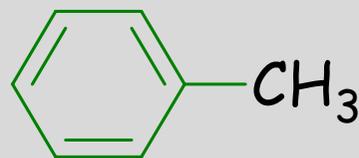


BENZOLIO ΚΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

- **Αρωματικές ενώσεις** ονομάζουμε τα ακόρεστα κυκλικά συζυγιακά συστήματα που περιέχουν $4n+2$ ηλεκτρόνια. Οι ενώσεις αυτές έχουν επίπεδη δομή και είναι ιδιαίτερα σταθερές, ενώ χαρακτηρίζονται και από ιδιότυπες χημικές ιδιότητες.
- Το **βενζόλιο** είναι η πλέον γνωστή αρωματική ένωση. Αρωματικές ενώσεις είναι πολλά ευρέως χρησιμοποιούμενα μόρια, όπως το ναφθαλένιο, η ανιλίνη, η οιστρόνη (ορμόνη θηλέων) κλπ.
- Η ομάδα που δημιουργείται από την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από το **βενζόλιο** ονομάζεται **φαινύλιο** και συμβολίζεται ως Φ ή Ph .
Έτσι το μόριο του τολουολίου μπορεί να συμβολιστεί και ως **$\Phi\text{-CH}_3$** ή **Ph-CH_3** .



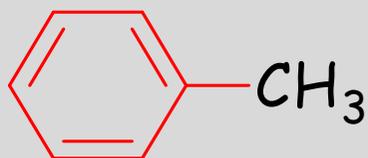
Βενζόλιο



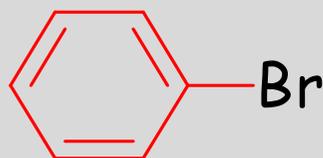
Τολουόλιο

- ☀ Οι αρωματικές ενώσεις ονομάζονται με τον ίδιο τρόπο όπως τα υποκατεστημένα κυκλοαλκάνια, χρησιμοποιώντας όμως την κατάληξη «**βενζόλιο**».

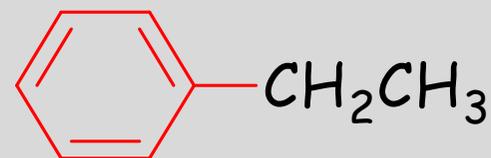
Για παράδειγμα το τολουόλιο (που είναι εμπειρική ονομασία) ονομάζεται ως μεθυλο**βενζόλιο**. Αντίστοιχα, εάν ο υποκαταστάτης είναι το βρόμιο ή η αιθυλοομάδα, τότε το μόριο ονομάζεται ως βρομο**βενζόλιο** ή αιθυλο**βενζόλιο**.



μεθυλο**βενζόλιο**



βρομο**βενζόλιο**

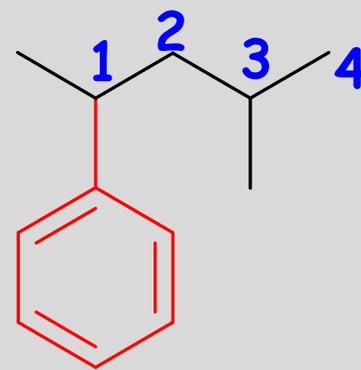
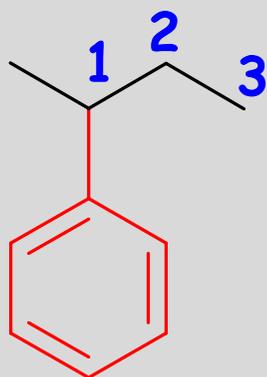
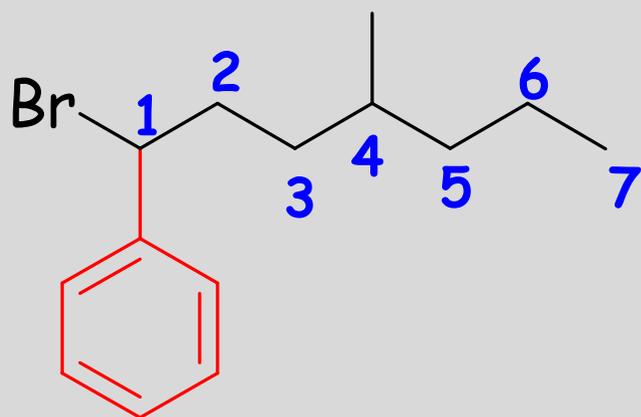


αιθυλο**βενζόλιο**

Εάν τα άτομα C του αλυσίδας του υποκαταστάτη είναι περισσότερα από αυτά του αρωματικού πυρήνα, τότε το μόριο θα πρέπει να ονομασθεί ως ένα φαινυλο υποκατεστημένο αλκάνιο, ακολουθώντας τους κανόνες της αρίθμησης και ονοματολογίας των αλκανίων.

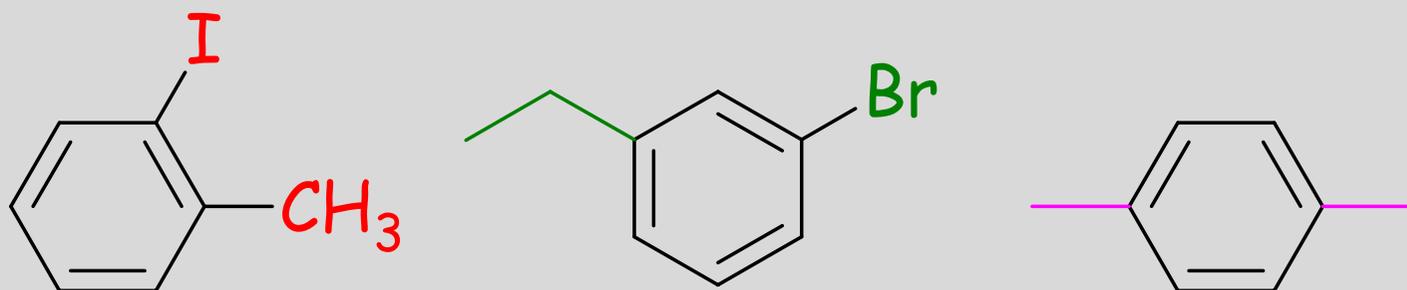
Για παράδειγμα, τα μόρια στο επόμενο σχήμα πρέπει να ονομαστούν αντιστοίχως ως 1-βρομο-4-μεθυλο-**1-φαινυλο**επτάνιο, (δευτ-βουτυλο)**βενζόλιο** ή (1-μεθυλοπροπυλο)**βενζόλιο** και (1,3-διμεθυλοβουτυλο)**βενζόλιο**

και όχι ως 1-βρομο-4-μεθυλο-επτανοβενζόλιο, 2-φαινυλοβουτάνιο και 2-μεθυλο-4-φαινυλοπεντάνιο.



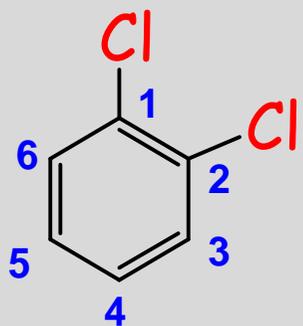
- ☀ Οι διυποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις θα πρέπει να ονομάζονται χρησιμοποιώντας τα προθέματα **ο-** (όρθο-), **μ-** (μέτα-) και **π-** (πάρα-) τα οποία υποδηλώνουν ότι ο δεύτερος υποκαταστάτης είναι στη θέση 2, 3 ή 4 του αρωματικού δακτυλίου σε σχέση με τον πρώτο υποκαταστάτη. Οι υποκαταστάτες του δακτυλίου αναγράφονται αλφαβητικά.

Για παράδειγμα, στα μόρια του επόμενου σχήματος οι βενζολικοί δακτύλιοι είναι υποκατεστημένοι με αλκύλια ή αλογόνα. Έτσι, τα μόρια αυτά θα πρέπει να ονομαστούν αντιστοίχως ως **ο-**ιωδομεθυλοβενζόλιο, **μ-**αιθυλοβρομοβενζόλιο και **π-**διμεθυλοβενζόλιο.

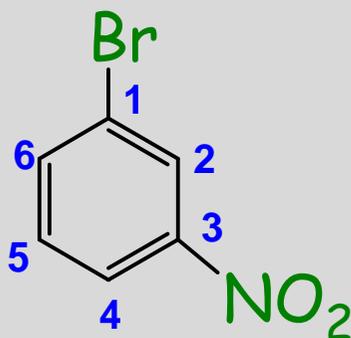


Είναι ευνόητο ότι τα διυποκατεστημένα βενζολικά παράγωγα μπορούν να αριθμηθούν και ονομαστούν με τον κλασσικό κατά IUPAC τρόπο χρησιμοποιώντας πριν την ονομασία του μορίου τα προθέματα 1,2- (οι υποκαταστάτες σε γειτονικά άτομα άνθρακα), 1,3- (οι υποκαταστάτες σε θέσεις 1 και 3 του βενζολικού πυρήνα) και 1,4- (οι υποκαταστάτες σε θέσεις 1 και 4 βενζολικού πυρήνα). Οι υποκαταστάτες παρατίθενται αλφαβητικά και η αρίθμηση ξεκινά από τον υποκαταστάτη με την αλφαβητική προτεραιότητα.

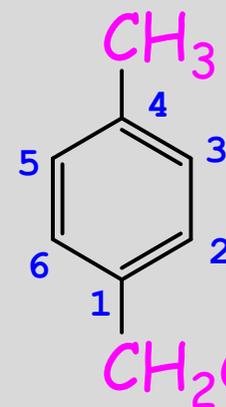
Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμένα χαρακτηριστικά μόρια και οι ονομασίες τους με τους δυο τρόπους:



1,2-διχλωροβενζόλιο
ή
ο-διχλωροβενζόλιο

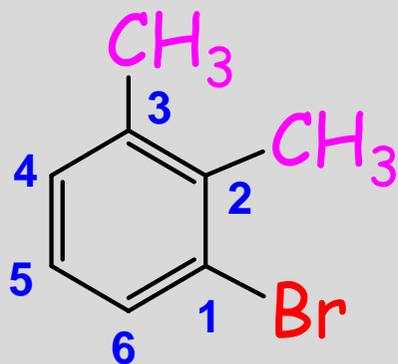


1-βρομο-3-νιτροβενζόλιο
ή
μ-βρομονιτροβενζόλιο

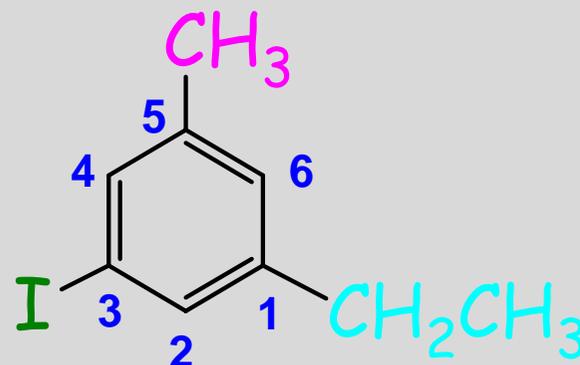


1-αιθυλο-4-μεθυλοβενζόλιο
ή
π-αιθυλομεθυλοβενζόλιο

Στην περίπτωση του τριυποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου, η αρίθμηση ξεκινά από τον υποκαταστάτη με την αλφαβητική προτεραιότητα, αλλά οι έξι άνθρακες του αρωματικού πυρήνα αριθμούνται έτσι ώστε να εξασφαλίζεται το μικρότερο σύνολο αριθμών. Το ίδιο ισχύει και στην αρίθμηση βενζολικών δακτυλίων με περισσότερους από τρεις υποκαταστάτες. Τέλος, οι υποκαταστάτες παρατίθενται αλφαβητικά.



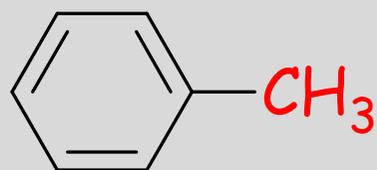
1-βρομο-2,3-διμεθυλοβενζόλιο



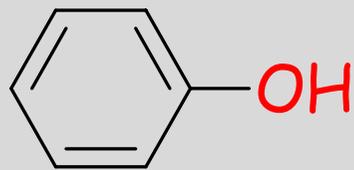
1-αιθυλο-3-ιωδο-5-μεθυλοβενζόλιο

Πολλές αρωματικές ενώσεις έχουν και εμπειρικές ονομασίες οι οποίες όμως έχουν γίνει αποδεκτές από την IUPAC, με αποτέλεσμα ορισμένες ενώσεις να γίνονται αποδεκτές και με τα δυο ονόματα.

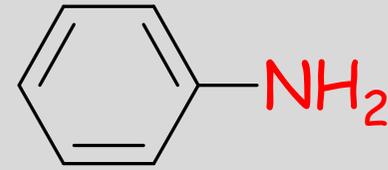
Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζονται οι μοριακοί τύποι των πλέον συνηθισμένων αρωματικών ενώσεων των οποίων οι **εμπειρικές ονομασίες** έχουν πλέον επικρατήσει έναντι των συμβατικών τους ονομάτων (τα οποία δίνονται στην παρένθεση):



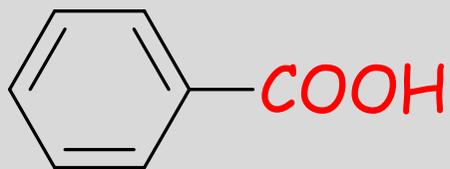
Τολουόλιο
(μεθυλοβενζόλιο)



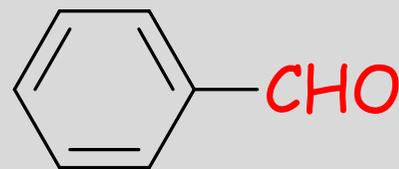
Φαινόλη
(υδροξυβενζόλιο)



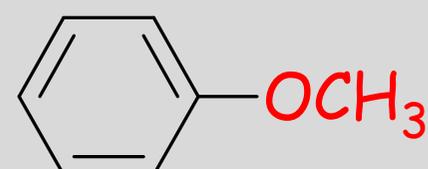
Ανιλίνη
(αμινοβενζόλιο)



Βενζοϊκό οξύ
(βενζοκαρβοξυλικό οξύ)



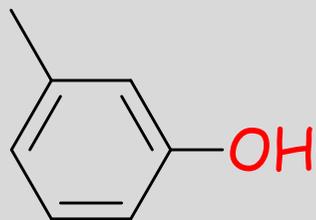
Βενζαλδεΐδη
(βενζοκαρβοξυαλδεΐδη)



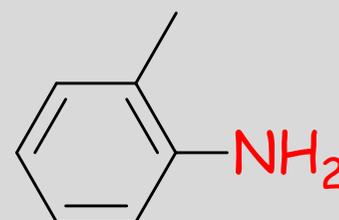
Ανισόλη
(μεθοξυβενζόλιο)

Τα παράγωγα των ενώσεων αυτών έχουν επίσης γίνει αποδεκτό να ονομάζονται βάσει της εμπειρικής ονομασίας της αρωματικής ένωσης.

