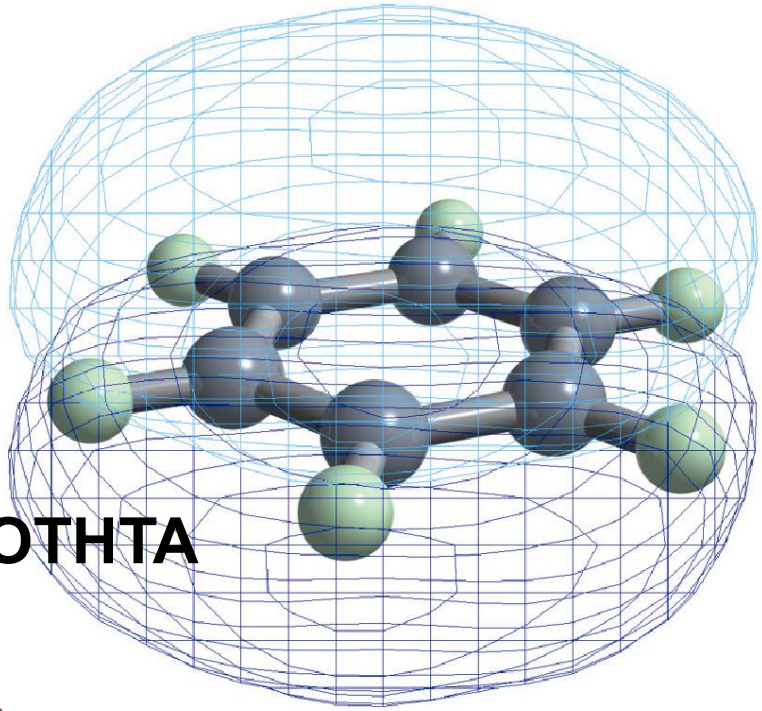
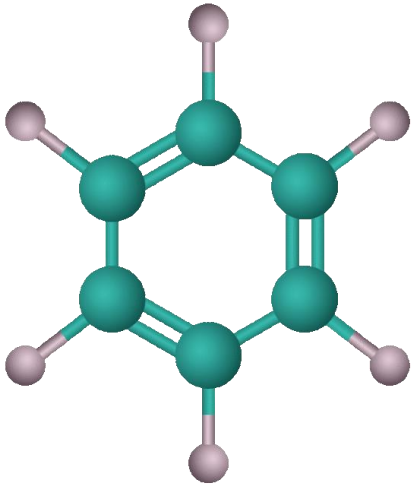
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ



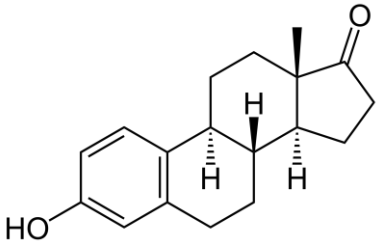
ΚΕΦ.15. ΒΕΝΖΟΛΙΟ ΚΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ



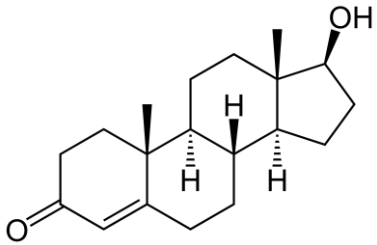
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2023

Οι αρωματικές ενώσεις είναι παντού

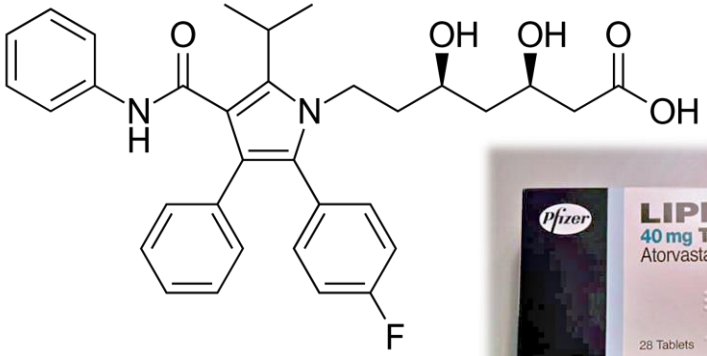
- ✓ ..και ναι το όνομα προέρχεται από το άρωμα



οιστρόνη



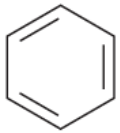
τεστοστερονη



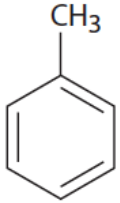
ατορβαστατίνη

15.1

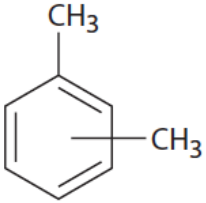
ΕΙΚΟΝΑ 15-1 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες που απαντούν στη λιθανθρακόπισσα.



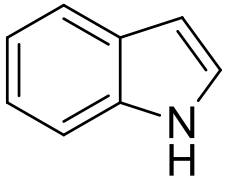
Βενζόλιο
(σ.ζ. 80°C)



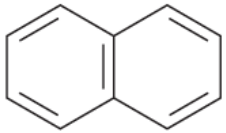
Τολουόλιο
(σ.ζ. 111°C)



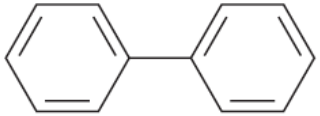
Ξυλόλια
(σ.ζ.: ortho, 144°C· meta, 139°C· para, 138°C)



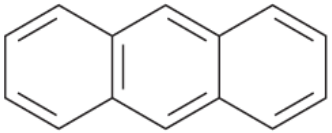
Ινδόλιο
(σ.ζ. 182°C)



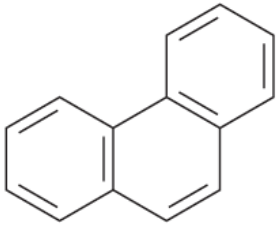
Ναφθαλένιο
(σ.τ. 80°C)



Διφαινύλιο
(σ.τ. 71°C)

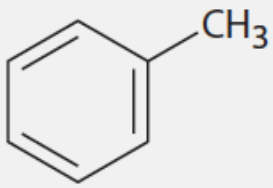
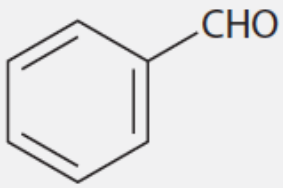
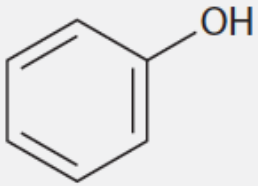
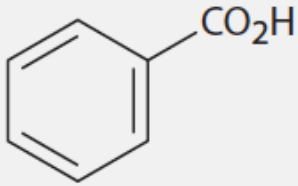
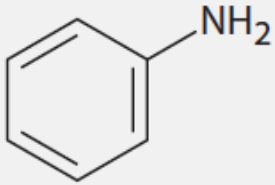
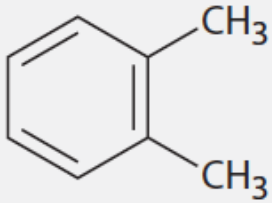
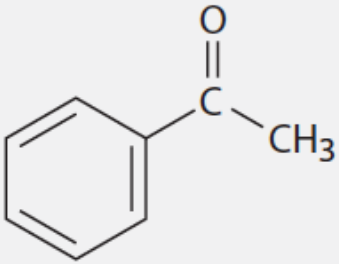
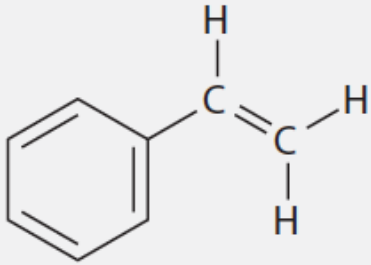


Ανθρακένιο
(σ.τ. 216°C)

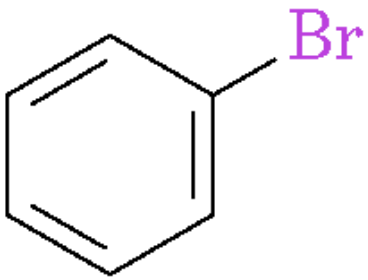


Φαινανθρένιο
(σ.τ. 101°C)

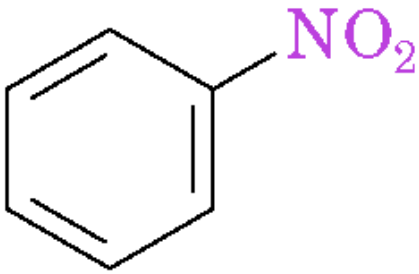
ΠΙΝΑΚΑΣ 15-1 Εμπειρικές ονομασίες μερικών αρωματικών ενώσεων

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

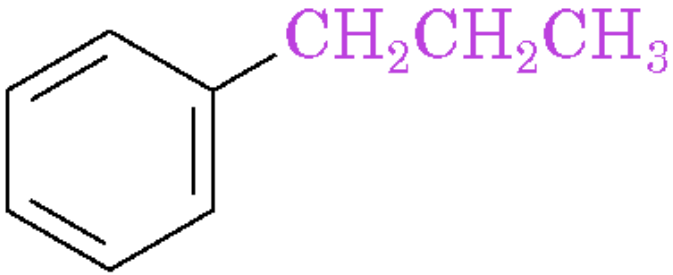
ονοματολογία



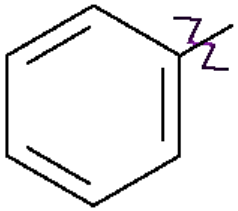
Βρωμοβενζόλιο



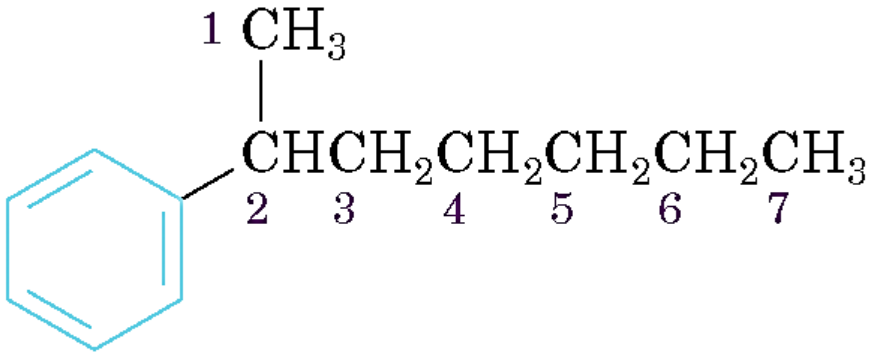
Νιτροβενζόλιο



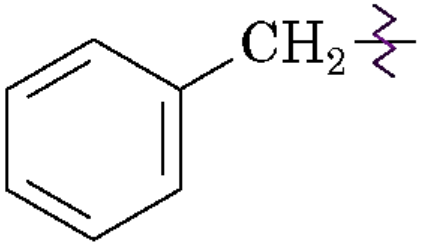
Προπυλοβενζόλιο



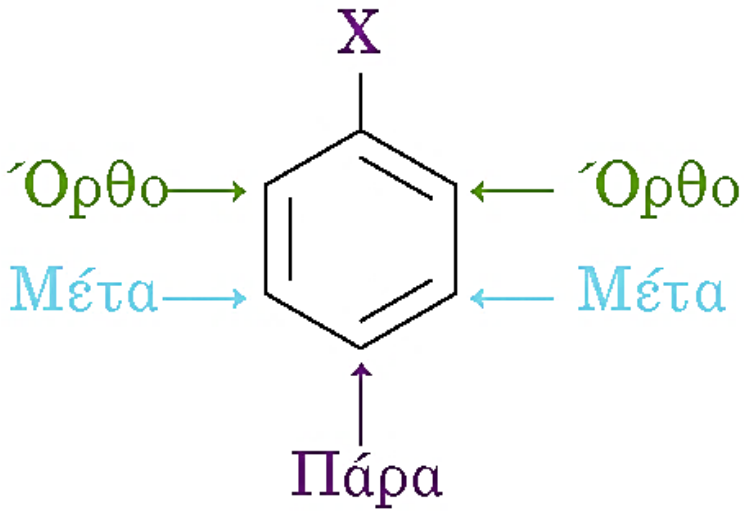
Φαινυλομάδα

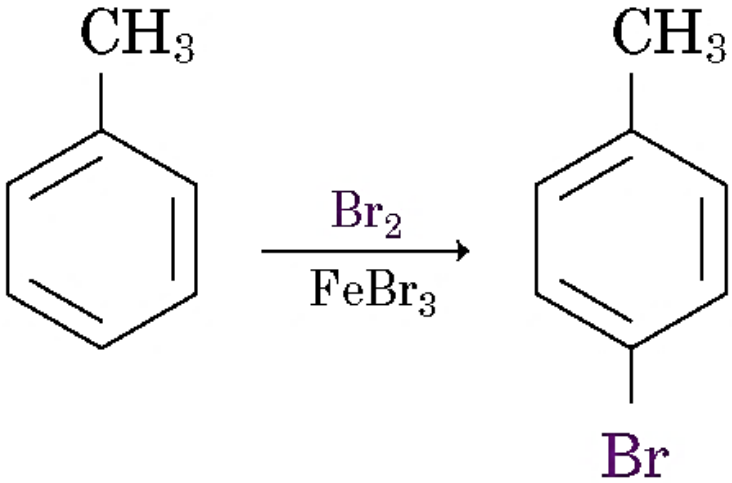


2-Φαινυλοεπτάνιο

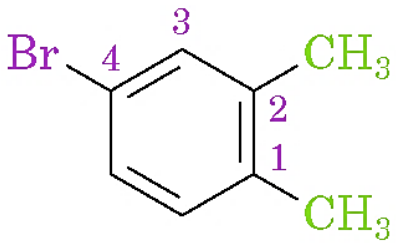


Βενζυλομάδα

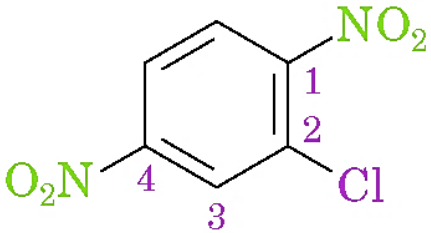




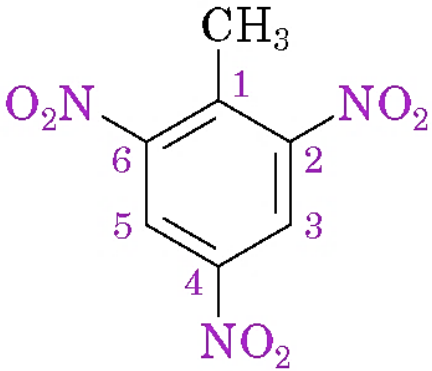
Τολουόλιο ***p*-Βρωμοτολουόλιο**



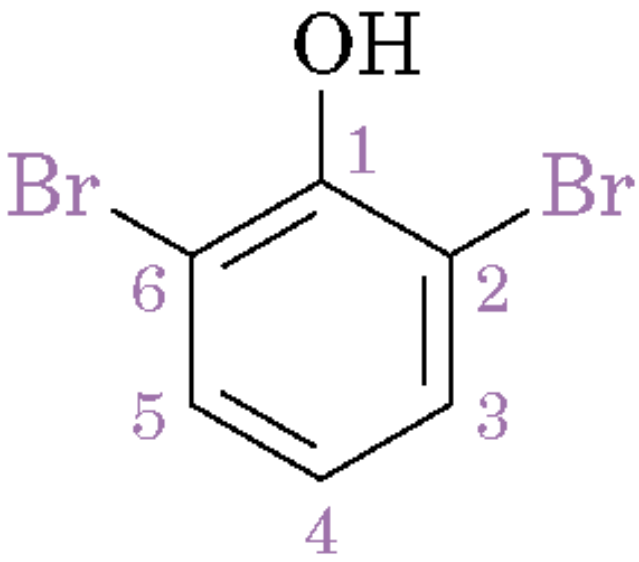
4-Βρωμο-1,2-διμεθυλοβενζόλιο



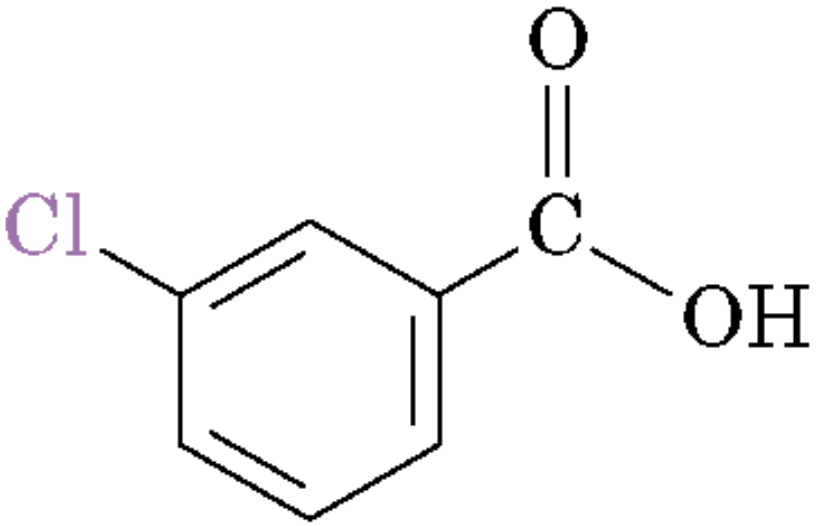
1,4-Δινιτρο-2-χλωροβενζόλιο



2,4,6-Τρινιτροτολουόλιο (TNT)



2,6-Διβρωμοφαινόλη



***m*-Χλωροβενζοϊκό οξύ**

15-3 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

(α) *p*-Βρωμοχλωροβενζόλιο (β) *p*-Βρωμοτολουόλιο

(γ) *m*-Χλωροανιλίνη (δ) 1-Χλωρο-3,5-διμεθυλοβενζόλιο

C_6H_6

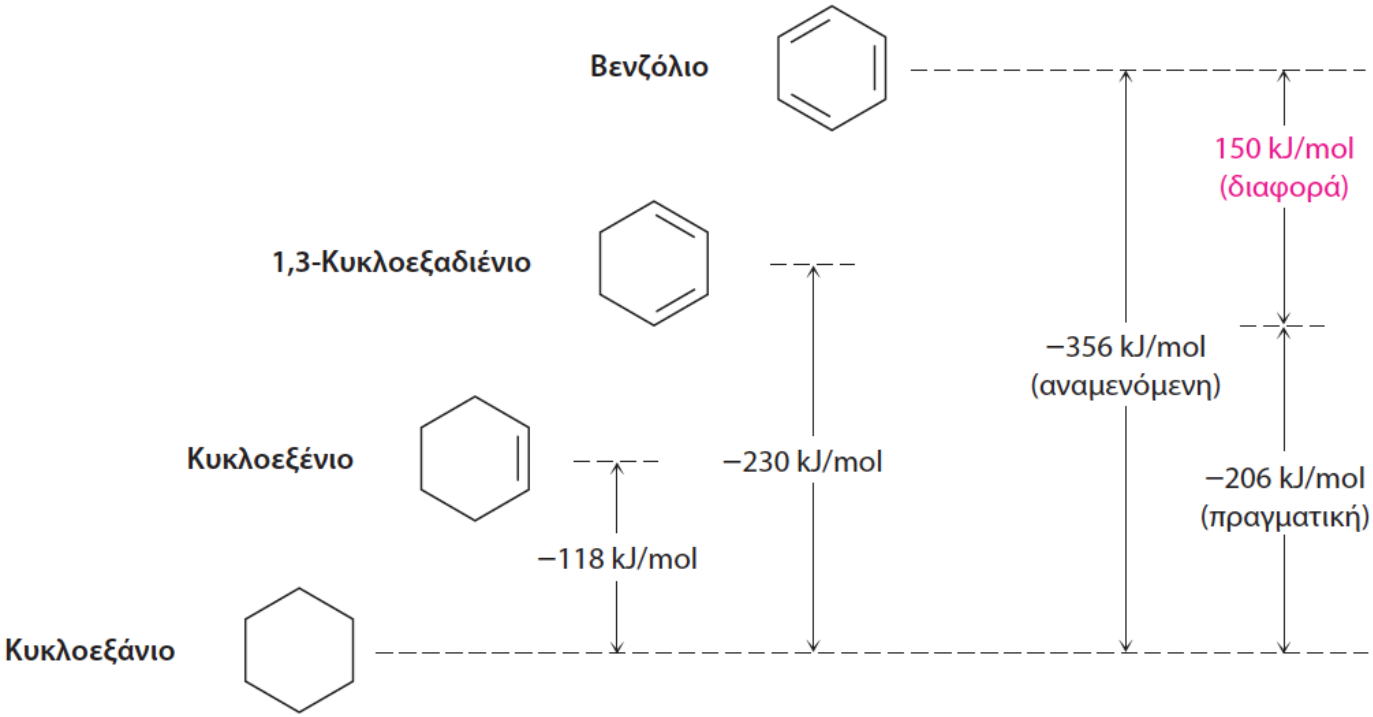
- ✓ *Βαθμοί ακορεστότητας*: 14-6 = 8 = **4** H_2
- ✓ Λιγότερο δραστικό από άλλες ακόρεστες ενώσεις

