

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520121151601

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

杂环及金属有机化合物的芳香性理论研究

Theoretical Study on the Aromaticity of Heterocycles and
Organometallics

孙洪超

指导教师姓名: 朱 军 副 教 授

专 业 名 称: 有 机 化 学

论文提交日期: 2015 年 7 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席:_____

评 阅 人:_____

2015 年 7 月

杂环及金属有机化合物的芳香性理论研究

孙洪超

指导教师 朱军 副教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 芳香性简介.....	1
1.2 芳香性的衡量方法.....	2
1.2.1 化学反应性准则.....	2
1.2.2 结构准则.....	3
1.2.2.1 Julg 概念 A_j	3
1.2.2.2 芳香性谐振子模型(HOMA).....	3
1.2.3 能量准则.....	6
1.2.4 电子离域准则.....	8
1.2.5 磁性准则.....	10
1.2.5.1 ^1H NMR 化学位移.....	10
1.2.5.2 Li^+ NMR 化学位移.....	11
1.2.5.3 核独立化学位移(NICS).....	12
1.3 激发态芳香性.....	13
1.4 金属有机化合物的芳香性.....	15
1.5 本论文选题依据和研究内容.....	15
参考文献.....	17
第二章 五元杂环的激发态芳香性理论研究.....	28
2.1 简介.....	28
2.2 计算方法.....	29
2.3 结果和讨论.....	32
2.4 结论.....	39

参考文献.....	40
第三章 二氮苯的芳香性和稳定性的理论研究.....	46
3.1 前言.....	46
3.2 计算方法.....	47
3.3 结果和讨论.....	47
3.3.1 卤代二氮苯的芳香性	47
3.3.2 卤代二氮苯的稳定性	50
3.4 结论.....	53
参考文献.....	54
第四章 金属有机化合物的芳香性理论研究.....	59
4.1 前言	59
4.2 计算方法.....	61
4.3 结果和讨论.....	62
4.3.1 金属杂环丁二烯衍生物的结构	62
4.3.2 金属杂环丁二烯衍生物的芳香性及电子结构	63
4.3.3 配体和金属原子对芳香性的影响	66
4.4 结论.....	71
参考文献	72
第五章 总结与展望.....	77
5.1 工作总结.....	77
5.2 工作展望.....	78
论文发表情况	79
致谢... ..	80

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	II
 Chapter 1 Introduction.....	 1
1.1 Introduction of Aromaticity	1
1.2 Criteria of Aromaticity	2
1.2.1 Reactivity Criteria.....	2
1.2.2 Structural Criteria	3
1.2.2.1 The Julg Concept A_j	3
1.2.2.2 The Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA).....	3
1.2.3 Energetic Criteria.....	6
1.2.4 Electron Delocalization-Based Aromaticity Criteria.....	8
1.2.5 Magnetic Criteria.....	10
1.2.5.1 ^1H NMR Chemical Shifts.....	10
1.2.5.2 Li^+ NMR Chemical	11
1.2.5.3 Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS).....	12
1.3 Excited-State Aromaticity	13
1.4 Aromaticity of Metallacycles.....	15
1.5 Motivations and Objectives of This Dissertation	15
References	17
 Chapter 2 Theoretical Study on the Excited-State Aromaticity of	
Five-Membered Heterocyclic Rings	28
2.1 Introduction	28
2.2 Computational Method.....	29
2.3 Results and Discussion	32
2.4 Conclusions	39

References	40
 Chapter 3 Theoretical Study on the Aromaticity and Stability of Diazabenzenes	 46
3.1 Introduction	46
3.2 Computational Method.....	47
3.3 Results and Discussion	47
3.3.1 Aromaticity of Halogenated Diazabenzenes	47
3.3.2 Stability of Halogenated Diazabenzenes	50
3.3 Conclusions	53
References	54
 Chapter 4 Theoretical Study on the Aromaticity of Organometallic Compounds	 59
4.1 Introduction	59
4.2 Computational Method.....	61
4.3 Results and Discussion	62
4.3.1 Structures of Metallacyclobutadiene Derivatives.....	62
4.3.2 Aromaticity and Electronic Structures of Metallacyclobutadiene Derivatives	63
4.3.3 Ligand and Metal Center Effects on the Aromaticity	66
4.4 Conclusions	71
References.....	72
 Chapter 5 Conclusions and Future Work.....	 77
5.1 Conclusions	77
5.2 Future Work	78

CONTENTS

List of Publication... 79

Acknowledgements... 80

摘要

毫无疑问,芳香性在化学中有着至关重要的作用,经常被用来解释化合物的稳定性和反应性。芳香性自从被提出以来,一直都是化学家们的研究热点。由于芳香性不能被直接测量,芳香性仍然没有明确的定义。Schleyer 等人认为芳香性是电子在二维或三维闭合环内的离域。芳香化合物具有一些与众不同的特性,比如特殊的反应性、键长趋于平均化、更低的能量,诱导环电流及磁性特征。根据芳香化合物的特征,化学家们提出了许多评估芳香性的准则,比如反应性准则、结构准则、能量准则、磁性准则等,其中异构化稳定化能和核独立化学位移被广泛用来评估芳香性和反芳香性。本论文以杂环及金属有机化合物为研究对象,具体研究内容如下:

1. 运用密度泛函理论研究了五元杂环体系在最低三重激发态下的芳香性。理论研究表明,五元杂环的激发态芳香性与 Baird 规则预测的结果一致。同时,茚-异茚异构稳定化能更适合评估该体系的芳香性,而且 $\text{NICS}(1)_{zz}$ 比其他 NICS 指数能够更准确地判断不同五元环在最低三重激发态的芳香性。最低三重激发态下自旋密度分布不均匀,主要分布在杂原子及其相邻的碳原子上,且自旋密度分布与芳香性有一定相关性。

2. 运用密度泛函理论研究了单取代二氮苯的芳香性和稳定性。二氮苯的稳定性并不是由芳香性决定的,而是由分子内部的相互作用决定的。不同卤原子取代二氮苯稳定性顺序不同,可能与卤原子的电负性及半径有关。

3. 一个金属片段能够同时稳定两个环丁二烯和一个戊搭烯。理论计算结果表明,在环丁二烯和戊搭烯中引入金属片段,能够大幅度地降低它们的反芳香性,提高它们的稳定性。配体及金属都能在一定程度上影响这类化合物的反芳香性及稳定性。

关键词: 芳香性; 反芳香性; 稳定化能; 核独立化学位移

Abstract

There is no doubt that aromaticity plays a fundamental role in current chemistry, aromaticity is always used to explain molecular stability and reactivity. Aromaticity has always been a hot issue since it was proposed. As aromaticity cannot be measured directly, there is still no clear and unambiguous definition of aromaticity. Schleyer et al. consider aromaticity as a manifestation of electron delocalization in closed circuits, either in two or in three dimensions. Aromatic compounds demonstrate some distinctive characters, such as unusual reactivity, a tendency toward bond length equalization, lower energies, induced currents, magnetic properties. Chemists have proposed many criterion for the evaluation of aromaticity, for example reactivity criteria, structural criteria, energetic criteria, magnetic criteria, isomerization stabilization energy and nucleus-independent chemical shifts have been extensively used to asses aromaticity and antiaromaticity. This thesis investigates the properties of heterocycles and organometallics, the specific contents are summarized as follows:

1. Density functional theory (DFT) was used to investigate aromaticity of five-membered heterocyclic rings in the lowest triplet state. The results suggest that aromaticity of these five-membered heterocyclic rings are consistent with the predictions of Baird's rule. Besides, indene-isoindene isomerization stabilization energy is more reliable to evaluate aromaticity of these compounds, and NICS(1)_{zz} performs best to evaluate triplet aromaticity in these five-membered rings. Spin densities are not evenly distributed under the lowest triplet state, they are mainly located at the heteroatoms and those carbon atoms adjacent to heteroatoms.

2. DFT was used to investigate stabilization and aromaticity of mono-halo-substituted diazabenzenes. Aromaticity of these diazabenzenes is just a small stabilizing factor, their stabilization depend on interactions in the formation of chemical bonds. The aromaticity and stability orderings of these halo-substituted diazabenzenes change with halo-substituents, it may be caused by their electronegativity and radii.

3. Two cyclobutadienes and a pentalene can be stabilized by a metal fragment.

DFT calculations indicate that antiaromaticity of cyclobutadienes and pentalene can be largely reduced by introducing a metal fragment, resulting in their enhanced stability. Both ligands and transition metals can influence the antiaromaticity and stability of these compounds.

Keywords: Aromaticity; Antiaromaticity; Stabilization Energy; Nucleus-Independent Chemical Shifts

第一章 绪论

1.1 芳香性简介

作为化学中最基本的概念之一,芳香性一直受到实验和理论化学家的长期关注^[1-9]。1825 年, Faraday^[10]蒸馏分离得到了苯。最初,只有苯和它的同系物被认为是芳香族化合物,后来,芳香族化合物的范围不断扩大,萘、蒽、菲先后被确定为芳香族化合物,19 世纪末五元杂环(噻吩、吡咯等)也被确定具有芳香性^[11]。1954 年, Doering 和 Knox^[12] 实验上成功制备卓鎗离子, $C_7H_7^+$,首次证实 Hückel 规则: $[4n + 2] \pi$ 电子的轮烯是芳香性的, $[4n] \pi$ 电子的轮烯是反芳香性的^[13, 14]。1979 年, Thorn 和 Hoffmann^[15]预言金属苯化合物可以稳定存在。三年后, Roper^[16]首次合成分离得到了钌苯化合物。

芳香族化合物具有电子高度离域的环或其他闭壳层结构,使得这类分子与其他分子相比具有更低的能量,平均化的键长,各向异性的磁化率,向低场移动的 1H NMR 化学位移,更高能量的紫外光谱,和高度对称的红外/拉曼光谱等特性^[11, 17]。在过去的三十多年来,芳香性研究获得了巨大的进步,极大地扩展了芳香性概念,尤其是发现了很多新型芳香性,比如同芳香性^[18],激发态芳香性^[19-22],球形芳香性^[23-26], Möbius 芳香性^[3, 27-30],超共轭芳香性^[31],以及金属芳香性^[9, 32-34]。

虽然,人们经常使用芳香性这一概念,并一直对其进行深入研究,与其他常见化学概念(电荷,化学键,超共轭,电负性等)一样,芳香性缺乏明确的定义,也不能从实验上直接测量。换句话说,芳香性是一个虚拟量,而不是物理可观测量。随着时间的推移,芳香性这个概念也在不断衍变^[35-38]。

20 世纪 60 年代,大多数化学认为芳香族化合物满足下列条件^[17]:

- (1) (平面) π 电子离域的环状分子
- (2) 比对应的开环化合物能量上更稳定
- (3) 键长介于单、双键之间
- (4) 在外加磁场下产生 π 电子离域诱导环电流,抗磁性增强,环外氢的化学位移向低场移动
- (5) 易于取代难于加成
- (6) 具有更高能的紫外/可见吸收光谱和更加对称的红外光谱

Schleyer 和 Chen^[11]是这样定义芳香性的：“芳香性是电子在二维或三维闭合环内的离域。”毫无疑问，电子离域是芳香族化合物的一个重要特征。电子离域，尤其是 π 电子离域，能够使分子更加稳定的观点已经被广泛接受。芳香族化合物的另一特征是对称性，虽然并不是所有的芳香族化合物都具有对称性。基于芳香族化合物的闭壳层或相同自旋密度的半充满电子结构，化学家们提出了 $[4n + 2]$ Hückel 规则^[14]， $[4n]$ Baird 规则^[39]， $[2n + 2]$ Wade-Mingos 规则^[40, 41]， $[2(n+1)^2]$ Hirsch 规则^[24] 或 $[2n^2 + 2n + 1]$ 规则^[42]。芳香族化合物的这种特殊电子结构解释了它们显著的稳定性，以及较低的反应性，另外它们还具有不寻常的化学和物理性质，包括键长趋于平均化，特殊的反应性和光谱、磁性。有文献报道，苯及其同系物的键长平均化不是由 π 电子体系而是 σ 电子体系决定的^[43-49]。

在先前研究的基础上^[17, 50-54]，Krygowski 和 Szatyłowicz^[55]认为芳香性是具有 π 电子离域的环境分子的下列特征的综合表现：

- (1) 比开环类似物的键长更短
- (2) 比开环类似物的能量更低
- (3) 化学反应中倾向于保持 π 电子结构
- (4) 在磁场下产生抗磁性诱导环电流

如果 π 电子环状体系满足以上四条标准，那么这个体系就是完全芳香的。如果只满足部分标准，那么该体系就被认为是部分芳香的。由于芳香性具有多维性，并且不能被直接测量，对于某些化合物使用不同的方法评估得到的芳香性会有所不同^[56]，于是，大家普遍认为化合物的芳香性应该采用多种不同的方法予以评估^[57, 58]。

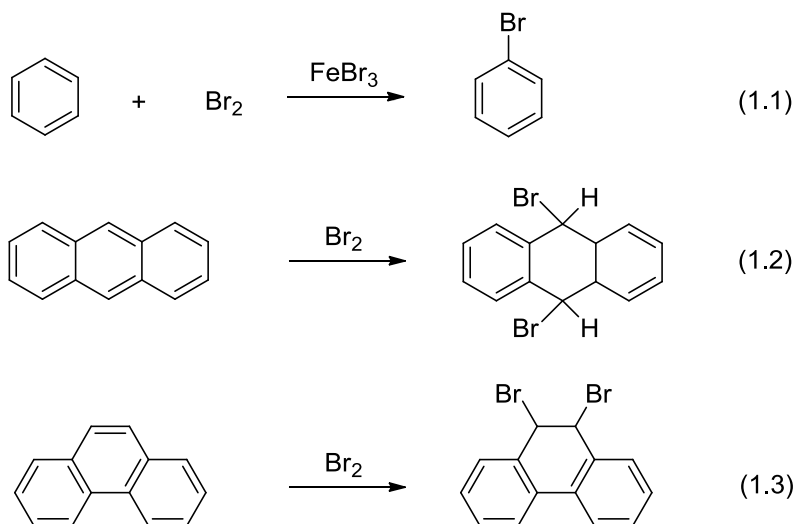
1.2 芳香性的衡量方法

1.2.1 化学反应性准则

化学反应性与芳香性密切相关，在化学反应中，芳香族化合物倾向于维持 π 电子体系。但是这种易于取代难以加成的反应特性很难定量分析。化合物的反应特性定性曾被用来它们的判断芳香性^[59-61]。由于反应性是受过渡态和初态之间能量差值控制的而不仅仅是初态的能量，芳香性又是初态的一种特性，因此这种方法的应用范围很有限，不能作为芳香性的判据。并不是所有的芳香族化合物都具

有易于亲电取代难以加成的反应特性, 比如蒽和菲就非常容易发生加成反应(eq 1.2, 1.3)^[11], 还有一些芳香性体系, 比如富勒烯, 没有氢原子, 无法发生取代反应^[23]。

Scheme 1.1 Reactivity characteristics of benzene, anthracene, phenanthrene.



1.2.2 结构准则

1.2.2.1 Julg 概念 A_j

1967 年, Julg 等^[52]第一次提出了基于分子结构判断芳香性的方法, 建立了一个碳环 π 电子体系碳碳键长的归一化公式:

$$A_j = 1 - \frac{225}{n} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{R_i}{R_{av}}\right)^2 \quad (1.4)$$

n 是碳碳键的数目, R_i 表示碳碳键长, R_{av} 是所有键长的平均值。归一化常数 225, 对于苯的 Kekulé 式结构, $A_j = 0$; 对于任何等键长体系, $A_j = 1$ 。通常情况下, 该方法只适用于判断全碳体系的芳香性, 虽然在某些情况下, 只考虑碳碳键, A_j 也可以判断氮杂 π 电子体系的芳香性^[62]。

1.2.2.2 芳香性谐振子模型 (HOMA)

1972 年, Kruszewski 和 Krygowski^[63]对 Julg 的方法进行了改进, 平均键长被最优键长 (R_{opt}) 所取代, 并假设最优键长存在于完全芳香体系。HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) 模型基于这样的假设: 化学键延长或收缩的谐振子能量取决于力常数, 与键长无关。最优键长就是将键长延长至单键键长或

压缩至双键键长时所需能量相同的键长。计算时，他们认为碳碳双键和碳碳单键的力常数关系为 2:1，并分别采用乙烷($R_{C-C} = 1.524 \text{ \AA}$)和乙烯($R_{C=C} = 1.334 \text{ \AA}$)碳碳单键和双键作为参考值^[64]，这样 R_{opt} 的计算公式如下：

$$R_{opt} = (R_{C-C} + 2R_{C=C})/3 = 1.397 \text{ \AA} \quad (1.5)$$

这与 10 K 下 X-射线衍射测得的苯的碳碳键长 $1.398 \text{ \AA}$ 十分吻合^[65]。

HOMA 的计算公式如下：

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_i^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad (1.6)$$

n 是需要考虑的碳碳键的数目， R_{opt} 是最优键长， R_i 是实验测得的或理论计算得到的键长， α 是经验常数。当归一化常数 $\alpha = 98.89$ 时，对于非芳香性体系 $HOMA = 0$ ，如果芳香性体系的所有键长都为最优键长，即 $1.397 \text{ \AA}$ ，则 $HOMA = 1$ 。

1993 年，Krygowski^[66]从以下两个方面对芳香谐振子模型进行改进：

- (1) 根据碳氮键、碳氧键、碳磷键、碳硫键、氮氮键、氮氧键拓展到杂环化合物
- (2) 根据 1,3-丁二烯的碳碳单键键长($1.467 \text{ \AA}$)和碳碳双键键长($1.349 \text{ \AA}$)计算最优键长 R_{opt} ^[67]

碳碳单键和碳碳双键键长分别用 R_s, R_d 表示，最优键长 R_{opt} ，归一化常数 α ，以及 HOMA 的计算公式如下：

$$R_{opt} = (R_s + \omega R_d)/(1 + \omega) \quad (1.7)$$

$$\alpha = 2 \left[(R_s - R_{opt})^2 + (R_d - R_{opt})^2 \right]^{-1} \quad (1.8)$$

$$HOMA = 1 - \left\{ \alpha(CC) \sum [R(CC)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(CX) \sum [R(CX)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(CY) \sum [R(CY)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(XY) \sum [R(XY)_{opt} - R_i]^2 \right\} / n \quad (1.9)$$

HOMA 的计算公式可以简化为如下所示^[55]：

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha_j}{n} \sum_i^n (R_{opt,j} - R_{j,i})^2 \quad (1.10)$$

ω 是双键和单键的比例系数，仍然设定 $\omega = 2$ ； j 代表了不同的化学键：碳碳键，碳氮键、碳氧键、碳磷键、碳硫键、氮氮键、氮氧键等。另外他还给出了 HOMA 的各种化学键所对应的参数(Table 1.1)。

Table 1.1 Parameters of the HOMA Model.

type of bond	R_s (Å)	R_d (Å)	R_{opt} (Å)	α
CC ^a	1.467	1.349	1.388	257.7
CN ^b	1.465	1.269	1.334	93.52
CO ^c	1.367	1.217	1.265	157.38
CP ^d	1.814	1.640	1.698	118.91
CS ^e	1.807	1.611	1.677	94.09
NN ^f	1.420	1.254	1.309	130.33
NO ^g	1.415	1.164	1.248	57.21

^a Based on butadiene-1,3. ^b Based on H_2NCH_3 and $HN=CH_2$. ^c Based on $HCOOH$ monomer. ^d Based on $H_2C=PCH_3$. ^e Based on $S(CH_3)_2$ and $H_2C=S$. ^f Based on $(CH_3)_2C=N-N(CH_3)_2$ and $H_2C=S$. ^g Based on $CH_3ON=O$.

Table 1.2 Parameters for HOMHED Index.

type of bond	R_s (Å)	R_d (Å)	R_{opt} (Å)	α
CC	1.530	1.316	1.387	78.6
CN	1.484	1.271	1.339	87.4
CO	1.426	1.210	1.282	77.2
CS	1.819	1.559	1.672	74.4
NN	1.454	1.240	1.311	78.6
NO	1.463	1.218	1.300	60.0
NS	1.765	1.541	1.616	71.7

2012 年, Frizzo 和 Martins^[68]采用实验上测得的碳碳键、碳氮键、碳氧键、碳硫键、氮氮键、氮氧键、氮硫键的键长计算各项 HOMA (R_s , R_d , R_{opt} , α)参数, 经过 Martins 改进的这种方法被称为 HOMHED (Harmonic Oscillator Model of Heterocycle Electron Delocalization)。这里所使用的键长是 X-射线和中子衍射数据库中各种化学键键长的平均值, 而不是某一化合物的键长(Table 1.2)。

由于 HOMA 和 HOMHED 计算 R_{opt} 和 α 所采用的键长不同, 造成这两种方

法计算的化合物的芳香性不一致。在 HOMA 中, 碳碳键、碳氧键、碳氮键的键长是 1, 3-丁二烯、甲酸单体、甲胺的键长作为参考值, 这一体系涉及共振效应; 对于 HOMHED 这种方法, 单键中存在 sp^3 杂化的原子, 单键键长必然会更长, 使得 α 值较小。

在使用基于分子结构的芳香性判据时, 需要选择合适的参数作为参考, 因而限制了这类方法的应用。某种程度上, 实验数据和量子化学结构数据都能够影响计算结果的准确性和精确性。因此, 一个行之有效的定量判断芳香性的谐振子模型需要大量数据。虽然如此, 基于结构的芳香性指数有以下优点:

- (1) 这些方法不仅可以判断整个分子的芳香性, 也可以用来判断分子中某一个环的芳香性, 甚至任何分子的任一 π 电子片段
- (2) 大部分情况下, 这些方法与其他类型的方法之间有很好的相关性, 通常这些方法与能量方法的相关性比与磁性方法之间的相关性要好

1.2.3 能量准则

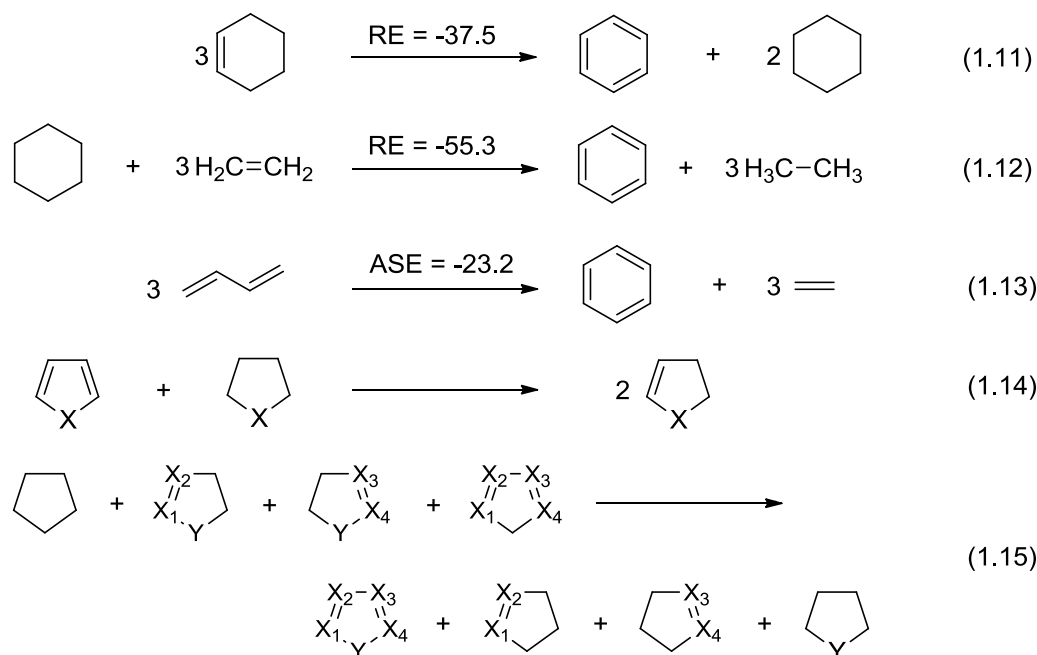
芳香族化合物与它相应的开环化合物相比, 具有更高的热力学稳定性, 而能量又是一个可测量的物理量。大多数情况下, 能量与测量方法密切相关, 因此, 选择合适的参考体系显得尤为重要。

Pauling 和 Wheland^[69]在共价键理论中提出了共振能(Resonance Energy, RE)概念, 随后化学家们开始从共振能的角度衡量芳香性, Scheme 1.2 中列出了两种最有名的评估共振能的方法。

1936 年, Kistyakowski^[70]提出了著名的衡量共振能的化学等键式(eq 1.11), 但是该共振式采用环己烯作为参考物, 忽略了环己烯环张力的影响, 这种环张力在苯分子中不会影响它的共振能。为了尽可能的减小环张力的影响, Chesnut^[71]提出了化学等键式 eq 1.12, 减少了环己烯和环己烷的数量, 增加了乙烯和乙烷。

另外, Dewar 和 Schmeising^[72]指出在 eq 1.11 中, 环己烯分子内存在 sp^2 - sp^3 共轭效应和 C-H 键的超共轭效应, 能够使环己烯分子更加稳定, 而这两种效应在苯分子中是不存在的。因此, 他们提出了化学等键式 eq 1.13 衡量苯的芳香性, 采用这种方法测得的能量被称为芳香稳定化能(Aromatic Stabilization Energy, ASE)。在 Scheme 1.2 中, RE 和 ASE 数据均来自 ref 54。

Scheme 1.2 RE and ASE methods applied to six- and five-membered rings. The energies are given in kcal/mol.

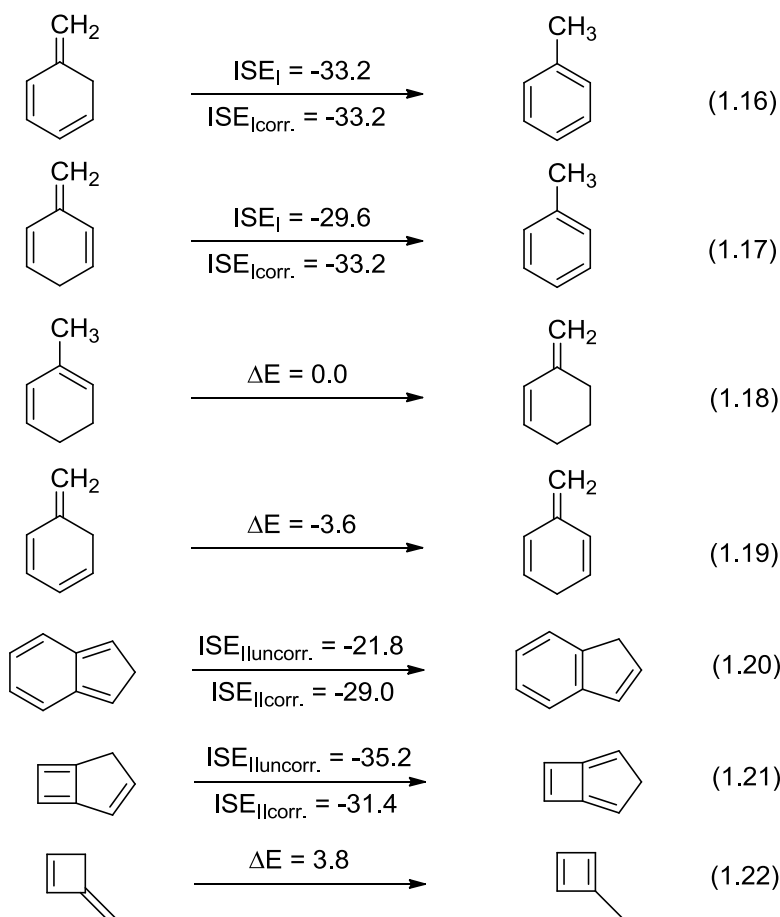


1995 年, Schleyer^[62]采用 eq 1.14 评估五元环体系的芳香性, 拓展了芳香稳定化能的应用范围。2002 年, 他们^[58]又对 eq 1.14 进行了改进(eq 1.15), 不仅进一步扩大了应用范围, 还减小了测量误差。Cyranski^[73]认为 eq 1.15 全部使用五元环作为参考, 能够更有效地减小环张力和其他因素引起的误差。

虽然评估芳香性的方法有了很大改进, 以上各方法仍然无法完全消除环张力, 杂化方式的改变, 杂原子的孤对电子等因素所带来的影响。为了消除以上因素对测量芳香性的干扰, 2002 年, Schleyer^[74]提出了甲基-亚甲基异构稳定化能 (Methyl-Methylene Isomerization Stabilization Energy, ISE) 的方法(eq 1.15, 1.16), 这种方法被称为 ISE_I。由于 eq 1.16 和 eq 1.17 中都存在顺式和反式共轭二烯烃的差别, 采用 eq 1.18 对 eq 1.16 进行校正, eq 1.18 和 eq 1.19 同时对 eq 1.17 进行校正。在这种异构化方法中, 亚甲基化过程中会改变一个环内碳杂化方式, 由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化。一年以后, Schleyer^[75]等又提出了另外一种异构化的方法, 茚-异茚异构稳定化能 (Indene-Isoindene Isomerization Stabilization Energy) (eq 1.20-1.22), 该异构化能被称为 ISE_{II}, 该方法中两个异构体环上碳原子都是 sp^2 杂化的。这种方法同样需要校正顺式和反式共轭二烯烃的差别, 在 eq 1.20 中存在两组顺式和反式共轭二烯, 需要校正两次, eq 1.21 中只存在一组顺式和反式共

轭二烯烃的差别，只需要 eq 1.22 校正一次。该方法也可以用来评估其他环的芳香性^[76]。

Scheme 1.3 ISE methods applied to benzene and cyclobutadiene. The energies are given in kcal/mol.



