

Andrzej OKUNIEWSKI

Politechnika Gdańska

HÜCKEL I MÖBIUS – ZJAWISKO AROMATYCZNOŚCI DAWNIEJ I DZIŚ

Aromatyczność jest pojęciem głęboko zakorzenionym w chemii i dziś każdy chemik rozumie je praktycznie bez zastanowienia. Gdybyśmy jednak poprosili go o definicję, to okaże się, że napotka on wiele trudności. Przeprowadzenie niewielkiej ankiety wśród chemików (nawet takich, którzy się dobrze nawzajem znają) pozwoliłoby nam stwierdzić, że każdy z nich rozumie ten termin w nieco inny sposób. Skąd biorą się te nieścisłości? Czy aromatyczność jest jedna, czy może jest jej wiele rodzajów? Aby odpowiedzieć na te pytania, musimy się cofnąć do początku, a więc do roku 1855...

W grudniu 1855 roku August Wilhelm Hofmann zgłosił do Royal Society komunikat zatytułowany *On insolinic acid*, który traktował o utlenianiu kwasu kuminowego przy pomocy kwasu chromowego. W wyniku powyższej reakcji Hofmann otrzymał nowy nierozpuszczalny w alkoholu i eterze kwas (stąd nazwa: ang. *insoluble* – ‘nierozpuszczalny’). Doniesienie to zostało opublikowane w „Proceedings of Royal Society” 10 stycznia 1856 roku. We wspomnianej publikacji dwukrotnie pojawia się pojęcie „kwas aromatyczny” (ang. *aromatic acid*):

The existence and the mode of formation of insolinic acid prove that to the series of monobasic **aromatic acids**, $C_{n2}H_{n2-8}O_4$, the lowest known term of which is benzoic acid, there corresponds likewise a series of bibasic acids, $C_{n2}H_{n2-8-2}O_8 = C_{n2}H_{n2-10}O_8$. Of this series few members are at present known, but the group of **aromatic acids** is itself very imperfect and limited [1].

Hofmann aromatycznymi nazywa kwasy organiczne o określonym stosunku ilości atomów węgla, wodoru i tlenu. Dziś, kiedy znamy już dobrze budowę praktycznie wszystkich syntezowanych związków, możemy zauważyć, że podawane przez Hofmanna wzory sumaryczne cechują się dwukrotnie zawyżonymi wartościami ilości atomów węgla i tlenu. Patrząc na sugerowane przez niego wzory ogólne (i redukując ilości atomów zgodnie z wcześniejszą uwagą), można

stwierdzić, że dla niewielkich liczb naturalnych n ilość atomów wodoru jest porównywalna z ilością atomów węgla, przy czym, aby wzory te miały sens, to dla kwasów jednozasadowych (ang. *monobasic*) $n > 4$, a dla dwuzasadowych (ang. *bibasic*) $n > 5$. Na podstawie zredukowanych wzorów można obliczyć również tzw. stopnie nienasycenia S_N według wzoru:

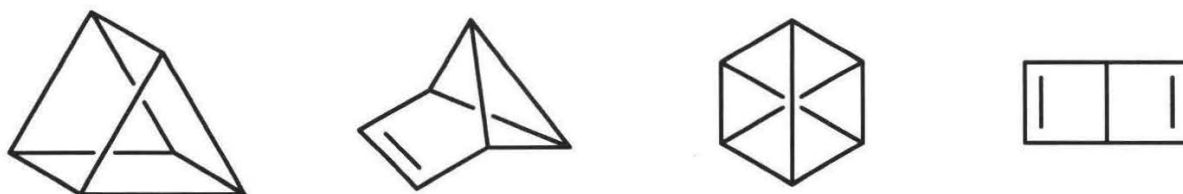
$$S_N = \frac{1}{2} (2 n_C + n_N - n_H + 2)$$

gdzie n_X to ilość atomów pierwiastka X w cząsteczce danego związku.

W przypadku kwasów jednozasadowych otrzymujemy $S_N = 5$, a dwuzasadowych $S_N = 6$. Wielkości te mówią o tym, ile wiązań wielokrotnych i pierścieni znajduje się w cząsteczce danego związku organicznego. Odejmując w obu przypadkach ilość grup karboksylowych, które zawierają jedno wiązanie podwójne, w obu przypadkach otrzymujemy tę samą wartość – 4. Jest to stopień nienasycenia charakterystyczny dla benzenu i jego pochodnych. Z tego też powodu pochodne benzenu zaczęto nazywać związkami aromatycznymi.

Hofmann nie wyjaśnia jednakże, dlaczego używa pojęcia „aromatyczny” w stosunku do opisywanych przez siebie związków. Warto zauważyć, że tylko część związków aromatycznych odznacza się jakimkolwiek zapachem, a z kolei wiele substancji zapachowych nie jest wcale aromatyczna w sensie chemicznym.

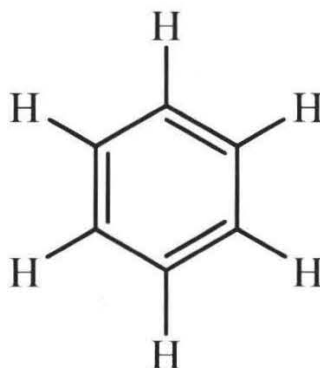
Przez wiele kolejnych lat poznanie struktury cząsteczek nie było możliwe, toteż powstało wiele hipotez dotyczących budowy benzenu. Poczynając od struktury zaproponowanej przez Archibalda Scotta Coupera w 1858, Josepha Loschmidta w 1861, Adolfa Karla Ludwiga Clausa [2] i Jamesa Dewara [3] w 1867, czy Alberta Ladenburga w 1869 roku [4]. Przykładowe propozycje zestawia ryc. 1. Wiele z tych związków ostatecznie otrzymano, jednak były to tylko mniej trwałe izomery benzenu. Przykładowo benzen Dewara otrzymano dopiero w 1963 [5], a benzwalen w 1971 roku [6].



