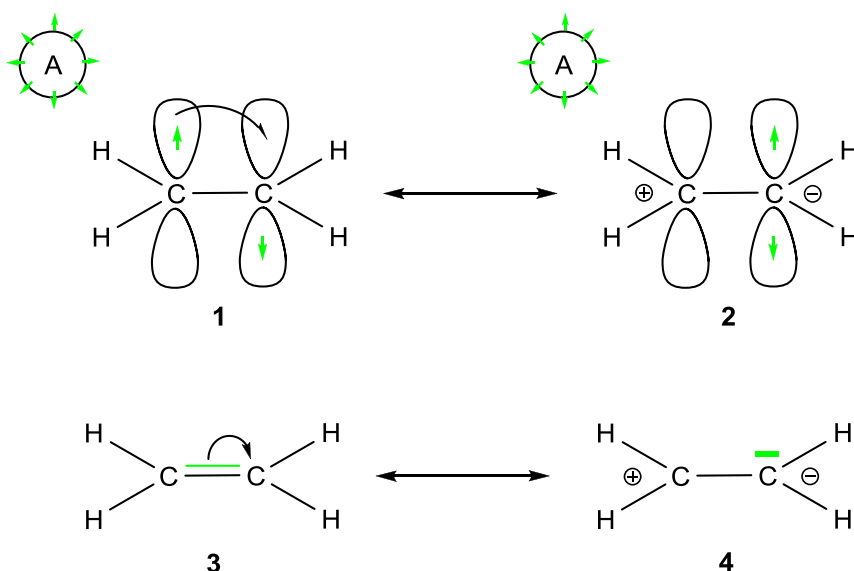


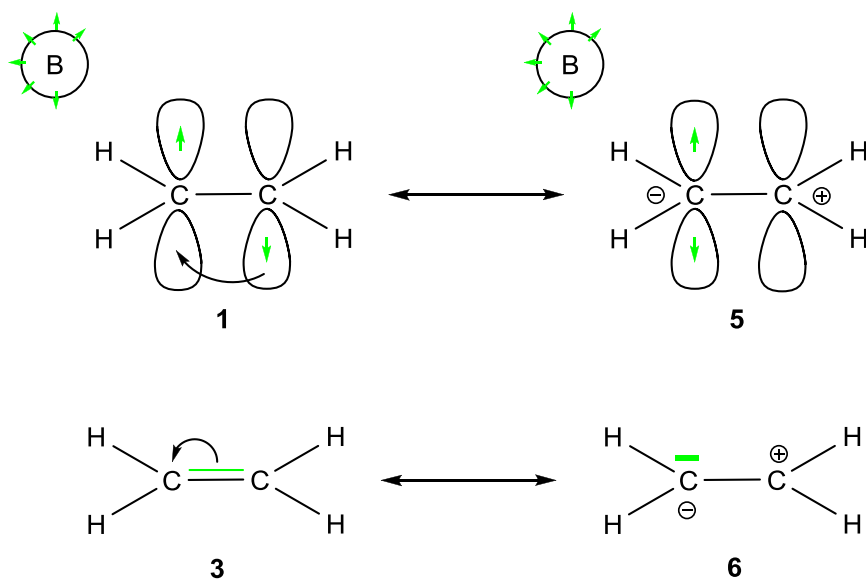
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Σε περίπτωση ενώσεων που περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς όπως το αιθυλένιο (αιθένιο), ο διπλός δεσμός δημιουργείται με συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε άτομο άνθρακα όπως δείχνεται, πολύ απλοποιημένα, στη δομή **1**. Εάν το αιθυλένιο προσεγγισθεί από άτομο A, τα ηλεκτρόνιά τους θα αλληλοαπωθηθούν, με αποτέλεσμα την μετακίνηση των e του A όπως δείχνεται στη δομή **2**. Σε αυτή το αριστερό άτομο C περιβάλλεται από 6 ηλεκτρόνια συνολικά, άρα είναι ηλεκτρόφιλο. Συνολικά διαθέτει καταδικά του 3e άρα είναι θετικά φορτισμένο. Αντίστοιχα το δεξιά ευρισκόμενο άτομο άνθρακα στη δομή **2** περιβάλλεται από 8e και διαθέτει μονήρες ζεύγος e, άρα είναι πυρηνόφιλο. Καταδικά του διαθέτει 5e άρα είναι αρνητικά φορτισμένο. Οι δομές **1** και **2** την γράφονται χάριν συντομίας **3** και **4**. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δομές **3** και **4** δεν πρόκειται για διαφορετικά μόρια αλλά για το ίδιο μόριο. Η μόνη διαφορά τους είναι η κατανομή των π-e μεταξύ των ατόμων τους. Αυτό συμβολίζεται με βέλος με αιχμές και προς τις δύο διαφορετικές κατανομές ηλεκτρονίων. Αυτό το βέλος δεν πρέπει επ' ουδενί να το μπερδεύουμε με τα δύο βέλη που συμβολίζουν μία αντίδραση ισορροπίας. Την μετακίνηση των δύο π-e του δεσμού την συμβολίζουμε με καμπύλο βέλος, του οποίου η αρχή είναι τα προς μετακίνηση e και αιχμή το άτομο στο οποίο καταλήγουν, όπως δείχνεται στη δομή **3**.



Αντίστοιχα εάν το αιθυλένιο προσεγγισθεί από άτομο ή ιόν B με κενό ηλεκτρονίων στην εξωτερική του στιβάδα, το θετικό φορτίο του πυρήνα του B θα τραβήξει τα ηλεκτρόνια του αιθυλενίου προς το μέρος του. Αποτέλεσμα θα είναι η μετακίνηση των e του **1** όπως δείχνεται στη δομή **5** του πάρα κάτω σχήματος. Σε αυτή, το αριστερό άτομο C περιβάλλεται από 8 e συνολικά, άρα είναι πυρηνόφιλο, με δικά του 5e, άρα είναι αρνητικά φορτισμένο. Αντίστοιχα το δεξιά ευρισκόμενο άτομο άνθρακα στη δομή **6** περιβάλλεται από 6e άρα είναι ηλεκτρόφιλο γιατί του λείπουν 2e για να συμπληρώσει την εξωτερική του στιβάδα. Παρατηρούμε ότι η προσέγγιση ενός μορίου που περιέχει πολλαπλούς δεσμούς από άλλο, προξενεί την μετακίνηση των π-e του πολλαπλού δεσμού. **Την μετακίνηση των π-e την ονομάζουμε «μεσομερεία» ή «συντονισμό».** Η μετακίνηση αυτή, μας δείχνει ποιο άτομο του πολλαπλού δεσμού είναι συγκριτικά το πιο πυρηνόφιλο και ποιο το πιο ηλεκτρόφιλο, ποιο δηλ. από τα δύο άτομα θα προσφέρει ή δεχτεί το ζεύγος e στο πρώτο βήμα μίας χημικής

αντίδρασης στην οποία συμμετέχει. Στην περίπτωση βέβαια που τα άτομα που αποτελούν τον πολλαπλό δεσμό είναι ακριβώς ίδια όπως στην περίπτωση μας του



αιθυλενίου δεν έχει σημασία προς ποια διεύθυνση θα μετακινηθούν τα π-ε. Έτσι είτε τα ε μετακινηθούν προς τα αριστερά είτε προς τα δεξιά, το προϊόν που τελικά θα προκύψει είναι το ίδιο. Εάν όμως τα δύο άτομα του πολλαπλού δεσμού δεν είναι ακριβώς ίδια, είτε επειδή πρόκειται περί διαφορετικών ατόμων, είτε επειδή συνδέονται με διαφορετικές ομάδες (υποκαταστάτες) τότε, η πρόβλεψη της διεύθυνσης μετακίνησής των π-ε είναι καθοριστική για τη σωστή πρόβλεψη της πορείας της χημικής αντίδρασης.

Η πρόβλεψη της πορείας των π-ε, δηλ. η σωστή μεσομερής δομή, προβλέπεται εάν χρησιμοποιήσουμε τους πάρα κάτω απλούς κανόνες:

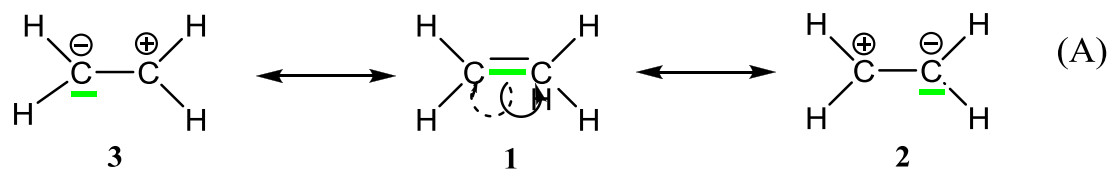
1^{ος} Κανόνας Μεσομέρειας

Στη μεσομέρεια παίρνουν μέρος π-ε πολλαπλών δεσμών και μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων που συνδέονται με ένα από τα δύο άτομα του πολλαπλού δεσμού. Δηλ. τα άτομα αυτά πρέπει να έχουν χαρακτηριστικά πυρηνόφιλου ατόμου.

