

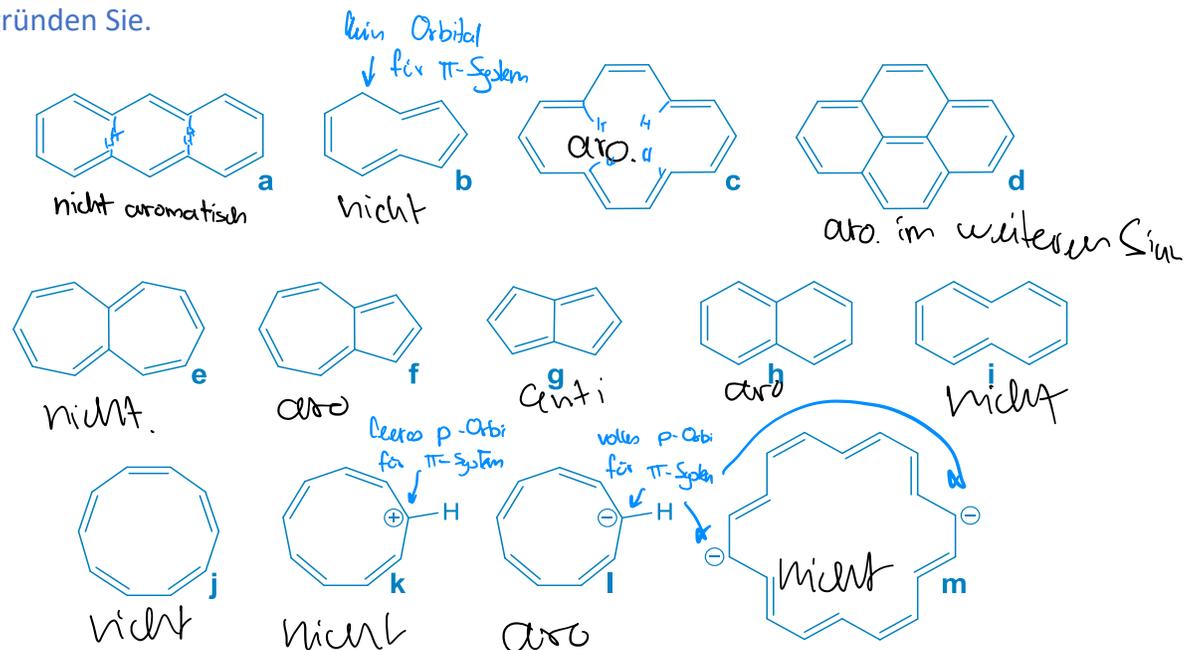
8 Aromatizität

8.1 Aromatizität

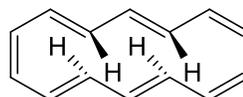
1. Definieren Sie die Begriffe der *aromatischen*, *antiaromatischen* und *nichtaromatischen* Moleküle.

- *aromatische Moleküle*: Unter Aromatizität wird in der organischen Chemie i.A. Hückel-Aromatizität verstanden. Nach Hückel ist eine Verbindung aromatisch, wenn sie über $4n+2$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, \dots$) verfügt und das π -System zudem *planar*, *cyclisch* und *konjugiert* ist.
- *antiaromatische Moleküle*: Eine Verbindung ist antiaromatisch, wenn es sich um ein Hückel-System handelt (d.h. *planar*, *cyclisch*, *konjugiert*) und $4n$ π -Elektronen ($n = 1, 2, 3, \dots$) vorhanden sind.
- *nichtaromatische Moleküle*: Wenn die Bedingungen für Hückel-Aromatizität nicht erfüllt sind.

2. Sind folgende Verbindungen aromatisch, antiaromatisch oder nichtaromatisch? Begründen Sie.

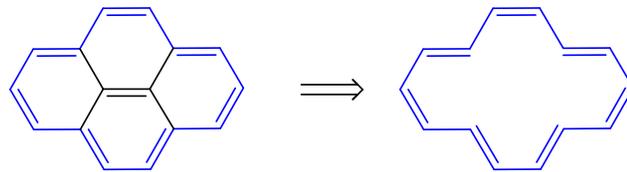


(a) Dieses Iomer von [14]Annulen ist nichtaromatisch trotz 14 π -Elektronen, denn die inneren H-Atome verhindern die Planarität:

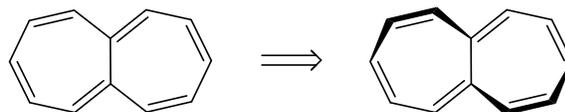


- (b) Diese Verbindung ist nichtaromatisch, denn es ist nicht konjugiert.
- (c) Dieses Isomer von [14]Annulen ist aromatisch, weil es planar sein kann.
- (d) Pyren ist aromatisch (im weiteren Sinn), obschon es sich hier nicht um einen Monozyklus handelt: der äussere Perimeter stellt ein [14]Annulen dar, und die

innere Doppelbindung ist nicht Bestandteil des aromatischen Systems (Vorsicht: eine solche formale Aufteilung in verschiedene Perimeter entspricht nicht immer der physikalischen Realität und Prognosen sind nicht trivial):