Ryc. 1. Izomery benzenu – kolejno: pryzman, benzwalen, benzen Clausa i benzen Dewara. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości

Najbardziej trafną okazała się propozycja Augusta Kekulégo z 1865 roku. Zasugerował on strukturę benzenu jako cykloheksatrienu – cząsteczki w kształcie płaskiego sześciocznego pierścienia utworzonego z atomów węgla, gdzie naprzemiennie występują wiązania pojedyncze i podwójne [7]. Wyjaśniało to zarówno ilość znanych izomerów dwupodstawionych pochodnych benzenu

(tzw. izomery *orto*, *meta* i *para*), jak i niezwykle stosunek ilości atomów węgla i wodoru – 1:1 (ryc. 2.).



Ryc. 2. Benzen wg Kekulégo

Kiedy możliwe stało się badanie substancji krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, udowodniono, że wiązania wielokrotne są krótsze od wiązań pojedynczych pomiędzy takimi samymi atomami co w przypadku atomów węgla zestawiono w tab. 1.

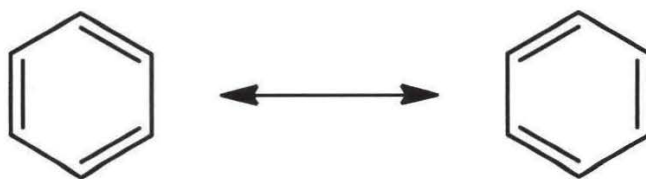
Tab. 1. Długości wiązań pomiędzy atomami węgla [8], R – grupa alkilowa lub atom wodoru

Związek	d_{CC} , Å
R_3C-CR_3	$1,53 \pm 0,01$
$R_2C=CR_2$	$1,32 \pm 0,01$
$RC\equiv CR$	$1,18 \pm 0,01$

Już pierwsze przeprowadzone w 1928 roku przez Ernesta Gordona Coxa, rentgenowskie badania strukturalne na monokryształach benzenu pozwoliły stwierdzić, że długości wszystkich wiązań węgiel–węgiel w cząsteczce tego związku są równe i wynoszą ok. 1,42 Å [9]. Następnie wyniki te zostały potwierdzone w oparciu o pomiary dyfrakcyjne przeprowadzone dla heksachloro- i heksametylobenzenu przez Kathleen Lonsdale [10]. Zarówno Cox, jak i Lonsdale pracowali w grupie badawczej Sir Williama Henryego Bragga. Uzyskane przez nich wyniki były sprzeczne z postulowaną przez Kekulégo strukturą naprzemiennych wiązań pojedynczych i podwójnych (dłuższych i krótszych). Wyjaśnienie tego faktu zajęło ponad pół wieku.

Już długo wcześniej zastanawiało uczonych, dlaczego benzen jest związkiem mało reaktywnym, choć jego stopień nienasycenia jest wysoki (przypomnijmy $S_N = 4$). W roku 1925, kiedy to już elektron był znany (zaobserwował go Joseph John Thomson w 1897 roku), Robert Robinson zasugerował, że układ sześciu elektronów może tworzyć trwały „sektet elektronowy”, podobnie jak konfiguracja ośmiu elektronów jest sytuacją korzystną w przypadku powłoki walencyjnej pierwiastków grup głównych [11]. Twierdzenie to nie miało jednak żadnej podbudowy teoretycznej.

Na podobnej zasadzie powstała teoria rezonansu wyjaśniająca pośrednią długość wiązań aromatycznych pomiędzy długością wiązań pojedynczych i podwójnych. Według tej idei wiązania pojedyncze i podwójne miałyby nieustannie „zamieniać się miejscami” (ryc. 3). Podejście to, choć mało oddające rzeczywistą naturę cząsteczek aromatycznych, jest stosowane do dziś ze względów praktycznych, np. w metodzie rezonansu naturalnego [12, 13, 14].



Ryc. 3. Struktury rezonansowe benzeny

Dopiero gdy 1926 roku Erwin Schrödinger sformułował równanie opisujące ewolucję układów kwantowych w czasie, możliwe stało się przedstawienie zjawiska aromatyczności w zupełnie nowym świetle. W 1931 roku Erich Hückel zastosował równanie Schrödingera niezależne od czasu – do opisu układu elektronów w cząsteczce benzeny [15]. Dokonał także rozkładu gęstości elektronicznej na wkłady wiązań σ oraz π . Na podstawie swoich badań Hückel sformułował reguły, które powinny być spełnione, aby układ był aromatyczny. Prześledźmy uproszczony tok jego rozumowania:

Przed rozwiązaniem równania Schrödingera należy skonstruować hamiltonian danego układu. Jest to funkcja uogólnionych współrzędnych i pędów, która jednoznacznie definiuje rozpatrywany układ. Aby go stworzyć, określamy energię badanego układu. Energia elektronu o określonej energii kinetycznej w potencjale V dana jest jako:

$$E = \frac{mv^2}{2} + V$$

przy czym potencjał wewnątrz płaskiego pierścienia jest zerowy ($V = 0$). Z podstawowego kursu fizyki wiadomo, że $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, co po podstawieniu do powyższego daje:

$$E = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2$$

Zgodnie z regułami Jordana pęd zastępujemy jego operatorem:

$$\mathbf{p} \leftarrow \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

Uzyskujemy w ten sposób poszukiwany hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Hamiltonian ten można już podstawić do równania Schrödingera niezależnego od czasu $\hat{H}\psi = E\psi$, dzięki czemu dostajemy równanie różniczkowe:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi$$

Rozwiązując je we współrzędnych biegunowych, należy podstawić:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Ponadto funkcja $|\psi|^2$ musi być funkcją prawdopodobieństwa, co nakłada następujący warunek normalizacyjny:

$$\int_0^{2\pi} |\psi(\theta)|^2 d\theta = 1$$

Otrzymujemy rozwiązanie postaci:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm \frac{ir}{\hbar} \sqrt{2mE} \theta}$$

