

В.Ф. ТРАВЕНЬ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТОМ 1

*Допущено Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
«Химическая технология и биотехнология»
и химико-технологическим
направлениям подготовки
дипломированных специалистов*



МОСКВА

ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»

2004

УДК 547 (075.8)
ББК 24.2я73
Т65

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор В.В. Москва
доктор химических наук, профессор В.П. Перевалов
доктор химических наук, профессор М.Ю. Юровская

Травень В.Ф.

Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т. / В.Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – ISBN 5-94628-068-6

Т. 1. – 2004. – 727 с.: ил. – ISBN 5-94628-171-2

В книге систематически изложены способы получения, строение, свойства и реакции органических соединений, принадлежащих к основным классам. Принятая последовательность глав соответствует принципу «от простого к сложному». В первой главе читатель знакомится с основными теоретическими понятиями и концепциями органической химии. Эти сведения даны на примере кислотно-основных взаимодействий – реакций, имеющих фундаментальное значение для всей органической химии. В конце каждой из 28 глав приведены перечень основных терминов и понятий, которые должен усвоить студент при ее изучении, а также задачи для контроля полученных знаний. Каждая глава завершается дополнительным разделом, в котором обсуждается применение достижений органической химии для решения проблем смежных естественных наук и технологий, прежде всего биологии и технологии материалов. Учебник знакомит читателя с основными понятиями стратегии органического синтеза и спектральными методами (ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-) идентификации органических соединений.

Для студентов вузов, специализирующихся по направлению «Химическая технология и биотехнология» и получающих химико-технологические специальности.

Traven V.F.

Organic Chemistry: Textbook: In 2 vols. / V.F. Traven. – M.: PTC “Akademkniga”, 2004. – 727 p.: il. ISBN 5-94628-068-6

Vol. 1. – 2004. – 727 p.: il. – ISBN 5-94628-171-2

Properties, reactivity and methods of preparation of organic compounds are systematically considered in the textbook. The most important definitions and concepts of organic chemistry are discussed in Chapter 1. The theoretical background is given along consideration of acid-base reactions, since these reactions are of fundamental importance of the whole organic chemistry. Chemistry of organic compounds is introduced on classes in Chapters 2–28. Problems and exercises as well as a list of basic definitions are attached at the end of each chapter. Each chapter is also provided by additional section, in which some related phenomena of biochemistry, pharmacology, polymer chemistry, environmental chemistry and chemistry of materials are also discussed. An introduction to strategy of organic synthesis and spectral identification of organic compounds is also provided in Chapter 12.

The textbook is intended to the students specializing in chemical technology and biotechnology.

ISBN 5-94628-068-6
ISBN 5-94628-171-2

© Травень В.Ф., 2004
© ИКЦ «Академкнига», 2004

ПРЕДИСЛОВИЕ

Быстрые (и глобальные!) изменения наблюдаются в последние десятилетия в жизни всего человечества. Эти изменения связаны с бурным развитием современных технологий и увеличением объемов промышленного производства в самых разных областях мировой экономики. Огромные успехи передовых стран в развитии производительных сил явились основой не только их высокого жизненного уровня. Неизбежными оказались и нарушения среды обитания, обусловленные массированным антропогенным воздействием на биосферу. Эти нарушения к настоящему времени стали столь значительными и очевидными, что вызывают озабоченность не только у специалистов в области защиты окружающей среды.

Мировое сообщество начинает переосмысливать пути и формы своего развития. Существенные изменения в связи с этим претерпевает в современном обществе и система образования. В условиях быстрого развития науки и обновления технологических процессов все большую роль начинает играть фундаментальная и, в частности, химическая подготовка инженеров. Быстро формируется многоуровневая система высшего образования. В основе этой системы лежит подготовка бакалавров, приобретающих высшее образование широкого профиля и способных надежно адаптироваться в новых, быстро меняющихся условиях.

Одной из задач высшего образования в области химической технологии становится необходимость подготовки специалистов, способных строить свою профессиональную деятельность с учетом интересов не только своей узкой специальности, но и смежных отраслей, особенно тех, которые связаны с защитой окружающей среды, с устойчивым развитием всего общества.

Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д.И. Менделеева занимает лидирующее положение в системе химико-технологического образования России. Можно привести много примеров, когда направления подготовки специалистов, формы организации учебного процесса и новые учебные курсы, первоначально организованные в Менделеевском университете, нашли свое применение и развитие в других химико-технологических вузах и факультетах.

Необходимость координации деятельности химико-технологических вузов особенно возросла в последние 10–15 лет, характеризующиеся фундаментальными изменениями в общественно-экономической жизни всей страны.

Сказанное выше не может не находить отражения в учебной литературе, предназначенной для вузов. С этой точки зрения учебник «Органическая химия» заведующего кафедрой органической химии Менделеевского университета профессора В.Ф. Травеня отвечает современным требованиям и представляется весьма актуальным.

Именно органическая химия является одной из наиболее быстро развивающихся химических дисциплин и влияет на все стороны жизни человека. Новейшие достижения органической химии существенно изменили современную медицину, производство продуктов питания, обеспечение человека материалами, необходимыми для создания комфортных условий. Предлагаемый вниманию читателя учебник не только знакомит студента с современным уровнем органической химии, но и показывает естественные и объективные связи этой дисциплины со смежными дисциплинами, прежде всего с биологией, медициной, биохимией, с технологиями создания новых материалов и защиты окружающей среды.

Учебник в первую очередь адресован студентам вузов, ведущих подготовку специалистов в области химической технологии. Уверен, что он будет полезен и более широкому кругу читателей, интересующихся современным состоянием органической химии и ее ролью в современном обществе.

*Академик П.Д. Саркисов,
ректор Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева,
президент РХО им. Д.И. Менделеева*

ОТ АВТОРА

*Дорогой
Надежде Илларионовне Травень
(урожденной Лавлинской)
посвящается*

В основе учебника лежит курс органической химии, излагаемый по классам. Взаимоотношения между классами органических соединений столь многообразны, что практически любая последовательность классов, избираемая авторами современных учебников, с одной стороны, может быть логично обоснована, а с другой – правомерно оспорена. Однако независимо от последовательности изучения химии отдельных классов студент должен освоить прежде всего «грамматику» органической химии: познакомиться с классификацией и номенклатурой органических соединений, получить начальные знания о пространственном и электронном строении соединений с ковалентной связью, о типах разрыва ковалентных связей и классификации органических реакций. Все эти знания читатель может получить в главе 1 учебника, где они изложены на примере простейших реакций между кислотами и основаниями. Кислотно-основные реакции избраны для этой цели неслучайно. Согласно современным представлениям о природе кислот и оснований, подавляющее большинство органических реакций включает кислотно-основные взаимодействия, по крайней мере в качестве отдельных стадий.

Если же читатель уже знаком с основными теоретическими понятиями органической химии, он может пропустить главу 1 и приступить к изучению основных глав учебника.

В главах 2–28 изложена химия отдельных классов. Избранная последовательность классов такова, что позволяет постепенно знакомить читателя с новыми реакциями, понятиями и концепциями органической химии с максимальным соблюдением принципа «от простого к сложному». По этой причине в первых главах (главы 2–11) излагаются химия углеводов и методы введения в их молекулы различных функциональных групп.

После изучения начальных глав, когда студент уже познакомится со значительным числом органических реакций, в главе 12 вводится понятие об органическом синтезе как о методе, позволяющем оптимальным образом получать органические вещества с заданным строением и свойствами. Успешный современный органический синтез, насчитывающий десятки стадий, вряд ли возможен без овладения экспресс-методами установления строения многочисленных промежуточных соединений. Поэтому в главе 12 рассматриваются спектральные методы идентификации органических соединений.

В главах 13–24 основное внимание уделено методам трансформации функциональных групп, рассмотрена химия галогенпроизводных, металлоорганических и элементоорганических соединений, спиртов, альдегидов и

кетонов, карбоновых кислот и их производных, аминов и солей диазония. В главе 25 изложены сведения по химии некоторых гетероциклических соединений. Главы 26–28 содержат начальные сведения о важнейших биоорганических субстратах – углеводах, белках и нуклеиновых кислотах.

Каждая из глав, посвященных отдельным классам, состоит из стандартного набора разделов.

В разделе «Номенклатура» приводятся примеры названий наиболее типичных представителей данного класса. Предпочтение отдается систематической номенклатуре ИЮПАК. Вместе с тем упоминаются и традиционно применяемые тривиальные названия, а также названия по радикало-функциональной номенклатуре. То же относится и к названиям соединений в схемах органических реакций.

В разделе «Способы получения» лишь кратко перечислены методы, наиболее широко применяемые в производстве и в препаративных лабораторных синтезах. Реакции, составляющие основу этих методов, подробно рассматриваются в разделах «Реакции» соответствующих классов. На эти реакции в разделе «Способы получения» даны ссылки.

В разделе «Физические свойства и строение», как правило, подробно обсуждается строение простейшего представителя соответствующего класса. Обсуждение ведется как в терминах электронных эффектов и теории резонанса, так и в рамках теории молекулярных орбиталей. Там же приводятся данные о потенциалах ионизации и электронном сродстве. Эти данные позволяют оценить поведение соответствующих соединений в простейших одноэлектронных реакциях.

В разделе «Реакции» представлены сведения о наиболее важных химических превращениях соединений данного класса. Расширенные сведения о механизмах этих превращений и реакциях, выходящие за рамки типовой программы по органической химии для химико-технологических вузов, внесены в отдельные подразделы.

В разделе «Наиболее важные представители» приводятся краткие сведения о промышленном производстве, физических свойствах и практическом применении наиболее важных соединений соответствующего класса.

В разделе «Основные термины» перечислены понятия и определения, которыми должен овладеть студент при изучении соответствующей главы. С целью контроля полученных знаний основной материал каждой главы завершается разделом «Задачи».

Разделы «Наиболее важные представители», «Основные термины» и «Задачи» даны мелким шрифтом.

Дополнительные разделы, завершающие каждую главу, посвящены отдельным достижениям органической химии последних лет. Особое внимание в них уделено роли органической химии в решении проблем в смежных областях науки и технологии, и прежде всего в области биохимии. Читатель, в частности, узнает, каким образом современные достижения органической химии и биохимии позволяют трактовать механизмы действия лекарств, ферментов и витаминов. Он познакомится с механизмом зрения, природой цвета, механизмами вкусовых ощущений, с процессами обмена энергии и веществ в живых организмах. Сведения, обсуждаемые в дополнительных разделах, не являются обязательными для изучения основного

курса органической химии. Вместе с тем можно надеяться, что, знакомясь с ними, студент не только получит стимул к изучению последующих дисциплин эколого-биохимического цикла, но и будет иметь еще одну возможность для развития своих инженерных способностей. Оригинальные и исключительно плодотворные решения, «применяемые» природой, – несомненный образец для подражания при решении сложных задач и науки, и технологии.

Чтобы читатель мог представить процесс становления современной органической химии в исторической ретроспективе, в тексте учебника не только названы химики – авторы открытия тех или иных органических реакций, но и приведены даты первых публикаций об этих реакциях. При этом тот факт, что значительное число указанных реакций изучено многие годы тому назад, не должен вводить читателя в заблуждение. Мысль о том, что формирование органической химии как науки давно завершено и все органические реакции уже открыты, неверна. Современная органическая химия – одна из наиболее динамично развивающихся химических дисциплин. Ежегодно исследователи открывают сотни новых органических реакций, синтезируют десятки тысяч новых соединений. Этот поток новой информации, несомненно, требует постоянного совершенствования теоретических подходов как в оценках реакционной способности органических соединений, так и в стратегии органического синтеза.

Чтобы не допустить разрыва между теоретическим изучением органических реакций и практикой их проведения, в ходе изложения основного текста даны примеры методик получения различных соединений и некоторых их реакций. По этой же причине в разделе «Приложения» в качестве примера даны не только результаты расчета некоторых молекул простым методом МОХ, но и сведения о физических свойствах органических веществ и об их воздействии на организм человека.

Текст учебника подготовлен на основе курса лекций, читаемого в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Автор благодарен всем сотрудникам кафедры органической химии, совместная работа с которыми сделала возможным написание этого учебника. Особую признательность автор выражает доцентам кафедры Е.М. Бондаренко (Чимишкян), В.П. Горбуновой, В.Н. Ераксиной, В.Н. Шкильковой, Т.А. Чибисовой, Л.С. Красавиной, Н.А. Кузнецовой, Н.Я. Подхалюзиной, Е.П. Баберкиной, О.Б. Сафроновой, А.Е. Щекотихину, ассистенту В.С. Мирошникову.

Автор глубоко благодарен рецензентам рукописи – профессору М.А. Юровской, профессору В.В. Москве, профессору В.П. Перевалову, а также коллективу кафедры органической химии Московской академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (заведущий кафедрой профессор В.Р. Флид) за ценные замечания, которые позволили устранить, по крайней мере, часть недостатков.

Свою искреннюю признательность автор выражает члену-корреспонденту РАН Н.П. Тарасовой, профессору А.Я. Хорлину и профессору А.В. Варламову, ознакомившимся с отдельными главами учебника и высказавшим ряд полезных критических замечаний.

Автор заранее просит извинения за неизбежные ошибки и неточности, допущенные им при подготовке текста, и будет крайне признателен всем коллегам, кто сообщит ему о своих замечаниях и предложениях.

В.Ф. Травень

Сокращения и обозначения

Группы (заместители):

Alk – алкильная
Ar – арильная
Ac – ацильная
Me – метильная
Ts – тозилъная
Ph – фенильная
Cp – циклопентадиенильная

Соединения и реагенты:

АУЭ – ацетоуксусный эфир
ГМФТА – гексаметилфосфортриамид
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – диметилформамид
ДЦГКД – дициклогексилкарбодиимид
ДАК – донорно-акцепторный комплекс
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПФК – полифосфорная кислота
ТГФ – тетрагидрофуран
ТМС – тетраметилсилан

Константы и единицы измерения:

D – дебай
 η – «жесткость» электронной оболочки молекулы
 k – константа скорости
 K – константа равновесия
 k_B – константа Больцмана
 α – кулоновский интеграл
 β – резонансный интеграл
 $^{\circ}\text{C}$ – температура по шкале Цельсия
T – температура по шкале Кельвина
 μ – дипольный момент, D (дебай)
 I – потенциал ионизации, эВ (электрон-вольт)
 A – электронное сродство, эВ (электрон-вольт)
 d_4^{20} – плотность
 n_D^{20} – показатель преломления
 α – оптическое вращение

M_{R_D} – рефракция, см^3

δ – химический сдвиг, м.д.

ν – частота, см^{-1}

λ – длина волны, нм

R – универсальная газовая постоянная

N – число Авогадро

Методы, понятия и параметры:

АО – атомная орбиталь

КПЗ – комплекс с переносом заряда

МО – молекулярная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

НЭП – неподеленная электронная пара

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

^{13}C ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода ^{13}C

ПМР-спектроскопия – спектроскопия протонного магнитного резонанса

ФПС – фактор парциальной скорости

ФЭС-спектроскопия – фотоэлектронная спектроскопия

ЭТС – электронная трансмиссионная спектроскопия

Префиксы:

виц – вицинальный

гем – геминальный

о – орто

м – мета

п – пара

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ОТ АВТОРА	7
Сокращения и обозначения	10
ВВЕДЕНИЕ	25

ТОМ 1

Глава 1. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	33
1.1. Классификация органических соединений	33
1.2. Номенклатура органических соединений	37
1.2.1. Тривиальная номенклатура	37
1.2.2. Рациональная номенклатура	37
1.2.3. Систематическая номенклатура ИЮПАК	37
1.2.4. Радикало-функциональная номенклатура	43
1.3. Природа ковалентной связи	43
1.3.1. Атомные орбитали	43
1.3.2. Правило октетов и формулы Льюиса	46
1.3.3. Способы образования ковалентной связи	47
1.3.4. Заряды на атомах	49
1.4. Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул	50
1.4.1. sp^3 -Гибридизация	50
1.4.2. sp^2 -Гибридизация	51
1.4.3. sp -Гибридизация	53
1.4.4. Что говорит структурная формула об органическом соединении	53
1.5. Параметры ковалентной связи	55
1.5.1. Энергия связи	55
1.5.2. Длина связи. Ковалентный радиус атома	55
1.5.3. Полярность связи	56
1.5.4. Поляризуемость связи	59
1.5.5. Ван-дер-ваальсов радиус атома	59
1.6. Электронные эффекты. Резонанс	61
1.6.1. Индуктивный эффект	61
1.6.2. Эффекты сопряжения	63
1.6.3. Резонанс	66

1.7. Межмолекулярные взаимодействия в органических соединениях	68
1.7.1. Дисперсионные взаимодействия	68
1.7.2. Водородные связи	69
1.8. Природа ковалентной связи с позиций теории молекулярных орбиталей	70
1.8.1. Основные положения теории молекулярных орбиталей	70
1.8.2. Простой метод Хюккеля (метод МОХ)	73
1.9. Классификация органических реакций	79
1.9.1. Классификация по типу превращения субстрата	79
1.9.2. Классификация по типу активирования	82
1.9.3. Классификация по характеру разрыва связей	83
1.10. Одноэлектронные реакции	86
1.10.1. Потенциалы ионизации	87
1.10.2. Электронное сродство	89
1.10.3. «Жесткие» и «мягкие» электронные оболочки молекул	90
1.11. Кислоты и основания. Теория Брёнстеда	91
1.11.1. Кислоты Брёнстеда	91
1.11.2. Основания Брёнстеда	97
1.11.3. Термодинамический контроль органической реакции	99
1.12. Обобщенная теория кислот и оснований. Кислотно-основные реакции Льюиса	101
1.12.1. Кислоты Льюиса	101
1.12.2. Основания Льюиса	101
1.12.3. Кислотно-основные реакции Льюиса. Карбкатионы	102
1.13. Концепция механизма органической реакции	106
1.13.1. Механизм	106
1.13.2. Кинетика	108
1.13.3. Кинетический контроль органической реакции	110
1.14. Кислотно-основные реакции с позиций теории молекулярных орбиталей.	112
1.14.1. «Жесткие» и «мягкие» реагирующие системы	112
1.14.2. Зарядовый и орбитальный контроль органической реакции	114
1.14.3. Концепция граничных орбиталей	116
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	118
ЗАДАЧИ	122
1.15. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЖИЗНЬ	130
Глава 2. АЛКАНЫ	133
2.1. Номенклатура и изомерия	134
2.2. Способы получения	136
2.2.1. Алканы в природе. Природные источники	136
2.2.2. Методы синтеза	137
2.3. Физические свойства и строение	139
2.3.1. Физические свойства	139
2.3.2. Пространственное строение	141
2.3.3. Электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство	144
2.4. Реакции	147
2.4.1. Радикальные реакции	147
2.4.2. Ионные реакции	161
2.4.3. Реакции в присутствии соединений переходных металлов	163
2.5. Теплоты образования молекул и теплоты реакций	165

2.5.1. Теплоты сгорания, теплоты образования и стабильность органических молекул	165
2.5.2. От энергий связей к теплотам реакций	167
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	169
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	169
ЗАДАЧИ	170
2.6. ИНИЦИАТОРЫ И ИНГИБИТОРЫ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ	173
 Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ	179
3.1. Соединения с одним хиральным центром	179
3.1.1. Хиральные атомы и молекулы	179
3.1.2. Оптическая активность	183
3.1.3. Способы изображения энантиомеров	185
3.1.4. <i>D,L</i> -Номенклатура	186
3.1.5. <i>R,S</i> -Номенклатура	188
3.2. Соединения с двумя хиральными центрами	192
3.2.1. Соединения с двумя разными хиральными центрами	193
3.2.2. Соединения с двумя одинаковыми хиральными центрами	195
3.3. Химические реакции и стереоизомерия	197
3.4. Методы разделения смесей энантиомеров	198
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	199
ЗАДАЧИ	200
3.5. ХИРАЛЬНОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ. ХИРАЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВА ...	204
 Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ	208
4.1. Номенклатура. Геометрическая изомерия	208
4.2. Способы получения	209
4.3. Физические свойства и строение	212
4.3.1. Типы напряжения и природа связей	213
4.3.2. Особенности пространственного строения некоторых циклоалканов ...	214
4.3.3. Природа связей в циклопропане	217
4.4. Реакции	218
4.4.1. Реакции с водородом	219
4.4.2. Реакции с минеральными кислотами	219
4.4.3. Реакции с галогенами	220
4.5. Стереоизомерия замещенных циклоалканов	221
4.5.1. Монозамещенные циклоалканы	221
4.5.2. Дизамещенные циклоалканы	222
4.5.3. Стереоселективные реакции получения замещенных циклогексанов ...	226
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	226
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	227
ЗАДАЧИ	228
4.6. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ. ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ	232

Глава 5. АЛКЕНЫ	237
5.1. Номенклатура и изомерия	237
5.2. Способы получения	238
5.3. Физические свойства и строение	242
5.3.1. Физические свойства	242
5.3.2. Электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство	245
5.4. Реакции	247
5.4.1. Электрофильное присоединение	247
5.4.2. Радикальное присоединение	272
5.4.3. Радикальное замещение	274
5.4.4. Гидрирование	276
5.4.5. Окисление	278
5.4.6. Присоединение карбенов и карбеноидов	286
5.4.7. Полимеризация	289
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	294
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	294
ЗАДАЧИ	295
5.5. БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ	303
 Глава 6. АЛКИНЫ	306
6.1. Номенклатура	306
6.2. Способы получения	307
6.3. Физические свойства и строение	309
6.3.1. Физические свойства	309
6.3.2. Пространственное и электронное строение	309
6.4. Реакции	311
6.4.1. Кислотность алкинов и нуклеофильные свойства ацетиленидов	311
6.4.2. Одноэлектронные реакции. Потенциалы ионизации и электронное сродство	313
6.4.3. Электрофильное присоединение	315
6.4.4. Нуклеофильное присоединение	321
6.4.5. Восстановление	324
6.4.6. Окисление	327
6.4.7. Олигомеризация и полимеризация	328
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	329
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	329
ЗАДАЧИ	330
6.5. ФЕРОМОНЫ. КАК ОБЩАЮТСЯ НАСЕКОМЫЕ	334
 Глава 7. ДИЕНЫ	337
7.1. Классификация и номенклатура	337
7.2. Способы получения	340
7.3. Физические свойства и строение	342

7.3.1. Пространственное и электронное строение 1,3-бутадиена	342
7.3.2. Потенциалы ионизации и электронное сродство	345
7.4. Реакции	346
7.4.1. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам	346
7.4.2. Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам	351
7.4.3. Окисление сопряженных диенов	352
7.4.4. Восстановление сопряженных диенов	352
7.4.5. Полимеризация сопряженных диенов	353
7.4.6. Перициклические реакции сопряженных диенов и полиенов	355
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	356
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	367
ЗАДАЧИ	367
7.5. ФОТОХИМИЯ. МЕХАНИЗМ ЗРЕНИЯ И ПРИРОДА ЦВЕТА	374

Глава 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ	380
8.1. Бензол	380
8.1.1. Структурная формула бензола	380
8.1.2. Энергия сопряжения	382
8.1.3. Электронное строение	384
8.2. Правила ароматичности. Аннулены и их ионы	387
8.2.1. Аннулены	387
8.2.2. ЯМР-критерии ароматичности	389
8.2.3. Ароматические ионы	390
8.2.4. Квантово-химическое определение ароматичности	394
8.2.5. Графический метод определения ароматичности	395
8.3. Конденсированные бензоидные углеводороды	397
8.4. Небензоидные ароматические соединения	399
8.5. Гетероциклические ароматические соединения	400
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	402
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	402
ЗАДАЧИ	402
8.6. Фуллерены и нанотрубки	407
8.6.1. Фуллерены	407
8.6.2. Нанотрубки	409

Глава 9. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ ... 410

9.1. Механизм реакций электрофильного ароматического замещения	411
9.2. Реакции электрофильного ароматического замещения. Общие сведения	415
9.2.1. Галогенирование бензола	415
9.2.2. Сульфирование бензола	417
9.2.3. Нитрование бензола	419
9.2.4. Алкилирование по Фриделю–Крафтсу	422
9.2.5. Ацилирование по Фриделю–Крафтсу	426
9.2.6. Реакции аренов с другими электрофилами	431

9.3. Правила ориентации в электрофильном ароматическом замещении	435
9.3.1. Общие сведения	435
9.3.2. <i>орто,пара</i> -Ориентанты (заместители первого ряда)	438
9.3.3. <i>мета</i> -Ориентанты (заместители второго ряда)	441
9.4. Правила ориентации и реакционная способность замещенных бензолов с позиции теории молекулярных орбиталей	444
9.5. Факторы парциальных скоростей	447
9.6. Электрофильное замещение в полизамещенных бензолах	448
9.6.1. Согласованная и несогласованная ориентация	448
9.6.2. Реакции <i>ипсо</i> -замещения	453
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	456
ЗАДАЧИ	457
9.7. МЕТАБОЛИЗМ. ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТОКСИЧНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	462
 Глава 10. АЛКИЛ- И АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ	465
10.1. Номенклатура производных бензола	465
10.2. Алкилбензолы	467
10.2.1. Способы получения алкилбензолов	467
10.2.2. Физические свойства	469
10.2.3. Реакции	470
10.3. Алкенилбензолы	480
10.3.1. Способы получения стирола и его производных	480
10.3.2. Реакции	481
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	483
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	483
ЗАДАЧИ	483
10.4. ЛЕКАРСТВА – ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА. АНТАГОНИСТЫ И АГОНИСТЫ	485
 Глава 11. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	490
11.1. Полициклические арены с изолированными циклами	490
11.1.1. Способы получения производных бифенила	491
11.1.2. Строение производных бифенила	492
11.1.3. Реакции производных бифенила	493
11.2. Конденсированные бензоидные углеводороды	493
11.2.1. Способы получения	494
11.2.2. Реакции	497
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	504
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	504
ЗАДАЧИ	505
11.3. МУТАГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПОЧЕМУ ОПАСНО КУРИТЬ	506

**Глава 12. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. СПЕКТРАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 510**

12.1. Ретросинтетический анализ	510
12.2. Введение в спектральные методы идентификации органических соединений	513
12.3. Электронная спектроскопия поглощения	515
12.3.1. Типы электронных переходов и области поглощения органических соединений в спектрах ЭСП	516
12.3.2. Применение метода ЭСП для целей идентификации	522
12.4. Инфракрасная спектроскопия	525
12.4.1. Характеристические частоты поглощения органических соединений в ИК-области	527
12.4.2. Применение метода ИК-спектроскопии для целей идентификации	532
12.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	539
12.5.1. Спектроскопия протонного магнитного резонанса	540
12.5.2. Применение метода ПМР-спектроскопии для целей идентификации	552
12.5.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C	558
12.6. Масс-спектрометрия	561
12.6.1. Определение молекулярной массы и молекулярной формулы	564
12.6.2. Основные типы фрагментации органических соединений	568
12.6.3. Применение метода масс-спектрометрии для целей идентификации	570
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	574
ЗАДАЧИ	575
12.7. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА	576

Глава 13. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ 580

13.1. Классификация и номенклатура	580
13.2. Способы получения	580
13.3. Физические свойства и строение	582
13.3.1. Физические свойства	582
13.3.2. Электронное строение	583
13.4. Реакции	584
13.4.1. Бимолекулярное нуклеофильное замещение	586
13.4.2. Мономолекулярное нуклеофильное замещение	597
13.4.3. Конкуренция реакций S_N2 и S_N1 . Амбидентные нуклеофилы	603
13.4.4. Участие соседних групп. Сохранение конфигурации	605
13.4.5. Элиминирование	610
13.5. Спектроскопический анализ галогенпроизводных	624
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	625
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	625
ЗАДАЧИ	626
13.6. ИМУННАЯ СИСТЕМА ЖИВОГО ОРГАНИЗМА. АНТИГЕНЫ И АНТИТЕЛА	633

Глава 14. ГАЛОГЕНАЛКЕНЫ И ГАЛОГЕНАРЕНЫ 636

14.1. Классификация и номенклатура	636
--	-----

14.2. Способы получения	637
14.3. Физические свойства и строение	639
14.3.1. Физические свойства	639
14.3.2. Электронное строение	640
14.4. Реакции	641
14.4.1. Нуклеофильное замещение галогена в активированных галогенаренах (S_NAr)	642
14.4.2. Нуклеофильное замещение галогена в неактивированных галогенаренах	647
14.4.3. Нуклеофильное замещение галогена, катализируемое медью	651
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	652
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	653
ЗАДАЧИ	653
14.5. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ	657
 Глава 15. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	 661
15.1. Металлоорганические соединения	662
15.1.1. Номенклатура	662
15.1.2. Способы получения	663
15.1.3. Физические свойства и строение	668
15.1.4. Реакции	670
15.2. Комплексы переходных металлов	680
15.2.1. Строение	680
15.2.2. Реакции	683
15.3. Борорганические соединения. Бораны	688
15.3.1. Номенклатура	688
15.3.2. Способы получения	688
15.3.3. Физические свойства и строение	689
15.3.4. Реакции	691
15.4. Кремнийорганические соединения	692
15.4.1. Силаны	693
15.4.2. Силоксаны	694
15.5. Фосфорорганические соединения	694
15.5.1. Фосфины	695
15.5.2. Фосфораны	696
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	697
ЗАДАЧИ	697
15.6. ФЕМОТОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ	702
Рекомендуемая литература	705
Предметный указатель	709

ТОМ 2

Глава 16. СПИРТЫ	11
16.1. Классификация и номенклатура	11
16.2. Способы получения	12

16.3. Физические свойства и строение	15
16.3.1. Физические свойства	15
16.3.2. Пространственное и электронное строение	16
16.4. Реакции	17
16.4.1. Кислотность и основность	17
16.4.2. Спирты и алкоксид-ионы как нуклеофильные реагенты	19
16.4.3. Нуклеофильное замещение гидроксигруппы	23
16.4.4. Окисление	37
16.4.5. Замещение гидроксигруппы на водород	41
16.5. Многоатомные спирты	41
16.6. Спектроскопический анализ спиртов	42
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ СПИРТЫ	44
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	46
ЗАДАЧИ	46
16.7. РОЛЬ ЭТАНОЛА В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА	54
 Глава 17. ФЕНОЛЫ	57
17.1. Классификация и номенклатура	57
17.2. Способы получения	58
17.3. Физические свойства и строение	61
17.3.1. Физические свойства	61
17.3.2. Пространственное и электронное строение	61
17.4. Реакции	63
17.4.1. Кислотность	63
17.4.2. Нуклеофильные свойства фенолов и феноксид-ионов	65
17.4.3. Замещение гидроксигруппы в нитрофенолах	72
17.4.4. Электрофильное ароматическое замещение в фенолах	72
17.4.5. Окисление	81
17.4.6. Восстановление	82
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	83
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	83
ЗАДАЧИ	84
17.5. ПРИРОДНЫЕ ФЕНОЛЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ	88
 Глава 18. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ	91
18.1. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	91
18.1.1. Классификация и номенклатура	91
18.1.2. Способы получения	92
18.1.3. Физические свойства и строение	93
18.1.4. Реакции	95
18.2. Циклические эфиры	98
18.2.1. Классификация и номенклатура	98
18.2.2. Оксираны	100
18.2.3. Краун-эфиры	106
18.3. Спектроскопический анализ эфиров	107
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	108
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	109

ЗАДАЧИ	109
18.3. МАКРОЛИДЫ. ТРАНСПОРТ ИОНОВ ЧЕРЕЗ КЛЕТОЧНЫЕ МЕМБРАНЫ	113
 Глава 19. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	116
19.1. Насыщенные и ароматические альдегиды и кетоны	116
19.1.1. Номенклатура	116
19.1.2. Способы получения	118
19.1.3. Физические свойства и строение	122
19.1.4. Реакции по карбонильной группе	125
19.1.5. Реакции енольных форм альдегидов и кетонов	155
19.2. Ненасыщенные альдегиды и кетоны	171
19.2.1. Классификация	171
19.2.2. Способы получения	173
19.2.3. Электронное строение	173
19.2.4. Реакции	175
19.3. Кетены	182
19.3.1. Способы получения	182
19.3.2. Физические свойства и строение	183
19.3.3. Реакции	184
19.4. Хиноны	185
19.4.1. Способы получения	185
19.4.2. Физические свойства и строение 1,4-бензохинона	186
19.4.3. Реакции	187
19.5. Спектроскопический анализ альдегидов и кетонов	191
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	192
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	193
ЗАДАЧИ	194
19.6. ПРИРОДНЫЕ ХИНОНЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ В ЖИВОЙ КЛЕТКЕ	204
 Глава 20. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	206
20.1. Насыщенные и ароматические карбоновые кислоты	206
20.1.1. Номенклатура	206
20.1.2. Способы получения	208
20.1.3. Физические свойства и строение	210
20.1.4. Реакции	213
20.2. Производные карбоновых кислот	225
20.2.1. Номенклатура	225
20.2.2. Электронное строение и общая характеристика реакционной способности	226
20.2.3. Способы получения и реакции	229
20.3. Енолят-ионы карбоновых кислот и их производных	259
20.3.1. CH -Кислотность карбоновых кислот и их производных	259
20.3.2. Реакция Гелля–Фольгарда–Зелинского	261
20.3.3. Реакции синтеза новых углерод-углеродных связей	262

20.4. Дикарбоновые кислоты	265
20.4.1. Номенклатура	265
20.4.2. Способы получения	266
20.4.3. Физические свойства	268
20.4.4. Реакции	269
20.5. α,β -Ненасыщенные кислоты и их производные	283
20.5.1. Номенклатура и геометрическая изомерия	283
20.5.2. Способы получения	284
20.5.3. Реакции	285
20.6. Ненасыщенные дикарбоновые кислоты	288
20.6.1. Способы получения	288
20.6.2. Физические свойства	289
20.6.3. Реакции	289
20.7. Галоген- и гидроксикарбоновые кислоты	290
20.7.1. Номенклатура	290
20.7.2. Способы получения	291
20.7.3.стереоизомерия	293
20.7.4. Реакции	294
20.8. Гидрокси- и аминокарбоновые кислоты бензольного ряда	296
20.9. Альдегидо- и кетокислоты. Ацетоуксусный эфир.	298
20.9.1. Номенклатура	298
20.9.2. Способы получения	298
20.9.3. Строение и таутомерия ацетоуксусного эфира	299
20.9.4. Реакции	300
20.10. Спектроскопический анализ карбоновых кислот и их производных	312
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	314
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	316
ЗАДАЧИ	317
20.11. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ: оп-АНАЛИЗ	325

Глава 21. СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (СУЛЬФОКИСЛОТЫ)

21.1. Классификация и номенклатура	332
21.2. Способы получения	333
21.3. Физические свойства и строение	336
21.4. Реакции	336
21.4.1. Кислотные свойства	336
21.4.2. Реакции S_EAg аренсульфоновых кислот	337
21.4.3. Реакции щелочного плавления	338
21.5. Производные сульфоновых кислот	339
21.5.1. Сульфонилхлориды	339
21.5.2. Эфиры	341
21.5.3. Амиды	342
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	343
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	343
ЗАДАЧИ	343
21.6. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ДЕТЕРГЕНТЫ. ФОСФОЛИПИДЫ	344

Глава 22. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	348
22.1. Номенклатура	348
22.2. Способы получения	348
22.3. Физические свойства и строение	350
22.4. Реакции	351
22.4.1. Восстановление	351
22.4.2. СН-Кислотность	353
22.4.3. Реакции по α -С-Н-связи	354
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	356
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	356
ЗАДАЧИ	356
22.5. ОКСИД АЗОТА В БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ	359
 Глава 23. АМИНЫ	361
23.1. Классификация и номенклатура	361
23.2. Способы получения	363
23.2.1. Реакции N-алкилирования и N-арилирования	363
23.2.2. Восстановление азотсодержащих соединений	366
23.2.3. Превращения амидов карбоновых кислот	368
23.3. Физические свойства и строение	369
23.3.1. Алифатические амины	369
23.3.2. Четвертичные аммониевые соли	371
23.3.3. Ароматические амины	372
23.3.4. Потенциалы ионизации аминов	373
23.4. Реакции	373
23.4.1. Кислотно-основные свойства	373
23.4.2. Нуклеофильные реакции	376
23.4.3. Основность и нуклеофильность пространственно затрудненных аминов	385
23.4.4. Электрофильное замещение в ароматических аминах	389
23.4.5. Реакции аминов с азотистой кислотой	393
23.5. Спектроскопический анализ аминов	397
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ	397
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	398
ЗАДАЧИ	399
23.6. БИОГЕННЫЕ АМИНЫ. НЕЙРОМЕДИАТОРЫ И НЕЙРОТОКСИНЫ	405
 Глава 24. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	408
24.1. Классификация и номенклатура	408
24.2. Ароматические соли диазония	409
24.2.1. Способы получения	409
24.2.2. Физические свойства и строение	411
24.2.3. Реакции	412
24.3. Диазоалканы	422
24.3.1. Способы получения	423
24.3.2. Реакции	424

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	427
ЗАДАЧИ	427
24.4. МЕХАНИЗМЫ ВКУСА И ЗАПАХА. СЛАДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА	429

Глава 25. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 433

25.1. Классификация и номенклатура	433
25.2. Пятичленные гетероциклические соединения. Пирол, фуран, тиофен	435
25.2.1. Способы получения	435
25.2.2. Физические свойства и строение	438
25.2.3. Реакции электрофильного ароматического замещения	441
25.3. Конденсированные пятичленные гетероциклические соединения. Индол	445
25.3.1. Способы получения	445
25.3.2. Реакции	446
25.4. Шестичленные гетероциклические соединения. Пиридин	448
25.4.1. Способы получения	448
25.4.2. Физические свойства и строение	449
25.4.3. Реакции	451
25.5. Пиримидины и пурины	457
25.6. Гетероциклические соединения в живых организмах	458
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	460
ЗАДАЧИ	460
25.7. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ «IN VIVO» И «IN VITRO»	462

Глава 26. УГЛЕВОДЫ 473

26.1. Моносахариды	473
26.1.1. Классификация	473
26.1.2. Строение	475
26.1.3. Реакции	478
26.2. Дисахариды	491
26.2.1. Сахароза	491
26.2.2. Мальтоза	492
26.3. Полисахариды	494
26.3.1. Классификация	494
26.3.2. Крахмал	494
26.3.3. Целлюлоза	496
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	497
ЗАДАЧИ	497
26.4. ОБМЕН ЭНЕРГИИ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ	499

Глава 27. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ (ПРОТЕИНЫ) 502

27.1. Классификация α -аминокислот	502
27.2. Способы получения α -аминокислот	505

27.3. Пространственная изомерия и оптическая активность α -аминокислот	508
27.4. Реакции α -аминокислот	510
27.4.1. Кислотно-основные свойства	510
27.4.2. N-Ацилирование	511
27.4.3. N-Алкилирование	513
27.4.4. Реакция этерификации	514
27.4.5. Реакции дезаминирования	514
27.4.6. Отношение к нагреванию	516
27.4.7. Пептидный синтез	516
27.5. Вторичная, третичная и четвертичная структуры белков	524
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	529
ЗАДАЧИ	530
27.6. КОМПЬЮТЕРНАЯ ХИМИЯ. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ ТОЧНЕЕ ЭКСПЕРИМЕНТА	531
 Глава 28. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	 533
28.1. Строение нуклеиновых кислот	533
28.1.1. Моносахарид	534
28.1.2. Циклическое азотистое основание	534
28.1.3. Нуклеозиды	535
28.1.4. Нуклеотиды	536
28.1.5. Нуклеиновые кислоты	537
28.1.6. Двойные спирали ДНК. Модель Уотсона–Крика	538
28.2. Нуклеиновые кислоты и наследственность	539
28.2.1. Репликация ДНК	540
28.2.2. Транскрипция. Синтез РНК	541
28.2.3. Трансляция. Биосинтез белка	542
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ	543
28.3. МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЗНАВАНИЕ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ	543
 Приложения	 546
I. Результаты расчетов некоторых органических молекул методом МОХ	546
II. Физиологическое действие наиболее распространенных органических веществ	560
 Рекомендуемая литература	 562
 Предметный указатель	 565

ВВЕДЕНИЕ

Органические вещества известны человечеству с древнейших времен. Применяя сравнительно простые способы переработки растений, люди издавна умели получать сахар, душистые и лекарственные вещества, красители, мыло и т.д. Например, сахар выделяли из тростника, краситель синего цвета «индиго» – из восточно-азиатских растений, краситель пурпурного цвета «античный пурпур» – из морских улиток, а ализарин – из корней морены. Люди не только научились выделять органические вещества, но и подвергали их различным превращениям. Издавна вино получали из виноградного сока, а уксус – из перебродившего вина.

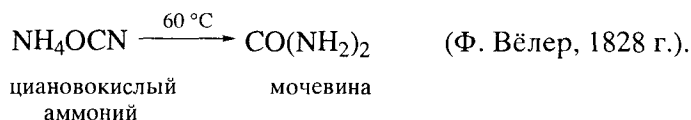
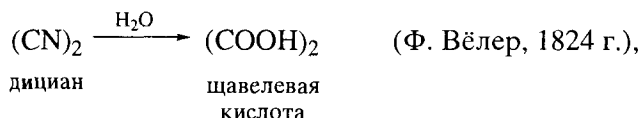
Поиски новых превращений химических веществ оказались весьма плодотворными в средние века, когда интенсивно развивалась алхимия. Не зная состава доступных в то время органических веществ, алхимики чисто эмпирически получали из них многие полезные продукты.

После фундаментальных работ М.В. Ломоносова и А.Л. Лавуазье, сформулировавших закон сохранения массы вещества, химики научились определять состав органических веществ и выражать его в виде *эмпирической формулы*, отражающей минимальное целочисленное отношение атомов в молекуле, а затем и в виде *молекулярной формулы*, отражающей число атомов каждого элемента, входящего в состав молекулы. Эти работы открыли возможность развития органической химии как науки. В конце XVIII – начале XIX в. были выделены важнейшие углеводороды и установлены их молекулярные формулы. Метан CH_4 нашел А. Вольты в 1776 г. при исследовании болотного газа. Этилен C_2H_4 впервые был получен в 1795 г. Ж. Дейманом и сотрудниками при действии концентрированной серной кислоты на этиловый спирт. Бензол C_6H_6 был выделен М. Фарадеем в 1825 г. из конденсата светильного газа. Ацетилен C_2H_2 был открыт Э. Дэви в 1836 г., в 1862 г. был получен Ф. Вёлером действием воды на карбид кальция, а М. Бертло – из угля и водорода.

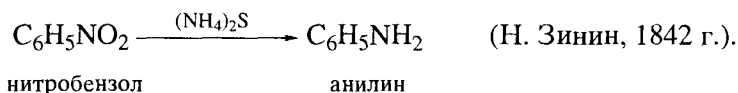
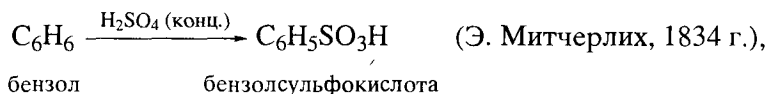
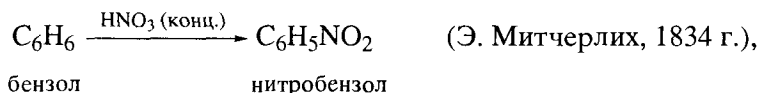
Наличие углерода в каждом органическом веществе позволило шведскому химику Й. Берцелиусу определить «органическую химию как химию соединений углерода» (1806 г.). Впоследствии это определение ввел в свой учебник по органической химии и Ф. Кекуле. Оно является общепринятым и в настоящее время¹.

¹Среди других определений отметим определение органической химии, данное немецким химиком К. Шорлеммером (1889 г.): «Органическая химия является химией углеводов и их производных».

Берцелиус полагал, что органические соединения, содержащиеся в растениях и организмах животных, обязаны своим происхождением особой жизненной силе: «Жизненная сила лежит целиком за пределами неорганических элементов и не связана ни с каким из их обычных свойств... Что представляет собой эта сила, как она возникает и где кончается – мы не знаем». Тем не менее вскоре были проведены первые синтезы органических веществ из неорганических.



Метан, этилен, ацетилен и бензол стали с течением времени основным сырьем органической химии. Особое значение как сырье в середине XIX в. приобрел бензол. В связи с бурным развитием металлургии потребовались значительные количества кокса, при производстве которого в качестве побочного продукта получали каменноугольную смолу, содержащую бензол. Именно в эти годы были открыты многие реакции бензола и его производных.



Химики-органики того времени остро ощущали необходимость теоретического осмысления огромного экспериментального материала. Молекулярные формулы, определявшие состав органических соединений, оказывались явно недостаточными для понимания их свойств. Из ранних структурных теорий следует отметить теорию радикалов (Ж. Дюма и Ю. Либих, 1837 г.) и теорию типов (Ш. Жерар, 1851 г.). Переломным моментом в развитии органической химии явилось создание в 1858–1864 гг. учений о химическом строении.

В 1858 г. шотландский химик А. Купер предложил обозначать связи в органических молекулах черточками, а в 1861 г. русский химик А.М. Бутлеров сформулировал понятие «химическое строение». В докладе на съезде немецких врачей и естествоиспытателей Бутлеров сказал: «Ныне, после открытия массы неожиданных и важных фактов, почти все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию». И далее: «Исходя от мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу... Химическое строение – это порядок соединения атомов в молекуле».

Развитие представлений о химическом строении привело к созданию А.М. Бутлеровым *теории химического строения*. Основные понятия этой теории оказали существенное влияние на последующее развитие органической химии и сохраняют свое значение вплоть до настоящего времени. Основной тезис этой теории формулируется следующим образом: «Свойства органического вещества определяются не только составом (каких и сколько атомов в молекуле), но способом связывания этих атомов, т. е. химическим строением».

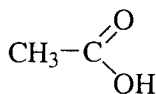
Этот тезис открыл путь широкому применению *структурных формул* как сочетанию символов атомов и черточек – связей между этими атомами. Блестящим достижением явилась догадка Ф. Кекуле о структурной формуле бензола (1865 г.).



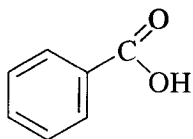
Теория химического строения позволила дать определение функциональной группы.

Функциональная группа – атом или группа определенным способом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному *классу соединений*.

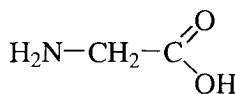
Например, наличие карбоксильной группы в молекуле органического соединения придает ему кислотные свойства независимо от наличия других функциональных групп и позволяет относить это вещество к классу карбоновых кислот.



уксусная кислота



бензойная кислота

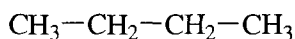


глицин (аминокислота)

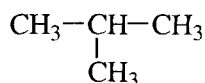
Теория химического строения объяснила причины существования *структурной изомерии*² органических веществ. А.М. Бутлеров определил *структурные изомеры* как вещества, имеющие одинаковые молекулярные, но различные структурные формулы. Согласно Й. Берцелиусу (1830 г.), структурными изомерами называли вещества, имеющие одинаковый состав (молекулярную формулу), но различные свойства.

Ниже приведены примеры структурных изомеров.

Изомеры углеродного скелета, различающиеся последовательностью связывания атомов углерода:

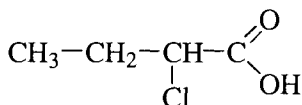


n-бутан (т. кип. 0 °С)

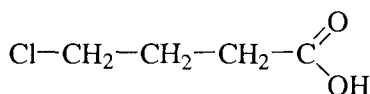


изобутан (т. кип. -10 °С)

Изомеры положения, различающиеся положением одинаковых функциональных групп или двойных связей при одинаковом углеродном скелете:



2-хлорбутановая кислота
($K_a \approx 1,4 \cdot 10^{-3}$)

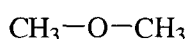


4-хлорбутановая кислота
($K_a \approx 3,0 \cdot 10^{-5}$)

Изомеры функциональной группы, различающиеся характером функциональной группы:



этиловый спирт (т. кип. 78 °С)



диметиловый эфир (т. кип. -24 °С)

Как видим, в каждом примере структурные изомеры имеют одинаковый состав, но различаются последовательностью связывания атомов в структурных формулах.

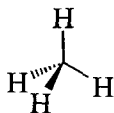
Особенностью структурных изомеров является то, что они различаются своими и физическими, и химическими свойствами.

От структурных изомеров химии научились отличать *пространственные изомеры (стереоизомеры)* – вещества, имеющие одинаковый состав (молекулярную формулу) и одинаковую последовательность связывания атомов (структурную формулу), но различное расположение атомов в пространстве.

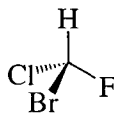
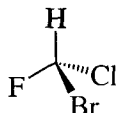
Основные положения стереоизомерии были сформулированы независимо друг от друга Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле Белем в 1874 г. Они ввели представ-

² Термин «изомерия» Й. Берцелиус ввел после того, как было установлено, что циановая кислота $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$ идентична по составу гремучей, или изоциановой, кислоте $\text{O}=\text{C}=\text{NH}$.

ление о тетраэдрическом строении насыщенных соединений углерода и определили явление *оптической изомерии* как свойство соединений (*оптических изомеров*), в молекулах которых атом углерода связан с четырьмя различными заместителями.



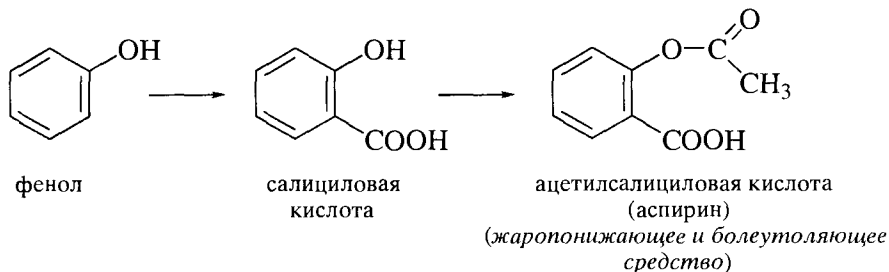
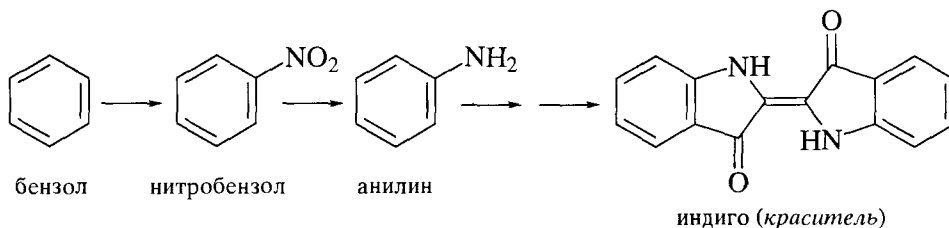
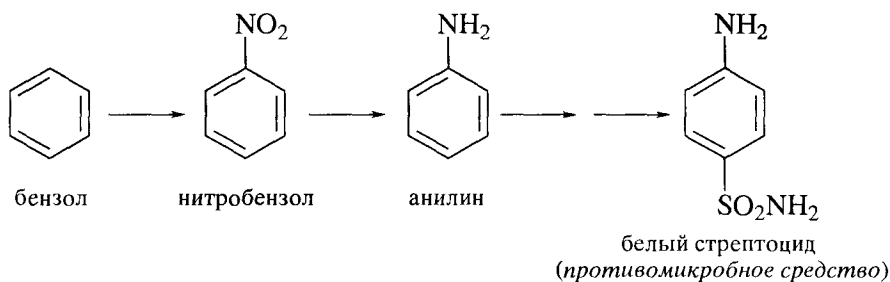
тетраэдрическая направленность
C—H-связей в метане



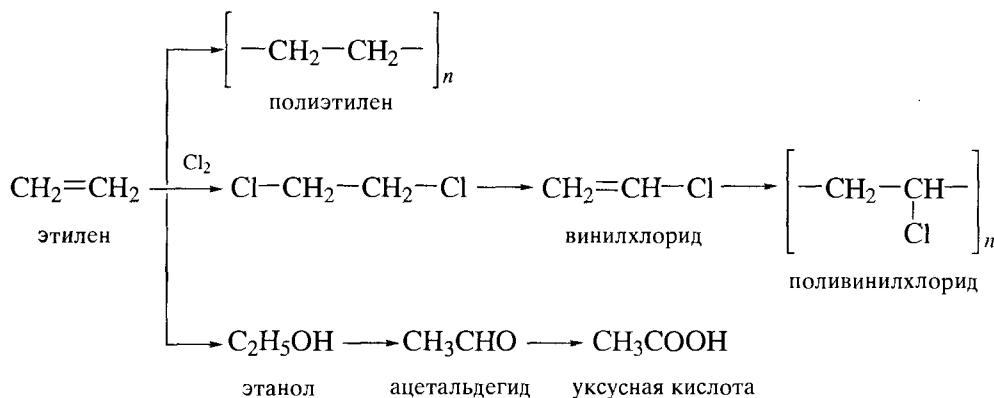
оптические изомеры

В отличие от структурных изомеров оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства и одинаково реагируют с симметричными молекулами (подробнее об этом см. в гл. 3).

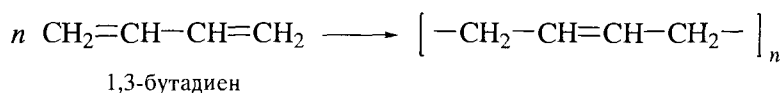
Теория химического строения способствовала бурному развитию органического синтеза. Этим понятием химики стали определять последовательность превращений тех или иных органических веществ для получения целевого продукта. С применением бензола в качестве сырья во второй половине XIX в. были получены многие полезные продукты: лекарства, красители, душистые вещества.



В 20-е годы прошлого века важное значение в качестве сырья для органического синтеза приобрели продукты переработки нефти. В частности, этилен оказался ценным сырьем для производства полиэтилена, поливинилхлорида, этилового спирта, ацетальдегида, уксусной кислоты.



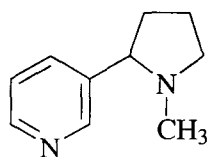
Из 1,3-бутадиена химики научились получать синтетический каучук



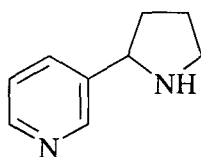
Первые схемы органического синтеза были не очень сложны. Однако чтобы проводить и сравнительно простые синтезы, химики должны были научиться анализировать органические вещества. Основоположником анализа органических веществ явился Ю. Либих. Предложенные им методы элементного анализа (1831–1833 гг.) в различных вариантах применяют и в настоящее время. Все они основаны на сожжении навески вещества (порядка нескольких миллиграмм) и измерении количеств образовавшихся продуктов (CO_2 , H_2O , N_2). В последующем для установления строения органических соединений стали широко привлекать и спектральные методы.

Спектральные методы оказались незаменимы, когда химики приступили к изучению витаминов, гормонов и других сложнейших структур, играющих важную роль в жизнедеятельности животных и растений.

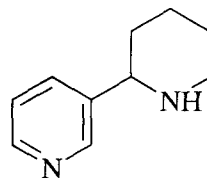
Например, из растений были выделены многие вещества, способные оказывать сильное действие на организм человека. Характерным примером является установление строения соединений, содержащихся в табаке: никотина, норникотина, анабазина.



никотин



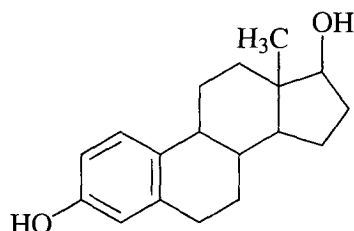
норникотин



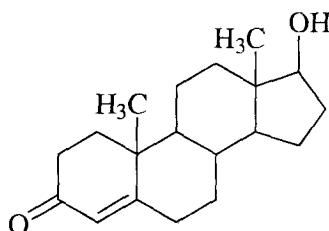
анабазин

Эти вещества были не только выделены, но и тщательно изучены. В небольших количествах никотин является наркотическим средством, действует как возбудитель центральной и периферической нервной системы. Установлено вместе с тем, что никотин и крайне токсичен: смертельная доза для человека составляет ~40 мг. Его опасность особенно очевидна, если иметь в виду, что некоторые сорта табака содержат в листьях от 2 до 8 мас. % никотина, а сам никотин при курении в значительном количестве присутствует в табачном дыме.

Была установлена роль в организме человека и разработаны методы синтеза многочисленных витаминов и гормонов. Найдено, например, что гормоны – вещества, которые вырабатываются организмом или поступают в него извне в очень небольших количествах, но поддерживают его нормальное функционирование, действуя как носители информации и регуляторы биохимических процессов. В частности, половые гормоны обладают очень мощным физиологическим действием и обычно присутствуют в организме лишь в ничтожных количествах (в микрограммах).

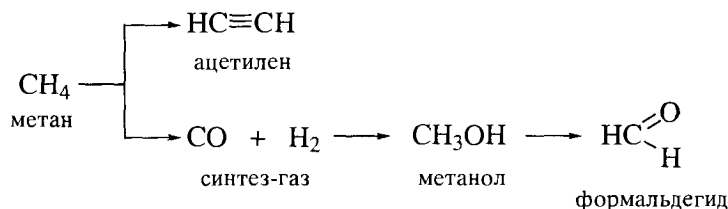


эстрадиол
(женский половой гормон)



тестостерон
(мужской половой гормон)

В этом кратком вступительном разделе, посвященном органической химии, следует отметить и проблемы, стоящие перед современным промышленным органическим синтезом – проблемы сырья и охраны окружающей среды. Кроме уже названных источников сырья, необходимо указать метан и синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода), на основе которых созданы схемы промышленного производства многих продуктов основного органического синтеза.



Решение экологических проблем – проблем охраны окружающей среды – химики ищут на пути создания новых, более избирательных и эффективных реагентов и новых, более селективных методов синтеза.

В XX в. дальнейшее развитие получили теория строения и концепции реакционной способности органических соединений. В работах Г. Льюиса,

Р. Робинсона и К. Ингольда были развиты электронные представления, объяснившие природу связей в органических соединениях. Создание квантовой механики, а затем и квантовой химии послужило началом развития теории молекулярных орбиталей, открывшей новую страницу в понимании природы химического связывания.

Работы Э. Хюккеля, К. Фукуи, Р. Вудворда, М. Дьюара и Р. Хофмана открыли этап широкого применения орбитальных представлений в органической химии. Среди этих представлений особо следует отметить концепцию граничных орбиталей, которая связывает свойства и поведение органических молекул с их граничными электронными уровнями. В последние годы орбитальные представления получили мощную поддержку со стороны ряда физических методов. По данным фотоэлектронной спектроскопии, электронной трансмиссионной спектроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса оказалось возможным оценивать энергии и симметрию электронных уровней молекул, а тем самым адекватность различных методов квантово-химических расчетов.

Возможности органической химии в настоящее время практически неограничены как в области синтеза сложнейших природных структур, так и в области расчета и моделирования свойств органических молекул и макромолекул. Реализация этих возможностей требует, однако, безусловного владения основами органической химии. Изучение основ органической химии и составляет задачу настоящего учебника.

Глава 1. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

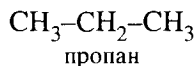
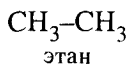
К настоящему времени известно более 10 млн органических соединений. Каждый год химики синтезируют и выделяют из природных источников сотни тысяч новых соединений. Чтобы ориентироваться в этом многообразии, органические соединения принято классифицировать.

Давно уже отмечено, что большинство органических молекул состоит из двух частей: фрагмента, который в ходе реакции остается без изменения, и группы, подвергающейся при этом превращениям. Атом или группу атомов, связанных определенным образом, наличие которых в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства, называют *функциональной группой*.

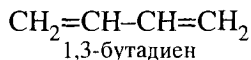
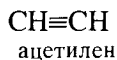
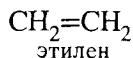
Структурная теория А.М. Бутлерова, давшая химикам четкое понимание термина «функциональная группа», лежит в основе современной классификации органических соединений.

В структурной формуле каждого соединения можно выделить фрагмент углеводорода или гетероциклического соединения. Этот фрагмент принято рассматривать в качестве остова молекулы. Как правило, остов реже трансформируется в ходе реакции, нежели функциональная группа. Характер этого фрагмента определяет *ряд*, к которому принадлежит данное соединение. Ниже даны определения рядов и названы некоторые их представители.

Ациклический (или **алифатический**, или **жирный**) ряд включает соединения с открытой цепью углеродных атомов; эти соединения могут быть насыщенными (предельными), например:

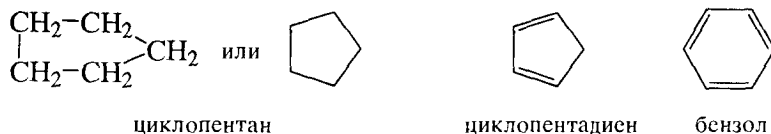


или ненасыщенными (непредельными), например:

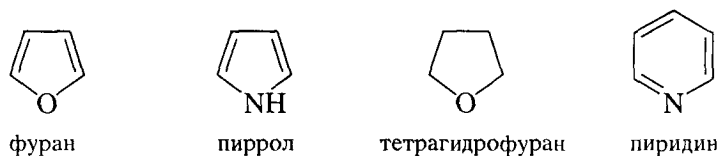


Циклический ряд включает:

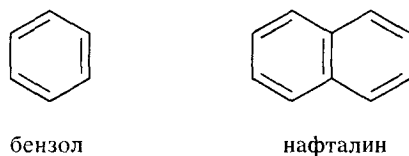
карбоциклические соединения, содержащие углеродный скелет, замкнутый в цикл



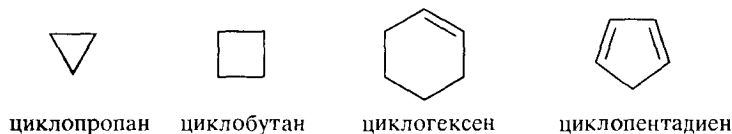
гетероциклические соединения, содержащие гетероатомы (иные, нежели углерод) в составе циклов



В свою очередь, карбоциклические соединения подразделяются на:
ароматический ряд, который включает углеводороды и их производные, содержащие шестичленные циклы с чередующимися простыми и двойными связями (ароматические ядра)



алициклический ряд, который объединяет все остальные карбоциклические соединения, как насыщенные, так и ненасыщенные











Наличие тех или иных функциональных групп в молекуле органического соединения определяет принадлежность этого соединения к тому или иному **классу**.

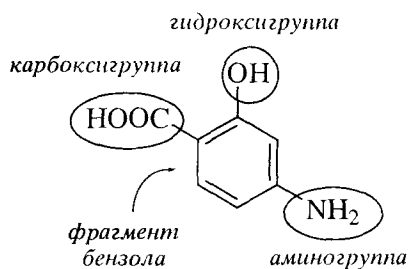
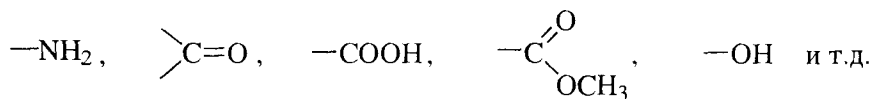
В табл. 1.1 перечислены наиболее важные функциональные группы, их названия и названия соответствующих им классов органических веществ, даны примеры представителей этих классов.

Теперь, когда мы познакомились с основными классами органических соединений, вернемся к структурам соединений, показанным во Введении. Внимательный анализ каждой из них позволяет выделить в них фрагмент

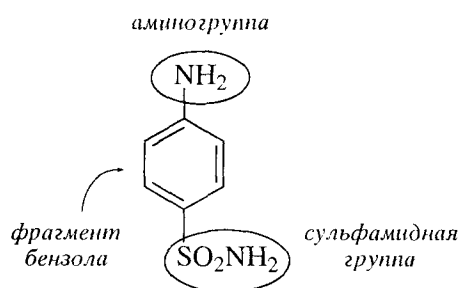
Таблица 1.1. Наиболее распространенные функциональные группы и классы органических соединений

Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Отдельные представители класса
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген-	Галоген- производные	CH ₃ Cl (хлорметан) CH ₃ CHBrCH ₃ (2-бромпропан) CH ₂ =CH-Cl (хлорэтен) C ₆ H ₅ Br (бромбензол)
-OH	Гидрокси-	Спирты	CH ₃ OH (метанол) C ₆ H ₅ CH ₂ OH (бензиловый спирт)
		Фенолы	C ₆ H ₅ OH (фенол)
-SH	Меркапто-	Меркаптаны	C ₂ H ₅ SH (этилмеркаптан, этантиол)
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	(C ₂ H ₅) ₂ O (диэтиловый эфир)
-N=O	Нитрозо-	Нитрозо- соединения	C ₆ H ₅ N=O (нитрозобензол)
	Нитро-	Нитро- соединения	CH ₃ NO ₂ (нитрометан) (CH ₃) ₂ CHNO ₂ (2-нитропропан) C ₆ H ₅ NO ₂ (нитробензол)
	Амино-	Амины	C ₆ H ₅ NH ₂ (анилин) C ₄ H ₉ NH ₂ (бутиламин)
	Формил-	Альдегиды	CH ₃ CHO (ацетальдегид) CH ₂ =CH-CHO (акролеин) C ₆ H ₅ CHO (бензальдегид)
	Оксо- (кето-)	Кетоны	CH ₃ C(O)CH ₃ (ацетон) C ₆ H ₅ C(O)CH ₃ (ацетофенон)
	Карбокси-	Карбоновые кислоты	HCOOH (муравьиная кислота) CH ₃ COOH (уксусная кислота) C ₆ H ₅ COOH (бензойная кислота)
	Алкокси- карбонил-	Сложные эфиры	CH ₃ COOCH ₃ (метилацетат) C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅ (этилбензоат)
	Карбамоил	Амиды	HC(O)NH ₂ (формамид) CH ₃ C(O)NH ₂ (ацетамид)
-C≡N	Циано-	Нитрилы	CH ₃ -C≡N (ацетонитрил) CH ₂ =CH-C≡N (акрилонитрил)
-CH=CH ₂	Винил- (этенил-)	Алкены	CH ₂ =CH ₂ (этилен, этен) CH ₃ -CH=CH ₂ (пропилен, пропен)
-C≡CH	Этинил-	Алкины	HC≡CH (ацетилен, этин)
	Фенил-	Ароматические углеводороды	C ₆ H ₆ (бензол) C ₆ H ₅ CH ₃ (толуол)

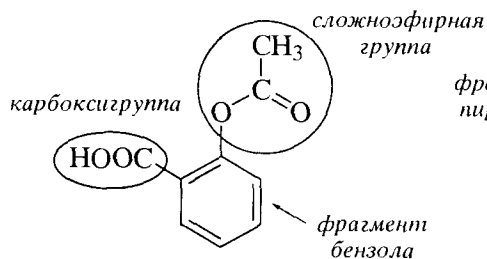
соответствующего углеводорода или гетероциклического соединения и связанные с этим фрагментом функциональные группы:



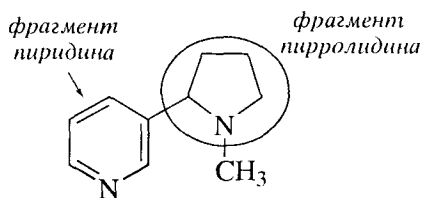
n-аминосалициловая кислота



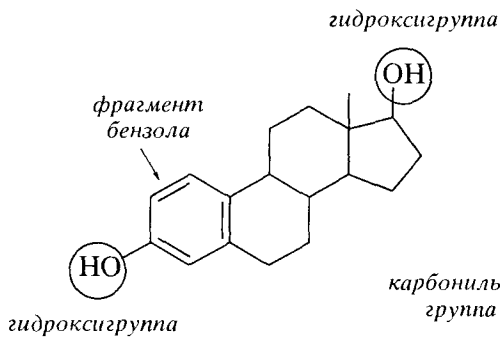
сульфаниламид



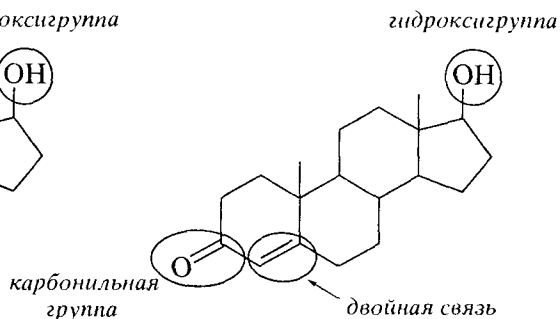
ацетилсалициловая кислота



никотин



эстрадиол



тестостерон

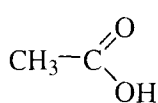
1.2. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чтобы ориентироваться в мире органических соединений, необходимо не только знать принципы их классификации, но и уметь правильно назвать каждое из них. При этом должно быть соблюдено важное правило: *каждому названию должно соответствовать только одно соединение.*

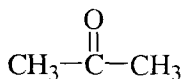
Правила, по которым образуются названия органических соединений, составляют **номенклатуру**. В настоящее время в органической химии применяют несколько систем номенклатуры.

1.2.1. Тривиальная номенклатура

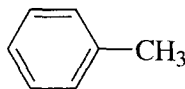
Это система исторически сложившихся названий, но применяемых до настоящего времени. Как правило, эти названия были даны еще в ранний период развития органической химии и никак не отражают строение органического вещества.



уксусная кислота



ацетон



толуол

1.2.2. Рациональная номенклатура

По правилам **рациональной номенклатуры** за основу названия органического соединения принимают название наиболее простого (чаще первого) члена данного гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как его производные, образованные замещением в нем атомов водорода алкильными группами¹, атомами или функциональными группами. Названия алкильных и функциональных групп, наиболее часто встречающихся в структурных формулах органических молекул, и примеры названий по рациональной номенклатуре приведены в табл. 1.2 и 1.3.

1.2.3. Систематическая номенклатура ИЮПАК

Систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии) является наиболее общепринятой

¹ Устаревшим названием алкильной группы является название «алкильный радикал».

Таблица 1.2. Названия некоторых алкильных групп
(приведены в порядке возрастания старшинства)

Структурная формула	Название (краткое обозначение)	Структурная формула	Название (краткое обозначение)
CH_3-	Метил (Me)	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил, этенил
CH_3-CH_2-	Этил (Et)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	Пропенил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Пропил (Pr)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аллил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил (<i>i</i> -Pr)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропенил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Бутил (Bu)	$\text{HC}\equiv\text{C}-$	Этини́л
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	втор-Бутил (<i>s</i> -Bu)	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	Пропаргил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил (<i>i</i> -Bu)	C_6H_5-	Фенил (Ph)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-Бутил (<i>t</i> -Bu)	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	Толил (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	Пентил (амил)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	Бензил (Bn)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил (изоамил)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	Стирил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил		

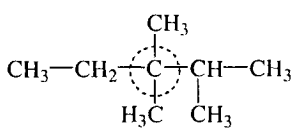
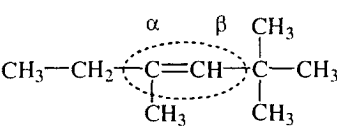
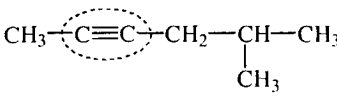
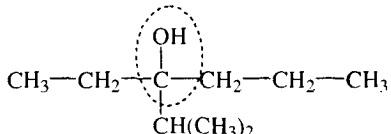
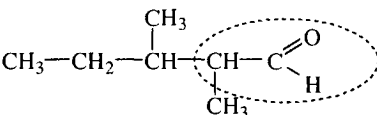
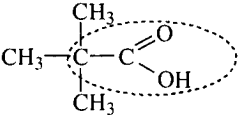
и универсальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

Для того чтобы назвать органическое соединение по систематической номенклатуре ИЮПАК², нужно:

- 1) выбрать родоначальную структуру;
- 2) выявить все имеющиеся в соединении функциональные группы;
- 3) установить, какая группа является *старшей* (см. табл. 1.4); название

² Бокий Г.Б., Голубкова Н.А. Введение в номенклатуру ИЮПАК: Как назвать химическое соединение/Под ред. В.М. Потапова. М.: Наука, 1989. С. 65–161.

Таблица 1.3. Названия органических соединений некоторых классов по рациональной номенклатуре

Класс	Соединение – основа названия	Примеры
Насыщенные углеводороды	CH_4 метан	 диметилэтилпропилметан
Ненасыщенные углеводороды	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен	 α -метил- α -этил- β -трет-бутилэтилен
Ацетиленовые углеводороды	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ ацетилен	 метилизобутилацетилен
Спирты	CH_3OH карбинол	 Этилпропилизопропилкарбинол
Альдегиды	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ уксусный альдегид	 метил-втор-бутилуксусный альдегид
Кислоты	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ уксусная кислота	 триметилуксусная кислота

этой группы отражается в названии соединения в виде *суффикса* и его ставят в конце названия соединения; все остальные группы дают в названии в виде *префиксов* (приставок);

4) обозначить ненасыщенность соответствующим суффиксом (*-ен* или *-ин*), а также префиксом (*дегидро-*, *тетрагидро-* и др.);

5) пронумеровать главную цепь, придавая старшей группе *наименьший* из номеров;

Таблица 1.4. Наиболее важные функциональные группы, которые могут быть представлены в названиях органических соединений как префиксами, так и суффиксами (приведены в порядке убывания старшинства)

Название класса	Формула группы	Название группы	
		в виде префикса	в виде суффикса
Катионы	$\overset{\oplus}{-X}$ $(-\overset{\oplus}{NR_3}, -\overset{\oplus}{OR_2})$	онио-	-оний
Карбоновые кислоты	$-COOH$	карбокси-	-овая кислота (карбоновая кислота)
Сульфокислоты	$-SO_3H$	сульфо-	-сульфоновая кислота
Производные кислот:			
ангидриды	$(-CO)_2O$	-	-ангидрид
сложные эфиры	$-COOR$	алкоксикарбонил-	-оат
галогенангидриды	$-COCl$	хлорформил-	-оилхлорид
амиды	$-CONH_2$	карбамоил-	-амид
нитрилы	$-C\equiv N$	циан-	-нитрил
Альдегиды	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\ \\ H \end{array}$	формил-	-аль (карбальдегид)
Кетоны	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	оксо-	-он
Спирты	$-OH$	гидрокси-	-ол
Тиолы	$-SH$	меркапто-	-тиол
Амины	$-NH_2$	амино-	-амин
Имины	$=NH$	имино-	-имин
Простые эфиры	$-OR$	алкокси-	-оксид (эфир)
Сульфиды	$-SR$	алкилтио-	-сульфид
Галогенпроизводные	$-F, -Cl, -Br, -I$	галоген-	-галогенид
Нитрозопроизводные	$-NO$	нитрозо-	-
Нитропроизводные	$-NO_2$	нитро-	-

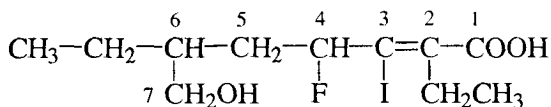
6) перечислить префиксы (приставки) в алфавитном порядке (при этом умножающие префиксы *ди-*, *три-* и т. д. не учитываются);

7) составить полное название соединения.

В этой главе обсуждаются лишь наиболее общие правила номенклатуры ИЮПАК. Более подробно о составлении названий органических соединений говорится в главах, посвященных отдельным классам.

Родона начальная структура – главная цепь в ациклической молекуле; циклическая или гетероциклическая система (или ее часть), лежащая в основе соединения.

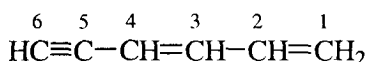
В *ациклических соединениях* главной цепью называют цепь углеродных атомов, составляющую основу названия и нумерации. В состав этой цепи обязательно должна входить старшая характеристическая группа. Главная цепь должна содержать наибольшее число заместителей, максимальное количество кратных (двойных и тройных) связей и должна быть наиболее длинной. Главную цепь нумеруют в соответствии с наименьшей суммой цифровых индексов, указывающих положения заместителей и кратных связей. Наименьшая сумма цифровых индексов – это ряд чисел, в котором первое отличающееся число должно быть наименьшим.



7-гидрокси-3-иод-4-фтор-2,6-диэтил-
2-гептеновая кислота

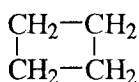
(в этой нумерации в главную цепь включены
старшая группа COOH
и один из заместителей – OH)

В случае кратных связей при одинаковых цифровых индексах двойных и тройных связей предпочтение отдается двойной связи.



1,3-гексадиен-5-ин

В *алициклических соединениях* главной цепью считают замкнутую цепь углеродных атомов. В названии этой цепи применяют префикс *цикло-*.



или



циклобутан

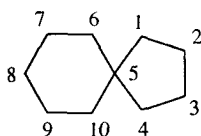


циклопентан



циклогексен

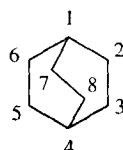
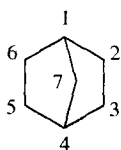
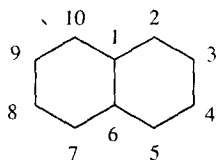
Углеводороды, содержащие два цикла, у которых один атом углерода – общий, имеют в названии префикс *спиро-*.



спиро[4.5]декан

Цифры в квадратных скобках указывают, сколько углеродных атомов находится по каждую сторону от общего (узлового) атома углерода.

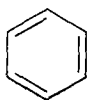
Если в соединениях два цикла имеют два или больше общих углеродных атомов, то их называют **бициклоалканами** (или **мостиковыми углеводородами**).



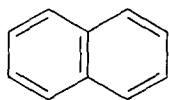
бицикло[4.4.0]декан бицикло[2.2.1]гептан бицикло[2.2.2]октан

В квадратных скобках цифрами указывают число атомов углерода в мостиках, соединяющих узловые углеродные атомы циклов.

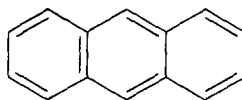
В основе названий **ароматических углеводородов** лежат тривиальные названия.



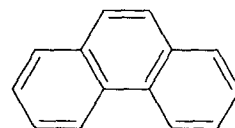
бензол



нафталин



антрацен



фенантрен

В **гетероциклических соединениях** за основу берут название соответствующего гетероцикла.



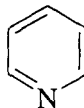
фуран



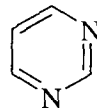
пиррол



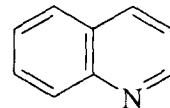
тиофен



пиридин

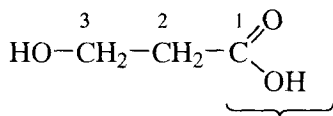


пиримидин



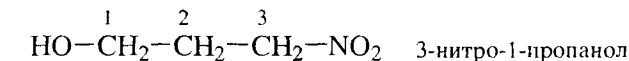
хинолин

При выборе старшей группы важно старшинство заместителей относительно друг друга. Функциональные группы в порядке убывания старшинства перечислены в табл. 1.4. Там же указано, какое название получает функциональная группа в зависимости от ее места (в виде префикса или суффикса) в полном названии соединения.



3-гидроксипропановая кислота

старшая группа

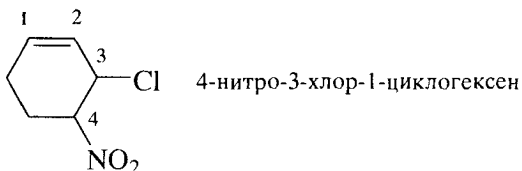


3-нитро-1-пропанол

старшая группа

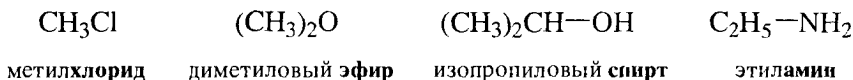
После того как определена родоначальная структура, выбрана старшая группа (обозначается суффиксом), проведена нумерация, выявлены другие

группы, составляют полное название. При этом цифровые индексы (локанты), указывающие положение заместителей и кратных связей, дают *перед* префиксом и *перед* суффиксом.



1.2.4. Радикало-функциональная номенклатура

Эта система использует те же приемы, что и рациональная, но не содержит суффиксов. По этой номенклатуре роль суффикса играет название класса соединения.



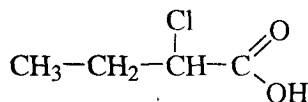
1.3. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

1.3.1. Атомные орбитали

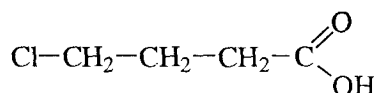
В отличие от неорганических соединений, для которых характерны ионные связи, органическим соединениям присущи ковалентные связи. Природа ковалентной связи в настоящее время интерпретируется в рамках двух подходов. В основе первого подхода лежат правило октетов Г. Льюиса и представление об электронных эффектах. Второй подход основан на квантово-химическом представлении природы ковалентной связи.

Структурная теория А.М. Бутлерова заложила основы для объяснения взаимного влияния атомов в молекуле. Однако за черточками-связями в структурных формулах химии XIX в. не могли предполагать наличие электронов. В частности, объясняя возможность существования структурных изомеров – соединений, имеющих одинаковый элементный состав, но различные структурные формулы и свойства, – теория Бутлерова не могла объяснить, почему тот или иной изомер обладает соответствующими свойствами.

Например, из структурной теории Бутлерова никак не следовало, что 2-хлорбутановая кислота должна быть почти на два порядка сильнее 4-хлорбутановой кислоты.



2-хлорбутановая кислота
($K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$)



4-хлорбутановая кислота
($K_a = 3,0 \cdot 10^{-5}$)

Ситуация изменилась после открытия электронов (Дж. Томсон, 1897г.) и работ Г. Льюиса (1916 г.): под черточкой в структурной формуле химии стали понимать пару электронов.

Наиболее полное понимание природы химической связи оказалось возможным, однако, лишь после создания квантовой механики (работы Н. Бора, Л. де Бройля, Э. Шрёдингера и других). Согласно квантово-механическим представлениям, электроны в атомах находятся на атомных орбиталях. **Атомная орбиталь** (АО) – понятие, принятое для обозначения наиболее вероятной области нахождения электронов в атоме. В физическом понимании каждая АО представляет собой волновую функцию. Она описывается собственным набором квантовых чисел и для атома водорода может быть выражена математической функцией. Атом каждого элемента обладает орбиталями лишь определенного типа и числа.

Ниже даны условные графические представления орбиталей атомов элементов 2-го периода и наборы квантовых чисел, описывающих эти орбитали.

Главное квантовое число n определяет размер и энергию АО; оно может принимать целочисленные значения, а его максимальное значение для данного элемента определяется номером периода.

Побочное (азимутальное) квантовое число l определяет форму АО: $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$.

Магнитное квантовое число m определяет пространственную ориентацию АО: $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

Тип АО Значения квантовых чисел

	n	l	m
1s-орбиталь	1	0	0
2s-орбиталь	2	0	0
2p _x -орбиталь	2	1	1
2p _y -орбиталь	2	1	-1
2p _z -орбиталь	2	1	0

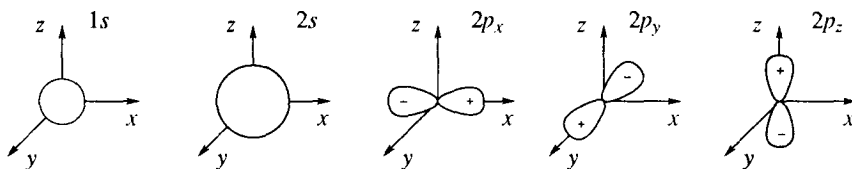


Таблица 1.5. Заполнение электронами орбиталей атомов различных элементов

Элемент	Электронная конфигурация атома	Число орбиталей валентного слоя	Число валентных электронов
H	$1s^1$	1	1
He	$1s^2$	1	2
Li	$1s^2 2s^1$	4	1
Be	$1s^2 2s^2$	4	2
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	4	3
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	4
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	4	5
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	6
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	4	7
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	4	8

Независимо от значения n s -орбиталь всегда обладает сферической симметрией (форма шара) относительно ядра атома: волновая функция s -орбитали положительна во всей области пространства.

p -Орбиталь имеет форму гантели (объемная «восьмерка»). В атоме все три p -орбитали расположены взаимно перпендикулярно. У каждой p -орбитали есть узловая плоскость (соответственно yz , xz и xy), в которой ее волновая функция меняет свой знак.

Показанные выше изображения АО (и соответствующие им наборы квантовых чисел) справедливы независимо от того, имеются на АО один или два электрона, или не имеется ни одного.

В образовании химических связей принимают участие лишь электроны, занимающие АО с главным квантовым числом n , равным номеру периода, т.е. **валентные электроны** – электроны, находящиеся во **внешних (валентных) слоях** атомов. И еще одно важное положение здесь уместно подчеркнуть:

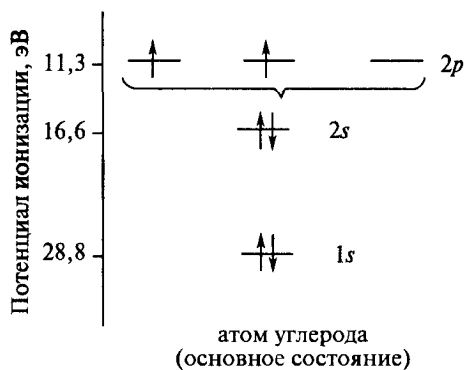


Рис. 1.1. Значения потенциалов ионизации (I) атома углерода

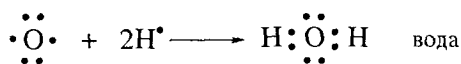
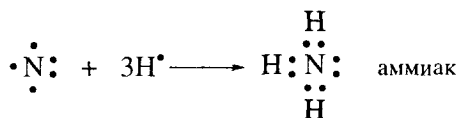
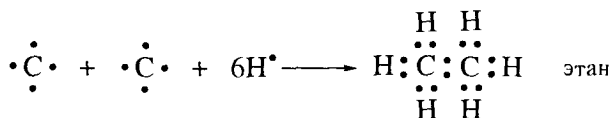
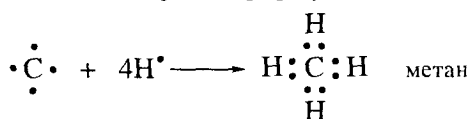
в образовании ковалентных связей принимают участие как чистые (негибридизованные), так и смешанные (гибридные) атомные орбитали (подробнее о гибридизации АО см. в разд. 1.4). Заполнение электронами орбиталей и число валентных электронов атомов различных элементов приведены в табл. 1.5.

Число орбиталей в валентном слое атома данного элемента определяется значением n^2 , а число электронов в валентном слое атома равно номеру группы.

Предпочтительность орбиталей валентного слоя для связывания определяется тем, что электроны внутренних слоев очень прочно связаны с ядром и имеют высокие потенциалы ионизации. На рис. 1.1 сравниваются энергии электронов, находящихся на различных АО углерода (указаны значения соответствующих потенциалов ионизации).

1.3.2. Правило октетов и формулы Льюиса

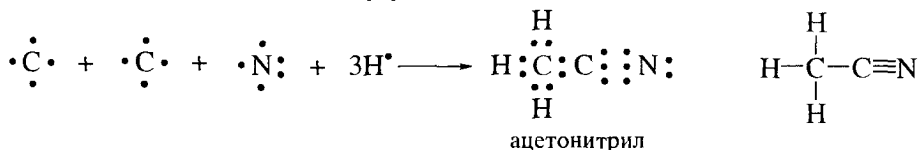
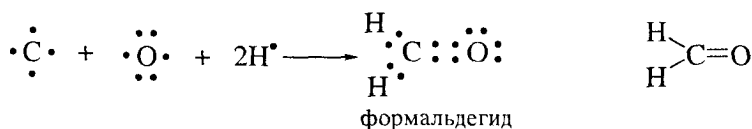
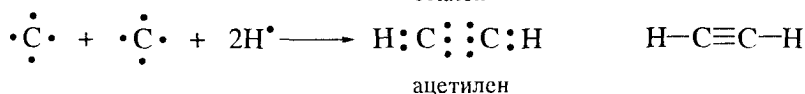
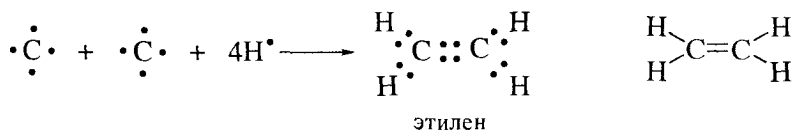
В 1915–1916 гг. В. Коссель и Г. Льюис предположили, что связи между атомами в органических молекулах имеют ковалентный характер и осуществляются за счет обобщенных пар электронов. Они полагали, что каждый из атомов, связанных ковалентной связью, вносит в нее по одному электрону. Льюис впервые сформулировал **правило октетов**: каждый атом стремится к заполнению вокруг себя устойчивой оболочки инертного газа. Для атома водорода такой оболочкой является двухэлектронная оболочка гелия; для атомов 2-го периода – восьмиэлектронная оболочка неона. Каждый электрон в формуле Льюиса изображают точкой.



Формулы, показывающие число электронов в связях и неподеленные электронные пары (НЭП) на гетероатомах, получили название «**формулы Льюиса**».

Такие формулы могут быть составлены и для соединений с кратными связями. При этом должно соблюдаться основное правило: каждой черточке в структурной формуле соответствует пара электронов в формуле Льюиса.

Ниже для ряда простых молекул сравниваются формулы Льюиса и структурные формулы.



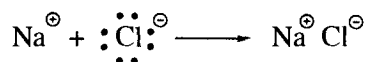
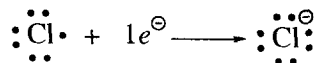
Формулы Льюиса показывают, что кратные связи содержат четыре (двойная связь) или шесть (тройная связь) электронов.

1.3.3. Способы образования ковалентной связи

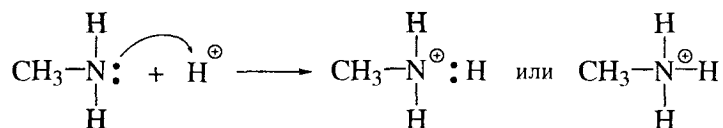
После создания квантово-механической модели строения атома, с некоторыми положениями которой мы познакомились в разд. 1.3.1, процесс образования ковалентной связи обуславливают возможностью перекрывания атомных орбиталей. Локализация электронов в области **перекрывания атомных орбиталей** ведет к энергетической стабилизации системы двух атомов по сравнению с их состоянием в изолированном виде, т. е. к возникновению **ковалентной связи** (подробнее о квантово-механическом толковании природы ковалентной связи см. в разд. 1.8).

В наиболее общем случае каждый из атомов, участвующих в образовании связи, имеет на соответствующей орбитали один электрон, который и вносится этим атомом в ковалентную связь. Особо следует подчеркнуть, что **передача одного электрона от атома в ковалентную связь не сопровождается появлением заряда на этом атоме**. Это принципиально отличает ковалентную связь от ионной связи, при образовании которой передача одного электрона от одного атома к другому сопровождается

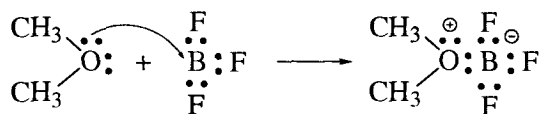
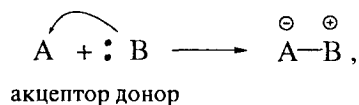
появлением зарядов, как это имеет место, например, в молекуле хлорида натрия.



Ковалентная связь в органической молекуле может быть образована за счет пары электронов только одного атома.

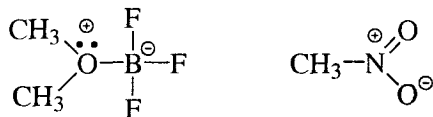


Если образование связи сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах



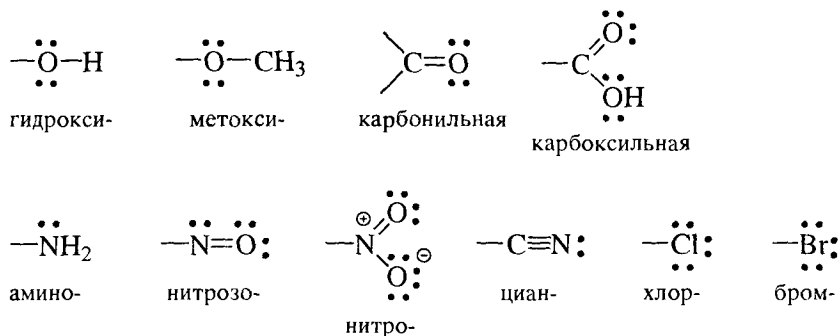
(атом бора имеет только три электрона в валентном слое и одну вакантную орбиталь)

то такие ковалентные связи называют **донорно-акцепторными**, или **сепиполярными, связями**; для их обозначения также применяют черточки.



1.3.4. Заряды на атомах

Как видим, образование ковалентной связи за счет НЭП одного из атомов ведет к появлению зарядов. Этим, в частности, объясняются формальные заряды на атомах азота и кислорода нитрогруппы. Далее показаны функциональные группы с указанием НЭП и зарядов на соответствующих атомах.

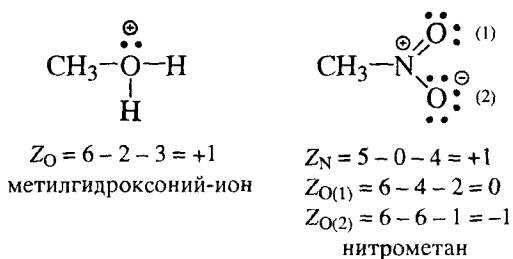
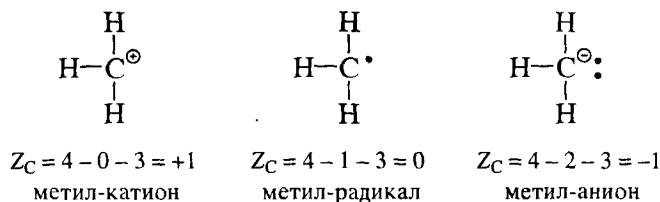


Практическая ценность формул Льюиса состоит в том, что они позволяют легко подсчитывать заряды (Z) на атомах. Для этого предложено следующее эмпирическое соотношение:

$$Z = G - N - B,$$

где G – число валентных электронов (номер группы) у атома,
 N – число неподеленных электронов,
 B – число двухэлектронных связей.

Ниже показано применение этого соотношения.



1.4. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И ФОРМА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Анализ структурной формулы органического соединения позволяет не только определить содержащиеся в нем функциональные группы и установить, к какому классу это соединение относится, но и сделать заключение о геометрической форме его молекулы.

Чтобы ответить на вопрос о пространственном строении молекулы, надежнее было бы воспользоваться результатами экспериментальных измерений длин связей и углов между ними. Часто, однако, пространственная структура молекул или их фрагментов может быть оценена а priori. Например, знание гибридизации орбиталей атомов, образующих молекулы и ионы, позволяет прогнозировать их форму и, наоборот, знание геометрии частиц позволяет делать выводы о гибридизации атомов, образующих эти частицы.

Структурная формула, дополненная обозначением НЭП гетероатомов, однозначно определяет и форму органической молекулы. В 1972 г. Р. Гиллеспі сформулировал *теорию отталкивания валентных электронных пар* (ОВЭП). Эта теория устанавливает зависимость между геометрией молекулы и отталкиванием пар электронов, как неподеленных, так и участвующих в образовании связей: молекула стремится принять форму, в которой отталкивание электронных пар связей и НЭП является минимальным.

В основе теории ОВЭП лежит концепция *гибридизации атомных орбиталей* (Л. Полинг, 1931.).

Одно из определений гибридизации атомных орбиталей гласит: «Гибридизация – это способ, с помощью которого молекула принимает геометрию, обусловленную отталкиванием валентных электронных пар». В этом контексте sp^3 -гибридизация может быть определена как концепция, призванная объяснить эквивалентность С–Н-связей в метане.

Согласно современному определению, гибридизация – смешение валентных (внешних) орбиталей и выравнивание их по форме и энергии.

Теория ОВЭП и концепция гибридизации органично связаны. Эта связь иллюстрируется рядом правил.

1.4.1. sp^3 -Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно четырем, то атом стремится к их *тетраэдрической ориентации*. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна sp^3 -гибридизация его орбиталей. В соответствии с этим четыре С–Н-связи метана образуют тетраэдр; они направлены под углом $109,5^\circ$ одна к другой, а атом углерода находится в sp^3 -гибридизации. Схема формирования sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода в молекуле метана представлена на рис. 1.2.

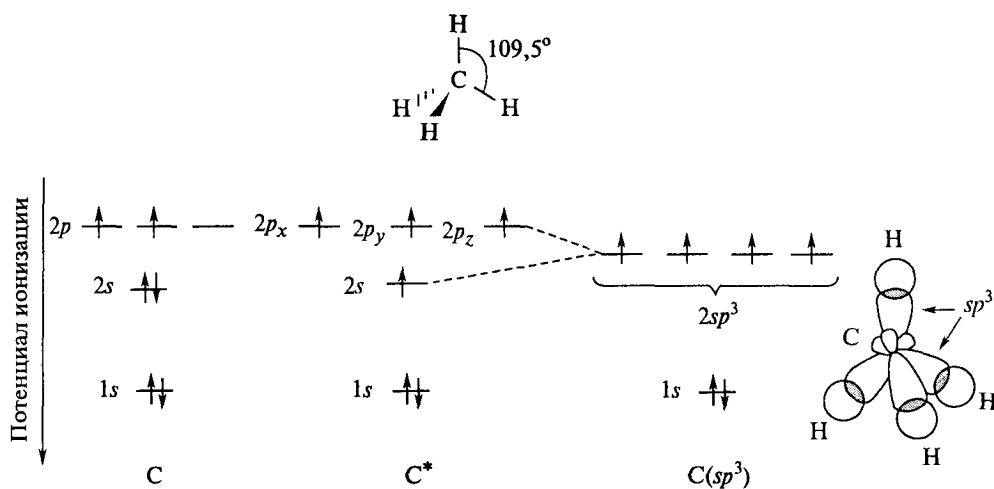
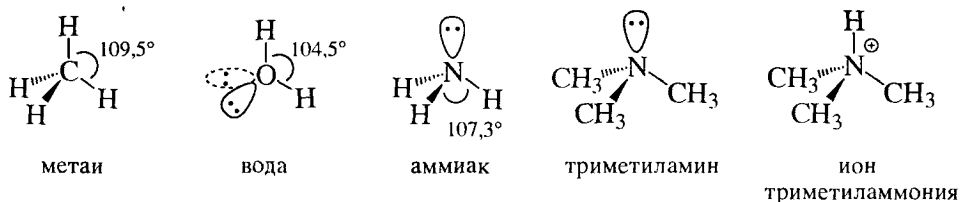


Рис. 1.2. Схема формирования sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель метана

Четыре гибридные орбитали атома углерода, перекрывающиеся в молекуле метана с s -орбиталями атомов водорода, образуют **σ -орбитали**. Связи, возникшие в результате перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов, называют **σ -связями**. Электроны C–H-связей в молекуле метана находятся, таким образом, на σ -орбиталях.

Состояние, близкое к состоянию sp^3 -гибридизованного атома углерода, характерно и для атомов других элементов, имеющих в органических молекулах число связей и НЭП, равное четырем.



Поскольку НЭП более диффузны (занимают больший объем), чем электронные пары связей, углы между связями N–H и O–H несколько меньше, чем тетраэдрические (109,5°). В соответствии с этим считается, что сила отталкивания электронных пар уменьшается в направлении:

неподеленные электронные пары > электронные пары связей.

1.4.2. sp^2 -Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно трем, то атом стремится к их **тригональной ориентации**. В этой ориентации оттал-

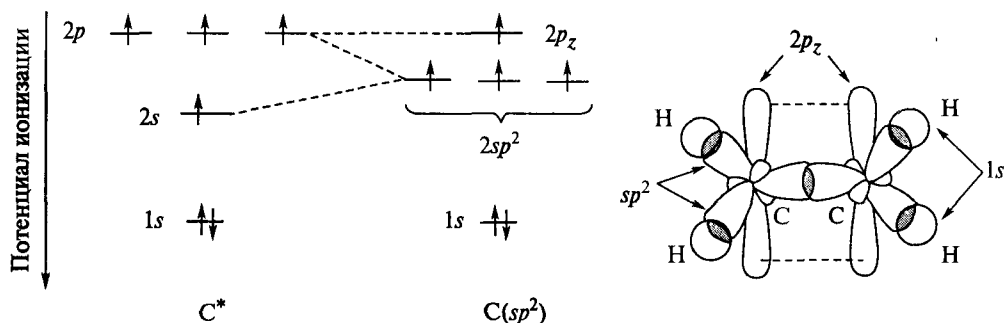
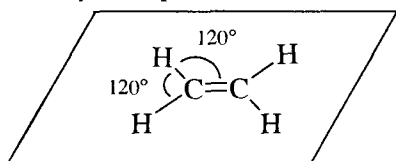


Рис. 1.3. Схема формирования sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель этилена

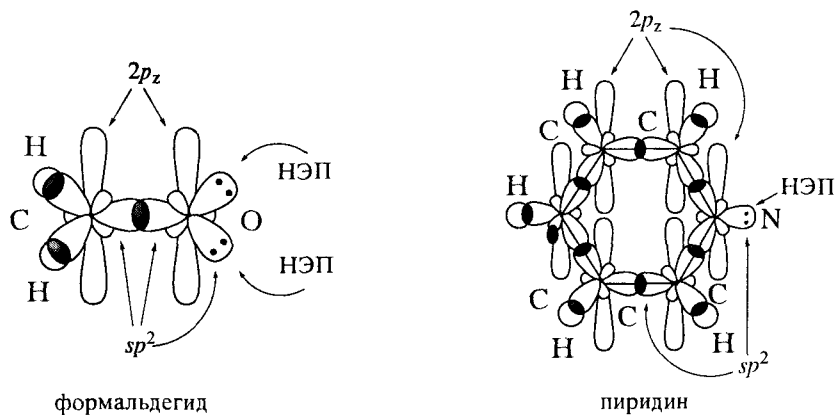
кивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна sp^2 -гибридизация его орбиталей.

В соответствии с этим правилом все атомы в молекуле этилена лежат в одной плоскости, углы между связями равны 120° , а атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации.



На рис. 1.3 показаны формирование sp^2 -гибридных АО атома углерода и атомно-орбитальная модель этилена.

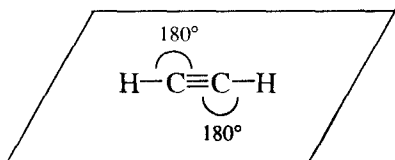
Связи, находящиеся в плоскости молекулы этилена, являются σ -связями. $2p_z$ -Орбитали атомов углерода перпендикулярны плоскости молекулы; они негибридизованы и образуют π -связь. Тригональная направленность связей и НЭП характерна и для других функциональных групп, содержащих двойные связи; в каждой из них соответствующие атомы находятся в sp^2 -гибридизации. Ниже показано формирование связей в молекулах формальдегида и пиридина.



1.4.3. *sp*-Гибридизация

Если число связей и НЭП у атома в молекуле или частице равно двум, то атом стремится к их *дигональной ориентации*. В этой ориентации отталкивание электронов связей и НЭП является минимальным, а для атома характерна *sp-гибридизация* его орбиталей.

В соответствии с этим правилом все атомы в молекуле ацетилена лежат на одной прямой, углы между связями равны 180° , а атомы углерода находятся в *sp*-гибридизации.



На рис. 1.4 показаны схема *sp*-гибридизации атома углерода и атомно-орбитальная модель ацетилена.

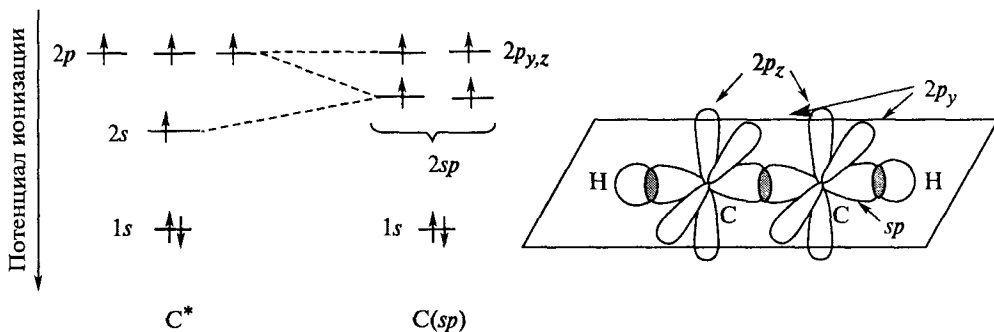


Рис. 1.4. Схема формирования *sp*-гибридных орбиталей атома углерода и атомно-орбитальная модель ацетилена

И в других линейных молекулах, содержащих тройные связи, σ -связи образованы *sp*-орбиталями, находящимися на оси молекулы, а π -связи образованы $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталями, перпендикулярными оси молекулы (циановодород $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, нитрилы $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$).

1.4.4. Что говорит структурная формула об органическом соединении

Теперь мы знаем об органическом соединении из его структурной формулы еще больше: принадлежность к классу, наличие НЭП и зарядов на атомах, геометрию молекулы и тип гибридизации АО. Убедимся в этом на примере ключевых органических соединений.

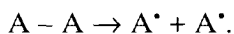
1.5. ПАРАМЕТРЫ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Параметры, характеризующие ковалентные связи, весьма многообразны. В этом разделе рассмотрены наиболее важные параметры, в первую очередь параметры, определяющие свойства молекул, в том числе их реакционную способность.

1.5.1. Энергия связи

Энергия связи представляет собой среднюю величину энергии, требуемую для гомолитического разрыва связи (энергия диссоциации).

Гомолитическим называют **разрыв** ковалентной связи, в результате которого каждый из атомов, участвующих в ее образовании, сохраняет один электрон.



Этот способ следует отличать от **гетеролитического разрыва**, в результате которого один из атомов, участвующих в ее образовании, сохраняет оба электрона.

Энергия диссоциации молекулы A_2 противоположна по знаку энергии, выделяющейся при образовании этой молекулы из атомов.

Ниже приведены значения энергии некоторых связей.

Связь	C-F	C-Cl	C-Br	C-I	>C-C<	>C=C<	$\text{-C}\equiv\text{C-}$
Энергия связи, кДж/моль	485	330	276	218	347-356	611-632	837
(ккал/моль)	(116)	(79)	(66)	(52)	(83-85)	(146-151)	(200)

Из этих значений следует ряд закономерностей:

- 1) повышение кратности увеличивает энергию связи;
- 2) π -связь менее прочна, чем σ -связь; например, в молекуле этилена энергия π -связи равна:

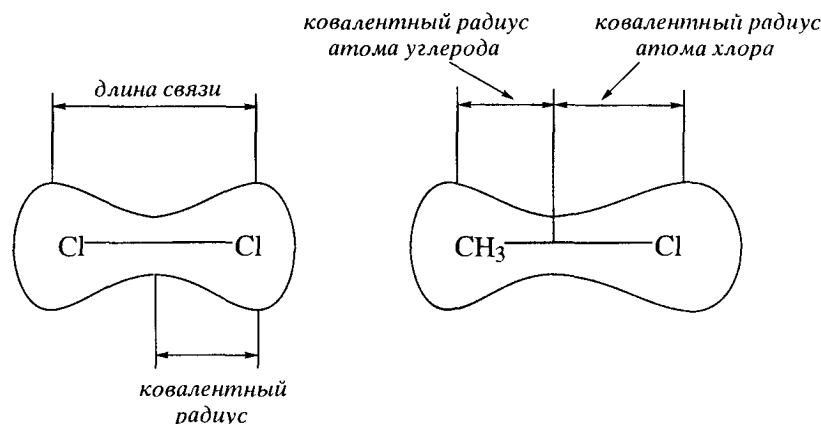
$$611 (146) - 347 (83) = 264 \text{ кДж/моль (63 ккал/моль)}.$$

энергия энергия энергия
C=C-связи σ -C-C-связи π -C=C-связи

1.5.2. Длина связи. Ковалентный радиус атома

Длину связи удобнее всего определять на примере двухатомных молекул. Поскольку атомы в молекулах колеблются вдоль линий связей, под **длиной связи** следует понимать равновесное расстояние между центрами

атомов³. Половина длины ковалентной связи в симметричной молекуле, например Cl—Cl, называется **ковалентным радиусом** атома элемента.



С ростом порядкового номера элемента ковалентный радиус его атома возрастает, а длины соответствующих связей увеличиваются.

Связь	Длина связи, нм	Связь	Длина связи, нм
C—F	0,138	C—Br	0,194
C—Cl	0,178	C—I	0,214

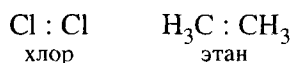
Изменение гибридизации орбиталей атома ведет к изменению его ковалентного радиуса.

Соединение	Связь	Длина связи, нм	Связь	Длина связи, нм
CH ₃ —CH ₃	C _{sp³} —C _{sp³}	0,154	C _{sp³} —H	0,111
CH ₂ =CH ₂	C _{sp²} —C _{sp²}	0,134	C _{sp²} —H	0,110
HC≡CH	C _{sp} —C _{sp}	0,120	C _{sp} —H	0,108

1.5.3. Полярность связи

По правилу октетов Льюиса, каждый из атомов, связанных ковалентной связью, вносит в нее по одному электрону. Однако лишь в некоторых ковалентных связях пара электронов равномерно распределена в области перекрывания орбиталей между атомами. Такое распределение электронов характерно прежде всего для молекул, в которых имеются связи между одинаковыми атомами.

³ Длины ковалентных связей обычно определяют рентгеноструктурным анализом (в твердой фазе) или электронографически (в газовой фазе).



Поэтому ковалентные **связи** Cl–Cl и C–C, например, в молекулах хлора и этана являются **неполярными**. Кроме C–C-связей в углеводородах к неполярным часто относят и C–H-связи. Однако эти связи правильнее рассматривать как малополярные.

Связи атома углерода с атомами большинства элементов являются **полярными**: пара электронов в них смещена в сторону более электроотрицательного атома.



Электроотрицательность – способность атома притягивать электроны собственной электронной оболочки: чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее притяжение между ядром и внешними (валентными) электронами.

Известно несколько шкал электроотрицательности. Наиболее распространена шкала Полинга (табл. 1.6).

Сравнение значений электроотрицательности атомов, образующих связь, позволяет оценить **полярность** этой **связи**. Например, степень полярности может быть рассчитана по эмпирическим формулам. Одна из таких формул основывается на значениях электроотрицательности атомов.

$$\text{Степень полярности} = 16(\chi_A - \chi_B) + 3.5(\chi_A - \chi_B)^2.$$

Полярность связи, таким образом, понимают как меру смещения электронной плотности к одному из атомов, происходящего вследствие различий величин их электроотрицательности.

Таблица 1.6. Значения относительной электроотрицательности некоторых элементов по Полингу

I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
						I 2,5

Таблица 1.7. Характеристика связей наиболее важных функциональных групп

Тип связи	Среднее значение энергии связи E , кДж/моль (ккал/моль)	Длина связи r , Å	Дипольный момент μ , D ^{*1}	Поляризуемость R^{*2} , см ³	Примеры соединений
C—C	347–356 (83–85)	1,54	0	1,30	Этан
C=C	611–632 (146–151)	1,34	0	4,17	Этилен
C≡C	833–837 (199–200)	1,20	0	5,87	Ацетилен
C _{sp³} —H	402–423 (96–101)	1,11	0,4	1,68	Метан, этан
C _{sp²} —H	427–435 (102–104)	1,10	0,64–0,70	—	Этилен, бензол
C _{sp} —H	—	1,08	1,05–1,10	—	Ацетилен
C—F	427–485 (102–116)	1,38	1,41	1,44	CH ₃ —F
C—Cl	330 (79)	1,78	1,90	6,51	CH ₃ —Cl
C—Br	276 (66)	1,93	1,80	9,38	CH ₃ —Br
C—I	218 (52)	2,14	1,25	14,61	CH ₃ —I
C _{sp³} —O	356–381 (85–91)	1,41	0,7–1,1	1,54	Этанол, диметиловый эфир
C=O	724–757 (173–181)	1,20	2,4–2,7	3,32	Формальдегид, муравьиная кислота
C _{sp³} —N	289–314 (69–75)	1,47	0,45	1,57	Метиламин
C=N	314 (143)	1,28	0,90	3,76	Оксимы, имины
C≡N	854 (204)	1,17	3,1–3,6	4,82	Ацетонитрил
H—O	460–464 (110–111)	0,96	1,51	1,66	Спирты
H—N	389 (93)	1,03	1,31	1,76	Метиламин

*¹ Положительный конец диполя находится слева.*² Рефракция связей по Фогелю.

Величины полярности связей оценены и по экспериментальным данным, в частности на основе измерения значений дипольных моментов.

Соединение	μ , D	r , Å	Степень полярности, %
CH ₃ —F	1,41	1,38	32
CH ₃ —Cl	1,90	1,78	9
CH ₃ —Br	1,80	1,93	5

Дипольный момент μ – функция длины связи (r) и заряда (q) на связанных атомах (измеряется в дебаях и кулонметрах):

$$\mu = qr.$$

Дипольный момент – векторная величина, имеет направление от положительного к отрицательному заряду и изображается стрелкой над связью. Например, дипольные моменты связей C–N и C–O в молекулах метиламина и метанола показаны ниже

Соединение	μ , D	Соединение	μ , D
$\text{CH}_3\text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	0,45	$\text{CH}_3\text{—}\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	1,1

Значения дипольных моментов различных функциональных групп, также как и другие характеристики ковалентных связей, приведены в табл. 1.7.

1.5.4. Поляризуемость связи

Аналогично тому, как поляризуются электронные оболочки атомов при их сближении, поляризуются и электронные облака связей в молекулах под действием внешнего электрического поля, химического реагента или растворителя. Соответствующую способность связи называют **поляризуемостью связи**.

Поляризуемость связей в молекуле оценивают величиной молекулярной рефракции (MR_D), определяемой экспериментально на основании таких физических констант органических соединений, как показатель преломления n_D^{20} и плотность d .

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где $n = n_D^{20}$ – показатель преломления, d – плотность, M – молекулярная масса.

MR_D является суммой атомных рефракций (AR) или рефракцией связей (R), т. е. представляет собой аддитивную величину.

$$MR_D = \sum AR.$$

1.5.5. Ван-дер-ваальсов радиус атома

Определение поляризуемости ковалентной связи позволяет ввести понятие «**ван-дер-ваальсов радиус**». С этой целью попытаемся ответить на во-

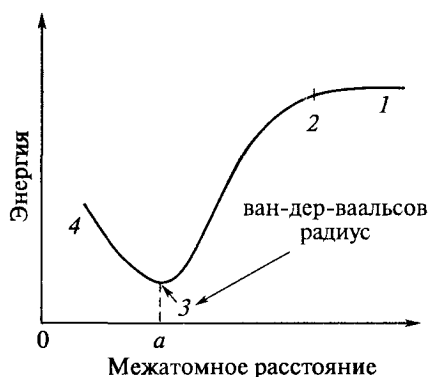


Рис. 1.5. Кривая изменения потенциальной энергии системы двух сближающихся атомов

прос: до какой степени могут сблизиться атомы, если они не связаны ковалентно? Ответ на этот вопрос дает кривая потенциальной энергии системы двух сближающихся атомов (энергетический профиль), которая отражает изменение энергии при сближении двух атомов (рис. 1.5).

Когда атомы значительно удалены, они не могут влиять друг на друга (участок 1–2). При сближении атомов их электронные оболочки (и атомы в целом) поляризуются: образовавшиеся таким образом диполи притягиваются друг к другу. Это притяжение определяется дисперсионными силами Лондона и обуславливает участок 2–3. Минимум 3 на энергетической кривой соответствует состоянию устойчивой молекулы. При дальнейшем сближении атомов энергия системы резко возрастает (участок 3–4).

Расстояние 0– a , соответствующее минимуму на кривой энергии, является минимально возможным расстоянием, при котором ковалентно несвязанные атомы могут существовать, не испытывая разъединяющего отталкивания. Половина расстояния, разделяющего атомы в точке a , определяется как ван-дер-ваальсов радиус атома. Таким образом, ван-дер-ваальсов радиус атома больше, чем его ковалентный радиус, и характеризует эффективный размер атома или группы. Значения ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов сравниваются в табл. 1.8 (подробнее о природе межмолекулярных сил см. в разд. 1.8).

Таблица 1.8. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы (нм)

Атом или группа	Ковалентный радиус	Ван-дер-ваальсов радиус
Br	0,114	0,195
CH ₃	0,077	0,20
CH ₂	0,067	0,20
Cl	0,099	0,18
F	0,064	0,135
H	0,030	0,12
I	0,133	0,215
N	0,071	0,15
O	0,066	0,14

1.6. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. РЕЗОНАНС

После установления класса, к которому принадлежит данное соединение, составления его названия по одной из общепринятых систем номенклатуры, химик должен уметь определить качественную картину распределения электронной плотности в молекуле этого соединения. Знание электронных эффектов отдельных функциональных групп и в их взаимодействии, умение записывать резонансные структуры и для нейтральных молекул, и для ионов являются необходимыми условиями для выполнения указанной задачи.

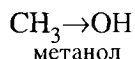
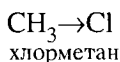
1.6.1. Индуктивный эффект

Смещение электронного облака в полярной ковалентной связи ведет к возникновению диполя. Такое смещение не локализовано в этой связи. Соответствующие смещения электронной плотности наблюдаются и в соседних связях. Смещение электронного облака вдоль линии σ -связи за счет различия в значениях электроотрицательности атомов получило название «*индуктивный эффект*» (позднелат. “inductivus” от лат. “inductio” – наведение, побуждение).

Индуктивный эффект имеет природу электростатического эффекта; он передается по линии связи и ведет к появлению дробных зарядов, обозначаемых δ^+ и δ^- . Степень смещения электронной плотности зависит от разности величин электроотрицательности соответствующих атомов.

Знак индуктивного эффекта обычно определяется относительно атома (или группы атомов), принятого за эталон. В качественных оценках его часто определяют относительно атома водорода, а при количественном рассмотрении за стандарт принята группа CH_3 . Индуктивный эффект изображают прямой стрелкой вдоль σ -связи, которая указывает направление смещения электронной плотности.

Заместители, притягивающие электроны к себе, проявляют $-I$ -эффект; их называют *электроноакцепторными*. Например, заместители F, Cl, Br, NH_2 , OH показывают $-I$ -эффект относительно CH_3 -группы:



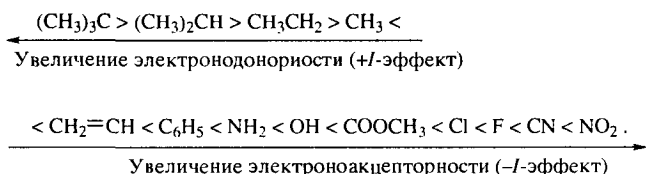
К электроноакцепторным относят также группы COOH , CHO , COOR , CN и NO_2 .

Заместители, отталкивающие электроны от себя, проявляют $+I$ -эффект; их называют *электронодонорными*. $+I$ -Эффект относительно группы CH_3 показывают, в частности, атомы металлов, а также разветвленные

алкильные группы:

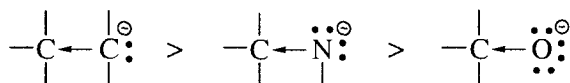


Количественно индуктивный эффект выражается величиной наведенного (индуцированного) дипольного момента. Значения дипольных моментов (см. табл. 1.7) показывают, что заместители различаются по силе индуктивного эффекта. Например, будучи присоединены к sp^3 -гибридизованному атому углерода, заместители по силе индуктивного эффекта располагаются в следующий ряд относительно метильной группы:

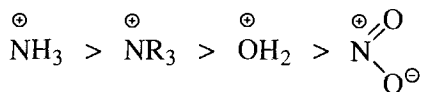


Обратите внимание! Заместители, в которых ключевым является sp^2 -гибридизованный атом углерода, – электроноакцепторы по сравнению с алкильными группами.

Отметим также, что атомы с целым отрицательным зарядом проявляют сильно выраженный +I-эффект:



а атомы с целым положительным зарядом – сильно выраженный -I-эффект:

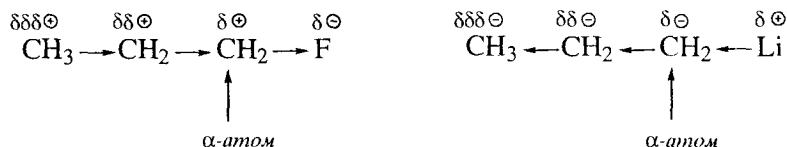


Индуктивный эффект функциональной группы получил количественное выражение в виде значения индукционной константы заместителя σ^* в рамках (σ -р-анализа) (изложение основ σ -р-анализа дано в разд. 20.11).

R	(CH ₃) ₃ C	C ₂ H ₅	CH ₃	H	NH ₂	OH	COOCH ₃	Cl	F	CN	NO ₂
σ^*	-0,30	-0,10	0,00	0,49	0,72	1,55	1,75	2,92	3,1	3,6	3,9

Чем более положительное значение имеет индукционная константа σ^* , тем более электроноакцепторной является данная функциональная группа (по ее индуктивному эффекту).

Индуктивный эффект передается по цепи σ -связей с затуханием и наиболее сильное влияние оказывает на α -углеродный атом.



Еще одним примером такого затухания являются значения pK_a α -, β - и γ -хлорбутановых кислот (разд. 1.11).

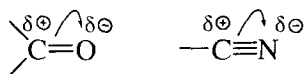
1.6.2. Эффекты сопряжения

Полярными являются и кратные связи между различными атомами.

Смещение σ -электронов (электронов, находящихся на σ -орбиталях) в кратных связях обозначают, как и в простых связях, прямой стрелкой.



Смещение π -электронов (электронов, находящихся на π -орбиталях) изображают изогнутыми стрелками.



Само собой разумеется, что значение дипольного момента функциональной группы, в которой имеются кратные связи, – результат действия смещений обоих типов. Более значительным является вклад смещения π -электронов, обладающих большей энергией и более высокой поляризуемостью. Вследствие этого значения дипольных моментов кратных связей заметно выше значений дипольных моментов простых связей.

Связь	μ , D	Связь	μ , D
$\text{---C} \rightarrow \text{OH}$	1,1	$\diagdown \text{C} = \text{O}$	2,7
$\text{---C} \rightarrow \text{NH}_2$	0,45	$\text{---C} \equiv \text{N}$	3,5

Способность электронов кратных связей к смещению особенно ярко выражена в соединениях, в которых кратные связи разделены одной простой связью. В таких соединениях возможно боковое перекрывание соседних

π- или p-орбиталей Соответствующие эффекты называют эффектами сопряжения, или мезомерными эффектами (М-эффекты), а связи – сопряженными.

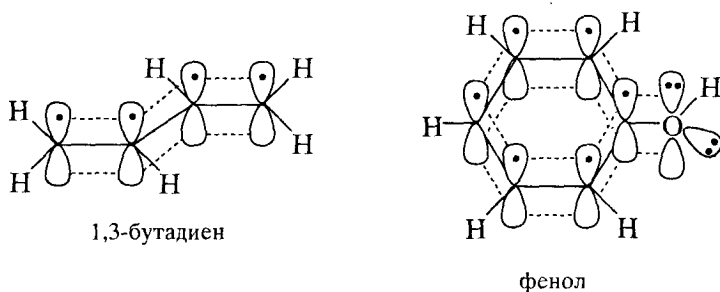
Эффекты сопряжения соседних π-связей показаны ниже для 1,3-бутадиена и бензола.



Соседние π-связи образуют плоскую замкнутую π-сопряженную систему.

Эффекты сопряжения характерны и для соединений, в которых сопряженными являются кратные связи и гетероатомы, имеющие НЭП. Благоприятные пространственные условия для делокализации π-электронов кратных связей и гетероатомов по схеме бокового перекрывания показаны на примере молекул 1,3-бутадиена и фенола.

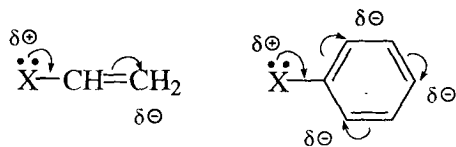
В эффектах сопряжения заместители, присоединенные к углеводородно-



му фрагменту, могут проявлять как электронодонорное, так и электроноакцепторное влияние.

Заместители, способные к полной или частичной передаче пары электронов в сопряженную систему, обладают **положительным эффектом сопряжения (+М-эффект)**.

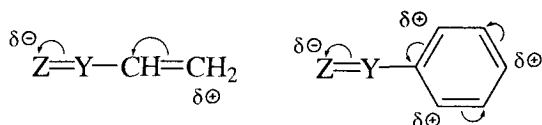
Заместители, поляризующие сопряженную систему в противоположном



+М-эффект заместителя X

направлении, характеризуются **отрицательным эффектом сопряжения** (**-M-эффект**).

Конечно, заместители, способные к эффекту сопряжения, одновременно



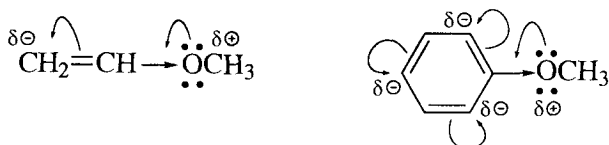
-M-эффект заместителя $Z = Y$

проявляют в соответствующих соединениях и индуктивный эффект. При этом M- и I-эффекты могут иметь как одинаковое, так и противоположное направление.

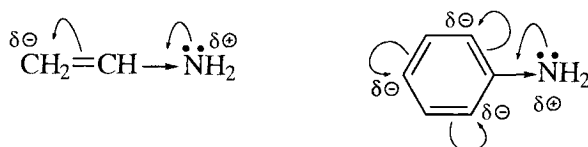
Комбинацию соответствующих прямых и изогнутых стрелок, понимае-



-M- и -I-эффекты формильной группы и цианогруппы



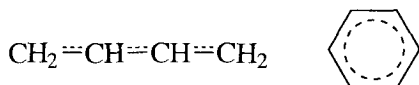
+M- и -I-эффекты метоксигруппы



+M- и -I-эффекты аминогруппы

мую как **делокализация** («размазывание») **электронной плотности** по нескольким атомам молекулы, иногда заменяют штриховым изображением.

И эти формулы, и показанные выше формулы с наборами прямых и изо-

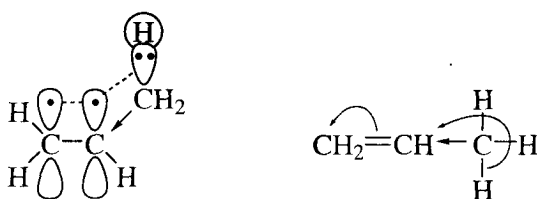


гнутых стрелок изображают мезомерное состояние электронов в молекулах. Их называют **мезомерными формулами**.

Вследствие эффекта сопряжения электроны кратных связей, а также

НЭП гетероатомов оказываются распределенными между более чем двумя атомами. Ковалентные связи в соответствующих соединениях называют **делокализованными**.

Делокализация электронной плотности в органической молекуле может осуществляться с участием электронов и σ -связей. Боковое перекрывание орбиталей σ -связей с соседними π -орбиталями называют **сверхсопряжением** (гиперконъюгация). Примером сверхсопряжения является взаимодействие σ -орбиталей алкильных групп (и прежде всего орбиталей C–H-связей метильной группы) с π -орбиталями. Эффект сверхсопряжения обозначают символом M_h (индекс “h” происходит от англ. “hyperconjugation” – гиперконъюгация). Различные обозначения этого эффекта показаны ниже для пропена.

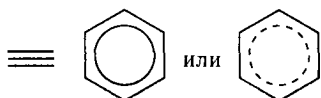
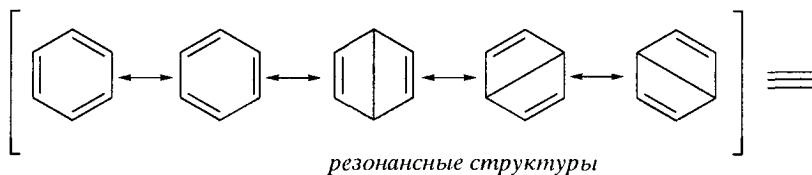


+I-эффект и $+M_h$ -эффект
группы CH_3 в пропене

1.6.3. Резонанс

Еще один способ обозначения делокализации сопряженных двойных связей и НЭП в органических молекулах дает **теория резонанса**. В рамках этого метода реальное распределение электронов сопряженных связей и НЭП изображают с помощью **резонансных структур**.

Характерным примером является применение резонансных структур для обозначения делокализации π -электронов в молекуле незамещенного бензола – ароматического соединения. Ниже показаны пять резонансных структур (взяты в квадратные скобки).

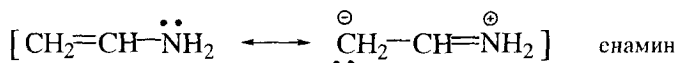
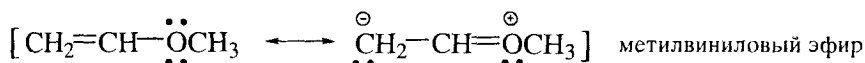
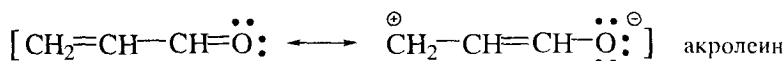
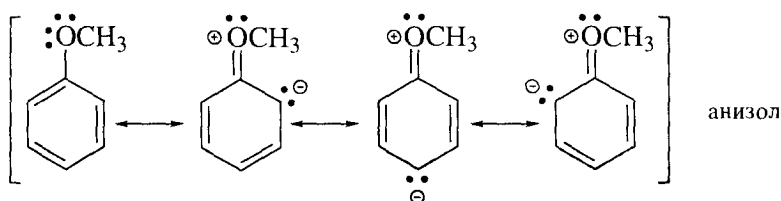


резонансный гибрид
формула формула
Полинга Робинсона

Реальную молекулу бензола обычно рассматривают как **резонансный гибрид**, в котором распределение электронной плотности является промежуточным между распределением электронной плотности в резонансных структурах. Как пример изображения резонансного гибрида выше показаны две формулы бензола: Полинга и Робинсона.

В терминах правила октетов и электронных эффектов формула Полинга, по-видимому, является наиболее удачным изображением особого **ароматического состояния связей** в молекуле бензола.

При помощи резонансных структур представляют делокализацию электронной плотности и в молекулах с гетероатомами, имеющими НЭП.



Обратите внимание! Мезомерные формулы, показанные на с. 65, и теория резонанса одинаково предусматривают делокализацию НЭП заместителей в замещенных бензолах по механизму сопряжения с активным участком только *орто*- и *пара*-положений бензольного кольца.

При написании резонансных структур следует соблюдать ряд правил:

- 1) атомы молекулы не меняют своего положения; изменяется лишь положение НЭП и π -электронов кратных связей;
- 2) каждая резонансная структура, приписываемая данному соединению, должна иметь одну и ту же сумму π -электронов (π -связей и НЭП гетероатомов);
- 3) между резонансными структурами ставят резонансную стрелку (\longleftrightarrow);
- 4) в резонансных структурах не принято обозначение электронных эффектов при помощи прямых и изогнутых стрелок;
- 5) набор резонансных структур молекулы, иона или радикала следует заключать в квадратные скобки.

В оценках эффективности резонансной стабилизации молекул и частиц, а также при сравнении относительных энергий различных резонансных структур необходимо иметь в виду следующее:

– энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из резонансных структур;

- чем больше резонансных структур можно написать для данной молекулы или частицы, тем она стабильнее;
- при прочих равных условиях более стабильными являются резонансные структуры с отрицательным зарядом на наиболее электроотрицательном атоме и с положительным зарядом на наиболее электроположительном атоме;
- резонансные структуры, в которых все атомы имеют октет электронов, более стабильны;
- максимальную стабильность имеют частицы, для которых резонансные структуры являются эквивалентными, т. е. имеют одинаковую энергию.

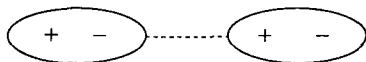
1.7. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

1.7.1. Дисперсионные взаимодействия

Мы подробно рассмотрели природу электронных эффектов, определяющих распределение электронной плотности (и зарядов) внутри органических молекул.

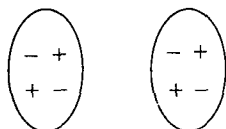
Важно учитывать существование и межмолекулярных взаимодействий в органических соединениях. Речь идет о взаимодействиях, которые не сопровождаются образованием новых ковалентных связей, но определяют силы притяжения между молекулами, а тем самым – фазовое состояние и физические свойства органических соединений. Эти силы притяжения имеют электрическую природу и обусловлены следующими составляющими.

Диполь-дипольные взаимодействия. Такие взаимодействия имеют место между полярными молекулами, обладающими постоянными значениями дипольных моментов. Их энергии не превышают 1 ккал/моль.

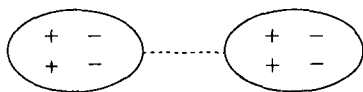


Дисперсионные взаимодействия. Многие органические соединения, особенно незамещенные углеводороды, являются неполярными. Их молекулы имеют близкие к нулю дипольные моменты, но способны к *дисперсионному взаимодействию*. Это взаимодействие обусловлено притяжением индуцированных диполей. Оно не имеет классического аналога и определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности.

Мгновенное распределение заряда внутри одной молекулы, характеризующее мгновенным дипольным моментом, индуцирует мгновенный дипольный момент в другой молекуле.



две молекулы имеют нулевые дипольные моменты
и не обнаруживают сил притяжения



две молекулы приобрели индуцированные дипольные моменты и притягиваются за счет дисперсионного взаимодействия

Силы притяжения между индуцированными диполями называют **силами Лондона**, или **дисперсионными силами**. Эти силы представляют собой один из типов ван-дер-ваальсовых сил, которые могут быть как притягивающими, так и отталкивающими и существуют между несвязанными атомами или молекулами (см. об этом в разд. 1.5). При наличии полярных связей в молекуле органического соединения между его молекулами могут также возникать взаимодействия «диполь – индуцированный диполь» (наряду с диполь–дипольными взаимодействиями). Энергия дисперсионных сил также мала (0,5–2,5 ккал/моль).

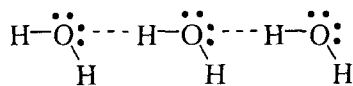
Упомянутые выше межмолекулярные взаимодействия составляют основу неспецифической сольватации органических соединений.

Накопление взаимодействий индуцированных диполей может быть причиной заметных изменений физических свойств органических соединений, и прежде всего их температур кипения и плавления.

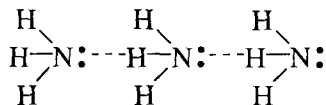
1.7.2. Водородные связи

Межмолекулярные взаимодействия трех упомянутых выше типов – «диполь–диполь», «диполь – индуцированный диполь» и «индуцированный диполь – индуцированный диполь» обеспечивают сравнительно невысокие энергии притяжения. Значительно более прочны **водородные связи**. Их энергии находятся в пределах 5–10 ккал/моль. Такие связи возникают между функциональными группами, содержащими «кислые» протоны (т. е. протоны OH- и NH-групп), и атомами, имеющими НЭП.

Классический пример сильных водородных связей между молекулами дает вода.



Менее прочные водородные связи имеются в аммиаке.



Водородные связи полностью отсутствуют в метане.

Именно поэтому эти три простейшие соединения, имеющие почти оди-

наковую молекулярную массу, сильно различаются по температурам кипения.

Соединение	CH ₄ (метан)	NH ₃ (аммиак)	H ₂ O (вода)
Т. кип., °C	-160	-33	100

Таким образом, эффекты межмолекулярных взаимодействий объясняют способность низкомолекулярных соединений существовать в виде жидких и твердых веществ.

Конечно, указанные выше взаимодействия между молекулами возможны и внутри молекул, если они содержат соответствующие функциональные группы и фрагменты. Особенно это относится к высокомолекулярным соединениям. Водородные связи, взаимодействия «диполь–диполь», «диполь – индуцированный диполь» и дисперсионные силы в значительной мере определяют пространственную форму сложных биологически важных соединений, в частности белков и углеводов (подробнее об этом см. в гл. 27).

1.8. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В органической химии применяют еще один подход к описанию ковалентной связи – *теорию молекулярных орбиталей* (МО). Этот подход лежит в основе количественной оценки распределения электронной плотности в органических молекулах. Плодотворность теории МО подчеркивается тем, что работы, посвященные развитию и применению ее методов в органической химии, были неоднократно отмечены Нобелевскими премиями: *Р. Малликен* (1966 г.), *К. Фукуи* и *Р. Хофман* (1981 г.), *Д. Попл* (1998 г.).

1.8.1. Основные положения теории молекулярных орбиталей

1. При обсуждении природы ковалентной связи, возникающей между двумя атомами, мы уже подчеркивали роль перекрывания атомных орбиталей, на которых находятся электроны связи. Такое же перекрывание атомных орбиталей предполагает и теория МО. Однако в отличие от правила октетов, согласно которому каждая пара электронов локализована в ковалентной связи или представляет собой НЭП, основной тезис теории МО гласит: «Электроны в молекулах не принадлежат одному атому или паре атомов; они принадлежат всей молекуле и находятся на молекулярных орбиталях».

По способу формирования МО отдаленно напоминают делокализованные ковалентные связи, с которыми мы знакомимся при обсуждении эффектов сопряжения и концепции мезомерии. В соответствии с теорией МО концепция формирования делокализованной ковалентной связи предполагает возможность перекрывания АО всех атомов, образующих молекулу.

Именно такое перекрывание в соответствии с постулатами квантовой механики лежит в основе стабилизации молекулы как совокупности атомов и образования ковалентных связей между ними.

В аналитическом виде **молекулярная орбиталь** представляется линейной комбинацией атомных орбиталей (метод МО ЛКАО)

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_\mu\chi_\mu + \dots + c_n\chi_n, \quad (1)$$

где $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_\mu, \dots, \chi_n$ – функции АО (например, функции атомных орбиталей углерода и водорода); $c_1, c_2, \dots, c_\mu, \dots, c_n$ – **собственные коэффициенты МО**, оценивающие вклад соответствующих АО в МО.

Молекулярная орбиталь является **волновой функцией**. Однако молекулярная орбиталь – не амплитудная функция, что можно было бы иметь ввиду при определении «волновая». Это **функция состояния, мера вероятности** пребывания электрона в заданной области пространства.

Еще одним важным качеством МО как волновой функции является ее **нормированность**.

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_\mu^2 + \dots + c_n^2 = 1.$$

В соответствии с указанными свойствами МО значение c_μ^2 оценивает вероятность пребывания электрона на АО χ_μ и называется **электронной плотностью** на μ -м центре.

2. Задачи теории МО решаются методами квантовой химии на основе результатов квантово-химических расчетов. При этом одним из важнейших является вопрос о базисе: какие АО следует включать в аналитическое выражение (1) для МО. Атомные **орбитали**, включаемые в расчет, называют **базисными**.

Если расчет проводят в **валентном базисе**, в число базисных включают все орбитали внешнего (валентного) слоя каждого атома молекулы. Для атома каждого элемента число орбиталей валентного слоя определяется максимальным значением главного квантового числа, возведенным в квадрат n^2 . Например, от каждого атома водорода в уравнение (1) включают только $1s$ -орбиталь, а от каждого атома элементов 2-го периода (в том числе углерода) – четыре орбитали: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Таким образом, при расчете молекулы метана в валентном базисе аналитическое выражение (1) для молекулярной орбитали принимает вид (2).

$$\varphi = c_1\chi(2s) + c_2\chi(2p_x) + c_3\chi(2p_y) + c_4\chi(2p_z) + c_5\chi(1s) + c_6\chi(1s) + c_7\chi(1s) + c_8\chi(1s). \quad (2)$$

Соответственно при расчете молекулы этилена в валентный базис должны быть включены 12 АО.

Если расчет проводят в **π -базисе**, от каждого атома элемента 2-го периода в выражение (1) для φ включают только одну $2p_z$ -орбиталь. При расче-

те молекулы этилена, например, в π -базис должны быть включены только две $AO-2p_z$ -орбитали углерода.

Число АО, включаемых в число базисных (размер базиса), определяет число МО, получаемых в результате расчета. Таким образом, при расчете молекулы этилена в валентном базисе имеем 12 МО, а при расчете в π -базисе – две МО. При этом каждая МО ϕ_i , получаемая при расчете, характеризуется набором собственных коэффициентов $[c_n]_i$ и *собственной энергией* ϵ_i .

3. Чтобы найти набор собственных коэффициентов $[c_n]_i$ и собственную энергию ϵ_i каждой i -й МО, надо на волновую функцию (1) подействовать *оператором энергии* H (гамильтониан) в соответствии с *уравнением Шрёдингера*

$$H\phi = \epsilon_i \phi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

Действие оператора энергии H на волновую функцию ϕ позволяет оценить кинетическую и потенциальную энергию электрона ($H = T + V$). Этот оператор энергии применяют в простых квантово-химических расчетах.

Уравнение Шрёдингера имеет *точное решение* лишь для атома водорода. В результате этого решения математически точно определены все возможные состояния электрона в атоме водорода. Для молекул возможно лишь *приближенное решение* уравнения Шрёдингера.

В сложных квантовохимических расчетах вместо оператора H в уравнении Шрёдингера применяют *оператор F* (фокиан); его действие на волновую функцию позволяет оценить еще и энергию межэлектронного взаимодействия ($F = T + V + E$). Этот оператор энергии используют в расчетах молекул по методу самосогласованного поля (ССП).

В общем виде алгоритм решения квантово-химической задачи заключается в следующем.

Умножают обе части уравнения Шрёдингера (3) на ϕ , интегрируют полученное выражение и получают выражение энергии в интегральной форме.

$$\phi H \phi = \epsilon \phi^2, \quad \epsilon = \int \phi H \phi d\tau / \int \phi^2 d\tau.$$

Подставляют вместо ϕ его аналитическое выражение

$$\epsilon = \frac{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots + c_n \chi_n) H (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots + c_n \chi_n) d\tau}{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots + c_n \chi_n)^2 d\tau}. \quad (4)$$

Для нахождения минимальных значений собственной энергии применяют *вариационный метод*: последовательно дифференцируют полученное выражение (4) для энергии по коэффициентам c_1, c_2, \dots, c_n и приравняют полученные значения первых производных нулю.

Указанная процедура сводит квантово-химическую задачу к решению математической задачи – системы уравнений, линейных относительно ко-

эффицентов (*система уравнений Рутаана*). В рамках простых методов эта система имеет вид:

$$\sum_{\mu=1}^n (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\mu} = 0, \quad (5)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$; $H_{\mu\nu}$ – элементы оператора энергии, оценивающие энергию электрона в области перекрывания атомных орбиталей χ_μ и χ_ν ; $S_{\mu\nu}$ – интегралы перекрывания, оценивающие область перекрывания атомных орбиталей χ_μ и χ_ν .

Результатом решения системы уравнений (5) является получение n наборов собственных коэффициентов $[c_n]_i$ и n значений собственной энергии и ϵ_i , где $i = 1, 2, \dots, n$.

4. Молекулярные орбитали подчиняются тем же правилам заполнения электронами, что и атомные орбитали. Для них возможны числа заполнения g_i , равные 0, 1 или 2. Соответственно этим числам на молекулярной орбитали могут находиться один или два электрона; такие **МО** называют **занятыми**. Молекулярная орбиталь может не содержать ни одного электрона; такие **МО** называют **свободными**.

5. Заполнение молекулярных орбиталей электронами начинается с ϕ_1 , имеющей самое низкое значение собственной энергии ϵ_1 .

Таким образом, в результате расчета молекулы метана в валентном базисе получают восемь МО. Размещая на них восемь валентных электронов, получают четыре занятые МО ($\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$) и четыре свободные МО ($\phi_5, \phi_6, \phi_7, \phi_8$). Орбиталь ϕ_4 называют **высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО)**, а орбиталь ϕ_5 – **низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО)**.

ВЗМО и НСМО являются **граничными молекулярными орбиталями**.

1.8.2. Простой метод Хюккеля (метод МОХ)

В одном из простых квантово-химических методов – **методе Хюккеля (метод МОХ)** – расчеты параметров электронной структуры органических молекул проводят при следующих приближениях.

1. Расчеты проводят в π -базисе. От каждого атома элемента 2-го периода в расчет вводят только по одной орбитали – $2p_z$ -орбитали.

2. При решении системы уравнений Рутаана (5) интегралы $H_{\mu\mu}$ для атома углерода приравнивают к α и называют **кулоновским интегралом**. Этот интеграл оценивает энергию электрона в поле атома углерода.

3. Интегралы $H_{\mu\nu}$, оценивающие энергию электрона в поле двух атомов, для соседних атомов углерода приравнивают к β и называют **резонансным интегралом**. Для несоседних атомов этот интеграл приравнивают нулю.

4. Интегралы $S_{\mu\nu}$, оценивающие перекрывание μ -й и ν -й орбиталей, называют **интегралами перекрывания**. Эти интегралы приравнивают к единице при $\mu = \nu$ и приравнивают к нулю при $\mu \neq \nu$.

5. В методе МОХ могут быть рассчитаны лишь плоские молекулы, имеющие сопряженные системы связей, в том числе содержащие гетероатомы. Для гетероатомов в значения параметров α и β вводят поправки и принимают следующие числа заполнения m атомных орбиталей электронами.

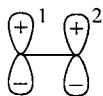
Атом	$\dot{\text{C}}$	$\ddot{\text{N}}$ (sp^3 , анилин)	$\dot{\text{N}}$ (sp^2 , пиридин)	$\ddot{\text{O}}$ (sp^3 , фенол)	$\dot{\text{O}}$ (sp^2 , карбонил)	$\ddot{\text{Cl}}$
m	1	2	1	2	1	2

Несмотря на значительное число приближений, принятых в методе МОХ, результаты расчета этим методом показывают плодотворность квантово-химического подхода в получении объективных оценок распределения электронных плотностей, в том числе и в достаточно сложных органических молекулах. Ниже рассмотрен ряд примеров расчетов по методу МОХ.

Расчет молекулы этилена

Процедура расчета включает следующие операции.

1. Нумеруют орбитали, включаемые в базис. Это $2p_z$ -орбитали двух атомов углерода.



2. Записывают систему уравнений (5) для этилена

$$(H_{11} - \epsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \epsilon S_{12})c_2 = 0 \quad (6)$$

$$(H_{21} - \epsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \epsilon S_{22})c_2 = 0$$

3. Вводят принятые в методе МОХ обозначения

$$H_{11} = H_{22} = \alpha; \quad H_{12} = H_{21} = \beta; \quad S_{11} = S_{22} = 1; \quad S_{12} = S_{21} = 0$$

в систему (6)

$$(\alpha - \epsilon)c_1 + \beta c_2 = 0 \quad (7)$$

$$\beta c_1 + (\alpha - \epsilon)c_2 = 0$$

4. Эта система уравнений имеет ненулевое решение, если соответствующий ей вековой определитель, составленный из коэффициентов при c_1 и c_2 ,

равен нулю.

$$\begin{vmatrix} (\alpha - \epsilon) & \beta \\ \beta & (\alpha - \epsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

Разделив все члены этого определителя на β и заменив $(\alpha - \epsilon)/\beta = x$, получают

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0,$$

откуда при $x_{1,2} = \pm 1$ собственные значения указанной выше системы равны:

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta, \quad \epsilon_2 = \alpha - \beta.$$

5. Найденные значения ϵ_1 и ϵ_2 представляют собой собственные энергии молекулярных π -орбиталей ϕ_1 и ϕ_2 этилена. Чтобы найти собственные коэффициенты этих МО, последовательно подставляют значения ϵ_1 и ϵ_2 в уравнение (7). Например, при $\epsilon_1 = \alpha + \beta$ получают

$$\begin{cases} -\beta c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 - \beta c_2 = 0, \end{cases}$$

отсюда следует $c_1 = c_2$.

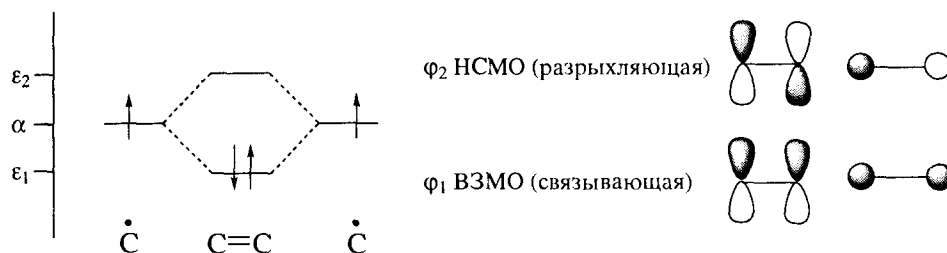
При условии, что $c_1^2 + c_2^2 = 1$, выражение для ϕ_1 этилена приобретает вид:

$$\phi_1 = 1/\sqrt{2} \chi_1 + 1/\sqrt{2} \chi_2 = 0,707\chi_1 + 0,707\chi_2.$$

Аналогично при $\epsilon_2 = \alpha - \beta$ получают выражение для ϕ_2 этилена

$$\phi_2 = 0,707\chi_1 - 0,707\chi_2.$$

Электроны размещают на МО попарно, начиная с ϕ_1 , имеющей самое низкое значение энергии. Эта орбиталь в этилене является занятой. При расчете в π -базисе ϕ_1 оказывается и высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО). Орбиталь ϕ_2 является свободной, а в данном примере – низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) этилена.



Энергия π -электронов молекулы этилена оказывается равной

$$E_{\pi} = 2\varepsilon_1 = 2(\alpha + \beta).$$

Размещение электронов на орбитали ϕ_1 стабилизирует систему. По сравнению с энергией электронов двух изолированных атомов углерода (2α) выигрыш энергии

$$\Delta E_{\pi} = 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = 2\beta.$$

Занятые МО, имеющие энергию меньше, чем исходные АО, называют **связывающими**. **Свободные МО**, имеющие энергию выше, чем исходные АО, называют **разрыхляющими**: при попадании электронов на них система дестабилизируется.

Расчет молекулы 1,3-бутадиена

Аналогично в рамках метода МО рассчитывают молекулу 1,3-бутадиена. В табл. 1.9 приведены результаты расчета молекулы 1,3-бутадиена: собственные энергии и собственные коэффициенты МО расположены по строкам снизу вверх в порядке возрастания энергии начиная с ϕ_1 , а собственные коэффициенты соответствующих МО, относящиеся к отдельным атомам, даны в столбцах.

Энергетическая диаграмма и графические изображения МО 1,3-бутадиена представлены на рис. 1.6 (размеры «гантелек» и кружков пропорциональны значениям собственных коэффициентов; положительные доли орбиталей зачернены).

Собственные коэффициенты МО позволяют рассчитывать ряд параметров электронной структуры молекулы.

1. **Электронная плотность** ρ_{μ} на атоме.

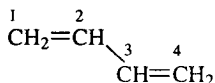
Электронная плотность на μ -м атоме в i -й МО обозначается $\rho_{i\mu}$.

$$\rho_{i\mu} = g_i c_{i\mu}^2.$$

Таблица 1.9. Результаты расчета МО молекулы 1,3-бутадиена

Номер МО	Энергия МО	Собственные коэффициенты* МО			
		1	2	3	4
4	$\alpha - 1,618 \beta$	-0,372	0,602	-0,602	0,372
3	$\alpha - 0,618 \beta$	-0,602	0,372	0,372	-0,602
2	$\alpha + 0,618 \beta$	-0,602	-0,372	0,372	0,602
1	$\alpha + 1,618 \beta$	0,372	0,602	0,602	0,372

* 1-4 – номера АО (в методе МОХ – номера атомов).



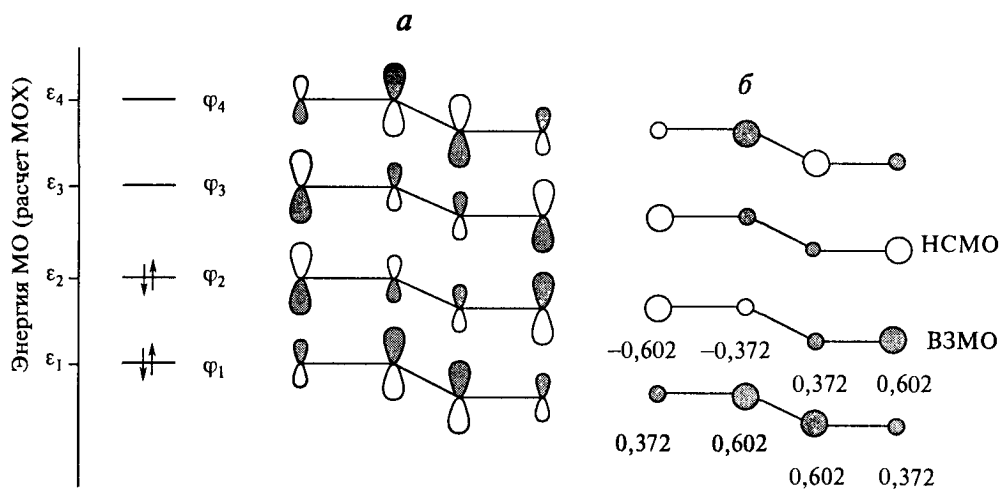
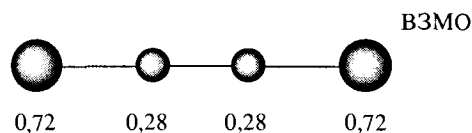


Рис. 1.6. Энергетическая диаграмма и графические изображения молекулярных π -орбиталей 1,3-бутадиена

a – вид спереди, *б* – вид сверху

Значения ρ на отдельных атомах в ВЗМО 1,3-бутадиена показаны ниже.

$$\rho_{(\text{ВЗМО})_1} = 2(-0,602)^2 = 0,72$$



В сумме на ВЗМО находятся два электрона ($0,72 + 0,28 + 0,28 + 0,72 = 2,00$).

Полная электронная плотность на μ -м атоме определяется суммированием значений электронной плотности на μ -м атоме по всем занятым МО:

$$\rho_{\mu} = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i c_{i\mu}^2,$$

$$\rho_1 = 2(0,372)^2 + 2(-0,602)^2 = 1,000.$$

2. Заряд на атоме Z_{μ} определяют по разности

$$Z_{\mu} = m_{\mu} - \rho_{\mu}, \quad Z_1 = 1 - 1,000 = 0.$$

3. *Порядки π -связей* между атомами.

Порядок между μ -й и ν -й АО в i -й МО называют *дробным порядком связи*

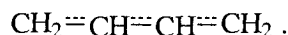
$$(p_{\mu\nu})_i = g_i c_{i\mu} c_{i\nu}.$$

Полный порядок π -связи между μ -м и ν -м атомами определяется суммированием порядков по всем занятым МО.

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i c_{i\mu} c_{i\nu}.$$

Проделав указанные выше расчеты, получаем следующие порядки свя-

$$1,896 \quad 1,448 \quad 1,896$$



зей для молекулы 1,3-бутадиена:

4. Особый интерес представляет оценка *энергии делокализации π -электронов* $E_{\pi(\text{делок})}$ на основе расчета методом МОХ. Для этого значение энергии π -электронов молекулы

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i \varepsilon_i$$

сравнивают с энергией, рассчитанной из условия локализации двойных связей

$$E_{\pi(\text{лок})} = n \cdot 2 (\alpha + \beta).$$

Для 1,3-бутадиена значение π -электронной энергии

$$E_{\pi} = 2 (\alpha + 0,618\beta) + 2 (\alpha + 1,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta$$

сравнивают со значением энергии π -электронов $E_{\pi(\text{лок})}$, рассчитанным из условия их локализации в двойных связях.

$$E_{\pi(\text{лок})} = 2 (\alpha + \beta) + 2 (\alpha + \beta) = 4\alpha + 4\beta.$$

Разность полученных значений энергий является мерой эффекта сопряжения π -связей в молекуле 1,3-бутадиена.

$$E_{\pi(\text{делок})} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{лок})} = 0,472\beta.$$

Ниже в качестве примера оценена энергия делокализации $E_{\pi(\text{делок})}$ в молекуле бензола.

$$E_{\pi} = 2 \epsilon_1 + 2 \epsilon_2 + 2 \epsilon_3 = 2 (\alpha + 2\beta) + 4 (\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta,$$

$$E_{\pi \text{ (лок)}} = 3[2(\alpha + \beta)] = 6\alpha + 6\beta,$$

$$E_{\pi \text{ (делок)}} = 6\alpha + 8\beta - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta.$$

Сравнивая полученное из расчета значение энергии делокализации 2β с экспериментальным значением энергии делокализации в молекуле бензола, равным 150,6 кДж/моль (36 ккал/моль), можно оценить численное значение резонансного интеграла β .

$$2\beta = 150,6 \text{ кДж/моль (36 ккал/моль)}, \beta = 75 \text{ кДж/моль (18 ккал/моль)}.$$

В этом разделе рассмотрены примеры расчетов электронного строения органических молекул в рамках наиболее доступного метода квантовой химии – простого метода Хюккеля (метод МОХ). Учитывая приближенность этого метода, результаты, получаемые на его основе, следует применять лишь для *сравнительных оценок* тех или иных свойств органических соединений. Тем не менее нужно иметь в виду, что возможности современных вычислительных методов квантовой химии практически неограничены. Для органических молекул любой сложности в настоящее время доступны расчеты значений электронной плотности, зарядов на атомах и порядков связей, сравнимые по точности с результатами самых совершенных физических измерений (подробнее об этом см. в разд. 27.6).

1.9. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Известно огромное число различных превращений органических соединений, с помощью которых химики могут получать практически любые вещества заданного строения. Ориентироваться во множестве органических реакций помогает их классификация. В этом разделе излагается основа классификации превращений органических веществ.

Органические реакции классифицируют по различным признакам:

- по типу превращения субстрата;
- по типу активирования;
- по характеру разрыва связей.

Особую группу органических реакций составляют одноэлектронные реакции.

1.9.1. Классификация по типу превращения субстрата

Реакции замещения

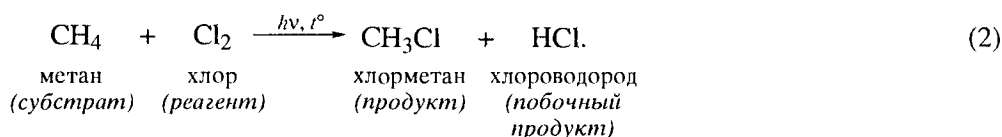
Замещение – реакция, в ходе которой атом водорода (или функциональная группа) в органической молекуле замещается на какую-либо функцио-

нальную группу (или атом водорода). В общем виде реакцию замещения $X \rightarrow Y$ можно записать в виде:



Исходные соединения в органических реакциях называют **реагентами**, а образующиеся соединения – **продуктами**. В уравнении (1) $R-X$ и Y – реагенты, а $R-Y$ и X – продукты.

Для удобства один из реагентов принято называть **субстратом**, а другой – **атакующим реагентом**. Как правило, субстрат имеет более сложное строение, атакующий реагент часто имеет неорганическую природу. Например, в реакции метана с хлором



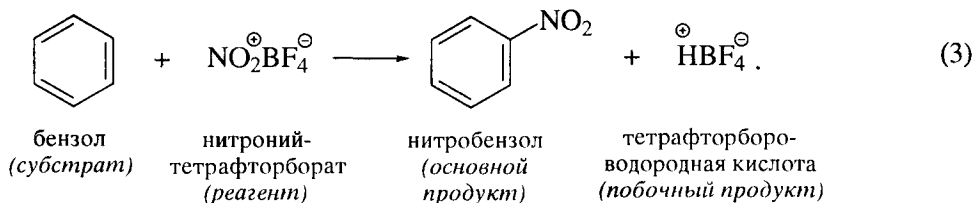
метан является субстратом, а хлор – атакующим реагентом.

Символами над стрелкой обозначают условия, требуемые для проведения реакции; в реакции (2) такие условия – УФ-облучение и нагревание.

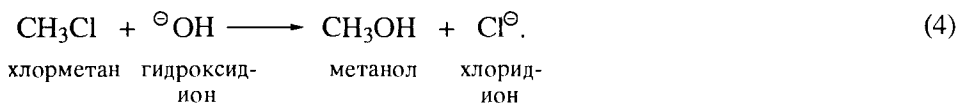
Реакции замещения обозначают латинской буквой *S* (от англ. «substitution» – замещение).

Реакции замещения атома водорода часто называют по вступающей функциональной группе. Реакцию (2) называют, например, реакцией хлорирования ($H \rightarrow Cl$, т. е. атом водорода замещается на атом хлора).

Другим примером реакции замещения водорода можно назвать нитрование бензола ($H \rightarrow NO_2$).



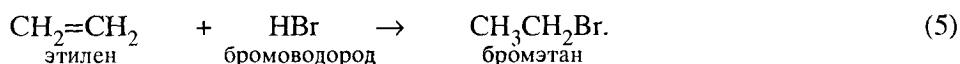
Замещению могут подвергаться не только атомы водорода, но и различные функциональные группы, ранее введенные в молекулы углеводородов. Например, замещение $Cl \rightarrow OH$:



Группу X в субстрате R-X [реакция (1)] принято называть *уходящей группой*, а группу Y – *вступающей группой*; в реакции (4) Cl – уходящая группа, OH – вступающая группа.

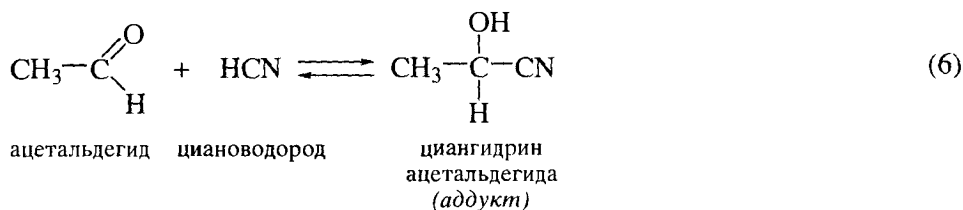
Реакции присоединения

Присоединение – реакция, в ходе которой реагент присоединяется по кратной связи (C=C, C=O, C=N) молекулы субстрата. Это, например, гидробромирование этилена.



Реакции присоединения обозначают латинским символом *Ad* (от англ. «addition» – присоединение). Продукт такой реакции обычно называют *аддуктом*. Другие примеры реакций присоединения:

образование циангидрина ацетальдегида



присоединение HCl к ацетилену

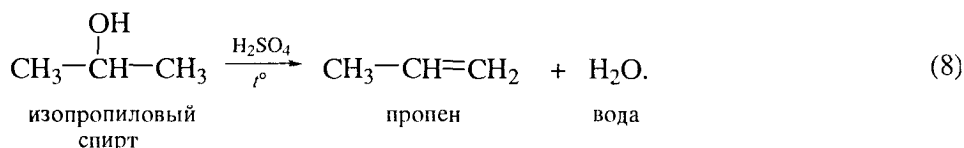


Обратите внимание! Образование аддукта происходит без потери атомов реагирующих молекул.

Реакции элиминирования

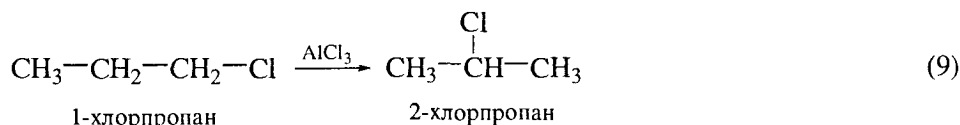
Элиминирование – реакция, в ходе которой от субстрата отщепляется молекула или частица (вода, галогеноводород и т. д.). Этот тип превращения обозначают латинской буквой *E* (от англ. «elimination» – элиминирование, отщепление).

Например, дегидратация изопропилового спирта представляет собой реакцию элиминирования.



Перегруппировки

Перегруппировка – реакция, в ходе которой структура субстрата меняется с образованием продукта, изомерного исходному, т. е. без изменения молекулярной формулы. Этот тип превращения обозначают латинской буквой *R* (от англ. «rearrangement» – перегруппировка).



Например, изомеризация 1-хлорпропана в 2-хлорпропан наблюдается в присутствии хлорида алюминия.

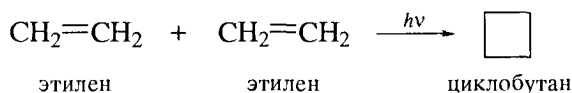
1.9.2. Классификация по типу активирования

Некаталитическими являются **реакции**, которые не требуют присутствия катализатора. Эти реакции ускоряются только при повышении температуры, и их иногда называют **термическими**. Такой способ активирования обозначают значком t° .

К некаталитическим реакциям относят реакции (3)–(5), (12)–(15). Исходными реагентами в этих реакциях служат высокополярные или заряженные частицы.

Каталитическими называют **реакции**, протекание которых требует присутствия катализатора. Если в качестве катализатора выступает кислота, речь идет о **кислотном катализе**. К кислотно-катализируемым относят, например, реакции (8) и (9). Если в качестве катализатора выступает основание, речь идет об **основном катализе**.

Фотохимические реакции – реакции, которые активируют облучением; такой способ активирования обозначают $h\nu$. К числу фотохимически активируемых реакций относится реакция (2). Фотохимически активируют также и реакцию димеризации этилена.



Важно отметить, что эта реакция не протекает в темноте даже при значительном нагревании.

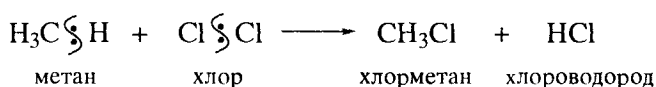
1.9.3. Классификация по характеру разрыва связей

Радикальные реакции

Радикальные реакции сопровождаются гомолитическим разрывом связей и образованием радикалов – нейтральных частиц, содержащих один или несколько неспаренных электронов.



Радикальные реакции особенно распространены в превращениях алканов. Например, в реакции (2) хлорирования метана



атом хлора выступает в роли радикального реагента, а реакция в целом протекает как реакция радикального замещения и обозначается S_R .

Ионные реакции

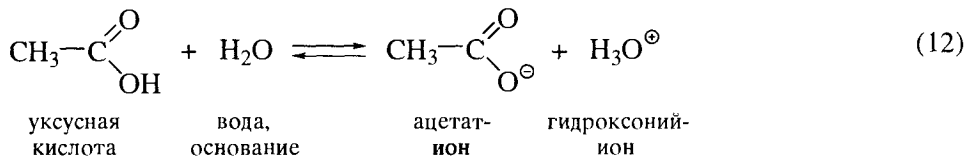
Ионные реакции протекают с участием ионов и, как правило, сопровождаются гетеролитическим разрывом связей в субстрате.



Заряженную частицу, имеющую вакантную p -орбиталь на атоме углерода, называют **карбкатионом**.

Заряженную частицу, содержащую НЭП на атоме углерода, называют **карбанионом**.

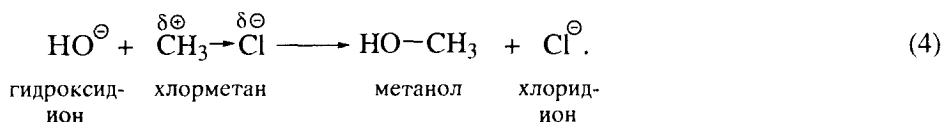
Ионные реакции чаще других встречаются среди превращений органических соединений. Простейшим примером гетеролитического разрыва ковалентной связи может служить реакция диссоциации карбоновой кислоты.



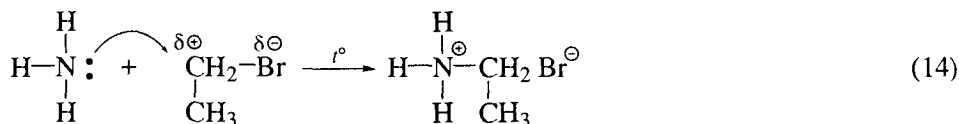
$$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons [\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3] \text{Cl}^{\ominus} \quad (13)$$

метиламин хлороводород метиламмонийхлорид

и гидролиза хлорметана

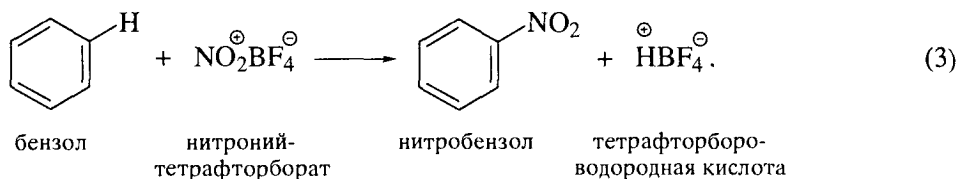


В реакции (4) реагент, имеющий отрицательный заряд, отдает свою пару электронов для образования связи с субстратом. Аналогичная реакция протекает при действии аммиака на этилбромид.

