

HISTORYCZNY ROZWÓJ KONCEPCJI AROMATYCZNOŚCI

HISTORICAL EVOLUTION OF THE CONCEPT OF AROMATICITY

**Arkadiusz Ciesielski^{1,2*}, Tadeusz Marek Krygowski²,
Michał Ksawery Cyrański^{2*}**

¹ Instytut Biochemii i Biofizyki PAN
ul. Pawińskiego 5a, 02-106 Warszawa

² Wydział Chemii UW
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

*e-mail: mkc@chem.uw.edu.pl

*Praca została opublikowana w specjalnym numerze
„Wiadomości Chemicznych”, poświęconym pamięci Profesora Stanisława Głęba,
w 70-tą rocznicę Jego urodzin*

Abstract

Wprowadzenie

1. 150 lat historii pojęcia aromatyczność

2. Współczesne definicje aromatyczności

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr Arkadiusz Ciesielski jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Pracę doktorską o tematyce związanej z zastosowaniem teorii grafów w chemii obronił na Wydziale Chemii UW. Obecnie pracuje w Instytucie Biochemii i Biofizyki PAN. Jego zainteresowania naukowe to teoria grafów, chemia i biologia strukturalna, biochemia oraz biologia molekularna.

Prof. dr hab. dr h. c. Tadeusz Marek Krygowski ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w 1961r. W 1969r obronił pracę doktorską którą wykonał pod kierunkiem prof. Wiktora Kemuli na Wydziale Chemii UW. W 1973 roku habilitował się, zaś w 1983 roku awansował na stanowisko profesora chemii. Od 2008 roku jest profesorem emerytowanym. W 2010 roku otrzymał Nagrodę Fundacji na rzecz Nauki Polskiej. W 2012 roku został doktorem *honoris causa* Uniwersytetu Łódzkiego. Jego zainteresowania naukowe obejmują efekt podstawnikowy, chemię strukturalną, efekty związane z delokalizacją σ i π -elektronową, definicję aromatyczności i dalekozasięgowe konsekwencje wiązania wodorowego. Opublikował ponad 300 prac oryginalnych i 50 prac przeglądowych. Jego hobby to ukraińska i rumuńska muzyka ludowa oraz piesze wędrówki w niezbyt wysokich górach.

Prof. dr hab. Michał K. Cyrański ukończył studia chemiczne w 1994 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 1998 roku obronił pracę doktorską którą wykonał pod kierunkiem prof. Tadeusza Marka Krygowskiego w Pracowni Krystalochemii na Wydziale Chemii UW. W 2008 roku habilitował się. Od 2014 r. jest profesorem. Jego główne zainteresowania naukowe związane są z chemią strukturalną małych związków organicznych, układów z cykliczną delokalizacją π -elektronową, węglowodorami aromatycznymi, chemią supramolekularną kwasów boronowych, krystalochemią, efektem podstawnikowym, modelowaniem molekularnym, obliczeniami kwantowo-mechanicznymi (*ab initio*), strukturalnymi i energetycznymi aspektami charakteru aromatycznych układów π -elektronowych i definicją aromatyczności. Opublikował ponad 130 prac oryginalnych i 13 prac przeglądowych.

ABSTRACT

Aromaticity is one of the most important terms used in organic chemistry. It has been called as a “as a cornerstone of heterocyclic chemistry” or “a theoretical concept of immense practical importance”. The concept, in chemical sense, has been introduced by Friedrich August Kekulé von Stradonitz 150 ago. The paper presents the contribution to its development of many outstanding scientists: Emil Erlenmayer, Albert Ladenburg, Adolf von Baeyer, Victor Meyer, Heinrich Limpricht, Artur Hantzsch, Eugen Bamberger, Richard Willstätter, Ernest Crocker, James W. Armit, Robert Robinson, Erich Hückel, Artur Frost, Boris Musulin, Linus Pauling, Kathleen Lonsdale, Eric Clar, Haruo Hosoya, Henry Edward Armstrong, George W. Wheland, Fritz W. London, John Pople, Paul von Ragué Schleyer and others. Aromaticity is defined on the basis of four main criteria: energetic, geometric, magnetic and reactivity. Two modern definitions of the term are presented in chapter 2 (both are given in English).

Keywords: aromaticity, benzene, benzenoid hydrocarbons, electron delocalization

Słowa kluczowe: aromatyczność, benzen, węglowodory benzenoidowe, delokalizacja elektronowa

WPROWADZENIE

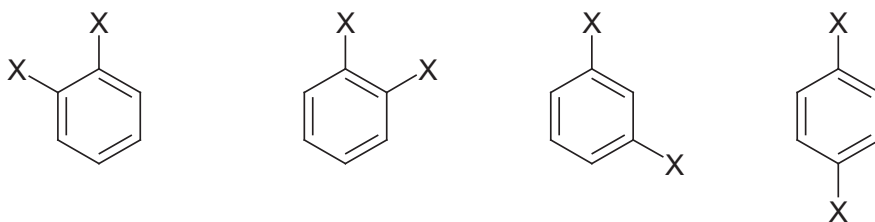
Aromatyczność jest jednym z najczęściej używanych pojęć współczesnej chemii organicznej [1–4]. W ciągu ostatnich lat ukazały się dwa zeszyty tematyczne *Chemical Reviews* poświęcone „Aromatyczności” (2001) [5] oraz w szerszym ujęciu „Delocalization: – Pi and Sigma” (2005) [6]. Warto dodać, że pierwszy z nich zdobył nagrodę dla najlepszego pojedynczego zeszytu (*Best Single Issue Prize*) Association of American Publishers, w kategorii „Professional and Scholarly Publishing Division” [6]. W międzyczasie ukazało się również szereg pojedynczych artykułów przeglądowych w *Chemical Reviews* jak choćby „Aromaticity as a Cornerstone of Heterocyclic Chemistry” [7], „Aromaticity of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons” [8], „Twisted Acenes” [9], „Aromatic Molecular-Bowl Hydrocarbons: Synthetic Derivatives, Their Structures, and Physical Properties” [10], Heterofullerenes [11], Renaissance of Annulene Chemistry [12], czy ostatnio „Aromaticity from the Viewpoint of Molecular Geometry: Application to Planar Systems” poświęcone właściwościom fizykochemicznym układów aromatycznych. [4]. Układom aromatycznym poświęcone były m.in. specjalne numery *Pure and Applied Chemistry* [13] oraz *Physical Chemistry Chemical Physics* [14, 15]. Warto również wspomnieć, że jeden z raportów *Tetrahedronu* (nr 520) zatytułowany został: „Aromaticity: a Theoretical Concept of Immense Practical Importance” [3]. Trudno się temu dziwić – według Balabana i Katritzkiego spośród około 20 milionów związków chemicznych zidentyfikowanych do końca drugiego tysiąclecia więcej niż dwie trzecie jest aromatycznych, bądź częściowo aromatycznych, zaś w przybliżeniu połowa z nich jest heteroaromatycznych [7]. Związki aromatyczne odgrywają w naszym życiu ogromną rolę!

