

Hückel-Aromaten und Analoge: Besondere Eigenschaften und Strukturen

Tobias Winter; SS 14, Jan Mehl; SS 21

Gliederung

1	Aromatizität	2
1.1	Gründe für Aromatizität	2
1.2	Orbital-Modell für Benzen	2
1.3	Bromwasserprobe	2
2	Hückel-Regel	3
3	Weitere Beispiele	4

Einstieg 1: 1825 entdeckte Michael Faraday eine farblose Flüssigkeit. Die Reaktivität der Verbindung stand nicht im Einklang mit der bisher bekannter Kohlenwasserstoff-Verbindungen. Später wurde die Molekül-Formel C_6H_6 aufgestellt und man nannte diese Flüssigkeit Benzol. August Kekulé schlug 1865 die Struktur eines konjugierten Triens vor (1,3,5-Cyclohexatrien).

Doch Benzol zeigte sich im Vergleich zu anderen bekannten Trienen ungewöhnlich stabil und reaktionsträge. Auch diese Eigenschaft passt nicht zu seiner formulierten Struktur. Kekulé fand zudem nur ein 1,2-Dibrombenzol anstatt nach seiner Theorie zwei. Kekulé's Lösung: zwei schnell „oszillierende“ Strukturen, die eine Unterscheidung unmöglich machen. Kekulé war auf dem richtigen Weg, hatte die richtige Struktur aber noch nicht gefunden.

Heutzutage verwendet man zur Vereinfachung mehrere Schreibweisen für Benzol (und nennt es korrekt Benzen). Um dessen Reaktionen zu verdeutlichen, verwendet man die Schreibweise mit den konjugierten Doppel-Bindungen, auch wenn diese die Struktur nicht exakt widerspiegelt.

Einstieg 2: Benzol ist eine der wichtigsten organischen Grundchemikalien. Viele im Alltag vorkommende Produkte haben Benzen als Rohsubstanz unter anderem Styropor, Aspirin oder Lego-Steine. Im Gegensatz zu Benzen sind Cyclobutadien und Cyclooctatetraen trotz der ähnlichen Struktur in industriellen Prozessen kaum relevant. Die Unterschiede im Bezug auf Aromatizität und Reaktionseigenschaften sollen im Folgenden diskutiert werden.

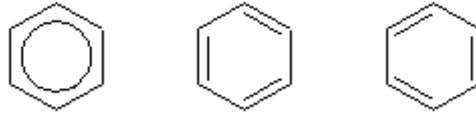


Abb. 1: verschiedene Schreibweisen für Benzen.

1 Aromatizität

Für das ungewöhnliche chemische Verhalten ist ein besonderes chemisches Phänomen verantwortlich, es wird Aromatizität genannt. Für das Auftreten von Aromatizität müssen bestimmte Kriterien erfüllt sein.

1.1 Gründe für Aromatizität

Die Gründe für die Aromatizität sind, dass ein Ring vorhanden ist. Dieser muss planar sein und über konjugierte Doppel-Bindungen verfügen. Die Bindungen des Rings sind alle gleich lang. Die Kohlenstoff-Atome sind sp^2 -hybridisiert und der Ring verfügt über delokalisierte π -Elektronen. Zudem muss die Hückel-Regel, der Ring muss $(4n+2)$ π -Elektronen enthalten erfüllt sein.

1.2 Orbital-Modell für Benzen

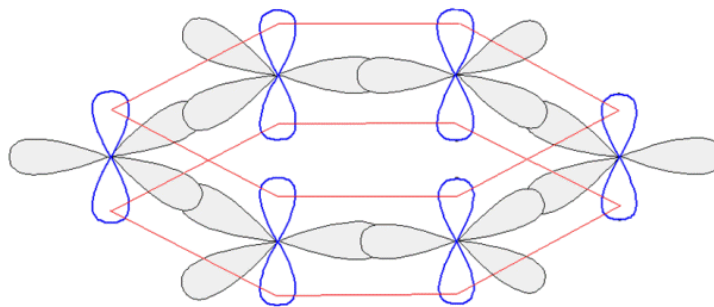



Abb. 2: Orbital-Modell von Benzen.

Die p-Orbitale sind in blau dargestellt, die roten Linien soll die delokalisierte π -Elektronen-Wolke hervorheben. Man sieht, dass die Bindungslänge identisch ist und der Ring dazu planar. Der Ring in der Struktur-Formel soll die delokalisierten π -Elektronen darstellen.

