

ROZDZIAŁ

14



Związki aromatyczne

Użyte w codziennej rozmowie słowo „aromatyczny” budzi przyjemne skojarzenia – zapach świeżo przygotowanej kawy, ciepłego ciasta, zapach choinki. Podobne skojarzenia mieli badacze na początku historii chemii organicznej, gdy z naturalnych olejów wytwarzanych przez rośliny izolowali przyjemnie pachnące związki. Kiedy wyjaśniono strukturę tych związków, okazało się, że wiele z nich miało unikalną wysoce nienasyconą sześciowęglową jednostką strukturalną taką, jak w benzenie. Ten wyjątkowy pierścień został nazwany pierścieniem benzenowym. Związki aromatyczne, które zawierają pierścień benzenowy są obecnie częścią o wiele większej rodziny związków określanymi jako aromatyczne nie z powodu ich zapachu (ponieważ wiele z tych cząsteczek nie ma żadnego zapachu – np. aspiryna), ale z powodu ich szczególnych właściwości elektronowych.

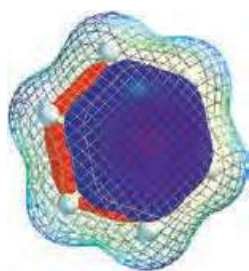
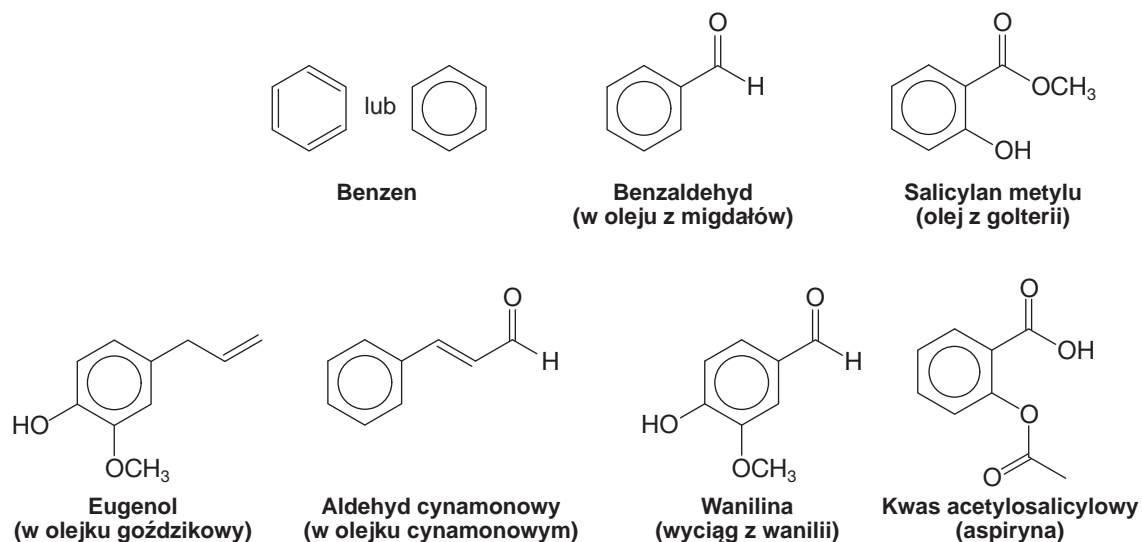
W TYM ROZDZIALE BĘDZIEMY OMAWIAĆ:

- zasady strukturalne, które stanowią podstawę do użycia określenia „aromatyczne”,
- początkowe wysiłki podejmowane w celu określenia właściwej budowy benzeny,
- reguły, które pozwalają przewidzieć, jakie rodzaje cząsteczek zawierają szczególną właściwość aromatyczności,
- wyjątkowe grupy cząsteczek, które są także aromatyczne.

DLACZEGO TE ZAGADNIENIA SĄ WAŻNE? Na końcu tego rozdziału będziemy rozważać, jak duże mogą być pierścienie cząsteczek, wykazujących właściwość aromatyczności. Zobaczymy, że chemicy potrafią stworzyć większe pierścienie aromatyczne niż te w cząsteczkach występujących w naturze, korzystając ze wskazówek uzyskanych na podstawie tych naturalnych cząsteczek.

14.1 ODKRYCIE BENZENU

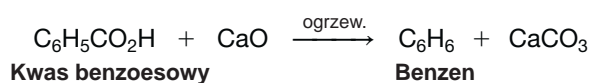
Poniżej mamy kilka przykładów związków aromatycznych, w tym sam benzen. Pokazując te wzory zapowiadamy naszą dyskusję o szczególnych właściwościach pierścienia benzenu. Używamy tu kółka wpisanego w sześciokąt do opisu 6 elektronów i sześcioczłonowego pierścienia w tych związkach, podczas gdy dotychczas pierścień benzenowy był przedstawiany tylko takim wzorem jak ten z lewej strony.



Jeden z orbitali molekularnych π benzenu widoczny na tle siatkowej powierzchni van der Waalsa potencjału elektrostatycznego

Badania nad klasą związków, którą chemicy organiczni nazywają związkami aromatycznymi (rozdz. 2.1D) zaczęły się od odkrycia w 1825 roku nowego węglowodoru przez angielskiego chemika Michaela Faradaya (Royal Institution). Faraday nazwał ten nowy węglowódor „podwójnie uwęglonym wodorem” (ang. *bicarburet of hydrogen*); my dziś nazywamy go benzenem. Faraday wyizolował benzen ze sprężonego gazu świetlnego, który otrzymano przez pirolizę oleju z wieloryba.

W 1834 niemiecki chemik Eilhardt Mitscherlich (Uniwersytet w Berlinie) zsyntetyzował benzen, ogrzewając kwas benzoesowy z tlenkiem wapnia. Na podstawie pomiarów gęstości pary Mitscherlich wykazał, że benzen ma wzór cząsteczkowy C_6H_6 :



Wzór cząsteczkowy benzenu sam w sobie jest niesamowity. Benzen ma tylko tyle samo atomów wodoru co atomów węgla. Większość związków, które były znane w tamtych czasach zawierała o wiele większą ilość atomów wodoru, zazwyczaj dwukrotnie więcej. Benzen o wzorze C_6H_6 powinien być bardzo nienasyconym związkiem, ponieważ jego stopień nienasyconienia wynosi 4. W końcu chemicy zaczęli rozumieć, że benzen należy do zupełnie nowej klasy związków organicznych o niezwykłych i bardzo interesujących właściwościach. Jak zobaczymy w rozdziale 14.3 benzen nie wykazuje właściwości, jakich można by się spodziewać dla bardzo nienasyconego związku.

W drugiej połowie XIX wieku teoria walencyjności Kekulégo–Coupera–Butlerowa była kolejno stosowana do wszystkich znanych związków organicznych. Jednym ze skutków tych wysiłków był podział związków organicznych na dwie obszerne klasy związków, które określono jako **alifatyczne** i **aromatyczne**. Zaklasyfikowanie jako związek alifatyczny oznaczało wtedy, że właściwości chemiczne związku były „podobne do tłuszczu”; dzisiaj to oznacza, że związek reaguje jak alkan, alken, alkin lub ich jakaś pochodna. Zakwalifikowanie jako związek aromatyczny oznaczało wtedy, że związek ma mały stosunek atomów wodoru do atomów węgla i że jest „pachnący”. Większość ówczesnie znanych związków aromatycznych otrzymano z balsamów, żywic lub olejków eterycznych.



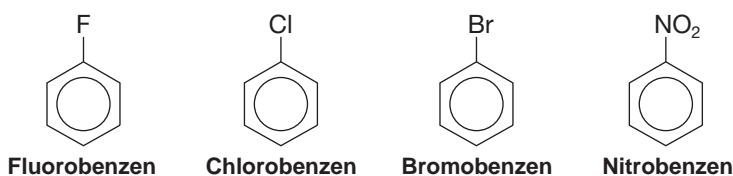
To Kekulé był pierwszym, który zauważył, że te wszystkie ówczśnie znane związki aromatyczne zawierają sześciowęglową jednostkę i że ta sześciowęglowa jednostka zostaje zachowana podczas większości przekształceń chemicznych, jak i przy częściowej degradacji (rozkładzie). W końcu określono, że to benzen jest macierzystą cząsteczką tej nowej klasy związków, ale dopiero rozwój mechaniki kwantowej w latach dwudziestych XX wieku pozwolił sensownie wyjaśnić ich strukturę.

14.2 NAZEWNICTWO POCHODNYCH BENZENU

Są dwa systemy nazywania monopodstawionych pochodnych benzenu.

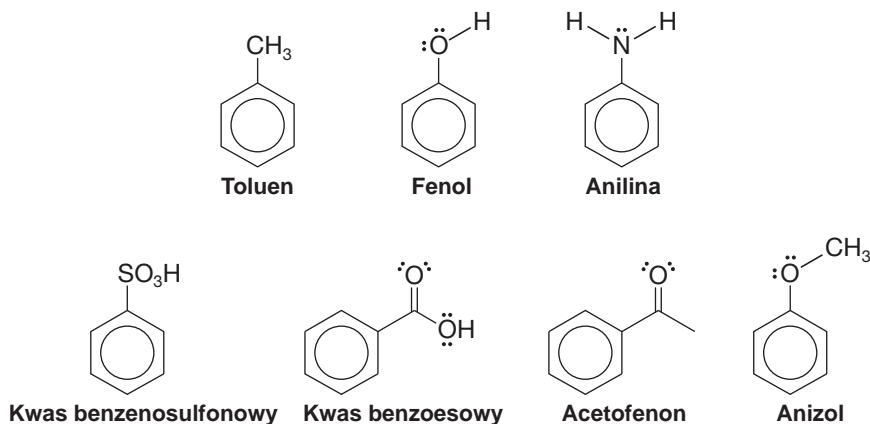
- Dla wielu prostych związków benzen jest nazwą macierzystą, a podstawnik jest po prostu wskazywany przedrostkiem.

Na przykład mamy



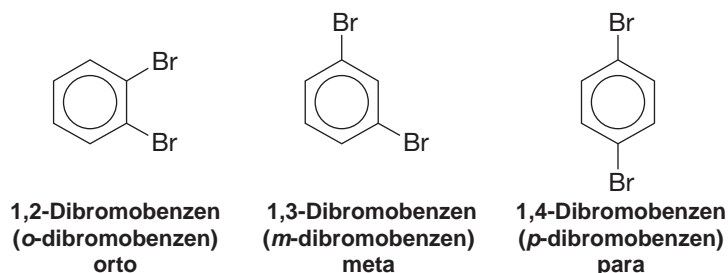
- W przypadku innych prostych i powszechnie znanych związków, podstawnik i pierścień benzenowy są traktowane łącznie, tworząc jednostkę strukturalną o zwyczajowo akceptowalnej nazwie macierzystej.

Metylobenzen jest zwykle nazywany *toluenem*; hydroksybenzen prawie zawsze jest określany jako *fenol*, a aminobenzen prawie zawsze określany jest jako *anilina*. Te i podobne przykłady przedstawiono poniżej:

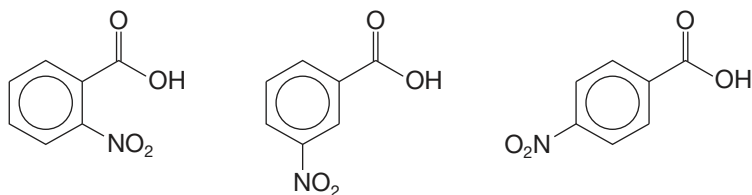


- Gdy w cząsteczce są dwa podstawniki, to ich względną pozycję wskazuje się przedrostkami *orto-*, *meta-* i *para-* (skracanymi do *o-*, *m-* i *p-*) lub używając lokantów (wskazników liczbowych).

Dla dibromobenzenów mamy

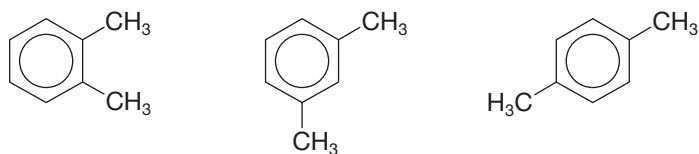


a dla kwasów nitrobenzoesowych



Kwas 2-nitrobenzoesowy (kwas *o*-nitrobenzoesowy) **Kwas 3-nitrobenzoesowy (kwas *m*-nitrobenzoesowy)** **Kwas 4-nitrobenzoesowy (kwas *p*-nitrobenzoesowy)**

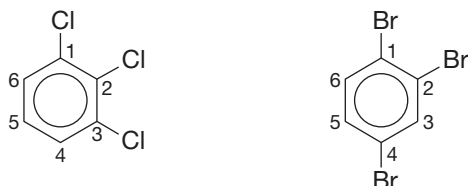
Dimetylobenzeny mają nazwę zwyczajową *ksyleny*:



1,2-Dimetylobenzen (*o*-ksylen) **1,3-Dimetylobenzen (*m*-ksylen)** **1,4-Dimetylobenzen (*p*-ksylen)**

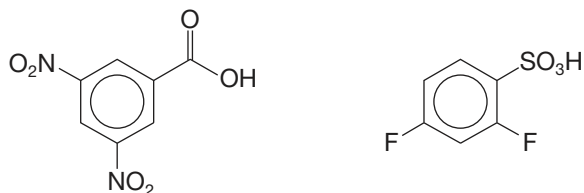
- Jeżeli pierścień benzenowy jest podstawiony więcej niż dwoma grupami, ich pozycja musi być wskazana *numerami*.

Na przykład, rozważ dwa związki:



1,2,3-Trichlorobenzen **1,2,4-Tribromobenzen (nie 1,3,4-tribromobenzen)**

- Pierścień benzenu numeruje się w taki sposób, by **podstawniki miały przypisane możliwie najmniejsze numery**.
- Jeżeli jest więcej niż dwa podstawniki i są one różne, to wypisuje się je w porządku alfabetycznym.
- Jeżeli podstawnik jest jednym z tych, które z pierścieniem benzenowym noszą nową nazwę macierzystą, to temu podstawnikowi przypisuje się numer 1 i używa nazwy nowej nazwy macierzystej.



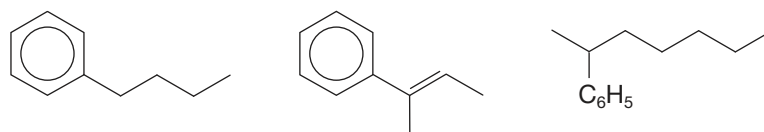
Kwas 3,5-dinitrobenzoesowy **Kwas 2,4-difluorobenzenosulfonowy**

WSKAZÓWKA

Zwróć uwagę na skrót popularnych grup aromatycznych.

- Jeżeli grupa C_6H_5- stanowi podstawnik to nazywa się ją grupą **fenyłową**. Grupę fenyłową często opisuje się skrótem C_6H_5- , $Ph-$ lub rzadziej $\phi-$.

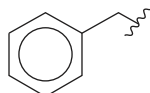
Węglowodór zbudowany z jednego nasyconego łańcucha i jednego pierścienia benzenowego jest zazwyczaj nazywany jako pochodna większej jednostki strukturalnej. Jednakże jeżeli łańcuch jest nienasycony, to związek jest nazwany jako pochodna łańcuchowa niezależnie od wielkości pierścienia. Zobacz następujące przykłady:



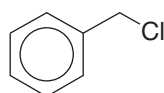
Butylobenzen **(*E*)-2-Fenylobut-2-en** **2-Fenyloheptan**



- **Benzyl** to zamienna nazwa grupy fenylometrylowej. Jej skrótem jest Bn.



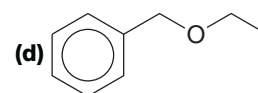
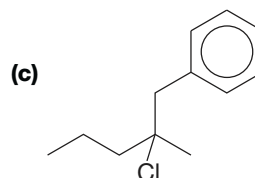
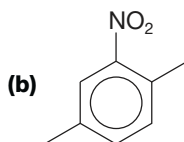
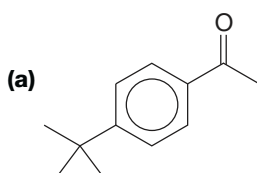
Grupa benzylowa
(grupa
fenylometrylowa)



Chlorek benzylu
(chlorek fenylometrylu,
BnCl)

●●● PRZYKŁAD 14.1

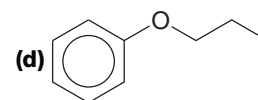
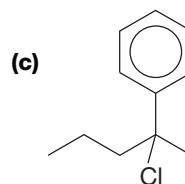
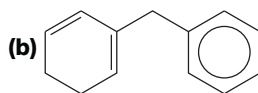
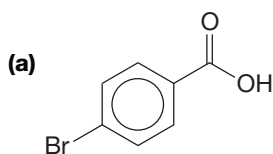
Podaj nazwę każdego z następujących związków.



WYJAŚNIENIE I ODPOWIEŹ: W przypadku każdego związku najpierw patrzymy, czy nie zawiera jednostki strukturalnej będącej pierścieniem benzenowym i czy stosuje się do niego nazwę zwyczajową. Jeżeli nie, rozważamy, czy związek może zostać nazwany jako prosta pochodna benzenu, czy też jako związek zawierający pierścień benzenowy jako grupę fenyłową lub benzylową. W związku **(a)** możemy rozpoznać jednostkę strukturalną acetofenonu i grupę *tert*-butylową w pozycji para. Związek możemy nazwać więc *p-tert*-butyloacetofenonem lub 4-*tert*-butyloacetofenonem. Ponieważ związek **(b)** zawiera trzy podstawniki w pierścieniu, to należy te podstawniki wymienić w porządku alfabetycznym, przypisując im numerowane pozycje. Nazwą jest zatem 1,4-dimetylo-2-nitrobenzen. W **(c)** można zauważyć grupę benzylową, ale pierścień benzenowy może być rozważany jako podstawnik w łańcuchu alkiłowym, a więc w tym wypadku określamy go jako fenyl. Nazwa brzmi zatem 2-chloro-1-fenyl-2-metylopentan. Ponieważ **(d)** zawiera ugrupowanie eterowe, nazywamy go, używając nazw grup przyłączonych do eterowego atomu tlenu. Związek ten można nazwać eterem benzylowo-etylowym lub eterem etylo-fenylometrylowym.

Podaj nazwę każdego z następujących związków.

● ĆWICZENIE 14.1

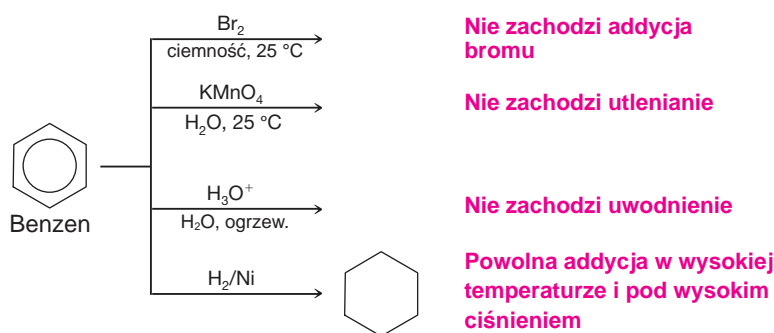


14.3 REAKCJE BENZENU

W połowie XIX wieku benzen stanowił dla chemików prawdziwą zagadkę. Wiedzieli na podstawie wzoru (rozdz. 14.1), że benzen jest związkiem wysoce nienasyconym i spodziewali się, że będzie on reagował zgodnie z naturą związku nienasyconego. Spodziewali się, że będzie reagował jak alken, powodując odbarwienie roztworów bromu w wyniku *addycji*. Spodziewali się, że zmieni kolor wodnego roztworu nadmanganianu potasu, ulegając *utlenianiu* i że łatwo *przyłączy wodór* w obecności katalizatorów metalicznych, jak również *przyłączy wodę* w obecności mocnych kwasów.

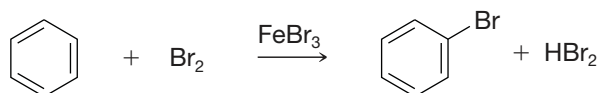
Benzen nie reaguje w taki sposób. Gdy benzen potraktuje się bromem w ciemności lub wodnym roztworem nadmanganianu potasu albo rozcieńczonym kwasem, żadna z tych

spodziewanych reakcji nie zachodzi. Benzen rzeczywiście przyłącza wodór w obecności drobno sproszkowanego niklu, ale tylko w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem.

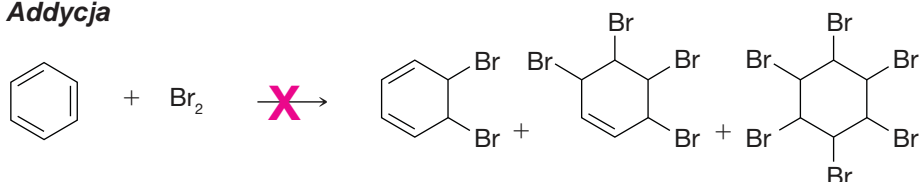


Benzen reaguje z bromem, ale tylko w obecności kwasu Lewisa jako katalizatora, na przykład bromku żelaza. Jednakże, ku zdziwieniu, reaguje nie przez addycję, ale przez podstawienie – **substytucję benzenu**.

Substytucja



Addycja



Gdy benzen reaguje z bromem tworzy się *tylko jeden monobromobenzen*. To znaczy, że wśród produktów znajduje się tylko jeden związek o wzorze $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Podobnie, jeżeli benzen jest chlorowany powstaje *tylko jeden monochlorobenzen*.

Są dwa możliwe wyjaśnienia tych obserwacji. Pierwsze, że tylko jeden spośród sześciu atomów wodoru obecnych w benzenie reaguje z tymi odczynnikami. Drugie, że wszystkie sześć atomów wodoru w benzenie jest równoważne i zastąpienie któregośkolwiek z nich podstawnikiem daje ten sam produkt. Jak za chwilę się przekonamy, to drugie wyjaśnienie jest prawidłowe.

ĆWICZENIE 14.2

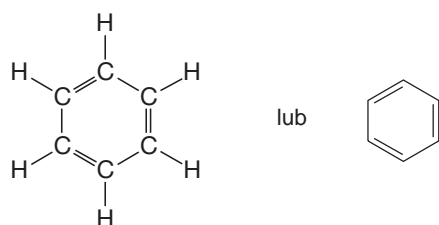
Poniżej pokazano cztery związki, które mają wzór cząsteczkowy C_6H_6 . Który z nich utworzyłby tylko jeden monopodstawiony produkt jeżeli na przykład, jeden atom wodoru zostałby zastąpiony atomem bromu?



14.4 STRUKTURA BENZENU WEDŁUG KEKULÉGO

W 1865 roku August Kekulé, twórca teorii strukturalnej (rozdz. 1.3) zaproponował ściśle określoną strukturę dla benzenu,* strukturę, która jest używana również dzisiaj, chociaż, jak wkrótce się przekonamy, traktujemy ją inaczej niż rozumiał to Kekulé. Zaproponował on, że atomy węgla w benzenie tworzą pierścień i że są połączone ze sobą na przemian pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami oraz że do każdego atomu węgla jest przyłączony jeden atom wodoru. Ta struktura spełniała wymagania teorii strukturalnej, w której atom węgla tworzył cztery wiązania oraz że wszystkie atomy wodoru w benzenie są równoważne:

* W 1861 roku austriacki chemik Johann Josef Loschmidt przedstawił pierścień benzenowy jako okrąg, ale nie wskazał, jak atomy węgla miałyby być właściwie umieszczone w pierścieniu.



Struktura benzenu według Kekulégo

Wkrótce jednak struktura Kekulégo stała się problematyczna. Ze struktury Kekulégo wynikało, że istnieją różne 1,2-dibromobenzeny, a tak przecież nie jest. W jednym z tych hipotetycznych związków (poniżej) atomy węgla z przyłączonymi atomami bromu byłyby połączone wiązaniem pojedynczym, a w drugim wiązaniem podwójnym.



Te dwa 1,2-dibromobenzeny nie istnieją jako izomery

- Znalaziono tylko jeden 1,2-dibromobenzen.

