

УДК 547,5+547,7+547,11

*Микола КОРОТКИХ¹, Артем КИСЕЛЬОВ¹, Генадій РАЄНКО¹, Йосип ОПЕЙДА¹,
Олесь ШВАЙКА²*

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА СТАБІЛІЗАЦІЇ КОН'ЮГОВАНИХ І АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК ЗА ЕНТАЛЬПІЯМИ ІЗОДЕСМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, 83114,
Донецьк, вул. Р.Люксембург, 70

²Донецький національний університет
83055, Донецьк, вул. Університетська, 24

Розглянуто й узагальнено застосування ізодезмичних реакцій (IDR) для теоретичної оцінки (метод DFT, рівень теорії B3LYP5/6-311G**) енергій стабілізації циклічних і ациклічних систем, у тім числі кон'югованих місткових сполук, азолів, азинів, ароматичних і неароматичних карбенів. Виявлено гіперфект стабілізації для транс-ізомерних дивініломісткових систем, енергія E_{s1} яких для CH^+ та CH^- містків досягає 32–65 ккал/моль. Енергії ароматичної стабілізації (R_a) карбо- і гетероциклів (азолів, азинів, органічних катіонів, аніонів, антиароматичних систем, ароматичних карбенів) оцінено з позицій ентальпій ізодезмичної реакції IDR3. Виявлено покращення кореляції критерію R_a (за IDR3) з геометричними індексами, енергетичними та магнітними критеріями стосовно кореляції відомих рядів енергій стабілізації. Серед карбенів найбільша стабілізація простежується для ненасичених синглетних сполук (оксиду вуглецю, тіооксиду вуглецю, ізоціаніду водню, замічених карбенів з високою електронегативністю гетероатомів (діоксикарбену, діамінокарбену, діфлуорокарбену). Серед гетероароматичних нуклеофільних карбенів найвища ароматична стабілізація властива тетразол-5-ліденам, 1,2,4-триазол-5-ліденам, 1,3-дигідротіол-2-ліденам, імідазол-2-ліденам, тропіліліденам та циклопропеніліденам. Запропоновано критерій циклічної стабілізації гідрованих нуклеофільних карбенів (2-піразолін-5-лідену, 2-піролін-2-лідену та ін.). Гетероароматичні електрофільні карбени – імідазолілідени, піразол-3-ліден та інші мають структуру циклічних карбоїмідів або карбодіімідів і ароматично дестабілізовані. Триплетні карбени найкраще стабілізуються π -зв'язками (олефіновими, ацетиленовими, циклічними кон'югаціями кратних зв'язків), а також високо поляризованими гетероатомами.

Ключові слова: енергії стабілізації, ізодезмичні реакції, ароматичні сполуки, карбени.

Відомо, що енергії стабілізації, тобто виграші енергії систем від наявності будь-яких груп і зв'язків у молекулах стосовно певних реперів, в яких взаємодія відбувається неповно або зовсім не відбувається, несуть кількісну інформацію про взаємодії (валентні та невалентні) зазначених фрагментів [1, 2, 3]. Умовно енергії

стабілізації можна поділити на два типи: загальна та часткова (наприклад, ароматична). Під енергією загальної стабілізації розумітимемо різницю в енергії системи, що простежується внаслідок взаємодії певних груп або гетероатомів між собою, та гіпотетичної системи, що виключає таку взаємодію. Системи з позитивною енергією стабілізації називатимемо стабілізованими, а з негативною – дестабілізованими. Енергія загальної стабілізації містить такі типи взаємодій: валентні – кон'югаційні, ароматичні; невалентні – кулонівські, обмінні, вандерваальсівські та ін. До енергій загальної стабілізації належать, зокрема, енергії резонансу (емпіричні та теоретично знайдені), які запропонував Полінг [4] і розвивали інші автори, енергії делокалізації тощо. В працях Бенсона та Попла зі співробітниками [5] запропоновано теоретично визначувати енергії розділення зв'язків (*bond separation energies*), які також є енергіями загальної стабілізації. Різниця в різних типах виразу загальної стабілізації полягає у підході до визначення їхньої величини, що завжди містять неточності й тому використовують певні наближення.

До енергій часткової стабілізації слід відносити такі, що містять не всі компоненти взаємодій, а лише частину з них. З розрахункового боку енергії часткової стабілізації – це такі, які знаходять порівнянням за енергією тестової та гіпотетичної систем, причому в ній відбуваються певні типи взаємодій. Серед них найвідомішим є показник енергії ароматичної стабілізації (*aromatic stabilization energy, ASE*). Під енергією ароматичної стабілізації треба розуміти різницю в енергіях тестової системи, де простежується ароматична взаємодія певних груп або гетероатомів між собою, та гіпотетичної неароматичної циклічної системи, де ті самі групи або гетероатоми взаємодіють за законами простої кон'югації, тобто без ароматичного вкладу. Визначення енергії ароматичної стабілізації повинні містити відокремлення від енергії дослідної ароматичної сполуки з певними зв'язками та гетероатомами енергії ациклічної системи з тими самими зв'язками та гетероатомами (моделює гіпотетичну циклічну неароматичну систему). Реально в літературі є ряд наближень, які певною мірою відповідають цьому визначенню. Проблеми, які тут існують і стосуються ароматичного ряду сполук, детально обговорюються у літературі [6, 7]. Огляди методів оцінки ароматичності сполук викладено, наприклад, в [6, 8, 9].

Енергії стабілізації (загальні та ароматичні) органічних сполук можна оцінювати за ентальпіями або вільними енергіями ізодемічних реакцій (IDR), тобто таких реакцій, в яких відбувається тільки обмін фрагментами, але в лівій і правій частинах кількість формально однотипних зв'язків (одинарні, подвійні тощо) залишається постійною. Після Бенсона і Попла [5] цей метод все більше застосовують для оцінки енергій стабілізації молекул, однак обчислення проводили за різними видами реакцій, з різними реагентами, що не дає змоги робити однозначні зіставлення енергій стабілізації. Значна кількість робіт була присвячена оцінкам енергій стабілізації в аліфатичному ряді [5]. Часто ці зіставлення проводили тільки на групах споріднених сполук (наприклад, радикалах, карбокатионах тощо), а до різнорідних типів сполук ці дані часто не можуть належати.

Отож, важливою залишається проблема уніфікації способів оцінки енергій стабілізації, яка допомагала би зіставляти за цим параметром різні за структурою сполуки – ароматичні, аліфатичні, полієни, карбени, карбенієві йони тощо. В разі успіху це допоможе порівняти всі ці структури за рівнем стабілізації (енергіями стабілізації) на єдиній основі і класифікувати відомі явища (ациклічної кон'югації, ароматичності, антиароматичності і трю) в єдиній шкалі. Мета нашої праці – за-

пропонувати варіант уніфікованої системи оцінки енергій стабілізації різних типів органічних сполук – полієнів, похідних алканів, ароматичних сполук і карбенів так, щоб максимально універсалізувати оцінки для максимально можливої кількості сполук. Точність обчислень, хоча і є важливою, на першому етапі досліджень повинна бути другорядною після універсальності підходу.

1. Оцінка енергій стабілізації аліфатичних систем

Основні підходи. В цій праці ми вивчили застосування різних варіантів IDR для вирішення сформульованої задачі. Надалі під методом IDR будемо розуміти спосіб використання ентальпій IDR для визначення енергій стабілізації сполук. Ентальпії IDR можуть відображати загальну стабілізацію (сумарну ароматичну, полієнову та інші) стосовно певних реперів. У них міститься різниця інкрементів реальної системи та суми інкрементів ізольованих кратних зв'язків, гетероатомів тощо. Як буде показано далі, ця різниця (надалі загальна енергія стабілізації) відчутно змінюється залежно від структури тестованої сполуки. Проте ентальпії IDR не є точною мірою кон'югації. Головний недолік в IDR методах зумовлюється тим, що між енергіями однойменних зв'язків молекул реагентів і продуктів, залежно від гібридизації і оточення зв'язаних атомів, існують розходження, причому вони можуть бути досить значними. Тому результати обчислень різних варіантів реакції відрізняються. Отже, треба підібрати такі варіанти IDR, ентальпії яких найадекватніше відображали би зміни в стабілізації складних систем.

В одному з таких методів передбачено використання IDR кон'югованих сполук з відповідними алканами або циклоалканами з обміном кратних зв'язків, гетероатомів або інших здатних до кон'югації центрів з молекулами насичених сполук. Цей метод достатньо загальний, щоб проводити зіставлення енергій стабілізації різноманітних систем стосовно однотипних реперів (похідних алканів, циклоалканів).

Для оцінки точності вимірювань енергетичних показників ми провели:

- перевірку відтворюваності визначення ентальпій IDR зі зміною реагентів;
- визначення характеру змін ентальпій реакцій зі структурою субстратів – простих ненасичених сполук-гомологів та ізомерів.

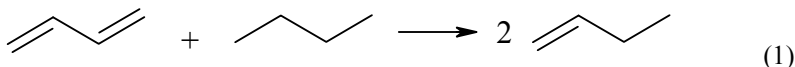
Визначення енергій стабілізації сполук проводили за методом теорії функціонала густини на рівні теорії B3LYP/6-311G** (програма PC Games 7,1).

Для перевірки точності методу за незалежними даними і враховуючи те, що одною зі стратегічних цілей роботи є уніфікована оцінка енергій стабілізації карбенів, ми провели зіставлення різниць енергій синглетного і триплетного станів (РЕСТ) ряду карбенів, які отримали за допомогою зазначеного методу, а також порівняння їх з відомими експериментальними та теоретичними даними інших авторів. Результати зіставлення наведено в табл. 1.

Як бачимо, значення різниць достатньо близькі до відомих величин експериментальних і обчислених за методами теорії функціонала густини (DFT)(B3LYP/6-31G**) для метилену, дифлуорокарбену, дихлорокарбену та діамінокарбену, але дещо менші для диметилкарбену.

На другому етапі розглянемо, які структури алканів (реагенти) найбільш прийнятні для уніфікації зіставлень. Нижче подано ентальпії IDR *s-транс*-бутадієну з етаном, бутаном, гексаном та октаном, а також бензену, антиароматичних малих циклів – циклобутадієну та оксирену з етаном, гексаном, циклогексаном, цикло-

пентаном, циклобутаном та циклопропаном. Принципово всі ці реакції показано на прикладі реакції *транс*-бутадієну з бутаном (1):



Таблиця 1

Різниця енергій синглетного та триплетного станів для ряду карбенів, ккал/моль

Карбен	Одержані значення за V3LYP5/6-311G**	Значення за V3LYP/6-31G** [10]	Експериментальні значення
CH ₂	-12,8	-13,7 [11]	-9,0 [12]
CMe ₂	-3,8	0,8 [13]	-
CCl ₂	17,3	16,6 [11]	19,3 [14]
CF ₂	52,1	52,2 [11]	56,7 [10]
C(NH ₂) ₂	53,3	52,1 [15]	-

Як звичайно, тут і далі значення ентальпій реакції отримують як алгебричні суми загальних енергій реагентів і продуктів реакції: $\Delta H = \sum \Delta H_i = \sum E_{\text{прод.}} - \sum E_{\text{реакт.}}$. Для уніфікації в IDR перенесення кратного зв'язку проводиться лише в те ж положення молекули алкану, що й у вихідній сполуки. Неважко зрозуміти, що перенесення в інше положення не тільки робить структуру незіставимою з вихідною, а й, як буде показано далі, не дає змоги обчислити енергії ароматичної стабілізації багатьох сполук.

Як видно з даних табл. 2, величини ΔH мало відрізняються для реакцій гомологів етану з *s-транс*-бутадієном, але зі збільшенням довжини ланцюга реагенту, величина ΔH ізодезмічної реакції, починаючи з перетворення з гексаном, не міняється, і вже для реакції з бутаном стає досить близькою до постійної мінімальної величини. Варто додати, що використовувати інші IDR не можна уніфікованому варіанті, бо це веде до змін у ΔH . Наприклад, реакція бутадієну з бутаном з утворенням пропілену та 1-пентилєну дає ΔH 7,8 ккал/моль, тобто суттєво менше, ніж найменше значення з наведених 8,6 ккал/моль. Причина того, як ми вже показали, полягає в помилці, що дає головню утворення коротких ланцюгів (пропілену). Суттєві зміни будуть простежуватися, коли введення олефінового фрагмента буде відбуватися внутрішньо в молекули алканів. Наприклад, реакція бутадієну з гексаном з утворенням гексену-3 дає ΔH 7,9 ккал/моль.

Отож, як модельні реагенти для досягнення вимог уніфікації треба використовувати найвищі гомологи алканів, але достатньо навіть взяти вуглеводень з тою самою кількістю атомів вуглецю, що і реагент. Такі самі спостереження зроблено для реакцій бензену, циклобутадієну та оксирену з етаном і гексаном. Незважаючи на близькість значень ΔH для реакцій з різними алканами, очевидно, що ці величини не будуть враховувати енергію напруги циклу, тому найправильніше було б використовувати як реагенти споріднені сполуки з однаковим з субстратом кількістю атомів вуглецю, в тім числі циклічні. Справді, є значна різниця між ΔH реакцій зазначених субстратів з циклічними й ациклічними вуглеводнями. Значення ΔH в реакціях бензену зростає зі збільшенням напруги в циклічному субстраті від циклопентану до циклопропану. Навіть для циклопентану є незначна напруга в – 6,6 ккал/моль порівняно з алканами. Для малих циклів ця напруга стає ще біль-

шою. Те саме простежується і в реакціях циклобутадієну й оксирену з циклічними реагентами. Чим більша різниця між розміром циклу реагенту й субстрату, тим більша різниця у ΔH , хоча при незначних різницях у розмірах циклу субстрату ΔH може змінюватися не настільки сильно (на 0,5–3 ккал/моль). Отже, найбільш обґрунтованими для цілей уніфікації нам здається зіставлення реакцій реагентів близьких за розміром ланцюга до субстрату (бутадієну з бутаном, бензену з циклогексаном, циклобутадієну з циклобутаном, оксирену з циклопропаном).

Таблиця 2

Ентальпії ізодемічних реакцій *транс*-бутадієну, бензену, циклобутадієну та оксирену з вуглеводнями

Субстрат	Реагент	ΔH	Субстрат	Реагент	ΔH
Бутадієн	Етан	10,0	Циклобутадієн	Гексан	-35,8
Бутадієн	Бутан	8,7	Циклобутадієн	Циклогексан	-40,6
Бутадієн	Гексан	8,7	Циклобутадієн	Циклопентан	-41,5
Бутадієн	Октан	8,6	Циклобутадієн	Циклобутан	-36,2
Бензен	Етан	57,4	Циклобутадієн	Циклопропан	-12,6
Бензен	Гексан	53,3	Оксирен	Етан	-47,5
Бензен	Циклог	39,0	Оксирен	Гексан	-48,9
Бензен	Циклоп	36,2	Оксирен	Циклогексан	-53,6
Бензен	Циклоб	52,1	Оксирен	Циклопентан	-54,6
Бензен	Циклоп	122,9	Оксирен	Циклобутан	-49,3
Циклобут	Етан	-34,4	Оксирен	Циклопропан	-25,6

Третім етапом перевірки відтворюваності результатів було визначення змін ентальпій IDR (далі називатимемо їх енергіями стабілізації E_s) для субстратів, які мають ненасичені або полярні фрагменти на різній відстані один від одного або розгалужену насичену структуру. Слабка взаємодія ненасичених фрагментів, які перебувають на значній відстані, повинна давати нульову енергію стабілізації сполуки, тобто бути точкою відліку обчислень.

Справді, енергія стабілізації октадієну-1,7 виявилася вельми близькою до нуля (табл. 3), тобто взаємодії олефінових компонентів в оптимальній *транс*-конфігурації сполуки майже немає. Отже, у вибраному методі визначення ентальпій IDR виконується умова відсутності або значного послаблення взаємодії при розведенні ненасичених ланок на значну відстань. Те саме можна сказати про вплив додаткових алкільних груп на енергії стабілізації лінійних алканів: для гексану, в якому немає полярних фрагментів, стабілізації не знайдено. Це зумовлено постійністю вкладу CH_2 групи в енергію утворення сполуки. Отже, за змінами в енергії E_s при зближенні ненасичених фрагментів можна оцінювати ступінь їхньої взаємодії (позитивні значення E_s відповідають стабілізації, негативні – дестабілізації молекули субстрату стосовно енергії сполук з ізольованими функціями). У разі зближення вінільних груп при переході до гексадієну-1,5 і далі до пентадієну-1,4 E_s змінюється дуже слабо (0 і 0,2 ккал/моль відповідно). Структура 2,3-диметилбутану помітно дестабілізована (E_s -1,2 ккал/моль), що, ймовірно, зумовлено репульсивними взаємодіями в молекулі і, як наслідок, змінами в кутах між зв'язками цієї насиченої сполуки.

Зі збільшенням акцепторної дії замісника енергія дестабілізації також зростає. Для *транс*-конформеру 1,6-дифлуорогексану, в якому атоми флуору достатньо віддалені один від одного, E_s досягає лише $-0,1$ ккал/моль (μ 0 D), а скошена (*гош*) конформація 1,6-дифлуорогексану навіть стабілізована (E_s 0,5 ккал/моль, μ 2,57 D). Подальше скорочення ланцюга призводить до посилення кулонівського відштовхування і, як наслідок, до дестабілізації, але значне зростання її відбувається лише для *транс*-конформеру 1,2-дифлуороетану (E_s $-3,2$ ккал/моль). Зниження електроноакцепторності замісників при заміні флуору на хлор у *транс*-1,2-дихлоретані закономірно знижує дестабілізацію (E_s $-1,9$ ккал/моль, μ 0 D). Цікаво, що скошена конформація 1,2-дихлоретану значно більше дестабілізована (E_s $-3,6$ ккал/моль), ніж *транс*-конформація, що зумовлено зростанням дипольного моменту вуглеводню (μ 2,02 D).

Таблиця 3

Енергії стабілізації (ккал/моль) кон'югованих і некон'югованих ненасичених сполук, дизаміщених алканів, отримані методом IDR1 (E_s)

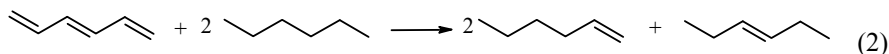
Сполука	E_s
Гексан	0
<i>s-транс</i> -1,7-Октадієн	0
<i>s-транс</i> -1,5-Гексадієн	0
<i>s-транс</i> -1,4-Пентадієн	0,2
2,3-Диметилбутан	$-1,2$
<i>s-транс</i> -1,3-Бутадієн	8,7
<i>s-цис</i> -1,3-Бутадієн	4,8
<i>транс</i> -1,3,5-Гексатриєн	19,1
<i>транс</i> -1,3,5,7-Октатетраєн	29,5
1,3-Циклогексадієн	1,5
1,4-Циклогексадієн	0,8
1,2-Дифлуороетан (<i>транс</i>)	$-3,2$
1,4-Дифлуоробутан (<i>транс</i>)	$-1,5$
1,6-Дифлуорогексан (<i>гош</i>)	0,5
1,6-Дифлуорогексан (<i>транс</i>)	$-0,1$
1,2-Дихлоретан (<i>гош</i>)	$-3,6$
1,2-Дихлоретан (<i>транс</i>)	$-1,9$

Отож, ентальпії IDR дають підстави оцінити в єдиній шкалі енергії взаємодії некон'югованих фрагментів. Тому ми вирішили за допомогою зазначеного методу провести порівняння різних типів валентних і невалентних взаємодій у молекулах органічних речовин таких як кон'югації, гіперкон'югації, місткові ефекти.

Оцінка стабілізації сполук за ентальпіями (E_{s1}) ізодесмічних реакцій IDR1. Щоб визначити та порівняти зазначені ефекти для різних класів реагентів, треба вирішити, як проводити єдину оцінку взаємодій у складних системах. Для цього ми визначили ентальпії деяких реакцій IDR1. Цей тип реакцій відомий [4], але в них використовували різні реагенти.

Реакція IDR1 полягає в тому, що з однією молекулою субстрату реагують декілька молекул насиченої сполуки (реагенту). Наприклад, для визначення енергії

стабілізації (E_{s1} за методом IDR1) 1,3,5-гексатриєну й уніфікації обчислення ми визначили ентальпію реакції (2)



Варто зазначити, що E_{s1} в методі IDR1 може бути описана сумою енергетичних інкрементів π -зв'язків або груп гетероатомів (тобто сумою різниць в енергіях заміщеного алкану або циклоалкану та незаміщеного: $E_x - E_{an}$), що утворюють ароматичну або іншу спряжену систему стосовно насиченого реагенту. Наприклад, для гексатриєну-1,3,5 сума інкрементів олефінових зв'язків, введених до молекули гексану, $E = 2(E_{en} - E_{an}) + (E'_{en} - E_{an})$, де E_{en} – загальна енергія гексену-1, E'_{en} – загальна енергія гексену-3, а E_{an} – загальна енергія гексану. Тоді енергія стабілізації $E_{s1} = 2(E_{en} - E_{an}) + (E'_{en} - E_{an}) - (E_{tri} - E_{an}) = 2E_{en} + E'_{en} - 2E_{an} - E_{tri}$, де E_{tri} – загальна енергія гексатриєну-1,3,5, тобто дорівнює ентальпії ізодесмічної реакції (2).

Можна передбачити, що джерелом помилок для методу IDR1 стає різниця в енергіях зв'язків C-H та C-C циклоalkanів, циклоалкенів і відповідних кон'югованих сполук, яка є наслідком змін у геометрії цих сполук, незважаючи на формальну спорідненість станів гібридизації складових атомів у реагентах і продуктах.

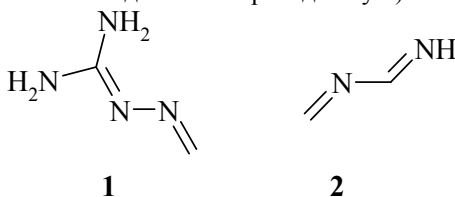
Оцінка стабілізації ациклічних полієнів і гетерополієнів. Тепер можемо перейти до визначення E_{s1} кон'югованих та інших систем. Кон'югований *s-транс*-бутадієн, на відміну від некон'югованих аналогів (пентадієну-1,4, гексадієну-1,5 та інших), які слабо стабілізовані або слабо дестабілізовані (табл. 3), має позитивну енергію стабілізації E_s 8,7 ккал/моль, а його *s-цис*-ізомер – лише E_{s1} 4,8 ккал/моль. Зниження стабілізації зі зміною конфігурації зумовлено, очевидно, репульсивними взаємодіями зближених кінцевих атомів вуглецю та водню ненасиченої системи в *s-цис*-ізомері.

При видовженні ланцюга кон'югованої системи стабілізація зростає. Для 1,3,5-гексатриєну та 1,3,5,7-октатетраєну значення E_{s1} 19,10 і 29,54 ккал/моль відповідно, але ΔE_s при зростанні ланцюга майже така сама (ΔE_{s1} 10,37 ккал/моль при переході від 1,3-бутадієну до 1,3,5-гексатриєну, проти ΔE_{s1} 10,44 ккал/моль при переході від гексатриєну-1,3,5 до 1,3,5,7-октатетраєну). Отже, простежується приблизно однаковий вплив додаткових кратних зв'язків у кон'югованому ланцюгу на величину ΔE_{s1} . Цікаво, що для 1,3-циклогексадієну E_{s1} значно знижується (1,53 ккал/моль), що зумовлено порушенням планарності системи, а отже, кон'югації, під впливом кутових напруг. Для близького до планарного 1,4-циклогексадієну, в якому немає звичайної кон'югації, простежується помітна стабілізація (E_{s1} 0,8 ккал/моль), що спричинено, ймовірно, гіперкон'югацією метиленових фрагментів, що є, по-суті, циклічними алільними фрагментами (пор. слабку гіперкон'югацію в спорідненому 1,4-пентадієні).

У стабілізації гетерополієнів має значення не тільки наявність кон'югації, а також направленість диполів зв'язків, які беруть участь у взаємодії. Розглянемо деякі впливи у віцiнальних функціональних похідних вуглеводнів і в роз'єднаних функціональних сполуках (табл. 4).

s-Цис-гліюксаль, *s-транс*-гліюксаль, *s-транс*-діацетил, в яких диполі зв'язків C=O направлені назовні (*s-транс*-) або в один бік (*s-цис*-), належать до дестабілізованих структур. Дестабілізованими, але менше, є також структури, де диполі спрямовані всередину (E_{s1} –2,6 ккал/моль для формальдазину). Сильний електронодонорний ефект двох аміногруп збільшує стабілізацію (E_{s1} 2,0 ккал/моль для діаміно-

формальдазину **1**). Аналогічний ефект спостерігаємо для структур з полярним спряженням (E_{s1} 5,41 ккал/моль для 2-азаакральдіміну **2**).



Таблиця 4

Енергії стабілізації (E_{s1}) (ккал/моль) гетерополієнів, отримані за методом IDR1, та їхні дипольні моменти (μ , D)

Сполука	E_{s1}	μ
<i>s-транс</i> -Гліюксаль	-5,4	0
<i>s-цис</i> -Гліюксаль	-9,7	3,38
<i>s-транс</i> -Діацетил	-11,9	0,1
<i>s-транс</i> -Формальдазин	-2,6	0
Діаміноформальдазин 1	2,0	3,54
<i>s-транс</i> -2-азаакральдімін 2	5,4	3,53
<i>s-транс</i> -1,4-Бутандіаль	-1,4	0
<i>s-цис</i> -1,6-Гептандіон	-1,0	5,09
<i>s-цис</i> -1,5-Диціанопентан	-1,1	3,37
Сульфен	-2,5	3,47
Кетен	7,8	1,59
Карбодіімід	9,5	2,92
CO ₂	44,9	0

Збільшення довжини ланцюга знижує дестабілізацію стосовно гліюксально та його аналогів (для 1,4-бутандіалю E_{s1} -1,4 ккал/моль). У таких системах можливого ефекту гіперкон'югації зафіксовано не було (для структури 2,6-гептандіону також знайдено дещо меншу дестабілізацію: E_{s1} -1,0 ккал/моль). Цікаво, що навіть для 1,5-диціанопентану, де ланцюг достатньо видовжений, дестабілізація виявляється досить значною (E_{s1} -1,1 ккал/моль).