W bieżącym roku mija 150 lat od wprowadzenia terminu aromatyczności do literatury światowej [16]. Na przestrzeni lat stała się pojęciem, które objęło wiele aspektów związanych ze strukturą i energetyką układów cyklicznych, zaś stosowanie odpowiednich przedrostków w wyrażeniach takich jak anty-aromatyczność [17, 18], pseudo-aromatyczność [17, 18], homo-aromatyczność [19], kwazi-aromatyczność [20], 3D-aromatyczność [21], hetero-aromatyczność [7, 22], σ -aromatyczność [23], aromatyczność sferyczna [24, 25], aromatyczność Mobiusa [26], all-metal-aromatyczność [27] świadczy o niezwykłej użyteczności tego terminu we współczesnej chemii. Niniejszy artykuł przedstawia jak kształtował się historyczny rozwój pojęcia „aromatyczność”.

1. 150 LAT HISTORII POJĘCIA AROMATYCZNOŚĆ

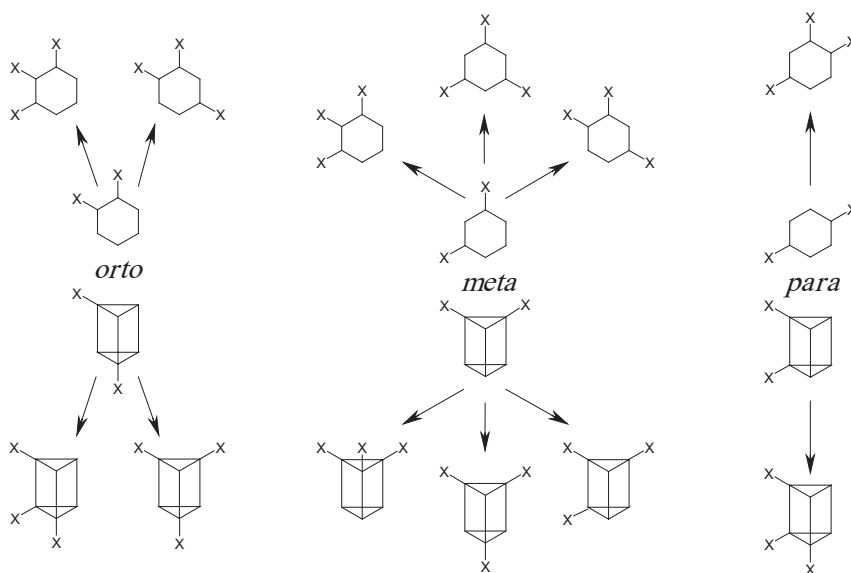
Termin „aromatyczność” został wprowadzony po raz pierwszy przez Friedricha Augusta Kekulé von Stradonitz w artykule pt. „Über die Constitution der Aromatischen Substanzen” w 1865 r. [16]. Wprowadzenie terminu „aromatyczny” było już wówczas używane w odniesieniu do klasyfikacji związków chemicznych [28], a benzen został wyizolowany Michaela Faradaya czterdzieści lat wcześniej [29], jednak to

Kekulé nadał temu terminowi sens chemiczny. W ten sposób określił on układy pod względem budowy podobne do benzenu [16]. Kekulé w swojej książce *Lehrbuch der organischen Chemie* dokonał wówczas świadomej klasyfikacji układów na aromatyczne i alifatyczne, wyróżniając rozdziały dotyczące m.in. alkoholi, aldehydów czy kwasów aromatycznych (*Aromatische Alkoholen, Aromatische Aldehyden, Aromatische Säuren*) [30]. Ciekawym jest, że termin aromatyczny, w swojej genezie określający zapach lub smak substancji, stał się podstawą klasyfikacji niekoniecznie pod względem tych cech [31]. Ówczesny podział systematyczny związków organicznych wyróżniał układy podobne do benzenu, a sama nazwa aromatyczny uwarunkowana była historycznie. Emil Erlenmeyer jako pierwszy zaproponował, aby termin aromatyczny wiązać z podobieństwem do benzenu pod względem nie strukturalnym, lecz biorąc pod uwagę podobną reaktywność [32]. Klasyfikacja taka była bliższa chemikom wieku XIX. Weryfikacja struktury układu, jako podobnej do benzenu, wynikała z szeregu reakcji chemicznych, dających określone produkty. O wiele prostszym było więc usystematyzowanie pod względem podobieństw w reaktywności. Zauważono bowiem, że benzen oraz inne układy aromatyczne w podobnych warunkach ulegają reakcjom nitrowania i sulfonowania, natomiast odporne są na reakcje przyłączenia. Erlenmayer opierając się na tym, scharakteryzował i zaklasyfikował naftalen jako związek aromatyczny, co więcej, to on zaproponował znaną dziś dwupierścieniową strukturę naftalenu, zawierającą dwa sześciocłonowe pierścienie benzenowe z wspólnym jednym wiązaniem wewnętrznym. Jak można zauważyć, pojęcie aromatyczności już na samym początku było postrzegane dwuwymiarowo: jako cecha strukturalna oraz jako cecha związana z określoną reaktywnością. Między tymi cechami nie potrafiono jeszcze wówczas dostrzec związku, czyli tego w jaki sposób struktura determinuje reaktywność i vice versa. W połowie XIX stulecia proponowano wiele różnych wariantów struktury benzenu, nie zawsze opierając się na przesłankach wynikających z syntezy. W 1869 roku Albert Ladenburg opublikował pracę [33], w której zgrabnie podważył strukturalny model Kekulégo. Ponadto, zaproponował inną strukturę, posiadającą ten sam wzór sumaryczny C_6H_6 . Ladenburg zauważył, że pierścieniowy model Kekulégo struktury benzenu nie może wynikać z faktu istnienia jego trzech dwupodstawionych izomerów 1,2; 1,3 i 1,4 czyli *-orto*, *-meta* i *-para*. Izomery 1,2 i 1,6 nie były równoważne, ze względu na położenie wokół pojedynczego lub podwójnego wiązania węgiel-węgiel, zatem benzen Kekulégo powinien posiadać cztery, a nie trzy, izomery dwupodstawione.



Rysunek 1. Hipotetyczne cztery dwupodstawione izomery benzenu wg Landenburga
 Figure 1. Four hypothetic disubstituted isomers of benzene according to Landenberg

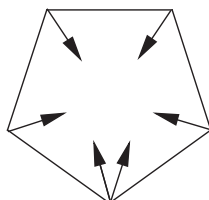
Ladenburg zaproponował inny model cząsteczki benzenu, znany dziś jako pryzman. Model ten doskonale pasował do trzech dwupodstawionych izomerów benzenu, jak również poprawnie przewidywał ilość izomerów trójpodstawionych. Poniżej, na Rysunku 2, przedstawiono schemat, pokazujący jaką liczbę trójpodstawionych izomerów benzenu i pryzmanu można otrzymać z dwupodstawionych pochodnych tych układów.