1.3 Bromwasserprobe

Ob ein Molekül über eine delokalisierte π -Elektronen Wolke verfügt kann mittels einer Bromwasserprobe geprüft werden. Das im Bromwasser enthaltene Brom ist in der Lage mit einem Molekül mit isolierten Doppelbindungen zu reagieren. Dabei wird Brom verbraucht, weshalb sich das vormals orangefarbene Bromwasser entfärbt. Ein Molekül mit delokalisierten π -Elektronen reagiert nicht mit Bromwasser und es kommt zu keiner Entfärbung.

Im Folgenden steht Cyclohexen als Vertreter für einen nicht-Aromaten.

Experiment	Bromwasserprobe mit einem Aromaten und einem nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoff	
Material	<ul style="list-style-type: none"> • 2 Reagenzgläser d = 18 mm • 2 Stopfen 	<ul style="list-style-type: none"> • Pipette • Reagenzglasständer
Chemikalien	<ul style="list-style-type: none"> • Bromwasser CAS: 7726-95-6 • Benzen CAS: 71-43-2 	<ul style="list-style-type: none"> • Cyclohexen CAS: 110-83-8
Durchführung	Die zwei Reagenzgläser werden etwa zu einem Viertel mit Benzen bzw. Cyclohexen gefüllt. Anschließend wird in beide Reagenzgläser etwas Bromwasser zugegeben und die Lösungen geschüttelt.	
Beobachtung	Die Lösung in dem Reagenzglas mit Benzen färbt sich orange, bei Cyclohexen bleibt die Lösung farblos.	
		
	<p><i>Abb.3: Bromwasserprobe mit Benzol (links) und Cyclohexen (rechts)</i></p>	
Interpretation	Das Cyclohexen-Molekül besitzt eine isolierte Doppelbindung. Wird Bromwasser zugegeben kommt es zu einer Reaktion, wobei Brom verbraucht wird und sich die Lösung damit entfärbt. Das Benzen-Molekül besitzt keine isolierten Doppelbindungen, weshalb es dort zu keiner Entfärbung kommt.	

2 Hückel-Regel

Ein weiteres Merkmal für die Aromatizität ist die Hückel-Regel. Die Hückel-Regel ergibt sich aus dem Aufbau und der Besetzung der Molekül-Orbitale (MO-Theorie). Durch das Mischen der p-Atomorbitale der Kohlenstoffatome des Rings, ergibt sich eine Anzahl von π -Molekül-Orbitalen. Im Fall von Benzen ergibt sich somit eine Anzahl von 6 Molekül-Orbitalen. Alle π -Niveaus bestehen aus Paaren von je zwei Molekül-Orbitalen, außer das niedrigste bindende und höchste antibindende Orbital bestehen aus einem Molekül-Orbital. Ein stabiler Zustand ist nur möglich, wenn alle bindenden Orbitale besetzt sind. Dies gelingt nur wenn eine Verbindung $(4n + 2)$ π -Elektronen besitzt. In der folgenden Abbildung sind einige Beispiele zur Verdeutlichung aufgeführt.

