

问题讨论与思考

稠环芳烃的化学通式以及其芳香性与休克尔规则的关联*

蒋佐权**

(苏州大学纳米科学技术学院 江苏苏州 215123)

摘要 为了阐明稠环芳烃的芳香性, 通过一个简单的数学模型推导出稠环芳烃的分子通式为 $C_{4R+2-I}H_{2R+4-I}$ 。以此分子通式外推则可以很好地解释为什么任意一个稠环芳烃均符合 $4n+2$ 的休克尔规则, 并且其中 $n=R-I/2$ 。利用数学模型得到的这个分子通式提供了一种新的理解芳香性问题的科学思路。

关键词 稠环芳烃 休克尔规则 芳香性

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2014080034

稠环芳烃 (PAHs) 是一个大类的有机芳香族化合物, 其主要通过未充分燃烧的有机化合物转化而成^[1-3]。早期受到关注是因为它往往对人类健康有毒害作用^[4-5], 近年来, 因其大的共轭结构所造成的独特的物理性质得到开发, 而进一步被用于有机颜料、导电聚合物以及太阳能电池等领域^[6-9]。同样, 其多环的分子结构在化学教学中也是一个非常重要的分子体系, 特别是用经典的休克尔规则来解释其芳香性时会遇到一些矛盾性的问题^[10-12]。例如, 芘这个由 4 个苯环并环而成的分子有 16 个碳原子, 对应着 16 个 π 电子, 而这个数字是不符合 $4n+2$ 规则的, 但芘却表现有芳香性。这就使得许多化学家开始思考各种方案对其进行解释。这些解释中, 最为容易理解的方法是 Randic 提出共轭环路模型 (conjugated circuit model, 简称 CC 模型)^[13-14], 该模型将复杂稠环中单双键交替的凯库勒式看成一个闭合的环路, 简而言之, 不考虑支路上电子的数目, 如果每个闭合环路中的电子数目符合 $4n+2$ 规则, 其分子就应该具有芳香性^[15-16]。这个模型的结果也与 Clar E. 在 *polycyclic hydrocarbons* (1964) 一书中提出的预测一致^[17], 如以此模型来看芘这个分子, 其每个闭合环路上的电子数都满足休克尔 $4n+2$ 规则 (图 1)。Platt 也提出过一个更为简单的“自由电子”的概念, 即他认为在此类分子中间交叉的碳原子上的电子是惰性的, 推测芳香性的时候只需考虑外围周边自由电子的数目即可^[18]。

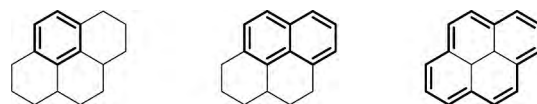


Fig. 1 Using CC-model to understand the aromaticity of pyrene

图 1 用共轭环路模型来理解芘环的芳香性

以上的解释虽然可以解释类似芘环这样简单的小分子, 但随之而来的一个外延性假设却很少有人涉及, 即所有的稠环芳烃结构按照 CC 模型是否都符合休克尔规则。显然, 对于更大的稠环, 一个一个去数其外围的 π 电子数是不太明智的, 因此, 是否可以提出一个数学模型来总体地涵盖此类化合物从而得到确定无疑的结论呢?

很明显, 提出一个稠环芳烃的分子通式将是一个比较直观的解决办法, 但稠环芳烃类很难如烷烃 (C_nH_{2n+2})、烯烃 (C_nH_{2n}) 等简单化合物一般通过直接观察的方法归纳其分子通式。本文接下来将会解决这个问题, 利用严密的数学推导来简化获得稠环芳烃的分子通式, 并最后用这个分子通式来归纳所有稠环芳烃和休克尔规则的关系问题。

首先, 将任何一个 PAH 中的碳原子分为 3 类: 连接氢原子的外围碳原子 (H), 未连接氢原子的外围碳原子 (P) 以及位于中心的碳原子 (I), 并分别用 H 、 P 、 I 进行标记, 总碳原子用 C 来标记, 总氢原子数和连接氢的外围碳原子数相等, 即也用 H 表示, 所以有:

$$C = H + P + I \quad (1)$$

接下来计算碳碳成键总数 (定义为 B , 即单键和双键的总和), 因为 H 碳原子只和相邻 2 个碳原

* 国家自然科学基金委青年基金项目 (21202114)

