

# **ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Θωμάς Μαυρομούστακος**

Τακτικός καθηγητής τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ

**Θεόδωρος Τσέλιος**

Επίκουρος καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

**Κωνσταντίνος Παπακωνσταντίνου**

Δρ. Χημικός, εκπαιδευτικός στο 1<sup>ο</sup> Γυμνάσιο Βύρωνα

Εκδόσεις Συμμετρία

Αθήνα 2014

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ



«Το κέντρο της προσοχής»  
του Bernard Pothast (1882 - 1966)

Το έργο αυτό είναι καρπός πολυετούς προσπάθειας των συγγραφέων, από τη διδακτική τους εμπειρία τόσο στη Δευτεροβάθμια όσο και στην Τριτοβάθμια εκπαίδευση. Στόχος τους είναι να παραδώσουν στους διδάσκοντες καθώς και στους φοιτητές, ένα πόνημα, στο οποίο να συμπεριλαμβάνονται νέα στοιχεία τα οποία λείπουν από την ελληνική αλλά ακόμη και από τη διεθνή βιβλιογραφία των διδακτικών βιβλίων της Πανεπιστημιακής Χημείας. Συγκεκριμένα, οι συγγραφείς προσδοκούν με την έκδοση του βιβλίου αυτού να δοθούν απαντήσεις σε ποικίλα ερωτήματα. Τα ερωτήματα αυτά ταλανίζουν τους φοιτητές, που χρειάζεται να ανατρέξουν σε διάφορα εγχειρίδια Οργανικής Χημείας για να τα απαντήσουν. Το έργο αυτό φιλοδοξεί να συγκεντρώσει όλα αυτά σε μια πιο συστηματική μορφή. Ενδεικτικά τέτοια ερωτήματα είναι:

- (α) Γιατί επιτελείται μια οργανική αντίδραση;
- (β) Ποια είναι η σπουδαιότητα των δίπολων για να επιτευχθεί μια οργανική αντίδραση;
- (γ) Μπορώ να προβλέψω τα προϊόντα μιας οργανικής αντίδρασης; Πώς το επιτυγχάνω αν η απάντηση είναι θετική;
- (δ) Πώς σκέφτομαι να γράψω τις δομές συντονισμού και ποιες αρχές πρέπει να εφαρμόσω κατά τη γραφή τους;
- (ε) Τι σημαίνουν τα βέλη κατά τη γραφή των μηχανισμών; Πότε κυρτώνω τα βέλη προς τα αριστερά ή τα δεξιά ώστε τα ενδιάμεσα προϊόντα που γράφω να είναι τα ορθά σε μια ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη;
- (στ) Ποια σημαντικά στοιχεία πρέπει να προσέξω κατά τη γραφή των μηχανισμών αντιδράσεων ώστε να είναι επιστημονικά και άρτια τεκμηριωμένοι;
- (ζ) Ποια η σημασία της οξύτητας και βασικότητας για την πρόβλεψη μιας οργανικής αντίδρασης;
- (η) Ποια είναι η διαφορά μεταξύ χειρόμορφου και στερεογονικού κέντρου;
- (θ) Υπάρχει διαφορά μεταξύ χειρόμορφου και ασύμμετρου άνθρακα;
- (ι) Υπάρχει σχέση μεταξύ οξύτητας και βασικότητας με την ηλεκτρονιοφιλικότητα και πυρηνοφιλικότητα;
- (ια) Υπάρχει διαφορά μεταξύ της πηγής ή του δέκτη ηλεκτρονίων με το ηλεκτρονιόφιλο και πυρηνόφιλο;
- (ιβ) Πώς σκέφτομαι όταν θέλω να συνθέσω μια καινοτόμο οργανική ένωση;
- (ιγ) Πότε μια ομάδα είναι εύκολα αποχωρούσα;
- (ιδ) Πότε χρειάζομαι τις προστατευτικές ομάδες;
- (ιε) Ποια είναι η σπουδαιότητα των διαμορφώσεων;

Πιστεύουμε ότι το βιβλίο αυτό θα αποτελέσει ένα πολύτιμο βοήθημα για τους φοιτητές της Χημείας, της Φυσικής, της Βιολογίας και της Φαρμακευτικής και όχι μόνο, που θέλουν να κατανοήσουν τις αρχές της Οργανικής Χημείας. Όπως κάθε επιστημονικός κλάδος, έτσι και η Οργανική Χημεία διέπεται από θεμελιώδεις αρχές που όταν εφαρμοσθούν ορθά, οδηγούν στην κατανόηση των οργανικών αντιδράσεων.

Το βιβλίο είναι πλούσιο σε ερωτήσεις, ασκήσεις και σταυρόλεξα, με επιλεγμένες απαντήσεις. Στο τέλος του περιέχονται επαναληπτικές ασκήσεις με τις απαντήσεις τους. Έτσι, οι φοιτητές διαθέτουν ένα πλήθος απαντημένων ασκήσεων ώστε να εμπεδώσουν το περιεχόμενο του βιβλίου. Είναι επίσης, εμπλουτισμένο με έγχρωμες εικόνες που έχουν ληφθεί κυρίως από γραμματόσημα τα οποία με την τέχνη τους προσδίδουν μια ευχάριστη νότα στο όλο έργο. Επίσης, φροντίσαμε να παραθέσουμε σταχυολογημένα επιτεύγματα Ελλήνων Ερευνητών και Καθηγητών, οι οποίοι ασκούν ερευνητική δραστηριότητα στο πεδίο της Οργανικής Χημείας, για να καταδείξουμε ότι και η Ελλάδα είναι πρωτοπόρος σε αυτό τον τομέα. Αυτονόητο είναι πως επιστημονικά τεκμηριωμένες υποδείξεις σε όλο το περιεχόμενο του βιβλίου θα ληφθούν υπόψη σε μία δεύτερη έκδοσή του.

Κατά τη συγγραφή του βιβλίου μας ταλάνισαν διάφορα γλωσσικά θέματα εκτός από τις μεταφράσεις των ξενόγλωσσων όρων. Για παράδειγμα το διδιάστατος υπάρχει και ως δισδιάστος και το τριδιάστατος ως τρισδιάστατος αντίστοιχα. Προτιμήσαμε τη νέα τάση και εφαρμόσαμε το διδιάστατος και τριδιάστατος. Πεισθήκαμε και υιοθετήσαμε για τα αρσενικά πάντα το «[σ]τον» και εφαρμόσαμε παντού το αρνητικό μόριο «δεν» αντί του «δε».

Ευχαριστούμε θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παναγιώτη Μουτεβελή-Μηνακάκη για τις διορθώσεις των πρώτων κεφαλαίων όταν τα κείμενα ήταν σε πρωτόλεια μορφή, τον Φυσικό και Βιολόγο Χριστόφορο Βασιλείου για τις εύστοχες υποδείξεις του, τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δ. Ντουντανιώτη για τη βοήθεια στην αρτιότερη συγγραφή του κειμένου που αφορούσε τον παραλληλισμό των σκακιστικών προβλημάτων και μηχανισμού αντιδράσεων, τον μεταπτυχιακό φοιτητή Τ. Kellici για τις δύο εικόνες που δημιούργησε και την πληθώρα ερευνητικών άρθρων που μας προσκόμισε καθώς και για την ιδιαίτερα εποικοδομητική συμβολή του στη διαφοροποίηση των εννοιών «χειρόμορφο» και «στερεογονικό κέντρο», τον Χημικό Μηχανικό του Ε.Μ.Π., Μ. Μαυρομούστακο ο οποίος βοήθησε στην αρχική γραφή των πρόχειρων κειμένων στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τη φιλόλογο Μ. Βερζοβίδη για την πολύτιμη προσφορά της στη γλωσσική αρτιότητα των κειμένων. Ευχαριστούμε τέλος, τους φοιτητές και τις φοιτήτριες που η διαρκής επιθυμία τους για μάθηση, μας ώθησε στην ολοκλήρωση του έργου αυτού.

Οι συγγραφείς  
Θ. Μαυρομούστακος  
Θ. Τσέλιος  
Κ. Παπακωνσταντίνου

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



«Διογένης»  
του Jean-Léon Gérôme (1824 - 1904)

