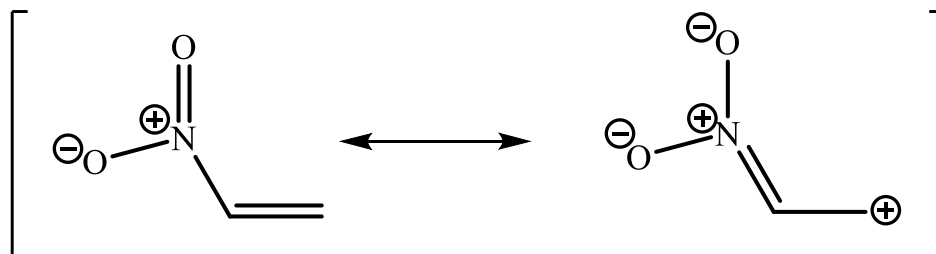
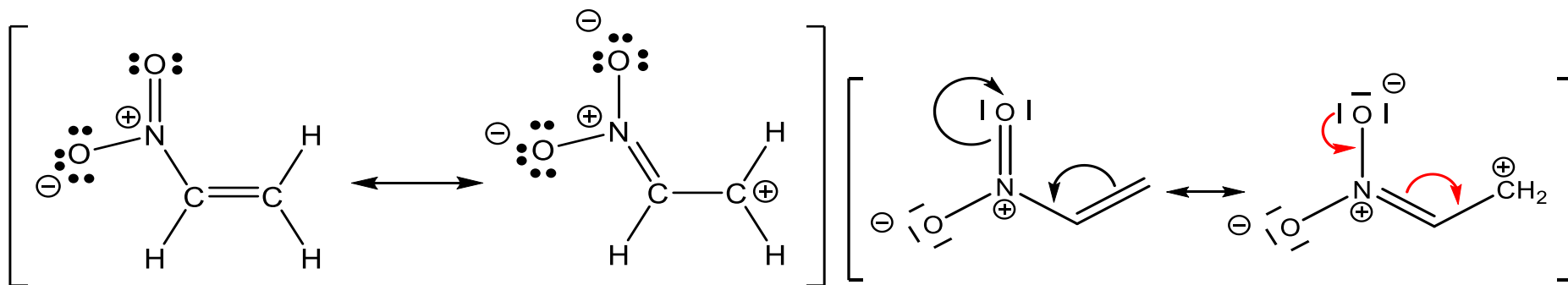


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Παράδειγμα 1.4: Ελέγξτε εάν οι παρακάτω δομές συντονισμού είναι σωστές.



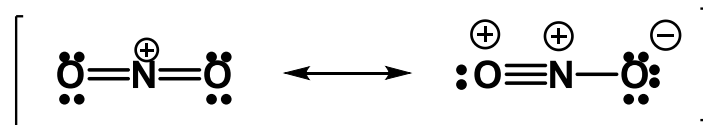
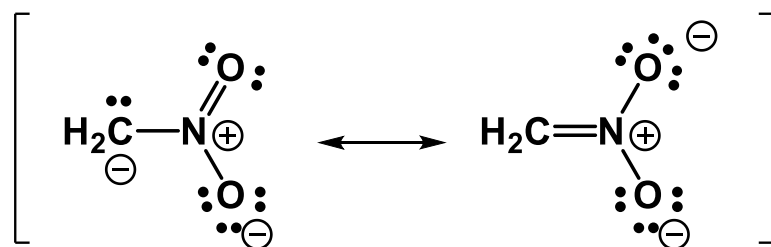
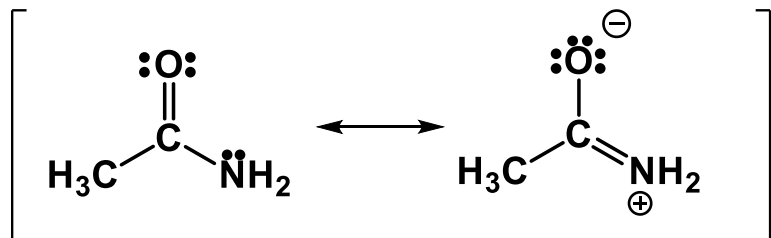
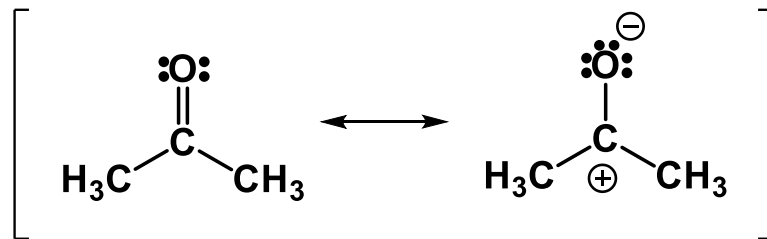
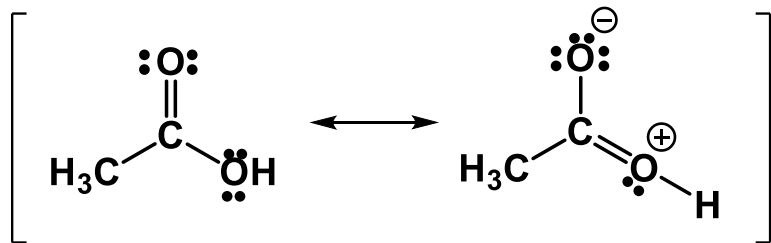
Απάντηση



1. Έχουμε μετακίνηση e^- (όχι ατόμων) ? = **O.K.**
2. Επανελέγχος φορτίου κάθε ατόμου που συμμετέχει στη μεσομέρεια = **O.K.**
3. Το συνολικό φορτίο της ένωσης δεν μεταβάλλεται = **O.K.**
4. **Δείχνουμε την κίνηση των e^-**

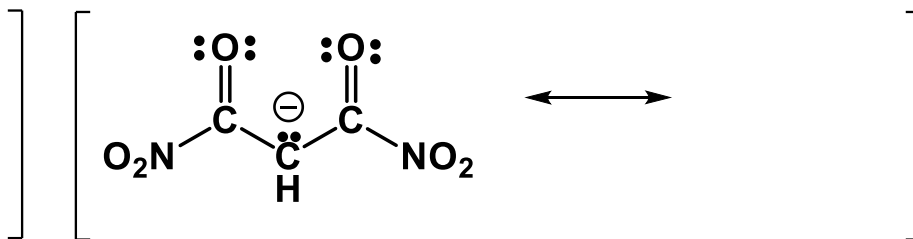
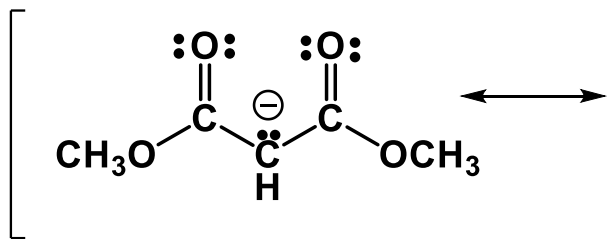
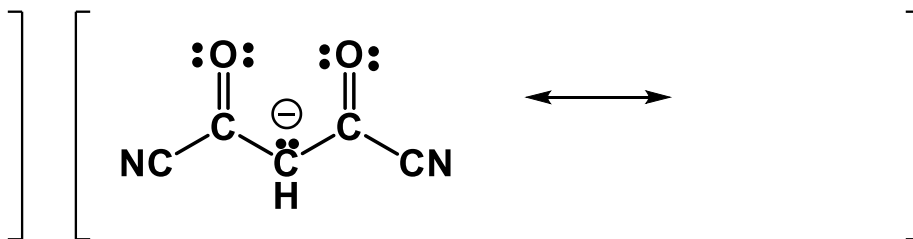
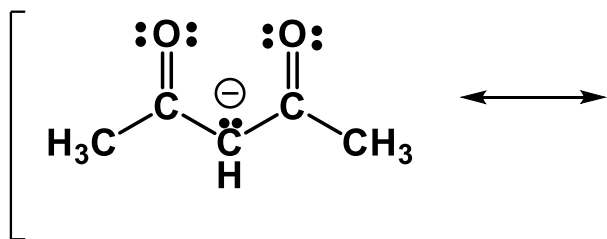
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.9: Υποδείξτε την κίνηση των e^- στις παρακάτω δομές.