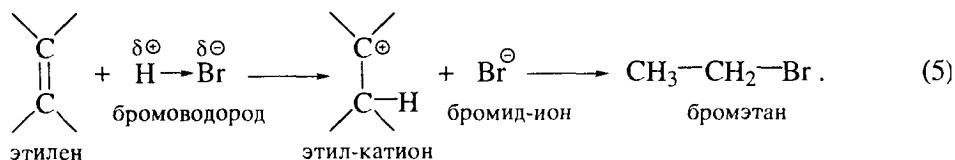


В этой реакции атакующим реагентом является нейтральная молекула аммиака, которая отдает свою электронную пару для образования связи с субстратом. Реагенты, которые в ходе реакции отдают свою электронную пару для образования связи с субстратом, называют **нуклеофильными реагентами**, или **нуклеофилами**.

В реакции (3) – нитрование бензола – атакующий реагент имеет положительный заряд и образует связь с субстратом за счет электронов последнего.



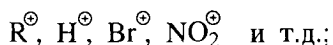
Реакция (5) – гидробромирование этилена – также начинается с присоединения положительно заряженной частицы – протона – за счет пары π -электронов субстрата.



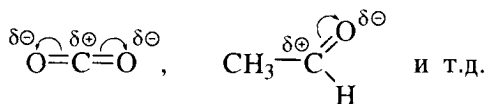
Положительно заряженные реагенты, которые в ходе реакции принимают электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом, называют **электрофильными реагентами**, или **электрофилами**.

Электрофилами могут быть:

а) положительные ионы



б) нейтральные молекулы, имеющие полярные связи, а следовательно, атомы, несущие частичный положительный заряд и способные образовывать связь за счет пары электронов субстрата



Определение характера реагента – радикальный, нуклеофильный и электрофильный – позволяет уточнить классификацию органических реакций по типу превращения.

Реакции замещения, в которых уходящая группа в субстрате замещается под действием нуклеофильных реагентов, называют **реакциями нуклеофильного замещения**. Реакции (4) и (14) являются в таком случае **реакциями S_N -типа**.

Реакции замещения, протекающие с участием электрофильных реагентов, называют **реакциями электрофильного замещения** и обозначают S_E [например, реакция (3)].

Аналогично образуют индексы других превращений.

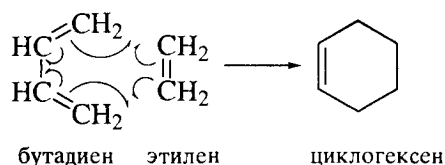
Ниже приведены обозначения органических реакций в зависимости от типа превращения и характера атакующего реагента.

Тип превращения	Обозначения органических реакций		
	радикальный реагент	нуклеофильный реагент	электрофильный реагент
Замещение (S)	S_R	S_N	S_E
Присоединение (Ad)	Ad_R	Ad_N	Ad_E

Синхронные реакции

Синхронные реакции протекают без промежуточного образования ионов и радикалов: разрыв старых и образование новых связей происходят одновременно (синхронно).

Примером синхронной реакции является диеновый синтез – реакция Дильса–Альдера.



(15)

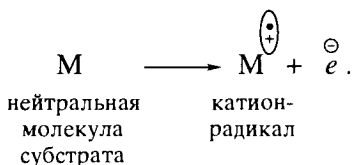
Обратите внимание! Каждая стрелка, которую применяют для обозначения гомолитического разрыва ковалентной связи, означает перемещение одного электрона.

1.10. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ РЕАКЦИИ

Особую группу органических реакций составляют *одноэлектронные реакции*. Их своеобразие заключается в том, что они не сопровождаются разрывом старых и образованием новых связей. В ходе этих реакций органическая молекула не подвергается заметной трансформации, поскольку она лишь отдает или присоединяет один электрон.

Одноэлектронные реакции являются промежуточными стадиями многих процессов, в которых участвуют органические соединения. В частности, отрыв электрона от органической молекулы часто сопровождает реакции электрофильного замещения и окисления.

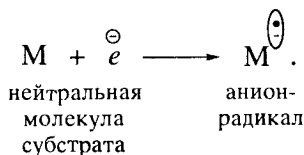
Отрыв электрона от органической молекулы ведет к образованию *катион-радикала*.



Если для отрыва электрона потребовалось минимальное количество энергии, электрон «уходит» с ВЗМО молекулы.

Органическая молекула может не только отдавать, но и присоединять электроны, обладающие различным запасом энергии. Электрон с минимальной энергией «садится» на НСМО. Присоединение электрона к молекуле субстрата наблюдается, например, в реакциях нуклеофильного замещения (S_N) и восстановления.

Присоединение электрона к органической молекуле ведет к образованию *анион-радикала*.



Образующиеся в ходе одноэлектронных реакций ион-радикалы являются весьма реакционноспособными частицами и в обычных условиях очень быстро подвергаются последующим превращениям. Однако в газовой фазе и при пониженном давлении одноэлектронные реакции можно наблюдать в «чистом» виде. При этом появляется возможность измерения очень важных параметров, характеризующих электронное строение и реакционную способность органических соединений – потенциалов ионизации и электронного сродства.

1.10.1. Потенциалы ионизации

Наиболее объективные оценки значений потенциалов ионизации доступны в настоящее время методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). В этом методе пары органического вещества облучают в глубоком вакууме гелиевой лампой с энергией фотонов ($h\nu = 21,2$ эВ). Этой энергии достаточно для «выбивания» из органической молекулы валентных электронов, находящихся на занятых МО.



Измеряя энергии электронов ($E_{эл}$), удаленных из молекулы, определяют значения потенциалов ионизации данной молекулы.

$$I = h\nu - E_{эл}$$

Потенциал ионизации – энергия, требуемая для отрыва электрона от молекулы. Согласно теореме Купманса, значение потенциала ионизации может быть приравнено к значению энергии соответствующей занятой МО, взятому с обратным знаком.

Первый потенциал ионизации (I_1), таким образом, относится к удалению электрона с ВЗМО, второй (I_2) – с последующей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО – 1) и т. д.

$$I_1 = -\epsilon_{ВЗМО}, \quad I_2 = -\epsilon_{(ВЗМО - 1)}$$

Например, для 1,3-бутадиена:

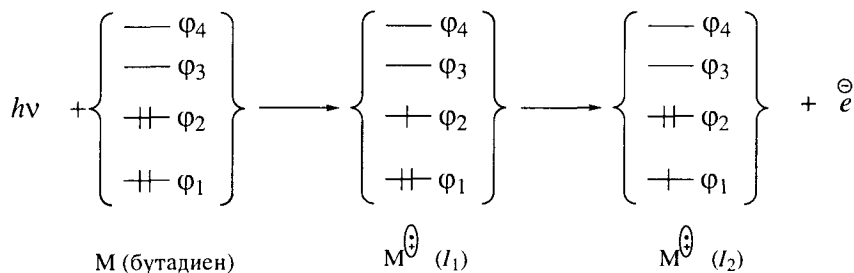
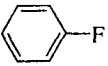
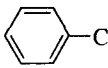
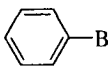
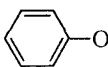
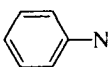

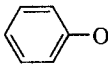

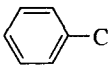

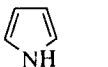

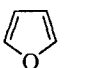

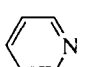


Таблица 1.10. Потенциалы ионизации (I_1), электронное сродство (A_1) и значения «жесткости» (η) некоторых органических молекул (в эВ)

Молекула	I_1	A_1	η	Молекула	I_1	A_1	η
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10,51	-1,78	6,1		9,20	-0,89	5,0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	10,03	-1,99	6,0		9,10	-0,75	4,9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	10,20	-1,28	5,7		9,02	-0,70	4,9
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	11,40	-2,6	7,0		8,70	-1,01	4,9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	9,09	-0,62	4,8		8,00	-1,13	4,6
	9,24	-1,15	5,2		8,21	-1,13	4,7
	8,83	-1,11	5,0		9,71	-0,54	5,1
	8,49	-0,25	4,4		8,23	-2,38	5,3
	8,34	-0,037	4,4		8,87	-1,76	5,3
	8,15	-0,19	4,2		9,60	-0,62	5,1

$$I_1 = -\epsilon_{\text{ВЗМО}} = 9,09 \text{ эВ}, \quad I_2 = -\epsilon_{(\text{ВЗМО} - 1)} = 11,46 \text{ эВ}.$$

Значения первых потенциалов ионизации ряда органических соединений, относящихся к различным классам, приведены в табл. 1.10.

1.10.2. Электронное сродство

Электронное сродство органических молекул измеряется методом электронной трансмиссионной спектроскопии (ЭТС).

В этом методе пары органического вещества в глубоком вакууме «бомбардируют» электронами переменной энергии. Когда энергия «бомбардирующих» электронов оказывается равной энергии свободной МО, наблюдается захват электрона:



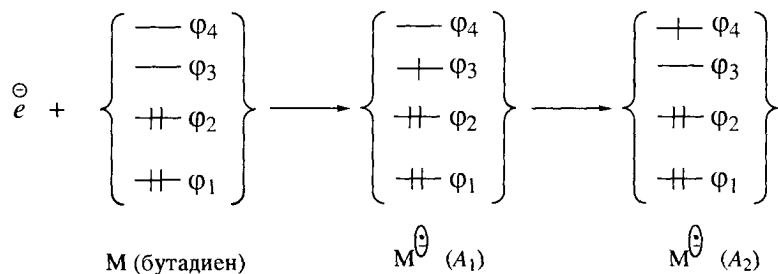
При этом в электронном трансмиссионном спектре регистрируется резонансная линия, по положению которой можно судить о величине электронного сродства органической молекулы.

Электронное сродство – энергия, требуемая для присоединения электрона к молекуле. Согласно теореме Купманса, значение электронного сродства приравнивается к значению энергии соответствующей свободной МО, взятому с обратным знаком.

Первое значение электронного сродства (A_1), таким образом, относится к захвату электрона на НСМО, второе значение (A_2) – на последующей свободной орбитали (НСМО + 1) и т. д.

$$A_1 = -\epsilon_{\text{НСМО}}, \quad A_2 = -\epsilon_{(\text{НСМО} + 1)}$$

Для 1,3-бутадиена, например, измерены два значения электронного сродства, отвечающие захвату электронов соответственно на МО φ_3 и φ_4 .



$$A_1 = -\epsilon_{\text{НСМО}} = -0,62 \text{ эВ}, \quad A_2 = -\epsilon_{(\text{НСМО} + 1)} = -2,80 \text{ эВ}.$$

Таким образом, значения I_1 и A_1 , полученные с помощью методов ФЭС и ЭТС, представляют собой экспериментальные оценки энергий граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) молекул.

На рис. 1.7 сравниваются значения потенциалов ионизации и электронного сродства этилена, бутадиена и бензола.

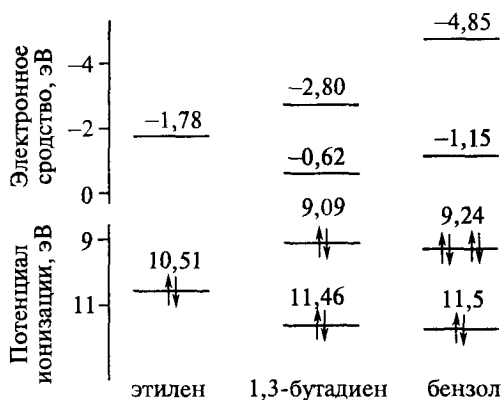


Рис. 1.7. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей этилена, бутадиена и бензола

По данным фотоэлектронной и электронной трансмиссионной спектроскопии

Значения электронного сродства для ряда других органических соединений приведены в табл. 1.10.


1.10.3. «Жесткие» и «мягкие» электронные оболочки молекул

Экспериментальные значения I_1 и A_1 позволяют получать количественную характеристику электронной оболочки молекулы, определяемую в терминах «жесткость» и «мягкость». Пирсоном предложено оценивать абсолютную «жесткость» молекулы как полуразность значения первого потенциала ионизации и первого значения электронного сродства.

$$\eta = (I_1 - A_1)/2, \text{ эВ.}$$

Понятие «жесткость» электронной оболочки молекулы можно рассматривать как выраженный в терминах теории МО эквивалент понятия «поляризуемость», который мы обсуждали в разд. 1.5.4.

В ряду: этилен, бензол, бутадиен заметно снижается «жесткость» электронной оболочки молекулы.

Молекула	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
η , эВ	6,1	5,2	4,82

Для сравнения ниже даны значения абсолютной «жесткости» молекул других органических и неорганических соединений, применяемых в качестве реагентов в органическом синтезе (см. также табл. 1.10).

Молекула	HCl	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	BF_3	CH_3Cl	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	C_6H_6	CH_3I	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
η , эВ	8,0	8,0	7,8	7,5	6,3	6,1	5,2	4,7	4,35

1.11. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ. ТЕОРИЯ БРЭНСТЕДА

От чего зависят относительные скорости и направления органических реакций? Это важнейший вопрос органической химии. Теоретические представления, отвечающие на этот вопрос, называют *концепциями реакционной способности*. С основными концепциями реакционной способности органических соединений удобнее всего познакомиться при рассмотрении наиболее распространенных органических реакций – реакций между кислотами и основаниями.

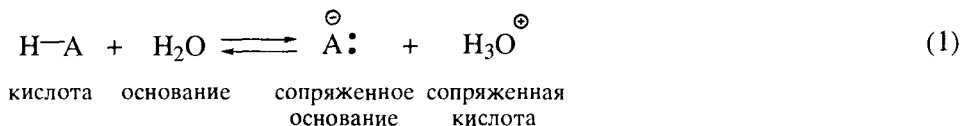
В органической химии известно несколько теорий, которые объясняют кислотно-основные свойства органических соединений. Прежде всего это теории Брэнстеда и Льюиса.

Согласно *теории Брэнстеда* (Й. Брэнстед, 1923 г.), *кислота* – любое вещество, способное диссоциировать с отщеплением протона, а *основание* – любое соединение, способное присоединять протон.



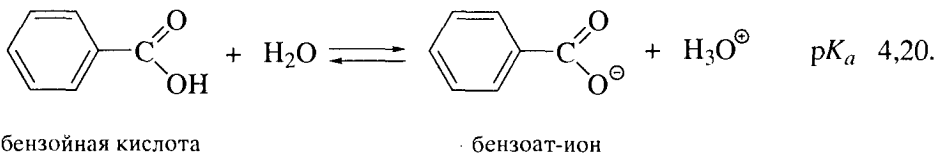
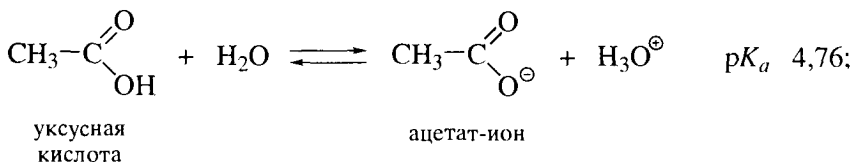
1.11.1. Кислоты Брэнстеда

Мерой силы *кислоты Брэнстеда* является константа ее диссоциации K_a , определяемая по отношению к воде как основанию, или соответствующее значение $\text{p}K_a$.



$$K_a = \frac{[\text{A}^{\ominus}:][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{H}-\text{A}]}, \quad -\lg K_a = \text{p}K_a (\text{H}_2\text{O}).$$

Наиболее известные примеры органических кислот – алифатические и ароматические карбоновые кислоты.



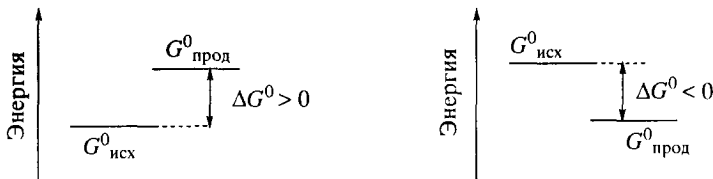
Это кислоты средней силы. Для сравнения ниже даны значения pK_a ряда неорганических и органических кислот. Здесь и далее приведены значения pK_a для воды в качестве растворителя.

Реакция	pK_a
$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}^\ominus + \text{H}_3\text{O}^\oplus$	-10,0
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^\ominus + \text{H}_3\text{O}^\oplus$	1,6
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^\ominus + \text{H}_3\text{O}^\oplus$	15,7
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^\ominus + \text{H}_3\text{O}^\oplus$	15,5

Отщеплять протон могут органические соединения, относящиеся и к другим классам. Среди органических соединений различают OH-, SH-, NH- и CN-кислоты. В настоящее время изучены органические кислоты, имеющие значения pK_a в интервале⁴ от -5 до 50. Данные для некоторых кислот приведены в табл. 1.11.

Чем определяется сила кислоты?

Как и во всех обратимых органических реакциях, определяющей является разность свободных энергий (ΔG^0) продуктов и исходных веществ, выражаемая в килоджоулях или килокалориях на моль (кДж/моль или ккал/моль). В процессе кислотной диссоциации речь идет о разности свободных энергий сопряженного основания и кислоты.



⁴ Очень слабые кислоты, имеющие значения $pK_a > 16$, изучают в специальных условиях с применением сильных и сверхсильных оснований. Измеренные при этом значения констант кислотности пересчитывают затем для получения стандартных значений $pK_{a(H_2O)}$.

Таблица 1.11. Кислоты Брэнстеда

Тип кислот	Формула	pK_a
ОН-кислоты: карбоновые кислоты	HCOOH	3,77
	CH ₃ COOH	4,76
	ClCH ₂ COOH	2,85
	FCH ₂ COOH	2,57
	N≡CCH ₂ COOH	2,47
	O ₂ NCH ₂ COOH	1,68
	C ₆ H ₅ COOH	4,20
спирты и фенолы	C ₆ H ₅ OH	9,98
	H ₂ O	15,7
	CH ₃ OH	15,5
	C ₂ H ₅ OH	15,9
	(CH ₃) ₂ CHOH	16,5
	(CH ₃) ₃ COH	18,0
NH-кислоты: амины и амиды	CH ₃ CONH ₂	15,0
	NH ₃	33
	(C ₂ H ₅) ₂ NH	35
	C ₆ H ₅ NH ₂	25
СН-кислоты	CH ₃ NO ₂	10,2
	CH ₂ (NO ₂) ₂	4,0
	CH(NO ₃) ₃	0,0
	CH ₂ (COCH ₃) ₂	9,0
	CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅	10,7
	CH ₂ (COOC ₂ H ₅) ₂	13,3
	C ₆ H ₅ COCH ₃	19,1
	HC≡CH	25
	CH ₂ =CH ₂	44
	C ₆ H ₆	43
	CH ₃ -CH ₃	50

Чем устойчивее сопряженное основание, тем ниже свободная энергия диссоциации ΔG^0 , тем более равновесие (1) смещено вправо, тем сильнее кислота. Зависимость между значениями ΔG^0 и $\lg K_a$ выражается уравнением

$$\Delta G^0 = -2,303 RT \lg K_a,$$

где $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль, а T — температура в градусах Кельвина.

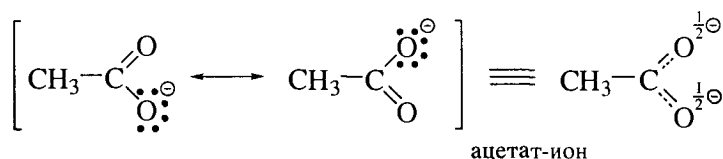
Рассмотрим примеры, которые иллюстрируют закономерности изменения кислотности в зависимости от строения кислоты.

1. Чем выше номер группы Периодической системы Д.И. Менделеева, к которой относится элемент, тем сильнее он удерживает электроны в сопря-

женном основании, тем сильнее соответствующая кислота.

Кислота	pK_a
$\text{HF} \xrightleftharpoons{(B)} \text{H}^\oplus + \text{F}^\ominus$	3,17
$\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{(B)} \text{H}^\oplus + \text{OH}^\ominus$	15,7
$\text{NH}_3 \xrightleftharpoons{(B)} \text{H}^\oplus + \text{NH}_2^\ominus$	33,0
$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{(B)} \text{H}^\oplus + \text{CH}_3^\ominus$	48,0

2. Более высокая кислотность карбоновых кислот по сравнению со спиртами объясняется большей устойчивостью карбоксилат-иона по сравнению с алкоксид-ионом. Отрицательный заряд в карбоксилат-ионе, например в ацетат-ионе, резонансно делокализован на двух атомах кислорода.

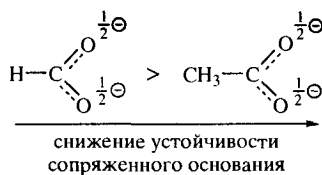
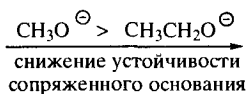


В алкоксид-ионе, например в метоксид-ионе, такая делокализация невозможна.

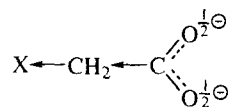
Кислота	ΔG^0 , кДж/моль (ккал/моль)	pK_a
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^\oplus + \text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ уксусная кислота ацетат-ион	21,1 (6,5)	4,76
$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^\oplus + \text{CH}_3\text{O}^\ominus$ метанол метоксид-ион	91,2 (21,8)	15,5

3. Введение электронодонорных заместителей дестабилизирует сопряженное основание и снижает силу кислоты.

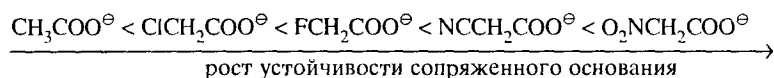
Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
CH_3OH	15,5	HCOOH	3,77
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15,9	CH_3COOH	4,76



4. Введение электроноакцепторных заместителей стабилизирует сопряженное основание и повышает силу кислоты.



X	pK _a	X	pK _a
H	4,76	CN	2,47
Cl	2,85	NO ₂	1,68
F	2,57		



5. Удаление по цепи электроноакцепторного заместителя от карбоксильной группы ведет к снижению силы кислоты.

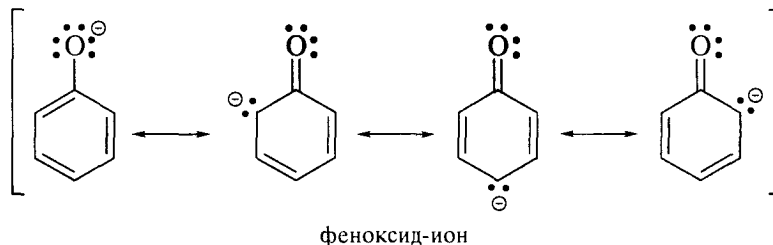
Кислота	pK _a	Кислота	pK _a
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —COOH бутановая кислота	4,88	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{—COOH} \end{array}$ 3-хлорбутановая кислота	4,06
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH—COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-хлорбутановая кислота	2,84	Cl—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —COOH 4-хлорбутановая кислота	4,52

Эти данные свидетельствуют о быстром затухании отрицательного индуктивного эффекта хлора с увеличением длины углеводородной цепи.

6. Еще один способ стабилизации сопряженного основания можно видеть на примере значительно более высокой кислотности фенолов по сравнению со спиртами.

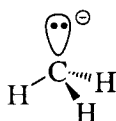
Реакция	ΔG ⁰ , кДж/моль (ккал/моль)	pK _a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} \rightleftharpoons \text{H}^\oplus + \text{C}_6\text{H}_5\text{—O}^\ominus$ фенол феноксид-ион	34,8 (8,3)	9,98
$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}^\oplus + \text{CH}_3\text{O}^\ominus$ метанол метоксид-ион	91,2 (21,8)	15,5

Отрицательный заряд в феноксид-ионе резонансно делокализован с участием бензольного кольца.



Особого рассмотрения заслуживают **CН-кислоты**, поскольку образующиеся при их диссоциации сопряженные основания – карбанионы – являются промежуточными частицами во многих органических реакциях.

Как уже отмечалось выше, CН-кислоты – наиболее слабые из кислот всех типов. Продуктом кислотной диссоциации углеводорода является **карбанион** – частица, в которой ключевым служит отрицательно заряженный атом углерода. В соответствии с теорией ОВЭП метил-анион, например, представляет собой пирамиду, одну из вершин которой занимает НЭП.

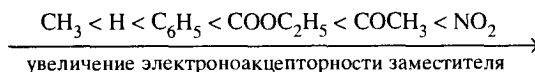


Как и в ряду ОН-кислот, все факторы, способствующие делокализации НЭП карбаниона, будут повышать его устойчивость, а тем самым – и силу CН-кислоты.

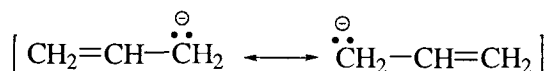
Ниже перечислены значения pK_a некоторых CН-кислот (ионизируемый фрагмент выделен полужирным шрифтом).

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
CH₃ -CH ₃	50	CH₃ COOC ₂ H ₅	24
этан		этилацетат	
CH₄	48	CH₃ COCH ₃	20
метан		ацетон	
C₆H₅CH₃	43	CH₃ -NO ₂	10
толуол		нитрометан	
HC≡CH	25	CH₂ (COOCH ₃) ₂	9
ацетилен		диметилмалонат	

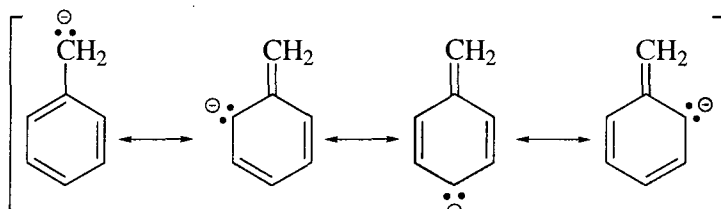
В целом, ряд стабилизирующего влияния заместителей, соседних с карбанионным центром, совпадает с рядом увеличения их электроноакцепторных свойств.



Ниже показана резонансная стабилизация аллил- и бензил-анионов.

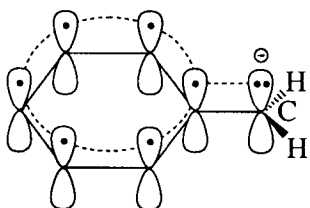


аллил-анион

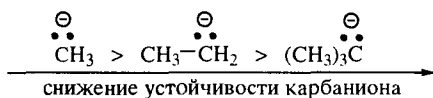


бензил-анион

Эффект делокализации отрицательного заряда в бензил-анионе столь велик, что его геометрия приближается к плоской; при этом углеродный атом карбанионного центра меняет свою гибридизацию с sp^3 на sp^2 .



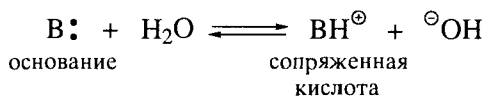
Напротив, электронодонорные заместители, повышающие электронную плотность на карбанионном центре, дестабилизируют карбанион и тем самым снижают кислотность соответствующего углеводорода.



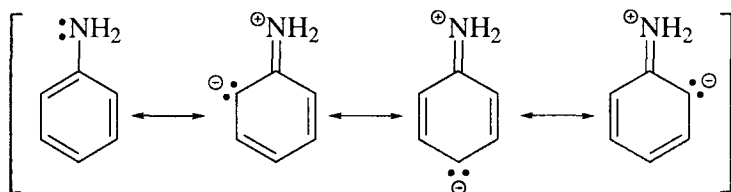
1.11.2. Основания Брэнстеда

Тот же самый подход – сравнение устойчивости исходного соединения и конечного продукта – объясняет закономерности в изменении силы органических оснований, в том числе **оснований Брэнстеда**.

Ниже приведены примеры нейтральных оснований В – органических веществ, способных присоединять протон за счет своей НЭП.



Ниже приведены резонансные структуры анилина.



В молекуле метиламина НЭП полностью локализована на атоме азота. Этот факт ведет к росту свободной энергии молекулы метиламина, снижает тем самым силу его сопряженной кислоты и повышает основность метиламина по сравнению с анилином.

1.11.3. Термодинамический контроль органической реакции

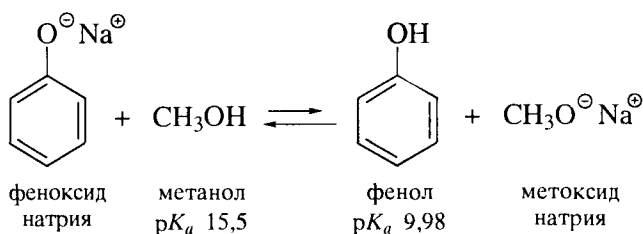
Изучение кислотно-основных реакций дает возможность ввести понятие «*термодинамический контроль органической реакции*»: конечный состав продуктов обратимой органической реакции определяется разностью свободных энергий образующихся и исходных веществ.

$$\Delta G^0 = 2,303 RT \text{ р}K_a.$$

Чем выше ΔG^0 , тем менее диссоциирована (т. е. тем слабее) кислота. Чем ниже ΔG^0 , тем более диссоциирована (т. е. тем сильнее) кислота.

Рассмотрим два примера «работы» термодинамического контроля. При этом будем помнить, что кислотно-основные равновесия всегда сдвинуты в сторону диссоциированных форм более сильных кислот.

1.

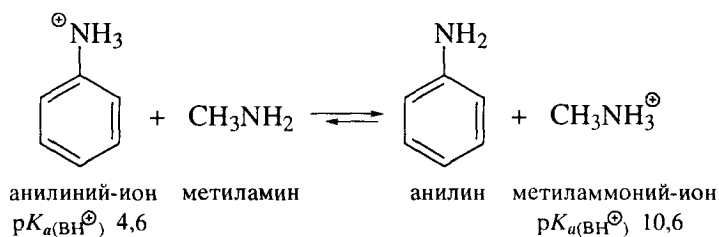


Поскольку феноксид-ион резонансно-стабилизирован, значение ΔG^0 кислотной диссоциации для фенола значительно ниже, чем для метанола. Фенол является более сильной кислотой и поэтому указанное равновесие сильно сдвинуто влево.

Таблица 1.12. Основания Брёнстеда

Тип оснований	Формула	$pK_{a(BH^+)}$	pK_b
Амины	$(C_6H_5)_3N$	-5	19,0
	$(C_6H_5)_2NH$	0,8	13,2
	$C_6H_5NH_2$	4,62	9,38
	NH_3	9,24	4,76
	$C_2H_5NH_2$	10,63	3,37
	$(C_2H_5)_2NH$	10,98	3,02
	$(C_2H_5)_3N$	10,65	3,35
	$C_6H_{11}NH_2$	10,61	3,39
Амиды	CH_3CONH_2	0,5	13,5
	$C_6H_5CONH_2$	-1,5	15,5
Карбонильные соединения	CH_3CHO	-10	24
	C_6H_5CHO	-7	21
	CH_3COCH_3	-7	21
	CH_3COOH	-6	20
	$CH_3COOC_2H_5$	-6,5	20,5
Фенолы, спирты, простые эфиры, вода	C_6H_5OH	-6,4	20,4
	C_2H_5OH	-2,0	16,0
	$C_2H_5OC_2H_5$	-3,6	17,6
	H_2O	-1,74	15,74

2. Аналогичное объяснение справедливо и для следующего равновесия:



Сопряженная кислота анилина на 6 порядков сильнее сопряженной кислоты метиламина. В соответствии с этим указанное равновесие практически нацело сдвинуто вправо.

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_{a(C_6H_5NH_3^+)}}{K_{a(CH_3NH_3^+)}} = \frac{10^{-4,6}}{10^{-10,6}} = 10^6.$$

Значения основности органических соединений, относящихся к различным классам, перечислены в табл. 1.12.

1.12. ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ ЛЬЮИСА

Теория кислот и оснований Брэнстеда имеет дело с реакциями органических веществ лишь отдельных классов. *Обобщенная теория кислот и оснований Льюиса* и кислотно-основные реакции Льюиса (Г. Льюис, 1923 г.) охватывают значительно большую часть органических реакций.

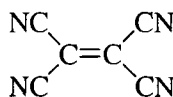
1.12.1. Кислоты Льюиса

Кислота Льюиса – любая молекула или частица, способная принимать (акцептировать) электроны на вакантную орбиталь. В качестве вакантной орбитали выступает, как правило, НСМО. Она может иметь как σ -, так и π -симметрию. Соответственно этому среди кислот Льюиса можно различать σ - и π -кислоты. Далее перечислены некоторые кислоты Льюиса:

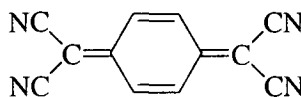
незаряженные (нейтральные) молекулы и частицы – BF_3 , AlCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 , $:\text{CCl}_2$:

положительно заряженные частицы (катионы) – NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+ , R_3C^+ , NO^+ , RCO^+ , H^+ .

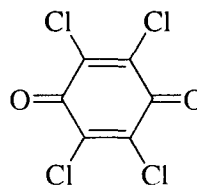
Типичной σ -кислотой является протон. Большинство кислот Льюиса представляют собой π -кислоты. К π -кислотам следует отнести также алкены и арены, содержащие электроноакцепторные заместители:



тетрацианэтилен



тетрацианхинодиметан



2,3,5,6-тетрахлорбензо-
хинон (хлоранил)

1.12.2. Основания Льюиса

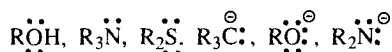
Основание Льюиса – любая частица, способная выступать донором (D) пары электронов. Как правило, донорной орбиталью при этом является ВЗМО. В зависимости от ее характера различают:

- 1) π -доноры (π -основания),
- 2) n -доноры (n -основания),
- 3) σ -доноры (σ -основания).

В **π -донорах** высшей занятой молекулярной орбиталью является π -орбиталь; примеры π -доноров:

алкены $R-CH=CH_2$, бензол и его производные, другие арены.

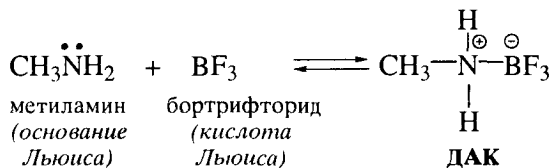
В **n -донорах** донорной является орбиталь, занимаемая НЭП:



В **σ -донорах** высшей занятой молекулярной орбиталью является σ -орбиталь. Алканы и циклоалканы, в которых ВЗМО локализованы в области C–C- и C–H-связей, могут выступать в качестве доноров электронов при взаимодействии со сверхсильными кислотами и комплексами переходных металлов. Примеры таких реакций рассмотрены в гл. 2.

1.12.3. Кислотно-основные реакции Льюиса. Карбокатионы

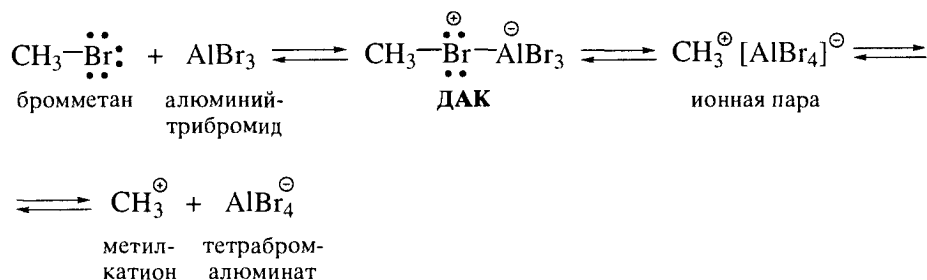
В **кислотно-основной реакции Льюиса** основание (D) является донором электронной пары и образует ковалентную связь с кислотой (A), предоставляющей для этого вакантную (акцепторную) орбиталь. На первой стадии кислотно-основной реакции Льюиса, как правило, образуется донорно-акцепторный комплекс (ДАК).



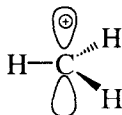
Донорно-акцепторный комплекс – продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором основание (донор) и кислота (акцептор) связаны координационной связью.

Рассмотрим другие примеры.

Взаимодействие бромметана (основание Льюиса) с $AlBr_3$ (кислота Льюиса) протекает через ряд стадий:



Появление полного положительного заряда на атоме брома в ДАК ведет к еще большей поляризации связи C–Br (по сравнению с исходной молекулой бромметана) вплоть до ее полного гетеролитического разрыва (гетеролиз). Метил-катион – чрезвычайно неустойчивая частица и крайне маловероятно, чтобы концентрация этих частиц была значительной среди продуктов кислотно-основной реакции Льюиса. Причиной неустойчивости метил-катиона является то, что эта частица не имеет каких-либо факторов, способствующих делокализации положительного заряда. Поскольку атом углерода метил-катиона sp^2 -гибридизован, все четыре атома находятся в одной плоскости, а вакантная орбиталь перпендикулярна этой плоскости, т.е. является π -орбиталью.



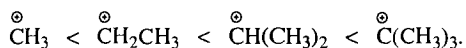
Более вероятным является образование **ионной пары** в равновесии с ДАК.

Противоположно заряженные ионы удерживаются в ионной паре за счет кулоновского притяжения без образования ковалентной связи. Ионная пара, противоположно заряженные ионы которой находятся в прямом контакте и не разделены молекулами растворителя или другими нейтральными молекулами, называют **тесной** (контактной, или интимной) **ионной парой**. Такую ионную пару изображают как $X^{\oplus}Y^{\ominus}$.

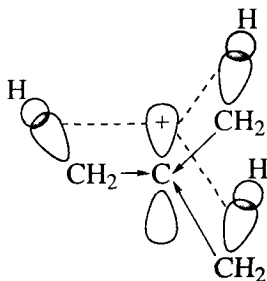
Если противоположно заряженные ионы разделены одной или несколькими молекулами растворителя или другими нейтральными молекулами, такая **ионная пара** называется **рыхлой** и изображается как $X^{\oplus}||Y^{\ominus}$.

Галогенпроизводные более сложного строения могут оказаться способными к образованию карбокатионов при взаимодействии с кислотами Льюиса. Чем более устойчив карбокатион, тем более равновесие между ним и ДАК смещено вправо.

Вследствие электронодонорного влияния метильных групп по индуктивному механизму, а также по механизму сверхсопряжения (гиперконъюгация) устойчивость карбокатионов увеличивается в ряду:

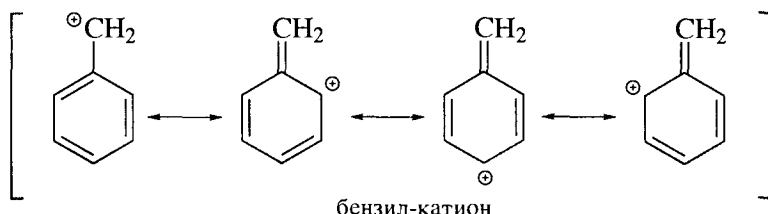


Ниже для примера показана делокализация положительного заряда в *трет*-бутил-катионе за счет $+I$ - и $+M_{\text{H}}$ -эффектов трех метильных групп.

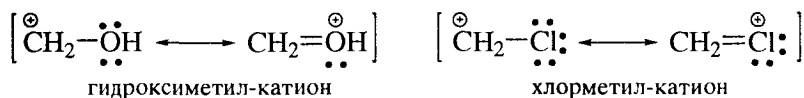
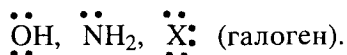


Обратите внимание! Все четыре атома углерода и в этом карбокатионе находятся в одной плоскости.

Способность фенильной и винильной групп к резонансной стабилизации положительного заряда на соседнем С-атоме также повышает устойчивость бензильного и аллильного катионов.

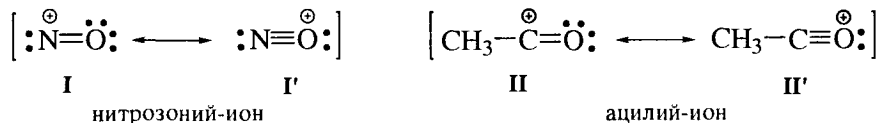


Кроме винильной и фенильной групп стабилизировать соседний катионный центр могут и заместители, обладающие НЭП:



При написании резонансных структур катионов в качестве электрофильных агентов в схемах органических реакций необходимо обратить внимание на следующее.

Выше уже отмечалось, что более устойчивыми являются те резонансные структуры, в которых все атомы углерода и гетероатомы имеют октеты электронов. Для показанных ниже нитрозоний- и ацилий-ионов такими структурами являются I' и II'.



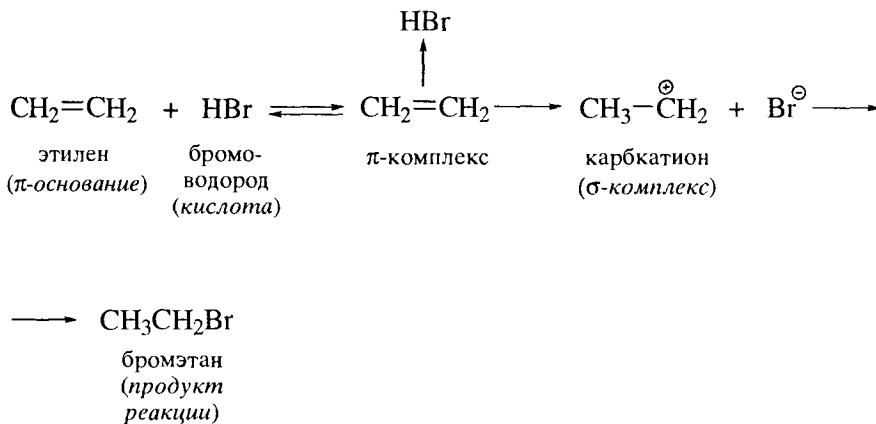
В некоторых учебниках именно эти структурные формулы и применяют при написании реакций с участием указанных катионов в качестве электрофильных агентов. Вряд ли это является правильным: атомы в формулах I'

и II' имеют октеты электронов, но не имеют вакантных орбиталей. Поэтому структуры I' и II' не могут выступать как кислоты Льюиса, а следовательно, и как электрофильные агенты, в частности в реакциях электрофильного ароматического замещения. Для этого правильнее применять структурные формулы I и II, в которых на атомах N и C имеются вакантные орбитали, или изображать каждый из указанных ионов в виде резонанса двух структур, как показано выше.

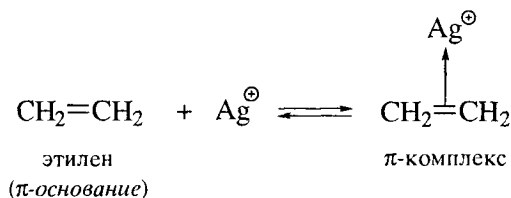
Следует отметить, что, как и карбанионы, карбокатионы очень чувствительны к эффектам сольватации. Их образованию способствуют растворители, которые могут образовывать сольватные оболочки вокруг положительно заряженных частиц (подробнее об этом см. в разд. 1.13).

Среди кислотно-основных реакций Льюиса следует назвать и те, в которых в роли основания при взаимодействии с кислотами Льюиса выступают π -основания Льюиса. На первой стадии таких реакций образуются **π -комплексы**. Ниже показаны примеры реакций, протекающих с образованием π -комплексов.

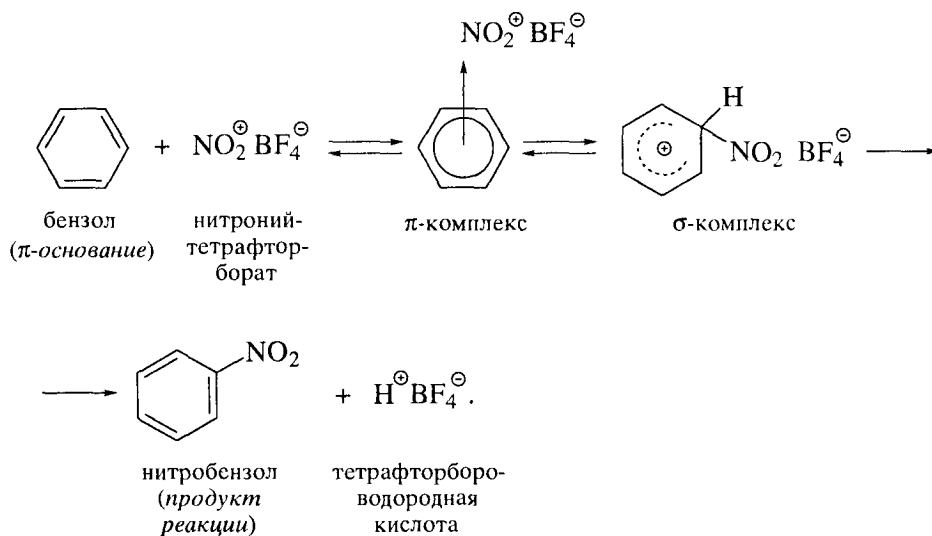
Гидробромирование этилена:



Реакция этилена с ионом серебра:



Электрофильное нитрование бензола:



Образовавшийся π -комплекс, как правило, трансформируется далее в σ -комплекс или (реже) является конечным продуктом превращений.

1.13. КОНЦЕПЦИЯ МЕХАНИЗМА ОРГАНИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

1.13.1. Механизм

Практически каждая органическая реакция состоит из отдельных стадий. Детальное изучение всех ее стадий дает представление о механизме реакции. Знание механизма позволяет наиболее эффективно проводить известные реакции, в том числе в промышленных масштабах.

Большая часть органических реакций протекает через образование *переходного состояния*: исходные реагенты должны преодолеть энергетический барьер, чтобы состоялась реакция между ними.

На рис. 1.8 показаны энергетические диаграммы (энергетические профили) эндотермической и экзотермической реакций.

На этих диаграммах сравниваются *свободные энергии* ΔG^0 исходных реагентов и продуктов реакции, а также показаны *свободные энергии активации* ΔG^\ddagger реакций. Величина ΔG^0 определяет лишь вероятность протекания как обратимых, так и необратимых реакций. *Скорость реакции* зависит только от свободной энергии активации ΔG^\ddagger и не зависит от ΔG^0 . Значения ΔG^\ddagger для большинства органических реакций находятся в интервале 418–1254 кДж/моль (10–30 ккал/моль).

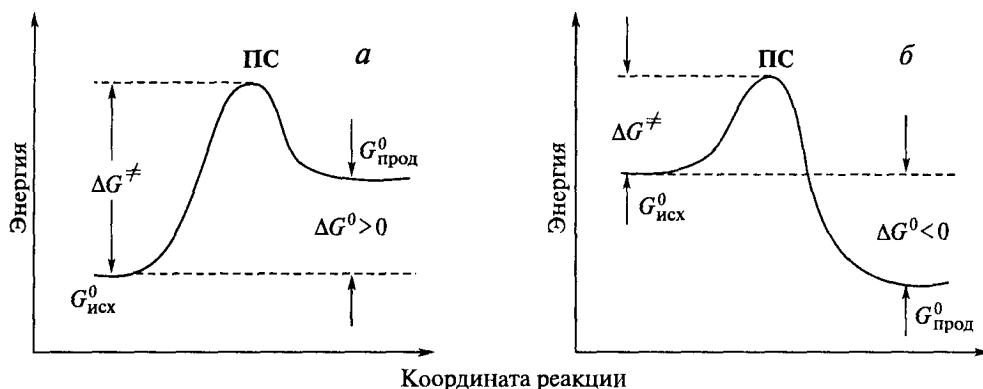
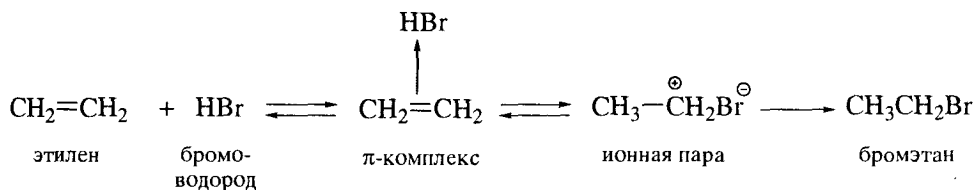


Рис. 1.8. Энергетические диаграммы эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций
ПС – переходное состояние

Только немногие органические реакции протекают в одну стадию. Большинство органических реакций многостадийны и имеют несколько переходных состояний. Ряд примеров мы видели среди кислотно-основных реакций Льюиса.

Рассмотрим подробнее реакцию гидробромирования этилена. Эта реакция протекает с образованием двух промежуточных соединений: π -комплекса и карбокатиона, находящегося, вероятнее всего, в составе ионной пары.



Стадии образования π -комплекса соответствует переходное состояние ПС_1 (рис. 1.9). Эта стадия, как правило, вносит незначительный вклад в

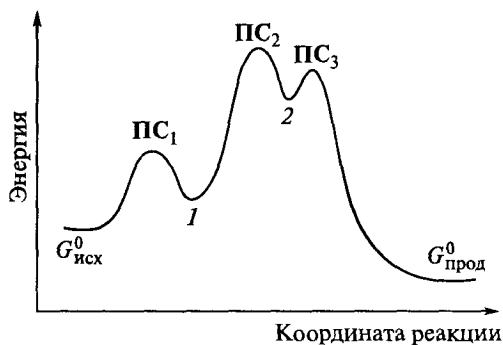


Рис. 1.9. Энергетическая диаграмма реакции гидробромирования этилена
1 – π -комплекс, 2 – ионная пара

энергетику процесса и иногда на энергетической диаграмме ее не обозначают.

Переходное состояние $ПС_2$ соответствует образованию этил-катиона в составе ионной пары, а переходное состояние $ПС_3$ – дальнейшему превращению этил-катиона – присоединению бромид-аниона. Этил-катион является, таким образом, промежуточным соединением (П) реакции гидробромирования этилена; его энергии соответствует впадина между состояниями $ПС_2$ и $ПС_3$ на энергетической кривой.

Промежуточное соединение, в отличие от активированного комплекса (переходное состояние), даже будучи нестабильным, может быть в определенных условиях изучено экспериментально, в том числе спектральными методами.

Более высокий энергетический барьер отвечает более медленной стадии. Самый высокий барьер соответствует наиболее медленной стадии, которая называется *скоростьлимитирующей стадией*. В случае двухстадийного процесса энергетическая диаграмма может иметь различный вид в зависимости от того, первая или вторая стадия требует большей энергии активации и, следовательно, лимитирует скорость всего превращения.

1.13.2. Кинетика

Важнейший инструмент изучения механизма – анализ кинетики органической реакции, поскольку она определяет число и природу молекул, включаемых в скоростьлимитирующую стадию.

Измерение скорости проводят при фиксированной температуре и контролируемых концентрациях реагентов. Измеряя снижение концентраций исходных реагентов и рост концентраций продуктов в зависимости от времени, получают *кинетическое уравнение*. Кинетическое уравнение связывает скорость реакции с концентрациями исходных реагентов А и В через *константу скорости* (k).

$$w = k [A][B].$$

Зависимость скорости от концентрации реагента определяет *порядок реакции* по данному реагенту. В реакции первого порядка скорость зависит от концентрации только одного реагента в первой степени. В реакции второго порядка скорость зависит от квадрата концентрации одного реагента или пропорциональна концентрациям двух реагентов в первой степени. Например, реакция гидролиза хлорметана под действием гидроксид-иона [см. уравнение (4) на с. 80] имеет второй порядок.

$$w = -\frac{d[CH_3Cl]}{dt} = \frac{d[CH_3OH]}{dt} = k_2[CH_3Cl][^{\ominus}OH].$$

Термин «порядок реакции» следует отличать от термина «*молекулярность реакции*». Молекулярность зависит от числа частиц, участвующих в образовании активированного комплекса реакции. Реакция с молекулярностью 1 называется мономолекулярной, с молекулярностью 2 – бимолекулярной и 3 – тримолекулярной. Молекулярность реакции, в отличие от порядка реакции, определяется не из кинетических данных, а нашим представлением о механизме реакции. В то же время порядок и молекулярность реакции могут и совпадать.

Согласно теории переходного состояния, переходное состояние реакции можно рассматривать как псевдомолекулярную частицу, обладающую всеми свойствами, присущими молекулам вещества, и находящуюся в равновесии с исходными реагентами. Аналогично любой другой константе равновесия константа равновесия K^\ddagger должна удовлетворять основному уравнению равновесного состояния

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger, \quad \text{или} \quad K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT},$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Эти уравнения ставят константу равновесия K^\ddagger в зависимость от свободной энергии активации ΔG^\ddagger . На основе квантово-статистических методов между константой скорости реакции (k) и константой равновесия (K^\ddagger) выведено соотношение

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger,$$

где k_B – константа Больцмана (R/N), h – постоянная Планка, N – число Авогадро.

Величина $k_B T/h$ является универсальной; ее значение равно $6 \cdot 10^{12}$ (при 300 K) для любой реакции. Подставляя выражение для K^\ddagger в полученное уравнение, имеем:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT},$$

Согласно этому выражению, константа скорости реакции является функцией работы ($-\Delta G^\ddagger$), необходимой для перевода молекул из исходного состояния в переходное состояние.

Продолжая применять принципы термодинамики к переходному состоянию, можно записать

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

Свободная энергия активации ΔG^\ddagger образована, таким образом, *энтальпией активации* ΔH^\ddagger и *энтропией активации* ΔS^\ddagger .

Энтропия вещества, как и энтальпия, является одним из его характерных свойств. Физическая суть энтропии – мера неупорядоченности системы. Системы с высокой неупорядоченностью (низкоорганизованные системы) характеризуются большими значениями энтропии; низкая энтропия характерна для высокоорганизованных систем. Поэтому, если процесс сопровождается положительным изменением энтропии ($\Delta S > 0$), то член $T\Delta S$ дает отрицательный вклад в ΔG^\ddagger : когда переходное состояние менее упорядочено, чем исходные вещества, процесс будет стремиться проходить спонтанно.

Часто вклад энтропийного члена невелик и свободную энергию активации ΔG^\ddagger оценивают величиной ΔH^\ddagger или энергии активации $E_{\text{акт}}$:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger = E_{\text{акт}} - RT.$$

Энергия активации, в свою очередь, легко может быть найдена из температурной зависимости константы скорости реакции:

$$d \ln k / dT = E_{\text{акт}} / RT^2$$

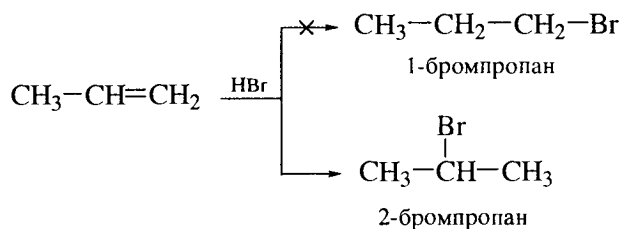
или в интегрированной форме:

$$k = A e^{-E_{\text{акт}}/RT}.$$

Измеряя скорость реакции при нескольких температурах и нанося на график значения $\ln k$ (по оси ординат) и $1/T$ (по оси абсцисс), величину $E_{\text{акт}}/R$ получают в виде тангенса угла наклона прямой в указанных координатах.

1.13.3. Кинетический контроль органической реакции

Понимание факторов, определяющих скорости органических реакций, позволяет ввести понятие «*кинетический контроль органической реакции*». Чтобы лучше понять, в чем суть кинетического контроля, рассмотрим реакцию гидробромирования пропена – ближайшего аналога этилена



и попытаемся ответить на вопрос, почему продуктом этой реакции является 2-бромпропан, а не 1-бромпропан?

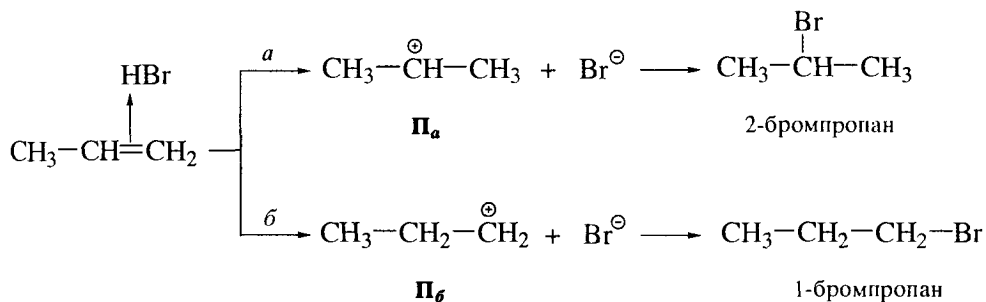
Энергетическая диаграмма гидробromирования пропена показана на рис. 1.10. По-видимому, и эта реакция начинается с образования π -комплекса:



Однако переход π -комплекса в σ -комплекс в этом случае может идти по двум направлениям:

a – с образованием изопропил-катиона (Π_a) в качестве промежуточного соединения (протон присоединяется к C_1 -атому) и 2-бромпропана как продукта реакции;

б – с образованием *n*-пропил-катиона (Π_b) в качестве промежуточного соединения (протон присоединяется к C_2 -атому) и 1-бромпропана как продукта реакции.



Как уже отмечалось в разд. 1.12.3, устойчивость изопропил-катиона по

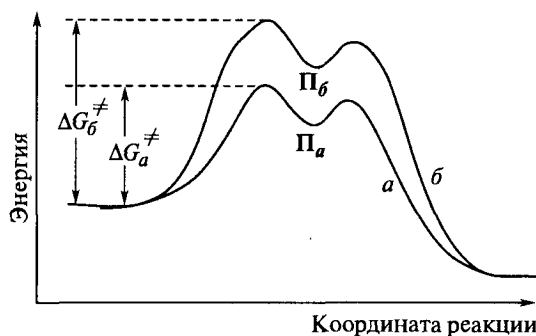
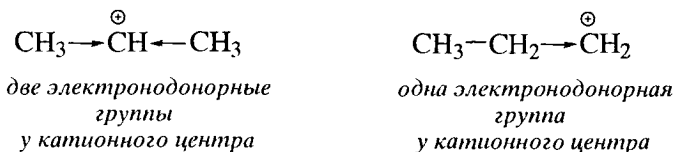


Рис. 1.10. Энергетическая диаграмма реакции гидробromирования пропена

сравнению с *n*-пропил-катионом значительно выше:

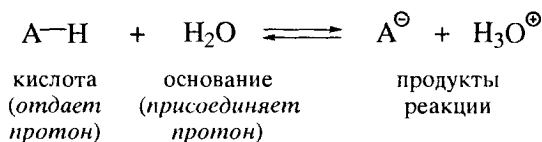


Как следует из диаграмм, представленных на рис. 1.9 и 1.10, именно устойчивость промежуточного карбокатиона определяет высоту активационного барьера, т. е. свободную энергию активации реакции гидробромирования алкена. Вследствие большей устойчивости вторичного карбокатиона 2-бромпропан и оказывается практически единственным продуктом взаимодействия пропена и HBr. Речь идет в этом случае о кинетическом контроле реакции.

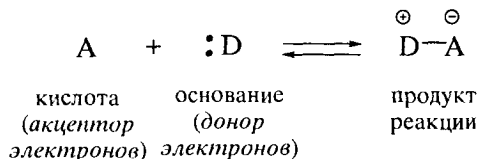
1.14. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1.14.1. «Жесткие» и «мягкие» реагирующие системы

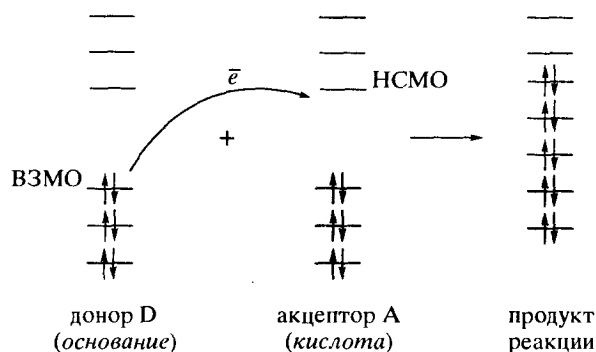
Ранее мы уже познакомились с кислотно-основными реакциями Брёнстеда



и кислотно-основными реакциями Льюиса



Развивая концепцию Льюиса, теория молекулярных орбиталей определяет кислотно-основные свойства на основе значений энергий занятых МО донора (D) и свободных МО акцептора (A). Наиболее важным в кислотно-основной реакции оказывается переход электронов с ВЗМО донора на НСМО акцептора; эти орбитали ближе друг к другу по энергии.



Донорные свойства основания (донор D) следует оценивать, таким образом, по уровню энергии его ВЗМО: чем выше энергия ВЗМО (ниже значение I_1) донора, тем легче он отдает свои электроны (тем более мягким основанием он является, рис. 1.11).

Акцепторные свойства кислоты (акцептор A) могут быть оценены по уровню энергии его НСМО: чем ниже энергия НСМО акцептора, тем легче он принимает электроны (тем более мягкой кислотой он является, рис. 1.12).

Пользуясь оценками (экспериментальными или расчетными) значений энергий граничных орбиталей реагентов $E_{\text{ВЗМО}}^D$ и $E_{\text{НСМО}}^A$, можно определить понятия «жесткая» и «мягкая» *реагирующие системы*. Для этого оценивают разность энергий $\Delta\epsilon$:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{НСМО}}^A - \epsilon_{\text{ВЗМО}}^D$$

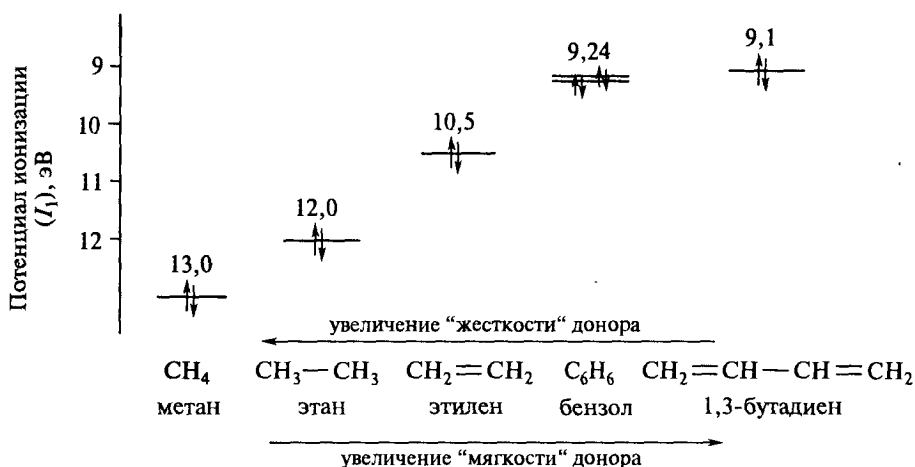


Рис. 1.11. Донорные свойства некоторых органических молекул

Показаны значения первых потенциалов ионизации

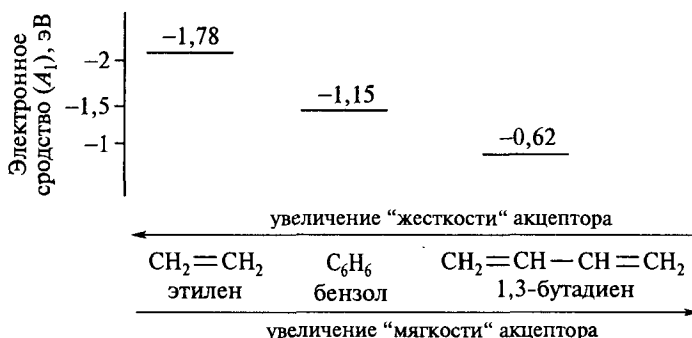
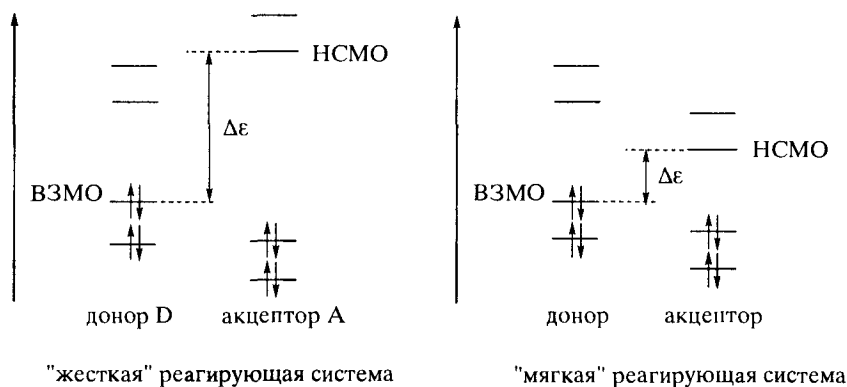


Рис. 1.12. Акцепторные свойства этилена, бензола и 1,3-бутадиена

Показаны первые значения электронного сродства

Если $\Delta\epsilon$ велико, реагирующую систему рассматривают как «жесткую». Если $\Delta\epsilon$ мало, реагирующую систему считают «мягкой».



1.14.2. Зарядовый и орбитальный контроль органической реакции

С позиций теории МО в рамках метода возмущения молекулярных орбиталей направление и относительная скорость превращения в системе донор–акцептор определяются на основе оценки стабилизирующего изменения полной энергии системы ($\Delta E_{\text{полн}}$). Чем выше энергия стабилизации системы ($E_{\text{стаб}}$), тем ниже свободная энергия активации (ΔG^\ddagger), тем выше скорость реакции.

Энергия стабилизации складывается из кулоновского и орбитального членов:

$$\Delta E_{\text{полн}} = E_{\text{стаб}} = \Delta E_{\text{кул}} + \Delta E_{\text{орб}} \quad (1)$$

Кулоновский член ($\Delta E_{\text{кул}}$) оценивает энергию взаимодействия зарядов на атомах реагентов. **Орбитальный член** ($\Delta E_{\text{орб}}$) оценивает энергию взаи-

модействия занятых i -орбиталей донора и вакантных j -орбиталей акцептора.

Согласно методу возмущения МО, значения энергий $\Delta E_{\text{кул}}$ и $\Delta E_{\text{орб}}$ определяются суммированием соответствующих парных кулоновских и орбитальных взаимодействий между донором D и акцептором A:

$$\Delta E_{\text{полн}} = \underbrace{\sum_{\mu, \nu} \frac{q_{\mu} q_{\nu}}{r_{\mu\nu} \epsilon}}_{\Delta E_{\text{кул}}} + \underbrace{\sum_i \sum_j \frac{[c_{i\mu}^D c_{j\nu}^A \beta_{\mu\nu}]^2}{\Delta \epsilon}}_{\Delta E_{\text{орб}}}, \quad (2)$$

где q_{μ} – заряды на атомах донора; q_{ν} – заряды на атомах акцептора; $r_{\mu\nu}$ – расстояние между атомами донора и акцептора; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя; $c_{i\mu}^D$ – значение собственного коэффициента μ -й АО в i -й МО донора D; $c_{j\nu}^A$ – значение собственного коэффициента ν -й АО в j -й МО акцептора A; $\beta_{\mu\nu}$ – резонансный интеграл, оценивающий взаимодействие μ -й и ν -й орбиталей на расстоянии $r_{\mu\nu}$.

В «жестких» реагирующих системах, в которых $\Delta \epsilon$ велико, орбитальный член составляет незначительную величину, а преобладающее значение приобретает кулоновский член.

$$\Delta E_{\text{полн}} \approx \Delta E_{\text{кул}} = \sum_{\mu, \nu} \frac{q_{\mu} q_{\nu}}{r_{\mu\nu} \epsilon}. \quad (3)$$

Вклад кулоновского члена определяется тем, что ковалентные связи в органических молекулах являются полярными (частично ионными), а в ходе реакции заряды на атомах реагентов могут электростатически взаимодействовать. Стабилизирующий характер кулоновского члена тем выше, чем выше противоположные заряды на атомах донора и акцептора.

Системы, для которых выполняется соотношение (3), подчиняются **зарядовому контролю**. Согласно методу возмущения МО, выигрыш энергии от взаимодействия орбиталей реагентов $\Delta E_{\text{орб}}$ в такой системе крайне мал.

В «мягких» реагирующих системах, в которых значение $\Delta \epsilon$ мало или стремится к нулю, вклад орбитального члена $\Delta E_{\text{орб}}$ резко возрастает.

$$\Delta E_{\text{полн}} \approx \Delta E_{\text{орб}} = \sum_{\mu, \nu} \frac{[c_{(\text{ВЗМО})\mu}^D c_{(\text{НСМО})\nu}^A \beta_{\mu\nu}]^2}{\Delta \epsilon}, \quad (4)$$

где $c_{(\text{ВЗМО})\mu}^D$ – значение собственного коэффициента μ -й АО в ВЗМО донора D; $c_{(\text{НСМО})\nu}^A$ – значение собственного коэффициента ν -й АО в НСМО акцептора A; $\beta_{\mu\nu}$ – резонансный интеграл, оценивающий взаимодействие μ -й и ν -й орбиталей на расстоянии $r_{\mu\nu}$.

Такие системы подчиняются **орбитальному контролю**. Выражение (4) показывает, что при орбитальном контроле направление реакций и относительные скорости реакций определяются условиями взаимодействия ВЗМО донора и НСМО акцептора, т. е. граничных орбиталей реагентов. Наибольшие эффекты стабилизации достигаются в случае, когда взаимодействие идет по тем атомам, которые имеют максимальные значения коэффициентов $c_{\text{ВЗМО}}^D$ и $c_{\text{НСМО}}^A$.

1.14.3. Концепция граничных орбиталей

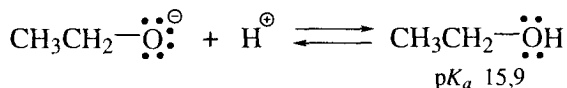
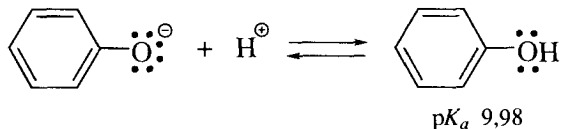
Впервые значение граничных орбиталей при взаимодействии органических молекул обосновал японский химик К. Фукуи в своей **концепции граничных орбиталей** (1953 г.):

а) в реакции с электрофильным реагентом наиболее предпочтительно для атаки то положение субстрата, которое имеет максимальное значение собственного коэффициента (т. е. более высокую электронную плотность) в ВЗМО;

б) в реакции с нуклеофильным реагентом наиболее предпочтительно для атаки то положение субстрата, которое имеет максимальное значение собственного коэффициента в НСМО.

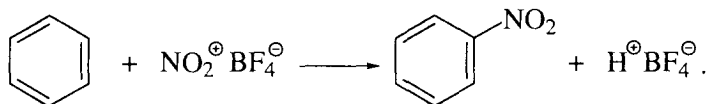
Согласно уравнению (1), следует учитывать вклад обоих членов в значение $\Delta E_{\text{полн}}$. Однако в соответствующих условиях тот или иной член может оказаться преобладающим. Рассмотрим ряд примеров.

1. Оба реагента несут полные заряды, т. е. являются ионами. В таких реакциях преобладающее значение имеет электростатическое взаимодействие и система подчиняется зарядовому контролю.

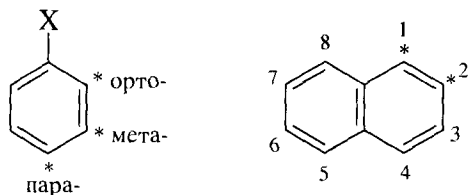


2. Формулируя концепцию граничных орбиталей, Фукуи подробно рассмотрел реакцию электрофильного нитрования аренов. В этой реакции реагент заряжен, а субстрат не имеет зарядов.

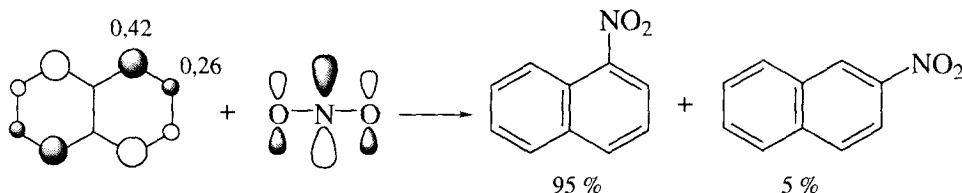
Выше мы уже познакомились с реакцией нитрования бензола



Все положения в бензоле эквивалентны и вопрос о выборе места атаки его молекулы нитроний-катионом не имеет смысла. Однако если в качестве субстрата в реакции нитрования применить производное бензола C_6H_5X или, например, нафталин, места атаки становятся неэквивалентными (отмечены звездочками).



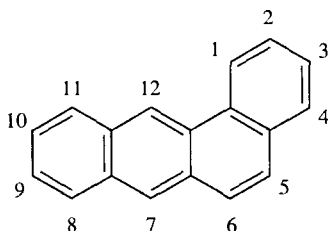
Возникает вопрос о месте атаки электрофильным агентом молекулы субстрата. Отвечая на этот вопрос, отметим, что системы $ArH + E^+$ можно отнести к «мягким» (подробнее об этом см. в разд. 9.4). Такие системы подчиняются орбитальному контролю. В этом случае в рамках концепции граничных орбиталей предпочтительность атаки нафталина в положение 1 (4,5,8; при электрофильном нитровании образуется 95% 1-нитронафталина) определяется более высокими значениями коэффициентов на атомах углерода 1, 4, 5 и 8 в его ВЗМО.



Как будет показано в гл. 9 и 11, региоселективность и замещенных бензолов, и нафталина в реакциях электрофильного ароматического замещения может быть объяснена и с позиций теории резонанса. Этот факт не снижает, однако, ценности концепции граничных орбиталей для анализа реакций сложных органических молекул. Причина состоит в том, что написание полных наборов резонансных структур для интермедиатов, образуемых сложными полициклическими молекулами, становится практически невыполнимой задачей. В то же время расчет молекулярно-орбитальных параметров по стандартным квантово-химическим программам для молекул любой сложности не представляет в настоящее время каких-либо затруднений.

Для примера ниже показана молекула бенз[а]антрацена. Она имеет 12 неэквивалентных положений, потенциально способных к электрофильному замещению. При этом на практике реакции S_EAr с высокой региоселективностью идут в положение 7. Теория резонанса не в состоянии объяснить этот факт. Объяснение ему получено в терминах концепции граничных ор-

биталей: именно положение 7 имеет в ВЗМО бенз[а]антрацена наиболее высокое значение собственного коэффициента.



ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Алкильная группа – фрагмент, который остается после удаления атома водорода из молекулы алкана. В качестве общего символа для обозначения алкильной группы принята латинская буква R.

Анион-радикал – частица, образовавшаяся в результате присоединения электрона к нейтральной молекуле.

Атомная орбиталь – квантово-механическое понятие, принятое для обозначения наиболее вероятной области нахождения электронов в атоме; АО может иметь 1, 2 или не иметь ни одного электрона; каждая АО задается определенным набором квантовых чисел и выражается математической функцией.

Базисная орбиталь – атомная орбиталь, включаемая в расчет молекулярной орбитали.

Ван-дер-ваальсов радиус элемента – минимальное расстояние, на которое могут сблизиться ковалентно несвязанные атомы или молекулы.

Вступающая группа – атом или группа атомов, замещающих атом водорода или какую-либо функциональную группу в субстрате в ходе реакции.

Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) – занятая молекулярная орбиталь, обладающая высшей энергией.

Гетеролиз связи (гетеролитический разрыв) – способ разрыва ковалентной связи, в результате которого пара электронов остается с одним из атомов, что приводит (чаще всего) к образованию двух противоположно заряженных ионов.

Гибридизация – математический прием, заключающийся в «смешении» атомных орбиталей и дающий возможность объяснить геометрию молекулы, обусловленную отталкиванием электронных пар валентной оболочки.

Главное квантовое число (n) определяет номер валентного слоя, энергию и число орбиталей в данном слое; это число равно n^2 . Для элементов 2-го периода второй слой является внешним (валентным); число орбиталей в нем $n^2 = 4$.

Гомолиз связи (гомолитический разрыв) – способ разрыва ковалентной связи, в результате которого каждый из атомов, участвующих в ее образовании, сохраняет один электрон.

Граничные молекулярные орбитали – высшая занятая и низшая свободная молекулярные орбитали реагента; именно эти орбитали определяют поведение органических молекул во многих химических реакциях.

Делокализованная ковалентная связь – связь, образуемая при перекрывании более чем двух атомных орбиталей.

Дигональная гибридизация – вид гибридизации, при которой две эквивалентные sp -орбитали располагаются под углом 180° (т. е. линейно).

Дипольный момент связи – величина, равная произведению заряда на расстояние между центрами тяжести зарядов противоположных знаков

$$\mu = qr,$$

где μ – дипольный момент (в дебаях, D); q – заряд электрона (в эл.-ст. ед.); r – расстояние между центрами тяжести зарядов (в см).

Длина связи – среднее расстояние между двумя ковалентно связанными ядрами.

Донорно-акцепторный комплекс – продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором кислота (акцептор) и основание (донор) связаны координационной связью.

«Жесткость» молекулы – величина, определяемая как полуразность первого потенциала ионизации и первого значения электронного сродства

$$\eta = (I_1 - A_1)/2 = -(\epsilon_{\text{ВЗМО}} - \epsilon_{\text{НСМО}})/2.$$

Замещение – реакция, в ходе которой атом водорода (или функциональная группа) замещается на какую-либо функциональную группу (или атом водорода).

Заряд на атоме (Z_μ) определяется по формуле

$$Z_\mu = m_\mu - \rho_\mu,$$

где m_μ – число π -электронов, подаваемых μ -м атомом в π -систему, ρ_μ – полная электронная плотность, определяемая из расчета, на μ -м атоме.

Зарядовый контроль. Реакции, в которых взаимодействие между реагентами определяется зарядами на их атомах, подчиняются зарядовому контролю.

Индуктивный эффект – перераспределение электронной плотности внутри σ -связей, которое возникает вследствие разности величин электроотрицательности атомов, участвующих в этих связях.

Ионная пара – пара противоположно заряженных ионов, удерживаемых вместе за счет кулоновского притяжения без образования ковалентной связи.

Карбанион – частица, в которой ключевым является отрицательно заряженный атом углерода; чаще всего карбанион является продуктом диссоциации СН-кислоты.

Карбокатион – частица, в которой в качестве ключевого атома выступает положительно заряженный sp^2 -гибридизованный атом углерода.

Катион-радикал – частица, образованная при удалении электрона из нейтральной молекулы.

Кинетически контролируемая реакция – реакция, состав продуктов в которой определяется свободными энергиями активации (ΔG^\ddagger) конкурирующих скоростьлимитирующих элементарных стадий.

Кислота Брёнстеда – любое соединение, способное отдать протон.

Кислота Льюиса – любая частица, имеющая вакантную орбиталь и являющаяся акцептором электронов.

Ковалентная связь – область относительно высокой электронной плотности между ядрами, которая образуется при перекрывании атомных орбиталей и обобществлении имеющихся на них электронов; характеризуется возникновением силы притяжения и характерным межъядерным расстоянием.

Ковалентный радиус элемента – половина длины ковалентной связи в симметричной молекуле (типа H_2 , Cl_2 и т. д.).

π -Комплекс – продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором координационная связь (по типу водородной) образована за счет частичного перекрывания вакантной орбитали акцептора и занятой π -орбитали донора. Образование π -комплекса сопровождается переносом заряда. Такие комплексы называют комплексами с переносом заряда (КПЗ).

Кулоновский интеграл (α) – величина, оценивающая энергию электрона в поле атома

$$H_{\mu\mu} = \int \phi H \phi \, d\tau = \alpha.$$

Механизм реакции – подробное (стадия за стадией) описание пути, по которому реагенты превращаются в продукты. Это описание включает перемещение электронов, которое ведет к образованию и разрыву связей, а также пространственные отношения между атомами в ходе реакции.

Молекулярная орбиталь – квантово-механическое понятие, принятое для обозначения наиболее вероятной области нахождения электронов в молекуле. В методе МО ЛКАО молекулярная орбиталь – это линейная комбинация орбиталей атомов, образующих молекулу.

Молекулярность реакции – функция числа частиц, участвующих в образовании активированного комплекса; молекулярность определяется нашим представлением о механизме реакции, а не из кинетических данных.

Низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) – свободная молекулярная орбиталь, обладающая низшей энергией.

Нуклеофил – реагент, который в ходе реакции отдает свою электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом.

Основание Брэнстеда – любое соединение, способное присоединять протон.

Основа Льюиса – любая частица, способная выступать донором пары электронов (либо неподеленной, либо находящейся на π - или σ -орбиталях).

σ -Орбиталь – орбиталь, образовавшаяся при перекрывании атомных орбиталей, симметричных относительно линии, соединяющей центры атомов.

π -Орбиталь – орбиталь, образовавшаяся при боковом перекрывании атомных орбиталей (p - или d -типа), антисимметричных относительно линии связи.

Орбитальный контроль. Реакции, в которых взаимодействие между реагентами определяется энергиями и условиями перекрывания их граничных орбиталей, подчиняются орбитальному контролю.

Перегруппировка – реакция, в ходе которой структура субстрата меняется с образованием продукта, изомерного исходному, т. е. без изменения молекулярной формулы.

Переходное состояние (активированный комплекс) – максимум на энергетическом профиле реакции.

Полная электронная плотность на μ -м атоме (ρ_μ) определяется суммированием электронных плотностей на этом атоме по занятым МО

$$\rho_\mu = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i c_{i\mu}^2,$$

где $c_{i\mu}$ – собственный коэффициент на μ -м атоме в i -й МО, g_i – заселенность i -й МО.

Полная π -электронная энергия молекулы ($E_{\pi(\text{полн})}$) – сумма энергий занятых π -МО с учетом их заселенности

$$E_{\pi(\text{полн})} = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i \epsilon_i,$$

где ϵ_i – собственная энергия i -й МО, g_i – заселенность i -й МО.

Поляризуемость – способность связи к поляризации под влиянием внешнего магнитного поля, химического реагента или растворителя.

Полярность связи – мера смещения электронной плотности к одному из атомов, происходящего вследствие различий величин их электроотрицательности.

Порядок реакции определяется из кинетических данных числом частиц, включенных в кинетическое уравнение.

Потенциал ионизации – энергия, необходимая для отрыва электрона от молекулы; первый потенциал ионизации (I_1) измеряет энергию отрыва электрона от ВЗМО.

Присоединение – реакция, в ходе которой реагент присоединяется по кратной связи молекулы субстрата.

Промежуточное соединение – частица, энергия которой соответствует минимуму энергии, расположенному на энергетической кривой между двумя максимумами; промежуточными соединениями часто являются карбокатионы, карбанионы и радикалы.

pK_a – количественная мера кислотности соединения $pK_a = -\lg K_a$.

pK_b – количественная мера основности соединения $pK_b = -\lg K_b$.

Разрыхляющая молекулярная орбиталь – молекулярная орбиталь, имеющая более высокую энергию, чем исходные атомные орбитали.

Реагенты – исходные соединения в органических реакциях.

Резонанс – представление реальной структуры молекулы с помощью гипотетических резонансных («канонических») структур.

Резонансный интеграл (β) – величина, оценивающая энергию электрона в поле двух соседних атомов

$$H_{\mu\nu} = \int \phi H \phi d\tau = \beta \quad (v = \mu + 1).$$

Сверхсопряжение (гиперконъюгация) – делокализация электронной плотности, осуществляемая за счет перекрывания σ -орбиталей C–H-связей с соседними p - или π -орбиталями и приводящая к дополнительной стабилизации системы (σ, p - или σ, π -сопряжение).

Свободная энергия активации (ΔG^\ddagger) – минимальное количество энергии, необходимое для превращения исходных веществ (или вещества) в активированный комплекс.

Связывающая молекулярная орбиталь – молекулярная орбиталь, имеющая более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали.

σ -Связь – ковалентная связь, формируемая σ -орбиталями.

π -Связь – ковалентная связь, формируемая π -орбиталями.

Синхронные реакции – реакции, протекающие без промежуточного образования ионов и радикалов: разрыв старых и образование новых связей протекают в них одновременно.

Скоростьлимитирующая стадия – наиболее медленная стадия реакции, скорость которой лимитирует протекание всего процесса.

Сопряжение – делокализация электронов, осуществляемая за счет бокового перекрывания π - или p -орбиталей заместителя с π -орбиталями связей цепи или ароматического кольца.

Сопряженная кислота – катион или нейтральная молекула, образующаяся в результате присоединения протона к основанию Брэнстеда.

Сопряженное основание – анион или нейтральная молекула, образующаяся в результате отщепления протона от кислоты Брэнстеда.

Структурные изомеры – соединения, имеющие одинаковые молекулярные, но различные структурные формулы.

Субстрат – один из реагентов, имеющий, как правило, более сложное строение.

Теорема Купманса устанавливает соотношение между потенциалом ионизации молекулы и энергией занятой МО, а также между электронным сродством и энергией свободной МО.

Согласно этой теореме, значение потенциала ионизации приравнивают к значению энергии соответствующей занятой МО, взятому с обратным знаком. Значение электронного сродства приравнивают к значению энергии соответствующей свободной МО, взятому с обратным знаком.

Термодинамически контролируемая органическая реакция – реакция, конечный состав продуктов в которой определяется разностью свободных энергий образующихся и исходных веществ.

Тетраэдрическая гибридизация – вид гибридизации, при которой четыре эквивалентные sp^3 -орбитали направлены к вершинам углов тетраэдра под углом $109^\circ 28'$.

Тригональная гибридизация – вид гибридизации, при которой три эквивалентные sp^2 -орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° .

Уходящая группа – замещаемая группа в молекуле субстрата.

Функциональная группа – атом или группа определенным образом связанных атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет его принадлежность к тому или иному классу.

Электронная плотность на μ -м атоме АО в i -й МО определяется как произведение

$$\rho_{i\mu} = g_i c_{i\mu}^2.$$

Электронное сродство – энергия присоединения электрона к молекуле; первое значение электронного сродства (A_1) измеряет энергию электрона, присоединяющегося к НСМО.

Электроноакцепторные группы (заместители) – группы (заместители), притягивающие к себе электроны.

Электронодонорные группы (заместители) – группы (заместители), отталкивающие от себя электроны.

Электроотрицательность – способность атома притягивать электроны собственной электронной оболочки.

Электрофил – реагент, который в ходе реакции принимает электронную пару для образования ковалентной связи с субстратом.

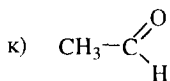
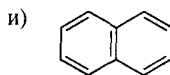
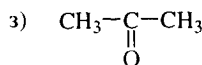
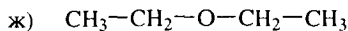
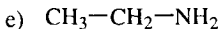
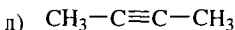
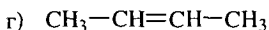
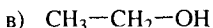
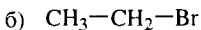
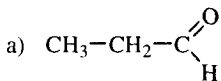
Элиминирование – реакция, в ходе которой от субстрата отщепляется молекула или частица.

Энергетическая диаграмма (профиль) реакции – график зависимости энергии реагирующей системы (откладывают по оси ординат) от некоторого параметра (по оси абсцисс), измеряющего развитие изучаемого процесса и называемого координатой реакции.

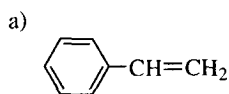
Энергия связи – средняя величина энергии, требуемой для гомолитического расщепления связи (энергия диссоциации).

ЗАДАЧИ

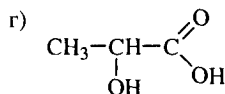
Задача 1.1. Определите принадлежность к классу следующих соединений:



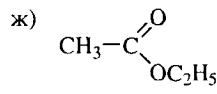
Задача 1.2. Определите функциональные группы в следующих веществах:



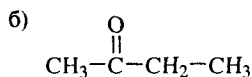
стирол



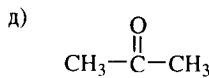
молочная кислота



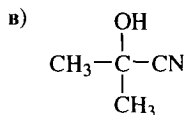
этилацетат



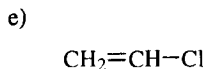
метилэтилкетон



ацетон

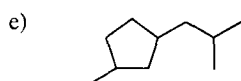
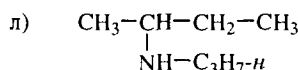
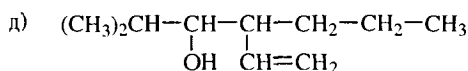
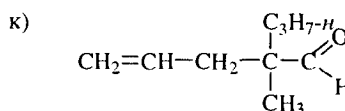
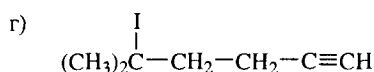
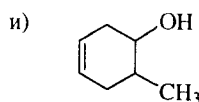
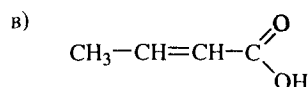
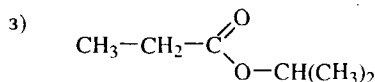
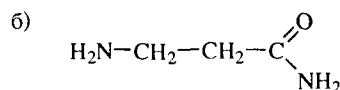
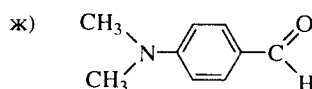
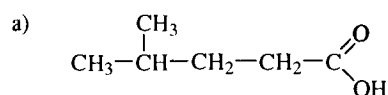


циангидрин
ацетона



винилхлорид

Задача 1.3. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК :

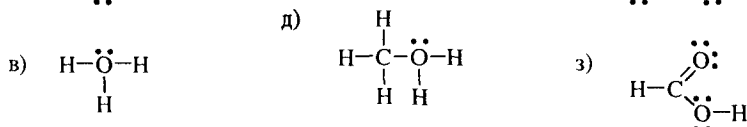
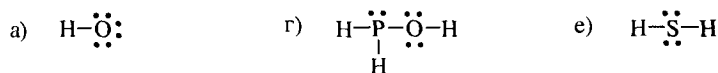


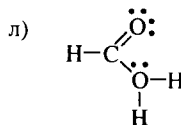
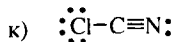
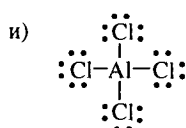
Задача 1.4. По названию напишите структурную формулу соединения.

- Диметилдиизопропилметан;
- 4-метил-2-пропил-4-гексен-1-ол;
- 5-иод-5-метил-1-гексин;
- 4,4-диметил-2-пентен;
- 1-хлор-2-бутанол;
- 3-бутеналь;
- 2-метил-7-нитро-5-фтор-2-гептеневая кислота;
- α -хлормасляная кислота;
- 2-бром-3-метилциклопентанол;
- 4-хлортолуол;
- 2-гидроксibenзойная кислота.

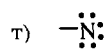
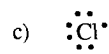
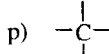
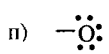
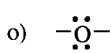
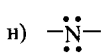
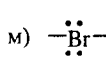
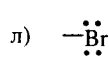
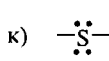
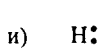
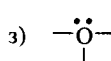
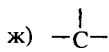
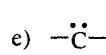
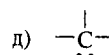
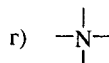
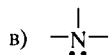
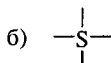
Задача 1.5. Изобразите формулы Льюиса для: а) SiH_4 , б) SiCl_4 , в) C_2H_6 , г) CH_3NH_2 , д) MgCl_2 , е) Br_2 , ж) CS_2 , з) H_2CO_3 , и) C_3H_6 , к) HF , л) NaF , м) MgO , н) CH_3Cl , о) CH_3CN , п) CH_3OH .

Задача 1.6. Какие из следующих структур являются ионами?

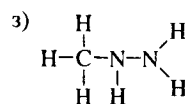
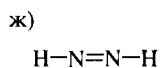
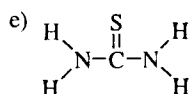
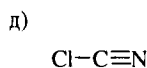
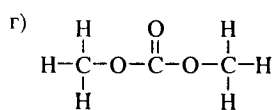
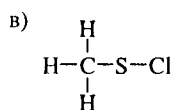
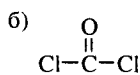
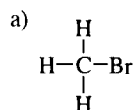




Задача 1.7. Определите формальные заряды фрагментов молекул, учитывая, что каждая черточка представляет собой ковалентную связь (σ - и π -) с какой-либо группой.



Задача 1.8. Напишите приведенные ниже структуры в виде формул Льюиса.



Ни один атом не должен иметь формального заряда.

Задача 1.9. Изобразите формулы Льюиса: все атомы (кроме H) должны иметь октет электронов. Какие из них имеют семиполярную связь?

а) CH_3OH , метанол;

г) CH_3NO_2 , нитрометан;

б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, этанол;

д) HCOOH , муравьиная кислота.

в) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, кетен;

Задача 1.10. Изобразите формулы Льюиса для каждого из следующих органических соединений и частиц.

а) CH_3CH_2^+ , этил-катион;

е) CH_3NH_3^+ , ион метиламмония;

б) CH_3CH_2^- , этил-анион;

ж) CH_3OH_2^+ , ион метилоксона;

в) $\text{CH}_3\text{CH}_2^\cdot$, этил-радикал;

з) CHO^+ , формил-катион;

г) $\text{CH}_3\text{--O}^-$, метоксид-ион;

и) ClCH_2^\cdot , хлорметил-радикал;

д) $\text{CH}_2=\text{CH--Cl}$, винилхлорид;

к) $\text{CH}_3\text{OCH}_2^\cdot$, метоксиметил-радикал;

Задача 1.11. Сколько σ - и π -связей в каждой молекуле?

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ б) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$
 г) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ д) \square

Задача 1.12. Дайте трехмерное изображение для каждого соединения.

- а) CH_3Cl , б) CH_2Cl_2 , в) CHCl_3 , г) CCl_4 , д) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, е) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, ж) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$,
 з) BrCN , и) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Определите, какие молекулы будут иметь суммарный дипольный момент μ , отличный от нуля, и куда он будет направлен.

Задача 1.13. Для каждой из следующих молекул обозначьте типы орбиталей (s -, p -, sp -, sp^2 - или sp^3 -), которые образуют их связи. Определите σ - и π -связи.

- а) $\text{HC}(\text{Br})=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ б) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CHBr}$ в) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$

Задача 1.14. Какую гибридизацию имеют атомы углерода в следующих молекулах?

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ б) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) \square

Задача 1.15. Укажите σ - и π -связи в следующих молекулах. Объясните, как образованы эти связи.

- а) $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ б) $\text{N}\equiv\text{N}$ в) $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{H}$ г) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

Задача 1.16. Расположите следующие соединения в порядке возрастающей длины связи $\text{CH}_3-\text{C}\angle$. Поясните свой ответ.

- а) CH_3-CH_3 , этан;
 б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, пропен;
 в) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, пропин.

Задача 1.17. Расположите следующие соединения в порядке возрастания длины связи $\text{C}-\text{O}$. Поясните свой ответ.

- а) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, диметиловый эфир;
 б) CH_3COCH_3 , ацетон (диметилкетон);
 в) CH_3COO^- , ацетат-ион;
 г) CO , монооксид углерода.

Задача 1.18. Расположите следующие соединения в порядке возрастания длины связи $\text{C}-\text{N}$. Поясните свой ответ.

- а) CH_3CN , ацетонитрил; в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$, оксим ацетона;
 б) CH_3NH_2 , метиламин; г) HCN , циановодород.

Задача 1.19. Какие из следующих пар структур являются резонансными?

- а) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\ominus}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}=\overset{\ominus}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad$
- б) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad$
- в) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \quad$
- г) $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{и} \quad \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \quad$
- д) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}=\text{CH}_2 \quad$
- е) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}-\overset{\ominus}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}=\overset{\ominus}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad$
- ж) $\text{HC}\equiv\text{NH} \quad \text{и} \quad \text{HC}=\text{N}^{\oplus}\text{H} \quad$
- з) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\overset{\text{O}:\text{}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \quad$
- и) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad \text{и} \quad \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad$
- к) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad$
- л) $\text{CH}_3-\underset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}-\text{CH}_3 \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad$
- м) $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}=\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}: \quad \text{и} \quad \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}-\text{C}\equiv\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}} \quad$

Задача 1.20. Для каждой пары указанных выше резонансных структур определите, какая структура стабильнее.

Задача 1.21. Условными символами покажите направление индуктивного и мезомерного эффектов в следующих соединениях. Какие функциональные группы являются электроно-донорными, а какие – электроноакцепторными?

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{F}$ б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ г) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}=\text{O}$
- д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ е) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}=\text{O}$ ж) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ з) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$

Задача 1.22. В соединениях д), е), ж), показанных в задаче 1.21, изобразите распределение электронной плотности набором резонансных структур и мезомерной формулой.

Задача 1.23. Назовите атомные орбитали, которые следует включать для расчета следующих молекул в валентном базисе: метан, этан, метанол, бромметан, формальдегид, нитрометан, этилен, ацетилен, бутадиен. Предскажите общее число МО, номера ВЗМО и НСМО, которые будут получены в результате расчета.

Задача 1.24. Назовите атомные орбитали, которые следует включать для расчета следующих молекул в π -приближении: этилен, бутадиен, бензол, нафталин, фуран, стирол, пиррол, пиридин, тиофен. Предскажите общее число π -орбиталей, номера ВЗМО и НСМО, которые будут получены в результате расчета.

Задача 1.25. По данным расчета методом МОХ молекул этилена, бутадиена, бензола, нафталина, стирола, фурана, пиридина, бензальдегида, анилина определите собственные коэффициенты и собственные энергии их ВЗМО и НСМО. Приведите графическое изображение граничных МО. Оцените участие отдельных атомов в формировании этих молекулярных π -орбиталей.

Задача 1.26. Названные ниже соединения расположите в порядке возрастания кислотных свойств. Ответ подтвердите значениями pK_a (см. табл. 1.11). Приведите объяснения.

- а) Этанол, фенол, вода, уксусная кислота.
- б) Уксусная, диметилуксусная и муравьиная кислоты.
- в) Уксусная, гидроксидуксусная, нитроуксусная и фторуксусная кислоты.

Задача 1.27. Названные ниже основания расположите в порядке возрастания основных свойств. Приведите объяснения.

- а) Метанол, метиламин, анилин.
- б) Метанол, 2-пропанол, фенол.
- в) Аммиак, этиламин, диэтиламин, ацетамид.

Задача 1.28. Дайте уравнение кислотной диссоциации для каждого из следующих соединений: а) этан, б) толуол (CH_3 -группа), в) нитрометан, г) ацетилен, д) тринитрометан. Расположите эти соединения в ряд в порядке возрастания кислотности. Отнесите следующие значения pK_a к указанным соединениям: 0, 50, 41, 25, 10,2. Изобразите, где это возможно, структуры сопряженных оснований перечисленных соединений в терминах теории резонанса.

Задача 1.29. Расположите перечисленные ниже карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности. Для этого отнесите данные значения pK_a (2,47; 4,76; 2,85; 4,31; 2,57; 1,68) к указанным соединениям:

- | | | |
|--|--------------------------------|-------------------------------|
| а) $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ | б) ClCH_2COOH | в) PhCH_2COOH |
| г) FCH_2COOH | д) $\text{NCCCH}_2\text{COOH}$ | е) CH_3COOH |

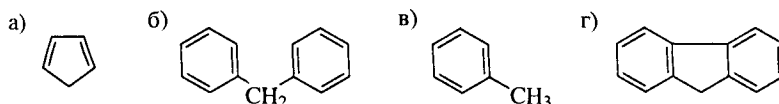
Объясните ряд возрастания кислотности, указав электронные эффекты в сопряженных основаниях.

Задача 1.30. Расположите перечисленные ниже карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности. Для этого отнесите данные значения pK_a (4,31; 4,76; 4,87; 1,84; 4,25) к указанным соединениям:

- | | | |
|--|--|-------------------------------|
| а) CH_3COOH | б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | в) PhCH_2COOH |
| г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ | д) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ | |




Объясните ряд возрастания кислотности, указав электронные эффекты в сопряженных основаниях.

Задача 1.31. Отнесите данные значения pK_a (41,0; 16,0; 33,0; 28,6) к следующим соединениям:

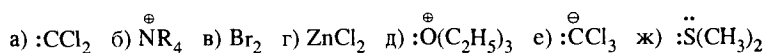


Объясните кислотные свойства указанных соединений, изобразив резонансные структуры их сопряженных оснований.

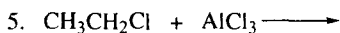
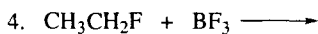
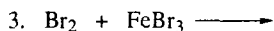
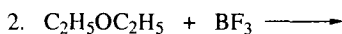
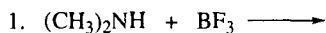
Задача 1.32. Допишите следующие кислотно-основные равновесия. В какую сторону смещено каждое равновесие? Дайте объяснения. Назовите все соединения.

- $C_4H_9OH + HBr \xrightleftharpoons{H_2O}$
- -NHCH₃ + H₂SO₄ $\xrightleftharpoons{H_2O}$
- CH₃COONa + CH₃CH₂OH \rightleftharpoons
- -OH + C₂H₅ONa \rightleftharpoons
- $\left[\text{Ph}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_3 \right] \text{I}^- + \text{Ph}-\text{NH}_2 \rightleftharpoons$
- $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}^\oplus + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{H_2O}$
- $C_6H_5COOH + C_6H_5CH_2ONa \xrightleftharpoons{H_2O}$
- $C_6H_5COOH + C_6H_5ONa \xrightleftharpoons{H_2O}$
- $\left[\text{Ph}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_3 \right] \text{Cl}^- + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{H_2O}$
- -ONa + CO₂ + H₂O \rightleftharpoons

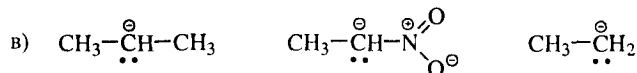
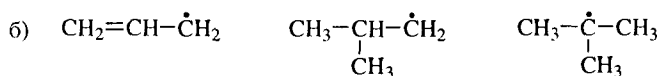
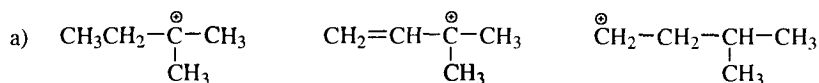
Задача 1.33. Выберите из перечисленных ниже частиц кислоты Льюиса и основания Льюиса:



Задача 1.34. Завершите уравнения реакций, проставьте НЭП, укажите заряды на атомах в продуктах реакций:



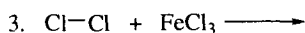
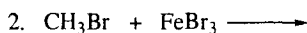
Задача 1.35. Расположите частицы по возрастанию их устойчивости. Дайте объяснения.



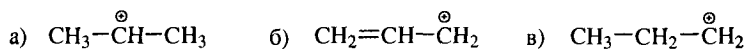
Задача 1.36. Названные ниже соединения классифицируйте как кислоту или основание в соответствии с теориями Брэнстеда и Льюиса.

а) Этиламин, б) хлорид алюминия, в) хлорид аммония, г) метанол, д) FeCl_3 , е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, ж) фенол, з) анилин, и) ацетон, к) нитрометан, л) ацетилен.

Задача 1.37. Завершите уравнения реакций, проставьте НЭП, укажите заряды на атомах в продуктах реакций:



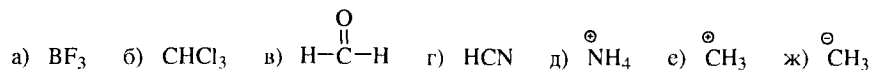
Задача 1.38. Расположите частицы по возрастанию их устойчивости. Дайте объяснения.



Задача 1.39. Покажите заполнение электронами МО катион- и анион-радикалов следующих соединений: а) пропилена, б) винилхлорида, в) бутадиена, г) толуола, д) стирола, е) нафталина, ж) хлорбензола, з) анилина, и) фурана.

Какая МО определяет взаимодействие указанных соединений с нуклеофилами, а какая – с электрофилами в орбитально-контролируемых реакциях? По данным табл. 1.10 определите значения «жесткости» молекул названных соединений.

Задача 1.40. Предскажите геометрическую форму следующих частиц:



1.15. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Этот раздел открывает дополнительные разделы учебника. Как уже отмечалось в предисловии «От автора», знакомясь с дополнительными разделами, читатель входит в круг проблем смежных естественных наук и технологий, в решении которых методы органической химии имеют важное значение и которые, в свою очередь, определяют направления развития современной органической химии. В качестве смежных естественных наук рассматриваются прежде всего биологические науки, а в качестве смежных технологий – технология материалов.

Особое внимание уделяется взаимодействию органической химии и биологии. В целом, отношения между органической химией и биологией можно сравнить с отношениями, сложившимися между органической химией и физикой. Подобно тому, как физика (включая квантовую механику) является основой понимания фундаментальных свойств, реакций и спектрального поведения органических соединений, так и органическая химия на молекулярном уровне формирует понимание сложных биологических процессов, связанных с обменом энергии, метаболизмом, молекулярным узнаванием и воспроизведением биологических субстратов.

Й. Берцелиус оказался неправ, провозгласив, что источником органических соединений могут быть только живые организмы. Однако он гениально предчувствовал неразрывную связь двух естественных наук – органической химии и биологии. Взаимодействие этих наук плодотворно для обеих сторон. Органическая химия помогает раскрывать «секреты» жизни, а методы и технологии, которые «придуманы» природой, оказываются полезными в органической химии (как и во многих других приложениях человеческих знаний).

Возможно, наиболее характерный пример успешного проникновения в тайны живой материи методами химии и биологии дают результаты изучения «работы» ферментов. Ученые не только разгадали секреты этих уникальных биологических катализаторов, но и создали искусственные ферменты с целью их дальнейшего применения для активирования традиционных реакций органического синтеза.

Ферменты – биологические субстраты; с помощью ферментов химические реакции в живых системах совершаются в миллиарды раз быстрее и эффективнее, чем химические реакции в лабораторных условиях.

Принципиальная схема механизма действия фермента заключается в следующем. Фермент, находящийся внутри живой клетки или прикрепленный к стенке (мембране) клетки, способен специфически связывать моле-

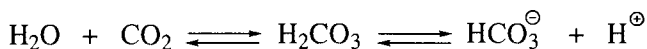
кулы соответствующих реагентов и формировать из них реакционный комплекс. Молекулам реагентов, активированным и сближенным до необходимых расстояний, не остается ничего, кроме быстрого и эффективного взаимодействия. Образовавшийся в результате реакции продукт неспособен к специфическому связыванию с ферментом и покидает его. Фермент как истинный катализатор готов к взаимодействию с новыми молекулами исходных реагентов.

Сложность структуры фермента и, в частности, его насыщенность функциональными группами обуславливают высокую селективность соответствующих реакций. Как правило, каждый фермент предназначен для катализа определенной реакции:

- гидролазы – для гидролиза сложных эфиров, амидов, ацеталей и других, способных к гидролизу соединений;
- оксидазы – для реакций окисления;
- редуктазы – для реакций восстановления;
- изомеразы – для реакций изомеризации;
- альдолазы – для реакций альдольной конденсации и т. д.

Конечно, принципиальная схема действия фермента, изложенная выше, крайне упрощена. Как правило, для реализации своего каталитического эффекта ферменты нуждаются в содействии. Такое содействие ферментам могут оказывать ионы металлов (их называют **кофакторами**; они присутствуют в организме в крайне незначительных количествах в качестве микроэлементов) или сложные органические вещества, называемые **коферментами**. Как правило, коферментной активностью обладают, например, витамины.

Поскольку основное содержание главы 1 связано с изучением кислотно-основных реакций, то и в этом дополнительном разделе для рассмотрения избрана ферментативная реакция, включающая ряд кислотно-основных взаимодействий. Речь идет о реакции, катализируемой ферментом под названием «карбоангидраза». Этот фермент катализирует биохимические реакции гидратации альдегидов, сложных эфиров, а также диоксида углерода. Жизненная важность этого фермента определяется тем, что он регулирует кислотность крови, а посредством этого (конечно, наряду с другими факторами) – интенсивность дыхательного процесса. Конкретная реакция, которую катализирует карбоангидраза, представляет собой равновесное превращение воды и диоксида углерода в угольную кислоту.



Именно эта реакция используется организмом для удаления из клеток углекислого газа, образовавшегося в них в результате жизнедеятельности. Некатализируемая гидратация CO_2 протекает слишком медленно, чтобы обеспечивать его эффективный транспорт от тканей к легким. Активность же карбоангидразы поражает воображение: одна молекула фермента катализирует каждую минуту гидратацию $\sim 3,6 \cdot 10^7$ молекул диоксида углерода.

Принципиальная схема работы карбоангидразы заключается в следующем. Карбоангидраза представляет собой белок, состоящий из фрагментов 260 аминокислот. Молекула воды теряет протон на активном участке фермента, который выступает как основание. При этом образуется сопряженное основание – гидроксид-ион, который присоединяется к молекуле диоксида углерода точно так же, как это происходит в реакциях гидроксид-иона с другими карбонильными соединениями. По существу, это присоединение представляет собой кислотно-основную реакцию Льюиса.

Кислотность воды, однако, не столь высока, чтобы протон от нее легко было бы оторвать. Поэтому карбоангидраза нуждается в помощи. Эту помощь ей оказывает кофактор – один из микроэлементов, присутствующих в организме, а именно ион Zn^{2+} . Как кислота Льюиса он координируется по атому кислорода молекулы воды и существенно облегчает тем самым отрыв протона активным участком карбоангидразы. На модельных реакциях было определено влияние иона цинка как кофактора. Этот ион увеличивает скорость реакции гидратации карбонильного соединения более чем в 6 млн раз по сравнению с некатализируемой реакцией.

Глава 2. АЛКАНЫ

Молекулы углеводородов состоят только из углерода и водорода. Углеводороды наиболее многочисленны среди других классов органических соединений. Их подразделяют на *алифатические и ароматические углеводороды*. Эта классификация сложилась в XIX в., когда органические соединения получали преимущественно из природных источников. Часть из них выделяли из жиров и масел; такие соединения называли жирными, или алифатическими (от греческого слова «alliphar» – жир). Другие соединения отличались особым запахом, их называли ароматическими. В зависимости от принадлежности к ряду (ациклические – циклические) и наличия кратных связей углеводороды классифицируют по группам. Наиболее важные группы перечислены в табл. 2.1.

Глава «Алканы» является первой во всех курсах органической химии. Это не только дань традиции. Для этого имеются объективные причины. Можно отметить, по крайней мере, некоторые из них.

Алканы, находящиеся в природе в составе природного газа, нефти, среди продуктов биологического разложения растительных остатков, являются одним из основных сырьевых источников органического синтеза. Трансформация алканов введением в их молекулы разнообразных функциональных групп и последующие превращения дают химикам возможность получать самые различные органические соединения.

Кроме того (и это также подчеркивает важность алканов как ключевого класса органических соединений), названия алканов лежат в основе

Таблица 2.1. Общая классификация углеводородов

Группа углеводородов	Насыщенные – ненасыщенные	Ациклические – циклические
Алканы	Насыщенные	Ациклические
Циклоалканы	Насыщенные	Циклические
Алкены	Ненасыщенные	Ациклические
Циклоалкены	Ненасыщенные	Циклические
Алкины	Ненасыщенные	Ациклические
Алкадиены	Ненасыщенные	Ациклические
Ароматические (арены)	Ненасыщенные	Циклические

номенклатуры органических соединений, поскольку их фрагменты присутствуют в большинстве органических молекул.

2.1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

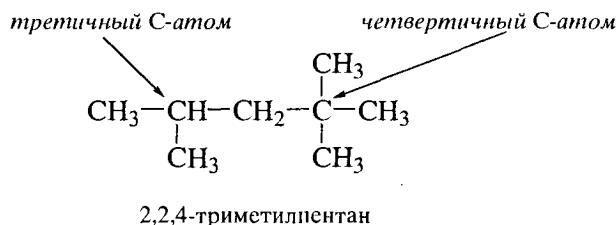
Ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n+2} , называют **алканами**. В табл. 2.2 даны формулы и названия некоторых неразветвленных (нормальных) алканов.

Молекулы **нормальных алканов**, перечисленных в табл. 2.2, имеют линейное строение и содержат только **первичные** и **вторичные атомы углерода**.

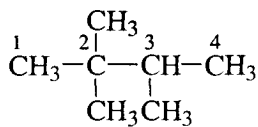


Как видно из формулы *n*-бутана, первичный атом углерода имеет лишь один соседний С-атом, а вторичный – два соседних атома углерода.

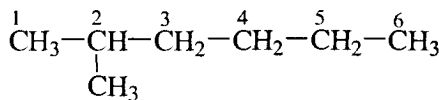
Молекулы **изоалканов** содержат кроме первичных и вторичных еще и **третичные**, и (или) **четвертичные атомы углерода**. Третичный атом углерода связан с тремя С-атомами, а четвертичный – с четырьмя атомами углерода.



Ниже даны примеры названий по номенклатуре ИЮПАК ряда разветвленных алканов.



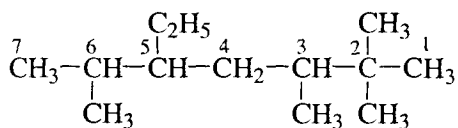
2,2,3-триметилбутан



2-метилгексан

Таблица 2.2. Молекулярные формулы и названия нормальных алканов

Молекулярная формула	Структура	Название	Молекулярная формула	Название
CH_4	CH_4	Метан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	<i>n</i> -Додекан
C_2H_6	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	Этан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	<i>n</i> -Тридекан
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	Пропан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	<i>n</i> -Тетрадекан
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Бутан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	<i>n</i> -Эйкозан
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Пентан	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	<i>n</i> -Генэйкозан
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_4\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Гексан	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	<i>n</i> -Трикозан
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_5\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Гептан	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	<i>n</i> -Триаконтан
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_6\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Октан	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	<i>n</i> -Дотриаконтан
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_7\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Нонан	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	<i>n</i> -Тетрактан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_8\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Дека	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	<i>n</i> -Пентактан
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_9\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Ундекан	$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	<i>n</i> -Гектан

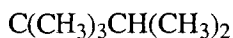


2,2,3,6-тетраметил-5-этилгептан

Обратите внимание! 2,2,3-Триметилбутан и 2-метилгексан являются структурными изомерами.

На примере даже средних ($\text{C}_5\text{—C}_8$) алканов видно, что традиционные (полные) структурные формулы весьма громоздки при изображении сложных молекул. В настоящее время предложено несколько упрощенных модификаций структурных формул.

В **сжатой структурной формуле** (condensed structural formula) обозначение некоторых или всех ковалентных связей опускают, а идентичные группы, связанные с каким-либо из атомов, записывают в скобках, указывая число этих групп. При этом обычно принято писать заместители, стоящие при углеродном атоме, справа от этого атома.

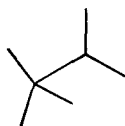


2,2,3-триметилбутан

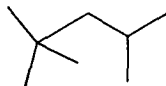


2,2,4-триметилпентан

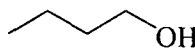
Еще большим упрощением является *формула углеродного остова* (carbon skeleton diagram), в которой в виде символов записывают только атомы, отличные от углерода и водорода (атомы водорода в составе функциональных групп также изображают).



2,2,3-триметилбутан



2,2,4-триметилпентан



n-бутанол

2.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

2.2.1. Алканы в природе.

Природные источники

Значительные количества метана содержатся в атмосфере тяжелых планет (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун). Эти планеты имеют *восстановительную атмосферу*, богатую водородом. Поэтому и углерод, и азот находятся на них в восстановленной форме: в виде метана и аммиака соответственно. Содержание метана на тяжелых планетах так велико, что были предложены фантастические проекты его транспортировки в далеком будущем на Землю.

Силы притяжения на Земле значительно слабее, что приводит к потере водорода. Земля имеет поэтому *окислительную атмосферу*. Тем не менее и на Земле есть (и ежегодно образуется ~2 млрд т!) значительное количество метана благодаря бактериям-«метаногенам», которые разлагают растительные и животные остатки в отсутствие кислорода. Болотный газ, например, на 99% состоит из метана.

Природный газ и нефть в настоящее время являются основными источниками алканов в промышленности.

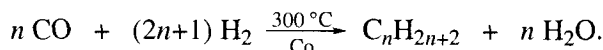
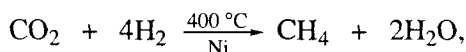
Природный газ особенно богат метаном (его содержание достигает 98%). Газообразные алканы встречаются также в местах нефтяных отложений (попутный газ). Содержание метана в попутном газе достигает 75–85%. В заметных количествах в попутном газе присутствуют также этан и пропан.

Нефть представляет собой жидкую смесь нескольких сотен углеводородов, половина из которых – алканы и циклоалканы (подробнее о переработке нефти с целью выделения алканов см. в разд. 2.6).

2.2.2. Методы синтеза

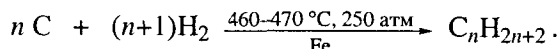
Каталитическое гидрирование CO_2 и CO

Гидрирование оксидов углерода в различных условиях ведет к получению алканов. Особо следует отметить возможность использования смеси монооксида углерода и водорода («синтез-газ») для получения алканов по *методу Фишера–Тропша*.



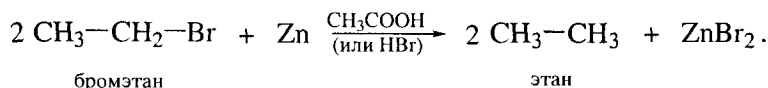
Каталитическая гидрогенизация угля

Каталитическая гидрогенизация угля получила название «ожижение» угля. Твердый каменный уголь в ходе этого процесса тонко измельчают и превращают в смесь жидких алканов. Эта реакция лежит в основе получения синтетического бензина. В настоящее время, однако, бензин по такой схеме в промышленности не производят.



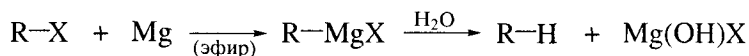
Восстановление галогеналканов

В некоторых случаях восстановление галогеналканов действием цинка в водной минеральной или уксусной кислоте является удобным лабораторным способом получения алканов.



Разложение реагентов Гриньяра водой

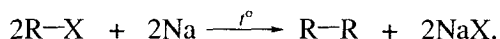
Разложение реагентов Гриньяра водой также приводит к получению алканов. Аналогично ведут себя органические соединения лития (см. разд. 15.1.4).



Реакция Вюрца

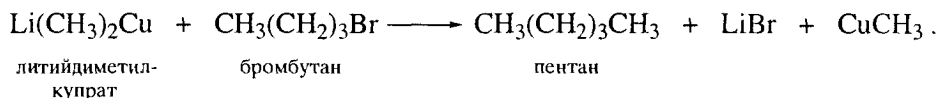
Реакция Вюрца (1855 г.) имеет некоторое значение лишь для синтеза симметричных алканов. Эта реакция, однако, представляет исторический

интерес; в частности, известны работы П.П. Шорыгина по изучению ее механизма (см. разд. 15.1.2).

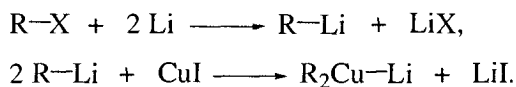


Реакция галогеналканов с диалкилкупратами лития

Эта реакция получила в последние годы значительное распространение в лабораторных синтезах алканов.

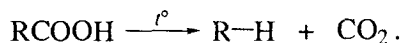


Применяемые при этом в качестве исходных реагентов диалкилкупраты лития легко доступны по схеме (см. разд. 15.1.4).

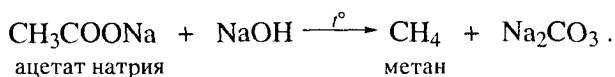


Декарбоксилирование карбоновых кислот и их солей

Декарбоксилирование карбоновых кислот является общим способом получения углеводородов.

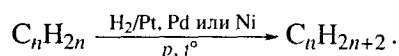


Насыщенные углеводороды в ряде случаев удобнее получать нагреванием Na-соли карбоновой кислоты с избытком едкого натра или натронной извести.



Гидрирование алкенов

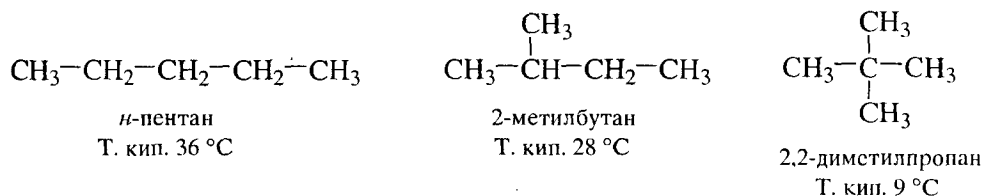
Гидрирование алкенов водородом под невысоким давлением в присутствии катализатора в настоящее время является важным лабораторным способом получения алканов (см. разд. 5.4.4).



2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

2.3.1. Физические свойства

Низшие алканы C_1-C_4 при комнатной температуре газообразны. Линейные алканы от C_5 до C_{16} являются жидкостями, а высшие – твердыми веществами. Легколетучие жидкие алканы имеют запах бензина. Газообразные алканы и высшие углеводороды не обладают запахом. Как следует из данных табл. 2.3, температуры кипения алканов монотонно возрастают с увеличением числа CH_2 -звеньев в молекуле алкана. Этой четкой зависимости не подчиняются разветвленные алканы. Сравним для примера температуры кипения трех изомеров пентана:



Как видно, разветвление углеродной цепи заметно снижает температуру кипения алкана.

Этот факт объясняется следующим образом. Поскольку алканы обладают значениями дипольных моментов, близкими к нулю, силы притяжения

Таблица 2.3. Физические свойства алканов

Углеводород	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}
Метан	-161,7	-182,5	—
Этан	-88,6	-183,3	—
Пропан	-42,1	-187,7	—
<i>n</i> -Бутан	-0,5	-138,3	—
<i>n</i> -Пентан	36,1	-129,8	0,5572
<i>n</i> -Гексан	68,7	-95,3	0,6603
<i>n</i> -Гептан	98,4	-90,6	0,6837
<i>n</i> -Октан	125,7	-56,8	0,7026
<i>n</i> -Нонан	150,8	-53,5	0,7177
<i>n</i> -Декан	174,0	-29,7	0,7299
<i>n</i> -Ундекан	195,8	-25,6	0,7402
<i>n</i> -Додекан	216,3	-9,6	0,7487
<i>n</i> -Тридекан	235,4	-5,5	0,7564
<i>n</i> -Тетрадекан	253,7	5,9	0,7628
<i>n</i> -Пентадекан	270,6	10,0	0,7685
<i>n</i> -Эйкозан	343,0	36,8	0,7886
<i>n</i> -Триаконтан	449,7	65,8	0,8097
Полиэтилен	—	—	0,9650

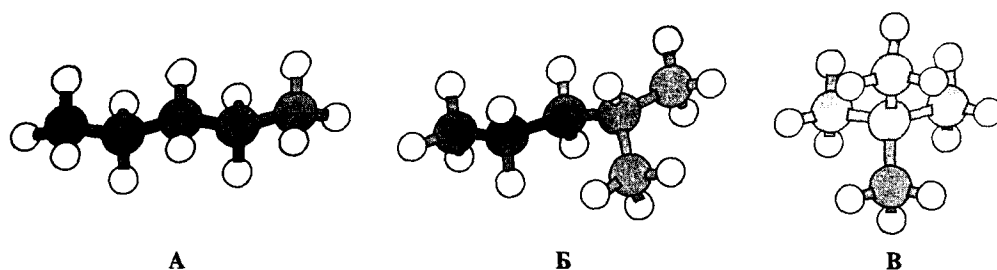


Рис. 2.1. Молекулярные модели *n*-пентана (А), 2-метилбутана (Б) и 2,2-диметилпропана (В)

между молекулами алканов имеют природу дисперсионных сил (см. разд. 1.7.1). Силы притяжения такой природы прямо пропорциональны величине поверхности контакта между молекулами. Они действуют, когда вещество находится в жидком или твердом состоянии. Перевод же вещества в газообразное состояние требует преодоления дисперсионных сил. Значения температур кипения алканов, имеющих одинаковую молекулярную массу, позволяют, таким образом, делать вывод об эффективности дисперсионных сил притяжения, действующих между их молекулами.

В разветвленных алканах – 2-метилбутане и особенно 2,2-диметилпропане – поверхности межмолекулярных контактов меньше, чем в линейном *n*-пентане. Из рис. 2.1 видно, что 2,2-диметилпропан (В) имеет такую форму молекулы, которая создает наименее благоприятные условия для дисперсионных сил и служит причиной его наиболее низкой температуры кипения по сравнению с другими изомерами.

Эффект дисперсионных сил рассматривается здесь столь подробно, потому что этот тип межмолекулярных взаимодействий является единственно возможным между неполярными органическими молекулами, какими и являются молекулы алканов.

Те же самые взаимодействия наведенных диполей действуют между молекулами алканов, находящихся в твердом состоянии. Измерение структурных параметров твердого состояния имеет в химии особое значение. Именно расстоянием между атомами соседних молекул в кристалле оценивают расстояние максимального сближения, характерное для атома каждого типа и называемое ван-дер-ваальсовым радиусом данного атома (см. разд. 1.5).

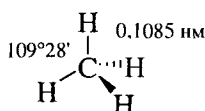
Например, ван-дер-ваальсов радиус водорода равен 1,20 Å. Это означает, что две молекулы алкана могут сблизиться настолько, что атом водорода одной из них будет отстоять от атома водорода другой на расстоянии, равном 2,40 Å.

О весьма малых величинах сил притяжения молекул алканов свидетельствует факт практически полной несмешиваемости алканов с водой. Чтобы алкан растворился в воде, силы притяжения между молекулами алкана и воды должны преодолеть диполь-дипольные силы притяжения, которые имеются между молекулами воды. Этого не наблюдается. Молекулы алканов,

будучи неполярными, способны лишь слабо взаимодействовать с молекулами воды. Имея плотности, равные 0,6–0,8 г/мл, алканы только плавают на поверхности воды, не смешиваясь с ней.

2.3.2. Пространственное строение

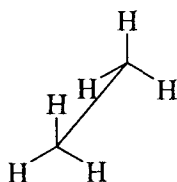
Межатомные расстояния и валентные углы в молекулах *n*-алканов равны стандартным значениям. Например, молекула метана представляет собой правильный тетраэдр.



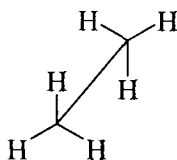
Пространственная структура гомологов метана определяется возможностью свободного вращения фрагментов их молекул, соединенных простыми связями, вокруг этих связей. При таком вращении молекула приобретает определенную геометрию (**конформацию**). Конформации одного соединения различаются степенью поворота фрагментов молекулы относительно одной или нескольких σ -связей. Например, при повороте метильных групп относительно С–С-связи молекула этана может принимать бесконечное число конформаций. Эти конформации различаются по устойчивости. Устойчивые конформации называют **конформерами**. Конформеры являются **конформационными изомерами**. В отличие от структурных изомеров они имеют одинаковые структурные формулы, но различаются степенью поворота фрагментов молекулы относительно одной или нескольких σ -связей.

Ниже на примере этана даны два способа изображения конформаций алканов.

проекция типа "лесопильные козлы":

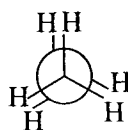


заслоненная
конформация

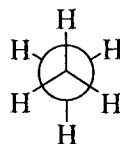


заторможенная
конформация

проекция Ньюмена:



заслоненная
конформация



заторможенная
конформация

Перспективные проекции (проекция типа «лесопильные козлы») и проекции Ньюмена основаны на тетраэдрической конфигурации атомов углерода в молекулах алканов. При построении и тех, и других проекций выби-

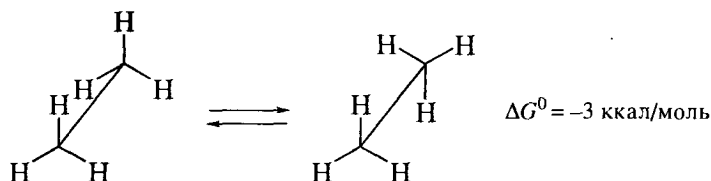
рают центральную С–С-связь, относительно которой вращаются два фрагмента молекулы. Атомы углерода этой С–С-связи в перспективных проекциях изображают в виде точек. В проекциях Ньюмена центральная С–С-связь предполагается перпендикулярной плоскости чертежа. Задний атом углерода изображают в виде круга, а передний – в виде точки в центре круга.

Две конформации этана, показанные выше, больше других различаются между собой по энергии; эти конформации получили названия «заслоненная» и «заторможенная».

Заслоненной конформацией называют конформацию, в которой группы у соседних атомов находятся одна за другой (см., например, в проекции Ньюмена); двугранный угол между заместителями, находящимися у соседних атомов углерода, в этой конформации равен 0° .

Заторможенной конформацией называют конформацию с двугранным углом между заместителями у соседних атомов углерода, равным 60° .

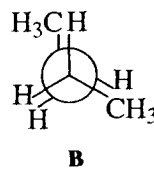
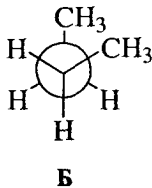
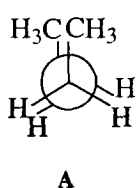
Барьер вращения фрагментов молекулы определяется энергией, требуемой для превращения одной конформации в другую. Например, барьер вращения при переходе заторможенной конформации этана (наиболее устойчивая конформация – конформер) в заслоненную конформацию (наименее устойчивую) равен разности свободных энергий ΔG^0 и составляет 12,6 кДж/моль (3 ккал/моль). Энергия заслоненного взаимодействия каждой пары соседних С–Н-связей может быть оценена, таким образом, в 1 ккал/моль.

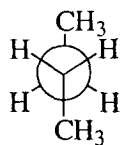


Большой запас энергии в заслоненной конформации этана обусловлен отталкиванием С–Н-связей у соседних атомов углерода – связей, двугранный угол между которыми равен 0° .

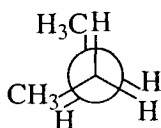
Те же эффекты определяют энергии барьеров вращения в средних и высших алканах.

Большее число конформационных переходов, чем в этане, претерпевает молекула *n*-бутана. Ниже показаны шесть ее конформаций (А–Е).

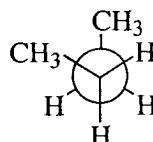




Г



Д



Е

Конформации А, В и Д являются заслоненными конформациями и поэтому более богаты энергией по сравнению с конформациями Б, Г и Е. При этом А рассматривают как *заслоненную конформацию* (1). В и Д – эквивалентны друг другу и рассматриваются как *заслоненные конформации* (2).

Конформации Б и Е являются заторможенными и называются *гош-конформациями*; в этих конформациях метильные группы являются соседними.

Конформация Г также является заторможенной и называется *анти-конформацией*; в этой конформации метильные группы максимально удалены одна от другой; это наиболее устойчивая конформация *n*-бутана (конформер).

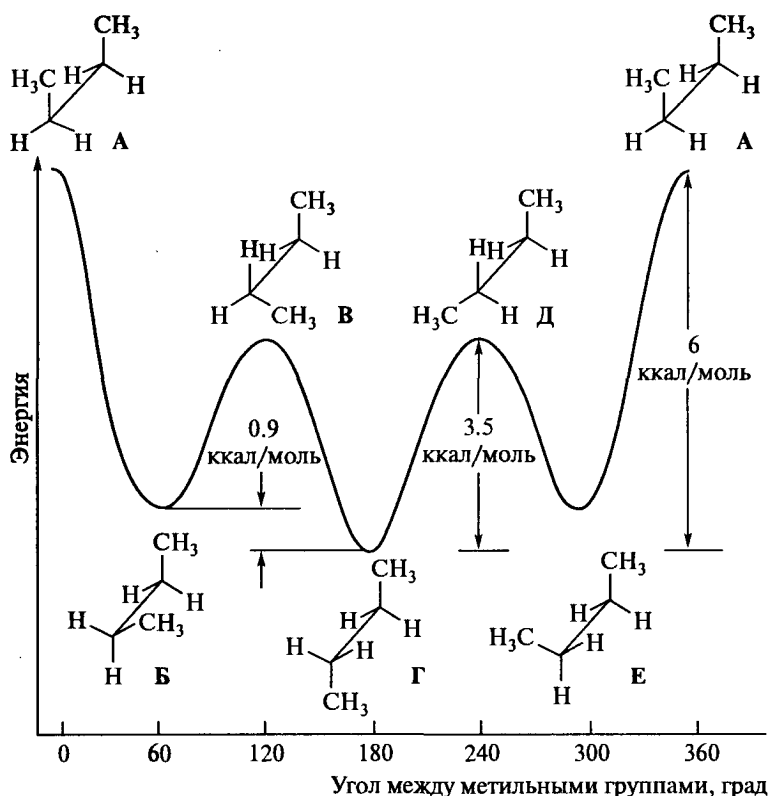


Рис. 2.2. Относительные энергии конформаций *n*-бутана

А, В и Д – заслоненные конформации; Б, Г и Е – заторможенные конформации (Б и Е – *гош*-, Г – *анти*-)

Для молекулы *n*-бутана характерно наличие нескольких барьеров вращения. Как следует из энергетической диаграммы (рис. 2.2), устойчивость конформаций *n*-бутана снижается в ряду:

анти- > *гаус*- > заслоненные (2) > заслоненная (1).

В том же ряду возрастает их относительная энергия.

Наличие разных барьеров вращения в молекуле *n*-бутана определяется различиями пространственных взаимодействий атомов водорода и метильных групп в различных конформациях. Например, в наименее устойчивой заслоненной конформации (1) имеются одно $\text{CH}_3\cdots\text{CH}_3$ и два $\text{H}\cdots\text{H}$ -взаимодействия, а в заслоненных конформациях (2) имеются два $\text{H}\cdots\text{CH}_3$ взаимодействия и одно $\text{H}\cdots\text{H}$ -взаимодействие.

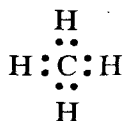
Равновесный состав конформаций подчиняется *термодинамическому контролю*. Знание величины барьера вращения позволяет вычислить значение $K_{\text{равн}}$. Например, для этана такой расчет дает следующее значение:

$$\lg K_{\text{равн}} = \lg \frac{[\text{затормож.}]}{[\text{заслон.}]} = -\frac{\Delta G^0}{2,303RT} = 2,2; \quad K_{\text{равн}} = 158,5.$$

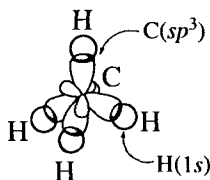
2.3.3. Электронное строение.

Потенциалы ионизации и электронное сродство

Электронное строение алканов в терминах правила октетов Льюиса и концепции гибридизации атомных орбиталей иллюстрируется на примере метана.



в терминах правила
октетов



в терминах концепции
гибридизации АО

В терминах теории молекулярных орбиталей (МО) расчет в валентном базисе, включающем восемь атомных орбиталей (АО), дает восемь молекулярных орбиталей, из которых четыре – занятые ($\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$) и четыре – свободные ($\phi_5, \phi_6, \phi_7, \phi_8$). Заполнение электронами и относительные энергии молекулярных орбиталей метана показаны на диаграмме (рис. 2.3).

Обратите внимание! Три высшие занятые МО метана ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 являются *вырожденными*, так как имеют одинаковые энергии.

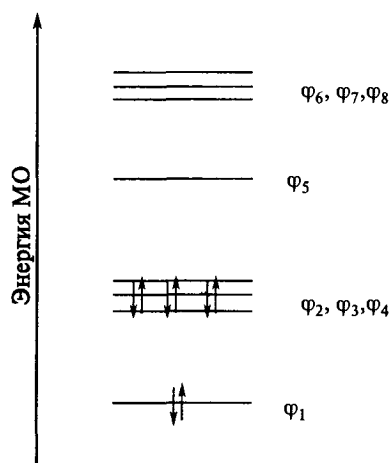


Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей метана

В полном соответствии с результатом квантово-химического расчета молекулы метана находится его фотоэлектронный спектр (рис. 2.4). В этом спектре наблюдаются две полосы, отвечающие потенциалам ионизации (I) электронов с четырех занятых МО. Потенциал ионизации, равный 23 эВ, отвечает ионизации электронов с наиболее глубокорасположенной МО φ_1 , а потенциал ионизации, равный 13 эВ, отвечает ионизации электронов с трех вырожденных МО: φ_2 , φ_3 и φ_4 . Соответственно этому интенсивность первой полосы фотоэлектронного спектра в 3 раза превышает интенсивность второй полосы.

Легко видеть, что ни формула Льюиса, ни атомно-гибридизационная модель не объясняют наличие двух потенциалов ионизации валентных электронов метана.

«Жесткость» электронной структуры молекул алканов иллюстрируется данными для неопентана. Неопентан – простейший углеводород, для которого оценено значение «жесткости» η (для низших алканов до настоящего времени не измерены значения электронного сродства A_1).

$$\eta = (I_1 - A_1)/2 = [11,4 - (-6,1)]/2 = 8,75 \text{ эВ.}$$

Как видно из этих данных, неопентан имеет высокое значение первого потенциала ионизации и крайне низкое значение электронного сродства, т. е. его молекула крайне неохотно отдает и принимает электрон.

Таким образом, алканы обладают весьма жесткими, трудно ионизируемыми и поляризуемыми электронными оболочками, а энергии гетеролитического разрыва С–С- и С–Н-связей в них составляют значительные величины. Например, энергия разрыва связи С–Н в метане с образованием

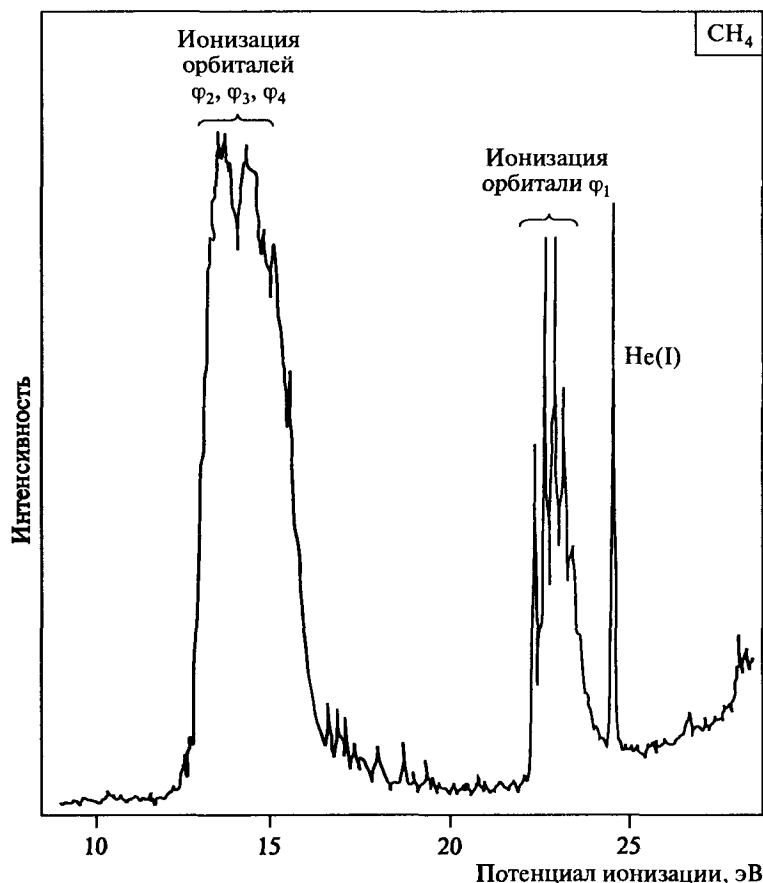
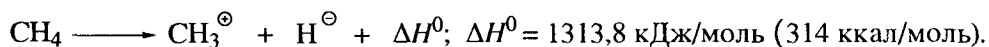


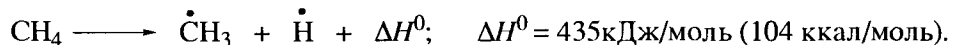
Рис. 2.4. Фотоэлектронный спектр метана

метил-катиона CH_3^{\oplus} и гидрид-иона H^{\ominus} составляет значительную величину.



Как следствие алканы устойчивы к действию ионных реагентов. Например, метан без видимых изменений можно пропускать через концентрированную серную кислоту и раствор едкого натра.

Энергии гомолитического разрыва С-С- и С-Н-связей существенно ниже:



Поэтому алканы склонны, прежде всего, к радикальным реакциям. Эти реакции алканов инициируются нагреванием до высокой температуры или УФ-облучением.

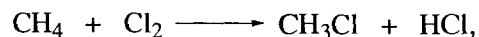
2.4. РЕАКЦИИ

2.4.1. Радикальные реакции

В настоящее время ~90% алканов, добываемых из нефти, сжигают в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания и на электростанциях. Это недопустимо много, поскольку алканы весьма склонны к радикальным реакциям и служат ценным сырьем в органическом синтезе.

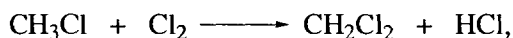
Хлорирование метана

Хлорирование метана является промышленно важным процессом. Последовательное замещение атомов водорода на атомы хлора в его молекуле ведет к получению хлорметана CH_3Cl , дихлорметана CH_2Cl_2 , трихлорметана (хлороформ) CHCl_3 и тетрахлорметана (четырехлористый углерод) CCl_4 . Все четыре продукта находят значительное применение в органическом синтезе, прежде всего (кроме хлорметана) в качестве растворителей.



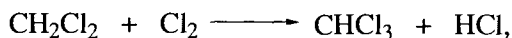
метан

хлорметан



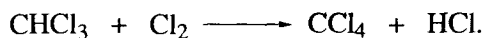
хлорметан

дихлорметан



дихлорметан

трихлорметан



трихлорметан

тетрахлорметан

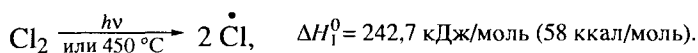
Хлорирование метана протекает как *цепной радикальный процесс*, поскольку атомарный хлор, участвующий в стадии развития цепи, вновь образуется на последующей стадии. *Зарождение цепи (иницирование)*, состоящее в образовании свободных атомов хлора, может осуществляться несколькими способами: термически, фотохимически и с помощью *инициаторов*.

При термическом хлорировании, обычно протекающем в газовой фазе, расщепление молекулы хлора достигается при достаточно высокой температуре (250–450 °C). Фотохимическое хлорирование можно проводить и при комнатной температуре; при этом наиболее эффективным является освещение светом с длиной волны 340 нм, соответствующей максимуму по-

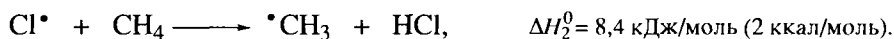
глощения хлора. При применении инициаторов радикальных реакций (см. разд. 2.6) хлорирование проводят при умеренной температуре (80–100 °C).

Ниже представлен механизм реакции хлорирования – последовательность отдельных стадий превращения исходных реагентов в продукты реакции.

Стадия 1 – диссоциация молекул хлора на атомы (иницирование, или зарождение, цепи):



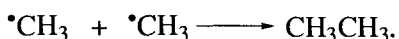
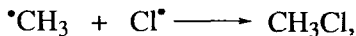
Стадия 2 – образование метильного радикала (развитие цепи):



Стадия 3 – взаимодействие метильного радикала с молекулой хлора (развитие цепи):



Стадия 4 – взаимодействие двух свободных радикалов (обрыв цепи):



Обратите внимание! На стадии 2 атомарный хлор вступает в реакцию, а на стадии 3 он вновь образуется.

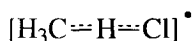
Теплота реакции ΔH^0 определяется стадиями 2 и 3 (*развитие цепи*) и не включает эффекты стадий зарождения и *обрыва цепи*.

$$\Delta H^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = -103,3 \text{ кДж/моль (-24,7 ккал/моль)}.$$

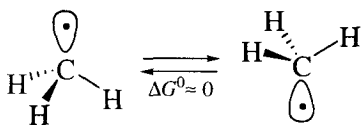
Теплоты отдельных стадий и относительные высоты энергетических барьеров, соответствующих этим стадиям, показаны на энергетической диаграмме (рис. 2.5). Как видим, хлорирование метана является экзотермической реакцией и протекает с выделением значительного количества тепла.

Скоростьлимитирующей стадией в хлорировании метана является стадия 2; ей соответствует переходное состояние ПС_1 . Поскольку переходное состояние органической реакции не может быть изучено традиционными физико-химическими методами, в общем случае его приходится моделиро-

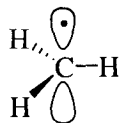
вать или исходными реагентами, или промежуточными соединениями, или конечными продуктами. Лучшей моделью ПС являются частицы, ближайшие по энергии к данному переходному состоянию. Это положение известно как *постулат Хэммонда*. Например, переходное состояние скоростьлимитирующей стадии хлорирования метана ПС₁ моделируют образованием метильного радикала:



Формально свободный метильный радикал имеет тетраэдрическое строение.



Однако вследствие малой величины *барьера инверсии** статистически наиболее вероятным его состоянием является плоское. В одной плоскости лежат все его четыре атома.



Атом углерода при этом находится в состоянии sp^2 -гибридизации, а неспаренный электрон занимает негибридную $2p_z$ -орбиталь.

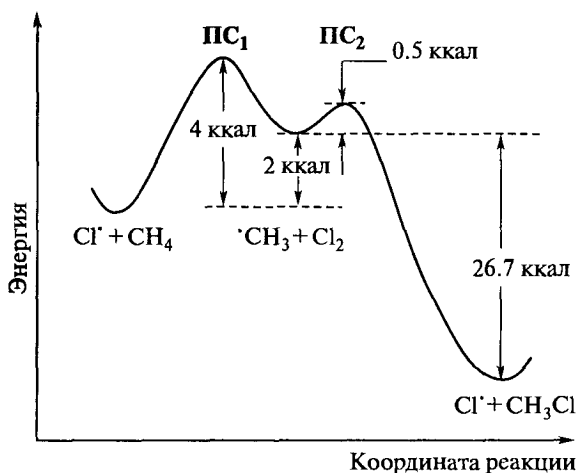


Рис. 2.5. Энергетическая диаграмма стадий развития цепи при хлорировании метана

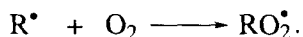
* Переход одной формы молекулы в другую.

Такой подход справедлив в оценках строения и других свободных радикалов. В общем, можно утверждать, что радикалы не являются жесткими пирамидами. Они либо плоские, либо имеют геометрию уплощенных пирамид и очень низкие барьеры инверсии пирамидальных структур.

Значительный вклад в изучение свободных радикалов внес *Г. Герцберг*, получивший за свои исследования Нобелевскую премию (1971 г.). Был записан ИК-спектр (о молекулярной спектроскопии подробнее см. в гл. 12) метильного радикала при низкой температуре в твердой матрице аргона (т. пл. -190°C). Оказалось, что максимальное отклонение атома углерода от плоскости не превышает 5° . Аналогичные результаты получены для хлорметильного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$. И для других замещенных свободных радикалов барьеры инверсии пирамидальных структур не превысили $2,5$ кДж/моль ($0,6$ ккал/моль).

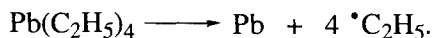
Какие дополнительные аргументы известны в пользу радикального механизма хлорирования метана кроме того, что эта реакция инициируется УФ-облучением? Можно отметить, по крайней мере, еще два факта, подтверждающих участие радикалов в этой реакции.

1. Реакция замедляется при добавлении кислорода в реакционную смесь, поскольку при этом активные алкильные радикалы превращаются в неактивные алкилпероксидные радикалы RO_2^{\bullet} .



Кислород, как правило, выступает ингибитором радикальных реакций.

2. Напротив, инициаторы радикальных реакций ускоряют хлорирование метана. Таким свойством обладает, в частности, тетраэтилсвинец, легко распадающийся с образованием этильных радикалов.



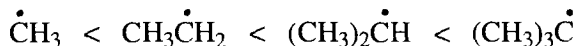
тетраэтил-
свинец

Этильный радикал выступает в таком случае инициатором радикальной реакции.

Хлорирование гомологов метана.

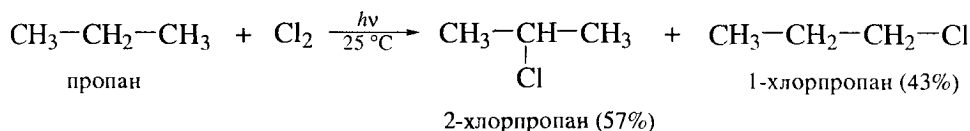
Устойчивость свободных радикалов

Плоскими относительно атомов, соседних с радикальным центром, можно считать и другие алкильные радикалы. Их устойчивость увеличивается в ряду метильный, этильный, изопропильный и *трет*-бутильный радикалы:



за счет делокализации неспаренного электрона (спиновой плотности) с участием метильных групп, связанных с радикальным центром (подробнее см. ниже).

Различная устойчивость промежуточно образующихся алкильных радикалов определяет относительную активность третичных, вторичных и первичных СН-связей в алканах. Например, величины относительной активности вторичной и первичной С-Н-связей равны 4 : 1.



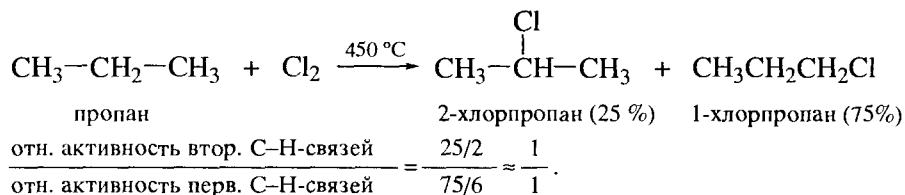
$$\frac{\text{отн. активность втор. С-Н-связей}}{\text{отн. активность перв. С-Н-связей}} = \frac{2 \text{ хлорпропан}/2}{1 \text{-хлорпропан}/6} = \frac{57/2}{43/6} = \frac{4}{1}.$$

Обратите внимание! Относительная активность подсчитана с учетом статистического фактора. Поскольку в молекуле пропана имеется шесть первичных С-Н-связей и лишь две вторичные С-Н-связи, содержание 1-хлорпропана в смеси продуктов хлорирования следует разделить на 6, а содержание 2-хлорпропана – на 2.

Реакция хлорирования пропана при 25 °С протекает, таким образом, региоселективно. **Региоселективная реакция** – реакция, в ходе которой химическим изменениям подвергается преимущественно одно из двух или нескольких положений молекулы субстрата.

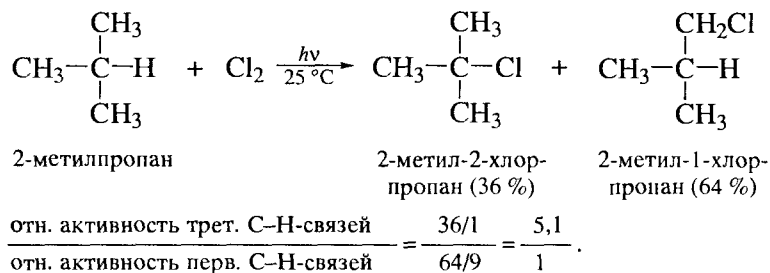
Региоселективные реакции чрезвычайно распространены в органической химии. Остановимся поэтому подробнее на их определении. Прежде всего, при оценке региоселективности следует учитывать *статистический фактор*. Такой учет был показан выше на примере хлорирования пропана. Кроме того, сравниваемые реакционные центры должны иметь одинаковую химическую природу. Например, различная скорость реакции гидроксид-иона по двум электрофильным центрам метилхлорацетата характеризует его *хемоселективность*, а не региоселективность (подробнее об этих реакциях см. в гл.13 и 20). Реакции называются *полностью* (100%) *региоселективными*, если изменению подвергается только одно положение. Реакции называют *частично* (X%) *региоселективными*, если изменение по одному положению преобладает над остальными положениями. Различие можно проводить и на полуколичественном уровне и различать *высокую* и *низкую региоселективность*. Ранее для 100%-ной региоселективности предлагался термин «региоспецифичность». В настоящее время он не рекомендуется из-за противоречий с терминами «стереоселективность» и «стереоспецифичность» (эти термины рассматриваются в гл. 4 и 5).

Важно подчеркнуть, что величины относительной активности С-Н-связей в алканах, в том числе при их хлорировании, в значительной мере зависят от температуры. В частности, хлорирование пропана при 450 °С дает следующее распределение изомеров:



При 450 °С реакционная способность вторичных и первичных С–Н-связей, согласно приведенным данным, одинакова. С повышением температуры региоселективность реакции, таким образом, резко уменьшается.

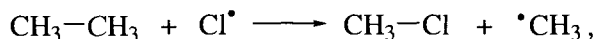
При хлорировании изобутана относительные активности третичной и первичной С–Н-связей соотносятся как 5,1 : 1.



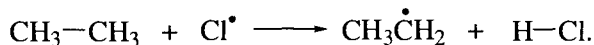
Причины различной активности третичных, вторичных и первичных С–Н-связей при хлорировании алканов можно иллюстрировать соответствующей энергетической диаграммой. В качестве примера на рис. 2.6 представлена такая диаграмма, показывающая, что энергия образования изопропильного радикала заметно ниже, чем энергия образования пропильного радикала.

Состав продуктов хлорирования алканов при низкой температуре подчиняется, таким образом, **кинетическому контролю**: с большей скоростью реагируют те С–Н-связи, при разрыве которых в качестве промежуточных соединений образуются более устойчивые свободные радикалы.

Обратите внимание! При обсуждении данных о хлорировании гомологов метана следует учитывать следующее важное обстоятельство. В ходе реакции разрываются только С–Н-связи, несмотря на то, что энергии С–С-связей в алканах заметно ниже: например, в этане энергия С–Н-связи составляет 410 кДж/моль (98 ккал/моль), а С–С-связи – 368 кДж/моль (88 ккал/моль). При этом, однако, надо иметь в виду, что за разрывом С–С-связи следует образование С–Сl-связи, имеющей энергию 338 кДж/моль (81 ккал/моль)



а за разрывом С–Н-связи следует образование Н–Сl-связи, имеющей энергию 431 кДж/моль (103 ккал/моль)



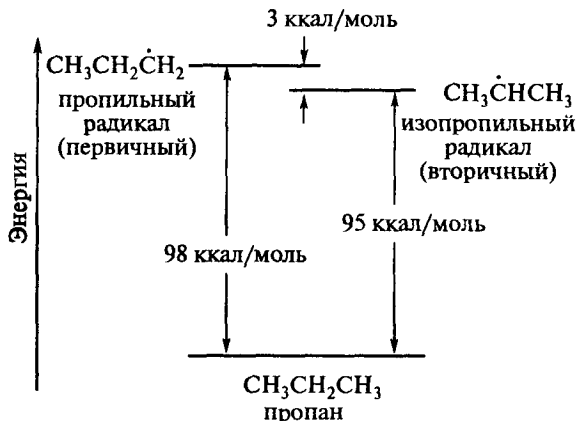
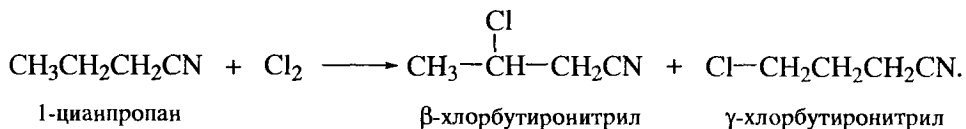


Рис. 2.6. Сравнение энергий образования пропильного и изопропильного радикалов

Полагают, что предпочтительность разрыва С–Н-связей в радикальных реакциях алканов объясняется также и пространственными причинами: С–Н-связи в алканах более доступны для атаки атомарным хлором.

В целом, реакции радикального галогенирования не зависят от полярных эффектов. Однако имеются примеры, когда сильные электроноакцепторные группы (CN, COOH, COOR) затрудняют радикальное хлорирование у соседнего атома углерода. Например, среди продуктов хлорирования 1-цианпропана отсутствует α-хлорбутиронитрил, а уксусная кислота и вовсе не подвергается радикальному хлорированию.



Такой результат объясняется тем, что галогены относятся к так называемым электрофильным радикалам. Алкильные радикалы (нуклеофильные радикалы), напротив, склонны отрывать атомы водорода от углеродных атомов, связанных с электроноакцепторными группами.

Факторы, определяющие относительную устойчивость алкильных радикалов, имеют значение для оценки реакционной способности алканов и в других радикальных реакциях. Несомненную помощь в таких оценках оказывают данные об энергиях гомолитической диссоциации различных связей, содержащиеся в табл. 2.4.

По данным этой таблицы можно количественно сравнить, в частности, устойчивость ряда алкильных радикалов. Гомолиз С_Н–Н-связи в метане, например, требует 435 кДж/моль (104 ккал/моль), что заметно больше, чем необходимо для гомолиза С_НС_Н–Н-связи в этане – 410 кДж/моль (98 ккал/моль). Различие в 6 ккал/моль однозначно определяется большей стабильностью этильного радикала. Более того, дальнейшее накопление

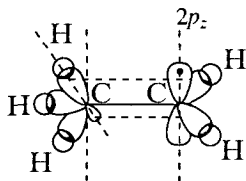
Таблица 2.4. Энергии диссоциации связей* в некоторых соединениях

Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль (ккал/моль)	Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль (ккал/моль)
Двухатомные молекулы			
H-H	435 (104)	H-F	568 (136)
F-F	159 (38)	H-Cl	431 (103)
Cl-Cl	242 (58)	H-Br	366 (87,5)
Br-Br	192 (46)	H-I	297 (71)
I-I	150 (36)		
Алканы			
CH ₃ -H	435 (104)	CH ₃ -CH ₃	368 (88)
CH ₃ CH ₂ -H	410 (98)	CH ₃ CH ₂ -CH ₃	355 (85)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	410 (98)		
(CH ₃) ₂ CH-H	397 (95)	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	351 (84)
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -H	410 (98)	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	334 (80)
(CH ₃) ₃ C-H	380 (91)		
Галогеналканы			
CH ₃ -F	451 (108)	(CH ₃) ₂ CH-F	439 (105)
CH ₃ -Cl	349 (83,5)	(CH ₃) ₂ CH-Cl	339 (81)
CH ₃ -Br	293 (70)	(CH ₃) ₂ CH-Br	284 (68)
CH ₃ -I	234 (56)	(CH ₃) ₃ C-Cl	330 (79)
CH ₃ CH ₂ -Cl	338 (81)	(CH ₃) ₃ C-Br	263 (63)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -Cl	343 (82)		
Вода и спирты			
HO-H	497 (119)	CH ₃ CH ₂ -OH	380 (91)
CH ₃ O-H	426 (102)	(CH ₃) ₂ CH-OH	385 (92)
CH ₃ -OH	380 (91)	(CH ₃) ₃ C-OH	380 (91)

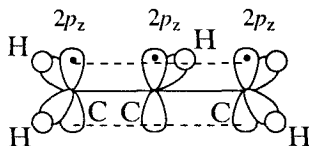
* В структурных формулах указаны соответствующие связи.

метильных групп у радикального центра еще больше стабилизирует соответствующий радикал: энергия гомолитической диссоциации (CH₃)₃C-H-связи в изобутане составляет лишь 380 кДж/моль (91 ккал/моль). *трет*-Бутил-радикал, следовательно, на 13 ккал/моль стабильнее метильного радикала.

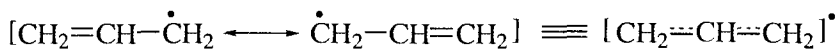
Здесь уместно обсудить механизм стабилизации свободных углеводородных радикалов. Полагают, что преобладающий вклад в устойчивость алкильного радикала вносит эффект сверхсопряжения (гиперконъюгации), показанный ниже на примере этильного радикала.



Вследствие того, что $2p_z$ -орбиталь неспаренного электрона и σ -орбитали C–H-связей не являются параллельными, эффективность их перекрывания относительно невысока. Заместители, содержащие π -орбитали и способные к эффективному сопряжению с соседним радикальным центром, значительно больше повышают устойчивость свободного радикала. Так объясняется, в частности, высокая устойчивость аллильного и (аналогично бензильного) радикала.



В терминах теории резонанса это выражается следующими резонансными структурами:



аллильный радикал

Реакции алканов с другими галогенами

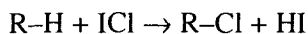
Алканы реагируют и с другими галогенами, причем также по радикально-цепному механизму. При этом состав продуктов в реакциях галогенирования алканов определяется не только относительной устойчивостью промежуточно образующихся алкильных радикалов, т. е. строением субстрата, но и активностью атома галогена, атакующего молекулу алкана. Для сравнения ниже приведены тепловые эффекты отдельных стадий и суммарные теплоты реакций хлорирования и бромирования метана.

	ΔH^0 , кДж/моль (ккал/моль)	
	X = Cl	X = Br
Стадия 1: $\text{X}_2 \longrightarrow 2\text{X}^\cdot$	242,7 (58)	(46)
Стадия 2: $\text{CH}_4 + \text{X}^\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HX}$	8,4 (2)	(16)
Стадия 3: $\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}^\cdot$	-111,7 (-26,7)	(-21)
Стадия 4: $\text{X}^\cdot + \text{X}^\cdot \longrightarrow \text{X}_2$	-242,7 (-58)	(-46)
	$\Delta H^0 = -103,3 (-24,7)$ (-5)	

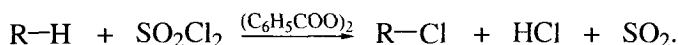
Как показывают теплоты отдельных стадий, атомы брома образуются легче, чем атомы хлора, но оказываются менее активными при взаимодействии с молекулами алкана: энергетический барьер взаимодействия ато-

Молекулярный фтор, таким образом, трудно диссоциирует на атомы, но атомы фтора исключительно высокореакционноспособны.

Алканы можно галогенировать также смешанными галогенами, например ICl:

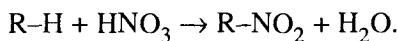


и хлористым сульфуром, например в присутствии дибензоилпероксида:

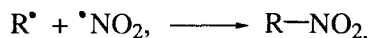
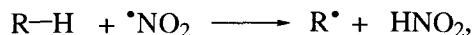
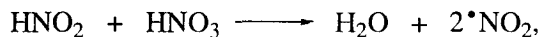


Нитрование алканов

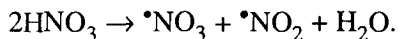
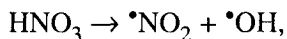
Нитрование алканов впервые провел М.И. Коновалов действием 10–20%-й азотной кислоты при 120–150 °С (*реакция Коновалова*, 1888 г.). В настоящее время известно несколько схем промышленного нитрования алканов: в жидкой фазе при 100–150 °С и в газовой фазе при 350–500 °С. Концентрация азотной кислоты изменяется в пределах 40–70 %.



Реакция идет по свободнорадикальному механизму:



В более концентрированной азотной кислоте (60–70%) источником радикала $\cdot\text{NO}_2$ может быть и разложение молекулы HNO_3 .



Алканы нитруют также в жидкой или газовой фазе с применением тетраоксида азота N_2O_4 .

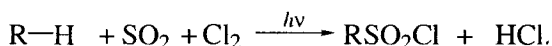
Мононитро-*n*-додекан. В нагретый до 180–190 °С *n*-додекан через трубку с пористой стеклянной пластинкой пропускают в течение 3 ч перегретую 65%-ю азотную кислоту. Выход мононитрододекана (в виде смеси изомеров) 40% от теоретического. Из реакционной массы выделяют также 43% исходного додекана.

В отличие от галогенирования свободнорадикальное нитрование не протекает по цепному механизму: в стадии образования нитросоединения не

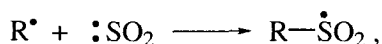
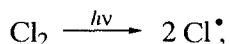
возобновляется какой-либо из промежуточных свободных радикалов. Вместе с тем, как и в случае других свободнорадикальных реакций алканов, состав продуктов их нитрования также определяется способностью различных С—Н-связей к гомолитическому разрыву. Однако в отличие от реакций галогенирования в ходе реакций нитрования часто наблюдается разрыв и С—С-связей (деструктивное нитрование).

Сульфохлорирование алканов

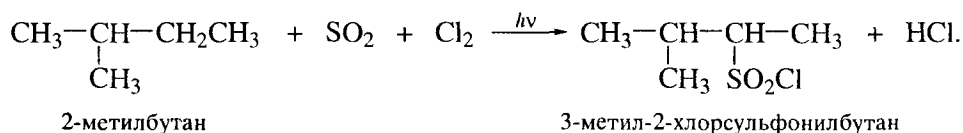
Сульфохлорирование алканов при УФ-облучении, при комнатной температуре, протекает как цепной радикальный процесс (*реакция Руда*, 1936 г.). В качестве продуктов при этом получают хлорангидриды алкансульфокислот.



Ниже показана последовательность элементарных стадий:



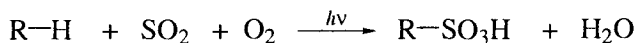
Особенностью реакции является тот факт, что при наличии в молекуле углеводорода первичных, вторичных и третичных атомов углерода замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углеродном атоме.



Предполагают, что причиной такой особенности реакции является пространственная затрудненность подхода объемистого реагента к третичному атому углерода.

Сульфоокисление алканов

Сульфоокисление алканов при УФ-облучении

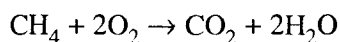


также протекает как радикально-цепной процесс.

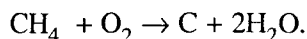
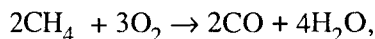
Следует отметить особое значение реакций сульфохлорирования и сульфокисления для производства алкансульфокислот, имеющих различное применение, в том числе в качестве моющих средств. «Моющие» свойства алкансульфокислот основаны на поверхностной активности молекул этих соединений. Имея два фрагмента в своем составе – гидрофобный (фрагмент алкана) и гидрофильный (сульфогруппа), молекулы алкансульфокислот приобретают способность ориентироваться на границе раздела фаз, обеспечивая тем самым перенос загрязнений в водную фазу и их удаление с загрязненного материала (см. разд. 21.7).

Окисление алканов

Окисление алканов также имеет радикальный механизм и может быть **полным** (с образованием диоксида углерода и воды):



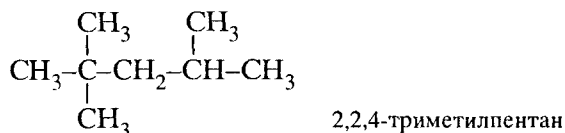
или **частичным** (с образованием СО или элементного углерода):



Как следует из данных разд. 2.2, смеси, образующиеся при частичном окислении метана, следует считать наиболее перспективным сырьем для получения синтетических алканов в промышленных масштабах.

Примером полного окисления алканов является использование их в качестве топлива на тепловых электростанциях и применение бензиновых фракций в двигателях внутреннего сгорания. В последнем случае используют разветвленные алканы, поскольку линейные алканы в двигателях взрываются (детонируют).

Свойства бензинов характеризуют **октановым числом** (о.ч.). При этом принимают, что 2,2,4-триметилпентан (изооктан) – один из изомеров октана



имеет октановое число, равное 100, а *n*-гептан – октановое число, равное нулю. Октановое число любого бензина равно содержанию (в об.%) триметилпентана в смеси триметилпентан – *n*-гептан, которая обладает одинаковыми детонационными свойствами с испытуемым бензином.

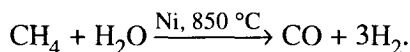
Обратите внимание! Поскольку окисление алканов имеет радикальный механизм, их относительная активность в окислительных реакциях изменяется в том же ряду, что и при галогенировании. Легче всего окисляются сильно разветвленные алканы, поскольку из них образуются устойчивые третичные радикалы. Труднее всего окисляются алканы линейного строения, что и находит отражение в значениях октановых чисел.

Топливо для двигателей внутреннего сгорания производят *ректификацией нефти*. При этом получают следующие основные фракции:

Т. кип., °C	Фракция	Состав
< 25	Газ	C ₁ – C ₄
25–95	Легкий бензин	C ₅ – C ₁₁
95–150	Нафта	C ₁₂
150–230	Керосин	C ₁₂ – C ₁₅
230–340	Газойль	C ₁₅ – C ₂₅
–	Нелетучий остаток	> C ₂₅

В качестве топлива для автомобилей используют средние фракции, а нелетучий остаток перерабатывают в смазочные масла, смазки, парафин, асфальт.

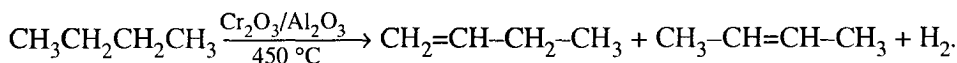
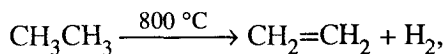
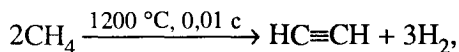
Окисление метана наблюдается и при действии воды в присутствии катализатора при высокой температуре.