Funkcja falowa ψ musi także rozpiąć się na okręgu:

$$\psi(\theta) = \psi(\theta + 2\pi)$$

Wymusza to następującą równość:

$$e^{\pm \frac{ir}{\hbar} \sqrt{2mE} \theta} = e^{\pm \frac{ir}{\hbar} \sqrt{2mE} (\theta + 2\pi)}$$

co można zapisać również jako:

$$e^{\pm \frac{ir}{\hbar} \sqrt{2mE} \theta} = e^{\pm \frac{ir}{\hbar} \sqrt{2mE} \theta} e^{\pm \frac{ir}{\hbar} \sqrt{2mE} 2\pi}$$

Dzieląc równanie przez wspólny czynnik występujący po obu stronach, otrzymujemy:

$$e^{\pm 2\pi i \frac{r}{\hbar} \sqrt{2mE}} = 1$$

Z równania Eulera wiążącego funkcje trygonometryczne z zespoloną funkcją wykładniczą wiemy, że:

$$e^{\pi i} = -1$$

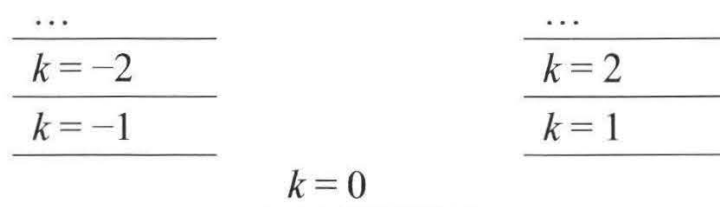
Jeśli chcemy otrzymać wartość 1, to musimy powyższe podnieść do dowolnej potęgi parzystej (k – liczba całkowita):

$$(e^{\pi i})^{2k} = 1$$

W zależności od liczby k otrzymuje się kolejne poziomy energetyczne, które dane są jako:

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2mr^2}$$

Można to przedstawić na diagramie energetycznym:



Na każdym z poziomów mogą znaleźć się dwa elektrony. Łatwo zauważyć, że na najniższym poziomie mieszczą się dwa elektrony, na kolejnym cztery (z poprzednimi – sześć) i tak dalej... Podobnie jak ma to miejsce w przypadku zabudowywania orbitali atomowych, najbardziej trwałe są układy, których poziomy energetyczne są w pełni zapełnione (por. gazy szlachetne). Kolejne ilości elektronów przy w pełni zapełnionych poziomach opisuje następujący ciąg arytmetyczny (n – liczba naturalna):

$$2(2n+1)$$

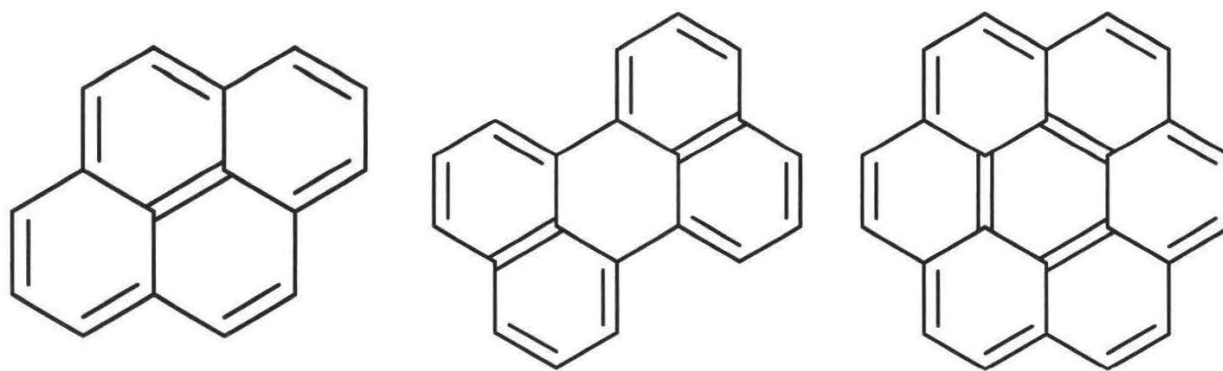
Hückel określił zatem, jakie warunki musi spełniać układ, aby był aromatyczny:

- Układ stanowi płaski pierścień z naprzemiennymi wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi pomiędzy atomami węgla.
- Układ posiada $4n + 2$ elektronów π .

Szybko jednak okazało się, że istnieją związki niespełniające tych warunków, a mimo tego cechujące się niezwykle stabilnością (mała reaktywność w reakcjach addycji). Z tego powodu na dzień dzisiejszy IUPAC definiuje aromatyczność jako zjawisko stabilizacji pewnych układów cyklicznych. Jeśli układ cykliczny posiada energię niższą od hipotetycznego układu z naprzemiennymi wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi, to nazywa się go aromatycznym. Jeśli ta energia jest wyższa, to układ nosi nazwę antyaromatycznego [16].

W myśl tej definicji istnieje wiele układów aromatycznych, które nie spełniają reguły Hückla. Głównymi przedstawicielami takich substancji są niektóre wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Są to związki, które

posiadają wiele skondensowanych pierścieni benzenowych. Przykłady takich związków przedstawiono na ryc. 4.