Серед кумуленів найстабілізованішою є структура діоксиду вуглецю (E_{s1} 44,9 ккал/моль). Карбодіімід і кетен значно поступаються йому (E_{s1} 9,5 і 7,8 ккал/моль відповідно), а сульфен має негативну енергію стабілізації (E_{s1} -2,5 ккал/моль). Причиною стабілізації діоксиду вуглецю стосовно карбодіміду є, імовірно, відсутній дипольний момент молекули завдяки протилежним електронним ефектам зв'язків C=X у лінійній молекулі (для CO₂ μ = 0, для карбодіміду μ = 2,92 D; тут і далі наведено обчислені дані дипольних моментів методом PM-3 на структури, оптимізовані методом B3LYP5). Молекула кетену менш полярна (μ = 1,59 D), ніж сульфен, що впливає на енергію його стабілізації (для сульфену μ 3,47 D).

Оцінка стабілізації місткових систем. Позитивний містковий ефект відкрив Л.М.Литвиненко зі співавторами кінетичними методами (за реакційною здатністю біядерних місткових аміноароматичних сполук до електрофільної атаки) [16].

Містковий ефект оцінювали за співвідношенням величин ρ реакційних серій місткової системи та відповідних безмісткових амінодифенілів ρ_0 (ρ/ρ_0).

Зважаючи на певну залежність енергії активації реакції від стаціонарного стану реактантів, а також у зв'язку з питанням впливу факторів будови на стабілізацію сполук, цікаво було оцінити вплив містків X [CH=CH, (CH=CH)₂, C≡C, O, S, NH, NHHH, N=N, N⁻, CH⁻, CH⁺] на енергію стабілізації планарної дивінільної системи CH₂=CHXCH=CH₂ стосовно безмісткового бутадієну. Це може мати значення для визначення причин місткового ефекту, пов'язаних з кон'югацією. Треба враховувати можливість реалізації не кінетичного місткового ефекту, а місткового ефекту стабілізації.

Як видно з даних табл. 5, серед нейтральних сполук найбільше стабілізованими є системи 1,3,5-гексатриєну і 1,3,5,7-октатетраєну (E_{s1} 19,1 і 29,5 ккал/моль за методом IDR1), тобто етиленовий та діетиленовий містки – найкращі провідники кон'югації, причому при зростанні довжини спряженого містка енергія стабілізації також зростає. Від'ємна частина стабілізаційної енергії, що припадає на один етиленовий містковий фрагмент для октатетраєну-1,3,5,7 навіть знижується (до 14,8 ккал/моль), що зумовлено впливом загальної довжини ланцюга спряженої молекули (приблизно 6,4–7,2 ккал/моль на один фрагмент етилену).

Таблиця 5

 Енергії стабілізації місткових систем, отримані за методом IDR1 (E_{s1}) (ккал/моль)

Сполука	X	E_{s1}
<i>транс</i> -1,3,5-Гексатриєн	CH=CH	19,1
<i>транс</i> -1,3,5,7- Октатетраєн	(CH=CH) ₂	29,5
Дивінілацетилен	C≡C	9,9
<i>транс</i> -Дивініллоксид	O	8,4
<i>транс</i> -Дивінілсульфід	S	4,8
<i>транс</i> -Дивініламін	NH	17,5
<i>транс</i> -Дивініламід аніон	N ⁻	50,9
<i>транс</i> -Дивінілметанід аніон	CH ⁻	64,5
<i>цис</i> -Дивінілметанід аніон	CH ⁻	52,5
<i>транс</i> -Дивінілкарбеній катіон	CH ⁺	31,8
<i>транс</i> -Азоетилен	N=N	14,4
<i>транс</i> -Дивінілазومتин	CH=N	16,1
<i>транс</i> -Дивінілгідразин	NHHH	1,9
Триацетилен	C≡C	14,0

E_{s1}^0 – енергія стабілізації безмісткової системи *s-транс*-бутадієну 8,7 ккал/моль; для 1,4-пентадієну (X = CH₂) E_{s1} 0,2 ккал/моль.

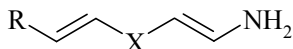
Значимо, що вплив ацетиленових груп через ацетиленову ланку на енергію стабілізації помітно більший, ніж через етиленовий фрагмент (E_{s1} 14,0 проти E_{s1} 9,9 ккал/моль), але менший, ніж вплив вінільних груп через етиленову ланку (E_{s1} 19,1 ккал/моль). Гетероатомні місткові групи в дієнових системах стосовно безмісткової системи *транс*-бутадієну іноді проявляють негативний містковий ефект, зокрема, для дивінілгідразину та дивінілсульфиду $E_{s1} < 8,7$ ккал/моль, а для дивінілоксиду величина E_{s1} близька до E_{s1} для *s-транс*-бутадієну. На підставі значень E_{s1} складається такий ряд впливу X на енергію стабілізації дивінільних місткових

систем: $\text{CH}_2=\text{CHXCH}=\text{CH}_2$; $\text{CH}=\text{CH} \cong \text{NH} > \text{CH}=\text{N} > \text{N}=\text{N} > \text{C}\equiv\text{C} \cong - > \text{O} > \text{S} > \text{NHNH}$. Стосовно ізольованої системи 1,4-пентадієну всі зазначені місткові сполуки виявляють позитивний містковий ефект стабілізації.

Принципово інший рівень місткового ефекту стабілізації демонструють заряджені системи. Амід-аніонний місток забезпечує енергію стабілізації E_{s1} 50,9 ккал/моль значно більшу, ніж для зазначених нейтральних систем (*гіперфект* стабілізації). Ще більший містковий ефект демонструють аніонні містки в структурах *цис*- і, особливо, *транс*-дивінілметаніду (E_{s1} 52,5 і 64,5 ккал/моль). Дещо менша енергія стабілізації (але значно більша, ніж для інших розглянутих місткових систем) простежується для дивінілкарбенієвого катіона (E_{s1} 31,8 ккал/моль). Причиною цього є ефективна делокалізація заряду зазначеними зарядженими системами (на підставі цих обчислень різниця в довжинах сусідніх зв'язків C-C для CH^- і CH^+ місткових сполук $0,055 - 0,062^\circ\text{Å}$, а для спорідненого *s-транс*-бутадієну – $0,145^\circ\text{Å}$). Нічого подібного за рівнем делокалізації для нейтральних систем не простежується.

Отже, в рамках методу IDR1 ми виявили потужний містковий ефект стабілізації та суперпровідні місткові групи. Зазначимо, що ми вивчали здатність містка стабілізувати систему, що, очевидно, пов'язано зі здатністю проводити кон'югацію в містковій системі $\text{CH}_2=\text{CHXCH}=\text{CH}_2$. Ця здатність, за визначенням, впливає і на величини кінетичного місткового ефекту Л.М.Литвиненка і співробітників.

Передачу впливу замісників R через місток X на реакційний центр у дивінільній містковій і відповідній безмістковій системах можна моделювати за зміною заряду на аміногрупі (q_N), зіставляючи ці зміни зі зміною ентальпії IDR1. У табл. 6 показано зміни зарядів атома азоту аміногрупи в дивініломістковій системі **3** при варіюванні замісника R та містка X, які одержали за допомогою напівемпіричного методу РМ-3, наведено результати кореляції q_N з константами Гаммета замісників σ , величини ρ серій місткових амінодивінільних систем та відповідні величини для безмісткових систем (ρ_0)



3

З результатів обчислень випливає, що введення донорних R веде до порушення планарної системи тому визначення зарядів проводили тільки для деяких сполук з електроноакцепторними замісниками, де планарність зберігалася. Отримані дані засвідчують, що при зміні електронодонорного містка при переході від CH^- до сірки провідність системи знижується ($\text{CH}^- > \text{CH}^+ > \text{NH} > \text{O} > \text{S}$), що повністю відповідає тенденції зміни енергій стабілізації в системі $\text{CH}_2=\text{CHXCH}=\text{CH}_2$. Містковий ефект для більшості типів сполук негативний (ρ/ρ_0 від 0,85 для CH^+ містка до 0,43 для сірки). Лише для CH^- містка виявляється позитивний містковий ефект (ρ/ρ_0 2,29). Порядок величин ρ/ρ_0 (0,43 – 2,29) тут помітно відрізняється від порядку співвідношень енергій стабілізації E_{s1}/E_{s1}^0 (0,36 – 7,39) в спорідненій дивініломістковій системі.

Причини цього не стільки в зростанні довжини ланцюга, скільки в різних напрямках взаємодій. Метанідний місток CH^- взаємодіє найсильніше з електроноакцепторним замісником R, а на аміногрупу впливає значно слабше. Те саме, але значно менше відбувається з іншими нуклеофільними містками. Місток CH^+ , навпаки, пе-

редусім взаємодіє з аміногрупою, що і приводить до набагато більших зарядів (табл. 6). Взаємодія з замісником реалізується суттєво слабше із-за різнонаправлених електронних ефектів R і X.

Таблиця 6

Зміна зарядів атомів азоту аміногрупи q_N залежно від замісника R та містка X в сполуках 3

R	X	Заряд, q_N	Γ^*	ρ	ρ/ρ_0	Γ_{1}^{**}	ρ_1	ρ_1/ρ_{10}
H	CH ⁻	-0,0388	0,891	0,1390	2,29	0,996	0,1786	2,29
CN	CH ⁻	0,0392						
NO ₂	CH ⁻	0,1010						
CHO	CH ⁻	0,0328						
COOH	CH ⁻	0,0327						
H	NH	0,0426	0,890	0,0434	0,71	0,996	0,0495	0,63
CN	NH	0,0632						
NO ₂	NH	0,0814						
CHO	NH	0,0613						
COOH	NH	0,0623						
H	O	0,0455	0,893	0,0304	0,50	0,991	0,0366	0,47
CN	O	0,0600						
NO ₂	O	0,0743						
CHO	O	0,0581						
COOH	O	0,0598						
H	S	0,0631	0,910	0,0279	0,46	0,989	0,0328	0,43
CN	S	0,0769						
NO ₂	S	0,0889						
CHO	S	0,0742						
COOH	S	0,0756						
H	CH ⁺	0,4290	0,847	0,0522	0,86	0,943	0,0669	0,86
CN	CH ⁺	0,4474						
NO ₂	CH ⁺	0,4824						
CHO	CH ⁺	0,4437						
COOH	CH ⁺	0,4508						
H	-	0,0568	0,884	0,0607	-	0,989	0,0780	-
CN	-	0,0859						
NO ₂	-	0,1182						
CHO	-	0,0826						
COOH	-	0,0872						

* Γ – коефіцієнт кореляції залежності q_N/σ_i та ρ і ρ/ρ_0 серії. Використано такі значення σ : H 0; CN 0,66; NO₂ 0,778; CHO 0,22; COOH 0,45.

**Використано інші значення σ : CN 0,43, CHO 0,42, які розраховані з кореляції для містка CH⁻.

Нагадаємо для порівняння, що кінетичний містковий ефект у системі біфенілу для електронодонорних гетероатомних містків позитивний (NMe >NH> S>->CH₂> CH₂CH₂) (ρ/ρ_0 1,06–3,14), для етиленових, ацетиленових та азо-містків він негативний, а для катіонних азометинієвих містків стає позитивним і найбільшим (ρ/ρ_0 1,94–3,23) [16].

Цікаво, що застосування класичних констант Гаммета дає погану кореляцію з q_N (r 0,847–0,910). Використання констант σ для замісників CN 0,43 і CHO 0,42, які визначені шляхом корекції величин, враховуючи кореляції для серії з містком СН⁺, дає набагато кращу кореляцію (r_1 0,943–0,996). Значення ρ/ρ_0 при такій корекції мало змінюються (див. табл. 6, значення ρ_1/ρ_{01}) для більшості досліджених серій (крім серії з містком NH). Однак ці зміни не впливають на характер зроблених висновків.

Підсумовуючи наведені результати, можна констатувати симбатність змін енергій стабілізації і провідності в місткових системах. Величина місткового ефекту залежить від напрямів електронних взаємодій замісника і містка, містка і функціональної групи, а також природи реагенту або властивості функції, що корелюється.

2. Оцінка енергій стабілізації ароматичних і антиароматичних систем

Відомі геометричні, енергетичні, магнітні й хімічні критерії ароматичності карбоциклічних та гетероциклічних сполук постійно удосконалюються і порівнюють [1, 2, 3]. Важливим досягненням у вивченні ароматичності органічних сполук є перевірка відомих критеріїв за допомогою аналізу головного компонента [4] та виявлення ортогональності двох шкал ароматичності: класичної, яка охоплює енергетичну і геометричну шкали, та магнітної. Простежується недостатня збіжність енергетичних і геометричних критеріїв, що свідчить або про недосконалість кожного окремого критерію, і це повинно стимулювати пошук нових варіантів рішень у цій галузі, або про різні сторони явища ароматичності [6]. Одними з найважливіших критеріїв ароматичності є енергетичні, які відображають сумарно багатфакторні впливи фрагментів молекул в органічних і неорганічних сполуках. Ці критерії одержують теоретично або комбінацією теоретичних і експериментальних методів. Найвідоміші варіанти Гюккеля і Маллікена-Парра [17], в яких обчислюють енергію резонансу на підставі знаходження вертикальних енергій резонансу E_{VR} , як різниці в енергіях реальної та гіпотетичної локалізованої структури $E_R = E_{VR} - S_T$, де S_T – енергія деформації або стискання при переході від локалізованої до ароматичної структури з однаковими зв'язками. Частково теоретичні обчислення замінили експериментальними даними на основі енергій гідрування або згоряння речовин. Оцінку енергій локалізованої структури для визначення вертикальної енергії резонансу у всіх згаданих методах проводять досить неточно.

У пізніше запропонованому варіанті енергій резонансу Дьюар поклав в основу метода обчислення енергії атомізації кон'югованих полієнів, визначених на основі напівемпіричних методів [18], враховуючи допущення про постійну енергію простих і подвійних зв'язків у локалізованій структурі. Різниця в енергіях, розрахованих для ароматичної сполуки E^1 , та величини E^2 , що виходить з теплот атомізації, дає змогу отримати енергії резонансу ароматичних сполук $E_R = E^1 - E^2$, де $E^1 = N_C E_{CC} + N_H E_{CH} + E_\pi$; $E^2 = N'E' + N''E'' + N_H E_{CH}$, де E_{CC} та E_{CH} – енергії зв'язків C-C і C-H, E_π – енергія π -зв'язків в ароматичній структурі; E' та E'' – енергії одинарного та подвійного зв'язків у локалізованій структурі. Гесс і Шаад розвинули варіант Дьюара за допомогою простого методу Гюккеля і отримали удосконалену дьюарівську шкалу ароматичності [19]. Недолік цих підходів – постулювання стабільності енергій зв'язків в полієнах, з чого випливає певна неточність оцінки резонансних енергій для ароматичних структур. Зокрема, дуже відрізняються від оці-

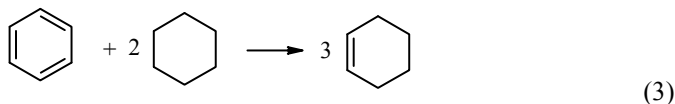
нок іншими критеріями ароматичності енергії резонансу, наприклад, для деяких п'ятичленних гетероциклів (фурану, тіофену, піролу). Тому далі намагалися зв'язати геометричні й енергетичні параметри молекул. Кригівським і співробітниками [20, 21] розробили методи HOMA (Harmonic Oscillator Model Aromaticity) та HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy), які дають змогу знаходити енергію деформації та стабілізації ароматичних структур стосовно циклічних полієнів. Оглядаючи відомих методів оцінки ароматичності сполук викладено в [6, 8, 9].

Як вже було показано, енергії стабілізації можна оцінювати також іншим способом – за ентальпіями або вільними енергіями ізодесмічних реакцій (IDR), тобто таких реакцій, в яких відбувається тільки обмін фрагментами, але у лівій і правій частинах кількість формально однотипних зв'язків (одинарних, подвійних) і атомів залишається постійною. Цей підхід, запропонований Бенсоном і Поплом зі співробітниками [5], можна застосовувати для оцінки енергій ароматичної стабілізації молекул (ASE або R), однак цю оцінку проводять за різними варіантами реакцій [22, 23], значення величин енергій стабілізації для більшості п'ятичленних і шестичленних циклів значно відрізняються. Цікавою є пропозиція авторів праці [24] застосувати IDR за участю полірадикалів. Це дає змогу окремо врахувати фактори напруги та визначити енергію ароматичної стабілізації. Обчислення за цією схемою досить складні, а оцінка енергії полірадикальних (триpletних, кватретних) систем менш точна, ніж для синглетних частинок.

Вище показано використання варіанта уніфікованого підходу IDR1 для оцінки енергій загальної стабілізації полієнів, гетерополієнів, галогеналканів і місткових систем, який дає змогу перейти складніших сполук. Ці варіанти обчислень за визначенням не можуть бути застосовані для оцінки ароматичної стабілізації сполук.

Тому мета цієї частини – провести оцінку енергії загальної стабілізації за методом IDR1 і запропонувати нові уніфіковані варіанти визначення енергії загальної та ароматичної стабілізації органічних сполук.

Оцінка стабілізації ароматичних сполук за ентальпіями (E_{s1}) ізодесмічних реакцій IDR1. В реакції IDR1 гіпотетично реагують одна молекула субстрату з декількома молекулами насиченої сполуки (реагент). Для визначення енергії стабілізації бензену з застосуванням як реагенту циклогексану (у найбільш стабільній конформації крісла) рівнянням методу IDR1 є (3):



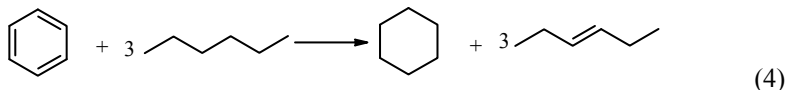
Як вже було зазначено, енергія стабілізації E_{s1} в методі IDR1 може бути описана сумою інкрементів π -зв'язків або груп гетероатомів, що утворюють ароматичну або іншу спряжену систему. Наприклад, для бензену сума інкрементів олефінових зв'язків, що введено до молекули циклогексану, є $3(E_{en}-E_{an})$, де E_{en} – загальна енергія циклогексену, а E_{an} – загальна енергія циклогексану. Тоді енергія стабілізації $E_{s1} = 3(E_{en}-E_{an}) - (E_{ar}-E_{an}) = 3E_{en} - 2E_{an} - E_{ar}$, тобто є ентальпією ізодесмічної реакції (3), де E_{ar} – загальна енергія бензену. Отож, величини E_{s1} за методом IDR1 відображають енергії загальної стабілізації (полієнова+ароматична). За принципом обчислення E_{s1} відповідає емпіричній енергії резонансу, де (на прикладі бензену) суму інкрементів олефінових груп гіпотетичної системи ізольованих кратних зв'язків циклогексатриєну обчислюють як суму ентальпій гідрування циклогексену, а

енергію резонансу – як різницю суми ентальпій гідрування циклогексену та ентальпій гідрування бензену [1–3]. Емпірична енергія резонансу відповідає енергії загальної стабілізації за рівнянням IDR1, бо вона містить, крім енергії ароматичної стабілізації, також енергію полієнової стабілізації.

Можна передбачити, що джерелом помилок у методі IDR1 стає різниця в енергіях зв'язків С-Н та С-С циклоалканів, циклоалкенів та кон'югованих сполук, яка є наслідком змін у геометрії цих сполук внаслідок напруги, незважаючи на спорідненість формальних станів гібридизації. Оцінка точності методу для бензену дає значення E_{s1} 39,0 ккал/моль проти 36,7 ккал/моль для визначених з експериментальних енергій утворення. Треба зазначити, що ця точність стосується тільки розрахункової частини методу, але не показує, наскільки ця величина адекватно відображає загальну стабілізацію сполуки.

Оцінка енергій стабілізації ароматичних сполук за ентальпіями (E_{s2}) ізодесмічних реакцій IDR2. Логічно було б припустити, що коли інкременти зв'язків або груп у певній структурі (надалі інкременти груп) розрахувати, виконуючи умову відсутності напруги в структурі, то можна було б досягти більшої точності оцінки загальної стабілізації. В цій праці запропоновано знаходити інкременти груп при зіставленні загальних енергій модельних алканів і структур, які отримали введенням всередину того самого вуглеводню певної групи або зв'язку. Наприклад, для олефінового зв'язку $E_{en} - E_{an}$, де E_{an} – енергія модельного алкану; E_{en} – енергія модельного алкену. Слід зауважити: алкані та в алкені практично немає стеричної напруги. В ароматичній сполуці напруга збільшується зі змінами внутрішніх кутів у циклі. Додаванням суми інкрементів груп молекули до загальної енергії циклоалкану отримуємо енергію гіпотетичної структури з ізольованими (тобто незвзаємодіючими групами) приблизно з тою самою напругою, як і відповідна ароматична сполука. Енергію стабілізації знаходять, як різницю в енергіях зазначеної гіпотетичної структури і реальної циклічної (ароматичної) молекули. Зокрема, для бензену маємо: $E_{s2} = 3(E_{en} - E_{an}) + E_{ch} - E_{ar}$; де E_{ch} – загальна енергія циклогексану; E_{ar} – загальна енергія бензену; сума інкрементів трьох кратних зв'язків гіпотетичного циклогексатриєну дорівнює $3(E_{en} - E_{an})$; енергія гіпотетичного циклогексатриєну $= 3(E_{en} - E_{an}) + E_{ch}$.

На мові ізодесмічних реакцій спосіб зводиться до визначення ентальпії IDR2 (4) (показаний на прикладі бензену):

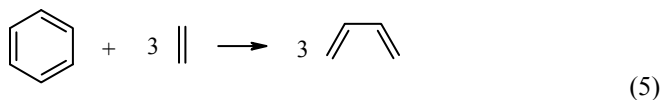


Надалі як модельний алкан застосовано гексан, а інші модельні сполуки отримано введенням у гексан певних груп, наприклад, 3-гексен, 3-гексин, 3-оксгексан (етилпропілоксид), 3-азгексан (етилпропіламін) та ін. Використання гексанової моделі зумовлено тими самими причинами, які викладали вище. Зниження довжини ланцюга веде до зростання відхилення енергетичного інкременту групи від граничного постійного значення, а зростання ланцюга вже не дає суттєвих змін у значенні інкременту. Зміна інкременту атома кисню у вуглецевій структурі при переході від гексану до пентану як реагенту становить 0,08 ккал/моль, але далі для пропану досягає вже 7 ккал/моль. Наведені дані свідчать про те, що гексан як реагент задовольняє умови точності розрахунків інкрементів.

Точність методу оцінена для бензену, для якого значення E_{s2} становить 49,9 ккал/моль проти 34,9 ккал/моль, отриманих з експериментальних теплот утворення сполук. Використовуючи інкремент подвійного зв'язку, визначений з порівняння енергій етану й етилену, отримуємо 57,4 і 48,3 ккал/моль відповідно. Причина зниження точності ймовірно, в недоліках квантовохімічного методу. DFT і ab initio обчислення дають завищені значення енергій стабілізації для аліфатичних сполук, які впливають на результат у методі IDR2 через величини групових інкрементів. Наприклад, *s-транс*-бутадієн дає навіть за методом IDR1 E_{s1} 8,73 ккал/моль проти E_{s1} 3,71 ккал/моль, розрахованих з експериментальних параметрів. Варто зазначити, що експериментальні характеристики іноді з часом уточнюються. Метод PM-3 дає трохи кращу збіжність стабілізаційних енергій стосовно обчислених за допомогою експериментальних параметрів, але в цілому напівемпіричні методи дають гірші показники, ніж енергетичні та структурні.

Методи оцінки ароматичної стабілізації систем. Метод гомодесмотичних реакцій HDR1. Найпопулярнішим методом оцінки енергій ароматичної стабілізації вважали метод гомодесмотичних реакцій (HDR), який вперше запропонували Джордж та співробітники [25]. Гомодесмотичні реакції – це різновид ізодесмічних реакцій, які характеризуються рівною кількістю формально еднотипних зв'язків ($C_{sp3}-C_{sp3}$, $C_{sp3}-C_{sp2}$, $C_{sp2}=C_{sp2}$, ...) і атомів (C_{sp3} , C_{sp2} , ...) в реагентах і продуктах. Ці реакції за участю сполук тільки з кратними зв'язками дають змогу зменшити неточності, зумовлені різним станом гібридизації атомів вуглецю та, як наслідок, різними енергіями зв'язків C-H і C-C.

Для бензену один із варіантів гомодесмотичних реакцій HDR1 зображено рівнянням (5). Реакції для інших ароматичних сполук споріднені та відрізняються участю гетероатомів, азо- й азометинових зв'язків:

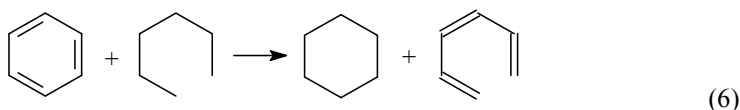


Враховуючи значний вклад у стабілізацію енергії переходу з *трансoidної*- у *цисoidну*-конформацію, енергії стабілізації можна обчислити для *s-цис*-конформацій полієнів і для *s-транс*-конформацій. Кількість атомів з однаковим типом гібридизації тут повністю збалансовано, але джерелом помилок є різна енергія зв'язків C-C та C-H в ациклічних і циклічних сполуках, з одного боку, та олефінів і дієнів – з іншого. Найважливіше те, що насправді ентальпії HDR треба зараховувати до проміжної форми виразу енергій стабілізації між загальною та ароматичною, бо в цю величину входить кон'югаційна енергія полієну (наприклад, у разі тестової сполуки бензену – кон'югаційна енергія трьох молекул бутадієну), але вона не відповідає полієновій кон'югаційній енергії гіпотетичного циклогексатриєну. Тому величини енергій стабілізації, отримані в цьому випадку, повинні бути заниженими стосовно реальної енергії ароматичної стабілізації. Безпосередньо в гомодесмотичних реакціях зовсім не враховуються ефекти напруги циклів тому для точного визначення стабілізаційних енергій окремо розраховують енергію напруги циклу і додають до значення енергії стабілізації HDR.

Визначенню енергії ароматичної стабілізації більше відповідає дьюарівська енергія резонансу, бо її обчислюють як різницю теплот атомізації ароматичного вуглеводню і теплот атомізації структури полієну з локалізованими зв'язками.

Точність методу підтверджено визначенням теплот атомізації різних кон'югованих ациклічних полієнів, враховуючи визначені енергії зв'язків. Неточності методу, які пов'язані саме зі стабільними значенням енергій зв'язків і напівемпіричними методами обчислень, спонукають до знаходження інших, точніших методів оцінки енергій стабілізації. Особливо було б корисним знайти спосіб визначення енергій ароматичної стабілізації, враховуючи IDR або HDR методи.