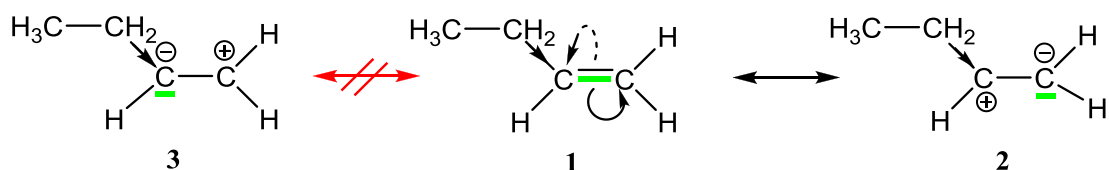
2^{ος} Κανόνας Μεσομέρειας

Οι επιτρεπτές μετακινήσεις των π-ε είναι οι εξής:

α) Η **Πρώτη επιτρεπτή μετακίνηση** π-ε είναι όταν ο π-δεσμός μετακινείται προς ένα από τα άτομα του πολλαπλού δεσμού που τον περιέχει, όπως δείχνεται στο **Σχήμα xxx** στην περίπτωση του αιθενίου **1**.

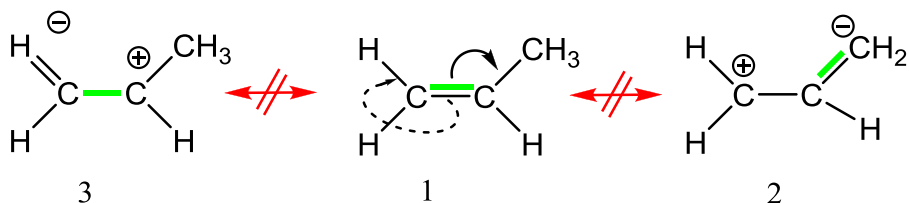


Έτσι στην περίπτωση του **1** δεν παίζει ρόλο προς ποια διεύθυνση θα μετακινηθούν τα ηλεκτρόνια διότι προκύπτουν και στις δύο περιπτώσεις οι ταυτόσημες μεσομερείς δομές **2** και **3**. Αντίθετα στο άρα κάτω παράδειγμα του 1-βουτενίου με τη δομή **1** στο **Σχήμα χχ** μπορεί το ζεύγος των π-ηλεκτρονίων να μετακινηθεί προς το δεξιά ευρισκόμενο άτομο C και να προκύψει η δομή **2** ή προς τα αριστερά και να προκύψει η δομή **3**. Πράγματι η μετακίνηση των π-ε γίνεται προς τα δεξιά. Αυτό, διότι η άλκυλο-ομάδα (αίθυλο) προωθεί με το επαγωγικό φαινόμενο που ασκεί, ηλεκτρόνια προς το αριστερό άτομο άνθρακα του π-δεσμού. Έτσι τα π-ε απωθούνται προς το δεξιό άτομο του διπλού δεσμού δίδοντας τη δομή **2**. Αντίθετα η μετακίνηση των π-ε προς τα αριστερά είναι απαγορευμένη.

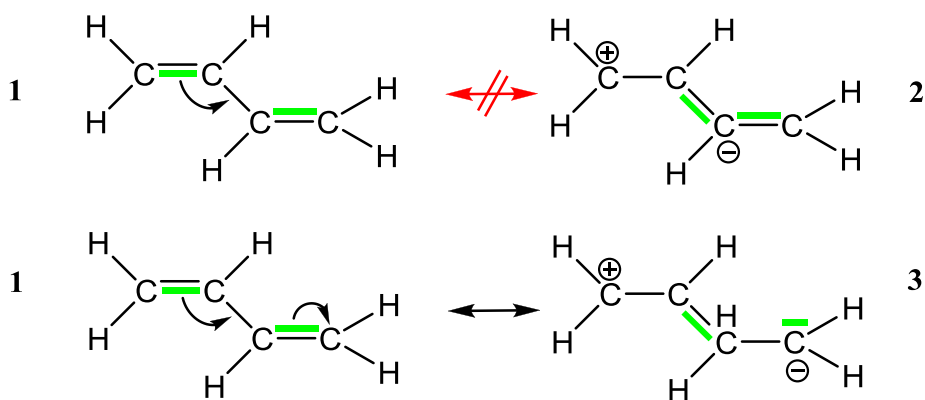


Σχήμα χχ: Λανθασμένη μεσομέρεια στο βουτένιο

β) **Δεύτερη επιτρεπτή μετακίνηση** είναι όταν π-δεσμός μετακινείται προς το γειτονικό δεσμό. Πρέπει να προσέξουμε σε μία τέτοια μετακίνηση ότι το γειτονικό άτομο πρέπει να έχει μετά την μετακίνηση τη δυνατότητα συγκράτησης των ηλεκτρονίων γύρω του. Έτσι όπως δείχνεται στο άρα κάτω **Σχήμα χχ**, στην περίπτωση του προπένιου (**1**), τα π-ε απαγορεύεται να μετακινηθούν προς τη μέθυλο ομάδα και να δώσουν τη δομή **2** διότι το άτομο C δεν μπορεί να συγκρατήσει 10e γύρω του. Παρόμοια, τα π-ε απαγορεύεται να μετακινηθούν προς το άτομο H όπως δείχνεται στη δομή **3** διότι αυτό δεν μπορεί να συγκρατήσει περισσότερα από 2e γύρω του.



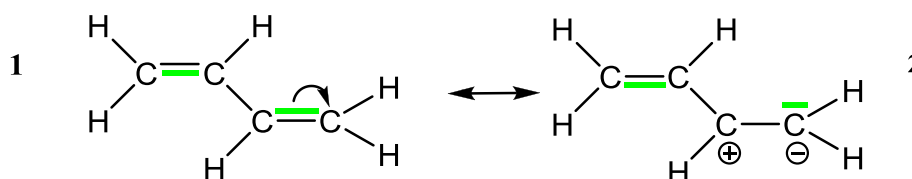
Σχήμα χχ: Λανθασμένη μεσομέρεια στο προπένιο.



Σχήμα χχ: Μεσομέρεια στο βουταδιένιο/μεσομέρεια στο προπένιο.

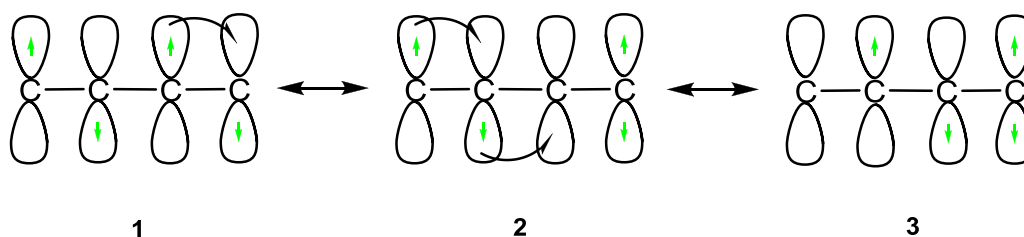
Παρόμοια δεν είναι επιτρεπτή η μετακίνηση των π-e στο βουταδιένιο (**1**) όπως δείχνεται στο **Σχήμα χχ**, διότι το ένα άτομο C στη δομή **2** (το αρνητικά φορτισμένο) περιβάλλεται με περισσότερα από 8e. Εκείνο όμως που μπορεί να γίνει είναι μία **συντονισμένη** μετακίνηση όλων των π-e προς τα δεξιά, όπου λαμβάνεται η σωστή μεσομερής δομή **3** από την οποία θα προκύψει το κύριο προϊόν της αντίδρασης που συμμετέχει. Όταν υπάρχει εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών, όπως στο βουταδιένιο, τους δεσμούς αυτούς τους ονομάζουμε «συζυγείς».

Επιτρεπτή είναι επίσης η μετακίνηση μόνο 2 π-e όπως δείχνεται στο **Σχήμα χχ**, όπου μετακινούνται μόνο τα 2 από τα συνολικά 4 π-e και όχι όπως πάρα πάνω και τα 4 π-e. Αυτή η μετακίνηση δεν είναι τόσο πιθανή όπως η προηγούμενη συντονισμένη μετακίνηση και για αυτό το λόγο θα προκύψει από αυτήν το δευτερεύον προϊόν της αντίδρασης.

