

ΥΠΟΣΤΗΡΙΚΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

A) ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

B) ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ^1H -NMR

ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

Πρόλογος

Με δεδομένη την προσθήκη νέων διδακτικών θεμάτων στην ύλη της Γ΄ Λυκείου, κρίθηκε απαραίτητη η δημιουργία υποστηρικτικού υλικού, το οποίο σκοπό έχει:

- την υλοποίηση των *Δεικτών Επάρκειας* και την διασφάλιση των *Δεικτών Επιτυχίας*
- τον συντονισμό των διδασκόντων του αντικειμένου
- την αποφυγή ανάπτυξης θεμάτων ή/και λύσεων ασκήσεων που δεν εξυπηρετούν τους προαναφερθέντες δείκτες και σε τελική ανάλυση,
- την καλύτερη αξιοποίηση του διδακτικού χρόνου.

Διευκρινίζεται ότι το προτεινόμενο υλικό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια βάση για το διδακτικό υλικό. Πάνω σε αυτήν, ο κάθε εκπαιδευτικός, μπορεί να επέμβει με τρόπο τέτοιο, ώστε να καλύπτει τις μαθησιακές ανάγκες και τα επίπεδα ετοιμότητας των μαθητών του.

1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Εισαγωγή

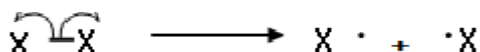
Στην οργανική χημεία υπάρχει πληθώρα μηχανισμών, οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για το κινητικό και ενεργειακό προφίλ των αντίστοιχων αντιδράσεων. Επίσης, κάποιοι μηχανισμοί μπορεί να ευνοούνται έναντι άλλων, από διάφορους παράγοντες όπως οι συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. πίεση, θερμοκρασία), ο διαλύτης, το υπόστρωμα, τη σταθερότητα των ενδιάμεσων κ.ά. Η μελέτη όλων των μηχανισμών είναι αδύνατη, κυρίως, λόγω διδακτικού χρόνου. Η επιλογή των μηχανισμών, έγινε με γνώμονα την διδακτέα ύλη και δίνει την δυνατότητα στους μαθητές να κατανοούν καλύτερα κάποιες αντιδράσεις.

Οι μηχανισμοί οι οποίοι εμπεριέχονται στην ύλη της Γ' λυκείου και καθορίζονται από τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας είναι:

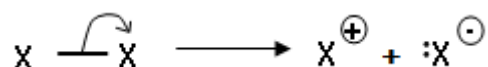
- A. Μηχανισμός υποκατάστασης στα αλκάνια, μέσω ελευθέρων ριζών
- B. Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια
- Γ. Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του αρωματικού πυρήνα
- Δ. Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων (αλκυλαλογονιδίων), S_N1 και S_N2

Ορισμοί-Έννοιες-Συμβολισμοί

- Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. :NH_3)
- Μονήρες ηλεκτρόνιο σε ελεύθερη ρίζα (π.χ. $\text{Cl}\cdot$)
- Καμπύλα βέλη:
 - ❖ Βέλος με πλήρη κεφαλή  αντιπροσωπεύει μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων
 - ❖ Βέλος με μισή κεφαλή (αγκίστρι)  αντιπροσωπεύει μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου.
 - ❖ Το βέλος αρχίζει πάντοτε από τον δότη ηλεκτρονίων και καταλήγει στον δέκτη.
- Ηλεκτρονιόφιλο (E^+): κατιόν ή ουδέτερο σωματίδιο το οποίο σε αντιδράσεις ελκύει ηλεκτρόνια και λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. (πχ H^+)
- Πυρηνόφιλο (Nu^-): ανιόν (πχ Cl^-) ή μόριο με μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (πχ :NH_3) το οποίο λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων.
- Καρβοκατιόν: ιόν το οποίο περιέχει θετικά φορτισμένο άτομο άνθρακα, το οποίο φέρει έξι (6) ηλεκτρόνια σθένους.
- Ελεύθερες ρίζες: Είναι άτομα ή ομάδες που περιέχουν ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το οποίο διαθέτουν για δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού.
- Ομολυτική σχάση: πραγματοποιείται όταν κάθε άτομο που συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό, κατά την διάσπαση του δεσμού, λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο, σχηματίζοντας ελεύθερη ρίζα, δηλαδή άτομο ή ομάδα με μονήρες ηλεκτρόνιο.



- **Ετερολυτική σχάση:** πραγματοποιείται όταν το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο που συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό, κατά την διάσπαση του δεσμού, λαμβάνει το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζοντας ανιόν, ενώ το άλλο άτομο παραμένει με έλλειμμα ηλεκτρονίων σχηματίζοντας κατιόν.



- **Μηχανισμός αντίδρασης:** ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται στοιχειώδεις αντιδράσεις ή ενδιάμεσα στάδια και το σύνολό τους αποτελεί τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Μηχανισμός αντίδρασης

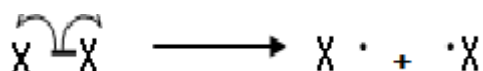
Η εμπεριστατωμένη περιγραφή του τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται μια αντίδραση ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης. Ο μηχανισμός αντίδρασης περιγράφει:

1. ποιοι δεσμοί διασπώνται και με ποια σειρά
2. ποιοι δεσμοί δημιουργούνται και με ποια σειρά
3. ποια αντιδρώντα συμμετέχουν, ποια προϊόντα σχηματίζονται και μέσω ποιων ενδιάμεσων.

Κατά την διάρκεια της χημικής αντίδρασης, συγκεκριμένοι δεσμοί στα αντιδρώντα διασπώνται και συγκεκριμένοι δεσμοί σχηματίζονται, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο τα προϊόντα.

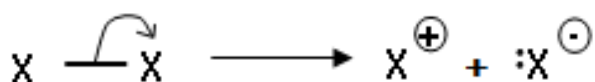
Ένας δεσμός μπορεί να διασπαστεί:

1. **Ομολυτικά** / συμμετρικά, δηλ. το κάθε θραύσμα του μορίου περιλαμβάνει/αποκτά από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο (το οποίο προέρχεται από το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού).



Σχ.1: Σχηματική περιγραφή της ομολυτικής διάσπασης δεσμού.

2. **Ετερολυτικά**/ μη συμμετρικά, δηλαδή το ένα θραύσμα του μορίου περιλαμβάνει/αποκτά και τα δυο δεσμικά ηλεκτρόνια (του ομοιοπολικού δεσμού) και φορτίζεται αρνητικά ενώ το άλλο θραύσμα του μορίου φορτίζεται θετικά.



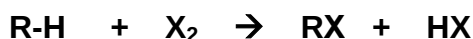
Σχ.2: Σχηματική περιγραφή της ετερολυτικής διάσπασης δεσμού.

Παραδείγματα μηχανισμών αντιδράσεων στην οργανική χημεία

A. Μηχανισμός ελευθέρων ριζών στις αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκανίων

Οι ελεύθερες ρίζες αν και από άποψης ηλεκτρικού φορτίου είναι ουδέτερες, εντούτοις είναι πολύ δραστικές επειδή διαθέτουν άτομο το οποίο φέρει μονήρες ηλεκτρόνιο στη στιβάδα σθένους. Μια ρίζα μπορεί να συμπληρώσει τη στιβάδα σθένους του ατόμου με το μονήρες ηλεκτρόνιο, όταν αποσπά και συνδέεται με άλλο άτομο, το οποίο προέρχεται από διαφορετικό μόριο, μετατρέποντας το μόριο αυτό σε μια νέα ρίζα.

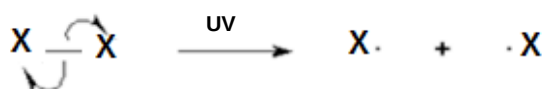
Τα αλκάνια αντιδρούν με χλώριο ή βρώμιο (η αντίδραση με ιώδιο είναι πολύ αργή και με φθόριο εκρηκτική) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας-UV (ή θέρμανσης) αντικαθιστώντας άτομα υδρογόνου με άτομα αλογόνου σύμφωνα με την γενική αντίδραση:



Όπου R: αλκυλομάδα και X: Cl ή Br.

Στάδια μηχανισμού: ο μηχανισμός, διακρίνεται σε τρία στάδια, (i) *Εναρξη*, (ii) *Διάδοση* και (iii) *Τερματισμό*

(i) **Εναρξη.** Γίνεται ομολυτική διάσπαση του μορίου του αλογόνου (X_2) με την επίδραση UV ακτινοβολίας (διάχυτο φως) σχηματίζοντας ρίζες αλογόνου ($\text{X}\cdot$).



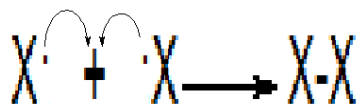
(ii) **Διάδοση.** Το στάδιο αυτό αρχίζει αμέσως μετά την δημιουργία μικρού αριθμού ριζών αλογόνου.

- Η ρίζα αλογόνου αφού προσκρούσει στο μόριο του αλκανίου αποσπά ένα άτομο υδρογόνου.
- Σχηματίζεται υδραλογόνο και ελεύθερη ρίζα του αλκυλίου (Αντίδραση Α).
- Η ρίζα του αλκυλίου στην συνέχεια αντιδρά με νέο μόριο του αλογόνου σχηματίζοντας έτσι αλκυλαλογονίδιο και νέα ρίζα αλογόνου (Αντίδραση Β).
- Ο μηχανισμός αυτός είναι αυτοσυντηρούμενος και τα στάδια Α και Β επαναλαμβάνονται, καθιστώντας το στάδιο διάδοσης μια **αλυσιδωτή αντίδραση**, η οποία συνεχίζεται όσο υπάρχουν διαθέσιμα αντιδρώντα .

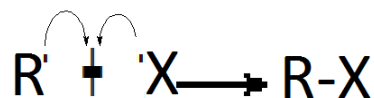


(iii) **Τερματισμός.** Στο στάδιο αυτό τερματίζεται η αλυσιδωτή αντίδραση. Η αντίδραση τερματίζεται όταν δύο ρίζες ενωθούν μεταξύ τους.

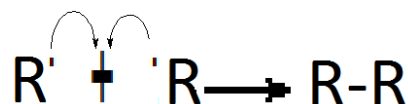
α. οι ρίζες του αλογόνου αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μόριο αλογόνου



β. μια ρίζα αλογόνου αντιδρά με μια ρίζα αλκυλίου και σχηματίζεται αλογοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο)



γ. Δύο ρίζες αλκυλίου αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας αλκάνιο με διπλάσιο αριθμό ανθράκων σε σχέση με τη ρίζα αλκυλίου.



- **Σημ. Ο μηχανισμός να εφαρμόζεται σε αντιδράσεις μονοαλογόνωσης μεθανίου και αιθανίου και να αποφεύγονται αλκάνια που μπορεί να δίνουν μίγματα μονοαλογονοαλκανίων.**

➤

B. Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια

Τα αλκένια, εμφανίζουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή του δ.δ. και ελκύουν ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια.

Η ενέργεια σχάσης του π-δεσμού είναι μικρή επειδή:

1. Το ηλεκτρονικό νέφος του π-δεσμού εντοπίζεται μακριά από τον άξονα που ενώνει τους πυρήνες των ατόμων του άνθρακα του δ.δ. επομένως έλκεται πιο εύκολα από ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια και
2. η επικάλυψη των p-τροχιακών είναι μερική.

Επομένως ο π-δεσμός σπάζει εύκολα.

Αυτό καθιστά τα αλκένια δραστικά ως μόρια και πιο συγκεκριμένα, δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με ετερολυτική σχάση του π-δεσμού.

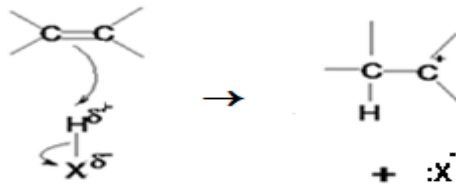
Τα αλκένια αντιδρούν προσθετικά με κάποια μόρια. Οι Δείκτες Επιτυχίας της Γ' Λυκείου περιορίζονται στη μελέτη του μηχανισμού προσθήκης των υδραλογόνων HX (όπου HX: HCl, HBr και HI). Η προσθήκη υδραλογόνου, ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov.

