

УДК 547.173+539.194

© 1990 г.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ АРОМАТИЧНОСТИ

Горелик М. В.

Рассмотрены различные аспекты современной концепции ароматичности, базирующейся на достижениях в синтезе ароматических систем и изучении их свойств экспериментальными физическими и теоретическими квантовомеханическими методами. Критериями ароматичности как специфики электронного строения циклических сопряженных систем, стабилизация которых связана с циклической делокализацией электронов, могут служить магнитные, структурные, энергетические характеристики, но не реакционная способность. Расширительная трактовка, на которой основываются представления о множественности типов ароматичности, неоправдана и нецелесообразна.

Библиография — 197 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	197
II. Успехи синтеза ароматических систем	198
III. Критерии ароматичности	203
IV. Ароматичность и реакционная способность	215
V. Понятие ароматичности	216
VI. О типах ароматичности	217

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема ароматичности — одна из центральных в органической химии. Более 130 лет, со времени установления Кекуле структуры бензола, она плодотворно развивается при тесном взаимодействии эксперимента и теории [1—10]. В области ароматических соединений, к которым принадлежит около 30% всех известных органических веществ [11], впервые устанавливались многие основные закономерности строения и реакционной способности. В ходе разработки проблемы ароматичности теоретическая органическая химия одержала свои наиболее крупные победы, такие, как знаменитое правило Хюккеля, и здесь же столкнулась с кризисом, породившим предложения отказаться от понятия ароматичности вообще [12—15].

Современное состояние проблемы ароматичности весьма противоречиво. С одной стороны, параллельно с развитием практической химии ароматических соединений, продолжают уточняться и углубляться экспериментальные и теоретические основы концепции ароматичности. С другой стороны, по-прежнему обсуждаются возражения против ароматичности и предлагаются все новые типы и разновидности ароматичности, как правило, не совместимые с этой концепцией. Основные возражения против ароматичности, выдвинутые в 1970-е годы, состоят в том, что ароматичность — не физическая величина, которую можно было бы непосредственно измерить [12], и что понятие ароматичности не имеет единого содержания, будучи разнородным конгломератом, подлежащим расчленению [13, 14]. Вопросы: «Ароматичность — миф или реальность?» [14], «Ароматичность — упражнение в химическом пустословии?» [15], «Ароматичность не в моде?» [16], «Ароматичность — теория или миф?» [17], стали заголовками или тезисами публикаций, а изобилие типов ароматичности — объектом для шуток («шизоароматичность» [12]). Даже в работах, защищающих полезность понятия ароматичности [6, 10, 16], подчеркивается наряду с широтой и общностью, его расплывчатость, физическая неоднородность и невозможность более или менее строгого определения.

Размытость понятия, множественность типов ароматичности, отсутствие единства взглядов на критерии ароматичности, в частности, на возможность использования реакционной способности в качестве критерия, создает определенные сложности в химии ароматических соединений. Настоящий обзор преследует цель проанализировать последние достижения в экспериментальном и теоретическом обосновании концепции ароматичности, обсудить вытекающее из них понятие ароматичности и рассмотреть в данном контексте представления о различных типах ароматичности.

II. УСПЕХИ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Накопление данных физических методов, составляющих фундамент, на котором базируется концепция ароматичности, оказалось возможным прежде всего благодаря синтезу разнообразных ароматических систем, о существовании которых в ранние периоды развития представлений об ароматичности [18] химики и не подозревали. Современная эра в проблеме ароматичности была открыта с разработкой Хюккелем в 1931—1938 гг. метода молекулярных орбиталей (МО) для описания электронного строения ненасыщенных соединений и выводом правила Хюккеля ($4n+2$, $n=0, 1, 2...$) для определения числа π -электронов, при котором моноциклический сопряженный плоский карбополиен является ароматическим. К тому времени из ароматических систем были известны бензол (I) и цикlopentadiенид-анион (II), а также их гетероаналоги (пиридин, пиррол, тиофен и др.). Хюккель объяснил ароматичность бензола и цикlopentadiенид-аниона замкнутостью электронной оболочки, в которой шесть π -электронов полностью занимают все три связывающие орбитали, и предсказал ароматичность катиона циклогептатриения (III). Синтез бромиды циклогептатриения (тропилия) в 1954 г. [19] был первым шагом в ряду триумфальных успехов, подтвердивших предсказательную силу правила Хюккеля.



(I)



(II)

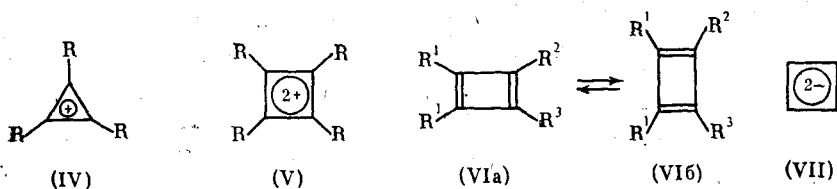


(III)

В последующие годы синтезированы моноциклические сопряженные нейтральные и заряженные полиены с числом атомов N в цикле от 3 до 30 ($[N]$ аннулены), из которых плоские системы, имеющие $4n+2$ π -электронов, классифицированы как ароматические, а имеющие $4n$ π -электронов — как антиароматические. Получены также многие новые полициклические и гетероциклические ароматические системы. В рамках настоящего обзора целесообразно кратко очертить диапазон основных объектов, в ходе изучения которых вырабатывались критерии и совершенствовалась теория ароматичности.

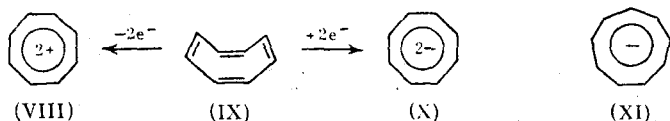
Известны системы, содержащие 2π -электрона: катион циклопропения (IV) и дикатион циклобутадиена (V). Соли циклопропения [20] и его триалкил-, триарил-, трициклопропилзамещенных стабильны, благодаря чему выделены в кристаллическом состоянии. Тетраметил- и тетрафенилпроизводные дикатиона (V) синтезированы в суперкислой среде при низкой температуре и охарактеризованы спектрами ЯМР [21].

Циклобутadiен (VI) (см. [22]), являющийся простейшей антиароматической системой [23], зафиксирован только в аргоновой матрице при низкотемпературном фотолизе (20 K). В индивидуальном виде изолированы производные циклобутадиена, стабилизированные заместителями, например *трет*-бутильными группами. Исследование *три-трет*-бутилциклобутадиена методом ЯМР [24] и генерирование 1,2-дидейтероциклобутадиена с улавливанием изомеров диенофилом [25] указывают на равновесие между валентными изомерами (VIa) и (VIb), которое, по данным ЯМР, невозможно «заморозить» даже при -185°C .

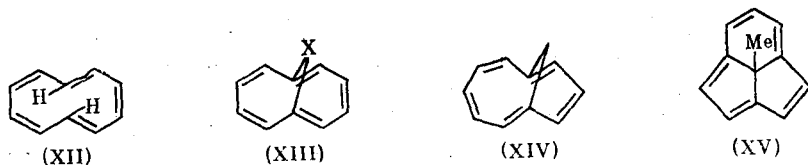


Циклобутадиенид-дианион (VII) несмотря на наличие 6 π -электронов не обладает ароматичностью вследствие дестабилизации за счет меж-электронного отталкивания в малом цикле [26, 27].

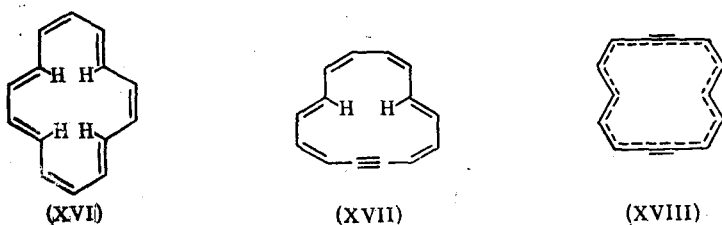
В семейство 6 π -электронных ароматических систем наряду с бензолом (I), циклопентадиенид-анионом (II) и катионом тропилия (III) входит дикатион циклооктатетраена (VIII), 1,3,5,7-тетраметил-, тетрафенил-, и 1,4-диметилзамещенные которого получены при действии SbF₅ на циклооктатетраен (IX) при -78°C [28, 29]. При восстановлении щелочным металлом циклооктатетраен (IX) переходит в циклооктатетраенид-дианион (X)—10 π -электронную ароматическую систему [30]. Также 10 π -электронную оболочку имеет ароматический циклононатетраенид-анион (XI) [31, 32]. В отличие от ионов (VIII) и (X) сам циклооктатетраен (IX) (см. [33]) представляет собой типичный циклоолефин, неплоская молекула которого с 4 n π -электронами ($n=2$) имеет конформацию ванны.



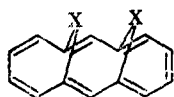
Нейтральные моноциклические [10] аннулены [34] не проявляют ароматических свойств из-за стерических напряжений. Полностью *цис*- и моно-*транс*-стереоизомеры [10] аннулена выделены в кристаллическом состоянии при -80°C , но разлагаются при повышении температуры. Стереизомер (XII) несмотря на предпринимавшиеся попытки не получен, так как дестабилизирован взаимным отталкиванием атомов водорода в положениях 1 и 6. Замена этих атомов водорода мостиковой группой ($\text{X}=\text{CH}_2$, CO, O, NH) приводит к устойчивым ароматическим мостиковым 1,6-X-[10]аннуленам (XIII) с периметром, как у нафталина [35—37]. Синтезирован также 1,5-метано[10]аннулен (XIV) с периметром, как у азулена [38, 39]. Другим типом мостикового [10] аннулена является метано[10]аннулен (XV) (7b-метил-7bH-циклопент[cd]инден) [40].



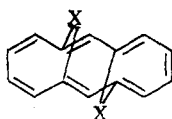
В [14] аннулене (XVI), так же, как в [10] аннулене (XII), но в меньшей степени, происходит перекрывание внутренних атомов водорода, отчего соединение (XVI) сравнительно мало устойчиво [41]. Исключить перекрывание удастся введением в цикл одной (XVII) или двух (XVIII) тройных связей с переходом к дегидроаннуленам [42].



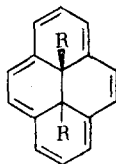
Синтезировано много мостиковых *син*-1,6:8,13-бис- X -[14]аннуленов (XIX) с периметром, как у антрацена, где $X=CH_2$, CO, CF_2 , O, NH или $X, X=CH(CH_2)_nCH$ при $n=0\div 3$, т. е. мостики соединены друг с другом [35, 36]. В отличие от ароматических *син*-изомеров (XIX) *анти*-изомеры (XX) — чрезвычайно лабильные высокореакционноспособные олефины. В то время как *син*-диоксо[14]аннулен (XIX), $X=CO$, выдерживает флеш-пирилиз при $500^\circ C$, соответствующий *анти*-изомер (XX) необходимо хранить в атмосфере аргона при $-40^\circ C$. Другая широко обследованная группа мостиковых [14] аннуленов — соединения ряда 15,16-дигидропирена (XXI) [43], к которым примыкает мостиковый [14] аннулен (XXII) (дициклопента[ef,kl]гептален) [44].



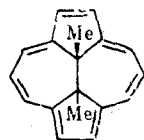
(XIX)



(XX)

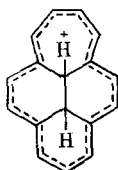


(XXI)

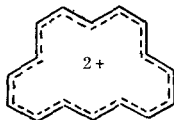


(XXII)

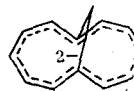
Известны ароматические ионы, содержащие в цикле 14 π -электронов [4, 5]: мостиковый [15] аннулений-катион (XXIII), [16] аннулений-дика-тион (XXIV); мостиковый 1,7-метано[12]аннуленид-дианион (XXV) и др.



(XXIII)

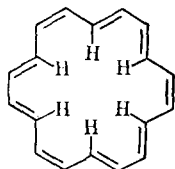


(XXIV)

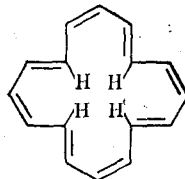


(XXV)

Представитель ароматических систем с 18 π -электронами — [18]аннулен (XXVI) исторически был первым из синтезированных макроциклических аннуленов [41]. При большом размере цикла внутренние протоны не заслоняют друг друга. Соединение относительно устойчиво, выдерживает перегонку при пониженном давлении, может быть введено в реакции ароматического замещения. Примерами мостиковых [18] аннуленов являются гексагидрокоронен, содержащий центральное гидрированное кольцо [45] и оксиды [18] аннулена, в которых в состав микрокольца входят связи фурановых циклов [46]. Описаны ионы с 18 π -электронами: [17] аннуленид-анион и [16] аннуленид-дианион. Из высших аннуленов с $4n+2$ π -электронами синтезированы [22] аннулен и производное [30] аннулена, бисдегидро [22]-, -[26]-, -[30] аннулена. Из макроциклических систем с $4n$ π -электронами известен чрезвычайно неустойчивый [12] аннулен и мостиковые [12] аннулена, в кристаллическом состоянии изолированы [16] аннулен (XXVII), [20] аннулен и [24] аннулен, а также соответствующие им бисдегидроаннулены, спектрально охарактеризованы монокатионы мостиковых [13] аннулена и [15] аннулена, дианион [18] аннулена и некоторые другие [4, 5].



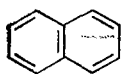
(XXVI)



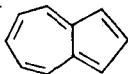
(XXVII)

На полициклические соединения правило Хюккеля, строго примени-мое только к моноциклическим сопряженным полиенам, распространяет-

ся при допущении, не имеющем теоретического обоснования, что π -система определяется периметром, а «внутренние» связи и атомы не вносят решающих возмущений (см., например, [47]). Хорошо изученными ароматическими бициклическими системами с 10π -электронами являются нафталин (XXVIII) и азулен (XXIX). К той же группе 10π -электронных систем относятся дианион пенталена (XXX) и бицикло [6.2.0]декапента-ен (XXXI) [48]. Синтезированы бициклические ароматические аннуленo-аннулены с одной и тремя общими связями между макроциклами [49], например структура, состоящая из двух циклов бисдегидро [14]аннуле-на (XVIII).



