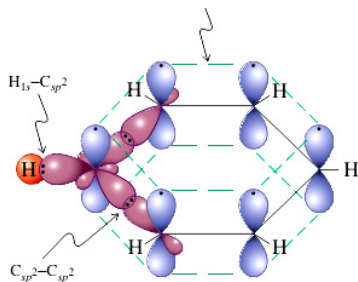
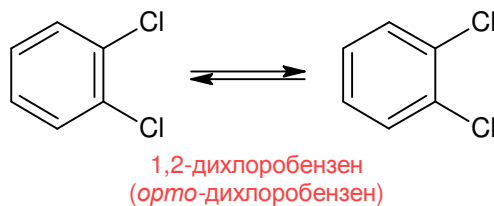


## АРОМАТНОСТ. СТРОЕЖ И МОЛЕКУЛНИ ОРБИТАЛИ НА БЕНЗЕНА. АРОМАТНИ, АНТИАРОМАТНИ И НЕАРОМАТНИ СЪЕДИНЕНИЯ. НЕБЕНЗОИДНИ АРОМАТНИ СЪЕДИНЕНИЯ (АРОМАТНИ ЙОНИ, АЗУЛЕН)



Теорията за ароматния строеж и за явлението “ароматност” е една от най-фундаменталните теоретични теми в химията. Самият **бензен** е открит през 1825 г. от Майкъл Фарадей. Ароматният строеж дълго време е бил загадка за химиците – до средата на 19 век. Строежът на бензена

като шестатомен пръстен е предложен за пръв път от Аугуст Кекуле<sup>1</sup> през 1865 г. Той сам разказвал популярната история, как веднъж в полудрямка му се присънили змии, една от които захапала собствената си опашка и така му хрумнало, че бензенът (бензолът) може би е циклично съединение. Тъй като не е възможно да се намерят доказателства, че съществуват два изомерни *o*-дихлоробензена (Фиг. 1), Кекуле приема, че има динамично равновесие между тях, при което става постоянно разместване на двойните връзки. Той нарича това „осцилация”:



**Фиг. 1:** Вляво – двата хлорни атома са при въглероди, свързани с двойна връзка; вдясно – същите въглеродни атоми са свързани с единична връзка.

**Бензенът е много токсичен.** Той предизвиква хромозомни аномалии в левкоцитите и костния мозък и с това се обяснява честото заболяване от левкимия и мултиплетна миелома при хронично вдишване на парите му. Чистият бензен се окислява в организма до епоксид (бензенов оксид), който се изхвърля бавно и причинява вредни мутации в ДНК. С бензен трябва да се работи *винаги в камина*. Където е възможно, да се замества с толуен, който е значително по-малко вреден. Бензен в малки количества присъства в тютюневия дим, в отходните газове на автомобилите, при изгарянето на въглищата, на нефтените продукти и т. н.

### Бензенът притежава по-особени химични свойства:

1. Въпреки че е ненаситен въглеводород, за разлика от алкените, бензенът не присъе-

<sup>1</sup> *Friedrich August Kekulé* (1829-1896). Германски химик-органик, докторант на *Юстус фон Либиг*. Хабилитирал се е като частен доцент в Хайделберг, а по-късно става професор в Университетите на гр. Гент (Белгия) и на гр. Бон (Германия).

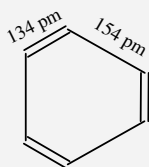


ното поведение на ароматните съединения и не бива да се бърка с понятието **ароматен строеж**, което се отнася до същността на химичните връзки в молекулата.

По какво бензенът се различава от хипотетичното съединение „циклохексатриен“? Доказано е чрез рентгеноструктурен анализ на кристален бензен (т. т. 5.5 °С), че неговата молекула е напълно симетрична и има форма на правилен шестоъгълник, и следователно дължините на връзките С-С, на връзките С-Н и големините на валентните ъгли са еднакви (Фиг. 2).

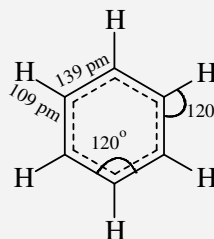
Бензенът проявява неочаквана, изключителна термодинамична стабилност за едно ненаситено съединение. Молекулна система (молекула) с необикновено ниска енергия в основно (невъзбудено) състояние в резултат на пълна делокализация на  $\pi$ -електроните се нарича **ароматна**, а съответните съединения – **ароматни**.

