



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών  
Περιβάλλοντος,  
Πολυτεχνική Σχολή

# Οργανική Χημεία

## 8<sup>η</sup> Ενότητα

Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD  
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

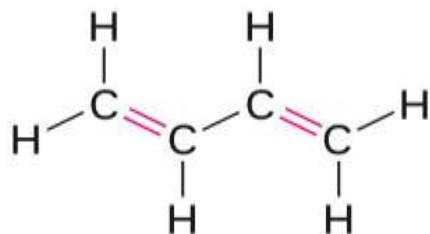


- Συζυγιακά διένια
- Πολυμερή διενίων
- Προσδιορισμός της δομής σε συζυγιακά συστήματα:  
Φασματοσκοπία UV
- Έγχρωμες οργανικές ενώσεις
- Αρωματικές ενώσεις - Κανόνας του Hückel
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες PAH
- Χλωριωμένες φαινόλες
- Επαγωγικό φαινόμενο – Συζυγιακό φαινόμενο
- Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση
- Πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση
- Οξείδωση και αναγωγή αρωματικών ενώσεων

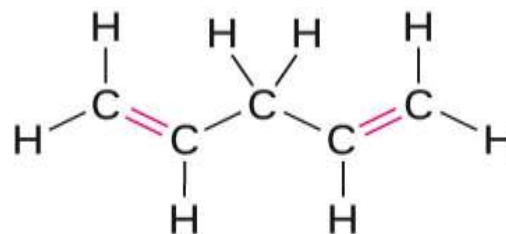


# Συζυγιακά διένια

- Ονομάζονται έτσι οι ενώσεις που έχουν εναλλασσόμενους διπλούς και απλούς δεσμούς.
- Είναι αρκετά διαδεδομένες στη φύση, όπως για παράδειγμα οι χρωστικές των λουλουδιών, το λυκοπένιο, (κόκκινη χρωστική ντομάτας με αντικαρκινικές ιδιότητες), οι συζυγιακές ενόνες (αλκένια + κετόνες), οι οποίες αποτελούν δομικές μονάδες σημαντικών βιομορίων όπως η προγεστερόνη.
- Έχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Τα τροχιακά τους αλληλεπιδρούν. Συζυγιακά διένια όπως το 1,3-βουταδιένιο, έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τα μη συζυγιακά διένια όπως το 1,5-πενταδιένιο.



**1,3-Butadiene**



**1,4-Pentadiene**

## Σταθερότητα συζυγιακών διενίων

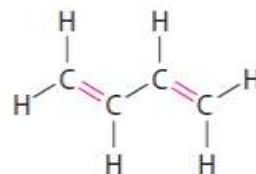
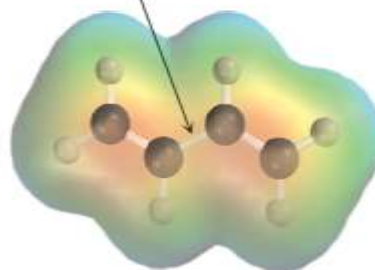
- Τα συζυγιακά διένια, είναι σταθερότερα από τα μη συζυγιακά ανάλογά τους.
- Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, η σταθερότητά τους οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των τροχιακών  $p$  δύο διπλών δεσμών. Αυτή προκαλεί μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού ανάμεσα στους άνθρακες 2 και 3. Έτσι αυξάνεται η ισχύς του δεσμού  $C_2-C_3$  και το μόριο σταθεροποιείται.

Αγγελική Απ. Γαλάνη

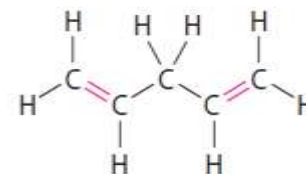
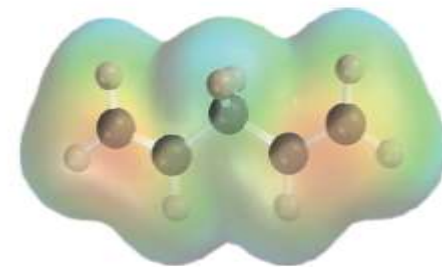
Στον κεντρικό δεσμό του 1,3 βουταδιενίου, υπάρχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, που δείχνει μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού

Μερικός χαρακτήρας διπλού δεσμού

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.



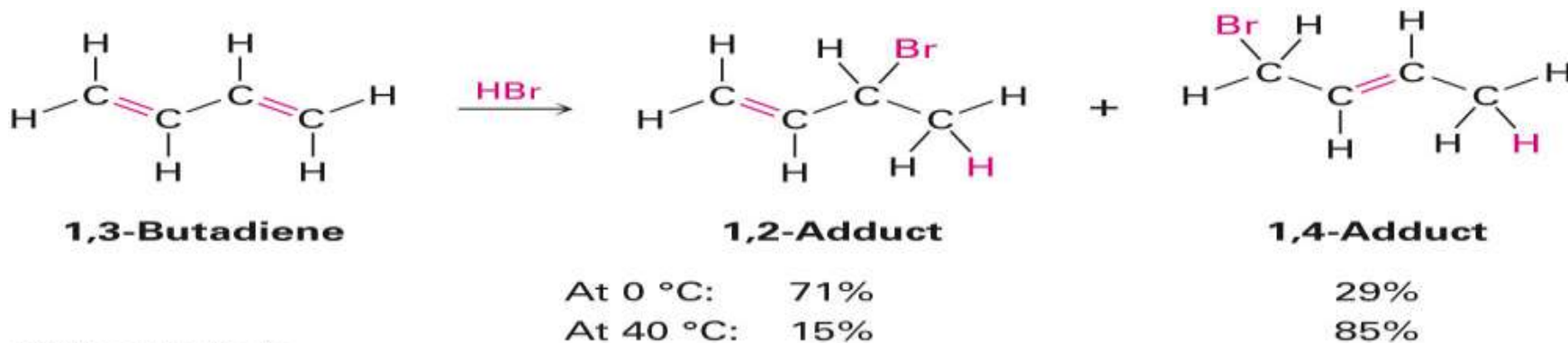
1,3-Βουταδιένιο  
(συζυγιακό)



1,4-Πενταδιένιο  
(μη συζυγιακό)

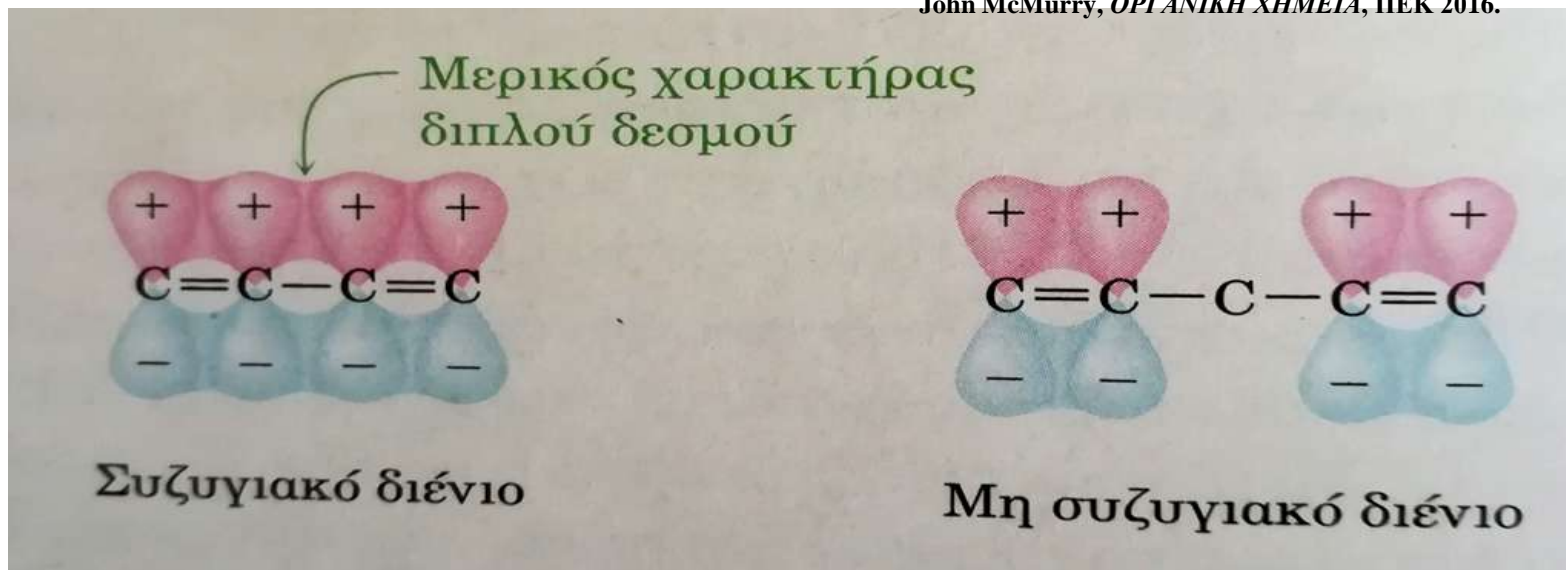
# Αντιδράσεις προσθήκης συζυγιακών διενίων:

Λαμβάνονται προϊόντα 1,2-προσθήκης όπως τα αλκένια όμως και προϊόντα και 1,4 προσθήκης



© 2007 Thomson Higher Education

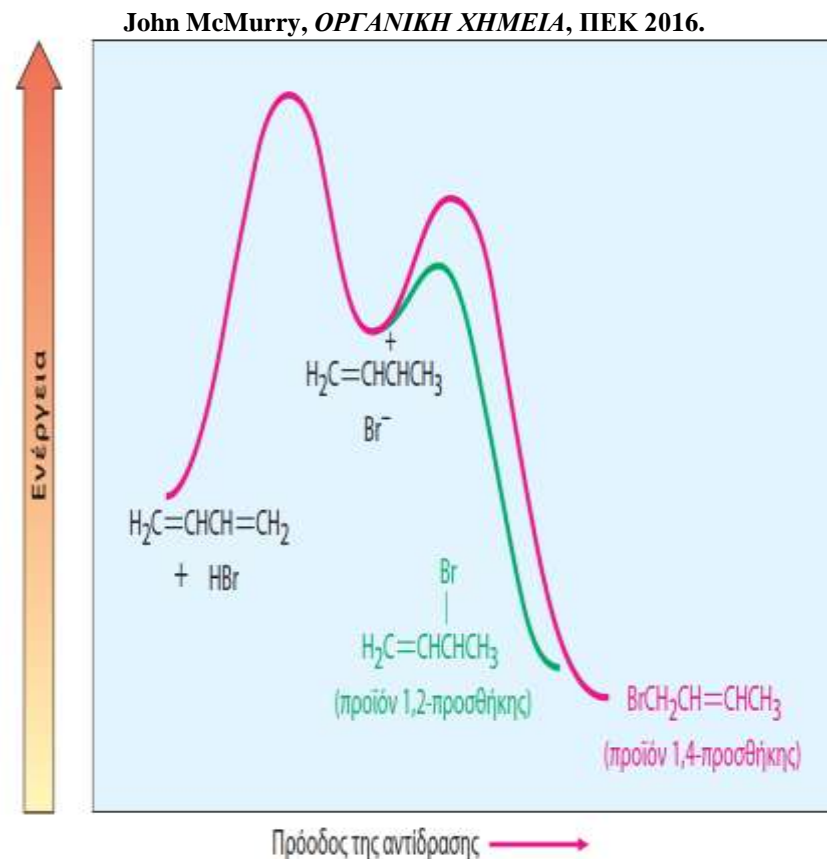
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.





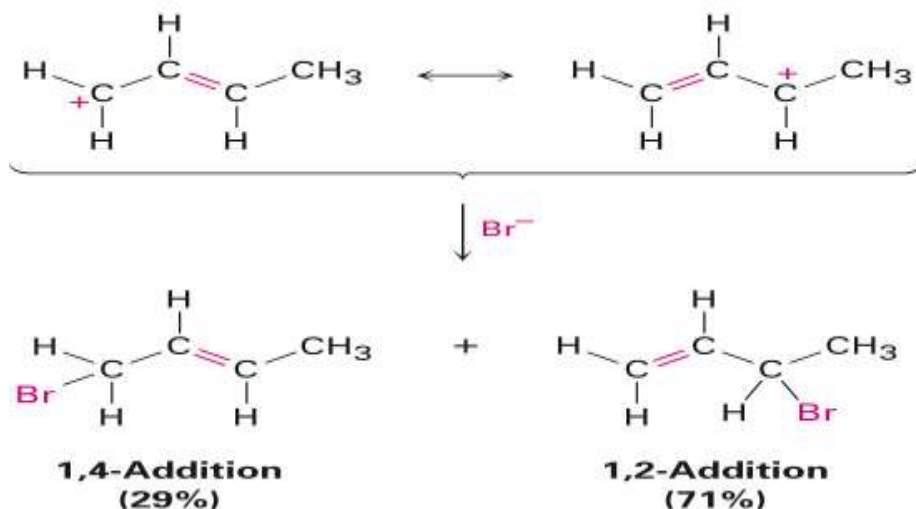
# Σύγκριση προϊόντων 1,4- και 1,2-προσθήκης

- Το προϊόν 1,4- είναι σταθερότερο, (προϊόν θερμοδυναμικού ελέγχου), όμως το 1,2- σχηματίζεται ταχύτερα, (προϊόν κινητικού ελέγχου).
- Ο σχηματισμός του 1,2- ευνοείται σε χαμηλές T.
- Σε υψηλές T, ευνοείται ο σχηματισμός του σταθερότερου θερμοδυναμικά 1,4- γιατί το 1,2- διασπάται στα συστατικά του.

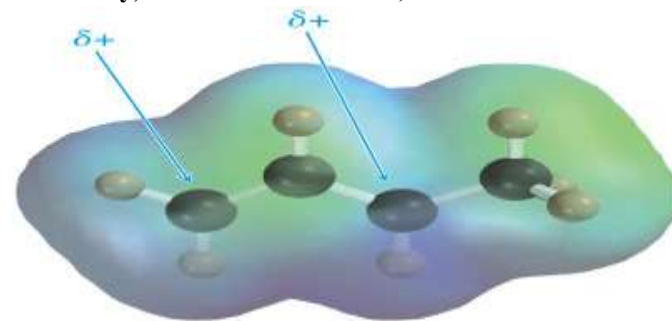


• Η 1,4-προσθήκη, είναι δυνατόν να εξηγηθεί, εάν γίνει αποδεκτό ότι σε αυτές τις αντιδράσεις **σχηματίζονται ενδιάμεσα αλλυλικά, (δίπλα σε διπλό δεσμό) καρβοκατιόντα.**

- Το αλλυλικό κατιόν είναι δευτεροταγές και σταθεροποιείται μέσω δυο δομών συντονισμού, άρα είναι **σταθερότερο** και **σχηματίζεται ταχύτερα από το μη αλλυλικό.**
- Όταν το αλλυλικό κατιόν αντιδράσει με Br, η προσβολή πραγματοποιείται ή στον C<sub>1</sub> ή στον C<sub>3</sub> και έτσι έχουμε μείγμα 1,2 και 1, 4-προσθήκης.



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.



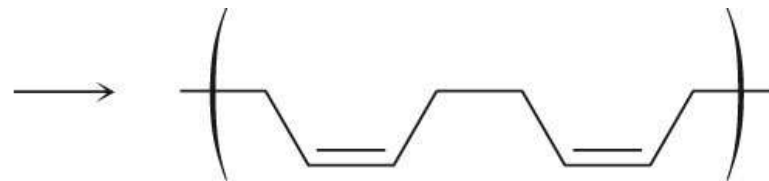
# Πολυμερή διενίων

Τα συζυγιακά διένια δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού.

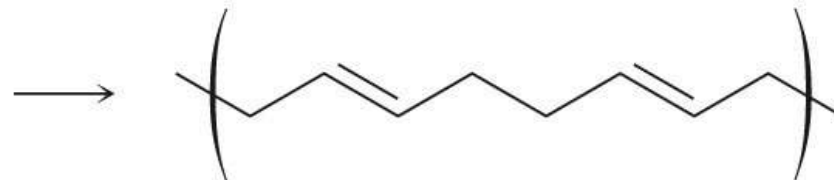
- Η αντίδραση ξεκινά ή από μια ρίζα όπως στον πολυμερισμό του αιθυλενίου, ή από έναν όξινο καταλύτη.
- Ο πολυμερισμός είναι μια 1,4-προσθήκη της αυξανόμενης αλυσίδας σε ένα μονομερές συζυγιακό διένιο.



1,3-Butadiene



*cis*-Polybutadiene



*trans*-Polybutadiene



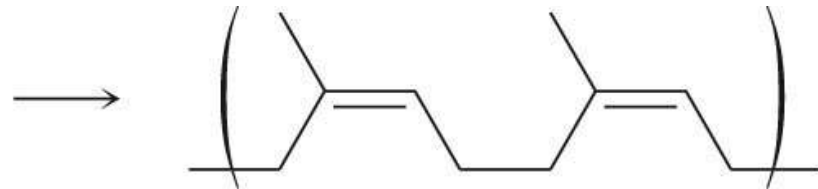


# Φυσικό καουτσούκ

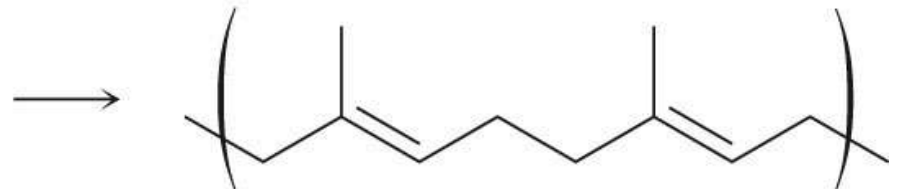
- Το καουτσούκ, είναι ένα φυσικό πολυμερές του ισοπρενίου.
- Οι διπλοί δεσμοί του καουτσούκ έχουν *Z* στερεοχημεία.
- Η γουταπέρκα που είναι το *E* ισομερές του φυσικού καουτσούκ, είναι επίσης φυσικό προϊόν. Είναι πιο σκληρή και εύθραυστη του καουτσούκ και βρίσκει χρήσεις δευτερεύουσας σημασίας.



Isoprene  
(2-methyl-1,3-butadiene)



Natural rubber (*Z*)

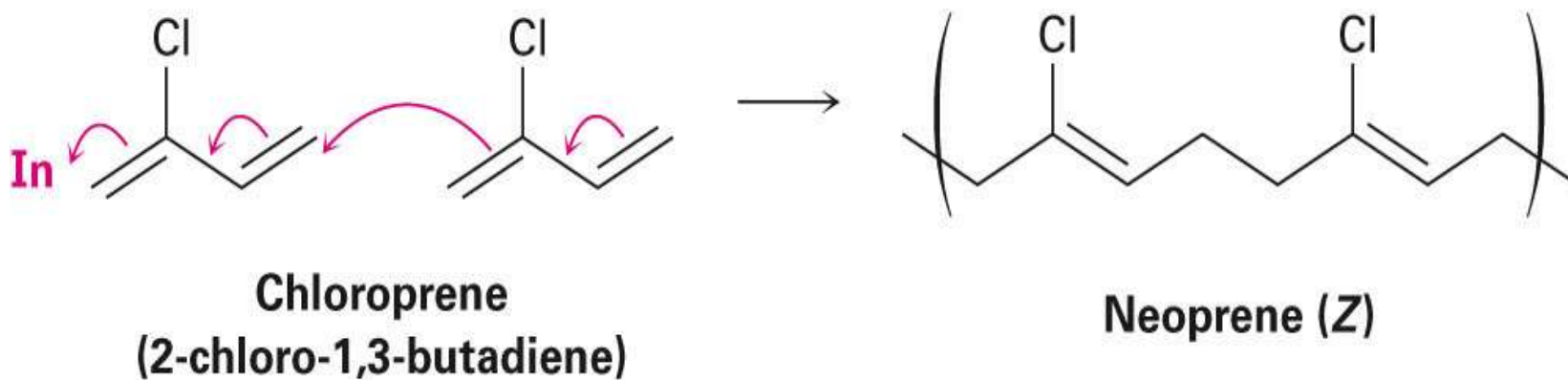


Gutta-percha (*E*)



# Συνθετικό καουτσούκ

- Με βιομηχανικό πολυμερισμό των διενίων, παράγονται πολλές μορφές συνθετικού καουτσούκ, (ελαστομερή).
- Το νεοπρένιο, είναι εξαιρετικό αλλά δαπανηρό συνθετικό πολυμερές, το οποίο παράγεται από το χλωροπρένιο. Έχει μεγάλη ανθεκτικότητα στις καιρικές μεταβολές και χρησιμοποιείται και στην παραγωγή βιομηχανικών σωλήνων και γαντιών.

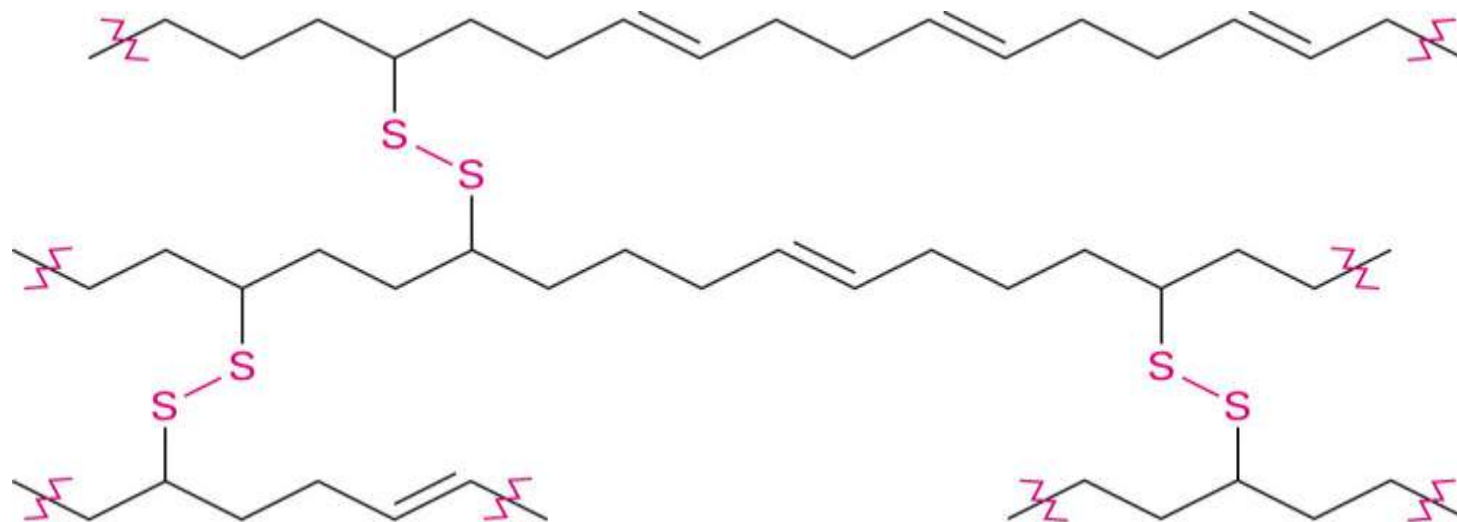


© 2007 Thomson Higher Education



# Βουλκανισμός

- Βουλκανισμός, είναι η θέρμανση του ακατέργαστου πολυμερούς με μικρή ποσότητα θείου.
- Το θείο, σχηματίζει γέφυρες μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων. Έτσι συγκρατεί τις πολυμερείς αλυσίδες μέσα σε τεράστια μόρια, που δεν έχουν δυνατότητα ολίσθησης πια το ένα στο άλλο.
- Με το βουλκανισμό παράγεται σκληρότερο και με αρκετά βελτιωμένη αντίσταση στις φθορές και στα γδαρσίματα καουτσούκ.



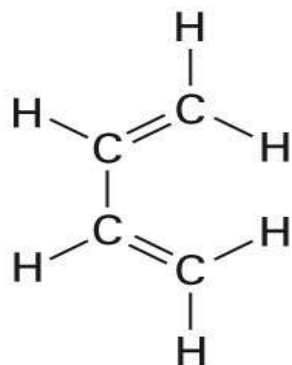
© 2007 Thomson Higher Education

Αγγελική Απ. Γαλάνη



# Η αντίδραση κυκλοπροσθήκης Diels-Alder

- Τα συζυγικά διένη, αντιδρούν με αλκένια φτωχά σε ηλεκτρονική πυκνότητα, (διενόφιλα) και σχηματίζουν κυκλοεξενικά προϊόντα.
- Η αντίδραση είναι εξαιρετικά χρήσιμη, γιατί σχηματίζονται δύο δεσμοί C-C σε ένα μόνο στάδιο και γιατί είναι μια από τις λίγες μεθόδους σχηματισμού κυκλικών μορίων.
- Την αντίδραση ανακάλυψαν οι Otto Paul Hermann Diels και Kurt Alder στη Γερμανία και βραβεύτηκαν με Nobel το 1950.