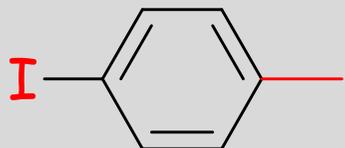
Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζονται οι **εμπειρικές ονομασίες** ορισμένων παραγώγων των ενώσεων αυτών. Στην παρένθεση αναγράφεται η συμβατική τους ονομασία.



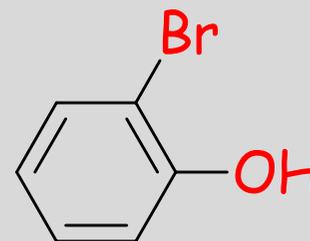
μ-υδροξυτολουόλιο
(μ-μεθυλοϋδροξυβενζόλιο)



ο-αμινοτολουόλιο
(ο-αμινομεθυλοβενζόλιο)

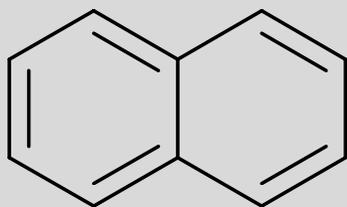


π-ιωδοτολουόλιο
(π-ιωδομεθυλοβενζόλιο)

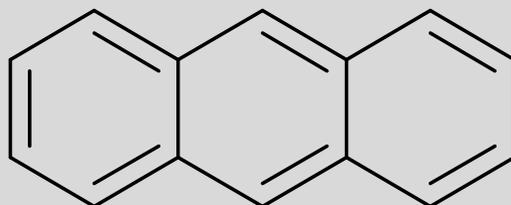


ο-βρομοφαινόλη
(ο-βρομοϋδροξυβενζόλιο)

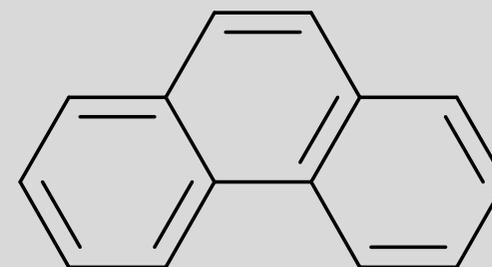
- ☀ Οι συνηθέστεροι πολυπυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ενώσεις στις οποίες οι αρωματικοί δακτύλιοι ενώνονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να έχουν κοινούς δεσμούς και δυο κοινά άτομα C) έχουν τις παρακάτω ονομασίες:



Ναφθαλένιο



Ανθρακένιο

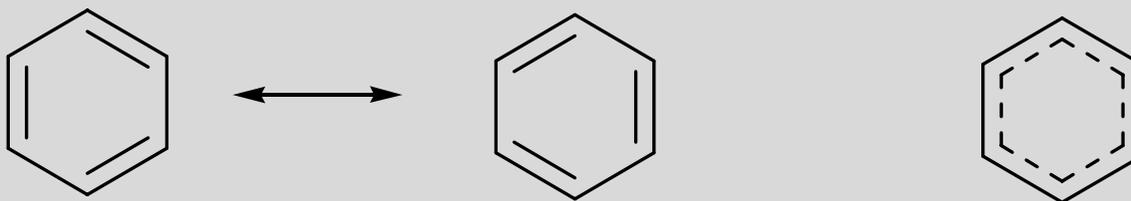


Φαινανθρένιο

Δομή βενζολίου

Το **βενζόλιο** είναι ένα ιδιαίτερα σταθερό μόριο με χαμηλή χημική δραστηριότητα. Είναι δε χαρακτηριστικό ότι παρότι διαθέτει «τρεις διπλούς δεσμούς», δεν δίνει καμία από τις γνωστές αντιδράσεις προσθήκης των αλκενίων (αλογόνωση, ενυδάτωση, υδραλογόνωση κλπ). Αντίθετα, με την επίδραση ισχυρών ηλεκτρονιόφιλων αντιδραστηρίων δίνει αντιδράσεις υποκατάστασης.

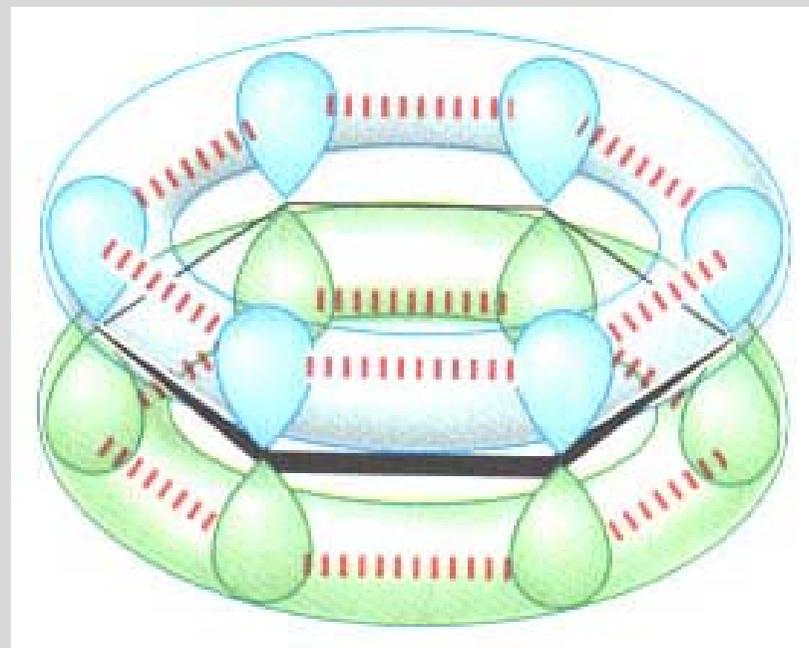
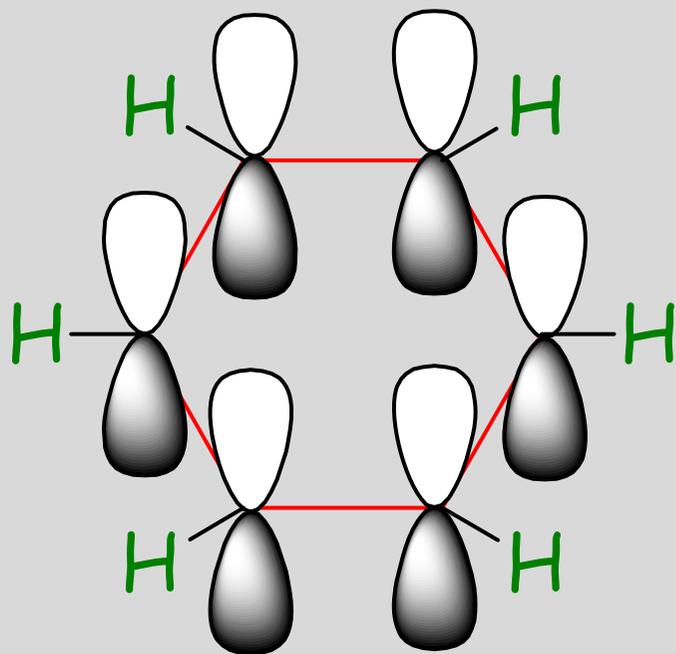
Η ιδιαίτερη σταθερότητα του **βενζολίου** μπορεί να εξηγηθεί εάν λάβουμε υπόψη ότι στην πραγματικότητα το μόριο αυτό αποτελεί ένα υβρίδιο δυο δομών συντονισμού και οι δεσμοί C—C που εμπεριέχει δεν είναι κλασσικοί απλοί ή διπλοί δεσμοί, αλλά είναι όλοι ισοδύναμοι έχοντας χαρακτήρα ενδιάμεσο (μεταξύ απλού και διπλού δεσμού).



**Υβρίδιο δομών
συντονισμού**

Η ύπαρξη και ιδιότητες των δομών συντονισμού διδάσκονται στο κεφάλαιο της μεσομέρειας, ενώ αντίστοιχες μεσομερείς μορφές μελετήθηκαν και στο κεφάλαιο των συζυγιακών διενίων.

Το **βενζόλιο** είναι ένα απόλυτα επίπεδο μόριο και οι γωνίες όλων των δεσμών του είναι 120° . Τα επικαλυπτόμενα **p** τροχιακά των ανθράκων του δημιουργούν στις δυο πλευρές του επιπέδου από ένα δακτυλιοειδές ηλεκτρονικό νέφος.



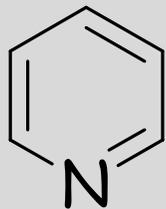
Κριτήριο αρωματικότητας

Οι ιδιαίτερες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το βενζόλιο και τα παράγωγά του, συναντώνται και σε πολλά ακόμα οργανικά μόρια που επίσης ταξινομούνται στην κατηγορία των **αρωματικών ενώσεων**. Σε αυτές ανήκουν όλες οι ενώσεις που πληρούν **το κριτήριο** της **αρωματικότητας**, το οποίο είναι γνωστό και ως **κανόνας του Hückel** που αναφέρει ότι:

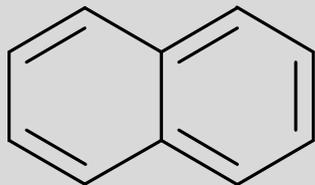
Αρωματικά είναι τα επίπεδα συζυγιακά κυκλικά μόρια που έχουν συνολικό αριθμό n ηλεκτρονίων ίσο με **$4n+2$** (όπου $n =$ ακέραιος αριθμός).

Για παράδειγμα το βενζόλιο έχει 6 n ηλεκτρόνια ($n=1$), άρα είναι **αρωματικό**.

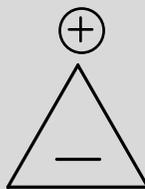
Στο επόμενο σχήμα παραθέτουμε τους συντακτικούς τύπους ορισμένων **αρωματικών ενώσεων**, αναφέροντας με λίγα λόγια γιατί αυτές πληρούν **το κριτήριο της αρωματικότητας**:



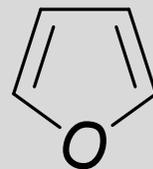
$v=1$



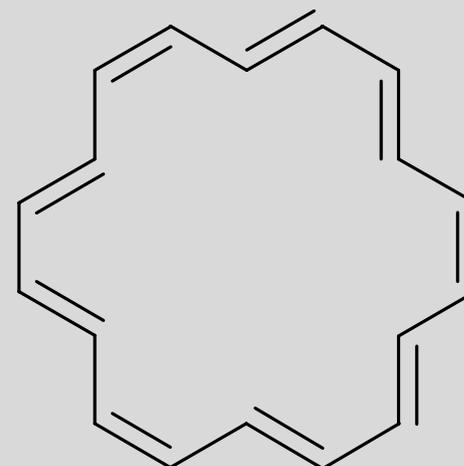
$v=2$



$v=0$



$v=1$



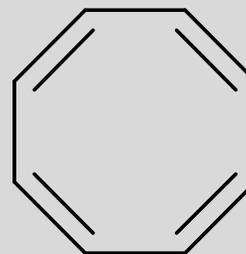
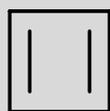
$v=4$

Η **αρωματικότητα** των δυο πρώτων ενώσεων είναι φανερή, αφού έχουν 6 ($v=1$, **πυριδίνη**) και 10 ($v=2$, **ανθρακένιο**) π ηλεκτρόνια αντιστοίχως. Το καρβοκατιόν του κυκλοπροπενίου έχει 2π ηλεκτρόνια ($v=0$), ενώ η τέταρτη ένωση (το **φουράνιο**) έχει επίσης 6π ηλεκτρόνια αφού υπολογίζεται ότι συμμετέχουν στη δημιουργία του συζυγιακού συστήματος και τα δυο από τα τέσσερα αδесμικά ηλεκτρόνια του O που διευθετούνται σε τροχιακά παράλληλα με τα p του C.

Τέλος, το μόριο με τους δεκαοκτώ άνθρακες είναι **αρωματικό**, αφού διαθέτει 18π ηλεκτρόνια ($v=4$)

Αντίστοιχα οι ενώσεις που είναι κυκλικές και διαθέτουν συζυγιακό σύστημα διπλών δεσμών αλλά έχουν $4n \pi e^-$, καλούνται **αντιαρωματικές**. Αυτές δεν εμφανίζουν κανένα από τα χαρακτηριστικά των **αρωματικών ενώσεων**, αφού δεν έχουν τη σταθερότητά τους, περιέχουν κλασσικούς απλούς και διπλούς δεσμούς κλπ.

Για παράδειγμα, στο παρακάτω σχήμα δίνονται οι συντακτικοί τύποι δυο **αντιαρωματικών** ενώσεων:



Καμία από αυτές δεν πληροί το κριτήριο της **αρωματικότητας**, αφού η πρώτη έχει 4π ηλεκτρόνια, ενώ η δεύτερη 8π ηλεκτρόνια.

