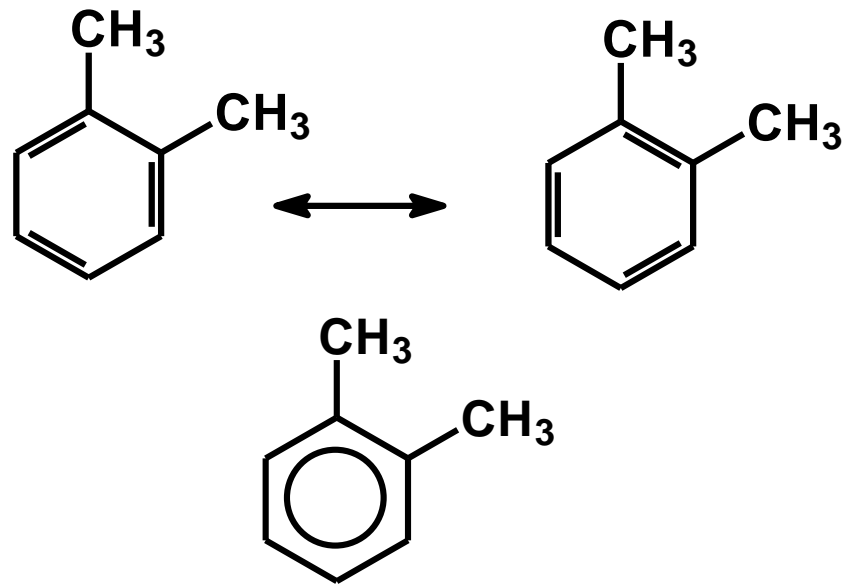
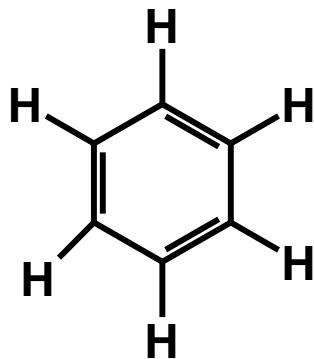
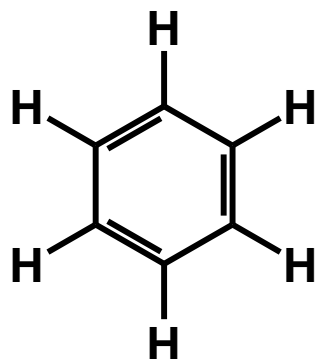
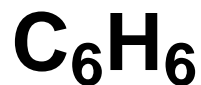


Benzen; związki aromatyczne



Wszystkie kąty C-C-C = 120° Wszystkie wiązania C-C = 1.39 \AA



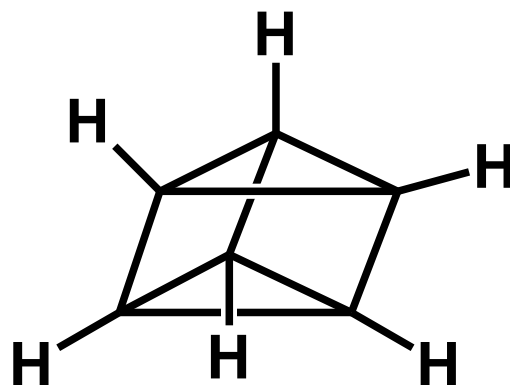
Friedrich August KEKULE

Darmstadt, Niemcy

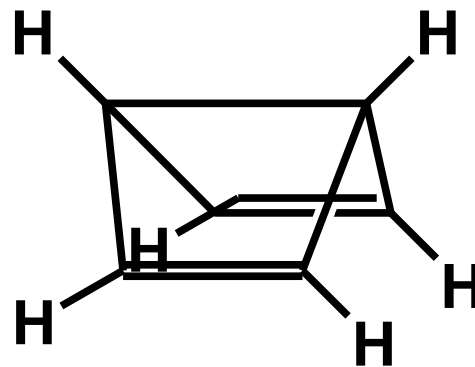
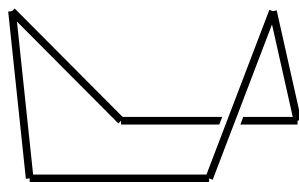
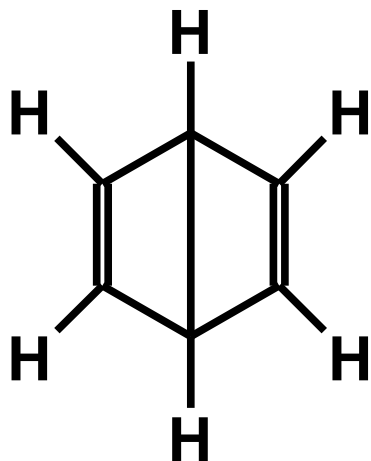
1829-1896



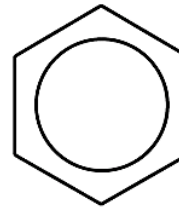
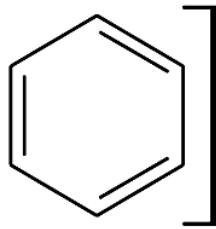
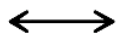
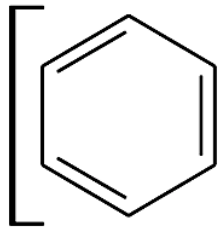
Odkrywca (1866) pierścieniowej budowy benzenu, co zapoczątkowało nowy dział chemii organicznej - chemię związków aromatycznych.