Процесс сопровождается получением *синтез-газа* – сырья для синтеза алканов по Фишеру–Тропшу (см. выше) и значительного числа важнейших органических соединений.

Термолиз алканов

Термолиз алканов также имеет радикальную природу, но протекает с образованием различных продуктов в зависимости от условий.



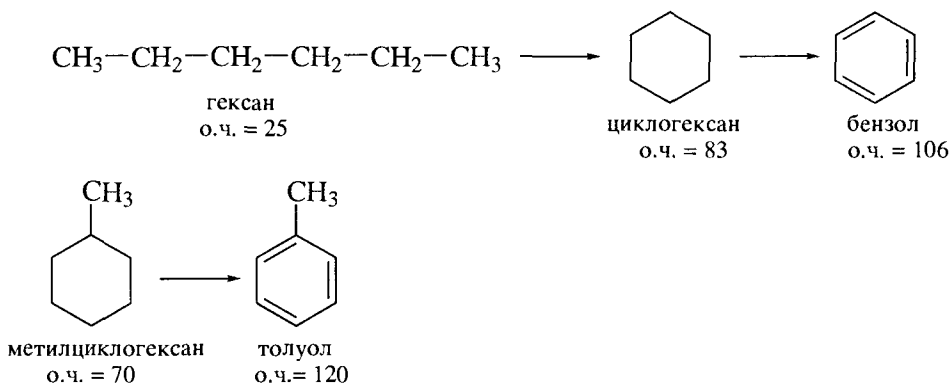
К термическим реакциям алканов относят также *крекинг* и *риформинг*. Так называют химические процессы, применяемые в промышленности для

переработки нефтяного сырья. Их целью является повышение выхода и качества бензиновых фракций, пригодных для использования в качестве моторного топлива.

Крекингу подвергают высококипящие нефтяные остатки, получаемые при перегонке нефти. В ходе крекинга более высокомолекулярные алканы превращаются в низкомолекулярные. Это достигается, в частности, применением очень высокой температуры – до 700–900 °С (*термический крекинг*).

Недостатком термического крекинга является то, что его продукты не содержат значительных количеств разветвленных алканов, вследствие чего с его помощью не удастся получать моторное топливо с октановым числом выше 65–70. Лучших результатов добиваются в схемах *каталитического крекинга*. Его проводят с применением алюмосиликатного катализатора (типа цеолит У) и при более умеренных температурах (400–450 °С).

Еще более эффективным процессом получения моторного топлива с максимальным значением октанового числа является *риформинг*. Этот процесс предназначен для превращения средних линейных алканов в циклоалканы и далее в ароматические углеводороды.



В отличие от каталитического крекинга, который проводят на катализаторах кислотного типа, в процессах риформинга используют дегидрирующие гетерогенные катализаторы. Если в процессе риформинга применяют платиновые катализаторы, такой процесс называют *платформингом*.

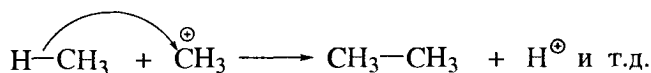
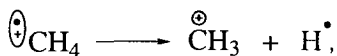
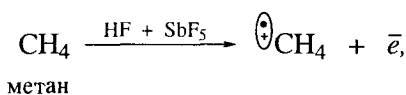
Термокаталитические методы переработки нефтяных фракций лежат в основе производства углеводородного сырья для промышленности основного органического синтеза.

2.4.2. Ионные реакции

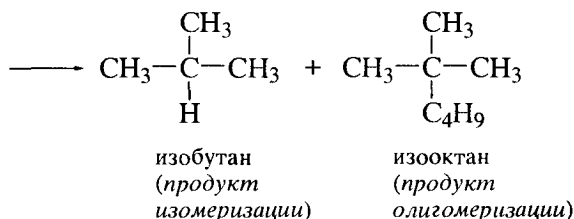
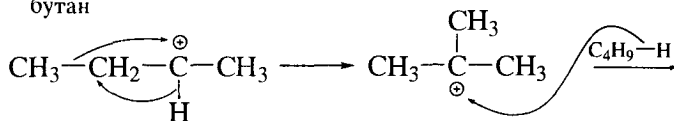
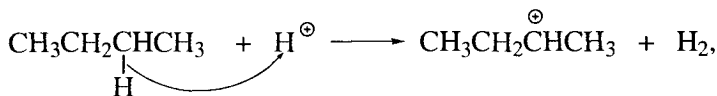
Склонность алканов лишь к радикальным реакциям заметно ограничивает возможности прямого введения в их молекулы различных функциональных групп. Поэтому усилия химиков направлены на поиск новых реакций

алканов. В этом и следующем разделах рассматриваются некоторые из таких реакций.

Ионные реакции с алканами удается провести лишь при действии очень сильных электрофильных реагентов. Выдающихся успехов в изучении таких реакций добился *Дж. Ола* (Нобелевская премия, 1994 г.). Он, в частности, установил, что при действии сверхсильных кислот («суперкислоты»), например $\text{HF} + \text{SbF}_5$, низшие алканы претерпевают процесс олигомеризации. К *процессам олигомеризации* в органической химии относят реакции, в ходе которых из низкомолекулярных реагентов образуются более крупные молекулы (олигомеры), содержащие в своем составе от 2 до 10 одинаковых фрагментов исходных соединений. При этом из метана, например, получают его гомологи.



Средние алканы, имеющие более низкие потенциалы ионизации, способны образовывать карбокатионы, подвергаться изомеризации и олигомеризации уже при действии обычных сильных кислот Льюиса.



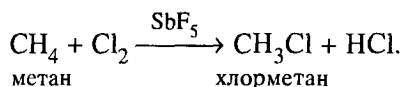
Движущей силой перегруппировки вторичного карбокатиона в третичный является различие в их стабильности: третичный карбокатион имеет

лучшие условия для делокализации положительного заряда (структурные факторы, стабилизирующие карбкатионы, подробно обсуждены в разд. 1.12.3).

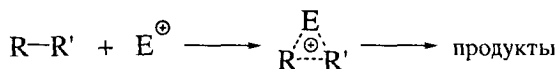
Алканы реагируют и с другими электрофильными реагентами, в частности, в реакциях нитрования:



и хлорирования:



Как видно, в этих реакциях со сверхсильными и сильными кислотами, а также с карбкатионами и другими электрофилами алканы выступают в качестве доноров электронов. Донорные свойства проявляют σ -орбитали C-H- и C-C-связей. Предполагают, что два электрона σ -связи способны к делокализации между тремя центрами. При этом с участием электрофильного реагента образуется *двухэлектронный трехцентровый интермедиат* (или переходное состояние).



(R' = Alk или H, E[⊕] – протон H[⊕] или другой электрофил).

Показанный трехцентровый интермедиат относят к ионам неклассического типа, поскольку в нем предполагается пятикоординированное состояние атома углерода. Такие положительно заряженные ионы называют *карбониевыми ионами*. Они отличаются от классических ионов с трехкоординированным атомом углерода R₃C[⊕], в которых каждая пара электронов обслуживает связь между двумя атомами и которые называют *карбениевыми ионами*.

2.4.3. Реакции в присутствии соединений переходных металлов

Соединения переходных металлов открывают еще одну возможность введения функциональных групп в молекулы алканов.

В присутствии солей и комплексов переходных металлов окисление алканов с образованием карбоновых кислот проводят в промышленном масштабе. В качестве катализатора применяют соли Mn(VI) и Co(III).

2.5. ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ И ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ

2.5.1. Теплоты сгорания, теплоты образования и стабильность органических молекул

Выше мы познакомились со значениями теплот некоторых реакций алканов, в частности галогенирования и окисления. Ценность таких данных состоит не только в том, что они характеризуют изменение энтальпии в ходе соответствующих превращений алканов, но и являются основой для получения оценок теплот образования и стабильности других органических молекул.

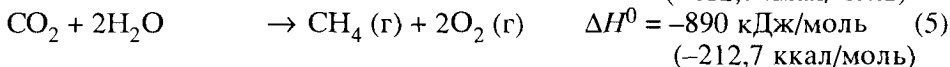
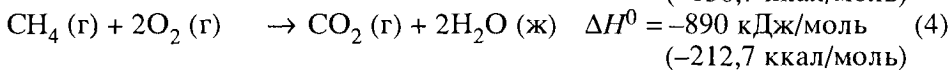
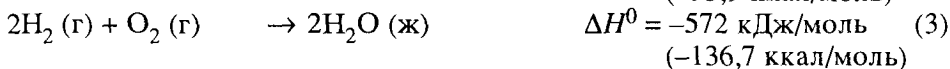
Теплота образования (ΔH_f^0) характеризует изменение энтальпии при образовании соединения непосредственно из элементов. Лишь в отдельных случаях теплота образования может быть определена прямо: например, теплоты образования CO_2 и H_2O могут быть найдены непосредственно как теплоты сгорания углерода и водорода.

В большинстве других случаев теплоты образования не измеряют экспериментально, а рассчитывают из измеренных теплот других реакций.

Например, чтобы определить теплоту образования метана



можно рассмотреть ряд реакций, в которых участвуют C , H_2 , CH_4 и суммирование которых дает уравнение (а следовательно, и теплоту ΔH^0) процесса образования метана.



Легко видеть, что уравнение реакции (1) получается суммированием уравнений (2), (3) и (5). При этом следует обратить внимание, что реакция (5) – гипотетическая; она обратна реакции сгорания метана.

Анализ значений теплот сгорания органических веществ позволяет также делать выводы о стабильности их молекул. Этот анализ основан на том

Таблица 2.5. Теплоты сгорания ($-\Delta H^0$) алканов

Соединение	Формула	$-\Delta H^0$	
		кДж/моль	ккал/моль
<i>n</i> -Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	4,163	995,0
2-Метилпентан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	4,157	993,6
<i>n</i> -Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	4,817	1151,3
2-Метилгексан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	4,812	1150,0
<i>n</i> -Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	5,471	1307,5
2-Метилгептан	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	5,466	1306,3
2,2-Диметилгексан	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5,458	1304,6
2,2,3,3-Тетраметилбутан	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	5,452	1303,0

факте, что **теплота сгорания** (как и теплота любой другой химической реакции) определяется разностью энтальпий продуктов реакции и исходных веществ.

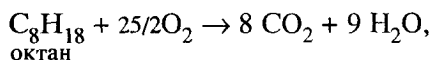
$$\Delta H^0 = \sum H^0_{\text{(продукты реакции)}} - \sum H^0_{\text{(исходные вещества)}}.$$

В этом случае, если, например, рассматривают реакции сгорания ряда структурных изомеров, сумма энтальпий продуктов оказывается одинаковой для каждого из изомеров, а теплота реакции сгорания каждого изомера будет прямо характеризовать его структурные отличия, влияющие на стабильность молекулы.

В табл. 2.5 перечислены теплоты сгорания некоторых алканов. Можно обратить внимание на следующие закономерности:

1. При увеличении молекулы алкана на CH_2 -фрагмент его теплота сгорания систематически увеличивается на ~ 653 кДж/моль (156 ккал/моль).
2. Линейные алканы имеют несколько более высокие значения теплот сгорания, нежели их разветвленные изомеры.

Особый интерес вызывает сравнение теплот сгорания ряда изомеров октана. Поскольку все изомеры имеют один и тот же состав и сгорают по единому уравнению



разности их теплот сгорания прямо указывают на различие в их энтальпиях.

Как следует из диаграммы (рис. 2.7), среди изомеров C_8H_{18} наиболее стабильным является наиболее разветвленный изомер, 2,2,3,3-тетраметилбутан, а наименее стабильным – линейный изомер, *n*-октан. Эти различия в стабильности определяются неодинаковыми дисперсионными силами притяжения внутри молекул линейных и разветвленных алканов. Выше отме-

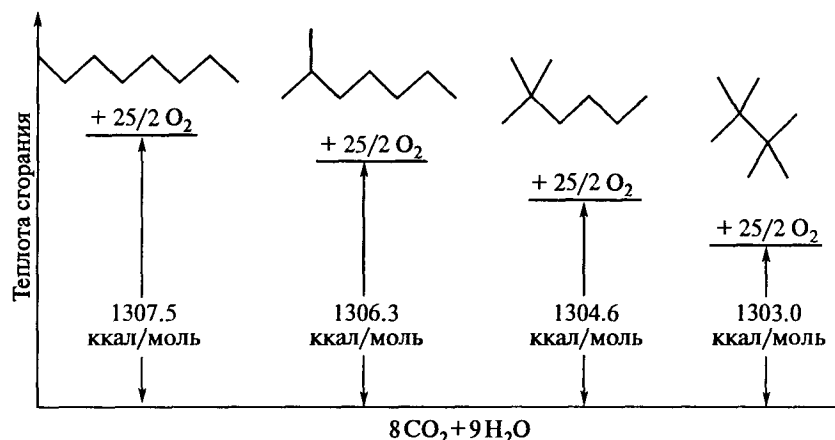


Рис. 2.7. Сравнение теплот сгорания изомерных октанов C₈H₁₈

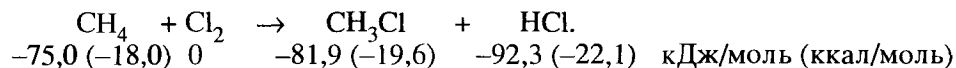
чалось, что разветвление молекул алкана снижает межмолекулярные силы притяжения. В то же время разветвление молекулы алкана увеличивает внутримолекулярные силы притяжения. Это и ведет к большей стабильности разветвленного изомера по сравнению с линейным.

2.5.2. От энергий связей к теплотам реакций

Как мы видели, измерение теплот реакций (например, теплот сгорания) может дать количественную информацию об относительной стабильности структурных изомеров. Мы увидели также, что теплоты отдельных реакций могут быть применены для вычисления *теплот образования* органических молекул.

В этом разделе на примере реакций галогенирования метана мы узнаем, как теплоты образования и энергии диссоциации связей можно применить для решения вопроса о том, является ли реакция экзотермической или эндотермической. Этот вопрос имеет практическое значение: получив задание синтезировать то или иное соединение, химик выбирает более перспективный путь синтеза, проводя *экзотермические реакции*.

Ниже под каждым реагентом реакции хлорирования метана указаны теплоты образования (ΔH_f^0). Эта величина для Cl₂ равна нулю, как и для любых других молекул, состоящих из атомов только одного элемента.



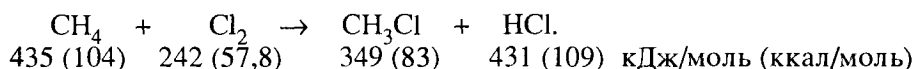
С учетом этих данных теплоту реакции подсчитывают по формуле

$$\Delta H^0 = \sum H_{f(\text{продукты реакции})}^0 - \sum H_{f(\text{исходные вещества})}^0$$

Тогда для реакции хлорирования метана

$$\Delta H^0_{\text{(хлорирование CH}_4\text{)}} = (-81,9 - 92,3) - (-75,0) = -99,2 \text{ кДж/моль } (-23,7 \text{ ккал/моль}).$$

Аналогичную оценку можно получить на основе данных об энергиях диссоциации разрывающихся и образующихся связей (эти данные указаны под формулами реагентов).



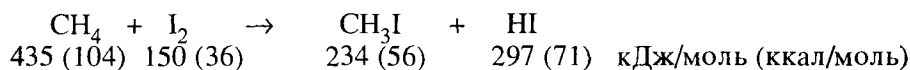
Теплота реакции подсчитывается по формуле

$$\Delta H^0 = \sum E_{\text{(дис. разрыв. связей)}} - \sum E_{\text{(дис. образ. связей)}}$$

Тогда

$$\Delta H^0_{\text{(хлорирование CH}_4\text{)}} = (435 + 242) - (349 + 431) = -103 \text{ кДж/моль } (-24,6 \text{ ккал/моль}).$$

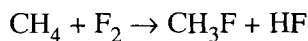
Интересно сравнить полученные значения ΔH^0 хлорирования метана с аналогичными данными для иодирования, фторирования и бромирования:



$$\Delta H^0_{\text{(иодирование CH}_4\text{)}} = (435 + 150) - (234 + 297) = 54 \text{ кДж/моль } (13 \text{ ккал/моль}).$$

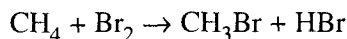
Этот результат еще раз подтверждает отмеченный выше факт. Реакция иодирования является эндотермической. Из этого следует практический совет химику: не надо пытаться проводить такую реакцию.

Теплоты реакций фторирования и бромирования оценены по той же методике. Реакция фторирования является в 4 раза более экзотермичной, чем реакция хлорирования, т. е. взрывоподобна!



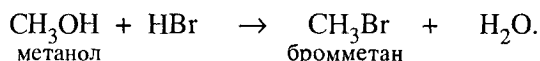
$$\Delta H^0_{\text{(фторирование CH}_4\text{)}} = -426 \text{ кДж/моль } (-102 \text{ ккал/моль}).$$

Реакция бромирования менее экзотермична.



$$\Delta H^0_{\text{(бромирование CH}_4\text{)}} = -30 \text{ кДж/моль } (-7,2 \text{ ккал/моль}).$$

По термодинамическим параметрам бромирование метана проводить можно. Однако HBr является слишком дорогим побочным продуктом. Поэтому удобнее и экономически выгоднее получать бромметан из метанола.



НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Метан содержится в растворенном состоянии в нефти, в попутных газах нефтяных месторождений. Является основным компонентом природного газа. Газ без цвета и запаха, мало растворим в воде, несколько больше – в диэтиловом эфире. Горит бледным синеватым пламенем. Служит важным промышленным сырьем для получения ацетилена, галогенметанов, формальдегида, метанола, нитрометана, сероуглерода, циановодорода, а также сажи для резинотехнической промышленности. Широко используется в качестве топлива, поскольку имеет большую теплотворность (~50 000 кДж/кг).

Этан содержится в растворенном состоянии в нефти, в попутных газах нефтяных месторождений, в газообразных продуктах крекинга и пиролиза нефти. Газ без цвета и запаха, почти нерастворим в воде, но растворяется в этаноле. Горит слабо светящимся пламенем. Т. самовоспл. 472 °С. При 600–650 °С в отсутствие катализатора подвергается крекингу с образованием этилена и водорода, имеющих широкое применение в промышленном органическом синтезе. Обладает слабым наркотическим действием.

Пропан содержится в попутных газах нефтяных месторождений и в природном газе, образуется при крекинге нефти. Газ без цвета и запаха, мало растворим в воде и этаноле, но растворим в диэтиловом эфире. Горит слабо светящимся пламенем. Применяется как газообразное и сжиженное горючее. Т. самовоспл. 466 °С. Применяется в производстве этилена, пропилена, нитрометана и технического углерода. Служит хладагентом и пропеллентом для аэрозольных упаковок.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

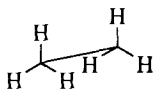
Алканы – ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Алкильная группа – фрагмент, который остается после удаления атома водорода от молекулы алкана. Общим символом для обозначения алкильной группы принята латинская буква R.

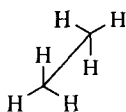
Барьер вращения – энергия, требуемая для превращения одной конформации в другую.

Вторичная алкильная группа – фрагмент $\text{R}_2\text{CH}-$, образовавшийся в результате удаления атома водорода от вторичного атома углерода в молекуле алкана R_2CH_2 . Вторичный атом углерода связан в молекуле с двумя углеродными атомами.

Заслоненная конформация – конформация, в которой группы у соседних атомов находятся одна за другой. В заслоненной конформации двугранный угол равен 0°. Она отличается высокой энергией. Например, C–H-связи в показанной ниже структуре этана заслонены.



Заторможенная конформация – конформация, в которой группы у соседних атомов максимально удалены одна от другой. В такой конформации двугранный угол равен 60°. Ниже показана заторможенная конформация этана.

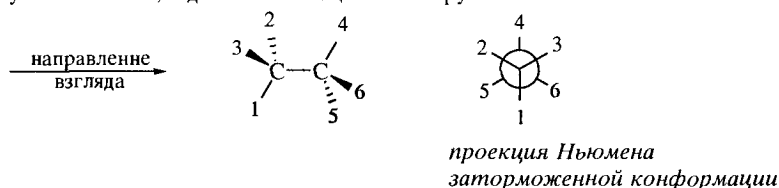


Конформации (конформационные изомеры) – структуры молекулы, различающиеся степенью поворота ее фрагментов относительно одной или нескольких простых связей.

Конформер – стабильная конформация, соответствующая энергетическому минимуму на энергетической кривой.

Первичная алкильная группа – фрагмент RCH_2- , образовавшийся в результате удаления атома водорода от первичного атома углерода в молекуле алкана RCH_3 . Первичный атом углерода в молекуле связан лишь с одним С-атомом.

Проекция Ньюмена – способ изображения расположения групп вокруг связи, который используется для того, чтобы выделить двугранный угол между различными заместителями. Проекцию Ньюмена можно построить, рассматривая изображение молекулы вдоль любой С–С-связи. При этом атомы, находящиеся у концов связи, не изображают. Находящийся ближе к наблюдателю С-атом (конец связи) обозначают точкой пересечения ковалентных связей у этого атома, а дальний конец связи – кружком.



Постулат Хэммонда – лучшей моделью переходного состояния являются исходные реагенты, промежуточные соединения или конечные продукты, ближайшие по энергии к данному переходному состоянию.

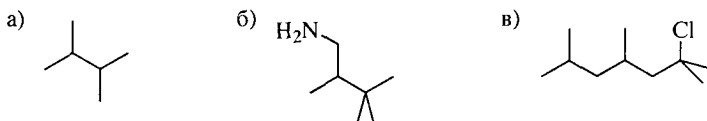
Регнотелективная реакция – реакция, в ходе которой химическим изменениям подвергается преимущественно одно из двух или нескольких положений молекулы субстрата. При определении региотелективности следует учитывать статистический фактор, а сравниваемые реакционные центры должны иметь одинаковую химическую природу.

Теплота образования соединения – изменение энтальпии, которое происходит при образовании 1 моль этого соединения из его составляющих.

Третичная алкильная группа – фрагмент $\text{R}_3\text{C}-$, образовавшийся в результате удаления атома водорода от третичного атома углерода в молекуле алкана R_3CH . Третичный атом углерода связан в молекуле с тремя углеродными атомами.

ЗАДАЧИ

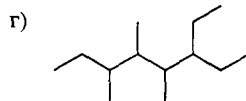
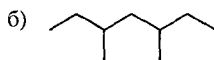
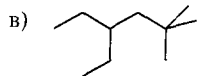
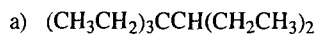
Задача 2.1. Дайте полные структурные формулы для соединений, показанных ниже.



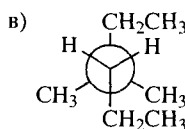
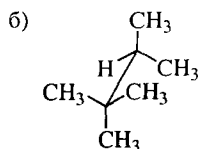
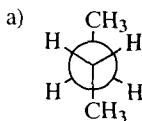
Задача 2.2. Изобразите структурные формулы следующих соединений:

- 6-изопропил-2,3-диметилдекана,
- 4-трет-бутил-3-метилоктана,
- девяти алканов, которые имеют молекулярную формулу C_7H_{16} .

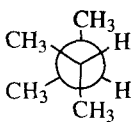
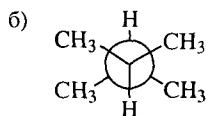
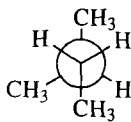
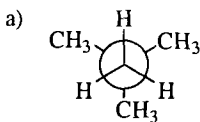
Задача 2.3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



Задача 2.4. Назовите по номенклатуре ИЮПАК алканы, формулы которых показаны ниже.

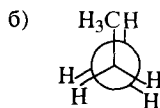
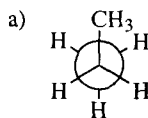


Задача 2.5. В каждой из следующих пар структур определите, являются ли они структурными или конформационными изомерами:



Задача 2.6. Один из углов С–С–С в молекуле 2,2,4,4-тетраметилпентана значительно больше, нежели другие. Укажите в структурной формуле, который из них. Дайте объяснения.

Задача 2.7. Укажите, какая из двух показанных ниже конформаций пропана более устойчива. Дайте объяснения.



Задача 2.8. Изобразите диаграмму потенциальной энергии для вращения относительно $\text{C}_2\text{--C}_3$ -связи в молекуле 2,3-диметилбутана.

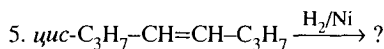
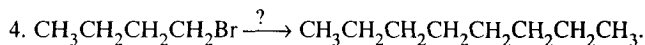
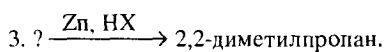
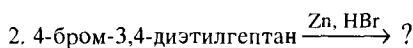
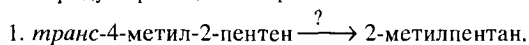
Задача 2.9. Равновесие бутан \rightleftharpoons 2-метилпропан имеет $\Delta H^0 = -8,6$ кДж/моль ($-2,05$ ккал/моль), а $\Delta G^0 = -3,7$ кДж/моль ($-0,89$ ккал/моль). Рассчитайте изменение энтропии для этой реакции и дайте объяснение. Рассчитайте $K_{\text{равн}}$ при 25°C .

Задача 2.10. Три различных алкена дают 2-метилбутан при гидрировании в присутствии Ni в этаноле. Напишите структурные формулы алкенов.

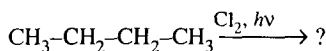
Задача 2.11. Алкан формулы C_5H_{12} может быть получен обработкой четырех различных алкилхлоридов $C_5H_{11}Cl$ цинком в водной кислоте. Дайте структурные формулы алкана C_5H_{12} и всех алкилхлоридов $C_5H_{11}Cl$.

Задача 2.12. Изобразите диаграмму потенциальной энергии для вращения молекулы относительно $C-C$ -связи в пропане. Четко отнесите максимумы и минимумы на диаграмме к структурам соответствующих конформеров.

Задача 2.13. Завершите написание следующих уравнений, указав пропущенное исходное соединение, продукт реакции или реагент:



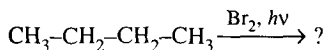
Задача 2.14. Завершите уравнение реакции монохлорирования бутана. Дайте механизм и объясните состав продуктов реакции.



Изобразите наиболее стабильную конформацию преобладающего изомера.

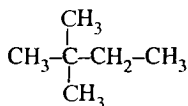
Задача 2.15. Напишите структурные формулы продуктов монохлорирования *n*-пентана. Укажите процентное содержание каждого продукта, имея в виду, что вторичный атом водорода замещается в 3,9 раза легче, чем первичный.

Задача 2.16. Завершите уравнение реакции монобромирования бутана. Дайте механизм и объясните состав продуктов реакции.



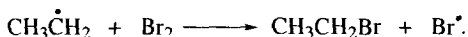
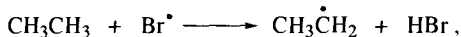
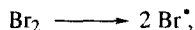
Изобразите наиболее стабильную конформацию преобладающего изомера.

Задача 2.17. Дайте качественный состав изомеров, образующихся при монобромировании 2,2-диметилбутана



Укажите строение преобладающего изомера.

Задача 2.18. Применяя соответствующие значения энергий связей $E_{дис}$, рассчитайте ΔH^0 для каждой из следующих реакций:



Задача 2.19. Для каждой из следующих реакций напишите структуры всех возможных продуктов монохлорирования и предскажите относительные количества, в которых они получаются:

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| а) бутан; | г) 2,3-диметилбутан; |
| б) 2,2,4-триметилпентан; | д) 2,2,3-триметилбутан. |
| в) пентан; | |

Задача 2.20. Продуктами радикального хлорирования бутиронитрила являются только β -хлорбутиронитрил (69%) и γ -хлорбутиронитрил (31%). Дайте объяснение.

Задача 2.21.

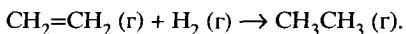
А. Имея в виду, что ΔH^0 реакции (1) равна -286 кДж/моль (-68 ккал/моль)



теплота сгорания этана равна -1560 кДж/моль (-373 ккал/моль) и теплота сгорания этилена -1410 кДж/моль (-337 ккал/моль)

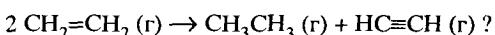


рассчитайте ΔH^0 для гидрирования этилена



Б. Если теплота сгорания ацетиленов равна -1300 кДж/моль (-311 ккал/моль), то какова величина ΔH^0 гидрирования ацетиленов до этиленов? До этанов?

В. Каково значение ΔH^0 для гипотетической реакции



2.6. ИНИЦИАТОРЫ И ИНГИБИТОРЫ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ

Опыт химии алканов показывает, что их превращения преимущественно связаны с образованием свободных радикалов.

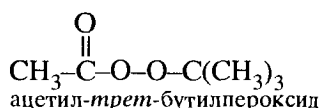
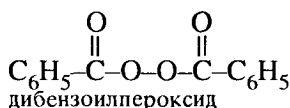
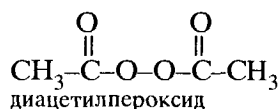
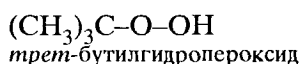
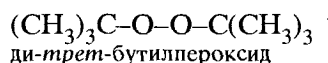
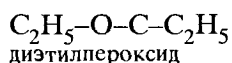
Вместе с тем неверно полагать, что образование свободных радикалов сопровождается только реакциями алканов. Как мы увидим в последующих главах, фотохимические, термические и окислительные процессы, многие реакции конденсации органических соединений, относящихся к различным классам, также идут по радикальному механизму. Вполне закономерно

поэтому, что работы *Н.Н. Семенова* и *К. Хиншелвуда* по изучению механизмов радикальных реакций отмечены Нобелевской премией (1956 г.).

Рассмотрим подробнее условия, которые способствуют или, напротив, тормозят образование свободных радикалов.

Вещества, представляющие собой источники свободных радикалов и способствующие развитию радикального процесса, называют *инициаторами* радикальных реакций.

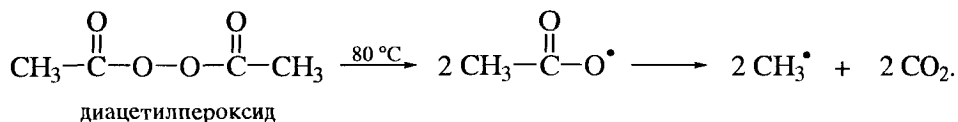
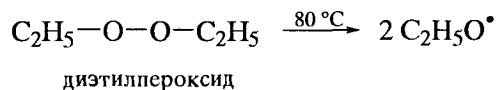
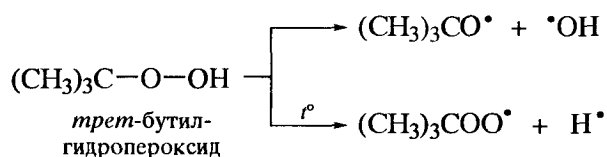
Эффективными инициаторами радикальных реакций в органическом синтезе являются производные пероксида водорода: диалкилпероксиды $R-O-O-R$ и гидропероксиды $R-O-O-H$.



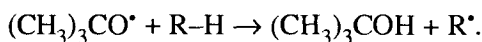
Эти соединения получают алкилированием или ацилированием пероксида водорода.

Эффективность пероксидов в качестве инициаторов радикальных реакций определяется тем, что в их структуре имеется связь $O-O$, отличающаяся невысокой прочностью. Энергия этой связи в различных пероксидах изменяется от 140 до 200 кДж/моль (30–50 ккал/моль).

Вследствие этого пероксиды весьма неустойчивы даже при комнатной температуре, а при нагревании до 60–80 °C начинают активно разлагаться.

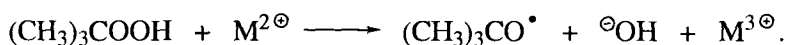


Радикалы, образующиеся при распаде пероксидов, не внедряются в продукты радикальных реакций. Они действуют лишь как источники свободных радикалов и ответственны за инициирование радикального процесса. Например, при действии алкоксидного радикала-инициатора на углеводород R-H образуется радикал R[•]

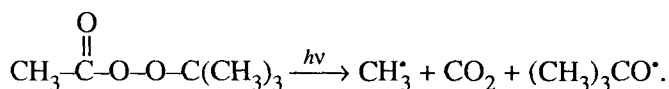


Температура, при которой начинает разлагаться пероксид, выступающий в качестве инициатора, определяет то значение температуры, при которой следует проводить соответствующую радикальную реакцию.

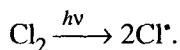
Иногда гидропероксиды применяют совместно с ионами переходных металлов.



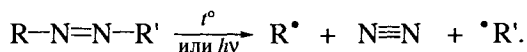
Распаду пероксидов способствует также УФ-облучение.



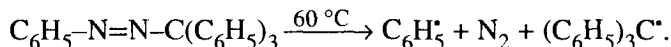
Фотоиницирование радикальных реакций возможно и в отсутствие пероксидов, если среди реагентов имеются молекулы, содержащие в своей структуре слабые связи, например галоген-галоген.



Кроме пероксидов в качестве инициаторов радикальных реакций применяют как симметричные, так и несимметричные азосоединения.



Эффективность этих инициаторов определяется высокой стабильностью молекулы азота и как следствие – энергетической выгодностью реакций, сопровождаемых его отщеплением. Температура, при которой начинает разлагаться азосоединение, определяется строением радикалов R и R'. Если образуются устойчивые радикалы, азосоединение начинает распадаться уже при 60 °С. Легкому распаду подвержено, в частности, следующее азосоединение:



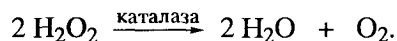
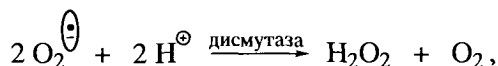
Вместе с тем азометан, например, устойчив при нагревании даже при 400 °С, поскольку метильные радикалы являются крайне неустойчивыми.

Радикальные реакции весьма распространены и в живых системах, так как молекулярный кислород является одним из самых распространенных радикалов и сам способен инициировать радикальные реакции. Известно, что в основном состоянии молекула кислорода представляет собой бирадикал, в котором на каждом атоме кислорода находится по одному неспаренному электрону. Как и другие радикалы, кислород может отрывать Н-атом от углеводородного фрагмента и служить таким образом одним из инициаторов радикальных реакций. В качестве примера можно назвать процессы горения, а также автоокисления, в том числе и в биологических системах.

Когда молекулярный кислород принимает электрон, он превращается в анион-радикал O_2^\ominus , называемый супероксидом (superoxide). Этот радикал способен участвовать как в полезных, так и в нежелательных физиологических процессах. Например, иммунная система живого организма использует супероксид в своей борьбе с патогенами – чужеродными болезнетворными телами.

Вместе с тем супероксид может быть вовлечен в некоторые процессы, вызывающие окислительное повреждение здоровых клеток, что ведет к дегенерации и старению живого организма. Нормальное функционирование системы ферментов предотвращает эти нежелательные процессы.

Один из таких ферментов – супероксид дисмутаза – регулирует уровень супероксида в организме, катализируя его превращение в пероксид водорода и молекулярный кислород. Пероксид водорода, однако, также опасен, поскольку может генерировать гидроксильные радикалы $\cdot\text{OH}$. Фермент каталаза, также присутствующий в живом организме, предотвращает образование $\cdot\text{OH}$ -радикалов.



Эти процессы, регулирующие содержание супероксида в живой клетке, показывают, что в соответствующих ситуациях важным является не только инициирование, но и **ингибирование** радикальных реакций.

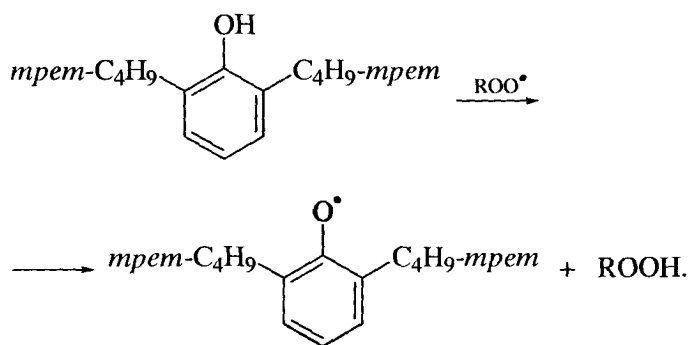
Поскольку углеводороды под действием кислорода воздуха способны образовывать свободные радикалы, актуальным является ингибирование процессов автоокисления топлива и смазочных масел при их длительном хранении. Наиболее эффективные **ингибиторы** найдены среди аминов, фенолов и аминифенолов. Эти ингибиторы «работают» при содержании 0,001–0,1% в сохраняемом продукте. Их называют также **антиоксидантами**.

Фрагменты полиненасыщенных кислот, входящие в состав растительных масел и некоторых жиров, особенно склонны к легкому образованию радикалов аллильного типа, быстро трансформирующихся в присутствии кислорода воздуха в гидропероксиды. Эти превращения составляют суть процесса автоокисления и потери качества пищевых продуктов.

Аналогичные реакции развиваются в процессах старения полимеров.

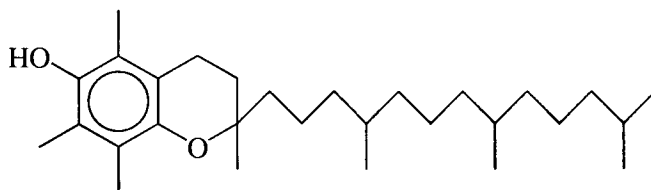
Для ингибирования окислительных процессов в полимерных материалах применяют 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол и фенил-*n*-аминофенол. Производные фенола добавляют во многие пищевые продукты для увеличения срока их сохранности.

Механизм действия ингибитора радикальной реакции основан на том, что он легко образует устойчивый и, следовательно, малореакционноспособный радикал. Такой радикал оказывается своеобразной ловушкой, обрывающей цепной радикальный процесс. Например, две объемистые *трет*-бутильные группы, расположенные в *орто,орто'*-положениях к атому кислорода, делают весьма малоактивным радикал, образующийся из 2,6-ди-*трет*-бутилфенола.

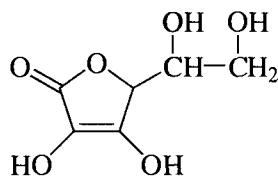


В живых организмах ингибиторами окислительных реакций также могут выступать природные антиоксиданты – гидрокси- и полигидроксисоединения (подробнее о природных антиоксидантах см. в разд. 17.4).

Например, α -токоферол (витамин Е) действует как ловушка



витамин Е (α -токоферол)



витамин С

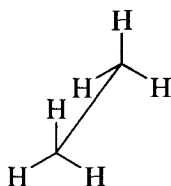
радикалов и ингибирует нежелательные радикальные процессы в организме, способные вызвать повреждение клеток.

Витамин С также является антиоксидантом, эффективно работающим в живых системах. Тем не менее и этим антиоксидантом нельзя злоупотреблять: не следует принимать более 500 мг витамина С однократно.

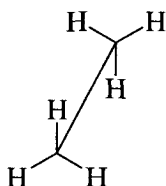
Глава 3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

Конформационные изомеры алканов представляют собой первый пример стереоизомерии органических соединений.

Стереоизомеры, или **пространственные изомеры**, следует отличать от структурных изомеров. Стереоизомеры имеют не только одинаковые молекулярные формулы, но и одинаковые структурные формулы, т. е. одинаковую последовательность атомов в молекулах. Однако они *различаются расположением атомов в пространстве*. Стереоизомерами являются, в частности, заслоненный и заторможенный конформеры этана.



этан
(заслоненный
конформер)



этан
(заторможенный
конформер)

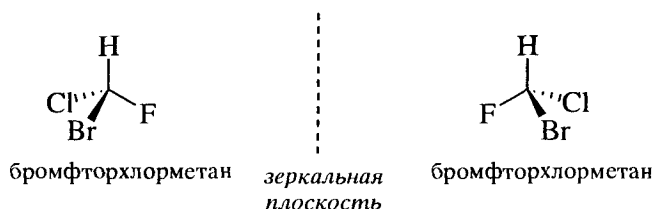
Барьер вращения метильных групп относительно С–С-связи в этане, однако, столь мал, что невозможно в обычных условиях выделить указанные конформационные изомеры в качестве индивидуальных соединений.

3.1. СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ХИРАЛЬНЫМ ЦЕНТРОМ

3.1.1. Хиральные атомы и молекулы

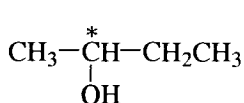
Ниже показан еще один пример стереоизомерии органических соединений. Две структуры бромфторхлорметана имеют одинаковые молекулярные и структурные формулы, но различное расположение атомов в пространстве. Эти структуры несовместимы (любые повороты молекул относительно друг друга и вращение атомов относительно их связей с соседними

атомами не дают возможность их совместить), относятся между собой как зеркальные изображения и называются **энантиомерами**.

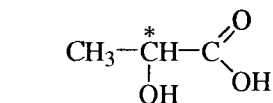
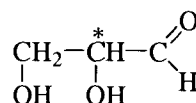
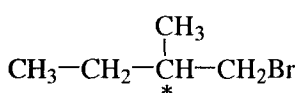


Энантиомеры представляют собой пример **конфигурационных изомеров**. Превращение одного конфигурационного изомера в другой возможно лишь при разрыве соответствующих ковалентных связей.

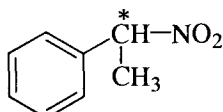
Соединения, способные существовать в виде энантиомеров, характеризуются наличием в них **асимметрического атома** – атома, к которому присоединены четыре различных заместителя. Такой атом называют также **хиральным¹ атомом**, или **хиральным центром (стереоцентром)**. Молекулу, содержащую хиральный атом, называют **хиральной**. Молекулу, не имеющую хирального атома, называют **ахиральной**. Ниже показаны другие примеры хиральных молекул (асимметрические атомы углерода в них помечены звездочкой).



2-бутанол

молочная кислота
(2-гидроксипропановая кислота)глицериновый альдегид
(2,3-дигидроксипропаналь)

1-бром-2-метилбутан



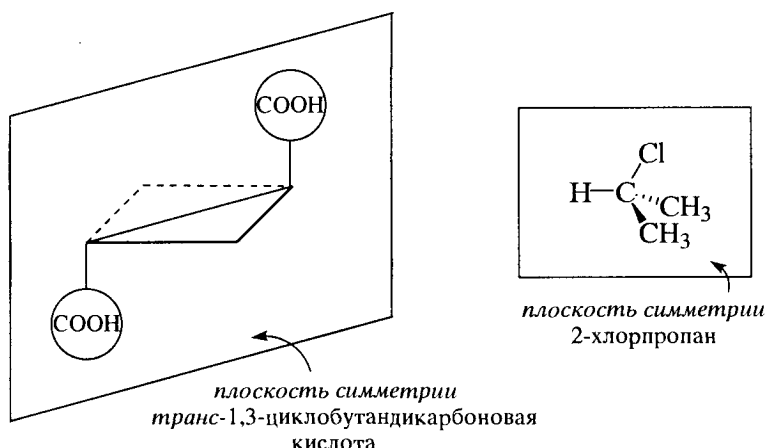
1-нитро-1-фениэтан

Хиральными могут быть не только органические молекулы. Категория хиральности² является универсальной для окружающего нас мира. В частности, правая и левая руки человека, относящиеся между собой как зеркальные изображения, несовместимы и являются поэтому хиральными объектами. В этом каждый из нас может легко убедиться (рис. 3.1).

Универсальным признаком хиральности является отсутствие у данного объекта (предмета или молекулы) **элементов симметрии**. В частности, показанные выше молекулы не имеют ни центра, ни плоскости симметрии.

¹ От латинского слова «хир» – рука.

² Свойство объекта быть несовместимым со своим отображением в идеальном плоском зеркале.

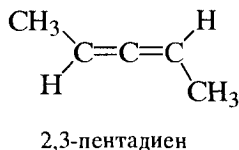


Молекулы многих органических соединений не имеют ни центра, ни плоскости симметрии. В число таких соединений входят и те, которые не содержат и асимметрического атома. Ниже показаны два конформационных изомера *n*-бутана, которые формально являются энантиомерами. Эти молекулы не имеют асимметрических атомов углерода, относятся между собой как зеркальные изображения и несовместимы. Такие молекулы также называют хиральными.

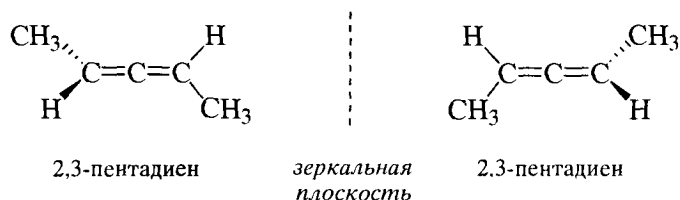


Как и другие конформационные изомеры, изомеры *n*-бутана, однако, очень быстро взаимопревращаются и не могут быть поэтому выделены в обычных условиях в виде индивидуальных соединений.

Напротив, показанные ниже два изомера 2,3-пентадиена



представляют собой индивидуальные соединения, которые относятся между собой как энантиомеры. Они являются зеркальными изображениями и несовместимы, т. е. не могут быть превращены друг в друга без разрыва связей.



Как видно, хиральность этих изомеров 2,3-пентадиена не обусловлена наличием в них асимметрических атомов углерода. Эти изомеры хиральны, поскольку их молекулы не имеют элементов симметрии.

Многие органические молекулы ахиральны. Такие молекулы – симметричны; они имеют или центр, или плоскость симметрии. Показанные выше 1,2-дихлорэтан, *транс*-1,3-циклобутандикарбоновая кислота и 2-хлорпропан – ахиральные молекулы и не могут существовать в виде пары энантиомеров.

3.1.2. Оптическая активность

Энантиомеры имеют много одинаковых физических свойств: температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, растворимость в обычных растворителях. Однако энантиомеры различаются своим взаимодействием с поляризованным светом. Уникальным свойством хиральных молекул является то, что они обладают **оптической активностью**, т. е. способностью вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света (**оптическое вращение**).

Плоскополяризованным светом называют монохроматический свет, колебания волн которого совершаются только в одной из возможных плоскостей. Такой свет получают, пропуская луч света через призму Николя. При этом призма Николя выполняет роль поляризатора света.

Оптическое вращение измеряют с помощью поляриметра, принципиальная схема которого показана на рис. 3.2.

Величину оптического вращения, измеряемую поляриметром и выражаемую в градусах, называют **наблюдаемым оптическим вращением** и обозначают буквой α . Величина α зависит от ряда факторов:

- а) длины кюветы поляриметра, в которую помещают раствор исследуемого соединения;
- б) структуры и концентрации оптически активного вещества;
- в) природы растворителя;
- г) температуры раствора;
- д) длины волны плоскополяризованного света, используемого в опыте.

Оптическую активность соединения обычно выражают в единицах удельного вращения.

Угол, на который 1 г вещества (находящийся в 100 мл раствора, помещенного в кювету длиной 1 дм) вращает плоскополяризованный свет,

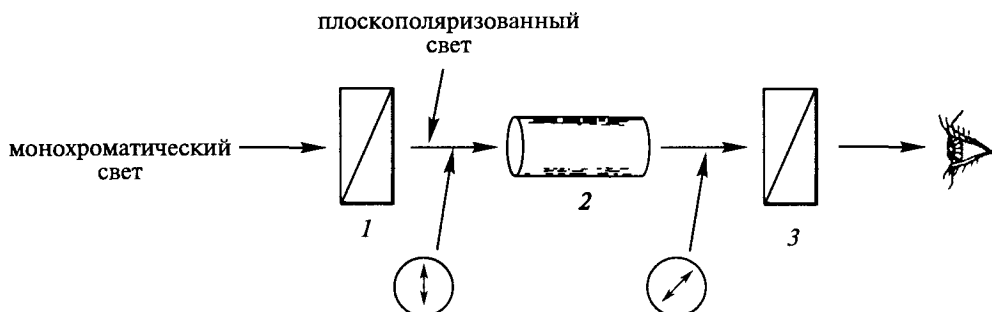


Рис. 3.2. Схема поляриметра

1 – поляризатор (призма Николя), 2 – трубка с образцом, 3 – анализатор (призма Николя)

принято считать **удельным вращением** $([\alpha]_{\lambda}^t)$.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100\alpha/lc,$$

где α – наблюдаемое оптическое вращение, град; t – температура, при которой измеряется удельное вращение (как правило, эта температура равна комнатной, 25 °С); λ – длина волны света (как правило, это D – линия натрия; ее длина волны составляет 589 нм); l – длина кюветы, дм; c – концентрация вещества, равная числу граммов вещества в 100 мл раствора.

Энантиомеры имеют одинаковые абсолютные величины углов оптического вращения, но противоположные знаки оптического вращения. Поэтому энантиомеры называют **оптическими изомерами**.

Энантиомер, вращающий плоскость поляризованного света вправо (по отношению к наблюдателю), называют **правовращающим энантиомером**. Это вращение обозначают (+).

Энантиомер, вращающий плоскость поляризованного света влево (по отношению к наблюдателю), называют **левовращающим энантиомером**. Это вращение обозначают (–).

Право- и левовращающие энантиомеры всегда вращают плоскость поляризованного света на равную величину, но в противоположных направлениях.

Пример:

удельное вращение $[\alpha]_D^{25}$ (+)-2-бутанола +13,52°,

удельное вращение $[\alpha]_D^{25}$ (–)-2-бутанола –13,52°.

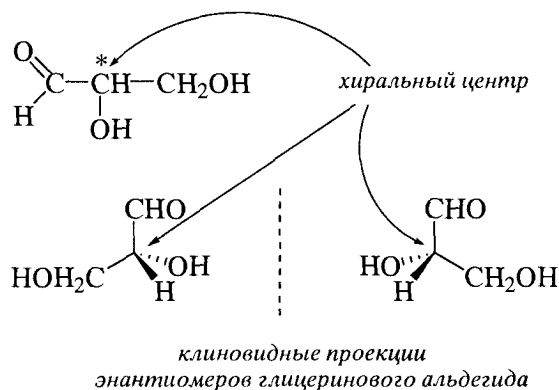
Если энантиомеры содержатся в смеси в равномолекулярном количестве, то за счет взаимной компенсации оптического вращения они образуют оптически неактивную смесь, которую называют **рацемической формой**. Часто такую смесь называют также **рацемической модификацией**.

Для обозначения рацемической модификации используют символ (±).

3.1.3. Способы изображения энантиомеров

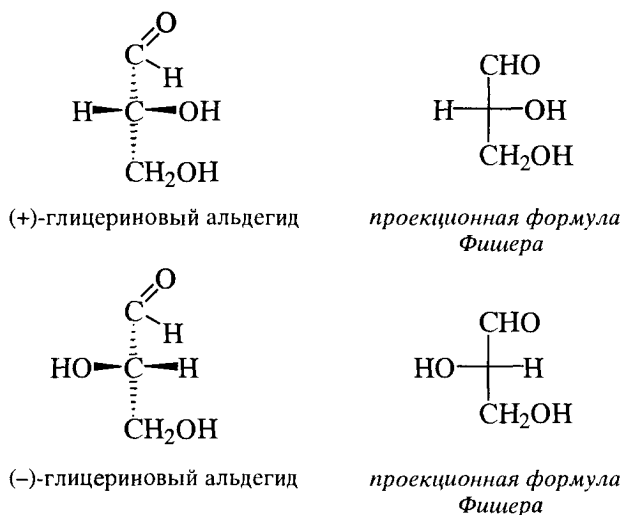
Трехмерные клиновидные проекции

В качестве примера ниже показаны клиновидные проекции энантиомеров глицеринового альдегида. Стереос центр в такой проекции находится на пересечении линий связей. При этом хиральный атом не изображают.



Двухмерные проекционные формулы Фишера

В формулах Фишера для изображения трехмерного объекта в плоскости двух координат хиральный центр представляют как центр с четырьмя связями, образующими одна с другой прямые углы.



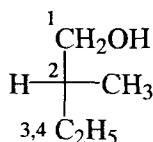
Изображение проекционных формул Фишера требует соблюдения ряда правил.

1. Молекулу ориентируют так, что главная углеродная цепь располагается вертикально, а вверху находится группа, имеющая меньший номер в названии соединения по номенклатуре ИЮПАК.

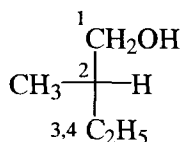
2. Заместители, связанные с хиральным центром вертикальными линиями, находятся за плоскостью чертежа (направлены от наблюдателя), а заместители, связанные с хиральным центром горизонтальными линиями, находятся перед плоскостью чертежа (направлены к наблюдателю).

3. Асимметрический атом углерода обозначают точкой пересечения горизонтальной и вертикальной линий.

Ниже в качестве примера показаны проекции Фишера двух энантиомеров 2-метил-1-бутанола.



D-2-метил-1-бутанол

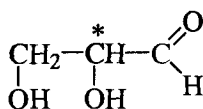
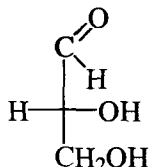
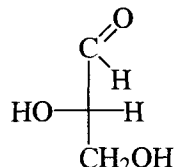


L-2-метил-1-бутанол

3.1.4. D,L-Номенклатура

Для обозначения относительной конфигурации для некоторых рядов оптических изомеров используют *D,L-номенклатуру*.

Относительная конфигурация энантиомера определяет расположение заместителей у хирального центра по отношению к стандартному соедине-

глицериновый
альдегид(+) - глицериновый альдегид,
D-глицериновый альдегид(–) - глицериновый альдегид,
L-глицериновый альдегид

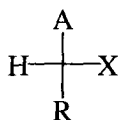
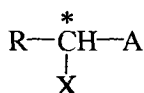
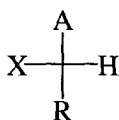
нию с известной абсолютной конфигурацией. В *D,L-номенклатуре* за стандарт приняты энантиомеры глицеринового альдегида.

Конфигурацию (+)-глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *D*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен слева, а группа OH – справа.

Конфигурацию (–)-глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *L*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен справа, а группа OH – слева.

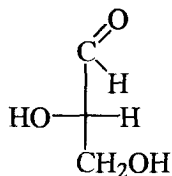
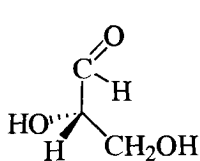
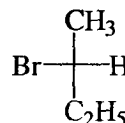
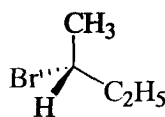
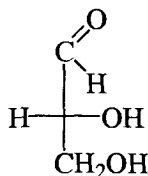
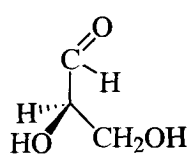
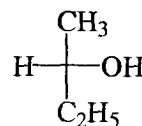
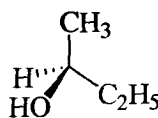
Такой подход к изображению и обозначению структур (+)- и (–)-глицериновых альдегидов был принят чисто условно более 100 лет назад, задолго до решения вопроса об их абсолютной конфигурации.

В дальнейшем обозначения *D*- и *L*-конфигураций были распространены на многие другие органические соединения общего вида

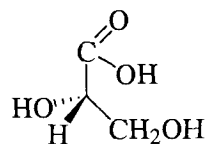
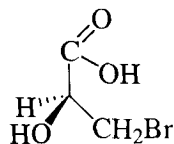
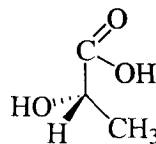
соединения *D*-рядасоединения *L*-ряда

В этих формулах А – старший заместитель (группа, имеющая меньший номер в названии соединения по номенклатуре ИЮПАК), а Х – любая функциональная группа.

Ниже проекционные формулы Фишера ряда энантиомеров сопоставлены с соответствующими клиновидными проекциями.

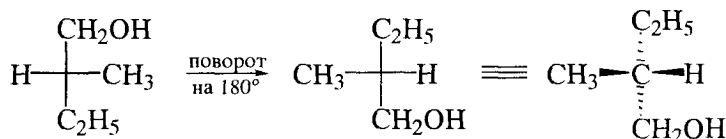
*L*-глицериновый альдегид*L*-2-бромбутан*D*-глицериновый альдегид*D*-2-бутанол

Далее даны дополнительные примеры определения относительной конфигурации энантиомеров по *D,L*-номенклатуре.

L-2,3-дигидрокси-
пропановая кислотаD-3-бром-2-гидрокси-
пропановая кислотаL-2-гидрокси-
пропановая кислота

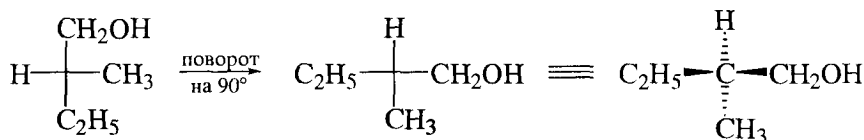
Чтобы правильно установить относительную конфигурацию какого-либо энантиомера по его проекционной формуле, необходимо иметь в виду ряд правил пользования формулами Фишера.

1. Конфигурация соединения сохраняется при повороте формулы Фишера на 180° в плоскости чертежа, а при повороте на 90° конфигурация меняется на противоположную.



D-2-метил-1-бутанол

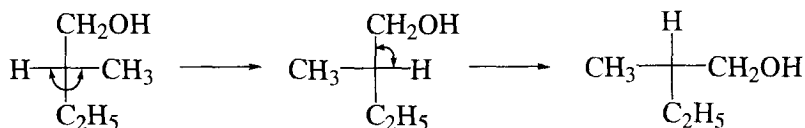
D-2-метил-1-бутанол



D-2-метил-1-бутанол

L-2-метил-1-бутанол

2. Конфигурация сохраняется, если в проекции Фишера сделать четное число перестановок заместителей.



D-2-метил-1-бутанол

L-2-метил-1-бутанол

D-2-метил-1-бутанол

D,L-Номенклатура имеет, однако, значительные ограничения при применении, поскольку не является универсальной.

3.1.5. *R,S*-Номенклатура

В настоящее время *D,L*-номенклатура практически полностью вытеснена *R,S*-номенклатурой. *R,S*-Номенклатура, разработанная в трудах Р. Кана, К. Ингольда и В. Прелога, устанавливает абсолютную конфигурацию пространственных изомеров и является поэтому универсальной.

Абсолютная конфигурация энантиомера определяет истинное расположение атомов или групп атомов в пространстве у хирального центра.

Абсолютную конфигурацию энантиомера с одним хиральным центром обозначают как *R*- или *S*- (от латинских слов «rectus» – правый и «sinister» – левый).

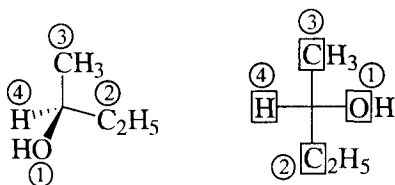
R,S-Номенклатура не связана со стандартным веществом. Для определения конфигурации соединения по *R,S*-номенклатуре необходимо определить старшинство заместителей у хирального центра, пользуясь правилами их старшинства.

Правила старшинства заместителей

Эти правила заключаются в следующем:

1. Старшинство заместителей определяют на основе сравнения порядковых (атомных) номеров атомов (в Периодической системе Д.И. Менделеева), непосредственно связанных с хиральным центром. Чем больше атомный номер, тем старше заместитель (для изотопов большее массовое число имеет преимущество перед меньшим). Ряд уменьшения старшинства заместителей: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$.

Рассмотрим в качестве примера определение старшинства заместителей у хирального центра в молекуле *D*-2-бутанола.



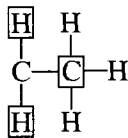
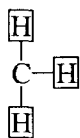
D-2-бутанол

Гидроксигруппа получает наивысший номер старшинства – 1, а водород получает наименьший номер – 4, поскольку атом О гидроксигруппы старше атомов С и Н.

Однако два атома из четырех, непосредственно связанных с хиральным центром: О, С, С, Н, в молекуле одинаковы.

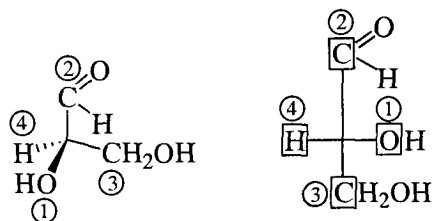
2. Если относительное старшинство заместителя невозможно определить по атому, непосредственно связанному с хиральным центром, то проводится сравнение второго (следующего) ряда атомов в заместителях.

В частности, старшинство групп CH_3 и C_2H_5 определяют следующим образом. В группе CH_3 второй ряд атомов состоит из Н, Н, Н; в группе C_2H_5 – из С, Н, Н.



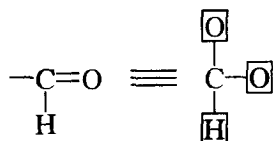
Углерод имеет более высокий атомный номер, чем водород. Следовательно, группа C_2H_5 старше группы CH_3 и получает в 2-бутаноле номер 2, а группа CH_3 – номер 3.

3. Определение старшинства заместителей, содержащих кратные связи, иллюстрируется определением старшинства заместителей у хирального центра в молекуле *D*-глицеринового альдегида.

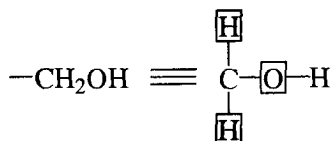


D-глицериновый альдегид

В этом случае кратные связи условно представляют следующим образом:



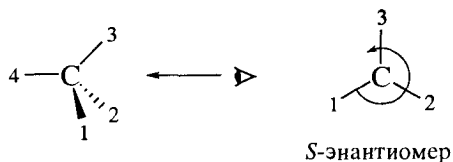
формильная группа



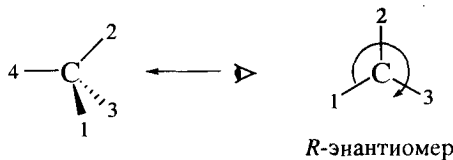
гидроксиметильная группа

В таком представлении при сравнении, например, формильной и гидроксиметильной групп формильную группу следует считать более старшей: в этой группе второй ряд атомов состоит из O, O, H; в гидроксиметильной группе – из H, O, H. Поэтому группа CHO получает в глицериновом альдегиде номер 2, а CH_2OH – номер 3. Гидроксигруппа, как и в предыдущем примере, имеет наивысший номер старшинства – номер 1.

4. Тетраэдрическую формулу молекулы располагают так, чтобы заместитель с наименьшим по старшинству номером был направлен от наблюдателя.



S-энантиомер



R-энантиомер

Если в полученном изображении энантиомера три старших заместителя при асимметрическом атоме углерода располагаются в порядке снижения старшинства по ходу часовой стрелки, то мы имеем дело с *R*-энантиомером, а если против хода часовой стрелки, то речь идет об *S*-энантиомере.

В отличие от *D,L*-номенклатуры обозначения *R*- и *S*-изомеров заключают в скобки.

Знак оптического вращения, который определяют только экспериментально, не связан прямо с типом конфигурации. Например: (+)-2-бутанол имеет абсолютную *S*-конфигурацию и относительную *D*-конфигурацию, а (+)-глицериновый альдегид имеет абсолютную *R*-конфигурацию и относительную *D*-конфигурацию.

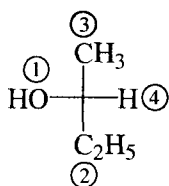
Таким образом, зависимость между абсолютной конфигурацией энантиомера и параметрами наблюдаемого оптического вращения отсутствует.

Определение абсолютной конфигурации по проекционным формулам Фишера

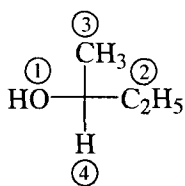
Имея в виду пространственную ориентацию вертикальных и горизонтальных линий связей в проекционной формуле Фишера, с этой формулой можно обращаться как с тетраэдрической моделью и определять по ней тип энантиомера в *R,S*-номенклатуре. Существует и более формализованная процедура определения абсолютной конфигурации по формуле Фишера.

1. В проекционной формуле Фишера выполняют ряд перестановок так, чтобы заместитель, имеющий номер 4, оказался внизу (у вертикальной линии). Связь по вертикали направлена от наблюдателя!

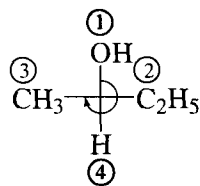
2. Производят оценку снижения старшинства трех заместителей: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Если после четного числа перестановок старшинство заместителей снижается по ходу часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *R*-конфигурацию, а если против хода часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *S*-конфигурацию.



L-2-бутанол

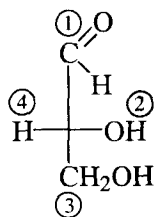
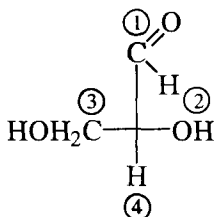


1-я перестановка

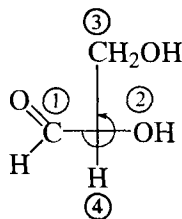


2-я перестановка
(*R*)-2-бутанол

Как видим, *L*-2-бутанол имеет абсолютную *R*-конфигурацию, а *D*-глице-

D-глицериновый
альдегид

1-я перестановка

2-я перестановка
(S)-глицериновый
альдегид

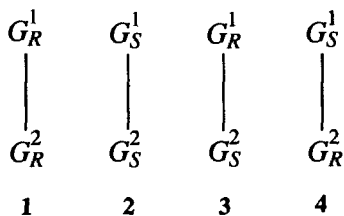
риновый альдегид – абсолютную S-конфигурацию.

3.2. СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ХИРАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Число стереоизомеров значительно возрастает при увеличении числа хиральных центров в молекуле.

Количество оптических изомеров соединения, имеющего n хиральных центров, определяют как 2^n . В частности, число оптических изомеров соединения с двумя хиральными центрами составляет $2^2 = 4$.

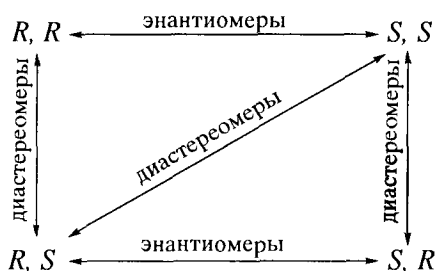
Четыре стереоизомера молекулы, имеющей два хиральных центра, показаны ниже. В этих изображениях G^1 – первый стереоцентр, G^2 – второй стереоцентр.



Стереоизомеры 1 и 2, 3 и 4 – пары энантиомеров. Пары стереоизомеров 1 и 3, 1 и 4, 2 и 3, 2 и 4 являются диастереомерами.

Диастереомерами называют стереоизомеры, молекулы которых не являются зеркальными изображениями друг друга (энантиомерами). Диастереомеры в отличие от энантиомеров имеют различные физические свойства и различные величины удельного вращения.

Схема стереоизомерных отношений для соединений с двумя различными хиральными центрами приведена ниже.



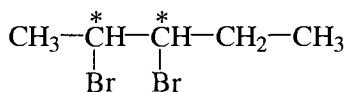
3.2.1. Соединения с двумя разными хиральными центрами

Трехмерные клиновидные проекции

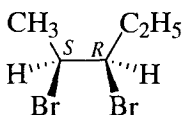
Правила построения трехмерных клиновидных проекций молекул с двумя асимметрическими атомами углерода заключаются в следующем:

- 1) клиновидные проекции изображают в виде заслоненной конформации, так как именно в этой конформации легко определить, имеет ли молекула плоскость симметрии;
- 2) главную углеродную цепь располагают в плоскости чертежа.

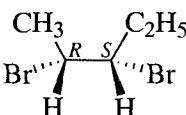
В качестве примера трехмерных клиновидных проекций ниже показаны четыре стереоизомера 2,3-дибромпентана.



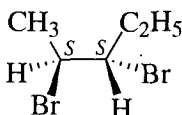
2,3-дибромпентан



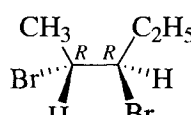
1



2



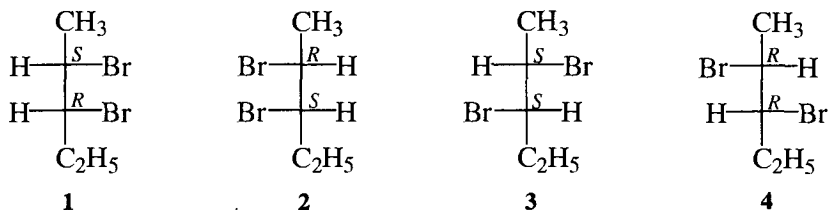
3



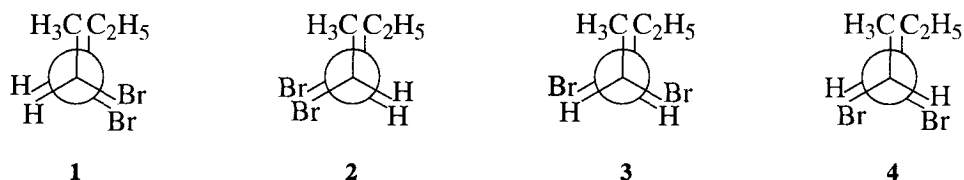
4

Проекционные формулы Фишера

Эти формулы изображают по тем же правилам, что и для соединений с одним асимметрическим атомом. При этом направления связей для каждого хирального центра рассматривают независимо.



Показанным выше проекционным формулам Фишера соответствуют следующие проекционные формулы Ньюмена:



Правила номенклатуры стереоизомеров с несколькими хиральными центрами иллюстрируют названия стереоизомеров 2,3-дибромпентана: (2*S*,3*R*)-2,3-дибромпентан (1), (2*R*,3*S*)-2,3-дибромпентан (2), (2*S*,3*S*)-2,3-дибромпентан (3), (2*R*,3*R*)-2,3-дибромпентан (4).

Стереоизомеры 1 и 2 являются *эритро*-энантиомерами, а стереоизомеры 3 и 4 – *трео*-энантиомерами.

Энантиомер, в проекционной формуле Фишера которого идентичные или родственные группы расположены по одну сторону от вертикальной линии (главной углеродной цепи), а в проекционной формуле Ньюмена – заслоняют одна другую, называется *эритро-энантиомером*.

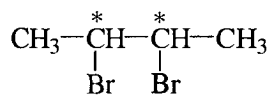
Энантиомер, в проекционной формуле Фишера которого идентичные или родственные группы расположены по разные стороны от вертикальной линии (главной углеродной цепи), называется *трео-энантиомером*.

Обратите внимание! Проекционная формула при определении ряда изображает молекулу в заслоненной конформации. Поэтому в проекционных формулах Фишера соединений *эритро*-ряда идентичные или подобные группы расположены по одну сторону, в то время как в реальной молекуле такие группы (за счет свободного вращения относительно С–С-связи) будут расположены по разные стороны, так как для молекулы энергетически более выгодна заторможенная конформация. В реальных молекулах *трео*-ряда по этой же причине подобные группы расположены по одну сторону от главной углеродной цепи.

Важно помнить также, что соответствующие *конформационные изменения не влияют на конфигурацию стереоизомера*.

3.2.2. Соединения с двумя одинаковыми хиральными центрами

Стереохимия соединений с двумя одинаковыми хиральными центрами имеет ряд особенностей. Рассмотрим их на примере стереоизомеров 2,3-дибромбутана.



2,3-дибромбутан

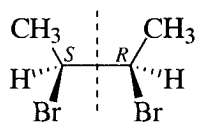
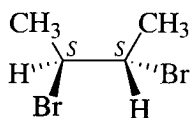
В этом соединении каждый из асимметрических атомов углерода связан с четырьмя различными группами, однако они одинаковы для каждого из хиральных центров (H, -Br, -CH₃ и -CHBr-CH₃). Стереоизомеры *трео*-ряда 2 и 3 являются энантиомерами. В *эритро*-ряду существует только один пространственный изомер, который к тому же оптически неактивен, так как имеет плоскость симметрии. Этот стереоизомер является *мезо*-формой (*мезо*-соединением).

Стереоизомер, имеющий идентичные хиральные центры и обладающий элементом симметрии хотя бы в одной из конформаций, называют *мезо-формой* (*мезо*-соединением).

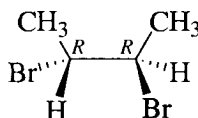
Ниже показаны различные проекционные формулы стереоизомеров 2,3-дибромбутана.

Трехмерные клиновидные проекции:

плоскость симметрии

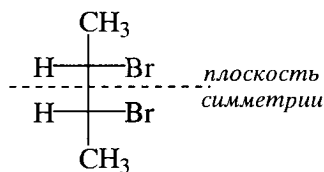
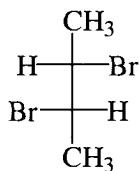
1 *мезо*-форма

2

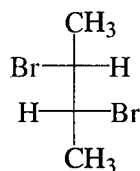


3

Проекционные формулы Фишера:

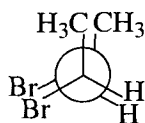
1 *мезо*-форма

2

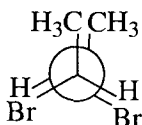


3

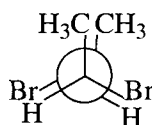
Проекционные формулы Ньюмена:



1 мезо-форма



2



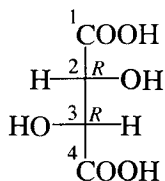
3

Показанные выше стереоизомеры 2,3-дибромбутана названы по правилам номенклатуры ИЮПАК: (2*R*,3*S*)-2,3-дибромбутан (1), (2*S*,3*S*)-2,3-дибромбутан (2), (2*R*,3*R*)-2,3-дибромбутан (3).

Примером соединения с двумя идентичными хиральными центрами является и 2,3-дигидроксипутандиовая кислота (винная кислота), также существующая в виде трех пространственных изомеров 4–6.

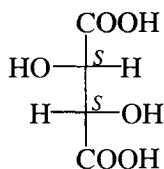
Для карбоновых кислот с несколькими хиральными центрами принадлежность к *D*- или *L*-ряду определяют по верхнему асимметрическому атому углерода.

Проекционные формулы Фишера винных кислот:



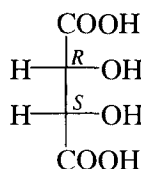
4

(+)-*D*-винная кислота,
(2*R*, 3*R*)



5

(-)-*L*-винная кислота,
(2*S*, 3*S*)



6

мезо-винная кислота,
(2*R*, 3*S*)

Стереоизомеры 4 и 5 являются энантиомерами, а стереоизомер 6 – мезо-формой, так как имеет плоскость симметрии и не имеет поэтому оптической активности. Физические свойства стереоизомеров винной кислоты сравниваются в табл. 3.1.

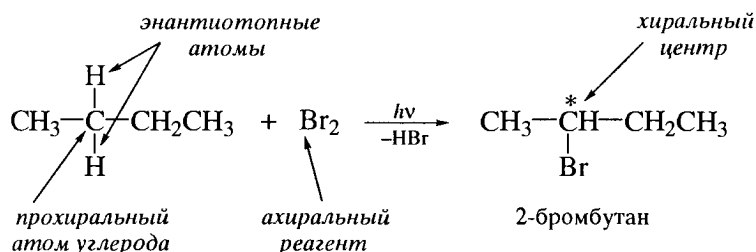
Таблица. 3.1. Физические свойства
стереоизомеров винной кислоты

Стереоизомер	$[\alpha]_D^{25}$, град	Т.пл., °C
<i>L</i> -	-11,98	168–170
<i>D</i> -	+11,98	168–170
мезо-	0,00	140

3.3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

Пространственные закономерности появления или изменения оптической активности органических соединений в ходе химических реакций изучает **динамическая стереохимия**.

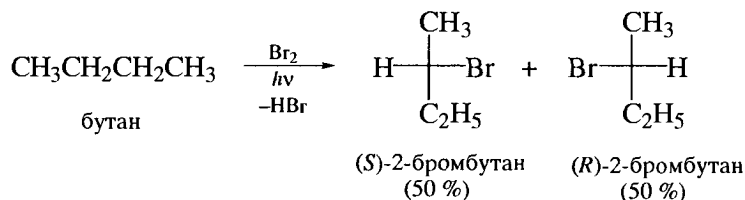
Рассмотрим для примера реакцию, в результате которой из ахиральной молекулы образуется хиральная молекула.



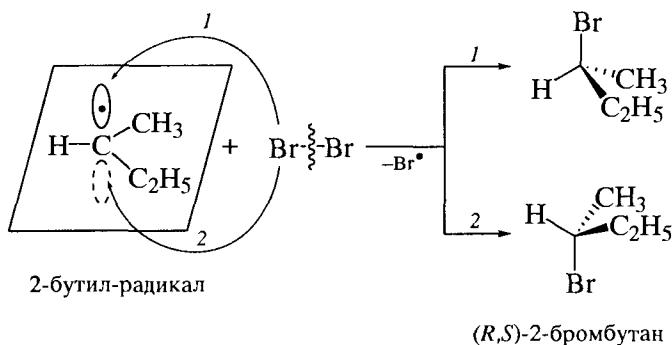
Молекула бутана содержит прохиральный атом углерода. **Прохиральным** называют **атом углерода**, который становится хиральным при замещении одного из двух идентичных атомов (водорода или других групп) на ахиральный заместитель. **Молекула**, в которой имеется прохиральный атом углерода, называется **прохиральной**. Замещаемый **атом** называют **энантиотопным**.

Каков стереохимический результат радикального бромирования бутана?

В результате бромирования бутана образуется рацемическая форма – эквимольная смесь (*R*)- и (*S*)-2-бромбутанов.



Как объяснить этот результат? В процессе бромирования бутана в качестве промежуточного соединения образуется свободный радикал – вторичный бутил-радикал, который за счет инверсии является практически плоским относительно атома углерода, у которого наблюдается замещение (подробнее о строении свободных радикалов см. в разд. 2.4.1). Атака такой частицы по атому углерода молекулой брома равновероятна как с одной (1), так и с другой (2) стороны плоскости, что и приводит к образованию энантиомеров в равномолекулярных количествах. Каждая сторона бутильного радикала является **энантиотопной**.



Любой ахиральный реагент, имеющий одинаковую возможность атаковать энантиотопные атомы другого реагента, дает рацемическую модификацию.

3.4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ЭНАНТИОМЕРОВ

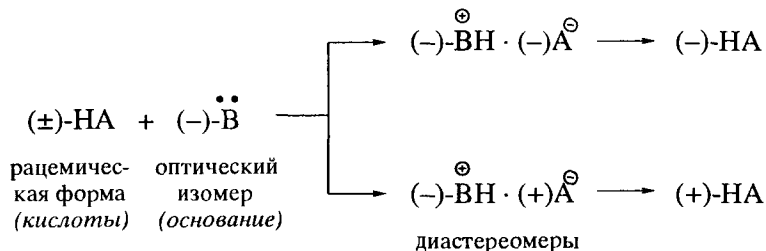
Рацемические формы, образующиеся в ходе химических реакций, могут быть разделены (расщеплены) на составляющие их энантиомеры.

Существует несколько методов разделения смесей энантиомеров.

1. Механическое разделение кристаллов при визуальном контроле. Такое разделение возможно в тех случаях, когда рацемическая форма представляет собой конгломерат кристаллов лево- и правовращающих форм. Именно этот метод был применен Л. Пастером, который в 1848 г. разделил рацемическую форму винной кислоты. Благодаря тому, что натрийаммониевые соли (+)- и (-)-винных кислот имеют разную форму кристаллов, ему удалось выделить каждый энантиомер в индивидуальном виде.

2. Биохимический метод, основанный на стереоспецифичности ферментативных реакций (подробнее об этом методе см. в разд. 3.5).

3. Химический метод (наиболее универсальный), заключающийся в том, что на рацемическую форму (\pm)-НА действуют оптически активным реагентом, например $(-)\ddot{\text{B}}$, в результате чего образуется новая пара веществ – диастереомеров, которые легко могут быть разделены вследствие различия их физических свойств. Из полученных таким образом индивидуальных диастереомеров выделяют затем индивидуальные энантиомеры (+)-НА- и (-)-НА.



4. Хроматографирование рацематов на оптически активных стационарных фазах

Наибольшее практическое применение имеют методы 2–4.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Абсолютная конфигурация – трехмерное расположение атомов (или групп) у хирального центра (стереоцентра). Абсолютную конфигурацию обозначают по правилам *R,S*-номенклатуры.

Ахиральная молекула – молекула, совместимая со своим зеркальным изображением.

Диастереомеры – стереоизомеры, которые не являются зеркальными изображениями друг друга и, следовательно, не являются энантиомерами.

мезо-Форма – ахиральная молекула, имеющая хиральные центры; чаще всего это молекула с двумя хиральными центрами, которая обладает плоскостью симметрии.

Наблюдаемое оптическое вращение – величина оптического вращения, измеряемая поляриметром и выражаемая в градусах.

Оптическая активность – способность вещества вращать плоскость плоскополяризованного света. Чтобы обладать оптической активностью, вещество должно быть хиральным и содержать один из энантиомеров в избытке.

Относительная конфигурация определяет расположение заместителей у хирального центра по отношению к стандартному соединению с известной абсолютной конфигурацией. Относительная конфигурация устанавливается по правилам *D,L*-номенклатуры.

Плоскополяризованный свет – монохроматический свет, колебания волн которого совершаются только в одной из возможных плоскостей.

Плоскость симметрии – плоскость, проходящая через молекулу таким образом, что половина молекулы по одну сторону плоскости является зеркальным изображением другой.

Прохиральный атом – атом (например, атом углерода), который становится хиральным при замещении одного из двух имеющихся у него идентичных атомов (или групп) на ахиральный заместитель. Замещаемый атом называется *энантиотопным*.

Рацемическая модификация (рацемическая форма) – образец, содержащий эквимольные количества обоих энантиомеров.

трео-Форма – стереоизомер, который имеет два стереоцентра и может существовать в виде пары энантиомеров. В проекционной формуле Фишера имеет два одинаковых заместителя по разные стороны.

Удельное вращение – оптическая активность вещества, отнесенная к стандартным условиям (длина волны поляризованного света, температура, концентрация, размеры кюветы)

$$[\alpha]_D^{25} = 100\alpha/lc.$$

Хиральная молекула – молекула, которая несовместима со своим зеркальным изображением.

Хиральный атом – атом (например, атом углерода), связанный с четырьмя различными заместителями. Такой атом называют также асимметрическим атомом, или стереоцентром (stereogenic center).

Центр симметрии – точка внутри молекулы, характеризующаяся тем, что проведенная через нее прямая от любого элемента при продолжении на равное расстояние от этой точки встречает идентичный элемент.

Энантиомеры – стереоизомеры, являющиеся несовместимыми зеркальными изображениями.

эритро-Форма – стереоизомер, который имеет два стереоцентра и может существовать в виде пары энантиомеров. В проекционной формуле Фишера *эритро*-форма имеет два одинаковых заместителя по одну сторону.

ЗАДАЧИ

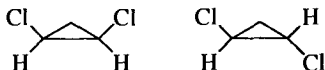
Задача 3.1. Установите наличие или отсутствие хиральных атомов в молекулах:

- а) 2-хлорпентан; в) 1-хлор-2-метилбутан;
б) 3-хлорпентан; г) 2-хлор-2-метилбутан.

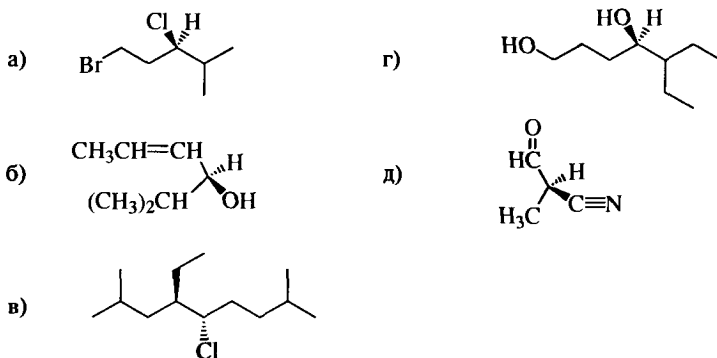
Задача 3.2. Установите наличие или отсутствие хиральных атомов в молекулах:

- а) 2-метилциклопентан-1-ол; в) 1,1,2-триметилциклобутан;
б) 3-метилциклопентан-1-ол; г) 1,1,3-триметилциклобутан.

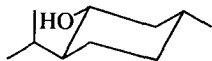
Задача 3.3. Установите наличие или отсутствие элементов симметрии в следующих соединениях. Какое из них хирально? Какое ахирально?



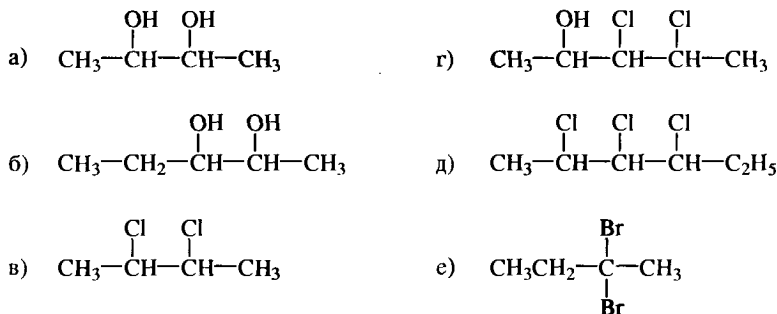
Задача 3.4. Определите конфигурацию по *R,S*-номенклатуре следующих соединений. Назовите их.



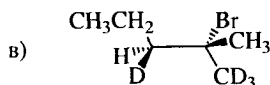
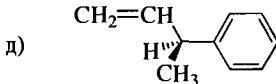
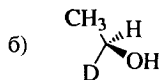
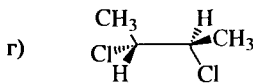
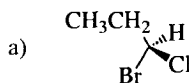
Задача 3.5. Сколько хиральных атомов имеется в молекуле ментола? Какова конфигурация каждого из них по *R,S*-номенклатуре? Назовите ментол по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 3.6. Сколько стереоизомеров могут существовать для каждого соединения?



Задача 3.7. Определите конфигурацию каждого стереоцентра по *R,S*-номенклатуре. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК.



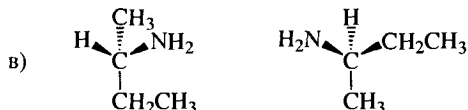
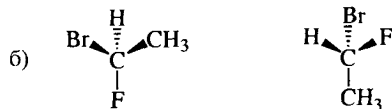
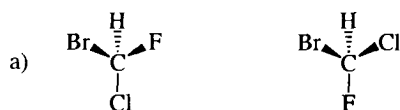
Задача 3.8. Изобразите энантимеры и обозначьте их конфигурацию по *R,S*-номенклатуре для следующих соединений:

- бромфторхлорметан;
- молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$;
- аланин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$;
- глицериновый альдегид $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$.

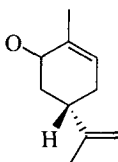
Задача 3.9. Расположите следующие заместители в порядке снижения их старшинства:

- $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{H}$;
- $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$;
- $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$;
- $-\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

Задача 3.10. Определите, представляют ли собой следующие пары соединений энантимеры или различные изображения одного и того же стереоизомера.

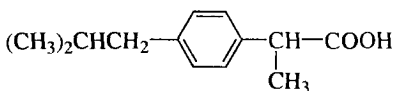


Задача 3.11. Ниже показана структурная формула (+)-карвона. Изобразите формулу (-)-карвона. Определите конфигурацию обоих энантимеров по *R,S*-номенклатуре.

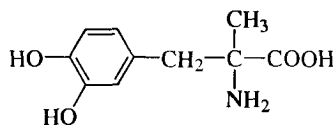


(+)-карвон

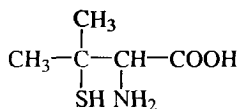
Задача 3.12. Дайте трехмерное изображение *R*- и *S*-изомеров ибупрофена, метилдофа и пеницилламина.



ибупрофен

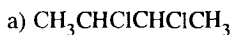


метилдофа

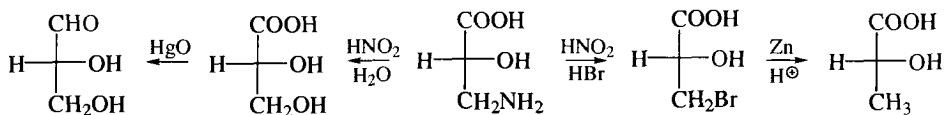


пеницилламин

Задача 3.13. Изобразите трехмерные формулы для всех стереоизомеров каждого из следующих соединений. Укажите пары энантимеров и *мезо*-формы. Определите их конфигурации по *R,S*-номенклатуре.



Задача 3.14. (+)-Глицериновый альдегид и (-)-молочная кислота соотносятся друг с другом через следующую цепь превращений:



(+)-глицериновый альдегид (-)-глицериновая кислота

(+)-изосерин

(-)-3-бром-2-гидроксипропановая кислота

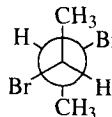
(-)-молочная кислота

Изобразите трехмерные формулы указанных соединений. Определите их конфигурации по *R,S*-номенклатуре.

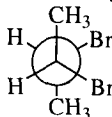
Задача 3.15. Какие из следующих соединений хиральны и могут существовать в виде энантиомеров?

- а) 1,3-дибромбутан;
 б) 1,2-дихлорпропан;
 в) 1,5-дифторпентан;
 г) 3-метилпентан;
 д) 2-хлорбицикло[1.1.0]бутан;
 е) 2-фторбицикло[2.2.2]октан;
 ж) 2-бромбицикло[2.1.1]гексан;
 з) 5-фторбицикло[2.1.1]гексан.

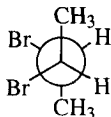
Задача 3.16. Установите конфигурацию хиральных центров в стереоизомерах дибромбутана. Какой из них является *мезо*-формой?



А

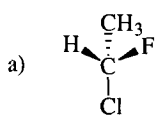


Б

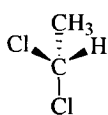


В

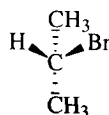
Задача 3.17. Определите, являются ли следующие пары структур энантиомерами, диастереомерами, структурными изомерами или идентичными друг другу.



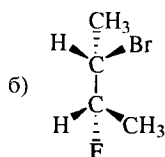
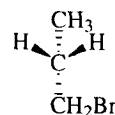
и



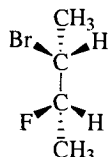
г)



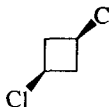
и



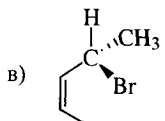
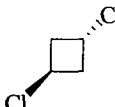
и



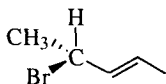
д)



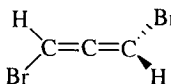
и



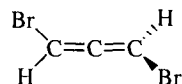
и



е)



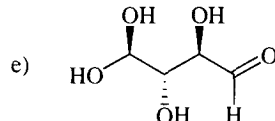
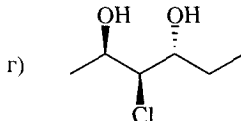
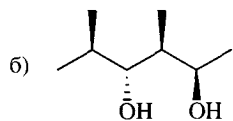
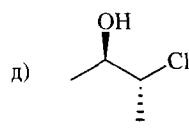
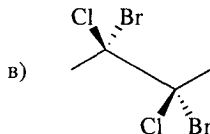
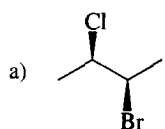
и



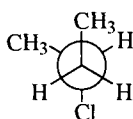
Задача 3.18. Объясните возможность стереоизмерии следующих соединений:

- а) $\text{BrCH}=\text{C}=\text{C}=\text{CHBr}$; в) $\text{BrCH}=\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$.
 б) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CHBr}$;

Задача 3.19. Определите конфигурацию каждого стереоцентра в следующих соединениях:



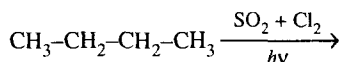
Задача 3.20. Ниже показана проекция Ньюмена 2-хлорбутана.



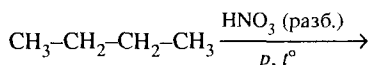
Определите ее конфигурацию по *R,S*-номенклатуре.

Задача 3.21. Изобразите конфигурацию продукта бромирования при облучении светом (*R*)-3-метилгексана по C_3 -атому. Каков механизм реакции? Какие еще продукты монобромирования при этом образуются?

Задача 3.22. Завершите уравнение реакции. Дайте механизм. Приведите конфигурацию преобладающего продукта реакции по *R,S*- и *D,L*-номенклатуре.



Задача 3.23. Завершите уравнение реакции. Дайте механизм. Приведите конфигурацию преобладающего продукта реакции по *R,S*- и *D,L*-номенклатуре.



3.5. ХИРАЛЬНОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ. ХИРАЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВА

Мы научились определять оптическую активность и абсолютную конфигурацию органического вещества. Мы увидели, как можно разделить энантиомеры и получить органические вещества в энантиомерно-чистой форме. Все это не значит, конечно, что все прохиральные реакции химик стремится проводить так, чтобы выделять в каждом случае отдельные энантиомеры.

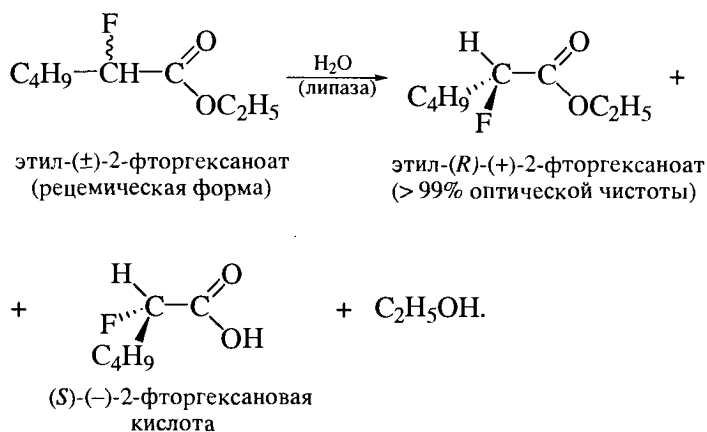
Как мы видели, энантиомеры одинаковы как по химическим, так и по физическим свойствам, за исключением способности вращать плоскополяризованный свет. Поэтому даже при наличии в том или ином органическом соединении хиральных атомов часто нет практической необходимости получать и применять это соединение в качестве энантиомера. Для многих превращений и областей применения пригодны и соответствующие рацемические формы.

Иная ситуация наблюдается в биологических системах. Для биохимического синтеза, в целом, характерна высокая энантиоселективность (см. разд. 25.7). Как правило, природа «синтезирует» индивидуальные энантиомеры, а не их смеси. Например, в живых организмах встречаются почти

исключительно *L*-аминокислоты и лишь некоторые бактерии способны синтезировать *D*-энантиомеры. Причина заключается в том, что биологические субстраты хиральны, способны различать энантиомеры одного и того же хирального соединения и по-разному с ними реагировать. В частности, имеются ферменты, которые реагируют лишь с одним из энантиомеров, оставляя второй энантиомер незатронутым. Одним из таких ферментов является липаза. Этот фермент катализирует гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот.

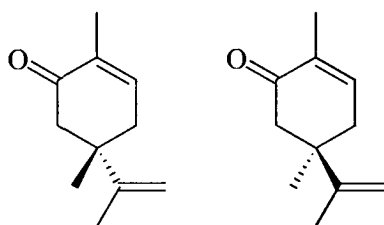


Если гидролиз сложного эфира, имеющего хиральный центр в заместителе R, проводится в условиях основного или кислотного катализа, но в отсутствие липазы, то оба энантиомера реагируют с одинаковой скоростью и неразличимы. Однако если проводить гидролиз в присутствии липазы, в реакцию вступает лишь один из энантиомеров.



По-видимому, *R*-энантиомер не способен контактировать с активным хиральным центром фермента, не подвергается поэтому гидролизу и остается после гидролиза *S*-энантиомером в первоначальном виде.

Другим примером различной биологической активности энантиомеров являются различные запахи энантиомеров карвона. (+)-Карвон и (-)-карвон выделены из природных душистых масел и имеют одинаковые структурные формулы.



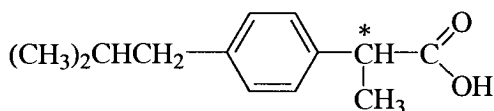
(+)-карвон
(запах укропа)

(-)-карвон
(запах мяты)

Однако каждый из энантиомеров обладает характерным, лишь ему присущим запахом. Очевидно, что рецепторы организма, ответственные за ощущение запаха, также хиральны и каждый из них способен контактировать лишь с определенным энантиомером карвона.

Еще одним примером зависимости биологической активности органических соединений от хиральности служат хиральные лекарства. В настоящее время установлено, что при наличии хирального центра в молекуле лекарства фармакологический эффект проявляет только один из энантиомеров. Причина заключается в том, что биохимическая реакция (а тем самым и фармакологический эффект) может состояться только при наличии контакта между соответствующими *активными центрами* молекулы лекарства и рецептора.

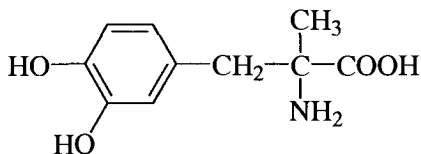
Например, из двух энантиомеров лекарственного препарата «ибупрофен»



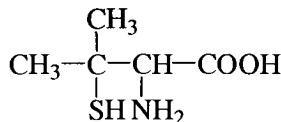
ибупрофен

только *S*-изомер биологически активен и обладает противовоспалительным и жаропонижающим действием. *R*-Энантиомер неактивен, однако в организме он медленно превращается в активный *S*-изомер.

Аналогично препарат «метилдофа» активен в качестве лекарственного средства, снижающего внутричерепное давление, только в форме *S*-изомера.



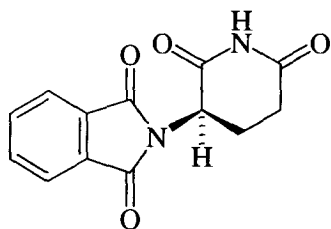
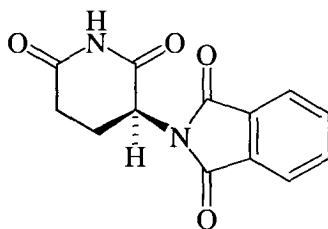
метилдофа



пеницилламин

Точно так же пеницилламин эффективен в лечении хронического артрита лишь в форме *S*-изомера. *R*-Энантиомер не имеет фармакологического эффекта и является токсичным.

При обсуждении важности хиральной чистоты лекарственных средств нельзя не упомянуть наиболее характерный пример препарата «талидомид». Это лекарство было разработано в ФРГ в середине 1950-х годов в качестве успокаивающего (седативного) средства при беременности. Однако в 1961 г. появились первые сообщения о серьезных проблемах, связанных с его применением. Были отмечены многочисленные случаи рождения детей с чрезвычайными дефектами у женщин, принимавших талидомид.

*R*-энантиомер*S*-энантиомер

В 1979 г. немецкие химики разделили энантиомеры талидомида и показали, что отрицательные свойства имеет лишь *S*-(-)-энантиомер. Можно было бы рекомендовать применение чистого *R*-энантиомера, но в 1984 г. было показано, что оба энантиомера быстро взаимопревращаются при физиологических значениях pH.

Положение с лекарствами для лечения ряда заболеваний, однако, столь критическое, что даже после обнаружения всех отрицательных свойств талидомида это лекарство рекомендуется для лечения особо тяжелых форм проказы.

Учитывая все сказанное, неудивительно, что в настоящее время зарубежные фармацевтические фирмы выпускают большую часть лекарственных препаратов в виде индивидуальных энантиомеров, а не в виде рацемических форм.

При этом не следует думать, что успешная «работа» в организме одного энантиомера исключает какую-либо пользу от другого энантиомера. Выше уже было отмечено, что природные белки имеют в своем составе лишь *L*-аминокислоты. Тем не менее химики не отказываются от работы и с *D*-аминокислотами, из которых получают *D*-белки.

Установлено, что *D*-белки более устойчивы к действию расщепляющих ферментов. Эта устойчивость объясняется тем, что *D*-белки не имеют тех хиральных центров, которые необходимы для контакта с активным центром расщепляющего фермента. *D*-Энантиомер, таким образом, может находиться в крови более длительное время и обеспечить тем самым большую продолжительность действия соответствующего лекарства. Возможность создания лекарств пролонгированного действия на основе этого принципа была установлена на примере белковых лекарств, механизм действия которых не имеет в своей основе хиральность.

Глава 4. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода в цикле только в sp^3 -гибридизованном состоянии, называют **циклоалканами**. Общая формула гомологического ряда циклоалканов – $(CH_2)_n$.

4.1. НОМЕНКЛАТУРА. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Ниже даны примеры названий циклоалканов и их производных по номенклатуре ИЮПАК.

Моноциклические циклоалканы



циклопропан



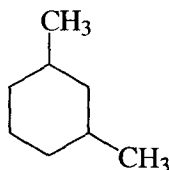
циклобутан



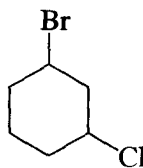
циклопентан



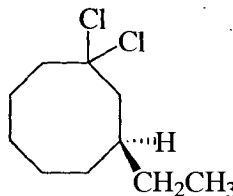
циклогексан



1,3-диметилциклогексан



1-бром-3-хлор-
циклогексан



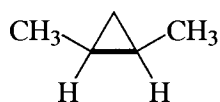
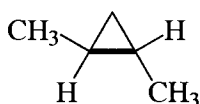
(3S)-1,1-дихлор-
3-этилциклооктан

Два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, могут быть расположены:

а) по одну сторону от плоскости цикла; такой дизамещенный циклоалкан называют **цис-изомером**;

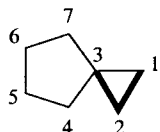
б) по разные стороны от плоскости цикла; такой дизамещенный циклоалкан называют **транс-изомером**.

цис,транс-Изомерия – еще один пример стереоизомерии органических соединений. Изомерию этого типа называют **геометрической изомерией**.

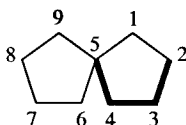
цис-1,2-диметил-
циклопропантранс-1,2-диметил-
циклопропан

Бициклические циклоалканы

Если два цикла в молекуле углеводорода имеют один общий углеродный атом (узловой атом), то такие углеводороды называют **спироалканами**.



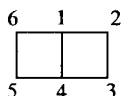
спиро[2.4]гептан



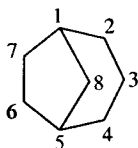
спиро[4.4]нонан

Название спироалкана образуют от названия соответствующего алкана; цифрами в квадратных скобках указывают, сколько углеродных атомов находится по каждую сторону от узлового атома углерода. Нумерацию атомов в молекуле спироалкана начинают с меньшего цикла от атома, соседнего с узловым атомом.

Если два цикла в молекуле углеводорода имеют два общих углеродных атома (узловые атомы), такие соединения называют **бициклоалканами**, или **мостиковыми соединениями**.



бицикло[2.2.0]гексан



бицикло[3.2.1]октан

В названии бициклоалкана в квадратных скобках указывают числа атомов углерода в цепочках, которые связывают узловые атомы. Нумерацию начинают с узлового атома в сторону другого узлового атома по более длинной цепочке.

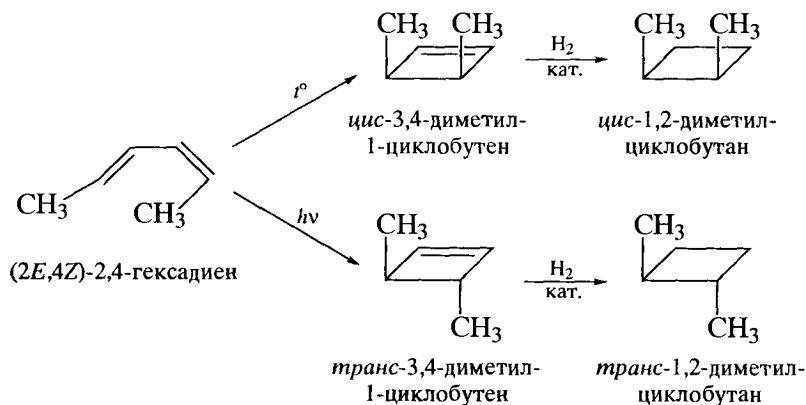
4.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Природные источники

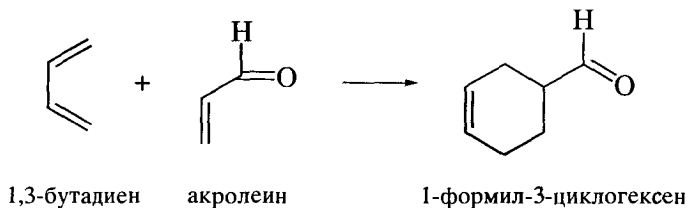
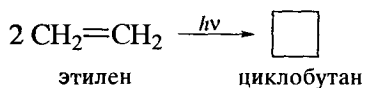
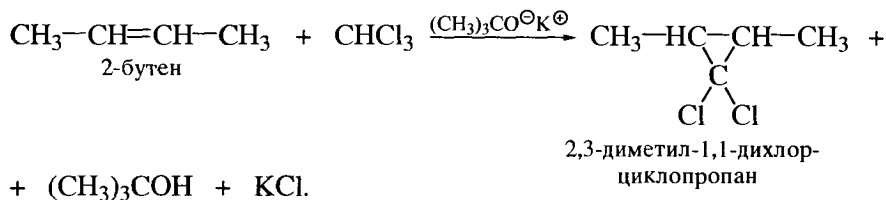
Циклопентан и циклогексан содержатся в нефти некоторых сортов. Фрагменты циклоалканов часто присутствуют в природных соединениях. Большинство циклоалканов получают синтетически.

Перициклические реакции

Сопряженные диены и полиены образуют циклические структуры в ходе внутримолекулярных электроциклических реакций, протекающих как при нагревании, так и при фотовозбуждении. Образующиеся циклические углеводороды легко переводят гидрированием в циклоалканы или их производные.



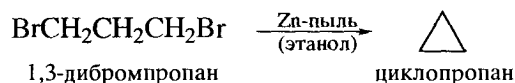
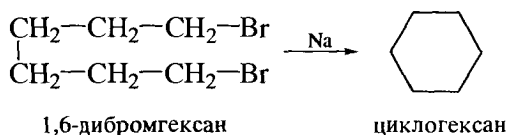
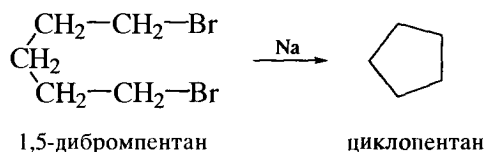
Алкены и алкадиены способны образовывать циклические углеводороды также и в реакциях циклоприсоединения.



Подробнее об этих реакциях смотри в гл. 5.4.6 и 7.4.6.

Металлоорганический синтез

Реакции получения алканов с применением металлоорганических реагентов пригодны и в синтезе циклоалканов. В частности, дибромалканы реагируют при нагревании с металлическим натрием или цинком по типу реакции Вюрца. Из 1,5-дибромпентана может быть получен циклопентан, из 1,6-дибромгексана – циклогексан, а из 1,3-дибромпропана – циклопропан.

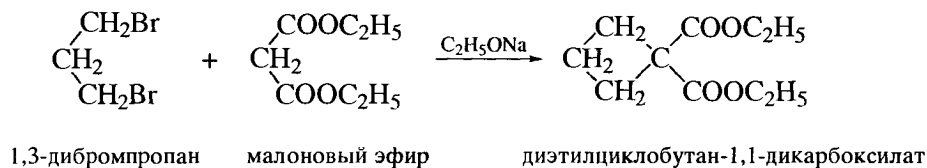


Циклопропан – один из немногих циклоалканов, которые получают при этом с хорошим выходом.

1,1-Диметилциклопропан. 1,3-Дибром-2,2-диметилпропан (562 г; 2,4 моль) по каплям прибавляют к нагретой до кипения и хорошо перемешиваемой смеси цинковой пыли (628 г; 9,6 моль) в 1 л 85%-го этилового спирта. Затем нагревают смесь еще 24 ч. 1,1-Диметилциклопропан, образующийся по мере нагревания смеси, собирают в хорошо охлаждаемом приемнике, т. кип. 19,9–20,6 °С. Выход технического продукта 162 г (96%).

Обратите внимание! В методике синтеза 1,1-диметилциклопропана и в последующих методиках в скобках указан выход продукта в процентах от значения, рассчитанного теоретически.

Обработка дибромалканов малоновым эфиром в присутствии этилата натрия является общим методом получения циклоалканкарбоновых кислот (*реакция Перкина*, 1883 г.).



имеющие запаха, а циклопентан и циклогексан – бесцветные жидкости с т. кип. 50,5 и 80 °С соответственно.

4.3.1. Типы напряжения и природа связей

Несмотря на то, что и алканы, и циклоалканы образованы атомами углерода, находящимися в одном и том же состоянии гибридизации (sp^3), циклоалканы имеют ряд структурных особенностей. Указанные особенности связаны прежде всего с **напряжением молекулы** при циклообразовании. Их изучению посвящены многочисленные исследования, ряд из которых отмечен Нобелевскими премиями: *О. Валлах* (1910 г.), *Д. Бартон* и *О. Хассель* (1969 г.), *В. Прелог* (1975 г.).

Угловое напряжение (напряжение Байера) – увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением угла между связями от величины нормального тетраэдрического угла ($109^\circ 28'$).

Максимальное отклонение угла наблюдается в молекуле циклопропана; оно равно $49^\circ 28'$. Часто угловое напряжение Байера оценивают через валентное отклонение (d), приходящееся на одну связь (сторона угла). Например, в молекуле циклопропана валентное отклонение d составляет $24^\circ 44'$, циклобутана – $9^\circ 44'$, а циклопентана – $0^\circ 44'$.

Торсионное напряжение (напряжение Питцера, напряжение заслоненных связей) – увеличение энергии, вызванное отклонением конформации любого этаноподобного звена в молекуле циклоалкана от заторможенной (от английского слова «torsion» – кручение).

Трансаннулярное напряжение (напряжение Прелога) – увеличение энергии молекулы вследствие взаимодействия несвязанных атомов и фрагментов (двойных связей, функциональных групп и т. д.); такой тип взаимодействия носит также название «взаимодействие через пространство, цикл» (от английского слова «annular» – кольцевой, циклический).

Объективную оценку энергии напряжения цикла в молекуле циклоалкана дает сопоставление экспериментально измеренного значения теплоты образования ΔH_f^0 циклоалкана со значением, рассчитанным по аддитивности. Эта оценка основана на следующих рассуждениях.

Теплоты образования линейных алканов систематически снижаются на одну и ту же величину (~ 21 кДж/моль, или 5 ккал/моль) с увеличением длины цепи на каждую CH_2 -группу. В ряду циклоалканов такая систематичность, однако, отсутствует. Полагая, что в молекуле циклогексана какие-либо напряжения отсутствуют, и разделив значение теплоты образования циклогексана (-123 кДж/моль, или $-29,5$ ккал/моль) на 6, получаем величину ΔH_f^0 , приходящуюся на одну CH_2 -группу и равную $-20,6$ кДж/моль ($-4,92$ ккал/моль). При условии аддитивного изменения теплот образования других циклоалканов значение $\Delta H_{f,\text{адд}}^0$ циклопропана, например, составило бы

$$\Delta H_{f,\text{адд}}^0 = 3 \cdot (-4,92 \text{ ккал/моль}) = -62 \text{ кДж/моль} (-14,8 \text{ ккал/моль}).$$

Таблица 4.1. Энергии напряжения циклоалканов

Число л атомов С в цикле	Циклоалкан	$\Delta H^0_{f, \text{ адд}}$	$\Delta H^0_{f, \text{ эксп}}$	Общая энергия напряжения ΔE , кДж/моль (ккал/моль)
		ккал/моль		
3	Циклопропан	−14,8	12,7	115(27,5)
4	Циклобутан	−19,7	6,8	109 (26,5)
5	Циклопентан	−24,6	−18,4	25 (6,2)
6	Циклогексан	−29,5	−29,5	0
7	Циклогептан	−34,4	−28,2	25 (6,2)
8	Циклооктан	−39,4	−29,4	42 (9,6)
9	Циклононан	−44,3	−31,3	54 (12,6)
10	Циклодекан	−49,2	−37,2	50 (12,3)
11	Циклоундекан	−54,1	−43,1	46 (11,3)

Однако экспериментально измеренное значение теплоты образования циклопропана существенно выше:

$$\Delta H_{f, \text{эсп}}^0 = 53 \text{ кДж/моль (12,7 ккал/моль)}.$$

Отсюда энергия напряжения в молекуле циклопропана оценивается как

$$\Delta E = \Delta H_{f, \text{эсп}}^0 - \Delta H_{f, \text{адд}}^0 = 115 \text{ кДж/моль (27,5 ккал/моль)}.$$

Оценки энергий напряжения для других циклоалканов представлены в табл. 4.1. Разумеется, что приведенные в этой таблице значения энергий напряжения, так же как и особенности пространственного строения каждого из циклоалканов, являются результатом взаимодействия напряжения всех типов в циклах.

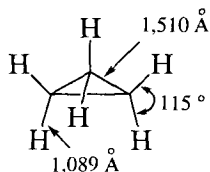
Как следует из данных таблицы, наибольшей энергией напряжения обладают малые циклоалканы – циклопропан и циклобутан.

4.3.2. Особенности пространственного строения некоторых циклоалканов

Циклопропан

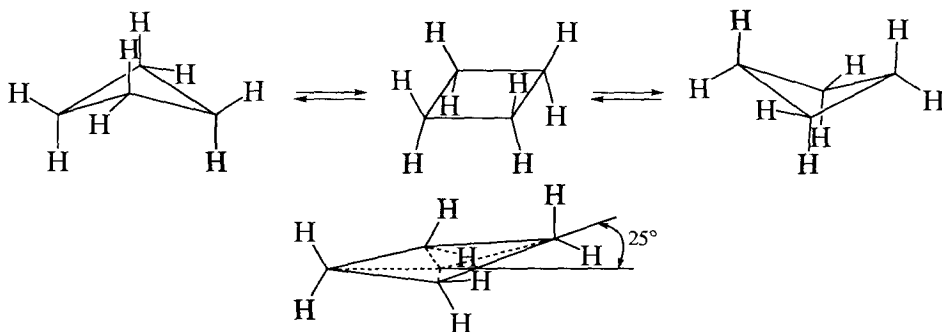
Три атома углерода циклопропана лежат в одной плоскости, а все С–Н-связи у соседних С-атомов являются заслоненными. Энергия напряжения циклопропана складывается поэтому, прежде всего из суммы углового напряжения ($109,5 - 60 = 49,5^\circ$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимодействия шести пар С–Н-связей ориентировочно могут быть

оценены величиной 6 ккал/моль).



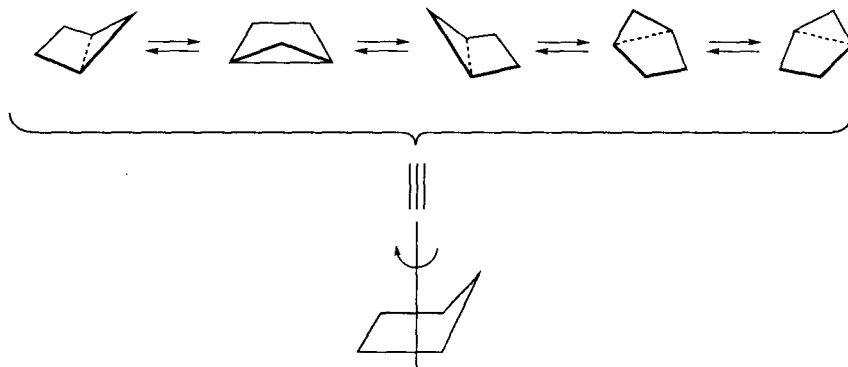
Циклобутан

Молекула циклобутана является лишь слегка изогнутой и может считаться практически плоской. Энергия напряжения циклобутана также складывается из энергий углового напряжения ($109,5 - 90 = 19,5^\circ$) и торсионного напряжения (заслоненные взаимодействия восьми пар С-Н-связей у соседних С-атомов).

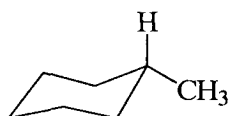


Циклопентан

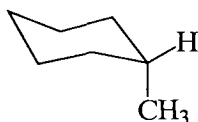
Каждый атом углерода в кольце циклопентана последовательно выходит из плоскости так, что молекула циклопентана приобретает форму конверта (торсионное напряжение). При этом все пять конформеров циклопентана, показанных ниже, имеют одинаковую энергию.



тителя указывают буквенным индексом, который берут в скобки.



(e)-метициклогексан



(a)-метилциклогексан

4.3.3. Природа связей в циклопропане

Характер связей в средних циклоалканах (C_5-C_8) не отличается от характера связей в алканах, поскольку все атомы углерода в циклоалканах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Углерод-углеродные связи в малых циклоалканах имеют, однако, особый характер. В частности, в молекуле циклопропана по геометрическим причинам, валентные углы $C-C-C$ должны быть равны 60° . Однако sp^3 -гибридные орбитали атомов углерода, образующие эти связи, направлены не вдоль межъядерной оси, а под углом ($\sim 21^\circ$) к ней, как показано на рис. 4.1. В молекуле циклопропана, таким образом, $\sigma(C-C)$ -связи трансформированы в так называемые τ -связи (изогнутые, или банановые, связи).

Конечно, τ -связи являются более слабыми, нежели σ -связи. Это объясняется менее благоприятными условиями перекрывания соответствующих атомных орбиталей в τ -связях. Как показано ниже, орбитали соседних атомов перекрываются наиболее эффективно, когда они направлены вдоль линии связи. Эффективность перекрывания снижается, когда атомные орби-

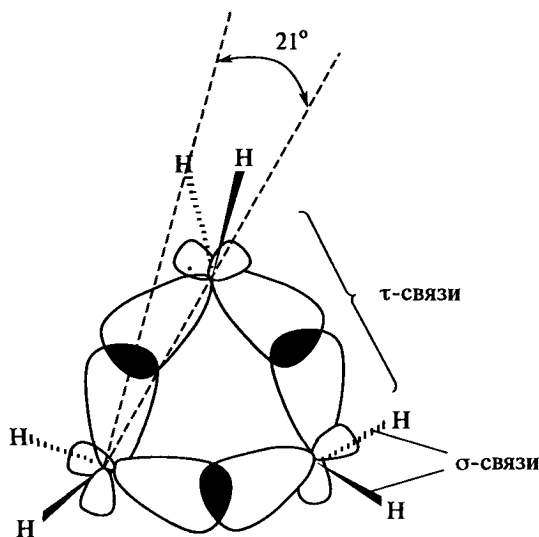


Рис. 4.1. σ - и τ -Связи в молекуле циклопропана

Таблица 4.2. Оценка энергий С–С- и С–Н-связей в циклоалканах по данным их потенциалов ионизации

Циклоалкан	Потенциал ионизации, эВ	
	высшая занятая (С–С) МО	высшая занятая (С–Н) МО
Циклопентан	11,82	11,01
Циклобутан	10,7	11,7
Циклопропан	10,5	13,2

тали ориентированы под углом к линии связи, что имеет место в малых циклоалканах.



Четыре гибридные орбитали каждого атома углерода в циклопропане оказываются, таким образом, неэквивалентными: орбитали, образующие С–Н-связи, имеют больший s -характер, а орбитали, образующие С–С-связи, – больший p -характер. Указанные особенности находят отражение и в значениях энергий МО.

Из анализа фотоэлектронных спектров следует, что энергия высших занятых С–С-орбиталей при переходе от циклопентана к циклопропану повышается примерно на 1,3 эВ, а энергия высших занятых С–Н-орбиталей в том же ряду снижается на ~2 эВ (табл. 4.2).

Обратите внимание! Потенциал ионизации электронов с ВЗМО циклопропана равен потенциалу ионизации π -электронов с ВЗМО этилена (см. разд. 5.3.2).

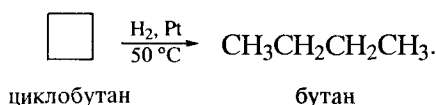
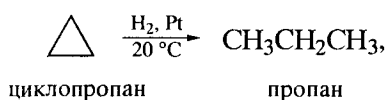
4.4. РЕАКЦИИ

Повышенный p -характер С–С-связей циклопропана и меньшая эффективность перекрывания атомных орбиталей в них находятся в полном соответствии с высокой реакционной способностью производных циклопропана. Многие реакции циклопропана сопровождаются раскрытием цикла. В этих реакциях особую активность проявляют электрофильные агенты, поскольку ВЗМО циклопропана имеет высокую энергию (соответственно низкому значению первого потенциала ионизации). Циклобутан в меньшей степени склонен к реакциям с раскрытием цикла. Средние циклоалканы по

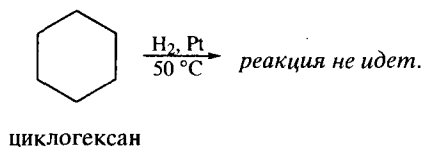
своей реакционной способности близки к соответствующим алканам и склонны прежде всего к реакциям радикального замещения.

4.4.1. Реакции с водородом

Эта реакция, как и последующие реакции с электрофильными агентами, протекает неодинаково для различных циклоалканов. Низшие циклоалканы, и прежде всего циклопропан, реагируют с раскрытием цикла. При этом циклопропан проявляет наиболее высокую реакционную способность. Например, в реакции с водородом над Ni-катализатором молекула циклопропана раскрывается при 80 °С, а циклобутана – при 200 °С. При применении Pt-катализатора 3-членный цикл раскрывается уже при комнатной температуре, а 4-членный – при 50 °С.

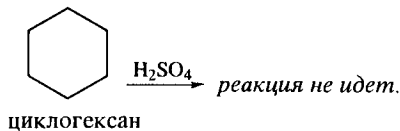
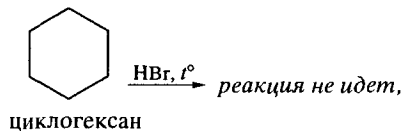
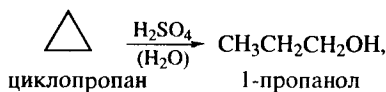
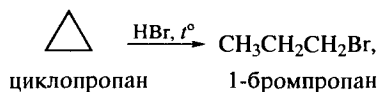


Циклоалканы, имеющие в цикле пять и более атомов углерода, с водородом в этих условиях не реагируют.



4.4.2. Реакции с минеральными кислотами

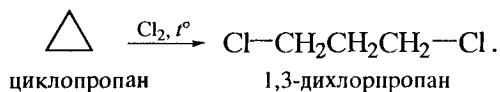
Циклоалканы относятся также неодинаково и к ионным реагентам. Например, с сильными минеральными кислотами циклопропан реагирует с раскрытием цикла, а средние циклоалканы в реакцию не вступают.



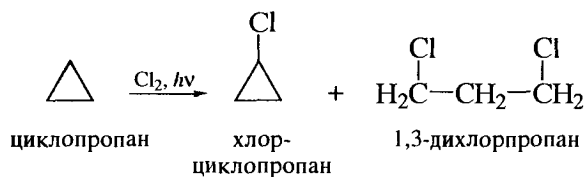
Молекула циклобутана не раскрывается под действием указанных реагентов.

4.4.3. Реакции с галогенами

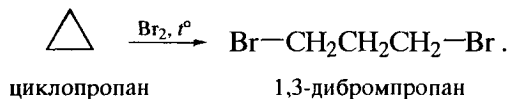
Если хлорирование циклопропана проводят при нагревании, то основным продуктом оказывается 1,3-дихлорпропан.



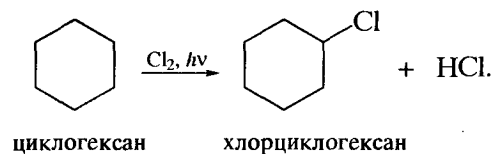
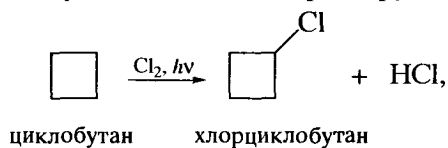
Фотохимическое хлорирование при низкой температуре дает значительное количество хлорциклопропана. Реакция идет по тому же механизму, что и хлорирование алканов.



При нагревании с бромом циклопропан реагирует также с раскрытием цикла.



Циклобутан в реакции хлорирования преимущественно образует хлорциклобутан. Аналогично реагируют и средние циклоалканы.



Монохлорирование циклогексана протекает особенно гладко при применении хлористого сульфурила в качестве хлорирующего агента; реакцию проводят в присутствии пероксида бензоила как инициатора радикальных

реакций. Выход хлорциклогексана при этом достигает 90%.

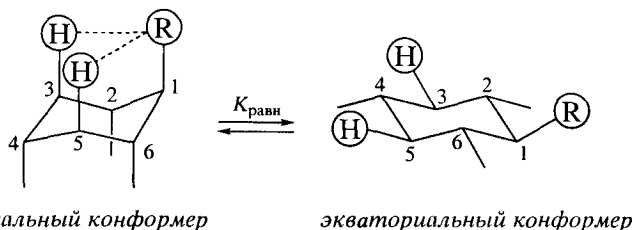


4.5. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ

4.5.1. Монозамещенные циклоалканы

Как показано выше, среди других циклоалканов циклогексан наиболее гладко подвергается реакциям замещения. Его галогенируют, нитруют, окисляют, дегидрируют над катализатором. Стереохимические свойства замещенных циклоалканов далее рассмотрены поэтому прежде всего на примере производных циклогексана.

Значения свободных энергий (ΔG^0) монозамещенных циклогексанов свидетельствуют о том, что экваториальная ориентация заместителя предпочтительнее, чем аксиальная. Это связано с тем, что при аксиальной ориентации возникает взаимодействие между заместителем и аксиально расположенными атомами водорода при третьем и пятом углеродных атомах (1,3-диаксиальное отталкивание, или напряжение Прелога).

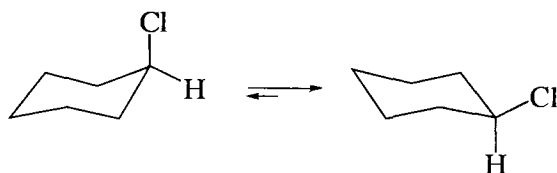


аксиальный конформер

экваториальный конформер

$$\Delta G^0 = -\Delta RT \ln K_{\text{равн}}$$

В соответствии с этим продукт монохлорирования циклогексана находится преимущественно в форме (*e*)-хлорциклогексана.



(*a*)-хлорциклогексан

(*e*)-хлорциклогексан

$$\Delta G^0 = -2,1 \text{ кДж/моль (0,5 ккал/моль)}, K_{\text{равн}} = 2,33.$$

Таблица 4.3. Предпочтительность экваториальной ориентации заместителя в монозамещенных циклогексанах $C_6H_{11}R$

R	Ориентация		$K_{равн}$	ΔG^0 , кДж/моль (ккал/моль)
	аксиальная, %	экваториальная, %		
F	40	60	1,5	-1,0 (-0,24)
CH ₃	5	95	19	-7,3 (-1,70)
(CH ₃) ₂ CH	3	97	32,3	-8,6 (-2,10)
(CH ₃) ₃ C	<0,01	>99,99	>9999	-22,8 (-5,50)

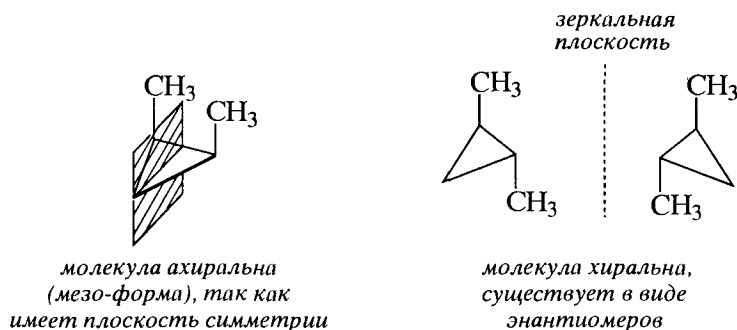
Для ряда циклогексанов $C_6H_{11}R$ значения ΔG^0 и $K_{равн}$ сравниваются в табл. 4.3.

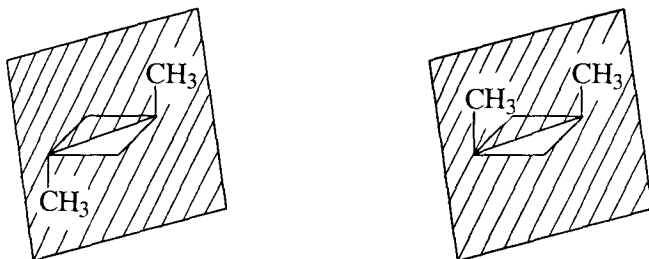
Для других монозамещенных циклогексанов разности свободных энергий экваториального и аксиального конформеров приведены ниже.

R	Cl	Br	I	OH	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	COOH	CN
$-\Delta G^0$								
кДж/моль	2,1	2,1	1,9	4,2	7,5	13,0	5,9	0,8
ккал/моль	0,5	0,5	0,45	1,0	1,8	3,1	1,4	0,2

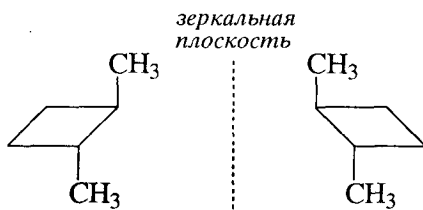
4.5.2. Дизамещенные циклоалканы

Стереоизомерия дизамещенных циклоалканов определяется тем, что они могут существовать как в виде *цис*- и *транс*-изомеров, так и в виде оптических изомеров. Ниже показаны соответствующие примеры.

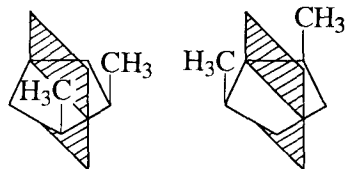




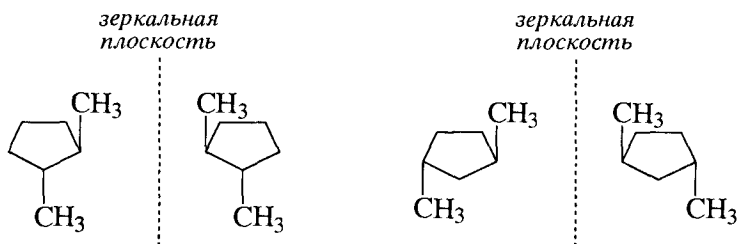
молекулы ахиральны, так как
имеют плоскость симметрии



молекула хиральна,
существует в виде энантиомеров



молекулы ахиральны, так как
имеют плоскость симметрии

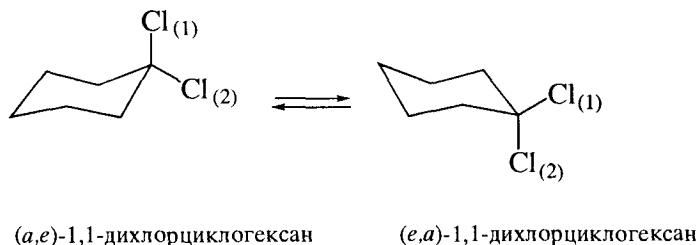


молекулы хиральны, существуют в виде энантиомеров

Стереохимия дизамещенных циклогексанов рассмотрена ниже на примере его дихлор- и диметилзамещенных.

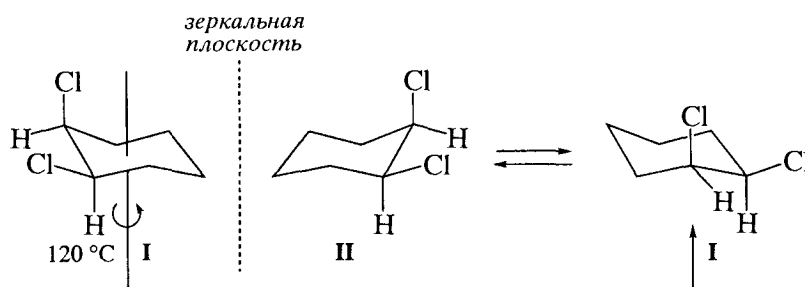
1,1-Дихлорциклогексан

Это соединение присутствует среди продуктов дихлорирования циклогексана в виде единственного конформера. Формально для него можно изобразить две структуры, но эти структуры идентичны.

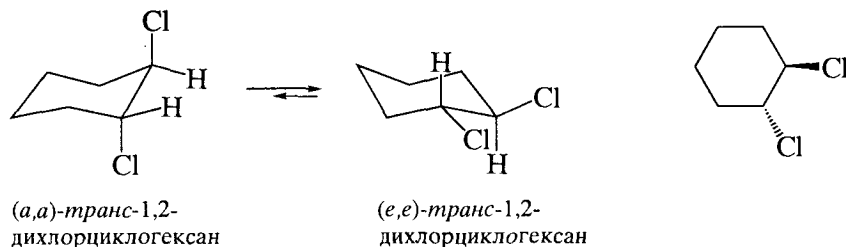


1,2-Дихлорциклогексан

цис-1,2-Дихлорциклогексан является хиральным соединением, поскольку его молекула не обладает элементами симметрии. Однако формы **I** и **II** имеют одинаковую энергию, они переходят одна в другую при обращении цикла, что исключает возможность выделения их в энантиомерно-чистом виде. Формы **I** и **II** называют **конформационными энантиомерами**.



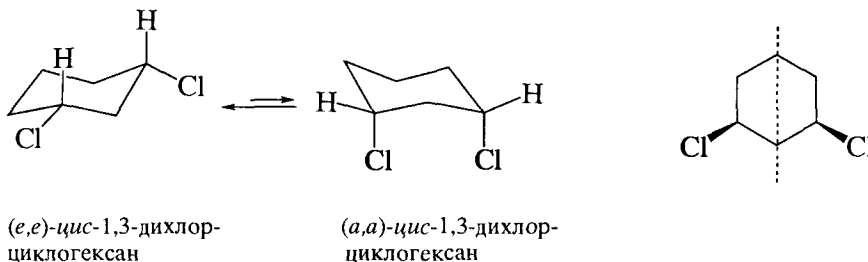
транс-1,2-Дихлорциклогексан способен находиться в двух формах (a,a- и e,e-), которые, однако, заметно различаются по энергии. (e,e)-транс-1,2-Дихлорциклогексан является более устойчивым конформером.



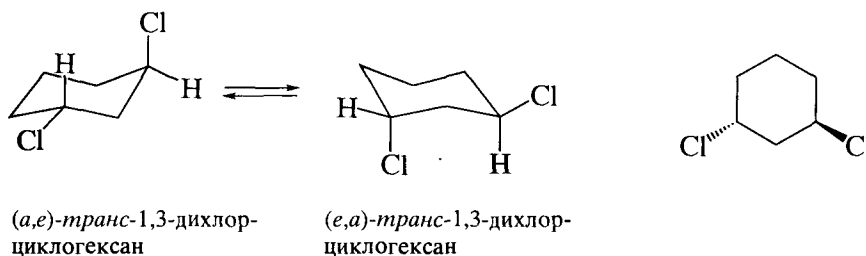
Этот изомер также хирален, поскольку его молекула не имеет ни плоскости, ни центра симметрии.

1,3-Дихлорциклогексан

цис-Изомер этого соединения ахирален, так как его молекула имеет плоскость симметрии.

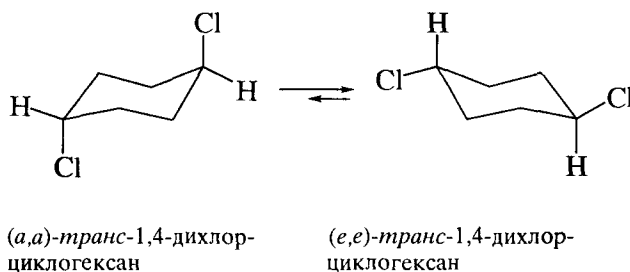


транс-Изомер хирален, так как не имеет ни плоскости, ни центра симметрии. Однако оба его конформера легко переходят друг в друга, поскольку имеют одинаковую энергию.



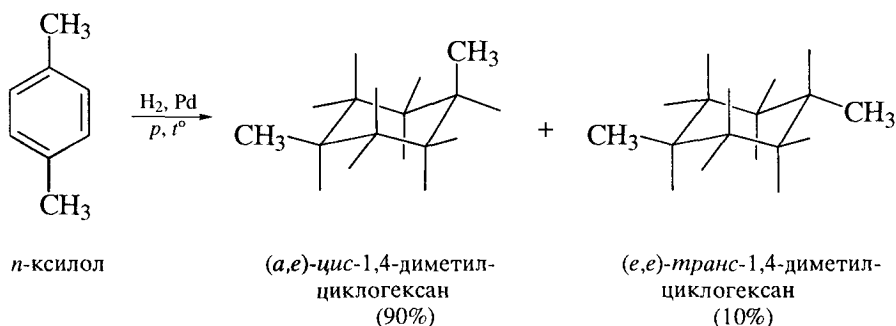
1,4-Дихлорциклогексан

И *цис*-, и *транс*-изомеры 1,4-дихлорциклогексана ахиральны, так как их молекулы имеют плоскость симметрии. Более стабильным является *транс*-изомер в (*e,e*)-конформации.



4.5.3. Стереоселективные реакции получения замещенных циклогексанов

Большая термодинамическая стабильность того или иного стереоизомера необязательно гарантирует предпочтительность его образования в ходе реакции. В разд. 4.2 мы уже упоминали реакцию гидрирования бензола и его гомологов как метод получения циклогексанов. Рассмотрим эту реакцию подробнее. Например, гетерогенное гидрирование *n*-ксилола сопровождается получением 90% *цис*-1,4-диметилциклогексана и лишь 10% *транс*-изомера, являющегося термодинамически более устойчивым в (*e,e*)-конформации.



Этот стереохимический результат объясняется механизмом гидрирования на твердой поверхности; адсорбция молекулы арена на поверхности катализатора обеспечивает *цис*-ориентацию метильных групп в продукте реакции (подробнее о гидрировании двойной связи на твердом катализаторе см. в разд. 5.4.4).

Обратите внимание! Рассмотренная реакция относится к числу стереоселективных реакций. **Стереоселективность** – это предпочтительное образование в химической реакции одного стереоизомера по сравнению с другим. Реакции называют *на 100% стереоселективными*, если образуется только один изомер, и *частично (на $x\%$) стереоселективными*, если один из стереоизомеров преобладает. Относительный вклад изомеров может также характеризоваться полуколичественно как *высокая* или как *низкая стереоселективность* (ср. с понятием «стереоспецифичность», разд. 5.4.1).

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

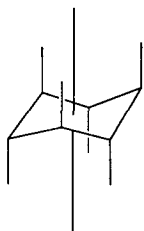
Циклопропан получают действием цинковой пыли на 1,3-дибромпропан. Циклопропан – газ без цвета и запаха, т. кип. -34°C , мало растворим в воде, растворяется в органических растворителях, с воздухом образует взрывоопасную смесь. Применяется в медицине для общей анестезии.

Циклогексан содержится в нефти. Выделяют из нефти ректификацией. Получают гидрированием бензола. Бесцветная жидкость, т. кип. 80°C . Нерастворим в воде, растворя-

ется в органических растворителях. Служит сырьем для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама. Применяется в качестве растворителя. ПДК 80 мг/м³.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Аксиальная связь – связь в молекуле циклогексана (в конформации «кресло»), направленная параллельно оси симметрии третьего порядка.



в молекуле циклогексана шесть аксиальных связей

ось симметрии
третьего порядка

Банановая связь (π -связь) – связь σ -типа, не имеющая максимального перекрывания атомных орбиталей, составляющих эту связь, поскольку они не направлены вдоль межъядерной оси. Такая связь существует, в частности, между атомами углерода в циклопропане.

Бициклоалканы – циклоалканы, имеющие в молекуле два цикла с двумя общими углеродными атомами.

Спироалканы – циклоалканы, имеющие в молекуле два цикла с одним общим углеродным атомом (узловой атом).

Стереоселективность – предпочтительное образование в химической реакции одного стереоизомера по сравнению с другим.

Торсионное напряжение (напряжение Питчера) – увеличение энергии молекулы, вызванное заслоненным положением σ -связей. Например, для каждой пары заслоненных C–H-связей это напряжение составляет ~1 ккал-моль.

Трансннулярное напряжение (напряжение Прелога) – увеличение энергии молекулы, вызванное отталкиванием не связанных между собой атомов (или функциональных групп).

транс-Изомер – изомер, в котором два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, расположены по разные стороны от плоскости цикла.

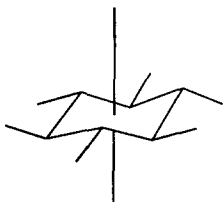
Угловое напряжение (напряжение Байера) – увеличение энергии в циклической молекуле, вызванное разницей между величиной внутреннего угла правильного многоугольника этой молекулы и величиной тетраэдрического угла, равной $109^{\circ}28'$. Часто выражают через валентное отклонение d .

$$d = 1/2 (\text{тетраэдрический угол} - \text{угол между связями в цикле}).$$

Циклоалканы – углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода в цикле только в состоянии sp^3 -гибридизации.

цис-Изомер – изомер, в котором два заместителя, находящиеся в молекуле циклоалкана у различных атомов углерода, расположены по одну сторону от плоскости цикла.

Экваториальная связь – связь в молекуле циклогексана (в конформации «кресло»), направленная в сторону от оси симметрии третьего порядка (или эквивалентных осей).



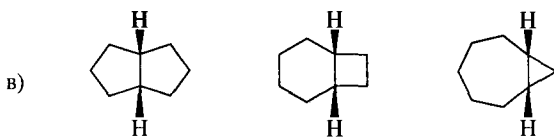
в молекуле циклогексана шесть экваториальных связей

ось симметрии
третьего порядка

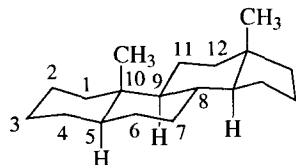
ЗАДАЧИ

Задача 4.1. В каждой из следующих групп соединений определите соединение с максимальной теплотой сгорания и соединение с минимальной теплотой сгорания:

- а) циклопропан, циклобутан, циклопентан;
б) *цис*-1,2-диметилциклопентан, метилциклогексан, 1,1,2,2-тетраметилциклопропан;



Задача 4.2. Ниже показан типичный стероидный скелет. Определите в каждом случае, какую ориентацию, аксиальную или экваториальную, будет иметь заместитель в следующих положениях:



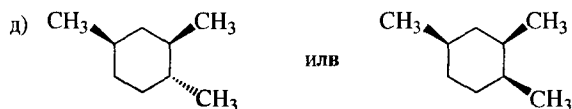
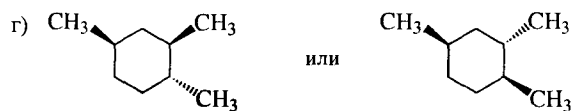
- а) *транс*-заместитель при C_2 по отношению к метильным группам;
б) *транс*-заместитель при C_3 по отношению к метильным группам;
в) *цис*-заместитель при C_6 по отношению к метильным группам;
г) *цис*-заместитель при C_{11} по отношению к метильным группам;
д) *транс*-заместитель при C_{12} по отношению к метильным группам.

Задача 4.3. Изобразите наиболее устойчивые конформеры конфигурационных изомеров 1,1,3,5-тетраметилциклогексана. Расположите эти стереоизомеры в порядке повышения их стабильности. Дайте объяснения.

Задача 4.4. Изобразите наиболее устойчивые конформеры следующих соединений:
цис-1-изопропил-3-метилциклогексан;
транс-1-изопропил-3-метилциклогексан;
цис-1-*трет*-бутил-4-этилциклогексан;
цис-1,1,3,4-тетраметилциклогексан.

Задача 4.5. Определите, какой из стереоизомеров более стабилен в каждой из следующих пар (дайте объяснения):

- а) *цис*- или *транс*-1-изопропил-2-метилциклогексан;
 б) *цис*- или *транс*-1-изопропил-3-метилциклогексан;
 в) *цис*- или *транс*-1-изопропил-4-метилциклогексан;



Задача 4.6. Напишите структурные формулы для следующих соединений:

- а) бицикло[2.2.1]гептан; д) бицикло[2.2.0]гексан;
 б) бицикло[3.1.1]гептан; е) спиро[2.4]гептан;
 в) циклопентилциклопентан; ж) спиро[2.2]пентан;
 г) бицикло[1.1.0]бутан; з) спиро[2.6]нонан.

Задача 4.7. Расположите следующие соединения:



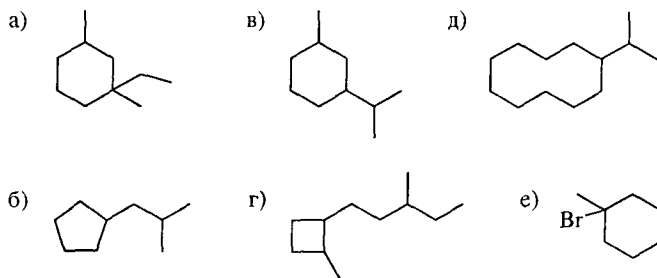
- а) в порядке повышения их теплот сгорания;
 б) в порядке роста их стабильности.

Задача 4.8. Какое соединение, по вашему мнению, является более стабильным: *цис*-1,2-диметилциклопропан или *транс*-1,2-диметилциклопропан? Предложите объяснение.

Задача 4.9. Какое соединение из каждой пары соединений обладает большей теплотой сгорания?

- а) *цис*- или *транс*-1,2-диметилциклогексан;
 б) *цис*- или *транс*-1,3-диметилциклогексан;
 в) *цис*- или *транс*-1,4-диметилциклогексан.
 Дайте объяснение.

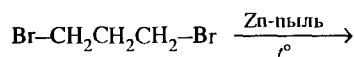
Задача 4.10. Определите конфигурации хиральных центров в следующих соединениях. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 4.11. Каждый из следующих углеводородов не содержит ни двойных, ни тройных связей и дает при хлорировании единственное монохлорпроизводное. Напишите структурные формулы следующих углеводородов и их монохлорпроизводных:

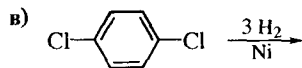
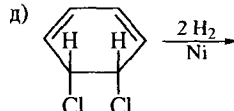
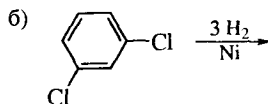
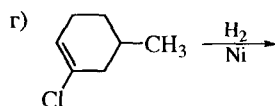
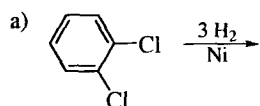
- а) C_8H_{18} , б) C_8H_{16} , в) C_8H_8 .

Задача 4.12. Завершите реакцию

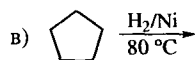
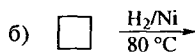
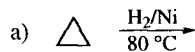


Назовите исходное соединение и продукт реакции.

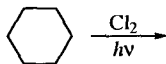
Задача 4.13. Завершите реакции. Определите конфигурацию продуктов реакций по *R,S*-номенклатуре. Дайте их названия по номенклатуре ИЮПАК. Изобразите продукты в наиболее устойчивой конформации.



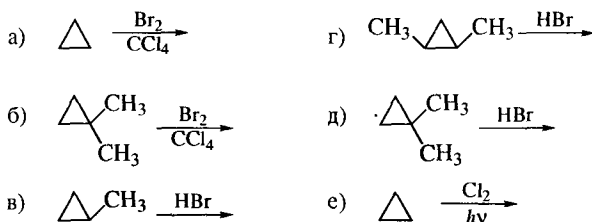
Задача 4.14. Завершите реакции. Дайте объяснение.



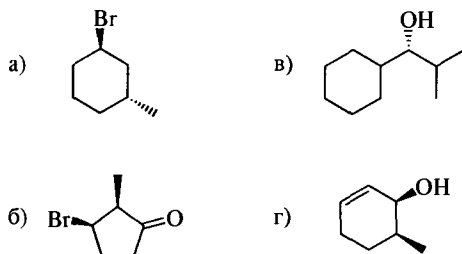
Задача 4.15. Завершите реакции. Предложите механизм. Назовите продукт по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 4.16. Завершите реакции. Назовите продукты реакций.



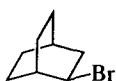
Задача 4.17. В показанных ниже соединениях определите конфигурацию каждого хирального центра по *R,S*-номенклатуре.



Задача 4.18. Изобразите структуры каждого из следующих соединений:

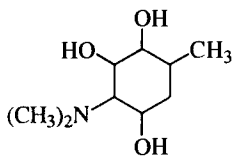
- (1*R*,3*R*)-1,3-дибромциклогексан;
- (1*S*,4*R*)-1-бром-4-метилциклогексан;
- мезо*-форма 1,3-диметилциклопентана;
- оптически активный изомер 1,2-диметилциклобутана.

Задача 4.19. Изобразите все возможные дибромиды, которые образуются при свободнорадикальном бромировании следующего соединения. Определите конфигурации хиральных центров в дибромиде по *R,S*-номенклатуре, дайте их названия по номенклатуре ИЮПАК.



Какие из дибромидов оптически активны?

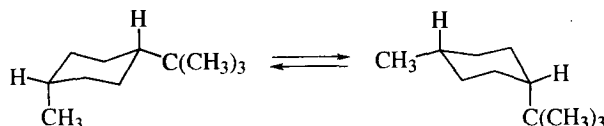
Задача 4.20. Изобразите следующее соединение в наиболее устойчивой конформации.



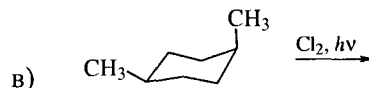
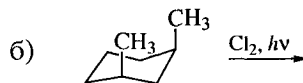
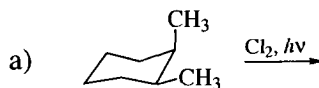
Определите абсолютную конфигурацию каждого хирального центра. Дайте полное название по номенклатуре ИЮПАК.

Задача 4.21. Среди продуктов, образующихся при фотолитическом разложении пероксида *трет*-бутила в среде метилциклопропана, обнаружен 1,7-октадиен. Дайте объяснение. Напишите соответствующие реакции.

Задача 4.22. Используя данные табл. 4.3, оцените константу следующего равновесия.



Задача 4.23. Завершите реакцию. Определите конфигурацию преобладающего продукта монохлорирования по *R,S*-номенклатуре. Дайте его полное название по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 4.24. Приведите структурные формулы всех стереоизомеров 1,3-диметилциклопентана. Укажите пары энантиомеров и *мезо*-формы (если таковые имеются).

Задача 4.25. Изобразите структуру 2,2-диметилбидикло[2.2.1]гептана. Сколько хиральных атомов он содержит? Сколько стереоизомеров предсказывает правило 2^n ? Почему он существует лишь в виде одной пары энантиомеров?

Задача 4.26. Сколько стереоизомеров имеет 1,3-дихлор-2,4-диметилциклобутан? Изобразите их структуры. Какие из них хиральны и какие ахиральны? Обозначьте все плоскости и центры симметрии в различных структурах.

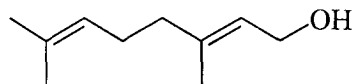
4.6. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ.

ДУШИСТЫЕ МАСЛА И ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

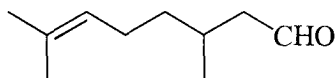
Запахи душистых масел гвоздики, лаванды, мяты знакомы каждому. С давних пор люди научились извлекать душистые масла из растений. Это легко может сделать и начинающий химик, подвергнув перегонке с водяным паром кожуру от апельсинов. Масло каждого пахучего растения имеет очень характерный запах. Эти масла получили название «**душистые масла**» (essential oils, по-английски «esssential» – составляющий сущность,

«душу»), поскольку масло каждого растения люди в древности, вероятно, связывали с «душой» растения.

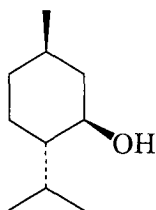
Количество компонентов, образующих душистое масло, весьма велико, однако большая часть из них относится к группе **терпенов**. Некоторые из компонентов душистых масел показаны ниже*.



гераниол
(масло герани)



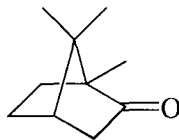
цитронеллаль
(масло лимона)



ментол
(масло перечной
мяты)

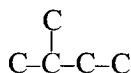


β-пинен
(масло сосны)



камфора
(масло камфорного
дерева)

Хотя показанные соединения заметно различаются по строению, всех их объединяет принадлежность к группе монотерпенов: каждая из структур имеет в своем составе два изопреновых фрагмента

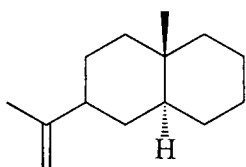
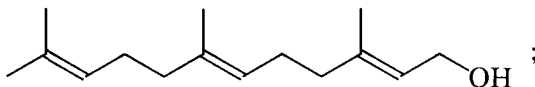


К группе монотерпенов относят и энантиомеры карвона, структуры которых показаны в разд. 3.5.

Наиболее ценные по запаху монотерпены получили значительное применение для изготовления косметических средств. Показанные выше монотерпены – простейшие терпеноиды, встречающиеся в природе. Изопреновому правилу (число атомов углерода в молекуле каждого терпена должно быть кратно пяти) следуют и другие терпены.

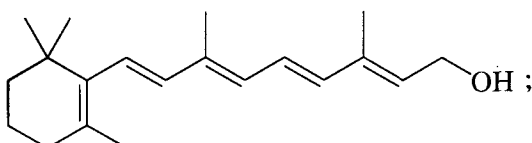
Соединения C_{15} , содержащие три изопреновых фрагмента, относят к группе сесквитерпенов

* Как уже было сказано во Введении, в формулах углеродного скелета необозначенные заместители являются метильными группами.

 α -селинен (масло сельдерея)

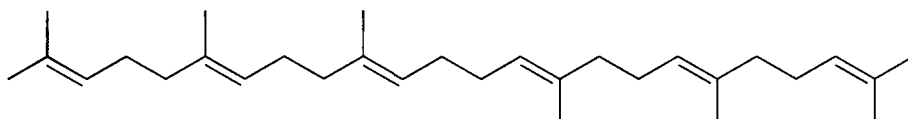
фарнезол (масло цветов ромашки)

соединения C_{20} – к группе дитерпенов (четыре изопреновые единицы)



витамин А (содержится в рыбьем жире)

соединения C_{30} образуют группу тритерпенов (шесть изопреновых фрагментов)

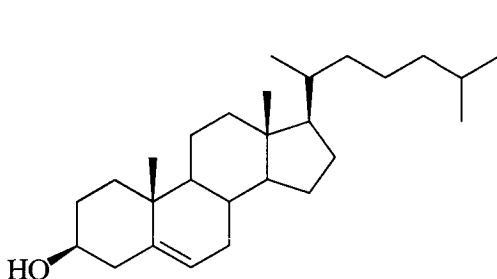


сквален (масло печени акулы)

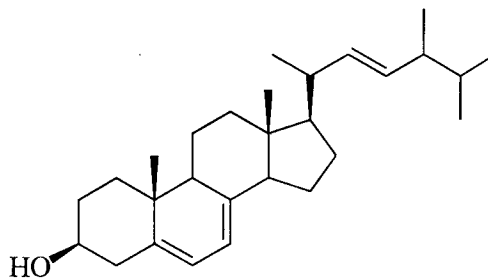
Все названные терпеноиды являются природными соединениями растительного или животного происхождения.

Общими чертами обладают не только структуры терпенов, поскольку они построены из одних и тех же изопреновых фрагментов C_5 . Терпены имеют общие биохимические пути синтеза (подробнее о биосинтезе см. в разд. 25.7).

Важно при этом, что первые стадии биосинтеза терпенов лежат в основе синтеза еще одной многочисленной группы природных соединений – **стероидов**.

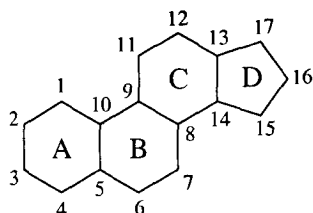


холестерин



эргостерин

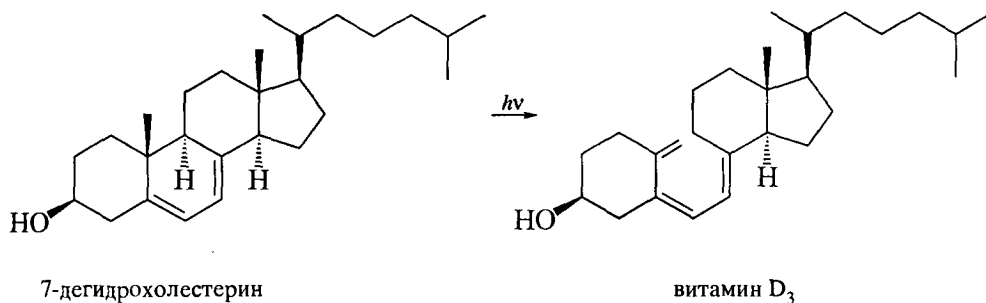
Особенностью стероидов является наличие в их молекулах тетрациклической системы циклопентанопергидрофенантрена.



Обратите внимание! Принятая для стероидов нумерация атомов не отвечает правилам номенклатуры ИЮПАК циклоалканов.

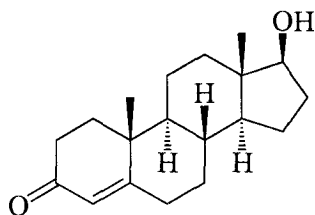
Функции, которые выполняют в жизни растений монотерпены, составляющие их «душу», с полной уверенностью сформулировать трудно. В то же время о ряде стероидов можно с уверенностью сказать, что они имеют прямое отношение к существу («душе») высших животных, поскольку регулируют важнейшие биохимические циклы.

В наибольшем количестве в организме человека присутствует холестерин: ~200 г этого стероида содержится во взрослом организме. Именно холестерин является источником других стероидов, участвующих в различных биохимических процессах. При его ферментативном окислении образуется 7-дегидрохолестерин, из которого при облучении солнечным светом образуется витамин D₃, препятствующий развитию рахита у детей.

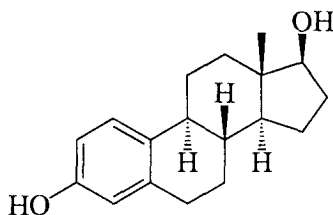


Ниже показаны некоторые другие стероиды, выполняющие важнейшие функции в организме.

Тестостерон – главный половой мужской гормон. Он ответствен за нормальное развитие мужских признаков: укрепление мускулатуры, басовитый голос, рост волос на теле.

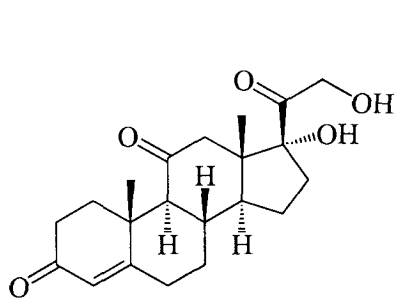


тестостерон

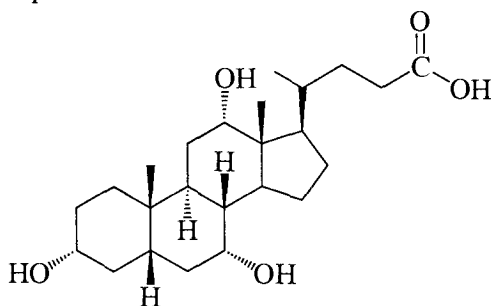


эстрадиол

Тестостерон также образуется из холестерина и является предшественником эстрадиола – главного женского полового гормона. Этот гормон ответствен за регуляцию менструального цикла и процесс деторождения. И тестостерон, и эстрадиол как истинные гормоны содержатся в организме в ничтожных количествах – сотые доли грамма.



кортизон



холевая кислота

Кортизон относится к группе кортикостероидов. Он обладает жаропонижающим действием, особенно при лечении ревматоидного артрита. Холевая кислота входит в группу желчных (желчных) кислот, обладает свойствами поверхностно-активного вещества (ПАВ; см. разд. 21.6) и регулирует жировой обмен в организме.

Обратите внимание! И кортикостероиды, и желчные кислоты, как и перечисленные выше стероиды, производятся в организме из холестерина.

Подчеркивая несомненную ценность холестерина для организма человека, надо отметить и связанные с ним проблемы. Избыток холестерина ведет к серьезному заболеванию – атеросклерозу, поскольку именно этот стероид является основным материалом бляшек, образующихся на стенках артерий и препятствующих нормальному кровообращению.

Неудивительно, что столь популярной стала диета, обедненная холестерином. Соблюдая эту диету, не следует, однако, забывать, что вредным может быть только избыток холестерина.

В этом разделе мы познакомились с некоторыми производными терпенов и стероидов. Многие из них отличаются исключительно высокой биологической активностью. Именно поэтому изучению их строения и реакций были посвящены многочисленные исследования, в том числе те, которые отмечены Нобелевскими премиями: *Х. Виланд* (1927 г.), *А. Бутенандт* и *Л. Ружичка* (1939 г.).

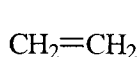
Глава 5. АЛКЕНЫ

Ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} , называют **алкенами**. Тривиальное название алкенов (в настоящее время устаревшее) – *олефины*.

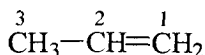
5.1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

По номенклатуре ИЮПАК название алкена происходит от названия соответствующего алкана заменой суффикса **-ан** на **-ен**. Аналогично образуют названия циклоалкенов.

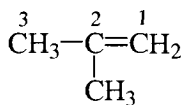
Ниже даны примеры названий алкенов по этой номенклатуре (в скобках приведены тривиальные названия).



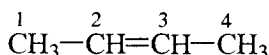
этен
(этилен)



пропен
(пропилен)



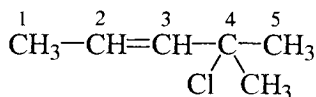
2-метилпропен
(изобутилен)



2-бутен
(бутилен)



циклогексен



4-метил-4-хлор-2-пентен

На примере названия 4-метил-4-хлор-2-пентена видно, что при составлении названия органического соединения двойная связь имеет приоритет перед алкильными группами и галогенами.

Алкены могут существовать в виде геометрических изомеров.

Поскольку фрагменты молекулы алкена не имеют возможности вращаться относительно двойной связи, заместители у углеродных атомов при этой связи могут располагаться как по одну, так и по разные стороны.

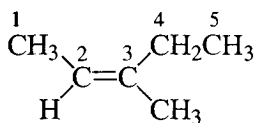
Стереизомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи, называют **геометрическими изомерами**.

Для обозначения геометрических изомеров применяют две номенклатуры: *цис, транс*- и *E, Z*-.

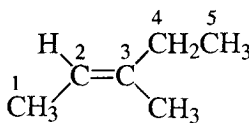
В соответствии с *цис,транс*-номенклатурой геометрические изомеры, в которых заместители расположены по одну сторону относительно двойной связи, называют *цис-изомерами*.

Геометрические изомеры, в которых заместители расположены по разные стороны относительно двойной связи, называют *транс-изомерами*.

Если в качестве заместителей выступают углеводородные радикалы, преимущество при определении конфигурации алкена имеют радикалы с более длинной углеродной цепью.



цис-3-метил-2-пентен,
(*Z*)-3-метил-2-пентен



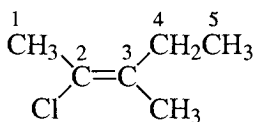
транс-3-метил-2-пентен,
(*E*)-3-метил-2-пентен

Часто *цис,транс*-номенклатура не позволяет однозначно назвать геометрические изомеры алкенов. Универсальной же является *E,Z*-номенклатура, рекомендуемая правилами ИЮПАК.

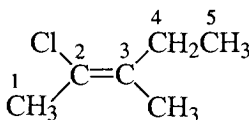
***E*-Изомеры** – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи (от нем. «*entgegen*» – напротив). Ряд старшинства заместителей определяется по правилам, приведенным в разд. 3.1.5.

***Z*-Изомеры** – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи (от нем. «*zusammen*» – вместе).

Обозначения *E*- и *Z*- ставят перед названием соединения по номенклатуре ИЮПАК и заключают в скобки (обозначения *транс*- и *цис*- в скобки не заключают).



(*E*)-3-метил-2-хлор-2-пентен,
цис-3-метил-2-хлор-2-пентен



(*Z*)-3-метил-2-хлор-2-пентен,
транс-3-метил-2-хлор-2-пентен

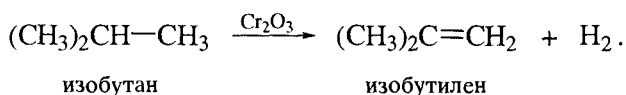
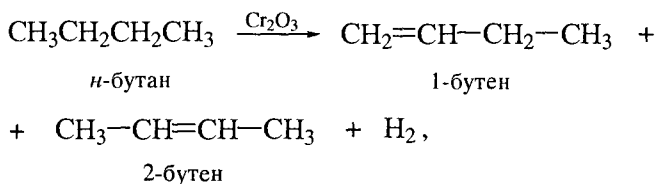
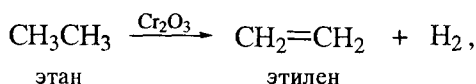
(Cl и CH₂CH₃ – старшие заместители)

5.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Алкены как сырье для органического синтеза в природе не встречаются. Большая часть способов получения алкенов как в лаборатории, так и в промышленности основана на реакциях элиминирования. Двойная связь в субстрате образуется в этих реакциях за счет отщепления от молекулы исходного вещества молекулы водорода, галогена, воды или галогеноводорода.

Дегидрирование и крекинг алканов

Дегидрирование алканов служит основным источником алкенов в промышленности. В качестве катализатора применяют триоксид хрома. Процесс проводят при высокой температуре (до 450 °C). Из этана так получают этилен, из *n*-бутана – бутены, а из изобутана – изобутилен.

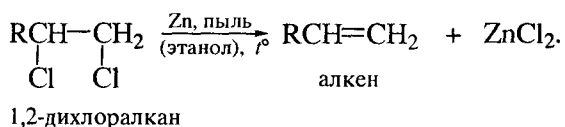


Крекинг алканов проводят при более высокой температуре. Этот процесс протекает менее однозначно (см. разд. 2.4.1).



Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов

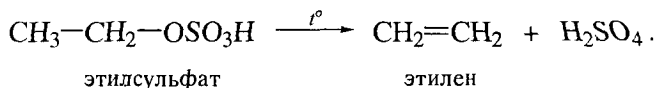
Эту реакцию, как правило, проводят действием Zn-пыли на 1,2-дигалогеналкан (*виц*-дигалогеналкан)¹ в спиртовом или уксуснокислом растворе.



¹ Приставка «виц-» (от слова «вицинальный») означает, что заместители находятся при соседних атомах углерода.

Дегидратация спиртов (элиминирование)

Отщепление воды от спиртов проводят нагреванием спирта при высокой температуре в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4). При этом сначала образуется сложный эфир, который наряду с этиленом дает молекулу кислоты. Дегидратацию этанола ведут при 180°C .

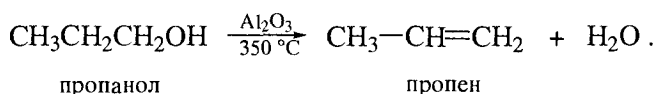


Дегидратацию гомологов этанола проводят при более низкой температуре. Если возможно получение нескольких изомеров, то преимущественно образуется более замещенный алкен (см. разд. 16.4.3).

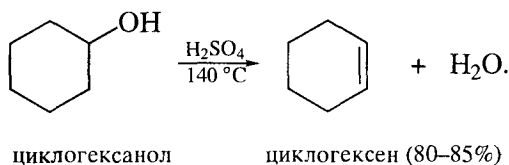


цис- и транс-2-Пентены. 2-Пентанол (214 мл; 2 моль) нагревают с 62%-й серной кислотой (380 мл) при 95°C . Алкен отгоняют по мере образования. Отгон промывают, сушат и перегоняют. Выход 105 г (75%). Получают преимущественно смесь *цис*- и *транс*-2-пентенов. Незначительная примесь 1-пентена может быть удалена тщательной фракционной перегонкой.

По другому способу спирт пропускают в парах над твердым катализатором (Al_2O_3 , оксиды тория или вольфрама). Температура при этом достигает $300\text{--}350^\circ\text{C}$, а выход алкена приближается к теоретическому.