Πρόλογος .....	σελ. iii
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΤΟ ΘΑΥΜΑ ΤΗΣ ΖΩΗΣ</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή .....	2
1.2 Ο άνθρακας είναι συνυφασμένος με τη ζωή .....	2
1.3 Παραδείγματα εφαρμογής οργανικών ενώσεων .....	3
Σταυρόλεξο .....	13
Ερωτήσεις σωστού - λάθους .....	14
Ασκήσεις αντιστοίχισης .....	14
Ασκήσεις - Εργασίες .....	15
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	17
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΡΧΕΣ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>	<b>18</b>
2.1 Παράσταση οργανικών ενώσεων .....	19
2.2 Χαρακτηριστικές ή λειτουργικές ομάδες .....	20
2.2.1 Πρωτοταγής, δευτεροταγής και τριτοταγής άνθρακας .....	21
2.2.2 Παραδείγματα μορίων που φέρουν χαρακτηριστικές ομάδες .....	21
2.3. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων .....	22
2.3.1 Κοινές ονομασίες οργανικών ενώσεων .....	30
2.3.2 Κοινά ονόματα για σύνθετες ενώσεις .....	31
2.3.3 Δικυκλικά συστήματα και πολυκυκλικά συστήματα .....	32
2.3.4 Μονοσπειράνια και πολυσπειράνια .....	32
2.3.5 Ετεροκυκλικές ενώσεις .....	33
Σταυρόλεξο .....	37
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	38
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	38
Ασκήσεις .....	40
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	44
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ ΣΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ</b>	<b>47</b>
3.1 Εισαγωγή .....	48
3.2 Ο υβριδισμός $sp^3$ .....	48
3.3 Ο υβριδισμός $sp^2$ .....	49
3.4 Ο υβριδισμός $sp$ .....	51
3.5 Ο υβριδισμός του βενζολίου .....	52
3.6 Υβριδισμός και μήκος δεσμού .....	52
3.7 Δραστικά είδη και υβριδισμός. Καρβανιόντα, καρβοκατιόντα και ελεύθερες ρίζες .....	54
3.8 Υβριδισμός στα άτομα του οξυγόνου και αζώτου. Ρόλος των μονήρων ηλεκτρονίων στη δραστηριότητα .....	54
3.9 Πολικότητα δεσμού .....	56
3.10 Υβριδισμός και μοριακά μοντέλα .....	58
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	62
Ερωτήσεις σωστού - λάθους .....	62
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	63
Ασκήσεις .....	64
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	67
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΟΜΕΣ LEWIS</b>	<b>69</b>
4.1 Εισαγωγή .....	70
4.2 Εύρεση ηλεκτρονιακού τύπου .....	70
4.3 Τυπικό φορτίο .....	71
Ασκήσεις .....	72
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	73

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ Ή ΔΟΜΕΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ – ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ</b>	<b>74</b>
5.1 Εισαγωγή .....	75
5.2 Αρωματικότητα .....	78
5.3 Δομές συντονισμού και αρωματικότητα .....	80
5.4 Επακόλουθα αρωματικότητας .....	81
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	87
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	87
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	87
Ασκήσεις .....	89
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	92
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ</b>	<b>97</b>
6.1 Ορισμοί οξέος και βάσης .....	98
6.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την οξύτητα ενός χημικού είδους .....	98
6.3 Βασικότητα ετεροκυκλικών ενώσεων .....	102
6.4 Άλλοι ορισμοί οξέων και βάσεων .....	107
6.5 Εφαρμογή της οξύτητας σε βιολογικά συστήματα και οργανικές αντιδράσεις .....	110
6.5.1 Ισοηλεκτρικό σημείο στα αμινοξέα .....	110
6.5.2 Οξεοβασικές αντιδράσεις .....	115
Ερωτήσεις σύντομης απάντησης .....	120
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	120
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	120
Προτάσεις συμπλήρωσης κενού .....	121
Ασκήσεις .....	122
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	128
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ</b>	<b>132</b>
7.1 Ατομικές κινήσεις και ενέργεια ενός συστήματος .....	133
7.2 Αναπαραστάσεις διαμορφωμένων .....	134
7.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την ενέργεια των διαμορφώσεων .....	136
7.4 Παραδείγματα διαμορφώσεων δακτυλίων .....	137
7.5 Εσωτερική ενέργεια συστήματος .....	141
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	151
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	151
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	152
Ασκήσεις .....	154
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	157
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ</b>	<b>160</b>
8.1 Θερμοδυναμική αντιδράσεων .....	161
8.1.1 Συζευγμένες αντιδράσεις με ATP .....	161
8.1.2 Δράση φαρμακευτικού μορίου με υποδοχέα .....	161
8.2 Κινητική αντιδράσεων και μηχανισμοί .....	163
8.3 Ενδιάμεσα και μεταβατικές καταστάσεις .....	163
8.4 Ταξινόμηση χημικών αντιδράσεων .....	164
8.4.1 Αντιδράσεις υποκατάστασης .....	164
8.4.2 Αντιδράσεις απόσπασης .....	164
8.4.3 Αντιδράσεις προσθήκης .....	164
8.4.4 Αντιδράσεις μετάθεσης .....	165
8.4.5 Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης .....	165
8.5 Θερμοδυναμικές και κινητικές ιδιότητες μίας αντίδρασης .....	165

Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	167
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	167
Ασκήσεις .....	167
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	169
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑΣ</b>	<b>172</b>
9.1 Απόλυτη απεικόνιση .....	173
9.2 Κανόνες Cahn-Ingold-Prelog (CIP) .....	175
9.3 Γεωμετρικά ισομερή .....	176
9.4 Χειρόμορφο κέντρο, ασύμμετρο άτομο άνθρακα, στερεογονικό κέντρο .....	177
9.5 Διαμόρφωση και απεικόνιση .....	178
9.6 Ενώσεις με περισσότερα από ένα χειρόμορφα κέντρα .....	178
9.7 Η έννοια του επιμερούς .....	179
9.8 Μεσο-ενώσεις .....	180
9.9 Προβολές κατά Fischer .....	182
9.10 Οι D και L απεικονίσεις στα αμινοξέα και στα σάκχαρα .....	184
9.10.1 D και L σάκχαρα .....	184
9.10.2 Η στερεοχημεία των ημιακεταλικών μορφών από τις προβολές κατά Fischer .....	186
9.10.3 Οι προβολές κατά Fischer στα αμινοξέα .....	187
9.10.4 Προχειρόμορφα ή προχειρικά μόρια .....	187
9.10.5 Εναντιοτοπικές φάσεις .....	187
9.10.6 Διαστεροτοπικά υδρογόνα .....	189
9.11 Φυσικές ιδιότητες των εναντιομερών ενώσεων .....	189
9.12 Ρόλος της τριδιάστατης δομής για τον καθορισμό των βιολογικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των μορίων .....	191
9.13 Χειρομορφία σε ενώσεις που δεν περιέχουν χειρόμορφα κέντρα .....	192
9.13.1 Διαμορφωτική ασυμμετρία (torsional asymmetry) .....	192
9.13.2 Αλλένια .....	193
9.13.3 Πολυκυκλικά συστήματα .....	194
9.14 Ονοματολογία ενώσεων με καθορισμένη στερεοχημεία .....	196
Σταυρόλεξο .....	200
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	201
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	201
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	202
Ασκήσεις .....	203
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	207
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ</b>	<b>217</b>
10.1 Ορισμός μηχανισμού χημικών αντιδράσεων .....	218
10.2 Είδη χημικών αντιδράσεων .....	218
10.3 Άνθρακας .....	219
10.4 Άζωτο .....	219
10.5 Οξυγόνο .....	219
10.6 Υδρογόνο .....	220
10.7 Γραφή μηχανισμών χημικών αντιδράσεων .....	220
10.8 Πολικότητα δεσμού .....	220
10.9 Πηγές και αποδέκτες ηλεκτρονίων. Πυρηνόφιλα, ηλεκτρονιόφιλα και αποχωρούσες ομάδες .....	221
10.9.1 Πηγές και αποδέκτες ηλεκτρονίων .....	221
10.9.2 Πυρηνόφιλα .....	221
10.9.3 Ηλεκτρονιόφιλα .....	222
10.9.4 Αποχωρούσα ομάδα .....	222
10.10 Παραδείγματα χημικών αντιδράσεων .....	223

