

AROMATICITY

V. D. STEINGARTS

An initial concept of aromaticity as one of the basic concepts of organic chemistry is described. Its development is followed from its formation in the framework of classic structural theory to modern interpretation in terms of physical theory of molecular electronic structure.

Статья дает начальное представление об ароматичности как одной из фундаментальных концепций органической химии. Прослеживается ее развитие от формирования в рамках классической структурной теории и до современной трактовки на языке физической теории электронного строения молекул.

АРОМАТИЧНОСТЬ

В. Д. ШТЕЙНГАРЦ

Новосибирский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Представление об ароматичности формировалось по мере осознания того, что многие ненасыщенные соединения обладают необычными структурными характеристиками и свойствами, абсолютным воплощением которых является бензол. Под ароматичностью понимают повышенную устойчивость ненасыщенной циклической структуры, проявляющуюся в том, что при ее формировании (например, в гипотетическом процессе образования молекулы из атомов) выделяется существенно больше энергии, а в химических превращениях наблюдается существенно большая тенденция к ее сохранению, чем это может быть предсказано по аналогии с типичными ненасыщенными соединениями.

Возникновение понятия ароматичности исторически связано с созданием классической теории строения (структурной теории) органических соединений. Не случайно одним из ее основополагающих элементов явилась структура Кекуле для молекулы бензола. Статья дает начальное представление об ароматичности. Более глубоко с проблемой можно ознакомиться в статье [1].

БЕНЗОЛ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ АРОМАТИЧНОСТИ

Значение классической теории строения для развития органической химии традиционно связывают с теми возможностями, которые она открыла для предсказания свойств соединений и планирования путей синтеза. Однако не меньшее значение имела ограниченность ее возможностей толкования многих явлений в органической химии. В первую очередь это касается отображения строения и трактовки свойств соединений с несколькими двойными связями (полиенов), в структурных формулах которых имеется последовательность чередующихся двойных и простых связей. Простейшим примером такого рода является 1,3-бутадиен. При сравнении свойств этих соединений со свойствами алкенов или полиенов, в которых между двойными связями имеются две или более простых связей, обнаруживаются новые черты: появляются реакции, в которых система кратных связей вовлекается как целое. В результате возникло понимание того, что в этом проявляется не отображаемое структурной формулой взаимодействие кратных связей, для которого был предложен термин "сопряжение". Соответствующие полиены могут быть поэтому названы сопряженными.

Формула Кекуле соответствует тому, что бензол также является сопряженным полиеном. Однако для понимания его строения и свойств представления о сопряжении недостаточно. В бензоле все углерод-углеродные связи имеют одинаковую длину, а стало быть, равноценны. Поэтому невозможно отобразить строение бензола одной структурной формулой Кекуле, в которой чередуются простые и двойные связи. Необходимы как минимум две структуры, отличающиеся перестановкой связей, с тем чтобы представить реальное состояние бензола результатом их усреднения. Символом последнего служит обоюдоострая стрелка, соединяющая эти структуры (схема 1).

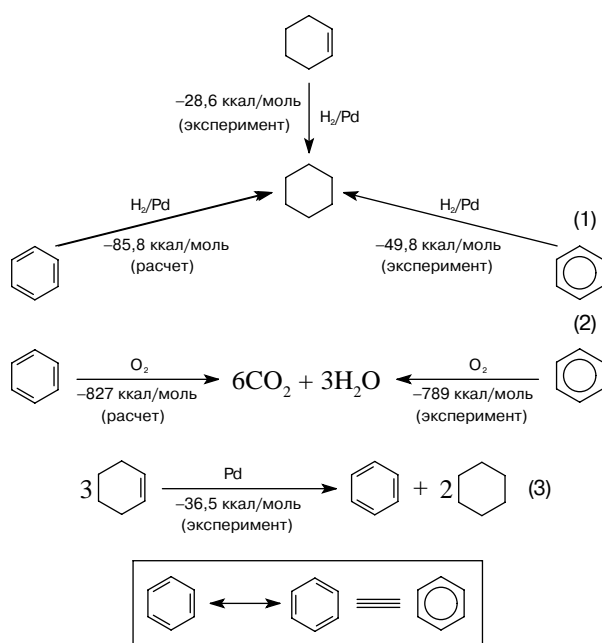


Схема 1

Бензол в соответствии с его молекулярной формулой и способностью вступать в реакции присоединения (гидрирование, фотохимическое хлорирование, озонирование) является ненасыщенным соединением. Но в отличие от нециклических сопряженных полиенов при переходе от алкенов к бензолу реакционная способность не возрастает, а уменьшается и основными становятся реакции замещения водорода (нитрование, сульфирование, каталитическое галогенирование, алкилирование и т.д.) с сохранением присущей бензолу циклической системы сопряженных кратных связей.

