

## Реферат на тему «Ароматичность»

### Введение

На данный момент органические соединения принято делить на ароматические и алифатические. Эти названия давно утратили свой изначальный смысл (ароматические ? душистые, алифатические ? жирные). Для современных химиков алифатические ? не содержащие фрагментов ароматических. Примерами таких соединений могут быть алканы, алкены, алкадиены, циклоалканы и т.д.

Ароматическими соединениями называют бензол и вещества, подобные ему по свойствам: его гомологи, некоторые катионы либо анионы, гетероциклические соединения. В чём причина выделения подобных соединения в отдельный класс?

### Понятие ароматичности

Ароматичность -- особое свойство некоторых циклических соединений, благодаря которому вещество проявляет повышенную устойчивость, в следствии делокализации p-электронов по всему кольцу.

Рассмотрим современные представления об электронном строении ароматических соединений с точки зрения теории МО, так как этот метод обладает наибольшей предсказательной силой.

Итак, согласно теории МО, шесть атомных орбиталей шести атомных p-орбиталей атомов углерода комбинируются с образованием шести молекулярных p-орбиталей, из которых три являются связывающими, а три - разрыхляющими. На рисунке изображены молекулярные p-орбитали бензола. Связывающая молекулярная орбиталь  $p_1$  с самой низкой энергией не имеет узлов и охватывает все шесть атомов углерода. За ней следуют две вырожденные связывающие МО  $p_2$  и  $p_3$ , каждая из которых имеет по одному узлу. Узел на орбитали  $p_2$  перпендикулярен узлу на орбитали  $p_3$ . Так как в бензоле имеется шесть p-электронов, то каждая из связывающих молекулярных орбиталей  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  занята двумя электронами с противоположными спинами. Остальные три МО бензола -  $p_4^*$ ,  $p_5^*$  и  $p_6^*$  - разрыхляющие орбитали. Орбитали  $p_4^*$  и  $p_5^*$  вырождены и имеют по два узла. Орбиталь  $p_6^*$  имеет три узла. Все разрыхляющие МО в основном состоянии бензола вакантны.

### Концепция ароматичности Хюккеля

Современный подход к проблеме ароматичности основан на применении теории молекулярных орбиталей. Впервые такой подход применительно к циклическим, полностью сопряженным плоским полиенам был сформулирован Э. Хюккелем в 1931 г. и известен как метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ). В методе МОХ учитываются только валентные p-электроны, находящиеся на молекулярных p-орбиталях, а также вводятся несколько приближений, возникающих при решении системы уравнений Рутаана:

Расчёты проводят в p-базисе. от каждого атома 2-го периода в расчёт вводят только  $2p_z$  - орбитали.

При решении системы уравнений Рутаана интегралы  $H_{\mu\nu}$  приравнивают к  $b$  и называют кулоновским интегралом. Он оценивает энергию электрона в поле атома углерода

Интегралы  $H_{\mu\nu}$  приравнивают к  $v$  - резонансному интегралу, характеризующему энергию электрона в поле двух атомов (для не соседних атомов  $v=0$ )

Интегралы  $S_{\mu\nu}$ , оценивающие перекрывание  $\mu$ -й и  $\nu$ -й орбитали, называют интегралом перекрывания, причём их приравнивают к единице при  $\mu=\nu$ , и приравнивают к 0 при  $\mu\neq\nu$ .

Уровни энергии циклических плоских сопряженных полиенов задаются уравнением  $E_j = b + m_j v$

где  $E_j$  - энергия  $j$ -го уровня;  $b$  - кулоновский интеграл;  $v$  - резонансный интеграл;  $a_j$  - коэффициент, рассчитываемый по выражению: Я не буду подробно рассматривать выведение данного выражения в данной работе. Подробно данный вопрос рассмотрен в учебнике по органической химии Реутова, про MOX - в гл. 1, про применение данного метода для рассмотрения строения ароматики - в гл. 12. Для оценки уровней энергии орбиталей циклических сопряженных полиенов в рамках метода MOX удобно воспользоваться простым мнемоническим приемом, известным под названием круг Фроста. Для этого правильный многоугольник с числом углов, равным количеству атомов углерода в цикле, вписывают в круг с диаметром  $4v$  таким образом, чтобы одна из вершин находилась в самой нижней точке круга. Эта точка круга соответствует уровню энергии  $b+2v$ , верхняя точка круга Фроста соответствует уровню энергии  $b-2v$ . Точки касания круга других вершин многоугольника определяют уровни энергии p-орбиталей циклического сопряженного полиена. Оценка уровней энергии p-орбиталей в этом случае сводится к решению простой, чисто геометрической задачи.

Рассмотрим с помощью круга Фроста прежде всего уровни энергии бензола, а затем и некоторых других циклических сопряженных полиенов - циклобутадиена и циклооктатетраена: В бензоле имеются три связывающие и три разрыхляющие p-орбитали. Все три связывающие p-орбитали бензола полностью заняты, и на каждой из них размещаются по два электрона с антипараллельными спинами.

Все разрыхляющие орбитали бензола  $p_4$ ,  $p_5$ ,  $p_6$  в основном состоянии не заняты электронами. Симметрия p-орбиталей бензола приведена на рисунке выше. Общая энергия p-электронов бензола по Хюккелю составляет  $2(b+2v)+4(b+v)=6b+8v$ . Для 1,3,5-циклогексатриена с локализованными, не взаимодействующими между собой двойными связями общая энергия для шести p-электронов должна быть  $(6b+6v)$ .