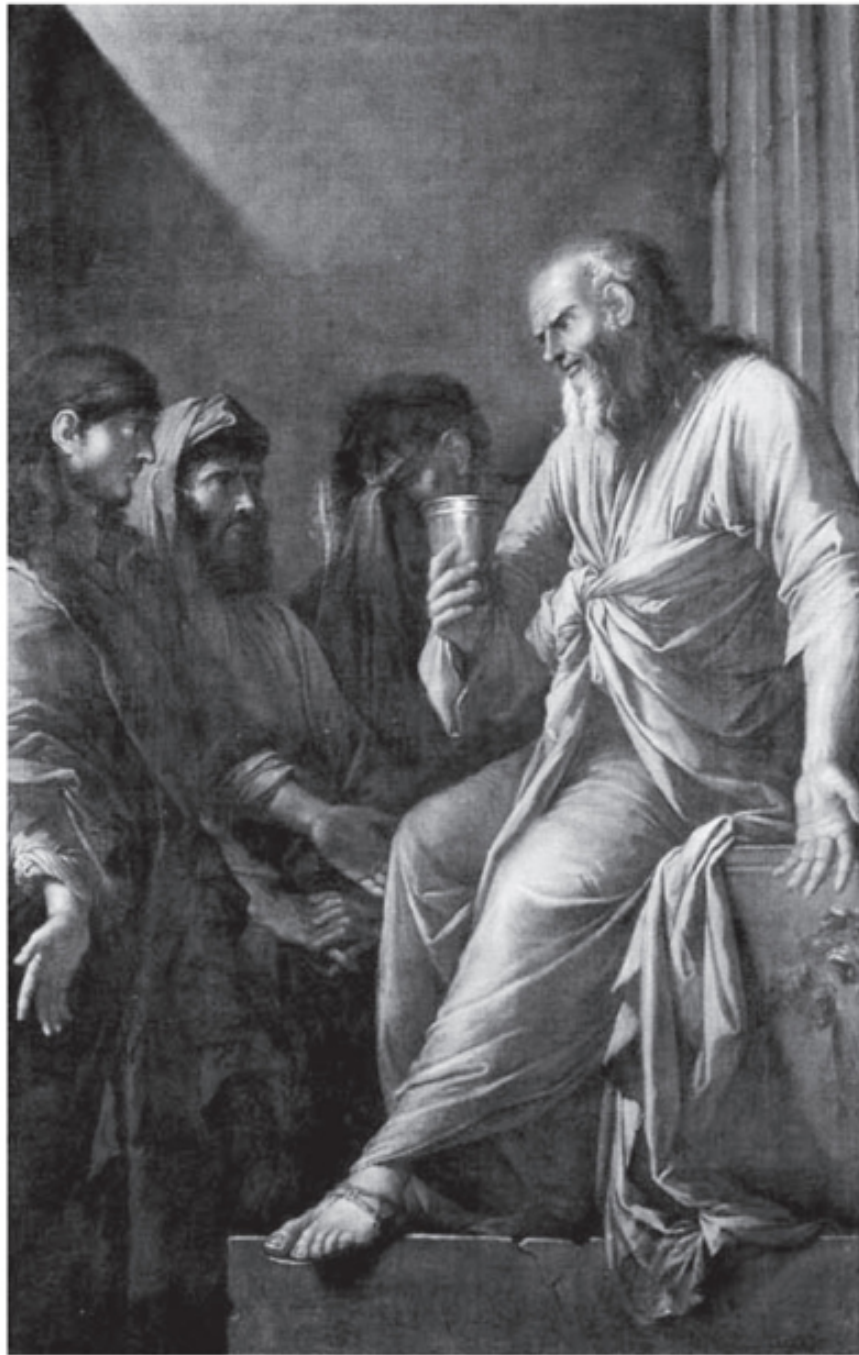


10.10.1 Αναγραφή των δεσμών κατά την αντίδραση .....	223
10.10.2 Εφαρμογή του νόμου της οκτάδας .....	223
10.10.3 Ισοστάθμιση φορτίου .....	224
10.10.4 Το υδρογονοκατιόν δεν διαθέτει ηλεκτρόνια .....	224
10.10.5 Αναγραφή της πηγής και δημιουργίας του φορτίου .....	224
10.10.6 Χρήση μη ικανοποιητικών σταδίων, ελαττωμένος αριθμός βελών για την παράσταση του μηχανισμού της αντίδρασης .....	225
10.11 Περιβάλλον διεξαγωγής αντίδρασης .....	226
10.12 Σταθερότητα καρβοκατιόντων .....	226
10.13 Τρόπος αναπαράστασης ροής ηλεκτρονίων .....	227
10.14 Αντίδραση πυρηνόφιλου-ηλεκτρονιόφιλου .....	227
10.15 Σύγκριση της βασικότητας με την πυρηνοφιλικότητα .....	228
10.16 Τοποστεροχημεία αντίδρασης .....	228
10.17 Περιοχές οι οποίες αποτελούν πηγές ηλεκτρονίων .....	229
10.18 Σύγχρονη χρήση πολλών βελών .....	229
10.19 Προσοχή στον αριθμό των υδρογόνων και των μονήρων ηλεκτρονίων κατά τη γραφή του μηχανισμού της αντίδρασης, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται σκελετικές δομές .....	230
10.20 Ελεύθερες ρίζες .....	230
10.21 Σύνθετοι μηχανισμοί .....	231
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	236
Ασκήσεις .....	236
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	241
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ</b>	<b>244</b>
11.1 Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης υδροχλωρίου .....	245
11.2 Προσθήκη αλογόνων στα αλκένια .....	247
11.2.1 Προσθήκη αλογόνων στα αλειφατικά αλκένια .....	247
11.2.2 Προσθήκη αλογόνων στα κυκλικά αλκένια .....	247
11.3 Προσθήκη αλογόνων σε αλκένια και σε υδατικό περιβάλλον .....	248
11.3.1 Προσθήκη αλογόνων στα αλειφατικά αλκένια σε υδατικό περιβάλλον .....	248
11.3.2 Προσθήκη αλογόνων στα κυκλικά αλκένια σε υδατικό περιβάλλον .....	248
11.4 Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη στα αλκύνια .....	248
11.4.1 Προσθήκη υδραλογόνου .....	248
11.4.2 Ενυδάτωση αλκυνίων .....	249
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	250
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	250
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	250
Ασκήσεις .....	252
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	253
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ</b>	<b>255</b>
12.1 Εισαγωγή .....	256
12.2 Μηχανισμός $S_N2$ .....	256
12.3 Μηχανισμός $S_N1$ .....	258
12.4 Τα αντιδραστήρια Grignard .....	261
12.5 Βιολογικές αντιδράσεις που εμπλέκουν $S_N1$ και $S_N2$ μηχανισμούς .....	262
12.5.1 Αντίδραση ATP με την (L)-μεθειονίνη .....	262
12.5.2 Προσθήκη στον οργανισμό γλουταθειόνης .....	262
12.6 Εισαγωγή .....	264
12.7 Μηχανισμός E2 .....	264
12.8 Μηχανισμός E1 .....	268
12.9 Σύγκριση μηχανισμού E1 σε σχέση με τον E2 .....	269

12.10 Σύγκριση υποκατάστασης και απόσπασης .....	270
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	271
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	271
Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής .....	271
Ασκήσεις .....	273
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	277
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13: ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ</b>	<b>284</b>
13.1 Εισαγωγή .....	285
13.2 Σταθεροποίηση των ριζών .....	285
13.3 Αλογονώσεις των κυκλοαλκανίων και γενικά των αλκανίων .....	286
13.4 Θεωρητικός υπολογισμός της εκατοστιαίας αναλογία των χλωροπαραγώγων .....	287
13.5 Αλληλική βρωμίωση με χρήση N-βρωμοσουλκκινιμιδίου .....	288
13.6 Προσθήκη HBr σε αλκένια με χρήση υπεροξειδίου .....	289
13.7 Πολυμερισμός .....	290
13.7.1 Ριζικός πολυμερισμός .....	290
13.7.2 Κατιοντικός πολυμερισμός .....	290
13.7.3 Ανιοντικός πολυμερισμός .....	292
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	293
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	293
Ασκήσεις .....	294
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	296
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14: ΜΕΤΑΘΕΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ</b>	<b>300</b>
14.1 Εισαγωγή .....	301
14.2 Μεταθέσεις Wagner-Meerwein .....	301
14.3 Μεταθέσεις στις ηλεκτρονιόφιλες προσθήκες .....	302
14.4 Μεταθέσεις στις αντιδράσεις Friedel-Crafts .....	302
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	303
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	303
Ασκήσεις .....	303
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	306
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15: ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΤΙΣ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ</b>	<b>308</b>
15.1 Εισαγωγή στην πυρηνόφιλη προσθήκη σε αλδεΐδες και κετόνες .....	309
15.2 Σύγκριση δραστηριότητας μεταξύ αλδεϋδών και κετονών .....	309
15.3 Το οξυγόνο ως πυρηνόφιλο κατά το σχηματισμό ημιακεταλών, ακεταλών και κεταλών .....	310
15.4 Οι ακετάλες και οι κετάλες ως προστατευτικές ομάδες .....	312
15.5 Το νερό ως πυρηνόφιλο .....	313
15.6 Αναγωγή κετονών και αλδεϋδών με $\text{LiAlH}_4$ και $\text{NaBH}_4$ .....	314
15.7 Αντιδράσεις κετονών και αλδεϋδών με κυανίδια .....	314
15.8 Καρβονυλικές ενώσεις με αντιδραστήρια Grignard και αλκυνίδια .....	316
15.8.1 Καρβονυλικές ενώσεις με αντιδραστήρια Grignard .....	316
15.8.2 Καρβονυλικές ενώσεις με αλκυνίδια .....	317
15.9 Το άζωτο ως πυρηνόφιλο .....	318
15.9.1 Ιμίνες .....	318
15.9.2 Αντίδραση Mannich .....	318
15.9.3 Σχηματισμός αμιδίων και οξέων από νιτρίλια .....	319
15.9.4 Σύνθεση Strecker .....	320
15.9.5 Κυκλικές ιμίνες και αναγωγή τους σε κυκλικές αμίνες .....	321
15.9.6 Σχηματισμός εναμινών .....	321
15.10 Πυρηνόφιλη υποκατάσταση στις καρβονυλομάδες και παράγωγα καρβοξυλικού οξέος .....	321
15.11 Το οξυγόνο ως πυρηνόφιλο: Εστέρες και καρβοξυλικά οξέα .....	324
15.11.1 Εστεροποίηση Yamaguchi .....	325

15.12 Κυκλικοί εστέρες .....	328
15.13 Υδρόλυση παραγώγων καρβοξυλικών ενώσεων - εστέρες .....	329
15.14 Σαπωνοποίηση εστέρων .....	330
15.15 Αμίδια .....	330
15.15.1 Το άζωτο ως πυρηνόφιλο στο σχηματισμό αμιδίων .....	332
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	335
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	335
Ασκήσεις αντιστοίχισης .....	336
Ασκήσεις .....	337
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	340
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16: ΑΡΩΜΑΤΙΚΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ</b>	<b>344</b>
16.1 Σύγκριση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης και προσθήκης .....	345
16.1.1 Αλογόνωση αρωματικών ενώσεων .....	345
16.1.2 Νίτρωση αρωματικών ενώσεων .....	346
16.1.3 Αρωματική σούλφωση .....	346
16.1.4 Αντιδράσεις Friedel-Crafts .....	347
16.2 Επίδραση υποκαταστατών στην ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση .....	350
16.3 Πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση .....	358
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	362
Ερωτήσεις σωστού-λάθους .....	362
Ασκήσεις αντιστοίχισης .....	362
Ασκήσεις .....	363
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	366
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17: ΑΡΧΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ</b>	<b>370</b>
17.1 Εισαγωγή .....	371
17.2 Ίδανική συνθετική πορεία .....	371
17.3 Αντίστροφη συνθετική ανάλυση .....	371
Ερωτήσεις ανάπτυξης .....	381
Ασκήσεις .....	381
Προτεινόμενες απαντήσεις .....	383
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18: ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ</b>	<b>386</b>
Βιβλιογραφία .....	427
Γραμματόσημα .....	432
Ευρετήριο όρων .....	436

## Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΤΟ ΘΑΥΜΑ ΤΗΣ ΖΩΗΣ



«Ο θάνατος του Σωκράτη», περ. 1655  
του Salvator Rosa (1615 - 1673)

## 1.1 Εισαγωγή

Τα χημικά στοιχεία μοιάζουν με τις ανθρώπινες φυλές. Έχουν τα δικά τους χαρίσματα τις δικές τους ιδιοτροπίες και αφθονούν στα διάφορα μέρη σε ποικίλες αναλογίες. Ο άνθρακας, συγκριτικά με άλλα χημικά στοιχεία, έχει μικρότερη αφθονία στη φύση. Παρ' όλ' αυτά, κατορθώνει να σχηματίζει την πολυπληθέστερη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Κι αυτό γιατί όλοι οι οργανισμοί, από τους απλούστερους μέχρι τους πολυπλοκότερους, χρησιμοποιούν τον άνθρακα στο βιοχημικό τους εργαστήριο. Οι προκαρυωτικοί οργανισμοί (βακτήρια) καθώς και οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί (μύκητες, πρωτόζωα, φυτά και ζώα), είτε διαβιούν σε χερσαίο είτε σε υδάτινο οικοσύστημα, δεν μπορούν να ζήσουν χωρίς τον άνθρακα. Τα βιομόρια που συμμετέχουν στη διαιώνιση των έμβιων όντων καθώς και οι αντιδράσεις που διεξάγονται για τη διατήρηση και εξέλιξή τους χρησιμοποιούν το χημικό αυτό στοιχείο.



Το γεγονός ότι το άτομο του άνθρακα ενώνεται με τον εαυτό του, σχηματίζοντας αλυσίδες και δακτυλίους, καθώς και με μία ποικιλία άλλων στοιχείων για τη σύνθεση εκατομμυρίων ενώσεων, οφείλεται στην ηλεκτρονιακή του δομή. Αυτές οι ενώσεις είναι, όπως ήδη αναφέραμε, υπεύθυνες για τη διατήρηση και διαιώνιση του βιολογικού κόσμου.

Το βασίλειο των φυτών (χερσαίων ή υδάτινων) καθώς και οι μικροοργανισμοί παρέχουν φαρμακευτικές ενώσεις, που είναι κυρίως ενώσεις του άνθρακα και θεραπεύουν ή απαλύνουν τον ανθρώπινο πόνο από τις ταλαιπωρίες που επιφέρουν οι ασθένειες.

Τα πολυμερή και άλλα τεχνολογικά προϊόντα είναι ενώσεις του άνθρακα και απαντώνται στα σπίτια μας, ακόμα και στα μεταφορικά μέσα, κάνοντας τη ζωή μας ευκολότερη και ασφαλέστερη.

Οι ενώσεις του άνθρακα βρίσκονται παντού. Στις βαφές, τα καλλυντικά, τα φάρμακα, τα ρούχα και τα πλαστικά. Η Βιολογία, η Φαρμακευτική Χημεία, η Επιστήμη των Πολυμερών αποτελούν μόνο μερικές ενδεικτικές επιστήμες που ασχολούνται με τις ενώσεις του άνθρακα.

## 1.2 Ο άνθρακας είναι συνυφασμένος με τη ζωή

Η γνώση των αρχών της Οργανικής Χημείας αποτελεί ανεκτίμητο βοήθημα για όλους τους κλάδους που αναφέραμε. Η ποικιλομορφία του πλανήτη μας συντελείται γιατί υπάρχει ο άνθρακας, παράλληλα, όμως, κινδυνεύει εξαιτίας του άνθρακα.

Η απληστία του ανθρώπου καθώς και οι αβλεψίες και τα λάθη του επέδρασαν ώστε να κινδυνεύει χωρίς δυνατότητα αναστροφής η ισορροπία της φύσης. Η γη ρυπαίνεται με τα εντομοκτόνα και τα χημικά απορρίμματα. Οι πετρελαιοκηλίδες σκοτώνουν πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς. Οι καύσεις των πετρελαιοειδών προκαλούν ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η ρυπογόνος ατμόσφαιρα προκαλεί αλλεργίες και διάφορες επικίνδυνες καταστάσεις στην υγεία του ανθρώπου, όπως για παράδειγμα οι μεταλλάξεις, λόγω της εξασθένησης της στιβάδας του όζοντος.

Ο άνθρακας, ένα από τα δώρα του Θεού, κατόντησε εξαιτίας του ανθρώπου βασικό αίτιο της καταστροφής του. Στενάζει η φύση γιατί έχει άλλο προορισμό. Οι ενώσεις του άνθρακα συντελούν στην ομορφιά, τη χάρη, τη ζωή, τη γονιμότητα και τη ζεστασιά. Σε πολλές περιπτώσεις, οι άνθρωποι τις εκμεταλλεύτηκαν αλόγιστα, με συνέπεια να απεργάζονται την καταστροφή της.

Στις νέες γενιές αποτίθενται οι ελπίδες για τη δημιουργία ενός λιγότερου επιβλαβούς περιβάλλοντος, όπου όλη η φύση θα βρει την ισορροπία της και ο άνθρωπος θα τη διακονεί και θα την απολαμβάνει. Γι' αυτό, προσδοκία των δασκάλων είναι να κατανοήσουν οι νέοι τις αρχές που διέπουν τη Χημεία των Οργανικών Ενώσεων. Είναι γνωστό ότι οι βιοχημικές αντιδράσεις στα έμβια όντα διέπονται από τους ίδιους μηχανισμούς, με τους οποίους γίνονται οι συνθετικές αντιδράσεις στο εργαστήριο. Γι' αυτό, η γνώση των χημικών αντιδράσεων είναι ωφέλιμη, όχι μόνο στο πεδίο της Οργανικής Χημείας αλλά και της Βιολογίας και της Φαρμακοχημείας.

Η κατανόηση όχι μόνο των μηχανισμών της Οργανικής Χημείας αλλά και των κινδύνων και των ωφελειών των οργανικών προϊόντων είναι ιδιαίτερως σημαντική. Η επιστημονική γνώση θα δημιουργήσει ελεύθερους ανθρώπους, θα εξαλείψει την ανθρώπινη αφέλεια και θα περιορίσει το κυνήγι του ανήθικου οικονομικού κέρδους.

Οι επιστήμες πια αλληλοσυμπληρώνονται, ενώ η διεπιστημονικότητα αποτελεί σήμερα, περισσότερο από κάθε άλλη φορά, το σημαντικότερο παράγοντα ανάπτυξης και ευημερίας. Για παράδειγμα, τα τεχνολογικά προϊόντα κρύβουν μέσα τους πολυμερισμούς οργανικών ενώσεων. Γι' αυτό και η Οργανική Χημεία αποτελεί ένα σημαντικό εφόδιο και για τις τεχνολογικές επιστήμες.

### 1.3 Παραδείγματα εφαρμογής οργανικών ενώσεων

Παρατίθενται μερικά παραδείγματα τα οποία αποδεικνύουν τη σημασία των οργανικών ενώσεων.

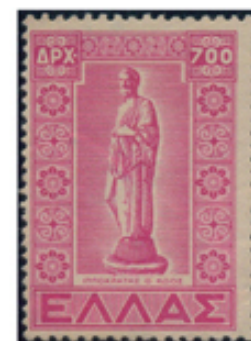
#### Φάρμακα

Ποιος από εμάς δεν έχει επισκεφθεί το γιατρό; Τα φάρμακα αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα της ζωής μας. Όλοι σε κάποια φάση της ζωής μας, είχαμε πονοκέφαλο και δοκιμάσαμε την ασπιρίνη ως καταπραυντικό.

Η ασπιρίνη είναι ένα από τα πιο πετυχημένα φάρμακα που έχουν συντεθεί. Η δράση της είναι κυρίως αναλγητική, δηλαδή ανακουφίζει από τον πόνο. Ο πατέρας της Ιατρικής Ιπποκράτης κατανόησε τη σημασία του αφεισήματος (εκχυλίσματος) φύλλων ιτιάς και τη συνιστούσε κυρίως για τους πόνους της γέννας. Το 19ο αιώνα, ο Ιταλός χημικός Rafaele Piria συνέθεσε στη Σορβόνη το σαλικυλικό οξύ, μετά από υδρόλυση και οξειδωση της ουσίας σαλικίνης (salicin), η οποία είχε απομονωθεί από την ιτιά (Σχήμα 1.1).