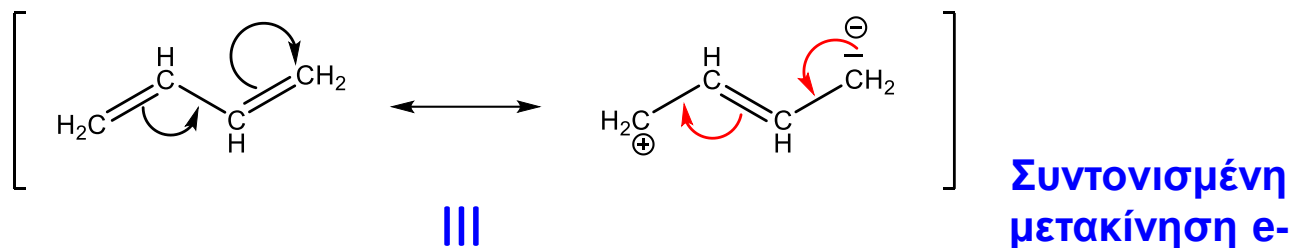
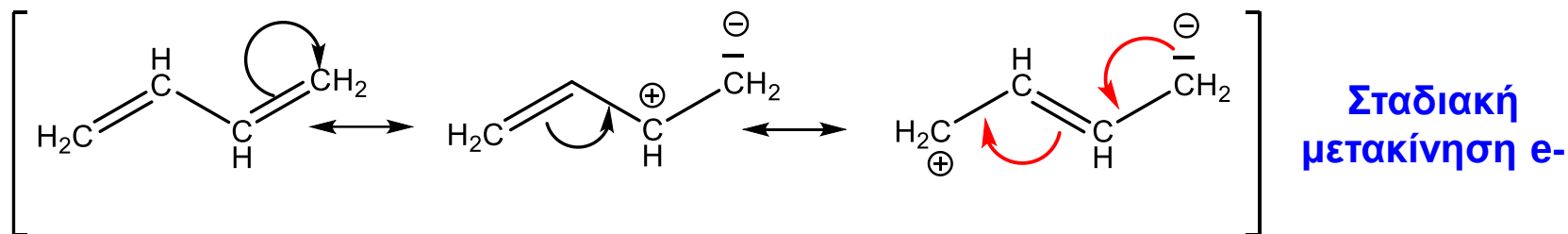
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.10: Υποδείξτε την κίνηση των e^- στις παρακάτω δομές και σχεδιάστε την αντίστοιχες δομές Lewis.



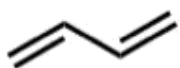
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

(Συζυγιακά) Αλκαδιένια



1,3-βουταδιένιο

Butadiene



major
resonance form



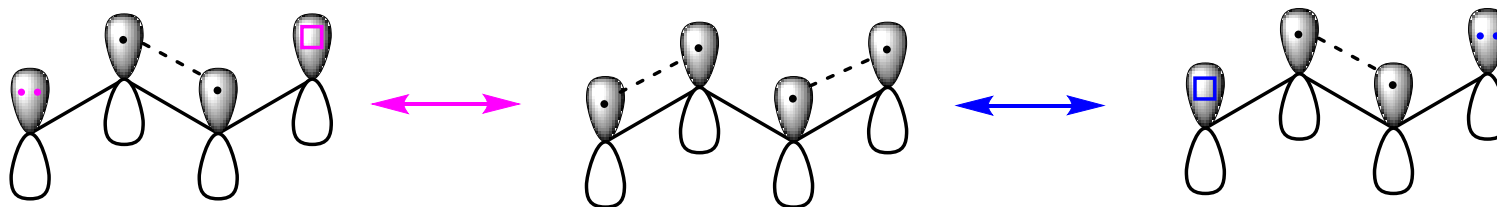
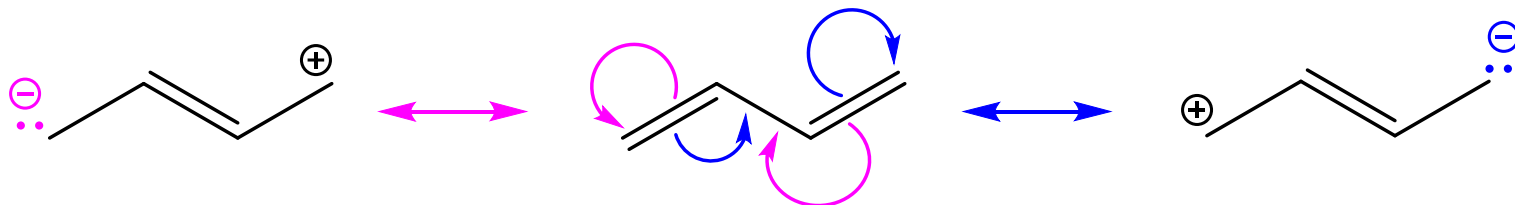
minor
resonance form



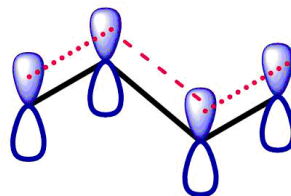
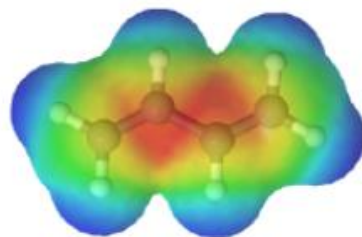
4 conjugated p-orbitals

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

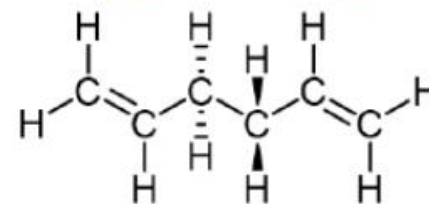
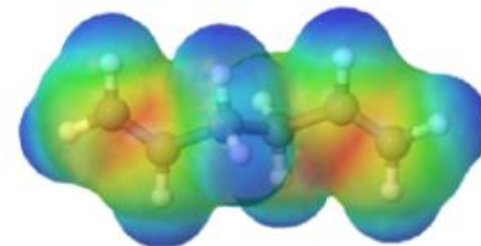
(Συζυγιακά) Αλκαδιένια



1,3-βουταδιένιο



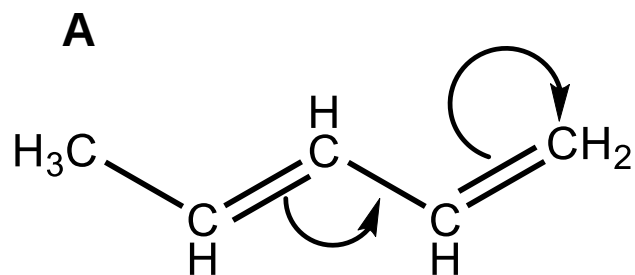
Conjugated



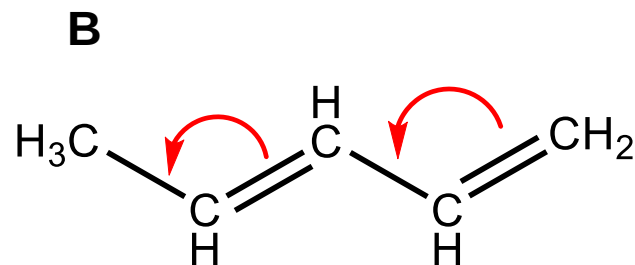
1,5-εξαδιένιο
Non-Conjugated

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

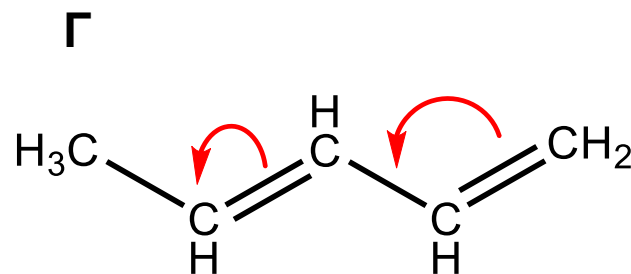
Παράδειγμα 1.4: Εξηγείστε γιατί η συντονισμένη μετακίνηση των e^- σύμφωνα με τη δομή B (δεξιά) δεν είναι η σωστή. Και γιατί στη Γ είναι λιγότερο ευνοϊκή από την μετακίνηση που δείχνει A.



ΣΩΣΤΗ



ΛΑΘΟΣ



Η μετακίνηση επιτρέπεται αλλά είναι λιγότερο ευνοϊκή από αυτή που δείχνει A.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

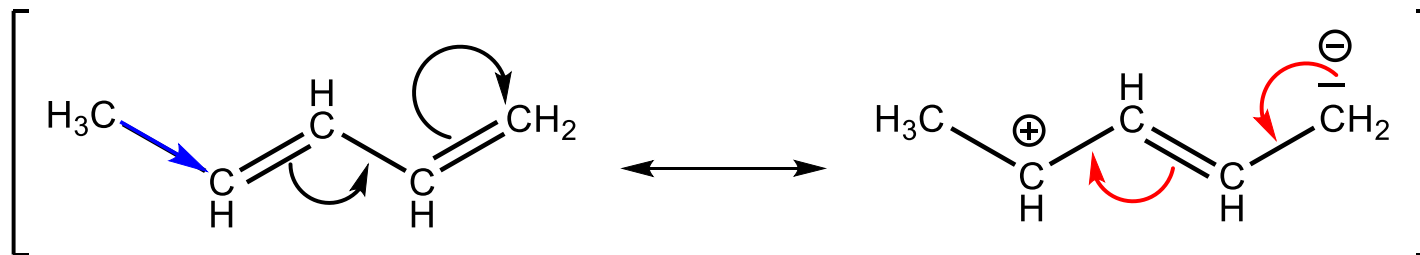
Παράδειγμα 1.4: Εξηγείστε γιατί η συντονισμένη μετακίνηση των e^- σύμφωνα με τη δομή B (δεξιά) δεν είναι η σωστή. Και γιατί στη Γ είναι λιγότερο ευνοϊκή από την μετακίνηση που δείχνει A.