Геометрия на „циклохексатриен“:



При тази хипотетична молекула би следвало да има редуване на дълги единични (154 pm) и по-къси двойни (134 pm) връзки С-С.

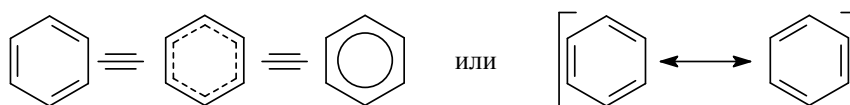
Геометрия на бензеновата молекула:



Доказано е експериментлно, че дължината на всички връзки С-С в бензена е еднаква и равна на 139 pm, а на връзките С-Н е 109 pm, т. е. геометрията е правилен шестоъгълник.

Фиг. 2: Сравнителни данни за „циклохексатриен“ и бензен.

Бензенът е типично ароматно съединение, а явлението е наречено **ароматност**<sup>2</sup>. Строежът му се изразява с някоя от следните структурни формули:



Фиг. 3: Начини за коректно изобразяване на формулата на бензена.

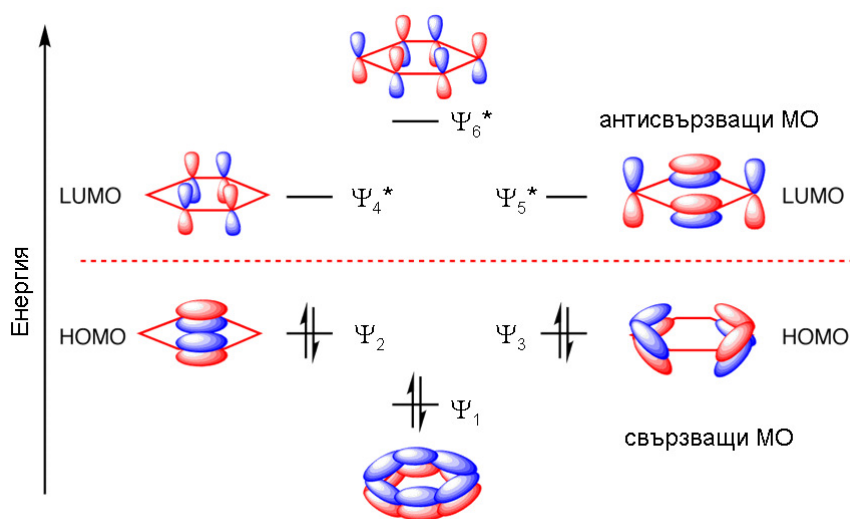
Прието е да се използва предложената от Кекуле формула (Фиг. 3, най-вляво), но винаги трябва да се има предвид, че всички връзки в ядрото са еднакво дълги. А за по-ясно представяне на делокализацията на шестте  $\pi$ -електрона се използва теорията на резонанса (вместо знак за осцилация, т. е. за равновесие, се пише двупосочната стрелка, символизираща *резонанс* – Фиг. 3, вдясно).

<sup>2</sup> Англ.: *aromaticity* [æromə'tisiti].

2. **Квантовохимична интерпретация.** Съгласно класическия метод на молекулните орбитали на Хюкел<sup>3</sup> (ММО) въглеродните атоми са в  $sp^2$ -хибридизация, а нехибридизираните шест  $p$ -орбитали се комбинират така, че образуват шест  $\pi$ -молекулни орбитали. Това се изразява със следното опростено вълново уравнение, наричано в математиката *линейна комбинация на атомни орбитали (ЛКАО)*:

$$\Psi_{\text{МО}} = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 + c_5\Psi_5 + c_6\Psi_6,$$

където  $\Psi_{\text{МО}}$  представлява вълновата функция на съответната молекулната орбитала, а с  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_6$  са означени вълновите функции на атомните орбитали на въглеродните атоми. Дробните числа  $c_1, c_2, \dots, c_6$  ( $0 < c_i < 1$ ) изразяват относителното участие на дадената атомна орбитала в молекулната орбитала и се наричат *коэффициенти на припокриване*. Така че в случая трябва да се очакват *шест* молекулни орбитали, обозначени с  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4^*, \Psi_5^*$  и  $\Psi_6^*$  (Фиг. 4). Тъй като в бензена тези шест молекулни орбитали са съставени само от  $\pi$ -електрони, прието е да се означават също и като  $\pi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 6$ ). Трите от тях с най-ниска енергия ( $\pi_1, \pi_2, \pi_3$ ) са запълнени с двойки електрони с антипаралелни спинове и са свързващи, а другите три ( $\pi_4^*, \pi_5^*, \pi_6^*$ ) са незаети и се наричат антисвързващи (означават се със звездичка).