** 通信联系人, E-mail: zqjiang@suda.edu.cn

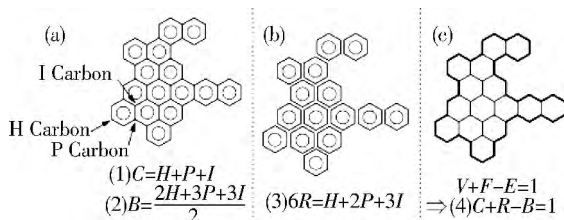


Fig 2 An irregular PAH molecule: (1) classification of carbon atoms, (2) correlation between C—C bonds and carbon atoms, (3) the number of carbon atom in separated benzene rings, (4) Euler formula for atoms and bonds in chemistry

图 2 不规则的稠环芳烃 PAH 分子示意图: (1) 碳原子的分类, (2) 碳碳键和碳原子的关系, (3) 分割后苯环的碳原子数统计, (4) 欧拉公式与原子、化学键的关系

子成键, 而 P 、 I 碳原子都是和相邻 3 个碳原子成键, 可以得到:

$$B = (2H + 3P + 3I) / 2 \quad (2)$$

如果假想可以把 PAH 稠环分割开来成为孤立的苯环, 此分割开后碳原子总数为 $6R$ (R 为稠环分子中单个苯环的数目)。从另一方面来看, 该 I 碳原子在此分割后被重复计算 3 次, 因为其最初是被 3 个苯环包围, 而 P 碳原子和 H 碳原子分别被计算 2 次和 1 次, 因此, 可以得到:

$$6R = H + 2P + 3I \quad (3)$$

上述 3 个公式主要是基于其化学组成关系而得到的衍生公式, 但这不足以推断 PAH 分子的化学通式。因此, 还需要另一个公式来构建碳原子、环和键之间的关系。平面几何中的欧拉公式比较好地描述了这种闭合分割多边形中的点、线、面的关系, 即简单多面体的顶点数 V 、面数 F 及棱数 E 间有如下关系: $V - E + F = 1$ 。于是对应地提出第 4 个公式为:

$$C - B + R = 1 \quad (4)$$

以上 4 个公式在图 2 中都有明确来源与表示, 综合可以得出:

$$C = 4R + 2 - I, H = 2R + 4 - I$$

这意味着对稠环芳烃的分子通式为:

$$C_{4R+2-I}H_{2R+4-I}$$

当 $I = 0$, 即 PAH 分子中无任何 3 个苯环包围的碳原子, 即形成并排的芳环结构 (萘、蒽以及并五苯等), 因此这一分子通式可以简化为:

$$C_{4R+2}H_{2R+4}$$

该系统的 π 电子和休克尔规则要求的 $4n + 2$ 电子数一致, 并且 $n = R$, 而对于更复杂的稠环系统, 如和前文讨论的一样, 此时的 π 电子应该是考虑周边外围的电子数目, 也等于总碳原子减去中心

包围的碳原子的数目, 再以此来判断其芳香性。因此, 可以得到自由 π 电子的数目:

$$E_{\pi} = C - I = 4R + 2 - 2I = 4(R - I/2) + 2$$

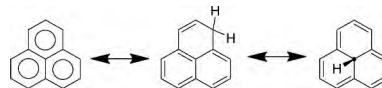


Fig 3 "An unreasonable" conjugated aromaticity drocarbon structure, for its chemical valence must be balanced by introducing additional hydrogen atoms