Propozycja Landenburga



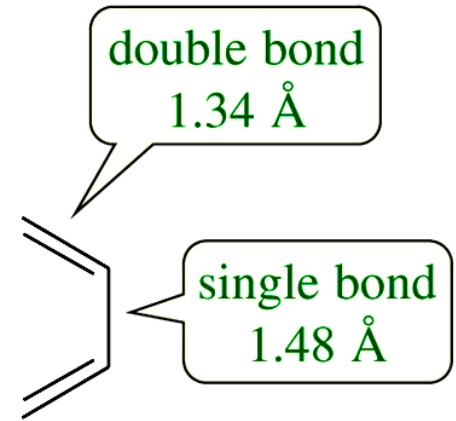
Propozycja Dewara



all C—C bond
lengths 1.397 Å

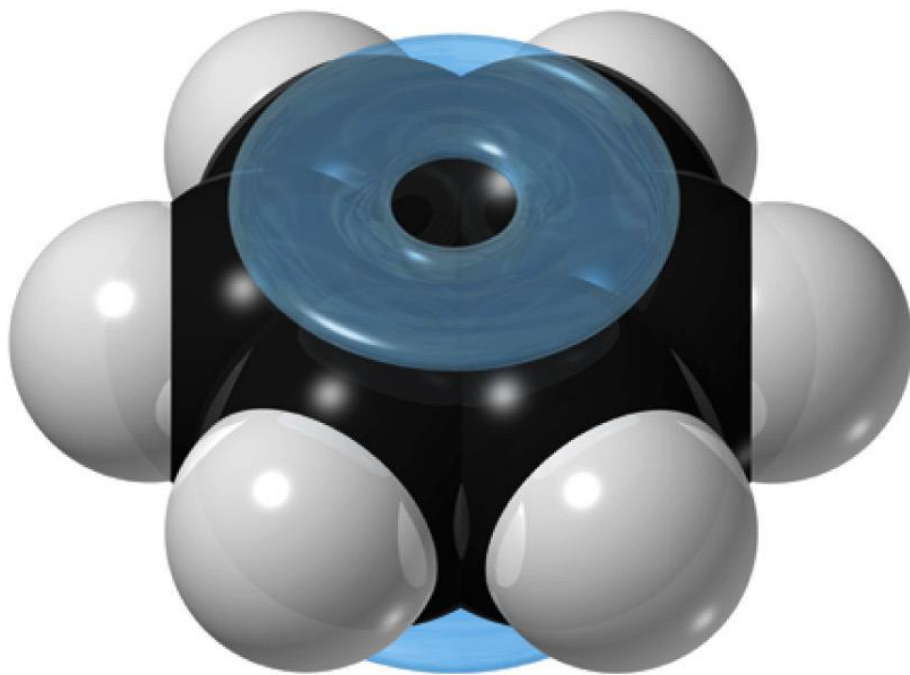
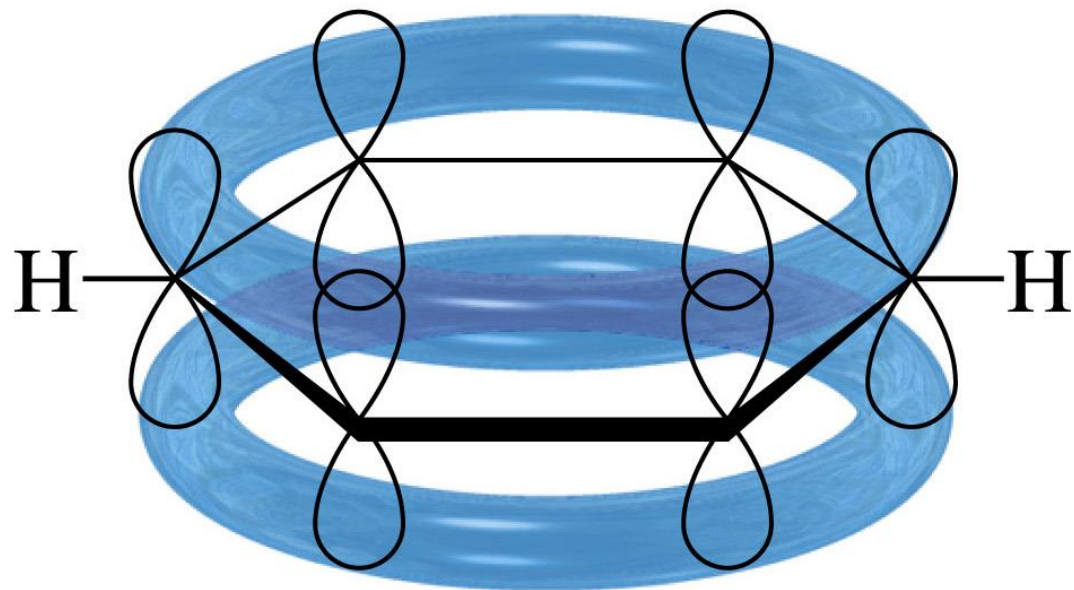
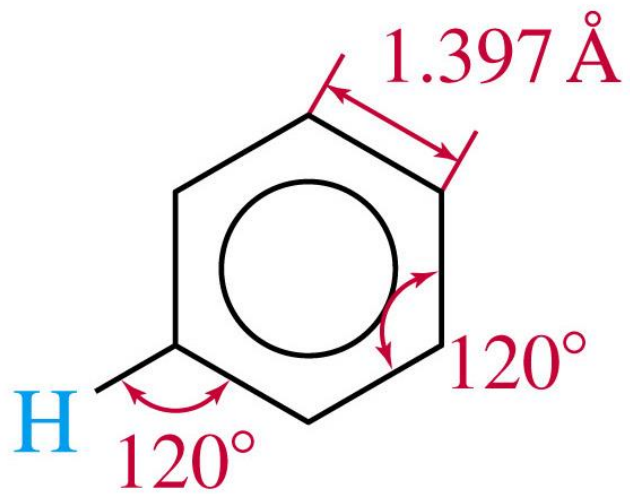
bond order = $1\frac{1}{2}$