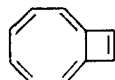
(XXVIII)



(XXIX)



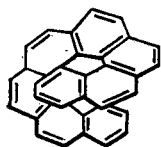
(XXX)



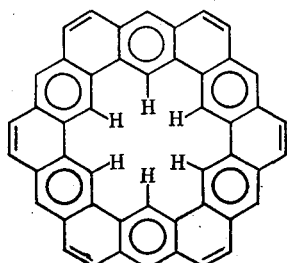
(XXXI)

Многообразие полициклических ароматических углеводородов строится путем линейного, угулярного и пери-аннелирования к бициклическим структурам. Линейное бензаннылирование ведет от нафталина к антрацену, тетрацену, пентацену и т. д., угулярное бензаннылирование — к фенантрону и далее к гелиценам — углеводородам с молекулой в виде цилиндрической спирали, как, например, в октагелицене (XXXII), поскольку пространственное наложение колец делает плоскую структуру невозможной. Они обладают спиральной асимметрией, которая является особым случаем хиральности. Синтезированы гелицены, содержащие 13 и 14 колец, закрученных в три витка односторонней спирали [50].

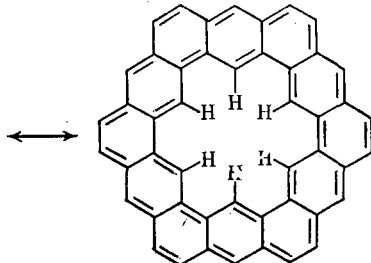
Полициклические углеводороды, построенные из аннелированных бензольных колец, образующих замкнутый контур, носят групповое название кораннуленов [51]. Простейшим представителем кораннуленов, для которого и было первоначально предложено название, является стерически напряженный углеводород из пяти бензольных колец с пятигранным в центре. К этой же группе относятся коронен и кекулен (XXXIII), имеющие внутри периметр [6]- и [12]аннулена, снаружи — периметр [18]- и [30]аннулена соответственно. Синтез, изучение свойств кекулена (XXXIII) [52] и теоретический анализ [51, 53] привели к выводу, что электронная система кораннуленов состоит из бензойных циклов с секстетом π -электронов (XXXIIIa), а не из двух электронных систем аннуленов (XXXIIIб).



(XXXII)



(XXXIIIa)

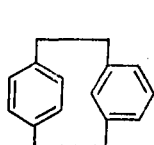


(XXXIIIб)

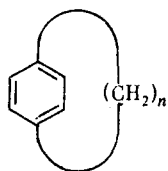
К полициклическим пери-аннелированным структурам, имеющим атомы, общие для трех циклов, правило Хюккеля, если учитывать все π -электроны, не применимо. Примерами пери-аннелированных ароматических систем с общим числом электронов $4n$, но с $4n+2$ π -электронами в периметре, служат катион феналения, пирен, перилен.

Полициклические неконденсированные углеводороды, в которых бензольные кольца объединены полиметиленовыми цепями в общий циклический контур, принадлежат к классу циклофанов [54]. В случае двух бензольных колец возможны три серии $[m, n]$ циклофанов: пара — пара,

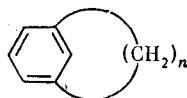
мета — мета- и мета — пара- при $m, n \geq 2$, например [2,2]метапарацicloфан (XXXIV). Бензольные кольца могут быть соединены и тремя цепями в 1,3,5-положениях, а также расположены в несколько слоев, когда одно кольцо входит одновременно в два контура. Известны также $[n]$ циклофаны, где полиметиленовая цепь соединяет пара- (XXXV) или мета-положения (XXXVI) одного кольца. Циклофаны с наиболее короткой цепью, в которых бензольное кольцо сильно изогнуто, представляют интерес для изучения вопроса о связи ароматичности с копланарностью (гл. III).



(XXXIV)



(XXXV)



(XXXVI)

Все многообразие гетероароматических соединений может быть формально произведено из карбоциклических путем замены одной СН-группы на гетероатом Y, способный поставлять в ароматическую π -систему один электрон, или же путем замены двух рядом стоящих СН-групп на гетероатом X, способный поставлять пару электронов. Замена в бензоле одной или нескольких СН-групп на гетероатом Y приводит к шестичленным ароматическим гетероциклам, замена в бензоле двух рядом стоящих СН-групп или, при другом способе рассмотрения, замена в цикlopentadiенид-анионе группы CH^- на гетероатом X приводит к пятичленным ароматическим гетероциклам. Замена группы CH^+ в катионной ароматической системе на гетероатом третьей группы позволяет перейти к нейтральной гетероароматической молекуле, например от катиона тропилия к боредину.

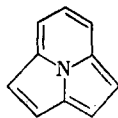
Такой же переход возможен в других $[4n+2]$ аннуленах и в полициклических соединениях. Из 10π -электронных гетероароматических систем описаны гетеронины (XXXVII) [55], изоэлектронные циклонатриенид-аниону (XI), из которых азонин ($\text{X}=\text{NH}$) термически устойчив до 50°C , а оксанин ($\text{X}=\text{O}$) нестабилен, и дигетеронины (XXXVIII) [56], изоэлектронные дианиону циклооктатетраена (X). Синтезированы устойчивые мостиковые азааналоги 1,6-метано[10]аннулена (XIII) с периметром хинолина и изохинолина, моноазааналоги [14]аннулена (XVI) и [18]аннулена (XXVI) [36, 57], в качестве 1,10-диаза[18]аннуленов рассматриваются дигидропорфины (по контуру, включающему пиридиновые и включающему пиррольные атомы азота) [58].



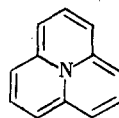
(XXXVII)



(XXXVIII)



(XXXIX)



(XL)

В полициклических гетероароматических соединениях гетероатомы могут входить одновременно в состав двух циклов, как в индолизине или катионе хинолизиния, а в отдельных случаях принадлежать трем циклам сразу. Подобную структуру имеют циклазины [57], которые ввиду незначительности электронного взаимодействия через центральный атом, рассматривают как аналоги мостиковых метеноаннуленов. Так, [2.2.3]циклазин (XXXIX) аналогичен ароматическому метеноаннулену (XV), а [3.3.3]циклазин (XL) — антиароматическому [12]аннулену. Поскольку в полициклических соединениях заменяться на гетероатомы могут атомы углерода разных циклов и в разных комбинациях, количество известных гетероциклических ароматических систем во много раз превышает количество карбоциклических.

III. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Решающее значение имеет вопрос о выборе критериев, которые бы позволяли судить, является ли данное соединение ароматическим, и, если возможно, измерять степень ароматичности. В качестве критериев используются характеристики молекул, измеряемые экспериментальными физическими методами: магнитными и структурными, и данные о термодинамической стабильности, получаемые главным образом расчетным путем.

1. Магнитные критерии

Так как электронная система органических соединений в подавляющем большинстве случаев не обладает сферической симметрией, их магнитная восприимчивость анизотропна. В ароматических соединениях это выражено особенно ярко, поскольку помимо эффекта локальной анизотропии, обусловленной электронными оболочками отдельных атомов, возникает нелокальная анизотропия, обусловленная обобщенной системой π -электронов в молекуле, так называемым «кольцевым током». Представление о кольцевом токе — постулируемая модель [59], корректность которой подтверждается совпадением рассчитываемых на ее основе характеристик с измеряемыми экспериментально. Использование магнитных критериев сводится к выявлению в магнитных свойствах нелокальных составляющих, которые свидетельствовали бы о наличии кольцевого тока.

Магнитная восприимчивость в прямоугольных координатах выражается в виде суммы $\chi_m = 1/3(\chi_x + \chi_y + \chi_z)$. Анизотропия диамагнитной восприимчивости заключается в том, что составляющая по оси, перпендикулярной плоскости ароматического цикла, всегда значительно больше, чем измеренная в плоскости цикла: $\chi_z \gg \chi_x \approx \chi_y$.

Мерой анизотропии служит разность между составляющими:

$$\Delta\chi_m = \chi_z - 1/2(\chi_x + \chi_y).$$

Прямое измерение анизотропии молярной диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi_m$ требует выращивания монокристалла и предварительного определения в нем ориентации молекул. Другие методы основаны на эффекте Зеемана в микроволновых вращательных спектрах [60] и на определении из спектров ЯМР ^2H высокого разрешения дейтерированных соединений [61]. Анализ показывает [60, 62], что лишь часть величины $\Delta\chi_m$ (табл. 1) для ароматических соединений, для бензола около половины [60], может быть отнесена за счет кольцевого тока, тогда как другая часть обусловлена локальной анизотропией. Экспериментальные трудности и необходимость разделения вкладов локальной и нелокальной составляющих ограничивают широкое использование анизотропии диамагнитной восприимчивости в качестве критерия ароматичности.

Более просто определяемой характеристикой является разность между общей молярной магнитной восприимчивостью ароматического соединения и аналогичного гипотетического соединения с локализованными связями $\chi_m - \chi_m^{\text{лок}}$, называемая экзальтацией диамагнитной восприимчивости (Λ) [63] или нелокальной магнитной восприимчивостью ($\chi_m^{\text{нелок}}$) [65]. Общая магнитная восприимчивость исследуемого соединения χ_m определяется экспериментально измерением силы, с которой образец вещества выталкивается из магнитного поля заданной напряженности. Магнитная восприимчивость гипотетического соединения с локализованными связями $\chi_m^{\text{лок}}$ вычисляется как сумма вкладов отдельных структурных элементов молекулы. Из примеров табл. 1 видно, что для ароматических соединений экзальтация диамагнитной восприимчивости Λ отрицательна и значительна по абсолютной величине, для неароматического 1,3-циклогексадиена близка нулю, а для антиароматического [16]аннулена (XXVII) имеет противоположный знак. Следует отметить, что, исходя из одних и тех же экспериментальных значений χ_m , в литературе приводятся разные значения Λ или $\chi_m^{\text{нелок}}$ в зависимости от того, какие

Таблица 1

Анизотропия и экзальтация диамагнитной восприимчивости (-10^{-6} см³/моль)

Соединение	$\Delta\chi_M$ [60]	χ_M [63]	$\chi_M - \chi_M^{\text{лок}}$	
			Δ **	$\chi_M^{\text{нелок}}$ ***
Бензол	59,7*; 62,7	54,8	13,7 (18,0)	12,5
Нафталин	119,8*	91,9	30,5 (36)	—
Антрацен	182,4*	130,3	48,6 (55)	—
Фенантрен	165,5*	127,9	46,2 (53,5)	—
Пирен	222,4*	155	57	—
Азулен	—	91,0	29,6 (35,5)	—
Пиридин	57,2	49,2	13,4 (18,3)	9,1
Пиррол	42,4	47,6	10,2 (14,5)	12,7
Фуран	38,7	43,1	8,9 (13,9)	9,9
Тиофен	50,1	57,4	13,0 (17,8)	13,0
1,3-Циклогексадиен	—	48,6	—0,7	—
[16]Аннулен	—	105	—5	—

* Определение методом ориентации монокристалла, остальные данные получены методом микроволновой спектроскопии.

** С применением для вычисления $\chi_M^{\text{лок}}$ инкрементов Габердигля [63]; в скобках — с применением констант Паскаля, для углеводородов из книги [64], для гетероциклов из работы [9].

*** С применением для вычисления $\chi_M^{\text{лок}}$ параметров Габеки [65].

параметры применяются при расчете $\chi_M^{\text{лок}}$ (см. табл. 1). Выведено соотношение, связывающее нелокальные составляющие диамагнитной восприимчивости, ее аксиальной компоненты и анизотропии: $3\chi_{\text{нелок}} = \chi_{\text{нелок}} = \Delta\chi_{\text{нелок}}$ [65]. К экзальтации диамагнитной восприимчивости близок индекс, основанный на анизотропии оптической поляризуемости [66]. С магнитной анизотропией связан также индекс, основанный на эффекте Фарадея, — экзальтация вращения плоскости поляризованного света образцом ароматического вещества, помещенным в магнитное поле, по сравнению с вращением для гипотетической модели с локализованными связями, вычисленным по инкрементам [14].

Сравнительная простота определения и применимость к различным классам соединений делают экзальтацию диамагнитной восприимчивости доступным индексом ароматичности. Его слабым местом является необходимость расчетов диамагнитной восприимчивости гипотетических соединений по аддитивной схеме, что всегда таит в себе возможность ошибок, тем более, что и для реальных соединений встречаются аномалии. Так, для циклогептатриена и циклопентадиена получены значения, согласно которым они должны бы быть отнесены к ароматическим соединениям ($\Delta = 8,1$ и $6,5$ соответственно) [63, 65].

Самым простым в выполнении экспериментальным методом исследования ароматичности, требующим к тому же минимального количества вещества, является определение химических сдвигов протонов ароматического кольца в спектрах ЯМР ¹H. Вследствие кольцевых токов, генерирующих в ароматических соединениях анизотропное диамагнитное поле, направленное внутри кольца против, а вне кольца — по внешнему магнитному полю, сигналы протонов, расположенных внутри кольца или над ним, смещаются в сильное поле, а сигналы протонов, лежащих в плоскости кольца с наружной стороны — в слабое поле (диатропия). В антиароматических соединениях возникает парамагнитное поле, отчего сигналы внутренних протонов смещаются в слабое поле, а внешних — в сильное поле (паратропия).

Наиболее ярко различие между диатропными ароматическими и паратропными антиароматическими системами проявляется в ряду аннуленов, где регистрация химических сдвигов протонов послужила главным инструментом при классификации по признаку ароматичности, подтвер-

дившей справедливость правила Хюккеля. Разность химических сдвигов внешних и внутренних протонов в спектрах ЯМР ^1H ароматических нейтральных $[4n+2]$ аннуленов составляет 7—12 м. д., в спектре ароматического $[16]$ аннуленид-дианиона — около 16 м. д. (см. [4]). Для антиароматических аннуленов эта разность имеет обратный знак и составляет 2—7 м. д., а для антиароматического $[18]$ аннуленид-дианиона — около 30 м. д. Большая разность для анионов отражает то обстоятельство, имеющее теоретическое обоснование [67], что в заряженных ароматических-антиароматических системах кольцевой ток больше, чем в нейтральных. В серии диатропных тетра-*трет*-бутилзамещенных бисдегидро $[N]$ аннуленов, содержащих *трет*-бутильные группы в α -положениях к тройным связям, разность между химическими сдвигами внешних и внутренних протонов, принятая за меру кольцевого тока, с увеличением размера цикла уменьшается от 13,8 м. д. при $N=14$ (XVI) до 4,0 м. д. при $N=30$ [42]. То, что в спектре ЯМР ^1H кекулена (XXXIII) сигнал шести внутренних протонов находится в слабом поле при 8,37 м. д., а не далеко в сильном поле, как у $[18]$ аннулена, послужило доказательством бензоидной структуры (XXXIIIa) [52] (см. гл. II).