1.2.4 电子离域准则

分子的结构、稳定性、磁性、反应性等性质可以用共轭效应、超共轭效应、芳香性等概念予以解释，这些概念都跟电子离域有关，化学家们已经发展了一些定量分析电子离域效应的方法^[77-80]。

1998 年，Wallenborn 等^[81]采用诱导电流的各向异性证明周环反应过渡态的芳香性。2001 年，Herges^[82]详细研究了 Wallenborn 的方法，并提议把能够应用于任何体系(不仅仅是环状体系)的 ACID (Anisotropy of the Induced Current Density)作为一个普适性方法。与之前的方法不同，ACID 可以直观呈现离域电

子云，是一个定量衡量共轭效应(不仅芳香性)的简单方法。ACID 是一种很有用的方法，化学家们通过它可以很方便的解释立体化学反应、结构中的立体电子效应，也可以用来解释很多体系的其他性质。ACID 函数主要代表了原子间(即离域电子)电流的各向异性。

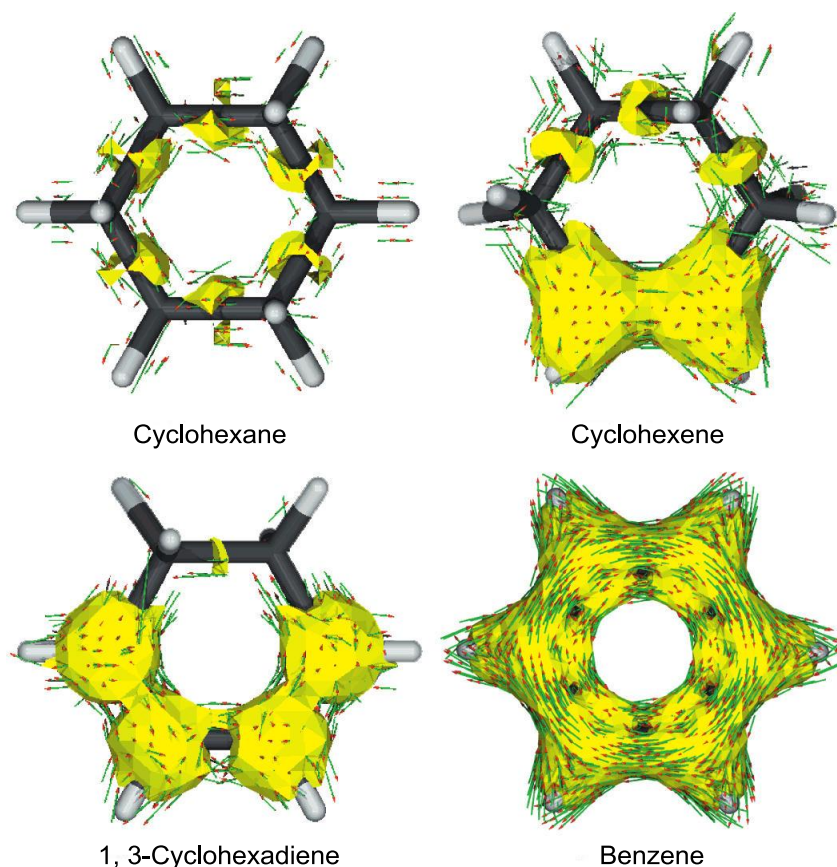


Figure 1.1 Isosurfaces of the anisotropy of the induced current density (ACID) of cyclohexane, cyclohexene, 1, 3-cyclohexadiene, and benzene at an isosurface value of 0.05. Current density vectors are plotted onto the isosurface. The vector of the magnetic field is perpendicular to the ring plane (in the case of cyclohexane C1, C2 and the midpoint of the C4-C5 bond and in cyclohexene C2, C3 and the midpoint of the C5-C6 bond define an approximate ring plane).

标记 ACID 梯度场矢量可以实现 ACID 的可视化，为了区分抗磁性环电流和顺磁性环电流的各向异性，把电子云密度矢量标记在 ACID 表面，箭头的长度表示在这个点上电流密度的绝对值。

在这里，给出了环己烷、环己烯、1, 3-环己二烯、苯的 ACID 等值面(Fig 1.1)^[82]。

与通常大家接受的离域一样，环己烷具有很小一部分各向异性。在环己烯中，包裹着两个 sp^2 碳原子的边界面代表了碳碳双键。在 1,3-环己二烯中，同时存在的两个碳碳双键的边界面链接在一起，表示两个碳碳双键之间存在共轭效应。苯分子的 ACID 等值面具有圆环拓扑结构，标记在等值面顶部的电流密度矢量显示苯分子具有很强的抗磁性环电流。

ACID 是一个直观的并且普遍适用的可视化电子离域和共轭的方法，它直接源自于量子理论计算，没有需要校正的经验参数。但是这种方法不能呈现电荷分布，只显示未被定域在原子核的离域电子。

1.2.5 磁性准则

1.2.5.1 ^1H NMR 化学位移

垂直于分子平面的外部磁场能够诱导产生抗磁性环电流，这个环电流会产生一个与外加磁场方向相反的二级磁场，使得该磁场附近的原子具有特征化学位移。

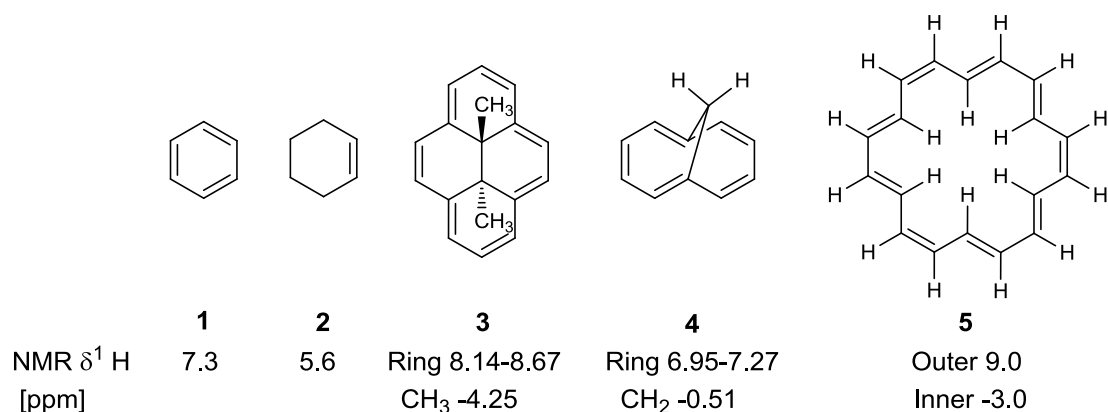


Figure 1.2 ^1H NMR (ppm) chemical shifts of compounds 1-5.

实验上， ^1H 化学位移可能是最被频繁使用的判断芳香性或反芳香性的方法 (Fig. 1.2)^[11]。苯上 H (7.26 ppm) 受到的去屏蔽效应要比环己烯烯烃 H (5.6 ppm) 受到的去屏蔽效应更强，这在某种程度上反应了外加磁场诱导的分子环电流强度。诱导环电流对环平面上氢的影响要比对环平面外氢的影响大(3-4)。事实上，环内氢向高场移动(磁屏蔽效应)，环外氢向低场移动。芳香化合物 18-轮烯(5)就是一个很好例子：环外氢的化学位移是 9.0 ppm，环内氢的化学位移是 -3.0 ppm。形成鲜明对比的是反芳香性的含有 20 个 π 电子 18-轮烯负离子，具有相反的 ^1H 化学位移： -1.13 ppm (环外氢)，28.1 ppm 和 29.5 ppm (环内氢)^[83]。

然而，芳香烃的氢化学位移不仅仅取决于环电流效应，还受到其他因素的影响。聚烯烃(6-8, Fig. 1.3)具有类似芳香烃的化学位移，但是它们却不是芳香化合物^[84]。

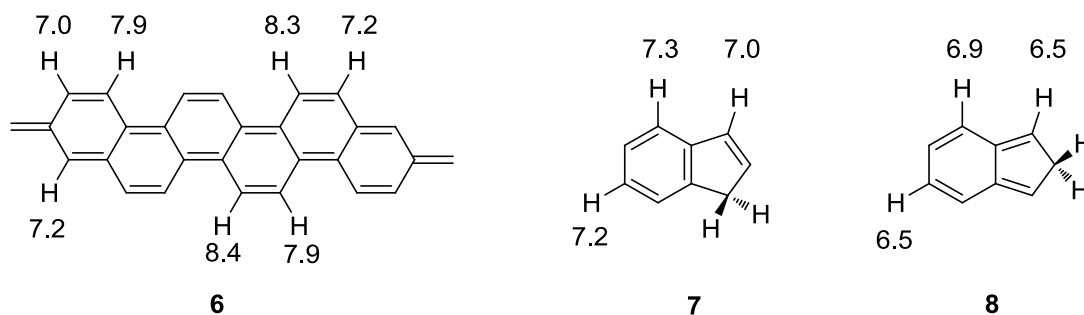


Figure 1.3 ^1H NMR (ppm) chemical shifts of compounds 6-8.

1.2.5.2 Li^+ NMR 化学位移

化学上，采用不同的理论计算方法计算核磁共振化学位移已经成为了一种普遍手段^[85-87]。由于具有磁活性的原子核对周围的电子结构十分敏感，这些原子核可以用来探测附近的磁屏蔽效应。 ^1H NMR 化学位移经常被用来描述芳香性，但是大部分芳香体系太小，无法容纳氢质子，取而代之的是使用桥上氢的化学位移探测化合物芳香性和反芳香性^[88]。

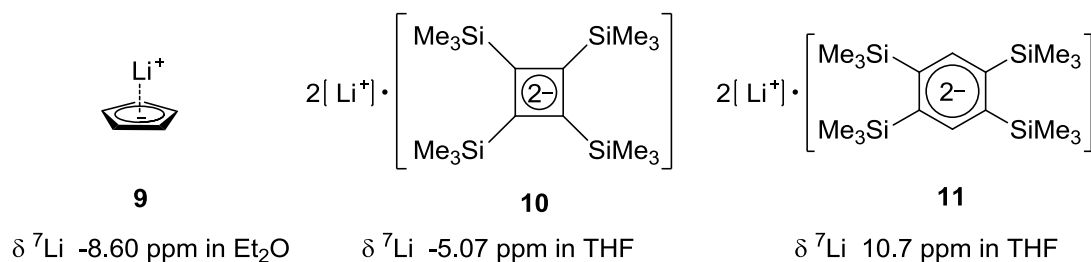


Figure 1.4 ^7Li NMR (ppm) chemical shifts of compounds 9-11.

与 ^1H NMR 化学位移一样，在发展核独立化学位移(NICS)之前， ^7Li 化学位移被用来探测电子离域。在检测前，锂离子被放在芳香性体系 π 面的理想位置。静电作用下的锂在实验上的化学位移（以锂盐的核磁共振化学位移作为参考）通常近似为零，化合物不同会有小的变动。受到诱导环电流的影响， Li^+ 的芳香化

合物配合物具有重要的 ^7Li NMR 信号屏蔽。环戊二烯基负离子具有高度抗磁性的 6π 电子环电流,使得在实验上环戊二烯基锂(**9**)的 ^7Li NMR 信号不同寻常的向高场移动,在乙醚中的化学位移为 $-8.60\text{ ppm}^{[89]}$,在二氧六环、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚中的化学位移分别为 $-8.68, -8.37, -8.67, -8.35\text{ ppm}^{[90, 91]}$ 。高度磁屏蔽的 ^7Li NMR 化学位移(-5.07 ppm)证明拥有 6 个 π 电子的四(三甲基硅基)环丁二烯负二价离子(**10**)是芳香性的^[92],而拥有 8 个 π 电子的化合物 **11** 的 ^7Li NMR 化学位移却是 10.7 ppm ,说明该化合物是反芳香的^[93],这是因为 8π 电子体系在磁场下能够产生很强的顺磁性环电流。实验上的 ^7Li NMR 化学位移值能够很好地被现代计算化学予以验证。2000 年 Schleyer 和 McKee^[11]通过理论计算发现 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{R}_4$ 的 ^7Li NMR 化学位移在 -3 ppm 左右,从理论上证实这些 6π 电子体系具有很强的抗磁性环电流,即它们是芳香化合物。但是,这种方法有一个缺点, Li^+ 到 π 平面的距离为 $2\text{ \AA}$ 左右,甚至更长,环电流对 Li^+ 的影响很小,低估了化合物的芳香性/反芳香性。另外,符合要求的 Li^+ 配合物并不多,因此能够使用 Li^+ 判断芳香性的化合物十分有限。

1.2.5.3 核独立化学位移(NICS)

核独立化学位移(Nucleus Independent Chemical Shifts, NICS)是从 ^1H NMR 和 $^7\text{Li}^+$ NMR 发展而来的,由于探测原子 H 和 Li 能够干扰体系的波函数,为了消除这种干扰因素,1996 年 Schleyer^[94]等提出了 NICS 方法。

为了与传统的核磁共振相一致,在分子附近特定的点计算的磁屏蔽值取相反数即为 NICS 值。在环的中心及其垂线上的特定点设置无重量的虚原子(Bq),计算它们的 NICS 值,环或笼内的负的 NICS 值说明分子中具有抗磁性环电流,是芳香化合物,而正的 NICS 值则说明分子中具有顺磁性环电流,那么该分子就是反芳香性的。

由于 NICS 是建立在芳香性的本质——电子离域的基础上, NICS 有以下优点^[11]:

- (1) 不需要参考化合物
- (2) NICS 值在一定程度上受环的大小影响,环越大, NICS 值越小^[95]
- (3) NICS 值与 π 电子数密切相关, 10π 电子体系的 NICS 值比 6π 电子体系的 NICS 值大,比如环辛四烯正二价离子和负二价离子

- (4) 在评估相似化合物的芳香性时, NICS 与基于能量^[96]、结构^[97]以及其他磁性方法^[58]具有很好的相关性。
- (5) 使用标准程序 Gaussian 98, Gaussian 03, ADF, deMon 能够很容易地计算 NICS 值。

采用一种不可测量的指数(NICS)去评估无形的芳香性引起了实验化学家和理论化学家的怀疑^[98, 99]。事实上, 实验上存在极少的例子可以证明用 NICS 评估芳香性是可行的。将探测原子放在远离分子而又合理的位置能够很好地评估磁屏蔽效应。比如, 放在富勒烯中心的 ^3He 的化学位移与 NICS 值十分接近^[23]。这两种方法都是表征富勒烯电子离域的有效手段。

虽然不能从实验上直接证实, NICS 现在已经被化学界广泛接受。NICS 值不仅取决于 π 电子, 同时还受到其他磁屏蔽因素的影响, 比如化学键的定域流动, 孤对电子, 核电子等。有机化合物的化学位移还受到 CC 和 CH 键的 σ 骨架影响, 因此非芳香化合物、饱和化合物、不饱和碳氢环的 NICS 值都不一定为零。当体系半径足够大时, NICS 才能作为一种评估环形电子离域的恰当方法, 这时 σ 轨道对 NICS 的贡献很小。对于平面或近似平面的分子, 在环平面中心上方 1 Å 处, σ 骨架只有很小的贡献, π 分子轨道的贡献达到最大。与 NICS(0) (分子中心的 NICS 值) 相比, NICS(1) 是评估 π 电子离域更好的选择^[100]。

NICS 方法的其中一个缺点是它只是局部芳香性的表征量, 虽然 Schleyer^[101]尝试用它表征整体芳香性。与其他判断芳香性的方法相比, NICS 值与环的大小有关, 数值取决于使用的理论计算方法^[102], 使 NICS 值很难用来直接比较性质大不相同的体系的芳香性^[103, 104]。另外, NICS 是一个纯粹的理论概念, 不能直接予以测量^[99]。即便如此, NICS 仍然是十分重要并被广泛应用的衡量芳香性的方法之一^[105]。总之, 基于磁性的 NICS 分析能够很好的衡量轮烯的芳香性/反芳香性^[106, 107]。

1.3 激发态芳香性

与芳香性被广泛用来解释基态的性质和反应, 形成鲜明对比的是, 芳香性很少用来解释激发态的性质和反应。传统上, 只在基态时才考虑分子芳香性/反芳香性。现在, 芳香性也可以解释单线态和三线态激发态的性质^[121]。

解释 π 共轭、芳香性、反芳香性的量子化学理论基础是由 Hückel^[13, 14]提出

的 LCAO-MO 理论,该理论现在被称为休克尔分子轨道(Hückel Molecular Orbital, HMO)理论。1972 年, Baird^[39]发现 $[4n]$ π 电子轮烯在 $\pi\pi^*$ 跃迁的最低三重激发态 (T_1 态)下是芳香性的,同样状态下 $[4n + 2]$ π 电子轮烯却是反芳香性的,现在这一规则被称为 Baird 规则。几年之后, Aihara^[108]发现轮烯分子从基态到 $\pi\pi^*$ 激发态, Hückel 共振能从正数变成负数或相反,这取决于轮烯具有 $[4n + 2]$ 还是 $[4n]$ π 电子。

Baird 和 Aihara 关于最低 $\pi\pi^*$ 激发态的芳香性和反芳香性的结论是建立在定性的理论和半经验计算的基础之上的, Janoschek^[109]第一次从实验上明确地表述了激发态的芳香性。他们采用受限制的组态相互影响的趋势对环丁二烯的 S_1 和 T_1 态进行计算,发现计算的键长交替出现,因此得到了环丁二烯在这种激发态下具有芳香性的结论。

1998 年,计算和理论两方面都获得了重大进展。首先, Schleyer 等人^[110]通过理论计算表明许多 $[4n]$ π 电子的中性轮烯分子或离子在最低三重激发态下是芳香性的。他们用核独立化学位移、磁化率、 ^1H NMR 化学位移、芳香稳定化能等方法证实从 S_0 (基态)到 T_1 (最低三重激发态)发生了芳香性/反芳香性的反转。随后,键长平均化和 D_{nh} 高度对称性也证实了它们的芳香性。Wöner 等人^[111-113]通过电子光谱证明环戊二烯正离子在 T_1 态具有 D_{5h} 对称性,说明该分子在这种状态下是芳香性的。其次,在同一年, Zilberg 和 Haas^[114]报道了 T_1 态双自由基的环丁二烯和环辛四烯的共价键理论分析。他们认为在 T_1 态仍然可以最大程度上保持对称性,由于未成对的两个单电子不能形成化学键,丧失了扭曲的能力。这样的体系拥有奇数个电子对,同时又有芳香稳定化能,它们在 T_1 态被认为是芳香性的。因此, T_1 态具有双自由基的 $[4n]$ π 电子轮烯可以看成是由未成对且自旋相同的 π 电子和具有 $[4n - 2]$ π 电子闭壳层的 Hückel 芳香环的 $[2 + [4n - 2]]$ π 电子组成的。

2008 年, Karadakov^[122, 115]用 CASSCF 方法计算了 T_1 态环丁二烯、苯、环辛四烯的 NICS 值,证明 Baird 规则可以用来判断分子在 T_1 态的芳香性,他认为这些结论说明共轭碳氢环的三线态芳香性是更广泛范围的激发态芳香性/反芳香性的一个特例。另外, Poater 等人^[116, 117]使用 π 离域指数 δ_π 研究一系列 π 电子中性或离子体系的 π 离域,发现 $[4n]$ π 和 $[4n + 2]$ π 电子化合物在 S_1 和 T_1 态分别是芳

香性的和反芳香性的。

虽然已经发展了几种定量描述化合物基态芳香性的方法,但是并不是所有的这些方法都能用来判断激发态芳香性。目前,人们已经证明能量(芳香稳定化能^[110]、异构稳定化能^[76, 118])、结构^[109, 119]、磁性^[110, 120, 121]、电子结构^[122, 123]等方法能够衡量激发态芳香性。同时,激发态分子的芳香性也会反过来使它们具有与基态分子不同的性质,比如更低的跃迁能级^[124, 125]、对称性的改变^[126, 127]、相反的诱导环电流及诱导磁场方向^[128]等。

1.4 金属有机化合物的芳香性

1979 年, Thorn 和 Hoffmann^[15]预言金属苯化合物可以稳定存在,三年后,该预言被 Roper^[16]予以证实。30 多年来,金属有机化学获得了巨大进步^[9, 32-34]。为了进一步分析金属化合物的性质,需要衡量它们的芳香性,然而,目前大部分方法都不适合直接衡量金属有机化合物的芳香性,比如 HOMA^[33]。已经证实的衡量金属有机化合物的芳香性比较可靠的方法有:分子轨道^[129-131]、芳香稳定化能^[132-134]、环电流^[99]、磁性判据^[135, 136]等。

芳香性本身就是一个十分复杂的现象,而金属有机化合物中金属和配体又会在衡量芳香性的过程中产生干扰,因此,很多情况下不能准确评估它们的芳香性。总之,金属有机化合物的芳香性不如全部由碳氢构成类似物的芳香性好。

1.5 本论文选题依据和研究内容

芳香性/反芳香性是有机化学中使用最频繁的一组概念,自从芳香性概念被提出以来,芳香性的涵义便被不断的扩充,但是,直到现在,芳香性仍然没有一个明确的定义。芳香族化合物具有很多特殊的性质,比如共平面或共球面、平均化的键长、更低的能量、易于取代难于加成的反应特性、抗磁性环电流、向低场移动的化学位移、特殊的紫外/可见光谱等,这说明芳香性不是化合物单纯的某一种性质,具有多重性,是一个十分复杂的现象。芳香性化合物的种种特性也被化学家们用来作为判断一个化合物是不是芳香性化合物的依据,经过长期不断的研究,化学家们提出了依据不同性质衡量芳香性的方法。最早提出来的判断方法是化学反应性,即芳香性化合物易于取代难于加成,直到现在实验化学家们仍然根据这一原则初步判断化合物是不是芳香性的;后来人们又根据芳香性化合物的特殊稳定性提出了共振能、芳香稳定化能、异构稳定化能等能量判据;芳香性化

合物由于其 π 电子可以在整个分子体系内离域，在外加磁场的作用下，能够产生诱导环电流，进而提出了环电流判据；外加磁场作用下产生的环电流又会产生次级磁场，该次级磁场的方向与外加磁场方向相反，由此使得芳香性分子具有特殊的磁性，于是化学家们又提出了很多磁性判据；芳香族化合物在结构上最直观的表现就是平均化的键长，介于单键、双键键长之间，然后人们又提出了各种结构判据。本论文从理论上主要研究杂环化合物和金属有机化合物的芳香性，旨在提供方便实用的判断芳香性的方法，为实验化学家提供理论支持。具体研究成果如下：

第二章介绍了五元杂环化合物在最低三重激发态下的芳香性。五元杂环化合物具有 $[4n]$ 或 $[4n + 2]$ π 电子，取决于杂原子的外层价电子数。根据 Baird 规则，在最低三重激发态下化合物的芳香性会发生逆转，具有与基态完全相反的芳香性。通过用芳香稳定化能和核独立化学位移两种不同的方法衡量最低三重激发态下不同五环杂环的芳香性，证明 Baird 规则是正确的。

第三章探讨了单卤代二氮苯的芳香性与稳定性之间的关系。二氮苯是一类具有广泛生物活性的化合物，实验上已经合成出了多种二氮苯的衍生物，可以作为药物和杀虫剂等。然而，对于二氮苯的理论研究鲜有报道。于是，我们运用密度泛函理论对单卤代二氮苯的稳定性和芳香性进行了系统的理论研究。计算结果表明，单卤代二氮苯的芳香性与稳定性没有明显的相关性，另外，芳香稳定化能与核独立化学位移给出的芳香性也不一致。

第四章研究了的金属有机化合物的芳香性和稳定性。戊搭烯和环丁二烯都是反芳香的化合物，引入金属原子可以显著降低它们的反芳香性，提高它们的稳定性。计算结果表明，金属原子可以同时稳定一个戊搭烯和两个环丁二烯分子，该结论可以为合成这类化合物提供理论指导。

参考文献

- [1] Schleyer P. v. R. Introduction: Aromaticity [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1115-1118.
- [2] Fowler P. W., Rees C. W., Soncini A. Aromaticity of Organic Heterocyclothiazenes and Analogues [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126: 11202-11212.
- [3] Rzepa H. S. Möbius Aromaticity and Delocalization [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3697-3715.
- [4] Schleyer P. v. R., Wu J. I., Cossio F. P., Fernández I. Aromaticity in Transition Structures [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43: 4909-4921.
- [5] Chen W., Li H., Widawsky J. R., Appayee C., Venkataraman L., Breslow R. Aromaticity Decreases Single-molecule Junction Conductance [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136: 918-920.
- [6] Poater J., Solà M., Vinas C., Teixidor F. π Aromaticity and Three-Dimensional Aromaticity: Two sides of the Same Coin? [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53: 12191-12195.
- [7] Wu J. I., Fernández I., Schleyer P. v. R. Description of Aromaticity in Porphyrinoids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 315-321.
- [8] Ottosson H., Borbas K. E. Aromaticity: A Light-Switched Yin and Yang Pair [J]. *Nat. Chem.*, **2015**, 7: 373-375.
- [9] Fernandez I., Frenking G., Merino G. Aromaticity of Metallabenzenes and Related Compounds [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, DOI: 10.1039/c1035cs00004a.
- [10] Faraday M. On New Compounds of Carbon and Hydrogen, and on Certain Other Products Obtained during the Decomposition of Oil by Heat [J]. *Philos. Trans. R. Soc.*, **1825**, 115: 440-466.
- [11] Chen Z., Wannere C. S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P. v. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3842-3888.
- [12] Von E. Doering W., Knox L. H. The Cycloheptatrienylium (Tropylium) Ion [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76: 3203-3206.
- [13] Hückel E. Quantum-theoretical Contributions to the Benzene Problem. I. The Electron Configuration of Benzene and Related Compounds [J]. *Z. Phys.*, **1931**, 70: 204-286.
- [14] Hückel E. The Theory of Unsaturated and Aromatic Compounds [J]. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, **1937**, 43: 752-788, 827-749.