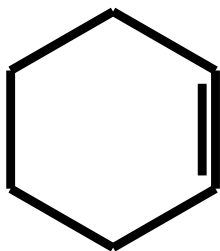
struktury rezonansowe



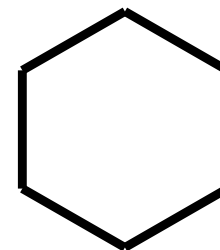
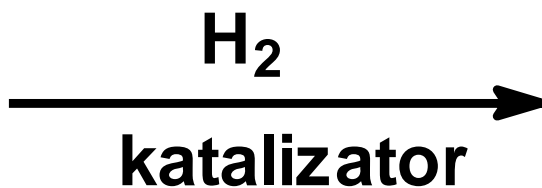
butadien

wszystkie wiązania C-C w pierścieniu
benzenowym są równocenne

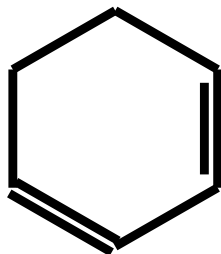




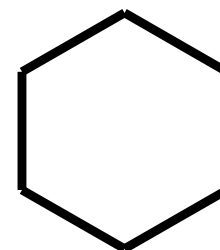
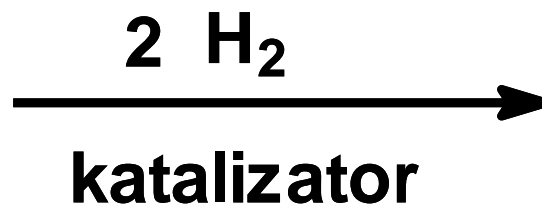
cykloheksen



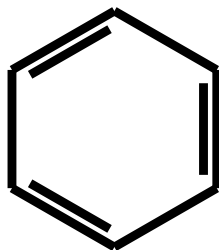
cykloheksan



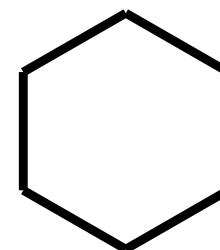
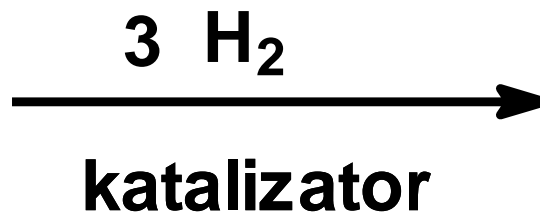
1,3-cykloheksadien



cykloheksan

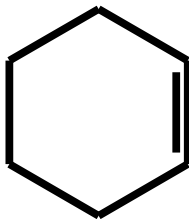


benzen

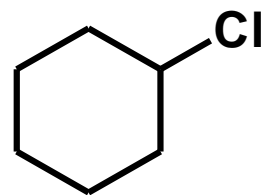
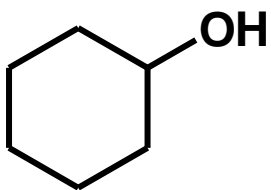
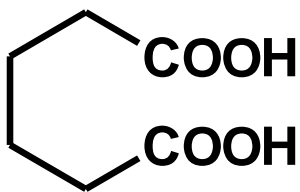
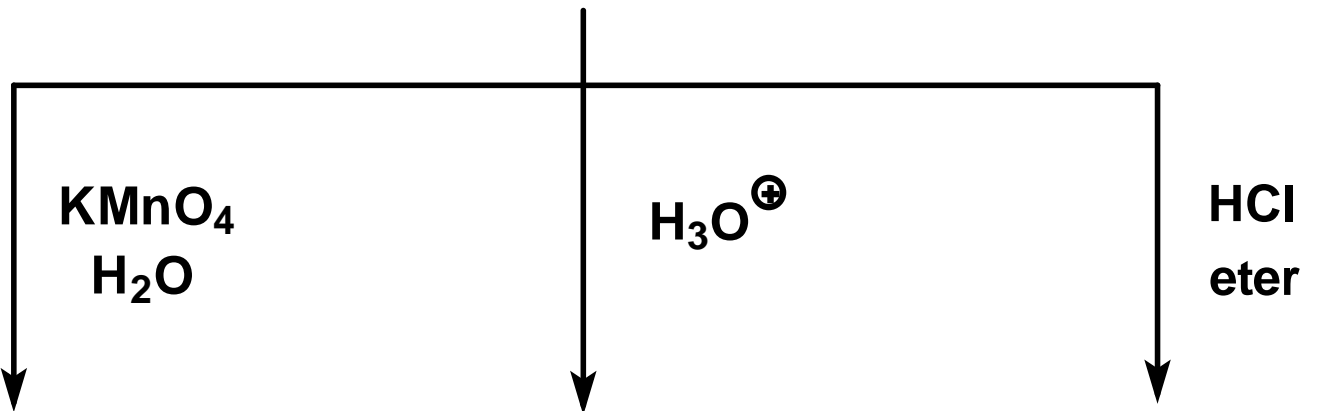