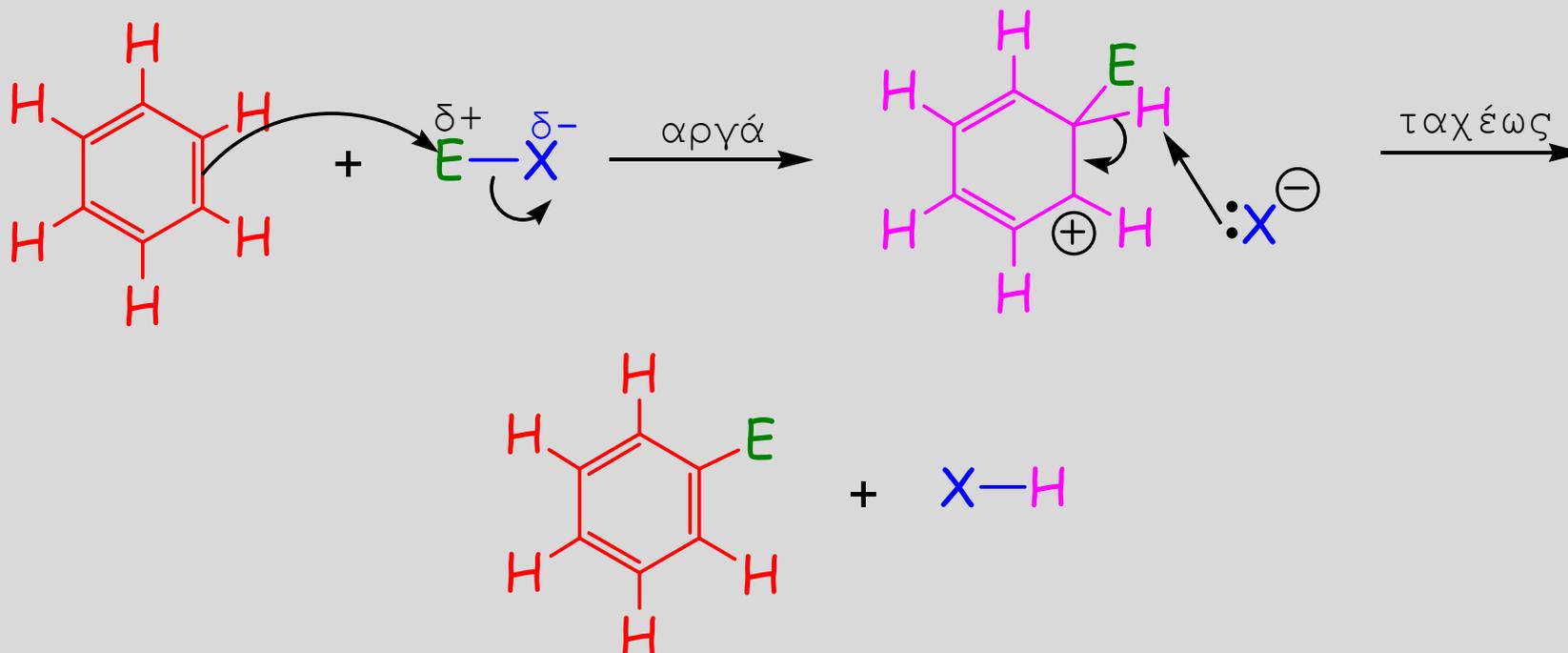
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΗ

ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Λόγω συντονισμού το **βενζόλιο** είναι ένα ιδιαίτερα σταθερό μόριο που έχει δεσμούς με χαρακτήρα ενδιάμεσο μεταξύ απλού και διπλού. Έτσι δεν δίνει αντιδράσεις προσθήκης αλλά μόνο **υποκατάστασης** με **ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια**.

Ηλεκτρονιόφιλο είναι ένα χημικό είδος που περιέχει ένα άτομο με έλλειμμα ηλεκτρονίων και συνήθως φέρει θετικό φορτίο. Συμβολίζεται ως E^+ . Κατ' αντιστοιχία **ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο** είναι μια χημική ένωση που περιέχει ένα άτομο με έλλειμμα ηλεκτρονίων και συμβολίζεται ως $E-X$ ($E^{\delta+}-X^{\delta-}$), όπου X είναι ένα άτομο ή ομάδα ατόμων που έλκει ηλεκτρόνια.

Ένας γενικός μηχανισμός για μια **ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση** παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα:



Αναλυτικότερα, το **βενζόλιο** έχοντας περίσσεια π ηλεκτρονίων αποτελεί στην ουσία ένα πυρηνόφιλο που αντιδρά με το **ηλεκτρονιόφιλο** αντιδραστήριο, δίνοντας ως προϊόν προσθήκης ένα **καρβοκατιόν** ως **ενδιάμεσο**, το οποίο όμως είναι ασταθές (λόγω απώλειας της **αρωματικότητας** του). Στη συνέχεια, το μη απομονώσιμο αυτό **καρβοκατιόν** με απόσπαση **πρωτονίου** δίνει το σταθερό προϊόν της **υποκατάστασης**, το οποίο έχει πλέον επανακτήσει τον **αρωματικό** του **χαρακτήρα**.

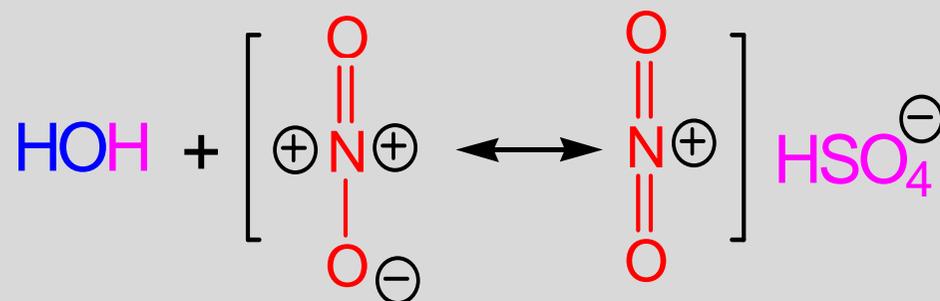
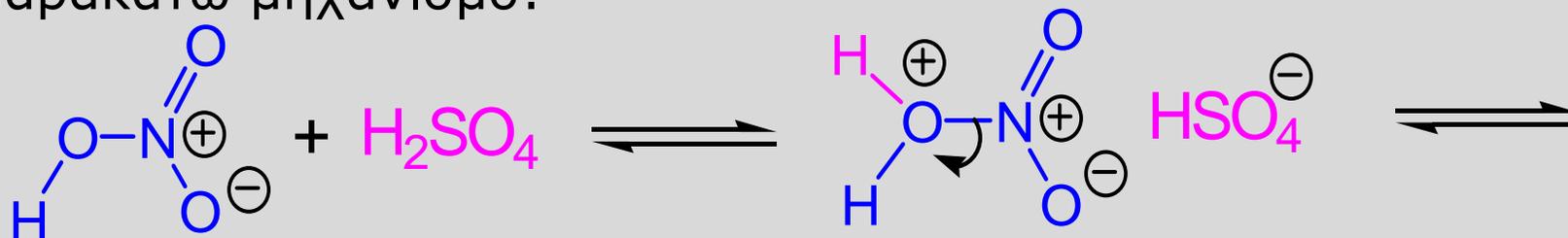
Το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο είναι η προσθήκη του **ηλεκτρονιόφιλου** στο **βενζόλιο**, αφού η απόσπαση του **πρωτονίου** είναι πολύ εύκολη και ταχεία.

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης

➡ Νίτρωση

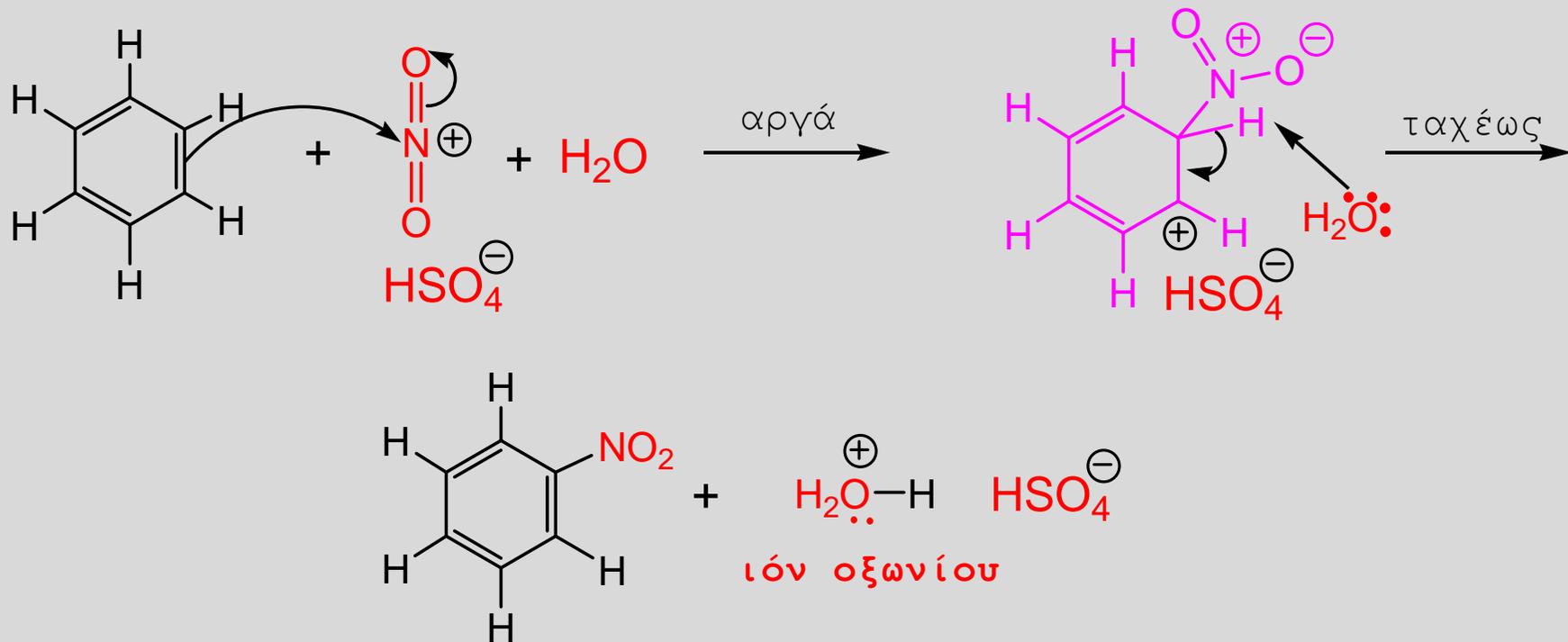
Η νίτρωση των αρωματικών ενώσεων πραγματοποιείται με επίδραση μίγματος **νιτρικού** και **θειικού** οξέος (οξύ νιτρώσεως).

Ουσιαστικά η αντίδραση πραγματοποιείται με την επίδραση του **ιόντος νιτρωνίου**, το οποίο είναι **ισχυρό ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο**, και δημιουργείται από την αντίδραση των δυο οξέων, σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



ιόν νιτρωνίου

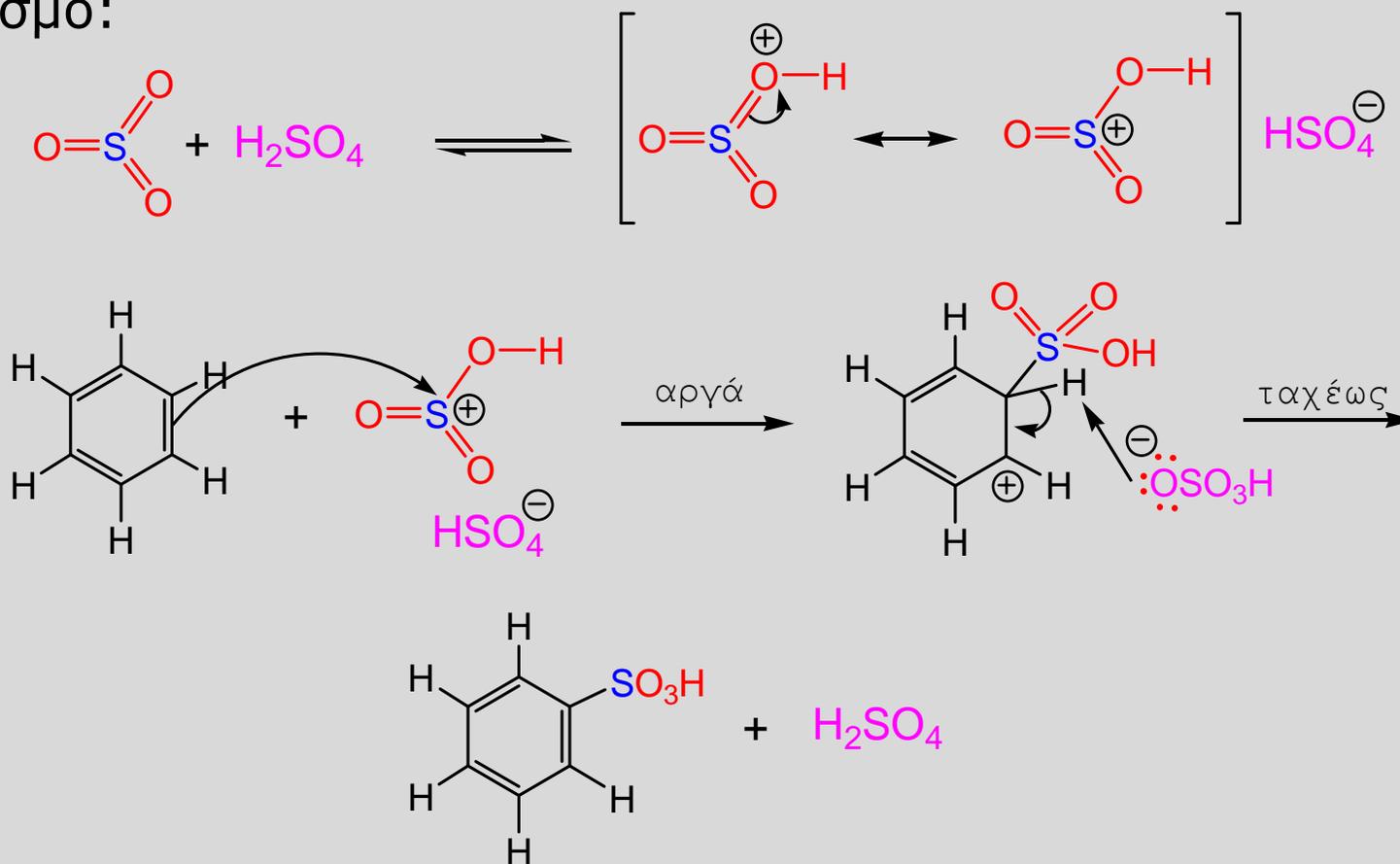
Το **ιόν νιτρωνίου** προσβάλλει το **βενζόλιο** και σχηματίζεται το ενδιάμεσο **καρβοκατιόν**. Στη συνέχεια αποσπάται ένα **πρωτόνιο** από το ενδιάμεσο (με την επίδραση ενός μορίου ύδατος που δρα ως βάση) με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το προϊόν της **υποκατάστασης**. Ο λεπτομερής μηχανισμός παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



➡ Σουλφονίωση

Η σουλφονίωση των αρωματικών ενώσεων πραγματοποιείται με επίδραση ατμίζοντος θειϊκού οξέος (μίγμα H_2SO_4 και SO_3).

