

TARTU ÜLIKOOL  
TEADUSKOOL

**TÄIENDAVID TEEMASID KOOLIKEEMIALE III**

# **AROMAATSUS**

Heiki Timotheus

Õppevahend TK õpilastele  
Tartu 2008

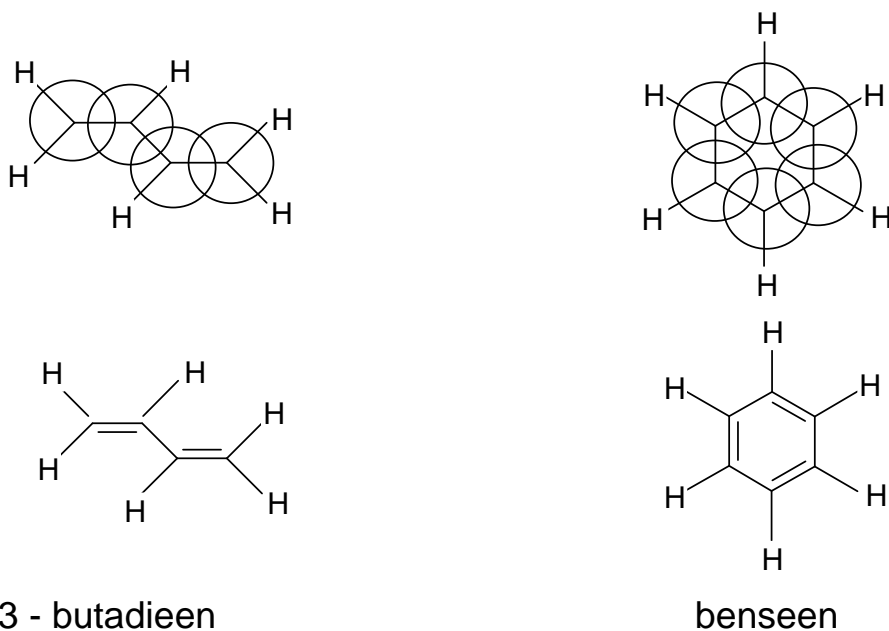
## AROMAATSUS

Aromaatsus on resonantsi (konjugatsiooni) erijuhtum, mille puhul resonants tsüklis (tsüklikes) annab ühenditele hoopis uued omadused. Aromaatsete ühendite tähtsaimaks ja tuntuimaks esindajaks on benseen. Formaalselt võiks benseeni vaadelda tsükloheksatrieenina (nagu tema struktuuri ka sageli kujutatakse), kuid erinevalt lahtise ahelaga alkeenidest on benseenile iseloomulikud mitte liitumis-, vaid asendusreaktsioonid, mille produktides säilib benseeni tuum (energeetiliselt väga soodus struktuur). Liitumisreaktsioone annab benseen raskelt (ainult kõrgel temperatuuril). Kui benseen oleks tõepoolest 1, 3, 5 - tsükloheksatrieen (kordsed sidemed on kindlatesse kohtadesse lokaliseeritud), siis peaks kahe ühesuguse asendajaga benseenil olema sellised isomeerid:



Tegelikult neid ei esine. Füüsikalised uurimised näitavad, et benseeni tsükkel on ideaalne korrapärase tasapindne kuusnurk ja kõik C - C sidemed on ühepikkused (vahepealsed üksik- ja kaksiksidemete vahel).

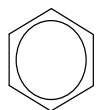
Võrdleme näiteks 1,3 - butadieeni ja benseeni molekule (pealtvaates). Mõlemal juhul on tegemist resonantsiga ( $\pi$  - sidemed, mis asetsevad üle ühe, on ühtlustunud). Lihtsuse mõttes kujutame  $\sigma$ -sidemeid kriipsukestena, ainult  $\pi$  - sidemeid moodustavad orbitaalid joonistame välja (ärme unustame, et külgvaates on nad propellerikujulised). Süsinikuaatomeid märgivad punktid.



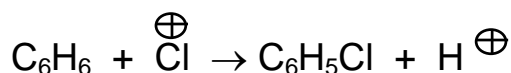
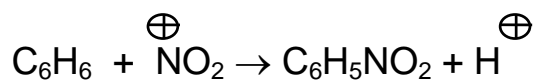
Peame meeles, et  $\pi$ -orbitaalid kattuvad nii propelleri ülemisi kui alumisi külgi pidi (kulgvaates selliselt):



