

## STRUCTURAL CHEMISTRY OF BENZENE DERIVATIVES

L. V. VILKOV

*The systematisation and analysis of data on the geometry of free molecules of benzene derivatives are carried out. There is a trend of benzene ring deformations and interactions of attached groups as depending on its chemical structure. The concepts used for explanation of these trends are discussed.*

**Проведены систематизация и анализ данных по геометрии свободных молекул производных бензола. Показаны закономерности деформации бензольного кольца и взаимодействия присоединенных групп в зависимости от их химического строения. Рассмотрены концепции, используемые для объяснения этих закономерностей.**

## СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Л. В. ВИЛКОВ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

### ВВЕДЕНИЕ

Понятие ароматичности – одно из важнейших в теоретической химии. Оно связано в первую очередь со строением и свойствами бензола и его производных. В статье рассматриваются вопросы геометрического строения свободных молекул бензола и различных относительно простых производных бензола. Термин “свободные молекулы” используется для указания на то, что представленные данные относятся к молекулам веществ в газах или парах, то есть молекулы веществ не испытывают значительных межмолекулярных взаимодействий, которыми характеризуются различные конденсированные фазы.

Если в 1865 году Ф. Кекуле высказал гипотезу о химическом строении молекулы бензола как циклической системе осциллирующих связей, то в настоящее время химия располагает экспериментальными и расчетными данными о геометрии и других свойствах молекулы бензола и многих его производных. В задачу статьи входит рассмотрение закономерности изменений геометрии бензольного кольца в зависимости от типа присоединенных атомов или групп атомов. В то же время важно выяснить вопрос о взаимном влиянии бензольного кольца и присоединенных групп. Результаты такой систематизации данных о геометрии молекул производных бензола следует проанализировать с точки зрения химического строения и использования основных концепций теоретической химии.

Данные о геометрии свободных молекул получают на основе использования таких физических методов, как газовая электронография, микроволновая спектроскопия вращательных переходов в молекулах, чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния, высокоразрешенные колебательные инфракрасные спектры и электронные колебательно-вращательные спектры [1, 2]. Кроме того, особенно в последнее время, активно развиваются квантовохимические расчеты геометрии и других свойств изолированных молекул [3, 4]. Необходимо сделать следующее пояснение к приводимым далее цифровым значениям величин, полученных различными экспериментальными и расчетными методами.

Любая физическая величина может быть определена или вычислена с некоторой ошибкой. Разные методы дают ошибки значений величин разного типа. Существуют также некоторые различия в

значениях одних и тех же величин, полученных разными методами (см. [1, 2]). Чтобы не усложнять изложение, в статье приводятся значения величин без указания ошибок их определения. Во всяком случае ошибка определения всегда несколько больше последней значащей цифры. Так, в молекуле бензола длина связи углерод–углерод равна  $0,1397 \pm 0,0003$  нм, где значение  $0,0003$  нм означает ошибку определения. В научной литературе по структурной химии используется единица длины ангстрем Å, равная  $0,1$  нм, или  $10^{-10}$  м. Поскольку в статье приводятся многочисленные числовые данные для длин связей и других межатомных расстояний, то целесообразно употреблять величину Å.

Замечательной особенностью геометрии молекул является сохранение значений основных геометрических параметров – длин связей и валентных углов – в некотором ограниченном интервале. Однако высокоточные исследования выявляют систематические изменения в этих значениях, которые позволяют сформулировать закономерности в изменениях геометрических параметров в зависимости от химического строения рассматриваемых рядов соединений.

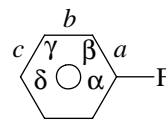
В списке литературы приводятся ссылки лишь на относительно доступные широкому читателю источники на русском языке.

### ДЕФОРМАЦИЯ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Многими исследованиями показано, что молекула бензола имеет высокую симметрию – все атомы углерода и водорода эквивалентны, то есть все связи углерод–углерод и углерод–водород, одинаковы, а валентные углы ССС в бензольном кольце равны  $120^\circ$ . Бензольное кольцо представляет правильный шестиугольник с длиной связи углерод–углерод, которую мы будем обозначать  $r(C-C)$ , равной  $1,397$  Å. Важно указать три значащие цифры после запятой, так как под влиянием присоединенных групп происходят небольшие изменения длин связей.