Αντίδραση:

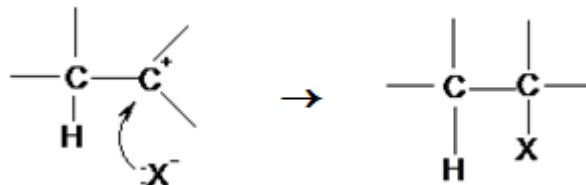


Στάδια μηχανισμού:

(i) Το H του δεσμού H-X είναι θετικά πολωμένο, και προσβάλλεται από το π-δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C=C, ο οποίος δεσμός υπόκειται σε ετερολυτική διάσπαση.

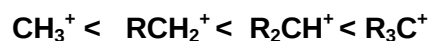


(ii) Στη συνέχεια, το ανιόν αλογονίδιο (:X^-) προσβάλλει το καρβοκατιόν, προς σχηματισμό αλογονοαλκανίου.



(Σημ. Το καμπύλο βέλος, αντιπροσωπεύει μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων.)

Ο μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης εξηγεί τον κανόνα του Markovnikov, ο οποίος απορρέει από την σχετική σταθερότητα του καρβοκατιόντος και ακολουθεί την σειρά σταθερότητας:



Η σταθερότητα του καρβοκατιόντος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των αλκυλίων (δοτών ηλεκτρονίων) με τους οποίους είναι ενωμένο το άτομο του άνθρακα του καρβοκατιόντος.

Γ. Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του αρωματικού πυρήνα

Η αντίδραση κατά την οποία ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο αντιδρά με τον αρωματικό δακτύλιο και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του, ονομάζεται **ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση**.

Το βενζόλιο, λόγω του μη εντοπισμένου συστήματος π- ηλεκτρονίων, το οποίο προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στο μόριο, δεν δίνει εύκολα αντιδράσεις προσθήκης. Δίνει με σχετική ευκολία αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στον πυρήνα, λόγω της αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Τα μη εντοπισμένα π-ηλεκτρόνια του αρωματικού πυρήνα επιτρέπουν πρόσβαση στα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια, επειδή εκτείνονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης που θα μελετηθούν είναι: η *αλογόνωση*, η *νίτρωση*, η *αλκυλίωση* και η *ακυλίωση*. Όλες αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με παρόμοιο μηχανισμό. Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης είναι χαρακτηριστικές για όλους τους αρωματικούς δακτυλίους.

Γενική αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης:

Γίνεται αντικατάσταση του υδρογόνου του αρωματικού πυρήνα από το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.



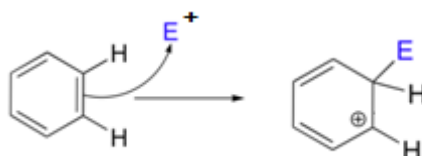
(όπου E^+ το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο)

Στάδια μηχανισμού:

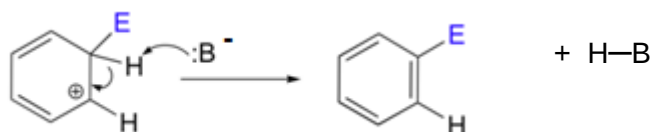
(i) Σχηματισμός ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου (παρουσία καταλύτη).

(ii) Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη (αργό στάδιο) – το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, E^+ , προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος του (πυρηνόφιλου) αρωματικού / βενζολικού πυρήνα και σχηματίζεται ένας ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του άνθρακα του βενζολικού πυρήνα και του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την απώλεια του αρωματικού χαρακτήρα και τον σχηματισμό ενός μη αρωματικού ασταθούς ενδιάμεσου καρβοκατιόντος.

Το μη αρωματικό ενδιάμεσο καρβοκατιόν είναι λιγότερο σταθερό από τον αρχικό βενζολικό δακτύλιο.

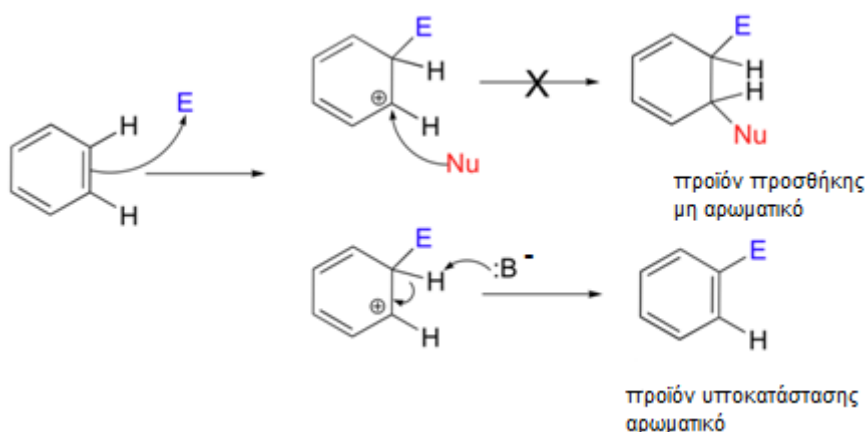


(iii) Απόσπαση πρωτονίου / Επαναρωματοποίηση. Κάποιο ανιόν B^- που υπάρχει στο διάλυμα (και το οποίο προκύπτει συνήθως κατά τον σχηματισμό του ηλεκτρονιόφιλου είδους) δεν προστίθεται στον πυρήνα αλλά αποσπά το κατιόν του υδρογόνου, H^+ , από τον άνθρακα που φέρει το E και έτσι προκύπτει το προϊόν υποκατάστασης (γρήγορο στάδιο). Με την απόσπαση του υδρογόνου επανακτάται ο αρωματικός χαρακτήρας.



Τελικά, ο καταλύτης δημιουργείται ξανά και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα η αντίδραση προσθήκης στον αρωματικό πυρήνα δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Από ενεργειακής άποψης το προϊόν προσθήκης είναι λιγότερο σταθερό από το προϊόν υποκατάστασης, έτσι ανταγωνιστικά ανάμεσα στις δύο αντιδράσεις προτιμάται η ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση.



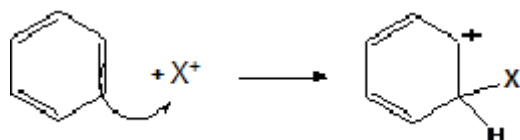
α) Μηχανισμός αλογόνωσης βενζολίου με Cl_2 ή Br_2 στην παρουσία καταλύτη (AlCl_3 ή AlBr_3 ή FeCl_3 ή FeBr_3 ή Al ή Fe).

Στάδια μηχανισμού:

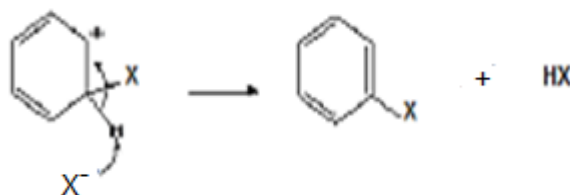
(i) Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση αρωματικής υποκατάστασης είναι απαραίτητη η παρουσία ισχυρού ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου. Έτσι η αλογόνωση του αρωματικού δακτυλίου γίνεται στην παρουσία κάποιου καταλύτη πχ AlX_3 , ο οποίος καθιστά το μόριο του αλογόνου ηλεκτρονιόφιλο αφού σχηματίζει μαζί του το σύμπλοκο $\text{AlX}_4^- \cdots \text{X}^+$, το οποίο αντιδρά ως να ήταν X^+ .



(ii) Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, X^+ , προσβάλλεται από το ηλεκτρονιακό νέφος του πυρηνόφιλου αρωματικού πυρήνα και σχηματίζει ένα μη αρωματικό ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

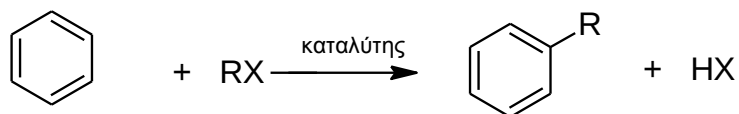


(iii) Το ανιόν $[\text{AlX}_4]^-$ που υπάρχει στο διάλυμα διίσταται, και το ανιόν X^- που προκύπτει, λειτουργεί ως βάση, αποσπώντας το κατιόν του υδρογόνου, H^+ από τον άνθρακα που περιέχει το αλογόνο και έτσι προκύπτει το προϊόν υποκατάστασης.



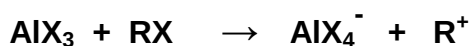
β) Μηχανισμός αλκυλίωσης του βενζολικού πυρήνα

Το βενζόλιο αντιδρά με μονοαλογονοαλκάνια (αλκυλαλογονίδια) στην παρουσία καταλύτη (AlX_3 ή FeX_3 , όπου X: Cl ή Br) σύμφωνα με την αντίδραση:

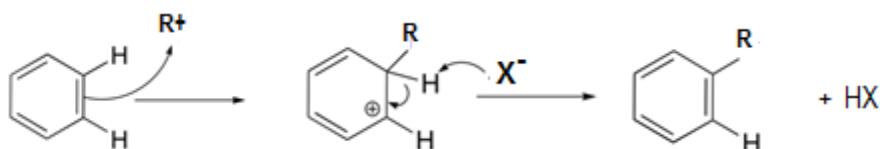


Στάδια μηχανισμού:

(i) Σε πρώτο στάδιο το αλογονοαλκάνιο αντιδρά με τον καταλύτη και σχηματίζεται το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.

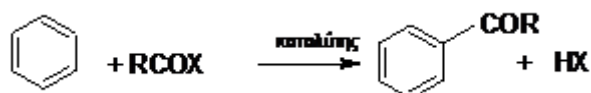


(ii) και (iii). Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, στη συνέχεια αντιδρά με τον βενζολικό πυρήνα, σύμφωνα με τον γενικό μηχανισμό που επεξηγήθηκε νωρίτερα.



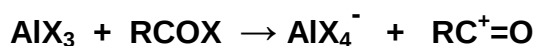
γ) Μηχανισμός ακυλίωσης του πυρήνα

Το βενζόλιο, αντιδρά με ακυλαλογονίδια (RCOX) στην παρουσία καταλύτη (AlX_3 ή FeX_3 , όπου X: Cl ή Br) σύμφωνα με την αντίδραση:

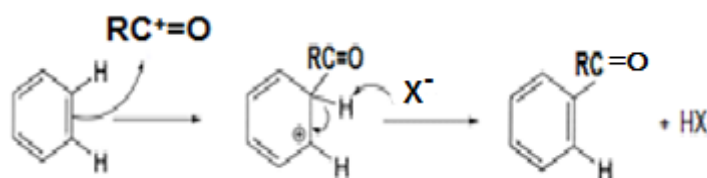


Στάδια μηχανισμού:

(i) Αρχικά το ακυλαλογονίδιο αντιδρά με τον καταλύτη σχηματίζοντας το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο:



(ii) και (iii) Στα επόμενα στάδια, το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο, αντιδρά με τον βενζολικό πυρήνα ακολουθώντας τον γενικό μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.



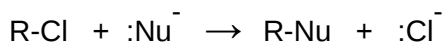
(Σημείωση: Στην περίπτωση που το αλογόνο χρησιμοποιείται με τα μέταλλα Al ή Fe, προηγείται η αντίδραση μεταξύ τους προς σχηματισμό του καταλύτη Friedel-Crafts AlX_3 και FeX_3 αντίστοιχα).

Δ. Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης των μονοαλογονοαλκανίων (αλκυλαλογονιδίων), S_N1 και S_N2

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης, με βάση τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, μπορεί να εφαρμοστεί στις αντιδράσεις αλογονοαλκανίων με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως:

(α) OH^- (π.χ. διάλυμα NaOH ή KOH) και (β) CN^- (π.χ. KCN ή NaCN)

Γενική αντίδραση:



όπου Nu^- είναι το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.

Ο μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης διακρίνεται σε μονομοριακό (S_N1) και διμοριακό (S_N2). Η διάκριση αυτή, αφορά στο στάδιο του μηχανισμού το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (πιο αργό στάδιο του μηχανισμού).

Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N1

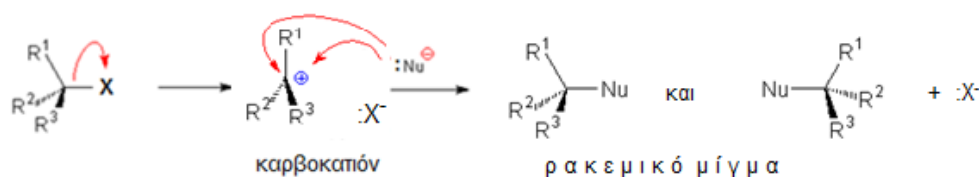
Καλείται και «μονομοριακός», επειδή για το σχηματισμό του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος λαμβάνει μέρος μόνο ένα είδος μορίου, αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο), και αυτό επειδή το αλογόνο αποχωρεί σχετικά εύκολα στις συνθήκες της αντίδρασης και το καρβοκατιόν που προκύπτει, σταθεροποιείται, λόγω των αλκυλομάδων οι οποίες λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων.



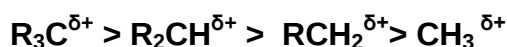
Όπου: R^1, R^2 και R^3 : όμοιες ή ανόμοιες αλκυλομάδες, X : αποχωρούσα ομάδα (Cl, Br ή I) και

$:\text{Nu}^-$: πυρηνόφιλο

Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν έχει επίπεδη διάταξη (sp^2). Η εισερχόμενη ομάδα ($:\text{Nu}^-$), μπορεί να προσβάλει το καρβοκατιόν από δύο αντίθετες κατευθύνσεις και μάλιστα με την ίδια πιθανότητα. Αν ο άνθρακας που φέρει την αποχωρούσα ομάδα είναι ασύμμετρος, τότε σε αρκετές περιπτώσεις προκύπτει ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών μορφών του προϊόντος (ρακεμικό μίγμα), όπως φαίνεται και στο πιο κάτω διάγραμμα. Αν ο ηλεκτρονιόφιλος άνθρακας δεν είναι ασύμμετρος, τότε οι δύο κατευθύνσεις προσβολής οδηγούν στο ίδιο προϊόν.



Η σταθερότητα του καρβοκατιόντος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των αλκυλίων (δοτών ηλεκτρονίων) με τους οποίους είναι ενωμένο το άτομο του άνθρακα του καρβοκατιόντος. Επομένως τα 3^ο αλογονοαλκάνια (και κάποια 2^ο) ευνοούν τον S_N1 μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης.



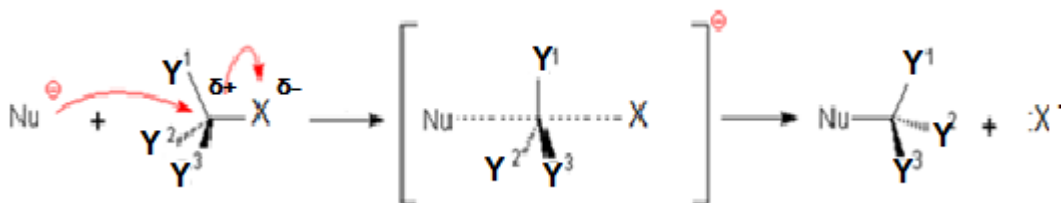
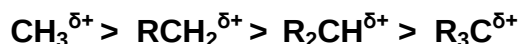
Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N2

Κατά την διάρκεια πειραμάτων οργανικής σύνθεσης είχε παρατηρηθεί, ότι κάποιες αντιδράσεις προκαλούν αναστροφή της στεreoχημείας γύρω από τον ασύμμετρο άνθρακα. Τα πειράματα αυτά οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης στα πρωτοταγή και σε κάποια δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια συντελούνται με αναστροφή της στεreoχημικής απεικόνισης. Ο μηχανισμός που ερμηνεύει την αλλαγή της στεreoχημείας, καθιερώθηκε με την ορολογία **μηχανισμός S_N2**, που σημαίνει bimolecular nucleophilic substitution, δηλαδή διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση.

Καλείται «διμοριακός», επειδή για τον σχηματισμό της ενδιάμεσης κατάστασης λαμβάνουν μέρος δύο είδη μορίων, το αλογονοαλκάνιο (αλκυλαλογονίδιο) και το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο. Ο μηχανισμός S_N2 ευνοείται σε μόρια τα οποία εμφανίζουν μικρή στεreoχημική παρεμπόδιση.

Όσο πιο λίγες και λιγότερο διακλαδισμένες είναι οι αλκυλομάδες που βρίσκονται στον άνθρακα που φέρει την αποχωρούσα ομάδα, τόσο πιο μικρή είναι η στεreoχημική παρεμπόδιση του πυρηνόφιλου προς το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο και επομένως τόσο πιο μεγάλη η ταχύτητα αντίδρασης.

Επομένως τα 1^ο και 2^ο αλογονοαλκάνια ευνοούν τον S_N2 μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης.



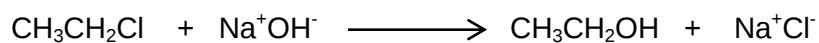
Όπου: Y¹, Y² και R³: υποκαταστάτες (άτομα, ομάδες ή αλκυλομάδες),
X: αποχωρούσα ομάδα (Cl, Br ή I) και :Nu⁻: πυρηνόφιλο

Κατά τη μεταβατική κατάσταση στο ενδιάμεσο προϊόν, δημιουργείται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της εισερχόμενης ομάδας (πυρηνόφιλο), ενώ ταυτόχρονα διασπάται μερικώς ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και της αποχωρούσας ομάδας (X).

Χαρακτηριστικό του μηχανισμού S_N2, είναι ότι, αν ο άνθρακας που φέρει την αποχωρούσα ομάδα είναι ασύμμετρος (C*), τότε το προϊόν θα έχει την εναντιομερή διαμόρφωση σε σχέση με την αρχική ένωση. Αυτό συμβαίνει, διότι η εισερχόμενη ομάδα (Nu) έχει πρόσβαση στο μόριο από την αντίθετη κατεύθυνση σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα (X).

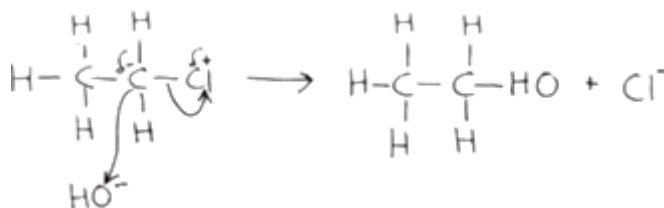
Προτεινόμενες ασκήσεις

1. Το χλωροαιθάνιο αντιδρά με υδροξείδιο του νατρίου σε υδατικό περιβάλλον όπως παρουσιάζεται στην πιο κάτω χημική εξίσωση:



α) Να αναφέρετε τον μηχανισμό πραγματοποίησης της πιο πάνω αντίδρασης.

β) Ένας μαθητής παρουσίασε τον μηχανισμό της πιο πάνω αντίδρασης, όπως φαίνεται πιο κάτω.



Να βρείτε τα τρία (4) λάθη που έκανε ο μαθητής και να δώσετε τις σωστές απαντήσεις.

2. Μια οργανική ένωση αντιδρά με χλώριο στην παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας. Η σχετική μοριακή μάζα του προϊόντος αυξάνεται κατά 34,5, σε σύγκριση με την αρχική οργανική ένωση. Να αναφέρετε ποιος είναι ο μηχανισμός της αντίδρασης και να αναπτύξετε το σκεπτικό της απάντησής σας.

2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι μελετούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης και είναι σήμερα οι κύριες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της δομής των μορίων. Στις περιπτώσεις που τα μόρια δεν είναι πολύ μεγάλα ή πολύπλοκα, η δομή μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια. Κάθε φασματοσκοπική τεχνική δίνει διαφορετικό είδος πληροφοριών για το μόριο, η οποία στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το μόριο υπό ανάλυση. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται συνδυασμός φασματοσκοπικών τεχνικών για την καλύτερη κατανόηση της δομής ενός μορίου.

Η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία έχει αρκετή ενέργεια για να επηρεάσει τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Η υπέρυθρη (IR) αλληλεπιδρά μεταβάλλοντας τις δονητικές ενεργειακές καταστάσεις των δεσμών. Τα μικροκύματα προκαλούν μεταπτώσεις μεταξύ των περιστροφικών ενεργειακών καταστάσεων. Τα ραδιοκύματα δεν περιέχουν αρκετή ενέργεια για να επηρεάσουν τα μόρια, αλλά επιδρούν στις ενεργειακές καταστάσεις του σπιν του πυρήνα, όταν αυτός βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο και χρησιμοποιείται στην Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Στη Γ' Λυκείου, θα μελετηθεί η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR) με την οποία προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικοί δεσμοί και κατ' επέκταση οι χαρακτηριστικές ομάδες και η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού – Πρωτονίου (^1H -NMR) με την οποία προσδιορίζεται το είδος, ο αριθμός και η διεύθυνση των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο.

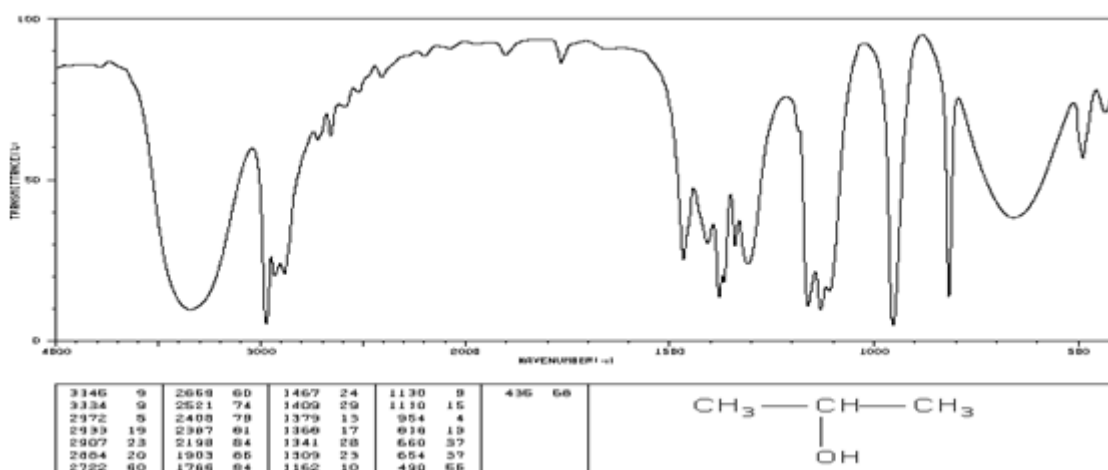
Α) ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

Εισαγωγή

Όλα τα οργανικά μόρια περιέχουν ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι συνεχώς περιστρέφονται (rotate), κάμπτονται (bend) και εκτείνονται (stretch) με χαρακτηριστική συχνότητα. Όταν οι δεσμοί αυτοί υπόκεινται σε υπέρυθρη ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα, κάμπτονται και εκτείνονται περισσότερο απορροφώντας την ακτινοβολία της συγκεκριμένης συχνότητας. Κάθε δεσμός απορροφά σε μια ή δύο διακριτές συχνότητες μόνο. Όταν υπέρυθρη ακτινοβολία πλήρους εύρους συχνοτήτων περάσει μέσα από δείγμα οργανικής ένωσης, κάποιες συχνότητες απορροφούνται και κάποιες άλλες διαπερνούν ανεπηρέαστες. Η προκύπτουσα ακτινοβολία μπορεί να ανιχνευθεί και να μετατραπεί σε φάσμα, το οποίο είναι γνωστό ως φάσμα υπέρυθρου.

Τα μόρια τα οποία αλληλεπιδρούν με την υπέρυθρη ακτινοβολία, παρουσιάζουν μεταβολή στη διπολική ροπή τους, ανεξάρτητα από το εάν το μόριο έχει ή όχι διπολική ροπή αρχικά. Για παράδειγμα, ομοατομικά μόρια (π.χ. H_2 , O_2 , N_2) δεν παρουσιάζουν μεταβολή της διπολικής ροπής, επομένως δεν είναι ενεργά στη φασματοσκοπία IR. Ετεροατομικά μόρια, εμφανίζουν μεταβολή της διπολικής ροπής και ως εκ τούτου, παρουσιάζουν κορυφή (σήμα) όταν υποβάλλονται σε υπέρυθρη ακτινοβολία. Τέτοια μόρια είναι το CO_2 , CCl_4 και άλλα.