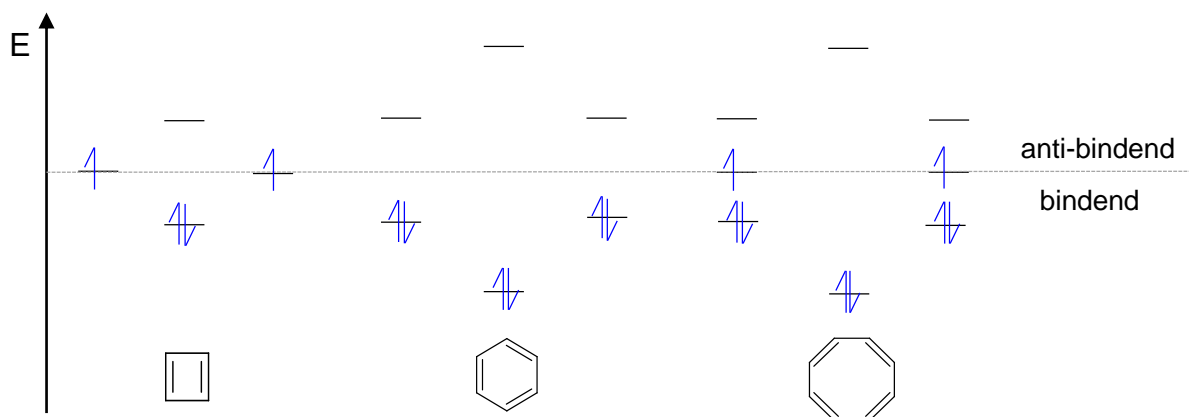


Abb.4: MO-Schemata von Cyclobutadien, Benzol und Cyclooctatetraen

Das einzige Schema, bei dem alle bindenden Orbitale doppelt besetzt sind, ist Benzol und bildet als einziges einen Aromaten. Bei Cyclobutadien und Cyclooctatetraen sind zwei Molekül-Orbitale einfach besetzt, was eine ungünstige Elektronen-Konfiguration nach sich zieht und somit instabiler sind. Deshalb zählen diese beiden Verbindungen nicht zur Klasse der Aromaten. Es ist noch erwähnenswert, dass Cyclooctatetraen nicht planar ist, was noch einmal mehr bestätigt, dass es nicht zu den Aromaten zu zählen ist.

3 Weitere Beispiele

Neben diesen klassischen monocyclischen Beispielen gibt es noch viele weitere Aromaten. Diese können aus mehreren Ringen bestehen, Hetero-Atome enthalten oder geladen sein. Dennoch erfüllen sie alle Regeln, die bereits als Voraussetzung für die Aromatizität erläutert wurden. In der folgenden Abbildung sind einige Beispiele herausgegriffen.

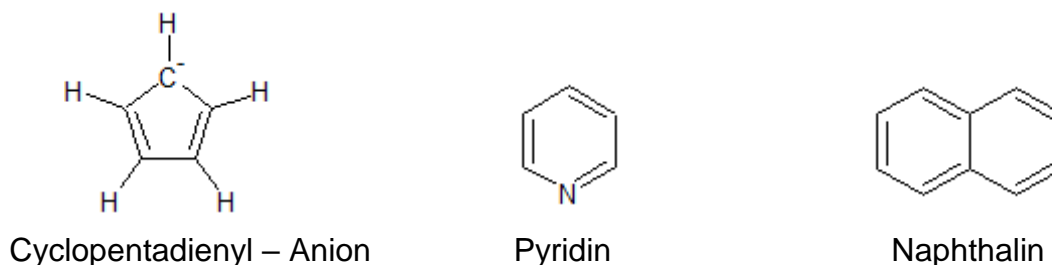


Abb. 5: Aromaten.

Zusammenfassung: Diese Kriterien sind: Die Verbindung muss cyclisch und planar sein. Dazu müssen konjugierte Doppel-Bindungen vorhanden sein, die zu einem Bindungslängen-Ausgleich führen. Alle Kohlenstoff-Atome sind sp^2 -hybridisiert und der Ring verfügt in der Folge über delokalisierte π -Elektronen. Zudem muss die Hückel-Regel erfüllt sein und der Aromat $(4n + 2)$ π -Elektronen besitzen. Wenn alle bindenden Molekül-Orbitale besetzt sind ergibt sich ein stabiler Zustand. Dies ist immer der Fall bei $(4n + 2)$ π -Elektronen. Aromaten gibt es nicht nur neutral, sondern auch im geladenen Zustand vorliegen, ebenso gibt es weitere Varianten, wie z. B. mit Hetero-Atomen.

Abschluss 1: Lange Zeit gab es keine Erklärung für die richtige Struktur von Benzen. Das Problem war das Phänomen der Aromatizität. Erst mit der Zeit wurde dieses Phänomen gelöst und man erkannte die Kriterien, die für das Vorhandensein von Aromatizität verantwortlich sind.

Abschluss 2: Die Moleküle von Cyclobutadien und Cyclooctatetraen zeigen im MO-Schema ungepaarte Elektronen auf. Deshalb erweisen sich die Moleküle als sehr instabil und reaktiv und werden daher auch nicht in industriellen Prozessen eingesetzt. Andere Hückel-Aromaten finden sich in auch in Produkten z.B. Naphthalin als Insektizid.

Quellen:

1. Latscha, H.; Katzmeier, U.; Klein, H.: Organische Chemie, Springer Spektrum, Heidelberg 2016.
2. Leisering, S.; Schalley, C.: Tutorium Reaktivität und Synthese, Springer Spektrum, Heidelberg 2017.
3. Vollhardt, K.; Peter C.; Schore, Neil E.: Organische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VHC Verlag, Weinheim, 2007
4. Vorlesungsskript OC4, Prof. Dr. Matthias Breuning, Lehrstuhl Organische Chemie I/2, Universität Bayreuth
5. Vogel, E.: Hückel-Aromaten, Westdeutscher Verlag, 1973
6. Wollrab, A.: Organische Chemie, Springer Verlag, Heidelberg 2009.