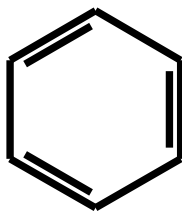
cykloheksan

Substrat	Produkt	Ciepło wodorowania ΔH [kcal/mol]	
		oczekiwane	oznaczone
Cykloheksen	Cykloheksan	28,6	28,6
1,3- Cykloheksadien	Cykloheksan	57,2	55,4
Benzen	Cykloheksan	85,8	49,8

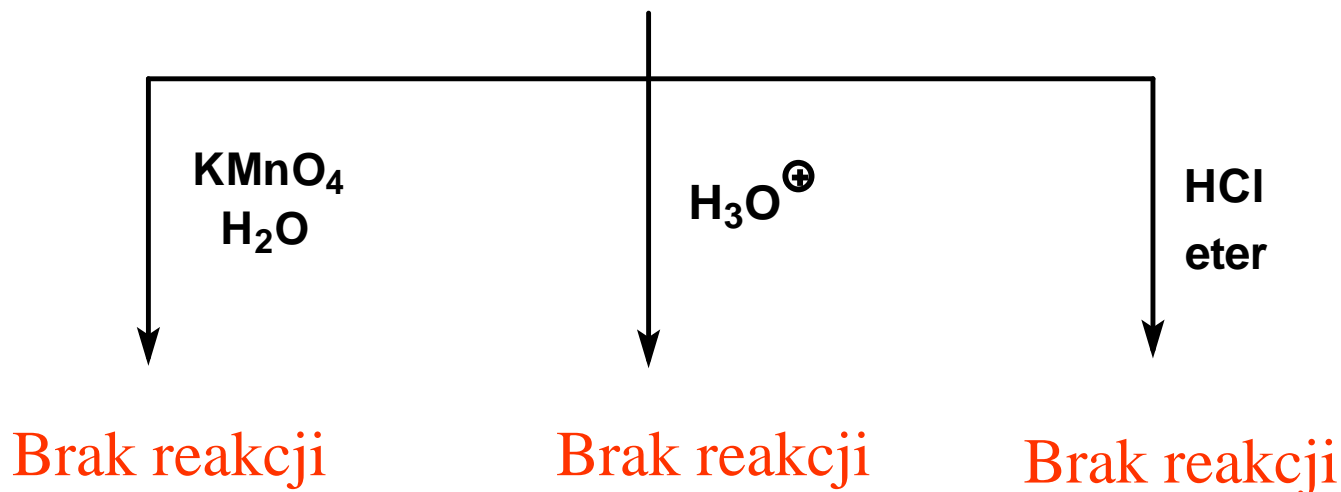


cykloheksen





benzen



Benzen **nie** ulega reakcji addycji elektrofilowej

Co wiemy na tym etapie wiedzy o benzenie ?

1. Benzen jest monocykliczną cząsteczką z układem wiązań sprzężonych o wzorze C_6H_6
2. Benzen jest nadzwyczaj stabilnym układem posiadającym ciepło wodorowania niższe o około 36 kcal/mol, w stosunku do obliczonej wartości trzech izolowanych wiązań podwójnych
3. Benzen jest symetrycznym płaskim sześciokątem o kątach walencyjnych $C-C-C = 120^\circ$ i równych długościach wiązań $C-C = 1,39 \text{ \AA}$
4. Benzen nie ulega reakcjom elektrofilowej addycji

Benzen jest przedstawicielem tzw. związków aromatycznych

Co to są związki aromatyczne ?

Reguła Huckel'a

System aromatyczny to taki, który posiada płaską strukturę wiązań podwójnych o liczbie elektronów $4n + 2$,