При более детальном рассмотрении специфичность химического поведения бензола проявляется и в тех реакциях, в которых он выступает как ненасыщенное соединение. Например, гидрирование бензола до циклогексана (схема 1, реакция (1)) экзотер-

мично на $-49,8$ ккал/моль. Если бы двойные связи, присутствующие в структуре Кекуле, были независимыми друг от друга, можно было бы ожидать величины, близкой к теплоте гидрирования трех эквивалентов циклогексена: $-(28,6 \cdot 3) = -85,8$ ккал/моль. Столь большое различие (36 ккал/моль) между реальной и ожидаемой величинами не может быть объяснено только сопряжением, ибо для нециклических сопряженных полиенов аналогичное различие примерно в 10 раз меньше. Подобным образом теплота сгорания бензола (реакция (2)) -789 ккал/моль меньше рассчитанной (-827 ккал/моль). Совокупность этих фактов означает, что бензол беднее энергией (более стабилен), чем если бы его молекула строго соответствовала структуре Кекуле, на величину $36-38$ ккал/моль.

Пожалуй, наиболее ярко особая стабильность бензола иллюстрируется открытым Н.Д. Зелинским необратимым превращением циклогексена в смесь бензола и циклогексана (схема 1, реакция (3)): нетрудно видеть, что отражаемая экзотермичностью этой реакции ($-36,5$ ккал/моль) стабилизация достигается в результате того, что изначально изолированные двойные связи сосредоточиваются в одной молекуле, формируя циклическую сопряженную полиеновую систему.

С позиций структурной теории бензол отличается от линейных полиенов тем, что его последовательность простых и кратных связей не просто находится в циклическом фрагменте, но еще и не имеет разрыва в виде звена из двух или более простых связей. Иными словами, его сопряженная система циклически замкнута. Однако можно ли считать этот необходимый структурный признак достаточным для возникновения ароматичности? Чтобы ответить на этот вопрос, сопоставим бензол и другие циклические полиены, в структурных формулах которых имеются замкнутыми сопряженные системы.

ЦИКЛОБУТАДИЕН И ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН

В ряду соединений этого типа бензол находится между циклобутадиеном 1 и циклооктатетраеном 2 (схема 2). Диен 1 и его гомологи как стабильные соединения вообще неизвестны. При попытках синтеза (схема 2) они как бы ускользают из рук, а получают продукты их превращений. Возникает ощущение нежизнеспособности системы 1, что никак не соответствует представлению об ароматичности.

В отличие от этого тетраен 2 вполне стабилен, но его молекула неплоская, и в ней нет выравнивания связей. В его химическом поведении сильно проявляется ненасыщенность и нет тенденции к сохранению циклической системы кратных связей. Все это говорит о том, что в случае тетраена 2 сопряжение не обеспечивает такой стабилизации, которая позволяла бы считать его ароматическим соединением.