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{Fe} C_6H_5Br + HBr \left[C_6H_6Br_2 \right]$$

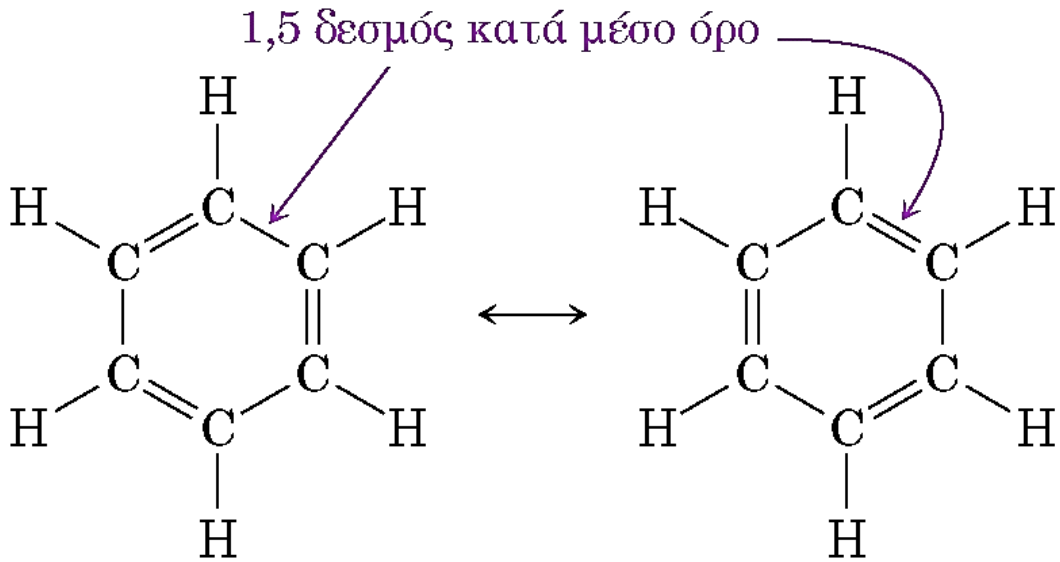
Βενζόλιο

Βρωμοβενζόλιο
(προϊόν υποκατάστασης)

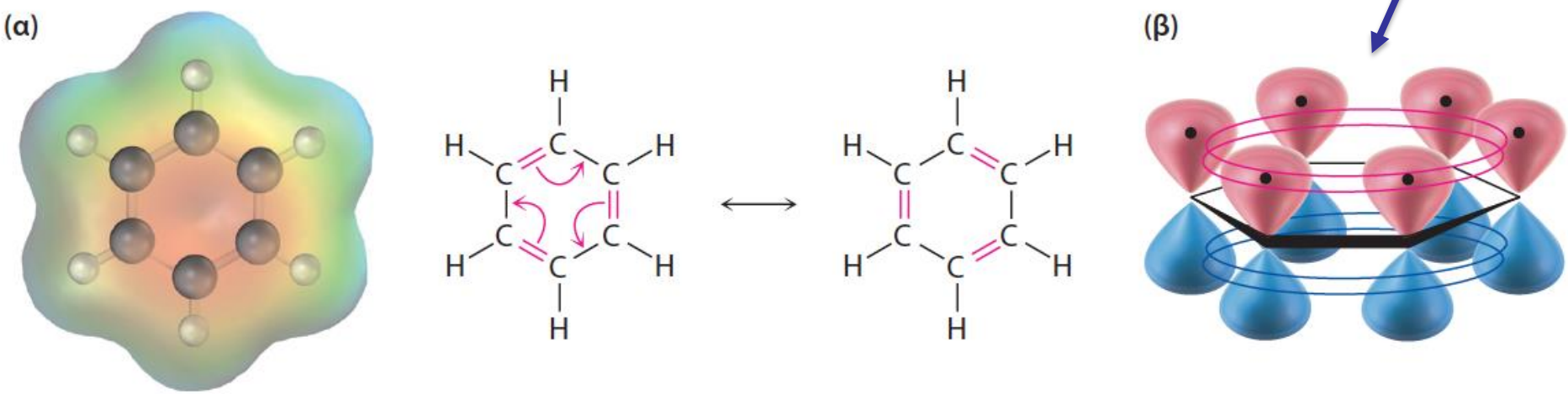
(Προϊόν προσθήκης, *ΔΕΝ σχηματίζεται*)



ΕΙΚΟΝΑ 15-2 Σύγκριση των θερμοτήτων υδρογόνωσης για το κυκλοεξένιο, το 1,3-κυκλοεξαδιένιο και το βενζόλιο. Το βενζόλιο είναι κατά 150 kJ/mol (36 kcal/mol) σταθερότερο από ό,τι θα αναμενόταν για το υποθετικό «κυκλοεξατριένιο».

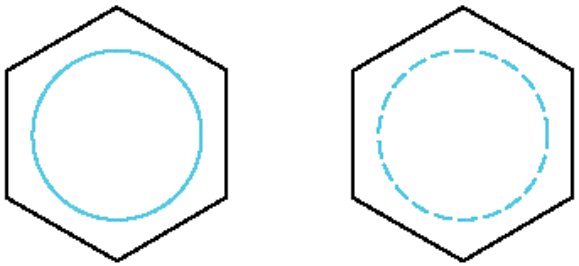


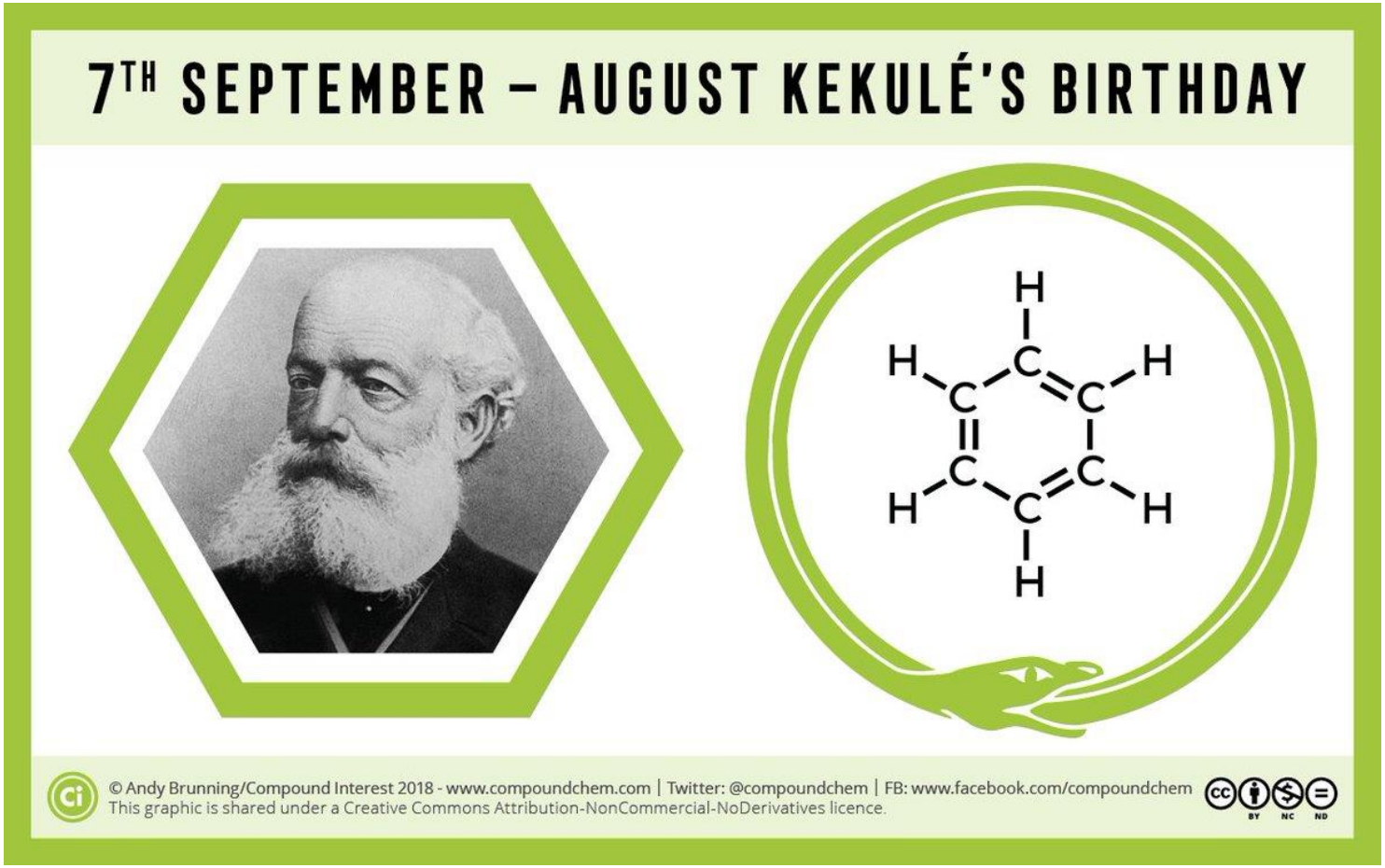
απεντοπίζονται



ΕΙΚΟΝΑ 15-3 **(α)** Χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του βενζολίου και **(β)** απεικόνιση των τροχιακών του. Καθένα από τα έξι άτομα άνθρακα έχει ένα τροχιακό *p* που επικαλύπτεται εξίσου αποτελεσματικά με τα γειτονικά τροχιακά *p* και από τις δύο πλευρές. Ως εκ τούτου, όλοι οι δεσμοί C—C είναι ισοδύναμοι και το βενζόλιο παριστάνεται ως υβρίδιο δύο δομών συντονισμού.

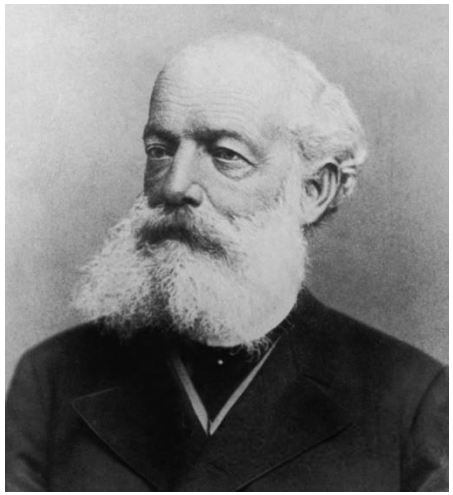
Μερικές εναλλακτικές αναπαραστάσεις του βενζολίου. Τέτοιες δομές πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, καθώς δεν υποδεικνύουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων π.




7TH SEPTEMBER – AUGUST KEKULÉ'S BIRTHDAY
© Andy Brunning/Compound Interest 2018 - www.compoundchem.com | Twitter: @compoundchem | FB: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.

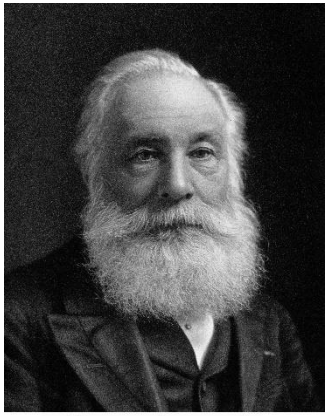
Μαθητές του Wohler

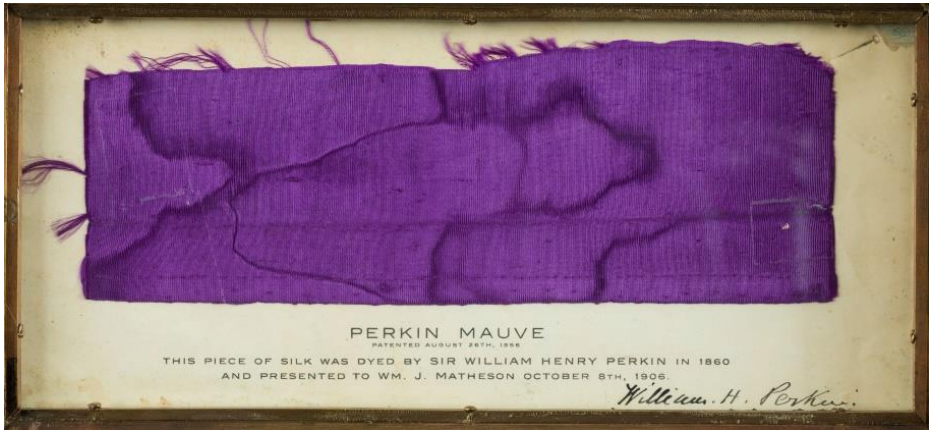
August Wilhelm von Hofmann (1818-1892)



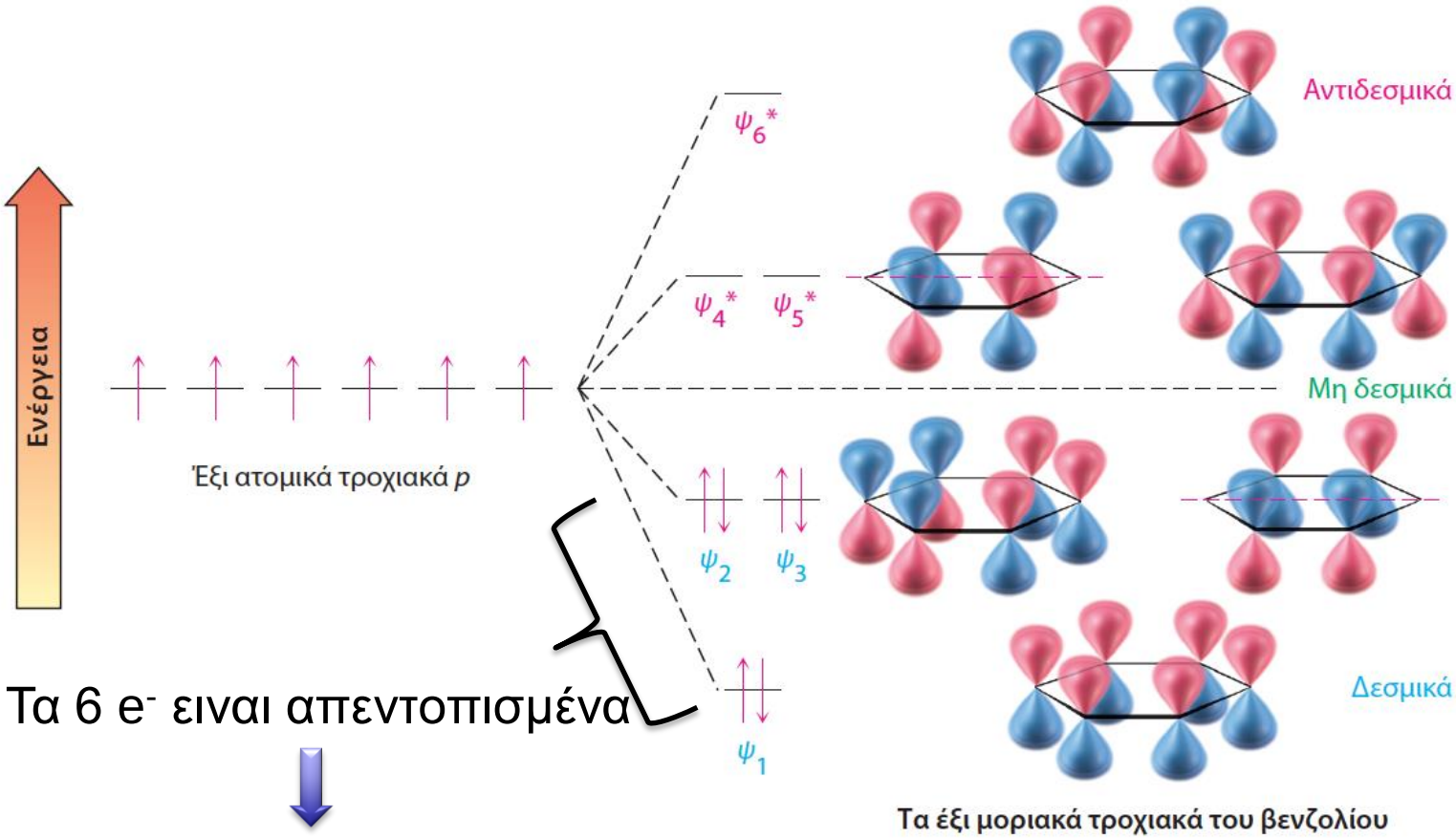
Friedrich August Kekulé (1829-1896)

Μαθητής του Hofmann





Sir William Henry Perkin (1838-1907)

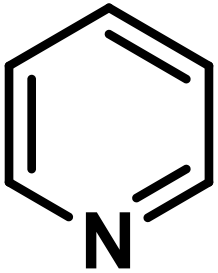


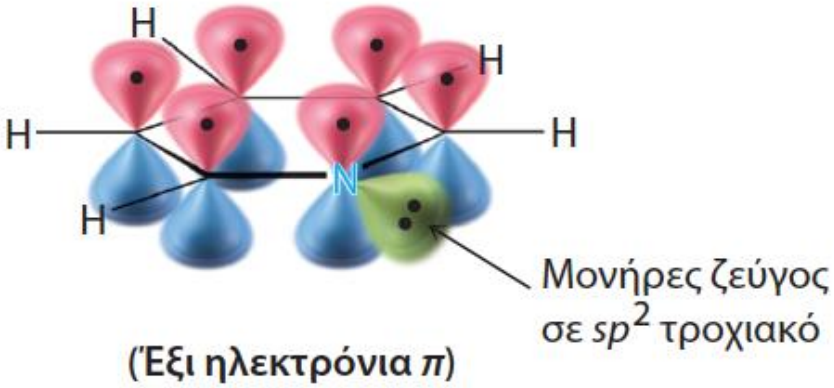
ΕΙΚΟΝΑ 15-4 Τα έξι π μοριακά τροχιακά του βενζολίου. Τα δεσμικά τροχιακά ψ_2 και ψ_3 είναι ισοενεργειακά, δηλαδή θεωρούνται εκφυλισμένα, όπως είναι και τα αντιδεσμικά τροχιακά ψ_4^* και ψ_5^*. Τα τροχιακά ψ_3 και ψ_4^* δεν έχουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα π σε δύο από τους άνθρακες, δεδομένου ότι περνά από αυτούς ένα κομβικό επίπεδο.

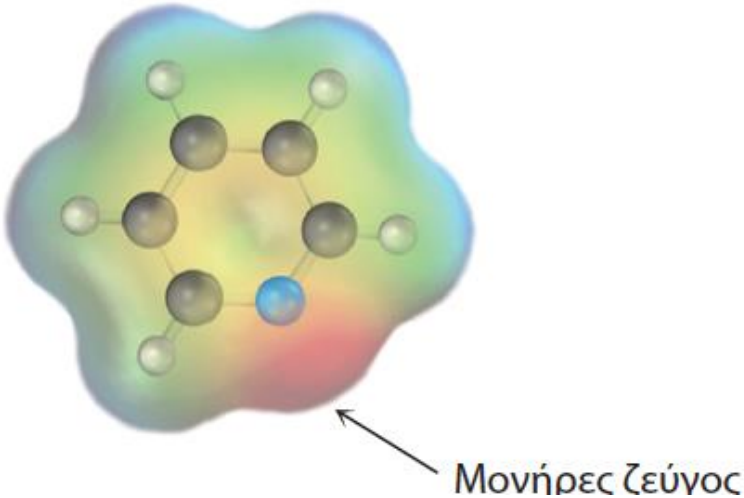
Τα 6 e^- ειναι απεντοπισμένα

150 kJ/mol σταθερότερο

15-4 Η πυριδίνη είναι ένα επίπεδο εξαγωνικό μόριο με γωνίες δεσμών 120°. Υφίσταται αντιδράσεις υποκατάστασης και όχι προσθήκης, και γενικά συμπεριφέρεται όπως και το βενζόλιο. Σχεδιάστε την απεικόνιση των τροχιακών π της πυριδίνης για εξηγήστε αυτές τις ιδιότητες.