**Фиг. 4:** Молекулните орбитали (МО) на бензена. С различен цвят са означени фазите на орбиталите. НОМО<sup>4</sup> и LUMO<sup>5</sup> са т. нар. гранични орбитали<sup>6</sup>, чиито електрони участват при химичните превръщания.

<sup>3</sup> *Erich Armand Arthur Joseph Hückel* (1896-1980) – германски химик и физик, професор в Университета на гр. Марбург. Основател на квантовата химия. Предлага квантовата теория за ароматния строеж през 1931 г.

<sup>4</sup> Highest Occupied Molecular Orbital.

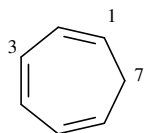
<sup>5</sup> Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

<sup>6</sup> Англ.: *frontier molecular orbitals*.

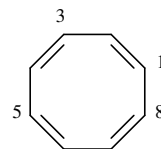
Пунктирната линия (Фиг. 4) отговаря по енергия на несвързващите  $p$ -атомни орбитали. По правило броят на молекулните орбитали ( $\Psi_{MO}$ ) е равен на броя на атомните орбитали ( $\psi_i$ ), от които произлизат. Лесно е да се забележи, че колкото енергията на МО е по-висока, толкова по-голям е броят на възловите (нодалните) равнини, т. е. където  $\Psi_i = 0$ . При  $\Psi_1$  нодалната равнина е само една, докато при  $\Psi_6^*$  те са четири. Двойката орбитали  $\Psi_2/\Psi_3$  имат еднаква енергия и са „изродени“, същото се отнася и до двойката антисвързващи  $\Psi_4^*/\Psi_5^*$ .

**Правило на Хюкел** за ароматния строеж. То може да се дефинира с помощта на следните четири подусловия (изисквания):

1. Моноцикличесен карбоцикъл (по-късно е било установено, че правилото е валидно също за полицикличесни и хетероцикличесни системи).
2. Плосък (копланарен) строеж – всички атоми от пръстена трябва да лежат в една равнина.
3. Затворена (непрекъсната) спрегната система. Тук трябва добре да се разбере, че не всяка циклическа спрегната система е затворена, а само когато кратните връзки са непрекъснато спрегнати в целия пръстен. Следните два примера илюстрират това:



1,3,5-циклохептатриен  
(отворена циклическа  
спрегната система)



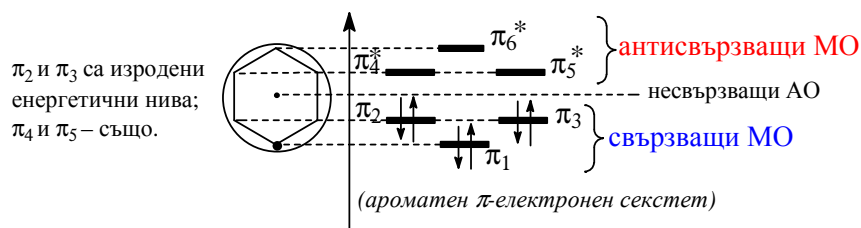
1,3,5,7-циклооктатетраен  
(затворена циклическа  
спрегната система)

4. Броят на делокализираните  $\pi$ -електрони ( $N_\pi$ ) трябва да отговаря на формулата:

$$N_\pi = 4n + 2, \quad \text{където } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

**Диаграма на молекулните орбитали (МО) на бензена.** За съставяне на енергетичната диаграма се използва т. нар. метод на Фрост<sup>7</sup>, съгласно който правилен многоъгълник, отговарящ на циклическата система, се вписва в кръг, като единият от върховете му сочи надолу. Тогава на върховете на този многоъгълник съответстват енергетичните нива на МО (Фиг. 5). Запълването на МО се основава на същите принципи, както на атомните орбитали: *принципът на Паули* и *правилото на Хунд*.