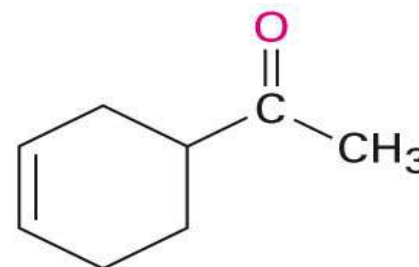


1,3-Butadiene

+



3-Buten-2-one

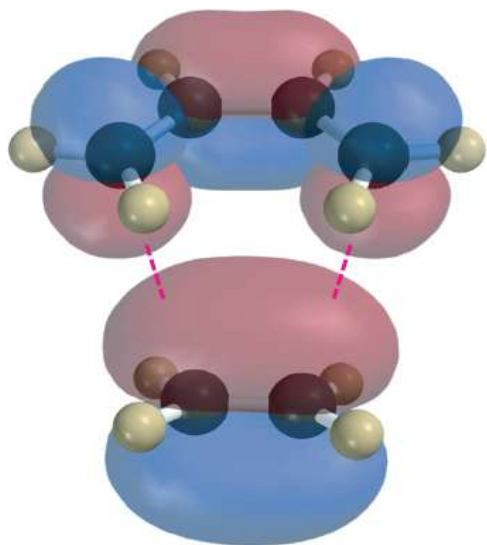


3-Cyclohexenyl  
methyl ketone (96%)

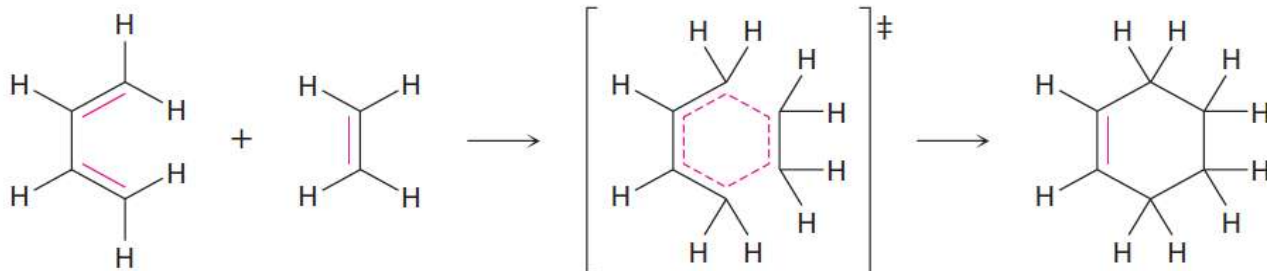


# Μηχανισμός αντίδρασης Diels-Alder

- Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο. Μεσολαβεί μια μόνο μεταβατική κατάσταση, κατά την οποία οι δύο νέοι δεσμοί C-C σχηματίζονται ταυτόχρονα.
- Ο σχηματισμός των δύο νέων απλών δεσμών, πραγματοποιείται μέσω της επαναϋβριδοποίησης των δυο ανθράκων του αλκενίου και των ανθράκων 1-4 του διενίου από  $sp^2$  σε  $sp^3$ .
- Η αντίδραση ανήκει στη γενικότερη κατηγορία αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης.



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

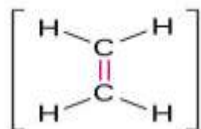




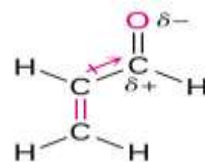
# Χαρακτηριστικά της αντίδρασης Diels-Alder

- Τα αλκένια που συμμετέχουν ονομάζονται διενόφιλα.
- Η αντίδραση γίνεται ταχύτατα αν στα διενόφιλα που συμμετέχουν υπάρχει υποκαταστάτης που έλκει τα ηλεκτρόνια.
- Και τα αλκίνια είναι δυνατόν να δράσουν ως διενόφιλα κατά Diels-Alder.
- Πάντα ο διπλός δεσμός του διενόφιλου βρίσκεται δίπλα στον θετικά πολωμένο άνθρακα ενός υποκαταστάτη που έλκει ηλεκτρόνια.

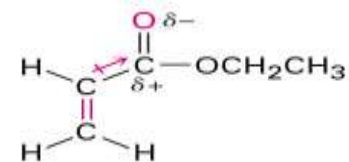
Some Diels-Alder dienophiles



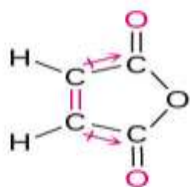
Ethylene:  
**unreactive**



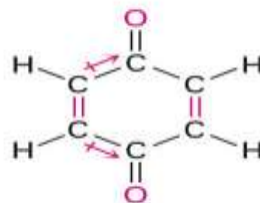
Propenal  
(acrolein)



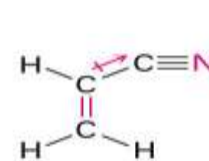
Ethyl propenoate  
(ethyl acrylate)



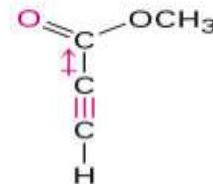
Maleic anhydride



Benzoquinone



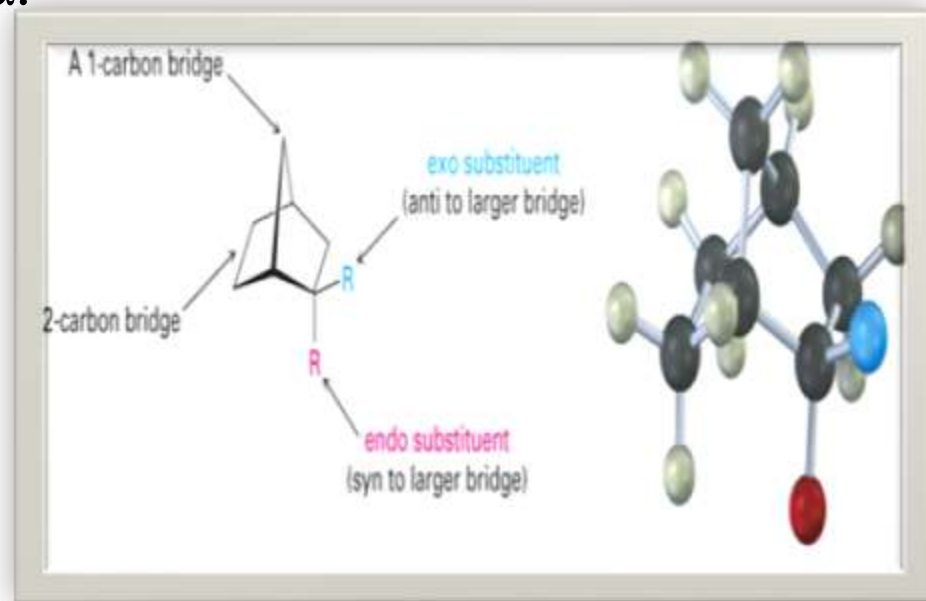
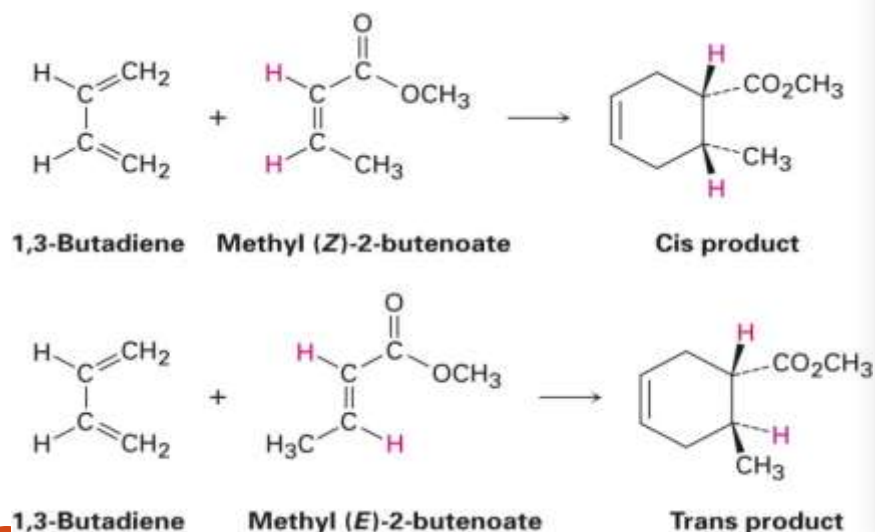
Propenenitrile  
(acrylonitrile)



Methyl  
propynoate

# Στεreoχημεία της αντίδρασης Diels-Alder

- Η αντίδραση είναι στερεοειδική. Η στεreoχημεία τόσο του αρχικού διενίου όσο και του αρχικού διενόφιλου παραμένει αναλλοίωτη.
- Τα προθέματα ενδο- και εξω- υποδεικνύουν τη στεreoχημεία σε δικυκλικά συστήματα.
  - Έξω-: ο υποκαταστάτης που βρίσκεται σε θέση anti- (trans) ως προς τη μεγαλύτερη γέφυρα.
  - Ενδο-: ο υποκαταστάτης που βρίσκεται σε θέση syn (sis) ως προς τη μεγαλύτερη γέφυρα.

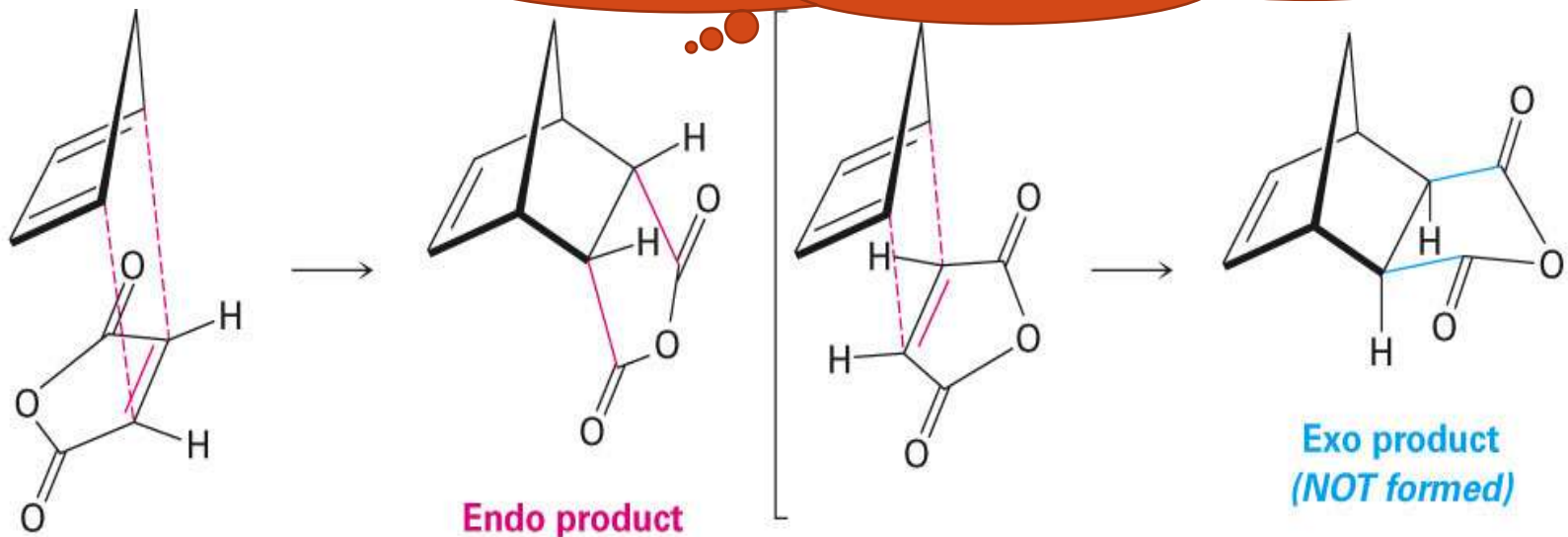




- Το διένιο και το διενόφιλο παρατάσσονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζεται το ενδο-προϊόν και όχι το εξω- προϊόν.
- Αυτό γιατί η μέγιστη αλληλοεπικάλυψη μεταξύ του διενίου και του διενόφιλου συμβαίνει όταν τα αντιδραστήρια είναι το ένα πάνω στο άλλο.

Αντίδραση μηλεϊνικού ανυδρίτη  
με 1,3-κυκλοπενταδιένιο

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

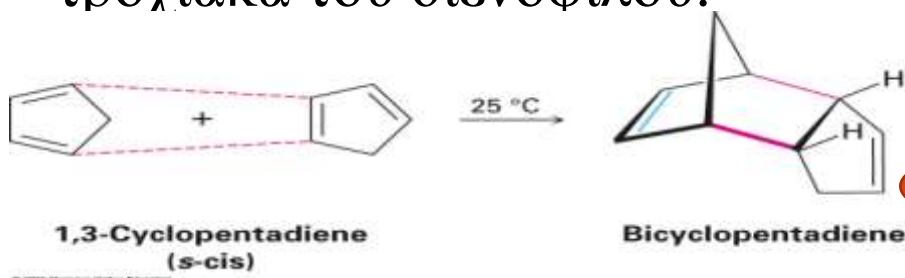
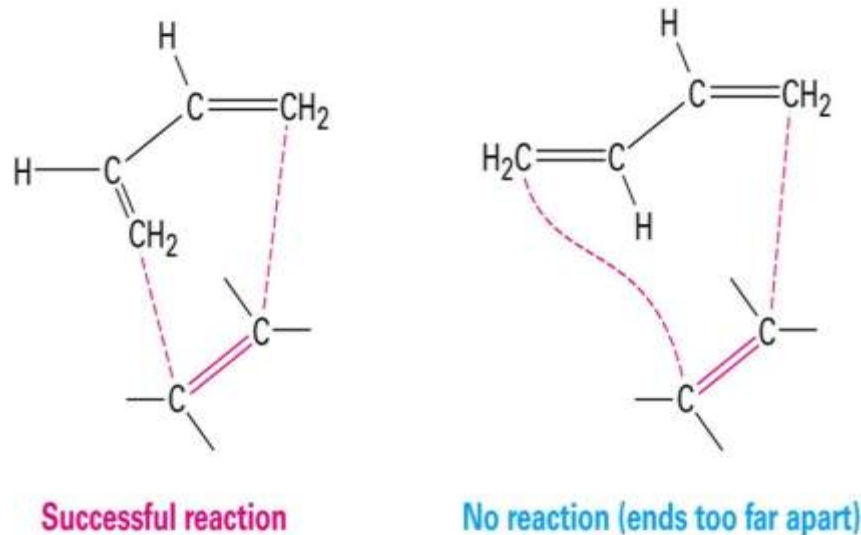
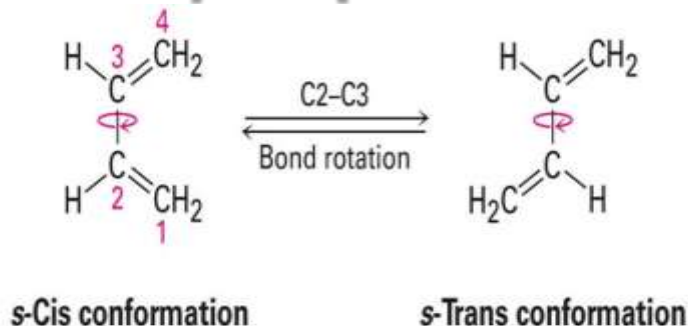






# Διαμορφώσεις διενίων στην αντίδραση Diels-Alder

- Το διένιο πρέπει να έχει διαμόρφωση *s-cis* («*cis*-οειδή» γύρω από τον απλό δεσμό).
- Μόνο στην *s-cis* οι άνθρακες 1 και 4 του διενίου είναι αρκετά κοντά και μπορούν να αντιδράσουν μέσω κυκλικής μεταβατικής κατάστασης.
- Στην *s-trans* τα άκρα του διενίου απέχουν και δεν είναι δυνατόν να επικαλυφθούν με τα *p* τροχιακά του διενόφιλου.

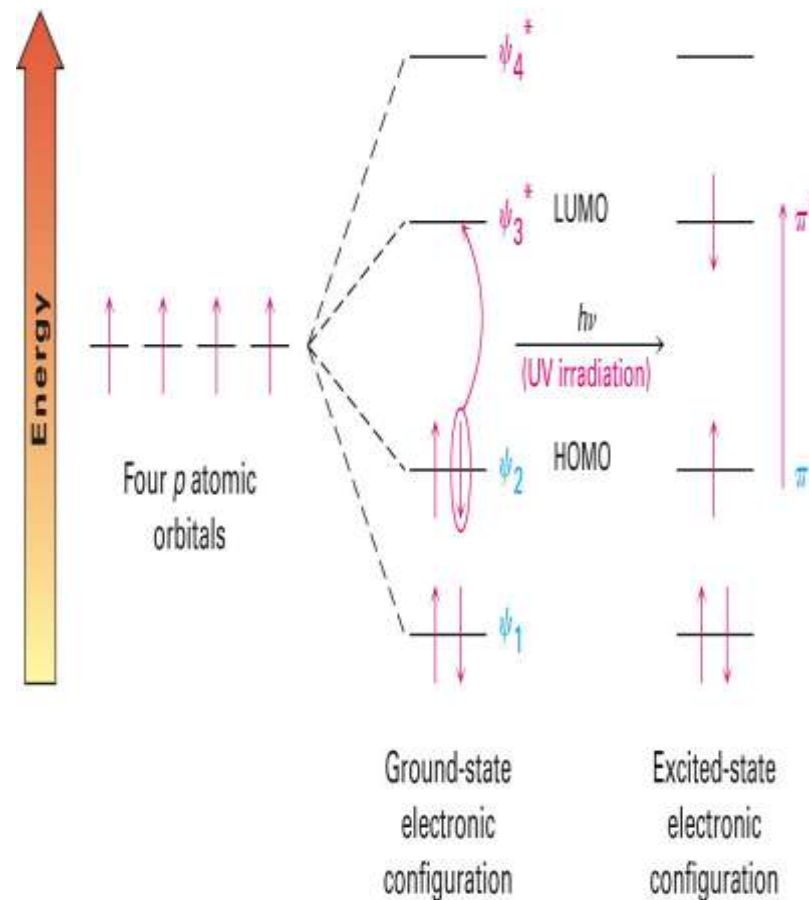


Το 1-3 κυκλοπενταδιένιο τόσο δραστικό ώστε αντιδρά με τον εαυτό του



# Προσδιορισμός της δομής σε συζυγιακά συστήματα: Φασματοσκοπία UV

- Οι συζυγιακές ενώσεις μπορούν να απορροφούν το φως στην περιοχή του υπεριώδους.
- Τα ηλεκτρόνια στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) υφίστανται μετάπτωση στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO).
- Η περιοχή από  $2 \times 10^{-7}$  m έως  $4 \times 10^{-7}$  m (200 έως 400 nm), αντιστοιχεί στην περιοχή του υπεριώδους και είναι πολύ χρήσιμη στην οργανική χημεία.

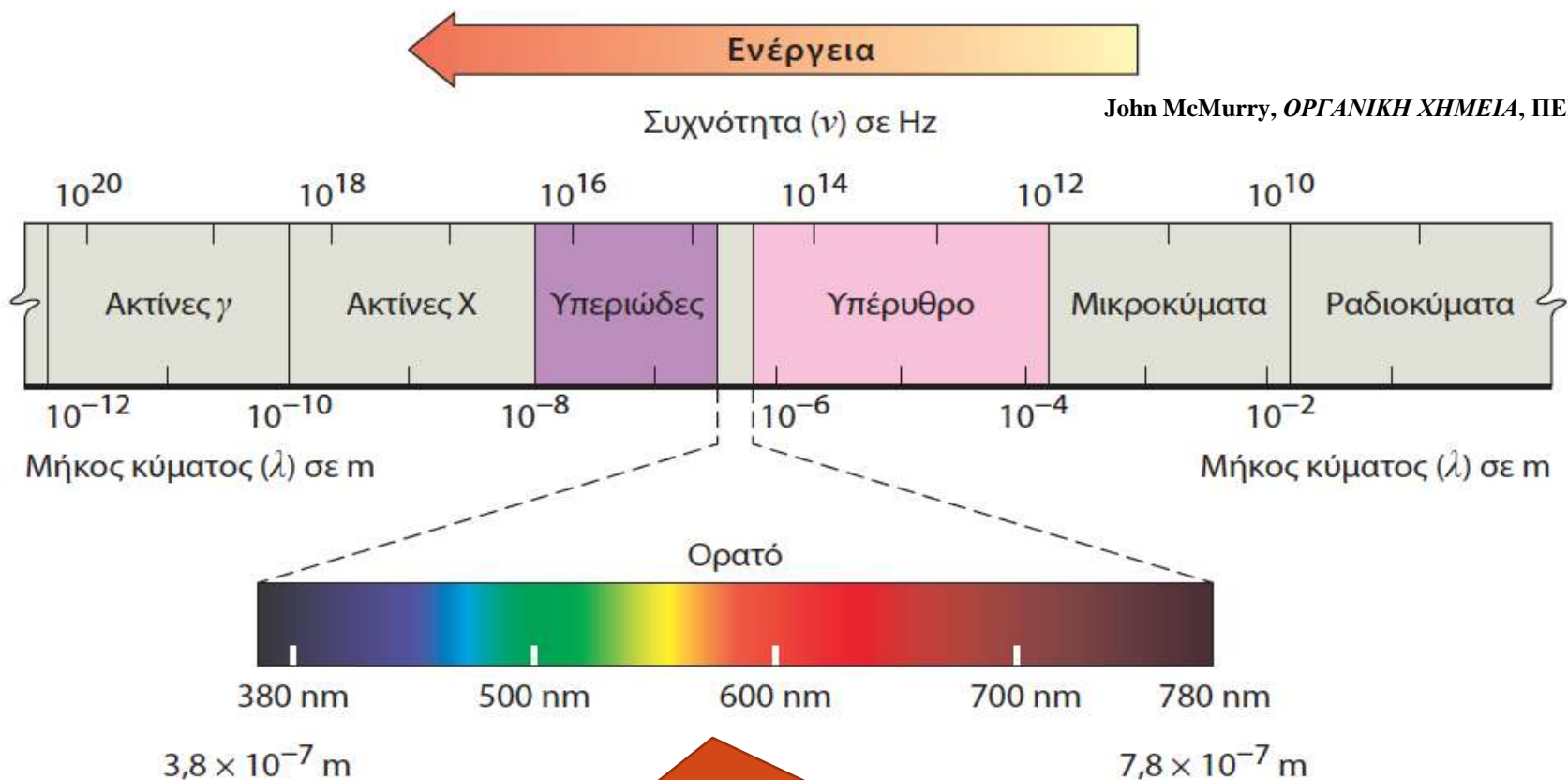


© 2007 Thomson Higher Education

Διέγερση στο 1,3-βουταδιένιο



# Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

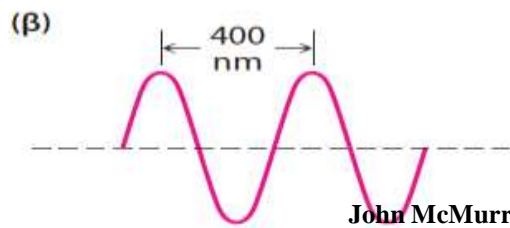


Η περιοχή του ορατού, αφορά μικρό μόνο τμήμα κοντά στο μέσο του φάσματος και πιο συγκεκριμένα μεταξύ υπεριώδους και υπέρυθρου

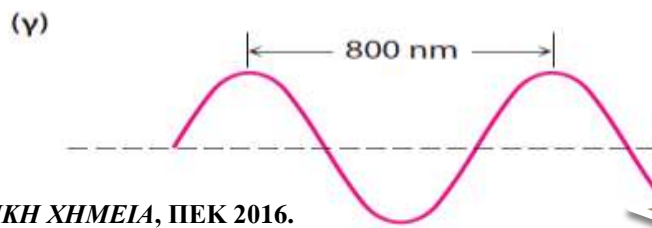


μήκος κύματος  $\lambda$ : η απόσταση ανάμεσα σε δυο διαδοχικά μέγιστα

Πλάτος είναι το ύψος του κύματος, μετρούμενο από το κέντρο



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



Ιώδες φως  
( $\nu = 7,50 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ )

Υπέριθρη ακτινοβολία  
( $\nu = 3,75 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ )

$\lambda = c / \nu$

- Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, έχει διττή συμπεριφορά.
- Παρουσιάζει άλλοτε ιδιότητες σωματιδίου, (φωτόνιο) και άλλοτε παρουσιάζει συμπεριφορά ενεργειακού κύματος.
- Χαρακτηρίζεται όπως όλα τα κύματα από το μήκος κύματος  $\lambda$ , (nm) τη συχνότητα  $\nu$  ( $\text{s}^{-1}$  ή Hz, όπου  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ ), το πλάτος A, (m).