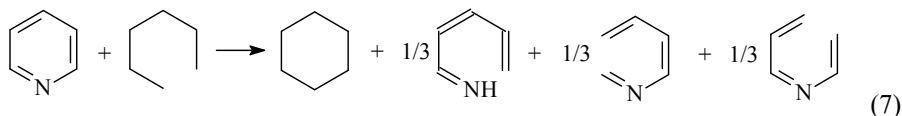
Метод IDR3. Суть запропонованого способу зводиться до окремого визначення енергії тільки ароматизації без полієнної складової. Він полягає у визначенні ентальпії реакції типу IDR3 (R_a). Для бензену реакцію IDR3 інтерпретували рівнянням (6):



Величина R_a не враховує полієнної складової: від енергії кон'югованого циклогексатриєну віднімають енергію бензену, що має більшу енергію делокалізації саме на ароматичну компоненту. Для компенсації C-H зв'язків використовують як субстрат і реагент гексан і циклогексан відповідно. На відміну від гомодесмотичних підходів IDR3 не має повного балансу атомів вуглецю з однаковою гібридизацією орбіталей тому належить до реакцій IDR, а не до HDR. Для реакції на прикладі бензену джерелом помилок є різниця в енергіях двох зв'язків C-H гексану і циклогексатриєну (що певною мірою компенсується різницею в енергіях одного зв'язку C-C циклогексатриєну і циклогексану) та різниця у відповідних енергіях зв'язків однойменної формальної гібридизації. Точність методу підтверджено на моделі бензену (R_a 33,4 ккал/моль проти 30,5 ккал/моль для визначених з експериментальних енергій утворення).

Застосування IDR3 для оцінки енергії стабілізації ароматичної системи виявилося досить корисним. По-перше, у цьому варіанті IDR зіставляють енергії для цілої ациклічної системи, а не для її частини, як у методі HDR1. По-друге, в енергії R_a не міститься енергія кон'югації дієнної системи, як у методі HDR1. По-третє, як буде показано далі, у значеннях R_a враховується енергія напруги молекули, що особливо чітко позначається при оцінках ароматичності похідних малих циклів. Значення R_a суттєво більші, ніж ентальпії реакцій HDR1 саме за рахунок віднімання на прикладі гексатриєну лише одного кон'югаційного інкременту енергії полієну (менша величина, що відповідає трьом подвійним зв'язкам) замість трьох кон'югаційних інкрементів енергій бутадієну (шість подвійних зв'язків). Відповідні значення ентальпій реакцій HDR1, отримані в цій праці для бензену, – 22,1 ккал/моль (визначено теоретично) та 22,8 ккал/моль (визначено з експериментальних енергій утворення) суттєво менші, ніж в методі IDR3. Те саме можна сказати про нові варіанти гомодесмотичних методів, зокрема про той, який наведено в [22], де замість ациклічних допоміжних сполук для врахування напруг циклів застосовано циклічні. Автори зробили висновок про найкращу відповідність визначення ароматичної стабілізації стандарту. Варто зазначити, що цей справді цікавий варіант енергії стабілізації також не належить до ароматичної стабілізації, а подібно до HDR1, менше енергії реальної ароматичної стабілізації на енергію кон'югованого полієну.

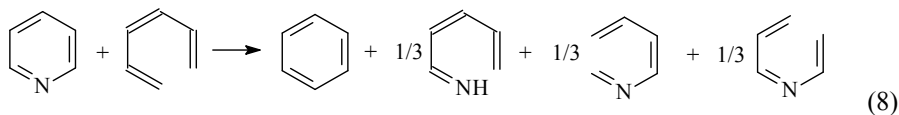
Розглянемо як метод IDR3 можна застосовувати для оцінки енергій ароматичної стабілізації гетероциклів. У цих випадках вигляд рівняння IDR3 звичайно ускладнюється. Зокрема, для піридину в рівняння вводять ще три компоненти ациклічної спряженої системи (7):



Тут з'являються такі фактори помилок: різниця в енергіях зв'язків С-Н гексану та N-Н, а також різниця в енергіях зв'язків С-Н ациклічних гетеротриснів. Оцінки, які будуть наведені, показують невеликий сумарний вплив цих факторів порівняно з експериментальними величинами.

Зазначимо також, що можливі *цис*- або *транс*-структури продуктів реакції. Відповідно можуть бути два типи рівнянь IDR3. Перші здаються ближчими до реальної циклічної структури. Але оптимізація *цис*-ізомерів менш точна, ніж *транс*-ізомерів, а, крім того, в *цис*-ізомерах міститься енергія репульсивних взаємодій кінцівок молекул, яких немає в циклічній структурі. Тому ми вважаємо, що *транс*-форма рівняння IDR3 найбільш раціональна, хоча вона не повністю відповідає геометричному виду циклічної структури.

Метод HDR2. Результати обчислень за методом IDR3 можуть бути зведені до гомодесмотичного підходу HDR2. Для піридину рівняння HDR2 отримують шляхом віднімання рівняння (6) для моделі (бензену) від рівняння (7). Тоді маємо результуюче гомодесмотичне рівняння HDR2 (8). Стабілізаційні енергії (R_{a1}) в ньому обчислюють стосовно бензену як реперної сполуки ($R_{a1} = 0$):



Наприклад, для піридину $R_{a1} = -1,4$ ккал/моль. Інші значення отримують аналогічно як різницю $R_{a1} = R_i - R_{\text{бен}}$. Зрозуміло, що методи IDR3 та HDR2 ідентичні за результатами, хоча й різні за реперними об'єктами, тому в цій праці показано тільки принцип переходу від шкали R_a до R_{a1} .

Результати оцінки стабілізації шестичленних ароматичних систем за методами IDR1 – IDR3. Результати обчислень для бензену та багатьох гетероциклічних сполук наведено в табл. 4. Як видно з цих даних, ароматичні сполуки мають майже завжди суттєво більші енергії загальної стабілізації (E_s), ніж ациклічні кон'юговані сполуки. Цю різницю можна простежити в рамках методів IDR1 і IDR2. Наприклад, бензен за цими даними має $E_{s1} 39,0$; $E_{s2} 49,9$ ккал/моль. Для ациклічних систем лише невелика кількість структур виявляє великі й навіть більші значення E_s (*транс-транс*-дивінілметанід $E_{s1} 64,5$; $E_{s2} 220,6$; *цис-цис*-дивінілметанід $E_{s1} 52,5$; $E_{s2} 208,6$ дивініламід $E_{s1} 50,9$; $E_{s2} 48,3$ ккал/моль). Для ациклічного 1,3,5-гексатриєну, який моделює систему кон'югованих зв'язків бензену, $E_{s1} 19,1$; $E_{s2} 17,6$ ккал/моль. Це дає енергетичну картину феномену ароматичності бензену і його вкладу в загальну енергію стабілізації: $E_{s2ar} - E_{s2tri} = 49,9 - 17,6 = 32,3$ ккал/моль, E_{s2tri} – загальна енергія стабілізації 1,3,5-гексатриєну.

Азини (піридин і його найближчі аналоги) за методами IDR1 і IDR2 дещо менше стабілізовані, ніж бензен (табл. 7). Особливо це стосується піридину, піримідину та піразину. Для піразину E_{s1} 32,5; E_{s2} 39,7 ккал/моль. Енергії стабілізації поліазотних азинів помітно менші, ніж для піридину та діазинів, окрім *s*-триазину, який найбільше стабілізований серед них за методом IDR1 (E_{s1} 38,2 ккал/моль) і менш стабілізований за методом IDR2 (E_{s2} 43,6 ккал/моль). Для піридазину і *as*-триазину можливі також паралельні оцінки E_s , з врахуванням інших резонансних форм молекул, де є циклічна азо-група. Вклад цих форм можна підрахувати на підставі експериментальних (наприклад, рентгеноструктурних) даних. З даних PCA [3] випливає, що вклад азоформи значно більший, ніж азинових форм, що підтверджується і розрахунками.

Таблиця 7

Енергії стабілізації шестичлених ароматичних, сполук, отримані за методами IDR1 (E_{s1}), IDR2 (E_{s2}) та IDR3 (R_a) (ккал/моль)

Сполука	E_{s1}	E_{s2}	R_a
Бензен	39,0	49,9	33,4
Піридин	36,9	46,0	30,7
Піримідин	36,7	44,0	30,6
Піразин	32,5	39,7	26,5
Піридазин	38,6 ¹	44,9	24,7 ¹
<i>s</i> -Триазин	38,2	43,6	32,7
<i>as</i> -Триазин	35,8 ¹	40,4	23,2 ¹
<i>vic</i> -Триазин	20,0	23,9	11,7
<i>s</i> -Тетразин ^{1,2}	11,0	13,8	6,7
<i>vic</i> -Тетразин ³	–	0,0	–3,3
Фосфазин (III) 1	63,6	68,2	38,3
Фосфазин (V) 2	90,0	95,2	46,8
Фосфа(III)бензен 3	35,8	48,9	32,1
Боразин 4	84,5	91,5	36,9
Боразин 5	88,1	60,7	–40,2

¹ Азо-форми; для азинової форми піридазину E_s 13,9; R_a 13,7 ккал/моль; для азинової форми *as*-триазину E_s 11,2; R_a 12,1 ккал/моль;

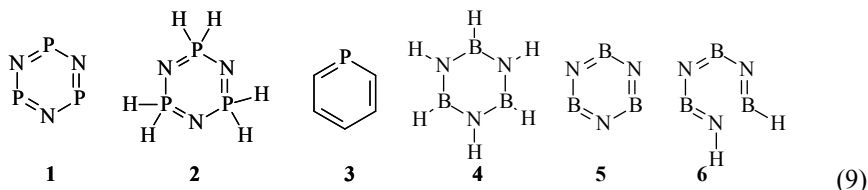
² йдеться про 1,2,4,5-тетразин;

³ для гексазину при оптимізації за методом B3LYP/6-311G** простежується розклад молекули на три молекули азоту.

Найцікавішими є дані про вклад ароматичної стабілізації, який дає метод ізодемічних реакцій IDR3 (показники R_a). Різниця $\Delta E_s = E_s - R_a$ показують, наскільки стабілізованими є структури ароматичних сполук без врахування ароматичної кон'югації. Вони засвідчують те, що такі цикли, як піридин, піримідин, піразин, *s*-триазин мають домінуючий вклад енергії ароматизації R_a у загальну стабілізацію цих систем (R_a 26–31 ккал/моль). У випадках таких циклів, як піридазин, *as*-триазин, частково *vic*-триазин і 1,2,4,5-тетразин, R_a суттєво менші (R_a 7–14 ккал/моль) від загальної стабілізації E_{s2} , що є свідченням значної неароматичної (полієнової) стабілізації цих кон'югованих систем. Зі збільшенням кількості атомів азоту в азиновому циклі та концентруванням їх по сусідству (віцинальні структури) енергія стабілізації суттєво знижується. Для гексазину в рамках методу не вдається розра-

хувати мінімум енергії (при оптимізації структура розривається на три молекули азоту). Причиною дестабілізації (як і зниження R_a для поліазотних азинів) є, ймовірно, суттєве нарощування репульсивних взаємодій у молекулі між атомами азоту, що протидіє процесам зближення атомів при ароматичній делокалізації.

Найбільші енергії стабілізації (загальні й ароматичні) отримано для фосфазинів (III) **1** та (V) **2** (блок 9), що, ймовірно, зумовлено взаємодією різних за електронегативністю атомів у циклі. Фосфазин (V) має певну перевагу над фосфазином (III) (E_{s1} 63,6; E_{s2} 68,2 і E_{s1} 90,0; E_{s2} 95,2, R_a 46,8 і 38,3 ккал/моль відповідно). Фосфінін (фосфа(III)бензен) **3** стабілізований подібно до піридину (E_{s1} 35,8; E_{s2} 48,9; R_a 32,1 ккал/моль), тобто дещо слабше бензену.



Цікаві дані отримано про стабілізацію боразинів **4,5**. Дуже висока загальна стабілізація неорганічного бензену **4** (E_{s1} 84,5; E_{s2} 91,5 ккал/моль), близька до фосфазину (V), простежується разом з великою ароматичною стабілізацією (R_a 36,9 ккал/моль). Але боразин **5** при значній загальній стабілізації (E_{s1} 88,1; E_{s2} 60,7 ккал/моль) сильно дестабілізований ароматично (R_a -40,2 ккал/моль). Це спостереження свідчить про стабілізацію молекули **5** за рахунок дуже сильних неароматичних кон'югаційних взаємодій, які навіть компенсують з великим вигрешем (біля 100 ккал/моль) значну ароматичну дестабілізацію, що і підтверджується розрахунками для ациклічного боразену **6** методом IDR2 (E_{s2} 100,8 ккал/моль).

У методі IDR1 енергія стабілізації R теж повинна би дорівнювати різниці між E_{s1} для ароматичної сполуки (наприклад, бензену) та спорідненої ациклічної (гексаатриену) ($E_{s1,ар.} - E_{s1,ацикл.}$). Проте це співвідношення точно не виконується. Зокрема, для бензену значення R , отримане так, дорівнює приблизно 20 ккал/моль проти 33 ккал/моль за методом IDR3, а для боразину **5** - +37 ккал/моль проти -40,2 ккал/моль за методом IDR3.

За методом IDR2 значення E_{s2} зазвичай більші, ніж E_{s1} , але у випадку піридазину вони майже однакові, а для *as*-триазину, *vic*-триазину, *s*-тетразину, фосфазину (V), боразину **5** $E_{s2} < E_{s1}$, причому в останньому випадку різниця стає досить значною (27,4 ккал/моль). Цей результат зумовлений тим, що в циклоалкановій структурі, в яку введено відповідні групи за методом IDR1 (наприклад, в циклогексені), стосовно незаміщеного циклоалкану зростає напруга, внаслідок викривлення кутів при кратному зв'язку, яка для деяких похідних (наприклад, похідних з фрагментом $B=N$) стає особливою великою. IDR2 дозволяє виправити цю помилку: стерична напруга не має суттєвого впливу в цьому методі. Хоча значення E_{s2} виглядають менш звично стосовно емпіричних енергій резонансу, їх можна вважати точнішими. Тому результати розрахунків енергії ароматичної стабілізації R_a за формулою $E_{s2,ар.} - E_{s2,ацикл.}$ (табл. 8) одержують задовільними. Тут отримуємо абсолютну відповідність значень R_a за методами IDR2 і IDR3 за умови однакових геометричних параметрів молекул (йдеться про однакову *цис*- або *транс*-форми продуктів), хоча обчислення в цих методах проводили за різними принципами. Це зумовлено тим,

що відрахування від IDR2 (наприклад, для бензену) IDR2 для циклогексатриєну дає саме рівняння (4) методу IDR3 для визначення R_a . Отож, в подальшому будемо мати на увазі переваги методу IDR2 для обчислення всіх характеристик ароматичних сполук. Ми наводимо дані двох методів паралельно, що важливо для зіставлення нового ряду величин з такими для відомого методу енергій резонансу (IDR1).

Також зазначимо, що показники енергій загальної стабілізації сполук можуть мати більше значення для дизайну стабільних молекул, ніж енергії ароматичної стабілізації, тому аналіз способів їхньої оцінки вельми важливий.

Оцінка стабілізації п'ятичленних ароматичних систем. Найбільші значення енергій загальної стабілізації досягаються для імідазолу, піролу, *vis*-триазолу (E_{s1} 27–31 ккал/моль), E_{s2} 38–44 ккал/моль (табл. 8).

Таблиця 8

Енергії стабілізації п'ятичленних ароматичних сполук, отримані за методами IDR1 (E_{s1}), IDR2 (E_{s2}) та IDR3 (R_a)(ккал/моль)

Сполука	E_{s1}	E_{s2}	R_a
Фуран	20,1	29,0	16,5
Тіофен	16,8	31,1	23,4
Пірол	28,9	38,1	20,5
Піразол	20,6	31,7	23,1
Імідазол	31,0	42,0	19,8
1 <i>H</i> -s-Триазол	24,2	37,2	24,3
4 <i>H</i> -s-Триазол	17,5	30,4	10,9
<i>vis</i> -Триазол	26,7	43,7	22,7
Тетразол	16,4	35,3	17,3
Пентазол	14,1	38,9	24,6
Оксазол	22,8	33,6	18,2
Тіазол	16,3	32,4	24,3
1,3,4-Оксадіазол	9,9	22,5	11,7
1,3,4-Тіадіазол	-0,6	17,4	16,1

За методом IDR2 значна стабілізація і 1*H*-s-триазолу (E_{s2} 37,2 ккал/моль) Підвищена ароматична стабілізація притаманна тіофену, піразолу, 1*H*-триазолу, пентазолу та тіазолу (R_a 23–24 ккал/моль). Енергія стабілізації фурану за версією IDR1 виявляється близькою до тіофену і піролу (E_{s1} 20,1; E_{s2} 29,0 проти E_{s1} 16,8; E_{s2} 31,1 і E_{s1} 28,9; E_{s2} 38,1 ккал/моль відповідно). Значення E_{s2} вище для тіофену, ніж для фурану, але менше, ніж піролу. В цій трійці сполук ароматична стабілізація найвища для тіофену (R_a 23,4 ккал/моль). Для діазолів загалом більше стабілізованим є імідазол (E_{s1} 31,0; E_{s2} 42,0 ккал/моль), ніж піразол (E_{s1} 20,6; E_{s2} 31,7 ккал/моль), але ароматична стабілізація дещо вища для піразолу (R_a 23,1 проти 19,8 ккал/моль). Триазоли мають близькі, дещо підвищені серед п'ятичленних циклів значення енергій стабілізації (E_{s1} 24–27; E_{s2} 35–44; R_a 23–24 ккал/моль), тетразолу відповідають менші величини E_s , R_a (E_{s1} 16,4; E_{s2} 35,3; R_a 17,3 ккал/моль), а невідомий пентазол має найвищий показник ароматичності при дещо меншій загальній стабілізації (E_{s1} 14,1; E_{s2} 38,9; R_a 24,6 ккал/моль).

Імовірно, що збільшення R_a для пентазолу порівняно до інших поліазотних азолів пов'язано з однонаправленістю ефектів поляризації електрондонорного пі-

рольного атома азоту та електроноакцепторної частини молекули азолів з піридинним атомом азоту.

Стабілізація ароматичних катіонів і аніонів. Загальна та ароматична стабілізація імідазолієвого катіона (E_{s1} 33,7, E_{s2} 40,5; R_a 21,2 ккал/моль) близькі до самого імідазолу (E_{s2}) або навіть дещо більші (E_{s1} , R_a) (табл. 9). Але вже для триазолієвої солі та окса- і тіазолієвої, окса- і тіадіазолієвої солей енергії стабілізації суттєво знижуються стосовно імідазолієвої солі та відповідних нейтральних циклів. Оксадіазолієвий і тіадіазолієвий цикли стають вже дестабілізованими за параметрами E_{s1} (–13– –16 ккал/моль) і E_{s2} (–3– –6 ккал/моль).

Прості шестичленні цикли (піридинієвий, пірилієвий і тіапірилієвий) близькі за параметрами загальної стабілізації до імідазолієвої солі, але ароматична стабілізація їх значно більша (E_{s1} 26–31; E_{s2} 35–41; R_a 39–44 ккал/моль) і помітно більша, ніж для нейтрального піридину. Зменшення розміру гетероароматичного циклу до циклопропену веде до зниження ароматичної стабілізації при значній загальній стабілізації (E_{s1} 23,6; E_{s2} 48,7; R_a 6,4 ккал/моль), що зумовлено більшим вкладом неароматичної взаємодії етиленової ланки з катіонним центром.

Таблиця 9

Енергії стабілізації органічних катіонів, антиароматичних і гомоароматичних сполук, отримані за методами IDR1 (E_a) та IDR2 (R_a) (ккал/моль)

Сполука	E_{s1}	E_{s2}	R_a
Піридиній катіон	30,9	40,5	44,0
Пірилій катіон	26,3	34,9	39,5
Тіапірилій катіон	29,7	39,0	42,4
Імідазолій катіон	33,7	40,0	21,2
s-Триазолій катіон	12,6	20,8	11,4
Оксазолій катіон	8,1	14,1	10,5
Тіазолій катіон	7,2	18,6	23,6
1,3,4-Оксадіазолій катіон	–13,4	–5,5	2,8
1,3,4-Тіадіазолій катіон	–16,1	–2,8	14,8
Циклопропеній катіон	23,6	48,3	6,4
Циклопентадієнід аніон	72,8	240,1	23,1
Тропілій катіон	59,8	131,9	31,4
Циклобутадієн	–36,2	–37,7	–44,0
Оксірен	–25,6	–51,6	–58,8
Тіірен	–7,2	–21,3	–22,6
Циклопентадієній катіон	–16,9	44,3	–31,6
Бензин	26,9	–11,1	–18,0
Норборнен-7-карбеній	26,2	64,9	–

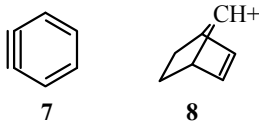
Циклопентадієнід аніон належить до систем з великою загальною стабілізацією: суттєво більшою, ніж для бензену (E_{s1} 72,8; E_{s2} 240,8; R_a 23,1 ккал/моль), але його ароматична стабілізація менша. Зазначимо, що рівень ароматичної стабілізації циклопентадієнід аніону за методом IDR3 близький до даних праці [22], які отримали за гомодесмотичним рівнянням. Необхідно звернути увагу на високе значення E_{s2} , що сягає 240,8 ккал/моль. Це може означати, що сильна взаємодія притаманна навіть ацикличній аніоно-єновій системі; подібна взаємодія вносить вирішальний вклад у загальну стабілізацію молекули. Зауважимо, що значення E_{s1}

і E_{s2} для *цис-цис*-конформації дивінілметаніду суттєво нижче (E_{s2c} 52,5; 208,6 ккал/моль), ніж для *транс-транс*-структури (E_{s2t} 64,5; 220,6 ккал/моль), що зумовлено, мабуть, сильними репульсивними взаємодіями у ній. Все ж таки стабілізація і в *цис-цис*-структурі значна і майже збігається з різницею $E_{s1} - R_a$ 49,7, $E_{s2} - R_a$ 207,7 ккал/моль $\approx E_{s2c}$), яка характеризує неароматичну стабілізацію в циклопентадієнід-аніоні. Незначне відхилення в значеннях E_{s2c} і $E_{s2} - R_a$ пов'язано з використанням в методі IDR3 ациклічних структур у *транс*-формі, а за методом IDR2 застосовували лише вищенаведену одиночну структуру *цис-цис*-дивінілметаніду.

Значна також загальна стабілізація катіона тропілію (E_{s1} 59,8; E_{s2} 131,9 ккал/моль), а ароматична (R_a 31,4 ккал/моль) вище, ніж циклопентадієнід-аніону і циклопропєній катіона та ближче до рівня згаданих шестичленних катіонів. Як і для циклопентадієнід-аніона неароматична складова загальної енергії стабілізації тропілію за методом IDR2 (близько 100 ккал/моль) значно більше ароматичної. Відзначимо, що при оцінці величин E_s і R_a для цих сполук враховується енергія напруги циклу.

Антиароматичні системи. Планарні цикли – циклобутадієновий, оксиреновий, тіреневий та цикл циклопентадієнію, що є антиароматичними – закономірно мають негативну ароматичну стабілізацію (R_a –44,0, –58,8, –22,6 та –31,6 ккал/моль), причому тірен дестабілізовано значно слабше, ніж оксирен, що зумовлено більшим розміром і слабшою кон'югацією атома сірки з етиленовим фрагментом. Енергії загальної стабілізації E_{s1} теж негативні (E_{s1} –36,2, –25,6, –7,2 та –16,9 ккал/моль), але E_{s2} циклопентадієнію має велике позитивне значення (E_{s2} 44,3 ккал/моль), що зумовлено сильною неароматичною взаємодією у фрагменті дивінілкарбенію (E_{s2} 75,9 ккал/моль). Зазначимо, що значення E_{s1} і E_{s2} для циклобутадієну близькі до оцінки за участю радикальних IDR (–39–40 ккал/моль) [24].

Загальна стабілізація циклу бензину **7** лише на 12 ккал/моль менше, ніж бензену за методом IDR1, і негативна для методу IDR2 (E_{s1} 26,9; E_{s2} –11,1 ккал/моль). Воно видається більш імовірним, зважаючи на високу реакційну здатність бензину. За даними методу IDR3 цикл бензину теж сильно дестабілізовано за критерієм (R_a –18,0 ккал/моль), що зумовлено, ймовірно, значними кутовими напругами в шестичленній структурі з кон'югованим потрійним зв'язком (1,24 Å). Цікаво, що в праці Шлейера і співавторів [26] енергії стабілізації бензину і бензену за допомогою ентальпії HDR оцінюють як майже рівні, а з врахуванням енергії напруги (53,6 ккал/моль) для бензину ASE стає –35,1 ккал/моль. Енергію напруги оцінено досить приблизно (за енергіями частково та повністю оптимізованої модельної ациклічної сполуки).



Гомоароматичні системи. Цікаво також оцінити енергетичний вклад гомоароматичної кон'югації стосовно ароматичної. Гомоароматичний катіон норборнен-7-карбенію **8** показує високі значення E_{s1} 26,2 ккал/моль (2/3 від рівня бензену), причому довжина гомоароматичного зв'язку становить 1,76 Å проти 2,35 Å для норборнену.

Значення E_{s2} однак суттєво більше 64,9 ккал/моль. Варто зазначити важливу відмінність методів IDR1 і IDR2. Коли перший показує енергію взаємодії груп

(кратних зв'язків, гетероатомів, катіонних центрів тощо) субстрату IDR між собою, то другий демонструє також енергію взаємодії тої чи іншої групи з фрагментами кільця циклоалкану. Наприклад, коли в молекулі насиченого норборнан-7-карбенію гіперкон'югація простежується більша, ніж в етилпропілкарбенії, то вона увійде в значення E_{s2} для ненасиченого норборнен-7-карбенію. Отже, певно в норборнен-7-карбенії є сильні взаємодії окремих груп (особливо катіонного центру) з вуглеводневим циклом, які в сумі більші, ніж тільки взаємодія олефінового та катіонного фрагментів. Як вже зазначалось, гіперкон'югація може давати значні величини E_s для третинних катіонів.