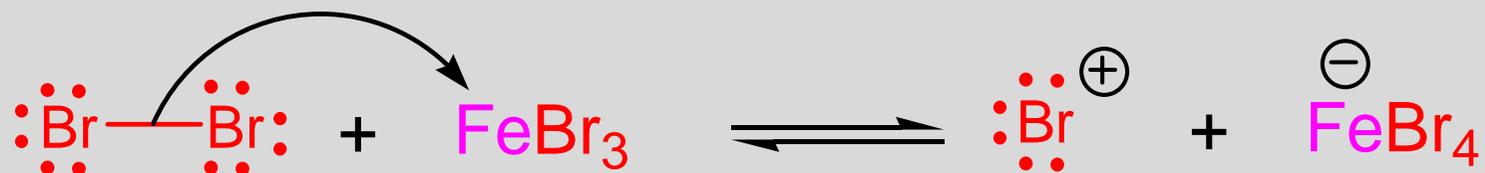
Ουσιαστικά η αντίδραση πραγματοποιείται με επίδραση του **πρωτονιωμένου τριοξειδίου του θείου** το οποίο δρα ως **ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο**, σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



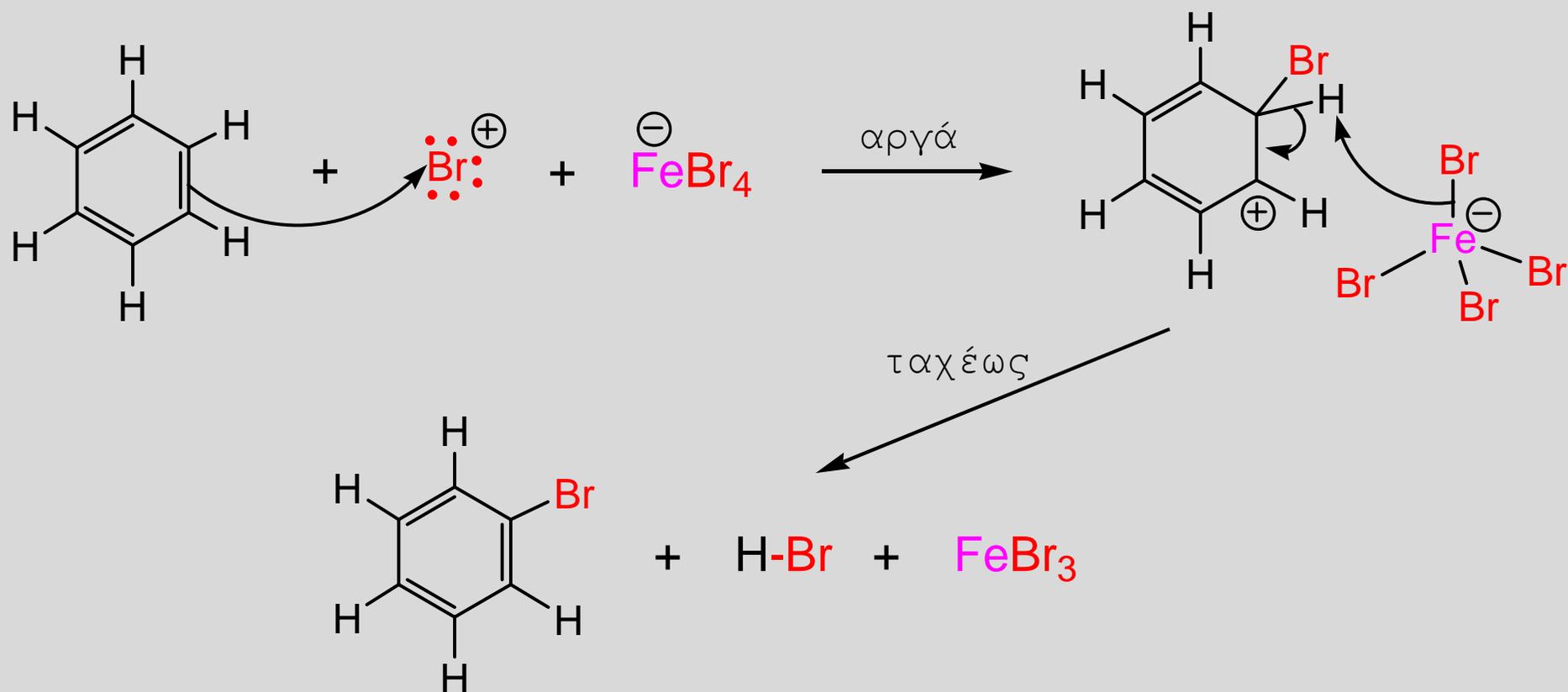
⇒ Αλογόνωση

Η αλογόνωση των αρωματικών ενώσεων πραγματοποιείται με την επίδραση αλογόνου, παρουσία ενός οξέος κατά Lewis ως καταλύτη.

Επειδή τα αλογόνα δεν είναι αρκούντως ισχυρά ηλεκτρονιόφιλα για να πραγματοποιήσουν το πρώτο στάδιο της προσθήκης, χρησιμοποιείται ως καταλύτης ένα οξύ κατά Lewis. Το οξύ αυτό σχηματίζει σύμπλοκο με το ένα άτομο του αλογόνου, δημιουργώντας παράλληλα το κατιόν του άλλου ατόμου του αλογόνου. Για παράδειγμα, η βρομίωση πραγματοποιείται ουσιαστικά από το κατιόν βρομίου που δημιουργείται όταν ο καταλύτης FeBr_3 σχηματίσει σύμπλοκο με ένα άτομο βρομίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Στη συνέχεια το βενζόλιο προσβάλλει το κατιόν του βρομίου σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν που αποβάλλοντας ένα H (με την επίδραση του συμπλόκου FeBr_4^-) δίνει ως προϊόν το βρομοβενζόλιο, σύμφωνα με την αντίδραση:

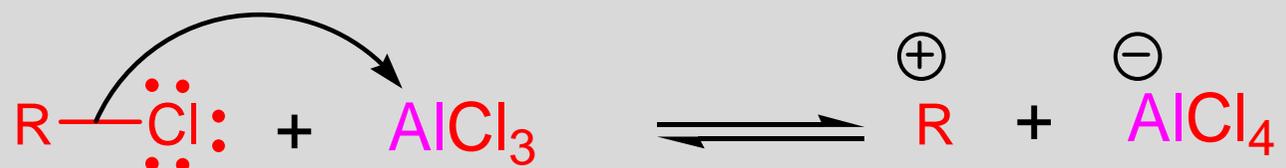


➡ Αλκυλίωση κατά Friedel-Crafts

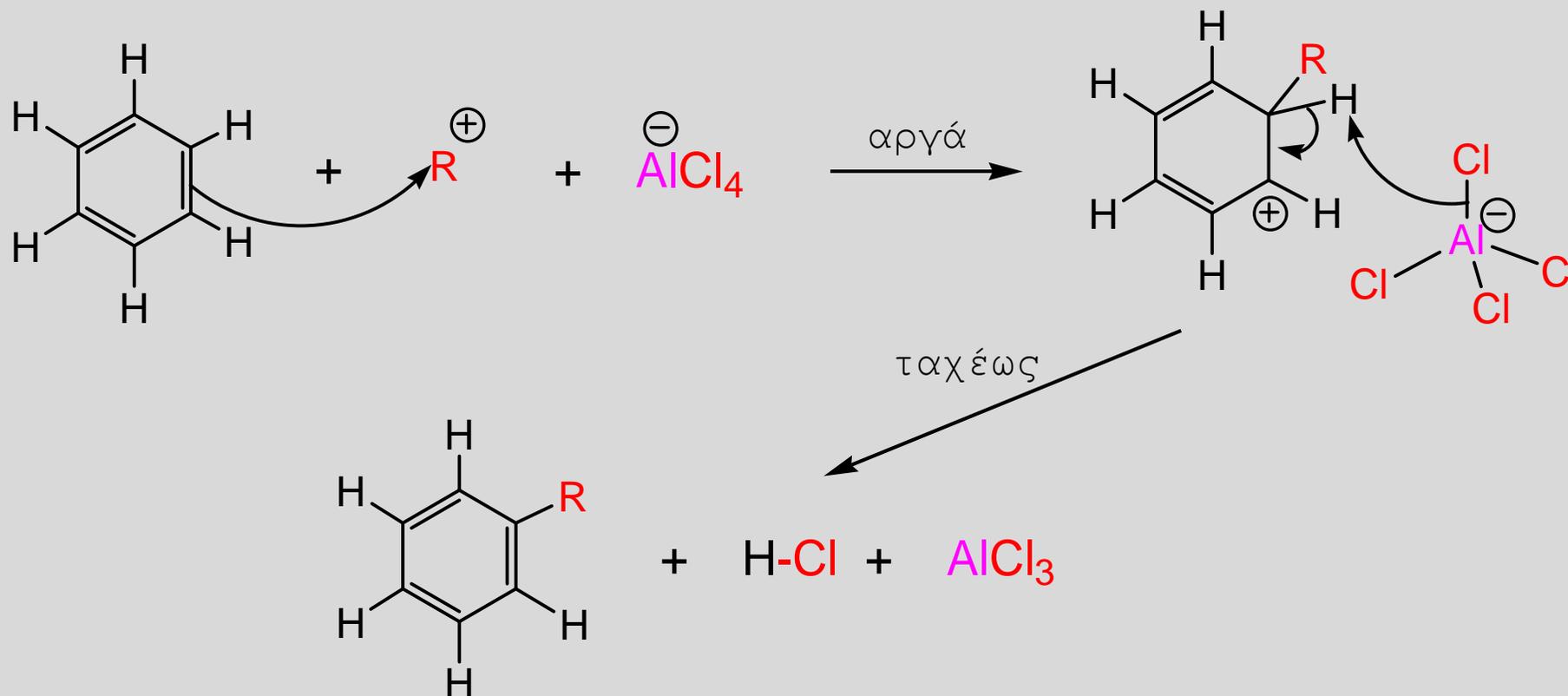
Η αλκυλίωση κατά Friedel-Crafts των αρωματικών ενώσεων πραγματοποιείται με την επίδραση ενός αλκυλαγονιδίου, παρουσία ενός οξέος κατά Lewis ως καταλύτη.

Είναι ιδιαίτερα σημαντική αντίδραση, αφού οδηγεί στο σχηματισμό ενός νέου δεσμού C—C.

Προϋπόθεση για την πραγματοποίηση της αντίδρασης είναι η δημιουργία ενός καρβοκατιόντος (R^+), το οποίο και σχηματίζεται κατά την αντίδραση του αλκυλαλογονιδίου με ένα οξύ κατά Lewis.



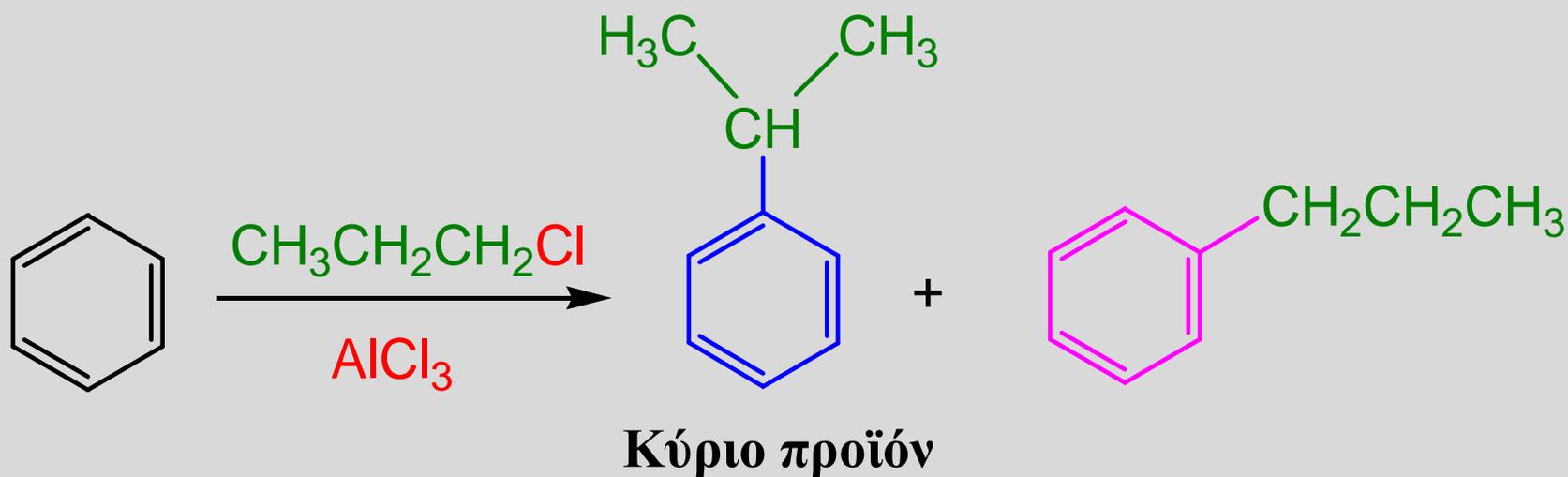
Στη συνέχεια, το καρβοκατιόν προσβάλλεται από το μόριο του βενζολίου, δίνοντας τελικά το αντίστοιχο προϊόν της **αλκυλο-υποκατάστασης**, σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



Η αντίδραση αυτή έχει μεγάλη συνθετική αξία και χρησιμοποιείται κυρίως για την εισαγωγή μεγάλων ανθρακικών αλυσίδων.

Θα πρέπει όμως πάντοτε να λαμβάνεται υπόψη και η πιθανότητα αναδιάταξης των καρβοκατιόντων, αφού η σταθερότητα των τελευταίων εξαρτάται από τον βαθμό υποκατάστασής τους.

Για παράδειγμα, η αντίδραση του βενζολίου με **προπυλοχλωρίδιο** οδηγεί στο σχηματισμό μίγματος **προπυλοβενζολίου** και **ισοπροπυλοβενζολίου**, αφού το πρωτοταγές η-προπυλοκατιόν μετασχηματίζεται στο σταθερό ισοπροπυλοκατιόν (σελ. 221 βιβλίου).