Απάντηση

Στη B: Η μετακίνηση δεν επιτρέπεται επειδή **παραβιάζει τον κανόνα της οκτάδας**.

Στη A: Η μεθυλομάδα ωθεί τα σ ηλεκτρόνια του δεσμού της, όπως φαίνεται παρακάτω με μπλε βέλος (+I επαγωγικό φαινόμενο). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση των γειτονικών π e^- επειδή είναι ο **C=C με την υψηλότερη δ^-** (προς την ίδια κατεύθυνση). Συνεπώς, είτε η μετακίνηση των π e^- γίνει βήμα-βήμα, είτε συντονισμένα, αυτή θα καθορίζεται από το +I επαγωγικό φαινόμενο της μεθυλομάδας.

Παρακάτω παρουσιάζεται το +I επαγωγικό φαινόμενο της μεθυλομάδας και η συντονισμένη μετακίνηση των π ηλεκτρονίων.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

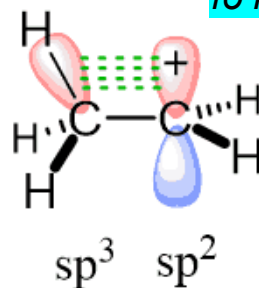
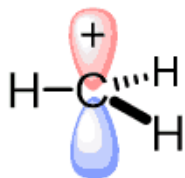
Στη Α: Επίσης, το καρβοκατιόν (περισσότερο υποκαταστημένο) που δημιουργείται είναι **πιο σταθερές** από εκείνο που θα δημιουργούταν με μετακίνηση π e^- προς την αντίθετη κατεύθυνση, δεδομένου ότι έχει δύο αλκυλομάδες που σταθεροποιούν το θετικό φορτίο (**υπερσύζευξη**)

Hyperconjugation increases carbocation stability

μερική απεντόπιση των σ - e^- (C-H) προς το κέντρο με έλλειμμα ηλεκτρονίων (C^+)

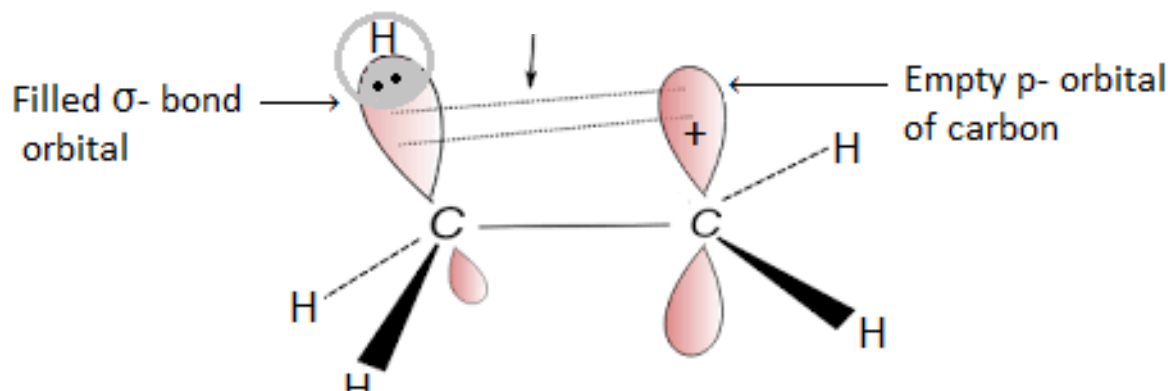
No hyperconjugation

Too unstable



More alkyl groups -
more hyperconjugation

Hyperconjugation



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

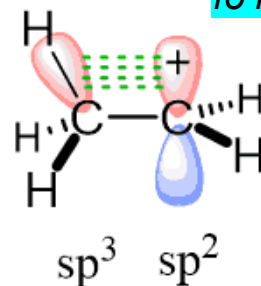
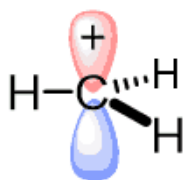
Στη Α: Επίσης, το **καρβοκατιόν** (περισσότερο υποκαταστημένο) που δημιουργείται είναι **πιο σταθερές** από εκείνο που θα δημιουργούταν με μετακίνηση π e^- προς την αντίθετη κατεύθυνση, δεδομένου ότι έχει δύο αλκυλομάδες που σταθεροποιούν το θετικό φορτίο (**υπερσύζευξη**)

Hyperconjugation increases carbocation stability

μερική απεντόπιση των σ - e^- (C-H) προς το κέντρο με έλλειμμα ηλεκτρονίων (C⁺)

No hyperconjugation

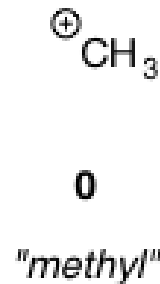
Too unstable



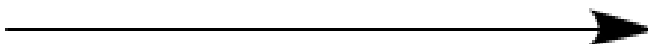
More alkyl groups -
more hyperconjugation

Η αυξανόμενη υποκατάσταση από άνθρακα σταθεροποιεί τα καρβοκατιόντα

of carbons
attached to
carbocation:



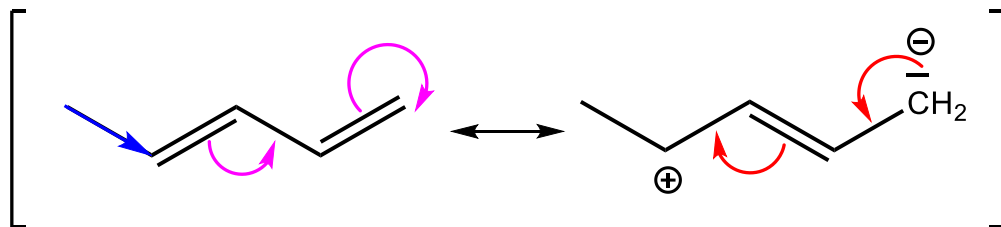
Most stable



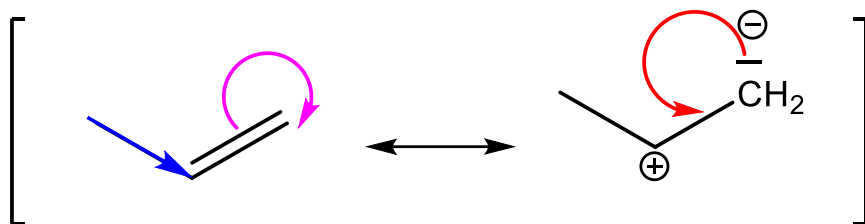
Least stable

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

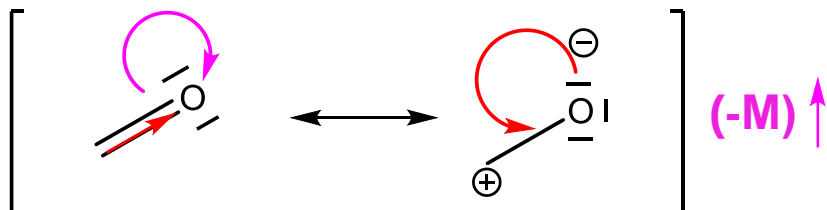
Σύγκριση δομών (-M)



Η μεθυλομάδα ασκεί **+I** επαγωγικό φαινόμενο, με αποτέλεσμα να κατευθύνει την κίνηση των π e-, με μεσομέρεια, προς τον γειτονικό δεσμό.



Η μεθυλομάδα ασκεί **+I** επαγωγικό φαινόμενο, με αποτέλεσμα να κατευθύνει την κίνηση των π e-, με μεσομέρεια, προς τον γειτονικό άνθρακα.