<sup>7</sup> Arthur A. Frost, Boris Musulin, A Mnemonic Device for Molecular Orbital Energies, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 572. Наричат се още “диаграми на Фрост-Мусулин”. Много полезен видеоклип: <https://www.youtube.com/watch?v=xfNWTToC6gU>



Съгласно принципа на Паули на всяка свързваща орбитала може да има най-много по два електрона с противоположни спинове.

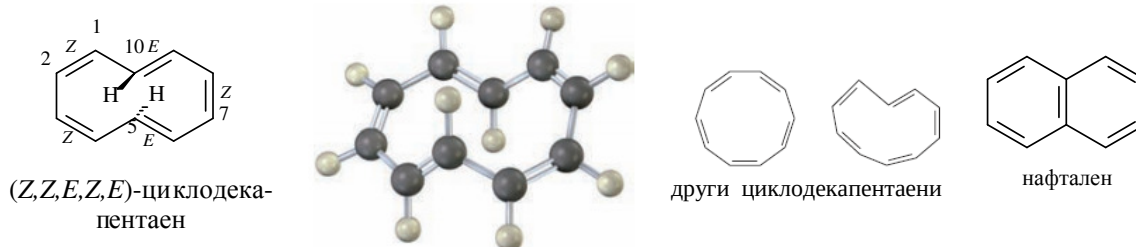
Фиг. 5: Графично правило на Фрост<sup>7</sup> за съставяне на схемата на МО.

Да обсъдим сега други затворени циклични спрегнати системи от гледна точка на теорията за ароматния строеж.

Спрегнати моноциклични полиени със състав  $C_nH_n$  или  $(CH)_n$  се наричат **анулени**.

**Номенклатура:** числото в средни скоби пред „анулен” означава брой въглеродни атоми (големина на пръстена). Да проверим кои анулени съответстват на *правилото на Хюкел* и следователно имат ароматен строеж:

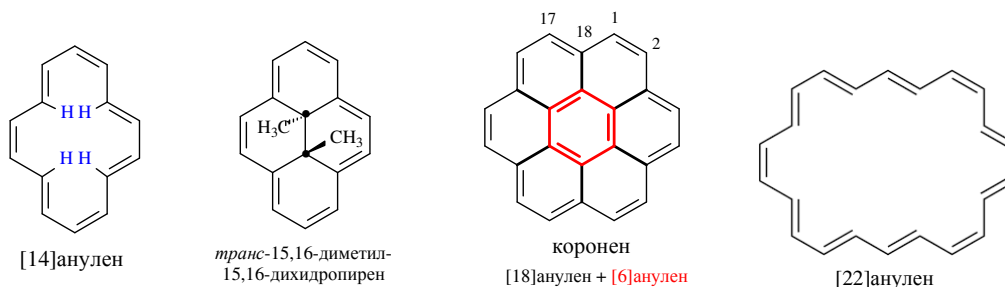
- (1) Да започнем с **[6]анулен** – това е самият *бензен*, типичният ароматен въглеводород!
- (2) Що се отнася до **[10]анулените** (циклодекапентаени), те не са плоски и поради това нямат пълна  $\pi$ -делокализация – следователно са **неароматни** (Фиг. 6). С десет  $\pi$ -електрона ( $4.2 + 2$ ) обаче е плоската молекулна система на нафтадена – да, **той е ароматен**, но е бициклично съединение и не е анулен.



Фиг. 6: Три структури на [10]анулени с неароматен строеж, защото не отговарят на условието за копланарност и спрегната система. За сравнение – нафтаден (ароматен).

Ароматни са още следните анулени, които са в съгласие с *правилото на Хюкел*:

**[14]анулен** – ако е копланарен! Счита се, че самият [14]анулен не е съвсем плосък поради пространствено пречене на водородните атоми в средата на пръстена (Фиг. 7). По-добре изразен е ароматният строеж при *транс*-15,16-диметил-15,16-дихидропирен, в който периферията е копланарна и отговаря на изискванията за ароматност (Фиг. 7).

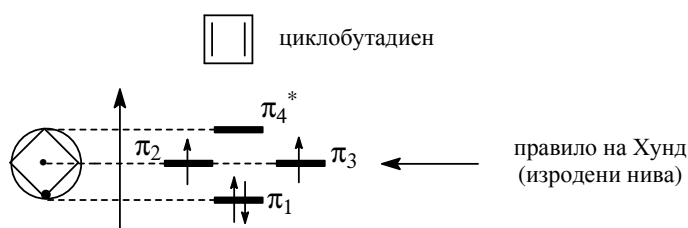


Фиг. 7: Анулени с ароматен строеж.

