

СУЧАСНЕ КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПОНЯТТЯ «АРОМАТИЧНІСТЬ»

Куленко О. А.

Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка

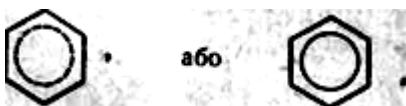
Бензен, відкритий у 1825 році Майклом Фарадеєм, став родоначальником найбільш численного класу органічних сполук. На сьогодні серед кількох мільйонів цих сполук більше 3/4 є ароматичними. Термін «ароматичності», виник через приємний та стійкий запах, що мають деякі похідні бензену (ванілін, бензальдегід, анілін, нафталін та багато інших). Більш вагомою особливістю ароматичних сполук є властивість до реакцій електрофільного заміщення (а не до реакцій приєднання, які є характерними для інших ненасичених сполук). Ця характерна властивість лягла в основу методу їх ідентифікації, а пізніше й визначення. Дійсно, не просто назвати іншу сполуку, крім бензену, яка б володіла властивостями ароматичності. До ароматичних відносять сполуки різної структури, в тому числі і такі, які не містять жодного атома Карбону або ж, навпаки, складаються тільки з них.

Американські хіміки Д. Льюїс і Д. Петерс у своїй монографії «Факти і теорії ароматичності», дають наступне визначення поняття «ароматичність». Ароматична молекула – це молекула, подібна за своєю будовою до бензену [1].

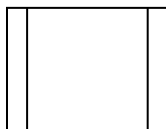
На основі цього, виділяють три основних типи критеріїв: енергетичні, магнітні й структурні. Енергетичний критерій базується на оцінці стабілізації спряженої молекули внаслідок циклічної делокалізації π -електронів, що характеризується так званою енергією резонансу. При цьому виникає проблема, яким чином встановити енергетичний склад ароматичних сполук, обумовлений саме циклічним спряженням. Існує декілька способів.

Порівняння π -електронної енергії даної циклічної спряженої молекули з π -електронною енергією відповідного числа «ізолюваних» подвійних карбонових зв'язків при розрахунку енергії резонансу (ЕР) за найпростішим π -електронним методом молекулярних орбіталей Е. Хюккеля (МОХ). Наприклад, для бензену:

$$E_{\pi} = 6\alpha + 8\beta \quad [2].$$



(α і β – відповідно кулонівський та резонансний інтеграл в методі МОХ, при розрахунках ЕР, β сприймається за 71 кДж/моль). Навпаки, для циклобутадієну $E_{\pi} = 4\alpha + 4\beta$ система антиароматична.



Відомий вчений в галузі квантової хімії М. Д'юар розвинув більш прагматичну схему оцінки енергії резонансу ЕР. Він показав, що енергія зв'язків спряжених системах адитивні, тобто можливо вирахувати загальну енергію будь-якого полієну, сумуючи енергії окремих зв'язків. Звідси, використовуючи енергії зв'язків, знайдених для

нециклічних спряжених вуглеводнів, ми зможемо вирахувати енергію гіпотетично циклічної структури, у якій відсутня π -електронна делокалізація. Порівнявши цієї структури з тією, що властива реальній спряженій молекулі, можна оцінити цей ефект делокалізації. Якщо вона стабілізує молекулу ($EP > 0$) – сполука ароматична, в іншому випадку ($EP < 0$) – антиароматична [4].

В основі магнітних критеріїв ароматичності лежить модель π -електронних кільцевих токів, обумовлених наявністю циклічного спряження. Сполука визначається як ароматична, якщо в її молекулі, підтримуються наведені зовнішнім полем кільцеві токи (діатропні системи). Антиароматичним сполукам, навпаки, властиві парамагнітні кільцеві токи (паратропні системи). При цьому для кількісної оцінки використовується хімічний здвиг у спектрах протонного магнітного резонансу або екзальтації діамантного сприймання.

Структурний критерій ароматичності вимагає, щоб просторове розміщення молекули максимально наближалось до геометрії «найароматичної» молекули бензену. Тобто, рівність довжини зв'язків у циклі і плоску структуру (планарність). Сполуки, подібні бензену, володіють структурою з майже однаковими довжинами C-C зв'язків. Така структура для антиароматичних молекул не являється мінімумом на поверхні потенційної енергії. Структура бензену із нерівними довжинами зв'язків експериментально не вивчаються, оскільки перехід через структуру з еквівалентними зв'язками не потребує переходу енергетичного бар'єру і відбувається з частотою осциляції електронів порядку 10^{15}с^{-1} . На цьому етапі відбувається принципова відмінність електронно-структурних закономірностей, характерних для ароматичних і антиароматичних молекул [3].