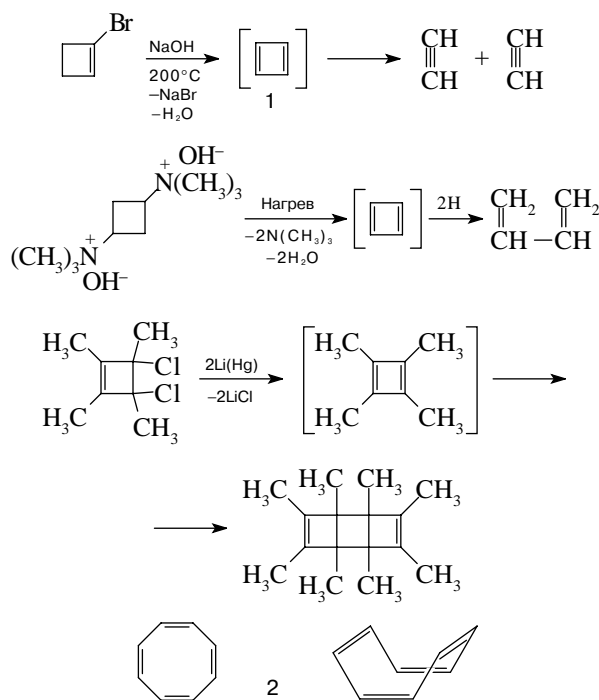


Схема 2

Вывод: циклически замкнутое сопряжение в общем случае не обеспечивает ароматичности. Сопоставление структурных формул бензола, с одной стороны, и соединений 1 и 2 – с другой, позволяет заключить, что ароматичность возникает в результате циклического сопряжения только нечетного числа двойных связей. Результаты изучения высших членов ряда сопряженных циклических полиенов, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи, свидетельствуют в пользу существования такой закономерности.

Вот, пожалуй, и все, что можно сказать об ароматичности в рамках классической структурной теории, дополненной представлением о сопряжении. Для более глубокого понимания сущности этого явления необходимо обратиться к современной теории строения молекул [2].

АРОМАТИЧНОСТЬ В ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Язык современной теоретической химии основан на представлениях об атомных и молекулярных электронных облаках, или орбиталях [2–4] (АО и МО соответственно). Основываясь на химическом поведении бензола, в котором главную роль играют π -электроны – электроны π -связей [3, 4], находящиеся на π -МО, проблему ароматичности обычно анализируют в рамках рассмотрения именно этих МО (π -электронное приближение). Однако теоретические исследования показывают, что геометри-

ческие и энергетические характеристики молекулы бензола, которые связывают с ароматичностью, могут быть обусловлены и σ -электронами – электронами σ -связей [3, 4], находящимися на σ -МО (см. [1]).

Для сопоставления стабилизирующих эффектов сопряжения π -связей в бензоле, с одной стороны, и в соединениях 1 и 2 – с другой, используем результаты расчетов (см. схему 3) в простейшем из вариантов теории МО (метод МО Хюккеля, ММОХ [2]) и будем отслеживать изменения, происходящие при переходе к реальному бензолу от гипотетического состояния с невзаимодействующими (локализованными [5]) π -связями. Назовем это состояние, формально соответствующее формуле Кекуле, локализованным.

Для локализованного состояния получаем в каждом случае систему π -МО, которая является просто n -кратным воспроизведением системы двухцентровых π -МО этилена (см. [2, 5]) ($n = 2, 3$ и 4 соответственно для 1, бензола и 2). При переходе к состоянию с максимальной степенью сопряжения, когда реализуется одинаковое π -перекрывание $2p$ АО [3, 4] каждого атома углерода и обоих его соседей (делокализация [2, 5], делокализованное состояние) и все рассматриваемые молекулы представляются правильными многоугольниками, эти этиленоподобные МО трансформируются в многоцентровые МО [2, 5], то есть такие, которые охватывают всю циклическую систему атомов. При этом изменяются также уровни энергии, соответствующие отдельным МО (за нулевой уровень, который обозначен пунктирной линией, принята энергия, соответствующая $2p$ АО углерода), и характер заполнения их электронами.

В случае бензола переход от локализованного состояния к делокализованному приводит к значительному понижению суммарной энергии π -электронов (каждому электрону приписывается энергия уровня, отвечающего занимаемой этим электроном π -МО, в условных единицах β [2]), поскольку ММОХ не позволяет получить численное значение, выраженное в единицах энергии). Этой стабилизации, величину которой называют энергией делокализации или сопряжения ($\Delta E = 2\beta$) [2, 5], на основании приведенных выше данных по термохимии реакций ставят в соответствие 36 ккал/моль. Важной чертой электронного строения бензола является заполненность верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО [2, 5]) (закрытая оболочка), то есть отсутствие неспаренных электронов, наличие которых придает молекуле повышенную реакционную способность. Пространственные характеристики π -МО бензола (см. [2, 5]) таковы, что суммарным эффектом делокализации являются эквивалентности связей и равномерное распределение плотности π -электронов между атомами углерода.