- [15] Thorn D. L., Hoffmann R. Delocalization in Metallocycles [J]. *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3: 39-45.
- [16] Elliott G. P., Roper W. R., Waters J. M. Metallocyclohexatrienes or Metallabenzenes. Synthesis of Osmabenzene Derivatives and X-Ray Crystal Structure of Carbonylbis(triphenylphosphine)thiabicycloheptatriene [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 811-813.
- [17] Krygowski T. M., Cyrański M. K., Czarnocki Z., Häfeli G., Katritzky A. R. Aromaticity: A Theoretical Concept of Immense Practical Importance [J]. *Tetrahedron*, **2000**, 56: 1783-1796.
- [18] Williams R. V. Homoaromaticity [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1185-1204.
- [19] Baird N. C., West R. M. Quantum Organic Photochemistry. I. Intramolecular Potential Energy Surfaces for the Lowest ${}^3\pi\pi^*$ State of Polyenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93: 4427-4432.
- [20] Soncini A., Fowler P. W. Ring-Current Aromaticity in Open-Shell Systems [J]. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 450: 431-436.
- [21] Rosenberg M., Dahlstrand C., Kilsaa K., Ottosson H. Excited State Aromaticity and Antiaromaticity: Opportunities for Photophysical and Photochemical Rationalizations [J]. *Chem. Rev.*, **2014**, 114: 5379-5425.
- [22] Karadakov P. B. Ground- and Excited-State Aromaticity and Antiaromaticity in Benzene and Cyclobutadiene [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 7303-7309.
- [23] Bühl M., Hirsch A. Spherical Aromaticity of Fullerenes [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1153-1184.
- [24] Hirsch A., Chen Z., Jiao H. Spherical Aromaticity in I_h Symmetrical Fullerenes: The $2(N+1)^2$ Rule [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39: 3915-3917.
- [25] Poater J., Solà M. Open-shell Spherical Aromaticity: the $2N^2 + 2N + 1$ (with $S = N + 1/2$) Rule [J]. *Chem. Commun.*, **2011**, 47: 11647-11649.
- [26] Chen Z., King R. B. Spherical Aromaticity: Recent Work on Fullerenes, Polyhedral Boranes, and Related Structures [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3613-3642.
- [27] Mauksch M., Tsogoeva S. B. Demonstration of “Möbius” Aromaticity in Planar Metallocycles [J]. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16: 7843-7851.

- [28] Mucke E.-K., Schönborn B., Köhler F., Herges R. Stability and Aromaticity of Charged Möbius[4n]Annulenes [J]. *J. Org. Chem.*, **2011**, 76: 35-41.
- [29] Cha W.-Y., Yoneda T., Lee S., Lim J. M., Osuka A., Kim D. Deprotonation Induced Formation of Möbius Aromatic [32]Heptaphyrins [J]. *Chem. Commun.*, **2014**, 50: 548-550.
- [30] Higashino T., Soya T., Kim W., Kim D., Osuka A. A Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin Bearing a Diethylamine Group: A Rigid but Smooth Conjugation Circuit [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54: 5456-5459.
- [31] Kudavalli J. S., Boyd D. R., Coyne D., Keeffe J. R., Lawlor D. A., MacCormac A. C., More O'Ferrall R. A., Rao S. N., Sharma N. D. Hyperaromatic Stabilization of Arenium Ions [J]. *Org. Lett.*, **2010**, 12: 5550-5553.
- [32] Chen J., Jia G. Recent Development in the Chemistry of Transition Metal-Containing Metallabenzenes and Metallabenzynes [J]. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257: 2491-2521.
- [33] Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. Metalloaromaticity [J]. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2013**, 3: 105-122.
- [34] Landorf C. W., Haley M. M. Recent Advances in Metallabenzene Chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45: 3914-3936.
- [35] Breslow R., Brown J., Gajewski J. J. Antiaromaticity of Cyclopropenyl Anions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89: 4383-4390.
- [36] Katritzky A. R., Barczynski P., Musumarra G., Pisano D., Szafran M. Aromaticity as a Quantitative Concept. 1. A Statistical Demonstration of the Orthogonality of Classical and Magnetic Aromaticity in Five- and Six-Membered Heterocycles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111: 7-15.
- [37] Ichikawa H., Sakata K. Aromaticity/Antiaromaticity in Cyclic Conjugated Hydrocarbons [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, **2002**, 87: 135-144.
- [38] Caramori G. F., Thiago de Oliveira K. Aromaticity: Historical Evolution of the Concept and Quantitative Criteria [J]. *Quim. Nova*, **2009**, 32: 1871-1884.
- [39] Baird N. C. Quantum Organic Photochemistry. II. Resonance and Aromaticity in the Lowest $^3\pi\pi^*$ State of Cyclic Hydrocarbons [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94: 4941-4948.
- [40] Wilder P., Cash D. J., Wheland R. C., Wright G. W. Rearrangements of Dihydrodicyclopentadiene Derivatives in Phosphoric Acid. 1,4-Hydride Shifts [J]. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **1971**, 93: 791-793.
- [41] Mingos D. M. P. Polyhedral Skeletal Electron Pair Approach [J]. *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17: 311-319.
- [42] Poater J., Solà M. Open-shell Spherical Aromaticity: the $2N^2 + 2N + 1$ (with $S = N + 1/2$) Rule [J]. *Chem. Commun.*, **2011**, 47: 11647-11649.
- [43] Haas Y., Zilberg S. The $\nu_{14}(b_{2u})$ Mode of Benzene in S_0 and S_1 and the Distortive Nature of the π Electron System: Theory and Experiment [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117: 5387-5388.
- [44] Shaik S., Zilberg S., Haas Y. A Kekulé-Crossing Model for the “Anomalous” Behavior of the b_{2u} Modes of Aromatic Hydrocarbons in the Lowest Excited $^1B_{2u}$ State [J]. *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29: 211-218.
- [45] Shaik S., Shurki A., Danovich D., Hiberty P. C. A Different Story of π -Delocalization—The Distortivity of π -Electrons and Its Chemical Manifestations [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1501-1540.
- [46] Jug K., Hiberty P. C., Shaik S. σ - π Energy Separation in Modern Electronic Theory for Ground States of Conjugated Systems [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1477-1500.
- [47] Blancafort L., Solà M. Pseudo-Jahn-Teller Effect as the Origin of the Exalted Frequency of the b_{2u} Kekulé Mode in the $^1B_{2u}$ Excited State of Benzene [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110: 11219-11222.
- [48] Pierrefixe S. C. A. H., Bickelhaupt F. M. Aromaticity: Molecular-Orbital Picture of an Intuitive Concept [J]. *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13: 6321-6328.
- [49] Pierrefixe S. C. A. H., Bickelhaupt F. M. Aromaticity and Antiaromaticity in 4-, 6-, 8-, and 10-Membered Conjugated Hydrocarbon Rings [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 12816-12822.
- [50] Elvidge J. A., Jackman L. M. 181. Studies of Aromaticity by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Part I. 2-Pyridones and Related Systems [J]. *J. Chem. Soc. (Resumed)*, **1961**, 859-866.
- [51] Dewar M. J. S. A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry—VIII: Aromaticity and Electrocyclic Reactions [J]. *Tetrahedron*, **1966**, 22, Supplement 8: 75-92.
- [52] Julg A., François P. Recherches sur la Géométrie de Quelques Hydrocarbures Non-Alternants: Son Influence sur les Énergies de Transition, Une Nouvelle Définition de l'aromaticité [J].

- Theoretica chimica acta*, **1967**, 8: 249-259.
- [53] Krygowski T. M., Cyrański M. K. Structural Aspects of Aromaticity [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1385-1420.
- [54] Cyrański M. K. Energetic Aspects of Cyclic π -Electron Delocalization: Evaluation of the Methods of Estimating Aromatic Stabilization Energies [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3773-3811.
- [55] Krygowski T. M., Szatyłowicz H., Stasyuk O. A., Dominikowska J., Palusiak M. Aromaticity from the Viewpoint of Molecular Geometry: Application to Planar Systems [J]. *Chem. Rev.*, **2014**, 114: 6383-6422.
- [56] Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. On the Performance of Some Aromaticity Indices: A Critical Assessment Using a Test Set [J]. *J. Comput. Chem.*, **2008**, 29: 1543-1554.
- [57] Poater J., García-Cruz I., Illas F., Solà M. Discrepancy between Common Local Aromaticity Measures in a Series of Carbazole Derivatives [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6: 314-318.
- [58] Cyrański M. K., Krygowski T. M., Katritzky A. R., Schleyer P. v. R. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? [J]. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67: 1333-1338.
- [59] Krygowski T. M. Aromaticity and Classification of π -Electron Compounds [J]. *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11: 1311-1312.
- [60] Kruszewska J., Krygowski T. M. A Quantum-Chemical Approach to the Chemical Definition of Aromaticity [J]. *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11: 319-324.
- [61] Dixon W. T. Competition between Aromatic Substitution and Addition [J]. *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 612-616.
- [62] Schleyer P. v. R., Jiao H., Goldfuss B., Freeman P. K. Aromaticity and Antiaromaticity in Five-Membered C_4H_4X Ring Systems: "Classical" and "Magnetic" Concepts May Not Be "Orthogonal" [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34: 337-340.
- [63] Kruszewski J., Krygowski T. M. Definition of Aromaticity Basing on the Harmonic Oscillator Model [J]. *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 13: 3839-3842.
- [64] Bastiansen O., Trætteberg M. The Nature of Bonds between Carbon Atoms How They Vary with Environment [J]. *Tetrahedron*, **1962**, 17: 147-154.
- [65] Jeffrey G. A., Ruble J. R., McMullan R. K., Pople J. A. The Crystal Structure of Deuterated

- Benzene [J]. *Proc. R. Soc. London, A*, **1987**, 414: 47-57.
- [66] Krygowski T. M. Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems [J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1993**, 33: 70-78.
- [67] Kveseth K., Seip R., Kohl D. A. Conformational Analysis. The Structure and Torsional Potential of 1,3-Butadiene as Studied by Gas Electron Diffraction [J]. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1980**, A34: 31-42.
- [68] Frizzo C., Martins M. P. Aromaticity in Heterocycles: New HOMA Index Parametrization [J]. *Struct. Chem.*, **2012**, 23: 375-380.
- [69] Pauling L., Wheland G. W. The Nature of the Chemical Bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals [J]. *J. Chem. Phys.*, **1933**, 1: 362-374.
- [70] Kistiakowsky G. B., Ruhoff J. R., Smith H. A., Vaughan W. E. Heats of Organic Reactions. IV. Hydrogenation of Some Dienes and of Benzene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58: 146-153.
- [71] Chesnut D. B., Davis K. M. Resonance Revisited: A Consideration of the Calculation of Cyclic Conjugation Energies [J]. *J. Comput. Chem.*, **1997**, 18: 584-593.
- [72] Dewar M. J. S., Schmeising H. N. A Re-Evaluation of Conjugation and Hyperconjugation: The Effects of Changes in Hybridisation on Carbon Bonds [J]. *Tetrahedron*, **1959**, 5: 166-178.
- [73] Cyrański M. K., Schleyer P. v. R., Krygowski T. M., Jiao H., Hohlneicher G. Facts and Artifacts about Aromatic Stability Estimation [J]. *Tetrahedron*, **2003**, 59: 1657-1665.
- [74] Schleyer P. v. R., Pühlhofer F. Recommendations for the Evaluation of Aromatic Stabilization Energies [J]. *Org. Lett.*, **2002**, 4: 2873-2876.
- [75] Wannere C. S., Moran D., Allinger N. L., Hess B. A., Schaad L. J., Schleyer P. v. R. On the Stability of Large [4n]Annulenes [J]. *Org. Lett.*, **2003**, 5: 2983-2986.
- [76] An K., Zhu J. Evaluation of Triplet Aromaticity by the Indene-Isoindene Isomerization Stabilization Energy Method [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 2014: 2764-2769.
- [77] Poater J., Duran M., Solà M., Silvi B. Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) Topological Approaches [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3911-3947.

- [78] Merino G., Vela A., Heine T. Description of Electron Delocalization via the Analysis of Molecular Fields [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3812-3841.
- [79] Mo Y., Peyerimhoff S. D. Theoretical Analysis of Electronic Delocalization [J]. *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109: 1687-1697.
- [80] Mo Y., Song L., Lin Y. Block-Localized Wavefunction (BLW) Method at the Density Functional Theory (DFT) Level [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111: 8291-8301.
- [81] Wallenborn E.-U., Haldimann R. F., Kläner F.-G., Diederich F. Theoretical Investigation of the Origin of Regioselectivity in the Formation of Methanofullerenes by Addition of Diazo Compounds: A Model Study [J]. *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4: 2258-2265.
- [82] Herges R., Geuenich D. Delocalization of Electrons in Molecules [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105: 3214-3220.
- [83] Oth J. F. M., Woo E. P., Sondheimer F. The Dianion of [18]Annulene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95: 7337-7345.
- [84] Wannere C. S., Corminboeuf C., Allen W. D., Schaefer H. F., Schleyer P. v. R. Downfield Proton Chemical Shifts Are Not Reliable Aromaticity Indicators [J]. *Org. Lett.*, **2005**, 7: 1457-1460.
- [85] Bühl M., Kaupp M., Malkina O. L., Malkin V. G. The DFT Route to NMR Chemical Shifts [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, **1999**, 20: 91-105.
- [86] Schreckenbach G., Ziegler T. Density Functional Calculations of NMR Chemical Shifts and ESR *g*-Tensors [J]. *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, 99: 71-82.
- [87] Wang B., Fleischer U., Hinton J. F., Pulay P. Accurate Prediction of Proton Chemical Shifts. I. Substituted Aromatic Hydrocarbons [J]. *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22: 1887-1895.
- [88] Mitchell R. H. Measuring Aromaticity by NMR [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1301-1316.
- [89] Paquette L. A., Bauer W., Sivik M. R., Büehl M., Feigel M., Schleyer P. v. R. Structure of Lithium Isodicyclopentadienide and Lithium Cyclopentadienide in Tetrahydrofuran Solution. A Combined NMR, IGLO, and MNDO Study [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112: 8776-8789.
- [90] Cox R. H., Terry Jr H. W. Lithium-7 NMR Studies of Aromatic Ion Pairs [J]. *J. Magn. Reson.* (1969), **1974**, 14: 317-322.
- [91] Cox R. H., Terry H. W., Harrison L. W. A ^7Li Nuclear Magnetic Resonance Investigation of the Structure of Some Aromatic Ion Pairs [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93: 3297-3298.

- [92] Sekiguchi A., Matsuo T., Watanabe H. Synthesis and Characterization of a Cyclobutadiene Dianion Dilithium Salt: Evidence for Aromaticity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122: 5652-5653.
- [93] Sekiguchi A., Ebata K., Kabuto C., Sakurai H. Bis[(dimethoxyethane)lithium(I)] 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzenide. The First 6C-8 π Antiaromatic Benzene Dianion [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113: 7081-7082.
- [94] Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118: 6317-6318.
- [95] Schleyer P. v. R., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E., Malkin V. G., Malkina O. L. An Evaluation of the Aromaticity of Inorganic Rings: Refined Evidence from Magnetic Properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119: 12669-12670.
- [96] Nyulászi L., Schleyer P. v. R. Hyperconjugative π -Aromaticity: How To Make Cyclopentadiene Aromatic [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121: 6872-6875.
- [97] Alkorta I., Elguero J. Can Aromaticity Be Described with a Single Parameter? Benzene vs. Cyclohexatriene [J]. *New J. Chem.*, **1999**, 23: 951-954.
- [98] Lazzeretti P. Ring Currents [J]. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2000**, 36: 1-88.
- [99] Lazzeretti P. Assessment of Aromaticity via Molecular Response Properties [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6: 217-223.
- [100] Schleyer P. v. R., Manoharan M., Wang Z.-X., Kiran B., Jiao H., Puchta R., Hommes N. J. R. v. E. Dissected Nucleus-Independent Chemical Shift Analysis of π -Aromaticity and Antiaromaticity [J]. *Org. Lett.*, **2001**, 3: 2465-2468.
- [101] Schleyer P. v. R., Manoharan M., Jiao H., Stahl F. The Acenes: Is There a Relationship between Aromatic Stabilization and Reactivity? [J]. *Org. Lett.*, **2001**, 3: 3643-3646.
- [102] Krygowski T. M., Zachara J. E., Moszynski R. Theoretical Study of Changes in π -Electron Delocalization in the Analogues of an *ortho*-Hydroxy Schiff Base When the Proton Is Replaced with Li⁺ or BeH⁺ [J]. *J. Chem. Inf. Model.*, **2005**, 45: 1837-1841.
- [103] Poater J., Solà M., Viglione R. G., Zanasi R. Local Aromaticity of the Six-Membered Rings in Pyracylene. A Difficult Case for the NICS Indicator of Aromaticity [J]. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69: 7537-7542.

- [104] Macaluso M., Parish C. A., Hoffmann R., Scott L. T. Dicyclobuta[de,ij]naphthalene and Dicyclopenta[cd,gh]pentalene: A Theoretical Study [J]. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69: 8093-8100.
- [105] Wu J. I., Jackson J. E., Schleyer P. v. R. Reciprocal Hydrogen Bonding-Aromaticity Relationships [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136: 13526-13529.
- [106] Schleyer P. v. R., Nyul ázi L., K árp ái T. To What Extent Can Nine-Membered Monocycles Be Aromatic? [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 2003: 1923-1930.
- [107] Hisaki I., Eda T., Sonoda M., Tobe Y. Formation and Characterization of Highly Strained Dibenzopentakisdehydro[14]annulene and Theoretical Study on Its Aromaticity [J]. *Chem. Lett.*, **2004**, 33: 620-621.
- [108] Aihara J.-i. Aromaticity-Based Theory of Pericyclic Reactions [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51: 1788-1792.
- [109] Fratev F., Monev V., Janoschek R. *Ab initio* Study of Cyclobutadiene in Excited States: Optimized Geometries, Electronic Transitions and Aromaticities [J]. *Tetrahedron*, **1982**, 38: 2929-2932.
- [110] Gogonea V., Schleyer P. v. R., Schreiner P. R. Consequences of Triplet Aromaticity in $4n\pi$ -Electron Annulenes: Calculation of Magnetic Shieldings for Open-Shell Species [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37: 1945-1948.
- [111] W ärner H. J., Merkt F. Photoelectron Spectroscopic Study of the First Singlet and Triplet States of the Cyclopentadienyl Cation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45: 293-296.
- [112] W ärner H. J., Merkt F. Diradicals, Antiaromaticity, and the Pseudo-Jahn-Teller Effect: Electronic and Rovibronic Structures of the Cyclopentadienyl Cation [J]. *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127: 034303.
- [113] W ärner H. J., Merkt F. Jahn-Teller Effects in Molecular Cations Studied by Photoelectron Spectroscopy and Group Theory [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48: 6404-6424.
- [114] Zilberg S., Haas Y. Two-State Model of Antiaromaticity: The Triplet State. Is Hund's Rule Violated? [J]. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102: 10851-10859.
- [115] Karadakov P. B. Aromaticity and Antiaromaticity in the Low-Lying Electronic States of Cyclooctatetraene [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 12707-12713.
- [116] Feixas F., Matito E., Sol à M., Poater J. Analysis of Hückel's $[4n + 2]$ Rule through

- Electronic Delocalization Measures [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 13231-13238.
- [117] Feixas F., Matito E., Solà M., Poater J. Patterns of π -Electron Delocalization in Aromatic and Antiaromatic Organic Compounds in the Light of Hückel's $4n + 2$ Rule [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12: 7126-7137.
- [118] Zhu J., An K., Schleyer P. v. R. Evaluation of Triplet Aromaticity by the Isomerization Stabilization Energy [J]. *Org. Lett.*, **2013**, 15: 2442-2445.
- [119] Krygowski T. M., Cyrański M. K. Two Sources of the Decrease of Aromaticity: Bond Length Alternation and Bond Elongation. Part II. An Analysis Based on Geometry of the Singlet and Triplet States of $4n\pi$ Annulenes: C_4H_4 , $C_5H_5^+$, $C_6H_6^{2+}$, $C_7H_7^-$, C_8H_8 , $C_9H_9^+$ [J]. *Tetrahedron*, **1999**, 55: 11143-11148.
- [120] Stanger A. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity [J]. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71: 883-893.
- [121] Jiménez-Halla J. O. C., Matito E., Robles J., Solà M. Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS) Profiles in a Series of Monocyclic Planar Inorganic Compounds [J]. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691: 4359-4366.
- [122] Villaume S., Fogarty H. A., Ottosson H. Triplet-State Aromaticity of $4n\pi$ -Electron Monocycles: Analysis of Bifurcation in the π Contribution to the Electron Localization Function [J]. *ChemPhysChem*, **2008**, 9: 257-264.
- [123] Feixas F., Vandenbussche J., Bultinck P., Matito E., Solà M. Electron Delocalization and Aromaticity in Low-Lying Excited States of Archetypal Organic Compounds [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13: 20690-20703.
- [124] Dietz F., Tyutyulkov N., Rabinovitz M. Anti-Aromaticity and Colour in Dyes Containing Unsaturated Five-Membered Ring Systems [J]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, 157-164.
- [125] Dietz F., Rabinovitz M., Tadjer A., Tyutyulkov N. Structure and Energy Spectra of Molecules Containing Anti-Aromatic Ring Systems. Part 2. Energy Spectra and Stabilization of Systems Containing the Anti-aromatic Cycloheptatrienide Anion [J]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 735-739.
- [126] Chapman O. L., De la Cruz D., Roth R., Pacansky J. Photochemical Transformations. XL. Mono- and Dideuteriocyclobutadienes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95: 1337-1338.

- [127] Eckert-Maksić M., Vazdar M., Barbatti M., Lischka H., Maksić Z. B. Automerization Reaction of Cyclobutadiene and Its Barrier Height: An *ab initio* Benchmark Multireference Average-Quadratic Coupled Cluster Study [J]. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125: 064310.
- [128] Fowler P. W., Steiner E., Jenneskens L. W. Ring-Current Aromaticity in Triplet States of 4n π Electron Monocycles [J]. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 371: 719-723.
- [129] Iron M. A., Lucassen A. C. B., Cohen H., van der Boom M. E., Martin J. M. L. A Computational Foray into the Formation and Reactivity of Metallabenzenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126: 11699-11710.
- [130] Fernández I., Frenking G. Aromaticity in Metallabenzenes [J]. *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13: 5873-5884.
- [131] Bursten B. E., Fenske R. F. Molecular Orbital Studies on Cyclobutadienemetal Complexes: the Concept of Metalloaromaticity [J]. *Inorg. Chem.*, **1979**, 18: 1760-1765.
- [132] Huang Y.-Z., Yang S.-Y., Li X.-Y. An Investigation of the Aromaticity of Transition Metal Heterocyclic Complexes by Conventional Criteria and Indices of Aromaticity [J]. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689: 1050-1056.
- [133] Lin R., Lee K.-H., Poon K. C., Sung H. H. Y., Williams I. D., Lin Z., Jia G. Synthesis of Rhenabenzenes from the Reactions of Rhenacyclobutadienes with Ethoxyethyne [J]. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20: 14885-14899.
- [134] Hopffgarten M. v., Frenking G. Energy Decomposition Analysis [J]. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2: 43-62.
- [135] Merino G., Heine T., Seifert G. The Induced Magnetic Field in Cyclic Molecules [J]. *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10: 4367-4371.
- [136] Periyasamy G., Burton N. A., Hillier I. H., Thomas J. M. H. Electron Delocalization in the Metallabenzenes: A Computational Analysis of Ring Currents [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 5960-5972.

第二章 五元杂环的激发态芳香性理论研究

2.1 简介

作为有机化学中最重要的概念之一，人们对基态芳香性进行了充分研究^[1-6]。由于实验上不能直接测量芳香性，化学家们提出了很多基于结构^[7, 8]、电子^[9-14]、能量^[15-21]、磁性^[22-31]、反应性^[32-34]等性质的测量方法。自从 Baird 在 1972 年提出与 Hückel 规则^[35]相反的 Baird 规则^[36]以来，激发态芳香性一直缓慢地发展^[37]。根据 Baird 规则，激发态下含有 $[4n]$ π 电子的轮烯是芳香性的，而具有 $[4n + 2]$ π 电子的轮烯却是反芳香性的，与基态芳香性完全相反。激发态芳香性发展缓慢的原因可能是激发态分子寿命短，而且激发态芳香性更加难以评估。由于激发态芳香性能够用来解释光物理和光化学特征及过程，Ottosson^[38]着重强调了 Baird 规则在有机光化学中的重要作用。

虽然激发态芳香性很少被研究，但是仍然有许多人已经分别从理论和实验上进行了深入研究。比如，1978 年，Aihara^[39]发现从基态激发到最低激发态小型轮烯的共振能符号发生了改变。Janoschek 及其合作者^[40]用 SCF-CI 方法研究了激发态环丁二烯的芳香性。根据最低激发态环丁二烯平均化的键长，他们认为环丁二烯在这种状态下是芳香性的。Gognoea, Schleyer, Schreiner^[41]认为 $[4n]$ π 电子轮烯具有以下特征：平面性，键长平均化，芳香稳定化能，负的核独立化学位移 (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS)^[23]，向低场移动的 ^1H NMR 位移，增大很多的磁化率。Karadakov^[42, 43]运用 CASSCF 方法计算了苯，环丁二烯，环辛四烯分别在最低三重激发态(T_1)和第一单线态激发态(S_1)的 NICS 值，发现 Baird 规则可以应用于这些简单轮烯。Fowler^[44]计算了开壳层 π 体系的环电流证实了 Baird 规则的正确性。Ottosson 等人^[45]发现富瓦烯、 $[n, m]$ 富瓦烯($n \neq m$)、甘菊环是 π 共轭的“芳香变色龙”，因为 OLYP, CASSCF, CASPT2 量子化学计算证明基态和最低激发态下它们具有偶极芳香共振结构。最近，他们又发现了许多取代环戊二烯和噻咯也具有“芳香变色龙”特征^[46]。

实验上，Wan 和 Krogh^[47]在 9-羟基芴的光化学溶剂解反应中首次发现了 $[4n]$ π 电子轮烯的激发态芳香性特征。Merkt 等人^[48]通过光电子光谱证实了环戊二烯正离子在三重基态下具有 D_{5h} 对称性，意味着环戊二烯正离子在三重基态下具有芳香性特征。Kilås 等人^[49]借助分光镜研究了一系列取代亚甲基环戊二烯的溶剂

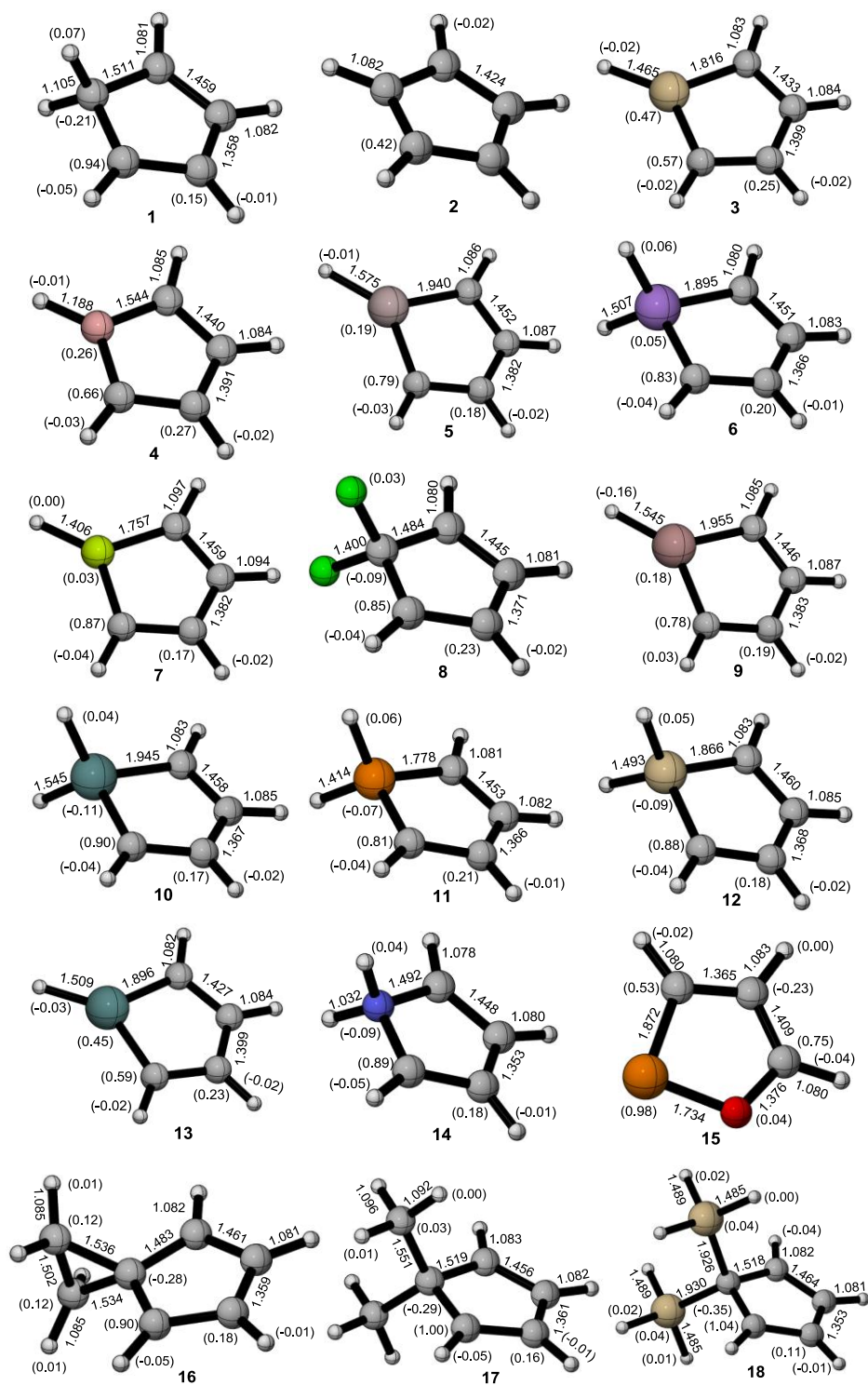


Figure 2.2 Structures and spin densities (in parentheses) of species **1-18** in the T_1 state. Bond lengths are given in Å.