Rysunek 2. Relacje między izomerami benzenu i odpowiadającymi im izomerami pryzmanu
 Figure 2. Relations between isomers of benzene and the respective isomers of prismane

Jak widać, nie istnieje rozróżnienie na drodze reakcji wielokrotnego podstawienia między pierścieniową formą benzenu a pryzmanem. Podobne rozumowanie mogło utwierdzić Ladenburga o słuszności jego modelu, tym bardziej, że zgodnie ze strukturą zaproponowaną przez Kekulégo powinny istnieć cztery dwupodstawione izomery benzenu. W 1872 roku Kekulé zaproponował strukturę benzenu, w któ-

rym sąsiednie wiązania pojedyncze i podwójne mogły „wymieniać się” wzajemnie poprzez ruch atomów węgla. Takie podejście zakładało dynamiczny model cząsteczki, w której wiązania, a właściwie połączenia między atomami, w sposób ciągły ulegały zmianie. W takim układzie izomery dwupodstawione 1,2 i 1,6 były nierozróżnialne. Do dziś trudno stwierdzić, czy Kekulé kierował się niebywałą intuicją czy po prostu bronił swoich racji dotyczących cyklicznej struktury benzenu, odpieając zarzuty Ladenburga. Dopiero w latach 80-tych XIX wieku Adolf von Baeyer wykluczył strukturę przyznaną, gdyż 1,2-dwupodstawione pochodne benzenu nie wykazywały aktywności optycznej [34–36]. W roku 1883 Victor Meyer odkrył tiofen, związek towarzyszący benzenowi w smole węglowej [37]. Tiofen okazał się posiadać właściwości podobne do benzenu, rozszerzając klasyfikację związków aromatycznych na układy heterocykliczne. W 1870 roku Heinrich Limpricht otrzymał furan, nazwany przez niego tetrafenolem [38], a w 1890 Artur Hantzsch opublikował metodę syntezy pochodnych pirolu, nazwaną później reakcją Hantscha [39]. W roku 1891 Eugen Bamberger [40] zaproponował cykliczne struktury wyżej wymienionych pięciocłonowych związków heterocyklicznych, uwzględniając sześć „powinowactw” (ang. *affinities*) skierowanych do wewnątrz pierścienia, co stanowiło podobieństwo do dzisiejszej koncepcji sekstetu π -elektronowego. Strukturę tę przedstawiono na Rysunku 3.

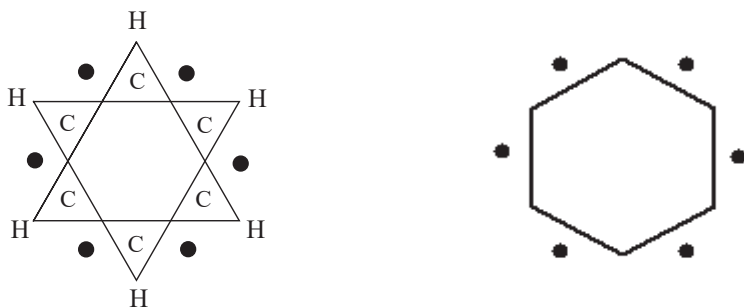


Rysunek 3. Struktura tiofenu wg Bambergera
Figure 3. Structure of thiophene according to Bamberger

Aromatyczność stała się więc domeną nie tylko układów zawierających w swojej strukturze sześciocłonowy pierścień benzenowy, ale również charakteryzowała mniejsze układy cykliczne zawierające atomy innych pierwiastków chemicznych. Wiadomo, że Kekulé podejmował próby syntezy cyklobutadienu [41], co okazało się bezskuteczne. Nie zdawano sobie wówczas sprawy, że trwałość sprzężonych układów pierścieniowych nie jest determinowana wyłącznie przez naprężenia. W roku 1905 Richard Willstätter otrzymał pochodną cyklooktateenu, jednakże związek ten nie wykazywał właściwości układów aromatycznych [42, 43].

Odkrycie przez Josepha J. Thomsona elektronu całkowicie zmieniło wyobrażenie o budowie molekuł. We wzorach strukturalnych coraz częściej wykorzystywano rolę elektronów, podejmując w ten sposób próby tłumaczenia struktury cząsteczek. Na gruncie teorii budowy elektronowej molekuł powstało nowoczesne pojęcie wiązania. Wzory strukturalne rysowano uwzględniając wprowadzoną przez Gilberta

N. Lewisa [44], a rozwiniętą przez Irvinga Langmuira [45] regułę oktetu. W 1922 roku Ernest Crocker [46] zaproponował pierwszą strukturę benzenu uwzględniając teorię Lewisa i Langmuira. Przystawiono ją na Rysunku 4.



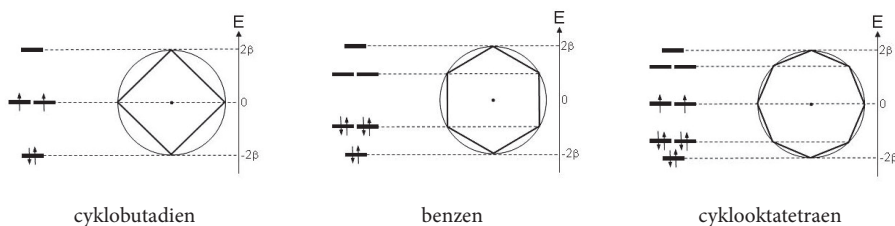
Rysunek 4. Struktury benzenu (pełna i uproszczona) wg Crockera
Figure 4. Structure of benzene (full and simplified version) according to Crocker

Struktura Crockera uwzględniała 6 równocennych elektronów w cząsteczce (czarne kropki), nieprzypisanych do konkretnych atomów węgla. Było to podejście nowatorskie, jednakże nie zostało zauważone. Dopiero w 1925 roku James W. Armit i Robert Robinson wprowadzili pojęcie sekstetu elektronowego, dla określenia grupy sześciu elektronów, jak podali, „opornej na rozerwanie” (*ang. „the group of six electrons that resists disruption...”*) [47]. Warto podkreślić, iż to Armit i Robinson wprowadzili notację kółka wewnątrz heksagonu, oznaczająca dziś zdelokalizowany sekstet π -elektronowy. Taka reprezentacja benzenu (lub ogólnie mówiąc aromatycznego pierścienia sześciocłonowego) obok zlokalizowanej struktury Kekulégo, została przyjęta i powszechnie stosowana w chemii.

Rozwój mechaniki kwantowej w latach dwudziestych XX wieku przyczynił się do odmiennego, spojrzenia na cząsteczki chemiczne. Erich Hückel wykazał „sztywność” rotacyjną układów z wiązaniem podwójnym C=C, jak również wprowadził pojęcia orbitali σ i π [48]. Trwałość układów można było powiązać z wartościami energii uzyskanymi z obliczeń kwantowych, a pierwszą próbą zastosowania ich do układów π -elektronowych była Metoda Orbitali Molekularnych Hückla (HMO) [49].