В мостиковых $[4n+2]$ аннуленах химические сдвиги протонов, расположенных над плоскостью цикла, сильно смещены в сильное поле. Например, в 1,6-метано $[10]$ аннулене (XIII), $\text{X}=\text{CH}_2$, протоны CH_2 -группы резонируют при $-0,51$ м. д., а протоны кольца — при 6,95—7,27 м. д. [41]. Восстановление *транс*-15,16-диметил-15,16-дигидропирена (XXI), $\text{R}=\text{Me}$ в дианион с переходом от 14π -электронной ароматической системы к 16π -электронной антиароматической системе вызывает изменение химических сдвигов протонов метильных групп с $-4,25$ до 21,0 м. д., а протонов кольца — с 8,14—8,65 до $-3,2\div -4,0$ м. д. [41].

Подавляющее большинство ароматических соединений содержит средние или малые циклы, которые имеют только наружные протоны. Их химические сдвиги приходится сравнивать не с химическими сдвигами внутренних протонов, а протонов в модельных соединениях. В случае бензола, например, в качестве модели может быть выбран 1,3-циклогексадиен, относительно сигналов олефиновых протонов которого сигнал в спектре бензола на 1,5 м. д. сдвинут в слабое поле. Казалось бы, по степени смещения сигналов можно судить о силе кольцевого тока и, следовательно, о степени ароматичности. Доступность спектров ЯМР ^1H и кажущая простота интерпретации породили много попыток такого рода. Их несостоятельность в общем случае обусловлена тем, что только часть увеличения химического сдвига правомерно относить за счет кольцевого тока. Необходимо, кроме того, учитывать вклад эффекта локальной анизотропии и влияние распределения электронной плотности. Анализ, проведенный применительно к полициклическим бензоидным углеводородам [68], показывает, что лишь 50% или менее от общего увеличения химического сдвига может быть приписано эффекту делокализации, тогда как оставшая часть определяется вкладом локальной анизотропии. Простое сопоставление значений химических сдвигов протонов не может дать верного представления о соотношении кольцевых токов и пригодно, скорее, для выявления ароматичности, чем для ее количественной оценки.

Смещения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C при наличии кольцевого тока по абсолютной величине примерно такие же, как и в протонных спектрах, но, поскольку диапазон химических сдвигов ядер ^{13}C на порядок шире, чем ядер ^1H , относительные изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C малы и легко маскируются другими эффектами [69].

Из употребляющихся индексов ароматичности, базирующихся на измерениях химических сдвигов, следует также упомянуть «смещение при разбавлении» и «смещение от растворителя». Первый из них представляет собой смещение сигнала в спектре ЯМР ^1H при разбавлении жидкого ароматического соединения неполярным инертным растворителем, умноженное на молярный объем: $\Delta\delta \cdot V_m$. Отнесение этой величины к аналогичной для бензола дает индекс, выраженный в процентах [8]. «Смещение от растворителя» — разность химических сдвигов полярной молеку-

лы (ацетонитрил) и неполярной (циклогексан) в исследуемом жидком ароматическом соединении. Показано [70], что этот параметр не является мерой кольцевого тока и ароматичности.

2. Структурные критерии

Специфика геометрии молекул ароматических соединений заключается в тенденции к копланарному расположению атомов и выравниванию длин связей в ароматическом цикле. Современные методы установления молекулярной структуры: рентгенография и нейтронография кристаллов, газовая электронография и микроволновая спектроскопия свободных молекул делают доступными геометрические параметры почти всех ароматических систем.

Тенденция к копланарности обусловливается выгодностью коллинеарности осей атомных p -орбиталей для их эффективного перекрывания. Важен вопрос, какое отклонение от плоскостного расположения допустимо без потери ароматичности. Данные об этом дает изучение пространственно напряженных ароматических соединений, таких, как гелицены, кораннулены и, особенно, циклофаны, имеющие короткие мостики. Бензольное кольцо в $[n]$ парациклофанах (XXXV) изогнуто в виде лодки с отклонением от плоскости при $n=7$ на $15-17^\circ$ [54], при $n=6$ на $20-21^\circ$ [71] (по рентгеноструктурным данным), при $n=5$ на $22-24^\circ$ (по данным расчетов) [72]; в производном [5] метациклофана (XXXVI), $n=5$, один край лодки отклонен на 27° , а другой на 12° [73]. Несмотря на это связи в бензольном цикле указанных соединений выравнены, значения длин связей и величины химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H лежат в обычной для ароматических соединений области. Определение анизотропии диамагнитной восприимчивости методом ЯМР ^2H высокого разрешения для 8,11-дидейтеро[5]метациклофана подтверждает ароматичность цикла [74]. Расчеты молекул [5]парациклофана [72] и [6]парациклофана [75] неэмпирическими квантовохимическими методами свидетельствуют о значительной дестабилизации, обусловленной напряжением в изогнутом бензольном цикле.

В ненапряженных ароматических системах встречающиеся отклонения от плоскостного расположения, как правило, незначительны. Исходя из данных для напряженных структур и квантовохимических расчетов, высказано мнение, что и ненапряженные ароматические кольца обладают гибкостью в основном состоянии в пределах отклонения от плоскости на $5-20^\circ$ [76]. Анализ векторов π -орбитальных осей на примере мостиковых [10]аннуленов (XIII) — (XV) указывает, что молекула стремится изогнуться так, чтобы перекрывание π -орбиталей было максимальным [77].

Устойчивость планарной геометрии системы, оцениваемая расчетом изменения энергии при перегибе по одной из осей, предложена в качестве теоретического конформационного критерия ароматичности — антиароматичности [78]. Системы, в которых переход к неплоской конформации вызывает значительное экзотермическое, значительное эндотермическое или незначительное изменение энергии, относят к ароматическим, антиароматическим или неароматическим соответственно. Неэмпирическим методом МО (базис 6—21G) найдено, что для ароматических бензола, пиридина, пиразина перегиб по оси 1—4 на 20° требует энергии 62,8, 37,7, и 33,5 кДж/моль, а для неароматического 1,4-дигидропиразина — энергии —9,2 кДж/моль. Согласно данному критерию система дикатиона циклобутадиейна (V), $R=\text{H}, \text{Me}$, для которой неэмпирические расчеты [27, 79] показывают предпочтительность неплоской конформации, сложенной по диагонали, например, на $\sim 35^\circ$ для $R=\text{H}$ при энергетическом барьере —19 кДж/моль (базис 4—31 G), должна быть отнесена к неароматическим. Из данных о нарушении плоского строения цикла в напряженных ароматических молекулах и отсутствии прямой зависимости между акомпланарностью и антиароматичностью [10] следует, что степень планарности сама по себе недостаточна в качестве критерия.

Длины связей углерод — углерод в ароматических соединениях имеют промежуточные значения между длиной простой связи $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ (1,465 Å в бутadiене [80]) и двойной связи $C=C$ (1,337 Å в этилене [80]). Между ароматическими и антиароматическими соединениями прослеживается четкое различие в распределении связей. Так, в плоской молекуле ароматического [18] аннулена (XXVI) нет альтернирования связей: 12 внутренних связей имеют длину 1,38 Å и 6 наружных — длину 1,42 Å, тогда как в конформационно подвижной молекуле антиароматического [16] аннулена (XXVII) чередуются простые (1,44—1,47 Å) и двойные (1,31—1,35 Å) связи [4].

Молекула бензола по данным всех известных методов обладает симметрией D_{6h} с одинаковыми связями (1,397 Å). Несмотря на это, недавно высказано мнение о том, что и здесь не исключена структура симметрии D_{3h} с альтернирующими связями ввиду возможности расположения молекул в кристаллах с поворотом на 30° и усреднения при газofазных методах [81]. Такая точка зрения встречает возражения, в частности, на том основании, что, согласно квантовохимическим расчетам неэмпирическим методом (базис 3—21 G*) структура симметрии D_{3h} не соответствует минимуму поверхности потенциальной энергии и по стабильности заметно уступает структуре D_{6h} [82].

В немногих других ароматических системах длины связей, по рентгеноструктурным данным, также одинаковы: например, в катионе трифенилциклопропена (IV), $R=Ph$ 1,373 Å [83], в циклооктатетрадиенид-анионе (X) 1,407 Å [84]. Однако полная выравненность связей представляет собой, скорее, исключение. У подавляющего большинства карбоциклических ароматических соединений, не говоря уже о гетероциклических, длины связей $C-C$ не вполне равноценны. Введение в бензольное кольцо заместителей или аннелирование нарушает полную выравненность связей. В нафталине (XXVIII) связи $C_\alpha-C_\beta$ укорочены до 1,371 Å, а остальные удлинены до 1,412—1,422 Å [80]; в фенантрене длина связи $C(9)-C(10)$ составляет всего 1,350 Å, а связь $C(10)-C(10a)$ растянута до 1,453 Å [85].

В широких пределах колеблются длины связей с участием гетероатомов в гетероароматических соединениях. Структурные исследования гетероаналогов бензола с атомами элементов пятой группы показывают, что с возрастанием номера периода угол в цикле при гетероатоме уменьшается, а длина связи углерод — гетероатом увеличивается, составляя в пиридине 117° и 1,37 Å, в фосфабензоле (фосфорине) 101° и 1,73 Å, в арсабензоле 97° и 1,85 Å, в стибабензоле 93° и 2,04 Å [86]. В той же последовательности уменьшается стабильность соединений. Однако все молекулы остаются плоскими с выравненными длинами связей $C-C$ в интервале 1,38—1,41 Å, что свидетельствует о сохранении ароматичности, ослабленной неблагоприятной геометрией.

Степень выравненности длин связей в цикле предложено использовать в качестве количественной характеристики ароматичности путем введения специальных индексов. Индекс Джалга [87] представляет собой произведение двух множителей:

$$A = A_1 \cdot A_2 = [1 - 225/n \sum (1 - d_{rs}/\bar{d})^2] \cdot \Pi [1 - (\Delta q_{ij}/d_{ij})^2].$$

Первый член описывает собственно меру выравненности n связей $C-C$ цикла, имеющих длину d между атомами r и s при средней длине \bar{d} . Этот показатель очень мало чувствителен к варьированию длин связей: бензол 1,00, нафталин 0,90, азулен 1,00, пиррол 0,91. Поэтому введен дополнительный множитель, учитывающий разность π -зарядов Δq_{ij} на соседних атомах. Введение корректирующего множителя, который оперирует с величинами зарядов, рассчитываемыми квантовохимическим методом, приводит к потере индексом A чисто экспериментальной основы. Высказаны критические замечания и мнение о неудовлетворительности индекса Джалга [9, 88, 89].

На анализе длин связей, полученных экспериментально или рассчитанных квантовохимическим методом, построен индекс, опирающийся на

так называемую модель «гармонического осциллятора ароматической стабилизации» (HOMAS) [90]:

$$I(\text{HOMAS}) = 1 - \frac{98,89}{n} \sum_{r=1}^n (d_{\text{опт}} - d_r)^2.$$

Вычисление и суммирование квадратов разностей производится отдельно для каждого вида связи с использованием оптимального значения длины ($d_{\text{опт}}$): C—C 1,397, C—N 1,338, N—N 1,308, C—O 1,300 Å. Применительно к полициклическим соединениям данный индекс более удобен для характеристики ароматичности отдельных циклов [90].

Поскольку непосредственное сравнение длин связей с участием разных атомов невозможно, используется переход от экспериментальных значений длин связей (d) к их порядкам (N) путем пересчета по корреляционному уравнению: $N = ad^{-2} - b$, где a и b — эмпирические константы (значения см. [9, 91]). Далее задача сводится к выработке индекса, отражающего варьирование порядков связей. Пожарским предложен [9] индекс $\Delta\bar{N}$ — средняя величина колебаний порядков n связей, включая одинаковые связи, рассчитываемая как сумма всех разностей ΔN , деленная на их количество, которое равно числу сочетаний из n по 2: $\Delta\bar{N} = \Sigma \Delta N / C_n^2$. Чтобы выразить ароматичность в процентах, ароматичность бензола ($\Delta\bar{N} = 0$) принята за 100%, а цикlopентадиена ($\Delta\bar{N} = 0,49$) — за 0, что дает шкалу по показателю $I = 100 (1 - \Delta\bar{N}/0,49) \%$.

Берд на той же основе ввел сходный индекс [91—93], где варьирование порядков связей описывается как отношение среднего квадратичного отклонения к средней арифметической величине порядков связей:

$$V = \frac{100}{N} \sqrt{\Sigma (N - \bar{N})^2 / n}.$$

Для шкалы ароматичности за 100% принята ароматичность полностью делокализованной системы ($V = 0$), за 0 — индекс для соответствующей кекулевской структуры с полностью локализованными связями ($V_K = 35$ для пятичленных циклов, $V_K = 33,5$ для шестичленных циклов): $I = 100(1 - V/V_K) \%$ (табл. 2).

Структурные индексы построены на результатах эксперимента, хорошо дифференцируют соединения по их ароматичности, обеспечивают единую непрерывную шкалу, позволяют в случае полициклических соединений оценивать как систему в целом, так и отдельные ее циклические фрагменты. К ограничениям относится неприменимость к симметричным системам. При сопоставлении двух вариантов структурных индексов видно, что расположение соединений по степени ароматичности в целом сходно, хотя соотношения ароматичностей в ряде случаев не совпадают, иногда существенно. Так, согласно индексу Пожарского, фуран в 8 раз, а фосфол в 12 раз менее ароматичны, чем бензол, тогда как согласно индексу Берда — всего в 2,3 и 2,8 раза соответственно; по первой шкале 1,2,4-триазол ароматичнее тетразола, а по второй шкале наоборот. Поскольку оба индекса базируются на одном и том же массиве данных и отличаются только способом их математической обработки, качественные расхождения неоправданны. Требуется выработка единого подхода.

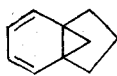
В работе [94] предложено за критерий ароматичности, названный индексом кольцевого тока, принять наименьший из полных ($\pi + \sigma$) порядков связей системы, рассчитанных одним из полуэмпирических методов MO (SINDO1) с оптимизацией геометрии. Рассмотрение приводимых значений для отдельных соединений обнаруживает ряд противоречий с данными экспериментальных критериев. Так, пиразол оказывается неароматическим соединением, а фуран ароматичнее не только пиразола, но и имидазола (ср. табл. 2).