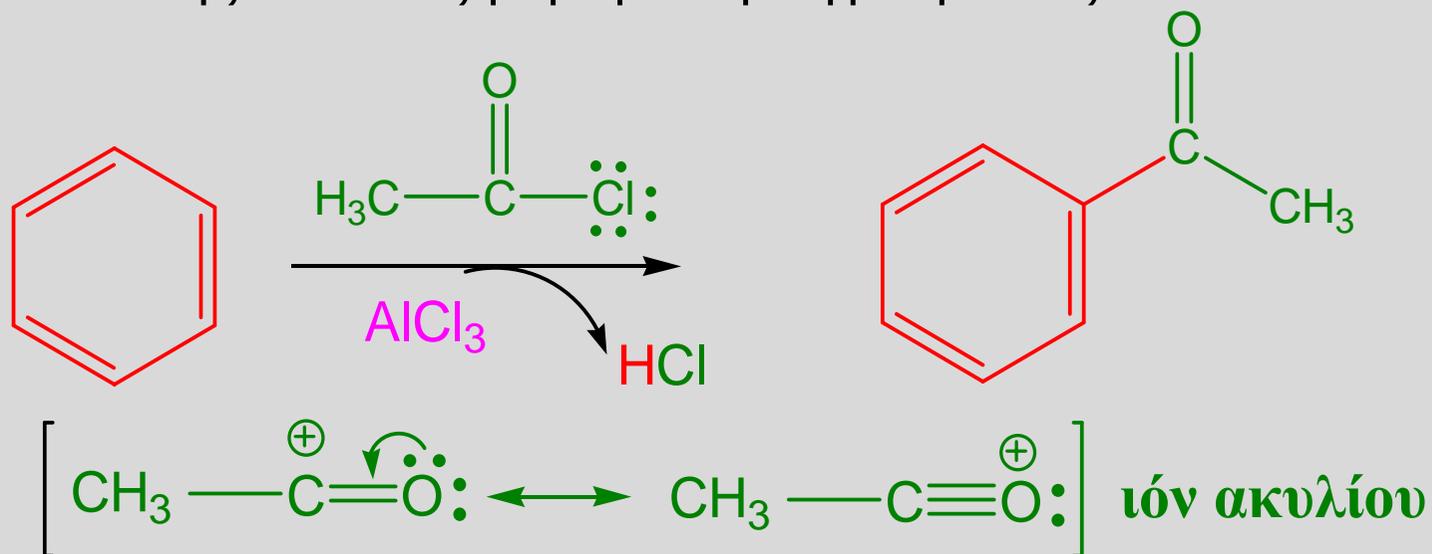


➡ Ακυλίωση κατά Friedel-Crafts

Η ακυλίωση κατά Friedel-Crafts σε αναλογία με την αλκυλίωση πραγματοποιείται με την επίδραση ενός ακυλαγονιδίου, παρουσία ενός οξέος κατά Lewis ως καταλύτη.

Είναι αντίστοιχη αντίδραση με την αλκυλίωση και πραγματοποιείται με την αντίδραση ενός **ακυλαλογονιδίου (RCOX)** με βενζόλιο παρουσία **οξέος κατά Lewis** ως καταλύτη. Στην αρχή σχηματίζεται το αντίστοιχο **ιόν ακυλίου**, το οποίο στη συνέχεια προσβάλλεται από το βενζόλιο για να οδηγήσει τελικά στο αντίστοιχο ακυλοβενζόλιο.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ακριβώς ίδιος με τον αντίστοιχο της αλκυλίωσης που συζητήθηκε προηγουμένως.



Χαρακτηριστικά μιας ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης

➡ Ταχύτητα

Η φύση του υποκαταστάτη καθορίζει την ταχύτητα μιας αρωματικής υποκατάστασης

Η ταχύτητα μιας αρωματικής υποκατάστασης είναι συνάρτηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του βενζολικού δακτυλίου της αρωματικής ένωσης. Δυο είναι οι τρόποι που ένας υποκαταστάτης μπορεί να επηρεάσει την ηλεκτρονική πυκνότητα ενός βενζολικού δακτυλίου:

A. **Το επαγωγικό φαινόμενο:**

1. Η παρουσία υποκαταστατών που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων (+I επαγωγικό φαινόμενο) αυξάνει την ηλεκτρονική πυκνότητα ενός βενζολικού δακτυλίου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ανάλογα και η ταχύτητα της υποκατάστασης.

Οι υποκαταστάτες αυτοί καλούνται **ενεργοποιητές**. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενεργοποιητή είναι η μεθυλομάδα.

2. Οι υποκαταστάτες που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων ($-I$ επαγωγικό φαινόμενο) μειώνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα ενός βενζολικού δακτυλίου, με αποτέλεσμα την ανάλογη μείωση της ταχύτητας μιας υποκατάστασης.

Οι υποκαταστάτες αυτοί καλούνται **απενεργοποιητές**.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα απενεργοποιητών είναι τα αλογόνα.

B. ***Το φαινόμενο συντονισμού:***

1. Υποκαταστάτες που μέσω δομών συντονισμού αυξάνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα ενός αρωματικού δακτυλίου, χαρακτηρίζονται ως **ενεργοποιητές**.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν η υδροξυλομάδα και η αμινομάδα, οι οποίες είναι μεν δέκτες ηλεκτρονίων ($-I$ επαγωγικό φαινόμενο), αλλά μέσω δομών συντονισμού επιτυγχάνουν την ανάπτυξη αρνητικού φορτίου στον αρωματικό δακτύλιο (δομές συντονισμού στο βιβλίο, σελ. 223).

2. Αντίστοιχα, οι υποκαταστάτες που μέσω δομών συντονισμού μειώνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα ενός αρωματικού δακτυλίου, δρουν ως **απενεργοποιητές**.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι υποκαταστάτες που εμπεριέχουν διπλούς δεσμούς, όπως για παράδειγμα η αλδεϋδομάδα, η οποία μέσω του δεσμού C=O έλκει ηλεκτρόνια από τον αρωματικό δακτύλιο. Έτσι, το αρνητικό φορτίο επικεντρώνεται στο άτομο του οξυγόνου, με αποτέλεσμα να εντοπιστεί θετικό φορτίο στον αρωματικό πυρήνα, στις θέσεις ορθο και παρα. Με τον τρόπο αυτό δρα ως **απενεργοποιητής**, αφού εμφανίζοντας θετικό φορτίο στο δακτύλιο ουσιαστικά μειώνεται η ηλεκτρονική του πυκνότητα (οι δομές συντονισμού στο βιβλίο, σελ. 223).

⇒ Προσανατολισμός

Ο προσανατολισμός μιας αρωματικής υποκατάστασης είναι συνάρτηση της φύσης των υποκαταστατών.

Ο προσανατολισμός, δηλαδή εάν ο νέος υποκαταστάτης θα πάρει θέση ορθο, μετα ή παρα ως τον προϋπάρχοντα υποκαταστάτη, εξαρτάται από την φύση του τελευταίου.

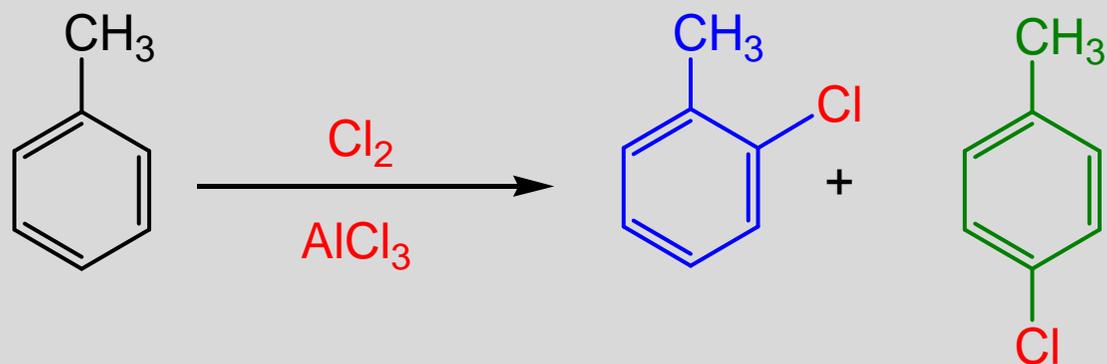
Συγκεκριμένα, σε μια αντίδραση αρωματικής υποκατάστασης εάν ο προϋπάρχων υποκαταστάτης είναι:

Ενεργοποιητής ή **αλογόνο**, τότε ο νέος υποκαταστάτης θα κατευθυνθεί σε θέση **ορθο** ή **παρα**.

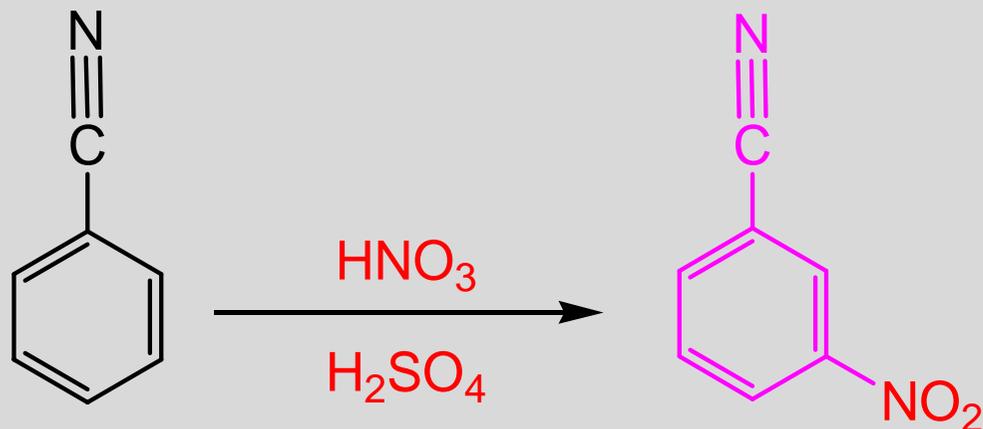
Απενεργοποιητής (όχι όμως αλογόνο), τότε ο νέος υποκαταστάτης θα κατευθυνθεί σε θέση **μετα**.

Στον Πίνακα 8.1 του βιβλίου σας (σελ. 224) αναφέρονται οι συνηθέστεροι υποκαταστάτες και ο προσανατολισμός τον οποίον προκαλούν κατά την ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση.

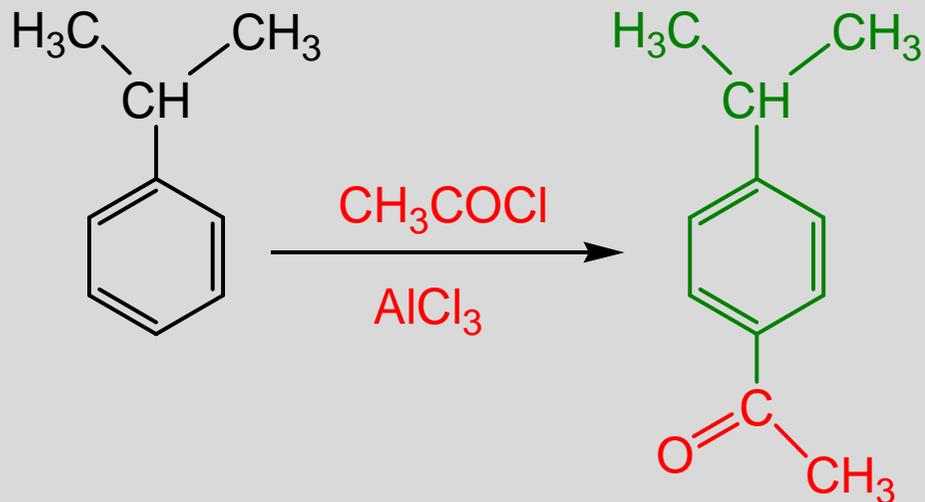
Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμένα παραδείγματα με αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης:



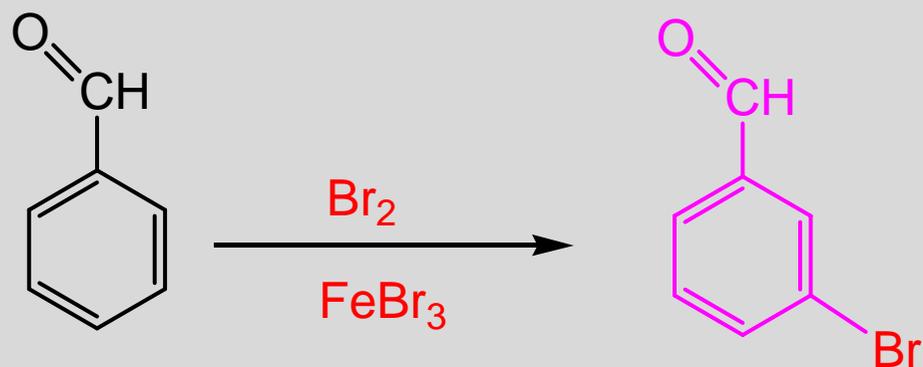
Υποκαταστάτης ενεργοποιητής,
άρα το προϊόν θα είναι μίγμα
ορθο και **παρα**



Υποκαταστάτης απενεργοποιητής,
άρα το προϊόν θα είναι **μετα**



Παρότι ο υποκαταστάτης είναι ενεργοποιητής,
ως προϊόν θα ληφθεί μόνο το **παρα**
λόγω **στεreoχημικής παρεμπόδισης**



Υποκαταστάτης απενεργοποιητής,
άρα το προϊόν θα είναι **μετα**

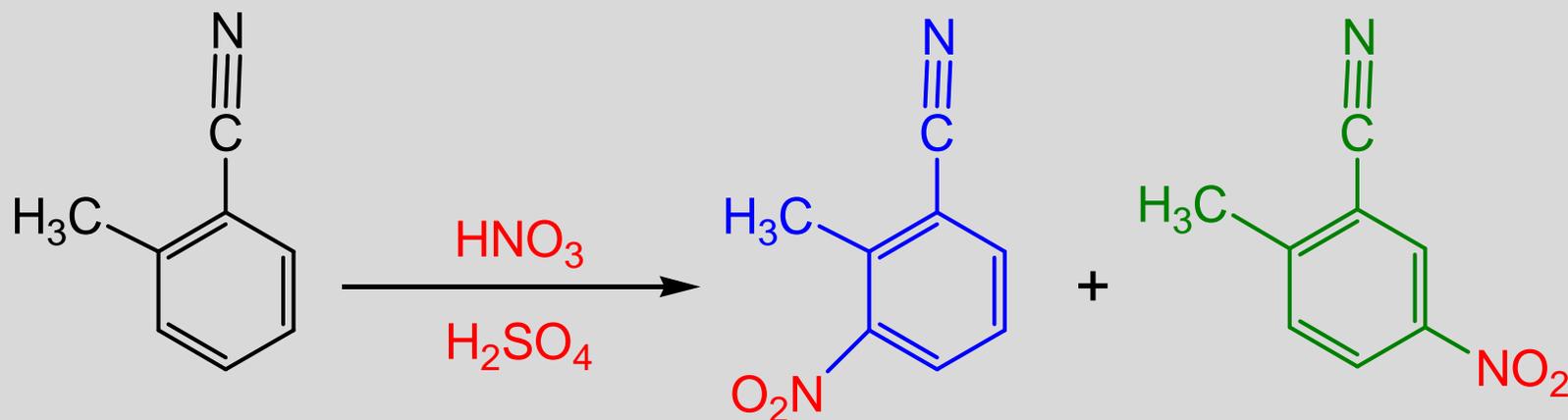
Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που στον αρωματικό δακτύλιο υπάρχουν περισσότεροι του ενός υποκαταστάτες, όπως για παράδειγμα δυο. Στην περίπτωση αυτή:

Εάν ο ένας είναι ενεργοποιητής και ο άλλος απενεργοποιητής, τότε ο προσανατολισμός της υποκατάστασης θα γίνει με βάση τον ενεργοποιητή.