Pomimo wielu założeń upraszczających, metoda ta sprawdzała się nieźle dla prostych, płaskich układów π -elektronowych. To dzięki niej można było m.in. zinterpretować „niearomatyczne” właściwości cyklobutadienu i cyklooktateenu. Z pracy Hückla [49] wynikała jedna ze sztandarowych reguł tłumaczących trwałość monocyklicznych sprzężonych układów π -elektronowych, nazwana później regułą Hückla. Według niej układy posiadające $4n+2$ elektrony π charakteryzuje względnie duża trwałość, natomiast te, posiadające $4n$ elektronów π są nietrwałe. Co ciekawe, Hückel nigdy nie sformułował reguły tej *explicite*. Jej formę zawdzięczamy Wiliamowi von Eggers Doeringowi, który badając właściwości pochodnych tro-

ponu, zwrócił uwagę na fakt, iż kation cykloheptatrienyłowy powinien być trwalszy niż kation cyklopentadienyłowy (ze względu na obecność $4n+2$ elektronów π przy $4n$ elektronach π kationu cyklopentadienyłowego) [50]. Pełną dokumentację zastosowań tej reguły w oparciu o metodę HMO [51] podali Roberts i współpracownicy [52]. W 1952 roku Artur Frost i Boris Musulin zaproponowali wygodną i łatwą do zobrazowania mnemotechniczną metodę przedstawiania poziomów energetycznych HMO dla układów monocyklicznych [53]. Polega ona na wyznaczeniu punktów styczności okręgu z wielokątem foremnym o n wierzchołkach wpisanym w ten okrąg, gdzie n oznacza liczbę elektronów π a środek okręgu wyznacza początek układu współrzędnych. Wartości współrzędnych y dla poszczególnych wierzchołków są względnymi wartościami energii poszczególnych poziomów dla n -annulenu (Rys. 5).



Rysunek 5. Interpretacja graficzna mnemotechnicznej metody Frosta i Muslina
Figure 5. Graphic interpretation of mnemotechnic method by Frost i Muslin

Wartość energii wyrażona w umownych jednostkach β dla i -tego poziomu energetycznego wynosi:

$$E_i = 2\beta \cos(2\pi i/n), \text{ gdzie } i = 1,2,3,4 \dots n \quad (1)$$

Jak widać z diagramu układy $4n+2$ powinny być trwalsze ze względu na całkowite obsadzenie ostatniego poziomu energetycznego. Niestety, w przypadku 10-annulenu, posiadającego $4n+2$ elektrony π na obniżoną trwałość molekuly znaczący wpływ ma brak planarności i tym samym niedostateczne nakrywanie się orbitali $2p_z$. Metoda Hückla nie uwzględnia efektów sterycznych i konformacyjnych molekuł. O ile można manipulować stopniem nakrywania się orbitali w przypadku układów niepłaskich, to większą trudność stanowią naprężenia pochodzące od wiązań σ , a metoda HMO stosuje tylko przybliżenie π -elektronowe. Pomimo ograniczeń HMO stosowana była dla wielu układów π -elektronowych, z uwzględnieniem wielopierścieniowych węglowodorów benzenoidowych i niebenzenoidowych. W latach późniejszych elementy teorii HMO były wykorzystane w różnych rozważaniach teoriografowych, dotyczących trwałości układów π -elektronowych [8].

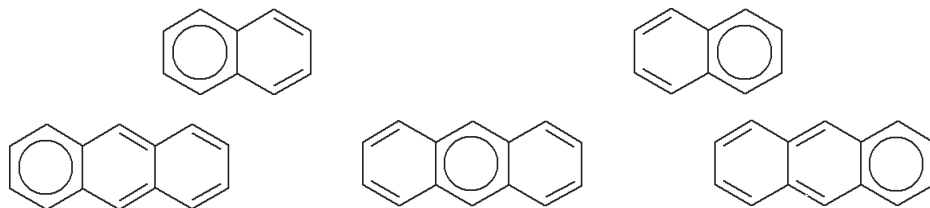
Sformułowanie w 1928 przez Linusa Paulinga teorii rezonansu na gruncie teorii wiązań walencyjnych [54], przyczyniło się do wytłumaczenia szczególnej trwałości benzenu. Pojęcie struktur rezonansowych miało tu odzwierciedlenie w strukturach

Kekulégo, jako układach granicznych. Trwałość można było wytłumaczyć różnicą między energią hipotetycznej struktury granicznej, a energią rzeczywistej molekuly. Ta różnica energetyczna nazwana została *Energią Rezonansu (RE)* i pomimo, że nie jest wielkością mierzalną, stała się jednym z głównych ilościowych deskryptorów aromatyczności. Teoria rezonansu Paulinga dawała jeszcze jeden ważny wniosek. Obniżenie energii układu wiązało się z uśrednieniem długości wiązań węgiel–węgiel. Strukturalny aspekt podobieństwa do benzenu, który według Kekulégo klasyfikował związki aromatyczne, zyskał nowy wymiar, związany ze zniesieniem alternacji wiązań w pierścieniu. Stało się to jednym z kryteriów aromatyczności. W roku 1929 Kathleen Lonsdale eksperymentalnie wykazała równocенność wiązań w benzenie, publikując strukturę heksametylobenzenu uzyskaną z badań krystalograficznych [55]. Potwierdzono, więc, że benzen jest płaską cząsteczką o symetrii D_{6h} . Notacja Armita i Robinsona uwzględniała symetrię D_{6h} benzenu, była więc wygodnym sposobem na pokazanie struktury pierścieni wyrównanymi wiązaniami C–C nie tylko benzenu, ale także układów benzenoidowych. Armit i Robinson w swojej pracy [47] zaproponowali wykorzystanie notacji sekstetu elektronowego także dla układów wielopierścieniowych. Ich propozycja struktur naftalenu i antracenu sprowadzała się do zapisu kółka oznaczającego sekstet elektronowy w każdym z pierścieni sześciocłonowych, niestety, kosztem wiązań wewnętrznych szkieletu węglowego. Naftalen miał więc 12, a antracen 18 zdelokalizowanych elektronów (Rys. 6).



