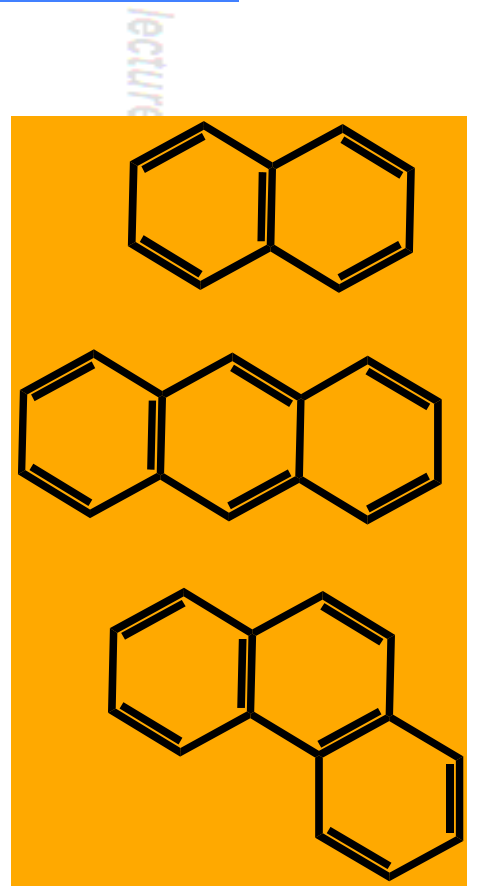
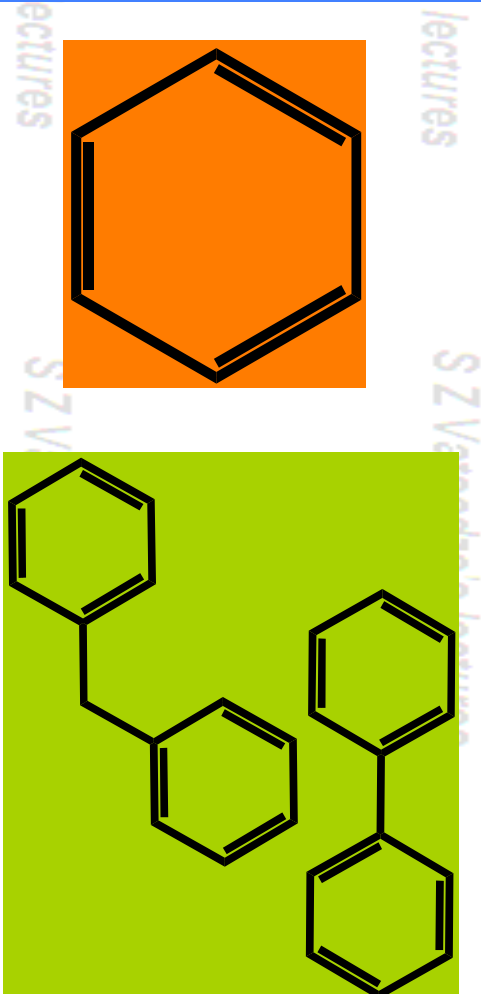
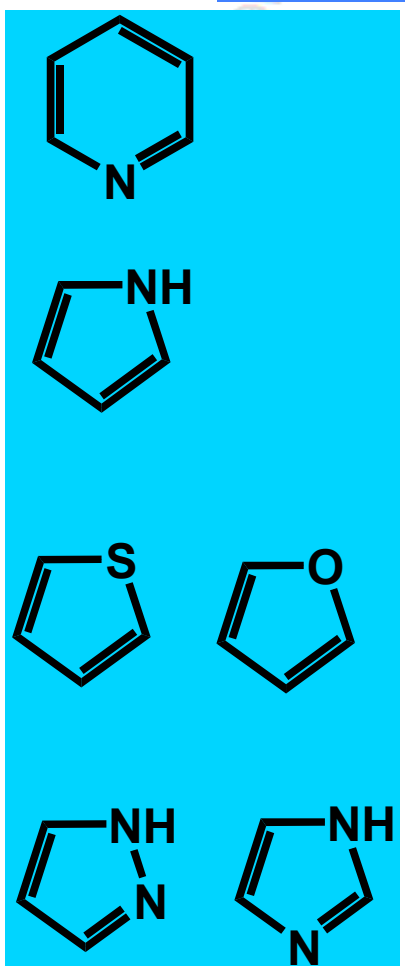
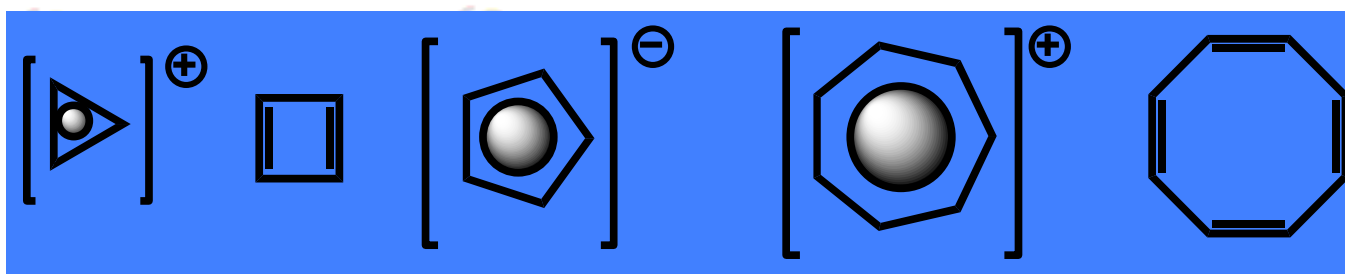


18. Ароматичность.

- Классификация
- История вопроса
- Электронное строение ароматических и антиароматических соединений
- Ароматичность – определения, признаки, критерии
- Электрофильное замещение – S_EAr : основная реакция
- Методы синтеза в промышленности и лаборатории
- Ароматические гетероциклы



- История вопроса C_6H_6

1825 – Майкл Фарадей выделил бензол из китового жира

1865 – Август Кекуле предложил циклическую формулу бензола

1925 – Роберт Робинсон выдвинул гипотезу о существовании замкнутого тока e

1931 – Эрих Хюккель публикует метод МОХ, правило Хюккеля, первый квантовомеханический критерий ароматичности

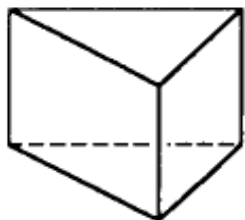
1960-е – Ховард Циммерман – ароматичность по Мёбиусу, правила Дьюара-Циммермана для перциклических реакций

1996 – Пол Шлаер, понятие о «независимом от ядер химическом сдвиге» (NICS)

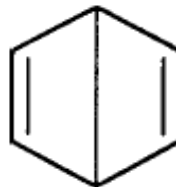
1860-е – **наши дни**: критерии ароматичности, количественная оценка ароматичности

- История вопроса C_6H_6

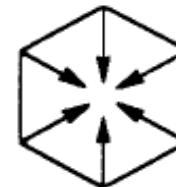
Гипотетические структуры:



бензол Ладенбурга (1869 г.)

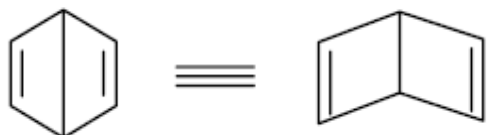


бензол Дьюара (1867 г.)



центрическая формула Клауса
(1887 г.)