Ένα τυπικό φάσμα (προπαν-2-όλης) δίνεται πιο κάτω



Σχ. 2.1. Φάσμα IR προπαν-2-όλης

Ο οριζόντιος άξονας αντιπροσωπεύει τον κυματαριθμό (κυματαριθμός = $1/\lambda$) και εκφράζεται σε cm^{-1} ενώ, ο κάθετος άξονας αντιπροσωπεύει τη διαπερατότητα (Transmittance) και εκφράζεται σε **ποσοστό %**. Εάν η διαπερατότητα είναι μικρότερη από 50%, τότε σημαντική ποσότητα της ακτινοβολίας στη συγκεκριμένη συχνότητα (κυματαριθμό) απορροφάται και χαρακτηρίζεται ως **κορυφή**. Κάποιες απορροφήσεις εμφανίζονται σε καθορισμένη συχνότητα ή σε μικρό εύρος συχνοτήτων και οι κορυφές χαρακτηρίζονται ως οξείες (**sharp**), ενώ άλλες κορυφές εκτείνονται σε μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων και χαρακτηρίζονται ως ευρείες (**broad**).

Ενδεικτικά, στο πιο πάνω φάσμα υπέρυθρου φαίνονται οξείες κορυφές στα $830\ cm^{-1}$, $950\ cm^{-1}$, $1140\ cm^{-1}$, $1180\ cm^{-1}$, $1300\ cm^{-1}$, $1380\ cm^{-1}$, $1500\ cm^{-1}$ και $2970\ cm^{-1}$ και μερικές άλλες. Φαίνονται επίσης και ευρείες κορυφές σε εύρος συχνοτήτων $500 - 800\ cm^{-1}$ και $3100 - 3500\ cm^{-1}$.

Εφόσον διαφορετικοί δεσμοί απορροφούν σε διαφορετικούς κυματαριθμούς (συχνότητα), οι κορυφές σε ένα φάσμα υπερύθρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των διαφορετικών δεσμών και κατά προέκταση των χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο.

Αφού όλες σχεδόν οι οργανικές ενώσεις περιέχουν C-H και C-C δεσμούς, αναμένεται ότι οι αντίστοιχες κορυφές θα βρίσκονται πάντοτε σε ένα φάσμα υπερύθρου και δίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφησης/ cm^{-1}
C-H	3310 – 2650 (οξεία)
C-C	1175 – 720 (οξεία)

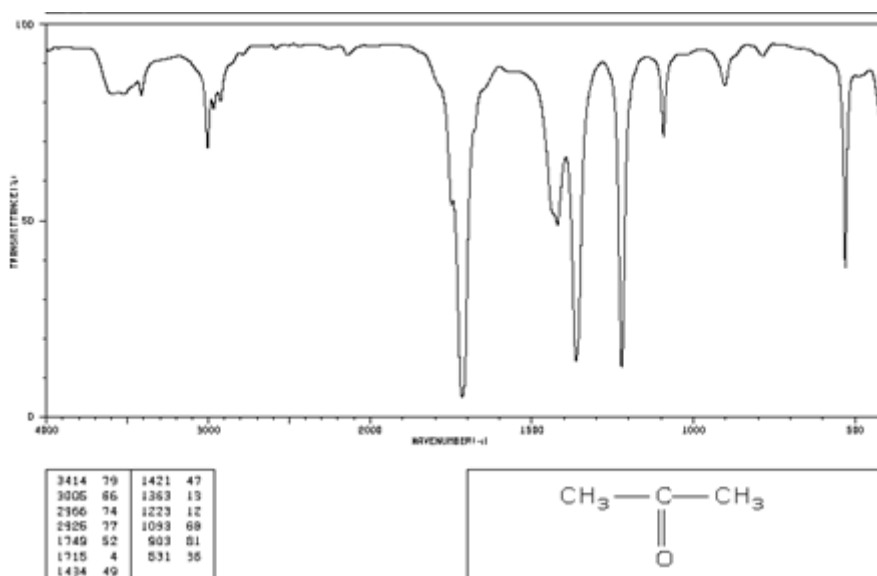
Δίνονται ενδεικτικά, οι απορροφήσεις δεσμών οι οποίες θα είναι χρήσιμες για την αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων:

Είδος δεσμού	Συχνότητα απορρόφηση/ cm^{-1}
C-O (οξεία)	1320 - 1120 (οξεία)
C=C	1690 - 1400 (οξεία)
C≡C	2260 – 2100
C=O	1820 - 1630 (οξεία)
O-H (αλκοολών)	3600 - 3200 (ευρεία)
O-H (καρβοξυλ. οξέων)	3300 - 2500 (ευρεία)
C-O (αλκοόλες)	1300 - 1000 (οξεία)

Αναγνώριση χαρακτηριστικών ομάδων

Οι χαρακτηριστικές ομάδες που πιθανόν να εμπεριέχονται σε ένα μόριο, μπορούν να ταυτοποιηθούν από την παρουσία των κορυφών που αντιστοιχούν στις συχνότητες απορρόφησης των δεσμών στο φάσμα IR. Για τον σκοπό αυτό, παρατίθενται πιο κάτω, παραδείγματα φασμάτων IR, ενώσεων με τις χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες εξετάζονται στους Δείκτες Επιτυχίας της Γ' Λυκείου.

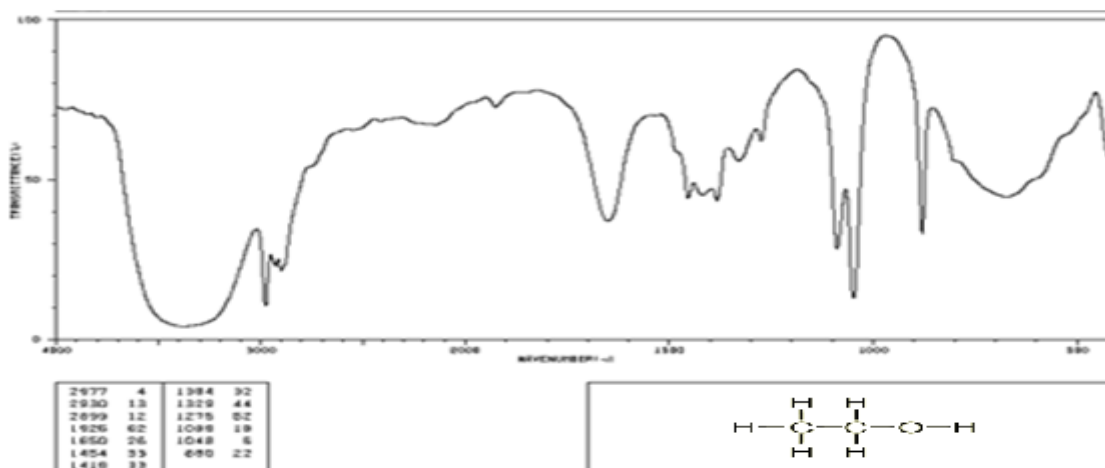
1. Καρβονυλικές ενώσεις (Αλδεΐδες- Κετόνες)-Καρβονυλομάδα (C=O):



Σχ. 2.2. Φάσμα IR προπανόνης

Παρατηρήστε την ισχυρή και οξεία απορρόφηση 1715 cm^{-1} , η οποία εμφανίζεται και στα φάσματα των καρβοξυλικών οξέων και των εστέρων.

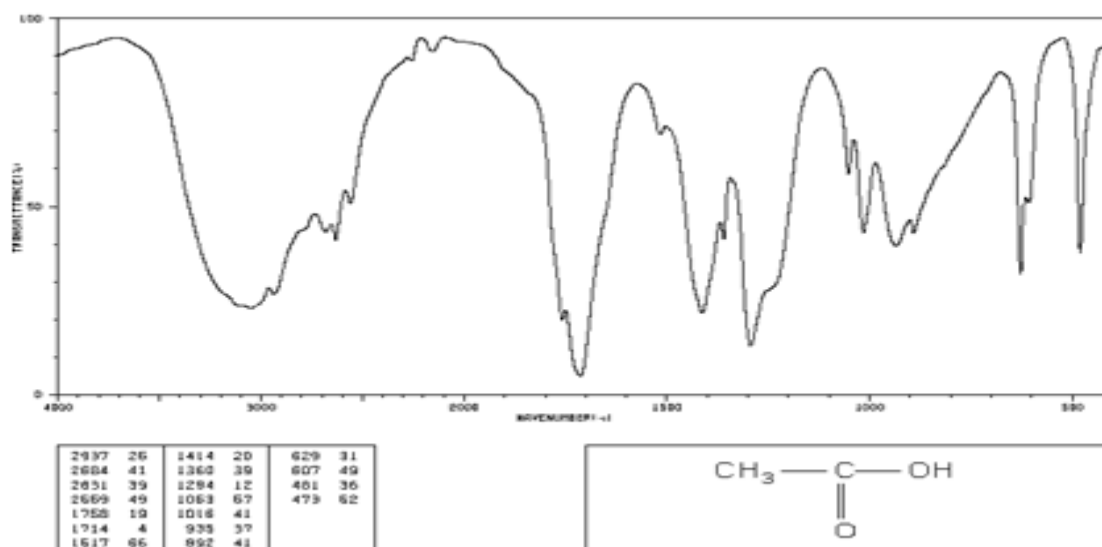
2. Αλκοόλες - (C-O και O-H):



Σχ. 2.3. Φάσμα IR αιθανόλης

Παρατηρήστε την ισχυρή και ευρεία απορρόφηση στα $3100 - 3500\text{ cm}^{-1}$, χαρακτηριστική του δεσμού O-H στις αλκοόλες. Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα $1050-1150\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O.

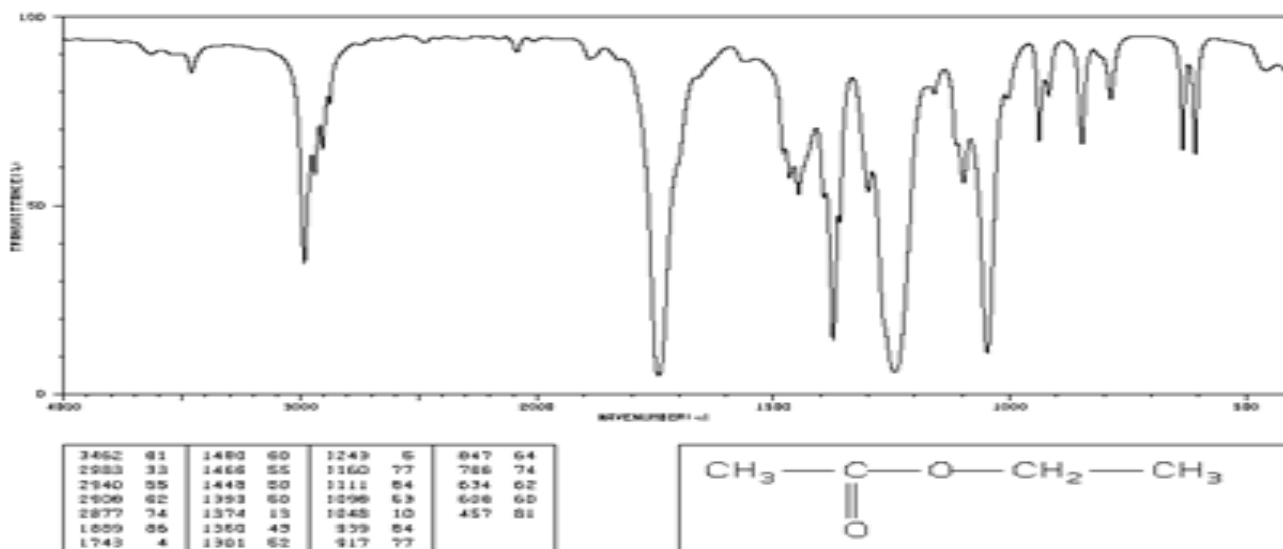
3. Καρβοξυλικά οξέα (C=O, C-O και O-H):



Σχ. 2.4. Φάσμα IR αιθανικού οξέος

Οι σημαντικές απορροφήσεις στα καρβοξυλικά οξέα, περιλαμβάνουν μια πολύ ευρεία κορυφή από $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, χαρακτηριστική του δεσμού O-H των καρβοξυλικών οξέων. Επίσης υπάρχουν οξείες κορυφές στα 1710 cm^{-1} (C=O) και στα 1300 cm^{-1} (C-O).