**[18]анулен** – интересен е случаят със съединението *коронен* (Фиг. 7), което съчетава в молекулата си две ароматни субструктури: по периферията е [18]анулен, а в средата – бензен.

**[22]анулен** C<sub>22</sub>H<sub>22</sub> (наименование по IUPAC: циклодокозахендекаен<sup>8</sup>) – той е ароматен, отговаря на всички подусловия (Фиг. 7).

А сега да разгледаме строежа на **[4]анулен** (1,3-циклобутadiен) (Фиг. 8) от гледна точка на правилото на Хюкел. Той е копланарен карбоцикъл със затворена спрегната система. Дотук отговаря, но! Броят на делокализираните  $\pi$ -електрони е  $N_{\pi} = 4n$  (а не  $4n+2$ ). За него и производните му е известно, че са извънредно нестабилни, т. е. много реактивоспособни съединения! Самият 1,3-циклобутadiен не съществува в свободно състояние, само е бил регистриран за много кратко време. Да приложим графичното правило на Фрост за циклобутadiена. Според правилото на Хунд за изграждане на електронните слоеве (нива) двете „изродени“ нива  $\pi_2$  и  $\pi_3$  ще се заемат от по един електрон всяко и то с паралелни спинове (Фиг. 8).



Фиг. 8: Циклобутadiен – типичен антиароматен въглеродород.

Поради това, че има два несдвоени електрона с еднаква енергия, [4]ануленът има характер на бирадикал и строежът му може да се изрази чрез резонанс така:

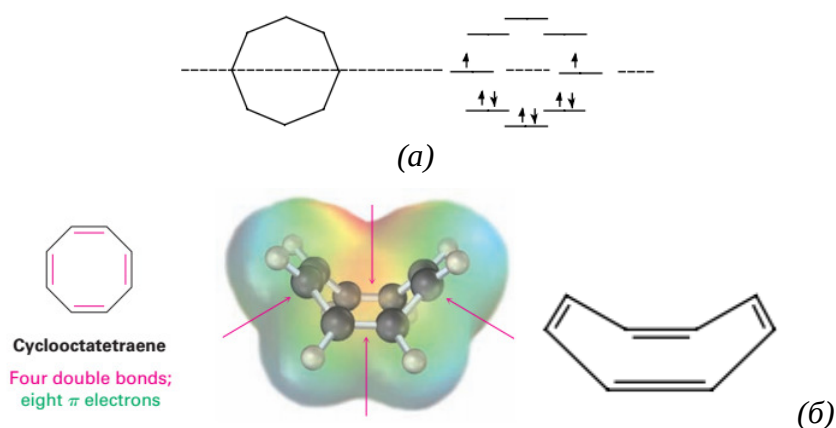


<sup>8</sup> Хендекан = ундекан (C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>); хендекаен – 11 двойни връзки. Докозан е алканът C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>.

Такива изключително нестабилни молекулни системи са наречени **антиароматни**.

Правилото за **антиароматни системи** може да се формулира така: затворени спрегнати равнинни молекулни системи с **необикновено висока енергия** в основно състояние и с брой на делокализираните  $\pi$ -електрони, равен на  $4n$  ( $n = 1,2,3\dots$ ).

Подобни разсъждения са валидни и спрямо съединението **циклооктатетраен**  $C_8H_8$  или **[8]анулен** (Фиг. 9). Ако приложим графичното правило на Фрост, можем да направим погрешния извод, че това съединение също е **антиароматно**. Истината обаче е друга – той не е копланарен и следователно е **неароматен** (Фиг. 9б).



**Фиг. 9:** Строеж на циклооктатетраен (**[8]анулен**). Ако е копланарен, би трябвало да е **антиароматен** (а). Реалната молекула обаче не е плоска – следователно той е **неароматен** (б).

## Небензоидни ароматни съединения

Бензен, нафтаден, фенантрен, антрацен и подобните на тях<sup>9</sup>, спадат към бензоидните ароматни съединения. От друга страна циклопентадиенид-анионът, циклохептатриенил-катионът, *транс*-15,16-диметил-15,16-дихидропиренът (Фиг. 7) и ароматните анулени (с изключение на бензена) се класифицират като небензоидни ароматни съединения.

