

## Α΄ ΠΡΟΟΔΟΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ & ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ



**Κομνηνού Νεφέλη,**

A.M: 201800042

**Κουσερή Αικατερίνη,**

A.M: 201800045

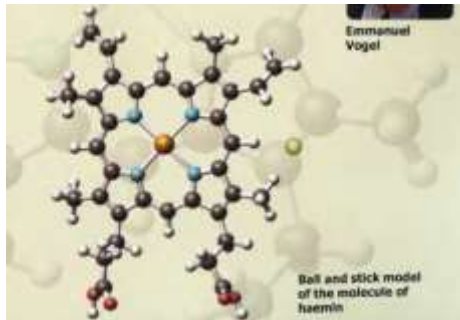
**Παναγιωτοπούλου Ειρήνη,**

A.M: 201800070



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών  
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

Το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα του αίματος, με όλους τους συναισθηματικά φορτισμένους συνειρμούς που αυτό επιφέρει, οφείλεται στην χρωστική ικανότητα της αίμης. Στο ανθρώπινο σώμα, η αίμη βρίσκεται πακεταρισμένη στην πρωτεΐνη γλοβίνη (σφαιρίνη), σχηματίζοντας την αιμογλοβίνη η οποία εντοπίζεται στα κύτταρα του αίματος (ερυθροκύτταρα). Το μόριο της αίμης συντελείται από μια μακροκυκλική αρωματική ένωση, την πορφυρίνη, η οποία αποτελείται από τέσσερις μονάδες πυρρολίου που στο κέντρο τους περιέχουν ένα



Εικόνα 1. Το μόριο της αίμης με τη χρήση του μοντέλου «ball and stick»

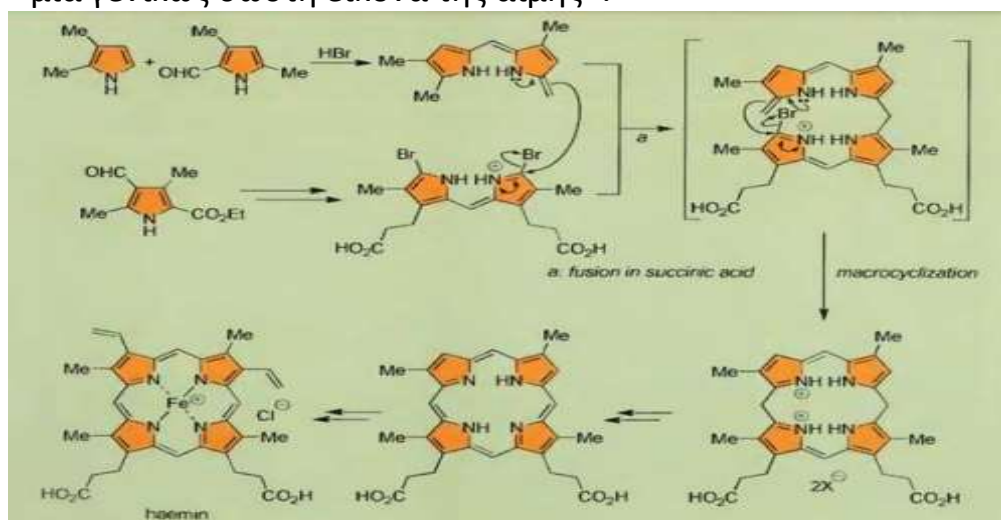
κατιόν σιδήρου. Το συγκεκριμένο μέταλλο συμπλέκεται αντιστρεπτός με οξυγόνο, έτσι ώστε να το μεταφέρει από τους πνεύμονες στα σημεία του σώματος όπου χρειάζεται (αυτό συμβαίνει για να απελευθερωθεί η ενέργεια που απαιτείται για τις κυτταρικές διεργασίες). Η περιβάλλουσα πρωτεΐνη δεν αποτελεί απλά μέσο για

αυτή τη μεταφορά, αλλά συντελεί και στην προστασία της μεταλλικής πλευράς από το γύρω περιβάλλον.

Οι πορφυρίνες εντοπίζονται σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, αφού διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ζώα, φυτά αλλά και μονοκύτταρους οργανισμούς. Στην ηλεκτροχημική λειτουργία τους συμβάλλουν διάφορα μέταλλα, όπως σίδηρο, μαγνήσιο και χαλκός. Για παράδειγμα, το κυτόχρωμα P450 είναι άλλη μια πρωτεΐνη που περιέχει αίμη και η σπουδαιότητα της έγκειται στο γεγονός ότι συμμετέχει στον μεταβολισμό των φαρμάκων κι άλλων «ξένων» για τον οργανισμό χημικών ουσιών, διευκολύνοντας την αποβολή τους από το σώμα μέσω της οξειδωσής τους σε μια πιο υδατοδιαλυτή μορφή. Η χλωροφύλλη, η πράσινη χρωστική που βρίσκεται στα φυτά, είναι ακόμη ένα παράδειγμα πορφυρίνης. Ο ρόλος της είναι να απορροφά ενέργεια από το ηλιακό φως, την οποία μετέπειτα θα χρησιμοποιήσουν τα ηλεκτρόνια για μια καθοριστική αναγωγική διαδικασία στην φωτοσυνθετική οδό. Αυτή η σύντομη αναφορά σε μερικές πορφυρίνες καλύπτει μόνο ένα μικρό μέρος των πολυπληθών βιομορίων, η ποικιλομορφία και η σπουδαιότητα των οποίων έχει προσελκύσει την προσοχή πολλών

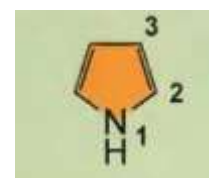
ειδικευμένων στην συνθετική χημεία επιστημόνων κι ιδιαίτερα ενός εξ αυτών, του Hans Fischer.