4. Εστέρες (C=O και C-O)



Σχ. 2.5. Φάσμα IR αιθανικού αιθυλεστέρα

Τα φάσματα των εστέρων περιλαμβάνουν οξείες κορυφές στα 1250 cm^{-1} (C-O) και 1750 cm^{-1} (C=O) με χαρακτηριστικό, την απουσία της ευρείας απορρόφησης μεταξύ 2500 και 3500 cm^{-1} που υπάρχει στα φάσματα καρβοξυλικών οξέων λόγω της απουσίας της υδροξυλομάδας.

Β) ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ $^1\text{H-NMR}$

Εισαγωγή

Κάποιοι πυρήνες έχουν μαγνητικές ιδιότητες. Όταν οι πυρήνες υπόκεινται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε οι πυρήνες μπορούν να ευθυγραμμιστούν (*κατάσταση χαμηλής ενέργειας*) ή να αντιπαχθούν (*κατάσταση υψηλής ενέργειας*) σε σχέση με το πεδίο αυτό. Όταν οι πυρήνες βρεθούν επιπλέον υπό την επήρεια ραδιοκυμάτων εύρους συχνοτήτων, τότε κάθε πυρήνας μπορεί να απορροφήσει την συχνότητα που αντιστοιχεί ακριβώς στην διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων (συντονισμός) και να μεταβεί από τη μια κατάσταση στην άλλη. Η απορρόφηση μπορεί να ανιχνευθεί και να μετατραπεί σε φάσμα.

Η συχνότητα στην οποία απορροφά ένας πυρήνας εξαρτάται από το είδος του πυρήνα και την κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από αυτόν. Έτσι το φάσμα μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για το μόριο. Η τεχνική αυτή, για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου είναι γνωστή ως «**Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**».

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματοσκοπίας NMR, με βάση το είδος του πυρήνα ο οποίος εξετάζεται. Για την ύλη της Γ' λυκείου όπως καθορίζεται από τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, θα γίνει ανάπτυξη μόνο της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ που μελετά τον πυρήνα του υδρογόνου/πρωτίου (^1H). Η τεχνική $^1\text{H-NMR}$ δίνει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό και την διεύθυνση των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ψ

Χαρακτηριστικά

- Ως διαλύτης του δείγματος και του προτύπου αναφορά χρησιμοποιείται ένωση που να μην περιέχει ^1H , έτσι ώστε να μην δρα παρεμποδιστικά. όπως CCl_4 , CDCl_3 . (D: δευτέριο, ^2H , το οποίο δεν δίνει σήμα στο φάσμα NMR).
- Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$, ο αριθμός των κορυφών που εμφανίζονται, είναι ενδεικτικός του αριθμού των διαφορετικών πρωτονίων σε σχέση με το περιβάλλον τους σε ένα μόριο, ενώ η **χημική μετατόπιση (δ)** κάθε κορυφής δίνει πληροφορίες για το είδος του περιβάλλοντος.
- Πρότυπο αναφοράς. Για την βαθμονόμηση του φάσματος, δηλαδή για τον καθορισμό της μηδενικής τιμής, χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα τετραμεθυλοπυριτίου (τετραμεθυλοσιλάνιο, TMS). Η καταλληλότητα του TMS οφείλεται στο ότι:
 - α) δίνει συνήθως μόνο ένα σήμα (κορυφή) μακριά από τα σήματα των δειγμάτων προς ανάλυση
 - β) δεν είναι τοξικό
 - γ) είναι χημικά αδρανές
 - δ) έχει χαμηλό σημείο ζέσεως και απομακρύνεται εύκολα από το δείγμα
- Χημική μετατόπιση (δ). Η συχνότητα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται, εξαρτάται από το περιβάλλον του πρωτονίου και δίνει πληροφορίες για τη θέση ενός πρωτονίου μέσα στο μόριο σε σχέση με άλλα άτομα υδρογόνου και χαρακτηριστικές ομάδες. Η μέτρηση της πραγματικής συχνότητας είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί και γι' αυτό μετράται η συχνότητα σε σχέση με καθορισμένο πρότυπο αναφοράς. Κατ' επέκταση, αυτό που μετράται στην πραγματικότητα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας απορρόφησης των πρωτονίων του μορίου του δείγματος και

αυτής του προτύπου, η οποία διαφορά εκφράζεται ως κλάσμα της συχνότητας απορρόφησης του προτύπου και συμβολίζεται με δ :

$$\delta = \frac{f(\text{δείγματος}) - f(\text{προτύπου})}{f(\text{προτύπου})}$$

Όπου f η συχνότητα απορρόφησης.

Η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και η μετατόπιση ακολουθούν αντίθετη αυξητική τάση.

Η τιμή του δ είναι γενικά πολύ μικρή, της τάξης του $0-200 \times 10^{-6}$. Για τον λόγο αυτό η μετατόπιση εκφράζεται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) και δεν πρέπει να συγχύζεται με την γνωστή έκφραση συγκέντρωσης. Για παράδειγμα αν η δ ισούται με 12×10^{-6} τότε εκφράζεται ως **12 ppm**. Στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ οι τιμές δ είναι μεταξύ 0-15 ppm.

- Το εμβαδό της κάθε κορυφής του φάσματος, σχετίζεται με την ένταση της απορρόφησης και δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των πρωτονίων του ίδιου τύπου (περιβάλλοντος) στο μόριο. **Η σχετική ένταση των κορυφών υπολογίζεται ηλεκτρονικά**. Είναι γνωστή ως **παράγοντας ολοκλήρωσης** και δίνεται συνήθως, ως ελάχιστη ακέραιη αναλογία.

Με επιλογή των ρυθμίσεων του οργάνου, γειτονικοί πυρήνες υδρογόνου μπορούν να αλληλεπιδρούν (σύζευξη σπιν) μεταξύ τους, δημιουργώντας το φάσμα υψηλής ανάλυσης, όπου παρατηρείται διαχωρισμός των απλών κορυφών σε πολλαπλές. Το σήμα NMR ενός πρωτονίου που γειτονεύει με n υδρογόνα (πρωτόνια) αναλύεται (διαχωρίζεται) σε **$n+1$ κορυφές** και καλείται ως ο **κανόνας ($n+1$)**, όπου **n ο αριθμός των μη ισοδύναμων γειτονικών πρωτονίων**.

- Αν το γειτονικό άτομο άνθρακα δεν φέρει υδρογόνο, τότε με βάση τον κανόνα $(n+1)=(0+1)=1$, θα εμφανίζεται μια κορυφή και χαρακτηρίζεται ως «απλή». Αν το γειτονικό άτομο άνθρακα φέρει 1 υδρογόνο τότε $(n+1)=(1+1)=2$ και θα εμφανίζει «διπλή» κορυφή στο φάσμα υψηλής ανάλυσης. Ενδεικτικά, δίνονται οι χαρακτηρισμοί στον πιο κάτω πίνακα.

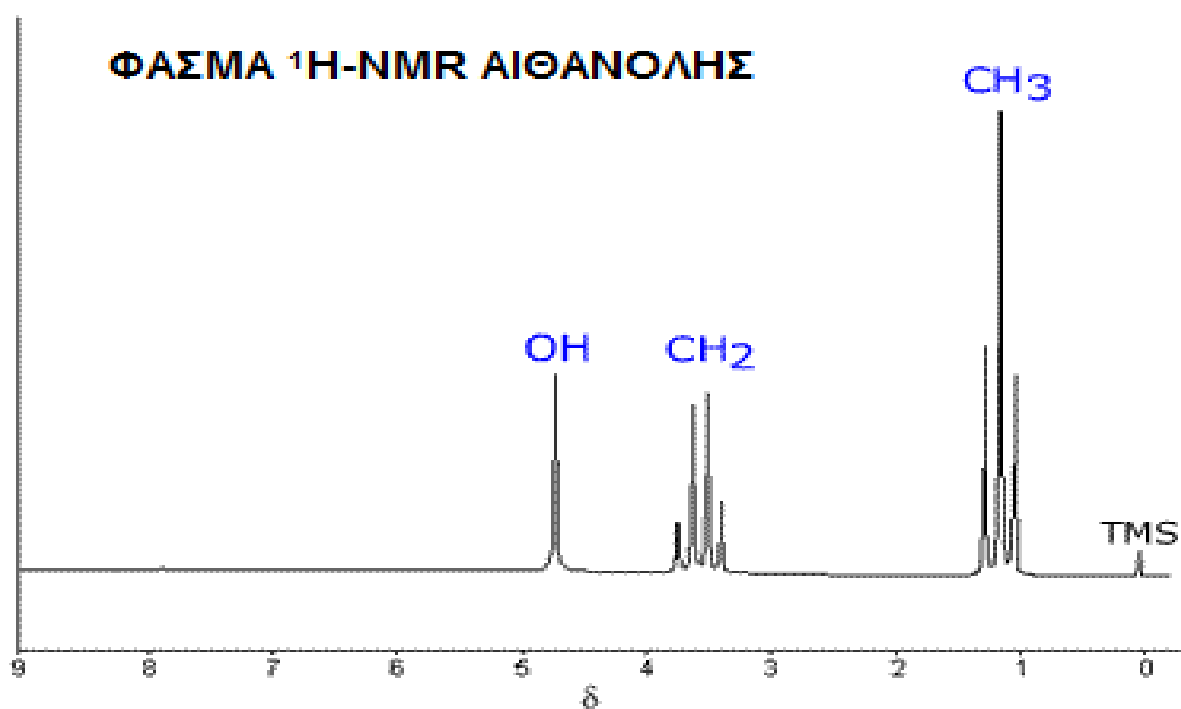
Τιμή n	Τύπος κορυφής
0	Απλή
1	Διπλή
2	Τριπλή
3	Τετραπλή
4	Πενταπλή
5	Εξαπλή

- Ο διαχωρισμός κορυφών από γειτονικά άτομα υδρογόνου χαρακτηρίζεται ως **σύζευξη σπιν**.
- Αν ένα άτομο υδρογόνου συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου, τότε η κορυφή του δεν διαχωρίζεται (παραμένει ως απλή), αλλά και ούτε συνεισφέρει στον διαχωρισμό κορυφών γειτονικών ατόμων υδρογόνου.

Ενδεικτικά, τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος Υψηλής Ανάλυσης $^1\text{H-NMR}$ και η πιθανή σχέση μεταξύ τους δίνεται στον πιο κάτω πίνακα.

Σήμα (κορυφή)	Απλή	Διπλή	Τριπλή	Τετραπλή
Μορφή				
Διαχωρισμός κορυφών	1	2	3	4
Αριθμός υδρογόνων σε γειτονικούς άνθρακες	0	1	2	3
Σχετική ένταση		1:1	1:2:1	1:3:3:1

Χαρακτηριστικό ^1H -NMR φάσμα υψηλής ανάλυσης για το μόριο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



Σχ. 2.6. Φάσμα ^1H -NMR υψηλής ανάλυσης της αιθανόλης

Παρατηρήσεις

- Η κορυφή (σήμα) που αντιστοιχεί στην ομάδα CH_3 - εμφανίζεται ως **τριπλή**, διότι υπάρχουν **δύο γειτονικά πρωτόνια ($-\text{CH}_2-$)** και με εφαρμογή του κανόνα $n+1=2+1=3 \Rightarrow$ τριπλή
- Η κορυφή που ανταποκρίνεται στη απορρόφηση των υδρογόνων του $-\text{CH}_2-$ είναι τετραπλή διότι ο συνολικός αριθμός γειτονικών υδρογόνων είναι 3 (CH_3 -) αφού το υδρογόνο του OH δεν συνεισφέρει στον διαχωρισμό διότι «απομονώνεται» από το O.
- Τέλος η κορυφή του πρωτονίου του OH είναι απλή, δηλαδή δεν διαχωρίζεται λόγω του ότι «απομονώνεται» από το O.
- Ο παράγοντας ολοκλήρωσης είναι 1 : 2 : 3, και είναι σύμφωνος με την σχετική αναλογία των διαφορετικών πρωτονίων όσον αφορά το περιβάλλον τους.