Aby rozwiązać tę niezgodność Kekulé zaproponował, że te dwie odmiany benzenu (i pochodnych benzenu) są w stanie równowagi i że przemiany między nimi są tak szybkie, że nie pozwalają na wyizolowanie odrębnych związków. Zatem dwa 1,2-dibromobenzeny również szybko przekształcają się wzajemnie, co wyjaśniałoby, dlaczego chemicy nie są w stanie wyizolować tych dwóch odmian:



Nie ma takiego stanu równowagi między izomerami pierścieniowymi benzenu

- Dziś wiemy, że ta propozycja jest również nieprawidłowa i *nie istnieje taki stan równowagi*.

Niemniej jednak, zaproponowana przez Kekulégo struktura benzenu była ważnym krokiem naprzód i z wielu praktycznych powodów jest używana do dzisiaj. Dziś, jednakże, rozumiemy ją inaczej.

Słonność benzenu do reakcji substytucji zamiast do reakcji addycji pozwoliła na sformułowanie kolejnej definicji **aromatyczności**. Związek był określony jako aromatyczny, jeżeli doświadczalnie ulega reakcjom substytucji, zamiast reakcjom addycji, mimo że jest wysoce nienasycony.

Przed 1900 rokiem chemicy zakładali, że pierścień zbudowany naprzemiennie z pojedynczych i podwójnych wiązań to cecha strukturalna, która powoduje właściwości aromatyczne.

Jako, że benzen i pochodne benzenu (to jest związki z sześciocłonowymi pierścieniami) były jedynymi znanymi związkami aromatycznymi, chemicy poszukiwali innych przykładów. Cyklooktateetraen wydawał się być dobrym kandydatem:



Cyklooktateetraen

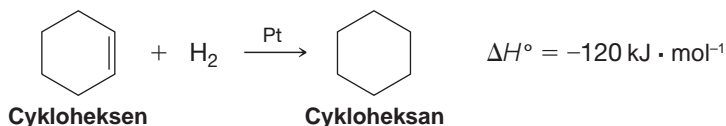
W 1911 roku, Richardowi Willstätterowi udało się zsyntezować cyklooktateetraen. Willstätter zauważył jednak, że nie przypomina on w ogóle benzenu. Cyklooktateetraen reaguje z bromem w reakcji addycji, przyłącza łatwo wodór, jest utleniany przez roztwór nadmanganianu potasu, i dlatego na pewno *nie jest aromatyczny*. Choć te wyniki musiały być dla Willstättera wielkim rozczarowaniem, były one bardzo ważne, bo dowodziły, że dla aromatyczności nie wystarczy cykliczny układ naprzemiennie wiązań podwójnych i pojedynczych. W rezultacie, chemicy musieli spojrzeć głębiej, by odkryć przyczynę aromatyczności benzenu.

14.5 TERMODYNAMICZNA TRWAŁOŚĆ BENZENU

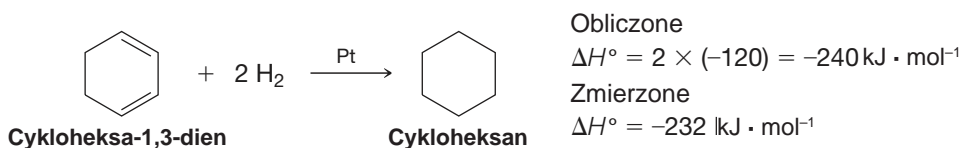
Jak widzieliśmy benzen zachowuje się w niezwykle sposób ulegając, reakcjom substytucji, podczas gdy na podstawie struktury Kekulégo można by się spodziewać reakcji addycji.

Benzen jest niezwykle również pod innym względem: jest bardziej termodynamicznie trwały niż można wnioskować na podstawie struktury Kekulégo. Rozważmy następujące dane termochemiczne.

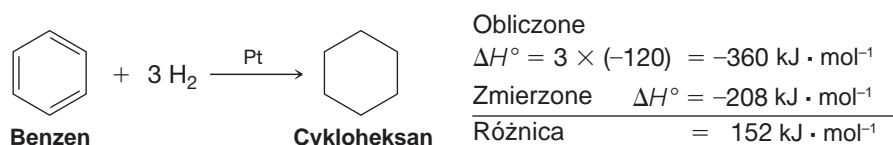
Cykloheksen, związek z sześciocłonowym pierścieniem zawierającym jedno wiązanie podwójne może zostać łatwo uwodorniony do cykloheksanu. Zmierzona wartość ΔH° dla tej reakcji wynosi $-120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, co jest wartością bardzo podobną do wartości uzyskanej dla jakiegokolwiek podobnie podstawionego alkeny:



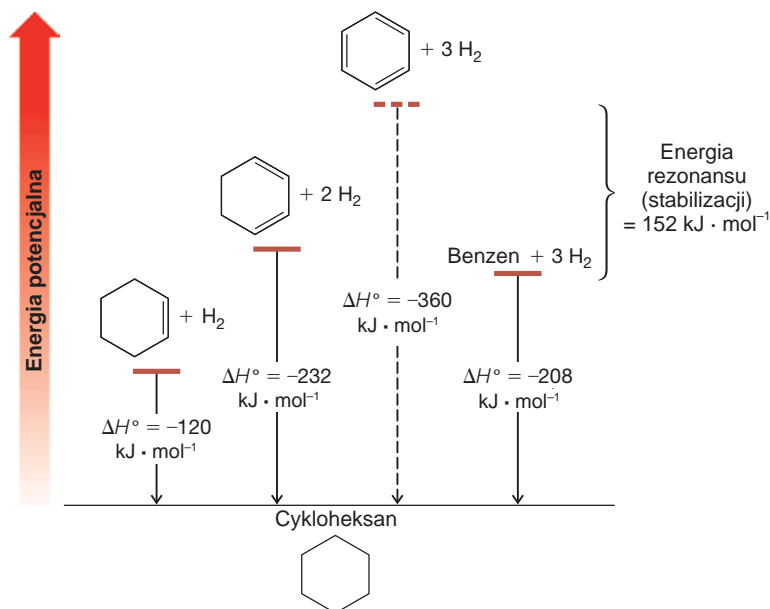
Możemy się spodziewać, że uwodornienie cykloheksa-1,3-dieny spowoduje wydzielanie się ok. dwukrotnie większej ilości ciepła i stąd mamy ΔH° równe ok. $-240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Gdy przeprowadzimy to doświadczenie, otrzymamy $\Delta H^\circ = -232 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ten wynik jest prawie równy temu co obliczyliśmy, a różnicę można wyjaśnić, biorąc pod uwagę fakt, że związki zawierające sprzężone wiązania podwójne są zazwyczaj trochę bardziej trwałe, niż te które zawierają izolowane wiązania podwójne (rozd. 13.8).



Jeżeli w podobny sposób rozważymy benzen jako cykloheksa-1,3,5-trien, to możemy wyliczyć, że uwodornienie benzenu powinno wydzielić w przybliżeniu $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [$3 \times (-120)$]. Jednakże, jeżeli to doświadczenie zostanie rzeczywiście wykonane jego wynik jest zaskakująco inny. Reakcja jest egzotermiczna, ale wydziela się tylko $208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Gdy te wyniki przedstawimy w sposób taki, jak na rysunku 14.1, to staje się jasne, że benzen jest o wiele bardziej trwały niż to obliczyliśmy. W rzeczywistości jest on trwalszy od hipotetycznego cykloheksa-1,3,5-trieny o $152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tę różnicę między ilością rzeczywiście wydzielonego ciepła i ciepła obliczonego na podstawie struktury Kekulégo obecnie nazywa się **energiami rezonansu** związku.



RYS. 14.1 Względna trwałość cykloheksenu, cykloheksa-1,3-dieny, cykloheksa-1,3,5-trieny (hipotetyczny) i benzenu



14.6 WSPÓŁCZESNE TEORIE STRUKTURY BENZENU

Dopiero rozwój mechaniki kwantowej po 1920 roku pozwolił zrozumieć niezwykle zachowanie i trwałość benzenu. Mechanika kwantowa, jak już widzieliśmy, pozwala spojrzeć na wiązania w cząsteczce z dwóch stron, od strony teorii rezonansu i od strony teorii orbitali molekularnych. Teraz zobaczymy jak obie te teorie można zastosować do cząsteczki benzenu.

14.6A Wyjaśnienie struktury benzenu na podstawie rezonansu

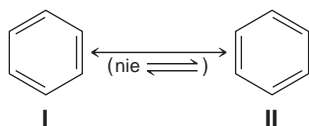
Podstawowym założeniem teorii rezonansu (rozdz. 1.8 i 13.4) jest to, że gdy dla cząsteczki można narysować dwie lub więcej struktur Lewisa, które różnią się *tylko położeniem elektronów*, to żadna z tych struktur nie będzie w pełni odpowiadała chemicznym i fizycznym właściwościom związku. Pamiętając o tym możemy zrozumieć prawdziwą naturę dwóch struktur Kekulégo (**I** i **II**) benzenu.

- Struktury Kekulégo (**I** i **II**) różnią się tylko położeniem elektronów; nie przedstawiają one dwóch oddzielnych cząsteczek w stanie równowagi, tak jak to proponował Kekulé.

Struktury **I** i **II** są największym przybliżeniem struktury benzenu, jaki możemy uzyskać w ramach ograniczenia jego struktury cząsteczkowej przez klasyczne zasady walencyjności oraz fakt, że jego sześć atomów wodoru jest chemicznie równoważne. Problem ze strukturą Kekulégo polega na tym, że są to struktury Lewisa, a struktury Lewisa przedstawiają elektrony jako zlokalizowane. (W benzenie, jak zobaczymy, elektrony są zdelokalizowane). Teoria rezonansu na szczęście nie tylko mówi nam, że możemy się spodziewać tego rodzaju problemu, ale pozwala nam go rozwiązać.

- Zgodnie z teorią rezonansu uważamy, że poniższe struktury Kekulégo **I** i **II** to struktury graniczne mające swój udział w rzeczywistej strukturze benzenu i odnosimy je do siebie wzajemnie jedną strzałką z dwoma pełnymi grotami (a nie dwoma osobnymi strzałkami, które są używane do zaznaczania stanu równowag).

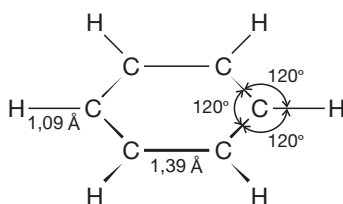
Struktury graniczne, co musimy podkreślić jeszcze raz, nie są w stanie równowagi. Nie są one strukturami rzeczywistych cząsteczek. Są najlepszym przedstawieniem struktury cząsteczki, jaki możemy uzyskać na podstawie prostych reguł walencyjności i są bardzo użyteczne, pomagając nam przedstawić prawdziwą cząsteczkę jako hybrydę:



Spójrz uważnie na struktury. Wszystkie pojedyncze wiązania w strukturze **I** są wiązaniami podwójnymi w strukturze **II**.

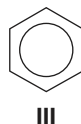
- Hybrydowa (uśredniona) struktura nie będzie zawierać, ani czysto pojedynczych wiązań, ani czysto podwójnych wiązań między atomami węgla. Rząd wiązania będzie pomiędzy pojedynczym a podwójnym wiązaniem.

Dowody doświadczalne potwierdzają taką strukturę. Na podstawie pomiarów spektroskopowych wiadomo, że cząsteczka benzenu jest płaska i że wszystkie wiązania węgiel–węgiel mają taką samą długość. Co więcej długość wiązania węgiel–węgiel w benzenie (rys. 14.2) wynosi 0,139 nm (1,39 Å), co jest wartością pomiędzy długością pojedynczego wiązania węgiel–węgiel między atomami o hybrydyzacji sp^2 [0,147 nm (1,47 Å) tabela 13.1], a długością podwójnego wiązania–węgiel [0,134 nm (1,34 Å)].



RYS. 14.2 Długości wiązań i kąty walencyjne w benzenie (pokazano wyłącznie wiązania σ)

- Strukturę hybrydy benzenu można przedstawić, wpisując okrąg w sześciokąt, jak we wzorze **III** poniżej.



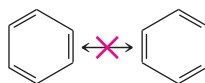
Są jednakże przypadki, kiedy musimy uwzględnić pary elektronów π . W tym celu należy użyć którejś ze struktur Kekulégo (**I** lub **II**), ponieważ w strukturze Kekulégo pary elektronowe i całkowita liczba elektronów π są łatwo policzalne, podczas gdy liczba elektronów π przedstawiona za pomocą okręgu może być niejednoznaczna. Jak zobaczymy w dalszej części tego rozdziału istnieją układy zbudowane z pierścieni o różnych wielkościach i różnych liczbach zdelokalizowanych elektronów π , które można również przedstawić jako okrąg. W przypadku benzenu okrąg przedstawia 6 elektronów π , które są zdelokalizowane na sześciu atomach węgla tworzących pierścień.

- Rzeczywista cząsteczka benzenu (przedstawiona jako hybryda rezonansowa **III**) jest bardziej trwała niż którakolwiek rezonansowa struktura graniczna, ponieważ dla benzenu można narysować więcej niż jedną równoważną strukturę rezonansową (**I** i **II** powyżej).

Różnica energii między hipotetycznym cykloheksa-1,3,5-trienem (który, gdyby istniał miałby wyższą energię) a benzenem jest określana jako *energia rezonansu* i wskazuje na dodatkową trwałość benzenu spowodowaną delokalizacją elektronów.

• ĆWICZENIE 14.3

Gdyby benzen był cykloheksa-1,3,5-trienem, wiązania węgiel–węgiel byłyby naprzemiennie długie i krótkie, to jak to tutaj przedstawiono. Jednakże rozważanie poniższych struktur jako rezonansowych struktur granicznych (lub połączenie ich strzałką z dwoma grotami) narusza podstawową zasadę teorii rezonansu. Wyjaśnij dlaczego.

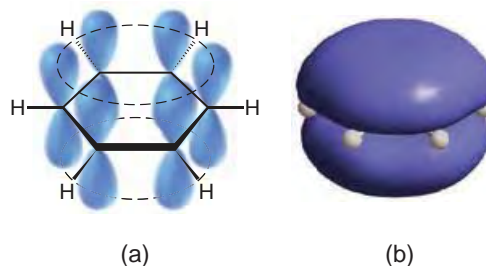


14.6B Wyjaśnienie struktury benzenu na podstawie teorii orbitali molekularnych

Kąty walencyjne między atomami węgla w pierścieniu benzenowym wynoszą 120° . To wskazuje, że atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 . Jeżeli na tej podstawie z atomów węgla sp^2 zbudujemy płaski sześcioczłonowy pierścień, otrzymamy model pokazany na rys. 14.3a. W tym modelu każdy atom węgla ma hybrydyzację sp^2 i ma orbital p zdolny do nakładania się z orbitalami p sąsiednich atomów węgla. Jeżeli uwzględnimy najkorzystniejsze nakładanie się tych orbitali p w całym pierścieniu otrzymamy model pokazany na rys. 14.3b.

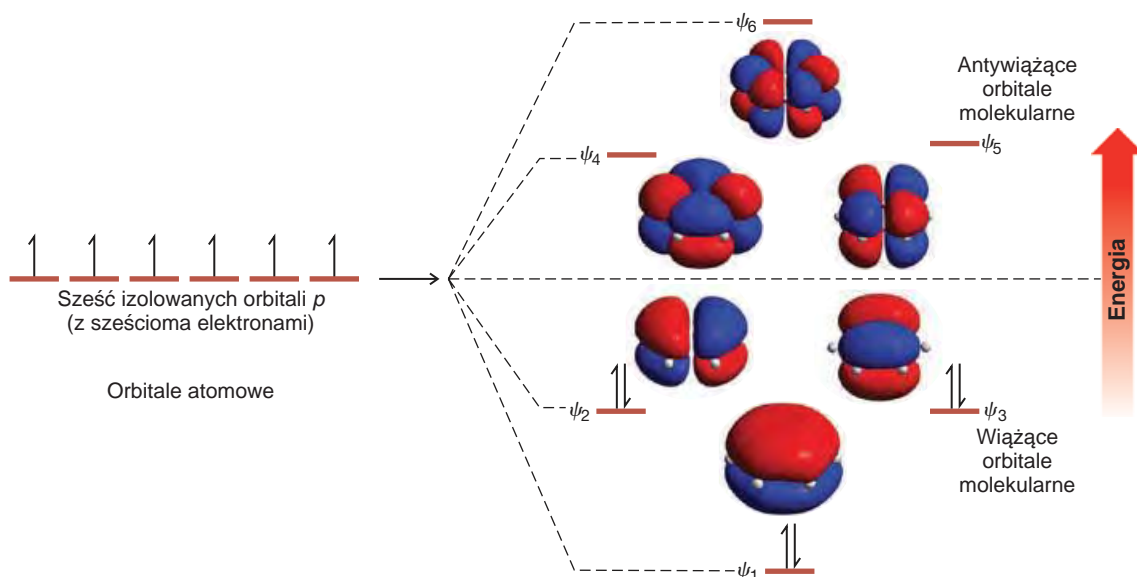
- Jak pamiętamy z zasad mechaniki kwantowej (rozd. 1.11) liczba orbitali molekularnych w cząsteczce jest taka sama, jak liczba orbitali atomowych, z których one powstają oraz, że każdy orbital może być zajęty przez maksymalnie dwa elektrony, o ile ich spiny są przeciwne.

RYS. 14.3 (a) Sześć atomów węgla zhybrydyzowanych sp^2 połączonych w pierścień (każdy atom węgla jest podstawiony atomem wodoru). Każdy atom węgla ma orbital p , o płatach nad i pod płaszczyzną pierścienia. (b) Nakładanie się orbitali p wokół pierścienia powoduje powstanie orbitalu molekularnego zajmującego górną i dolną stronę pierścienia. (Różnice w matematycznym znaku płałów orbitalu nie są pokazane)





Jeżeli uwzględnimy tylko orbitale atomowe p znajdujące się na atomach węgla benzenu powinniśmy otrzymać sześć orbitali molekularnych π . Te orbitale pokazano na rysunku 14.4.

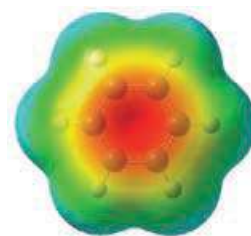


RYS. 14.4 Sześć orbitali atomowych p (po jednym z każdego atomu węgla pierścienia benzenowego) łączy się, aby utworzyć sześć orbitali molekularnych π . Trzy z tych orbitali molekularnych mają energię niższą niż izolowany orbital p ; są to wiążące orbitale molekularne. Trzy spośród orbitali molekularnych mają energię wyższą niż izolowany orbital p ; są to antywiążące orbitale molekularne. Orbitale ψ_2 i ψ_3 mają taką samą energię i określa się je jako zdegenerowane; to samo można powiedzieć o orbitalach ψ_4 i ψ_5 .

Konfigurację elektronową benzenu w stanie podstawowym otrzymamy, obsadzając orbitale molekularne π pokazane na rysunku 14.4, sześcioma elektronami π , zaczynając od orbitalu o najniższej energii. Orbital molekularny π benzenu o najniższej energii powstaje w wyniku nakładania się orbitali p o tym samym matematycznym znaku funkcji falowej na górnej i dolnej stronie pierścienia. W tym orbitalu nie ma płaszczyzny węzłowej (zmiany znaku funkcji falowej orbitalu) prostopadłej do płaszczyzny atomów w pierścieniu. Następne w kolejności orbitale o wyższej energii mają jedną płaszczyznę węzłową. (Ogólnie rzecz biorąc, każdy z kolejnych wyżej energetycznych orbitali π zawiera dodatkową płaszczyznę węzłową). Każdy z tych orbitali jest zajęty przez parę elektronową. Te orbitale mają tę samą energię (są zdegenerowane), ponieważ oba zawierają jedną płaszczyznę węzłową. Razem te trzy orbitale stanowią wiążące orbitale molekularne π cząsteczki benzenu. Następny wyżej energetyczny zestaw orbitali molekularnych π ma dwie płaszczyzny węzłowe, a najwyższy energetyczny orbital molekularny π ma trzy płaszczyzny węzłowe. Te trzy orbitale są antywiązącymi orbitalami π benzenu i w stanie podstawowym są niezajęte. O benzenie można powiedzieć, że ma zamkniętą wiążącą powłokę zdelokalizowanych elektronów π , ponieważ wszystkie jego wiążące orbitale są zajęte sparowanymi elektronami i nie ma elektronów na orbitalach antywiązących. Ta zamknięta wiążąca powłoka zwiększa dodatkowo trwałość benzenu.

Mając omówione orbitale molekularne benzenu, warto się przyjrzeć mapie potencjału elektrostatycznego na powierzchni van der Wallsa benzenu obliczonej za pomocą mechaniki kwantowej (rys. 14.5). Jak widzimy ten obraz jest spójny z naszą wiedzą, że elektrony π benzenu nie są zlokalizowane, ale równo rozproszzone między dolną i górną stroną (nie pokazane) pierścienia węglowego benzenu.

Warto tu zwrócić uwagę na obecne odkrycia pokazujące, że w kryształach benzen uczestniczy w prostopadłych oddziaływaniach między pierścieniami benzenowymi w taki sposób, że względny ładunek dodatni obrzeża jednej cząsteczki wiąże się z względnym ładunkiem ujemnym w płaszczyźnie drugiej cząsteczki benzenu znajdującej się powyżej lub poniżej pierwszej.



RYS. 14.5 Mapa potencjału elektrostatycznego benzenu

14.7 REGUŁA HÜCKLA. REGUŁA $4n + 2$ ELEKTRONÓW π

W 1931 niemiecki fizyk Erich Hückel wykonał serię obliczeń matematycznych, bazując na pewnej teorii, którą sam właśnie stworzył. **Reguła Hückla** dotyczy związków zawierających **jeden płaski pierścień, w którym każdy atom ma orbital p tak, jak ma to miejsce w cząsteczce benzenu.** Jego obliczenia pokazały, że płaski pierścień zawierających $4n + 2$ elektronów π , gdzie $n = 0, 1, 2, 3$, itd. (tj. pierścień zawierający 2, 6, 10, 14 itd. elektronów π), ma podobnie jak benzen zamkniętą powłokę zdelokalizowanych elektronów i powinien mieć znaczącą energię rezonansową.

- Innymi słowy reguła Hückla mówi, że **płaski pierścień o 2, 6, 10, 14, ..., zdelokalizowanych elektronach π powinien być aromatyczny.**

14.7A Jak stworzyć diagram względnych energii orbitali molekularnych π w układzie jednopierścieniowym w oparciu o regułę Hückla

Istnieje prosta metoda tworzenia diagramu pokazującego względne energie orbitali w jednopierścieniowym układzie sprzężonym w oparciu o obliczenia Hückla. W tym celu musimy zastosować następującą procedurę.

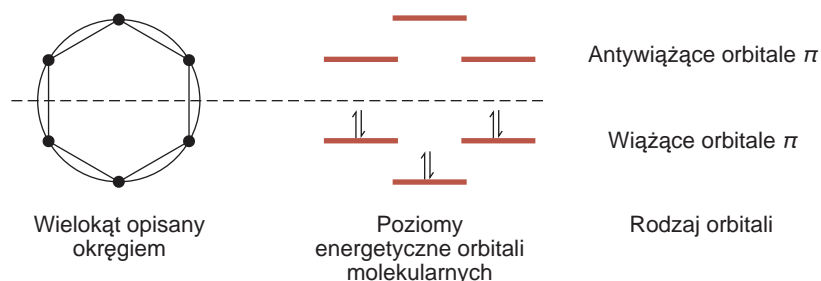
WSKAZÓWKA

Diagramy wykorzystujące metodę okręgu opisanego na wielokącie foremnym (metodę wielokąta i okręgu) określa się czasami jako diagramy Frosta lub okręgi Frosta.