Grey 等人^[69]之前的研究结果表明分子平面的弯曲能够显著影响 NICS 值，因此我们只选择 T_1 态下仍然是平面的分子。其次， π - π^* 激发在 Baird 规则中是十

分重要的, 于是 T_1 态下不是 $\pi-\pi^*$ 激发的分子被排除在外。最后, 自旋密度应主要分布在参与成环的原子上, 环平面外具有高自旋的分子也被排除了(Fig. 2.1)。化合物的筛选详情见 Table 2.1 和 Table 2.2。根据以上规则, 我们选择 18 个五元杂环化合物(Fig. 2.2, 2.3)。

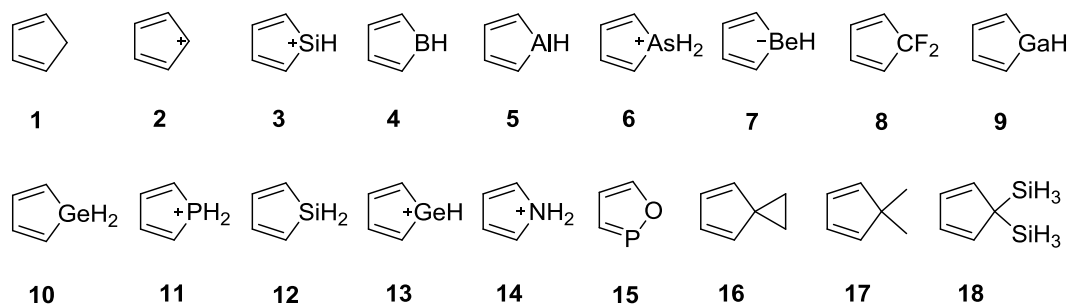


Figure 2.3 Species with a five-membered ring in this study.

Table 2.1 Structures and Excitation of (C_4H_4X) Five-Membered Monoheterocycles Computed at the B3LYP/6-311++G** Level.

species	planarity	$\pi-\pi^*$	species	planarity	$\pi-\pi^*$
BeH ⁻	Yes	Yes	CF ₂	Yes	Yes
BH	Yes	Yes	CCl ₂ ^b	-	-
AlH	Yes	Yes	C=CH ₂ ^c	Yes	Yes
GaH	Yes	Yes	C=S	Yes	No
BH ₂ ^{-a}	No	-	C=Se	Yes	No
AlH ₂ ^{-a}	No	-	SiH ⁺	Yes	Yes
GaH ₂ ^{-a}	No	-	GeH ⁺	Yes	Yes
Al ⁻	Yes	No	NH ^a	No	-
CH ⁻	Yes	No	NH ₂ ⁺	Yes	Yes
CH ⁺	Yes	Yes	PH ₂ ⁺	Yes	Yes
CH ₂	Yes	Yes	AsH ₂ ⁺	Yes	Yes
SiH ₂	Yes	Yes	N ⁻	Yes	No
GeH ₂	Yes	Yes	P ⁻	Yes	No
C(CH ₂) ₂	Yes	Yes	As ⁻	Yes	No
C(CH ₃) ₂	Yes	Yes	O ^a	No	-
C(SiH ₃) ₂	Yes	Yes	S ^a	No	-
C(GeH ₃) ₂ ^a	No	-	Se ^a	No	-
C(SnH ₃) ₂ ^b	-	-			

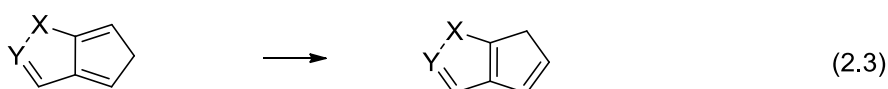
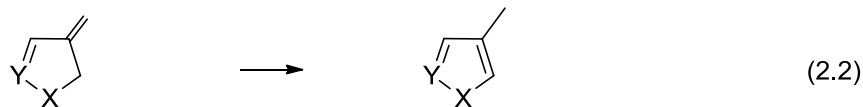
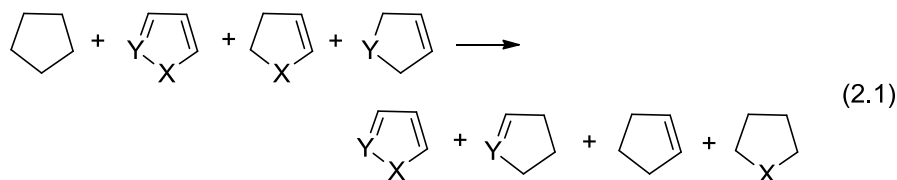
^a As these species are nonplanar in the T_1 state, we do not check whether they have $\pi-\pi^*$ excitation or not. ^b Species are broken in the T_1 state. ^c This species is excluded because almost half of total spin density is distributed on the exocyclic carbon atom.

Table 2.2 Structures and Excitation of Five-Membered Polyheterocycles Computed at the B3LYP/6-311++G** Level.

species	planarity	$\pi-\pi^*$	spices	planarity	$\pi-\pi^*$
2-phosphafuran	Yse	Yse	3-phosphafuran ^a	No	-
2-phosphathiophene ^a	No	-	3-phosphathiophene ^a	No	-
2-phosphapyrrole ^a	No	-	3-phosphapyrrole ^a	No	-
2-azafuran ^a	No	-	2,5-diphosphafuran ^a	Yes	No
2-azathiophene ^a	No	-	2,5-diphosphathiophene ^a	No	-
2-azapyrrole ^a	No	-	2,5-diphosphapyrrole ^a	No	-
3-azafuran ^a	No	-	3,4-diazathiophene ^a	No	-
3-azathiophene ^a	No	-	3,4-diazapyrrole ^a	No	-
3-azapyrrole ^a	No	-	3,4-diphosphafuran ^a	No	-
2,3-diazafuran ^a	No	-	3,4-diphosphathiophene ^a	No	-
2,3-diazathiophene ^b	-	-	3,4-diphosphapyrrole ^a	No	-
2,3-diazapyrrole ^a	No	-	2,3,4-triphosphafuran ^a	No	-
2,5-diazafuran ^a	No	-	2,3,4-triphosphathiophene ^a	No	-
2,5-diazathiophene ^a	No	-	2,3,4-triphosphapyrrole ^a	No	-
2,5-diazapyrrole ^a	No	-	2,3,5-triphosphafuran ^a	No	-
2,3,4-triazapyrrole ^a	No	-	2,3,5-triphosphathiophene ^a	No	-
2,3,4-triazathiophene ^a	No	-	2,3,5-triphosphapyrrole ^a	No	-
2,3,5-triazapyrrole ^a	No	-	2,3,4,5-tetraphosphafuran ^a	No	-
2,3,5-triazathiophene ^b	-	-	2,3,4,5-tetraphosphathiophene ^a	No	-
2,4-diazafuran ^a	No	-	2,3,4,5-tetraphosphapyrrole ^a	No	-
2,4-diazathiophene ^a	No	-			

^a As these species are nonplanar in the T_1 state, we do not check whether they have $\pi-\pi^*$ excitation or not. ^b Species are broken in the T_1 state.

2.3 结果和讨论

Scheme 2.1 Energetic methods applied to evaluate aromaticity of species **1-18**.

在之前的研究中, 基态下 ASE (eq 2.1)被用来评估五元环的芳香性^[26, 70]。因此, T_1 态下我们首先考虑这种方法。然而环戊烷的其中一根碳碳键在 T_1 态下断裂(Fig. 2.1), 于是我们不得不改用其他的能量方法。Schleyer^[20, 21]提出了另外两种 ISE (Isomerization Stabilization Energy)评估化合物芳香性的方法, 而我们组曾经成功的将这两种方法拓展到 T_1 态分子体系^[51, 52]。于是我们采用甲基-亚甲基异构稳定化能(ISE_I, eq 2.2)和茛-异茛异构稳定化能(ISE_{II}, eq 2.3)这两种方法从能量上评估化合物 **1-18** 的芳香性(Table 2.3)。

Table 2.3 中列出了所有化合物的 ISE 和 NICS 值。根据 Baird 规则, 化合物 **1**, 环戊二烯在 T_1 态应该是没有芳香性的, 事实上, 两种方法得到的 ISE 值分别为 0.6, -2.2 kcal/mol, 接近于零, 而且除了 NICS(0)_{zz} 其他三个指数都很接近于零, 这些数值都表明环戊二烯在 T_1 态是非芳香的。而非常正的 NICS(0)_{zz} (+28.4 ppm) 可能在 T_1 态不适合用来评估芳香性。当环戊二烯的 sp^3 杂化碳上的两个氢原子被氟原子取代后, 较负的 NICS(1)_{zz} 和 ISE_{II} 值显示二氟代环戊二烯变成芳香性的了。这是可以理解的, Fernández, Wu, Schleyer^[71]已经证明化合物 **8** 存在“超共轭芳香性”, CF₂ 基团起到部分空 p 轨道的作用。NICS(0)_{zz} (+12.7 ppm)再一次表现出很正的值, 没有正确地反映化合物 **8** 的芳香性。对于化合物 **8**, 与 ISE_{II} (-13.4 kcal/mol)相比, ISE_I (-4.3 kcal/mol)明显低估了它的芳香性。在 eq 2.2 中, 反应式中两边环上 sp^2 杂化碳数不相等, 在 eq 2.3 中反应式中两边环上具有相同数量的 sp^2 杂化碳。因此, 在不考虑校正的情况下, 根据 ISE_{II} 评估的芳香性比根据 ISE_I 评估的芳香性强。另外, 化合物 **17** 在 T_1 态还是超共轭非芳香性的, 这进一步证实了 Baird 规则: S_0 态非芳香性的化合物在 T_1 态还是非芳香性的。

化合物 **2**, 环戊二烯正离子, 根据 Baird 规则, 它应该是芳香性的。确实是这样的, 两种方法的 ISE 值(ISE_I 和 ISE_{II} 分别为 -22.5, -20.9 kcal/mol)都很负, 表现出激发态芳香性。而且, NICS(1) (NICS(1)_{iso} 和 NICS(1)_{zz})的数值比 NICS(0) (NICS(0)_{iso} 和 NICS(0)_{zz})更加合理, 这之前 Schleyer^[31]关于苯和环丁二烯的研究很类似, 都是 NICS(1)比 NICS(0)更能准确地反映芳香性。化合物 **3**, 不那么负的 NICS(1)_{zz} 和 ISE 值显示出比化合物 **2** 更弱的最低三重激发态芳香性。含有 6 个 π 电子的化合物 **15** (2-磷唑喃), 具有正的 NICS(1)_{zz} 和 ISE_{II} 值, 说明它在 T_1 态是反芳香的, 与 Baird 规则相符。

Table 2.3 Computed NICS and ISE Values of Planar Compounds **1-18** in the T₁ State.

	Species	NICS(1) _{zz} ^a	NICS(0) _{zz} ^a	NICS(1) _{iso} ^a	NICS(0) _{iso} ^a	ISE _I ^a	ISE _{II} ^a	Symmetry
1		2.3	28.4	0.1	3.2	0.6	-2.2	C _{2v}
2		-25.1	-3.2	-10.3	-2.5	-22.5	-20.9	D _{5h}
3		-20.2	-3.1	-8.6	-3.7	-13.7	-16.8	C _{2v}
4		-20.3	0.3	-7.7	0.2	-16.8	-20.1	C _{2v}
5		-13.2	3.3	-4.9	0.9	-10.9	-15.4	C _{2v}
6		-6.6	16.3	-4.2	-2.1	-1.0	-10.6	C _{2v}
7		-12.5	4.6	-3.2	5.5	-7.6	-13.2	C _{2v}
8		-9.1	12.7	-4.7	-1.9	-4.3	-13.4	C _{2v}
9		-14.6	5.3	-5.4	1.0	-10.2	-15.5	C _{2v}
10		-3.4	18.8	-2.3	1.4	-1.7	-7.9	C _{2v}
11		-7.2	14.3	-4.5	-1.9	-3.3	-11.9	C _{2v}
12		-4.3	15.8	-2.6	1.5	-4.0	-9.7	C _{2v}
13		-20.2	-0.1	-8.4	-3.2	-9.8	-8.8	C _{2v}
14		-0.9	24.2	-1.6	-0.7	5.3	-2.4	C _{2v}
15		10.6	32.3	2.9	3.1	2.2	10.5	C _s
16		6.1	32.1	1.5	4.4	-4.6	-2.2	C _s
17		0.7	25.6	-0.7	2.2	-0.4	-3.0	C _{2v}
18		12.1	38.8	3.6	6.7	-2.0	4.7	C _s

^a All the values are computed at UB3LYP/6-311++G(d,p) level. The NICS and ISE values are given in ppm and kcal/mol, respectively.

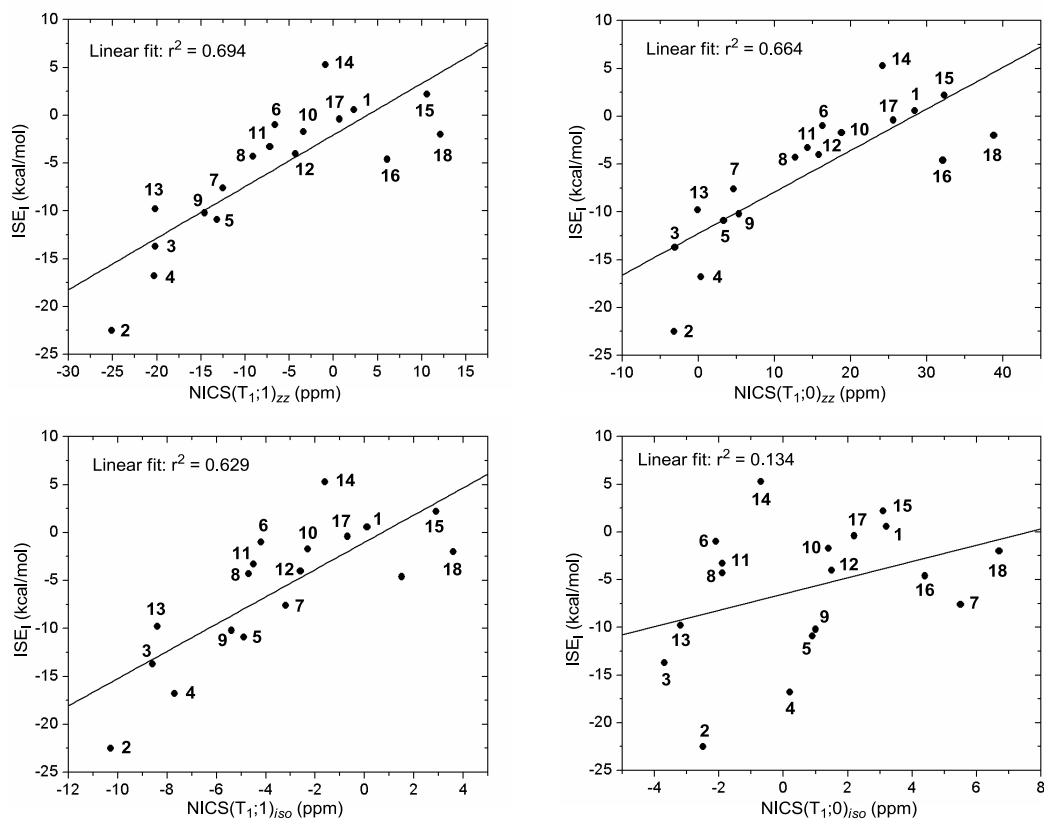


Figure 2.4 Plots of ISE_I vs NICS for planar monocyclic species (1-18) in the T_1 state.

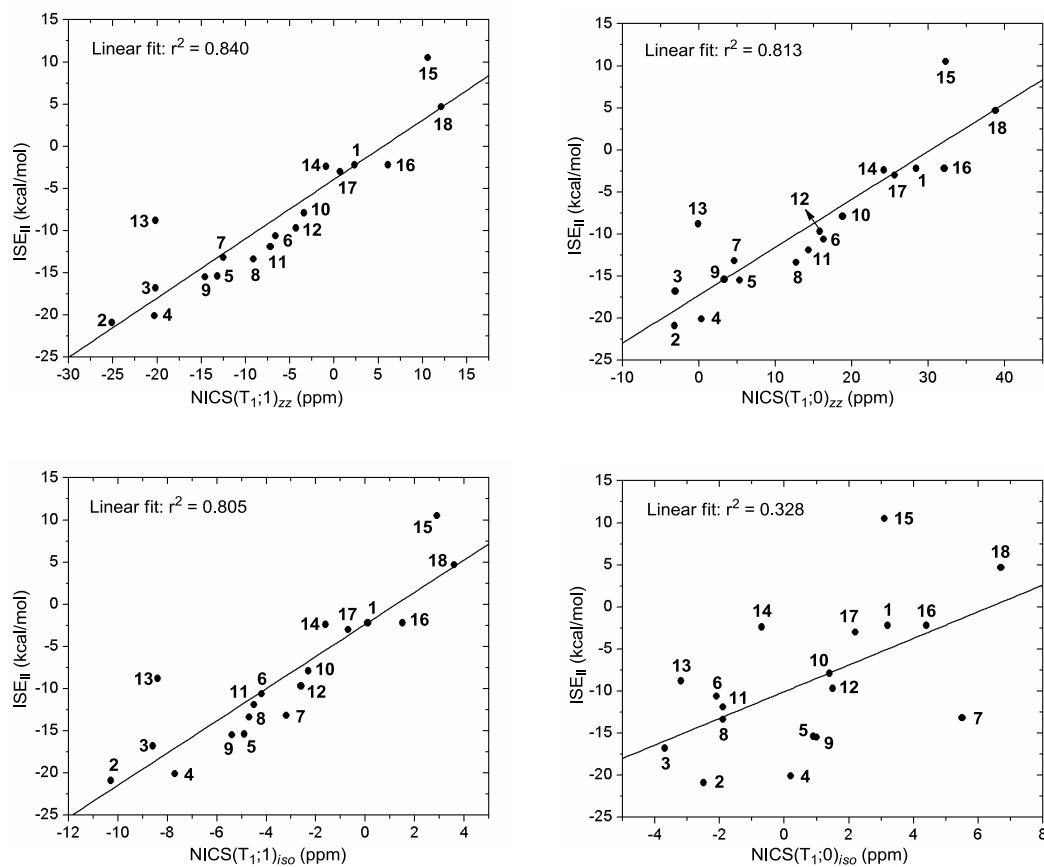


Figure 2.5 Plots of ISE_{II} vs NICS for planar monocyclic species (1-18) in the T_1 state.

将所有数据统筹考虑, 我们发现 T_1 态下, $NICS(1)_{zz}$ 与 ISE_I 具有较弱的线性关系($r^2 = 0.694$, Fig. 2.4), $NICS(0)_{zz}$ 和 $NICS(1)_{iso}$ 与 ISE_I 之间的线性关系稍微减弱了一些, $NICS(0)_{iso}$ 与 ISE_I 就变得完全没有线性关系了。由于 ISE_{II} 的反应式中环上的碳保持 sp^2 杂化不变, 两侧 sp^2 杂化碳的个数相同, 能够更好的反应芳香性, 在这里, 我们也确实得到了更好的 $NICS$ 与 ISE_{II} 的线性关系(Fig. 2.5)。 $NICS(1)_{zz}$ 与 ISE_{II} 的线性相关性得到较大提升($r^2 = 0.840$), 与此同时 $NICS(0)_{zz}$ 和 $NICS(1)_{iso}$ 与 ISE_{II} 的线性相关性也变得更好了, 但是 $NICS(0)_{iso}$ 与 ISE_{II} 的线性相关性依然很差($r^2 = 0.328$)。因此, 可以得出这样的结论: 就所研究的这 18 个化合物而言, 在这四个可以计算的 $NICS$ 指数中, $NICS(1)_{zz}$ 最能反映化合物的芳香性, $NICS(0)_{iso}$ 不能用来评估芳香性。

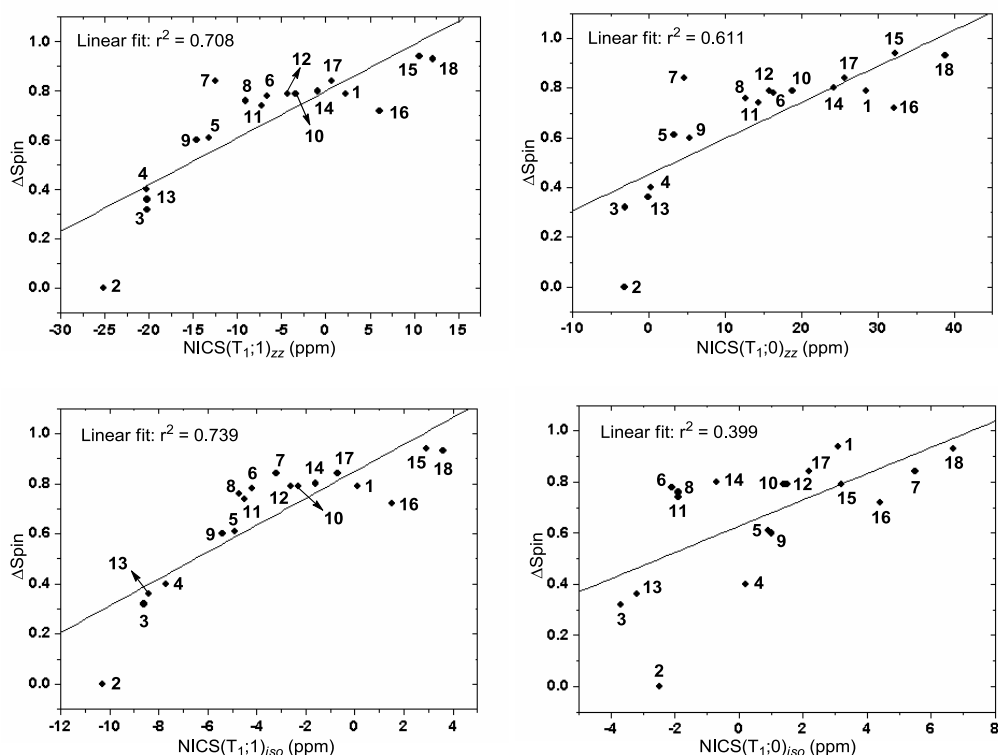


Figure 2.6 Plot of $\Delta Spin$ vs $NICS(1)$ for planar monocyclic species (1-18) in the T_1 state.

另外, Baird 指出^[36] $\pi-\pi^*$ 激发倾向于发生在分子的次级定域单元内。他提到蒽烯的 T_1 态主要的贡献来自于乙烯键而不是整个 π 体系的离域。为了验证这一发现是否能够拓展到五元环体系, 我们计算了化合物 1-18 环上五个原子的自旋密度差值($\Delta Spin = |Spin_{max}| - |Spin_{min}|$, Table 2.4)。 $|Spin_{max}|$ 和 $|Spin_{min}|$ 分别被定义为环上原子自旋密度数值的绝对值中最大和最小的数值。我们发现自旋密度在判断

T_1 态反芳香性化合物的性质时比较有效。比如, 正如 Table 2.4 和 Fig. 2.6 所呈现的那样, T_1 态反芳香性化合物化合物 **15**, **18** 具有最大的自旋密度差 (ΔSpin 分别为 0.94, 0.93)。与之形成对比的是, T_1 态芳香性的化合物 **2**, **3**, **4**, **5**, **9**, **13**, 化合物 **7** 除外, 它们都有很小的自旋密度差, 说明 $\pi\text{-}\pi^*$ 激发在 T_1 芳香性化合物中具有环内离域的趋势。化合物 **7** 的很大的 ΔSpin 可能是因为铍原子与其他原子之间的化学键十分脆弱, 它与相键合的原子之间的 Wiberg 键级分别为 0.47 (Be-H)、0.26 (Be-C)。这样一来, 自旋密度就定域在另外四个碳原子上, 使得其自旋密度分布与其他 T_1 芳香化合物的自旋密度分布有很大不同。从 Fig. 2.2 中可以发现一个总的趋势: 杂原子附近的 sp^2 杂化的碳比其他碳具有更高的自旋密度。如 Fig. 2.6 所示, T_1 态下 $\text{NICS}(1)_{zz}$ 与 ΔSpin 之间存在中等相关性($r^2 = 0.708$)。

Table 2.4 Spin Density Population of Planar Five-membered Rings.

Entry	Species	$ \text{Spin}_{\max} $	$ \text{Spin}_{\min} $	ΔSpin
1	CH_2	0.94	0.15	0.79
2	CH^+	0.42	0.42	0.00
3	SiH^+	0.57	0.25	0.32
4	BH	0.66	0.26	0.40
5	AlH	0.79	0.18	0.61
6	AsH_2^+	0.83	0.05	0.78
7	BeH^-	0.87	0.03	0.84
8	CF_2	0.85	0.09	0.76
9	GaH	0.78	0.18	0.60
10	GeH_2	0.90	0.11	0.79
11	PH_2^+	0.81	0.07	0.74
12	SiH_2	0.88	0.09	0.79
13	GeH^+	0.59	0.23	0.36
14	NH_2^+	0.89	0.09	0.80
15	2-phosphafuran	0.98	0.04	0.94
16	$\text{C}(\text{CH}_2)_2$	0.90	0.18	0.72
17	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1.00	0.16	0.84
18	$\text{C}(\text{SiH}_3)_2$	1.04	0.11	0.93

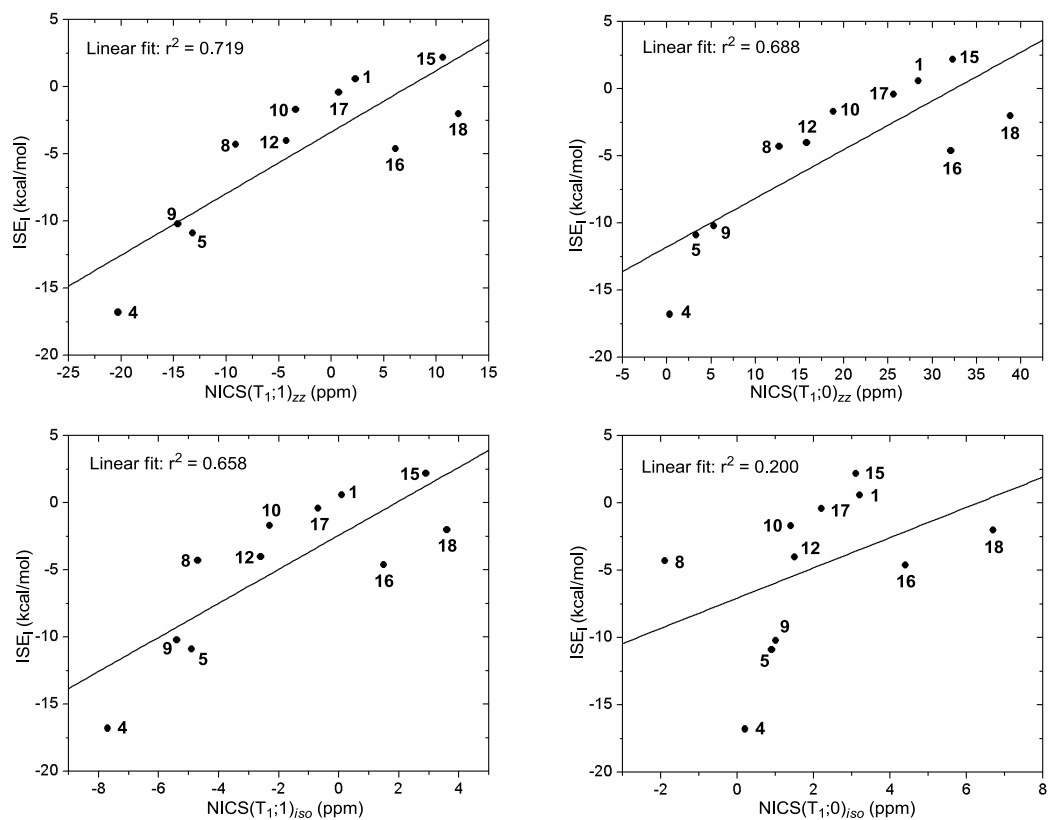


Figure 2.7 Plots of ISE_I vs NICS(1) for neutral species in the T_1 state.