Η χημική μετατόπιση δ , καθορίζεται από παράγοντες οι οποίοι ελαττώνουν την «προστασία» του πυρήνα από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (και δίνουν κορυφές σε ψηλότερες τιμές δ). Οι παράγοντες αυτοί δίνονται πιο κάτω:

- Αυξανόμενη ηλεκτροαρνητικότητα κοντινών ομάδων
- Αυξανόμενο αριθμό ηλεκτροαρνητικών ομάδων που βρίσκονται κοντά
- Φθίνουσα απόσταση μεταξύ του πρωτονίου και της ηλεκτροαρνητικής ομάδας

Χρήση του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ για τον προσδιορισμό της δομής ενός μορίου

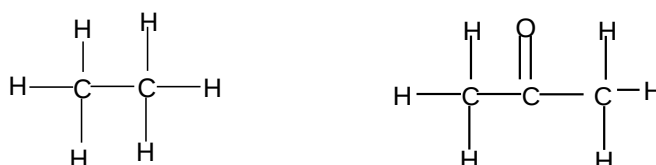
Είναι αναγκαίο να αναφερθεί, ότι από τις πληροφορίες που μπορεί να ανακτηθούν από ένα τύπο φάσματος και μόνο, είναι δύσκολη έως και αδύνατη η πλήρης κατανόηση ενός μορίου. Γι'αυτό απαιτείται συνδυασμός αναλυτικών δεδομένων για την πλήρη ταυτοποίηση ενός συντακτικού τύπου.

Η χρήση του $^1\text{H-NMR}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή των πιο κάτω πληροφοριών ως προς τη δομή:

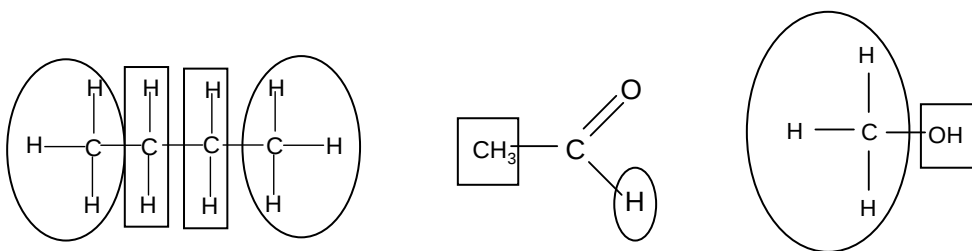
1) Ο αριθμός των κορυφών

Κάθε κορυφή (σήμα) αντιστοιχεί σε ένα είδος ατόμων υδρογόνου ως προς το περιβάλλον και άρα ο αριθμός των κορυφών, αντιπροσωπεύει τον αριθμό διαφορετικών ειδών ατόμων υδρογόνου.

Σε κάποια μόρια, όλα τα άτομα υδρογόνου είναι όμοια/ισοδύναμα και για αυτό δίνουν μόνο μια κορυφή όπως για παράδειγμα στο αιθάνιο και στην προπανόλη:

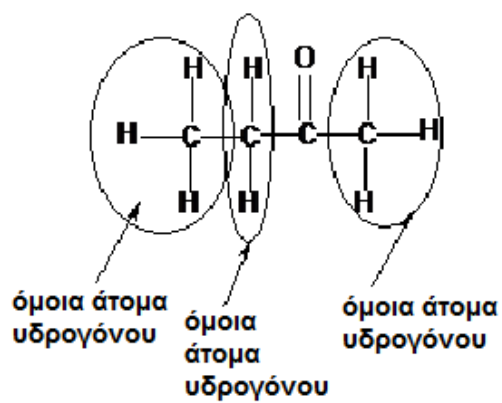


Άλλα μόρια, περιέχουν δύο είδη ατόμων υδρογόνου και θα εμφανίζουν δύο κορυφές όπως το βουτάνιο, η αιθανάλη και η μεθανόλη.

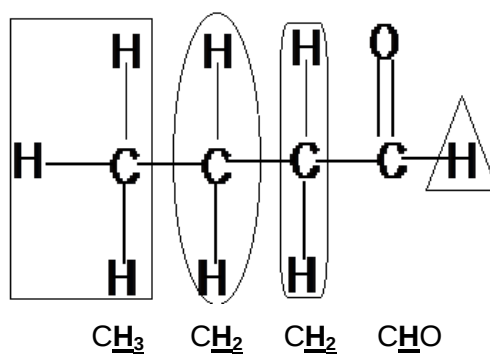


Τα περισσότερα μόρια όμως, μπορούν να δώσουν περισσότερες από δύο κορυφές, όπως:

- η βουτανόνη με τρεις (3) κορυφές



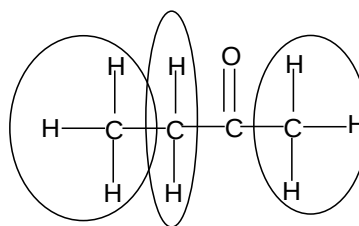
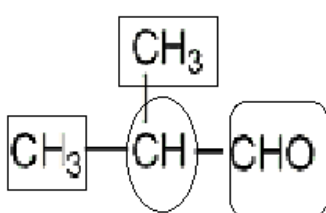
- η βουτανάλη με τέσσερις (4) κορυφές



ii) Παράγοντας ολοκλήρωσης

Ο παράγοντας ολοκλήρωσης δείχνει τον αριθμό ατόμων υδρογόνου σε κάθε ομάδα που είναι μεταξύ τους όμοια (ισοδύναμα), ως προς το περιβάλλον.

Για παράδειγμα στον **M.T C₄H₈O** ανταποκρίνονται τόσο η μεθυλοπροπανάλη όσο και η βουτανόνη. Και οι δύο ενώσεις δίνουν από τρεις κορυφές στο ¹H-NMR. Επειδή οι χημικές μετατοπίσεις και οι πολλαπλότητες των κορυφών τους είναι διαφορετικές, το φάσμα ¹H-NMR μπορεί να χρησιμεύσει για την μεταξύ τους διάκριση.



Παράγ. Ολοκλήρωσης: 6 : 1 : 1

3 : 2 : 3

iii) Χημική μετατόπιση

Η χημική μετατόπιση δ , εξαρτάται από το περιβάλλον του ατόμου του υδρογόνου και πιο συγκεκριμένα σχετίζεται με την εγγύτητα των ηλεκτροαρνητικών ομάδων. Όσο πιο κοντά είναι σε ηλεκτροαρνητική ομάδα, τόσο μεγαλύτερη η μετατόπιση.

Ο πιο κάτω πίνακας περιλαμβάνει τις πιο σημαντικές χημικές μετατοπίσεις που ικανοποιούν τους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας της Γ' Λυκείου

Περιβάλλον	Είδος μορίου	δ /ppm
<u>C</u> H ₃ -R	Υδρογονάνθρακες	0,7 – 1,2
R- <u>C</u> H ₂ -R	Υδρογονάνθρακες	1,2 – 1,4
R ₃ <u>C</u> H	Υδρογονάνθρακες	1,4 – 1,6
RN <u>H</u> ₂	Αμίνες	1,0 – 4,5
R <u>C</u> H ₂ Cl ή Br	Αλογονοαλκάνια (αλκυλαλογονίδια)	2,0 – 4,2
<u>H</u> -C-C=O	καρβονυλομάδα, καρβοξυλ. οξέα ή εστέρες	2,1 – 3,0
<u>H</u> -C-O	Αλκοόλες ή εστέρες	3,3 – 4,3
O- <u>H</u>	Αλκοόλες	0,5 – 5,0
<u>H</u> -C=C	Αλκένια	4,6 – 5,9
<u>H</u> -C=O	Αλδεΐδες	9,0 – 10,0
-COO- <u>H</u>	Καρβοξυλικά οξέα	10,0 – 12,0
Ar- <u>H</u>	Αρωματικές ενώσεις	6,5 – 8,3

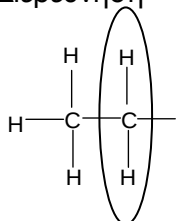
iv) Σύζευξη σπιν

Όπως έχει προαναφερθεί, η απορρόφηση ακτινοβολίας από άτομα υδρογόνου, επηρεάζεται από άλλα άτομα υδρογόνου γειτονικών ατόμων, εφόσον ΔΕΝ απομονώνονται από το άτομο του Q. Τα γειτονικά άτομα υδρογόνου τα οποία **ΔΕΝ είναι «ισοδύναμα»** ως προς το περιβάλλον, προκαλούν διαχωρισμό σε κορυφές ακολουθώντας τον κανόνα **$n+1$** , όπου **n ο αριθμός των μη ισοδύναμων γειτονικών πρωτονίων**.

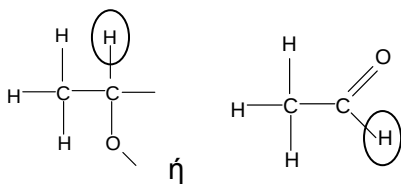
Ο κανόνας **$n+1$** , προκύπτει από τον τρόπο αλληλεπίδρασης των σπιν ενός ατόμου υδρογόνου (πρωτονίου) με τα γειτονικά του πρωτόνια. Λόγω του ότι η θεωρία από την οποία προκύπτει ο κανόνας δεν περιλαμβάνεται στους Δείκτες Επιτυχίας και Επάρκειας, θα γίνει μια απλή επεξήγηση στο **Παράρτημα Α**, έτσι ώστε να αποφεύγεται αχρείαση και χρονοβόρα εμβάθυνση.

Ενδεικτικά, μελετώντας την μεθυλομάδα **CH_3** -, αναμένεται να έχει κορυφή με παράγοντα ολοκλήρωσης 3. Ο διαχωρισμός της κορυφής αυτή θα εξαρτηθεί από τον συνολικό αριθμό των ατόμων υδρογόνου του γειτονικού ατόμου άνθρακα.

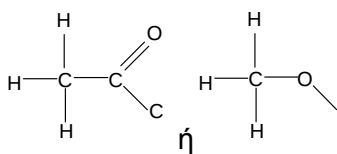
Διερεύνηση – Παραδείγματα:



$n = 2$, άρα θα παρατηρηθεί τριπλή κορυφή



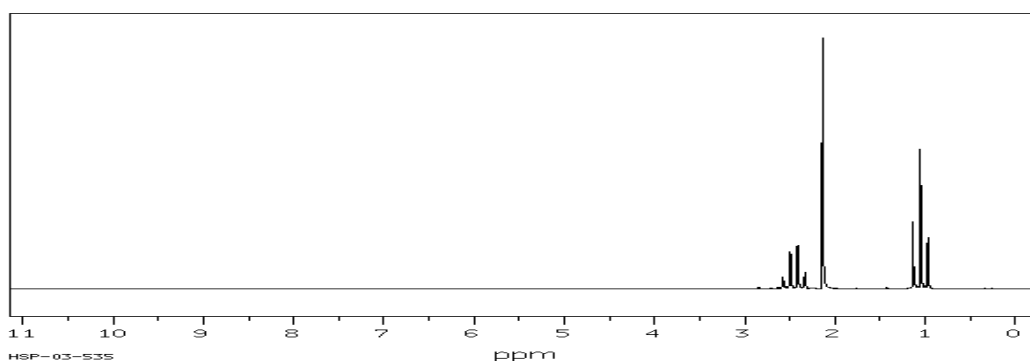
$n = 1 \Rightarrow$ διπλή κορυφή



$n = 0 \Rightarrow$ απλή κορυφή

Παράδειγμα εφαρμογής-1

Δίνεται το πιο κάτω φάσμα ^1H -NMR υψηλής ανάλυσης, της ένωσης X με Μ.Τ. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, με χημικές μετατοπίσεις $\delta_1 = 1,0$, $\delta_2 = 2,1$, $\delta_3 = 2,4$ και παράγοντα ολοκλήρωσης 3:3:2 αντίστοιχα.