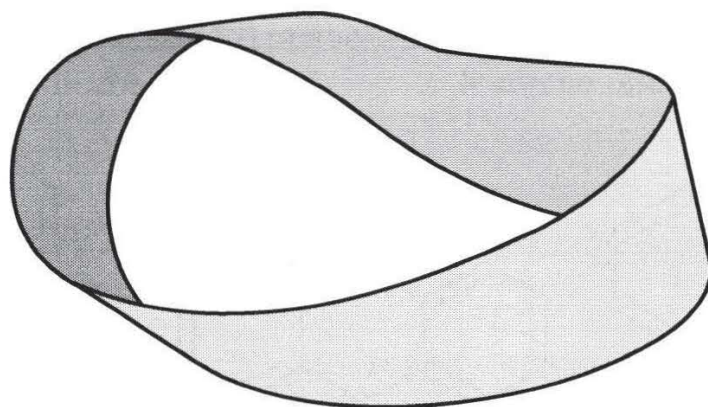
Ryc. 4. Wybrane wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne – kolejno: piren, perylen i koronen

Należy zwrócić uwagę, że żaden z tych związków nie spełnia reguły Hückla, pomimo że każdy z nich jest aromatyczny. Dla tego typu związków można zastosować tzw. przybliżenie modelu peryferyjnego [17]. W tym celu należy wiązania podwójne rozrysować tak, aby jak najwięcej z nich mieściło się na obwodzie cząsteczki, i policzyć, ile elektronów π się na nich znajduje. Wiązania „wewnątrz” układu cyklicznego pomija się (na rysunkach oznaczono je w inny sposób niż wiązania na obwodzie). Jeśli tak wyznaczona ilość spełnia regułę $4n + 2$, to można przypuszczać, że układ jest aromatyczny. W przypadku węglowodorów przedstawionych na ryc. 4 otrzymuje się kolejno 14, 16 i 18 elektronów π na obwodzie. Jak widać, model ten pozwala przewidzieć aromatyczność pirenu i koronenu, jednak nie sprawdza się w przypadku perylenu. Obecnie aromatyczność określa się na podstawie obserwacji efektów wywołanych przez tzw. prąd kołowy (ang. *ring current*) w ^1H NMR oraz przy pomocy metod obliczeniowych [18].

Fulereny również mogą być aromatyczne, choć nie są płaskie ani nie spełniają reguły $4n + 2$. Reguła przewidująca ich aromatyczność musi być wyprowadzona na podstawie rozważań w przestrzeni 3D – stąd aromatyczność w tym wypadku nazywa się przestrzenną lub trójwymiarową. Prowizoryczna reguła pozwalająca stwierdzić, czy fuleren jest aromatyczny, została określona jako: $2(n + 1)^2$. Fulereny są jednak na tyle złożone, że w jednej cząsteczce mogą występować zarówno rejony aromatyczne, jak i antyaromatyczne [19, 20].

Stosunkowo niedawno odkryto także związki, które wykazują zupełnie odwrotne zasady aromatyczności, niż to zakłada reguła Hückla. Ze względu na specyficzny kształt pierścienia aromatycznego mówi się o tzw. aromatyczności Möbiusa [21].

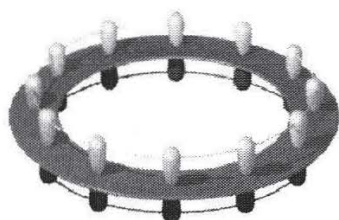
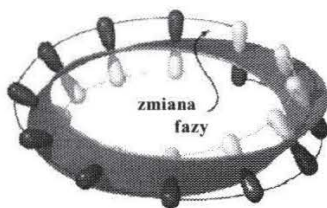
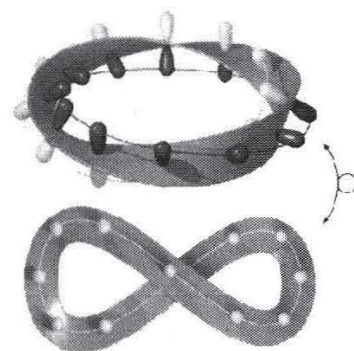
Wstęga Möbiusa (ryc. 5) to dwuwymiarowa powierzchnia (dokładniej zwarta rozmaitość topologiczna), która istnieje w przestrzeni trójwymiarowej, jednak posiada tylko jedną stronę i jedną krawędź. Można ją łatwo wykonać poprzez sklejenie paska papieru końcami „na odwrót”.



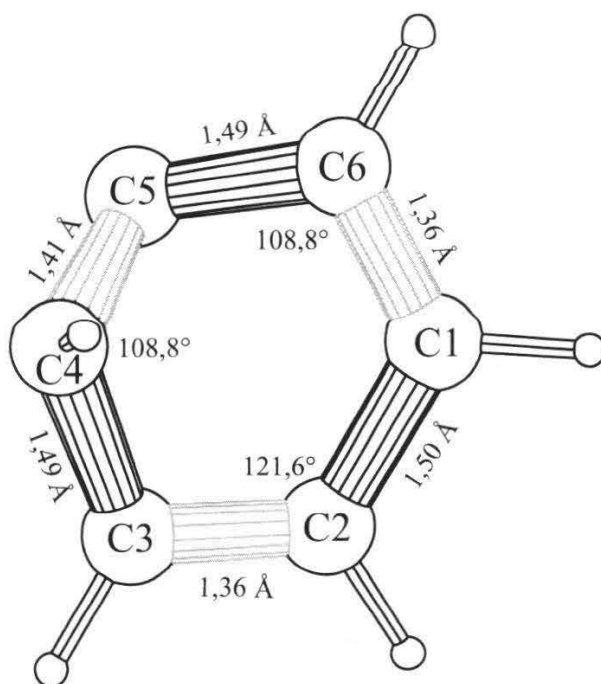
Ryc. 5. Wstęga Möbiusa

Okazuje się, że jeśli orbitale p tworzące zamknięty cykl ułożone są na powierzchni Möbiusa, to układ taki również może być aromatyczny, jednak tylko jeżeli posiada $4n$ elektronów π . Dalsze skrócenie powierzchni, na której rozłożone są orbitale p , przywraca regułę Hückla, choć układ taki nie jest oczywiście płaski. Informacje te wraz z ilustracjami zestawiono poniżej w tab. 2.

