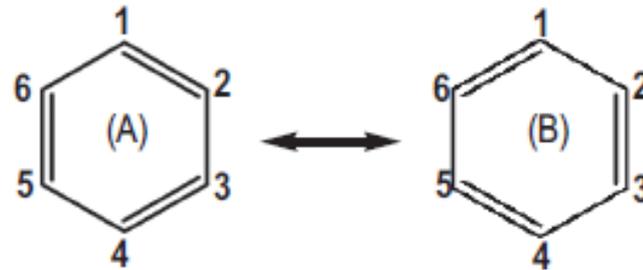




# Συντονισμός-Συζυγιακό Φαινόμενο Αρωματικές ενώσεις και παράγωγα

## Δομές βενζολίου



Στις δύο αυτές δομές, η ολική πολλαπλότητα των δεσμών (τρεις διπλοί δεσμοί) καθώς και ο ολικός αριθμός των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου είναι ο ίδιος αλλά οι επισημασμένοι με ίδιο αριθμό άνθρακες, είναι συνδεδεμένοι με διαφορετική πολλαπλότητα δεσμού στα δύο παραδείγματα. Στην πραγματικότητα, όπως αποδεικνύεται πειραματικά, στο βενζόλιο, οι δεσμοί δεν είναι ούτε απλοί αλλά ούτε και διπλοί. Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα προσπαθούμε να το εκφράσουμε με τη συνεισφορά και των δύο δομών (A) και (B).

Το αμφίδρομο βέλος δείχνει ότι και οι δύο δομές που ονομάζονται **υβριδικές** ή **δομές συντονισμού** συνεισφέρουν στην πραγματική δομή. Πρέπει δηλαδή, οι δομές αυτές να αναμιχθούν (υβριδισμός προέρχεται από τη λατινική λέξη *hybrida*, όπως έχει ήδη επεξηγηθεί στο Κεφ. 3) ώστε να κατανοηθεί η πραγματική δομή του μορίου. Η ονομασία δομή συντονισμού αντανακλά την ταλάντωση από τη μία μορφή στην άλλη. Η ανάμιξη των δύο μορφών (A) και (B) μας πληροφορεί ότι ο δεσμός C1—C2 μπορεί να είναι και απλός αλλά και διπλός. Το ίδιο συμβαίνει και για τους άλλους δεσμούς ανθράκων C2—C3, C3—C4, C4—C5 και C5—C6.

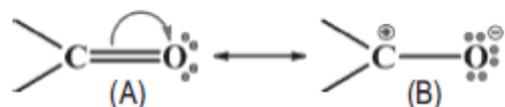
Οι δομές συντονισμού προκύπτουν από τη μετακίνηση ζεύγους π ηλεκτρονίων. Η μετακίνηση των π ηλεκτρονίων ξεκινάει από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο που υπάρχει στην ένωση και μπορεί να συμμετέχει στον συντονισμό. Το ηλεκτραρνητικότερο άτομο έλκει τα π ηλεκτρόνια με την προϋπόθεση να τηρείται ο κανόνας της οκτάδας. Η μεταφορά παριστάνεται με καμπυλόγραμμο βέλος. Η ουρά του βέλους δείχνει από πού προέρχονται τα ηλεκτρόνια και η κεφαλή του βέλους εκεί που θα μεταβούν. Η εκκίνηση του βέλους θα πρέπει να προέρχεται από ηλεκτραρνητικά άτομα ή άτομα τα οποία έχουν διαθέσιμο ζεύγος π ηλεκτρονίων ή ακόμη και από ένα π δεσμό. Οι κεφαλές οδεύουν σε ηλεκτρονιόφιλες ομάδες (θετικά φορτία, θετικό τμήμα ενός πολωμένου δεσμού) ή ακόμη και σ' ένα άτομο που μπορεί να δεχθεί ηλεκτρόνια π.χ. ηλεκτροθετικό άτομο.