Двадцать лет назад и ранее не очень высокая точность эксперимента не позволяла предполагать, что связи и валентные углы весьма устойчивой ароматической системы бензольного кольца могут претерпевать изменения под влиянием присоединенных групп. В настоящее время накоплен определенный материал, показывающий, что в производных бензола в ряде случаев имеют место небольшие, но систематические изменения в длинах связей и валентных углах. Наиболее детально такие исследования проводились А. Доменикано в Италии, И. Харгиттай в Венгрии, О. Бастиансеном в Норвегии, Д. Рэнкиным в Великобритании, в нашей и других лабораториях.

В качестве первого примера влияния заместителя на геометрию бензольного кольца приведем данные для молекулы фторбензола:



$$\alpha = 123,4^\circ, \beta = 118,0^\circ, \gamma = 120,2^\circ, \delta = 120,2^\circ.$$

Среднее значение длины связи углерод–углерод  $1,396$  Å. Разности в длинах связей составляют:  $a - b = -0,012$  Å и  $b - c = -0,002$  Å.

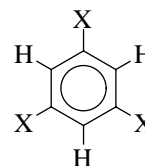
Таким образом, максимальное различие валентных углов достигает  $5^\circ$ . Атом углерода бензольного кольца, к которому присоединен заместитель, называется ипсо-атомом, и для монопроизводных нумерация атомов в цикле начинается с этого атома. Из приведенных данных видно, что эффект замещения резко уменьшается с удалением от ипсо-атома. Различия в валентных углах  $\gamma$  и  $\delta$  и длинах связей  $b$  и  $c$  фактически незначимы. Средняя длина связи углерод–углерод практически не отличается от таковой в молекуле бензола ( $1,397$  Å). Полезно провести сопоставление данных о деформации бензольного кольца для ряда заместителей X разного типа.

Таблица 1

X	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$\delta, ^\circ$
F	123,4	118,0	120,2	120,2
NO <sub>2</sub>	122,9	118,1	120,3	120,4
Cl	121,7	118,8	120,4	119,8
Br	121,5	119,0	120,0	120,5
OH	120,2	119,6	120,6	119,4
NH <sub>2</sub>	118,8	120,4	120,6	119,1
CH <sub>3</sub>	118,7	120,4	120,6	119,4

Из сравнения значений валентных углов видно, что, несмотря на небольшие изменения валентных углов, наблюдается систематическое увеличение валентного угла  $\alpha$  от  $120^\circ$  для электроотрицательных групп F, NO<sub>2</sub>, Cl и Br и уменьшение этого угла для электронодонорных групп NH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>. Важно отметить, что соседний валентный угол  $\beta$  изменяется в противоположную сторону. Установлена простая линейная зависимость этих изменений.

В связи с отмеченной локализацией эффекта заместителя можно ожидать значительно большую деформацию бензольного цикла в симметричных 1,3,5-производных бензола, то есть 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>X<sub>3</sub> [5].



Эти замещенные замечательны тем, что длины связей углерод–углерод одинаковы ввиду симметрии. Удобно ввести обозначение  $\angle \text{CC}_\chi\text{C}$  – валентный угол около атома углерода, с которым соединен заместитель X.

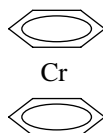
Из табл. 2 видно, что значение валентных углов атома углерода, к которому присоединен заместитель X, близки к таковым в монозамещенных бензола (см. табл. 1). Однако общая деформация кольца значительно больше, чем в монозамещенных.

Длины связей изменяются незначительно. Но тенденция весьма определенная – с уменьшением электроотрицательности заместителя длина связи углерод–углерод увеличивается.