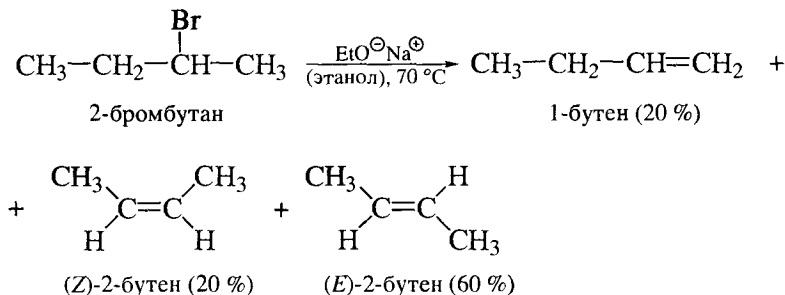


Дегидратацией спиртов получают также и циклоалкены; например, из циклогексанола получают циклогексен.



Дегидрогалогенирование галогеналканов

В конкуренции процессов дегидрогалогенирования и нуклеофильного замещения дегидрогалогенированию способствуют высокая основность реагента и повышенная температура. В качестве основания применяют спиртовые растворы NaOH или KOH или амины (анилин, пиридин, хиолин).



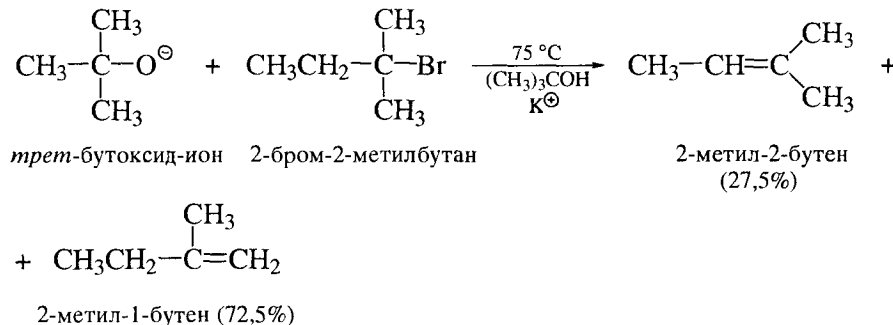
Как видно из приведенных данных, реакции дегидратации и дегидрогалогенирования протекают регио- и стереоселективно. Изомерный состав продуктов этих реакций элиминирования определяется правилом Зайцева.

Правило Зайцева:

при дегидрогалогенировании галогеналканов и дегидратации спиртов протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного (имеющего меньшее число атомов водорода) атома углерода (1875 г.).

Одним из факторов, объясняющих это эмпирическое правило, является различная устойчивость изомерных алкенов: при дегидратации и дегидрогалогенировании образуется наиболее замещенный, термодинамически более устойчивый алкен. Стереоселективность реакции определяется большей устойчивостью *транс*-изомера (см. разд. 5.3).

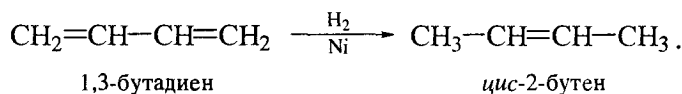
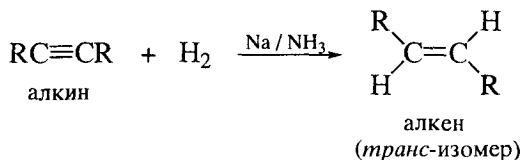
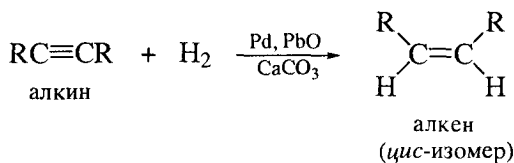
При применении пространственно затрудненного основания в реакции дегидрогалогенирования наблюдается нарушение правила Зайцева. Например, нагревание 2-бром-2-метилбутана с *трет*-бутоксидом калия в третичном бутиловом спирте дает 27,5% 2-метил-2-бутена и 72,5% 2-метил-1-бутена.



Полагают, что *трет*-бутоксид-ион (возможно ассоциированный с молекулами *трет*-бутилового спирта) испытывает пространственные затруднения при подходе ко вторичному атому углерода. Атака по первичному С-атому менее затруднена, что и ведет к преимущественному образованию менее замещенного алкена. О роли стереоэлектронного фактора в этой реакции см. в разд. 13.4.5.

Гидрирование ацетиленовых углеводородов и диенов

Эти реакции требуют применения специальных катализаторов. Подробнее об условиях их проведения см. в разд. 6.4.5 и 7.4.4.



5.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

5.3.1. Физические свойства

Физические свойства ряда алкенов приведены в табл. 5.1. Эти свойства подобны свойствам соответствующих алканов.

Низшие алкены (C_2 – C_4) являются газами. Средние алкены (начиная с C_5) – жидкости, не смешивающиеся с водой. Высшие алкены (начиная с C_{18}) – твердые вещества. Изомерные алкены имеют близкие температуры кипения, причем 1-алкены кипят несколько ниже, чем их изомеры с внутренней двойной связью. *транс*-Изомеры имеют более низкие температуры кипения и плотность.

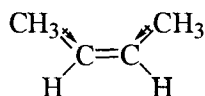
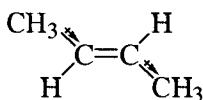
Из данных таблицы следует также, что геометрические изомеры (*цис*- и *транс*-2-бутены), как и другие структурные изомеры, имеют различные физические свойства. *цис*- и *транс*-Алкены различаются, в частности,

Таблица 5.1. Физические свойства алкенов

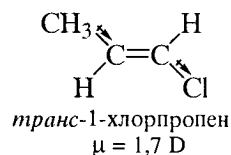
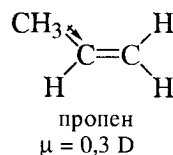
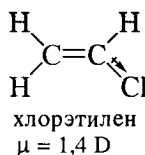
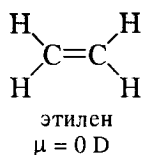
Соединение	Формула	Т. кип., °C	d_4^{20}
Этен (этилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103,7	0,5699*
Пропен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	-47,4	0,5193*
1-Бутен	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-6,3	0,5951*
<i>цис</i> -2-Бутен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	3,7	0,6213
<i>транс</i> -2-Бутен	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	0,9	0,6042
2-Метил-1-пропен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-6,9	0,5942*
1-Пентен	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,0	0,6405
<i>цис</i> -2-Пентен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	36,9	0,6556
<i>транс</i> -2-Пентен	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	36,4	0,6482
2-Метил-2-бутен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	38,6	0,6623

* Значения измерены при температуре кипения.

дипольными моментами:

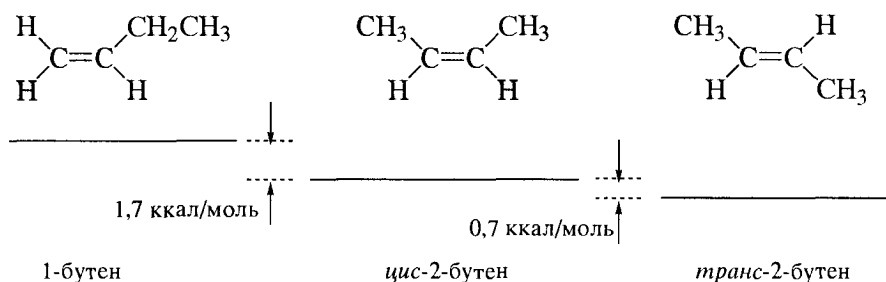
*цис*-2-бутен
 $\mu = 0,33 \text{ D}$ *транс*-2-бутен
 $\mu = 0 \text{ D}$

Дипольные моменты, обусловленные присутствием тех или иных функциональных групп в органической молекуле, характеризуются не только величиной, но и направлением.

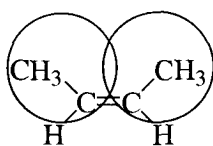


Направление дипольного момента прямо зависит от типа электронного влияния функциональной группы: группа CH_3 по отношению к sp^2 -гибридизованному атому углерода проявляет себя как донор электронов, а атом хлора – как акцептор электронов.

Особого внимания заслуживает сравнение термодинамической устойчивости изомерных алкенов. Ниже в качестве примера приведен ряд возрастания термодинамической устойчивости изомерных бутенов (ряд составлен на основе экспериментальных данных теплот гидрирования).



Дизамещенные алкены (*цис*- и *транс*-2-бутены) более устойчивы, чем монозамещенные (1-бутен) вследствие аддитивности стабилизирующего гиперконъюгационного эффекта метильных (алкильных) групп. *транс*-2-Бутен более устойчив, чем *цис*-2-бутен, благодаря наличию в последнем пространственного отталкивания метильных групп, находящихся у соседних атомов углерода.



Хотя различие в энергиях образования изомерных *цис*- и *транс*-алкенов составляет не более 1 ккал/моль, энергия активации для перехода одного изомера в другой очень велика – $\sim 272 \text{ кДж/моль}$ (65 ккал/моль). Это объясняется тем, что указанный переход требует разрыва π -связи. Геометрические изомеры – *цис*- и *транс*-алкены – являются, таким образом, **конфигурационными изомерами**.

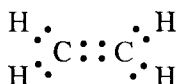
Высокий энергетический барьер взаимных превращений *цис*- и *транс*-изомерных алкенов обусловлен особенностями электронной структуры алкенов.

5.3.2. Электронное строение.

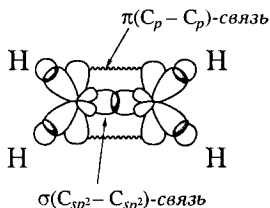
Потенциалы ионизации и электронное сродство

Электронное строение алкенов иллюстрируется ниже на примере этилена.

В терминах *правила октетов* электронное строение этилена представляется следующей формулой Льюиса:



В терминах *гибридизации атомных орбиталей* двойная связь образована за счет перекрывания вдоль линии С–С-связи sp^2 -гибридных орбиталей атомов углерода (σ -связь) и бокового перекрывания негибридизованных углеродных $2p$ -орбиталей (π -связь).



В терминах *теории МО* линейная комбинация двух атомных $2p_\pi$ -орбиталей атомов углерода формирует две молекулярные π -орбитали этилена: связывающую φ_1 и разрыхляющую φ_2 (рис. 5.1).

Расчитанные значения энергий и собственных коэффициентов молекулярных π -орбиталей этилена приведены ниже (формирование молекулярных π -орбиталей этилена подробно рассмотрено в разд. 1.8).

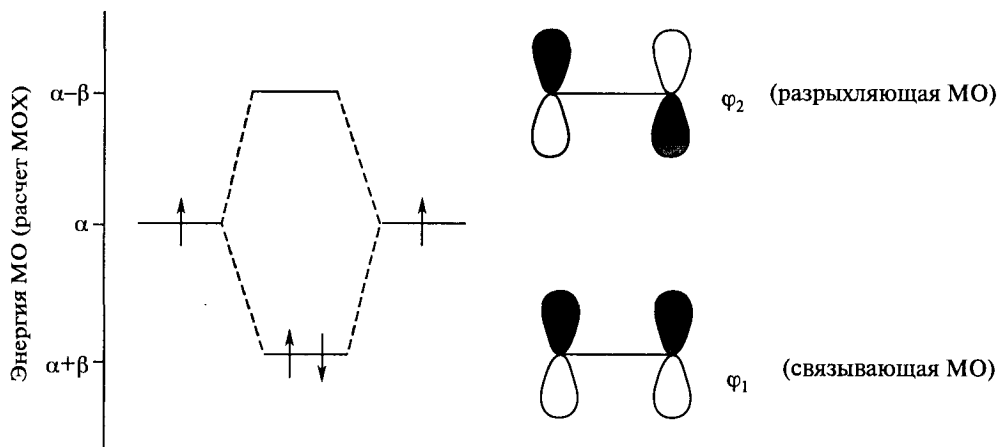


Рис. 5.1. Формирование молекулярных π -орбиталей этилена

5.4. РЕАКЦИИ

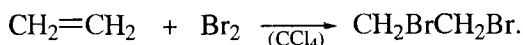
5.4.1. Электрофильное присоединение

Электрофильным присоединением (Ad_E) называют реакции присоединения, в которых в скоростьлимитирующей стадии атакующей частицей является электрофил.

Реакции электрофильного присоединения часто начинаются со стадии образования π -комплекса. При этом молекула алкена выступает в качестве π -донора. Эта стадия протекает быстро, не влияет на скорость всего процесса и часто в схемах механизмов опускается.

Галогенирование

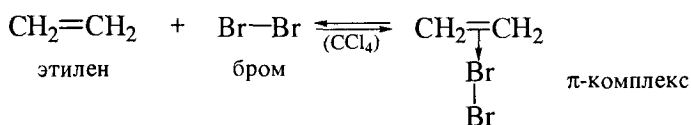
Галогенирование алкенов, которое проводят в растворе в отсутствие инициаторов радикальных реакций, является типичным процессом электрофильного присоединения. Для этой реакции применяют неполярные растворители (CCl_4 , $CHCl_3$).



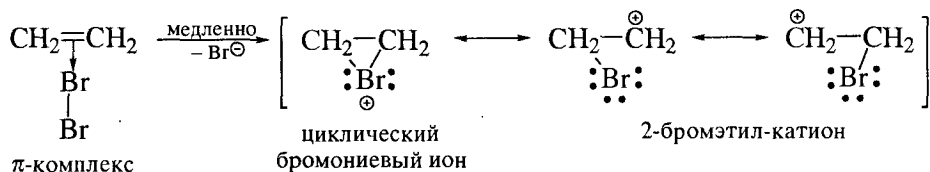
1,2-Дибром-1-фенилэтан. К раствору фенилэтилена (стирола, 312 г; 3 моль) в хлороформе (200 мл) прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении бром (410 г; 2,6 моль). Реакционную массу перемешивают в течение 30 мин при 30 °С, после чего отгоняют хлороформ. Выход продукта количественный, т.пл. 73 °С.

Механизм электрофильного присоединения брома приведен ниже.

Стадия 1 – образование π -комплекса:



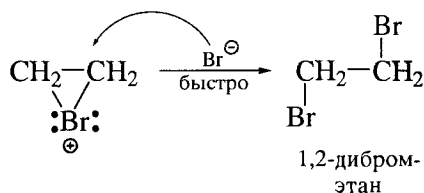
Стадия 2 – образование промежуточного σ -комплекса – циклического бромониевого иона:



Циклический бромониевый ион более стабилен, чем открытый 2-бромэтил-катион. Причина такой стабильности состоит в том, что в циклическом бромониевом ионе все атомы имеют по восемь электронов во внешнем элек-

тронном слое, в то время как в 2-бромэтил-катионе у атома углерода имеется лишь шесть электронов. Вследствие этого структура 2-бромэтил-катиона как промежуточного соединения при записи стадии 2 чаще всего не обсуждается. Очевидно, что образование циклического бромониевого иона сопровождается гетеролитическим разрывом связи Br–Br и отщеплением бромид-иона.

Стадия 3 – присоединение бромид-иона к циклическому бромониевому иону:

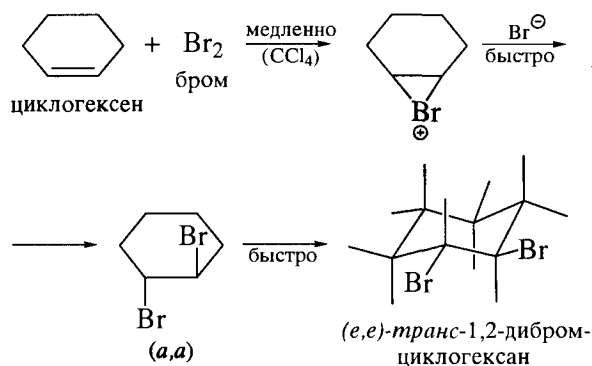


Поскольку одна сторона исходного алкена экранирована в бромониевом ионе положительно заряженным атомом брома, бромид-ион может атаковать σ -комплекс только с противоположной стороны. При этом трехчленный цикл раскрывается, а бромид-ион образует ковалентную связь с атомом углерода. Продуктом такого присоединения оказывается *вицинальный* дибромид.

Реакция алкена с бромом протекает, таким образом, как *анти*-присоединение. ***анти-Присоединение*** – присоединение фрагментов атакующего реагента с противоположных сторон относительно плоскости молекулы алкена.

Доказательства справедливости механизма *анти*-присоединения брома при бромировании следуют из стереохимии образующихся дибромидов.

Наиболее убедительным аргументом в пользу такого механизма является получение *транс*-1,2-дибромциклогексана в реакции брома с циклогексеном. Этот результат можно объяснить только промежуточным образованием циклического бромониевого иона. Цикл этого иона раскрывается с образованием (*a,a*)-*транс*-1,2-дибромциклогексана (***диаксиальное анти-присоединение***), который затем переходит в более устойчивый (*e,e*)-конформер.



Эти результаты имеют принципиальное значение. Они показывают, что реакции электрофильного бромирования алкенов протекают стереоспецифично. **Стереоспецифичными реакциями** принято считать реакции, в которых исходные соединения, различающиеся только конфигурацией, превращаются в стереохимически различные продукты. *Стереоспецифичность* может быть *полной* (100%-й) или *частичной*.

Обратите внимание! Термин «стереоспецифичность» применим также к ситуациям, в которых реакция может быть проведена только с одним стереоизомером. Например, исключительное образование *транс*-1,2-дибромциклогексана при бромировании циклогексена – стереоспецифичный процесс, хотя аналогичная реакция с гипотетическим (*E*)-циклогексеном и не проводилась.

Завершая рассмотрение реакции электрофильного присоединения брома к алкенам, необходимо отметить и результаты изучения ее кинетики. Эти результаты говорят о сложности процессов, протекающих при галогенировании алкенов

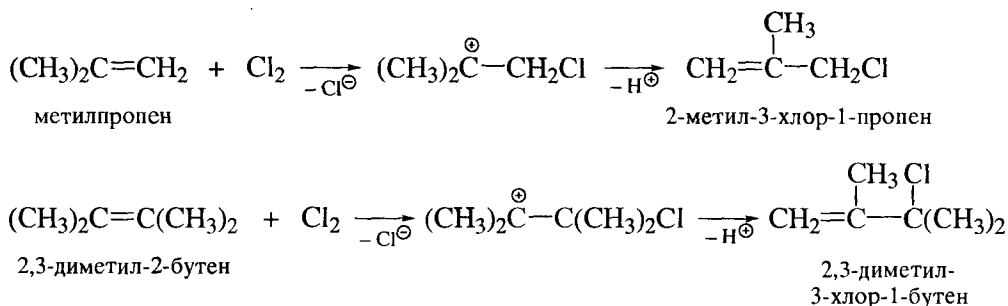
$$w = k_2[\text{алкен}][\text{Br}_2] + k_3[\text{алкен}][\text{Br}_2]^2 + k_3[\text{алкен}][\text{Br}_2][\text{нуклеофил}].$$

Согласно этому уравнению, бимолекулярный механизм Ad_E2 , соответствующий первому члену уравнения, – лишь один из возможных путей присоединения брома. Значительный вклад в механизм бромирования вносят реакции с участием трех молекул в скоростьлимитирующей стадии. В частности, наличие второго члена в кинетическом уравнении соответствует механизму Ad_E3 . Согласно этому члену, циклический бромониевый ион раскрывается не вследствие атаки бромид-иона, отщепившегося от первой молекулы брома. Источником бромид-иона может служить вторая, еще недиссоциированная, молекула брома (или частица трибромид-иона Br_3^{\ominus}).

Циклический бромониевый ион может раскрываться также и под действием нуклеофила, применяемого в реакции в качестве добавки: бромид-ион, хлорид-ион, нитрат-ион, вода. Этому пути реакции соответствует третий член кинетического уравнения. Важно, что все три механизма не меняют стереохимии присоединения – в каждом случае реакция протекает как *анти*-присоединение.

Циклические галогенониевые ионы рассматривают в качестве универсальных промежуточных частиц, образующихся при электрофильном присоединении галогенов к алкену. Полагают, например, что присоединение хлора к алкену также протекает с промежуточным образованием циклического хлорониевого иона. При этом, однако, имеют в виду, что склонность хлора к образованию такого иона существенно меньше и существуют примеры присоединения хлора, протекающего с промежуточным образованием открытой формы карбкатиона. Открытый характер интермедиатов при хлорировании алкенов получил подтверждение, в частности, в примерах депротонирования и скелетных перегруппировок карбкатионов,

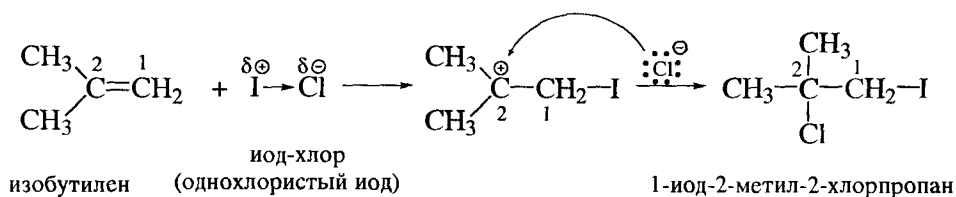
образующихся на первой стадии.



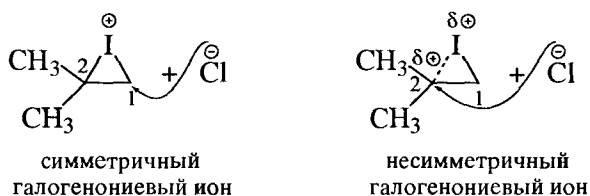
Смешанные галогены присоединяются к алкенам в соответствии с поляризацией связи Hal-Hal.



Начальной стадией при этом является образование более устойчивого карбкатиона.

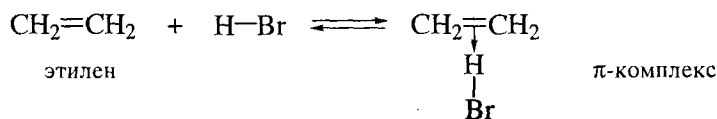


Обратите внимание! Конечно, и в эта реакция может протекать с промежуточным образованием циклического галогениевого иона. Однако, если бы такой ион был *симметричным*, то по *стерическим причинам* он должен был бы раскрываться при атаке хлорид-иона по более доступному атому C₁, а в качестве конечного продукта следовало бы ожидать образования 2-иод-2-метил-1-хлорпропана.

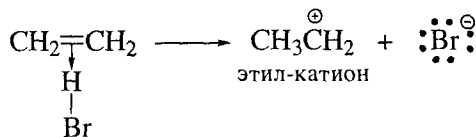


В случае *несимметричного иона* цикл раскрывался бы в соответствии с *электронным фактором*, т.е. при атаке хлорид-иона по более положительному атому C₂, с образованием 1-иод-2-метил-2-хлорпропана – как и в реакции с участием открытого карбкатиона.

Стадия 1 – образование π -комплекса:

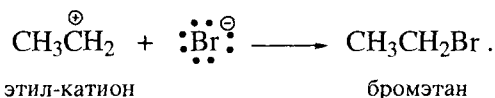


Стадия 2 – образование промежуточного карбкатиона; эта стадия является медленной (скоростьлимитирующей):

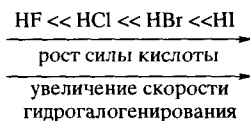


π -комплекс

Стадия 3 – присоединение бромид-иона как нуклеофила; эта стадия протекает быстро:

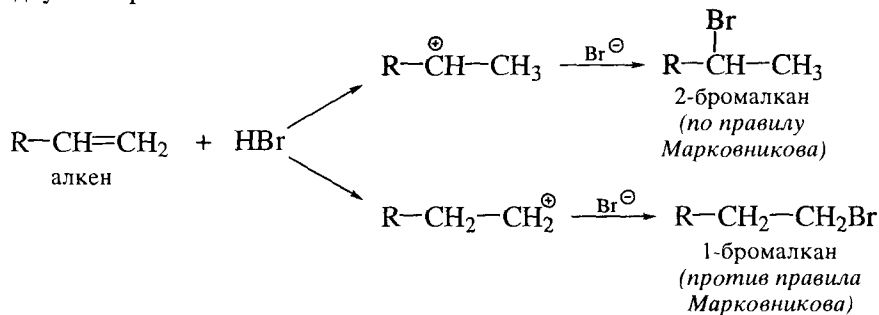


В соответствии с механизмом и характером скоростьлимитирующей стадии реакционная способность галогеноводородов в этой реакции возрастает с ростом силы кислоты.



Реакции гидрогалогенирования несимметричных алкенов отличаются высокой региоселективностью, что подтверждает предложенный механизм.

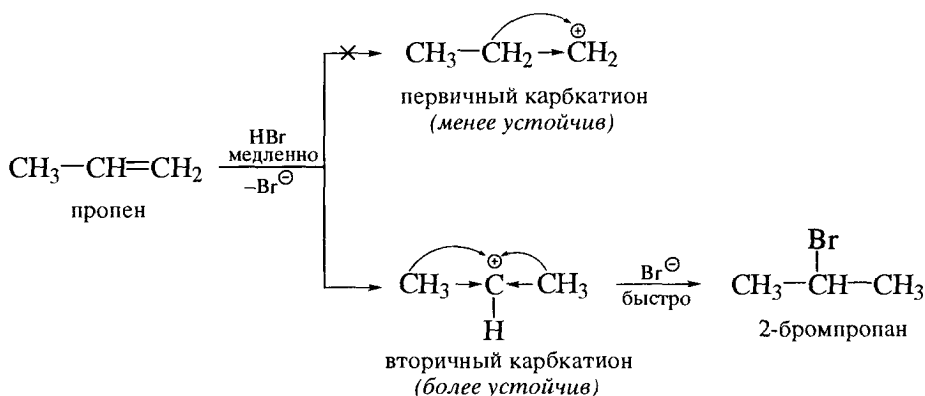
В общем гидрогалогенирование несимметричных алкенов может идти по двум направлениям:



Правило Марковникова:

при присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену протон реагента преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода (1869 г.).

Современная трактовка правила Марковникова заключается в следующем. Образование более стабильного карбкатиона обуславливает более низкую энергию активации и – как следствие – более высокую скорость реакции (постулат Хэммонда). При наличии электронодонорных заместителей ($R = CH_3$, $OSCH_3$ и т. д.) у двойной связи более устойчивым оказывается вторичный карбкатион (подробнее о механизме стабилизации карбкатионов см. в разд. 1.12.3).



Реакция при этом следует правилу Марковникова. Обычно она протекает с образованием лишь одного из двух возможных изомеров.

В разд. 1.12.3 мы уже рассматривали гидробромирование пропена. Причины высокой региоселективности этой реакции хорошо видны на ее энергетической диаграмме (рис. 5.2). Различие в энергиях образования первичного и вторичного пропильных катионов слишком велико, чтобы можно было ожидать образования 1-бромпропана. Практически π -комплекс преодолевает энергетический барьер на пути только к более устойчивому изопропил-катиону.

При наличии рядом с двойной связью электроноакцепторного заместителя реакция идет против правила Марковникова. Теоретическим объяснением и этого результата является различие в энергиях образования соответствующих промежуточных карбкатионов. В таком случае более стабильным оказывается первичный (т. е. менее замещенный) карбкатион, в

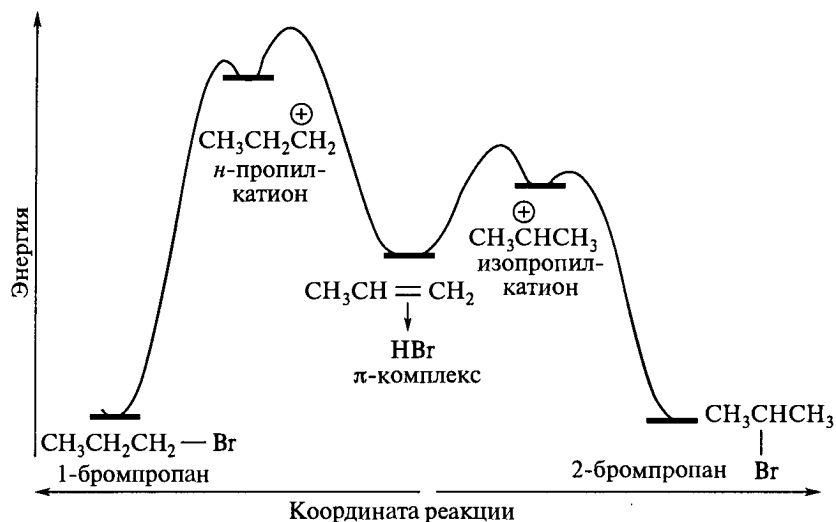
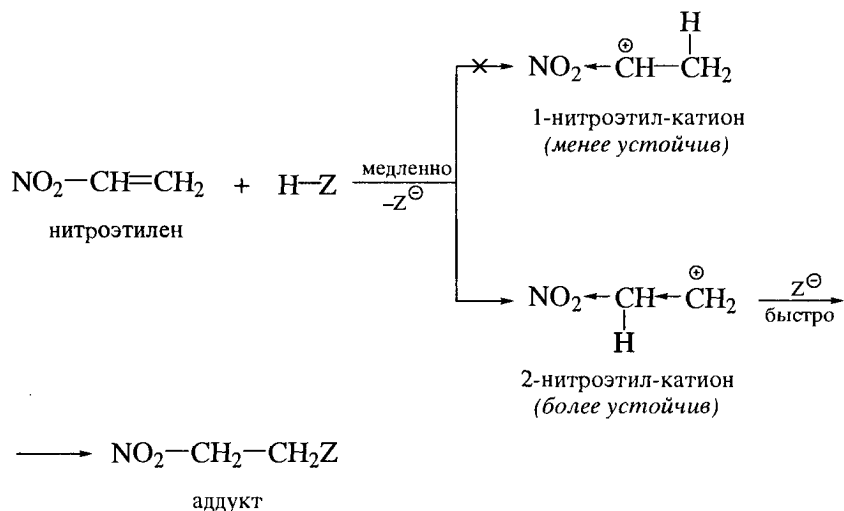
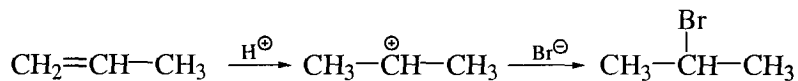


Рис. 5.2. Энергетическая диаграмма реакции гидробромирования пропена

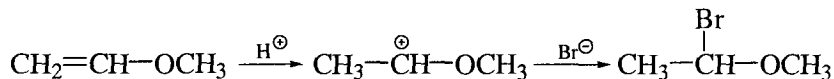
котором дестабилизирующее действие электроноакцепторного заместителя слабее.



С позиций теории МО, в рамках концепции граничных орбиталей, региоселективность реакций электрофильного присоединения также находит свое объяснение: электрофил (протон при гидробромировании) атакует преимущественно тот атом, который имеет в ВЗМО наибольшее значение коэффициента и, следовательно, наиболее высокую электронную плотность.

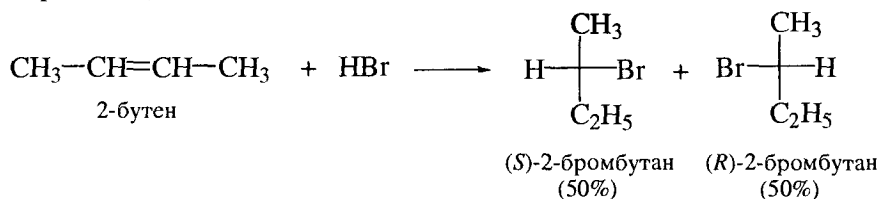


Коэффициент -0,755 -0,611 0,111
ВЗМО

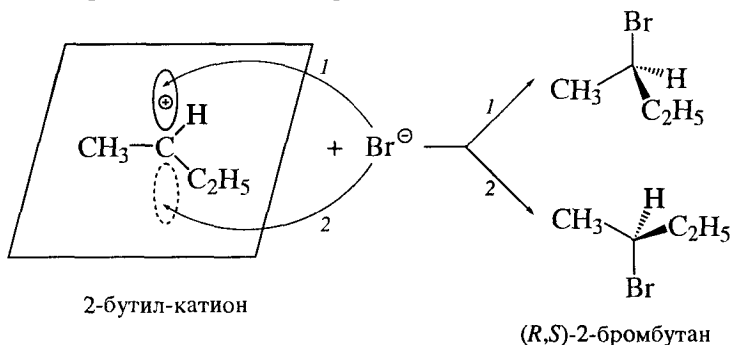


Коэффициент -0,744 -0,618 0,256
ВЗМО

Если при присоединении галогеноводорода к алкену возникает хиральный центр, то стереохимическим результатом реакции является образование пары энантиомеров в эквимольном соотношении (т. е. рацемической модификации).

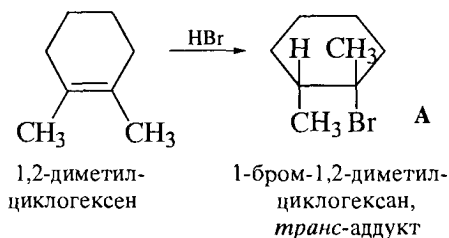


Такой результат является следствием образования карбкатиона в качестве промежуточного соединения. В этом карбкатионе прохиральный атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет три связи, ориентированные в одной плоскости. Атака такого карбкатиона анионом брома равновероятна с обеих сторон.

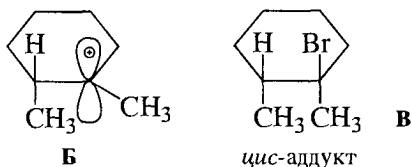


В ходе атаки сверху (направление 1) образуется (R)-2-бромбутан, а при атаке снизу (направление 2) продуктом является (S)-2-бромбутан.

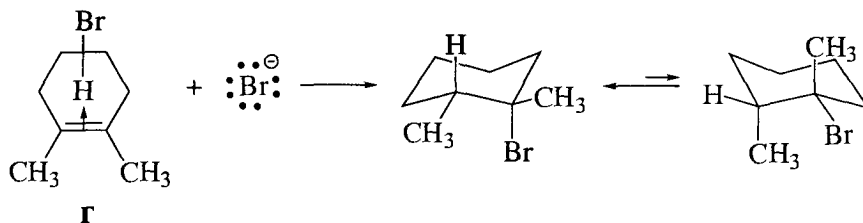
Вместе с тем известны реакции гидробромирования алкенов, в которых образование промежуточных свободных карбкатионов не предполагают. Такие реакции протекают стереоспецифично. Например, гидробромирование и гидрохлорирование 1,2-диметилциклогексена идут как *анти*-присоединение с образованием *транс*-аддукта А.



Этот факт не согласуется с образованием свободного диметилциклогексил-катиона **Б**, поскольку его атака бромид-ионом была бы равновероятна с обеих сторон и приводила бы к смеси *цис*- и *транс*-аддуктов **В** и **A**.



По-видимому, бромид-ион начинает атаку субстрата снизу, т. е. со стороны, противоположной подходу молекулы HBr, и еще до того, как закончится перегруппировка π -комплекса **Г** в карбкатион **Б**. Такая схема механизма требует рассматривать гидробромирование алкенов как реакцию Ad_E3 -типа.



Обратите внимание! Электрофильное *анти*-присоединение к циклоалкенам протекает *анти*-диаксиально. В первоначально образующемся аддукте оба фрагмента электрофильного реагента имеют аксиальную ориентацию.

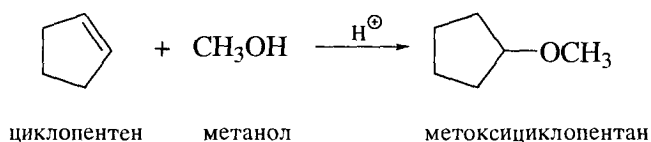
Следует подчеркнуть, что отмеченный факт *анти*-присоединения не исключает возможность карбкатионоподобного промежуточного соединения, в которое переходит субстрат в ходе реакции. Понятно, что и в этом случае структура конечного аддукта будет соответствовать правилу Марковникова.

Стереоспецифичное *анти*-присоединение бромоводорода характерно прежде всего для циклоалкенов. Ариалкены, для которых возможна стабилизация промежуточно образующегося карбкатиона за счет сопряжения с соседним фрагментом арена, как и в реакции присоединения галогенов, реагируют со значительным участием схемы *син*-присоединения.

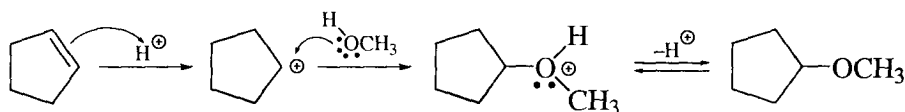
Полагают, что промежуточно образующийся карбкатион находится в этом случае в составе тесной ионной пары с бромид-ионом, чем и обеспечи-

Присоединение спиртов

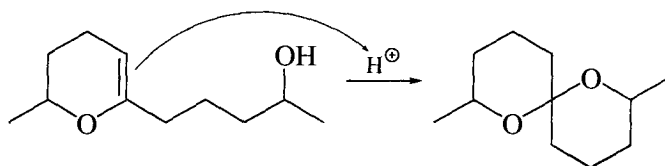
Аналогично гидратации алкенов, протекающей по схеме реакции Ad_E , идут и реакции алкенов со спиртами в присутствии минеральных кислот. Продуктом реакции является простой эфир.



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения.

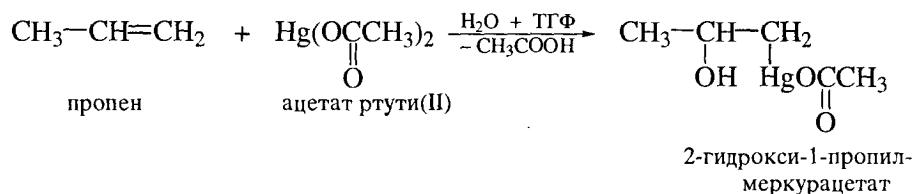


Аналогичная же внутримолекулярная реакция ведет к образованию циклического ацетала (см. разд. 19.1.4).



Оксимеркурирование

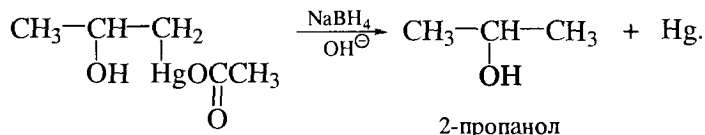
Более гладко алкены превращаются в спирты реакцией оксимеркурирования–демеркурирования. В водной среде (как правило, реакцию проводят в водном тетрагидрофуране) при комнатной температуре алкены быстро и практически с количественным выходом реагируют с ацетатом ртути с образованием ртутьорганического соединения.



Эту стадию называют оксимеркурированием.

При обработке полученного ртутьорганического соединения натрий-

боргидридом гладко образуется спирт. Эту стадию называют *демеркурированием*.



2-гидрокси-1-пропил-
меркурацетат

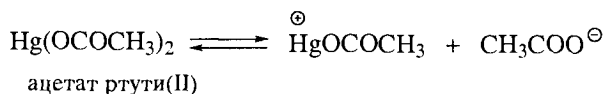
2-пропанол

2-Гексанол. 1-Гексен прибавляют при размешивании к эквимольному количеству ацетата ртути(II) в смеси тетрагидрофуран–вода (1:1) и размешивают 10 мин при 25 °С. Добавляют водный раствор NaOH, а затем 0,5М раствор NaBH₄ в 3М растворе NaOH. Продукт выделяют перегонкой (т. кип. 137–138 °С) с почти количественным выходом.

Таким образом, в результате оксимеркурирования алкена и последующего демеркурирования ртутьпроизводного образуется спирт, причем гидратация алкена по завершении обеих стадий происходит по правилу Марковникова. Соответствующие спирты из алкенов образуются с высокими выходами (80–90%). Реакция оксимеркурирования–демеркурирования является поэтому надежным лабораторным методом гидратации алкенов.

Механизм оксимеркурирования алкенов основан на ионизации ацетата ртути с образованием катиона CH₃COOHg[⊕]. Этот катион присоединяется по углерод-углеродной двойной связи с образованием ртутьорганического карбкатиона.

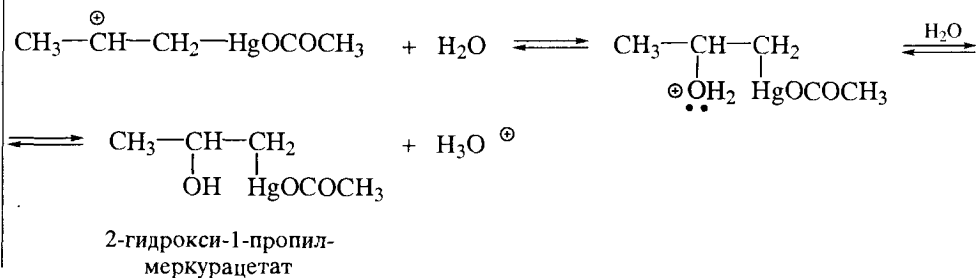
Стадия 1 – ионизация ацетата ртути:



Стадия 2 – образование промежуточного карбкатиона:

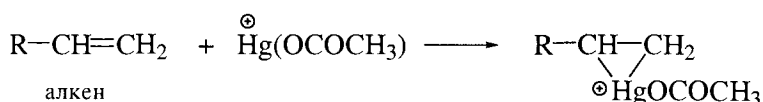


Стадия 3 – стабилизация промежуточного карбкатиона:



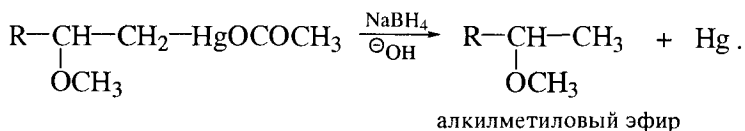
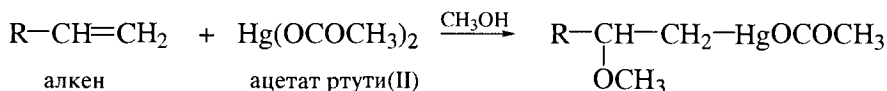
В отличие от прямой гидратации алкенов, когда промежуточно образуются карбокатионы, склонные к перегруппировкам, в данной реакции побочные продукты практически отсутствуют.

Причина высоких выходов целевых спиртов в процессах оксимеркурирования–демеркурирования заключается в относительной стабильности промежуточного ртутьорганического карбокатиона. По-видимому, он имеет структуру циклического меркуриниевого иона.



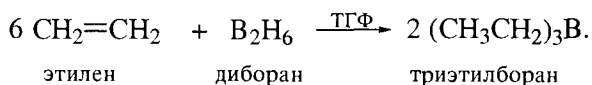
Этот ион является аналогом циклических галогенониевых ионов. Последующая атака меркуриниевого иона водой идет с тыльной стороны *анти*-диаксально, а процесс оксимеркурирования, в целом, протекает как *анти*-присоединение.

Если реакцию оксимеркурирования–демеркурирования проводить не в водном тетрагидрофуране, а в спирте, то продуктом реакции оказывается не спирт, а простой эфир.

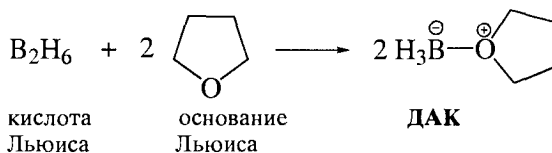


Гидроборирование

Гидроборированием называют процесс присоединения гидридов бора к алкенам. Эту реакцию впервые провел **Г. Браун** в 50-х годах прошлого века (Нобелевская премия, 1979 г.).

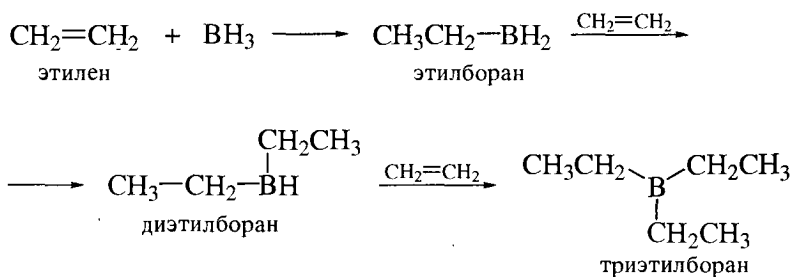


Диборан является димером простейшего гидрида бора – борана BH_3 . Боран в мономерной форме неизвестен, однако существует в виде донорно-акцепторных комплексов (ДАК), в частности комплексов с простыми эфирами. Такой комплекс образуется, например, при растворении диборана в тетрагидрофуране.

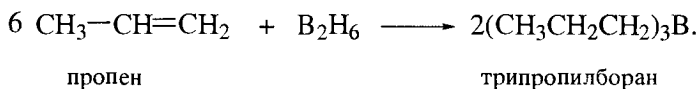


Комплекс легко отщепляет BH_3 , который количественно и в очень мягких условиях присоединяется к алкену.

Процесс гидроборирования, приводящий к триалкилборану, протекает ступенчато, с образованием последовательно моно-, ди- и триалкилборанов.



При взаимодействии диборана с несимметричными алкенами бор присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода:



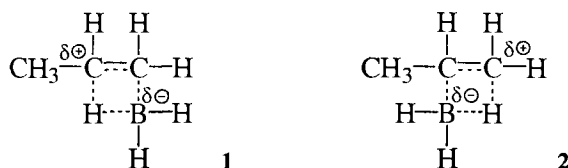
Такому присоединению способствуют и пространственный, и электронный факторы. Атом бора больше атома водорода и более вероятно его взаимодействие с наименее пространственно затрудненным (т. е. менее замещенным) атомом углерода двойной связи. Кроме того, атом бора является электрофильным концом связи B---H .

Поэтому хотя присоединение диборана к алкену и представляют как одностадийный процесс с циклическим переходным состоянием (активированный комплекс)

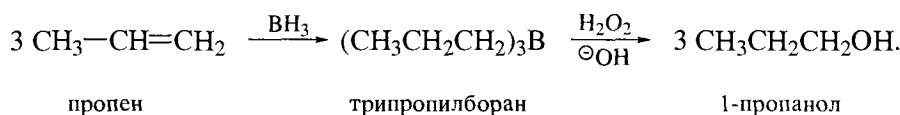


но разрыв и образование отдельных связей не протекают в нем одновременно. Образование связи C---B несколько опережает образование связи

C-H, так что переходное состояние приобретает *катионоподобный* (катионоидный) характер. Его энергетика определяется поэтому теми же факторами, что и энергетика переходных состояний в реакциях Ad_E -типа: локализация положительного заряда на вторичном C-атоме (активированный комплекс 1) более предпочтительна, чем на первичном (активированный комплекс 2):



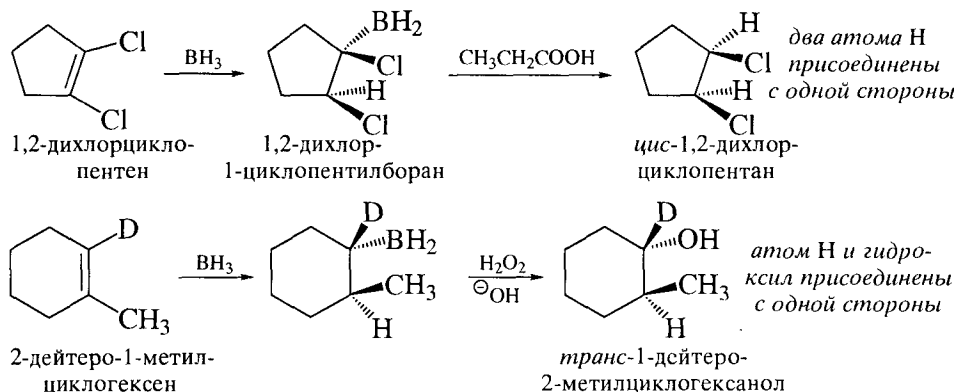
Связь В-С весьма лабильна. Поэтому образующиеся в результате гидроборирования алкилбораны легко подвергаются дальнейшим превращениям. Так, при их окислении пероксидом водорода в щелочной среде при комнатной температуре образуются спирты.



Важно отметить, что в результате этих превращений олефины претерпевают гидратацию против правила Марковникова.

При обработке триалкилборана карбоновой кислотой происходит ацидолиз связей В-С с образованием соответствующего алкана.

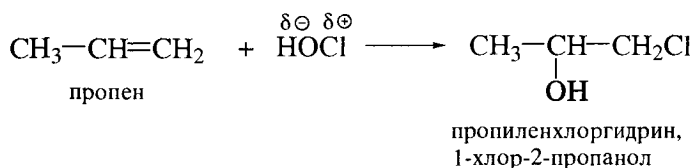
Поскольку образование алкилборана протекает через циклическое переходное состояние, реакцию гидроборирования следует рассматривать как *син*-присоединение; продуктом такого превращения является *цис*-аддукт. Как окисление связи В-С действием пероксида водорода, так и ацидолиз этой связи не изменяют конфигурацию аддукта. Это означает, что и гидратация, и гидрирование двойной связи через гидроборирование, в целом, являются процессами *син*-присоединения.



транс-2-Метилциклопентанол. Диборан, приготовленный реакцией NaBH_4 и эфира-та трехфтористого бора в диглиме (диметилловый эфир диэтиленгликоля), током азота переводят в раствор 1-метилциклопентена в тетрагидрофуране при 0°C . Реакция завершается прибавлением водного раствора NaOH , а затем медленным прибавлением 30%-го H_2O_2 при хорошем размешивании. Продукт выделяют перегонкой, т. кип. $149\text{--}151^\circ\text{C}$ (735 мм рт. ст.). Выход 85%.

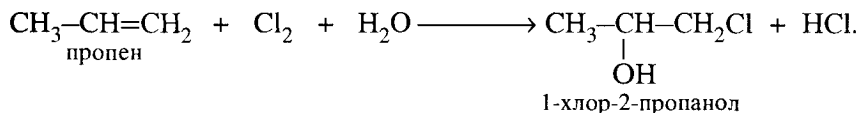
Присоединение хлорноватистой кислоты

При взаимодействии алкенов с хлорноватистой кислотой получают хлоргидрины алкенов. Например, из пропилена в этих условиях гладко образуется пропиленхлоргидрин.



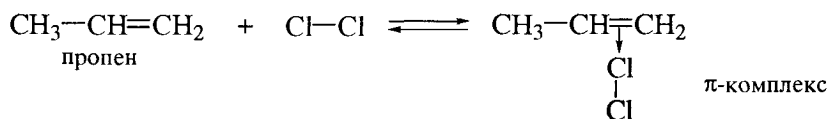
Реакция также подчиняется правилу Марковникова: электрофильный хлор направляется к более гидрогенизированному атому углерода.

Часто для получения хлоргидринов из алкенов в качестве реагентов используют хлор и воду.

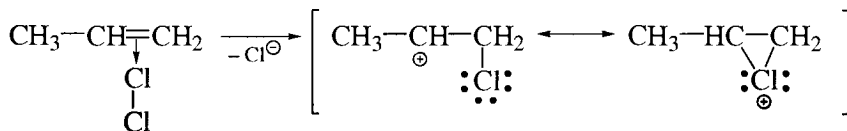


Реакция протекает по механизму Ad_E .

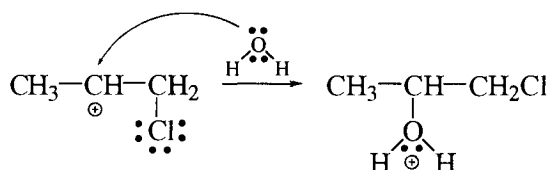
Стадия 1 – образование π -комплекса:



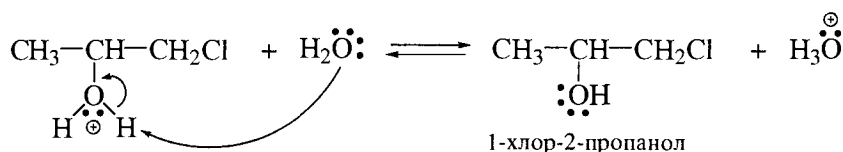
Стадия 2 – образование промежуточного карбокатиона (скоростелимитирующая стадия):



Стадия 3 – взаимодействие промежуточного карбокатиона с водой как нуклеофилом:

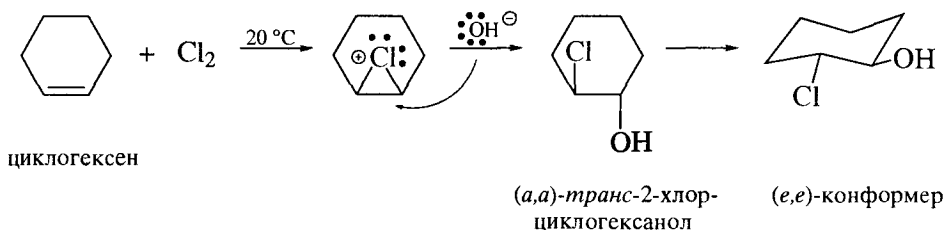


Стадия 4 – депротонирование алкоксониевого иона:



Поскольку хлор обладает высокой электроотрицательностью, открытая форма промежуточного иона представляется более вероятной. В то же время структуру циклического хлорониевого иона промежуточного соединения в этой реакции полностью исключать нельзя.

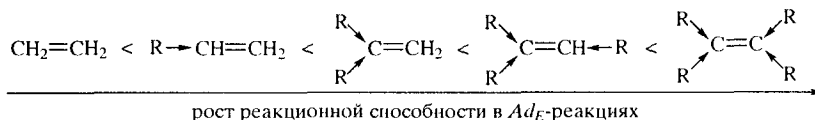
В частности, известны примеры стереоспецифичного протекания реакции получения хлоргидринов. Об этом говорит, например, факт получения *транс*-2-хлорциклогексанола с выходом 75% при взаимодействии циклогексена с хлором в водном растворе гидроксида натрия. Этот факт лучше согласуется с циклической структурой хлорониевого иона. Цикл иона раскрывается за счет атаки гидроксид-ионом (или молекулой воды) с тыльной стороны, так что стереохимическим результатом реакции оказывается *анти*-диаксиальное присоединение. Конечно, образовавшийся (*a,a*)-хлоргидрин сразу же принимает (*e,e*)-конформацию.



***транс*-2-Хлорциклогексанол.** Раствор хлора в водном растворе едкого натра охлаждают льдом и прибавляют к эквимольному количеству циклогексена при 15–20 °С. Технический продукт выделяют перегонкой с водяным паром и очищают фракционной перегонкой, т. кип. 87 °С (15 мм рт.ст.). Выход 70–73%.

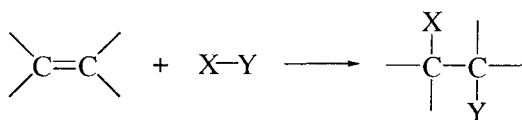
Завершая обсуждение реакций электрофильного присоединения алкенов, необходимо обратить внимание на следующее.

В ряду гомологов этилена чем более замещенным является алкен, тем выше его реакционная способность в реакциях электрофильного присоединения. Это объясняется тем, что алкильные группы стабилизируют промежуточно образующийся карбокатион или катионоподобные промежуточные частицы.



Реакции алкенов с другими электрофильными реагентами

Превращения алкенов, с которыми мы уже познакомились, являются наиболее распространенными реакциями Ad_E -типа. Ниже обсуждены реакции алкенов с другими электрофильными реагентами. Эти реакции значительно расширяют возможности введения различных функциональных групп в молекулы алкенов. Важно отметить при этом, что они следуют общим закономерностям электрофильного присоединения по двойной углерод-углеродной связи.

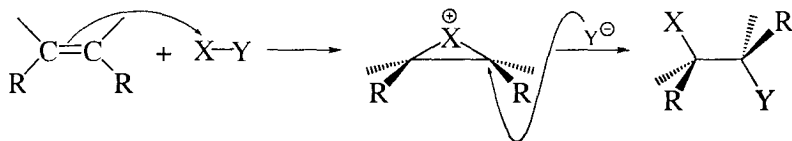


Далее показаны некоторые из реагентов, обозначаемых общей формулой $\text{X}-\text{Y}$. В этих формулах X является электрофильной частью реагента (показан слева), а Y – нуклеофильной частью (показан справа).

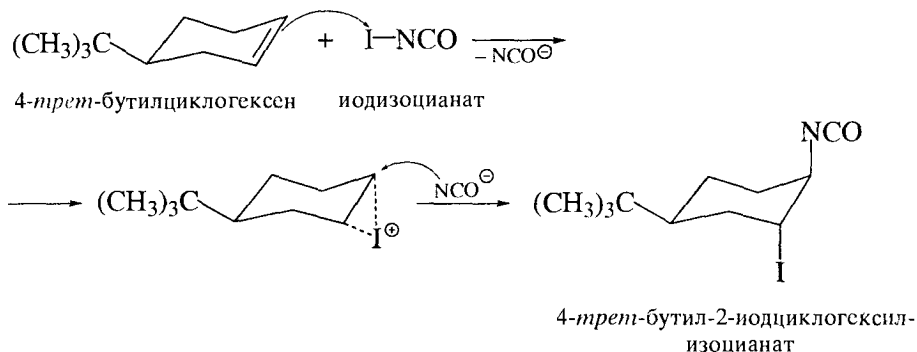
Реагент $\text{X}-\text{Y}$	Аддукт	Реагент $\text{X}-\text{Y}$	Аддукт
$\text{I}-\text{NCO}$ иодизоцианат	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{NCO} \end{array}$	$\text{I}-\text{N}_3$ иодазид	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{N}_3 \end{array}$
$\text{Br}-\text{N}_3$ бромазид	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{N}_3 \end{array}$	$\text{O}=\text{N}-\text{Cl}$ нитрозилхлорид	$\begin{array}{c} \text{ON} \quad \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{Cl} \end{array}$

Перечисленные реагенты не требуют предварительного активирования или применения катализатора. Реакция с алкеном начинается с присоединения электрофильного фрагмента X . При этом, как правило, образуется мостиковый положительно заряженный ион. Свойства этого иона зависят от строения алкена и реагента. Он может быть как симметричным, так и

несимметричным, что сказывается на направлении последующего раскрытия иона (см. обсуждение на с. 251).

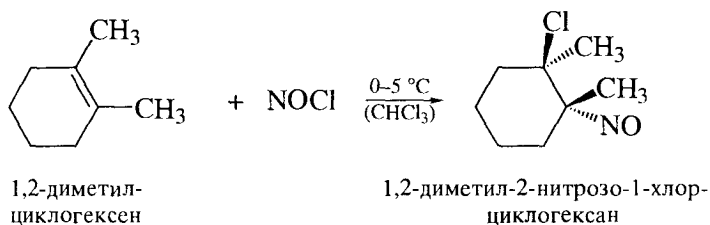


В любом случае, однако, нуклеофил Y^- присоединяется к промежуточному мостиковому иону с тыльной стороны, следствием чего является *транс*-конфигурация аддукта. В случае циклогексена и его производных реакция идет как *анти*-диаксимальное присоединение.

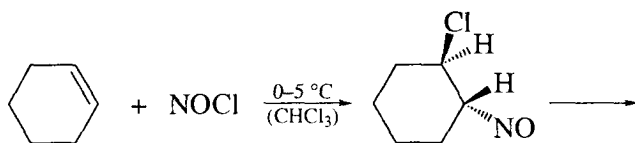


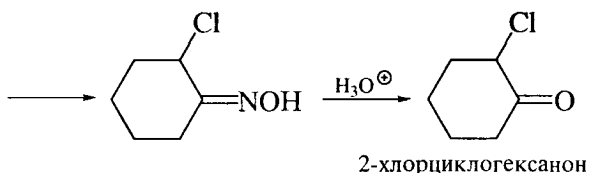
Ниже рассмотрены примеры реакций алкенов с реагентами $X-Y$ и превращения аддуктов, имеющие препаративный интерес.

Реакция нитрозилхлорида $ON-Cl$ с тетразамещенным (относительно двойной связи) алкеном заканчивается получением аддукта.

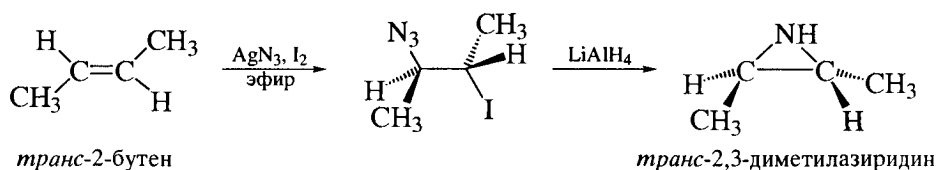


Если в образовавшемся аддукте нитрозогруппа оказывается при первичном или вторичном атоме углерода, аддукт изомеризуется до соответствующего оксима, гидролизом которого с количественным выходом может быть получен α -хлоркетон.

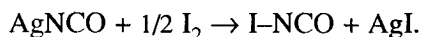




По типу *анти*-присоединения реагируют с алкенами и галогеназиды. Действием литийалюминийгидрида образующийся при этом аддукт легко переводится в соответствующий азиридин.



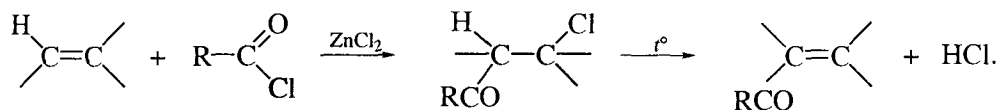
Иодазид получают обработкой азида серебра иодом в эфире. Аналогично при обработке изоцианата серебра иодом получают иодизоцианат.



Некоторые электрофильные реагенты оказываются недостаточно активными для прямого присоединения к алкенам. Их применяют в присутствии катализаторов – кислот Льюиса. Ряд таких реагентов перечислен ниже. Показаны также рекомендуемые катализаторы и образующиеся аддукты.

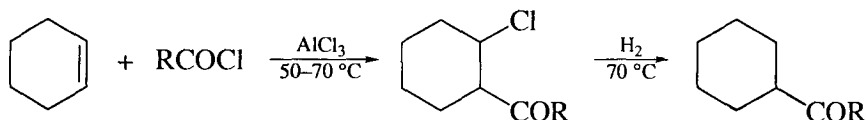
Реагент X-Y	Катализатор	Аддукт
RCO-Cl хлорангидрид карбоновой кислоты	AlCl ₃ , ZnCl ₂	
RS-Cl сульфенилхлорид	AlCl ₃	
Cl-OR хлорэфир	SO ₃	
Cl-NR ₂ хлорамин	SO ₃	

В присутствии кислоты Льюиса, но при низкой температуре алкены реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот по **реакции Кондакова** (1893 г.). Последующее нагревание полученного аддукта или обработка его амином дает α,β -ненасыщенный кетон.



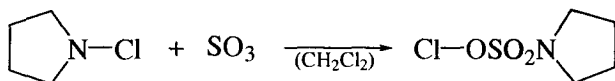
β -Хлорэтилпропилкетон. К *n*-бутирилхлориду (126 г; 1,2 моль) при охлаждении (лед с солью) и перемешивании прибавляют в течение 30 мин AlCl_3 (158 г; 1,2 моль), перемешивают еще 50 мин. Затем при 20 °С пропускают этилен до привеса в 33 г, после чего смесь перемешивают еще 30 мин. Реакционную массу смешивают со льдом. Продукт экстрагируют хлороформом и выделяют перегонкой органического слоя, т. кип. 67–68 °С (11 мм рт. ст.). Выход 129 г (80%).

Ацилирование хлорангидридами проводят и в ряду циклоалкенов – **реакция Неницеску** (1934 г.)

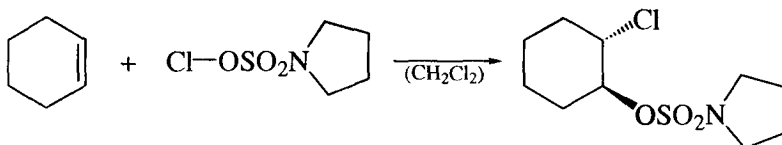


Реакция протекает гладко с производными циклогексена. Попытка ацилирования циклогептена ведет к получению метилциклогексанов.

Своеобразно протекает активирование слабых электрофилов, в частности, хлорэфиров и хлораминов, действием SO_3 (**Н.С. Зефирова** и **Н.В. Зык**, 1982 г.). Молекула серного ангидрида внедряется в слабополярную связь $\text{O}-\text{Cl}$ или $\text{N}-\text{Cl}$.



Продукт внедрения оказывается активным электрофилом и легко присоединяется к алкенам и циклоалкенам.

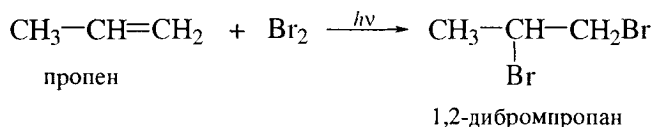


5.4.2. Радикальное присоединение

В условиях, способствующих гомолитическому разрыву связей (газовая фаза, освещение, повышенная температура, присутствие пероксидов), присоединение галогенов и галогеноводородов к алкенам протекает по радикальному механизму (Ad_R).

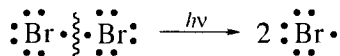
Галогенирование

Рассмотрим механизм радикального галогенирования алкенов на примере бромирования пропена, которое ведет к образованию 1,2-дибромпропана. Реакция инициируется облучением или разложением алкилпероксида.

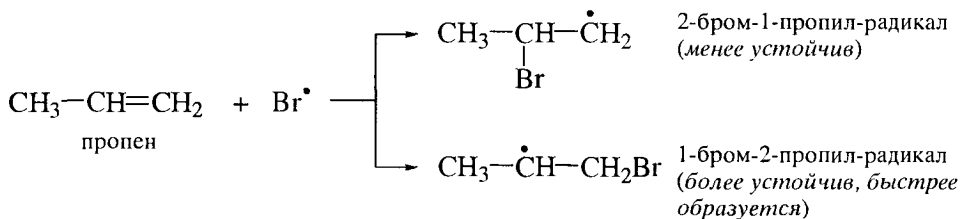


Механизм реакции галогенирования пропена приведен ниже.

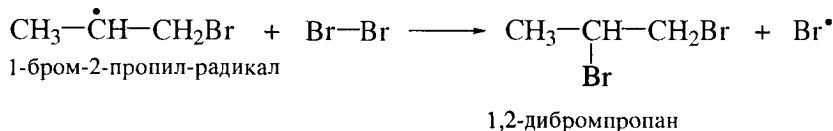
Стадия 1 – инициирование цепи (гомолиз молекулы брома):



Стадия 2 – развитие цепи (образование бромалкильного радикала):

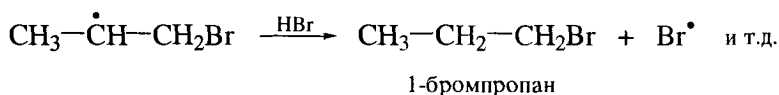


Стадия 3 – развитие цепи (образование конечного продукта):



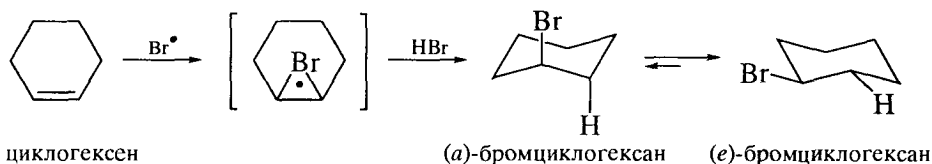
Реакция бромирования обратима даже при невысоких температурах. Об этом свидетельствуют, в частности, факты изомеризации *цис*-алкенов в *транс*-алкены в присутствии брома.

Стадия 4 – развитие цепи (образование продукта):



Реакция протекает, таким образом, как радикально-цепной процесс. При низких температурах (-80°C) радикальная реакция бромоводорода с алкеном идет как *анти*-присоединение вследствие промежуточного образования циклического бромониевого радикала.

В реакциях циклогексена и его производных сначала образуются диаксиальные *анти*-аддукты.

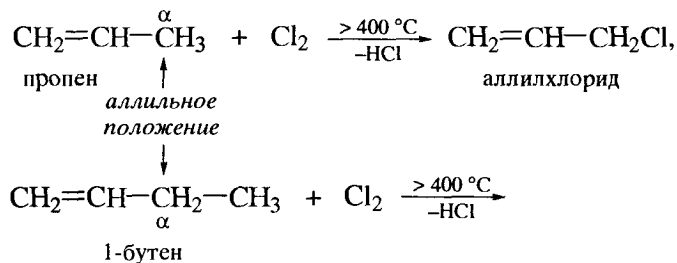


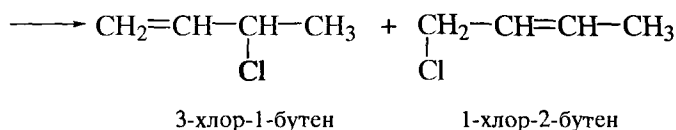
В зависимости от наличия других заместителей в молекуле образовавшегося циклогексана первоначальный аддукт принимает наиболее устойчивую конформацию. При комнатной температуре стереоселективность присоединения снижается и образуется смесь *цис*- и *транс*-аддуктов.

Другие реакции радикального гидрогалогенирования практического значения не имеют. HCl и HI крайне малоактивны в радикальном присоединении к алкенам в указанных условиях. Связь $\text{H}-\text{Cl}$ оказывается слишком прочной к гомолитическому разрыву. Напротив, молекула HI легко образует атомарный иод, который, однако, малореакционноспособен.

5.4.3. Радикальное замещение

Радикальное присоединение хлора и брома к алкенам протекает быстро и обратимо при невысоких температурах. При повышении температуры выше 200°C обратная реакция становится столь быстрой, что начинает преобладать тенденция к отрыву атома водорода. Взаимодействие гомологов этилена с галогенами (Cl_2 , Br_2) при высоких температурах (выше 400°C) ведет только к замещению атома водорода в аллильном положении на галоген и называется **аллильным замещением**. Двойная связь при этом в конечном продукте сохраняется.

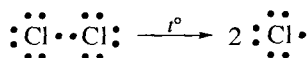




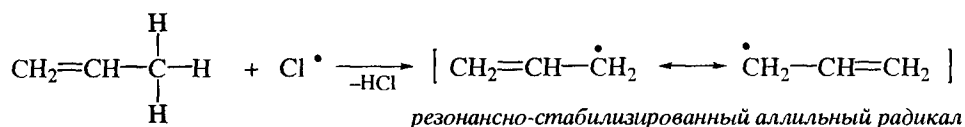
Реакция протекает как цепной процесс *радикального замещения* (S_R). Высокая температура способствует гомолизу молекулы хлора и образованию радикалов.

Механизм реакции приведен ниже.

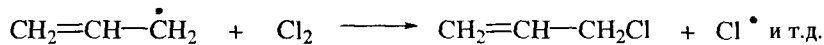
Стадия 1 – инициирование цепи:



Стадия 2 – развитие цепи (образование аллильного радикала):



Стадия 3 – продолжение цепи:

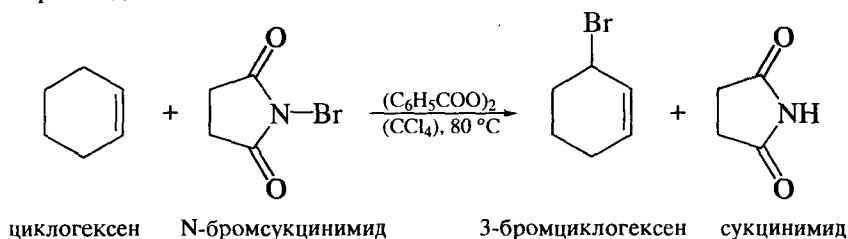


Предпочтительность аллильного положения в реакциях радикального замещения определяется, таким образом, повышенной устойчивостью стабилизированного резонансом промежуточно образующегося аллильного радикала.

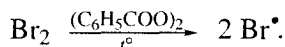
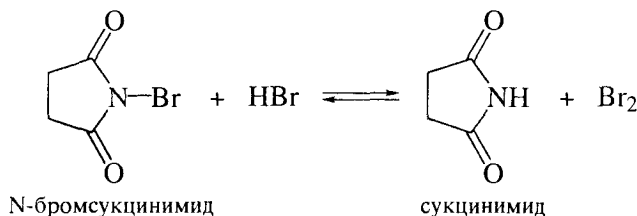
Повышенная стабильность аллильного радикала находит отражение и в значениях энергий соответствующих С–Н-связей. Ниже сравниваются теплоты ΔH^0 гомолитического разрыва связей в молекулах этана и пропена (см. табл. 2.4 в гл. 2).

Соединение	ΔH^0 , кДж/моль (ккал/моль)
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	423 (101)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	364 (87)

Удобным методом аллильного галогенирования алкенов является их взаимодействие с N-галогенсукцинимидом в CCl_4 в присутствии пероксидов, в частности бромирование циклогексена N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида бензоила.

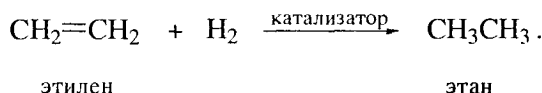


Эта реакция также идет как радикально-цепной процесс с участием атомов брома. Источником брома являются N-бромсукцинимид и сопровождающие его применение следы HBr.

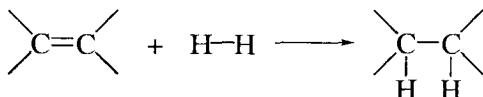


5.4.4. Гидрирование

Реакция гидрирования алкенов представляет собой присоединение водорода по двойной связи.



Термодинамически эта реакция весьма выгодна:



Связь	C=C	H-H	C-C	C-H
Энергия связи (кДж/моль)	611	431	343	412,5

Энергия разрывающихся C=C- и H-H-связей $\sum E_{\text{разр.св}} = 1042$ кДж/моль (249 ккал/моль)

Энергия образующихся C-C- и 2 C-H-связей $\sum E_{\text{обр.св}} = 1168$ кДж/моль (279 ккал/моль)

$$\Delta H (\text{реакции}) = \sum E_{\text{разр.св}} - \sum E_{\text{обр.св}} =$$

$$= 1042 - 1168 = -126 \text{ кДж/моль } (-30,1 \text{ ккал/моль})$$

Гидрирование алкенов является одной из реакций, которые применяют для оценки относительной термодинамической устойчивости изомерных алкенов. Различия в теплотах гидрирования определяются устойчивостью соответствующих изомеров (см. обсуждение в разд. 5.3). На энергетической диаграмме (рис. 5.3) сравниваются теплоты гидрирования изомерных бутенов.

Как видно, (E)-2-бутену соответствует наименьший тепловой эффект гидрирования, а следовательно, и наиболее высокая устойчивость исходного алкена. Гидрирование 1-бутена сопровождается наибольшим тепловым эффектом, поскольку этот алкен обладает наибольшим запасом энергии и является поэтому наименее устойчивым. В целом, сравнение теплот гидриро-

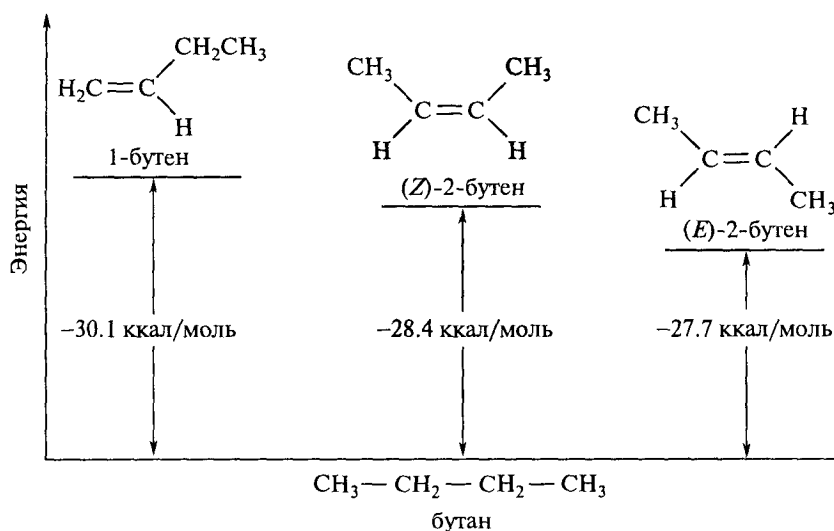


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма кислот гидрирования изомерных бутенов

вания доказывает, что более замещенные алкены более устойчивы, чем менее замещенные, а *транс*-изомеры более устойчивы, чем *цис*-изомеры.

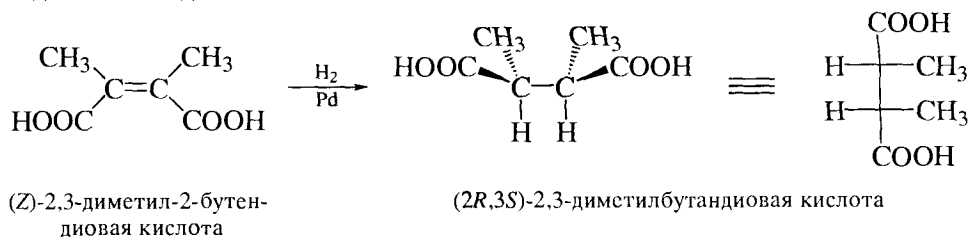
Гетерогенное каталитическое гидрирование

Несмотря на высокую экзотермичность, гидрирование двойной связи не наблюдается в отсутствие катализатора. При гетерогенном гидрировании в качестве катализатора применяют металлы: платину, палладий, никель Ренея. Выдающийся вклад в изучение гидрирования органических соединений в присутствии металлов внес **П. Сабатье** (Нобелевская премия, 1912 г.).

Гетерогенное гидрирование алкенов протекает на твердой поверхности металла-катализатора. При этом имеет место **гетерогенный катализ**.

Металлы-катализаторы способны адсорбировать водород и образовывать координационные связи с алкенами. Реакция идет на поверхности металла стереоспецифично как *син*-присоединение (рис. 5.4).

Например, гидрирование (Z)-2,3-диметил-2-бутендиовой кислоты над палладием дает исключительно (2R,3S)-2,3-диметилбутандиовую кислоту в виде *мезо*-соединения.

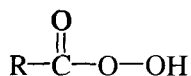


2) с разрывом $C=C$ -связи; так идут озонлиз и исчерпывающее окисление алкенов.

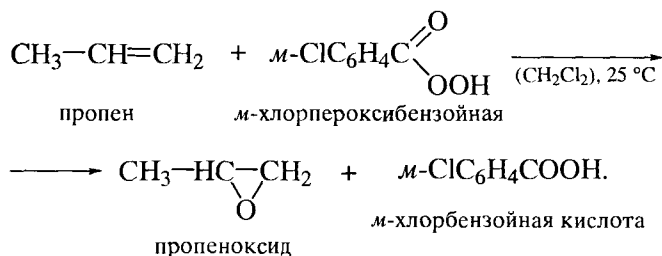
В зависимости от типа окисления применяют различные окислители.

Эпоксидирование

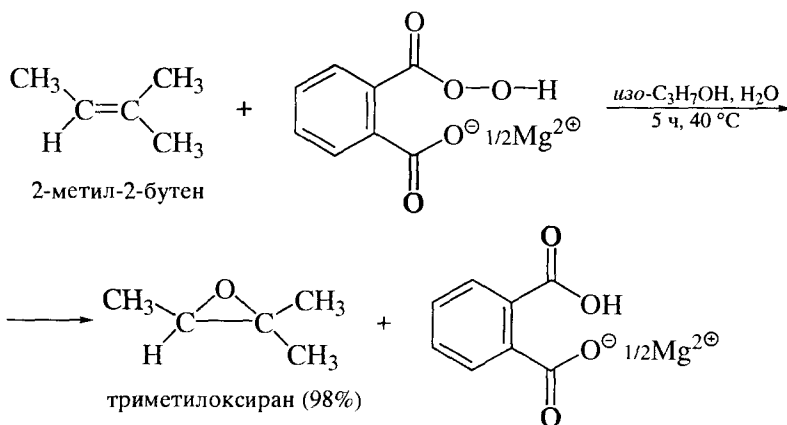
Образование эпоксида (циклического простого эфира) при действии пероксикарбоновой кислоты (или надкислоты) на алкен называют эпоксидированием (*реакция Прилежаева*, 1909 г.). Пероксикарбоновые кислоты отличаются тем, что аналогично пероксиду водорода содержат простую $O-O$ -связь.



Как правило, пероксикарбоновые кислоты весьма неустойчивы и должны храниться при низких температурах. На практике ранее для эпоксидирования чаще других надкислот применяли *m*-хлорпероксибензойную кислоту. В качестве растворителя пригодны инертные неполярные растворители (эфир, бензол, метиленхлорид).

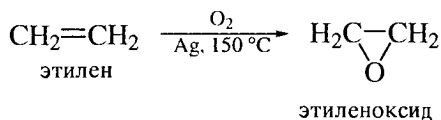


В настоящее время значительное применение находит монопероксифталевая кислота в виде Mg -соли. Этот реагент можно применять в смесях органических растворителей с водой.



Эпоксидирование рассматривают как синхронный согласованный процесс, в котором не участвуют ионные интермедиаты. Процесс стереоспецифичен, поскольку его результатом является *син*-присоединение атома кислорода по одну сторону двойной связи.

В промышленности этиленоксид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора:

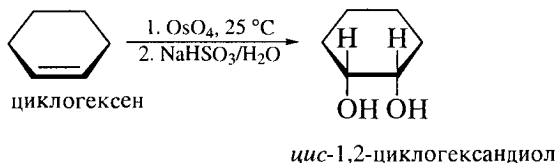


Гидроксирование

Известен ряд окислительных реагентов, с помощью которых в мягких условиях возможно присоединение двух гидроксильных групп к алкенам.

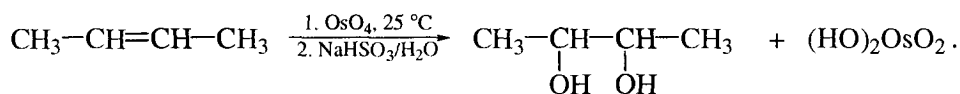
Реакция гидроксирования алкенов, протекающая под действием холодного раствора перманганата калия и сопровождаемая его обесцвечиванием, известна как *реакция Вагнера* (1888 г.). Она имеет в настоящее время незначительное синтетическое применение, поскольку сопровождается образованием значительного числа побочных продуктов. Однако эта реакция может применяться при изучении строения органического соединения как качественная проба на двойную связь. Гидроксирование циклогексена действием водного раствора перманганата калия на холоду впервые провел В.В. Марковников. В настоящее время для гидроксирования алкенов чаще всего применяют оксид осмия(VIII) (*реакция Криге*, 1936 г.). В качестве растворителя в этом случае возможно применение эфира, бензола, циклогексана, хлороформа. Наилучшие результаты дает применение пиридина, который катализирует реакцию.

При окислении оксидом осмия(VIII) или водным раствором перманганата калия образуются *цис*-вицинальные двухатомные спирты (диолы или гликоли).



Как следует из конфигурации получаемого диола, реакция является стереоспецифичной и протекает по типу *син*-присоединения, т. е. атака атомов углерода двойной связи окислителем осуществляется с одной и той же сто-

роны (сверху или снизу) плоскости молекулы алкена.

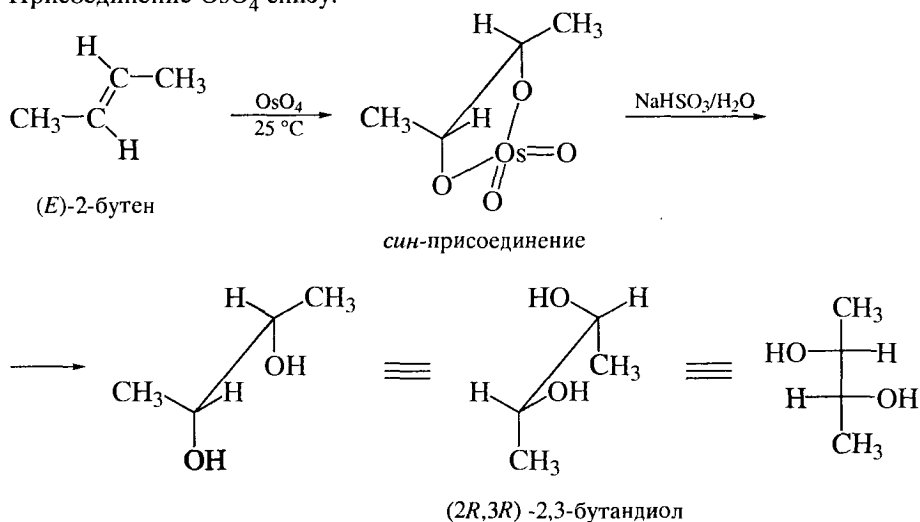


(*E*)-2-бутен

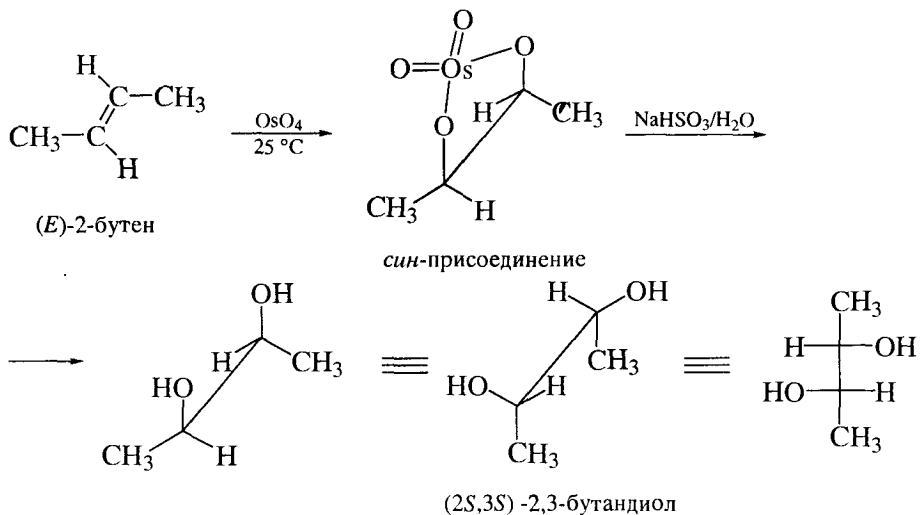
смесь *трео*-энантиомеров

На начальной стадии оксид осмия(VIII) присоединяется к алкену, образуя циклический эфир. При обработке этого эфира восстановителем (Zn-пыль, NaHSO₃ или Na₂SO₃ в воде) связи Os—O легко разрываются, что и ведет к 1,2-диолу.

Присоединение OsO₄ снизу:



Присоединение OsO₄ сверху:

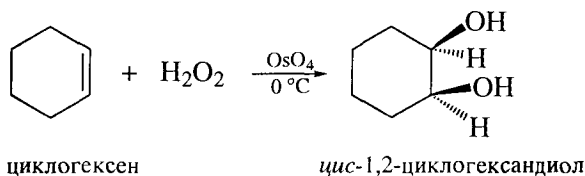


Вследствие равновероятности присоединения OsO_4 к плоской молекуле алкена сверху и снизу в результате гидроксилирования (*E*)-2-бутена образуется рацемическая форма – смесь энантиомеров (2*R*,3*R*- и 2*S*,3*S*-)2,3-бутандиола *трео*-ряда в соотношении 1:1.

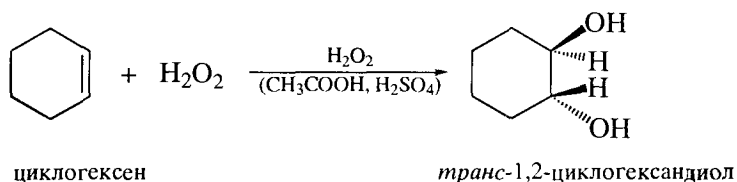
Гидроксилирование (*Z*)-2-бутена в аналогичных условиях дает один и тот же (2*R*,3*S*)-2,3-бутандиол. Он не имеет оптической активности, поскольку является *мезо*-формой.

Оксид осмия(VIII) OsO_4 применяется в эквимольном к алкену количестве. Однако, учитывая высокую стоимость этого реагента, следует иметь в виду методики, в которых достаточны его каталитические количества совместно с пероксидом водорода (*реагент Майласа*, 1936 г.).

Убедительным доказательством факта *син*-присоединения и при применении реагента Майласа является образование диолов исключительно *цис*-строения при гидроксилировании циклоалкенов.



анти-1,2-Гидроксилирование алкена можно провести действием 30%-го пероксида водорода в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 при комнатной температуре. В этих условиях реакция идет с промежуточным образованием эпоксида (подробнее о реакциях эпоксидов см. в разд. 18.2.2).

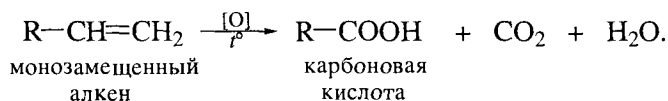
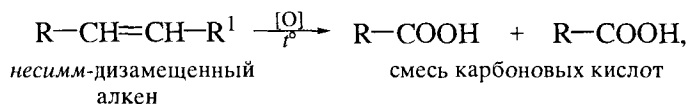
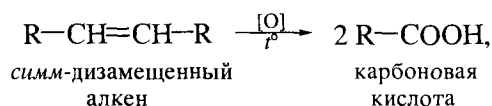
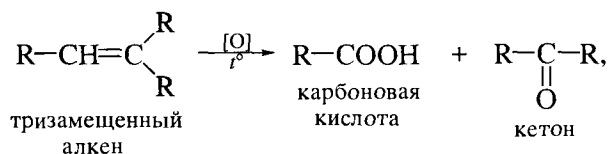
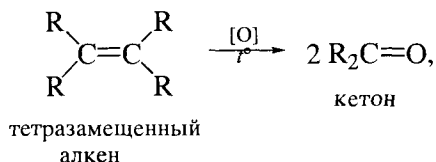


***транс*-1,2-Циклогександиол.** К циклогексену (28,9 г; 0,35 моль) при энергичном перемешивании и комнатной температуре медленно прибавляют смесь уксусной кислоты (43,9 г; 0,73 моль), 30%-го пероксида водорода (43,9 г, 0,39 моль) и конц. H_2SO_4 (4,5 г). Затем смесь нагревают до полного осветления (2–3 ч), после чего нейтрализуют. Продукт экстрагируют эфиром. Эфир упаривают, получают кристаллы, т.пл. 103–104 °С. Выход 21,5 г (53%).

Окислительное расщепление алкенов. Озонолиз

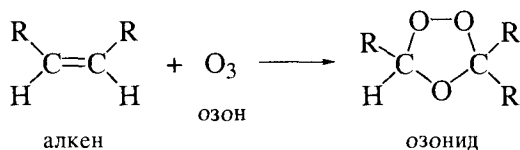
Если окисление алкенов щелочным раствором перманганата калия проводить при нагревании, то первоначально образующиеся диолы расщепляются с разрывом C–C-связи. Такую реакцию следует рассматривать как окислительное расщепление алкена. В качестве окислителей обычно при-

меняют $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при нагревании. Продуктами окислительного расщепления (в зависимости от строения алкена) являются карбоновые кислоты и (или) кетоны.

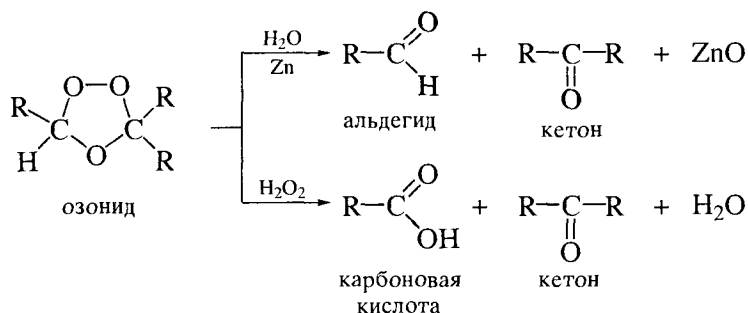


На практике в настоящее время окислительное расщепление алкенов чаще всего проводят в присутствии более избирательно действующего окислителя – озона. Этот процесс, называемый **озонолизом**, состоит из двух последовательных превращений:

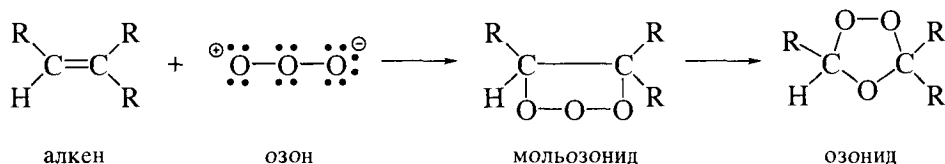
1. Присоединение озона к алкену (озонирование) с образованием озонида.



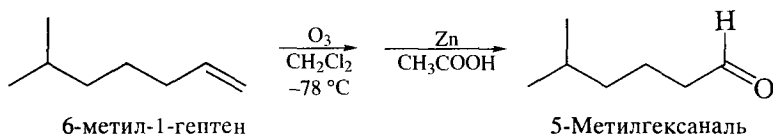
2. Разложение озонида, которое проводят под действием или восстановителя (цинковая пыль в уксусной кислоте или диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ в метаноле), или пероксида водорода (окислительное разложение).



Первую стадию – стадию озонирования – проводят, пропуская смесь 5–10% озона с кислородом через раствор алкена в инертном растворителе при низкой температуре (как правило, -78°C ; смесь сухого льда с изопропиловым спиртом). Стадия озонирования протекает следующим образом. На первом этапе реакции за счет 1,3-диполярного циклоприсоединения по двойной связи образуется мольозонид. Мольозонид неустойчив и быстро перегруппировывается до озонида даже при низкой температуре.

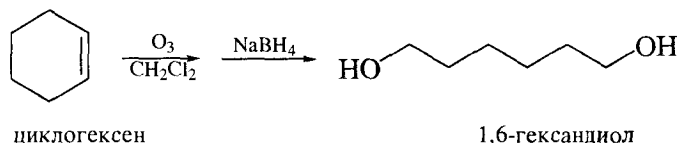


Как показано выше, если на второй стадии разложение озонида проводят действием цинковой пыли в 50%-й водной уксусной кислоте, то конечными продуктами превращения являются альдегиды и кетоны. Если же озонид разлагают в присутствии окислителя, продуктами озонлиза являются карбоновые кислоты и кетоны.



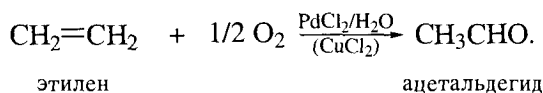
5-Метилгексаналь. Раствор 6-метил-1-гептена в метилхлориде при -78°C обрабатывают озоном. Затем к хорошо размешиваемой смеси добавляют Zn-пыль и 50%-ю уксусную кислоту, после чего кипятят 1 ч. Продукт экстрагируют эфиром, обрабатывают иодидом калия для удаления следов пероксидов, промывают водой, сушат и перегоняют, т. кип. 144°C .

Если озонид обрабатывают натрийборгидридом, то в качестве конечных продуктов получают смесь соответствующих спиртов. Циклоалкены в этих условиях образуют диолы.



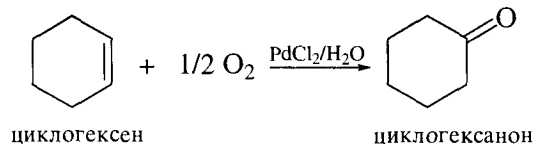
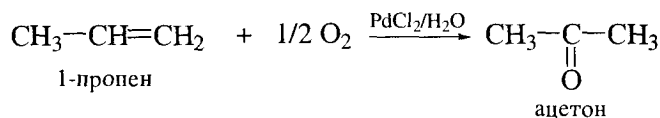
Окисление алкенов в присутствии солей палладия

Алкены окисляют и в присутствии солей палладия (*Вакер-процесс*). Например, этилен гладко окисляется до ацетальдегида.



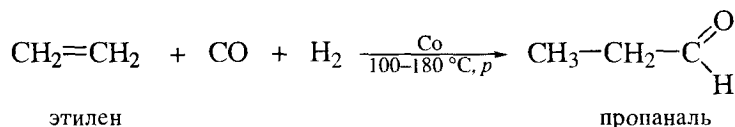
Реакция идет в кислой среде, не сопровождается изменением числа атомов углерода в молекуле этилена и является в настоящее время основным источником ацетальдегида в промышленности.

Окисление гомологов этилена в тех же условиях идет по наименее гидризованному атому углерода двойной связи с образованием кетонов. В частности, при окислении пропена получают ацетон, а при окислении циклогексена – циклогексанон.



Гидроформилирование алкенов

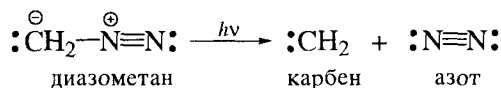
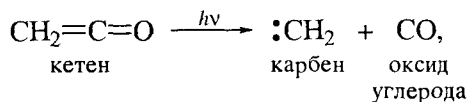
К реакциям окисления условно можно отнести и гидроформилирование алкенов. Реакция алкенов с оксидом углерода(II) и водородом служит примером все возрастающей роли комплексов переходных металлов в химии алкенов. Реакция идет под давлением и при нагревании в присутствии комплексов переходных металлов и является одним из наиболее эффективных методов получения альдегидов. Эта реакция называется гидроформилированием алкенов, а соответствующий процесс в промышленности относят к числу процессов *оксо-синтеза*.



5.4.6. Присоединение карбенов и карбеноидов

Карбеном называют нейтральную высокореакционноспособную частицу общей формулы $:\text{CR}_2$, которая на атоме углерода в валентной оболочке имеет только шесть электронов и является поэтому электрофилом.

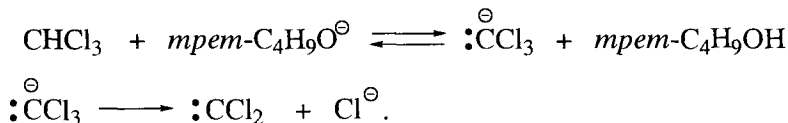
Известно несколько способов генерации карбенов. Так, собственно карбен $:\text{CH}_2$ образуется в результате термического или фотохимического разложения кетена и диазометана.



Одной из реакций, в которой может быть получен дихлоркарбен $:\text{CCl}_2$, является реакция хлороформа с сильным основанием.

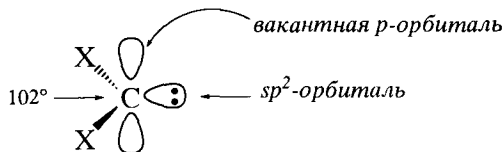


Вследствие электроноакцепторного действия трех атомов хлора хлороформ – весьма сильная СН-кислота. Поэтому первой стадией при получении дихлоркарбена является ионизация молекулы хлороформа. Последующее отщепление хлорид-иона от трихлорметил-аниона ведет к образованию дихлоркарбена.

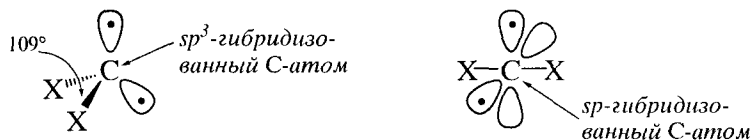


Полагают, что атом углерода в карбенах $:\text{CX}_2$ находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Две его sp^2 -гибридные орбитали участвуют в ковалентном связывании с заместителями X, а третья занята НЭП.

В такой электронной конфигурации карбен может выполнять роль основания и выступать, например, в качестве донора в реакциях комплексообразования. В то же время одна p -орбиталь углерода в карбенах остается вакантной, что объясняет их электрофильный характер и кислотные свойства в терминах обобщенной теории кислот и оснований (см. разд. 1.12.1). Эта, так называемая **синглетная форма карбена** показана ниже.

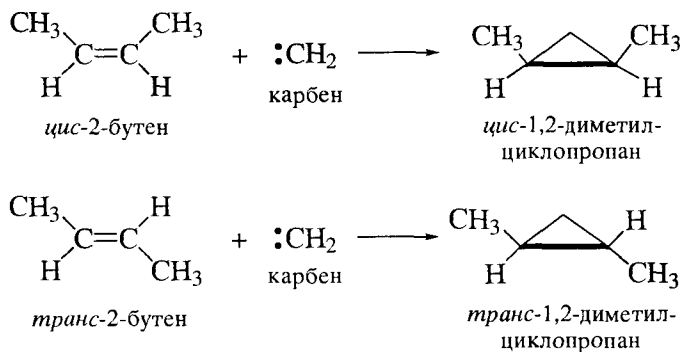


Теоретически карбен может находиться и в триплетной форме. Согласно теории ОВЭП (см. разд. 1.4), атом углерода в триплетном карбене должен быть sp^3 -гибридизован. Однако по результатам квантово-химических расчетов состояние С-атома триплетного карбена приближается к sp -гибридному.



Принципиальное значение выбора между двумя структурами карбена заключается в том, что синглетный и триплетный карбены должны давать различные стереохимические результаты в реакциях циклоприсоединения. Реакции синглетного карбена должны протекать по синхронному механизму с одновременным завязыванием связей с обоими С-атомами алкена, т. е. стереоспецифично. Реакции триплетного карбена должны идти в две стадии, что исключает их стереоспецифичность.

Установлено, что *цис*-2-бутен в жидкой фазе с продуктом фотолиза диазометана дает только *цис*-1,2-диметилциклопропан, а *транс*-2-бутен — только *транс*-1,2-диметилциклопропан. Этот факт стереоспецифического *син*-присоединения однозначно согласуется с синглетной природой карбена.

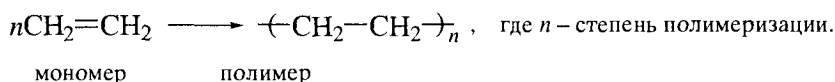


Однако, если фотолиз проводят в газовой фазе, синглетный карбен до взаимодействия с алкеном успевает трансформироваться в триплетную (более стабильную) форму, вследствие чего при взаимодействии с *цис*- и *транс*-2-бутенами образуются смеси *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов.

Еще более сильными электрофилами являются дихлор- и дибромкарбены $:CCl_2$ и $:CBr_2$. Их присоединение к алкенам в растворах также протекает высокостереоспецифично.

5.4.7. Полимеризация

Полимеризацией называют химический процесс, в котором молекулы ненасыщенного углеводорода присоединяются одна к другой за счет разрыва π -связей и образования новых σ -связей.



Молекулы, вступающие в реакцию полимеризации, называют **мономерами**. Высокомолекулярные соединения, образующиеся при полимеризации, называют **полимерами**.

Полимер, полученный из одинаковых мономеров, называют **гомополимером**. Полимер, полученный из различных мономеров, называют **гетерополимером**, или **сополимером**.

Число молекул, соединяющихся друг с другом, определяет **степень полимеризации**.

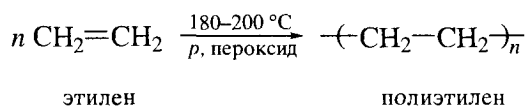
Олигомеризация приводит к низкомолекулярным полимерам – олигомерам: димерам ($n = 2$), тримерам ($n = 3$) и т. д.

Цепная полимеризация сопровождается образованием высокомолекулярных соединений с $n > 1000$.

Большинство реакций полимеризации алкенов, имеющих промышленное значение, протекают по цепному механизму и, в зависимости от характера реагента, инициирующего процесс, могут быть **свободнорадикальными**, **катионными**, **анионными** и **ионно-координационными**.

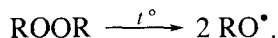
Свободнорадикальная полимеризация

Примером свободнорадикальной полимеризации является получение в промышленности полиэтилена высокого давления, поливинилхлорида и тefлона.



Реакция представляет собой радикально-цепной процесс.

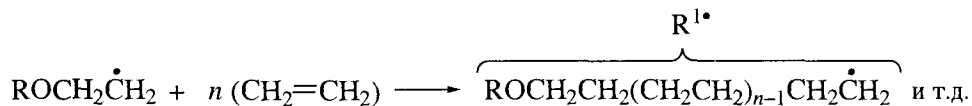
Стадия 1 – инициирование:



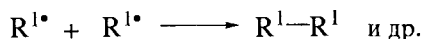
Стадия 2 – зарождение цепи:



Стадия 3 – рост цепи:



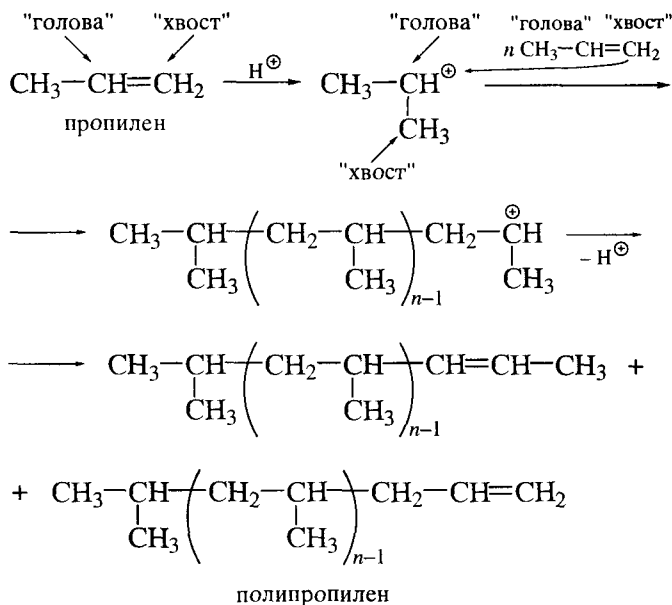
Стадия 4 – обрыв цепи:



Гомологи этилена, в частности пропилен и изобутилен, полимеризуются по радикальному механизму с трудом. Для них наиболее характерна катионная и ионно-координационная полимеризация.

Катионная полимеризация

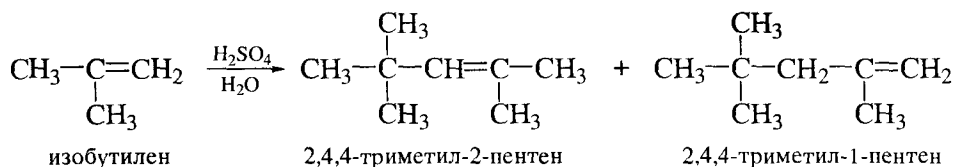
Катионная полимеризация идет по механизму, включающему промежуточное образование карбокатионов, обычно в присутствии кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 , AlCl_3 и т. д.).



Обратите внимание! Процесс идет по принципу присоединения «голова» к «хвосту»!

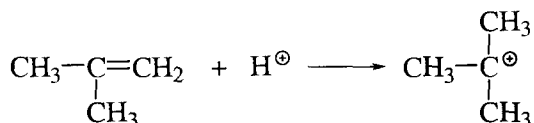
Катионная полимеризация редко используется для получения промышленных полимеров, однако применяется для димеризации и тримеризации разветвленных алкенов.

В частности, примером олигомеризации является димеризация изобутилена, протекающая под действием 60%-й H_2SO_4 (реакция впервые изучена А.М. Бутлеровым):

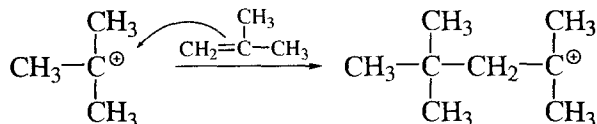


Механизм димеризации алкенов приведен ниже.

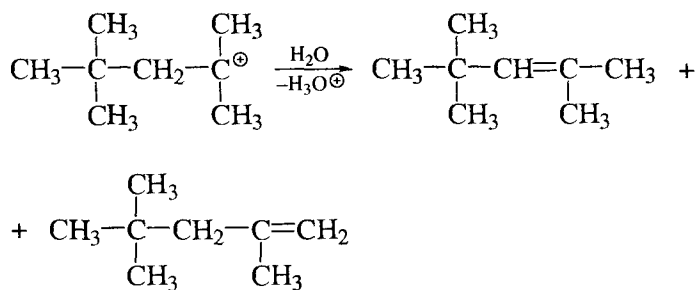
Стадия 1 – присоединение протона к алкену с образованием карбкатиона:



Стадия 2 – взаимодействие карбкатиона с алкеном:

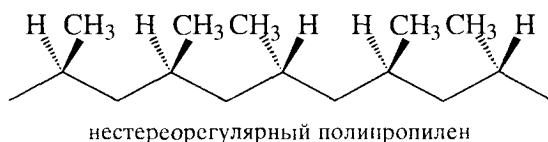


Стадия 3 – стабилизация карбкатиона с отщеплением протона:



Каталитическое гидрирование полученной смеси дает 2,2,4-триметилпентан (изооктан), применяемый в качестве стандарта при определении октанового числа бензинов.

Недостатком и радикальной, и ионной полимеризации является образование **нестереорегулярных (атактических) полимеров**, т. е. полимеров, в которых нет определенной ориентации в пространстве боковых групп, присоединенных к основной цепи.



Такие полимеры имеют невысокие эксплуатационные характеристики (прочность, стабильность при хранении).

Анионная и ионно-координационная полимеризация

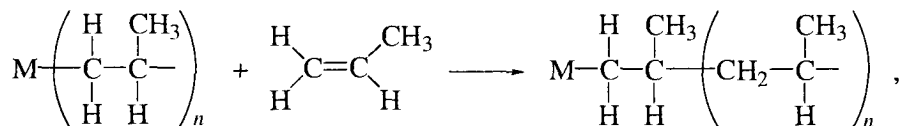
Анионная полимеризация инициируется присоединением нуклеофила по двойной связи. Простые алкены инертны к большинству нуклеофильных или основных реагентов, однако реагируют с очень сильными нуклеофилами. Например, *трет*-бутиллитий легко присоединяется к этилену.



трет-бутиллитий этилен

3,3-диметилбутиллитий

Исключительно важное практическое применение имеет ионно-координационная полимеризация, которая также протекает под действием металлоорганических соединений, чаще всего **катализатора Циглера-Натта** $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$, и используется, в частности, для получения полиэтилена низкого давления и полипропилена.

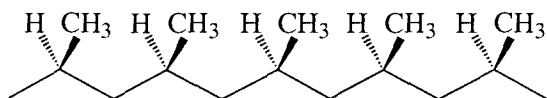


где М – фрагмент катализатора Циглера-Натта.

В начале 1950-х годов **К. Циглер** в ГДР, а **Дж. Натта** в Италии независимо друг от друга изучили этот тип полимеризации, за что в 1963 г. совместно удостоились Нобелевской премии.

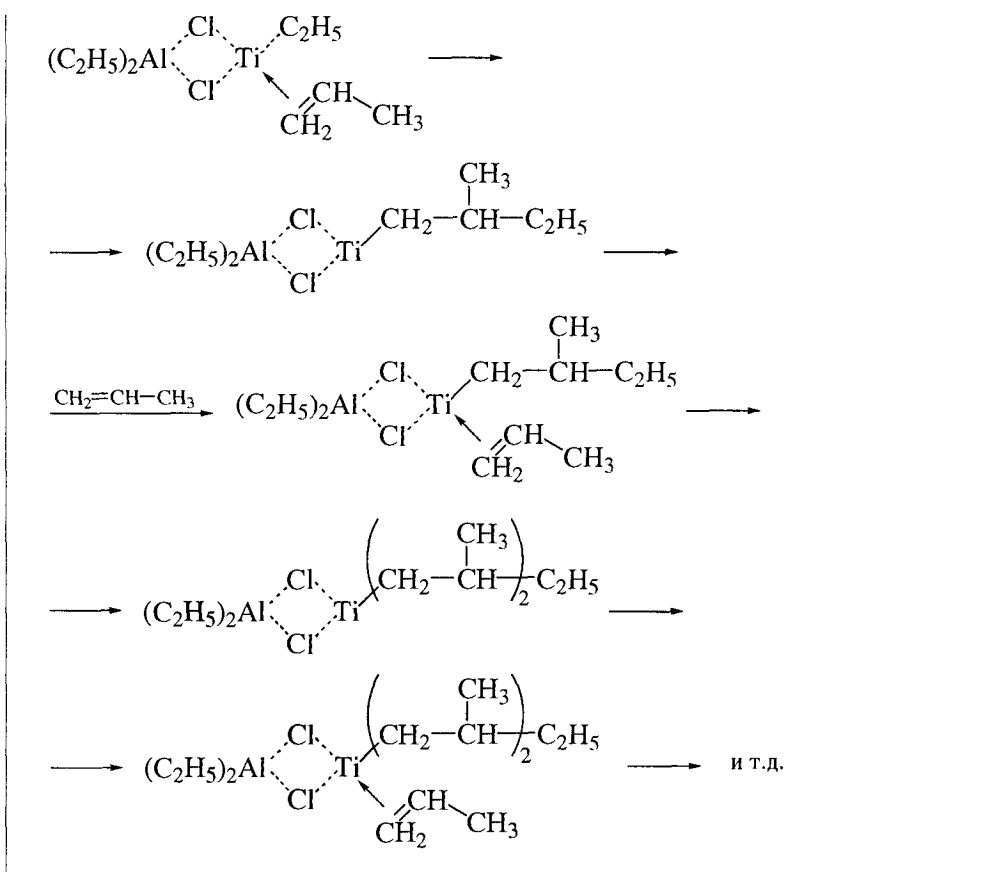
Важным преимуществом ионно-координационной полимеризации является стереоспецифичность: в ее ходе образуются **стереорегулярные (изотактические) полимеры**. Полимеры, полученные в этих условиях, отличаются высоким качеством. Полиэтилен низкого давления имеет более высокую плотность и температуру плавления по сравнению с полиэтиленом

высокого давления. В случае пропилена речь идет об образовании полимера, в котором все метильные группы расположены по одну сторону от основной полимерной цепи.



стереорегулярный полипропилен

Ключевой стадией процесса, определяющей стереоспецифичность ионно-координационной полимеризации, является внедрение координационно связанного алкена в σ -связь Ti-C:



Механизмы каталитического влияния комплексов переходных металлов рассматриваются также в разд. 15.2.2.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Этилен получают термической переработкой погонов нефти, его мировое производство достигает нескольких десятков миллионов тонн. Этилен – бесцветный газ со слабым запахом, незначительно растворим в воде, умеренно – в этаноле, хорошо – в диэтиловом эфире. Этилен служит важнейшим сырьевым источником основного органического синтеза. Его применяют для производства этиленгликоля, этиленоксида, этанола, акрилонитрила, диоксана, ацетальдегида, уксусной кислоты, стирола, пропионового альдегида, 1-пропанола, винилхлорида, винилацетата, дихлорэтана, полиэтилена. Т. самовоспл. 540 °С. Обладает слабым наркотическим действием. ПДК 50 мг/м³.

Пропилен получают совместно с этиленом при пиролизе и крекинге нефтяного сырья различных видов. Пропилен – бесцветный газ со слабым запахом. Мало растворим в воде, хорошо – в этаноле и уксусной кислоте. Пропилен служит сырьем для получения 2-пропанола, ацетона, кумола, акрилонитрила, глицерина, изопрена, полипропилена.

н-Бутены выделяют из бутан-бутиленовой фракции продуктов крекинга нефтяных погонов, получают дегидрированием н-бутана. н-Бутены – бесцветные газы, плохо растворяются в воде, растворяются в органических растворителях. Применяют для получения 1,3-бутадиена, малеинового ангидрида, метилэтилкетона. Обладают наркотическим действием. ПДК 1-бутена 50 мг/м³, 2-бутена 150 мг/м³.

Изобутилен получают гидратацией C₄-фракции продуктов крекинга нефтяных погонов с последующей дегидратацией, а также дегидрированием изобутана. Применяют для получения полиизобутилена, бутилкаучука, изопрена, диизобутилена. ПДК 100 мг/м³.

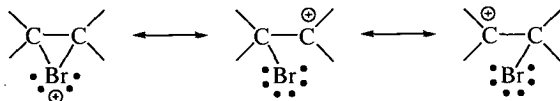
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Алкены – ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n}.

анти-Присоединение – присоединение фрагментов реагента с противоположных сторон π-связи.

Атактический полимер – полимер, в котором заместители расположены беспорядочно по обе стороны основной полимерной цепи; нестереорегулярный полимер.

Бромония ион – катион циклического строения, имеющий положительный заряд на атоме брома. Ион бромония можно рассматривать как одну из резонансных структур катиона, образующегося в процессе присоединения брома к алкенам. Структура бромониевого иона наиболее устойчива, поскольку в ней каждый атом имеет по восемь внешних электронов.



Е- и Z-Изомеры алкенов – стереоизомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи.

Е-Изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи.

Z-Изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи.

Изоактический полимер – полимер, в котором заместители расположены по одну сторону полимерной цепи; стереорегулярный полимер.

Карбен – частица, содержащая нейтральный двухвалентный атом углерода, имеющий только шесть валентных электронов: НЭП и четыре электрона, которые участвуют в образовании двух ковалентных связей. В синглетном состоянии карбена на атоме углерода есть вакантная орбиталь. Карбены могут проявлять свойства как оснований, так и кислот Льюиса.

Правило Зайцева – в реакциях элиминирования галогеналканов и спиртов протон отщепляется преимущественно от наименее гидrogenизированного атома углерода.

Правило Марковникова – в реакциях электрофильного присоединения алкенов протон реагента преимущественно присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

син-Присоединение – присоединение фрагментов реагента с одной и той же стороны π-связи.

Стереоспецифичная реакция – реакция, в которой исходные соединения, различающиеся только конфигурацией, превращаются в стереоизомерные продукты. Согласно этому определению, *стереоспецифичный процесс* обязательно является и *стереоселективным* (определение стереоселективности см. в разделе «Основные термины» к гл. 4), однако не все стереоселективные процессы *стереоспецифичны*.

Электрофильное присоединение – реакции присоединения, в которых в скоростьлимитирующей стадии атакующей частицей является электрофил.

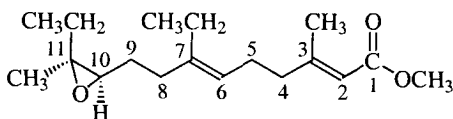
Эффект Хараши – присоединение HBr несимметричными алкенами в присутствии пероксидов против правила Марковникова.

ЗАДАЧИ

Задача 5.1. Напишите структурную формулу (2Z,6E)-7-метил-3-этил-2,6-декадиен-1-ола.

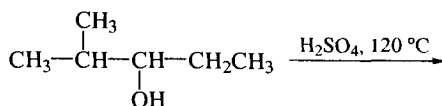
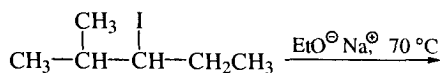
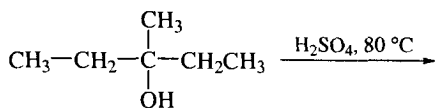
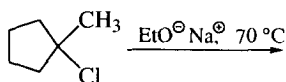
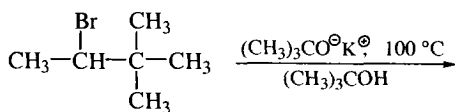
Задача 5.2. Напишите структурную формулу (E)-9-оксо-2-деценовой кислоты.

Задача 5.3. Ниже показана структурная формула гормона роста мотыля *Secoripia moth*.



Определите конфигурацию хиральных центров и двойных связей в его молекуле.

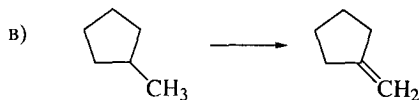
Задача 5.4. Завершите следующие реакции. Объясните состав их продуктов. Назовите исходные соединения и продукты реакции.



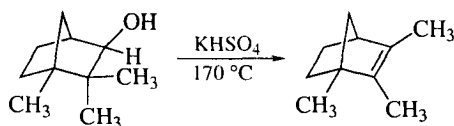
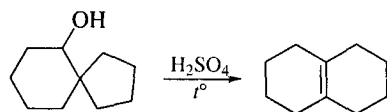
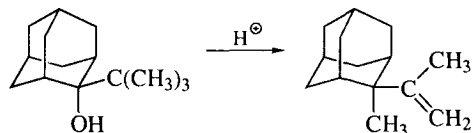
Задача 5.5. Предложите оптимальные пути получения следующих алкенов:

а) 1-бутена из 1-бутанола;

б) 2-метилпропена из изобутана;



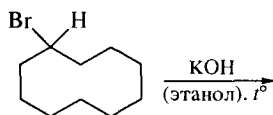
Задача 5.6. Напишите механизмы следующих превращений:



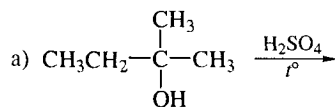
Задача 5.7. Соединение **I** (C_4H_{10}) дает при монохлорировании (при облучении) два различных монохлорида. При обработке каждого монохлорида $(CH_3)_3CO^{\ominus}K^{\oplus}$ в диметилсульфоксиде образуется соединение **II** как единственный продукт. Напишите структуры исходного соединения **I**, двух монохлоридов и соединения **II**.

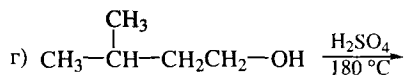
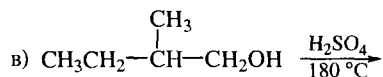
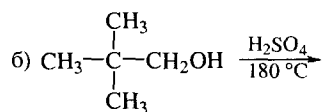
Задача 5.8. Соединение **I** (C_6H_{14}) дает при фотохимическом хлорировании три различных монохлорида. Один из монохлоридов инертен к элиминированию. Два других дают один и тот же алкен **II** (C_6H_{12}) при нагревании с $(CH_3)_3CO^{\ominus}K^{\oplus} - (CH_3)_3COH$. Напишите структуры соединений **I**, **II** и трех монохлоридов.

Задача 5.9. Напишите структуры циклодеценов, которые могут образоваться при дегидробромировании бромциклодекана. Какой изомер будет преобладающим?

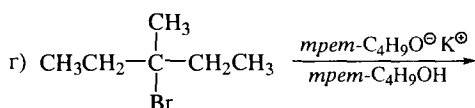
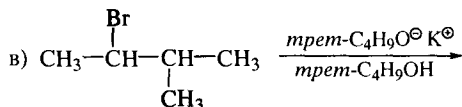
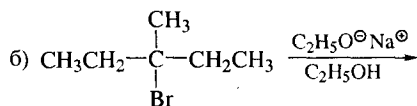
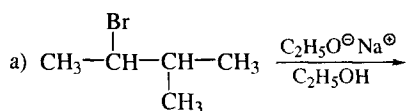


Задача 5.10. Завершите следующие реакции. Назовите исходные соединения и продукты реакций. Предскажите изомерный состав. Дайте объяснения.

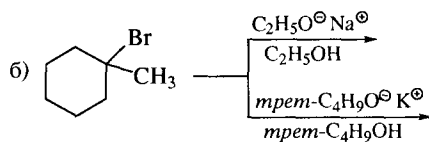
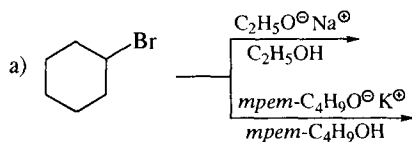




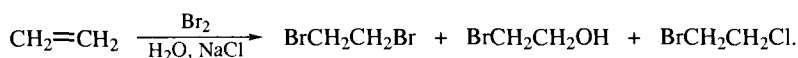
Задача 5.11. Завершите следующие реакции. Назовите исходные соединения и продукты реакций. Укажите преобладающий продукт. Дайте объяснения.



Задача 5.12. Завершите следующие реакции. Назовите их продукты. Предскажите изомерный состав. Дайте объяснения.



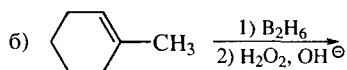
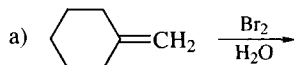
Задача 5.13. Дайте механизм образования следующих продуктов:



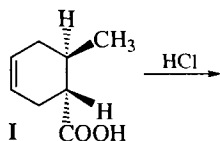
Задача 5.14. Припишите каждому алкену соответствующую теплоту сгорания. Теплоты сгорания (ккал/моль): 1264,9; 1113,4; 1111,4; 1108,6; 1107,1.

- а) 1-гептен; г) (Z)-4,4-диметил-2-пентен;
 б) 2,4-диметил-1-пентен; д) 2,4,4-триметил-2-пентен.
 в) 2,4-диметил-2-пентен;

Задача 5.15. Завершите следующие реакции. Определите конфигурации хиральных центров. Дайте названия исходных соединений и продуктов реакций по номенклатуре ИЮПАК.



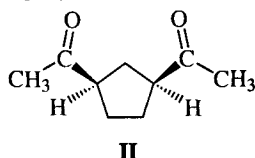
Задача 5.16. Производное циклогексена **I** в реакции с HCl дает смесь изомеров. Изобразите продукты реакции. Дайте названия, укажите конфигурацию.



Задача 5.17. Будучи нагрето с раствором $\text{EtO}^-\text{Na}^+-\text{EtOH}$, соединение **A** ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$) дает смесь двух алкенов: **B** (преобладает) и **B** (примесь, C_7H_{14}). Из обоих алкенов при гидрировании образуется 3-этилпентан. Укажите структурные формулы соединений **A**, **B** и **B**.

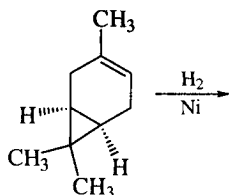
Задача 5.18. Реакция 3,3-диметил-1-бутена с HI дает два соединения – **A** и **B** ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$) – в соотношении 9:1. Соединение **A** при нагревании с KOH в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ превращается в единственный алкен **B**, а соединение **B** в тех же условиях – в смесь двух алкенов **Г** и **Д**. Напишите структурные формулы соединений **A–Д**.

Задача 5.19. При озонировании углеводорода **I** (C_9H_{14}) и последующем гидролизе озонида образуется дикетон **II**. Какова структура углеводорода **I**?

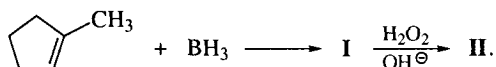


Задача 5.20. Каталитическое гидрирование 1,4-диметилциклопентена дает смесь двух продуктов. Каково их строение?

Задача 5.21. Гидрирование 3-карена над никелем Ренея теоретически может дать два стереоизомера. Напишите их структуры. В действительности образуется лишь один. Какой?



Задача 5.22. Завершите реакции. Назовите соединения I и II по номенклатуре ИЮПАК с указанием конфигурации по *R,S*-номенклатуре.

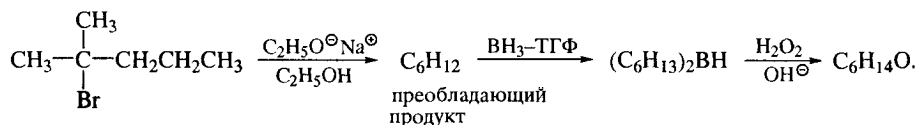


Задача 5.23. Среди продуктов, образующихся при разложении пероксида трихлорацетила в присутствии изобутена, обнаружены хлороформ и 2-метил-4,4,4-трихлорбутен. Дайте объяснение. Напишите соответствующие реакции.

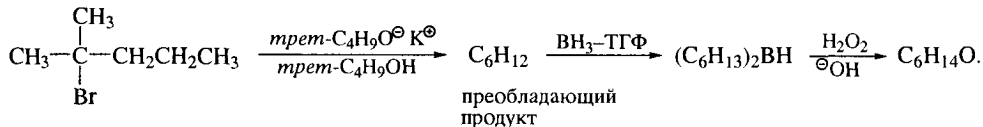
Задача 5.24. Преимущественным стереохимическим путем радикального присоединения HBr к 4-*трет*-бутил-2-хлорциклогексену является *анти*-присоединение. Дайте структурную формулу продукта реакции. Определите конфигурацию хиральных центров по *R,S*-номенклатуре. Дайте полное название продукта по номенклатуре ИЮПАК.

Задача 5.25. Назовите продукт, который преимущественно образуется при радикальном бромировании 2-гептена. Укажите другие продукты.

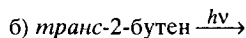
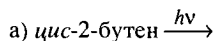
Задача 5.26. Завершите реакции. Изобразите структуры промежуточных и конечного продуктов.

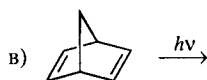


Задача 5.27. Завершите реакции. Изобразите структуры промежуточных и конечного продуктов.

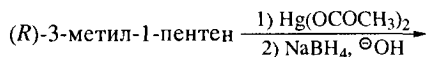


Задача 5.28. Завершите реакции. Изобразите строение их продуктов.



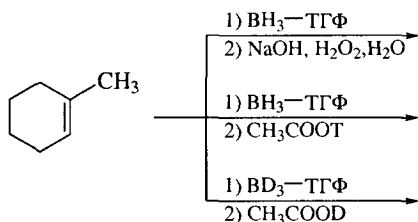


Задача 5.29. Завершите реакцию. Обратите внимание на состав образующихся продуктов.

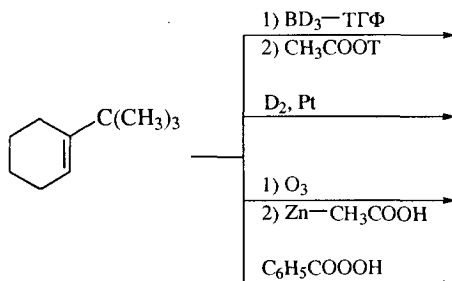


Дайте объяснение. Установите конфигурацию хиральных центров в продуктах реакции.

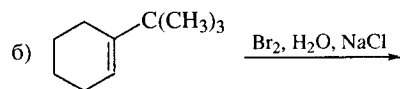
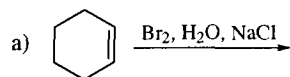
Задача 5.30. Завершите реакции. Установите конфигурацию хиральных центров. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.



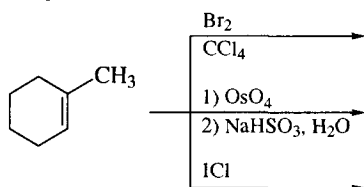
Задача 5.31. Завершите реакции. Изобразите наиболее устойчивую конформацию продукта каждой реакции.



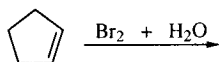
Задача 5.32. Завершите реакции. Объясните состав продуктов. Определите конфигурацию хиральных центров в продуктах реакций. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.



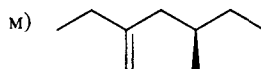
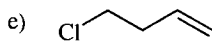
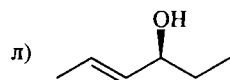
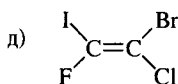
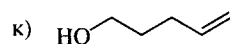
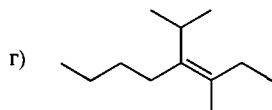
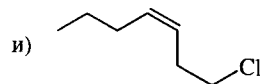
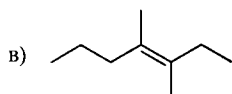
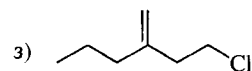
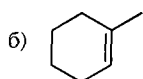
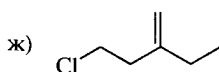
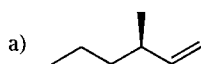
Задача 5.33. Завершите реакции. Определите конфигурацию хиральных центров в продуктах реакции.



Задача 5.34. Завершите реакцию. Установите конфигурацию и назовите преобладающий продукт реакции. Обладает ли он оптической активностью?



Задача 5.35. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК. Если необходимо, примените *E,Z*- и *R,S*-номенклатуры.



Задача 5.36. Изобразите строение продукта(ов), преимущественно образующихся при обработке циклогексена следующими реагентами:

а) H_2 , Pd/C

б) Cl_2 , CCl_4

в) 1) B_2H_6 ; 2) H_2O_2 , ^-OH

г) 1) O_3 ; 2) Zn , CH_3COOH

д) HBr , пероксиды

е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$, CHCl_3

ж) CH_2I_2 , Zn (Cu), эфир

з) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$

и) 1) OsO_4 ; 2) NaHSO_3 , H_2O

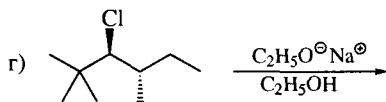
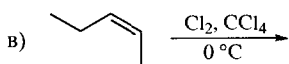
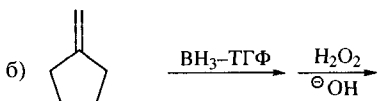
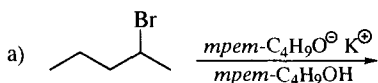
к) 1) $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$; 2) NaBH_4

л) HBr

м) Br_2 (раствор в CH_3OH)

н) CHBr_3 , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{K}^+$, *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

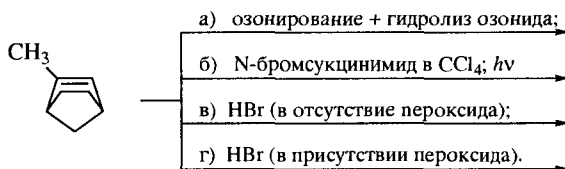
Задача 5.37. Какой продукт преимущественно образуется в следующих реакциях. Назовите его по номенклатуре ИЮПАК. Установите конфигурацию, где это возможно.



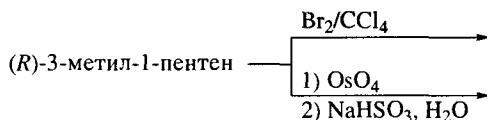
Задача 5.38. 1-Бутен, *цис*-2-бутен и *транс*-2-бутен реагируют с HCl с образованием одного и того же промежуточного продукта. Назовите его. Расположите указанные бутены в порядке возрастания их активности в реакции с HCl.

Задача 5.39. Какие стереоизомеры образуются при обработке *цис*-1-хлор-2-метилциклопентана *трет*-бутоксидом калия в *трет*-бутиловом спирте? Обладают ли они оптической активностью?

Задача 5.40. Завершите следующие реакции:



Задача 5.41. Завершите следующие реакции. Дайте их механизмы. Определите конфигурацию хиральных центров в продуктах реакций. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.

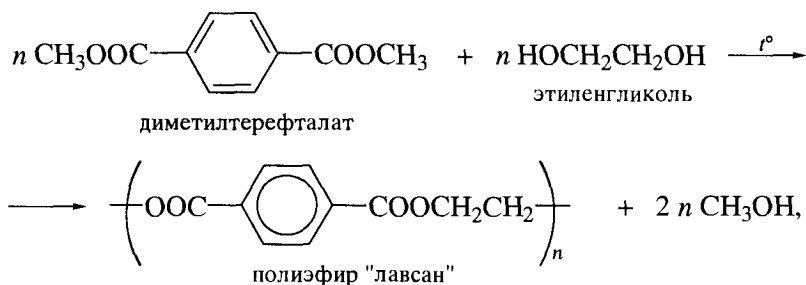


5.5. БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

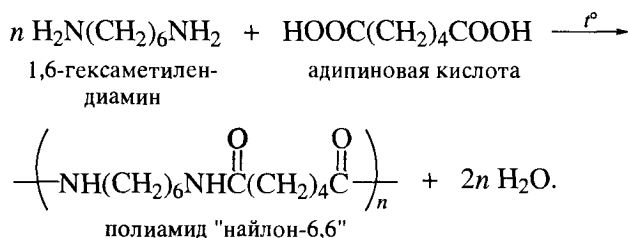
Выше мы узнали, как получают самые распространенные полимеры: полиэтилен, полипропилен, тефлон. Тот же процесс полимеризации применяют и для получения полистирола.

В гл. 20 мы познакомимся с реакциями, которые позволяют получать полимерные материалы принципиально другим способом – на основе процесса *поликонденсации*. При этом образуются *конденсационные полимеры* (см. разд. 20.4.4). Наиболее распространенные из них:

*полиэфир*ы



*полиамид*ы



Суммарный объем производства полимерных материалов во всем мире достигает многих десятков миллионов тонн. Свойства полимеров весьма разнообразны и определяются их областью применения. На основе полипропилена и ароматических полиамидов, например, созданы ценные конструкционные материалы, устойчивые к различным воздействиям. Эти материалы с успехом применяют, в частности, в строительстве и машиностроении.

Однако не во всех областях требуются очень прочные и устойчивые к различным воздействиям полимеры. К таким областям относится, например, изготовление тары различного рода: мешки, пакеты, бутылки и т. д. Срок службы таких полимерных изделий невелик, вследствие чего многие миллионы тонн полиэтилена, полипропилена и других материалов ежегодно попадают на свалки. Эти материалы не гниют в почве и устойчивы к атмосферным воздействиям, так как в соответствующих организмах (грибы,

ПМК обладают эластичностью, пригодны для изготовления тары, в том числе для пищевых продуктов, так как защищают упакованный товар от запахов и загрязнений. Полагают, что ПМК может оказаться особенно перспективной для изготовления синтетических ковров, поскольку пригодна для изготовления как лицевой стороны, так и основы ковра.

Разработан новый метод производства полимолочной кислоты. По этому методу синтетический полимерный материал впервые производят из ежегодно возобновляемого растительного сырья – углеводов кукурузы. Процесс начинается с ферментативного расщепления декстрозы до молочной кислоты. Полученную кислоту очищают и конденсируют в непрерывном процессе до низкомолекулярного полимера (с молекулярной массой ~5000). Этот полимер деполимеризуется в расплаве в присутствии октаноата олова как катализатора. Полученные стереоизомерные лактиды разделяют, выделяя *L*-лактид в качестве преобладающего компонента, и полимеризуют. Варьируя содержание *D*-лактида, контролируют физические свойства высокомолекулярного полимера (молекулярная масса от 60 000 до 150 000). С учетом возврата молочной кислоты и лактида выход полимера, в целом, не ниже 90%.

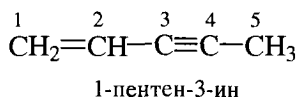
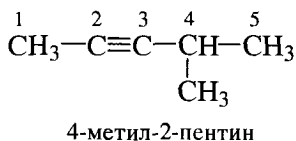
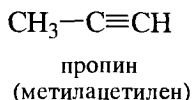
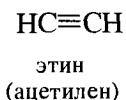
Успехи в производстве биоразлагаемых полимеров пока невелики. В любом случае они пока еще несопоставимы с глобальным характером экологических проблем, которые создают в окружающей среде современные полимеры. Первые результаты указывают, однако, что химики находятся на верном пути к их решению.

Глава 6. АЛКИНЫ

Ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь $C\equiv C$ и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} , называют *алкинами*.

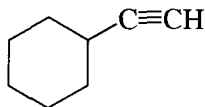
6.1. НОМЕНКЛАТУРА

По номенклатуре ИЮПАК названия алкинов образуют заменой окончания **-ан** в названиях соответствующих алканов на **-ин**. Положение тройной связи указывают цифрой аналогично тому, как это делают в алкенах. При наличии в молекуле двойной и тройной связей двойная связь имеет меньший номер. Ниже показаны примеры названий по номенклатуре ИЮПАК (тривиальные названия даны в скобках).



Тройная связь может быть **концевой** (*терминальной*, например, в пропине) или **«внутренней»** (например, в 4-метил-2-пентине и в 1-пентен-3-ине).

Если при составлении названия группу $-C\equiv CH$ рассматривают в качестве заместителя, ее называют **этинилом**.

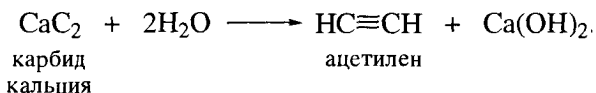
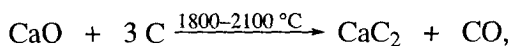


этинилциклогексан

6.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

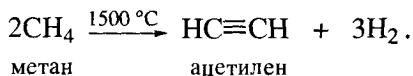
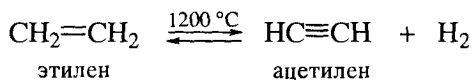
Карбидный метод получения ацетилена

Ацетилен впервые карбидным методом был получен немецким химиком Ф. Вёлером в 1862 г. Его широкое применение, в том числе в качестве сырья в органическом синтезе, стало возможным в последней декаде XIX в., после внедрения карбидного метода в промышленное производство. И до настоящего времени этот метод является одним из промышленных источников ацетилена:

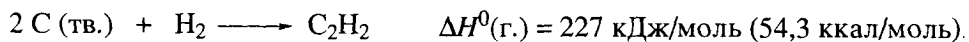


Пиролиз этилена и метана

Пиролиз и этилена, и метана при очень высокой температуре ведет к получению ацетилена. В этих условиях ацетилен термодинамически нестабилен, поэтому пиролиз проводят при очень коротких интервалах времени (сотые доли секунды).



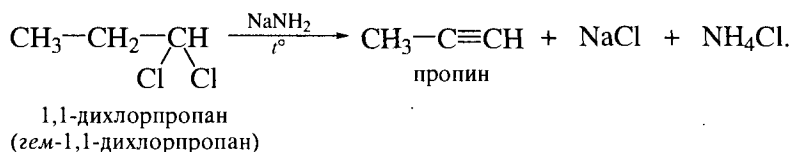
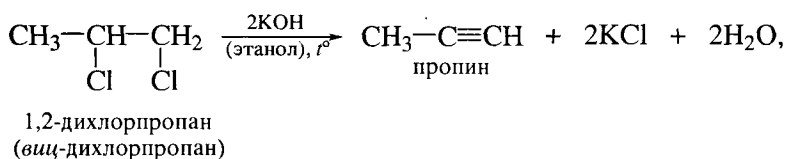
Термодинамическая нестабильность ацетилена следует из высокого положительного значения теплоты его образования из элементов.



Это свойство создает определенные трудности при хранении ацетилена и работе с ним. Указанные трудности преодолевают следующим образом. Ацетилен легко сжижается и в сжиженном виде обладает очень высокой растворимостью в ацетоне. Раствор ацетилена в ацетоне хранят в баллонах, заполненных пемзой, что предотвращает возможность взрыва.

Дегидрогалогенирование дигалогенидов и галогеналкенов

Дегидрогалогенирование как вицинальных, так и геминальных дигалогенидов применяют в лабораторной практике для получения алкинов.



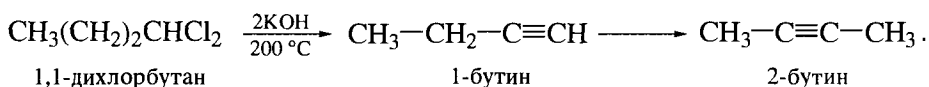
В присутствии спиртовой щелочи реакция дегидрогалогенирования идет в две стадии.



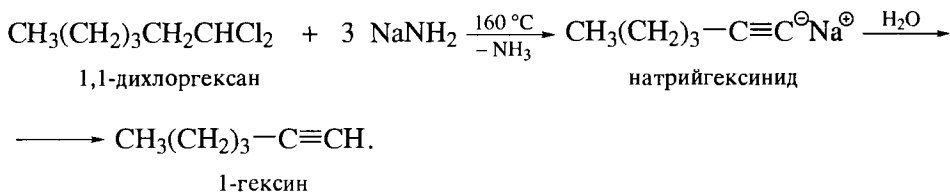
При умеренных температурах (70–80 °С) реакция останавливается на стадии получения винилгалогенида. Если реакция протекает в жестких условиях (150–200 °С), конечным продуктом является алкин. Дегидрогалогенирование арилгалогеналкенов идет значительно легче. В этом случае, как правило, достаточно нагревания при температуре кипения соответствующего спирта.

Фенилацетилен. К раствору едкого кали (240 г; 4,3 моль) в метиловом спирте (240 мл) прибавляют при перемешивании небольшими порциями в течение 1,5 ч 1,2-дибром-1-фенилэтан (264 г; 1 моль). Смесь кипятят в течение 30 мин при перемешивании, после чего выливают в воду. Масло отделяют, сушат и перегоняют, т.кип. 141–143 °С. Выход продукта 67 г (66% от теоретического).

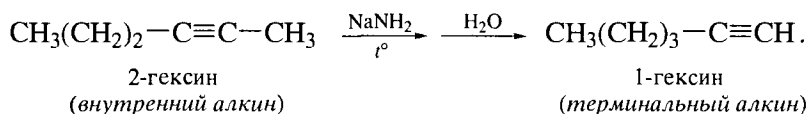
При дегидрогалогенировании дигалогеналканов нередко происходит миграция тройной связи из терминального положения внутрь цепи (подробнее об изомеризации алкинов см. в разд. 6.4.4).



Такие осложнения не наблюдаются при применении суспензии амида натрия в минеральном масле в качестве основания.



Более того, амид натрия может даже применяться для изомеризации внутренних алкинов в терминальные.



О получении гомологов ацетилена и их изомеризации см. также в разд. 6.4.

6.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

6.3.1. Физические свойства

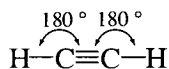
Физические свойства алкинов подобны свойствам соответствующих алкенов. Низшие алкины – газы, не обладающие ни цветом, ни запахом. Они имеют более высокие температуры кипения, чем алкены. Алкины с концевой тройной связью кипят ниже, чем изомеры с внутренней тройной связью (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Физические свойства алкинов

Соединение	Формула	Т.пл., °C	Т.кип., °C
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-81,8	-84
Пропин	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-101,5	-23,2
1-Бутин	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-125,9	8,1
2-Бутин	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32,3	27,0
1-Пентин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-90,0	39,3
1-Гексин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-132,4	71,4
3,3-Диметил-1-бутин	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	-78,2	37,7
1-Октин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	-79,6	126,2
1-Децин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}\equiv\text{CH}$	-40,0	182,2

6.3.2. Пространственное и электронное строение

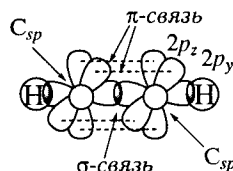
Пространственное и электронное строение алкинов рассмотрим ниже на примере ацетилена. Молекула ацетилена линейна. Длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ равна 0,120 нм. Длина $\text{C}-\text{H}$ -связи меньше, чем в этилене и этане и равна 0,106 нм.



Геометрические параметры молекулы ацетилена соответствуют его электронной структуре, показанной ниже в терминах теории Льюиса и гибридизации атомных орбиталей.



в терминах правила октетов



в терминах концепции
гибридизации АО

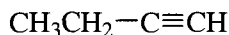
σ -Связь между атомами углерода в молекуле ацетилена возникает при перекрывании sp -орбиталей. Негибридизованные $2p_z$ - и $2p_y$ -орбитали атомов углерода образуют две π -связи, ориентированные во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Согласно электронной структуре, уменьшение длин связей в молекуле ацетилена объясняется повышенным s -характером атомных орбиталей углерода в этой молекуле. Поскольку атомы углерода, образующие тройную связь, находятся в состоянии sp -гибридизации, s -характер их орбиталей достигает 50% (против 25% в молекулах алканов).

sp -Гибридизованный атом углерода значительно более электроотрицателен, чем углеродные атомы в состоянии sp^3 -гибридизации.

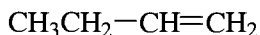
Тип гибридизации	Электроотрицательность углерода
sp^3	2,5
sp^2	2,8
sp	3,1

Поэтому гомологи ацетилена с концевой тройной связью имеют отличные от нуля дипольные моменты.



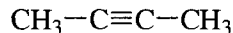
1-бутин

$$\mu = 0,80 \text{ D}$$



1-бутен

$$\mu = 0,30 \text{ D}$$

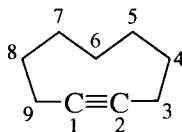


2-бутин

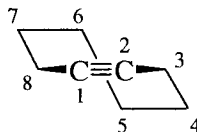
$$\mu = 0 \text{ D}$$

Следует отметить также некоторые особенности строения циклоалкинов. Включение линейного фрагмента $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ в цикл без видимых пространственных напряжений возможно лишь в больших циклах.

Первым стабильным из средних циклоалкинов является циклононин, в котором угол $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3$ составляет 160° .



циклононин



циклооктин

В циклооктине этот угол равен 155° . Хотя это соединение было выделено в индивидуальном виде и изучено при комнатной температуре, оно неустойчиво при хранении.

Еще менее устойчив циклогептин, полимеризующийся сразу после получения. Циклогексин и циклопентин, возможно, образуются в качестве интермедиатов в определенных реакциях, однако они крайне неустойчивы для изучения.

6.4. РЕАКЦИИ

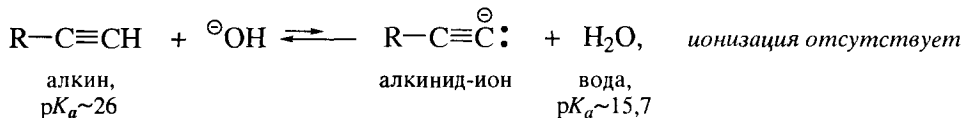
6.4.1. Кислотность алкинов и нуклеофильные свойства ацетиленидов

Алкины, имеющие атомы водорода при *sp*-гибридизованном атоме углерода (концевая тройная связь), являются СН-кислотами, причем более сильными, чем алкены, алканы и аммиак, но более слабыми, чем, например, вода и спирты. Соответствующие значения pK_a сравниваются ниже.

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен	44	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ этанол	15,9
NH_3 аммиак	33	CH_3COOH уксусная кислота	4,76
$\text{HC}\equiv\text{CH}$ ацетилен	25		

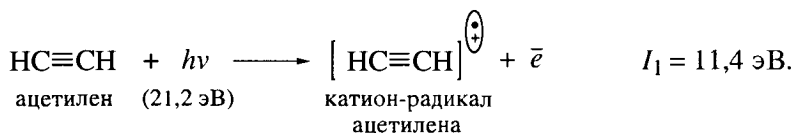
Причина более высокой кислотности алкинов по сравнению с алкенами и алканами заключается в большей устойчивости соответствующего карб-аниона вследствие уже отмеченного выше роста электроотрицательности углеродного атома при изменении его гибридизации от sp^3 - к sp^2 - и sp -.

Несмотря на повышенную кислотность алкинов, не каждое сильное основание способно их ионизировать. К такой ионизации не способен, в частности, гидроксид-ион.

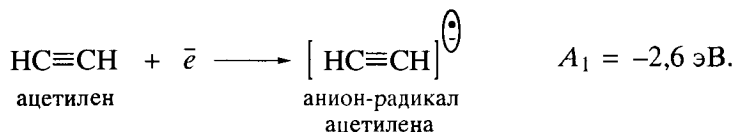


При действии очень сильных оснований алкины, имеющие концевую тройную связь, полностью ионизируются и образуют соли, которые называют **ацетиленидами**. Например, при пропускании над металлическим натрием, нагретым до 150°C , ацетилен превращается в натрийацетиленид.

потенциал ионизации этилена заметно ниже и равен 10,5 эВ).



Анион-радикал ацетилена образуется при бомбардировке его молекул электронами в газовой фазе, в глубоком вакууме, причем первое значение электронного сродства оценивается величиной -2,6 эВ.



На рис. 6.1 сравниваются энергии граничных МО этана, этилена и ацетилена. Как видно, уровни электронной энергии ацетилена смещены симметрично относительно аналогичных уровней этилена: ВЗМО на 0,9 эВ ниже по энергии, а НСМО на 0,82 эВ выше. Указанные смещения соответствуют снижению доступности как высшего занятого, так и низшего свободного электронных уровней ацетилена по сравнению с этиленом.

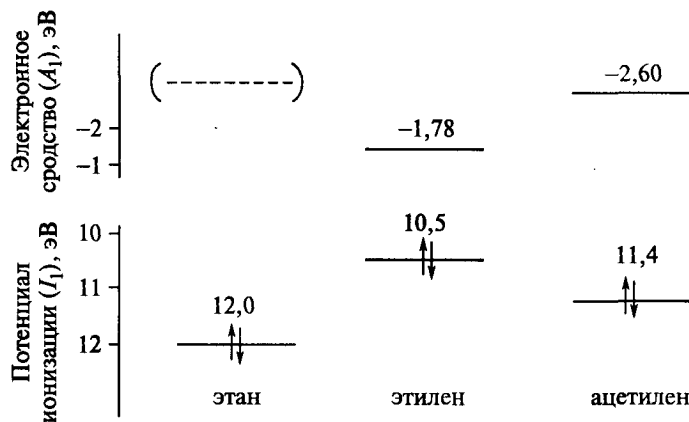


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей в этане, этилене и ацетилене

Значение A_1 этана не измерено

Данные I_1 и A_1 позволяют рассчитать параметр η – «жесткость» электронной структуры ацетилена.

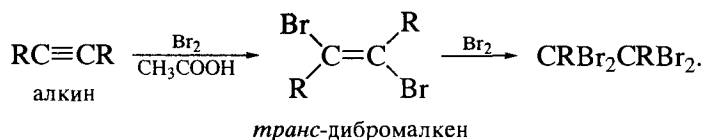
$$\eta = (11,4 + 2,6)/2 = 7,0 \text{ эВ.}$$

Вспомним, что для этилена значение η заметно ниже и равно 6,14 эВ. Ацетилен имеет, таким образом, более жесткую электронную структуру. Измеренные параметры электронной структуры однозначно указывают, что алкины должны обладать меньшей реакционной способностью, чем алкены. Именно такое соотношение скоростей реакций Ad_E алкинов и алкенов наблюдается на практике.

6.4.3. Электрофильное присоединение

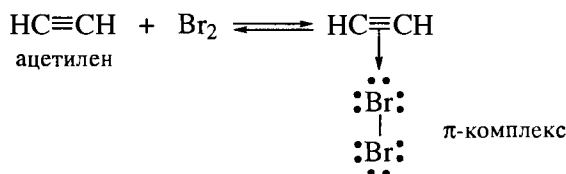
Галогенирование

Электрофильное присоединение галогенов (Ad_E) по тройной связи идет как *анти-присоединение* и в общих чертах аналогично присоединению галогенов к алкенам. Например, бромирование алкинов, как и алкенов, можно проводить в уксусной кислоте.

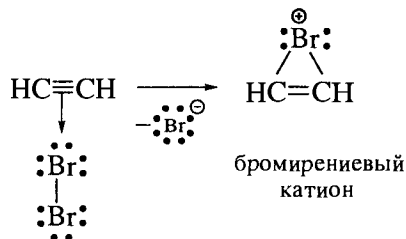


Механизм реакции присоединения брома к ацетилену приведен ниже.

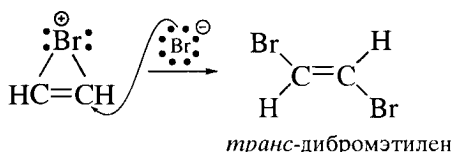
Стадия 1 – образование π -комплекса:



Стадия 2 – перегруппировка π -комплекса в мостиковый бромирениевый катион. Эта стадия реакции протекает медленно и является скоростьлимитирующей.



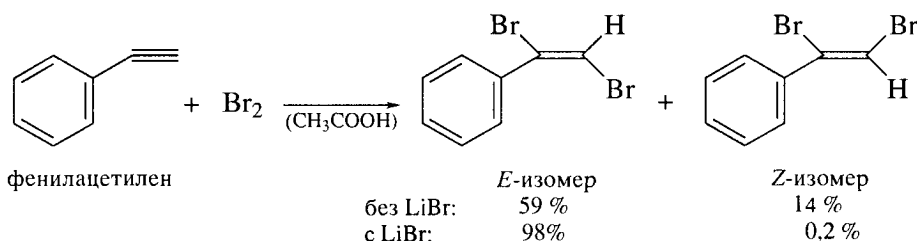
Стадия 3 – присоединение аниона брома к бромирениевому катиону. Атака бромид-ионом идет преимущественно со стороны, противоположной бром в этом ионе, что и определяет стереохимический результат реакции как *анти*-присоединение.



Присоединение брома к алкилацетиленам можно определить, таким образом, как реакцию, протекающую с *высокой стереоселективностью*.

Обратите внимание! По сравнению со стереоселективными реакциями Ad_E алкенов, которые являются в то же время и стереоспецифичными (см. разд. 5.4.1), аналогичные стереоселективные реакции алкинов не относятся к стереоспецифичным. Причина заключается в том, что различные стереоизомеры (*цис*- и *транс*-алкены) образуются из одного и того же алкина, который не может существовать в виде различных стереоизомеров относительно тройной связи.

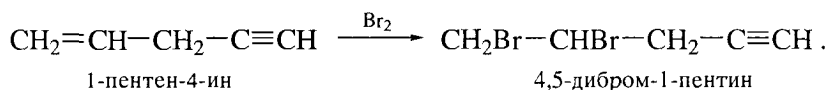
В противоположность бромированию реакция брома с фенилацетиленом идет со значительным вкладом *анти*-присоединения. Образование циклического интермедиата при этом маловероятно, так как промежуточно образующийся карбокатион стабилизируется за счет сопряжения с соседним бензольным кольцом. Содержание (*E*)-изомера резко возрастает при добавлении иона Br^- (механизм $Ad_E 3$).



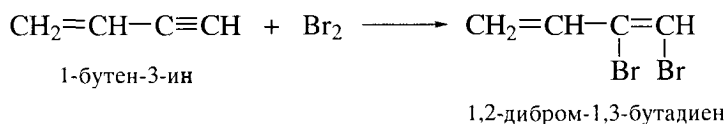
Присоединение галогена по двойной связи идет легче, чем по тройной связи. Кроме уже предложенного выше объяснения этот факт можно объяснить и заметно меньшей стабильностью положительно заряженного иона в форме как циклического галоирениевого иона, так и промежуточного винил-катиона.

Различие в реакционной способности алкенов и алкинов достаточно для возможности избирательного присоединения галогенов к углеводородам.

содержащим одновременно двойную и тройную связи.

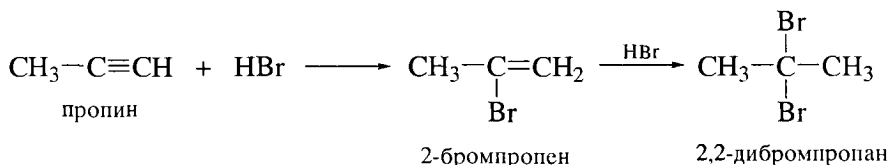


Вместе с тем при наличии сопряженных двойной и тройной связей присоединение галогена идет по тройной связи.



Гидрогалогенирование

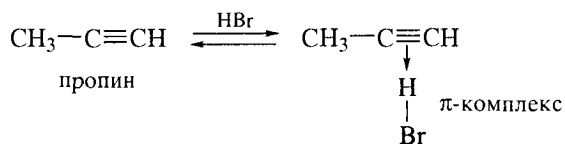
Алкины реагируют с HCl и HBr подобно алкенам. Галогеноводороды присоединяются к ацетиленовым углеводородам в две стадии по правилу Марковникова.



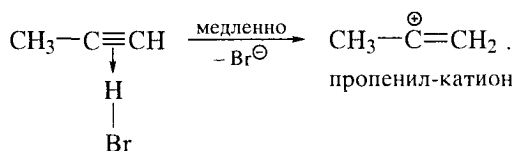
В общем, в таких реакциях реакционная способность алкина в 100–1000 раз ниже, чем таковая алкена. Тем не менее процесс может быть остановлен на стадии образования монобромиды, поскольку введение атома брома снижает активность двойной связи. Реакция протекает с промежуточным образованием пропенил-катиона.

Механизм реакции гидрогалогенирования алкинов приведен ниже.

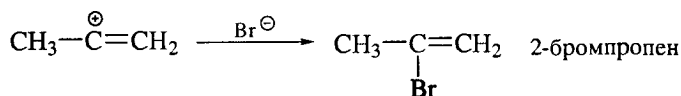
Стадия 1 – образование π-комплекса:



Стадия 2 – образование карбкатиона (скоростелимитирующая стадия):

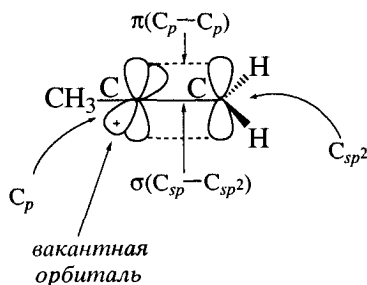


Стадия 3 – стабилизация карбкатиона взаимодействием с бромид-ионом:



Гидробромирование алкинов менее стереоселективно по сравнению с гидробромированием алкенов и сопровождается образованием аддуктов как *цис*-, так и *транс*-строения.

Пропенил-катион относится к числу катионов винильного типа. Такие катионы значительно менее стабильны, чем алкил-катионы. Одна из причин этого состоит в различии величин электроотрицательности C_{sp} - и C_{sp^2} -гибридизованных атомов углерода: локализация положительного заряда в винил-катионах на C_{sp} -атоме оказывается крайне невыгодной.

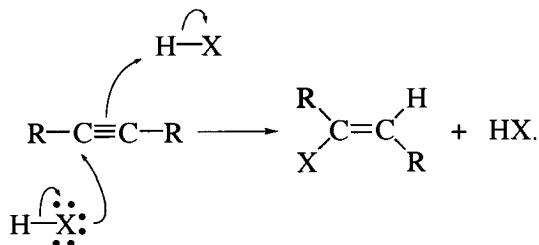


Поскольку катионы винильного типа значительно менее стабильны, чем алкил-катионы, их образование в ходе реакции гидрогалогенирования алкинов подвергается сомнению. Предложены и другие схемы механизма этой реакции.

В частности, найдено, что гидрогалогенирование алкинов следует кинетическому уравнению третьего порядка.

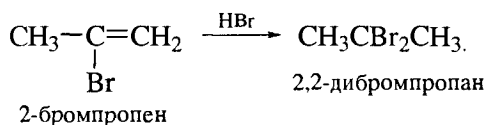
$$w = k[\text{алкин}][\text{HX}]^2.$$

В переходном состоянии одну молекулу алкина атакуют две молекулы HX соответственно схеме

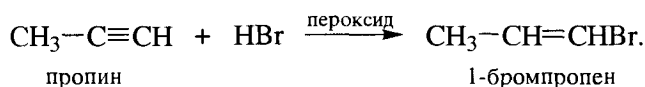


Как и в химии алкенов, этот механизм предложено обозначать Ad_E3 . Он не предполагает образования свободного катиона винильного типа, однако не исключает появления избыточного положительного заряда на C_2 -атоме исходного алкина, чем и объясняется соблюдение в ходе реакции правила Марковникова. Стереохимическим результатом является *анти*-присоединение с высокой стереоселективностью.

Взаимодействие образовавшегося бромалкена со второй молекулой бромоводорода идет далее по обычному для алкенов механизму.

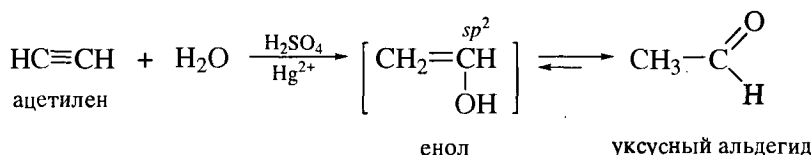


В присутствии пероксидов наблюдается *перекисный эффект Хараиша*. Реакция идет по радикальному механизму. Вследствие этого бромоводород присоединяется к алкину против правила Марковникова.



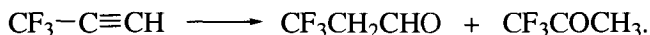
Гидратация. Реакция Кучерова

Алкины присоединяют воду в присутствии серной кислоты и солей ртути(II). Это превращение известно как *реакция Кучерова* (1881 г.).

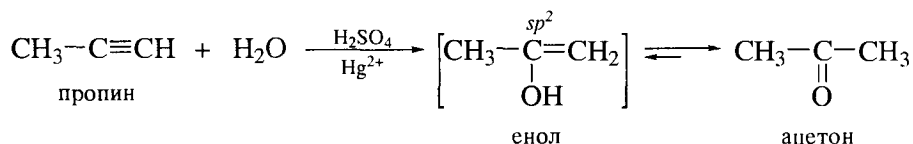


К гомологам ацетилена вода присоединяется по правилу Марковникова.

Продуктами гидратации гомологов ацетилена являются кетоны, и лишь сам ацетилен при гидратации дает альдегид, а именно ацетальдегид. Если заместителем при тройной связи выступает сильный акцептор электронов, то в ходе гидратации образуется смесь альдегида и кетона.



Полагают, что в реакции Кучерова на предкинетической стадии π -комплекс не образуется.



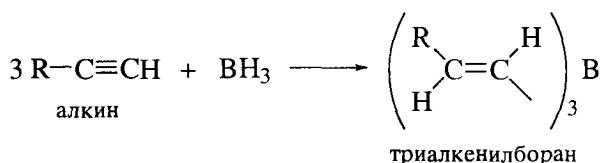
В качестве промежуточного продукта в этой реакции выступает ненасыщенный спирт – енол, быстро перегруппировывающийся в альдегид или кетон (карбонильное соединение).

Енол – ненасыщенный спирт, в котором гидроксигруппа связана с sp^2 -гибридизованным атомом углерода. Енолы являются крайне неустойчивыми промежуточными соединениями и очень быстро изомеризуются в соединения с карбонильной группой.

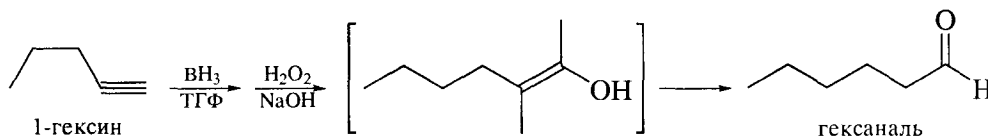
Взаимопревращения енола и соответствующего карбонильного соединения составляют суть **кет-енольного таутомерного равновесия**. **Таутомерным** называют **равновесие**, участники которого различаются положением атома водорода и кратной связи. Подробнее о кето-енольной таутомерии см. в разд. 19.1.5.

Гидроборирование

Гидроборирование алкинов позволяет получать целый ряд полезных соединений. Боран реагирует с алкинами при 0°C с образованием промежуточного триалкенилборана. Как и в реакциях с алкенами, атом бора присоединяется к концевому атому углерода.



Алкенилбораны подвергают затем окислительному расщеплению действием пероксида водорода в щелочной среде. Образующийся первоначально ненасыщенный спирт количественно перегруппировывается в соответствующий альдегид или кетон.



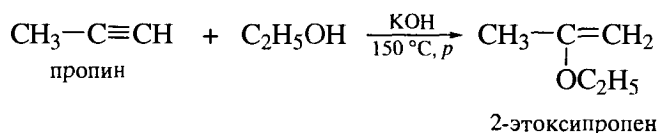
6.4.4. Нуклеофильное присоединение

В отличие от алкенов алкины могут вступать и в реакции нуклеофильного присоединения.

Нуклеофильным присоединением (реакции типа Ad_N) называют реакции присоединения, в скоростьлимитирующей стадии которых атакующей частицей является нуклеофил.

Реакция Фаворского

Примером нуклеофильного присоединения служит присоединение спиртов к алкинам в присутствии щелочей (*реакция Фаворского*, 1887 г.).

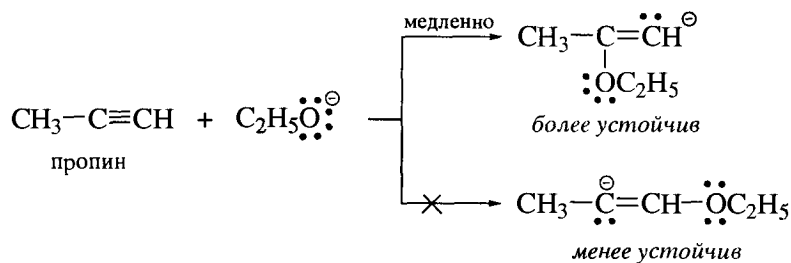


Механизм реакции Фаворского приведен ниже.

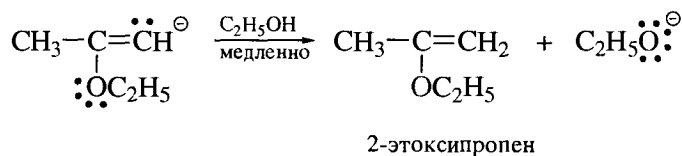
Стадия 1 – образование сильного нуклеофила в кислотно-основной реакции:



Стадия 2 – присоединение сильного нуклеофила к алкину с образованием карбаниона (скоростьлимитирующая стадия):



Стадия 3 – стабилизация карбаниона путем отрыва протона от молекулы спирта и регенерация алкоксид-иона:

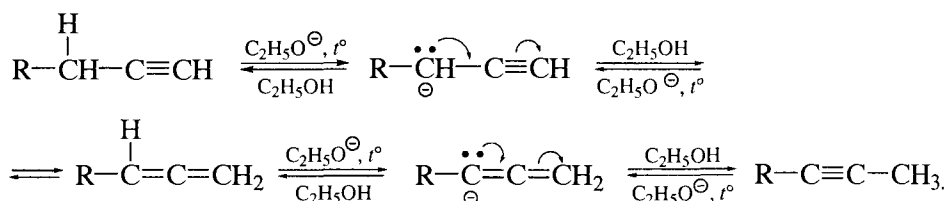


Обратите внимание! Этоксид-ион присоединяется к C_2 -атому пропина, т. е. по правилу Марковникова. Такое направление реакции дает более стабильный промежуточный карбанион, поскольку в нем электронодонорная метильная группа не связана с отрицательно заряженным атомом углерода.