## АРОМАТНИ ЙОНИ

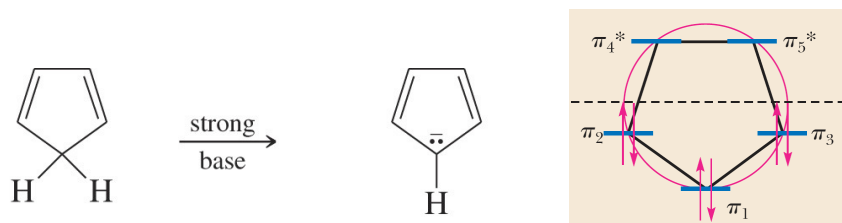
### Циклопентадиенид-анион

Циклопентадиенът е слаба СН-киселина и под действието на силна основа се превръща в делокализиран карбанион  $[C_5H_5]^-$ . Строежът на този йон обаче (Фиг. 10) напълно отговаря на правилото на Хюкел и е **изоелектронен**<sup>10</sup> с молекулата на бензена.

<sup>9</sup> Вж. също раздела *Арени*: <http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/arenes.pdf>

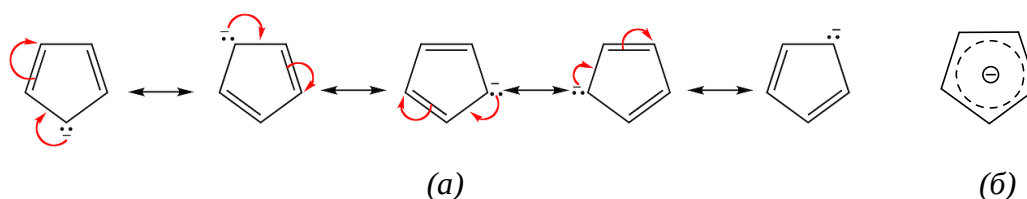
<sup>10</sup> С еднаква електронна конфигурация.





Фиг. 10: Възникване на циклопентадиенид-йон и диаграмата на Фрост за него.

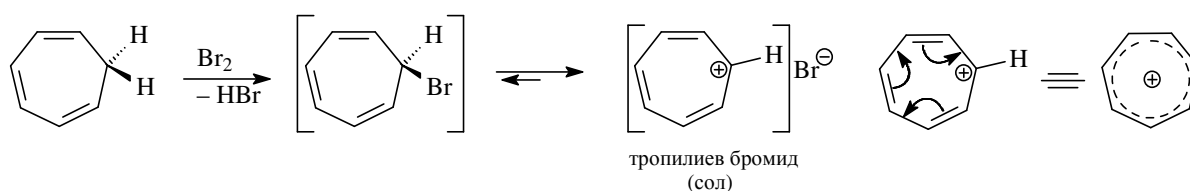
Ако разгледаме диаграмата за енергетичните нива на МО (Фиг. 10) в циклопентадиенид-йона, ще установим, че три от тях ( $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$ ) имат енергия, по-ниска от тази на несвързващите орбитали и че те са заети с  $\pi$ -електронния секстет по аналогичен начин, както в бензена. Само двете незаети антисвързващи орбитали ( $\pi_4^*$ ,  $\pi_5^*$ ) го отличават от бензена, както разбира се и делокализираният цял отрицателен заряд (Фиг. 11).



Фиг. 11: Делокализация на  $\pi$ -електроните в циклопентадиенидния йон: (а) гранични структури (резонанс); (б) мезомерна формула.

### Тропилиев<sup>11</sup> катион

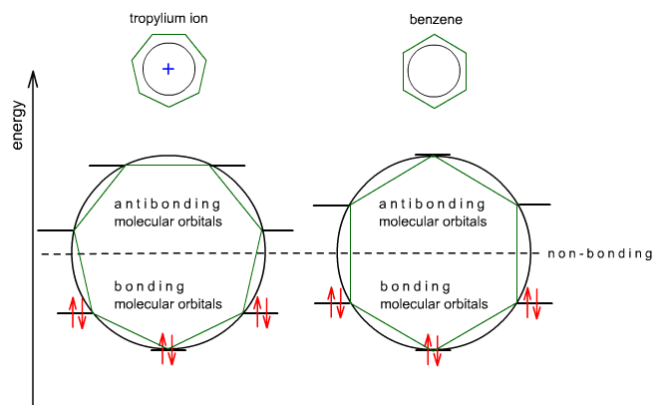
Това е ароматен йон с обща формула  $[C_7H_7]^{\oplus}$ . Той се получава чрез бромиране на циклохептатриен (тропилиден), при което спонтанно се отделя бромиден йон и се образува една стабилна сол – тропилиев бромид (Фиг. 12).



