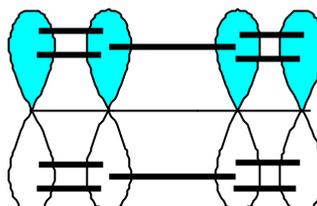


## Aromatizität – Hückel-Regel

Der Zustand der Aromatizität ist ein Sonderfall von Konjugation bei Olefinen. Unter konjugierten Systeme versteht man Verbindungen mit  $\pi$ -Bindungen (Doppelbindungen), die jeweils nur durch eine  $\sigma$ -Bindungen (Einfachbindung) von einander getrennt sind. In solchen Fällen ist eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale über die dazwischen liegende Einfachbindung möglich (Delokalisation), was zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie (günstig) führt. Dies lässt sich wie folgt symbolisieren:

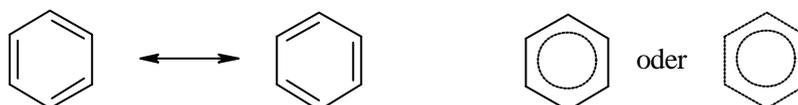


Diese stabilisierende Wechselwirkung äussert sich u.a. dadurch, dass die dazwischen liegende Einfachbindung signifikant verkürzt ist.

Der durch Konjugation erzielbare Energiegewinn kann unter besonderen strukturellen Bedingungen noch weiter vergrößert werden. Diese Bedingungen sind in **aromatischen Molekülsystemen** erfüllt; sie müssen aber der **Hückel-Regel** gehorchen:

- Es muss sich um **cyclisch-konjugierte** Systeme handeln, d. h. die konjugierten  $\pi$ -Elektronensysteme müssen einen in sich geschlossenen Ring bilden.  
*Notabene:* Es geht hier um die  $\pi$ -Elektronen, nicht um die Atome selbst (siehe unten)!
- Die Zahl der  $\pi$ -Elektronen muss der allgemeinen Formel " **$4n + 2$** " entsprechen, wobei  $n$  eine laufende ganze Zahl ist ( $n = 0, 1, 2 \dots$ ) ist.  
*Notabene:*  $n$  ist eine Laufzahl, nicht die Anzahl der Ringe, aus dem sich das aromatische System zusammensetzt! Diese beiden Zahlen sind zwar oft gleich, können aber auch unterschiedlich sein (siehe unten).
- Das gesamte aromatische System muss **planar** (eben) sein. (Diese Bedingung ergibt sich aus den beiden ersten von selbst.)

Das klassische Beispiel für ein aromatisches System ist Benzol (Benzen,  $C_6H_6$ ):

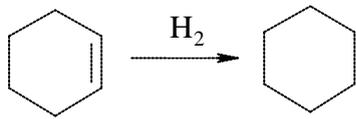


Die Delokalisation geht hier so weit, dass nicht mehr zwischen Einfach- und Doppelbindungen unterschieden werden kann; alle Bindungen sind exakt gleich lang. Dieser Zustand kann durch einfache Valenzstrichformeln nicht mehr dargestellt werden. Man weicht auf die Zeichnung mesomerer Grenzstrukturen aus, kann diese Delokalisation aber auch durch einen (gestrichelten) Kreis innerhalb des Sechsrings symbolisieren.

## Abschätzung der Resonanzenergie des Benzols:

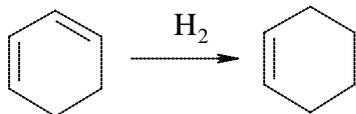
Man kann die Resonanzenergie auf Grund der Aromatisierung des Benzols abschätzen, indem man die Hydrierungsenthalpie des Benzols mit dem berechneten Wert für ein hypothetisches Cyclohexatrien (Sechsring mit drei lokalisierten Doppelbindungen; sprich: nicht aromatisch) vergleicht:

Hydrierungsenthalpien



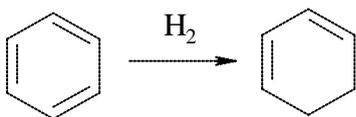
-119 kJ/Mol  
(experimentell)

Hydrierung einer Doppelbindung



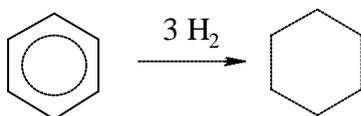
-111 kJ/Mol  
(experimentell)

Hydrierung der zweiten,  
konjugierten Doppelbindung



-103 kJ/Mol  
(extrapoliert)

Hydrierung der dritten,  
konjugierten Doppelbindung



-207 kJ/Mol  
(experimentell)

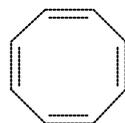
Hydrierung von Benzol

Summe:

-332 kJ/Mol

Unterschied = Resonanzenergie = 126 kJ/Mol

Eine **cyclisch-konjugierte, aber nicht aromatische Verbindung** ist Cyclooctatetraen, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>:



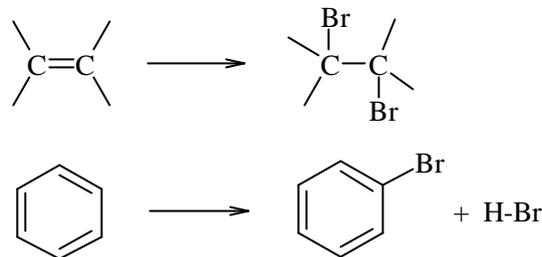
Es ist nicht aromatisch, weil es nicht der Hückel-Regel entspricht;  $n$  ist nicht ganzzahlig:

$$4n + 2 = 8 \quad \Rightarrow \quad n = 3/2$$

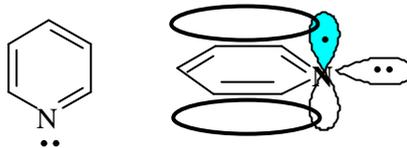
In der Tat ist Cyclooctatetraen auch nicht planar, sondern nimmt eine Bootkonformation ein:



Aromatische Moleküle unterscheiden sich auch in ihrem chemischen Verhalten von Olefinen. Während Olefine, auch konjugierte Olefine z. B. mit Brom ( $\text{Br}_2$ ) unter Addition reagieren, führt eine entsprechende Reaktion bei Aromaten zur Substitution:



Da es bei der Aromatizität ausschließlich um die  $\pi$ -Elektronen geht und nicht um die Atome selbst, sind Aromaten keineswegs auf Carbocyclen beschränkt, also solche Ringsysteme, die nur aus Kohlenstoffatomen bestehen. Einzelne oder mehrere Atome können auch Heteroatome sein, wobei meistens N, O und S in Frage kommen. Wichtig ist nur: Die beteiligten Atome müssen  $\text{sp}^2$ -hybridisiert sein. Die  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitale bilden dann die  $\sigma$ -Bindungen, und das dazu senkrecht orientierte p-Orbital steht für die  $\pi$ -Bindungen, d. h. für das aromatische System, zur Verfügung.



Ein prominentes Beispiel ist Pyridin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Hier besetzt das freie Elektronenpaar ein  $\text{sp}^2$ -Hybridorbital, liegt also innerhalb der Ringebene, während sich ein einzelnes Elektron im p-Orbital befindet. Damit ergeben sich wie im Benzol sechs  $\pi$ -Elektronen für das aromatische System.

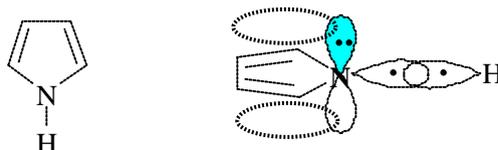
## Zusätzliche Erläuterungen zur Definition der Hückel-Regel

Zur Regel (a): Es geht hier um die **p**-Elektronen, nicht um die Atome selbst (siehe unten)!

Die Zahl der  $\pi$ -Elektronen und der Ringatome kann unterschiedlich sein, z. B. im Cycloheptatrienylkation ( $\text{C}_7\text{H}_6^+$ ):



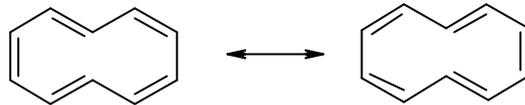
Der Ring ist **sieben**gliedrig, aber das Ion besitzt nur **sechs  $\pi$ -Elektronen**. Am siebten Atom (positiv geladen) ist das  $\pi$ -Orbital unbesetzt!



Ein zweites Beispiel ist der Stickstoff-Heterocyclus Pyrrol,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ . Auch hier ist der Stickstoff  $\text{sp}^2$ -hybridisiert. Um aber trotz der nur **fünf Ringatome sechs  $\pi$ -Elektronen** für das aromatische System zu erreichen, stellt der Stickstoff sein freies Elektronenpaar im p-Orbital zur Verfügung. Das fünfte Elektron befindet sich nun in einem  $\text{sp}^2$ -Hybridorbital und bildet die N-H-Bindung.

Zur Regel (b):  $n$  ist eine Laufzahl, nicht die Anzahl der Ringe, aus dem sich das aromatische System zusammensetzt! Diese beiden Zahlen sind zwar meist gleich, können aber auch unterschiedlich sein.

[10]-Annulen ( $C_{10}H_{10}$ ), auch: (Z,Z,E,Z,E)-Cyclodecapentaen, ist eine **monocyclische** Verbindung mit einem zehngliedrigen Ring. Sie besitzt **10 cyclisch-konjugierten  $\pi$ -Elektronen**:



Es ist aromatisch, weil es der Hückel-Regel entspricht, aber  $n = 2$ !

Es gibt auch Fälle mit  $n = 0$ , z.B. das Cyclopropenylkation ( $C_3H_2^+$ ) mit **2 cyclisch-konjugierten  $\pi$ -Elektronen**:



### Weitergehende Verständnisfragen:

Die Stickstoffheterocyclen Pyridin und Pyrrol sind Amine, haben aber deutlich unterschiedliche Basizitäten. Bei welchem erwarten Sie die höhere Basizität und warum? Argumentieren Sie mit der Resonanzenergie.

Formulieren Sie aromatische Sauerstoffanaloge von Pyridin und Pyrrol.