Για τις δομές συντονισμού ισχύουν οι παρακάτω κανόνες :

- (α) Διαφέρουν μόνο στη θέση των ηλεκτρονίων. Η θέση των ατόμων δεν μεταβάλλεται.
- (β) Οι δομές συντονισμού μεταβάλλονται λόγω της κίνησης των ζευγών ηλεκτρονίων που απεικονίζονται με τα βέλη.

Υπάρχουν τρεις τύποι κίνησης ηλεκτρονίων:

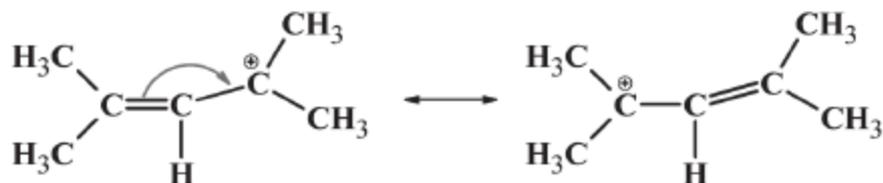
♦ Δεσμικών προς μη δεσμικά τροχιακά. Για παράδειγμα, η μετακίνηση των π ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού προς το οξυγόνο -ένα ηλεκτραρνητικό άτομο (Σχήμα 5.2). Να προσέξετε τη διατήρηση του ολικού φορτίου. Η δομή (A) έχει τυπικό φορτίο 0 και η δομή (B) και πάλι  $+1+(-1)=0$ . Επίσης, θα πρέπει κατά τη δημιουργία των δομών συντονισμού να τοποθετούνται φορτία (αν υπάρχουν) στα άτομα που συμμετέχουν σε κάθε μετακίνηση π ηλεκτρονίων.



◆ Μη δεσμικών προς δεσμικά τροχιακά. Για παράδειγμα, μετακίνηση ζεύγους π ηλεκτρονίων από το ηλεκτραρνητικό άτομο (O) σε δεσμό. (Σχήμα 5.3)



◆ Δεσμικών προς νέα δεσμικά τροχιακά. Για παράδειγμα, μετακίνηση των π ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού σε γειτονικό δεσμό (Σχήμα 5.4)

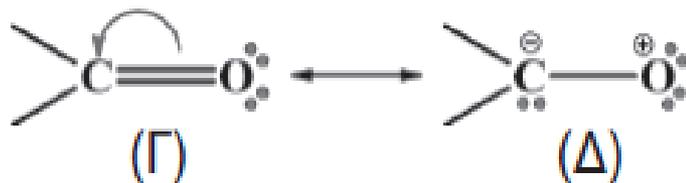


Για τις δομές συντονισμού ισχύουν τα εξής:

1. Όλες οι δομές συντονισμού πρέπει να είναι ορθές κατά Lewis και να συμφωνούν με τον κανόνα της οκτάδας
2. Όσο περισσότερους ομοιοπολικούς δεσμούς έχει μία δομή συντονισμού τόσο περισσότερο σταθερή είναι μία ένωση
3. Μία δομή στην οποία όλα τα άτομα έχουν τη δομή ευγενούς αερίου είναι ιδιαίτερα σταθερή
4. Ο διαχωρισμός του φορτίου σε μία δομή συντονισμού ελαττώνει τη σταθερότητα. Για το λόγο αυτό στο παρακάτω Σχήμα η Δομή Α είναι πιο σταθερή από τη Δομή Β.



5. Δομές που υπάρχει διαχωρισμός φορτίου είναι περισσότερο σταθερές αν το αρνητικό φορτίο εντοπίζεται στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο. Στο παρακάτω Σχήμα η Δομή Γ είναι πιο σταθερή από τη Δομή Δ.