З врахуванням отриманих результатів, а також відомих літературних даних стосовно стабілізації/дестабілізації кон'югованих сполук, треба зробити висновок, що важливою складовою характеристики стаціонарного стану речовини є не тільки віднесення до ароматичного або антиароматичного ряду за допомогою правила Гюккеля, а й оцінка енергій загальної та ароматичної стабілізації. Цікаво, що дані загальної стабілізації катіона циклопентадієнію (E_{s2} 44,3 ккал/моль) ставлять його поряд з високоароматичними сполуками. За ароматичною стабілізацією циклопентадієній належить до антиароматичних систем зі значною дестабілізацією (R_a – 31,6 ккал/моль). Гексазин, навпаки, за геометричними критеріями належить до ароматичних систем, але є сильно дестабілізованим. Водночас неароматичні сполуки можуть бути досить стабілізованими (дивінілметанід-іони).

Зіставлення результатів. Треба також зробити висновки стосовно розроблених методів оцінки енергій ароматичної стабілізації. По-перше, використання нової версії HDR2 ідентичне за результатами до IDR3, коли стабілізація бензену, як реперної точки, визначена на рівні критерію R_a 33,4 ккал/моль. Приймаючи цю стабілізацію іншою, наприклад, на рівні 28–29 ккал/моль (за даними [22]), легко отримати новий ряд енергій стабілізації для всіх вивчених ароматичних сполук. Вони менші наведених значень R_a на 4–5 ккал/моль. Враховуючи проблеми точного визначення енергій стабілізації можна провести її за допомогою інших підходів (хай і найскладніших) для нової реперної величини і далі будувати шкалу енергій стабілізації за допомогою методу HDR2.

Проведемо зіставлення отриманих результатів за ароматичною стабілізацією з відомими даними інших авторів. Для цього зручно скористатися коефіцієнтами кореляції між показниками, які належать до різних критеріїв ароматичності (геометричних, енергетичних і магнітних). Одразу зазначимо, що ці зіставлення можуть бути лише приблизними, бо для кожного критерію є свої особливості оцінки, які не враховуються або слабо враховуються енергетичними підходами. Наприклад, на геометричні критерії мало впливає фактор кулонівських взаємодій і в цьому варіанті оцінки симетричні структури будуть завжди вважатись більш ароматичними. Повне і часткове зіставлення розрахункових енергій стабілізації молекул з геометричними й іншими критеріями ароматичності дає підстави розуміти їхній взаємозв'язок і розходження.

Почнемо з геометричних критеріїв. Збіжність між величинами R_a та індексами ароматичності Джалга A_1 описується коефіцієнтом кореляції r 0,990 (5 точок), а з коректованим індексом A_1 0,972. Сьогодні цей показник вважають ненадійним [6–8]. Кореляція з індексами ароматичності Пожарського ΔN для тих самих п'яти об'єктів дає r –0,997 (5), але для більшої кількості точок ця кореляція гірша (r –0,957 (8), r –0,926 (12), r –0,916(16) і за участю ΔN 1,2,4,5-тетразину і тетразолу

набагато гірша: $r = -0,593$ (19). Це зумовлено тим, що для поліазотних азинів ($n \geq 4$) відбувається зниження стабілізації, що узгоджується з їхньою хімічною поведінкою. Це стосується, зокрема, гексазину, який, як вже було показано, стає значно дестабілізованим і, ймовірно, не може існувати у звичайних умовах, водночас ΔN для гексазину нульове, тобто найкраще з можливих. Те ж саме, але в меншій мірі, може належати до 1,2,4,5-тетразину. Показники ASE(1) Криговського [22] гірше корелюють з індексами Пожарського $r = -0,416$ (7), $r = -0,825$ (8), ніж наведені в цій праці. До об'єктів тут включено також фосфазини **1** і **2**, боразин **4**, як симетричні структури, для яких за визначенням $\Delta N = 0$.

Кореляція R_a з індексами Берда також непогана: $r = 0,904$ (15). Зазначимо, що кореляція з індексами Берда ASE Катрицького і співробітників [27] характеризується $r = 0,278$ (9)), для розрахунків тільки методом Шлейера – $r = 0,905$ (5), але для невеликого масиву даних.

Проведено також порівняння критерію R_a з резонансними енергіями Дьюара. Але в цьому випадку використано замало даних ($r = 0,836$ (8)), кореляція краща з меншою кількістю параметрів ($r = 0,919$ (7)). Подібність R_a зі змінами магнітних сприйнятливостей для ароматичних молекул стосовно їхніх ациклічних аналогів описується $r = 0,763$ (13) та $r = 0,906$ (11). За даними [7] цей показник вважають ортогональним до класичних (геометричних та енергетичних).

В праці [22] відзначається погана схожість ASE(1) з енергіями ASE(2) HDR реакції ($r = 0,796$ (102)). Між показниками ASE(1) Криговського та R_a також виявляється не дуже добрий зв'язок ($r = 0,749$ (13); $r = 0,919$ (11)), з ASE Катрицького [27] ($r = 0,287$ (14); $r = 0,431$ (13)). Дані, які отримали в [23] для азинів схожі на показники R_a для більшості структур ($r = 0,978$ (5)) (шоправда отримано лише навеликий масив даних).

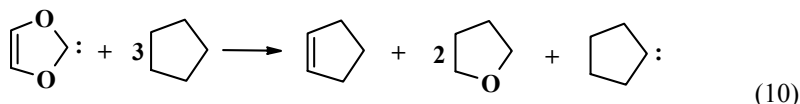
Варто наголосити на такому: хоча сьогодні не вироблено ще підходів, які б повністю задовольняли вимоги відповідності експериментальних критеріїв ароматичності, і навіть можливість такої відповідності піддається сумніву [7], нові методи IDR2 і IDR3 треба вважати перспективними. Методи IDR2 важливі для дизайну в синтезі органічних сполук, а другий дає певне покращення кореляцій з індексами Пожарського, Берда та Джалга, енергіями резонансу Дьюара і частково зі змінами магнітних сприйнятливостей ароматичних сполук.

3. Оцінка енергій стабілізації карбенів

Відсутність уніфікації методів розрахунків за допомогою IDR особливо відчутна на стані досліджень карбенів. IDR останнім часом застосовують для оцінки стабілізації карбенів, але в них використовують різні реакції. Зокрема, за даними Зауєрса [28] стабільність оцінюють за ентальпіями реакції карбену з етаном, у праці Хайнемана зі співробітниками [29] – за декількома реакціями, зокрема, реакціями з метаном, етаном, або за одною реакцією з метаном, метилом та амоніаком. Френкінг і співавтори [30] застосували реакції карбенів з воднем та етаном. Всі ці реакції по-різному характеризують карбенові структури.

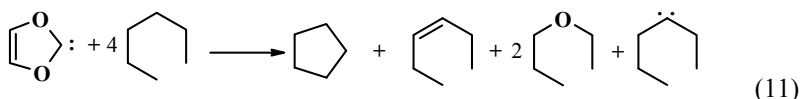
В цій частині праці за допомогою запропонованих методів IDR ми провели оцінку стабілізації карбенів різного типу, а також факторів, які впливають на їхню стабільність. Поняття стабілізації карбенів тісно пов'язано з геометрією їхніх молекул, порядками та полярністю зв'язків у них. Тому надалі ці характеристики розглядатимемо у взаємозалежності.

Рівняння (10) характеризує метод IDR1 для карбенової системи діоксол-2-ілідену **DO**.

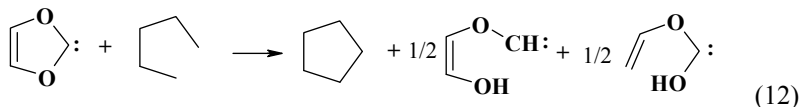


Метод IDR1 допомагає оцінити загальну стабілізацію карбенів (може містити ароматичний, полієновий, гіперкон'югаційний або інші вклади) стосовно до відповідних некон'югованих систем.

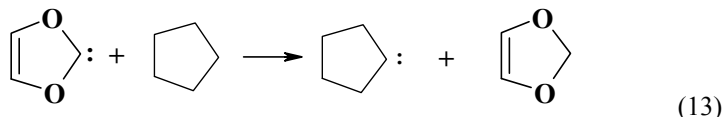
Метод визначення загальної стабілізації IDR2 E_{s2} показано на прикладі діоксол-2-ілідену рівнянням (11).



Метод IDR3 стосовно діоксол-2-ілідену описують рівнянням (12). Треба нагадати, що IDR3 є ізодесмічною реакцією, де баланс зв'язків одного типу повністю не виконується: два атоми водню кінцевих зв'язків С-Н пентану передаються на утворення зв'язків С-Н та О-Н. Як і у випадку ароматичних сполук, використовуються тільки *транс*-конформери компонентів реакцій:



Зрештою, важливо навести результати обчислень за відомою схемою (13), що демонструє вииграш в енергії від введення карбенового атома вуглецю замість метиленої ланки в азоліновій системі (E_{s3} , IDR4). Величина E_{s3} дає вклад карбенового центру в його стабілізацію. Дані за цим підходом в різних варіантах наводяться в літературі лише епізодично (див., наприклад, [29]), найчастіше з метаном, і в працях немає широкого масиву даних. Помилка обчислення за цією схемою повинна містити різницю в енергіях геометрично різних гетероциклічних та аліфатичних карбенів:



Для всіх типів карбенів вклад електронних ефектів у підвищення стабільності системи ми оцінили за різницею порядків зв'язків С-Х в карбені X_2C та у відповідних насичених сполуках X_2CH_2 (р) (Δp_s)

$$\Delta p_s = p_s - p,$$

де p_s – порядок зв'язку С-Х в карбені X_2C ;

p – те ж у насиченій сполуці X_2CH_2 .

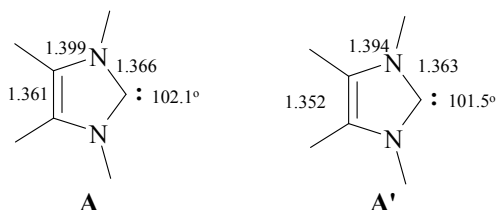
Показник Δp_s демонструє, як змінюється мультиплетність зв'язку С-Х при переході від насиченої молекули X_2CH_2 до карбену. Позитивна величина Δp_s означає зростання порядку зв'язку, а негативна – його зменшення.

Важливою характеристикою карбенів, яку враховували у цій праці, є зміна полярності (ΔP) зв'язку C-X в карбені X_2C (P_c) порівняно з полярністю (P) зв'язку C-X у насиченій сполуці X_2CH_2

$$\Delta P = P_c - P.$$

Величини полярності P знаходили як різниці зарядів на атомах, які утворюють зв'язок C-X ($P = \Delta q$) за даними квантово-хімічних обчислень методом DFT (B3LYP5, 6-311G**). Показник ΔP свідчить про вплив карбенового центру на поляризацію зв'язку C-X. На величину ΔP впливає заряд на атомі карбенового вуглецю P_c . Він для карбену більший, ніж у насиченій сполуці приблизно на 0,22 для синглетних карбенів і 0,15 для триплетних. Величини ΔP занижені на ці величини стосовно тих, що мали б бути при рівній кількості атомів водню при атомі вуглецю. За інших рівних умов величина $\Delta P > -0,22$ в синглетній системі означає, що електронно-донорний ефект гетероатома на карбеновий центр домінує над електроноакцепторним. Величина $\Delta P < -0,22$ свідчить про зворотний напрям ефекту. Загальна енергія стабілізації, очевидно, є функцією всіх складових впливу, серед яких індукційна та мезомерна компоненти дуже важливі. Однак трактування структури за допомогою показників Δp_s та ΔP доволі складна, бо залежить не тільки від величин електронних ефектів, але від типу гетероатома (жорсткі – m – які центри). Зазначимо також, що порядки зв'язків p_s обчислювали враховуючи лінійну залежність порядку від довжини зв'язку, використовуючи їхні теоретичні значення які, отримали за тим самим методом обчислення і в тих самих умовах для модельних найпростіших сполук (C-C в етані 1,5308 Å, C=C в етилені 1,3272 Å, C≡C в ацетилені 1,1984 Å, C-N в метиламіні 1,4667 Å, C=N метиленіміні 1,2662 Å, C≡N в ціаніді водню 1,148 Å, C-O в метанолі 1,4215 Å, C=O в формальдегіді 1,1998 Å, C=O⁺H в оксонієвому катіоні формальдегіду 1,1027 Å, C-S в метилмеркаптани 1,8359 Å, C=S в тіоформальдегіді 1,6151 Å, C=S⁺H в сульфонієвому йоні тіоформальдегіду 1,4789 Å).

Для оцінки точності обчислень геометричних параметрів конкретно на карбенових структурах ми провели зіставлення довжин зв'язків і кута при карбеновому атомі вуглецю циклу 1,3,4,5-тетраметилімідазол-2-ілдену, які одержали обчисленням у зазначених умовах (**A**) та методом PCA (**A'**):



Як видно з наведеного зіставлення, майже всі розраховані параметри молекули карбену близькі до експериментальних (з точністю до 0,01 Å), а зв'язок C(4)-C(5) дещо коротший (на 0,009 Å), ніж експериментальний. Розрахунковий кут при карбеновому атомі вуглецю на 0,6° більший, ніж дифрактометричний. Враховуючи наведене вище зіставлення РЕСТ для різних карбенів та те, що точність геометрії структури повинна впливати на точність енергетичних параметрів, таку точність розрахунку можна вважати задовільною для проведення подальших визначень.

Нижче подано результати обчислень енергій стабілізації ряду простих карбенів за наведеними схемами. Крім того, розраховано адіабатичні РЕСТ (різниці між енергіями синглетного і триплетного станів), які отримали за методом DFT (B3LYP/6-311G**). Як буде показано далі, РЕСТ $E_{S/T}$ не завжди симбатно змінюються зі стабілізаційними енергіями. Ці два фактори, очевидно, не повинні збігатися. Саме від стабілізації синглетного та триплетного станів карбену повинна залежати величина $E_{S/T}$. Вона ж прямо не вказує на стабілізацію сполуки. Тому оцінка стабілізації карбенів синглетних і триплетних мають певне значення для вирішення завдань синтезу нових типів структур цього класу.

Прості та ненасичені синглетні карбени. Ці типи карбенів виділено в особливі групи за структурою. Під терміном „прості карбени” будемо розуміти сполуки загальної формули $XC:Y$ (див. **1–16**, табл. 10), де X і Y – певні групи, які з'єднані одна з одною через карбеновий центр і здатні кон'югувати з ним. Ненасичені карбени – це карбени виду $C=X$, де X – гетероатом або гетероатомовмісна група (оксо-, тіо-, імінокарбени, див. **17–19**, табл. 10). За властивостями прості карбени різні. Дихлорокарбен **4** і дифлуорокарбен **5** є типовими електрофілами, причому дифлуорокарбен **5** разом з фосфанілфосфониокарбеном **10** належать до стабільних електрофільних карбенів (у структурі **10** фосфонієва група зазнає нуклеофільного заміщення на фенокисильні, фенілтіо- та інші групи) [31]. Співвідношення електрофільність/нуклеофільність у карбенах є питанням спеціального розгляду і є декілька підходів до його вирішення (див., наприклад, [32]). Але діоксикарбен **6**, діамінокарбен **7** ненасичені карбени **17–19** є типовими нуклеофілами.

Таблиця 10

Енергії стабілізації (ккал/моль) кон'югованих ациклічних карбенів $XC:Y$, які отримали за методом IDR1 (E_{s1}) та IDR4 (E_{s3}), а також адіабатичні РЕСТ $E_{S/T}$

№	X	Y	E_{s1}	E_{s3}	$E_{S/T}$
–	H	H	–	–	–12,8
1	Li	Li	10,5	1,4	–24,3
2	BH ₂	BH ₂	64,3	63,6	42,0
3	Me	Me	0	0	–3,9
4	Cl	Cl	15,3	22,5	17,3
5	F	F	40,5	38,8	52,1
6	OH	OH	65,7	67,2	63,9
7	NH ₂	NH ₂	71,4	69,0	53,3
8	SH	SH	39,8	44,6	32,8
9	PH ₂	PH ₂	27,2	27,0	10,4
10	PH ₂	⁺ PH ₃	23,0	25,5	14,0
11	PH ₂	SiH ₃	23,2	21,4	5,8
12	CH ₂ CH	CH ₂ CH	20,8	18,7	–11,0
13	CHC	CHC	25,4	27,3	–17,5
14	CN	CN	1,0	8,6	–18,8
15	NH ₂	CN	47,7	50,0	26,4
17	C=O	–	125,0	125,0	136,1
18	C=S	–	84,6	84,6	76,4
19	C=NH	–	100,1	100,1	104,8

З реактантом метаном для карбену **3** E_s 25,6 ккал/моль; E_{s1} 24,4; для **1** E_{s1} 25,8 ккал/моль; з реактантом пропаном для карбенів **12** E_{s1} 21,0; **13** 29,6; **14** 10,9; **15** 51,2 ккал/моль.

Подивимось, які залежності можна простежити у впливі замісників на енергію стабілізації простих ХСУ та ненасичених карбенів $C=X$ за методами IDR1 і IDR3 (табл. 10).

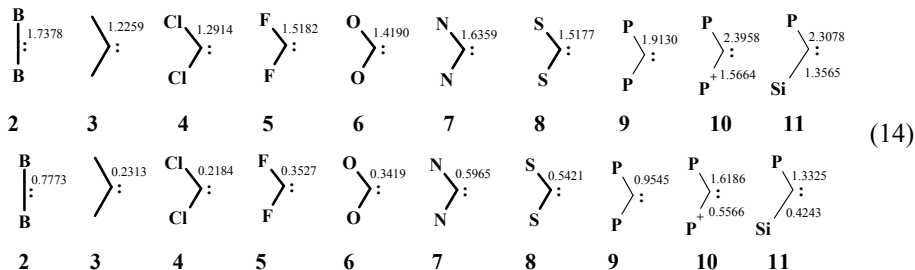
Відповідно до потреб уніфікації для оцінки величин E_{s1} (метод IDR1) і E_{s3} (IDR4) як реагент з карбенами **1**, **2**, **3**, **4**–**11** застосовували пропан, з карбенами **12**, **13**, **14** – пентан, з карбеном **15** – бутан, з карбенами **17**–**19** – метан.

З наведених даних можна бачити, що вельми стабілізованими синглетними карбенами є гетероатомозаміщені. Двозаміщені карбени мають достатньо високі загальні енергії стабілізації, які, наприклад, показують діоксикарбен **6** (E_{s1} 65,7 ккал/моль), діамінокарбен **7** (E_{s1} 71,4 ккал/моль), диборилкарбен **3** (E_{s1} 64,3 ккал/моль), дифлуорокарбен **5** (E_{s1} 40,5 ккал/моль), дифосфанілкарбен **9** (E_{s1} 27,2 ккал/моль), аміноціанокарбен **15** (E_{s1} 47,7 ккал/моль).

Синглетний диціанокарбен **14** майже не стабілізований (E_{s1} 1,0 ккал/моль), що добре узгоджується з негативною РЕСТ (E_{ST} –18,8 ккал/моль) карбену. У шкалі E_{s3} значення схожі, але для деяких карбенів розрізняються на 2–9 ккал/моль. Для дилітійкарбену **1** ця різниця найбільша (9 ккал/моль), що зумовлено, ймовірно, малим вкладом резонансних взаємодій у стабілізацію молекули. До гетероатомозаміщених належать також ненасичені карбени CO, CS та $C=NH$. Загалом ненасичені карбени – найбільш стабілізовані сполуки серед відомих карбенів (E_{s1} оксиду вуглецю досягає 125 ккал/моль).

Дилітійкарбен **1**, за даними обчислень, є в основному стані триплетним, а невелика стабілізація лінійного (кут LiClLi близький до 180°) синглетного карбену (E_{s1} 10,5 ккал/моль) симбатна з низькою РЕСТ (E_{ST} –24,3 ккал/моль).

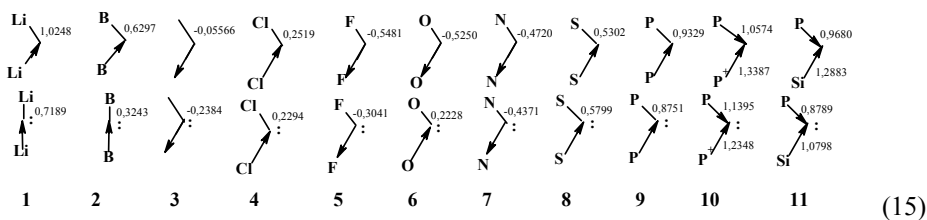
Оцінку порядків зв'язків у дилітійкарбені не було можливості зробити за відсутності моделі дво валентного стану для літію (блоки 14 й 15). Значення P і ΔP зв'язків C–Li показують (табл. 11), що карбеновий атом вуглецю взаємодіє з атомом літію (який близький до йонного в гідрованій формі) у протилежному напрямі полярності зв'язку, тобто від атома вуглецю ($\Delta P < -0,22$).



Порядки (p_s) (верхній рядок) та зміни порядків зв'язків C–X (Δp_s) у синглетних карбенах **2**–**11** (X_2C) стосовно гідрованих аналогів X_2CH_2 (нижній рядок).

Інше пояснення впливу стабілізації на різницю в енергії синглетного та триплетного станів дають свідчення про стабілізацію диметилкарбену. Як видно з даних для аліфатичних карбонільних сполук, наведених у цій праці, гіперкон'югаційні енергії стабілізації звичайно невеликі. Але у карбокатионах ця величина стає вельми значною. Для триметилкарбеній катиона властива стабілізація E_{s1} 84,8 ккал/моль, тобто близько 28,3 ккал/моль на кожен метильну групу. Подібні дані отримано та-

кож у працях [5]. Нелінійному диметилкарбену **3** (кут ССС 111,4°) характерна помітно менша стабілізація за участю двох метильних груп (E_{s1} 25,6 ккал/моль). Воно свідчить на користь значного гіперкон'югаційного ефекту метильних груп у диметилкарбені (12,8 ккал/моль на кожен метильну групу), який нижчий, ніж аналогічний ефект у триметилкарбенній катіоні.



Полярності зв'язків С-Х (P_c) у карбенах **1–11** (нижній рядок) і їхніх гідрованих формах (P) (верхній рядок).

Таблиця 11

Зміни полярності зв'язків (ΔP) при переході від гідрованої форми (P) до карбену (P_c)
1–11 $\Delta P = P_c - P$

№	1	2	3	4	5	6
ΔP	-0,3059	-0,3054	-0,1828	-0,0225	0,2440	0,7478
№	7	8	9	10	11	
ΔP	0,0349	0,0497	-0,0578	0,0821 -0,1039	-0,0891 -0,2085	

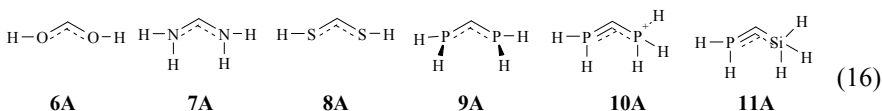
Отже, взаємодія аліфатичних фрагментів з катіонним центром відбувається набагато сильніше, ніж з електроноакцепторними синглетним карбеновим центром, альдегідними, кето- та ціано-групами. Цей ефект у карбокатионах нагадує сильну взаємодію олефінового фрагмента з катіонним або аніонним містком, що є причиною гіперефекту стабілізації в дивінілмісткових системах. Величина РЕСТ для диметилкарбену суттєво ближча до нуля (E_{ST} -3,9 ккал/моль), ніж для метилену (E_{ST} -12,8 ккал/моль). Причиною такого переходу для метильованого синглетного карбену стосовно триплетного метилену є як раз більша стабілізація синглетного стану диметилкарбену. Величини Δp_s 0,2313 та ΔP -0,1828 підтверджують, що гіперкон'югаційна складова взаємодії Ме-С в карбені помітна.

Для двозаміщених карбенів найвищі значення Δp_s (0,36–1,65) демонструють найстабільніші нелінійні діамінокарбен **7** (кут ХСХ 112,9°), діоксикарбен **6** (104,8°), діфлуорокарбен **5** (100,9°), дифосфанілкарбен **9** (132,4°), фосфанілфосфініокарбен **10** (141,6°), фосфанілсилілкарбен **11** (130,3°) та майже лінійний диборилкарбен **2** (178,8°). Значні зміни порядків і полярностей зв'язків у карбені **2** (Δp_s 0,7773. ΔP -0,3054), жорсткості (зумовлена слабкою поляризованістю) центрів С і В свідчать на користь сильної стабілізації сполуки. Дипольний момент молекули дорівнює нулю. Для діамінокарбену **7** сильний електронодонорний ефект атомів азоту зумовлює зростання p_s при $\Delta p_s \gg -0,22$ (Δp_s 0,5965, ΔP 0,0349). У діоксикарбені донольний ефект стає ще більшим (ΔP 0,7478), але порядок зростає менше (Δp_s

0,3419). Дипольний момент діоксикарбену **6** простежується суттєво менший (0,73 D), ніж діамінокарбену **7** (3,04 D).

Електронноакцепторна природа борильної групи робить структуру лінійного карбену **2** кон'югованою і електрофільною. РЕСТ також досить значна (E_{ST} 42,0 ккал/моль). Насправді алкілзаміщені диборилкарбени зазнають легку міграцію алкілу з утворенням відповідних борилборилметанів з подальшою топомеризацією через проміжний карбен типу **2** [33]. Виділити його похідні поки що не вдається. Діамінокарбен **7**, навпаки, – представник нуклеофільних карбенів, N-заміщені яких достатньо добре описані, як стабільні речовини [34].

Для нелінійної структури невідомого ще димеркаптокарбену **8** (кут SCS 111,1°) (блок 16) знайдено зміну поляризації ΔP 0,0497 ($\gg -0,22$) при значному зростанні порядків зв'язків C-S (Δr_s 0,5421), які нагадують такі в діамінокарбені **7** і пов'язані з електронним ефектом в обох напрямках – на карбеновий центр і від нього. Подібно до діамінокарбену **7** карбену **8** характерна структура поляризованого іліду (**8A**).



Для дихлоркарбену **4** (кут ClCCl 109,4°) характерне помітне (але не таке сильне, як для димеркаптокарбену), зростання порядку зв'язку C-Cl стосовно насиченого аналога (Δr_s 0,2184) за незначної зміни поляризації зв'язків (ΔP -0,0225). Ця зміна свідчить про домінуючий вклад електронодонорного ефекту атомів хлору у зростанні порядку зв'язку.