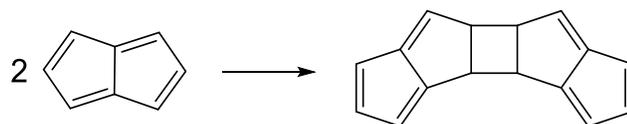


- (e) Heptalen ist antiaromatisch, wenn planar. Das Molekül nimmt daher eine helikale Form an, um nichtaromatisch zu werden:



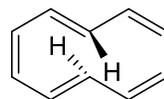
- (f) Azulen ist aromatisch.

- (g) Pentalen ist antiaromatisch. Das Molekül ist zu klein, um eine nichtplanare Konfiguration anzunehmen und nichtaromatisch zu werden. Deshalb ist die Verbindung nicht stabil und dimerisiert bereits bei sehr niedrigen Temperaturen:



- (h) Naphthalin ist aromatisch.

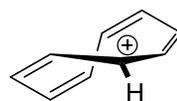
- (i) Dieses Isomer von [10]Annulen ist nichtaromatisch, denn die inneren H-Atome verhindern die Planarität:



- (j) Das all-*cis* Isomer von [10]Annulen ist auch nichtaromatisch, denn eine planare Anordnung würde zu einer übermässig grossen Winkelspannung führen. Es nimmt eine nicht planare Boot-Konformation an, um die Winkelspannung zu verringern:

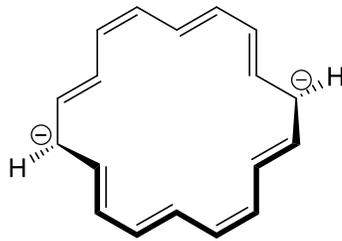


- (k) Cyclononatetraenylkation ist antiaromatisch, wenn planar. Das Molekül nimmt daher eine nicht planare Form an, um nichtaromatisch zu werden:

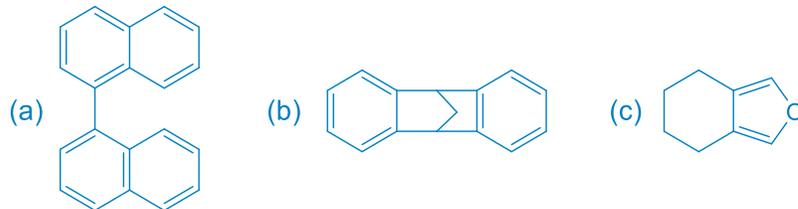


- (l) Cyclononatetraenylanion ist aromatisch.

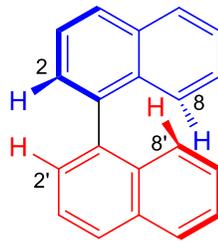
- (m) Heptalen ist antiaromatisch, wenn planar. Das Molekül nimmt daher eine nicht planare Boot-Konformation an, um nichtaromatisch zu werden:



3. Markieren Sie das/die aromatische(n) System(e) in folgenden Verbindungen.



(a) Die beiden Naphthalin-Ringe stehen im Binaphthyl aufgrund sterischer Wechselwirkungen der H-Atome 2 mit 2' und 8 mit 8' senkrecht zueinander. Es sind daher zwei isolierte aromatische π -Systeme mit jeweils 10 π -Elektronen vorhanden.



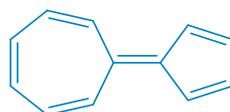
(b) Die zwei Benzol-Einheiten (je 6 π -Elektronen) sind über eine gewinkelte Norbornan-Einheit miteinander verbunden. Es besteht daher keine Möglichkeit zur Konjugation und die zwei Benzol-Einheiten sind isolierte aromatische π -Systeme.



(c) Der 5-Ring im Furan-Derivat ist planar. D.h. dass das O-Atom sp^2 -hybridisiert ist. Zwei der vier freien Elektronen am O-Atom befinden sich im p-Orbital. Somit sind 6 π -Elektronen vorhanden.