Ο Hans Fischer γοητευόταν επιστημονικά από την χημεία έμβιων συστημάτων. Σπούδαζε χημεία και ιατρική συγχρόνως και κατάφερε να αποκτήσει πτυχίο και στους δύο κλάδους. Η ανεξάρτητη ακαδημαϊκή του καριέρα ξεκίνησε στο Μόναχο, όπου δίδαξε αρχικά εσωτερική παθολογία και στη συνέχεια φυσιολογία. Αργότερα, μετακόμισε στο Ίνσμπρουκ, όπου έγινε καθηγητής Ιατρικής Χημείας. Το 1921, ο Hans Fischer επέστρεψε στο Μόναχο για να αναλάβει την θέση του καθηγητή της Οργανικής Χημείας στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο Μονάχου (Technical University of Munich). Παρέμεινε εκεί μέχρι τον θάνατο του, το 1945. Η βιολογική σπουδαιότητα των πορφυρινών κέντρισε το ενδιαφέρον του Fischer, παρακινώντας τον να αφοσιωθεί για πολλά χρόνια στον καθορισμό της δομής τους, ένας στόχος ο οποίος επιτεύχθηκε όσον αφορά την αίμη, μέσω της συνθετικής χημείας. Η σύνθεση της στηριζόταν σε εύστοχα στοιχεία ερευνών του William Küster και άλλων επιστημόνων, που αφορούσαν το αιματινικό οξύ και ποικίλα άλλα προϊόντα διάσπασης της αίμης. Ο Küster είχε ήδη προτείνει μια δομή για την αίμη, από το 1912, την οποία αργότερα ο Fischer περιέγραψε ως «μια γενικώς σωστή εικόνα της αίμης».



Εικόνα 2. Η σύνθεση της αίμης από τον Hans Fischer.

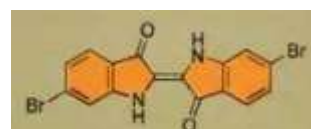
Παρόλα αυτά, υπήρχε ακόμη αβεβαιότητα σχετικά με τη δομή κι όλες οι σημαντικές λεπτομέρειες δημοσιεύθηκαν οριστικά, όταν ο Fischer ολοκλήρωσε την σύνθεση της αίμης το 1929 (Εικόνα 2). Κατά την σύνθεση της αίμης, ο Fischer εκμεταλλεύεται την εξαιρετική πυρηνοφιλία της



Εικόνα 3. Πυρρόλιο

θέσης-2 του πυρρολίου (Εικόνα 3), σε σχέση με την θέση-3, έτσι ώστε να συναρμολογήσει την μακροκυκλική πορφυρίνη από τρεις διαφορετικές πυρρολικές δομικές μονάδες. Το πιο εντυπωσιακό χαρακτηριστικό της σύνθεσης είναι ίσως η συγχώνευση δύο διαφορετικών διπυρρολικών μονάδων στο στάδιο της μακροκυκλοποίησης. Είναι, επίσης, αξιοσημείωτο, ότι τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούσε ο Fischer και οι συνεργάτες του, ήταν αρκετά επικίνδυνα και συχνά οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνταν στο εργαστήριο ήταν πολύ βίαιες. Ανάλογες ήταν κι οι συνθήκες υπό τις οποίες τριάντα χρόνια αργότερα, ο Robert B. Woodward συνέθεσε την χλωροφύλλη, μια ουσία που σχετίζεται δομικά με την αίμη. Ο Woodward είχε στην διάθεση του πιο εκλεκτικό χημικό εξοπλισμό, ο οποίος του επέτρεψε μια αποδοτική εκτέλεση της στρατηγικής του. Παρά τις δυσκολίες που αντιμετώπισε ο Fischer, ήταν ικανός να συνθέσει πολλά μέλη πορφυρινικών τμημάτων των βιομορίων και να επεξηγήσει πολλές από τις μεταξύ τους σχέσεις. Ο Hans Fischer είχε μια ολιστική άποψη για τις επιστήμες της χημείας, της βιολογίας και της ιατρικής και τον εντυπωσίαζαν η αλληλένδετη σχέση και τα κοινά σημεία αυτών. Του απονεμήθηκε το Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1930, για «τις έρευνές του σχετικά με την σύσταση της αίμης και της χλωροφύλλης κι ειδικότερα για την σύσταση της αίμης». Στον λόγο του, μετά την παραλαβή του βραβείου, περιέγραψε την πεποίθησή του για κοινή προέλευση και μοιράστηκε επαναστατικές οδούς που ενώνουν όλα αυτά τα βιομόρια. Παρέμεινε αφοσιωμένος στην εξέταση μέσω πειραμάτων αυτής του της υπόθεσης, μέχρι το τέλος της ζωής του.

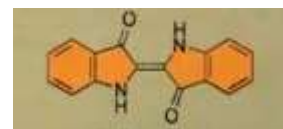
Το πλούσιο και βαθύ χρώμα της χρωστικής αίμης είναι δευτερεύον χαρακτηριστικό συγκριτικά με την ζωτικής σημασίας λειτουργία μεταφοράς οξυγόνου, αλλά το χρώμα ήταν εκείνο που γοήτευε την ανθρωπότητα πριν ανακαλυφθεί ο λειτουργικός ρόλος. Το ανθρώπινο ενδιαφέρον για το χρώμα ξεκινάει από πολύ παλιά: οι άνθρωποι της Παλαιολιθικής Εποχής έβαφαν το εσωτερικό των σπηλαίων, ενώ ο χρωματισμός των υφασμάτων με φυσικές χρωστικές έχει μια μεγάλη παράδοση. Η ρίζα της λέξης «πορφυρίνη» εύστοχα δηλώνει την σύνδεση μεταξύ της έλξης του ανθρώπου προς το χρώμα και της εξέλιξης των πολιτισμών, της βιομηχανίας και των επιστημών. Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν την λέξη *Πορφύρα* για να



