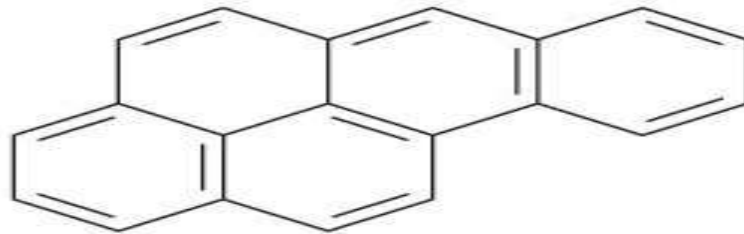
Naphthalene

© 2007 Thomson Higher Education



Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες PAH

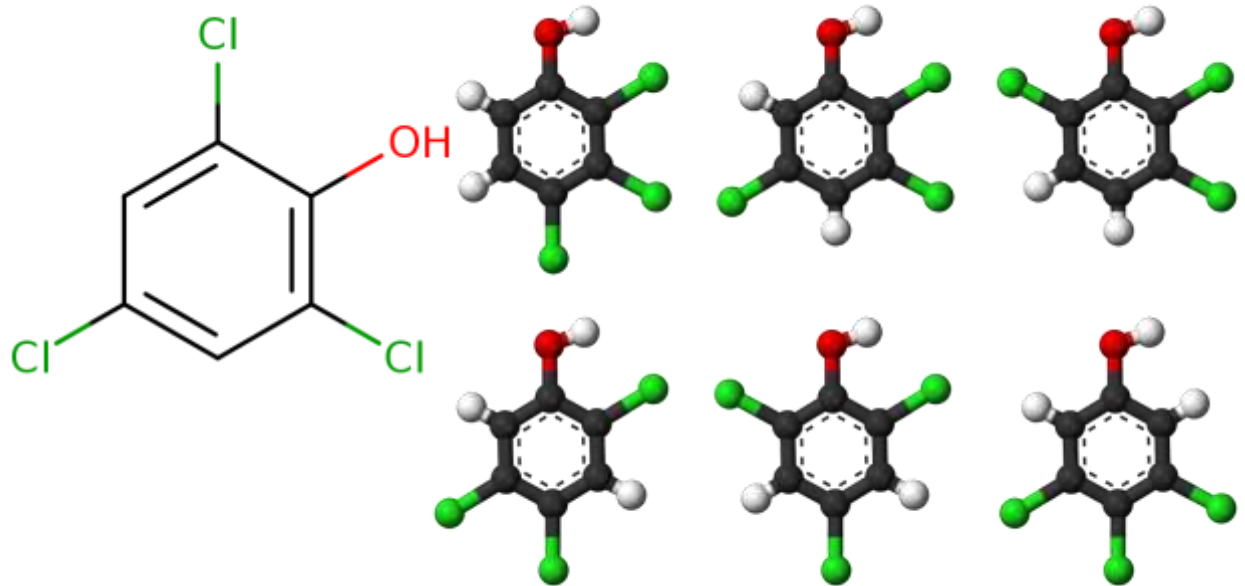
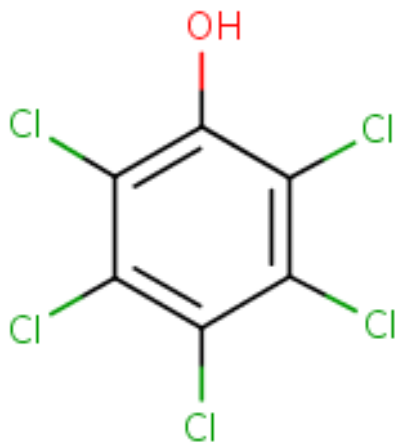
- Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, PAH, σχηματίζονται από την ατελή καύση άλλων υδρογονανθράκων.
- Το βενζο(α)πυρένιο, είναι ένας πολύ καλά μελετημένος PAH, διότι είναι μια από τις καρκινογόνες ενώσεις που βρίσκονται στην καπνιά (αιθάλη) των καπνοδόχων, στο ψητό κρέας, και στον καπνό του τσιγάρου.



Benzo[a]pyrene

Χλωριωμένες φαινόλες

- Οι χλωριωμένες φαινόλες και ειδικά η πενταχλωροφαινόλη και τα ισομερή της τριχλωροφαινόλης είναι επικίνδυνα απόβλητα. Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως συντηρητικά του ξύλου.



Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- «Οργανική Χημεία» L. G. Wade, JR., 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
- «Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1^η Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://el.wikipedia.org/wiki/>
- <https://chem.libretexts.org/C>
- <http://panacea.med.uoa.gr>
- <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/complexions/colour.html>