Nagu näeme, on 1,3 - butadieeni puhul võimalus  $\pi$ -sideme tekkeks (vastavate orbitaalide kattumiseks; kattumispirkonnad on märgitud tumedatena) nii süsinikuaatomite 1 - 2 ja 3 - 4 kui ka 2 - 3 vahel, seetõttu on tegemist  $\pi$ -sidemete märgatava delokaliseerumisega ("laialimäärimisega"). Samal ajal ei ole delokaliseerumine täielik, kuna süsinikuaatomite 1 ja 4  $\pi$ -orbitaalid saavad kattuda ainult ühelt poolt (süsinikuaatomite 2 ja 3 puhul aga mõlemalt poolt). Benseeni puhul on võimalus täielikuks delokalisatsiooniks, kuna iga süsinikuaatomi  $\pi$ -orbitaal kattub mõlema naabersüsiniku  $\pi$ -orbitaalidega ühtviisi. Seetõttu on benseeni tsükkel (tuum) energeetiliselt kasulik ning püsiv struktuur, mis reaktsiooni käigus ei taha laguneda. Teda kujutatakse sageli nii:



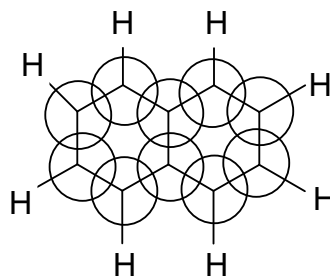
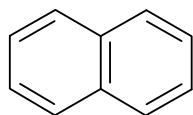
Ring tsükli sees tähistab täielikult delokaliseerunud  $\pi$ -sidemeid. Erinevalt 1,3 - butadieenist, kus osaliselt delokaliseerunud  $\pi$ -sidemed on küllalt lõdvad ning liitumisreaktsioonid (mille käigus  $\pi$ -sidemed katkevad) toimuvad kergesti, annabki benseen eeskätt asendusreaktsioone, kus benseenituuma vesinik tõrjutakse mõne teise reagendi, peamiselt elektrofiili poolt välja:



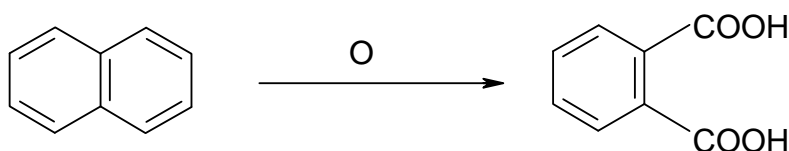
Aromaatsusega on seotud ka asendajate mõju benseenituumale, mille tõttu elektrofiil asendab vesiniku kindlas asendis vastava asendusrühma suhtes. Seda vaatlesime lähemalt aromaatsete süsivesinike all.

Aromaatsus ilmneb peale benseeni paljude mitmetuumaliste süsivesinike puhul. Ka siin on vajalik formaalsete kaksiksidemete selline asetus, et  $\pi$ -orbitaalide kattumine oleks võimalikult täielik ning  $\pi$ -orbitaalid

moodustaksid suletud süsteemi. Näiteks naftaleen ilmutab oma reaktsioonides aromaatsiid omadusi, mida kinnitab ka tema struktuuri uurimine analoogselt ülaltoodule:



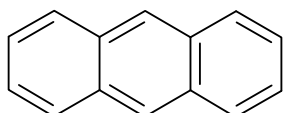
Samal ajal on ilmne, et naftaleen ei ole nii täiuslik aromaatsiid süsteem kui benseen - 2 keskmist süsinikku on teistest erinevas olekus, kuna nende juures ei ole vesinikke ja  $\pi$ -orbitaalid kattuvad 3 naabersüsiniku omadega. Seetõttu võib näiteks naftaleeni oksüdeerimisel üks tuumadest suhteliselt kergesti laguneda ja tekib benseeni derivaat (ftaalhape), mis edasi oksüdeerub väga raskelt:



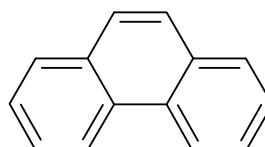
Aromaatsuse väljaselgitamiseks on vaja meeles pidada mõned lihtsad reeglid.

1. Aromaatsiid süsteem peab olema tsükiline (suletud).
2. Aromaatsiid süsteem peab omama  $4n + 2$   $\pi$ -elektroni (Hückeli reegel;  $n$  on suvaline täisarv).
3. Aromaatsiid süsteem peab olema tasapindne.
4. Aromaatsiid süsteem ei tohi tsükli sisaldada  $sp^3$  valentsolekus süsiniku aatomit, mis katkestab resonantsahela.

Need reeglid kehtivad hästi benseeni ja naftaleeni puhul ( $n = 1$  ja  $n = 2$ , vastavalt). Samuti on aromaatsiid järgmised 3 tsükliga süsivesinikud:



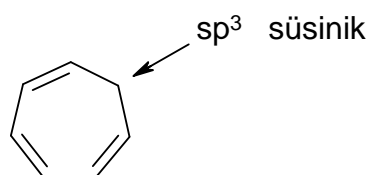
antratseen



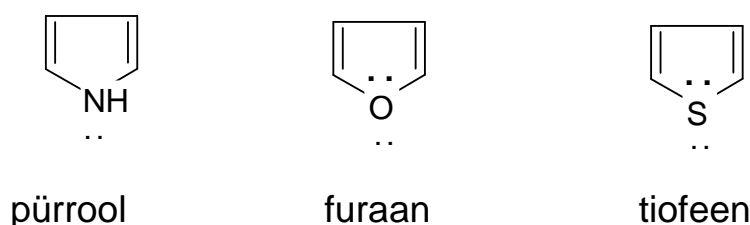
fenantreen

Mõlema puhul on  $n = 3$ .