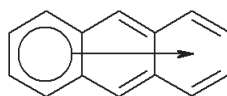
Rysunek 6. Wzory strukturalne naftalenu i antracenu z uwzględnieniem sekstetów π -elektronowych wg Armita i Robinsona
 Figure 6. Structural formula for naphthalene and anthracene including π -electron sextets by Armit and Robinson

Eric Clar zaproponował inną notację sekstetu elektronowego dla układów benzenoidowych [56]. Wiedział, że ze względu na różną reaktywność nie wszystkie pierścienie, jak również atomy węgla w pierścieniu, są równocenne. Zaproponował taką reprezentację układów benzenoidowych, w których sekstet elektronowy nie jest przypisany do pierścienia, tylko może „ulegać migracji”, tłumacząc w ten sposób różną reaktywność poszczególnych pozycji w cząsteczce. W przypadku poliacenów, sekstet elektronowy mógł być narysowany tylko w jednym pierścieniu, w odróżnieniu od struktur proponowanych przez Armita i Robinsona, gdyż wtedy pozostałe pierścienie posiadały tylko po 4 elektrony π . Dla naftalenu możliwe były dwie takie struktury, dla antracenu trzy itd.



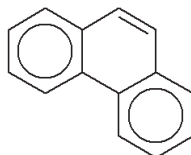
Rysunek 7. Sekstety Clara dla naftalenu i antracenu
 Figure 7. Clar sextets for naphthalene and anthracene

Generalizując, Clar zaproponował notację migrującego sekstetu dla liniowych układów benzenoidowych:



Rysunek 8. Migrujący sekstet w cząsteczce antracenu
 Figure 8. Migrating sextet in anthracene

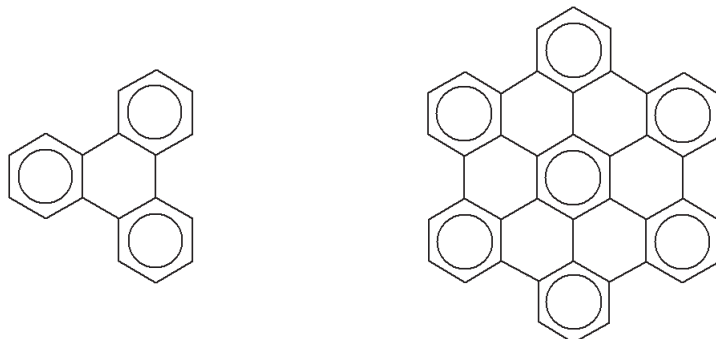
Strzałka pokazuje schematyczne „rozmycie” sekstetu wzdłuż cząsteczki, co tłumaczy zmniejszającą się trwałość poliacenów wraz ze wzrostem liczby pierścieni. Najdłuższymi poliacenami, które udało się do tej pory eksperymentalnie uzyskać są oktacen i nonacen [57]. W przypadku cząsteczki fenantrenu (Rys. 9) będącego izomerem antracenu możliwe było narysowanie dwóch współlistniejących sekstetów w pierścieniach zewnętrznych molekuly. Pierścień środkowy, zawierający dwa elektrony π posiada zlokalizowane wiązanie podwójne.



Rysunek 9. Struktura fenantrenu wg. Clara
 Figure 9. Structure of phenanthrene according to Clar

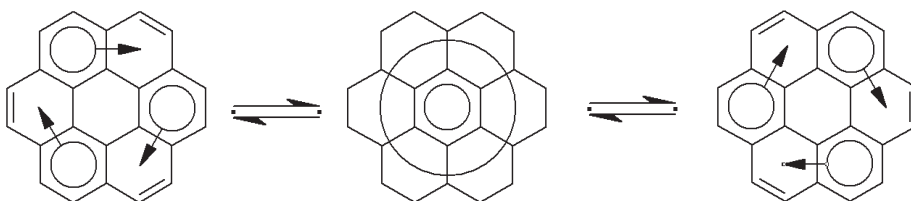
Zaproponowana przez Clara struktura fenantrenu tłumaczy reaktywność poszczególnych atomów węgla w tej cząsteczce. Wiadomo, że fenantren, w odróżnieniu od benzenu, łatwo ulega reakcji addycji, podobnie jak układy nienasycone. Reakcja zachodzi w środkowym pierścieniu w pozycji 9,10 (wiązanie podwójne). Pozostałe atomy węgla zachowują się podobnie jak benzen. Im więcej izolowanych sekstetów Clara można przypisać pierścieniom układu benzenoidowego, tym układ ten jest trwalszy i można uznawać go za bardziej aromatyczny (fenantren jest trwalszy od antracenu). Clar zaproponował pojęcie układu „całkowicie” benzenoidowego (*ang. fully benzenoid*), takiego, w którym wszystkie elektrony π zaangażowane

żowane są we współlistniejące sektety w poszczególnych pierścieniach. Oznacza to brak zalternowanych wiązań podwójnych i tym samym większą względną trwałość. Do układów takich należy trifenylen, czy heksabenzo[*bc,ef,hi,kl,no,qr*]koronen:



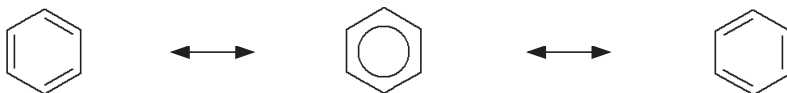
Rysunek 10. Sektety Clara w cząsteczkach trifenylenu i heksabenzo[*bc,ef,hi,kl,no,qr*]koronenu
Figure 10. Clar sextets for triphenylene and hexabenzocoronene

Ciekawy przypadek stanowi cząsteczka koronenu. Koronen, podobnie jak benzen, posiada symetrię D_{6h} i jest układem, w którym pierścień benzenowy otoczony jest sześcioma pierścieniami sześciocłonowymi. Znany jest jako trwały związek chemiczny, który nawet występuje w stanie wolnym w postaci minerału zwanego karpatytem. Koronenu nie można zaliczyć do całkowicie benzenoidowych układów według klasyfikacji Clara. Na siedem pierścieni sześciocłonowych można przypisać trzy sektety. Z uwagi na symetrię, istnieją dwie równocenne konfiguracje Clara dla koronenu.



Rysunek 11. Koncepcja supersektetu w cząsteczce koronenu
Figure 11. The concept of supersextet for coronene

Migrujące sektety po obwiedni cząsteczki są analogią do zlokalizowanych wiązań podwójnych w rezonansowych strukturach Kekulégo:

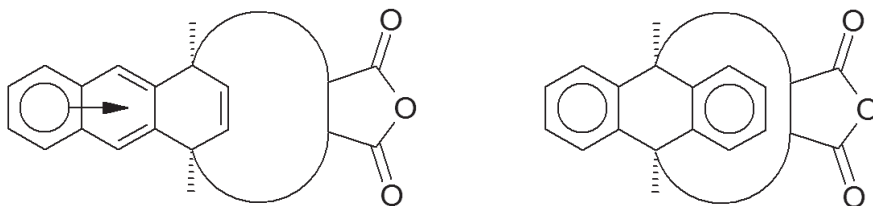


Rysunek 12. Benzen i jego dwie graniczne struktury Kekulégo

Figure 12. Benzene and its two Kekulé structures

W 1983 roku Haruo Hosoya [58] wprowadził pojęcie *supersektetu*, jako analogii do zdelokalizowanej struktury benzenu. Zaproponował, rozszerzenie struktur Clara koronenu o strukturę posiadającą zewnętrzny supersektet (właściwie tworzony przez 18 elektronów π) oznaczony dużym kołem. Podobnie jak w przypadku benzenu, pojęcie supersektetu miało tłumaczyć dużą trwałość cząsteczki koronenu.