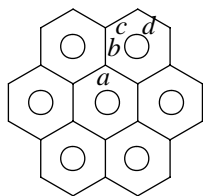
**Таблица 2**

X	$\angle \text{CC}_\chi\text{C}, ^\circ$	$\angle \text{CC}_\text{H}\text{C}, ^\circ$	$\text{C}\equiv\text{C}, \text{Å}$
F	123,7	116,3	1,390
NO <sub>2</sub>	123,2	116,8	1,388
Cl	122,4	117,6	1,392
CH <sub>3</sub>	118,2	121,8	1,401
H	120,0	120,0	1,397

Симметричное расширение бензольного кольца наблюдается в гексаметилбензоле  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  с  $r(\text{C}\equiv\text{C}) = 1,417 \text{ Å}$  и  $\pi$ -комплексе дибензолхрома  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ :



с  $r(\text{C}\equiv\text{C}) = 1,423 \text{ Å}$ . В последней молекуле атом хрома располагается симметрично относительно двух бензольных колец и образует новый тип многоцентровой связи сразу с двенадцатью атомами углерода. Такие соединения называются  $\pi$ -комплексами. Еще большее расширение центрального бензольного кольца имеет место в молекуле коронена:

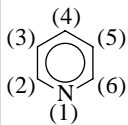




$a = 1,438 \text{ Å}$ ,  $b = 1,381 \text{ Å}$ ,  $c = 1,444 \text{ Å}$ ,  $d = 1,362 \text{ Å}$ .

Интересно рассмотреть данные о деформации фрагментов бензольного кольца в монозамещенных гетероциклических производных  $\text{C}_5\text{H}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) [2, 6] (табл. 3).

Результаты показывают, что в среднем длина связи углерод–углерод близка к таковой в бензоле (1,397 Å).

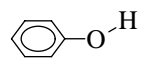
**Таблица 3**

Геометрические параметры	 Пиридин	 Фосфабензол	 Арсабензол
$\text{C}(2)\text{C}(3), \text{Å}$	1,394	1,413	1,392
$\text{C}(3)\text{C}(4), \text{Å}$	1,392	1,384	1,400
$\text{CC}(\text{cp}), \text{Å}$	1,393	1,398	1,396
$\angle \text{C}(2)\text{C}(3)\text{C}(4), ^\circ$	118,5	123,7	123,9
$\angle \text{C}(3)\text{C}(4)\text{C}(5), ^\circ$	118,4	122,8	124,5
$\angle \text{CX}\text{C}, ^\circ$	116,9	101,3	97,0
$\angle \text{XCC}, ^\circ$	123,8	124,4	123,9

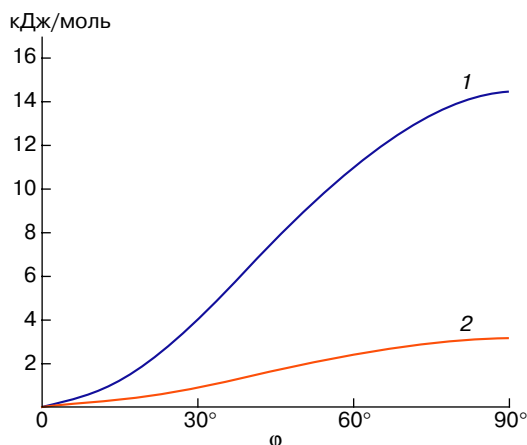
Наибольшее различие в  $0,03 \text{ Å}$  отмечено в фосфабензоле. Валентные углы атомов углерода  $\text{CCC}$  отклоняются от  $120^\circ$  в разные стороны в пиридине и фосфабензоле, а также арсабензоле. Однако в последних двух молекулах валентный угол гетероатомов P и As значительно меньше, чем атома азота. Интересно, что соседний с гетероатомом атом углерода имеет практически одинаковое значение угла  $\text{XCC}$  в трех молекулах.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП С БЕНЗОЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

Присоединенные группы могут взаимодействовать с атомами углерода бензольного кольца по индуктивному и мезомерному механизмам. Если присоединенная группа неоднoатомная, то возникает дополнительное взаимодействие между атомами, химически не связанными. Потенциальная энергия этого взаимодействия зависит от угла поворота присоединенной группы вокруг связи атома углерода бензольного кольца с этой группой. Так, в молекуле

фенола  энергия молекулы зависит от угла вращения  $\phi$  вокруг связи  $\text{C}-\text{O}$  и имеет минимум, когда связь  $\text{OH}$  лежит в плоскости бензольного кольца, а максимум ( $14,6 \text{ кДж/моль}$ ) – для ортогональной конфигурации (конформации), то есть при угле поворота на  $\phi = 90^\circ$  (рис. 1). В молекуле тиофенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ , имеющей сходное строение, барьер вращения значительно меньше и равен  $3,2 \text{ кДж/моль}$  [7]. Естественно, что конфигурации молекул  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  эквивалентны для  $\phi = 0^\circ$  и  $180^\circ$ .