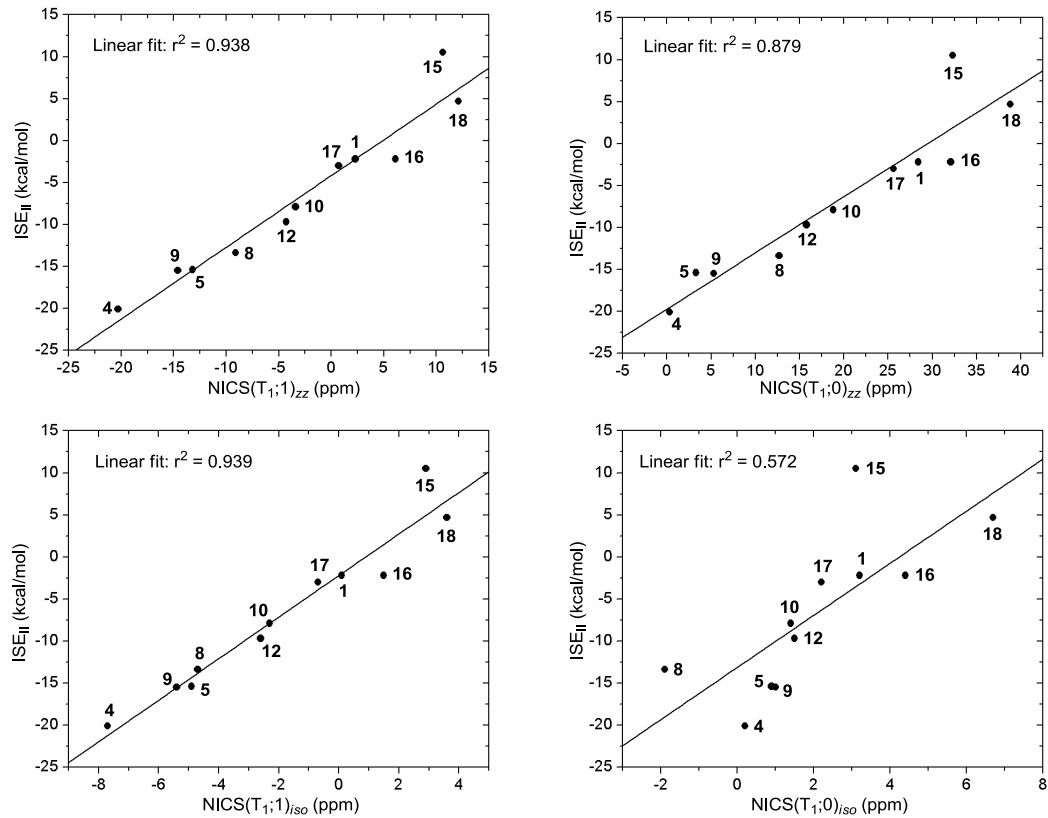


Figure 2.8 Plots of ISE_{II} vs $NICS(1)_{zz}$ for neutral species in the T_1 state.

之前, Aihara^[72]的研究表明电荷能够在很大程度上影响芳香性, 他指出带电荷的 π 体系通常不愿意经历显著的键长改变, 即使是反芳香的且具有负的拓扑学共振能体系。如果这样的假设能够应用到 T_1 态, 当只考虑中性化合物时, 我们认为所有的相关性都会提高。如 Fig. 2.7-2.9 所示, 线性关系都有所提高, 尤其是 $NICS(1)_{zz}$ 与 ISE_{II} 之间的线性相关系数更是上升到了 0.938, 同时 $NICS(1)_{zz}$ 与 $\Delta Spin$ 的之间的线性相关系数上升到了 0.783。

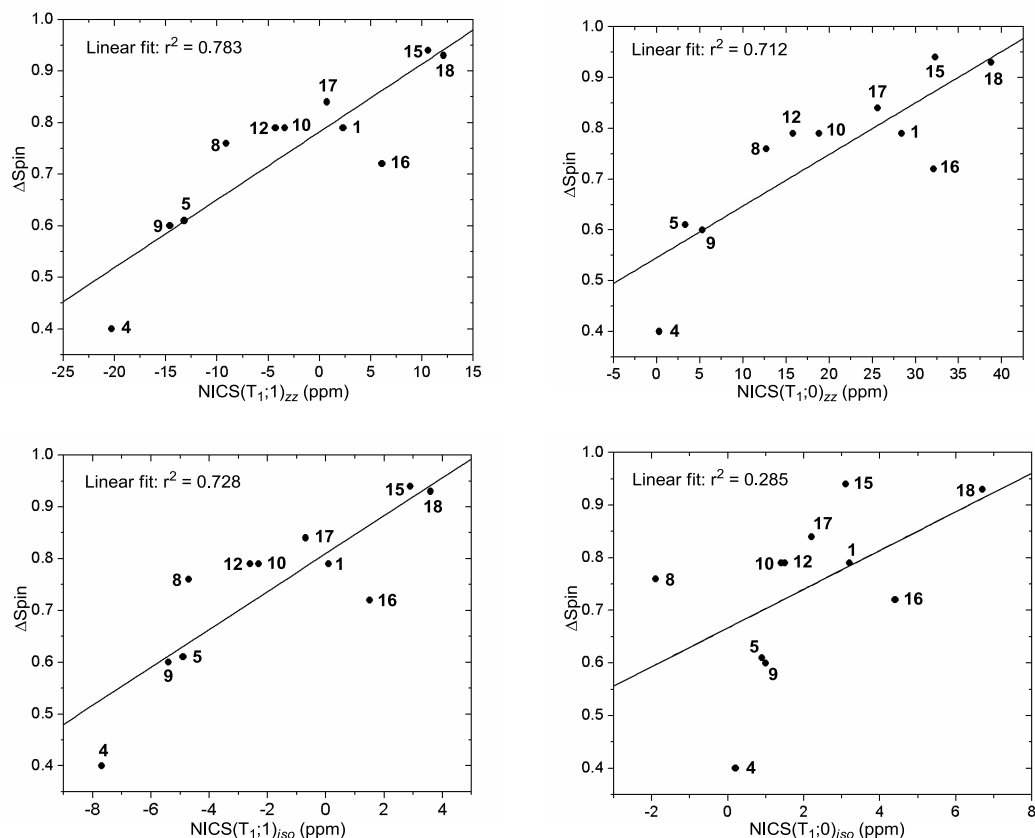


Figure 2.9 Plot of $\Delta Spin$ vs $NICS(1)_{zz}$ for neutral species in the T_1 state.

2.4 结论

我们运用 DFT 理论研究了 T_1 态下 18 个化合物的四种计算可得的 NICS 指数与 ISE 的相关性。我们的结果显示, 在不做校正的情况下, ISE_{II} 比 ISE_I 更可靠。由于 $NICS(1)_{zz}$ 的相关性最强, 因而这个指数仍然是描述 T_1 态下五元环芳香性最好的 NICS 指数。我们还发现, T_1 态下 $NICS(1)_{zz}$ 与自旋密度存在中等强度的相关性。而且, 我们还证实了“超共轭芳香性”会在 S_0 态和 T_1 态之间发生反转, 与 Baird 规则一致。最后, 当只考虑中性分子时, 相关性会提高, 说明电荷对芳香性有很大的影响。

参考文献

- [1] Schleyer P. v. R., Jiao H. What Is Aromaticity? [J]. *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68: 209-218.
- [2] Schleyer P. v. R. Introduction: Aromaticity [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1115-1118.
- [3] Fernandez I., Frenking G., Merino G. Aromaticity of Metallabenzenes and Related Compounds [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, DOI: 10.1039/c1035cs00004a.
- [4] Cao X.-Y., Zhao Q., Lin Z., Xia H. The Chemistry of Aromatic Osmacycles [J]. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47: 341-354.
- [5] Bleeker J. R. Metallabenzene Chemistry [J]. *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24: 271-277.
- [6] Landorf C. W., Haley M. M. Recent Advances in Metallabenzene Chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45: 3914-3936.
- [7] Krygowski T. M., Cyrański M. K. Structural Aspects of Aromaticity [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1385-1420.
- [8] Krygowski T. M., Szatyłowicz H., Stasyuk O. A., Dominikowska J., Palusiak M. Aromaticity from the Viewpoint of Molecular Geometry: Application to Planar Systems [J]. *Chem. Rev.*, **2014**, 114: 6383-6422.
- [9] Savin A., Nesper R., Wengert S., Fässler T. F. ELF: The Electron Localization Function [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36: 1808-1832.
- [10] Bultinck P., Ponc R., Van Damme S. Multicenter Bond Indices as a New Measure of Aromaticity in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 18: 706-718.
- [11] Matito E., Duran M., Solà M. The Aromatic Fluctuation Index (FLU): A New Aromaticity Index Based on Electron Delocalization [J]. *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122: 014109.
- [12] Noorizadeh S., Shakerzadeh E. Shannon Entropy as a New Measure of Aromaticity, Shannon Aromaticity [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12: 4742-4749.
- [13] Poater J., Duran M., Solà M., Silvi B. Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) Topological Approaches [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3911-3947.
- [14] Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. Quantifying Aromaticity with Electron Delocalisation Measures [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, DOI: 10.1039/c1035cs00066a.

- [15] Schaad L. J., Hess B. A. Dewar Resonance Energy [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1465-1476.
- [16] Cyrański M. K., Schleyer P. v. R., Krygowski T. M., Jiao H., Hohlneicher G. Facts and Artifacts about Aromatic Stability Estimation [J]. *Tetrahedron*, **2003**, 59: 1657-1665.
- [17] Cyrański M. K. Energetic Aspects of Cyclic π -Electron Delocalization: Evaluation of the Methods of Estimating Aromatic Stabilization Energies [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3773-3811.
- [18] Mo Y., Schleyer P. v. R. An Energetic Measure of Aromaticity and Antiaromaticity Based on the Pauling-Wheland Resonance Energies [J]. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12: 2009-2020.
- [19] Fernández I., Frenking G. Direct Estimate of Conjugation and Aromaticity in Cyclic Compounds with the EDA Method [J]. *Faraday Discuss.*, **2007**, 135: 403-421.
- [20] Schleyer P. v. R., Pühlhofer F. Recommendations for the Evaluation of Aromatic Stabilization Energies [J]. *Org. Lett.*, **2002**, 4: 2873-2876.
- [21] Wannere C. S., Moran D., Allinger N. L., Hess B. A., Schaad L. J., Schleyer P. v. R. On the Stability of Large [4n]Annulenes [J]. *Org. Lett.*, **2003**, 5: 2983-2986.
- [22] Dauben H. J., Jr., Wilson J. D., Laity J. L. Diamagnetic Susceptibility Exaltation as a Criterion of Aromaticity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90: 811-813.
- [23] Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118: 6317-6318.
- [24] Mitchell R. H. Measuring Aromaticity by NMR [J]. *Chem. Rev.*, **2001**, 101: 1301-1316.
- [25] Chen Z., Wannere C. S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P. v. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3842-3888.
- [26] Fallah-Bagher-Shaidaei H., Wannere C. S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P. v. R. Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best? [J]. *Org. Lett.*, **2006**, 8: 863-866.
- [27] Mills N. S., Llagostera K. B. Summation of Nucleus Independent Chemical Shifts as a Measure of Aromaticity [J]. *J. Org. Chem.*, **2007**, 72: 9163-9169.
- [28] Fowler P. W., Steiner E. Ring Currents and Aromaticity of Monocyclic π -Electron Systems C_6H_6 , $B_3N_3H_6$, $B_3O_3H_3$, $C_3N_3H_3$, $C_5H_5^-$, $C_7H_7^+$, $C_3N_3F_3$, $C_6H_3F_3$, and C_6F_6 [J]. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101: 1409-1413.
- [29] Fliegl H., Taubert S., Lehtonen O., Sundholm D. The Gauge Including Magnetically Induced

- Current Method [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13: 20500-20518.
- [30] Geuenich D., Hess K., Köhler F., Herges R. Anisotropy of the Induced Current Density (ACID), a General Method To Quantify and Visualize Electronic Delocalization [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3758-3772.
- [31] Schleyer P. v. R., Manoharan M., Wang Z.-X., Kiran B., Jiao H., Puchta R., Hommes N. J. R. v. E. Dissected Nucleus-Independent Chemical Shift Analysis of π -Aromaticity and Antiaromaticity [J]. *Org. Lett.*, **2001**, 3: 2465-2468.
- [32] Zhou Z., Parr R. G. New Measures of Aromaticity: Absolute Hardness and Relative Hardness [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111: 7371-7379.
- [33] De Proft F., Geerlings P. Relative Hardness as a Measure of Aromaticity [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6: 242-248.
- [34] Krygowski T. M., Cyrański M. K., Czarnocki Z., Häfelinger G., Katritzky A. R. Aromaticity: a Theoretical Concept of Immense Practical Importance [J]. *Tetrahedron*, **2000**, 56: 1783-1796.
- [35] Hückel E. Quantum-Theoretical Contributions to the Benzene Problem. I. The Electron Configuration of Benzene and Related Compounds [J]. *Z. Phys.*, **1931**, 70: 204-286.
- [36] Baird N. C. Quantum Organic Photochemistry. II. Resonance and Aromaticity in the Lowest $^3\pi\pi^*$ State of Cyclic Hydrocarbons [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94: 4941-4948.
- [37] Rosenberg M., Dahlstrand C., Kilsaa K., Ottosson H. Excited State Aromaticity and Antiaromaticity: Opportunities for Photophysical and Photochemical Rationalizations [J]. *Chem. Rev.*, **2014**, 114: 5379-5425.
- [38] Ottosson H. Organic Photochemistry: Exciting Excited-State Aromaticity [J]. *Nat. Chem.*, **2012**, 4: 969-971.
- [39] Aihara J.-i. Aromaticity-Based Theory of Pericyclic Reactions [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51: 1788-1792.
- [40] Fratev F., Monev V., Janoschek R. *Ab initio* Study of Cyclobutadiene in Excited States: Optimized Geometries, Electronic Transitions and Aromaticities [J]. *Tetrahedron*, **1982**, 38: 2929-2932.
- [41] Gogonea V., Schleyer P. v. R., Schreiner P. R. Consequences of Triplet Aromaticity in $4n\pi$ -Electron Annulenes: Calculation of Magnetic Shieldings for Open-Shell Species [J].

- Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37: 1945-1948.
- [42] Karadakov P. B. Ground- and Excited-State Aromaticity and Antiaromaticity in Benzene and Cyclobutadiene [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 7303-7309.
- [43] Karadakov P. B. Aromaticity and Antiaromaticity in the Low-Lying Electronic States of Cyclooctatetraene [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 12707-12713.
- [44] Soncini A., Fowler P. W. Ring-Current Aromaticity in Open-Shell Systems [J]. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 450: 431-436.
- [45] Möllerstedt H., Piqueras M. C., Crespo R., Ottosson H. Fulvenes, Fulvalenes, and Azulene: Are They Aromatic Chameleons? [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126: 13938-13939.
- [46] Jorner K., Emanuelsson R., Dahlstrand C., Tong H., Denisova A. V., Ottosson H. Impact of Ground- and Excited-State Aromaticity on Cyclopentadiene and Silole Excitation Energies and Excited-State Polarities [J]. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20: 9295-9303.
- [47] Wan P., Krogh E. Evidence for the Generation of Aromatic Cationic Systems in the Excited State. Photochemical Solvolysis of Fluoren-9-ol [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1207-1208.
- [48] Wörner H. J., Merkt F. Jahn-Teller Effects in Molecular Cations Studied by Photoelectron Spectroscopy and Group Theory [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48: 6404-6424.
- [49] Rosenberg M., Ottosson H., Kilså K. Influence of Excited State Aromaticity in the Lowest Excited Singlet States of Fulvene Derivatives [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13: 12912-12919.
- [50] Sung Y. M., Yoon M.-C., Lim J. M., Rath H., Naoda K., Osuka A., Kim D. Reversal of Hückel (Anti)Aromaticity in the Lowest Triplet States of Hexaphyrins and Spectroscopic Evidence for Baird's Rule [J]. *Nat. Chem.*, **2015**, 7: 418-422.
- [51] Zhu J., An K., Schleyer P. v. R. Evaluation of Triplet Aromaticity by the Isomerization Stabilization Energy [J]. *Org. Lett.*, **2013**, 15: 2442-2445.
- [52] An K., Zhu J. Evaluation of Triplet Aromaticity by the Indene-Isoindene Isomerization Stabilization Energy Method [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 2014: 2764-2769.
- [53] Wang X., Zhu C., Xia H., Zhu J. Theoretical Study on the Stability and Aromaticity of Metallasilapentalynes [J]. *Organometallics*, **2014**, 33: 1845-1850.
- [54] Wang X., Huang Y., An K., Fan J., Zhu J. Theoretical Study on the Interconversion of

- Silabenzenes and Their Monocyclic Non-Aromatic Isomers via the [1,3]-Substituent Shift: Interplay of Aromaticity and Bent's Rule [J]. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 770: 146-150.
- [55] Zhu C., Li S., Luo M., Zhou X., Niu Y., Lin M., Zhu J., Cao Z., Lu X., Wen T., Xie Z., Schleyer P. v. R., Xia H. Stabilization of Anti-Aromatic and Strained Five-Membered Rings with a Transition Metal [J]. *Nat. Chem.*, **2013**, 5: 698-703.
- [56] Zhu C., Luo M., Zhu Q., Zhu J., Schleyer P. v. R., Wu J. I. C., Lu X., Xia H. Planar Möbius Aromatic Pentalenes Incorporating 16 and 18 Valence Electron Osmiums [J]. *Nat. Commun.*, **2014**, 5: 3265.
- [57] Zhu J., Fogarty H. A., Möllerstedt H., Brink M., Ottosson H. Aromaticity Effects on the Profiles of the Lowest Triplet-State Potential-Energy Surfaces for Rotation about the C=C Bonds of Olefins with Five-Membered Ring Substituents: An Example of the Impact of Baird's Rule [J]. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19: 10698-10707.
- [58] Zhu J., Dahlstrand C., Smith J. R., Villaume S., Ottosson H. On the Importance of Clar Structures of Polybenzenoid Hydrocarbons as Revealed by the π -Contribution to the Electron Localization Function [J]. *Symmetry*, **2010**, 2: 1653-1682.
- [59] Yang Y.-F., Cheng G.-J., Zhu J., Zhang X., Inoue S., Wu Y.-D. Silicon-Containing Formal 4π -Electron Four-Membered Ring Systems: Antiaromatic, Aromatic, or Nonaromatic? [J]. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18: 7516-7524.
- [60] Huang Y., Zhu J. Unexpected 1,2-Migration in Metallasilabenzene: Theoretical Evidence for Reluctance of Silicon to Participate in π Bonding [J]. *Chem. Asian J.*, **2015**, 10: 405-410.
- [61] Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98: 5648-5652.
- [62] Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr [J]. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157: 200-206.
- [63] Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density [J]. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37: 785-789.
- [64] Hay P. J., Wadt W. R. *Ab initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals [J]. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82: 299-310.

- [65] Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions [J]. *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72: 650-654.
- [66] Wolinski K., Hinton J. F., Pulay P. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112: 8251-8260.
- [67] Gaussian 09 R. B01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [68] Glendening E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Bohmann, J. A., Morales, C. M., Landis, C. R., Weinhold, F. NBO6.0 (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013).
- [69] Forse A. C., Griffin J. M., Presser V., Gogotsi Y., Grey C. P. Ring Current Effects: Factors Affecting the NMR Chemical Shift of Molecules Adsorbed on Porous Carbons [J]. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118: 7508-7514.
- [70] Cyrański M. K., Krygowski T. M., Katritzky A. R., Schleyer P. v. R. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? [J]. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67: 1333-1338.
- [71] Fernández I., Wu J. I., Schleyer P. v. R. Substituent Effects on “Hyperconjugative” Aromaticity and Antiaromaticity in Planar Cyclopolyenes [J]. *Org. Lett.*, **2013**, 15: 2990-2993.
- [72] Aihara J.-i. Bond-Length Equalization and Aromaticity in Charged π -Systems [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77: 2179-2183.

第三章 二氮苯的芳香性和稳定性的理论研究

3.1 前言

二氮苯衍生物不仅具有很好的反应活性,在有机合成中应用广泛,还具有很高的生物活性,很多药物、杀虫剂、杀菌剂都是二氮苯衍生物。目前实验上已经发展了很多高效合成二氮苯的方法^[1-16]。虽然实验上已经对二氮苯进行了充分研究,但是,二氮苯的理论研究却鲜有报道。

理论化学家们往往从芳香性和稳定性两个方面对二氮苯化合物进行研究。2004年, Sadlej-Sosnowska^[17]的研究结果表明不同的芳香性判断方法之间没有相关性,即便都是磁性判据仍然得出互相矛盾的结论,他认为二氮苯的芳香性不仅受到环电流的影响,还受到其他因素的影响。2006年, Mosquera 等人^[18]采用 GPA (Generalized Population Analysis, GPA)方法分析二氮苯的芳香性,结果表明它们的芳香性顺序为: 哒嗪 > 嘧啶 $\approx$ 吡嗪,与它们的稳定性顺序(嘧啶 > 吡嗪 > 哒嗪)不一致。早在 2002 年, Jenneskens^[19]就发现茈萜衍生物的芳香性与稳定性不一致,当时他们认为是 σ -张力影响了茈萜类化合物的芳香性和热力学稳定性。对于二氮苯体系, Mosquera^[18]认为稳定性不是由芳香性决定的,而是由结构因素决定的: (1) N-N 键使得二氮苯异构体不稳定; (2) -N-C-N-C-结构比 -N-C-C-N-结构更稳定,并且 -N-C-N-结构单元越多,异构体越稳定。2010 年, Schleyer 等人^[20]运用 NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift)^[21-25]、ECRE (Extra Cyclic Resonance Energy)、HOMA (Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity)^[26-30]和多种电子指数评估氮杂苯的芳香性,实验结果表明各指数之间不能给出一致的芳香性,而且芳香性与稳定性之间也没有相关性,同时他们认为氮原子的孤对电子与氮氮 σ 键之间的排斥力以及氮氮键键长导致了二氮杂苯之间稳定性的不同。也有人认为二氮苯的芳香性顺序为哒嗪 > 嘧啶 > 吡嗪^[31, 32]。2011 年, Herradón^[33]运用 ASE (Aromatic Stabilization Energy)^[21, 34-37]、 Λ (Magnetic Susceptibility Exaltation)^[38, 39]、NICS、HOMA 研究含有不同取代基的嘧啶衍生物的芳香性,实验结果显示各个指数之间仍然没有相关性。

由于二氮苯的芳香性受到多种因素的影响,更加复杂,我们摒弃了受到较多因素影响的 ASE 方法,能量判据只运用 ISE (Isomerization Stabilization Energy)^[40-42],磁性判据只选用了不需要参考化合物的 NICS 方法。我们运用这两

种指数评估单卤代二氮苯的芳香性,同时还研究了卤原子在不同位点对芳香性的影响(Fig. 3.1)。我们依据取代基的类型和位置进行重新命名,例如,2-卤代嘧啶就可以记为 **2-X-a**。

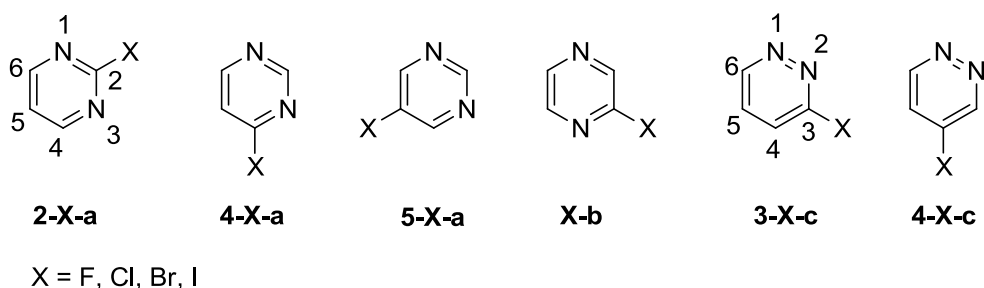


Figure 3.1 Halogen substituted diazabenzenes.

3.2 计算方法

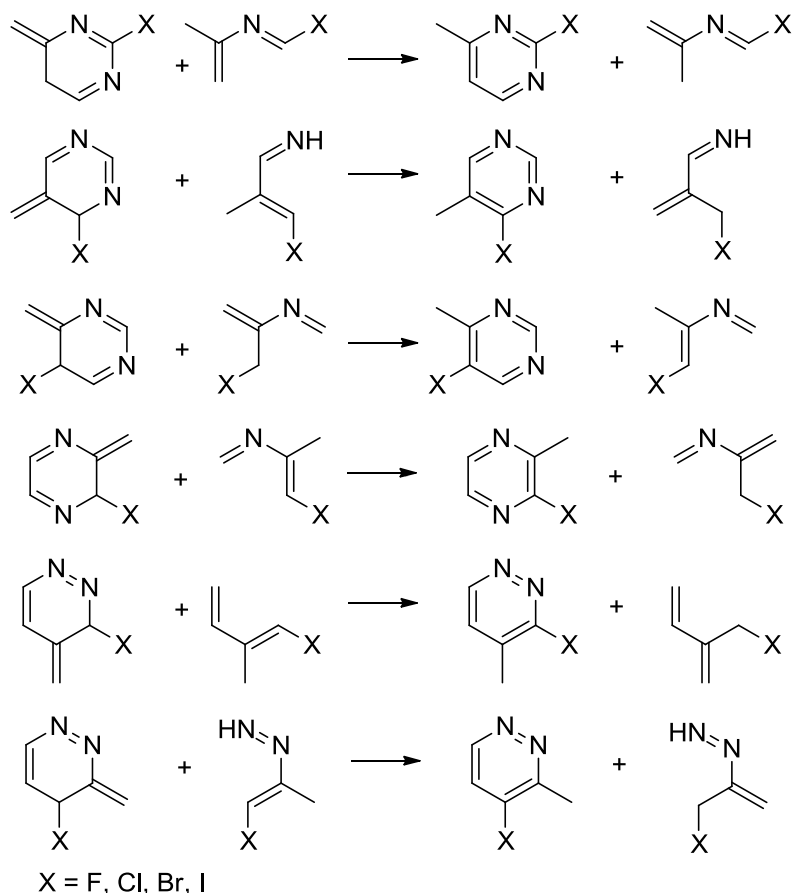
所有的计算都是在 Gaussian 09 package^[43]和 M062X^[44] 下进行的,碘原子在 aug-cc-pVTZ-pp^[45]基组水平上进行优化,其他原子在 aug-cc-pVTZ^[46] 基组水平上进行优化。通过振动频率分析分子构型是否稳定,没有虚频且波函数稳定的才是稳定构型。

3.3 结果和讨论

3.3.1 卤代二氮苯的芳香性

我们首先运用 ISE 值评估二氮苯的芳香性,由于甲基、亚甲基异构化发生在不同的位点,就会产生不同的 ISE 值,为了尽可能的减少二氮苯间异构化的不同,异构化遵循以下两条规则:甲基、亚甲基尽可能靠近卤原子;异构化优先选择发生在卤原子所在的碳上(Scheme 3.1)。Shishkin 等人^[47]发现芳香性能够影响环的可变性,因此我们计算了二氮苯的内角方差(s^2)。ISE、NICS、 s^2 值见 Table 3.1。

Scheme 3.1 Homodesmotic reactions used to calculate the isomerization stabilization energies (ISE) of halogen substituted diazabenzenes.