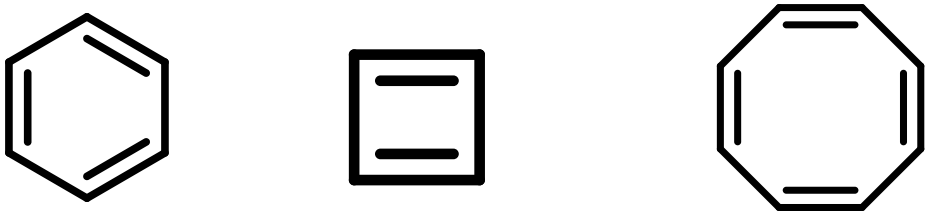
C_6H_6

Benzene
Molecular formula

- ✓ Αντιδράσεις υποκατάστασης
- ✓ Ασυνήθιστα σταθερό

Αρωματικότητα:

- 1 <u>επίπεδο</u> <u>κυκλικό</u> <u>συζυγιακό</u> σύστημα
- Κανόνας Hückel: 4ν + 2



✓ ***Συζυγιακό***: Πολλές φορές υπάρχει C με κενό p τροχιακό, ήδη με 2 e ή ρίζα

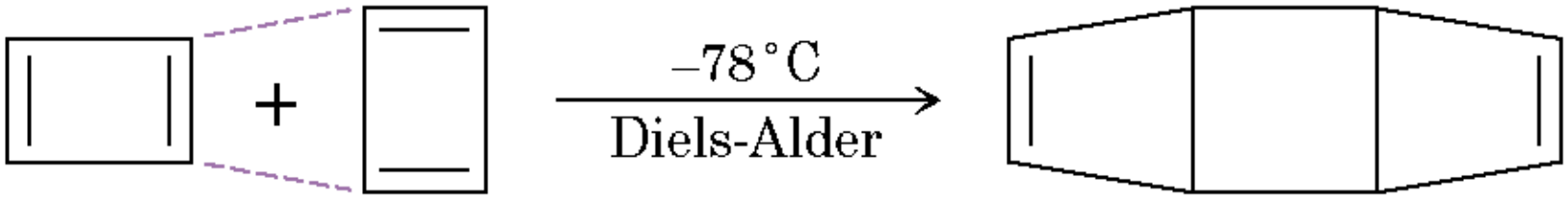
⇓

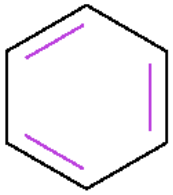
Ένας C με sp^3 «σπάει» την αρωματικότητα («χαλάει το πάρτυ»)

chem3D

Δύο διπλοί δεσμοί,
τέσσερα ηλεκτρόνια π

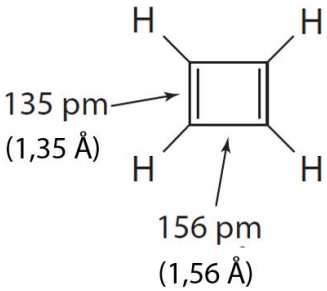
Κυκλοβουταδιένιο



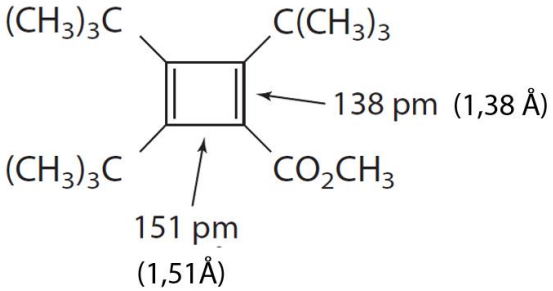


Βενζόλιο

Τρεις διπλοί δεσμοί,
έξι ηλεκτρόνια π



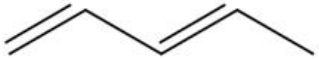
Κυκλοβουταδιένιο



Στερεοχημικά παρεμποδισμένο
κυκλοβουταδιενικό παράγωγο

Examples of Conjugated Double Bond

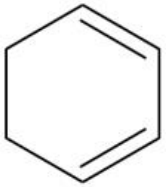
Conjugated Diene



1,3 – pentadiene

3,5 – octadiene

1,3 – cyclopentadiene



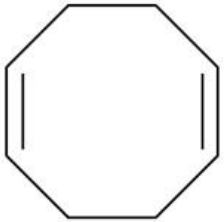
1,3 – cyclohexadiene

Nonconjugated or Isolated Diene

1,4 – pentadiene

1,5 – hexadiene

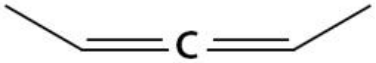
1,4 – cyclohexadiene



1,5-Cyclooctadiene

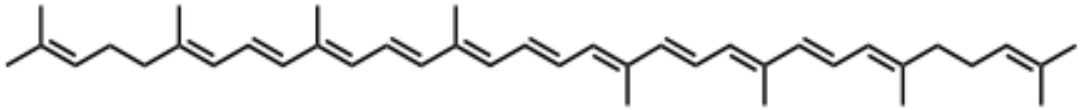
Cumulated Diene

1,2 – propadiene

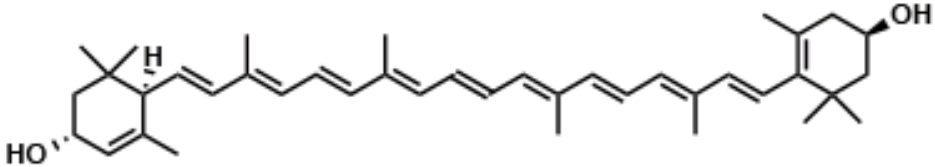


2,3 – pentadiene

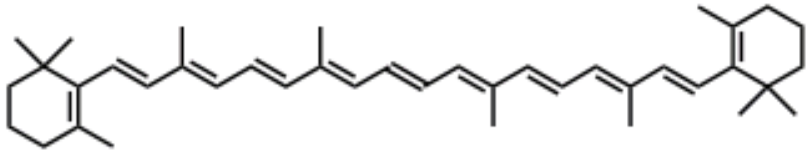
Some representative pigments from nature



Lycopene - red pigment in tomatoes



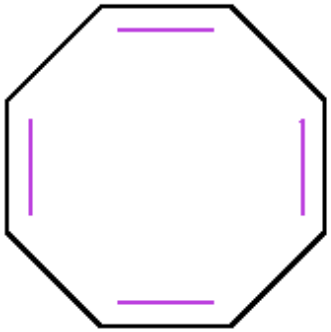
Lutein - a yellow pigment (in egg yolks)



β-carotene - an orange pigment (in carrots)

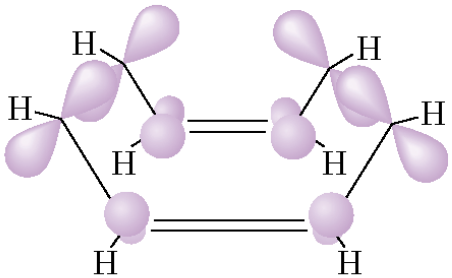
What might each of these molecules have in common?

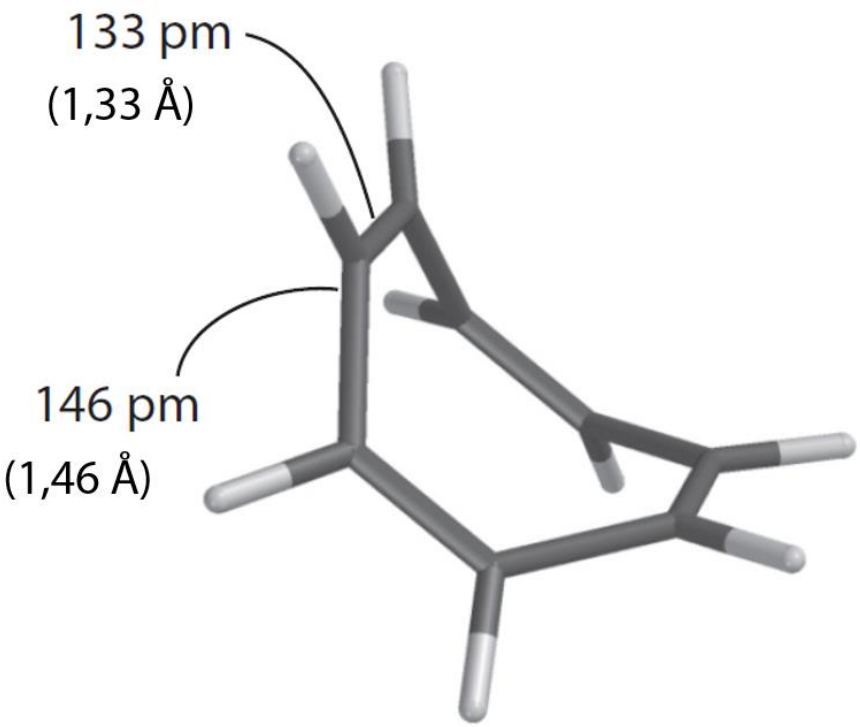
chem3D

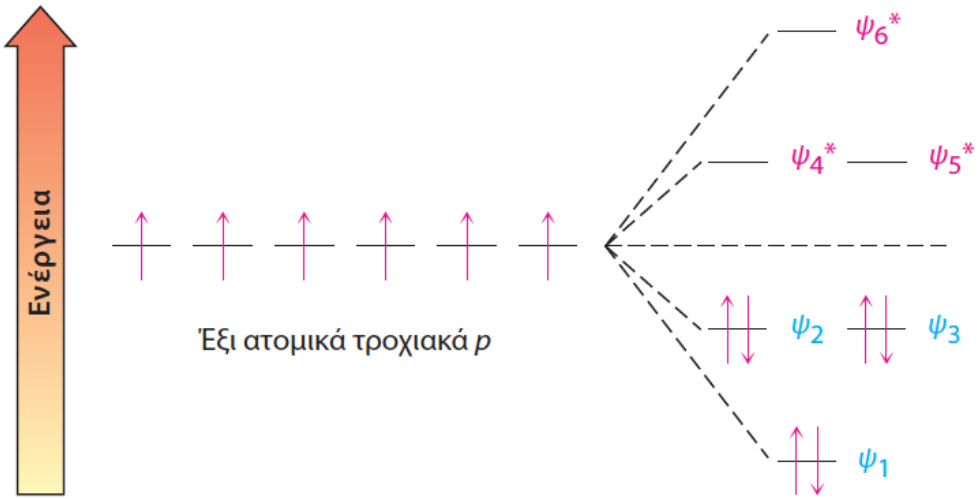


Κυκλοοκτατετραένιο

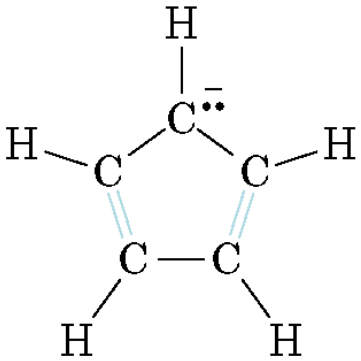
Τέσσερις διπλοί δεσμοί,
οκτώ ηλεκτρόνια *π*



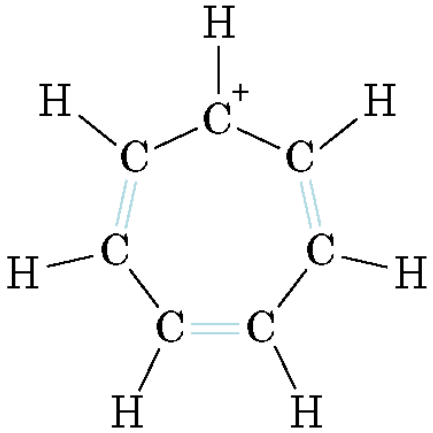




ΕΙΚΟΝΑ 15-5 Ενεργειακά επίπεδα των έξι π μοριακών τροχιακών του βενζολίου. Υπάρχει ένα μοριακό τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας πάνω από το οποίο τα άλλα τροχιακά εμφανίζονται ως εκφυλισμένα ζεύγη.



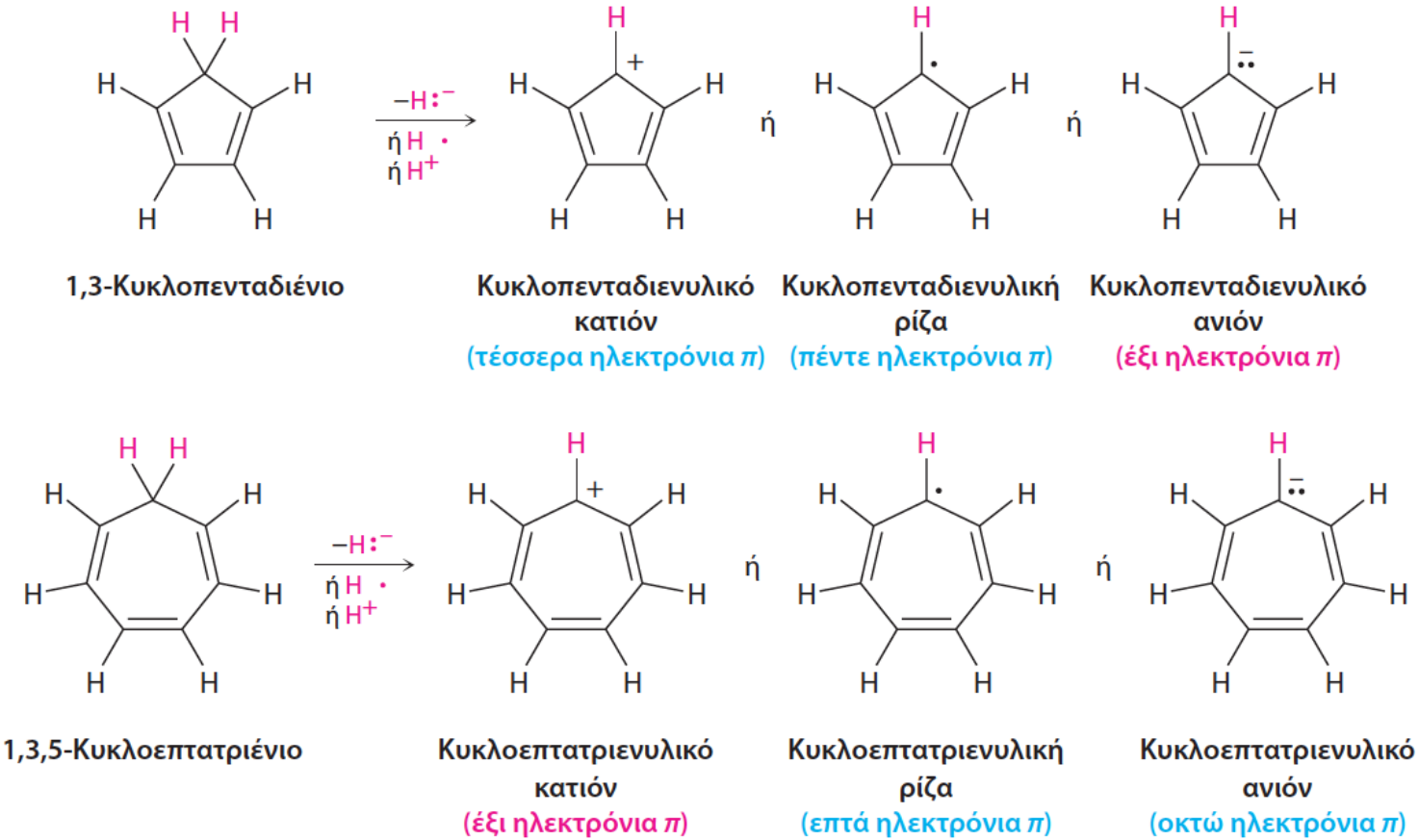
Κυκλοπενταδιενυλικό ανιόν

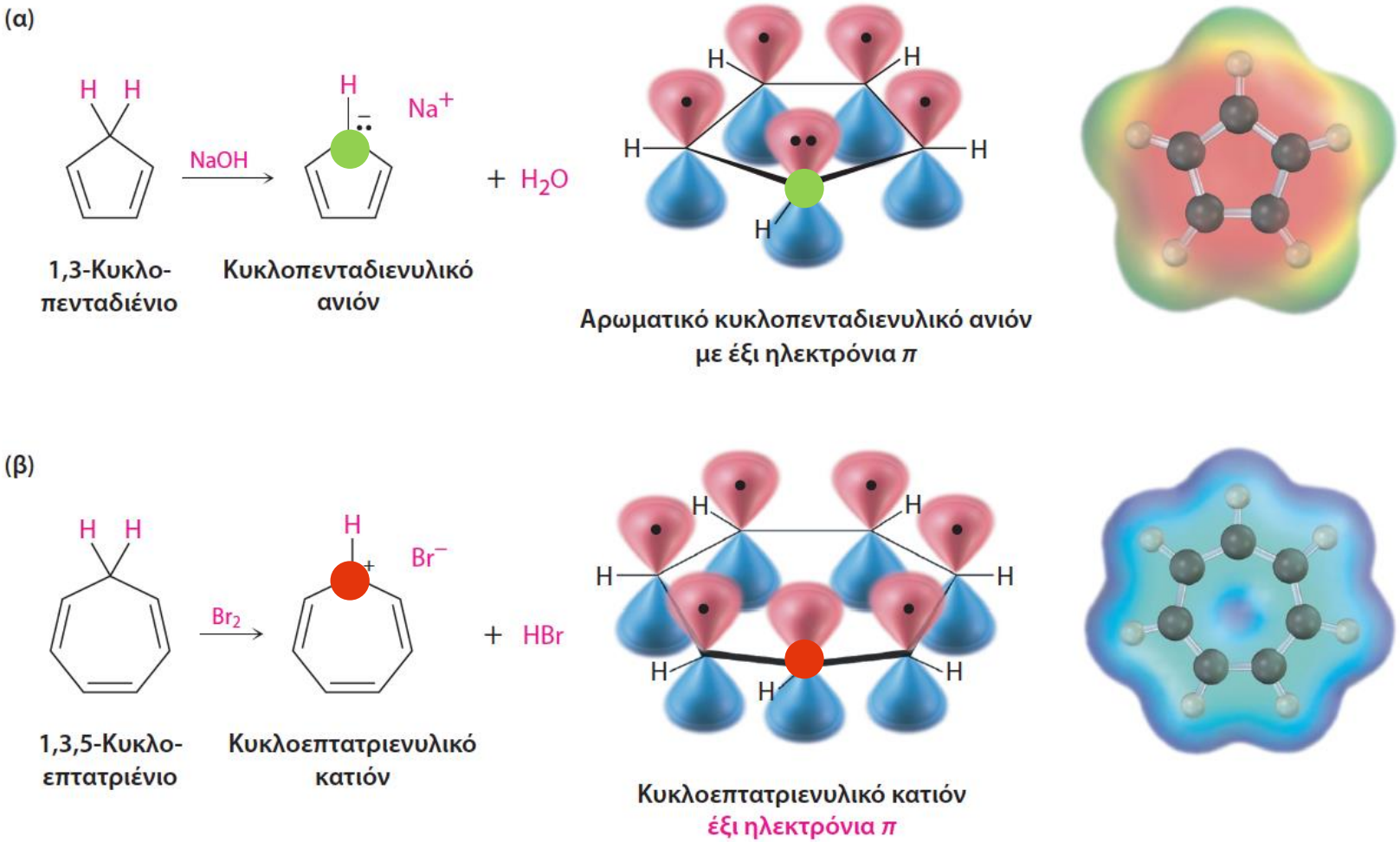


Κυκλοεπτατριενυλικό κατιόν

Έξι ηλεκτρόνια π, αρωματικά ιόντα

ΕΙΚΟΝΑ 15-6 Το αρωματικό κυκλοπενταδιενυλικό ανιόν με έξι ηλεκτρόνια *π* και το κυκλοεπτατριενυλικό κατιόν με έξι ηλεκτρόνια *π*. Το ανιόν μπορεί να σχηματιστεί με αφαίρεση ενός κατιόντος υδρογόνου (H^+) από την ομάδα CH_2 του 1,3-κυκλοπενταδιενίου. Το κατιόν μπορεί να σχηματιστεί με αφαίρεση ενός ιόντος υδριδίου ($H:^-$) από την ομάδα CH_2 του 1,3,5-κυκλοεπτατριενίου.