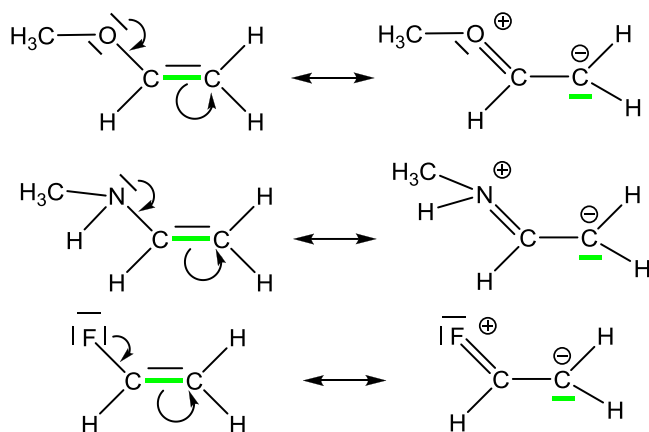


Σχήμα χχ: Μμεσομέρεια στο βουταδιένιο.

Αυτό το καταλαβαίνουμε εύκολα, εάν σκεφτούμε τι σημαίνει η μετακίνηση μόνο του ενός ζεύγους e. Έτσι όπως φαίνεται στο πάρα κάτω **Σχήμα χχ** τα 4 άτομα C του βουταδιενίου (**1**) διαθέτουν από 1e στο μη υβριδοποιημένο π-τροχιακό τους. Η δομή **2** στο πάρα πάνω **Σχήμα** αντιστοιχεί στην **2** στο πάρα κάτω **Σχήμα**. Εκεί το τρίτο από αριστερά άτομο C μένει κενό από ηλεκτρόνια και προξενεί μετακίνηση των ηλεκτρονίων των αριστερά του ευρισκομένων ατόμων για να καλυφθεί το κενό. Αποτέλεσμα είναι να πάρουμε την κατανομή των π-e όπως δείχνεται στη δομή **3** η οποία αντιστοιχεί στη δομή **3** του πάρα πάνω **Σχήματος χχ**.

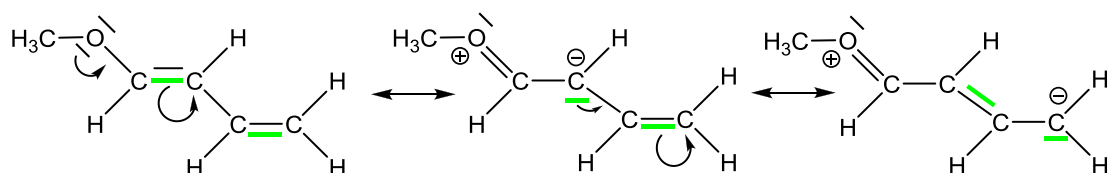


γ) **Τρίτη επιτρεπτή μετακίνηση** είναι αυτή κατά την οποία μονήρες ζεύγος e επί ατόμου μετακινείται προς το γειτονικό δεσμό. Και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται παράλληλη μετατόπιση του π-δεσμού διότι το αριστερό άτομο C θα ξεπερνούσε γύρω του τα 8 e μετά την μετακίνηση. Πάρα κάτω δίδονται μερικά συνηθισμένα παραδείγματα αυτού του τύπου.



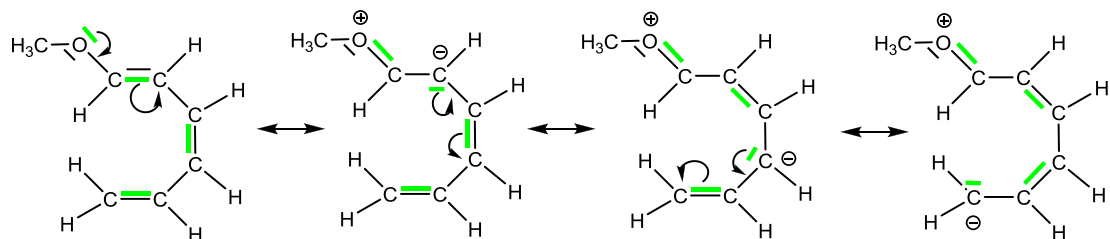
Σχήμα χχ: Μεσομέρεια με αρχή μετακίνησης άτομο με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων που συνδέεται με διπλό δεσμό..

Από τη σωστή μεσομέρεια των πάρα κάτω παραδειγμάτων δείχνεται ότι η συντονισμένη μετακίνηση των π-ε επεκτείνεται σε όλο το μήκος των μορίων όσο μεγάλη και να είναι η απόσταση από το σημείο της αρχής της μετακίνησης. Παρατηρούμε και στα δύο πάρα κάτω παραδείγματα ότι η μετακίνηση των π-ε ξεκινά από το O που είναι το ηλεκτραρνητικότερο άτομο που συμμετέχει στη μεσομέρεια. Το αριστερό άτομο άνθρακα δεν χωρά τόσα ηλεκτρόνια και για αυτό τα π-ηλεκτρόνια (πράσινα) προωθούνται προς το δεύτερο από αριστερά άτομο C. Έτσι προκύπτει μία μεσομερής δομή στην οποία άτομο με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων (ο δεύτερος C) συνδέεται με τον δεύτερο π-δεσμό. Η μετακίνηση του μονήρους ζεύγους οδηγεί στην μετατόπιση προς την ίδια διεύθυνση και του δεύτερου π-δεσμου. Συνολικά έγινε μία συντονισμένη μετατόπιση 6π-ε.



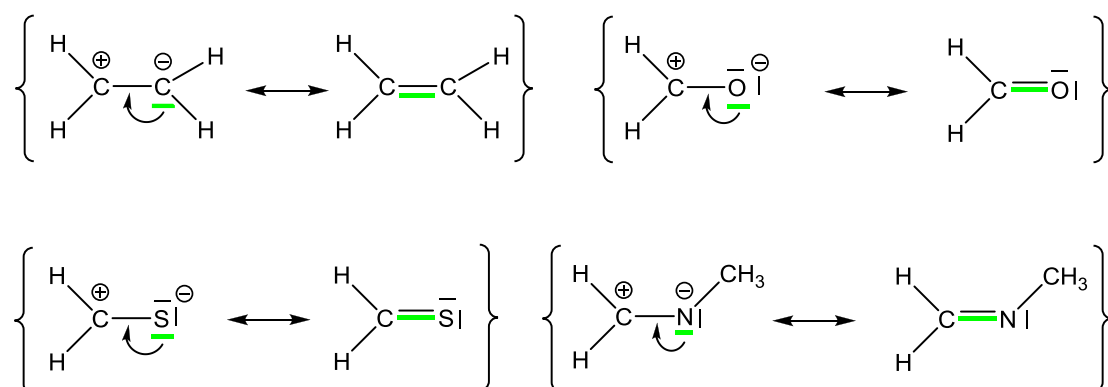
Σχήμα χχ: Μεσομέρεια με συντονισμένη μετακίνηση 6 π-ε.

Αντίστοιχα στο πάρα κάτω παράδειγμα γίνεται μία συντονισμένη μετατόπιση 8π-ε.



Σχήμα χχ: Μεσομέρεια με συντονισμένη μετακίνηση 8 π-ε.

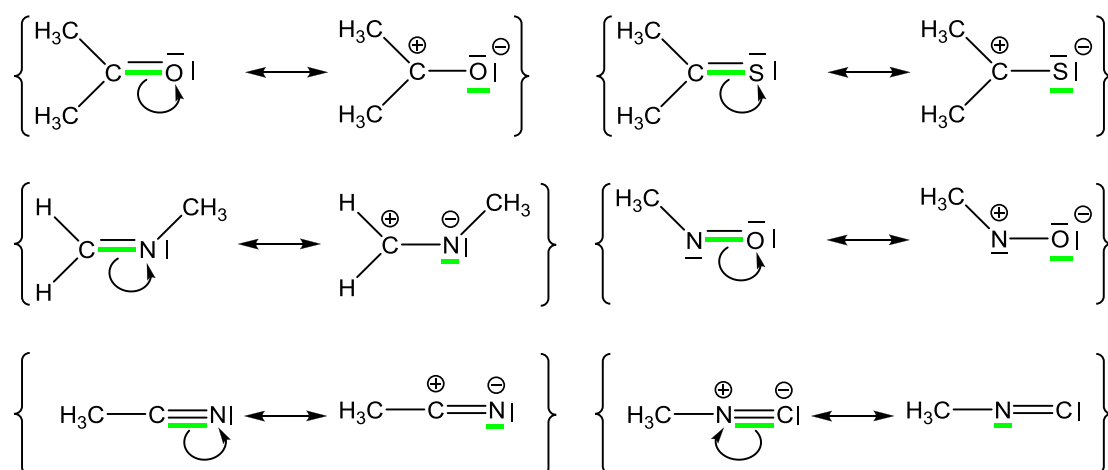
δ) **Τέταρτη επιτρεπτή μετακίνηση** είναι αυτή κατά την οποία μονήρες ζεύγος e επί ατόμου μετακινείται προς γειτονικό άτομο που εμφανίζει κενό e στην εξωτερική του στιβάδα.