У межах π -електронного наближення можна сформулювати критерії ароматичності: ароматичними являються структури із замкнутою по циклу π -електронною системою, на МО якої знаходиться $4n+2$ електронів, тоді як системи з $4n$ ароматичність не властива. Цей критерій, відомий як правило Хюккеля, відповідає структурній залежності, що сполучає ароматичність циклічних спряжених полієнів з числом подвійних зв'язків в класичній теорії. Суть правила « $4n+2$ »: стабільність молекули зумовлена заповненням зв'язуючих і вакантно незв'язуючих або антизв'язуючих молекулярних орбіталей. Вона стає зрозумілою при розгляді π -орбіталей перших членів ряду бензену, у якого $4n+2$ π -електронів ($n=1$), і циклобутадієна – у нього також n , але електронів всього $4n$.

У бензені електронами заповнені всі зв'язуючі орбіталі при цьому незв'язуючі або антизв'язуючі вакантні. У циклобутадієні (для квадратної структури) по одному π -електрону знаходиться на двох незв'язуючих орбіталях – це так звана відкрита оболонка. У більш стабільній структурі циклобутадієна з неоднаковою довжиною зв'язків неповністю заповнені π -орбіталі відсутні. Тріумфом правила « $4n+2$ » виявилось дослідження циклогептатриєніл-катиона (А. Дерінг, 1954 р.): у цьому катіоні на сім атомів Карбону розраховано шість π -електронів, саме катіон, а не відповідний йому вуглеводень ароматичний [1].

Хоча концепція ароматичності загальноприйнята, вона передбачає й заперечення, основою слугує неможливість чіткого розподілення ароматичних сполук, яким ароматичність не властива.

Список використаних джерел

1. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія. Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпатський. Національний університет імені В. Стефаника, 2013. 285 с.
2. Основи квантової хімії : навч.-метод. посіб. / за ред. Курта С.А., Хацевич О.М. Івано-Франківськ, 2018. 235 с.
3. Стрижак П.Є. Квантова хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2009. 458 с.
4. Черановський В.О., Іванова К.Ф. Основи будови речовини. хімії : навч. посіб. Харків: ХНУ, 2003. 121 с.

ВОЛЬФРАМОВІ БРОНЗИ: ПЕРСПЕКТИВИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ В РОЗПЛАВАХ СОЛЕЙ

Кулешов С. В., Новоселова І. А., Омельчук А. О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Сучасні наука та техніка потребують створення нових матеріалів з унікальними властивостями, які можуть знайти застосування в різноманітних галузях промислового виробництва. До сполук, на основі яких можуть бути створені такі матеріали, належать вольфрамові бронзи. Вони утворюють широкий спектр кристалічних структур, від кубічних до гексагональних [1, 2], та характеризуються низкою привабливих електрофізичних властивостей. Протягом останніх десятиліть їхня висока провідність за звичайних умов та здатність проявляти надпровідність за низьких температур, спроможність змінювати колір під дією світла (фотохромні ефекти) привертає до себе увагу широке коло дослідників. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, вольфрамові бронзи мають значний потенціал для застосування в різноманітних галузях науки і техніки [1–3, 5–12]. Зокрема, вони мають перспективу використання для розробки високочутливих сенсорів, фотонних пристроїв, оптичних детекторів та ефективних енергетичних систем. Фотохромні властивості, що полягають у зміні оптичних характеристик під впливом світла або ультрафіолетового випромінювання, відкривають нові можливості для їх використання у фотоніці. Вони можуть бути застосовані для створення інтелектуальних оптичних систем, датчиків та дисплеїв з покращеними характеристиками. Подальші дослідження в галузі синтезу та властивостей вольфрамових бронз є важливими для розширення сфери їх застосування та створення нових технологій на їх основі.

Вольфрамові бронзи – це клас нестехіометричних сполук, що мають загальну формулу M_xWO_3 , де M – це лужні або лужноземельні метали (наприклад, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}). Індекс x може набувати значень від 0 до 1, визначаючи ступінь нестехіометрії та впливаючи на властивості таких фаз. Історія відкриття вольфрамових бронз, а саме натрієвих, розпочалася в 1824 році, коли німецький хімік Фрідріх Велер зробив важливе відкриття у дослідженні хімічних сполук вольфраму [1]. Було встановлено, що при пропусканні сухого водню через нагріті Na_2WO_4 та WO_3 з часом утворюються золотисто-жовті кристали з металевим блиском. Саме поняття "вольфрамові бронзи" (wolframbronze) було вперше введено Дж. Філіпом і П. Швებелем у 1879 р [4] для опису сполуки $Na_{0,8}WO_3$ яка мала жовтий металевий блиск. На рис. 1 показано типові зображення такої сполуки та схему елементарної комірки.