В протилежність дихлоркарбену для дифлуорокарбену зростання порядку зв'язку C-F (Δr_s 0,3527) ще більше, що відповідає значній зміні поляризації ΔP (0,2440). Тому енергія стабілізації дифлуорокарбену суттєво більша (E_{s1} 40,5 ккал/моль), ніж дихлорокарбену (E_{s1} 15,3 ккал/моль). Важливою обставиною, що впливає на стабілізацію, є близька поляризованість атомів C і X системи дифлуорокарбену.

У праці [35] для фосфінокарбенів передбачали λ^5 -фосфаацетиленову (точніше б було сказати „фосфоранова”) структуру. До того ж висновку дійшов Діксон і співавтори [36]. Гоффман обговорює синглет-триплетні розщеплення на користь карбенової структури [37]. В праці [38] структуру фосфанілсилілкарбену трактують як фосфаацетиленову. В статтях [39, 40] йдеться про проміжний характер структур фосфанілкарбенів між карбеновими та молекулами з кратними зв'язками.

За даними наших обчислень нелінійному дифосфанілкарбену **9** (кут RCP 132,4°), як і димеркаптокарбену, також притаманна структура поляризованого іліду зі значно більшою мультиплетністю зв'язків C-P (Δr_s 0,9545, ΔP -0,0578)(**9A**), що зумовлено ще більшою (ніж для хлору і сірки) взаємодією легко поляризованих атомів фосфору з карбеновим центром. Величина $\Delta P \gg -0,22$ свідчить про те, що переважає електронодонорний вплив атомів фосфору на карбеновий центр. Стосовно даних Тройтлера і співавторів [39], які досліджували теоретично бісдіамінофосфанільні похідні карбену і встановили несиметричну структуру іліду, сполука **9** є симетричною з двома пірамідами фосфорних фрагментів, але P-N зв'язки розташовані поза межами площини RCP. За даними Бертрана і співробітників [40] генерація дифосфанілкарбену **9** з дізопропіламінозамісниками при депротонуванні зі струк-

тури типу **10** дає вельми лабільну молекулу, яка зазнає перегрупування у відповідний фосфаалкен.

У фосфанілфосфоніокарбені **10** та фосфанілсилілкарбені **11** навпаки вся фосфанільна група перебуває в одній площині з карбеновим центром. Значення $\Delta\rho$ (0,0821 і $-0,1039$) $> -0,22$, тобто реалізуються перерозподіл електронної густини на атом вуглецю від обох атомів фосфору стосовно насиченого аналога карбену. Особливо сильно змінюється порядок зв'язку С-Р ($\Delta\rho_s$ 1,6186). За структурою сполука **10** є поляризованою формою фосфоніофосфору **10А** ($\Delta\rho_s$ 1,6186, 0,5566 для двох зв'язків карбенового атома вуглецю).

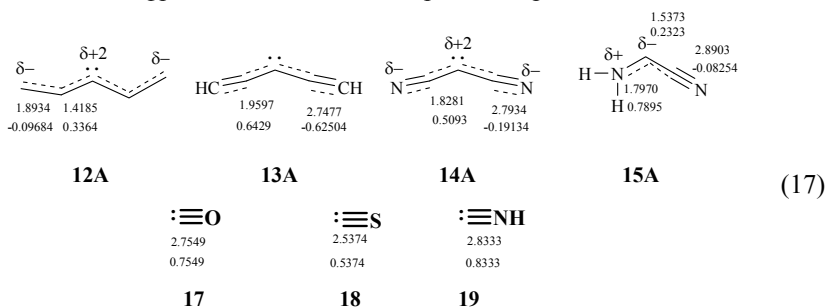
Фосфанілсилілкарбен **11** має також структуру силілкарбену **11А**, але ступінь поляризації тут менша ($\Delta\rho_s$ 1,3325, 0,4243), ніж для структури **10**. Стабілізація фосфанілсилілкарбену **11**, враховуючи електродонорний вплив фосфанільної ($\Delta\rho - 0,0891 > -0,22$) і майже відсутність впливу від силільної групи ($\Delta\rho - 0,2085 \approx -0,22$) стосовно такого для фосфанільної і фосфоніо-групи, повинна бути близькою до структур **9** і **10**, але дещо меншою. Висновок про силілкарбену структуру синтезованої сполуки цього ряду – діазилафосфетанілтриметилсилілкарбену – видається правильним, бо кут Р-С-Сі за даними РСА становить 152° [41], тобто більше, ніж теоретичні $130,3^\circ$ для фосфанілсилілкарбену **11**. Подібні структури з мультиплетними зв'язками фосфору (більшою чи меншою мірою) знайдено і для споріднених фосфорокарбенових структур (бісдіамінофосфанілкарбенів, фосфініокарбенів) [39, 42].

Як результат зазначених структурних змін фосфанілсилілкарбен **11** виявляє загальну стабілізацію (E_{s1} 23,2 ккал/моль) близьку до дифосфанілкарбену (E_{s1} 27,2 ккал/моль) і фосфанілфосфоніокарбену (E_{s1} 23,0 ккал/моль), який моделює інший відомий карбен Бертрана – Р-протоновану форму біс(діізопропіламінофосфаніл)карбену, для якого вдалося зробити рентгеноструктурний аналіз. Кут $164,1^\circ$ суттєво ближчий до фосфоранового [43] (проти $141,6^\circ$ для карбену **10**). Лише структура іншого фосфанілкарбену – діізопропіламіноди-*трет*-бутилметилфосфанілкарбену, для якого отримано дані РСА [31], мабуть, справді близька до ілідної (кут N-C-P⁺ 127°).

Цікавий зв'язок енергетичних характеристик і реактивності фосфанілкарбенів. Фосфанілсилілкарбени, за даними Бертрана і спіробітників, легко вступають у циклоприсоединення з олефінами, нітрилами, альдегідами [44]. Чому це відбувається для нуклеофільних карбенів, якими є фосфанілзаміщені карбени? Причина, на наш погляд, не у ілідоподібній структурі [40] цих карбенів, а у малій РЕСТ (E_{sT} 6–14 ккал/моль), яка часто направляє реакції цих карбенів у радикальне русло. Відомо, що реакційна здатність триплетних карбенів набагато вища, ніж синглетних [45]. Структура синглетного фосфанілфосфоніокарбену найбільш „захиснена” РЕСТ (E_{sT} 14,0 ккал/моль), але властивості його інші, бо фосфоніогрупа може заміщуватися на нуклеофіли без змін карбенового центру [31].

Вплив двох винільних груп на карбеновий центр у молекулі **12** (блок 17) (центральный кут ССС $113,1^\circ$) можна порівняти за впливом на енергію стабілізації (E_{s1} 20,8 ккал/моль) зі взаємодією винільних груп з етиленовим містком. Ацетиленові фрагменти взаємодіють з синглетним карбеновим центром у молекулі **13** навіть сильніше (E_{s1} 25,4 ккал/моль) (центральный кут ССС $135,1^\circ$), ніж винільні. Цей висновок підтверджується більшими величинами $\Delta\rho_s$ для зв'язку С-С карбенового центру ($\Delta\rho_s$ 0,6429 для **13** проти 0,3364 для **12**) і для кратного зв'язку ($\Delta\rho_s - 0,6250$ для **13** проти $-0,0968$ для **12**). В карбенах **12,13** розподіл електронної густини від-

бувається більше в напрямі до карбенового центру (**12**: ΔP для двох зв'язків С-С – 0,1011 ($>-0,22$) і 0,0225; **13**: ΔP 0,0305 ($>>-0,22$), $-0,0132$) (табл. 12) (**12A**, **13A**), причому ацетиленовий фрагмент **13** більш електродонорний, ніж вінільний **12**.



Порядки (p_s , верхній рядок) і зміна порядків зв'язків (Δp_s , нижній рядок) в карбенах **12–19** стосовно таких для гідрованих сполук.

Таблиця 12

Зміни полярності зв'язків (ΔP) при переході від гідрованої форми $X_2C_2H_2$ (P) до карбену X_2C (P) **12–19** $\Delta P = P_c - P$ та полярності інших зв'язків в молекулах (нижні рядки)

№	12	13	14	15	17	18	19
P_c	-0,0752 0,0191	0,1630 0,0955	0,0861 -0,3206	-0,3305; 0,0671	-0,2234	0,3972	-0,3633
P	0,0259 -0,0032	0,1325 0,1087	0,2892 -0,1177	-0,3673; 0,1942	-0,3853	0,3341	-0,2438
ΔP	-0,1011 0,0223	0,0305 -0,0132	-0,2031 -0,2029	0,0368; -0,1271	0,1619	0,0631	-0,1195

Нелінійний електрофільний диціанокарбен (кут CCC $125,1^\circ$) має sp^2 -гібридний центральний атом вуглецю, який забезпечує кон'югацію електронної пари з двома ціано-групами (**14**), про що свідчать зміни порядків зв'язків С-С (Δp_s 0,5093 і $-0,1913$). Майже повністю відсутня кон'югаційна поляризація зв'язків С-С (ΔP $-0,2031 \approx -0,22$), яка свідчить також про іншу компоненту кон'югації – зворотну взаємодію вакантної орбітали карбенового атома з нітрильною групою, хоча вона, звичайно, виявляє електродоакцепторні властивості. Протидія цих двох ефектів, можливо, становить одну з причин, чому енергія стабілізації синглетної форми карбену невелика (E_{s1} 1,0, E_{s3} 8,6 ккал/моль).

Висока електрофільна активність синглетного карбену **14** підтверджується даними праці [46]. Але він має негативну РЕСТ (E_{ST} $-18,8$ ккал/моль), тобто основним станом карбену є триплетний.

Аміноціанокарбен **15**, навпаки, є одним із високостабілізованих (E_{s1} 47,7, E_{s3} 50,0 ккал/моль) (кут NCC $121,1^\circ$), що зумовлено прямою полярною кон'югацією та значним вкладом поляризованої ілідної структури **15A**. Серед вивчених структур більш E_s мають тільки діоксикарбен і діамінокарбен. Коли виділення диціанокарбену **14** здається неймовірним як стабільної частинки (в основному стані це триплетний карбен), синглетний аміноціанокарбен **15** у конкретних заміщених варіантах може бути достатньо перспективним для синтезу. Висновок про високу стабі-

лізацію карбену підтверджується великим значенням $\Delta\rho_s$ 0,7895 для зв'язку N-C, помітним – для зв'язку C-C(CN) $\Delta\rho_s$ 0,2323 та слабким видовженням зв'язку C \equiv N $\Delta\rho_s$ –0,0825 свідчать про поляризовану ілідну будову сполуки.

Синглетний динітрокарбен **16** належать, імовірно, до дестабілізованих. Оптимізація його структури не дає змоги отримати енергетичний мінімум. Карбен перетворюється у нітронітрозокарбаїд.

Отже, найстабільнішими синглетними карбенами виявляються однозаміщені, особливо, оксид вуглецю (II) CO (E_{s1} 125,0 ккал/моль). Аналоги – тіоксид вуглецю CS та імід вуглецю (ізоціанідна кислота) CNH демонструють меншу, але теж вельми високу стабілізацію (E_{s1} 84,6 і 100,1 ккал/моль). Однією з причин високих значень енергій стабілізації карбену CO вважається фактор електронейтральності, тобто поєднання в одному зв'язку високого –I електроноакцепторного ефекту з компенсуючим +M-ефектом гетероатому веде до стану, близького до нейтрального (розрахований дипольний момент CO становить всього 0,23 D).

Довжини зв'язків C=O **17**, C=S **18** і C=NH **19** становлять 1,12, 1,54 та 1,17 Å проти 1,20, 1,61 та 1,27 Å для гідрованих аналогів H₂C=X відповідно. Інакше кажучи, вони коротші, ніж у гідрованих сполуках і майже відповідають потрібним зв'язкам (C=O⁺, C=S⁺, C \equiv NH). Цей факт для оксиду вуглецю достатньо відомий, але ми вперше провели порівняння структур трьох ненасичених карбенів з іншими за рівнем стабілізаційної енергії. Відзначимо також вельми високі РЕСТ для цих сполук (E_{ST} 136,1, 76,4 і 104,8 ккал/моль відповідно). В тіоксиді вуглецю **18** (C=S⁺) полярність зв'язку також досягають домінуючим впливом електронодонорного ефекту сірки, що приводить до значного $\Delta\rho_s$ при меншому $\Delta\rho$ (0,0631). Дипольний момент зростає до 0,61 D. Для ізоціаніду водню **19** найвище зростання порядку зв'язку C=N досягається за рахунок протилежних електронних ефектів до і від карбенового центру (C \equiv NH) при домінуванні першого ($\Delta\rho$ –0,1195 > –0,22). Присутність атома водню має наслідком високу полярність молекули (3,33 D).

Підсумовуючи вищенаведений матеріал, можна сказати, що підтвердження принципу Полінга про найвищу стабільність електронейтральних карбенів є вельми цінним, хоча і не єдиним чинником, який впливає на стабільність карбенів. Інший чинник – напрямки електронних ефектів замісників: при однонаправленості дії електронодонорних і електроноакцепторних замісників (пряма полярна кон'югація) стабілізація зростає, а при різних напрямках знижується. Високополяризовані гетероатоми (хлор, сірка, фосфор) або групи (ацетиленові та нітрильні зв'язки) здатні до взаємодії з карбеновим центром в обох напрямках (від карбенового центру та до нього одночасно) зі зростанням порядків зв'язків. За відсутності протидії цим ефектам з боку електронних поляризацій для діацетиленілкарбену **13** стабілізація зростає суттєво. Але для карбенів з високополяризованими гетероатомами порядок зростає сильно, але стабілізація менше. Ефективніші взаємодії з карбеновим центром слабополяризованих атомів (кисню, азоту, флуору). Очевидно, що це зумовлено жорсткістю карбенового центру (як кислоти Льюїса), який ефективніше взаємодіє з жорсткими основними центрами, ніж з м'якими, а це веде до підвищення енергії стабілізації.

Ароматичні нуклеофільні карбени та їхні аналоги. За геометричними параметрами стабільні гетероароматичні карбени мають гостріший кут ХСУ серед відомих карбенів, підвищені порядки формально одинарних зв'язків та дещо знижені порядки подвійних зв'язків [див. перший ряд формул у блоках (18) і (19)]. Значення

$\Delta\rho_s$ (див. другий ряд формул) показують, що взаємодія карбенового центру з гете-роатомами виражена в цих карбенах достатньо сильно майже для всіх наведених структур ($\Delta\rho_s$ від 0,3807 для карбену **DO** до 0,9711 для флуорозаміщеного карбену **23**). Найбільш відомий клас карбенів – імідазол-2-ілідени, які вперше синтезував Ардуенго [47] та розвинені у працях багатьох дослідників. В ряді імідазол-2-іліден **Im** ($\Delta\rho_s$ 0,4519) < 1,2,4-триазол-5-іліден **Tr** ($\Delta\rho_s$ 0,5855; 0,4105) < тетразол-5-іліден **Tt** ($\Delta\rho_s$ 0,5915) величини $\Delta\rho_s$ зростають, що зумовлено не тільки ароматичною стабілізацією цих структур, а й електроноакцепторною дією додаткових атомів азоту. Електронодонорний ефект прикарбенових атомів азоту в цих молекулах підтверджується позитивними величинами змін поляризації $\Delta\rho$ (0,25 – 0,36) (табл. 13).

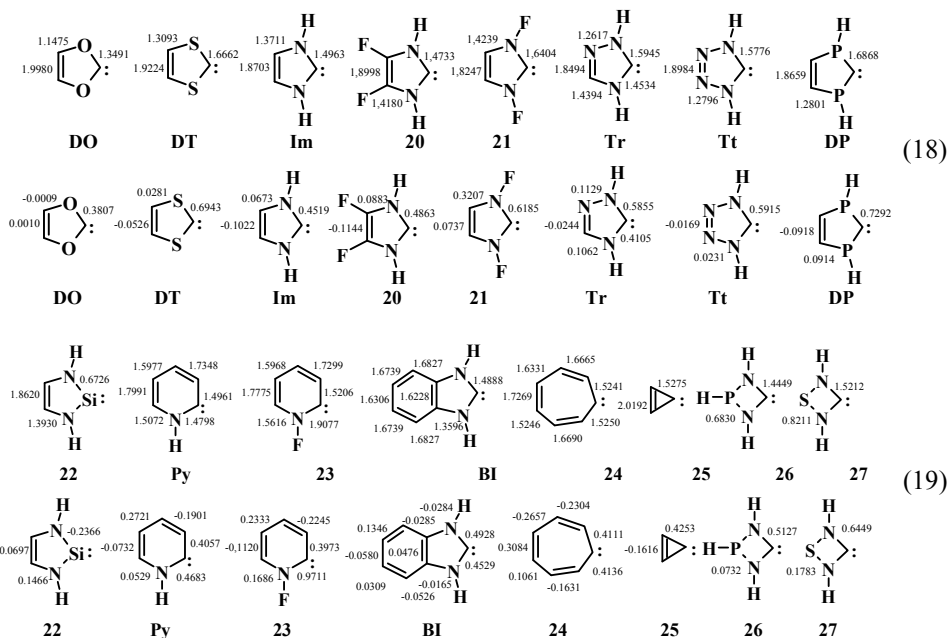
Таблиця 13

Полярності зв'язків С-Х в карбенах (P_c) X_2C і їхніх гідрованих формах X_2CH_2 (P) та зміни полярності зв'язків ($\Delta\rho$) при переході від гідрованої форми до карбену

	DO	DT	Im	20	21	22	Tr	Tt
P_c	-0,2639	0,7664	-0,2376	-0,2638	-0,4738	-0,9622	-0,1654 -0,2819	-0,2406
P	-0,5256	0,6701	-0,6006	-0,6168	-0,2564	-1,4557	-0,4761 -0,5812	-0,4963
$\Delta\rho$	0,2617	0,0963	0,3630	0,3530	-0,2174	0,4935	0,3107 0,2993	0,2557
	DP	Py	23	24	25	26	27	
P_c	0,9019	-0,2384 -0,1660	-0,0913 0,1591	-0,3545	0,0123 0,0119	0,1216	-0,5211	-0,4627
P	1,0934	-0,3631 -0,1636	-0,2797 -0,3514	-0,6733	0,1104 0,1104	0,0970	-0,6946	-0,5970
$\Delta\rho$	-0,1915	0,1247 -0,0024	0,1884 0,5105	0,3188	-0,0981 -0,0985	0,0246	0,1735	0,1343

Враховуючи вищенаведені закономірності взаємодії м'яких основних центрів з жорстким карбеновим центром, порядки зв'язків С-Х для дитіол-2-ілідену **DT** ($\Delta\rho_s$ 0,6943) і дифосфолілідену ($\Delta\rho_s$ 0,7292) суттєво збільшені. Зростають вони також для структур, в яких сильний електроноакцептор (флуор) наближений до зв'язку С-Х (**21**, **23**). Як і для ациклічних споріднених карбенів $\Delta\rho$ для **DT** невелика (< 0,1), для **DP** (кут $\angle PCP$ 105,2°) ця величина стає навіть негативною ($\Delta\rho$ -0,1915), що свідчить про значний вплив, крім електронодонорного, також електроноакцепторного ефекту атомів фосфору в циклі. Те саме можна сказати про вплив атомів флуору в структурі **21** ($\Delta\rho$ -0,2174). Непланарна (викривлена тетраедрична) структура фосфорного фрагменту в структурі **DP** певно заважає ефективній кон'югації у фрагменті Р-С. У структурі **DP** зв'язки Р-Н перебувають під кутом до площини циклу 119°, на відміну від азотовмісних циклів **Im**, **Tr**, **Tt**, **Py**, в яких зв'язки N-Н є в площині циклу. На відміну від **DP**, **DT** – повністю планарний, видовженість зв'язку С=C незначна, що свідчить на користь більшої стабілізації цього карбену. Цікаво, що порядок зв'язку С-N помітно більший для невідомого експериментально чотиричленного сірковмісного циклу **27** ($\Delta\rho_s$ 0,6449), ніж для фосфоровмісного циклу **26** ($\Delta\rho_s$ 0,5127).

Кути NCN при карбеновому атомі вуглецю зменшуються в ряді п'ятичленних карбенів: імідазол-2-іліден **Im** (100,4°) > 1,2,4-триазол-5-іліден **Tr** (98,9°) > тетразол-5-іліден **Tt** (97,8°). Але в бензімідазол-2-ілідені **BI** кут NCN зростає (101,9°), дещо нагадуючи неароматичні карбенові структури. Закономірно гостріший кут NSiN в структурі **22** (84,9°), ще менші вони для малих циклів **25–27** (55,4–95,7°). Кути біля карбенового центра закономірно зростають для шестичленних **Py**, **23** (110,3° і 111,6°, відповідно) і семичленного циклу **24** (119,5°).



Порядки зв'язків (перший і третій рядки) та стабілізаційні фактори $\Delta\rho_s$ (другий і четвертий рядки) для гетероароматичних карбенів.

Високий рівень стабілізації можна очікувати для невідомого поки що піридин-2-ілідену **Py** ($\Delta\rho_s$ для карбенових зв'язків C-N і C-C 0,4683 і 0,4050 відповідно). Електронодонорний ефект на карбеновий центр тут частково скомпенсовано акцепторною дією атома азоту ($\Delta\rho$ 0,1247) (табл. 13). Полярність зв'язку C-C ($\Delta\rho$ -0,0024) в карбені закономірно мало змінюється, незважаючи на вказану велику зміну в порядку. По відношенню до **Py** полярність зв'язку C2-C в карбені **23** суттєво змінюється ($\Delta\rho$ 0,5105), завдяки підсиленому електронодонорному ефекту кільця під впливом атома флуору.

Зміна полярності зв'язків Si-N ($\Delta\rho$ 0,4935) в силілені **22** підтверджує сильний електронодонорний ефект атомів азоту. Для порівняння в силазоліні простежується дуже сильна поляризація зв'язків Si-N (P -1,4557). Дещо менша полярність – в аміносилані, що моделює зв'язок Si-N (P -1,3293). Але порядки зв'язків Si-N в силілені **22** навіть суттєво зменшені стосовно його гідрованої форми ($\Delta\rho_s$ -0,2366). Це, а також інші спостереження [48], здається, свідчать про те, що силілен **22** суттєво менш стабілізований циклом, ніж споріднений імідазол-2-іліден. Зробити та-

кий висновок спонукає різниця у розмірах атомів і поляризованості атомів кремнію та азоту. Варто зазначити, що вельми важливим фактором, який стабілізує структуру молекули, є також різниця в електронній природі сусідніх атомів (атом азоту є електронегативним, а кремнію – електропозитивним) і це повинно стабілізувати структуру. Для пояснення цього положення нагадаємо, що в тих карбенах, в яких різниця в електронній природі атомів С і Х була суттєвою, звичайно є стабільнішими (дифлуорокарбен **5**, діоксикарбен **6**, діамінокарбен **7**).

Подивимось, як ці попередні висновки узгоджуються з результатами оцінки стабілізації зазначених карбенових систем за методами IDR1, IDR2 і IDR3. Серед вищенаведених структур лише споріднені заміщені імідазол-2-ілідену **Im**, 1,2,4-триазол-5-ілідену **Tr** [49], азааналогу дифосфол-2-ілідену **DP** [50], силілену **22** [51], бензімідазол-2-ілідену **BI** [52] та споріднений заміщений карбен Граббса **26** [53] було синтезовано, а їхні властивості вивчають. Заміщені по азоту карбени, споріднені моделям **DO**, **DT**, **VI**, звичайно зазнають димеризації, а похідні карбену **Tt** розкладаються навіть за кімнатної температури з утворенням азоту та карбодіміду. Серед похідних **VI** лише стерично ускладнені заміщені виділені в індивідуальному стані [52].

Наведені в табл. 14 дані показують, що синтезовані вже карбени **Im**, **Tr**, **26** характеризуються високими значеннями енергій стабілізації (E_{s1} 42–71 ккал/моль). В цілому для вищезгаданих карбенів E_{s2} суттєво вище, ніж E_{s1} (E_{s2} 78–93 ккал/моль).

Таблиця 14

Енергії стабілізації (ккал/моль), отримані за методами IDR1 (E_s), IDR2 (E_{s1}), IDR3 (R_a) та PECT ($E_{s/T}$) для ряду ароматичних карбенів

Сполука	E_{s1}	E_{s2}	E_{s3}	R_a	$E_{s/T}$
DO	25,6	69,1	25,3	21,9	75,9
DT	11,5	65,8	17,6	30,7	51,2
Im	48,3	92,4	53,0	27,5	91,5
20	35,7	79,0	50,2	22,5	90,1
21	19,1	59,7	42,1	7,6	105,1
Tr	42,2	88,2	50,4	30,4	91,8
Tt	40,6	92,6	48,3	33,2	91,1
DP	-20,4	32,5	-18,3	10,6	17,0
ADP	-16,0	38,8	-15,7	16,6	20,8
22	80,8	92,6	56,5	31,5	89,5
Py	71,3	78,3	64,1	27,4	38,8
23	69,0	74,9	70,3	26,6	54,2
Pm	65,1	70,3	54,0	11,8	22,1
24	39,0	53,9	25,1	27,8	0,9
25	49,8	24,5	49,8	27,2	55,1
26	71,0	78,4	61,9	5,9	57,4
27	41,2	49,6	63,2	16,4	61,4
VI	–	138,2	41,3	21,9	80,6

Значення E_{s3} в багатьох випадках (**DO**, **DP**, **ADP**, **23**, **25**, **26**) вельми близькі до E_{s1} , що свідчить про основний вклад взаємодії карбенового центра з кон'югованою системою азоліну у загальну стабілізацію молекули. В інших випадках $E_{s3} > E_{s1}$ (**DT**, **Im**, **20**, **21**, **Tr**, **Tt**, **27**), що свідчить про дестабілізовану кон'юговану систему,

яка стабілізується карбеновим центром. Особливо сильно ця різниця простежується для N-флуорованого похідного **21** ($\Delta E_s = E_{s3} - E_{s1} = 23$ ккал/моль). В разі $E_{s1} > E_{s3}$ (**22**, **Py**, **24**, **26**) вклад взаємодії карбенового (силіленового) центру з кон'югованою системою менше, ніж загальна стабілізація.