В случае 1 делокализация вообще не приводит к стабилизации и верхний занятый уровень оказывается незаполненным (открытая оболочка). В силу

правила Гунда [2] такая молекула должна иметь два неспаренных электрона, то есть быть бирадикалом, а такие частицы, как правило, нежизнеспособны. Делокализация в 2 дает некоторую стабилизацию, но меньшую, чем в случае бензола, особенно если сравнивать не полные энергии сопряжения, а приходящиеся на один π -электрон. Кроме того, делокализованный 2, если принять для его молекулы форму правильного восьмиугольника (см. выше), как и 1, имеет незаполненные ВЗМО. Реальная же молекула (схема 2) неплоская, с чередующимися более длинными и более короткими связями (то есть π -связи существенно локализованы) и не обладает свойствами бирадикала. Возможно, это обусловлено как раз тем, что плоский 2 не обладает присущей ароматической системе стабильностью, а влияние других факторов не дает молекуле быть плоской.

Проведенное рассмотрение позволяет сформулировать критерии ароматичности в рамках π -электронного приближения: ароматическими являются плоские структуры с замкнутой по циклу π -электронной системой, на МО которой находятся $4n + 2$ электронов, тогда как системы с $4n$ электронами ароматичностью не обладают. Нетрудно видеть, что

этот критерий, получивший широкую известность как правило Хюккеля [2], соответствует структурной закономерности, связывающей ароматичность циклических сопряженных полиенов с числом двойных связей в классической теории (см. предыдущий раздел). Однако теперь, поскольку критерием является число π -электронов, а не двойных связей, ароматичность как явление выходит за рамки ряда циклических полиенов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ИОНЫ

Действительно, если правило Хюккеля справедливо, то при двухэлектронном окислении или восстановлении соединения 1 и 2 (схема 4) должны превращаться в системы с $4n + 2$ π -электронами, где $n = 0$ для дикатиона 1, $n = 1$ для дианиона 1 и дикатиона 2 и $n = 2$ для дианиона 2, удовлетворяющие критериям ароматичности. Из диаграмм на схеме 4 видно, что энергии сопряжения для этих двухзарядных ионов намного больше (по результатам расчетов ММОХ на величину 2β), чем для их нейтральных предшественников (схема 3). Кроме того, все рассматриваемые ионы в делокализованном