Взаимодействие бензольного кольца и присоединенной группы проявляется в значении длины связи между бензольным кольцом и присоединенной группой и в значении двугранного угла, характеризующего взаимное расположение кольца и группы. Атомы галогенов как одноатомные заместители в галогенбензолах показывают определенную степень взаимодействия с бензольным кольцом.



**Рис. 1.** Функции потенциальной энергии молекул  $C_6H_5OH$  и  $C_6H_5SH$  в зависимости от угла поворота вокруг связей  $C-O$  (1) и  $C-S$  (2)

Рассмотрим данные для  $CH_3X$  и  $C_6H_5X$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) (табл. 4).

Заметное укорочение связей  $C-X$  в галогенбензолах по сравнению с галогенметилами можно объяснить двумя факторами. Во-первых, изменяется валентное состояние атома углерода от тетраэдрического в галогенметилах до плоского в галогенбензолах. Во-вторых, возможно прямое взаимодействие бензольного кольца и атомов галогенов по

**Таблица 4**

Молекула	Длины связей, Å			
	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
$CH_3X$	1,392	1,781	1,939	2,132
$C_6H_5X$	1,354	1,737	1,899	2,099
$\Delta, \text{Å}$	0,038	0,044	0,040	0,033

Примечание. Здесь  $\Delta$  – разность длин связей в  $CH_3X$  и  $C_6H_5X$ .

системам  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Первый фактор можно оценить по разности в длинах связей углерод–углерод в этане  $CH_3-CH_3$  (1,533 Å) и толуоле  $C_6H_5-CH_3$  (1,507 Å), разность составляет 0,026 Å. По-видимому, отличие значений  $\Delta$  от 0,026 Å составляет эффект прямого взаимодействия атомов химической связи  $C-X$ , то есть изменение в интервале 0,007–0,018 Å. Наименьшее взаимодействие имеет место для атома I.

В молекулах фенола и анилина взаимодействие с бензольным кольцом несколько больше, чем в галогенбензолах, что видно из данных табл. 5.

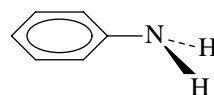
В анилине, судя по значению  $\Delta_2$ , взаимодействие больше. В основном это объясняют сопряжением неподеленной пары атома азота или кислорода и

**Таблица 5**

Молекула	Длина связи C-O, Å	Молекула	Длина связи C-N, Å
$CH_3OH$	1,421	$CH_3NH_2$	1,472
$C_6H_5OH$	1,374	$C_6H_5NH_2$	1,407
$\Delta_1, \text{Å}$	0,047		0,065
$\Delta_2, \text{Å}$	0,021		0,039

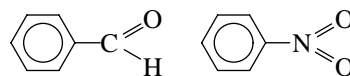
Примечание. Здесь  $\Delta_1$  – разность длин связей в  $CH_3X$  и  $C_6H_5X$ ;  $\Delta_2 = \Delta_1 - 0,026 \text{ Å}$ .

$\pi$ -системы бензольного кольца. Такое заключение согласуется с конформацией обеих молекул. В молекуле фенола атом водорода гидроксильной группы лежит в плоскости бензольного кольца. Поэтому неподеленная пара атома кислорода, располагаясь перпендикулярно плоскости  $COH$ , может взаимодействовать с  $\pi$ -системой кольца. В анилине атом азота имеет небольшую пирамидальность химических связей (выход связи  $CN$  из плоскости  $HNH \sim 40^\circ$ ), но неподеленная пара атома азота располагается в плоскости, перпендикулярной бензольному кольцу:

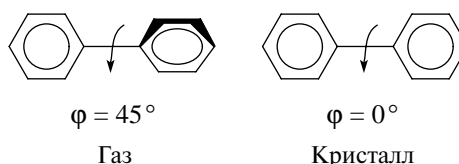


Это также в определенной степени обеспечивает возможность сопряжения.