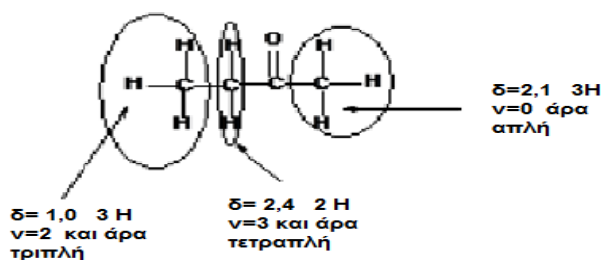


Να προτείνετε πιθανό Σ.Τ. για την ένωση Χ, αξιολογώντας όλα τα δεδομένα.

Απάντηση:

- Η κορυφή στα $\delta_1 = 1,0$ είναι τριπλή άρα υπάρχουν 2 άτομα Η σε γειτονικούς άνθρακες με παράγοντα ολοκλήρωσης 3.
- Αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε ομάδα CH_3 - γειτονική προς $-\text{CH}_2$ - ομάδα.
- Η κορυφή στα $\delta_3 = 2,1$ είναι απλή $\Rightarrow$ 0 άτομα Η σε γειτονικούς άνθρακες, με παρ.ολοκλήρωσης 3.
- Υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε CH_3 - ομάδα συνδεδεμένη με $-\text{O}-$ ή $-\text{C}=\text{O}$ αλλά η πρώτη απορρίπτεται διότι το δ θα έπρεπε να είναι 3,3 – 4,0.
- Άρα είναι πιο πιθανό να αντιστοιχεί σε CH_3 συνδεδεμένο με $-\text{C}=\text{O}$
- Η κορυφή στα $\delta_2 = 2,4$ είναι τετραπλή, άρα υπάρχουν 3 άτομα σε γειτονικούς άνθρακες με παραγοντα ολοκλήρωσης 2
- αυτό υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε $-\text{CH}_2$ - συνδεδεμένο ως $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}=\text{O}$ ή $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ αλλά η δεύτερη απορρίπτεται (όπως πιο πάνω)

Το μόριο πρέπει να είναι η **βουτανόνη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$)**



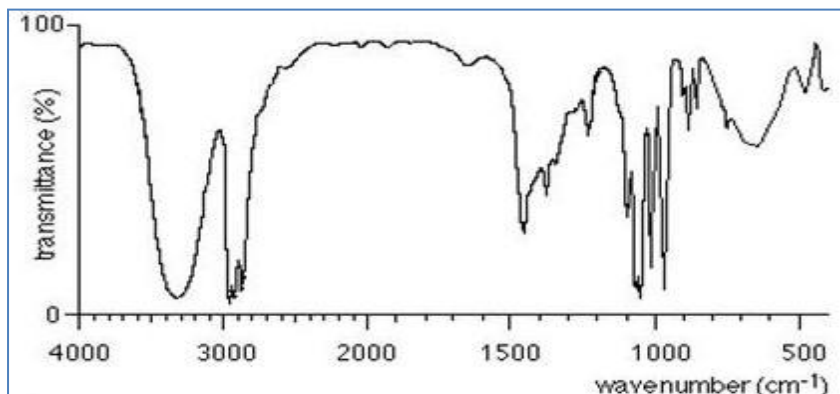
Παράδειγμα εφαρμογής-2

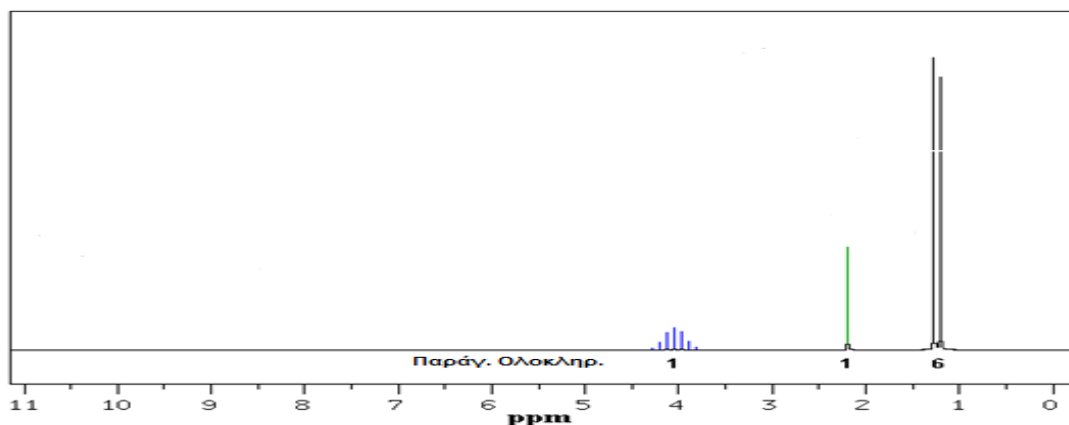
Για την ένωση Ψ, δίνονται οι πιο κάτω πληροφορίες

- Έχει Ε.Τ.: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
- Είναι άκυκλη
- Με επίδραση PCl_5 ελευθερώνει ατμούς άχρωμου αερίου

Δίνονται επίσης το φάσμα υπέρυθρου (Α) και φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Β) της Ψ.

(Α) Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης Ψ



(B) Φάσμα ^1H -NMR της ένωσης Ψ

Αξιολογώντας όλα τα δεδομένα και καταγράφοντας τους συλλογισμούς σας να προτείνετε τον Σ.Τ. της ένωσης Ψ.

Λύση:

- Με επίδραση PCl_5 ελευθερώνει ατμούς άχρωμου αερίου
- περιέχει $-\text{OH}$ (αλκοολών ή καρβοξυλικών οξέων)

Φάσμα IR

- **Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$**
 - χαρακτηριστική του δεσμού O-H στις αλκοόλες.
- **Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα $1050-1150 \text{ cm}^{-1}$**
 - που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O .
- **Απουσία κορυφής στα $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$**
 - η οποία είναι χαρακτηριστική του δεσμού O-H των καρβοξυλικών οξέων αποκλείει την ύπαρξη καρβοξυλομάδας

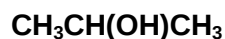
Άρα η Ψ είναι αλκοόλη

Φάσμα ^1H -NMR

- **Εμφάνιση τριών απορροφήσεων**
 - ⇒ υπάρχουν τρία είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον
- **Η κορυφή με $\delta = 4,0 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης 1, η οποία εμφανίζεται επταπλή**
 - ⇒ δηλώνει ότι οφείλεται σε ένα άτομο υδρογόνου με έξι (6) γειτονικά πρωτόνια το οποίο γειτονεύει με $-\text{OH}$ ($\delta = 3,3 - 4,3$)
- **Η κορυφή με $\delta = 1,3 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης 6, η οποία εμφανίζεται διπλή**
 - ⇒ δηλώνει ότι οφείλεται σε έξι (6) όμοια άτομα υδρογόνου με ένα γειτονικό πρωτόνιο το οποίο είναι $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$

- Η κορυφή με $\delta = 2,2 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης **1**, η οποία εμφανίζεται απλή
 $\Rightarrow$ δηλώνει ότι οφείλεται σε ένα (1) άτομο υδρογόνου υδροξυλομάδας δηλαδή $-\text{OH}$, το οποίο δεν διαχωρίζεται, εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου.

Με τις πιο πάνω πληροφορίες καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ένωση Ψ είναι η προπαν-2-όλη



Είναι άκυκλη με $\text{ET}=\text{MT}$

Παράδειγμα εφαρμογής-3

Η μεθανόλη με κατάλληλη προετοιμασία υπόκειται σε φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου και $^1\text{H-NMR}$.

Να προτείνετε τις κορυφές, που αναμένετε να παρατηρήσετε σε κάθε φάσμα, με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά, αιτιολογώντας πλήρως την απάντησή σας.

Λύση:

i) Φάσμα IR

- **Ισχυρή και ευρεία κορυφή στα $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$**
 - χαρακτηριστική του δεσμού O-H στις αλκοόλες.
- **Επίσης υπάρχει οξεία κορυφή στα $1050-1150 \text{ cm}^{-1}$**
 - που αντιστοιχεί στον δεσμό C-O .
- **Οξεία κορυφή στα $2650 - 3310 \text{ cm}^{-1}$**
 - που αντιστοιχεί στον δεσμό C-H

ii) Φάσμα $^1\text{H-NMR}$

- **Εμφάνιση δύο (2) απορροφήσεων**
 - Υπάρχουν δύο (2) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον
 Το O-H και τα τρία (3) CH_3 -
- Η κορυφή με $\delta = 0,5-5,0 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης **1**, η οποία εμφανίζεται απλή

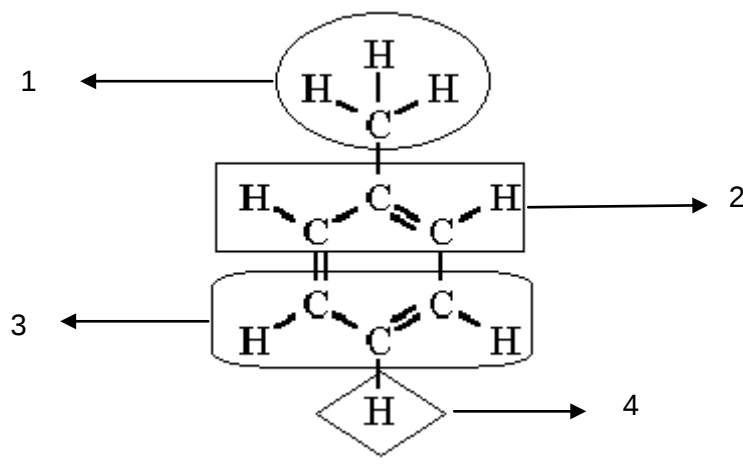
$\Rightarrow$ δηλώνει ότι οφείλεται σε ένα (1) άτομο υδρογόνου υδροξυλομάδας δηλαδή $-\text{OH}$, το οποίο δεν διαχωρίζεται εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου.

- **Απλή κορυφή με $\delta = 3,3 - 4,0 \text{ ppm}$ με παράγοντα ολοκλήρωσης **3****, η οποία εμφανίζεται απλή
 - Υποδηλώνει ότι αντιστοιχεί σε CH_3 - ομάδα συνδεδεμένη με $-\text{O}-$
 - Απλή διότι το μόνο γειτονικό H είναι αυτό της O-H το οποίο δεν συνεισφέρει στο διαχωρισμό, εφόσον συνδέεται με άτομο οξυγόνου.

Παράδειγμα εφαρμογής-4

Για το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μεθυλοβενζολίου (τολουολίου), να δικαιολογήσετε το κάθε σήμα που αναμένετε να παρατηρήσετε ως προς την μετατόπιση, σύζευξη και παράγοντα ολοκλήρωσης.