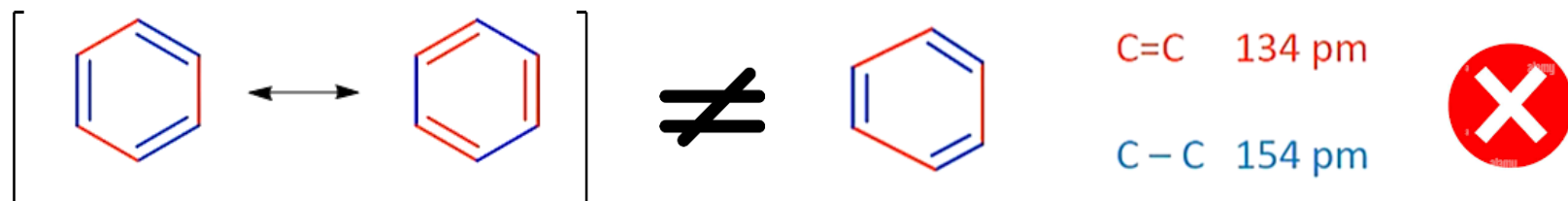
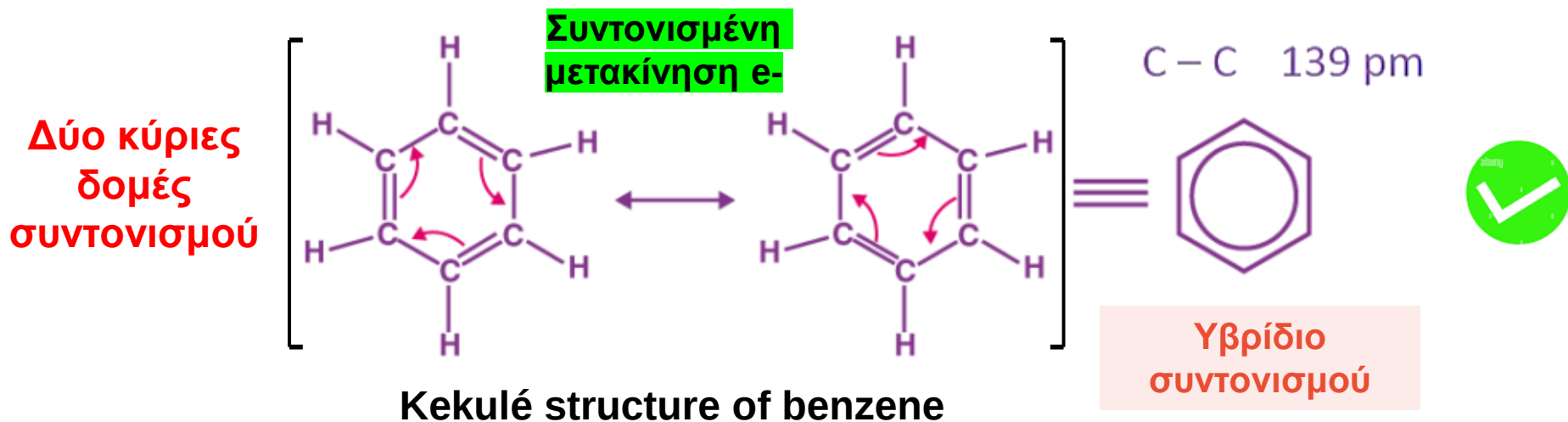


Το οξυγόνο ως πιο ηλεκτραρνητικό του C, ασκεί **-I** επαγωγικό φαινόμενο, με αποτέλεσμα να κατευθύνει την κίνηση των π e- προς αυτό.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Βενζόλιο

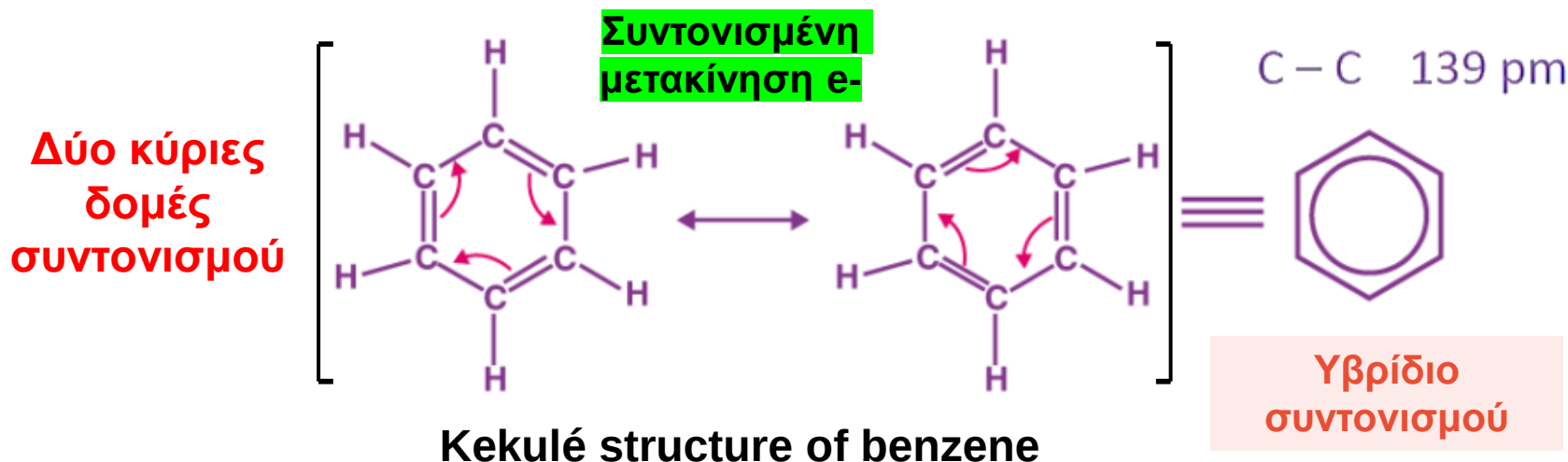
Το βενζόλιο είναι ένα κλασικό παράδειγμα μορίου με συντονισμό. Συνήθως το αναπαριστούμε ως **ένα υβρίδιο δύο ισοδύναμων δομών συντονισμού**, καθεμία από τις οποίες συνεισφέρει ίση με το υβρίδιο και οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα είναι ενδιάμεσοι μεταξύ διπλού και απλού.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Βενζόλιο

Το βενζόλιο είναι ένα κλασικό παράδειγμα μορίου με συντονισμό. Συνήθως το αναπαριστούμε ως **ένα υβρίδιο δύο ισοδύναμων δομών συντονισμού**, καθεμία από τις οποίες συνεισφέρει ίση με το υβρίδιο και οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα είναι ενδιάμεσοι μεταξύ διπλού και απλού.



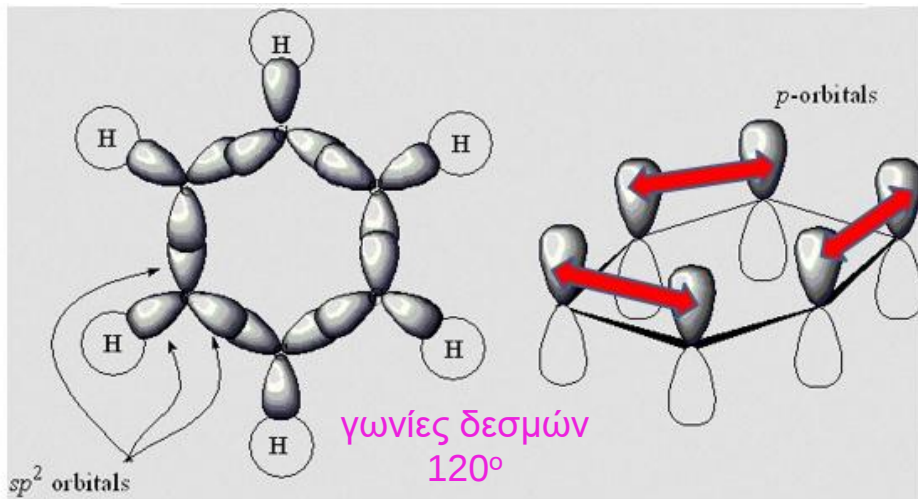
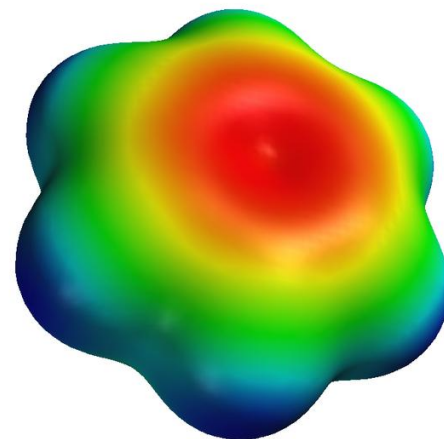
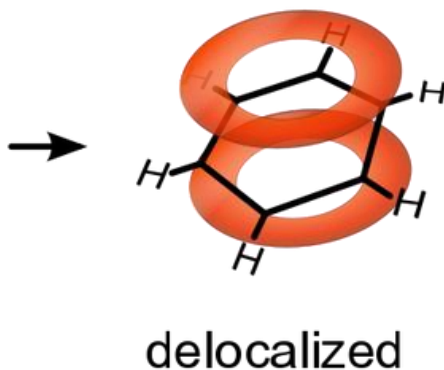
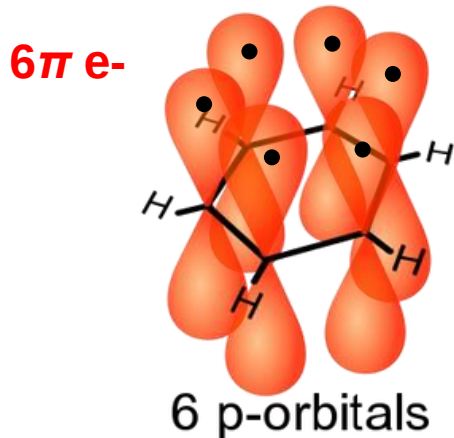
Και οι δύο δομές έχουν την ίδια συνδεσιμότητα ατόμων αλλά διαφέρουν ως προς την τοποθέτηση των διπλών δεσμών. Η πραγματική δομή του βενζολίου είναι ένα υβρίδιο συντονισμού αυτών των δύο δομών, το οποίο συχνά απεικονίζεται ως ένα εξάγωνο με έναν κύκλο μέσα, υποδηλώνοντας **ίσο χαρακτήρα δεσμού μεταξύ και των έξι δεσμών άνθρακα-άνθρακα.**

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

κυκλικό συζυγιακό
σύστημα

Βενζόλιο

Χάρτης ηλεκτροστατικού
δυναμικού



➤ Κυκλικό (εξάγωνο) συζυγιακό και επίπεδο μόριο.