Σχήμα χχ: Μεσομέρεια με μετακίνηση π - e προς άτομο με έλλειψη e .

3^{ος} Κανόνας Μεσομέρειας

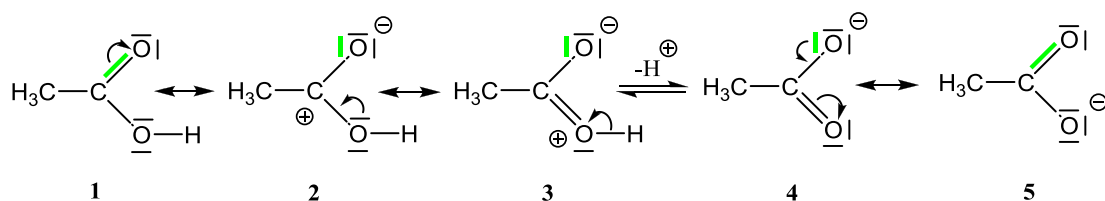
Η μετακίνηση των π - e , δηλ. η μεσομέρεια, **ξεκινά πάντα από το ηλεκτραρνητικότερο** άτομο που συμμετέχει στη μεσομέρεια και είναι ταυτόχρονα και καλύτερη αποχωρούσα ομάδα. Το ηλεκτραρνητικό άτομο έλκει προς το μέρος του τα π - e , εφόσον μετά την μετακίνηση τα e που το περιβάλλουν δεν ξεπερνούν τα 8. Αυτό απαγορεύεται, λόγω της αδυναμίας του θετικού φορτίου του πυρήνα να συγκρατήσει γύρω του περισσότερα από 8 e , εφ' όσον πρόκειται για άτομο της 2^{ης} περιόδου. Παρά το ότι η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου S είναι ελάχιστη μεγαλύτερη από αυτή του C, το S έλκει πολύ εύκολα προς το μέρος του τα π - e του πολλαπλού δεσμού (καλύτερη αποχωρούσα ομάδα, κάτι που προκύπτει επειδή το S στον περιοδικό πίνακα βρίσκεται δεξιάτερα και πάρα κάτω από το άτομο του C).



Σχήμα χχ: Μεσομέρεια με μετακίνηση π - e προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο.

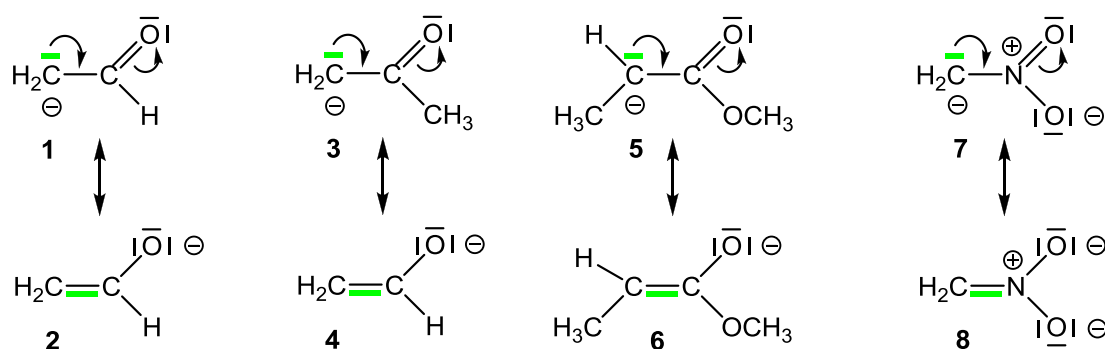
Πολύ ενδιαφέρον έχει το πάρα κάτω παράδειγμα (**Σχήμα χχ**) που δείχνει την μεσομέρεια στα καρβοξυλικά οξέα (**1**). Έτσι η μετακίνηση των π - e ξεκινά με το άτομο οξυγόνου του διπλού δεσμού στο **1** να τα αποσπά προς το μέρος του, αφήνοντας το γειτονικό άτομο C θετικά φορτισμένο όπως φαίνεται στη δομή **2**. Κατόπιν προωθείται το μονήρες ζεύγος e του δεύτερου ατόμου οξυγόνου στο **2** προς

το κενό ηλεκτρονίων που έχει δημιουργηθεί στο άτομο άνθρακα. Έτσι προκύπτει η δομή **3** η οποία είναι απαραίτητη, για να καταλάβουμε, γιατί οι ενώσεις αυτού του τύπου είναι οξέα, δηλ. ελευθερώνουν εύκολα πρωτόνια (H^+). Πράγματι παρατηρούμε στη δομή **3** ότι το πολύ ηλεκτραρνητικό άτομο οξυγόνου είναι θετικά φορτισμένο, έχει δηλ. έλλειψη e παρ' όλον ότι συνδέεται με το κατά πολύ ηλεκτροθετικότερο άτομο υδρογόνου. Στον ανταγωνισμό που αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων οξυγόνου και υδρογόνου για τα e του δεσμού τους νικητής αναδεικνύεται φυσικά το κατά πολύ ηλεκτραρνητικότερο άτομο οξυγόνου, που αποσπά τα e αφήνοντας το υδρογόνο θετικά φορτισμένο ($-H^+$ πάνω στο βέλος). Αντίθετα με τις δομές **1-3** που είναι μεσομερείς διότι είχαμε μόνο μετακίνηση $\pi-e$, η μετάβαση από την **3** στην **4** πρόκειται για χημική αντίδραση, διότι κατά τη διάρκεια μετακίνησης των e διασπάσθηκε σ -δεσμός. Η σωστή μεσομερής δομή του **4** είναι η δομή **5**. Οι δομές **4** και **5** είναι ταυτόσημες, που σημαίνει ότι τα δύο άτομα οξυγόνου μοιράζονται το ζεύγος ηλεκτρονίων. Απλοποιημένα μπορούμε να πούμε, ότι τα αρνητικά φορτισμένα άτομα οξυγόνου στα **4** και **5** εμφανίζουν από μισό αρνητικό φορτίο το καθένα. Αυτό σημαίνει ότι είναι πολύ λιγότερο βασικά από ότι θα περιμέναμε και άρα αντιδρούν κατά πολύ πιο αργά με το H^+ . Το φαινόμενο αυτό της μείωσης της δραστηριότητας, δηλ. ενέργειας, του καρβοξυλικού ανιόντος, την αποδίδουμε στην «**σταθεροποίηση λόγω μεσομέρειας**» και οφείλεται στον διασκορπισμό των e σε περισσότερα άτομα. Ιδιαίτερα δραστική μείωση της ενέργειας μορίων και ιόντων επιτυγχάνεται στις περιπτώσεις που εμφανίζονται ταυτόσημες μεσομερείς δομές όπως στα καρβοξυλικά ανιόντα.



Σχήμα χχ: Μεσομέρεια σε καρβοξυλικά οξέα..

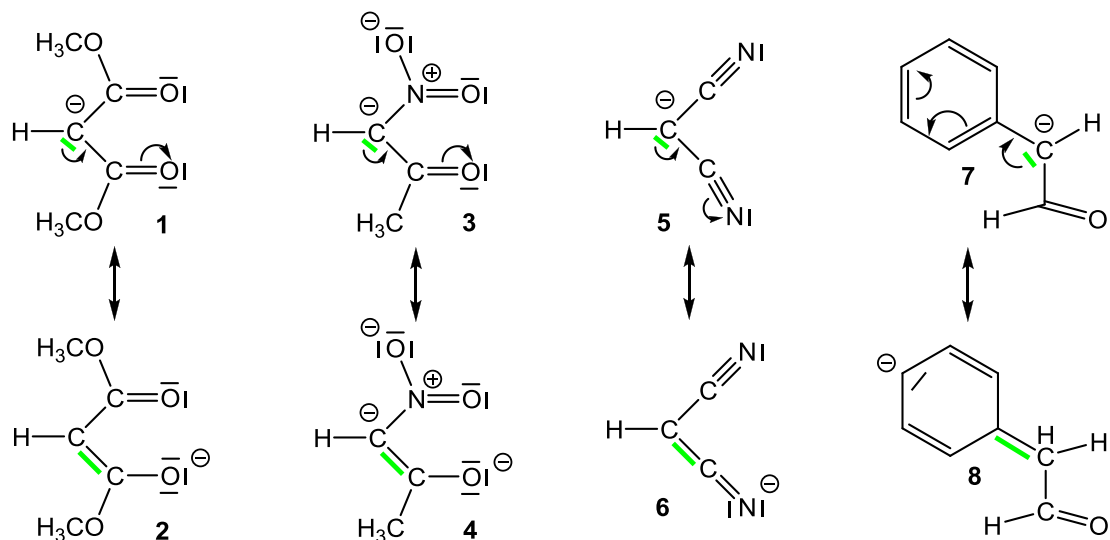
Θα πρέπει εδώ να προσεχθεί ότι ιόντα που σταθεροποιούνται με μεσομέρεια ή/και επαγωγικό φαινόμενο (είναι δηλ. χαμηλής ενέργειας) δημιουργούνται εύκολα και για αυτό είναι αυτά που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της πορείας των αντιδράσεων.