Введення атомів флуору в положення 4 і 5 імідазол-2-іліденового циклу знижує загальну стабілізацію **Im** (**20** $E_{s1} = 35,7$; $E_{s2} = 79,0$ ккал/моль), а введення атомів флуору біля атомів азоту це робить ще в більшій мірі (**21** $E_{s1} = 19,1$; $E_{s2} = 59,7$ ккал/моль). Ароматична стабілізація, що оцінюється за методом IDR3, значна для карбену **Im** ($R_a = 27,5$ ккал/моль) та далі зростає при переході до високоазотистих карбенів **Tr** та **Tt** ($R_a = 30,4$ і $33,2$ ккал/моль). Для карбенів **21** та **22** значення R_a знижуються стосовно **Im** ($22,5$ і $7,6$ ккал/моль). Отже, ароматична стабілізація **Im**, як і загальна стабілізація системи, порушується атомами флуору, особливо, коли вони розташовані біля атомів азоту.

DO і **DT** демонструють ще менші значення енергій стабілізації ($E_{s1} = 11-26$; $E_{s2} = 65-69$ ккал/моль), ніж для **Im**. **DT** має більшу ароматичну стабілізацію ($R_a = 30,7$ ккал/моль), ніж навіть **Im**, причому принаймні половина енергії загальної стабілізації забезпечується за рахунок неароматичної складової (для **DO** дві третини). Отож різниця між **DT** та азотовмісними карбенами за типом стабілізації полягає в меншому вкладі неароматичної стабілізації **DT** (виражається в різниці $E_{s2} - R_a$). В хімічному плані, як відомо [54], дитіол-2-ілідени легко зазнають димеризації, причина якої точно невідома. На наш погляд, вона може бути зумовлена взаємодією солі і карбену при депротонуванні дитіолієвої солі і легким переходом електрона від карбенового центру на вакантну орбіталь другої молекули з утворенням активної іон-радикальної пари.

Азотовмісному карбену **Tr** притаманні високі неароматична та ароматична стабілізації ($E_{s1} = 42,2$; $E_{s2} = 88,2$; $R_a = 30,4$ ккал/моль). Ароматична стабілізація навіть вища за таку для **Im**, але неароматична дещо менша ($E_{s2} - R_a = 57,8$ проти $64,9$ ккал/моль). Справді, 1,2,4-триазол-5-ілідени належать до найбільш термодинамічно стабільних карбенових сполук [52, 55]. В статті [56] показано, що лише при сильному нагріванні ($130-170^\circ\text{C}$) 1,2,4-триазол-5-ілідени зазнають розкладу за тандемною реакцією автоперетворення в амідинотриазоли. В працях [57] описані кон'юговані біс-триазолілідени, які здатні навіть зберігатися на відкритому повітрі без значних змін впродовж 1-2 діб.

Карбен **Tt** – сильно стабілізований термодинамічно ($E_{s1} = 40,6$; $E_{s2} = 92,6$ ккал/моль), причому значна частка стабілізації припадає на ароматичну компоненту ($R_a = 33,2$ ккал/моль), яка найвища серед азоліліденив. Неароматична компонента стабілізації теж нижча стосовно **Im** ($E_{s2} - R_a = 59,4$ ккал/моль). **Tt** зовсім нестабільний кінетично (його арильні та адамантильні похідні розкладаються за кімнатної температури до карбодііміду і азоту [57, 58]). Причини цієї властивості достеменно невідомі. Можна, наприклад, припустити низьку енергію N-N зв'язку. В гідразині, що містить зв'язок N-N, енергія зв'язку 60 ккал/моль, але при дії електроноакцепторних замісників знижується, досягаючи 19 ккал/моль для димеру діоксиду азоту. В молекулі тетразол-5-ілідену електроноакцепторне оточення може суттєво сприяти розпаду карбену. Тому саме ці зв'язки найбільше здатні до розриву. Інша версія, на наш погляд, імовірніша – це здатність до переносу електронів на вакантну орбіталь карбену від нуклеофілів. Утворений аніон-радикал, за даними обчислень методом РМ-3, – вельми нестабільний і розкладається до азоту та карбодііміду.

Перехід на першій стадії у триплетний карбен, подібно до термічного перетворення 1,2,4-тріазол-5-іліденів [56], в цьому випадку малоімовірний, бо карбени такого типу мають високу РЕСТ, а насправді реакція розкладу відбувається навіть за низьких температур.

Дифосфол-2-іліден **DP**, на відміну **Im**, з погляду методу IDR1 є дестабілізованим ($E_{s1} -20,4$ ккал/моль), але IDR2 дає позитивне значення ($E_{s2} 32,5$ ккал/моль), що краще узгоджується з експериментальними даними. Справді, в структурі трапляються порушення кон'югації в циклі 3-за великого розміру, викривленого тетраедричного стану атомів фосфору та наявності дещо непланарної жорсткої конформації молекули. Ароматична стабілізація його все ж таки позитивна ($R_a 10,6$ ккал/моль). Неароматична складова стабілізації сильно негативна ($E_{s2} - R_a -31,0$ ккал/моль). Для спорідненого карбену **ADP** методи IDR2 і IDR3 дають теж позитивні енергії стабілізації ($E_{s2} 38,8$; $R_a 10,6$ ккал/моль), що погоджується з експериментальними даними. Карбен отримав Бертран і співробітники [50] при низьких температурах та описали його спектральні властивості.

Серед досліджених структур варто виділити молекули невідомих ще піридин-2-іліденів **Pu**, **23**, які мають високу загальну й ароматичну стабілізацію ($E_{s1} 69-71$, $E_{s2} 75-78$; $E_{s3} 64-70$; $R_a 26,6-27,4$ ккал/моль). Стосовно карбену **Pu** його флуорозаміщене похідне **23** показує близьку стабілізацію і більшу РЕСТ ($E_{ST} 38,8$ і $54,2$ ккал/моль), що, як і для карбену **Pu**, може сприяти виділенню сполуки (відома поки що лише генерація карбену [59]). Заважати цьому може кінетична нестабільність зв'язку N-F в молекулі **23**.

Загальна стабілізація тропілідену **24** суттєво менша ($E_{s1} 39,0$; $E_{s2} 53,9$ ккал/моль), ніж для азоліліденів, хоча структура його теж планарна (карбеновий кут CCC – тригональний $119,5^\circ$). Ступінь делокалізації в структурі менший, ніж в бензолі і в тропілієвому іоні: зв'язки C-C/C=C помітно неоднакові (1,36, 1,37, 1,41 і 1,43 Å). Причиною таких особливостей є неароматична дестабілізація в планарній семичленній структурі, яка без врахування ароматичного ефекту повинна б бути непланарною (E_{s2} для спорідненого неароматичного циклооктатетраєну становить –20,6 ккал/моль), слабша взаємодія олефінових зв'язків між собою та з карбеновим центром у семичленній структурі, ніж між олефіновими зв'язками в шестичленній структурі бензену або тропілієвого катіона. Можлива неароматична дестабілізація непланарної структури насправді для тропілілідену не реалізується, а завдяки планаризації молекули дає значну ароматичну стабілізацію ($R_a 27,8$ ккал/моль) та майже таку саму позитивну неароматичну стабілізацію ($E_{s2} - R_a 26,1$ ккал/моль). Значення Δr_s для сполуки показують, що делокалізація в карбені затухає при видаленні від карбенового центра (Δr_s для простих зв'язків 0,3736; 0,2413, для подвійних – –0,2015; –0,1081), незважаючи на планарну будову циклу. Тропілідени ще невідомі експериментально в стабільному стані, хоча карбенові комплекси недавно виділені [60]. Однією з можливих причин, що заважає виділенню простих заміщених сполук цього класу, є низька РЕСТ, яка близька до нуля ($E_{ST} 0,9$ ккал/моль). Активність триплетного карбену повинна бути суттєво вищою до аліфатичних фрагментів (а також до кисню), ніж синглетного.

Стабілізованішою є структура циклопропенілідену **25** ($E_{s1} 49,8$; $E_{s2} 24,5$ ккал/моль, карбеновий кут CCC $55,4^\circ$). Високої стабільності молекули ($\Delta r_s 0,4253$, 0,0246) сприяє електронейтральність вуглецевої структури та деяке видовження зв'язку C=C в напруженій структурі (довжина зв'язків C=C 1,30 Å, C-C 1,41 Å). Вклад

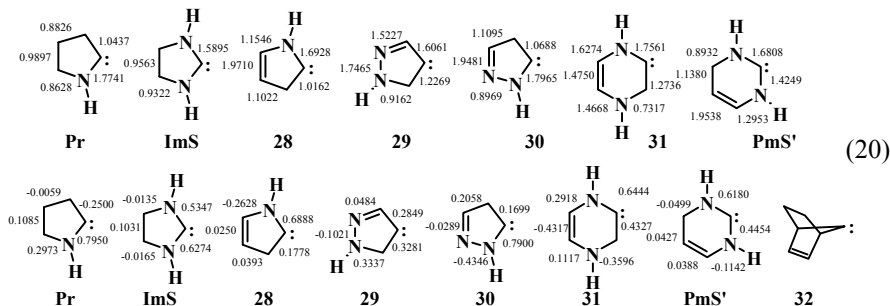
ароматичної стабілізації тут дуже значний (R_a 27,2 ккал/моль), причому він, імовірно, більший, ніж такий для неароматичної компоненти ($E_{s2} - R_a = -2,7$ ккал/моль) та більше, ніж у циклопропеній катіоні (R_a 6,4 ккал/моль), що зумовлено більшим вкладом у його структурі неароматичних взаємодій олефінін- CH^+ , ніж олефінін- C^- . Підтвердження цього висновку дає більший вклад у стабільність циклопропеній катіона неароматичної стабілізації ($E_{s2} - R_a$ 87 % від E_{s2}), ніж в циклопенілідені (біля 45 %). Нещодавно стабільність цих систем довели синтезом біс(диметиламіно)циклопропенілідену і його карбен-літєвого похідного [61]. Але енергія загальної стабілізації його діаміноаналога суттєво вища, ніж для незаміщеного карбену (E_{s2} 56,7 ккал/моль).

В майже планарних чотиричленних циклах **26** (кут NCN 95,7°) та **27** (кут NCN 95,3°) стабілізація більше для фосфорного циклу (E_{s1} 71,0; E_{s2} 78,4 ккал/моль). Для обох сполук характерні великі РЕСТ ($E_{s/T}$ 57–61 ккал/моль). Ароматична стабілізація обох циклів невелика і для сірковмісного циклу вища (R_a 5,9, 16,4 ккал/моль). Заміщену структуру **26** вдалося виділити лише при значному стеричному захисті та низьких температурах [53], а структуру **27** поки що не синтезовано. Скорочення зв'язків атомів азоту та карбенового центру більш для сірковмісної структури **27** (Δr_s 0,6449), для фосфоровмісної сполуки **26** Δr_s 0,5127. Сірковмісній структурі **27** характерна більша зміна поляризації ΔP , ніж для карбену **26** (0,1735 проти 0,1343 відповідно).

Конденсація імідазольного циклу з бензольним ядром в карбені **VI** приводить до зниження карбенової енергії стабілізації за методом IDR4 (E_{s3} 41,3 ккал/моль, Δr_s 0,4928), незважаючи на більш розвинену систему кон'югації, ароматична стабілізація знижується з R_a 27,5 до 21,9 ккал/моль (на імідазольний цикл). Це, а також зниження порядку зв'язку 1–5 в карбені ($\Delta r_s -0,0165$) свідчать про певні порушення кон'югації бензольного ядра та імідазол-2-іліденового циклу в цій планарній системі. Зміна поляризації при карбеновому атомі вуглецю (ΔP 0,3188) подібна до імідазол-2-іліденів. Зростання кута при карбеновому атомі вуглецю до 101,9° (проти 100,4° для імідазол-2-ілідена **Im**) деякою мірою наближає карбен **VI** за властивостями до азолініліденів (104,5° для карбену **ImS**).

Гідровані гетероциклічні карбени. З експериментальних даних відомо, що похідні 4,5-дигідроімідазол-2-ілідену **ImS** без стерично ускладнених замісників зазнають димеризації [62]. Зі стерично об'ємними замісниками гідровані гетероциклічні карбени достатньо стабільні (наприклад, перший карбен цього типу 1,3-диметилімідазолін-2-іліден отримав Ардуенго [63]). Ган із співробітниками [64] знайшли незвичайний підхід до стеричної стабілізації гідрованих карбенів, коли стеричні перешкоди в 4 положенні імідазолідин-2-іліденового циклу роблять їх стабільними навіть з простими алкільними замісниками при атомах азоту. Олдер показав, що димеризація може і не відбуватися за наявності перешкод в утворенні солевих інтермедіатів, навіть коли маємо прості алкільні замісники при атомі азоту [65]. Наведені факти свідчать про те, що питання про рівень експериментальної стабільності карбенів є багатофакторним. Цікаво оцінити енергії стабілізації простих гідрованих структур, які є незалежними від стеричних впливів. Ми обчислили порядки, стабілізаційні чинники Δr_s , зміни полярності зв'язків при карбеновому атомі вуглецю (ΔP) та енергії стабілізації ряду гідрованих гетероциклічних карбенів **Pr**, **ImS**, **28–31**, **PmS** (блок 20). Сполуки охоплюють відомі типи карбенів піролідин-2-іліден **Pr**, 4,5-дигідроімідазол-2-іліден **ImS** а також структури, які містять

лише один аліфатичний атом вуглецю, що розриває ланцюг кон'югації (**28–31**, 6*H*-піримідин-2-іліден **PmS**). Варто зазначити, що оцінка енергій стабілізації в цьому ряді була дещо іншою, ніж в ароматичному: розрив зв'язків для утворення модельної ациклічної сполуки проводився не рівномірно за всіма зв'язками кон'югованих фрагментів, а виключно за аліфатичними фрагментами (3–4 для **Pr**, **28**, **30** і **31**, 4–5 для **ImS**, 1–5 для **29**). Отримані ациклічні моделі є планарними, як і більшість наведених циклічних сполук, тому зіставлення їх стає коректнішим, ніж для інших варіантів моделей, де планарна ациклічна структура порушується.



Порядки зв'язків C-X (верхній рядок) та стабілізаційні фактори $\Delta\rho_s$ (нижній рядок) в карбенах **Pr**, **ImS**, **28–31**, **PmS**.

Як можна бачити з наведених даних (блок 20), між гетероатомом і карбеновим центром існує сильна взаємодія ($\Delta\rho_s$ 0,28–0,8), яка для деяких структур перевищує за цим показником аналогічну взаємодію в ароматичних карбенах ($\Delta\rho_s$ 0,4–0,97). В карбені **Pr** зміна поляризації обох зв'язків карбенового центру ($\Delta\rho$ –0,0291, –0,1018) свідчить про електродонорний ефект на карбеновий центр від атома азоту та атома вуглецю. Незважаючи на сильне зростання порядку зв'язку C-N ($\Delta\rho_s$ 0,7950), порядок іншого карбенового зв'язку 2–3 значно знижується ($\Delta\rho_s$ –0,2500). Така зміна, а також зменшення порядку зв'язку 3–4 свідчать про зростання електронної густини на цих атомах, що зумовлено сильним електродонорним ефектом від атома азоту. В структурі **ImS** величина $\Delta\rho$ невелика і позитивна (0,0137, 0,0606) (табл. 15), що свідчить на користь суттєвої компенсації сильного +M-ефекту ($\Delta\rho_s$ 0,53–0,63) – I-ефектом атома азоту і повинно сприяти стабілізації карбену.

Таблиця 15

Полярності зв'язків C-X в карбенах (P_c) X_2C і їхніх гідрованих формах X_2CH_2 (P) та зміни полярності зв'язків ($\Delta\rho$) при переході від гідрованої форми до карбену

	Pr	ImS	28	29	30	31	PmS
P_c	–0,2618 –0,2129	–0,3662 –0,3664	–0,2274 –0,1756	0,1478 0,1193	–0,2299 –0,3435	–0,2258 –0,0436	–0,3554 –0,3494
P	–0,2327 –0,1111	–0,3799 –0,4270	–0,4100 –0,1929	0,3459 0,2896	–0,3025 –0,2896	–0,3226 0,0005	–0,4747 –0,4212
$\Delta\rho$	–0,0291 –0,1018	0,0137 0,0606	0,1826 0,0173	–0,1981 –0,1703	0,0726 –0,0539	0,0968 –0,0441	0,1193 0,0718

В інших сполуках ряду поляризація зв'язків С-Х при карбеновому атомі вуглецю невелика (найбільша для зв'язку С-Н в карбені **28** ΔP 0,1826).

З даних табл. 16 випливає, що фрагментарно планарний (тільки фрагмент HNCNH) карбен **ImS** має суттєво меншу загальну енергію стабілізації (E_{s1} 31,9; E_{s2} 71,4 ккал/моль), ніж ароматичний імідазол-2-іліден **Im** (на 17–21 ккал/моль). Стабілізація R_a карбену **ImS** не тільки не дорівнює нулю, а достатньо значна (R_a 9,4 ккал/моль), хоча і суттєво менша за таку для **Im** (R_a 27,5 ккал/моль).

З цього спостереження можна зробити висновок, що параметр R_a може відображати не тільки ароматичну, а й взагалі циклічну стабілізацію в частково насичених циклах. Зазначимо, що більшість циклів, які досліджували (**28**, **29**, **30**), виявилися повністю планарними, незважаючи на насиченість окремих фрагментів. Подивимось, яка циклічна стабілізація простежується в інших структурах.

Таблиця 16

Енергії стабілізації (E_s , R_a) (ккал/моль) та адиабатичні РЕСТ (E_{sT}) неароматичних (гідрованих) карбенів

Сполука	E_{s1}	E_{s2}	E_{s3}	R_a	E_{sT}
Pr	11,8	51,3	11,8	5,2	48,7
ImS	31,9	71,4	31,2	9,4	69,1
28	11,6	55,6	11,4	9,3	47,3
29	-22,0	23,9	-11,6	14,9	15,4
30	3,5	49,4	13,8	19,5	50,4
31	50,4	53,6	46,5	-3,3	41,1
PmS	69,2	72,4	64,5	-1,3	55,2
32	15,0* ¹	10,6	–	–	23,7* ²

*¹ За даними [66] E_{s1} 15,6 ккал/моль проти 20,9 ккал/моль для 1-норборнен-7-карбенію.

*² За даними недавньої оцінки E_{sT} 24,6 ккал/моль [67].

Непланарні структури **31** (кут NCN 111,4°) і **PmS** (кут NCN 110,9°) навіть злегка циклічно дестабілізовані (R_a -1,3– -3,3 ккал/моль). Але вже насичений карбен **Pr** (кут NCC 103,9°) стабілізований на 5,2 ккал/моль. Планарні карбени **28** (кут NCC 101,7°) і **29** (кут NCC 100,6°) мають підвищену енергію стабілізації (R_a 9–14 ккал/моль), а карбен **30** (кут NCC 100,9°) – найвищу (R_a 19,5 ккал/моль), що подібна до ароматичних систем (піролу, імідазолу). Додамо, що 4,4-диметилзаміщене похідне сполуки **30** приблизно також циклічно стабілізоване (R_a 20,5 ккал/моль), як і незаміщене. Карбени **29**, **30** за даними методу IDR2 виявляють значну загальну стабілізацію (E_{s2} 24–49 ккал/моль). Непланарні карбени **31** і **PmS**, навпаки, демонструють достатньо високу загальну стабілізацію (E_{s1} 50–69; 53–72 ккал/моль), що забезпечується її неароматичною складовою (E_{s2} – R_a 57–74 ккал/моль).

Причиною підвищення енергії циклічної стабілізації може бути сильна і однонаправлена взаємодія карбенових центрів з атомами азоту і кратним зв'язком в планарних структурах (сильніша, ніж з двома атомами азоту у фрагментарно планарній структурі **ImS**). Особливо вигідна взаємодія в структурі **30**, де напрям кон'югаційної поляризації збігається з поляризацією зв'язку С=N. Зазначимо, що подібну планаризацію неароматичних сполук ще не знайдено експериментально в карбеновому ряді. Структура має найнижчі кути біля карбенового центру 100,6–100,9° (**29**, **30**), подібні до гетероароматичних структур. Нагадаємо, що для непла-

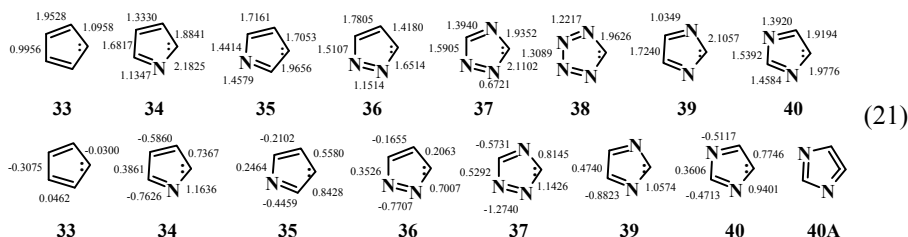
нарного **ImS** цей кут становить $104,5^\circ$, а для шестичленних і непланарних карбенів **31**, **PmS** кути **NCN** – $111,4$ і $110,9^\circ$ відповідно.

Переміщення атома азоту від карбенового центра і наявність електрондонорного циклічного гідразонового замісника біля нього в структурі планарного карбену **29** веде до зниження ароматичної (R_a $14,9$ ккал/моль) та загальної стабілізації молекули (E_{S2} $23,9$ ккал/моль), що зумовлено послабленням взаємодії карбенового центра з атомом азоту.

Ймовірно, у випадках структур **28**, **29**, **30** і меншою мірою для **ImS** і **Pr** ми маємо справу з особливою формою стабілізації, яка простежується для деяких негюккелівських (чотириелектронних) незамкнутокон'югованих планарних структур. Незмінність циклічної стабілізації R_a для диметилзаміщеного похідного сполуки **30** свідчить проти участі в стабілізації гіперкон'югаційних впливів. Варто додати, що гомоароматичне пояснення ефекту тут теж неможливе. На загальну стабілізацію циклів сильно впливають також неароматичні взаємодії полярних фрагментів, енергії яких для структур **31** і **PmS'** виявилися найзначнішими.

Стабілізація, яка пов'язана з гомокон'югацією. Значення енергії стабілізації, яке досягається при гомокон'югації в 1-норборнен-7-ілідені **32**, оцінюється в E_{S1} $15,0$; E_{S2} $10,6$ ккал/моль, що свідчить про значний рівень взаємодії, але менший суттєво, ніж у катіоні 1-норборнен-7-карбенію (E_{S1} $26,2$; E_{S2} $64,9$ ккал/моль). Взаємодія підтверджується скороченням відстані **C(карб.)-C=C** від $2,35$ Å для норборнену до $1,90$ Å (для катіона норборненію $1,76$ Å), яка довша, ніж для простого ковалентного зв'язку **C-C**, але суттєво коротша, ніж для водневих зв'язків. РЕСТ $E_{S/T}$ становить $23,7$ ккал/моль. Зазначимо для порівняння, що за даними недавньої оцінки $E_{S/T}$ $24,6$ ккал/моль [67], а за даними [66], отриманих методом DFT (B3LYP/6-31G*, GAUSSIAN), стабілізація E_{S1} $15,6$ ккал/моль проти $20,9$ ккал/моль для 1-норборнен-7-карбенію.

Ароматичні електрофільні карбени. Оцінка стабілізації в цьому ряді особливо важлива, бо досі сполуки такого типу не вдалося достатньо стабілізувати, щоб виділити в індивідуальному стані. Найпростішою моделлю синглетного ароматичного електрофільного карбену формально міг би бути циклопентадієніліден **33** (блок 21).



Порядки зв'язків (верхній рядок) та фактори стабілізації $\Delta\rho_s$ (нижній рядок) для електрофільних карбенів **34–40**.

Структурі карбену **33** характерне деяке видовження зв'язку 1–2 ($\Delta\rho_s$ $-0,0300$), скорочення зв'язків 2–3 ($\Delta\rho_s$ $0,0462$), сильно видовжений зв'язок 3–4 ($\Delta\rho_s$ $-0,3075$). Тобто, кон'югації між олефіновими фрагментами тут майже не простежується, а електрондонорний ефект від карбенового центра на олефінові зв'язки на зустрічних курсах (як в ізольованій системі) веде до дестабілізації зв'язку 3–4. Довжини

зв'язків С-С(карб.), С=C і С-С – 1,48, 1,31 і 1,52 Å відповідно. Отже, синглетному карбену **33** невластива ароматичність.

Іншу структуру мають гетероароматичні аналоги **34–40**. Вона абсолютно несхожа ні з циклопентадієніліденовою структурою, ні з параметрами ароматичних нуклеофільних карбенів. Наприклад, у карбені **40** довжини зв'язків при карбеновому атомі азоту та зв'язок С-N (1–2) стають майже подвійними, а С=N – майже одинарним. Кут біля карбенового атома вуглецю – 143,4°, що значно більше, ніж у нуклеофільних імідазол-2-іліденах (звичайно 100–102°). Суттєва переполяризація зв'язку С_c-X (ΔP негативне, від –0,2 до –0,41) (табл. 17) також підтверджує електронодонорний ефект карбенового центру на дієнову систему.

Таблиця 17

Полярності зв'язків С-Х в карбенах (P_c) Х₂С і їхніх гідрованих формах Х₂СН₂ (P) та зміні полярності зв'язків (ΔP) при переході від гідрованої форми до карбену

№	33	34	35	36	37	39	40
P _c	–0,0980	–0,5235 –0,4110	0,0550 –0,1419	–0,4436 –0,4931	–0,4998 –0,5980	–0,6480	–0,4021 –0,1463
P	0,0547	–0,1914 –0,0524	0,2609 0,0556	–0,0716 –0,1588	–0,0868 –0,2203	–0,2345	–0,1448 0,1426
ΔP	–0,1527	–0,3321 –0,3586	–0,2059 –0,1975	–0,3720 –0,3343	–0,4130 –0,3777	–0,4135	–0,2573 –0,2889

Виділимо ще одну особливість цих сполук: настільки сильної взаємодії кон'югованої системи з карбеновим центром (для двох зв'язків ΣΔP_s 1,48–2,00) не простежувалось для споріднених нуклеофільних карбенів (найвищий для карбену P_y ΣΔP_s 1,22, для імідазол-2-ілідену 1,09). Зміну порядків зв'язків і поляризацій для тетразол-5-ілідену **38** отримати не вдалося із-за розкриття циклу гідрованого аналога при оптимізації структури в цьому методі дослідження.

Отож, всім структурам азоароматичних електрофільних карбенів, які досліджували, вельми характерний суттєвий перерозподіл електронної густини в молекулі, так що реальною будовою згідно з характером зв'язків треба вважати напружену циклічну карбоїмідну або карбодіімідну (показано на прикладі структури **40A**, що уточнює структуру карбену **40**, але подібні тенденції спостерігаються і для інших представлених молекул **34–38**, кути NCC та NCN 129–144°).