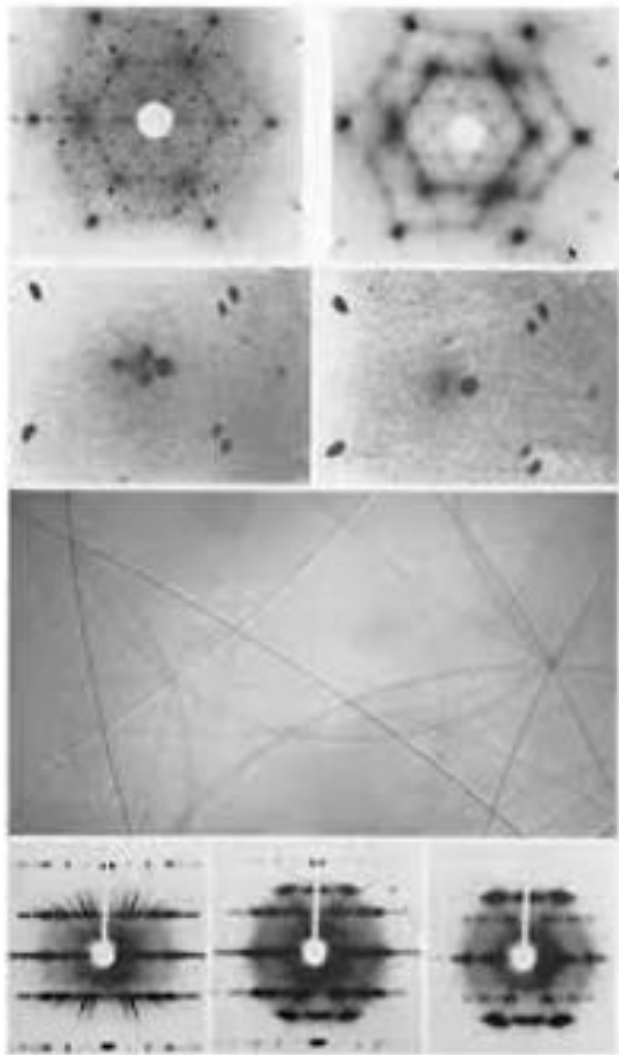
σ C-C (μετωπική επικάλυψη τροχιακών sp²)

π C=C (πλευρική επικάλυψη τροχιακών p)

Τα **6π e⁻** περιφέρονται εντός του βενζολικού δακτυλίου (**απεντοπίζονται**) και συνεπώς οι διπλοί δεσμοί δεν είναι εντοπισμένοι.

Αυτός ο απεντοπισμός των π-ηλεκτρονίων κατά μήκος του δακτυλίου, δίνει στο βενζόλιο τη χαρακτηριστική του σταθερότητα και ίσα μήκη δεσμού, γνωστά ως αρωματικότητα.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού



Kathleen Lonsdale, FRS, 1925



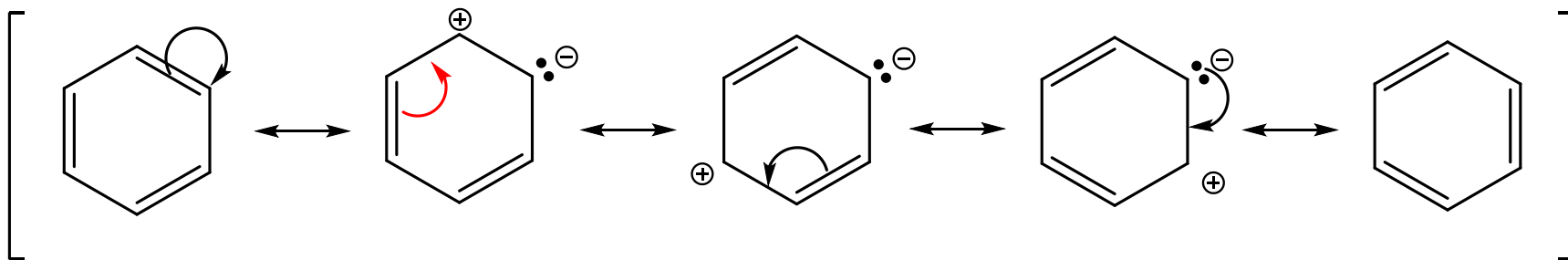
1825 – Michael Faraday **first isolated** benzene from the oily residue of gas used for lighting

1866 – August Kekule's prediction (Ούροβόρος)

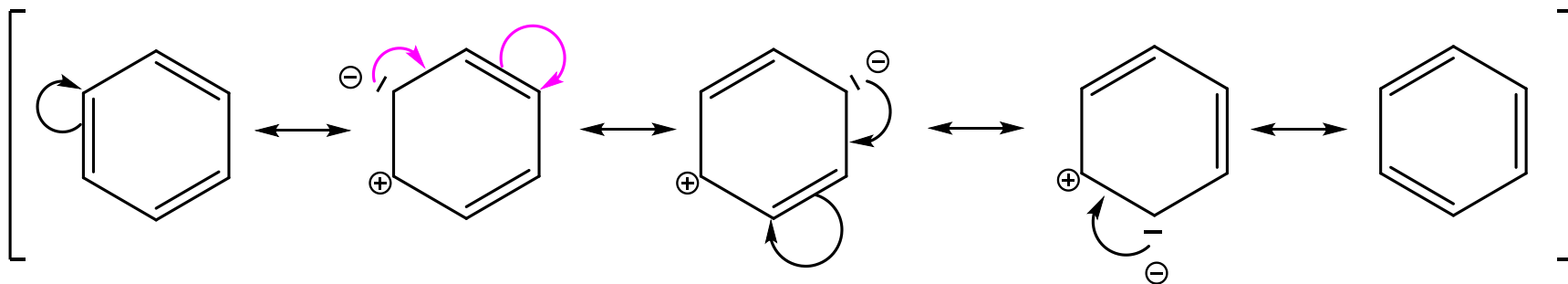
1925 – Kathleen Lonsdale confirmed the structure through **X-ray crystallography**

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Μεσομερείς δομές με βάση τη **μετακίνηση π e⁻ σε γειτονικό δεσμό, για εξουδετέρωση του φορτίου +** που δημιουργήθηκε κατά το πρώτο βήμα. Παρατηρείστε τη μετακίνηση του **θετικού φορτίου**.



Μεσομερείς δομές με βάση τη **μετακίνηση μονήρους ζεύγους e⁻ από άτομο σε γειτονικό δεσμό και από τον επόμενο γειτονικό δεσμό στο επόμενο γειτονικό άτομο**. Παρατηρείστε τη μετακίνηση του **αρνητικού φορτίου**.

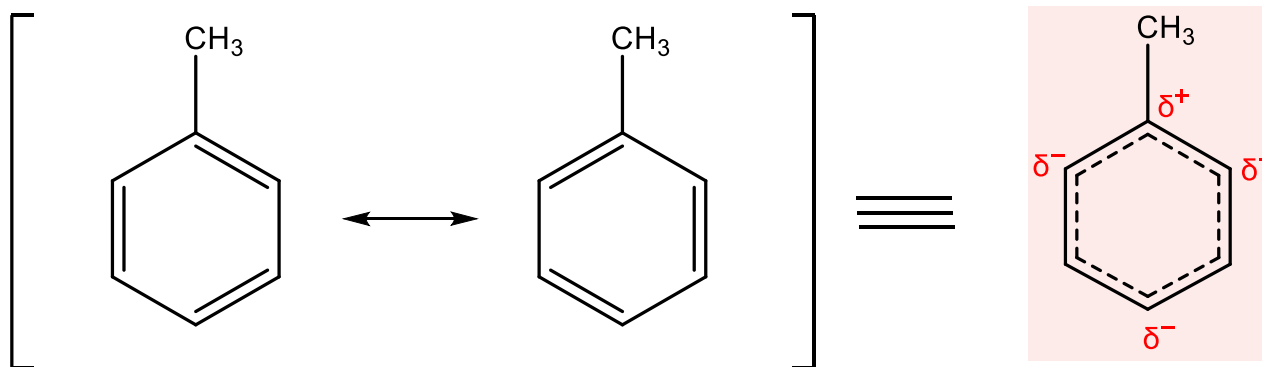
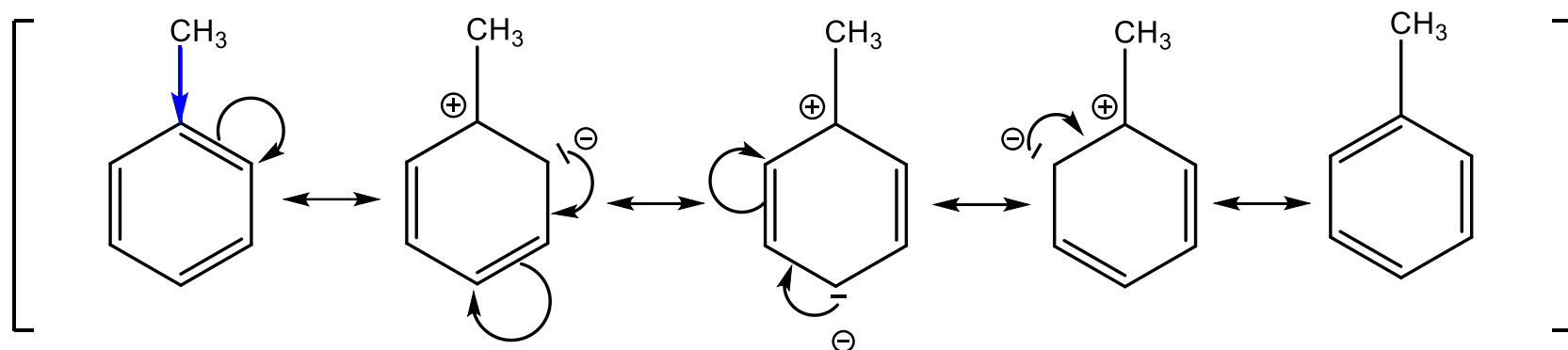