首先分析 ISE 评估的芳香性。卤原子相同时，氟、氯、溴取代的二氮苯的芳香性顺序为 **4-X-c > 3-X-c > X-b > 4-X-a > 5-X-a > 2-X-a**，碘代二氮苯的芳香性顺序为 **4-I-c > 3-I-c > I-b > 2-I-a > 4-I-a > 5-I-a**，碘代嘧啶的芳香性顺序发生了变化。取代位置相同，取代基不同时，芳香性按照氟、氯、溴、碘的顺序依次变弱。总体上而言，卤代哒嗪的芳香性是卤代二氮苯中最好的，其次是卤代吡嗪。单卤代二氮苯之间的芳香性可能与卤原子大小及电负性有关，卤原子通过影响二氮苯的电子分布进而影响芳香性。

其次，采用 NICS 值评估芳香性(Table 3.1)。通常情况下，NICS 值越负表示芳香性越好，NICS(1)指的是在环中心上方 1 Å 处计算所得到的 NICS 值，NICS_{zz}指的是 NICS 在垂直于环平面方向上的 zz 分量。之前的研究表明，NICS(1)_{zz}能够更好的反映 π 电子对芳香性的影响^[21, 34, 35, 42]。NICS(1)_{iso}与 NICS(1) _{π} ，NICS(1)_{zz}与 NICS(1) _{π zz}，它们之间的差别很小，说明二氮苯的芳香性主要是由 π 电子决定

的。NICS(1)各项指数显示的芳香性顺序如下：**2-X-a** < **4-X-a** < **5-X-a**, **3-X-c** < **4-X-c**。

Table 3.1 NICS, ISE, s^2 Values of Halogen Substituted Diazabenzenes.

	NICS(1) _{iso} ^a	NICS(1) _{zz} ^a	NICS(1) _{π} ^a	NICS(1) _{π_{zz}} ^a	ISE ^a	s^2	RFE ^a
2-F-a	-9.6	-27.6	-10.1	-25.6	-45.2	26.8	-7.8
4-F-a	-9.7	-27.9	-10.4	-25.8	-50.5	22.7	-6.4
5-F-a	-10.4	-29.6	-11.3	-27.8	-47.6	11.4	2.5
F-b	-10.2	-29.5	-10.6	-27.7	-52.7	8.4	0.0
3-F-c	-10.2	-28.7	-10.7	-27.3	-53.5	12.4	19.8
4-F-c	-10.6	-29.9	-11.2	-27.8	-54.1	7.4	23.8
2-Cl-a	-9.3	-26.9	-10.2	-25.6	-45.0	21.7	-4.4
4-Cl-a	-9.4	-27.1	-10.3	-25.7	-46.5	20.0	-5.2
5-Cl-a	-9.7	-27.9	-10.5	-26.8	-45.9	12.5	-1.9
Cl-b	-9.8	-28.4	-10.4	-27.3	-48.5	6.5	0.0
3-Cl-c	-9.8	-27.7	-10.6	-26.9	-50.7	9.5	19.8
4-Cl-c	-10.1	-28.5	-10.6	-27.3	-51.4	7.0	20.5
2-Br-a	-9.2	-26.6	-10.2	-25.7	-44.8	21.7	-3.9
4-Br-a	-9.3	-26.8	-10.3	-25.8	-45.3	19.8	-5.0
5-Br-a	-9.6	-27.5	-10.8	-26.7	-44.8	12.5	-2.6
Br-b	-9.7	-28.1	-10.4	-27.3	-47.3	6.2	0.0
3-Br-c	-9.7	-27.3	-10.5	-26.9	-49.4	9.6	19.8
4-Br-c	-10.0	-28.2	-10.9	-27.3	-50.2	6.9	20.1
2-I-a	-9.2	-26.3	-10.1	-25.9	-44.0	20.5	-3.4
4-I-a	-9.2	-26.4	-10.5	-26.0	-43.8	18.8	-4.7
5-I-a	-9.4	-26.8	-10.6	-26.7	-43.2	13.0	-3.4
I-b	-9.6	-27.7	-10.2	-27.4	-45.9	5.5	0.0
3-I-c	-9.5	-26.9	-10.4	-27.0	-47.7	9.0	19.5
4-I-c	-9.8	-27.7	-10.8	-27.4	-48.8	6.9	19.7

^a The NICS and ISE, RFE (Relative Free Energy) values are given in ppm and kcal/mol, respectively.

内角方差 s^2 大小根据卤原子的不同而呈现不同的顺序。氯、溴、碘的二氮苯的 s^2 大小顺序为：**2-X-a** > **4-X-a** > **5-X-a** > **3-X-c** > **4-X-c** > **X-b**。氟代二氮苯的 s^2 大小顺序：**2-F-a** > **4-F-a** > **3-F-c** > **5-F-a** > **F-b** > **4-F-c**。根据上面对芳香性的分析，我们认为内角方差 s^2 越小，则芳香性越强。氯、溴、碘代二氮苯的内角方差 s^2 从结构上证明二氮苯的芳香性有如下特征：**2-X-a** < **4-X-a** < **5-X-a**, **3-X-c** < **4-X-c**, **X-b**(单卤代吡嗪)的芳香性最好（氟代化合物除外）。芳香性化合物的结

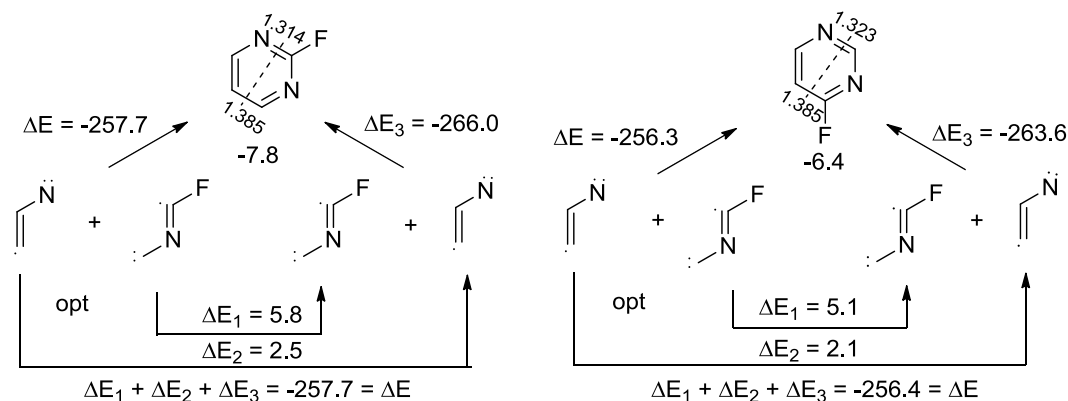
构特征是由 σ 骨架决定的^[48]。

通过以上对芳香性的分析，我们可以得出这样的结论：二氮苯的芳香性受到 σ 电子和 π 电子的影响，使得单纯从某一方面评估二氮苯的芳香性的方法都会存在很大的误差，得到不同的芳香性；卤原子通过影响二氮苯的 σ 骨架和 π 电子体系，进而影响它们的芳香性；卤原子的 p 电子与二氮苯的 π 电子存在不同程度的相互作用，这可能是导致它们芳香性不同的原因之一。

3.3.2 卤代二氮苯的稳定性

我们采用吉布斯自由能(Gibbs Free Energy, G)评估卤代二氮苯的稳定性，以卤代吡嗪的 G 作为参考(Table 3.1)。它们的稳定性也分为两类：氟代二氮苯的稳定性与其他三个卤原子取代的二氮苯的稳定性顺序不同。氟代二氮苯的稳定性顺序为 **2-F-a** > **4-F-a** > **F-b** > **5-F-a** > **3-F-c** > **4-F-c**，氯、溴、碘取代的二氮苯的稳定性顺序为 **4-X-a** > **2-X-a** > **5-X-a** > **X-b** > **3-X-c** > **4-X-c**。卤代二氮苯的稳定性之间的差别随着氟、氯、溴、碘电负性的减小而减小，因此卤原子的电负性在一定程度上可以影响卤代二氮苯的稳定性。

Solà 和 Poater^[49]以及 Verevkin^[50]分别采用能量分解(Energy Decomposition Analysis, EDA)的方法研究氮杂体系的稳定性。我们也对卤代二氮苯进行了 EDA 分析(Fig. 3.2 - 3.5)。在每个化合物的分解图中，左侧的两个自由基是优化后的稳定结构，而右侧的自由基是从对应的化合物直接提取出来的结构，不经优化直接计算它们的单点能。其中 ΔE 是成键能，包含了变形能(ΔE_1 、 ΔE_2)和相互作用能(ΔE_3)，每个化合物下面还标注了它们的相对电子能，同样以卤代吡嗪的能量为参考。



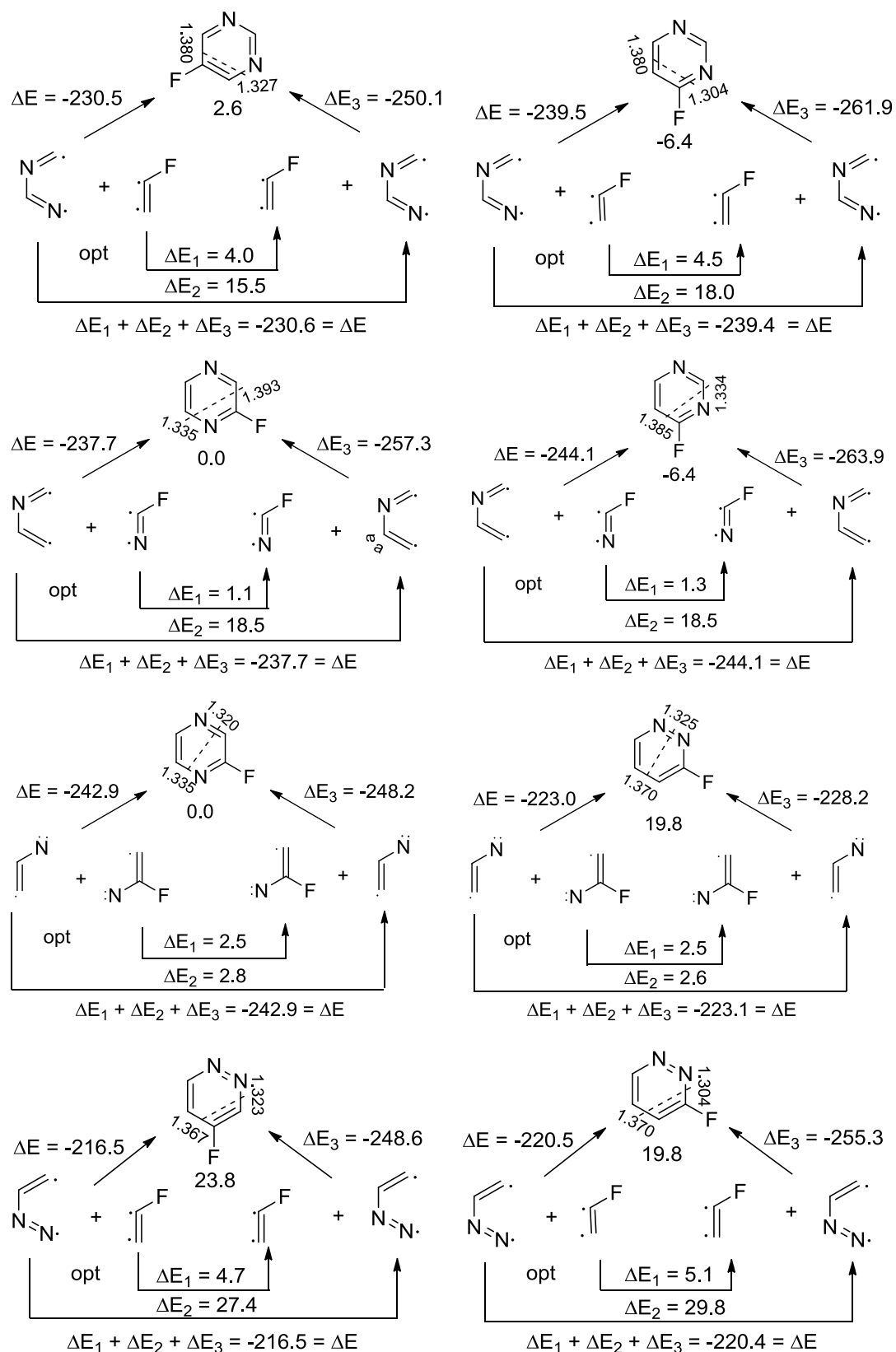


Figure 3.2 EDA of fluoro-substituted diazabenzenes, energies are given in kcal/mol.

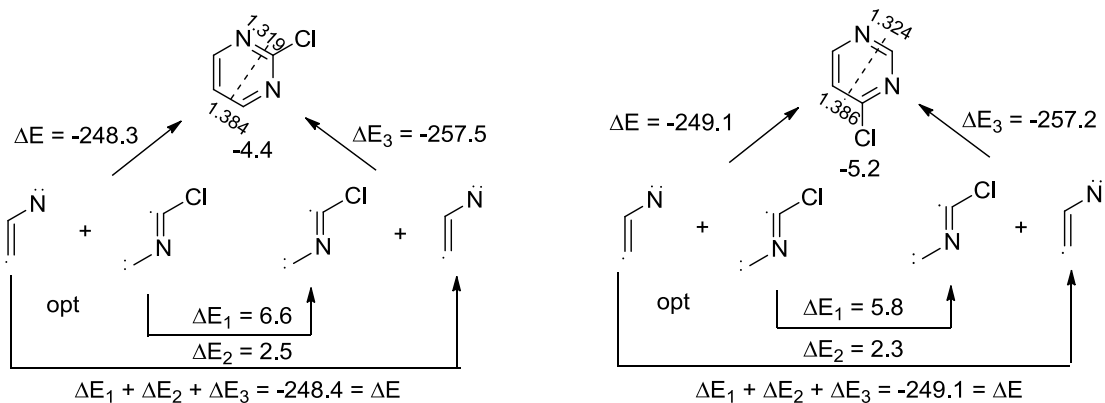


Figure 3.3 EDA of chloro-substituted pyrimidines, energies are given in kcal/mol.

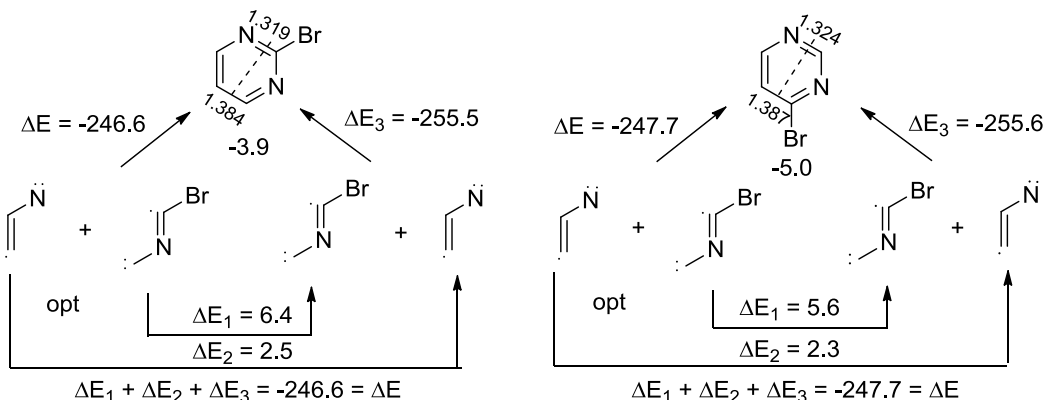


Figure 3.4 EDA of bromo-substituted pyrimidines, energies are given in kcal/mol.

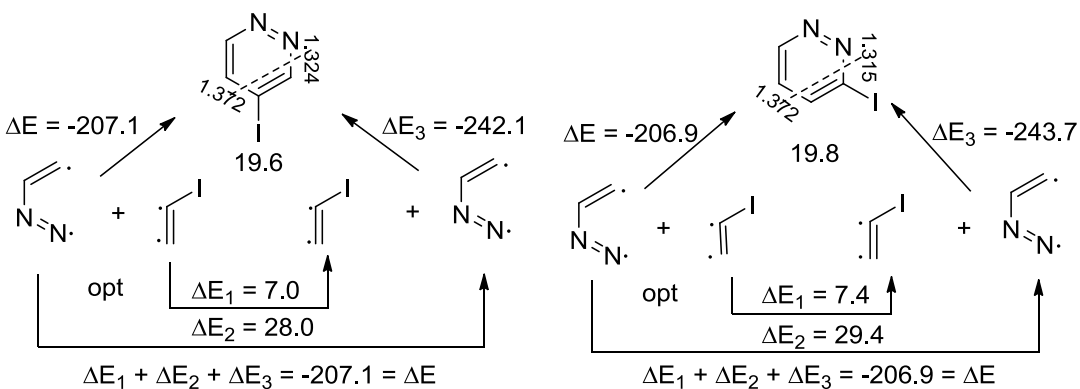
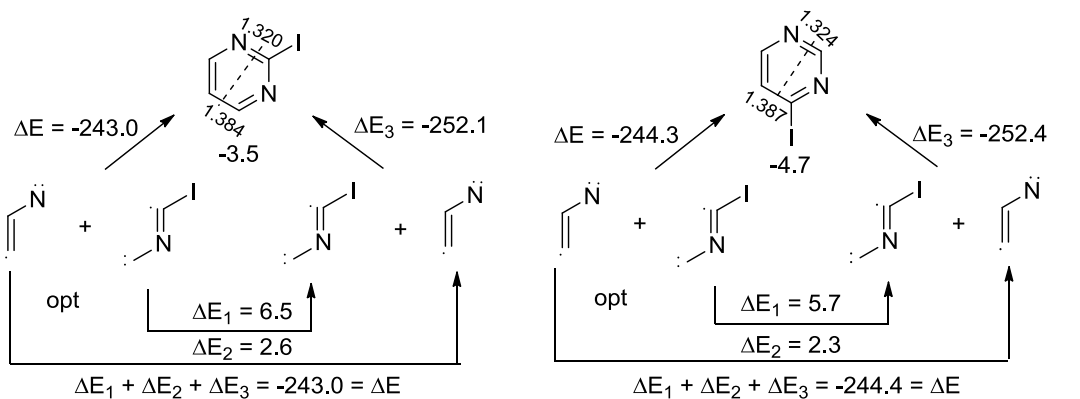


Figure 3.5 EDA of iodo-substituted diazabenzenes, energies are given in kcal/mol.

通过比较可以发现,以上卤代二氮苯根据电子能和吉布斯自由能排列的稳定性顺序相同。氟代二氮苯的化合物能量分解图表明这些化合物的稳定性的不同主要来自于分子内部的相互作用(Fig. 3.2),但是一些氯、溴、碘取代的二氮苯的稳定性是由变形能决定的(Fig. 3.3-3.5)。因此,我们认为卤代二氮苯的稳定性受到变形能和分子内部的相互作用共同影响,其稳定性的最终排序取决于哪种能量占主导地位。

3.4 结论

我们运用 ISE, NICS 和 s^2 这三种方法研究单卤代二氮苯的芳香性,但是并没有得到一致的芳香性顺序。造成芳香性难以评估的主要原因在于二氮苯的芳香性受到多重因素的影响, σ 和 π 电子体系分别得到不同的芳香性顺序。事实上芳香性是一个复杂的概念,是一个多维的物理量,在二氮苯体系中,无论单纯从哪一方面评估芳香性,都是十分片面的。在研究它们的稳定性时我们发现分子内部的相互作用是造成它们的稳定性差别的主要原因,并且它们的稳定性还受到变形能的影响,芳香性不是决定这些二氮苯稳定性的主要因素。

参考文献

- [1] Rizk T., Bilodeau E. J. F., Beauchemin A. M. Synthesis of Pyridines and Pyrazines Using an Intramolecular Hydroamination-Based Reaction Sequence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48: 8325-8327.
- [2] Winter J. M., Jansma A. L., Handel T. M., Moore B. S. Formation of the Pyridazine Natural Product Azamerone by Biosynthetic Rearrangement of an Aryl Diazoketone [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48: 767-770.
- [3] Katritzky A. R., Rachwal S. Synthesis of Heterocycles Mediated by Benzotriazole. 1. Monocyclic Systems [J]. *Chem. Rev.*, **2010**, 110: 1564-1610.
- [4] Younis Y., Douelle F., Gonzalez Cabrera D., Le Manach C., Nchinda A. T., Paquet T., Street L. J., White K. L., Zabiulla K. M., Joseph J. T., Bashyam S., Waterson D., Witty M. J., Wittlin S., Charman S. A., Chibale K. Structure-Activity-Relationship Studies around the 2-Amino Group and Pyridine Core of Antimalarial 3,5-Diarylaminopyridines Lead to a Novel Series of Pyrazine Analogues with Oral in Vivo Activity [J]. *J. Med. Chem.*, **2013**, 56: 8860-8871.
- [5] Rojas N., Grillasca Y., Acosta A., Audelo I., Gustavo Garcia d. I. M. A New Method for the Synthesis of Symmetrical Disubstituted Pyrazines [J]. *J. Heterocycl. Chem.*, **2013**, 50: 982-984.
- [6] Kessler S. N., Wegner H. A. One-Pot Synthesis of Phthalazines and Pyridazino-aromatics: A Novel Strategy for Substituted Naphthalenes [J]. *Org. Lett.*, **2012**, 14: 3268-3271.
- [7] Bel Abed H., Mammoliti O., Bande O., Van Lommen G., Herdewijn P. Strategy for the Synthesis of Pyridazine Heterocycles and Their Derivatives [J]. *J. Org. Chem.*, **2013**, 78: 7845-7858.
- [8] Faldu V. J., Talpara P. K., Shah V. H. Efficient Synthesis of Diversely Substituted Pyrimidines by Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55: 1456-1460.
- [9] Rostamizadeh S., Nojavan M. An Environmentally Benign Multicomponent Synthesis of Some Novel 2-Methylthio Pyrimidine Derivatives Using MCM-41-NH₂ As Nanoreactor and Nanocatalyst [J]. *J. Heterocycl. Chem.*, **2014**, 51: 418-422.

- [10] Zhou N., Xie T., Li Z., Xie Z. CuII/TEMPO-Promoted One-Pot Synthesis of Highly Substituted Pyrimidines from Amino Acid Esters [J]. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20: 17311-17314.
- [11] Goel R., Luxami V., Paul K. Recent Advances in Development of Imidazo[1,2-*a*]pyrazines: Synthesis, Reactivity and Their Biological Applications [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, 13: 3525-3555.
- [12] Majumdar P., Pati A., Patra M., Behera R. K., Behera A. K. Acid Hydrazides, Potent Reagents for Synthesis of Oxygen-, Nitrogen-, and/or Sulfur-Containing Heterocyclic Rings [J]. *Chem. Rev.*, **2014**, 114: 2942-2977.
- [13] Ryu T., Baek Y., Lee P. H. Synthesis of Pyrazines from Rhodium-Catalyzed Reaction of 2*H*-Azirines with *N*-Sulfonyl 1,2,3-Triazoles [J]. *J. Org. Chem.*, **2015**, 80: 2376-2383.
- [14] Rozin Y., Zhidovinov S., Beryozkina T., Shafran Y., Lubec G., Eltsov O., Slepukhin P., Knippschild U., Bischof J., Dehaen W., Bakulev V. A Novel Transformation of β -1,2,3-thiadiazol-5-yl Enamines into Thieno[2,3-*d*]pyridazines [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56: 1545-1547.
- [15] Baumann M., Rodriguez Garcia A. M., Baxendale I. R. Flow Synthesis of Ethyl Isocynoacetate Enabling the Telescoped Synthesis of 1,2,4-Triazoles and Pyrrolo-[1,2-*c*]pyrimidines [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13: 4231-4239.
- [16] Pridmore S. J., Slatford P. A., Taylor J. E., Whittlesey M. K., Williams J. M. J. Synthesis of Furans, Pyrroles and Pyridazines by a Ruthenium-Catalyzed Isomerization of Alkynediols and in Situ Cyclization [J]. *Tetrahedron*, **2009**, 65: 8981-8986.
- [17] Sadlej-Sosnowska N. Mutual Relationships between Magnetic Aromaticity Indices of Heterocyclic Compounds [J]. *J. Phys. Org. Chem.*, **2004**, 17: 303-311.
- [18] Mandado M., Otero N., Mosquera R. A. Local Aromaticity Study of Heterocycles Using *n*-Center Delocalization Indices: The Role of Aromaticity on the Relative Stability of Position Isomers [J]. *Tetrahedron*, **2006**, 62: 12204-12210.
- [19] Havenith R. W. A., Jiao H., Jenneskens L. W., van Lenthe J. H., Sarobe M., Schleyer P. v. R., Kataoka M., Nuclea A., Scott L. T. Stability and Aromaticity of the Cyclopenta-Fused Pyrene Congeners [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124: 2363-2370.
- [20] Wang Y., Wu J. I. C., Li Q., Schleyer P. v. R. Aromaticity and Relative Stabilities of Azines [J]. *Org. Lett.*, **2010**, 12: 4824-4827.

- [21] Schleyer P. v. R., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E., Malkin V. G., Malkina O. L. An Evaluation of the Aromaticity of Inorganic Rings: Refined Evidence from Magnetic Properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119: 12669-12670.
- [22] Mohajeri A., Ashrafi A. Aromaticity in Terms of Ring Critical Point Properties [J]. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 458: 378-383.
- [23] Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118: 6317-6318.
- [24] Karadakov P. B. Ground- and Excited-State Aromaticity and Antiaromaticity in Benzene and Cyclobutadiene [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 7303-7309.
- [25] Stanger A. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity [J]. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71: 883-893.
- [26] Krygowski T. M. Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems [J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1993**, 33: 70-78.
- [27] Marek Krygowski T., Ksawery Cyranski M. Two Faces of the Structural Aspects of Aromaticity [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6: 249-255.
- [28] Krygowski T. M., Ejsmont K., Stepień B. T., Cyranski M. K., Poater J., Solà M. Relation between the Substituent Effect and Aromaticity [J]. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69: 6634-6640.
- [29] Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. On the Performance of Some Aromaticity Indices: A Critical Assessment Using a Test Set [J]. *J. Comput. Chem.*, **2008**, 29: 1543-1554.
- [30] Caramori G. F., Thiago de Oliveira K. Aromaticity: Historical Evolution of the Concept and Quantitative Criteria [J]. *Quim. Nova*, **2009**, 32: 1871-1884.
- [31] Dong W., Wang H., Ge Q., Wang L. The Theoretical Study of Aromaticity in N-Heteroatom Compounds [J]. *Struct. Chem.*, **2007**, 18: 593-597.
- [32] Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. On the Performance of Some Aromaticity Indices: A Critical Assessment Using a Test Set [J]. *J. Comput. Chem.*, **2008**, 29: 1543-1554.
- [33] Alonso M., Herradón B. A Universal Scale of Aromaticity for π -Organic Compounds [J]. *J. Comput. Chem.*, **2010**, 31: 917-928.
- [34] Cyrański M. K., Krygowski T. M., Katritzky A. R., Schleyer P. v. R. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? [J]. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67: 1333-1338.