Сведения о степени фиксации связей в ароматическом кольце можно получить из значений констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов ($^3J_{\text{HH}}$) в спектрах ЯМР ^1H . Константы $^3J_{\text{HH}}$ при прочих равных условиях находятся в линейной зависимости от длины (порядка)

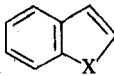
Структурные индексы ароматичности

Соединение	Ароматичность в %		Соединение	Ароматичность в %	
	[9]	[91, 92]		[9]	[91, 92]
Бензол	100	100	Пиридин	82	85,7
Нафталин	63	—	Пиридазин	65	78,9
Тиофен	45	66	Пиримидин	67	84,3
Пиррол	37	59	Пиразин	75	88,8
Селенофен	37	59	1,2,3-Триазин	65	76,9
Телурофен	20	48	1,2,4-Триазин	71	86,1
Фуран	12	43	1,3,5-Триазин	100	100
Фосфол	8	35	1,2,4,5-Тетразин	88	97,8
Тетразол	80	72	Пиридиний	54	66,7
1,2,4-Триазол	71	81	Пирилий	28	65,8
Пиразол	61	73	Фосфорин	61	74,1
Имидазол	43	64	Сиднон	17	42
Тиазол	43	64	Пиридон-2	22	59

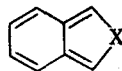
связи С—С и тем больше, чем меньше длина (больше порядок) связи [69]. При полной выравниваемости связей в бензоле отношение констант смежных связей $J_{\text{отн}} = 1$, при полной локализации простых и двойных связей в 1,3-циклогексадиене или соединении (XLI) $J_{\text{отн}} \approx 0,5$. В ароматических бициклических соединениях $J_{\text{отн}}$ имеет промежуточные значения, например в нафталине $J_{12}/J_{23} = 0,82$ [95]. Так как вицинальные константы спин-спинового взаимодействия зависят не только от длины связи С—С, но также в плоских системах от валентных углов С—С—Н, различных в пяти- и шестичленных циклах, и от электроотрицательности присутствующих в молекуле гетероатомов и заместителей, данный индекс имеет ограниченное применение. Он пригоден для сравнения только близких по структуре соединений, например бензогетероциклов (XLII) и (XLIII), имеющих формально бензоидное и орто-хиноидное строение, а значения констант $J_{\text{отн}} = J_{45}/J_{56}$ в интервале 0,89—0,93 и 0,70—0,74 соответственно [95].



(XLI)



(XLII)



(XLIII)

X = NR, O, S

3. Энергетические критерии

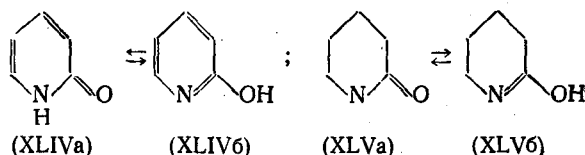
Сама возможность существования ароматических систем обусловлена тем, что циклическая делокализация π -электронов приводит к повышению термодинамической устойчивости молекулы, т. е. к понижению уровня ее внутренней энергии. Выигрыш энергии является необходимым условием ароматичности и мог бы служить достаточным критерием при наличии надежных методов его определения. Сложность использования энергетических критериев заключается как раз в несовершенстве этих методов. Принципиальная трудность состоит в том, что энергию реальной ароматической молекулы приходится сопоставлять с энергией гипотетической молекулы с невзаимодействующими локализованными двойными и простыми связями. Разность энергий этих структур, которая носит название энергии резонанса (ЭР), не может быть определена целиком на экспериментальной основе, поскольку структура сравнения реально не существует. Поэтому ЭР как главный энергетический критерий ароматичности или определяют комбинацией экспериментального и расчетного методов (эмпирическая ЭР) или рассчитывают теоретически методами квантовой механики.

Эмпирическую энергию резонанса (ЭРЭ) находят как разность между теплотой сгорания или теплотой гидрирования ароматического соединения, определяемой экспериментально, и соответствующей величиной для модельной структуры, вычисляемой по аддитивной схеме как сумма вкладов отдельных связей:

$$E(\text{ЭРЭ}) = -(\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{аддит}})$$

(знак минус указывает, что ЭР ароматических систем приняты положительными). Определение ЭРЭ из теплот гидрирования предпочтительнее, если гидрирование доступно, так как представляет собой прямую разность не столь больших чисел, как при определении из теплот атомизации. Основной источник неопределенности заключается не в ошибках термохимического эксперимента, а в сложности учета всех факторов при вычислении теплот атомизации или гидрирования модельного соединения. В частности, нет единой методики оценки энергии простой связи $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ в структурах без сопряжения. В зависимости от использования при расчете теплоты сгорания 1,3,5-циклогексатриена усредненных вкладов связей или вкладов связей с учетом окружения величина ЭРЭ бензола колеблется от 0,5 до 3 эВ (см. [3], с. 19). Значения ЭРЭ для некоторых соединений, определенные из теплот сгорания, приведены ниже в табл. 3. Попытки вывести рациональные численные значения вкладов связей на основании критического анализа термохимических данных, путем компромиссов и допущений, мало улучшают положение [96].

Представление о величине энергии стабилизации может дать экспериментальное изучение обратимых химических превращений: кислотно-основных, таутомерных, окислительно-восстановительных. Так, константы равновесия, отвечающие образованию ароматических ионов, однозначно указывают на их стабилизацию. Об этом свидетельствуют повышенная кислотность цикlopentадиена, депротонирующегося в ароматический цикlopentадиед-анион (II), ($pK_a = 15$ [5]) в сравнении с кислотностью, например алканов ($pK_a = 68-70$ [97]); повышенная основность кетонов: циклопропенона, тропона, феналенона ($pK_a = -3,1, -0,6, -1,4$ соответственно [98]), при протонировании которых образуются гидроксипроизводные ароматических катионов циклопропениия (IV), тропилиия (III), феналения, в сравнении с основностью, например ацетона ($pK_a = -7,2$); значения констант равновесия (pK_{R^+}) реакции: $R^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H^+$, для ароматических катионов: трициклопропилциклопропениия (IV), $R = C_3H_5$ ($pK_{R^+} = 10,0$ [99]), одного из самых стабильных карб-катионов, тропилиия (III) ($pK_{R^+} = 4,7$ [100]), мостикового катиона [15] аннуления (XXIII) ($pK_{R^+} > 8,7$ [5]) и др., в сравнении, например, с таким стабилизированным сопряжением катионом, как Ph_3C^+ ($pK_{R^+} = -6,4$ [100]). Из сопоставления двух обратимых реакций, в одной из которых участвуют ароматические, а в другой неароматические, но близкие по структуре соединения, может быть определена разность ЭРЭ ароматических таутомеров. Так, сопоставление констант таутомерного равновесия ароматических соединений 2-пиридон (XLIVa) \rightleftharpoons 2-гидроксипиридин (XLIVб) и соответствующих гидрированных моделей (XLVa) \rightleftharpoons (XLVб) показывает, что ЭРЭ 2-гидроксипиридина на $0,32 \pm 0,04$ эВ больше, чем 2-пиридона [8].



При определении эмпирической ЭР структура сравнения, энергия которой вычисляется суммированием вкладов связей, выведенных из данных для алканов и алкенов, представляет собой модель с альтернированием связей, т. е. с геометрией, отличной от геометрии ароматической молекулы, имеющей выравненные связи. Энергия резонанса, отнесенная к

Значения энергии резонанса

Соединение	E (ЭРЭ), эВ [8, 101]	В расчете на один π -электрон			
		E (ЭД), β [99, 108]	E (ЭРД), эВ [105, 109—111]	E (ЭРГШ), β [102, 112, 113]	E (ТЭР), β [114, 115]
Бензол	1,56	0,333	0,145	0,065	0,046
Нафталин	2,64	0,368	0,132	0,055	0,039
Антрацен	3,62	0,380	0,114	0,047	0,034
Фенантрен	3,96	0,389	0,138	0,055	0,039
Тетрацен	4,77	0,385	0,101	0,042	0,031
Пентацен	—	0,388	0,091	0,038	0,029
Пирен	4,72	0,407	0,131	0,051	0,037
Перилен	5,48	0,412	0,131	0,048	0,037
Азулен	1,30	0,336	0,017	0,023	0,015
Циклобутadiен	—	0,000	—0,193	—0,268	—0,307
Бензоциклобутadiен	—	0,298	0,054	—0,027	—0,049
Пентален	—	0,307	0,001	—0,018	—0,026
Циклопропений-катион	—	—	—	0,365	0,268
Циклопентадиенид-анион	—	—	—	0,111	0,094
Тропилий-катион	—	—	—	0,108	0,032
Пиридин	1,00	—	0,151	0,058	0,038
Пиримидин	—	—	0,146	0,049	0,032
Пиразин	—	—	0,106	0,049	0,022
Пиррол	0,92	—	0,038	0,039	0,040
Фуран	0,68	—	0,031	0,007	0,007
Тиофен	1,24	—	0,047	0,032	0,033
Хинолин	2,05	—	0,142	0,052	0,036
Изохинолин	—	—	0,142	0,051	0,033
Индол	2,04	—	0,103	0,047	0,038
Изоиндол	—	—	0,050	0,029	0,032
Карбазол	3,21	—	0,127	0,051	—

структуре сравнения с той же геометрией, называется вертикальной энергией резонанса. Она больше ЭРЭ на величину энергии деформации, необходимой для того, чтобы растянуть двойные и сжать простые связи. Энергия деформации при переходе от циклогексатриена к бензолу оценивалась в 1,17—1,60 эВ, а вертикальная ЭР бензола в 2,73—4,83 эВ [101].

Поскольку общая энергия стабилизации системы зависит от ее размера, для сравнения разных систем пользуются значениями ЭР в расчете на один π -электрон. Предлагались также нормализация ЭР в расчете на один атом [102], на одну связь [103] и отношение ЭР к полной π -электронной энергии структуры сравнения (% ЭР) [104].

В приближении Хюккеля величиной, которая должна соответствовать вертикальной ЭР, является энергия делокализации (ЭД). Она представляет собой разность между вычисленной методом МОХ π -энергией системы и π -энергией двойных связей, изображаемых в кекулевской структуре, вклад каждой из которых приравнивается к π -энергии молекулы этилена (2 β). Так как бензол обладает π -энергией, вычисленной методом МОХ, равной 8 β , а циклогексатриен — π -энергией трех молекул этилена, равной 6 β , ЭД бензола составляет 2 β , значения ЭД некоторых других углеводородов приведены в табл. 3. Исходя из величин ЭД, следовало бы ожидать, что все аннулены, кроме циклобутadiена, а не только отвечающие правилу Хюккеля, должны быть ароматическими, так же как бензоциклобутadiен или пентален, не существующие в свободном состоянии. По величине ЭД на π -электрон (табл. 3) бензол уступает полициклическим углеводородам, а низшие полиацены высшим, что противоречит фактическим данным о стабильности и свойствах этих соединений.

Учитывая неприменимость ЭД в качестве критерия ароматичности и грубые приближения, к которым приходится прибегать при расчете энергий гипотетических циклических полиенов как объектов сравнения, Дьюар предложил заменить их на ациклические полиены с открытой цепью [105]. Это внесло кардинальное улучшение в расчет ЭР. При определении ЭР по Дьюару (ЭРД) для вычисления теплот атомизации исследуемого циклического соединения используют метод МО ССП Паризера —

Парра — Попла, а для вычисления теплоты атомизации структуры сравнения — суммирование энергий двойных и простых связей, которые в ряду полиенов найдены постоянными:

$$E(\text{ЭРД}) = -(\Delta H_{\text{цикл}} - \Delta H_{\text{ацикл}}).$$

Отнесение к числу π -электронов системы дает ЭРД на π -электрон, обозначаемую в англоязычной транскрипции REPE (resonance energy per electron). Данный параметр (табл. 3) гораздо лучше согласуется с фактическим материалом: имеет наивысшее значение для бензола, понижается при переходе от низших полиенов к высшим, для пенталена приближается к нулю, для циклобутадиена приобретает отрицательное значение. При наличии термохимических данных для ациклических полиенов ЭРД может рассчитываться на их основе с достижением тех же результатов, что при вычислении теплот атомизации ациклических полиенов суммированием энергий связей [106]. Энергия резонанса по Дьюару (ЭРД) меньше ЭРЭ на величину энергии сопряжения в ациклическом полиене, которая может быть выражена через энергию сопряжения бутадиена [107]:

$$E(\text{ЭРД}) = E(\text{ЭРЭ}) - nE(\text{ЭС}) (\text{бутадиена}),$$

где n — число простых связей в структуре сравнения.

С развитием квантовой химии стало возможным рассчитывать ЭР целым теоретически неэмпирическим методом. Для бензола квантовомеханическая вертикальная ЭР, полученная неэмпирическим методом МО ССП (базис DZ) с учетом электронной корреляции составляет 3,34 эВ, энергия деформации 1,30 эВ, адиабатическая ЭР, эквивалентная ЭРЭ, 2,17 эВ, нормализованная ЭР, эквивалентная ЭРД, вычисленная по уравнению (4), 1,00 эВ при энергии сопряжения бутадиена 0,39 эВ [107].

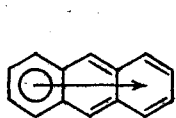
Формулируя новый теоретический критерий ароматичности, Дьюар отказался одновременно и от гипотетических циклополиенов в качестве моделей сравнения, и от метода МОХ для расчета энергий, высказав мнение о нецелесообразности его дальнейшего использования в органической химии [105]. Однако оказалось, что принципиальным моментом является не изменение метода расчета, а смена моделей. Гесс и Шаад показали [106, 107], что при соотношении π -энергии сопряженной циклической системы, рассчитанной методом МОХ, с π -энергией соответствующего ациклического полиена, полученной по аддитивной схеме, наблюдается такое же удовлетворительное согласие с фактическими данными, как и при использовании метода МО ССП (табл. 3). Для вычисления энергии ациклического полиена при расчете энергии резонанса по Гессу-Шааду (ЭРГШ) требуются эмпирические параметры для энергий связей не двух, а восьми типов в зависимости не только от кратности связи, но также от количества и положения атомов водорода [112, 116].