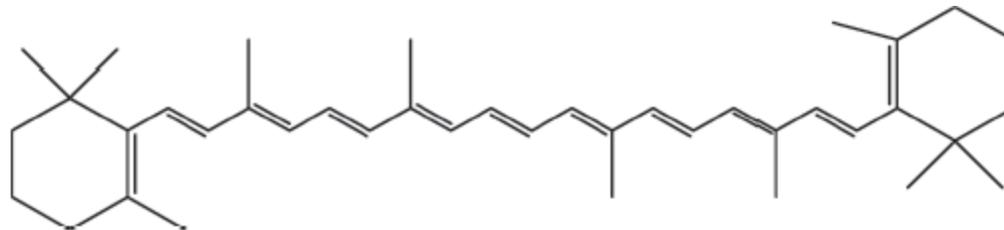


Για τις δομές συντονισμού ισχύουν τα εξής:

6. Δεν ευνοούνται δομές συντονισμού με όμοια φορτία σε γειτονικά άτομα ή πολλαπλά φορτία.
7. Στις περιπτώσεις διπλών δεσμών σε συζυγία η ανάπτυξη των δομών συντονισμού μπορεί να γίνει με ταυτόχρονη μετακίνηση των π ηλεκτρονίων δύο διαδοχικών δεσμών.



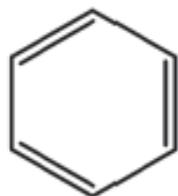
**Οργανικές ενώσεις με εκτεταμένη συζυγία απορροφούν στο ορατό**



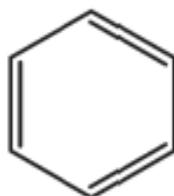
Δομή β-καροτενίου

# Αρωματικότητα

## Δομές συντονισμού Kekule



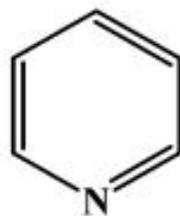
(Α)



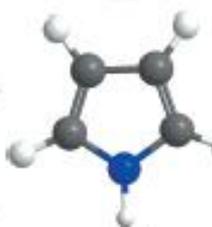
(Β)



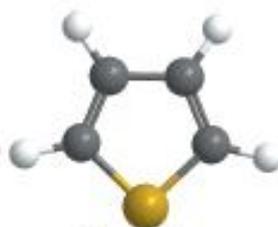
(Γ)



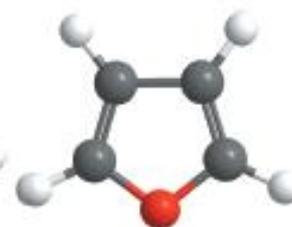
πυριδίνη



πυρρόλιο

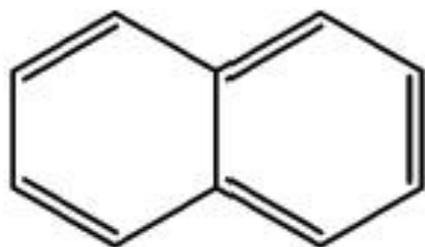


θειοφαίνιο

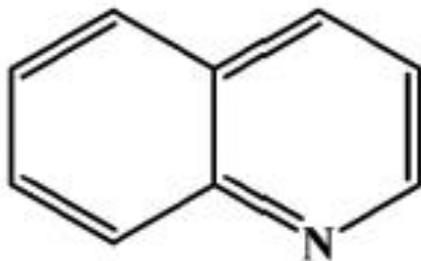


φουράνιο

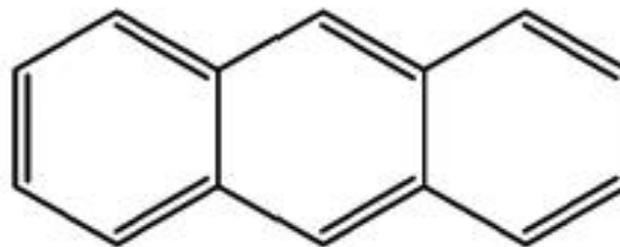
## Ετεροκυκλικά αρωματικά συστήματα



ναφθαλένιο



κινολίνη



ανθρακένιο

**Συμπυκωμένα αρωματικά συστήματα**