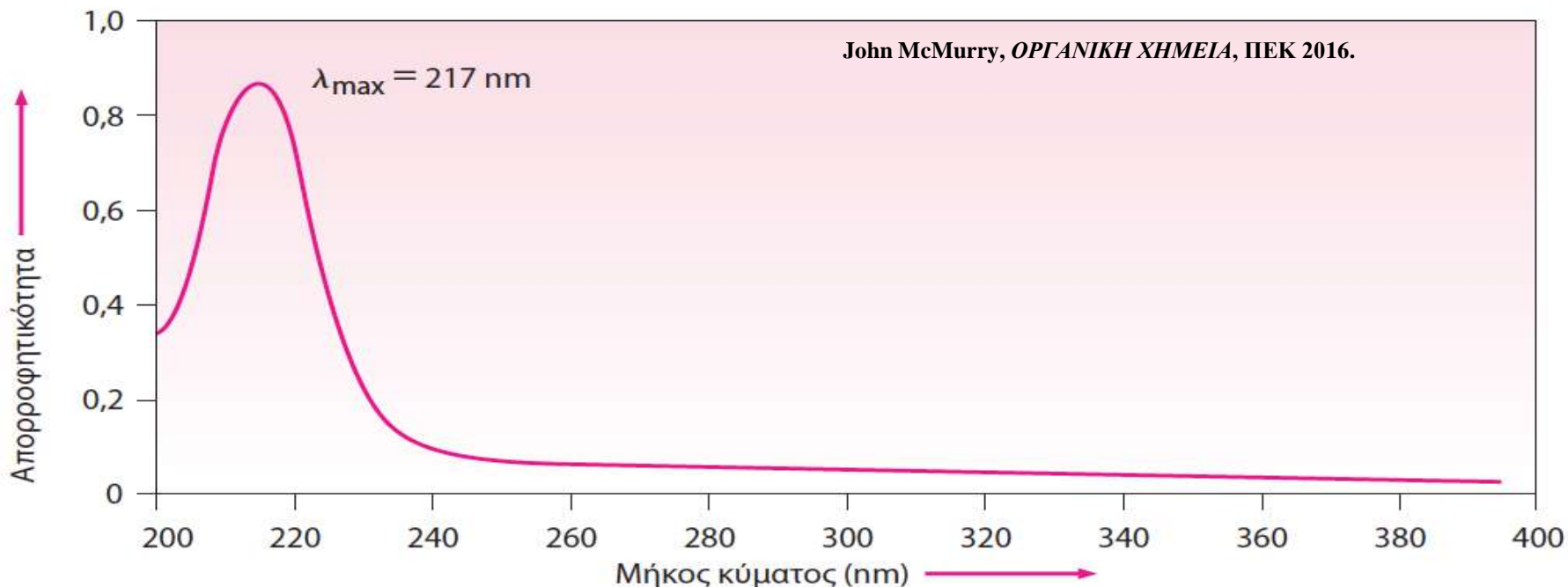


# Φάσμα απορρόφησης


Νόμος Lambert-Beer:  $A = -\log T = -\log(P/P_0) = abc(\text{g/L}) = \epsilon bc(\text{mol/L})$

Όπου

**A:** Απορρόφηση, **T:** Διαπερατότητα, **P:** Ισχύς διερχόμενης ακτινοβολίας, **P<sub>0</sub>:** Ισχύς προσπίπτουσας, **b:** εσωτερική διάμετρος κυψελίδας, **a:** απορροφητικότητα, **ε:** μοριακή απορροφητικότητα.



Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους του 1,3-βουταδιενίου

- 
- Όταν ένα σώμα απορροφά ακτινοβολία, αποκτά πρόσθετη ενέργεια, η οποία με κάποιο τρόπο θα πρέπει να κατανεμηθεί σε ολόκληρο το μόριο.
  - Στην περίπτωση που απορροφάται υπέρυθρη ακτινοβολία η πρόσθετη ενέργεια προκαλεί εντονότερη έκταση ή κάμψη δεσμών του μορίου.
  - Η απορρόφηση στο υπεριώδες και στο ορατό, προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων σθένους
  - Διαφορετικές συχνότητες ακτινοβολίας επηρεάζουν με διαφορετικούς τρόπους τα μόρια όλες όμως δίνουν πληροφορίες για τη δομή του μορίου όταν τα φάσματά τους ερμηνευτούν.

Ανάλογα με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που χρησιμοποιείται, η φασματοσκοπία διακρίνεται σε διάφορα είδη όπως: Φασματοσκοπία μάζας, φασματοσκοπία NMR, φασματοσκοπία EPR, φασματοσκοπία UV-Vis



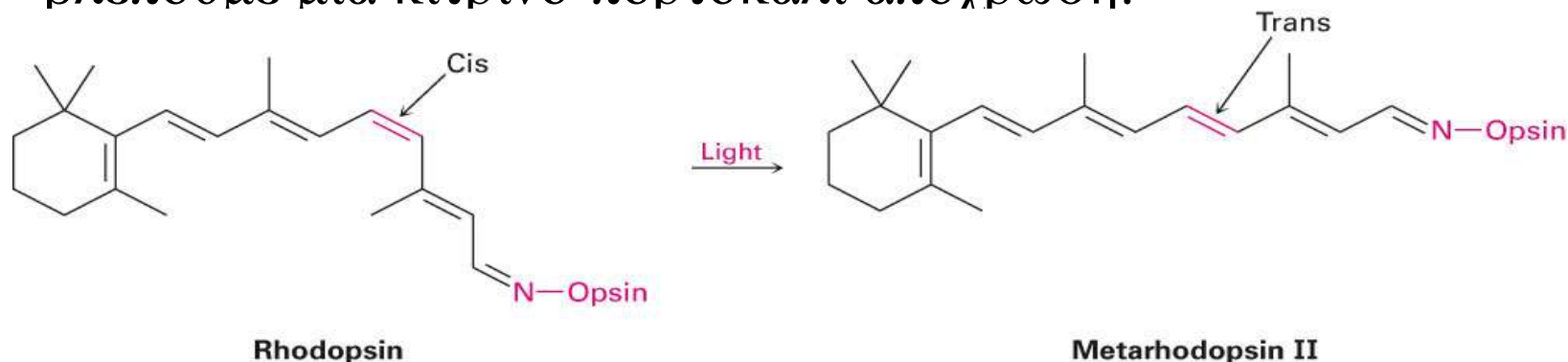
Η φασματοσκοπία μάζας, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR, και η φασματοσκοπία υπερύθρου IR είναι τεχνικές προσδιορισμού της δομής που μπορούν να εφαρμοστούν σε όλα τα μόρια.

- Η φασματοσκοπία υπεριώδους, UV, βρίσκει εφαρμογή σε συζυγιακά συστήματα μόνο. Χρησιμοποιείται άρα σπανιότερα, διότι παρέχει εξειδικευμένη πληροφορία.



# Έγχρωμες οργανικές ενώσεις

- Η ορατή περιοχή είναι περίπου 400 έως 800 nm.
- Τα εκτεταμένα συζυγιακά συστήματα απορροφούν την ορατή περιοχή.
- $\beta$ -καροτένιο, 11 διπλούς δεσμούς σε συζυγία και  $\lambda_{\max} = 455$  nm
- Το λευκό φως του ήλιου αποτελείται από όλα τα μήκη κύματος της περιοχής του ορατού.
- Όταν το λευκό φως πέσει στο καροτένιο, απορροφώνται τα μήκη κύματος από 400-500 nm (κυανό) και όλα τα άλλα διέρχονται. Έτσι βλέπουμε μια κίτρινο-πορτοκαλί απόχρωση.







# Αρωματικές ενώσεις

- Ο όρος αρωματικός, χρησιμοποιείται για ιστορικούς λόγους και αναφέρεται στη χαρακτηριστική οσμή των πρώτων ενώσεων οι οποίες μελετήθηκαν.
- Σήμερα ο όρος δεν σχετίζεται με την οσμή που έχουν οι αρωματικές ενώσεις, αλλά με την ιδιαίτερη δομή και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες τους που τις διαφοροποιούν από τις αλειφατικές ενώσεις.

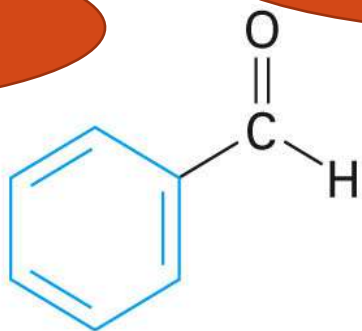
Απόσταγμα  
λιθανθρακόπισσας



**Benzene**

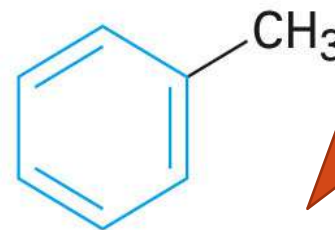
© 2007 Thomson Higher Education

Από τα κέρασια τα  
ροδάκινα και τα  
αμύγδαλα



**Benzaldehyde**

Από το  
βάλσαμο  
του δέντρου  
Τολού



**Toluene**



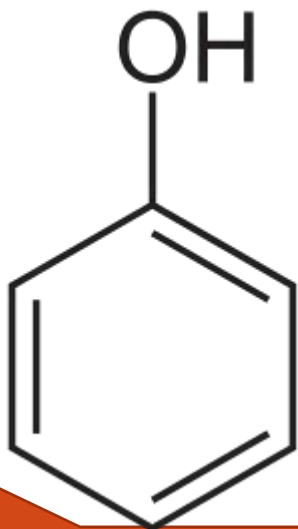
# Βενζόλιο

- Ένας εργαστηριακός διαλύτης που πρέπει να χρησιμοποιείται με μεγάλη προσοχή.

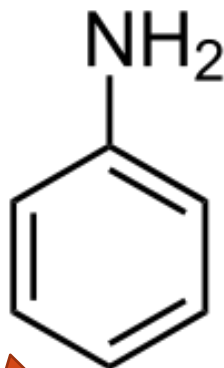
Μετά από παρατεταμένη έκθεση στο βενζόλιο, προκαλείται συρρίκνωση του μυελού των οστών και λευκοπενία, δηλαδή μείωση αριθμού λευκοκυττάρων.

# Η αρωματικότητα δεν περιορίζεται μόνο στους υδρογονάνθρακες

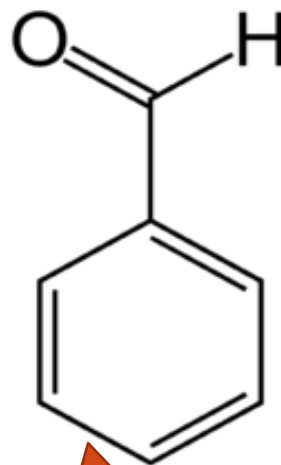
- Με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου του βενζολίου με μια λειτουργική ομάδα, προκύπτουν αρωματικές ενώσεις άλλων ομόλογων σειρών.



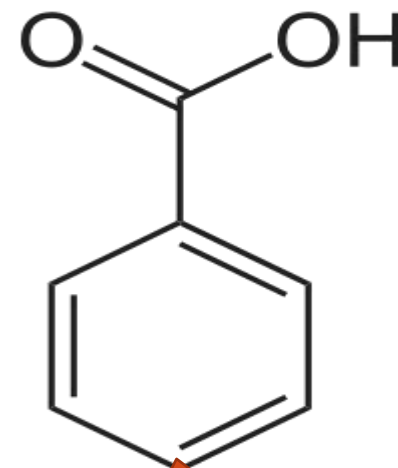
Φαινόλη  
Αρωματική  
αλκοόλη



Ανιλίνη  
Αρωματική  
αμίνη



Βενζαλδεΐδη  
Αρωματική  
αλδεΐδη

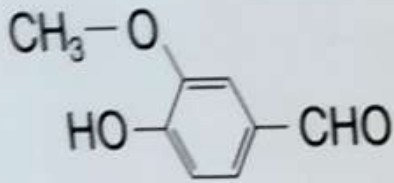


Βενζοϊκό οξύ  
Αρωματικό  
καρβοξυλικό  
οξύ

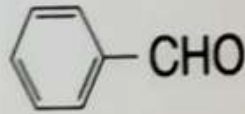


# Οι αρωματικές ενώσεις είναι διαδεδομένες στη φύση

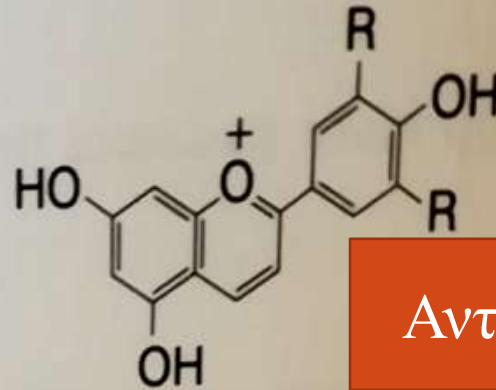
John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*



βανιλίνη

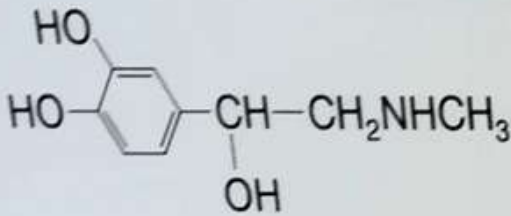


βενζαλδεΐδη

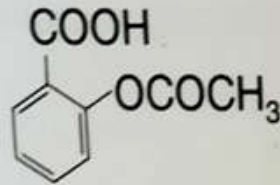


ανθοκυανίνες

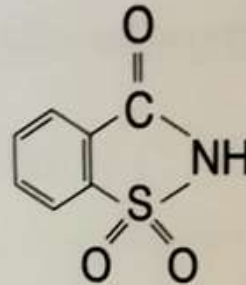
Αντιοξειδωτικό



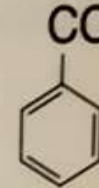
αδρεναλίνη



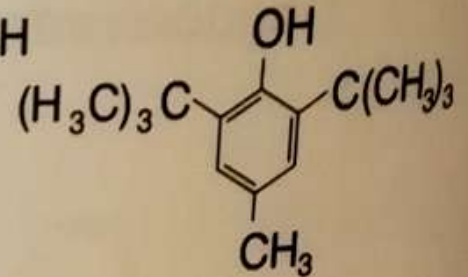
ακετυλοσαλικυλικό οξύ



ζαχαρίνη



βενζοϊκό οξύ



BHT

Συντηρητικό  
τροφίμων



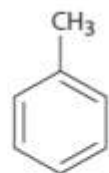
# Οι απλοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται από το κάρβουνο και το πετρέλαιο

- **Κάρβουνο:** μίγμα αποτελούμενο κυρίως από εκτεταμένες αλυσίδες δακτυλίων που μοιάζουν με το βενζόλιο. Με τη θέρμανσή του στους 1000 °C, απουσία αέρα, προκύπτει μίγμα ενώσεων, (λιθανθρακόπισσα) και με κλασματική απόσταξη λαμβάνεται πλήθος αρωματικών ενώσεων.
- **Πετρέλαιο:** κύρια αποτελείται από αλκάνια και από λίγες αρωματικές.

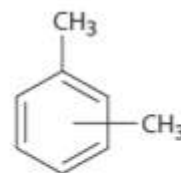
Κάποιοι υδρογονάνθρακες της λιθανθρακόπισσας



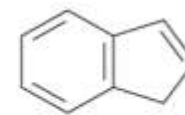
Βενζόλιο  
(σ.ζ. 80°C)



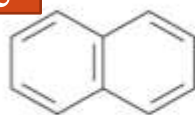
Τολουόλιο  
(σ.ζ. 111°C)



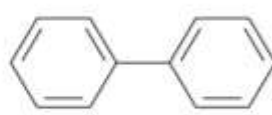
Ξυλόλια  
(σ.ζ.: ortho, 144°C·  
meta, 139°C· para, 138°C)



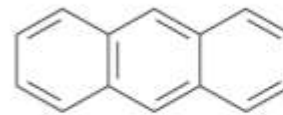
Ινδόλιο  
(σ.ζ. 182°C)



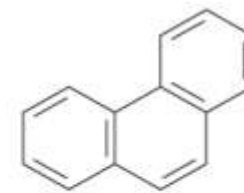
Ναφθαλένιο  
(σ.τ. 80°C)



Διφαινύλιο  
(σ.τ. 71°C)



Ανθρακένιο  
(σ.τ. 216°C)

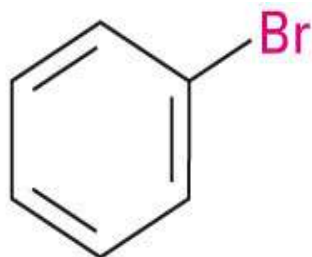


Φαινανθρένιο  
(σ.τ. 101°C)

John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

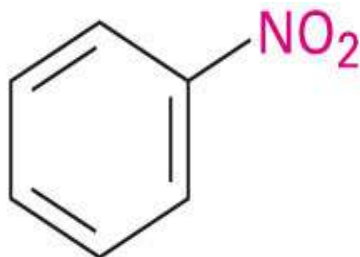
# Όνοματολογία αρωματικών ενώσεων

- Ονομάζονται συστηματικά σύμφωνα με τους κανόνες κατά IUPAC, όμως έχουν επικρατήσει οι εμπειρικές τους ονομασίες. Π.χ. το υδρόξυβενζόλιο επικράτησε ως φαινόλη.
- Τα μονοϋποκατεστημένα παράγωγα του βενζολίου ονομάζονται συστηματικά όπως οι άλλοι υδρογονάνθρακες, μαζί με το επίθεμα –βενζόλιο.

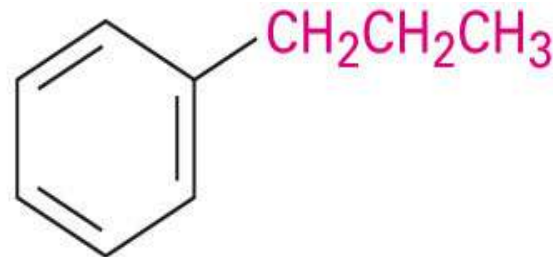


**Bromo**benzene

© 2007 Thomson Higher Education



**Nitro**benzene

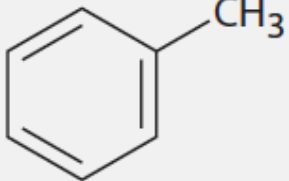
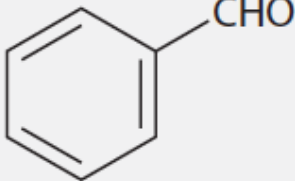
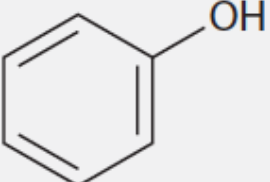
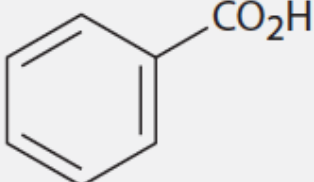
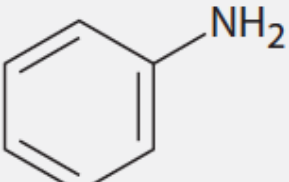
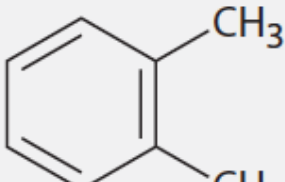
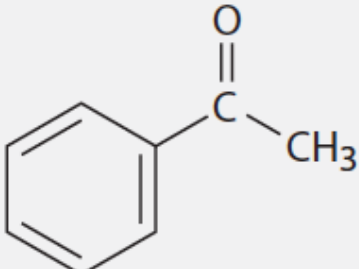
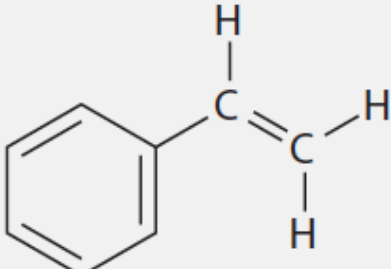


**Propyl**benzene



# Κοινές ονομασίες αρωματικών ενώσεων

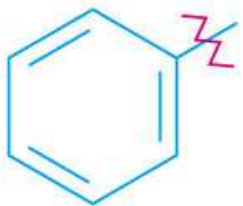
John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

Δομή	Ονομασία	Δομή	Ονομασία
	Τολουόλιο (σ.ζ. 111°C)		Βενζαλδεΐδη (σ.ζ. 178°C)
	Φαινόλη (σ.τ. 43°C)		Βενζοϊκό οξύ (σ.τ. 122°C)
	Ανιλίνη (σ.ζ. 184°C)		<i>ortho</i> -Ξυλόλιο (σ.ζ. 144°C)
	Ακετοφαινόνη (σ.τ. 21°C)		Στυρένιο (σ.ζ. 145°C)



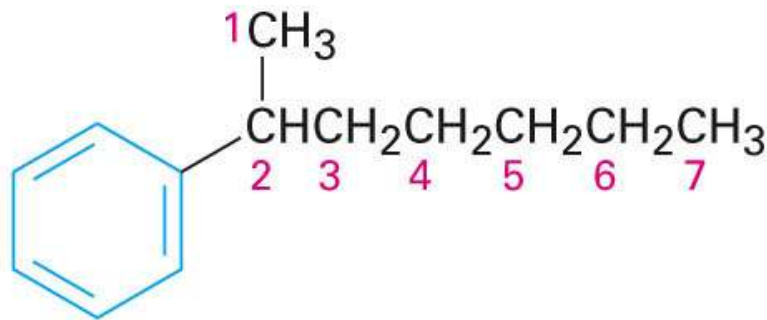
# Αλκυλοϋποκατεστημένα βενζόλια

- Τα αλκυλοϋποκατεστημένα βενζόλια, ονομάζονται και αρένια.
  - Ομάδα  $-C_6H_5$ : φαινύλιο, ( $\Phi$  ή Ph).
  - Ομάδα  $C_6H_5CH_2-$ : βενζυλική ή βενζύλιο.
  - Όταν ο αλκυλοποκαταστάτης έχει μέχρι 6 C: αλκυλοϋποκατεστημένο βενζόλιο.
  - Όταν ο αλκυλοϋποκαταστάτης έχει περισσότερους από 6 C: φαινυλοϋποκατεστημένο αλκάνιο.

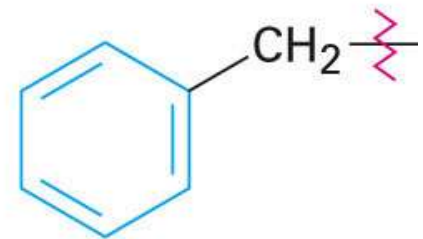


A phenyl group

© 2007 Thomson Higher Education



2-Phenylheptane

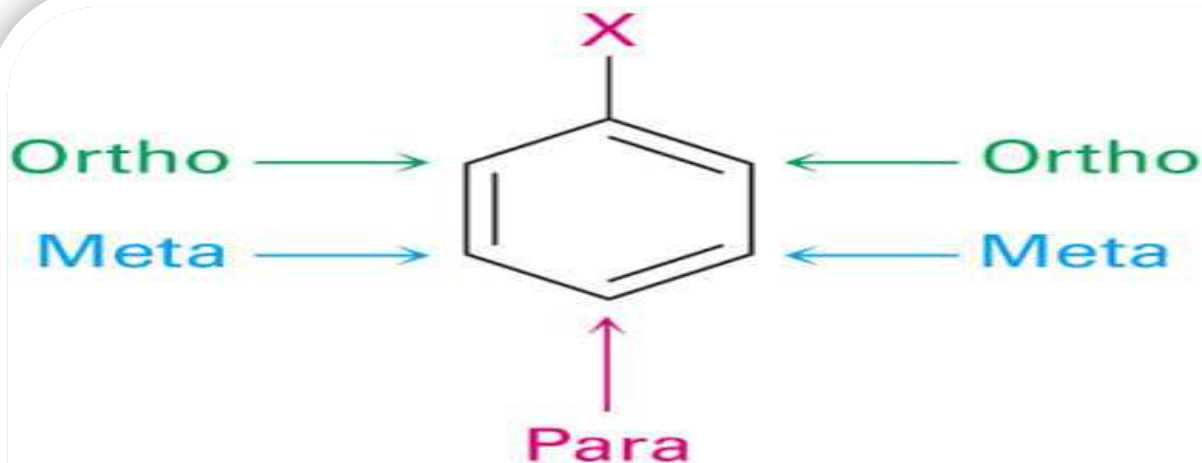


A benzyl group

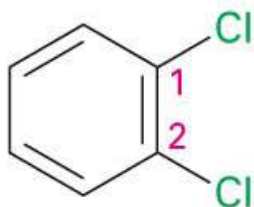




# Διϋποκατεστημένα βενζόλια



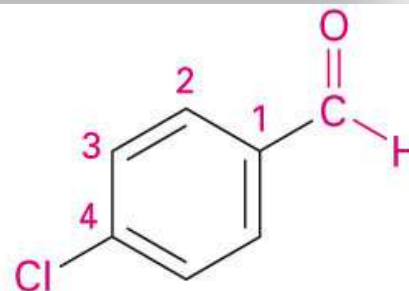
© 2007 Thomson Higher Education



**ortho-Dichlorobenzene**  
1,2 disubstituted



**meta-Dimethylbenzene**  
(*meta*-xylene)  
1,3 disubstituted

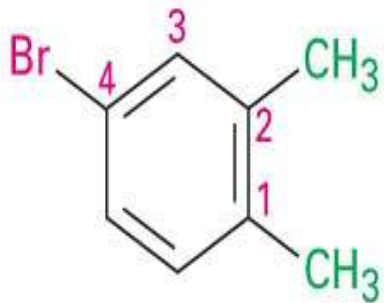


**para-Chlorobenzaldehyde**  
1,4 disubstituted

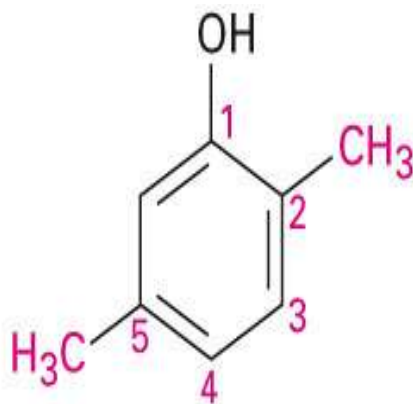
© 2007 Thomson Higher Education

# Όνομασία βενζολικών δακτυλίων με περισσότερους από δύο υποκαταστάτες

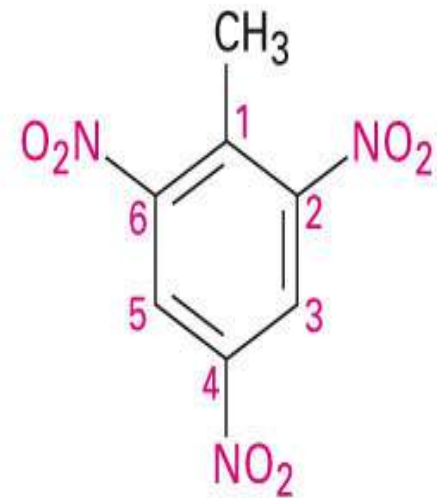
- Αριθμείται η θέση του υποκαταστάτη, έτσι ώστε να προκύψουν οι κατά το δυνατό μικρότεροι αριθμοί.
- Στην ονομασία η αναφορά των υποκαταστατών, γίνεται αλφαβητικά.