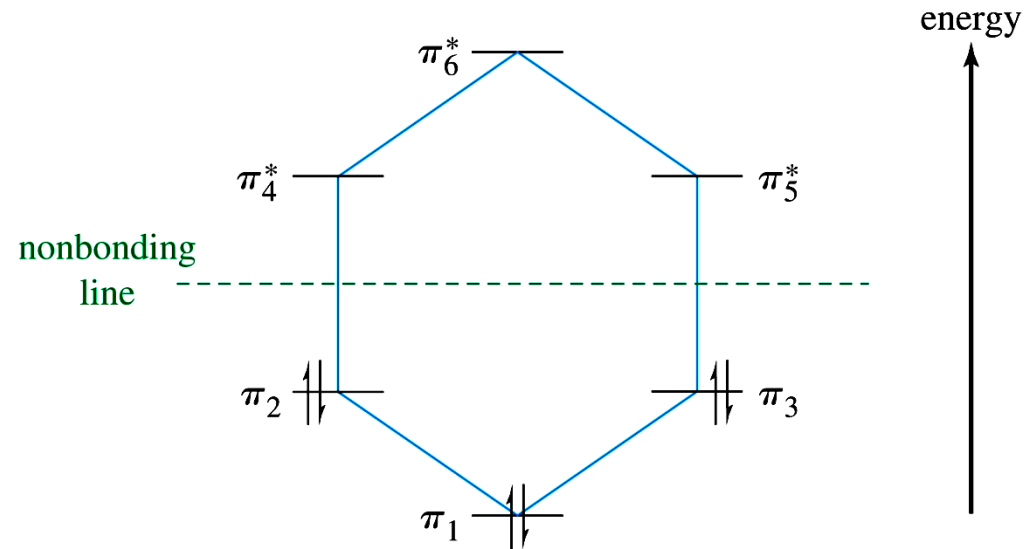
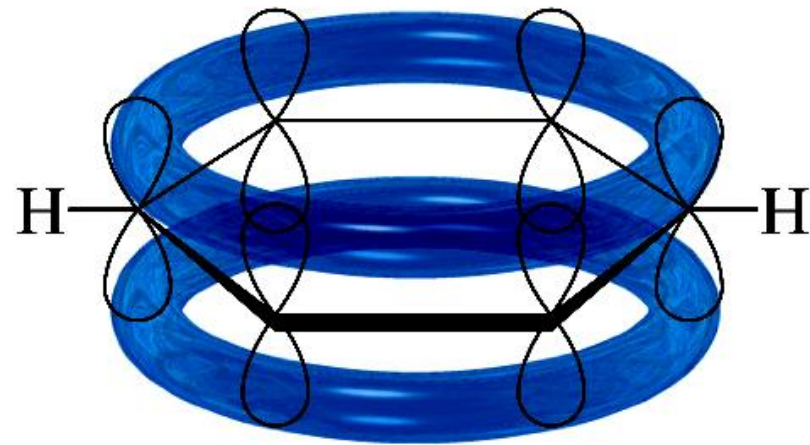
gdzie n = liczba naturalna 0, 1, 2, 3, 4 ...

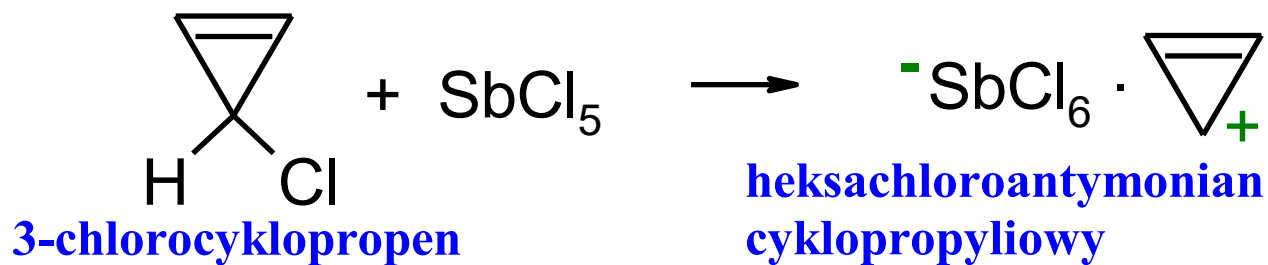
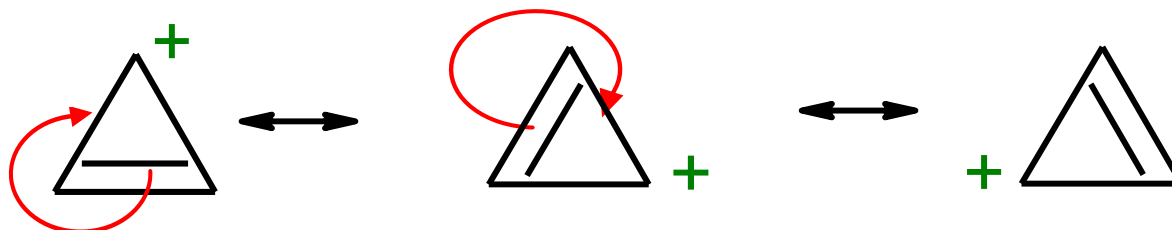
A więc związki posiadające 2 , 6, 10, 14, 18 ... π elektronów to związki aromatyczne.

Reguła Huckel'a $4n+2$

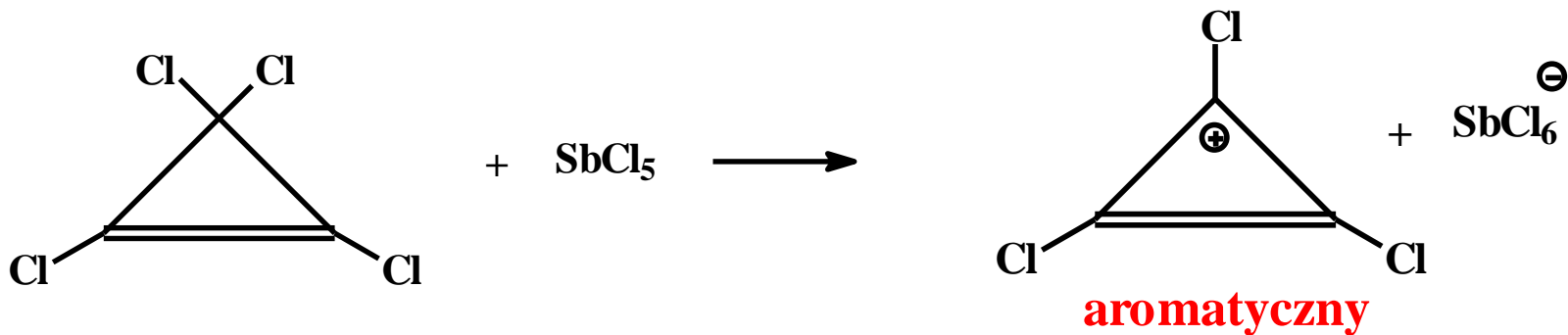
Dlaczego $4n+2$?