Разность между двумя этими величинами дает энергию бензола относительно гипотетического «несопряженного» циклогексатриена. Эта энергия по существу отражает делокализацию p-электронов в бензоле и называется поэтому энергией делокализации. В методе MOX энергия делокализации для бензола равна  $2v$ , где резонансный интеграл  $v$  оценивается примерно в 18 ккал/моль, т.е. энергия делокализации бензола по Хюккелю равна 36 ккал/моль. Эта величина отражает

особую устойчивость ароматического секстета электронов. Для плоского квадратного циклобутана расчет по Хюккелю или использование круга Фроста приводят к триплетному основному состоянию и нулевой энергии делокализации, так как энергия р-электронов на одной связывающей и двух несвязывающих орбиталях (см. диаграмму выше) равна  $2(b+2v)+b+b=4b+4v$ , т.е. такая же, как и для двух независимых двойных связей. Рассмотрим, что предсказывает теория Хюккеля для плоского циклооктатетраена, содержащего восемь р-электронов. Три р-орбитали циклооктатетраена являются связывающими, три - разрыхляющими и две - несвязывающими, т.е. они имеют ту же энергию ( $b$ ), что и исходные атомные орбитали. Шесть р-электронов попарно размещаются на трех связывающих орбиталях, но оставшиеся два р-электрона должны располагаться на несвязывающих орбиталях. В соответствии с правилом Гунда эти электроны по одному заполняют две вырожденные несвязывающие орбитали, причем их спины параллельны. Следовательно, метод МОХ предсказывает, что плоский сопряженный циклооктатетраен должен быть триплетным бирадикалом. Известно, что триплетные бирадикалы относятся к числу крайне нестабильных частиц, легко претерпевающих дальнейшие превращения. Согласно экспериментальным данным, сопряженный циклооктатетраен имеет неплоское строение с чередующимися двойными и одинарными связями и существует в форме двух взаимно превращающихся друг в друга конформаций ванны:

Для того чтобы избежать уменьшения термодинамической стабильности при делокализации р-электронов, циклооктатетраену энергетически выгоднее принять строение неплоского полиена. Неплоский полиен вообще не может обладать ароматическими свойствами и не подчиняется правилу ароматичности Хюккеля для плоских моноциклических сопряженных полиенов. Циклооктатетраен представляет собой типичный ненасыщенный углеводород, в котором чередуются двойные и одинарные связи. Циклооктатетраен неплоский, потому что он неароматичен. Распространенное обратное утверждение (неароматичен, потому что неплоский) неверно, поскольку в этом случае причина и следствие меняются местами. Таким образом, теория Хюккеля обнаруживает глубокое различие в электронной конфигурации четырех-, шести- и восьмиэлектронных р-систем и поддерживает концепцию ароматического секстета л-электронов.

Различив в уровнях энергии р-электронов для бензола, циклооктатетраена и циклобутана можно обобщить и расширить, распространив на другие плоские моноциклические, полностью сопряженные полиены с помощью правила Хюккеля. Плоские моноциклические сопряженные углеводороды будут ароматическими, если цикл содержит  $(4n + 2)$  р-электронов, где  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Число  $(4n + 2)$  называется хюккелевским числом электронов. Число  $4n$  ( $n = 1$  для циклобутана,  $n = 2$  для циклооктатетраена и т.д.) называется антихюккелевским, или мёбиусовским. В настоящее время кроме классического понятия ароматичности по Хюккелю введено понятие об ароматичности по Мёбиусу, которая характерна для  $4p$ -электронных циклических р-систем. Согласно теории, 8-электронный циклооктатетраен был бы ароматическим соединением, если бы его р-система существовала в скрученной

форме, т.е. в виде ленты Мёбиуса:

Естественно, что такая скрученная форма будет сильно напряжена, так что энергия напряжения перекроет энергию ароматичности. Поэтому к реальным циклическим системам применимы лишь представления о хюккелевском  $(4n + 2)$ -электронном типе ароматичности. Однако в циклических переходных состояниях возможна и мёбиусовская ароматичность. Представления о двух типах ароматичности широко используются в теории перициклических реакций.

МОХ является одним из самых простых методов расчёта энергий орбиталей. В него входят множество приближений, которые уменьшают точность расчётов (например,  $b$  и  $v$  в МОХ, из-за сложностей расчёта принимают постоянными, тогда как в более продвинутых методах их высчитывают, используя более корректные приближения.). Но, несмотря на это, рассчитанные по МОХ свойства  $p$ -систем очень хорошо согласуются с экспериментом. Исследования, проведённые М. Дьюаром, показали, что этот факт обусловлен удачным взаимным сокращением ошибок, а также характером молекул, к которым применим данный метод (сопряжённые  $p$ -системы). Рассмотрим примеры моноциклических ароматических систем.

Термин «аннулен» был введен для названия полностью сопряженных моноциклических полиенов. Размер цикла аннулена обозначается цифрой в начале названия. В соответствии с этой номенклатурой циклобутadiен представляет собой [4]-аннулен, бензол - [6]-аннулен, а циклооктатетраен - [8]-аннулен. Свойства бензола и неплоского циклооктатетраена всесторонне изучены.

Первый простейший аннулен - циклобутadiен - получен сравнительно недавно.