**4-Bromo-1,2-dimethylbenzene**



**2,5-Dimethylphenol**

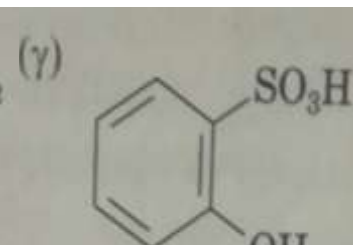
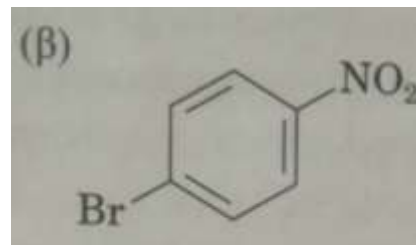
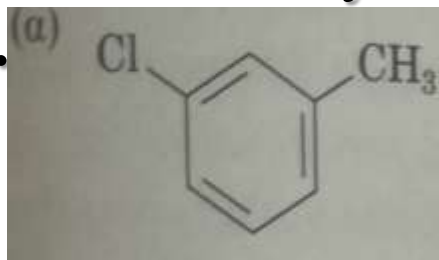


**2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)**

# Ασκήσεις

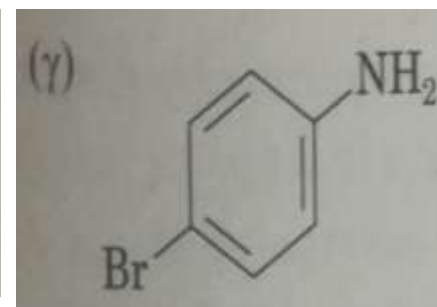
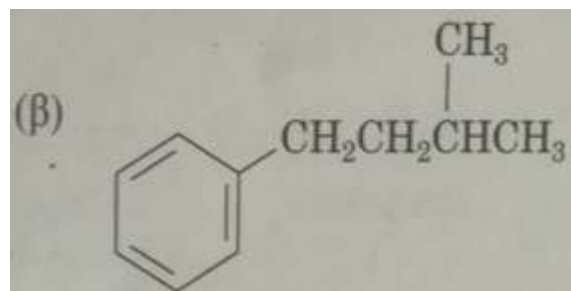
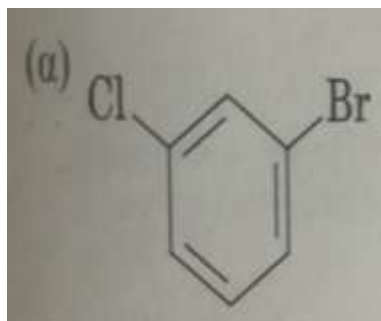
Πηγή: Οργανική Χημεία John McMurry, 9<sup>η</sup> Έκδοση, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια, Γ. Βαρβούνης, Α. Βροντέλη, Α. Δέτση, Α. Ζωγράφος, Η. Κακουλίδης, Χ. Κατερινόπουλος, Β. Νικολαΐδου, Θ. Πρεβεδώρος, Β. Σαρλή, Σ. Χαρουτουιάν, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης

1. Διευκρινίστε εάν οι ακόλουθες ενώσεις, είναι όρθο, μέτα ή πάρα υποκατεστημένες.

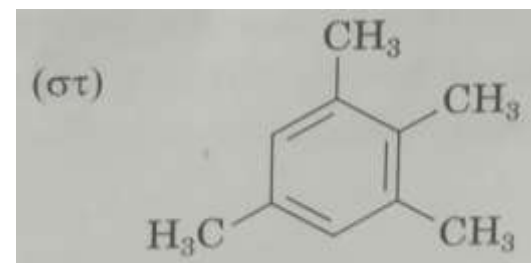
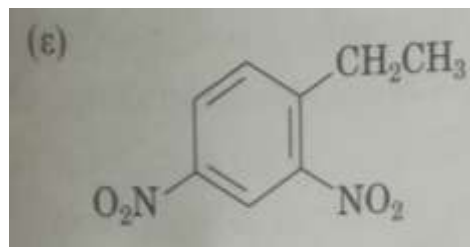
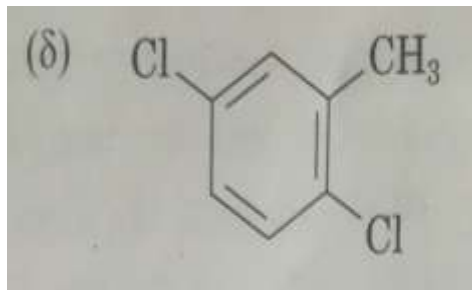


John McMurry, Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.

2. Δώστε την κατά IUPAC ονομασία στις ενώσεις που ακολουθούν:



John McMurry, Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.



# Ασκήσεις

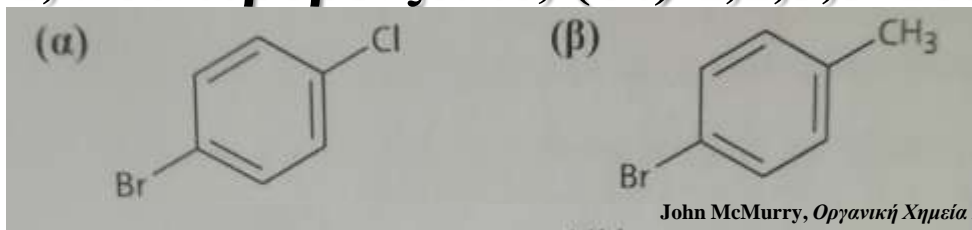
Πηγή: Οργανική Χημεία John McMurry, 9<sup>η</sup> Έκδοση, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια, Γ. Βαρβούνης, Α. Βροντέλη, Α. Δέτση, Α. Ζωγράφος, Η. Κακουλίδης, Χ. Κατερινόπουλος, Β. Νικολαΐδου, Θ. Πρεβεδώρος, Β. Σαρλή, Σ. Χαρουτουιάν, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης

3. Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ονομασίες κατά IUPAC που ακολουθούν: (α) *p*-Βρωμοχλωροβενζόλιο, (β) *p*-Βρωμοτολουόλιο, (γ) *m*-Χλωροανιλίνη, (δ) 1-Χλωρο-3,5-διμεθυλοβενζόλιο

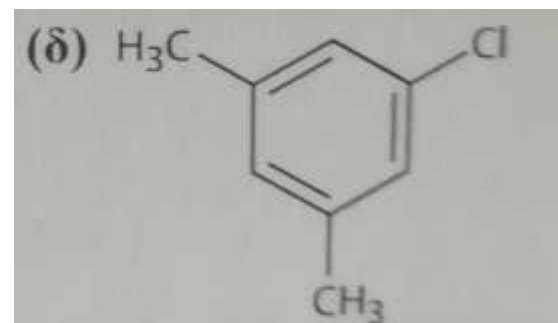
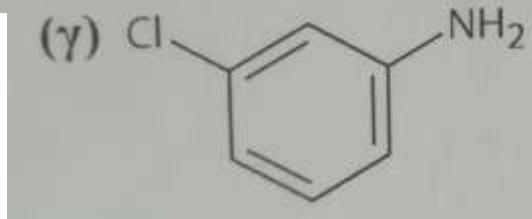
## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (α) *m*, (β) *p*, (γ) *o*
2. α) *m*-Βρωμοχλωροβενζόλιο, (β) (3-Μεθυλοβούτυλο)βενζόλιο, (γ) *p*-Βρωμοανιλίνη, (δ) 2,5-Διχλωροτολουόλιο (ε) 1-Αιθυλο-2,4-δινιτροβενζόλιο, (στ) 1,2,3,5-Τετραμέθυλοβενζόλιο

3.



John McMurry, Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.





# Βενζόλιο: Δίνει αντιδράσεις υποκατάστασης

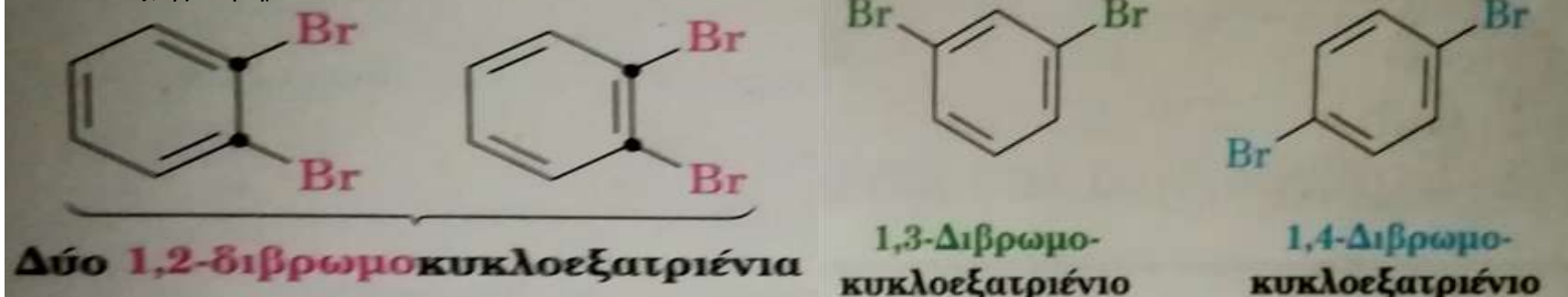
- Το βενζόλιο αντιδρά αργά με  $\text{Br}_2$  παρουσία σιδήρου και σχηματίζει προϊόν υποκατάστασης,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})$  και όχι προσθήκης,  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2)$ .



© 2007 Thomson Higher Education

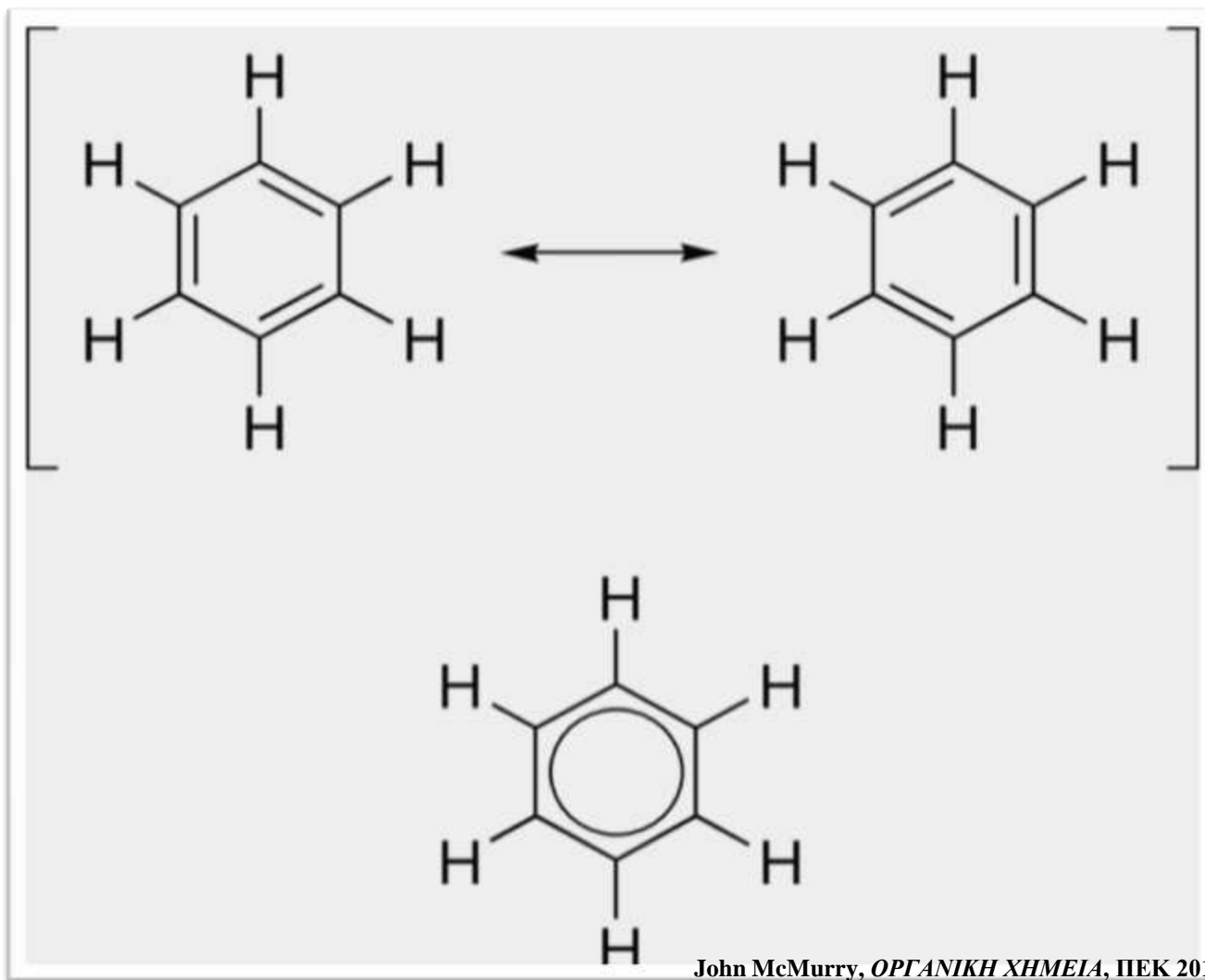
- Παρόλο που στο διϋποκατεστημένο προϊόν περιμένουμε τέσσερις πιθανές δομές, τρεις μόνο σχηματίζονται. Αυτό γιατί το βενζόλιο είναι υβρίδιο δύο ισοδύναμων μορφών.

John McMurry, Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.





# Δομές συντονισμού του βενζολίου

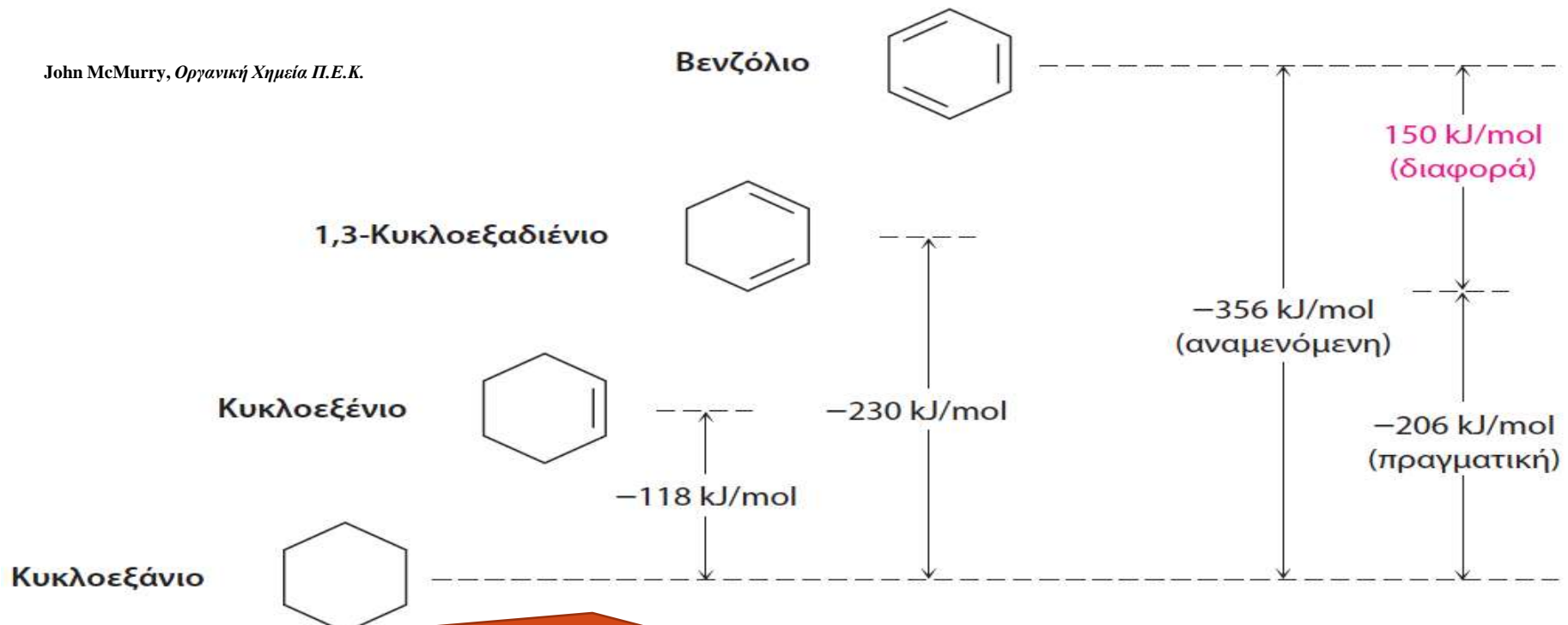


John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

# Σταθερότητα του βενζολίου

- Παρουσιάζει ασυνήθιστη σταθερότητα, η οποία μπορεί να φανεί με σύγκριση των θερμοτήτων υδρογόνωσης για το κυκλοεξένιο, το 1,3-κυκλοεξαδιένιο και το βενζόλιο.

John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*

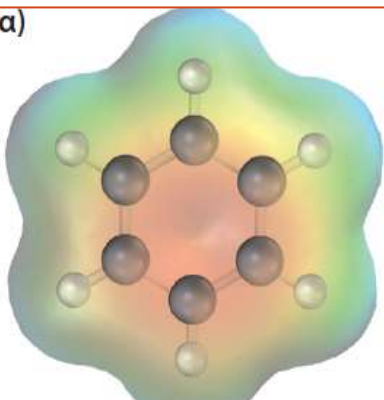


Το βενζόλιο είναι κατά  $150 \text{ KJ/mol}$  σταθερότερο από ότι αναμένεται για υποθετικό «κυκλοεξατριένιο»

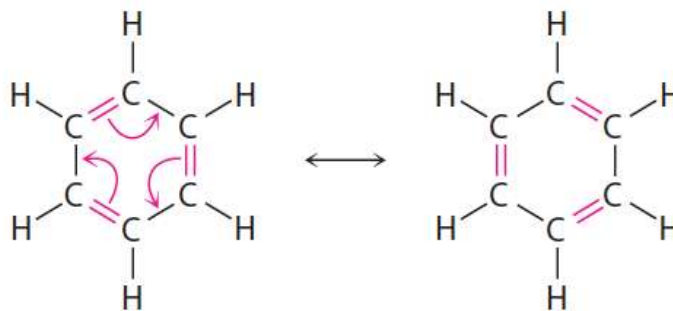
# Η ασυνήθιστη δομή του βενζολίου

- Όλοι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα στο βενζόλιο, έχουν το ίδιο μήκος, (1,39 Å), που είναι ενδιάμεσο μεταξύ αμιγών απλών δεσμών C-C, ( 1,54 Å) και αμιγών διπλών δεσμών C=C, ( 1,34 Å).
- Έχει δομή επίπεδη κυκλική (οι άνθρακες και τα υδρογόνα είναι στο ίδιο επίπεδο) με σχήμα κανονικού εξαγώνου. Όλες οι γωνίες των δεσμών C-C-C είναι 120 °
- Είναι συζυγιακό μόριο, δηλαδή αποτελείται από εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς.
- Η δομή του περιγράφεται από δομές συντονισμού.

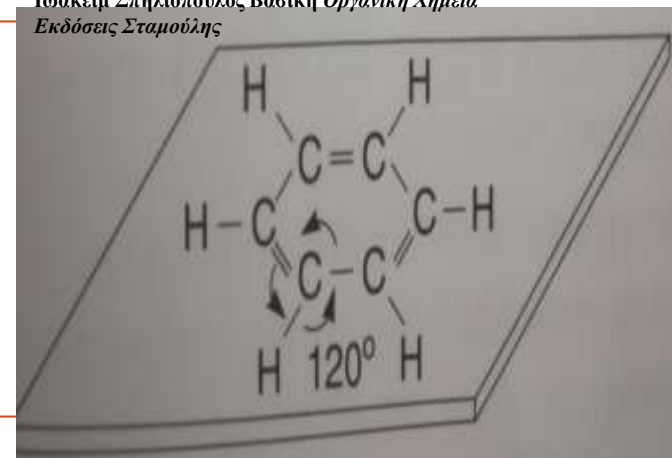
(α)



John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*



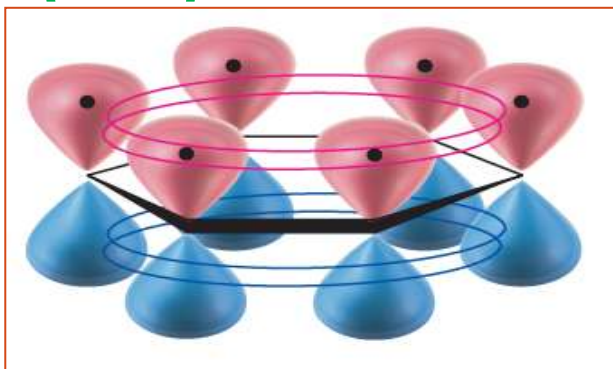
Ιωακείμ Σπηλιόπουλος *Βασική Οργανική Χημεία*  
Εκδόσεις Σταμούλης



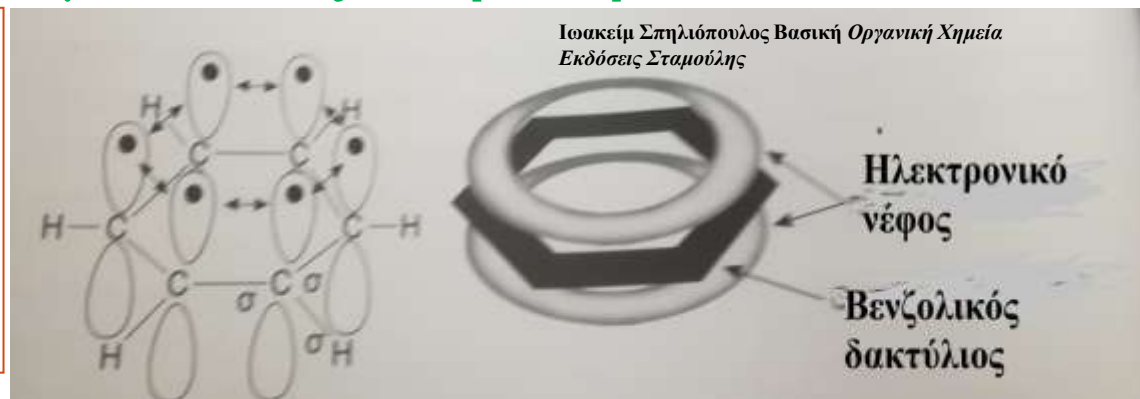


# Η ασυνήθιστη δομή του βενζολίου

- Όλα τα άτομα C έχουν υβριδισμό  $sp^2$ .
- Τα τρία από τα  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά του κάθε C, χρησιμοποιούνται στο σχηματισμό τριών  $\sigma$  δεσμών με τους δυο γειτονικούς άνθρακες και το υδρογόνο.
- Κάθε C έχει ένα ελεύθερο τροχιακό  $2p_z$ , κάθετο στο επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου, που περιέχει ένα ηλεκτρόνιο. Το  $2p_z$  ατομικό τροχιακό του κάθε C μπορεί να επικαλυφθεί ταυτόχρονα με τα  $2p_z$  ατομικά τροχιακά των δυο γειτονικών ατόμων C.
- Έτσι σχηματίζεται ένας εκτεταμένος  $\pi$  δεσμός, που περιέχει 6 ηλεκτρόνια. Αυτά είναι γνωστά ως  $6\pi$  ηλεκτρόνια.