图 3 “不合理”的共轭芳烃结构, 其必须通过增加 H 原子来平衡化合价

很明显, 为了满足休克尔规则, 括号中的数字 $(R - I/2)$ 必须为整数, 即 I 必须为偶数。

表面上看, I 碳原子既可能是偶数也可能是奇数, 这会使得稠环芳烃既可能符合休克尔规则表现为芳香性, 又可能表现为反芳香性。但实际上, I 为奇数的可能性并不存在, 因为从稠环芳烃的分子通式可以看到氢原子的数目为 $2R + 4 - I$, 对于任何一个纯碳氢组成的有机化合物, 氢原子的数目肯定是偶数, 这是碳原子四价成键的必然结果, 即 $2R + 4 - I$ 为偶数, 则 I 的数值也必然为偶数, 而当 I 为奇数时, 根本无法画出“合理的”连续共轭的稠环结构, 从这也可反推 $R - I/2$ 必然为整数, 从而可以得知, 任意一个稠环芳烃 PAH 分子, 无论多少苯环通过何种方式组合, 其 π 电子数目是必然符合休克尔 $4n + 2$ 规则, 其所有组合方式都表现为芳香性的分子, 并且 $n = R - I/2$ 。

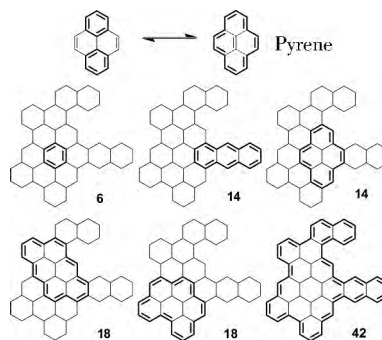


Fig 4 The electron number from random selection of one closed cycle in an irregular PAH molecule agrees well with Hückel rule

图 4 对不规则稠环芳烃任意取一个闭合环路都可以发现其电子数目符合休克尔规则

在这篇文章中, 我们系统性地分析了稠环芳烃的芳香性原则, 并用新的视角来对其进行拓展, 证明了休克尔规则在此体系中的确定性, 即外推此类分子到更大的结构, 发现其均满足 $4n + 2$ 规则。稠环芳烃的分子通式为 $C_{4R+2-I}H_{2R+4-I}$, 这也是第一次得到此类分子的分子通式, 据此也可以算出 $n =$

$R - I/2$ 。

参 考 文 献

- [1] Wade L G. Organic Chemistry. 6th. Beijing: Higher Education Press, 2009: 573—574
- [2] Sakakaguchi K, Fukutani S. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, 65 (12): 2427—2431
- [3] Hepp H, Siegmann K, Sattler K. Chem. Phys. Lett., 1995, 233 (1/2): 16—22
- [4] Buell P, Conn J E, Breslow L. Cancer, 1967, 20 (12): 2139—2147
- [5] Huggins C, Grans L C, Brillantes F B. Nature, 1961, 189 (4760): 204—207
- [6] Henson Z B, Müllen K, Bazan G C. Nat. Chem., 2012, 4 (9): 699—704
- [7] Seybold G, Wagenblast G, Dyes Pigm., 1989, 11 (3): 303—317
- [8] Gross L, Mohn F, Moll N, et al. Science, 2009, 325 (5944): 1110—1114
- [9] Wasserfallen D, Kastler M, Pisula W, et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (4): 1334—1339
- [10] Roberts J D, Streitweiser A Jr, Regan C M. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74 (18): 4579—4582
- [11] Hirsch A, Chen Z F, Jiao H J. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39 (21): 3915—3917
- [12] 魏荣宝. 高等有机化学. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 128—129
- [13] Randic M. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99 (2): 444—450
- [14] Klein D J, Trinajstić N. Pure Appl. Chem., 1989, 61 (30): 2107—2115
- [15] Randic M. Chem. Phys. Lett., 1975, 38 (1): 68—70
- [16] Randic M. J. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1989, 185: 249—274
- [17] Clar E. Polycyclic Hydrocarbons. New York: Academic Press Inc., 1964
- [18] Platt J R. J. Chem. Phys., 1954, 22 (8): 1448—1448

General Chemical Formula of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Relationship between their Aromaticity and Hückel Rule

JIANG Zuo-Quan**

(College of Nano Science & Technology, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract To elaborate the aromaticity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), this article constructed a simple mathematic model to deduce their general formula as $C_{4R+2-I}H_{2R+4-I}$. Extrapolation of this formula can explain well why every PAH compound follows the $(4n+2)$ Hückel rule while the n equals $(R-I/2)$. This formula provides a new scientific understanding to aromaticity from the reinterpretation of mathematics.

Keywords polycyclicaromatic hydrocarbon; Hückel rule; aromaticity