Tab. 2. Zestawienie różnych układów aromatycznych – na podstawie [27]. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission

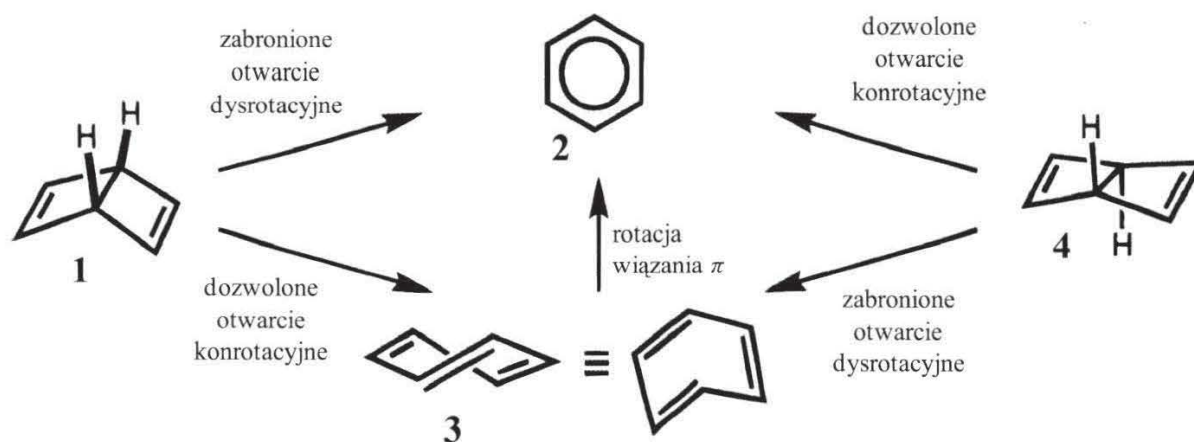
**Hückel**skręt: 0° aromatyczność: $4n+2$ antyaromatyczność: $4n$ **Möbius**skręt: 180° aromatyczność: $4n$ antyaromatyczność: $4n+2$ **Twisted Hückel**skręt: 360° aromatyczność: $4n+2$ antyaromatyczność: $4n$

Najprostszą cząsteczką o topografii Möbiusa byłby tzw. *trans*-benzen (*cis,cis,trans*-cykloheksa-1,3,5-trien) przedstawiony na ryc. 6. Przy tak niewielkim pierścieniu wymuszenie konformacji *trans* jest trudne, a ponadto związek ten powinien być antyaromatyczny w sensie Möbiusa (6 elektronów π). Z tego powodu cząsteczka ta nigdy nie została zaobserwowana.



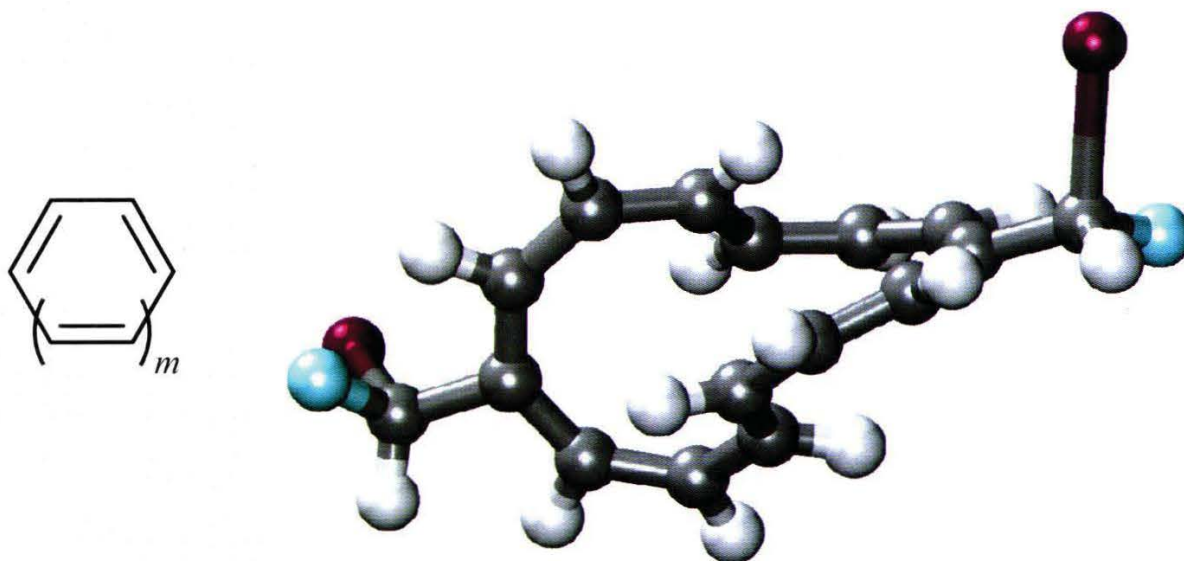
Ryc. 6. Cząsteczka *trans*-benzenu na podstawie obliczeń teoretycznych [22]. Krótsze wiązania podwójne $\sim 1,4$ Å oznaczono jaśniejszymi liniami. Reprinted from [22], Copyright 1999, with permission from Elsevier

Przypuszcza się, że *trans*-benzen może być formą pośrednią występującą podczas izomeryzacji benzenu Dewara tak, jak to przedstawiono na ryc. 7. Obliczenia DFT przeprowadzone w 2010 roku potwierdziły taką możliwość [23].