Εικόνα 4. Πορφύρα

περιγράψουν το μωβ χρώμα, έχοντας δανειστεί τον όρο από μια παλαιότερη σημιτική λέξη που χρησιμοποιούσαν οι Φοίνικες για να αναφερθούν σε συγκεκριμένα μαλάκια του είδους *Purpura Murex*. Τα μαλάκια αυτά ήταν η πηγή για την σπάνια κι ακριβή χρωστική πορφύρα (Tyrian purple) (Εικόνα 4) που προσέδιδε στις υφαντικές ύλες ένα έντονο μωβ χρώμα. Απαιτούνταν περίπου δέκα χιλιάδες τέτοια μαλάκια, ώστε να παραχθεί μόλις ένα γραμμάριο της πολύτιμης χρωστικής, γεγονός που σημαίνει ότι η χρωστική αυτή άξιζε περισσότερο από το βάρος της σε χρυσό. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το μωβ να συνδεθεί ως χρώμα με την αριστοκρατία και τον πλούτο· ο Ρωμαίος Αυτοκράτορας Νέρων διέταξε, ότι μόνο η αριστοκρατική τάξη θα μπορούσε να ντύεται με μωβ, μια παράδοση που ευδοκίμησε για πολύ περισσότερο από όσο διήρκεσε η ζωή του. Η ιδιότητα της πορφύρας να είναι ανεξίτηλη είναι αυτό που την κάνει τόσο εξαιρετική κι ασυνήθιστη. Ο αρχαίος Έλληνας συγγραφέας Πλούταρχος περιγράφει πώς ο Μέγας Αλέξανδρος μπόρεσε να ανακτήσει από τους Πέρσες υφάσματα, τα οποία είχαν βαφτεί μωβ 190 χρόνια νωρίτερα στην Ελλάδα. Οι επιδρομές του Μ. Αλεξάνδρου βαθύτερα στην Ανατολή συνέχισαν να ευνοούν τις καινοτομίες στις μεθόδους χρωματισμού και η νέα τεχνική γνώση μεταδιδόταν, καθώς εκείνος ταξίδευε. Η διεργασία αυτή οδήγησε στην εξάπλωση των πολύτιμων υλικών και στην ειδίκευση των τεχνιτών στις Ινδίες, όπου ο ίδιος βρήκε θεσπέσια και πανέμορφα υφάσματα.

Η Κίνα κι η Ινδία παρέχουν κάποιες από τις παλαιότερες καταγραφές χρωστικών ουσιών κι οι ικανότητες που αναπτύχθηκαν σε αυτούς τους λαούς επηρεάζουν ολοκληρωτικά, εδώ και χιλιετίες τον κόσμο των χρωμάτων. Ένα κινεζικό κείμενο πέντε χιλιάδων ετών περιγράφει τις μεθόδους που χρησιμοποιούσαν οι άνθρωποι για να προσδώσουν στο μετάξι κόκκινο, μαύρο ή κίτρινο χρώμα, ενώ στην Ινδία και στο Πακιστάν, αρχαιολογικές έρευνες έδειξαν ότι η παραγωγή κι η χρώση του βαμβακιού υπήρχε σε αυτές τις χώρες για εξίσου μεγάλο χρονικό διάστημα. Η Ινδία χάρισε το όνομα της σε μια από τις πιο έντονες κι ανεξίτηλες φυσικές χρωστικές, το indigo (Εικόνα 5). Αυτή η διάσημη μπλε χρωστική είναι ίδια με αυτή που παρατηρείται όταν το φυτό κρητίδα (μπλε ισάτης) εκτεθεί σε αέρα και κατεργασθεί με αραιό αλκαλικό διάλυμα, ενώ



Εικόνα 5. Μπλε indigo

σχετίζεται, επίσης, με μια χρωστική που προέρχεται από όσπρια, την οποία χρησιμοποιούσαν στη ινδιάνικη φυλή Ναβάχο στην Βόρεια Αμερική. Η χρήση του φυτού κρητίδα στην Ευρώπη χρονολογείται από την Νεολιθική εποχή, ενώ αυτή της χρωστικής indigo ακόμη νωρίτερα στην Ασία. Οι πρώτοι κάτοικοι του Ηνωμένου Βασιλείου χρησιμοποίησαν το μπλε της κρητίδας ως βαφή σώματος, προκειμένου να αναγκάσουν τους Ρωμαίους εισβολείς να τραπούν σε φυγή. Αργότερα, η βασίλισσα Ελισάβετ Ι της Αγγλίας απαγόρευσε, σε ακτίνα πέντε μιλίων από τις κατοικίες της, οποιαδήποτε απόπειρα παραγωγής χρώματος από την κρητίδα, εξαιτίας της δυσχερούς μυρωδιάς.

Κατά τη διάρκεια του 16<sup>ου</sup> και του 17<sup>ου</sup> αιώνα, το indigo που εισήχθη από την Ινδία άρχισε να αντικαθιστά την κρητίδα και κατά τον 9<sup>ο</sup> αιώνα η παγκόσμια κατανάλωση αυτής της φυσικής μπλε βαφής εκτινάχθηκε στα ύψη. Η τεράστια δημοτικότητα του indigo ενέπνευσε τον φημισμένο χημικό Adolf von Baeyer (*Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer*) να μελετήσει τη σύνθεσή του και το 1866 να καθορίσει τη δομή του. Αυτό το κατόρθωμα σύντομα οδήγησε σε εμπορική σύνθεση της βαφής από τον Karl Heumann, η οποία έχει γίνει εξαιρετικά επιτυχημένη, ειδικότερα ως αυθεντικό χρώμα των τζιν υφασμάτων. Το 1905 το βραβείο Νόμπελ Χημείας απονεμήθηκε στον Baeyer, ως αναγνώριση της συνεισφοράς του στη βιομηχανική χημεία και στη μελέτη οργανικών βαφών και αρωματικών ενώσεων.