Реальные соединения (1963-1973):



бензол Дьюара или
бицикло[2.2.0]гексадиен-2,5



бензол Ладенбурга
(призман)

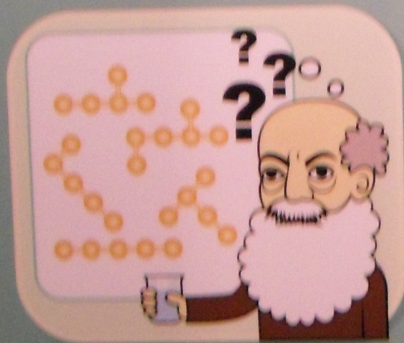


бензол Хюккеля
(бензвален)

• 從歷史的視角

苯環結構的發現者凱庫勒說，這個概念來自於他的夢：

The finder of benzene ring structure, F. A. K. von Stödtch, said that this concept is coming from his dream:



19世紀中期，凱庫勒以及許多科學家正為一種碳化合物的結構傷腦筋。



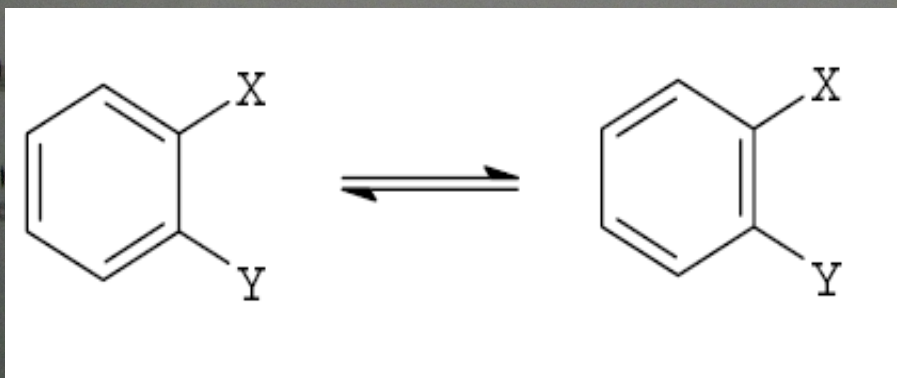
有一天凱庫勒夢見一隻蛇咬著自己的尾巴。



醒來後，他恍然大悟，解出這種化合物的結構是環狀的，也就是後來所說的「苯環」。

儘管有這些
悟。

Although the
velop link and



聯想與頓

l basis to de-

的
20
It
da
to

一
自
由
地

I
poly
exce
Later
to wo
Depar
polyac
magni

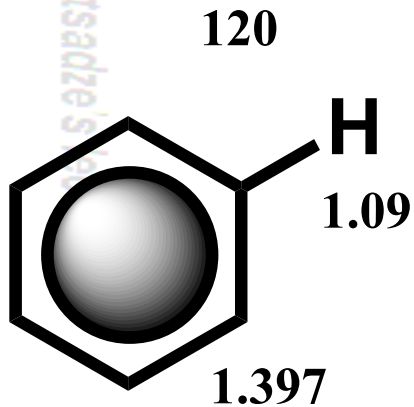
After
out all
cal con
which l
dows, a
develop
the 200

Длины углерод-углеродных связей в зависимости от типа гибридизации

σ-Связь в соединении	Тип гибридизации	Длина связи, Å
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$sp^3 - sp^3$	1,54
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$sp^2 - sp^3$	1,50
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp^2 - sp^2$	1,47
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$sp - sp^3$	1,46
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp - sp^2$	1,43
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$sp - sp$	1,37
C_6H_6	$sp^2 - sp^2$?-?	1.397

- Электронное строение бензола

Сравните с этиленом и бутадиеном:

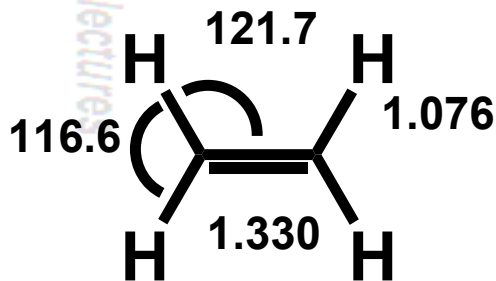


$$I_p = 9.24; 11.49 (\sigma\text{-остов}); 12.30 \text{ эВ}$$

$$A = -1.15; -4.85 \text{ эВ}$$

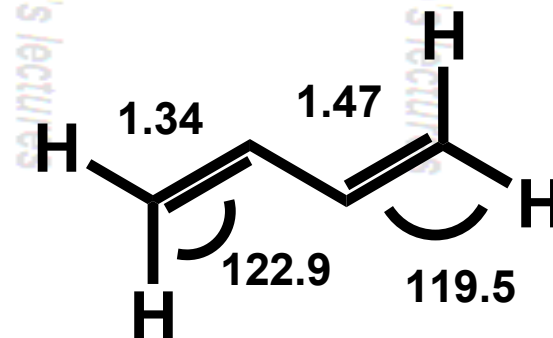
$$I_p = 10.51 \text{ эВ}$$

$$A = -1.78 \text{ эВ}$$



$$I_p = 9.09 \text{ эВ}; 11.55 \text{ эВ}$$

$$A = -0.62 \text{ эВ}; -2.80 \text{ эВ}$$



- Электронное строение: ЭСП

λ_{max} , nm

185

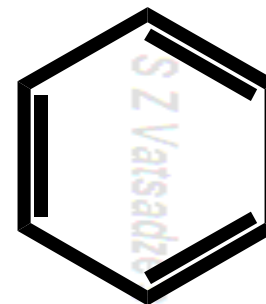


215



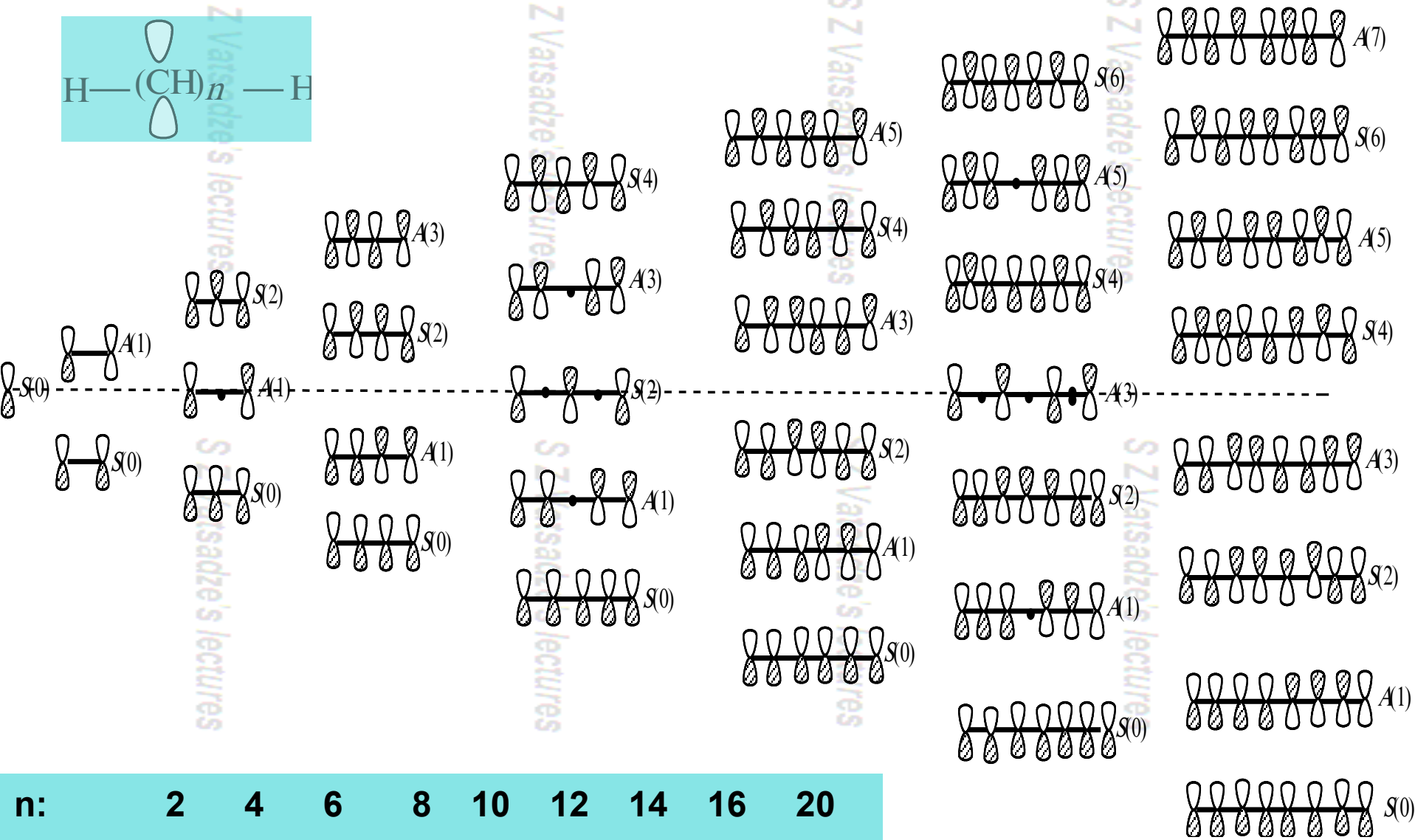
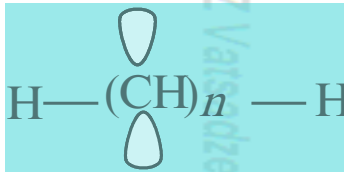
λ_{max} , nm