Co jest takiego specjalnego dla układu $4n+2$ π elektronowego ?

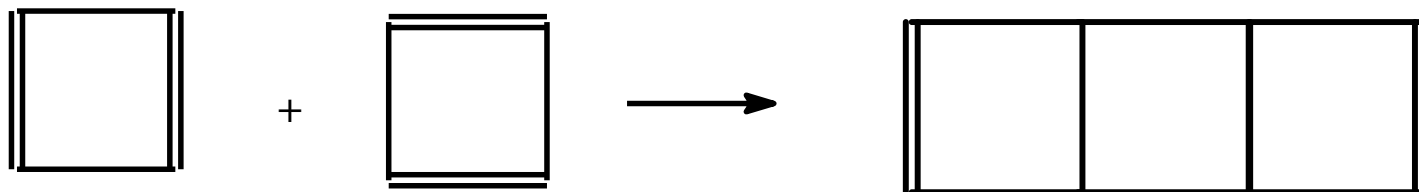




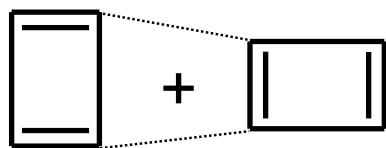
2e



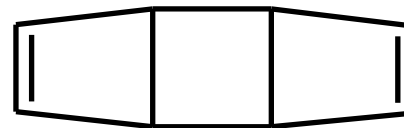
4e



nie jest aromatyczny



-78°C

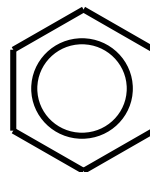
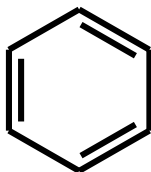
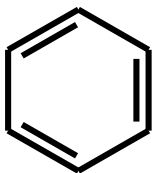


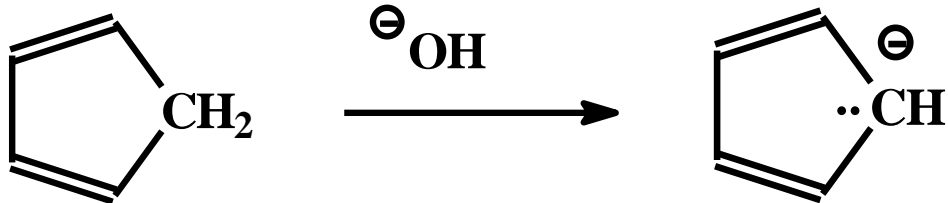
reakcja Dielsa-Adlera

cyklobuta-1,3-dien

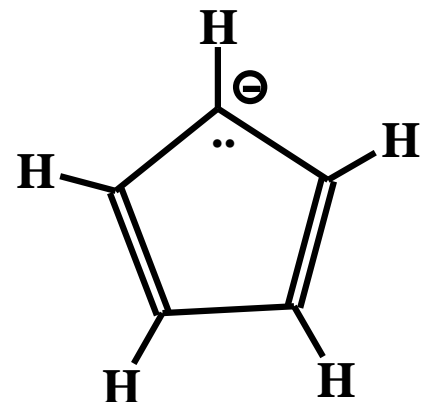
tricyklo[2.2.2]okta-5,7-dien

6e



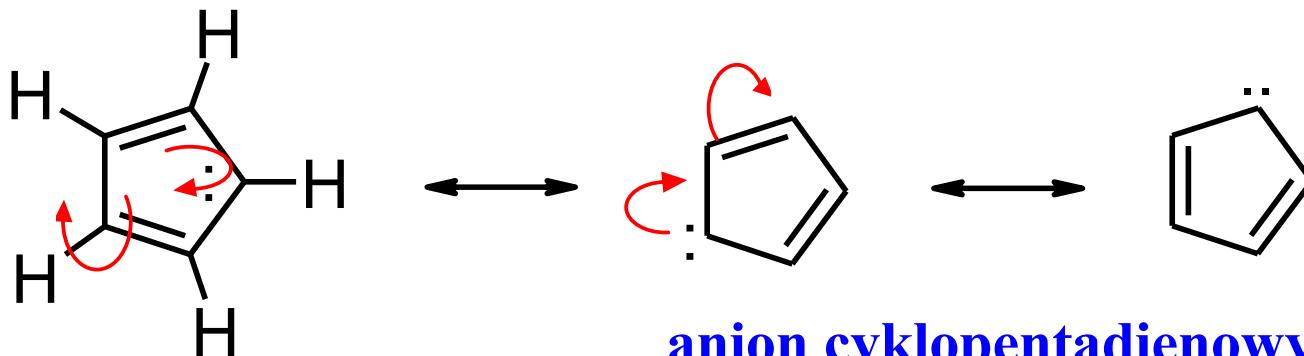


nie jest aromatyczny



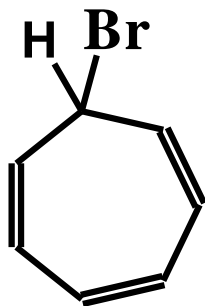
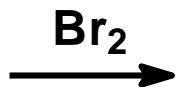
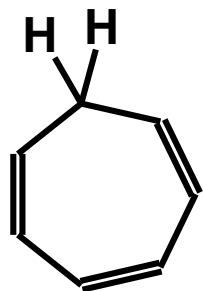
aromatyczny