Первоначально был синтезирован очень стабильный  $p$ -комплекс циклобутadiенилжелезотрикарбонил (Р. Петтит, 1964). Этот комплекс был получен при взаимодействии цис-3,4-дихлорциклобутена с избытком нонакарбонила железа: При окислительном расщеплении этого комплекса нитратом церия (IV) или тетраацетатом свинца в присутствии диенофилов были выделены аддукты диенофилов с циклобутadiеном. В качестве диенофилов использовались эфиры малеиновой и фумаровой кислот, этилпропионат и другие активные диенофилы. Аддукты с диметилфумаратом и диметилмалеатом образуются стереоспецифично, что совершенно определенно указывает на образование циклического 1,3-диена в качестве промежуточного продукта при окислении циклобутadiенжелезотрикарбонила. Таким интермедиатом может быть только сам циклобутadiен:

В отсутствие диенофильных ловушек циклобутadiен чрезвычайно легко димеризуется в своеобразной реакции Дильса-Альдера с образованием смеси син- и анти-изомеров трицикло[4.2.0.0<sub>2,5</sub>]октадиена:

Все эти данные свидетельствовали об образовании циклобутadiена в качестве интермедиата, но не давали никакой информации о его строении и времени жизни. В индивидуальном виде циклобутadiен был идентифицирован в 1972 г. в результате низкотемпературного фотолиза в-лак-тона 2- гидроксциклобутенкарбоновой кислоты (б-фотопирона) в твердой аргонной матрице:

Впоследствии было реализовано еще несколько удачных попыток фиксации

циклобутадиена в качестве индивидуальной дискретной частицы при низкотемпературном фотолизе в твердых матрицах, например:

При  $-260^{\circ}\text{C}$  получены спектральные характеристики [4]-аннулена. Циклобутадиен стабилен в инертной атмосфере только ниже  $-250^{\circ}\text{C}$ , а уже при  $-240^{\circ}\text{C}$  происходит описанная выше димеризация. Некоторые производные циклобутадиена немного более устойчивы.

Квадратная форма циклобутадиена нестабильна из-за того, что такая молекула представляет собой бирадикал (рисунок с кругом Фроста), т.е. триплет, в котором вследствие параллельности спинов р-электроны не могут разместиться так, чтобы обеспечить наилучшее связывание. Эти электроны как бы «расталкивают» молекулу, заставляя ее деформироваться. Возникает ситуация для проявления эффекта Яна-Теллера, согласно которому молекула должна деформироваться так, чтобы вырождение орбиталей исчезло. Например, вырождение снимется, если горизонтальные расстояния между атомами углерода увеличить, а вертикальные уменьшить, как показано на приведенной схеме:

В «растянутом» циклобутадиене орбиталь  $\psi_2$  уйдет вниз, так как при деформации увеличиваются связывающие взаимодействия (по вертикальным связям) и уменьшаются антисвязывающие взаимодействия (по горизонтальным связям), а орбиталь  $\psi_3$  повысит свою энергию из-за уменьшения связывания и увеличения анти-связывания (см. приведенную схему). В результате энергетическая щель между ВЗМО и НСМО увеличится, что приведет к увеличению стабильности прямоугольной молекулы по сравнению с квадратной.

Метилловый эфир три-трет-бутилциклобутадиеincarбоновой кислоты (IV) устойчив при  $-78^{\circ}\text{C}$  в отсутствие кислорода. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, цикл в этом соединении представляет собой прямоугольник с двумя длинными и двумя короткими связями:

Циклооктадекаан, т.е. [8]-аннулен, в настоящее время получают по методу Реппе (1943) циклотетрамеризацией ацетиленов в ТГФ в присутствии ацетилацетоната никеля:

Аннулены с большим размером цикла были неизвестны вплоть до 1960 г. За последние тридцать лет большинство из них синтезированы и подробно изучены главным образом благодаря работам Ф. Зондхеймера, Э. Фогеля, Г. Рота и Г. Шредера. Первый макроциклический [18]-аннулен был получен Ф. Зондхеймером в результате следующей цепи превращений. При окислительной олигомеризации гексадиена-1,5 по Глязеру-Эглинтону действием ацетата меди в пиридине в условиях высокого разбавления был получен тримерный циклический восемнадцатичленный гексаин наряду с тетрамером, пентамером и т.д. Тримерный циклический гексаин, циклооктадекагексаин-1,3,7,9,13,15, при нагревании с трет-бутилатом калия в третичном бутиловом спирте претерпевает прототропную изомеризацию в полностью сопряженный гексацентриин. Последний при гидрировании над катализатором Линдлара превращается в [18]-аннулен:

Этот аннулен содержит 18 р-электронов, т.е. удовлетворяет правилу Хюккеля и является истинным ароматическим углеводородом. [18]-Аннулен кирпично-красного

цвета устойчив до 130 оС в растворе в ДМФА, может храниться на свету и на воздухе в течение длительного времени. Аналогичным образом были получены многие другие аннулены, содержащие четное число атомов углерода: от C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> до C<sub>30</sub>H<sub>30</sub> включительно.