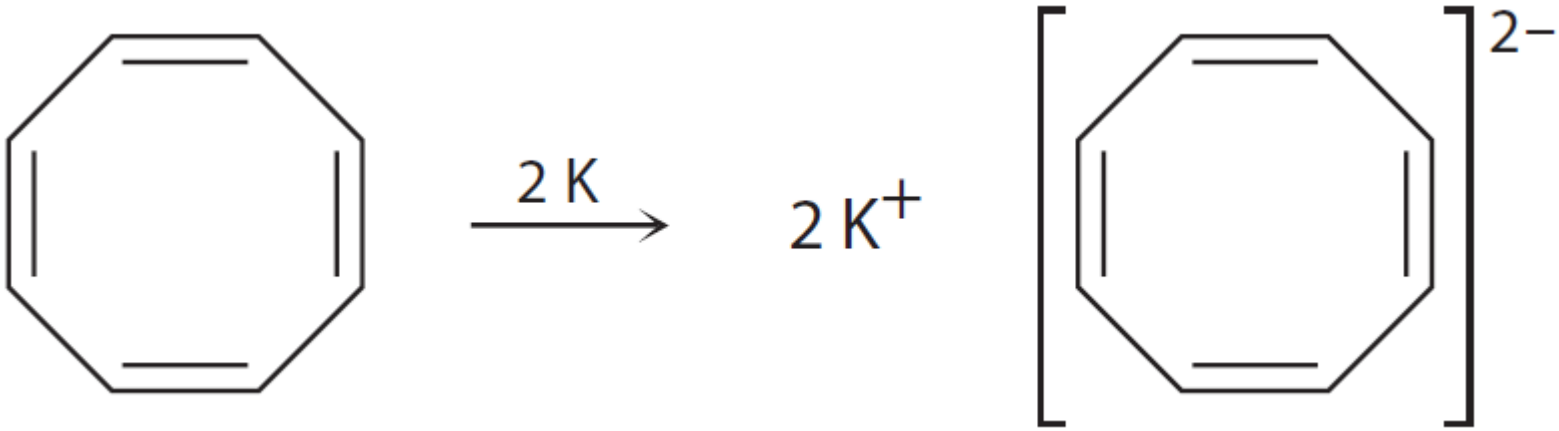




ΕΙΚΟΝΑ 15-7 **(α)** Η δομή του αρωματικού κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος, ενός κυκλικού συζυγιακού συστήματος με έξι ηλεκτρόνια *π* σε πέντε τροχιακά *p*, και **(β)** η δομή του αρωματικού κυκλοεπτατριενυλικού κατιόντος, ενός κυκλικού συζυγιακού συστήματος με έξι ηλεκτρόνια *π* σε επτά τροχιακά *p*. Στους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού φαίνεται ότι και τα δύο ιόντα είναι συμμετρικά, με το φορτίο να κατανέμεται εξίσου μεταξύ όλων των ατόμων κάθε δακτυλίου.

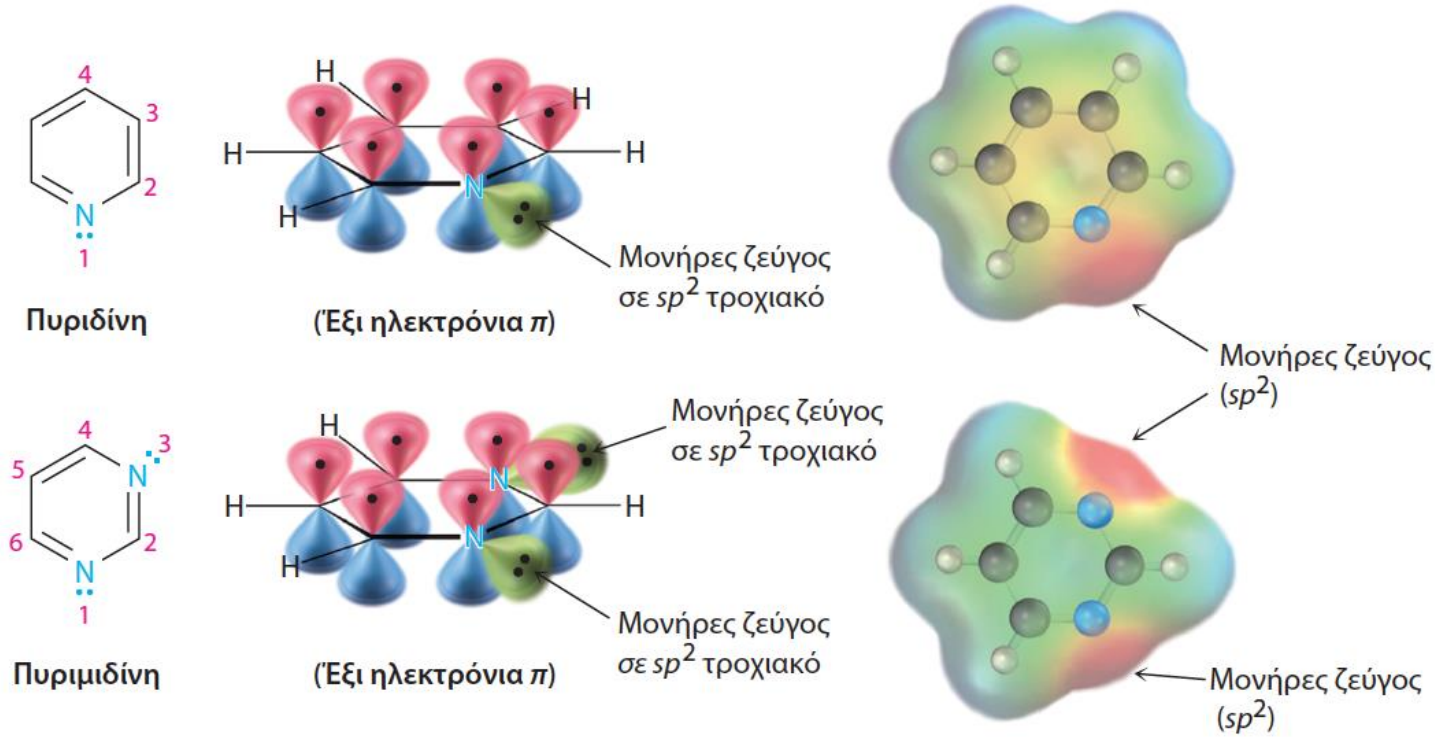
15-6 Σχεδιάστε τις πέντε δομές συντονισμού του κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος. Είναι όλοι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα ισοδύναμοι; Πόσες απορροφήσεις θα αναμένατε στα φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR του ανιόντος;

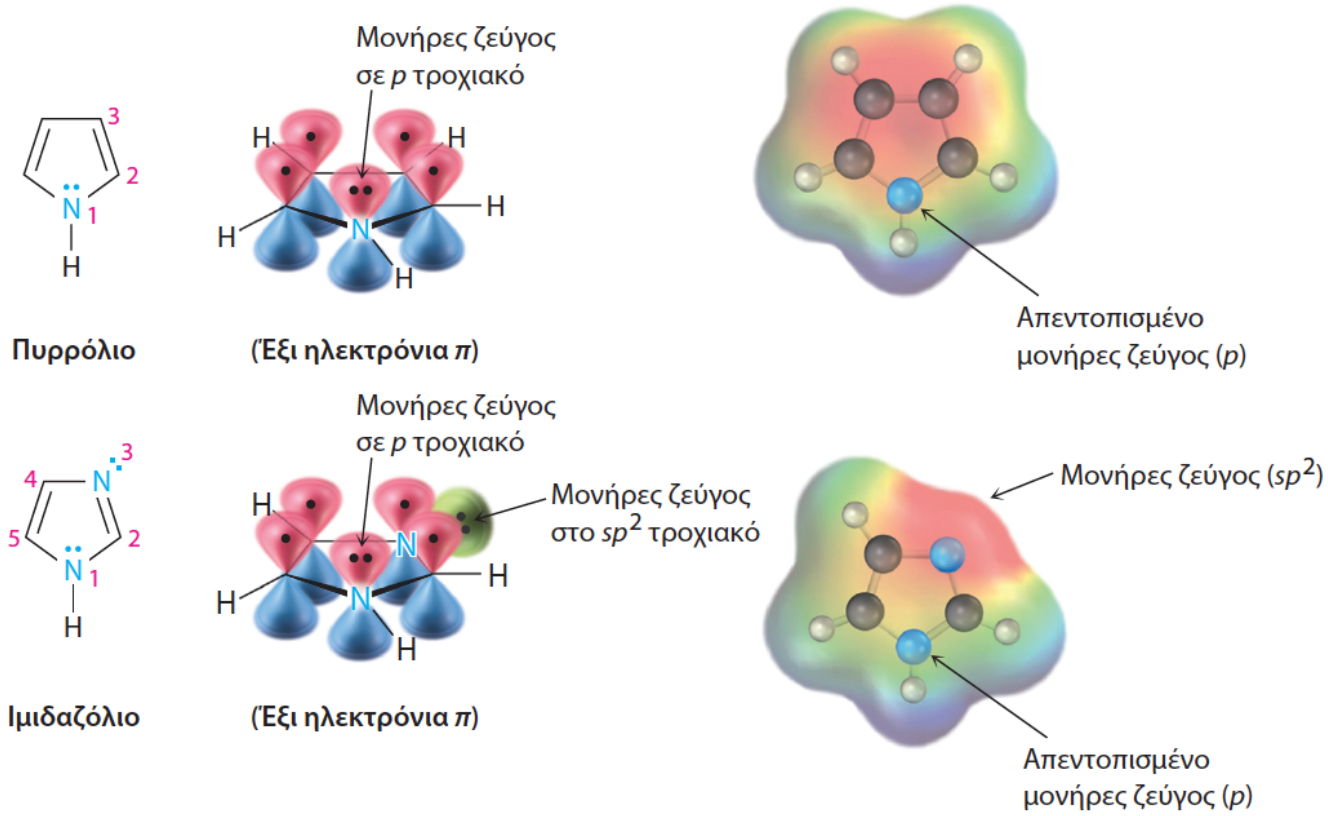
15-7 Το κυκλοοκτατετραένιο αντιδρά ταχύτατα με μεταλλικό κάλιο και σχηματίζεται το σταθερό διανιόν του κυκλοοκτατετραενίου, $C_8H_8^{2-}$. Για ποιον λόγο πιστεύετε ότι η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται τόσο εύκολα; Τι είδους γεωμετρία θα αναμένατε να εμφανίζει το διανιόν του κυκλοοκτατετραενίου;



chem3D

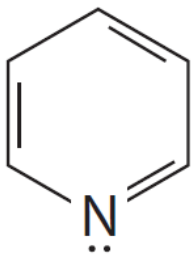
ΕΙΚΟΝΑ 15-8 Η πυριδίνη και η πυριμιδίνη είναι αζωτούχες ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις με διευθέτηση των ηλεκτρονίων *π* παρόμοια με εκείνη του βενζολίου. Και οι δύο ενώσεις περιέχουν ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων σε sp^2-υβριδισμένο τροχιακό ατόμου αζώτου που βρίσκεται στο επίπεδο του δακτυλίου.



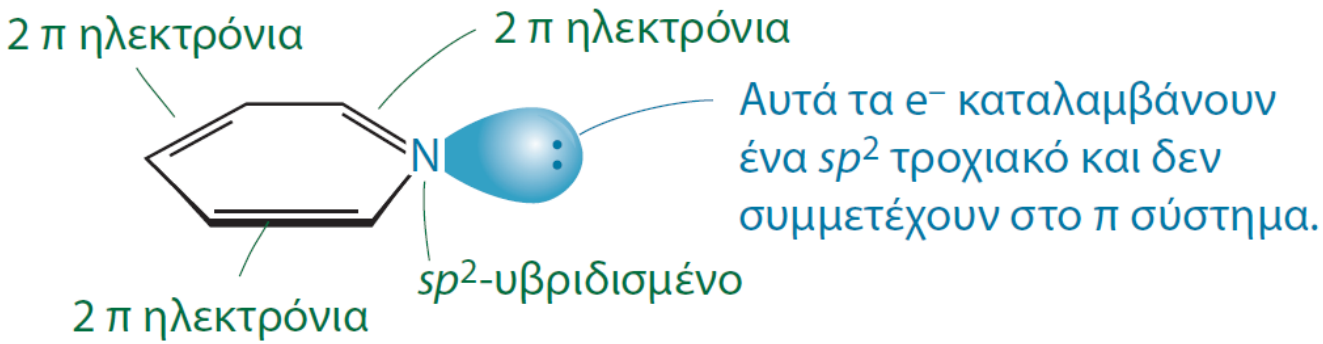


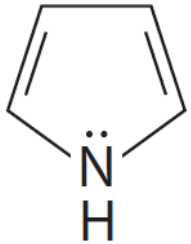
ΕΙΚΟΝΑ 15-9 Το πυρρόλιο και το ιμιδαζόλιο είναι πενταμελείς ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο, αλλά έχουν διευθέτηση έξι ηλεκτρονίων π, όπως στην περίπτωση του κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος. Και οι δύο ενώσεις περιέχουν ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων σε άτομο αζώτου που βρίσκεται σε ένα τροχιακό p κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου.

- ✓ Ποια είναι πιο βασική ένωση;;

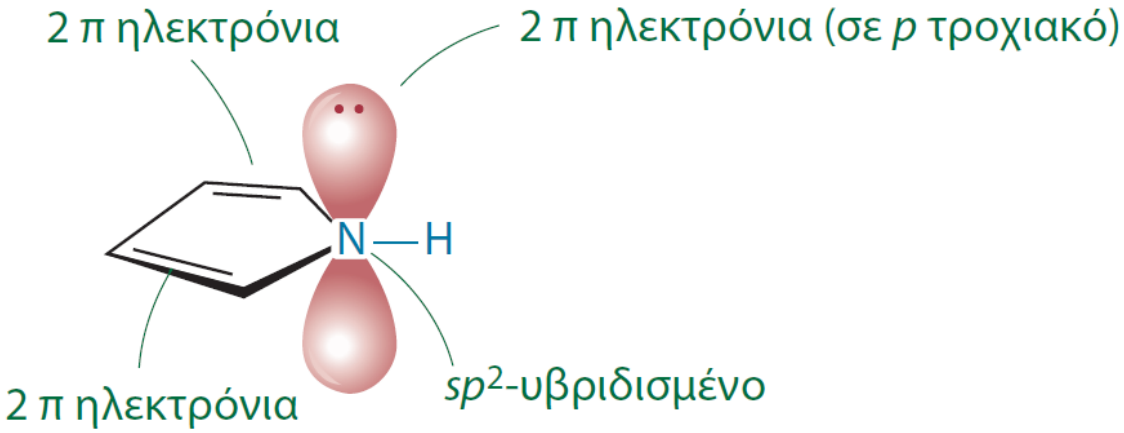


Πυριδίνη



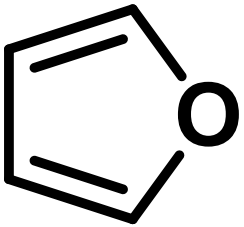


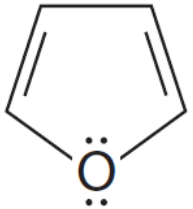
Πυρρόλιο



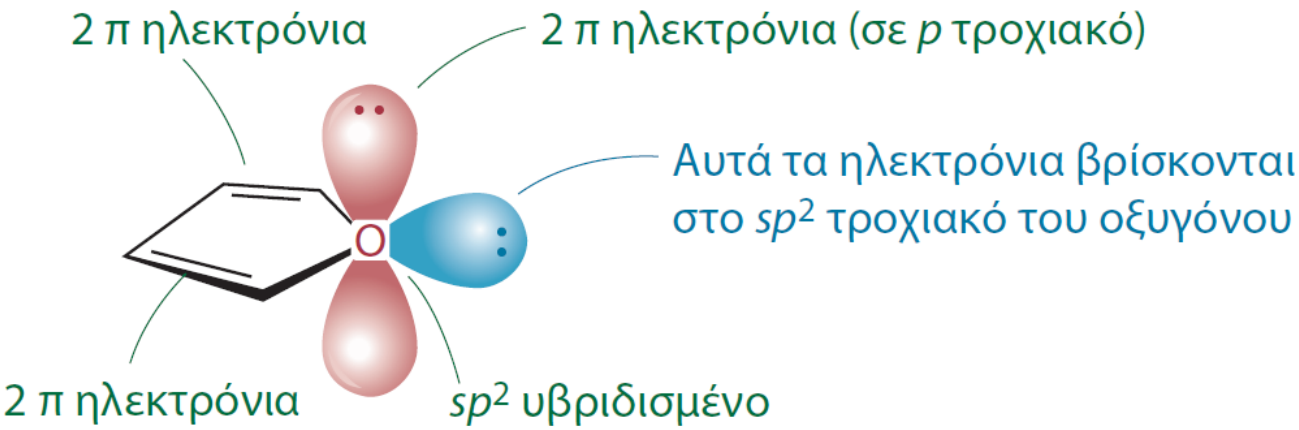
❑ Λυμένο παράδειγμα

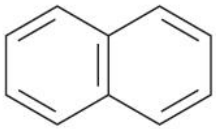
Γιατί το φουράνιο είναι αρωματική ένωση;



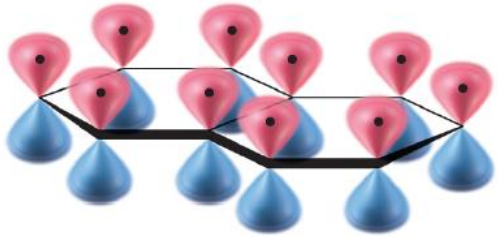


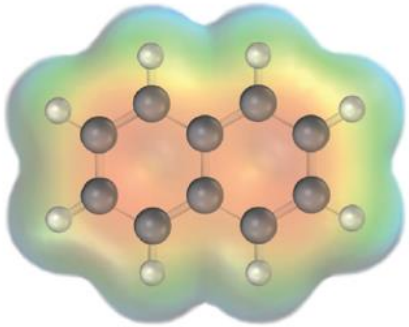
Φουράνιο



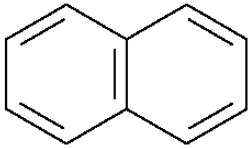


Ναφθαλένιο

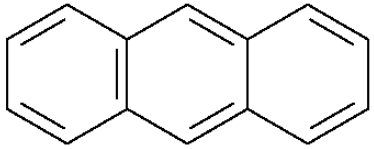




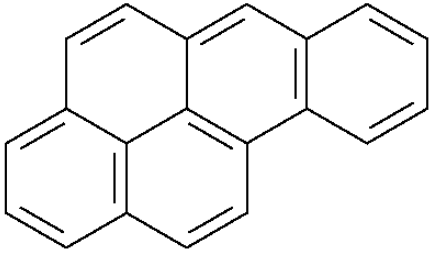
ΕΙΚΟΝΑ 15-10 Απεικόνιση των τροχιακών και του χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού του ναφθαλενίου, όπου φαίνεται ότι τα δέκα ηλεκτρόνια *π* είναι πλήρως απεντοπισμένα και στους δύο δακτυλίους.