Фиг. 12: Получаване на тропилиев йон и  $\pi$ -делокализация на заряда и двойните връзки.

Тропилиевият йон (Фиг. 12 и 13) е хептагонален (правилен седмоъгълник), напълно равнинен, затворена спрегната система с шест  $\pi$ -електрона и напълно изпълнява условията от правилото на Хюкел ( $4n+2$  при  $n=1$ ). На Фиг. 14 са съпоставени диаграмите на Фрост за тропилиев йон и бензен – вижда се тяхното близко съответствие от гледна точка на теорията за ароматността.

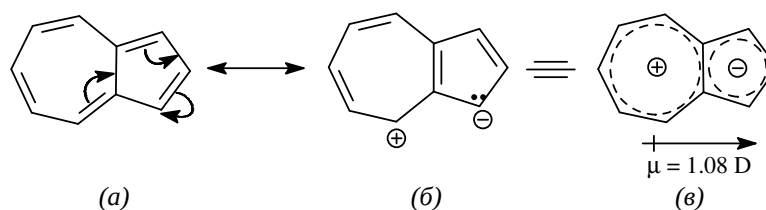
<sup>11</sup> Наименованието произлиза от тропановите алкалоиди (атропин, кокаин и др.).



Фиг. 13: Ароматен тропилиев йон, сравнен с бензеновата молекула (диаграми на Фрост).

## Азулен

Азуленът (Фиг. 14) е изомер на нафталена ( $C_{10}H_8$ ) и има същия брой  $\pi$ -електрони. Това е спрегната молекулна система с две кондензирани ядра – петатомен и седематомен пръстен. Ако сега приложим познанията си върху циклопентадиенид и тропилий, лесно можем да съобразим, че в азулена ще има **разделение** на електричните заряди: петатомното ядро ще е заредено отрицателно, а седематомното – положително (Фиг. 14в). Това е възможно чрез делокализация на една  $\pi$ -електронна двойка от седематомния към петатомния пръстен в спрегнатата система (Фиг. 14а,б). Едно доказателство за този строеж е опитно измереният диполен момент на азулена  $\mu = 1.08 D$ , докато диполният момент на неговия изомер – нафталена – е равен на нула.



Фиг. 14: Ароматен строеж на азулена: (а) класическа луйсова формула; (б) една от граничните структури; (в) мезомерна формула с разделение на зарядите.

**Задача.** Циклопропенил-катионът  $[C_3H_3]^+$  също е **ароматен!** Опитайте се да подкрепите това твърдение с помощта на диаграма на Фрост и позовавайки се на правилото на Хюкел.

**Хетероароматни съединения.** Дотук бяха разгледани само карбоциклени ароматни съединения<sup>12</sup>. Но групата хетероциклени съединения, съдържащи един или повече хетероатоми в пръстена (главно O, S и N) и притежаващи ароматен строеж и съответно аро-

<sup>12</sup> По-подробно физичните и химичните свойства са разгледани в следващата глава – АРЕНИ: Вж. <http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/arenes.pdf>

матен характер, е многочислена. Някои от тях, като петатомните хетероцикли **фуран**, **тиофен** и **пирол**, са изоелектронни с циклопентадиенидни анион, а други, като шестатомните **пиридин**, **пиримидин** и **пиридазин**, са от бензоиден тип. По-подробно строежът и свойствата на хетероароматните съединения се обсъждат при съответните конкретни групи<sup>13</sup> в раздела *ХЕТЕРОЦИКЛЕНИ СЪЕДИНЕНИЯ*.

(Благодаря на д-р Любомир Раев от Фармацевтичния факултет на МУ-София за внимателния прочит на тази глава и за направените полезни препоръки.)

И. Иванов © 12.5.2016

Bookmarks: 05.08.2016

---

<sup>13</sup> Вж. <http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/lect.htm> (теми 26–33).