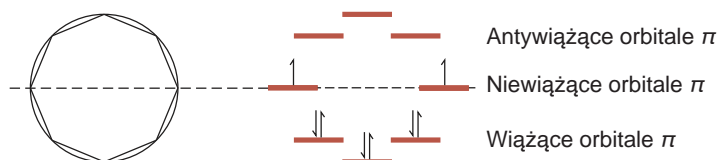
1. Zaczynamy od narysowania wielokąta foremnego odpowiadającego liczbie atomów węgla w pierścieniu, umieszczając jeden z narożników wielokąta na samym dole.
2. Następnie opisujemy na wielokącie okrąg dotykający każdy narożnik wielokąta.
3. W punktach, w których wielokąt styka się z okręgiem rysujemy krótką poziomą linię na zewnątrz okręgu. Poziom każdej linii odpowiada względnej energii danego orbitalu molekularnego π .
4. Następnie rysujemy przerywaną poziomą linię przechodzącą przez środek okręgu. Energie wiążących orbitali molekularnych π są ułożone poniżej tej linii. Energie antywiązących orbitali molekularnych π są powyżej, a te niewiązących orbitali są na poziomie przerywanej linii.
5. Znając liczbę elektronów w pierścieniu, umieszczamy strzałki przedstawiające elektrony na liniach odpowiadających poszczególnym orbitalom, zaczynając od najniższego poziomu energetycznego i zapewniając kolejno wyższe energetycznie orbitale. W przypadku zdegenerowanych orbitali najpierw umieszczamy na nich po jednym elektronie, a dopiero później, jeżeli mamy elektrony, uzupełniamy elektronem o przeciwnym spinie.

Stosując tę metodę do cząsteczki benzenu (rys. 14.6) otrzymujemy te same poziomy energetyczne, które widzieliśmy wcześniej na rysunku 14.4, tj. poziomy energetyczne, które obliczono metodami kwantowo-mechanicznymi.

RYS. 14.6 Metoda Frosta (wielokąta i okręgu) do określania względnych energii orbitali molekularnych π benzenu. Pozioma linia przechodząca przez środek okręgu oddziela orbitale wiążące od orbitali antywiązących. Jeżeli orbital znajduje się na tej przerywanej linii, to jest to orbital niewiązący. Ta metoda została rozwinięta przez C.A. Coulsona (Oxford University)

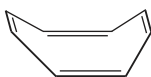


To wyjaśnia, dlaczego cyklooktatraen nie jest aromatyczny. Cyklooktatraen ma w sumie 8 elektronów π . Osiem nie jest liczbą Hückla; to jest $4n$, a nie $4n + 2$. Na podstawie diagramu Frosta (rys. 14.7) możemy wywnioskować, że cyklooktatraen, gdyby był płaski, to w przeciwieństwie do benzenu, nie miałby zamkniętej powłoki elektronów π ; miałby po jednym niesparowanym elektronie na każdym z dwóch orbitali niewiązących. Cząsteczki o niesparowanych elektronach (rodniki) nie są na ogół trwałe; zazwyczaj są bardzo reaktywne i niestabilne. Płaska struktura cyklooktatraenu nie powinna przypominać w najmniejszym stopniu benzenu i nie powinna być aromatyczna.



RYS. 14.7 Orbitale molekularne, jakie posiadałby cyklooktateetraen, gdyby był płaski. Zwróć uwagę, że w przeciwieństwie do benzenu, ta cząsteczka ma dwa orbitale niewiążące, a ponieważ ma 8 elektronów, posiadałby niesparowany elektron na każdym z dwóch orbitali niewiążących (reguła Hunda, rozdz. 1.11). Taki układ nie będzie aromatyczny

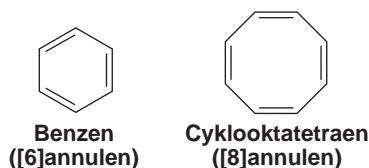
Ponieważ cyklooktateetraen nie uzyskuje dodatkowej trwałości w wyniku planarności, przyjmuje pokazany poniżej kształt wanny. (W rozdziale 14.7E zobaczymy, że tak naprawdę cyklooktateetraen w wyniku wypłaszczenia byłby mniej trwały). Wiązania w cyklooktateetraenie są na przemian długie i krótkie; Z badań rentgenograficznych wiadomo, że mają one odpowiednio 0,148 i 0,134 nm (1,48 i 1,34 Å).



14.7B Annuleny

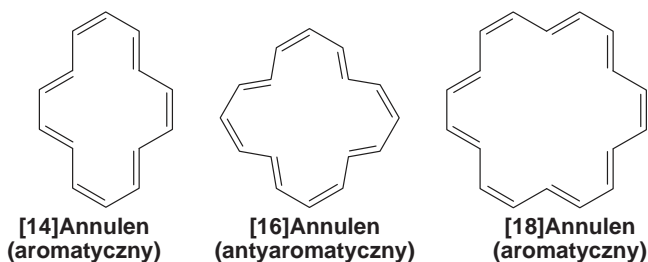
Annuleny jest określeniem klasy monopierścieniowych związków, które mogą być przedstawione jako struktury mające na przemian pojedyncze i podwójne wiązania. Rozmiar pierścienia annulenu jest wskazywany przez liczbę w nawiasach kwadratowych. Zatem benzen jest [6]annulenem, a cyklooktateetraen jest [8]annulenem.

- Reguła Hückla przewiduje, że annuleny będą aromatyczne, jeżeli ich cząsteczki zawierają $4n + 2$ elektronów π i mają płaski szkielet węglowy:

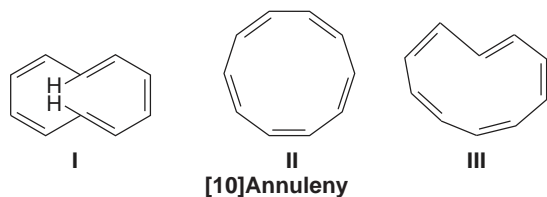


Przed rokiem 1960 jedynymi annulenami, które były dostępne do testowania przewidywań teorii Hückla, były benzen i cyklooktateetraen. Po roku 1960, głównie w wyniku badań prowadzonych przez F. Sondheimera, zsyntezowano kilka annulenów o dużych pierścieniach i sprawdzono przewidywania reguły Hückla.

Rozważ, jako przykłady, [14], [16], [18], [20], [22] i [24]annuleny. Spośród nich jak przewiduje reguła Hückla aromatyczne są [14], [18] i [22]annuleny (zgodnie z $4n + 2$, dla $n = 3, 4, 5$). [16]Annuleny i [24]annuleny są niearomatyczne; są *antyaromatyczne* (zobacz rozdz. 14.7E), są związkami typu $4n$, a nie związkami $4n + 2$:



Zsyntezowano również [10] i [12]annuleny i żaden z nich nie jest aromatyczny. Nie powinniśmy się spodziewać, że [12]annuleny są aromatyczne, ponieważ zawierają 12 elektronów π i nie spełniają reguły Hückla. Z kolei na podstawie liczby elektronów można by się spodziewać, że [10]annuleny będą aromatyczne, ale z kolei ich pierścienie nie są płaskie.



Żaden nie jest aromatyczny, ponieważ żaden nie jest płaski

WSKAZÓWKA

Te nazwy są najczęściej stosowane do sprzężonych pierścieni o 10 i więcej atomach węgla. Bardzo rzadko używa ich się w stosunku do benzenu i cyklooktateetraenu.



[18]Annuleny

[10]Annulen **I** ma dwa wiązania podwójne *trans*. Kąty między wiązaniami w jego cząsteczce wynoszą w przybliżeniu 120° , co powoduje, że w cząsteczce nie ma znacznego naprężenia kąтового. Jednakże atomy węgla w jego pierścieniu nie mogą być koplanarne, ponieważ dwa atomy wodoru znajdujące się w środku pierścienia kolidują ze sobą. Ponieważ pierścień nie jest płaski, orbitale *p* atomów węgla nie są równoległe, przez co nie mogą efektywnie nakładać się wokół pierścienia i utworzyć orbitali molekularnych π układu aromatycznego.

W [10]annulenie z wszystkimi wiązaniami podwójnymi w konfiguracji *cis* (**II**), gdyby był płaski, występowałoby znaczące naprężenie kątowe, ponieważ wewnętrzne kąty między wiązaniami wynosiłyby 144° . W konsekwencji jakakolwiek stabilizacja tego izomeru powstała w wyniku planarności i utworzenia układu aromatycznego byłaby zrównoważona przez destabilizujący efekt zwiększenia naprężenia kąтового. Podobnie, zwiększenie naprężenia kąтового związanego z planarnością cząsteczki izomeru [10]annulenu z jednym wiązaniem podwójnym *trans* (**III**) nie pozwala na powstanie układu aromatycznego.

Po wielu bezskutecznych próbach prowadzonych przez wiele lat w 1965 roku R. Pettit i jego współpracownicy z University of Texas, Austin, zsyntezowali [4]annulen (cyklobutadien). Cyklobutadien jest cząsteczką $4n$, a nie $4n + 2$ i jak powinniśmy się spodziewać, jest bardzo nietrwałym związkiem i jest antyaromatyczny (rozd. 14.7E):

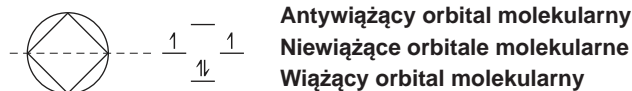


Cyklobutadien
lub [4]annulen
(antyaromatyczny)

PRZYKŁAD 14.2

Używając metody wielokąta i okręgu (Frosta) do naszkicowania orbitali molekularnych cyklobutadienu, wyjaśnij, dlaczego cyklobutadien nie jest aromatyczny.

WYJAŚNIENIE I ODPOWIEDŹ: Rysujemy okrąg na kwadracie skierowanym jednym kątem w dół.



Zgodnie z modelem, dla cyklobutadienu, każdy z niewiązących orbitali molekularnych jest obsadzony jednym niesparowanym elektronem. Z tego powodu uważamy, że cyklobutadien nie może być aromatyczny.

14.7C Spektroskopia NMR. Dowód na delokalizację elektronów w związkach aromatycznych

Widmo ^1H NMR benzenu składa się z pojedynczego, nierozszczepionego sygnału przy δ 7,27. Ten jedyny pojedynczy, nierozszczepiony sygnał jest dowodem na to, że wszystkie atomy wodoru w benzenie są równoważne. Sygnał występuje przy względnie wysokiej częstotliwości i jak zobaczymy, stanowi przekonujący dowód na twierdzenie, że elektrony w benzenie są zdelokalizowane.

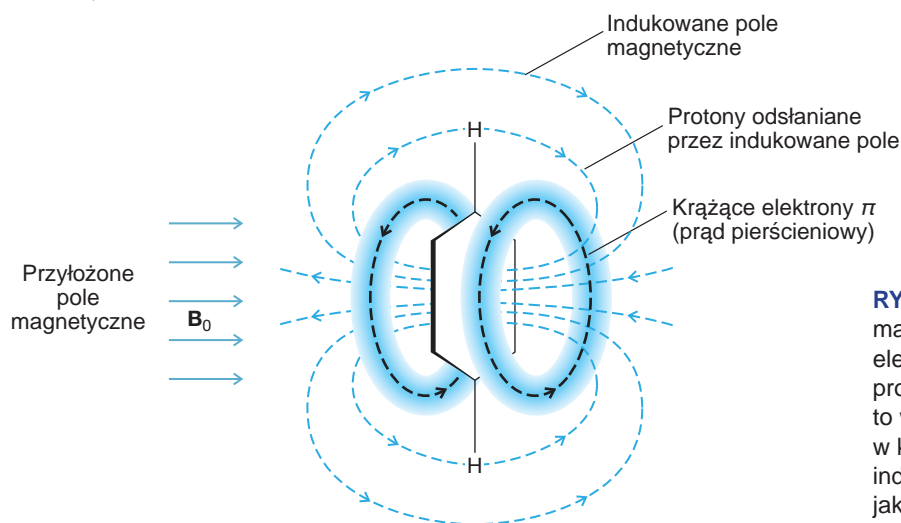
W rozdziale 9.6 dowiedzieliśmy się, że ruch okrężny elektronów σ wiązania C—H powoduje, że protony w alkanach są *przysławiane* od przyłożonego pola magnetycznego spektrometru NMR i w rezultacie te protony absorbują przy niskiej częstotliwości. Teraz wyjaśnimy, że absorpcja protonów benzenu przy wysokiej częstotliwości wynika z *odstawiania powodowanego przez krążenie elektronów π benzenu*, a to z kolei wymaga, by elektrony π były zdelokalizowane.

Gdy cząsteczki benzenu są umieszczone w silnym polu magnetycznym spektrometru NMR, elektrony krążą kierunku pokazanym na rysunku 14.8; w ten sposób tworzą **prąd pierścieniowy**. (Znając fizykę zrozumiesz, dlaczego elektrony krążą ten sposób).

- Krążenie elektronów w cząsteczce benzenu tworzy indukowane pole magnetyczne, które w przestrzeni zajmowanej przez protony zwiększa przyłożone pole magnetyczne. To wzmocnienie powoduje, że protony są silnie *odstawiane* i absorbują przy stosunkowo wysokiej częstotliwości ($\delta \sim 7$).



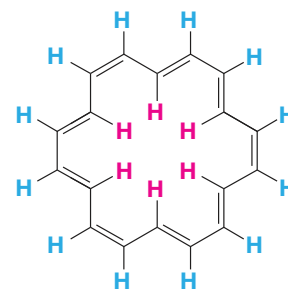
Przez „odsłanianie” rozumiemy, że na protony działają łącznie dwa pola i dlatego całkowite pole magnetyczne jest silniejsze niż byłoby bez pola indukowanego. To silne odsłanianie, które przypisujemy działaniu prądu pierścieniowego powodowanego przez *zdelokalizowane* elektrony π wyjaśnia, dlaczego aromatyczne protony absorbują przy względnie wysokiej częstotliwości.



RYS. 14.8 Indukowane pole magnetyczne powodowane przez elektrony π w benzenie odsłania protony benzenowe. Odsłanianie to wynika z faktu, że w miejscu, w którym znajdują się protony indukowane pole ma ten sam zwrot jak przyłożone zewnętrzne pole

Odsłanianie zewnętrznych protonów aromatycznych, które powstaje w wyniku działania prądu pierścieniowego jest jednym z najlepszych fizycznych dowodów, że elektrony π w pierścieniu aromatycznym są zdelokalizowane. Z tego powodu względnie wysoka częstotliwość absorpcji protonów stanowi często kryterium przy określaniu aromatyczności nowo otrzymanych sprzężonych związków pierścieniowych.

Nie wszystkie aromatyczne protony absorbują przy wysokich częstotliwościach. Protony, które znajdują się wewnątrz związków aromatycznych o dużych pierścieniach (węzła elektronów π) absorbują przy wyjątkowo niskich częstotliwościach, ponieważ są silnie przesłaniane przez indukowane pole magnetyczne, które wewnątrz pierścienia ma przeciwny zwrot (rys. 14.8). Przykładem jest [18]annulen (rys. 14.9). Wewnętrzne protony w [18]annulenie absorbują w wysokim polu przy $\delta -3,0$, powyżej sygnału dla tetrametylosilanu (TMS); z drugiej strony zewnętrzne protony absorbują w bardzo niskim polu przy $\delta 9,3$. Biorąc pod uwagę, że [18]annulen ma $4n + 2$ elektronów, te wyniki stanowią silną przesłankę, że zdelokalizowane elektrony π są dobrym kryterium aromatyczności i że przewidywania reguły Hückla są prawidłowe.

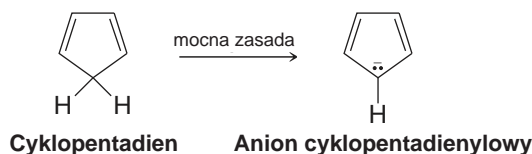


RYS. 14.9 [18]Annulen. Wewnętrzne protony (czerwone) są silnie przesłaniane i absorbują przy $\delta -3,0$. Zewnętrzne protony (niebieskie) są silnie odsłaniane i absorbują przy $\delta 9,3$

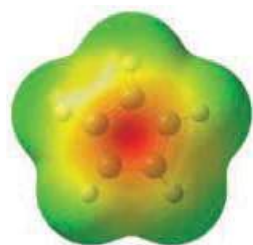
14.7D Jony aromatyczne

Oprócz obojętnych cząsteczek, o których dotychczas mówiliśmy jest pewna liczba jednopierścieniowych specji, które mają albo dodatni, albo ujemny ładunek. Niektóre z tych jonów wykazują niespodziewanie dużą trwałość, co sugeruje, że są jonami aromatycznymi. Właściwości tych jonów również można wytłumaczyć przy użyciu reguły Hückla. Rozważymy teraz dwa przykłady: anion cyklopentadienyłowy i kation cykloheptatrienyłowy.

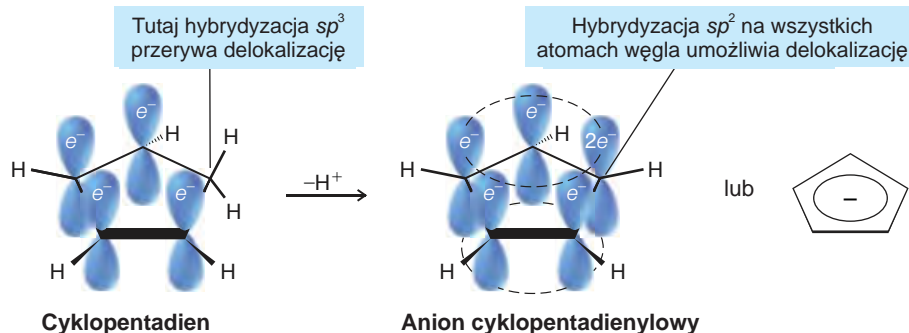
Cyklopentadien nie jest aromatyczny. Jednakże, jak na węglowodór, jest wyjątkowo kwasowy. (pK_a cyklopentadienu wynosi 16, natomiast, pK_a cykloheptatrienu to 36). Ze względu na jego kwasowość, działając średnio mocną zasadą, można przekształcić cyklopentadien w anion. Co więcej, anion cyklopentadienyłowy jest wyjątkowo trwały, a na podstawie spektroskopii NMR wiadomo, że wszystkie pięć atomów wodoru w cząsteczce anionu są równoważne i absorbują w niskim polu.



Analizując strukturę orbitali cyklopentadienu (rys. 14.10) zobaczymy, dlaczego cyklopentadien nie jest aromatyczny. Nie tylko nie ma on odpowiedniej liczby elektronów π , ale jego elektrony π nie mogą być zdelokalizowane wokół całego pierścienia, bo pierścień ten zawiera grupę $-\text{CH}_2-$ z atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 , grupę, w której nie ma orbitalu p .



RYS. 14.11 Mapa potencjału elektrostatycznego anionu cyklopentadienydowego. Całkowity ładunek jonu jest oczywiście ujemny. Rejon, w którym ujemny potencjał jest największy zaznaczono na czerwono, a rejon, gdzie ujemny potencjał najmniejszy na niebiesko. Skupienie ujemnego potencjału pośrodku górnej powierzchni i dolnej (niepokazanej) wskazuje na to, że dodatkowy elektron jonu uczestniczy w aromatycznym układzie π -elektronowym



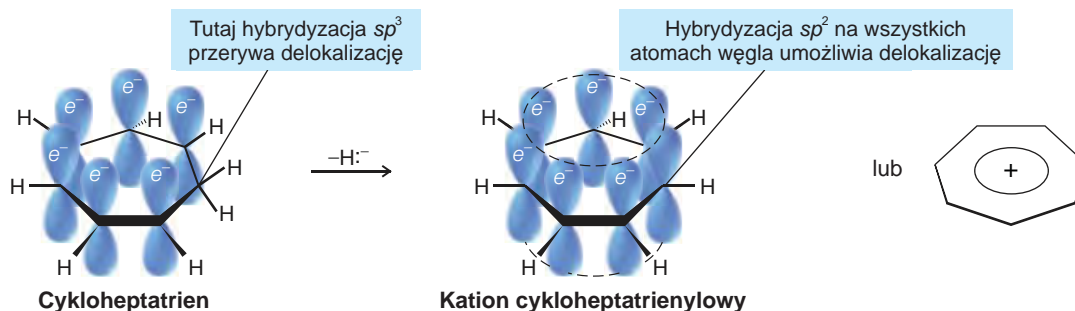
RYS. 14.10 Cyklopentadien nie jest aromatyczny, ponieważ ma tylko cztery elektrony π , a atom węgla o hybrydyzacji sp^3 uniemożliwia delokalizację wokół całego pierścienia. Usunięcie jednego z protonów tworzy anion cyklopentadienydowy, który jest aromatyczny, ponieważ ma 6 elektronów π i wszystkie atomy węgla mają orbital p

Z drugiej strony, jeżeli atom węgla grupy $-\text{CH}_2-$ po utracie jednego protonu przyjmie hybryzację sp^2 (rys. 14.10), to pozostałe dwa elektrony zajmą nowo powstały orbital p . Co więcej, nowy orbital p może nakładać się z orbitalami p znajdującymi się po obu stronach i prowadzić do powstania pierścienia z sześcioma zdelokalizowanymi elektronami π . Ponieważ elektrony π są zdelokalizowane, to wszystkie atomy wodoru w anionie są równoważne, co zgadza się obserwacjami wynikającymi ze spektroskopii NMR. Obliczona dla anionu cyklopentadienydowego mapa potencjału elektrostatycznego (rys. 14.11) również pokazuje symetryczny rozkład ujemnego ładunku w całym pierścieniu i całkowitą symetrię pierścienia.

Sześć, liczba elektronów π w anionie cyklopentadienydowym jest oczywiście liczbą Hückla ($4n + 2$, gdzie $n = 1$).

- Z tego powodu anion cyklopentadienydowy jest **anionem aromatycznym**, a wyjątkowa kwasowość cyklopentadienu wynika z wyjątkowej trwałości jego anionu.

Cykloheptatrien (związek o nazwie zwyczajowej tropyliiden) ma sześć elektronów π . Jednakże te sześć elektronów π w cykloheptatrienie nie może być w pełni zdelokalizowane z powodu obecności grupy $-\text{CH}_2-$, grupy która nie ma dostępnego orbitalu p (rys. 14.12).

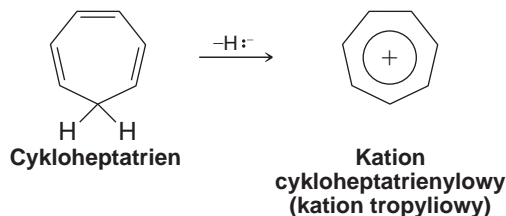


RYS. 14.12 Cykloheptatrien nie jest aromatyczny, mimo że ma sześć elektronów π , ponieważ zawiera w pierścieniu atom węgla o hybrydyzacji sp^3 , który uniemożliwia delokalizację w całym pierścieniu. Usunięcie jonu wodorokowego (H^-) prowadzi do kationu cykloheptatrienydowego, który jest aromatyczny, ponieważ wszystkie atomy węgla mają orbital p , a cząsteczka ciągle ma sześć elektronów

Gdy cykloheptatrien ulegnie reakcji z reagentem zdolnym oderwać od niego jon wodorokowy, tworzy kation cykloheptatrienydowy (tropyliowy). Cykloheptatrien może utracić jon wodorokowy przy niespodziewanych okazjach, a kation cykloheptatrienydowy okazuje się nadzwyczaj trwały. Z widma NMR kationu cykloheptatrienydowego wynika, że wszystkie

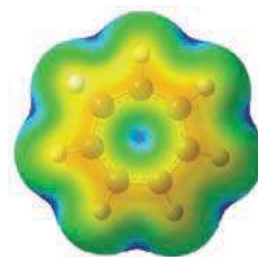


siedem atomów wodoru jest równoważne. Jeżeli przyjrzymy się dokładniej rysunkowi 14.12, zobaczymy, jak możemy wyjaśnić te obserwacje.