- [35] Fallah-Bagher-Shaidaei H., Wannere C. S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P. v. R. Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best? [J]. *Org. Lett.*, **2006**, 8: 863-866.
- [36] Mo Y., Schleyer P. v. R. An Energetic Measure of Aromaticity and Antiaromaticity Based on the Pauling-Wheland Resonance Energies [J]. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12: 2009-2020.
- [37] Chesnut D. B., Davis K. M. Resonance Revisited: A Consideration of the Calculation of Cyclic Conjugation Energies [J]. *J. Comput. Chem.*, **1997**, 18: 584-593.
- [38] Bunnett J. F., Victor R. R. Base-Induced Dehalogenation of Aryl Halides in *t*-Butyl Alcohol-Dimethyl Sulfoxide and Similar Solvent Mixtures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90: 810-811.
- [39] Creutz C., Taube H. A Direct Approach to Measuring the Franck-Condon Barrier to Electron Transfer between Metal Ions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91: 3988-3989.
- [40] Schleyer P. v. R., Pühlhofer F. Recommendations for the Evaluation of Aromatic Stabilization Energies [J]. *Org. Lett.*, **2002**, 4: 2873-2876.
- [41] Zhu J., An K., Schleyer P. v. R. Evaluation of Triplet Aromaticity by the Isomerization Stabilization Energy [J]. *Org. Lett.*, **2013**, 15: 2442-2445.
- [42] Chen Z., Wannere C. S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P. v. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3842-3888.
- [43] Gaussian 09 R. D01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [44] Zhao Y., Truhlar D. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry,

- Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals [J]. *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120: 215-241.
- [45] Peterson K. A., Shepler B. C., Figgen D., Stoll H. On the Spectroscopic and Thermochemical Properties of ClO, BrO, IO, and Their Anions [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110: 13877-13883.
- [46] Kendall R. A., Dunning T. H., Harrison R. J. Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions [J]. *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96: 6796-6806.
- [47] Shishkin O. V., Pichugin K. Y., Gorb L., Leszczynski J. Structural Non-Rigidity of Six-Membered Aromatic Rings [J]. *J. Mol. Struct.*, **2002**, 616: 159-166.
- [48] Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. Quantifying Aromaticity with Electron Delocalisation Measures [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, DOI: 10.1039/c1035cs00066a.
- [49] El-Hamdi M., Tiznado W., Poater J., Solà M. An Analysis of the Isomerization Energies of 1,2-/1,3-Diazacyclobutadiene, Pyrazole/Imidazole, and Pyridazine/Pyrimidine with the Turn-Upside-Down Approach [J]. *J. Org. Chem.*, **2011**, 76: 8913-8921.
- [50] Verevkin S. P., Emelyanenko V. N., Notario R., Roux M. V., Chickos J. S., Liebman J. F. Rediscovering the Wheel. Thermochemical Analysis of Energetics of the Aromatic Diazines [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3: 3454-3459.

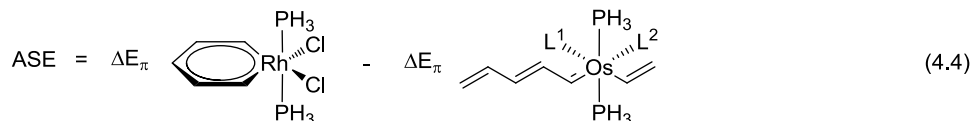
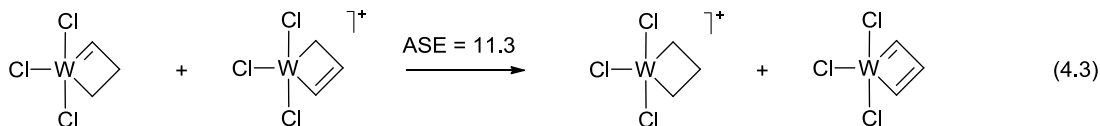
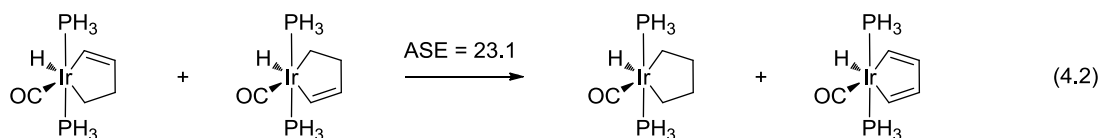
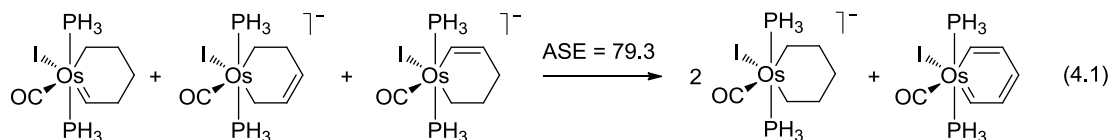
第四章 金属有机化合物的芳香性理论研究

4.1 前言

1979 年, Thorn 和 Hoffmann^[1]预言金属苯可以稳定存在且具有一定的芳香性。三年后, Roper 等人^[2]首次证实了 Thorn 和 Hoffmann 的预言, 合成了可以稳定存在的金属苯。这一重大发现, 引起了化学家们的广泛关注, 随后实验化学家们合成了许多可以稳定存在的金属杂芳香化合物^[3-9]。与此同时, 理论化学家们也对金属有机化合物的芳香性进行了深入研究, 并取得了卓越成就^[10-18]。接下来简要介绍一下衡量金属有机化合物芳香性的方法。

2004 年 Yang 等人^[11]提出了通过改进的化学等键方程式计算金属杂芳香化合物的芳香稳定化能(Aromatic Stabilization Energy, ASE)的方法(Scheme 4.1), 根据 eq 4.1 – 4.3 计算的 ASE 值分别为 79.3 kcal/mol, 23.1 kcal/mol, 11.3 kcal/mol, 表明金属苯、金属环戊二烯、金属环丁二烯是具有芳香性的。由于无法完全消除环张力、超共轭效应、顺反效应, 降低了 ASE 的准确度^[19, 20]。

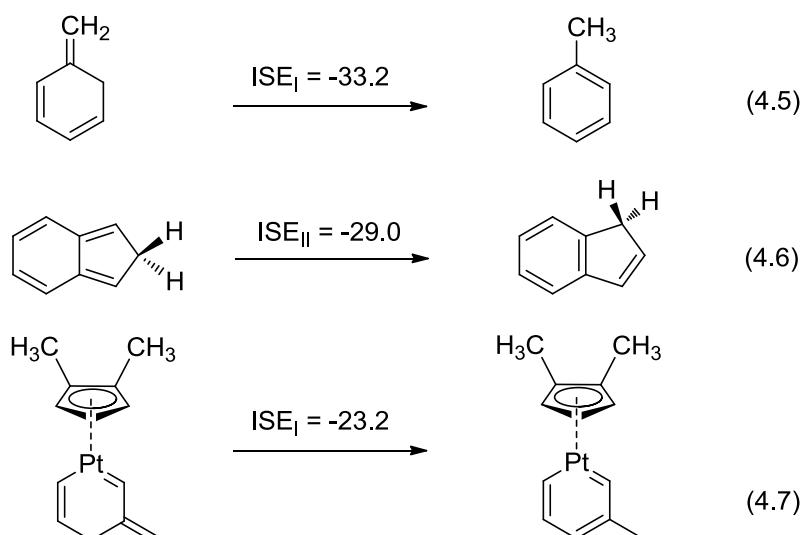
Scheme 4.1 ASE methods applied to different metallacycles. The ASE values are given in kcal/mol.



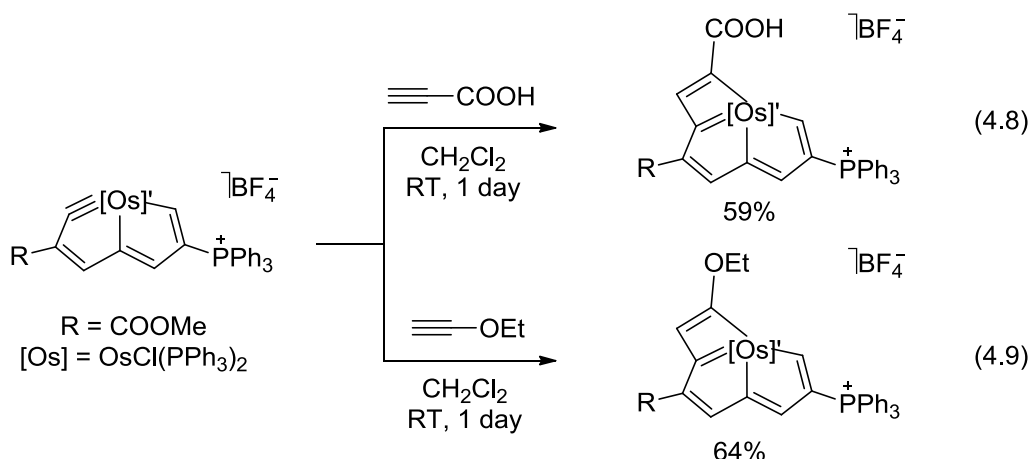
芳香化合物的一个显著特征就是其比对应的开环化合物具有更高的稳定性, 即更低的能量。根据这一特性, 2007 年, Frenking^[14]提出了用分解能衡量金属杂苯的芳香性的方法(eq 4.4, Scheme 4.1), 金属杂苯的 ASE 值是由杂苯和开环化合

物之间 π 电子能量的计算得出的。同样, $ASE > 0$ 说明该杂苯是芳香性的, $ASE < 0$ 则说明该化合物是反芳香的。经计算, 他们所研究的金属杂苯的 ASE 值全部大于零, 也就是说这些金属杂苯是芳香性的。另外, 他们的研究表明, 金属杂苯的芳香性与配体、金属原子、配位数以及电荷没有明显的相关性。2008 年, Burton^[15]结合该方法与核磁共振化学位移、核独立化学位移、 π 电子环电流等方法进行了深入研究, 再次证明这些金属杂苯的芳香性。但是能量分解方法有两个缺点: (1) 要有可靠的衡量 π 共轭强度的理论计算方法; (2) 选择合适的开环化合物是至关重要的。正如 Mo 和 Schleyer^[21]所说, 具有相同双键共轭的参考分子比具有相同 π 电子数的参考分子好。

Scheme 4.2 ISE methods applied to different metallocycles. The ISE values are given in kcal/mol.



2002 年、2003 年 Schleyer 等人^[19, 22]提出了比芳香稳定化能更精确衡量芳香性的方法-异构稳定化能(Isomerization Stabilization Energy, ISE) (eq 4.5-4.6, Scheme 4.2)。随后, Geerlings 和 Proft^[23]对 ISE 进行了改进, 改进后的 ISE 方法可以用来衡量金属苯的芳香性, 用 ISE 衡量铂苯的芳香性, 较负的 ISE 值说明铂苯是芳香性的, 但芳香性不如苯的芳香性好(eq 4.7)。最近几年, 我们组一直致力于研究金属有机化合物的芳香性^[24-32]。通过改进茚-异茚异构稳定化能方法, 使其可以用来衡量钽杂戊搭炔^[24]、钽杂硅苯^[25]、硅杂金属戊搭炔^[27]、钽杂戊搭烯^[28, 29, 31]、铌杂苯^[30]的芳香性。

Scheme 4.3 [2 + 2] Cycloaddition reactions of osmapentalyne with alkynes.

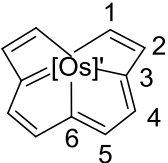
众所周知，环丁二烯^[33]和戊搭烯^[34]都是反芳香性的，不能稳定存在，但是通过引入金属元素能够增强它们的稳定性^[24, 27-29, 31, 32]。实验上，Xia 等人^[31]已经合成了可以同时稳定一个环丁二烯分子和一个戊搭烯的金属化合物(Scheme 4.3)。通过理论计算发现，由于金属元素的加入，降低了环丁二烯和戊烯的反芳香性，也就是说对于这类金属有机化合物，削弱它们的反芳香性有利于增加它们的稳定性。既然一个钽原子可以同时稳定一个环丁二烯分子和一个戊搭烯分子，那么一个钽原子可不可以稳定三个或更多反芳香性的化合物，无论实验上还是理论上，目前这类研究都还没有被报道过。因此，我们运用密度泛函理论对一个金属原子是否可以同时稳定两个环丁二烯分子和一个戊搭烯分子进行了理论计算。我们从这类化合物的芳香性着手研究，考察了配体、金属原子对这类化合物的芳香性的影响。

4.2 计算方法

所有结构都是用 Gaussian 03 package^[35]和 B3LYP^[36-38]方法优化得到的结果，对于 P、Os、Ru 采用赝势基组处理($P(\zeta(\text{d})) = 0.340$, $\text{Ru}(\zeta(\text{f})) = 1.235$, $\text{Os}(\zeta(\text{f})) = 0.886$)，其他原子都在 6-311++G(d, p)水平上进行优化。通过振动频率分析确认结构是否稳定，没有虚频且波函数稳定的结构才是稳定构型。为了更好地理解不同化学键的本质，我们采用 NBO (Natural Bond Orbital Analysis)方法^[39, 40]进行讨论研究。NBO 和 NICS 都是用 Gaussian 09 package^[41]计算的。如无特殊说明，本章中所给的键级都是 Wiberg 键级。目前，只研究了钽和钌的配合物的芳香性(Fig.

两个最基本特征：共平面和键长平均化。四元环和五元环的内角和分别为 360.0° 和 539.9° ，可以认为四元环和五元环都具有标准平面的内角和。环上 CC 键长在 $1.361 \sim 1.438 \text{ \AA}$ 之间，介于 CC 双键键长 $1.334 \text{ \AA}$ 和单键键长 $1.524 \text{ \AA}$ ^[42]，说明 CC 键具有离域性，尤其是五元环的 CC 键长分别为 $1.391 \text{ \AA}$ ， $1.405 \text{ \AA}$ ， $1.408 \text{ \AA}$ ，十分接近苯的 CC 键长 $1.398 \text{ \AA}$ ^[43]。Os-C 键的键长分别为 Os-C1 $2.178 \text{ \AA}$ 、 $2.097 \text{ \AA}$ 、 $2.089 \text{ \AA}$ ，介于 Os-C 键的单、双键键长($1.775 \sim 2.175 \text{ \AA}$)^[28, 29]。

Table 4.1 The Bond Lengths($\text{\AA}$), Bond Orders in **1a**.

			Bond length	Bond order
Os-C1	2.178	0.52		
Os-C3	2.097	0.60		
Os-C6	2.089	0.59		
C1-C2	1.361	1.73		
C2-C3	1.438	1.20		
C3-C4	1.391	1.43		
C4-C5	1.405	1.38		
C5-C6	1.408	1.37		
Os-P	2.359	0.47		
P-H	1.428	0.95		

为进一步分析化学键的性质，进行了 NBO 分析(Table 4.1)。NBO 键级分析表明，金属与相连的碳之间存在很弱的双键，环上碳碳键的键级在 $1.20 \sim 1.73$ 之间，说明碳原子的 p_π 电子确实存在离域现象，而且五元环比四元环更加离域，键长、键级更加平均化。综上所述，结构分析表明，该化合物可能是芳香性的。

4.3.2 金属杂环丁二烯衍生物的芳香性及电子结构

我们采用茚-异茚异构稳定化能(Indene-Isoindene Isomerization Stabilization Energy)方法评估 **1a** 的芳香性(Scheme 4.4)。本章中的所计算的 ISE 都是未经校正的，并且 ISE 值是由纯电子能计算所得到的，不包含零点校正能。四元环、五元环的 ISE 值分别为 -2.2 kcal/mol 、 -17.6 kcal/mol ，而同一侧的四元环和五元环的总 ISE 值为 -21.3 kcal/mol ，与苯的未经校正的 ISE 值 -21.8 kcal/mol ^[22]相差不大。

在同样的条件下，环丁二烯和戊搭烯的 ISE 值分别为 30.8 kcal/mol，16.5 kcal/mol^[31]。从 ISE 值我们可以得出这样的结论：金属钌可以同时两个环丁二烯和一个戊搭烯分子从反芳香性转变为芳香性。

Scheme 4.4 Indene-Isoindene ISE(kcal/mol) values of **1a**, calculated by purely electronic energies.

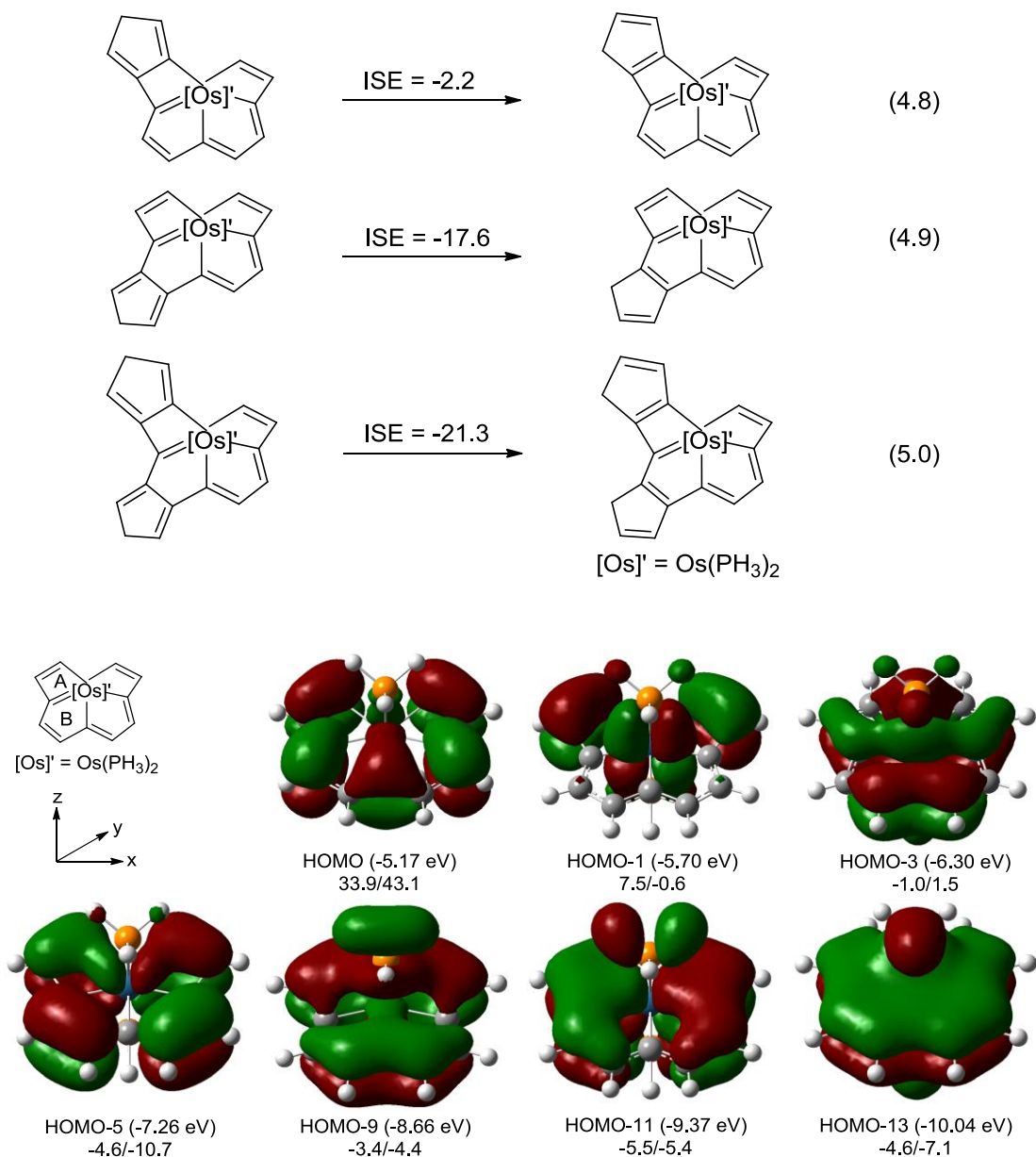


Figure 4.3 NICS(1)_{zz} contributions(ppm) of occupied π molecular orbitals of model complex **1a**. The eigenvalues of the molecular orbitals are given in parentheses. The NICS(1)_{zz} values given before and after the '/' are those computed at the geometrical centres of rings **A** and **B**, respectively.

只用一种方法判断化合物的芳香性是不可靠的, 因此我们又做了如 Fig. 4.3 所示的轨道分析。从图中可以得知, 化合物 **1a** 有 7 个平面外的 π 轨道, 这 7 个 π 键是由 11 个 sp^2 杂化 C 的 p_{π} 电子和 3 个金属的 d 电子形成的。为了区分 σ 键和 π 键对 NICS 值的不同贡献, 我们计算了 CMO-NICS (Canonical Molecular Orbital, Nucleus-Independent Chemical Shift) 值^[27, 28, 44, 45]。一般情况下, 大家普遍认为负的 NICS 值表示化合物具有芳香性, 反之, 则具有反芳香性, 若 NICS 在零附近, 则说明是非芳香性的。**1a** 中四元环和五元环的 NICS(1)_{zz} 分别为 19.2 ppm、11.0 ppm, 其中 π 轨道的贡献分别为 22.4 ppm、16.3 ppm, 那么 σ 轨道的贡献就分别为 -3.2 ppm, -5.3 ppm。因此, NICS 值说明 **1a** 的各个小环是 π 反芳香的, σ 芳香的, 而且四元环具有更强的 π 反芳香性。但是 NICS 有一个很大的缺陷: 无法判断 **1a** 的整体芳香性^[46]。

分子在外加磁场下产生诱导环电流, 环电流进一步产生分子磁性^[20, 47]。ACID 是一种可以将外加磁场下分子整体的离域电子云密度可视化的方法, 为了检验金属化合物的芳香性, 我们做了 ACID^[48-50] 分析 (Fig. 4.4)。以 **1a** 为例, ACID 图表明: **1a** 的 π 电子体系中存在明显的逆时针环电流, 即整个分子 π 电子体系是反芳香的, 而且四元环比五元环具有更强的逆时针环电流, 意味着四元环的 π 反芳香性更强; 而 σ 电子体系却没有明显环电流, 说明分子的 σ 电子体系是非芳香的; 另外整个分子体系没有明显的环电流, 说明 **1a** 总体上是非芳香性的。

以上三种方法评估的芳香性并不完全一致, 由于 ISE 是由两个异构体之间的能量差得到的, ISE 的精确度很大程度上取决于所选择的参考体系^[21], 而且在 Scheme 4.4 中所给出的 ISE 值都是未校正的。金属化合物中金属与环上的碳存在较强的相互作用, 无法完全消除顺式、反式共轭效应带来的误差, 因而 ISE 不能很好地评估 **1a** 的芳香性。NICS 和 ACID 不需要参考化合物, 这两种方法间接或直接反映分子内的电子离域效应, 因而更加可靠。以上三种方法都说明通过引入金属原子, 可以降低环丁二烯和戊搭烯的反芳香性, 从而增强它们的稳定性。

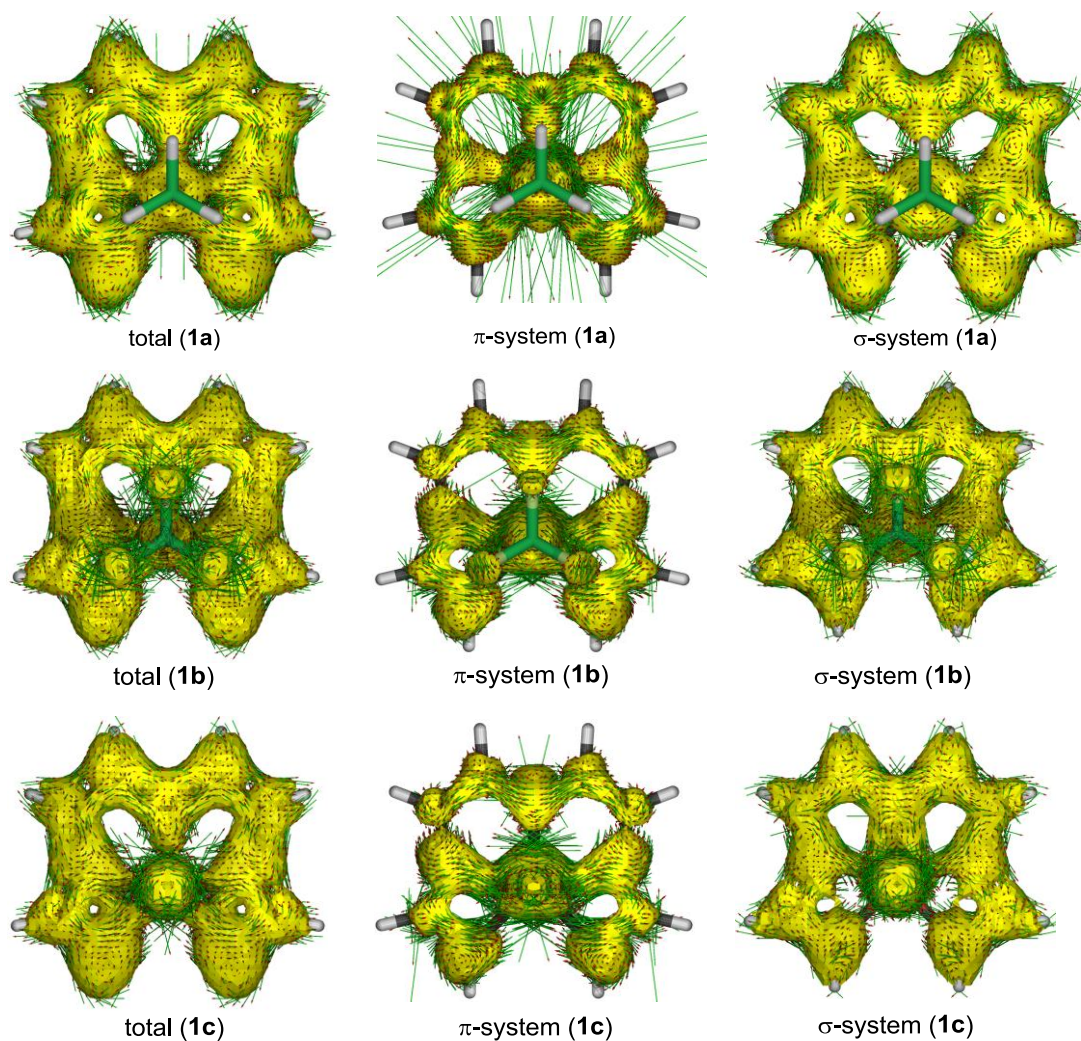


Figure 4.4 ACID isosurfaces of **1a**, **1b**, **1c** separated into the σ and π contributions at an isosurface value of 0.04. Current density vectors are plotted onto the ACID isosurface to indicate dia- and paratropic ring currents. The magnetic field vector is orthogonal with respect to the ring plane and points upward (clockwise currents are diatropic).

4.3.3 配体和金属原子对芳香性的影响

相关文献已经证明, 配体和金属原子可以在不同程度上改变金属苯的芳香性^[11, 14]。为此我们探究了不同配体对金属化合物的芳香性的影响。从结构上看(Fig. 4.2, Table 4.2), 改变配体后, 一方面金属碳键拉长, 键级减弱(Table 4.1, 4.2); 另一方面碳碳键键长变化很小。这可能是因为金属与配体 PF_3 、 CO 的相互作用增强, 进而削弱金属与环上碳的相互作用, 降低了金属碳键的离域电子云密度。

Table 4.2 The Bond Lengths(Å), Bond Orders in **1b**, **1c**.

1b	Bond length	Bond order	1c	Bond length	Bond order
Os-C1	2.187	0.50	Os-C1	2.185	0.50
Os-C3	2.127	0.54	Os-C3	2.124	0.55
Os-C6	2.105	0.56	Os-C6	2.105	0.56
C1-C2	1.358	1.73	C1-C2	1.358	1.73
C2-C3	1.431	1.22	C2-C3	1.430	1.22
C3-C4	1.383	1.46	C3-C4	1.382	1.47
C4-C5	1.407	1.35	C4-C5	1.407	1.35
C5-C6	1.401	1.39	C5-C6	1.401	1.39
P-F	1.623	0.63	C≡O	1.141	2.17
Os-P	2.273	0.52	Os-CO	1.957	0.70

Table 4.3 The Bond Lengths(Å), Bond Orders of P-H Bond, P-F Bond, C≡O Bond in PH₃, PF₃, CO.

Species	Bond length	Bond order
PH ₃	1.436	1.00
PF ₃	1.642	0.63
CO	1.128	2.27

Table 4.4 The Bond Lengths(Å), Bond Orders in **2a**, **2b**, **2c**.