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Τολουόλιο (Μεθυλοβενζόλιο)

Παρατήρηση: Η μεθυλομάδα ωθεί τα σ e^- του δεσμού της με τον γειτονικό άνθρακα (**+I επαγωγικό φαινόμενο**). Αποτέλεσμα αυτού είναι η κίνηση των γειτονικών π e^- στο εσωτερικό του βενζολικού δακτυλίου όπως παρακάτω.



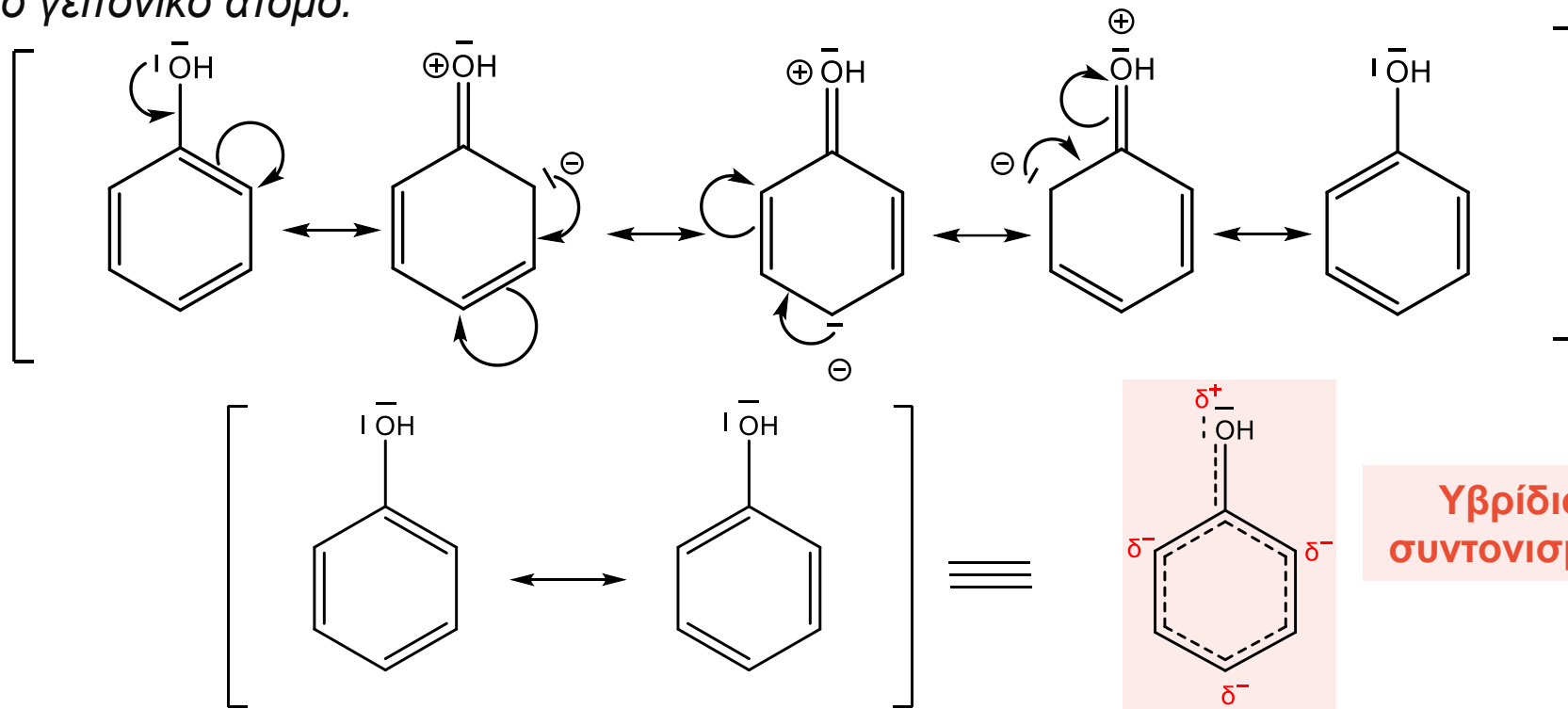
Υβρίδιο συντονισμού

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Φαινόλη (Υδροξυβενζόλιο)

Παρατήρηση: Η υδροξυ ομάδα ωθεί ένα ελεύθερο ζεύγος e^- της, προς τον βενζολικό δακτύλιο (είναι **δότης e^- με μεσομέρεια, +M**). Η μετακίνηση γίνεται από άτομο (ελεύθερο ζεύγος e^-) σε γειτονικό δεσμό και από το γειτονικό διπλό δεσμό στο γειτονικό άτομο.



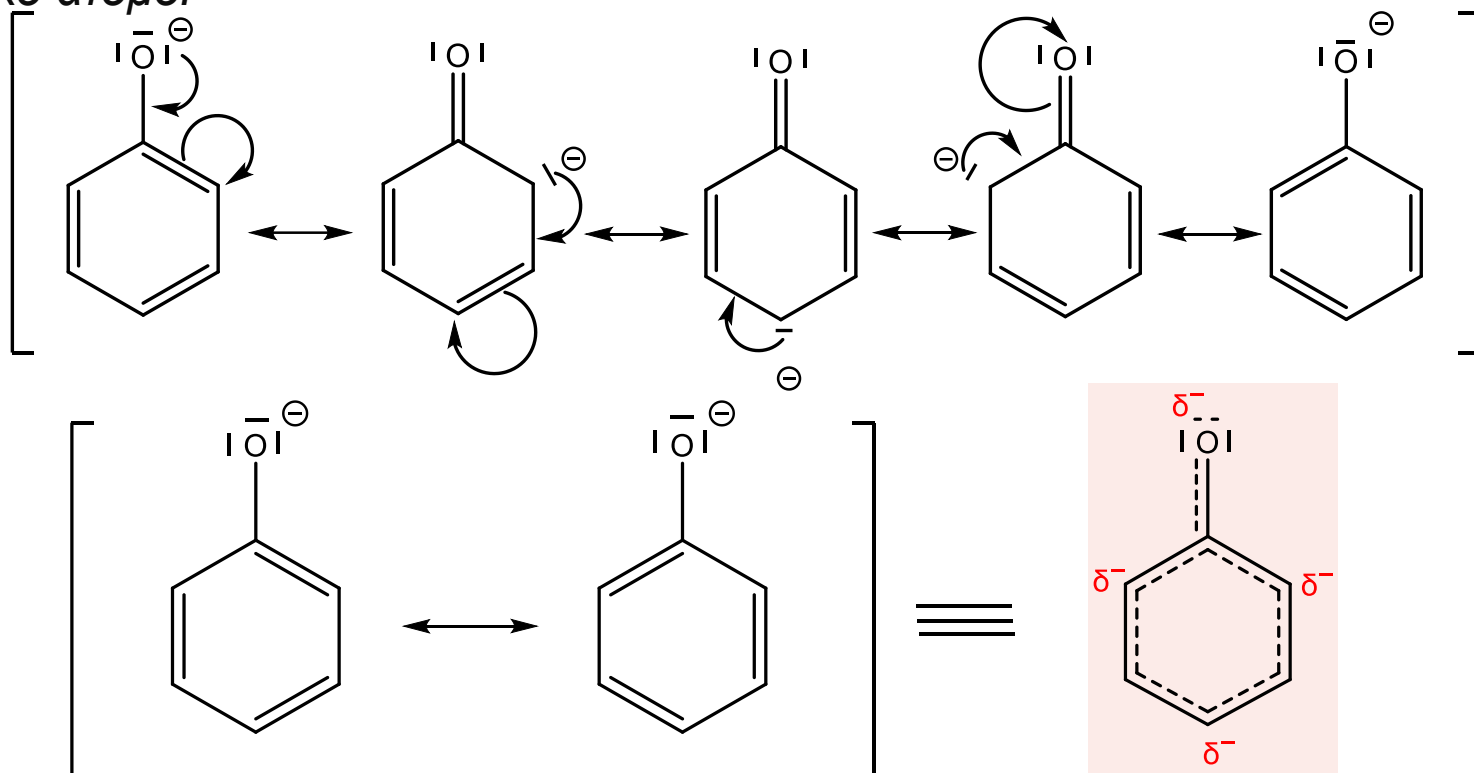
Υποκαταστάτες με μονήρες ζεύγος e^- δίνουν τα ηλεκτρόνια στο συζυγιακό σύστημα μέσω συντονισμού ή μεσομέρεια (**+R ή +M**): -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -SH, κλ.π.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Φαινοξείδιο

Παρατήρηση: Η O^- ομάδα ωθεί ένα ελεύθερο ζεύγος e^- της προς τον βενζολικό δακτύλιο (είναι **δότης e^- με μεσομέρεια, +M**). Η μετακίνηση γίνεται από άτομο (ελεύθερο ζεύγος e^-) σε γειτονικό δεσμό και από το γειτονικό διπλό δεσμό στο γειτονικό άτομο.