[10]-Аннулен, согласно правилу Хюккеля, должен быть ароматичен, если бы он был плоский. Все изомерные циклодекапентаены имеют значительное напряжение, которое препятствует образованию плоской конформации. Даже в наиболее стабильном из них транс-,цис-,транс,цис-,цис-изомере с минимальным угловым напряжением имеет место сильное отталкивание между внутренними атомами водорода, что делает его неплоским:

Другой изомерный [10]-аннулен с полной цис-конфигурацией еще более дестабилизирован угловым напряжением. По этой причине ни один из изомерных [10]-аннуленов не является ароматическим углеводородом. Отсутствие ароматичности является следствием неплоской структуры, а не отклонения от правила Хюккеля. Если в одном из геометрических изомеров [10]-аннулена заменить два пространственно сближенных атома водорода на метиленовую группу, то в 1,6-метано [10]-аннулене пространственные препятствия будут устранены. Такие аннулены называются мостиковыми. Мостиковый 1,6-метано [10]-аннулен был получен Фогелем с помощью следующей последовательности превращений: К изотетралину, получаемому восстановлением нафталина по Берчу, присоединяют по центральной двойной связи дихлоркарбен, генерируемый из хлороформа и трет-бутилата калия. Дихлорпроизводное далее восстанавливают натрием в жидком аммиаке. Присоединение брома по кратным связям приводит к теграбромиду, из которого при дегидробромировании под действием спиртового раствора КОН получается 1,6-метано [10]-аннулен. По своим физическим и химическим свойствам мостиковый 1,6-метано [10]-аннулен является типичным ароматическим углеводородом.

[14]-Аннулен, подобно [10]-аннулену, непланарен и находится в виде равновесной смеси двух конфигурационных изомеров относительно одной двойной связи. Мостиковые производные [14]-аннулена, содержащие два син-метиленовых мостика соответственно в положениях 1,6 и 8,13, относятся к числу ароматических соединений:

[12]-Аннулен, как и следовало ожидать, оказался неароматическим соединением, которое относительно стабильно только ниже -70 °С, а при -40 оС перегруппировывается в цис-бицикло[б.4.0]-додекапентаен, который затем расщепляется до бензола:

Шестнадцатичленный [16]-аннулен не проявляет ароматических свойств. Этот полиеновый углеводород легкодоступен и в настоящее время получается при фотолизе цис-димера циклооктатетраена:

Длины С=С и С-С-связей в [16]-аннулене резко различаются, что совершенно отчетливо указывает на его неароматический характер.

Таким образом, для большого числа аннуленов совершенно отчетливо прослеживается различие между ароматическими [4n+2]-аннуленами и

неароматическими  $[4n]$ -аннуленами. Наибольшее различие между этими двумя группами аннуленов наблюдается при малых значениях  $n=1;2$ . Квантово-химические расчеты показывают, что стабилизация ароматических  $[4n+2]$ -аннуленов постепенно снижается, по мере того как растет размер цикла, т.е. с ростом величины  $n$ . Правило Хюккеля еще выполняется в известной мере для  $[22]$ -аннулена, но оно, по-видимому, окажется уже неприемлемым для  $[26]$ - и  $[30]$ -аннуленов. Следовательно, существует некоторый предел ароматической стабилизации для макроциклических, полностью сопряженных  $4n+2$  полиенов, и термин «ароматический» имеет ограниченную область применения. Это можно понять, если вернуться к исходной модели круга Фроста. Для многоугольника с большим размером цикла, вписанного в круг, резко снижается разница в уровнях энергии для верхних связывающих и нижних разрыхляющих орбиталей, и, следовательно, постепенно теряется само различие между связывающими и разрыхляющими орбиталями.

Исходя из этих и других соображений, можно дать наиболее общую современную формулировку понятия ароматичности:

«Ненасыщенная циклическая или полициклическая диатропная молекула или ион может рассматриваться как ароматическая, если все атомы цикла входят в полностью сопряженную систему таким образом, что в основном состоянии все р-электроны располагаются только на связывающих молекулярных орбиталях аннулярной (замкнутой) оболочки».

Ароматические ионы

Правило Хюккеля, применимо не только для циклических, полностью сопряженных полиенов, но и для плоских циклических ионов, содержащих, как и полиены,  $(4n+2)$  р-электронов. Оно правильно предсказывает ароматический характер катиона циклопропенилия, двухзарядного катиона циклобутадитнилия ( $n = 0$ ), аниона циклопентадиена и катиона циклогептатриена ( $n = 1$ ) дианиона циклооктатетраена, аниона циклононатетраена ( $n = 2$ ) и т.д. На рис. 12.3 приведены диаграммы энергии р-орбиталей для некоторых из этих ионов на основании круга Фроста.

Все эти ионы ароматичны и удовлетворяют правилу Хюккеля. Все связывающие р-орбитали в них заполнены, а все разрыхляющие свободны. Заполнение связывающих орбиталей приводит к понижению энергии системы относительно исходных атомных орбиталей. Действительно, все три заряженные частицы характеризуются положительными значениями энергии делокализации, что указывает на стабилизацию системы.

Производные катиона циклопропенилия были получены при ионизации галоген-, циан- и алкоксизамещенных циклопропенов с помощью кислот Льюиса или Бренстеда. Первое производное - катион трифенилциклопропенилия - было получено Р.Бреслоу в 1957 г. в результате присоединения фенилцианкарбена к дифенилацетилену с последующим отщеплением цианид-иона с помощью  $\text{BF}_3$ : Незамещенный катион циклопропенилия получен в результате следующей последовательности превращений:

Количественной мерой стабильности карбокатионов является величина  $pK_R^+$

Катион трифенилциклопропенилия характеризуется величиной  $pK_R^+$ , равной +3,1, а

для незамещенного катиона циклопропенилия  $pK_{R+} = -7,4$ , т.е. он менее стабилен. Перхлорат 1,2,3-три-трет-бутилциклопропенилия ( $pK_{R+} = 7,2$ ) настолько устойчив, что его очищают перекристаллизацией из воды. Двухзарядный циклобутаденильный катион, обладающий 2p-электронной системой, неизвестен, но некоторые его производные удалось зафиксировать в растворе в суперкислой среде с помощью ЯМР-спектроскопии  $^{13}C$  и  $^1H$ :

Циклопентадиен проявляет свойства достаточно сильной СН-кислоты с  $pK_a = 15,5-16,0$  и при действии таких сильных оснований, как трет-бутилат калия, амид натрия и гидрид натрия, образует циклопентадиенид-ион, содержащий шесть p-электронов. Этот анион изоэлектронен бензолу и относится к числу ароматических анионов. В анионе  $C_5H_5^-$  с симметрией  $D_{5h}$  нет альтернирования длин C-C-связей в отличие от самого циклопентадиена, где чередуются двойные и одинарные углерод-углеродные связи. В ПМР-спектре циклопентадиенид-иона наблюдается единственный сигнал, соответствующий диатропной диамагнитной системе.