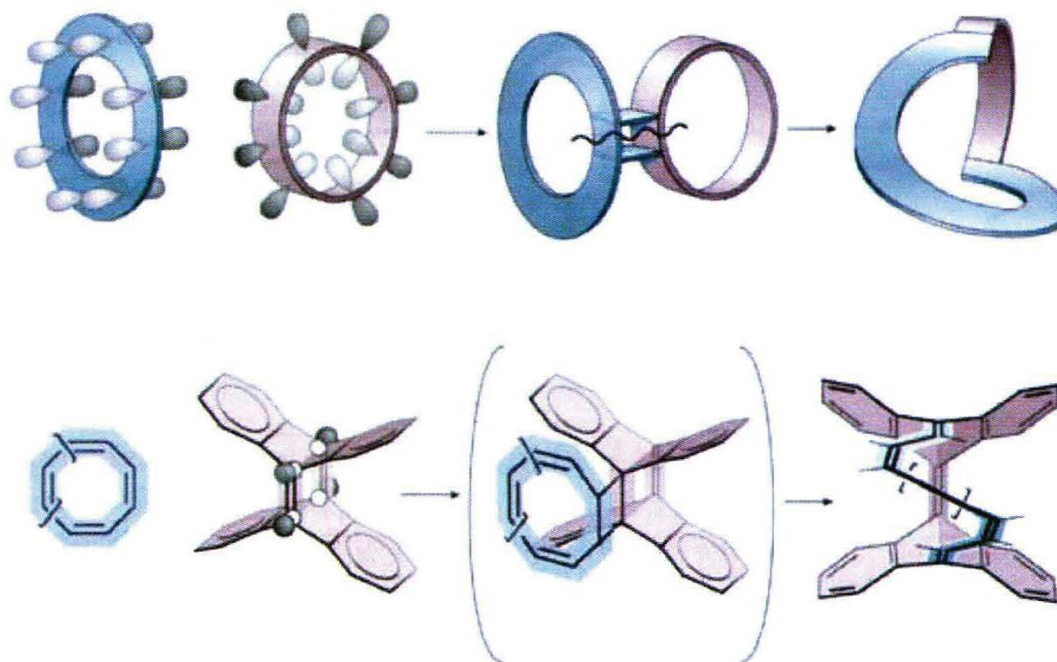
Ryc. 7. Możliwe drogi izomeryzacji benzenu Dewara – na podstawie [23]. **1** – benzen Dewara, **2** – benzen, **3** – *trans*-benzen, **4** – *trans*-benzen Dewara. Reprinted from [23], Copyright 2010, with permission from Elsevier

Rozległe badania teoretyczne nad aromatycznością Möbiusa $[n]$ annulenów i ich pochodnych (ryc. 8) prowadzi Henry Rzepa z Imperial College London [24, 25]. Najważniejszym z przedstawicieli tej grupy związków jest oczywiście $[6]$ annulen, czyli benzen.

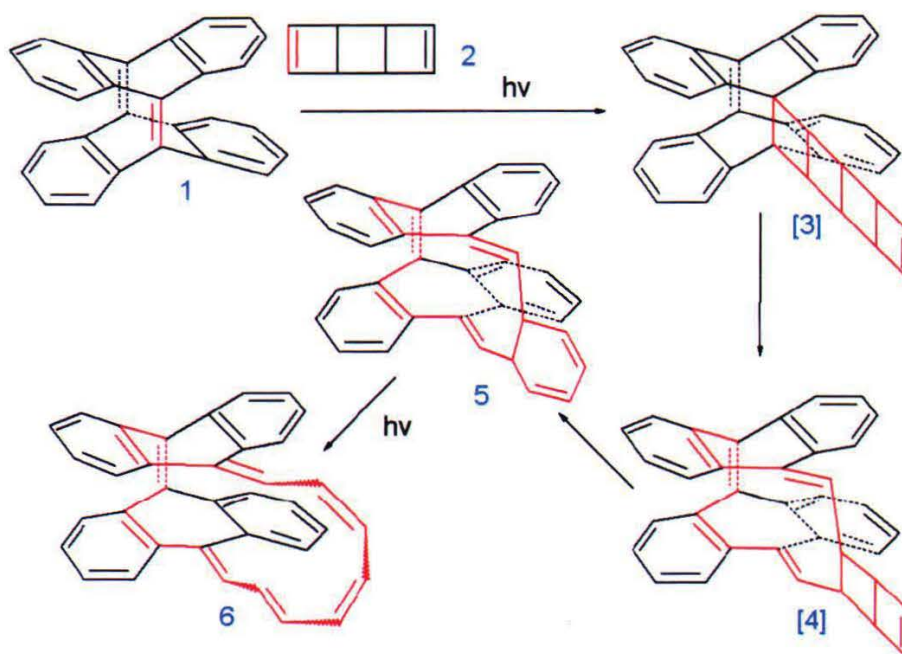


Ryc. 8. a) Wzór ogólny $[n]$ annulenów, gdzie $m = \frac{1}{2}(n - 4)$. b) Przykładowa pochodna $[14]$ annulenu; za: [24]. *Reprinted with permission from [24]. Copyright 2005 American Chemical Society*

Istnieje jednak kilka związków aromatycznych wg Möbiusa, które faktycznie zostały zsyntezowane. Ogólny schemat ich syntezy z prostych ladderanów lub annulenów i tetradehydrodiantracenu przestawił w 2003 roku Dariush Ajami z Uniwersytetu Christiana-Albrechta w Kiel (ryc. 9). Przykładową syntezę tego typu prezentuje ryc. 10.