Υβρίδιο συντονισμού

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.12: Σχεδιάστε τις μεσομερείς δομές των παρακάτω ενώσεων.

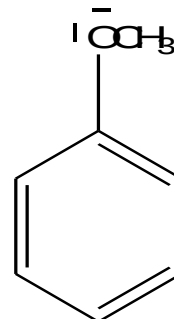
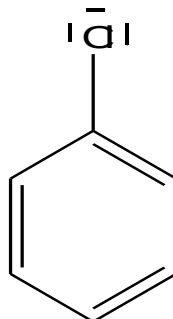
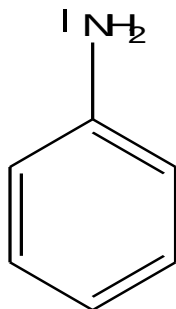
(a) ανιλίνη (αμινοβενζόλιο ή φαινυλαμίνη)

(b) χλωροβενζόλιο

(c) μεθοξυβενζόλιο (ανισόλη)

Υπόδειξη:

- N, Cl, O (ηλεκτραρνητικότερα άτομα από τον C) ενώ έλκουν σ e^- με επαγωγή **(-I)**, δρουν ως **δότες e^- με μεσομέρεια (+M)**.

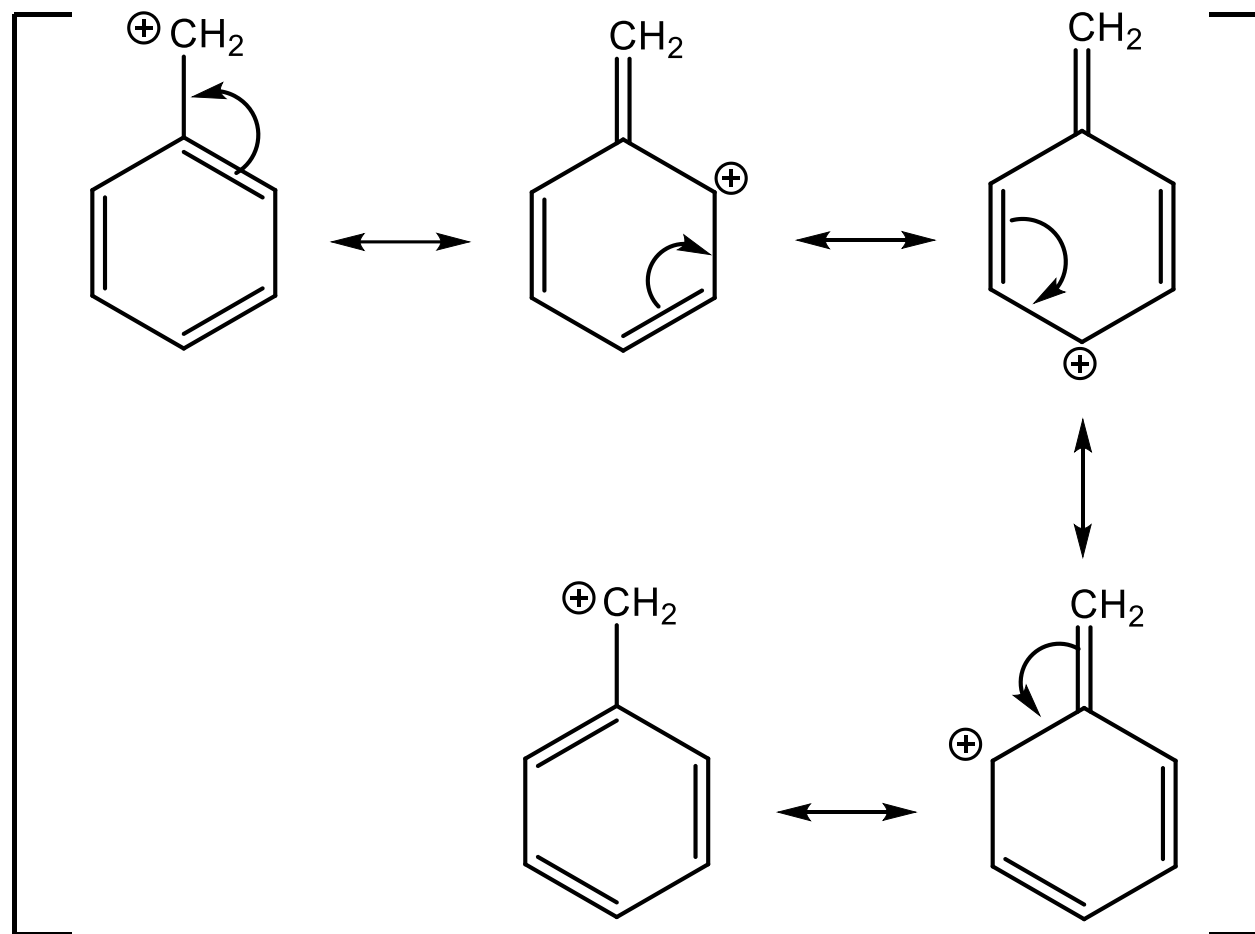


Εργαστείτε όπως στα τρία προηγούμενα παραδείγματα (στο τολουόλιο, φαινόλη, φαινοξείδιο), ελέγχοντας κάθε φορά τα τυπικά φορτία που προκύπτουν. Συγκρίνετε τις δομές συντονισμού που δώσατε με αυτές των προηγούμενων παραδειγμάτων.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Βενζυλικό κατιόν



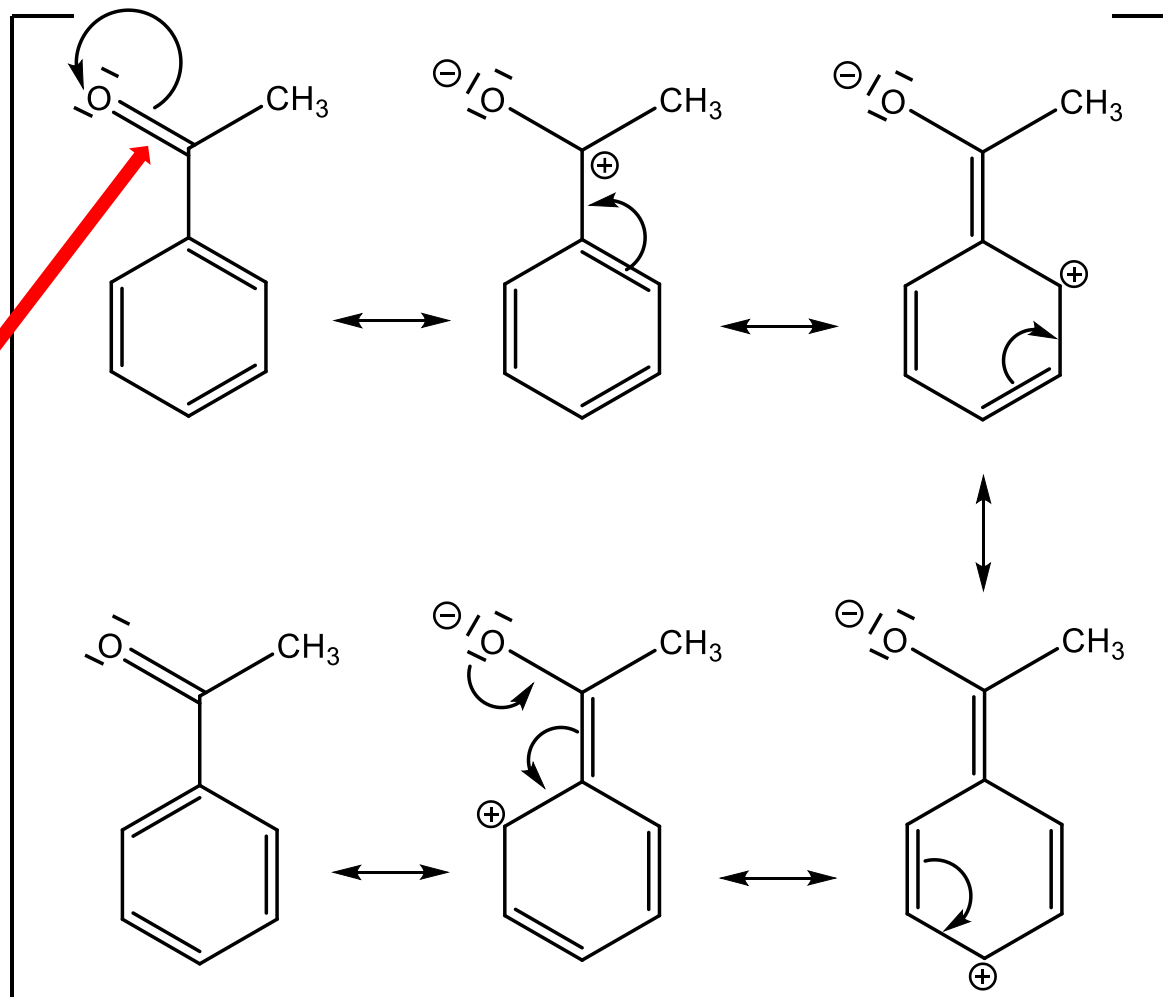
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Ακετοφαινόνη

1^η μετακίνηση: Το O ως ηλεκτραρνητικότερο του C έλκει τα e⁻ προς την μεριά του, κατευθύνοντας προς αυτό την μετακίνηση των **πe⁻** (μεσομέρεια, -M).