Ενδεχομένως, η πιο προσφιλή φυσική βαφή είναι η κοχενίλη. Η κοχενίλη είναι μια έντονη κόκκινη βαφή που χρησιμοποιήθηκε από τους ιθαγενείς. Προέρχεται από ένα κοκκοειδές έντομο που ζει σε βάτα από κάκτους. Το έντομο παράγει τη χρωστική ως αμυντική χημική ουσία, αφού το καρμινικό οξύ, η βασική χρωστική ουσία της κοχενίλης, είναι πικρή. Οι Ινδιάνοι καλλιέργησαν τον κάκτο με σκοπό να εκθρέψουν τα έντομα, φτάνοντας και στο σημείο να ανάβουν φωτιά τη νύχτα για να κρατήσουν τα ζώδια ζεστά. Τον 16<sup>ο</sup> αιώνα, οι Ισπανοί, οι οποίοι είχαν αποικίσει στην Λατινική Αμερική, ήταν εντυπωσιασμένοι από την ένταση του κόκκινου χρώματος που παρήχθη από τους ιθαγενείς οι οποίοι, το μετέφεραν πίσω στην Ευρώπη, όπου κι έγινε ένα πολυτελές και περιζήτητο αγαθό. Οι Ισπανοί αρνήθηκαν να επιτρέψουν τη διασπορά των κοχενίλιων εντόμων πέρα από τις αποικίες τους κι έτσι παρέμειναν ένα μονοπώλιο για τον



εφοδιασμό της πολύτιμης βαφής για σχεδόν διακόσια πενήντα χρόνια. Η βιομηχανία κοχενίλης μερικώς μειώθηκε με την έλευση των συνθετικών βαφών ανιλίνης, οι οποίες αποτέλεσαν επανάσταση στη βιομηχανία στις αρχές του 1900, παρ'όλο που κάποιες εξειδικευμένες αγορές διατηρήθηκαν. Για παράδειγμα, οι φύλακες γύρω από το παλάτι του Buckingham ακόμη φορούν χιτώνες βαμμένους με κόκκινο κοχενίλης.

Στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα μια νέα δεοντολογία στη χημεία υιοθετήθηκε και προωθήθηκε, ιδίως από τον August Wilhelm von Hofmann, ο οποίος, με τη σειρά του, καθοδηγήθηκε από τον θρυλικό Justus von Liebig. Αυτοί οι δύο άνδρες πίστεψαν στην εμπειρική χημεία και στη διδασκαλία της χημείας μέσω εργαστηριακών οδηγιών. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η Ευρώπη βρισκόταν υπό το κλοιό της βιομηχανικής επανάστασης. Μαζί με την γενιά του τεράστιου πλούτου, η βιομηχανική επανάσταση ενέπνευσε μια έντονη αυτοπεποίθηση πως ο Άνθρωπος, ο επιστήμονας και ο μηχανικός θα μπορούσαν να επιτύχουν σχεδόν οτιδήποτε. Μαζί, αυτές οι επιδράσεις διαβεβαίωσαν ότι η χημεία εισήχθη σε μια νέα φάση, η οποία θα συναντούσε τεράστια ανάπτυξη στην άμεση εφαρμογή της.

Ο William Henry Perkin (Εικόνα 6) γεννήθηκε το 1838 και ήταν γιός ενός κτίστη. Ό,τι ελπίδες έτρεφε ο πατέρας του ότι ο μεγαλύτερος

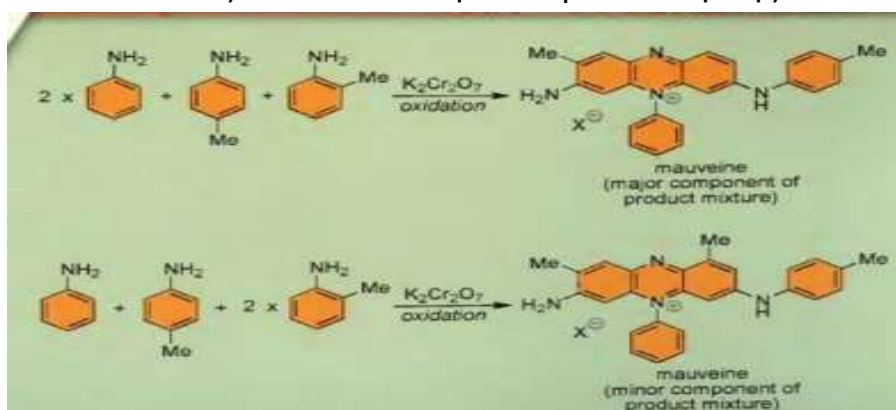


Εικόνα 6. William Henry Perkin

γιος του ίσως ακολουθήσει το επάγγελμά του καταρρίφθηκαν, όταν, ως νέο αγόρι, ο William σαγηνεύτηκε από τα χημικά και τις διεργασίες που χρησιμοποιούσαν στην τέχνη της φωτογραφίας. Η περιέργειά του τον οδήγησε, στην ηλικία των δεκατριών ετών, να εγγραφεί στο City London School, όπου και παρακολούθησε εβδομαδιαίες διαλέξεις σε ποικίλα θέματα χημείας, με

διδάσκοντα τον Thomas Hall. Ο Hall αναγνώρισε το ταλέντο και τον ενθουσιασμό του νεαρού μαθητή κι έπεισε τον επιφυλακτικό πατέρα του William να του αγοράσει μερικά υάλινα σκεύη, ώστε να μπορεί να διεξάγει πειράματα στο σπίτι. Στο εξής, και με την υποστήριξη του πρώην δασκάλου του, ο Perkin καλλιέργησε περαιτέρω το ενδιαφέρον του παρακολουθώντας διαλέξεις του Hofmann στο Royal College of