247; 257; 267

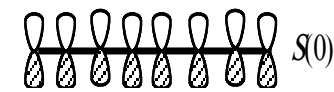


185; 200; 260

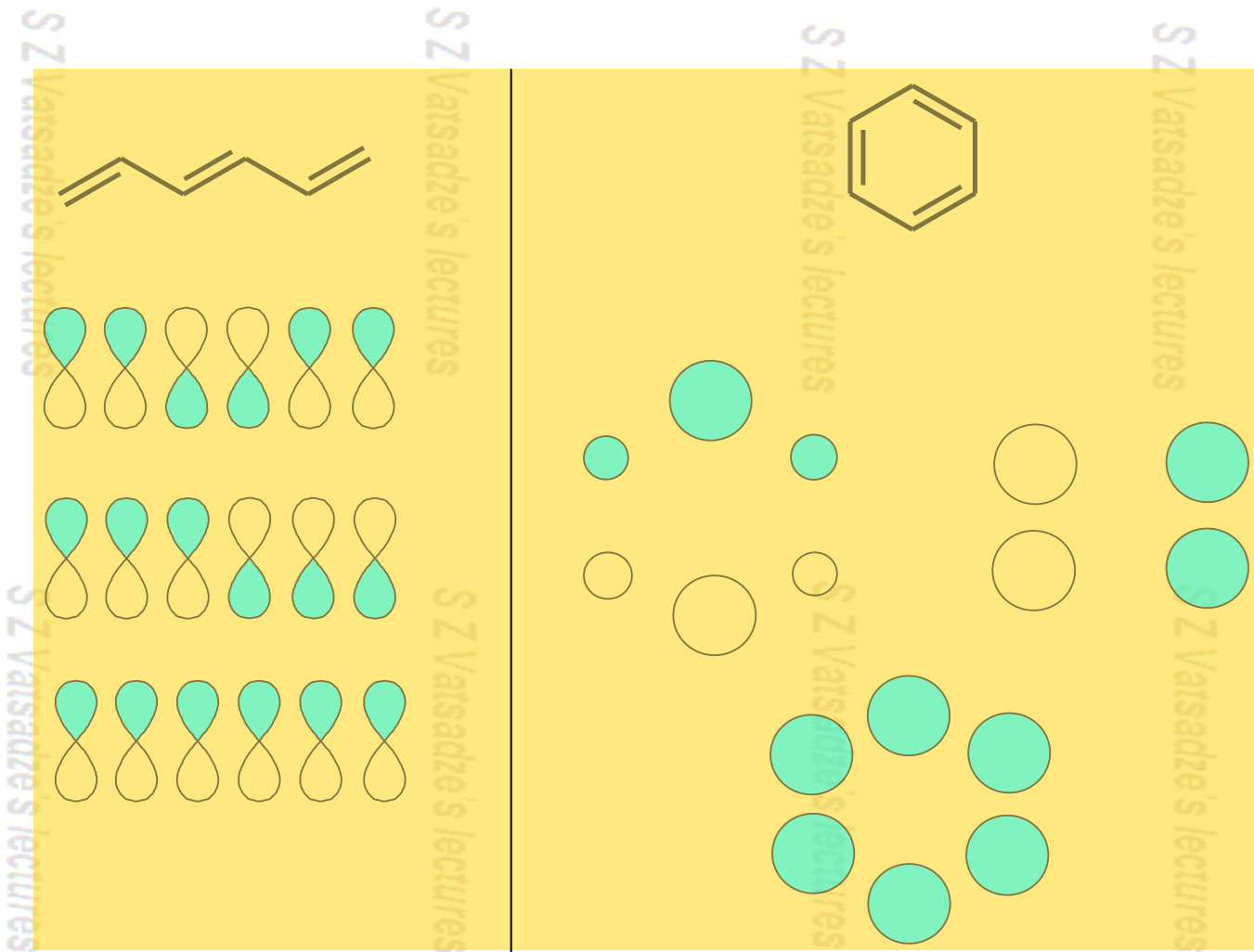
Электронное строение: семейство сопряженных полиенов



n:	2	4	6	8	10	12	14	16	20
λ_{max} :	185	215	268	304	334	364	390	410	447

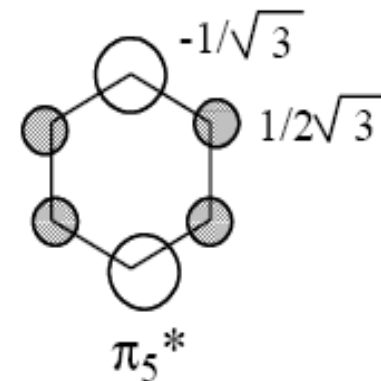
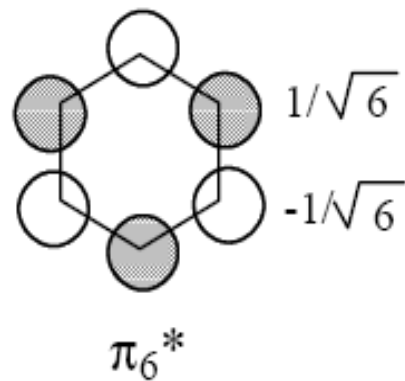
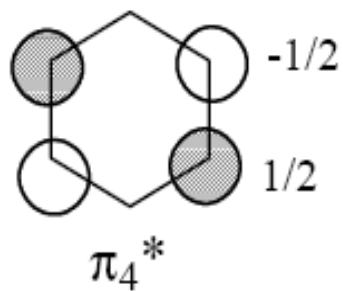


- Электронное строение: линейный и циклический полиен

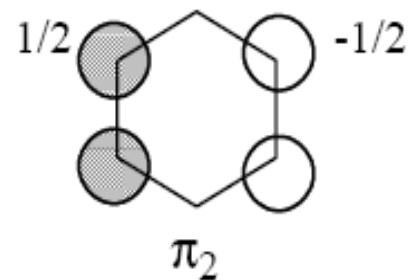
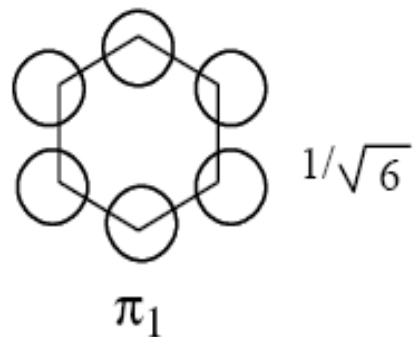
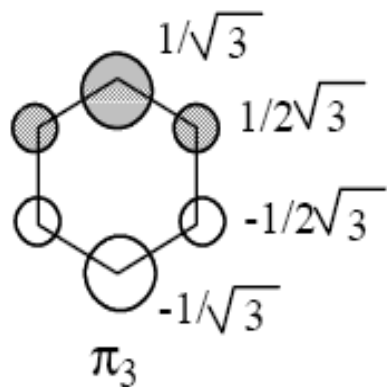