Взаимодействие алкина со стабильным алкоксид-ионом с образованием менее стабильного и более основного аниона винильного типа может показаться, на первый взгляд, удивительным. Однако указанное взаимодействие сопровождается образованием сильной (а следовательно, энергетически выгодной) связи $C-O$ при разрыве относительно слабой тройной связи. Кроме того, способность алкинов взаимодействовать с нуклеофильными реагентами объясняется повышенной электроотрицательностью атома углерода, находящегося в состоянии sp -гибридизации.

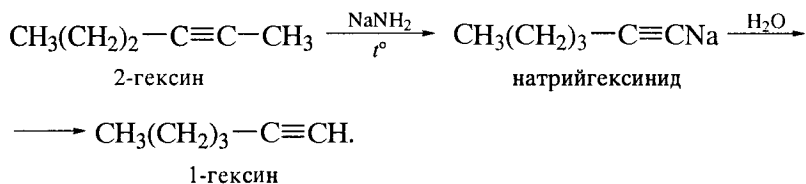
Изомеризация алкинов, катализируемая сильными основаниями

В разделе, посвященном взаимодействию алкинов с нуклеофилами, уместно остановиться подробнее на процессах изомеризации алкинов, катализируемых сильными основаниями. Эти превращения также подробно были изучены **А.Е. Фаворским** (1887 г.). Он установил, что изомеризация терминального алкина в алкин с внутренней тройной связью (термодинамически более стабильный) при $170^\circ C$ в присутствии спиртовой щелочи идет с промежуточным образованием аллена (о строении и некоторых свойствах алленов см. в разд. 7.1).

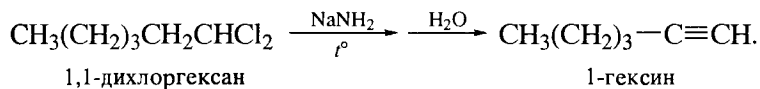


Поскольку все стадии этого превращения обратимы, состав его продуктов подчиняется *термодинамическому контролю*.

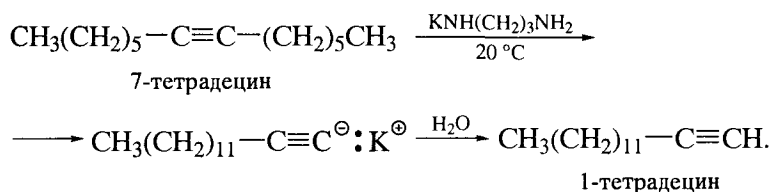
Возможна и обратная изомеризация алкина с внутренней тройной связью в терминальный алкин. В основе одной из наиболее распространенных методик такой изомеризации лежит применение в качестве основания суспензии амида натрия в минеральном масле при $120-160^\circ C$. Алкины с неконцевой тройной связью под действием амида натрия в этих условиях быстро и практически необратимо превращаются в Na -соли терминальных алкинов. Натрийалкиниды нерастворимы в минеральном масле и выводятся поэтому из сферы реакции.



Применение амида натрия обеспечивает получение терминальных алкинов и в реакциях дегидрогалогенирования.

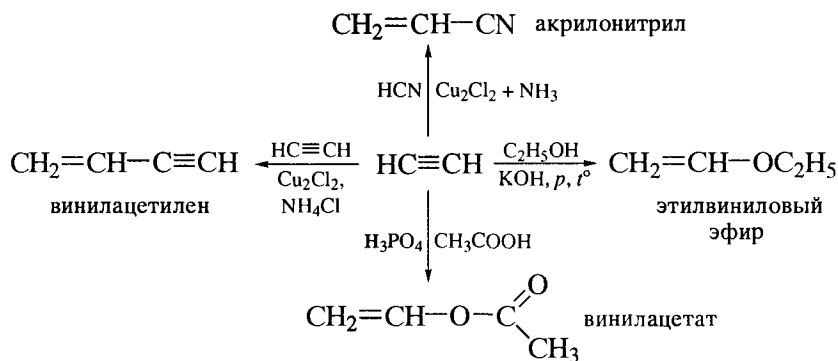


Получение и изомеризация алкина, содержащего внутреннюю тройную связь, в терминальный алкин протекают в еще более мягких условиях (при 20 °С) при применении замещенных амидов щелочных металлов.



Винилирование

Подводя итог обсуждению реакций присоединения по тройной связи, легко видеть, что как электрофильные, так и нуклеофильные реагенты присоединяются, например к ацетилену, с образованием соединений общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$. Такие реакции носят название «**реакции винилирования**».

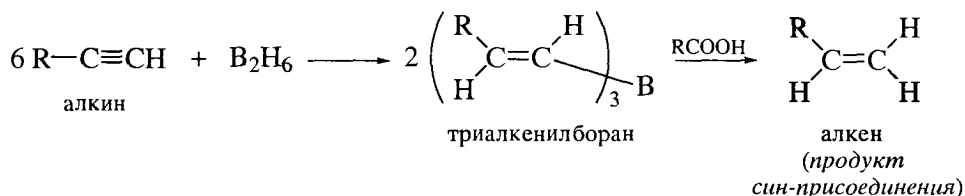


Из других специальных катализаторов можно отметить палладий, нанесенный на сульфат бария и «отравленный» хинолином, а также борид никеля, который готовят реакцией соли никеля с NaBH_4 .

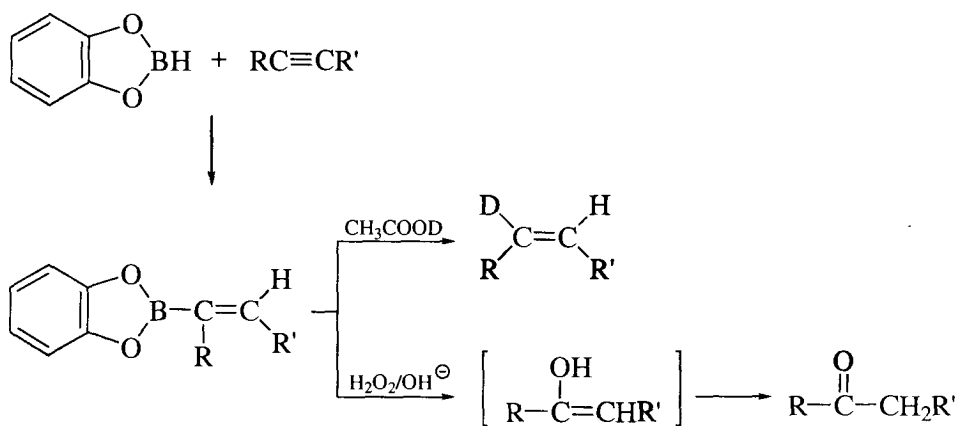
Гидрирование алкина. Через смесь алкина (10 г) в метаноле (75–100 мл) с 5%-м Pd/BaSO_4 (0,2 г) и 5–6 каплями хинолина пропускают водород до прекращения его поглощения. Алкен получают с количественным выходом.

Гидроборирование

син-Присоединение водорода по тройной связи можно провести и с помощью реакции гидроборирования. С этой целью винилборан обрабатывают карбоновой кислотой. Важно отметить, что обе стадии этого метода гидрирования проводят в гомогенных условиях. Метод применяют для различных алкинов. Гидроборирование несимметричных алкинов происходит региоселективно, так как боран присоединяется против правила Марковникова. Как и в случае алкенов, при этом играют роль и электронный, и пространственный факторы. Например, при присоединении борана к алкилацетиленам атом бора подходит к пространственно наиболее доступному атому углерода тройной связи.



Для гидроборирования часто применяют дизамещенные бораны, например бензо-1,3,2-диоксаборол.



В исходном диалкилацетилене менее громоздкий радикал обозначен символом R.

Восстановление натрием в жидком аммиаке (анти-присоединение)

Гидрирование алкинов можно проводить и по схеме *анти*-присоединения. По такому механизму алкины восстанавливают натрием в жидком аммиаке.

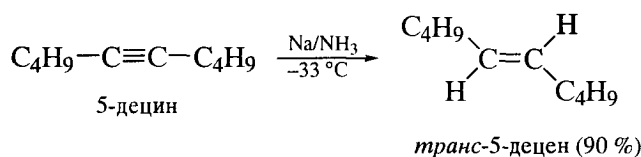
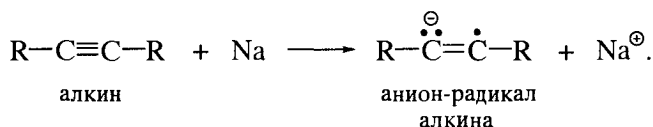
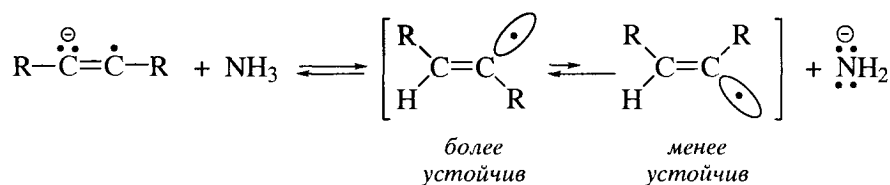


Схема механизма объясняет стереохимию *анти*-присоединения.

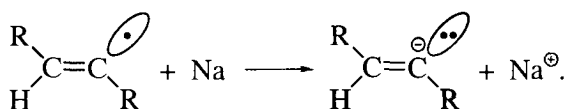
Стадия 1 – перенос электрона от натрия на алкин:



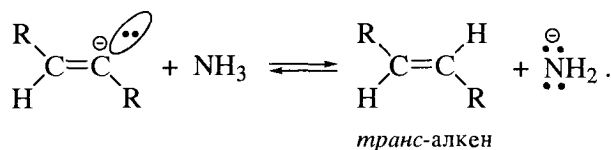
Стадия 2 – протонирование анион-радикала алкина аммиаком с образованием промежуточного радикала:



Стадия 3 – восстановление промежуточного радикала до аниона:



Стадия 4 – протонирование промежуточного аниона:



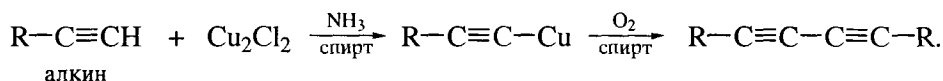
Также по схеме *анти*-присоединения алкины восстанавливают литий-алюминийгидридом.



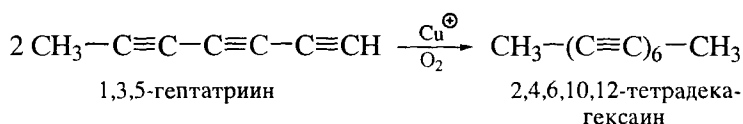
транс-3-Гексен. Раствор LiAlH_4 (8 г; 0,21 моль) в смеси ТГФ (125 мл) и диглима (125 мл) нагревают, отгоняя растворитель до тех пор, пока температура внутри колбы не достигнет 138 °C. Добавляют 3-гексин (10,2 г; 0,12 моль) и кипятят раствор 4,5 ч. Продукт выделяют перегонкой, т. кип. 66–67 °C (содержит ~4% *цис*-изомера). Выход 10,1 г (96%).

6.4.6. Окисление

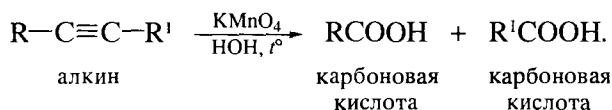
Своеобразным примером окисления алкинов является окислительное сочетание 1-алкинов, катализируемое солями меди. На первой стадии действием хлорида меди(I) в спиртовом растворе аммиака получают ацетиленид меди, а затем окисляют его кислородом воздуха с образованием 1,3-диина (*реакция Глазера*, 1870 г.).

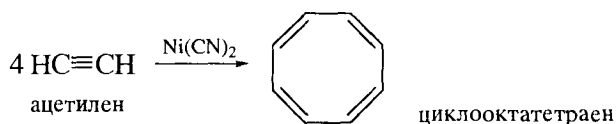


Ацетилениды меди можно окислять также хлоридом меди(I) или ферроцианидом калия. Этим методом были получены многие полиины. Такие полиины были использованы в синтезах каротина и других природных соединений.

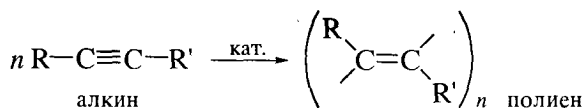


Окислительное расщепление алкинов проводят теми же реагентами, что и в случае алкенов, но в более жестких условиях. При этом образуются карбоновые кислоты.





Наконец, алкины способны к полимеризации с образованием сопряженных полиенов.



НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Ацетилен получают карбидным методом, а также крекингом метана (термоокислительным и в электрической дуге). Бесцветный газ, мало растворим в воде и этаноле, умеренно растворим в ацетоне (особенно под давлением). Ацетилен является важнейшим сырьем основного органического синтеза. Мировое производство ацетилена достигает 6 млн т/год. Его применяют для получения ацетальдегида, уксусной кислоты, тетрагидрофурана, дихлор- и трихлорэтиленов, акрилонитрила, винилхлорида, виниловых эфиров, акрилатов и продуктов их полимеризации. Т. самовоспл. 335 °С. Обладает слабым наркотическим действием, ПДК 0,3 мг/м³.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Алкины – ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$ и образующие гомологический ряд общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Винильного типа катион – катион, содержащий положительный заряд на атоме углерода при двойной связи; такой атом углерода является *sp*-гибридизованным.

Енол – соединение, в котором гидроксигруппа связана с трехкоординированным атомом углерода. Енол является таутомерной формой соединения, содержащего карбонильную группу и называемого кето-формой.

Кето-форма – соединение, содержащее связь $\text{C}=\text{O}$ в α -положении к карбонильной группе. Кето-форма является таутомерной формой енола.

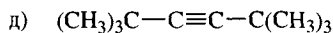
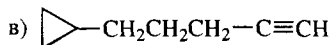
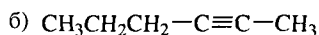
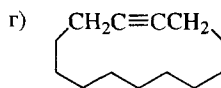
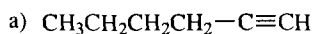
Нуклеофильное присоединение – реакция присоединения, в скоростьлимитирующей стадии которой атакующей частицей является нуклеофил.

Прототропное равновесие – равновесие между структурами, которые различаются местом присоединения протона и относительным положением простой и кратной связей. Примером прототропного равновесия является кето-енольная таутомерия.

Таутомеры – структуры, взаимопревращающиеся посредством прототропного равновесия.

ЗАДАЧИ

Задача 6.1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие алкины:



Задача 6.2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 1-октин;

г) 4-этил-1-гексин;

б) 4-октин;

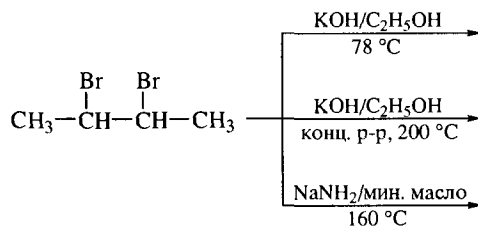
д) этинилциклогексан;

в) 2,5-диметил-3-гексин;

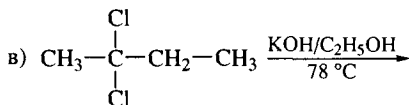
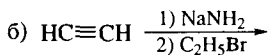
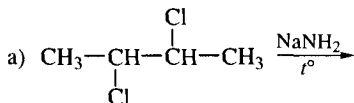
е) 3-метил-3-этил-1-пентин.

Задача 6.3. При нагревании 1,2-дибромгептана с KOH в водном этаноле получают смесь трех изомеров $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$. Каждый из них далее превращают в один и тот же алкин. Напишите структурные формулы изомеров. Какой реагент следует применить на второй стадии?

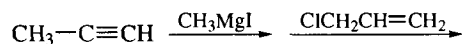
Задача 6.4. Завершите реакции. Дайте объяснение их результатам.



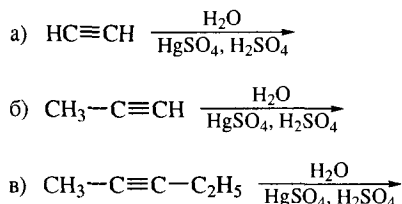
Задача 6.5. Завершите реакции. Назовите их продукты по номенклатуре ИЮПАК.



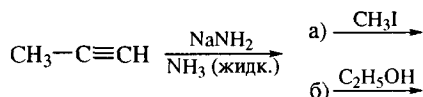
Задача 6.6. Завершите реакции. Назовите конечный продукт по номенклатуре ИЮПАК.



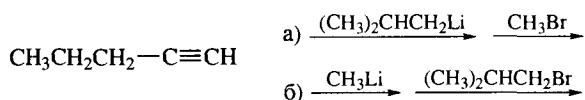
Задача 6.7. Завершите каждую из следующих реакций. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.



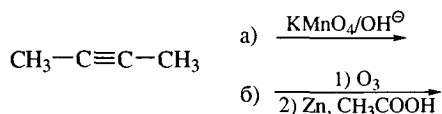
Задача 6.8. Завершите реакции. Назовите конечные продукты по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 6.9. Завершите реакции. Назовите конечные продукты по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 6.10. Завершите реакции. Назовите их продукты по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 6.11. Напишите превращения 3-гексина при действии следующих реагентов. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.

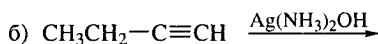
- а) Натрий в жидком аммиаке;
- б) H_2 , Pd/BaSO₄ + хинолин;
- в) LiAlH₄;
- г) H_2 , Pd/CaCO₃ + PbO.

Задача 6.12. Напишите превращения пропина при действии следующих реагентов. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.

- а) Этоксид калия при нагревании;
- б) циановодород в присутствии цианида меди(I);
- в) уксусная кислота в присутствии H₃PO₄.

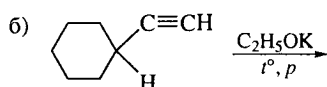
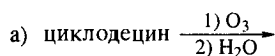
Задача 6.13. Завершите следующие реакции. Назовите их продукты.





Задача 6.14. При обработке 2-гексина смесью $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ получены два продукта $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Напишите их структурные формулы.

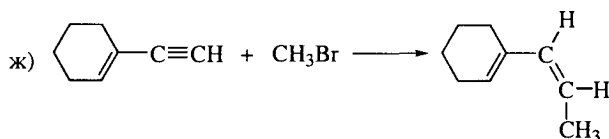
Задача 6.15. Завершите реакции. Назовите их продукты по номенклатуре ИЮПАК.



Задача 6.16. Предложите схему синтеза 2-октанона из ацетилена и соответствующих реагентов.

Задача 6.17. Напишите, с помощью каких реакций можно провести следующие превращения:

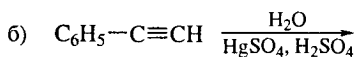
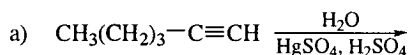
- а) 1,1-дибромпропан \rightarrow 2,2-дибромпропан;
- б) 1,2-дибромпропан \rightarrow 2,2-дибромпропан;
- в) 1-бромпропен \rightarrow 2-хлорпропен;
- г) 1,2-дихлорпропан \rightarrow 1,1,2,2-тетрахлорпропан;
- д) ацетилен, этилбромид \rightarrow 2,2-диiodбутан;
- е) 1-бутен, ацетилен \rightarrow 1-гексен;

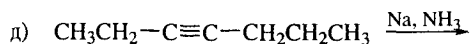
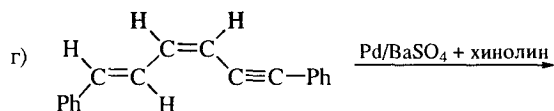
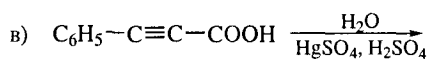


Задача 6.18. Напишите, с помощью каких реакций этин можно превратить в следующие соединения:

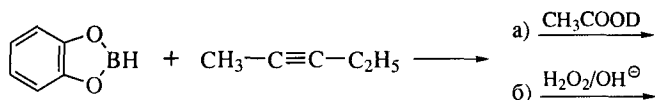
- а) пропин;
- б) 2-бутин;
- в) 1-пентин;
- г) 1-гексин;
- д) 2-гексин;
- е) 3-гексин;
- ж) 1-дейтеро-1-бутин.

Задача 6.19. Завершите следующие реакции. Укажите конфигурацию продукта в реакциях г) и д).

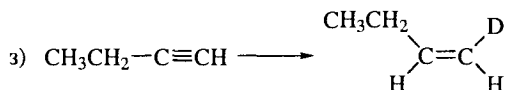
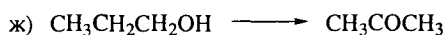
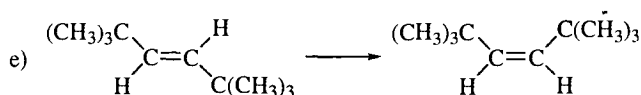
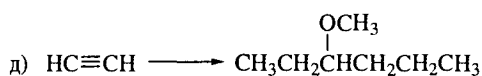
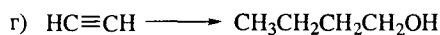
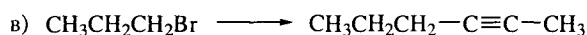
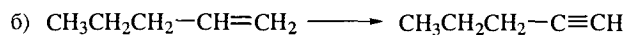
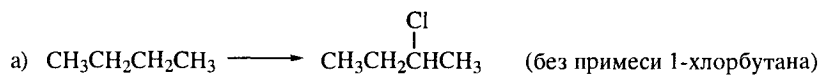




Задача 6.20. Укажите строение промежуточного и конечных продуктов следующих реакций:



Задача 6.21. Покажите, каким образом следующие превращения могут быть завершены с хорошим выходом. Во всех случаях в качестве источника атомов углерода следует применять только указанные исходные соединения.



Задача 6.22. Покажите, каким образом из этина можно получить следующие соединения:

а) *цис*-2-бутен;

г) (*E*)-2-гексен;

б) *транс*-2-бутен;

д) *транс*-3-гексен.

в) (*Z*)-2-гексен;

Задача 6.23. Покажите, каким образом из пропина можно получить следующие соединения:

- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| а) <i>цис</i> -2-бутен; | д) 1-бромбутан; |
| б) <i>транс</i> -2-бутен; | е) 2-бромбутан (рацемическая форма); |
| в) 1-бутен; | ж) (<i>Z</i>)-2-бром-2-бутен. |
| г) 1,3-бутадиен; | |

Задача 6.24. Покажите, каким образом из ацетилена можно получить следующие соединения:

- а) *мезо*-3,4-дибромгексан;
 б) (*3R,4R*)- и (*3S,4S*)-дибромгексаны (рацемическая форма).

Задача 6.25. Покажите, каким образом из пропина можно получить следующие соединения:

- а) (*2R,3S*)-2,3-дибромбутан;
 б) (*2R,3R*)- и (*2S,3S*)-2,3-дибромбутаны (рацемическая форма).

Задача 6.26. Покажите, каким образом из этина можно получить следующие соединения:

- а) 2-бутанол;
 б) *мезо*-2,3-бутандиол.

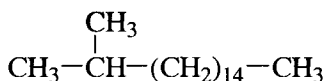
6.5. ФЕРОМОНЫ. КАК ОБЩАЮТСЯ НАСЕКОМЫЕ

Известно, что насекомые общаются между собой, выделяя и улавливая запах определенных химических соединений, называемых **феромонами**. Как правило, функцию феромонов выполняют сравнительно небольшие молекулы, масса которых не превышает 300 единиц. С помощью феромонов насекомые передают друг другу самую разнообразную информацию. Некоторые феромоны действуют как половые аттрактанты (секс-феромоны), другие – сигнализируют об опасности (феромоны опасности), третьи призваны собирать отдельные особи в стаи.

Поразительно, что способностью выступать в качестве средства общения обладают и сравнительно простые углеводороды, в том числе и алканы, не имеющие в своем составе каких-либо функциональных групп.

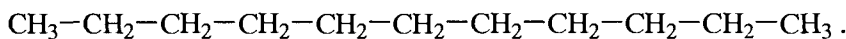
Ниже показаны структуры некоторых феромонов.

2-Метилгептадекан, выделяемый женской особью, является секс-аттрактантом тигрового мотыля.

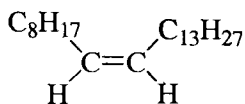


2-метилгептадекан

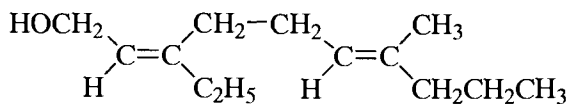
Особи насекомых семейства *Blaffidae* выделяют *n*-ундекан. Его запах собирает этих насекомых в стаю.

*n*-ундекан

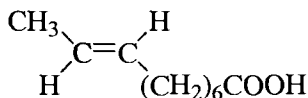
Половыми аттрактантами различных насекомых являются также некоторые алкены и их производные.



(Z)-9-трикозен

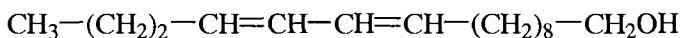


(2Z,6E)-7-метил-3-этил-2,6-декадиенол



(E)-8-деценовая кислота

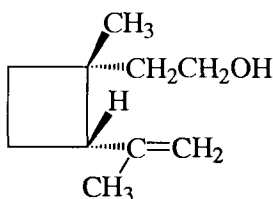
Способность феромонов выступать средством общения тем более удивительна, что насекомые выделяют их в крайне незначительных количествах и их концентрация в воздухе исчезающе мала. Например, получены данные о том, что секс-феромон шелкопряда, бомбикол, показывает свою активность даже при концентрации 200 молекул в 1 см³ воздуха.



бомбикол

Структуры ряда других феромонов показаны ниже.

Грандизол является секс-феромоном амбарного долгоносика, а (Z)-7-додеценилацетат – половой аттрактант капустной улитки.



грандизол

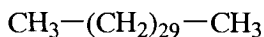


(Z)-7-додеценилацетат

Способность насекомых реагировать на природные и синтетические феромоны находит в настоящее время применение в новых средствах защиты растений от вредителей. Насекомые, привлекаемые запахом соответствующего феромона, слетаются в различного рода ловушки, в которых погибают. Эти средства контроля за популяцией насекомых представляются с точ-

ки зрения охраны окружающей среды значительно более безопасными, чем традиционные химические средства, называемые *инсектицидами*.

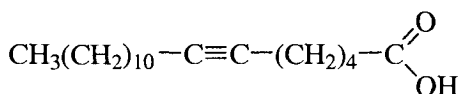
Алканы, алкены и алкины выполняют в природе и другие функции. Например, листья и плоды многих южных растений покрыты воском, что предотвращает потерю ими воды. Одним из компонентов пчелиного воска является один из высших алканов – гентриаконтан.



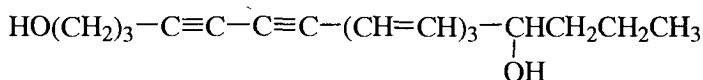
гентриаконтан

Этилен в природе встречается в незначительных количествах, но способен выступать в качестве растительного гормона (гормонами называют вещества, которые действуют как носители информации и регуляторы в биологических процессах). Даже незначительные количества этилена способны ускорять созревание многих фруктов. Это свойство этилена широко применяют, в частности, при сборе и хранении бананов. Бананы собирают в тропических странах зелеными и хранят значительное время в хранилищах с ограниченным содержанием этилена в атмосфере. При необходимости содержание этилена повышают, вызывая тем самым быстрое созревание плодов.

Алкины, не содержащие функциональные группы, в природе практически не встречаются. Однако встречаются природные соединения, содержащие тройные С≡С-связи наряду с другими функциональными группами. Ниже показаны два примера таких соединений.



тарировая кислота



цикатоксин

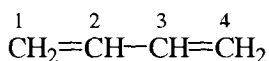
Тарировая кислота (tariric acid), выделенная из масла семян растений, произрастающих в Гватемале, и цикатоксин (cicutoxin) – ядовитое вещество, также имеющее растительное происхождение.

Глава 7. ДИЕНЫ

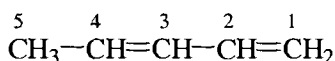
Ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} , называют **диенами**. Диены являются структурными изомерами алкинов.

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

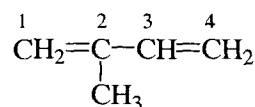
Названия углеводородов с двумя двойными связями образуют от названий соответствующих алканов заменой окончания **-ан** на **-диен**.



1,3-бутадиен
(дивинил)



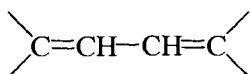
1,3-пентадиен



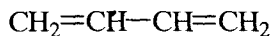
2-метил-1,3-бутадиен
(изопрен)

Диены различаются расположением двойных связей. Двойные связи в диенах могут быть сопряженными, изолированными или кумулированными.

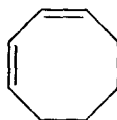
Сопряженные двойные связи – двойные связи, разделенные одной простой связью.



Простейшее соединение с сопряженными двойными связями – 1,3-бутадиен (дивинил). Такие связи могут быть включены и в цикл.



1,3-бутадиен



1,3-циклооктадиен

Изолированные двойные связи – двойные связи, разделенные двумя или более простыми связями:

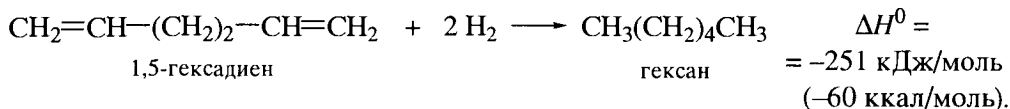
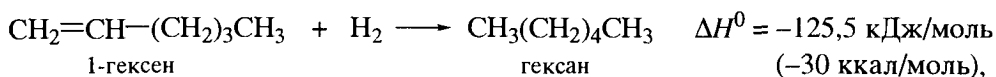


1,4-пентадиен



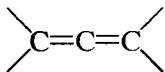
1,5-циклооктадиен

Соединения, содержащие изолированные двойные связи, обладают теми же свойствами, что и алкены, содержащие одну двойную связь. Например, теплота гидрирования 1-гексена равна $-125,5$ кДж/моль (-30 ккал/моль), а значение ΔH^0 для 1,5-гексадиена в 2 раза больше (-251 кДж/моль, или -60 ккал/моль).

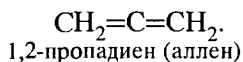


Изолированные двойные связи проявляют себя, таким образом, независимо одна от другой.

Кумулированные двойные связи – двойные связи, находящиеся при одном и том же атоме углерода:

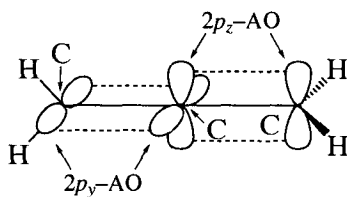


Простейший углеводород с кумулированными двойными связями имеет тривиальное название «аллен»:

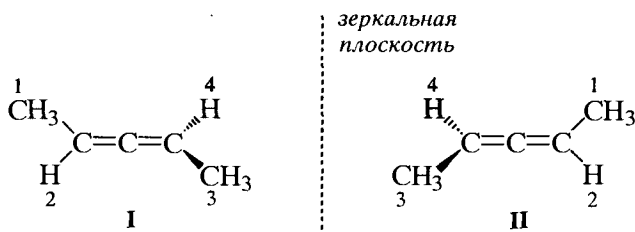


Соединения, содержащие кумулированные двойные связи, интересны своими структурными особенностями. Например, в аллене обе двойные связи заметно короче ($0,131$ нм), нежели стандартная двойная связь в алкене ($0,134$ нм в этилене). Этот факт объясняется тем, что в отличие от первого и третьего углеродных атомов, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации, центральный атом углерода в молекуле аллена имеет sp -гибридизацию.

Другим следствием sp -гибридизации центрального атома углерода является то, что две двойные связи аллена ориентированы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

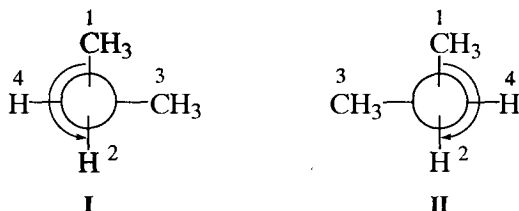


Таким образом, фрагмент >C=C=C< является неплоским. В соответствии с этим 1,3-дизамещенные аллены не имеют элементов симметрии и могут существовать в виде энантиомеров. В качестве примера показаны два энантиомера пента-2,3-диена.



Особенностью этих энантиомеров является отсутствие в их молекулах хирального центра. Об этой особенности алленов мы уже говорили в разд. 3.1.1.

Рассмотрим подробнее, как устанавливают абсолютную конфигурацию таких оптических изомеров. Ее определяют по расположению заместителей относительно *стереооси*, образуемой триадой >C=C=C< . Ниже показаны проекции энантиомеров I и II при взгляде на них вдоль оси C=C=C .



Определяют старшинство заместителей 1, 2 у атома углерода, ближайшего к наблюдателю и заместителей 3, 4 – у атома углерода, удаленного от наблюдателя. Если заместители 1, 2, 3 в полученных проекциях располагаются по часовой стрелке, речь идет об *R*-энантиомере, если против часовой стрелки, то речь идет об *S*-энантиомере. Таким образом, изомер I является (*S*)-2,3-пентадиеном, а изомер II – (*R*)-2,3-пентадиеном.

Характерные структурные параметры и значительное практическое применение имеют диены с сопряженными двойными связями. Этим углеводородам и посвящена прежде всего данная глава.

7.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Многие диены могут быть получены теми же методами, что и алкены (см. разд. 5.2).

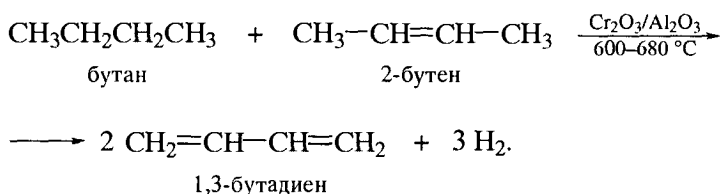
Дегалогенирование дигалогенидов действием металлов

Например, первый член ряда диенов – аллен – получают отщеплением брома от 2,3-дибромпропена действием металлического цинка.



Дегидрирование алканов и алкенов

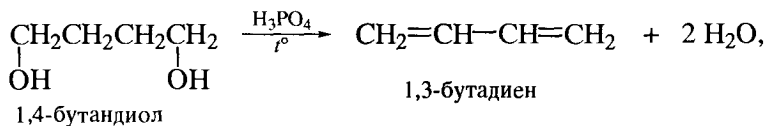
Практическое значение имеет дегидрирование бутан-бутеновой фракции, получаемой в ходе крекинга нефти.



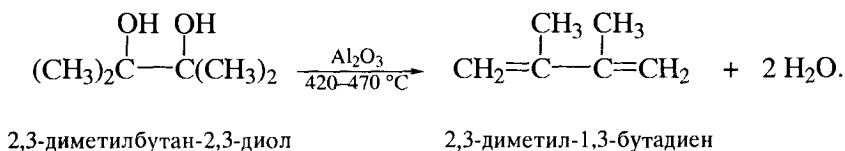
Этот процесс аналогичен получению этилена дегидрированием этана и является одним из наиболее эффективных промышленных методов синтеза 1,3-бутадиена.

Дегидратация алкандиолов

Эта реакция проводится в присутствии или минеральных кислот, например при получении 1,3-бутадиена из 1,4-бутандиола:

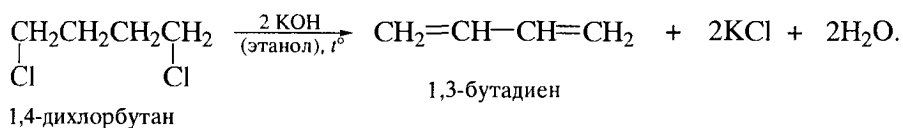


или гетерогенных катализаторов на основе оксида алюминия:

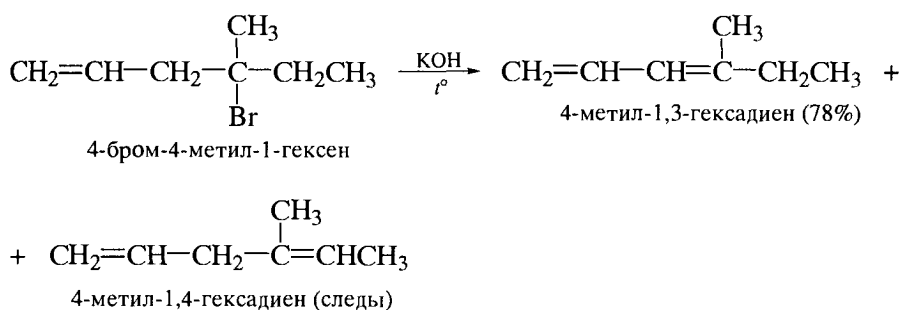


Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

Реакции элиминирования дигалогеналканов, сопровождающиеся, как и при дегидратации диолов, образованием сопряженных диенов, отличаются высокой региоселективностью.

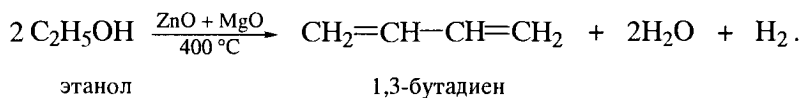


Среди продуктов реакций элиминирования всегда преобладает более стабильный, т. е. сопряженный, диен.



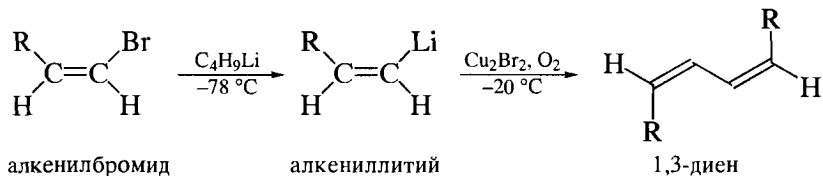
Синтез 1,3-бутадиена из этанола по Лебедеву

Эта реакция имеет исторический интерес. Она лежит в основе первого в СССР промышленного метода получения 1,3-бутадиена. В настоящее время 1,3-бутадиен из этанола не производят.



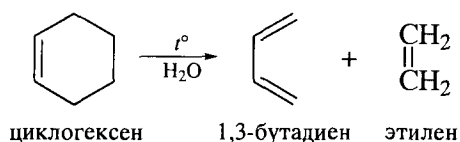
Окисление винилкупратов

Один из современных лабораторных методов синтеза 1,3-диенов заключается в окислении винилкупратов. Винилкупраты образуются как промежуточные соединения из винильных литийорганических соединений и солей одновалентной меди и тотчас же окисляются до 1,3-диенов.



Ретрореакция Дильса–Альдера

Лабораторным способом получения 1,3-бутадиена может служить пропускание циклогексена через кварцевую трубку при 650 °С в смеси с парами воды (*Н.Д. Зелинский*, 1934 г.). В этих условиях протекает ретрореакция Дильса–Альдера.



7.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Физические свойства диенов подобны свойствам других алифатических углеводородов. Низшие диены C_3 – C_4 – газы, не имеющие ни цвета, ни запаха. Средние диены представляют собой бесцветные жидкости, не смешивающиеся с водой.

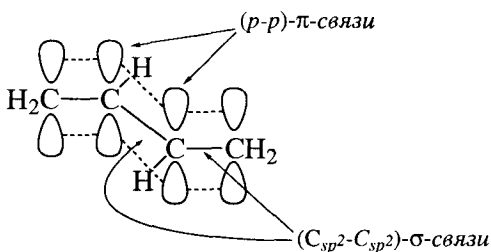
7.3.1. Пространственное и электронное строение 1,3-бутадиена

Ниже даны различные способы представления электронного строения 1,3-бутадиена.

В терминах *правила октетов*:



В терминах *гибридизации АО*:



Двойные связи в молекуле 1,3-бутадиена сопряжены, что находит отражение во многих его свойствах. В частности, длина связи в молекуле 1,3-бутадиена заметно отличается от стандартного значения.

Значение 3,9 ккал/моль и является экспериментальной оценкой энергии сопряжения π -орбиталей в сопряженных диенах.

В то же время высказывается мнение, что оценки степени сопряжения двойных связей в 1,3-диенах по данным длин связей и теплот гидрирования являются не вполне корректными, поскольку они не учитывают того факта, что центральная $\sigma(\text{C}-\text{C})$ -связь в 1,3-диенах образована sp^2 -гибризованными атомами углерода.

Энергия делокализации π -электронов в молекуле 1,3-бутадиена может быть определена и по результатам квантово-химических расчетов. Для этого, например, по данным метода МОХ рассчитывают π -электронную энергию (E_π) 1,3-бутадиена.

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta.$$

Оценивают энергию его π -электронов в предположении локализации двойных связей, т. е. по аддитивности ($E_{\pi(\text{лок})}$):

$$E_{\pi(\text{лок})} = 2[2(\alpha + \beta)] = 4\alpha + 4\beta,$$

где $2(\alpha + \beta)$ – энергия π -электронов двойной связи в этилене.

Энергию делокализации π -электронов ($E_{\pi(\text{делок})}$) в 1,3-бутадиене определяют по разности полученных величин:

$$E_{\pi(\text{делок})} = E_\pi - E_{\pi(\text{лок})} = 0,472\beta.$$

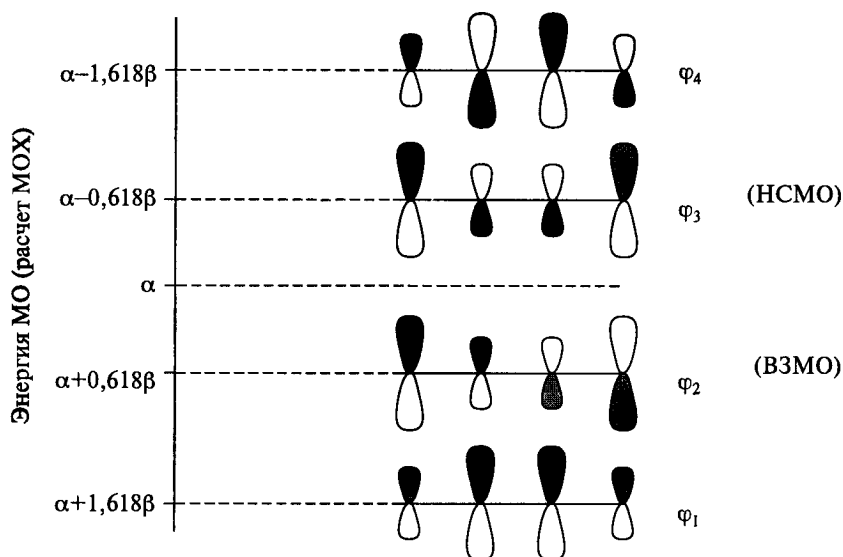
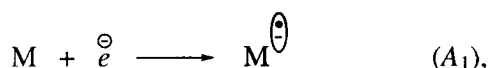
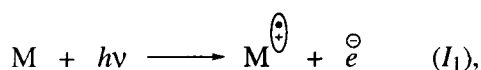


Рис. 7.1. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей 1,3-бутадиена

На рис. 7.1 показаны графические изображения молекулярных π -орбиталей 1,3-бутадиена по данным расчета методом МОХ.

7.3.2. Потенциалы ионизации и электронное сродство

1,3-Бутадиен отличается более лабильной электронной оболочкой молекулы по сравнению с алкенами и алкинами: его потенциалы ионизации ниже, а электронное сродство выше, чем у изученных до сих пор углеводородов. На это указывают граничные энергетические уровни, измеренные по данным одноэлектронных реакций фотоионизации и присоединения электрона,



и значения «жесткости» электронных оболочек ряда ранее изученных углеводородов и 1,3-бутадиена (рис. 7.2).

Как видим, 1,3-бутадиен имеет заметно более «мягкую» электронную оболочку молекул по сравнению с любым из изученных ранее углеводородов. Это объясняет повышенную реакционную способность 1,3-бутадиена и других сопряженных диенов в реакциях электрофильного присоединения.

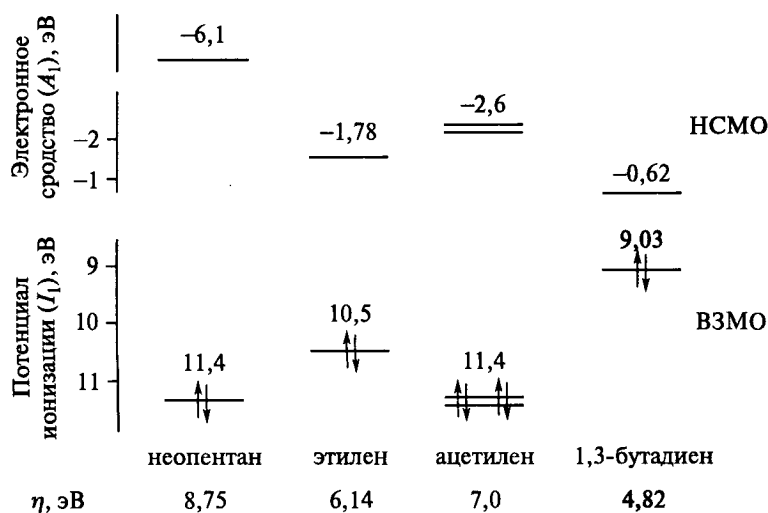


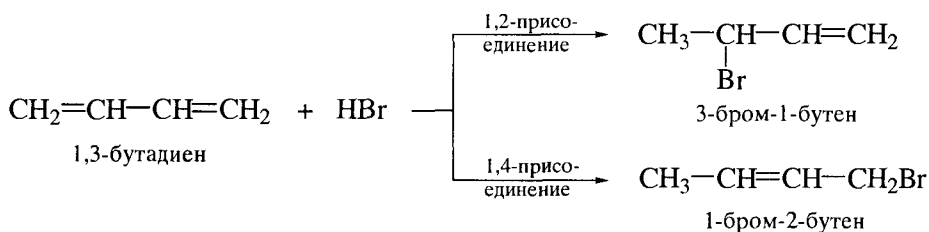
Рис. 7.2. Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей и значения «жесткости» (η) электронных оболочек ряда углеводородов

7.4. РЕАКЦИИ

7.4.1. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам

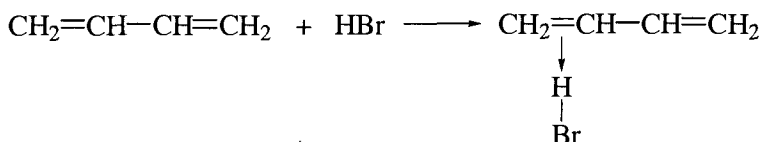
Гидрогалогенирование

При присоединении галогеноводородов к сопряженным диенам образуются два структурных изомера. Ниже показан пример реакции 1,3-бутадиена с HBr.

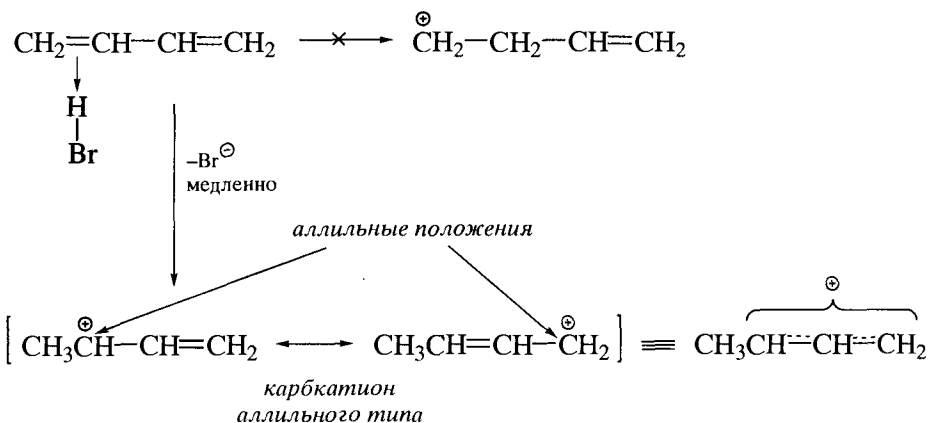


Механизм присоединения галогеноводородов включает следующие стадии.

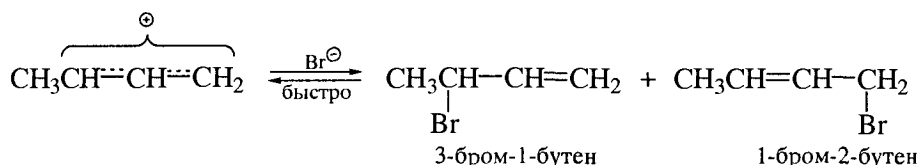
Стадия 1 – образование π -комплекса:



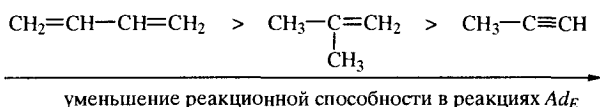
Стадия 2 – перегруппировка π -комплекса в σ -комплекс с образованием резонансно-стабилизированного карбокатиона аллильного типа (скоростелимитирующая стадия):



Стадия 3 – стабилизация карбкатиона взаимодействием с бромид-ионом:



Карбкатионы, образующиеся в реакциях электрофильного присоединения к сопряженным диенам, принято называть **карбкатионами аллильного типа**. Такие карбкатионы характеризуются повышенной устойчивостью. Они более устойчивы, чем третичные карбкатионы. По этой причине сопряженные диены в реакциях электрофильного присоединения более реакционноспособны, чем алкены и алкины.



Поскольку в карбкатионе аллильного типа имеется два реакционных центра (в силу особенностей строения диена они могут быть равноценны), присоединение бромид-иона на следующей стадии может протекать в двух направлениях. Поэтому при электрофильном присоединении к сопряженному диену обычно образуется смесь продуктов **1,2-присоединения** (**прямое присоединение**) и **1,4-присоединения** (**сопряженное присоединение**).

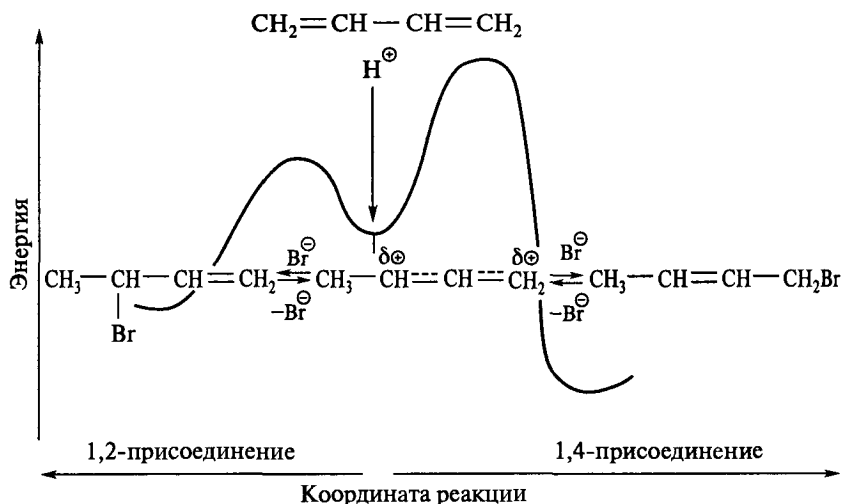
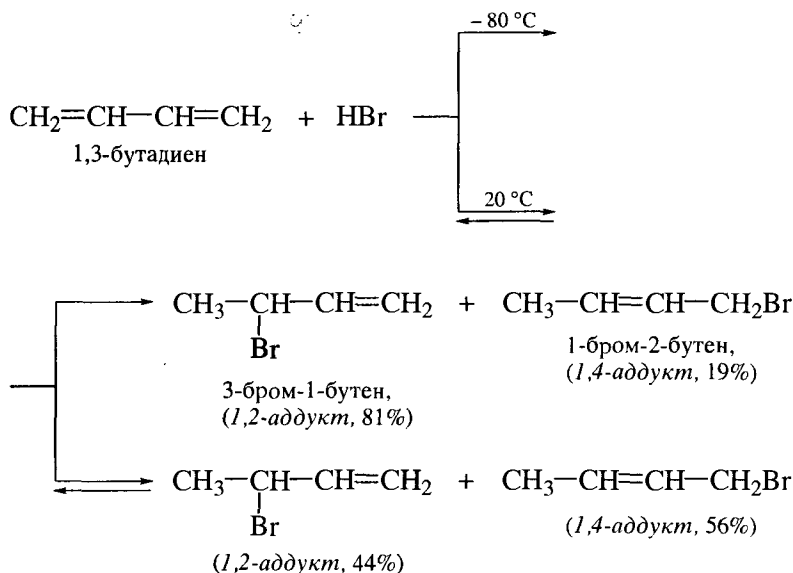


Рис. 7.3. Энергетическая диаграмма реакции присоединения бромоводорода к 1,3-бутадиену

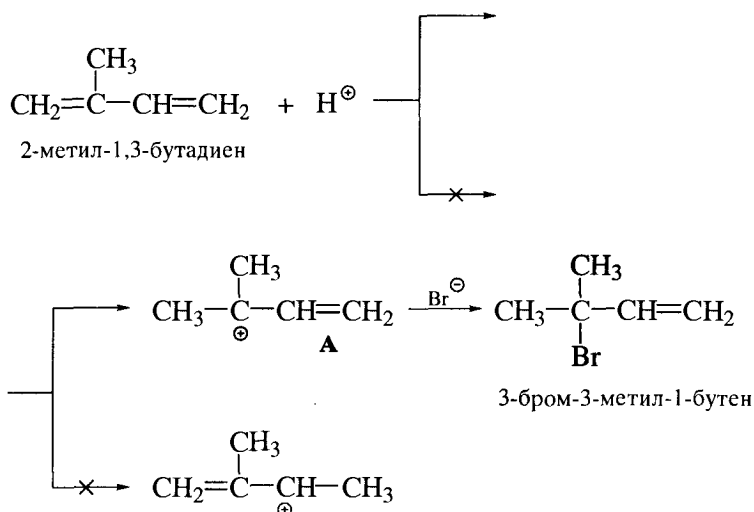
Относительные количества продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависят от условий проведения реакции – температуры, природы растворителя, продолжительности процесса. Продукт 1,4-присоединения термодинамически более устойчив, в то время как 1,2-присоединение протекает с большей скоростью ($E_{\text{акт}}^{1,2} < E_{\text{акт}}^{1,4}$).

Если гидробромирование диенового углеводорода проводят при низкой температуре, обратная реакция дегидробромирования не протекает. В этих условиях реакция контролируется кинетикой и основным продуктом реакции оказывается продукт 1,2-присоединения. Речь идет, таким образом, о **кинетически контролируемой реакции**. Энергетическая диаграмма присоединения бромоводорода к 1,3-бутадиену показана на рис. 7.3.

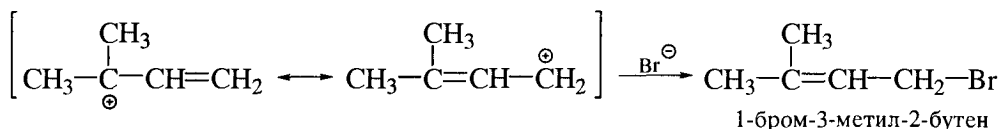


Если реакция идет при повышенной температуре, имеет место и обратная реакция дегидробромирования. В реакционной смеси накапливается продукт 1,4-присоединения, так как он термодинамически более стабилен (по правилу Зайцева как более замещенный алкен). В этих условиях состав продуктов реакции определяется термодинамическим контролем. Важно отметить, что при повышенной температуре индивидуальный 1,2-аддукт постепенно превращается в равновесную смесь с 1,4-аддуктом. Например, нагревание до 45 °С реакционной смеси, полученной при –80 °С, ведет к получению 15% 1,2-аддукта и 85% 1,4-аддукта. При повышенной температуре речь идет, таким образом, о **термодинамически контролируемой реакции**.

Несимметричные диены присоединяют HBr по правилу Марковникова. В кинетически контролируемых условиях (т. е. при низкой температуре) реакция идет по типу 1,2-присоединения; при этом промежуточно образуется более стабильный карбокатион (А):



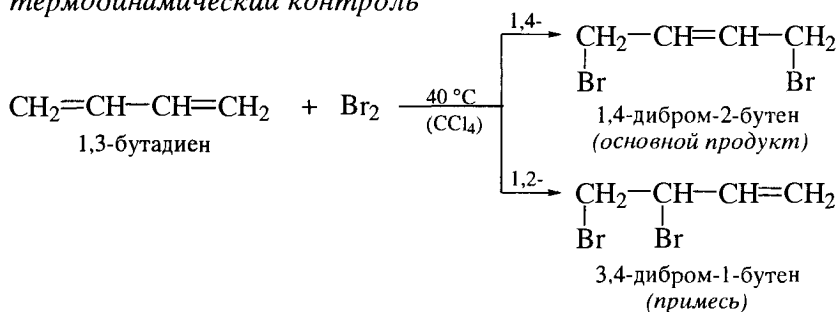
В термодинамически контролируемых условиях (т. е. при повышенной температуре) образуется продукт 1,4-присоединения (более замещенный алкен).



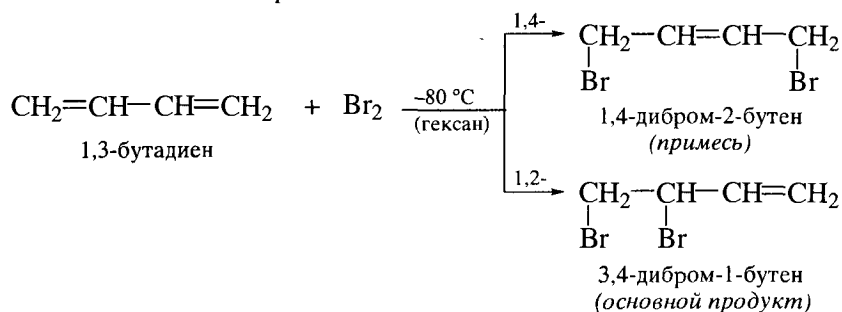
Галогенирование

Галогенирование диенов протекает также с образованием смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Реакция идет с промежуточным образованием карбкатиона аллильного типа, стабилизированного резонансом, и подчиняется в зависимости от температуры кинетическому или термодинамическому контролю:

термодинамический контроль



кинетический контроль



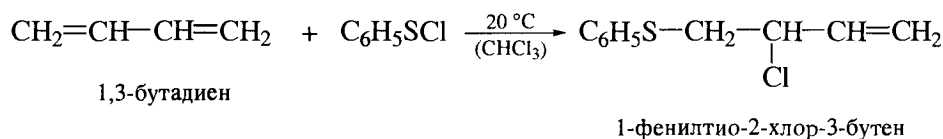
Другие реакции

В ряде реакций сопряженных диенов с электрофильными агентами обнаружены только продукты 1,2-присоединения.

Например, 1,4-дифенилбутадиен присоединяет бром только в положение 1,2.



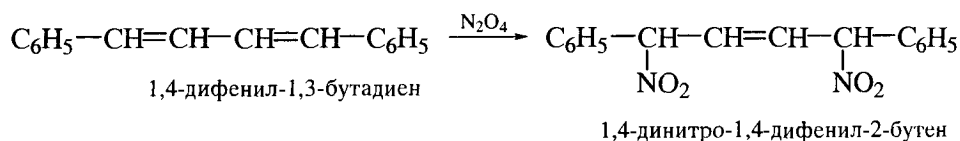
Сульфенилгалогениды образуют с 1,3-бутадиеном только 1,2-аддукты.



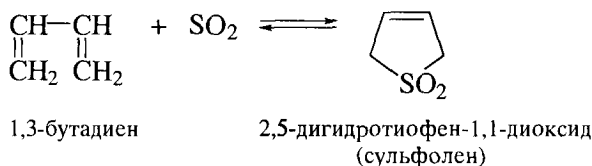
Карбены и пероксикарбоновые кислоты также образуют с диенами только 1,2-аддукты.

В то же время известны реакции сопряженного присоединения с другими электрофильными реагентами.

Дифенилбутадиен реагирует с димером диоксида азота по типу 1,4-присоединения.



1,3-Бутадиен и его гомологи легко взаимодействуют с диоксидом серы также по схеме 1,4-присоединения.



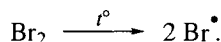
Обратимость этой реакции позволяет применять ее в качестве эффективного метода для выделения диенов из смесей с другими углеводородами.

7.4.2. Свободнорадикальное присоединение к сопряженным диенам

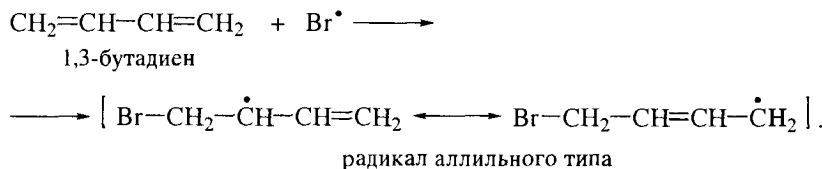
Как и другие алкены, сопряженные диены способны присоединять также и свободные радикалы. Например, бром в условиях свободнорадикального процесса присоединяется к 1,3-бутадиену преимущественно по типу 1,4 независимо от температуры. Реакция идет в присутствии пероксидов и при нагревании. Атом брома присоединяется затем по одной из двойных связей с образованием радикала аллильного типа.

Механизм радикального присоединения брома приведен ниже.

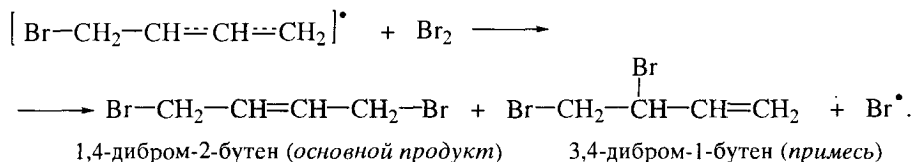
Стадия 1 – диссоциация брома на атомы:



Стадия 2 – образование резонансно-стабилизированного радикала аллильного типа:



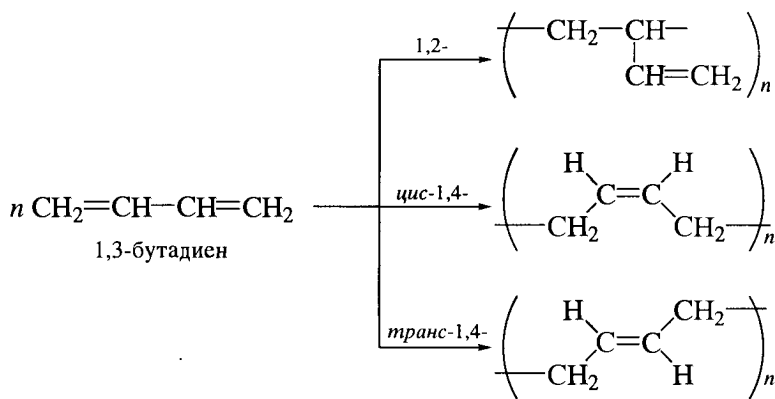
Стадия 3 – образование дибромида:



7.4.5. Полимеризация сопряженных диенов

Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями, подобно алкенам, легко вступают в реакции полимеризации, которые могут идти как по ионному, так и по радикальному механизму. Вместе с тем наличие у диенов двух сопряженных двойных связей приводит к дополнительным возможностям образования связей между мономерными звеньями.

Полимеризация по типу «голова к хвосту» может протекать путем 1,2- и 1,4-присоединения, причем в случае 1,4-присоединения возможно образование либо *цис*-, либо *транс*-структур:



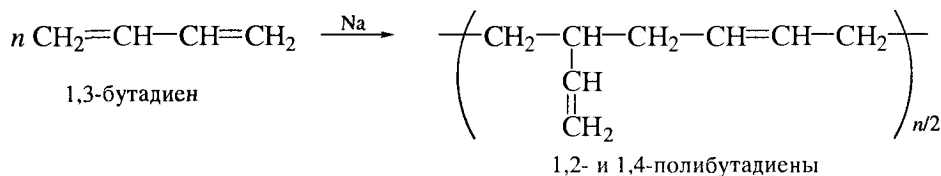
Полимеризация сопряженных диенов приводит к высокомолекулярным соединениям – **каучукам**. Эти соединения отличаются высокой эластичностью и имеют огромное практическое значение. На их основе производят различные резинотехнические изделия.

цис-1,4-Полиизопрен встречается в природе. В его структуре содержится несколько тысяч остатков изопрена. Его извлекают из тропических растений в виде латекса – суспензии натурального каучука.

Натуральный каучук получают коагуляцией латекса. Вулканизация натурального каучука (нагревание с серой) дает техническую резину. Производство натурального каучука имеет ограниченные объемы по сравнению с производством синтетического каучука.

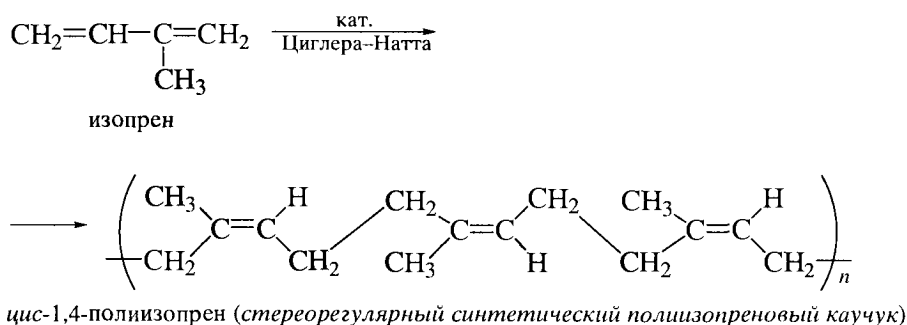
транс-1,4-Полиизопрен также является природным продуктом, но этот продукт имеет более короткие полимерные цепи и известен под названием «гуттаперча». В отличие от натурального каучука он не обладает эластичными свойствами.

В 1926–1928 гг. в СССР С.В. Лебедевым был разработан промышленный метод получения синтетического каучука из бутадиена:

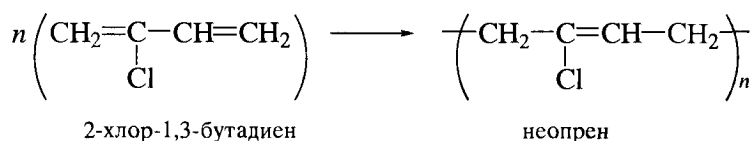


Бутадиеновый каучук уступает натуральному каучуку по физико-механическим показателям.

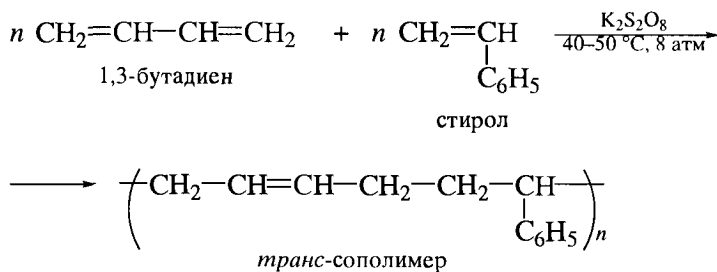
Полимер, пространственное строение которого подобно натуральному каучуку, удалось получить на основе изопрена благодаря использованию катализатора Циглера-Натта (см. разд. 5.4.7).



В настоящее время значительное практическое значение имеют также **неопрен** – продукт свободнорадикальной полимеризации 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена), представляющий собой маслбензостойкий каучук:



и **бутадиен-стирольный сополимер**, широко используемый для изготовления обуви и автомобильных шин.



7.4.6. Перициклические реакции сопряженных диенов и полиенов

Особую группу реакций алкенов и соединений с сопряженными двойными связями составляют **перициклические реакции** (от греч. “peri” – вокруг – и “kúklos” – круг). В ходе этих реакций связи образуются и разрываются одновременно в циклическом переходном состоянии (*синхронный механизм*);

Такие реакции имеют ряд характерных особенностей:

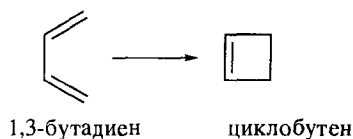
- иницируются только нагреванием или облучением;
- протекают без промежуточного образования радикалов или ионов;
- стереоспецифичны: они протекают с образованием лишь одного из нескольких возможных стереоизомеров.

К числу перициклических реакций относят электроциклические реакции и реакции циклоприсоединения.

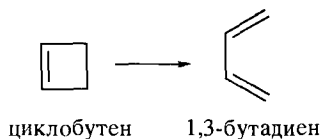
Электроциклические реакции

Электроциклическими реакциями называют внутримолекулярные перициклические реакции, в ходе которых образуется новая σ -связь между концами линейных молекул или их отдельных участков, представляющих собой сопряженные системы. При этом число π -связей уменьшается на единицу.

В таких реакциях сопряженные полиены превращаются в циклические соединения.

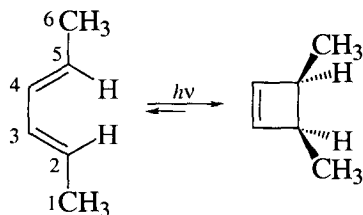


К электроциклическим реакциям относят и реакции, в которых цикл циклобутена или его производного раскрывается и образуется сопряженный диен.

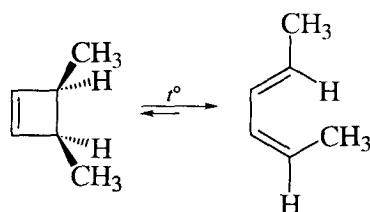


Следующие примеры показывают, что электроциклические реакции протекают стереоспецифично.

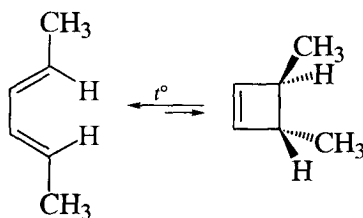
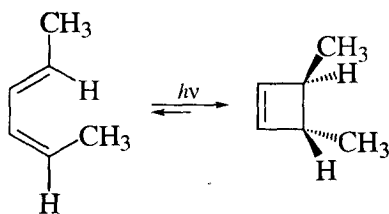
В фотохимической реакции (2*E*,4*E*)-2,4-гексадиен дает только *цис*-3,4-диметилциклобутен, *транс*-изомер не образуется.

(2E,4E)-2,4-гексадиен *цис*-3,4-диметилциклобутен

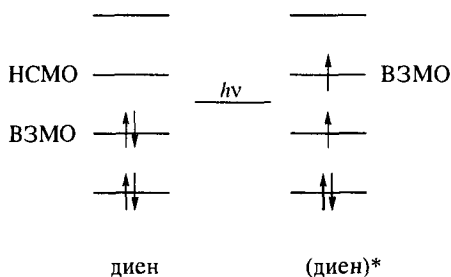
Также стереоспецифично протекает термическое превращение *цис*-3,4-диметилциклобутена; его цикл раскрывается только до (2Z,4E)-2,4-гексадиена.

*цис*-3,4-диметилциклобутен (2Z,4E)-2,4-гексадиен

Стереоспецифично протекают аналогичные превращения с участием *транс*-3,4-диметилциклобутена.

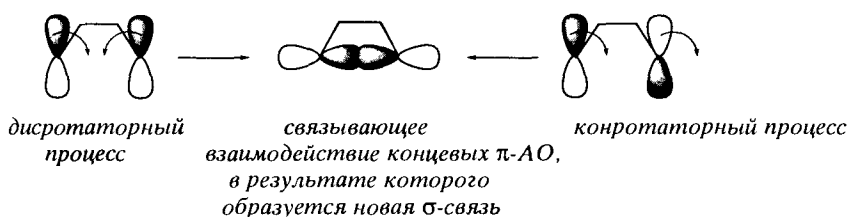
(2E,4E)-2,4-гексадиен *транс*-3,4-диметил-
циклобутен(2Z,4E)-2,4-гексадиен *транс*-3,4-диметил-
циклобутен

Электроциклические реакции подробно изучены *Р. Вудвордом* и *Р. Хофманом* (Нобелевская премия, 1965 г.). Согласно их исследованиям, *стереоспецифичность электроциклических реакций* объясняется тем, что эти реакции подчиняются *орбитальному контролю*. Это означает, что в термических условиях их протекание определяется симметрией ВЗМО диена, находящегося в основном состоянии. При УФ-облучении стереохимию циклизации определяет симметрия (ВЗМО)*, т. е. ВЗМО диена, перешедшего при поглощении света в возбужденное состояние.

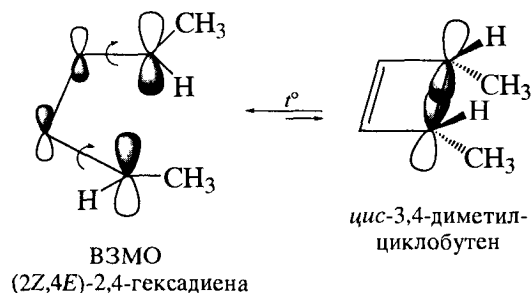
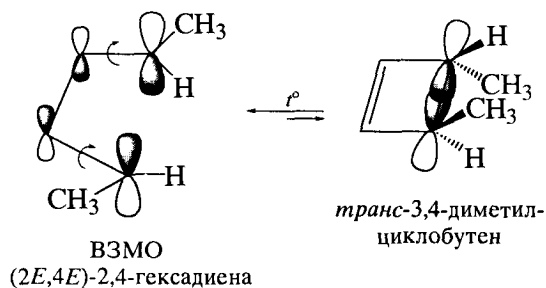


Обратите внимание! В приближении метода МОХ ВЗМО возбужденной молекулы диена эквивалентна по симметрии НСМО (нижней свободной молекулярной орбитали) исходного диена.

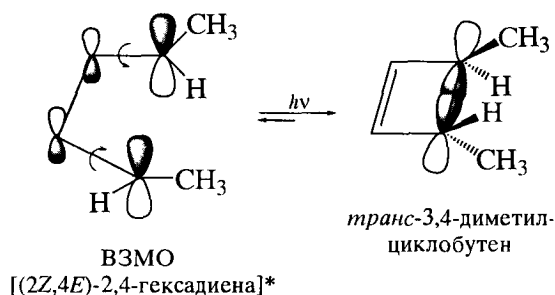
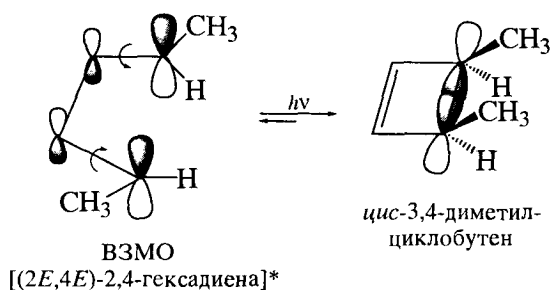
В соответствии с орбитальным контролем электроциклическая реакция идет в том направлении, которое в переходном состоянии обеспечивает максимальное перекрывание и σ -связывание концевых π -АО диена. В зависимости от их симметрии реакция протекает как *дисротаторный* или *конротаторный процесс*.



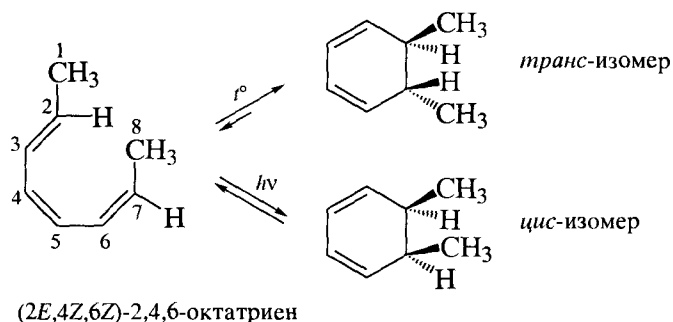
Чтобы понять суть этих процессов, вернемся к внутримолекулярной циклизации гексадиенов. Как уже было сказано, в термической реакции пространственное строение продукта реакции определяется симметрией ВЗМО исходного диена. Из диаграммы, представленной ниже, следует, что только *конротаторный процесс* обеспечивает связывающее взаимодействие концевых π -АО по σ -типу. Концевые π -АО при этом вращаются в одну сторону (в данном примере – по ходу часовой стрелки).



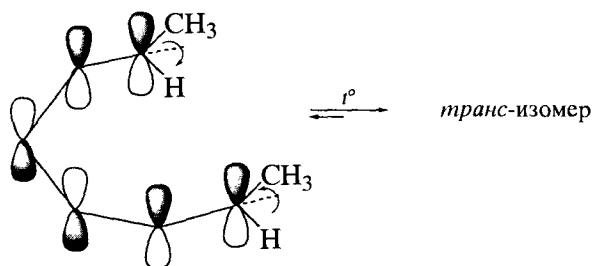
При фотовозбуждении строение продукта реакции определяется симметрией ВЗМО возбужденной молекулы диена. Из диаграммы, показанной ниже, следует, что только *дисротаторный* процесс обеспечивает связывающее взаимодействие концевых π -АО по σ -типу. Концевые π -АО диена при этом вращаются в противоположные стороны.



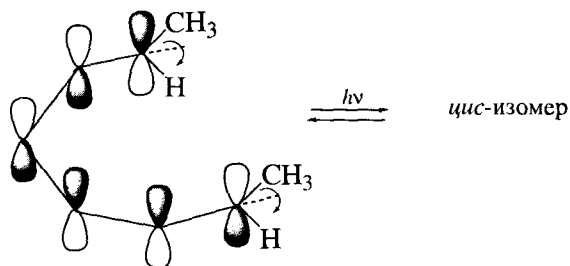
Орбитальный контроль объясняет причины стереоспецифичности циклизации и других полиенов. Например, (2*E*,4*Z*,6*Z*)-2,4,6-октатриен при нагревании циклизуется до *транс*-5,6-диметил-1,3-циклогексадиена, а при УФ-облучении – до *цис*-изомера.



Как показано ниже, согласно симметрии ВЗМО, в термических условиях связывающее взаимодействие концевых π -АО октатриена возможно лишь в дисротаторном процессе, что и ведет к образованию *транс*-изомера.



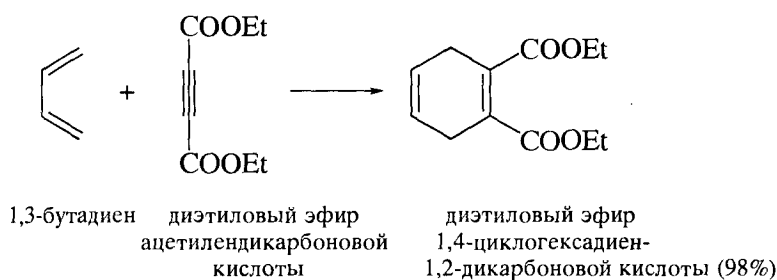
При УФ-облучении октатриена электрон переходит на π^* -СМО. Симметрия этой орбитали и определяет возможность циклизации. Связывание концевых π -АО по σ -типу достигается в этом случае только в конротаторном процессе, что однозначно ведет к *цис*-изомеру.



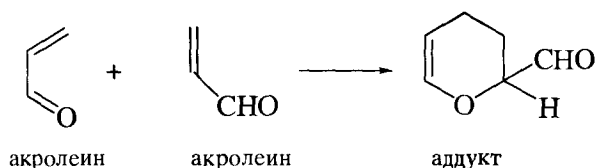
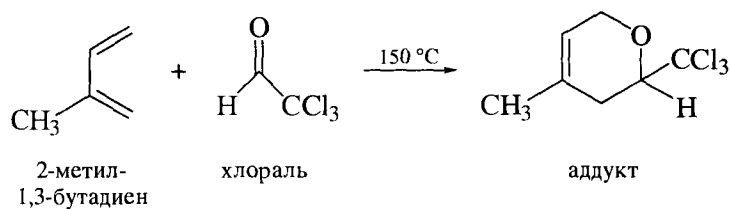
Ангидрид *цис*-тетрагидрофталевой кислоты. В бензоле (10 мл) растворяют бутадиен (2,5 г; 46 ммоль). Раствор нагревают с ангидридом малеиновой кислоты (4 г; 40 ммоль) в запаянной трубке, оставляют на 12 ч и нагревают еще 5 ч при 100 °С. Продукт получают с количественным выходом, т.пл. 103–104 °С (из лигроина).

При применении активных компонентов реакция Дильса–Альдера идет и при низких температурах. Например, нитроэтилен реагирует с производными цикlopentадиена даже при –100 °С.

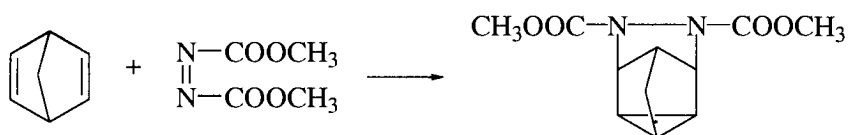
Алкины также могут выступать в качестве диенофилов в реакциях Дильса–Альдера.



Реакции Дильса–Альдера протекают и с гетероатомными ненасыщенными соединениями.



К реакциям циклоприсоединения способны и несопряженные диены. Взаимодействие несопряженного диена с диенофилом, в результате которого три π -связи превращаются в три σ -связи с образованием двух новых циклов, называют **гомореакцией Дильса–Альдера**. Ниже приведен пример такой реакции между бицикло[2.2.1]-2,5-гептадиеном и диметиловым эфиром азодикарбоновой кислоты.

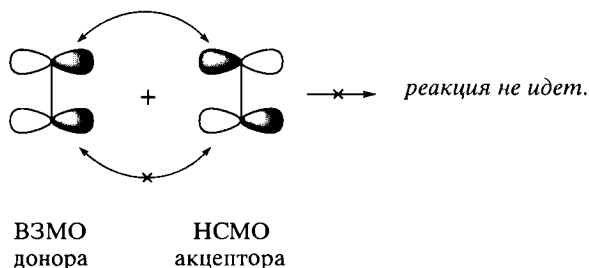


Реакции циклоприсоединения являются стереоспецифичными и следуют ряду правил.

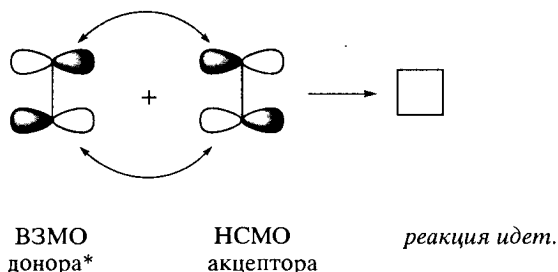
Правило 1. В рамках теории МО реакции циклоприсоединения рассматривают как взаимодействие донора и акцептора; такие реакции подчиняются орбитальному контролю.

Этот подход объясняет, почему димеризация этилена протекает лишь при УФ-облучении, а реакции Дильса–Альдера – как термические процессы.

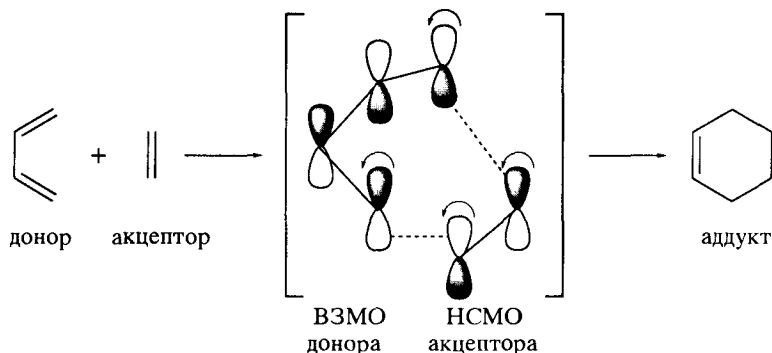
Как следует из показанной ниже схемы, термическая реакция димеризации этилена должна была бы сопровождаться взаимодействием ВЗМО одной молекулы этилена (донор) с НСМО другой молекулы этилена (акцептор). Однако смешивание этих орбиталей на одном из концов реагирующей системы невозможно по условиям симметрии.



Димеризация становится возможной при УФ-облучении, поскольку в этих условиях взаимодействие ВЗМО возбужденной (указана звездочкой) молекулы этилена с НСМО другой молекулы этилена, находящейся в основном состоянии, разрешено по условиям симметрии на обоих концах реагирующей системы.

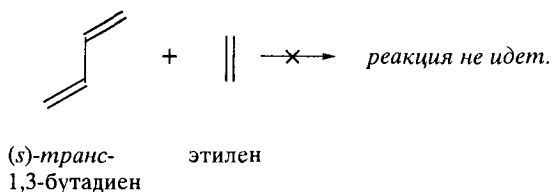


В реакциях Дильса–Альдера диен рассматривают в качестве донора, а диенофил – в качестве акцептора электронов. Соответственно орбитальному контролю в переходном состоянии этих реакций должно обеспечиваться связывающее взаимодействие концевых π -АО двух реагентов – ВЗМО диена и НСМО диенофила.

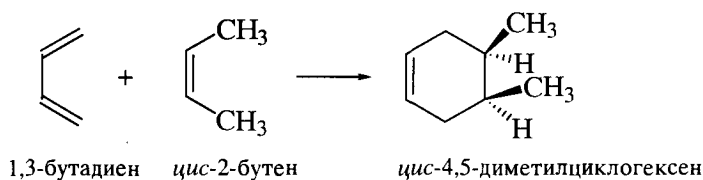


Правило 2. Реакция протекает как син-присоединение по отношению как к диену, так и к диенофилу и является поэтому стереоспецифичной.

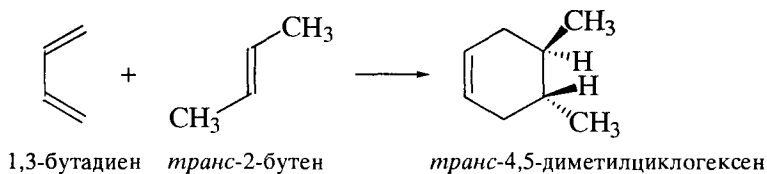
В соответствии с этим правилом диен реагирует в цисоидной конформации.



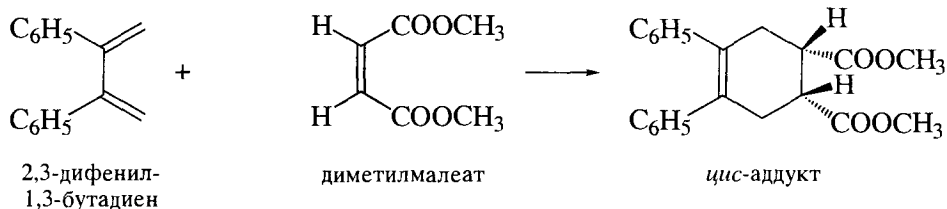
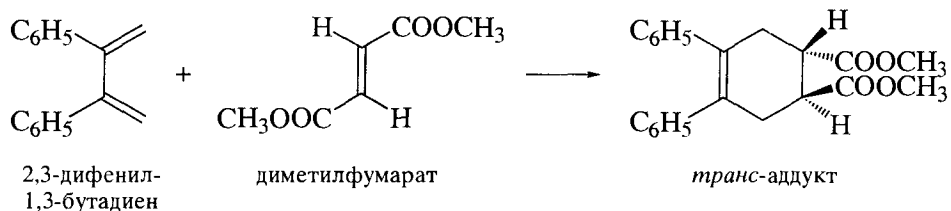
Также в соответствии с указанным правилом *цис*-диенофил образует лишь *цис*-аддукт. Как следует из картины переходного состояния, показанной выше, только конротаторный процесс обеспечивает в реакциях Дильса–Альдера связывающее взаимодействие концевых π -АО реагентов по σ -типу.



В тех же условиях и по той же причине *транс*-диенофил может образовывать *транс*-аддукт.

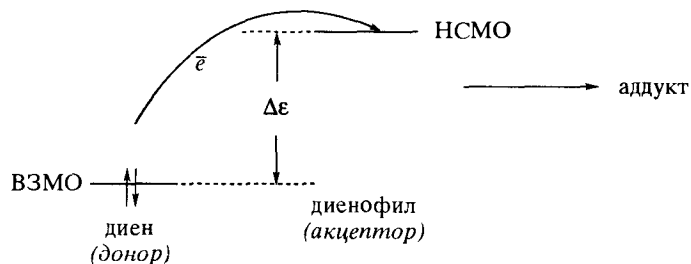


Ниже приведены и другие примеры реакций Дильса–Альдера.

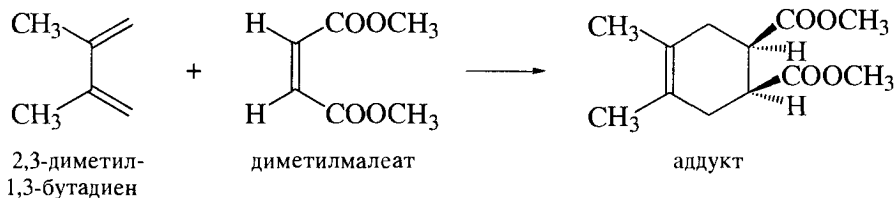


Правило 3. Реакции Дильса–Альдера ускоряются электронодонорными заместителями в диене (эти заместители повышают уровень энергии ВЗМО диена как донора) и электроноакцепторными заместителями в диенофиле (эти заместители снижают уровень энергии НСМО диенофила как акцептора).

Указанные эффекты сближают энергии граничных орбиталей реагентов (снижают $\Delta\epsilon$), что в свою очередь уменьшает энергию переходного состояния и увеличивает скорость реакции. Подробно энергетика орбитально-контролируемых реакций обсуждается в разд. 1.14.

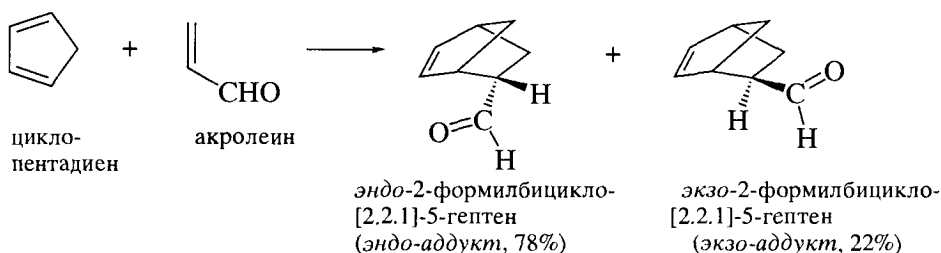


Например, очень легко протекают реакции 2,3-диметил-1,3-бута-диена с этилендикарбоновыми кислотами и их эфирами.



Правило 4. Если в диенофиле имеется электроноакцепторный ненасыщенный заместитель, то среди продуктов реакции Дильса–Альдера преобладает стереоизомер, в котором указанный заместитель ориентирован в сторону π -связи аддукта – *эндо*-изомер. Это правило называют *эндо-правилом*.

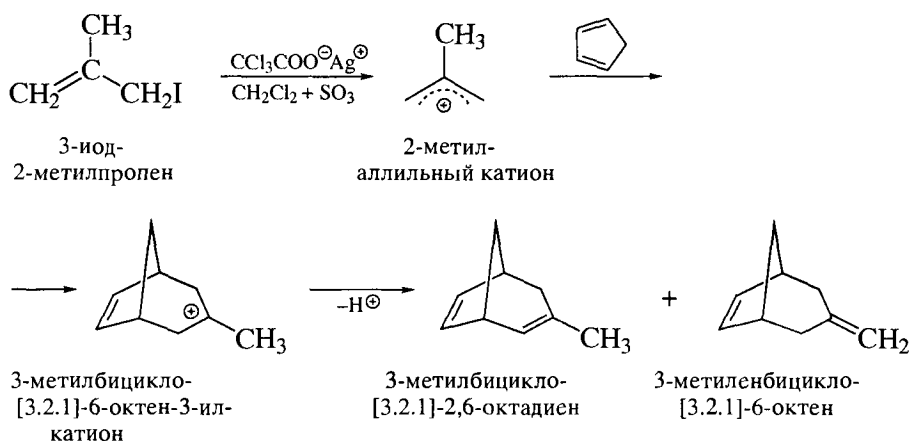
Анализ строения аддуктов цикlopentadiена с акroleином дает возможность показать суть *эндо*-правила. Следует отметить, кстати, что цикlopentadiен является одним из наиболее активных диенов, поскольку в нем закреплена благоприятная цисоидная конформация двойных связей. Преобладающим продуктом указанного взаимодействия является *эндо*-изомер 2-формилбицикло[2.2.1]-5-гептена. В *эндо*-изомере формильная группа ориентирована в сторону двойной связи бицикла.



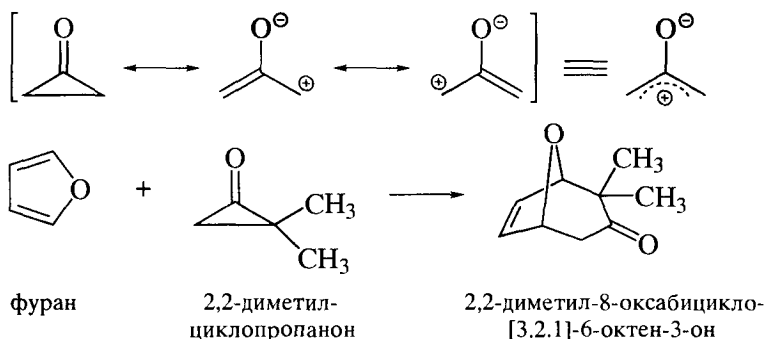
Полагают, что предпочтительность *эндо*-ориентации формильной группы объясняется более эффективным взаимодействием занятой орбитали двойной C=C-связи и вакантной орбитали двойной C=O-связи в образующемся *эндо*-аддукте.

Реакции циклоприсоединения ионных реагентов

К реакциям $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения относятся и реакции диенов с ионными реагентами. Так протекает, например, присоединение 2-метилаллильного катиона к цикlopentadiену.



Циклопропанон в ряде реакций выступает в роли оксиаллильного интермедиата.



Как и реакции Дильса–Альдера с участием нейтральных диенофилов, реакции циклоприсоединения ионных реагентов протекают стереоспецифично по типу *син*-присоединения.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

1,3-Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ получают дегидрированием бутана и *n*-бутиленов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки. При 20 °С 1,3-бутадиен представляет собой смесь *s*-цисоидного (3–5%) и *s*-трансидного (95–97%) конформеров. Бесцветный газ, нерастворим в воде, плохо растворим в этаноле, растворим в диэтиловом эфире и бензоле. 1,3-Бутадиен применяют для производства каучуков. Первый промышленный метод получения бутадиенового каучука был разработан С.В. Лебедевым в 1926–1928 гг. 1,3-Бутадиен для этой цели получали из этанола. Промышленное производство началось в 1932 г. В настоящее время 1,3-бутадиен применяют для получения бутадиенового, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков. На воздухе 1,3-бутадиен медленно образует пероксиды, которые инициируют его полимеризацию. ПДК 100 мг/м³.

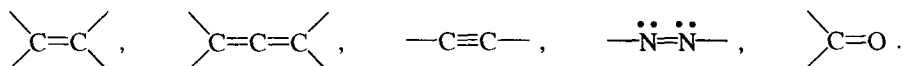
Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ получают взаимодействием формальдегида с изобутиленом через 4,4-диметил-1,3-диоксан, реакцией ацетилена и ацетона, а также выделяют из

С₅-фракции пиролиза нефтепродуктов. Летучая жидкость, т. кип. 34,1 °С, нерастворима в воде, хорошо растворима в этаноле, диэтиловом эфире и углеводородах. Применяют для производства изопренового каучука. В присутствии катализаторов Циглера–Натта преимущественно образуются *цис*-полиизопрены. Строение *цис*-полиизопрена имеет натуральный каучук. *транс*-Полиизопрен также встречается в природе и называется гуттаперчей; имеет невысокие механические свойства. В высоких концентрациях изопрен – наркотик, в малых – он раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. ПДК 40 мг/м³.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Диены – ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} .

Диенофил – соединение, содержащее π -связь и способное к реакции Дильса–Альдера с диеном. Ниже перечислены некоторые функциональные группы, содержащие соответствующие π -связи, которые могут присутствовать в молекуле диенофила.



Дисротаторный процесс – орбитально-контролируемая реакция (например, электроциклическая), в ходе которой при образовании новой σ -связи орбитали субстрата вращаются в противоположных направлениях: одна – по часовой стрелке, другая – против часовой стрелки.

Конротаторный процесс – реакция, аналогичная дисротаторному процессу; орбитали субстрата в этом процессе вращаются в одном направлении: т. е. или по часовой стрелке, или против часовой стрелки.

Кумулированные двойные связи – двойные связи, находящиеся при одном и том же атоме углерода.

Перициклическая реакция – превращение, при котором реорганизация связей происходит по периметру многоугольника, образованного атомами, участвующими в формировании переходного состояния.

Сопряженные двойные связи – двойные связи, разделенные одной простой связью.

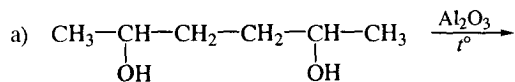
Сопряженное присоединение (или 1,4-присоединение) – реакция, в которой реагент присоединяется по концам сопряженной цепи субстрата с миграцией двойной связи; наиболее известные примеры – сопряженное присоединение к 1,3-диенам и α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

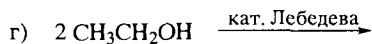
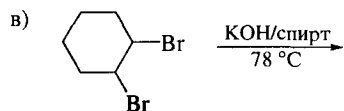
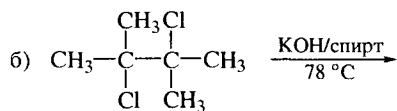
Циклоприсоединение – реакция, в которой два ненасыщенных соединения образуют циклический аддукт; при этом старые связи разрываются, а новые связи возникают в синхронном процессе (например, реакция Дильса–Альдера).

Электроциклическая реакция – обратимое превращение сопряженного полиена в изомерное циклическое соединение. σ -Связь, замыкающая цикл, образуется между двумя концами π -сопряженной системы исходного соединения.

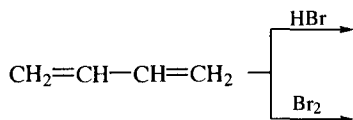
ЗАДАЧИ

Задача 7.1. Завершите следующие реакции. Назовите их продукты по номенклатуре ИЮПАК.



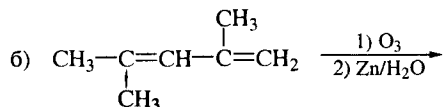
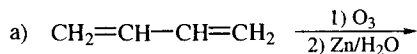


Задача 7.2. Завершите реакции. Предложите механизмы образования всех продуктов.

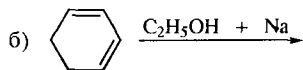
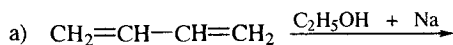


Объясните влияние температуры на состав продуктов. Какие продукты образуются при применении изопрена вместо 1,3-бутадиена?

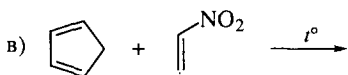
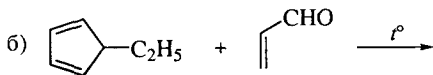
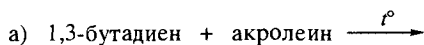
Задача 7.3. Завершите реакции.



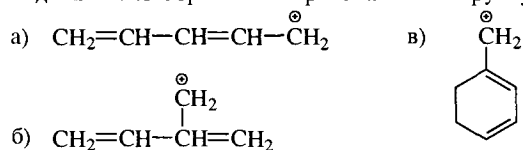
Задача 7.4. Завершите реакции. Назовите их продукты по номенклатуре ИЮПАК.



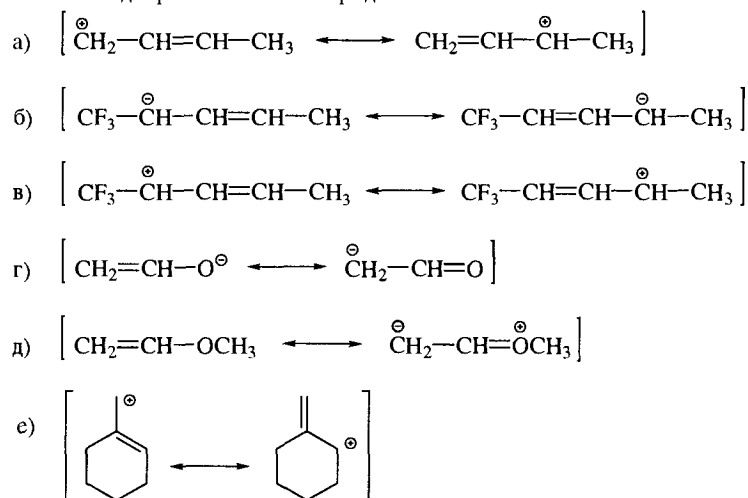
Задача 7.5. Завершите реакции. Назовите их продукты по номенклатуре ИЮПАК.



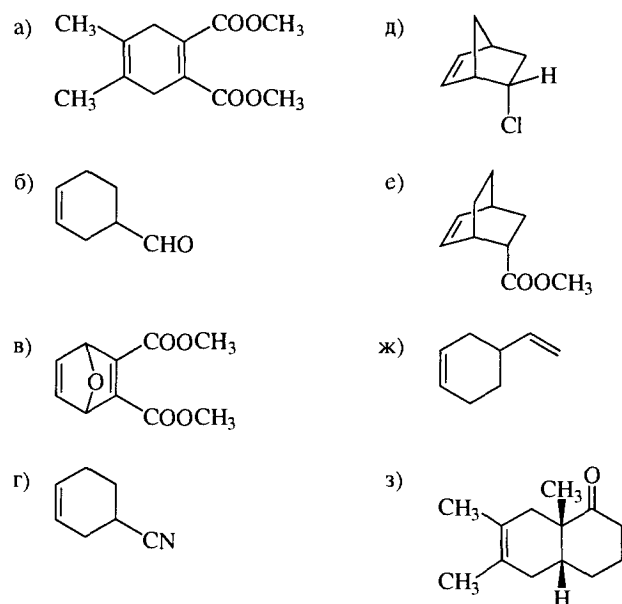
Задача 7.6. Изобразите все резонансные структуры для следующих карбокатионов:



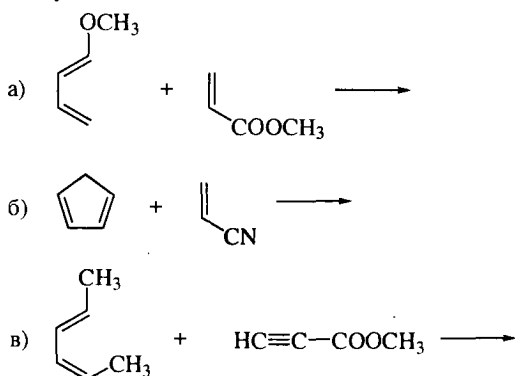
Задача 7.7. В следующих парах резонансных структур определите, какая из них вносит больший вклад в резонансный гибрид.



Задача 7.8. Напишите, взаимодействием каких диена и диенофила получен каждый из следующих аддуктов реакции Дильса-Альдера.



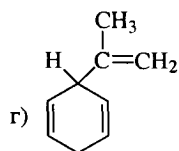
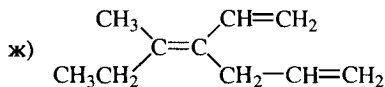
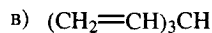
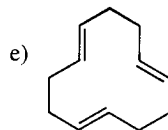
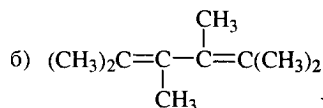
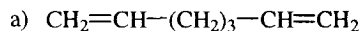
Задача 7.9. Для каждой из следующих реакций Дильса–Альдера предскажите конфигурацию аддукта.



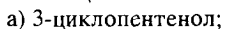
Задача 7.10. Изобразите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|-------------------------------|--|
| а) 3,4-октадиен; | д) (1E,5E)-1,5-циклооктадиен; |
| б) (3E,5E)-3,5-октадиен; | е) (2E,4Z,6E)-2,4,6-октатриен; |
| в) (1Z,3Z)-1,3-циклооктадиен; | ж) 5-аллил-1,3-циклопентадиен; |
| г) (1Z,4Z)-1,4-циклооктадиен; | з) <i>транс</i> -1,2-дивинилциклопропан. |

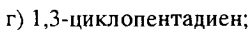
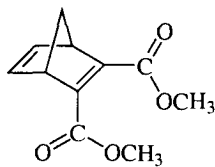
Задача 7.11. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



Задача 7.12. Напишите реакции, с помощью которых следующие соединения можно получить из цикlopентена и других органических или неорганических реагентов.



д)



Задача 7.13. Изобразите структурную формулу преобладающего продукта в реакции 2,3-диметил-1,3-бутадиена с каждым из следующих реагентов:

- а) 1 моль H_2 , Pt;
 б) 1 моль HCl , -60°C ;
 в) 1 моль HCl , 40°C ;
 г) 1 моль Br_2 , -60°C ;
 д) 1 моль Br_2 , 40°C ;
 е) 2 моль Br_2 ;
 ж) malein anhydride.

Задача 7.14. Выполните то же задание, что и в задаче № 7.13, но для 1,3-циклогексадиена.

Задача 7.15. Напишите структурные формулы продуктов, образующихся из 1,3-бутадиена и брома в присутствии диалкилпероксидов. Каково соотношение продуктов? Зависит ли оно от температуры?

Задача 7.16. Объясните следующие факты:

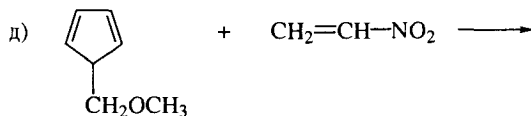
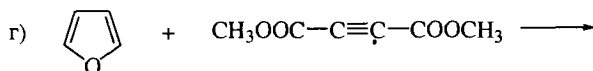
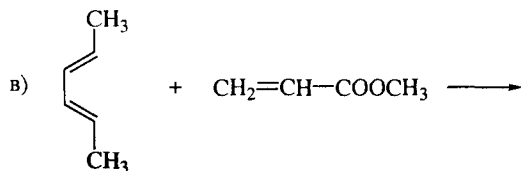
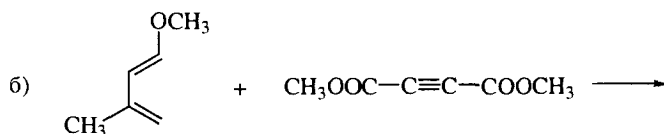
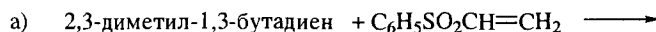
- а) константа скорости первого порядка сольволиза $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ в этаноле в 6000 раз превышает константу скорости аналогичной реакции аллилхлорида (25°C);
 б) в реакции $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ с бромоводородом образуется смесь 1-бром-2-бутена и 3-бром-1-бутена;
 в) в реакции 3-бутен-2-ола с HBr образуется смесь 1-бром-2-бутена и 3-бром-1-бутена.

Задача 7.17. 2,3-Пентадиен является хиральным соединением. Какие из следующих соединений также хиральны?

- а) 2-метил-2,3-пентадиен;
 б) 2-метил-2,3-гексадиен;
 в) 4-метил-2,3-гексадиен;
 г) 2,4-диметил-2,3-пентадиен.

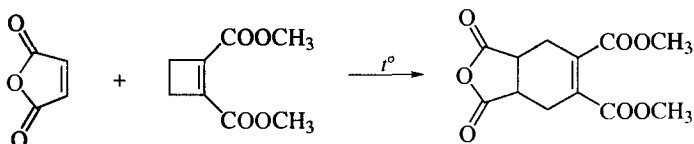
Задача 7.18. Изобразите два стереоизомера 2,3,4-гексатриена. Как они относятся друг к другу?

Задача 7.19. Завершите следующие реакции:

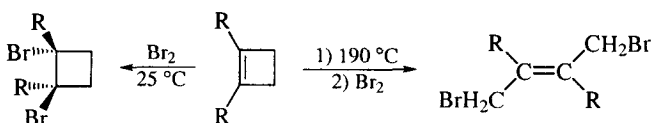


Задача 7.20. При хранении 1,3-циклопентадиен частично превращается в димер ($C_{10}H_{12}$), при полном гидрировании которого образуется углеводород $C_{10}H_{16}$. Изобразите структурные формулы соединений $C_{10}H_{12}$ и $C_{10}H_{16}$.

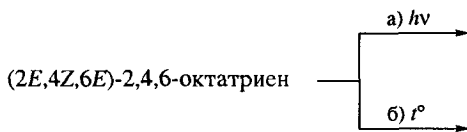
Задача 7.21. Показанная ниже реакция протекает с высоким выходом. Объясните строение образующегося аддукта. Напишите последовательность отдельных стадий его образования.



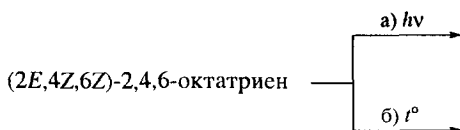
Задача 7.22. Объясните различное отношение 1,2-дизамещенных циклобутенов к бромю при разных температурах.



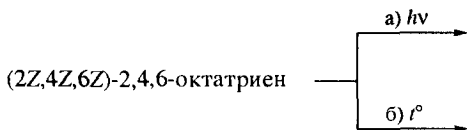
Задача 7.23. Приведите результат реакции, объясните его в рамках метода граничных орбиталей.



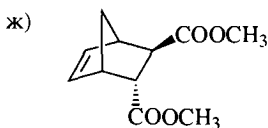
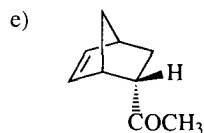
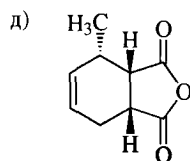
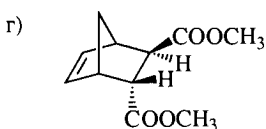
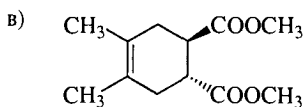
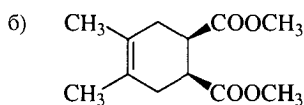
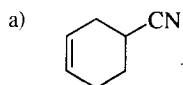
Задача 7.24. Приведите результат реакции, объясните его в рамках метода граничных орбиталей.



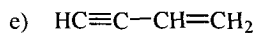
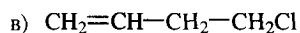
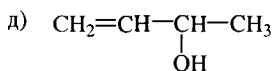
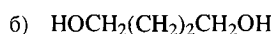
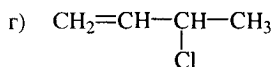
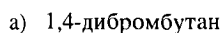
Задача 7.25. Приведите результат реакции, объясните его в рамках метода граничных орбиталей.



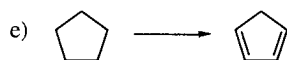
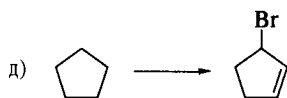
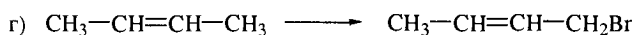
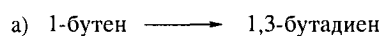
Задача 7.26. Из каких диенов и диенофилов по реакции Дильса–Альдера получены следующие соединения?



Задача 7.27. Как получить 1,3-бутадиен из следующих соединений? Укажите необходимые реагенты и условия.



Задача 7.28. Покажите, как провести следующие превращения:

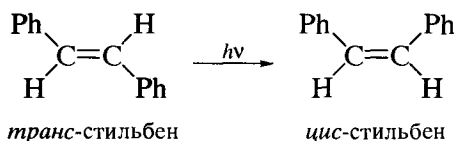


7.5. ФОТОХИМИЯ. МЕХАНИЗМ ЗРЕНИЯ И ПРИРОДА ЦВЕТА

Секреты зрения впервые были разгаданы Д. Уальдом. Его работа была начата в Берлине, а завершена в Гарварде в 1933 г. Было установлено, что в основе зрения лежит типичная фотохимическая реакция.

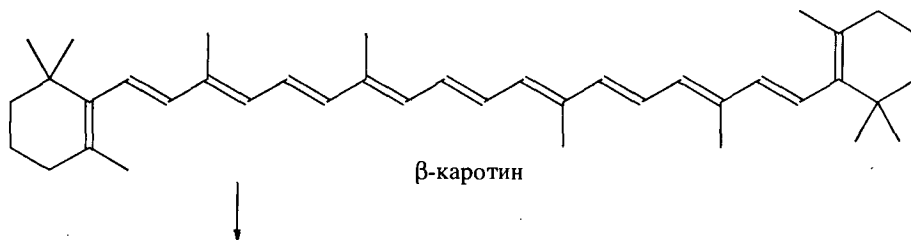
Фотохимические реакции чрезвычайно распространены в превращениях органических веществ. В основе *фотохимической реакции* лежит переход молекулы за счет поглощения кванта света $h\nu$ из *основного состояния* в более богатое энергией *возбужденное состояние*. В возбужденном состоянии молекула находится недолго: уже через 10^{-6} – 10^{-12} с она возвращается в основное состояние. Этот возврат сопровождается рассеиванием энергии возбужденного состояния и соответствующими превращениями. Электронная энергия возбужденного состояния переходит, в частности, в колебательную энергию, что вызывает разрывы ковалентных связей и связанные с ними процессы перегруппировки и изомеризации, образование свободных радикалов и т. д.

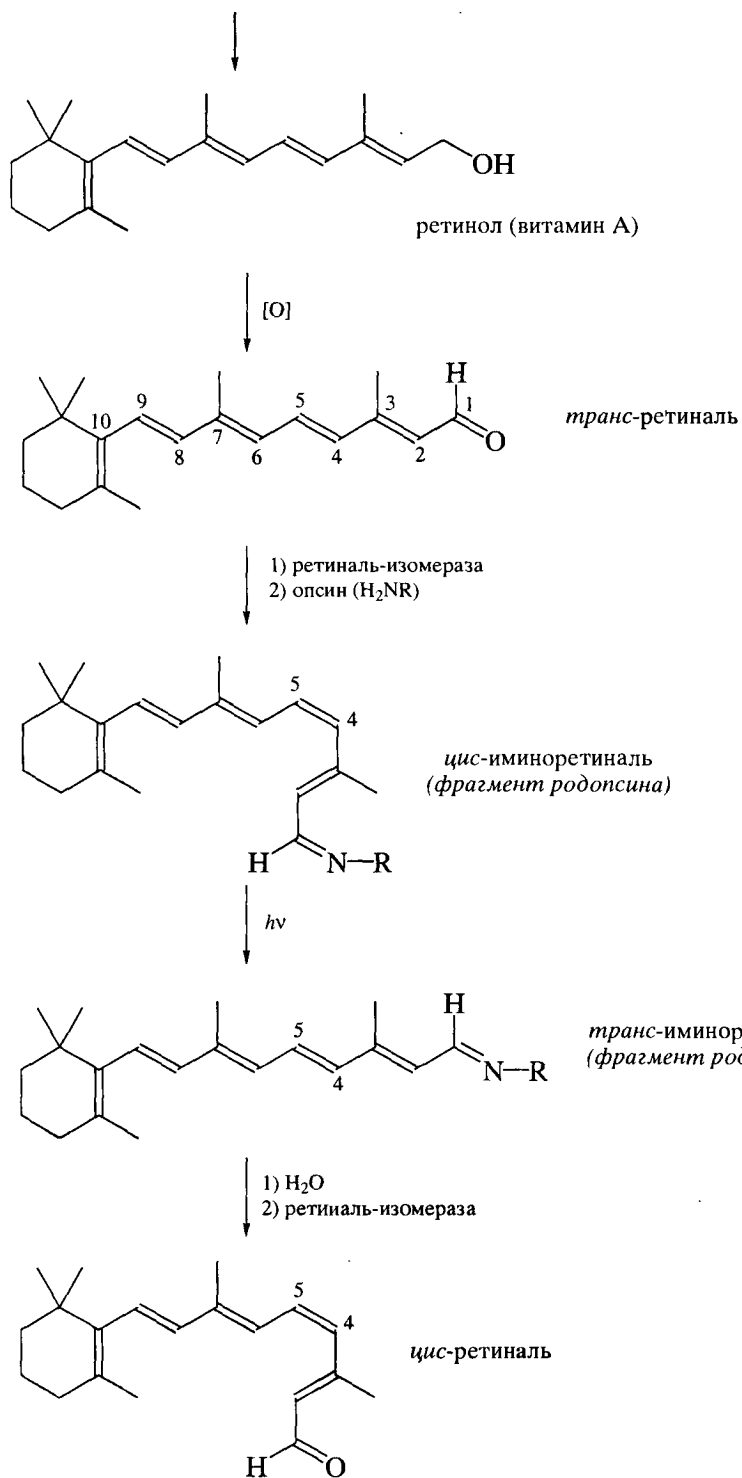
Один из фотоинициируемых процессов – взаимопревращения геометрических изомеров, например *транс*-стильбена в *цис*-изомер.



Аналогичный процесс лежит в основе зрительных ощущений человека. В обобщенном виде речь идет в зрительном процессе о следующей последовательности химических превращений.

β -Каротин, представляющий собой тетратерпен C_{40} (необозначенные заместители – метильные группы) растительного происхождения и попадающий в организм человека с пищей, расщепляется в физиологических условиях с образованием ретинола (витамин А).





При окислении ретинола образуется полиненасыщенный альдегид *транс*-ретиаль.

Перевод *транс*-ретиаля в *цис*-ретиаль происходит под действием фермента ретиаль-изомеразы. *цис*-Ретиаль, находящийся в организме в виде имина белка, называемого опсином, входит в состав родопсина. Родопсин содержится в палочках сетчатки глаза и ответствен за возбуждение зрительного нерва под действием света.

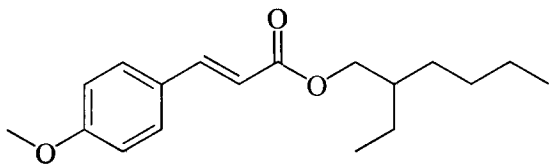
При попадании света в глаз фрагмент *цис*-иминоретиаля претерпевает *цис, транс*-изомеризацию относительно двойной связи $C_4=C_5$. Это приводит к выпрямлению молекулы ретиаля, а тем самым и к изменению формы родопсина. Геометрические изменения белка вызывают целый ряд биохимических реакций. В частности, при этом открывается путь ионам кальция Ca^{2+} , ответственным за передачу соответствующих нервных импульсов в мозг.

Тем временем родопсин подвергается гидролизу с выделением свободного *транс*-ретиаля. Превращение *транс*-ретиаля в *цис*-форму, как отмечено выше, происходит под действием фермента ретиаль-изомеразы. Регенерируется структура родопсина. Глаз становится готовым к восприятию новых зрительных образов.

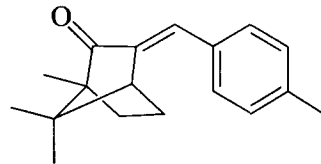
Поскольку родопсин имеет красный цвет, человеческий глаз способен наблюдать световые лучи в широкой области видимого спектра. Как показали тщательные измерения, кривая чувствительности человеческого глаза к свету практически совпадает с кривой поглощения родопсина.

Мы познакомились с одним из примеров биологической активности полиенов, образующих группу каротиноидов. Следует отметить важность и других представителей этой группы полиненасыщенных соединений. Их изучение было отмечено двумя Нобелевскими премиями: **П. Каррер** (1937 г.) и **Р. Кун** (1938 г.).

Способность органических молекул с развитой системой сопряженных π -связей поглощать электромагнитное излучение имеет и другие сферы применения. Например, изооктил-4-метоксициннамат и 4-метилбензилиденкамфору применяют для изготовления солнцезащитных экранов.



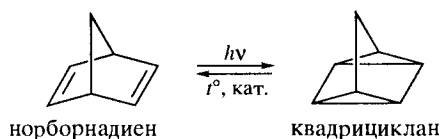
изооктил-4-метоксициннамат



4-метилбензилиденкамфора

Эти соединения поглощают УФ-лучи в области 280–320 нм и рассеивают поглощенную энергию в виде тепла.

Некоторые диены предложены для «консервации» солнечной энергии в химических связях. Одна из перспективных для этой цели реакций показана ниже.



Облучение норборнадиена солнечным светом вызывает его изомеризацию до квадрициклана. Такая изомеризация сопровождается значительным повышением внутренней энергии молекулы. Эта избыточная энергия в определенных условиях может быть возвращена и использована при обратном превращении квадрициклана до норборнадиена. Интересно, что способность указанной системы запасать энергию характеризуется значительной величиной – ~ 1207 Дж/г. Отметим для сравнения, что 1 г воды при нагревании до 50°C запасает 200 Дж, а 1 г камня – лишь 40 Дж.

Показанный выше механизм зрения подводит нас к необходимости обсудить природу поглощения света. Почему многие органические соединения окрашены? Почему одни из них имеют желтый цвет, другие – красный, а третьи – глубокий синий цвет? Ответы на эти вопросы становятся понятными в рамках теории молекулярных орбиталей.

Как показано в разд. 7.4, сопряжение двух $\text{C}=\text{C}$ -связей в 1,3-бутадиене ведет к заметному сближению граничных электронных уровней в молекуле. Эта закономерность сохраняется при дальнейшем увеличении числа сопряженных связей, что следует, в частности, из диаграммы (рис. 7.4).

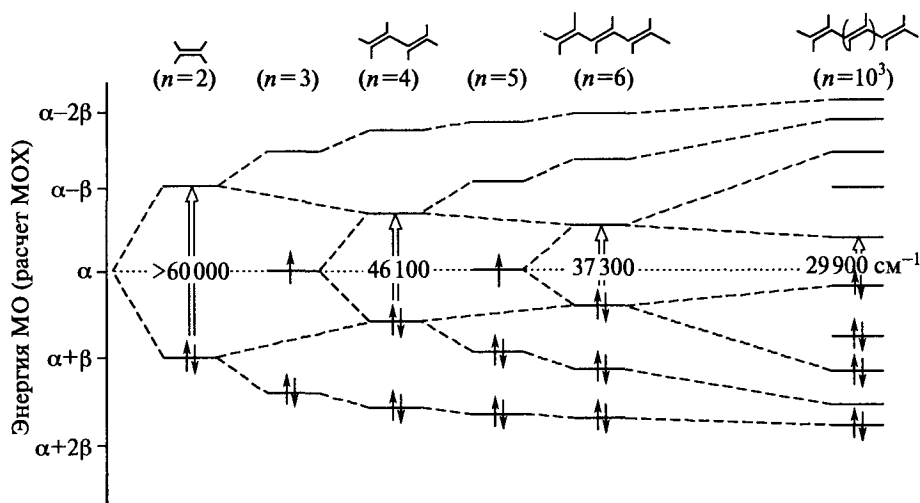


Рис. 7.4. Снижение энергии электронного возбуждения с увеличением числа сопряженных двойных связей в полиене

n – число атомов углерода при сопряженных двойных связях

Таблица 7.1. Максимумы длинноволнового поглощения некоторых ненасыщенных углеводородов

Соединение	Формула	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ε)
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	171 (15530)
1,3-Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217 (21000)
<i>транс</i> -1,3,5-Гексатриен	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	274 (50000)

Чем ближе граничные электронные уровни ($\Delta\varepsilon$) в молекуле органического соединения, тем в более длинноволновой области видимого спектра (ν) оно поглощает свет.

$$\nu(\text{см}^{-1}) = 14\,800 + 25\,400 \Delta\varepsilon,$$

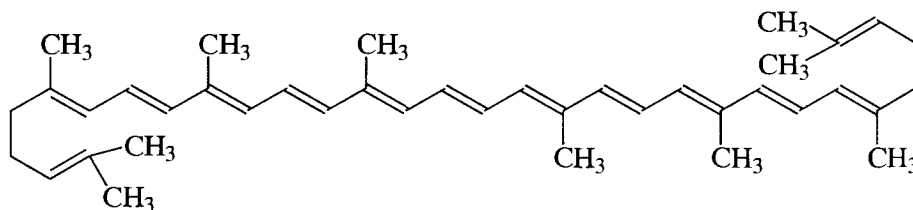
где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{НСМО}} - \varepsilon_{\text{ВЗМО}}$.

Об этом говорят данные табл. 7.1 и следующие ниже примеры.

Значительное число окрашенных полиенов выделено из природных источников. Например, причиной оранжевого цвета моркови является присутствие в ней β -каротина. Максимум поглощения β -каротина находится при 497 нм.

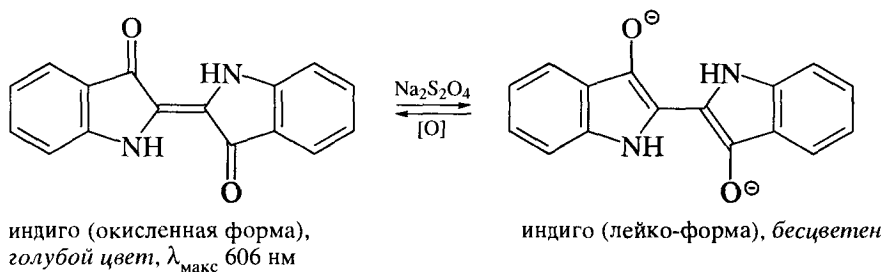
Как было показано выше, β -каротин имеет 11 сопряженных двойных связей в молекуле и является предшественником витамина А.

Ответственным за красный цвет томатов является лукопен – соединение, также имеющее 11 сопряженных связей и поглощающее свет при 505 нм.



лукопен ($\lambda_{\text{макс}}$ 505 нм)

Фрагменты молекул, ответственные за поглощение света, получили название «*хромофоры*». Конечно, в качестве хромофоров могут выступать не только сопряженные двойные углерод-углеродные связи. Любая сопряженная система в той или иной мере обладает повышенной способностью поглощать свет. Другие примеры хромофорных систем можно видеть в структурах природных красителей, показанных ниже. Ряд структур приведен также в разд. 17.11 и 19.15.



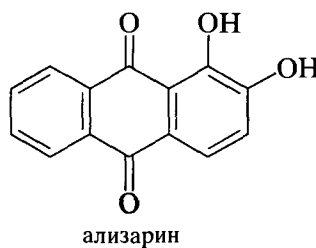
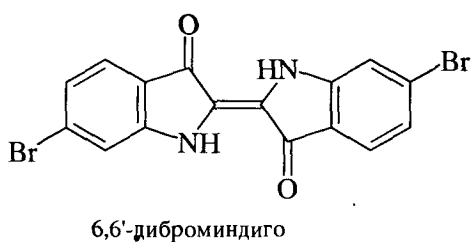
Краситель индиго был известен в Древнем Египте за 2000 лет до н. э. Его структура показывает еще одну особенность длинноволнового поглощения света. Окисленная и восстановленная формы индиго резко различаются по способности поглощать свет. Окисленная форма имеет интенсивно-голубой цвет и поглощает свет при 606 нм, а восстановленная форма (лейко-форма) бесцветна.

Обратите внимание! Лейко-форма индиго имеет развитую систему сопряженных связей. В ее структуре присутствуют сильные электронодонорные группы (O^- , NH), но отсутствуют сильные электроноакцепторные группы. Поэтому лейко-форма бесцветна.

В окисленной форме присутствуют как доноры электронов (NH -группы), так и акцепторы электронов (два карбонила). Вследствие этого окисленная форма окрашена.

Перевод лейко-формы в окисленную применяют при крашении тканей. Ткань, пропитанная раствором лейко-формы, окисляется затем на воздухе. Краситель неустойчив к трению, что и требуется при крашении джинсов.

Из других природных красителей отметим 6,6'-диброминдиго и ализарин, также известные человечеству с глубокой древности. 6,6'-Диброминдиго получали из средиземноморских моллюсков и применяли при крашении тканей в пурпурный цвет для знатных вельмож.



Ализарин добывали из корней марены и применяли для крашения тканей в алый цвет, предварительно обрабатывая ткань солями алюминия.

В настоящее время все эти природные красители получают синтетически.

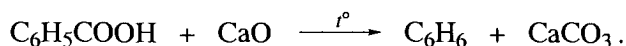
Глава 8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Соединения, которые содержат циклические сопряженные π -электронные системы, удовлетворяющие критериям ароматичности, в органической химии принято называть *ароматическими соединениями*. Эти соединения отличаются исключительным своеобразием как своих структурных характеристик, так и реакционной способности. Первым представителем ароматических соединений является бензол.

8.1. БЕНЗОЛ

8.1.1. Структурная формула бензола

В 1825 г. английский ученый М. Фарадей впервые выделил бензол из конденсата светильного газа. В 1834 г. немецкий химик Э. Митчерлих синтезировал это соединение декарбоксилированием бензойной кислоты в присутствии оксида кальция и установил его эмпирическую формулу $(\text{CH})_x$.



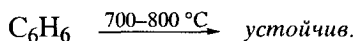
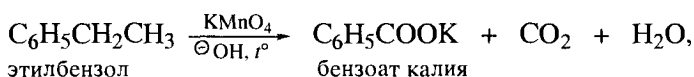
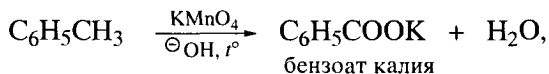
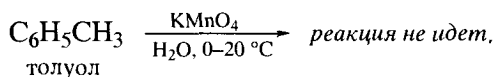
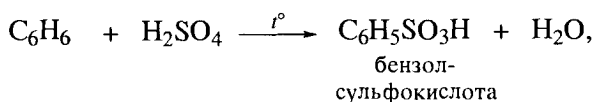
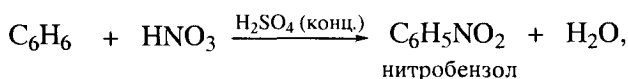
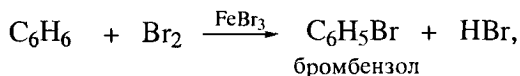
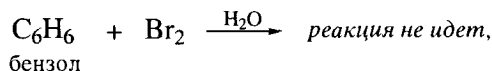
бензойная кислота

бензол

В те же годы на основе измерения плотности паров была установлена молекулярная формула бензола C_6H_6 . Как продукт коксохимического производства бензол был впервые выделен А. Гофманом в 1845 г. В настоящее время бензол является одним из основных сырьевых источников промышленного органического синтеза. В последние годы только в США ежегодно производится ~6 млн т бензола.

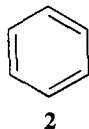
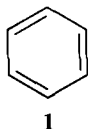
Соответственно формуле C_6H_6 бензол должен был бы проявлять свойства ненасыщенного соединения и прежде всего в реакциях присоединения. Однако свойства бензола существенно отличаются от свойств ненасыщенных углеводородов. В обычных условиях он неспособен к реакциям присоединения галогенов, гидратации и гидроксирования – типичным реакциям алкенов. Например, бензол не реагирует с водным раствором KMnO_4 , с бромом и даже с холодной концентрированной H_2SO_4 . Более характерными для бензола являются реакции замещения.

Ниже перечислены некоторые реакции бензола, характеризующие его *ароматические свойства*.

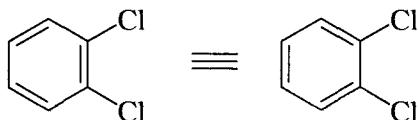


Как следует из перечисленных примеров, ароматичность бензола заключается прежде всего в его специфической реакционной способности: инертность в реакциях присоединения, склонность к реакциям замещения, устойчивость к окислению и нагреванию. Термин же «ароматический» имеет историческое происхождение. Бензол и его гомологи обладают специфическим запахом, а, кроме того, некоторые их производные были выделены из растительного сырья, также обладающего своеобразным запахом. Основным же источником ароматических углеводородов была и остается глубокая переработка нефти и каменного угля.

В течение почти 30 лет химики пытались разгадать строение соединения с формулой C_6H_6 и объяснить тем самым природу ароматичности. Лишь в 1865 г. немецкий химик-органик Ф. Кекуле предположил, что бензол имеет циклическую молекулу, содержащую три двойные связи, и представил его как 1,3,5-циклогексатриен с двумя альтернативными структурами 1 и 2:



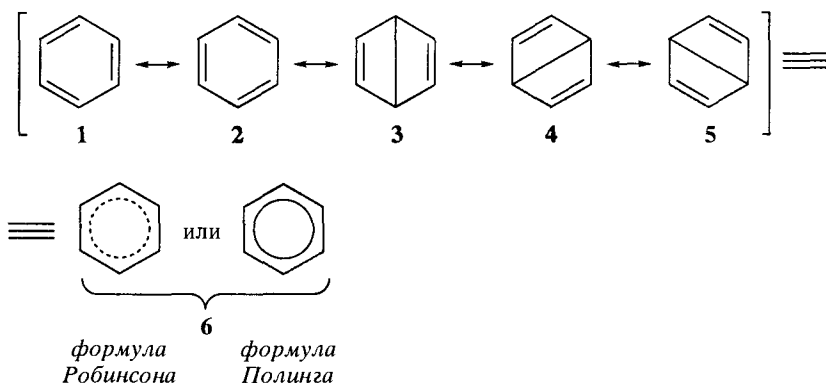
Однако двух изомеров, например *о*-дихлорбензола, как того требовали структуры Кекуле **1** и **2**, химики выделить не смогли. *орто*-Замещенные производные бензола существуют лишь в одной форме.



Кекуле, таким образом, решил лишь часть проблемы, связав молекулярную формулу бензола с его структурной формулой, но не объяснил, однако, отмеченные выше особенности химического поведения бензола.

О необычности бензола говорят и результаты определения параметров его геометрической структуры. Оказалось, что бензол характеризуется полной выровненностью связей всех С–С: все С–С-связи в его молекуле равны 0,139 нм, т. е. промежуточны по длине между простыми и двойными связями. На этом основании английский химик Р. Робинсон предположил полную делокализацию шести π -электронов в молекуле бензола.

В 1930-х годах американский ученый М. Дьюар предложил рассматривать распределение электронов в молекуле бензола как суперпозицию (усредненное состояние) целого ряда структур. Было предположено, что реальная структура бензола лучше всего описывается набором из нескольких десятков *резонансных структур*. Чтобы не усложнять изложение, здесь приведены лишь пять резонансных структур **1–5**, которые вносят наибольший вклад в структуру *резонансного гибрида 6* бензола.



8.1.2. Энергия сопряжения

Энергия сопряжения (резонансная энергия) бензола была оценена как экспериментально, так и на основе расчетов методами МО ЛКАО.

Экспериментальное значение энергии сопряжения бензола подсчитывается, в частности, на основе сравнения теплот гидрирования циклогексена,

гипотетического 1,3,5-циклогексатриена и бензола. Отправной точкой в таком подсчете является значение теплоты гидрирования циклогексена.



Если бы бензол содержал три изолированные двойные связи, т.е. представлял бы собой гипотетический 1,3,5-циклогексатриен, то по условиям аддитивности при его гидрировании выделилось бы 361,5 кДж/моль (86,4 ккал/моль):



Обратите внимание! В гипотетическом 1,3,5-циклогексатриене связи С–С неодинаковы по длине.

Экспериментально измеренное значение теплоты гидрирования бензола, однако, существенно ниже:



Отсюда следует экспериментальная оценка энергии сопряжения (делокализации) π -электронов:

$$E_{\pi(\text{делок})} = \Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{аддит}} = 153,1 \text{ кДж/моль (36,6 ккал/моль)}.$$

Согласно этому значению, молекула бензола содержит энергии на 36,6 ккал/моль меньше, чем структура гипотетического 1,3,5-циклогексатриена с чередующимися простыми и двойными связями (рис. 8.1). Эта энергия должна быть преодолена, чтобы бензол можно было подвергнуть, например, гидрированию как гипотетический 1,3,5-циклогексатриен.

Объективная оценка энергии сопряжения бензола получена и расчетным путем, в том числе в рамках простого метода Хюккеля. Энергия делокализации в этом подходе подсчитывается как разность между значением энергии π -электронов в бензоле E_{π} , найденным из расчета, и значением,

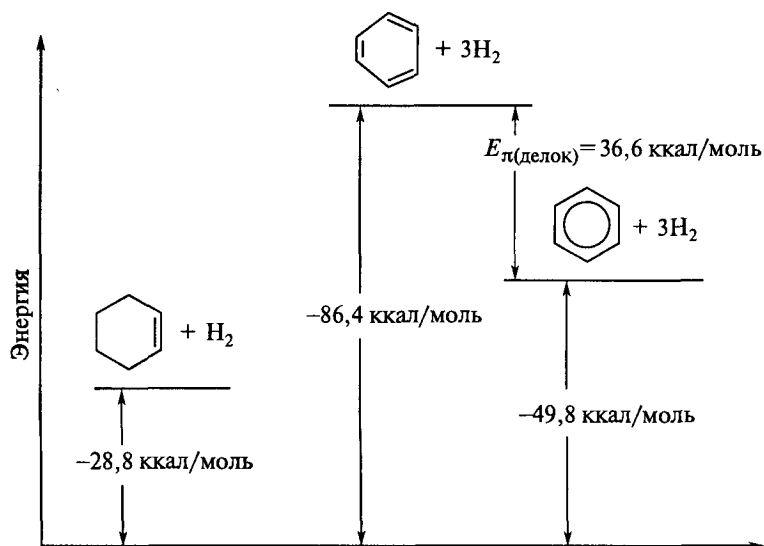


Рис. 8.1. Теплоты гидрирования циклогексена, гипотетического 1,3,5-циклогексатриена и бензола

полученным из условия локализации π -электронов в двойных связях, т. е. в структуре гипотетического 1,3,5-циклогексатриена $E_{\pi(\text{лок})}$.

$$E_{\pi(\text{делок})} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{лок})},$$

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^{\text{зан}} g_i \varepsilon_i = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 2\alpha + 4\beta + 4\alpha + 4\beta = 6\alpha + 8\beta,$$

$$E_{\pi(\text{лок})} = 3E_{\pi(\text{CH}_2=\text{CH}_2)} = 3 \cdot 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta,$$

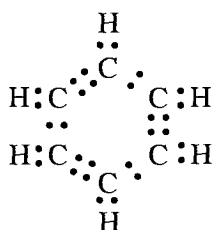
$$E_{\pi(\text{делок})} = E_{\pi} - E_{\pi(\text{лок})} = 6\alpha + 8\beta - 6\alpha - 6\beta = 2\beta.$$

Энергия делокализации π -электронов в молекуле бензола равна, таким образом, 2β . Сравнивая это значение с экспериментальным $E_{\pi(\text{делок})} = 153,1$ кДж/моль (36,6 ккал/моль), можно получить экспериментальную оценку величины интеграла $\beta = 76,5$ кДж/моль (18,3 ккал/моль).

8.1.3. Электронное строение

Как итог обсуждения ароматичности бензола, ниже показано его электронное строение в терминах различных подходов.

В терминах *правила октетов*:



В терминах *концепции гибридизации атомных орбиталей* на рис. 8.2 можно видеть, как образуются σ - и π -связи в молекуле бензола.

Каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три sp^2 -орбитали С-атома лежат в плоскости молекулы и образуют σ -связи с двумя соседними С-атомами и атомом водорода. Каждый атом углерода имеет также одну негибризованную $2p_z$ -орбиталь. Эти орбитали перпендикулярны плоскости молекулы. При перекрывании этих орбиталей формируется π -электронное облако бензола.

Все расчеты в рамках *теории МО ЛКАО* дают одну и ту же симметрию и последовательность π -МО бензола. Молекула бензола имеет замкнутую π -электронную оболочку: три π -орбитали ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 являются дважды занятыми, а три другие π -орбитали ϕ_4, ϕ_5, ϕ_6 – свободными. Относительные энергии и графические изображения π -МО бензола представлены на рис. 8.3.

Перечисленные способы представления электронной структуры бензола недостаточно лаконичны для их активного применения. В повседневной химической практике, в том числе при написании схем превращений, наибо-

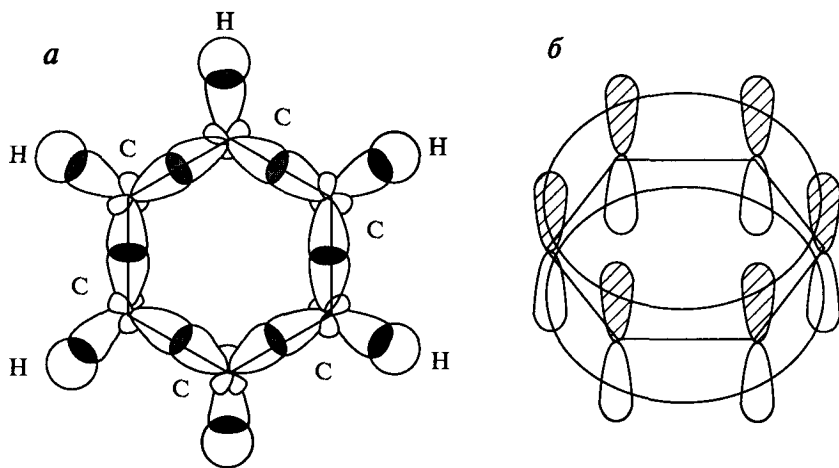
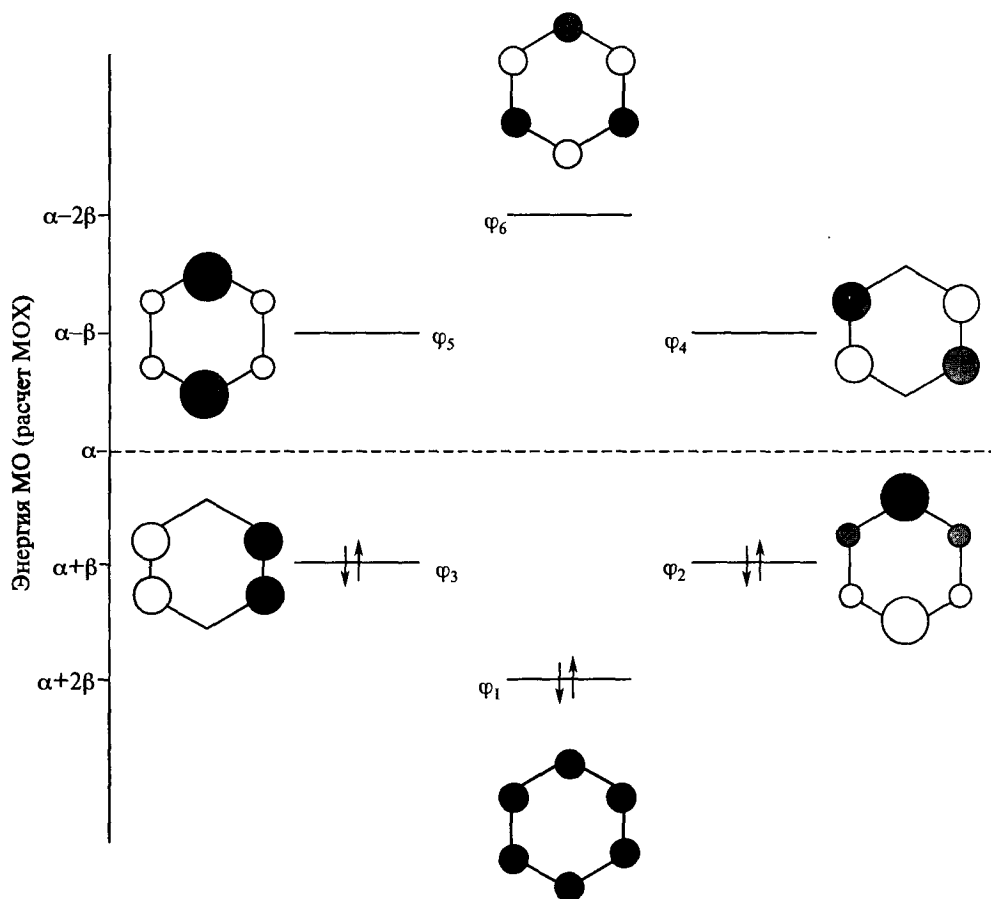
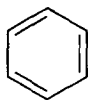
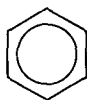


Рис. 8.2. σ и π -Связи в молекуле бензола в терминах гибридизации АО

а) σ -связи; б) π -связи

Рис. 8.3. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей бензола

более употребимы формула Л. Полинга, выражающая полную делокализацию π -электронов в бензольном кольце, и формула Ф. Кекуле – правильный шестиугольник с чередующимися простыми и двойными связями одинаковой длины. Последняя формула содержит указание на сопряжение двойных связей в молекуле бензола и, кроме того, позволяет легко подсчитывать все валентные электроны бензола, которые могут затрагиваться в ходе его химических реакций.



8.2. ПРАВИЛА АРОМАТИЧНОСТИ. АННУЛЕНЫ И ИХ ИОНЫ

К настоящему времени установлено, что ароматичность как особое химическое качество характерна не только для бензола. Существуют соединения, не относящиеся к ряду бензола, но также обладающие ароматическими свойствами.

Известно несколько правил (критериев) ароматичности. Наиболее распространенное определение ароматичности принадлежит Э. Хюккелю. В 1930 г. на основе расчетов простым квантово-химическим методом Хюккель сформулировал следующее **правило ароматичности**:

*плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ (т. е. соединения, содержащие 2, 6, 10, 14 π -электронов в цикле), являются **ароматическими**. Соединения, содержащие $4n$ π -электронов в такой сопряженной системе, являются **антиароматическими**. Соединения, в которых отсутствует система сопряженных двойных связей, называют **неароматическими**.*

Это правило называют также **правилом Хюккеля**.

8.2.1. Аннулены

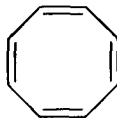
Термин «**аннулены**» (от лат. «annulus» – колечко) был предложен для моноциклических соединений, содержащих чередующиеся двойные и простые связи. Размер кольца аннулена обозначают числом, указываемым в квадратных скобках. Так, циклобутadiен является [4]аннуленом, бензол – [6]аннуленом, циклооктатетраен – [8]аннуленом, а гипотетический циклодекапентаен – [10]аннуленом.



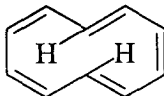
[4]аннулен,
циклобутadiен
(4 π -электрона,
антиароматичен)



[6]аннулен,
циклогексатриен
(6 π -электронов,
ароматичен)



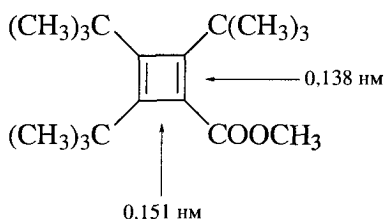
[8]аннулен,
циклооктатетраен
(8 π -электронов,
антиароматичен)



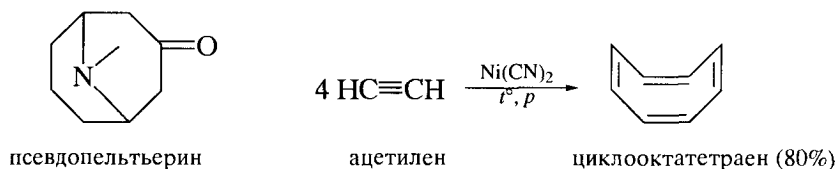
[10]аннулен,
циклодекапентаен
(10 π -электронов,
ароматичен)

В полном соответствии с правилом Хюккеля [4]аннулен – циклобутadiен – оказался химически чрезвычайно неустойчив. В природе отсутствуют какие-либо его производные. Собственно циклобутadiен удалось наблюдать лишь при очень низких температурах. Оказалось, что в изученных условиях молекула циклобутadiена не является плоской и имеет локализованные двойные связи.

Среди некоторых стабильных производных циклобутadiена можно отметить метиловый эфир 2,3,4-трис(*tert*-бутил)циклобутadiен-1-карбоновой кислоты. Четырехчленный цикл в этом соединении содержит чередующиеся двойные и простые связи.



Производные циклооктатетраена – [8]аннулена – также отсутствуют среди природных соединений. Этот аннулен, однако, оказался синтетически более доступен. Первый его синтез был осуществлен Р. Вильштеттером путем длительного превращения алкалоида псевдопельтьерина – природного соединения, выделенного из коры гранатового дерева. В настоящее время циклооктатетраен синтетически доступен реакцией олигомеризации ацетилена.

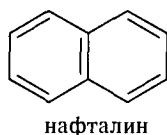
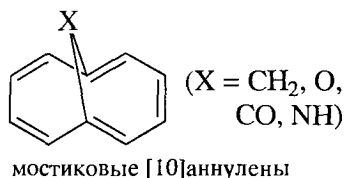


Согласно термохимическим данным, энергия сопряжения двойных связей в молекуле циклооктатетраена составляет лишь 5 ккал/моль (против 36,6 ккал/моль для бензола). Оказалось, что молекула циклооктатетраена – не плоская, имеет конформацию «ванна», содержит чередующиеся двойные и простые связи, легко присоединяет бром и не является, таким образом, ароматической.

[10]Аннулен – циклодекапентаен – в соответствии с правилом Хюккеля должен обладать ароматическими свойствами. Однако в изображенной выше *цис,транс,цис,цис,транс*-конфигурации его молекула малоустойчива вследствие значительного отталкивания *эндо*-циклических атомов водорода, нарушения планарности и как следствие малой эффективности перекрывания π -орбиталей.

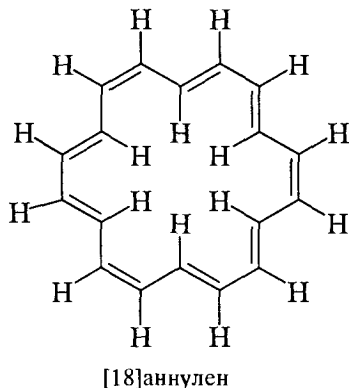
Тем не менее выраженными ароматическими свойствами обладают мостиковые [10]аннулены и производные нафталина, в которых плоская сопря-

женная система также включает 10 π -электронов.



По тем же причинам, что и [10]аннулен, [14]аннулен также является неплоским и как следствие нестабильным.

Напротив, [18]аннулен имеет достаточные размеры, чтобы атомы водорода, находящиеся внутри цикла, не нарушали плоскую структуру молекулы. [18]Аннулен является стабильным соединением. Все С–С-связи в его молекуле выровнены (в интервале значений 0,134–0,143 нм), хотя химические реакции говорят о лишь частичной ароматичности этого углеводорода.



8.2.2. ЯМР-критерии ароматичности

С развитием метода спектроскопии ЯМР (подробнее об этом методе см. в разд. 12.5) были сформулированы спектральные критерии ароматичности. Было найдено, что сигналы протонов ароматического соединения находятся в слабом поле. Например, сигнал протонов бензола лежит при 7,37 м.д. по сравнению с сигналами протонов при 5,3 м.д. в спектрах этилена. Установлено, что причиной столь сильного дезэкранирования протонов в молекуле бензола, как и в молекулах других аренов, является наличие кольцевых токов в ароматических структурах.

Кольцевой ток возникает в том случае, когда соединение, имеющее замкнутую сопряженную π -электронную систему, попадает во внешнее магнитное поле с напряженностью H_0 . Кольцевой ток возбуждает магнитное поле, линии которого направлены перпендикулярно плоскости кольца. Это индуцированное магнитное поле усиливает поле H_0 снаружи кольца и на-

правлено против внешнего магнитного поля внутри кольца. Как следствие «внешние» и «внутренние» протоны в аренах имеют различающиеся химические сдвиги. Один из наиболее характерных примеров влияния «ароматических» кольцевых токов на значения химических сдвигов дает спектр ^1H ЯМР [18]аннулена: в области слабого поля при 9 м.д. расположен сигнал 12 «внешних» протонов этого соединения, а в области сильного поля при -3 м.д. – сигнал шести «внутренних» протонов.

Таким образом, спектроскопия ПМР предоставляет еще один – **спектральный – критерий ароматичности аннуленов** и их гетероаналогов:

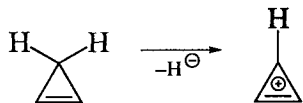
– сигналы от протонов, связанных с кольцом и ориентированных вне его, должны быть сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналами от обычных олефиновых протонов;

– сигналы от протонов, ориентированных внутрь кольца, должны быть сдвинуты в сильное поле.

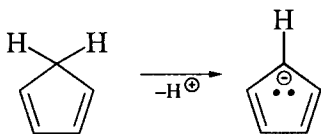
8.2.3. Ароматические ионы

Правилу ароматичности Хюккеля подчиняются не только нейтральные аннулены, но и π -сопряженные ионы.

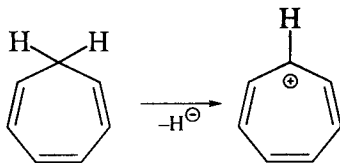
В частности, ароматические свойства были обнаружены у циклопропенилий-иона, цикlopentadiенид-иона и циклогептатриенилий-иона.



циклопропен циклопропенилий-ион
(2 π -электрона,
ароматичен)



циклопентадиен цикlopentadiенид-ион
(6 π -электронов,
ароматичен)



циклогептатриен циклогепта-
триенилий-ион
(6 π -электронов,
ароматичен)

И циклопропен, и циклопентадиен, и циклогептатриен являются неароматическими соединениями, поскольку в их молекулах отсутствует замкнутая система сопряженных π -связей. В составе каждого цикла имеется sp^3 -гибридизованный атом углерода, прерывающий замкнутое в цикл сопряжение двойных связей.

В ходе ионизации в каждой из трех молекул sp^3 -гибридизованный атом углерода переходит в состояние sp^2 -гибридизации, приобретая при этом $2p_z$ -орбиталь. Независимо от заполнения электронами сформировавшейся $2p_z$ -орбитали в каждом из этих трех ионов появляется замкнутая система сопряженных π -связей. Определив число π -электронов в каждом ионе, легко убедиться, что все три иона отвечают правилу ароматичности ($4n + 2$). Энергии и заполнение электронами МО аннуленов и их ионов показаны на рис. 8.4.

Синтезированы производные указанных выше ионов. Изученные свойства подтверждают их ароматическое состояние. Так, в 1957 г. получен

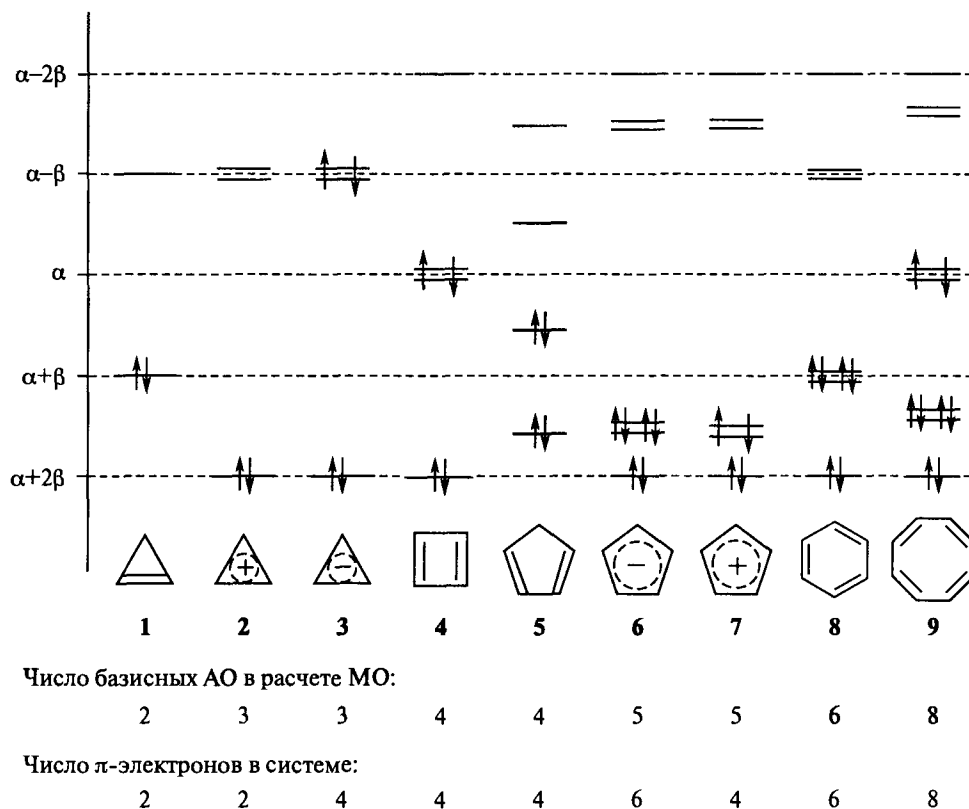
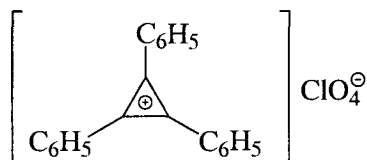
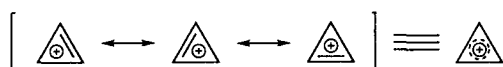


Рис. 8.4. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей ряда аннуленов и их ионов

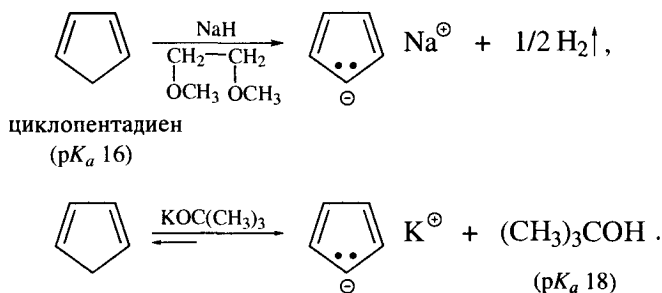
трифенилциклопропенилийперхлорат



Длины С–С-связей в трехчленном цикле оказались одинаковыми и равными 0,140 нм. Таким образом, циклопропенилий-ион является ароматическим, поскольку два π -электрона в нем (что соответствует правилу ароматичности при $n = 0$) делокализованы в циклической сопряженной системе трех атомов углерода. Как показано ниже, этот ион – резонансно-стабилизирован.

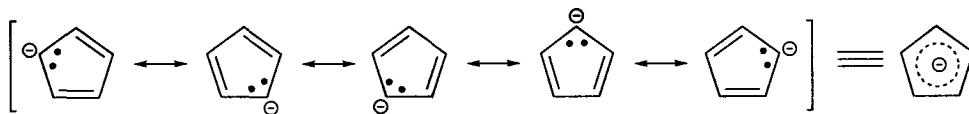


Циклопентадиенид-ион известен с 1901 г. Долгое время оставалась непонятной высокая кислотность циклопентадиена, необычная для углеводорода.



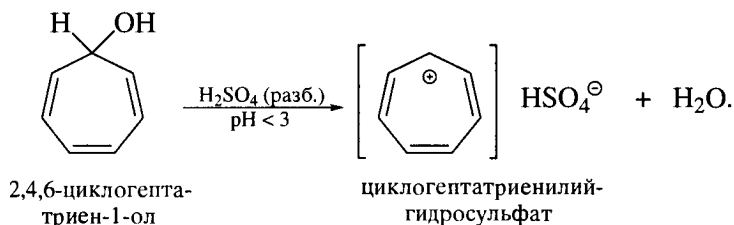
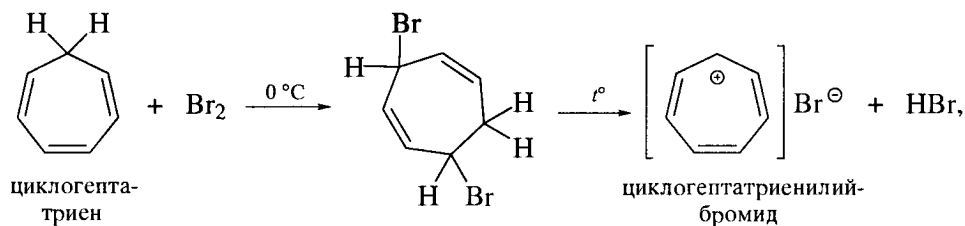
(Сравните: $\text{p}K_{a(\text{CH}_2=\text{CH}_2)}$ 44, $\text{p}K_{a(\text{CH}=\text{CH})}$ 25.)

Понятие «ароматичность» дало объяснение этому факту. Причиной сильно выраженных кислотных свойств циклопентадиена является образование в ходе ионизации CH_2 -группы устойчивого резонансно-стабилизированного циклопентадиенид-иона.



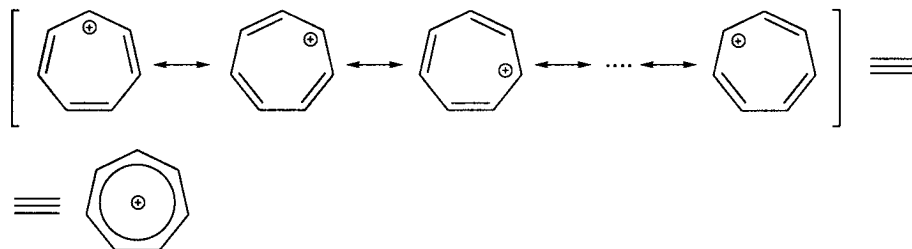
Как видим, циклопентадиенид-ион ароматичен, поскольку шесть π -электронов (что соответствует правилу ароматичности при $n = 1$) делокализованы в плоской сопряженной системе пяти атомов углерода.

Циклогептатриенилий-ион (тропилий-ион) образуется в результате следующих реакций:



Тропилийбромид впервые был получен в 1891 г., хотя его структура и не была сразу установлена. Повторно, с полной характеристикой, тропилийбромид был получен в 1954 г. Ионные свойства этого соединения подтверждают его необычно высокой температурой плавления (203 °С), его растворимостью в воде, полным отсутствием растворимости в диэтиловом эфире.

Для иона тропилия также возможно написание резонансных структур, отражающих полную делокализацию положительного заряда в этой частице. Общее число таких структур равно числу атомов углерода, то есть семи (четыре из них для примера показаны ниже).



Таким образом, и циклогептатриенилий-ион (тропилий-ион) является ароматическим, поскольку шесть π -электронов ($n = 1$) делокализованы в плоской циклической сопряженной системе семи атомов углерода.

Стабильность тропилий-иона (как и других ароматических ионов), конечно, относительна и имеет смысл лишь в сравнении этого катиона с другими катионами. В частности, он значительно стабильнее, нежели, например, *трет*-бутил-катион. В общем, стабильность ароматических ионов следует понимать как большую легкость их образования по сравнению с теми структурами, которые изображаются формулами Льюиса.

8.2.4. Квантово-химическое определение ароматичности

Простые квантово-химические расчеты по методу МОХ позволили получить квантово-химические оценки энергий молекулярных π -орбиталей ряда аннуленов и циклических ненасыщенных ионов.

В терминах теории молекулярных орбиталей предложено еще одно определение *ароматичности*:

ароматическими являются плоские моноциклические сопряженные полиены, которые имеют полностью замкнутую электронную оболочку и содержат электроны только на связывающих молекулярных орбиталях.

Следует дать два пояснения этому правилу.

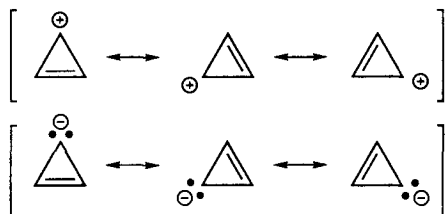
1. *Замкнутой электронной оболочкой* называют ту, в которой отсутствуют орбитали, занятые одним электроном.

2. *Связывающими молекулярными орбиталями* называют те занятые МО, которые имеют энергию, более низкую, чем значение кулоновского интеграла α , оценивающего энергию исходных АО.

В соответствии с этим определением ароматичности в рамках теории МО наличие ароматичности следует ожидать у структур **2**, **6** и **8** (см. рис. 8.4). Антиароматические свойства циклобутадиена (**4**) и циклооктатетраена (**9**) следует объяснять наличием π -электронов в их молекулах на несвязывающих МО, имеющих энергию, равную значению кулоновского интеграла¹ α .

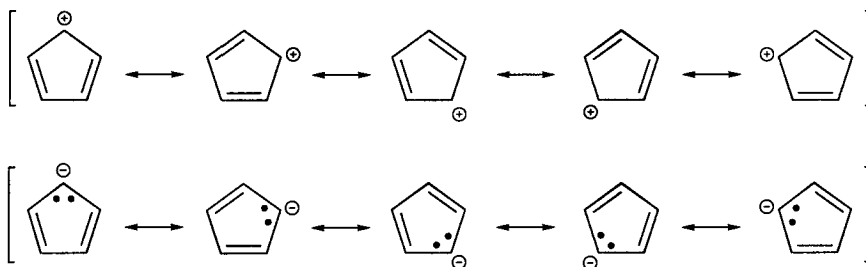
Обратите внимание! Теория ароматичности дает еще одно доказательство плодотворности молекулярно-орбитального подхода к оценкам строения органических соединений. В отличие от четких критериев ароматичности в терминах теории молекулярных орбиталей, теория резонанса не обнаруживает никаких различий в стабильности катиона и аниона в приведенных ниже парах ионов:

производные циклопропена



¹ Расчет предсказывает крайнюю нестабильность циклопропенид-аниону, у которого два электрона находятся на антисвязывающей π -МО.

производные цикlopentadiена



То же самое относится к катиону и аниону – производным циклогепта-триена.

Как видно, в каждой паре и катион, и анион описываются одинаковым набором эквивалентных резонансных структур и в соответствии с теорией резонанса должны обладать одинаковой устойчивостью. Этот вывод находится в явном противоречии с теорией ароматичности, которая некоторые из упомянутых ионов относит к ароматическим (т. е. относительно стабильным), а другие – к антиароматическим (т. е. крайне нестабильным) структурам.

8.2.5. Графический метод определения ароматичности

Поскольку квантово-химические оценки ароматичности требуют проведения соответствующих расчетов, был предложен сравнительно простой *графический метод* оценки энергий молекулярных π -орбиталей и ароматичности аннуленов и их ионов. Суть этого метода, основанного на применении *круга Фроста*, состоит в следующем.

1. Соединение представляют как правильный многоугольник, число вершин которого соответствует числу атомов в цикле.

2. Вписывают этот многоугольник одной из вершин вниз в окружность (в случае бензола радиусом² 2β), диаметр которой соответствует уровню энергии несвязывающих орбиталей, равному значению кулоновского интеграла α .

3. Каждое пересечение вершин этого многоугольника с кругом Фроста дает относительный уровень энергии одной (или двух) из молекулярных орбиталей.

4. Полученные МО заполняют π -электронами, имеющимися в молекуле искомого соединения.

5. К ароматическим относят те соединения, в которых имеющиеся в молекуле π -электроны полностью заселяют *связывающие орбитали*; *разрыхляющие орбитали* в ароматических соединениях остаются свободными.

² β – резонансный интеграл в методе МОХ (см. разд. 1.8.2).

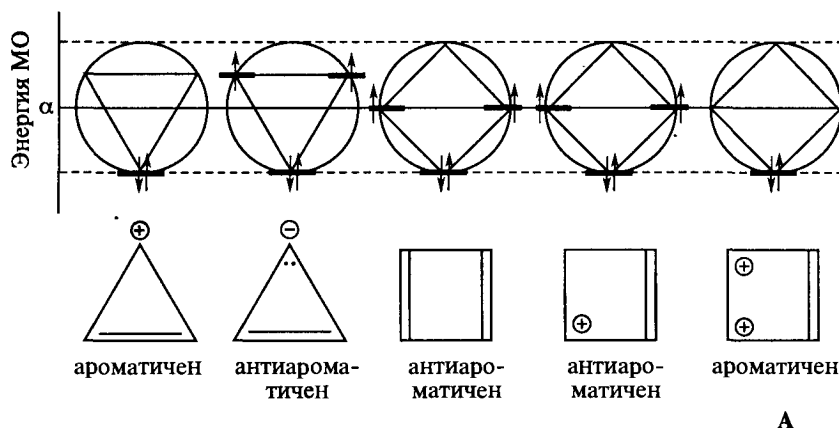
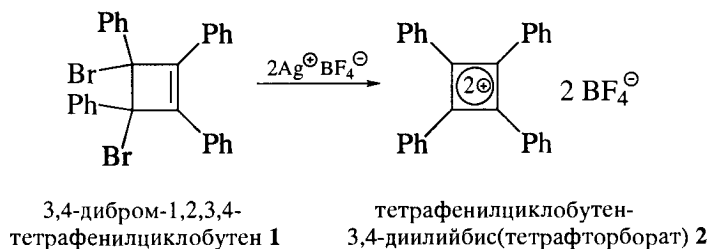


Рис. 8.5. Применение графического метода для определения ароматичности аннуленов и их ионов

Метод применим только к плоским циклическим полностью сопряженным системам. На рис. 8.5 показано применение графического метода для определения ароматичности ряда соединений.