Способ расчета ЭР в рамках метода МОХ разработан [114, 115] с использованием приемов теории графов. В методе МОХ полная π -энергия молекулы выражается как сумма энергий молекулярных орбиталей с учетом их заполнения. Задача сводится к определению коэффициентов характеристического полинома, корни которого представляют собой энергии орбиталей (в единицах β). Топологическая схема, основанная на теоретико-графовой теореме Закса, позволяет вычислять коэффициенты полинома непосредственно из молекулярной структурной формулы (молекулярного графа). Коэффициенты подсчитываются суммированием полного числа компонент молекулярного графа с учетом циклического компонента. Если опустить вклад циклического компонента в коэффициенты, будет получен полином, соответствующий как бы той же системе, но без цикла. Суммирование корней этого полинома, называемого ациклическим, дает энергию сравнения, вычитание которой из π -энергии сопряженной системы приводит к топологической энергии резонанса (ТЭР) [114, 115]:

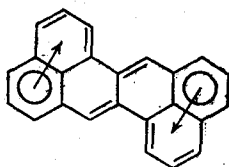
$$E(\text{ТЭР}) = \sum_{i=1}^n g_i (x_i - x_i^{\text{ac}}),$$

где x_i и x_i^{ac} — корни циклического и ациклического полинома, а g_i — число заполнения π -орбиталей электронами (табл. 3). Если при определении ЭРД и ЭРГШ энергия сравнения принадлежит ациклическому полимену, изображаемому структурной формулой, при определении ТЭР она имеет лишь математическое описание в виде ациклического полинома. Благодаря этому ТЭР применима не только к нейтральным карбо- и гетероциклическим молекулам, для которых можно написать кекулевские структуры, но и к ионам, радикалам, возбужденным состояниям, необычным сочетаниям атомов.

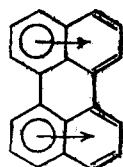
Помимо расчетов ЭР, основывающихся на метрдах МО ССП и МОХ, предложено несколько способов вычисления ЭР карбоциклических бензоидных систем с эмпирической параметризацией, которые имеют общность с методом валентных схем и строятся на базе секстетных структур Клара [117], кекулевских структур [108] или «конъюгированных» циклов [118], выявляемых в молекулярной структуре. Введенное Кларом выделение кругом — символом секстета π -электронов — тех колец в полициклических углеводородах, которые, как и кекулевская структура бензола, имеют три двойные связи, позволило качественно интерпретировать многие свойства [119, 120]. Кроме секстетов в молекуле различают кольца, которые способны «разбавлять» секстет за счет перехода к ним двух π -электронов, что показано стрелкой, как в антрацене (XLIV), кольца с фиксированными двойными связями, как в цетрене (XLV), или «пустые» кольца, как центральное кольцо в перилене (XLVI). Постулировано, что соединение тем более ароматично, чем больше в его формуле секстетов и чем меньше секстеты «разбавлены» участием смежных колец.



(XLIV)



(XLV)



(XLVI)

Для количественного определения ЭР полициклического бензоидного углеводорода, написав все структуры Клара, подсчитывают в каждой число секстетов, изолированных двойных связей и циклов, «разбавляющих» смежный секстет, суммируют числа, после чего, пользуясь численными значениями этих параметров (в эВ), по линейному уравнению вычисляют ЭР [117]. Значения параметров задают из эмпирической корреляции с ЭРД. Данный метод пригоден также для характеристики локальной ароматичности отдельных циклов. Сходным образом осуществляется расчет на базе кекулевских структур [108] или конъюгированных циклов [118], когда рассматривают и квалифицируют по видам каждое кольцо в каждой кекулевской структуре. Теоретический анализ свидетельствует, что между разными методами расчета ЭР существует внутренняя общность [116].

Все варианты величины ЭР, при расчете которой структурой сравнения служит ациклический полиен, являются ЭР в-смысле Дьюара. Этот теоретический индекс ароматичности позволяет провести грань между ароматическими, антиароматическими и неароматическими соединениями в зависимости от того положительна, отрицательна или близка к нулю ЭР, а также построить непрерывную шкалу ароматичности по мере возрастания ЭР на π -электрон. Сопоставление трех вариантов шкал: ЭРД, ЭРГШ и ТЭР (табл. 3) показывает, что они, в целом, симбатны, хотя и имеют определенные различия или несоответствия. Так, по величине ЭРД бензоциклобутadiен ароматичен, причем в большей степени, чем азулен и фуран, а пентален неароматичен, тогда как по величине ЭРГШ и ТЭР бензоциклобутadiен и пентален антиароматичны. Обращает на себя внимание, что в двух последних шкалах, где рассчитаны ЭР ионов, на первом месте по ароматичности стоит не бензол, а, с большим отры-

вом, катион циклопропена, за которым следуют циклопентадиенид-анион и тропилий-катион. Дикатион циклобутадиения по величине ЭРГШ на π -электрон ($-0,002\beta$) [102] относится к неароматическим системам, что согласуется с данными конформационного критерия (см. гл. III). Относительные положения близких по строению соединений в разных шкалах не всегда совпадают. Например, в шкалах ЭРД и ТЭР пиридин более ароматичен, чем пиразин, а в шкале ЭРГШ их ароматичность одинакова, тогда как по данным структурных критериев (табл. 2) пиразин ароматичнее пиридина.

Следует отметить, что выводы об ароматичности, основанные на величине ЭР, сильно зависят от применяемого квантовохимического метода расчета, особенно в пограничных случаях. Наглядным примером может служить дискуссия о природе электронной системы бицикло[6.2.0]декапентаена (XXXI) [48]. Простым методом МОХ и другими была предсказана антиароматичность системы и одновременно, исходя из теории графов, сделано заключение о ее диатропности [121], что могло бы иметь принципиальное значение как отрицание обязательной взаимосвязи между диатропностью и ароматичностью. С другой стороны, неэмпирическим методом получено указание на слабую ароматичность $E(\text{ЭР}) = 0,17 \text{ эВ}$ [122], лучше согласующееся с выводами из экспериментальных данных (ЯМР, рентгеноструктурных, термодимических) [48]. Во избежание подобных ситуаций целесообразно ароматическими (антиароматическими) на основании расчета называть лишь системы с большой абсолютной величиной ЭР [123].

Важное значение теоретических методов состоит в выявлении природы ароматической стабилизации и установлении ее взаимосвязи с магнитными и структурными свойствами, используемыми в качестве экспериментальных критериев. Как большой успех расценивается [59] установление количественной зависимости между ЭР и магнитными параметрами молекулы. Выведено простое соотношение, связывающее ЭР с кольцевым током (K) и обусловленной им нелокальной диамагнитной восприимчивостью $[N]$ аннуленов с $4n+2$ π -электронами [124, 125]:

$$E(\text{ЭР}) = -\frac{\pi^2}{mS} K, \quad (1)$$

$$E(\text{ЭР}) = -\text{const} \frac{\chi_{\text{нелок}}}{S^2}, \quad (1')$$

где S — площадь цикла (для бензола принято $S=1$), $m=3$ [125] или $m=4$ [126], $\text{const} = -\frac{1}{8m} \left(\frac{hc}{e} \right)^2$. Знак кольцевого тока, характеризующий его направление, противоположный знаку энергии резонанса, означает, что диатропность является неперменным атрибутом ароматичности [104]. Исходя из уравнения (1), найдена линейная корреляция между отношением разности химических сдвигов ($\Delta\delta$) внешних и внутренних протонов в нейтральных ароматических $[N]$ аннуленах (см. табл. 2) в площади цикла S и величиной $E(\text{ЭР})$ на π -электрон [126]:

$$\Delta\delta/S = k \cdot E(\text{ЭР})/N, \quad (2)$$

где k — коэффициент пропорциональности. Установленная взаимосвязь энергии резонанса с кольцевым током, показывающая, что делокализация связывающих π -электронов в цикле — общий источник как ароматической стабилизации, так и диамагнитной экзальтации, дает теоретическое обоснование использования экспериментальных магнитных критериев.

На основании статистической обработки численных значений 12 разных индексов ароматичности для 15 гетероциклов и бензола методом основных признаков сделано заключение о том, что структурные критерии I , ΔN и энергетический критерий ЭРД, с одной стороны, и магнитные критерии χ_m , Λ — с другой, взаимно ортогональны, представляя собой шкалы двух типов ароматичности — «классической» и «магнитной» [89].

Остальные индексы занимают промежуточное положение. Каких-либо соображений о физической природе ортогональности не высказывается, хотя данный вывод находится в явном противоречии с зависимостями по уравнениям (1), (2). Не исключено, что дело не в принципиальном различии шкал, а в несовершенстве определения численных значений магнитных характеристик χ_m и Δ , особенно для гетероциклов (см. гл. III).

IV. АРОМАТИЧНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Реакционная способность длительное время была главным критерием ароматичности. Уже через год после публикации Кекуле о структуре бензола и об ароматических соединениях как структурно подобных бензолу Эйленмейером было выдвинуто представление о химическом подобии ароматических соединений [18]. Поскольку для бензола характерны реакции электрофильного замещения, именно способность к этим реакциям считалась, а в ряде работ и до сих пор считается признаком ароматичности. Склонность ароматических соединений к реакциям замещения, а не присоединения, тенденция «сохранять тип» обусловлена их повышенной термодинамической устойчивостью, т. е. пониженным уровнем свободной энергии. Однако реакционная способность зависит не только от уровня свободной энергии основного состояния субстрата, но определяется разностью уровней основного и переходного состояний — свободной энергией активации. Энергия же переходного состояния в общем случае изменяется в столь широких пределах, что изменение верхней границы активационного барьера может полностью перекрыть влияние изменения нижней границы, зависящей от степени ароматичности.

Наглядную иллюстрацию дает рассмотрение следующего ряда ароматических соединений: цикlopentadiенид натрия, пиррол, бензол, пиридин, бромид тропилия. Цикlopentadiенид-анион исключительно легко вступает в реакции электрофильного замещения, при переходе к пирролу и далее к бензолу и пиридину легкость электрофильного замещения уменьшается, а катион тропилия до сих пор не удалось ввести ни в одну из электрофильных реакций. С другой стороны, соли тропилия очень легко взаимодействуют с разнообразными нуклеофильными реагентами, пиридин вступает в такие реакции труднее, бензол — очень трудно, а цикlopentadiенид натрия вообще не реагирует. В представленном ряду реакционная способность по отношению к электрофильным реагентам уменьшается при переходе от цикlopentadiенид-аниона к тропилий-катиону, а по отношению к нуклеофильным реагентам — в противоположной последовательности без всякой видимой связи со степенью ароматичности. Причина отсутствия корреляции между реакционной способностью и ароматичностью состоит здесь именно в том, что энергия активации изменяется главным образом за счет понижения или повышения уровня энергии переходного состояния. Природа такого изменения понятна в терминах теории столкновений. Очевидно, что силы отталкивания, которые необходимо преодолеть сближающимся частицам, несравненно больше, когда частицы несут одноименный заряд, как при электрофильной атаке на катион тропилия, чем когда они разноименно заряжены, как при электрофильной атаке на цикlopentadiенид-анион. То же относится к легкости нуклеофильной атаки на катион тропилия и ее затрудненности в случае цикlopentadiенид-аниона. π -Избыточный гетероцикл пиррола и π -дефицитный гетероцикл пиридина занимают между ионами и бензолом соответствующие промежуточные положения.

Даже в идеальных для сравнения соединений условиях: при унификации реагента, общности механизма, отсутствии или нивелировке сольватационных, каталитических и других эффектов, реакционная способность прямо зависит от степени ароматичности только при неизменности уровня энергии переходного состояния. На практике же и указанные условия, как правило, не выполняются. Поэтому реакционная способность в общем случае не может служить критерием ароматичности. Лишь в серии близких по строению веществ, когда изменения энергии переходного

и основного состояний оказываются пропорциональны, между изменениями энергии резонанса и свободной энергией активации наблюдается линейная корреляция, как, например, в случае реакции Дильса-Альдера ароматических углеводородов с малеиновым ангидридом [127]. К тому же тенденция к «сохранению типа» характерна не только для ароматических, но и для некоторых неароматических сопряженных систем. На этом основании авторы [13, 128] предложили объединить ароматические и неароматические соединения, проявляющие данную тенденцию в общую группу, назвав их новым термином «менеидические» (meneidic) а от термина «ароматические» отказаться, однако не встретили поддержки.

Между реакционной способностью и ароматичностью нет простой зависимости, но глубокая и сложная взаимосвязь существует. Электронное строение субстрата не только определяет нижнюю границу активационного барьера, но и накладывает отпечаток на структуру переходного состояния и промежуточных продуктов. Для понимания реакционной способности сведения об ароматичности недостаточны, но совершенно необходимы. Как ни парадоксально, именно общие черты реакционной способности, которые не могут служить критерием ароматичности, но исключительно важны в практическом отношении,— главное, что цементирует химию ароматических соединений и побуждает выделять ее в самостоятельную область органической химии.

У. ПОНЯТИЕ АРОМАТИЧНОСТИ

Накопленные факты и взаимозависимости свидетельствуют, что циклические сопряженные молекулы или ионы обладают общими особенностями электронного строения, обеспечивающими их стабилизацию, которые и именуют ароматичностью. Способ описания электронного строения зависит от выбранной модели. В рамках метода МО, являющегося в настоящее время наиболее распространенным, речь идет о движении электронов на делокализованных орбиталях, в рамках модели с локализованными орбиталями — об их перекрывании (спиновом взаимодействии) [129].

Таким образом, понятие ароматичности относится к молекулам, структурными признаками которых служат объединение атомов в цикл и сопряжение в цикле — «альтернирующая последовательность (в структурной формуле) простых и кратных связей» [130]; в ионах эта последовательность дополняется катионным или анионным центром. Физическим содержанием ароматичности, в терминах метода МО, является циклическая делокализация электронов, обуславливающая выигрыш энергии, стабилизирующий систему.

Ароматичность есть особое качество электронных оболочек, которые не могут быть подвергнуты прямому наблюдению. Поэтому неправомерно возражение против ароматичности на том основании, что ее нельзя непосредственно измерить [12]. Как объективно существующая реальность ароматичность проявляется в магнитных, структурных, энергетических, химических свойствах. Если не смешивать явление и его отражение в свойствах, отпадает другое возражение против ароматичности, заключающееся в том, что ароматичность — совокупность разнородных понятий [13, 14].

Приведенное понятие ароматичности не оставляет места для представлений о разнообразных типах ароматичности, фигурирующих в литературе. В подавляющем большинстве эти представления основываются на иной, расширительной трактовке понятия ароматичности, когда как необязательные могут быть опущены все отличительные признаки, включая наличие циклической делокализации электронов и самого цикла, кроме стабилизации системы, а под сопряжением понимается не альтернирующая последовательность связей, а «перекрывание атомных *p*-орбиталей трех или более соседних атомов» [130]. Многообразие типов ароматичности усиливает позиции критиков концепции, так как, если «ароматичностей» много, возможно, как таковой ее не существует. Целесообразно рассмотреть термины, введенные для обозначения типов арома-

тичности, ответив в каждом случае на два вопроса: доказан ли тот тип стабилизации, который подразумевается вводимым термином, и если доказан, то насколько оправданно называть данный тип стабилизации ароматичностью.