- Электронное строение

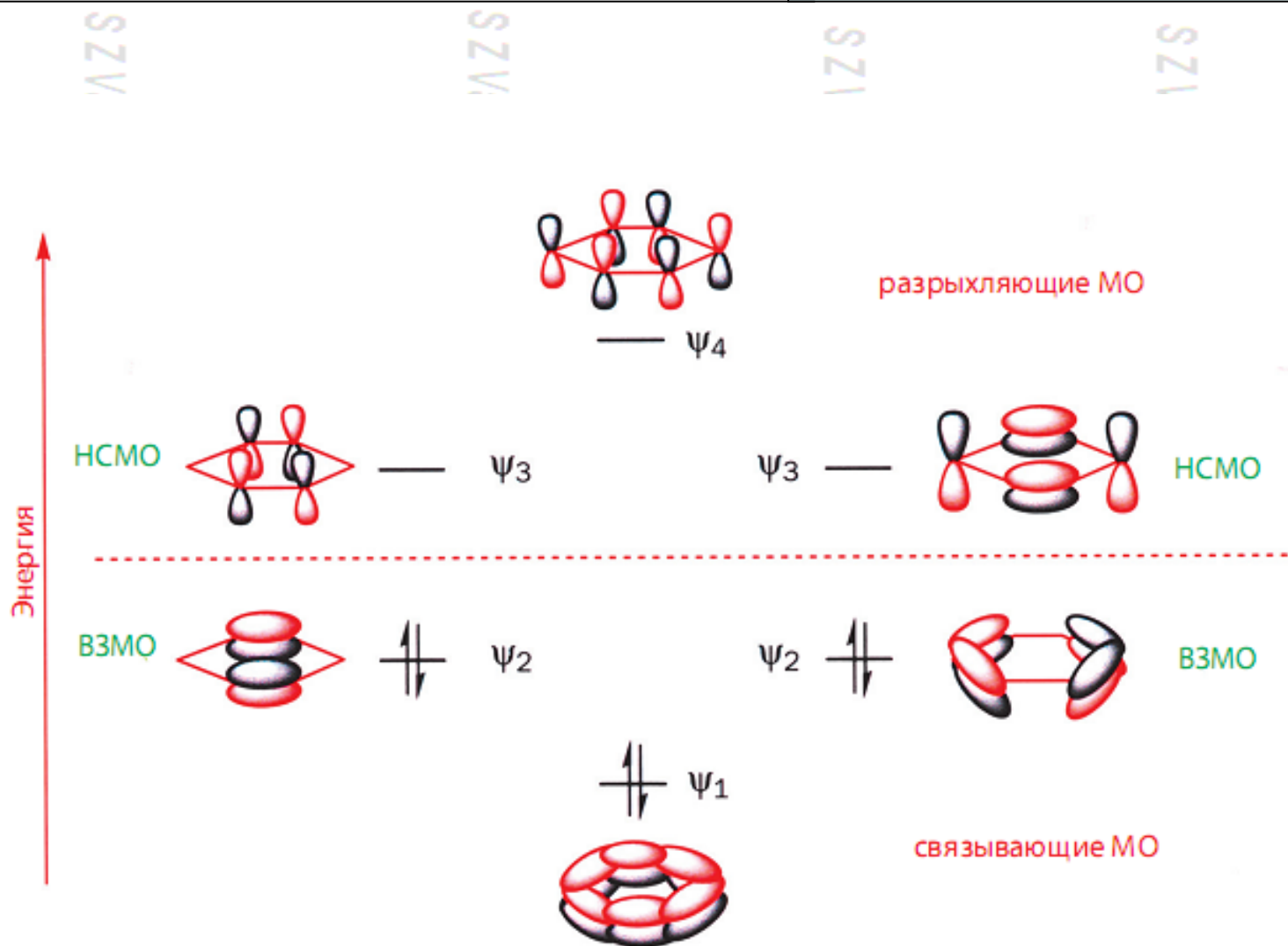
У. П. ГИЛЬДЕНБЕРГ



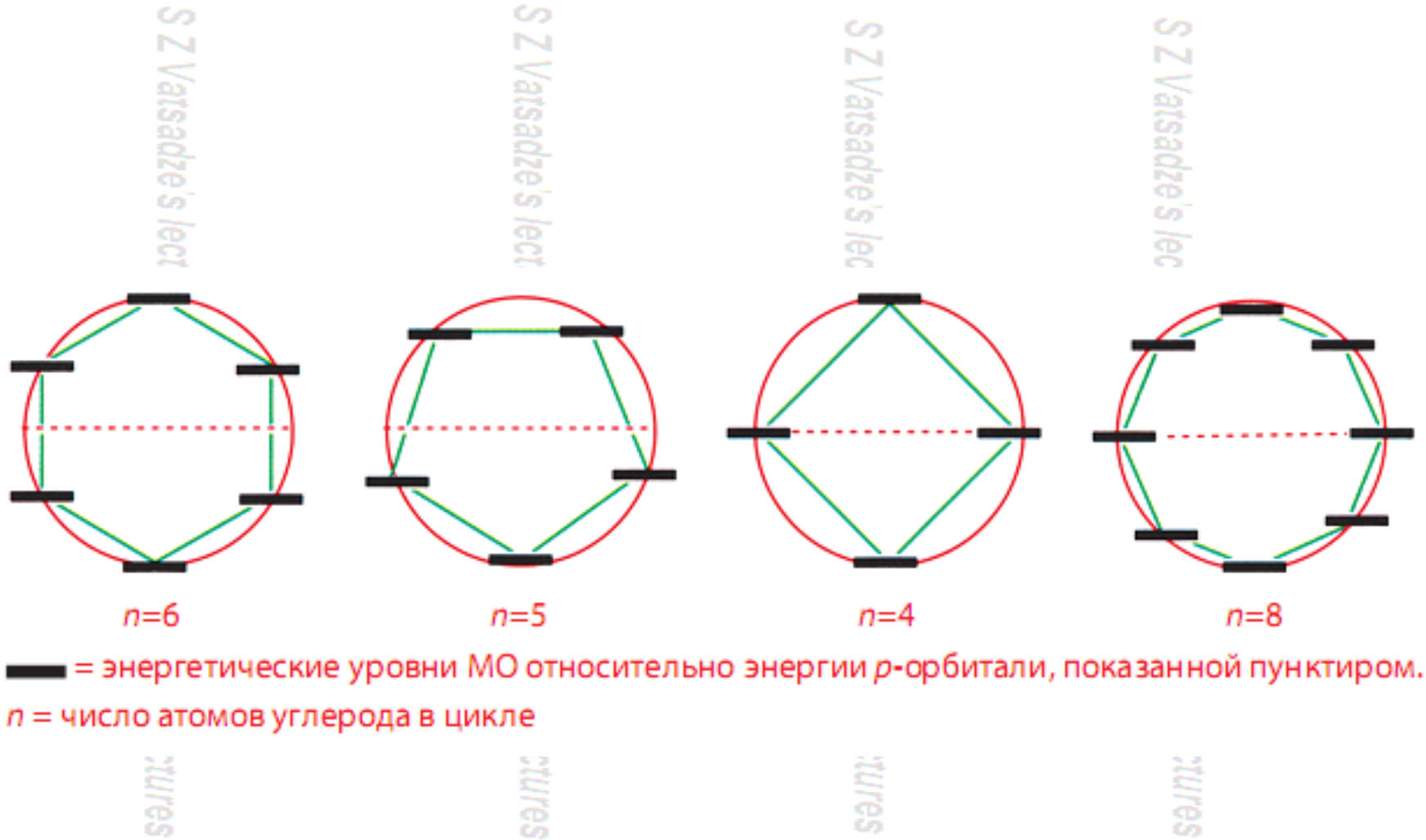
У. П. ГИЛЬДЕНБЕРГ



- Электронное строение



- Электронное строение



- Электронное строение

Использованный нами простой метод правильно предсказывает энергетические уровни только для молекулярных орбиталей плоских моноциклических молекул, образованных идентичными атомами (обычно все атомы С).

Пунктир соответствует энергетическому уровню α , и в каждом случае радиус описанной окружности равен 2β .

Во всех рассматриваемых циклических молекулах, построенных из атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, всегда имеется единственная молекулярная орбиталь с наинизшей энергией ($\alpha + 2\beta$), на которой все $2p$ -орбитали взаимодействуют друг с другом связывающим образом.

Если число атомов в цикле четное, всегда существует невырожденная молекулярная орбиталь с наивысшей энергией. При нечетном числе атомов возникает пара вырожденных молекулярных орбиталей наивысшей энергии.