Наиболее интересным (и, на первый взгляд, неожиданным) результатом следует признать предсказание ароматичности дикатиона **A** – производного циклобутена, в котором в циклической замкнутой системе находятся два π -электрона. Благодаря наличию вакантных $2p_{\pi}$ -орбиталей на двух катионных центрах эта система является сопряженной и отвечает, таким образом, правилу ароматичности Хюккеля.

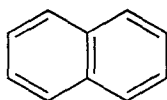
Оказалось, что при обработке дибромидов **1** тетрафторборатом серебра образуется соль **2** с устойчивым «ароматическим» дикатионом. Длины C–C-связей в четырехчленном цикле этого дикатиона одинаковы и равны «ароматическим» (0,140 нм), что указывает на полную делокализацию положительного заряда в нем.



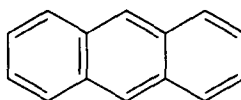
8.3. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ БЕНЗОИДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Соединения, в которых два или более бензольных цикла сконденсированы (т. е. имеют два общих атома углерода) в единой молекуле, образуют класс **конденсированных бензоидных углеводородов**. Они в значительных количествах присутствуют в каменноугольной смоле. Эти соединения, как и другие ароматические углеводороды, характеризуются значительной энергией сопряжения. Их также называют **аренами**.

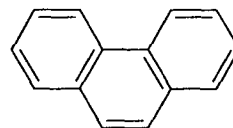
Нафталин, антрацен и фенантрен являются простейшими представителями этого класса.



нафталин
Энергия 255 кДж/моль
сопряжения: (61 ккал/моль)

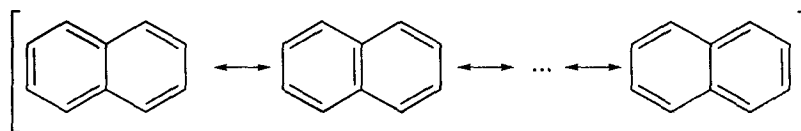


антрацен
347 кДж/моль
(83 ккал/моль)



фенантрен
380 кДж/моль
(91 ккал/моль)

Для каждого конденсированного бензоидного углеводорода может быть написано значительное число резонансных структур. Для примера показаны некоторые резонансные структуры нафталина.



только левое
кольцо соответствует
формуле бензола Кекуле

наиболее стабильна
(оба кольца соответствуют
формуле бензола Кекуле)

только правое кольцо
соответствует формуле
бензола Кекуле

Как видно, резонансные структуры нафталина неравноценны. Наиболее стабильной является та резонансная структура, в которой наибольшее число колец соответствует формуле бензола Кекуле. Нафталин обладает меньшей ароматичностью по сравнению с бензолом. В частности, в молекуле нафталина наблюдаются значительные отклонения длин С–С-связей от ароматических значений (значения длин связей в показанных ниже

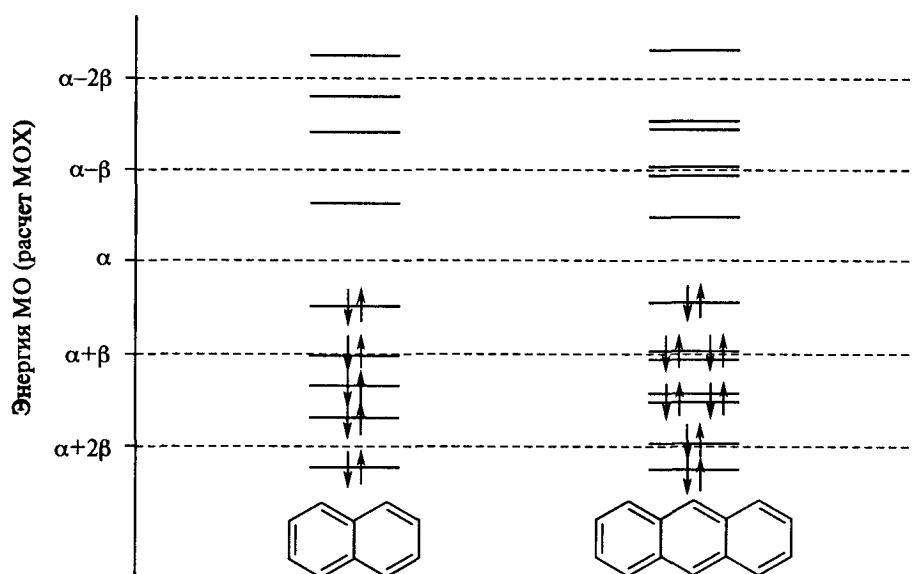
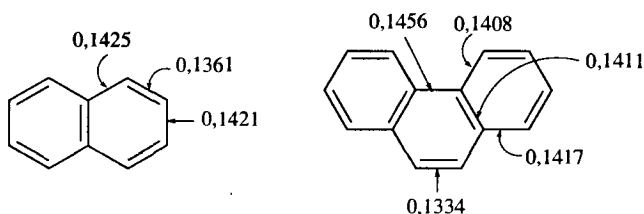


Рис. 8.6. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей нафталина и антрацена

формулах даны в нанометрах). Такие же отклонения имеются в молекулах антрацена и фенантрена.



Хотя показанные выше углеводороды и не являются моноциклическими, как того требует правило Хюккеля, в каждом из них имеется плоская система сопряженных двойных связей, а общее число π -электронов удовлетворяет правилу ароматичности ($4n + 2$). Электроны в молекулах этих углеводородов находятся только на связывающих дважды занятых МО. В качестве примера результаты расчетов по методу МОХ приведены для нафталина и антрацена (рис. 8.6).

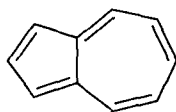
Конденсированные бензоидные углеводороды также легко вступают в реакции электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование, ацилирование и алкилирование) и проявляют тем самым свойства ароматических соединений (подробнее об их свойствах см. в гл. 11).

8.4. НЕБЕНЗОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бензол и его производные, нафталин, антрацен, фенантрен относятся к *бензоидным ароматическим соединениям*.

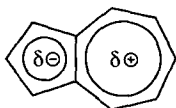
Циклопропенилий-ион, цикlopentadiенид-ион, циклогептатриенилий-ион, ароматические аннулены (кроме [6]аннулена) называют *небензоидными ароматическими соединениями*. Приведем еще один пример ароматического соединения, относящегося к этой группе, – азулен.

Азулен обладает энергией сопряжения, равной 205 кДж/моль (49 ккал/моль).



азулен

Как видно из его структурной формулы, азулен содержит в плоской бициклической молекуле пять сопряженных двойных связей (в соответствии с этим – ароматический децет π -электронов) и частично отвечает, таким образом, правилу ароматичности. Условно азулен можно представить как соединение, в котором по C–C-связи сконденсированы цикlopentadiенид-ион и циклогептатриенилий-ион. По результатам экспериментальных измерений молекула азулена обладает заметным дипольным моментом.



μ 1,0 D

В полном соответствии с этим, по данным квантово-химических расчетов, в пятичленном цикле локализована избыточная электронная плотность, а в семичленном – дефицит электронной плотности. Одновременное присутствие в молекуле азулена и эффективного донора, и сильного акцептора объясняет необычно длинноволновое поглощение этого соединения в электронном спектре. Азулен имеет синий цвет. Сравните этот факт с тем, что нафталин бесцветен, несмотря на то, что также имеет в своей молекуле систему из пяти сопряженных C=C-связей (подробнее о природе света см. в разд. 7.5).

8.5. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Правило Хюккеля и его толкование в рамках теории МО успешно объясняют ароматичность и гетероциклических соединений, имеющих плоские молекулы, содержащие сопряженные двойные связи, и число π -электронов, равное $(4n + 2)$. Такие *соединения* называют *гетероароматическими*. Гетероатомы участвуют в образовании ароматических π -электронных систем в этих соединениях двумя способами.

1. Соединения, в которых каждый гетероатом вносит в π -электронную систему два электрона:



пиррол



фуран

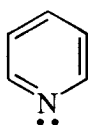


тиофен

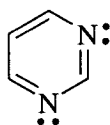
В частности, в молекуле пиррола четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и имеют по одному электрону на $2p_\pi$ -орбиталях. Атом азота также находится в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет два электрона на $2p_\pi$ -орбиталях. В том же состоянии гибридизации находятся атомы кислорода и серы соответственно в молекулах фурана и тиофена.

По своей π -электронной структуре пиррол, фуран и тиофен, таким образом, подобны и аналогичны цикlopentadiенид-иону, поскольку имеют по шесть π -электронов в пятичленных циклах. Эти гетероароматические соединения относятся к *π -электроноизбыточным системам*.

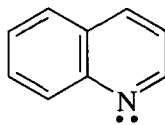
2. Соединения, в которых каждый гетероатом вносит в π -электронную систему только один электрон:



пиридин



пиримидин



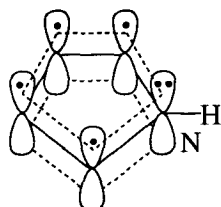
хинолин

И в этих гетероаренах гетероатомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, однако имеют, как и атомы углерода, лишь по одному π -электрону на своих $2p_\pi$ -орбиталях. Каждый атом азота имеет, кроме того, по паре электронов, локализованных на sp^2 -орбиталях. Эта орбиталь ориентирована в плоскости молекулы и имеет σ -симметрию.

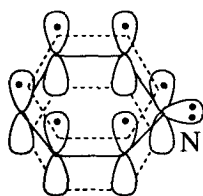
По своей π -электронной структуре пиридин и пиримидин аналогичны бензолу, поскольку каждый из них имеет в шестичленном цикле шесть π -электронов. Эти гетероарены относят к *π -электронодефицитным системам*,

поскольку π -электроны в них оттянуты в сторону более электроотрицательных атомов азота.

Обратите внимание! Пары электронов гетероатомов, участвующие в образовании ароматической системы (пиррол, фуран, тиофен), указаны внутри цикла, а не принимающие участия (пиридин, пиримидин) – вне цикла. Два способа формирования π -электронных систем в гетероароматических соединениях показаны ниже на примере пиррола и пиридина.



π -сопряженная
система пиррола



π -сопряженная
система пиридина

Расчеты по методу МОХ подтверждают ароматичность гетероароматических соединений. В частности, для фурана, пиррола и пиридина было

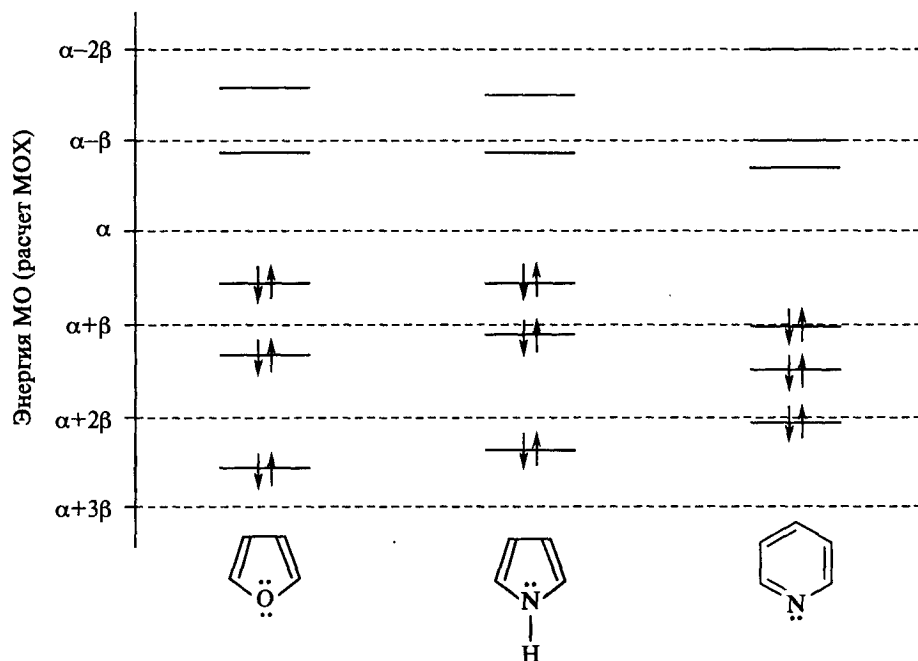


Рис. 8.7. Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей фурана, пиррола и пиридина

показано, что π -электроны в их молекулах попарно располагаются только на связывающих МО (рис. 8.7). Это согласуется с определением ароматичности в рамках теории МО.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Бензол C_6H_6 получают как побочный продукт коксохимического производства, каталитическим риформингом нефтяных фракций C_6-C_8 . Летучая жидкость, т. кип. $80,1^\circ C$, нерастворим в воде, смешивается с неполярными органическими растворителями. Применяют в производстве стирола, фенола, капролактама, циклогексана, анилина, хлорбензола, нитробензола, дифенила, красителей, пестицидов, фармацевтических препаратов, как добавку к моторному топливу. Т. самовоспл. $534^\circ C$. ПДК 5 мг/м^3 .

Азулен (бицикло[5.3.0]декапентаен) $C_{10}H_8$ получают действием диазоуксусного эфира на индан и взаимодействием пиридина с циклогептадиеном. Содержится в эфирных маслах (ромашка, полынь). Имеет кристаллы синеватого цвета, т. пл. $99^\circ C$. Растворим в минеральных кислотах, медленно окисляется на воздухе, при температуре $\sim 300^\circ C$ изомеризуется в нафталин, легко образует π -комплексы с 1,3,5-тринитробензолом и пикриновой кислотой.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Аннулены – моноциклические соединения, содержащие чередующиеся двойные и простые связи; например, бензол является [6]аннуленом.

Арен – ароматический углеводород.

Ароматическое соединение – частица, имеющая плоскую циклическую структуру, обладающая делокализованной системой $(4n + 2)$ π -электронов и более стабильная, нежели любая структура, в которой все электроны локализованы (как, например, в формуле Льюиса).

Ароматичность – повышенная стабильность, а также особые физические и химические свойства, присущие ароматическим соединениям.

Квантово-химическое определение ароматичности – ароматическими являются плоские моноциклические сопряженные полиены, которые имеют полностью замкнутую электронную оболочку и содержат электроны только на связывающих молекулярных орбиталях.

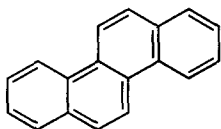
Конденсированные бензоидные углеводороды – соединения, в которых два или более бензольных кольца сконденсированы в единой молекуле, т. е. имеют по крайней мере два общих углеродных атома.

Небензоидные ароматические соединения – соединения, обладающие ароматическими свойствами, но не имеющие в своем составе бензольных ядер. Примеры: циклопропенилий- и тропилий-ионы, циклопентадиенид-ион, азулен.

Правило Хюккеля. Аннулены – полностью сопряженные плоские моноциклические соединения, имеющие в цикле $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 0, 1, 2$ и т. д. (целое число), называют *ароматическими*. Аннулены, содержащие $4n$ π -электронов, называют *антиароматическими*. Соединения, не имеющие замкнутой сопряженной системы π -электронов, называют *неароматическими*.

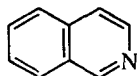
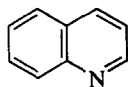
ЗАДАЧИ

Задача 8.1. Хризен является конденсированным бензоидным углеводородом, выделенным из каменноугольной смолы. Одна из его резонансных структур, показанная ниже, не является наиболее стабильной.

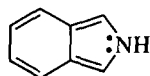
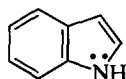


Напишите другие резонансные структуры хризена, в том числе наиболее стабильную резонансную структуру.

Задача 8.2. В отличие от хинолина и изохинолина,



которые обладают примерно одинаковой стабильностью, индол и изоиндол



значительно отличаются друг от друга по стабильности. Почему? Объясните с позиции теории резонанса.

Задача 8.3. Какие из структур А–Г изображают изомеры бензола? Имеются ли среди них структуры с шестью эквивалентными атомами углерода?



А



Б

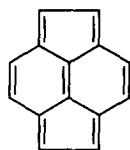


В



Г

Задача 8.4. Напишите другие резонансные структуры, в том числе наиболее устойчивую резонансную структуру приведенного ниже углеводорода.



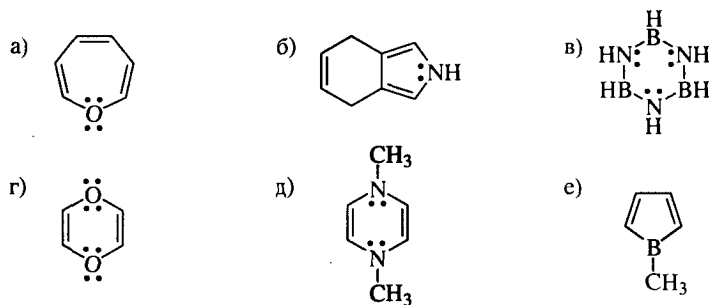
Задача 8.5. Оцените, являются ли ароматическими следующие ионы, полученные из циклооктатетраена:

- присоединением одного π -электрона – $C_8H_8^\ominus$;
- присоединением двух π -электронов – $C_8H_8^{2\ominus}$;
- удалением одного π -электрона – $C_8H_8^\oplus$;
- удалением двух π -электронов – $C_8H_8^{2\oplus}$.

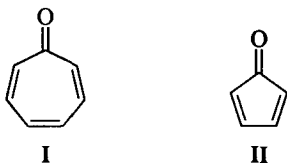
Задача 8.6. Оцените, являются ли ароматическими следующие ионы, полученные из циклононатетраена:

- присоединением одного π -электрона – $C_9H_{10}^\ominus$;
- присоединением двух π -электронов – $C_9H_{10}^{2\ominus}$;
- потерей H^\oplus от sp^3 -гибридизованного атома углерода;
- потерей H^\ominus от sp^3 -гибридизованного атома углерода.

Задача 8.7. Применив правило ароматичности ($4n+2$), определите, являются ли ароматическими следующие гетероциклические соединения:

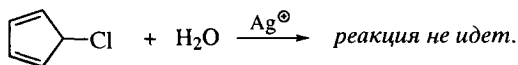


Задача 8.8. Циклогептатриенон (I) очень стабилен. Циклопентадиенон (II), напротив, весьма нестабилен и быстро претерпевает реакцию Дильса–Альдера.



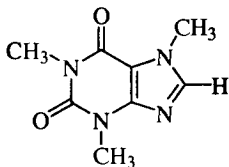
- а) Объясните различную стабильность соединений I и II.
 б) Напишите структурную формулу продукта реакции Дильса–Альдера с участием двух молекул кетона II.

Задача 8.9. 5-Хлор-1,3-циклопентадиен претерпевает ионизацию в присутствии иона Ag^{\oplus} исключительно медленно, несмотря на то, что хлор занимает аллильное положение, а аллилгалогениды, как правило, легко ионизируются. Дайте объяснение.



Задача 8.10. Спектр ^1H ЯМР циклооктатетраена состоит из одиночной линии при δ 5,78 м.д. Какую информацию о делокализации π -электронов в молекуле циклооктатетраена дает этот факт?

Задача 8.11. Сколько сигналов вы ожидаете в спектре ^1H ЯМР кофеина?

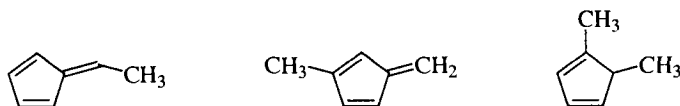


Какие характеристические частоты следует искать в его ИК-спектре?

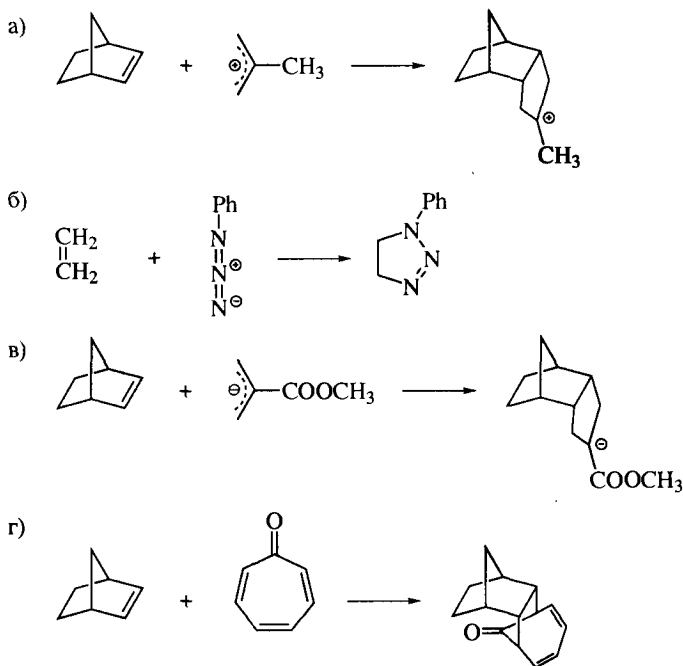
Задача 8.12. Общепринятый способ оценки эмпирической энергии резонанса бензола основан на сравнении его экспериментального и рассчитанного по аддитивности значений теплот гидрирования. Принимая значение теплоты гидрирования циклогексена равным $-28,8$ ккал/моль, а бензола $-49,8$ ккал/моль, оцените эмпирическую энергию резонанса бензола.

Задача 8.13. Примените тот же метод к оценке эмпирической энергии резонанса циклооктатетраена, приняв, что теплоты гидрирования этого соединения и циклооктена равны $-100,9$ и $-23,3$ ккал/моль соответственно.

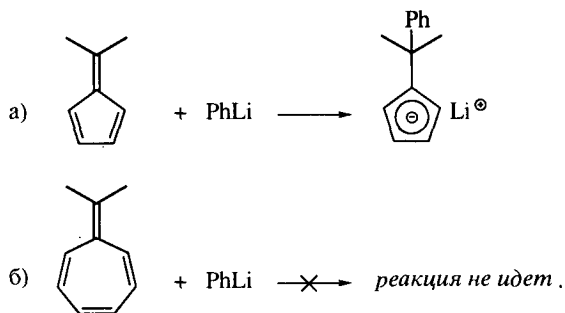
Задача 8.14. Предположите, какой из следующих углеводородов является более сильной C-H-кислотой. Почему?



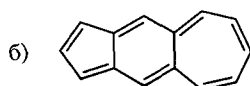
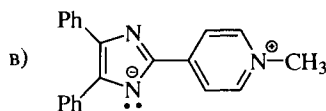
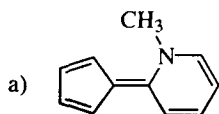
Задача 8.15. Для каждой из показанных ниже реакций может быть написано перициклическое переходное состояние. Какое из них следует правилу ароматичности $(4n + 2)$?



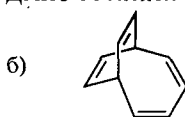
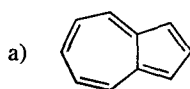
Задача 8.16. Объясните, почему легко протекает реакция а) и не идет реакция б).



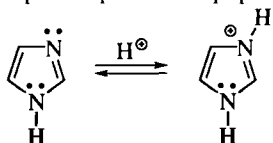
Задача 8.17. Для соединений, показанных ниже, рассмотрите возможные резонансные структуры. Поясните, какие из них могут вносить наибольший вклад в структуру резонансного гибрида.



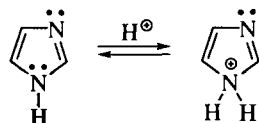
Задача 8.18. Предложите структуру, которая будет образовываться при протонировании каждого из следующих соединений. Дайте объяснения.



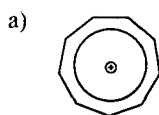
Задача 8.19. Имидазол является более сильным основанием, чем пиррол. Какой из атомов азота присоединяет протон при протонировании? Возможна ли резонансная стабилизация протонированной формы имидазола?



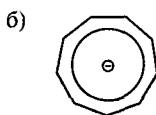
Имеются ли возможности резонансной стабилизации образующегося катиона, если протон присоединится к другому атому азота.



Задача 8.20. Являются ли ароматическими следующие ионы?



циклононатетраенилий-ион



циклононатетраенид-ион



циклобутен-3-илий-ион



циклобутен-3,4-дилий-ион

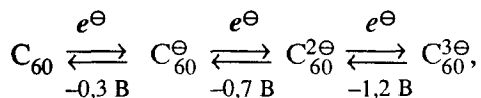
Каждый атом углерода вносит в систему делокализованных молекулярных орбиталей по одному электрону. Вследствие этого 20 шестиугольников фуллерена C_{60} и 25 шестиугольников фуллерена C_{70} являются, таким образом, бензольными кольцами. При этом пространственные напряжения, обусловленные отклонением бензольных фрагментов от копланарности, равномерно распределяются между всеми атомами углерода кластера. Факт наличия бензольных колец в структуре фуллеренов рассматривается в качестве дополнительного аргумента, объясняющего повышенную устойчивость фуллеренов.

Если иметь в виду их перечисленные структурные особенности, то неудивительно, что возникло представление о фуллеренах как о новой группе ароматических соединений. У фуллеренов обнаружены некоторые свойства, характерные для ароматических соединений. При этом, однако, фуллерены более реакционноспособны. Они реагируют со многими реагентами, с которыми бензол не взаимодействует. Большая часть их реакций является реакциями нуклеофильного присоединения, что не характерно для ароматических соединений. В ходе этих реакций атомы углерода переходят из состояния sp^2 -гибридизации в состояние sp^3 -гибридизации. Общая напряженность сферической структуры при этом снижается.

И полуэмпирические, и неэмпирические квантово-химические расчеты указывают на стабильность структуры C_{60} . Экспериментальные данные подтверждают этот вывод. В спектре ^{13}C ЯМР фуллерена присутствует единственный сигнал – при 143,2 м.д., а в электронном абсорбционном спектре имеются полосы длинноволнового поглощения: 211, 256, 328, и 540 нм. Фуллерен C_{60} легко восстанавливается по Берчу литием в смеси NH_3 (жидк.) с *трет*-бутиловым спиртом до нескольких производных, которые, однако, гладко регенерируют исходную структуру при их обработке 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохиноном.

Полагают, что наиболее перспективными областями практического использования фуллерена являются области, связанные с его электрическими свойствами. Фуллерен C_{60} – изолятор. Однако он обладает высоким электронным сродством и легко акцептирует («вытягивает») электроны из щелочных металлов, образуя соответствующие соли. Одна из таких солей – $C_{60}K_3$ – получена в виде стабильных кристаллов, которые обнаруживают сверхпроводящие свойства, будучи охлаждены ниже 18 К.

Фуллерен обратимо восстанавливается и электрохимически с образованием моно-, ди- и трианионов



однако не окисляется вплоть до потенциала, равного 1,50 В. Первый потенциал ионизации фуллерена равен 7,5–7,7 эВ.

Строение и химия фуллеренов продолжают интенсивно изучаться. Об актуальности работ в этом направлении говорит то, что первооткрыватели фуллеренов *Г. Крото*, *Р. Смайли* и *Р. Керль* в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии.

8.6.2. Нанотрубки

Фуллеренам родственны **нанотрубки** (nanotubes) – еще одна новая модификация углерода. Нанотрубка представляет собой структуру, образованную свернутым углеродным «листом». Этот углеродный лист необычен по своей структуре. Он «соткан» из бензольных колец в некоторой мере подобно тому, что мы видели в структуре фуллерена. Нанотрубки имеют, однако, цилиндрическую форму. Вследствие высокой упорядоченности атомов углерода в структуре нанотрубки этот материал оказывается по крайней мере в 100 раз прочнее стали.

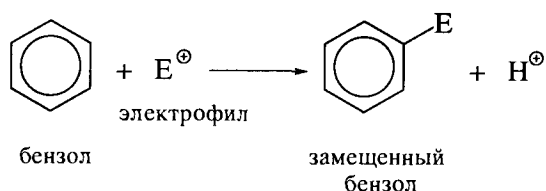
Кроме возможности применения в новых конструкционных материалах нанотрубки могут выступать в качестве электрических проводников и полупроводников. К стенкам нанотрубки могут быть иммобилизованы («пришиты») самые различные молекулы, так или иначе модифицирующие ее свойства: электрическую проводимость, растворимость, способность выступать в роли хемосенсоров. Эта «пришивка» не затрагивает π -структуру нанотрубки, а следовательно и ее электронные характеристики, и осуществляется за счет нековалентного связывания. В частности, установлено, что пиренильные фрагменты, содержащие самые различные функциональные группы в качестве заместителей, способны необратимо адсорбироваться на поверхности нанотрубки и модифицировать таким образом ее свойства.

Существенным недостатком нанотрубок является их полная нерастворимость как в органических растворителях, так и в воде. Этот недостаток крайне затрудняет очистку нанотрубок, их химическую модификацию и, в конечном итоге, поиск новых областей их применения.

Химики изучили несколько путей для преодоления указанного недостатка. Одним из перспективных направлений оказалось нековалентное связывание поверхности нанотрубок с макромолекулами. Найдено, что обработка синтетическими полимерами сообщает нанотрубкам растворимость в органических растворителях и заметно меняет их химические свойства. А обработка нанотрубок одним из природных полимеров – крахмалом (а точнее, его комплексом с иодом) – позволяет получать нанотрубки (как и фуллерены), растворимые в воде. Такие растворы стабильны в течение нескольких недель. Добавление в раствор амилоглюкозидазы – фермента, гидролизующего крахмал, – ведет к осаждению нанотрубок уже через 10 мин.

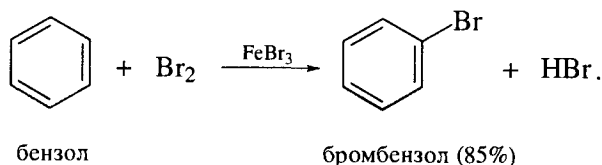
Глава 9. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Одним из наиболее характерных свойств ароматических соединений является их склонность к реакциям *электрофильного ароматического замещения* (S_EAr). Указанное свойство объясняется тем, что ароматические соединения обладают высокой энергией сопряжения и крайне неохотно вступают в реакции, в которых эта энергия теряется. Именно поэтому для них не характерны реакции присоединения. Напротив, ароматические соединения склонны реагировать по схеме реакций замещения, в ходе которых их энергия сопряжения в значительной мере сохраняется. Реакции электрофильного ароматического замещения протекают по следующей общей схеме:



Примеры реакций электрофильного замещения в бензоле даны ниже.

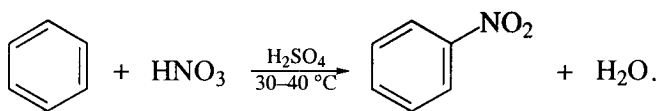
Галогенирование:



Сульфирование:



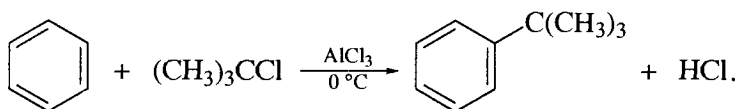
Нитрование:



бензол

нитробензол (95%)

Алкилирование по Фриделю–Крафтсу:

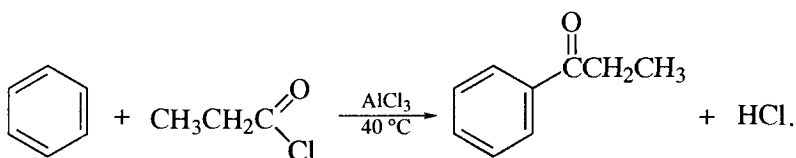


бензол

трет-бутилхлорид

трет-бутил-
бензол (60%)

Ацилирование по Фриделю–Крафтсу:



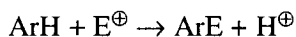
бензол

пропаноилхлорид

пропиофенон (90%)

9.1. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции электрофильного ароматического замещения ($S_E\text{Ar}$)



следуют общей схеме механизма. Особенностью этой схемы является то, что процесс образования электрофильного агента в каждой реакции представляет собой отдельную стадию, поскольку нейтральные молекулы, как правило, не способны преодолеть энергию сопряжения π -электронов в арене и начать реакцию замещения.

Ниже в качестве примера показан механизм бромирования бензола. Как и другие нейтральные молекулы, молекулярный бром является слишком слабым электрофильным агентом, чтобы реагировать с бензолом в отсутствие катализатора. Чаще всего реакцию бромирования бензола проводят в присутствии бромного железа, выступающего в качестве кислоты Льюиса.

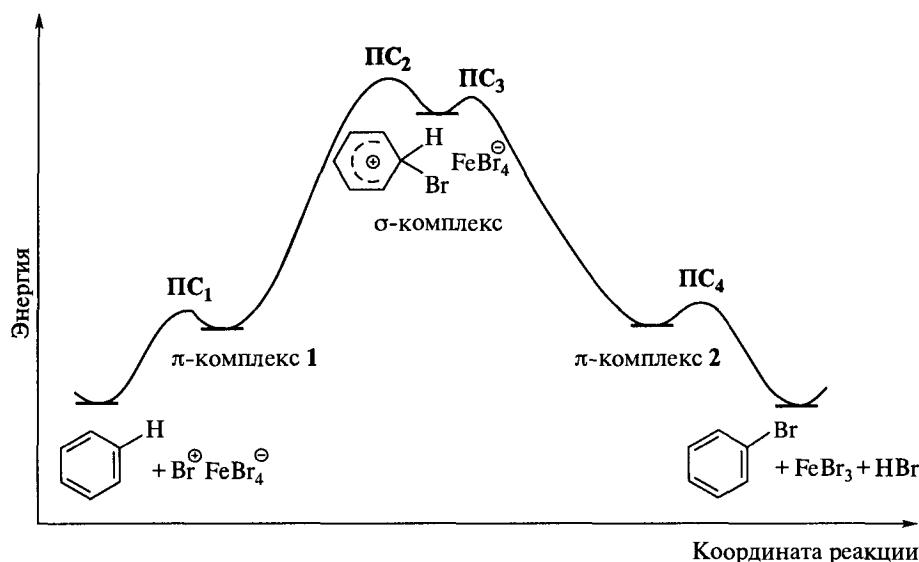


Рис. 9.1. Энергетическая диаграмма реакции электрофильного бромирования бензола

ПС – переходное состояние

Механизм электрофильного бромирования бензола иллюстрируется энергетической диаграммой реакции, показанной на рис. 9.1.

Стадии 2 и 5, включающие π -комплексы исходного арена и продукта замещения, в схемах механизма электрофильного ароматического замещения часто опускают. При таком подходе собственно электрофильное ароматическое замещение включает лишь три стадии.

Стадия 1' – образование электрофильного агента.

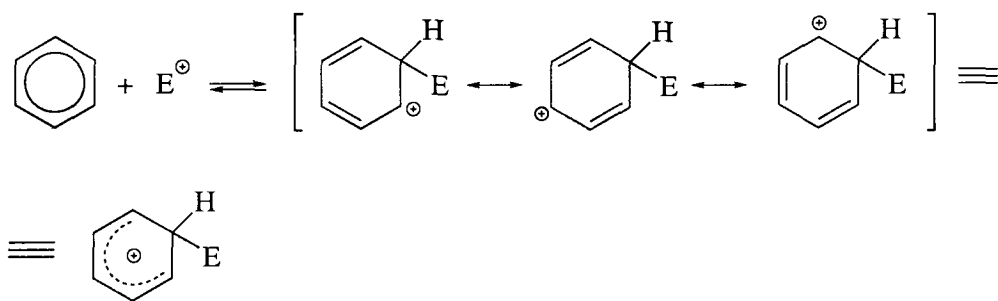
Стадия 2' – образование σ -комплекса, минуя π -комплекс 1.

Стадия 3' – распад σ -комплекса с образованием продукта замещения, минуя π -комплекс 2.

В реакциях электрофильного замещения бензола σ -комплекс представляет собой **бензениониевый ион**. В общем случае σ -комплексы в реакциях ароматических соединений с электрофилами, как уже было сказано, называют **арениониевыми ионами**. Учитывая важность этих промежуточных соединений в реакциях электрофильного ароматического замещения, остановимся подробнее на их строении.

σ -Комплекс – это карбокатион, в котором между электрофилом и атомом углерода бензольного кольца имеется σ -связь. σ -Комплекс не обладает ароматичностью, однако его четыре π -электрона делокализованы в поле пяти sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Шестой атом углерода, у которого замещается атом водорода, переходит в состояние sp^3 -гибридизации.

Поэтому можно считать, что σ -комплекс резонансно-стабилизирован:



При отрыве протона от σ -комплекса восстанавливается ароматическая структура с образованием продукта реакции электрофильного ароматического замещения. Во многих реакциях отрыву протона на заключительной стадии способствует соответствующее основание. Например, в схеме механизма бромирования бензола, показанной выше, роль такого основания выполняет анион $FeBr_4^-$.

Как следует из представленной схемы, электрофильное ароматическое замещение S_EAr протекает по механизму присоединения–отщепления. За присоединением электрофильного агента к ароматическому субстрату с образованием σ -комплекса следует отщепление протона с образованием продукта реакции.

Реакции электрофильного ароматического замещения, как правило, следуют кинетическому уравнению второго порядка.

$$w = d[ArE]/dt = k_2[E^+][ArH].$$

В соответствии с этим уравнением можно было бы ожидать, что скоростью лимитирующей стадией большинства реакций электрофильного замещения является стадия образования σ -комплекса. Однако, поскольку стадия 4 – реароматизация – описывается тем же кинетическим уравнением, решение вопроса о скоростью лимитирующей стадии требует дополнительных данных. Такие данные получают, в частности, при изучении кинетического изотопного эффекта реакции.

Кинетический изотопный эффект (КИЭ) измеряют как отношение константы скорости реакции обычного соединения к константе скорости реакции аналогичного соединения, но содержащего иной изотоп замещаемого атома, например: k_H/k_D ; k_H/k_T ; $k_{^{12}C}/k_{^{14}C}$.

Для веществ, меченных дейтерием или тритием, различие в скоростях реакций по сравнению с соединениями, содержащими протий, особенно велико вследствие большого различия в массах этих изотопов (1:2 или 1:3). В тех случаях, когда k_H/k_D или k_H/k_T равно 10–20, говорят, что *кинетический изотопный эффект наблюдается*.

Наличие КИЭ указывает на то, что стадия разрыва связи C–H (стадия 4), по крайней мере частично, влияет на скорость всей реакции.

В тех случаях, когда k_H/k_D или k_H/k_T равно 1, говорят, что *кинетический изотопный эффект отсутствует*. В этих реакциях стадия образования σ -комплекса является скоростьлимитирующей. Многие реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду не обнаруживают кинетического изотопного эффекта.

9.2. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакции электрофильного замещения в ароматических соединениях имеют огромное значение и в промышленности, и в лабораторной практике. Их изучение мы начинаем с рассмотрения наиболее важных реакций электрофильного ароматического замещения в бензоле.

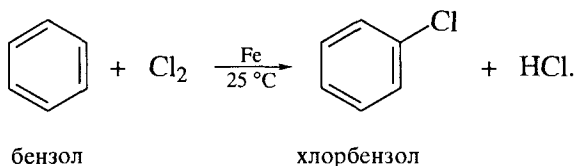
9.2.1. Галогенирование бензола

Замещение атома водорода в молекуле арена на галоген является одним из методов получения хлор- и бромзамещенных ароматических соединений.

Выше в качестве общей схемы механизма реакций электрофильного ароматического замещения мы уже рассмотрели механизм бромирования бензола в присутствии бромного железа в качестве катализатора. На практике в качестве катализатора при галогенировании применяют, как правило, железные стружки. Катализатор в таком случае образуется непосредственно в реакционной массе при взаимодействии железных стружек с галогеном.

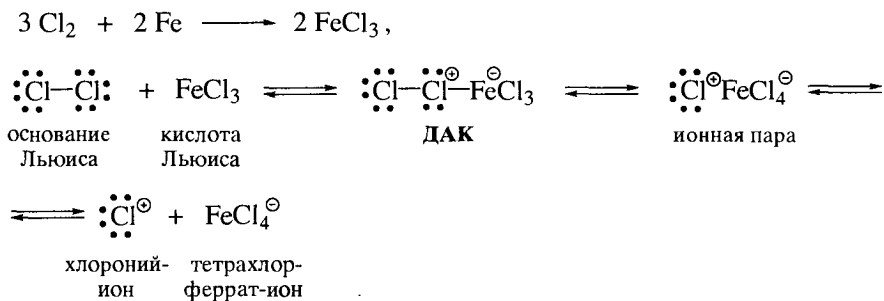
Бромбензол. Бром (60 г; 0,38 моль) медленно прибавляют к смеси бензола (33 г; 0,42 моль) и железных стружек (2 г; 0,036 моль). Смесь слегка нагревают до исчезновения окраски брома (~1 ч). Добавляют воду, органический слой отделяют, промывают и сушат. Продукт выделяют перегонкой, т. кип. 156 °С. Выход 48 г (85%).

Так же проводят и хлорирование бензола.

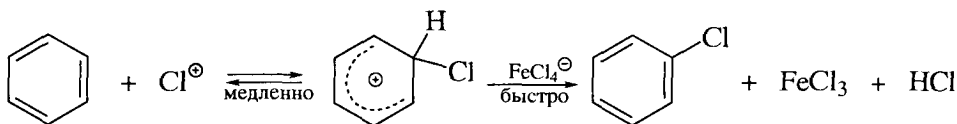


Механизм хлорирования бензола включает следующие стадии:

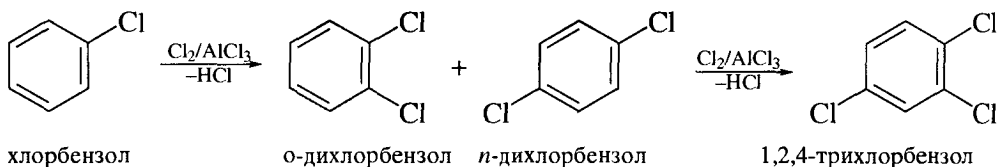
1. Образование электрофильного агента. Комплексообразование с кислотой Льюиса ведет к появлению частичного или целого положительного заряда на одном из атомов в молекуле хлора.



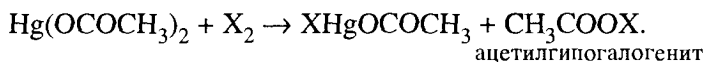
2. Взаимодействие с ароматами. И донорно-акцепторный комплекс, и ионная пара, и хлороний-ион могут выступать в качестве электрофильного агента при взаимодействии с ароматами.



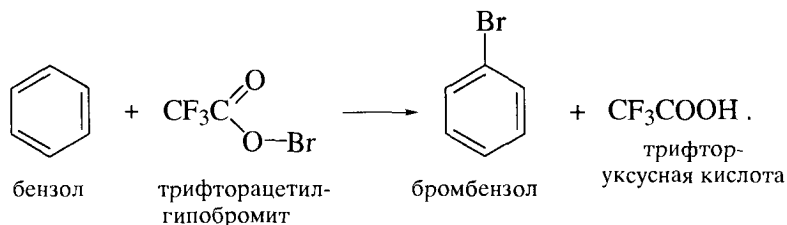
Галогенирование ароматических углеводородов в присутствии кислот Льюиса отличается тем, что вступающий атом галогена лишь незначительно дезактивирует ароматическое ядро для последующей электрофильной атаки. В частности, при хлорировании бензола в присутствии кислот Льюиса побочно получают *о*- и *п*-дихлорбензолы, а также 1,2,4-трихлорбензол. Продукты полигалогенирования образуются в большей степени, если в качестве катализатора применяют галогениды алюминия.



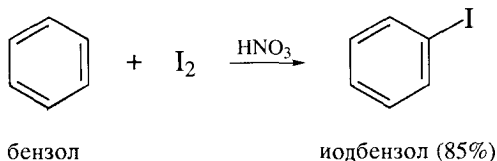
Активными катализаторами хлорирования и бромирования производных бензола служат также ионы ртути. В растворе галогена и ацетата ртути, например, образуется эффективный галогенирующий агент – ацетилгипогалогенит (гипогалит уксусной кислоты).



Особенно реакционноспособны трифторацетилгипогалогениты. Трифторацетилгипогалогенит, например, легко бромует бензол и его производные, в том числе нитробензол (см. разд. 9.2.6).



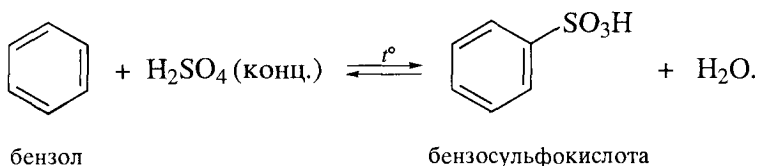
Прямое фторирование и иодирование бензола проводят крайне редко. Фторирование является исключительно активным процессом и трудным для контроля. Иодирование, напротив, протекает очень медленно. Реакцию, однако, можно осуществить, проводя ее в присутствии окислителя. В качестве окислителя можно применять, например, азотную кислоту. В этих условиях генерируются иодоний-ионы, которые и выступают в качестве электрофильных агентов.



Аналогично хлорированию и бромированию иодирование можно проводить также ацетил- и трифторацетилгипоиодитами.

9.2.2. Сульфирование бензола

Сульфированием называют реакцию замещения атома водорода в углеводороде на сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$.

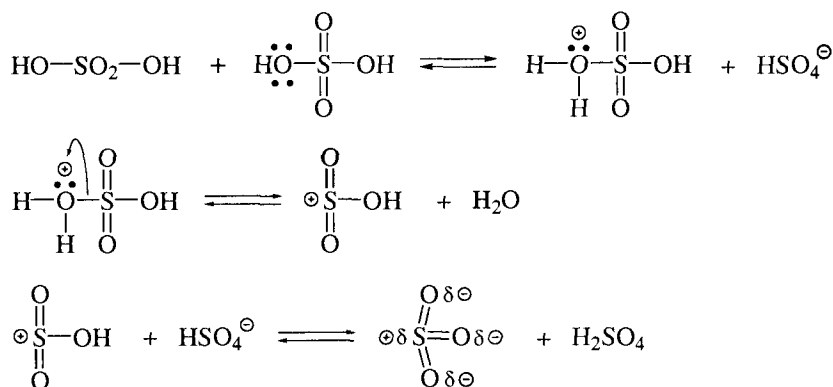


Существенным отличием реакции сульфирования от других реакций электрофильного замещения является ее обратимость; при этом скорость обратной реакции – десульфирования – возрастает по мере снижения концентрации сульфлирующего агента. В промышленности обратимость суль-

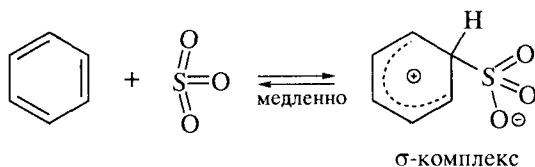
фирования устраняют непрерывной отгонкой образующейся воды из реакционной массы, добиваясь практически полного использования серной кислоты.

Электрофильным агентом в сульфировании концентрированной серной кислотой и моногидратом выступает нейтральная молекула серного ангидрида SO_3 . Полагают, что сульфирование идет по следующей схеме.

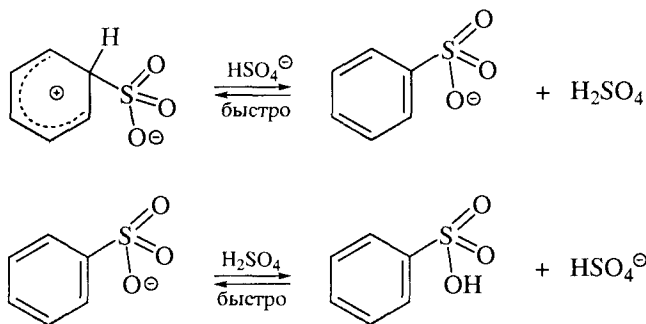
Стадия 1 – образование электрофильного реагента:



Стадия 2 – образование σ -комплекса:

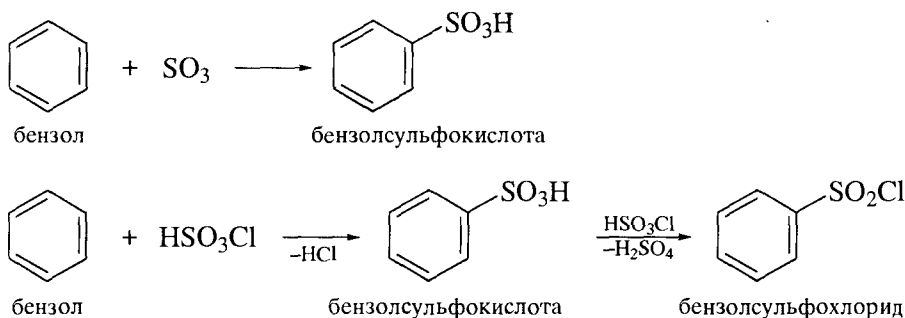


Стадия 3 – выброс протона с образованием продукта замещения идет с участием основания – гидросульфат-иона HSO_4^\ominus :



Реакция сульфирования отличается небольшим кинетическим изотопным эффектом, $k_H/k_D \approx 2$. Этот факт, по-видимому, объясняется большей стабильностью соответствующего промежуточного σ -комплекса. σ -Комплекс в этой реакции представляет собой биполярный ион, в котором скомпенсированы положительный и отрицательный заряды. Тем самым стадия отщепления протона от такого σ -комплекса (стадия 3) несколько замедляется.

Кроме купоросного масла (94%-я серная кислота) и моногидрата (100%-я серная кислота) для сульфирования аренов применяют и другие сульфлирующие агенты: олеум – раствор SO_3 в H_2SO_4 , комплексы SO_3 -диоксан, SO_3 -пиридин, пары SO_3 с нейтральным газом (например, азотом), хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl .



Преимуществом этих сульфлирующих агентов является исключение обратной реакции десульфирования.

9.2.3. Нитрование бензола

Нитрование заключается в замещении атома водорода бензольного кольца на нитрогруппу NO_2 . Бензол реагирует с концентрированной азотной кислотой медленно даже при нагревании. Поэтому нитрование чаще всего проводят действием более активного нитрующего агента – **нитрующей смеси** – смеси концентрированных азотной и серной кислот. Нитрование аренов нитрующей смесью является основным способом получения нитросоединений ароматического ряда.



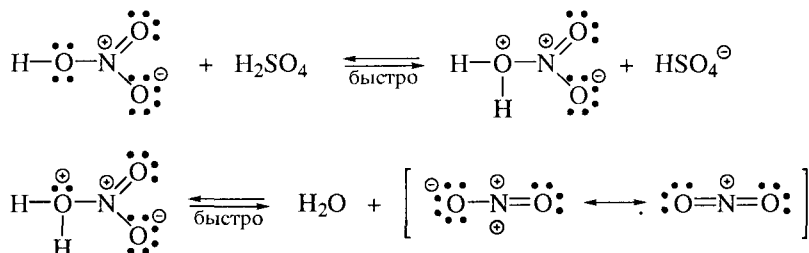
Нитрование бензола нитрующей смесью проводят при 45–50 °С. Поскольку реакция нитрования необратима, азотную кислоту применяют в минимальном избытке (5–10%), добиваясь практически полного превращения бензола.

Нитробензол. К бензолу (65 г; 0,83 моль) при хорошем размешивании постепенно прибавляют смесь конц. H_2SO_4 (110 мл) и конц. HNO_3 (85 мл; 0,87 моль) так, чтобы температура смеси не превышала 50°C . По окончании реакции (через 1 ч после смешения реагентов) смесь охлаждают, продукт отделяют, промывают водой, сушат и перегоняют, т. кип. $209\text{--}210^\circ\text{C}$. Выход 92 г (90%).

Серная кислота в составе нитрующей смеси необходима для повышения концентрации электрофильного агента – нитроний-иона NO_2^+ .

Реакция нитрования идет по следующей схеме.

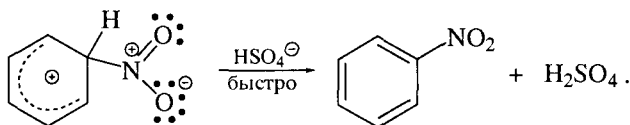
Стадия 1 – образование электрофильного агента:



Стадия 2 – образование σ -комплекса:



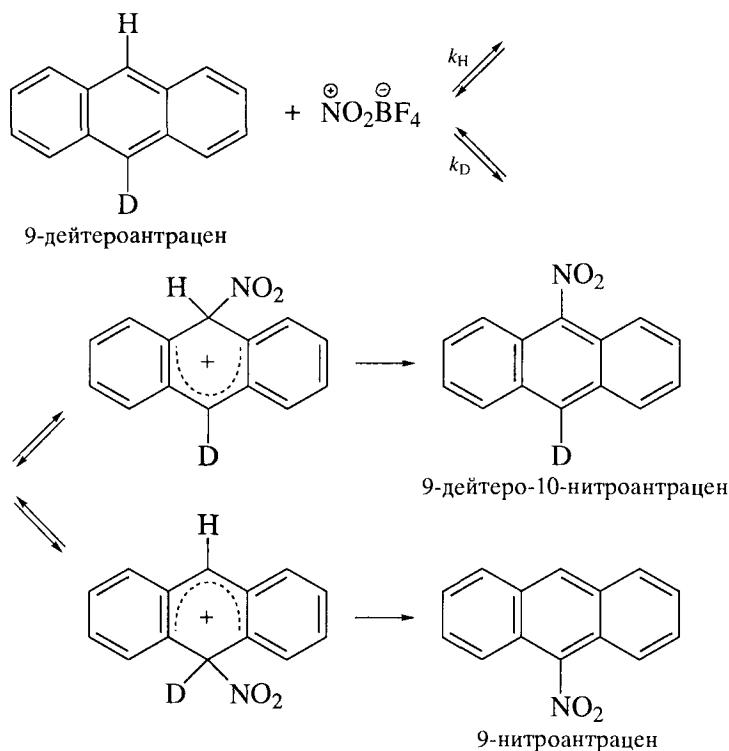
Стадия 3 – выброс протона с образованием продукта замещения:



Кинетический изотопный эффект в реакциях нитрования обычно отсутствует, так как $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \cong 1$. В соответствии с этим стадию образования σ -комплекса следует считать скоростьюлимитирующей.

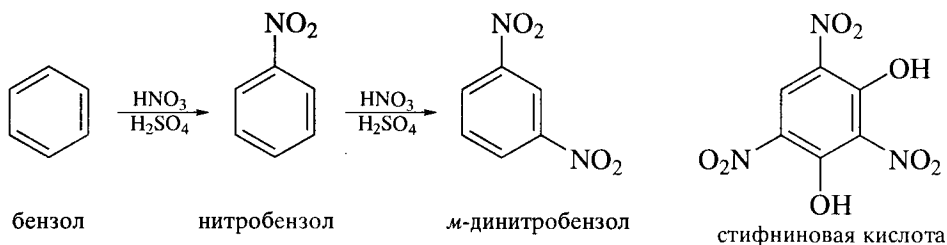
Обратите внимание! Здесь необходимо сделать следующее пояснение. Схемы механизмов органических реакций, которые приводятся в учебниках, не следует рассматривать как абсолютно доказанные и универсальные. Дело в том, что при обсуждении каждой конкретной схемы автор, ограниченный объемом учебника, вынужден ее формулировать таким образом, чтобы она объясняла возможно большее число известных к настоящему времени экспериментальных фактов. При этом за рамками учебника остается большое число фактов, которые во многих случаях способны углубить обсуждаемые схемы, а в ряде случаев и показать, что некоторые вопросы механизма остаются все еще неясными.

Именно так следует относиться к выводу о том, что «кинетический изотопный эффект в реакциях нитрования аренов обычно отсутствует». Существуют примеры нитрования ароматических соединений, которые имеют значения КИЭ, заметно отличные от единицы. Например, нитрование антрацена комплексом $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, которое также протекает по схеме электрофильного ароматического замещения, имеет заметный КИЭ, причем его величина зависит от растворителя. В диметилсульфоксиде отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ найдено равным 2,6, а в ацетонитриле это отношение достигает величины 6,1.



Диметилсульфоксид – более сильное основание, чем ацетонитрил. Он ускоряет стадию отрыва протона, снижает тем самым вклад этой стадии в определение скорости всего процесса, что и отражается в сравнительно невысокой величине КИЭ (2,6). Ацетонитрил, будучи слабым основанием, не способен ускорять стадию отрыва протона от σ -комплекса. Именно эта стадия в значительной мере начинает определять скорость всей реакции, чему и соответствует повышенное значение КИЭ (6,1).

При применении двукратного количества нитрующего агента и более жестких условий (повышенная температура, более концентрированная нитрующая смесь) получают *m*-динитробензол.



В этих условиях становятся заметными окислительные процессы. В частности, отмечено образование в качестве примеси 1,3-дигидрокси-2,4,6-тринитробензола (стифниновая кислота).

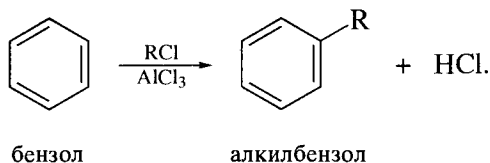
Применяют и другие нитрующие агенты: концентрированную азотную кислоту, соли нитрония ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{SbF}_6^-$), ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, представляющий собой смешанный ангидрид азотной и уксусной кислот.

9.2.4. Алкилирование по Фриделю–Крафтсу

Замещение атома водорода на алкильную группу проводят, как правило, действием алкилирующего агента в присутствии кислот Льюиса.

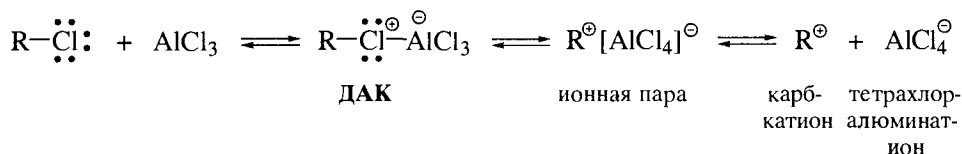
В качестве алкилирующего агента обычно применяют галогеналкан (хлор- или бромалкан), а в качестве катализатора – хлорид или бромид алюминия. Реакцию ведут, как правило, в избытке бензола.

Реакция алкилирования по Фриделю–Крафтсу является методом получения алкилбензолов – гомологов бензола.



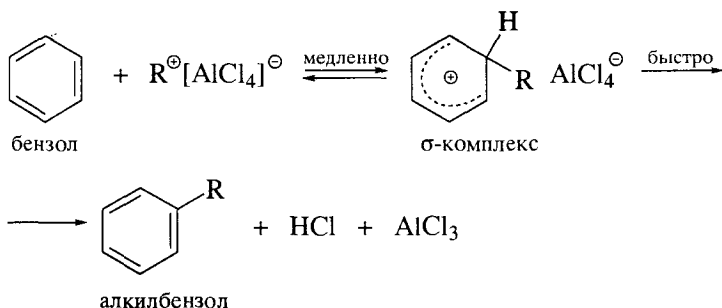
Алкилирование идет по следующей схеме:

1. Образование электрофильного агента в алкилировании по Фриделю–Крафтсу, например при взаимодействии хлоралкана с AlCl_3 :



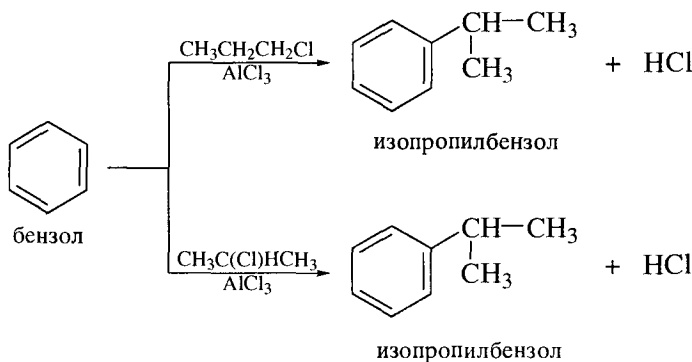
2. Взаимодействие галогеналкана с хлоридом алюминия проходит аналогично активированию молекулы хлора при комплексообразовании с кислотой

Льюиса. Образовавшийся электрофил – ДАК, ионная пара или карбокатион – реагирует далее с ареном, давая промежуточный σ -комплекс:

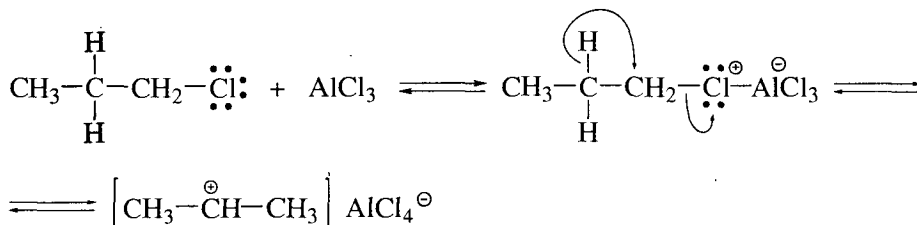


Отщепление протона из σ -комплекса ведет к образованию продукта замещения.

Факт образования карбокатионов в составе ионных пар или в свободном виде подтверждается тем, что реакции алкилирования сопровождаются перегруппировками электрофильного агента, в результате чего, например при алкилировании бензола *n*-пропилхлоридом, образуется кумол (изопропилбензол).

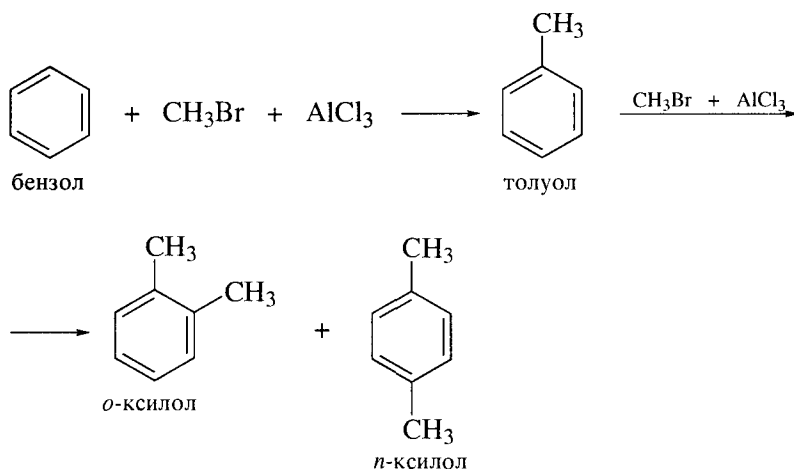


Образование изопропил-катиона из *n*-пропилхлорида происходит, по-видимому, на стадии ионизации ДАК.

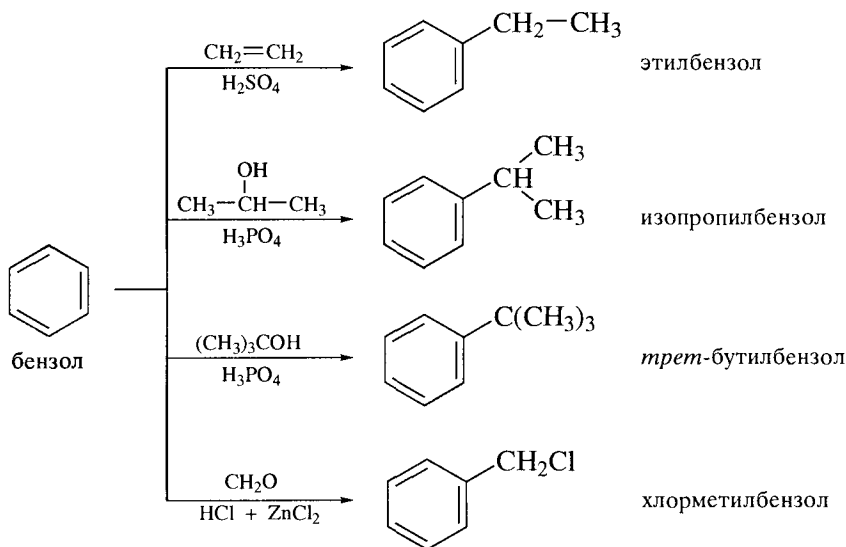


Галогениды, не способные ионизироваться до карбкатионов в указанных условиях, являются неактивными в реакциях Фриделя–Крафтса. Это относится, в частности, к винилхлориду, который не образует винил-катион $\text{CH}_2=\text{CH}^+$ при обработке хлоридом алюминия.

Кроме изомеризации алкилирующего агента среди процессов, сопровождающих алкилирование бензола по Фриделю–Крафтсу, следует отметить полиалкилирование.

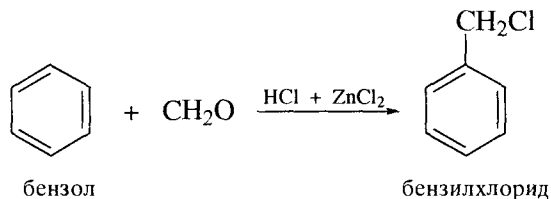


К числу реакций Фриделя–Крафтса относят и другие процессы алкилирования, в которых также могут образовываться карбкатионы, способные выступать электрофильными агентами.

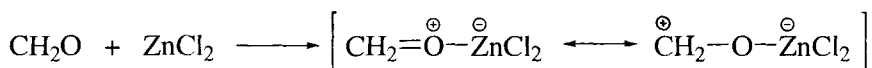


При применении алкенов как алкилирующих агентов в качестве катализатора применяют смеси $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$ и $\text{HF} + \text{BF}_3$, а также фосфорную кислоту. Алкилирование спиртами проводят в присутствии BF_3 или сильных минеральных кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4 , полифосфорная кислота).

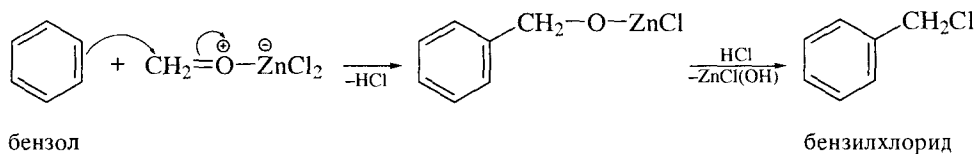
Частным случаем алкилирования считают реакцию хлорметилирования. В ходе этой реакции нагреванием бензола с формальдегидом и HCl в присутствии хлорида цинка с хорошим выходом получают бензилхлорид. Такая модификация реакции алкилирования аренов носит название «хлорметилирование по Блану» (1923 г.).



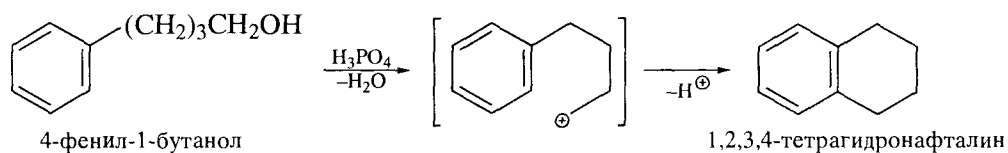
Электрофильный агент при этом образуется за счет комплексообразования формальдегида с ZnCl_2 .

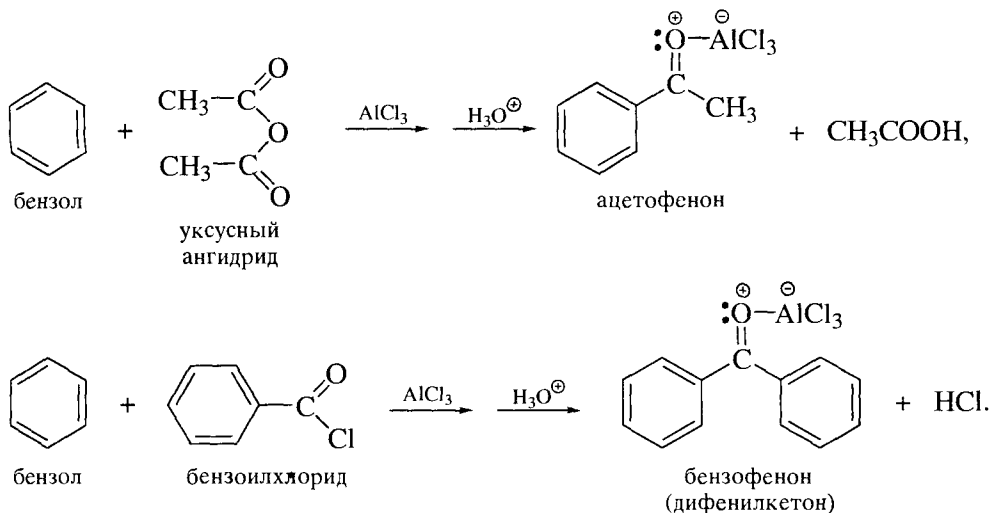


Последующая атака арена дает сначала σ -комплекс, который затем превращается в Zn -соль бензилового спирта и далее – в хлорметильное производное.



Алкилирование по Фриделю–Крафтсу может проходить и внутримолекулярно. В таких реакциях шестичленное кольцо образуется легче, чем пятичленное. Так, 4-фенил-1-бутанол в фосфорной кислоте дает продукт циклизации с выходом 50 %, а 3-фенил-1-пропанол преимущественно дегидратируется в алкенилбензол.





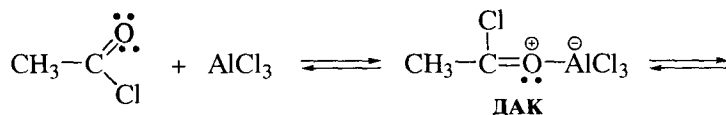
В качестве кислоты Льюиса применяют галогениды алюминия, трифторид бора, пентафторид сурьмы. Чаще всего, однако, ацилирование проводят в присутствии AlCl_3 , используя нитробензол, сероуглерод, тетрахлорэтан, 1,2-дихлорэтан или хлористый метилен как растворитель.

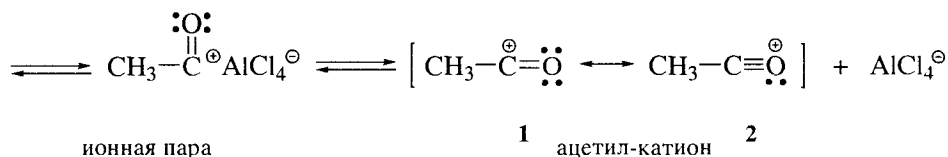
В реакциях с активными аренами в качестве растворителя также можно применять бензол.

Ацетофенон. К охлаждаемой смеси безводного хлорида алюминия (53 г; 0,4 моль) в сухом бензоле (88 г; 1,13 моль) медленно при хорошем размешивании прибавляют ацетилхлорид (29 г; 0,37 моль). По окончании смешения реакционную массу нагревают 1 ч при 50 °С и охлаждают. Реакционный комплекс разрушают водой со льдом. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат. Продукт выделяют перегонкой, т. кип. 201 °С. Выход 27 г (61%).

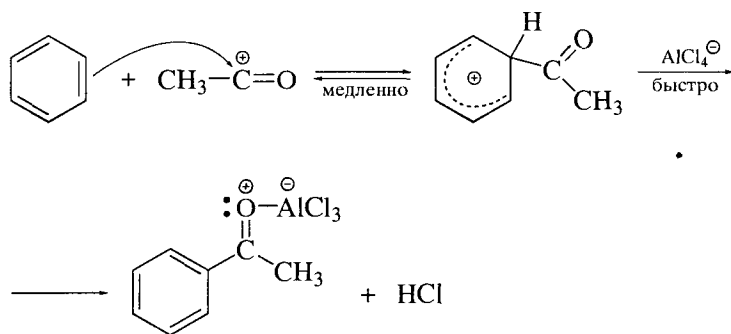
Поскольку продукт реакции – жирно-ароматический или ароматический кетон – находится в конечной реакционной смеси в виде комплекса с AlCl_3 , в ацилировании по Фриделю–Крафтсу применяют более чем эквимольное количество катализатора (обычно 1,1 моль катализатора на 1 моль галогенангидрида или 2,1 моль катализатора на 1 моль ангидрида).

Первой стадией в схеме механизма является образование электрофильного агента:





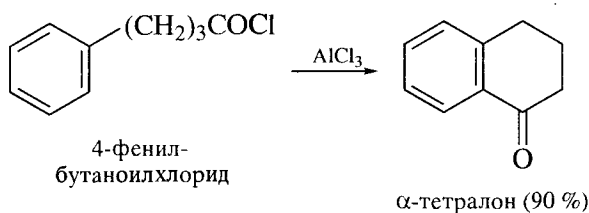
Каждая из образующихся при этом электрофильных частиц – ДАК, ионная пара, ацетил-катион – может реализовать последующую атаку арена. Такая атака протекает по стандартной схеме реакций электрофильного ароматического замещения:

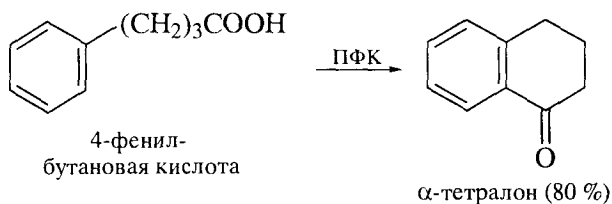


Вероятность образования свободного ацилий-катиона как электрофильного агента в реакциях ацилирования по Фриделю–Крафтсу достаточно высока, поскольку такой ион является сравнительно устойчивым резонансно-стабилизированным катионом.

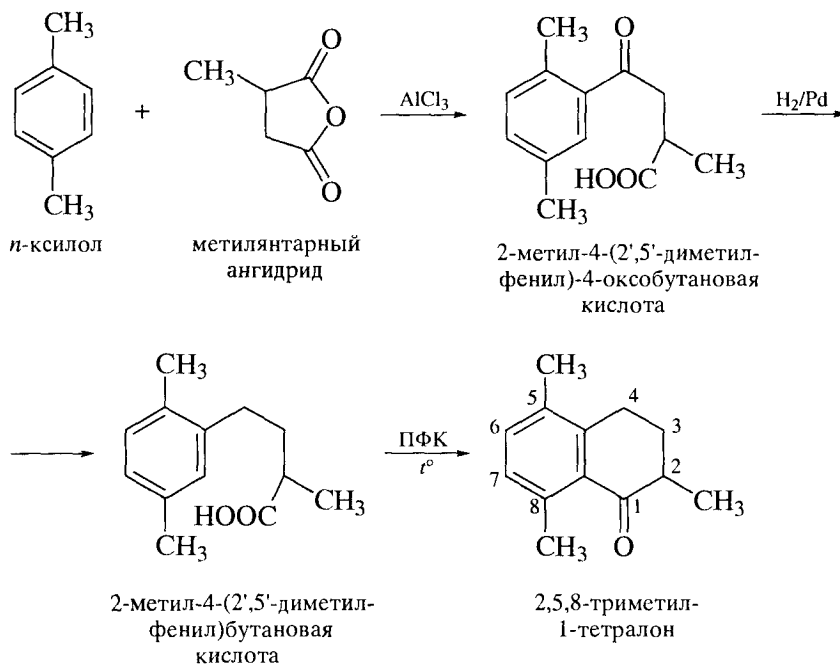
Резонансная структура 2 ацетил-катиона вносит, по-видимому, значительный вклад в его стабилизацию. Однако (и это уже отмечалось в разд. 1.12.3) представлять ацетилирующий агент такой структурой вряд ли обоснованно. В структуре 2 и атом углерода, и атом кислорода карбонильной группы имеют по октету электронов, но не имеют вакантных орбиталей. Вследствие этого структура 2, в целом, не может выполнять функции электрофильного агента.

Внутримолекулярное ацилирование по Фриделю–Крафтсу также имеет препаративное значение. Для этой цели применяют или стандартную методику ацилирования с участием ацилгалогенида и кислоты Льюиса, или нагревание соответствующей карбоновой кислоты в полифосфорной кислоте (ПФК).





Для построения нового шестичленного цикла, сконденсированного с бензольным циклом (аннелирование), используют ангидрид янтарной кислоты и его производные.

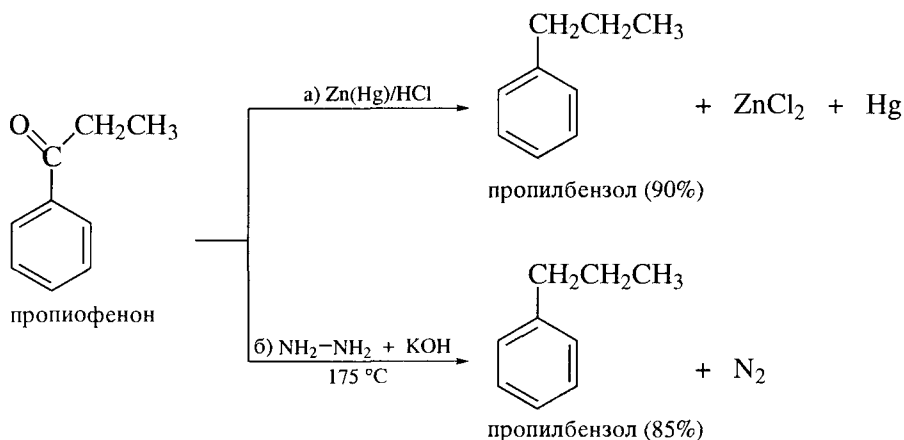


В отличие от алкилирования ацилирование по Фриделю–Крафтсу не сопровождается побочными процессами (изомеризация, полизамещение).

Причиной отсутствия изомеризации ацилирующего агента является высокая резонансная стабилизация ацилий-иона по сравнению с любым другим ионом, который мог бы образоваться за счет 1,2-сдвига гидрид-иона или алкильной группы. Благодаря отсутствию процессов изомеризации при ацилировании легко могут быть получены алкилбензолы, труднодоступные прямым алкилированием. С этой целью жирно-ароматические кетоны, полученные в реакции ацилирования, подвергают затем восстановлению по одной из следующих реакций:

а) действием амальгмированного цинка в концентрированной HCl (*реакция Клемменсена*, 1913 г.);

б) действием гидразина в присутствии гидроксида калия (*реакция Кижнера–Вольфа*, 1911 г.) при нагревании в высококипящем спирте (диэтиленгликоль или триэтиленгликоль).



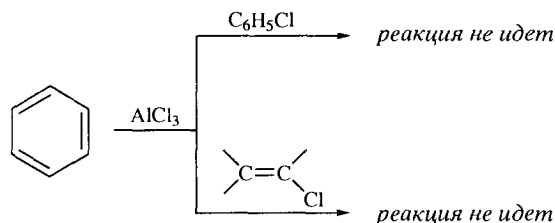
***n*-Пропилбензол.** Пропиофенон (25 г; 0,19 моль) и амальгмированный цинк (100 г; 1,53 моль) нагревают в течение 4 ч в смеси равных частей технической соляной кислоты и воды. Через 5 мин после смешения реагентов начинается бурная реакция. В ходе нагревания время от времени к реакционной смеси добавляют конц. HCl. Продукт экстрагируют хлороформом и выделяют перегонкой, т. кип. $155\text{--}160^\circ\text{C}$. Выход 20,5 г (90%).

Оценивая синтетические возможности реакций алкилирования и ацилирования, следует иметь в виду следующие ограничения:

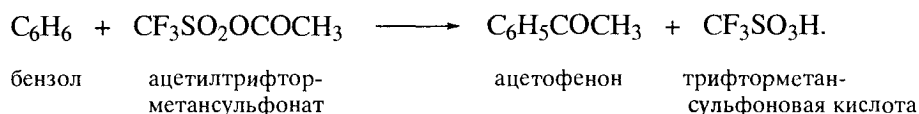
1. Алкилирование ароматических углеводородов по Фриделю–Крафтсу сопровождается процессами изомеризации электрофильного агента, а также побочными процессами полиалкилирования.

2. И в реакцию алкилирования, и в реакцию ацилирования по Фриделю–Крафтсу не вступают соединения, имеющие в кольце сильные электроноакцепторные заместители. Помимо дезактивирования бензольного кольца к электрофильной атаке эти заместители способны к комплексообразованию с AlCl_3 . По той же причине реакцию Фриделя–Крафтса не применяют также для анилина, фенола и подобных им соединений (основания Льюиса). Наличие НЭП на гетероатомах в этих соединениях ведет к связыванию катализатора – молекулы хлорида алюминия – и тем самым к его дезактивированию.

3. И арил-, и винилгалогениды не применяют в реакциях Фриделя–Крафтса, поскольку они в этих условиях не способны к образованию карбкатионов.



В связи с указанными ограничениями следует обратить внимание на новые ацилирующие агенты – ацилпроизводные трифторметансульфоновой кислоты (*ацилтрифлаты*). Эти производные представляют собой смешанные ангидриды карбоновых кислот и трифторметансульфоновой кислоты и обладают высокой активностью. Они способны, например, ацилировать бензол в отсутствие какого-либо катализатора.



9.2.6. Реакции аренов с другими электрофилами

Выше были подробно рассмотрены наиболее важные реакции электрофильного ароматического замещения. Функционализация ароматических соединений для целей направленного органического синтеза, однако, столь важна, что необходимо кратко остановиться и на ряде реакций ароматических субстратов с другими электрофилами. Эти реакции не являются столь же универсальными, как и выше рассмотренные, но имеют значение для синтетической практики.

Большая часть из обсуждаемых в этом разделе электрофильных агентов относится к числу так называемых *слабых электрофилов*. Такие электрофилы способны реагировать лишь с ароматическими углеводородами, содержащими активирующие заместители (амино- и гидроксигруппы, алкильные группы).

Формилирование ArH оксидом углерода и HCl

Реакцию проводят в присутствии кислоты Льюиса (*реакция Гаттермана–Коха*, 1897 г.). Катализатор в этой реакции активируют добавками Cu_2Cl_2 или NiCl_2 .



Электрофильным агентом в реакции выступает комплекс



Реакцию проводят с бензолом, хлорбензолом, алкилбензолами, конденсированными бензоедными углеводородами.

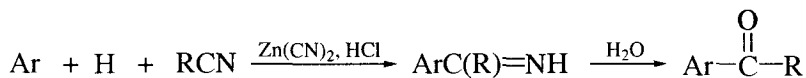
Формилирование ArH цианидом цинка и HCl



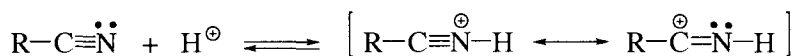
Реакцию проводят с фенолами и их эфирами, а также с алкилбензолами с последующим гидролизом промежуточного продукта (*реакция Гаттермана–Адамса*, 1898 г.). Выходы ароматических альдегидов в этой реакции превышают 90%.

Ацилирование ArH нитрилами в присутствии Zn(CN)_2 и HCl

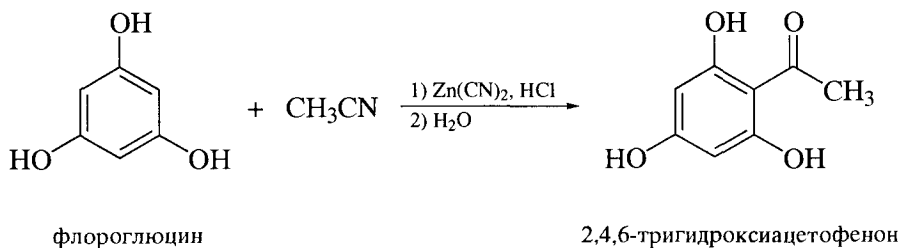
Эта реакция аналогична реакции Гаттермана–Адамса и включает ее как частный случай.



Электрофильный агент в этой реакции образуется при протонировании нитрила

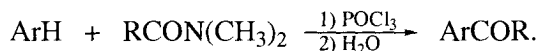


Реакцию применяют для активированных ароматических углеводородов.

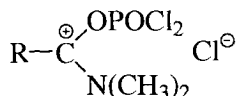


Ацилирование ArH амидами карбоновых кислот и POCl₃

Эта реакция известна как *реакция Вильсмейера–Хаака* (1927 г.).



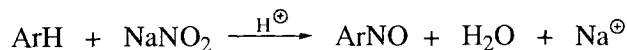
Электрофильным агентом в реакции выступает комплекс амида карбоновой кислоты с оксихлоридом фосфора.



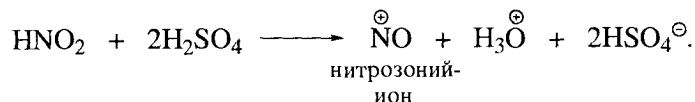
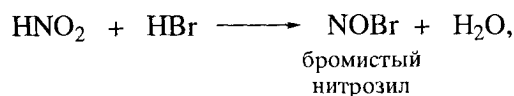
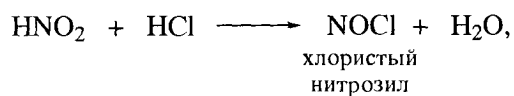
Реакцию применяют для ароматических соединений, активированных присутствием диалкиламино-, алкокси- и гидроксигрупп. Формилирование ArH действием диметилфорида и POCl₃ является частным случаем реакции Вильсмейера–Хаака.

Нитрозирование ArH

Реакцию проводят с помощью нитрита натрия в присутствии сильной минеральной кислоты.



Электрофильный агент в этой реакции образуется при взаимодействии азотистой и минеральной кислот.



И хлористый нитрозил, и бромистый нитрозил, и ион нитрозония относятся к числу слабых электрофилов. Например, ион нитрозония, $\overset{\oplus}{\text{NO}}$, образующийся в смеси нитрита натрия с концентрированной серной кислотой, в 10^{14} раз менее активен, чем ион нитрония $\overset{\oplus}{\text{NO}_2}$. Нитрозированию подвергают

поэтому лишь активированные ароматические соединения (подробнее см. в разд. 17.4.4 и 23.4.5).

Азосочетание ArH с солями арендиазония

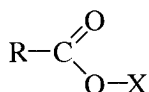
Соли арендиазония также относятся к числу слабых электрофилов и могут взаимодействовать только с активированными ароматическими соединениями.



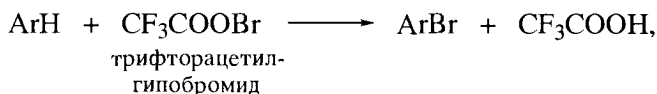
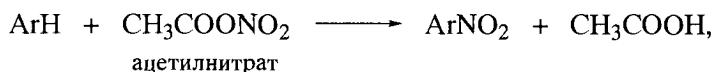
Особенностью реакции азосочетания является значительный изотопный кинетический эффект (подробнее см. в гл. 24.2.3).

Реакции ArH с производными трифторуксусной кислоты

Производные карбоновых и сульфоновых кислот

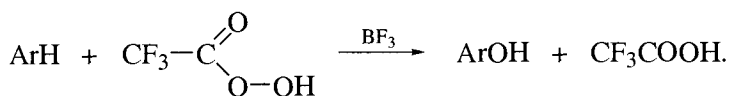


составляют особую группу электрофильных реагентов. Они отличаются тем, что в ходе реакций с ароматическими субстратами легко отщепляют низкоосновные карбоксилат- и сульфонат-ионы, например $\text{CF}_3\text{COO}^{\ominus}$ и $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^{\ominus}$. Благодаря этому применение указанных производных, как правило, не требует присутствия катализатора. С некоторыми из электрофильных реагентов этой группы мы уже встречались.

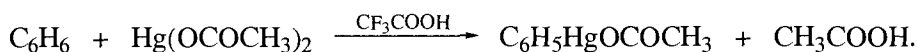


По-видимому, по такой же схеме реагирует с ароматическими соединениями и ряд других производных трифторуксусной кислоты.

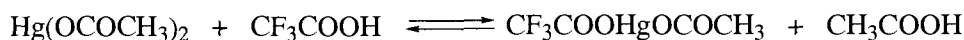
Например, гидроксирование действием трифторпероксиуксусной кислоты дает хорошие результаты, прежде всего с алкилбензолами, мезитилоном и дулолом.



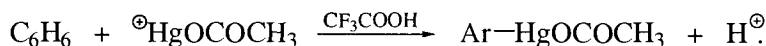
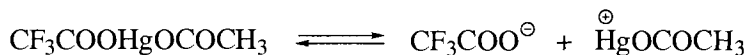
Со способностью ацетата ртути выступать в качестве электрофильного агента мы уже знакомились в реакции оксимеркурирования алкенов (разд. 5.4.1). Меркурирование ArH в присутствии трифторуксусной кислоты протекает, по-видимому, по той же схеме.



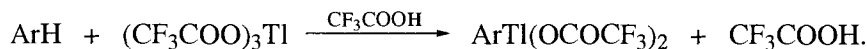
Первоначально образующийся трифторацетат ртути



способен легко диссоциировать с образованием меркуриниевого иона



Аналогично протекает таллирование аренов.



трифторацетат таллия

арилталлий-
трифторацетат

Ароматические производные ртути и таллия обладают исключительно высокой реакционной способностью, что позволяет вводить в молекулы ароматических соединений самые разнообразные функциональные группы.

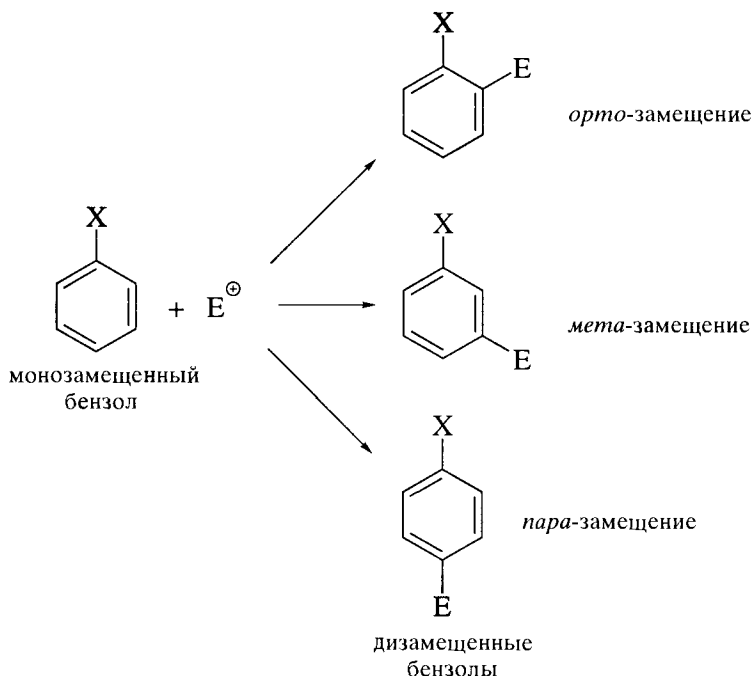
9.3. ПРАВИЛА ОРИЕНТАЦИИ В ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ АРОМАТИЧЕСКОМ ЗАМЕЩЕНИИ

9.3.1. Общие сведения

В молекуле бензола все шесть атомов углерода равноценны. Вследствие этого не имеет значения, какой атом водорода подвергается замещению.

Если бензольное кольцо содержит заместитель X, то положения, остающиеся свободными, неравноценны, в том числе по отношению к реакциям

$S_E\text{-Ar}$. В общем случае электрофильное замещение в монозамещенном бензоле может протекать в трех направлениях:



При рассмотрении этих реакций следует решить два важных вопроса:

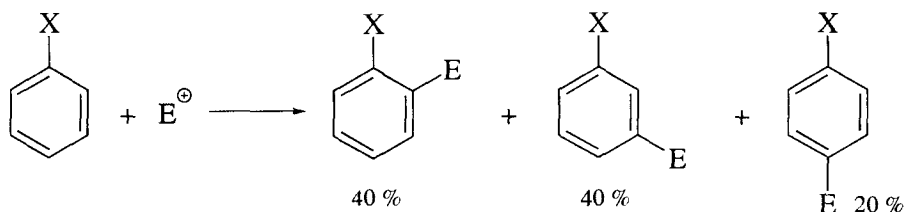
1) какие изомеры преимущественно образуются в результате замещения, т. е. каково ориентирующее влияние заместителя X?

2) в каком случае выше скорость реакции: в бензоле или в замещенном бензоле C_6H_5X , т. е. какова относительная реакционная способность (относительная скорость реакции)

$$k_{\text{отн}} = k_{C_6H_5X} / k_{C_6H_6}$$

соединения C_6H_5X ?

Если бы заместитель X не изменял реакционную способность свободных положений в C_6H_5X , результаты электрофильного замещения в C_6H_5X определялись бы статистическим фактором, согласно которому молекула бензола имеет шесть положений для атаки электрофила E^+ , а молекула C_6H_5X – только пять. При этом $k_{\text{отн}}$ равнялась бы 5/6. Соотношение орто-, мета- и пара-изомеров в этом случае составило бы 2 : 2 : 1.



Ниже приведены экспериментальные результаты нитрования толуола, хлорбензола и нитробензола нитрующей смесью в стандартных условиях, которые были получены при нитровании бензола (табл. 9.1).

Как видно из данных таблицы, учет только статистического фактора недостаточен для объяснения экспериментальных результатов нитрования.

Если в качестве заместителей выступают метильная группа и атом хлора, при нитровании образуются в основном *орто*- и *пара*-изомеры. Поэтому метильную группу и атом хлора следует рассматривать как *орто,пара*-ориентанты.

Если же в исходном соединении имеется группа NO_2 , то новая нитрогруппа вступает преимущественно в *мета*-положение. Нитрогруппа является *мета*-ориентантом.

Кроме того, скорость нитрования толуола, например, в 24 раза выше скорости нитрования бензола. Напротив, при наличии хлора в бензольном кольце реакционная способность соединения в нитровании ниже ($k_{\text{отн}} = 0,033$), чем реакционная способность бензола. Нитробензол нитруется значительно труднее, чем бензол и хлорбензол.

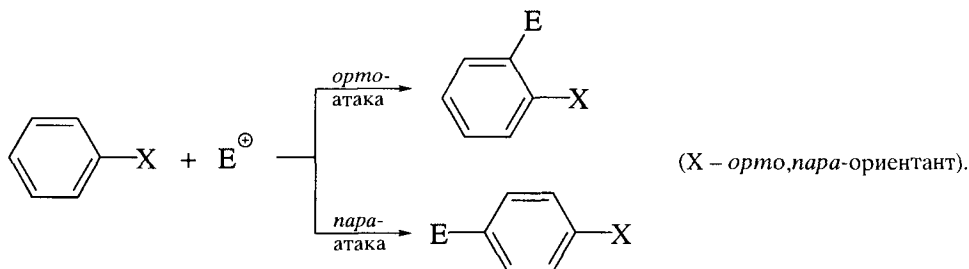
Определяющее влияние заместителя на результаты реакции $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ характерно практически для всех реакций электрофильного ароматического замещения. По своему влиянию на ориентацию в этих реакциях все заместители делятся, таким образом, на *орто,пара*- и *мета*-ориентанты. При этом заместители в бензольном кольце по отношению к реакциям электрофильного ароматического замещения могут выступать или как *активирующие*, или как *дезактивирующие*. (В разд. 9.5 можно познакомиться с количественной оценкой такого влияния.)

Таблица 9.1. Результаты нитрования ряда замещенных бензолов $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ нитрующей смесью

X	Выход изомерных нитросоединений, %			$k_{\text{отн}}$
	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -	
CH_3	58	4	38	24
Cl	30	Следы	~70	0,033
NO_2	1	98	1	~10 ⁻⁷

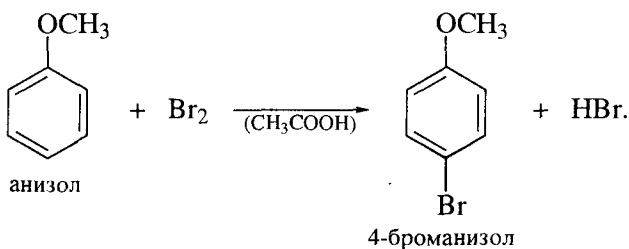
9.3.2. *орто,пара*-Ориентанты (заместители первого рода)

орто,пара-Ориентантами называют заместители, направляющие атаку электрофила в реакциях S_EAr в *орто*- и *пара*-положения субстрата – производного бензола.

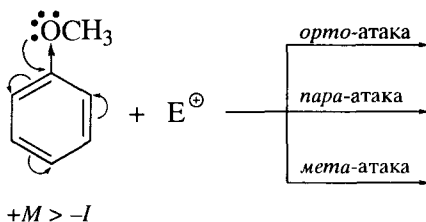


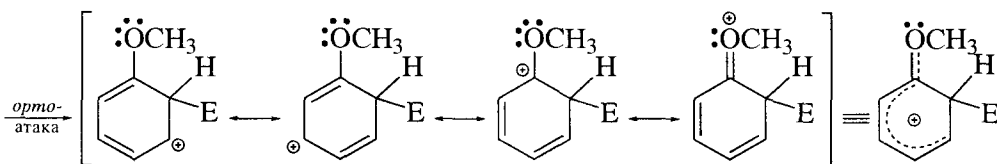
К *орто,пара*-ориентантам относят все электронодонорные заместители и галогены: OH, O[−], OR, OC₆H₅, NH₂, NHR, NR₂, NHCOCH₃, NHCOR, CH₃ и другие алкилы, C₆H₅, F, Cl, Br, I, CH₂Cl.

Например, при бромировании анизол в уксусной кислоте получают ~90% *n*-броманизол.

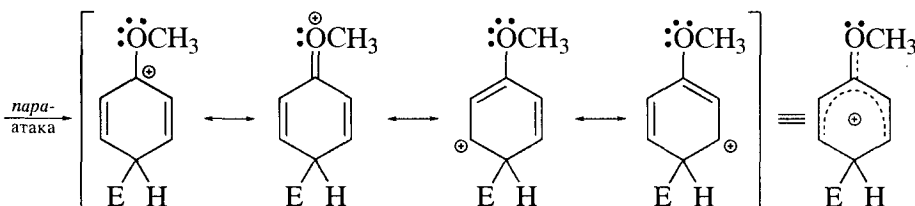


Причина *орто,пара*-ориентирующего влияния перечисленных заместителей заключается в том, что за счет положительного эффекта сопряжения они в большей степени стабилизируют σ -комплексы, образующиеся при вступлении электрофильного агента в *орто*- и *пара*-положения.

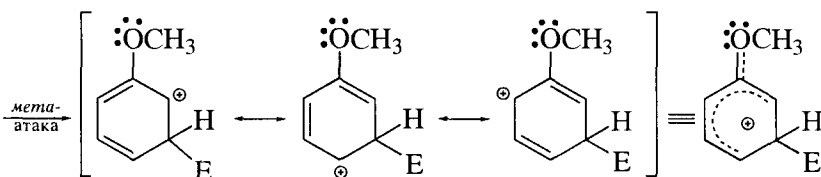




этот σ -комплекс устойчив, поскольку стабилизирован за счет электронодонорного эффекта сопряжения метоксигруппы

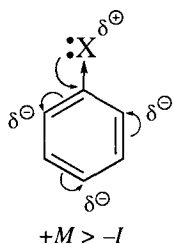


этот σ -комплекс устойчив, поскольку стабилизирован за счет электронодонорного эффекта сопряжения метоксигруппы



этот σ -комплекс менее устойчив, так как электронодонорный эффект сопряжения метоксигруппы не участвует в стабилизации σ -комплекса

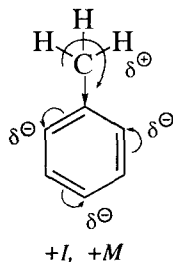
Заместители OH , OR , OC_6H_5 , NH_2 , NR_2 , NHCOCH_3 характеризуются большим положительным эффектом сопряжения по сравнению с отрицательным индуктивным эффектом.



Эти заместители являются **активирующими**. Электрофильное замещение в соответствующих монозамещенных бензолах протекает быстрее, чем в бензоле.

$$k_{\text{отн}} = k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}}/k_{\text{C}_6\text{H}_6} > 5/6.$$

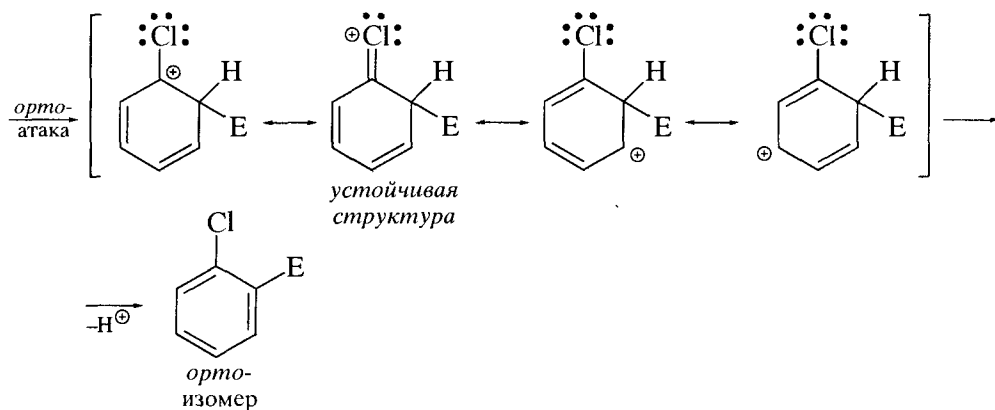
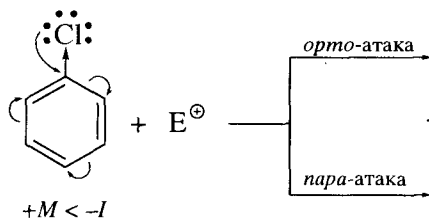
К активирующим заместителям относят также метильную и другие алкильные группы, для которых характерны электронодонорные эффекты: сверхсопряжение и индуктивный эффект.

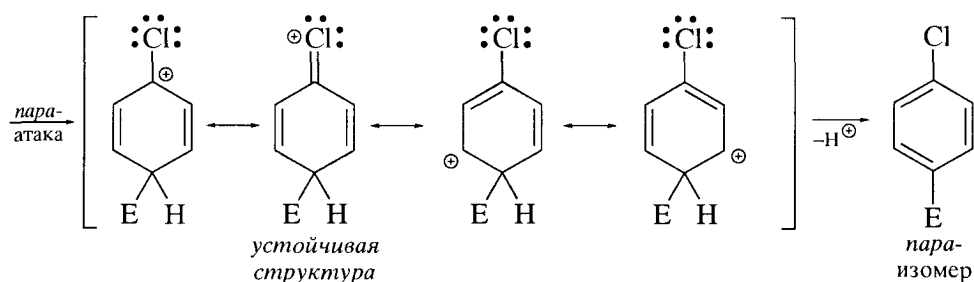


Галогены также являются *орто,пара*-ориентантами, но при этом дезактивируют электрофильное замещение (см. табл. 9.1), поскольку для них характерно иное соотношение отрицательного индуктивного эффекта и положительного эффекта сопряжения:

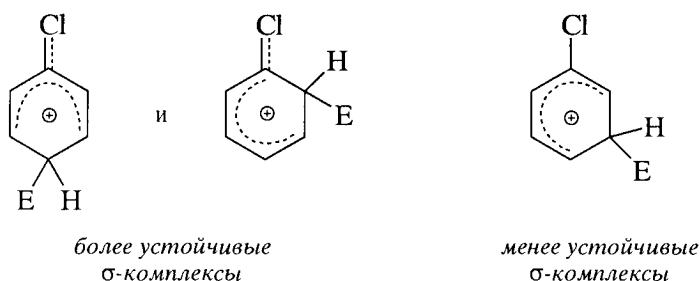
$$-I > +M$$

$$k_{\text{орт}} = k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}}/k_{\text{C}_6\text{H}_6} < 5/6$$





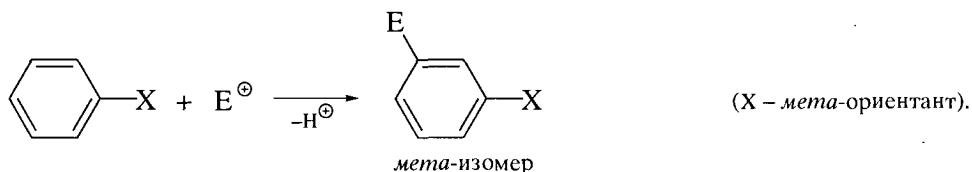
Являясь слабыми **дезактивирующими заместителями**, галогены несколько дестабилизируют σ -комплекс по сравнению с незамещенным бензолом, но эта дестабилизация менее выражена при атаке электрофилом *орто*- и *пара*-положений вследствие положительного эффекта сопряжения галогена.



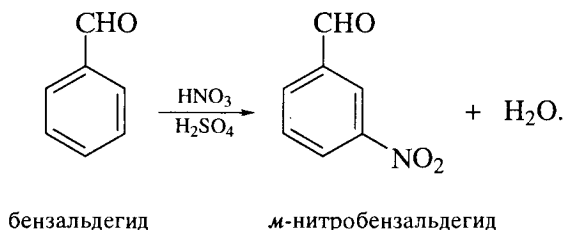
Как видно из данных табл. 9.1, *орто*,*пара*-ориентанты неодинаковы по своему ориентирующему эффекту. Например, у атома хлора по сравнению с группой CH_3 преимущественная ориентация электрофильной атаки в *пара*-положение выражена более отчетливо. Метильная группа также предпочтительно ориентирует в *пара*-положение, но этот эффект выражен значительно слабее, чем у атома хлора. Большой выход *о*-нитротолуола по сравнению с *пара*-изомером объясняется, по-видимому, статистическим фактором: в молекуле толуола имеется два *орто*-положения и лишь одно *пара*-положение.

9.3.3. *мета*-Ориентанты (заместители второго рода)

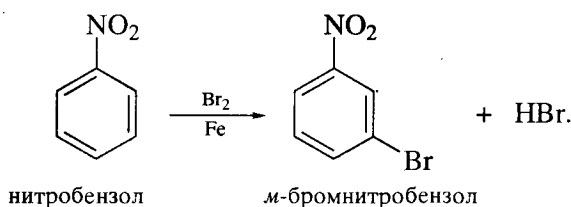
***мета*-Ориентантами** называют заместители, направляющие атаку электрофила в реакциях $S_E\text{Ar}$ в *мета*-положение субстрата.



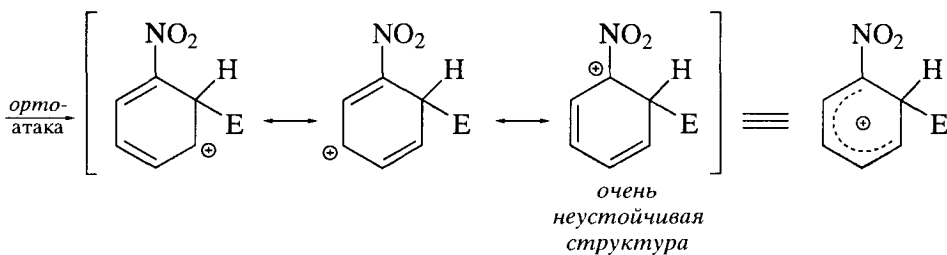
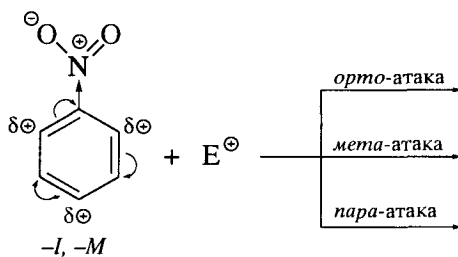
К *мета*-ориентантам относят электроноакцепторные заместители: NO_2 , COOH , COOR , SO_3H , $\text{C}\equiv\text{N}$, NR_3^+ , NH_3^+ , CCl_3 , CF_3 , CHO , COR , COOR и т. п. Все эти заместители являются *дезактивирующими*. Например, нитрование бензальдегида протекает в тысячи раз медленнее, чем нитрование бензола. Преобладающим продуктом нитрования при этом является *м*-нитробензальдегид.

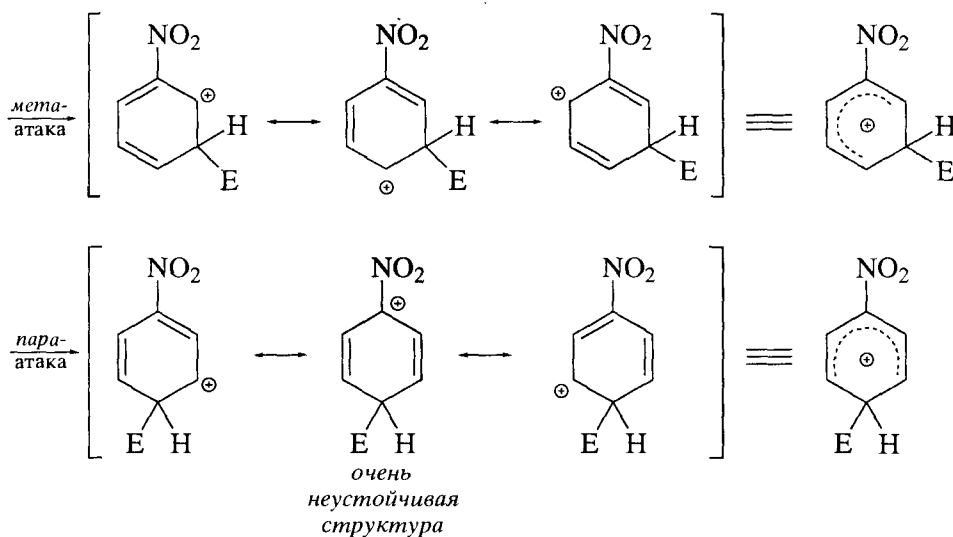


Бромирование нитробензола идет лишь в *мета*-положение.



Объяснение *мета*-ориентации заключается в том, что при атаке электрофила в *мета*-положение электроноакцепторные заместители в меньшей степени дестабилизируют промежуточно образующийся σ -комплекс.





Именно вследствие этого σ -комплексы, образующиеся при замещении в *орто*- и *пара*-положения, значительно менее устойчивы, чем σ -комплекс *мета*-замещения.

Как видно из резонансных структур, вследствие отрицательного эффекта сопряжения нитрогруппы положительный заряд в *орто*- и *пара*- σ -комплексах оказывается на атомах углерода, связанных с нитрогруппой, которая обладает сильными $-I$ и $-M$ -эффектами.

Влияние заместителей на реакции S_EAr обобщено в табл. 9.2.

Следует иметь в виду качественный характер показанной в табл. 9.2 классификации заместителей. В зависимости от конкретной реакции электрофильного ароматического замещения отнесение заместителя к той или иной группе активирующего (деактивирующего) влияния может меняться. На количественном уровне эффекты заместителей оцениваются в рамках корреляционного σ -анализа (основные положения этого анализа даны в разд. 20.11).

Таблица 9.2. Влияние заместителей на реакции S_EAr

<i>орто,пара</i> -Ориентанты	<i>мета</i> -Ориентанты
Сильно активирующие O^- , NH_2 , NHR , NR_2 , OH	Сильно дезактивирующие NO_2 , $\overset{+}{NR_3}$, CF_3 , CCl_3
Умеренно активирующие $NHCOCH_3$, $NHCOR$, OCH_3 , OR	Умеренно дезактивирующие $C\equiv N$, SO_3H , $COOH$, $COOR$, CHO , COR
Слабо активирующие $-CH_3$ и другие алкилы, C_6H_5	
Слабо дезактивирующие F , Cl , Br , I	

9.4. ПРАВИЛА ОРИЕНТАЦИИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ С ПОЗИЦИИ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Корреляционная диаграмма формирования молекулярных орбиталей (МО) монозамещенных бензолов C_6H_5X показана на рис. 9.2.

При введении заместителя в бензольное кольцо вырождение МО φ_2 и φ_3 , φ_4 и φ_5 снимается. При этом энергии орбиталей φ_3 и φ_4 остаются без изменения, так как собственные коэффициенты этих орбиталей в месте присоединения заместителя равны 0.

Напротив, энергии МО φ_2 и φ_5 при введении заместителя изменяются, так как их собственные коэффициенты в месте замещения не равны 0.

Если с кольцом связан электронодонорный заместитель, энергии молекулярных орбиталей φ_2 и φ_5 увеличиваются. Соответственно этому увеличиваются электронодонорные (основные) свойства бензольного кольца и его способность вступать в реакции электрофильного замещения.

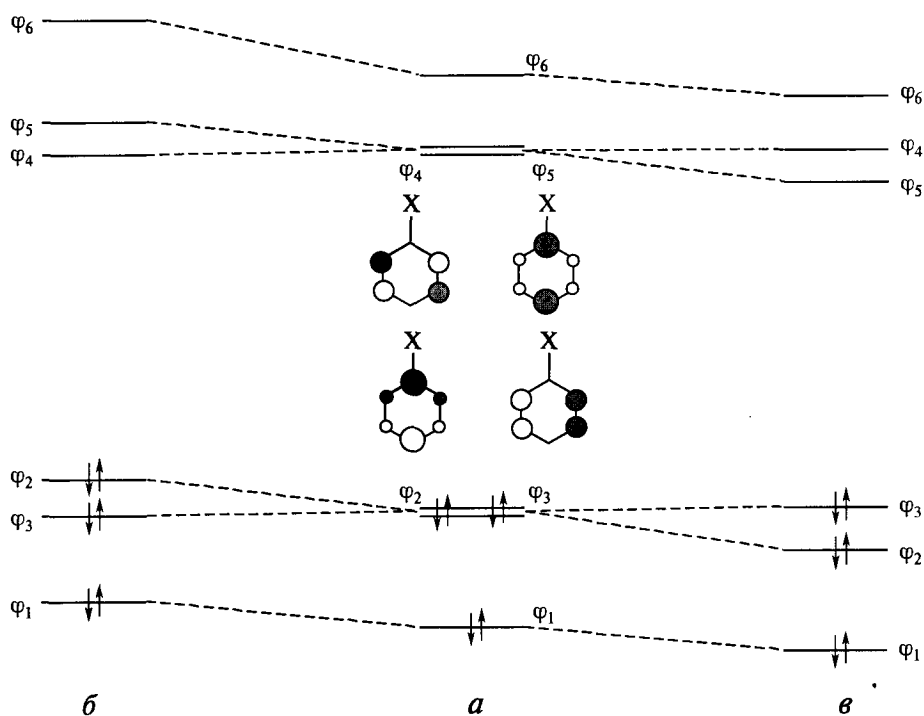
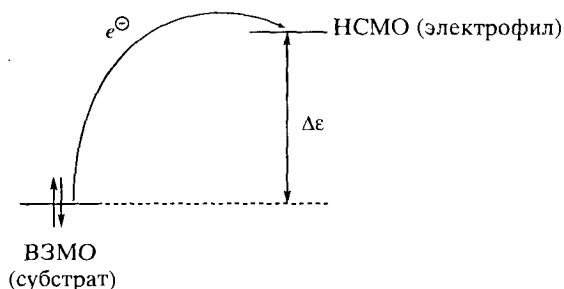


Рис. 9.2. Корреляционная диаграмма молекулярных π -орбиталей монозамещенных бензолов C_6H_5X

а) $X = H$, б) X – донор электронов, в) X – акцептор электронов

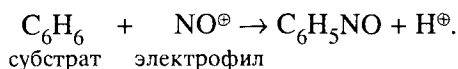
При введении электроноакцепторного заместителя энергии молекулярных орбиталей φ_2 и φ_5 снижаются. Снижается и способность соединения вступать в реакции с электрофилами, так как ослабляются электронодонорные свойства бензольного кольца.

Корреляционная диаграмма, показанная на рис. 9.2, позволяет оценить симметрию ВЗМО ароматического субстрата, вступающего в реакцию S_EAr . Знание симметрии ВЗМО субстрата, в свою очередь, имеет определяющее значение, поскольку в терминах теории МО реакции электрофильного замещения в ароматических системах сопровождаются переносом электронной плотности с ВЗМО субстрата (ароматическое соединение) на НСМО реагента (электрофил).



Как было показано в разд. 1.14, чем меньше энергетическая щель ($\Delta\epsilon$) между граничными орбиталями реагентов, тем больше вероятность орбитального контроля соответствующей реакции.

Экспериментальные оценки энергий граничных орбиталей реагентов, а следовательно, и параметры энергетической щели $\Delta\epsilon$ доступны в настоящее время не для каждой реакционной системы ArH -электрофил. В качестве примера можно рассмотреть реакцию нитрозирования бензола.

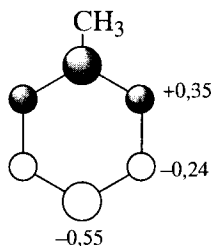


Первый потенциал ионизации бензола, равный 9,24 эВ, оценивает энергию ВЗМО субстрата как -9,24 эВ. Первое значение электронного сродства нитрозоний-иона, равное 9,27 эВ, оценивает энергию НСМО электрофила как -9,27 эВ. Энергетическая щель между граничными орбиталями реагентов в этой системе оказывается, таким образом, весьма малой и равной 0,03 эВ. Этот факт позволяет отнести данную реакционную систему к числу «мягких» и подчиняющихся орбитальному контролю. Так же близки энергии граничных орбиталей реагентов и в других реакциях электрофильного замещения с участием производных бензола, конденсированных аренов и гетероаренов.

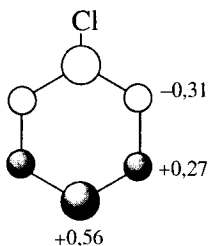
В таком случае, согласно концепции граничных орбиталей Фукуи, электрофильный реагент атакует то положение субстрата, которое имеет более

высокую электронную плотность (т. е. большее значение собственного коэффициента) на ВЗМО.

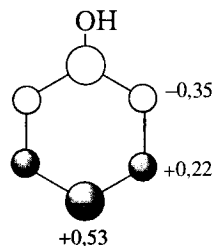
Ниже показаны значения коэффициентов ВЗМО в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях ряда монозамещенных бензолов C_6H_5-X .



ВЗМО толуола



ВЗМО хлорбензола



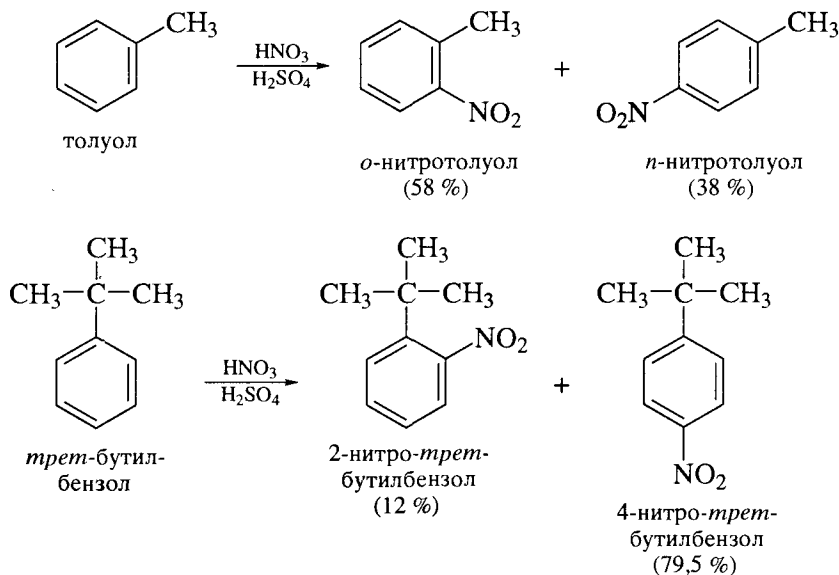
ВЗМО фенола

Более высокие значения коэффициентов в *орто*- и *пара*-положениях полностью согласуются с преимущественным образованием *орто*- и *пара*-изомеров как при нитровании перечисленных субстратов (см. табл. 9.1), так и во многих других реакциях S_EAr .

Направление реакции и соотношение изомеров в электрофильном ароматическом замещении зависят также от активности электрофильного реагента E^+ и от пространственных факторов.

Чем выше активность электрофильного реагента, тем меньше его избирательность.

Чем больше объем имеющегося заместителя и атакующего реагента, тем больше образуется *пара*-изомера и меньше *орто*-изомера.



9.5. ФАКТОРЫ ПАРЦИАЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ

Количественную оценку региоселективности электрофильного ароматического замещения в C_6H_5X , учитывающую влияние заместителя X и на относительную реакционную способность соединения C_6H_5X , и на соотношение получающихся изомеров, дает подсчет факторов парциальных скоростей. **Фактор парциальной скорости** (ФПС) определяет реакционную способность данного положения в замещенном бензоле C_6H_5X относительно любого положения в бензоле и рассчитывается по формуле

$$f_i = (\text{доля } i\text{-изомера}) \cdot \left(\frac{\text{число положений в бензоле}}{\text{число } i\text{-положений в } C_6H_5X} \right) \cdot k_{\text{отн}}^{C_6H_5X},$$

где доля изомера равна его выходу (в %), деленному на 100.

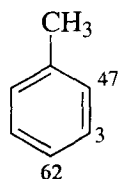
Например, реакция эквимольных количеств толуола и бензола с небольшим количеством азотной кислоты в уксусном ангидриде дает 1 часть нитробензола на 27 частей смеси нитротолуолов. Изомерный состав смеси: 58,1% *о*-нитротолуола, 3,7% *м*-нитротолуола и 38,2% *п*-нитротолуола. Тогда ФПС нитрования толуола в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения равны:

$$f_{o-} = (0,581)(6/2)(27) = 47,$$

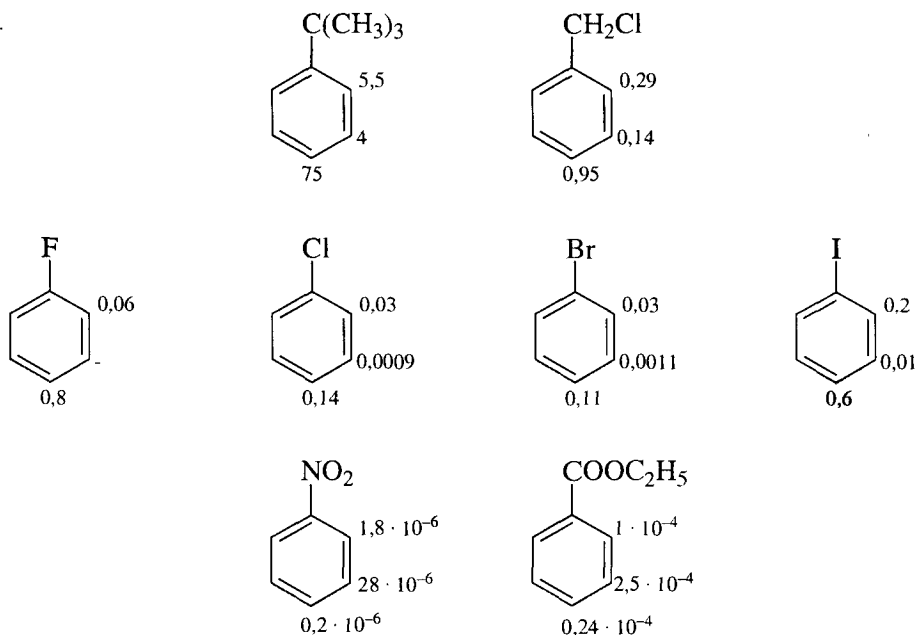
$$f_{m-} = (0,037)(6/2)(27) = 3,$$

$$f_{n-} = (0,382)(6/1)(27) = 62.$$

Результаты подсчета ФПС, как правило, показывают на структурной формуле соответствующего замещенного бензола.



Как видно из значений ФПС, несмотря на то, что *орто*-изомер при нитровании толуола образуется в большем количестве, *пара*-положение значительно активнее к электрофильной атаке. Для примера ниже показаны ФПС, измеренные для нитрования других монозамещенных бензолов.

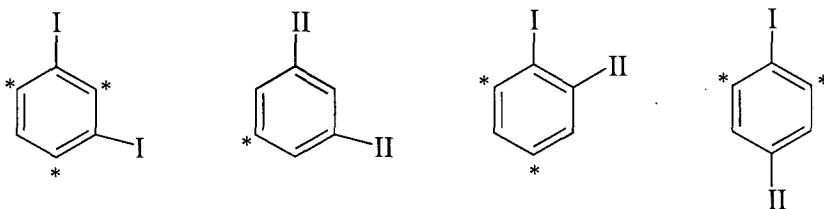


9.6. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛАХ

9.6.1. Согласованная и несогласованная ориентация

При определении ориентации в реакциях электрофильного замещения в ди- и полизамещенных бензолах необходимо учитывать электронное влияние всех уже присутствующих в исходном соединении заместителей. При этом принципиально возможны два варианта суммарного влияния этих заместителей: согласованная и несогласованная ориентация атаки электрофильного агента.

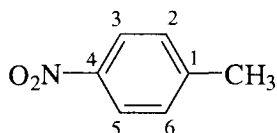
Согласованная ориентация – ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофила в реакциях S_EAg в одно и то же (или в одни и те же) положение бензольного кольца. (Ниже в формулах эти положения отмечены звездочкой.)



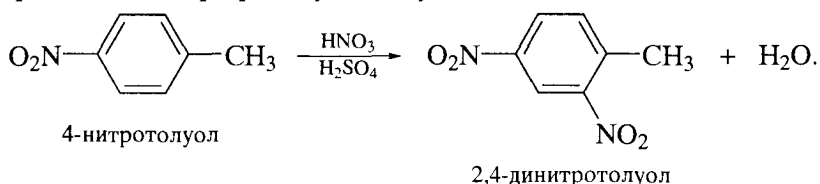
(I – заместитель первого рода, II – заместитель второго рода).

Далее приведены примеры соединений, в которых имеет место согласованная ориентация заместителей.

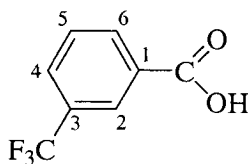
В молекуле 4-нитротолуола



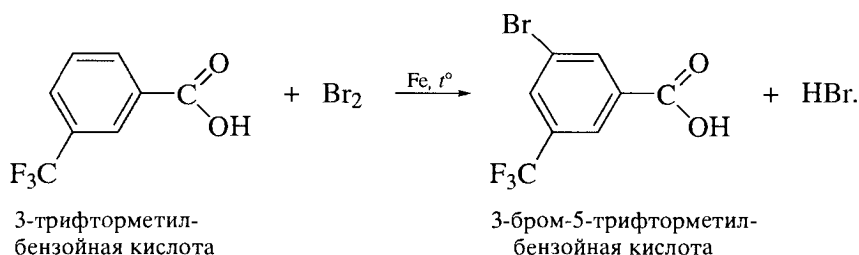
метильная группа как *орто,пара*-ориентант направляет электрофильную атаку в реакциях S_EAr в положения 2 и 6; нитрогруппа как *мета*-ориентант направляет электрофильную атаку в те же положения 2 и 6.



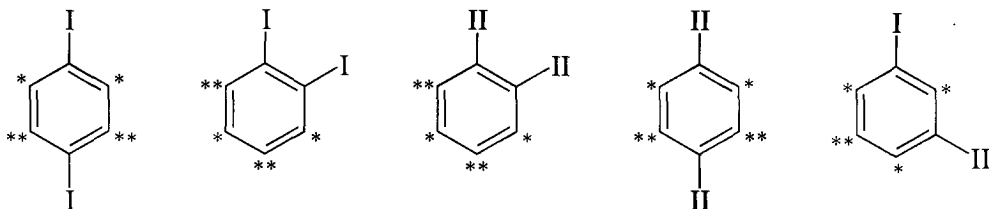
В молекуле 3-трифторметилбензойной кислоты



и карбоксильная, и трифторметильная группа как *мета*-ориентанты направляют электрофильную атаку в положение 5.

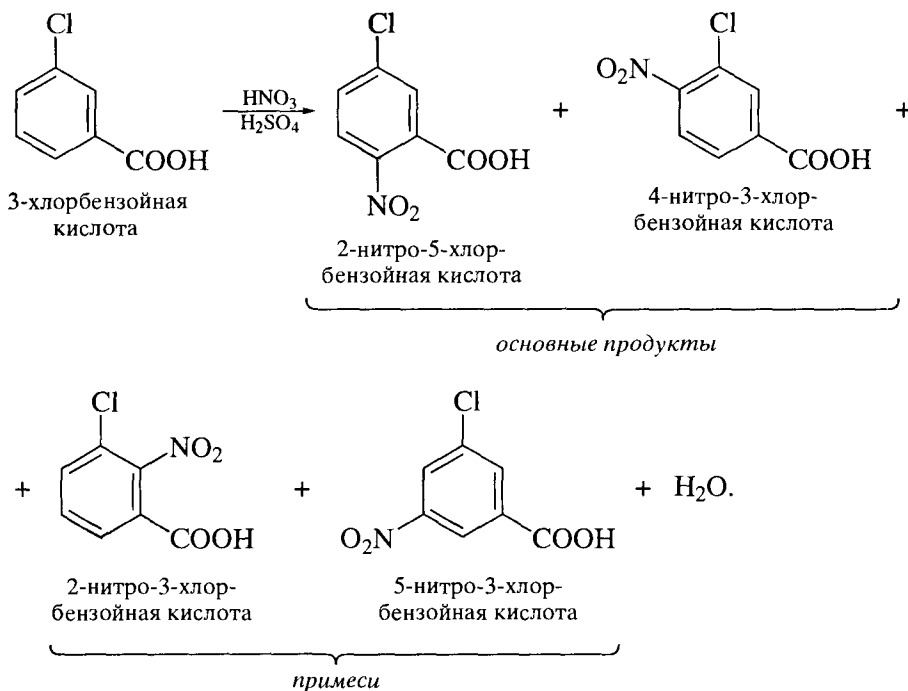
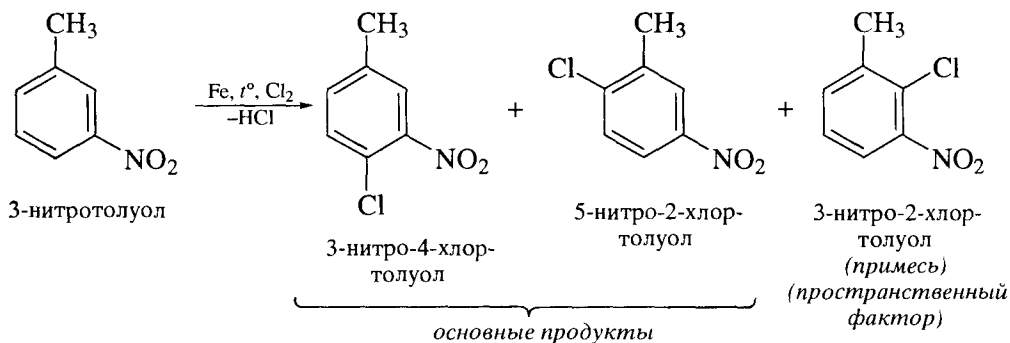


Несогласованная ориентация – ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофильного агента в реакциях S_EAr в различные положения бензольного кольца.

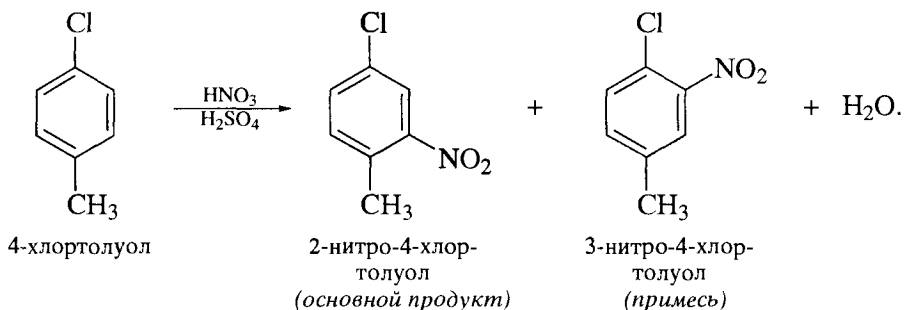
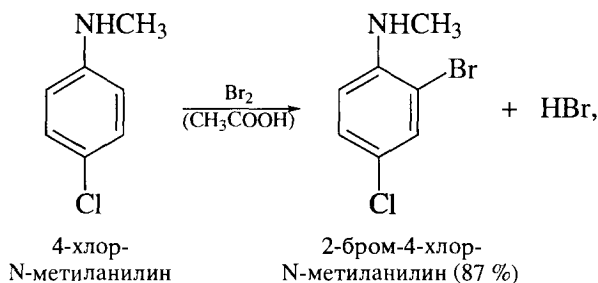


Несогласованная ориентация заместителей заметно затрудняет проведение реакций электрофильного ароматического замещения в препаративных целях. Ситуация, однако, не является столь безнадежной, какой она может показаться на первый взгляд. Дело в том, что состав продуктов реакции при несогласованной ориентации заместителей подчиняется определенным правилам:

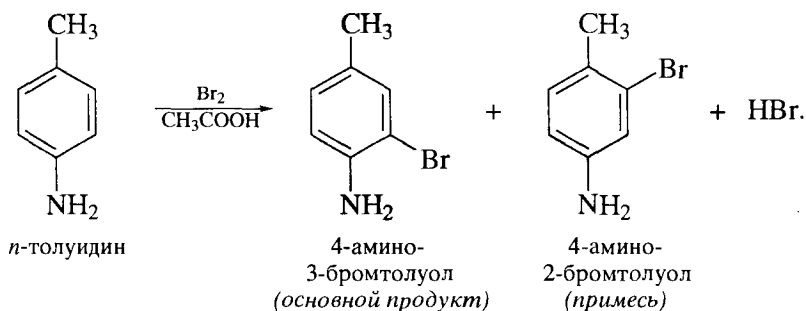
1) все *орто*, *пара*-ориентанты доминируют над *мета*-ориентантами:



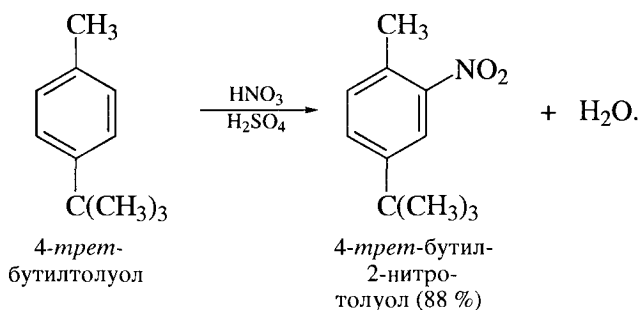
2) все активирующие *орто,пара*-ориентанты доминируют над галогенами (деактивирующие *орто,пара*-ориентанты):



3) сильно и умеренно активирующие *орто,пара*-ориентанты ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ и т.п.) доминируют над более слабыми *орто,пара*-ориентантами (CH_3 , CH_2CH_3 и т. п.):



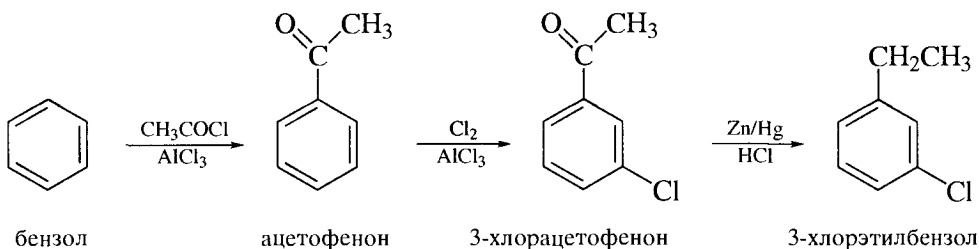
При обсуждении влияния нескольких заместителей на региоселективность электрофильного замещения следует учитывать также и пространственный фактор. Например, нитрование 4-*трет*-бутилтолуола идет почти исключительно в *орто*-положение к метильной группе.



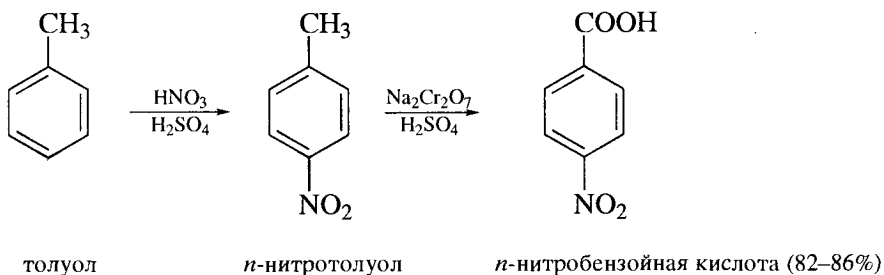
Данные о сравнительной ориентирующей способности заместителей, находящихся в бензольном ядре, позволяют выбирать оптимальный путь синтеза того или иного замещенного бензола.

Например, при выборе способа получения *m*-хлорэтилбензола следует исключить хлорирование или алкилирование соответственно этилбензола или хлорбензола, поскольку и хлор, и этильная группа – *орто,пара*-ориентанты.

Оптимальной является схема, предполагающая первоначальное ацетилирование бензола, хлорирование полученного ацетофенона, а на завершающей стадии – восстановление карбонила ацетильной группы.



Синтез *p*-нитробензойной кислоты – еще один пример такого рода. Поскольку нитро- и карбоксигруппы являются *мета*-ориентантами, прямое нитрование, например бензойной кислоты, не приведет к искомому изомеру. Целесообразно применить толуол в качестве исходного производного бензола. Тoluол нитруют в *пара*-положение, полученный *p*-нитротолуол отделяют от *орто*-изомера, а затем окисляют метильную группу.

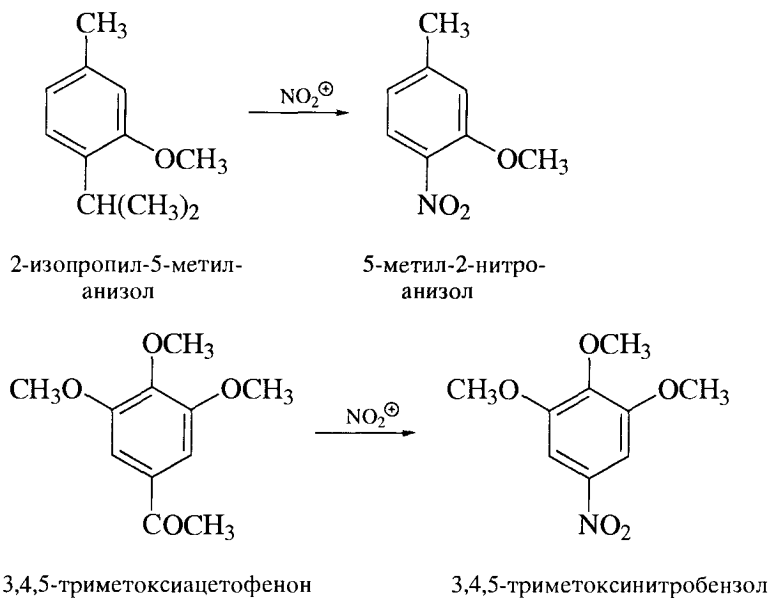


9.6.2. Реакции *ипсо*-замещения

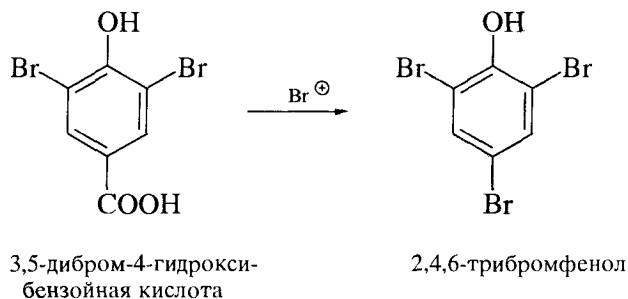
Обсуждая синтетические возможности реакций электрофильного замещения в производных бензола, следует обратить внимание на реакции *ипсо*-замещения, нередко сопровождающие нормальный ход реакций S_EAr . Особенностью реакций *ипсо*-замещения является то, что электрофильной атаке в ароматическом субстрате подвергается не связь C–H, а связь C–R, где R – заместитель, ранее введенный в бензольное кольцо. В качестве заместителей, удаляемых при *ипсо*-замещении, можно отметить сульфогруппу, алкильные группы, атомы галогенов, ацильные и карбоксильную группы.

Ниже приведены примеры реакций *ипсо*-замещения.

Нитрование:

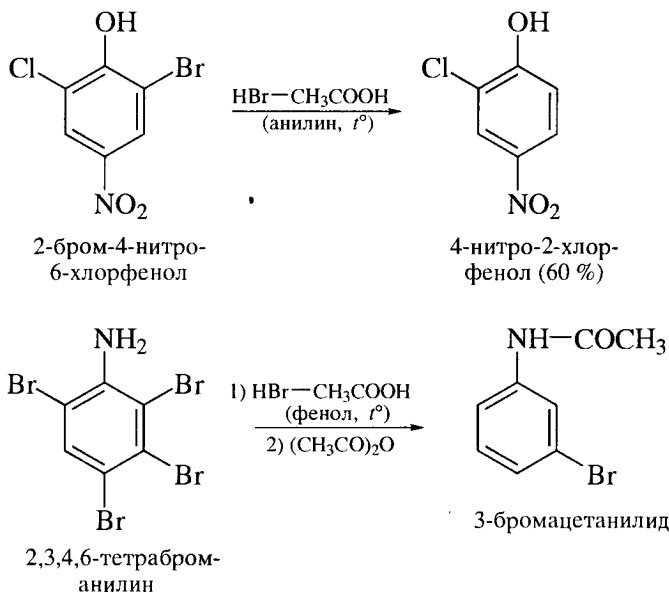


Бромирование:



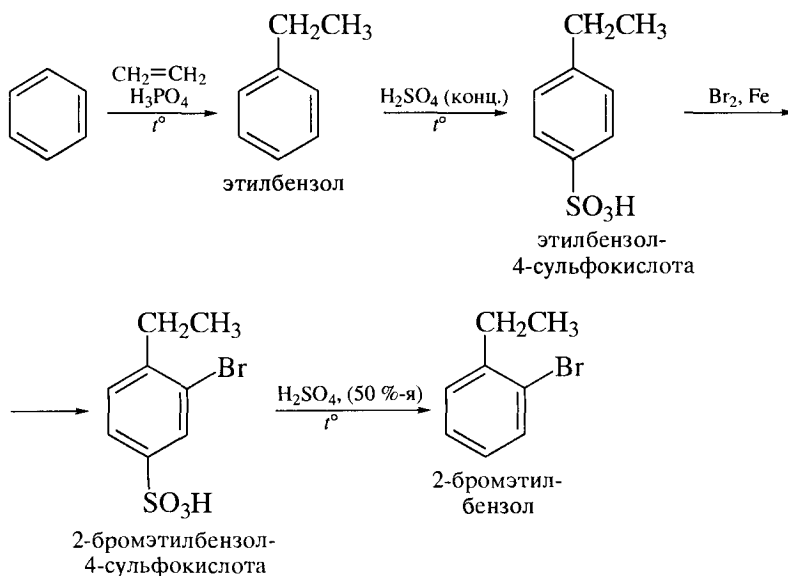
К числу реакций *ipso*-замещения следует относить и реакции протолиза замещенных бензолов, в которых под действием протона как электрофила от производного бензола отщепляется находящийся в нем заместитель. С одной из таких реакций, а именно с десульфированием бензолсульфокислоты, мы уже встречались в разд. 9.2.

Известны также реакции дезалкилирования алкилбензолов действием хлорида алюминия и хлороводорода. Кроме того, обнаружены примеры и протодобромирования. Нагреванием при высокой температуре замещенных бромбензолов в присутствии смеси бромоводорода с уксусной кислотой удастся гладко отщепить атом брома. Реакция протекает с высокой избирательностью: из полизамещенного бензола удаляется атом брома, находящийся в *орто*- или(и) *пара*-положениях к сильному ориентанту первого рода.

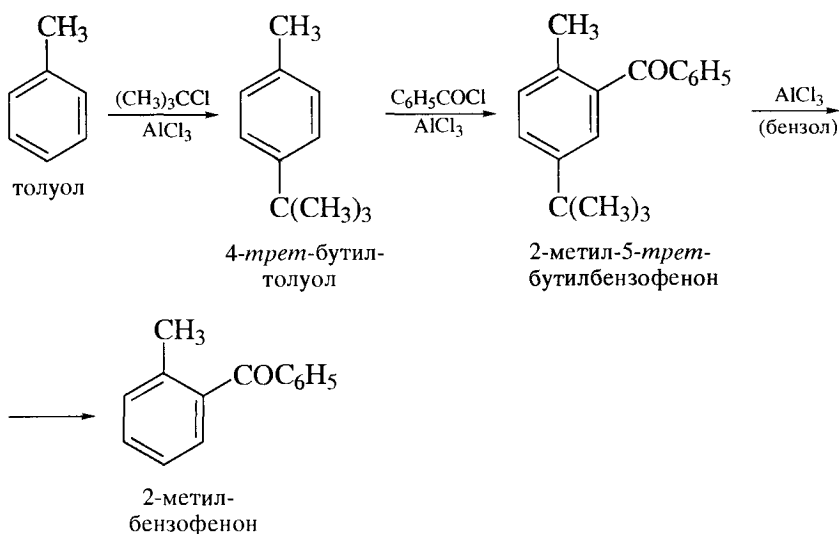


Анилин и фенол в этих реакциях выполняют роль акцепторов, связывающих электрофильный бром.

Реакции *ipso*-замещения под действием протона находят применение при получении замещенных бензолов заданного строения. При этом заместитель, способный к *ipso*-замещению, вводят в бензольное кольцо на одном из начальных этапов многостадийного синтеза. Как правило, этот заместитель обеспечивает согласованную ориентацию заместителей в получаемом производном бензола. С этим производным проводят необходимые реакции, после чего соответствующий заместитель удаляют. Далее приведены примеры таких синтезов. В этих синтезах *ipso*-удаляемый заместитель выполняет в бензольном кольце роль *защитной группы*: на соответствующей стадии он предохраняет одно из положений ароматического субстрата от введения нового заместителя.

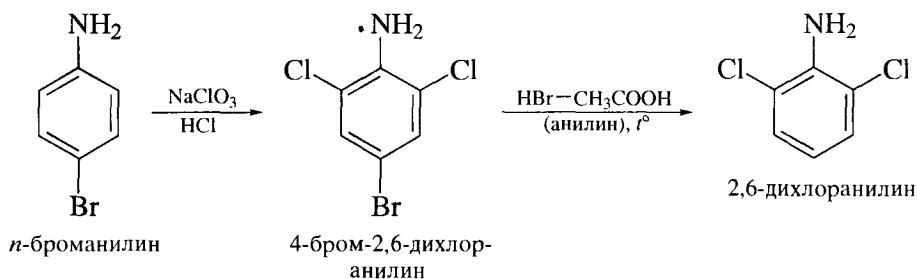
Получение *o*-бромэтилбензола:

В этом синтезе роль защитной группы выполняет сульфогруппа. Ее вводят для требуемой ориентации последующей реакции электрофильного бромирования, а затем удаляют.

Получение 2-метилбензофенона:

В этом синтезе функцию защитной группы выполняет *tert*-бутильная группа. Ее вводят, чтобы защитить реакционноспособное *пара*-положение от действия ацилирующего агента, после чего удаляют.

Получение 2,6-дихлоранилина:



К этому синтезу необходимо сделать следующие пояснения. Смесь хлората натрия и HCl на первой стадии следует рассматривать как источник хлора, который и выполняет роль электрофильного агента. Оптимальная схема получения *n*-броманилина обсуждается в разд. 23.4.4.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Активирующая группа – заместитель, который делает кольцо бензола (или другого арена) более реакционноспособным в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом (ареном).

Алкилирование по Фриделю–Крафтсу – образование алкилзамещенного ароматического соединения в реакции арена с алкилгалогенидом под действием катализатора Фриделя–Крафтса или с алкеном (или спиртом) в присутствии минеральной кислоты.

Ацилий-ион – катион $[\text{R}-\text{CO}]^+$, образующийся из производных карбоновых кислот $\text{R}-\text{COX}$ и выступающий в качестве электрофила в реакциях ацилирования аренов.

Ацилирование по Фриделю–Крафтсу – образование арилкетона в реакции ароматического соединения с ацилгалогенидом (или ангидридом карбоновой кислоты) в присутствии катализатора – кислоты Льюиса.

Восстановление по Клемменсену – восстановление карбонильной группы жирно-ароматического кетона до метиленовой группы амальгамой цинка в присутствии соляной кислоты.

Дезактивирующая группа – заместитель, который делает кольцо бензола (или другого арена) менее реакционноспособным в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом (ареном).

Десульфирование – реакция замещения сульфогруппы в аренсульфокислоте на атом водорода; проводится нагреванием аренсульфокислоты с 50%-й серной кислотой.

Кинетический изотопный эффект (КИЭ) – отношение константы скорости реакции обычного соединения к константе скорости реакции аналогичного соединения, но содержащего иной изотоп замещаемого атома, например $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ и $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$.

σ -Комплекс – промежуточное соединение, которое образуется в ходе электрофильного ароматического замещения и в котором имеется σ -связь между электрофилом и ареном.

Несогласованная ориентация – ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофила в реакциях $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ в различные положения бензольного кольца.

Нитрование. Замещение атома водорода в ароматическом соединении нитрогруппой NO_2 ; обычно реакция протекает с участием нитроний-иона $^+\text{NO}_2$ в качестве электрофила.

мета-Ориентант – заместитель, направляющий атаку электрофила преимущественно в *мета*-положение бензольного кольца.

орто,пара-Ориентант – заместитель, направляющий атаку электрофила преимущественно в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца.

Согласованная ориентация – ориентация в дизамещенных (или полизамещенных) бензолах, при которой оба (все) заместителя направляют атаку электрофила в реакциях S_EAg в одно и то же (или одни и те же) положение бензольного кольца.

Сульфирование. Замещение атома водорода в ароматическом соединении сульфогруппой SO_3H .

Фактор парциальной скорости (ФПС) определяет реакционную способность данного положения в замещенном бензоле C_6H_5X относительно любого положения в бензоле.

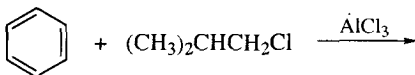
Электрофильное ароматическое замещение – замещение протона в арене на частицу электрофильного агента.

ЗАДАЧИ

Задача 9.1. Имея в виду, что pK_a серной кислоты равно $-3,0$, а pK_a азотной кислоты равно $-1,4$, объясните, почему нитрование протекает быстрее в смеси концентрированных азотной и серной кислот, чем в концентрированной азотной кислоте.

Задача 9.2. Когда бензол реагирует с неопентилхлоридом $(CH_3)_3CCH_2Cl$ в присутствии хлорида алюминия, преобладающим продуктом оказывается 2-метил-2-фенилбутан. Объясните этот факт и напишите механизм реакции.

Задача 9.3. Завершите реакцию. Напишите ее механизм по стадиям.



Задача 9.4. Напишите структуры продуктов, преимущественно образующихся при нитровании следующих соединений:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| а) <i>n</i> -метиланизол; | г) <i>m</i> -нитроанизол; |
| б) 2,6-диброманизол; | д) 3-бромацетофенон; |
| в) <i>n</i> -бромтолуол; | е) 3-метоксиацетофенон. |

Задача 9.5. Предложите оптимальный путь синтеза 4-бром-2-нитроэтилбензола, исходя из бензола.

Задача 9.6. Каждая из следующих реакций протекает с хорошим выходом. Напишите структурные формулы их продуктов.

- обработка бензоилхлорида хлором в присутствии порошка железа;
- обработка метилбензоата $C_6H_5COOCH_3$ смесью азотной и серной кислот;
- нитрование 1-фенил-1-пропанона $C_6H_5COCH_2CH_3$.

Задача 9.7. Сравните реакционную способность ароматических субстратов в следующих реакциях:

- толуола и хлорбензола в реакции нитрования;
- фторбензола и трифторметилбензола в реакции с бензилхлоридом в присутствии хлорида алюминия;
- метилбензоата $C_6H_5COOCH_3$ и фенилацетата $C_6H_5OCOCH_3$ в реакции с бромом в уксусной кислоте;

г) *n*-скилола и *n*-ди(*трет*-бутил)бензола в реакции с ацетилхлоридом в присутствии $AlCl_3$.
Укажите, какие продукты преимущественно образуются в каждой из перечисленных реакций.

Задача 9.8. Расположите следующие углеводороды в порядке снижения скорости электрофильного нитрования:

бензол, толуол, 1,3,5-триметилбензол, *o*-ксилол, *m*-ксилол.

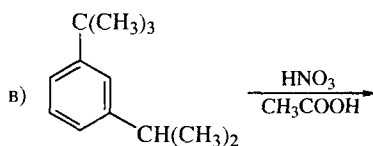
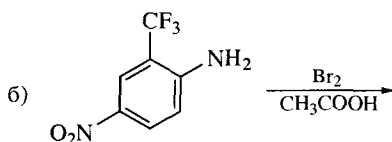
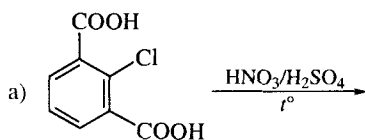
Задача 9.9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из бензола можно получить следующие соединения:

- | | |
|--|-------------------------------------|
| а) <i>n</i> -изопропилбензолсульфокислота; | е) 3-бром-5-нитробензойная кислота; |
| б) 2-бром-2-фенилпропан; | ж) 2-бром-4-этилтолуол; |
| в) 4- <i>трет</i> -бутил-2-нитротолуол; | з) 3-нитробромбензол; |
| г) 3-бром-4-метилацетофенон; | и) <i>м</i> -хлорацетофенон; |
| д) 2-бром-4-нитробензойная кислота; | к) <i>п</i> -хлорацетофенон. |

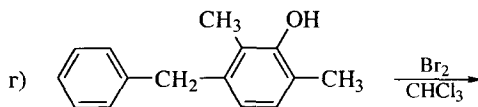
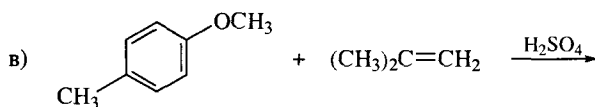
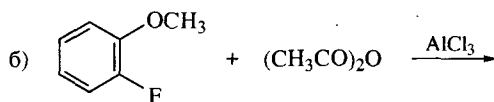
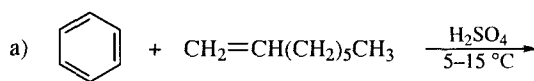
Задача 9.10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из анизола можно получить следующие соединения:

- а) 2-бром-4-нитроанизол;
 б) 4-бром-2-нитроанизол;
 в) *п*-метоксистирол.

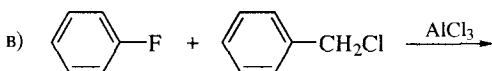
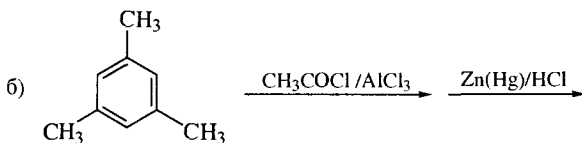
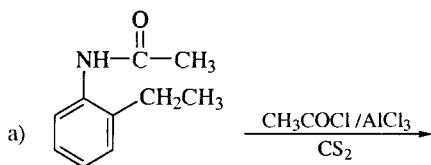
Задача 9.11. Покажите, какой продукт преимущественно образуется в следующих реакциях:



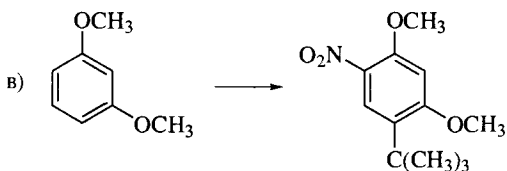
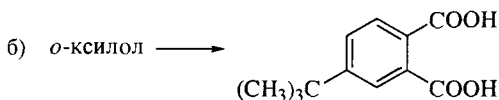
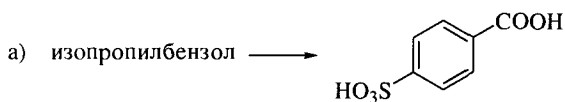
Задача 9.12. Покажите, какой продукт преимущественно образуется в следующих реакциях:



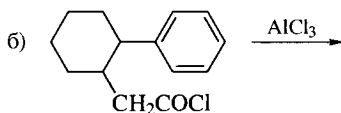
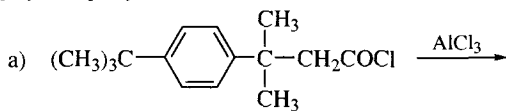
Задача 9.13. Покажите, какой продукт преимущественно образуется в следующих реакциях:

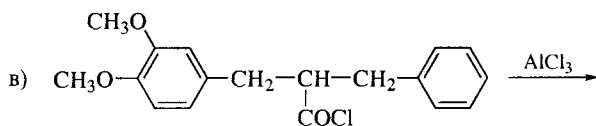


Задача 9.14. Предложите, с помощью каких реакций можно провести следующие превращения:

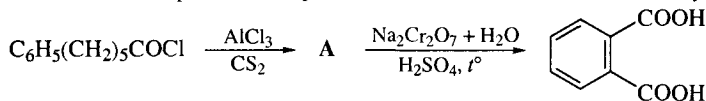


Задача 9.15. Каждое из следующих соединений способно претерпевать реакцию внутримолекулярного ацилирования с образованием циклического кетона. Напишите структурные формулы продуктов.

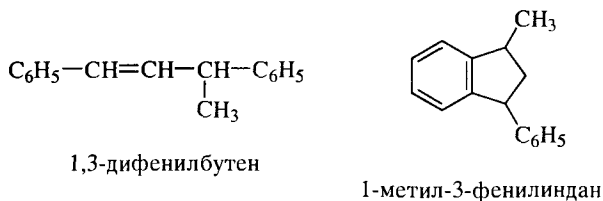




Задача 9.16. Определите строение соединения **A** на основе следующих реакций:

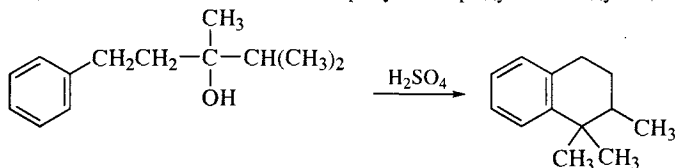


Задача 9.17. При нитровании стирола в водной серной кислоте получены два димера:

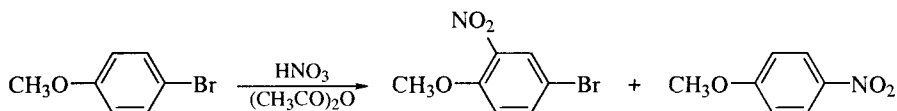


Предложите схемы превращений, по которым образуются эти соединения.

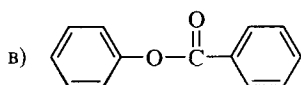
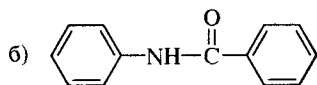
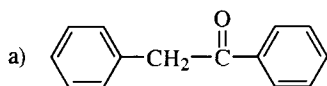
Задача 9.18. Объясните, как образуется продукт в следующей реакции:



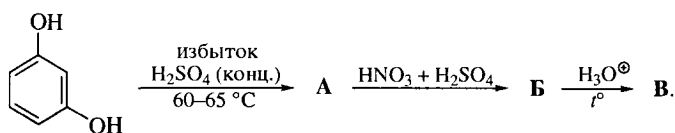
Задача 9.19. Напишите механизмы образования продуктов следующей реакции:



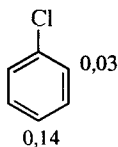
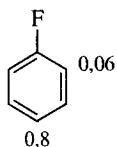
Задача 9.20. Какой продукт (или продукты) преимущественно образуется при электрофильном нитровании следующих соединений?



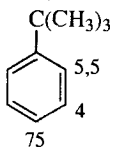
Задача 9.21. Каково строение продуктов **A–B** следующих превращений?



Задача 9.22. Известно, что атом фтора является более электроотрицательным, чем атом хлора. Сравните значения факторов парциальных скоростей нитрования фторбензола и хлорбензола. Дайте объяснения.



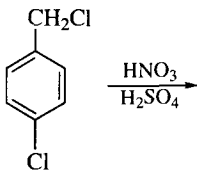
Задача 9.23. Факторы парциальных скоростей нитрования *трет*-бутилбензола показаны на диаграмме:



Какова относительная скорость нитрования *трет*-бутилбензола по сравнению с нитрованием бензола?

Задача 9.24. Предложите схему превращений бензола, по которой можно получить 2-бромэтилбензол в качестве преобладающего продукта.

Задача 9.25. Назовите продукт, который преимущественно образуется при электрофильном нитровании *n*-хлорбензилхлорида.



Задача 9.26. Предложите оптимальную схему синтеза 2-нитрорезорцина, исходя из бензола. В каждой стадии схемы продуктом должен быть единственный изомер.

9.7. МЕТАБОЛИЗМ. ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТОКСИЧНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Почему многие производные бензола являются ценными лекарствами и биологически активными соединениями, а сам бензол исключительно токсичен? Один из факторов, определяющих уровень токсичности того или иного органического соединения, попавшего в организм человека, зависит от способности этого соединения к превращениям в физиологических условиях.

Процесс превращений органических и биоорганических субстратов, который поддерживает нормальное функционирование живого организма, называют *метаболизмом*. Такими субстратами являются в том числе и биологически активные соединения, постоянно образующиеся и трансформирующиеся в организме. В частности, можно говорить о метаболизме углеводов как о биохимическом цикле, поддерживающем энергетический потенциал организма (см. гл. 26). Процессы метаболизма углеводов, белков и липидов относят к *первичным метаболическим процессам*. Эти процессы протекают аналогично во многих живых организмах и определяются общими элементами генетического кода этих организмов.

В этом разделе мы остановимся подробнее на метаболизме посторонних органических субстратов (так называемых *ксенобиотиков*), попавших в живой организм orally или через органы дыхания в качестве различных пищевых добавок, стимуляторов, лекарств, а также веществ, загрязняющих окружающую среду. *Метаболические процессы* такого рода называют *вторичными*. Они также крайне важны для химика, поскольку специфичны для каждой группы веществ. В частности, знание путей трансформации лекарств помогает химику правильно определить стратегию органического синтеза, направленную на получение веществ с требуемыми фармакологическими свойствами.

Конечно, требования к метаболизму лекарств и токсических веществ, попавших в организм с табачным дымом или выхлопными газами автомобилей, неодинаковы. Как правило, лекарства должны обладать пролонгированным действием и не подвергаться быстрому метаболизму. Напротив, желательно, чтобы токсические вещества, попавшие в наш организм, как можно быстрее претерпевали метаболические превращения и были выведены из него. Знание природы метаболических процессов ксенобиотиков как раз и позволяет правильно оценивать степень их токсичности и принимать необходимые меры предосторожности.

Способность органических веществ к метаболизму зависит от многих факторов. Сравним для примера структурные формулы бензола, бензойной кислоты и толуола.



Не так уж велики структурные различия у молекул этих веществ. Однако, если попадание *бензола* в организм человека должно быть категорически исключено вследствие его высокой токсичности, то *бензойная кислота* разрешена для применения в качестве консерванта ряда пищевых продуктов. Причина заключается в том, что бензойная кислота, попадая в организм человека, в нем не задерживается. Она растворяется в воде и быстро выводится. Напротив, бензол, в организме не претерпевает быстрых превращений, накапливается в нем, вызывая тяжелые поражения печени и крови. Кстати, именно по причине способности к метаболизму *толуол* на несколько порядков менее опасен, чем бензол. Тoluол в организме сравнительно быстро окисляется и превращается в бензойную кислоту.

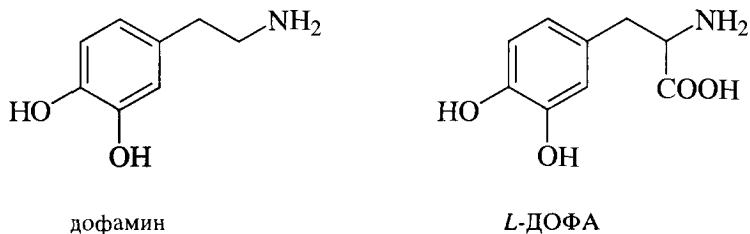
Только некоторые лекарства выводятся из организма неизменными. Большинство лекарственных средств подвергается метаболизму. Метаболические реакции протекают в печени, почках, кишечнике. В этих реакциях участвуют многочисленные ферменты. И хотя пути метаболизма органических соединений в живом организме во многом зависят от тех физиологических условий, в которых протекают соответствующие биохимические реакции, тем не менее главные пути трансформации определяются, конечно, общими принципами реакционной способности органических соединений.

Повышение гидрофильности ксенобиотика представляет собой основное направление метаболических реакций, поскольку гидрофильные соединения, обладающие хорошей растворимостью в водных средах, легко выводятся из организма. К такому же результату ведут и окислительные процессы, относящиеся к N- и S-окислению, дезаминирование, гидроксילирование с образованием спиртов и фенолов, O- и N-дезалкилирование. Большая часть лекарственных средств содержит функциональные группы, способные к указанным превращениям. Например, гидрофильность *парацетамола* повышается в результате его превращения в организме в глюкуроид и эфир серной кислоты.



Один из важнейших процессов метаболизма, связанный с окислением первичных спиртов до альдегидов, рассмотрен в разд. 16.8 на примере метаболизма этанола.

Отметим еще одну особенность метаболизма лекарств. Метаболиты – продукты метаболизма – в ряде случаев оказывают более сильный фармакологический эффект, нежели собственно лекарство. В этом отношении характерен пример с *дофамином*. Известно, что некоторые серьезные заболевания человека (например, болезнь Паркинсона) связаны с недостатком дофамина в мозге.

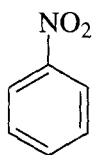


Собственно дофамин, однако, в качестве лекарства применяться не может, поскольку он не обладает способностью проникать через биологические мембраны. Такой способностью обладает аминокислота L-ДОФА (дигидроксифенилаланин). Ее и применяют в качестве лекарственного препарата. Подвергаясь в ходе метаболической трансформации декарбоксилированию, эта кислота превращается в метаболит дофамин, который и вызывает фармакологический эффект.

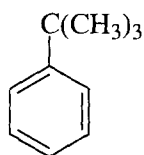
Этой главой, посвященной алкил- и алкенилбензолам, мы начинаем изучение химии производных бензола. Рассмотрим сначала общие вопросы их номенклатуры.

10.1. НОМЕНКЛАТУРА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

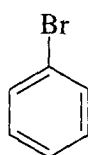
Как уже отмечалось, ароматические углеводороды называют *аренами* и обозначают Ar-H . В этом обозначении Ar – арил, одновалентный остаток арена. Аналогично бензол обозначают Ph-H ; при этом одновалентный остаток бензола C_6H_5- называют *фенилом* и обозначают Ph . Производные бензола называют с указанием названия и положения заместителей в бензольном кольце.



нитробензол

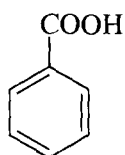
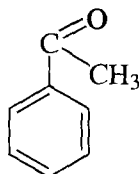
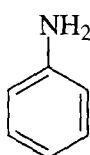


трет-бутилбензол

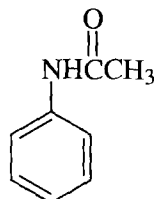
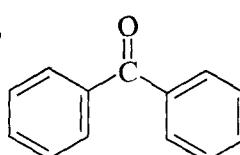


бромбензол

Ряд монозамещенных бензолов имеют тривиальные названия, которые используются и в номенклатуре ИЮПАК:

бензойная
кислотаацето-
фенон

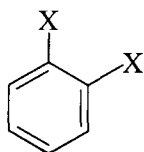
анилин

ацет-
анилид

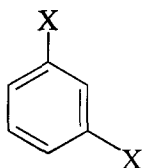
бензофенон

Дизамещенные бензолы могут быть названы с применением нумерации атомов углерода бензольного кольца (которая по системе ИЮПАК начина-

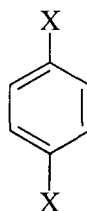
ется со старшего заместителя) или с использованием приставок *орто*- (*o*-), *мета*- (*m*-) или *пара*- (*p*-). Заместители нумеруют в таком направлении, чтобы сумма номеров была наименьшей.