Σχήμα χχ: Σταθεροποίηση ανιόντων με μεσομέρεια

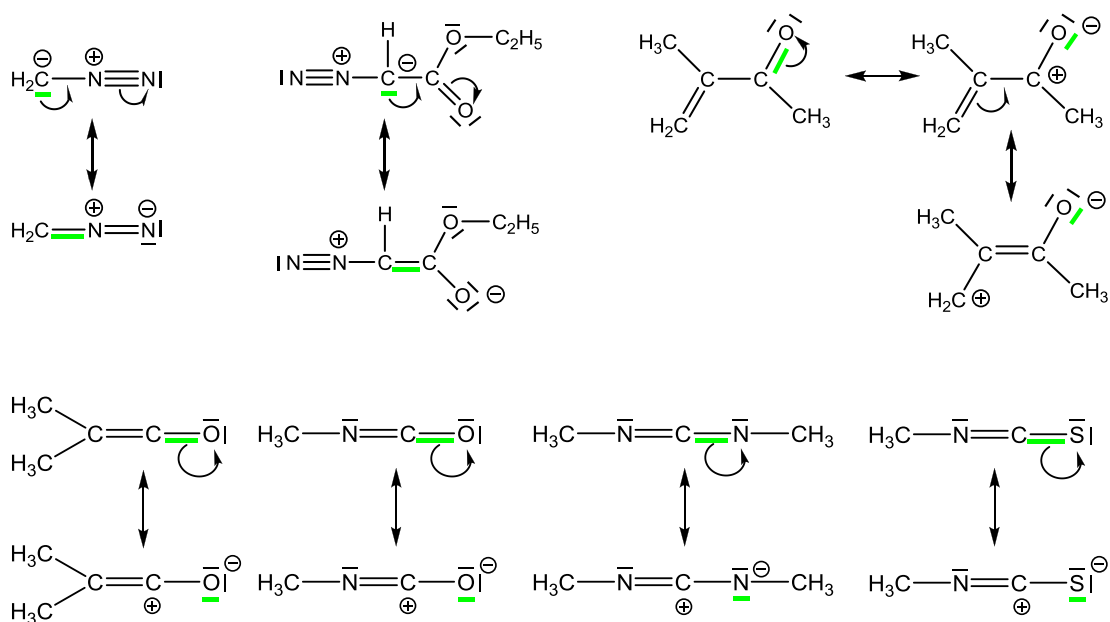
Πάρα πάνω στο **Σχήμα χχ** δίνω μία σειρά ιόντων (**1, 3, 5, 7**) που σταθεροποιούνται με μεσομέρεια και για αυτό προκύπτουν εύκολα κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων. Παρατηρούμε ότι η σταθεροποίηση οφείλεται στην απόσπαση του μονήρους ζεύγους

ηλεκτρονίων από γειτονικά ευρισκόμενο διπλό δεσμό προς οξυγόνο. Ακόμα μεγαλύτερη σταθεροποίηση επιτυγχάνεται στα ανιόντα **1**, **3**, **5**, **7** του πάρα κάτω **Σχήματος XX**. Αυτό διότι σε αυτές τις περιπτώσεις η σταθεροποίηση προκύπτει με συμβολή δύο ομάδων. Πολύ καλή σταθεροποίηση προσφέρουν σε ανιόντα πέραν των καρβονυλομάδων (-C=O) και οι νιτροομάδες (-NO₂) όπως στο **3**, οι κυάνο ομάδες (-CN) όπως στο **5** και οι αρωματικοί δακτύλιοι όπως στο **7**.



Σχήμα xx: Σταθεροποίηση ανιόντων με μεσομέρεια στην οποία συμμετέχουν στη σταθεροποίηση δύο ομάδες (δείχνεται η μεσομέρεια με την συμμετοχή της μίας ομάδας).

Άλλα παραδείγματα μεσομερών δομών με μετακίνηση των π-ε προς ηλεκτραρνητικά άτομα, δίδονται στα πάρα κάτω **Σχήματα XX**.



Σχήμα xx: Μεσομέρεια με μετακίνηση π-ε προς ηλεκτραρνητικά άτομα.

4^{ος} Κανόνας Μεσομέρειας

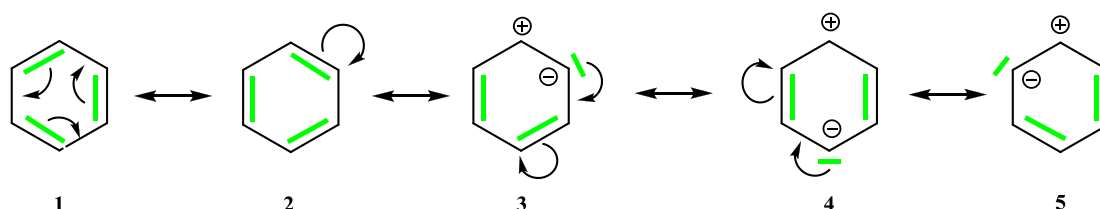
Εάν το ηλεκτραρνητικότερο άτομο δεν χωράει επί πλέον e , τότε η μετακίνηση ξεκινά πάλι από αυτό, αλλά αυτή τη φορά το ηλεκτραρνητικό άτομο προωθεί ζεύγος e προς το ηλεκτροθετικότερο γειτονικό του άτομο (κοίταξε τα παραδείγματα της μετακίνησης γ).

4^{ος} Κανόνας Μεσομέρειας

Το συνολικό φορτίο όλων των πιθανών μεσομερών δομών σε ένα μόριο ή ιόν, παραμένει ίδιο πριν και μετά την μετακίνηση.

Μεσομέρεια σε Αρωματικές Ενώσεις

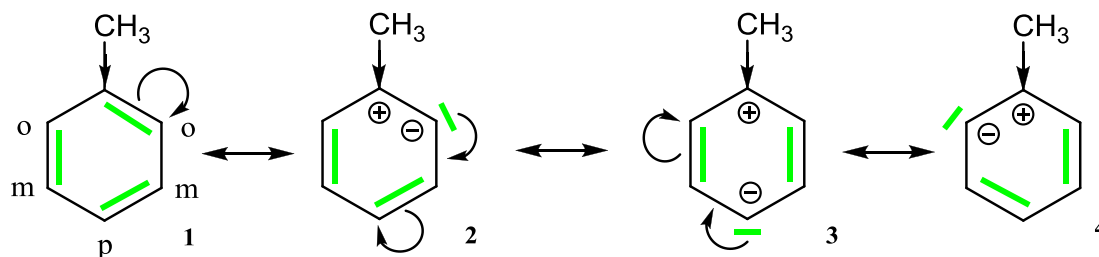
Μεγάλη σημασία για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων και αντιδράσεων των αρωματικών ενώσεων, έχει η πρόβλεψη της μεσομέρειας σε αυτές. «Αρωματική» λέγεται μία επίπεδη κυκλική ένωση, η οποία διαθέτει εντός του κύκλου (τις περισσότερες περιπτώσεις τον ονομάζουμε δακτύλιο) $4n + 2 \pi$ - e , με εναλλασσόμενους πολλαπλούς (στη πλειοψηφία των περιπτώσεων διπλούς) και απλούς δεσμούς (δηλ. όλα τα άτομα πρέπει να είναι sp^2 υβριδοποιημένα). Αντίθετα με το τι υποδηλώνει το όνομά τους, οι περισσότερες αρωματικές ενώσεις κάθε άλλο παρά ευχάριστη οσμή διαθέτουν. Οι αρωματικές ενώσεις τοποθετούν τα π -ηλεκτρόνια τους (τα σχεδιασμένα πράσινα) σε τροχιακά κάθετα στο επίπεδο που σχηματίζουν τα άτομα που αποτελούν το δακτύλιο. Έτσι διαθέτουν ηλεκτρόνια σε παράλληλα επίπεδα μπρος και πίσω από το επίπεδο του αρωματικού δακτυλίου. Όπως παρατηρούμε στο πάρα κάτω **Σχήμα XX** στην περίπτωση του βενζολίου (**1**) οι μεσομερείς δομές **1** και **2** είναι ταυτόσημες



Σχήμα XX: Μεσομέρεια στο βενζόλιο.