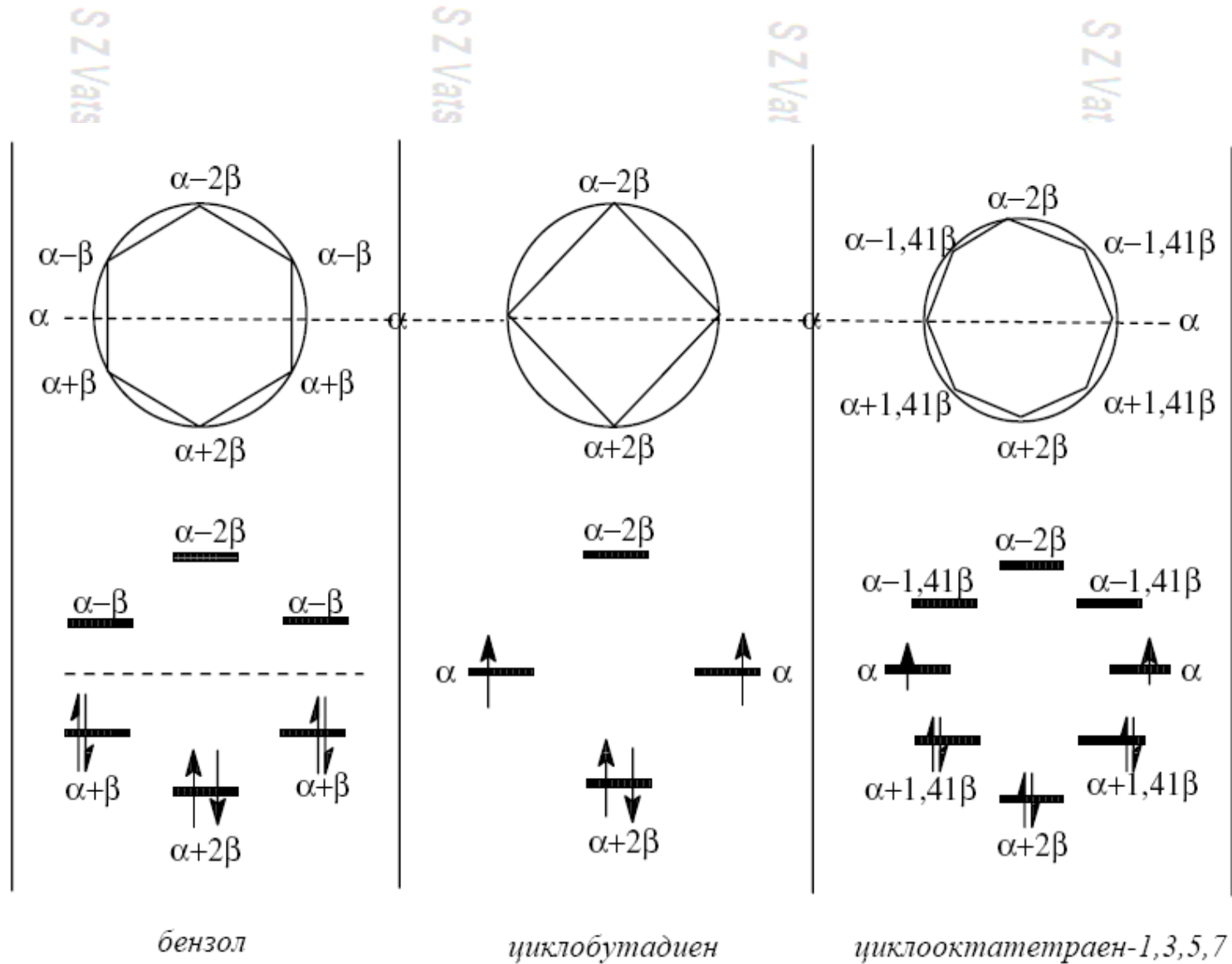
Все молекулярные орбитали образуют вырожденные пары за исключением орбитали с наинизшей энергией, а для систем с четным числом атомов за исключением и орбитали с наивысшей энергией, как отмечалось выше.

- **Правило Хюккеля**

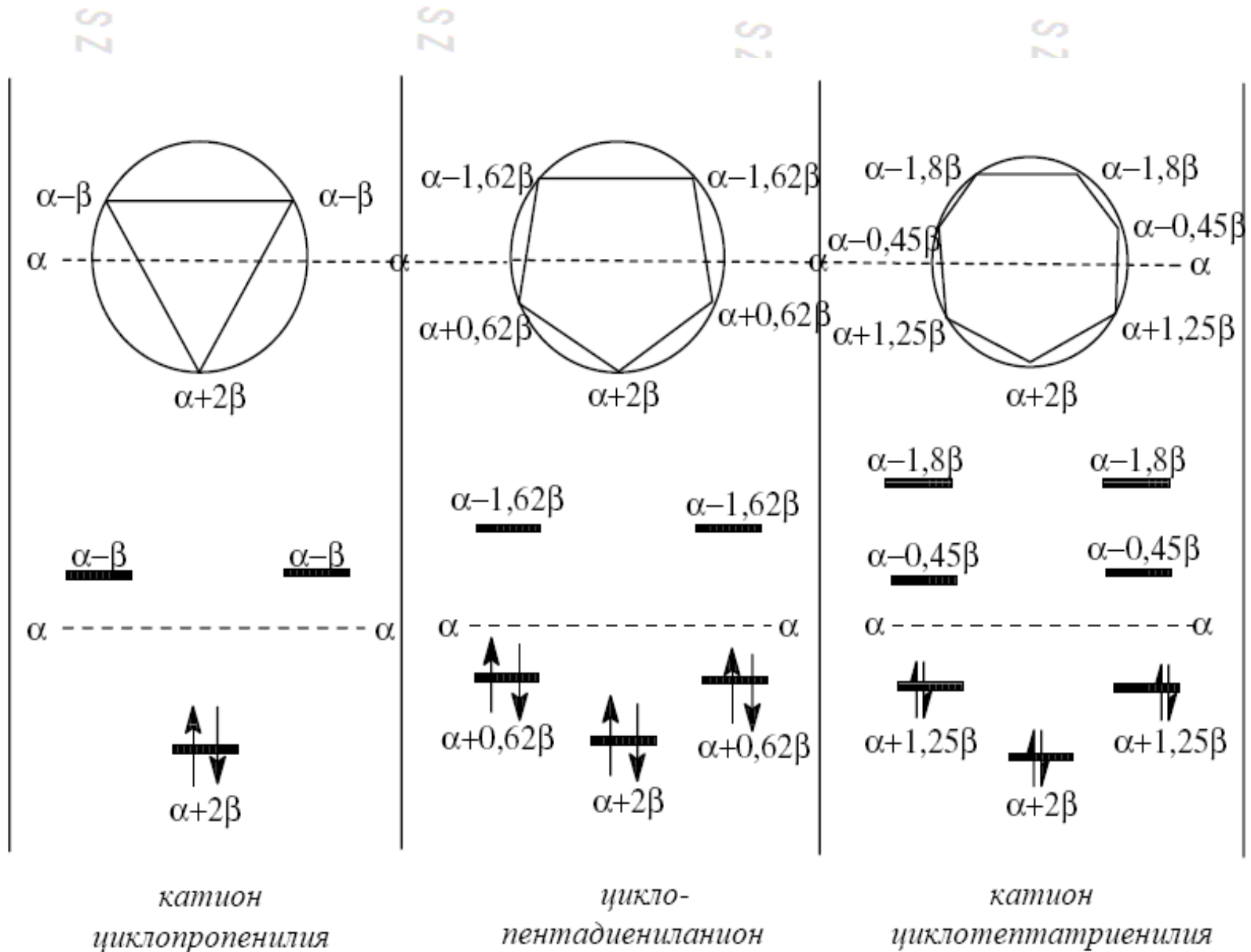
Плоские, полностью сопряженные моноциклические системы, содержащие $(4n + 2)$ электронов, имеют замкнутую электронную оболочку, все электроны которой находятся на связывающих орбиталях. Такие системы обладают повышенной стабильностью; их называют **ароматическими**.

Подобные системы, содержащие $4n$ электронов, можно назвать антиароматическими.