Интересной особенностью циклопентадиенил-аниона является образование бетаинов, где отрицательно заряженный пятичленный цикл непосредственно связан с положительно заряженным гетероатомом азота или фосфора. В качестве примера приведем получение циклопентадиенилида пиридиния:

Отличительной особенностью таких бетаинов является высокий дипольный момент, для приведенного бетаина он составляет 13,5 Д.

Правило Хюккеля предсказывает ароматичность катиона циклогептатриенилия (катиона тропилия)  $C_7H_7^+$ , образующегося при отщеплении гидрид-иона от 1,3,5-циклогептатриена (тропилидена). Катион тропилия был независимо получен В. Дерингом, а также М.Е. Вольпиным и Д.Н. Курсановым в 1954-1957 гг.:

Катион тропилия обладает симметрией  $D_{7h}$  и содержит в ПМР-спектре только один сигнал, все атомы углерода в нем также равноценны, что определенно указывает на симметричное строение иона. Он относится к числу очень стабильных карбокатионов с  $pK_{R+} = +4,7$ ; для сравнения напомним, что другой стабильный катион - трифенилметильный  $(C_6H_5)_3C^+$  - характеризуется величиной  $pK_{R+}$ , равной -6,6, а для  $(4-CH_3O-C_6H_4)_3C^+$   $pK_{R+} = 0,8$ , т. е. оба они сильно уступают по стабильности катиону тропилия.

Циклооктатетраен, как уже было отмечено ранее, неплоский и неароматический углеводород. Однако дианион [8]-аннулена, образующийся при восстановлении двумя эквивалентами калия в ТГФ, является плоским ароматическим ионом. Он содержит десять p-электронов, делокализованных по всему восьмичленному кольцу: Восьмичленный цикл дианиона имеет плоскую октагональную структуру с длиной углерод-углеродной связи 1,41 Å, что характерно для ароматических систем и очень близко к длине углерод-углеродной связи в бензоле. Примечательно, что дианион циклооктатетраена более устойчив, чем его анион-радикал, получающийся при одноэлектронном восстановлении циклооктатетраена. Анион-радикал легко диспропорционирует на дианион и циклооктатетраен, этот процесс зависит от природы противоиона и растворителя:

Циклононатетраенил-анион - следующий высший гомолог циклопентадиениланиона

- также ароматичен. Анион циклононатетраена цис-конфигурации был получен несколькими различными способами, в том числе депротонированием бицикло[6.1.0]нонтриена или циклононатетраена с помощью сильных оснований: цис-Циклооктатетраенил-дианион и циклононатетраенил-анион являются планарными диатропными частицами с единичным сигналом в ПМР-спектре, что резко отличает их от непланарного [10]-аннулена, не обладающего ароматическими свойствами.

Следующий из возможных ароматических ионов - катион ундекапентаена - все еще остается неизвестным, но его мостиковый ион недавно получен по следующей, ставшей уже стандартной процедуре:

[12]-аннулен, как уже отмечалось ранее, стабилен только ниже  $-60$  оС, а уже при  $-40$  оС легко перегруппировывается в цис-бицикло[6.4.0]додекапентаен. [12]-Аннулен, подобно циклооктатетраену, легко восстанавливается полярографически или под действием щелочного металла до дианиона, обладающего 14-электронной ароматической р-системой:

Мостиковые [12]-аннулен-дианионы получены двухэлектронным восстановлением соответствующих аннуленов. Во всех этих случаях перенос двух электронов превращает паратропную 12 р-электронную  $4n$ -систему в  $(4n + 2)$ -систему с 14 р-электронами, которая формально может рассматриваться как ближайший аналог дианиона циклооктатетраена ([8]-аннулена).

Мостиковый [15]-аннуленил-катион, полученный при отщеплении гидрид-иона от тетрациклического полиена, представляет собой один из самых стабильных окрашенных карбокатионов с  $pK_R^+ = +8,4$ :

Этот карбокатион также содержит ароматическую 14 р-электронную систему.

[16]-Аннулен-дикатион удалось зафиксировать при действии на [16]-аннулен фторсульфоновой кислоты в смеси  $SO_2$  и  $CD_2Cl_2$  при  $-80$  оС. Фиолетовый раствор дикатиона проявляет свойства, характерные для других ионов, содержащих 14 р-электронов. В отличие от этого восстановление [16]-аннулена калием в ТГФ приводит к образованию [16]-аннулен-дианиона, содержащего 18 р-электронов:

Из других полученных к настоящему времени ароматических ионов макроциклических аннуленов отметим дианион [24]-аннулена, содержащий 26 р-электронов, удовлетворяющий правилу Хюккеля для ароматических систем.