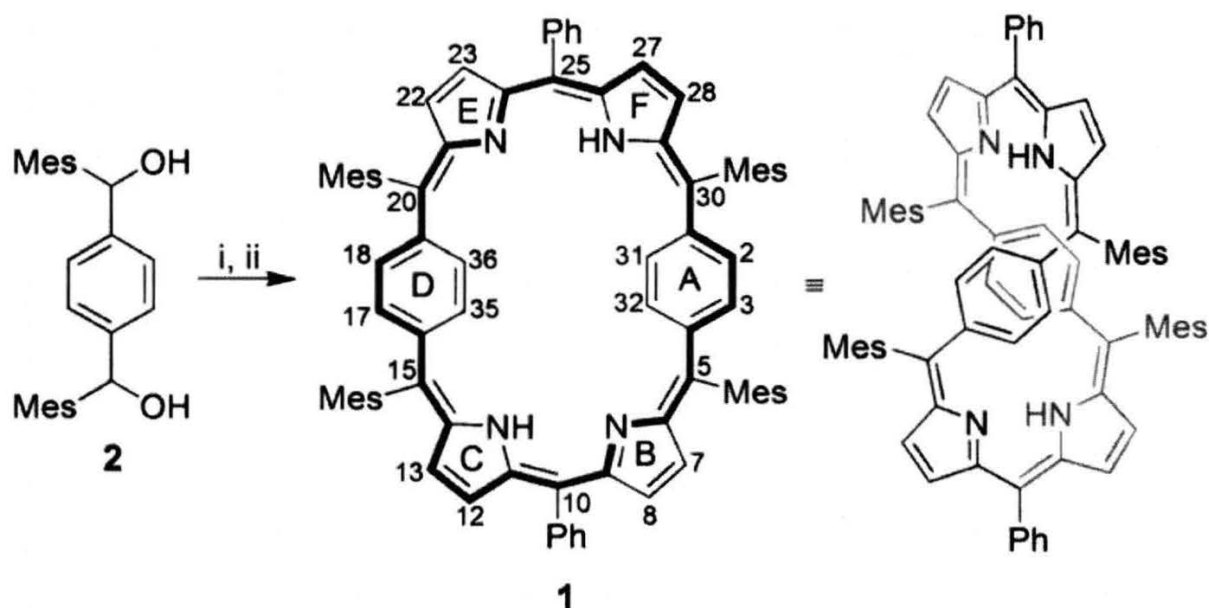


Ryc. 9. Schemat syntezy związków aromatycznych w sensie Möbiusa, na podstawie [26]. *Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature, copyright 2003*



Ryc. 10. Przykładowa synteza związku aromatycznego w sensie Möbiusa **6** z tetrahydrodiantracenu **1** i syn-tricyklooktadienu **2**; na podstawie [26]. *Adapted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature, copyright 2003*

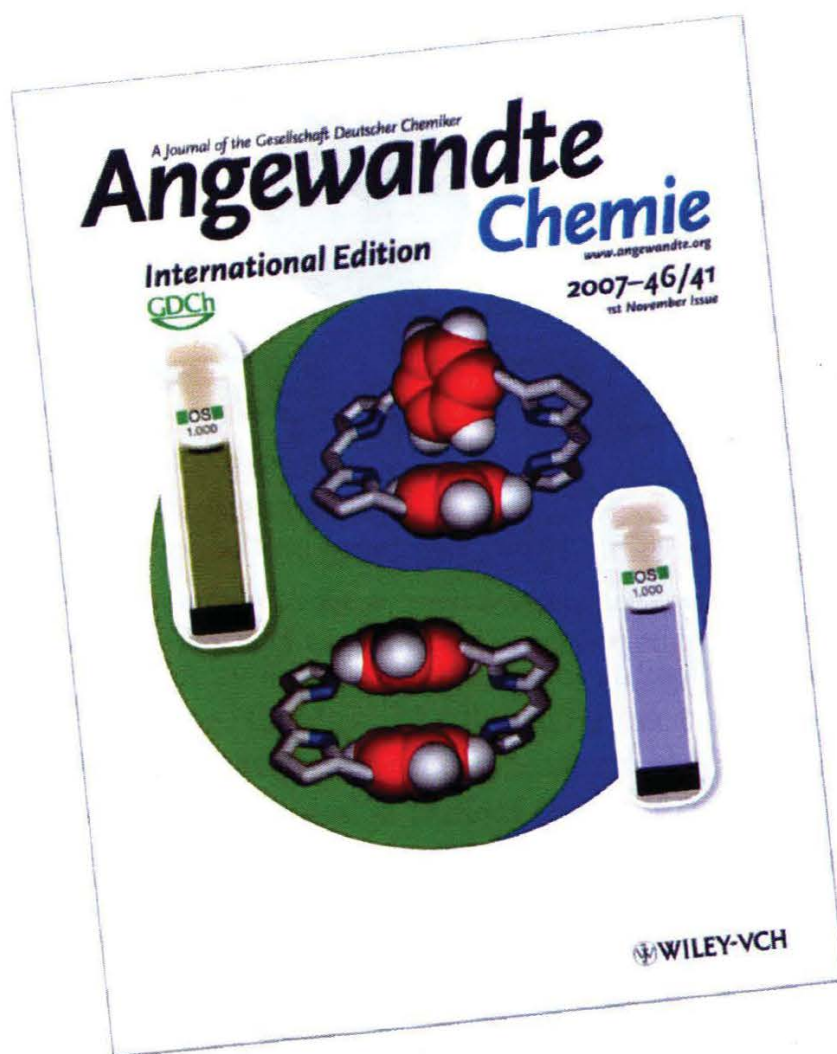
Niektóre z opisywanych związków mogą przyjmować konformacje, które wykazują aromatyczność Hückla i Möbiusa w zależności od warunków. Sztandarowym przykładem może być „przełącznik aromatyczności” zsyntezowany przez polską grupę badawczą [27] według schematu na ryc. 11.



Ryc. 11. Synteza „przełącznika aromatyczności”: **1** z 1,4-fenilenobis(mezytylometanolu), **2**; za [27]. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission

Związek ten może przyjmować konformację aromatyczną Hückla w *n*-heksanie oraz Möbiusa w chloroformie, czemu towarzyszą inne przesunięcia che-

miczne protonów w widmie ^1H NMR oraz inna barwa (widmo UV-Vis) próbki, co zostało pokazane na okładce „Angewandte Chemie” (ryc. 12).