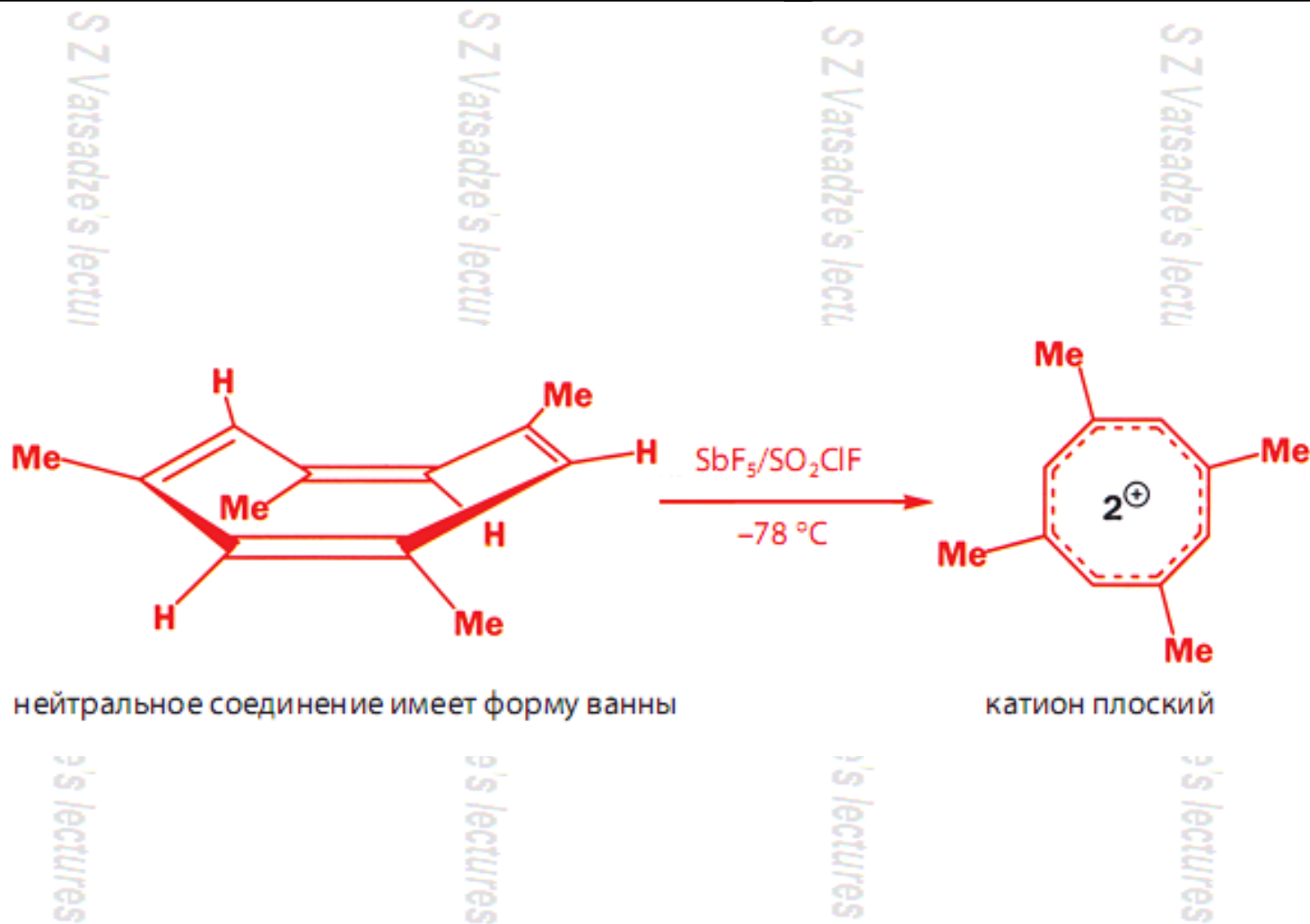
- Электронное строение



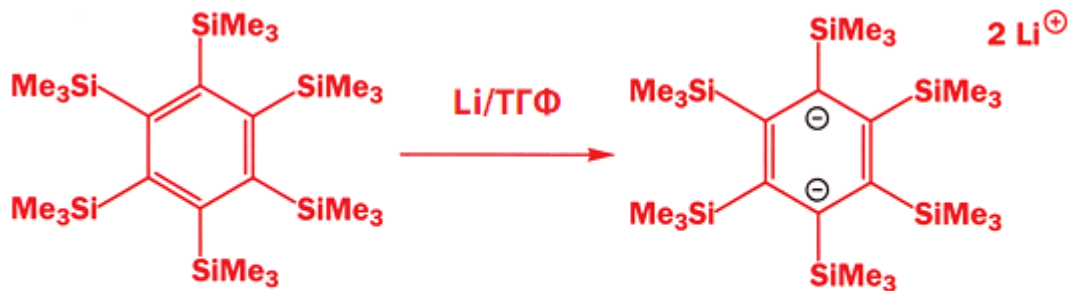
- Электронное строение



• [n]Аннулены

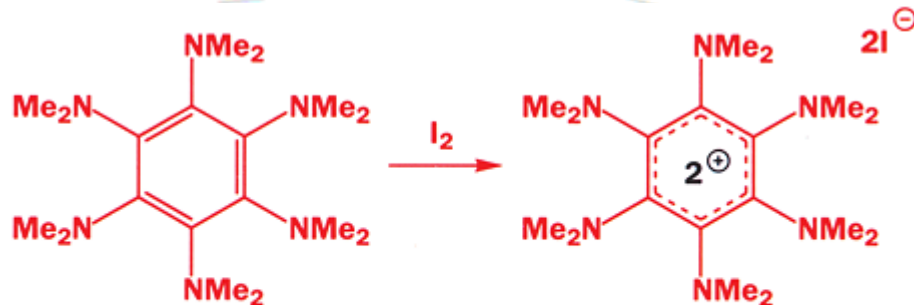


- Электронное строение: линейный и циклический полиен



плоское нейтральное
соединение

неплоский
анион



плоское нейтральное соединение

неплоский катион

Ароматичность – понятие, характеризующее совокупность структурных, энергетических свойств и особенностей реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей.

Главная трудность состоит в том, что ароматичность не является экспериментально определяемой характеристикой.

Стабилизация (понижение электронной энергии) молекулы или иона, обладающих циклической структурой, достигается при полном заполнении электронами всех связывающих молекулярных π -орбиталей и вакантности несвязывающих и антисвязывающих орбиталей.

(ХИ, т.1, с. 200-202)

S Z Vatsadze's le

S Z Vatsadze's le

S Z Vatsadze's le

S Z Vatsadze's le

«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 π -электроны располагаются только на связывающих молекулярных орбиталях аннулярной (замкнутой) оболочки».

ze's lectures

ze's lectures

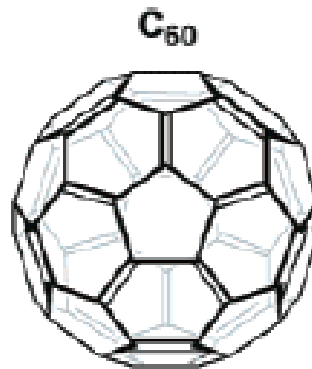
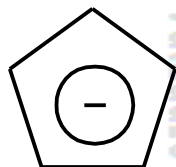
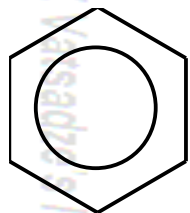
ze's lectures

ze's lectures

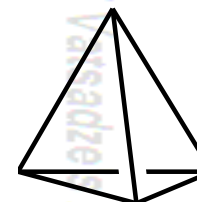
(РКБ, гл. 12)

• Ароматичность

- > 300 000 статей начиная 1981 года
- активное повсеместное использование термина
- четкое определение отсутствует
- зато есть много независимых критериев



?! S

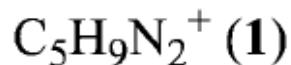
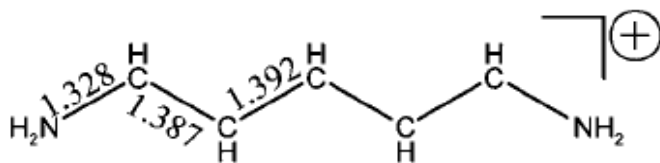


???

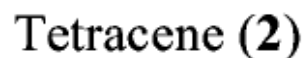
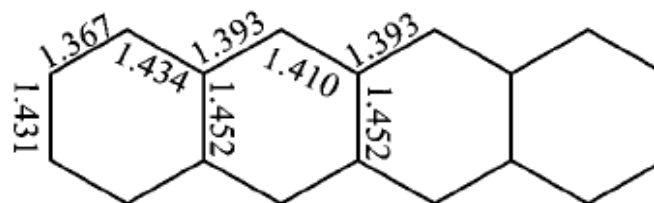
- Критерии ароматичности

1.1. Структурные критерии (уравнивание связей)

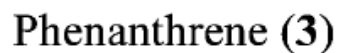
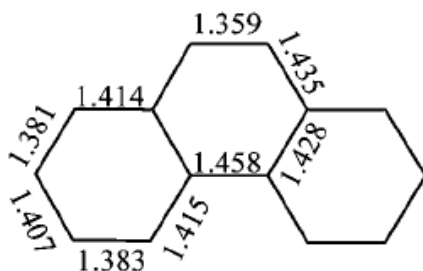
Контрпримеры:



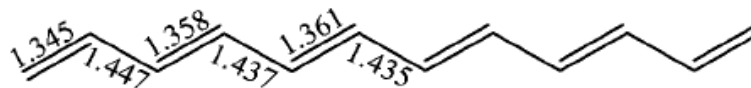
$$\Delta R = 0.005$$



$$\Delta R = 0.085$$



$$\Delta R = 0.099$$



$$\Delta R = 0.102$$

Критерии ароматичности

1.2.1. Энергетические критерии

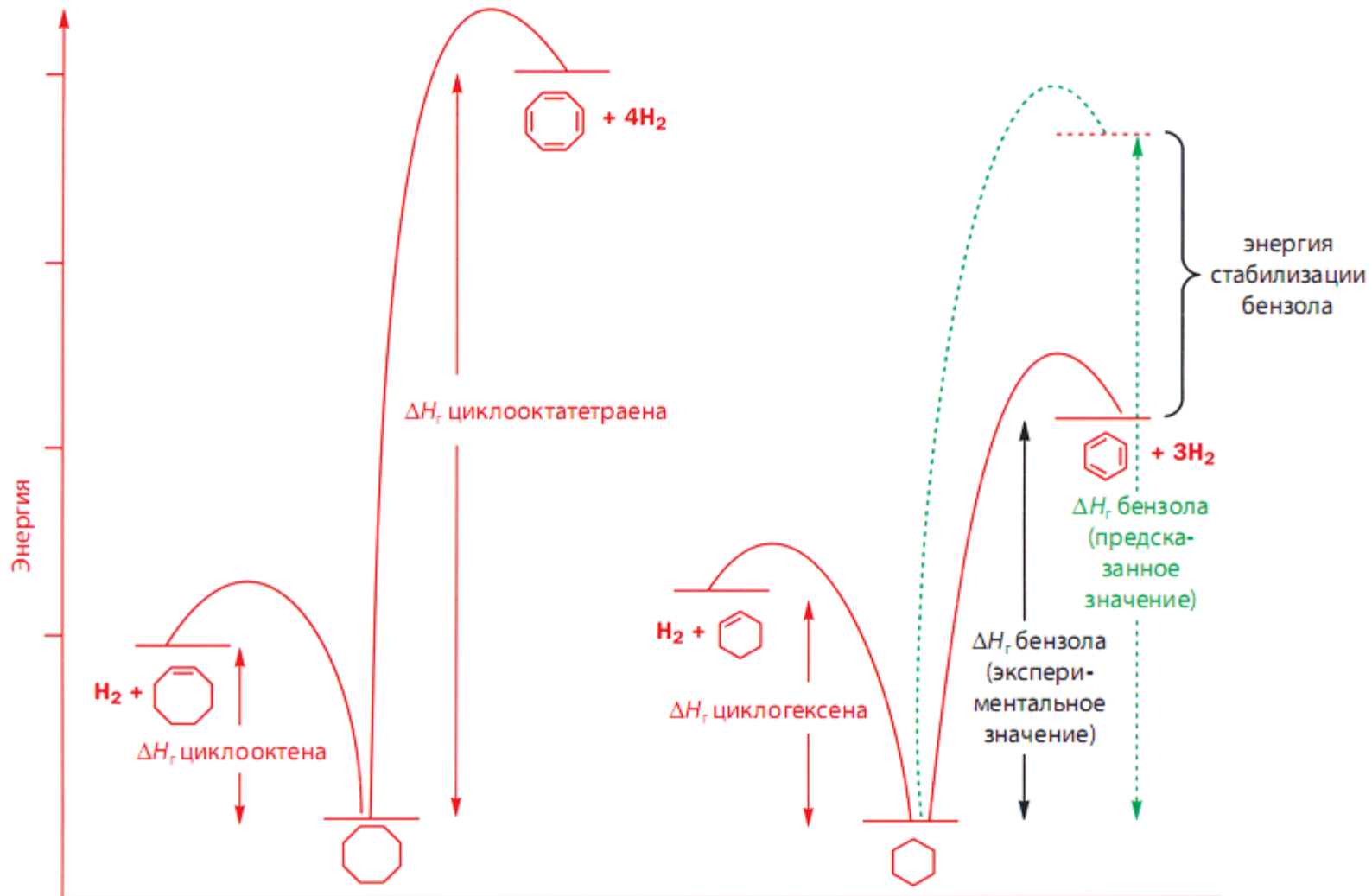
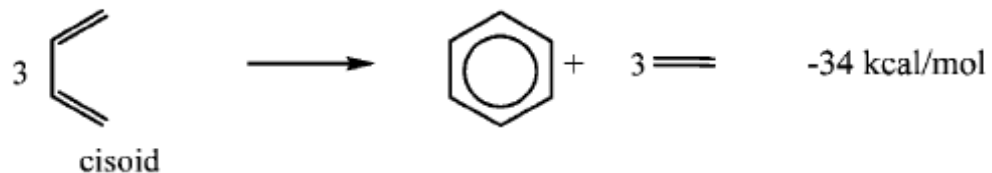
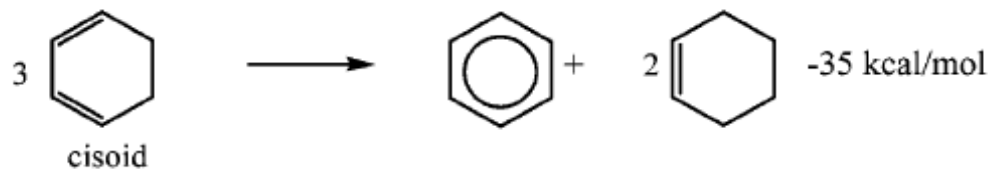
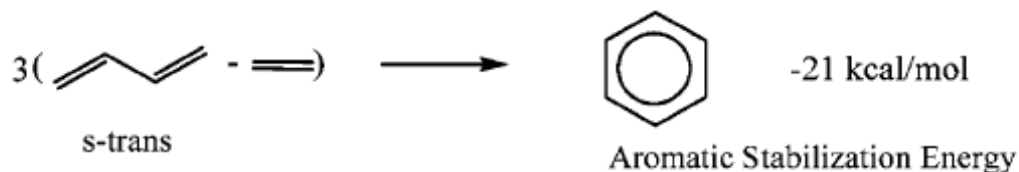
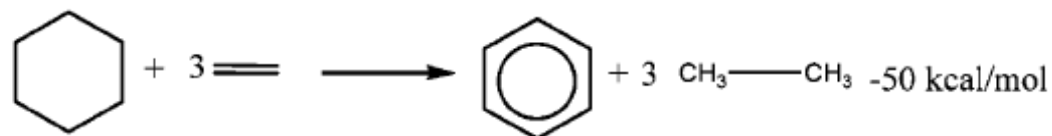
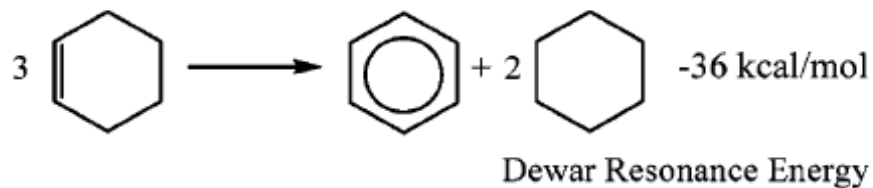


Рис. 7.10. Энергетическая диаграмма циклооктатетраена, циклооктена и бензола.