Подивимось, як ці структурні спостереження відбиваються на енергіях стабілізації карбенів E_s і R_a (табл. 18). Майже для всіх варіантів електрофільних карбенів, які вивчали, загальна (E_{s1}) та ароматична стабілізації негативні. Але метод IDR2 передбачає дещо інше. Для циклопентадієнілідену **33** загальна дестабілізація невелика при високій ароматичній (E_{s2} –1,6, R_a –15,2 ккал/моль), тобто неароматична компонента стабілізації позитивна. Більша стабілізація відповідного триплетного карбену (див. далі) веде до того, що основним станом цього карбену стає триплетний (E_{ST} –25,5 ккал/моль).

Для пірол-2-ілідену **34** (генерацію і вивчення властивостей див., наприклад, у праці [68]) відбувається підвищення загальної стабілізації (E_{s2} 17,7 ккал/моль) і PECT (E_{ST} –11,6 ккал/моль), але пірол-3-іліден **35** (в ньому немає сусідства атомів азоту і карбенового центра) помітно більш дестабілізований, ніж **34**. Для карбенів **34**, **35**, **38** PECT негативна, тобто в основному стані ці карбени триплетні, як і циклопентадієніліден **33**.

Таблиця 18

Енергії стабілізації (E_{s1} , E_{s2} , E_{s3} , R_a) та адіабатичні РЕСТ (E_{ST}) (ккал/моль) електрофільних карбенів 33–40

Сполука	E_{s1}	E_{s2}	E_{s3}	R_a	E_{ST}
33	-50,9	-1,6	-54,0	-15,2	-25,5
34	-32,2	17,7	-35,2	-2,0	-11,6
35	-39,0	10,9	-40,1	-20,9	-18,5
36	-25,8	23,9	-27,2	-17,4	10,6
37	-22,1	28,2	-25,8	-27,7	16,2
38	-38,5	11,7	-40,7	-38,6	-3,0
39	-25,1	25,4	-28,4	-2,0	21,2
40	-32,7	25,4	-35,8	-8,3	12,7

Особливістю карбенів, починаючи від піразол-3-ілідену **36**, є синглетний основний стан (E_{ST} 10–21 ккал/моль), тобто ці структури в основному стані справді гетероароматичні електрофільні карбени. При переході від піразолілідену-3 **36** (кут NCC 137,9°) через триазоліліден **37** (кут NCN 144,3°) до тетразолілідену **38** (кут NCN 140,0°) стабілізація спочатку зростає, а потім знову знижується майже до E_{s2} 11,7 ккал/моль, а показник R_a досягає -40,7 ккал/моль. Насправді, карбен **38** є малостабільною сполукою, відомим генератором атомарного вуглецю, що досягається УФ-опроміненням 5-діазотетразолу [69]. Для структури **37** притаманна найбільша неароматична стабілізація ($E_{s2} - R_a = 55,9$ ккал/моль).

Ароматична стабілізація піразол-3-ілідену **36**, який генерують і ведуть з ним роботи вже давно (див., наприклад, огляд [54] і дані [70]) (E_{s2} 23,9, R_a -17,4 ккал/моль), більша, ніж для структур **34**, **35**. Ще більше робіт присвячено генерації та властивостям близького за загальною стабілізацією триазолілідену типу **37** (E_{s2} 28,2, R_a -27,7 ккал/моль) (див., наприклад, [71]).

Найменша ароматична дестабілізація простежується для карбену **39** (R_a -2,0 ккал/моль) (генерація і властивості описані в праці [72]), але загальна дестабілізація нижче, ніж для карбенів **36**, **37**. Імідазол-4-іліден **40** теж належить до відносно слабо ароматично дестабілізованих (E_{s2} 25,4, R_a -8,3 ккал/моль) (генерація і властивості описані в [73]). Обидва (**39** і **40**) в основному стані є типовими гетероароматичними електрофільними карбенами (E_{ST} 21,2 та 12,7 ккал/моль).

В цілому гетероароматичні електрофільні карбени належать до стабілізованих структур за критерієм загальної стабілізації E_{s2} , але дестабілізованих за ароматичною компонентою R_a . Проблема отримання їх в індивідуальному стані пов'язана з тим, що стерично ускладнюючих замісників в них ввести складно, а це знижує перспективи одержання цих сполук. За оцінками E_{ST} структури **36**, **37**, **39**, **40** найбільш відділені від триплетних певним енергетичним бар'єром. Ще один висновок випливає з ароматичної природи групи карбенів **36**, **37**, **39**, **40** (в основному стані) і для синглетних форм карбенів **33**–**35**. Як і іноді для інших ароматичних сполук [23] формальна ароматичність карбенів (відповідність правилу Гюккеля) не забезпечує позитивної ароматичної стабілізації.

Стабілізація триплетних карбенів. В роботах Томіоки [45] і Коги [74] внесено найбільш суттєвий вклад у справу реальної стабілізації триплетних карбенів. Сьогодні найвищу стабільність виявляє біс(2-бром-4-феніл-6-трифлуорометилфеніл)-карбен, який характеризується періодом напіврозпаду 40 хв за кімнатної темпера-

тури [75]. Для полікарбенів досягаються ще кращі параметри [74]. В основному, ефект стабілізації виникає за рахунок розвинення кон'югації та виключення зі структури аліфатичних замісників, які можуть вступати в реакції з триплетним карбеновим центром.

Ми перевірили за методами IDR1, IDR2 та IDR3 менш досліджений вплив замісників на стабілізацію простих триплетних карбенів **1'**–**11'** (блок 22) (аналогічних відповідним синглетним карбенам **1**–**11**). У табл. 19, 20 подано результати цих обчислень.

Таблиця 19

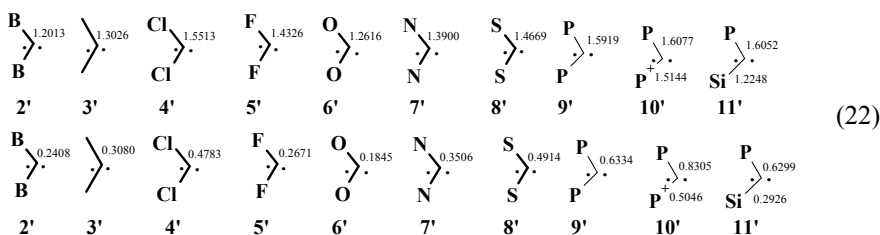
Енергії стабілізації (E_{s1} , E_{s3}) (ккал/моль) триплетних місткових карбенів, які отримали за методами IDR1 та IDR2

Сполука	E_{s1}'	E_{s3}'
Дилітійкарбен 1'	30,9	21,8
Диборилкарбен 2'	18,5	17,8
Диметилкарбен 3'	16,7*	15,5*
Дихлоркарбен 4'	-5,8	1,3
Дифлуорокарбен 5'	-15,5	-17,1
Діоксикарбен 6'	-2,1	-0,6
Діамінокарбен 7'	14,3	11,9
Димеркаптокарбен 8'	3,1	7,9
Дифосфанілкарбен 9'	13,0	12,8
Фосфанілсилілкарбен 10'	13,6	11,8
Фосфанілфосфоніокарбен 11'	5,1	7,6
Дивінілкарбен 12'	28,0	28,6
Диацетиленілкарбен 13'	39,1	43,7
Диціанокарбен 14'	15,9	26,2
Аміноціанокарбен 15'	17,4	21,1
Динітрокарбен 16'	-43,5	-24,0
CO 17'	-23,9	-23,9
CS 18'	-4,6	-4,6
CNH 19'	-17,4	-17,4

*3 реактантом метаном; з цим самим реактантом: E_{s1}' для **1'** 37,3 ккал/моль; з реактантом пропаном: E_{s1}' для **12'** 28,2; **13'** 43,3; **14'** 25,8; **15'** 20,9; **16'** -24,4 ккал/моль.

Хоча енергії стабілізації карбенів знайдено на прикладах тільки одного типу карбену за мультиплетністю, простежується приблизне (з точністю до декількох ккал/моль) виконання рівняння $E_{s1} - E_{s1}' = E_{sT}$, де E_{s1} і E_{s1}' – енергії стабілізації відповідно синглетних і триплетних карбенів. Відхилення від цього приблизного правила звичайно становлять 3–6 ккал/моль, але іноді бувають і більше (наприклад, для диметилкарбену **3** і фосфанілсилілкарбену **11** до 12–15 ккал/моль).

Зауважимо, що, в усіх наведених структурах карбенів X_2C простежується підвищення порядків зв'язків стосовно відповідних гідрованих структур X_2CH_2 ($\Delta\rho$, 0,18–0,83), яке хоча і слабше, ніж в ряді синглетних карбенів, але іноді стає визначнішим, ніж в останніх. Енергії стабілізації E_s' не завжди прямо залежать від параметрів кон'югації. Тому є сенс розглянути характеристики карбенів на конкретних прикладах.



Порядки зв'язків C-X (ρ) (верхній рядок) і зміни порядків зв'язків C-X у місткових триплетних карбенах X_2C ($1'-11'$) стосовно гідрованих аналогів X_2CH_2 ($\Delta\rho$) (нижній рядок).

Таблиця 20

Різниця в полярності зв'язків C-X $\Delta\rho$ в карбенах X_2C (ρ_c) і гідрованих аналогах X_2CH_2 (ρ) ($\Delta\rho = \rho_c - \rho$), а також полярності інших зв'язків C-X у молекулах 12–14 (нижні рядки)

№	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
ρ_c	0,8372	0,3700	-0,1802	0,2744	-0,4158	-0,3622	-0,4247
ρ	1,0248	0,6297	-0,0556	0,2519	-0,5481	-0,5250	-0,4720
$\Delta\rho$	-0,1876	-0,2597	-0,1246	0,0225	0,1323	0,1628	0,0473
№	8'	9'	10'	11'	12'	13'	14'
ρ_c	0,5076	0,8288	0,9241	0,7887	-0,1675	0,2684	-0,4016
			1,1371	1,0520	-0,1969	0,3478	-0,6010
ρ	0,5302	0,9329	1,0574	0,9680	0,0259	0,1325	0,2892
			1,3387	1,2883	-0,0032	0,1087	-0,1177
$\Delta\rho$	-0,0226	-0,1041	-0,1333	-0,1793	-0,1934	0,1359	-0,6908
			-0,2016	-0,2363	-0,1937	0,2391	-0,4833
№	15'	16'	17'	18'	19'		
ρ_c	-0,4908	-0,0450	-0,3712	0,2884	-0,3259		
	-0,0171						
ρ	-0,3673	-0,1122	-0,3853	0,3341	-0,2438		
	0,1942						
$\Delta\rho$	-0,1235	0,0672	-0,0366	-0,0457	-0,0821		
	-0,2113						

Дилітйкарбен $1'$ має позитивну значну енергію стабілізації (E_{s1}' 30,9 ккал/моль) (трикутник, кут $LiClLi$ $79,1^\circ$, відстань між атомами літію 2,61 Å), що мабуть зумовлено участю зайнятих p -орбіталей вуглецю у взаємодії з катіоноподібними атомами літію ($\Delta\rho$ $-0,1876 < -0,15$) (табл. 20) та можливим утворенням зв'язків метал-метал. Це й зумовлює триплетний основний стан карбену (E_{sT} $-16,2$ ккал/моль), ймовірно тому, що синглетний менше стабілізований (E_{s1}' 10,5 ккал/моль).

Для триплетного диборилкарбену $2'$ відчувається помітний електроноакцепторний ефект атомів бору ($\Delta\rho$ 0,2408; $\Delta\rho$ $-0,2597$). Тут стабілізація (E_{s1}' 18,5 ккал/моль) суттєво менша, ніж для відповідного синглетного карбену.

Напрямок зміни полярності в диметилкарбені $3'$ (центральний кут CCC $133,6^\circ$) до карбенового центра ($\Delta\rho$ $-0,1246 > -0,15$) показує на незначний гіперкон'югацій-

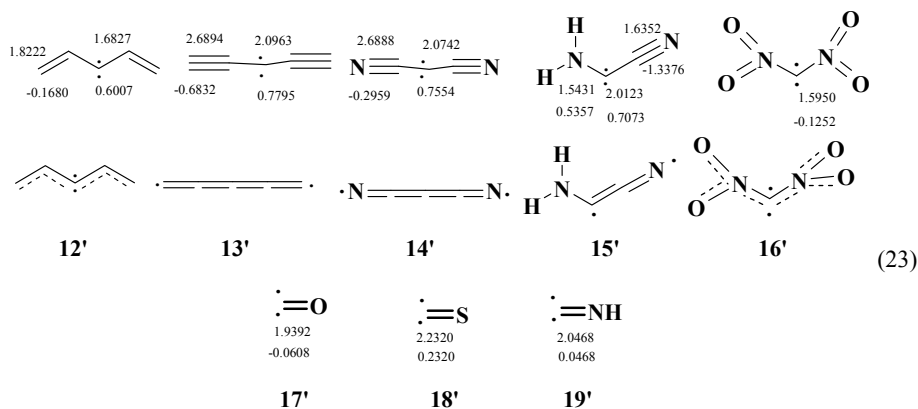
ний ефект метильних груп до карбенового центру. Диметилкарбен **3'** помітно стабілізований (E_s' 16,7 ккал/моль) стосовно метилєну, хоча ця стабілізація менша, ніж синглетного карбену **3** (E_{s1} 25,6 ккал/моль). На користь стабілізації свідчать також значення різниць порядків зв'язків, які для триплетного карбену навіть більші (Δr_s 0,2313, Δr_t 0,3080).

Цікаво, що гетероатомозаміщені карбени: диборилкарбен **2'**, дигалогенкарбени **4'**, **5'** (кути ХСХ 128,0° і 119,7° відповідно), діокси-діаміно- та димеркаптокарбени **6'**, **7'**, **8'** (кути ХСХ 116,8 та 122,9°, 129,2° відповідно) теж достатньо делокалізовані, але зростання параметрів Δr_t стосовно Δr_s (крім диметилкарбену) знайдено тільки для дихлоркарбену (Δr_t 0,4783). Дигалогенкарбени дестабілізовані внаслідок, імовірно, -I ефекту галогену. З подібних причин стабілізації дифлуорокарбену, діоксикарбену, динітрокарбену, оксиду та тіооксиду вуглецю, ізоціанідної кислоти теж негативні (E_{s1} -5– -43 ккал/моль). Більш делокалізований серед них дихлорокарбен є менш дестабілізованим (E_{s1}' -5,8 ккал/моль), імовірно, завдяки участі в делокалізації *d*-орбіталей хлору. Найдестабілізованішим є динітрокарбен, в якому зв'язок C-N навіть видовжується (Δr_t -0,1252) стосовно гідрованої сполуки.

Крім структур **1'-3'**, найстабілізованішими є триплетні карбени **7'**, **9'** і **10'** (E_{s1}' 13 – 14 ккал/моль). Серед гетероатомозаміщених карбенів найбільша стабілізація (E_{s1}' 14,3 ккал/моль) характерна для діамінокарбену **7'**, для якого значно зростає порядок зв'язку C-N (Δr_t 0,3506) при досить значній зміні поляризації (ΔP 0,0473 > -0,15). Карбени **9'-11'** (карбенові кути ХСХ 142,1, 145,6 і 161,2° відповідно) належать до стабілізованих (Δr_t 0,63–0,83), але електронні ефекти відбуваються у двох протилежних напрямках (від карбенового центра і до нього) (ΔP -0,1– -0,24) (від фосфору до карбенового центра найбільш виразно для зв'язків P-C карбенів **9'**, **10'** і від карбенового центра для зв'язків P⁺-C і Si-C для карбенів **10'**, **11'**).

Розглянемо тепер вплив складніших замісників у триплетних карбенах. Дивінілкарбен **12'** (блок 23) (центральний кут ССС 137,7°), як і лінійний диацетиленілкарбен, найстабілізованіші (E_{s1}' 28,0 і 39,1 ккал/моль) (більше, ніж відповідні синглетні карбени), головню в результаті кон'югації карбенового центра з кратними зв'язками (Δr_t 0,60–0,63). Але напрямок ефектів різний. Карбеновий центр у сполуці **12'** діє електронодонорно на винільні групи (ΔP -0,19, -0,19), а на ацетиленові групи в **13'** електроноакцепторно (ΔP 0,13, 0,24). Отож, молекула **13'** приймає структуру, яка близька до поляризованого бірадикала бутатетраєну (нижня формула), який має більшу стабілізацію, ніж така для дивінілкарбену.

Вплив ціаногрупи в лінійному карбені **14'** змінює напрям ефектів на зворотний (від карбенового центра), що знижує стабілізацію структури (E_{s1}' 15,9 ккал/моль). Щодо синглетного карбену триплетний значно стабілізованіший, тому триплетний стан для нього є основним. Структура карбену має значний вклад спорідненого діімініл-бірадикала **14'** (нижня формула), що видно зі значень порядків і поляризацій зв'язків карбенового атома (Δr_t 0,7554; -0,2959; ΔP -0,6908, -0,4833). Подібну структуру, але зі скороченою кон'югацією має аміноціанокарбен **15'** (кут NCC 143,4°). Для нітрогрупи електроноакцепторна дія стає найсильнішою, але малий кут NCN (120,9°) веде до сильної репульсивної взаємодії атомів кисню і це одна з причин найвищої дестабілізації динітрокарбену (O_2N)₂C **16'** (E_{s1}' -43,5 ккал/моль) серед вивчених структур. Відповідний синглетний карбен **16** повинен бути ще з меншим прикарбеновим кутом, тому стає ще більше дестабілізованим.



Отож, електронний вплив замісників у триплетних карбенах відбувається майже за тими самими закономірностями, що і в синглетних, але для гетероатомозаміщених карбенів, внаслідок взаємодії з частково зайнятими орбіталями вуглецю, цей вплив виражений слабше. Лінійний електроноакцепторний замісник (ціаногрупа) стабілізує карбен у лінійній структурі. Нітрогрупа, що дає зігнуту структуру карбену, сильно дестабілізує його. Кратні та кон'юговані фрагменти (вінільна, ацетиленова) більше сприяють стабілізації, ніж гетероатоми, причому цей вплив енергетично виражений сильніше, ніж для синглетних карбенів. Геометричні параметри при кон'югації з π -зв'язками змінюються теж сильніше, ніж для синглетних карбенів, даючи іноді кумуленові структури бірадикального типу. М'які основні атоми (сірки, фосфору) добре стабілизують триплетні карбени, але жорсткі атоми бору та літію дають навіть найвищу стабілізацію за рахунок взаємодії з вакантними їхніми орбіталями або специфічними взаємодіями між атомами металу.

Триплетні карбени – похідні від гетероароматичних синглетних систем. Виявляється, що деякі з цих карбенів сильно дестабілізовані стосовно синглетних, про що свідчать, зокрема, негативні ПЕСТ. Розраховані енергії стабілізації для ряду сполук за методами IDR1, IDR2 та IDR3 показують, що карбени **DO'**, **Im'**, **Tr'** (блок 24) мають негативні значення енергій загальної стабілізації (E_{s2}' –8,0, –0,3, –4,8 ккал/моль відповідно) (табл. 21), а для карбенів **Tt'** це значення близьке до нуля (E_{s2}' 0,2 ккал/моль). Це означає, що стабілізація зазначених триплетних сполук перебувають на рівні деяких некон'югованих структур.

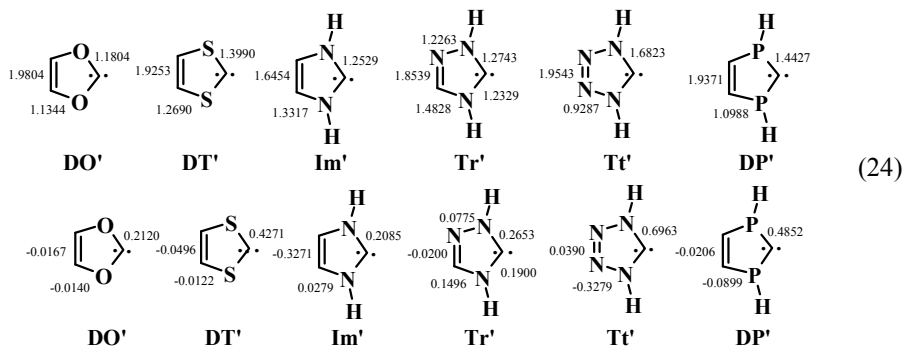
Майже вся дестабілізація **DO'** забезпечується за рахунок негативного ароматичного ефекту (R_a –8,9 ккал/моль). Ароматична дестабілізація карбенів **Im'**, **Tr'** і **Tt'** (R_a –15,0, –13,7, –13,4 ккал/моль), очевидно, дещо перекривається полієновою стабілізацією, так що загальна дестабілізація знижується. Особливо сильною є дестабілізація (загальна та ароматична) для N-флуорованого імідазол-2-ілідену **21'** (E_{s2}' –46,6, R_a –49,4 ккал/моль). Карбени **DT'** і **DP'**, які несуть у структурі високополяризовані атоми сірки та фосфору, стабілізовано полієновою кон'югацією та ароматичною (E_{s2}' 13–14; R_a 8–10 ккал/моль). Найбільша загальна й ароматична стабілізація простежується для триплетних тропілідену **24'** і піридилідену **Py'** (E_{s2}' 51,4, 38,3; R_a 14,0, 8,9 ккал/моль). Така стабілізація призводить до зниження ПЕСТ карбенів (для тропілідену майже до нуля).

Для цикlopentадієнілідену **33'** спостерігається значна позитивна загальна стабілізація, але циклічної стабілізації немає (E_{s2}' 21,8, R_a -2,3 ккал/моль), незважаючи на планарну структуру.

Таблиця 21

Енергії стабілізації ряду триплетних гетероциклічних карбенів

Сполука	E_{s1}'	E_{s2}'	E_{s3}'	R_a
DO'	-10,4	-8,0	-10,7	-8,9
DT'	0,1	13,3	6,3	9,8
Im'	-3,3	-0,3	1,4	-15,0
20'	-14,6	-12,3	0,0	-9,3
21'	-46,1	-46,6	-23,1	-49,4
22	20,7	27,9	6,9	-
Tr'	-9,7	-4,8	-1,6	-13,7
Tt'	-10,6	0,2	-2,9	-13,4
DP'	2,5	14,3	4,6	8,2
24'	34,5	51,7	21,8	14,0
33'	14,4	21,8	11,3	-2,3
Py'	31,9	38,3	24,6	8,9
Bl'	-	56,3	0,5	-8,7



Порядки зв'язків (верхній рядок) і фактори стабілізації Δr_s (нижній рядок) для триплетних гетероциклічних карбенів.

Цікаво, як геометрично проявляється дестабілізація зазначених триплетних карбенів. Структури майже всіх гетероциклічних триплетних карбенів мають видовжені зв'язки 1-2, 3-4, особливо сильним для тетразол-5-ілідену **Tt'** (Δr_s -0,3279). Тобто, в сполуці в неявному вигляді закладено вже легкість перетворення у відповідний карбодіімід з виділенням азоту. Це справді відбувається за будь-якої спроби генерації **Tt'**, незважаючи на те, що основним станом для нього є синглетний. Розпад молекули на карбодіімід і азот добре передбачає оптимізація триплетного карбену за методом РМ-3.

Зазначимо також, що дитіол-2-ілідени характеризуються легкою димеризацією. Однією з причин такої може бути саме циклічна стабілізація триплетного стану **DT'**, в який можливий перехід при багатьох процесах (наприклад, синхронному розкладі азолінових структур). Як було показано вище, деякі триплетні карбени,

похідні від гетероароматичних синглетних структур, мають тенденцію до розкладу, що показано на прикладі тандемного автоперетворення карбенів ряду 1,2,4-триазолу [56].

Отже, гетероциклічні триплетні карбени з кон'югованими циклічними ланками можуть виявляти циклічний ефект стабілізації. Цей самий ефект, але меншою мірою проявляється для карбенів з м'якими основними гетероатомами (сіркою, фосфором).

Висновки

- 1) Запропоновано нові ізодесмічні реакції IDR2 й IDR3 для оцінки загальної (E_{s2}) й ароматичної стабілізації (R_a) карбоциклічних і гетероциклічних сполук. Різниця E_{s2} для ароматичних сполук і їхніх ациклічних аналогів дає енергію ароматичної стабілізації $R_a = E_{s2ap} - E_{s2ацикл}$.
- 2) Найвищий містковий ефект (*зиперефект*) на енергію стабілізації дивінільних сполук простежується в заряджених системах дивінілметаніду та дивінілкарбенію (E_{s1} 31,8–64,5 ккал/моль), при тому знайдено такий ряд ефективності містків: CH^- (*транс*) > CH^- (*цис*) $\approx N^-($ *транс*) > CH^+ (*транс*).
- 3) Найбільшу загальну стабілізацію за методом IDR2 виявляють аніон циклопентадієніду, катіон тропілію, фосфазини **1**, **2**, боразин **5**, бензен і його найпростіші азинові аналоги. Азоли в цілому менш стабілізовані, а імідазол, пірол, *vis*-триазол та 1*H*-1,2,4-триазол наближаються до азинів.
- 4) Найбільшу ароматичну стабілізацію за методом IDR3 демонструють фосфазини **1**, **2**, боразин **5**, гетероциклічні азини (піридин, піримідин, *s*-триазин). Зі збільшенням кількості атомів азоту ароматична стабілізація зменшується, для *vis*-тетразину стає негативною, а для гексазину переходить у дестабілізацію. Ароматична стабілізація азолів помітно менша, ніж азинів (найбільш стабілізовані імідазол і поліазотні п'ятичленні гетероцикли).
- 5) Катіони тропілію, піридинію, пірилію і тіапірилію більше стабілізовані за ароматичним ефектом (R_a 31–44 ккал/моль), ніж відповідні незаряджені гетероцикли і азолієві солі (R_a 3–31 ккал/моль).
- 6) Антиароматичні системи (циклобутадієн, оксирен, тірен, катіон циклопентадієнію) виявляють значну ароматичну дестабілізацію (R_a –59– –23 ккал/моль), але показник загальної стабілізації E_{s2} катіона циклопентадієнію виявився аномально високим (45,0 ккал/моль).
- 7) Найбільша стабілізація серед простих карбенів простежується для гетероатомозаміщених синглетних карбенів (діоксикарбен, діамінокарбен, діфлуорокарбен, диборилкарбен). Всі вони значно менш стабілізовані, ніж ненасичені карбени (оксид вуглецю II, тіооксид вуглецю II, ізоціанід водню).
- 8) Серед гетероароматичних нуклеофільних карбенів найвищі значення енергій загальної і ароматичної стабілізації властиві гетероциклічним карбенам, які містять діамінокарбеновий фрагмент.
- 9) П'ятичленим неароматичним гетероциклічним карбенам з незамкнутою кон'югацією (п,л-чотириелектронним сполукам), які містять один амінокарбеновий фрагмент, властива циклічна нехюкелівська стабілізація (2-піролін-5-іліден **28**, 2-піразолін-5-іліден **30**, R_a 14–20 ккал/моль).
- 10) Формально гетероароматичні електрофільні карбени (**34**–**40**) виявляють негативну ароматичну, але позитивну загальну стабілізацію (E_{s2} 11– 28; R_a –2– –39 ккал/моль).