John McMurry, *Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.*





# Αρωματικότητα και κανόνας του Hückel

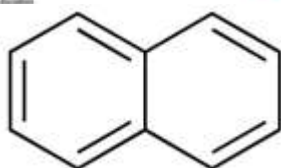
- Για να είναι αρωματικό ένα μόριο θα πρέπει να ικανοποιεί τα εξής κριτήρια αρωματικότητας:
  1. Να είναι κυκλικό και συζυγιακό, (απλούς και διπλούς δεσμούς εναλλάξ).
  2. Να υπακούει στον κανόνα του Hückel. Σύμφωνα με αυτόν τον κανόνα θα πρέπει να έχει  $(4n + 2)$  π ηλεκτρόνια,  $n = 0,1,2,3...$



Benzene

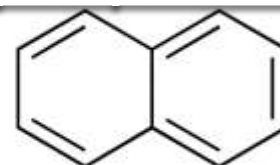
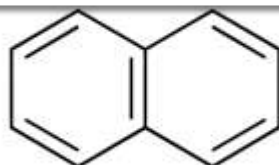
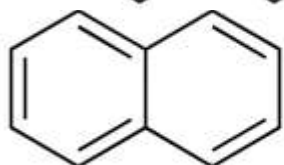
Three double bonds;  
six  $\pi$  electrons

Κάθε  $\pi$  δεσμός, περιέχει δύο ηλεκτρόνια, άρα το βενζόλιο έχει  $3 \times 2 = 6$   $\pi$  ηλεκτρόνια  
 $4 \times 1 + 2 = 6$   $\pi$



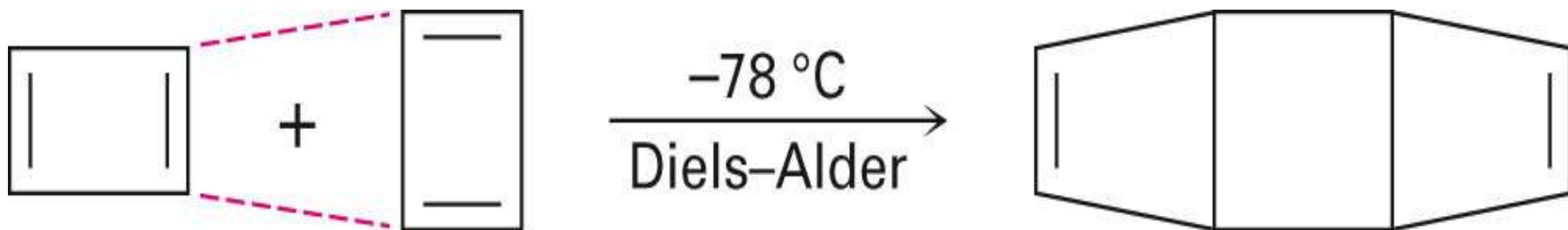
Το ναφθαλίνιο, έχει  $5 \times 2 = 10$   $\pi$  ηλεκτρόνια

$4 \times 2 + 2 = 10$   $\pi$  ηλεκτρόνια



# Ενώσεις με $4n$ $\pi$ ηλεκτρόνια δεν είναι αρωματικές Αντιαρωματικές

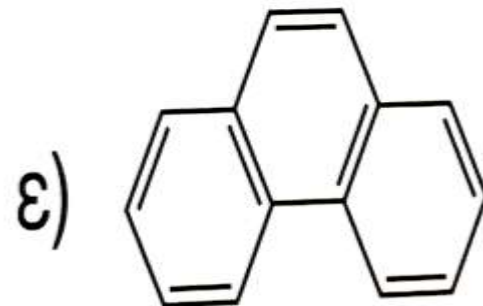
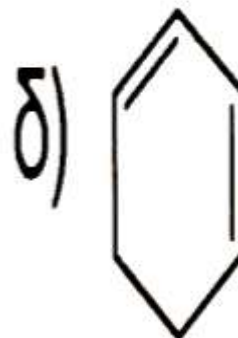
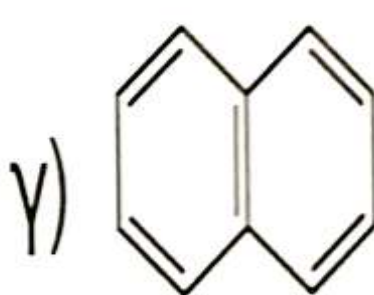
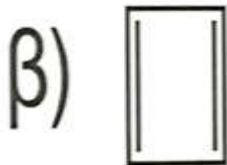
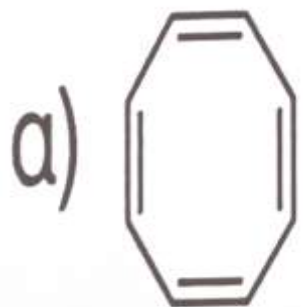
- Επίπεδα συζυγιακά μόρια με  $4n$  ηλεκτρόνια  $\pi$  (4, 8, 12, 16,...) δεν είναι δυνατόν να είναι αρωματικά ακόμη κι αν είναι κυκλικά και φαινομενικά συζυγιακά.
- Τα επίπεδα συζυγιακά μόρια με  $4n$   $\pi$  ηλεκτρόνια ονομάζονται αντιαρωματικά, διότι ο απεντοπισμός των  $\pi$  ηλεκτρονίων τους οδηγεί σε αύξηση της ενέργειάς τους.
- Το κυκλοβουταδιένιο για παράδειγμα τόσο δραστικό που διμερίζεται με τον εαυτό του.



# Άσκηση

Πηγή: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης

1. Ποιες από τις ενώσεις που ακολουθούν είναι αρωματικές;



Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Βασική Οργανική Χημεία Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης

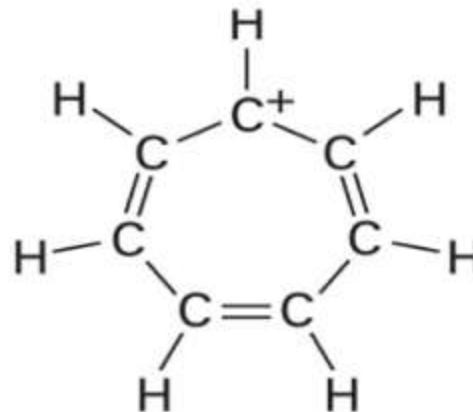
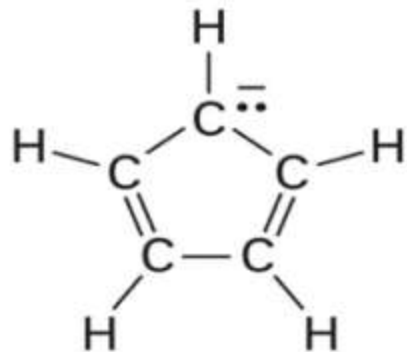
## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

1. Η α) όχι γιατί 8 π ηλεκτρόνια η β) όχι 4 π ηλεκτρόνια, η γ) αρωματική ( $2 \times 4 + 2$ ) π ηλεκτρόνια η δ) όχι 4 π ηλεκτρόνια, η ε) ναι 14 π ηλεκτρόνια ( $4 \times 3 + 2$ ) π ηλεκτρόνια.



## Αρωματικά ιόντα

- Ο κανόνας  $4n + 2$  ισχύει για τα ιόντα όπως και για τα ουδέτερα μόρια.
- Τόσο το κυκλοπενταδιενυλο ανιόν όσο και το κυκλοεπτατριενυλο κατιόν είναι αρωματικά.
- Το βασικό χαρακτηριστικό και των δύο είναι ότι περιέχουν 6  $\pi$  ηλεκτρόνια σε ένα δακτύλιο συνεχόμενων  $p$  τροχιακών.



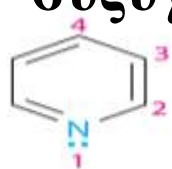


# Αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις

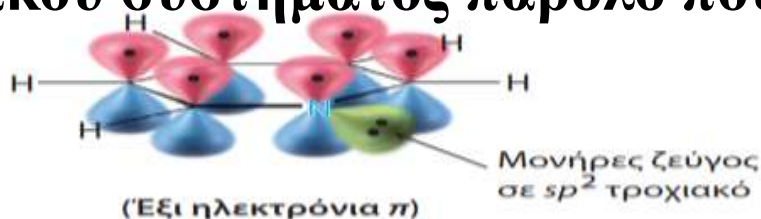
- Ετεροκυκλικές, είναι οι ενώσεις που περιέχουν σε ένα δακτύλιο στοιχεία διαφορετικά από τον άνθρακα, όπως N, S, O, P. Συχνά αυτές είναι αρωματικές.

## Πυριδίνη και πυριμιδίνη

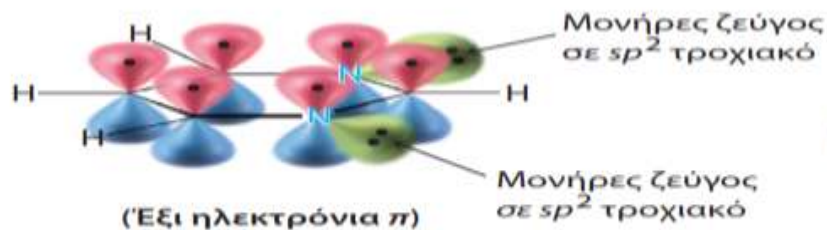
- Εξαμελείς ετεροκυκλικοί δακτύλιοι με N. Η δομή τους μοιάζει με αυτή του βενζολίου (6  $\pi$  ηλεκτρόνια).
- Τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων δεν αποτελούν μέρος του συζυγιακού συστήματος παρόλο που βρίσκονται στο δακτύλιο.



Πυριδίνη



Πυριμιδίνη



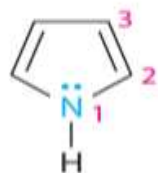
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



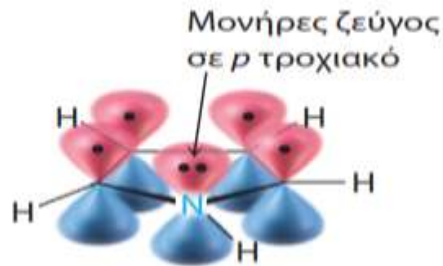
# Πυρρόλιο και ιμιδαζόλιο

Είναι πενταμελείς ετεροκυκλικές ενώσεις.

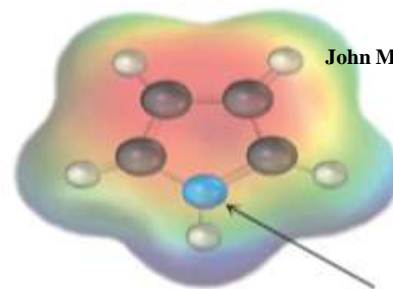
- Έχουν διευθέτηση  $6\pi$  ηλεκτρονίων που προσομοιάζει με αυτή του κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος.
- Και οι δύο περιέχουν ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, που συμμετέχει στο συζυγιακό σύστημα, δηλαδή βρίσκεται σε τροχιακό  $p$ , κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου.



Πυρρόλιο



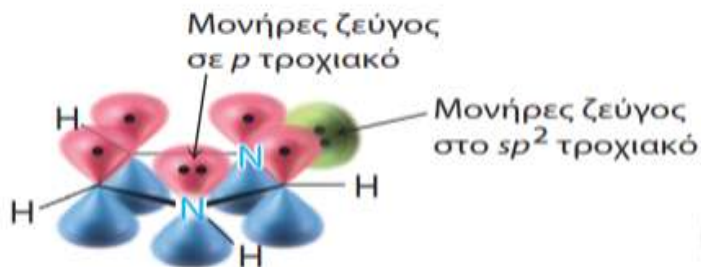
(Έξι ηλεκτρόνια  $\pi$ )



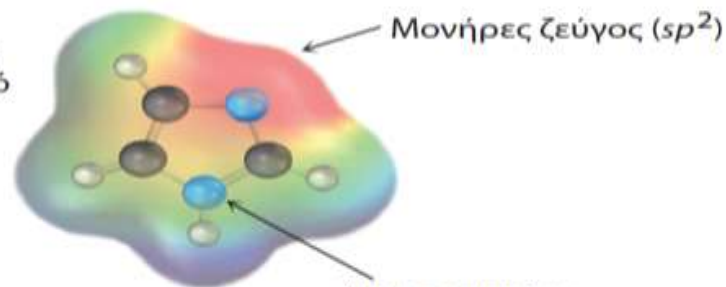
Απεντοπισμένο  
μονήρες ζεύγος ( $p$ )



Ιμιδαζόλιο



(Έξι ηλεκτρόνια  $\pi$ )

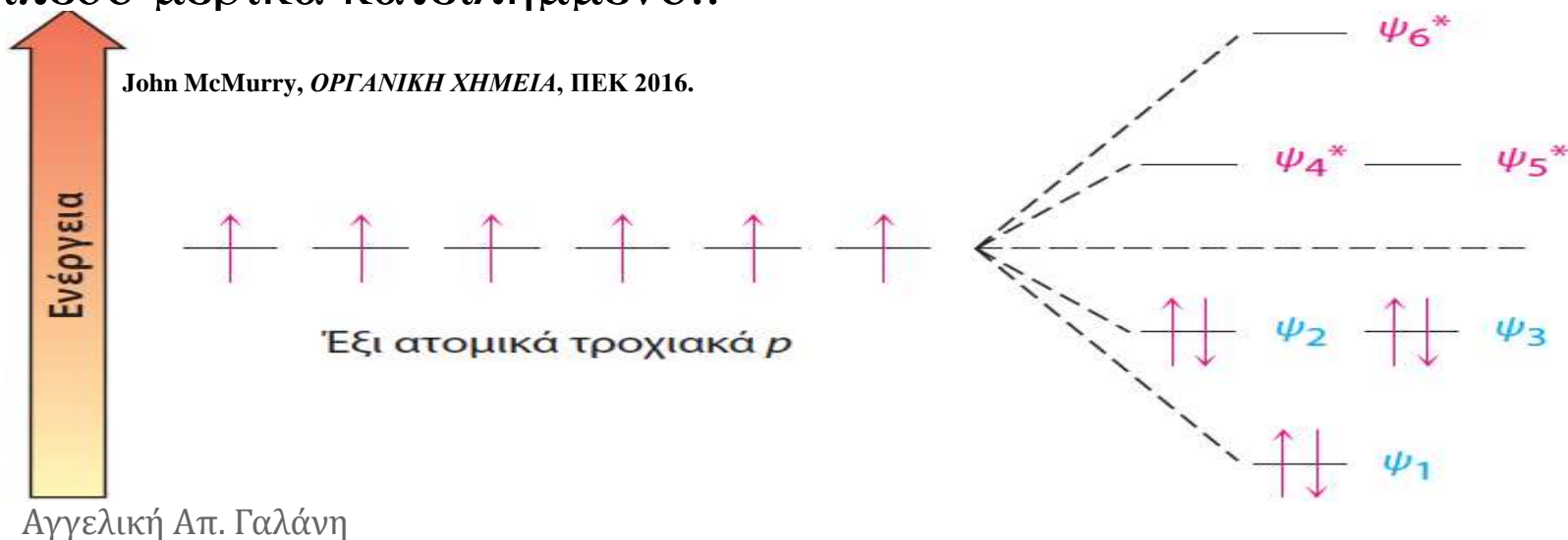


Απεντοπισμένο  
μονήρες ζεύγος ( $p$ )

## Γιατί $4n + 2$ ;

Όταν υπολογίζονται τα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών (MO) για κυκλικά συζυγιακά συστήματα, έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει **μόνο ένα MO χαμηλής ενέργειας**, και **πάνω από αυτό τοποθετούνται τα άλλα MO ως εκφυλισμένα ζεύγη**.

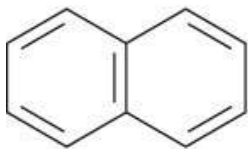
- Χρειάζονται **δύο ηλεκτρόνια** για να πληρώσουν το χαμηλότερο ενεργειακό τροχιακό και **τέσσερα ηλεκτρόνια (δύο ζεύγη)** για την πλήρωση των  $n$  διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων
- **Σύνολο  $4n + 2$** . Κάθε άλλος αριθμός θα άφηνε κάποιο ενεργειακό επίπεδο μερικά κατειλημμένο..





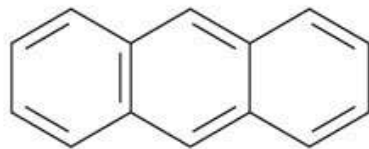
# Πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις

- Οι αρωματικές ενώσεις μπορούν να έχουν δακτυλίους συμπυκνωμένους.
- Το ναφθαλίνιο, το ανθρακένιο, το 1, 2-βενζοπυρένιο, είναι γνωστές πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις. Η τελευταία είναι μια από τις καρκινογόνες ουσίες που έχουν απομονωθεί από τον καπνό του τσιγάρου.

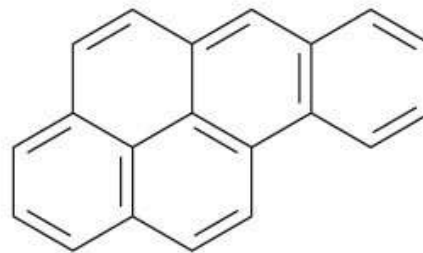


**Naphthalene**

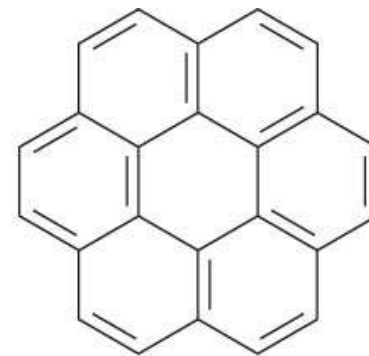
© 2007 Thomson Higher Education



**Anthracene**



**Benzo[a]pyrene**

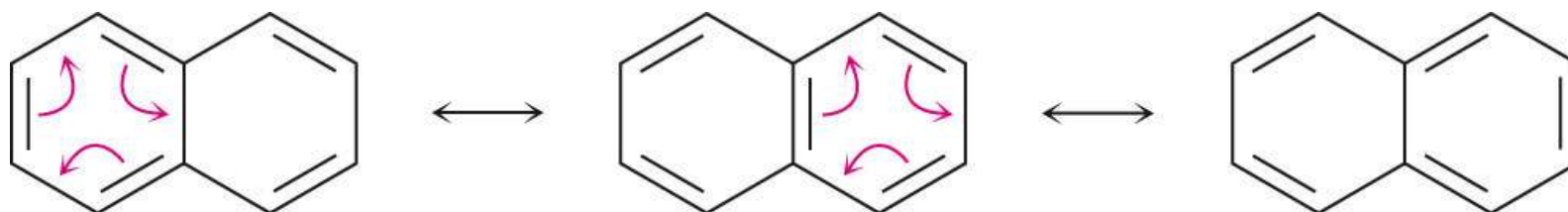


**Coronene**



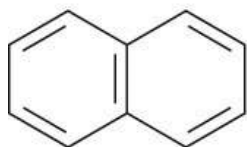
# Ναφθαλίνιο

- Τροχιακά του ναφθαλινίου. Φαίνεται ότι τα 10 ηλεκτρόνια π είναι πλήρως απεντοπισμένα στους δυο δακτύλιους



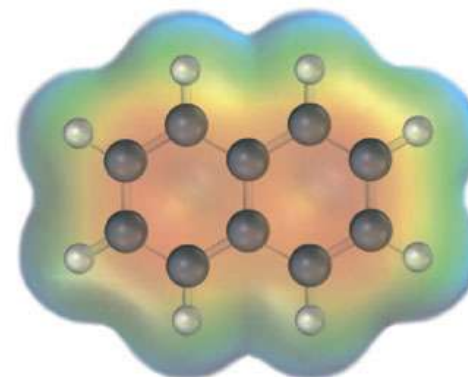
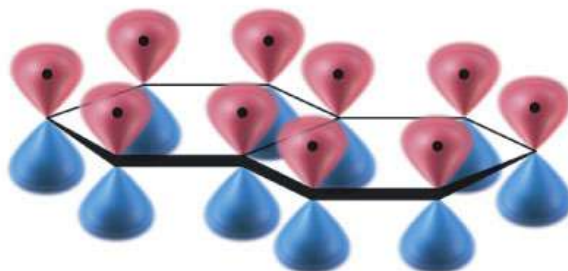
Naphthalene

© 2007 Thomson Higher Education



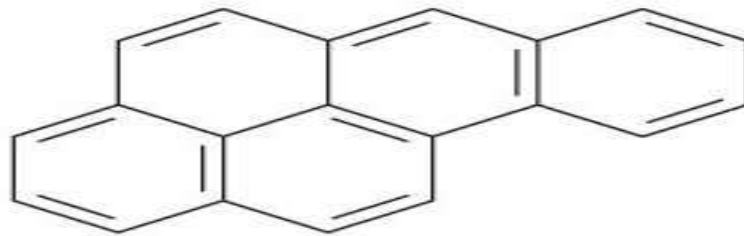
Naphthalene

© 2007 Thomson Higher Education



# Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες PAH

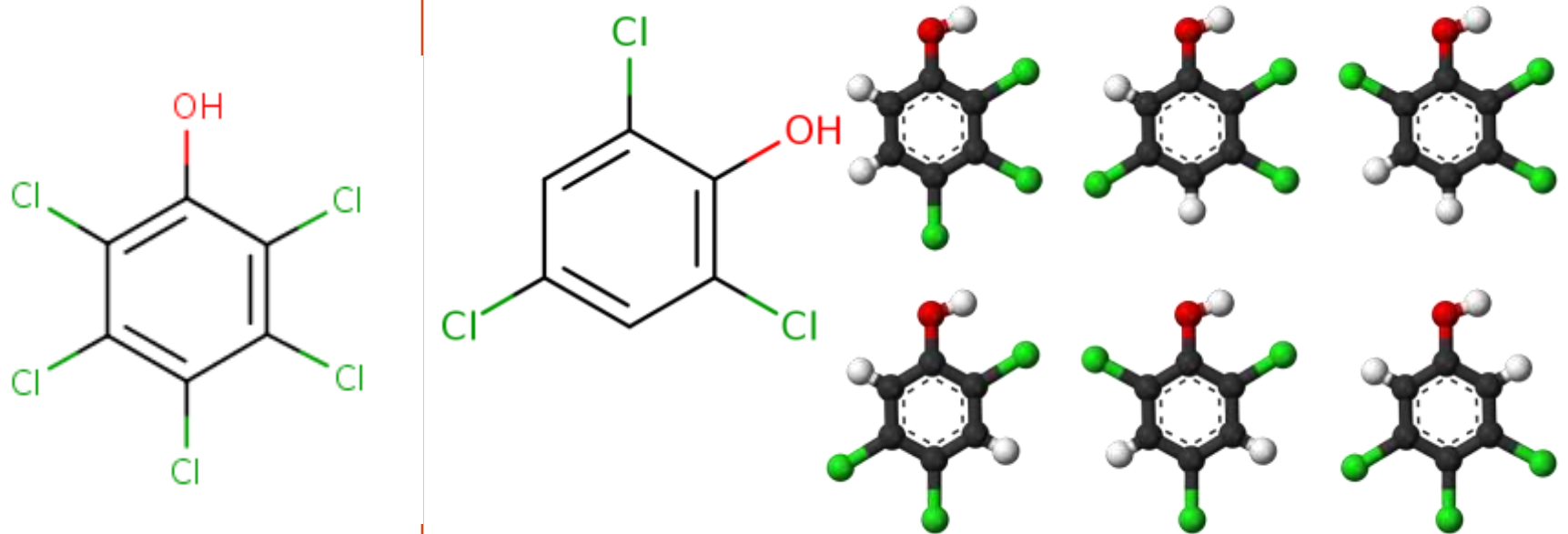
- Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, PAH, σχηματίζονται από την ατελή καύση άλλων υδρογονανθράκων.
- Το βενζο(α)πυρένιο, είναι ένας πολύ καλά μελετημένος PAH, διότι είναι μια από τις καρκινογόνες ενώσεις που βρίσκονται στην καπνιά (αιθάλη) των καπνοδόχων, στο ψητό κρέας. και στον καπνό του τσιγάρου.