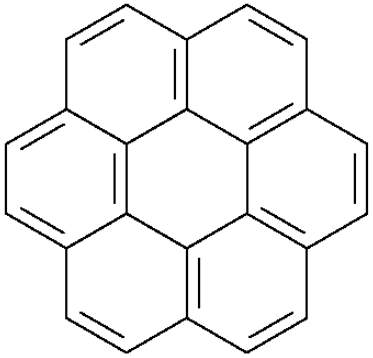
Ναφθαλένιο



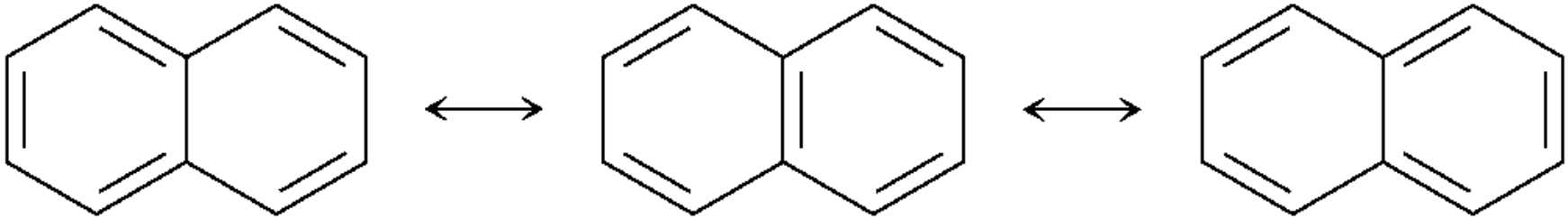
Ανθρακένιο

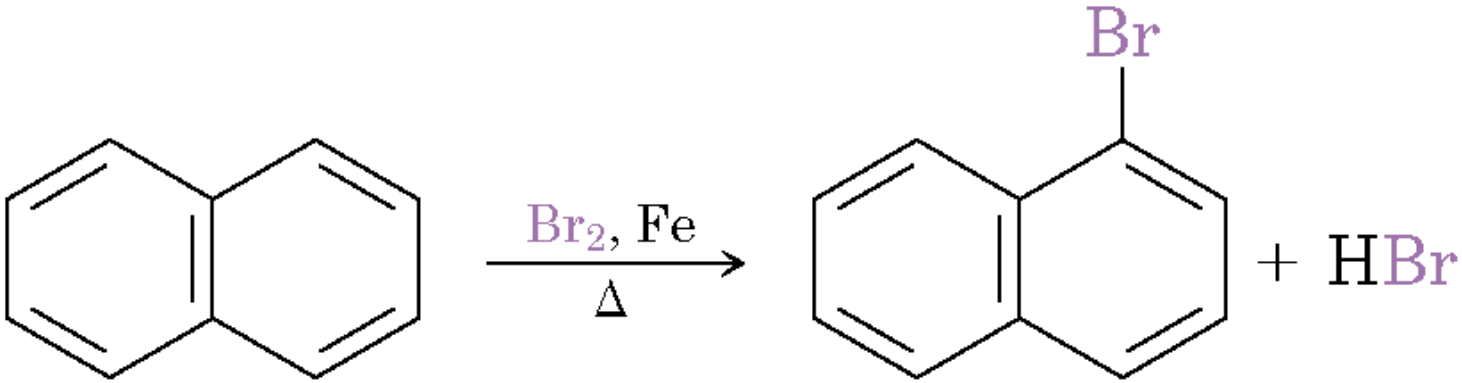


Βενζο[a]πυρένιο

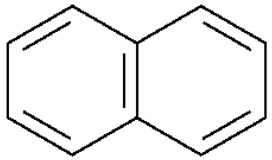


Κορονένιο

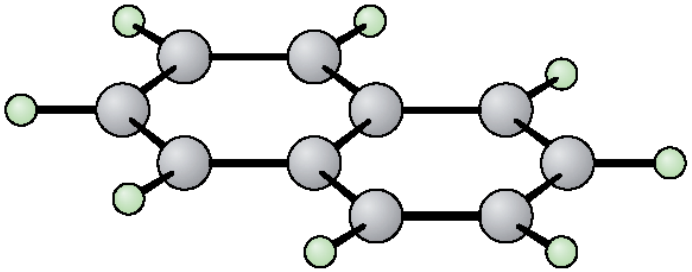


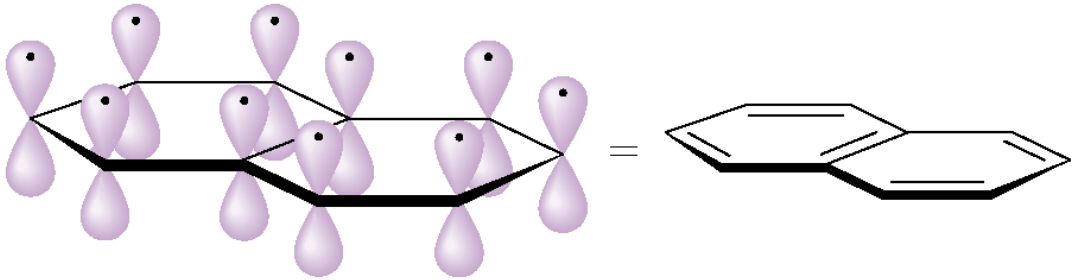


Ναφθαλένιο **1-Βρωμοναφθαλένιο (75%)**



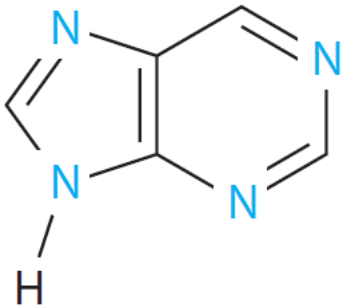
Ναφθαλένιο





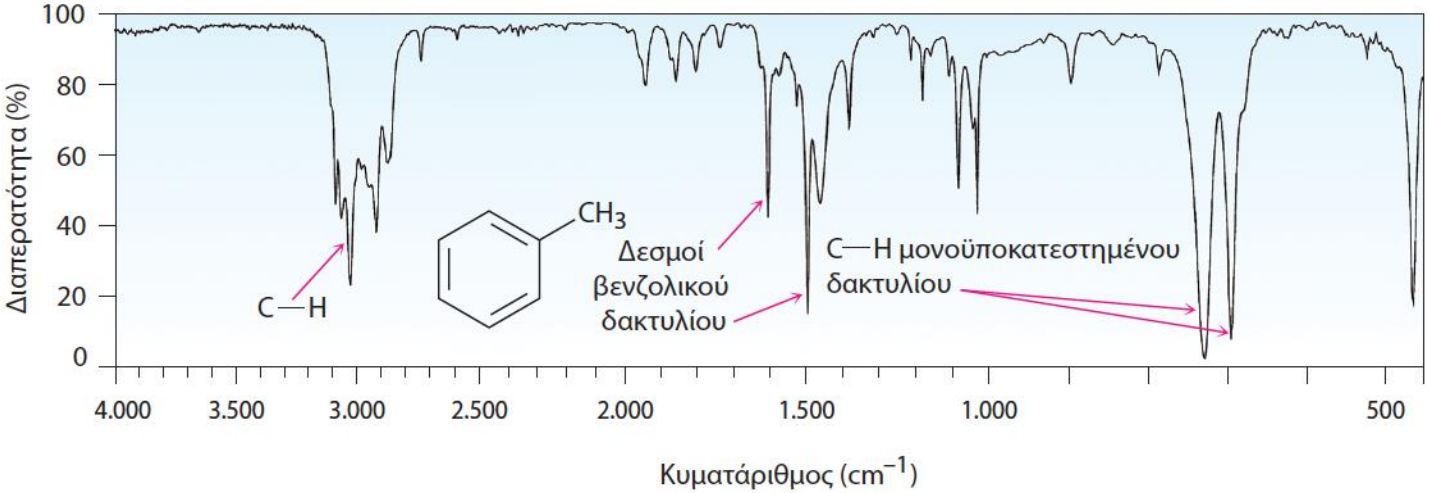
Σχήμα 15.13 Άποψη των τροχιακών του ναφθαλενίου, όπου φαίνεται ότι τα δέκα ηλεκτρόνια π είναι πλήρως απεντοπισμένα και στους δύο δακτυλίους.

15-12 Πόσα ηλεκτρόνια συνεισφέρει κάθε άτομο αζώτου της πουρίνης στο π αρωματικό σύστημα;

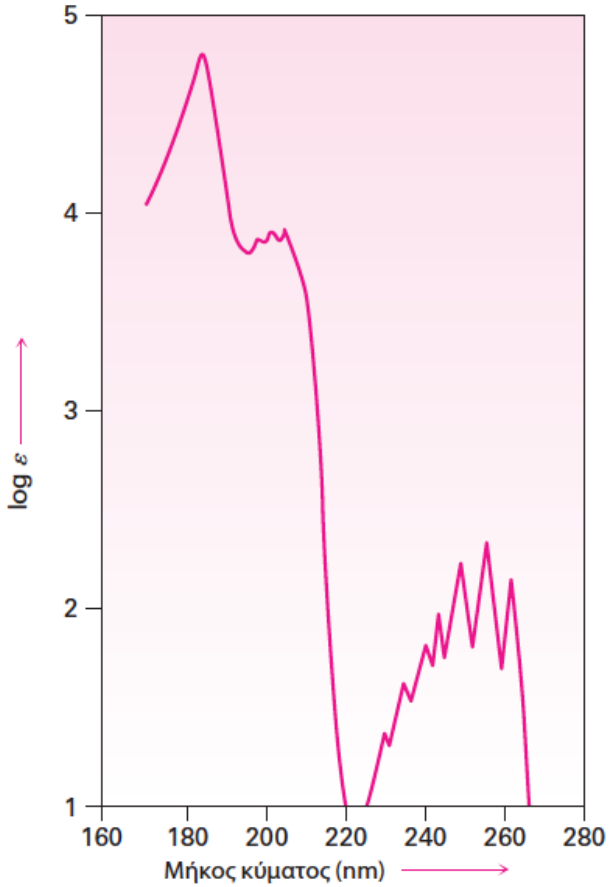


Πουρίνη

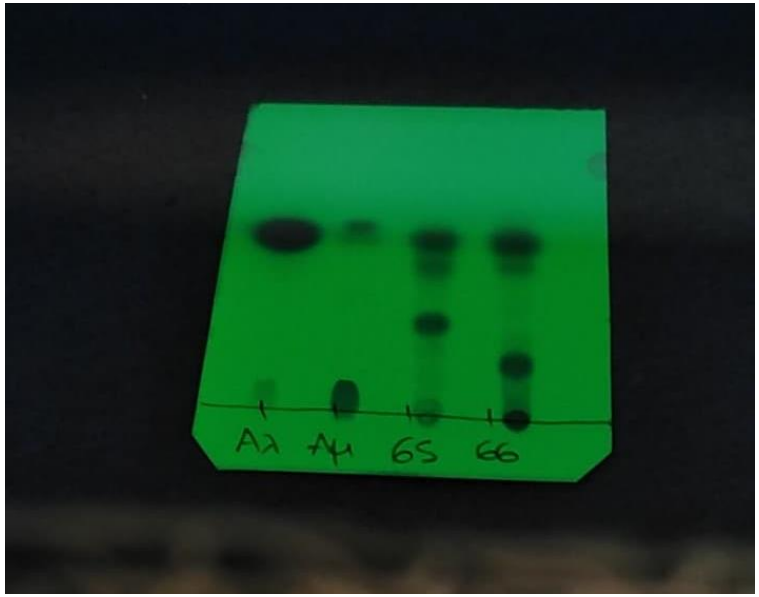
15.7



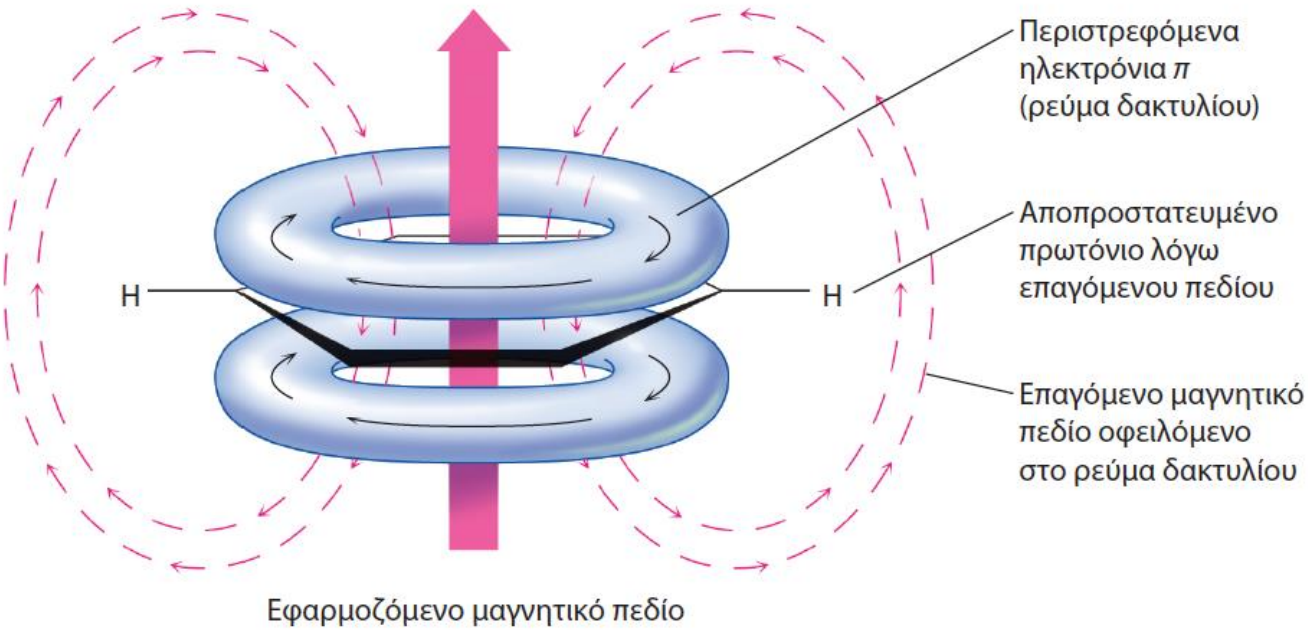
ΕΙΚΟΝΑ 15-11 Το φάσμα υπερύθρου του τολουολίου.

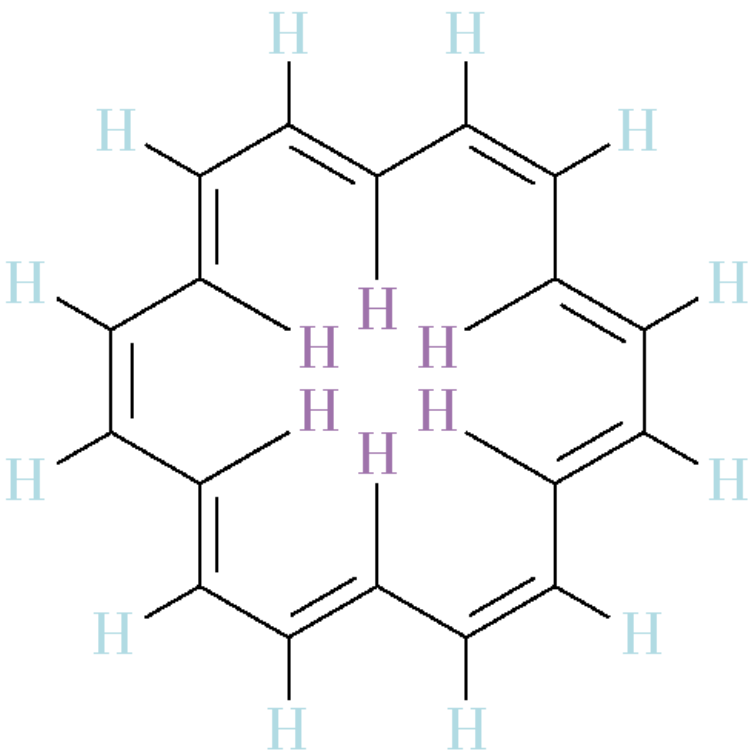


ΕΙΚΟΝΑ 15-12 Το φάσμα υπεριώδους του βενζολίου. Υπάρχουν κύριες απορροφήσεις στα 184 και 202 nm και δευτερεύουσες (λεπτής υφής) στην περιοχή των 255 nm. (Ανατύπωση κατόπιν αδείας από το περιοδικό *Journal of Chemical Physics*, *34*, 1961: 1121).



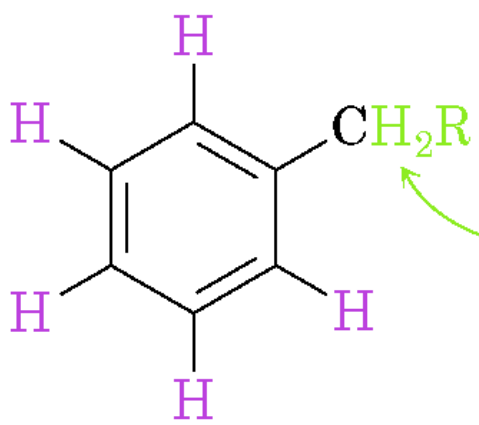
ΕΙΚΟΝΑ 15-13 Η προέλευση του αρωματικού ρεύματος δακτυλίου. Τα αρωματικά πρωτόνια αποπροστατεύονται από το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τον απεντοπισμό των *π* ηλεκτρονίων, καθώς αυτά περιστρέφονται γύρω από τον αρωματικό δακτύλιο.



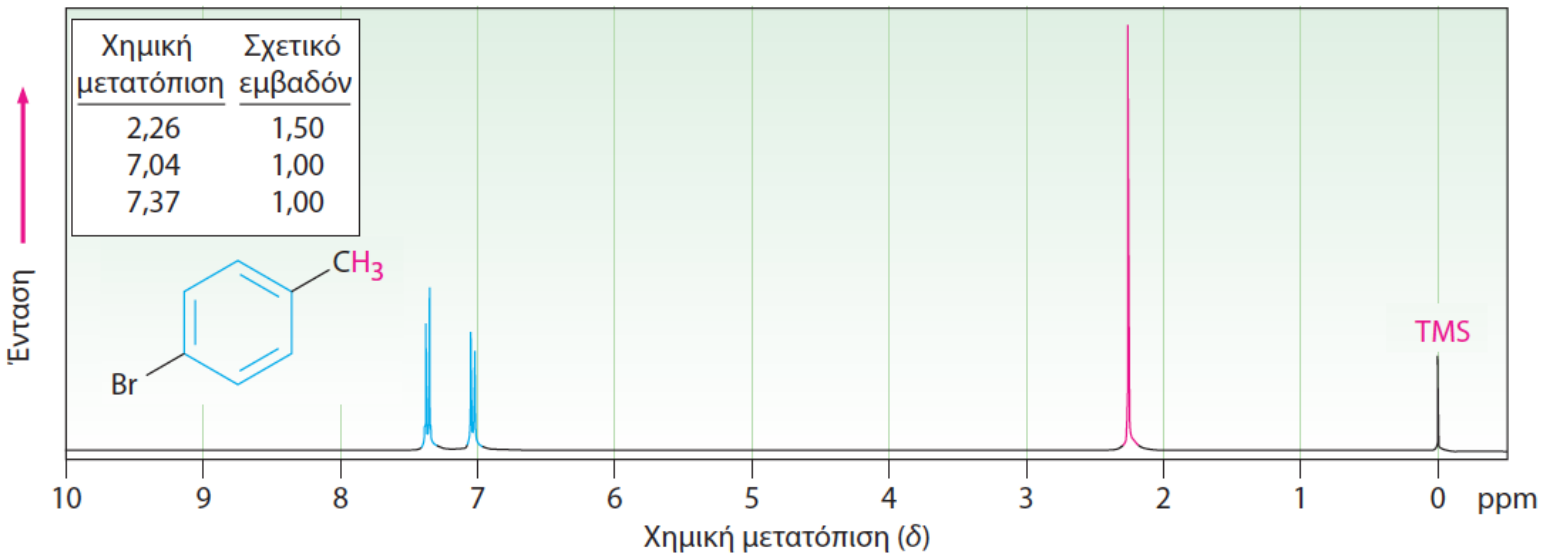


[18]Αννουλένιο

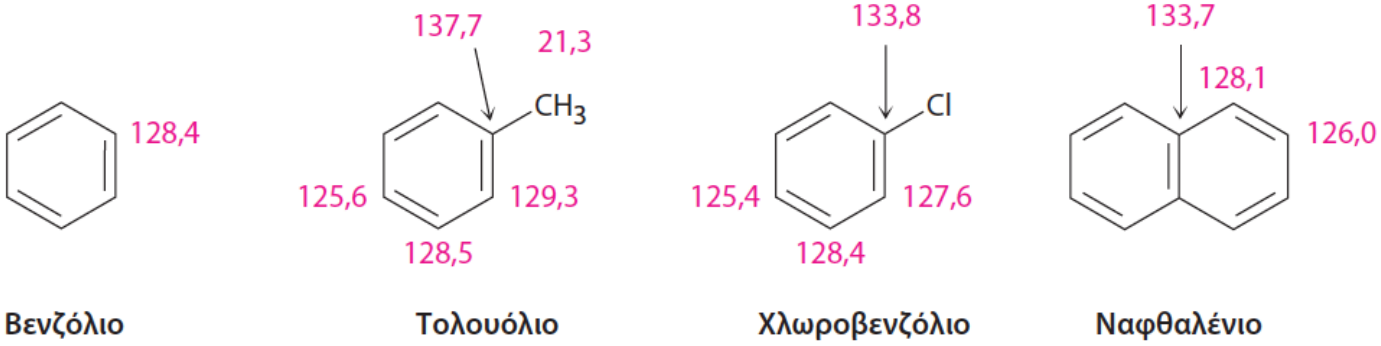
Αρυλικά πρωτόνια, 6,5-8,0 δ



Βενζυλικά πρωτόνια, 2,3-3,0 δ



ΕΙΚΟΝΑ 15-14 Το φάσμα ^{1}H NMR του *p*-βρωμοτολουολίου.