Ryc. 12. Okładka „Angewandte Chemie International Edition” z „przełącznikiem aromatyczności” [27].
Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission

Jak widać istnieje przynajmniej kilka rodzajów aromatyczności, które wzajemnie się uzupełniają i przenikają. Zjawisko stabilizacji niektórych układów nienasyconych nie jest więc do dziś ostatecznie poznane i wymaga dalszych badań zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych.

Bibliografia

- [1] A.W. Hofmann, *On insolinic acid*, „Proceedings of the Royal Society” 1855, nr 8, s. 1.
- [2] A. Claus, *Theoretische Betrachtungen und deren Anwendungen zur Systematik der organischen Chemie*, Freiburg 1867, s. 207.

- [3] J. Dewar, *On the oxidation of phenyl alcohol, and a mechanical arrangement adapted to illustrate structure in the non-saturated hydrocarbons*, „Proceedings of the Royal Society” 1867, nr 62, s. 96.
- [4] A. Ladenburg, *Bemerkungen zur aromatischen Theorie*, „Chemische Berichte” 1869, nr 2, s. 140.
- [5] E.E. Van Tamelen, S.P. Pappas, *Bicyclo [2.2.0]hexa-2,5-diene*, „Journal of the American Chemical Society” 1963, nr 85, s. 3297.
- [6] T.J. Katz, E.J. Wang, N. Acton, *Benzvalene synthesis*, „Journal of American Chemical Society” 1971, nr 93, s. 3782.
- [7] A. Kekulé, *Sur la constitution des substances aromatiques*, „Bulletin de la Societe Chimique de Paris” 1865, nr 3, s. 98.
- [8] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2005.
- [9] E.G. Cox, *The crystalline structure of benzene*, „Nature” 1928, nr 122, s. 401.
- [10] K. Lonsdale, *The structure of the benzene ring*, „Nature” 1928, nr 122, s. 810.
- [11] J.W. Armit, R. Robinson, *CCXI. – Polynuclear heterocyclic aromatic types. Part II. Some anhydronium bases*, „Journal of the Chemical Society, Transactions” 1925, nr 127, s. 1604.
- [12] E.D. Glendening, F. Weinhold, *Natural resonance theory: I. General formalism*, „Journal of Computational Chemistry” 1998, nr 19, s. 593.
- [13] E.D. Glendening, F. Weinhold, *Natural resonance theory: II. Natural bond order and valency*, „Journal of Computational Chemistry” 1998, nr 19, s. 610.
- [14] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, F. Weinhold, *Natural resonance theory: III. Chemical applications*, „Journal of Computational Chemistry” 1998, nr 19, s. 628.
- [15] E. Hückel, *Quantum-theoretical contributions to the benzene problem. I. The electron configuration of benzene and related compounds*, „Zeitschrift für Physik” 1931, nr 71, s. 204.
- [16] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2e*, 1997, IUPAC, Oxford 1997, <http://goldbook.iupac.org/A00441.html>.
- [17] J. Młochowski, *Chemia związków heterocyklicznych*, PWN, Warszawa 1994.
- [18] P. Lazzeretti, *Assessment of aromaticity via molecular response properties*, „Physical Chemistry Chemical Physics” 2004, nr 6, s. 217.
- [19] M. Bühl, A. Hirsch, *Spherical aromaticity of fullerenes*, „Chemical Review” 2001, nr 101, s. 1153.
- [20] J. Aihara, H. Kanno, *Aromaticity of C₃₂ fullerene isomers and the 2(N+1)² rule*, „Journal of Molecular Structure (Theochem)” 2005, nr 722, s. 111.
- [21] H. S. Rzepa, *Möbius aromaticity and delocalization*, „Chemical Reviews” 2005, nr 105, s. 3697.
- [22] R.W.A. Havenith, L.W. Jenneskens, J.H. van Lenthe, *Disrotatory versus conrotatory electrocyclic ring opening of Dewar benzene: the conrotatory*

- pathway is preferred and does not involve trans-benzene*, „Journal of Molecular Structure (Theochem)” 1999, nr 492, s. 217.
- [23] M. Dračinský, O. Castaño, M. Kotora, P. Bouř, *Rearrangement of Dewar benzene derivatives studied by DFT*, „Journal of Organic Chemistry” 2010, nr 75, s. 576.
- [24] H.S. Rzepa, *A double-twist Möbius-aromatic conformation of [14]annulene*, „Organic Letters” 2005, nr 7, s. 4637.
- [25] H.S. Rzepa, *Möbius aromaticity and delocalization*, „Chemical Reviews” 2005, nr 105, s. 3697.
- [26] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Synthesis of a Möbius aromatic hydrocarbon*, „Nature” 2003, nr 426, s. 819.
- [27] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberga, *Expanded porphyrin with a split personality: A Hückel – Möbius aromaticity switch*, „Angewandte Chemie International Edition” 2007, nr 46, s. 7869.

Summary

Aromaticity is a term known in chemistry since August W. Hofmann used it for a very first time to describe certain class of carboxylic acids. In 1856 his article “On insolinic acid”, where he described oxidation of cuminic acid with chromic acid, was published. He used the term “aromatic acids” twice, but without any explanation. Over the time all compounds with high degree of unsaturation, which were surprisingly stable (namely benzene derivatives), were called aromatic compounds. In 1865 after trials of many researchers, August Kekulé suggested quite correct structure of benzene, but X-ray experiments on benzene crystal performed in 1928 by Ernest G. Cox, showed that all bond lengths in C_6H_6 molecule are equal. In 1931 Erich Hückel used Schrödinger’s famous equation (formulated 5 years earlier) to describe electron in a circle. As a result, he proposed $4n + 2$ rule. Nowadays many cyclic compounds with high degree of unsaturation, which do not undergo addition reactions are known. There is large class of such compounds, which do not satisfy Hückel’s rule (like polycyclic aromatic hydrocarbons or fullerenes). Quite new class are aromatic compounds with Möbius topology, which are subject of opposite aromaticity rules.