Λύση: Το μόριο του τολουολίου είναι



Υπάρχουν τέσσερα (4) διαφορετικά πρωτόνια ως προς το περιβάλλον και αναμένονται τέσσερις (4) κορυφές. Τα χαρακτηριστικά δίνονται σε μορφή πίνακα:

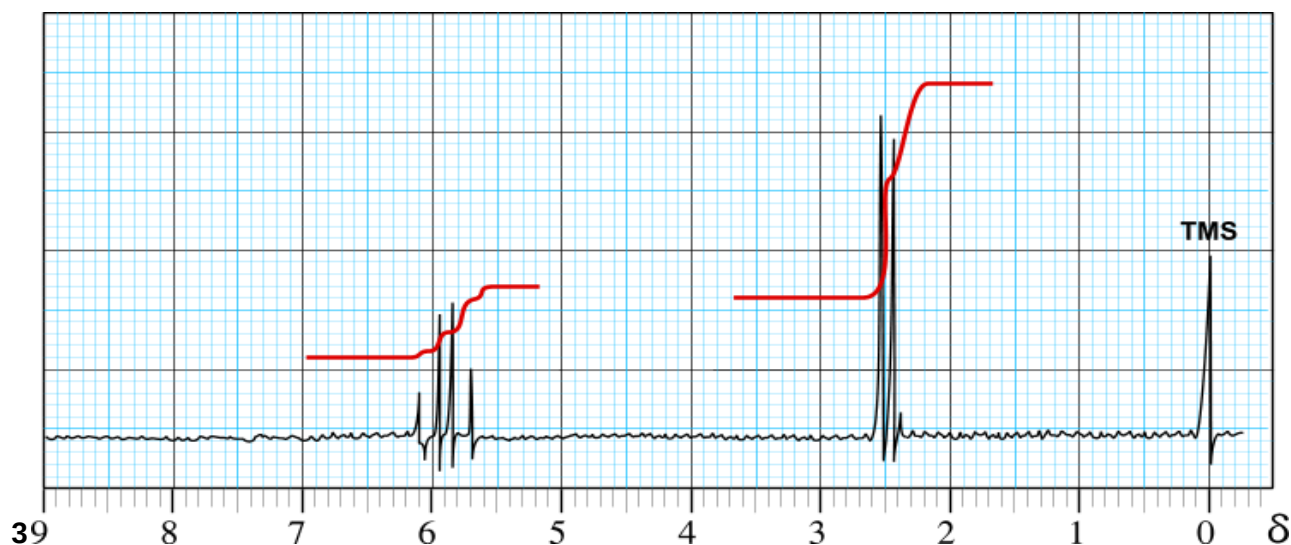
Κορυφή	1	2	3	4
Μορφή/διαχωρισμός.	Απλή	Διπλή	Τριπλή	Τριπλή
Αρ. γειτ. υδρογόνων	0	1	2	2
Χημική Μετατόπιση, δ (ppm)	1,5 – 2,8	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3	6,5 – 8,3
Παράγοντας ολοκλήρωσης	3	2	2	1

Υποσημείωση:

Για την κορυφή 3, το πρωτόνιο 3 «βλέπει» ως όμοια τα γειτονικά του 2 και 4 (χωρίς πραγματικά να είναι) λόγω παρόμοιας σύζευξης, με αποτέλεσμα να δίνει τριπλή κορυφή. Σε άλλες περιπτώσεις όμως από τη στιγμή που τα γειτονικά του πρωτόνια δεν είναι χημικά ισοδύναμα, αναμένεται να δούμε πιο πολύπλοκες συζεύξεις.

Παράδειγμα εφαρμογής-5

Άγνωστη ένωση Α, έχει ΜΤ $C_2H_4Br_2$, της οποίας η φασματοσκοπική ανάλυση έδωσε το πιο κάτω φάσμα 1H -NMR



Να προτείνετε πιθανό ΣΤ για το Α, χρησιμοποιώντας όλα τα δεδομένα.

- Ο παράγοντας ολοκλήρωσης βρίσκεται από το σχετικό ύψος ολοκλήρωσης που είναι 6:18 δηλαδή 1:3
- **Εμφάνιση δύο (2) απορροφήσεων**
-Υπάρχουν δύο (2) είδη πρωτονίων ως προς το περιβάλλον
Αποκλείεται η δομή να είναι CH_2BrCH_2Br , λόγω του ότι τα δύο CH_2 είναι ισοδύναμα και έτσι θα παρατηρούσαμε μόνο μια κορυφή.
- **Απορρόφηση σε μετατόπιση 5,9 ppm της οποίας η κορυφή εμφανίζεται τετραπλή με παράγοντα ολοκλήρωσης 1**
-οφείλεται σε ένα πρωτόνιο με τρία γειτονικά πρωτόνια (κανόνας $n+1$) δηλαδή CH_3
- **Απορρόφηση σε μετατόπιση 2,5 ppm της οποίας η κορυφή εμφανίζεται διπλή με παράγοντα ολοκλήρωσης 3**
- Οφείλεται σε τρία ισοδύναμα πρωτόνια δηλαδή CH_3 με ένα γειτονικό πρωτόνιο (κανόνας $n+1$) δηλαδή CH , και ο άνθρακας φέρει τα δύο Br τα οποία αποθωρακίζουν το πρωτόνιο CH και γι' αυτό η κορυφή του εμφανίζεται πιο αριστερά (μεγαλύτερη μετατόπιση)

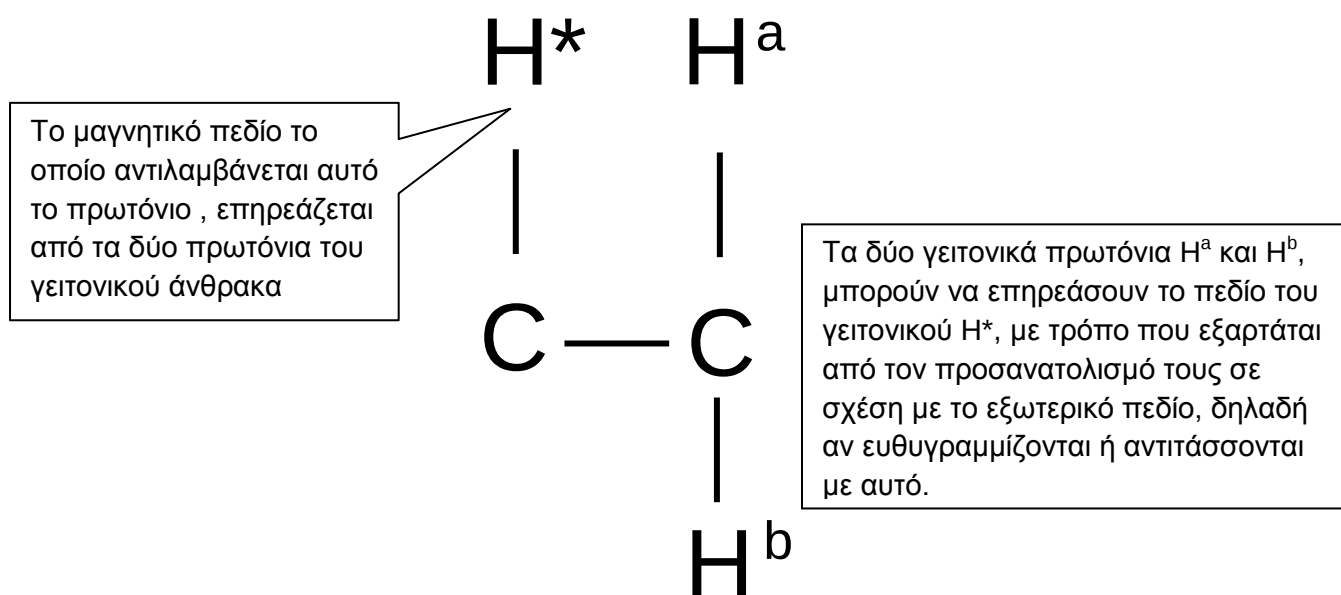
Το μόριο είναι



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

*Παράρτημα Α: Πως προκύπτει ο κανόνας $n+1$;

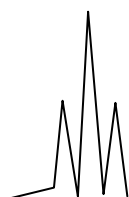
Χρησιμοποιώντας το πιο κάτω τμήμα μορίου, το H^* συγκεκριμένα, είναι το πρωτόνιο υπό μελέτη, ενώ τα H^a και H^b είναι τα μοναδικά γειτονικά πρωτόνια. Το μόριο βρίσκεται κάτω από την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



Η επίδραση δίνεται στον πιο κάτω πίνακα;

a	b	Προσανατολισμός ως προς το εξωτερικό πεδίο	Αριθμός με τον ίδιο προσανατολισμό
↑	↑	2 με αντίθετη φορά	1
↑	↓	1 ίδια φορά- 1 αντίθετη φορά	2
↓	↑	1 ίδια φορά- 1 αντίθετη φορά	
↓	↓	2 με ίδια φορά	1

Το H^* εμφανίζει απλή κορυφή στο φάσμα χαμηλής ανάλυσης λόγω απουσίας σύζευξης των spin. Στο φάσμα υψηλής ανάλυσης η απλή κορυφή θα διαχωριστεί προς πολλαπλή (τριπλή) με σχετική αναλογία 1:2:1 και θα έχει την πιο κάτω μορφή:

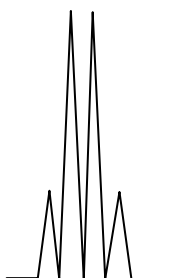


Η τριπλή κορυφή σε αναλογία 1:2:1 δηλώνει την ύπαρξη 2 πρωτονίων στον γειτονικό άνθρακα

Αν υπάρχουν τρία (3) γειτονικά πρωτόνια, H^a , H^b και H^c , τότε η επίδραση τους στο διαχωρισμό των κορυφών φαίνεται στον πιο κάτω πίνακα:

A	b	c	Προσανατολισμός ως προς το εξωτερικό πεδίο	Αριθμός με τον ίδιο προσανατολισμό
↑	↑	↑	3 με αντίθετη φορά	1
↑	↑	↓	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	3
↓	↑	↑	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	
↑	↓	↑	2 αντίθετη, 1 ίδια φορά	
↓	↓	↑	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	3
↓	↑	↓	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	
↑	↓	↓	1 αντίθετη, 2 ίδια φορά	
↓	↓	↓	3 με ίδια φορά	1

Όπως πιο πάνω το H^* εμφανίζει απλή κορυφή στο φάσμα χαμηλής ανάλυσης λόγω απουσίας σύζευξης των spin. Στο φάσμα υψηλής ανάλυσης η απλή κορυφή θα διαχωριστεί προς πολλαπλή (τετραπλή) με σχετική αναλογία 1:3:3:1 και θα έχει την πιο κάτω μορφή



Τετραπλή κορυφή σε αναλογία 1:3:3:1 υποδηλώνει την ύπαρξη 3 πρωτονίων σε γειτονικό άνθρακα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄:

Συχνότητες (Κυματαριθμοί) Απορρόφησης Οργανικών Χαρακτηριστικών Ομάδων στο Φάσμα IR

Χαρακτηριστική Ομάδα	Είδος Δόνησης	Απορρόφηση / (cm ⁻¹)	Μορφή
ΑΛΚΑΝΙΑ			
C-H	έκτασης	3000 - 2850	ισχυρή
-C-H	κάμψης	1480 -1350	μη συγκεκριμένη
ΑΛΚΕΝΙΑ			
=C-H	έκτασης	3100 - 3010	μεσαία
=C-H	κάμψης	1000 - 675	ισχυρή
C=C	έκτασης	1680 - 1620	μη συγκεκριμένη
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)			
C-Cl	έκτασης	800 - 600	ισχυρή
C-Br	έκτασης	600 - 500	ισχυρή
C- I	έκτασης	500 - 490	ισχυρή
ΑΛΚΙΝΙΑ			
≡C-H	έκτασης	3300 - 3290	ισχυρή, οξεία
	έκτασης	2260 - 2100	Συνήθως ασθενής μεταβαλλόμενη, απουσιάζει σε συμμετρικά αλκίνια
ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ			
C-H	έκτασης	3100 - 3000	μεσαία
C=C	έκτασης	1600 - 1400	μεσαία-ασθενής, πολλαπλό σήμα
ΑΛΚΟΟΛΕΣ			
O-H	έκτασης	3600 - 3200	ισχυρή, ευρεία
C-O	έκτασης	1150 - 1050	ισχυρή
C-C	έκτασης	1175 - 720	μεσαία
ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ			
C=O	έκτασης	1820 - 1670	ισχυρή
ΑΛΔΕΫΔΕΣ			
O=C-H	έκτασης	2850 - 2820 & 2750 - 2720	μεσαία, δύο κορυφές
ΝΙΤΡΙΛΙΑ			
CN	έκτασης	2260 - 2210	μεσαία
ΝΙΤΡΟ-			
N-O	έκτασης	1560 - 1515 & 1385 - 1345	ισχυρή, δύο κορυφές
ΚΑΡΒΟΞΥΛΟΜΑΔΑ			
C=O	έκτασης	1725 - 1700	ισχυρή
O-H	έκτασης	3300 - 2500	ισχυρή, πολύ ευρεία
C-O	έκτασης	1320 - 1210	ισχυρή
ΕΣΤΕΡΕΣ			
C=O	έκτασης	1750 - 1735	ισχυρή
C-O	έκτασης	1300 - 1000	Δύο κορυφές ή περισσότερες