**Benzo[a]pyrene**

# Χλωριωμένες φαινόλες

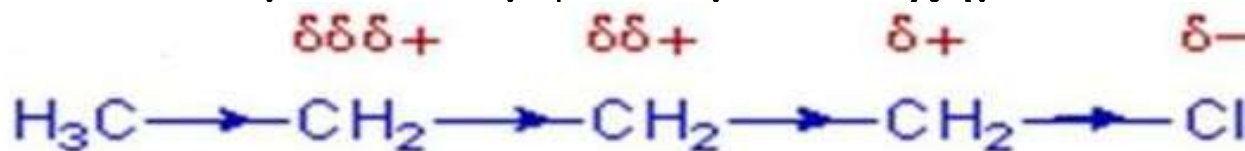
- Οι χλωριωμένες φαινόλες και ειδικά η πενταχλωροφαινόλη και τα ισομερή της τριχλωροφαινόλης είναι επικίνδυνα απόβλητα. Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως συντηρητικά του ξύλου.





# Επαγωγικό φαινόμενο

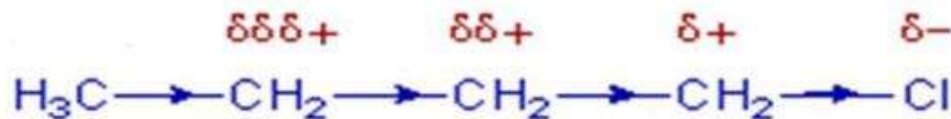
- Όταν πολικός υποκαταστάτης συνδέεται με ανθρακική αλυσίδα, εμφανίζονται κλάσματα φορτίου  $\delta^+$  και  $\delta^-$ , λόγω της πόλωσης δεσμού που δημιουργείται.
- Η πόλωση δεν περιορίζεται στο άτομο C που συνδέεται με τον υποκαταστάτη, μα επεκτείνεται με μειωμένη βέβαια ένταση και στο 2<sup>ο</sup> και στο 3<sup>ο</sup> άτομο C, σύμφωνα με το σχήμα το οποίο ακολουθεί:



- Η μετάδοση της πόλωσης στο 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> άτομο, είναι συνέπεια της περίσσειας των θετικών φορτίων στο 1<sup>ο</sup> άτομο C. Αυτό έχει την τάση να πάρει αρνητικά φορτία από τα γειτονικά του άτομα, ώστε να μπορέσει να αντισταθμίσει τον ισχυρά πολωμένο χαρακτήρα του.



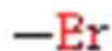
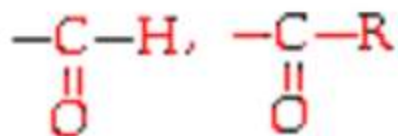
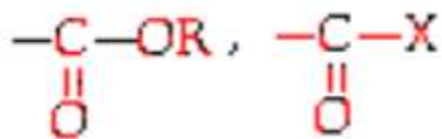
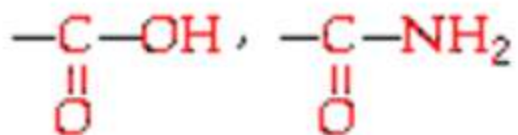
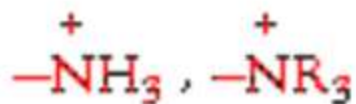
# Επαγωγικό φαινόμενο



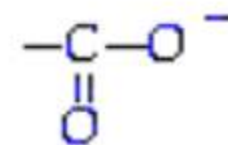
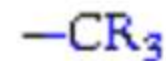
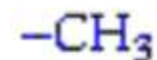
- Άρα ενώ το κλάσμα του αρνητικού φορτίου  $\delta^-$  βρίσκεται εντοπισμένο στον υποκαταστάτη X, το κλάσμα του θετικού φορτίου  $\delta^+$ , είναι απεντοπισμένο σε τρία άτομα C.
- Η μετατόπιση φορτίου γίνεται μέσω  $\sigma$  δεσμών και ονομάζεται επαγωγική, ενώ το φαινόμενο επαγωγικό.
- Οι δέκτες ηλεκτρονίων, παρουσιάζουν αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο, **-I (Inductive effect)**.
- Οι πολικοί υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων, έχουν **+ I** επαγωγικό φαινόμενο.



## -I (electron withdrawing)



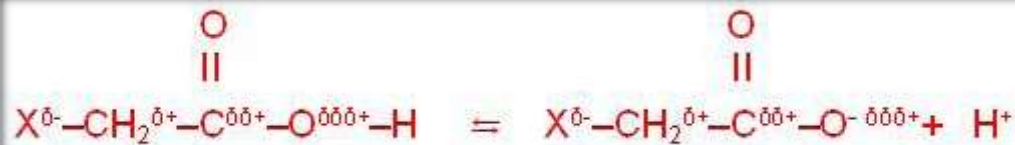
## +I (electron donating)



<http://panacea.med.uoa.gr/>


## Επίδραση επαγωγικού φαινομένου στη διάσταση οξέων και σε αρνητικά φορτισμένα συστήματα

- Το  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ασθενέστερο οξύ του  $\text{XCH}_2\text{COOH}$ , όπου  $\text{X}$  αλογόνο.
- Το  $\text{X}$ ,  $-\text{I}$  επαγωγικό άρα έλκει τα ηλεκτρόνια και άρα το  $\text{O}$  φορτίζεται θετικά και το πρωτόνιο αποσπάται ευκολότερα.



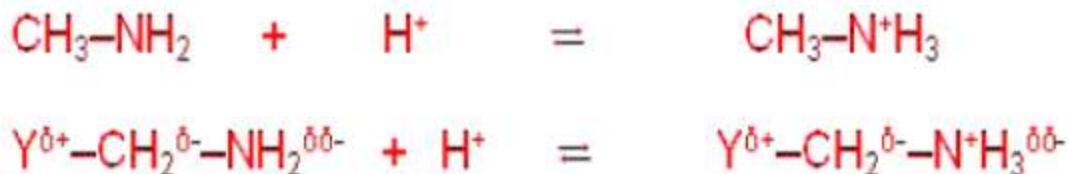
- Ακριβώς τα αντίθετα ισχύουν για υποκαταστάτη με  $+\text{I}$  επαγωγικό.
- Υποκαταστάτες που προκαλούν  $-\text{I}$  επαγωγικό φαινόμενο αυξάνουν την ισχύ των οξέων, ενώ υποκαταστάτες που προκαλούν  $+\text{I}$  επαγωγικό μειώνουν την ισχύ των οξέων.
- Υποκαταστάτες με  $-\text{I}$  επαγωγικό σταθεροποιούν αρνητικά φορτισμένα συστήματα, ενώ υποκαταστάτες με  $+\text{I}$  τα αποσταθεροποιούν.





# Επίδραση επαγωγικού φαινομένου στην ισχύ των βάσεων και σε θετικά φορτισμένα συστήματα

- Στο δεύτερο παράδειγμα, η βάση είναι πιο ισχυρή εφόσον η πρόσληψη του πρωτονίου ευνοείται λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου



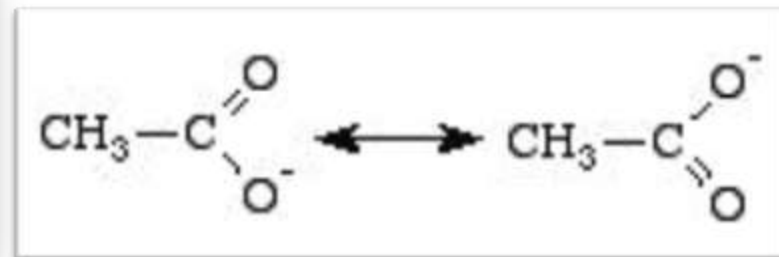
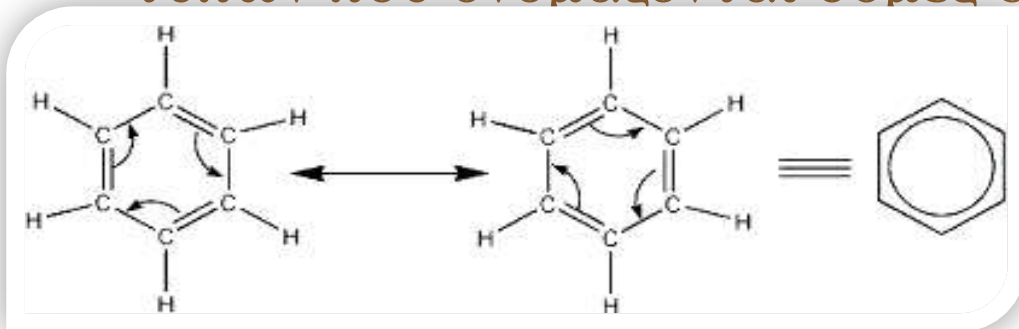
- Υποκαταστάτες με +I επαγωγικό φαινόμενο αυξάνουν την ισχύ των βάσεων, ενώ υποκαταστάτες με -I επαγωγικό φαινόμενο την ελαττώνουν.
- Υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων (+I) σταθεροποιούν θετικά φορτισμένα συστήματα, ενώ αντίθετα υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων (-I) τα αποσταθεροποιούν.





# Φαινόμενο συντονισμού

- Υπάρχουν μόρια που δεν μπορούν να παρασταθούν ικανοποιητικά με ένα τύπο αλλά με περισσότερους, στους οποίους τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων ή τα ζεύγη που σχηματίζουν π δεσμούς έχουν μετακινηθεί σε γειτονικό άτομο. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται συντονισμός ή μεσομέρεια.
- Σύμφωνα με τον Pauling: Ένα μόριο που μπορεί να παρασταθεί με δυο ή περισσότερους τύπους, ίδιας διάταξης ατομικών πυρήνων, παραπλήσιας ενέργειας και ίδιου αριθμού ηλεκτρονικών ζευγών, έχει πραγματική δομή μια ενδιάμεση κατάσταση όλων των δυνατών τύπων που ονομάζονται δομές συντονισμού.



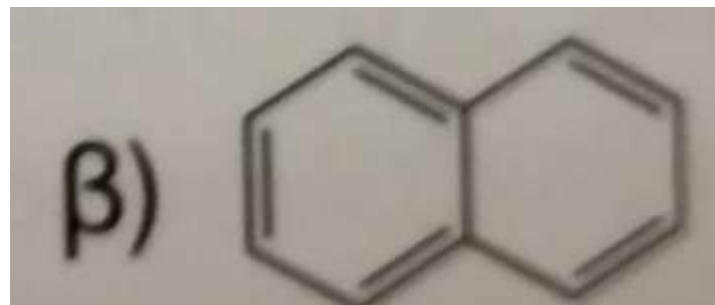
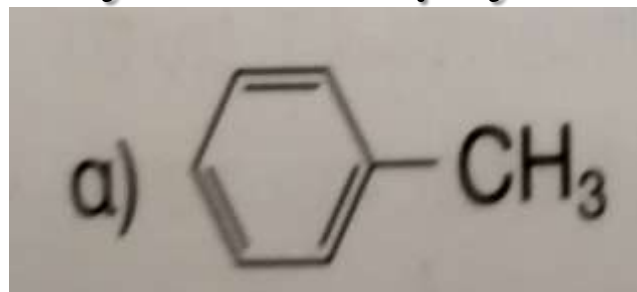
<http://panacea.med.uoa.gr/>



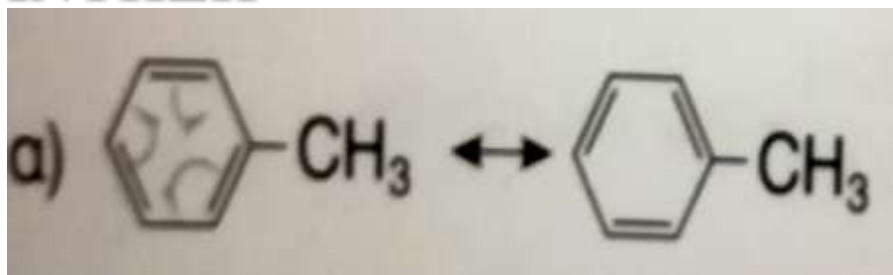
# Άσκηση

Πηγή: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης

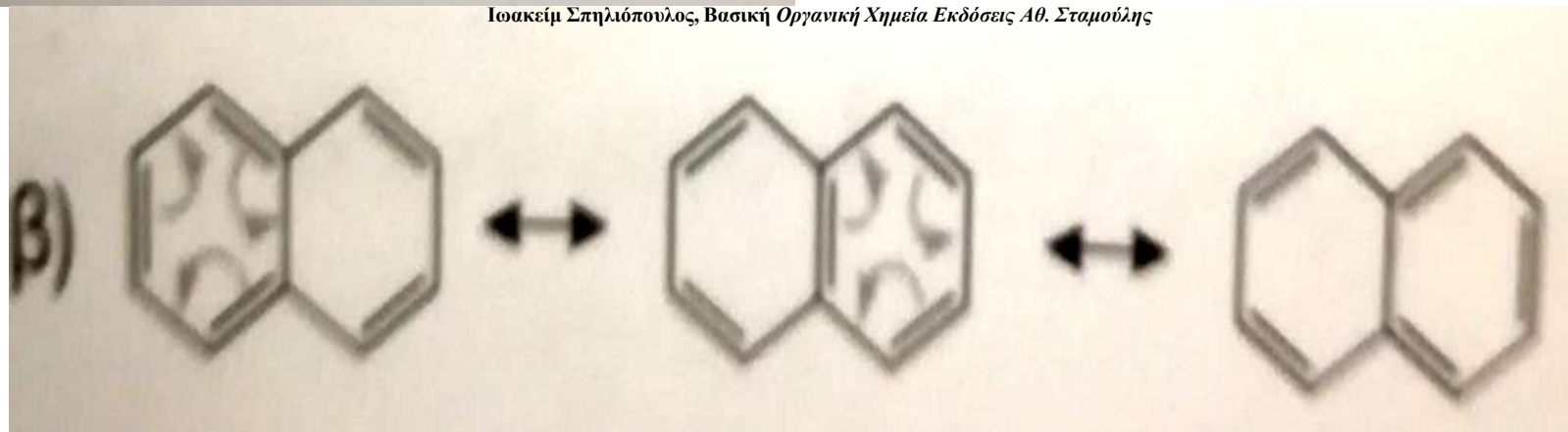
**Ποιες είναι οι δομές συντονισμού των ενώσεων που ακολουθούν;**



**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**



Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Βασική Οργανική Χημεία Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης





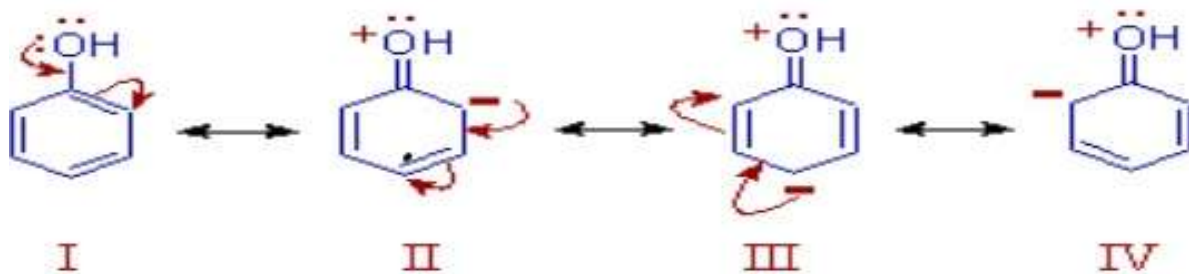
# Συζυγιακό φαινόμενο M ή R

- Απόρροια του φαινομένου του συντονισμού, είναι το συζυγιακό φαινόμενο.
- Υποκαταστάτες που συνδέονται με συζυγιακά συστήματα, μπορούν να δώσουν ή να πάρουν ηλεκτρονικά ζεύγη.

+ M Συζυγιακό

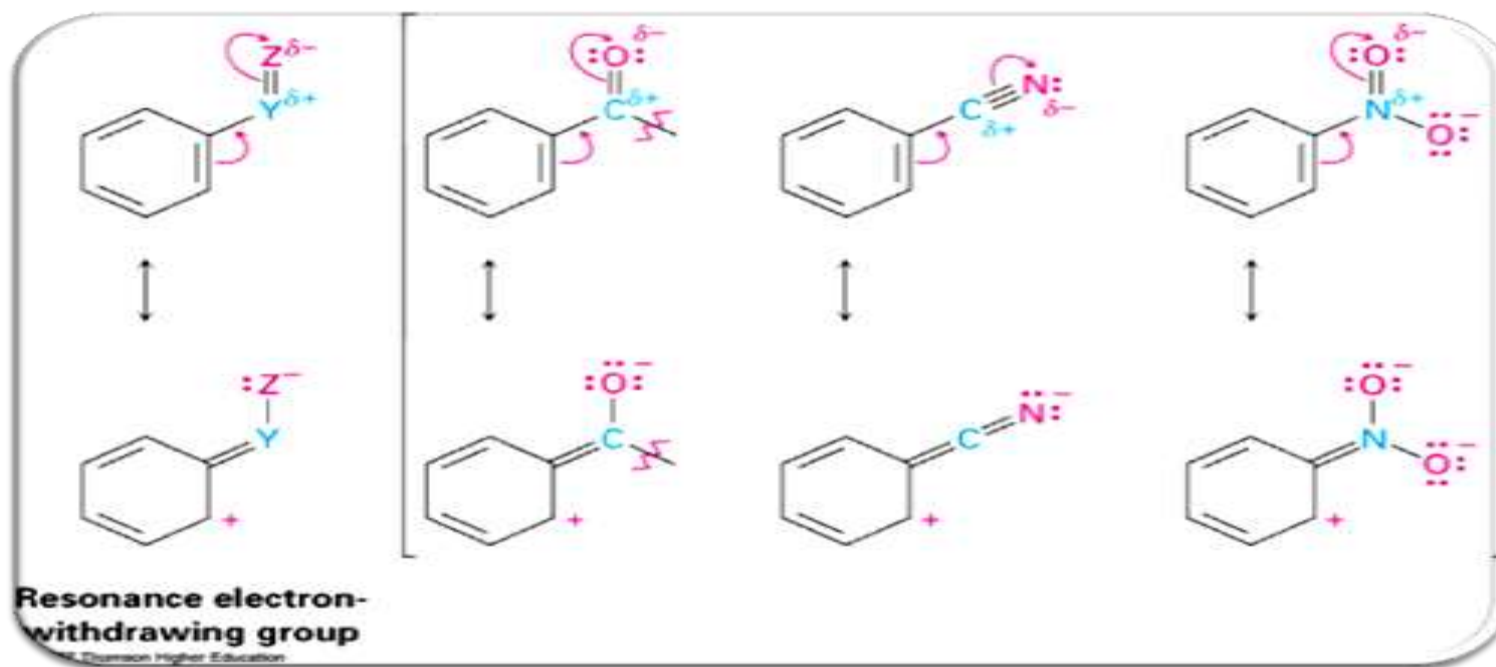
- Υποκαταστάτες με ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων και χωρίς διπλούς δεσμούς, δίνουν το ηλεκτρονικό τους ζεύγος στο συζυγιακό σύστημα και εμφανίζονται με + R συζυγιακό. Τέτοιοι είναι η αμινομάδα  $-NH_2$ , το υδροξύλιο  $-OH$ , οι αλκοξυομάδες ( $-OR$ ), το σουλφυδρύλιο ( $-SH$ ) κ.λ.π.

<http://panacea.med.uoa.gr/>



## - M Συζυγιακό

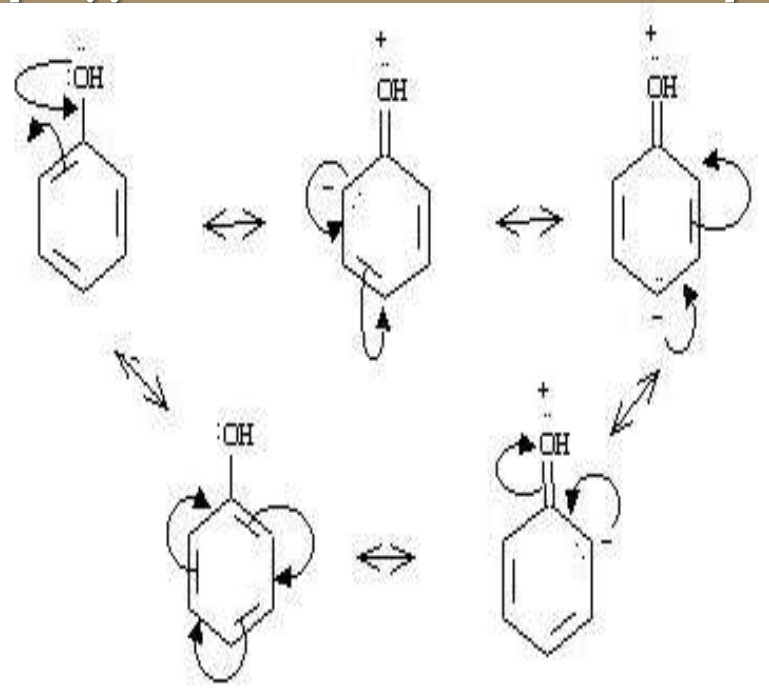
- Υποκαταστάτες με διπλό ή τριπλό δεσμό δέχονται από το σύστημα ένα π ηλεκτρονικό ζεύγος και εμφανίζονται με  $-M$  ή  $-R$  φαινόμενο.
- Τέτοιοι είναι η καρβονυλική ομάδα,  $(-CO-)$ , η νιτριλική,  $(-CN)$ , η νιτροομάδα  $(-NO_2)$  και άλλες.





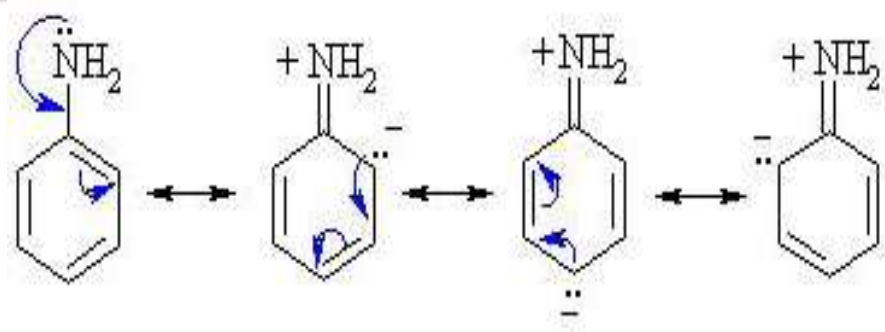
# Φαινόλες ισχυρότερα οξέα από τις αλκοόλες

Λόγω του +R φαινομένου της -OH εμφανίζεται θετικό φορτίο στο O άρα η απόσπασή του πρωτονίου πραγματοποιείται ευκολότερα



# Αρωματικές αμίνες 10<sup>6</sup> φορές ασθενέστερες βάσεις από τις αλειφατικές

Στις αρωματικές αμίνες η πρόσληψη του πρωτονίου στο N γίνεται δυσκολότερα, λόγω του θετικού φορτίου που εμφανίζεται εξαιτίας του +R φαινομένου της NH<sub>2</sub> και των δομών συντονισμού.