Gdy jon wodorokowy zostanie usunięty z grupy $-\text{CH}_2-$ cykloheptatrienu powstaje pusty orbital p , a atom węgla przyjmuje hybrydyzację sp^2 . Powstały kation ma siedem nakładających się orbitali p zawierających sześć zdelokalizowanych elektronów π . Kation cykloheptatrienyowy jest kationem aromatycznym i wszystkie jego atomy wodoru powinny być równoważne, co zostało potwierdzone doświadczalnie.

Obliczona mapa potencjału elektrostatycznego kationu cykloheptatrienyowego (rys. 14.13) również pokazuje wysoką symetrię tego jonu. Potencjał elektrostatyczny pochodzący od elektronów π uczestniczących w układzie aromatycznym, zaznaczony żółto pomarańczowym kolorem, jest równo rozłożony na górnej powierzchni (i na dolnej, której nie pokazano) pierścienia, gdzie elektrony uczestniczą w układzie π pierścienia aromatycznego.

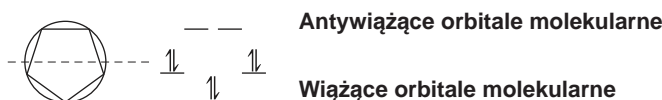


RYC. 14.13 Mapa potencjału elektrostatycznego kationu tropyliowego. Całkowity ładunek jonu jest oczywiście dodatni, a rejony o największym ujemnym potencjale elektrostatycznym są widoczne wokół górnej powierzchni (i na dolnej, której nie pokazano) pierścienia, gdzie elektrony uczestniczą w układzie π pierścienia aromatycznego

● ● ● **PRZYKŁAD 14.3**

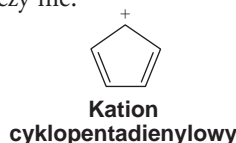
Zastosuj metodę wielokąta i okręgu (Frosta), by wyjaśnić, dlaczego anion cyklopentadienyowy jest aromatyczny.

WYJASNIENIE I ODPOWIEDŹ: Na pięciokącie foremnym o jednym wierzchołku skierowanym w dół opisujemy okrąg. Na tej podstawie stwierdzamy, że poziomy energetyczne orbitali molekularnych są tak ułożone, że trzy orbitale molekularne są wiążące, a dwa antywiązące.



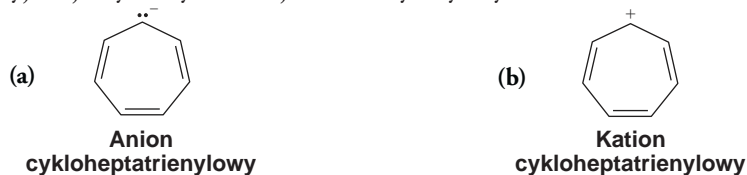
Anion cyklopentadienyowy ma sześć elektronów, co stanowi liczbę Hückla, i wypełniają one w całości orbitale wiążące. W cząsteczce nie ma niesparowanych elektronów na orbitalach antywiązących. Tego właśnie należy spodziewać dla jonu aromatycznego.

Zastosuj metodę wielokąta i okręgu (Frosta) dla kationu cyklopentadienyowego i wyjaśnij, czy jest on aromatyczny, czy nie.



● **ĆWICZENIE 14.4**

Zastosuj metodę wielokąta i okręgu (Frosta) dla kationu i anionu cykloheptatrienyowego i wyjaśnij, czy któryś z nich jest aromatyczny, czy nie.



● **ĆWICZENIE 14.5**

1,3,5-Cykloheptatrien jest nawet mniej kwasowy niż 1,3,5-heptatrien. Wyjaśnij, jak te obserwacje doświadczalne mogą pomóc w uzasadnieniu twoich odpowiedzi w poprzednim ćwiczeniu.

● **ĆWICZENIE 14.6**

ĆWICZENIE 14.7

Gdy 1,3,5-cykloheptatrien reaguje z jednym równoważnikiem molowym bromu w temperaturze 0°C, ulega addycji 1,6. **(a)** Napisz strukturę tego produktu. **(b)** W wyniku ogrzewania ten produkt addycji 1,6 łatwo traci cząsteczkę HBr i tworzy związek o wzorze cząsteczkowym C_7H_7Br , nazywany bromkiem tropyliowym (cykloheptatrienyłu). Bromek ten jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach niepolarnych, ale jest rozpuszczalny w wodzie; ma także niespodziewanie wysoką temperaturę topnienia (203°C), a gdy wodny roztwór bromku cykloheptatrienyłu zostanie poddany reakcji z azotanem srebra tworzy się osad AgBr. Na podstawie tych wyników doświadczalnych, co można powiedzieć o wiązaniach w bromku cykloheptatrienyłu?

14.7E Związki aromatyczne, niearomatyczne i antyaromatyczne

- Związek aromatyczny ma elektrony π zdelokalizowane na całym pierścieniu i jest stabilizowany przez delokalizację elektronów π .

Jak już widzieliśmy, wygodną metodą do określenia, czy elektrony π układzie pierścieniowym są zdelokalizowane jest użycie spektroskopii NMR. Metoda ta dostarcza bezpośredniego fizycznego dowodu na to, czy elektrony π są, czy nie są zdelokalizowane.

Ale co my tak właściwie rozumiemy, mówiąc, że związek jest stabilizowany przez delokalizację elektronów π ? Mamy pewne pojęcie, co to może oznaczać z naszego porównania ciepła uwodornienia benzenu oraz ciepła uwodornienia obliczonego dla hipotetycznego 1,3,5-cykloheksatrienu. Widzieliśmy, że benzen, w którym elektrony π są zdelokalizowane jest o wiele bardziej trwały niż 1,3,5-cykloheksatrien (model, w którym elektrony π nie są zdelokalizowane). Określiśmy różnicę energii między nimi jako energię rezonansu (energię delokalizacji) lub energię stabilizacji.

By wykonać podobne porównanie dla innych związków aromatycznych, musimy użyć właściwego modelu. Ale co może być takim modelem?

Jednym ze sposobów szacowania, czy związek pierścieniowy jest stabilizowany przez delokalizację elektronów π wokół jego pierścienia, jest porównanie go z otwartołańcuchowym związkiem o tej samej liczbie elektronów π . To podejście jest szczególnie użyteczne, ponieważ daje nam możliwości stworzenia modeli nie tylko dla annulenów, ale także dla aromatycznych kationów i anionów. (Oczywiście należy wprowadzić poprawki, jeżeli układ pierścieniowy jest naprężony).

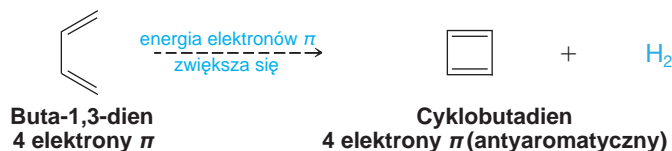
Stosując to podejście, postępujemy następująco:

1. Jako nasz model wybieramy liniowy łańcuch atomów o hybrydyzacji sp^2 o tej samej liczbie elektronów π co nasz związek pierścieniowy.
2. Następnie wyobrażamy sobie usuwanie atomów wodoru z każdego końca łańcucha i łączenie końców, by utworzyć pierścień.

- Jeżeli, bazując na podstawie wiarygodnych obliczeń lub eksperymentów, pierścień ma niższą energię elektronów π , to pierścień jest aromatyczny.
- Jeżeli pierścień i łańcuch mają taką samą energię elektronów π , to pierścień określamy jako niearomatyczny.
- Jeżeli pierścień ma większą energię elektronów π niż otwarty łańcuch, to pierścień jest **antyaromatyczny**.

Rzeczywiste obliczenia i eksperymenty używane do określania energii elektronów wykraczają poza zakres tego podręcznika, ale możemy przestudiować cztery przykłady, w których przedstawiono jak można zastosować to podejście.

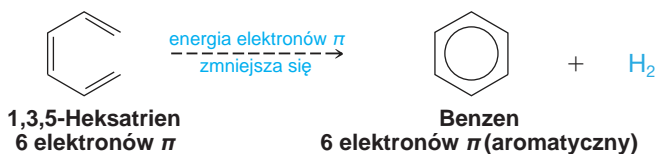
Cyklobutadien W przypadku cyklobutadienu rozważamy zmianę energii elektronów π dla następującego hipotetycznego przekształcenia





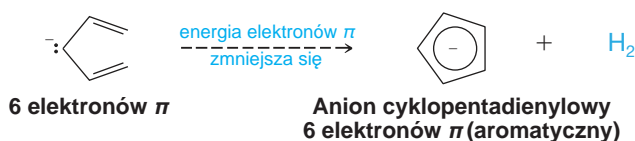
Z obliczeń wynika i zostaje potwierdzone doświadczalnie, że energia elektronów π w cyklobutadienie jest wyższa niż w jego otwartołańcuchowym odpowiedniku. Stąd cyklobutadien określa się jako antyaromatyczny.

Benzen Nasze porównanie opiera się na następującym hipotetycznym przekształceniu:



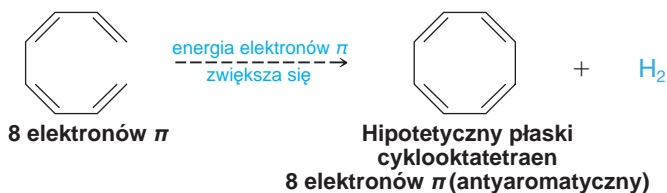
Z obliczeń wynika i zostaje potwierdzone doświadczalnie, że energia elektronów π w benzenie jest niższa niż w 1,3,5-heksatrienie. Również na tej podstawie benzen określa się jako aromatyczny.

Anion cyklopentadienyłowy Tutaj używamy liniowego anionu w naszym hipotetycznym przekształceniu:



Z obliczeń, jak i doświadczalnie potwierdza się, że w cyklicznym anionie energia elektronów π jest niższa niż w liniowym odpowiedniku. Stąd anion cyklopentadienyłowy określa się jako aromatyczny.

Cyklooktatetraen W przypadku cyklooktatetraenu rozważmy następujące hipotetyczne przekształcenie:



Tutaj zarówno z obliczeń, jak i doświadczalnie wynika, że płaski cyklooktatetraen miałby wyższą energię elektronów π niż otwartołańcuchowy oktatetraen. Zatem płaska forma cyklooktatetraenu byłaby, o ile by istniała, antyaromatyczna. Jak widzieliśmy wcześniej cyklooktatetraen nie jest płaski i zachowuje się jak prosty cykliczny polien.

PRZYKŁAD 14.4

Z obliczeń wynika, że energia elektronów π w przedstawionym poniżej hipotetycznym przekształceniu kationu allilowego do kationu cyklopropenyłowego zmniejsza się. Czy to oznacza, że kation cyklopropenyłowy może być aromatyczny?



WYJAŚNIENIE I ODPOWIEDZI: Ponieważ energia elektronów π w pierścieniowym kationie jest niższa niż w kationie allilowym, możemy przyjąć, że kation cyklopropenyłowy będzie aromatyczny (zobacz ćwiczenie 14.9, by dowiedzieć się o tym kationie).

ĆWICZENIE 14.8

Kation cyklopentadienyłowy jest w sposób oczywisty *antyaromatyczny*. Wyjaśnij, co to oznacza na podstawie energii elektronów π układu pierścieniowego i otwartołańcuchowego.

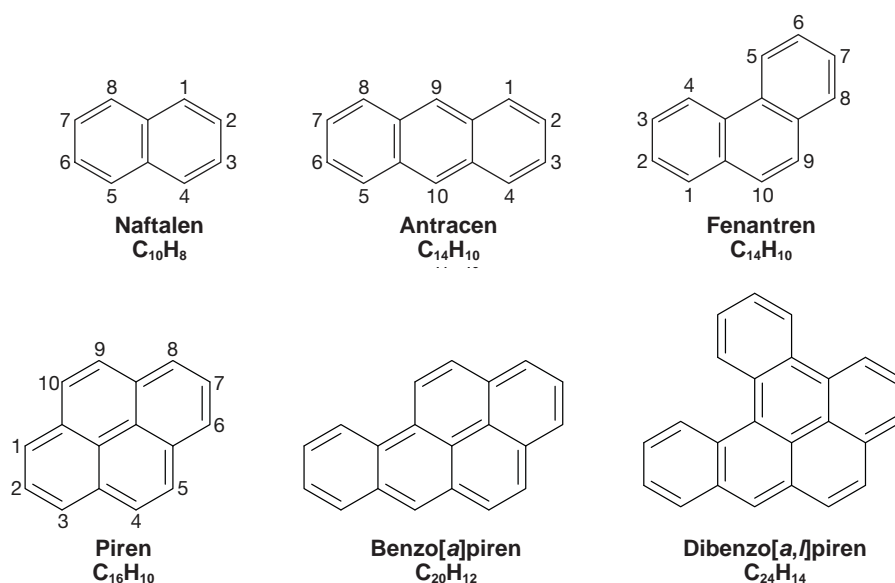
ĆWICZENIE 14.9

W 1967 roku R. Breslow (Columbia University) i jego współpracownicy pokazali, że dodatek SbCl_5 do roztworu 3-chlorocyklopropenu w CH_2Cl_2 powoduje wytrącenie się białego ciała stałego o składzie $\text{C}_3\text{H}_3^+\text{SbCl}_6^-$. Z pomiarów spektroskopowych NMR roztworu tej soli wynika, że wszystkie atomy wodoru są równoważne. **(a)** Jaki nowy aromatyczny jon otrzymali ci naukowcy? **(b)** Ilu sygnałów ^{13}C NMR można spodziewać się dla tego jonu?

14.8 INNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

14.8A Benzenoidowe związki aromatyczne

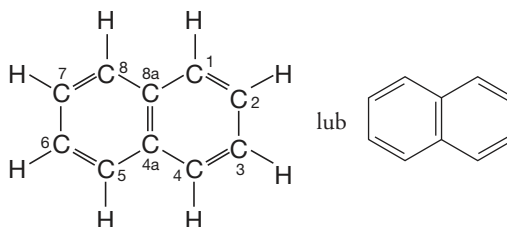
Oprócz dotychczas omawianych związków aromatycznych istnieje wiele innych przykładów tego typu związków. Na rysunku 14.14 pokazano kilka z szerokiej klasy **benzenoidowych związków aromatycznych** nazywanych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA, ang. *polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAH).



RYS. 14.14 Benzenoidowe węglowodory aromatyczne. Niektóre z wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), takie jak dibenzo[a,h]piren, są kancerogenami. (Zobacz „Ważne, ale niewidoczne, epoksydy” na końcu rozdziału 11)

- Benzenoidowe wielopierścieniowe węglowodory **aromatyczne** są zbudowane z cząsteczek zawierających dwa lub więcej *skondensowanych* pierścieni benzenowych

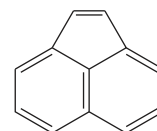
Spojrzenie na jeden z tych związków, naftalen, pozwoli zrozumieć, co mamy na myśli przez tę definicję. Na podstawie teorii rezonansu cząsteczka naftalenu może być rozważana jako hybryda trzech struktur Kekulégo. Jedną ze struktur Kekulégo, najważniejszą pokazano na rysunku 14.15. Dwa spośród atomów węgla w naftalenu (C_{4a} i C_{8a}) są wspólne dla obu pierścieni. Położenia wspólne określa się jako pozycje kątowe. Te atomy mają wiązania z innymi atomami węgla i nie mają przyłączonych do siebie atomów wodoru.



RYS. 14.15 Jedna ze struktur Kekulégo dla naftalenu

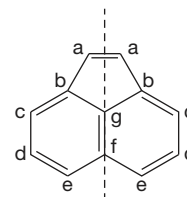

PRZYKŁAD 14.5

Ilu sygnałów ^{13}C NMR należy spodziewać się dla acenaftyleny?



Acenaftylen

WYJAŚNIENIE I ODPOWIEDŹ: Acenaftylen ma płaszczyznę symetrii, dzięki czemu pięć atomów węgla po lewej (a-e, na rysunku obok) staje się równoważnymi z tymi po prawej stronie cząsteczki. Atomy węgla f i g są tu szczególne. Przeto acenaftylen powinien dawać siedem sygnałów ^{13}C NMR.



Acenaftylen

Ilu sygnałów ^{13}C NMR należy spodziewać się dla **(a)** naftalenu, **(b)** antracenu, **(c)** fenantrenu i **(d)** pirenu?

ĆWICZENIE 14.10

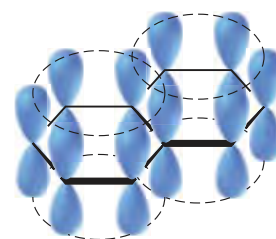
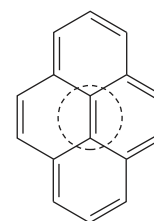
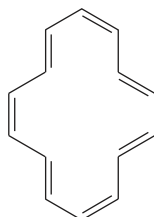
Obliczenia orbitali molekularnych dla naftalenu zaczynamy od modelu pokazanego na rysunku 14.16. Orbitale p nakładają się na obwodzie obu pierścieni i poprzez pozycje kątowe.

Gdy dla naftalenu zostaną przeprowadzone obliczenia orbitali molekularnych, używając modelu pokazanego na rysunku 14.16, wyniki tych obliczeń zgadzają się z naszą doświadczalną wiedzą o naftalenie. Obliczenia wskazują, że delokalizacja 10 elektronów π na dwóch pierścieniach tworzy strukturę o znacząco niższej energii niż ta obliczona dla którejkolwiek pojedynczej struktury Kekulégo. W konsekwencji naftalen ma znaczącą energię rezonansu. Bazując na naszej wiedzy o benzenie, skłonność naftalenu do reagowania w reakcjach substytucji, a nie addycji oraz wykazywanie innych właściwości związanych ze związkami aromatycznymi jest zrozumiała.

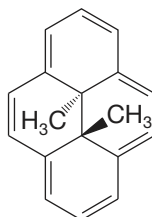
Antraceni i fenantren (rys. 14.14) są izomerami. W antracenie trzy pierścienie są skondensowane liniowo, a w fenantrenie – kątowno (są skondensowane tak, że tworzą cząsteczkę zgiętą). Obie te cząsteczki również wykazują dużą energię rezonansu i właściwości chemiczne typowe dla związków aromatycznych.

Piren (rys. 14.17) także jest aromatyczny. Piren jest znany już od długiego czasu; pochodne pirenu są obiektem badań, którymi pokazano inne interesujące zastosowania reguły Hückla.

By zrozumieć te konkretne badania musimy zwrócić szczególną uwagę na strukturę Kekulégo pirenu (rys. 14.17). Całkowita liczba elektronów π w wynosi szesnaście (8 wiązań podwójnych = 16 elektronów π). 16 nie jest liczbą Hückla, ale **reguła Hückla została stworzona tylko dla związków jednopierścieniowych**, a piren jest w oczywisty sposób czteropierścieniowy. Jednak, jeżeli pominiemy wewnętrzne wiązanie podwójne w pirenie i uwzględnimy jedynie obwód zobaczymy, że obwód jest płaskim pierścieniem z 14 elektronami π . Tak naprawdę obwód wygląda jak [14]annulen, a 14 jest liczbą Hückla ($4n + 2$, gdzie $n = 3$), w związku z czym można przyjąć, że obwód pirenu byłby aromatyczny pod nieobecność wewnętrznego wiązania podwójnego.


RYS. 14.16 Orbitale p naftalenu

RYS. 14.17 Jedna ze struktur Kekulégo pirenu. Wewnętrzne wiązanie podwójne jest dla podkreślenia dodatkowo ujęte w przerywany okrąg


[14]Annulen

*trans*-15,16-Dimetylodihdropiren

Te przewidywania zostały potwierdzone, gdy V. Boekelheide (University of Oregon) zsyntezował *trans*-15,16-dimetylodihydropiren i pokazał, że jest on aromatyczny.

• ĆWICZENIE 14.11

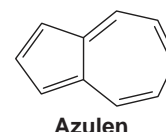
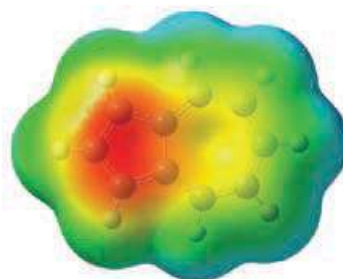
Oprócz sygnałów w niskim polu, we widmie ^1H NMR *trans*-15,16-dimetylodihydropirenu jest również sygnał w wysokim polu przy $\delta -4,2$. Wyjaśnij, co powoduje obecność tego sygnału.

14.8B Niebenzenoidowe związki aromatyczne

Naftalen, fenantren i antracen są przykładami *benzenoidowych* związków aromatycznych. Z drugiej strony anion cyklopentadienyłowy, kation cykloheptatrienyłowy, *trans*-15,16-dimetylodihydropiren i aromatyczne annuleny (poza [6]annulenem) są określane jako **niebenzenoidowe związki aromatyczne**.

Innym przykładem *niebenzenoidowego* węglowodoru aromatycznego jest azulen. Energia rezonansu dla azulenu wynosi $205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Występuje w nim znaczące przesunięcie ładunku między pierścieniami, które pokazano na mapie potencjału elektrostatycznego azulenu (rys. 14.18). Za tę właściwość azulenu odpowiadają czynniki związane z aromaticznością (zobacz ćwiczenie 14.12).

RYŚ. 14.18 Obliczona dla azulenu mapa potencjału elektrostatycznego. (Obszary czerwone są bardziej ujemne, a niebieskie mniej ujemne)




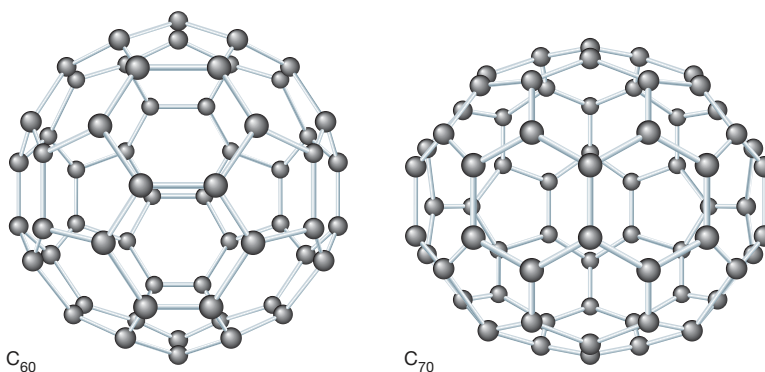
• ĆWICZENIE 14.12

Azulen ma znaczny moment dipolowy. Podaj struktury rezonansowe, które wyjaśniają powstanie momentu dipolowego i pomogą wyjaśnić aromaticzność azulenu.

14.8C Fullereny

W 1990 roku W. Krätschmer (Max Planck Institute, Heidelberg), D. Huffman (University of Arizona) i ich współpracownicy opisali pierwszą praktyczną syntezę C_{60} , cząsteczki o kształcie piłki nożnej i nazwanej *buckminsterfullerene**. Utworzony przez ogrzewanie grafitu prądem elektrycznym w atmosferze obojętnej C_{60} należy do nowej fascynującej grupy związków aromatycznych nazywanych **fullerenami**. Fullereny są klatkowymi cząsteczkami o geometrii ściętego dwudziestościanu lub kopuły geodezyjnej. Struktura C_{60} i jego istnienie zostało ustalone pięć lat wcześniej przez H.W. Kroto (University of Sussex), R.E. Smalley'a i R.F. Curla (Rice University) i ich współpracowników. Kroto, Curl i Smalley odkryli, że oba C_{60} i C_{70} (rys. 14.19) są wysoce trwałymi składnikami mieszaniny klastrow

 **Za odkrycie fullerenów w 1996 roku profesorowie CURL, KROTO i SMALLEY otrzymali Nagrodę Nobla.**



RYŚ. 14.19 Struktura C_{60} i C_{70} .

(Przedrukowano za zgodą z Diederich, F. i Whetten, R.L. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 25, s. 119–126. Copyright 1992 American Chemical Society)

* Prawidłowa nazwa tej cząsteczki to $(\text{C}_{60}\text{-Ih})[5,6]\text{fulleren}$ (przyj. tłum.).



