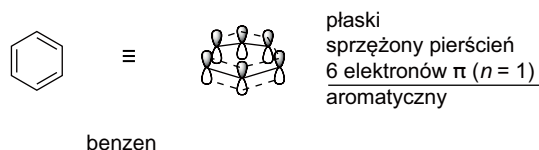


1.7 Aromatyczność

W rozdziale 1.3 przedstawiono, że orbitale p mogą zachodzić na siebie, tworząc wiązania π . Jeśli dwa lub więcej z tych wiązań π sąsiaduje ze sobą w cząsteczce organicznej, a ich orbitale p znajdują się w tej samej płaszczyźnie, mówi się, że są one sprzężone. Podobnie dzieje się również w przypadku elektronów znajdujących się na sąsiadujących orbitalach p , takich jak wolna para elektronowa zlokalizowana na atomie tlenu o hybrydyzacji sp^2 . Elektrony w układach sprzężonych mogą ulegać delokalizacji wzdłuż tego rozszerzonego układu wiązań π , zapewniając dodatkową trwałość układowi sprzężonym.

Cząsteczki zawierające płaski, sprzężony pierścień atomów o hybrydyzacji sp^2 ze zdelokalizowaną chmurą elektronową w układzie π określa się jako aromatyczne. Zdelokalizowane elektrony π w układzie aromatycznym π nie zachowują się jak elektrony w układzie niearomatycznym. W konsekwencji związki aromatyczne nie będą ulegały takim samym reakcjom chemicznym jak związki niearomatyczne. Aby układ cykliczny mógł być aromatyczny, musi być płaski, w swoim pierścieniu musi zawierać atomy o hybrydyzacji sp^2 , tak aby wszystkie orbitale p były równoległe względem siebie i musi spełniać regułę Hückela. Reguła Hückela stanowi, że płaski sprzężony pierścień jest aromatyczny jeśli zawiera $(4n + 2)$ π -elektrony, gdzie n oznacza zero lub dodatnią liczbę całkowitą (rys. 1.7). Należy jednak zauważyć, że reguła Hückela nie zawsze spełnia się przy przewidywaniu aromatyczności cząsteczek zawierających więcej niż jeden pierścień.

➔ Można spotkać się ze związkami, które są antyaromatyczne. Nie należy ich mylić ze związkami niearomatycznymi. Cząsteczki antyaromatyczne mają sprzężony pierścień z $4n$ elektronami π , gdzie n jest niezerową, całkowitą liczbą dodatnią. Antyaromatyczność jest destabilizująca i często występuje w reaktywnych, nietrwałych cząsteczkach.



Rys. 1.7. Zastosowanie reguły Hückela w określaniu aromatyczności. Benzen jest płaski i ma w pełni sprzężony pierścień, który zawiera 6 elektronów π ($n = 1$). Benzen spełnia regułę Hückela, więc jest aromatyczny

Przykład 1.7A

Za pomocą reguły Hückela wyjaśnij, dlaczego furan jest związkiem aromatycznym, a cyklopentadien nie jest aromatyczny.

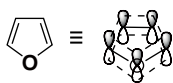


Rozwiązanie

Aby odpowiedzieć na to pytanie, należy upewnić się, że trzy kluczowe elementy reguły Hückela dotyczące aromatyczności są spełnione. Oznacza to, że cząsteczka musi być płaska, pierścień musi być w pełni sprzężony, a układ π musi zawierać $(4n + 2)$ elektrony. Analizując strukturę furanu i cyklopentadienu, widać, że jedyną różnicą jest to, że w pozycji 1 lub 5 znajduje się odpowiednio atom tlenu lub atom węgla. Atom tlenu w furanie ma dwie wolne pary elektronowe i znajduje się w stanie hybrydyzacji sp^2 .

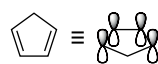
➔ Ten przykład jest ilustracją, że stan hybrydyzacji heteroatomów może się zmieniać, tak aby nadać cząsteczce charakter aromatyczny. Na przykład atomy tlenu w alkoholu mają hybrydyzację sp^3 , natomiast w furanie atom tlenu przyjmuje hybrydyzację sp^2 tak, aby uzupełnić elektronami układ π . Może się to również zdarzyć w przypadku innych heteroatomów, takich jak azot i siarka.

Oznacza to, że jedna para elektronowa znajduje się na orbitalu p , w tej samej płaszczyźnie co dwa sąsiednie wiązania π , dzięki czemu pierścień jest w pełni sprzężony. W układzie sprzężonym jest łącznie sześć elektronów π , spełniona jest reguła Hückela a tym samym furan jest związkiem aromatycznym. Cyklopentadien nie ma w pełni sprzężonego pierścienia, ponieważ atom węgla w pozycji 5 nie ma żadnych wolnych par elektronowych. Dodatkowo wiązania π cyklopentadienu mają tylko 4 elektrony ($n = 0,5$ co nie jest liczbą całkowitą), w związku z tym cyklopentadien nie jest związkiem aromatycznym.



furan

**płaski pierścień
6 sprzężonych
elektronów π ($n = 1$)
aromatyczny**



cyklopentadien

**płaski pierścień
nie w pełni sprzężonych
4 elektronów π
niearomatyczny**

Przykład 1.7B

Cyklooktatraen składa się z ośmiu atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 w pierścieniu, zawierającym cztery wiązania π . Jest sprzężony i cykliczny, jednak jest niearomatyczny i nie antyaromatyczny. Dlaczego cyklooktatraen jest niearomatyczny? A dlaczego nie jest antyaromatyczny?



cyklooktatraen

Rozwiązanie

Na pierwszy rzut oka może się wydawać, że cyklooktatraen jest aromatyczny, natomiast aby to potwierdzić, należy upewnić się, czy spełniona jest reguła Hückela. Cztery sprzężone wiązania π w tej cząsteczce zawierają osiem elektronów π . Okazuje się, że zgodnie z regułą Hückela, w tym przypadku n wynosi 1,5 co nie jest liczbą całkowitą. Oznacza to, że cyklooktatraen jest niearomatyczny.

W tym zadaniu jest jeszcze dodatkowe pytanie – dlaczego cyklooktatraen nie jest antyaromatyczny? Aby związki były antyaromatyczne, muszą mieć płaski sprzężony pierścień zawierający $4n$ elektronów π . Cyklooktatraen jest cykliczny, sprzężony i zawiera $4n$ elektronów π ($n = 2$). Cyklooktatraen nie jest jednak płaski, więc nie może być antyaromatyczny. Powodem, dla którego cyklooktatraen nie przyjmuje płaskiej konformacji, mimo że wszystkie jego atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 , jest to, że idealny kąt wiązania wewnątrz ośmiokąta wynosi 135° , podczas gdy idealny kąt wiązania na atomie o hybrydyzacji sp^2 wynosi 120° . Prowadzi to do przyjęcia przez cząsteczkę niepłaskiej konformacji „wannowej” wynikającej z odkształcenia pierścienia.