Εάν και οι δυο είναι ενεργοποιητές ή απενεργοποιητές, τότε κατά περίπτωση θα υπερισχύσει ο ισχυρότερος ενεργοποιητής ή ο ασθενέστερος απενεργοποιητής.

Σχετικό είναι το παρακάτω παράδειγμα βενζολικού δακτυλίου που περιέχει έναν ενεργοποιητή και έναν ανενεργοποιητή.

Θεωρητικά ως προϊόν αναμένεται να σχηματιστεί το μίγμα της **ορθο** και **παρα** (ως προς τον ενεργοποιητή) αρωματικής υποκατάστασης. Στην πράξη όμως η παρουσία τριών συνεχόμενων υποκαταστάτων στο δακτύλιο δημιουργεί στερεοχημική παρεμπόδιση. Έτσι κατά κύριο λόγο θα σχηματιστεί μόνο το προϊόν της **παρα** υποκατάστασης.

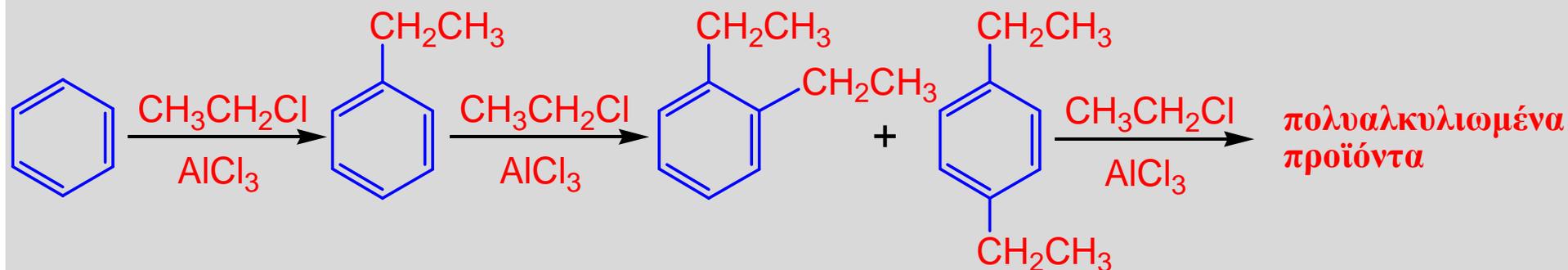


Προσοχή!!! Σε καμία περίπτωση η ταχύτητα και ο προσανατολισμός μιας ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης **δεν επηρεάζονται από τη φύση του εισερχόμενου υποκαταστάτη.**

Σύνθεση αλκυλοβενζολίων

Θεωρητικά, τα αλκυλοβενζόλια μπορούν να παρασκευαστούν πολύ εύκολα με αντίδραση αλκυλίωσης κατά Friedel-Crafts.

Στην πράξη όμως η αντίδραση αυτή δεν οδηγεί στη σύνθεση ενός **αλκυλοβενζολίου**, αλλά σε μίγμα προϊόντων, αφού η **αλκυλομάδα** ενεργοποιεί τον αρωματικό πυρήνα, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται ποικιλία **πολυαλκυλιωμένων** παραγώγων σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

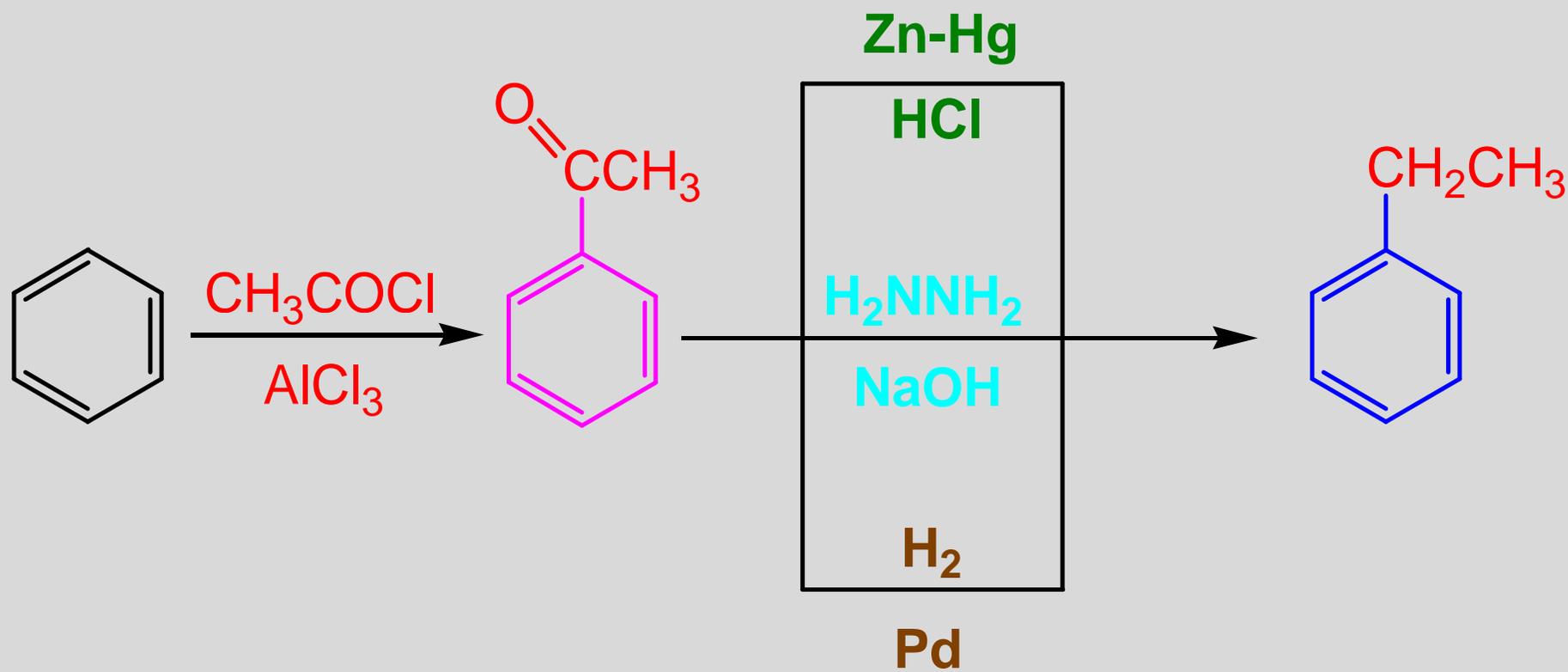


Μια εναλλακτική μέθοδος παρασκευής των αλκυλοβενζολίων είναι μέσω της σύνθεσης των αντίστοιχων ακυλοβενζολίων και της εν συνεχεία αναγωγής των προς τα ζητούμενα αλκυλοβενζόλια.

Με τον τρόπο αυτό ουσιαστικά συντίθενται με αρωματική υποκατάσταση τα ακυλοβενζόλια (αντίδραση Friedel-Crafts), τα οποία όμως είναι απενεργοποιητές υποκαταστάτες. Έτσι δυσχεραίνεται σημαντικότερα η περαιτέρω υποκατάσταση με αποτέλεσμα να συντίθενται τα μονοϋποκατεστημένα προϊόντα.

Σημείωση: Δεν μπορεί να γίνει αντίδραση Friedel-Crafts σε απενεργοποιημένα με μεσομέρεια αρωματικά συστήματα

Για παράδειγμα, η σύνθεση του **αιθυλοβενζολίου** μπορεί να επιτευχθεί σε δυο στάδια. Αρχικά πραγματοποιείται ακετυλίωση του βενζολίου με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το **ακετυλοβενζόλιο**, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να αναχθεί προς **αιθυλοβενζόλιο** με αναγωγή κατά **Clemmensen** ή **Wolff-Kishner** ή **καταλυτική υδρογόνωση**.



Αντιδράσεις αλκυλοβενζολίων

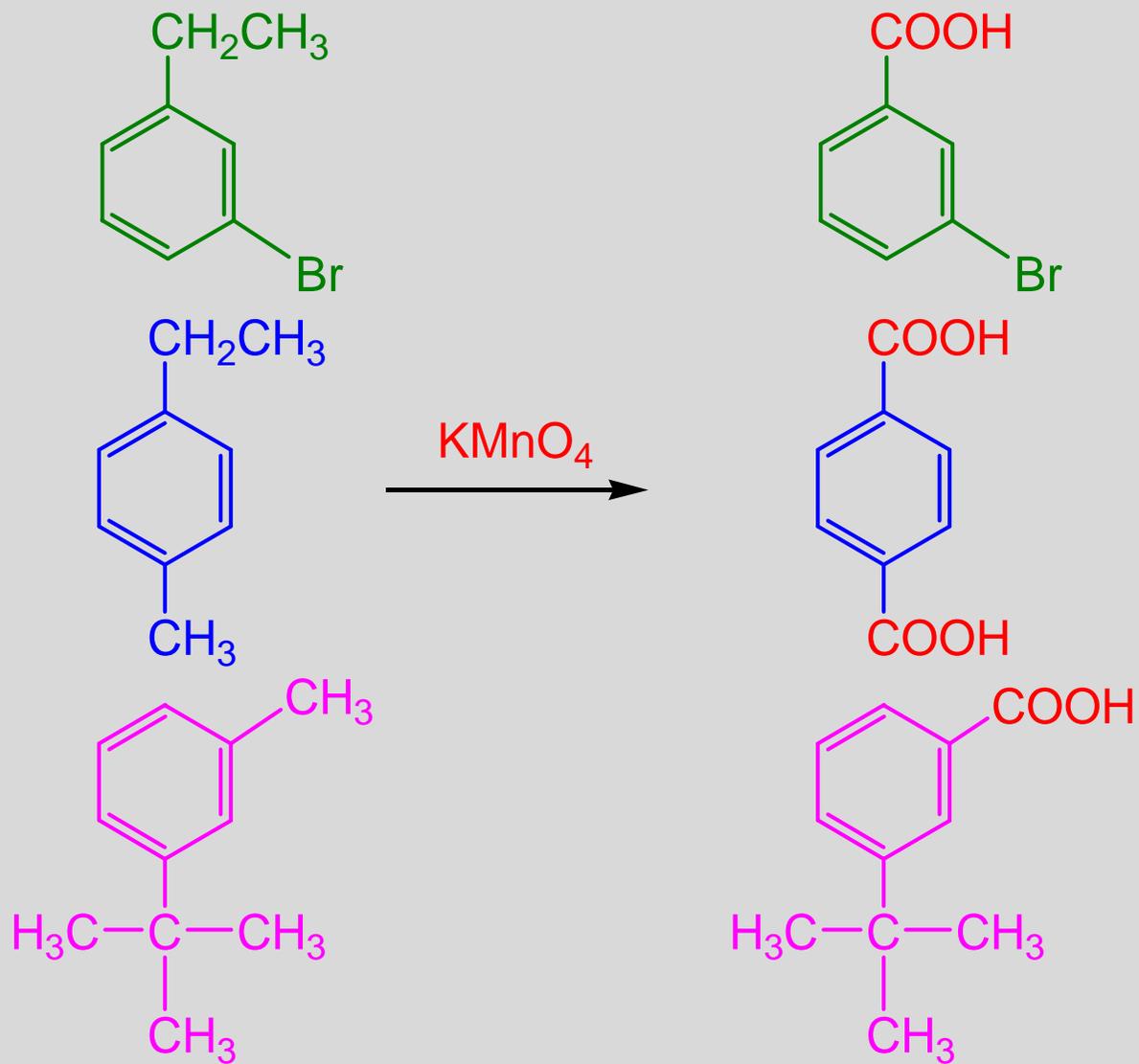
Οι αντιδράσεις των αλκυλοβενζολίων που παρουσιάζονται στη συνέχεια αφορούν τις πλευρικές τους αλυσίδες και είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη σύνθεση μεγάλης ποικιλίας αρωματικών μορίων.

➡ Οξειδωση

Οι πλευρικές υδρογονανθρακικές αλυσίδες οξειδώνονται δίνοντας ως προϊόν πάντα την καρβοξυλομάδα.

Όλες οι πλευρικές υδρογονανθρακικές αλυσίδες, ανεξαρτήτως μεγέθους, αντιδρώντας με ισχυρά οξειδωτικά (πχ KMnO_4) δίνουν ως προϊόντα οξειδωσης τα αντίστοιχα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος. Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχία της αντίδρασης είναι ο άνθρακας που έχει δεσμό με τον αρωματικό δακτύλιο να μην είναι τεταρτοταγής.

Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμένα παραδείγματα οξείδωσης αλκυλοβενζολικών παραγώγων:



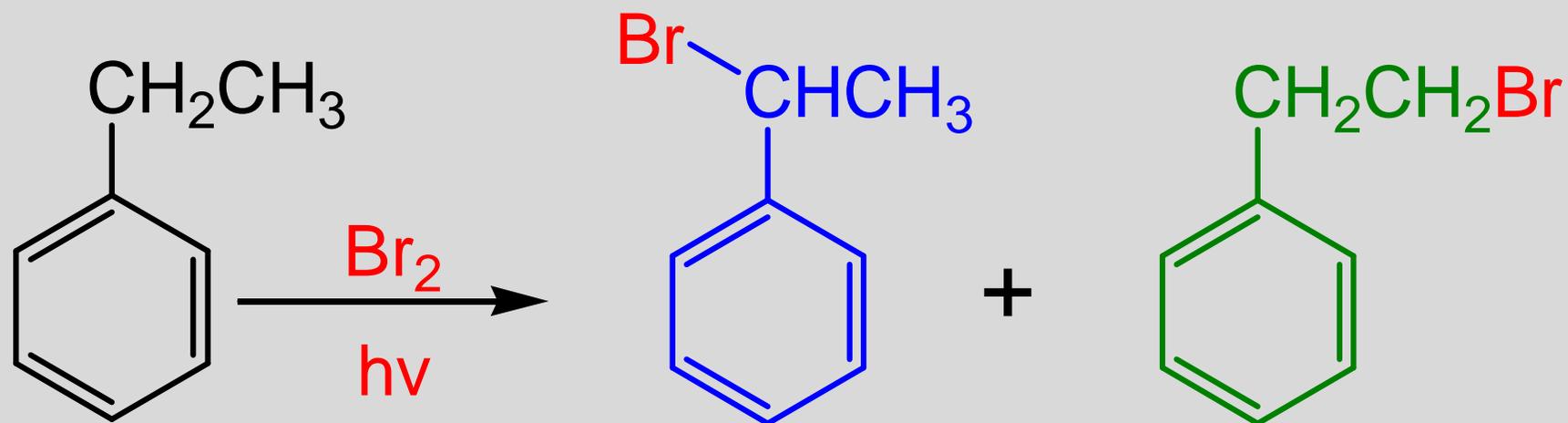
➡ Αλογόνωση

Η αλογόνωση των πλευρικών αλυσίδων πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων με ελεύθερες ρίζες

Οι πλευρικές υδρογονανθρακικές αλυσίδες μπορούν να αλογονωθούν είτε με φωτοχημική αλογόνωση ή αντίδραση με N-βρομο (ή χλωρο) σουκινιμίδιο για βρομίωση (ή χλωρίωση). Οι σχετικές αντιδράσεις παρουσιάζονται στο διδακτικό βιβλίο σελ. 235.

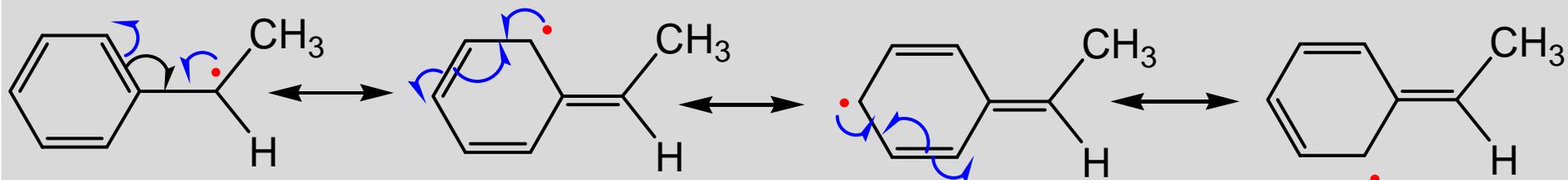
Είναι όμως αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι στην περίπτωση που το αλκυλοβενζόλιο εμπεριέχει αλυσίδα με περισσότερους από έναν άνθρακες, τότε σχηματίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα το προϊόν που περιέχει το αλογόνο στον γειτονικό στο δακτύλιο άνθρακα (βενζυλικό άνθρακα).

Για παράδειγμα, η φωτοχημική αντίδραση του **αιθυλοβενζολίου** με βρόμιο δίνει σε συντριπτική περίπτωση ως προϊόν το **(1-βρομο αιθυλο)βενζόλιο (>99%)** σε σχέση με το **(2-βρομο αιθυλο)βενζόλιο** που αποτελεί το άλλο πιθανό προϊόν.



Στις αντιδράσεις αυτές η βρομίωση είναι εκλεκτικότερη της χλωρίωσης.

Όπως λοιπόν παρατηρήσαμε, στις αντιδράσεις αυτές η βρομίωση παρουσιάζει σημαντικότερη εκλεκτικότητα, η οποία είναι αναμενόμενη με βάση τις γνώσεις μας περί σταθερότητας των ελευθέρων ριζών. Είναι όμως περίεργο ότι η χλωρίωση παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε σύγκριση με την αντίστοιχη αντίδραση των αλκανίων. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη σταθερότητα της δευτεροταγούς ρίζας που περιέχει ως υποκαταστάτη το φαινύλιο, αφού οι τέσσερις δομές συντονισμού, που παρουσιάζονται στη συνέχεια, σταθεροποιούν περαιτέρω τη δευτεροταγή αυτή ρίζα.



Άσκηση

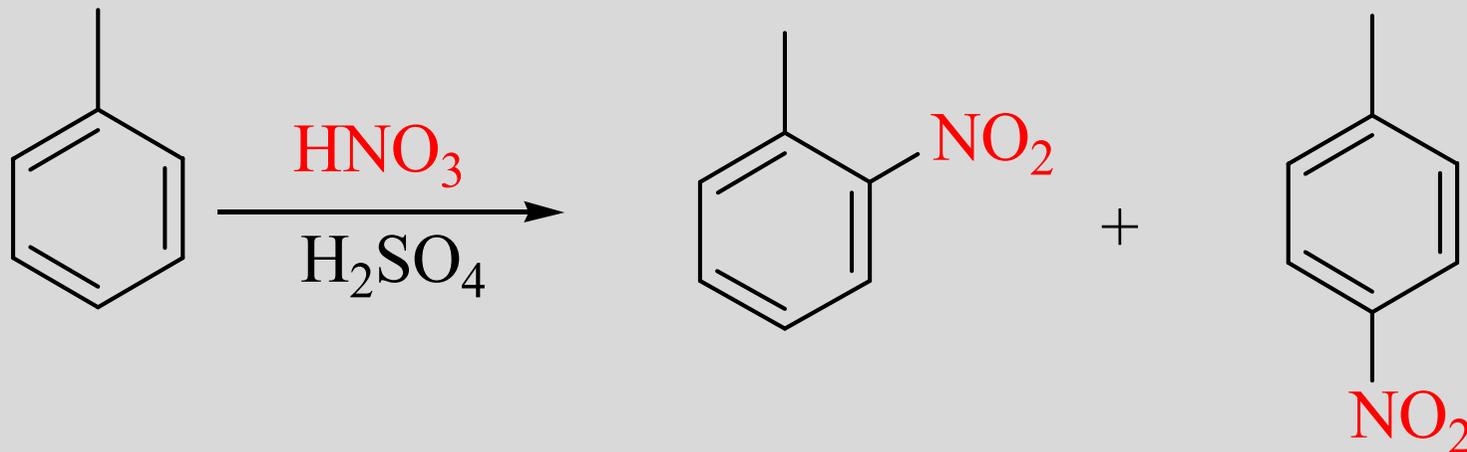
Χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το βενζόλιο ή το τολουόλιο, προτείνετε συνθετικές πορείες για την παρασκευή των ενώσεων:

(**A**) 2-βρομο-4-νιτροβενζοϊκό οξύ, και

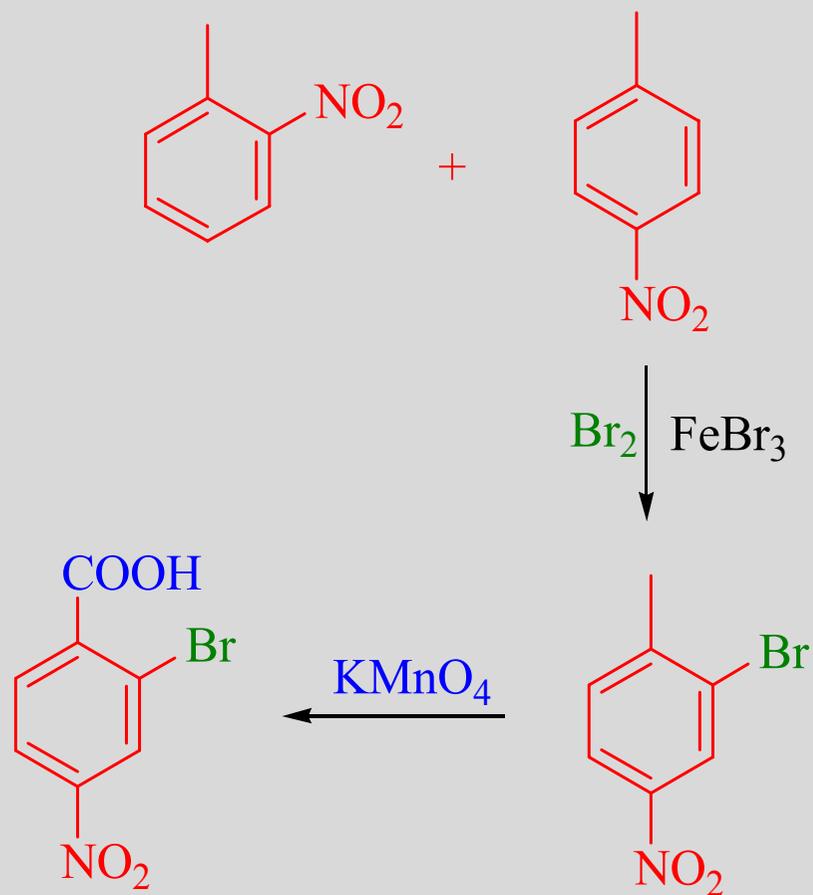
(**B**) 1-(1-βρομοαιθυλο)-3-χλωροβενζόλιο

Απάντηση

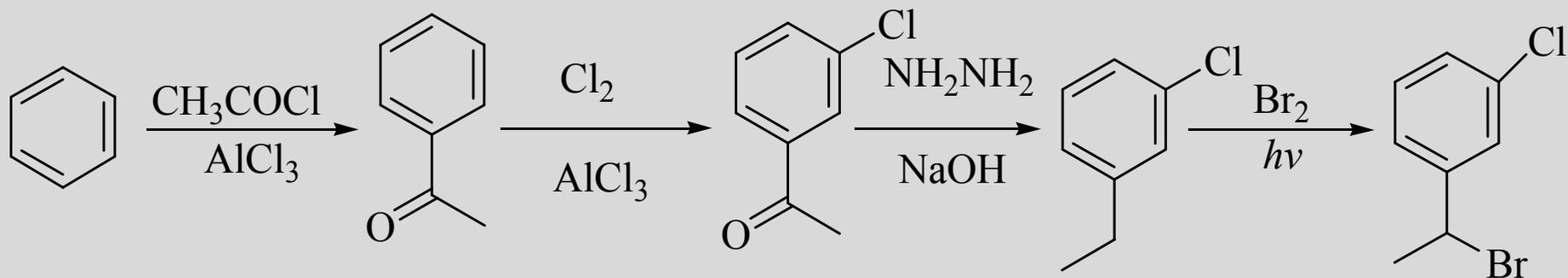
(A) Επειδή στόχος είναι ο σχηματισμός του τριυποκατεστημένου προϊόντος και προϋπάρχει στο δακτύλιο ένας ενεργοποιητής υποκαταστάτης, θα πρέπει να προηγηθεί η αντίδραση της **νίτρωσης**. Η αντίδραση αυτή αναμένεται να οδηγήσει στο σχηματισμό μίγματος των προϊόντων της ο- και π- υποκατάστασης. Λόγω όμως στεreoχημικής παρεμπόδισης θα σχηματιστεί κατά κύριο λόγο μόνο το **παρα υποκατεστημένο** προϊόν.



Το επιθυμητό π-υποκατεστημένο προϊόν διαχωρίζεται με μια απλή ανακρυστάλλωση και στη συνέχεια **βρομιώνεται**. Η **βρομίωση** αναμένεται να γίνει μόνο σε ο- θέση ως προς τον ενεργοποιητή, αφού η άλλη πιθανή θέση (π-) είναι κατειλημμένη. Τέλος ακολουθεί **οξειδωση** της **μεθυλομάδας** προς **καρβοξυλομάδα**.

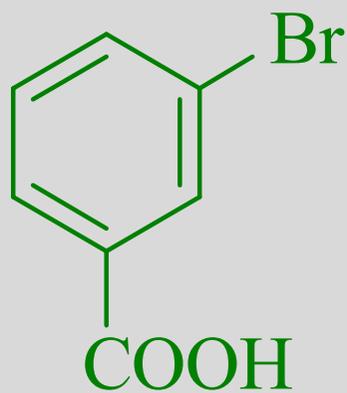


(B) Στην περίπτωση αυτή ζητούμενο είναι το μ-υποκατεστημένο προϊόν, η σύνθεση του οποίου προϋποθέτει την ύπαρξη απενεργοποιητή στον δακτύλιο. Έτσι με ακετυλίωση Friedel-Crafts εισάγεται στον δακτύλιο η ακετυλο-ομάδα, η οποία κατευθύνει την υποκατάσταση του χλωρίου σε μ-θέση. Στη συνέχεια, ακολουθεί αναγωγή της ακετυλο-ομάδας σε αιθυλο-ομάδα και φωτοχημική βρομίωση στην βενζυλική θέση δίνοντας το επιθυμητό προϊόν.

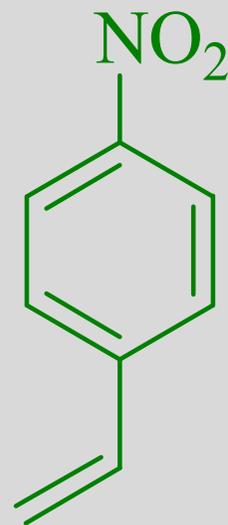


Άσκηση

Χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το βενζόλιο, προτείνετε συνθετικές πορείες για την παρασκευή των παρακάτω ενώσεων.