Το 1897 οι χημικοί Hoffmann και Dreser, οι οποίοι εργάζονταν στην εταιρεία Bayer της Γερμανίας, συνέθεσαν την ασπιρίνη, η οποία ήταν επίσης αναλγητικό φάρμακο που παρουσίαζε λιγότερες παρενέργειες (Σχήμα 1.1). Βρέθηκε ότι η ένωση αυτή μπορούσε να απομονωθεί και από φυλλοβόλους θάμνους που ανήκαν στο είδος σπιρέα η πτελέα (*Spiraea ulmaria*). Εδώ εντοπίζεται και η ρίζα του ονόματος της ασπιρίνης (α-σπιρέα). Το αρκτικό α-προέρχεται από το ακετύλιο που περιέχει η ασπιρίνη (ακετυλοσαλικυλικό οξύ-ASA).

Το 1899 άρχισαν οι πωλήσεις της ασπιρίνης από την εταιρεία Bayer. Το 1915 κατασκευάστηκαν για πρώτη φορά τα «δισκία» ασπιρίνης, που περιείχαν περίπου 300 mg δραστικό συστατικό και άλλες μη δραστικές βιολογικές ουσίες, οι οποίες διευκολύνουν τη διάθεση του φαρμάκου υπό μορφή δισκίου, τα λεγόμενα **έκδοχα**. Παράδειγμα ενός εκδόχου είναι το όξινο ανθρακικό νάτριο, με το οποίο αντιδρά η ασπιρίνη, επειδή περιέχει στο μόριό της μία καρβοξυλομάδα. Έτσι σχηματίζεται το αντίστοιχο καρβοξυλικό άλας, το οποίο είναι διαλυτό στο νερό και η αναλγητική δράση του ταχύτερη (Σχήμα 1.2).



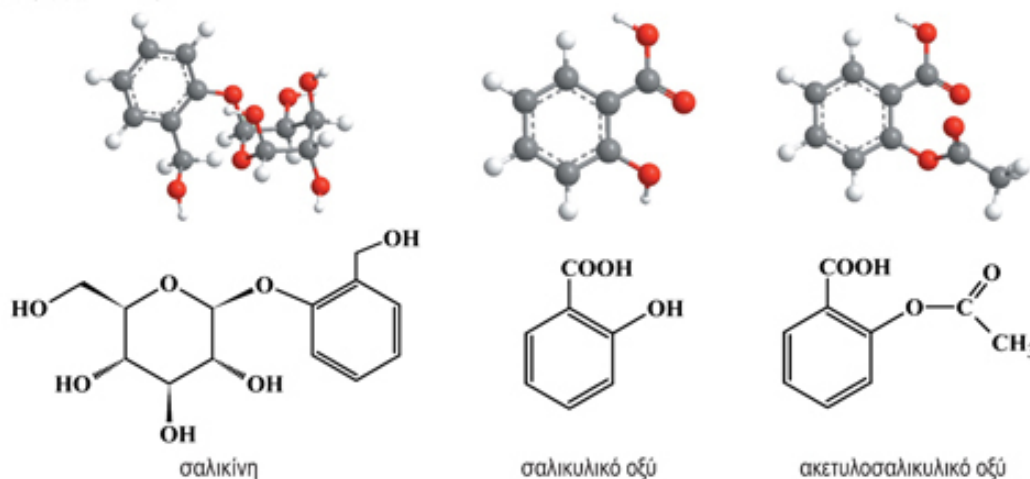
Ιπποκράτης  
(460 - περ.(375-351) π.Χ.)



Felix Hoffmann  
(1868 - 1946)

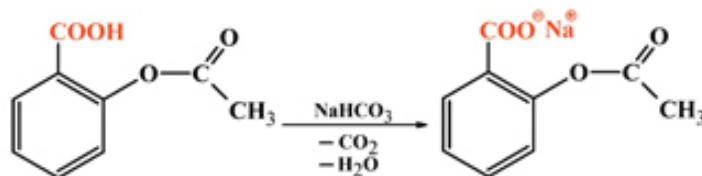


Heinrich Dreser  
(1860 - 1924)



**Σχήμα 1.1:** Η χημική δομή (άνω: τριδιάστατη, κάτω: διδιάστατη) της σαλικίνης, του σαλικυλικού οξέος και του ακετυλοσαλικυλικού οξέος, όπου τα άτομα παριστάνονται με σφαίρες (balls) και οι δεσμοί με ράβδους (sticks)

Η ιστορία της ανακάλυψης της ασπιρίνης θεωρείται από τις πιο επιτυχημένες στην Ιατρική. Η φύση κρύβει βότανα και θεραπευτικές ουσίες, που ο συνεντός άνθρωπος δεν πρέπει να τα αποστρέφεται. Αποδεικνύεται επίσης, ότι ο άνθρωπος έχει ενεργή συμμετοχή στην καταπράυνση του πόνου, επεμβαίνοντας στα βιοδραστικά συστατικά της φύσης για να επιτύχει βελτιωμένη δράση.



**Σχήμα 1.2:** Αντίδραση της ασπιρίνης με όξινο ανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$ ), ένα έκδοχο του δισκίου

### Βιομόρια και λειτουργίες

Σημαντικές λειτουργίες του οργανισμού καθορίζονται από οργανικές ενώσεις που ονομάζονται βιομόρια. Οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια, το DNA και το RNA είναι παραδείγματα από βιομόρια τα οποία αποτελούνται από μικρότερα οργανικά τμήματα. Οι πρωτεΐνες έλαβαν την ονομασία τους, γιατί έχουν πρωταρχική σημασία για τη ζωή. Η ονομασία δόθηκε από τον Σουηδό χημικό Berzelius, ο οποίος πρότεινε να δοθεί στα αλβουμινοειδή μία άλλη πιο αντιπροσωπευτική ονομασία, που να δηλώνει τη σημαντική βιολογική σημασία τους στη διατροφή των ζώων. Σε επιστολή του το 1838 στον Mulder έγραψε: «Η λέξη πρωτεΐνη που σας προτείνω ... θα επιθυμούσα να προέλθει από το πρώτειος...». Οι πρωτεΐνες είναι πολυμερή μακρομόρια τα οποία αποτελούνται από μονομερή, τα αμινοξέα, όπως είναι η αλανίνη, ενώ το DNA αποτελείται από νουκλεοτίδια καθένα από τα οποία απαρτίζεται από ένα σάκχαρο, μία φωσφορική ομάδα και μία βάση από τις αδενίνη, θυμίνη, γουανίνη, κυτοσίνη (Σχήμα 1.3).

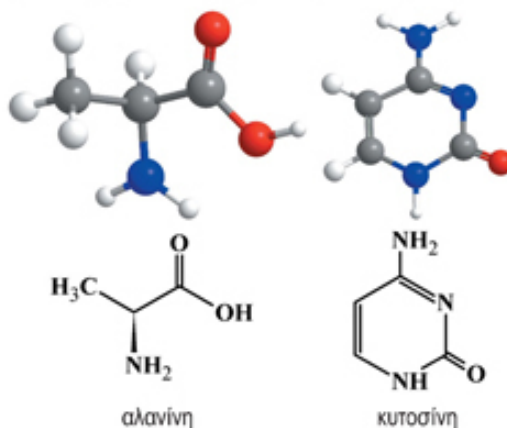


Jöns Jacob Berzelius  
(1779 - 1848)

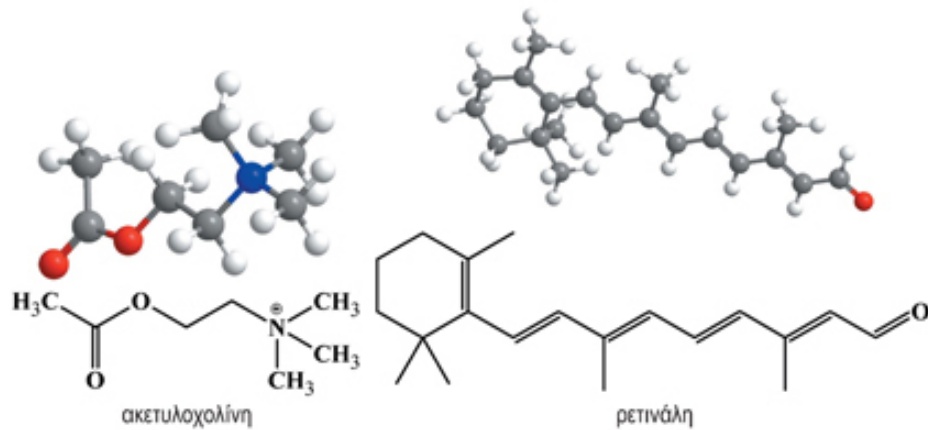


Gerardus Mulder  
(1802 - 1880)

Οι οργανικές ενώσεις είναι συνυφασμένες με κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα, όσο απλή και αυτονόητη κι αν είναι. Η μετακίνησή μας από τη μία θέση στην άλλη και το ανοιγόκλειμα των ματιών μας είναι κάποια παραδείγματα. Στην πρώτη περίπτωση εμπλέκονται νευροδιαβιβαστές, όπως η **ακετυλοχολίνη**, που εκλύονται στις συνάψεις των νευρικών ώσεων του εγκεφάλου. Στη δεύτερη περίπτωση, η **ρετινάλη** παίζει σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό της όρασης, σχηματίζοντας με την πρωτεΐνη **οψίνη** ένα φωτοευαίσθητο σύμπλοκο, τη **ροδοψίνη**. Τα οπτικά ερεθίσματα που προκαλεί η ροδοψίνη αποτελούν συνέπεια της αλλαγής του σχήματός της, λόγω μεταβολής της γεωμετρίας ενός διπλού δεσμού της ρετινάλης, μετά την επίδραση του φωτός (Σχήμα 1.4).