В заключение раздела рассмотрим три молекулярные системы:  $C_6H_5-C(=O)H$  (бензальдегид),  $C_6H_5-NO_2$  (нитробензол) и  $C_6H_5-C_6H_5$  (дифенил). Три присоединенные группы к бензольному кольцу в принципе располагают возможностью к сопряжению, так как обладают соответствующими  $\pi$ -системами. Однако необходимо плоское расположение всех  $\pi$ -систем связей. Такое условие выполняется только для бензальдегида и нитробензола:



Однако молекула дифенила имеет неплоское строение, то есть



Интересно отметить, что в кристалле молекула дифенила имеет плоское строение. Это означает, что взаимодействие несвязанных атомов двух фенольных колец характеризуется отгалкиванием.

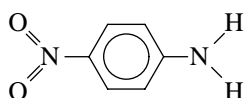
Значения длин центральных связей в этих трех молекулах равны соответственно 1,477 Å в бензальдегиде, 1,486 Å в нитробензоле и 1,509 Å в дифениле

и не дают веских оснований к выводу о значительном сопряжении.

Квантовохимический расчет в высоком приближении подтверждает основной вывод об отсутствии значительного сопряжения в нитробензоле. Так, Ч. Бок показал, что для плоской конфигурации нитробензола  $r(\text{C}-\text{N}) = 1,470 \text{ \AA}$ , а для ортогональной формы  $r(\text{C}-\text{N}) = 1,459 \text{ \AA}$ . Имеет место даже некоторое сокращение связи  $\text{C}-\text{N}$  при повороте нитрогруппы вокруг связи  $\text{C}-\text{N}$  от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . При этом валентный угол  $\text{ONO}$  в плоской конформации несколько меньше ( $124,8^\circ$ ) по сравнению с ортогональной формой ( $126,0^\circ$ ). Из приведенных данных видно также, что наблюдается различие в значениях длины связи  $\text{C}-\text{N}$  в эксперименте ( $1,486 \text{ \AA}$ ) и квантовохимическом расчете ( $1,470 \text{ \AA}$ ).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРУПП, ПРИСОЕДИНЕННЫХ К БЕНЗОЛЬНОМУ КОЛЬЦУ

Из химических экспериментов известно различное влияние групп на бензольное кольцо, которое определяет ориентацию в реакциях замещения. Важно провести анализ влияния одной группы на другую в зависимости от положения этих групп в бензольном кольце на примере геометрических параметров. Так, структурное исследование пара-нитроанилина



показало, что длина связи  $\text{C}-\text{NH}_2$  равна  $1,367 \text{ \AA}$ . Если сравнить это значение со связью в анилине ( $1,407 \text{ \AA}$ ), то можно сделать заключение, что имеет место эффект заметного сокращения связи  $\text{C}-\text{NH}_2$  в пара-нитроанилине под влиянием  $\text{NO}_2$ . Этот факт дал основание для систематических исследований влияния нитрогруппы на связь  $\text{C}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в галогенбензолах с различным взаимным расположением нитрогруппы и атома галогена. Результаты этих исследований представлены на рис. 2 и в табл. 6 и сопоставлены с данными для монозамещенных галогенбензолов [5].

Значения длин связей показывают, что наблюдается некоторое укорочение связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в орто- и пара-хлорнитробензолах по сравнению со связью  $\text{C}-\text{Cl}$  в хлорбензоле. Однако в бромпроизводных

Таблица 6

X	Длины связей, $\text{ \AA}$		
	C-Cl	C-Br	C-I
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$	1,737	1,899	2,099
o- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	1,721	1,894	2,096
m- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	1,746	1,884	2,100
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	1,707	1,895	2,103