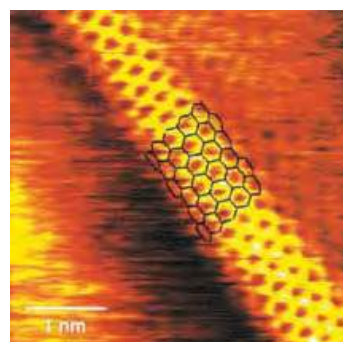
węglowych utworzonych przez odparowywanie grafitu za pomocą promieniowania laserowego. Od roku 1990 chemicy zsyntezowali wiele innych większych i mniejszych fullerenów i rozpoczęli badania interesującej chemii tych związków.

Podobnie jak kopuła geodezyjna, fullereny są zbudowane z sieci pięciokątów i sześciokątów. By zamknąć się w sferoidę, fulleren musi mieć dokładnie 12 pięciokątnych ścian, ale ilość ścian sześciokątnych może się zmieniać. Struktura C_{60} zawiera 20 ścian sześciokątnych, C_{70} zawiera 25. Każdy atom węgla we fullerenie ma hybrydyzację sp^2 i tworzy wiązania σ z trzema innymi atomami węgla. Pozostały, przy każdym atomie węgla, elektron jest zdelokalizowany w układzie orbitali molekularnych, które nadają całej cząsteczce charakter aromatyczny.

Chemia fullerenów jest nawet bardziej fascynująca niż ich synteza. Fullereny mają duże powinowactwo elektronowe i łatwo przyjmują elektrony od metali alkalicznych, tworząc nową fazę metaliczną – sól „fullerenową”. Jedną z takich soli K_3C_{60} tworzy trwale kryształy metaliczne składające się z ściennic centrowanego układu regularnego fullerenów z jonami potasu pomiędzy nimi. Poniżej temperatury 18 K przemienia się on w nadprzewodnik. Zsyntezowano również fullereny zawierające atom metalu wewnątrz klatki atomów węgla.

Nanorurki

Nanorurki są względnie nową klasą materiałów węglowych podobnych do fullerenów. **Nanorurka** jest strukturą, która wygląda jak gdyby została utworzona przez zrolowanie warstwy atomów węgla o strukturze grafitu (płaskiej sieci skondensowanych pierścieni benzenowych przypominających gęstą siatkę ogrodzeniową) w kształt rury i zamknięta z obu końców połówkami fullerenu. Nanorurki są bardzo wytrzymałe, są ok. 100 razy bardziej wytrzymałe od stali. Oprócz ich potencjalnego zastosowania do wzmacniania nowych materiałów kompozytowych, dla niektórych nanorurek wykazano, że mogą one działać jako przewodniki prądu elektrycznego lub półprzewodniki, zależnie od ich konkretnej postaci. Nanorurki były również używane jako ostrze skanujące w analizie cząstek DNA i białek za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Dla tych związków przewiduje się wiele różnych zastosowań, m.in. innymi jako naczynia reakcyjne o wielkości cząsteczkowej czy kapsuły dostarczające leki.



Siec pierścieni benzenowych, zaznaczonych na czarno na zdjęciu pochodzącym ze skaningowego mikroskopu tunelowego (STM), składających się na ścianę nanorurki

Zdjęcie dzięki uprzejmości C. M. Liebera, Harvard University

14.9 HETEROCYKLIKALNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

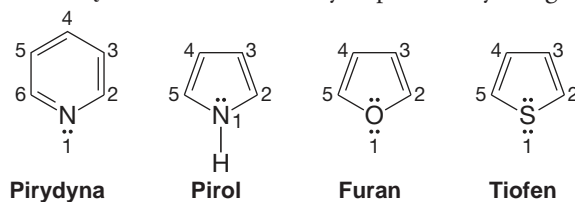
Prawie wszystkie cykliczne cząsteczki, które dotychczas omawialiśmy miały pierścienie zbudowane całkowicie z atomów węgla. Jednakże w pierścieniach wielu związków cyklicznych znajdują się pierwiastki inne niż węgiel.

- Związki cykliczne, które zawierają pierwiastek inny niż węgiel są nazywane **związkami heterocyklicznymi**.

Cząsteczki heterocykliczne są bardzo powszechnie spotykane w przyrodzie. Z tego powodu oraz ponieważ niektóre z tych cząsteczek są aromatyczne, powinniśmy teraz omówić kilka przykładów **heterocyklicznych związków aromatycznych**.

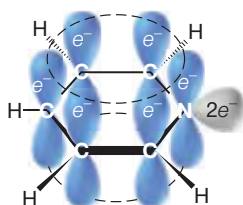
Najbardziej rozpowszechnione są związki heterocykliczne zawierające azot, tlen lub siarkę. Cztery ważne przykłady podano poniżej w postaci wzorów Kekulégo. Każdy z nich jest *aromatyczny*:

- pirydyna jest zbliżona elektronowo do benzenu,
- pirol, furan i tiofen są zbliżone do anionu cyklopentadienylowego.

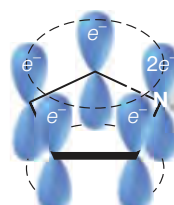
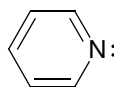


Atom azotu zarówno w cząsteczce pirydyny, jak i cząsteczce pirolu, ma hybrydyzację sp^2 . W pirydynie (rys. 14.20) atom azotu o hybrydyzacji sp^2 oddaje jeden wiążący elektron do układu π . Ten elektron, razem z pięcioma elektronami pochodzącymi z pięciu atomów węgla daje pirydynie sekstet elektronów, podobnie, jak ma to miejsce w benzenie. Dwa niezwiązane elektrony azotu pirydyny znajdują się na orbitalu sp^2 , który leży w tej samej płaszczyźnie co atomy pierścienia. Ten orbital sp^2 nie nakłada się z orbitalami p pierścienia (jest *prostopadły* do orbitali p). Niewiążąca para elektronowa na azocie nie jest częścią układu π elektronowego i te elektrony nadają pirydynie właściwości słabej zasady.

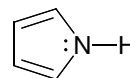
W pirolu (rys. 14.21) elektrony są ułożone w inny sposób. Ponieważ atomy węgla pierścienia pirolu dostarczają tylko 4 elektrony π , to, by powstał sekstet aromatyczny, atom azotu o hybrydyzacji sp^2 musi dostarczyć dwa elektrony. Ponieważ te elektrony są częścią sekstetu aromatycznego nie mogą tworzyć wiązania z protonem. Z tego powodu w wodnym roztworze pirol nie jest wyraźnie zasadowy.



RYC. 14.20 Pirydyna jest aromatyczna i słabo zasadowa. Jej atom azotu ma niewiążącą parę elektronową na orbitalu sp^2 (zaznaczoną kolorem szarym), która nie jest częścią układu aromatycznego

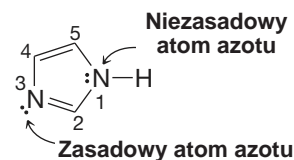


RYC. 14.21 Pirol jest aromatyczny, ale nie jest zasadowy. Nie ma niewiążących par elektronowej. Para elektronowa przy atomie azotu jest częścią układu aromatycznego

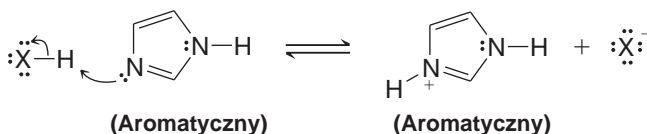


PRZYKŁAD 14.6

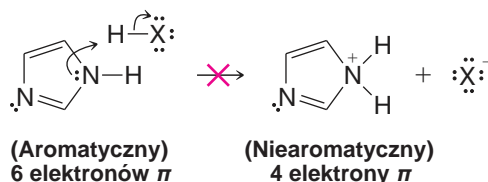
Imidazol (wzór obok) zawiera dwa atomy azotu. N3 jest zasadowy (podobnie jak atom azotu w pirydynie). N1 nie jest zasadowy (podobnie jak atom azotu w pirolu). Wyjaśnij różnice zasadowości tych dwóch atomów azotu.



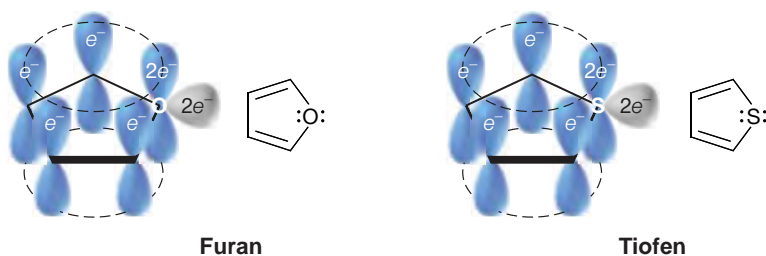
WYJAŚNIENIE I ODPOWIEŹ: Gdy imidazol przyłącza proton do N3, para elektronowa, która przyłącza proton, nie jest częścią układu sześciu elektronów π , który powoduje, że imidazol jest aromatyczny. Dlatego tworząca się sprzężona zasada jest nadal aromatyczna (stanowi kation aromatyczny) i ciągle jest stabilizowana przez energię rezonansową.



Z drugiej strony, gdyby imidazol przyłączył proton do N1, to powstający jon (który się nie tworzy) **nie** byłby aromatyczny i miałby znacznie większą energię potencjalną (stabilizacja poprzez rezonans zostałaby utracona). Zatem N1 nie jest znacząco zasadowy.



Furan i tiofen mają strukturę bardzo podobną do pirolu. Atom tlenu furanu i atom siarki w tiofenu mają hybrydyzację sp^2 . W obu związkach orbital p heteroatomu daje dwa elektrony do układu π . Atomy tlenu i siarki, furanu i tiofenu mają niezwiązaną parę elektronową na orbitalu sp^2 (rys. 14.22), która jest prostopadła do układu π .

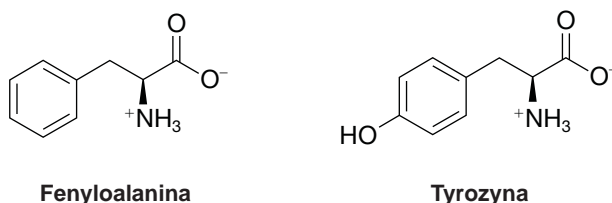


RYS. 14.22 Furan i tiofen są aromatyczne. W obu przypadkach heteroatom dostarcza parę elektronów do układu aromatycznego. Każdy z nich ma również niezwiązaną parę elektronową na orbitalu sp^2 , która nie jest częścią układu aromatycznego

14.10 ZWIĄZKI AROMATYCZNE W BIOCHEMII

Związki zawierające pierścień aromatyczny mają wielkie znaczenie w reakcjach, które przebiegających w organizmach żywych. Opisać je wszystkie w tym rozdziale byłoby zadaniem niemożliwym. Dlatego w tym miejscu omówimy kilka przykładów, a w dalszej części zobaczymy jeszcze następne.

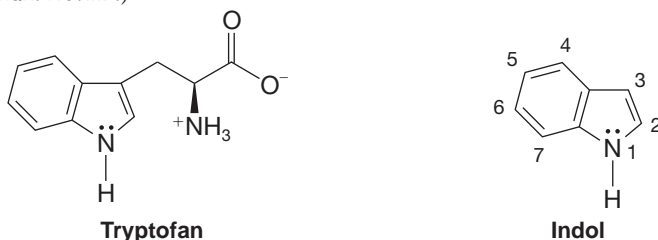
Pierścień benzenowy zawierają dwa aminokwasy konieczne do syntezy białek:



Fenylalanina

Tyrozyna

Trzeci aromatyczny aminokwas, tryptofan, zawiera pierścień benzenowy skondensowany z pierścieniem pirolu (taki układ pierścieni aromatycznych nazywa się układem indolowym; zobacz rozdz. 20.1B.)

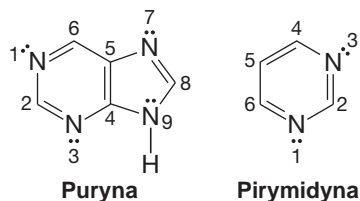


Tryptofan

Indol

Jak się okazało, ludzie z powodów ewolucyjnych, nie mają zdolności do biochemicznej syntezy pierścienia benzenowego. W rezultacie obecność zarówno fenylalaniny, jak i tryptofanu w diecie człowieka jest kluczowa. Ponieważ tyrozyna może być syntezowana z fenylalaniny w reakcji katalizowanej przez enzym nazywany *hydroksylazą fenylalaninową*, zawartość tyrozyny w diecie nie jest kluczowa tak długo, jak długo jest dostęp do fenylalaniny.

W wielu układach biochemicznych są obecne również heterocykliczne związki aromatyczne. Pochodne puryny i pirymidyny są kluczowymi fragmentami DNA i RNA.



Puryna

Pirymidyna

DNA jest cząsteczką odpowiadającą za przechowywanie informacji genetycznej, a RNA bierze udział w syntezie enzymów i innych białek (rozd. 25).

(a) Grupa $-SH$ jest czasami nazywana *grupą merkaptanową*, 6-merkaptopuryna jest używana w leczeniu ostrej białaczki. Narysuj jej wzór. **(b)** Allopurinol (6-hydroksypuryna) jest związkiem używanym do leczenia dny moczanowej. Narysuj jego wzór.

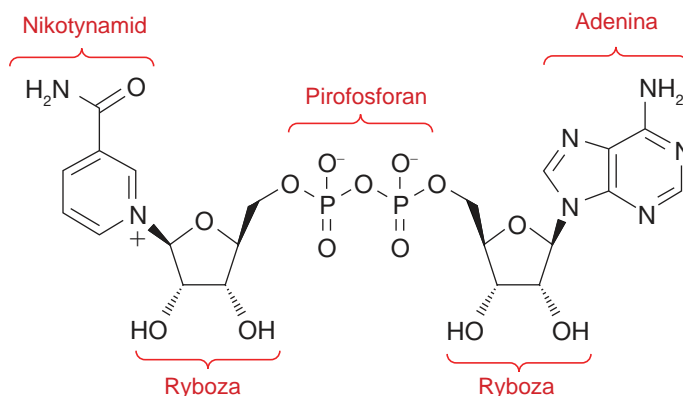
• ĆWICZENIE 14.13



Media Bakery

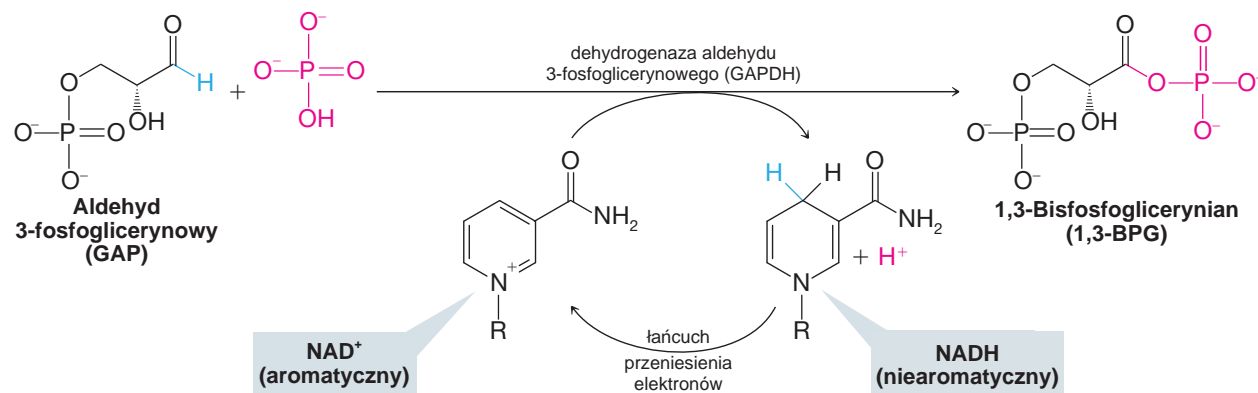
Produkty mleczne, fasola, ryby, mięso i drób to źródła niezbędnych aminokwasów

Dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy jest jednym z najważniejszych koenzymów (rozd. 24.9) w biologicznych utlenieniach i redukcjach, w swojej strukturze zawiera zarówno pochodną pirydyny (nikotynamid) i pochodną puryny (adenina). Jego wzór pokazano na rysunku 14.23 w postaci utlenionej (NAD^+), która zawiera aromatyczny pierścień pirydynowy. Zredukowana postać koenzymu to NADH, w którym pierścień pirydynowy nie jest aromatyczny z powodu obecności dodatkowego atomu wodoru i dwóch elektronów w pierścieniu.



RYS. 14.23 Dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy (NAD^+)

Kluczowym zadaniem NAD^+ w metabolizmie jest działanie jako koenzym dehydrogenazy aldehydu 3-fosfoglicerynowego (GAPDH) w glikolizie, w procesie, w którym glukoza jest rozkładana w celu wytwarzania energii. W reakcji katalizowanej przez GAPDH (rys. 14.24), grupa aldehydowa w aldehydzie 3-fosfoglicerynowym (GAP) jest utleniana do grupy karboksylowej, włączonej w acylofosforan (mieszany bezwodnik) w 1,3-bisfosfoglicerynianie (1,3-BPG). Jednocześnie aromatyczny pierścień pirydynowy NAD^+ ulega redukcji do wyższej energetycznie postaci, NADH. Jedną z dróg, którą energia chemiczna przechowywana w niearomatycznym pierścieniu NADH jest używana to wytwarzanie ATP w mitochondriach, gdzie ma miejsce przeniesienie elektronów przez cytochrom i utleniająca fosforylacja. Uwolnienie energii chemicznej z NADH przez utlenienie do bardziej trwałej aromatycznej postaci NAD^+ jest połączone z przeniesieniem protonów przez wewnętrzną błonę mitochondrialną. Na błonie mitochondrialnej powstaje gradient elektrochemiczny, który powoduje syntezę ATP przez enzym syntetazę ATP.

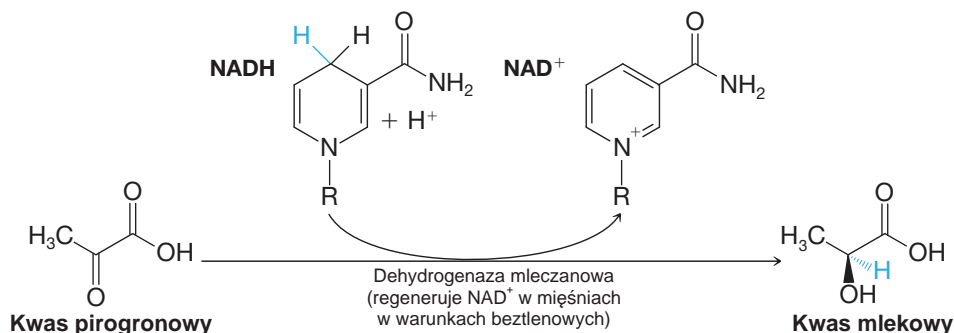


RYS. 14.24 NAD^+ jako koenzym dehydrogenazy aldehydu 3-fosfoglicerynowego (GAPDH) utleniający aldehyd 3-fosfoglicerynowy (GAP) do 1,3-bisfosfoglicerynianu (1,3-BPG) podczas rozkładu glukozy w procesie glikolizy. Jedną z dróg, którą NADH może zostać utleniony do NAD^+ jest łańcuch przeniesienia elektronów w mitochondriach, gdzie w warunkach tlenowych, rearomatyzacja NADH umożliwia syntezę ATP

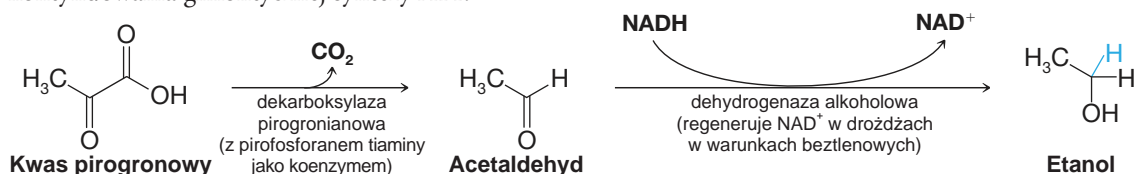
Energia chemiczna przechowywana w NADH jest używana w wielu innych istotnych reakcjach biochemicznych. NADH jest częścią enzymu nazywanego dehydrogenazą mleczanową, która redukuje grupę ketonową w kwasie pirogronowym do grupy alkoholowej kwasu mlekowego. W tym wypadku niearomatyczny pierścień NADH jest przekształcany do aromatycznego pierścienia NAD^+ . Ten proces jest istotny dla działania mięśni



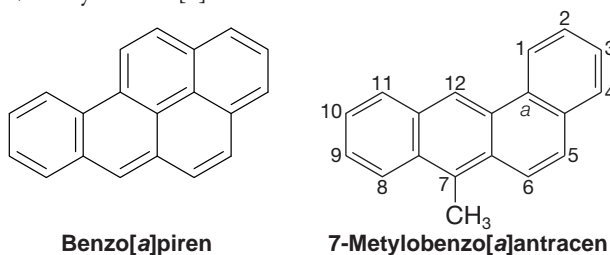
w warunkach niedoboru tlenu (metabolizm beztlenowy), w którym redukcja kwasu pirogronowego do kwasu mlekowego pod działaniem NADH służy do regeneracji NAD⁺ koniecznego do syntezy ATP w procesie glikolizy.



Drożdże rosnące w warunkach beztlenowych (fermentacja) również mają ścieżkę regeneracji NAD⁺ z NADH. W warunkach braku tlenu drożdże przekształcają kwas pirogronowy do acetaldehydu w reakcji dekarboksylacji (wydziela się CO₂, następnie NADH w dehydrogenazie alkoholowej redukuje acetaldehyd do etanolu. Podobnie jak w pozbawionych tlenu mięśniach, ta ścieżka ma na celu regenerację NAD⁺ konieczną do kontynuowania glikolitycznej syntezy ATP.



Choć wiele związków aromatycznych jest kluczowych dla życia, są wśród nich również związki niebezpieczne. Wiele jest bardzo toksycznych, a kilkanaście związków benzenoidowych, w tym sam benzen, jest kancerogennych. Dwoma innymi przykładami jest benzo[*a*]piren i 7-metylobenzo[*a*]antracen:



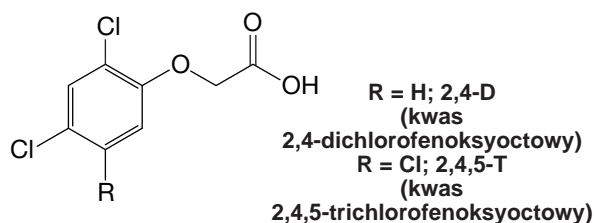
Węglowodór benzo[*a*]piren znaleziono w dymie papierosowym i w spalinach samochodów. Tworzy się on również w wyniku niecałkowitego spalania paliw kopalnych. Znaleziono go w stekach pieczonych na węglu drzewnym, a w gorące letnie dni wydziela się z asfaltobetonu na ulicach. Benzo[*a*]piren jest tak kancerogenny, że może powodować nowotwór skóry u myszy z prawie całkowitą pewnością w wyniku pokrycia огоłonego fragmentu jej ciała benzo[*a*]pirenem.

Halogenki Arylowe. Zastosowanie i obawy środowiskowe

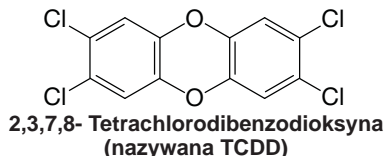
Halogenki organiczne jako herbicydy

Niektóre halogenki arylowe były szeroko stosowane jako herbicydy. Ich przykładami są 2,4-D and 2,4,5-T.

Podczas wojny wietnamskiej użyto olbrzymie ilości tych dwóch związków w postaci mieszaniny (w przybliżeniu 1:1) jako defoliant Agent Orange. W stosunku do niektórych próbek 2,4,5-T wykazano, że są teratogenne (powodują deformacje płodu) i ich użycie w Stanach Zjednoczonych zostało zakazane.