Science στο Λονδίνο. Δύο χρόνια αργότερα, στην ηλικία των δεκαεπτά ετών, ο Perkin έγινε βοηθός του Hofmann. Ο Hofmann είχε δύο κεντρικά πεδία έρευνας, τα οποία πίστεψε πως θα μπορούσαν να συνδεθούν μέσω της σύνθεσης: λιθανθρακόπισσα (και των παράγωγων προϊόντων της) και κινίνης. Ο καθηγητής είχε ολοκληρώσει την διδακτορική του διατριβή στο θέμα της χημείας της λιθανθρακόπισσας και στα πολυάριθμα αρωματικά συστατικά της κι ήταν τώρα παρακινημένος να ανακαλύψει ένα συνθετικό μέσο παραγωγής κινίνης. Η κινίνη, η οποία χρησιμοποιούταν ως τονωτικό στην αντιμετώπιση της θανατηφόρου



Εικόνα 6. Πορεία σύνθεσης της μωβ βαφής από τον Perkin.

νόσου της ελονοσίας κι άλλων ασθενειών, εισήχθη σε μεγάλες ποσότητες και με υψηλό κόστος στην Ευρώπη από τις φυσικές της πηγές, οι οποίες βρίσκονταν στη νότια Αμερική. Ο Perkin άρχισε να εργάζεται στο αυτοσχέδιο εργαστήριο, που είχε δημιουργήσει στο σπίτι του, αποφασισμένος να παράγει κινίνη από λιθανθρακόπισσα, κατά τη διάρκεια των διακοπών του Πάσχα το 1856. Ήταν γνωστό, πως η κινίνη είχε τον μοριακό τύπο C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, γεγονός που έκανε τον Perkin να πιστέψει, αφελώς, πως θα μπορούσε να δομείται από δύο αλλυλικά μόρια τολουιδίνης (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N), κατόπιν οξειδωσης. Παρ'όλα αυτά, όταν ανέμιξε προσμίξεις αλλυλικής τολουιδίνης με διχρωμικό κάλιο, δημιούργησε μια στερεή καφέ άμορφη μάζα. Όντας πάντα, όμως, αισιόδοξος, θεώρησε αυτό το αποτέλεσμα ως μία ένδειξη ότι ίσως είχε ανακαλύψει μία γενική δοκιμασία για αρωματικές βάσεις. Προκειμένου να εξετάσει τη νέα του υπόθεση, επιχείρησε την ίδια διαδικασία σε προσμίξεις θεικής ανιλίνης. Αυτή τη φορά, το ίζημα ήταν μαύρο, αλλά παρατήρησε ότι το πανί που χρησιμοποίησε για να καθαρίσει τον εργαστηριακό του πάγκο έγινε σκούρο μωβ. Σε αρμονία με το επιχειρηματικό πνεύμα του καιρού, ο Perkin έσπευσε να εδραιώσει



αυτήν την ανακάλυψη, επιστρατεύοντας τη βοήθεια της Σκοτσέζικης κλωστοϋφαντουργικής εταιρείας «Pullars» (βλ. *Παράδειγμα για την αρωματικότητα*). Η «Pullars» δοκίμασε τη μωβ βαφή του Perkin κι ανέφερε ότι θα μπορούσε, επιτυχώς, να χρησιμοποιηθεί σε μεταξωτά υφάσματα, εφόσον παρουσίαζε ικανοποιητική σταθερότητα κι αντοχή αποκρινόμενη στο ηλιακό φως. Εκείνη την εποχή, στη Βρετανία, εισήχθησαν εβδομήντα πέντε χιλιάδες τόνοι φυσικών χρωστικών και, λαμβάνοντας υπόψιν τον ραγδαία αυξανόμενο καταναλωτισμό της μεσαίας τάξης, η μόδα κι η διακόσμηση του σπιτιού μετετράπησαν στον πυρήνα της οικονομίας. Αυτή η κατάσταση οδήγησε τον William, μόλις στην ηλικία των δεκαοκτώ ετών, και τον αδερφό του Thomas, να χτίσουν ένα εργοστάσιο με στόχο την παραγωγή του χρώματος «μωβ», όπως αποκαλούσαν την νέα ιώδη χρωστική τους.

Η τεράστια επιτυχία του «μωβ» εξασφάλισε μία περιουσία στους αδερφούς κι απέδειξε ότι η βιομηχανική χημεία είχε λαμπρό μέλλον, δίνοντας το έδαφος για την λειτουργία πλήθους άλλων εργοστασίων στη Βρετανία και την ηπειρωτική Ευρώπη, ειδικότερα στη Γερμανία, όπου δύο φίλοι, ο Adolf von Baeyer κι ο Friedrich Westcott (έμπορος χρωμάτων κι δεξιοτέχνης βαφέας, αντίστοιχα) έχτισαν ένα εργοστάσιο για την παραγωγή χρωμάτων από λιθανθρακόπισσα. Το εργοστάσιο του Baeyer αντιπροσώπευε τα διστακτικά πρώτα βήματα μίας εταιρείας, η οποία, εν τέλει, μεταμορφώθηκε στον προμαχώνα των σημερινών βιομηχανιών χρωμάτων, καθώς κι αγροχημικών και φαρμακευτικών βιομηχανιών. Ο ενθουσιασμός που πλαισίωσε την παραγωγή βαφών, βασισμένες στην ανιλίνη, συντέλεσε σε ένα σύνολο ερευνών στη χημεία των αρωματικών αμινών και διαδραμάτισε σπουδαίο ρόλο στο ξεκίνημα της χημικής βιομηχανίας. Η επιρροή του ιώδους χρώματος ήταν, πολλές φορές, υπερβολική, καθώς, αφότου επιτεύχθηκε το αρχικώς υψηλό προφίλ ως ένα μοντέρνο χρώμα