Teoria Clara jest prostą i użyteczną metodą pozwalającą na ocenę trwałości układów benzenoidowych, jak również przewidywanie ich reaktywności. Przykładowo, można łatwo ocenić prawdopodobieństwo podstawienia bezwodnika maleinowego do antracenu, ze względu na trwałość produktu „mierzoną” liczbą współistniejących sektetów Clara:

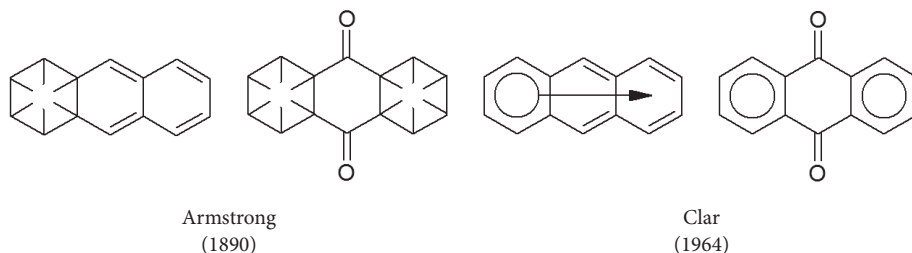


Rysunek 13. Addycja bezwodnika maleinowego do zewnętrznego i wewnętrznego pierścienia antracenu

Figure 13. Addition of Maleic anhydride to the outer and the inner six membered ring in anthracene

W drugim przypadku układ jest trwalszy, gdyż posiada dwa rozdzielone pierścienie aromatyczne.

Warto wspomnieć, że ponad pół wieku wcześniej przed pracami Erica Clara, podobne rozumowanie zaprezentował angielski chemik Henry Edward Armstrong. Jego struktury układów benzenoidowych charakteryzowała podobna koncepcja jak w przypadku struktur Clara. W roku 1890 w pracy *The structure of cycloid hydrocarbons* [59] Armstrong zaproponował struktury układów, w których „wewnętrzne powinowactwa” (dziś zdelokalizowane elektrony π) stanowiły dokładnie taki sam schemat jak w przypadku struktur Clara:

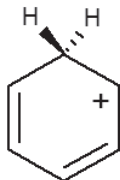


Rysunek 14. Struktury antracenu i 9,10-antrachinonu wg. Armstronga oraz wg. Clara

Figure 14. Structures of anthracene and 9,10-anthraquinone according to Armstrong and Clar

Armstrong nie znał jeszcze pojęcia elektronu, a mimo to zaproponował zaskakująco poprawny model budowy układów wielopierścieniowych. W swojej pracy napisał [59]: „...*the centric affinities act within the cycle...benzene may be represented by a double ring...and when an additive compound is formed, the inner cycle of affinity suffers disruption, the contiguous carbon atoms to which nothing has been attached of necessity acquire the ethylenic condition...*” co w tłumaczeniu na język polski przedstawia się następująco: „...powinowactwa centralne działają w pierścieniu...benzen może więc być reprezentowany poprzez podwójny pierścień...i kiedy w czasie reakcji wewnętrzny pierścień powinowactw ulega rozdzieleniu, sąsiednie atomy węgla, do których nic nie zostało przyłączone z konieczności osiągają stan etylenu ...”

Wiadomo, że Armstrong badał reaktywność podstawionych pochodnych benzenu z uwzględnieniem ukierunkowania miejsca reakcji w pochodnych *ortho*-, *meta*- i *para*-. Z powyższego tekstu wynika, że Armstrong nie tylko przewidział, że benzen posiada zdelokalizowany sekstet elektronowy, ale również o pół wieku wyprzedził Georga W. Whelanda [60] podając strukturę kompleksu przejściowego w reakcji substytucji elektrofilowej.



Rysunek 15. Kompleks Whelanda dla substytucji elektrofilowej benzenu

Figure 15. Wheland complex for electrophilic substitution in benzene

Zapewne ogromne doświadczenie Armstronga w syntezie organicznej, ze szczególnym uwzględnieniem układów aromatycznych, było podstawą jego intuicji w kierunku przewidywania struktury i reaktywności związków aromatycznych.

W latach trzydziestych XX wieku skupiono się na jeszcze jednej właściwości związków aromatycznych. Układy te charakteryzowała większa wartość podatności

diamagnetycznej skierowanej prostopadle do płaszczyzny molekuly. Linus Pauling [61] zasugerował, że anizotropia podatności diamagnetycznej wynika z delokalizacji elektronów $2p_z$, będących pod wpływem pola elektrycznego atomów węgla. Pauling jako pierwszy wprowadził pojęcie prądów kołowych w indukowanych przez pole magnetyczne pierścieniach aromatycznych, zarówno benzenu jak i układów wielopierścieniowych. W 1937 roku Kathleen Lonsdale opublikowała pracę, w której podała wartości anizotropii podatności diamagnetycznej dla wielu układów aromatycznych zarówno karbocyklicznych jak i heterocyklicznych [62]. W tym samym roku Fritz W. London zasugerował, iż układy aromatyczne mogą wykazywać właściwości nadprzewodzące, ze względu na wysokie wartości podatności diamagnetycznej [63]. Idea Paulinga i Londona dotycząca indukowanych prądów kołowych w pierścieniach aromatycznych, pozwoliła tłumaczyć obserwację Johna Pople'a [64], związaną z dodatnim przesunięciem częstości w ^1H NMR pochodzących od atomów wodoru w benzenie: „...some of these chemical shifts can be better understood in terms of a more detailed picture of the diamagnetic current set up in the molecule by an external field...” co w tłumaczeniu na język polski przedstawia się następująco: „...niektóre z tych przesunięć chemicznych można lepiej zrozumieć w kategoriach bardziej szczegółowych, tj. diamagnetycznego prądu kołowego indukowanego w częścieczce przez zewnętrzne pole magnetyczne...”.

Fakt, że związki aromatyczne w polu magnetycznym zachowywały się inaczej niż pozostałe układy węglowe, spowodował, iż aromaticzności przypisano jeszcze jeden wymiar, tzw. „wymiar magnetyczny”. Można zatem wyróżnić cztery podstawowe kryteria aromaticzności:

- (i) Obniżenie energii układu w odniesieniu do energii, jaka by wynikała z klasycznego wzoru ze zalternowanymi wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi.
- (ii) Wyrównanie długości wiązań w układzie aromatycznym.
- (iii) Zdolność do wzbudzenia się π -elektronowego prądu kołowego w częścieczce w wyniku przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego.
- (iv) Układy aromatyczne są podatne na reakcję podstawienia, natomiast wykazują brak podatności w przypadku reakcji addycji. Ta cecha układów aromatycznych wiąże się z charakterystyczną dla tych układów tendencją zachowania struktury π -elektronowej, formułowaną także jako tendencja do odtwarzania wyjściowego stanu π -elektronowego [65, 66].