**Σχήμα 1.3:** Η χημική δομή (άνω: τριδιάστατη, κάτω: διδιάστατη) της αλανίνης και της κυτοσίνης

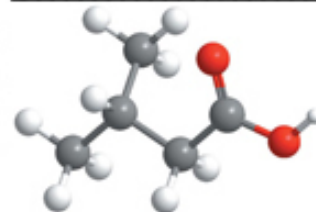


**Σχήμα 1.4:** Η χημική δομή (άνω: τριδιάστατη, κάτω: διδιάστατη) της ακετυλοχολίνης και της ρετινάλης

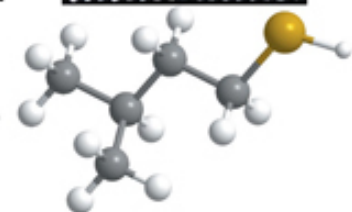
### Ανεπιθύμητες ουσίες

Ένα από τα βακτήρια που αποτελούν τη φυσιολογική χλωρίδα του δέρματος είναι ο *Staphylococcus epidermidis*. Κατά τη διάσπαση της λευκίνης στον ιδρώτα, από το βακτήριο, παράγεται μεταξύ των άλλων και ισοβαλερικό οξύ, στο οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο η κακοσμία του σώματος.

Ο μεφίτης είναι ένα σαρκοφάγο θηλαστικό, το οποίο φέρει πρωκτικούς αδένες με αηδιαστικό και ερεθιστικό έκκριμα, το οποίο περιέχει μερκαπτάνες, που μπορούν να το εκτοξεύσουν σε μεγάλη απόσταση, ώστε να προστατεύεται από τα αρπακτικά.



ισοβαλερικό οξύ



3-μεθυλο-βουταν-1-θειόλη

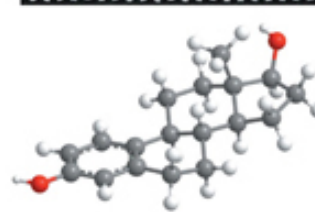
**Σχήμα 1.5:** Το ισοβαλερικό οξύ είναι ένας από τους παράγοντες της κακοσμίας του σώματος καθώς και μια μερκαπτάνη που εκκρίνει ο μεφίτης

### Φύλο και γονιμότητα

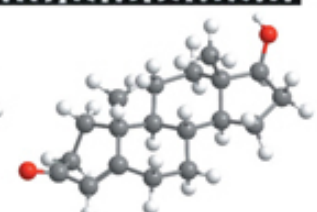
Η κατανομή των ορμονών που καθορίζει τα δευτερογενή χαρακτηριστικά του φύλου μας είναι διαφορετική για τους άνδρες και τις γυναίκες. Τα ανδρικά δευτερογενή χαρακτηριστικά (έντονη τριχοφυΐα, βαθιά φωνή κ.ά.), οφείλονται στην ορμόνη τεστοστερόνη, ενώ τα γυναικεία (ανάπτυξη των μαστών, λεπτή φωνή, εμμηνορρυσία κ.ά.) οφείλονται στην ορμόνη οιστραδιόλη (Σχήμα 1.6).

Τα μόρια αυτά προσδένονται σε εξειδικευμένους υποδοχείς. Οι διαμορφωτικές αλλαγές που επιφέρει η πρόσδεση των μορίων στους υποδοχείς τους οδηγούν σε ένα μηχανισμό βιολογικών μεταβολών, που προκαλεί την ανάπτυξη των δευτερογενών χαρακτηριστικών του φύλου. Η πρόσδεση ανδρογόνου στον υποδοχέα του παριστάνεται στο σχήμα 1.7.

Γενικά, πολλές τάξεις βιολογικών μορίων ασκούν τη δράση τους σε υποδοχείς. Οι ενώσεις αυτές, για να ασκή-



οιστραδιόλη



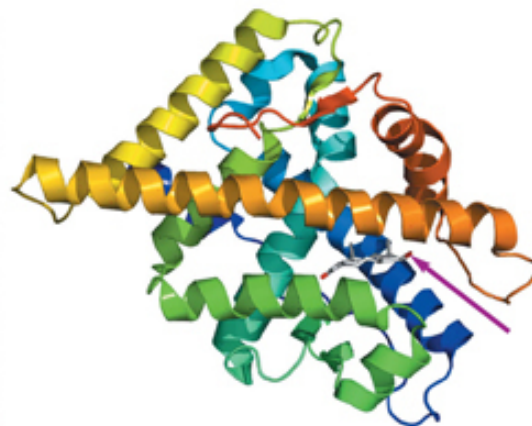
τεστοστερόνη

**Σχήμα 1.6:** Γυναικεία και ανδρική ορμόνη αντίστοιχα

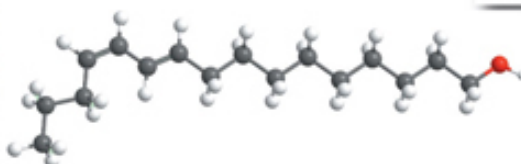


συν τη δράση τους, θα πρέπει να έχουν συγκεκριμένα στερεοηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά. Να έχουν, δηλαδή, κατάλληλη στερεοδομή και κατανομή των πολικών και υδρόφωβων τμημάτων ώστε να επιτυγχάνονται οι μέγιστες αλληλεπιδράσεις τους με τον υποδοχέα.

Κάποιες οργανικές χημικές ουσίες αποτελούν φορείς γονιμότητας. Τα έντομα εκκρίνουν τις φερομόνες, οργανικές ουσίες που αποστέλλονται πολλές φορές χιλιόμετρα μακριά και προειδοποιούν ότι είναι έτοιμα για γονιμοποίηση. Η λέξη «φερομόνη», που είναι σύνθετη και προέρχεται από τις δύο λέξεις «φέρειν» και «ορμώ», υποδηλώνει μία ουσία που προκαλεί διέγερση. Στο Σχήμα 1.8, παριστάνεται η πρώτη φερομόνη που χαρακτηρίστηκε χημικά και εκκρίνεται από τη θηλυκή πεταλούδα του μεταξοσκώληκα (*Bombyx mori*) για να προσελκύσει τις αρσενικές.



**Σχήμα 1.7:** Πρόσδεση ανδρογόνου (υποδεικνύεται με βέλος) σε υποδοχέα ο οποίος εικονίζεται με τις έλικες και τις θηλίες του.



**Σχήμα 1.8:** Πεταλούδα του μεταξοσκώληκα και η φερομόνη βομβυκόλη

Ο Adolf Butenandt (1903 - 1995) τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1939 για την εργασία του σχετικά με τις φυλετικές ορμόνες. Το 1959 εισήγαγε τον όρο «φερομόνη».



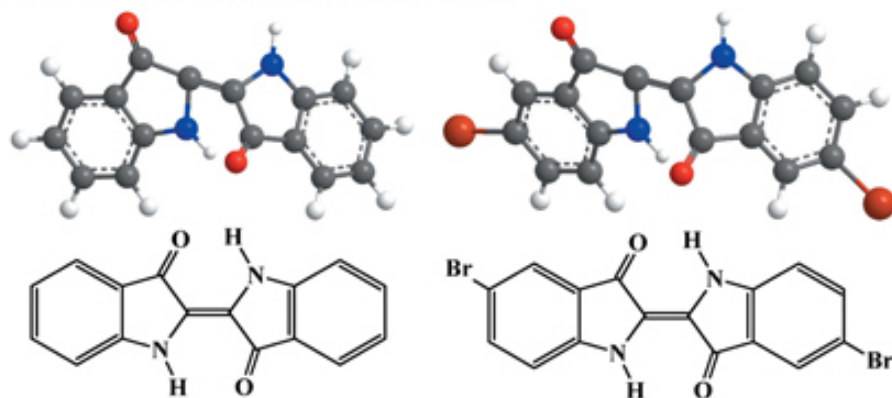
## Χρώματα

Τα χρώματα αποτελούν οργανικές ενώσεις. Οι αρχαίοι Φοίνικες εξήγαγαν το ινδικό (indigo, λουλακί ή γαλάζιο) από τον κοχλία *Murex brandaris* των παραλίων της Τύρου. Το πορφυρό χρώμα της Τύρου έχει παρόμοια δομή. Στη μεταβολή του χρώματος συνεισφέρουν τα δύο άτομα του βρωμίου (Σχήμα 1.9).

Το πρώτο συνθετικό χρώμα παρασκευάστηκε από τον Perkin, όταν προσπαθούσε να μετατρέψει την ανιλίνη σε κινίνη. Το προϊόν του το ονόμασε μωβείνη και δημιούργησε για την ανακάλυψή του αυτή εργοστάσιο παραγωγής της, ανοίγοντας το δρόμο για την παρασκευή συνθετικών χρωμάτων στην κλωστοϋφαντουργία, στα ελαιοχρώματα, στις χρωστικές τροφίμων κλπ.