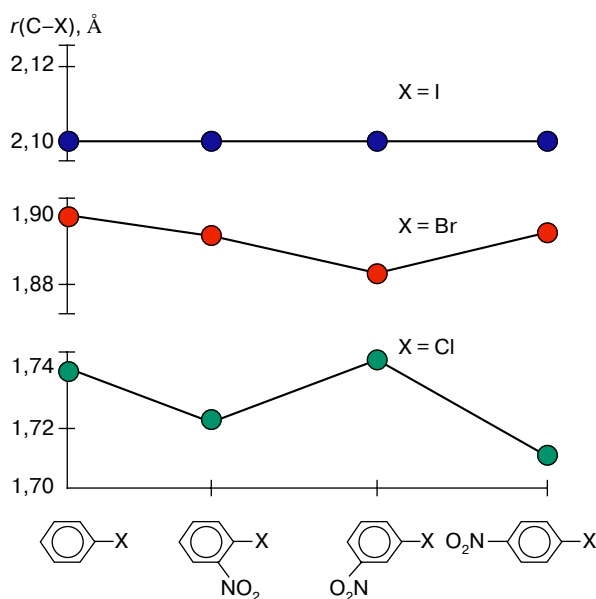
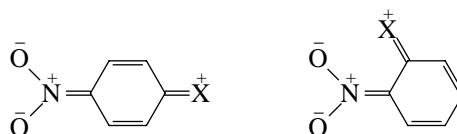


Рис. 2. Схема зависимости экспериментально определенной длины связи  $\text{C}-\text{X}$  от положения атома  $\text{X}$  в галогеннитробензолах ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

наблюдается иная картина. Небольшое сокращение связи  $\text{C}-\text{Br}$  имеет место в мета-бромнитробензоле по сравнению и с бромбензолом и с орто- и пара-бромнитробензолами. В иодпроизводных длина связи  $\text{C}-\text{I}$  практически не изменяется. В настоящее время отсутствует какое-либо объяснение наблюдаемых закономерностей.

Действительно, если использовать распространенные в литературе резонансные структурные формулы для взаимного влияния  $\text{NO}_2$  группы на бензольное кольцо и присоединенные  $\pi$ -донорные группы, то следует написать для орто- и пара-замещенных такие схемы:



Эти схемы могут объяснить эффекты влияния в пара-нитроанилине и в пара- и орто-хлорбензолах, но не в бромбензолах. Таким образом, представления об упрощенных универсальных взаимодействиях при присоединенных групп имеют серьезные ограничения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткое рассмотрение стереохимических данных для производных бензола показывает удивительно высокую локализацию геометрических параметров. Взаимное влияние бензольного кольца и присоединенных групп проявляется в очень не-

больших изменениях длин связей и валентных углов. Большие изменения имеют место для конформации молекул.

Распространенные электронные представления об ароматичности, сопряжении и полярности связей в ряде случаев подтверждаются экспериментальными данными. Однако некоторые факты не укладываются в принятые концепции.

Для объяснения деформации валентных углов атома углерода А. Доменикано предложил исходить из того, что все связи любого атома отталкиваются друг от друга в соответствии с концепцией Р. Гиллеспы [8]. Электроноакцепторные группы типа F, NO<sub>2</sub> и т.п. оттягивают электронную плотность связи С—Х. Это обуславливает уменьшение отталкивания связи С—Х с соседними связями углерод—углерод в бензольном кольце, что и ведет к увеличению внутреннего угла СС<sub>1</sub>С. Обратная картина имеет место для электронодонорных групп. Задача систематических исследований состоит в установлении границ применимости таких концепций или выдвигании новых концепций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии: Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш. шк., 1987. 367 с.
2. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.

3. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 381 с.

4. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.

5. Садова Н.И., Хайкин Л.С., Вилков Л.В. // Успехи химии. 1992. Т. 61, № 12. С. 2129–2171.

6. Наумов В.А., Вилков Л.В. Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1986. 319 с.

7. Харгиттаи И. Структурная химия соединений серы. М.: Наука, 1986. 264 с.

8. Гиллеспы Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строения молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.

\* \* \*

Лев Васильевич Вилков, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Избран членом Норвежской академии наук. Область интересов: строение и стереохимия молекул, газовая электронография, совместное использование данных газовой электронографии, колебательных и вращательных спектров и неэмпирических квантово-механических расчетов для определения геометрии свободных молекул (молекул в газовой фазе). Соавтор шести монографий и учебников и более 250 статей.