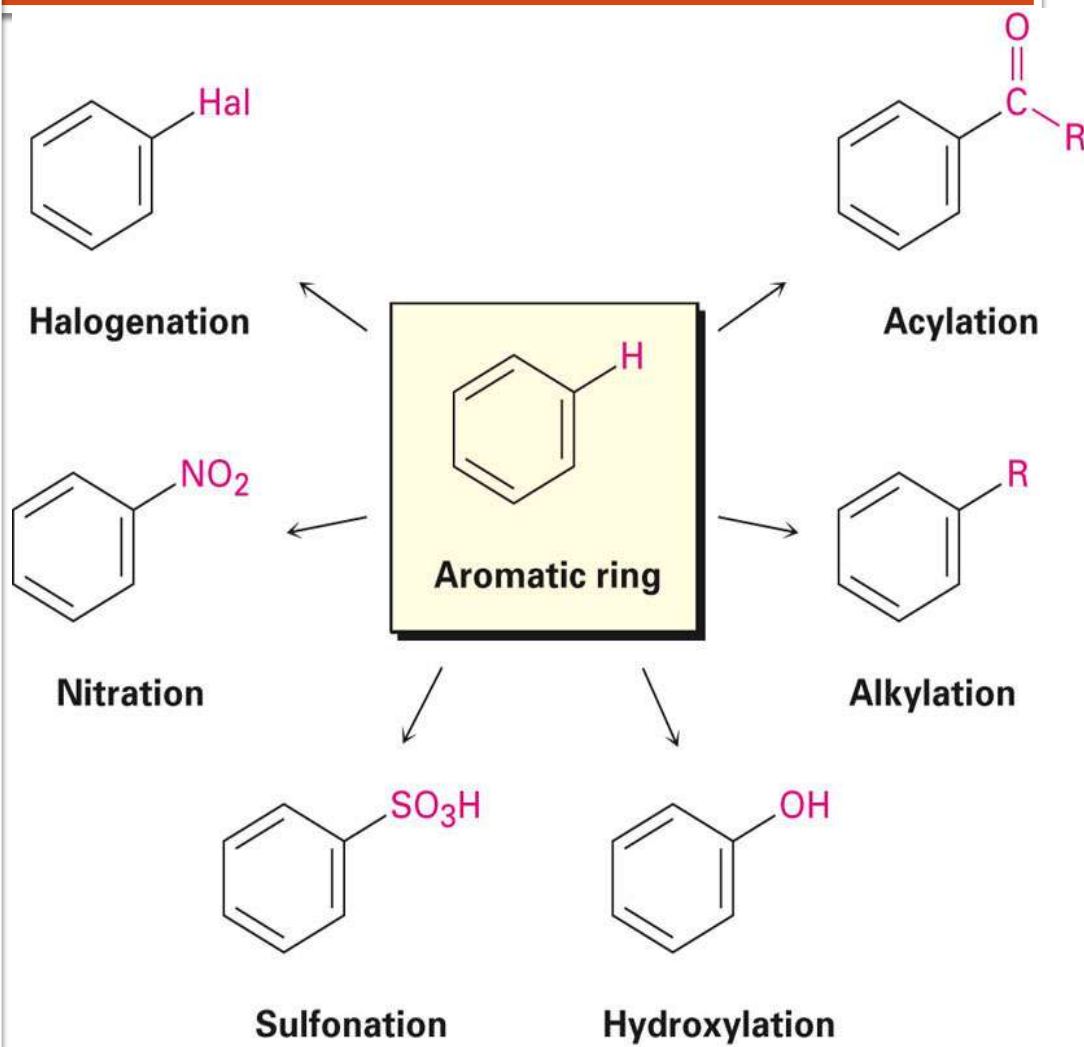


<http://panacea.med.uoa.gr/>



# Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση

- Με τις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης εισάγονται διάφοροι υποκαταστάτες στο δακτύλιο.
- Η ικανότητα μιας ένωσης να υφίσταται ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση είναι μια καλή ένδειξη για την αρωματικότητά της.

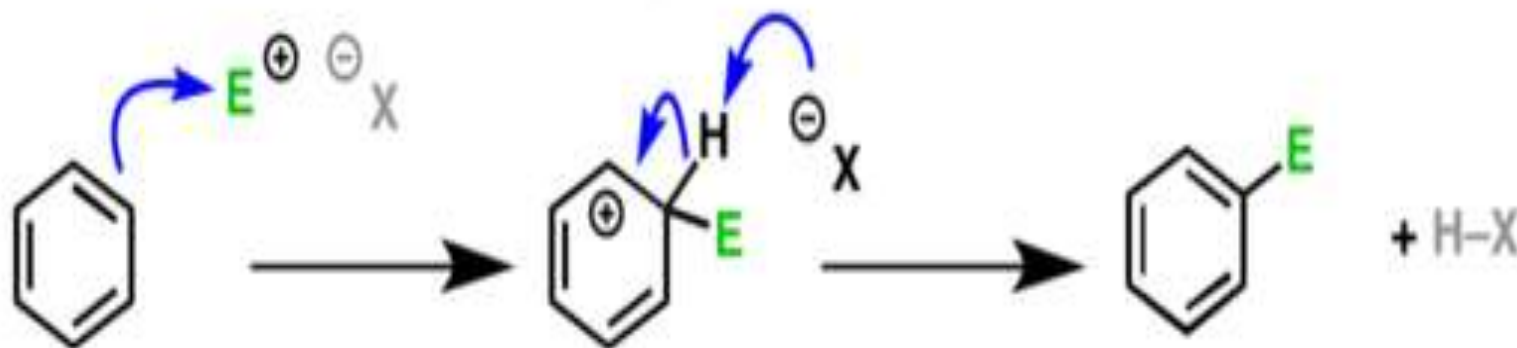


© 2007 Thomson Higher Education



# Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση

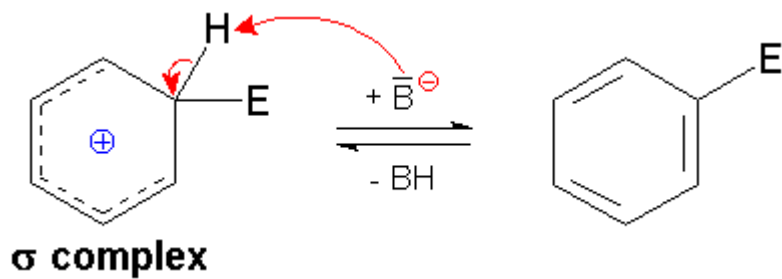
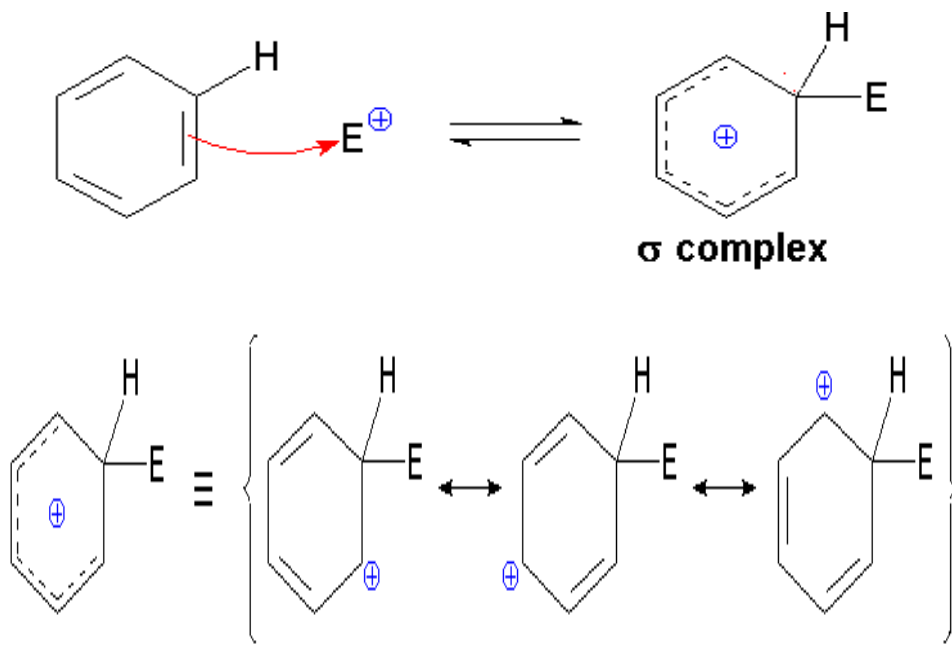
- Το π νέφος ηλεκτρονίων σε έναν αρωματικό δακτύλιο, προσδίδει μεγάλη σταθερότητα.
- Δεν γίνονται άρα αντιδράσεις προσθήκης αλλά υποκατάστασης, ώστε ο αρωματικός δακτύλιος να παραμένει.



<https://www.masterorganicchemistry.com/2017/11/09/electrophilic-aromatic-substitution-the-mechanism/>



# Μηχανισμός ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης



## • 1<sup>ο</sup> στάδιο αργό

Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο  $E^+$ , επιδρά στον αρωματικό δακτύλιο και καταστρέφει την αρωματικότητα. Σχηματίζεται ένα  $\sigma$  ενδιάμεσο σύμπλοκο, το οποίο είναι αλλυλικού τύπου καρβοκατιόν.

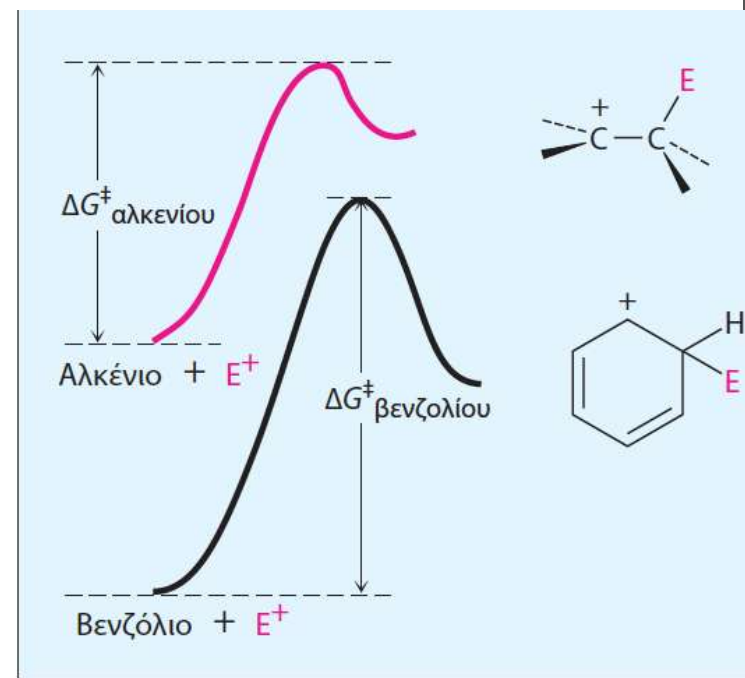
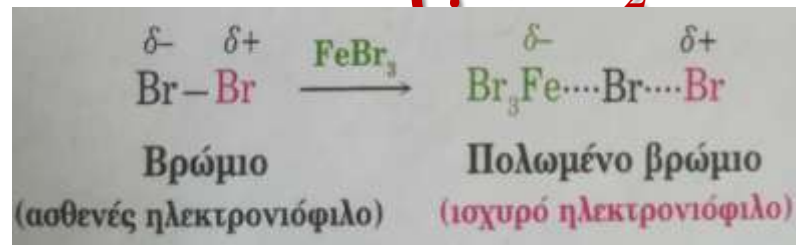
## • 2<sup>ο</sup> στάδιο ταχύ

Ο δακτύλιος αποκτά ξανά την αρωματικότητα μετά την απομάκρυνση πρωτονίου. Το ότι το αργό στάδιο είναι το 1<sup>ο</sup> αποδεικνύεται από την απουσία ισοτοπικού φαινομένου.



# Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση με Br<sub>2</sub>

- Ενώ το Br<sub>2</sub> αντιδρά σε CCl<sub>4</sub> με τα πιο πολλά αλκένια για να αντιδράσει με βενζόλιο απαιτείται η παρουσία καταλύτη που θα το καταστήσει ισχυρότερο ηλεκτρονιόφιλο.
- Η αντίδραση με βενζόλιο είναι βραδύτερη αυτής με αλκένιο.
- Αντί μετά το σχηματισμό του καρβοκατιόντος να έχουμε αντίδραση προσθήκης έχουμε απόσπαση πρωτονίου με επίδραση της βάσεως του διαλύματος.



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

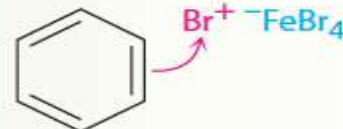




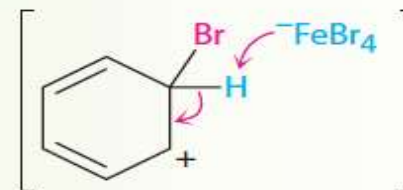
# Σχηματισμός του προϊόντος από το ενδιάμεσο

- Πρωτόνιο αποσπάται από το σταθεροποιημένο μέσω δομών συντονισμού ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Ο αρωματικός δακτύλιος ξανασηματίζεται.

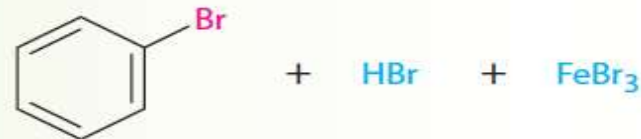
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



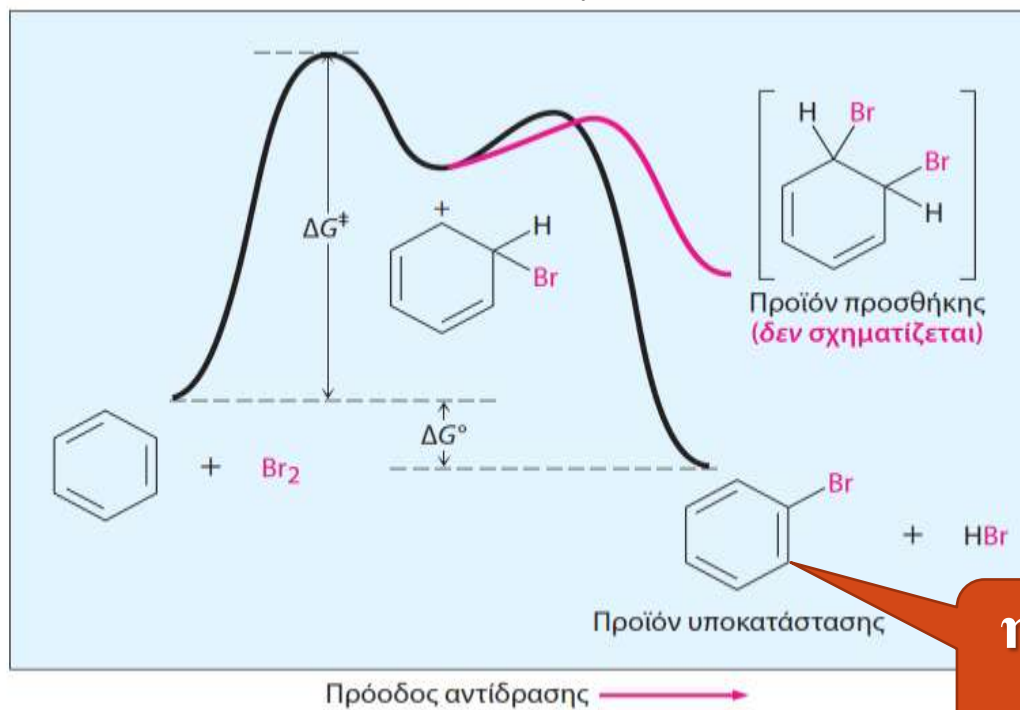
1 Αργά



2 Γρήγορα



Ενέργεια



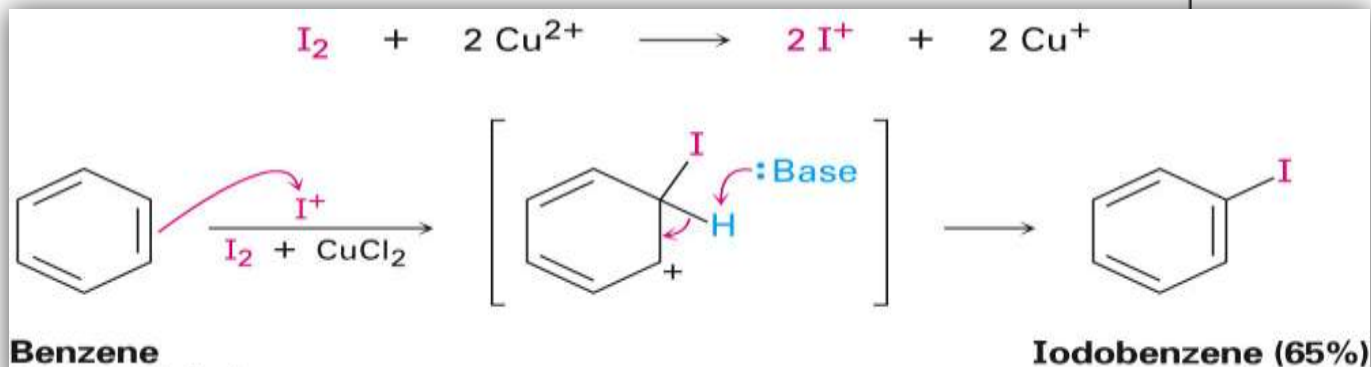
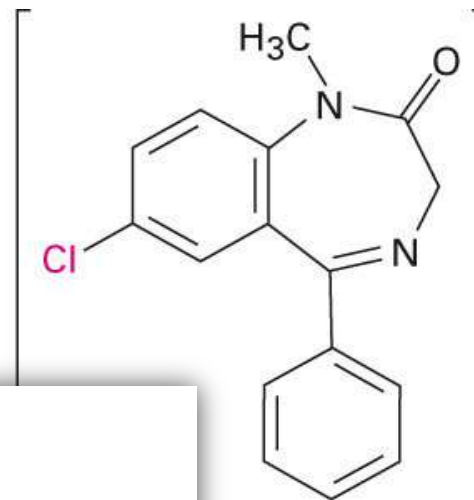
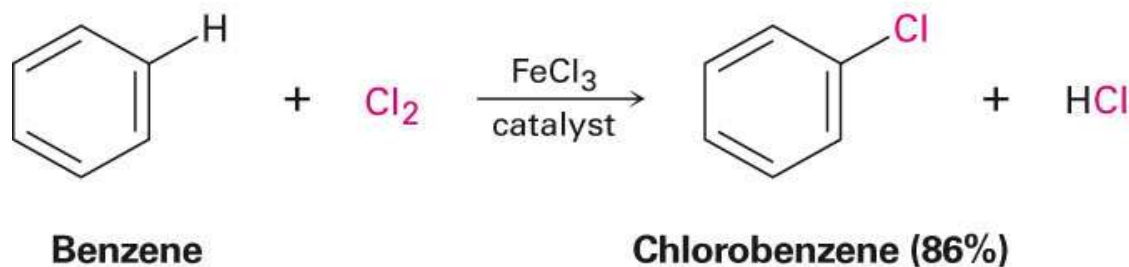
η συνολική αντίδραση είναι εξεργονική



# Άλλες αρωματικές αλογονώσεις

Cl, I<sub>2</sub> (αλλά όχι F, που είναι πολύ δραστικό) δίνουν αντίδραση αρωματικής υποκατάστασης παρουσία άλλων αντιδραστηρίων.

- Η χλωρίωση απαιτεί FeCl<sub>3</sub>.
- Το I<sub>2</sub> πρέπει να οξειδωθεί για να σχηματίσει ένα πιο ισχυρό είδος I<sup>+</sup> (με Cu<sup>2+</sup> από CuCl<sub>2</sub>)

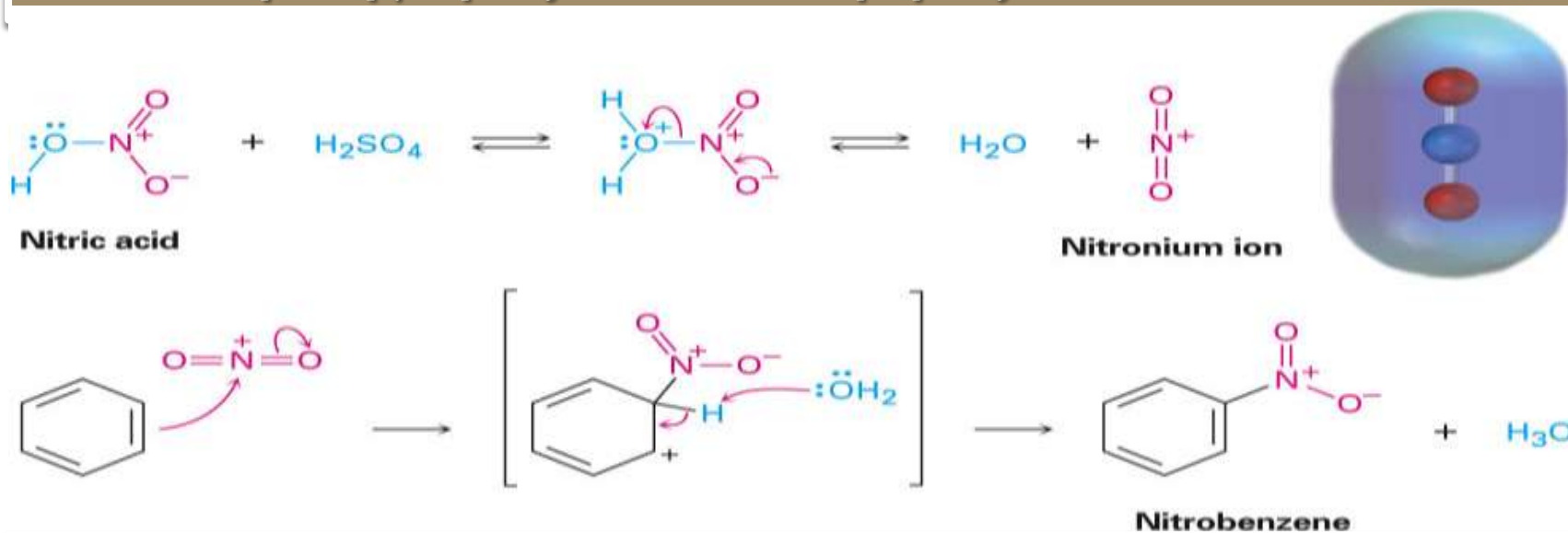


© 2007 Thomson Higher Education

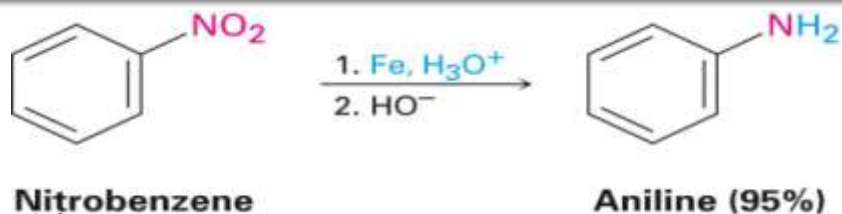


# Αρωματική νίτρωση

- Η νίτρωση γίνεται παρουσία θειικού οξέος ώστε να δημιουργηθεί το  $^+\text{NO}_2$  (ión νιτρωνίου), δηλαδή το ηλεκτρονιόφιλο που αντιδρά.
- Η αντίδραση με βενζόλιο δίνει νιτροβενζόλιο



- Η νιτροομάδα μπορεί να αναχθεί σε αμινομάδα



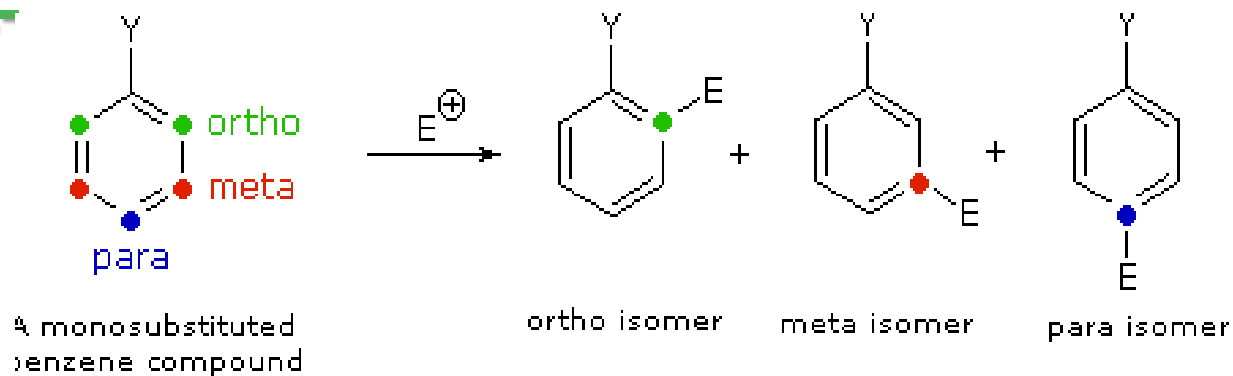




## Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση σε υποκατεστημένο αρωματικό δακτύλιο.