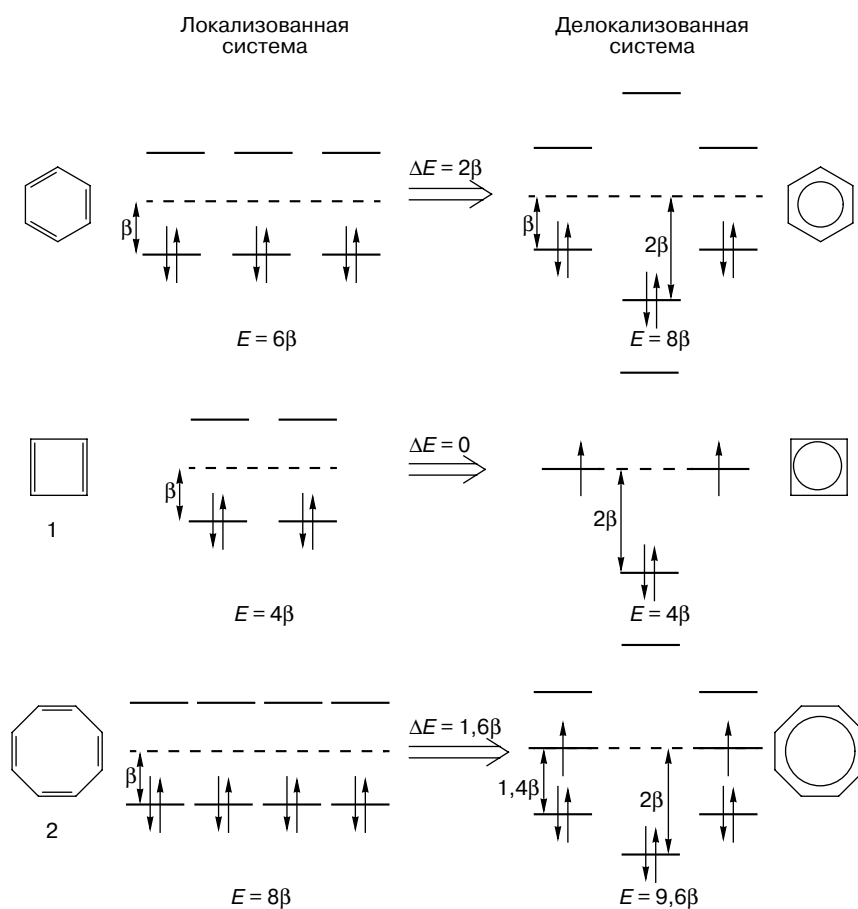


Схема 3

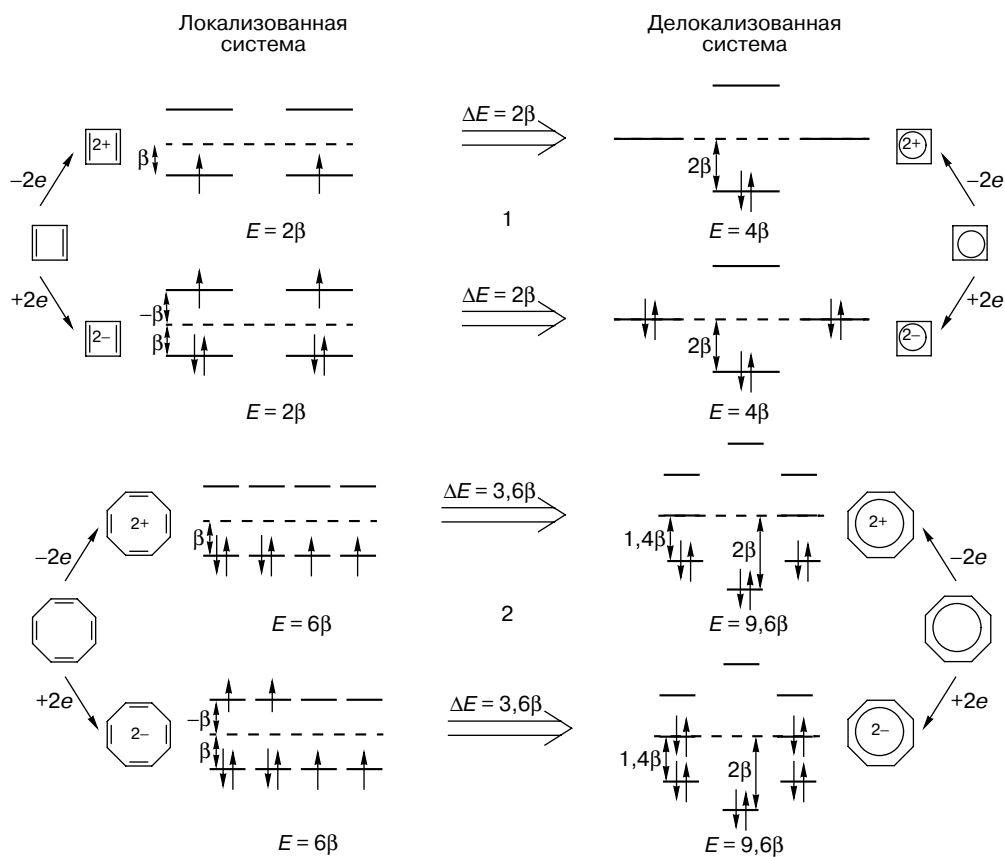


Схема 4

состоянии имеют закрытые оболочки, тогда как в локализованных состояниях их ВЗМО незаполнены. Основанный на этом вывод об ароматичности этих частиц согласуется с экспериментальными данными. Так, в отличие от самого 1 дикатион 3 (схема 5) оказался вполне жизнеспособным: он был генерирован по реакции (4) и зафиксирован методом ядерного магнитного резонанса (см. [6]). 2 легко восстанавливается двумя эквивалентами щелочного металла с образованием соли его дианиона 4 (реакция (5)), который, по данным рентгеноструктурного анализа (см. [6]), является плоским.