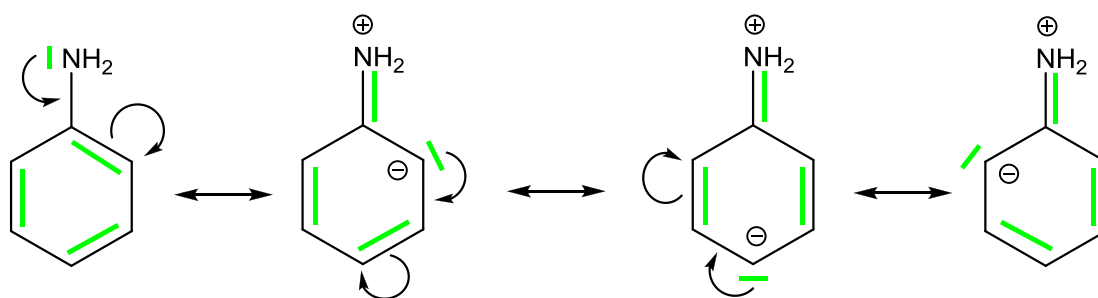
χωρίς μάλιστα το σχηματισμό φορτίων. Αυτό υποδηλώνει ότι οι αρωματικές ενώσεις είναι κατά πολύ σταθερότερες από ότι θα περιμέναμε και αντιδρούν πολύ δύσκολα με πυρηνόφιλα αλλά και με ηλεκτρόφιλα. Επίσης λόγω του ότι είναι πολύ σταθερές ενώσεις, σχηματίζονται και πάρα πολύ εύκολα και συνήθως πολύ γρήγορα. Η μεσομέρεια σε αρωματικές ενώσεις ακολουθεί τους ίδιους κανόνες, όπως και σε όλες τις άλλες χημικές ενώσεις που είδαμε πάρα πάνω. Έτσι στη περίπτωση του τολουολίου του **Σχήματος XX** η διεύθυνση μετακίνησης των π - e επιβάλλεται από το επαγωγικό φαινόμενο της μέθυλο-ομάδας, που απωθεί σ - e προς το δακτύλιο. Οι γειτονικές θέσεις προς τον μέθυλο-υποκαταστάτη ονομάζονται όρθο (o), οι επόμενες μετά (m) και η απέναντι από τον υποκαταστάτη θέση στο δακτυλίου πάρα (p). Έτσι παρατηρούμε ότι η επίδραση του μέθυλο-υποκαταστάτη έχει σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των όρθο και πάρα θέσεων με e . Αυξάνεται δηλ. η πυρηνοφιλία των

ατόμων C σε αυτές τις θέσεις. Αντίθετα οι m-θέσεις επηρεάζονται κατά πολύ λιγότερο. Παρατηρούμε ότι η δεύτερη και η τέταρτη δομή είναι ταυτόσημες, άρα θα μπορούσε και να παραληφθεί η μία από τις δύο.



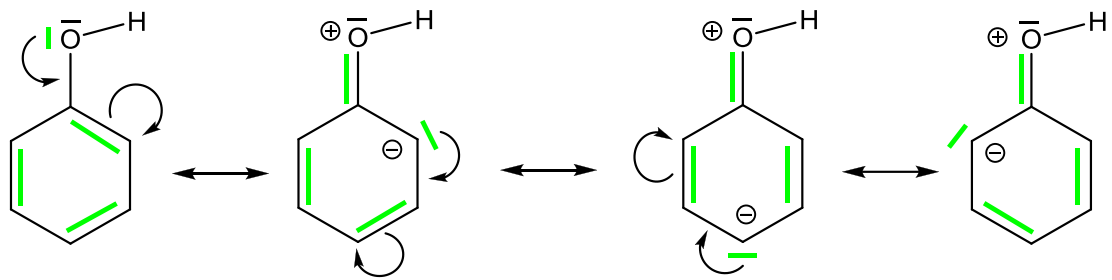
Σχήμα ZZZ. Μεσομέρεια στο τολουόλιο.

Η μεσομέρεια στη ανιλίνη ξεκινά από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο που είναι το άζωτο. Παρατηρούμε ότι αυτό δεν έχει τη δυνατότητα να τοποθετήσει γύρω του περισσότερα ηλεκτρόνια και για αυτό τα προωθεί προς το δακτύλιο και ιδιαίτερα στις θέσεις όρθο και πάρα. Παρά το ότι το άτομο αζώτου μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι sp^3 υβριδοποιημένο και άρα η δομή του θα έπρεπε να είναι τετραεδρική, στην πραγματικότητα το άζωτο τοποθετεί τα ηλεκτρόνια του μονήρους ζεύγους του παράλληλα με τα π -e του αρωματικού δακτύλιου. Έτσι υβριδοποίηση και δομή μοιάζουν και στη βασική του κατάσταση να είναι sp^2 .

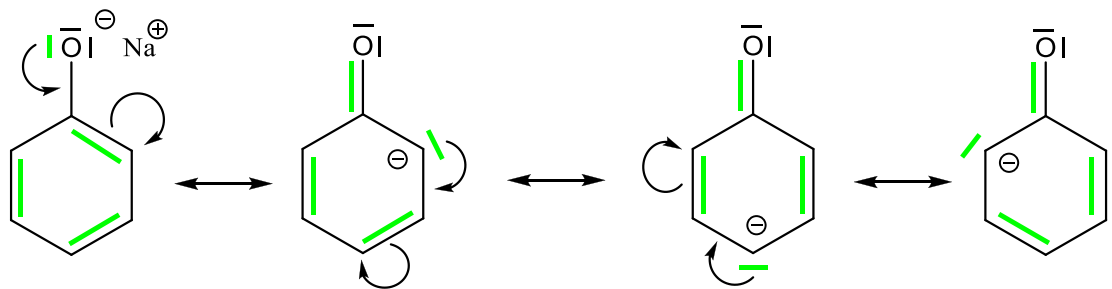


Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στην ανιλίνη

Παρόμοια με την ανιλίνη είναι και η μεσομέρεια στη φαινόλη. Παρατηρούμε ότι η μετακίνηση των π -e δημιουργεί ένα θετικά φορτισμένο οξυγόνο που μπορεί για αυτό το λόγο να αποσπάσει το ζεύγος ηλεκτρονίων που το συνδέει με το υδρογόνο. Για αυτό το λόγο η οξύτητα της φαινόλης είναι μεγαλύτερη του αναμενόμενου. Έτσι για παράδειγμα με επίδραση NaOH σε φαινόλη, λαμβάνεται εύκολα το ανιόν της φαινόλης (**Σχήμα χχ**) το οποίο επίσης σταθεροποιείται με μεσομέρεια. Το αρνητικά φορτισμένο οξυγόνο στην περίπτωση του ανιόντος της φαινόλης, προωθεί ευκολότερα τα π -ηλεκτρόνια του προς τον αρωματικό δακτύλιο από ότι το οξυγόνο στη φαινόλη. Αυτό συμβαίνει διότι δεν φορτίζεται θετικά κατά την μετακίνηση των π -e όπως αυτό συμβαίνει στην περίπτωση της φαινόλης, όπου το ηλεκτραρνητικό οξυγόνο διεκδικεί έντονα την επιστροφή των e του από το γειτονικό άτομο C.