Εικόνα 7. Αυτοκράτειρα Eugenie



Εικόνα 8. Βασίλισσα Victoria



-η αυτοκράτειρα Eugenie (Εικόνα 7), η γυναίκα του Napoleon III της Γαλλίας, είχε ιδιαίτερη συμπάθεια προς αυτό κι η βασίλισσα Victoria (Εικόνα 8) της Αγγλίας το φορούσε όταν βρισκόταν σε πένθος για το θάνατο του αγαπημένου της συζύγου, πρίγκιπα Albert- η δημοτικότητα του ξεπεράστηκε από άλλες, πιο πρακτικές βαφές, των οποίων η κατασκευή ήταν πολύ πιο οικονομική, όπως η σαφρανίνη. Ωστόσο, αυτό που, αναμφίβολα, καθιέρωσε ο Perkin ήταν η πεποίθηση πως οι βιομηχανίες βασισμένες στην επιστήμη, δεν είναι μόνο βιώσιμες, αλλά και κερδοφόρες. Επιπροσθέτως, απέδειξε το ότι οι φυσικές βαφές μπορούν να αντικατασταθούν από άλλες, συνθετικές, των οποίων οι ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν και να καθοριστούν μέσω της επιστήμης.

Ο Perkin άφησε σχεδόν ανεκμετάλλευτη την αμέσως επόμενη επικερδή καινοτομία, που αναπτύχθηκε και αξιοποιήθηκε από αυτήν την αναδυόμενη βιομηχανία, μια καινοτομία, η οποία αποδείχθηκε μακράν πιο επιτυχημένη από εκείνη του ιώδους χρώματος. Το 1869, ο Perkin κι ο Heinrich Caro, ένας γερμανός κατασκευαστής βαμβακερού υφάσματος, υπέβαλε κάποια διπλώματα ευρεσιτεχνίας για την περιγραφή της συνθετικής πορείας της αλιζαρίνης, οι καταθέσεις των οποίων απείχαν χρονικώς μεταξύ τους μόλις μία ημέρα. Οι ανεξάρτητες μεταξύ τους διεργασίες διέφεραν ελάχιστα, με την καθεμία από αυτές να διέθετε, ως αρχικό βήμα, την οξείδωση του ανθρακενίου προς



Εικόνα 9. Ερυθρόδανος

ανθρακινόνη. Η αλαζαρίνη είναι ένα φυσικό προϊόν και το βασικό συστατικό του ερυθρόδανου (Εικόνα 9), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για τη βαφή των υφασμάτων από αρχαιότατων χρόνων κι έδωσε μία ποικιλία χρωμάτων από πορτοκαλί και κόκκινο, μέχρι ιώδες μπλέ και μαύρο, αναλόγως το pH της διαλυμένης βαφής. Οι Αιγύπτιοι αρέσκονταν στη χρήση βαφών, 3.500 χρόνια πριν κι αυτό ανακαλύφθηκε στην Πομπηία, καθώς και σε αναρίθμητους αρχαιολογικούς χώρους στην Ασία. Η σύνθεση της αλαζαρίνης (ή αλλιώς το κόκκινο του ερυθροδάνου) πρωτοστάτησε ανάμεσα στα αρχικά παραδείγματα βιομηχανικής παραγωγής φυσικών προϊόντων σε μεγάλη κλίμακα. Η πορεία αυτή παρήγαγε την αλαζαρίνη τόσο αποδοτικά και με χαμηλό

κόστος, με αποτέλεσμα την εγκατάλειψη της εφαρμοζόμενης, μέχρι εκείνη την εποχή, διεργασίας αξιοποίησης φυσικών πηγών. Ως εκ τούτου, η επιτυχία της συνθετικής αλαζαρίνης παρείχε μια σημαντική επιβεβαίωση της αρχής και βοήθησε στην εδραίωση μιας νέας προσέγγισης παραγωγής, μέσω χημικής σύνθεσης.

Στη σημερινή εποχή, τέτοιες βιομηχανικές χημικές διεργασίες εμπλουτίζουν, όχι μόνο τον κόσμο της μόδας, αλλά και πολλές άλλες πτυχές της ζωής μας.

## ΠΑΡΑΘΕΜΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ:

Το 1825, ο Michael Faraday ή καλύτερα αποκαλούμενος ως ο πρωτοπόρος του ηλεκτρισμού και του μαγνητισμού, απομόνωσε ένα υγρό, μέσω απόσταξης, από το κολλώδες συμπύκνωμα, που εντοπιζόταν στους προσφάτως τοποθετημένους σωλήνες αερίου του Λονδίνου. Ο ίδιος καθόρισε πως αυτό το υγρό, το οποίο ονόμασε «δικαρβίδιο του υδρογόνου», ήταν ένας υδρογονάνθρακας και είχε έναν μοριακό τύπο, ο οποίος θα μπορούσε να εκφραστεί ως πολυμερές του  $C_2H_2$ . Ενώ το τελικό συμπέρασμα ήταν εσφαλμένο, ο Faraday είχε ανακαλύψει το βασικό μέλος μιας σημαντικής τάξης οργανικών μορίων, τα λεγόμενα αρωματικά μόρια. Ο όρος «αρωματικός» έχει χρησιμοποιηθεί από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όταν οι χημικοί άρχισαν να μελετούν αυτές τις ενώσεις λόγω των γλυκών και πικάντικων αρωμάτων, που φαίνονταν να είναι το κοινό στοιχείο μεταξύ των ενώσεων αυτών. Παρ' όλο που το όνομα έχει εδραιωθεί, στην σύγχρονη ερμηνεία του όρου, δεν έχουν όλα τα αρωματικά μόρια μια ευδιάκριτη ή ευχάριστη οσμή και δεν περιέχουν όλες οι ευωδιαστές ενώσεις απαραίτητα αρωματική ομάδα στην δομή τους.