1b	Bond length	Bond order	2b	Bond length	Bond order	2c	Bond length	Bond order
Ru-C1	2.177	0.47	Ru-C1	2.182	0.46	Ru-C1	2.185	0.46
Ru-C3	2.126	0.54	Ru-C3	2.126	0.50	Ru-C3	2.124	0.50
Ru-C6	2.110	0.54	Ru-C6	2.110	0.51	Ru-C6	2.105	0.51
C1-C2	1.360	1.72	C1-C2	1.356	1.72	C1-C2	1.356	1.72
C2-C3	1.430	1.23	C2-C3	1.425	1.23	C2-C3	1.425	1.23
C3-C4	1.387	1.45	C3-C4	1.380	1.48	C3-C4	1.380	1.48
C4-C5	1.406	1.36	C4-C5	1.407	1.34	C4-C5	1.407	1.34
C5-C6	1.403	1.39	C5-C6	1.398	1.40	C5-C6	1.398	1.41
P-H	1.428	0.96	P-F	1.626	0.62	C≡O	1.138	2.19
Ru-P	2.362	0.43	Ru-P	2.271	0.47	Ru-CO	1.963	0.62

PF₃ 是一个强吸电子基, 能够吸引更多 d 电子参与到金属和磷体之间的相互作用, 增强它们的相互作用。**1b** 与 **1a** 相比, Os-P 键键级增大, 键长缩短。CO 在与金属配位过程中, 金属 d 电子反馈到 CO 的 π 反键轨道, 使得配体 CO 的键

长拉长,键级下降(Table 4.2, 4.3)。PF₃ 和 CO 都能削弱金属与其他碳的相互作用,降低了金属与环上碳之间的离域电子云密度,使得 **1b** 和 **1c** 的 π 电子体系的离域电子云密度更低,减小 π 电子体系环电流密度(Fig. 4.4)。

金属中心变为钌后,配体相同时,碳碳键键长变化不大,钌碳键键长与铱碳键键长相差也不大(Fig. 4.2)。NBO 分析(Table 4.2, 4.4)显示,钌碳键的键级都比铱碳键的键级更小,说明金属与配体之间的相互作用变弱。这可能是因为铱与钌的 d 电子不同。在 **1a**, **1b**, **1c** 中钌通过 5d 电子与碳原子形成 σ 键和 π 键,在 **2a**, **2b**, **2c** 中钌通过 4d 电子与碳原子形成 σ 键和 π 键,5d 电子更加弥散,与碳原子的相互作用会更强,因而铱碳键的键级较大。

由于 ISE 不能很好的评估该类化合物的芳香性,因此我们不再使用 ISE 方法衡量它们的芳香性。接下来用 ACID (Fig. 4.4, 4.5)和 NICS 两种方法分析它们的芳香性。对比 ACID 图(Fig. 4.4, 4.5),不难发现, **2a**, **2b**, **2c** 的 π 电子体系诱导环电流密度比对应 **1a**, **1b**, **1c** 的 π 体系诱导环电流密度低,这也证实了前面的猜测: 4d 电子与环上碳的相互作用比 5d 电子与环上碳的相互作用弱; PF₃、CO 更能降低金属与环上碳之间的离域电子云密度,有利于削弱戊搭烯和环丁二烯的反芳香性。通过对比(Fig. 4.4, 4.5, 4.6),可以发现金属化合物的环电流明显比环丁二烯和戊搭烯的环电流弱,说明通过引入金属基团削弱了它们的反芳香性。

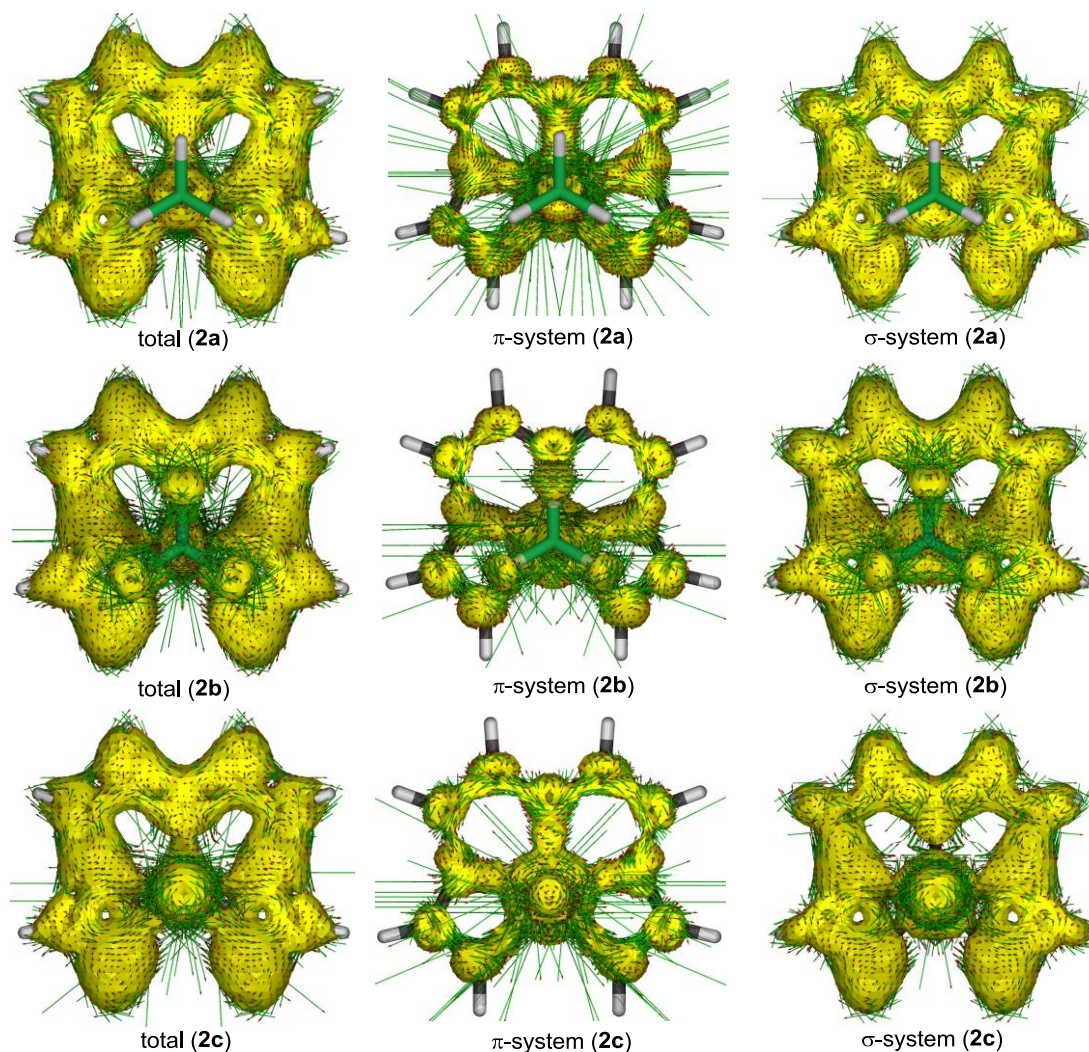


Figure 4.5 ACID isosurfaces of **2a** separated into the σ and π contributions at an isosurface value of 0.04. Current density vectors are plotted onto the ACID isosurface to indicate dia- and paratropic ring currents. The magnetic field vector is orthogonal with respect to the ring plane and points upward (clockwise currents are diatropic).

Table 4.5 NICS(1) Values (ppm) of **1a**, **1b**, **1c**, NICS Values Given Before and After ‘/’ Are Those Computed 1 Å Above the Geometrical Centers of Four- and Five-Membered Rings, Respectively.

Ligands	NICS(1)	NICS(1) _{zz}	NICS(1) _{π}	NICS(1) _{π_{zz}}
PH ₃	1.9/1.1	19.2/11.0	7.2/5.4	22.4/16.3
PF ₃	0.1/0.4	11.6/7.8	5.3/6.8	15.1/16.6
CO	0.6/0.8	13.7/8.8	3.1/3.8	12.1/11.3

Table 4.6 NICS(1) Values (ppm) of **2a**, **2b**, **2c**, NICS Values Given Before and After ‘/’ Are Those Computed 1 Å Above the Geometrical Centers of Four- and Five-Membered Rings, Respectively.

Ligands	NICS(1)	NICS(1) _{zz}	NICS(1) _π	NICS(1) _{πzz}
PH ₃	0.6/0.2	14.6/7.7	5.0/4.4	17.2/12.7
PF ₃	-1.1/-0.5	8.4/5.3	4.4/5.6	11.9/13.3
CO	-0.5/0.2	10.9/6.7	1.3/2.5	9.7/9.5

无论金属原子是钌还是钨，不同配体对应四元环的 NICS_π 值有下列关系： $M(PH_3)_2 > M(PF_3)_2 > M(CO)_2$ 。这是因为这三种配体降低金属与环上碳间的离域电子云密度能力的顺序为： $PH_3 < PF_3 < CO$ 。配体分子降低环上离域电子云密度的能力越强，越有利于减小分子整体的环电流强度，最终削弱诱导磁场。结构上看，两个磷氢或磷氟键对称的处于环丁二烯上方，第三个键位于两个五元环桥键的正上方，因此配体对四元环 NICS 值的影响比对五元环 NICS 值的影响大，这使得四元环的 NICS 值随着配体的不同有较大改变，而五元环的 NICS 值没有较大的改变。Table 4.6 中的 NICS 值都比对应的 Table 4.5 小，钌是采用 5d 电子与环上碳相互作用，钨是采用 4d 电子与环上碳相互作用，钌与碳原子的相互作用强，增加了金属与环上碳之间的离域电子云密度，使得钌的金属化合物具有更大的环电流密度，电流强度随之增大，因而使得 NICS 值较大。金属-碳键的键级及 ACID 图可以很好地反映金属与环上碳原子之间的相互作用，相互作用越强键级越大，环电流密度也越大。另外，钌、钨都能总体上都能降低电子离域效应，环电流密度比环丁二烯和戊搭烯的环电流密度低很多，削弱了丁二烯和戊搭烯的反芳香性(Fig. 4.6)。钌、钨都可以通过削弱环丁二烯和戊搭烯的反芳香性，达到同时增强环丁二烯和戊搭烯稳定性的目的。

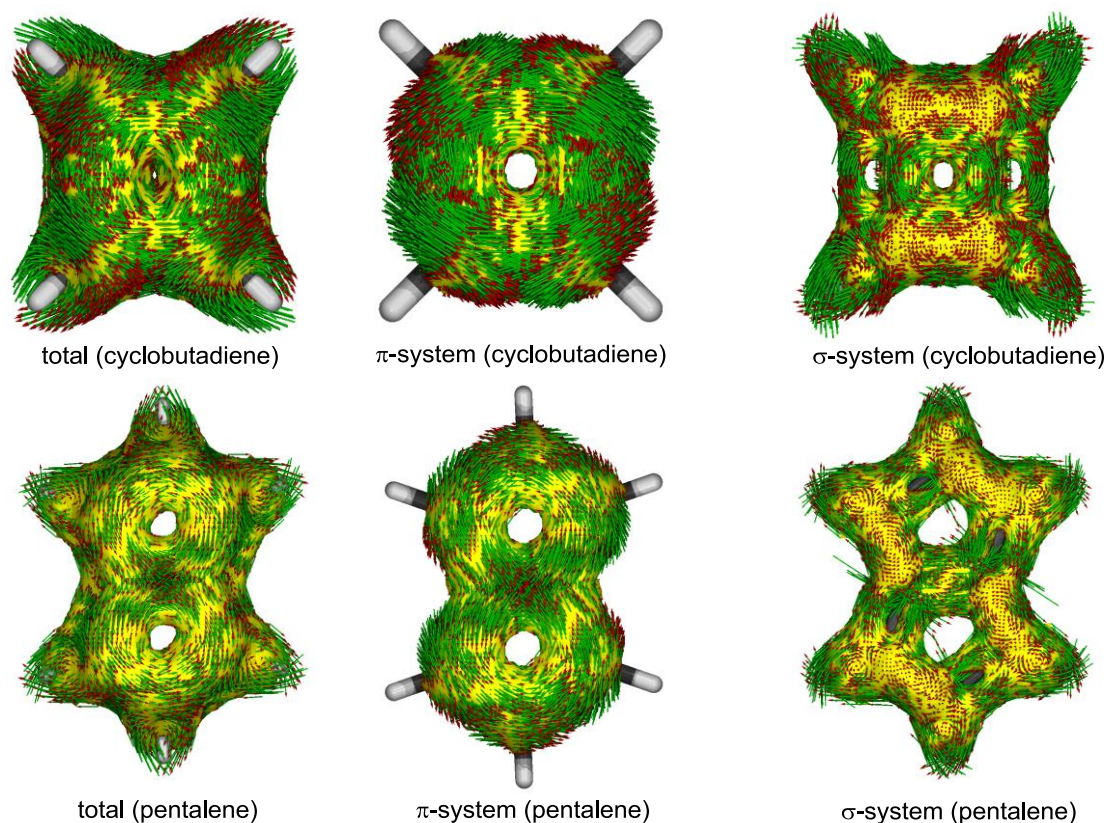


Figure 4.6 ACID isosurfaces of cyclobutadiene and pentalene separated into the σ and π contributions at an isosurface value of 0.04. Current density vectors are plotted onto the ACID isosurface to indicate dia- and paratropic ring currents. The magnetic field vector is orthogonal with respect to the ring plane and points upward (clockwise currents are diatropic).

4.4 结论

我们用密度泛函理论从结构、轨道、芳香性等方面对金属稳定反芳香的环丁二烯和戊搭烯进行了深入研究。实验结果表明，未经校正 ISE 在评估金属环丁二烯金属衍生物一类化合物的芳香性时，误差较大，不如 NICS、ACID 这两种基于电子离域的方法，从根本上评估芳香性。在这类化合物中，配体可以明显影响化合物的反芳香性，按照 $\text{PH}_3 < \text{PF}_3 \approx \text{CO}$ 的顺序依次增强。引入金属原子，金属 d 轨道与碳原子的 p 电子重叠程度低，导致电子离域能力降低，有效降低了它们的反芳香性，增强环丁二烯和戊搭烯的稳定性。

参考文献

- [1] Thorn D. L., Hoffmann R. Delocalization in Metallocycles [J]. *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3: 39-45.
- [2] Elliott G. P., Roper W. R., Waters J. M. Metallocyclohexatrienes or Metallabenzenes. Synthesis of Osmabenzene Derivatives and X-Ray Crystal Structure of Carbonylbis(triphenylphosphine)thiabicycloosmaheptatriene [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 811-813.
- [3] Tokitoh N. New Progress in the Chemistry of Stable Metallaaromatic Compounds of Heavier Group 14 Elements [J]. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37: 86-94.
- [4] Iron M. A., Lucassen A. C. B., Cohen H., van der Boom M. E., Martin J. M. L. A Computational Foray into the Formation and Reactivity of Metallabenzenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126: 11699-11710.
- [5] Landorf C. W., Haley M. M. Recent Advances in Metallabenzene Chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45: 3914-3936.
- [6] Wright L. J. Metallabenzenes and Metallabenzenoids [J]. *Dalton Trans.*, **2006**, 1821-1827.
- [7] Chen J., Jia G. Recent Development in the Chemistry of Transition Metal-Containing Metallabenzenes and Metallabenzynes [J]. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257: 2491-2521.
- [8] Cao X.-Y., Zhao Q., Lin Z., Xia H. The Chemistry of Aromatic Osmacycles [J]. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47: 341-354.
- [9] Lin R., Lee K.-H., Poon K. C., Sung H. H. Y., Williams I. D., Lin Z., Jia G. Synthesis of Rhenabenzenes from the Reactions of Rhenacyclobutadienes with Ethoxyethyne [J]. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20: 14885-14899.
- [10] Masui H. Metalloaromaticity [J]. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219-221: 957-992.
- [11] Huang Y.-Z., Yang S.-Y., Li X.-Y. An Investigation of the Aromaticity of Transition Metal Heterocyclic Complexes by Conventional Criteria and Indices of Aromaticity [J]. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689: 1050-1056.
- [12] Boldyrev A. I., Wang L.-S. All-Metal Aromaticity and Antiaromaticity [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3716-3757.
- [13] Jiménez-Halla J. O. C., Matito E., Robles J., Solà M. Nucleus-Independent Chemical Shift

- (NICS) Profiles in a Series of Monocyclic Planar Inorganic Compounds [J]. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691: 4359-4366.
- [14] Fernández I., Frenking G. Aromaticity in Metallabenzenes [J]. *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13: 5873-5884.
- [15] Periyasamy G., Burton N. A., Hillier I. H., Thomas J. M. H. Electron Delocalization in the Metallabenzenes: A Computational Analysis of Ring Currents [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112: 5960-5972.
- [16] Zubarev D. Y., Averkiev B. B., Zhai H.-J., Wang L.-S., Boldyrev A. I. Aromaticity and Antiaromaticity in Transition-Metal Systems [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10: 257-267.
- [17] Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. Metalloaromaticity [J]. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2013**, 3: 105-122.
- [18] Fernandez I., Frenking G., Merino G. Aromaticity of Metallabenzenes and Related Compounds [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, DOI: 10.1039/c1035cs00004a.
- [19] Schleyer P. v. R., Pühlhofer F. Recommendations for the Evaluation of Aromatic Stabilization Energies [J]. *Org. Lett.*, **2002**, 4: 2873-2876.
- [20] Chen Z., Wannere C. S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P. v. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3842-3888.
- [21] Mo Y., Schleyer P. v. R. An Energetic Measure of Aromaticity and Antiaromaticity Based on the Pauling-Wheland Resonance Energies [J]. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12: 2009-2020.
- [22] Wannere C. S., Moran D., Allinger N. L., Hess B. A., Schaad L. J., Schleyer P. v. R. On the Stability of Large [4n]Annulenes [J]. *Org. Lett.*, **2003**, 5: 2983-2986.
- [23] De Proft F., Geerlings P. Relative Hardness as a Measure of Aromaticity [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6: 242-248.
- [24] Zhu C., Li S., Luo M., Zhou X., Niu Y., Lin M., Zhu J., Cao Z., Lu X., Wen T., Xie Z., Schleyer P. v. R., Xia H. Stabilization of Anti-Aromatic and Strained Five-Membered Rings with a Transition Metal [J]. *Nat. Chem.*, **2013**, 5: 698-703.
- [25] Huang Y., Wang X., An K., Fan J., Zhu J. Theoretical Study on the Stability of Osmasilabenzynes [J]. *Dalton Trans.*, **2014**, 43: 7570-7576.
- [26] Wang X., Huang Y., An K., Fan J., Zhu J. Theoretical Study on the Interconversion of

- Silabenzenes and Their Monocyclic Non-Aromatic Isomers via the [1,3]-Substituent Shift: Interplay of Aromaticity and Bent's Rule [J]. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 770: 146-150.
- [27] Wang X., Zhu C., Xia H., Zhu J. Theoretical Study on the Stability and Aromaticity of Metallasilapentalynes [J]. *Organometallics*, **2014**, 33: 1845-1850.
- [28] Zhu C., Luo M., Zhu Q., Zhu J., Schleyer P. v. R., Wu J. I. C., Lu X., Xia H. Planar Möbius Aromatic Pentalenes Incorporating 16 and 18 Valence Electron Osmiums [J]. *Nat. Commun.*, **2014**, 5: 3265.
- [29] Zhu C., Zhu Q., Fan J., Zhu J., He X., Cao X.-Y., Xia H. A Metal-Bridged Tricyclic Aromatic System: Synthesis of Osmium Polycyclic Aromatic Complexes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53: 6232-6236.
- [30] Huang Y., Zhu J. Unexpected 1,2-Migration in Metallasilabenzenes: Theoretical Evidence for Reluctance of Silicon to Participate in π Bonding [J]. *Chem. Asian J.*, **2015**, 10: 405-410.
- [31] Zhu C., Yang Y., Luo M., Yang C., Wu J., Chen L., Liu G., Wen T., Zhu J., Xia H. Stabilizing Two Classical Antiaromatic Frameworks: Demonstration of Photoacoustic Imaging and the Photothermal Effect in Metalla-Aromatics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 6181-6185.
- [32] Zhu C., Zhou X., Xing H., An K., Zhu J., Xia H. σ -Aromaticity in an Unsaturated Ring: Osmapentalene Derivatives Containing a Metallacyclopropene Unit [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54: 3102-3106.
- [33] Yang Y.-F., Cheng G.-J., Zhu J., Zhang X., Inoue S., Wu Y.-D. Silicon-Containing Formal 4π -Electron Four-Membered Ring Systems: Antiaromatic, Aromatic, or Nonaromatic? [J]. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18: 7516-7524.
- [34] Hopf H. Pentalenes-From Highly Reactive Antiaromatics to Substrates for Material Science [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52: 12224-12226.
- [35] Gaussian 03 R. E01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.;

- Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [36] Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr [J]. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157: 200-206.
- [37] Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98: 5648-5652.
- [38] Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. *Ab initio* Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields [J]. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98: 11623-11627.
- [39] Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint [J]. *Chem. Rev.*, **1988**, 88: 899-926.
- [40] Glendening E. D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Bohmann, J. A., Morales, C. M., Landis, C. R., Weinhold, F. NBO6.0 (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013).
- [41] Gaussian 09 R. D01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador,

- P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [42] Bastiansen O., Trætteberg M. The Nature of Bonds between Carbon Atoms How They Vary with Environment [J]. *Tetrahedron*, **1962**, 17: 147-154.
- [43] Jeffrey G. A., Ruble J. R., McMullan R. K., Pople J. A. The Crystal Structure of Deuterated Benzene [J]. *Proc. R. Soc. London, A*, **1987**, 414: 47-57.
- [44] Schleyer P. v. R., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E., Malkin V. G., Malkina O. L. An Evaluation of the Aromaticity of Inorganic Rings: Refined Evidence from Magnetic Properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119: 12669-12670.
- [45] Heine T., Schleyer P. v. R., Corminboeuf C., Seifert G., Reviakine R., Weber J. Analysis of Aromatic Delocalization: Individual Molecular Orbital Contributions to Nucleus-Independent Chemical Shifts [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107: 6470-6475.
- [46] Cyrański M. K., Krygowski T. M., Katritzky A. R., Schleyer P. v. R. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? [J]. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67: 1333-1338.
- [47] Schleyer P. v. R., Manoharan M., Wang Z.-X., Kiran B., Jiao H., Puchta R., Hommes N. J. R. v. E. Dissected Nucleus-Independent Chemical Shift Analysis of π -Aromaticity and Antiaromaticity [J]. *Org. Lett.*, **2001**, 3: 2465-2468.
- [48] Herges R., Geuenich D. Delocalization of Electrons in Molecules [J]. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105: 3214-3220.
- [49] Geuenich D., Hess K., Koehler F., Herges R. Anisotropy of the Induced Current Density (ACID), a General Method To Quantify and Visualize Electronic Delocalization [J]. *Chem. Rev.*, **2005**, 105: 3758-3772.
- [50] McClintock S. P., Shirtcliff L. D., Herges R., Haley M. M. Computational Analysis on the Dual Reactivity of Conjugated "Ene-Ene-Yne" Systems [J]. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73: 8755-8762.

第五章 总结与展望

5.1 工作总结

芳香性自从被提出以来一直都是化学家们的研究热点。为了更加全面的认识芳香性本质,我们组致力于芳香性的理论研究。本论文主要以五元杂环、二氮苯、金属有机化合物为研究对象,分别研究了它们在最低三重激发态、基态的芳香性及稳定性。以下内容是对本论文研究工作的总结:

- (1) 人们已经对基态芳香性进行了深入研究,相对而言,激发态化合物寿命短,实验上更加难以衡量它们的性质,激发态芳香性一直缓慢地向前发展。我们组已经证明异构稳定化能可以作为一种有效手段判断激发态芳香性。现在,我们再次使用异构稳定化能的方法,评估五元杂环体系在最低三重激发态的芳香性。虽然很多五元杂环化合物在最低三重激发态下是非平面的,但是仍有一些平面五元杂环化合物,而且它们的芳香性依然符合 Baird 规则。我们再次通过密度泛函理论计算证明 $[4n]$ π 电子体系在最低三重激发态是芳香性的,同时 $[4n + 2]$ π 电子体系是反芳香性的。
- (2) 二氮苯不仅在有机合成中应用广泛,其众多衍生物具有很高的生物活性,可以合成很多药物。然而,二氮苯的性质十分特殊。它们的芳香性和稳定性没有必然联系,芳香性并不是稳定性的决定因素,这与其他芳香化合物的性质大不相同。我们通过能量分解发现,二氮苯的稳定性是由它们分子内部的相互作用决定的。
- (3) 环丁二烯和戊搭烯是两个典型的反芳香性化合物,具有非常活泼的化学反应性质,十分不稳定。然而,它们却能同时被一个金属中心稳定,该金属化合物性质稳定,可以稳定存在。在此基础上,我们研究了一个金属中心稳定两个环丁二烯分子和一个戊搭烯分子的结构,围绕着金属中心同时存在两个金属杂环丁二烯和两个金属杂环戊二烯,该化合物具有 C_{2v} 对称性。经理论计算表明,这类金属化合物可以明显削弱环丁二烯和戊搭烯的反芳香性。金属 d 电子对于稳定该类化合物具有重要作用,金属 d 电子不同,直接影响金属与碳原子的相互作用,进而影响金属化合物的反芳香性。

5.2 工作展望

本论文中主要研究了金属稳定两个环丁二烯和一个戊搭烯的研究,但是该类化合物并没有形成一个完整的碳环,将金属中心包围在中心。因此金属有机化合物的理论研究还可以从以下几个方面进行扩展研究:

- (1) 目前,本论文中所研究的金属有机化合物都具有 C_{2v} 对称性,下一步可以将环丁二烯通过一个或两个甚至多个 sp^2 杂化碳链接起来,使其构成一个大环,金属原子位于环中心。进一步改变四元环、五元环的数量,调整它们的排列方式,研究它们的芳香性变化及其他物理化学性质(Fig. 5.1)。

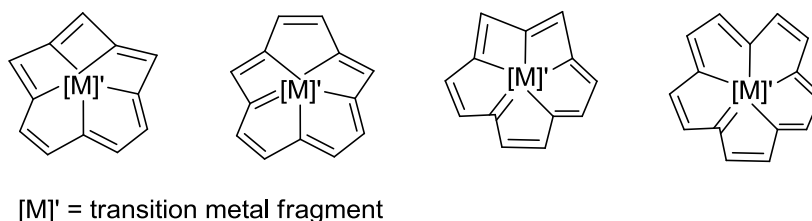


Figure 5.1 The proposed future research structures.

- (2) 在本论文中只研究了钪和钪原子对环丁二烯和戊搭烯的反芳香性及稳定性的影响,以后可以研究其他过渡金属对该类化合物的影响。
- (3) 将金属环平面上方的配体去掉一个或两个都去掉,尝试通过金属键将两分子相同或不同的金属化合物连接起来做成团簇,并研究它们的物理化学性质。

论文发表情况

Zhu Y., Lu W.-T., **Sun H.-C.**, Zhan Z.-P. Lewis Base Catalyzed Synthesis of Multisubstituted 4-Sulfonyl-1*H*-Pyrazole Involving a Novel 1,3-Sulfonyl Shift [J]. *Org. Lett.*, **2013**, 15: 4146-4149. *

致 谢

在厦大的这三年时光，恰如白驹过隙，倏忽即逝。感谢厦门大学给予我良好的学习环境，使我受益良多。感谢厦门大学的各位老师对我的指导与帮助，使我能够顺利毕业。本论文实在朱军老师的悉心指导下完成的，从选题到完成，朱老师倾注了大量的心血，在此，我向朱老师表示诚挚的谢意与祝福！感谢朱老师在学术研究上对我进行了耐心细致地指导与帮助，精心点拨，热忱鼓励，使我能够顺利完成我的硕士学业。朱老师严谨的治学态度，学识渊博，一丝不苟的工作作风，开拓进取的精神，高度负责的责任心，使我受益匪浅。

感谢厦门大学理论化学研究中心的张乾二院士、赵仪老师、曹泽星老师以及其他老师对我的指导与帮助；感谢厦门大学有机化学研究所的詹庄平老师、林敏老师在实验方面对我的指导与帮助；感谢仪器分析中心的廖新丽老师、叶剑良老师、欧阳婕老师对我的教育与指导；感谢黄玮君老师、谷俊井老师、巫明茹老师、秦海妹老师、郭晓音老师、应富鸣老师的帮助与关心。

感谢本课题组的范静兰师姐、黄莹师姐以及安珂、王雪瑞、吴晶晶、郝玉蕾、陈志勇等在学习和生活上的帮助；感谢詹老师组的郝璐师兄、王涛师兄、朱宇师兄、文家杰师兄、吴峰师兄、严萍师姐、许素霞师姐、唐海涛师兄、洪俊杰师兄、周运兵、丁宗仓、熊凯对我的帮助；感谢赵仪老师组的韩璐师兄、杨林芝、刘芋秀、柯雅玲、洪巢升等对我的帮助。感谢朋友们对我的支持与鼓励。

最后，感谢我的家人对我的支持和关爱！