Теоретические и экспериментальные критерии ароматичности и антиароматичности

ароматический углеводород хюккель

Ранее говорилось, что ароматичность представляет собой особую стабилизацию делокализованной циклической р-системы, содержащей  $(4n + 2)$  р-электронов. Эта «особая стабилизация» не проявляется в случае  $(4n)$  р-электронных циклических р-систем. Для небольших циклов такие системы дестабилизированы, т.е. являются «антиароматическими». Однако вывод об особой стабилизации требует определенных экспериментальных доказательств. В связи с этим вопрос о выборе надежных экспериментальных критериев ароматичности приобретает принципиальную важность.

Прежде всего отметим, что в качестве критериев ароматичности должны использоваться характеристики, описывающие основное состояние вещества. Поэтому в качестве главного критерия ароматичности нельзя, например, использовать какие-либо данные по реакционной стабильности, как это часто делали до недавнего времени.

Реакционная способность зависит не только от энергии основного, но и от энергии переходного состояния, и ДС? определяется разностью свободных энергий исходного и переходного состояний. Кроме того, механизм реакции может включать несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей энергией переходного состояния. Наконец, механизм реакции может существенно изменяться для различных классов ароматических соединений. Все это заставляет рассматривать данные по реакционной способности как абсолютно ненадежный критерий ароматичности. Этого недостатка лишены определенные физические критерии. К числу наиболее важных физических критериев ароматичности относятся термодинамические, магнитные и структурные свойства сопряженных циклических полиенов.

Термодинамические свойства

Выигрыш энергии за счет делокализации p-электронов по всей замкнутой цепи сопряжения является необходимым и достаточным условием ароматичности и должен служить самым надежным термодинамическим критерием при количественной оценке ароматичности. Сложность использования энергетических критериев заключается в несовершенстве самих термодинамических методов определения степени ароматичности сопряженного циклического полиена. Главная трудность состоит в том, что энергию реального ароматического соединения приходится сопоставлять с энергией несуществующей гипотетической частицы, имеющей локализованные двойные и простые связи. Разность энергий ароматического и соответствующего ему циклического соединения с локализованными связями называют эмпирической энергией резонанса, или эмпирической энергией делокализации. Рассмотрим этот подход на конкретном примере оценки ароматичности бензола.

При гидрировании циклогексена до циклогексана выделяется 28,6 ккал/моль энергии. Теплота гидрирования гипотетического 1,3,5-циклогексатриена с локализованными двойными связями должна быть в три раза больше и составлять 85,8 ккал/моль:

Реальная теплота гидрирования бензола до циклогексана равна 49,8 ккал/моль:

Таким образом, бензол стабильнее, чем гипотетический 1,3,5-циклогексатриен, на 36 ккал/моль. Эта разность получила название энергии резонанса, или энергии делокализации бензола. Так как эта величина получена не расчетным путем, а экспериментально, ее обычно называют эмпирической энергией резонанса, или эмпирической энергией делокализации бензола. Не следует отождествлять эмпирическую энергию делокализации в 36 ккал/моль с полной энергией стабилизации бензола по сравнению с 1,3,5-циклогексатриеном. На самом деле делокализация p-электронов обеспечивает гораздо большую стабилизацию бензола относительно циклогексатриена.

Дополнительная энергия стабилизации бензола относительно 1,3,5-циклогексатриена возникает вследствие того, что для превращения самого циклогексатриена с различной длиной одинарных и двойных связей в другой гипотетический циклогексатриен с равными длинами всех углерод-углеродных связей 1,397 Е тоже требуется затратить энергию. Двойные связи при этом удлиняются, а одинарные укорачиваются с образованием полностью симметричной гексагональной структуры Кекуле. Следовательно, полная энергия стабилизации бензола равна сумме эмпирической энергии делокализации плюс энергия для деформации связей 1,3,5-циклогексатриена и превращения его в симметричную структуру Кекуле.

Согласно расчетам, на это нужно еще 27 ккал/моль. Общая энергия делокализации при превращении локализованного 1,3,5-циклогексатриена в реальный бензол равна примерно 63 ккал/моль. Эта величина получила название вертикальной энергии резонанса, или энергии делокализации. Соотношение между эмпирической энергией делокализации и полной энергией делокализации показано на рис. 12.4. Энергия делокализации характеризует термодинамическую стабильность бензола.

При использовании энергии делокализации как критерия ароматичности возникают две проблемы. Одна из них связана с неопределенностью в оценке теплоты образования гипотетического циклического полиена, а другая заключается в корректной оценке вкладов сжатия  $\sigma$ -связей и  $p$ -делокализации в значение общей энергии делокализации. Решение первой, более важной проблемы состоит в разумном выборе модельных соединений, которые позволяли бы рассчитать энергию неароматического стандарта. Чтобы избежать неопределенности при расчете энергии гипотетических циклических полиенов как объектов сравнения, решено было заменить их реальными ациклическими полиенами с открытой цепью. Для расчета теплот атомизации (теплот, необходимых для фрагментации на отдельные атомы) сопряженных циклических полиенов был использован метод ССП, а для расчета теплот атомизации линейных полиенов - суммирование энергий двойных и простых углерод-углеродных связей, постоянных для ациклических полиенов. Разность теплот атомизации сопряженного циклического и ациклического полиенов называют энергией резонанса Дьюара. Деление на число  $p$ -электронов дает величину энергии делокализации в пересчете на один электрон (ЭДОЭ). Этот параметр гораздо лучше, чем величина энергии делокализации (ЭД) по Хюккелю (также в пересчете на один электрон), согласуется с фактическими данными. Рассчитанная величина ЭДОЭ имеет наивысшее значение для бензола и понижается при переходе к конденсированным ароматическим соединениям; для фульвена она близка к нулю, а для циклобутадиена приобретает отрицательное значение. Формулируя новый индекс ароматичности ЭДОЭ, Дьюар отказался одновременно и от гипотетических циклических полиенов в качестве эталона сравнения, и от метода МОХ для расчета энергии. Однако принципиально важным моментом является не изменение метода расчета, а изменение эталона сравнения. При расчете по методу Хюккеля, но с использованием в качестве эталона сравнения линейных полиенов вместо циклических также наблюдается хорошее соответствие с фактическими