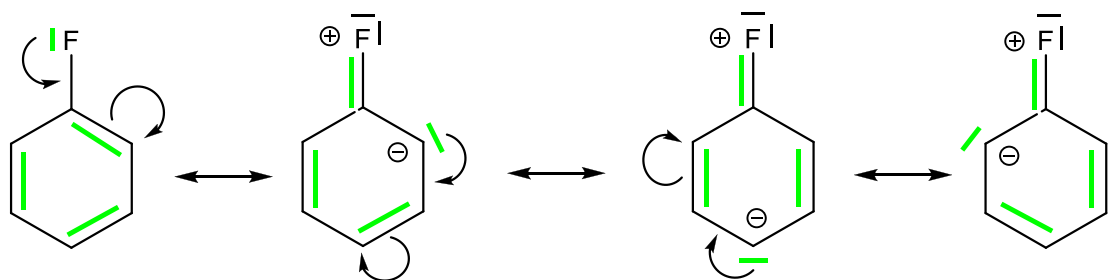


Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στην φαινόλη

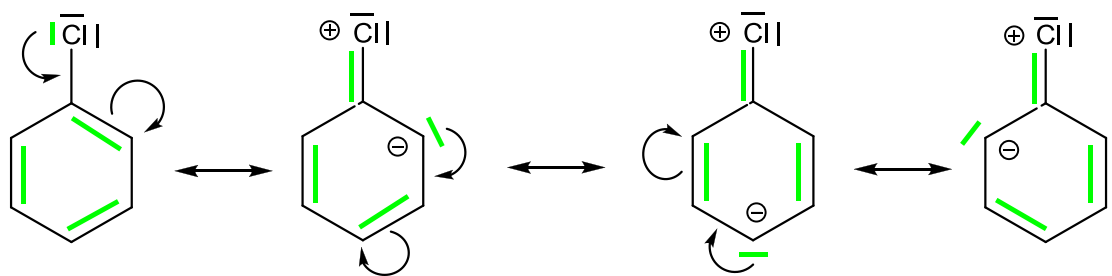


Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο ανιόν της φαινόλης

Παρόμοια με όλα τα πάρα πάνω παραδείγματα και στην περίπτωση των φθόροβενζολίου και χλωροβενζολίου (Σχήματα χχ) προωθούνται π-ε στις όρθο και πάρα θέσεις του αρωματικού δακτυλίου.



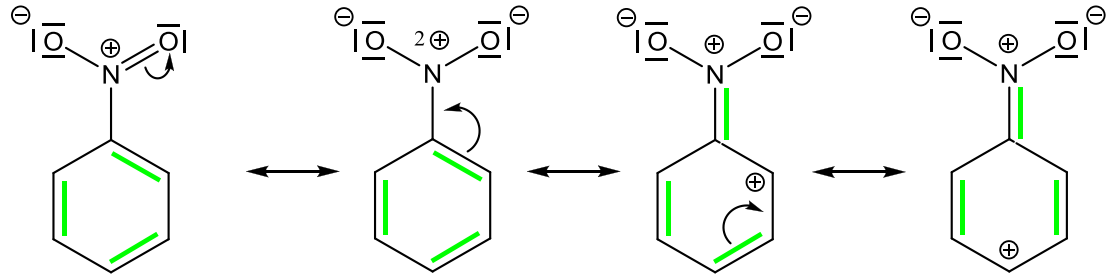
Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο φθοροβενζόλιο



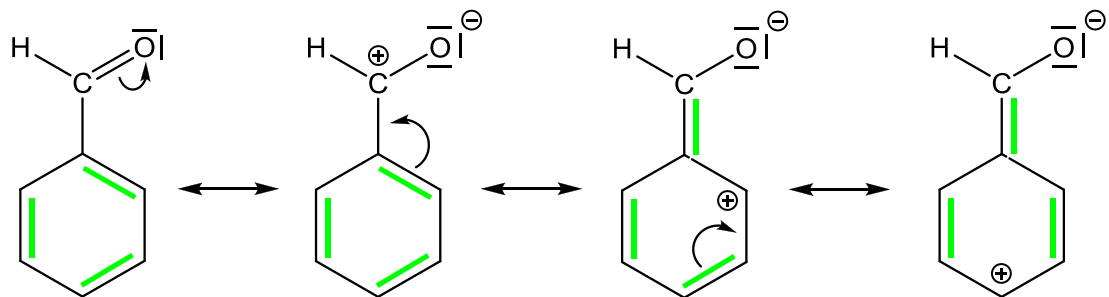
Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο χλωροβενζόλιο.

Αντίθετα, στην περίπτωση του νίτρο-βενζολίου η μεσομέρεια οδηγεί σε σημαντική απόσπαση ηλεκτρονίων από το δακτύλιο και ειδικότερα από τις θέσεις όρθο και πάρα των οποίων τα ε μειώνονται σημαντικότερα. Έτσι η μετακίνηση των π-ε ξεκινά από

το οξυγόνο του διπλού δεσμού προς το άζωτο. Σαν ηλεκτραρνητικότερο άτομο αποσπά τα π-ε του διπλού δεσμού προς το μέρος του, προξενώντας έντονη έλλειψη e στο γειτονικό του άζωτο, το οποίο μετατρέπεται σε διπλά θετικά φορτισμένο άτομο. Αυτό έχει σαν φυσιολογικό επακόλουθο την έντονη διεκδίκηση και απόσπαση των π-ε του δακτυλίου και την έντονη μείωση της πυρηνοφιλίας των θέσεων όρθο και πάρα. Παρόμοια, αν και όχι με την ίδια ένταση, αποσπώνται τα ηλεκτρόνια των όρθο και πάρα θέσεων από την καρβονυλομάδα στην περίπτωση της βενζαλδεύδης.

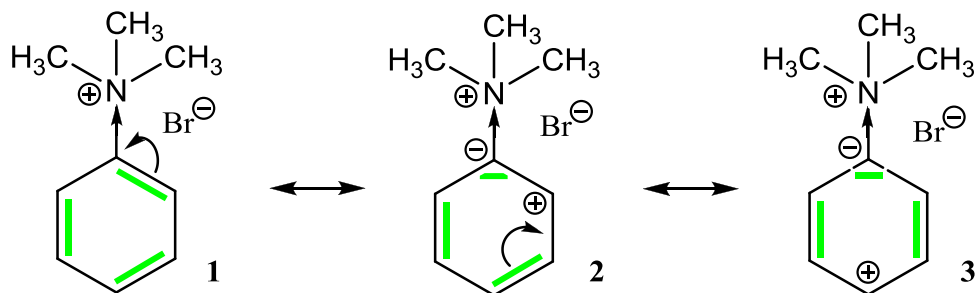


Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο νίτροβενζόλιο



Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στη βενζαλδεύδη

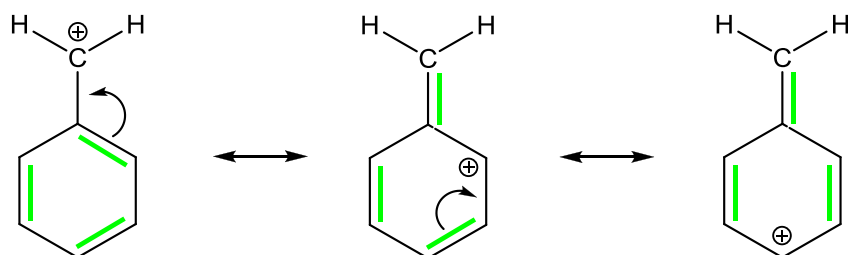
Η μεσομέρεια στο πάρα κάτω παράδειγμα του **Σχήματος χχ** του άλατος αμμωνίου **1** είναι ένα παράδειγμα μεσομέρειας, στην οποία ο υποκαταστάτης του αρωματικού δακτυλίου είναι έντονα ηλεκτραρνητικός, όπως το θετικά φορτισμένο άζωτο. Η μετακίνηση των π-ε θα ξεκινούσε απ' αυτό, εάν αυτό χωρούσε επί πλέον ηλεκτρόνια γύρω του. Αυτό όμως περιβάλλεται ήδη από δε και άρα δεν μπορεί να δεχτεί επί πλέον. Έτσι το ηλεκτραρνητικότερο άτομο που συμμετέχει στη μεσομέρεια είναι το άτομο άθρακα που συνδέεται μαζί του.



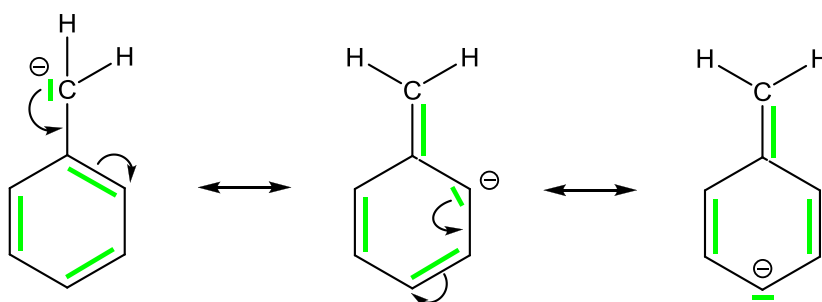
Σχήμα xxx: Μεσομέρεια στο βρωμιούχο τριμέθυλο φαίνυλο αμμώνιο.

Αυτό άρα θα δεχθεί στο πρώτο βήμα της μετακίνησης το ζεύγος των π-ε. Το κατιόν που δημιουργείται στο **2** εξουδετερώνεται με τη μετακίνηση ενός δεύτερου π-δεσμού.