π -Электронные системы циклопентадиена 5 и циклогептатриена 6 (схема 6) не являются циклически замкнутыми из-за того, что один из атомов углерода в цикле находится в состоянии sp^3 -гибридизации и неспособен к π -связыванию. Чтобы оно было возможным, необходимо разорвать одну из его связей с водородом, что позволит ему перейти в состояние sp^2 -гибридизации. Зададимся вопросом: как это нужно сделать, чтобы возникающая циклически замкнутая сопряженная π -электронная система оказалась ароматической? В соответствии с правилом Хюккеля она должна содержать шесть электронов, а циклопентадиен 5 имеет всего четыре

π -электрона. Чтобы дополнить π -электронную систему двумя недостающими электронами, от связи C–H нужно оторвать протон. Коль скоро образующийся циклопентадиенильный анион 7 ароматичен и соответственно весьма стабилен, такой отрыв должен осуществляться с повышенной легкостью. Действительно, циклопентадиен является необычно сильной C–H кислотой (константа кислотности [7] $K_a = 10^{-15}$) и легко передает протон другим углеродцентрированным анионам (реакция (6)). В то же время он не склонен к потере гидрид-аниона и образованию циклопентадиенильного катиона 8, что легко объяснимо, поскольку при этом должна возникнуть π -электронная система с $4n$ электронами.

В отличие от этого в молекуле циклогептатриена 6 уже имеются необходимые шесть π -электронов, и для возникновения ароматической системы нужно только оторвать гидрид-анион от группы CH_2 , чтобы, сохранив число π -электронов, сделать сопряжение циклически замкнутым. Действительно, 6 легко превращается в катион тропилия 9 (реакция (7)), но он является чрезвычайно слабым донором протона: его C–H кислотность оценивается величиной $K_a \sim 10^{-45}$, то есть он как кислота примерно в 10^{30} раз слабее 5. Так проявляет себя ароматичность в прин-

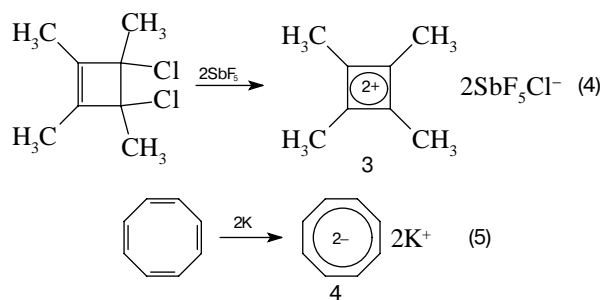


Схема 5

ципиальном различии свойств соединений 5 и 6, казалось бы совершенно однотипных. Приведенные на схеме 6 МО-диаграммы позволят читателю самостоятельно убедиться в том, что и в ряду ионов 7–10 выполняются выявленные выше закономерности, связывающие наличие или отсутствие ароматичности с числом π -электронов.

Не следует думать, что существует резкая граница между ароматическими соединениями, подобными

по величине стабилизации бензолу, и соединениями, полностью лишенными ароматичности. Между этими крайностями существует огромная промежуточная область, состоящая из соединений, обладающих ароматичностью в большей или меньшей степени. Достижению полной (присущей бензолу) ароматичности могут противодействовать факторы, отсутствующие в случае бензола. В такой ситуации степень ароматичности является следствием компромисса между противоположными тенденциями, что иллюстрируется рассмотренными в следующем разделе примерами.

АРОМАТИЧНОСТЬ И ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ

Связи между атомами разных элементов полярны и могут сообщать молекуле дипольный момент [8]. Например, из-за смещения π -электронов к атому кислорода он есть у ацетона и равен 2,8 D, что соответствует (схема 7) усреднению структур А, не отражающей этого смещения, и В с разделенными зарядами и полным переходом π -электронов к кислороду. В сравнении с ацетоном дипольный момент