Allilowe atomy wodoru w **cyklopenta-1,3-dienie** są wyjątkowo kwaśne – można je stosunkowo łatwo oderwać (C-kwasy)



cyklopenta-1,3-dien

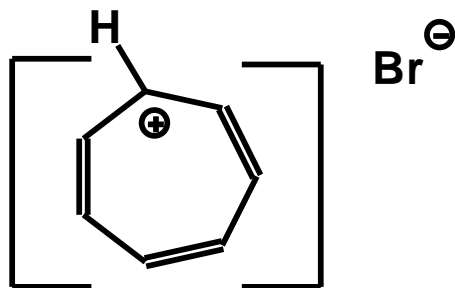
anion cyklopentadienowy



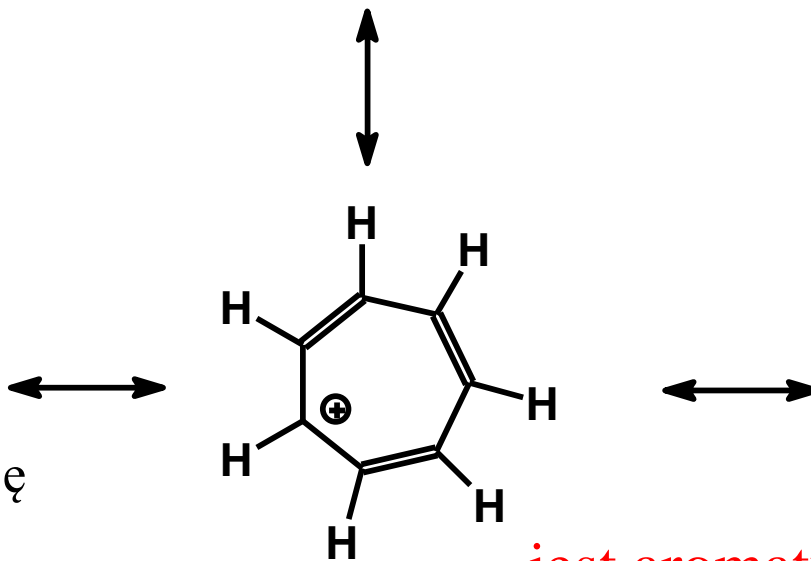
rozpuszczalny w wodzie
t.t. 203°C

1,3,5-cykloheptatrien

nie jest aromatyczny



6e



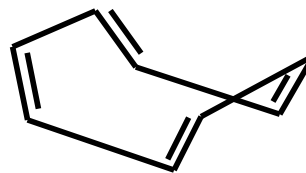
karbokation ma hybrydyzację sp^2 , wobec czego jest płaski

jest aromatyczny

kation tropyliowy

konformacja cząsteczki

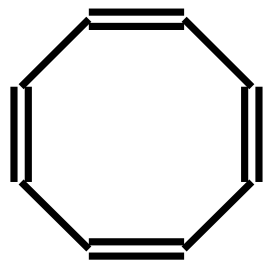
1,3,5,7-cyklooktatraenu



8 e

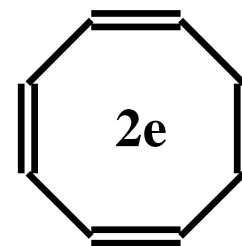
nie jest aromatyczny

10e



+

2 Na



2[⊖]

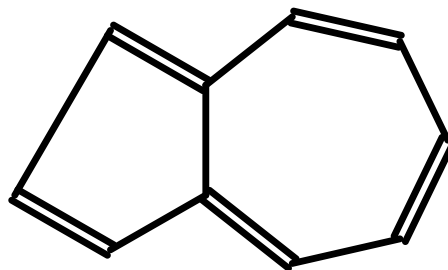
2 Na[⊕]