Powyższe właściwości stanowią odpowiednio kryterium energetyczne, geometryczne i magnetyczne oraz reaktywnościowe.

Czy wszystkie powyższe kryteria określają układy aromatyczne w ten sam sposób? Dziś wiadomo, że nie. Aromaticzność ma charakter wielowymiarowy [67, 68]. Łatwo to sobie uzmysłowić na kilku prostych przykładach [69]. Niektóre węglowodory benzenoidowe, np. fenantren, ulegają reakcji addycji. Substytucja nie jest natomiast możliwa w przypadku fullerenów, które z kolei uznane są za aromatyczne. W wielu układach benzenoidowych występuje znaczna alternacja

wiązań. Trifenylen w środkowym pierścieniu posiada trzy wiązania pojedyncze, podobnie fenantren – wiązania pojedyncze i wiązanie podwójne (C_9-C_{10}). Borażyna – związek izoelektronowy z benzenem, ma wszystkie wiązania wyrównane, jednakże charakteryzuje ją niska wartość egzaltacji podatności magnetycznej. Długości wiązań jonów pentadienylowych – kationu – układu anty-aromatycznego ($4n$ elektronów π) i anionu – aromatycznego ($4n+2$ elektrony π), nieznacznie różnią się długością (odpowiednio 1.425Å i 1.414Å). Oba układy charakteryzuje ta sama symetria D_{5h} .

2. WSPÓŁCZESNE DEFINICJE AROMATYCZNOŚCI

Czym jest aromatyczność? Jak rozumieć to pojęcie dzisiaj? Aromatyczność nie jest wielkością bezpośrednio mierzalną, a jej definicja została ustalona w wyniku konwencji. W latach sześćdziesiątych XX wieku przyjęto [70–72] że charakter aromatyczny zdefiniowany jest przez pewne fizyczne i chemiczne właściwości, charakteryzujące płaskie i cykliczne związki π -elektronowe, w których elektrony π tego układu w stanie podstawowym w sposób wyraźny i mierzalny ulegają delokalizacji. Za właściwości fizykochemiczne będące miarą delokalizacji uznano przedstawione w poprzednim rozdziale kryteria: energetyczne, geometryczne, magnetyczne i reaktywnościowe. Dwie współczesne definicje aromatyczności precyzują to pojęcie następująco:

1. *We consider as fully aromatic those cyclic π -electron systems which follow all the features of aromatic character, while those which follow some but not all of them are partly aromatic [3]*, co w tłumaczeniu na język polski przedstawia się następująco: Za w pełni aromatyczne uznaje się te cykliczne układy π -elektronowe, które spełniają wszystkie kryteria charakterystyczne dla układów aromatycznych (kryterium energetyczne, geometryczne, magnetyczne oraz reaktywnościowe), podczas gdy te układy, które spełniają tylko część z kryteriów, ale nie wszystkie, uważa się za częściowo aromatyczne.
2. *Aromaticity is a manifestation of electron delocalization in closed circuits, either in two or in three dimensions. This results in energy lowering, often quite substantial, and a variety of unusual chemical and physical properties. These include a tendency toward bond length equalization, unusual reactivity, and characteristic spectroscopic features. Since aromaticity is related to induced ring currents, magnetic properties are particularly important for its detection and evaluation [73]*, co w tłumaczeniu na język polski przedstawia się następująco: Aromatyczność jest przejawem delokalizacji elektronowej w dwu lub w trójwymiarowych układach cyklicznych. Objawia się ona obniżeniem energii układu, często całkiem znaczącym, oraz różnorodnością właściwości chemicznych i fizycznych, włączając w to wyrównanie długości wiązań, reaktywność i charakterystyczne właściwości spektroskopowe. Ponieważ aromatyczność jest powiązana z indukowanymi

prądami kołowymi, właściwości magnetyczne są szczególnie ważne dla jej wykrycia i oszacowania.

UWAGI KOŃCOWE

W artykule przedstawiliśmy w skrótej formie historyczny rozwój koncepcji pojęcia aromatyczności na przestrzeni ostatnich 150 lat, zaczynając od prac Friedricha Augusta Kekulé von Stradonitz i kończąc na współczesnych definicjach. Badania związków aromatycznych były (i w dalszym ciągu) niezwykle inspirujące i stymulujące, dla rozwoju chemii jako dziedziny nauki. Warto jednak zaznaczyć, iż samo pojęcie aromatyczności, pomimo ogromnej użyteczności może wzbudzać również wiele kontrowersji. Są badacze, którzy są do niego sceptycznie nastawieni. Dlatego na koniec przytaczamy cztery najciekawsze (naszym zdaniem) poglądy dotyczące aromatyczności, które można znaleźć w literaturze. Choć autorom tego artykułu najbliższej jest do ostatniej z nich, zaczynamy od tej, która jest najbardziej krytyczna.

1. Jean-François Labarre: [...] *We believe that the term 'aromaticity' should be eliminated from the scientific vocabulary in order to avoid the ambiguity that consists in postulating that whoever says 'aromatic' says 'benzenic' and vice versa.* [...] Moreover, the considerable number of prefixes joined to the term 'aromaticity' (non-, anti-, quasi-, pseudo-, homo-, etc.) indicates sufficiently that this term is outdated. [...] [74], co w tłumaczeniu na język polski brzmi następująco: [...] Wierzymy, że termin 'aromatyczność' powinien być wyeliminowany ze słownictwa naukowego aby uniknąć dwuznaczności, która zawiera się w stwierdzeniu, że ktokolwiek mówi 'aromatyczny' mówi 'benzenowy' i vice versa. [...] Ponadto, znaczna liczba przedrostków dołączonych do wyrażenia 'aromatyczność' (non-, anty-, kwazi-, pseudo-, homo-, etc.) w sposób wystarczający wskazuje na to, że termin ten jest przestarzały. [...]
2. Milan Randić: *Aromaticity is a funny subject. The first time you go through the subject, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to the subject that it doesn't bother you any more* [8], co w tłumaczeniu na język polski brzmi następująco: Aromatyczność jest zabawnym zagadnieniem. Kiedy po raz pierwszy się do niego przymierzasz kompletnie nic z niego nie rozumiesz. Kiedy podchodzisz po raz drugi, wydaje Ci się że rozumiesz go, za wyjątkiem jednego lub dwóch drobnych elementów. Za trzecim razem przymierzając się do niego, wiesz już że go nie rozumiesz, ale jesteś już tak z nim zżyty, że kompletnie Ci to nie przeszkadza.
3. Paul von Ragué Schleyer: *We have to confess Beauty (or Aromaticity) is in the eye of the beholder. Both are easy to recognize, but difficult to define quantitatively* [73], co w tłumaczeniu na język polski brzmi następująco: Musimy

przyznać, że piękno (lub Aromatyczność) jest w oku patrzącego. Obie są łatwe do rozpoznania, ale trudno je określić ilościowo.