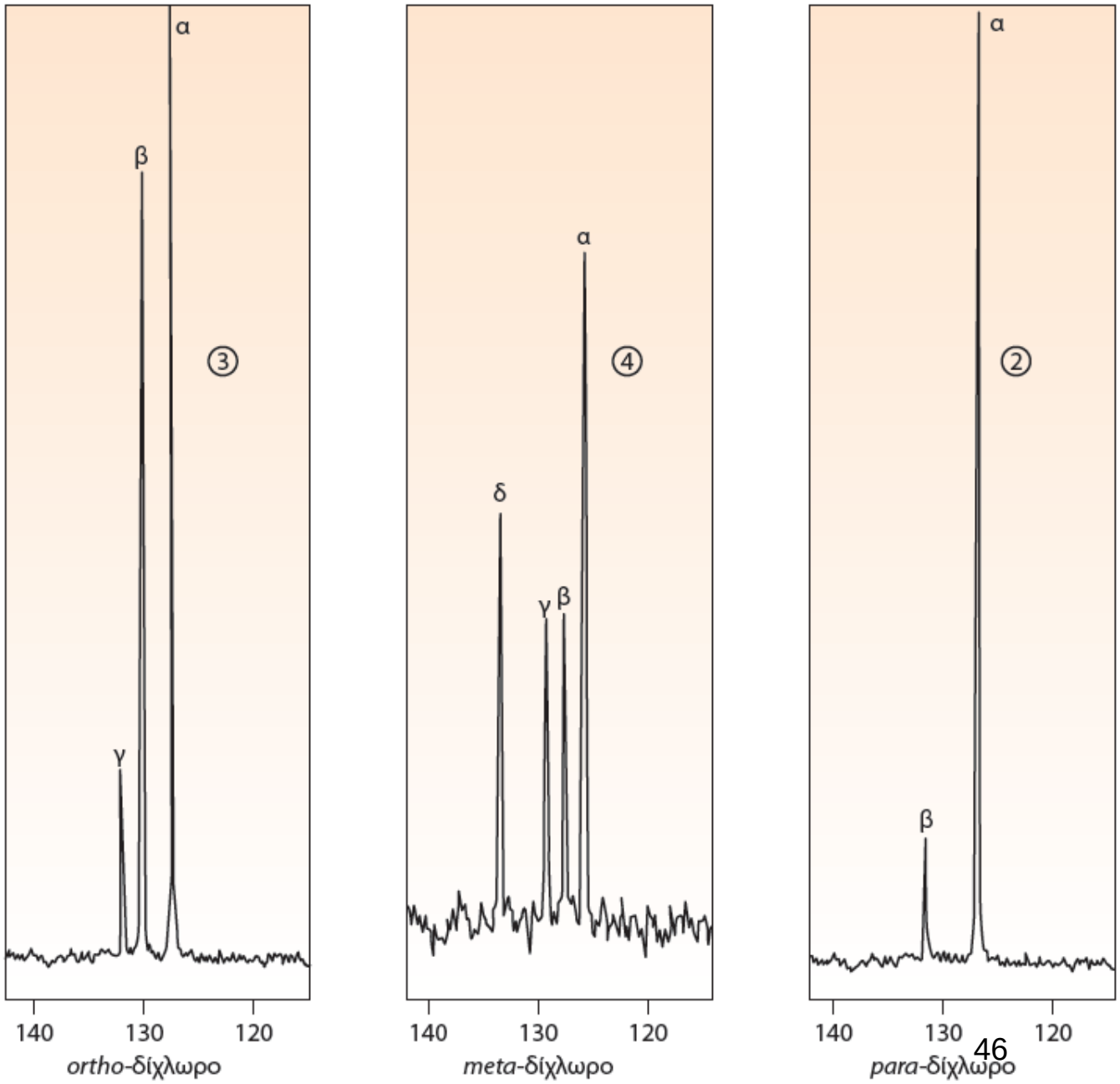


ΕΙΚΟΝΑ 15-15 Απορροφήσεις ^{13}C NMR ορισμένων αρωματικών ενώσεων (στην κλίμακα δ).

Πίνακας 15.3 Σύνοψη του είδους πληροφόρησης που παρέχει η φασματοσκοπία για τις αρωματικές ενώσεις.

Είδος φασματοσκοπίας	*Θέση απορρόφησης*	*Ερμηνεία*
Υπερύθρου (cm^{-1})	3030	Αρυλική δόνηση C—H
	1500 και 1600	Δύο έντονες απορροφήσεις λόγω κινήσεων του δακτυλίου
	690-900	Έντονες εκτός επιπέδου κάμψεις του δεσμού C—H
Υπεριώδους (nm)	205	Έντονη απορρόφηση
	260	Ασθενής απορρόφηση
^{1}H NMR (δ)	2,3-3,0	Βενζυλικά πρωτόνια
	6,5-8,0	Αρυλικά πρωτόνια
^{13}C NMR (δ)	110-160	Άνθρακες αρωματικού δακτυλίου

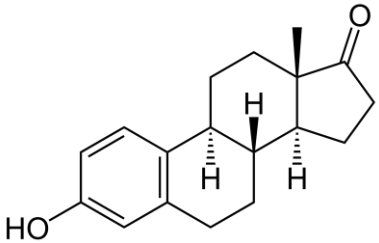
ΕΙΚΟΝΑ 15-16 Τα αποσυζευγμένα από πρωτόνια φάσματα ^{13}C NMR των τριών ισομερών του διχλωροβενζολίου (συχνότητα οργάνου 25 MHz).



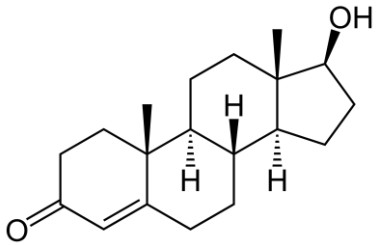
ΚΕΦ.15. ΒΕΝΖΟΛΙΟ ΚΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

επανάληψη

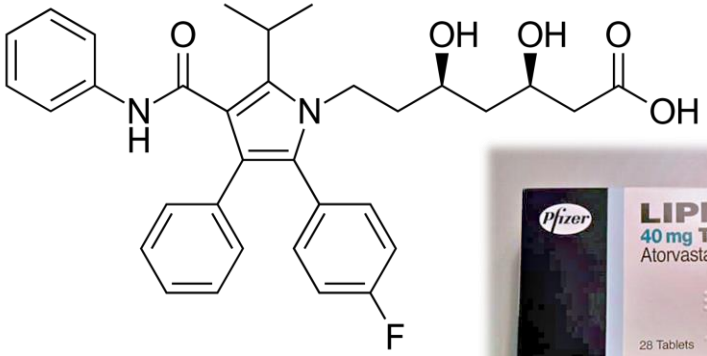
Οι αρωματικές ενώσεις είναι παντού



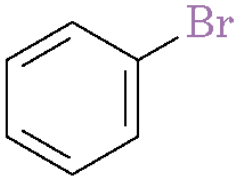
οιστρόνη



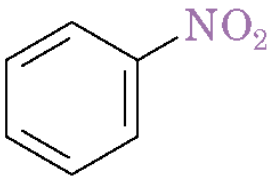
τεστοστερονη



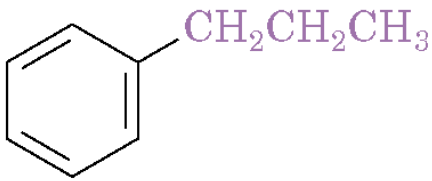
ατορβαστατίνη



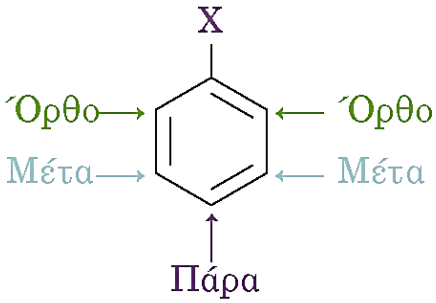
Βρωμοβενζόλιο

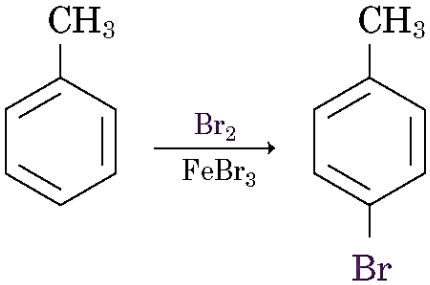


Νιτροβενζόλιο

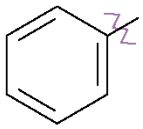


Προπυλοβενζόλιο

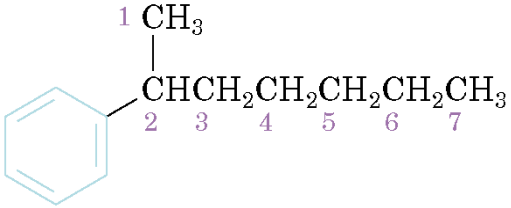




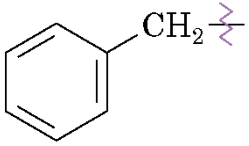
Τολουόλιο **p-Βρωμοτολουόλιο**



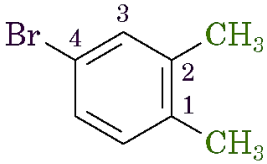
Φαινυλομάδα



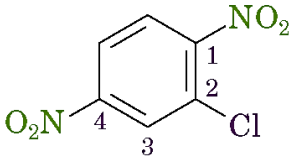
2-Φαινυλοεπτάνιο



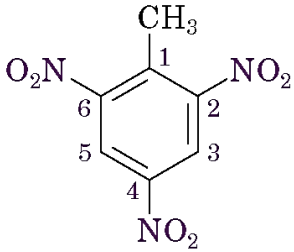
Βενζυλομάδα



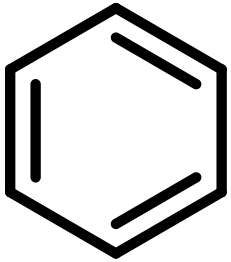
4-Βρωμο-1,2-διμεθυλοβενζόλιο

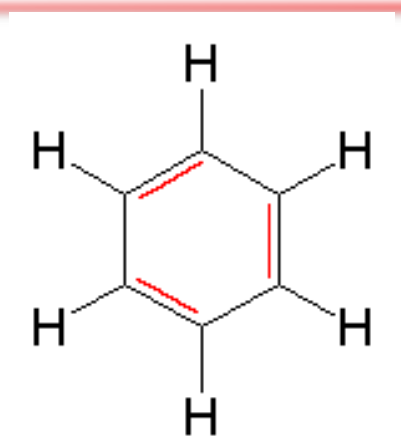


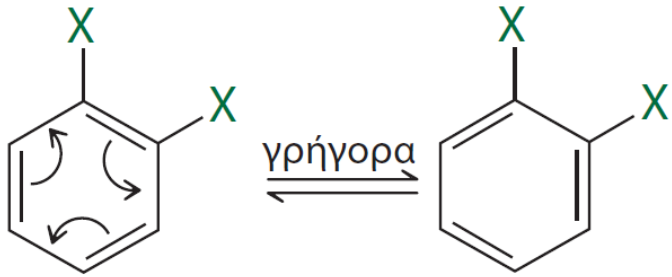
1,4-Δινιτρο-2-χλωροβενζόλιο

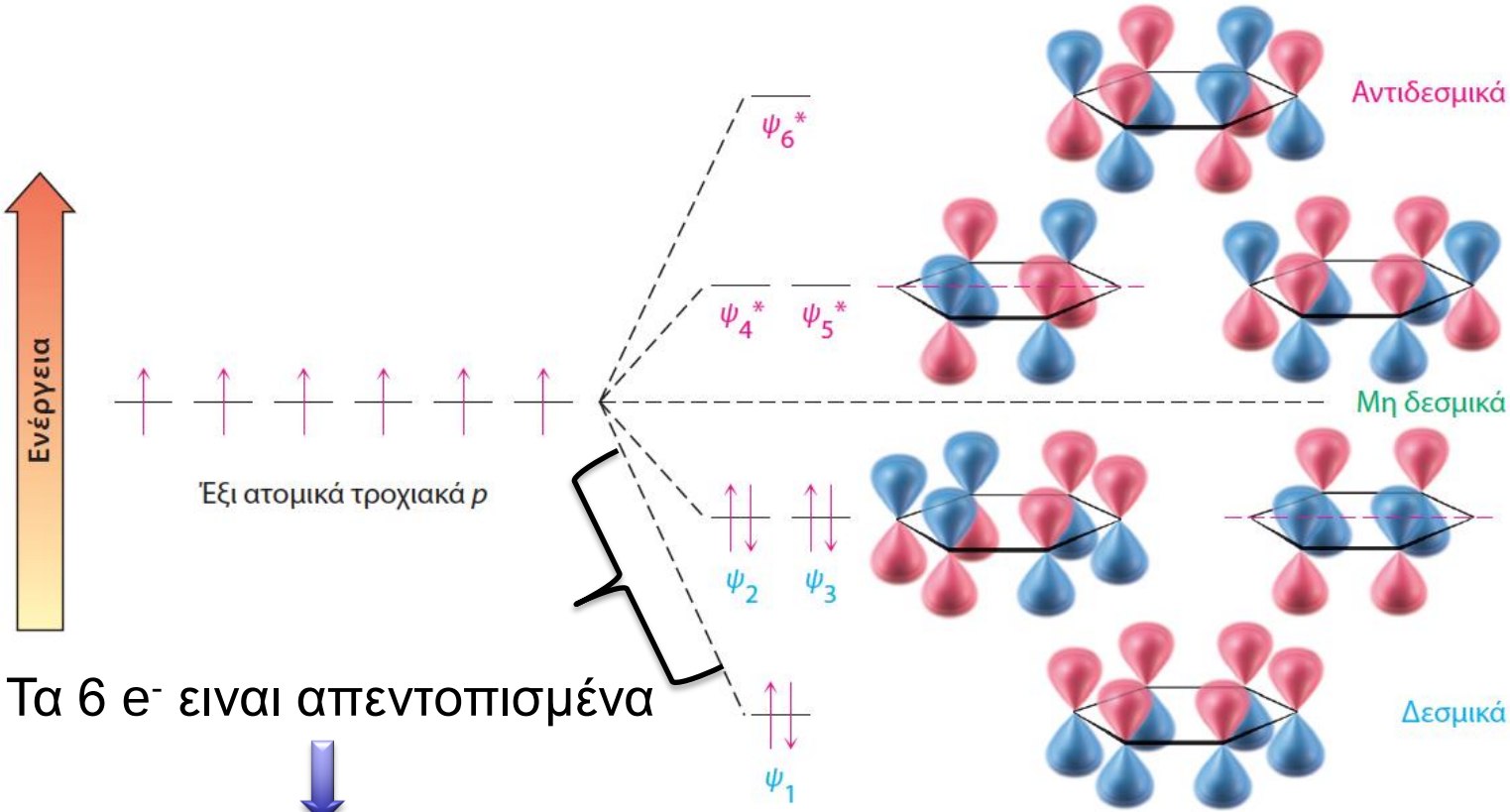


2,4,6-Τρινιτροτολουόλιο (TNT)









Τα έξι μοριακά τροχιακά του βενζολίου

ΕΙΚΟΝΑ 15-4 Τα έξι *π* μοριακά τροχιακά του βενζολίου. Τα δεσμικά τροχιακά ψ_2 και ψ_3 είναι ισοενεργειακά, δηλαδή θεωρούνται εκφυλισμένα, όπως είναι και τα αντιδεσμικά τροχιακά ψ_4^* και ψ_5^*. Τα τροχιακά ψ_3 και ψ_4^* δεν έχουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα *π* σε δύο από τους άνθρακες, δεδομένου ότι περνά από αυτούς ένα κομβικό επίπεδο.

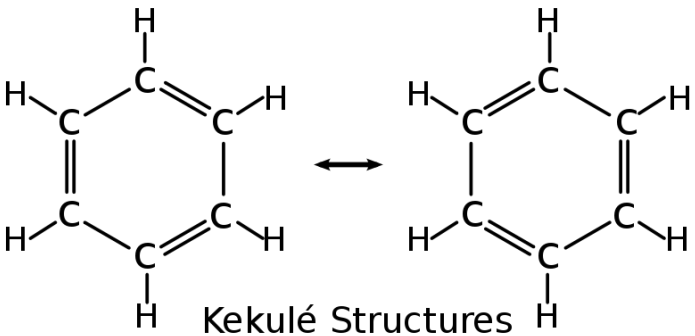
Τα 6 e^- ειναι απεντοπισμένα

↓

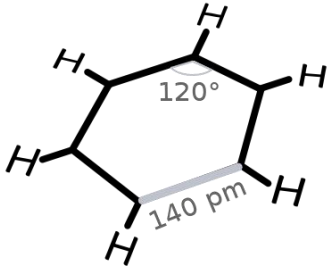
150 kJ/mol σταθερότερο

C_6H_6

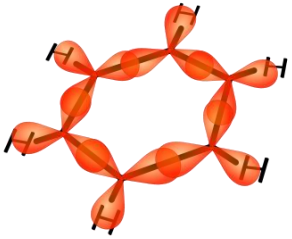
Benzene
Molecular formula



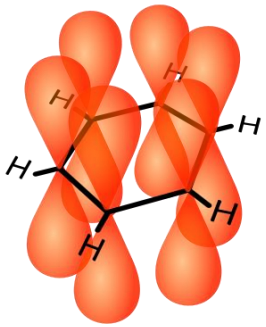
Kekulé Structures
(Isomers)