cyklOOKtaterTaen

aromatyczny

dianion

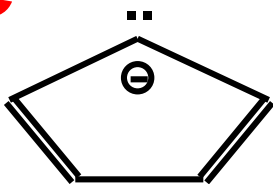
Azulen



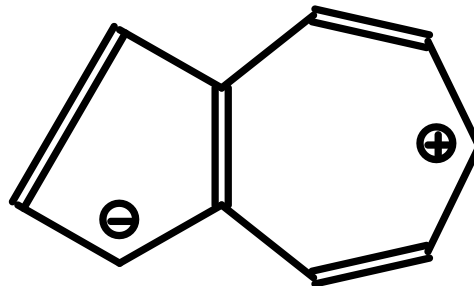
niebieski

moment dipolowy $\mu = 1,0 \text{ D}$

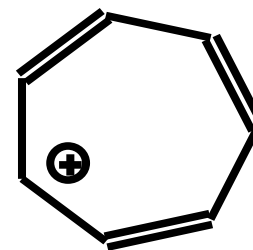
6e



anion
cyklopentadienyłowy



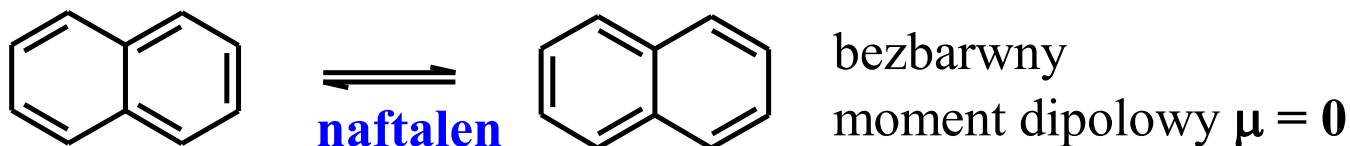
6e



kation tropyliowy

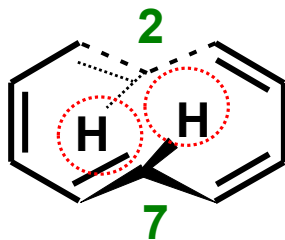
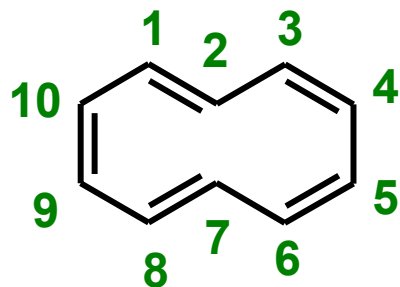
Rozdzielone ładunki wpływają na wzrost wartości momentu dipolowego **azulenu**

10 e

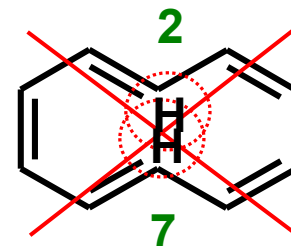


naftalen – jest bezbarwny, a jego moment dipolowy jest równy **0**, ponieważ oba skondensowane sześcioczłonowe pierścienie w **naftalenie** są aromatyczne z „natury” i cząsteczka nie musi ulegać żadnym przemianom, żeby osiągnąć aromatyczność

10 e



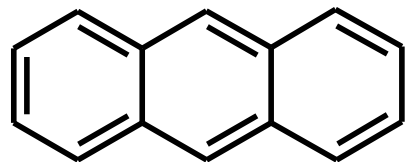
cyklodeka-1,3,5,7,9-pentaen



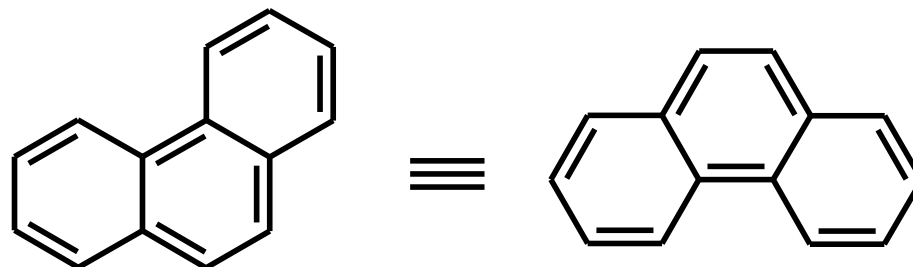
nie jest *węglowodorem aromatycznym*, chociaż spełnia *regułę Hückela*

cząsteczka ta nie jest płaska, ponieważ atomy wodoru w położeniach **2** i **7** nie mają wystarczająco dużo miejsca, żeby ułożyć się obok siebie; zajmują one położenie „nad” i „pod” pierścieniem,

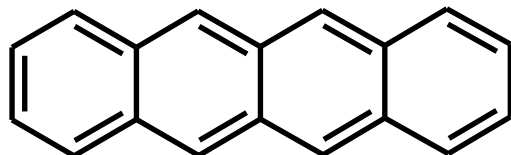
Policykliczne węglowodory aromatyczne



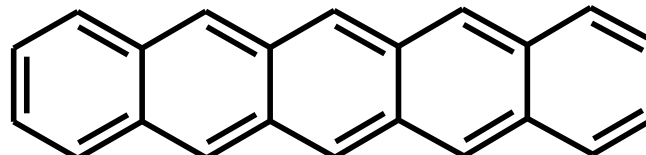
antracen



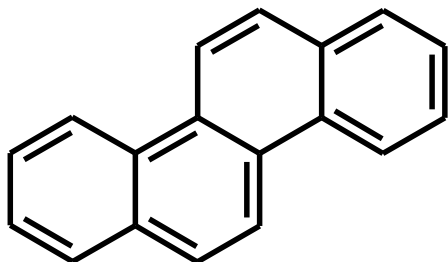
fenantren



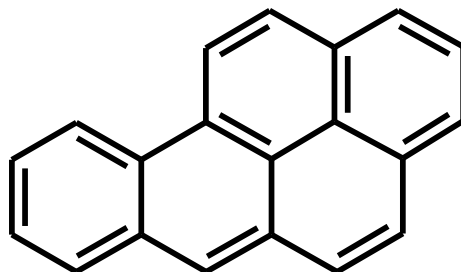
tetracen



pentacen

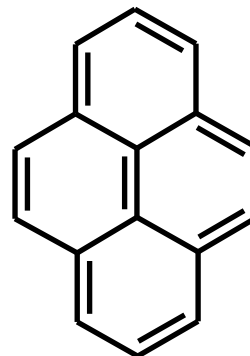


chryzen



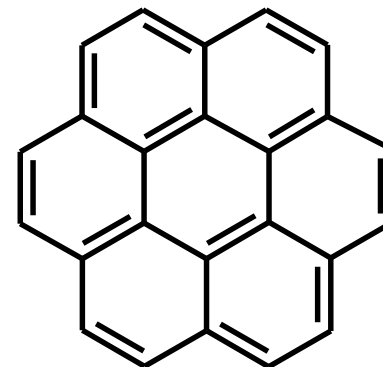
benzo[a]piren

20 e



piren

16 e



koroner

24 e