Ο Justus von Liebig αργότερα μετονόμασε το δικαρβίδιο του υδρογόνου του Faraday σε βενζόλιο, μία ονομασία που αυτός άντλησε από το ήδη



Εικόνα 10. Δικυκλικά ισομερή του βενζολίου

γνωστό βενζοϊκό οξύ, το οποίο ήταν το βασικό συστατικό των εκκλησιαστικών θυμιατών εκείνη την εποχή. Το βενζοϊκό οξύ, από το 1557, είχε θεωρηθεί ως το κύριο συστατικό του θυμιατιού Javan, δηλαδή του λιβανιού. Ο Liebig και ο φίλος του Friedrich Wöhler, ενθουσιάστηκαν από αυτές τις αρωματικές ενώσεις, επειδή εμφάνιζαν ασυνήθιστη χημική σταθερότητα. Μαζί, δημοσίευσαν πολλά πρωτοποριακά άρθρα, στα οποία περιέγραφαν μια σειρά αντιδράσεων, που λάμβανε χώρα σε ένα αρωματικό εκχύλισμα πικραμύγδαλων (πλέον γνωστό ως βενζαλδεΐδη) και των παραγώγων τους. Οι ίδιοι διαπίστωσαν ότι ένα βασικό μέρος του μορίου παρέμεινε αναλλοίωτο έπειτα από την συνολική σειρά αντιδράσεων. Ονόμασαν αυτό το μοτίβο «ρίζα βενζολίου». Στο πλαίσιο αυτό, ο όρος «ριζικός» χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει μια ομάδα ατόμων που μιμούνται ένα ελεύθερο στοιχείο στην αδιαίρετη συμπεριφορά τους. Τα αποτελέσματά τους χαρακτηρίστηκαν ως «τα πιο σπουδαία που είχαν ποτέ επιτευχθεί στην φυτική χημεία» από τον σπουδαίο Σουηδό χημικό Jöns Jakob Berzelius. Παρ' όλα αυτά, σύντομα, ο Eilhard Mitscherlich βελτίωσε το κατόρθωμά τους, εκτελώντας την αποκαρβυλιλίωση του βενζοϊκού οξέος, για να παράγει βενζόλιο, αποδεικνύοντας ότι αυτό ήταν στην πραγματικότητα το αδιαίρετο τμήμα. Η ανησυχία του Liebig, αναφορικά με αυτό το θέμα, εξακολούθησε να τον επιβαρύνει και συχνά αυτός παρενοχλούσε τον αδύναμο Mitscherlich μέσω, δημοσίων επιθέσεων για τον χαρακτήρα και την αξία του.

Στο ίδιο χρονικό διάστημα, ο August Wilhelm von Hofmann (Εικόνα 11) και ο William Henry Perkin ανέλαβαν επικεφαλής στην μελέτη της αρωματικής χημείας, μέσω της ανακάλυψής τους, που αφορούσε νέες αντιδράσεις και βαφές ανιλίνης. Ωστόσο, κανένας από αυτούς τους ερευνητές δεν είχε κάποια πληροφορία για τη δομή του



Εικόνα 11. August Wilhelm von Hofmann

βενζολίου και των παραγώγων προϊόντων του. Ακολουθώντας την πρωτοποριακή εργασία του Ιταλού χημικού Stanislao Canizzaro, η πραγματική μοριακή δομή του βενζολίου καθορίστηκε βασισμένη στην προσφάτως διορθωμένη σχετική ατομική μάζα του άνθρακα. Με τον μοριακό τύπο του βενζολίου αποσαφηνισμένο, οι χημικοί άρχισαν να επικεντρώνονται στο πώς τα



Εικόνα 12. Thomas J. Katz

συστατικά του άτομα συνδέονταν, κι ένα πλήθος παράξενων και συναρπαστικών προτάσεων προέκυψε.

Ενώ καμία από αυτές τις δομές δεν είχε αποδειχθεί πλήρως ορθή, οι ίδιες προσέλκυσαν το ενδιαφέρον των οργανικών χημικών, που επιδίωκαν να παρασκευάσουν ισομερή του βενζολίου. Έτσι, το Dewar βενζόλιο παρασκευάστηκε το 1963 από την ομάδα των Eugene van Tamelen και το Prismane ή αλλιώς βενζόλιο του Ladenburg συντέθηκε από τον Thomas J. Katz (Εικόνα 12) και τους συναδέλφους του, το 1973. Η ομάδα του Katz είχε προηγουμένως αναπτύξει μια πρακτική σύνθεση ενός άλλου ισομερούς του βενζολίου, το βενζολένιο, το οποίο είχε συντεθεί κι απομονωθεί νωρίτερα, ωστόσο, σε μικρές ποσότητες, από τον Kenneth E. Wilzbach.