Όπως αναφέραμε και πάρα πάνω ιόντα σταθεροποιούνται με μεσομέρεια. Έτσι, παρατηρούμε στα πάρα κάτω **Σχήματα xxx**, το βένζυλο ανιόν όσο και το βένζυλο κατιόν σταθεροποιούνται με την μεσομέρεια του αρωματικού δακτυλίου κατά τη διάρκεια της οποίας διασπείρουν το φορτίο τους στα άτομα του δακτυλίου.



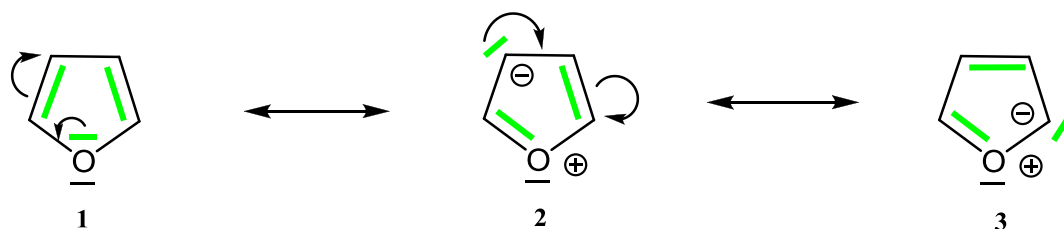
Σχήμα xxx: Μεσομέρεια στο βένζυλο κατιόν



Σχήμα xxx: Μεσομέρεια στο βένζυλο ανιόν.

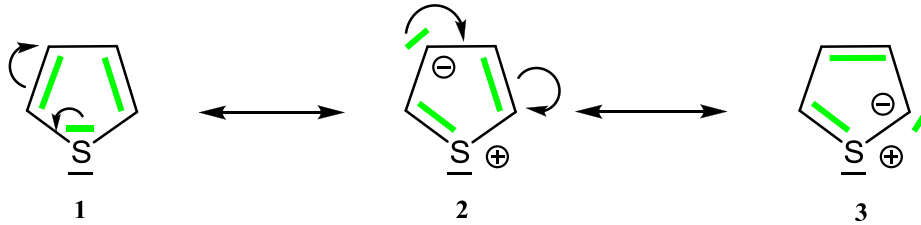
Μεσομέρεια σε Ετεροκυκλικές Αρωματικές Ενώσεις

Εάν ο ετεροκυκλικός δακτύλιος περιέχει ένα ή περισσότερα άτομα διαφορετικά από τον C η ένωση ονομάζεται **ετεροκυκλική**. Οι ενώσεις αυτές είναι αρωματικές εφ' όσον πληρούν τις προϋποθέσεις για αρωματικότητα. Η μεσομέρεια σε ετεροκυκλικές ενώσεις ακολουθεί τους ίδιους ακριβώς κανόνες που καθορίζουν τη μετακίνηση π-ε και σε όλες τις άλλες ενώσεις. Έτσι στο φουράνιο (**Σχήμα χχ**), το θειοφαίνιο (**Σχήμα**)

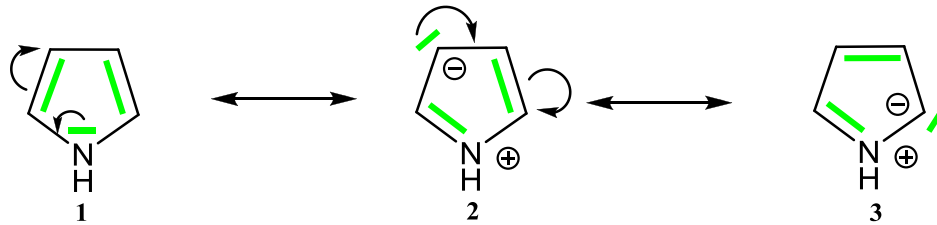


Σχήμα xxx: Μεσομέρεια στο φουράνιο.

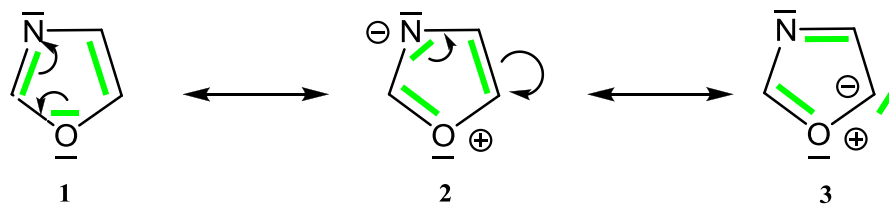
χχ), το πυρρόλιο (Σχήμα χχ), το οξαζόλιο (Σχήμα χχ) και το ιμιδαζόλιο (Σχήμα χχ) η πρώτη μετακίνηση των π-ε ξεκινά από τα ηλεκτραρνητικά άτομα οξυγόνου, θείου ή αζώτου. Αυτά δεν χωρούν επί πλέον ηλεκτρόνια γύρω τους και για αυτό απωθούν το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτουν προς το γειτονικό άτομο C, όπως δείχνεται στα Σχήματα χχ χχ.



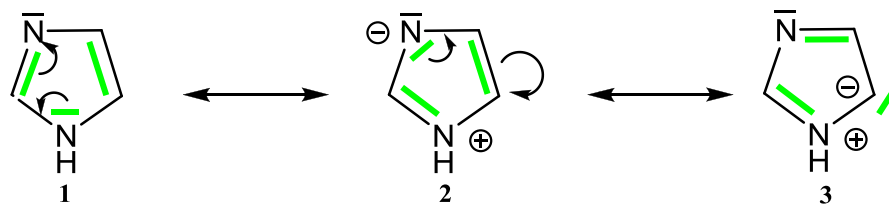
Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο θειαζόλιο.



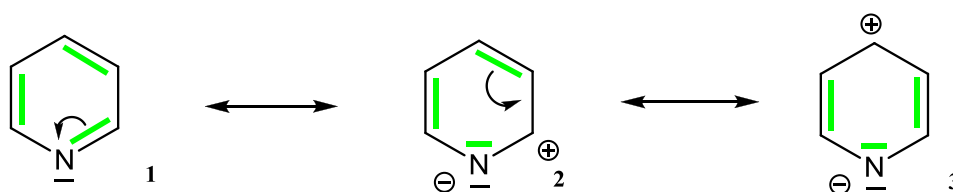
Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο πυρρόλιο.



Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο οξαζόλιο.



Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στο ημιδαζόλιο.



Σχήμα χχχ: Μεσομέρεια στην πυριδίνη.

Στην πυριδίνη (**1**) στο *Σχήμα χχ* η μεσομέρεια ξεκινά πάλι από το άζωτο, που είναι το ηλεκτραρνητικότερο άτομο που συμμετέχει στη μεσομέρεια. Τώρα όμως το άζωτο διαθέτει ελεύθερο χώρο γύρω του και γι' αυτό αποσπά τα ηλεκτρόνια του γειτονικού του δεσμού. Στη μεσομερή δομή **2** που προκύπτει, το θετικά φορτισμένο άτομο C αποσπά το γειτονικό ζεύγος ηλεκτρονίων, για να εξουδετερώσει την έλλειψη ηλεκτρονίων που έχει. Πρέπει εδώ να προσέξετε, ότι το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων επί του αζώτου, δεν συμμετέχει στη μεσομέρεια. Αυτό διότι δεν πρόκειται περί π-ζεύγους ηλεκτρονίων, αλλά περί σ-ζεύγους. Αυτό διότι το άζωτο στο **1** είναι sp^2 υβριδοποιημένο και άρα βρίσκεται επάνω στο ίδιο επίπεδο με τα υπόλοιπα άτομα που απαρτίζουν τον αρωματικό δακτύλιο. Δεν πληρούν δηλ. την προϋπόθεση να μπορούν να διαταχθούν εμπρός ή πίσω από το επίπεδο της πυριδίνης, εντός ενός μη υβριδοποιημένου p-τροχιακού και να διαταχθούν παράλληλα με τα υπόλοιπα π-e του δακτυλίου. Το τελευταίο είναι προϋπόθεση για να μπορεί να γίνει μία συντονισμένη μετακίνηση π-e δηλ. μεσομέρεια. Επίσης το ζεύγος αυτό των ηλεκτρονίων δεν προσμετράτε στον κανόνα αρωματικότητας των $4n+2$ π-ηλεκτρονίων. Δεν προσμετρούνται επίσης και τα δεύτερα ζεύγη π-e των ατόμων του οξυγόνου και του θείου όταν αυτά ευρίσκονται εντός του δακτυλίου. Άρα στην περίπτωση π.χ. του φουρανίου μόνο το ένα ζεύγος, από τα δύο μονήρη ζεύγη e, συνεισφέρεται στην αρωματικότητα.