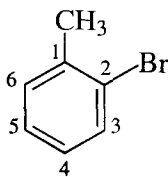
орто-дизамещенные
бензолы



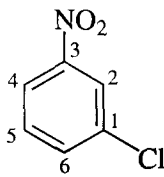
мета-дизамещенные
бензолы



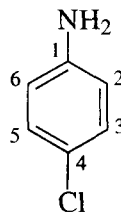
пара-дизамещенные
бензолы



2-бром-1-метилбензол
(2-бромтолуол,
o-бромтолуол)

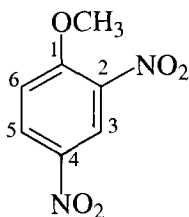


3-нитро-1-хлорбензол
(*m*-нитрохлорбензол)

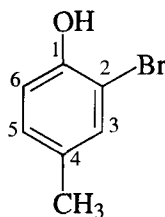


1-амино-4-хлорбензол
(*p*-хлоранилин)

Для полизамещенных бензолов применяют нумерацию атомов углерода бензольного кольца:

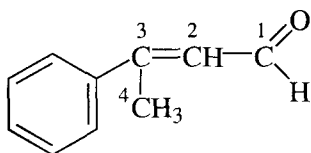


1-метокси-2,4-динитробензол
(2,4-динитроанизол)



2-бром-1-гидрокси-4-метилбензол
(2-бром-4-метилфенол)

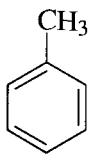
При наличии сложного заместителя его можно рассматривать как главную цепь, а бензольное кольцо считать заместителем:



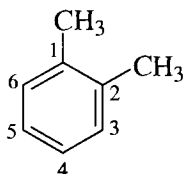
3-фенил-2-бутеналь

10.2. АЛКИЛБЕНЗОЛЫ

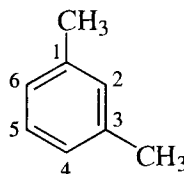
Некоторые наиболее важные представители алкилбензолов показаны ниже. Даны их названия по номенклатуре ИЮПАК и тривиальные названия (в скобках).



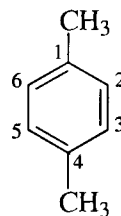
метилбензол
(толуол)



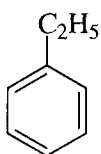
1,2-диметил-
бензол
(о-ксилол)



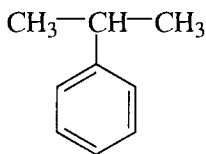
1,3-диметил-
бензол
(м-ксилол)



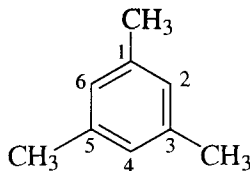
1,4-диметил-
бензол
(п-ксилол)



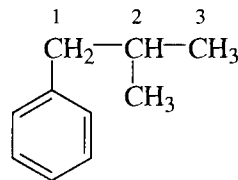
этилбензол



изопропил-
бензол
(кумол)



1,3,5-триметил-
бензол
(мезитилен)

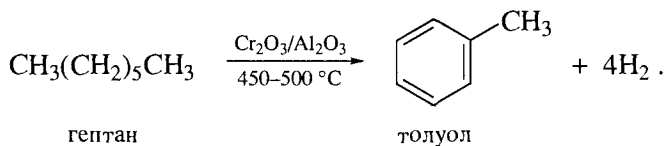


2-метил-
1-фенилпропан

10.2.1. Способы получения алкилбензолов

Ароматизация алканов

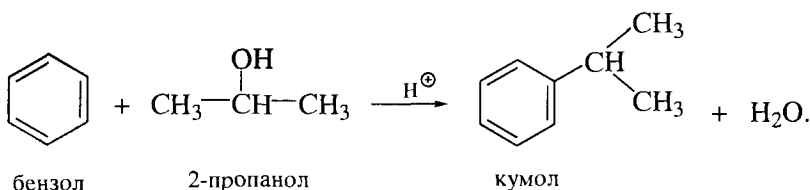
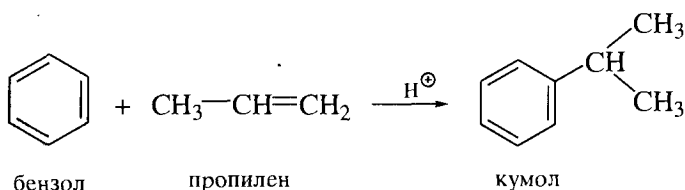
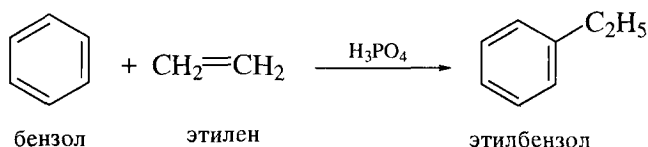
Эта реакция имеет промышленное значение и служит одним из основных источников ароматических углеводородов. В ходе реакции линейные алканы подвергаются циклизации и дегидрированию в присутствии гетерогенных катализаторов на основе оксидов алюминия и хрома при высокой температуре.



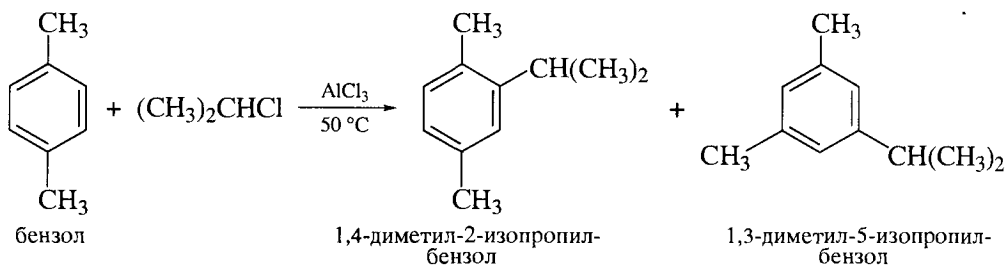
Алкилирование бензола

Каждая из перечисленных ниже реакций реализуется в промышленности в значительных масштабах и служит источником соответственно этилбензола и кумола. При алкилировании бензола алкенами и спиртами в

качестве кислотного катализатора, как правило, применяют фосфорную или серную кислоту. Эти реакции проводят при умеренном нагревании.



Необходимо иметь в виду, что процессы алкилирования (особенно в присутствии хлорида алюминия) могут быть затруднены не только отмеченными ранее изомеризацией алкилирующего агента и полиалкилированием, но и изомеризацией образовавшегося продукта алкилирования.

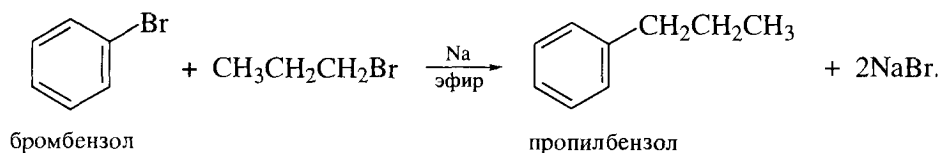


В этой реакции 1,3-диметил-5-изопропилбензол следует рассматривать как продукт изомеризации первоначально образовавшегося 1,4-диметил-2-изопропилбензола.

Реакция Вюрца–Фиттига

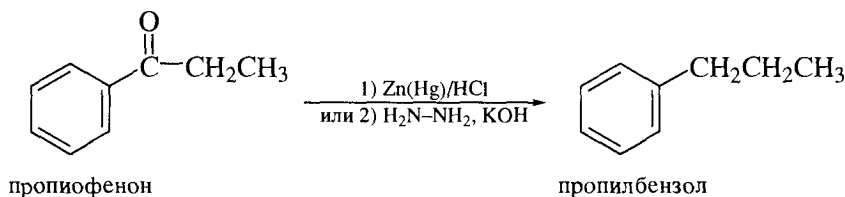
Эта реакция не имеет промышленного значения, однако применяется в ряде случаев в лабораторной практике [*реакция Вюрца–Фиттига* (Ш. Вюрц, 1855 г.; Р. Фиттиг, 1864 г.)]. Ее достоинством является то, что она

позволяет ввести в ядро алкил линейного строения, т. е. первичный.



Восстановление карбонильных соединений по Клемменсену и по Кижнеру–Вольфу


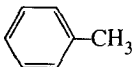
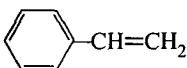
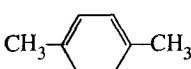
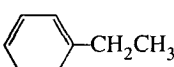
Восстановление жирно-ароматических кетонов является надежным методом получения алкилбензолов в препаративных количествах. Как уже отмечалось выше, такое восстановление может быть проведено по реакции Клемменсена или по реакции Кижнера–Вольфа (см. разд. 9.2.5).



10.2.2. Физические свойства

Бензол и низшие алкилбензолы имеют похожие физические свойства. Это бесцветные жидкости, нерастворимые в воде и обладающие характерным «ароматическим» запахом. Как следует из данных табл. 10.1, с увели-

Таблица 10.1. Физические свойства алкилбензолов и стирола

Соединение	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Бензол		5,5	80,1
Толуол		-95	110,6
Стирол		-33	145
п-Ксилол		-13	138
Этилбензол		-94	136,2

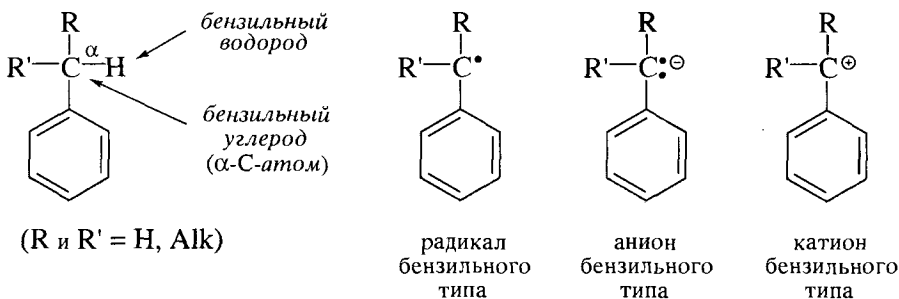
чением числа атомов углерода температура кипения арена повышается (приблизительно на 30 °C на каждый C-атом).

В табл. 10.1 в качестве примера приведены физические свойства некоторых алкилбензолов.

10.2.3. Реакции

Поскольку алкилбензолы содержат в своих молекулах и алифатический, и ароматический фрагменты, они способны реагировать как с радикальными, так и с ионными реагентами.

Реакции боковой цепи алкилбензолов имеют значительное своеобразие. Многие реакции у α -углеродного атома протекают в ряду алкилбензолов неизмеримо быстрее по сравнению с их алифатическими аналогами. Это обусловлено повышенной стабильностью промежуточно образующихся частиц – радикалов, анионов и катионов бензильного типа.

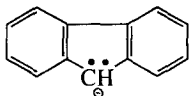


При $R = R' = H$ указанные частицы называют соответственно бензильным радикалом, бензильным анионом и бензильным катионом. Некоторые из этих частиц уже встречались в предыдущих разделах. Ниже обсуждены условия образования и особенности строения анионов и радикалов бензильного типа.

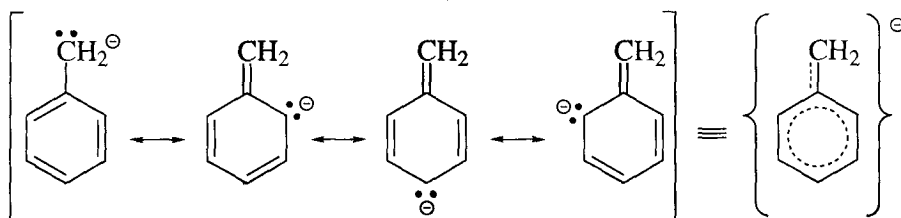
Кислотность

Присоединение бензольного кольца к алкильной группе значительно облегчает кислотную диссоциацию соседней C_{sp^3} -H-связи и обеспечивает тем самым повышенные кислотные свойства соответствующего углеводорода. Для примера ниже сравниваются значения pK_a ряда углеводородов (табл. 10.2). Значения pK_a слабых кислот, какими в общем являются углеводороды, измеряют в специальных условиях с применением сверхсильных оснований, а затем пересчитывают полученные значения, приводя их к шкале, в которой вода служит стандартным растворителем.

Таблица 10.2. Кислотность углеводородов

Углеводород	Сопряженное основание	Значение pK_a
Этан	$\text{CH}_3\ddot{\text{C}}\text{H}_2^-$	~50
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}}\text{H}_2^-$	41
Дифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\ddot{\text{C}}\text{H}^-$	33
Трифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\ddot{\text{C}}^-$	31
Флуорен		22,9

Устойчивость анионов бензильного типа объясняется возможностью их резонансной стабилизации:



Увеличение числа бензольных ядер у C_{sp^3} -атома столь значительно повышает кислотные свойства углеводородов, что делает возможным их прямое металлизирование.

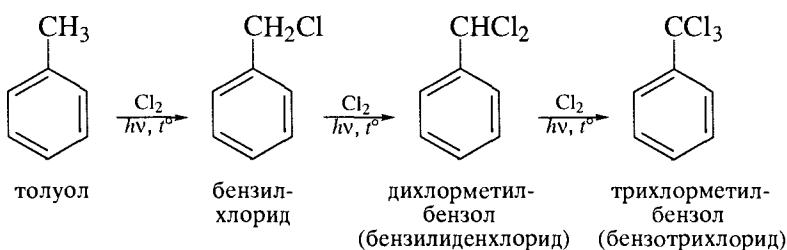
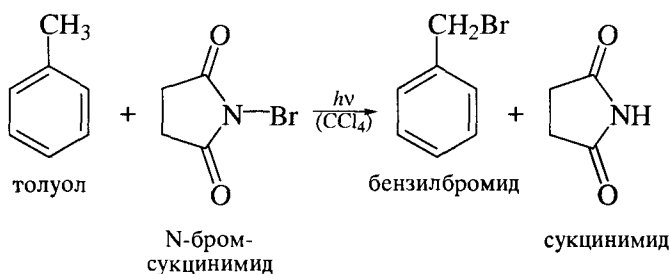


Обратите внимание! Плоская структура флуорена обеспечивает особенно благоприятные условия делокализации отрицательного заряда в частице сопряженного основания и как следствие – наиболее высокую кислотность этого углеводорода в указанном ряду соединений.

Радикальные реакции

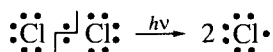
Легкость протекания многих радикальных реакций алкилбензолов, в частности галогенирования, нитрования и окисления боковой цепи, объясняется устойчивостью промежуточно образующихся радикалов бензильного типа.

Чаще всего боковую цепь алкилбензолов подвергают хлорированию и бромированию на свету и при нагревании (но при полном исключении кислот Льюиса!)



Такие реакции идут, как и с алканами, по цепному радикальному механизму. Ниже приводится последовательность отдельных стадий в механизме реакции монохлорирования толуола.

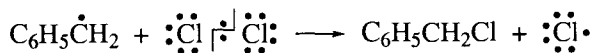
Стадия 1 – инициирование цепи:



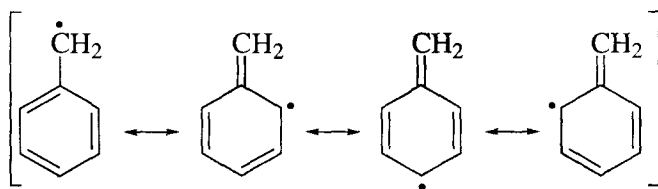
Стадия 2 – развитие цепи:



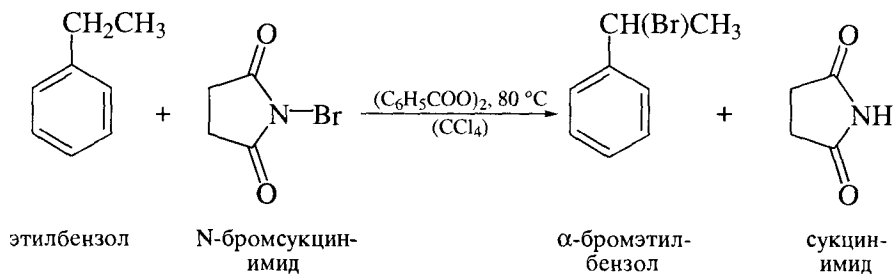
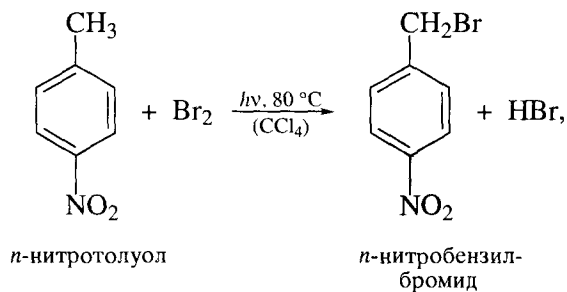
Стадия 3 – продолжение цепи (образование продукта):



Как и в случае бензил-аниона, устойчивость бензильного радикала объясняется возможностью его резонансной стабилизации с участием π-системы бензольного кольца:

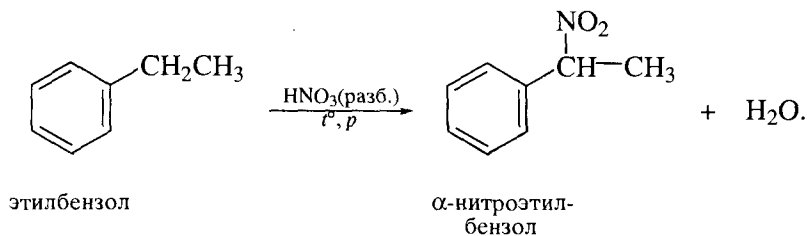


По такому же радикально-цепному механизму идут реакции хлора и брома с другими алкилбензолами.



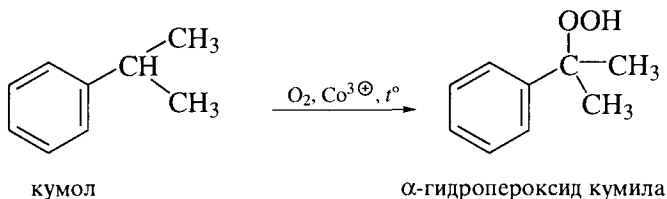
Нитрование

Нитрование алкилбензолов в боковую цепь проводят действием разбавленной азотной кислоты. Замещение легче идет также у α-углеродного атома, поскольку реакция протекает по радикальному, но нецепному механизму (см. разд. 2.4.1).



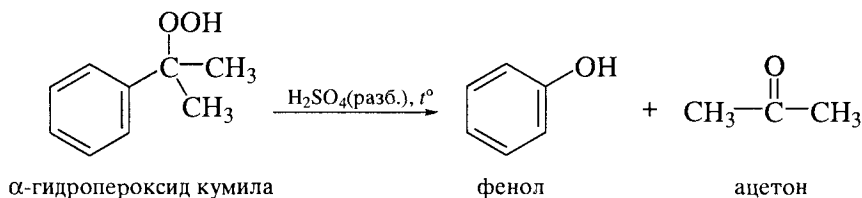
Окисление

При окислении гомологов бензола легче всего окисляется атом углерода, соседний с бензольным кольцом (α -углеродный атом). Например, при жидкофазном окислении кумола кислородом воздуха в присутствии солей никеля или кобальта образуется гидропероксид кумила:

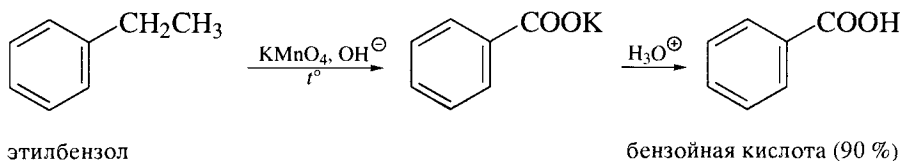
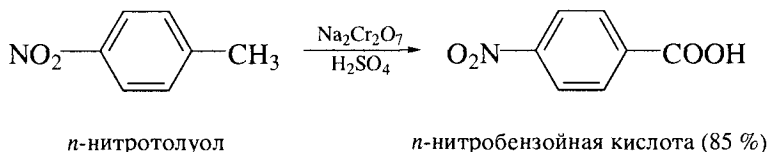


Предпочтительность α -положения объясняется радикальным механизмом реакций окисления алкилбензолов и повышенной устойчивостью промежуточно образующихся радикалов бензильного типа.

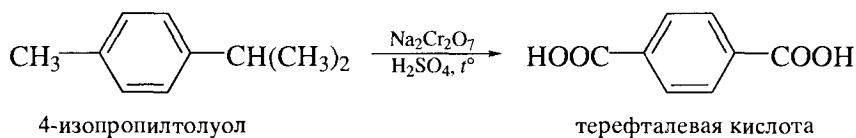
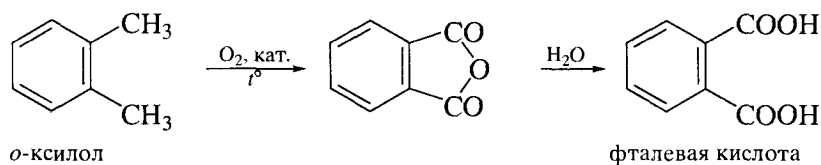
Обработка гидропероксида кумила разбавленной серной кислотой ведет к получению фенола и ацетона с высоким выходом. Эта схема, включающая окисление кумола и разложение его гидропероксида, лежит в основе одного из наиболее экономичных промышленных методов производства фенола и ацетона (*кумольный метод получения фенола* см. также в разд. 17.2).



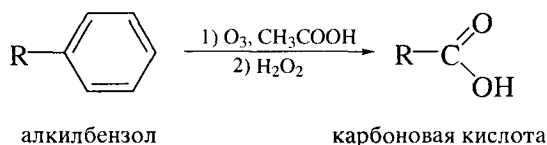
Если алкилбензолы окисляют в более жестких условиях, то в качестве продуктов получают ароматические карбоновые кислоты



Если в молекуле имеется несколько алкильных групп, все они могут быть подвергнуты окислению. В качестве примера можно назвать окисление *o*-ксилола до фталевой кислоты.

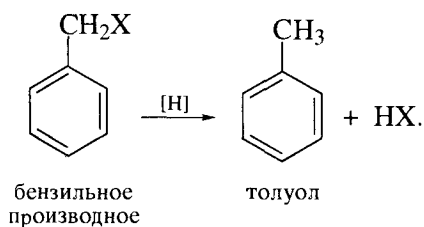


В ходе реакций окисления алкилбензолов, как правило, окисляется боковая цепь, а бензольное кольцо в продукте реакции остается незатронутым. Исключение составляет обработка алкилбензола озоном; бензольное кольцо при этом окисляется до карбоксильной группы. Реакцию проводят в две стадии: взаимодействие алкилбензола с озоном в уксусной кислоте завершается обработкой реакционной массы пероксидом водорода.

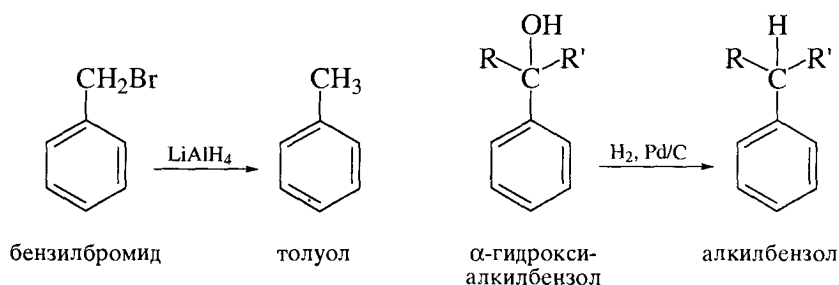


Гидрогенолиз бензильных производных

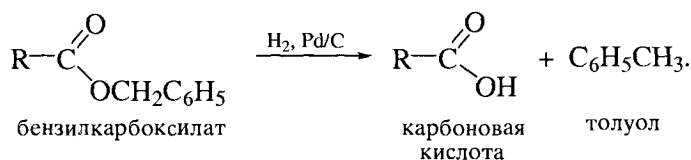
К особенностям соединений, содержащих бензильную группу, относится их легкий гидрогенолиз. В общем виде эта реакция заключается в следующем:



В качестве заместителя X выступают атомы галогена, гидрокси- или сложнoэфирные группы. Гидрогенолиз протекает легко как при действии литий-алюминийгидрида, так и при гидрировании над палладием.



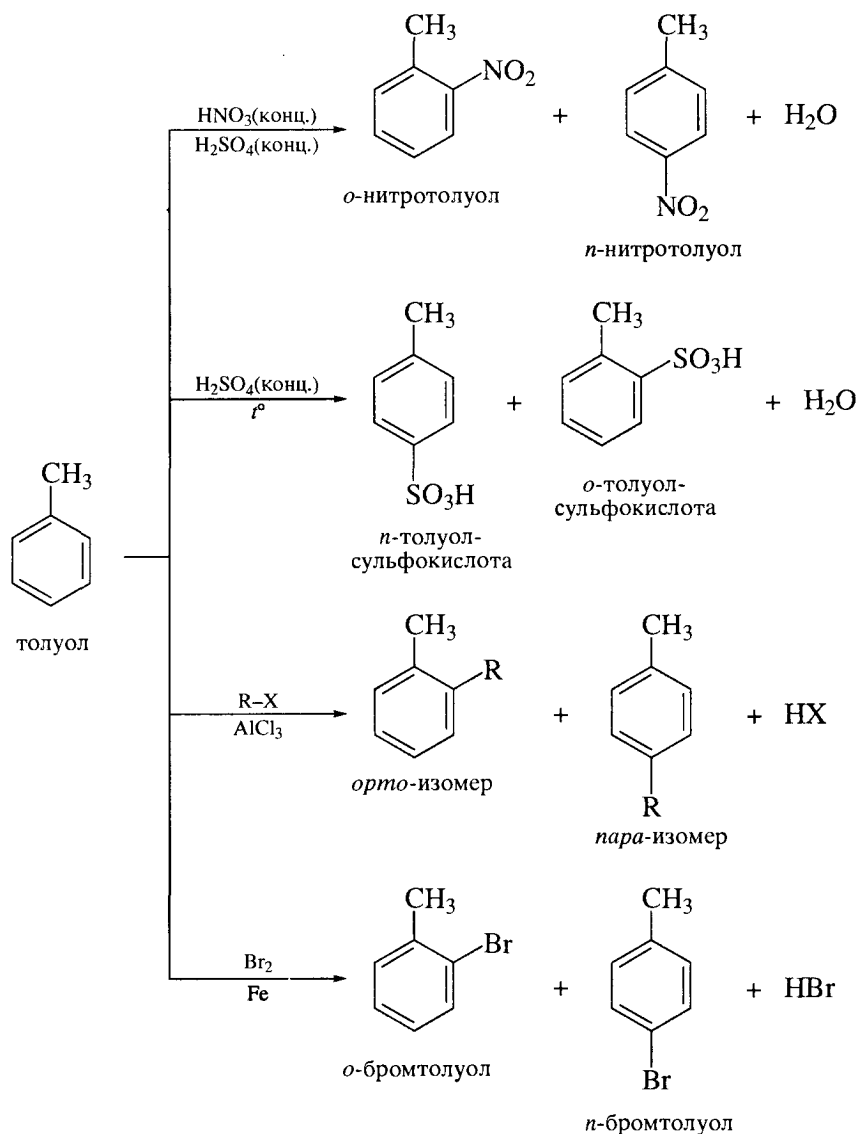
Это свойство бензильных производных послужило основанием для широкого применения бензильного фрагмента в качестве хорошо удаляемой защитной группы в многостадийных схемах. Часто в таких схемах требуются защита реакционноспособной функциональной группы, проведение соответствующих превращений, а затем легкое снятие защитной группы. Для снятия бензильной защиты наиболее пригодна реакция гидрогенолиза, протекающая с количественным выходом продукта.



Бензильная защита успешно применяется, в частности, в синтезе пептидов (см. разд. 27.4.7).

Электрофильное ароматическое замещение

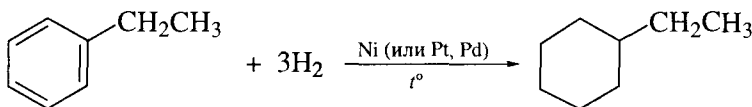
Электрофильное замещение в алкилбензолах протекает заметно легче, чем в бензоле ($k_{\text{оти}} > 1$). При этом алкильные группы в алкилбензолах выступают в качестве *орто,пара*-ориентантов:



Причины *орто,пара*-ориентирующего влияния алкильных групп в реакциях электрофильного замещения были рассмотрены в разд. 9.3.2.

Восстановление ароматического ядра в алкилбензолах

Гидрирование алкилбензолов водородом на металлических катализаторах (Ni, Pt или Pd) является одним из распространенных способов получения алкилциклогексанов.



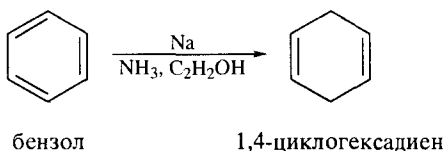
этилбензол

этилциклогексан

Реакция идет с последовательным присоединением 1 моль водорода:

бензол \rightarrow циклогексадиен \rightarrow циклогексен \rightarrow циклогексан.

Восстановление бензола и его замещенных щелочными металлами (Na, Li или K) в смеси жидкого аммиака и спирта известно как **восстановление по Берчу** (1944 г.). Конечным продуктом восстановления оказывается циклогексадиен или его производное.

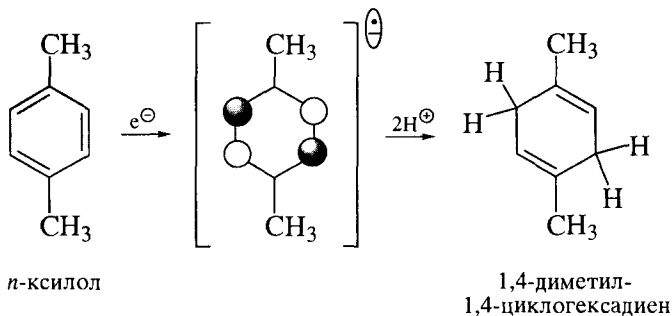


бензол

1,4-циклогексадиен

Реакция протекает с промежуточным образованием анион-радикала производного бензола. Строение конечного продукта определяется симметрией НСМО субстрата, поскольку на этой орбитали находится неспаренный электрон в анион-радикале. Водород присоединяется к тем атомам углерода молекулы субстрата, которые имеют максимальные значения коэффициентов в НСМО.

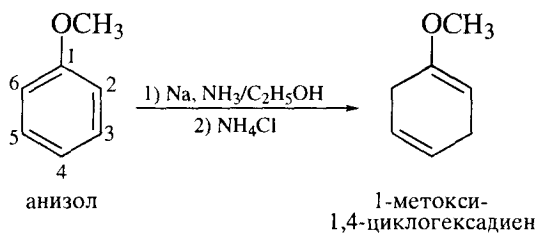
Толуол и *n*-ксилол восстанавливаются до 1-метил-1,4-циклогексадиена и 1,4-диметил-1,4-циклогексадиена соответственно.

*n*-ксилол1,4-диметил-
1,4-циклогексадиен

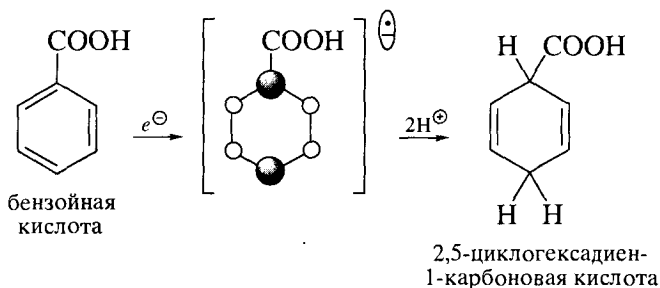
Аналогично восстанавливается и *o*-ксилол.

1,2-Диметил-1,4-циклогексадиен. К раствору натрия (30 г; 1,3 моль) в жидком аммиаке (400 мл) медленно по каплям при температуре от -70 до -65 °C прибавляют смесь *o*-ксилола (54 г; 0,51 моль) и абсолютного метанола (51 г; 1,6 моль), а затем перемешивают до исчезновения синей окраски. Испаряют аммиак и полученную смесь углеводородов подвергают повторному восстановлению. Продукт выделяют перегонкой, т. кип. $38-40$ °C (12 мм рт. ст.). Выход 91%.

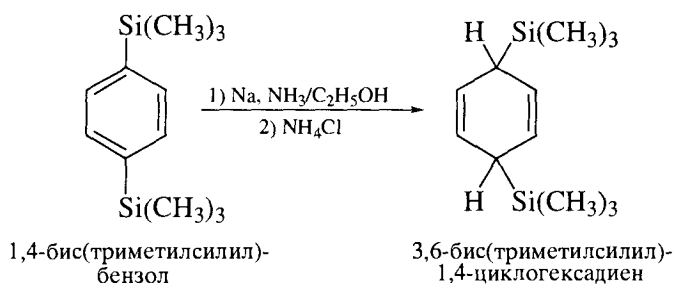
Такое же строение имеют продукты восстановления других производных бензола, молекулы которых содержат электронодонорные заместители, например метоксигруппы. Согласно симметрии НСМО таких субстратов, протонирование их анион-радикалов должно идти в положения 2 и 5 (или 3 и 6).



Производные бензола, содержащие электроноакцепторные заместители, имеют иную симметрию НСМО. Их анион-радикалы присоединяют протоны в положения 1 и 4, имеющие максимальные значения коэффициентов в НСМО исходных субстратов.



Так же протекает восстановление по Берчу и молекулы 1,4-бис(триметилсилил)бензола.

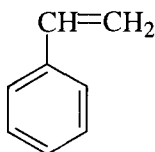


Кремний является аналогом углерода по IV группе Периодической системы. Однако в отличие от последнего атом кремния обладает вакантными 3d-орбиталями. Триметилсилильная группа способна выступать поэтому в качестве электроноакцептора по отношению к π -системе бензольного

кольца. Этим и объясняется результат реакции, отличный от превращений алкилбензолов в аналогичных условиях.

10.3. АЛКЕНИЛБЕНЗОЛЫ

Среди алкенилбензолов в первую очередь следует остановиться на стироле и его производных.

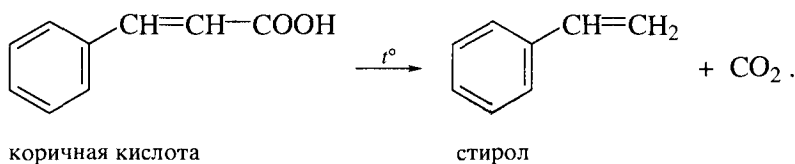


винилбензол
(стирол)

10.3.1. Способы получения стирола и его производных

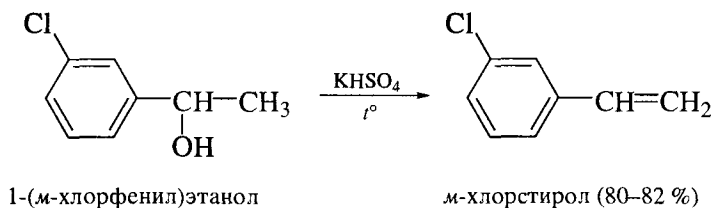
Декарбоксилирование карбоновых кислот

Реакция термического декарбоксилирования карбоновых кислот применяется в лабораторной практике и для получения стиролов:



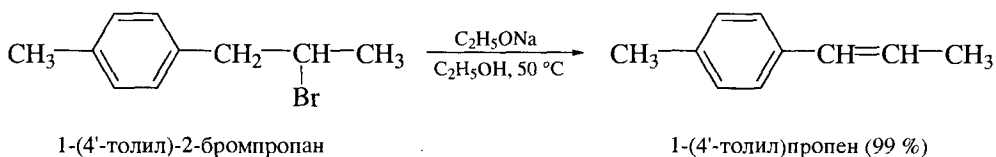
Реакции элиминирования

В лаборатории стирол и его производные с хорошими выходами могут быть получены также и реакциями элиминирования (подробнее см. в разд. 13.4.5).



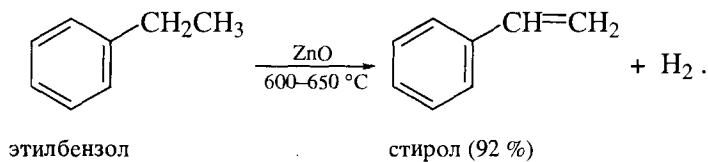
1-(*m*-хлорфенил)этанол

m-хлорстирол (80–82 %)



Дегидрирование этилбензола

В промышленности стирол получают дегидрированием этилбензола, пропуская его пары при высокой температуре через слой твердого катализатора.

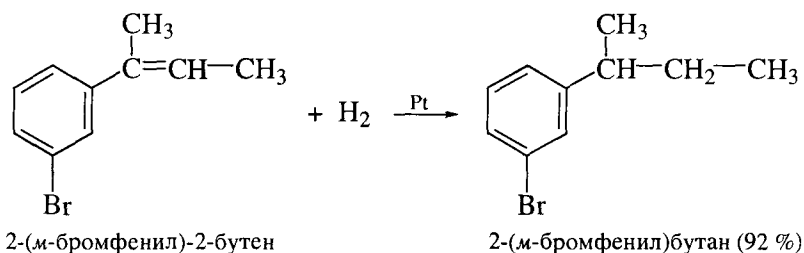


Процесс осложняется частичной олигомеризацией стирола, поэтому его проводят в присутствии ингибиторов полимеризации.

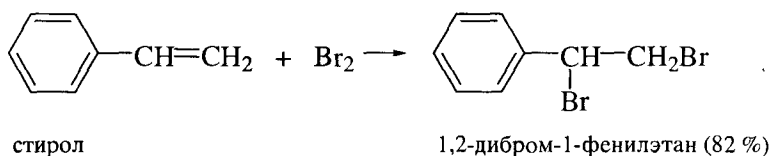
10.3.2. Реакции

Реакционная способность стирола и других алкенилбензолов обусловлена прежде всего наличием двойной связи в их молекулах. Эти соединения способны ко всем реакциям алкенов.

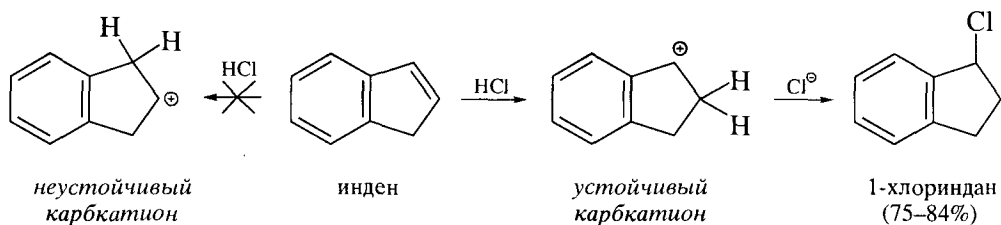
Гидрирование алкенилбензолов протекает с высокой региоселективностью, т. е. по двойной связи алкенильной группы.



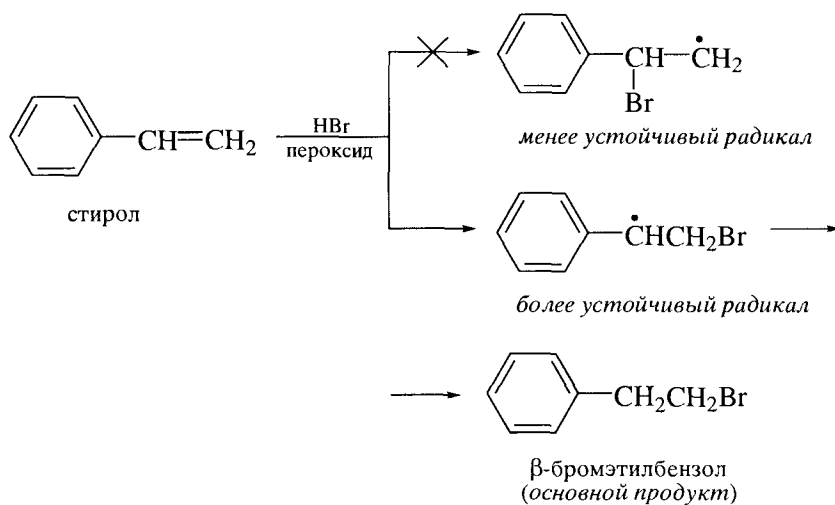
Другие реакции электрофильного присоединения также протекают с высокими выходами.



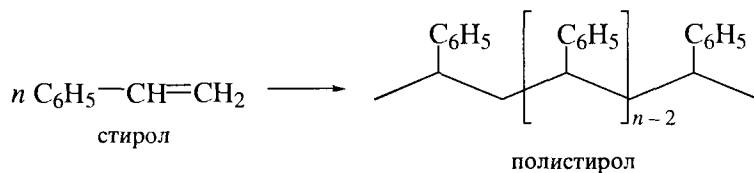
Региоселективность реакций присоединения стирола и его производных с несимметричными реагентами определяется способностью бензольного кольца стабилизировать соседний карбкатионный или радикальный центр.



В присутствии пероксидов бромоводород присоединяется к стиролу против правила Марковникова.



Промышленное применение стирола связано прежде всего с процессами полимеризации. Полистирол является универсальным конструкционным и электроизоляционным материалом.



Сополимер стирола с 1,3-бутадиеном относится к группе ценных синтетических каучуков.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Толуол $C_6H_5CH_3$ выделяют из летучих продуктов коксохимического производства, в процессах каталитического риформинга нефтяных фракций C_6-C_8 . Бесцветная жидкость со своеобразным запахом, т. кип. $110,6^\circ C$, с водой не смешивается, смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром, углеводородами. Применяют в производстве бензола, бензойной кислоты, толуилендиизоцианатов, нитротолуолов, бензилхлорида и бензотрихлорида. Обладает слабым наркотическим действием. ПДК 50 мг/м^3 .

Ксилолы $C_6H_4(CH_3)_2$ получают в виде смеси изомеров (60–70% *мета*-, 25–35% *орто*-, 5% – *пара*) при каталитическом риформинге нефтяных фракций C_6-C_8 . Пахучая жидкость, т. кип. $138-144^\circ C$, очень плохо растворима в воде, легко – в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле. Применяют в качестве растворителей в производстве лакокрасочных материалов и высокоактивной добавки к авиационным бензинам. В виде индивидуальных изомеров используют для получения соответствующих фталевых и толуиловых кислот, ксилидинов, фталодинитрилов. ПДК 50 мг/м^3 .

Кумол $C_6H_5CH(CH_3)_2$ получают жидкофазным (катализатор $AlCl_3$) или газофазным (катализатор H_3PO_4) алкилированием бензола пропиленом. Пахучая жидкость, т. кип. $152,4^\circ C$, не растворяется в воде, смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром, бензолом. Применяют в производстве фенола и ацетона, α -метилстирола, в качестве растворителя в производстве лакокрасочных материалов. ПДК 50 мг/м^3 .

Стирол $C_6H_5CH=CH_2$ получают каталитическим дегидрированием этилбензола. Бесцветная жидкость, т. кип. $145,2^\circ C$, очень плохо растворим в воде, смешивается с этанолом, эфиром, сероуглеродом. Применяют в качестве мономера в производствах полистирола, бутадиен-стирольного каучука, термоэластопластов, сополимеров с акрилонитрилом, винилхлоридом. Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. ПДК 5 мг/м^3 .

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Бензильная защита – получение бензильного производного по какой-либо функциональной группе (например, карбоксильной или гидроксильной) с целью устранения ее реакционной способности. Как правило, бензильная защита легко удаляется на последующих стадиях, например, гидрогенолизом.

Бензильный атом углерода (бензильное положение) – атом углерода алкильной группы в арене, соседний с ароматическим фрагментом.

Восстановление по Берчу – реакция бензола (и его замещенных) со щелочными металлами в смеси жидкого аммиака и спирта; подчиняется орбитальному контролю.

Гидрогенолиз – разрыв ковалентной связи под действием водорода над катализатором.

мета-Изомер – дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся в положениях 1 и 3.

орто-Изомер – дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся у соседних атомов углерода, т. е. в положениях 1 и 2.

пара-Изомер – дизамещенный бензол, в молекуле которого два заместителя находятся в положениях 1 и 4.

Реакции боковой цепи алкилбензолов – реакции алкилбензолов, в которых трансформируется алкильный заместитель (боковая цепь). К этим реакциям относятся, в частности, радикальные реакции галогенирования, нитрования и окисления, протекающие преимущественно по бензильному атому углерода.

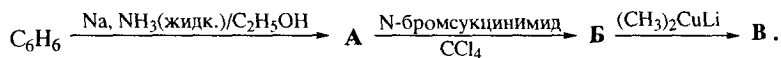
ЗАДАЧИ

Задача 10.1. Предложите оптимальные схемы для превращения толуола соответственно в *о*-, *п*- и *м*-бромбензойные кислоты.

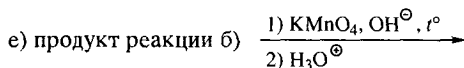
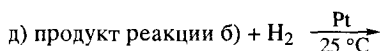
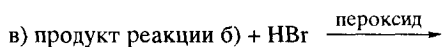
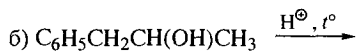
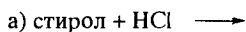
Задача 10.2. Предложите оптимальные схемы для превращения толуола соответственно в 1-бром-2-трихлорметилбензол, 1-бром-3-трихлорметилбензол и 1-бром-4-трихлорметилбензол.

Задача 10.3. Предложите оптимальный путь синтеза *m*-хлорэтилбензола из бензола.

Задача 10.4. Завершите следующие превращения, применив бензол в качестве исходного соединения.



Задача 10.5. Завершите следующие реакции. Укажите продукты, которые преимущественно образуются в этих реакциях.



Задача 10.6. Исходя из толуола, предложите пути получения следующих соединений:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| а) <i>m</i> -хлорбензойная кислота; | г) <i>n</i> -изопропилтолуол; |
| б) <i>n</i> -бромбензойная кислота; | д) 4- <i>n</i> -бутилтолуол. |
| в) 3-трихлорметил(хлор)бензол; | |

Задача 10.7. Предложите оптимальные схемы получения следующих соединений из бензола:

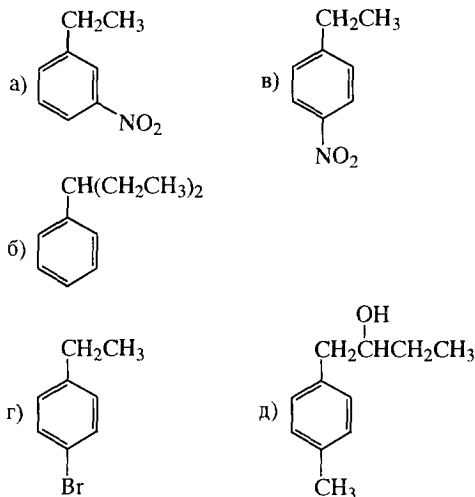
- а) *m*-нитроэтилбензол;
б) *n*-бромстирол.

Задача 10.8. Толуол в 605 раз активнее бензола в реакции с бромом в водной уксусной кислоте. При этом образуется 32,9% *o*-бромтолуола, 0,3% *m*-изомера и 66,8% *n*-изомера. Рассчитайте факторы парциальных скоростей для данной реакции.

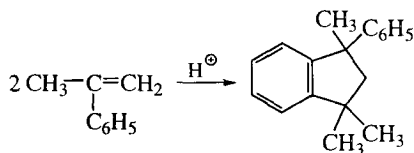
Задача 10.9. Факторы парциальных скоростей хлорирования толуола равны: $f_o = 620$; $f_m = 5,0$; $f_n = 8,20$. Рассчитайте распределение изомеров, образующихся при хлорировании толуола. Какова относительная скорость хлорирования толуола?

Задача 10.10. Продуктом реакции бензола с изобутиловым спиртом в присутствии BF_3 является *трет*-бутилбензол. Предложите механизм такого превращения.

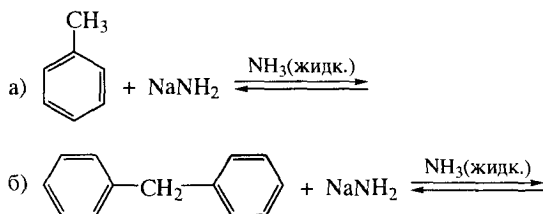
Задача 10.11. Покажите, каким образом следующие соединения могут быть получены с хорошими выходами из бензола или толуола:



Задача 10.12. Предложите механизм следующего превращения:



Задача 10.13. Завершите следующие обратимые реакции:

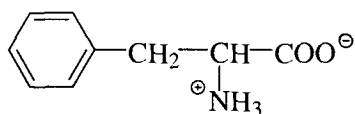


В какую сторону смещены равновесия а) и б)? Предложите объяснения.

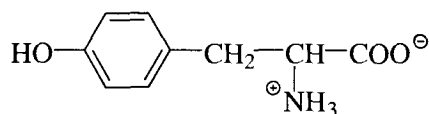
Задача 10.14. При нитровании одного из изомеров ксилола получают единственный продукт. Какое строение имеет исходный изомер ксилола?

10.4. ЛЕКАРСТВА – ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА. АНТАГОНИСТЫ И АГЕНИСТЫ

В живых организмах встречаются многочисленные соединения, содержащие бензольный фрагмент. Среди них в первую очередь следует назвать α -аминокислоты, в молекулах которых имеется бензольное кольцо.



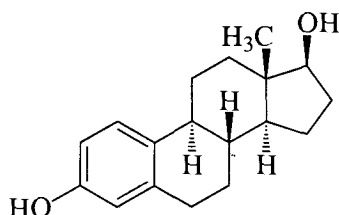
фенилаланин



тирозин

Поскольку человеческий организм не обладает способностью биохимически синтезировать бензольное кольцо, и *фенилаланин*, и *тирозин* относятся к числу так называемых *незаменимых аминокислот*. Такие аминокислоты поступают в наш организм только с пищей.

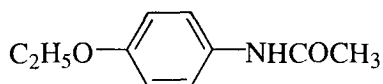
В качестве еще одного характерного примера органического соединения, содержащего бензольный фрагмент, можно вспомнить ранее уже упомянутый женский стероидный половой гормон *эстрадиол*.



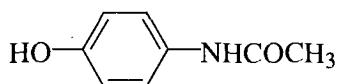
эстрадиол

Уже эти примеры показывают, что производные бензола могут быть совместимы с биологическими субстратами. Еще более в этом убеждают рассмотренные ниже примеры лекарственных препаратов.

Как было показано ранее в этой главе, на основе реакций S_EAr и последующих превращений в молекулу бензола могут быть введены разнообразные функциональные группы. Оказывается, что каждая такая группа определенным образом трансформирует не только химическое поведение арена. Некоторые из функциональных групп сообщают соответствующей молекуле и фармакологические свойства. Такие группы называют *фармакофорами*. К ним, безусловно, следует отнести карбамидные, сложноэфирные и эфирные группы. Это видно на примере *фенацетина* и *парацетамола*, которые относятся к группе ненаркотических *анальгетиков* (болеутоляющие средства).



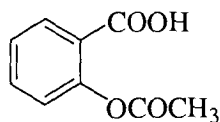
фенацетин



парацетамол

Интересно, что парацетамол является *метаболитом* фенацетина и, как установлено, является истинным лекарством при применении и того, и другого средства. Фенацетин поэтому следует рассматривать как *пролекарство*.

Парацетамол часто применяют в качестве жаропонижающего средства. Особенно эффективной оказывается комбинация парацетамола с *аспирином* (ацетилсалициловая кислота).



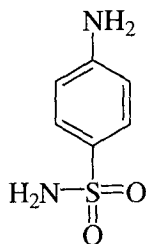
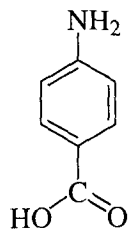
аспирин

В этом случае усиливается и жаропонижающий, и болеутоляющий эффект. Кроме того (и это очень важно), парацетамол защищает слизистую оболочку желудка от раздражающего действия ацетилсалициловой кислоты.

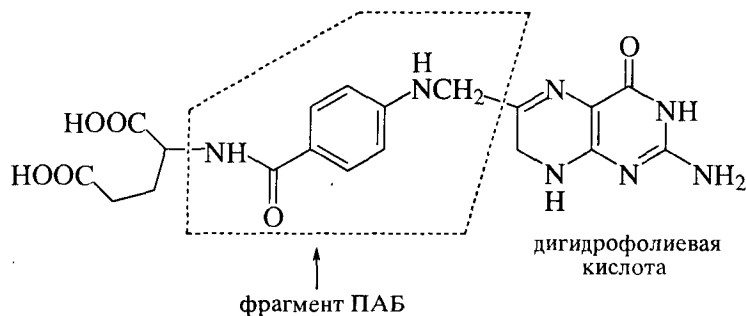
Как работают лекарства? В чем состоят функции фармакофорных групп?

Одно из главных свойств молекулы соединения, обладающего фармакологическим эффектом, заключается в его способности эффективно взаимодействовать с соответствующим рецептором – активным фрагментом протоплазмы клетки. Такое взаимодействие оказывается возможным лишь в том случае, если молекула лекарства и рецептор имеют в своих структурах совместимые фрагменты – так называемые **комплементарные участки**. Образно говоря, такие участки должны подходить друг к другу как ключ к замку. При этом взаимодействие лекарство–рецептор, как правило, не обусловлено образованием прочных ковалентных связей. Более значимы в таком взаимодействии оказываются водородные и координационные связи, ван-дер-ваальсовы и электростатические силы.

В некоторых случаях фиксация молекулы лекарства на рецепторе, блокирующая его активную поверхность, сама по себе уже оказывается причиной фармакологического эффекта. Так работают лекарства, действующие по принципу **антагонистов**. Одним из наиболее характерных примеров успешной работы лекарства по типу антагониста является фармакологический эффект *белого стрептоцида* (*n*-аминобензолсульфамид): молекула *n*-аминобензолсульфамида блокирует на рецепторе место связывания

белый
стрептоцид*n*-аминобензойная
кислота (ПАБ)

p-аминобензойной кислоты (ПАБ), выводит эту кислоту из биохимического цикла синтеза дигидрофолиевой кислоты, жизненно необходимой для нормального развития бактерий, и оказывает тем самым выраженный антибактериальный эффект.



Многие лекарства работают по типу *агониста*. Такие соединения помимо способности связываться с рецептором обладают еще и соответствующим физиологическим эффектом («внутренняя активность»). Одной из разновидностей такой активности могут быть, например, конформационные изменения в белковой части рецептора, сопровождаемые изменениями в проходимости ионных каналов, а следовательно, и в доступе или прекращении доступа соответствующих ионов. Баланс ионов в клетке, в свою очередь, имеет важнейшее значение для ее нормального функционирования. Ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , в частности, участвуют в передаче нервных сигналов (см. разд. 7.5 и 18.8).

По типу агонистов работает, например, ряд гидроксипроизводных бензола, являющихся нейромедиаторами.

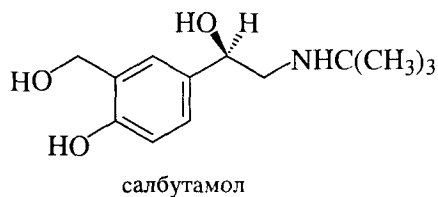
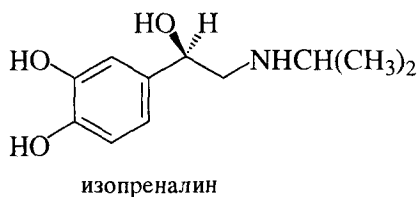


Нейромедиаторами называют небольшие молекулы, которые под действием электрического сигнала высвобождаются из одной нервной клетки и достигают рецептора на другой нервной клетке. Раздражая или блокируя его, они влияют, таким образом, на передачу нервного сигнала.

В частности, *норадреналин* выполняет функции нейромедиатора во многих структурах, где находятся нервные окончания. Норадреналин обладает поэтому широким спектром действия. Некоторые из рецепторов, где работает норадреналин, связаны с дыхательными путями; другие – с сердечно-сосудистой системой. Эта универсальность норадреналина является, кстати,

и его серьезным недостатком. Принимая, например, это лекарство как средство для облегчения состояния при обострении бронхиальной астмы, пациент рискует вызвать сердечный приступ.

Произведя модификацию молекулы норадреналина до *изопrenalина*, химики получили лекарства, обладающие более высокой избирательностью. Например, *изопrenalин* облегчает течение астмы и имеет менее выраженные побочные эффекты.



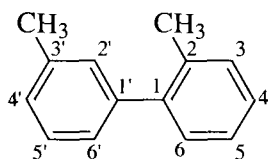
Салбутамол является еще более избирательным средством против астмы.

Различают две группы полициклических ароматических углеводородов (аренов) – полициклические арены с изолированными кольцами и конденсированные бензоидные углеводороды.

11.1. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ЦИКЛАМИ

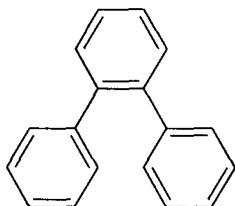
Соединения бензольного ряда, в которых два кольца (или несколько) соединены друг с другом простой связью, образуют группу *полициклических аренов с изолированными кольцами*.

Для примера ниже показана особенность нумерации атомов в *бифенилах* – соединениях, содержащих два бензольных кольца.

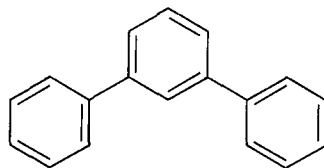


2,3'-диметилбифенил

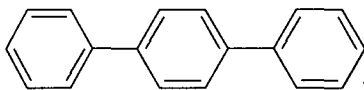
Три бензольных кольца могут быть связаны в *терфенилах* тремя способами. Ниже показаны *о*-, *м*- и *п*-терфенилы.



о-терфенил



м-терфенил

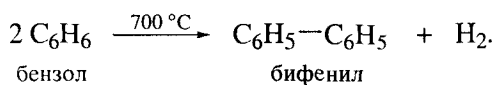


n-терфенил

11.1.1. Способы получения производных бифенила

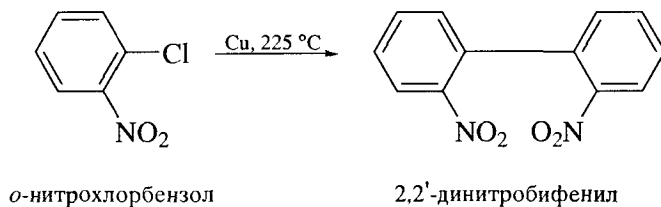
Пиролиз бензола

В промышленных масштабах бифенил производят пиролизом бензола.



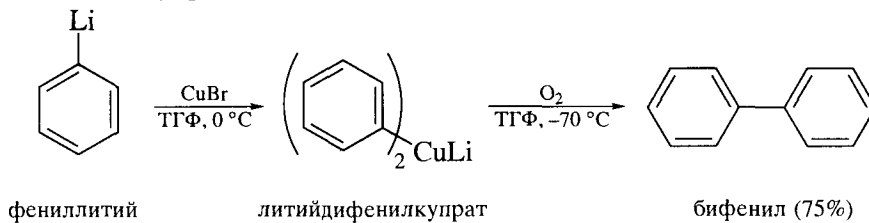
Реакция Ульмана

Симметрично замещенные бифенилы получают нагреванием арилгалогенидов с порошком меди. Реакция протекает особенно гладко с иодидами и при наличии в арилгалогенидах электроноакцепторных заместителей, повышающих подвижность галогена в ядре (*реакция Ульмана*, 1901 г.).



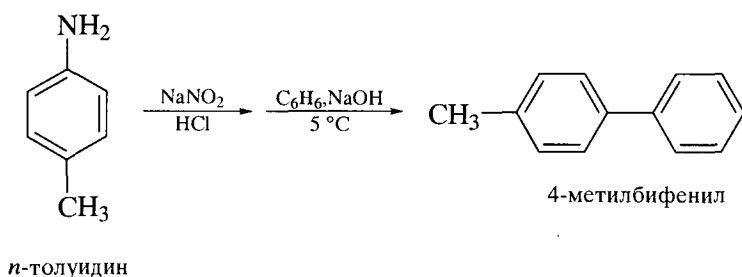
Окисление диарилкупратов

В значительно более мягких условиях и с высокими выходами идет окисление диарилкупратов.



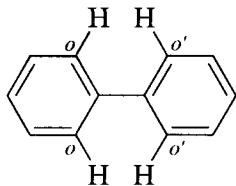
Реакция Гомберга–Бахмана

По этой реакции получают несимметрично замещенные биарилы. Дазосоединение, полученное в стандартных условиях (но в присутствии минимального количества воды), подщелачивают и смешивают при низкой температуре с жидким ареном (*реакция Гомберга–Бахмана*, 1924 г.).

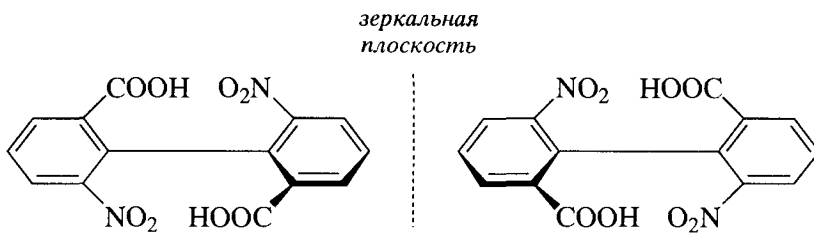


11.1.2. Строение производных бифенила

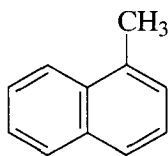
В кристаллическом состоянии оба бензольных кольца бифенила лежат в одной плоскости. В растворе и в газообразном состоянии угол между плоскостями бензольных колец составляет 45° . Выход бензольных колец из плоскости объясняется пространственным взаимодействием *орто*- и *орто*'-атомов водорода в молекуле бифенила, как показано ниже.



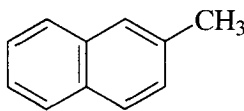
Если в *орто*,*орто*'-положениях находятся крупные заместители, вращение относительно связи C–C становится затруднительным. Если заместители неодинаковы, соответствующие производные могут быть расщеплены на энантиомеры.



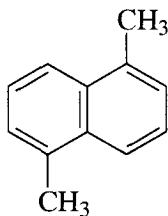
энантиомеры 6,6'-динитробифенил-2,2'-дикарбоновой кислоты



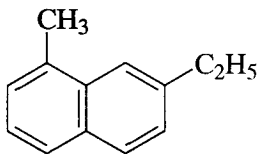
1-метилнафталин
(α-метилнафталин)



2-метилнафталин
(β-метилнафталин)



1,5-диметилнафталин



1-метил-7-этилнафталин

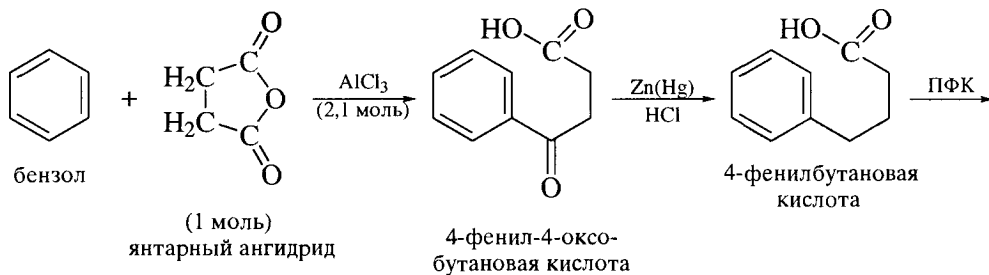
11.2.1. Способы получения

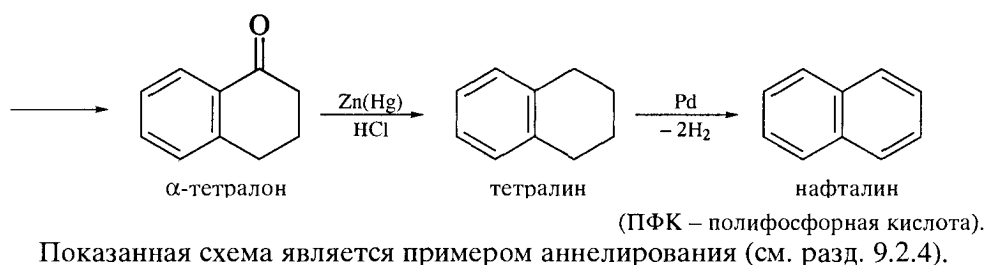
Переработка каменноугольной смолы

Этот метод является основным промышленным источником конденсированных бензоидных углеводородов. В каменноугольной смоле обнаружены сотни различных соединений этого типа, причем некоторые из них (нафталин, антрацен, фенантрен) присутствуют в смоле в значительных количествах.

Синтез конденсированных бензоидных углеводородов

Удобным лабораторным способом получения таких углеводородов является метод, основанный на реакции ацилирования по Фриделю–Крафтсу. Ниже применение этого метода иллюстрируется получением нафталина.



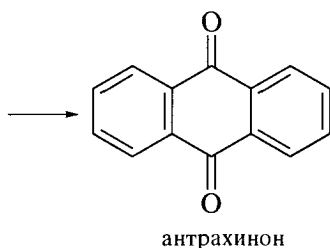
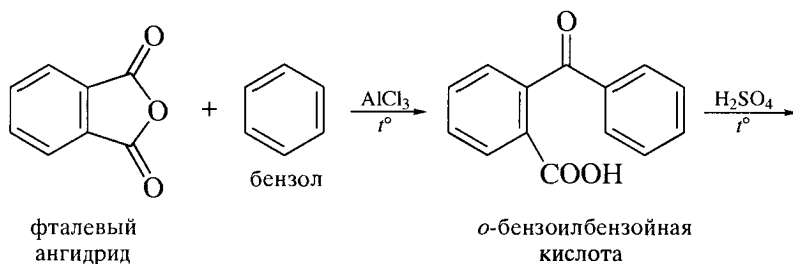


Показанная схема является примером аннелирования (см. разд. 9.2.4).

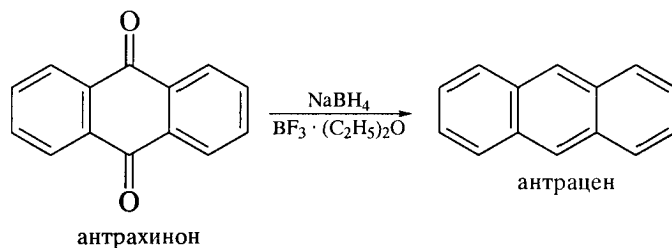
Обратите внимание! Заключительную стадию этой схемы – ароматизацию – проводят одним из нескольких способов:

- нагреванием тетралина с серой или селеном;
- дегидрированием над палладием;
- нагреванием с тетрахлор-*n*-бензохиноном (хлоранил).

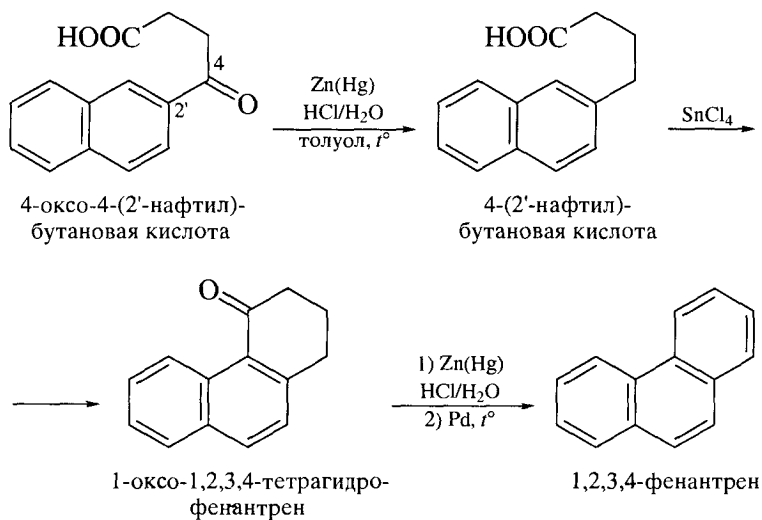
Антрацен и многие его производные получают из замещенных бензолов и фталевого ангидрида.



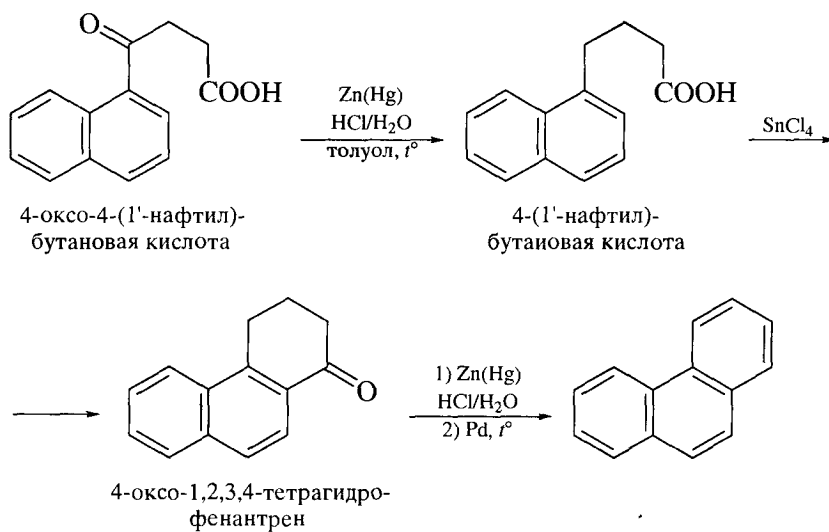
Антрахинон и его производные легко переводятся в замещенные антрацены различными реагентами, в том числе действием натрийборгидрида и эфира трехфтористого бора в диметилевого эфира диэтиленгликоля (диглим) в качестве растворителя.



Фенантрены легко получают, применяя продукты ацилирования нафталина янтарным ангидридом (подробнее об условиях ацилирования см. ниже).



К аналогичному результату приводят соответствующие превращения 4-оксо-4-(1'-нафтил)бутановой кислоты.



Полученные циклические кетоны последовательным восстановлением, дегидратацией и дегидрогенизацией переводят в фенантрен. Ту же схему превращений применяют и для получения производных фенантрена.

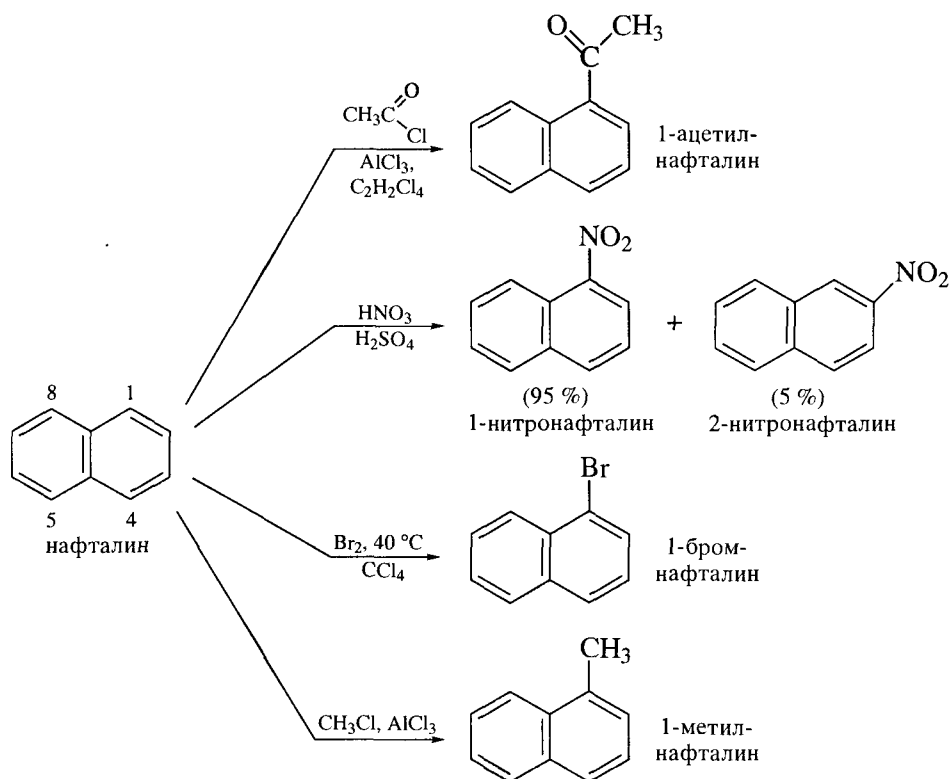
11.2.2. Реакции

Молекулы конденсированных бензоидных углеводородов содержат $(4n + 2)$ π -электрона. Как уже отмечалось, они частично удовлетворяют правилу Хюккеля, которое сформулировано для *моноциклических аннуленов*. (Ароматичность и особенности электронного строения этих соединений подробно обсуждены в разд. 8.3.) Конденсированные бензоидные углеводороды обладают поэтому многими свойствами ароматических соединений и прежде всего склонностью к реакциям электрофильного ароматического замещения. В целом, эти углеводороды более активны в реакциях S_EAr по сравнению с бензолом.

Реакции нафталина и его производных

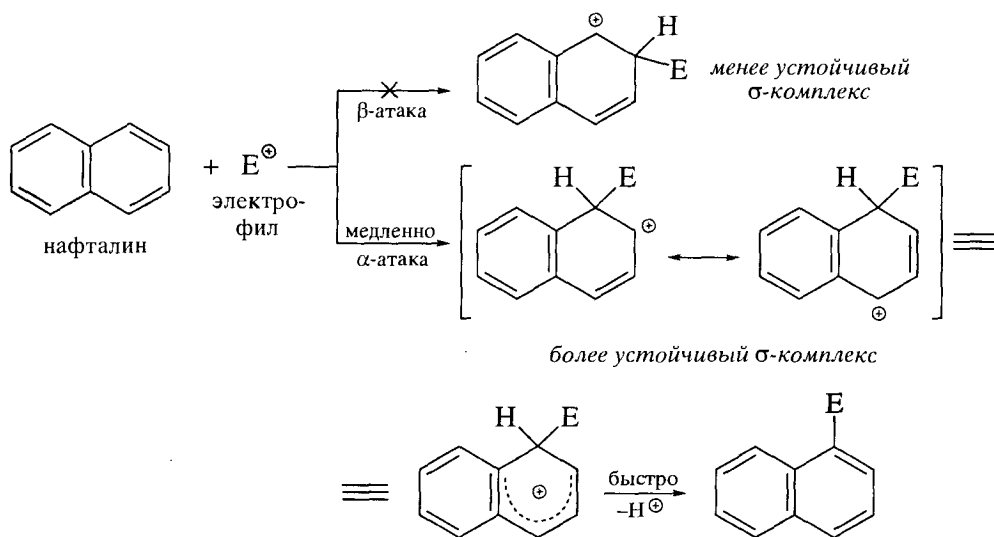
Реакции электрофильного ароматического замещения

Ниже показан ряд реакций электрофильного замещения в нафталине.



Как видно, эти реакции идут преимущественно в α -положения нафталина – положения 1, 4, 5, 8.

Преимущественная атака нафталина электрофильным агентом в α -положение в кинетически контролируемых условиях может быть объяснена как в терминах теории резонанса, так и с позиций теории МО.

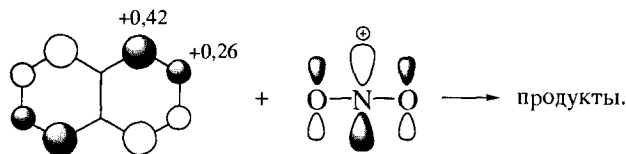


В терминах *резонансных структур* σ -комплекс, образующийся при атаке в α -положение, более устойчив, чем σ -комплекс, отвечающий атаке в β -положение. Относительная устойчивость σ -комплекса в этом случае оценивается числом резонансных структур, в которых сохранена ароматичность второго бензольного кольца. При атаке в α -положение σ -комплекс описывается двумя резонансными структурами, а при атаке в β -положение — лишь одной.

В терминах *теории МО* нафталин имеет значительно более «мягкую» электронную оболочку, нежели производные бензола. Первый потенциал ионизации нафталина равен 8,15 эВ, а первое значение электронного сродства $-0,19$ эВ:

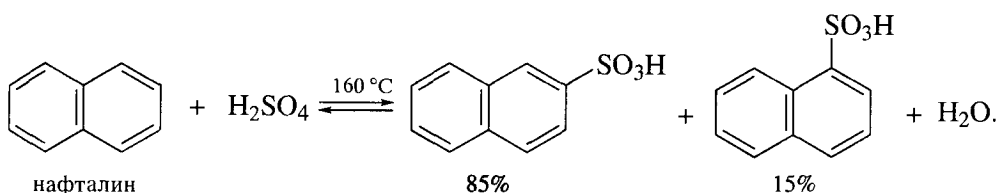
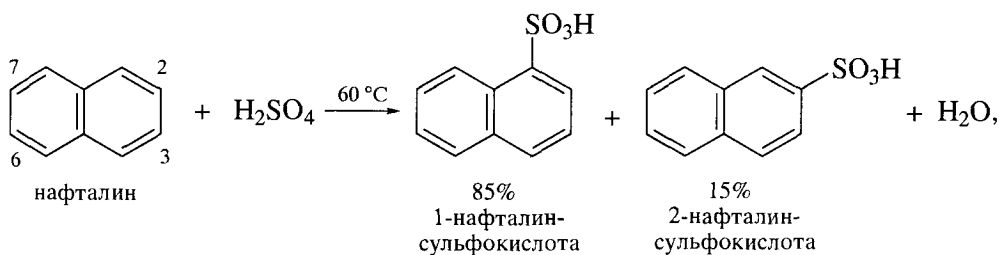
$$\eta = (I_1 - A_1)/2 = 4,17 \text{ эВ.}$$

Эти параметры электронной структуры объясняют тот факт, что ряд реакций нафталина подчиняется орбитальному контролю. Именно в ходе анализа результатов электрофильного нитрования нафталина К. Фукуи в 1953 г. впервые сформулировал *концепцию граничных орбиталей*:



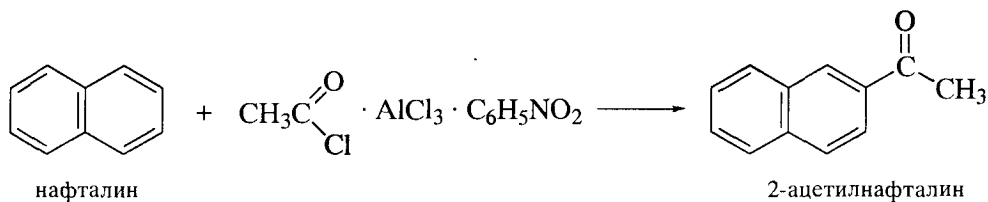
Согласно этой концепции, электрофильный агент, нитроний-катион, атакует молекулу субстрата преимущественно по положению, имеющему наибольший собственный коэффициент в ВЗМО. σ -Связь с субстратом образует атом азота, имеющий наибольший собственный коэффициент в НСМО нитроний-иона.

Вступление электрофильного агента в β -положения – положения 2, 3, 6, 7 – наблюдается реже. Как правило, это происходит в специфических условиях. В частности, сульфирование нафталина моногидратом при 60 °C протекает как *кинетически контролируемый процесс* (в этих условиях реакция необратима) с преимущественным образованием 1-нафталинсульфокислоты.

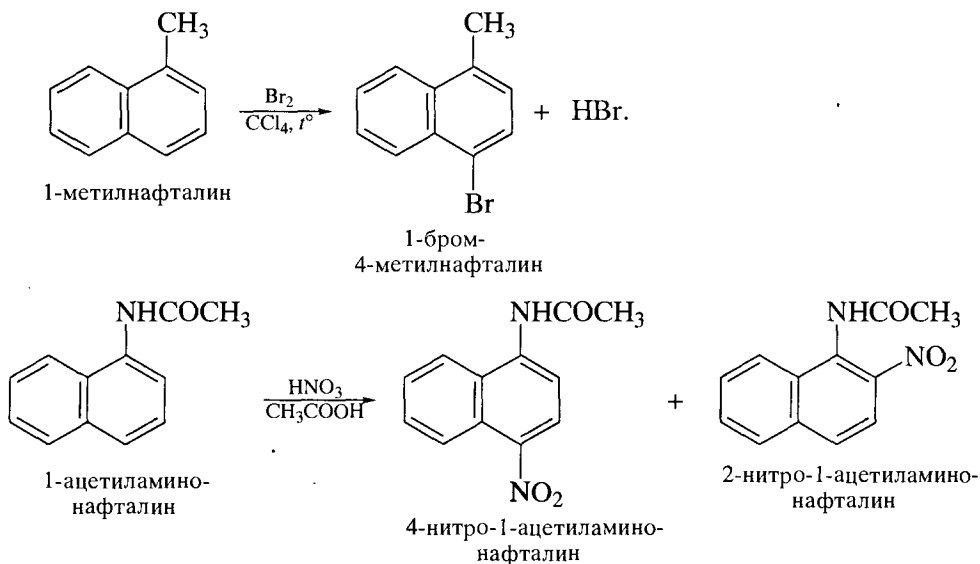


Сульфирование нафталина купоросным маслом (94%-я H_2SO_4) при 160 °C протекает как *термодинамически контролируемый процесс*. В этих условиях реакция сульфирования обратима. 2-Нафталинсульфокислота является термодинамически более устойчивой и накапливается в реакционной смеси. Такой же состав приобретает смесь после нагревания чистой 1-нафталинсульфокислоты при 160 °C в купоросном масле.

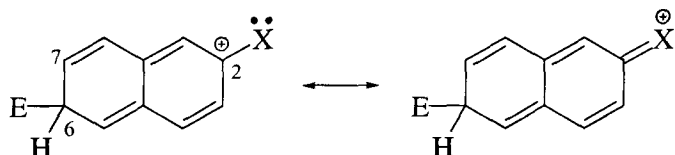
Ацелирование нафталина по Фриделю–Крафтсу – еще один пример зависимости изомерного состава продуктов от условий реакции. В противоположность ацелированию в тетрахлорэтаноле или сероуглероде, когда преимущественно образуется 1-ацетилнафталин, при применении нитробензола в качестве растворителя ацетильная группа вступает в β -положение. Полагают, что громоздкий комплекс ацилирующего агента с нитробензолом не может атаковать α -положение нафталина по пространственным причинам.



При введении второго заместителя в молекулу нафталина ориентация определяется природой уже имеющегося в ней заместителя. Электронодонорный заместитель, находящийся в молекуле нафталина, направляет атаку электрофила в то же кольцо; при этом достигается большая стабилизация промежуточно образующегося σ -комплекса.



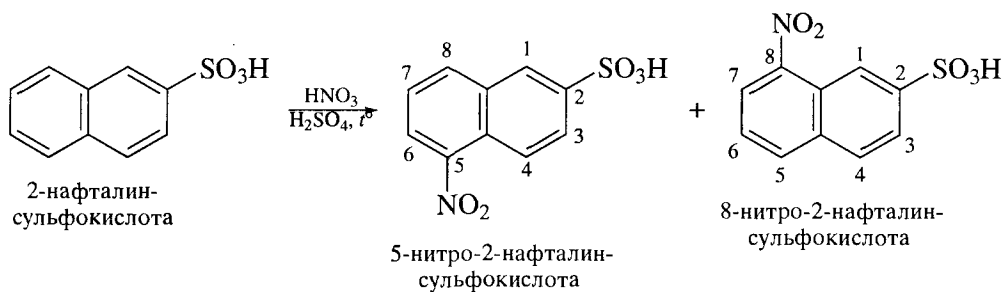
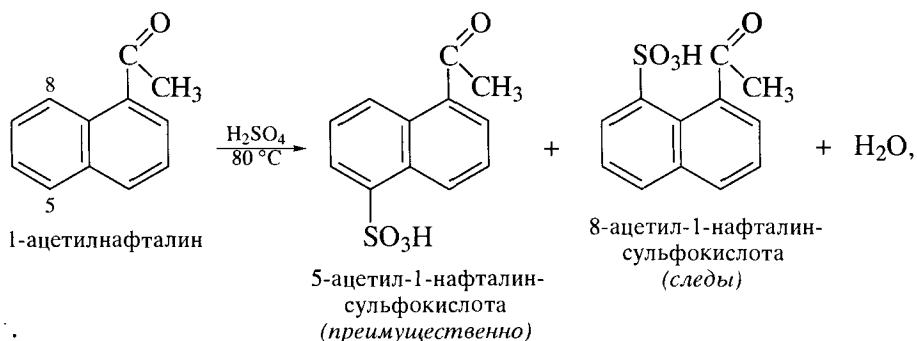
Электрофил атакует нафталин, в молекуле которого имеется электронодонорный заместитель, по незамещенному бензольному кольцу, если применяемый электрофильный реагент является громоздким. Например, 2-метилнафталин атакуется пространственно затрудненными электрофильными агентами преимущественно в положение 6 (но не в положение 7), а 2-гидрокси-нафталин при сульфировании купоросным маслом или моногидратом при 90–100 °С образует в основном 2-гидрокси-нафталин-6-сульфо-кислоту. Предпочтительность положения 6 для электрофильной атаки таких производных нафталина объясняется преобладающим вкладом следующих резонансных структур в стабилизацию промежуточного σ -комплекса:



(X – электронодонорный заместитель).

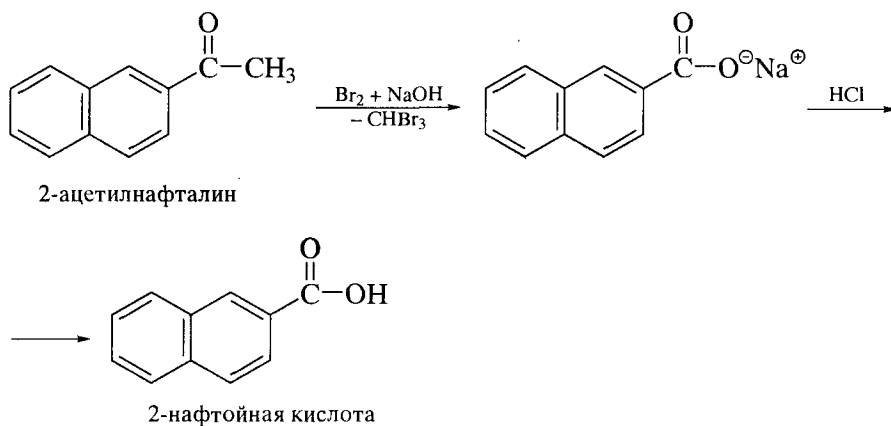
При атаке электрофила в положение 7 подобный вклад заместителя X исключен.

Электроноакцепторный заместитель, находящийся в молекуле нафталина, направляет атаку электрофила в положения 5 или 8 другого кольца. Этим достигается меньшая дестабилизация промежуточно образующегося σ -комплекса электроноакцепторным действием заместителя.

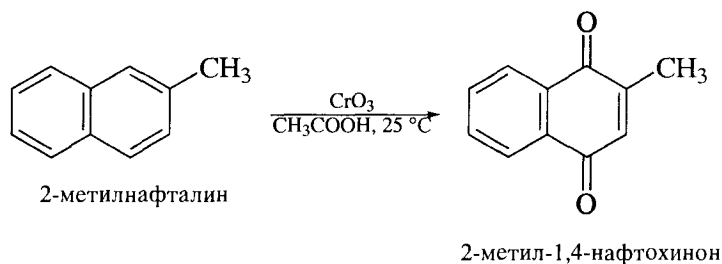


Окисление нафталина и его производных

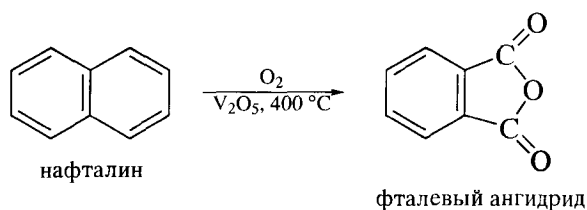
Реакцию галогенирования ацетилнафталинов (галоформная реакция) часто используют для получения карбоновых кислот ряда нафталина.



Мягкое окисление homologов нафталина приводит к образованию нафтохинонов.

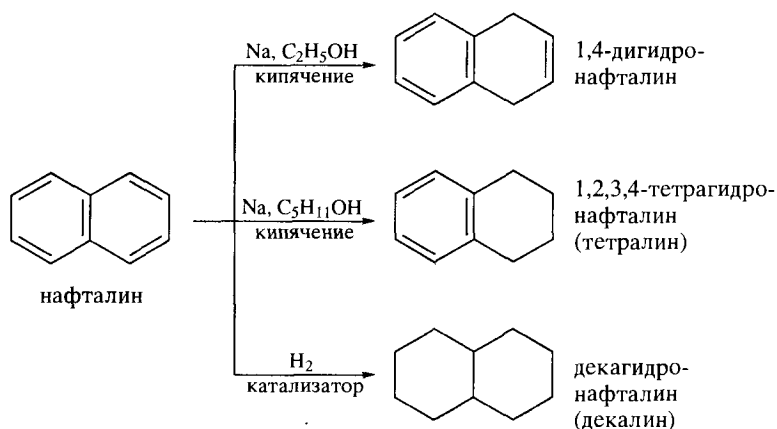


Окисление нафталина в жестких условиях ведет к образованию фталевого ангидрида.



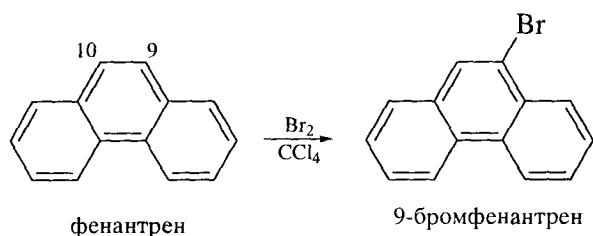
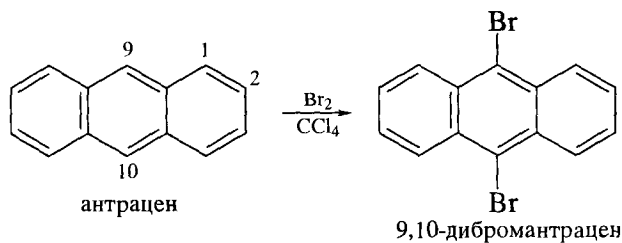
Восстановление нафталина

Нафталин может быть восстановлен действием различных восстановителей с присоединением 1, 2 или 5 моль водорода.

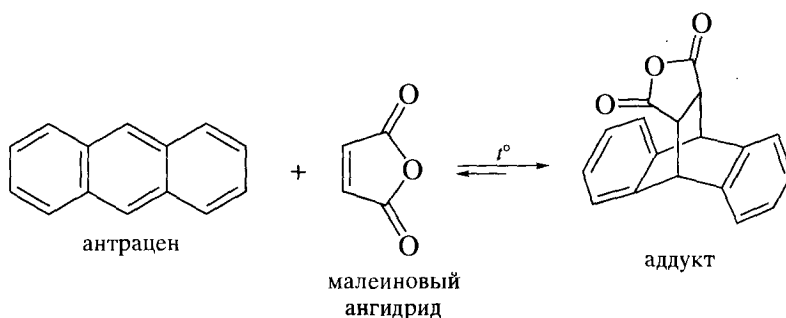


Реакции антрацена и фенантрена

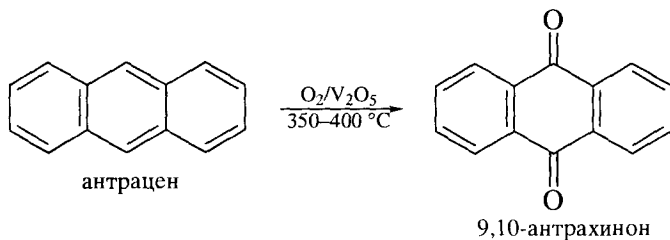
Антрацен и фенантрен также легко вступают во многие реакции электрофильного замещения. Атака электрофильного агента направляется в обоих соединениях в положения 9 и 10.

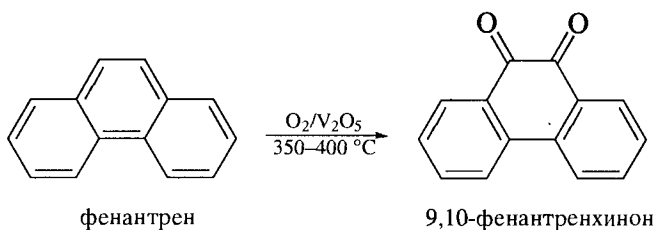


Тем не менее меньшая ароматичность конденсированных бензоидных углеводородов проявляется и в их реакционной способности. Например, антрацен в качестве диена легко реагирует с малеиновым ангидридом и с высоким выходом образует аддукт реакции Дильса–Альдера.



Антрацен и фенантрен легко окисляются до соответствующих хинонов.





Способность этих углеводородов к окислению выше, чем у бензола, поэтому указанные хиноны могут быть получены при применении и традиционных окислителей, например действием $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или CrO_3 в серной кислоте при нагревании.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Нафталин C_{10}H_8 выделяют из нафталиновой фракции при переработке каменноугольной смолы и из продуктов пиролиза нефтяного сырья. Бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом, т.пл. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нерастворим в воде, растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе. Применяют в производстве фталевого ангидрида, тетралина, декалина, нафтолов, вспомогательных веществ и промежуточных продуктов в синтезе красителей. ПДК 20 мг/м^3 .

Антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ выделяют из антраценовой фракции при переработке каменноугольной смолы. Почти бесцветные кристаллы с голубой флуоресценцией, т. пл. $216\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нерастворим в воде. Растворим в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле. Применяют в производстве антрахинона — важного промежуточного продукта в синтезе красителей. Раздражает кожу, слизистые оболочки, в том числе дыхательных путей и глаз.

Фенантрен $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ выделяют из антраценовой фракции при переработке каменноугольной смолы. Бесцветные кристаллы, т. пл. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нерастворим в воде, растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Растворы имеют голубую флуоресценцию. Применяют в синтезе красителей. Фрагмент фенантрена, в том числе частично или полностью гидрированный, содержится во многих природных соединениях (алкалоиды, терпены, стероиды). ПДК $0,8\text{ мг/м}^3$.

Бифенил $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ получают по реакции Ульмана нагреванием иодбензола в присутствии металлической меди при $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, димеризацией бензола в присутствии солей палладия, дегидрированием бензола при $750\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. $71\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очень плохо растворим в воде, растворим в метаноле, бензоле, диэтиловом эфире. В смеси с дифенилксидом применяют в качестве высокотемпературного теплоносителя. ПДК $0,5\text{ мг/м}^3$.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Изолированные бензольные кольца — бензольные кольца, соединенные в полициклическом ароматическом углеводороде простой связью.

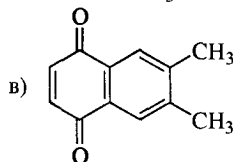
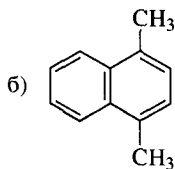
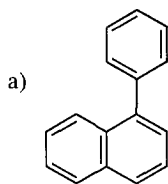
Конденсированные бензольные кольца — бензольные кольца, имеющие два общих атома углерода.

Полициклический ароматический углеводород — соединение, содержащее два (или несколько) изолированных или конденсированных бензольных кольца.

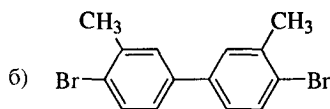
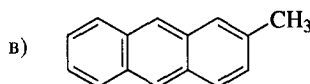
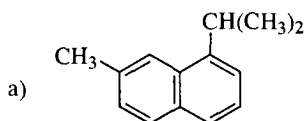
ЗАДАЧИ

Задача 11.1. Бифенил $C_6H_5-C_6H_5$ можно рассматривать как молекулу бензола, содержащую фенильную группу в качестве заместителя. Напишите резонансные структуры соответствующего σ -комплекса, поясните тип ориентирующего влияния фенила в реакциях S_EAr : *орто*-, *пара*- или *мета*-.

Задача 11.2. Назовите следующие соединения. Предложите способы их получения, исходя из доступных производных бензола.



Задача 11.3. Назовите следующие соединения. Предложите способы их получения, исходя из доступных производных бензола.



Задача 11.4. Реакции замещения 2-метилнафталина с объемистыми электрофильными агентами преимущественно идут в положение 6. Объясните, почему это положение имеет преимущество перед положением 7.

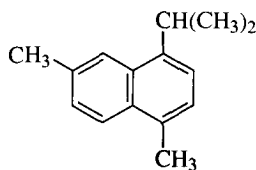
Задача 11.5. Теплота образования нафталина $\Delta H_f^0 = -36,1$ ккал/моль, а декалина $\Delta H_f^0 = -43,5$ ккал/моль.

а) Рассчитайте теплоту гидрирования нафталина до *транс*-декалина.

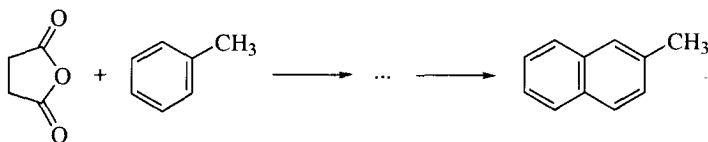
б) Применяя теплоту гидрирования циклогексена в качестве стандарта для сравнения, оцените теплоту гидрирования нафталина в отсутствие какой-либо стабилизации за счет сопряжения.

в) На основе полученных значений определите эмпирическое значение энергии резонанса нафталина.

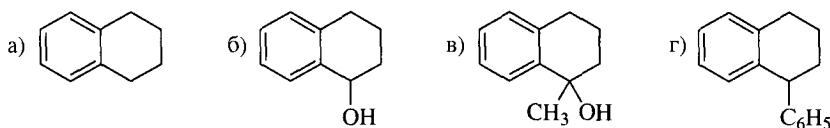
Задача 11.6. Предложите подходящую схему получения следующего производного нафталина:



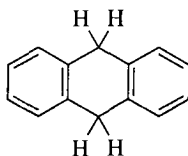
Задача 11.7. 2-Метилнафталин может быть получен из толуола и янтарного ангидрида. Предложите схему превращений.



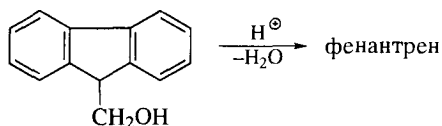
Задача 11.8. Покажите, как можно получить следующие соединения, исходя из бензола.



Задача 11.9. Исходя из бензола и соответствующего ацилхлорида (или ангидрида), предложите схему получения 9,10-дигидроантрацена.



Задача 11.10. Предложите механизм следующего превращения:

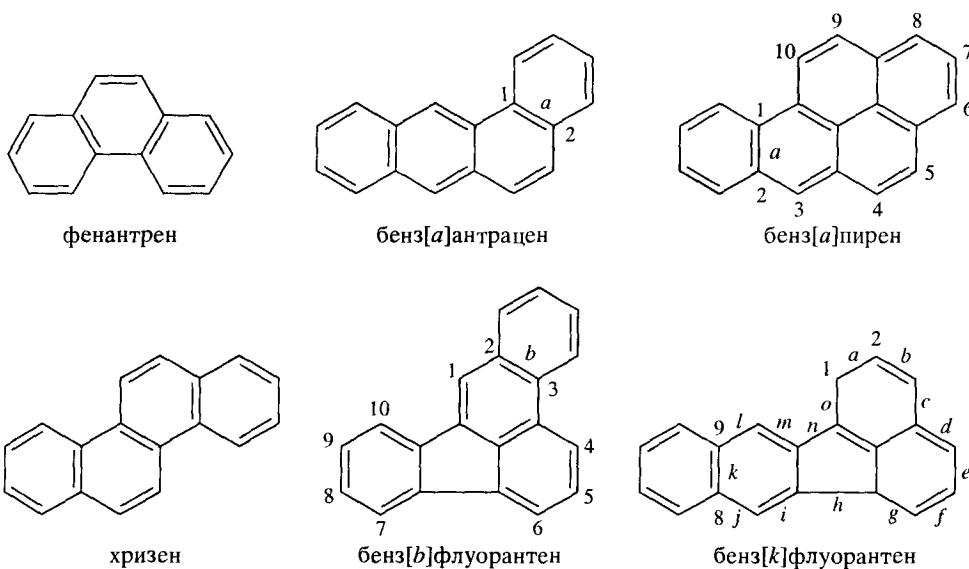


11.3. МУТАГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПОЧЕМУ ОПАСНО КУРИТЬ

Бенз[а]пирен был синтезирован и изучен в 1933 г. Вскоре в опытах с животными установили высокую канцерогенность этого углеводорода. Впоследствии было идентифицировано огромное число и других конденсированных ароматических углеводородов. Большая часть из них была выделена из каменноугольной смолы. Значительное число этих углеводородов также

вызывает раковые заболевания как у человека, так и у животных. Многие из них являются веществами, нарушающими передачу наследственных признаков при размножении.

Кроме каменноугольной смолы, получаемой при коксовании каменного угля, источником конденсированных ароматических углеводородов в окружающей среде являются процессы сжигания бензина в автомобилях, топлива на электростанциях. Существенную роль в загрязнении окружающей среды играет также и табачный дым. Тщательный анализ табачного дыма был проведен самыми разными физико-химическими методами. В частности, методом жидкостной хроматографии высокого давления в табачном дыме установлено присутствие, по крайней мере, фенантрена, бенз[а]антрацена, бенз[а]пирена, хризена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена*.



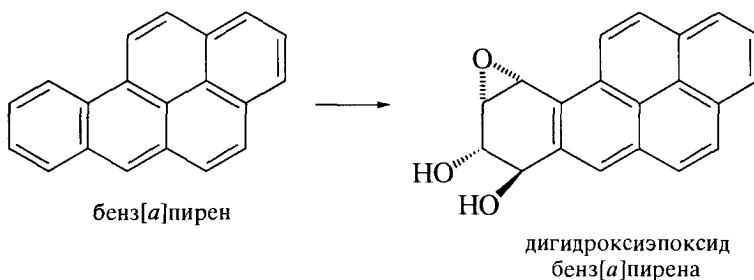
Содержание хризена и бенз[а]антрацена оказалось достаточным и для количественного определения. Установлено, например, что при выкуривании каждой сигареты выделяется ~900 нг хризена и ~250 нг бенз[а]антрацена.

Превращения конденсированных ароматических углеводородов в живом организме знакомят нас еще с одним направлением метаболизма сложного органического соединения. Оказалось, что эти углеводороды являются *промутагенами*. Они приобретают **мутагенные свойства**, подвергаясь метаболизму в живом организме. Установлено, в частности, что бенз[а]пирен окисляется в печени до дигидроксиэпоксида с помощью Р450-цитохрома. Цитохром Р450 – один из эффективных участников метаболических процессов, представляющий собой набор гемопротеиновых ферментов. Эти

* Стороны основной циклической системы обозначают латинскими буквами *a*, *b*, *c* и т. д. Буквой *a* обозначают сторону 1–2, буквой *b* – сторону 2–3 и т. п.

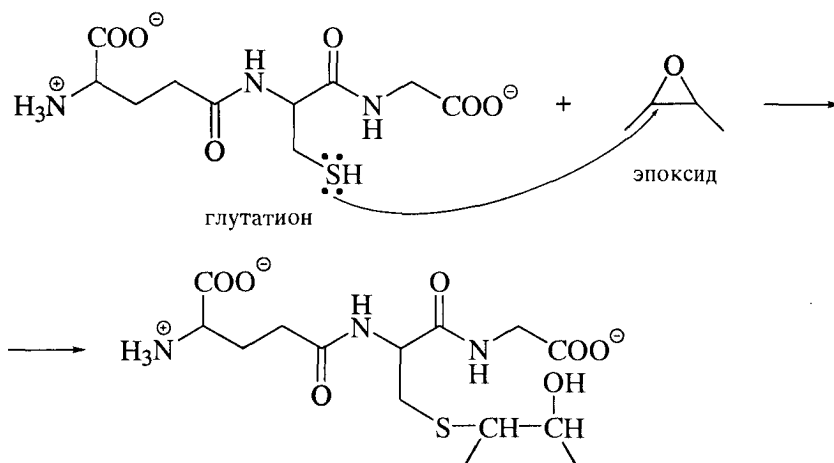
ферменты инактивируют (деактивируют) разнообразные органические вещества, попадающие в наш организм (в том числе лекарства) и регулируют скорость выведения химических веществ из организма.

Как и все оксираны (трехчленные циклы, содержащие кислород, см.



разд. 18.2.2), образовавшийся дигидроксиэпоксид бенз[а]пирена обладает высокой реакционной способностью и вследствие этого является опасным **мутагеном**. Одно из направлений его последующей трансформации – нуклеофильное раскрытие трехчленного цикла при взаимодействии с азотистыми основаниями ДНК. Соответствующий фрагмент ДНК при этом подвергается ковалентному связыванию, что ведет к **мутагенезу** – к серьезным нарушениям нормального размножения клеток и генетического кода организма.

В живом организме возможен и иной путь раскрытия трехчленного цикла аренэпоксида – нуклеофильная атака глутатиона.



Глутатион – один из трипептидов, играющих важную роль в иммунной системе живого организма: он участвует в окислительно-восстановительных процессах в клетке при обезвреживании токсических веществ. Реакция с эпоксидами – еще одна важная его биохимическая функция.

Ковалентное связывание глутатиона с эпоксидом существенно повышает растворимость этого метаболита в физиологических условиях, что способствует его быстрому выведению из организма.

Если глутатион способен эффективно нейтрализовать дигидроксиэпоксиды, может быть, и не стоит преувеличивать опасность курения?

Это – не так. Чтобы содержание глутатиона в лимфоцитах (а именно лимфоциты первыми включаются в специфический иммунный ответ организма) находилось на необходимом высоком уровне, иммунная система организма должна быть в постоянной «боевой» готовности (подробнее об иммунной системе см. далее в разд. 13.6). В повседневной жизни абсолютным иммунитетом могут похвастаться, однако, немногие. Даже незначительные личные неприятности и легкие недомогания ослабляют иммунный ответ организма. Не укрепляет иммунную систему и собственно курение. Применение лекарств, стимулирующих поддержание концентрации глутатиона в организме на высоком уровне, также малоперспективно, поскольку ведет к постепенному ослаблению иммунной системы. Самое разумное в этой ситуации – отказаться от курения, чтобы не создавать организму проблем, решение которых может оказаться для него слишком сложной задачей.

Сведения о свойствах органических соединений, полученные в предыдущих разделах, позволяют приступить к решению главной задачи органической химии – к синтезу органических соединений заданного строения.

Иногда все стадии синтеза *целевого соединения* (target compound) представляются вполне очевидными. В таких случаях структуры исходных соединений и промежуточных продуктов сомнений не вызывают.

Значительно чаще последовательность превращений, которые ведут к целевой структуре, не является очевидной и химику приходится тщательно анализировать каждую стадию различных схем синтеза, которые могут привести к желаемому результату. Чтобы решить синтетическую задачу в этом случае, химик должен быть знаком с основами *стратегии органического синтеза*. Общепринятым методом этой стратегии является в настоящее время ретросинтетический анализ.

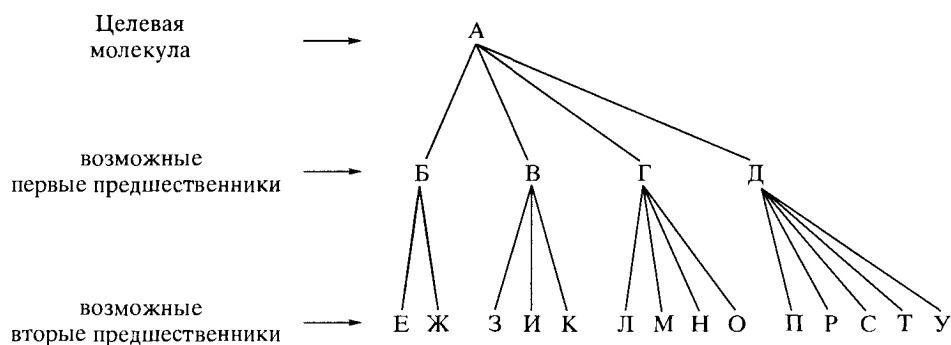
12.1. РЕТРОСИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Первым этапом *ретросинтетического анализа* является анализ последней стадии, которая ведет к получению целевого соединения. При этом определяют возможный предшественник, который может выступать как исходное состояние на этой последней стадии – *первый предшественник*. Соответствующая стадия в методе ретросинтетического анализа называется *ретросинтетической стадией*. Она изображается следующим образом:



Затем первый предшественник рассматривают как целевое соединение и анализируют стадию, предшествующую его получению. Таким образом, определяют наиболее вероятную структуру *второго предшественника*. Указанная процедура позволяет установить наиболее подходящие предшественники на каждой стадии.

В относительно простых задачах направленного синтеза ретросинтетический анализ ведет к формированию так называемого *синтетического дерева*.



Синтетическое дерево может быть сформировано, когда в ходе ретросинтетического анализа становятся ясными все стадии синтеза, предшественниками в которых выступают доступные реагенты.

В ходе ретросинтетического анализа требуется выяснить возможно большее число потенциальных предшественников и предложить возможно большее число синтетических путей. Само собой разумеется, что от химика для этого требуется знание возможно большего числа реакций, с помощью которых можно сформировать заданный скелет молекулы и трансформировать ту или иную функциональную группу до требуемой.

Химики пользовались этим приемом долгие годы, однако идеологию метода ретросинтетического анализа в современном виде впервые предложил Е. Кори (1960 г.). Эта идеология позволила в последующие годы разрабатывать стратегию синтеза сложных природных структур с применением компьютерных программ. За развитие теории и методологии органического синтеза **Е. Кори** в 1990 г. был удостоен Нобелевской премии.

Часто структура предшественника однозначно не устанавливается, однако определяется его химическая природа в соответствии с механизмом превращения. При этом предшественник в обобщенном виде может быть представлен реакционноспособной частицей, называемой *синтоном*. Источником синтона могут служить один или несколько реагентов, которые называют *синтетическими эквивалентами*. Например, реактив Гриньяра RMgX и литийорганический реактив RLi могут рассматриваться в качестве синтетических эквивалентов карбаниона R^\ominus (синтона).

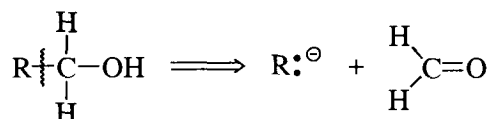
Ниже показано, каким образом ретросинтетический анализ может дать сведения об оптимальных путях синтеза различных спиртов из соответствующих реагентов Гриньяра и предшественников, содержащих карбонильную группу.

На первой стадии определяют атом углерода целевой молекулы спирта, который связан с гидроксигруппой. При этом имеют в виду, что предшественником этого атома углерода должна быть C=O -группа.

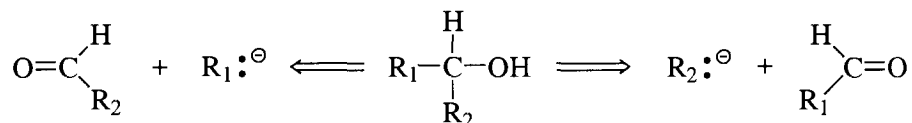
На второй стадии мысленно разрывают связь между найденным атомом углерода и присоединенным к нему фрагментом. Этот фрагмент, как можно предположить, может происходить из реактива Гриньяра.

После того, как определены оба предшественника – карбонильный партнер реакции и атакующий его карбанион, может быть написана стадия синтеза, в которой реактив Гриньяра будет применен как синтетический эквивалент карбаниона.

В соответствии с проведенным анализом первичные спирты следует рассматривать как продукты присоединения реактива Гриньяра к формальдегиду.

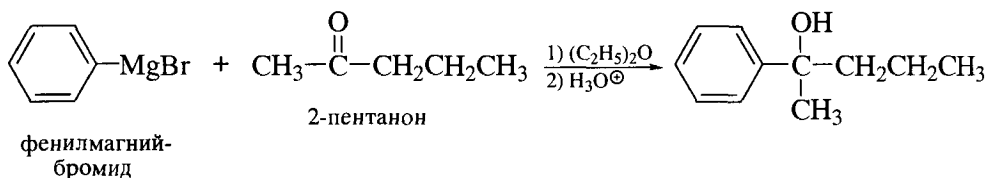
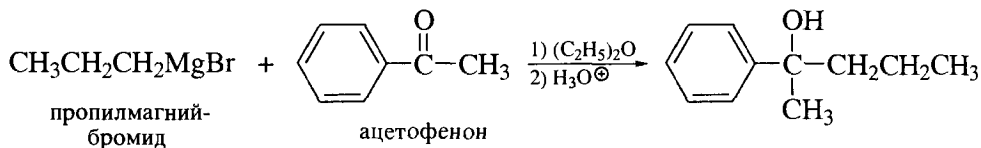
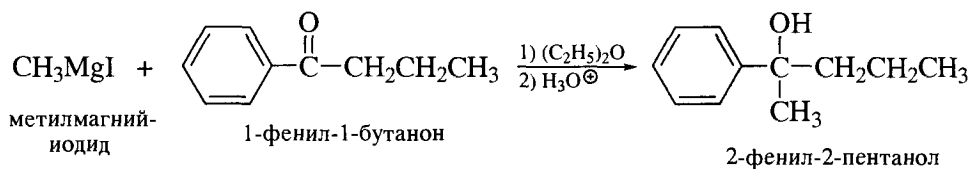


Вторичные спирты по аналогичной схеме анализа являются продуктами двух различных комбинаций реактива Гриньяра и альдегида.



По той же логике ретросинтетического анализа три различные комбинации реактива Гриньяра и кетона дают один и тот же третичный спирт.

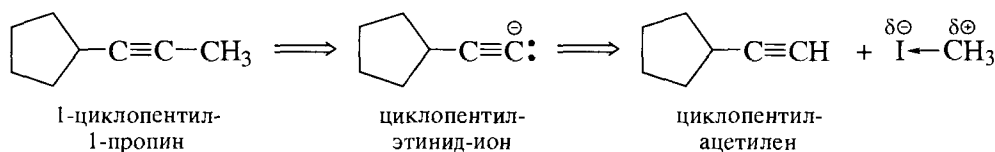
Например, для получения 2-фенил-2-пентанола в рамках метода ретросинтетического анализа можно предложить три синтетические схемы.



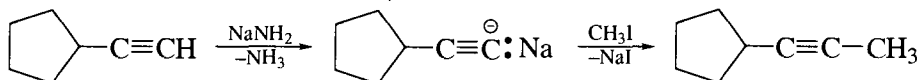
Успех решения задачи методом ретросинтетического анализа определяется в первую очередь количеством реакций, которыми химик владеет для создания и трансформации разнообразных функциональных групп в молекулах органических соединений.

Правильному выбору синтетической схемы способствует также знание электронных эффектов в органических молекулах и механизмов органических реакций. Как было показано в предыдущих разделах, скорости реакций (и особенно ионных) в значительной мере определяются полными (или дробными) зарядами, имеющими противоположные знаки на соответствующих атомах реагентов.

Поэтому проводя, например, ретросинтетический анализ для получения 1-циклопентил-1-пропина, логично остановиться на метилиодиде как одном из реагентов. А учитывая полярность связи углерод-галоген, в качестве второго реагента целесообразно выбрать карбанион, а именно циклопентилэтинид-ион или его синтетический эквивалент – циклопентилацетилен.



Тогда синтез целевого соединения может быть проведен по схеме



Успешное проведение многостадийного синтеза сложного органического соединения невозможно, если химик не имеет в своем распоряжении методов анализа тех веществ, которые он выделяет на промежуточных стадиях. Современные методы идентификации органических соединений полностью основаны на применении спектральных методов. Их изложению и посвящена последующая часть этой главы.

12.2. ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Спектральные методы идентификации органических соединений основаны на исследовании взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Характер этого взаимодействия определяется энергией излучения (табл. 12.1).

Излучение энергии, как и ее поглощение, происходит квантами, энергия которых

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка; ν – частота колебания, с^{-1} .

Электромагнитное излучение можно охарактеризовать длиной волны, которая связана с энергией излучения следующим соотношением:

$$E = hc/\lambda \quad (\lambda = c/\nu),$$

где λ – длина волны, см; c – скорость света $3 \cdot 10^{10}$ см/с.

В спектроскопии для характеристики излучения часто используют волновое число $\bar{\nu}$.

$$\bar{\nu} = 1/\lambda, \quad E = hc\bar{\nu}.$$

Волновое число имеет размерность см^{-1} и показывает, сколько длин волн укладывается в 1 см.

Электромагнитные колебания охватывают большой интервал длин волн (табл.12.1): от 10^{-11} см (γ -лучи) до километров (радиоволны). В зависимости от длины волны различают несколько видов излучения: радиоволны,

Таблица 12.1. Спектр электромагнитных волн

Частота ν , см^{-1}	Длина волны λ , см	Энергия E , эВ	Тип излучения	Процессы, протекающие в молекуле при поглощении излучения
$<10^{-1}$	$>10^{-1}$	$\sim 10^{-6}$	Радиоволны	Переориентация спинов ядер и электронов (ЯМР- и ЭПР-спектроскопия)
$10^{-1}-10$	$10-10^{-10}$	$\sim 10^{-3}$	Микроволновое	Колебания атомов в кристаллической решетке. Вращение молекул
10^2-10^4	$10^{-4}-10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	ИК-	Колебания атомов и групп атомов в молекуле. Колебательная спектроскопия (ИК- и КР-спектроскопия)
10^4-10^6	$10^{-6}-10^{-4}$	~ 10	Видимое, УФ-	Переходы внешних (валентных) электронов в молекуле. Электронная спектроскопия (спектроскопия в видимой области, УФ-спектроскопия). ФЭС
10^6-10^8	$10^{-8}-10^{-6}$	$\sim 10^5$	Рентгеновские лучи	Изменение энергетического состояния внутренних электронов атома (рентгеноструктурный анализ, рентгеноэлектронная спектроскопия)
10^8-10^{11}	$10^{-11}-10^{-8}$	$\sim 10^7$	γ -Лучи	Ядерные реакции под действием γ -излучения

микроволновое и инфракрасное (ИК-) излучение, видимый и ультрафиолетовый (УФ-) свет, рентгеновские и γ -лучи. Поглощение света в УФ- или видимой области спектра вызывает изменение энергии валентных электронов (электронные спектры). Поглощение в ИК-области связано с колебаниями атомов в молекуле (колебательные спектры).

Поглощение радиочастотного излучения вызывает переориентацию спинов ядер и электронов (ядерный магнитный резонанс – ЯМР, электронный парамагнитный резонанс – ЭПР).

В настоящее время для установления строения органических соединений наиболее широко применяют спектроскопию ЯМР, ИК- и электронную спектроскопию поглощения (ЭСП), а также масс-спектрометрию, основанную на превращениях молекулы под действием электронного удара.

12.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

Поглощение органическим веществом излучения с длиной волны 100–800 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) ведет к возбуждению валентных электронов. Регистрируемые спектры называют *электронными спектрами поглощения* (ЭСП). Эти спектры разделяют на *УФ-спектры* (100–400 нм) и *спектры в видимой области* (400–800 нм). Такое разделение обусловлено тем, что поглощение веществом света в интервале 400–800 нм воспринимается зрительным аппаратом человека как цвет.

Электронные спектры поглощения регистрируют на специальных приборах – *спектрофотометрах* (рис. 12.1).

Спектрофотометр состоит из источника излучения 1, монохроматора 2, кюветы 3 с исследуемым веществом, кюветы сравнения 4, регистрирующего устройства 5 и самописца 6. Монохроматический свет интенсивностью I_0 проходит параллельно через две кюветы – кювету 4, заполненную чистым растворителем, и кювету 3 с раствором исследуемого вещества в том же растворителе, где его интенсивность снижается с I_0 до I . Оба луча затем попадают в регистрирующее устройство 5, в котором они сравниваются по интенсивности, преобразуются в электрический сигнал. Этот сигнал записы-

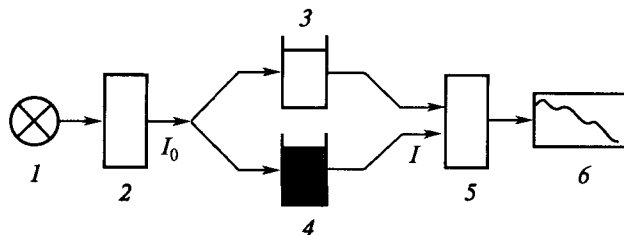


Рис. 12.1. Схема спектрофотометра

1–6 см. в тексте

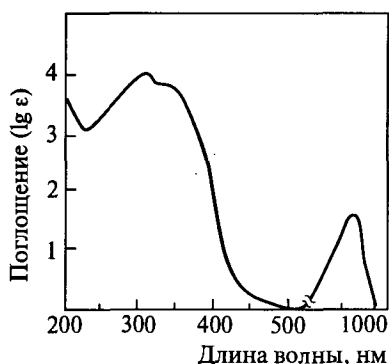


Рис. 12.2. Электронный спектр поглощения нитрозобензола

вается самописцем 6 на калиброванной бумаге. Использование кюветы сравнения 3 позволяет в процессе записи спектра автоматически вычитать поглощение растворителя. В качестве источника излучения используют водородную лампу (УФ-область, 195–350 нм) или лампу накаливания (видимая область 350–1000 нм). Для работы в УФ-области кюветы и оптику изготавливают из кварца. Для работы в видимой области может быть использована оптика как из кварца, так и из обычного стекла.

Поглощение излучения описывается законом Ламберта–Бугера–Бера:

$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon cl,$$

где I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения; I – интенсивность прошедшего монохроматического излучения; D – оптическая плотность; ϵ – молярный коэффициент поглощения; c – концентрация вещества, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см.

Электронные спектры поглощения представляют собой график зависимости D , ϵ или $\lg \epsilon$ от длины волны λ (нм) или волнового числа $\bar{\nu}$ (см^{-1}). Для примера на рис. 12.2 показан электронный спектр поглощения нитрозобензола.

12.3.1. Типы электронных переходов и области поглощения органических соединений в спектрах ЭСП

Современная трактовка природы электронных спектров поглощения основана на молекулярно-орбитальном подходе. Согласно этому подходу, электроны в молекуле находятся на орбиталях со строго определенной энергией. Относительное расположение энергетических уровней валентных электронов в молекулах органических соединений представлено на рис. 12.3.

Электроны одинарных связей – σ -электроны – занимают связывающую σ -орбиталь, электроны кратных связей – π -электроны – занимают связыва-

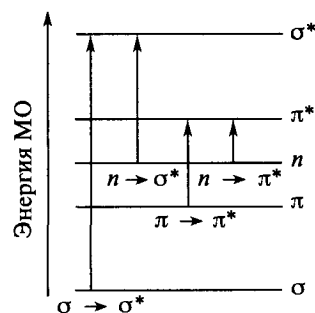


Рис. 12.3. Схема расположения энергетических уровней и типы электронных переходов в органических молекулах

ющую π -орбиталь. Электроны неподеленных пар гетероатомов (n -электроны), не участвующие в образовании химической связи, занимают несвязывающую n -орбиталь. В основном состоянии все связывающие и несвязывающие молекулярные орбитали заняты. При поглощении кванта излучения электроны переходят со связывающих и несвязывающих орбиталей на разрыхляющие σ^* - или π^* -орбитали.

При этом осуществляется тот электронный переход, энергия которого равна энергии кванта поглощенного излучения. В молекуле органического соединения возможны четыре типа электронных переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$. Эти типы электронных переходов также показаны на рис. 12.3.

Насыщенные соединения

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Переходы

Наибольшая энергия необходима для перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$, т. е. для возбуждения электронов наиболее прочной σ -связи. Поэтому алканы и циклоалканы, содержащие только σ -связи, поглощают излучение с длиной волны $\lambda < 200$ нм (дальняя УФ-область). Например, метан имеет полосу поглощения при 125 нм, этан – при 135 нм, циклопропан – при 190 нм.

$n \rightarrow \sigma^*$ -Переходы

В насыщенных соединениях, содержащих гетероатомы с НЭП (амины, спирты, простые эфиры, тиолы и т. д.), возможны не только $\sigma \rightarrow \sigma^*$, но и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходы. Соответственно в спектре могут наблюдаться две полосы поглощения. Энергия перехода $n \rightarrow \sigma^*$ меньше, чем энергия $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода (см. рис. 12.3). Следовательно, поглощение, отвечающее $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу, находится в более длинноволновой области – от 170 до 230 нм. В табл. 12.2 приведены данные о положении максимумов полос поглощения насыщенных соединений, содержащих гетероатомы.

Таблица 12.2. Поглощение насыщенных соединений, содержащих гетероатомы

Соединение	λ , нм	
	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$
CH_3OH	150	183
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	150	184
CH_3SH	192	225
CH_3NH_2	173	213
CH_3Cl	150	173

Спектры соединений, поглощающих в области 120–190 нм (дальней или вакуумной), можно записать лишь на приборах с вакуумными камерами, так как кислород и азот воздуха поглощают УФ-свет при $\lambda < 190$ нм. Эти приборы сложны и широкого распространения не имеют. Рабочий диапазон серийных спектрофотометров начинается примерно с 200 нм. Те из рассмотренных выше соединений (алканы, циклоалканы, насыщенные спирты, простые эфиры и т. д.), которые являются жидкостями и поглощают ниже 200 нм, используют поэтому в качестве растворителей при записи электронных спектров других соединений.

Ненасыщенные соединения

Практическое значение для идентификации органических соединений имеют переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, поскольку соответствующие им длины волн поглощения попадают в рабочий диапазон прибора от 200 до 1000 нм.

Группы, вызывающие поглощение света в этой области электронного спектра, называют *хромофорами*. Поглощение в диапазоне от 200 до 1000 нм обуславливают хромофоры, содержащие хотя бы одну кратную связь (табл. 12.3):



Сдвиг максимума поглощения в длинноволновую часть спектра называется *батохромным сдвигом*. Сдвиг максимума поглощения в коротковолновую часть спектра называется *гипсохромным сдвигом*.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Переходы

Энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода значительно меньше энергии $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода (рис. 12.3). Поэтому поглощение, соответствующее $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, наблюдается в более длинноволновой области. Например, этан имеет полосу поглощения ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) при 135 нм, а этилен ($\pi \rightarrow \pi^*$) – при 180 нм.

Таблица 12.3. Поглощение некоторых изолированных хромофоров

Хромофор	Соединение	Положение максимума поглощения λ , нм	Молярный коэффициент поглощения ϵ	Переход
>C=C<	CH=CH ₂ этилен	162	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		180	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
-C \equiv C-	HC \equiv CH ацетилен	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$
-CHO	CH ₃ CHO ацетальдегид	160	20 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		182	10 000	$n \rightarrow \sigma^*$
		293	12	$n \rightarrow \pi^*$
		279	15	$n \rightarrow \pi^*$
>C=O	CH ₃ COCH ₃ ацетон	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$
		279	15	$n \rightarrow \pi^*$
		204	41	$n \rightarrow \pi^*$
-COOH	CH ₃ COOH уксусная кислота	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
-COOR	CH ₃ COOC ₂ H ₅ этилацетат	204	60	$n \rightarrow \pi^*$
-CONH ₂	CH ₃ CONH ₂ ацетамид	214	-	$n \rightarrow \pi^*$
-COCl	CH ₃ COCl ацетилхлорид	235	53	$n \rightarrow \pi^*$
>C=N-	CH ₃ -CH=N-OH ацетальдоксим	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
-N=N-	CH ₂ N ₂ диазометан	347	5	$n \rightarrow \pi^*$
-N=O	CH ₂ NO нитрозометан	300	100	$n \rightarrow \pi^*$
		665	20	$n \rightarrow \pi^*$
-NO ₂	CH ₂ NO ₂ нитрометан	271	19	$n \rightarrow \pi^*$

Если в молекуле содержится несколько одинаковых изолированных (разделенных по крайней мере двумя одинарными связями) хромофоров, то поглощение этой молекулы наблюдается в той же области, что и у молекулы с одним хромофором, а интенсивность полосы поглощения пропорциональна числу изолированных хромофорных групп. Как уже было отмечено, этилен имеет полосу поглощения при 180 нм ($\epsilon_{\text{макс}} 10\,000$), а 1,5-гексадиен, содержащий две изолированные двойные связи, поглощает при 185 нм ($\epsilon_{\text{макс}} 20\,000$).

В молекулах с сопряженными хромофорами поглощение наблюдается в более длинноволновой области и с большей интенсивностью, чем в аналогичных системах с изолированными хромофорами. Например, 1,3-бутадиен поглощает при 217 нм ($\epsilon_{\text{макс}} 21\,000$), а 1,3,5-гексатриен – при 253 нм ($\epsilon_{\text{макс}} 50\,000$). Ликопин (красящее вещество томатов) содержит 11 сопряженных двойных связей и поглощает при 506 нм (видимая область, $\epsilon_{\text{макс}} 170\,000$), что объясняет его ярко-красный цвет. Природа длинноволнового поглощения молекулами сопряженных углеводов подробно обсуждается в разд. 7.5.

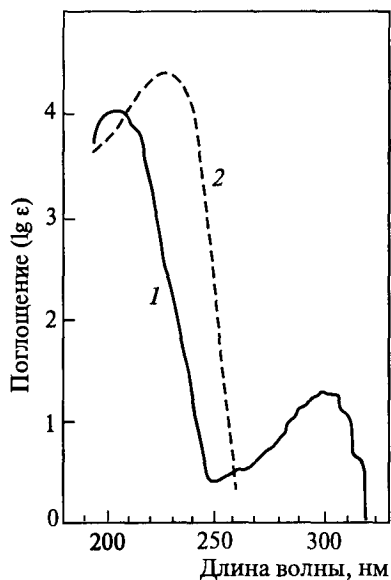


Рис. 12.4. УФ-спектры акролеина в гексане (1) и 1,3-пентадиена в гептане (2)

$n \rightarrow \pi^*$ -Переходы

Наличие в молекуле ненасыщенного соединения гетероатома с НЭП делает возможным электронный переход $n \rightarrow \pi^*$, имеющий наименьшую энергию в сравнении с другими электронными переходами (рис. 12.3). $n \rightarrow \pi^*$ -Переходу соответствует наиболее длинноволновая полоса поглощения. Полосы поглощения, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, имеют малую интенсивность. Значение коэффициента поглощения ϵ таких полос обычно ниже 100 и всегда не выше 2000.

Например, 1,3-пентадиен, содержащий две сопряженные двойные связи, имеет интенсивную полосу поглощения при 225 нм, соответствующую электронному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу (рис. 12.4). В молекуле акролеина, содержащей одну двойную связь, сопряженную с карбонильной группой $C=O$, возможны два типа электронных переходов: $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. Поэтому в УФ-спектре акролеина помимо полосы поглощения высокой интенсивности ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\lambda_{\text{макс}}$ 203 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 10 000) имеется полоса поглощения малой интенсивности ($n \rightarrow \pi^*$, $\lambda_{\text{макс}}$ 345 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 20, рис. 12.4).

Ароматические соединения

Ароматические соединения имеют замкнутую сопряженную систему, в которой возможны дополнительные электронные переходы. Соответственно в электронных спектрах этих соединений наблюдаются дополнительные полосы поглощения. Например, в УФ-спектре бензола (рис. 12.5) име-

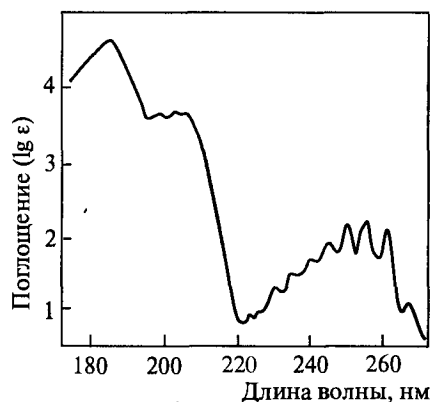


Рис. 12.5. УФ-спектр бензола

ются три полосы, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами: $\lambda_{\text{макс}}$ 184 нм ($\epsilon_{\text{макс}}$ 60 000); $\lambda_{\text{макс}}$ 204 нм ($\epsilon_{\text{макс}}$ 7400); $\lambda_{\text{макс}}$ 255 нм ($\epsilon_{\text{макс}}$ 230).

Наиболее характерной полосой поглощения бензола и его замещенных является длинноволновая полоса при 230–260 нм с резко выраженной колебательной структурой («бензольная» полоса), которая имеет невысокую интенсивность. Преимущественный вклад в это поглощение вносит переход электронов между граничными молекулярными орбиталями ВЗМО \rightarrow НСМО.

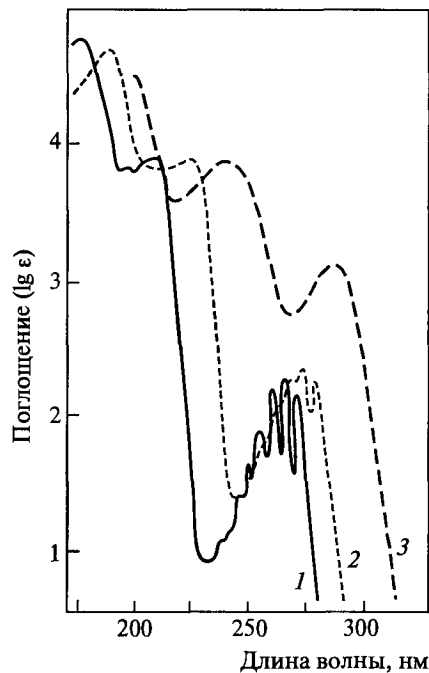


Рис. 12.6. УФ-спектры бензола (1), фторбензола (2), анилина (3)

Введение в бензольное кольцо как электроноакцепторных, так и электронодонорных заместителей приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения. При введении в молекулу бензола галогенов или алкильных заместителей изменения в спектре незначительны.

Более ярко выражены изменения в спектре при введении в бензол таких заместителей, как группы OH, NH₂, OR, NR₂, SH. Интенсивность «бензольной» полосы при этом увеличивается примерно в 10 раз, она смещается в длинноволновую область, исчезает ее колебательная структура (рис. 12.6).

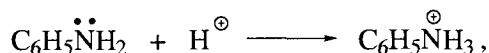
Особенно значительное смещение поглощения в длинноволновую область наблюдается при одновременном введении в бензольное кольцо электронодонорного и электроноакцепторного заместителей, находящихся в сопряжении между собой.

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
C ₆ H ₆ бензол	255
C ₆ H ₅ NH ₂ анилин	280
H ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂ <i>o</i> -нитроанилин	380
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂ <i>p</i> -нитро-N,N-диметиланилин	421

12.3.2. Применение метода ЭСП для целей идентификации

Изменения в электронных спектрах поглощения позволяют контролировать те превращения, которые органические соединения могут претерпевать в ходе химических реакций. В частности, ионизация функциональной группы оказывает существенное влияние на спектр поглощения.

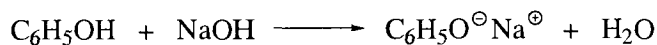
Например, когда аминогруппа в кислой среде присоединяет протон



исключается сопряжение НЭП азота с π -электронами бензольного кольца. Это сопровождается гипсохромным сдвигом полосы поглощения, так что спектр анилий-иона практически совпадает со спектром бензола.

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon_{\text{макс}}$)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon_{\text{макс}}$)
C ₆ H ₆	203,5 (7400)	254 (204)
C ₆ H ₅ NH ₂	230 (8600)	280 (1430)
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	203 (7500)	254 (160)

Отрицательно заряженный атом кислорода O[⊖] обладает значительно более сильным электронодонорным эффектом (+I, +M), нежели гидроксигруппа. Поэтому растворение фенолов в щелочи



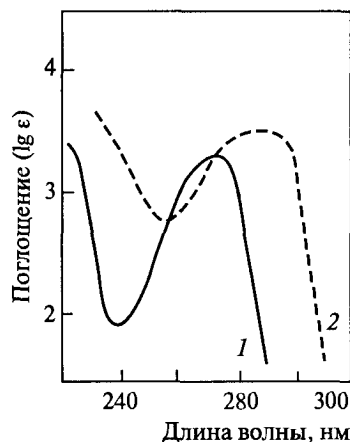


Рис. 12.7. УФ-спектры фенола в спирте (1) и в щелочном растворе (2)

приводит к значительному батохромному сдвигу длинноволнового поглощения (рис. 12.7).

Как видим, ионизация соединений, увеличивающая электронодонорные свойства электронодонорных заместителей или электроакцепторные свойства электроакцепторных заместителей, сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения. Ионизация соединения, приводящая к выходу заместителя из системы сопряжения, сопровождается гипсохромным сдвигом полосы поглощения.

Ниже приведены задачи, в которых УФ-спектроскопия применяется для идентификации органических соединений.

Задача 1. Изомерные 1,3-пентадиен и 1,4-пентадиен имеют в УФ-спектрах максимумы поглощения при 165 нм (спектр А) и 225 нм (спектр Б). Какому веществу принадлежит каждый спектр?

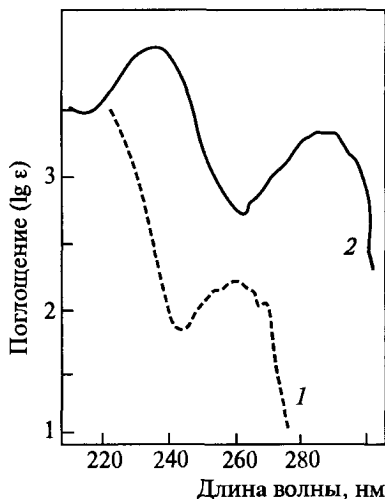


Рис. 12.8. УФ-спектры анилина и бензиламина (к задаче 2)

Таблица 12.4. Электронные спектры поглощения органических соединений в области 200–800 нм

Число максимумов поглощения	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Структура органического соединения
0	—	—	Отсутствие хромофоров: сопряженных кратных связей, ароматических систем, групп C=O, NO ₂ и т. д.
1	200–230	10000–15000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	α, β -Ненасыщенные карбоновые кислоты
	215–235	10000–20000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Алкадиены с сопряженными двойными связями
	235–270	3000–8000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Циклические диены
	270–295	15–20 ($n \rightarrow \pi^*$)	Насыщенные альдегиды и кетоны
	270–370	50000–150000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Полиен с 3–6 сопряженными двойными связями
	400–470	150000–180000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)*1	Полиен с 7–10 сопряженными двойными связями
2	200–230	7000–9000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Замещенные бензола
	260–280	200–3000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)*1	
	200–220	10000–20000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Ненасыщенные альдегиды и кетоны
	300–330	<100 ($n \rightarrow \pi^*$)	
	200–230	12000–20000 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	Нитросоединения
	270–340	20–40 ($n \rightarrow \pi^*$)	
3	См.*2		Бензольное кольцо, сопряженное с дополнительными хромофорами, или полициклическое ароматическое соединение

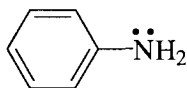
*1 Полоса имеет тонкую структуру.

*2 Положение максимумов колеблется в широких пределах и определяется типом системы; общим является наличие в электронном спектре трех максимумов поглощения.

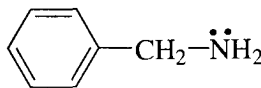
Двойные связи в 1,3-пентадиене ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) сопряжены, а в 1,4-пентадиене ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) изолированы. Сопряженные системы поглощают свет в более длинноволновой области, чем системы с изолированными двойными связями. Поэтому спектр **Б** принадлежит 1,3-пентадиену, а спектр **А** – 1,4-пентадиену.

Задача 2. На рис. 12.8 приведены УФ-спектры анилина и бензиламина. Какому соединению соответствует каждая кривая поглощения?

В анилине в отличие от бензиламина НЭП атома азота сопряжена



анилин



бензиламин

с бензольным кольцом, что вызывает батохромный сдвиг полос поглощения в спектре. Кривая 1 принадлежит бензиламину, кривая 2 – анилину.

Исторически электронная спектроскопия явилась первым спектральным методом, который был использован для установления строения органических соединений. По электронному спектру можно определить хромофорные группы, содержащие кратные связи в соответствующих соединениях (сопряженные диены, ароматические структуры, карбонильные соединения и т. д.), табл. 12.3 и 12.4.

Применяя закон Ламберта–Бугера–Бера, по оптической плотности раствора можно определить концентрацию растворенного вещества (спектрофотометрические методы анализа), а также регистрировать концентрацию вещества в растворе и количественно контролировать ход химической реакции во времени.

12.4. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Поглощение ИК-излучения ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) вызывает переходы между колебательными энергетическими уровнями молекулы. ИК-спектры называют поэтому *колебательными спектрами*.

ИК-спектроскопия основана на измерении поглощения ИК-излучения при его прохождении через исследуемое вещество. Схема ИК-спектрометра подобна схеме УФ-спектрофотометра (см. рис. 12.1), однако конструкция ИК-спектрометра более сложна. Источником излучения является керамический стержень, раскаляемый электрическим током. Кюветы и вся оптическая система изготавливаются из кристаллов, прозрачных для ИК-излучения (хлорид или бромид натрия, фторид лития).

ИК-спектр представляет собой зависимость интенсивности пропускания $[T = (I/I_0) \cdot 100\%]$ или поглощения $[A = (100(I/I_0) \cdot 100\%)]$ излучения от волнового числа или длины волны (I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность прошедшего излучения). Для примера на рис. 12.9 показан ИК-спектр пропионитрила.

Обратите внимание! Часто на спектре указывают и волновое число ($\bar{\nu}$, см^{-1}), и длину волны (λ , мкм) падающего излучения, которые связаны соотношением, показанным выше. При этом ось волновых чисел и в отечественной, и в зарубежной учебной литературе принято называть осью частот.

Все колебания в молекуле можно разделить на два типа: валентные и деформационные.

Валентными называют *колебания*, которые совершаются вдоль оси, соединяющей два атома. При этом длина связи увеличивается или уменьшается. Валентные колебания обозначают буквой ν . При необходимости используют нижний индекс, указывающий отнесение этого колебания и соответствующей ему полосы поглощения к определенной связи: ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ и т. д.).

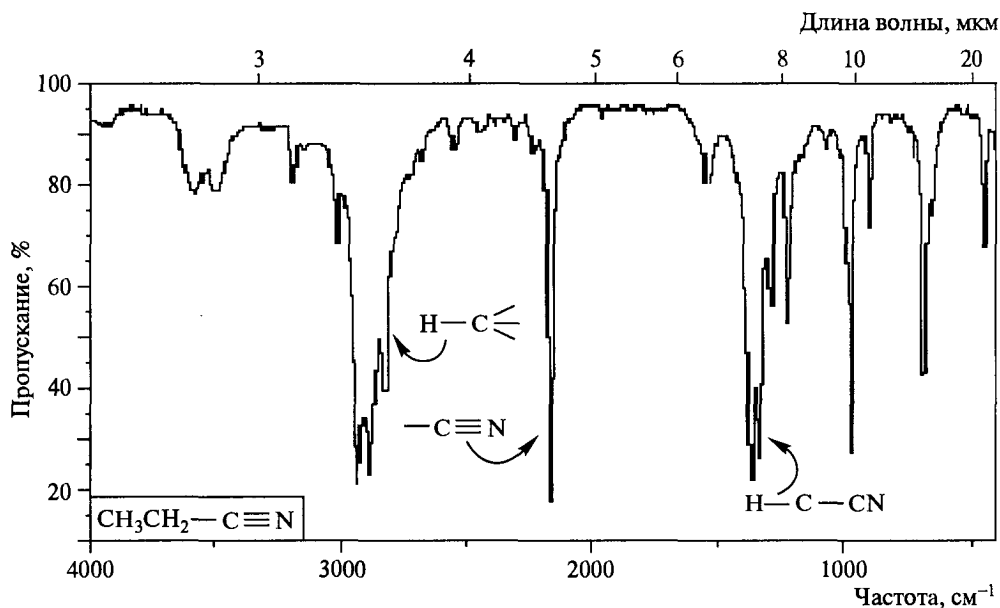


Рис. 12.9. ИК-спектр пропонирила

Валентные колебания могут быть симметричными (ν_s) и асимметричными (ν_{as}) (рис. 12.10).

Деформационными называют **колебания**, обусловленные изменением валентных углов. Эти колебания обозначают буквой δ . Различают симметричные (δ_s) и асимметричные (δ_{as}) деформационные колебания (см. рис. 12.10).

К деформационным колебаниям относят также *веерные* и *крутильные* (атомы при колебаниях выходят из плоскости чертежа). Полосы поглощения, соответствующие веерным и крутильным колебаниям, имеют обычно малую интенсивность.

В ходе анализа ИК-спектров большого количества органических соединений было установлено, что определенным связям и атомным группировкам соответствуют так называемые **характеристические частоты** поглощения, которые мало изменяют свое положение в спектрах соединений, заметно различающихся по строению. Точный расчет колебаний и полос поглощения ИК-спектров больших молекул достаточно сложен. Поэтому ИК-спектры интерпретируют эмпирически, сравнивая спектры с данными таблиц характеристических частот поглощения различных групп атомов (табл. 12.5).

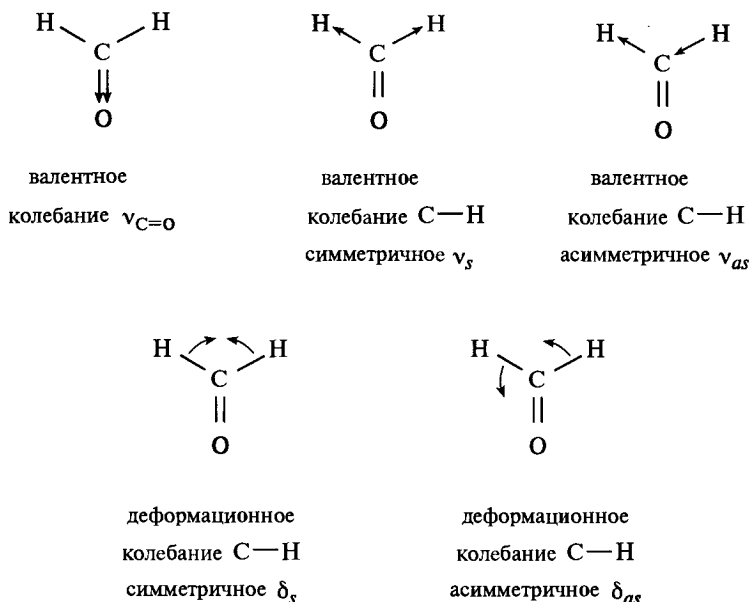


Рис. 12.10. Валентные и деформационные колебания в молекуле формальдегида

12.4.1. Характеристические частоты поглощения органических соединений в ИК-области

Для аналитических целей различают следующие области ИК-спектра.

Область $3700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей C—H, O—H, N—H, S—H.

Область $2500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются полосы поглощения тройных (группы $C\equiv C$, $C\equiv N$) или кумулированных двойных ($\text{>}C=C=C\text{<}$) связей.

Область $1900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются полосы поглощения двойных связей (группы $C=C$, $C=O$, $C=N$, NO_2 и другие). В области $1600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ находятся сильные полосы поглощения ароматических и гетероароматических структур.

Область $3700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ представляет собой область характеристических частот, которая используется для идентификации функциональных групп, установления структуры соединений.

Область $1300\text{--}900\text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются валентные колебания связей C—C, C—N, N—O, C—O и деформационные колебания связей N—H, O—H, C—H, более сложна для интерпретации. Вследствие взаимодействия колебаний между собой ИК-спектр в этой области содержит большое количество полос, многие из которых трудно отнести к определенному типу колебаний.

Таблица 12.5. Характеристические частоты поглощения органических соединений в ИК-области

Соединения	Частота ν , см ⁻¹	Относительная интенсивность	Отнесение и характер колебаний
Алканы	2885–2860	Сильная	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$
	2885–2860	“	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$ 2830–2815 в ОСН ₃ 2820–2730 в NCH ₃
	1470–1435	Средняя	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$
	1385–1370	Сильная	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$, расщепляется в дублет для C(CH ₃) ₂
	2940–2915	“	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$
	2870–2845	“	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$
	1480–1440	Средняя	δ_{CH_2}
	750–720	Сильная	Маятниковое $-(\text{CH}_2)_n-$
	2900–2880	Слабая	ν_{CH}
	1340	“	δ_{CH}
	1500–600	“	$\nu_{\text{C-C}}$
Алкены: R-CH=CH ₂ RR'C=CH ₂ RCH=CHR' (цис-) RCH=CHR' (транс-) RR'C=CHR'' RR'C=CR''R'''	3095–3010	Средняя	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$
	2975	“	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$
	1645–1640	“	$\nu_{\text{C=C}}$
	995–985	Сильная	δ_{CH}
	915–905	“	δ_{CH_2}
	3095–3075	Средняя	ν_{CH_2}
	1660–1640	“	$\nu_{\text{C=C}}$
	895–885	Сильная	δ_{CH_2}
	3040–3010	Средняя	ν_{CH}
	1665–1635	“	$\nu_{\text{C=C}}$
	730–665	“	δ_{CH}
	3040–3010	“	ν_{CH}
	1665–1635	“	$\nu_{\text{C=C}}$
	980–960	Сильная	δ_{CH}
	3040–3010	Средняя	ν_{CH}
	1675–1665	Переменная	$\nu_{\text{C=C}}$
	850–790	Сильная	δ_{CH}
	1690–1670	Слабая	$\nu_{\text{C=C}}$
Диены	1650		$\nu_{\text{C=C}}$
	1600		$\nu_{\text{C=C}}$

Таблица 12.5 (продолжение)

Соединения	Частота ν , см ⁻¹	Относительная интенсивность	Отнесение и характер колебаний
Алкины:			
RC≡CH	3310–3320 2140–2100	Сильная Слабая	ν_{CH} $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$
RC≡CR'	2260–2190	“	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$
Ароматические соединения:			
	3080–3030	Средняя	ν_{CH}
	1625–1575	Переменная	Колебания кольца
	1525–1475	“	Колебания кольца
	1465–1440	“	Колебания кольца
	1590–1575	“	Появляется в сопряженных соединениях
монозамещенные	770–730 710–690	Сильная “	δ_{CH} δ_{CH}
1,2-замещенные	770–735	Средняя	δ_{CH}
1,3-замещенные	900–860 810–750 725–680	“ Сильная Средняя	δ_{CH} δ_{CH} δ_{CH}
1,4- и 1,2,3,4-замещенные	860–800	Сильная	δ_{CH}
1,2,3-замещенные	800–770 720–685	“ Средняя	δ_{CH} δ_{CH}
1,2,4-замещенные	860–800 900–860	Сильная Средняя	δ_{CH} δ_{CH}
1,3,5-замещенные	900–860 865–810 730–675	“ Сильная “	δ_{CH} δ_{CH} δ_{CH}
Спирты и фенолы	3670–3580 3550–3450 3400–3200 3590–3420	Переменная “ Сильная Переменная	ν_{OH} , свободная группа OH, узкая полоса ν_{OH} , межмолекулярная водородная связь димеров, узкая полоса ν_{OH} , межмолекулярная водородная связь полиассоциатов, широкая полоса ν_{OH} , внутримолекулярная водородная связь, узкая полоса
Альдегиды:			
R-CHO	1740–1720	Сильная	$\nu_{\text{C=O}}$
C=C-CHO	1705–1685	“	$\nu_{\text{C=O}}$

Таблица 12.5 (продолжение)

Соединения	Частота ν , см ⁻¹	Относительная интенсивность	Отнесение и характер колебаний
Ag-CHO	1715–1695 2830–2695	Сильная Средняя	$\nu_{C=O}$ ν_{CH} во всех альдегидах; могут быть две полосы
Кетоны:			
R-CO-R'	1725–1700	Сильная	$\nu_{C=O}$
C=C-CO-R	1695–1660	“	$\nu_{C=O}$
C=C-CO-C=C	1670–1660	“	$\nu_{C=O}$
Кислоты:			
R-COOH	1725–1700	Сильная	$\nu_{C=O}$
C=C-COOH	1715–1680	“	$\nu_{C=O}$
Ag-COOH	1700–1680	“	$\nu_{C=O}$
-CHal-COOH	1740–1715	“	$\nu_{C=O}$
	3300–2500	Переменная	ν_{OH} , широкая для всех кислот
Соли кислот	1610–1550	Сильная	$\nu_{COO}^{as \ominus}$
	1420–1300	Средняя	$\nu_{COO}^s \ominus$
Сложные эфиры:			
R-COOR	1750–1735	Сильная	$\nu_{C=O}$
C=C-COOR и Ag-COOR	1730–1715	“	$\nu_{C=O}$
-COOC=C и -COOAg	1800–1770	“	$\nu_{C=O}$
Ангидриды ациклические:			
насыщенные	1840–1800	Сильная	$\nu_{C=O}^{as}$
	1780–1740	“	$\nu_{C=O}^s$
сопряженные	1820–1780	“	$\nu_{C=O}^{as}$
	1760–1720	Сильная	$\nu_{C=O}^s$
Галогенангидриды:			
R-CO-Hal	1815–1785	Сильная	$\nu_{C=O}$
C=C-CO-Hal	1800–1770	“	$\nu_{C=O}$
Амиды кислот:	3540–3200	Сильная	ν_{NH_2} , две полосы в разбавленных растворах
R-CONH ₂	1690–1650	“	$\nu_{C=O}$. Полоса «амид 1»
	1650–1590	“	δ_{NH}, δ_{CN} . Полоса «амид 2»
R-CONHR'	3460–3100	Переменная	ν_{NH} , одна полоса в разбавленных растворах
	1680–1630	Сильная	Полоса «амид 1»
	1570–1510	“	Полоса «амид 2»

Таблица 12.5 (окончание)

Соединения	Частота ν , см ⁻¹	Относительная интенсивность	Отнесение и характер колебаний
R-CONHR' ₂	1670–1630	Сильная	Полоса «амид 1»
-NH-CO-NH-	1660	“	Полоса «амид 1»
-CO-NH-CO-	1790–1720	“	
	1720–1670	“	
Амины:			
R-NH ₂	3500–3300	Переменная	ν_{NH_2} , в разбавленных растворах две полосы ν^{as} и ν^{s} _{NH₂}
	1650–1580	“	δ_{NH_2}
	900–650	Средняя	δ_{NH_2}
R ₂ NH	3500–3300	Переменная	ν_{NH} , в разбавленных растворах одна полоса
	1650–1550	Слабая	δ_{NH}
RNH ₃ ⁺	3350–3150	Средняя	$\nu_{\text{NH}_3^+}$, широкая полоса или группа полос
	~1600	“	$\delta_{\text{NH}_3^+}$
	~1300	“	$\delta_{\text{NH}_3^+}$
R ₂ NH ₂ ⁺	2700–2250	“	$\nu_{\text{NH}_2^+}$
	1620–1560	“	$\delta_{\text{NH}_2^+}$
R ₃ NH ⁺	2700–2250	“	ν_{NH^+}
Ненасыщенные азотсодержащие соединения:			
R ₂ C=N	1690–1635	Переменная	$\nu_{\text{C=N}}$
C=C-C=N	1665–1630	“	$\nu_{\text{C=N}}$
C=N в цикле	1660–1480	“	$\nu_{\text{C=N}}$
R-C≡N	2260–2240	“	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
C=C-C≡N	2235–2215	Сильная	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
Ar-C≡N	2240–2220	“	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
Ar-N ⁺ ≡N	2300–2230	“	$\nu_{\text{C-N}}$
Нитросоединения:			
R-NO ₂	1565–1530	Сильная	$\nu^{\text{as}}_{\text{NO}_2}$
	1385–1340	“	$\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2}$
C=C-NO ₂	1530–1510	“	$\nu^{\text{as}}_{\text{NO}_2}$
	1360–1335	“	$\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2}$
Ar-NO ₂	1550–1510	“	$\nu^{\text{as}}_{\text{NO}_2}$
	1365–1335	“	$\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2}$
	860–840	“	
	750	“	

Характер спектра в этом интервале существенно изменяется даже при небольших изменениях в структуре соединения, в связи с чем эта область называется областью «отпечатков пальцев». В области «отпечатков пальцев» полосы поглощения образуют для каждого вещества свой неповторимый набор полос. Это используют для установления идентичности веществ. Два соединения идентичны, если их ИК-спектры, записанные в одинаковых условиях, совпадают. Исключение составляют энантиомеры, которые имеют одинаковые ИК-спектры но не являются идентичными соединениями.

Область $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются полосы поглощения, связанные с деформационными колебаниями связей C-H циклов, amino- и амидогрупп. Например, отсутствие сильных полос поглощения в области $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ указывает на неароматическую структуру анализируемого вещества.

12.4.2. Применение метода ИК-спектроскопии для целей идентификации

Возможности ИК-спектроскопии для установления строения органических соединений иллюстрируются ниже следующими примерами.

Пример 1. В ИК-спектре гексана (рис.12.11) наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей C-C и C-H .

Почти все органические соединения имеют поглощение в области 3000 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям C-H -связей

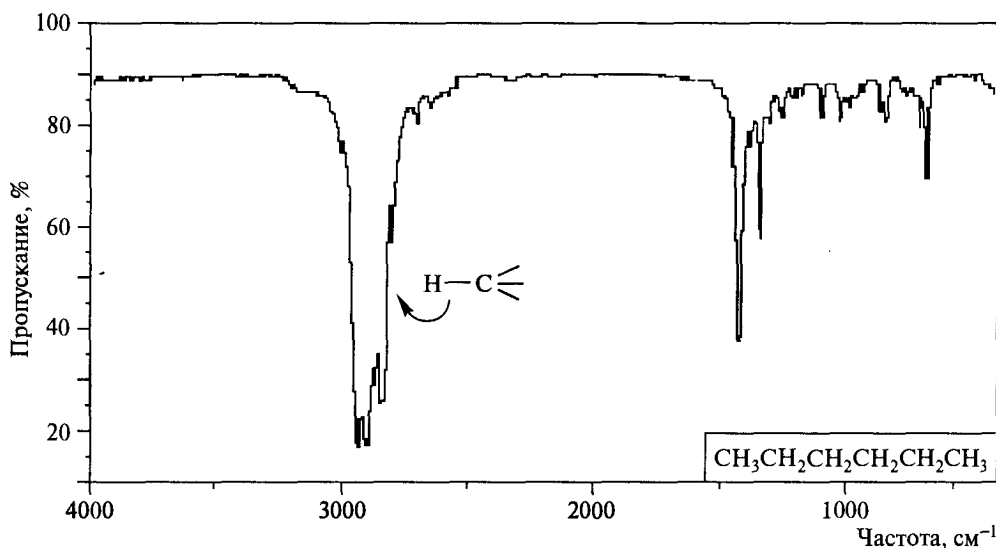


Рис. 12.11. ИК-спектр гексана
(пример 1)

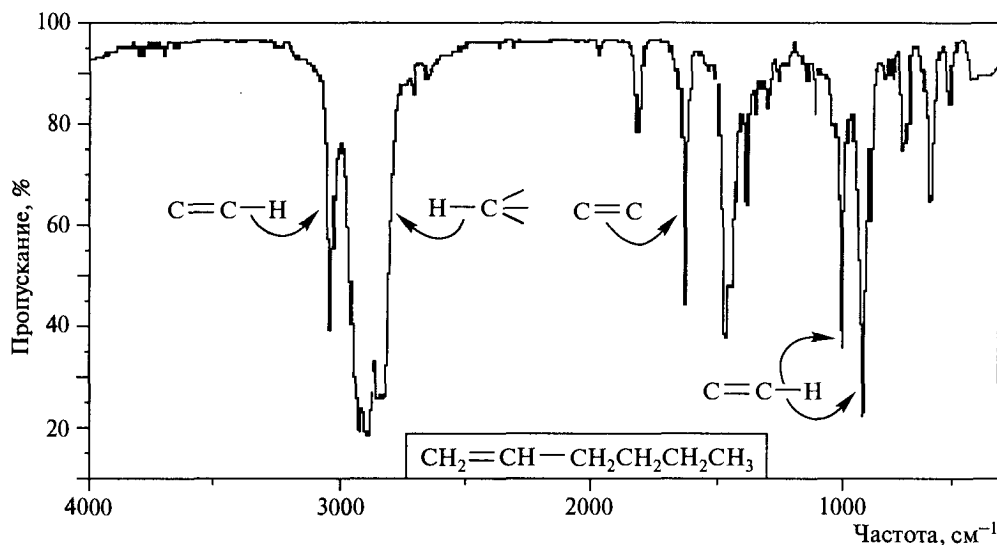


Рис. 12.12. ИК-спектр 1-гексена

(пример 2)

(см. табл. 12.5). Как правило, эти полосы поглощения имеют сложный характер, обусловленный вкладом симметричных и асимметричных валентных колебаний С–Н-связей метильных (CH_3 -) и метиленовых ($-\text{CH}_2$ -) групп. Полосы поглощения 1460 , 1380 , 725 см^{-1} в спектре гексана соответствуют деформационным колебаниям С–Н-связей ($1460 \text{ см}^{-1} - \delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$, $1380 \text{ см}^{-1} - \delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$; 1460 , 725 см^{-1} – деформационные колебания CH_2 -группы).

Пример 2. ИК-спектр 1-гексена (рис. 12.12) значительно отличается от ИК-спектра гексана. В ИК-спектре 1-гексена появилась полоса поглощения при 3095 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связей $=\text{C}-\text{H}$, в то время как валентные колебания С–Н гексана проявляются ниже 3000 см^{-1} .

В общем случае валентные колебания $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ (алканы) наблюдаются ниже 3000 см^{-1} , а валентные колебания $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ (алкены) и $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$ (алкины) – выше 3000 см^{-1} . Полоса поглощения 1640 см^{-1} в спектре 1-гексена соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ -связи. Полосы поглощения при 1000 и 900 см^{-1} в спектре 1-гексена, отсутствующие в спектре гексана, обусловлены деформационными колебаниями связей $=\text{C}-\text{H}$.

Пример 3. Выше 3000 см^{-1} наблюдаются не только валентные колебания $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ и $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$, но и другие валентные колебания, наиболее важными из которых являются валентные колебания связей О–Н-спиртов.

ИК-спектр 2-гексанола (рис. 12.13) содержит широкую полосу поглощения при 3300 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями О–Н-группы, участвующей в межмолекулярных водородных связях. В разбавленных растворах водородные связи не образуются и валентные колебания свободной О–Н-группы проявляются в ИК-спектре в виде узкой полосы поглощения в области $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$.

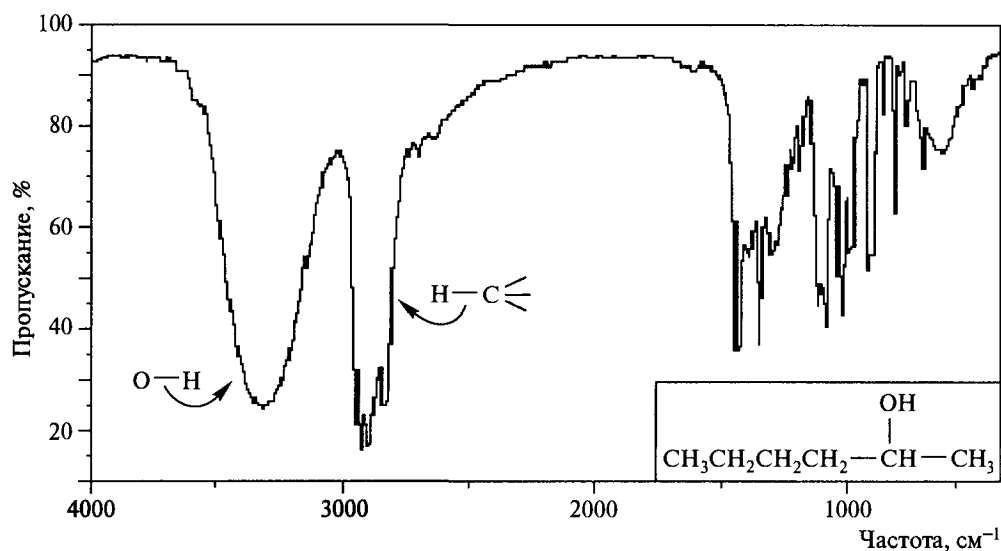


Рис. 12.13. ИК-спектр 2-гексанола

(пример 3)

Пример 4. По ИК-спектру соединения легко идентифицировать карбонильную группу.

Валентное колебание карбонильной ($\text{C}=\text{O}$) группы проявляется в виде полосы поглощения высокой интенсивности в области $1650\text{--}1850\text{ см}^{-1}$. Эта полоса поглощения хорошо видна в ИК-спектре 2-гексанола (рис. 12.14).

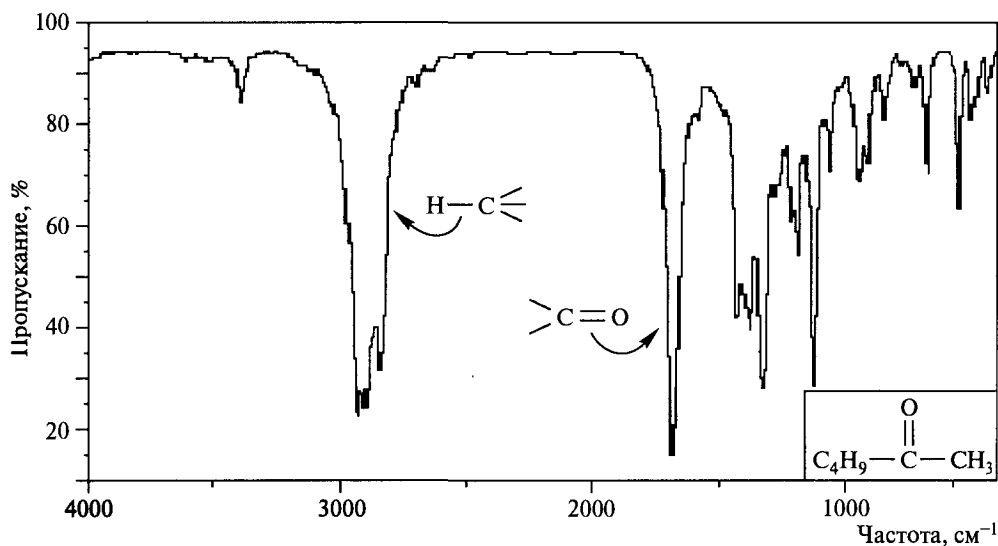


Рис. 12.14. ИК-спектр 2-гексанола

(пример 4)

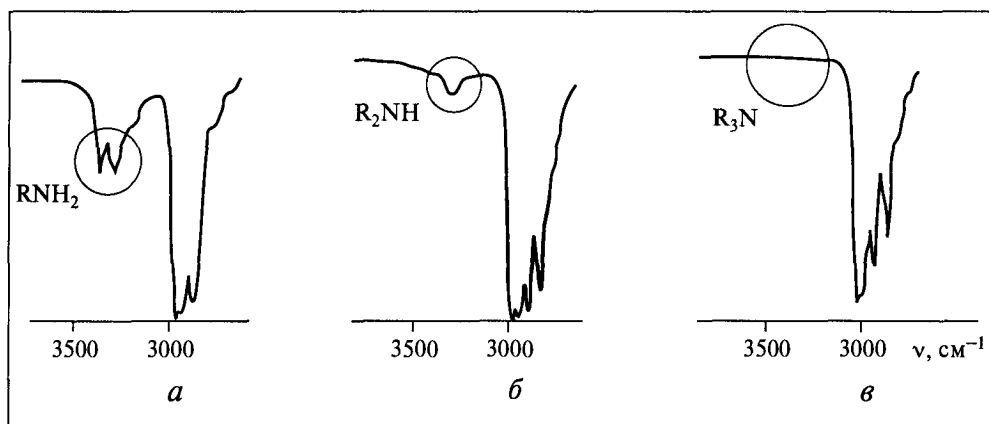


Рис. 12.15. ИК-спектры аминов:

а) первичного, б) вторичного, в) третичного
(пример 5)

Положение максимума поглощения карбонильной группы зависит от того, в какую функциональную группу она входит. Характеристические частоты поглощения $\text{C}=\text{O}$ альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, амидов и т. д. приведены в табл. 12.5.

Пример 5. Для первичных и вторичных аминов наиболее характерным является поглощение в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями N-H -связей.

Первичные алифатические и ароматические амины имеют в разбавленных растворах две полосы поглощения: $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{N-H}}^{\text{as}}$) и $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{N-H}}^{\text{s}}$). Спектры вторичных аминов имеют одну полосу поглощения N-H в этой области. У третичных аминов, не имеющих N-H -связей, полосы поглощения в этой области отсутствуют (рис. 12.15).