Δημοφιλή ιστορικά δεδομένα αναγνωρίζουν τον Γερμανό Friedrich August Kekulé (Εικόνα 13) ως τον χημικό που προσδιόρισε την πραγματική δομή του βενζολίου, δηλαδή τον εξαγωνικό δακτύλιο, ο οποίος απαρτίζεται από έξι μονάδες CH, μία ιδέα, την οποία, αργότερα, ισχυρίστηκε πως εμπνεύστηκε, έπειτα από ένα όνειρο, στο οποίο ένα φίδι έτρωγε την ουρά του. Κατά την καταγραφή της επιστημονικής ιστορίας, είναι, συνήθως, πιο πρακτικό να αποδίδονται οι ανακαλύψεις σε ένα μεμονωμένο άτομο. Ωστόσο, αυτό πολλές φορές ενδέχεται να παραμορφώνει την πραγματικότητα, στην οποία η επικρατούσα επιστημονική γνώμη εξελίσσεται σταδιακά και περισσότερο από ένα άτομα ενδέχεται να συνεισφέρουν σε αυτήν την εξέλιξη. Στην προκειμένη περίπτωση, μερικά ακόμη στοιχεία είναι απαραίτητα προκειμένου να αποσαφηνιστεί η γενική εικόνα. Η προτεινόμενη δομή του Kekulé δεν είχε δημοσιευθεί, παρά μόνο μέχρι το 1865, παρ' όλο που διατεινόταν πως γνώριζε την πραγματική δομή από το 1861. Οι δομές του Kekulé, που ξέρουμε σήμερα, με απλούς και διπλούς δεσμούς, οι οποίοι εναλλάσσονται μέσω συντονισμού, δεν είχαν εμφανιστεί μέχρι το 1872. Το 1854, ο Γάλλος χημικός August Laurent, χωρίς περαιτέρω εξηγήσεις, αναπαρέστησε τον πυρήνα του βενζοϋλοχλωριδίου ως ένα εξάγωνο. Αξίζει να τονιστεί, ότι το 1861, ο μέχρι τότε άσημος Αυστριακός χημικός Josef Loschmidt (Εικόνα 14) έγραψε ένα μικρό βιβλίο με τίτλο «Chemische Studien»



Εικόνα 13. Friedrich August Kekulé



Εικόνα 14. Joseph Loschmidt



(Χημικές Μελέτες), στο οποίο σχεδίασε τις δομές για περισσότερα από τριακόσια μόρια, συμπεριλαμβανομένων μερικών αξιολογών αναπαραστάσεων για κάποια παράγωγα του βενζολίου. Επιπλέον, στοιχεία από την αλληλογραφία που διατηρούσε ο Kekulé υποδεικνύουν ότι ο ίδιος γνώριζε για την ύπαρξη του βιβλίου αυτού. Ο Γερμανός επιστήμονας, σίγουρα, υπήρξε εκείνος ο οποίος διέδωσε και καθιέρωσε την εξαγωνική δομή του βενζολίου και, κατ' αυτόν τον τρόπο, σηματοδότησε το τέλος μιας μακράς περιόδου σύγχυσης. Η δομή του Kekulé, αργότερα, τροποποιήθηκε από τον Robinson, ο οποίος σχεδίασε έναν κύκλο στο εσωτερικό του εξαγώνου, υποδηλώνοντας, έτσι, τη φύση των απεντοπισμένων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αναπαρασταθεί, επίσης, σε μία τριδιάστατη εικόνα, αντιπροσωπεύοντας το απεντοπισμένο μόριο του βενζολίου. Ωστόσο, αρκετά ερωτήματα παρέμειναν γύρω από την πραγματική φύση της αρωματικότητας, ερωτήματα τα οποία δε θα απαντηθούν μέχρι τις αρχές του 1930, όταν οι καινοτομίες στην κβαντική θεωρία έφεραν στο φως απαντήσεις.



Εικόνα 15. Erich Huckel

Το 1931, ο Γερμανός φυσικός Erich Armand Arthur Joseph Hückel (Εικόνα 15), εργαζόμενος στο Τεχνικό Ινστιτούτο στη Γερμανία, εκτέλεσε μία σειρά από θεωρητικούς υπολογισμούς, χρησιμοποιώντας την αναδυόμενη κβαντική θεωρία, προκειμένου να βρει τα μοριακά τροχιακά (εξειδικευμένες οδούς, που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια του μορίου) για επιλεγμένες αρωματικές ενώσεις. Ανέπτυξε έναν κανόνα παραθέτωντας τα προαπαιτούμενα για την αρωματικότητα, ο οποίος όριζε ότι ένα μόριο πρέπει να έχει επίπεδη γεωμετρία και  $4n+2$  (όπου  $n$  ακέραιος αριθμός) π-ηλεκτρόνια εντός ενός π-συζυγιακού συστήματος (π.χ. να υπάρχει ένα π-τροχιακό σε κάθε άτομο). Αυτή η θεωρία εξήγησε την ασυνήθιστη δραστικότητα και σταθερότητα των αρωματικών μορίων. Θα μπορούσε, επίσης, να χρησιμοποιηθεί, για να περιγράψει τον αρωματικό χαρακτήρα άλλων ενώσεων, όπως το πυρρόλιο, το φουράνιο, το θειοφαίνιο, την πυριδίνη και τις πορφυρίνες. Πολυπλοκότερα ανάλογα του βενζολίου, όπως το [18]-ανουλένιο, το οποίο αναφέρθηκε για πρώτη



Εικόνα 16. Franz Sondheimer, Peter J. Garratt, Emmanuel Vogel



φορά από τον Franz Sondheimer το 1959, έχει, επίσης, συντεθεί εργαστηριακά κι έχει μελετηθεί, επιβεβαιώνοντας, μάλιστα, τον νόμο του Hückel. Το έργο των Franz Sondheimer, Emmanuel Vogel και Peter J. Garratt, συνδυασμένο με εκείνα πολλών άλλων επιστημόνων, έχει διευκολύνει σε σημαντικό βαθμό την κατανόηση της αρωματικότητας, το δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα.

Οι αρωματικές ενώσεις έχουν τα δικά τους μοναδικά χημικά χαρακτηριστικά και μοτίβα δραστηριότητας κι η μελέτη της σύνθεσης, καθώς και των ιδιοτήτων τους, έχει εδραιωθεί ως ένας σπουδαίος κλάδος της χημείας. Οι αρωματικές ομάδες αναπαριστώνται σε πολλά φυσικά προϊόντα και σχεδιασμένα φάρμακα.