данными. Выведенный при таком способе расчета новый энергетический индекс ароматичности в пересчете на один электрон получил название ЭДНОЭ (энергия делокализации новая одноэлектронная)

В таблице ниже приведены значения величин ЭД; ЭДОЭ и ЭДНОЭ для многих ароматических, неароматических и антиароматических углеводородов. Значения ЭД в пересчете на один р-электрон выражены, как это принято, в единицах резонансного интеграла  $v$ ; другие энергетические индексы ароматичности ЭДОЭ и ЭДНОЭ выражены в электрон-вольтах (эВ).

Величины ЭДОЭ и ЭДНОЭ позволяют провести грань между ароматическими, неароматическими и антиароматическими соединениями. Ароматическими считаются такие соединения, у которых величины ЭДОЭ и, особенно, ЭДНОЭ положительны, так как делокализация р-электронов в цикле обеспечивает выигрыш энергии. Соединения с ЭДНОЭ, близкие к нулю, рассматриваются как неароматические. Антиароматические соединения характеризуются отрицательным значением параметра ЭДНОЭ, поскольку для них делокализация р-электронов вызывает дестабилизацию молекулы.

Энергетические характеристики, получаемые в результате квантово-химических расчетов, следует рассматривать в качестве наиболее надежных и универсальных количественных критериев ароматичности, позволяющих составить единую шкалу ароматичности. Все другие критерии, к сожалению, не позволяют этого сделать даже для серии соединений с очень близкой структурой. Это относится в первую очередь к структурным критериям ароматичности.

**Структурные критерии**

Ароматические соединения отличаются от неароматических особой геометрией молекулы. Образование замкнутой р-электронной системы обуславливает тенденцию к копланарному расположению атомов углерода и к выравниванию связей в ароматическом цикле. Поскольку в настоящее время существуют надежные экспериментальные методы определения геометрических параметров молекулы, копланарность и степень выравнивания связей могут быть использованы в качестве критериев ароматичности. Для установления молекулярной структуры главными являются дифракционные методы: дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Среди них ведущее место, бесспорно, принадлежит первому из этих методов. В последние годы в развитии рентгеноструктурного анализа произошли такие качественные изменения, которые превратили его в обычный, абсолютно доступный способ установления строения, сравнимый по сложности с ЯМР высокого разрешения на нескольких ядрах.

Требование планарности ароматического цикла вытекает из необходимости параллельности осей атомных р-орбиталей для их эффективного перекрывания (топология Хюккеля, подробнее см. гл. 25, ч. 3). В плоских ароматических углеводородах длины углерод-углеродной связи существенно отличаются от межатомного расстояния в соединениях с локализованными углерод-углеродными связями. Напомним, что длина простой связи между атомами углерода в зависимости от типа гибридизации составляет  $Csp^3 - Csp^3$  1,544 Å (в алмазе и алканах),  $Csp^3 - Csp^2$

1,544 Е (в пропилене),  $C_{sp2} - C_{sp2}$  1,544 Е (в бутадиене-1,3) и 1,475 Е (в циклооктатетраене).

Длина двойной углерод-углеродной связи в этилене составляет 1,330 Е. В бензоле все углерод-углеродные связи равноценны с длиной 1,397 Е, т.е. больше двойной, но меньше простой связи.

Полная эквивалентность длин углерод-углеродных связей в циклических сопряженных полиенах была бы, конечно, идеальным критерием ароматичности. Однако помимо бензола она наблюдается только для моноциклических ионов  $C_3H_3^+$ ,  $C_5H_5^-$ ,  $C_7H_7^+$ .

Для всех остальных карбоциклических ароматических соединений и гетероциклических соединений углерод-углеродные связи различаются по длине и могут быть как длиннее, так и короче, чем в бензоле. Так, например, в нафталине связь  $C(1)-C(2)$  укорочена до 1,371 Е, а связь  $C(2)-C(3)$  удлинена до 1,41 Е по сравнению с бензолом, так же как и связь  $C(1)-C(9) = 1,42$  Е. Та же закономерность наблюдается в антраcene, тетраcene, пентаcene и других ценах, где связь  $C(1)-C(2)$  значительно короче, чем связь  $C(2)-C(3)$ . В фенантрене длина связи  $C(9)-C(10)$  составляет всего 1,350 Е, тогда как длина связи  $C(10)-C(10a)$  равна 1,453 Е. В ароматических [18]-, [22]- и других мостиковых аннуленах углерод-углеродные связи также не равны по длине. Таким образом, эквивалентность углерод-углеродных связей не может рассматриваться в качестве серьезного критерия ароматичности циклических сопряженных полиенов.