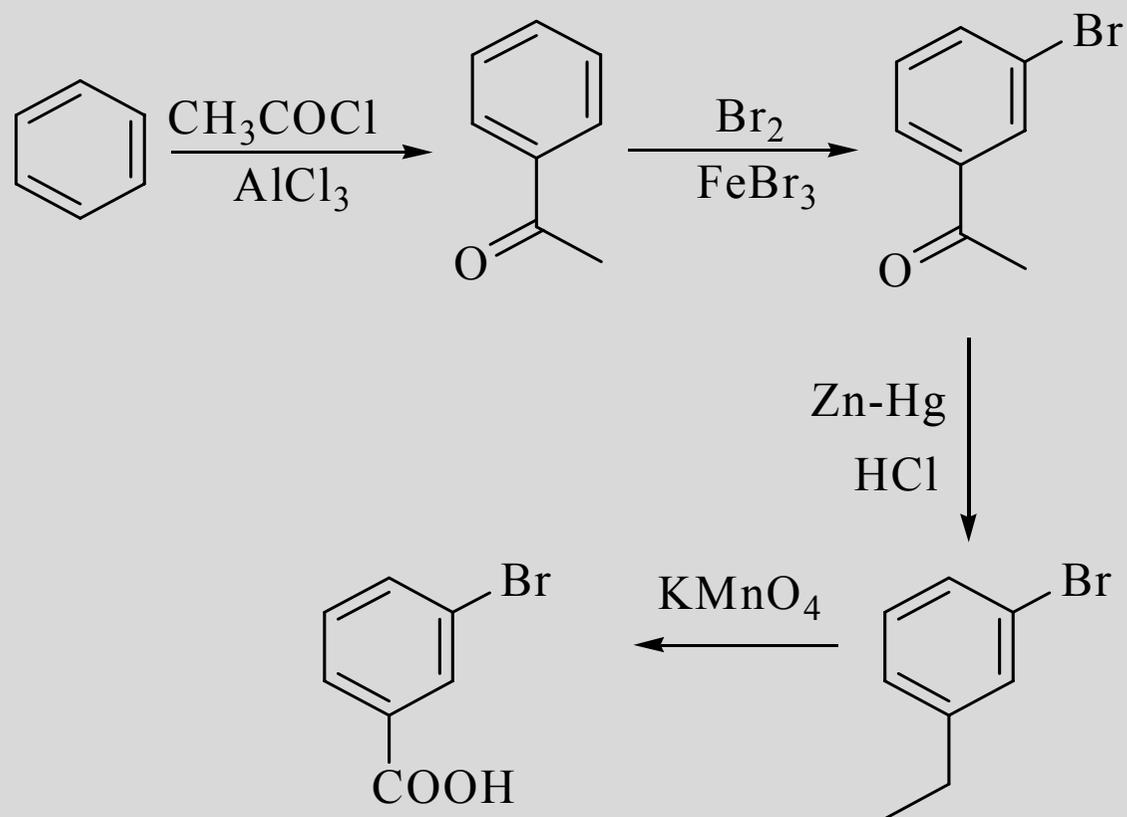
A



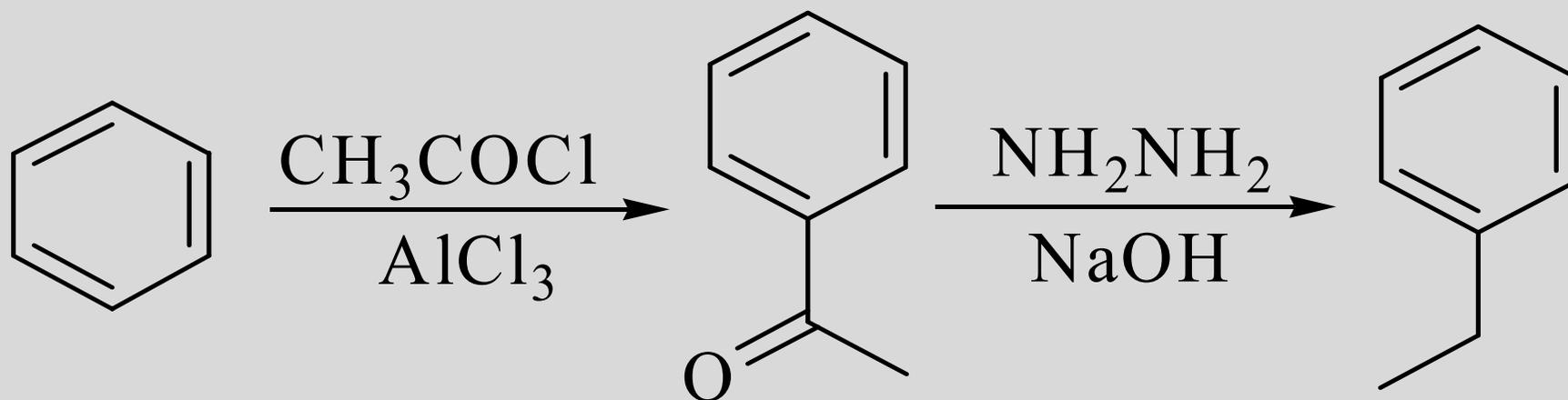
B

Απάντηση

(A) Επειδή στόχος είναι ο σχηματισμός του μετα υποκατεστημένου προϊόντος, θα πρέπει να προηγηθεί η αντίδραση ακυλίωσης κατά Friedel-Crafts, οπότε η αρωματική βρομίωση θα λάβει χώρα στη **μετα** θέση. Στη συνέχεια αναγωγή Clemmensen και οξείδωση του αιθυλο-υποκαταστάτη θα δώσει το ζητούμενο προϊόν.

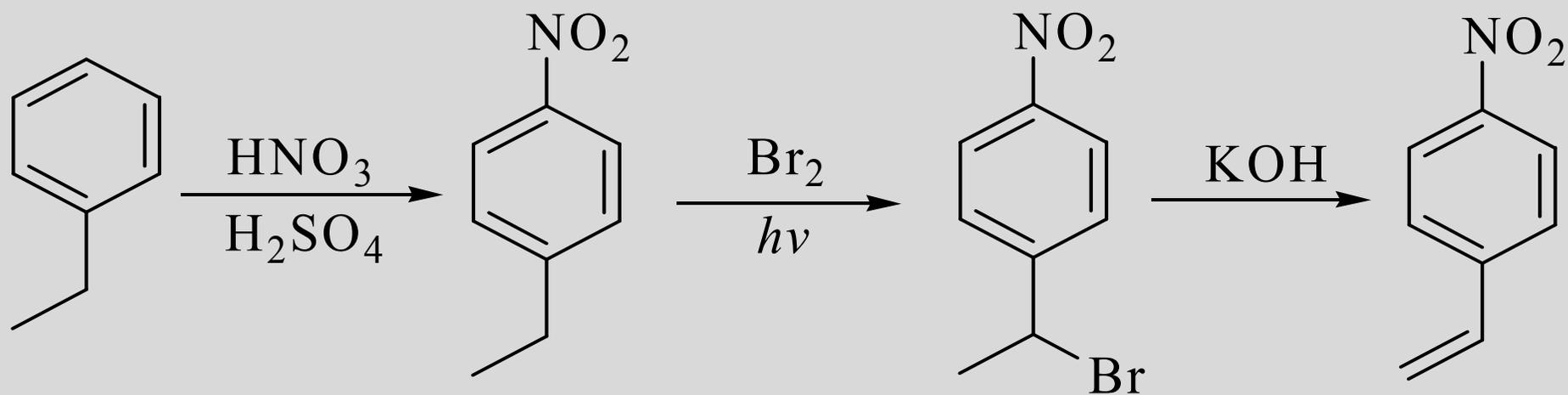


(B) Στην περίπτωση αυτή ζητούμενο είναι το **παρα** υποκατεστημένο προϊόν, το οποίο δεν είναι δυνατόν να συντεθεί εάν προηγηθεί ο απενεργοποιητής, μετα κατευθυντής νιτρο υποκαταστάτης. Θα πρέπει λοιπόν να εισαχθεί πρώτος ο άλλος υποκαταστάτης, γεγονός που επιτυγχάνεται με ακυλίωση Friedel-Crafts και η αναγωγή της ακετυλο ομάδας, έτσι ώστε να σχηματιστεί η αιθυλο ομάδα που είναι ενεργοποιητής.



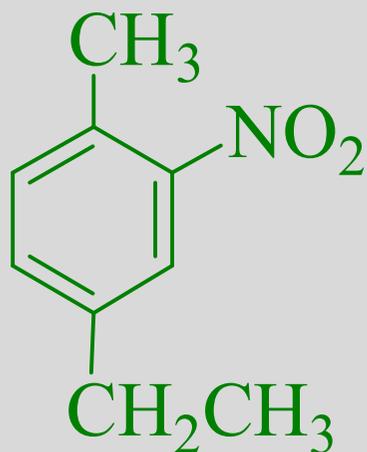
Στη συνέχεια η νίτρωση γίνεται σε παρα (κατά προτίμηση, λόγω στεreoχημικής παρεμπόδισης) και ορθο θέση.

Αφού διαχωριστεί το παρα υποκατεστημένο προϊόν, με βρομίωση και αφυδραλογόνωση θα παραληφθεί το επιθυμητό προϊόν.



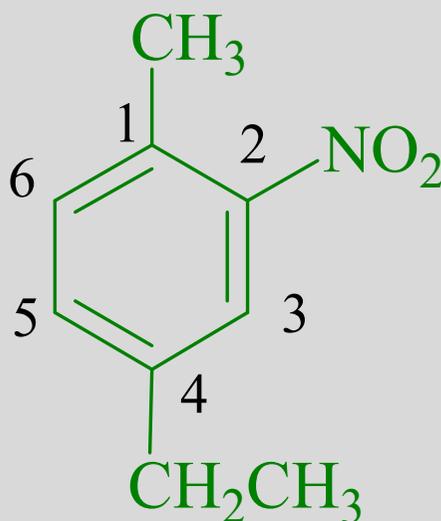
Άσκηση

Ονομάστε την παρακάτω αρωματική ένωση και προτείνετε αλληλουχία αντιδράσεων για τη σύνθεσή της χρησιμοποιώντας ως αρχική ύλη το τολουόλιο:

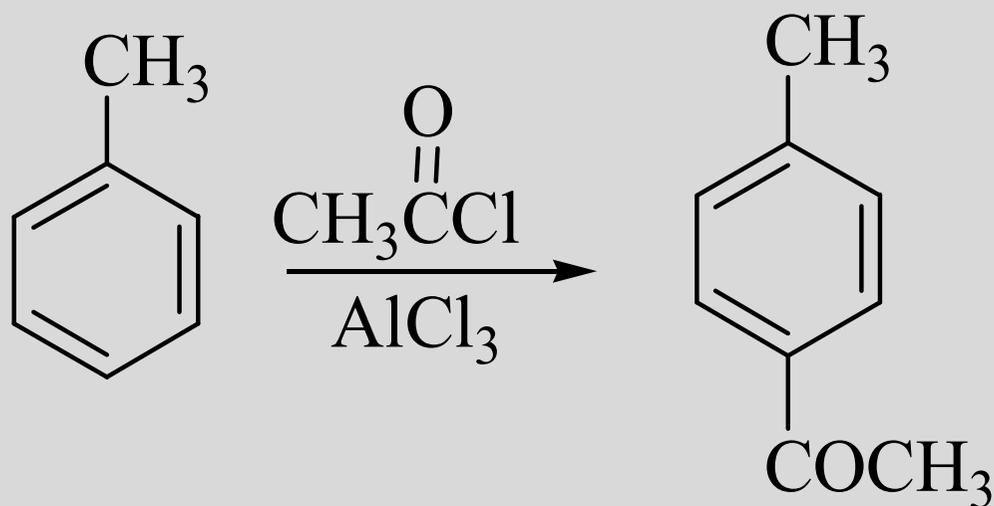


Απάντηση

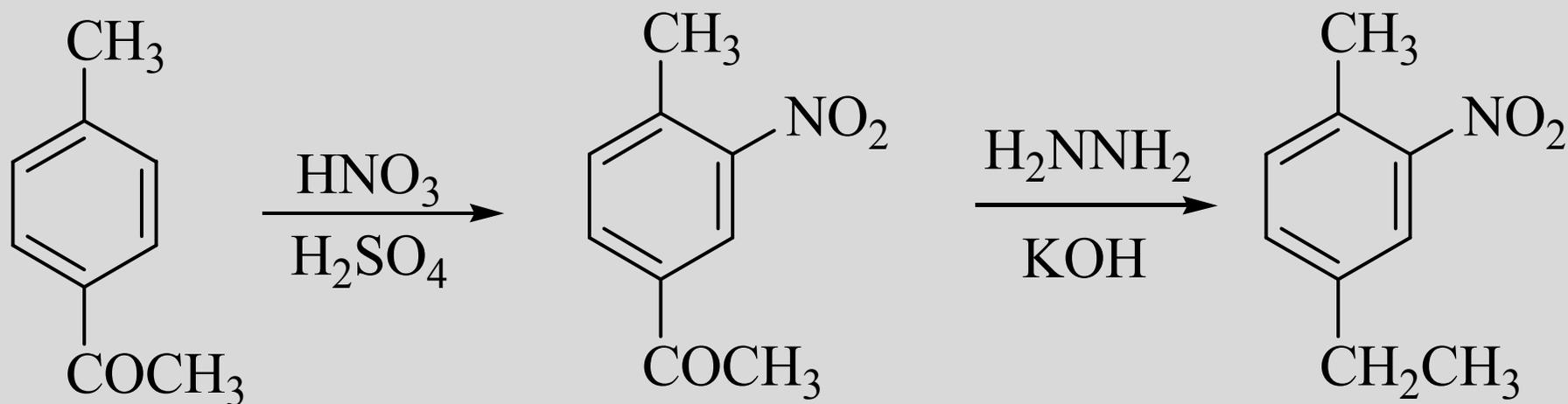
Το προϊόν ονομάζεται 4-αιθυλο-2-νιτροτολουόλιο (η αρίθμηση γίνεται έτσι ώστε να έχουμε τους μικρότερους δυνατούς αριθμούς για τους υποκαταστάτες και η παράθεση των υποκαταστατών γίνεται αλφαβητικά).



Η πλέον κατάλληλη αλληλουχία αντιδράσεων για να παρασκευασθεί το προϊόν, που λαμβάνει υπόψη της τις κατευθυντήριες ιδιότητες των υποκαταστατών, δείχνεται στο ακόλουθο σχήμα. Έτσι, αρχική ακετυλίωση του τολουολίου οδηγεί την ακετυλο-ομάδα κυρίως σε π-θέση.



Στη συνέχεια η νίτρωση λαμβάνει χώρα στη θέση που ευνοούν και οι δύο υποκαταστάτες (ο- για το μεθύλιο και μ- για την ακετυλομάδα). Τέλος, αναγωγή της ακετυλομάδας οδηγεί στο ζητούμενο προϊόν.



Προσοχή!! Εάν η αναγωγή είχε προηγηθεί της νίτρωσης, τότε η τελευταία θα έδινε και άλλα προϊόντα, αφού η αιθυλομάδα που σχηματίζεται είναι πλέον ενεργοποιητής.