- Ο συνδεδεμένος με τον αρωματικό δακτύλιο υποκαταστάτης καθορίζει:

1) τη θέση του νέου υποκαταστάτη, δηλαδή τον προσανατολισμό της υποκατάστασης. Δύο πιθανότητες, είτε σε θέση όρθο- και πάρα-, είτε σε θέση μέτα-



<https://chem.libretexts.org/C>

2) Τη δραστηκότητα του αρωματικού δακτυλίου



## 2. Η επίδραση στη δραστικότητα του αρωματικού δακτυλίου

- Δεν επιδρούν με την ίδια ένταση στο δακτύλιο όλοι οι υποκαταστάτες.
- **Κάποιοι καλούνται ενεργοποιητές, διότι ενεργοποιούν το δακτύλιο, αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητά του και διευκολύνοντας έτσι την εισαγωγή του νέου υποκαταστάτη. Διακρίνονται σε ασθενείς και ισχυρούς.**
- **Κάποιοι καλούνται απενεργοποιητές, διότι απενεργοποιούν το δακτύλιο, μειώνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητά του και δυσκολεύοντας έτσι την εισαγωγή του νέου υποκαταστάτη. Και πάλι διακρίνονται σε ισχυρούς και ασθενείς.**
- **Ο δακτύλιος συγκρίνεται με το βενζόλιο για να χαρακτηριστεί ενεργοποιημένος ή απενεργοποιημένος.**





- Όταν η ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση γίνει σε μονοϋποκατεστημένο βενζολικό πυρήνα με υποκαταστάτη A που παρουσιάζει +I, +M, ή +I>-M, ή +M>-I, (δηλαδή υπερिशύουν τα +I και +M φαινόμενα και τροφοδοτεί τον πυρήνα με ηλεκτρόνια, άρα τον ενεργοποιεί) τότε προσανατολίζεται σε όρθο και πάρα- θέσεις ως προς τον A.
- Όταν η υποκατάσταση γίνει σε μονοϋποκατεστημένο βενζολικό πυρήνα με υποκαταστάτη B, στον οποίο υπερिशύουν τα -I, -M φαινόμενα (με αποτέλεσμα να έλκει τα ηλεκτρόνια και να απενεργοποιεί τον βενζολικό πυρήνα), τότε προσανατολίζεται σε μέτα- θέση ως προς τον B.



## Ενεργοποιητές ο και ρ θέση

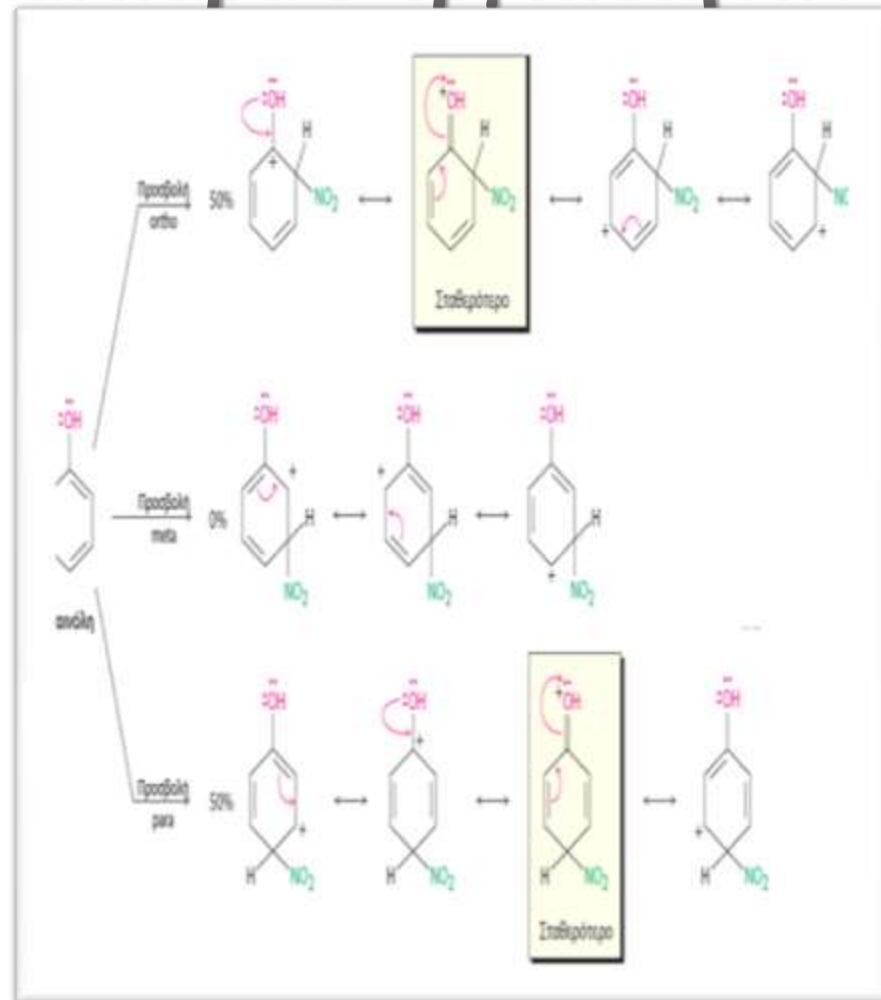
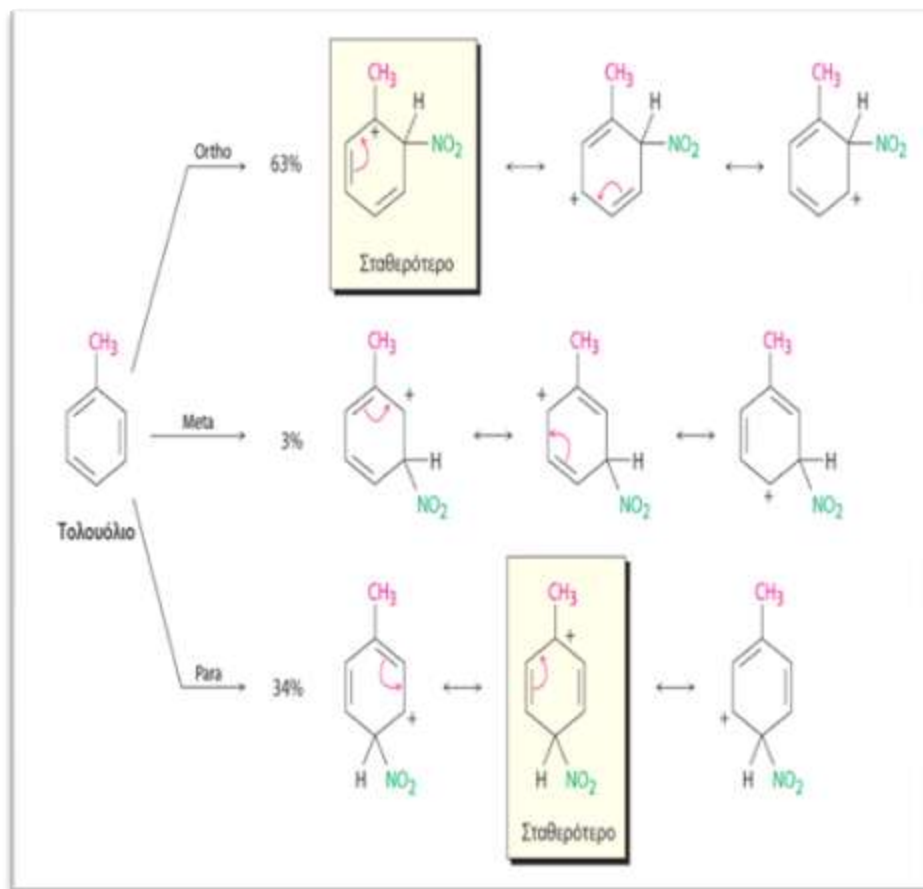
## Απενεργοποιητές m θέση

ισχυροί	μέτριοι	ασθενείς	ασθενείς	μέτριοι	Ισχυροί
<b>-NH<sub>2</sub></b>	<b>-NHCOCH<sub>3</sub></b>	<b>-CH<sub>3</sub></b>	<b>-F</b>	<b>-CHO</b>	<b>-CN</b>
<b>-OH</b>	<b>-OCOR</b>	<b>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	<b>-Cl</b>	<b>-COR</b>	<b>-NO<sub>2</sub></b>
<b>-NHR</b>	<b>-OR</b>	<b>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	<b>-Br</b>	<b>-COOR</b>	<b>-SO<sub>3</sub>H</b>
<b>-NR<sub>2</sub></b>			<b>-I</b>	<b>-COOH</b>	<b>-<sup>+</sup>NR<sub>3</sub></b>

Τα αλογόνα αποτελούν εξαίρεση και αν και σε αυτά υπερυσχύει το -I φαινόμενο, κατευθύνουν σε ο- και ρ- θέση

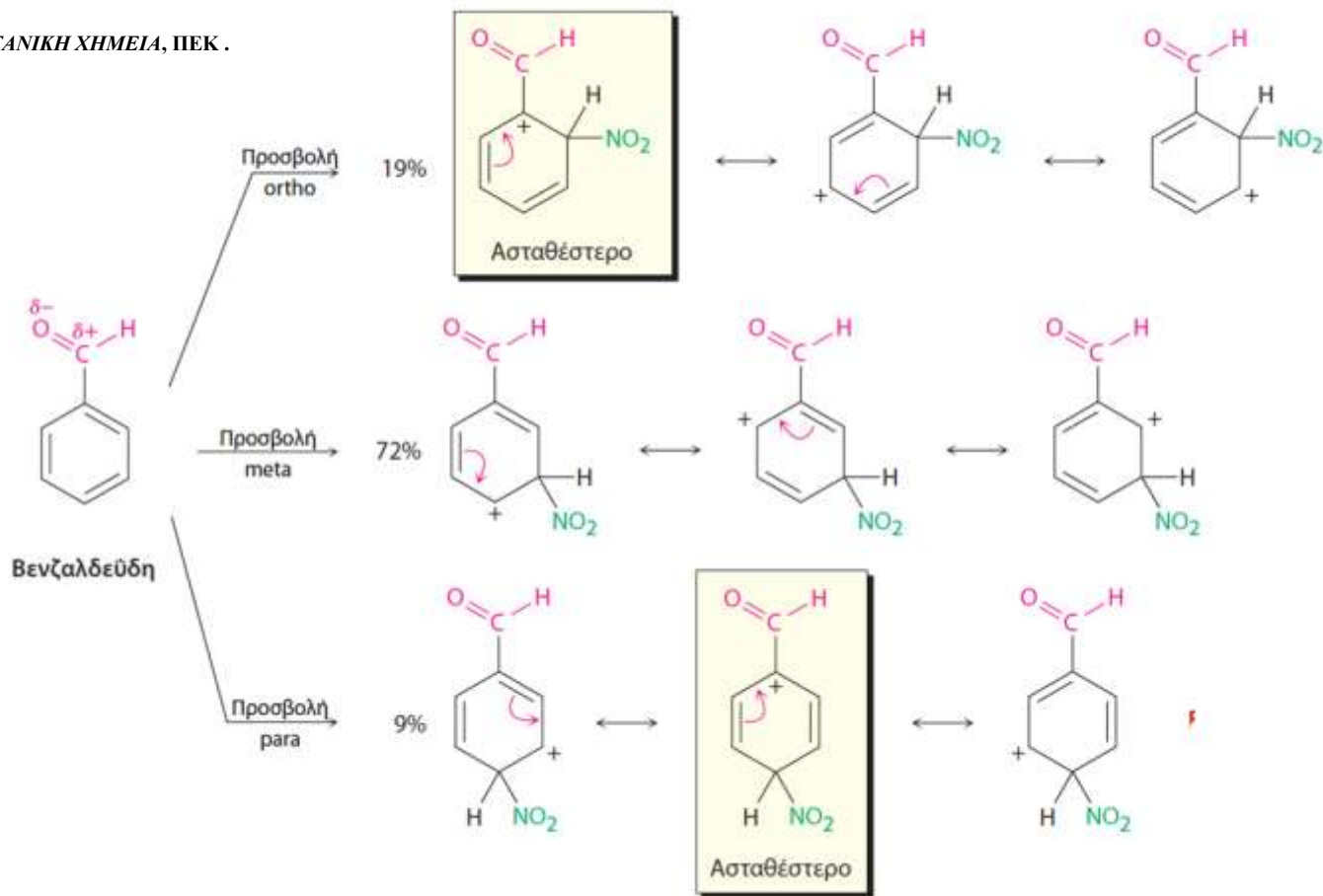
# Παραδείγματα όρθο και πάρα ενεργοποιητών

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ.



# Παραδείγματα μέτα- ενεργοποιητών

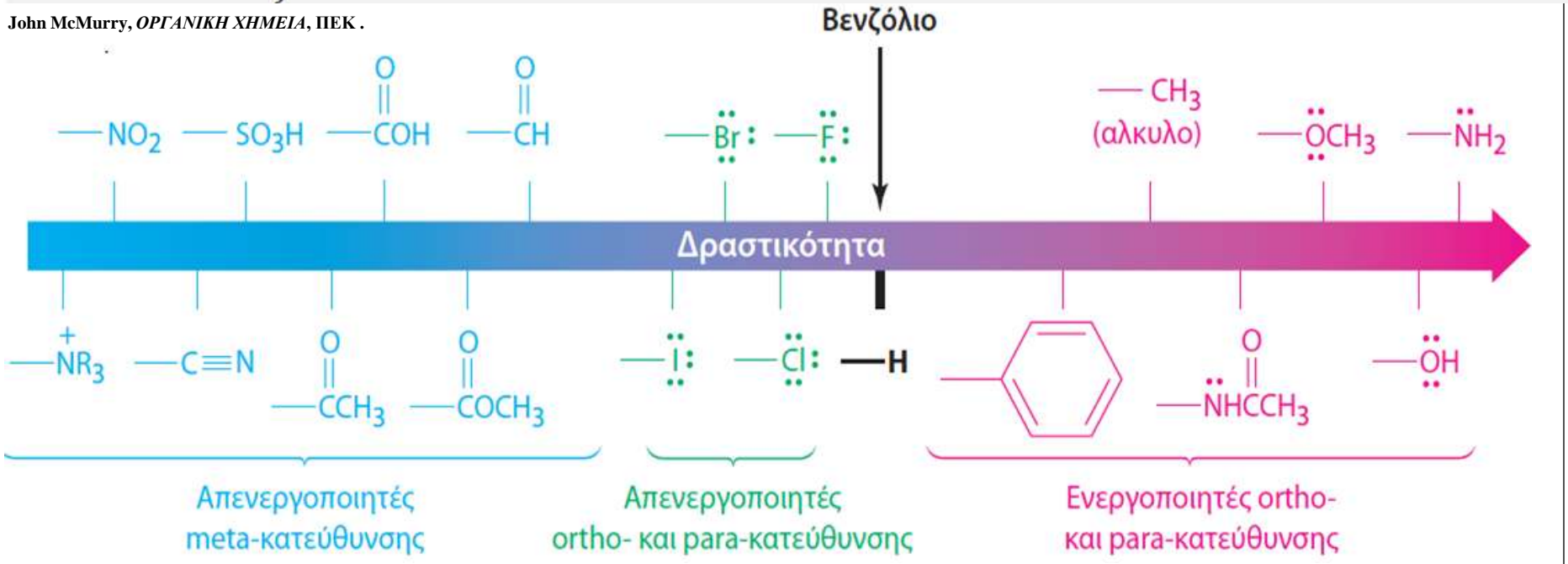
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ.





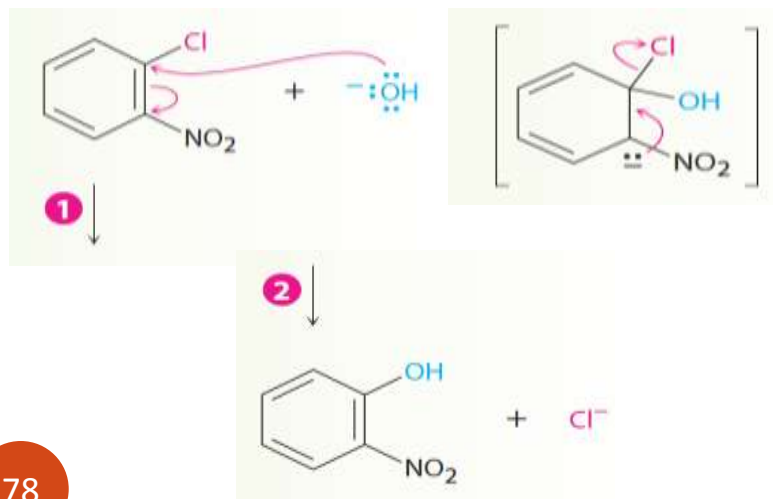
Υποκαταστάτης	Δραστικότητα	Προσανατολισμός	Επαγωγικό φαινόμενο	Φαινόμενο συντονισμού
-CH <sub>3</sub>	Ενεργοποίηση	Ortho, para	Ασθενής δότης ηλεκτρονίων	—
-OH, -NH <sub>2</sub>	Ενεργοποίηση	Ortho, para	Ασθενής δέκτης ηλεκτρονίων	Ισχυρός δότης ηλεκτρονίων
-F, -Cl -Br, -I	Απενεργοποίηση	Ortho, para	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων	Ασθενής δότης ηλεκτρονίων
-NO <sub>2</sub> , -CN -COH, -CO <sub>2</sub> R -COR, -CO <sub>2</sub> H	Απενεργοποίηση	Meta	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ.

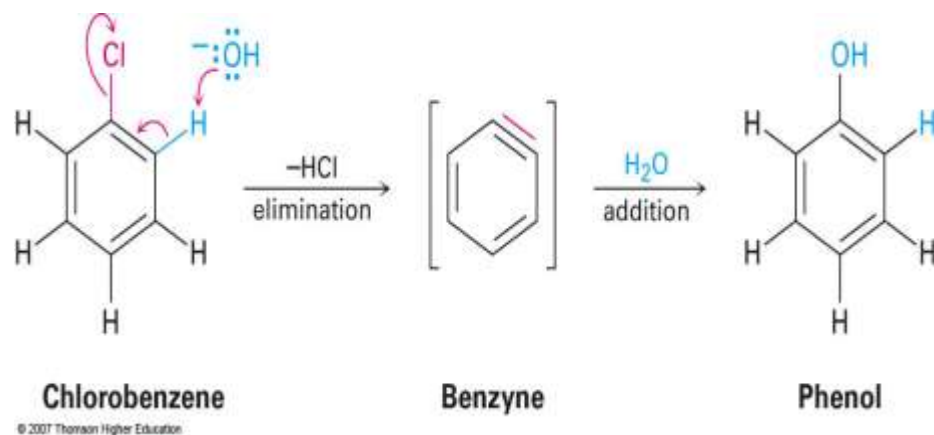


# Στα αλογονοβενζόλια πραγματοποιούνται αντιδράσεις πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης μέσω δύο μηχανισμών

1. Το αλογονοβενζόλιο έχει υποκαταστάτη που είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων σε θέσεις *o*- ή *p*-. Γίνεται προσθήκη του πυρηνόφιλου στο δακτύλιο και απόσπαση του αλογόνου από το ενδιάμεσο ανιόν

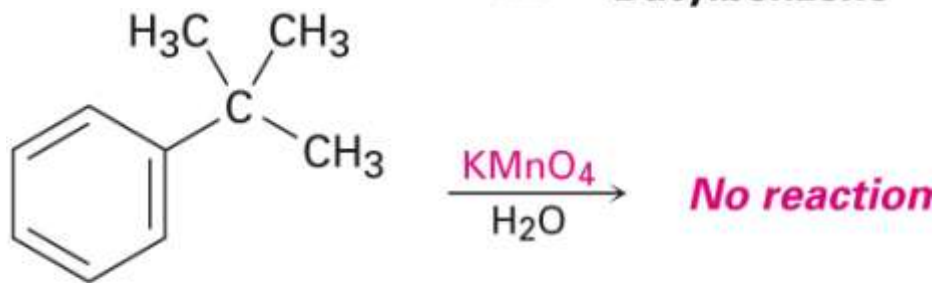
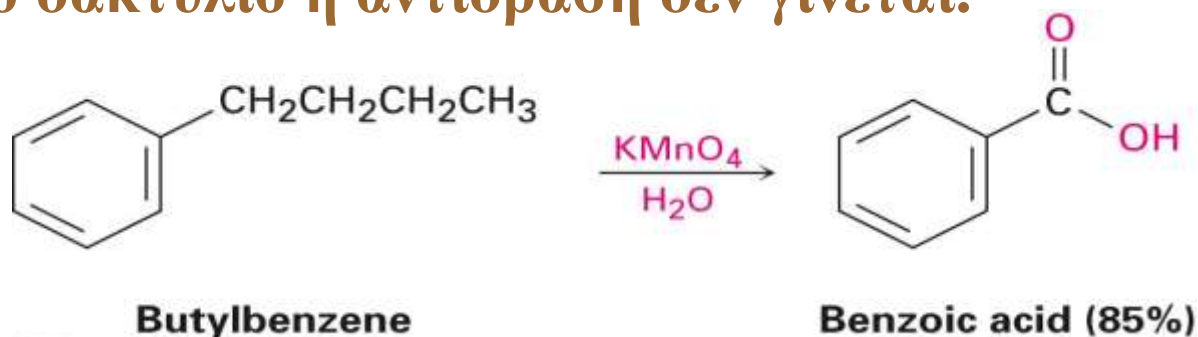


2. Το αλογονοβενζόλιο δεν είναι ενεργοποιημένο από υποκαταστάτη, τότε η υποκατάσταση γίνεται μέσω της απόσπασης HX και μετά προστίθεται το πυρηνόφιλο στο ενδιάμεσο βενζύνιο



# Οξείδωση αρωματικών ενώσεων

- Ο βενζολικός δακτύλιος παραμένει αδρανής σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα.
- Οι αλκυλο πλευρικές αλυσίδες προσβάλλονται από τα οξειδωτικά μέσα και μετατρέπονται σε  $-COOH$ .
- Σε περίπτωση που δεν υπάρχουν δεσμοί C-H σε θέση δίπλα στον αρωματικό δακτύλιο η αντίδραση δεν γίνεται.

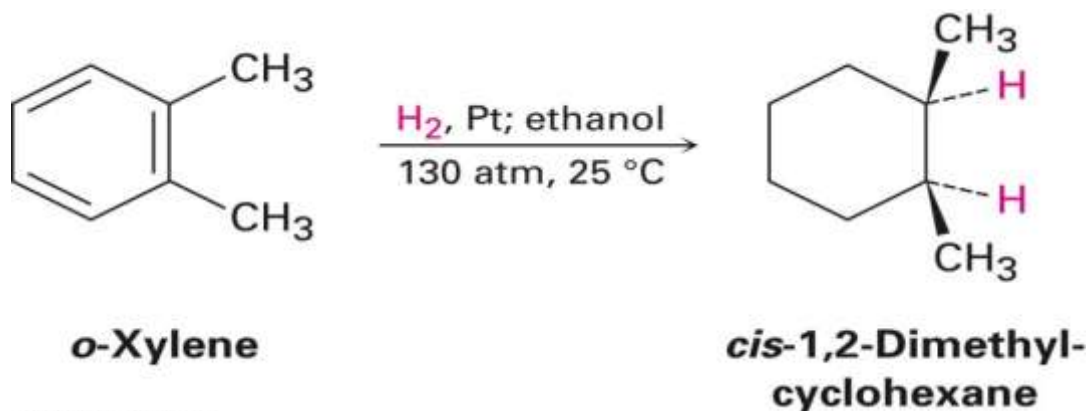


**tert-Butylbenzene**

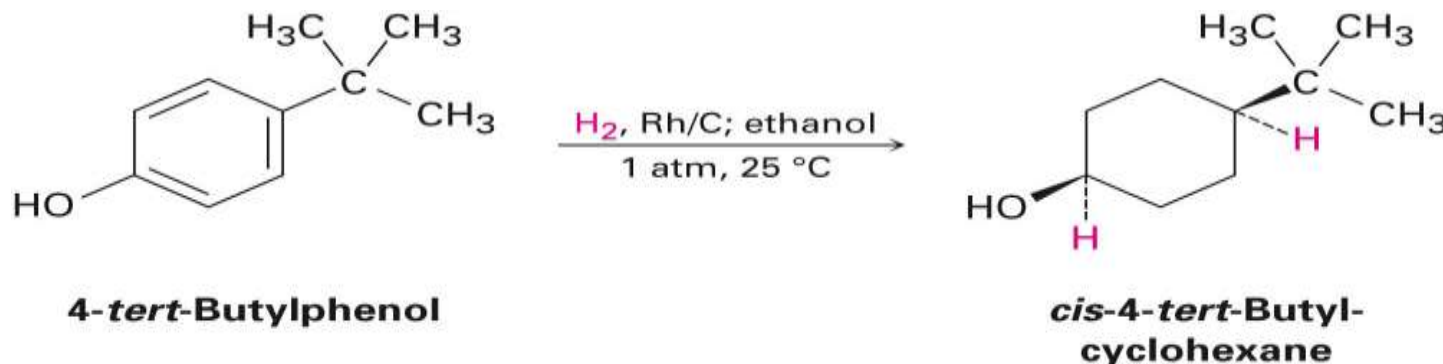
© 2007 Thomson-Higher Education

# Αναγωγή αρωματικών ενώσεων

- Οι αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να αναχθούν προς κυκλοεξάνια με υδρογόνωση πάνω από καταλύτη λευκόχρυσου ή ροδίου.



© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education





# Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- «Οργανική Χημεία» L. G. Wade, JR., 7<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
- «Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1<sup>η</sup> Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://el.wikipedia.org/wiki/>
- <https://chem.libretexts.org/C>
- <http://panacea.med.uoa.gr>