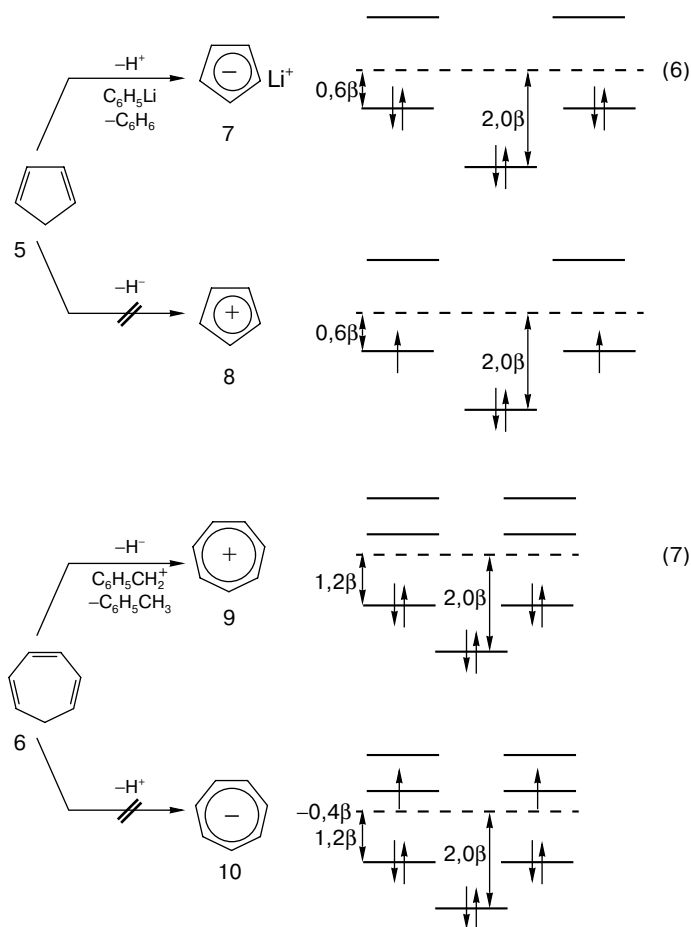


Схема 6

тропона 11, равный 4,3 D, указывает на большую, чем для обычных кетонов, степень разделения зарядов, отображаемого “резонансным гибридом” D (см. [8]), объединяющим структуры с полным переходом π -электронов связи C=O к атому кислорода. Циклический фрагмент структуры D соответствует ароматическому катиону 9 (см. выше), и, казалось бы, чем в большей степени реальная молекула приближается к этой структуре, тем больше ее ароматичность и, следовательно, стабилизация. Однако при этом нарастает дестабилизация из-за разделения противоположных зарядов. Можно поэтому ожидать, что при отсутствии такого разделения ароматичность циклического фрагмента проявится еще больше. Действительно, 11 обладает необычно высокой для кетона основностью, поскольку присоединение протона (реакция (8) на схеме 7) нейтрализует отрицательный заряд и приближает молекулу к состоянию, соответствующему иону 9, то есть увеличивает ее ароматичность.

Еще более поразительно само наличие дипольного момента у диметилфульвена 12 (1,4 D) и азулена 13 (1,0 D), в молекулах которых нет существенно полярных связей. Представленные на схеме 7 совокупности структур, описывающие их строение, позволяют понять это на основе представления об ароматичности аниона 7 и катиона 9 (см. выше).

АРОМАТИЧНОСТЬ И СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Если концепцию ароматичности применять не только к молекулам в основном состоянии, а распространить ее на переходные состояния [9], она