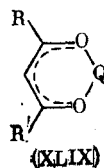
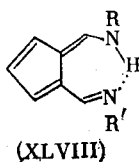
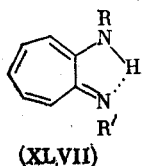
VI. О ТИПАХ АРОМАТИЧНОСТИ

В литературе имеется около 20 терминов, образованных добавлением к слову «ароматичность» префикса или прилагательного. Некоторые из них лишь подчеркивают степень ароматичности (архи-, суперароматичность [14, 53]) или представляют собой сокращения (гетероароматичность [9], перфторароматичность [16]). Понятие антиароматичности (неароматичности) противостоит понятию ароматичности и является неотъемлемой частью концепции. Антиароматическими [23] считаются циклические сопряженные системы, в которых циклическая делокализация электронов приводит к дестабилизации. Остальные термины, предложенные для обозначения типов ароматичности, можно разделить на три категории: исходящие из приведенного выше базового понятия ароматичности; основывающиеся на его расширительной трактовке; связанные с развитием понятия ароматичности.

1. Представления, исходящие из базового понятия ароматичности (псевдо-, неклассическая, квази-, гомоароматичность)

Псевдоароматичность. Данный термин возник в связи с эмпирическим правилом Крэга для разделения сопряженных моно- и полициклических структур по формальному признаку симметрии валентных схем на ароматические и псевдоароматические [131]. К последним были отнесены структуры, от которых нельзя ожидать стабилизации за счет циклической делокализации π -электронов, в том числе все моноциклические молекулы с $4n$ π -электронами, начиная с циклобутадиена. Таким образом, понятие псевдоароматичности в этом смысле полностью перекрывается более современным понятием антиароматичности. Кроме того, были единичные попытки употреблять термин псевдоароматичность (и псевдоантиароматичность) при обсуждении p -орбитальных взаимодействий в неароматических частицах — циклопропил-катионе и -анионе [132], ненасыщенных дирадикалах [133].

Неклассическая, квазиароматичность. Термины неклассическая ароматичность [134] и квазиароматичность [135] предложены для описания ароматичности сопряженных соединений с внутримолекулярной водородной связью (BBC), а квазиароматичность — также ароматичности металл-хелатов [136]. В этих структурах была постулирована циклическая делокализация π -электронов в хелатном цикле с участием вакантных $2p$ -орбиталей атома водорода или d -орбиталей атома металла. Например, в соединениях (XLVII), (XLVIII) предполагалась ароматическая 10π -электронная система, как в азулене, с симметричным расположением атома водорода на равном удалении от гетероатомов (при $R=R'=Ph$), которая, казалось бы, подтверждалась характером спектров ЯМР и рентгеноструктурными данными. Однако дальнейшие исследования показали, что это иллюзия, создаваемая быстрой прототропной таутомерией и статистическим распределением таутомеров в кристаллах. Методом спинрешетчатой релаксации для соединений (XLVII) доказано несимметричное расположение атома водорода в BBC [137], а методом ЯМР 1H при низких температурах соединений (XLVIII) [138] — существование таутомеров, что исключает делокализацию через BBC, которая обеспечивала бы стабилизацию единственной формы с выравненными связями.

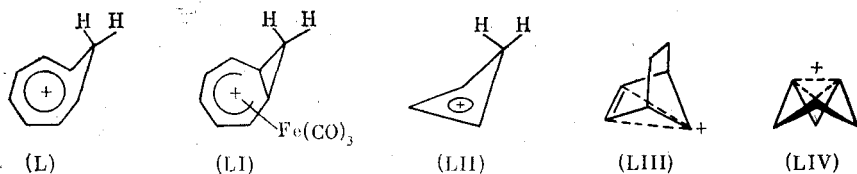


Спектры ЯМР ^1H ацетилацетонатов металлов (XLIX) не дают свидетельств кольцевого тока [139, 140]. Смещение сигналов в слабое поле удовлетворительно объясняется распределением положительного заряда как в металло-, так и в борохелатах, хотя в последних циклическая делокализация невозможна, поскольку тетраэдрический атом бора не имеет низколежащих вакантных орбиталей для образования π -связей [139]. Следовательно, π -электронная система в сопряженных соединениях с ВВС и металл-хелатах носит ациклический характер. Авторы [141] предложили изменить содержание термина «квазиароматический» и относить его к неароматическим соединениям, похожим на ароматические по тенденции «сохранять тип», но вскоре отказались от своего предложения [13]. Недавно эта рекомендация возобновлена [123].

Гомоароматичность. Представление о гомоароматичности выдвинуто Уинстейном в 1959 г. применительно к циклическим структурам, в которых последовательность сопряженных связей один или несколько раз прервана метиленовой группой с sp^3 -гибридизованным атомом углерода. Было постулировано, что циклическая делокализация электронов при этом может сохраняться благодаря перекрыванию атомных p -орбиталей несвязанных атомов углерода по типу, промежуточному между π - и σ -перекрыванием. Моно-, бис- и трисгомоароматичность предполагались в очень многих структурах, как нейтральных, так и заряженных (обзоры [142—144]), но лишь в некоторых катионах гомоароматичность можно считать твердо установленной.

Наиболее ярким примером моногомоароматичности служит катион гомотропилия (L), образующийся при действии сильных кислот на циклооктатетраен. Аргументы в пользу гомоароматичности катиона (L) получены из спектров ЯМР ^1H и рентгеноструктурных данных [144]. В спектрах ЯМР сигналы протонов метиленовой группы сильно различаются: сигнал экзоциклического протона находится при 5,86 м. д., а эндоциклического — при $-0,73$ м. д. Столь необычный для карбокатионов сдвиг последнего сигнала в сильное поле отнесен к влиянию кольцевого тока в семичленном фрагменте, обладающим секстетом π -электронов. Рентгеноструктурное исследование гексахлорантимоната 2-гидроксигомотропилия показывает, что семичленный фрагмент имеет конформацию мелкой лодки, от средней плоскости которой метиленовая группа отклонена приблизительно под прямым углом. Расстояние $\text{C}(1) - \text{C}(7)$ 1,626 Å свидетельствует о наличии связывающего взаимодействия и в то же время исключает альтернативную структуру катиона бицикло[5.1.0]-октадиения. Такую бициклическую структуру имеет лиганд в комплексе с трикарбонилом железа (LI), где химические сдвиги протонов CH_2 -группы почти одинаковы (1,53 и 1,35 м. д.), а длина связи $\text{C}(1) - \text{C}(7)$ в фторборате составляет 1,474 Å [144]. Теоретическое изучение структуры катиона (L) обнаруживает минимум на поверхности потенциальной энергии при длине связи $\text{C}(1) - \text{C}(7)$ 1,7—2,0 Å и наличие кольцевого тока [145].

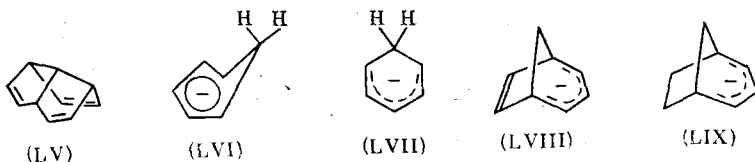
Из других хорошо изученных гомоароматических катионов можно назвать катионы циклобутения (гомоциклопропения) (LII), 7-норборнения (бисгомоциклопропения) (LIII), циклогексеня (трисгомоциклопропения) (LIV) [143].



В нейтральных молекулах, как было признано в результате всесторонних экспериментальных и квантовохимических исследований, гомоароматическая стабилизация отсутствует [146, 147] и соответствующие

структуры даже дестабилизированы — отталкиванием между заполненными орбиталями. Однако для мостикового трисгобензола — триквин-ацена (LV) — определением теплоты гидрирования по сравнению с соответствующим моноолефином найдена [148] энергия стабилизации $E(\text{ЭРЭ}) = 0,19$ эВ, что, по-видимому, заставляет вернуться к вопросу.

Еще более спорным остается вопрос о гомоароматичности в анионах. Методами ЯМР показано, что анионы, генерируемые при депротонировании 1,3- и 1,4-циклогексадиенов, имеют структуру не гомоциклопентадиенид-аниона (LVI), а плоскую структуру циклогексадиенид-аниона (LVII) [149]. Основная дискуссия развернулась вокруг гомоароматичности бицикло[3.2.1]октадиенид-аниона (LVIII). Дейтерообмен (ДМСО)/трет-БуОК в углеводороде, соответствующем аниону (LVIII), протекает в $10^{4,5}$ раз быстрее, чем в его аналоге без двойной связи, соответствующем аниону (LIX) [150]. Определение кислотности углеводов в циклогексиламине при действии циклогексиламида цезия [151] и в газовой фазе [152] указывает, что анион (LVIII) стабильнее, чем анион (LIX) на 51 и 44 кДж/моль соответственно. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C аниона сигналы ядер при двойной связи в положениях 6, 7 смещены на 2,3 м. д. (^1H) в слабое поле и на 43,8 м. д. (^{13}C) в сильное поле по сравнению со спектром сопряженной кислоты, что указывает на делокализацию отрицательного заряда с участием двойной связи [153]. Авторы экспериментальных работ рассматривают эти данные как доказательство бисгомоароматичности аниона (LVIII). Однако из квантовохимических расчетов, выполненных полуэмпирическими и неэмпирическими методами [154, 155], сделан вывод о том, что гомоароматичность не играет заметной роли в стабилизации аниона (LVIII), которая отнесена за счет индукционного эффекта двойной связи. Расчеты [156] привели к противоположному заключению, но неэмпирический расчет на более высоком уровне [157] подтвердил отсутствие гомоароматичности. Для объяснения делокализации заряда выдвинуто предположение о существовании солей аниона (LVIII) в растворах в виде контактной ионной пары, где атом металла служит проводником влияния между двойной связью и анионным центром [157]. Гипотеза подтверждена совпадением результатов расчета ионной пары между бициклооктадиенид-анионом (LVIII) и катионом лития [158] с рентгеноструктурными данными для комплекса бициклооктадиенида лития и тетраметилэтилендиамин [159].



Таким образом, из данной группы терминов только гомоароматичность относится к доказанному структурному типу ароматичности, характерному для сравнительно узкого круга карбкатионов.

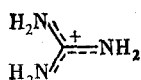
2. Представления, исходящие из расширительной трактовки понятия ароматичности (Y-, U-, бициклическая, спиро-, вунтриплоскостная, двойная, трилистная, крестовидная, металло-, трехмерная, сферическая ароматичность)

Согласно расширительной трактовке, понятие ароматичности распространяется на разнообразные системы при условии стабилизации за счет орбитальных взаимодействий. Типы ароматичности отличаются друг от друга способами перекрывания атомных орбиталей в соответствующих структурах.

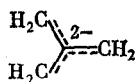
Y-Ароматичность — отнесение понятия ароматичности к нециклической системе. Термин введен [160] для интерпретации выдающейся стабильности ациклического катиона гуанидиния (LX), благодаря которой

гуанидин по основности ($pK_a = 13,6$) приближается к гидроксид-аниону. Устойчивость катиона (LX) связывали с замкнутостью его электронной оболочки, формируемой π -перекрыванием атомных p -орбиталей, в которой 6 электронов располагаются, как в молекуле бензола, на трех связывающих МО, что и послужило поводом для аналогии. Такая же стабилизация предполагалась в других частицах с Y -конфигурацией [160], в частности, в дианионе триметиленметана (LXI) [161]. Однако при диметаллировании 2-метил-1,5-гексадиена замещенный дианион триметиленметана не образуется [162]. Квантовохимические расчеты изолированного дианиона (LXI) и его производных указывают на энергетическую предпочтительность симметрии D_{3h} [163, 164], но в кристалле дилитиевой соли дианиона трибензилиденметана реализуется несимметричная структура, геометрия которой контролируется взаимодействием с противоионами [164]. Стабильность катиона гуанидиния (LX) и подобных гетероатомных структур объясняется правилом топологической стабилизации заряда [165] — выгодностью замены на более электроотрицательный гетероатом атомов углерода в тех положениях, где в изоэлектронном углеводороде имеется наибольшая электронная плотность. Устойчивые ионы Y -конфигурации классифицированы как квазиароматические (см. выше), т. е. не обладающие ароматичностью, но проявляющие тенденцию сохранять систему сопряжения [123].

U-Ароматичность. Термин употребляется применительно к стабилизации U -конформации 6 π -электронных анионов ациклических сопряженных полиолефинов за счет орбитальных взаимодействий [161]: дианиона 1,3-бутадиена, дианиона 1,3,5-гексатриена, пентадиенид-аниона (LXII).



(LX)



(LXI)

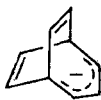


(LXII)

Бициклоароматичность. Гипотеза о бициклоароматичности была выдвинута [166, 167] применительно к бициклическим ионам, в которых заряженный центр формально входит в состав одновременно двух бисгомоароматических циклов с $4n+2$ π -электронами, как в катионе 7-норборнадиения (LXIII) или бицикло[3.2.2]нонатриенид-анионе (LXIV). Предполагалось, что орбитальное взаимодействие между двумя бисгомоароматическими циклами приводит к дополнительной стабилизации за счет образования единой бициклоароматической системы. Факт стабилизации катиона (LXIII) по сравнению с насыщенным аналогом (LXV) не вызывает сомнений. Сольволиз 7- X -норборнадиена ($X = \text{Cl}, \text{OTs}$) приводящий к катиону (LXIII), протекает в 10^{14} раз быстрее, чем сольволиз 7- X -норборнана, что считается «мировым рекордом» анхимерного ускорения [142]. Вопрос состоит в том, какая часть энергии стабилизации обусловлена бисгомоароматичностью, а какая может быть приписана бициклоароматичности. Сопоставление с сольволизом 7-анти- X -норборнана, который приводит к бисгомоциклопропениевому катиону (LIII), показывает, что введение одной двойной связи увеличивает скорость сольволиза в 10^{11} раз, а введение второй двойной связи с переходом к катиону (LXIII) — в 10^3 раз [168]. Следовательно, главная роль принадлежит бисгомоароматичности. Поскольку в катионе 7-норборнадиения (LXIII), где условия для бициклоароматичности наиболее благоприятны, эффект невелик, нет серьезных оснований предполагать бициклоароматичность в других катионных структурах [154, 168]. Для интерпретации влияния мостиковой двойной связи в катионах типа (LXIII), представляющего собой один из множества случаев участия соседних групп, совершенно необязательно прибегать к представлениям об особом типе ароматичности. Что касается анионов типа (LXIV), то вероятное отсутствие гомоароматической стабилизации в анионах (см. выше) снимает вопрос об их бициклоароматичности.