Ακολουθεί η μετακίνηση των π e⁻ του βενζολικού δακτυλίου, προς το κατιόν που σχηματίστηκε από την 1^η μετακίνηση, οδηγώντας σε διαδοχικές μεσομερείς δομές.



Υποκαταστάτες με διπλό/τριπλό δεσμό δέχονται e⁻ από το συζυγιακό σύστημα ένα π-ζεύγος e⁻ συντονισμού ή μεσομέρεια (-R ή -M): -C(O)H, -C(O)R, -CN, -NO₂, κλ.π.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

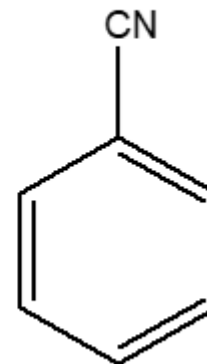
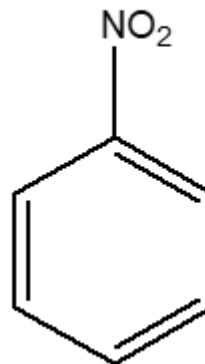
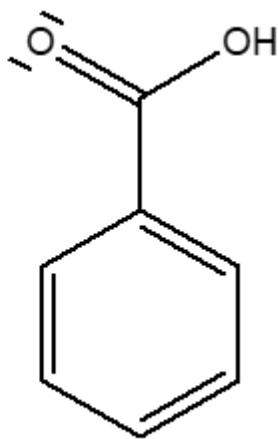
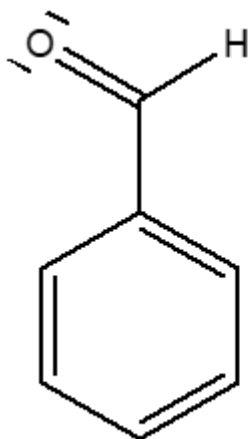
Άσκηση 1.13: Σχεδιάστε τις μεσομερείς δομές των παρακάτω ενώσεων.

(a) βενζαλδεΐδη

(b) βενζοϊκό οξύ

(c) νιτροβενζόλιο

(d) βενζονιτρίλιο (κυανοβενζένιο ή φαινυλοκυανίδιο)

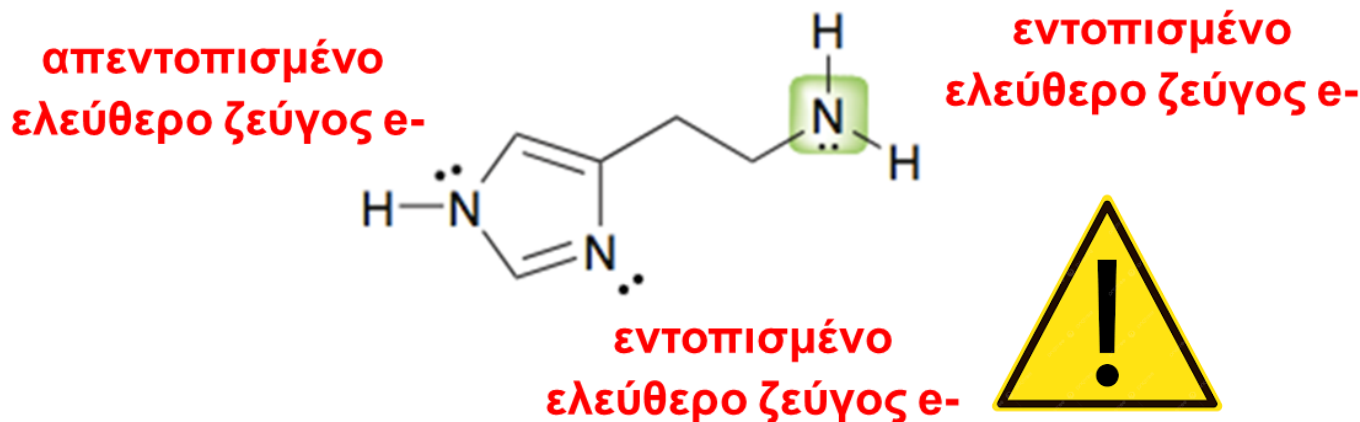


Να εργαστείτε όπως στην ακετοφαινόνη (προηγούμενο παράδειγμα), ελέγχοντας κάθε φορά τα τυπικά φορτία που προκύπτουν. Συγκρίνετε τις δομές συντονισμού που σχεδιάσατε με αυτές των προηγούμενων παραδειγμάτων.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

(Απ)εντοπισμένα ζεύγη e-

- Το γεγονός ότι ένα ελεύθερο (μονήρες ή αδεσμικό) ζεύγος e- βρίσκεται δίπλα σε ένα π δεσμό, δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ότι θα είναι απεντοπισμένο.
- Σαν γενικό κανόνα μπορείτε να υποθέσετε ότι **όταν ένα άτομο διαθέτει π δεσμό και ελεύθερο ζεύγος e-, δεν είναι δυνατόν και τα δύο να συμμετέχουν στη μεσομέρεια.**
- Και, όπως πάντα, εάν δεν υπάρχει p -τροχιακό δίπλα/παράλληλο στο μονήρες ζεύγος, τότε αυτό θα είναι εντοπισμένο.

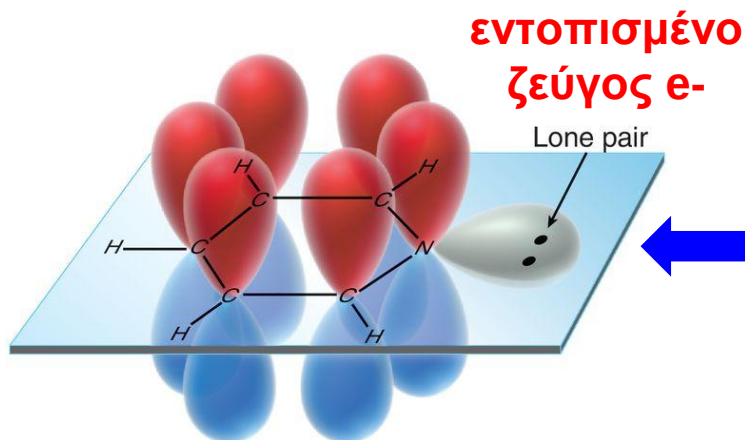
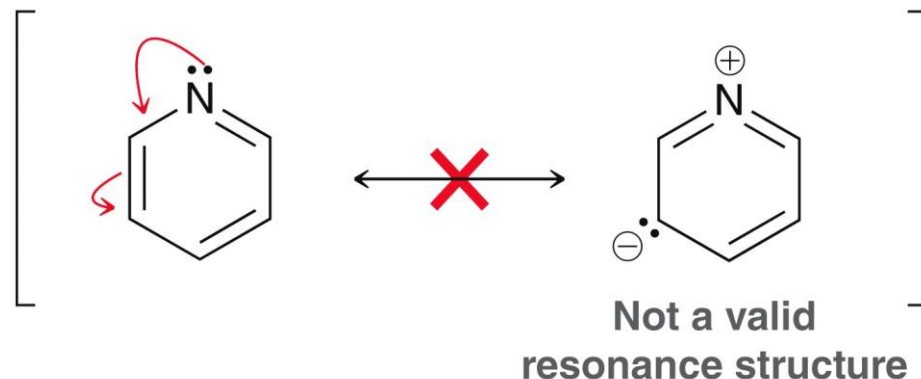


- Τα εντοπισμένα e- δεν συμμετέχουν σε μεσομέρεια.
- Τα απεντοπισμένα e-, συμμετέχουν σε μεσομέρεια.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

(Απ)εντοπισμένα ζεύγη e^-

- Ένα ζεύγος e^- δεν συμμετέχει σε μεσομερείς δομές εάν δεν μπορεί να επικαλύψει ένα γειτονικό/παράλληλο p -τροχιακό. Στην περίπτωση αυτή είναι εντοπισμένο ζεύγος e^- .



3 υποκαταστάτες στο N (2 C και το ελεύθερο ζεύγος e^-) - Το μονήρες ζεύγος e^- του N είναι κάθετο στο επίπεδο των p -τροχιακών και δεν μπορεί να μετακινηθεί προς αυτά.