4. Paul von Ragué Schleyer: *Aromaticity is like the icing on a cake. Icing contributes only a little to holding the cake together, but it is the most delicious part* [73], co w tłumaczeniu na język polski brzmi następująco: Aromatyczność jest jak lukier na torcie. Jest on tylko małą częścią ciasta, ale za to najsmaczniejszą.

PODZIĘKOWANIA

Publikacja powstała w oparciu o pracę doktorską pt. Relacje między energetyką i strukturą karbocyklicznych układów aromatycznych (A. Ciesielski, Wydział Chemii UW, Warszawa, 2014) oraz szereg dyskusji prowadzonych na przestrzeni ostatnich lat. Autorzy wyrażają wdzięczność prof. Janowi Cz. Dobrowolskiemu za cenne uwagi.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Chem. Rev., 2001, **101**, 1385.
- [2] M.K. Cyrański, Chem. Rev., 2005, **105**, 3773.
- [3] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, G. Häfeli, A.R. Katritzky, Tetrahedron, 2000, **56**, 1783.
- [4] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O.A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, Chem. Rev., 2014, **114**, 6383.
- [5] P.v.R. Schleyer, Chem. Rev., 2001, **101**, 1115.
- [6] P.v.R. Schleyer, Chem. Rev., 2005, **105**, 3433.
- [7] A.T. Balaban, D.C. Oniciu, A.R. Katritzky, Chem. Rev., 2004, **104**, 2777.
- [8] M. Randić, Chem. Rev., 2003, **103**, 3449.
- [9] R.A. Pascal, Chem. Rev., 2006, **106**, 4809.
- [10] Y.T. Wu, J.S. Siegel, Chem. Rev., 2006, **106**, 4843.
- [11] O. Vostrowsky, A. Hirsch, Chem. Rev., 2006, **106**, 5191.
- [12] E.L. Spitler, C.A. Johnson, M.M. Haley, Chem. Rev., 2006, **106**, 5344.
- [13] B.T. King, Pure Appl. Chem., 2012, **84**, iv.
- [14] P. Lazzarotti, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, **6**, 217.
- [15] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, **6**, 249.
- [16] A. Kekulé, Bull. Soc. Chim. Fr. (Paris), 1865, **3**, 98.
- [17] *Aromaticity, Pseudoaromaticity and Antiaromaticity*, E.D. Bergmann, B. Pullman, (Red), Proceedings of an International Symposium held in Jerusalem 1970, Israel Academy of Sciences and Humanities: Jerusalem, 1971.
- [18] V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev, B.Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity-Electronic and Structural Aspects*, J. Wiley, New York, 1994.
- [19] R.V. Williams, Chem. Rev., 2001, **101**, 1185.
- [20] T.M. Krygowski, B. Bankiewicz, Z. Czarnocki, M. Palusiak, Tetrahedron, 2015, **71**, 4895.
- [21] R.B. King, Chem. Rev., 2001, **101**, 1119.
- [22] A.F. Pozharski, Khim. Geterocikl. Soedin., 1985, 867.

- [23] M.J.S. Dewar, M.I. McKee, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, 1431.
- [24] M. Buhl, A. Hirsch, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1153.
- [25] Z. Chen., R.B. King, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3613.
- [26] H. Rzepa, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3697.
- [27] A.I. Boldyrev, W. Lai-Sheng, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3716.
- [28] A.W. Hoffman, *Proc. Royal Soc.*, 1856, **8**, 1.
- [29] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1825, 440.
- [30] F.A. Kekulé, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Enke Verlag, Erlangen, 1866.
- [31] A. Ciesielski, *Relacje między energetyką i strukturą karbocyklicznych układów aromatycznych*, praca doktorska, Wydział Chemii UW, Warszawa, 2014.
- [32] E. Erlenmeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1866, **137**, 327.
- [33] A. Ladenburg, *Chem. Ber.*, 1869, **2**, 140.
- [34] A. Baeyer, *Ber.*, 1886, **19**, 1797.
- [35] A. Bayer, *Ann.*, 1892, **269**, 145.
- [36] A.T. Balaban, P.v.R. Schleyer, H.S. Rzepa, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3436.
- [37] V. Meyer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1883, **16**, 1465.
- [38] H. Limpricht, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1870, **3**, 90.
- [39] A. Hantzsch, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1890, **23**, 1474.
- [40] E. Bamberger, *Ber.*, 1891, **24**, 1758.
- [41] A. Kekulé, *Ann. Chem.*, 1872, **162**, 77.
- [42] R. Willstätter, *Ber.*, 1905, **44**, 3423.
- [43] R. Willstätter, E. Waser, *Ber.*, 1931, **44**, 3433.
- [44] G. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 763.
- [45] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 868.
- [46] E. Crocker, *E.J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 1618.
- [47] J.W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 1604.
- [48] E. Hückel, *Z. Phys.*, 1930, **60**, 423.
- [49] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, 1938, 71.
- [50] W.v.E. Doering, F.L. Detert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 876.
- [51] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for organic chemists*, J. Wiley, New York 1961.
- [52] J.D. Roberts, A. Streitwieser, C.M. Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4579.
- [53] A.A. Frost, B. Musulin, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 572.
- [54] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Wyd. 3, Cornell University Press, Ithaca, NY 1960.
- [55] K. Lonsdale, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1929, **123**, 492.
- [56] E. Clar, *Polycyclic hydrocarbons*, Academic Press Inc., London 1964.
- [57] C. Tönshoff, H.F. Bettinger, *Angew. Chemie Intern. Ed.*, 2010, **49**, 4125.
- [58] N. Ohkami, H. Hosoya, *Theoret. Chim. Acta*, 1983, **64**, 153.
- [59] H.E. Armstrong, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 1890, **6**, 95.
- [60] G.W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 900.
- [61] L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.
- [62] K. Lonsdale, 1937, **159**, 149.
- [63] F. London, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 837.
- [64] A.J. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1111.
- [65] R. Breslow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **7**, 565.
- [66] D. Lloyd, D.R. Marshall, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, **11**, 404.
- [67] A.R. Katritzky, P. Barczyński, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7.

- [68] M.K. Cyrański, T.M. Krygowski, A.R. Katritzky, P.v.R. Schleyer, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 1333.
- [69] P.v.R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 209.
- [70] L.A. Elvidge, L.M. Jackman, *J. Chem. Soc.*, 1961, 859.
- [71] F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, 1964, **7**, 363.
- [72] J.M.S. Dewar, *Tetrahedron Supp.*, 1966, **8**, 75.
- [73] Z. Chen, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3842.
- [74] J.-F. Labarre w referencji [17].

Praca wpłynęła do Redakcji 6 sierpnia 2015