(LXIII)



(LXIV)



(LXV)

Спироароматичность постулирована [169, 170] в рамках представления о спиро сопряжении (см. [171]) — стабилизации в ненасыщенных спиро соединениях, например в *спиро*-[4.4]нонотетраене (LXV), за счет перекрывания лежащих в ортогональных плоскостях p -орбиталей атомов двойных связей, соседних с узловым атомом углерода. Следствием спиро сопряжения является относительное изменение уровней ВЗМО и НСМО, поэтому экспериментальное подтверждение эффекта видят главным образом в смещении максимумов в электронных и фотоэлектронных спектрах [171]. Однако теоретический анализ с использованием теории возмущений МО [172] приводит к выводу, что общая стабилизация за счет спиро сопряжения, названная спироароматичностью, несущественна в молекуле (LXVI), а при уменьшении или увеличении размера циклов становится еще менее вероятной. Единственный случай заметной стабилизации предсказан в *спиро*-[3,3]гептадиениле (LXVII) — гипотетической неклассической частице [172].



(LXVI)



(LXVII)

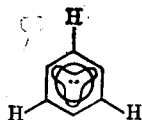
Внутриплоскостная (радиальная), двойная, трилистная aromaticность. Все эти варианты aromaticности предполагают стабилизацию циклополиена за счет перекрывания радиально направленных p -орбиталей, лежащих в плоскости цикла. Семейством соединений, где можно представить себе внутриплоскостную (радиальную) aromaticность [147], являются $[n]$ перициклины — циклические углеводороды, скелет которых построен из n фрагментов ацетилена, чередующихся с CH_2 -группами. В перициклинах теоретически исследовано взаимодействие p -орбиталей, лежащих в ортогональных плоскостях [173, 174]. Наилучшие условия для внутриплоскостного орбитального взаимодействия имеются в первом члене ряда — неизвестном пока [3]перициклине (LXVIII). При перекрывании орбиталей в его молекуле можно ожидать формирования двух бл-электронных систем: трисгомоароматической и внутриплоскостной, однако, квантовохимический расчет (метод MNDO) показывает, что [3]перициклин (LXVIII) на 2,63 эВ менее стабилен, чем его валентный изомер — трициклопропанбензол (LXIX) [174]. В декаметил[5]перициклине термохимическим методом определена ЭРЭ порядка 0,34 эВ, отнесенная не к внутриплоскостному, а к гомосопряжению [175]. В результате расчета (MNDO) около 100 различных объемных структур, в которых можно было допустить радиальное перекрывание, лишь в одном из изомеров додекаэдропентаена отмечена энергия стабилизации порядка 0,35 эВ [147].



(LXVIII)



(LXIX)



(LXX)

Термин «двойная aromaticность» введен [176] применительно к 3,5-дегидрофенильному катиону (LXX), строение которого приписано частице C_6H_5^+ в масс-спектре. В катионе (LXX) дополнительно к сексте-

ту π -электронов постулирована трехцентровая двухэлектронная связь внутри цикла, что и дало основание говорить об ароматичности в ортогональных плоскостях или о двойной ароматичности.

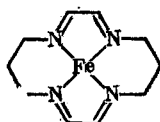
Представление о такой же трехцентровой двухэлектронной связи в аннуленах с $4n+2\pi$ -электронами в периметре сформулировано как новый тип ароматичности — трилистная (trefoil) ароматичность, а соответствующие структуры как потенциально новый класс ароматических молекул, для которых предложено новое название — трефоилены, например [5.5]трефоилен (LXXI) [177]. Однако пока ни для одной из моделей расчеты не подтвердили энергетическую предпочтительность конфигурации трефоилена [147]. Во всех случаях валентные изомеры оказались намного более стабильными, например, неизвестный до сих пор трис-аллен (LXXII) на 4,3 эВ устойчивее гипотетического [5.5]-трефоилена (LXXI) [178]. Согласно расчетам [179], структура (LXXI) возможна лишь как переходное состояние вырожденной изомеризации бициклического карбена.



(LXXI)



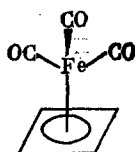
(LXXII)



(LXXIII)

Крестовидная ароматичность (cruciaromaticity). Так, предложено [180] называть орбитальное взаимодействие в планарных комплексах ненасыщенных лигандов с переходными металлами, например с железом (LXXIII), где пересечение двух π -систем возникает в результате участия в них орбиталей металла d_{xz} и d_{yz} , плоскости которых образуют крест в плане.

Металло-, трехмерная ароматичность. Большим успехом металлоорганической химии был синтез комплекса антиароматической молекулы циклобутadiена с трикарбонилем железа $C_4H_4Fe(CO)_3$, оказавшегося стабильным соединением, вступающим без разрушения в реакции электрофильного замещения. Получено большое число комплексов циклобутadiенов с другими металлами (обзоры [181, 182]). По рентгеноструктурным данным комплекс $C_4H_4Fe(CO)_3$ представляет собой бипирамиду (LXXIV), в основании которой находится квадрат со стороной 1,44 Å, а в вершине атом железа на расстоянии $Fe-C$ 2,05 Å. Квантовохимический расчет неэмпирическим методом [183] показывает, что фрагмент C_4H_4Fe имеет 6 электронов на трех связывающих орбиталях, образованных эффективным перекрыванием орбиталей циклобутadiена (e_g) с близкими по уровню энергии d_{π} -орбиталями железа. Связь C_4H_4-Fe в большой степени ковалентна. В целом молекула описывается как металлоароматический фрагмент C_4H_4Fe , возмущенный связыванием с карбонилами. В отличие от соединений (LXXIV) комплексы переходных металлов с бензолом и циклопентадиенид-анионом общей формулы (LXXV) правильнее рассматривать не как металлоароматические системы, а как системы бензола и циклопентадиенид-аниона, возмущенные связью с металлом [183].



(LXXIV)



(LXXV)



(LXXVI)

Комплексы общей формулы (LXXV), где X над кольцом аннулена в вершине пирамиды не обязательно атом переходного металла, но и атом элемента, первого периода (Li, Be, B, C, N), отнесены [184] к особому

типу трехмерных ароматических систем при наличии замкнутой электронной оболочки с $4n+2\pi$ -электронами, независимо от того, является ли связь X-кольцо определяющим фактором. При этом, например, непрочный π -комплекс бензола с катионом Li^+ (LXXVI) классифицируется как случай трехмерной ароматичности наравне с комплексом циклобутадиена (LXXIV). Более оправдан подход [183], когда слабые взаимодействия рассматриваются как возбуждение плоской ароматической системы. Пирамидальные структуры типа (LXXV) и другие трехмерные неклассические структуры с успехом описываются без привлечения понятия ароматичности [185].

Сферическая ароматичность. При испарении поверхности графитового диска под действием лазерного луча среди продуктов зафиксирован стабильный кластер C_{60} [186], для которого предложена структура усеченного икосаэдра, имеющего 12 пятичленных и 20 шестичленных циклов на поверхности сферы. Структура, получившая название бакминстерфуллере́на или футбольлена, пока не доказана, но привлекает внимание теоретиков как пример с возможной сферической ароматичностью (см. [187, 188]). По величине ЭР на π -электрон данная структура может быть отнесена к ароматическим, но, судя по величине отношения ЭР к общей π -электронной энергии структуры сравнения (% ЭР), энергия стабилизации недостаточна для выделения бакминстерфуллере́на в макроскопических количествах [187]. Теоретический анализ магнитных свойств привел к заключению, что это соединение должно быть чрезвычайно слабо диамагнитно [189].

Таким образом, типы стабилизации молекул или ионов, называемые типами ароматичности, в большинстве случаев представляют собой недоказанные или отвергнутые гипотезы. В тех отдельных случаях, когда эффект стабилизации установлен, он без труда может быть интерпретирован вне связи с понятием ароматичности. Расширительная трактовка понятия ароматичности нецелесообразна, так как, не имея серьезных оснований и не будучи вызвана необходимостью, оказывает деструктивное влияние на концепцию ароматичности в целом. Принятие расширительной трактовки означало бы отказ от выработанных экспериментальных критериев ароматичности, как магнитных, связанных с кольцевым током, так и структурных, неприменимых к неплоским или ациклическим структурам, а также от представлений об общности ароматической реакционной способности.

3. Развитие понятия ароматичности. σ -Ароматичность

Общепринятые представления об электронном строении органических соединений основываются на модели, согласно которой π -электроны отделяют от электронов σ -связей. При этом допускают, что σ -система состоит из хорошо локализованных двухцентровых двухэлектронных связей, а все отклонения от аддитивности, в том числе связываемые с ароматичностью, относятся за счет делокализации π -системы. Однако оба типа связей, и π -, и σ -, могут проявлять «локализацию» и «делокализацию» в сравнимых размерах [190]. Аддитивность свойств σ -связей обусловлена не отсутствием σ -делокализации, а тем, что взаимодействие соседних σ -связей приблизительно постоянно, не зависит от окружения и при расчетах входит в эмпирические константы связей. Так как индивидуальные sp^3 -гибридные орбитали атома углерода эффективно взаимодействуют друг с другом, каждая CH_2 -группа в алкане может рассматриваться как эквивалент виниленовой группы в полиэне. Система гибридных орбиталей связей $\text{C}—\text{C}$ циклопропана топологически подобна системе π -орбиталей бензола, а система циклобутана — системы плоского циклооктатетраена. Поэтому по аналогии с π -ароматичностью и π -антиароматичностью может быть поставлен вопрос о σ -ароматичности циклопропана и σ -антиароматичности циклобутана [179, 190]. Представление о σ -ароматичности циклопропана позволяет объяснить его выдаю-

щуюся стабильность и другие свойства [190, 191]. К циклопропану применимы все те же критерии ароматичности, что и к π -ароматическим системам, включая циклическую делокализацию электронов, обнаруживаемую в магнитных свойствах по данным спектров ЯМР, и энергию резонанса по Дьюару, составляющую 0,694 эВ [192]. На основании анализа орбитальных взаимодействий сформулированы правила электронного счета для определения σ -ароматичности циклических структур [193, 194]. С увеличением размера цикла степень ароматичности столь быстро снижается, что уже в циклопентане чрезвычайно мала и не может заметно сказываться на свойствах. Высокой энергией стабилизации обладают только π , σ -ароматические соединения, из которых наибольший вклад вносит σ -ароматичность в катионе циклопропении ($2\pi 6\sigma$). В статье [192], озаглавленной «За и против σ -ароматичности», отмечается, что особенности циклопропана можно адекватно описать с помощью представления о «поверхностном» перекрывании σ -орбиталей вместо σ -ароматичности, а особенности тетраэдра [195] — с помощью представления об «объемном» перекрывании σ -орбиталей вместо трехмерной σ -ароматичности.

Важно было оценить, как скажется учет электронов σ -связей на основных положениях концепции ароматичности, выведенных из модели, принимающей во внимание только π -электронную делокализацию. Неэмпирическими расчетами молекулы бензола показано [196], что при переходе от структуры симметрии D_{6h} к кекулевской структуре симметрии D_{3h} с альтернированием связей π -электронная энергия понижается, а σ -электронная энергия в большей мере повышается, т. е. выравнивание связей определяется σ -остовом. Возникает вопрос о правомерности использования выравнивания связей как структурного критерия ароматичности, связываемой с циклической делокализацией π -электронов. В работе [197] путем расчета топологической ЭР (см. гл. III) выделен компонент, обусловленный циклической π -электронной делокализацией и имеющий, как оказалось, противоположный знак с изменением полной π -электронной энергии системы. Понижение последней при искажении симметричной структуры бензола в кекулевскую структуру происходит на фоне повышения энергии циклической π -электронной делокализации, благодаря чему и становится возможной компенсация за счет увеличения σ -электронной энергии. Напротив, в случае антиароматического циклобутадиена переход от структуры квадрата к структуре прямоугольника с альтернированием связей вызывает уменьшение как полной π -электронной энергии, так и энергии циклической π -электронной делокализации, в результате чего уменьшение π -электронной энергии не компенсируется увеличением σ -электронной энергии и более стабильной оказывается структура с альтернированием связей. Таким образом, выравнивание длин связей, действительно, связана с циклической делокализацией π -электронов и оправданно служит критерием ароматичности. Понятие σ -ароматичности не противоречит понятию π -ароматичности, а дополняет его, как представления о σ -сопряжении дополняют общепринятую теорию электронного строения органических соединений.