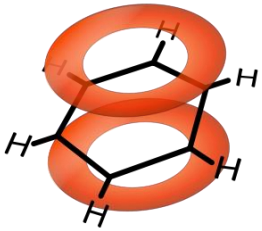
Planar Hexagon
Bond Length 140 pm



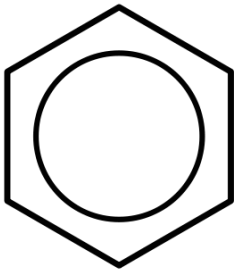
Sigma Bonds
sp^2 Hybridized orbitals



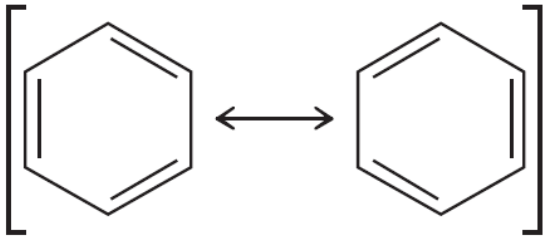
6 p_z orbitals



delocalized pi
system

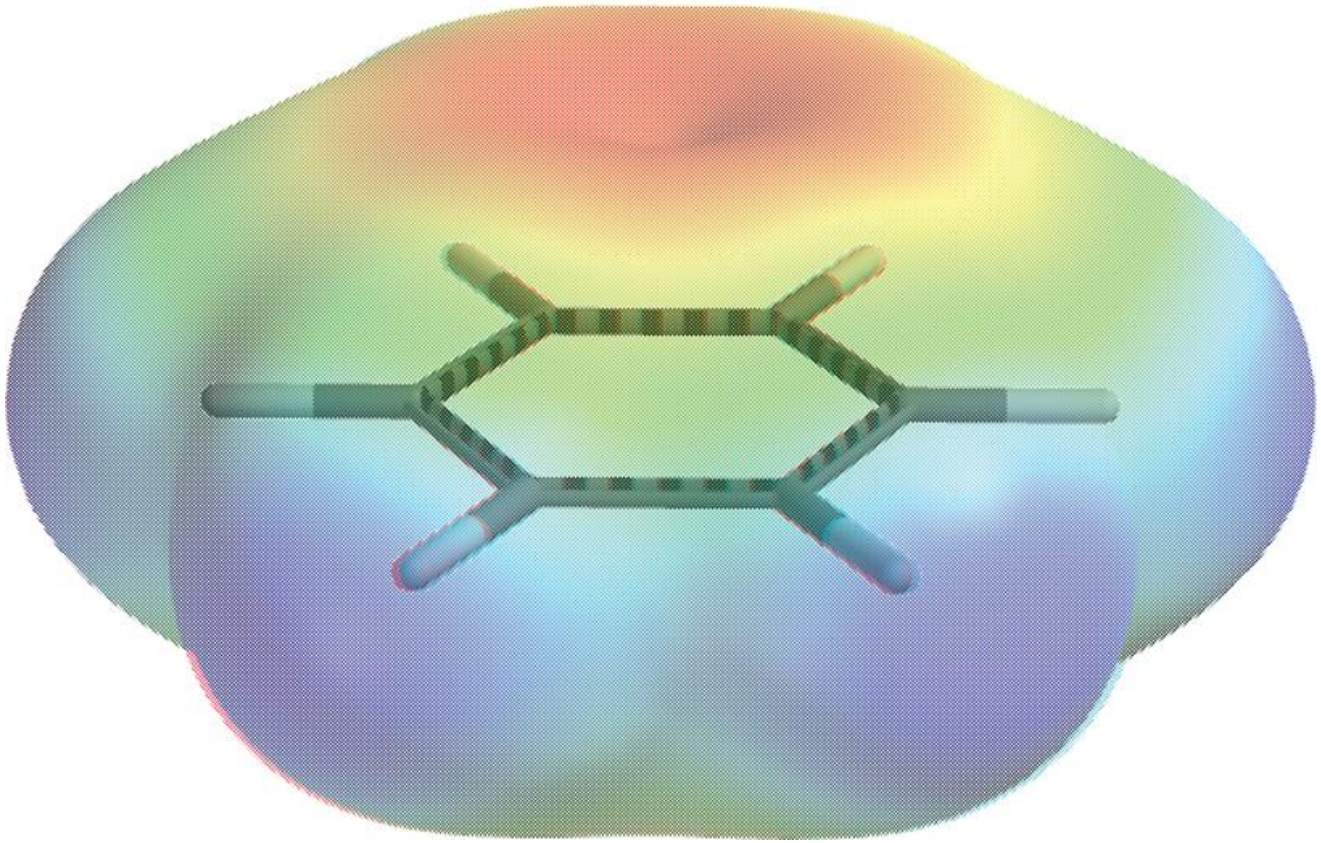


Benzene ring
Simplified depiction



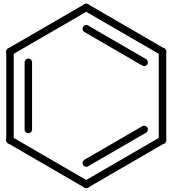
είναι ισοδύναμο με το

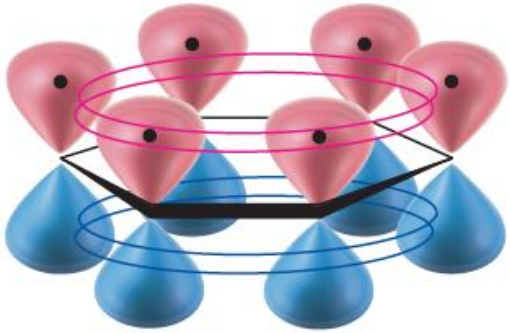
- ✓ Αντιδράσεις υποκατάστασης
- ✓ Ασυνήθιστα σταθερό

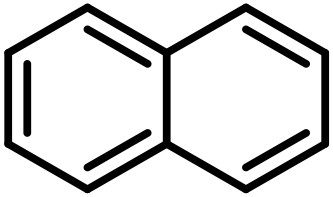


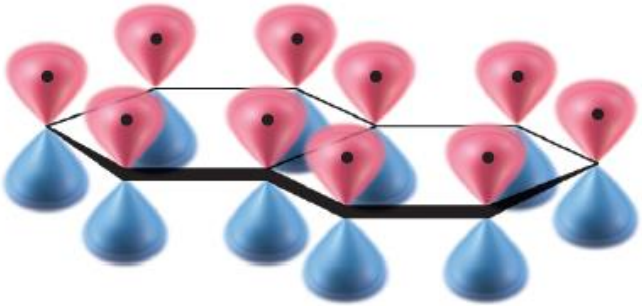
Αρωματικότητα:

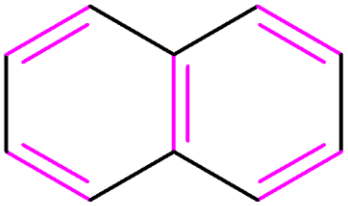
- ✓ Κυκλικό μόριο
- ✓ Επίπεδο
- ✓ Συζυγιακό
- ✓ Κανόνας Hückel: $4\nu + 2 = \pi$ ηλεκτρόνια

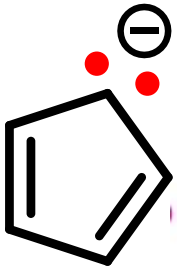


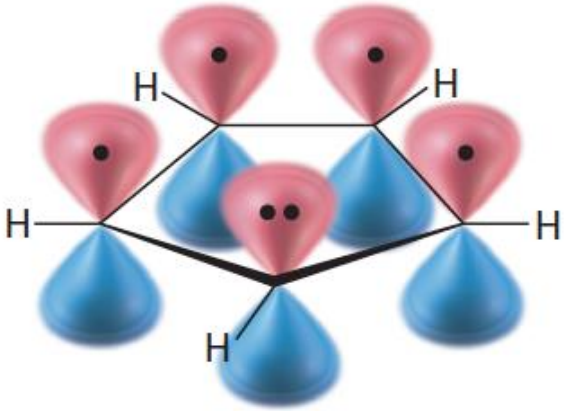


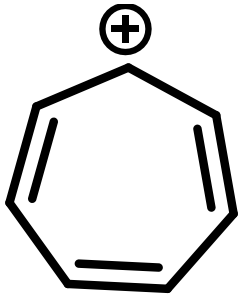


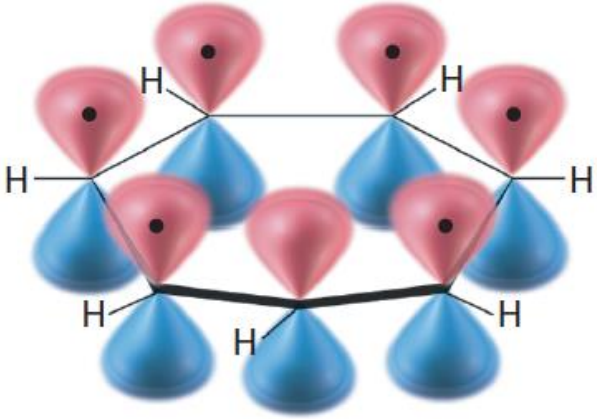


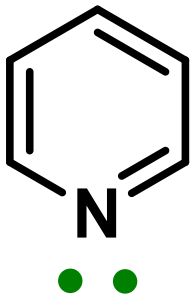


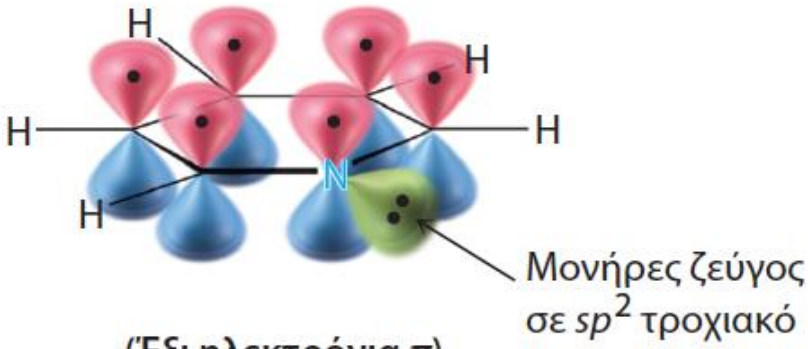



H
H
H
H
H

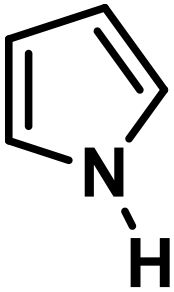


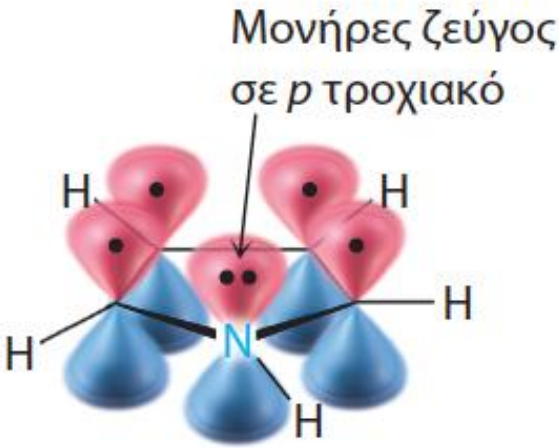

H
H
H
H
H
H
H



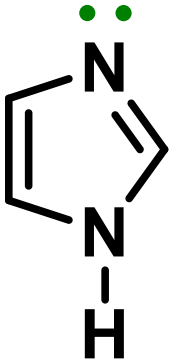


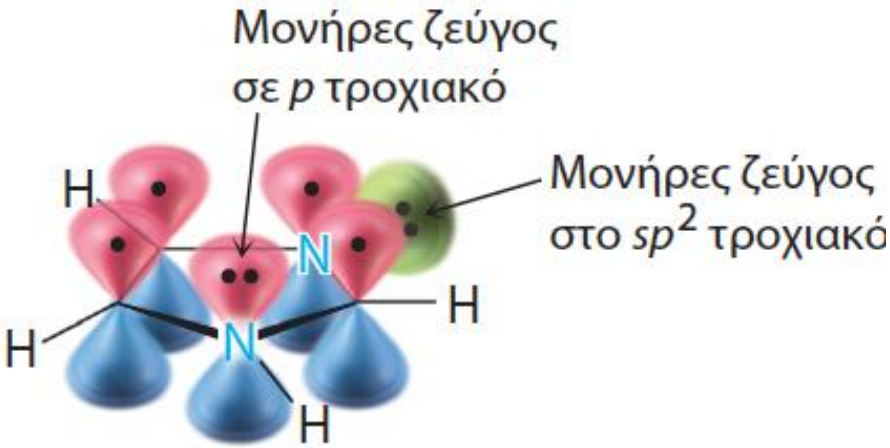
(Έξι ηλεκτρόνια π)





(Έξι ηλεκτρόνια π)

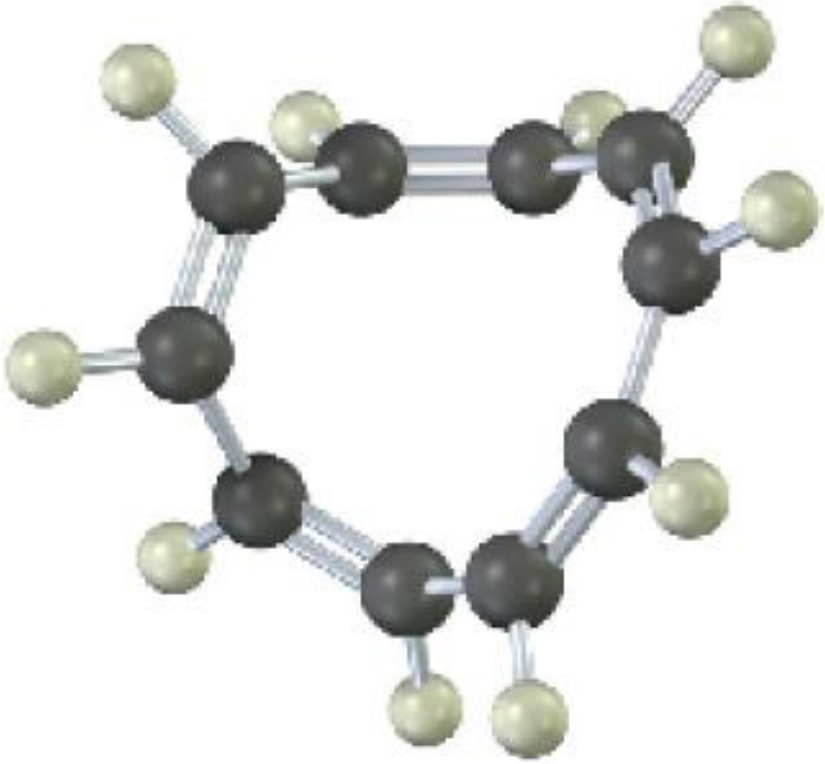




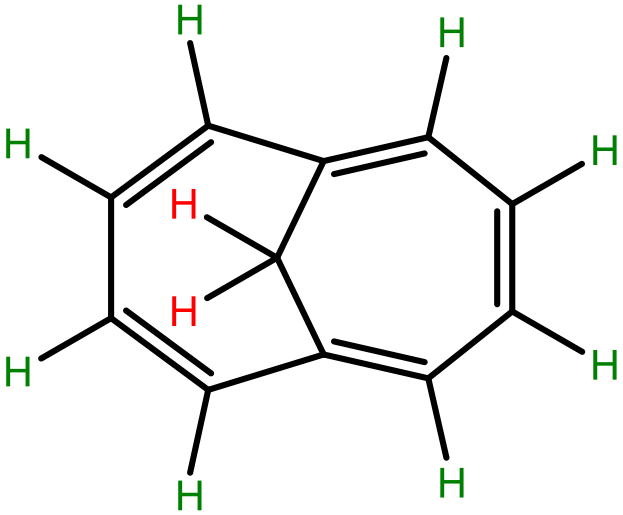
(Έξι ηλεκτρόνια π)

ΕΞΑΣΚΗΣΗ

15-14* Το 1,3,5,9,11-κυκλοδεκαπενταένιο που έχει όλους τους διπλούς δεσμούς cis είναι ένα σταθερό μόριο, στο φάσμα ^{1}H NMR του οποίου υπάρχει μια απλή απορρόφηση στα 5,67 δ. Αναφέρετε εάν πρόκειται για αρωματική ένωση και ερμηνεύστε το φάσμα NMR.



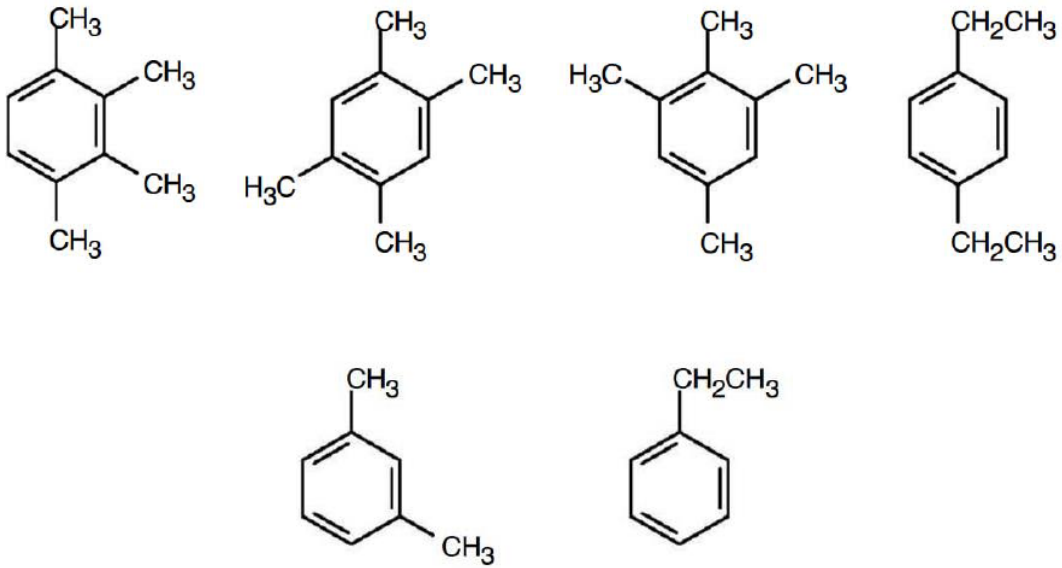
15-15* Το 1,6-μεθανοναφθαλένιο έχει ένα πολύ ενδιαφέρον φάσμα ^{1}H NMR, στο οποίο τα οκτώ πρωτόνια της περιφέρειας του μορίου απορροφούν στην περιοχή από 6,9 έως 7,3 δ, ενώ τα δύο πρωτόνια της ομάδας –CH_2– απορροφούν στα –0,5 δ. Αναφέρετε εάν πρόκειται για αρωματική ένωση και ερμηνεύστε το φάσμα NMR.



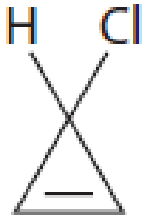
15-23 Προτείνετε δομές για αρωματικούς υδρογονάνθρακες που ανταποκρίνονται στις ακόλουθες περιγραφές:

(β) Η ένωση με ΜΤ $C_{10}H_{14}$ σχηματίζει ένα μόνο προϊόν $C_{10}H_{13}Cl$, κατά την υποκατάσταση ενός υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με χλώριο.

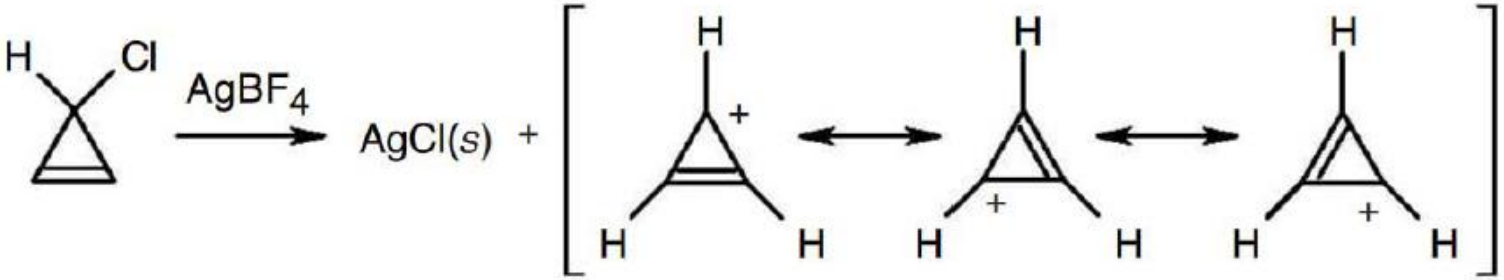
(γ) Η ένωση με ΜΤ C_8H_{10} σχηματίζει τρία προϊόντα C_8H_9Br, κατά την υποκατάσταση ενός υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με βρώμιο.



15-29* Κατά την κατεργασία του 3-χλωροκυκλοπροπενίου με $AgBF_4$, σχηματίζεται ίζημα AgCl και ένα σταθερό διάλυμα ενός προϊόντος που παρουσιάζει μια απλή απορρόφηση στο φάσμα ^1H NMR στα 11,04 δ. Ποια είναι η πιθανή δομή του προϊόντος αυτού και ποια η σχέση του με τον κανόνα του Hückel;

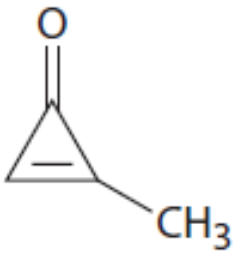


3-Χλωροκυκλοπροπένιο



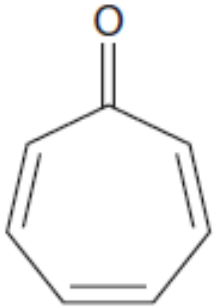
15-31* Η κυκλοπροπανόνη είναι ιδιαίτερα δραστική ένωση, επειδή έχει υψηλή γωνιακή τάση. Η μεθυλοκυκλοπροπενόνη, αν και έχει υψηλότερη τάση από την κυκλοπροπανόνη, είναι εν τούτοις αρκετά σταθερή και μπορεί ακόμη και να αποσταχθεί. Εξηγήστε, λαμβάνοντας υπόψη την πολικότητα της καρβονυλομάδας.