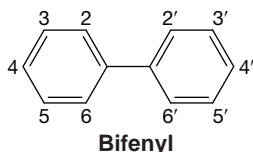


Pokazana poniżej dioksyna jest również bardzo trwała; pozostaje w środowisku i, ponieważ jest rozpuszczalna w tłuszczach, może przejść przez łańcuch pokarmowy. Jej niepowodujące śmierci dawki mogą powodować oszpekającą chorobę skóry nazywaną trądzikiem chlorowym*.



Polichlorowane bifenyly (PCB)

Mieszaniny polichlorowanych bifenyli produkowano i używano od 1929 roku. W tych mieszaninach atomy chloru mogą być obecne w którejkolwiek z numerowanych pozycji bifenyli (zobacz poniższą strukturę), co daje możliwość uzyskania 210 związków. Typowa przemysłowa mieszanina może zawierać 50 różnych PCB. Mieszanki te są zazwyczaj charakteryzowane na podstawie zawartości chloru i większość przemysłowych mieszanin zawiera od 40 do 60% chloru.



Polichlorowane bifenyly mają dużo zastosowań: jako czynniki chłodzące w transformatorach; w kondensatorach, termostatach i układach hydraulicznych, jako plastyfikatory w polistyrenowych kubkach do kawy, torbach na mrożonki, opakowaniach do chleba, plastikowych wkładkach do butelek dla niemowląt. Używano ich jako atramentu do drukowania, w bezwęglowych kalkach i jako woski do tworzenia form do odlewów metalowych. Między 1929 a 1972 rokiem wyprodukowano ok. 500 tysięcy ton PCB.

Polichlorowane bifenyly są bardzo trwałe w środowisku i, ponieważ rozpuszczają się w tłuszczach, akumulują się w łańcuchu pokarmowym. PCB znaleziono w wodzie deszczowej, w ciałach wielu gatunków ryb, ptaków i innych zwierząt (w tym nawet u polarnych niedźwiedzi) we

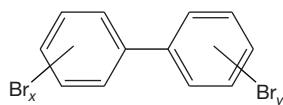
wszystkich zakątkach Ziemi, a także w tkankach ludzkich. Ryby, które żyją i odżywiają się w wodzie zanieczyszczonej PCB mają poziom PCB 1000 do 100 000 razy wyższy niż otaczająca woda i ta ilość jest następnie spożywana u ptaków odżywiających się tymi rybami. Toksyczność PCB zależy od składu konkretnej mieszaniny.

Aż do roku 1975 koncerny przemysłowe mogły legalnie wylewać ścieki zawierające PCB do rzeki Hudson. W 1977 roku EPA zabroniła bezpośredniego wylewania do rzek, a od roku 1979 produkcja przetwarzanie i sprzedaż PCB została zabroniona. W roku 2000 EPA wskazała określone rejony rzeki Hudson do oczyszczenia z PCB. W roku 2009 ostatecznie wprowadzono plan oczyszczania części rzeki Hudson przez pogłębianie. Zobacz „Dehalogenacja pochodnych PCB przez bakterie”, rozdz. 15.13, gdzie opisano możliwą metodę rekultywacji PCB.

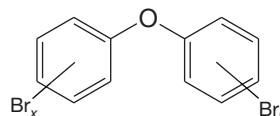
Polibromowane bifenyly etery bifenylowe (PBB i PBDE)

Podobnie jak polichlorowane bifenyly (PCB), polibromowane związki aromatyczne były używane w przemyśle od początków XX wieku. Właściwości ognioodporne polibromowanych i polichlorowanych bifenyli i eterów bifenyli spowodowały, że używano ich w materiałach budowlanych, meblach, ubraniach i w innych dobrach konsumpcyjnych. Jednakże odkrycie po 1970 roku w Michigan polibromowanych bifenyli (PBB) w karmie dla zwierząt gospodarskich i kolejno w mięsie i produktach mlecznych doprowadziły do zawieszenia używania PBB w 1979 roku.

Tymczasem narasta niepokój co do stosowania polibromowanych eterów difenyliowych (PBDE). Chociaż z powodu ich używania jako środków zmniejszających palność, PBDE mogą uratować życia i własność, to są one obecnie szeroko rozpowszechnione w środowisku, a badania wskazały, że mogą być toksyczne dla ludzi i innych zwierząt. Podobnie jak PCB, polibromowane bifenyly i polibromowane etery difenyliowe są trwałe w środowisku i akumulują się w tłuszczach tkanek biologicznych. PBDE znaleziono w ciałach ptaków, ryb oraz mleku ludzkim. Obecnie w wielu miejscach są one zakazane.



$x + y = 1 - 10$
Polibromowane bifenyly
(PBB)



$x + y = 1 - 10$
Polibromowane etery difenyliowe
(PBDE)

(x i y wskazują na możliwość wielokrotnego podstawienia bromem w obu pierścieniach)

14.11 SPEKTROSKOPIA ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

14.11A Widma $^1\text{H NMR}$

- Atomy wodoru związane z pierścieniem pochodnych benzenu absorbują w niskim polu w zakresie między δ 6,0 a δ 9,5.

W rozdziale 14.7C dowiedzieliśmy się, że absorpcja związana z protonami przy pierścieniu benzenowym ma miejsce daleko w niskim polu. Prąd pierścieniowy tworzący się

* W 2004 roku za pomocą TCDD próbowano otruć kandydata na prezydenta Ukrainy Wiktora Juszczenko. Mimo 50000-krotnego przekroczenia zawartości TCDD we krwi (*The Lancet* 374 (9696), 1179–85, 2009), Juszczenko przeżył (przyt. tłum.).



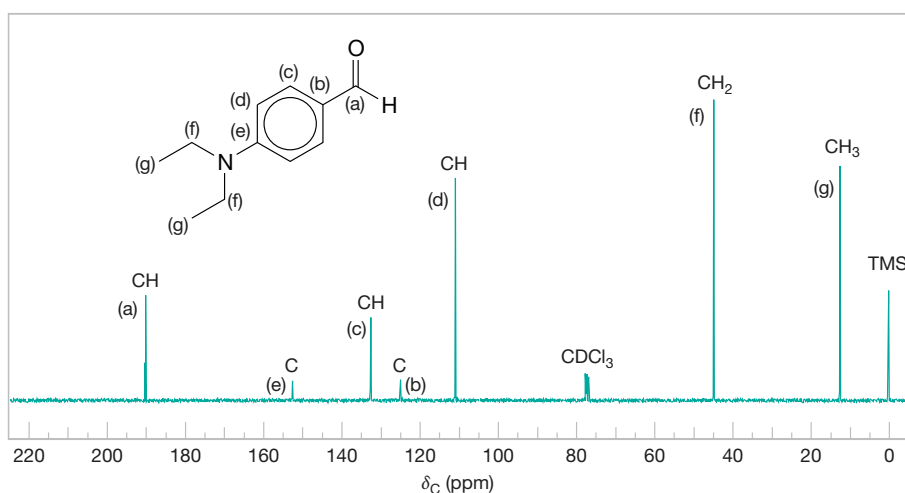
w pierścieniu benzenowym powoduje powstanie pola magnetycznego określonego „polem indukowanym”, które zwiększa natężenie przyłożonego pola magnetycznego w miejscu, w którym obecne są protony należące do pierścienia. To zwiększenie natężenia pola powoduje, że protony benzenu zachowują się jak mocno odsłaniane.

W rozdziale 14.7C dowiedzieliśmy się także, że wewnętrzne atomy wodoru w związkach aromatycznych o dużych pierścieniach, takich jak [18]annulen, z powodu ich położenia są silnie przesłane przez indukowane pole. Z tego powodu absorbują przy wyjątkowo niskiej częstotliwości często przy ujemnych wartościach delta.

14.11B Widma ^{13}C NMR

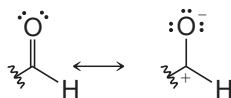
- W widmach ^{13}C NMR atomy węgla pierścienia benzenowego zazwyczaj absorbują w zakresie δ 100–170.

Na rysunku 14.25 przedstawiono szerokopasmowo odprężone od protonów widmo 4-(*N,N*-dietyloamino)benzaldehydu, co pozwala nam na ćwiczenie w przypisywaniu sygnałów ^{13}C zarówno do aromatycznych, jak i alifatycznych atomów węgla.



RYS. 14.25 Szerokopasmowo odprężone od protonów widmo ^{13}C NMR 4-(*N,N*-dietyloamino)benzaldehydu. Dla każdego sygnału pokazano informacje DEPT i przypisanie do atomu węgla

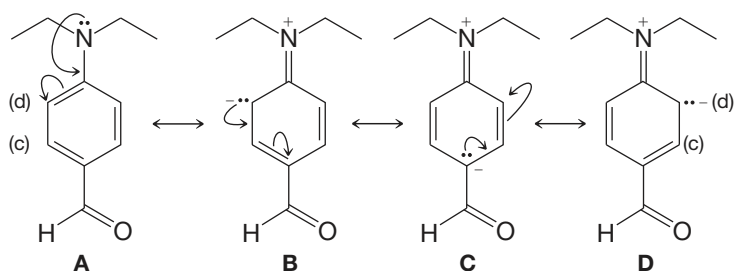
Z widma DEPT (niepokazane, by zaoszczędzić miejsca) wiadomo, że sygnał przy δ 45 pochodzi od grupy CH_2 , a sygnał przy δ 13 od grupy CH_3 . To pozwala nam od razu przypisać te dwa sygnały do dwóch atomów węgla równoważnych grup etylowych. Sygnały przy δ 126 i δ 153 pojawiają się we widmie DEPT jako atomy węgla niemające przyłączonych atomów wodoru i są przypisane do atomów węgla b and e (rys. 14.25). Większa elektroujemność azotu (w porównaniu do węgla) powoduje, że sygnał pochodzący od e jest przy jeszcze niższym polu (przy δ 153). Sygnał przy δ 190 pojawia się we widmie DEPT jako grupa CH i pochodzi od grupy aldehydowej. Ten sygnał ma największe spośród wszystkich sygnałów przesunięcie chemiczne w kierunku niskiego pola. Wynika to z dużej elektroujemności obecnego w grupie aldehydowej atomu tlenu oraz z powodu mającej swój udział w hybrydzie rezonansowej, pokazanej poniżej, drugiej granicznej strukturze rezonansowej. Oba te czynniki powodują zmniejszenie gęstości elektronowej przy tym atomie węgla, co skutkuje jego silnym odsłanianiem.



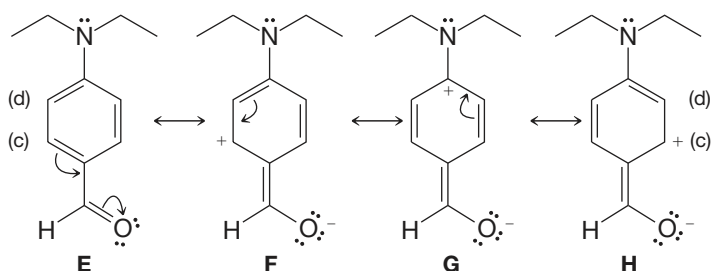
Graniczne struktury rezonansowe grupy aldehydowej

To pozostawia sygnały przy δ 112 i δ 133 i dwa zestawy atomów węgla pierścienia benzenowego oznaczonych c i d. Oba sygnały są zaznaczone jako grupy CH we widmie DEPT, ale który sygnał należy do którego zestawu atomów węgla? Tu możemy użyć następnego interesującego zastosowania teorii rezonansu.

Jeżeli narysujemy struktury rezonansowe **A–D** uwzględniające niezwiązaną parę elektronową przy atomie azotu grupy aminowej zobaczymy, że struktury graniczne **B** i **D** zwiększają gęstość elektronową przy atomach węgla oznaczonych d:



Z drugiej strony rysując struktury uwzględniające grupę aldehydową **E–H** zobaczymy, że struktury graniczne **F** i **H** zmniejszają gęstość elektronową przy atomach węgla oznaczonych c:



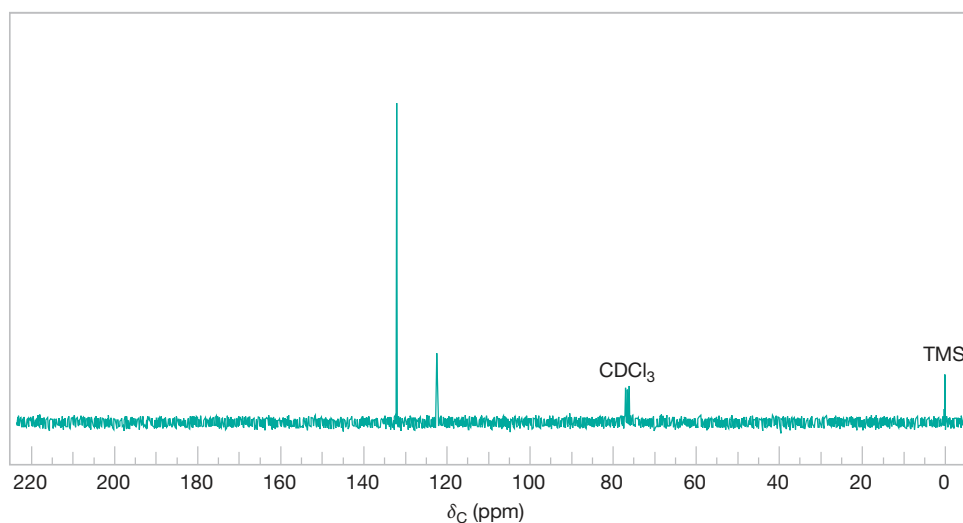
(Inne struktury rezonansowe też są możliwe, ale nie mają związku z naszymi rozważaniami).

Zwiększenie gęstości elektronowej przy atomie węgla powinno skutkować zwiększeniem przesłaniania i powinno przesunąć sygnał w kierunku wyższego pola. Na tej podstawie możemy przypisać sygnał przy δ 112 do atomów węgla oznaczonych d. Z kolei zmniejszenie gęstości elektronowej przy atomie węgla powinno przesunąć jego sygnał w kierunku niższego pola, możemy więc przypisać sygnał przy δ 133 do atomów oznaczonych c.

Spektroskopia ^{13}C jest szczególnie przydatna w rozpoznawaniu związków o dużej symetrii, co przedstawiono w następującym przykładzie.

PRZYKŁAD 14.7

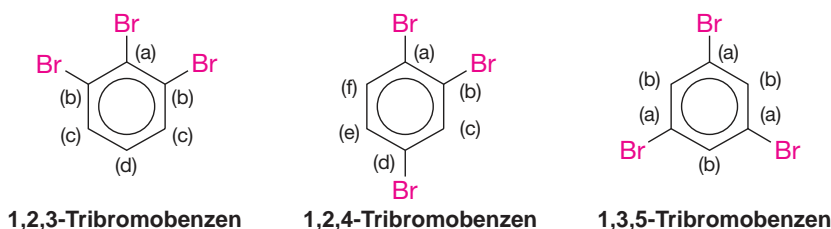
Szerokopasmowo odprężone od protonów widmo ^{13}C NMR pokazane na rysunku 14.26 wykonano dla tribromobenzenu ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$). Którego z izomerów tribromobenzenu jest to widmo?



RYS. 14.26 Szerokopasmowo odprężone od protonów widmo ^{13}C NMR tribromobenzenu



ODPOWIEDŹ: Są trzy możliwe izomery tribromobenzenu:



Nasze widmo (rys. 14.26) zawiera tylko dwa sygnały, co wskazuje, że w związku są tylko dwa różne rodzaje atomów węgla. Tylko 1,3,5-tribromobenzen ma symetrię, która spowodowałaby powstanie tylko dwóch sygnałów, a zatem to jest poprawna odpowiedź. 1,2,3-Tribromobenzen dałby cztery sygnały, a 1,2,4-tribromobenzen sześć.

Wyjaśnij, jak można użyć spektroskopii ^{13}C NMR do rozróżnienia izomerów *ortho*-, *meta*- i *para*-dibromobenzenu.

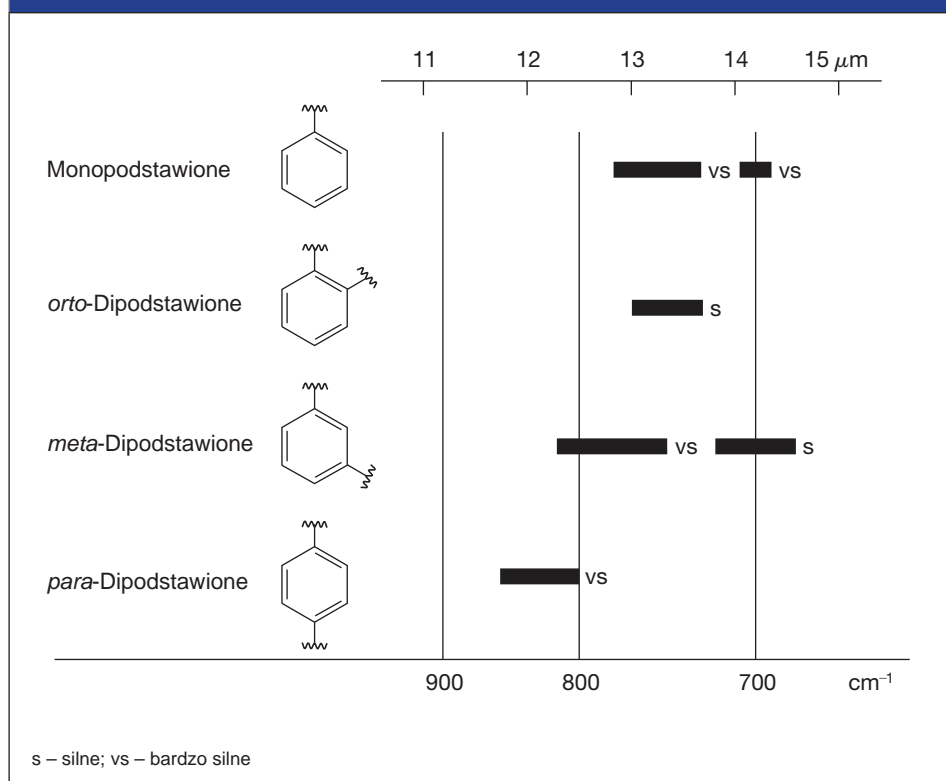
● **ĆWICZENIE 14.14**

14.11C Widma podstawionych benzenów w podczerwieni

Pochodne benzeny dają charakterystyczne pasma rozciągające C–H ok. 3030 cm^{-1} (tabela 2.7). Drgania rozciągające pierścienia benzenowego mogą dać do czterech pasm w rejonie $1450\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, przy czym dwa pasma blisko 1500 i 1600 cm^{-1} są silniejsze.

Pasma absorpcyjne w zakresie $680\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań zginających poza płaszczyznę wiązań C–H mogą być często (ale nie zawsze) użyte do określenia rozmieszczenia podstawników w pochodnych benzeny (tabela 14.1). **Monopodstawione pochodne benzeny** dają dwa bardzo silne pasma między 690 a 710 cm^{-1} i między 730 a 770 cm^{-1} .

TABELA 14.1 ABSORPCJA W PODCZERWIENI W ZAKRESIE $680\text{--}860\text{ cm}^{-1}$



orto-Dipodstawione pochodne benzenu wykazują absorpcję między 735 a 770 cm^{-1} , która wynika z drgań zginających wiązań C–H. Dla **meta-dipodstawionych pochodnych benzenu** obserwuje się dwa pasma; jedno silne pasmo między 680 a 725 cm^{-1} i jedno bardzo silne pasmo między 750 a 810 cm^{-1} . Dla **para-dipodstawionych pochodnych benzenu** charakterystyczne jest pojedyncze bardzo silne pasmo absorpcyjne między 800 a 860 cm^{-1} .

• ĆWICZENIE 14.15

Cztery pochodne benzenu o wzorze $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$, dają następujące pasma IR w zakresie 680–860 cm^{-1} :
A, 740 cm^{-1} (silne) **C**, 680 cm^{-1} (silne) i 760 cm^{-1} (bardzo silne)
B, 800 cm^{-1} (bardzo silne) **D**, 693 cm^{-1} (bardzo silne) i 765 cm^{-1} (bardzo silne)
 Zaproponuj struktury **A**, **B**, **C** i **D**.

14.11D Widma związków aromatycznych w nadfiolecie-świecie widzialnym

Sprzężony układ elektronów π w pierścieniu benzenowym powoduje powstanie charakterystycznej absorpcji w nadfiolecie, co można użyć jako wskaźnik obecności pierścienia benzenowego w nieznanym związku. Jedno pasmo absorpcyjne o średniej intensywności występuje przy 205 nm, a mniej intensywne przy 250–270 nm. Sprzężenie poza pierścieniem benzenowym prowadzi do absorpcji przy innych długościach fali.

Filtry przeciwsłoneczne (wyłapywanie promieni słonecznych i co się z nimi później dzieje)

Użycie filtrów przeciwsłonecznych w ostatnich latach znacznie się zwiększyło. Wynika to ze zwracania baczniejszej uwagi na ryzyko nowotworu skóry i inne stany spowodowane przez wystawianie się na promieniowanie UV. W DNA promieniowanie UV może spowodować łączenie się sąsiednich zasad tyminowych i utworzenie mutagennych dimerów. Filtry przeciwsłoneczne stanowią ochronę przed promieniowaniem UV, ponieważ zawierają określone cząsteczki aromatyczne, które absorbują energię w zakresie UV promieniowania elektromagnetycznego. Absorpcja promieniowania UV przez te cząsteczki powoduje wzbudzenie elektronów π i niewiążących na wyższe poziomy energetyczne (rozd. 13.9C), które następnie wracają do stanu podstawowego, rozpraszając energię w wyniku drgań cząsteczek. W istocie promieniowanie UV jest przekształcane w ciepło (promieniowanie IR).

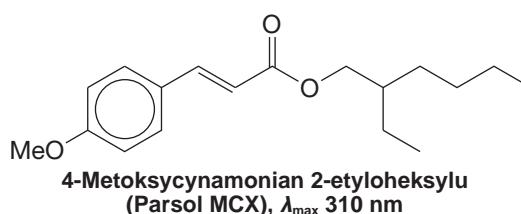
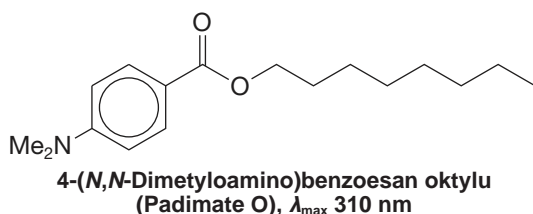


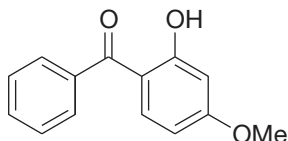
Sari O'Neal/Shutterstock

Filtr przeciwsłoneczny o szerokim spektrum działania, którego aktywne składniki obejmują Homosalatę, Oxybenzone i Oktokrylen (wzory przedstawione w tekście poniżej)

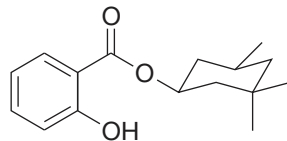
Zazwyczaj rozważa się trzy zakresy promieniowania UV. Zakres między 320 a 400 nm jest określony jako UV-A, zakres między 280 a 320 nm jest określony UV-B, zakres między 100 a 280 nm jest nazywany UV-C. Promieniowanie w zakresie UV-C jest potencjalnie najbardziej niebezpieczne, ponieważ obejmuje najkrótsze fale UV, a zatem te o największej energii. Ozon i inne składniki ziemskiej atmosfery absorbują promieniowanie UV-C i w ten sposób będą nas chronić przed tym promieniowaniem tak długo, jak długo ziemska atmosfera nie będzie zagrożona przez zanieczyszczenia niszczące warstwę ozonową. Większość promieniowania UV-A i część promieniowania UV-B przechodzi przez atmosferę i dociera do nas. To właśnie do ochrony przed tym promieniowaniem stworzono filtry przeciwsłoneczne. Opalenizna i oparzenia słoneczne są powodowane przez promieniowanie UV-B. Ryzyko nowotworu skóry również wiąże się głównie z promieniowaniem UV-B, chociaż promieniowanie UV-A może być również częściowo odpowiedzialne.