* * *

Современное понятие ароматичности, опирающееся на успехи синтеза ароматических систем и изучение их экспериментальными физическими и теоретическими квантовохимическими методами, относится к сопряженным циклическим системам, которые обладают циклической делокализацией электронов. Как особое качество электронной оболочки ароматичность проявляется в свойствах, из которых магнитные, структурные, энергетические могут служить критериями ароматичности, а реакционная способность не может, поскольку зависит не только от основного, но и от переходного состояния. Распространение понятия ароматичности на системы, лишённые циклической делокализации электронов, приводящее к представлениям о множественности типов ароматичности,

неоправданно и нецелесообразно. Общность электронного строения и свойств обуславливает выделение химии ароматических соединений в самостоятельную область органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольпин М. Е. // Успехи химии. 1960. Т. 29. С. 298.
2. Badger G. M. Aromatic Character and Aromaticity. Cambridge: Cambridge University Press, 1969.
3. Lewis D., Peters D. Facts and Theories of Aromaticity. L.: Macmillan Press, 1975.
4. Lloyd D. Non-benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1984.
5. Геррэтт П. Дж. // Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 281, 455.
6. Garratt P. J. Aromaticity. N. Y.: Wiley, 1986.
7. Эфрос Л. С., Горелик М. В. // Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1980. С. 8.
8. Cook M. J., Katritzky A. R., Linda P. // Adv. Heterocyclic Chem. 1974. V. 17. P. 257.
9. Пожарский А. Ф. // Химия гетероцикл. соединений. 1985. С. 867.
10. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 86.
11. Frank H.-G., Stadelhofer J. W. Industrial Aromatic Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
12. Heilbronner E. Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity / Eds. E. D. Bergmann, B. Pullman. Jerusalem: Israel Acad. Sci. Humanities, 1971. P. 21.
13. Lloyd D., Marshall D. R. // Ibid. P. 85.
14. Labarre J.-F., Crasner F. // Topics Curr. Chem. 1971. V. 38. P. 33.
15. Binsch G. // Naturwissenschaften. 1973. B. 60. S. 369.
16. Balaban A. T. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 1409.
17. Симкин Б. Я., Глуховцев М. Н. // Химия и жизнь. 1984. № 9. С. 16.
18. Snyder J. P. // Nonbenzenoid Aromatics / Ed. J. P. Snyder N. Y.: Acad. Press, 1969. P. 1.
19. Doering W., Knox L. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 3203.
20. Breslow R., Groves J. T. // Ibid. 1970. V. 92. P. 984.
21. Olah G. A., Staral J. S. // Ibid. 1976. V. 98. P. 6290.
22. Bally T., Masamune S. // Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 343.
23. Breslow R. // Acc. Chem. Res. 1973. V. 6. P. 393.
24. Maier G., Kalinowski H.-O., Euler K. // Angew. Chem. 1982. B. 94. S. 706.
25. Whitman D. W., Carpenter B. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6473.
26. Garratt P. J., Zahler R. // Ibid. 1978. V. 100. P. 7753.
27. Hess B. A., Ewig C. S., Schaad L. J. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 5869.
28. Olah G. A., Staral J. S., Liano G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3349.
29. Prakash G. K., Rawdah T. N., Olah G. A. // Angew. Chem. 1983. B. 95. S. 356.
30. Katz T. J. // Ibid. 1960. V. 82. P. 3784.
31. Katz T. J., Garratt P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 5194.
32. LaLancette E. A., Benson R. E. // Ibid. 1965. V. 87. P. 1941.
33. Fray G. I., Saxton R. G. Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives. Cambridge: Cambridge University Press, 1978.
34. Masamune S. // Acc. Chem. Res. 1972. V. 5. P. 272.
35. Vogel E. // Chimia. 1968. B. 22. S. 21.
36. Vogel E. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1015.
37. Simonetta M. // Ibid. 1980. V. 52. P. 1597.
38. Masamune S., Brooks D. W. // Tetrahedron Lett. 1977. V. 18. P. 3239.
39. Scott L. T., Brunsvold W. R., Kirms M. A., Erden I. // Angew. Chem. 1981. B. 93. S. 282.
40. McCague R., Moody C. J., Rees C. W. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1984. P. 165.
41. Sondheimer F. // Acc. Chem. Res. 1972. V. 6. P. 81.
42. Nakagawa M. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 44. P. 885.
43. Boekelheide V. // Ibid. 1975. V. 44. P. 751.
44. Huber W., Lex J., Meul T., Müllen K. // Angew. Chem. 1981. B. 93. S. 401.
45. Otsubo T., Gray R., Boekelheide V. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2449.
46. Ogawa H., Sadaraki N., Imoto T. et al. // Angew. Chem. 1983. B. 95. P. 412.
47. Rabinovich M., Willner I., Minsky A. // Acc. Chem. Res. 1983. V. 16. P. 298.
48. Oda M. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 7.
49. Nakagawa N. // Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 215.
50. Хиней Х. // Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 433.
51. Agranat I., Hess B. A., Schaad L. J. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 1399.
52. Staab H. A., Diederich F., Krieger C., Schmitzer D. // Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 3504.
53. Lahti P. M. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 4590.
54. Cyclophanes / Eds. P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld. N. Y.: Acad. Press, 1983. V. 1, 2.
55. Anastassiou A. G. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 44. P. 751.
56. Anastassiou A. G., Kasmai H. S. // Adv. Heterocyclic Chem. 1978. V. 23. P. 55.
57. Leaver D. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 143.
58. Flitsch W. // Ibid. 1986. V. 58. P. 153.
59. Mallion R. B. // Ibid. 1980. V. 52. P. 1544.

60. Flygare W. H.//Chem. Rev. 1974. V. 74. P. 653.
61. Zijl P. C. M., Ruessink B. H., Bulthuis J., MacLean C.//Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. P. 172.
62. Высоцкий Ю. Б.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. № 2. С. 3.
63. Dauben H. J., Wilson J. D., Laity J. L.//Nonbenzenoid Aromatics/Ed. J. P. Snyder. N. Y.—L.: Acad. Press, 1971. V. 2. P. 167.
64. Ингольд К.//Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 191.
65. Burnham A. K., Lee J., Schmalz T. G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1836.
66. Булгаревич С. Б., Юсман Т. А., Осипов О. А.//Журн. общей химии. 1984. Т. 54. С. 1603.
67. Kuwajima S., Soos Z. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 107.
68. Barfield M., Grant D. M., Ikenberry D.//Ibid. 1975. V. 97. P. 6956.
69. Гюнтер Х.//Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. С. 121, 403.
70. Dean F. M., Varma R. S.//Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 2069.
71. Liebe J., Wolff C., Krieger C. et al.//Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 4144.
72. Rice J. E., Lee T. L., Remington R. B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 2902.
73. Jenneskens L. W., Klamer J. C., De Boer H. J. R. et al.//Angew. Chem. 1984. B. 96. P. 236.
74. Zijl P. C. M., Jenneskens L. W., Bastian E. W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1415.
75. Lee T. J., Rice J. E., Allen W. D. et al.//Chem. Phys. 1988. V. 123. P. 1.
76. Wynberg H., Nieuwpoort W. C., Jonkman H. T.//Tetrahedron Lett. 1973. P. 4623.
77. Haddon R. C.//Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 243.
78. Podlogar B. L., Glauser W. A., Rodriguez W. R., Raber D. J.//J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 2129.
79. Bremer M., Schleyer P. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 1147.
80. Вилков Л. В., Матрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978.
81. Ermer O.//Angew. Chem. 1987. B. 99. S. 791.
82. Janoschek R.//Ibid. 1987. B. 99. S. 1312.
83. Sundaralingam M., Jensen L. H.//Ibid. 1966. V. 88. P. 198.
84. Goldberg S. Z., Raymond K. N., Harmon C. A., Templeton D. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1348.
85. Herndon W. C.//Ibid. 1974. V. 96. P. 7605.
86. Ashe J.//Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 153.
87. Jug A.//Aromaticity, Pseudo-aromaticity, Anti-aromaticity/Eds. E. D. Bergmann, B. Pullman. Jerusalem: Israel Acad. Sci. Humanities, 1971. P. 383.
88. Gastmans J. P., Gastmans D. F., da Camara P.//Eclectica Quim. 1981. V. 6. P. 43/ C. A. 1983. V. 98. 33937.
89. Katritzky A. R., Barczynsky P., Musumara G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 7.
90. Kruszewski J., Krygowski T. M.//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 945.
91. Bird C. W.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 1409.
92. Bird C. W.//Ibid. 1986. V. 42. P. 89.
93. Bird C. W.//Ibid. 1987. V. 43. P. 4725.
94. Jug K.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 1344.
95. Palmer M. H., Kennedy S. M. F.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1976. P. 81.
96. George P.//Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 85.
97. Breslow R., Grant J. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7745.
98. Kende A.//Adv. Chem. Phys. 1965. V. 8. P. 133.
99. Komatsu K., Tomioka I., Okamoto K.//Tetrahedron Lett. 1980. P. 947.
100. Бетел Д., Голд Р.//Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970. С. 144.
101. Стрейтвизер Э.//Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965.
102. Hess B. A., Schaad L. J.//Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 1471.
103. Aihara J.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. P. 3057.
104. Aihara J.//Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1115.
105. Dewar M. J. S., de Liano C.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 789.
106. Baird N. C.//J. Chem. Educ. 1971. V. 48. P. 509.
107. Kollmar H.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4832.
108. Herndon W. C., Ellzey M. L.//Ibid. 1974. V. 96. P. 6631.
109. Dewar M. J. S., Harget A. J., Trinajstić N.//Ibid. 1969. V. 91. P. 6321.
110. Dewar M. J. S., Trinajstić N.//Ibid. 1970. V. 92. P. 1455.
111. Dewar M. J. S., Harget A. J., Trinajstić N., Worley S. D.//Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 4505.
112. Hess B. A., Schaad L. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 305.
113. Hess B. A., Schaad L. J., Holyoke C. W.//Tetrahedron. 1972. V. 28. P. 3657.
114. Aihara J.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2048.
115. Gutman I., Milun M., Trinajstić N.//Ibid. 1977. V. 99. P. 1692.
116. Schaad L. J., Hess B. A.//Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1097.
117. Herndon W. C., Hosoya H.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 3987.
118. Randić M.//Ibid. 1977. V. 33. P. 1905.
119. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. Т. 1. С. 41.
120. Clar E. The Aromatic Sextet. L.: Wiley, 1972.
121. Aihara J.//Bull. Chem. Soc. Japan, 1981. V. 54. P. 1245.

122. Cremer D., Schmidt T., Bock C. W.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2684.
123. Aihara J.//Bull. Soc. Japan. 1987. V. 60. P. 2268.
124. Haddon R. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1722.
125. Aihara J.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. P. 1163.
126. Verbruggen A.//Bull. Soc. Chim. Belg. 1982. V. 91. P. 865.
127. Herndon W. C.//Chem. Commun. 1977. P. 817.
128. Lloyd D., Marshall D. R.//Angew. Chem. 1972. B. 84. S. 447.
129. Cooper D. L., Wright S. C., Gerratt J., Raimondi M.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1989. P. 255.
130. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: Изд-во ВИНТИ, 1985. Т. 5. С. 147, 235.
131. Крэг Д. П.//Теоретическая органическая химия. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 31.
132. Clark D. T., Armstrong D. R.//Chem. Commun. 1969. P. 850.
133. Paquette L. A., Short M. R., Kelly J. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 7179.
134. Brasen W. R., Holmquist H. E., Benson R. E.//Ibid. 1961. V. 83. P. 3125.
135. Шигорин Д. Н.//Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского. М.: Наука, 1964. С. 195.
136. Collman J. P., Marshall R. L., Young W. L.//Chem. Ind. 1962. P. 1380.
137. Jackman L. M., Trewella J. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6428.
138. Müller-Westerhoff U.//Ibid. 1970. V. 92. P. 4849.
139. Fay R. C., Serpone N.//Ibid. 1968. V. 90. P. 5701.
140. Kuhr M., Musso H.//Angew. Chem. 1969. B. 81. S. 150.
141. Lloyd D., Marshall D. R.//Chem. Ind. 1964. P. 1760.
142. Ункштейн С.//Карбониевые ионы. М.: Мир, 1976. С. 9.
143. Paquette L. A.//Angew. Chem. 1978. B. 90. S. 114.
144. Childs R. F.//Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. P. 347.
145. Haddon R. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1108.
146. Houk K. N., Gandour R. W., Strozier R. W. et al.//Ibid. 1979. V. 101. P. 6797.
147. McEwen A. B., Schleyer P. R.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 4357.
148. Liebman J. F., Paquette L. A., Peterson J. R., Roger D. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8267.
149. Olah G. A., Arsenio G., Mayr H., Schleyer P. R.//Ibid. 1978. V. 100. P. 4347.
150. Brown J. M., Occolowitz J. L.//J. Chem. Soc. (B). 1968. P. 411.
151. Washburn W. N.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 4287.
152. Lee R. E., Squires R. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5078.
153. Christl M., Leininger H., Brückner D.//Ibid. 1983. V. 105. P. 4843.
154. Grutzner J. B., Jorgensen W. L.//Ibid. 1981. V. 103. P. 1372.
155. Kaufmann E., Mayr H., Chandrasekhar J., Schleyer P. R.//Ibid. 1981. V. 103. P. 1375.
156. Brown J. M., Elliott R. J., Richards W. G.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. P. 485.
157. Lindh R., Roos B. O., Jonsäll G., Ahlberg P.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6554.
158. Schleyer P. R., Kaufmann E., Kos A. J. et al.//Chem. Commun. 1986. P. 1583.
159. Hertkorn N., Köhler F. H., Müller G., Reber G.//Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 462.
160. Gund P.//J. Chem. Educ. 1972. V. 49. P. 100.
161. Klein J.//Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 2733.
162. Mills N. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5689.
163. Inagaki S., Iwase K., Goto N.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 362.
164. Dieter W., Dietrich H., Clark T. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7279.
165. Gimarc B. M.//Ibid. 1983. V. 105. P. 1979.
166. Goldstein M. J.//Ibid. 1967. V. 89. P. 6357.
167. Goldstein M. J., Hoffmann R.//Ibid. 1971. V. 93. P. 6193.
168. Grutzner J. B., Winstein S.//Ibid. 1972. V. 94. P. 2200.
169. Simmons H. E., Fukunaga T.//Ibid. 1967. V. 89. P. 5208.
170. Hoffmann R., Imamura A., Zeiss G. D.//Ibid. 1967. V. 89. P. 5215.
171. Dürr J., Gleiter R.//Angew. Chem. 1978. B. 90. S. 591.
172. Dewar M. J. S., McKee M. L.//Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 1341.
173. Dewar M. J. S., Holloway M. K.//Chem. Commun. 1984. P. 1188.
174. Houk K. N., Scott L. T., Rondan N. G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6556.
175. Scott L. T., Cooney M. J., Rogers D. W., Dejoongruang K.//Ibid. 1988. V. 110. P. 7244.
176. Chandrasekhar J., Jemmis E. D., Schleyer R.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 3707.
177. Fukunaga T., Simmons H. E., Wendoloski J. J., Gordon M. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2729.
178. Alder R. W., Petts J. C., Clark T.//Tetrahedron Lett. 1985. P. 1585.
179. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 3.
180. Dewar M. J. S., Healy E. F., Ruiz J.//Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 67.
181. Pettit R.//J. Organomet. Chem. 1975. V. 100. P. 205.
182. Efraty A.//Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 691.
183. Burstein B. E., Fenske R. F.//Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 1760.
184. Jemmis E. D., Schleyer P. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4781.
185. Минкин В. И., Миняев Р. М.//Неклассические структуры органических соединений. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1985. 164 с.

186. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al.//Nature. 1985. V. 318. P. 162.
187. Aihara J., Hosoya H.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 2657.
188. Randic M., Nikolic S., Trinajstić N.//Croat. Chem. acta. 1987. V. 60. P. 595.
189. Elser V., Haddon R. C.//Nature. 1987. V. 325. P. 792.
190. Dewar M. J. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 669.
191. Cremer D., Gauss J.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7467.
192. Cremer D.//Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 7427.
193. Минкин В. И., Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 3.
194. Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya.//J. Mol. Struct. (Theochem.). 1988. V. 181. P. 93.
195. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И. и др.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 144.
196. Shaik S., Hiberty P. C., Lefour J.-M., Ohanessian G.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 107. P. 363.
197. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И.//Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 673.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей, Москва