- Критерии ароматичности

1.2.1. Энергетические критерии: RE, ASE

Очень трудно
корректно выбрать
соединения для
сравнения:



Критерии ароматичности

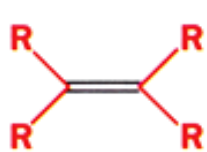
1.3. Неприменимость химических критериев

S Z Varsadze

S Z Varsadze

S Z Varsadze

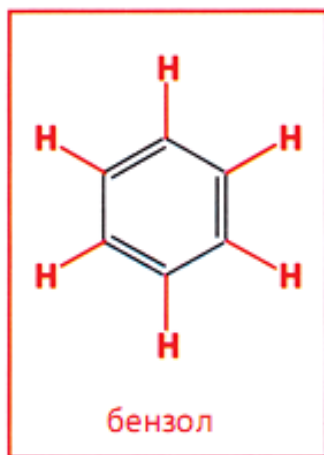
S Z Varsadze



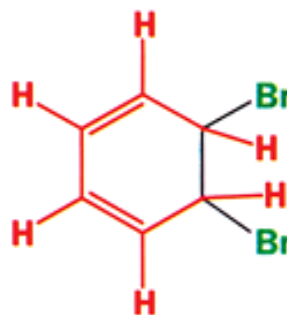
алкен

 Br_2 

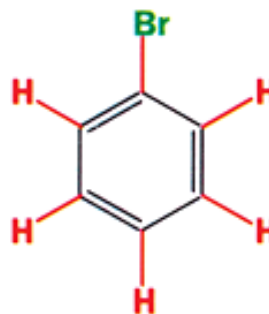
образуется дибромид –
продукт присоединения



бензол

 Br_2 

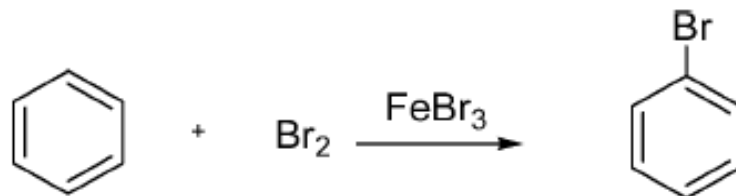
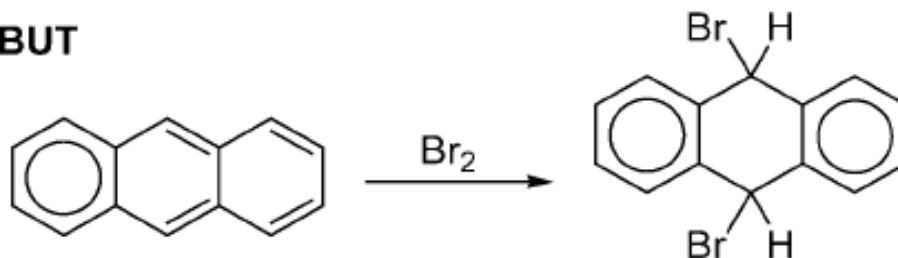
продукт присоединения
не образуется

 $\text{FeBr}_3 / \text{Br}_2$ 

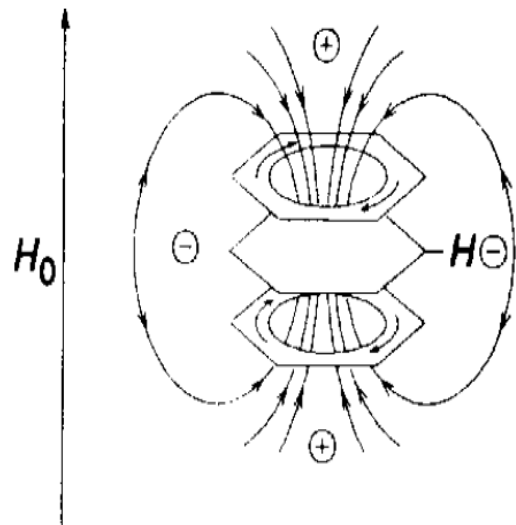
образуется монозамещенный
продукт

• Критерии ароматичности

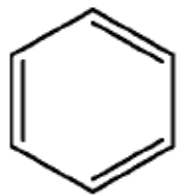
1.3. Неприменимость химических критериев

**BUT**

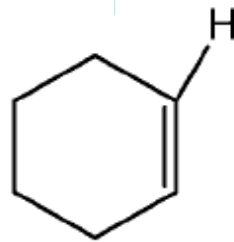
- Критерии ароматичности



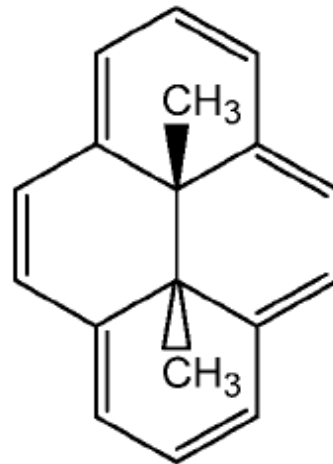
1.4.1. Магнитные критерии: хим. сдвиги ^1H в спектрах ЯМР



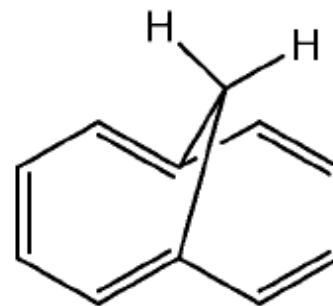
5



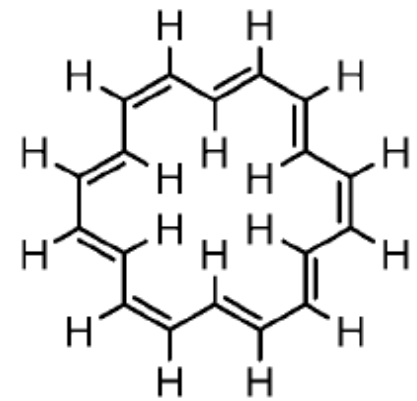
6



7



8



9

NMR $\delta^1\text{H}$ [ppm] 7.3

5.6

Ring 8.14-8.67
 CH_3 -4.25

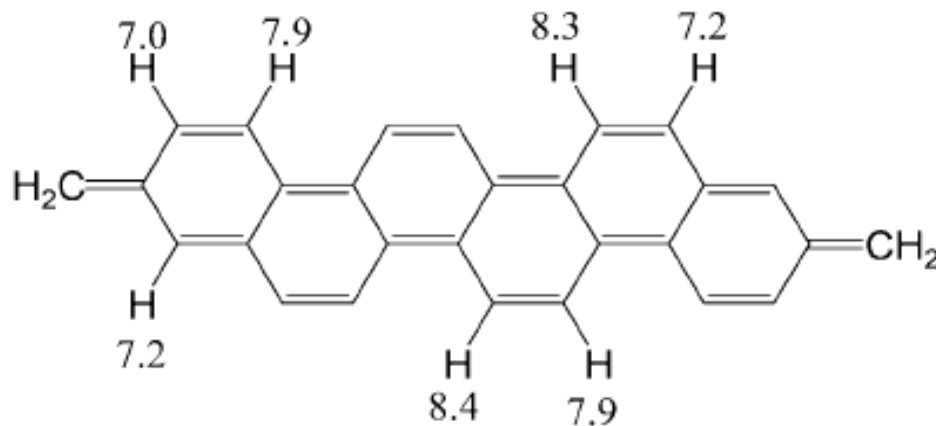
Ring 6.95-7.27
 CH_2 -0.51

Outer 9.0
 Inner -3.0

- Критерии ароматичности

1.4.1. Магнитные критерии: хим. сдвиги ^1H в спектрах ЯМР

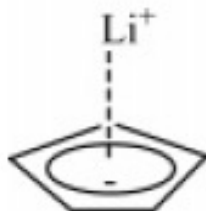
НО:



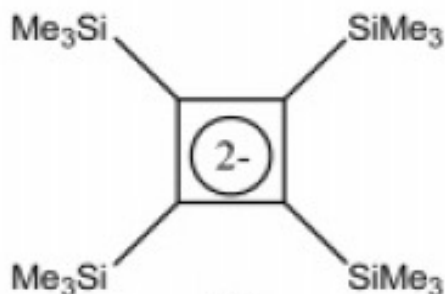
10

9

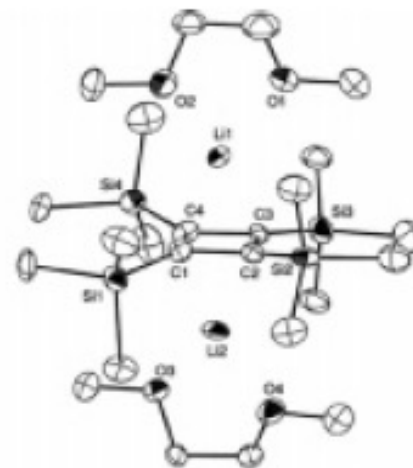
- Критерии ароматичности

1.4.2. Магнитные критерии: хим. сдвиги Li^+ в спектрах ЯМР

18

 $\delta \text{ } ^7\text{Li}$ -8.60 ppm in Et_2O 

19

Top view
(DME is omitted) $\delta \text{ } ^7\text{Li}$ -5.07 ppm in THF

Side view

Применимо только к комплексам Li^+ с отрицательно заряженными молекулами, но хорошо иллюстрирует идею NICS.

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Почитать про критерии ароматичности в РКБ +