Κοχλίας του είδους *Murex brandaris*

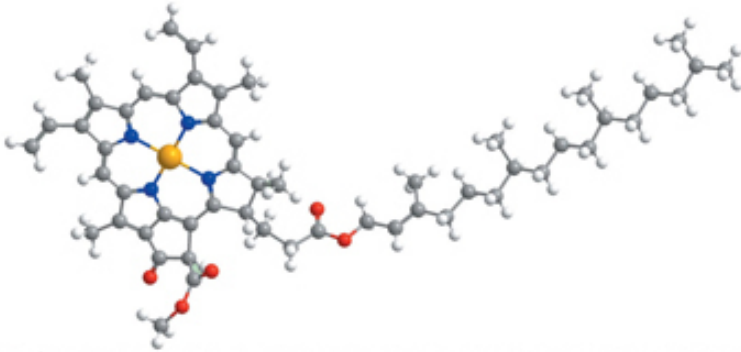


**Σχήμα 1.9:** Η ένωση που είναι υπεύθυνη για το λουλακί χρώμα εικονίζεται αριστερά και για το πορφυρό χρώμα δεξιά



William Perkin (1838 - 1907)

Το πράσινο χορτάρι και τα πράσινα φύλλα χρωματίζονται κυρίως λόγω της χλωροφύλλης που περιέχουν. Η τριδιάστατη δομή της χλωροφύλλης παριστάνεται στο Σχήμα 1.10.



**Σχήμα 1.10:** Τριδιάστατη δομή της α-χλωροφύλλης. Με πορτοκαλί χρώμα συμβολίζεται το μαγνήσιο



### Γεύση, όσφρηση και διατροφή

Ο άνθρωπος δημιούργησε προϊόντα τόσο για να βελτιώσει το βιοτικό του επίπεδο όσο και για να ευφραίνεται. Για παράδειγμα, από το σταφύλι παρήγαγε το κρασί και από τις ελιές το ελαιόλαδο.

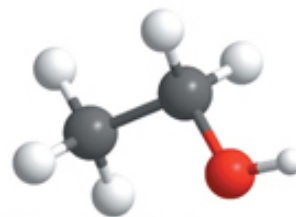
Μεταξύ των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στο κρασί αφθονεί η αιθανόλη (Σχήμα 1.11). Η υπέρμετρη κατανάλωση της αιθανόλης προκαλεί μέθη και μείωση των αντανακλαστικών, ενώ μπορεί να οδηγήσει μέχρι και σε καταστροφή της μνήμης.

Οι ευεργετικές ή καταστρεπτικές συνέπειες από τη χρήση της αιθανόλης είναι ένα παράδειγμα που αποδεικνύει ότι ο άνθρωπος πρέπει να τηρεί το μέτρο στη ζωή του. Πρέπει να διατηρεί την ισορροπία στη διατροφή του για να ακολουθεί υγιεινή ζωή. Κάθε υπερβολή έχει ως αντίτιμο την επιδείνωση της υγείας και πολλές φορές είναι θανατηφόρα.

Η αιθανόλη θεωρείται ουσία που οδηγεί εύκολα σε εθισμό και κατάχρηση (most abused drug). Κατά την αποτοξίνωση από την αιθανόλη, παράγονται νευροδιαβιβαστές, όπως νορεπινεφρίνη και σεροτονίνη, με αποτέλεσμα να προκαλούνται κρίσεις, τρομώδη παραληρήματα, ακόμη και θάνατος (withdrawal symptoms).

Το λάδι (έλαιον) περιέχει σε μεγάλη ποσότητα το μονοακόρεστο *cis*-9-δεκαοκτενοϊκό οξύ (που ονομάζεται κοινώς ελαϊκό οξύ), το οποίο είναι απαραίτητο για τη διατροφή του ανθρώπου (Σχήμα 1.12).

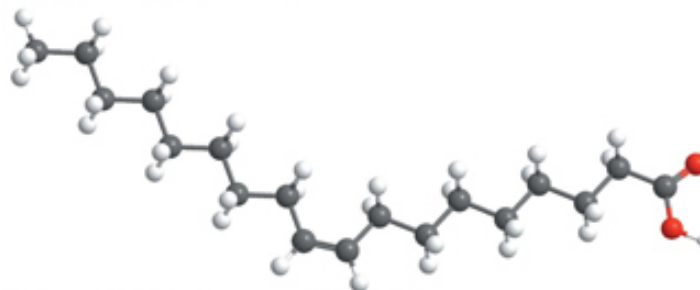
Ο ανθρώπινος οργανισμός, εκτός από τα προϊόντα που φτιάχνει με επεξεργασία των φυσικών υλών, πολλές φορές είναι υποχρεωμένος να συνθέσει και κάποια διατροφικά προϊόντα, όπως τις βιταμίνες, σε περιπτώσεις όπου λόγω ασθένειας βρίσκονται σε έλλειψη στον οργανισμό ή βρίσκεται σε περιβάλλον όπου δεν μπορεί να τις προμηθευθεί μέσω της διατροφής του (Σχήμα 1.13).



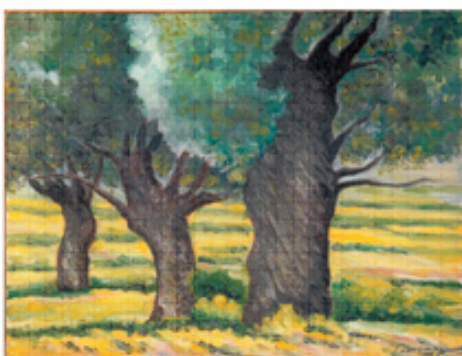
**Σχήμα 1.11:** Το μόριο της αιθανόλης



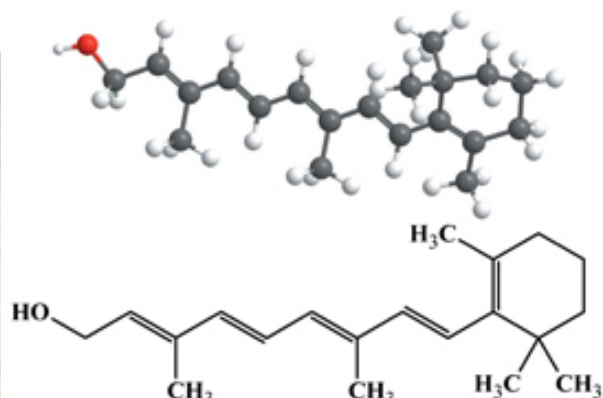
Ο Οδυσσέας και οι άνδρες του τυφλώνουν το μεθύσιμο Πολύφημο (λεπτομέρεια πρωτοαττικού αμφορέως, περ. 650 π.Χ., Μουσείο Ελευσίνιας).



**Σχήμα 1.12:** Το μόριο του ελαϊκού οξέος



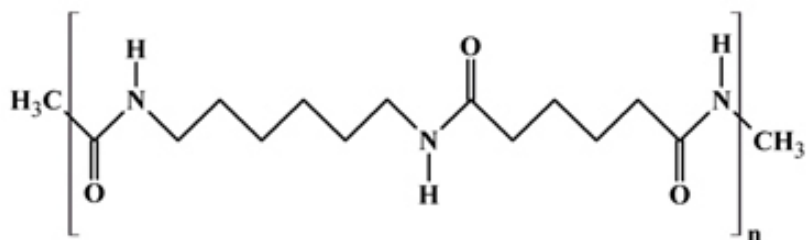
Σε κάθε ελληνικό σπίτι, ο οίνος συνοδεύει την ανάγκη του ανθρώπου για ευφροσύνη και το λάδι για εύγευστο φαγητό. (Έργα Γ. Ζουμπουλάκη)



**Σχήμα 1.13:** Χημική δομή της βιταμίνης Α. Παρουσιάζει δομική ομοιότητα με τη ρετινάλη, η οποία προκύπτει από την οξειδωση της βιταμίνης Α

### Τεχνολογικά προϊόντα

Τα ρούχα μας, συνθετικά πλέον στην πλειοψηφία τους, αποτελούνται κυρίως από πολυμερικές ουσίες. Το νάιλον (nylon 6,6) είναι μία από αυτές. Παρασκευάζεται από δύο μονομερή (εξανοδοιοϊκό οξύ και 1,6-διαμινο-εξάνιο) με έξι άτομα άνθρακα το καθένα (Σχήμα 1.14). Εκτός από τις υφάνσιμες ίνες, βρίσκεται και εφαρμογές στη βιομηχανία αυτοκινήτων, γιατί σε συνδυασμό με το αργιλοπυριτικό ορυκτό μοντμοριλονίτη, που προστίθεται με τη μορφή νανοσωματιδίων, δίνει ένα σύνθετο υλικό μεγάλης αντοχής, σε υψηλές θερμοκρασίες.



**Σχήμα 1.14:** Νάιλον 6,6

Το τεφλόν (teflon) είναι ένα από τα γνωστότερα τεχνολογικά προϊόντα και βρίσκεται πολλές εφαρμογές σε διάφορες συσκευές για επικάλυψη. Αποτελεί επίσης συστατικό διαφόρων πλαστικών υλικών (Σχήμα 1.15).

Ο Ρώσος φυσικός Geim, από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ (Manchester) του Ηνωμένου Βασιλείου, βραβεύθηκε το 2010 με το Νόμπελ Φυσικής, μαζί με τον Novoselov, για την ερευνητική τους εργασία που αναφερόταν στο γραφένιο (graphene) (Σχήμα 1.16). Τα επιτεύγματα του Geim περιλαμβάνουν την ανακάλυψη απλής μεθόδου για την απομόνωση απλών ατομικών στιβάδων (layers) της αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα γραφίτη, γνωστού ως γραφενίου, σε συνεργασία με άλλους ερευνητές του Πανεπιστημίου του Μάντσεστερ και του Ινστιτούτου Τεχνολογίας της Μασσαχουσέτης των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής.