Właściwy zakres ochrony, jaki daje filtr przeciwsłoneczny zależy od struktury jego grup absorbujących promieniowanie UV. Większość filtrów przeciwsłonecznych to struktury będące pochodnymi następujących związków: kwasu *p*-aminobenzoowego (PABA), kwasu cynamonowego (kwasu 3-fenylopropenowego), benzofenonu (ketonu difenylowego), kwasu salicylowego (kwasu *o*-hydroksybenzoowego). Poniżej pokazano struktury i λ_{max} kilku najbardziej popularnych związków. Ich wspólną cechą jest pierścień aromatyczny połączony z innymi grupami funkcyjnymi.

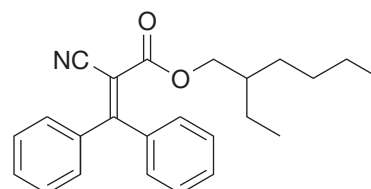




2-Hydrokso-4-metoksybenzofenon (Oxybenzone), λ_{\max} 288 i 325 nm



Salicylan homomentylu (Homosalate), λ_{\max} 309 nm



2-Cyjano-3,3-difenyloakrylan 2-etyloheksylu (Oktokrylen), λ_{\max} 310 nm

14.11E Spektrometria mas związków aromatycznych

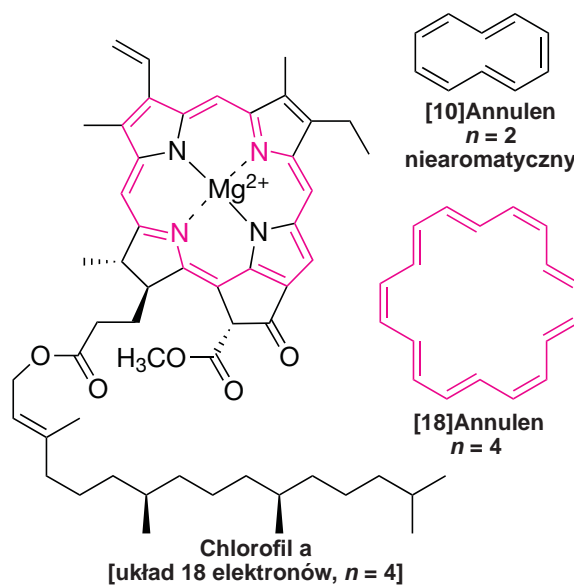
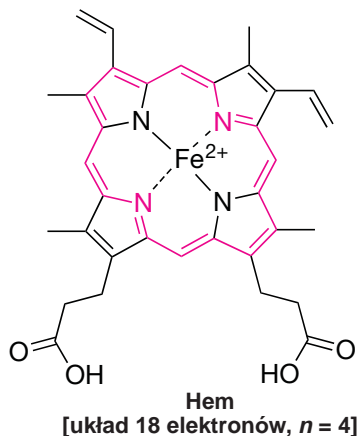
Głównym jonem we widmie masowym benzenu podstawionego grupami alkiłowymi jest jon m/z 91 ($C_6H_5CH_2^+$), powstający w wyniku przzerwania wiązania między pierwszym a drugim atomem węgla przyłączonego do pierścienia łańcucha alkiłowego. Jon prawdopodobnie powstaje jako kation benzylowy, który następnie przegrupowuje się do kationu tropyliowego. Innym jonem często spotykanym we widmach masowych monoalkilowanych pochodnych benzenu jest jon m/z 77, odpowiadający jon to $C_6H_5^+$.

DLACZEGO TE ZAGADNIENIA SĄ WAŻNE?

TWORZĄC CORAZ WIĘKSZE CZĄSTECZKI AROMATYCZNE

Chociaż do określania aromatyczności cząsteczki można użyć reguły Hückla, to jak wiemy te przewidywania nie zawsze są wystarczające, ponieważ nie możemy przewidzieć kształtu cząsteczki. Na przykład, omawiany wcześniej [10]annulen jest niearomatyczny, ponieważ w układzie płaskim dwa atomy wodoru musiałyby zajmować tę samą przestrzeń. Zamiast tego cząsteczka, aby dać miejsce atomom wodoru, skręca się i traci sprzężenie. Podczas gdy w dużych cząsteczkach, takich jak [18]annulen, ten problem nie jest istotny i w rezultacie są one aromatyczne ($4n + 2$, $n = 4$), to przez długi czas spodziewano się, że może być jakiś górny limit wielkości cząsteczki, która może być cząsteczką aromatyczną zgodnie z regułą Hückla. Aż do lat 1980 układ z 22 elektronami π wydawał się być największym, który może ciągle zachować aromatyczność ($4n + 2$, $n = 5$). Jego właściwości potwierdzono zarówno doświadczalnie, jak i obliczeniami teoretycznymi. Większe pierścienie, jak uważano, byłyby zbyt giętkie, co czyniłoby je niezdolnymi do utrzymania struktury, w której ich układ π byłby w płaskim sprzężonym ułożeniu. Podobnie jak w przypadku wielu innych problemów natura dostarczyła chemikom inspiracji, jak przesunąć granicę aromatyczności dalej, niż to uważano za możliwe.

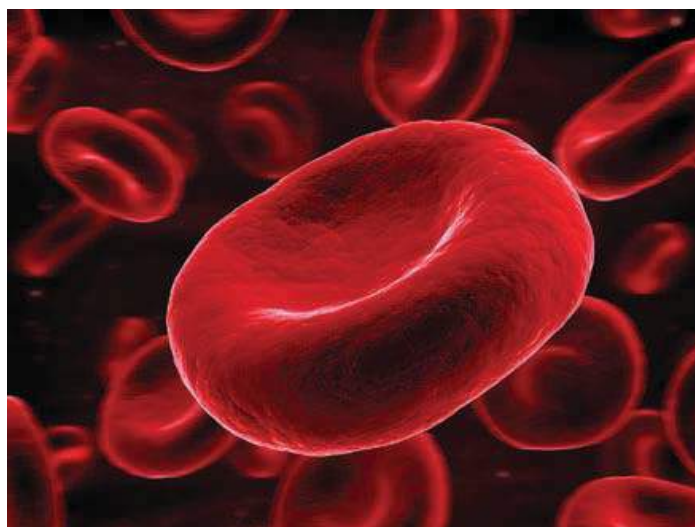
Wiele ważnych biocząsteczek zawiera układ [18]annulenu. Są to porfiryny, takie jak te zaznaczone w strukturze chlorofilu a i w hemie. Ważne jest to, że oprócz sprzężonych zewnętrznych wiązań podwójnych w pierścieniu, te cząsteczki mają wiele wiązań podwójnych wewnątrz pierścieni pochodzących z pirolu. To powoduje, że ich struktura jest sztywna, co zapewnia płaskość i tym samym zwiększa ich aromatyczność. Cząsteczki te zawierają również atom azotu, który może wiązać jony metali, takie jak magnez czy żelazo, we wnętrzu cząsteczki. Obecność tych metali jest konieczna do przeprowadzenia reakcji redoks w czasie fotosyntezy czy do przeniesienia cząsteczki tlenu do wszystkich komórek ciała. O ile porfiryny o więcej niż 18 elektronach nie zostały jeszcze odkryte w naturze, to pomysł, by



użyć pierścienie, które zwiększają sztywność, jest tym co zainspirowało chemików do projektowania analogów porfiryn, które są nie tylko większe, ale też przekraczają hipotetyczną dla aromaticzności barierę 22 elektronów.

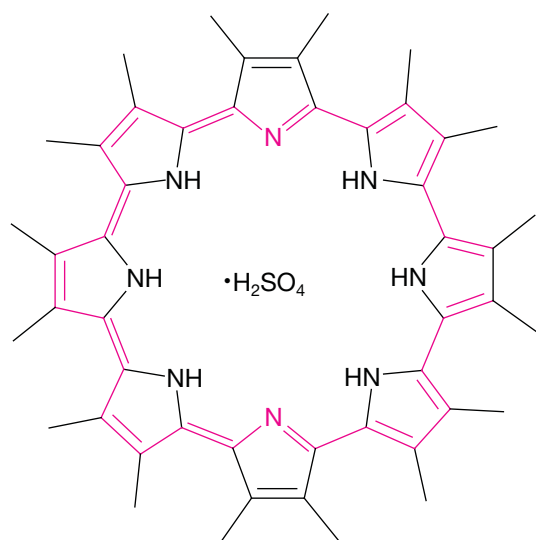


© Spencer Berger/iStockphoto

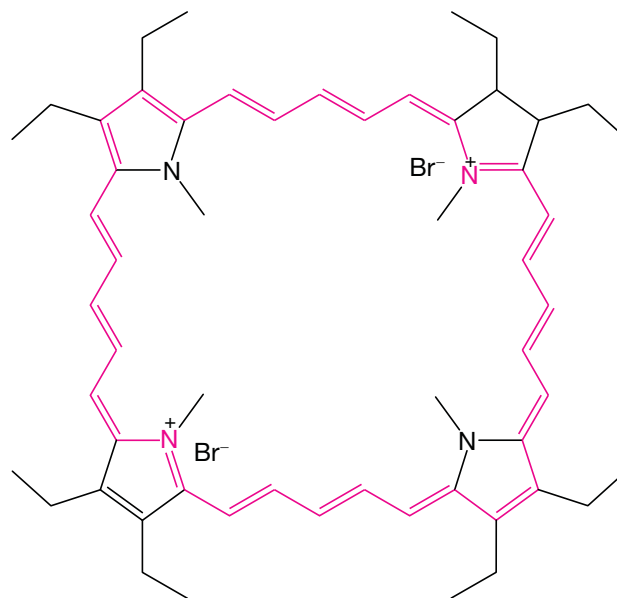


© Sebastian Kaulitzki/iStockphoto

Jednym z przykładów jest pokazana poniżej cząsteczka zsyntezowana w 2001 roku, która składa się z 8 pierścieni pirolu. Ten układ obejmujący zaznaczone atomy ma 30 elektronów, co daje n równe 7 we wzorze Hückla $4n + 2$. Kolejny przykład opracowali chemicy w Niemczech, którzy stworzyli cząsteczkę zawierającą 34 elektrony π ; spektroskopią ^1H NMR wykazano, że, bazując na obecności prądu pierścieniowego, jest on aromatyczny. To oznacza, że reguła Hückla może być stosowana dla układów nawet tak dużych, jak $n = 8$. Środkowa wnęka tej cząsteczki jest tak duża, że może się w niej zmieścić wiele innych cząsteczek. Nikt nie wie jaki jest górny limit dla reguły Hückla, ale jest jasne, że nawet duże cząsteczki mają potencjał, by przejawiać unikalne właściwości aromatyczne.



Oktaporfiryna
[układ 30 elektronów, $n = 7$]



[układ 34 elektronów, $n = 8$]

By dowiedzieć się więcej na ten temat, zobacz:

1. Milgrom, L. „How big can aromatic compounds grow?” w *New Scientist*, 18 luty 1989, 32.
2. Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J.L. „Cyclo[8]pyrrole: A Simple-to-Make Expanded Porphyrin with No Meso Bridges” w *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1422–1425.
3. Knubel, G.; Franck, B. „Biomimetic Synthesis of an Octavinyllogous Porphyrin with an Aromatic [34]Annulene System” w *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1170–1172.



PODSUMOWANIE

W opanowaniu materiału tego rozdziału pomocna będzie „Tablica poglądowa” przedstawiająca właściwości i reaktywność układów aromatycznych.

ZADANIA

NAZEWNICTWO

14.16 Narysuj wzory strukturalne następujących związków:

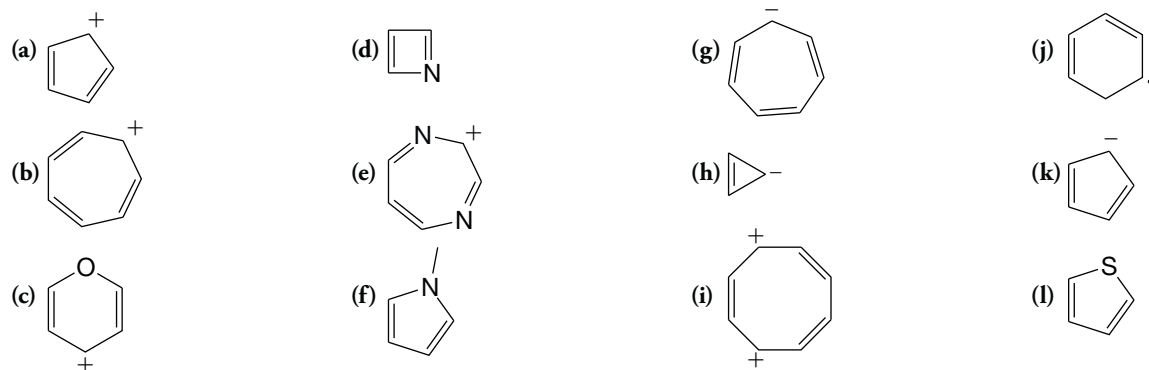
- | | | |
|------------------------------------|---|--------------------------------|
| (a) Kwas 3-nitrobenzoesowy | (g) 3-Chloro-1-etoksybenzen | (m) <i>tert</i> -Butylobenzen |
| (b) <i>p</i> -Bromotoluen | (h) Kwas <i>p</i> -chlorobenzenosulfonowy | (n) <i>p</i> -Metylofenol |
| (c) <i>o</i> -Dibromobenzen | (i) <i>p</i> -Toluenosulfonian metylu | (o) <i>p</i> -Bromoacetofenon |
| (d) <i>m</i> -Dinitrobenzen | (j) Bromek benzylu | (p) 3-Fenylocykloheksanol |
| (e) 3,5-Dinitrofenol | (k) <i>p</i> -Nitroanilina | (q) 3-Fenyl-2-metylobutan-1-ol |
| (f) Kwas <i>p</i> -nitrobenzoesowy | (l) <i>o</i> -Ksylen | (r) <i>o</i> -Chloroanizol |

14.17 Narysuj wzory strukturalne i podaj poprawne nazwy wszystkich możliwych związków:

- | | | |
|---------------------|----------------------------------|--|
| (a) Tribromobenzeny | (c) Nitroaniliny | (e) Izomery C ₆ H ₅ -C ₄ H ₉ |
| (b) Dichlorofenole | (d) Kwasy metylobenzenosulfonowe | |

AROMATYCZNOŚĆ

14.18 Które z następujących cząsteczek mogą być aromatyczne?



14.19 Korzystając z metody wielokąta i okręgu (Frosta), narysuj dla następujących związków diagramy poziomów energetycznych.



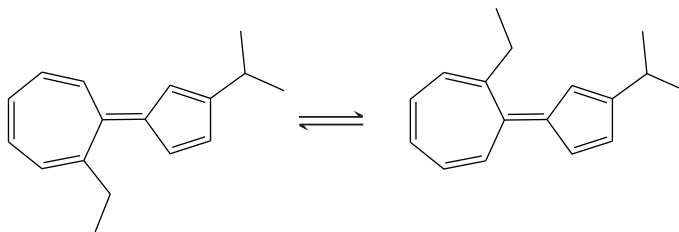
14.20 Podaj wzory produktów tworzących się z następujących substratów w wyniku reakcji z jednym równoważnikiem molowym HCl.



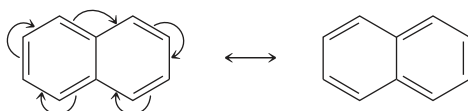
14.21 Który z atomów wodoru pokazanych na poniższych wzorach jest bardziej kwasowy? Wyjaśnij swoją odpowiedź.



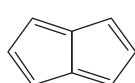
14.22 Pierścienie poniżej są połączone wiązaniem podwójnym, które ulega izomeryzacji *cis-trans* o wiele łatwiej niż ma to miejsce w przypadku typowego alkeny. Podaj wyjaśnienie tego faktu.



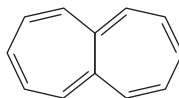
14.23 Chociaż reguła Hückla (rozdz. 14.7) dotyczy wyłącznie związków jednopierścieniowych, okazuje się, że można zastosować ją do pewnych związków dwupierścieniowych, zakładając, że struktury rezonansowe dotyczą wyłącznie wiązań podwójnych na obrzeżu, tak jak zaznaczono tu w jednej strukturze rezonansowej dla naftalenu.



Zarówno naftalen (rozdz. 14.8A), jak i azulen (rozdz. 14.8B) mają 10 elektronów π i są aromatyczne. Pantalen (poniżej) jest antyaromatyczny i nietrwały, nawet w temp. -100°C . Heptalen jest możliwy do otrzymania, ale przyłącza brom, reaguje z kwasami i nie jest płaski. Czy można do tych związków zastosować regułę Hückla? Jeżeli tak, to wyjaśnij brak aromatyczności tych związków.



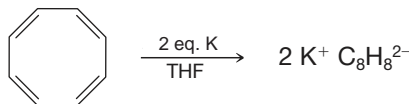
Pentalen



Heptalen

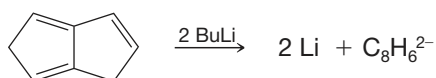
14.24

(a) W 1964 roku T. Katz (Columbia University) pokazał, że działanie potasu na cyklooktatrien powoduje przyłączenie do tego drugiego dwóch elektronów, przez co tworzy on trwały płaski dianion $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ (jako sól dipotasową):



Na podstawie diagramu orbitali molekularnych przedstawionych na rysunku 14.7 wyjaśnij te wyniki.

(b) W 1964 roku Katz pokazał także, że usunięcie dwóch protonów z poniższego związku (przy użyciu butylolitu jako zasady) prowadzi do utworzenia stabilnego dianionu o wzorze $\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ (jako sól dylitowa).



Zaproponuj sensowny wzór produktu i wyjaśnij jego trwałość.

14.25 Chociaż żaden z [10]annulenów omawianych w rozdziale 14.7B nie jest aromatyczny to następujący układ zawierający 10 elektronów π jest aromatyczny:

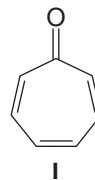


Jakie czynniki to powodują?

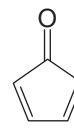
14.26 Cykloheptatrienon (I) jest bardzo trwały. W przeciwieństwie do niego, cyklopentatrienon (II) jest nietrwały i szybko ulega reakcji Dielsa–Aldera między dwiema jego cząsteczkami.

(a) Zaproponuj wyjaśnienie różnej trwałości tych dwóch związków.

(b) Napisz wzór strukturalny adduktu Dielsa–Aldera cyklopentatrienonu.

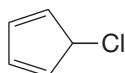


I



II

14.27 5-Chlorocyklopenta-1,3-dien (poniżej) w obecności jonów srebra bardzo powoli ulega solwolizacji według mechanizmu $\text{S}_\text{N}1$, mimo że atom chloru jest w pozycji alilowej, a halogenki alilu łatwo ulegają jonizacji. Zaproponuj wyjaśnienie takiego zachowania.



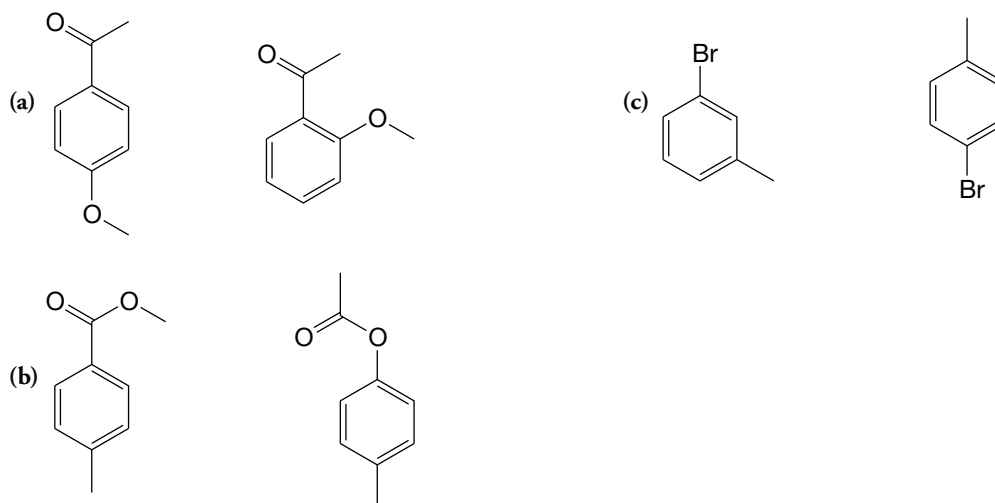


14.28 Wyjaśnij następujące: (a) Anion cykloheptatetraenyłowy jest płaski (pomimo napięcia kąтового) i wydaje się aromatyczny. (b) Choć [16]annulen nie jest aromatyczny, to łatwo przyłącza dwa elektrony i tworzy aromatyczny dianion.

14.29 Furan na podstawie energii rezonansu ma mniejszy charakter aromatyczny od benzenu ($96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ w przypadku furanu; $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ w przypadku benzenu). Jaka już poznana reakcja pokazuje, że furan jest mniej aromatyczny od benzenu i może reagować podobnie jak niektóre dieny?

SPEKTROSKOPIA I OKREŚLANIE STRUKTURY

14.30 Dla każdej z poniższych par związków zaproponuj szczególną cechę ich widm ^1H NMR, która pozwala na rozróżnienie tych związków.



14.31 Przypisz wzory do każdego ze związków **A**, **B** i **C** na podstawie widm ^1H NMR pokazanych na rysunku 14.27.

14.32 Widmo ^1H NMR cykloheptatetraenu składa się tylko z jednego sygnału położonego przy δ 5,78. Co położenie sygnału mówi o delokalizacji elektronów w cykloheptatetraenie?

14.33 Zaproponuj wzór związku **F** spójny z widmem ^1H NMR pokazanym na rysunku 14.28 i absorpcją IR przy 3020, 2965, 2940, 2870, 1517, 1463 i 818 cm^{-1} .

14.34 Związek (**L**) o wzorze cząsteczkowym C_9H_{10} reaguje z bromem, a jego widmo absorpcji IR zawiera następujące pasma absorpcyjne: 3035 cm^{-1} (m), 3020 cm^{-1} (m), 2925 cm^{-1} (m), 2853 cm^{-1} (w), 1640 cm^{-1} (m), 990 cm^{-1} (s), 915 cm^{-1} (s), 740 cm^{-1} (s), 695 cm^{-1} (s). Widmo ^1H NMR związku **L** składa się z:

Dublet δ 3,1 (2H) Multiplet δ 5,1 Multiplet δ 7,1 (5H)
Multiplet δ 4,8 Multiplet δ 5,8

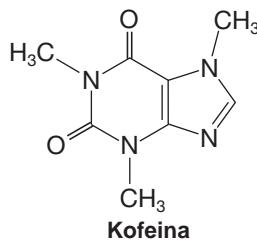
W widmie UV maksimum absorpcji jest przy 255 nm. Zaproponuj wzór strukturalny związku **L** i przypisz każde z podanych pasm IR.