- 11) Стабілізація триплетних карбенів переважно менша, ніж синглетних, і зростає з поширенням кон'югації, а також під впливом легко поляризованих гетероатомів (сірки, фосфору).

Робота виконана за підтримки ДФФД та МОН України (грант № Ф25,3/049).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Cook M.J., Katritzky A.R., Linda P.* Aromaticity of heterocycles // In *Advances in Heterocyclic Chemistry*. – 1975. – Vol. 17. – P. 255–356.
2. *Высоцкий Ю.Б., Ковач Н.А., Швайка О.П.* Ароматичность и антиароматичность азинов // Изв. сиб. отдел. АН СССР, Серия хим. наук. – 1980. – №2, вып. 1. – С. 3–22.
3. *Пожарский А.Ф.* Гетероароматичность // ХГС. – 1985. – № 7. – С. 867–906.
4. *Pauling L., Sherman J.* The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures // *J. Chem. Phys.* – 1933. – № 1. – P. 606–617.
5. a) *Benson S.W.* Bond energies // *J. Chem. Educ.* – 1965. – Vol. 42. – P. 502–518. b) *Hehre W.J., Ditchfield R., Radom L., Pople J.A.* Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. Molecular theory of bond separation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol. 92, № 16. – P. 4796–4801. c) *Radom L., Hehre W.J., Pople J.A.* Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. A systematic study of energies, conformations and bond interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 93, № 2. – P. 289–300. d) *Ponomarev D., Takhistov V.* What are isodesmic reactions // *J. Chem. Educ.* – 1997. – Vol. 74, № 2. – P. 201–203.
6. *Krygovski T. M., Cyranski M.K., Czarnocki Z., Hafelinger G., Katritzky A.R.* Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56. – P. 1783–1796.
7. *Katritzky A.R., Barczinsky P., Musumarra G., Pisano D., Szafran M.* Aromaticity is a quantitative concept. A statistical demonstration of the orthogonality of “classical” and “magnetic” aromaticity in five and six-membered heterocycles // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111, № 1. – P. 7–15.
8. *Katritzky A.R., Jug K., Oniciu D.C.* Quantitative measures of aromaticity for mono-, bi-, and tricyclic penta- and hexaatomic ring systems and their interrelationships // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, № 5. – P. 1421–1449.
9. *Minkin V.I., Glukhovtsev M.N., Simkin V.Ya.* *Aromaticity and Antiaromaticity*. John Wiley // Sons, New York, 1994.
10. *Schwartz M., Marshall P.* An ab Initio Investigation of Halocarbenes // *J. Phys. Chem. A*. – 1999. – Vol. 103. – P. 7900–7906.
11. *Olah J., De Proft F., Veszpremi T., Geerlings P.* Spin-Philicity and Spin-Donicity of Substituted Carbenes, Silylenes, Germylenes, and Stannylene // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – Vol. 108. – P. 490–499.
12. *Leopold D. G., Murray K. K., Miller A. E. S., Lineberger W. C.* Methylene: A study of the X^3B_1 and α^1A_1 states by photoelectron spectroscopy of CH and CD // *J. Phys. Chem.* – Vol. 83. – P. 4849–4853.
13. (a) *Matzinger S., Fußscher M. P.* Methyl substitution in carbenes. A theoretical prediction of the singlet-triplet energy separation in dimethylcarbene // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, 27. – P. 10747–10751. (b) *Richards C. A., Jr., Kim S.-J., Yamaguchi Y., Schaefer H. F.* Di-

- methylcarbene: A Singlet Ground State? // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 10104–10107.
14. *Barden C. J., Schaefer H. F.* The singlet–triplet separation in dichlorocarbene: A surprising difference between theory and experiment // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 112. – P. 6515–6520.
 15. *Schoeller W. W.* On the Electronic Properties of Substituted Phosphanlycarbenes // *Eur. J. Inorg. Chem.*, – 2000. – P. 369–374.
 16. (a) *Литвиненко Л.М., Греков А.П., Цукерман С.В.* Пространственное строение и реакционная способность. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования 2,2'-карбометоксильных производных 4-аминобифенила и 4-амино-4-нитробифенила // *Укр. хим. журн.* – 1955. – Т. 21. – С. 510–517. (b) *Литвиненко Л.М., Левченко Н.Ф., Красовицкий Б.М., Титаренко И.И.* Пространственное строение и реакционная способность. О взаимодействии атомных группировок, разделенных одним, двумя и тремя бензольными ядрами, по данным исследования кинетики реакций ароматических аминов с пикрилхлоридом // *Журн. орган. хим.* – 1959. – Т. 29. – С. 2724–2729. (c) *Литвиненко Л.М., Сыроватка И.Г., Скорописова Т.С., Островская С.В.* Исследование кинетики реакции между первичными ароматическими аминами и пикрилхлоридом в бензольном растворе // *Укр. хим. журн.* – 1959. – Т. 25. – С. 189–195. (d) *Литвиненко Л.М., Попова Р.С., Попов А.Ф.* К вопросу о механизме передачи электронного влияния заместителей в ароматической мостиковой системе // *Реакц. способн. орган. соедин.* – 1966. – Т. 3, Вып. 4 (10). – С. 17–31. (e) *Попова Р.С., Попов А.Ф., Литвиненко Л.М.* Электронная проводимость в ряду двуядерных мостиковых аминов по данным кинетики ацилирования *p*-нитробензолсульфобромидом // *Журн. орган. хим.* – 1970. – Т. 6. – С. 1049–1054. (f) *Попова Р.С.* Исследование реакционной способности и электронной проводимости в ряду двуядерных мостиковых аминов. Дис. ... канд. хим. наук. – Донецк, 1970, 175 с.
 17. *Mulliken R.S., Parr R.G.* LCAO molecular orbital of resonance energies of benzene and butadiene, with general analysis of theoretical versus thermochemical resonance energies // *J. Chem. Phys.* – 1951. – Vol. 19. – P. 1271–1278.
 18. a) *Chung A.L.H., Dewar M.J.S.* Ground states of conjugated molecules. Semiempirical SCF MO treatment and its application to aromatic hydrocarbon // *J. Chem. Phys.* – 1963. – Vol. 42, N 2. – P. 756–756; b) *Dewar M.J.S., Harget A.J., Trinajstic N.* Ground states of conjugated molecules. Bond localization and resonance energies in compounds containing nitrogen or oxygen // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91. – P. 6321–6325.
 19. *Hess B.A., Schaad L.J., Holyoke C.W.* On the aromaticity of heterocycles containing the amine nitrogen or the ether oxygen // *Tetrahedron.* – 1972. – Vol. 28. – P. 3657–3667.
 20. (a) *Kruzhevski J., Krygovski T.M.* Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model // *Tetrahedron Lett.* – 1972. – Vol. 36. – P. 3839–3842. б) *Krygovski T.M.* Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1993. – Vol. 33. – P. 70–78.
 21. *Krygovski T. M., Anulevicz R., Kruszevski J.* // Crystallographic studies and physicochemical properties of π -electron compounds. III. Stabilization energy and the Kekulé structure contributions derived from experimental bond lengths // *Acta Cryst.* – 1983. – Vol. B39, 6. – P. 732–739.
 22. *Cyranki M.K., Schleyer P. R., Krygowski T.M., Jiao H., Hohlneicher G.* Facts and artifacts about aromatic stability estimation // *Tetrahedron.* – 2003. – Vol. 59. – P. 1657–1665.
 23. *Fabian J., Lewars E.* Azabenzenes (azines). The nitrogen derivatives of benzene with one to six N atoms: stability, homodesmotic stabilization energies, electron distribution, and magnetic ring current; a computational study // *Can. J. Chem.* – 2004. – Vol. 82. – P. 50–69.

24. *Suresh H.C., Koga N.* Accurate calculation of aromaticity of benzene and antiaromaticity of cyclobutadiene: new homodesmotic reactions // *J. Org. Chem.* – 2002 – Vol. 67. – P. 1965–1968.
25. a) *George P., Trachtman M., Bock C.V., Brett A.M.* Homodesmotic reactions for the assessment of stabilization energies in benzenoid and other conjugated cyclic hydrocarbons // *J. Chem. Soc. Per. Trans. 2.* – 1976. – P. 1222–1227; b) *George P., Trachtman M., Bock C.V., Brett A.M.* An alternative approach to the problem of assessing destabilization energies (strain energies) in cyclic hydrocarbons // *Tetrahedron.* – 1976. – Vol. 32. – P. 317–323. c) *George P., Trachtman M., Bock C.V., Brett A.M.* Comparison of various isodesmic and homodesmotic reaction heats with values derived from published ab initio molecular orbital calculations // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1977. – P. 1036–1047. d) *George P.* A critique of the resonance energy concept with particular reference to nitrogen heterocycles, especially porphyrins // *Chem Rev.* – 1975. – Vol. 75, № 1. – P. 85–111.
26. *Jiao H., Schleyer von R., Beno B.R., Houk K.N., Warmuth R.* Theoretical studies of the structure, aromaticity, and magnetic properties of o-benzyne // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – Vol. 36, № 24. – P. 2761–2764.
27. *Katritzky A.R., Karelson M., Sild S., Krygovski T.M., Jug K.* Aromaticity is a quantitative concept. Aromaticity reaffirmed as a multidimensional characteristic // *J. Org. Chem.* – 1998. – Vol. 63, № 15. – P. 5228–5231.
28. a) *Sauers R.R.* Extrusion Reactions of Carbon Dioxide from Orthoesters and Derivatives: An ab initio Study of Some Cyclic Carbenes // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – Vol. 35. – P. 7213–7216. b) *Sauers R.R.* An ab initio study of some heterocyclic 6-carbenes // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. 37. – P. 149–152.
29. *Heinemann C., Muller T., Apeloig I., Schwarz H.* On the Question of Stability, Conjugation, and “Aromaticity” in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 8. – P. 2023–2038.
30. *Boehme C., Frenking G.* Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 8. – P. 2039–2046.
31. *Merceron-Saffon N., Baceiredo A., Gornitzka H., Bertrand G.* Synthesis of Carbenes Through Substitution Reactions at a Carbene Center // *Science.* – 2003. – Vol. 301. – P. 1223–1225.
32. a) *Perez P.* Theoretical Evaluation of the Global and Local Electrophilicity Patterns of Singlet Carbenes // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – Vol. 107. – P. 522–525; b) *Mieusset J.-L., Brinker U.H.* The Carbene Reactivity Surface: A Classification // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73. – P. 1553–1558.
33. *Berndt A.* Classical and Nonclassical Methylenboranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1993. – Vol. 32. – P. 985–1009.
34. a) *Alder R.W., Allen P.R., Marray M., Orpen A.G.* Bis-(diisopropylamino)carbene // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1996. – Vol. 35, № 10. – P. 1121–1123; b) *Alder R. W., Blake M. E.* Bis(N-piperidiny)carbene and its slow dimerisation to tetrakis(N-piperidyl)ethane // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 1513–1514; c) *Alder R. W., Blake M. E., Bortolotti C., Bufali S., Butts C. P., Linehan E., Oliva J. M., Orpen A. G., Quayle J.* Complexation of stable carbenes with alkali metals // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 241–242; d) *Alder R.W., Butts C.P., Orpen A.G.* Stable aminoxy- and aminothiocarbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 113, № 44. – P. 11526–11527.
35. *Nguyen M.T., McGinn M.A., Hegarty A.F.* R2PCR: X3-Phosphinocarbene vs. X5-Phosphacetylene. Theoretical Study of the CH3P Isomers // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25. – P. 2185–2190.

36. *Dixon D. A., Dobbs K. D., Arduengo A. J., Bertrand G.* Electronic Structure of As-Phosphaacetylenes and Corresponding Triplet Methylens // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113. – P. 8782–8785.
37. *Hoffmann M.R., Kuhler K.* A theoretical study of low-lying electronic states of aminonitrene, phosphinonitrene, and phosphinocarbene // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 94. – P. 8029–8035.
38. *Regitz M.* Stable Carbenes - Illusion or Reality? // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1991. – Vol. 30. – P. 674–676.
39. *Treutler O., Ahlrichs R., Soleilhavoup M.* Structure and bonding in diphosphanylcarbenes. An ab initio investigation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – P. 8788–8792.
40. *Dyer P., Baceiredo A., Bertrand G.* Synthesis of stable multifunctional C-phosphonio phosphorus vinyl ylides // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – P. 46–50.
41. *Kato T., Gornitzka H., Baceiredo A., Savin A., Bertrand G.* On the Electronic Structure of (Phosphino)(silyl)carbenes: Single-Crystal X-ray Diffraction and ELF Analyses // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 5. – P. 998–999.
42. a) *Nyulaszi L., Szieberth D., Veszpremi T.* Phosphinin-2-ylidene: An Isomer of Phosphinine with a Phosphinocarbene Unit // *J. Org. Chem.* – 1995. – Vol. 60. – P. 1647–1650. b) *Nyulaszi L. A., Szieberth D., Reffy J., Veszpremi T.* H2PCH: a phosphinocarbene or a phosphaacetylene? A revisited problem // *J. Mol. Str. (Theochem)*. – 1998. – Vol. 453. – P. 91–95.
43. *Soleilhavoup M., Baceiredo A., Treutler O., Ahlrichs R., Nieger M., Bertrand G.* Synthesis and X-ray crystal structure of [(i-Pr2N)2PHCP(N-i-Pr2)2]+CF3SO3- // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 10959–10961.
44. a) *Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G.* Stable carbenes // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, 1. – 39–92. b) *Hahn F.E.* Heterocyclic carbenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 1348–1352.
45. *Tomioka H.* Persistent triplet carbenes // *Acc. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 30, № 8. – P. 315–321.
46. *Kalcher J.* Singlet–triplet splittings and electron affinities of selected cyanocarbenes, XCCN (X = H, F, Cl, C2H, CN): carbenes with a stable excited negative ion state // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 403. – P. 146–151.
47. a) *Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M.* A stable crystalline carbene // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113, № 1. – P. 361–362. b) *Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M.* Electronic stabilization of nucleophilic carbenes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 5530–5534.
48. *Denk M., Lennon R., Hayashi R., West R., Belyakov A. V., Verne H. P., Haaland A., Wagner M., Metzler N.* Synthesis and Structure of a Stable Silylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116. – P. 2691–2692.
49. *Enders D., Breuer K., Raabe G., Runsink J., Teles J.H., Melder J.P., Ebel K., Brode S.* Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34, № 9. – P. 1021–1023.
50. *Martin D., Baceiredo A., Gornitzka H., Schoeller W., Bertrand G.* A Stable P-Heterocyclic Carbene // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – Vol. 44. – P. 1700–1703.
51. (a) *Denk M., Green J. C., Metzler N., Wagner M.* Electronic structure of a stable silylene: photoelectron spectra and theoretical calculations of Si(NRCHCHNR), Si(NRCH2CH2NR) and SiH2(NRCHCHNR) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1994. – P. 2405–2410. (b) *Gehrhus B., Lappert M.F., Heinicke J., Boese R., Bläser D.* Synthesis, structures and reactions of new thermally stable silylenes // *Chem. Commun.* – 1995. – P. 1931. (c) *Heinicke J., Oprea A., Kindermann M. K., Karbati T., Nyulaszi L., Veszpremi T.* Unsymmetrical Carbene Homologues: Isolable Pyrido[b]-1,3,2-diazasilole, -germole and -stannole and Quantum-Chemical

- Comparison with Unstable Pyrido[c] Isomers // Chem. Eur. J. – 1998. – Vol. 4, № 3. – P. 541–545.
52. (a) *Коротких Н.И., Раенко Г.Ф., Швайка О.П.* Нові підходи до синтезу стабільних гетероароматичних карбенів // Доп. НАН України. – 2000. – № 2. – С. 135–140. (b) *Hahn F.E., Wittenbecher L., Boese R., Bläser D.* N,N'-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-ylidene: a stable nucleophilic carbene derived from benzimidazole // Chem. Eur. J. – 1999. – Vol. 5, № 6. – P. 1931–1935. (c) *Коротких Н.И., Раенко Г.Ф., Пехтерева Т.М., Швайка О.П., Каули А. Г., Джонс Дж. Н.* Стабильные карбены. Синтез и свойства бензимидазол-2-илиденов // Журн. орган. хим. – 2006. – Vol. 43, № 12. – С. 1833–1843.
53. *Despagnet–Ayoub E., Grubbs R.H.* A stable four-membered heterocyclic carbene // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 10198–10199.
54. *Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф.* Гетероароматические карбены // ХГС. – 1992. – № 9. – С. 1155–1170.
55. (a) *Enders D., Breuer K., Runsink J., Teles J.H.* Chemical reactions of the stable carbene 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene // Lieb. Ann. Chem. – 1996. – P. 2019–2028. (b) *Enders D., Breuer K., Kallfass U., Balensiefer T.* Preparation and application of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a stable carbene // Synthesis. – 2003. – № 8. – P. 1292–1295. (c) *Korotkikh N. I., Rayenko G. F., Shvaika O. P., Pekhtereva T. M., Cowley A. H., Jones J. N., Macdonald C. L. B.* Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68, № 14. – P. 5762–5765. (d) *Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Glinyanaya N.V., Panov I.S., Rayenko G.F., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P.* Reaction of 1-tert-Butyl-3,4-Diphenyl-1,2,4-Triazol-5-ylidenes with a Malonic Ester // Org. Biomol. Chem. – 2008. – Vol. 6. – P. 195–199.
56. *Korotkikh N.I., Glinyanaya N. V., Cowley A. H., Moore J. A., Knishevitsky A. V., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P.* Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles // ARKIVOC. – 2007. – Vol. 16. – P. 156–172.
57. (a) *Knishevitsky A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P., Reeske G.* Copper(I) Halide Complexes of the New 4,4'-Bridged Heteroaromatic Biscarbenes of the 1,2,4-Triazole Series // J. Organomet. Chem. – 2008. – Vol. 693. – P. 1405–1411; (b) *Korotkikh N.I., Shvaika O.P., Rayenko G.F., Kiselyov A.V., Knishevitsky A.V., Cowley A.H., Jones J.N., Macdonald C.L.B.* Stable Heteroaromatic Carbenes of the Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series // ARKIVOC. – 2005. – № 8. – P. 10–43; (c) *Кисельов А.В.*: Дис. ... канд. хім. наук. Донецьк, 2008. d) *Kiselyov A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Findlater M.N., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P.* Synthesis of heteroaromatic 3,3'-bridged biscarbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties // ARKIVOC. – 2008. – № 15. – P. 329–342.
58. *Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Kiselyov A.V., Knishevitsky A.V., Shvaika O.P., Cowley A.H., Jones J.N., Macdonald C.L.B.* Synthesis of stable heteroaromatic carbenes of the benzimidazole and 1,2,4-triazole series and their precursors // Selected methods for synthesis and modification of heterocycles. – M: Iridium-Press, 2002, P. 279–299.
59. *Kiselyov A.S., Strekowsky L.* A Novel Synthesis of 2-Substituted Pyrido[1,2-a]-1,3,5-triazin-4-ones by the Reaction of N-Fluoropyridinium Salts with Cyanate Ion and Carbonitriles: Evidence in Support of a Carbene Intermediate // Tetrahedron Lett. – 1994. – Vol. 35. – P. 207–210.
60. *Herrmann W.A., Ofele K., Schneider S.K., Herdtweck E., Hoffmann S.D.* A carbocyclic carbene as an efficient catalyst ligand for C-C coupling reactions // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – Vol. 45. – P. 3859–3862.
61. a) *Lavallo V., Canac Y., Donnadieu B., Schoeller W.W., Bertrand G.* Cyclopropenyliidenes: from interstellar space to an isolated derivative in the laboratory // Science. – 2006. – Vol. 312. –

- P. 722–724. b) *Lavallo V., Ishida Y., Donnadieu B., Bertrand G.* Isolation of Cyclopropenylidene-Lithium adducts: the Weiss-Yoshida reagent // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 6652–6655.
62. *Denk M.K., Hatano K., Ma M.* Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40. – P. 2057–2060.
63. a) *Arduengo A.J., Goerlich J.R., Marshall W.J.* A stable diaminocarbene // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, № 44. – P. 11027–11028. b) *Arduengo A.J., Krafczyk R., Schmutzler R., Craig H.A., Goerlich J.R., Marshall W.J., Unverzagt M.* Imidazolylidenes, imidazolinyli-
dienes and imidazolidines // *Tetrahedron.* – 1999. – Vol. 55, № 51. – P. 14523–14534.
64. *Hahn E., Paas M., Le Van D., Lugger T.* Simple Access to Unsymmetrically Substituted, Saturated N-Heterocyclic Carbenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 5243–5246.
65. *Alder R.W., Chake L., Paolini F.P.V.* Bis(diethylamino)carbene and the mechanism of dimerisation for simple diaminocarbenes // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 2172–2173.
66. *Williams R.V.* Homoaromaticity // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, № 5. – 1185–1204.
67. *Mieusset J.-L., Brinker U.H.* The Nature and Extent of δ -Stabilization within Foiled Carbenes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 15843–15850.
68. a) *Nagarajan M., Schechter H.* Unusual Substituent and Multiplicity Effects in Carbenic Ring Expansion and Substitution Reactions of Benzenes with 3-Diazo-2,5-diphenylpybqole // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101. – P. 2198–2200. b) *Nagarajan M., Schechter H.* The Diverse Carbenic and Cationic Chemistry of 3-Diazo-2,5-diphenylpyrrole // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol. 49, № 1. – P. 62–74.
69. *Fabre T. S., Treleaven W. D., McCarley T. D., Newton C. L., Landry R. M., Saraiva M. C., Strongin R. M.* The Reaction of Buckminsterfullerene with Diazotetrazole. Synthesis, Isolation, and Characterization of (C60)2C2 // *J. Org. Chem.* – 1998. – Vol. 63, № 11. – P. 3522–3523.
70. *Magee W.L., Schechter H.* 3-Diazopyrazoles: Sources of Unusual Carbenes and Dipolar Reagents // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 92. – P. 633–634.
71. a) *Hui H.K.W., Schechter H.* Thermolysis and photolysis of 4-diazo-1,2,3-triazoles in benzenoid solvents, systems which reveal decomposition of diazo compounds to carbenes to diazo compounds to carbenes // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – Vol. 23. – P. 5115–5118. b) *Glinka J., Fiscus D., Rao C. B., Schechter H.* Substituent and coordination effects in singlet reactions of 3-diazo-3h_i,2,4-triazoles with substituted benzenes and nitro compounds // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – Vol. 28. – P. 3221–3224.
72. *Sheppard W.A., Webster O.V.* Hydrogen Cyanide Chemistry. V. Diazodicyanoimidazole and Dicyanoimidazole Halonium Ylides // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – P. 2695–2697.
73. *Kang U.G., Schechter H.* Insertion Reactions of 4H-Imidazolylidenes into C-H Bonds of Alcohols // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100. – P. 651–652.
74. a) *Karasawa S., Tanaka M., Koga N., Iwamura H.* Preparation of 5-trimethylsilyl-1,3-phenylenebis[diazo(4-pyridyl)methane] and magnetic properties of its 1:1 copper(ii) complex after photolysis // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 1359–1360. b) *Karasawa S., Koga N.* Photochemical formations of super high spin molecules consisting of carbene and metal ions in frozen solutions // *Polyhedron.* – 2001. – Vol. 20. – P. 1387–1389.
75. *Kirmse W.* Persistent carbenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 2117–2119.

SUMMARY

Mikola KOROTKIKH, Artyom KISELYOV, Gennady RAYENKO, Iosiph OPEIDA, Oles SHVAIKA

COMPARATIVE ESTIMATION OF STABILIZATION ENERGIES FOR AROMATIC
COMPOUNDS BY ENTHALPIES OF ISODESMIC REACTIONS

*The L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry
of the Ukrainian National Academy of Sciences*

The application of isodesmic reactions (IDR) is considered and summarized for the theoretical estimation (method DFT, theory level B3LYP5/6-311G**) of stabilization energies for cyclic and acyclic systems including conjugated bridge compounds, azoles, azines, aromatic and nonaromatic carbenes. A hypereffect of stabilization was found for trans-isomeric bridge divinyl systems (Es1 for CH⁺ and CH⁻ bridges achieves 32–65 kcal/mol). The aromatic stabilization energies (Ra) of carbo- and heterocycles (azoles, azines, some organic cations and anions, antiaromatic systems, aromatic and nonaromatic carbenes) were estimated by the enthalpies of isodesmic reactions IDR3. The improvement of the correlation criterium Ra (IDR3) with geometrical, energetic and magnetical indices was found relative to the known series of stabilization energies. Among carbenes the highest stabilization is observed for unsaturated singlet carbenes (CO, CS, CNH), substituted carbenes with high electronegativities of heteroatoms (dihydroxycarbene, diaminocarbene, difluorocarbene). Among heteroaromatic nucleophilic carbenes the highest aromatic stabilization is attributable for tetrazol-5-ylidenes, 1,2,4-triazol-5-ylidenes, 1,3-dithiol-2-ylidenes, imidazol-2-ylidenes, tropylylidenes and cycloprope-nylidenes. A criterion of cyclic stabilization was suggested for hydrogenated nucleophilic carbenes (2-pyrazolin-5-ylidene, 2-pyrrolin-2-ylidene, etc). Heteroaromatic electrophilic carbenes imidazolylidenes, pyrazol-3-ylidenes, etc have structures of carboimides or carbodiimides and aromatically destabilized. Triplet carbenes are best stabilized by π -bond conjugation (with olefinic, acetylenic, cyclic multiple bonds), and also with high polarizable heteroatoms.

Key words: stabilization energies, isodesmic reactions, aromatic compounds, carbenes.

Надійшла 14.11.2008
Після доопрацювання 25.11.2008
Прийнята до друку 01.12.2008