Однако между ароматическими и неароматическими полиеновыми соединениями наблюдается отчетливо выраженное различие: в неароматических соединениях наблюдается альтернирование длин связей, соответствующее альтернированию двойных и простых связей, тогда как для ароматических соединений характерно отсутствие альтернирования длин связей. Это в равной мере характерно как для ароматических аннуленов, так и для конденсированных углеводородов. Длины связей в ароматических соединениях могут быть вычислены с помощью эмпирической линейной зависимости между длиной  $r$ -связи  $l$  (в Е) и ее порядком  $r$ , рассчитываемым методами МО, которая дает хорошее совпадение с экспериментальным значением. Структурные критерии, базирующиеся на прямом измерении параметров молекулы, безусловно, дают ценную объективную информацию о ее строении, позволяющую различать ароматические и неароматические соединения. Однако универсальных количественных структурных критериев, пригодных для установления на этой основе единой шкалы ароматичности, не существует.

Магнитные критерии

При помещении вещества в однородное магнитное поле с напряженностью  $H_0$  в системе электронов индуцируются токи, которые в свою очередь генерируют магнитное поле с напряженностью  $H_1 = H_0 \chi_M$ , где  $\chi_M$  - магнитная восприимчивость, отнесенная к единице количества вещества. Для диамагнитных веществ, т.е. соединений, не содержащих неспаренных электронов, индуцированное магнитное поле направлено противоположно внешнему, и магнитная восприимчивость  $\chi_M$

всегда отрицательна. Так как электронная система органических соединений практически никогда не обладает сферической симметрией, индуцированное магнитное поле анизотропно, т.е. изменяет свои характеристики в зависимости от направления в пространстве. Особенно ярко это выражено в ароматических соединениях, где помимо эффекта локальной анизотропии возникает так называемый «кольцевой ток» из-за наличия замкнутой системы  $\pi$ -электронов. Для плоских ароматических молекул анизотропия проявляется в том, что магнитная восприимчивость, измеренная по оси, перпендикулярной плоскости цикла, всегда значительно больше, чем измеренная в его плоскости. Мерой анизотропии диамагнитной восприимчивости служит разность между составляющими  $D_{\text{чМ}} = D_{\text{чМ}}(\text{перпенд.}) - D_{\text{чМ}}(\text{парал.})$ . Поскольку магнитная анизотропия ароматических соединений в значительной степени определяется наличием замкнутой  $\pi$ -электронной оболочки, неоднократно предпринимались попытки использовать ее в качестве количественного критерия ароматичности. Эти попытки оказались безуспешными, так как только часть  $D_{\text{чМ}}$  обусловлена циркуляцией электронов в пределах молекулярного остова, а около половины анизотропии следует отнести за счет локализованных вкладов (т.е. локальной анизотропии). Трудности количественного разделения вкладов кольцевого тока и локальной анизотропии в сочетании с экспериментальными трудностями самого метода резко ограничивают использование анизотропии диамагнитной восприимчивости в качестве количественного критерия ароматичности.

ПМР-спектр ароматического [18]-аннулена при  $-70$  оС содержит две группы сигналов протонов. Сигналы в области слабого поля при  $\delta \sim 9,3$  м.д. отвечают двенадцати внешним протонам, тогда как сигналы в сильном поле при  $\delta = -3$  м.д. соответствуют шести внутренним протонам кольца, подверженным сильному экранирующему влиянию возбужденного магнитного поля. Эффект кольцевого тока доказывает ароматичность [18]-аннулена. Еще более убедительным примером применения спектроскопии ПМР для установления ароматического характера циклического полиена служит ПМР-спектр мостикового 1,6-метано [10]-аннулена, содержащего метиленовый мостик, фиксирующий плоское строение десятичленного цикла полиена. ПМР-спектр этого соединения содержит группу сигналов для восьми внешних протонов с центром при  $\delta = 7-7,2$  м.д. и узкий синглет двух протонов метиленовой группы внутри кольца при  $\delta = -0,5$  м.д., резко смещенных в сильное поле. Антиароматичность аннулена также можно установить с помощью ПМР-спектров. Главным критерием антиароматичности является наличие парамагнитного кольцевого тока, поэтому соединения, способные удерживать парамагнитный кольцевой ток при действии внешнего поля, называются паратропными. Циркуляция  $\pi$ -электронов в паратропном (антиароматическом) аннулене происходит в противоположном направлении по сравнению с ароматическими соединениями. Справедливость этих рассуждений была доказана на примере ПМР-спектра [16]-аннулена. В этом антиароматическом соединении наблюдается обратное расположение сигналов внешних и внутренних протонов. В ПМР-спектре при  $-120$  оС сигналы четырех внутренних протонов смещаются в сторону слабого

поля в области 10,5 м.д., а двенадцати внешних протонов - в сильное поле в области 5,4 м.д.

Такие особенности химических сдвигов протонов аннуленов можно принять за доказательство ароматичности или антиароматичности. Для корректных выводов, естественно, следует использовать модельные соединения, в которых нельзя ожидать возникновения кольцевого тока. Необходимо, однако, отметить, что данные ЯМР-спектроскопии непригодны для количественного сопоставления степени ароматичности различных ароматических систем, и их можно рассматривать как чисто качественный критерий ароматичности.

Термодинамические, структурные и магнитные критерии в совокупности дают надежные экспериментальные доказательства явления ароматичности.

Энергетические критерии наиболее универсальны и надежны для создания единой шкалы ароматичности, но соотнесение их с экспериментальными данными нередко вызывает затруднения. Структурные критерии дают объективную картину, построенную только на экспериментальной основе, но определение их еще довольно сложно, и сами по себе они не позволяют построить шкалу ароматичности.

Магнитные критерии легко доступны и используются для качественной диагностики ароматичности. Оценка ароматичности имеет важное значение не только для понимания свойств соединений в основном состоянии, но и для интерпретации данных по реакционной способности ароматических соединений....