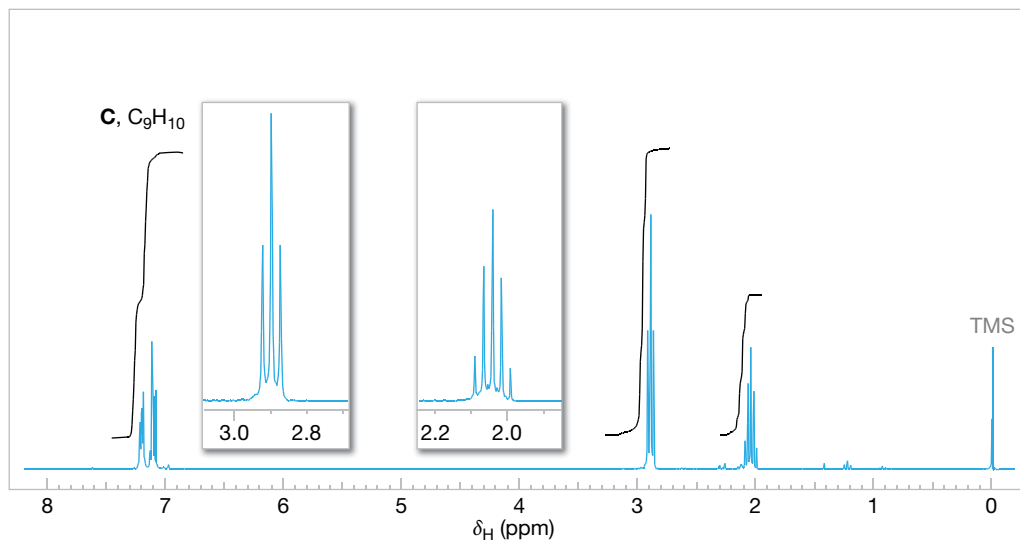
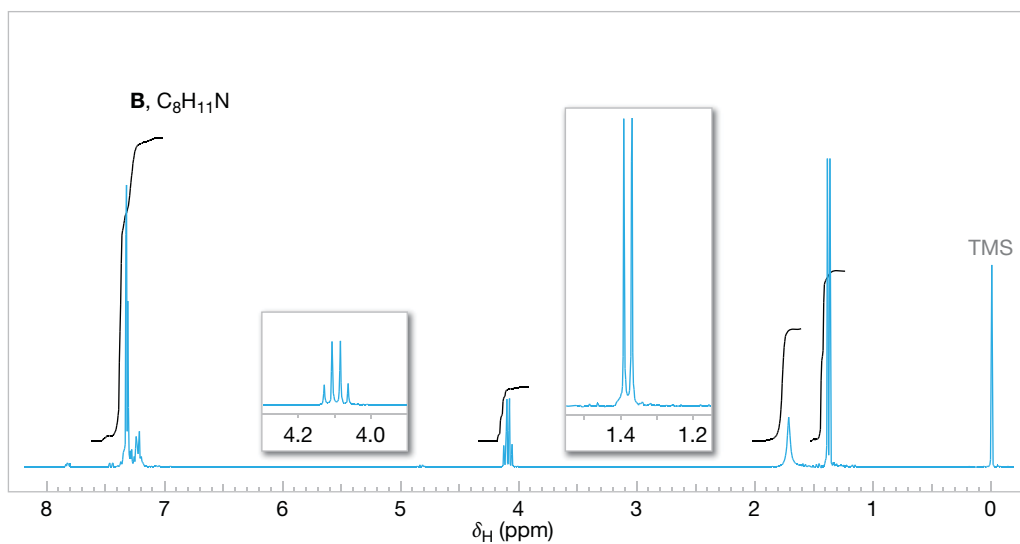
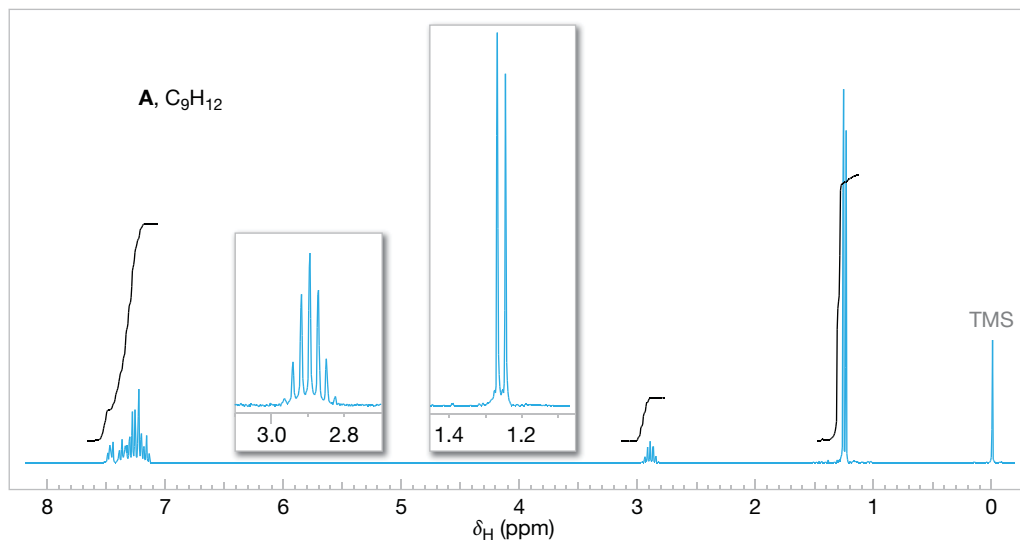
14.35 Związek **M** ma wzór cząsteczkowy C_9H_{12} . Widmo ^1H NMR związku **M** przedstawiono na rysunku 14.29, a widmo IR na rysunku 14.30. Zaproponuj wzór strukturalny związku **M**.

14.36 Widma IR i ^1H NMR związku **X** (C_8H_{10}) są przedstawione na rysunku 14.31. Zaproponuj wzór strukturalny związku **X**.

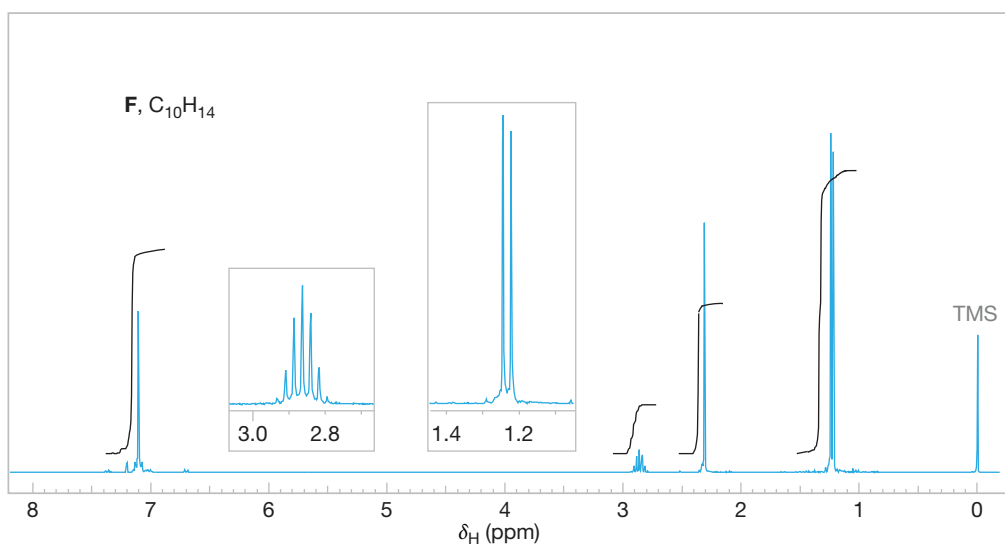
14.37 Widma IR i ^1H NMR związku **Y** ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$) są przedstawione na rysunku 14.32. Zaproponuj strukturę związku **Y**.

14.38 (a) Ilu sygnałów można się spodziewać we widmie ^1H NMR kofeiny? (b) Jakiego charakterystycznego pasma absorpcji spodziewasz się we widmie IR kofeiny?

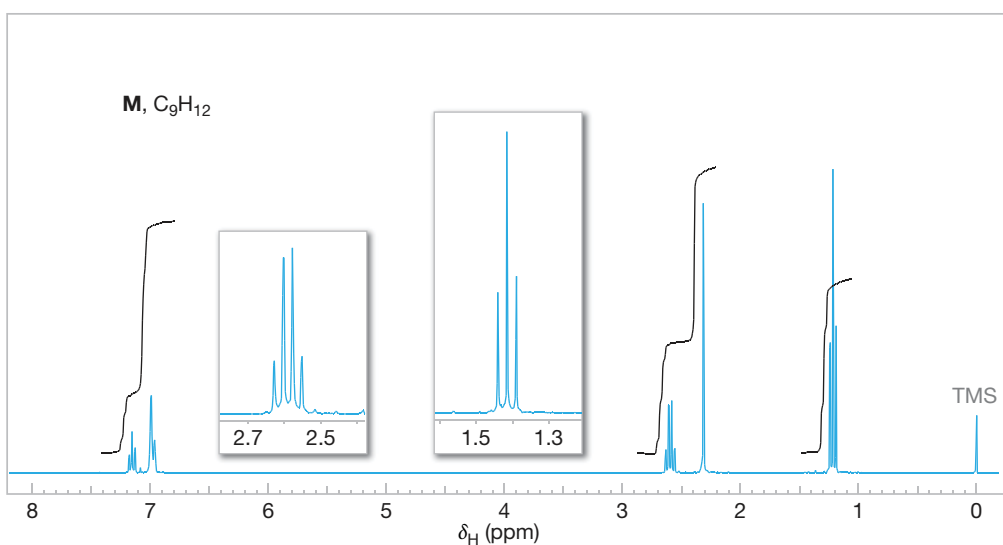




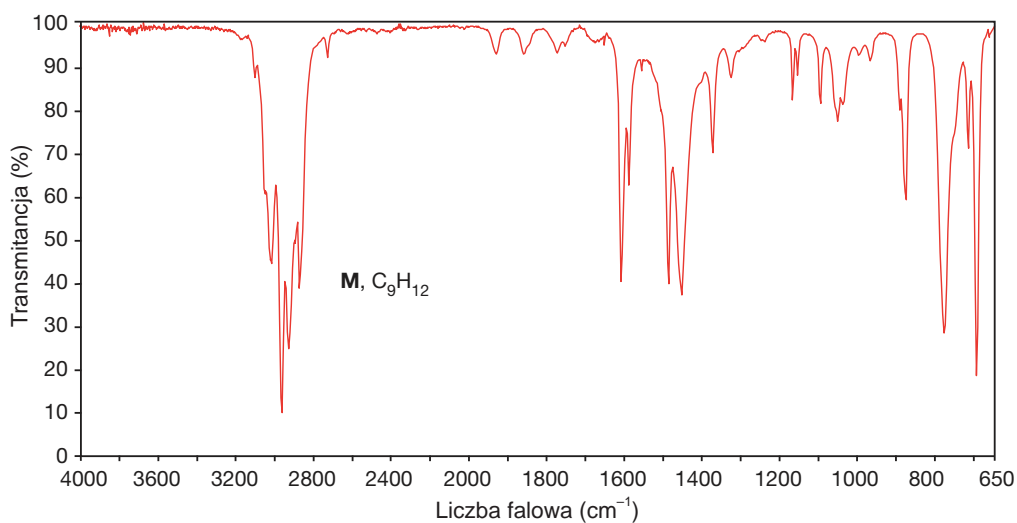
RYS. 14.27 Widma ^1H NMR do zadania 14.31. Dodatkowo pokazano rozciągnięcia fragmentów widm



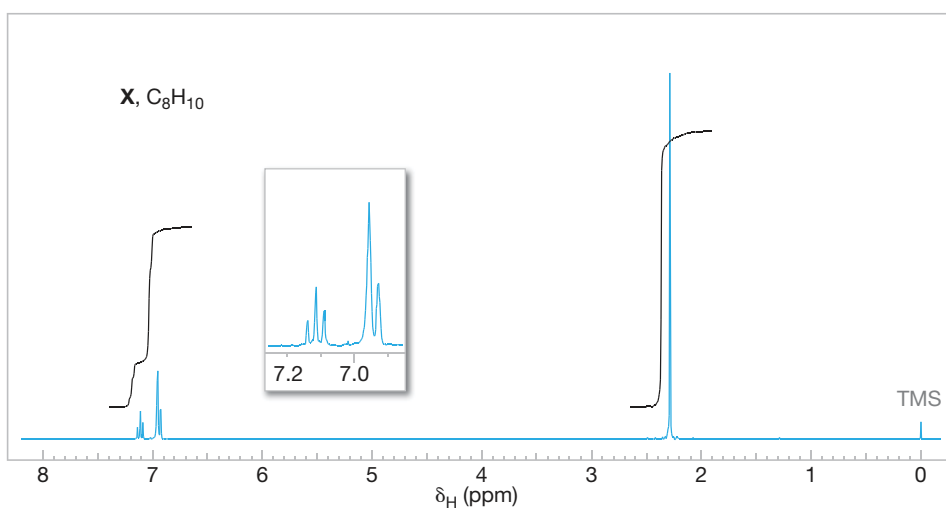
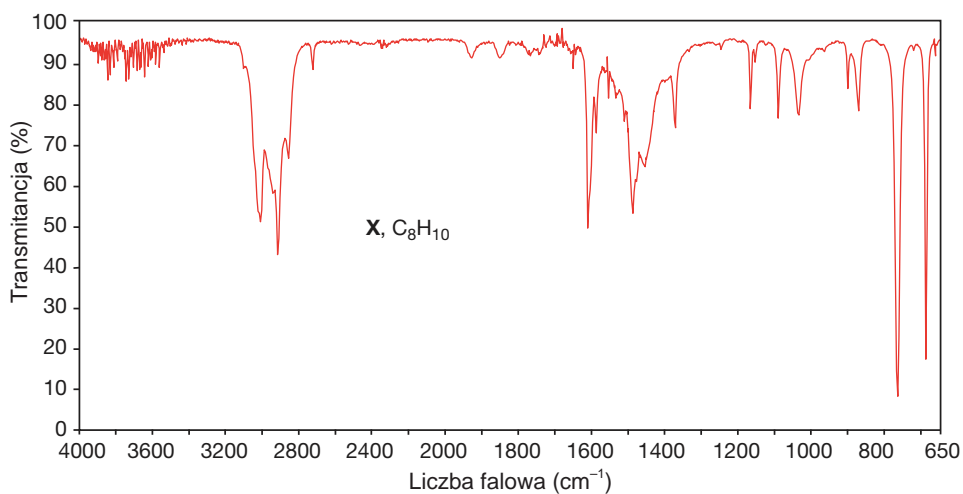
RYS. 14.28 Widmo ^1H NMR związku **F**, zadanie 14.33. Dodatkowo pokazano rozciągnięcia fragmentów widm



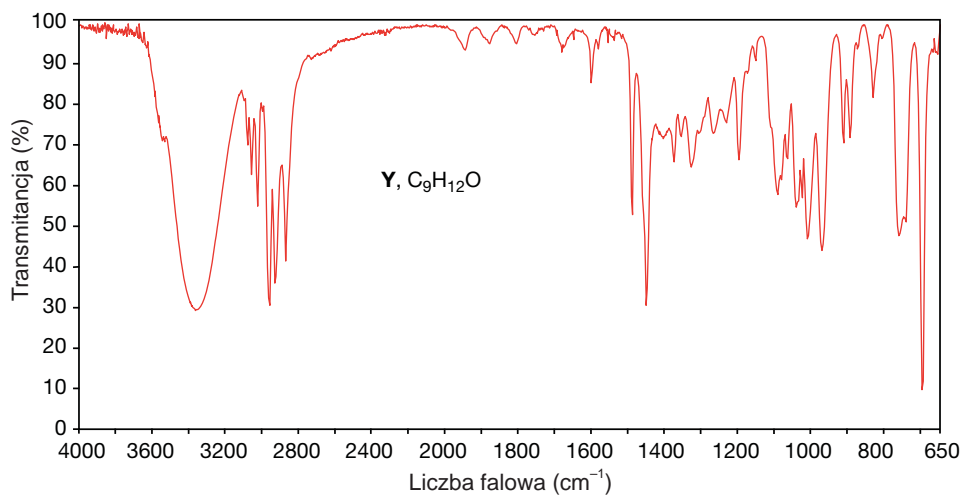
RYS. 14.29 Widmo ^1H NMR związku **M**, zadanie 14.35. Dodatkowo pokazano rozciągnięcia fragmentów widm



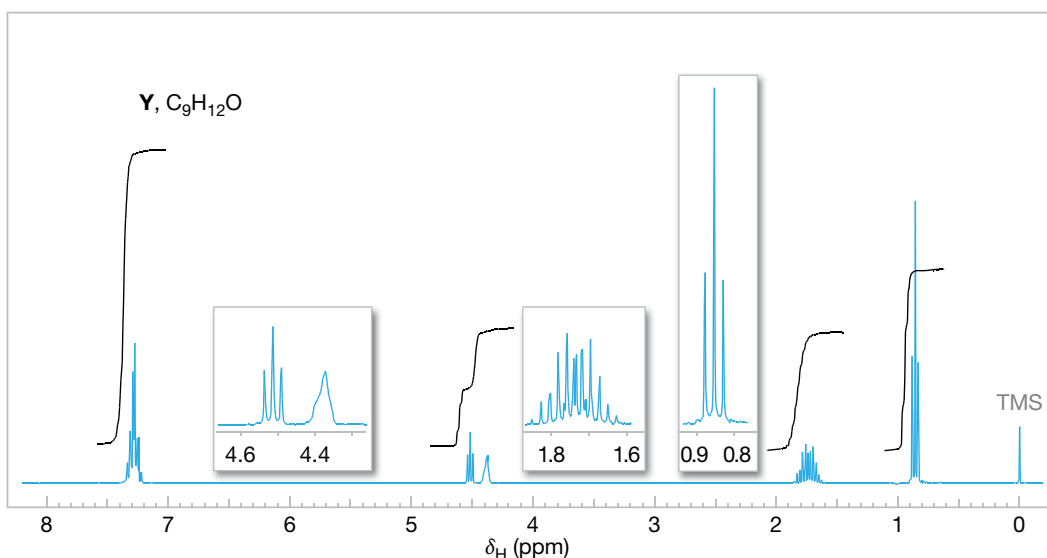
RYS. 14.30 Widmo IR związku **M**, zadanie 14.35



RYS. 14.31 Widmo IR i ¹H NMR związku **X**, zadanie 14.36. Dodatkowo pokazano rozciągnięcia fragmentów widm



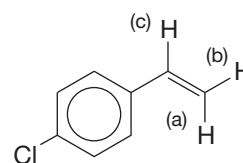
RYS. 14.32 Widmo IR i ¹H NMR (na następnej stronie) związku **Y**, zadanie 14.37. Dodatkowo pokazano rozciągnięcia fragmentów widm



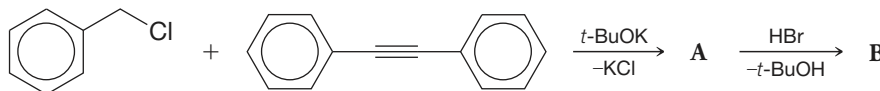
RYS. 14.32 (kontynuacja)

ZADANIA DODATKOWE

14.39 Na podstawie następujących danych, zaproponuj kształt widma ^1H NMR winylowych atomów wodoru *p*-chlorostyrenu. Odsłanianie przez indukowane przez pierścień pole magnetyczne jest największe dla protonów c (δ 6,7), a najmniejsze dla protonów b (δ 5,3). Przesunięcie chemiczne dla protonów a jest ok. 5,7. Przybliżona wielkość stałych sprzężenia to: J_{ac} 18 Hz, $J_{bc} \sim 11$ Hz, i $J_{ab} \sim 2$ Hz. (Te stałe sprzężenia są typowe dla układów winylowych: stałe sprzężenia dla atomów wodoru w położeniu *trans* są większe, niż te dla atomów wodoru *cis*, a stała sprzężenia dla geminalnych winylowych atomów wodoru jest bardzo mała).

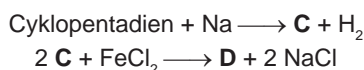


14.40 Rozważ następującą reakcję:



Związek przejściowy **A** jest związkiem kowalencyjnym o typowych sygnałach ^1H NMR dla atomów wodoru pierścienia aromatycznego i tylko jednym sygnale przy δ 1,21 o powierzchniach odpowiednio 5:3. Końcowy produkt **B** jest związkiem jonowym i zawiera wyłącznie sygnały atomów wodoru pierścienia aromatycznego. Jakie są wzory strukturalne związków **A** i **B**.

14.41 Końcowy produkt podanych przemian, **D**, jest pomarańczowym, krystalicznym ciałem stałym o temperaturze topnienia 174°C i masie cząsteczkowej 186:



W widmach ^1H i ^{13}C NMR produktu **D** jest odpowiednio, jedynie jeden rodzaj atomów wodoru i tylko jeden rodzaj atomów węgla. Narysuj strukturę związku **C** i na podstawie struktury spróbuj wytłumaczyć wysoką symetrię **D**. (**D** należy do grupy związków nazwanych na wzór czegoś, co możesz zjeść na śniadanie).

14.42 Poniżej przedstawiono dane spektroskopowe związku **E**. Jaka strukturę ma ten związek?

MS (m/z): M^+ 202

IR (cm^{-1}): 3030–3080, 2150 (bardzo słaby), 1600, 1490, 760 i 690

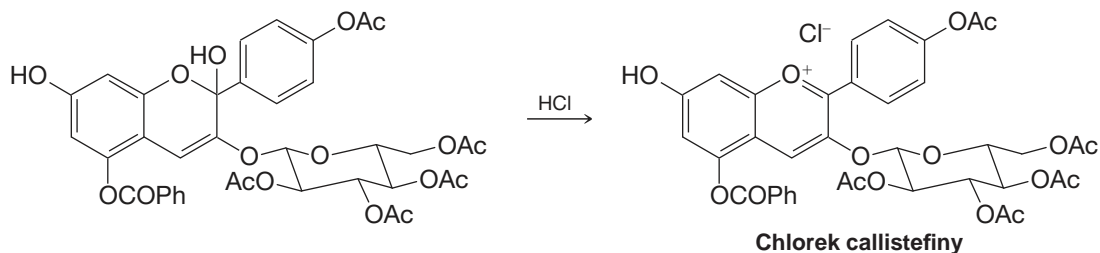
^1H NMR (δ): wąski multiplet o środku przy 7,34

UV (nm): 287 ($\epsilon = 25000$), 305 ($\epsilon = 36000$) i 326 ($\epsilon = 33000$)

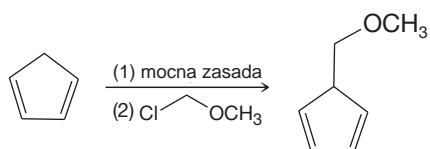
14.43 Narysuj wszystkie orbitale molekularne π (*3E*)-heksa-1,3,5-trienu, uporządkuj je w kolejności od najniższej do najwyższej energii i wskaź liczbę elektronów, jaka byłaby przy każdym z nich w stanie podstawowym cząsteczki.

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

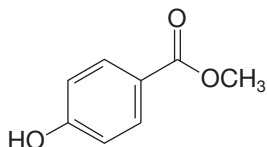
1. Narysuj mechanizm (strzałki) dla następującego etapu syntezy chlorku callistefiny, czerwonego pigmentu roślinnego zawartego w purpurowo-czerwonych astrach, wykonanej przez A. Robertsona i R. Robinsona (*J. Chem. Soc.* **1928**, 1455–1472). Wyjaśnij, dlaczego ta przemiana jest możliwa.



2. Poniższa reakcja została wykorzystana przez E.J. Corey'a (*J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5675–5677) jako początkowy etap syntezy prostaglandyny $F_{2\alpha}$ i prostaglandyny E_2 . Wyjaśnij, jaki związek przejściowy powstaje w tej reakcji i dlaczego jest ona możliwa.



3. Sygnały ^1H NMR wodorów aromatycznych w *p*-hydroksybenzoesanie metylu to dwa dublety przy ok. 7,05 i 8,04 ppm (δ). Przypisz te dublety do odpowiednich atomów wodoru. Uzasadnij swój wybór na podstawie względnej gęstości elektronicznej granicznych struktur rezonansowych.



4. Narysuj wzór strukturalny adeniny, heterocyklicznego związku aromatycznego składnika DNA. Określ niewiążące pary elektronowe, które nie stanowią części układu aromatycznego pierścieni adeniny. Który z atomów azotu w pierścieniach będzie bardziej zasadowy, a który mniej zasadowy?

5. Narysuj wzór strukturalny pierścienia nikotynamidu w NADH i NAD^+ . W jakiej postaci musi być przeniesiony atom wodoru, przy przekształceniu NADH do NAD^+ , by powstał aromatyczny jon pirydyniowy w NAD^+ ?



TABELA POGLĄDOWA

