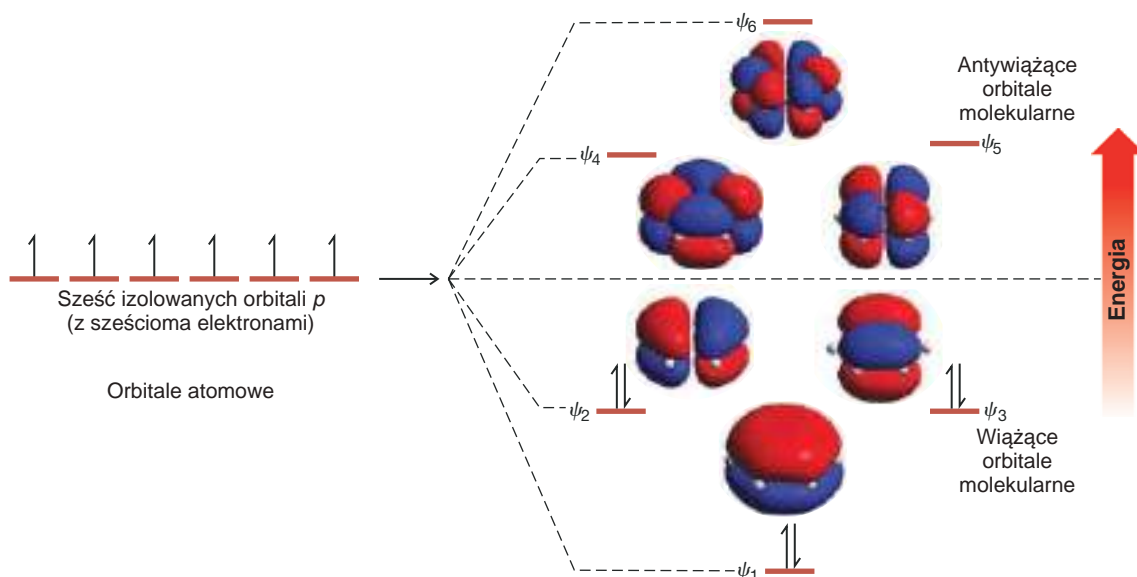




Jeżeli uwzględnimy tylko orbitale atomowe p znajdujące się na atomach węgla benzenu powinniśmy otrzymać sześć orbitali molekularnych π . Te orbitale pokazano na rysunku 14.4.

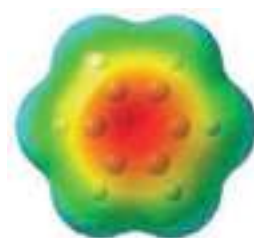


RYS. 14.4 Sześć orbitali atomowych p (po jednym z każdego atomu węgla pierścienia benzenowego) łączy się, aby utworzyć sześć orbitali molekularnych π . Trzy z tych orbitali molekularnych mają energię niższą niż izolowany orbital p ; są to wiążące orbitale molekularne. Trzy spośród orbitali molekularnych mają energię wyższą niż izolowany orbital p ; są to antywiążące orbitale molekularne. Orbitale ψ_2 i ψ_3 mają taką samą energię i określa się je jako zdegenerowane; to samo można powiedzieć o orbitalach ψ_4 i ψ_5 .

Konfigurację elektronową benzenu w stanie podstawowym otrzymamy, obsadzając orbitale molekularne π pokazane na rysunku 14.4, sześcioma elektronami π , zaczynając od orbitalu o najniższej energii. Orbital molekularny π benzenu o najniższej energii powstaje w wyniku nakładania się orbitali p o tym samym matematycznym znaku funkcji falowej na górnej i dolnej stronie pierścienia. W tym orbitalu nie ma płaszczyzny węzłowej (zmiany znaku funkcji falowej orbitalu) prostopadłej do płaszczyzny atomów w pierścieniu. Następne w kolejności orbitale o wyższej energii mają jedną płaszczyznę węzłową. (Ogólnie rzecz biorąc, każdy z kolejnych wyżej energetycznych orbitali π zawiera dodatkową płaszczyznę węzłową). Każdy z tych orbitali jest zajęty przez parę elektronową. Te orbitale mają tę samą energię (są zdegenerowane), ponieważ oba zawierają jedną płaszczyznę węzłową. Razem te trzy orbitale stanowią wiążące orbitale molekularne π cząsteczki benzenu. Następny wyżej energetyczny zestaw orbitali molekularnych π ma dwie płaszczyzny węzłowe, a najwyższy energetyczny orbital molekularny π ma trzy płaszczyzny węzłowe. Te trzy orbitale są antywiązącymi orbitalami π benzenu i w stanie podstawowym są niezajęte. O benzenie można powiedzieć, że ma zamkniętą wiążącą powłokę zdelokalizowanych elektronów π , ponieważ wszystkie jego wiążące orbitale są zajęte sparowanymi elektronami i nie ma elektronów na orbitalach antywiązących. Ta zamknięta wiążąca powłoka zwiększa dodatkowo trwałość benzenu.

Mając omówione orbitale molekularne benzenu, warto się przyjrzeć mapie potencjału elektrostatycznego na powierzchni van der Wallsa benzenu obliczonej za pomocą mechaniki kwantowej (rys. 14.5). Jak widzimy ten obraz jest spójny z naszą wiedzą, że elektrony π benzenu nie są zlokalizowane, ale równo rozprowadzone między dolną i górną stroną (nie pokazane) pierścienia węglowego benzenu.