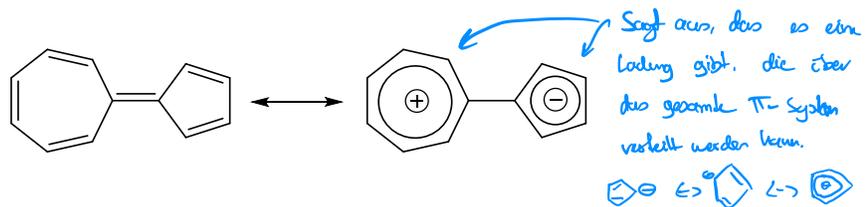


4. Der Fulven-Kohlenwasserstoff hat ein ungewöhnlich hohes Dipolmoment. Erklären Sie diesen Befund.

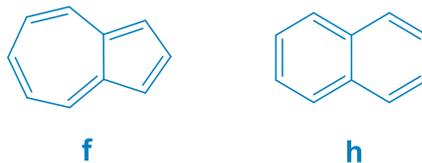


Beim Fulven haben die Resonanzstrukturen mit einer negativen Ladung im Fünfring und einer positiven Ladung im Sechsering ein grosses Gewicht. Sie beinhalten in beiden

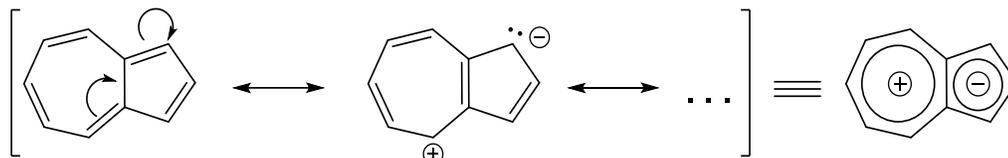
Ringen ein elektronisches Sextett (Hückel-Aromatizität), was energetisch besonders günstig ist. Aufgrund der weitgehenden Ladungstrennung hat das Molekül ein grosses Dipolmoment.



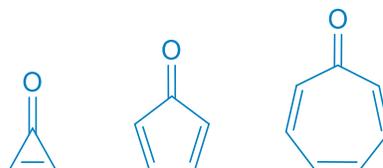
5. Im Gegensatz zum farblosen Naphthalin (Aufgabe 8.1.2 h) weist das isomere blaue Azulen (Aufgabe 8.1.2 f) ein permanentes Dipolmoment auf. Finden Sie eine plausible Erklärung.



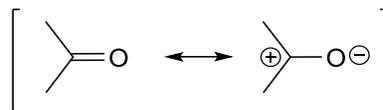
Auch für Azulen lassen sich eine Reihe dipolarer Grenzstrukturen formulieren, in denen sowohl der Fünfring als auch der Siebenring ein aromatisches π -Elektronensett besitzen, und die daher ein relativ grosses Gewicht haben:



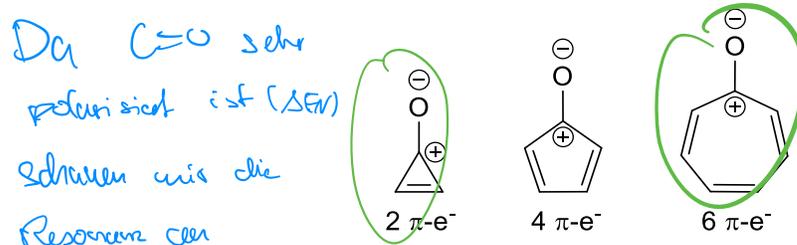
6. Welches der folgenden Ketone ist stabiler bzw. weniger stabil? Begründen Sie.



Die starke Polarisierung der Carbonylgruppe wird am besten durch folgende Resonanzstrukturen wiedergegeben:



Im Falle der angegebenen Ketone sehen die dipolaren Resonanzstrukturen wie folgt aus:



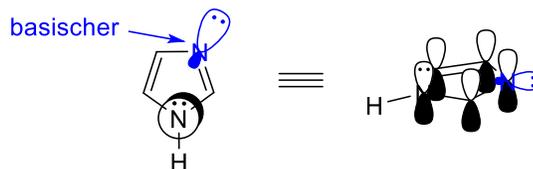
Mit 2 bzw. 6 π -Elektronen stellen die Cyclopropenyl- und die Cycloheptatrienyl-Substruktur aromatische Systeme dar (stabilisiert), während die Cyclopentadienyl-Substruktur mit 4 π -Elektronen antiaromatisch und damit destabilisiert ist.

8.2 Säure- und Basenstärke

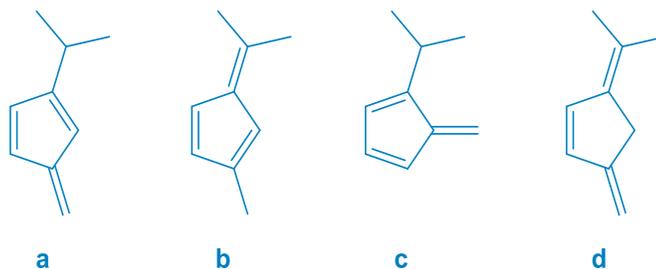
1. Welches der beiden Stickstoffatome in Imidazol ist basischer? Begründen Sie.