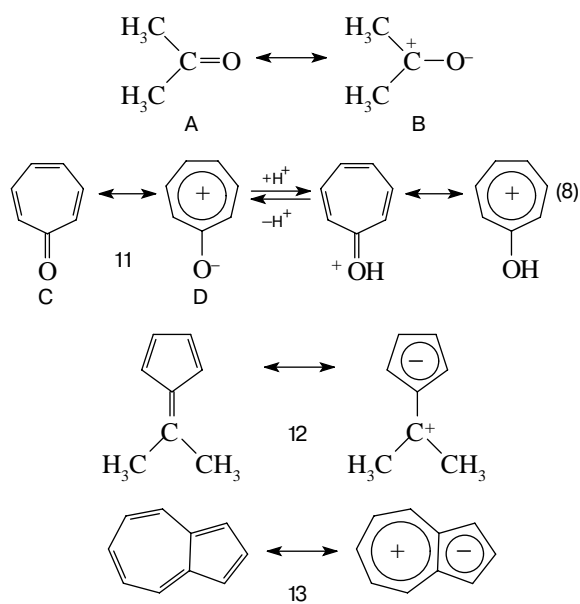


Схема 7

оказывается плодотворной и при рассмотрении реакционной способности соединений. Обратимся к реакции циклоприсоединения [5], которая в одних случаях (например, взаимодействие двух молекул этилена с образованием циклобутана, реакция (9) на схеме 8) практически не осуществляется, а в других (взаимодействие этилена с бутадиеном с образованием циклогексена или диеновый синтез, реакция (10) на схеме 8) протекает легко и широко используется для сборки сложных молекул из более простых. Соответственно этому реакции могут быть разделены на запрещенные и разрешенные на основе свойств симметрии граничных π -МО (ВЗМО и нижняя вакантная МО, НВМО) реагирующих молекул (см. [5]). Однако это разделение может быть основано и на критериях ароматичности. Действительно, переходное состояние реакции типа этилен + этилен (схема 8) является циклически замкнутой четырехэлектронной системой. В отличие от этого в переходном состоянии реакции диенового синтеза формируется циклическая система из шести электронов, что отвечает критерию ароматичности. Такая же система присутствует в переходном состоянии перегруппировки аллиловых эфиров фенолов (реакции 11 на схеме 8), что объясняет легкость ее протекания.

* * *

Хотя концепция ароматичности общепринята, она встречает и возражения, основанные главным образом на невозможности четко разграничить

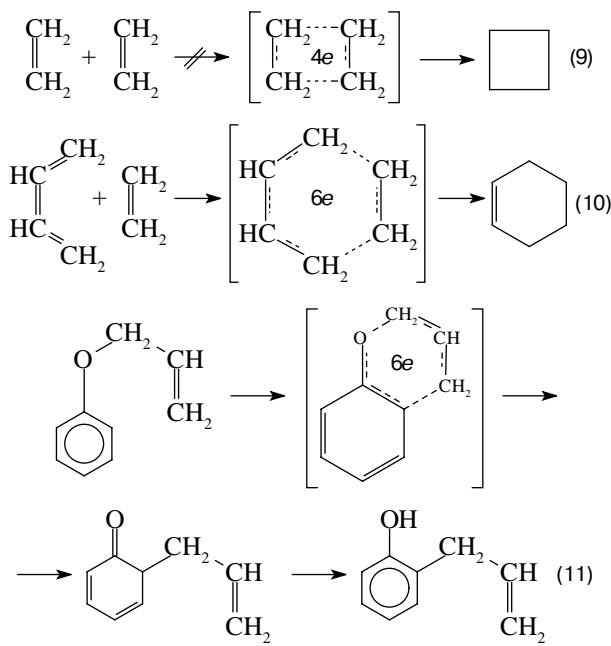


Схема 8

безусловно ароматические и полностью лишенные этого качества соединения. Однако создается впечатление, что ничто в химии, равно как и сама эта область знания, не имеет четких границ. Можно, например, поставить под сомнение однозначность такого понятия, как молекула, применительно к конденсированной фазе, ибо вряд ли возможно всегда провести основанную на количественных критериях границу между внутри- и межмолекулярными взаимодействиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик М.В. Современное состояние проблемы ароматичности // Успехи химии. 1990. Т. 59, вып. 2. С. 197–228.
2. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. Химия. М.: Просвещение, 1992.
3. Гузей Л.С., Сорокин В.В., Суrowцева Р.П. Химия. М.: Дрофа, 1995.
4. Витковская Н.М. Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 12. С. 32–40.

5. Штейнгарц В.Д. Координационный катализ в химии ненасыщенных соединений // Там же. № 7. С. 47–58.

6. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии // Там же. № 5. С. 35–40.

7. Москва В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии // Там же. № 12. С. 32–40.

8. Высоккий В.И. Взаимное влияние атомов и групп в органических молекулах // Там же. 1997. № 1. С. 35–39.

9. Степанов Н.Ф. Потенциальные поверхности и химические реакции // Там же. 1996. № 10. С. 33–41.

* * *

Виталий Давидович Штейнгарц, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией изучения нуклеофильных и ионрадикальных реакций Института органической химии СО РАН, зав. кафедрой органической химии НГУ. Лауреат Ленинской премии. Область научных интересов – химия ароматических и элементоорганических соединений, физическая органическая химия. Автор более 250 научных статей и трех монографий.