Warto tu zwrócić uwagę na obecne odkrycia pokazujące, że w kryształach benzen uczestniczy w prostopadłych oddziaływaniach między pierścieniami benzenowymi w taki sposób, że względny ładunek dodatni obrzeża jednej cząsteczki wiąże się z względnym ładunkiem ujemnym w płaszczyźnie drugiej cząsteczki benzenu znajdującej się powyżej lub poniżej pierwszej.



RYS. 14.5 Mapa potencjału elektrostatycznego benzenu

14.7 REGUŁA HÜCKLA. REGUŁA $4n + 2$ ELEKTRONÓW π

W 1931 niemiecki fizyk Erich Hückel wykonał serię obliczeń matematycznych, bazując na pewnej teorii, którą sam właśnie stworzył. **Reguła Hückla** dotyczy związków zawierających **jeden płaski pierścień, w którym każdy atom ma orbital p** tak, jak ma to miejsce w cząsteczce benzenu. Jego obliczenia pokazały, że płaski pierścień zawierających $4n + 2$ elektronów π , gdzie $n = 0, 1, 2, 3$, itd. (tj. pierścień zawierający 2, 6, 10, 14 itd. elektronów π), ma podobnie jak benzen zamkniętą powłokę zdelokalizowanych elektronów i powinien mieć znaczącą energię rezonansową.

- Innymi słowy reguła Hückla mówi, że **płaski pierścień o 2, 6, 10, 14, ..., zdelokalizowanych elektronach π powinien być aromatyczny.**

14.7A Jak stworzyć diagram względnych energii orbitali molekularnych π w układzie jednopierścieniowym w oparciu o regułę Hückla

Istnieje prosta metoda tworzenia diagramu pokazującego względne energie orbitali w jednopierścieniowym układzie sprzężonym w oparciu o obliczenia Hückla. W tym celu musimy zastosować następującą procedurę.

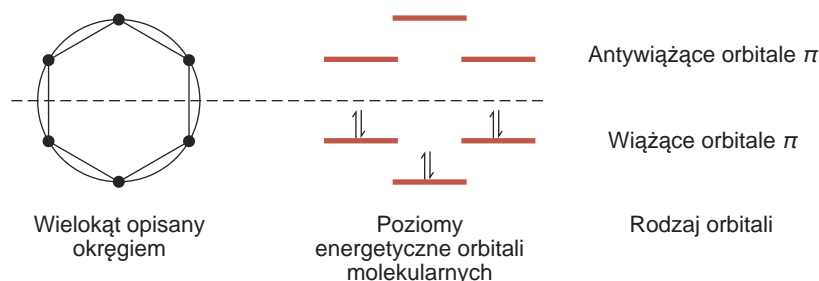
WSKAZÓWKA

Diagramy wykorzystujące metodę okręgu opisanego na wielokącie foremnym (metodę wielokąta i okręgu) określa się czasami jako diagramy Frosta lub okręgi Frosta.

1. Zaczynamy od narysowania wielokąta foremnego odpowiadającego liczbie atomów węgla w pierścieniu, umieszczając jeden z narożników wielokąta na samym dole.
2. Następnie opisujemy na wielokącie okrąg dotykający każdy narożnik wielokąta.
3. W punktach, w których wielokąt styka się z okręgiem rysujemy krótką poziomą linię na zewnątrz okręgu. Poziom każdej linii odpowiada względnej energii danego orbitalu molekularnego π .
4. Następnie rysujemy przerywaną poziomą linię przechodzącą przez środek okręgu. Energie wiążących orbitali molekularnych π są ułożone poniżej tej linii. Energie antywiązących orbitali molekularnych π są powyżej, a te niewiązących orbitali są na poziomie przerywanej linii.
5. Znając liczbę elektronów w pierścieniu, umieszczamy strzałki przedstawiające elektrony na liniach odpowiadających poszczególnym orbitalom, zaczynając od najniższego poziomu energetycznego i zapewniając kolejno wyższe energetycznie orbitale. W przypadku zdegenerowanych orbitali najpierw umieszczamy na nich po jednym elektronie, a dopiero później, jeżeli mamy elektrony, uzupełniamy elektronem o przeciwnym spinie.

Stosując tę metodę do cząsteczki benzenu (rys. 14.6) otrzymujemy te same poziomy energetyczne, które widzieliśmy wcześniej na rysunku 14.4, tj. poziomy energetyczne, które obliczono metodami kwantowo-mechanicznymi.

RYS. 14.6 Metoda Frosta (wielokąta i okręgu) do określania względnych energii orbitali molekularnych π benzenu. Pozioma linia przechodząca przez środek okręgu oddziela orbitale wiążące od orbitali antywiązących. Jeżeli orbital znajduje się na tej przerywanej linii, to jest to orbital niewiązący. Ta metoda została rozwinięta przez C.A. Coulsona (Oxford University)



To wyjaśnia, dlaczego cyklooktatraen nie jest aromatyczny. Cyklooktatraen ma w sumie 8 elektronów π . Osiem nie jest liczbą Hückla; to jest $4n$, a nie $4n + 2$. Na podstawie diagramu Frosta (rys. 14.7) możemy wywnioskować, że cyklooktatraen, gdyby był płaski, to w przeciwieństwie do benzenu, nie miałby zamkniętej powłoki elektronów π ; miałby po jednym niesparowanym elektronie na każdym z dwóch orbitali niewiązących. Cząsteczki o niesparowanych elektronach (rodniki) nie są na ogół trwałe; zazwyczaj są bardzo reaktywne i niestabilne. Płaska struktura cyklooktatraenu nie powinna przypominać w najmniejszym stopniu benzenu i nie powinna być aromatyczna.