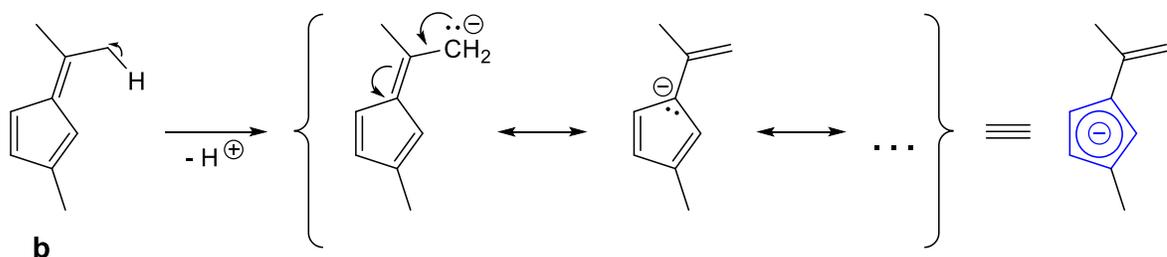
Imidazol ist ein heterozyklischer 6 π -Elektronen-Aromat, wobei beide Stickstoffatome sp^2 -hybridisiert vorliegen. Am NH-Stickstoff befindet sich das freie Elektronenpaar in einem p-Orbital senkrecht zur Fünfringe ebene und ist Bestandteil des aromatischen Elektronensextetts. Da dieser günstige Zustand durch Protonierung aufgehoben würde, ist der NH-Stickstoff nur schwach basisch. Am anderen Stickstoffatom hingegen befindet sich das freie Elektronenpaar in einem sp^2 -Hybridorbital in der Ringebene und ist nicht am aromatischen Sextett beteiligt, was seine stärkere Basizität erklärt.



2. Von den vier gezeigten Kohlenwasserstoffen ist einer besonders sauer. Um welchen handelt es sich? Begründen Sie Ihre Wahl.



Aromatizität ist einer der stärksten stabilisierenden Faktoren in organischen Molekülen. Das Cyclopentadienylsystem hat in der anionischen Form 6 π -Elektronen und ist somit ein Hückel-Aromat. Die Frage lautet nun: welche der vier Strukturen kann unter Verlust eines Protons ein anionisches Cyclopentadienylsystem ausbilden? Obwohl die Anionen aller Verbindungen resonanzstabilisiert sind, lässt sich nur bei **b** ein aromatisches Sextett im Fünfring formulieren. Die entsprechende Verbindung wird besonders leicht ein Proton abgeben und ist demzufolge am stärksten sauer.



3. Wenn Sie sich Basizität und Dipolmoment von Ammoniak vor Augen führen, was spricht gegen das Modell, dass das freie Elektronenpaar im $2s$ -Orbital des Stickstoffs lokalisiert ist, und die N–H-Bindungen durch Überlappung von p -Orbitalen des N-Atoms mit jeweils dem $1s$ -Orbital eines H-Atoms zustande kommen? Welches alternative Bindungsmodell beschreibt das Ammoniakmolekül besser?

Das NH_3 -Molekül wird am besten durch eine sp^3 -Hybridisierung beschrieben. Das im Vergleich zu den p -Orbitalen kernnahe (bessere Stabilisierung negativer Ladungsdichte) und kugelsymmetrische $2s$ -Orbital sollte für Wechselwirkungen mit Protonen weniger leicht verfügbar sein als ein sp^3 -Orbital (erniedrigte Basizität). Geometrische Betrachtungen lassen leicht erkennen, dass beim nicht-hybridisierten N-Atom auch ein niedrigeres Dipolmoment zu erwarten wäre.

4. Vergleichen Sie die Basizität von Ammoniak ($pK_B(\text{NH}_3) = 4.75$) mit der Basizität von Phosphan ($pK_B(\text{PH}_3) = 26$). Erklären Sie die unterschiedliche Basizität mit Orbitalargumenten.

Der pK_B von NH_3 ist 4.75, der pK_B von PH_3 ist 26, d.h. NH_3 ist eine wesentlich bessere Base. Das lässt sich erklären, wenn man für NH_3 wieder annimmt, dass das freie Elektronenpaar in einem sp^3 -Orbital sitzt. Phosphor ist im Gegensatz zu Stickstoff allerdings wesentlich grösser, sodass sich die P–H Bindungen im PH_3 nicht mehr so stark abstossen. Deshalb können die P–H-Bindungen durch Überlappung der $3p$ -Orbitale ($3p_x$, $3p_y$ und $3p_z$) des Phosphors mit dem $1s$ -Orbital des Wasserstoffs beschrieben werden. Als Konsequenz hat PH_3 Bindungswinkel von nahezu 90° und das freie Elektronenpaar ist im kernnahen $3s$ -Orbital. So kann es weniger gut mit einem H^+ koordinieren und PH_3 ist demnach weniger basisch.