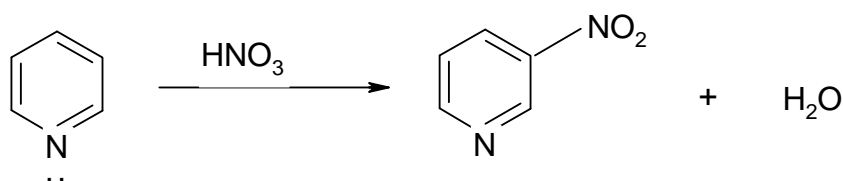
Aromaatne ei ole aga tsükloheptatrieen, kuna ta sisaldab tsüklis  $sp^3$  süsiniku. Ta käitub reaktsioonides tavalise alkeenina (annab liitumisreaktsioone):



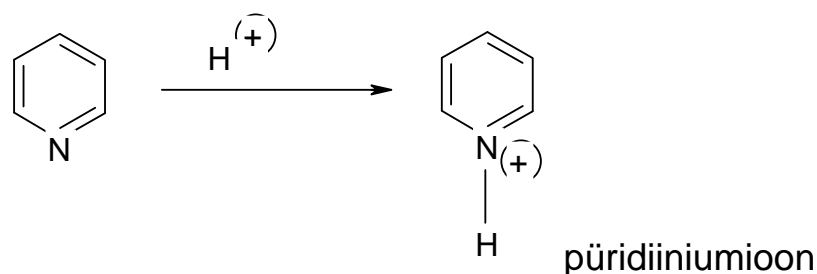
Aromaatsust ilmutavad ka mitmed heterotsükliid, mis vastavad ülalloodud reeglitele ja käituvad mitmetes reaktsioonides aromaatsete ühenditena, näiteks 5-lülilised heterotsükliid:



Kõigi nende puhul  $n = 1$  (kolmas vajalik  $\pi$ -elektronpaar saadakse heteroatomilt). Aromaatsetest 6 - lülilistest heterotsükliidest on tuntuim püridiin, mis oma struktuuri poolest on küllalt sarnane benseeniga (lämmastiku elektronpaar jääb aromaatsuse jaoks sel juhtumil isegi kasutamata). Keemiliste omaduste poolest meenutab püridiin nitrobenseeni - annab elektrofiilseid asendusi raskelt ning asendisse 3 lämmastiku aatomi suhtes:

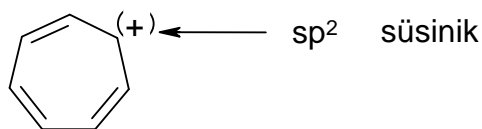


Erinevalt aromaatsetest süsivesinikest käitub aga püridiin alusena (analoogselt amiinidele seob prootoni):

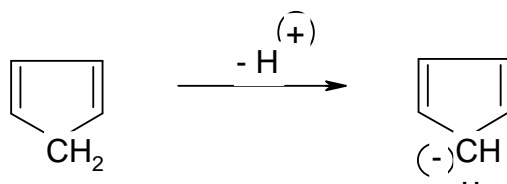


Tekkinud püridiiniumioon on samuti aromaatsne, kuna ta vastab kõigile ülaltoodud tingimustele.

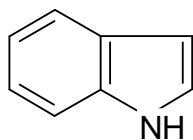
On mitmeid teisigi laengut omavaid aromaatsed süsteeme. Näiteks, kui ülaltoodud tsükloheptatrieen üle viia vastavaks karbkationiks, siis  $sp^3$  süsinik muutub  $sp^2$  süsinikuks ja tsükkel vastab kõigile aromaatsuse tingimustele:



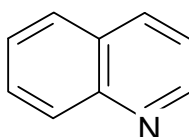
Tsüklopentadien ei ole aromaatsne (ainult 4  $\pi$ -elektroni). Kui ta aga üle viia karbaniooniks, muutub ta aromaatsseks (pürrooli analoogiks):



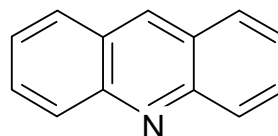
Palju on selliseid aromaatsed süsteeme, milles benseeni tuum on külgepidi liitunud heterotsükliga:



indool



kinoliin



akridiin

Kirjandus.

1. A. Talvik, Orgaaniline keemia. Tartu, TRÜ 1974.
2. I. Grandberg, Orgaaniline keemia. Tln. Valgus 1979.
3. A. T. Talvik. Orgaaniline keemia. Tallinn, OÜ Greif, 1996.