Το γραφένιο αποτελείται από μονοατομικές στιβάδες οργανωμένες σε εξάγωνα δύο διαστάσεων και αποτελεί τη λεπτότερη ύλη στον κόσμο, όπως επίσης μία από τις ισχυρότερες (200 φορές ισχυρότερο από το αστάλι) και σκληρότερες. Το υλικό αυτό έχει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές και θεωρείται ότι υπερέρχει του πυριτίου. Το γραφένιο

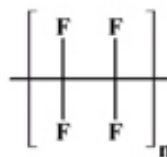


Η ονομασία του Μοντμοριλονίτη προέρχεται από το Montmorillon της Γαλλίας.

Δύο από τις πολλές φήμες για την προέλευση του ονόματος NYLON.

⊙ Είναι αρκτικόλεξο των λέξεων Now You Lost Old Nippon, επειδή το ανακάλυψαν οι Αμερικανοί που είχαν τεχνολογική διαμάχη με τους Ιάπωνες!

⊙ Από τα δρομολόγια που γίνονταν όταν φηιάχτηκε το νάιλον NewYork-LONdon.

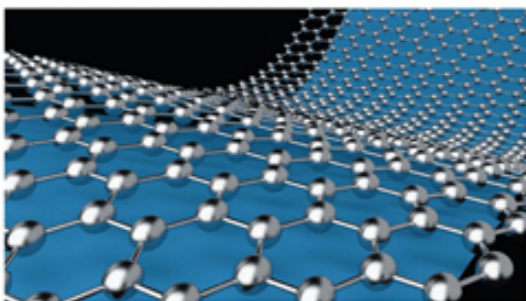


**Σχήμα 1.15:** Η πολυμερική ουσία τεφλόν



Ο Roy J. Plunkett (1910 - 1994) ανακάλυψε το 1938 το τεφλόν.

μοιάζει με επίπεδη κυψελίδα που αποτελείται από μονατομική διάταξη  $sp^2$  υβριδισμένων ανθράκων.



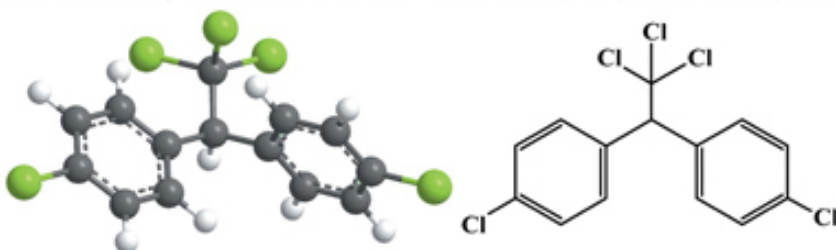
**Σχήμα 1.16:** Η επίστρωση του χαλκού με γραφένιο τον καθιστά 100 φορές πιο ανθεκτικό στη διάβρωση



Ο Andre Konstantin Geim (1958 - ) (αριστερά) και ο Konstantin Sergeevich Novoselov (1974 - ) (δεξιά)

### Ρύπανση του περιβάλλοντος

Τα χλωριωμένα εντομοκτόνα όπως το *p,p'*-διχλωρο-διφαινυλο-τριχλωροαιθάνιο (*p,p'*-Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane, DDT) είναι γνωστό ότι συνεισφέρουν στην εξασθένηση της στιβάδας του όζοντος (Σχήμα 1.17). Φυ-



**Σχήμα 1.17:** Τριδιάστατη (αριστερά) και διδιάστατη (δεξιά) δομή του DDT

σικά, τα εντομοκτόνα δημιουργήθηκαν ως αποτέλεσμα της ανάγκης του ανθρώπου να απαλλαγεί από τα έντομα και τα παράσιτα, τα οποία προσέβαλλαν επί αιώνες τις φυτείες. Η πληθυσμιακή τους αύξηση αποτελεί μάλιστα της ανθρωπότητας και καθιστά την ανάγκη καταπολέμησής τους επιτακτική.

Το 1948 ο χημικός Müller, της χημικής βιομηχανίας Geigy Pharmaceuticals στην Ελβετία, ανακάλυψε τις εντομοκτόνες ιδιότητες του DDT και βραβεύθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσιολογίας και Φυσικής.

Το 1957 η Carson στο βιβλίο της *Silent Spring* αρχίζει να καταγράφει τα τοξικά και περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η χρήση του. Η βιοσυσσώρευση στο περιβάλλον και οι επιπτώσεις του στα γεράκια και τους αετούς οδηγούν το 1977 στην απαγόρευσή του στην Ελλάδα. Το 2001 προωθήθηκε η Διεθνής Σύμβαση για την απαγόρευση της χρήσης δώδεκα μη βιοδιασπάσιμων πολυχλωριωμένων ενώσεων (χαρακτηρίστηκαν ως Dirty Dozen), μεταξύ των οποίων και το DDT (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants).



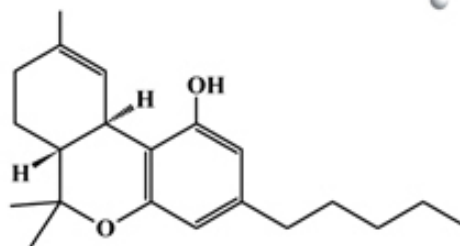
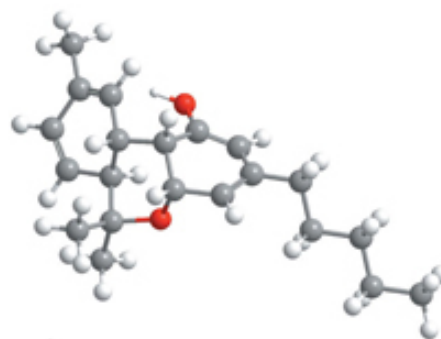
Paul Hermann Müller  
(1899 - 1965)

### Ναρκωτικές ουσίες, αναβολικά και ψυχοτρόπες ουσίες, ουσίες αμφίβολης χρησιμότητας

Η κάνναβη, στα παλιά χρόνια, χρησιμοποιήθηκε για την αντιμετώπιση της δυσπεψίας (Σχήμα 1.18). Έντονες ερευνητικές προσπάθειες στοχεύουν σε συνθετικά παράγωγα με θεραπευτικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα αναλγητικές ουσίες οι οποίες να στερούνται την παρενέργεια της εξάρτησης, που έχουν τα οπιοειδή. Σήμερα, στο μυαλό των περισσότερων ανθρώπων, η λέξη κάνναβη συνδέεται συνειρμικά με την ινδική ποικιλία της, που έχει την κοινή ονομασία «χασίς». Με τη σειρά του, το χασίς συνοδεύεται από παράνομο εμπόριο και κάπνισμα. Η χρήση του χασίς οδηγεί σε εθισμό και βλαβερά αποτελέσματα για την υγεία. Οι έμποροι ναρκωτικών το χρησιμοποιούν ως όχημα για την επέκταση της χρήσης των λεγόμενων «σκληρών ναρκωτικών», όπως η ηρωίνη, εμβολιάζοντας τα δενδρύλλια της κάνναβης με καθαρή ηρωίνη, οπότε οι ανύποπτοι χρήστες του χασίς μαζί με την τετραϋδροκανναβινόλη εισάγουν στον οργανισμό τους και ηρωίνη και εθίζονται σ' αυτή, με συνακόλουθες καταστρεπτικές συνέπειες για την υγεία.



Η λέξη κάνναβη σε διάφορες γλώσσες [(α) περσική (β) εβραϊκή (γ) κινεζική (δ) σανσκριτική (ε) σουμερική (ζ) ακκαδική (η) ιερογλυφική]. Η φωτογραφία έχει ληφθεί από το Μουσείο μαριχουάνας που βρίσκεται στο Άμστερνταμ της Ολλανδίας.



Σχήμα 1.18: Το μόριο της Δ<sup>9</sup>-τετραϋδροκάνναβινόλης



Οι φαρμακευτικές ιδιότητες της κάνναβης έχουν καταγραφεί και από τον Γαληνό τον 2<sup>ο</sup> μ.Χ. αιώνα στο έργο του «Περί της των απλών φαρμάκων κράσεως και δυνάμεως».

[184] [ε'. Περί καννάβευς.] Καννάβευς ό καρπός αφυσός τε και ξηραντικός εις τοσοῦτόν ἐστιν ὡς, εἰ πλείων βρωθεῖη, ξηραίνειν τὴν γονήν. ἐνιοι δὲ χλωρὸν αὐτὸν χυλίζοντες εἰς ὠτων ἀλγήματα χρῶνται τὰ κατ' ἔμφραξιν, ὡς ἐμοὶ δοκεῖ, γινόμενα.



Ο Abu Yusuf al Kindi (800 - 873) ή Alkindus γράφει τον 9<sup>ο</sup> μ.Χ. αιώνα για τις μωχαλαρωτικές ιδιότητες της κάνναβης.

Ο καθηγητής και διευθυντής του Κέντρου για την Ανακάλυψη Φαρμάκων (Drug Discovery Center), Α. Μακρυγιάννης, που έχει την έδρα του στη Βοστώνη (Boston) των ΗΠΑ, ασχολείται με τη σύνθεση και την κατανόηση της δράσης των κανναβινοειδών, με χρήση πρωτόπων προσεγγίσεων, ώστε να αναπτυχθούν καινοτόμες χημικές δομές με φαρμακολογική δράση.



Αλέξανδρος Μακρυγιάννης (1939 - )