Κυκλοπροπανόνη

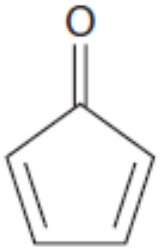


Μεθυλοκυκλοπροπενόνη

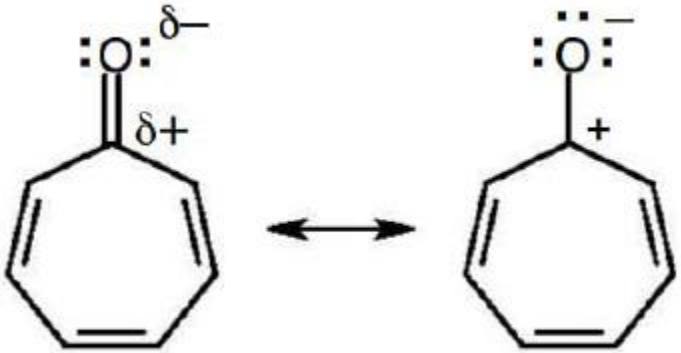
15-32 Η κυκλοεπτατριενόνη είναι σταθερή ένωση, ενώ η κυκλοπενταδιενόνη είναι τόσο δραστική, ώστε δεν είναι απομονώσιμη. Εξηγήστε, λαμβάνοντας υπόψη την πολικότητα της καρβονυλομάδας



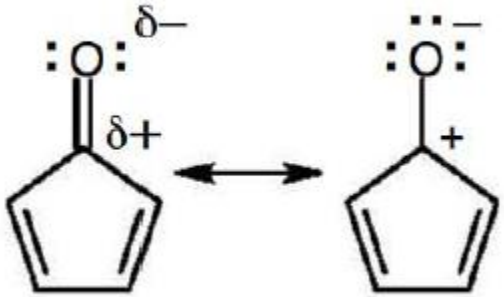
Κυκλοεπτατριενόνη



Κυκλοπενταδιενόνη

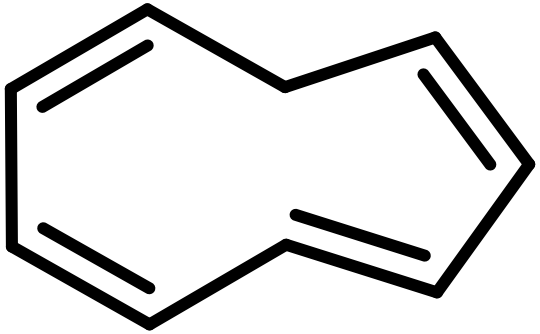


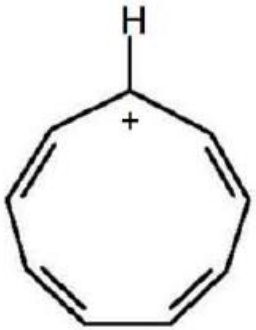
A B



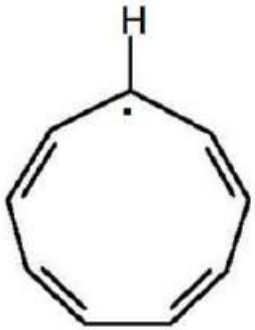
C D

15-33* Ποια θα αναμένατε να είναι σταθερότερη ένωση, η κυκλοεννεατετραενυλική ρίζα, το αντίστοιχο κατιόν ή το αντίστοιχο ανιόν;

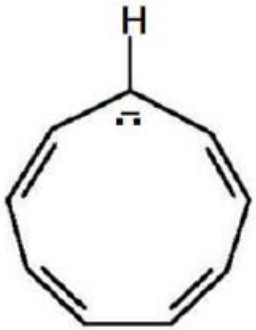




cation
8 π electrons



radical
9 π electrons

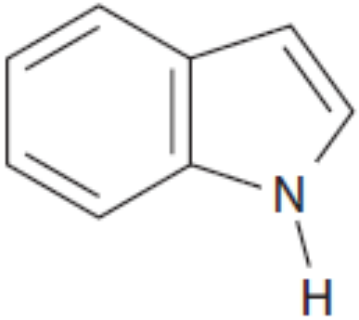


anion
10 π electrons

15-37* Το ινδόλιο είναι μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση η οποία περιέχει συμπυκνωμένους έναν βενζολικό με έναν πυρρολικό δακτύλιο. Σχεδιάστε τα τροχιακά του ινδολίου.

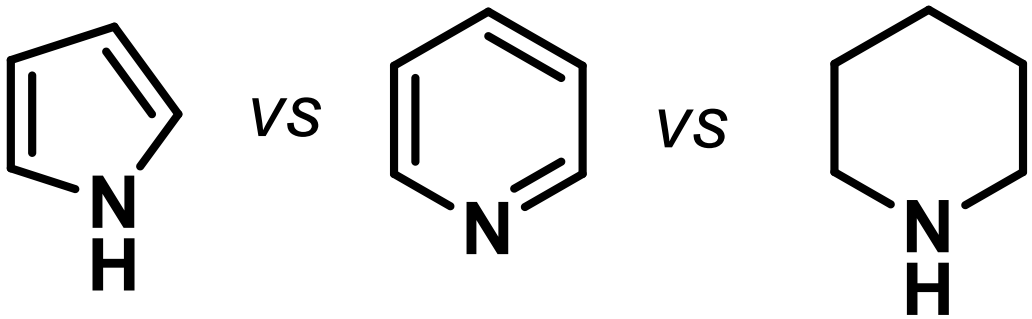
(α) Πόσα ηλεκτρόνια *π* έχει το ινδόλιο;

(β) Ποια είναι η ηλεκτρονιακή σχέση του ινδολίου με το ναφθαλένιο;

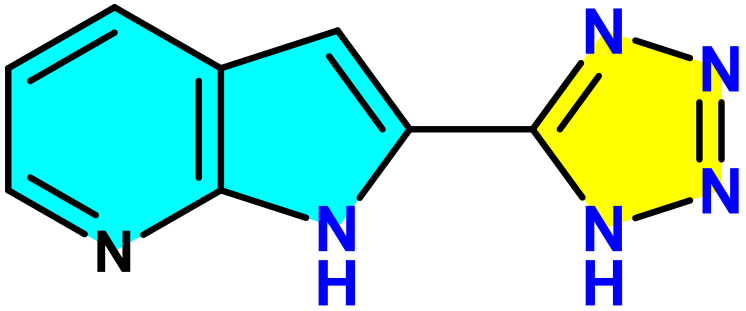


Ινδόλιο

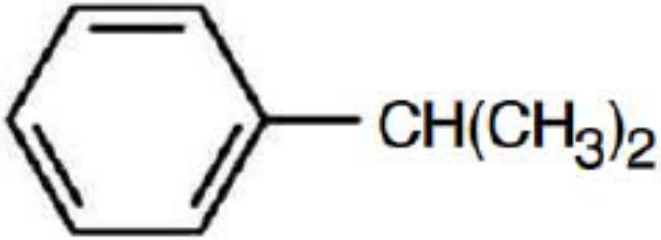
Ποια είναι η πιο ισχυρή βάση;



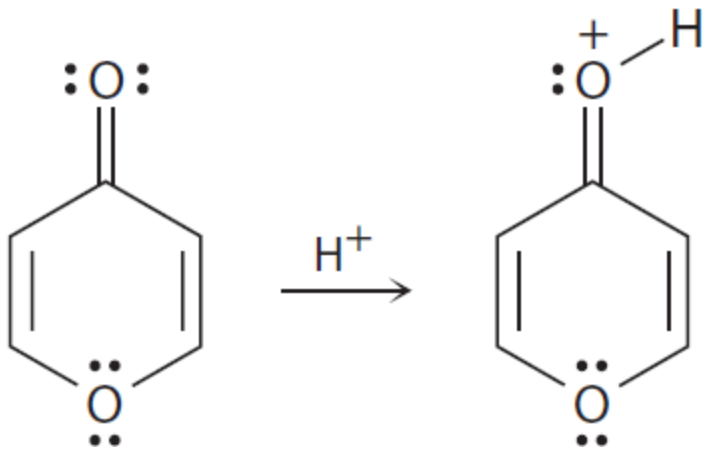
Είναι οι παρακάτω δακτύλιοι αρωματικοί;

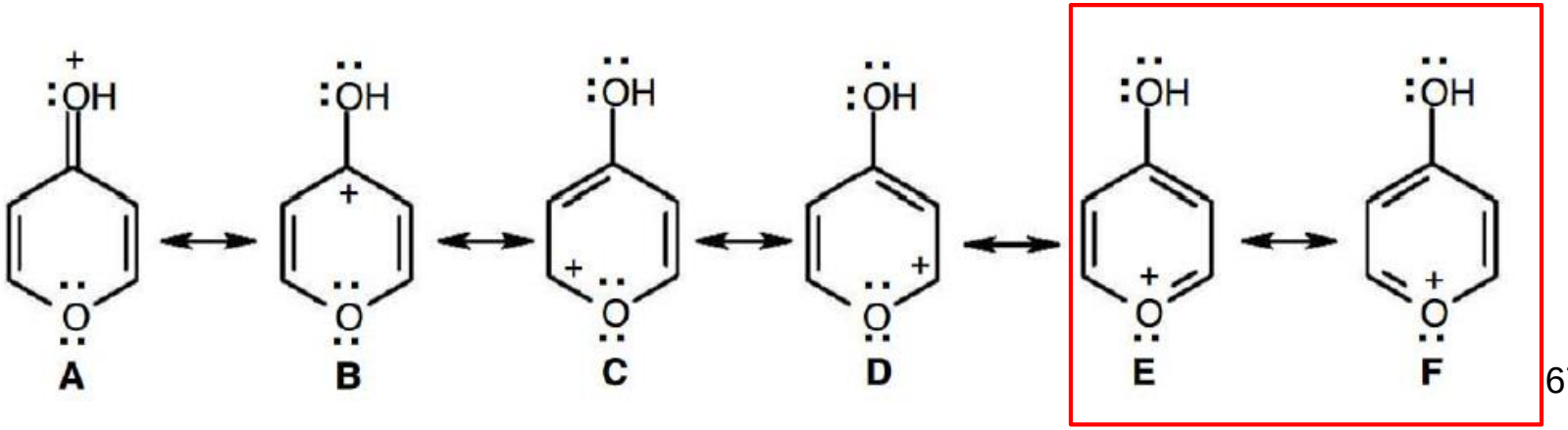


15-40* Ποια είναι η δομή ενός υδρογονάνθρακα που εμφανίζει τιμή M^+ = 120 στο φάσμα μαζών του και έχει τις ακόλουθες απορροφήσεις στο φάσμα ^{1}H NMR; 7,25 δ (5 H, ευρεία απλή), 2,90 δ (1 H, επταπλή, *J* = 7 Hz), 1,22 δ (6 H, διπλή, *J* = 7 Hz).

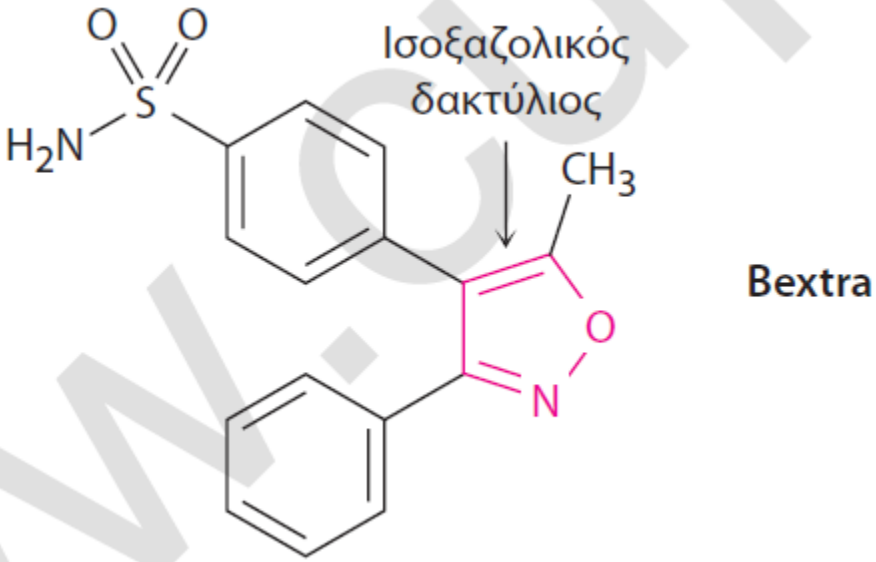


15-42 Όταν η 4-πυρόνη αντιδράσει με οξύ πρωτονιώνεται στο καρβονυλικό οξυγόνο και προκύπτει ένα σταθερό κατιόν. Χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού και τον κανόνα 4ν + 2 του Hückel εξηγήστε γιατί το πρωτονιωμένο προϊόν είναι τόσο σταθερό.

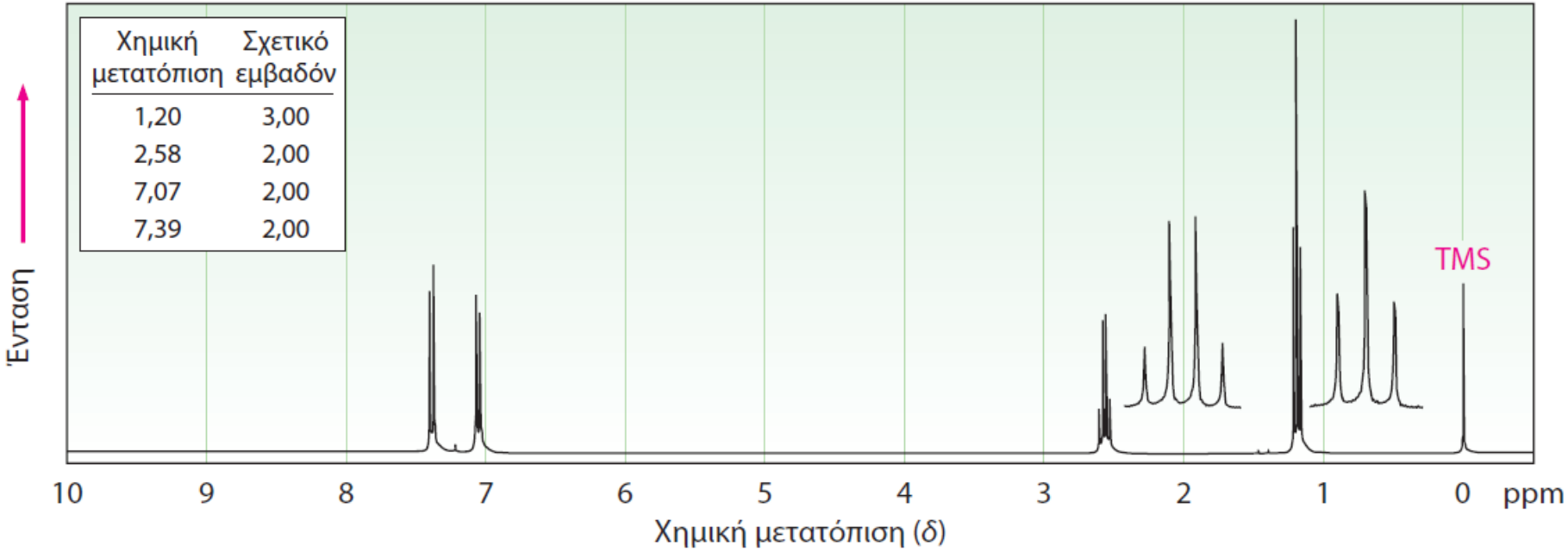


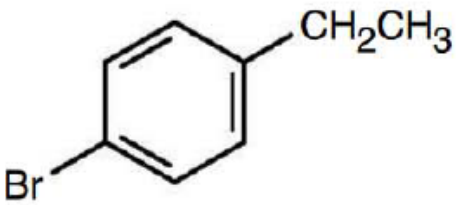


15-43* Το σκεύασμα με την εμπορική ονομασία Bextra, ένας αναστολέας της COX-2 που είχε χρησιμοποιηθεί παλαιότερα στη θεραπεία της αρθρίτιδας, περιέχει έναν ισοξαζολικό δακτύλιο. Γιατί είναι αρωματικός αυτός ο δακτύλιος;

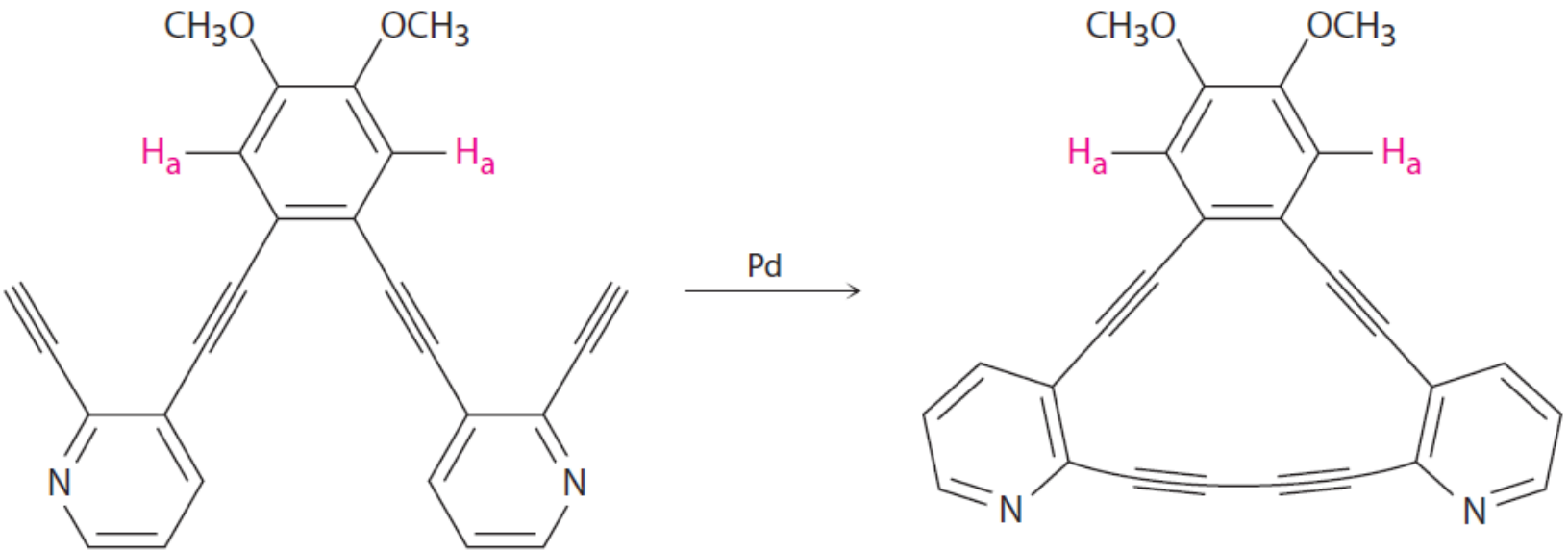


15-47 Προτείνετε τις δομές των αρωματικών ενώσεων με τα ακόλουθα φάσματα ^1H NMR: (α) C_8H_9Br, IR: 820 cm





15-54* Μετά την πραγματοποίηση της παρακάτω αντίδρασης, η χημική μετατόπιση των πρωτονίων Ha μετατοπίζεται σε χαμηλότερο πεδίο, από τα 6,98 ppm στα 7,30 ppm. Εξηγήστε



15-52 Η αντίδραση υποκατάστασης του τολουολίου με επίδραση Br_2 μπορεί, θεωρητικά, να οδηγήσει στον σχηματισμό τριών ισομερών του βρωμοτολουολίου. Στην πράξη όμως, σχηματίζονται μόνο το ortho- και το para-βρωμοτολουόλιο, ενώ το meta-προϊόν δεν σχηματίζεται. Σχεδιάστε τις δομές των τριών πιθανών ενδιάμεσων καρβοκατιόντων και εξηγήστε γιατί τα ortho- και para- προϊόντα επικρατούν του meta-προϊόντος.