Интенсивность полос поглощения валентных колебаний N-H значительно ниже интенсивности полос поглощения валентных колебаний OH -групп, находящихся в той же области ИК-спектра. Образование водородных связей в меньшей степени влияет на поглощение N-H , чем в случае OH -групп, что, вероятно, связано с меньшей силой водородных связей в аминах.

При определении функциональных групп в органическом соединении по ИК-спектру в области характеристических частот ($3600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) необходимо прежде всего выделить интенсивную полосу поглощения конкретной функциональной группы, которая однозначно свидетельствует о ее наличии в исследуемом веществе. Поскольку каждая функциональная группа проявляется в ИК-спектре несколькими полосами поглощения, после нахождения характеристической частоты необходимо определить другие полосы поглощения, характерные для данной функциональной группы. Например, первичные алифатические нитросоединения идентифицируют по полосам в области $1565\text{--}1545\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$); $1385\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}}$) и 1380 см^{-1} (δ_{CH_2} в $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$).

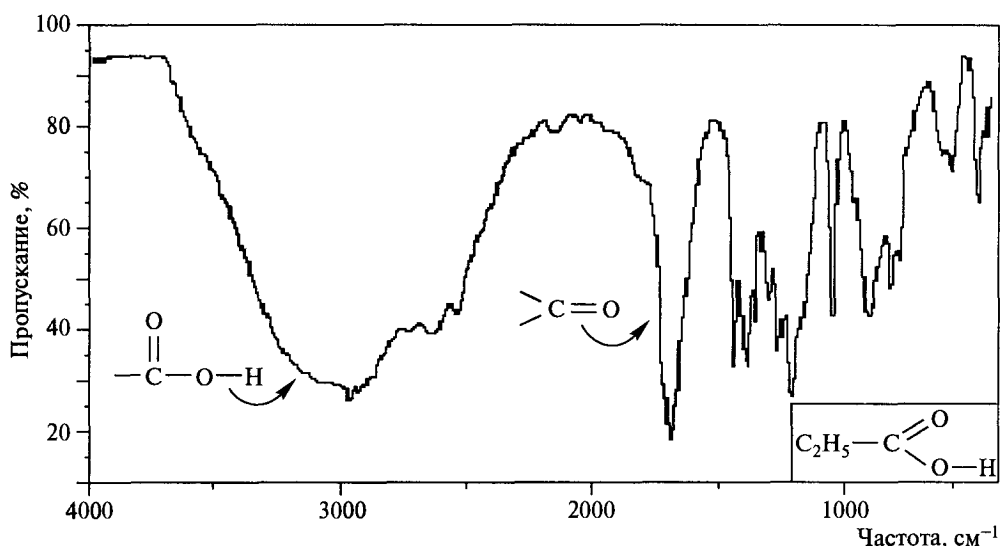


Рис. 12.16. ИК-спектр пропионовой кислоты
(к задаче 1)

Далее даны примеры решения типовых задач по применению ИК-спектроскопии для целей идентификации органических соединений.

Задача 1. Сделайте отнесение полос поглощения в ИК-спектре пропионовой кислоты (рис. 12.16).

Карбоксильная группа имеет две характеристические полосы поглощения. Полоса поглощения высокой интенсивности при 1710 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$. Валентным колебаниям гидроксигруппы отвечает широкая полоса поглощения $\sim 3000\text{ см}^{-1}$. Уширение полосы поглощения гидроксигруппы объясняется образованием димеров кислот, связанных сильными межмолекулярными водородными связями.

Строение углеводородного скелета подтверждается полосами поглощения при 2900 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}_{sp^3}\text{-H}$, полоса перекрыта полосой поглощения OH -группы), $1460, 1380\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания CH_3 - и CH_2 -групп).

Задача 2. Сделайте отнесение полос поглощения в ИК-спектре бензил-ацетата (рис. 12.17).

Сложные эфиры имеют в ИК-спектре интенсивную полосу поглощения, соответствующую валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы (1770 см^{-1} , полоса B), и полосу поглощения, отвечающую валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ эфирной связи (1190 см^{-1} , полоса E).

Бензольное кольцо идентифицируется по полосам поглощения при $3070, 3040\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H аром}}$, полоса A) и 1593 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C аром}}$, полоса B).

Присутствие метильной группы подтверждается полосами поглощения при 1493 см^{-1} ($\delta_{\text{CH}_3}^{\text{ас}}$, полоса Г) и 1360 см^{-1} ($\delta_{\text{CH}_3}^{\text{с}}$, полоса Д).

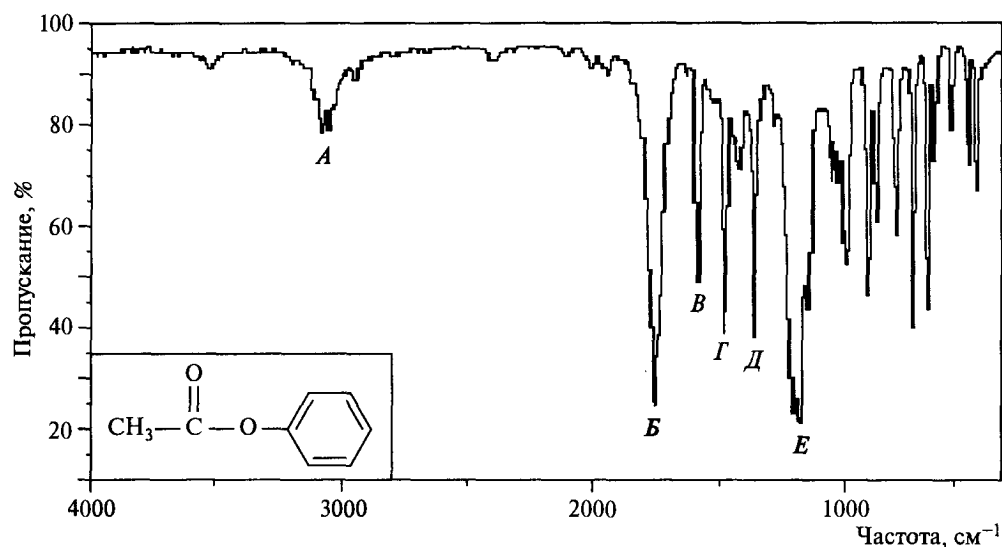
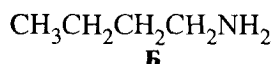


Рис. 12.17. ИК-спектр фенилацетата
(к задаче 2)

Задача 3. Какому из соединений – **А** или **Б** – принадлежит ИК-спектр, изображенный на рис. 12.18?



По положению и интенсивности к поглощению аминогруппы могут быть отнесены две полосы поглощения: полоса при 3400 см^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}^{\text{as}}$) и полоса при 3360 см^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}^{\text{s}}$). Поскольку в спектре присутствуют две полосы (ν^{s} и ν^{as}) колебаний N–H-связей, то амин следует отнести к первичным. Следовательно, приведенный спектр принадлежит бутиламину (**Б**).

Задача 4. Какую структуру имеет соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, ИК-спектр которого показан на рис. 12.19?

В приведенном спектре отсутствует полоса поглощения OH-группы ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) и наблюдается полоса поглощения карбонильной группы при 1715 см^{-1} . Следовательно, соединение может иметь структуру $\text{CH}_3\text{COCCH}_3$ (ацетон) или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (пропаналь). Этот ИК-спектр соответствует ацетону по следующим причинам.

Полоса $\nu_{\text{C=O}}$ 1715 см^{-1} соответствует алифатическому кетону (карбонильная группа алифатических кетонов поглощает в области $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, а алифатических альдегидов – в области $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$).

Полоса валентных колебаний связи C–H альдегидной группы $\nu_{\text{C(O)-H}}$ $2695\text{--}2830\text{ см}^{-1}$ в спектре отсутствует.

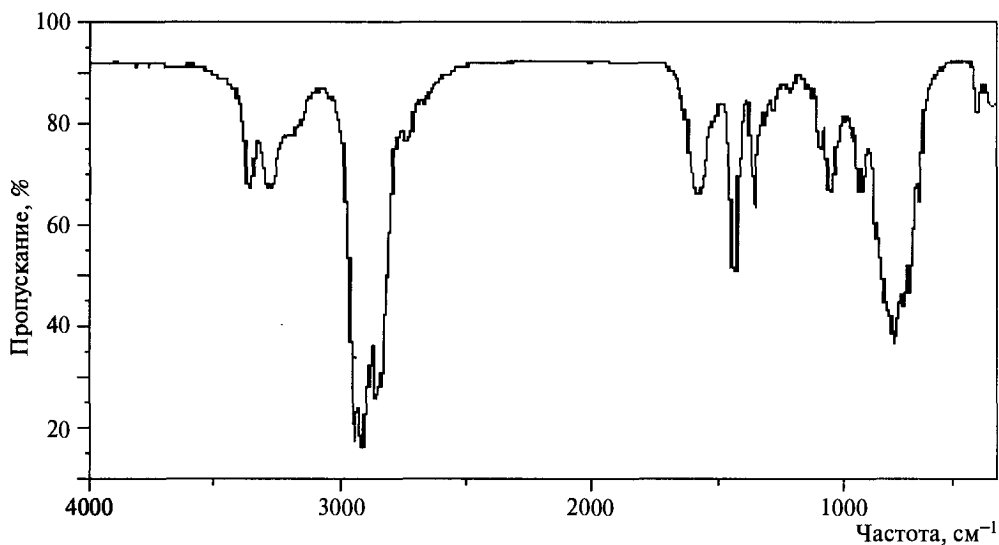


Рис. 12.18. ИК-спектр алифатического амина
(к задаче 3)

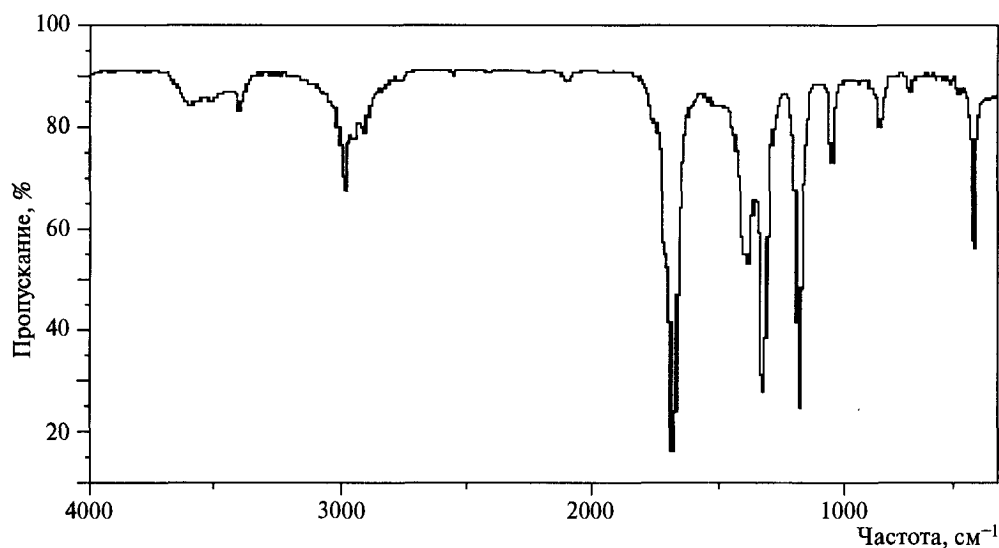


Рис. 12.19. ИК-спектр соединения C_3H_6O
(к задаче 4)

В области колебаний $C_{sp^3}-H$ наблюдаются только две полосы поглощения, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям связей $C-H$ метильной группы.

12.5. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Среди всех используемых в настоящее время методов идентификации органических соединений спектроскопия ЯМР является одним из наиболее информативных методов.

Спектроскопия ЯМР основана на измерении магнитных свойств атомных ядер. Магнитные свойства ядер, в свою очередь, обусловлены тем, что ядра атомов, вращающиеся вокруг собственной оси, имеют момент количества движения, который называется *спином ядра*. Спин характеризуется *ядерным спиновым квантовым числом I* , которое может принимать значения $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ и определяется числом протонов и нейтронов, составляющих ядро.

Спиновое квантовое число как протона, так и нейтрона равно $1/2$, и в зависимости от того, спарены в ядре спины этих частиц или нет, ядро может характеризоваться нулевым или ненулевым числом I . Ядра с четным числом нейтронов и протонов ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$) имеют суммарный спиновый момент $I = 0$. Ядра с нечетным количеством протонов и нейтронов обладают целочисленным спином ядра (например, $I = 1$ для $^{14}_7\text{N}$, ^2_1H). Наиболее пригодными для спектроскопии ЯМР органических соединений являются ядра изотопов с нечетной суммой нейтронов и протонов, имеющие суммарный спин ядра $I = 1/2$: ^1_1H , $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{17}_8\text{O}$.

Во внешнем магнитном поле напряженностью H_0 ядро со спиновым квантовым числом I может принимать $(2I + 1)$ ориентаций, соответствующих $(2I + 1)$ энергетическим уровням.

Ядра атомов со спином $I = 0$ имеют в магнитном поле лишь один $(2 \cdot 0 + 1)$ энергетический уровень. Такие ядра не являются объектами исследования спектроскопии ЯМР.

Ядра водорода (протоны) имеют спиновое число $I = 1/2$. Во внешнем однородном магнитном поле напряженностью H_0 возможны две $(2 \cdot 1/2 + 1)$ ориентации спинов протонов: по направлению поля (ядерный магнитный момент μ параллелен приложенному полю) и против направления поля (ядерный магнитный момент μ антипараллелен приложенному полю), рис. 12.20.

Ориентация по полю энергетически более выгодна. Ей соответствует низший энергетический уровень, на котором будет находиться несколько больше ядер. Разность энергий уровней зависит от величины магнитного момента ядра μ , напряженности магнитного поля H_0 и определяется следующим соотношением:

$$\Delta E = 2\mu H_0.$$

При переходе с нижнего уровня энергии на верхний ядро поглощает энергию

$$\Delta E = h\nu.$$

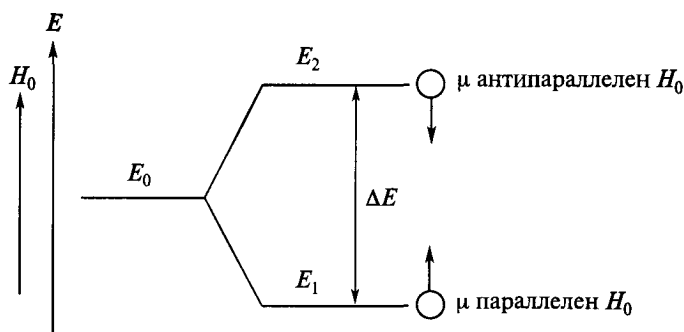


Рис. 12.20. Расщепление энергетических уровней протона в магнитном поле

E_0 – энергия ядер в отсутствие магнитного поля; E_1 – энергия ядер, соответствующая ориентации их магнитных моментов по полю; E_2 – энергия ядер, соответствующая ориентации их магнитных моментов против поля

Из этого следует, что

$$h\nu = 2\mu H_0.$$

Отсюда

$$\nu = 2\mu H_0/h,$$

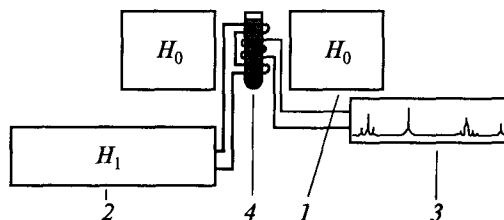
где ν – частота электромагнитного излучения, соответствующая разности энергий уровней.

Если на ядра атомов, находящихся в сильном магнитном поле, воздействовать переменным магнитным полем и изменять его частоту (в радиочастотной области 10–500 МГц), то при определенной частоте магнитного поля ν , отвечающей разности соответствующих энергетических уровней, ядро поглощает энергию и переходит с нижнего энергетического уровня на верхний. На спектрограмме при этом фиксируется пик. Меняя частоту магнитного поля, можно обнаружить резонансные сигналы исследуемых ядер различных типов (например, протонов), входящих в состав молекулы, и таким образом получить спектр ЯМР анализируемого вещества.

12.5.1. Спектроскопия протонного магнитного резонанса

В настоящее время применяют спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P и других, однако наибольшее распространение получила спектроскопия ЯМР на протонах – ^1H ЯМР, или ПМР (протонный магнитный резонанс), который далее рассматривается более подробно.

Рис. 12.21. Блок-схема спектрометра ЯМР



Спектрометр ЯМР состоит из следующих частей (рис. 12.21):

- 1 — сильный магнит, создающий постоянное однородное магнитное поле напряженностью H_0 ;
- 2 — генератор радиочастотного излучения, создающий переменное магнитное поле напряженностью H_1 ;
- 3 — регистратор резонанса;
- 4 — ампула с анализируемым веществом.

Ампулу помещают между полюсами магнита 1 внутри катушки генератора 2 и быстро вращают с целью увеличения однородности поля. Для записи спектра ПМР достаточно примерно 0,4 мл жидкого вещества или раствора твердого или жидкого вещества в подходящем растворителе концентрацией 0,2 моль/л (т. е. 5–10 мг вещества). Применяемый растворитель не должен иметь собственных протонов. Поэтому для записи спектров ПМР используют дейтерированные растворители: CDCl_3 , CD_3COCD_3 , C_6D_6 , D_2O и т. д.

Условия для наблюдения ЯМР и записи спектра, согласно показанным выше соотношениям, могут быть созданы двумя способами:

- 1) изменением частоты ν магнитного поля H_1 при постоянной напряженности поля H_0 ;
- 2) изменением напряженности магнитного поля H_0 при постоянной частоте ν магнитного поля H_1 .

Независимо от способа получения спектра, он всегда представляет собой зависимость интенсивности поглощения радиочастотного излучения от частоты излучателя. В настоящее время для идентификации органических соединений чаще всего применяют спектрометры ЯМР с рабочей частотой от 100 до 600 МГц.

Как правило, спектр ПМР представляет собой набор узких резонансных сигналов, соответствующих отдельным типам протонов.

Основными характеристиками спектра ПМР являются:

- 1) положение сигнала — величина химического сдвига;
- 2) мультиплетность сигнала и константа спин-спиновой взаимодействия;
- 3) интенсивность сигнала.

Химический сдвиг

Протон в реальной органической молекуле окружен электронами, которые под действием поля H_0 сами индуцируют вторичные магнитные поля σH_0 (где σ – константа экранирования). Напряженность поля вблизи конкретного протона молекулы будет поэтому меньше напряженности внешнего поля H_0 , приложенного к ядру, на величину σH_0 , что приводит к изменению частоты магнитного поля, при которой наблюдается резонансный сигнал протона:

$$\nu = 2\mu(H_0 - \sigma H_0)/h.$$

В молекуле органического соединения различные протоны имеют разное электронное окружение. Резонансные сигналы протонов наблюдаются вследствие этого в широком диапазоне частот, что позволяет различать протоны, входящие в молекулу.

Смещение резонансных сигналов протонов в спектре ПМР вследствие различия в их электронном окружении называется **химическим сдвигом**.

Если протоны в молекуле имеют одинаковое электронное окружение, их резонансные сигналы совпадают. Такие протоны называют **химически эквивалентными**.

Определить частоту поглощения изолированного протона практически невозможно. По этой причине для оценки химического сдвига конкретных протонов проводят сравнение их частот поглощения с частотой поглощения протонов *эталонного вещества*, которое добавляют перед записью спектра в ампулу с анализируемым веществом. В качестве такого эталона выбран тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. В его молекуле имеются 12 химически эквивалентных протонов. В ПМР-спектре тетраметилсилана наблюдают одинаковый интенсивный сигнал, химический сдвиг которого условно принят равным нулю.

Химический сдвиг δ выражают в относительных единицах – миллионных долях – и рассчитывают по формуле

$$\delta = (\nu_{\text{обр}} - \nu_{\text{эт}})/\nu_0 \cdot 10^6,$$

где $\nu_{\text{обр}}$ – резонансная частота протона в исследуемом образце; $\nu_{\text{эт}}$ – резонансная частота протонов в эталоне (например, в тетраметилсилане); ν_0 – рабочая частота прибора.

Химический сдвиг δ , выраженный в миллионных долях, не зависит от рабочей частоты спектрометра, что позволяет сравнивать данные, полученные на разных приборах.

Отнесение резонансных сигналов протонов проводят по корреляционным таблицам (табл. 12.6) или диаграммам химических сдвигов (рис. 12.22).

Для большинства органических соединений химические сдвиги протонов находятся в интервале 0–10 м.д. Исключение составляют протоны, связанные водородными связями ($\delta > 10$ м.д.).

Таблица 12.6. Химические сдвиги протонов некоторых групп

Группа	Сдвиг δ , м.д.	Группа	Сдвиг δ , м.д.
Метильные группы CH_3:		Метиленовые группы RCH_2:	
$\text{CH}_3\text{-R}$	0,8–1,3	$\text{R-CH}_2\text{-R}$	1,1–1,5
$\text{CH}_3\text{-CR}_2\text{-OR}$	1,1–1,3	$\text{R-CH}_2\text{-Ar}$	2,5–2,9
$\text{CH}_3\text{-CR=C}<$	1,6–1,9	$\text{R-CH}_2\text{-CO-R}$	2,5–2,9
$\text{CH}_3\text{-Ar}$	2,2–2,5	$\text{R-CH}_2\text{-OH}$	3,2–3,5
$\text{CH}_3\text{-CO-R}$	2,1–2,4	$\text{R-CH}_2\text{-OAr}$	3,9–4,3
$\text{CH}_3\text{-CO-Ar}$	2,4–2,6	$\text{R-CH}_2\text{-O-CO-R}$	3,7–4,1
$\text{CH}_3\text{-CO-OR}$	1,9–2,2	$\text{R-CH}_2\text{Cl}$	3,5–3,7
$\text{CH}_3\text{-CO-OAr}$	2,0–2,5	Метиновые группы R_2CH:	
$\text{CH}_3\text{-N}<$	2,2–2,6	R_3CH	1,4–1,6
$\text{CH}_3\text{-OR}$	3,2–3,5	R_2CHON	3,5–3,8
$\text{CH}_3\text{-OAr}$	3,7–4,0	Ar_2CHON	5,7–5,8
$\text{CH}_3\text{-O-CO-R}$	3,6–3,9	Другие группы:	
Невасыщенные группы:		RCOOH	10–12
$\text{RCH=C}<$	5,0–5,7	ROH	0,5–4,5
Ar-H	6,0–7,5	ArOH	4,5–9,0
R-CHO	9,4–10,4	ArNH_2	3,5–6,0
$\text{R-C}\equiv\text{C-H}$	2,5	RNH-	5,0–8,5

На рис. 12.23 приведен спектр ПМР уксусной кислоты. Сигнал с химическим сдвигом 0 м.д. обусловлен протонами тетраметилсилана (ТМС), применяемого как внутренний стандарт. В спектре видны два сигнала с химическими сдвигами δ 2,0 и δ 11,5 м.д., соответствующие протонам двух типов. Сравнивая эти значения δ с данными корреляционной диаграммы (рис. 12.22), сигнал 2,0 м.д. следует отнести к протонам метильной группы, а сигнал 11,5 м.д. – к протону карбоксильной группы.

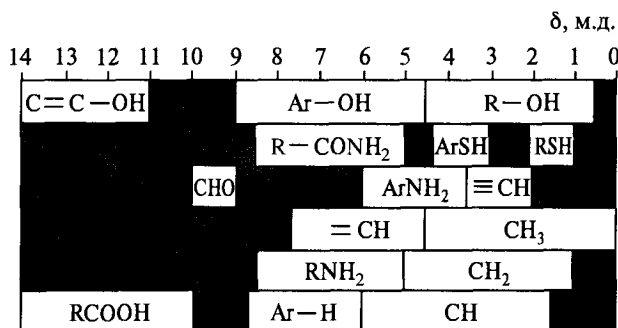


Рис. 12.22. Химические сдвиги протонов различных типов

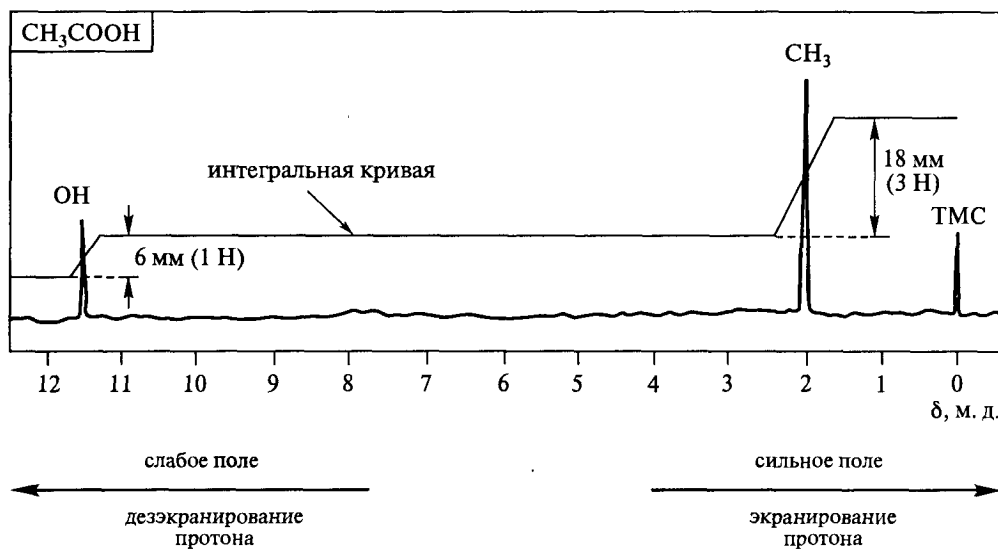
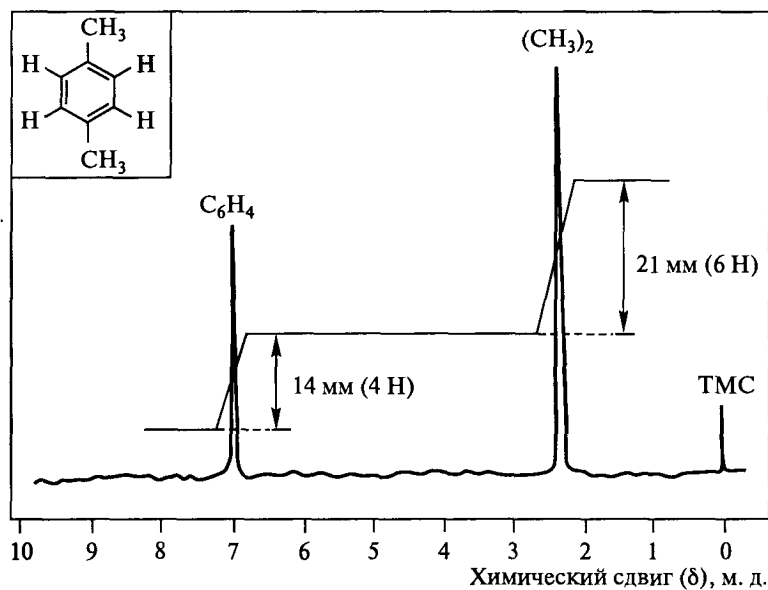


Рис. 12.23. Спектр ПМР уксусной кислоты

Сигналы протонов различаются по интенсивности, которая прямо пропорциональна количеству протонов, участвующих в резонансе на данной частоте. Интенсивность сигнала оценивают по его площади.

Рис. 12.24. Спектр ПМР *p*-ксилола

С этой целью спектрометр вычерчивает интегральную кривую, в которой площадь сигналов преобразована в линейные отрезки. Интегральная кривая в области каждого сигнала делает подъем («ступеньку») на высоту, пропорциональную площади соответствующего сигнала.

В спектре ПМР уксусной кислоты (см. рис. 12.23) соотношение высот «ступенек» интегральной кривой в области 2,0 м.д. и 11,5 м.д. составляет 3:1, что указывает на соотношение атомов водорода в молекуле уксусной кислоты (три эквивалентных протона метильной группы и один протон карбоксильной группы).

На рис. 12.24 приведен спектр ПМР *n*-килола. Шесть эквивалентных протонов метильных групп *n*-килола дают одиночный сигнал 2,3 м.д. Химический сдвиг четырех эквивалентных арильных протонов наблюдается при 7,0 м.д. Относительная интенсивность сигналов (3:2) соответствует соотношению 6:4 метильных и арильных протонов.

Таким образом, количество сигналов в спектре ПМР показывает, сколько типов протонов имеется в молекуле, химический сдвиг указывает на тип протонов (алифатические, ароматические и т. д.), а интегральная интенсивность сигналов прямо пропорциональна числу протонов данного типа в молекуле.

Химический сдвиг и структура молекулы

Соседние группы и атомы оказывают существенное влияние на значения химических сдвигов протонов, поскольку величина химического сдвига протона зависит от:

- 1) электронной плотности вокруг протона;
- 2) вторичных магнитных полей, возникающих у соседних атомов.

Электронная плотность у протона определяется, в свою очередь, индуктивными эффектами соседних групп и атомов. Электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность вокруг протона (увеличивается экранирование электронами внешнего магнитного поля H_0), что приводит к сдвигу сигнала в сильное поле. Электроноакцепторные заместители действуют противоположным образом. Об этом свидетельствуют данные зависимости химических сдвигов протонов в ПМР-спектрах CH_3X от электроотрицательности заместителя X.

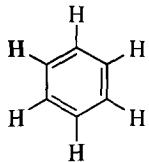
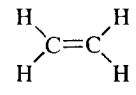
Заместитель X	F	ОН	NH ₂	Br	I	SH	H
Электроотрицательность	4,0	3,5	3,0	2,8	2,5	2,5	2,1
<div style="text-align: center;"> Электроотрицательность уменьшается Экранирование увеличивается </div>							
	→						
Химический сдвиг, м.д. (в спектре ПМР CH_3X)	4,3	3,4	2,5	2,7	2,2	2,1	0,23
<div style="text-align: center;"> Сигнал смещается в сильное поле </div>							
	→						

Если вблизи данного протона имеется несколько заместителей, то их влияние на величину химического сдвига, как правило, аддитивно.

Соединение	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
Химический сдвиг, м.д.	3,05	5,30	7,25

На экранирование протона влияют также и вторичные магнитные поля π -электронных систем. Вследствие этого протоны в π -электронных системах экранированы в значительно меньшей степени, чем протоны в алканах.

Это объясняется тем, что под воздействием внешнего магнитного поля H_0 в бензольном кольце, расположенном перпендикулярно H_0 , возникают кольцевые токи π -электронов, которые индуцируют вторичное магнитное поле.

Соединение			CH_3-CH_3
Химический сдвиг, м.д.	7,3	5,3	0,9

В плоскости кольца направления силовых линий обоих полей совпадают (рис. 12.25). При этом внешнее поле усиливается, для достижения резонанса оказывается достаточным более слабое поле H_0 , вследствие чего резонансный сигнал лежит в более слабом поле (7,3 м.д.).

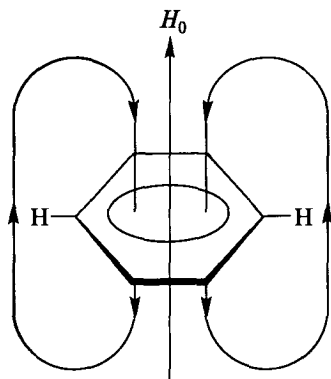


Рис. 12.25. Вторичное магнитное поле кольцевого тока бензола

Над и под плоскостью кольца силовые линии вторичного магнитного поля направлены против внешнего поля H_0 . Любой протон, попадающий в эту зону, будет дополнительно экранироваться и давать сигналы в более сильном поле. На рис. 12.26 представлены конусы магнитной анизотропии (зависимости магнитных свойств от направления) различных π -электронных систем: sp^2 -системы (рис. 12.26,а) для алкенов, ароматических систем,

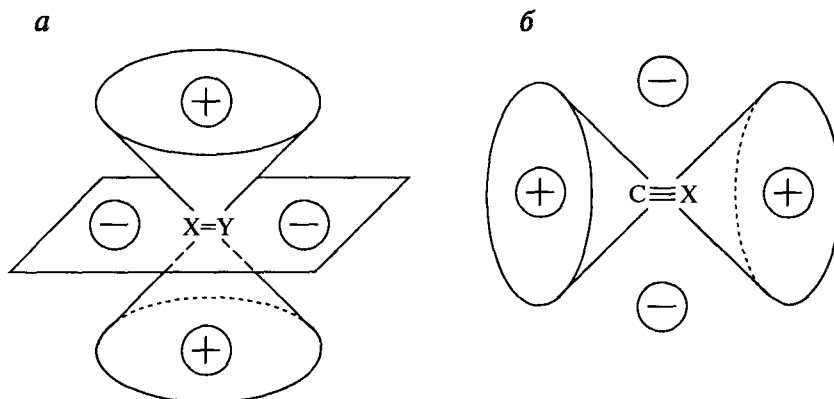


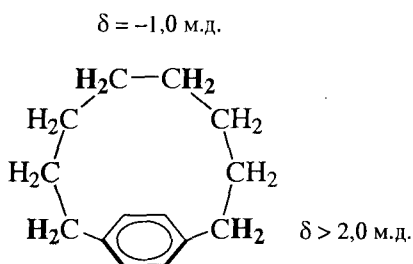
Рис. 12.26. Конусы магнитной анизотропии π -электронных систем

а) sp^2 -системы $X=Y$, б) sp -системы $C\equiv X$

карбонильных соединений; sp -системы (рис. 12.26,б) для соединений с тройными $C\equiv C$ -связями, нитрилов.

В области экранирования (со знаком «плюс») наблюдается сдвиг сигнала протона в более сильное поле, в области дезэкранирования (со знаком «минус») – в более слабое поле.

Например, в спектре ПМР соединения



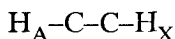
химический сдвиг протонов метиленовых групп, лежащих в области экранирования ароматической π -системой, оказывается отрицательной величиной ($-1,0$ м.д.), тогда как протоны метиленовых групп, лежащих в области дезэкранирования, имеют химические сдвиги $\delta > 2,0$ м.д.

Спин-спиновое взаимодействие

Резонансные сигналы протонов в спектрах ПМР уксусной кислоты (рис. 12.23) и n -ксилола (рис. 12.24) состоят из одиночных сигналов химически эквивалентных протонов. Такие сигналы называют **синглетами**. Спектры ПМР, состоящие только из синглетов, характерны для соединений, содержащих химически эквивалентные атомы водорода (бензол, дихлорметан,

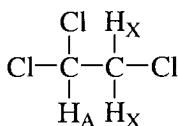
хлороформ и т. д.) или атомы водорода, удаленные друг от друга (уксусная кислота, *n*-ксилол). В тех случаях, когда атомы водорода разделены двумя химическими связями H–C–H или тремя химическими связями H–C–C–H, между ними имеет место **спин-спиновое взаимодействие**.

Например, в системе AX



при взаимодействии двух протонов с сильно различающимися химическими сдвигами протон X со своим магнитным моментом, ориентированным по полю H_0 или против него, влияет на внешнее магнитное поле H_0 , что ведет к усилению или ослаблению локального магнитного поля у протона A. Поскольку оба состояния (с ориентацией магнитного момента протона X по полю H_0 или против него) равновероятны, то сигнал протона A должен наблюдаться в виде двух сигналов (**дублет**) одинаковой интенсивности. Аналогичные рассуждения относятся и к протону X. Таким образом, спектр ПМР системы AX представляет собой два дублета, положение которых определяется химическими сдвигами протонов A и X (рис. 12.27). Расстояние между компонентами в обоих дублетах одинаково и равно **константе спин-спинового взаимодействия** J_{AX} . Константа спин-спинового взаимодействия не зависит от напряженности внешнего магнитного поля и измеряется в единицах частоты – герцах.

Более сложное расщепление сигналов протонов наблюдается в спектре ПМР 1,1,2-трихлорэтана (система AX_2).



Сигнал двух эквивалентных ядер H_X является дублетом вследствие спин-спинового взаимодействия с ядром H_A , но интенсивность дублета удвоена. Спины двух ядер H_X могут сочетаться по-разному, создавая различное локальное магнитное поле у ядра H_A .

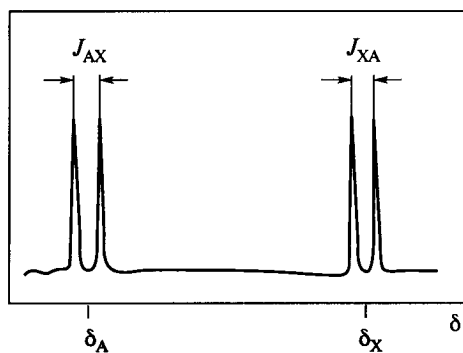


Рис. 12.27. Спектр ПМР системы AX

Спин H_{X_1}	Спин H_{X_2}	Суммарный спин	Доля молекул, %
+1/2	+1/2	+1	25
+1/2	-1/2	0	50
-1/2	+1/2		
-1/2	-1/2	-1	25

В результате сигнал ядра H_A представляет собой **триплет** с соотношением интенсивностей 1:2:1 и находится в более слабом поле, так как группа CH_A связана с двумя электроотрицательными атомами хлора.

На рис. 12.28 приведен спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана, в котором триплет 5,7 м.д. соответствует протону CH -группы, а дублет 3,8 м.д. – протонам CH_2 -группы. Относительная интенсивность 1:2 подтверждает отнесение сигналов.

В общем случае число линий (мультиплетность) в сигнале эквивалентных протонов равна числу соседних атомов водорода плюс единица, т. е. $n + 1$.

Линии мультиплета располагаются симметрично относительно его центра, положение которого соответствует химическому сдвигу сигнала протонов данной группы. Расстояния между линиями мультиплета одинаковы и равны величине константы спин-спинового взаимодействия J .

Относительные интенсивности линий в мультиплете определяются коэффициентами разложения бинома $(a + b)^n$ или с помощью треугольника Паскаля.

Число соседних ядер (n)	Число линий в сигнале ($n + 1$)	Наблюдаемая интенсивность линий	Вид сигнала
1	2	1:1	Дублет
2	3	1:2:1	Триплет
3	4	1:3:3:1	Квадруплет
4	5	1:4:6:4:1	Квинтет
5	6	1:5:10:10:5:1	Секстет
6	7	1:6:15:20:15:6:1	Септет

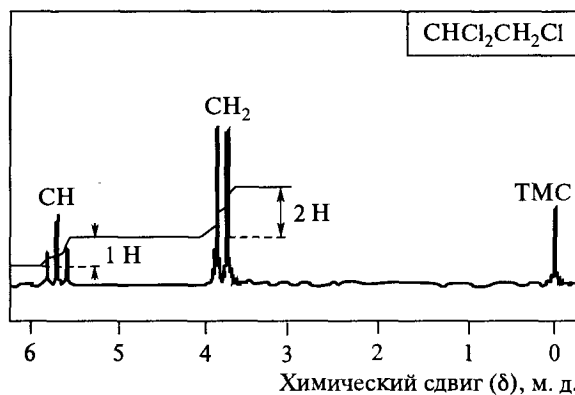


Рис. 12.28. Спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана

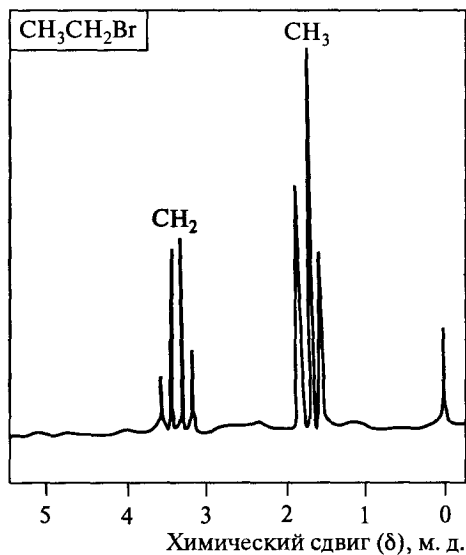


Рис. 12.29. Спектр ПМР бромэтана

На рис. 12.29 приведен спектр ПМР бромэтана BrCH_2CH_3 (система A_2X_3). В спектре видны две группы сигналов: триплет 1,7 м.д. и квадруплет 3,4 м.д. Сравнивая значения δ с данными табл. 12.6, можно предположить, что сигнал 1,7 м.д. относится к группе CH_3 , а сигнал в более слабом поле 3,4 м.д. – к группе CH_2 , связанной с электроотрицательным атомом брома.

Спин-спиновое расщепление сигналов соответствует этому отнесению: квадруплет за счет расщепления сигнала CH_2 -группы на соседней CH_3 -группе ($3 + 1$) и триплет за счет расщепления сигнала CH_3 -группы на соседней CH_2 -группе ($2 + 1$).

Если расщепление сигнала протона вызвано спин-спиновым взаимодействием с двумя или более группами неэквивалентных протонов, мультиплетность сигнала определяется произведением мультиплетностей, обусловленных каждой из этих групп в отдельности $(n + 1)(m + 1)$.

Если константы спин-спинового взаимодействия этих протонов одинаковы, то мультиплетность этого сигнала равна $(n + m + 1)$.

В молекуле 1-нитропропана имеются три группы неэквивалентных протонов (а–в), каждой из которой в спектре ПМР соответствует сигнал (рис. 12.30). Группа CH_2 (а) связана с электроакцепторной нитрогруппой. Ее сигнал 4,38 м.д. наблюдается в наиболее слабом поле в виде триплета ($2 + 1$) за счет расщепления на соседней группе CH_2 (б). Индуктивный эффект затухает по цепи, так что меньше всего электроакцепторное влияние нитрогруппы сказывается на группе CH_3 (в). Сигнал протонов метильной группы 1,03 м.д. наблюдается поэтому в наиболее сильном поле в виде триплета ($2 + 1$) за счет расщепления на соседней CH_2 (б)-группе. Между сигналами CH_2 (а)-группы и CH_3 (в)-группы соответственно электроакцепторному влиянию NO_2 -группы наблюдается сигнал 2,1 м.д. CH_2 (б)-груп-

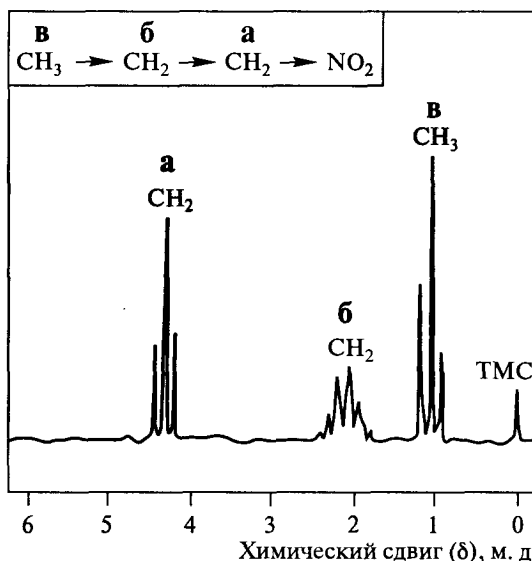


Рис. 12.30. Спектр ПМР 1-нитропропана

пы. За счет соседней $\text{CH}_2(\text{a})$ -группы сигнал $\text{CH}_2(\text{b})$ -группы расщеплен на триплет ($2 + 1$), а за счет $\text{CH}_3(\text{v})$ -группы – на квадруплет ($3 + 1$). Мультиплетность сигнала $\text{CH}_2(\text{b})$ равна произведению мультиплетностей $(2 + 1) \cdot (3 + 1) = 12$. Однако из-за близких значений констант спин-спинового взаимодействия J_{ab} и J_{vb} и недостаточной разрешающей способности спектрометра ЯМР мультиплет 2,1 м.д., который должен был содержать 12 линий, проявляется, как правило, в виде секстета ($3 + 2 + 1$).


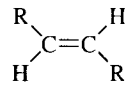
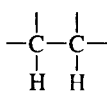
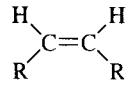
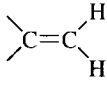
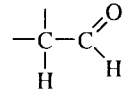
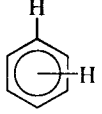
Обратите внимание! Расщепление сигнала ПМР наблюдается только при взаимодействии химически неэквивалентных атомов водорода. Например, в спектре ПМР тетрахлорэтана $\text{CHCl}_2\text{--CHCl}_2$ расщепление сигнала не наблюдается. Ввиду эквивалентности обоих атомов водорода их сигнал представляет собой синглет.

Изложенные выше закономерности спин-спинового взаимодействия проявляются только в том случае, если разность химических сдвигов взаимодействующих протонов, выраженная в герцах, более чем в 6 раз превышает константу их спин-спинового взаимодействия:

$$(\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{X}})/J_{\text{AX}} > 6.$$

Константа спин-спинового взаимодействия может принимать значения от 0 до 20 Гц в зависимости от магнитных свойств взаимодействующих протонов, расстояния между взаимодействующими протонами и геометрии молекулы (*цис*-, *транс*-, экваториальные, аксиальные протоны).

Ниже приведены значения констант J для взаимодействующих протонов различных типов.

Тип протонов	J , Гц	Тип протонов	J , Гц
	12–15		12–16
	2–9		6–8
	0–3,5		1–3
	7–10 0–3 0–1	(орто-положение) (мета-положение) (пара-положение)	

Как следует из указанных данных, значение J позволяет определить конфигурацию молекулы (Z или E), взаимное расположение атомов водорода в ароматическом ядре и ряд других структурных свойств молекулы.

12.5.2. Применение метода ПМР-спектроскопии для целей идентификации

Интерпретацию спектра ПМР начинают с определения положения нуля шкалы (сигнал ТМС) и масштаба спектра (Гц/мм или м.д./мм). Интерпретация спектра ПМР включает следующие этапы.

1. По количеству сигналов в спектре ПМР определяют количество типов протонов, содержащихся в молекуле исследуемого вещества.

2. По интегральным интенсивностям сигналов определяют число протонов каждого типа.

3. По центрам синглетов и мультиплетов определяют значения химических сдвигов. Сравнивая значения δ с данными корреляционных таблиц или диаграмм, определяют типы протонов.

4. По полученным данным проводят отнесение сигналов спектра ПМР. При этом имеют в виду, что синглетам соответствуют протоны групп CH_3CO , CH_3O , CH_3COO , CH_3OSO и т. п., а мультиплетам из n линий соответствует число протонов у соседнего атома, равное $n - 1$.

5. По значениям констант спин-спинового взаимодействия, определяют особенности расположения протонов в пространстве.

Далее показаны примеры решения задач по установлению строения органических соединений на основе спектров ПМР.

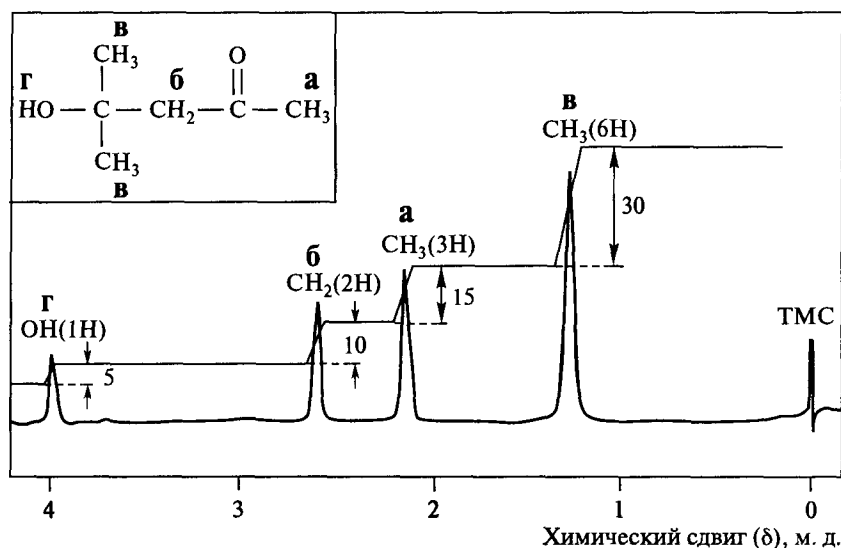


Рис. 12.31. Спектр ПМР 4-метил-4-пентанол-2-она
(к задаче 1)

Задача 1. Сделайте отнесение сигналов в спектре ПМР 4-метил-4-пентанол-2-она (рис. 12.31).

В соединении имеются неэквивалентные протоны четырех типов. Обозначим их буквами: **а** – три протона ацетильной группы, **б** – два протона метиленовой группы, **в** – шесть протонов двух эквивалентных метильных групп, **г** – протон гидроксигруппы.

Находим в табл. 12.6 химические сдвиги этих протонов (δ , м.д.):

1) 2,1–2,4; 2) 2,5–2,9; 3) 1,1–1,3; 4) 0,5–4,5.

Таким образом, сигналы в спектре ПМР (см. рис. 12.31) можно отнести следующим образом (δ , м.д.): **а** – 2,15; **б** – 2,6; **в** – 1,3; **г** – 4,0.

Это отнесение сигналов подтверждается анализом интегральной кривой. Подъем интегральной кривой на 5 мм в области сигнала протона гидроксигруппы (δ 4,0 м.д.) соответствует одному протону (1H). Разделив на 5 мм соответствующий подъем интегральной кривой каждого сигнала, получаем число протонов каждого типа:

г б а в г б а в

$$5/5 : 10/5 : 15/5 : 30/5 = 1 : 2 : 3 : 6.$$

Действительно, в приведенном выше соединении один протон (**г**) принадлежит гидроксигруппе, два протона (**б**) – метиленовой группе, три протона (**а**) находятся у атома углерода рядом с карбонильной группой и шесть протонов (**в**) – в составе двух метильных групп.

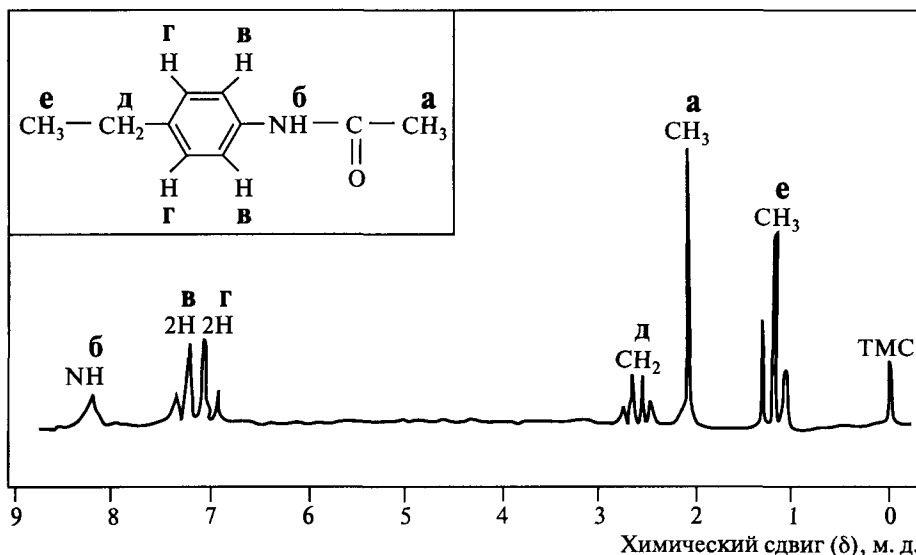


Рис. 12.32. Спектр ПМР N-*n*-этилфенилацетамида
(к задаче 2)

Задача 2. Сделайте отнесение сигналов спектра ПМР N-*n*-этилфенилацетамида (рис. 12.32).

В соединении имеются протоны шести типов **а–е**. По табл. 12.6 находим типы протонов, отвечающие наблюдаемым в спектре химическим сдвигам (δ , м.д.): 1) 2,1–2,4; 2) 5,0–8,5; 3,4) 6,0–7,5; 5) 2,5–2,9; 6) 0,8–1,3.

Относим сигналы протонов в спектре ПМР:

а – 2,1 м.д. (синглет, CH_3);

б – 8,2 м.д. (уширенный синглет, NH);

в – 7,3 м.д. (два протона ароматического кольца, дублет за счет взаимодействия с протонами **г** ароматического кольца);

г – 7,0 м.д. (два протона ароматического кольца, дублет за счет взаимодействия с протонами **в** кольца; сигналы протонов ароматического кольца *пара*-замещенных бензола представляют собой два дублета);

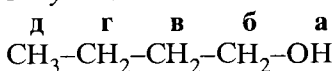
д – 2,6 м.д. [два протона метиленовой группы CH_2 , квадруплет (3 + 1) за счет взаимодействия с тремя протонами **е** метильной группы];

е – 1,2 м.д. [три протона метильной группы CH_3 , триплет (2 + 1) за счет спин-спинового взаимодействия с двумя протонами метиленовой группы].

Задача 3. Установите строение соединения $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ по его спектру ПМР (рис. 12.33).

Рассмотрим возможные изомеры соединения $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

1-Бутанол



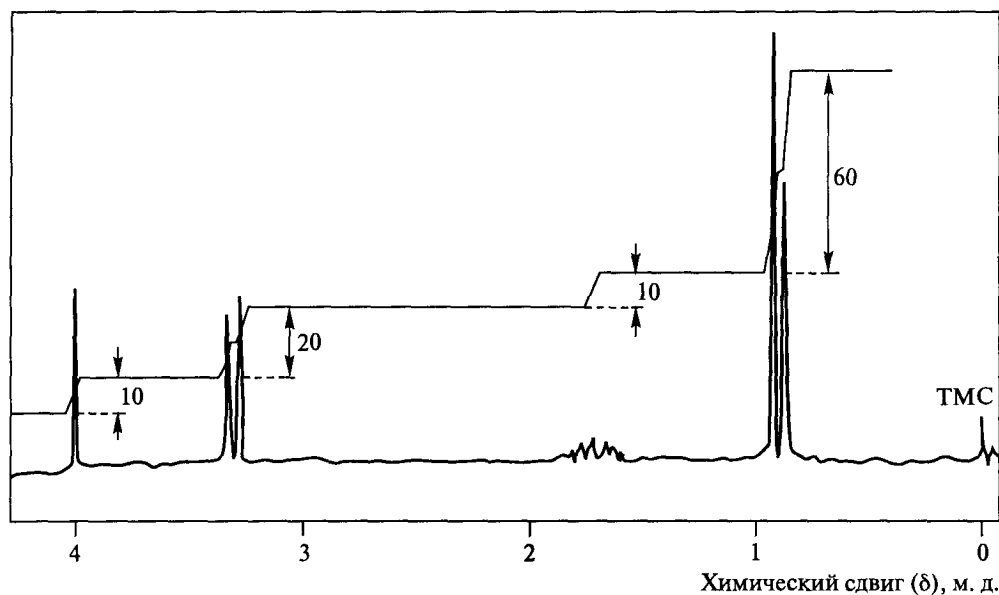
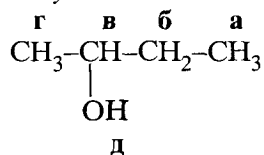


Рис. 12.33. Спектр ПМР соединения C_4H_9OH
(к задаче 3)

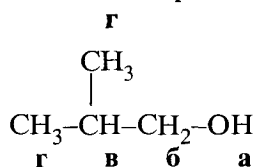
содержит протоны пяти типов а–д. В ПМР-спектре должно быть пять групп сигналов: два мультиплета (в и г), два триплета (б и д), один синглет (а).

2-Бутанол



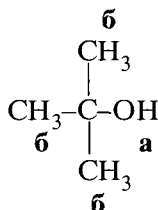
содержит протоны пяти типов а–д. В спектре ПМР должно быть пять групп сигналов: два мультиплета (б и в), один триплет (а), один дублет (г), один синглет (д).

2-Метил-1-пропанол



содержит протоны четырех типов а–г. В спектре ПМР должно быть четыре группы сигналов: один мультиплет (в), два дублета (б и г), один синглет (а).

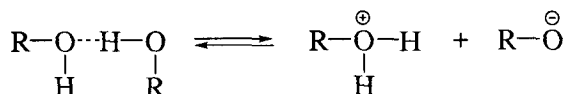
2-Метил-2-пропанол



содержит протоны двух типов (а, в). В спектре ПМР должно быть два синглета (а и б).

В спектре ПМР, показанном на рис. 12.33, наблюдаются четыре группы сигналов: мультиплет при 1,7 м.д., два дублета при 0,9 и 3,3 м.д. и синглет при 4,0 м.д., которые соответствуют протонам четырех типов. Приведенный спектр принадлежит, таким образом, 2-метил-1-пропанолу. Выбор структуры подтверждается измерением интегральной интенсивности сигналов. Подъем интегральной кривой протона гидроксигруппы (1H) соответствует одному протону (1H), дублет 3,3 м.д. соответствует двум протонам метиленовой группы (2H), мультиплет 1,7 м.д. – метиновому протону (1H), дублет 0,9 м.д. – шести протонам двух метильных групп (6H).

Сигнал протона гидроксигруппы в спектре ПМР представляет собой синглет, что свидетельствует об отсутствии спин-спинового взаимодействия протона гидроксигруппы с протонами метиленовой группы. Появление сигнала протона гидроксигруппы в виде уширенного синглета объясняется быстрыми обменными процессами в соответствии с равновесием:



Присутствие следов сильной кислоты или основания значительно увеличивает скорость обмена. Протон связан с кислородом в течение очень малого времени, недостаточного для спин-спинового взаимодействия с протонами соседней группы R.

Аналогично сигналы протонов OH и NH в фенолах и аминах проявляются в спектрах ПМР в виде синглетов. Только в очень чистых образцах спиртов, фенолов и аминов, не содержащих кислот и оснований, скорость обменных процессов уменьшается, вследствие чего наблюдается спин-спиновое взаимодействие протонов гидрокси- и аминогрупп с протонами соседних групп, что подтверждается появлением в ПМР-спектре расщепленных сигналов протонов спиртов, фенолов, аминов.

Задача 4. Определите строение соединения C_9H_{12} по спектру ПМР, приведенному на рис. 12.34.

В спектре ПМР присутствуют дублет при 1,25 м.д., септет при 2,90 м.д., синглет при 7,25 м.д., что соответствует протонам трех типов в соединении

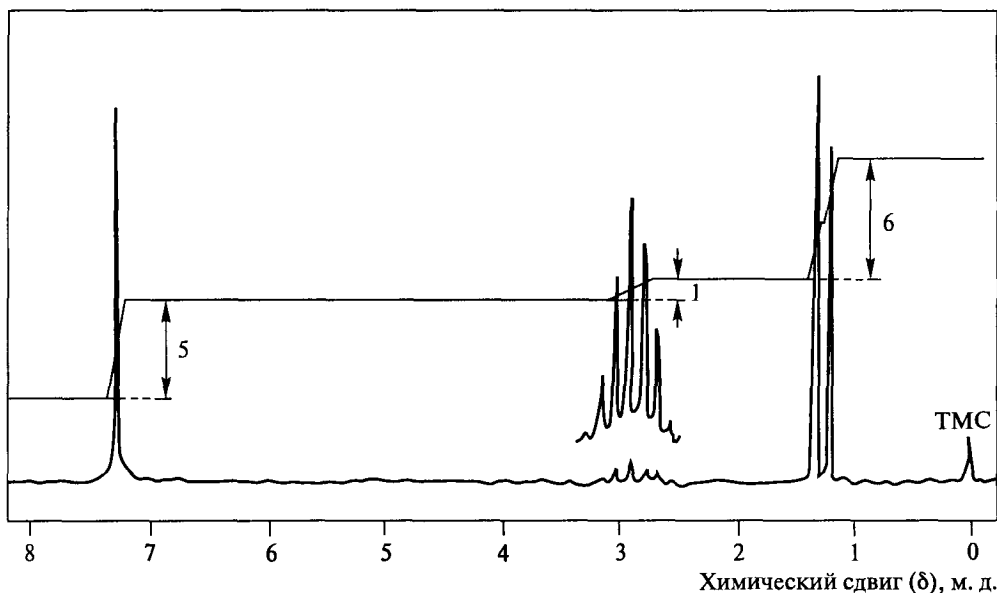


Рис. 12.34. Спектр ПМР соединения C_9H_{12}
(к задаче 4)

C_9H_{12} . Соотношение интенсивностей 5:1:6 отвечает сумме протонов 12. Следовательно, синглет 7,25 м.д. соответствует 5H, септет 2,90 м.д. – 1H, дублет 1,25 м.д. – 6H.

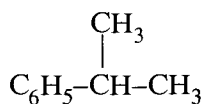
Септет указывает на шесть ($7 - 1$) атомов водорода у соседних атомов, дублет – на один ($2 - 1$) атом водорода. Сравнивая значения δ с данными диаграммы (см. рис. 12.22), можно отнести сигналы следующим образом:

$\delta = 7,25$ м.д. (синглет) ароматический (5H) C_6H_5 ,

$\delta = 2,90$ м.д. (септет) метиновый (1H) CH ,

$\delta = 1,25$ м.д. (дублет) метильный (6H) $2CH_3$.

Следовательно, на рис. 12.34 приведен ПМР-спектр кумола (изопропил-бензол)



Несмотря на то, что пять ароматических протонов неэквивалентны, из-за близких значений химических сдвигов они дают одиночный сигнал 7,25 м.д. в области слабого поля по причине вторичного магнитного поля в бензольном кольце (см. рис. 12.25). Наличие в спектре дублета и септета относительной интенсивности 6:1 характерно для изопропильной группы.

12.5.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C

Спектры ПМР дают информацию об углеродных атомах молекулы косвенным образом, а именно через значения химических сдвигов и характер расщепления сигналов протонов.

Вместе с тем, как уже выше было отмечено, для целей идентификации органических соединений в последние годы с успехом применяется спектроскопия ЯМР на ядрах ^{13}C . Преимущество спектроскопии ^{13}C ЯМР состоит в том, что она измеряет химические сдвиги атомов углерода и тем самым дает прямую информацию об углеродном скелете молекулы.

Спектры ^{13}C ЯМР регистрируют на значительно более совершенных спектрометрах, поскольку содержание изотопа ^{13}C , имеющего ненулевой ядерный магнитный момент и обеспечивающего сигнал в спектре, составляет лишь 1,1% от изотопа ^{12}C , имеющего нулевой ядерный магнитный момент и неактивного в методе ЯМР. Такие более совершенные спектрометры ЯМР снабжены средствами для накопления слабых сигналов. В этом случае, однако, продолжительность получения стандартного спектра может составлять от нескольких часов до нескольких суток. При этом возрастает и масса образца, требуемого для получения стандартного спектра ^{13}C ЯМР.

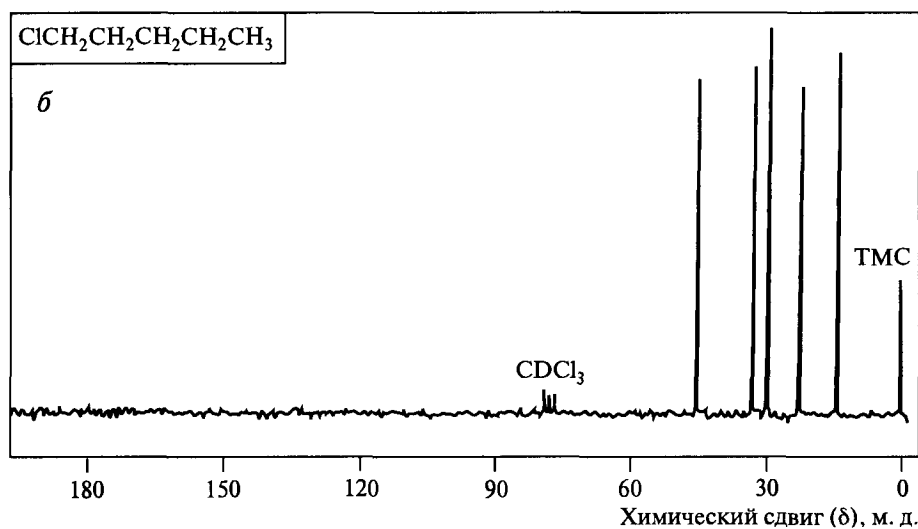
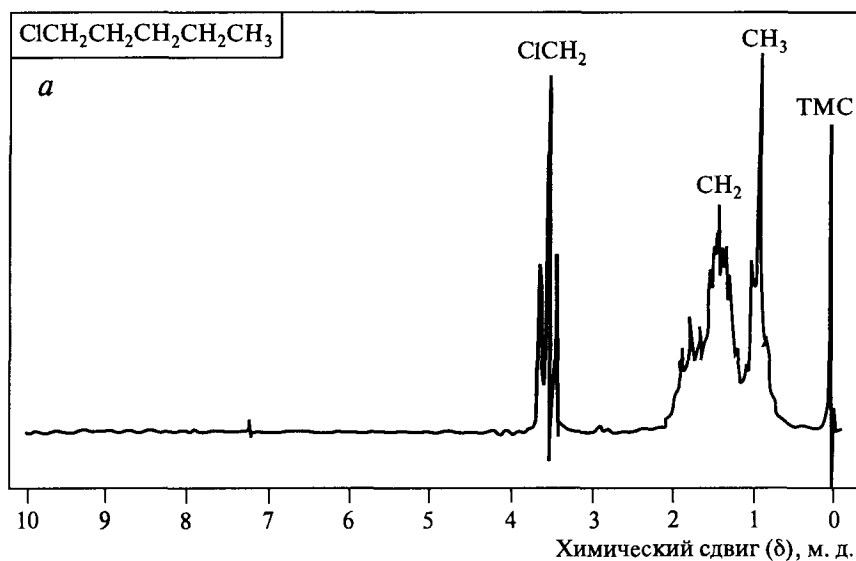
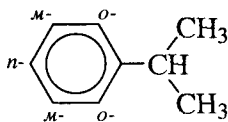
Наиболее совершенные ЯМР-спектрометры снабжены преобразователями Фурье, что существенно упрощает регистрацию спектров ^{13}C ЯМР.

Информативность спектров ^{13}C ЯМР для целей идентификации органических соединений иллюстрируют следующие примеры.

На рис. 12.35 показаны спектры ^1H и ^{13}C ЯМР 1-хлорпентана. По внешнему виду спектр ^{13}C ЯМР заметно отличается от спектра ПМР. В отличие от спектра ПМР сигналы в спектре ^{13}C ЯМР представляют собой одиночные линии. Отсутствие расщепления сигналов углерода на соседних протонах достигается применением достаточно сильного магнитного поля (не ниже 250 МГц). В таких условиях записи спектра ядра протонов постоянно возбуждены и не могут резонировать с энергетическими переходами углеродных ядер. Число линий в спектре соответствует числу неэквивалентных атомов углерода в молекуле. В спектре 1-хлорпентана число таких неэквивалентных атомов равно пяти, вследствие чего и в спектре ^{13}C ЯМР имеется пять одиночных линий.


Следует обратить внимание на хорошее разрешение сигналов в спектре ^{13}C ЯМР. Его сигналы перекрывают обычно 30 м.д., в то время как расщепленные сигналы спектра ПМР перекрывают область лишь 3 м.д..

Таким образом, подсчет числа неэквивалентных атомов углерода в молекуле прямо определяет число сигналов в спектре ^{13}C ЯМР. Для примера ниже приведена оценка числа линий в спектре ^{13}C ЯМР изопропилбензола.

Рис. 12.35. Спектры ^1H (*a*) и ^{13}C (*б*) ЯМР 1-хлорпентана

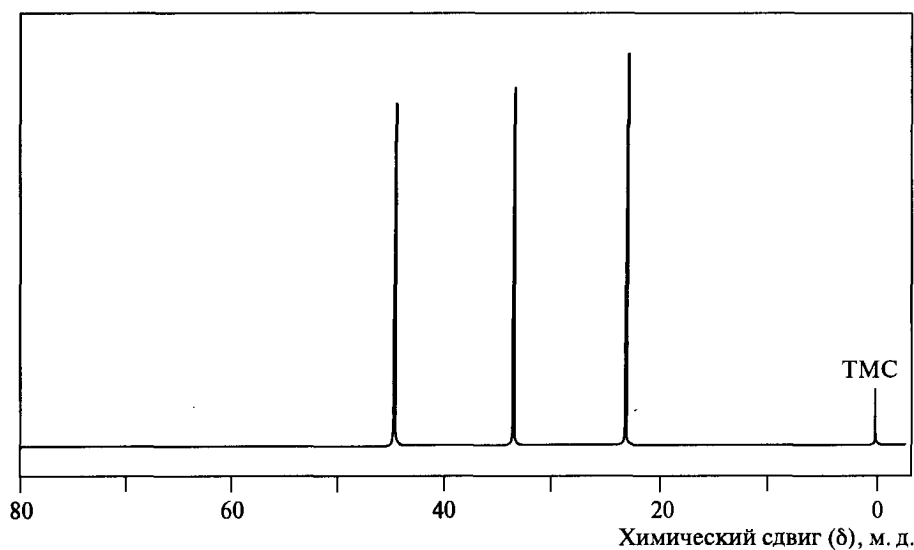
Молекула этого углеводорода содержит шесть неэквивалентных углеродных атомов, вследствие чего в спектре ^{13}C ЯМР следует ожидать появления шести линий, что и наблюдается в спектре.

Таблица 12.7. Значения химических сдвигов некоторых углеродных атомов.

Тип атома углерода	Химический сдвиг δ , м.д.	Тип атома углерода	Химический сдвиг δ , м.д.
RCH_3	0–35	>C=C<	100–150
R_2CH_2	15–40		110–175
RCH_2Br	20–40	>C=O	190–220
R_3CH	25–50		
RCH_2Cl	25–50		
RCH_2NH_2	35–50		
RCH_2OH	50–65		
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	65–90		

Химические сдвиги в спектрах ^{13}C ЯМР измеряют относительно положения сигнала атомов углерода в спектре тетраметилсилана. В табл. 12.7 приведены значения химических сдвигов некоторых углеродных атомов.

Высокая информативность спектров ^{13}C ЯМР для идентификации сложных органических соединений иллюстрируется ниже сравнением спектров

Рис. 12.36. Спектр ^{13}C ЯМР 1-цис,3-цис,5-триметилциклогексана

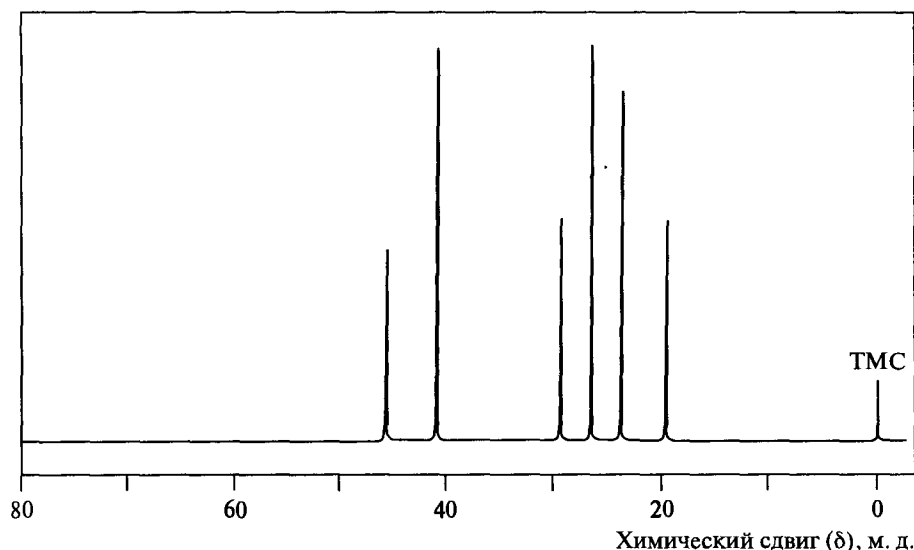
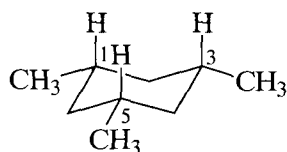
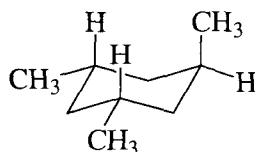


Рис. 12.37. Спектр ^{13}C ЯМР 1-*цис*,3-*транс*,5-триметилциклогексана

двух диастереомерных 1,3,5-триметилциклогексанов.



1-*цис*,3-*цис*,5-триметил-
циклогексан



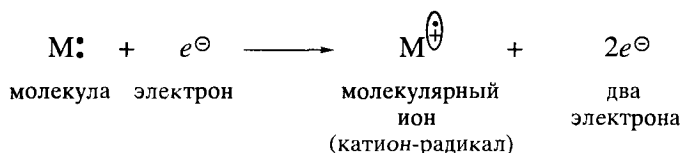
1-*цис*,3-*транс*,5-триметил-
циклогексан

На рис. 12.36 и 12.37 показаны их спектры ^{13}C ЯМР. Только три одиночные линии наблюдаются в спектре 1-*цис*,3-*цис*,5-триметилциклогексана (рис. 12.36). В то же время спектр 1-*цис*,3-*транс*,5-триметилциклогексана, имеющего более низкую симметрию (рис. 12.37), содержит шесть линий.

12.6. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Рассмотренные выше методы спектроскопии (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия) основаны на избирательном поглощении веществом электромагнитного излучения. Молекула вещества при записи указанных спектров не разрушается. В отличие от этих спектроскопических методов масс-спектрометрия основана на разрушении молекулы под действием электронного удара и регистрации масс полученных осколков.

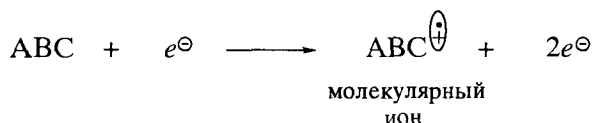
При бомбардировке молекулы органического соединения электронами с энергией, несколько большей, чем значение первого потенциала ионизации вещества (~ 10 эВ), происходит отрыв электрона от молекулы.



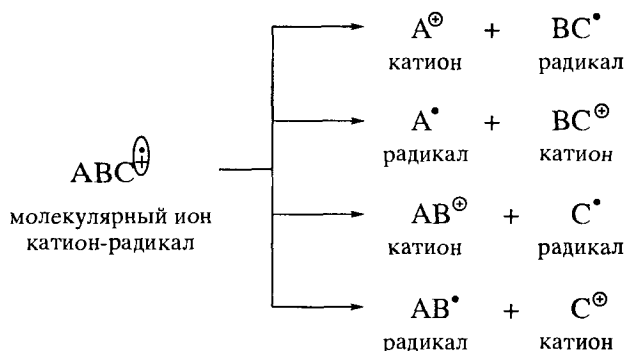
Этот процесс называют **ионизацией**, а образующийся ион M^{\oplus} – **молекулярным ионом**. Молекулярный ион является катион-радикалом, положительно заряжен и имеет нечетное количество электронов. (Сравните с образованием молекулярных катион-радикалов в методе ФЭС, разд. 1.10.1.) Масса молекулярного иона практически равна массе молекулы, из которой он образуется.

Если бомбардировать молекулу электронами с энергией, значительно превышающей первый потенциал ионизации (обычно используют 70 эВ), то образующийся молекулярный ион получает энергию, достаточную для разрыва в нем химических связей. Это приводит к распаду молекулярного иона на более мелкие фрагменты (**осколочные ионы**, радикалы). Такой процесс называют **фрагментацией**. Помимо разрыва связей могут протекать **внутримолекулярные перегруппировки** с образованием **перегруппировочных ионов** и **радикалов**. Ниже суммированы процессы, протекающие при записи масс-спектра.

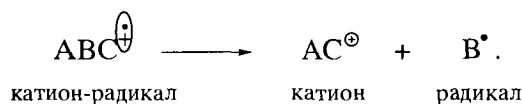
Ионизация – образование молекулярного иона:



Фрагментация:



Перегруппировки:



Таким образом, при бомбардировке молекулы электронами образуется большое количество частиц, как заряженных, так и нейтральных (в том числе радикалов).

Обратите внимание! Масс-спектрометрия позволяет регистрировать лишь заряженные частицы.

Для получения масс-спектра пары вещества в глубоком вакууме ($\sim 10^{-6}$ мм рт.ст.) бомбардируют потоком электронов с энергией 70 эВ. Образующиеся при распаде молекулы частицы ускоряются сильным электрическим полем и попадают в магнитное поле, в котором нейтральные частицы не изменяют направления движения, а ионы изменяют траекторию своего движения в зависимости от отношения массы к заряду m/z , что позволяет распределить ионы по их массам, определить массы ионов и их количество.

Масс-спектр представляет собой график зависимости интенсивности сигнала от отношения массы к заряду m/z для различных ионов, образующихся при разрушении молекулы. Для примера на рис. 12.38 показан масс-спектр бензола. Высота пика с максимальной интенсивностью (очевидно, это основной пик, соответствующий наиболее стабильному иону) принимается равной 100%. Интенсивность остальных пиков выражается в процен-

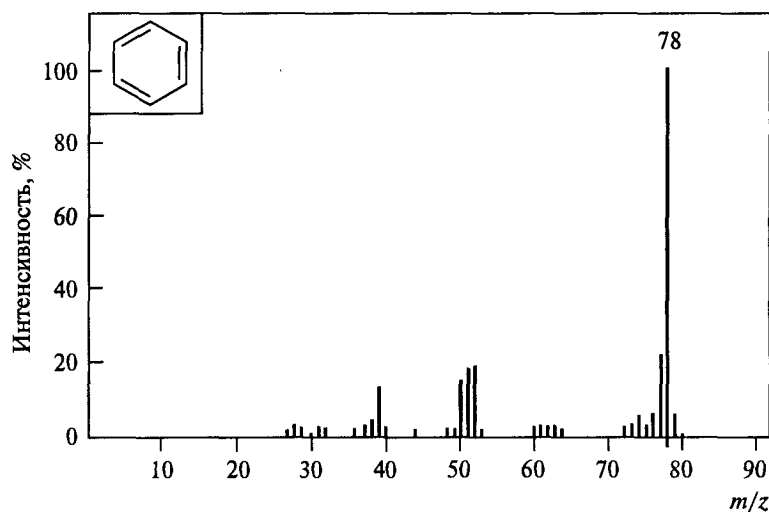


Рис. 12.38. Масс-спектр бензола

тах от интенсивности основного пика. Заряд образующихся ионов z обычно равен единице, поэтому отношение m/z совпадает с массой иона. Масс-спектр может быть представлен не только графически, но и в виде таблицы, содержащей два столбца: значения m/z и относительные интенсивности ионов.

По масс-спектру можно определить *молекулярную массу*, *молекулярную формулу* (брутто-формула) и *структуру* органического соединения.

12.6.1. Определение молекулярной массы и молекулярной формулы

Для определения *молекулярной массы* соединения необходимо в его масс-спектре выявить пик молекулярного иона. Значение m/z молекулярного иона соответствует массе молекулярного иона и, следовательно, молекулярной массе исследуемого органического соединения. Так, в масс-спектре бензола (см. рис. 12.38) наиболее интенсивный пик m/z 78 соответствует молекулярному иону M^+ .

При низкой энергии электронов (~ 10 эВ) молекулярному иону обычно соответствует наиболее интенсивный пик в масс-спектре. При энергии электронов 70 эВ интенсивность пика молекулярного иона определяется стабильностью молекулярного иона. Как правило, она падает вследствие последующего распада молекулярного иона. Поэтому наиболее интенсивный пик в спектре – необязательно пик молекулярного иона. Если при фрагментации молекулярного иона образуется более устойчивый карбокатион, стабилизированный электронными эффектами, то молекулярный пик имеет низкую интенсивность, а иногда может вообще отсутствовать в масс-спектре. В полном соответствии с теорией строения органических соединений наиболее стабильными являются молекулярные ионы ароматических соединений, а наименее стабильными – молекулярные ионы аминов, карбоновых кислот и спиртов. Для выявления молекулярного пика в случае малой его интенсивности необходимо иметь в виду, что соединения, содержащие элементы C, H, O, S, галогены, имеют четное массовое число. В этом случае действует *азотное правило*.

Если в молекуле содержится нечетное число атомов азота, то массовое число молекулярного иона является нечетным. Если в молекуле содержится четное число атомов азота, то массовое число молекулярного иона оказывается четным.

В масс-спектре бензола (рис. 12.38) наблюдается пик малой интенсивности с массовым числом $(M+1)^0$, на единицу большим массового числа молекулярного иона. Это объясняется присутствием изотопов ^{13}C и ^2H .

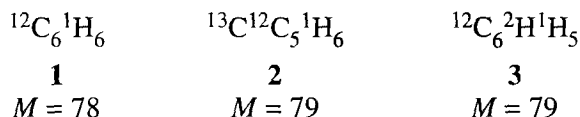
Как известно, большинство элементов неоднородно по изотопному составу. Об этом свидетельствуют и данные табл. 12.8.

Таблица 12.8. Изотопный состав некоторых элементов

Элемент	Соотношение изотопов
Углерод	$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 100 : 1,08$
Водород	$^1\text{H} : ^2\text{H} = 100 : 0,016$
Азот	$^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 100 : 0,38$
Кислород	$^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 100 : 0,04 : 0,20$
Сера	$^{32}\text{S} : ^{33}\text{S} : ^{34}\text{S} = 100 : 0,78 : 4,40$
Хлор	$^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 100 : 32,5$
Бром	$^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 100 : 98,0$

Большая часть молекул бензола содержит только атомы ^{12}C и ^1H , что соответствует молекулярной массе, равной 78. Изотопная разновидность бензола, которая вместо одного атома ^{12}C содержит атом ^{13}C , имеет молекулярную массу 79. Согласно данным табл. 12.8, на каждые 100 молекул бензола с массой 78 приходится 6,48 (1,08·6) молекул бензола, содержащих один атом ^{13}C . Шесть атомов углерода в молекуле бензола увеличивают в 6 раз вероятность появления молекулы бензола, содержащей атом ^{13}C .

Изотопная разновидность бензола, которая вместо одного атома ^1H содержит атом ^2H , также имеет молекулярную массу 79. Но таких молекул очень мало. На 100 молекул бензола с массой 78 приходится ~0,1 (0,016·6) «молекул» бензола с одним атомом ^2H .



Таким образом, соотношение изотопных разновидностей бензола **1:2:3** = 100:6,48:0,1.

Следовательно, в масс-спектре бензола (см. рис. 12.38) помимо пика молекулярного иона M^+ (m/z 78) будет наблюдаться пик $(M + 1)^{\oplus}$ (m/z 79) с интенсивностью 6,58% (6,48 + 0,1) от интенсивности пика молекулярного иона. Естественно, что не только пик молекулярного иона, но и все пики в масс-спектре бензола сопровождаются малоинтенсивным пиком с массовым числом на единицу большим. В масс-спектре бензола наблюдается и пик $(M + 2)^{\oplus}$, но интенсивность его мала (0,18 %).

Молекулярная масса CH_3Br равна 12 + 3 + 80 = 95, однако в масс-спектре бромметана нет пика m/z 95 (рис. 12.39), а вместо него наблюдаются два пика с m/z 94 и 96. Это объясняется тем, что бромметан существует в виде изотопных модификаций **1** (с изотопом ^{79}Br) и **2** (с изотопом ^{81}Br).



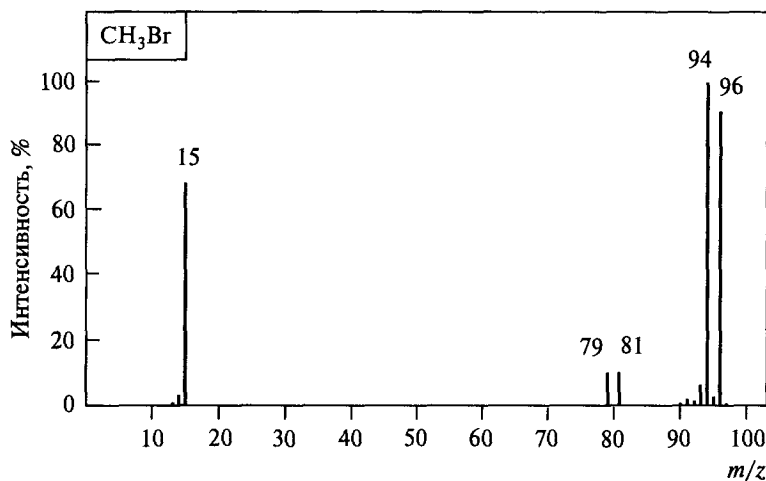


Рис. 12.39. Масс-спектр бромметана

Соотношение изотопов $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br}$ равно 100 : 98,0 (табл. 12.8), поэтому интенсивность пика m/z 94 несколько больше. Молекулярным ионом в этом случае считают ион, который образуется при отрыве электрона от молекулы, содержащей наиболее распространенный изотоп каждого элемента (для бромметана – это изотопная модификация **1**). Поэтому пик m/z 94 является пиком молекулярного иона M^{\oplus} , а пик m/z 96 – пиком $(\text{M} + 2)^{\oplus}$. Его масса равна массе молекулярного иона плюс две единицы.

Атомная масса брома, равная 80 и используемая в стехиометрических расчетах, является средним значением массы атома брома, найденным с учетом распространенности изотопов брома в природе. Поскольку масс-спектрометр регистрирует реально существующие ионы, содержащие тот или иной изотоп, то обнаружить в масс-спектре пики, соответствующие ионам с усредненной массой изотопов, невозможно.

Хлор, так же как и бром, существует в виде двух стабильных изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl , отличающихся двумя единицами массы. В масс-спектре соединения с одним атомом хлора помимо пика молекулярного иона M^{\oplus} , содержащего только атом ^{35}Cl , появляется пик иона $(\text{M} + 2)^{\oplus}$, содержащего ^{37}Cl . Поскольку соотношение изотопов $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$ равно 100 : 32,5 (табл. 12.8), то интенсивность пика $(\text{M} + 2)^{\oplus}$ составляет примерно одну треть интенсивности молекулярного пика (рис. 12.40).

Интенсивности пиков $(\text{M} + 1)^{\oplus}$ и $(\text{M} + 2)^{\oplus}$ определяются элементарным составом соединения, естественным содержанием и массой изотопов, входящих в состав молекулы. Поэтому, определив по масс-спектру массу молекулярного иона M^{\oplus} и относительную интенсивность пиков $(\text{M} + 1)^{\oplus}$, $(\text{M} + 2)^{\oplus}$, можно узнать молекулярную (брутто-) формулу соединения по таблицам Бейнона (*Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. С. 96*).

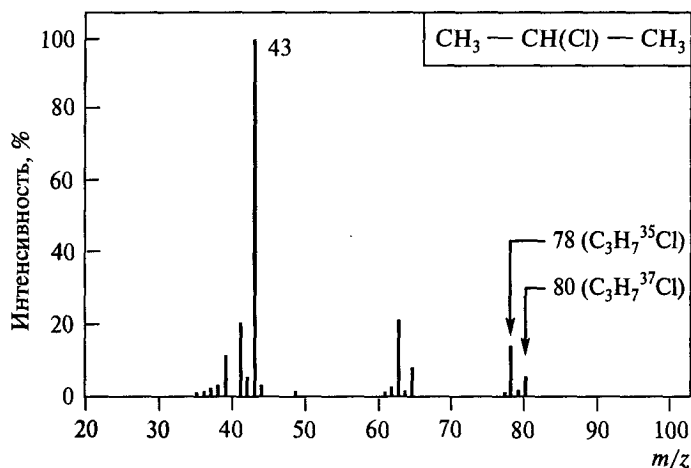


Рис. 12.40. Масс-спектр 2-хлорпропана

Например, сравнив относительную интенсивность пиков $(M + 1)^{\oplus}$, $(M + 2)^{\oplus}$, можно различить (табл. 12.9) соединения CH_2O_2 , CH_6N_2 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, имеющие одинаковое значение массового числа.

Молекулярную формулу соединения можно также определить по масс-спектрам высокого разрешения (позволяющим определить m/z с точностью до четырех знаков после запятой). Так, оксид углерода CO и этилен C_2H_4 имеют одинаковое массовое число 28, но точное значение молекулярной массы, которое можно определить по масс-спектрам высокого разрешения, равно для оксида углерода 27,9949, а для этилена – 28,0312.

Вследствие столь высокой точности определения массовых чисел масс-спектрометрия высокого разрешения в настоящее время часто заменяет классические методы (и в первую очередь метод сжигания) определения элементного состава органических соединений.

Структуру органического соединения можно определить по результатам анализа осколочных и перегруппировочных ионов, образующихся при распаде молекулярного иона.

Таблица 12.9. Изотопные пики для $M^{\oplus}46$

Брутто-формула	Соединение	Интенсивность, %		
		M^{\oplus}	$(M + 1)^{\oplus}$	$(M + 2)^{\oplus}$
CH_2O_2	Муравьиная кислота	100	1,19	0,40
CH_6N_2	Метилгидразин	100	1,94	0,01
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Этанол, диметилловый эфир	100	2,30	0,22

12.6.2. Основные типы фрагментации органических соединений

Анализ масс-спектра с целью установления *структуры* органического соединения сводится к изучению осколочных и перегруппировочных ионов и установлению схем их образования при распаде молекулярного иона.

Направление фрагментации ионов (как молекулярного, так и осколочных) определяется следующими факторами:

1. Энергиями связей в анализируемой молекуле. При распаде ионов легче протекает разрыв связей с меньшей энергией. Энергия С–С-связи меньше энергии С–Н-связи, поэтому при фрагментации алканов происходит разрыв С–С-связи. Одинарные С–С-связи легче разрываются, чем кратные. Связи С–Hal, С–О, С–N расщепляются легче, чем связи С–С.

2. Стабильностью образующихся при фрагментации осколочных ионов и радикалов.

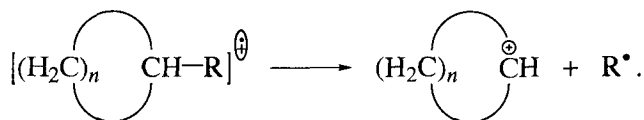
Можно выделить следующие закономерности фрагментации:

1. В алканах происходит разрыв С–С-связи у наиболее разветвленного атома углерода молекулярного иона с образованием наиболее стабильных третичных и вторичных карбкатионов.

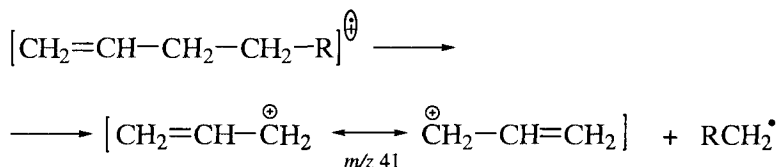


Относительная интенсивность пиков образующихся осколочных ионов определяется стабильностью этих ионов. Например, если одновременно могут образоваться первичный и вторичный карбкатионы, то более интенсивный пик соответствует более стабильному вторичному карбкатиону.

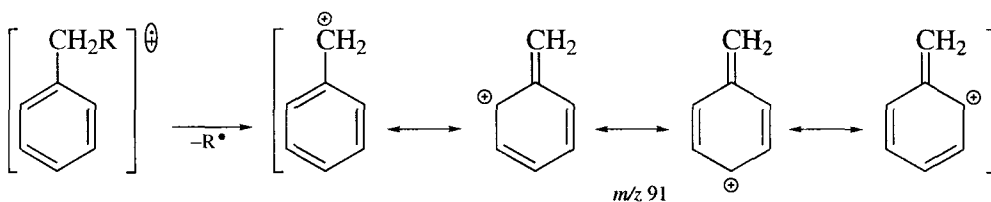
2. В замещенных циклоалканах преимущественно наблюдается ***α-распад*** (разрыв связи в α-положении к циклу) молекулярного иона с отщеплением заместителя и образованием вторичного циклического карбкатиона.



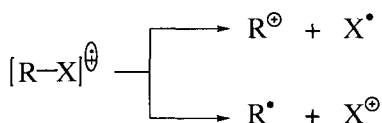
3. Для алкенов характерен ***β-распад*** молекулярного иона с образованием резонансно-стабилизированного аллильного катиона *m/z* 41.



4. Для алкилбензолов $C_6H_5CH_2R$ наиболее характерным является β -распад молекулярного иона с образованием стабильного бензильного катиона m/z 91.

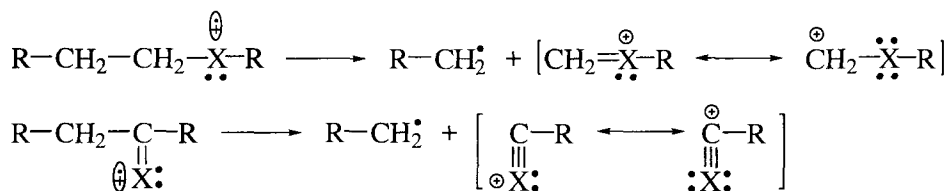


5. В соединениях со связями C–O, C–S, C–N, C–Hal наблюдается α -распад, т. е. разрыв связи углерод – гетероатом молекулярного иона



причем интенсивный пик, соответствующий R^+ , наблюдается только для галогенпроизводных.

В соединениях, содержащих гетероатом (X), наиболее вероятен распад, т. е. β -разрыв C–C-связи молекулярного иона с образованием катионов, стабилизированных сопряжением с НЭП гетероатома.

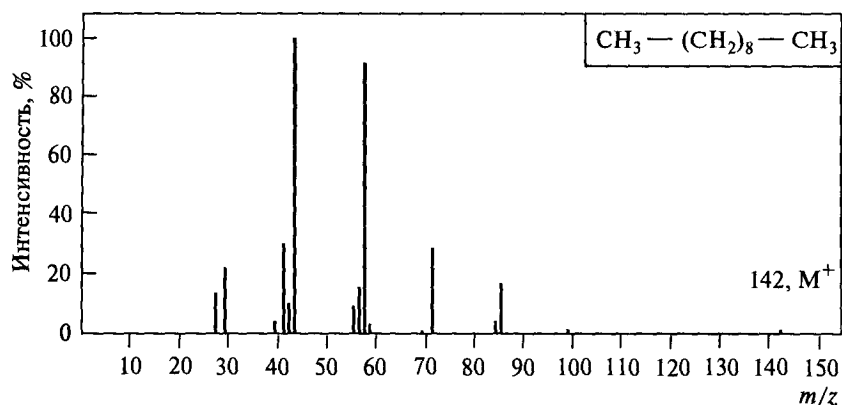


(X = O, N, S).

6. Перегруппировки молекулярных ионов наблюдаются при небольших затратах энергии, так как при этом часто отщепляются нейтральные молекулы – H_2O , CO, NH_3 , H_2S , HCN, HHal, ROH, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, $\text{R-CH}=\text{CH}_2$ – и образуются стабилизированные перегруппировочные ионы, которые можно отличить от осколочных ионов по массовому числу.

Если массовое число молекулярного иона четное, то перегруппировочный ион имеет четное массовое число, а осколочный ион – нечетное массовое число.

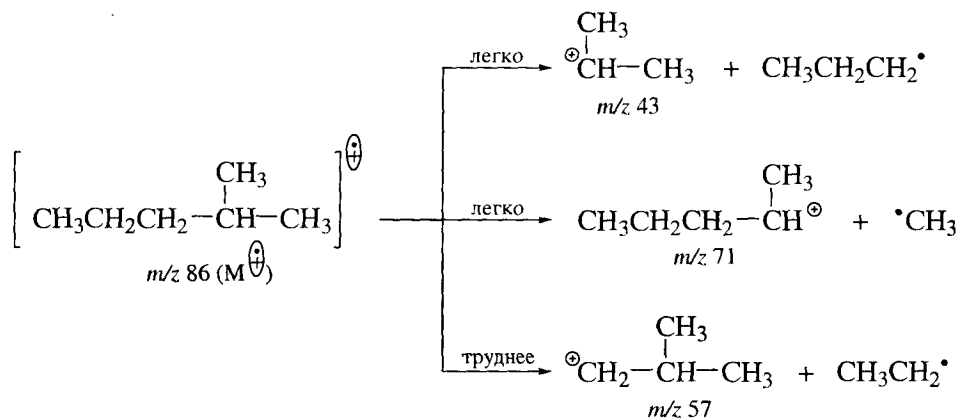
Перегруппировки заключаются в миграции атомов водорода, двойных связей, алкильных групп и т. д. Примером часто встречающейся перегрупп-

Рис. 12.41. Масс-спектр *n*-декана

Наиболее интенсивными пиками в спектре декана (и в спектрах других средних алканов) являются пики осколочных ионов с m/z 43 ($C_3H_7^+$), 57 ($C_4H_9^+$).

Интенсивность пика молекулярного иона разветвленного углеводорода невысока, поскольку C—C-связи молекулярного иона легко разрываются по месту разветвления с образованием осколочных ионов – более стабильных вторичных и третичных карбокатионов.

Так, в 2-метилпентане наиболее вероятное направление фрагментации молекулярного иона – отщепление радикалов $C_3H_7^•$ или $CH_3^•$ с



образованием вторичных карбокатионов, а не отщепление $C_2H_5^•$, приводящее к образованию первичного карбокатиона. Это подтверждается масс-спектром 2-метилпентана, приведенным на рис. 12.42.

Под действием электронного удара возможна миграция алкильных групп в алканах, поэтому точно определить структуру изомерных алканов нельзя.

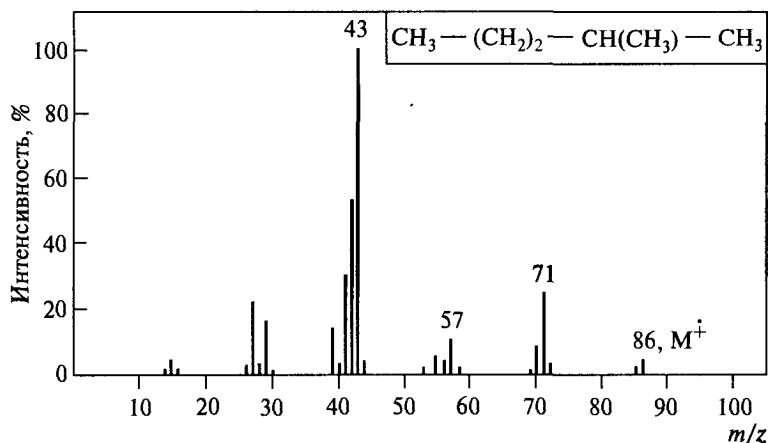


Рис. 12.42. Масс-спектр 2-метилпентана

Алкены

Пики молекулярных ионов алкенов интенсивнее, чем пики молекулярных ионов алканов вследствие стабилизирующего эффекта двойной связи. В спектрах алкенов наиболее интенсивными пиками являются пики осколочных ионов общей формулы $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$, образующихся при β -распаде молекулярного иона, с m/z 41, 55, 69, 83 и т. д.:

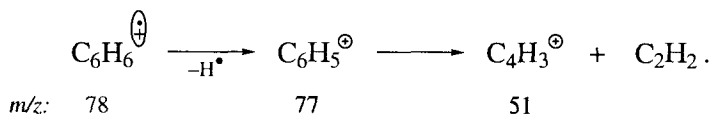
Осколочный ион	m/z
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$	41
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^+-\text{CH}_3$	55
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^+-\text{C}_2\text{H}_5$	69

Последующий распад осколочных ионов происходит как у алканов и регистрируется набором пиков с разностью m/z 14, отвечающей отрыву метиленовой группы. Однако, в отличие от алканов, в масс-спектрах алкенов наблюдается большое количество перегруппировочных ионов общей формулы $[\text{C}_n\text{H}_{2n}]^+$, затрудняющих интерпретацию спектров. Поскольку под действием электронного удара может происходить миграция двойной связи, однозначно определить ее положение в молекуле по масс-спектру невозможно.

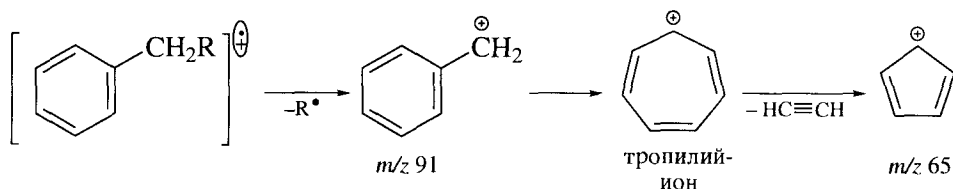
Ароматические углеводороды

Как уже было отмечено выше, ароматические углеводороды имеют в спектре отчетливый пик молекулярного иона.

Первоначальный разрыв связи C–H в молекулярном ионе бензола (рис. 12.38) приводит к фенил-катиону (m/z 77), при распаде которого отщепляется молекула ацетилена и образуется осколочный ион $C_4H_3^+$ (m/z 51).

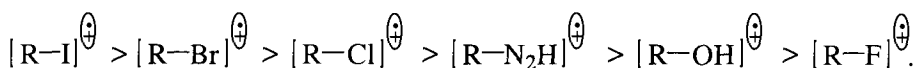


В масс-спектрах монозамещенных алкилбензолов наиболее характерным пиком является пик с m/z 91 бензильного катиона $C_6H_5CH_2^+$, который перегруппировывается в тропиий-ион $C_7H_7^+$ (m/z 91). Последний при элиминировании молекулы ацетилена образует цикlopentadiенил-катион $C_5H_5^+$ (m/z 65).



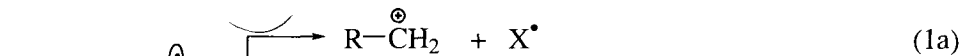
Соединения R–X (X = OH, NH₂, Hal)

Интенсивность пика молекулярного иона $[R-X]^+$ зависит от электроотрицательности гетероатомов и уменьшается в следующем ряду:

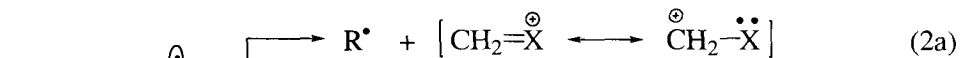


Фрагментация молекулярного иона может протекать по следующим направлениям:

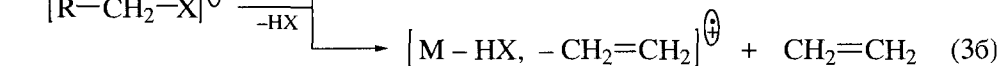
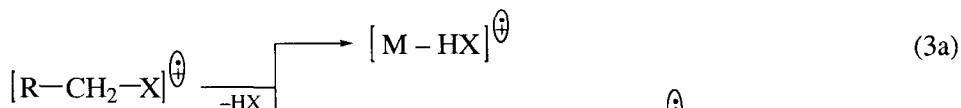
1) α -распад, т. е. разрыв связи C–X



2) β -распад, т. е. разрыв связей C–C или C–H



3) разрыв связи C-X и одновременная перегруппировка



Направление фрагментации определяется устойчивостью образующихся фрагментов и прочностью связей C-X.

Соединения R-CO-X (X = H, R, OH, OR, NH₂, NR₂)

Интенсивность пиков молекулярных ионов карбоновых кислот (X = OH), амидов кислот (X = NH₂, NR₂), сложных эфиров (X = OR), альдегидов (X = H) незначительна. Несколько большая интенсивность молекулярных пиков наблюдается в масс-спектрах кетонов (X = R). Преобладающие пути фрагментации в спектрах соединений R-CO-X определяются значением X и подробно обсуждаются в последующих главах.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Азотное правило. Если в молекуле содержится нечетное число атомов азота, то *массовое число* молекулярного иона является *нечетным*. Если в молекуле содержится четное число атомов азота, то массовое число молекулярного иона оказывается *четным*.

Батохромный сдвиг – сдвиг максимума в электронном спектре поглощения в длинноволновую часть спектра.

«Бензольная» полоса – наиболее характерная полоса поглощения бензола и его замещенных в УФ-части спектра; эта полоса находится при 230–260 нм, имеет резко выраженную колебательную структуру и невысокую интенсивность.

Валентные колебания – колебания атомов, которые совершаются вдоль оси, их соединяющей; валентные колебания регистрируются методом ИК-спектроскопии.

Гипсохромный сдвиг – сдвиг максимума поглощения в коротковолновую часть спектра.

Деформационные колебания – колебания, обусловленные изменением валентных углов; деформационные колебания регистрируются методом ИК-спектроскопии.

Закон Ламберта–Бугера–Бера – количественное описание способности вещества к поглощению электромагнитного излучения

$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon c l,$$

где D – оптическая плотность; I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения; I – интенсивность прошедшего монохроматического излучения; ϵ – молярный коэффициент поглощения; c – концентрация вещества, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см.

ИК-спектроскопия – метод, основанный на исследовании взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в области длин волн, равных 10^{-4} – 10^{-2} см.

Масс-спектрометрия – метод, основанный на разрушении молекулы в глубоком вакууме под действием электронного удара и регистрации масс полученных осколков.

Молекулярный ион – катион-радикал, образовавшийся после потери молекулой электрона в результате электронного удара.

Предшественник – исходное соединение в ретросинтетической стадии.

Ретросинтетический анализ – метод разработки стратегии направленного синтеза сложных органических соединений. В основе метода лежит последовательный анализ стадий (начиная с последней), предшествующих синтезу целевого соединения.

Ретросинтетическая стадия – стадия в методе ретросинтетического анализа.

Спектроскопия ЯМР – метод, основанный на исследовании взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, имеющим энергию 10^{-6} эВ.

Электронная спектроскопия поглощения (ЭСП) – метод, основанный на исследовании взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в области длин волн, равных 10^{-6} – 10^{-4} см.

Электронный переход – переход электрона с занятой молекулярной орбитали на вакантную, обусловленный поглощением соответствующего кванта электромагнитного излучения. В процессе электронного перехода молекула из основного состояния переходит в одно из возбужденных состояний.

Хромофор – функциональная группа, вызывающая поглощение электромагнитного излучения в УФ- или видимой части спектра.

Характеристические частоты – частоты поглощения (обусловленные определенными связями и группами), которые мало изменяют свое положение в спектрах различных соединений.

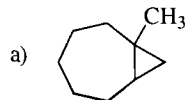
Химический сдвиг – смещение резонансных сигналов, например протонов, в спектре ЯМР вследствие различий в их электронном окружении.

ЗАДАЧИ

Задача 12.1. Назовите комбинацию алкилгалогенида и литийдиалкилкупрата, которая пригодна для синтеза следующих соединений:

- 2-метилбутан;
- 1,3,3-триметилциклопентан;
- ундекан.

Задача 12.2. Назовите синтетических предшественников для получения следующих производных циклопропана:



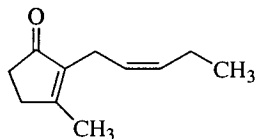
Задача 12.3. Проведите ретросинтетический анализ. Предложите схему синтеза 1-циклогексил-1-бутина.

Задача 12.4. Ниже показана структура секс-аттрактанта (muscalure) обычной мухи.



Проведите ретросинтетический анализ и предложите схемы получения этого соединения.

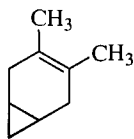
Задача 12.5. Последняя стадия синтеза *цис*-жасмона представляет собой стереоспецифическое гидрирование тройной связи.



цис-жасмон

Укажите структуру предшественника, а также укажите реагенты, необходимые для проведения последней стадии.

Задача 12.6. Предположите, какой может быть последняя стадия в синтезе следующего соединения:



Напишите формулы предшественников и условия проведения последней стадии.

Задача 12.7. Проведите ретросинтетический анализ 1-циклопентил-1-пропина. Предложите схему синтеза этого соединения, исходя из ацетилена.

Задача 12.8. Проведите ретросинтетический анализ 2-метилгексана. Напишите схему его получения из доступных исходных реагентов.

12.7. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Молекулярная электроника представляет собой новую область технологии материалов для электронной техники. Одной из ее задач является создание электронных элементов с размерами, характерными для молекул. Полагают, что в недалеком будущем такие элементы найдут многочисленные области применения. Самым очевидным среди них следует назвать дальнейшую миниатюризацию компьютеров. Эту проблему предполагается решить путем создания электронного нанокomпьютера, в котором все проводящие элементы и переключатели будут представлять собой органические молекулы. *Молекулярные переключатели* и *нанопроводники* будут формировать соответствующие *логические цепи* и *контуры памяти*. Эти цепи и контуры должны взаимодействовать между собой, создавая соответствующие ансамбли и в конце концов – вычислительную систему.

Ниже показан пример молекулярного переключателя. Изменение подаваемого напряжения меняет конфигурацию [2]-катенана с **A** на **B** (рис. 12.43).

Конфигурация **A** («открытая» конфигурация) характерна для основного состояния. При отрыве электрона (например, при окислении) фрагмент

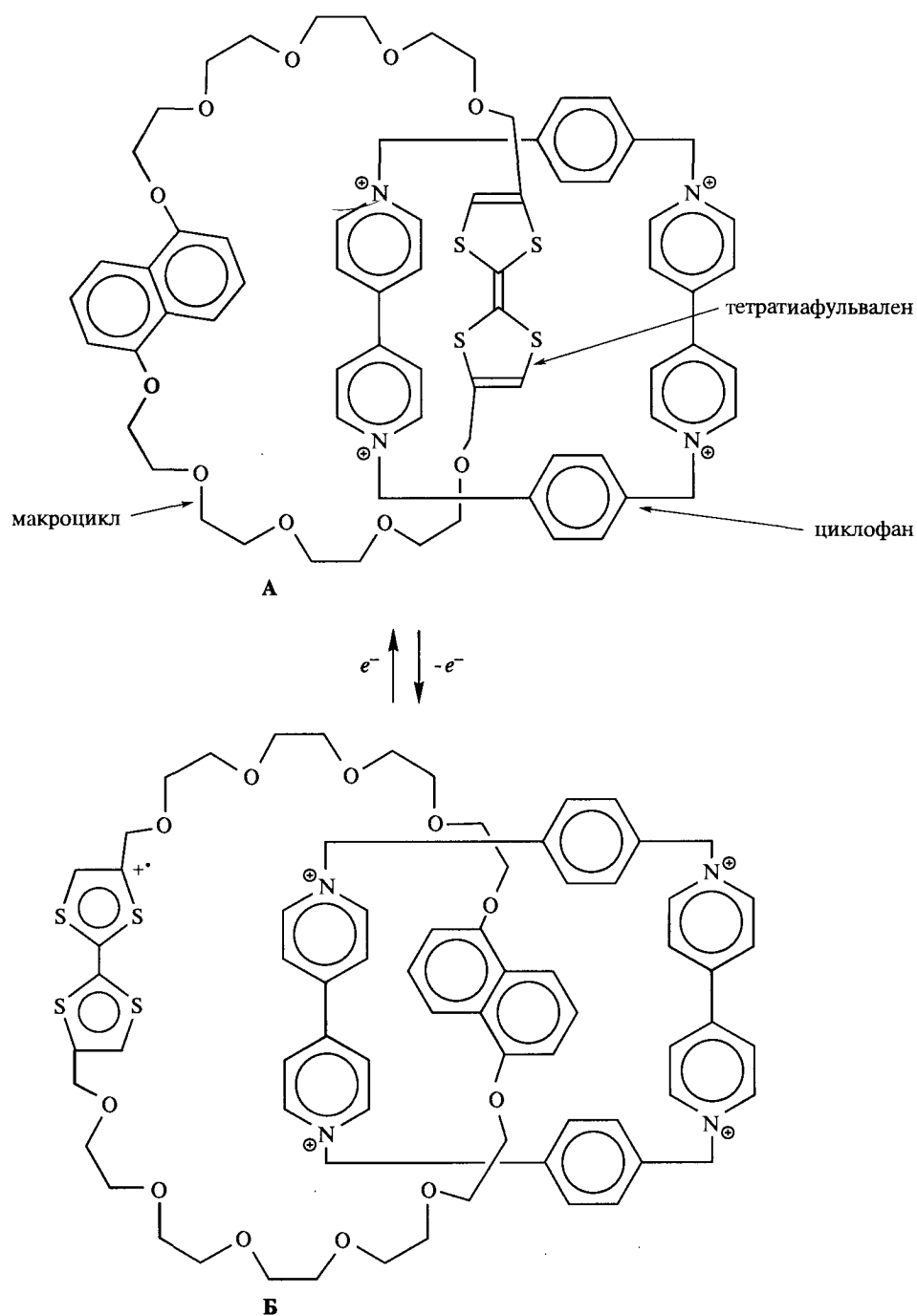
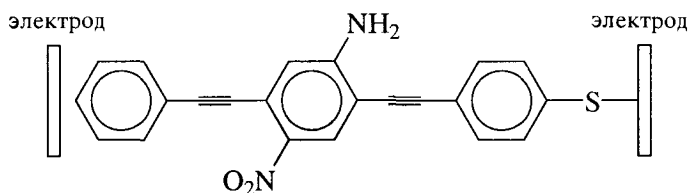


Рис. 12.43. Схема работы молекулярного переключателя

тетратиафульвалена становится положительно заряженным и выталкивается из тетракационного циклофана. Это «выталкивание» разворачивает макроцикл на 180° , что переводит всю систему в состояние Б («закрытая» конфигурация). Аналогичными свойствами обладают и другие редокс-активные соединения – ротаксаны, псевдоротаксаны, в которых макроцикл может принимать два различных положения.

Молекулярные переключатели получены и на основе линейных молекул, содержащих ареновые и этиновые фрагменты, чередующиеся с фрагментами нитроамино- и нитроаренов. Эти молекулы представляются особенно перспективными для решения задач молекулярной электроники. Ниже показан пример молекулы, способной в условиях приложенного напряжения к внутримолекулярному переносу одного электрона; при этом она начинает выступать в роли электрического проводника.



Аналогичные нитроарены предложены и в роли элементов памяти, т. е. для хранения информации. Их способность к «запоминанию» основана на легком и обратимом присоединении электрона.

Другое направление усилий химиков, работающих в области молекулярной электроники, скорее напоминает фрагмент фантастического романа, а не изложение научной задачи. Речь идет о создании «роботов», имеющих наноразмеры. Такие «роботы» размером не более 100 нм могли бы циркулировать в кровеносной системе человека, обнаруживая и уничтожая, например, раковые клетки.

Естественно, возникает вопрос о том, каким образом молекулы, способные выполнять те или иные функции электронных элементов, могут быть организованы в соответствующие молекулярные ансамбли. В перспективе ученые надеются заимствовать для этих целей технологию сборки белков и ферментов, которая «работает» в биологических системах (см. об этом в гл. 28).

В настоящее время успешно применяется и более доступная технология изготовления молекулярных ансамблей – *тонкопленочная технология Ленгмюра–Блоджетт*. Эта технология имеет междисциплинарный характер и развивается на стыке органической, физической и коллоидной химии, а также физики и биологии.

Фундаментальные особенности технологии Ленгмюра–Блоджетт определяются свойствами органических соединений. В основе тонкопленочной технологии лежит способность поверхностно-активных соединений (ПАВ) образовывать мономолекулярные слои на поверхности воды. Молекулы

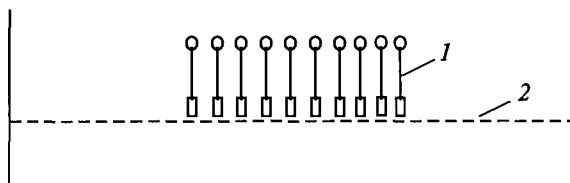


Рис. 12.44. Формирование мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности воды

1 – молекулы ПАВ, 2 – поверхность воды

ПАВ выстраиваются в упорядоченные структуры, будучи закреплены своими гидрофильными концами на поверхности воды, как это показано на рис. 12.44.

Монослой, образуемые на поверхности воды, могут быть многократно перенесены на твердую (например, стеклянную) подложку с получением упорядоченной мультислойной пленки. Естественно, что гидрофобная часть молекулы ПАВ может быть представлена фрагментом любой молекулы, потенциально способной выступать в качестве элемента, чувствительного к УФ-излучению, электрическому напряжению, окислительно-восстановительному потенциалу, а также способной к полимеризации и к участию в биохимических процессах.

Работы по синтезу органических структур, пригодных для изготовления материалов молекулярной электроники, приведены в списке литературы.

Производные алканов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов – фтора, хлора, брома или иода, называют **галогеналканами**.

13.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

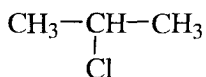
В зависимости от типа атома углерода, связанного с галогеном, галогеналканы классифицируют как *первичные*, *вторичные* и *третичные*.

В зависимости от числа атомов галогена в молекуле различают *моно*-, *ди* и *полигалогенпроизводные*.

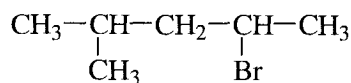
Ниже даны примеры названий галогеналканов по номенклатуре ИЮПАК. Для низших галогенпроизводных указаны названия и по радикало-функциональной номенклатуре (эти названия даны в скобках).



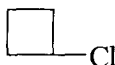
бромэтан
(этилбромид),
первичный
галогеналкан



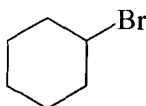
2-хлорпропан
(изопропилхлорид),
вторичный
галогеналкан



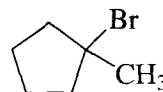
2-бром-4-метилпентан,
вторичный галогеналкан



хлорциклобутан
(циклобутилхлорид),
вторичный
галогенциклоалкан



бромциклогексан
(циклогексилбромид),
вторичный
галогенциклоалкан



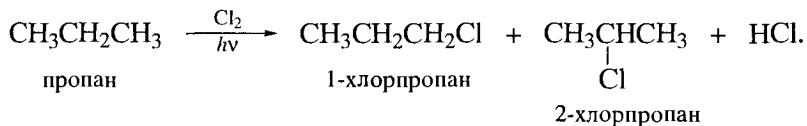
1-бром-1-метилциклопентан,
третичный
галогенциклоалкан

13.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

С основными способами получения галогеналканов мы уже познакомились при изучении химии алканов (гл. 2), алкенов (гл. 5) и алкинов (гл. 6). В этом разделе приведены лишь краткие сведения о соответствующих реакциях.

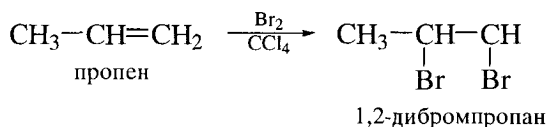
Галогенирование алканов

Галогенирование алканов – наиболее распространенный способ получения бром- и хлоралканов. Реакция хлорирования протекает с невысокой региоселективностью (разд. 2.4.1).



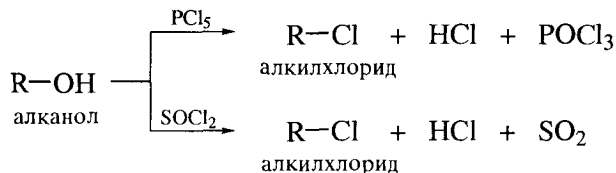
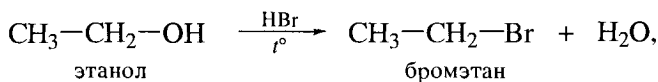
Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов и алкинов

По сравнению с галогенированием алканов реакции галогенирования и гидрогалогенирования алкенов и алкинов отличаются большей региоселективностью (разд. 5.4.1 и 6.4.3).



Замещение гидроксигруппы на галоген в спиртах

Этот способ имеет значительное распространение в лабораторной практике (разд. 16.4.3).



13.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

13.3.1. Физические свойства

Галогенметаны, за исключением иодметана, являются бесцветными газами. Их низшие гомологи представляют собой бесцветные высоколетучие жидкости со сладковатым запахом. Температуры кипения галогеналканов представлены в табл. 13.1.

Интересно проследить на примере температур кипения, каким образом физические свойства галогеналканов зависят от типа и числа атомов галогенов в молекуле.

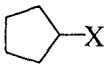
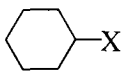
Рост атомного номера галогена ведет к росту температуры кипения галогеналкана.

Соединение	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ пентан	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-Cl}$ 1-хлорпентан	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-Br}$ 1-бромпентан	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-I}$ 1-иодпентан
Т. кип., °C	36	108	129	157

Рост температуры кипения наблюдается и при увеличении числа атомов хлора, брома и иода в молекуле галогеналкана.

Соединение	CH_3Cl хлорметан	CH_2Cl_2 дихлорметан	CHCl_3 хлороформ	CCl_4 четыреххлористый углерод
Т. кип., °C	-24	40	61	77

Таблица 13.1. Температуры кипения галогеналканов

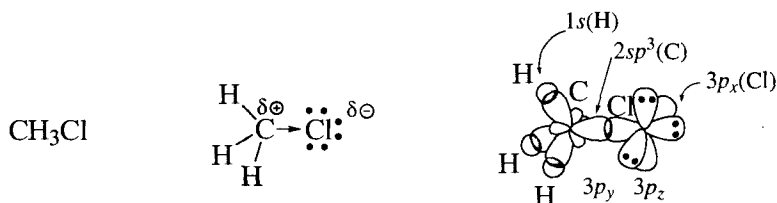
Соединение	Формула	Т. кип., °C			
		X = F	X = Cl	X = Br	X = I
Галогенметан	CH_3X	-78	-24	3	42
Галогенэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	-32	12	38	72
1-Галогенпропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	-3	47	71	103
2-Галогенпропан	$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$	-11	35	59	90
1-Галогенбутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	-	78	102	130
2-Галогенбутан	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{X})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	68	91	120
1-Галогенпентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{X}$	65	108	129	157
1-Галогенгексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{X}$	92	134	155	180
1-Галогеноктан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{X}$	143	183	202	226
Галогенциклопентан		-	114	138	166
Галогенциклогексан		-	142	167	192

Важно отметить, что фторпроизводные не подчиняются указанным закономерностям, вероятнее всего, из-за весьма слабых межмолекулярных взаимодействий в этих соединениях.

Соединение	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ гептан	$n\text{-C}_7\text{F}_{16}$ перфторгептан	CH_2Cl_2 дихлорметан	CF_2Cl_2 дифтордихлорметан
Т. кип., °C	98	84	40	—28

13.3.2. Электронное строение

Атомы галогенов более электроотрицательны, чем углерод, поэтому связи $\text{C}_{sp^3}\text{-Hal}$ полярны. Характеристики связей C-Hal приведены ниже по данным для галогенметанов. В частности, на примере метилхлорида показаны два способа изображения электронной структуры галогеналкана. Структурная формула иллюстрирует электроноакцепторный эффект хлора и появление дробных зарядов на атомах углерода и хлора. Атомно-орбитальная модель показывает, какие орбитали формируют ковалентные связи в молекуле галогеналкана.



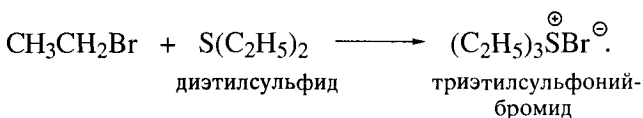
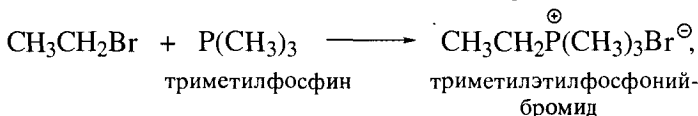
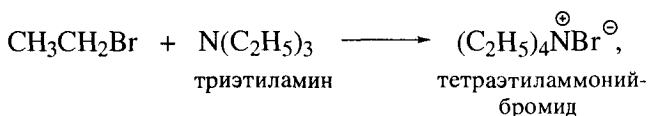
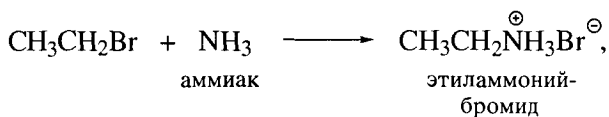
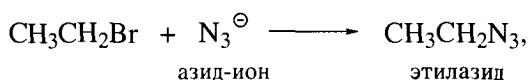
атомно-орбитальная модель

Изменение полярности (мера полярности – дипольный момент) и поляризуемости связей $\text{C}_{sp^3}\text{-X}$ (где X – галоген) в зависимости от природы атома галогена, а также другие характеристики связей C-Hal в галогенметанах иллюстрируют данные табл. 13.2 (в качестве меры поляризуемости указана рефракция связи).

В ряду связей C-F , C-Cl , C-Br , C-I длина связи C-Hal увеличивается, повышается ее поляризуемость, а следовательно, снижается ее прочность.

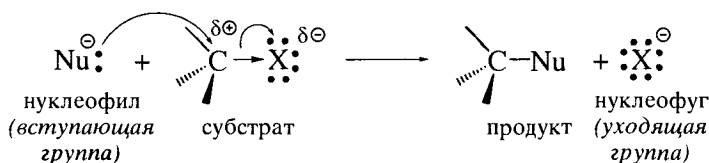
Таблица 13.2. Некоторые свойства связей $\text{CH}_3\text{-X}$

X	Энергия, ккал/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, D	Рефракция, см^3	Потенциал ионизации, эВ
F	107,0	0,141	1,81	1,44	—
Cl	66,5	0,176	1,83	6,51	11,29
Br	54,0	0,191	1,79	9,38	10,53
I	46,5	0,210	1,60	14,61	9,5



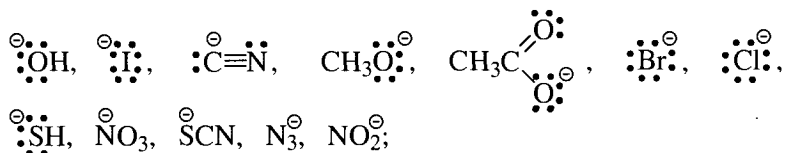
Все перечисленные реакции идут по типу нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода. Кроме атомов галогена в галогеналканах замещению в различных субстратах под действием нуклеофильных реагентов могут подвергаться и другие функциональные группы.

В самом общем виде реакции нуклеофильного замещения у sp^3 -гибризованного атома углерода представляют следующей схемой:

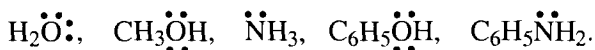


Согласно этой схеме, нуклеофил Nu: со своей электронной парой замещает в субстрате группу X, уходящую с электронной парой в виде аниона. К нуклеофильным реагентам относят все атомы или молекулы, которые являются донорами электронной пары при образовании связи с любым элементом, кроме водорода. Нуклеофильные реагенты различаются по признаку наличия или отсутствия у них отрицательного заряда (показаны лишь отдельные представители соответствующих нуклеофилов):

нуклеофилы – отрицательно заряженные ионы



нуклеофилы – нейтральные молекулы

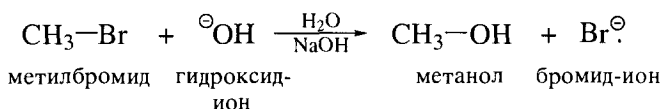


Реакции нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода являются не только одними из самых распространенных в органической химии. Эти реакции также и наиболее изучены с точки зрения механизма. Чаще всего они протекают по одной из двух следующих схем:

- 1) бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2);
- 2) мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1).

13.4.1. Бимолекулярное нуклеофильное замещение

Реакции (S_N2) протекают при действии на субстраты сильных нуклеофильных реагентов. Одним из характерных примеров реакции S_N2 является щелочной гидролиз метилбромида.



В этой реакции гидроксид-ион (вступающая группа, *нуклеофил*) замещает анион брома (уходящая группа, *нуклеофуг*) в молекуле метилбромида (*субстрат*).

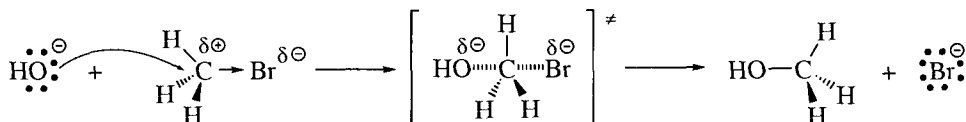
Механизм реакции S_N2

Скорость реакции S_N2 подчиняется кинетическому уравнению второго порядка:

$$w = k_2[\text{CH}_3\text{Br}][{}^\ominus\text{OH}],$$

т. е. пропорциональна концентрации субстрата и нуклеофила.

В переходном состоянии скоростьлимитирующей стадии гидролиза метилбромида участвуют две частицы: гидроксид-ион и метилбромид.



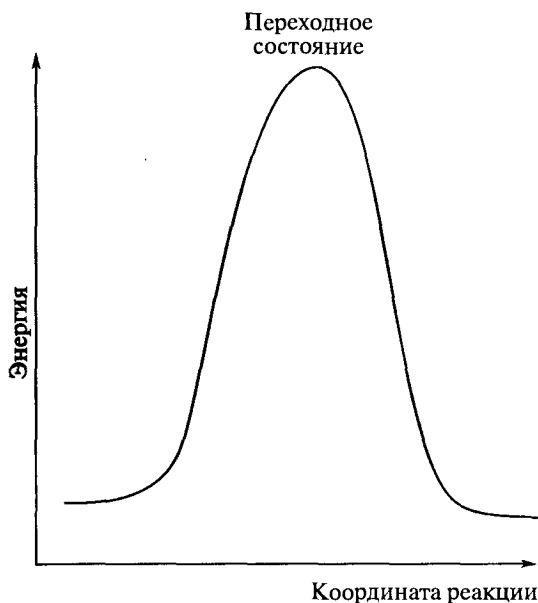


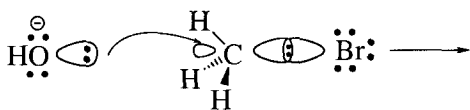
Рис. 13.1. Энергетическая диаграмма реакции S_N2

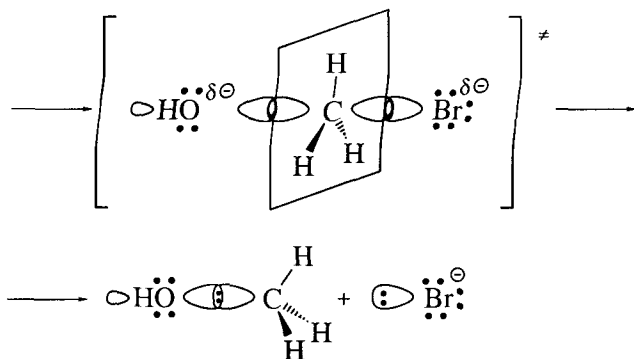
Гидроксид-ион атакует атом углерода, имеющий частичный положительный заряд, со стороны, противоположной атому брома, т. е. «с тыла». Образование связи C–O и разрыв связи C–Br в переходном состоянии происходят одновременно.

Переходное состояние можно представить как активированный комплекс, в котором атом углерода частично связан со вступающей группой, а связь C–Br с уходящей группой еще не вполне разорвалась. Отрицательный заряд распределен между вступающей и уходящей группами. При этом атом углерода остается незаряженным. Таким образом, реакция протекает как **одностадийный синхронный процесс**. Этот механизм объективно отражается энергетической диаграммой, представленной на рис. 13.1.

Молекулярно-орбитальная модель реакции S_N2

Нуклеофил своей несвязывающей электронной парой атакует меньшую долю связывающей молекулярной орбитали, локализованной на связи C–Br.

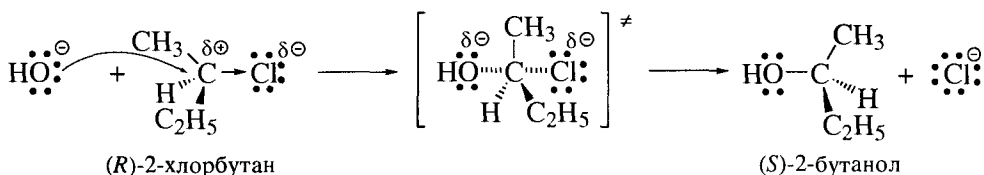




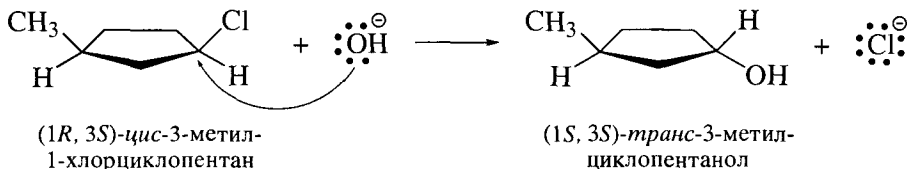
В активированном комплексе атом углерода переходит в состояние sp^2 -гибридизации, причем его негибризованная p -орбиталь перекрывается как с ВЗМО нуклеофила, так и с ВЗМО уходящей группы – бромид-иона. После полного отрыва бромид-иона и образования связи с нуклеофилом атом углерода снова переходит в sp^3 -гибридное состояние.

Сtereoхимия реакций S_N2

Сtereoхимический результат реакции S_N2 иллюстрируется применением оптически активных субстратов, в которых галоген связан с хиральным атомом углерода. Как правило, реакции S_N2 таких соединений протекают стереоспецифично со 100%-м обращением конфигурации (инверсия)¹. Например, (*R*)-2-хлорбутан в ходе щелочного гидролиза дает (*S*)-2-бутанол.



Взаимодействие *цис*-3-метил-1-хлорциклопентана с гидроксид-ионом в условиях реакции S_N2 дает еще один аргумент в пользу подхода нуклеофила с «тыла» по отношению к разрывающейся связи C–Cl. Это взаимодействие также сопровождается обращением конфигурации у атома C_1 субстрата.



¹ Такой stereoхимический результат называют *вальденовским обращением*. Это явление впервые обнаружил П. Вальден в 1895 г., однако только в 1930-е годы Э. Хьюз и К. Ингольд объяснили его.

Влияние природы растворителя на реакции S_N2

Реакции S_N2 , как правило, проводят в растворителях. Присутствие всех реагирующих веществ в гомогенной системе способствует протеканию реакции. Растворители классифицируют по ионизирующей силе, т. е. по способности разделять молекулы на ионы. Различают неполярные, полярные протонные и полярные апротонные растворители. Примеры этих растворителей приведены ниже. Оценивая свойства растворителей, следует иметь в виду, что ионизирующая способность растворителей изменяется соответственно изменению диэлектрической проницаемости (ϵ).


Неполярные растворители не растворяют основания и соли, которые часто выступают в роли нуклеофильных реагентов. Эти растворители (см. ниже) в реакциях нуклеофильного замещения применяют редко.

Растворитель	ϵ
Алканы, петролейный эфир	<2
CCl_4	2,23
C_6H_6	2,28
$CHCl_3$	4,7

Солеобразные нуклеофильные реагенты лучше всего растворяются в воде, которая является *полярным протонным растворителем*. Однако в воде плохо растворяется большинство органических соединений, в том числе галогенпроизводные. Поэтому часто применяют смеси растворителей (водный этанол, водный диоксан, водный ацетон).

Растворитель	ϵ
CH_3COOH	6,2
NH_3 (жидк.)	17
C_2H_5OH	24
CH_3OH	32,6
$HO(CH_2)_2OH$	37,7
$HCOOH$	59
H_2O	80

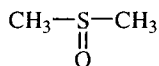
Эффективными являются также *полярные апротонные растворители*, как правило, имеющие умеренную диэлектрическую проницаемость, но не способные к образованию водородных связей.

Растворитель	ϵ	Растворитель	ϵ
	2,2	$CH_3-C(=O)-CH_3$	25
диоксан		ацетон	
$C_2H_5-O-C_2H_5$	4,34	$H-C(=O)-N(CH_3)_2$	38
диэтиловый эфир		диметилформамид (ДМФА)	



тетрагидрофуран

7,4

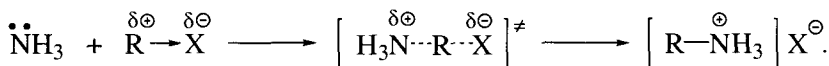


46

диметилсульфоксид (ДМСО)

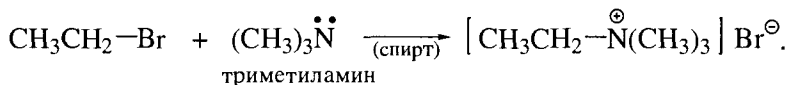
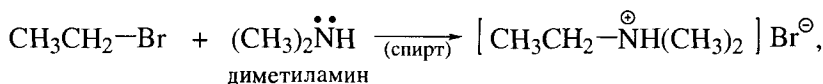
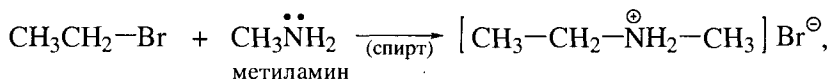
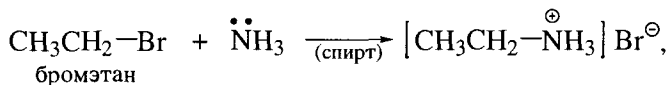
Влияние растворителя на скорость реакций S_N2 зависит от характера нуклеофильного реагента (нейтральная молекула или анион), который определяет тип переходного состояния и, в частности, степень разделения зарядов в нем по сравнению с исходными реагентами.

Нуклеофильный реагент – нейтральная молекула

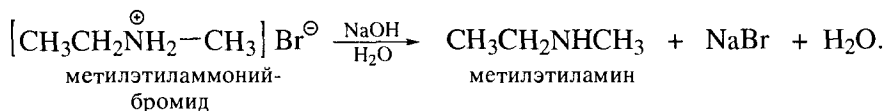


Переходное состояние в такой реакции более полярно, чем исходные соединения. Увеличение полярности растворителя приводит к лучшей сольватации переходного состояния и, следовательно, к росту скорости реакции. Эти реакции ускоряются полярными растворителями, как протонными (спирты, карбоновые кислоты), так и апротонными (ацетон, диметилсульфоксид).

Реакции алкилирования аминов представляют собой типичный пример реакций S_N2 , в которых в качестве нуклеофила выступают нейтральные молекулы. Такие реакции гладко протекают и в спиртах.

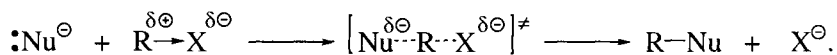


Реакции приводят к образованию солей алкиламинов, из которых соответствующее основание можно выделить действием более сильного основания, например:



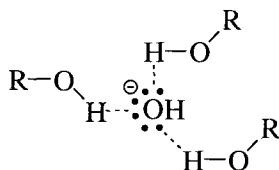
На практике алкилированием амина, как правило, получают смеси аминов разной степени замещения.

Нуклеофильный реагент – анион



Переходное состояние этой реакции менее полярно, чем исходные реагенты, поскольку в нем отрицательный заряд распределяется между входящим нуклеофилом и уходящим галогеном. Изменения в сольватирующих свойствах растворителей в таких реакциях сказываются прежде всего на активности нуклеофила.

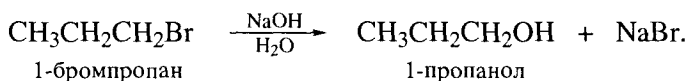
Полярные протонные растворители за счет водородных связей сольватируют нуклеофил-анион и понижают тем самым его энергию и реакционную способность.



Полярные апротонные растворители, многие из которых хорошо растворяют как соли, так и органические соединения, наиболее часто применяют в реакциях S_N2 . Молекулы полярных апротонных растворителей способны специфически сольватировать катионы и не могут сольватировать анионы. Многие реакции S_N2 проходят в таких растворителях (кривая 2) на несколько порядков быстрее, чем в протонных (кривая 3). Эти закономерности влияния растворителя с участием заряженного нуклеофила иллюстрируются энергетической диаграммой, представленной на рис. 13.2.

В качестве примера нуклеофильного замещения с участием заряженного нуклеофила можно указать на реакции гидролиза и алкоголиза галогеналканов.

Щелочной гидролиз галогеналканов ведет к получению спиртов.



Для реакции применяют только полярные растворители. При этом скорость реакции резко увеличивается при переходе от протонных растворителей к апротонным:



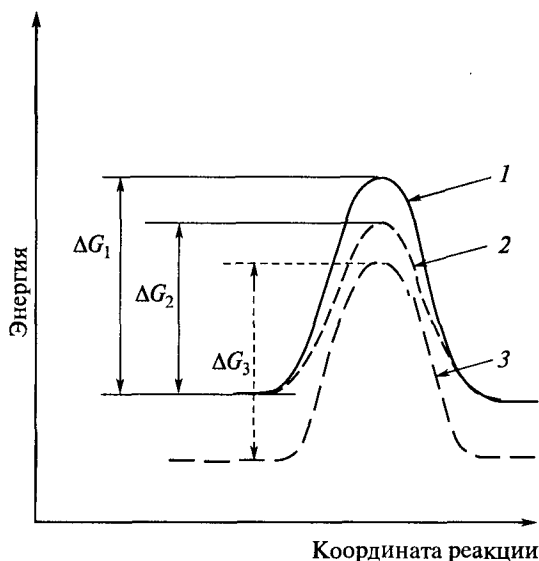
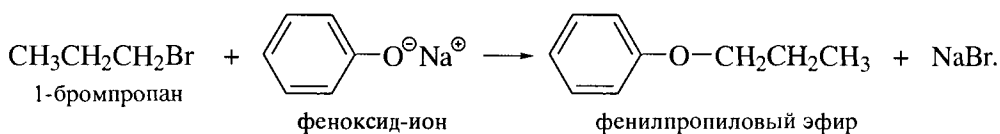


Рис. 13.2. Энергетическая диаграмма реакции S_N2 с участием заряженного нуклеофила

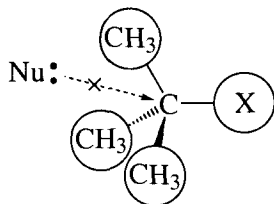
1 – в неполярном, 2 – в полярном апротонном, 3 – в полярном протонном растворителе

Взаимодействие галогеналканов с алкоголями и фенолями натрия ведет к получению простых эфиров (реакция Вильямсона). В качестве растворителя возможно применение спирта и ацетона. Однако лучшим растворителем для этой реакции является диметилформамид.



Влияние строения субстрата в реакциях S_N2

В реакциях S_N2 нуклеофил атакует атом углерода, связанный с галогеном, с пространственно наиболее доступной стороны, т. е. «с тыла». Наличие двух, а тем более трех алкильных групп у атома углерода создает пространственные затруднения атаке нуклеофила.

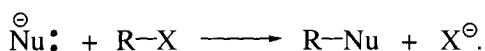


В зависимости от строения субстрата реакционная способность галогеналканов в реакциях S_N2 поэтому уменьшается в ряду:

галогенметаны > первичные галогеналканы > вторичные галогеналканы >>
>> третичные галогеналканы.

Аллилгалогениды реагируют в реакциях S_N2 несколько легче, чем первичные галогениды. Аналогично проявляют себя и бензилгалогениды.

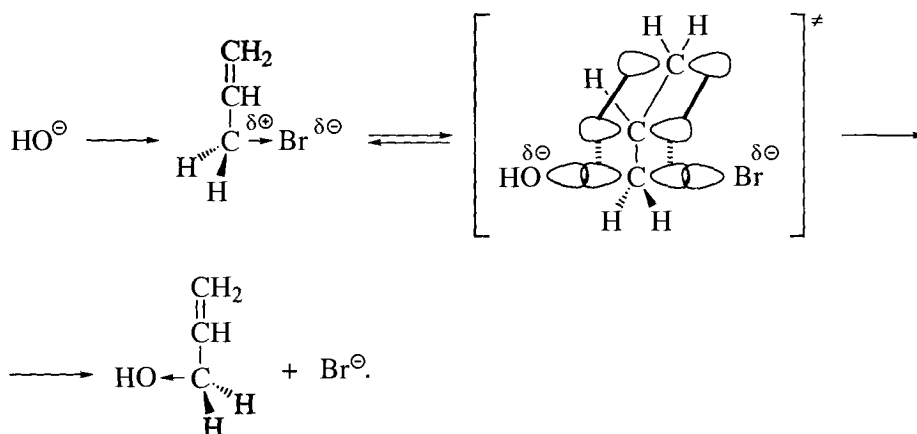
Ниже даны количественные оценки относительной реакционной способности различных галогеналканов в реакциях вида



Относительные скорости реакций S_N2 галогеналканов R-X:

Заместитель R	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C	CH ₂ =CHCH ₂
Относительная скорость	30	1	0,03	~0	50

Реакции S_N2 с участием аллил- и бензилгалогенидов ускоряются вследствие стабилизации переходного состояния, достигаемой сопряжением π -связи (или π -электронного облака бензольного кольца) с p -орбиталью, формирующейся на атоме углерода в переходном состоянии. Этот эффект сопряжения понижает энергию активации реакции S_N2 и тем самым увеличивает ее скорость.



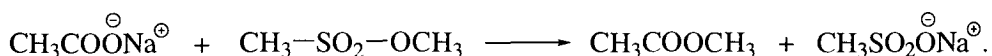
Влияние природы уходящей группы в реакциях S_N2

В ряду связей: C-F, C-Cl, C-Br, C-I реакционная способность в реакциях S_N2 возрастает, поскольку в этом ряду увеличиваются длина связи C-X, ее поляризуемость, а также устойчивость уходящей группы – галогенид-иона.

Обратите внимание! Устойчивость уходящей группы (или, как часто говорят, ее «качество» – *хорошая* или *плохая*²) повышается в ряду: $F^{\ominus} < Cl^{\ominus} < Br^{\ominus} < I^{\ominus}$, т. е. в соответствии с ростом силы соответствующей кислоты HX , а не в соответствии с полярностью связи $C-X$, которая снижается от $C-F$ -связи к $C-I$ -связи (сравни данные табл. 13.2).

Кислота HX	HF	HCl	HBr	HI
pK_a	3,0	-7,0	-8,0	-10,0

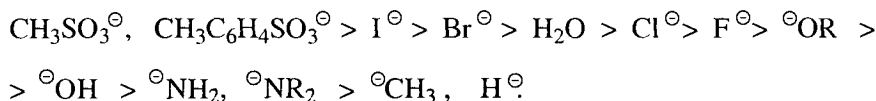
Выше уже отмечалось, что перечень субстратов в реакциях S_N2 не ограничивается галогеналканами. В качестве реакционноспособных субстратов в них выступают, в частности, эфиры сульфокислот.



При этом группы RSO_2O^{\ominus} оказываются лучшими уходящими группами, поскольку являются сопряженными основаниями очень сильных алкил- или арилсульфоновых кислот.

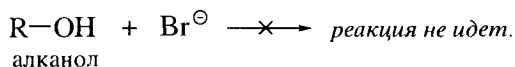
По аналогичным причинам наиболее плохие уходящие группы – гидроксид-ион OH^{\ominus} и амид-ион NH_2^{\ominus} . Будучи сопряженными основаниями очень слабых кислот, эти ионы отличаются высокими энергиями образования и крайне редко выступают в качестве уходящих групп.

Ниже перечислены различные уходящие группы в ряду снижения легкости их отщепления (или снижения их «качества»):



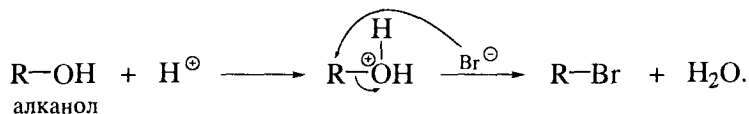
Рассмотрим примеры.

Спирты не реагируют с галогенид-ионами, так как гидроксид-ион OH^{\ominus} – плохая уходящая группа.

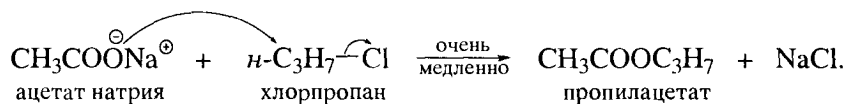


Однако реакция протекает гладко в присутствии минеральной кислоты. В этих условиях гидроксигруппа протонируется и легко замещается с отщеплением молекулы H_2O – хорошей уходящей группы.

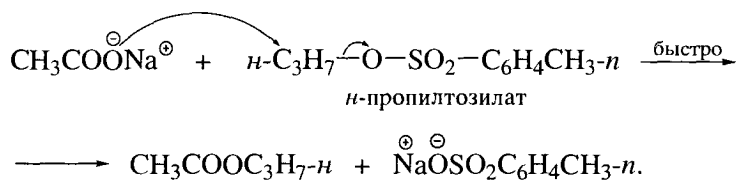
² Хорошая уходящая группа способствует высокой скорости реакции S_N2 субстрата, плохая уходящая группа служит причиной малой скорости реакции.



Хлоралканы малоэффективны при получении сложных эфиров, поскольку хлорид-ион – плохая уходящая группа.



Реакция получения сложных эфиров с применением алкилтозилатов протекает быстро, поскольку сульфат-ион является очень хорошей уходящей группой.

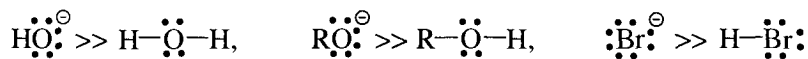


Влияние нуклеофила в реакциях S_N2

Как уже отмечалось, **нуклеофильность** нейтральной молекулы или отрицательно заряженной частицы определяется способностью отдавать пару электронов при образовании связи с любым атомом, кроме водорода.

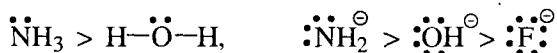
Нуклеофильность органических реагентов следует отличать от их основности. **Основность** нейтральной молекулы или отрицательно заряженной частицы определяется способностью присоединять протон. Все нуклеофилы являются основаниями, но не каждое основание может выступать в роли нуклеофила. Как следует из определения, нуклеофилы должны быть значительно более чувствительны к стерическим затруднениям реакции. Способность нуклеофила участвовать в нуклеофильной атаке зависит и от характера его ВЗМО. Наибольшая нуклеофильность характерна для атомов и частиц, имеющих электроны на несвязывающих орбиталях.

Анионы являются значительно более сильными нуклеофилами, чем сопряженные им кислоты:



Таким образом, нуклеофильность и основность не всегда изменяются параллельно. В общем, нуклеофильность зависит от электроотрицательности атома, а основность – от заряда на атоме. Кроме того, нуклеофильность и основность по-разному зависят от растворителя.

По периоду слева направо нуклеофильность и основность уменьшаются:



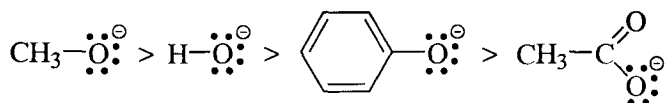
Молекула NH_3 является сильным нуклеофилом, но основанием средней силы. Молекула H_2O является слабым нуклеофилом и слабым основанием.

В протонных растворителях по группе сверху вниз нуклеофильность возрастает:



Основность этих анионов изменяется в обратном порядке.

Если нуклеофильным центром в ряду частиц выступает один и тот же атом, нуклеофильность этих частиц изменяется параллельно изменению их основности



В соответствии с этим рядом метоксид-ион является наиболее сильным нуклеофилом. Он гладко реагирует с первичными галогеналканами даже в протонных растворителях.

Бутилметилловый эфир. *n*-Бутилбромид кипятят с метоксидом натрия в метаноле в течение 30 мин. Добавляют воду, органический слой отделяют и сушат. Продукт выделяют перегонкой (т.кип. 70,5–71 °C) с высоким выходом.

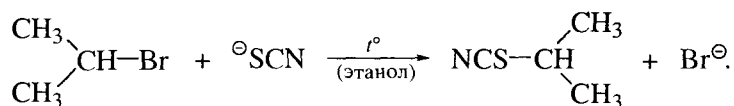
Оценки степени нуклеофильности различных нуклеофильных реагентов обобщены в табл. 13.3.

Как видно из этой таблицы, очень сильными нуклеофилами являются частицы, в которых нуклеофильным центром выступают атомы третьего

Таблица 13.3. Нуклеофильность некоторых нуклеофилов

Степень нуклеофильности	Нуклеофилы	Относительная активность
Очень сильные нуклеофилы	$\text{I}^\ominus, \text{HS}^\ominus, \text{RS}^\ominus$	$>10^5$
Сильные нуклеофилы	$\text{Br}^\ominus, \text{HO}^\ominus, \text{RO}^\ominus, ^\ominus\text{CN}, \text{N}_3^\ominus$	10^4
Умеренные нуклеофилы	$\text{NH}_3, \text{Cl}^\ominus, \text{F}^\ominus, \text{RCOO}^\ominus$	10^3
Слабые нуклеофилы	$\text{H}_2\text{O}, \text{RON}$	1
Очень слабые нуклеофилы	RCOOH	10^{-2}

или более высоких периодов (сера, фосфор, иод). Например, тиоцианат-ион гладко реагирует даже со вторичными галогеналканами, с хорошим выходом образуя алкилтиоцианаты.



Изопропилтиоцианат. Эквимольную смесь изопропилбромида и тиоцианата натрия кипятят в 90%-м этаноле в течение 6 ч. Осадок бромида натрия отфильтровывают, фильтрат смешивают с водой. Продукт экстрагируют эфиром и выделяют перегонкой, т. кип. 149–151 °С. Выход 76–79%.

Влияние растворителя на силу нуклеофила в реакциях S_N2

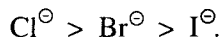
В протонных растворителях анионы образуют водородные связи с молекулами растворителя, что приводит к уменьшению их нуклеофильности. При этом анионы малого размера образуют более прочные водородные связи, чем анионы большого размера.

Ниже показан порядок уменьшения нуклеофильности анионов в протонных растворителях.



Этот ряд относительной активности нуклеофилов получен при применении метанола в качестве растворителя и метанола как стандарта.

Апротонные полярные растворители не способны сольватировать анионы, так как не образуют с ними водородных связей. Вместе с тем молекулы этих растворителей за счет ион-дипольных взаимодействий связывают катионы. Высвобождающиеся при этом анионы малого размера оказываются более сильными нуклеофилами. По этой причине в диметилформамиде, например, нуклеофильность и активность анионов в реакциях S_N2 изменяется иначе, чем в протонных растворителях.



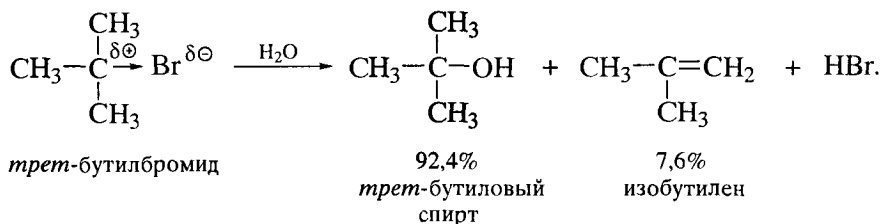
13.4.2. Мономолекулярное нуклеофильное замещение

Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1) принципиально отличаются от реакций S_N2 .

Реакции S_N1 часто протекают при действии на соответствующие субстраты слабыми нуклеофильными реагентами, но в растворителях, обладающих высокой ионизирующей способностью. Такие растворители, как пра-

вило, и выступают в качестве нуклеофилов. Например, при использовании в качестве растворителя воды или спиртов протекают реакции гидролиза или алкоголиза соответственно.

По механизму S_N1 , например, протекает гидролиз *трет*-бутилбромида. Эта реакция обратима. Сдвигу равновесия вправо способствует избыток воды.



Механизм реакции S_N1

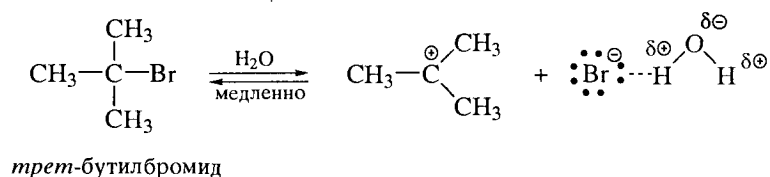
Реакции S_N1 следуют кинетическому уравнению первого порядка:

$$w = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}].$$

Скорость реакции не зависит от концентрации воды. Однако реакция S_N1 может рассматриваться как *мономолекулярная* только формально. В самом деле нуклеофильный реагент не участвует в скоростьлимитирующей стадии. Вместе с тем скорость реакции в значительной мере определяется ионизирующей способностью растворителя, молекулы которого участвуют таким образом в скоростьлимитирующей стадии.

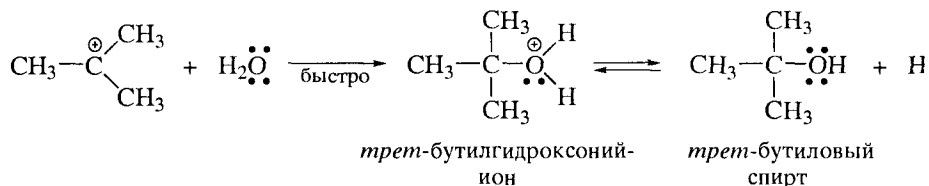
В механизме реакции S_N1 различают следующие стадии.

Стадия 1 – ионизация галогенпроизводного с образованием карбкатиона и бромид-иона:



Бромид-ион образует с молекулами воды водородные связи и тем самым стабилизируется. Образующийся карбкатион также стабилизируется сольватацией растворителем, однако прежде всего этот карбкатион должен быть стабилизирован внутримолекулярными электронными эффектами, т. е. быть третичным или резонансно-стабилизированным.

Стадия 2 – взаимодействие карбкатиона с нуклеофилом:



Быстрое присоединение молекулы воды к карбкатиону приводит к катиону трет-бутилгидроксония, который затем с участием воды как основания отщепляет протон с образованием спирта. Этой схеме механизма соответствует энергетическая диаграмма, показанная на рис. 13.3.

Стадия 1 является скоростьлимитирующей, она характеризуется более высокой энергией активации.

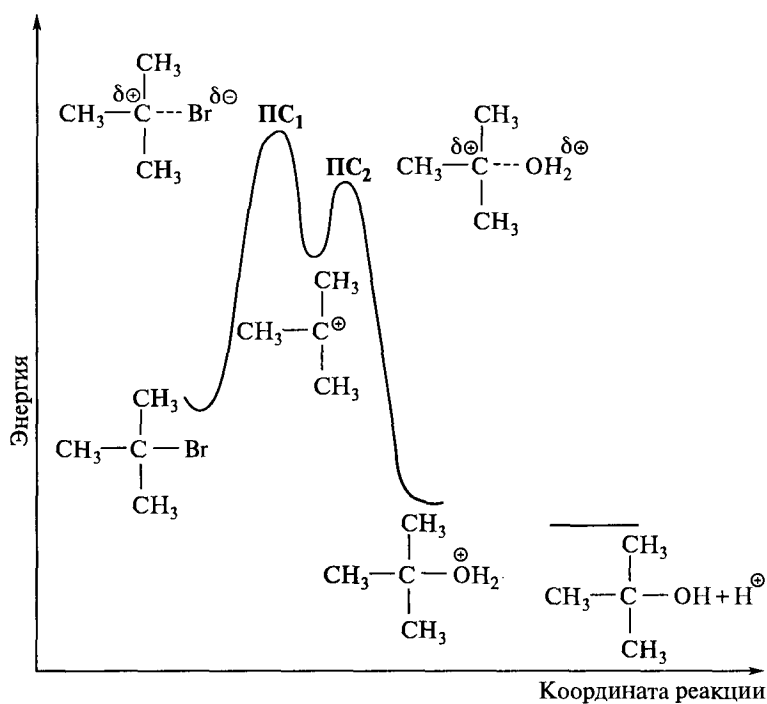
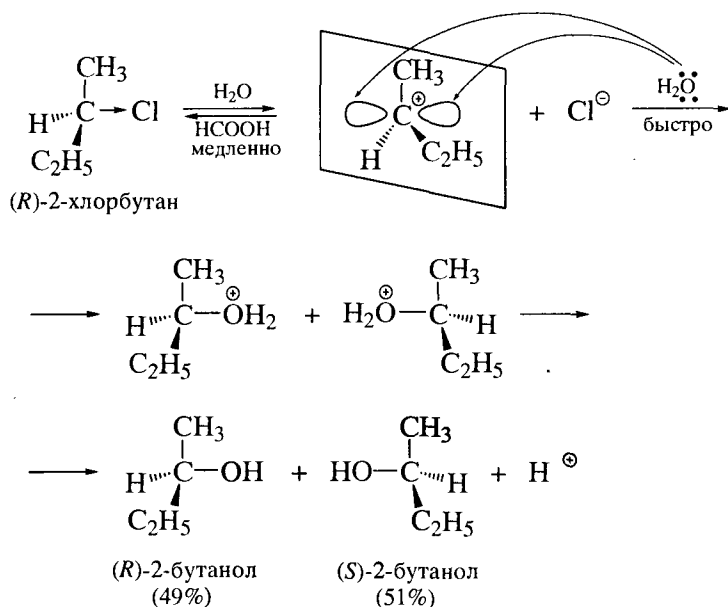


Рис. 13.3. Энергетическая диаграмма реакции S_N1 – гидролиза трет-бутилбромид

Стереохимия реакций S_N1

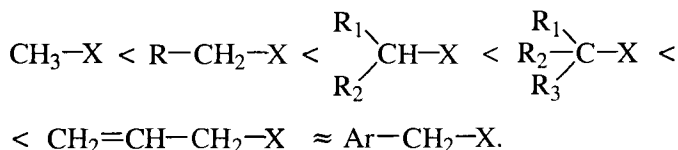
Реакции S_N1 оптически активных галогенпроизводных, как правило, протекают с **рацемизацией**. В медленной стадии реакции S_N1 образуется карбокатион, который имеет плоскость симметрии (т. е. ахирален, если не имеет других хиральных центров). Карбокатион атакуется поэтому нуклеофилом равновероятно с обеих сторон, что приводит к образованию **эквимольной смеси энантиомеров** (**рацемическая модификация**).

Однако нередко энантиомер с обращенной конфигурацией образуется в несколько большем количестве. Это имеет место в тех случаях, когда уходящий галогенид-ион не полностью отходит от карбокатиона и несколько затрудняет фронтальную атаку нуклеофила по сравнению с атакой «с тыла».



Влияние строения субстрата в реакциях S_N1

В реакциях S_N1 скоростьлимитирующей стадией является стадия образования карбокатиона. Энергия образующегося карбокатиона близка к энергии переходного состояния лимитирующей стадии. Поэтому в соответствии с постулатом Хэммонда реакционная способность галогенпроизводных в реакциях S_N1 возрастает в том же порядке, что и устойчивость карбокатионов, образующихся в скоростьлимитирующей стадии.



Метилгалогениды и первичные галогеналканы по механизму S_N1 практически не реагируют из-за крайней неустойчивости первичных карбокатионов. Вторичные галогеналканы реагируют очень медленно. Только третичные галогеналканы вступают в реакции S_N1 со скоростью, достаточной для их практического применения.

Как ранее уже отмечалось в разд. 1.12.1, стабильность третичных карбокатионов обусловлена действием как индуктивного эффекта, так и эффекта сверхсопряжения.

Подтверждением участия соседних C—H-связей в стабилизации карбокатионного центра является то, что замена каждого атома H на D в *трет*-бутилгалогениде снижает скорость ионизации связи C—Hal в среднем на 10%. Это явление носит название «**вторичный кинетический изотопный эффект**». Термин «вторичный» объясняется тем, что замена H → D сказывается не на разрыве связи C—H (C—D), а на разрыве связи C—Hal.

Замена атомов водорода в метилгалогенидах на винильные или фенильные группы еще более резко повышает скорость реакции S_N1 . Объяснение этому состоит в том, что в медленной стадии этих реакций образуются устойчивые карбокатионы, стабилизированные резонансом.

Например, гидролиз аллилхлорида с образованием аллилового спирта протекает очень легко, поскольку промежуточно образуется устойчивый резонансно-стабилизированный карбокатион.

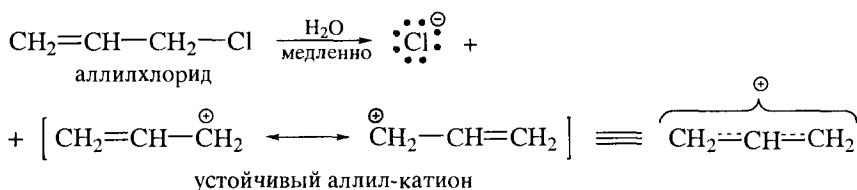


аллилхлорид

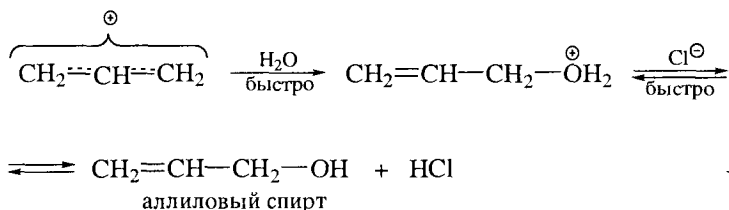
аллиловый спирт

Механизм реакции включает следующие стадии.

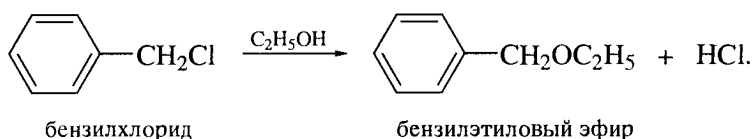
Стадия 1 – диссоциация субстрата под действием растворителя:



Стадия 2 – стабилизация карбокатиона присоединением молекулы воды:

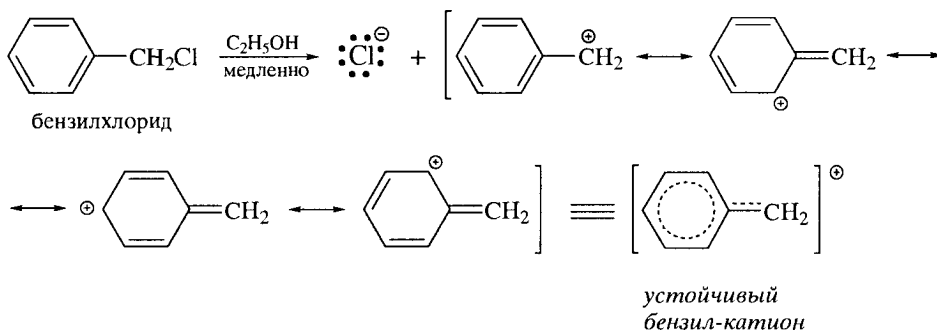


По аналогичной причине алкоголиз бензилхлорида протекает очень быстро с образованием соответствующих простых эфиров.

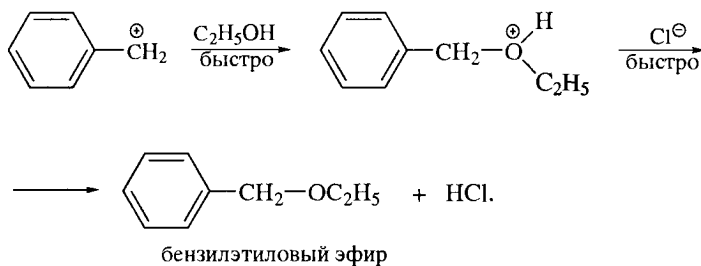


Реакция протекает по аналогичному механизму.

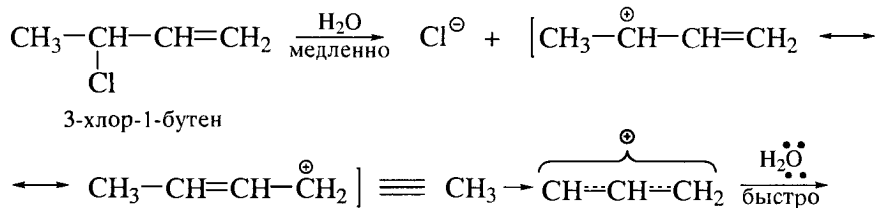
Стадия 1 – ионизация субстрата под действием растворителя:

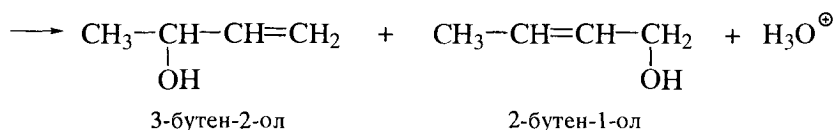


Стадия 2 – стабилизация карбкатиона присоединением молекулы спирта:



Реакции S_N1 вторичных и третичных галогенидов аллильного типа протекают с еще большей скоростью, однако часто приводят к образованию смеси продуктов в результате аллильной перегруппировки.



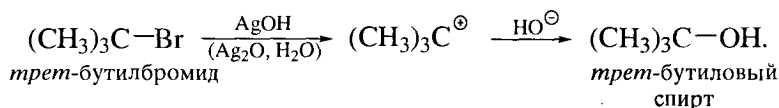


Влияние природы растворителя на реакции S_N1

Реакции S_N1 протекают преимущественно в полярных протонных растворителях с высокой ионизирующей способностью. Вода обладает наибольшей ионизирующей способностью и обеспечивает максимальную скорость гидролиза и сольволиза. Однако многие галогенпроизводные не растворяются в воде. Поэтому в реакциях S_N1 чаще всего в качестве растворителя применяют муравьиную и уксусную кислоты, метиловый и этиловый спирты или их водные растворы. Например, скорость сольволиза *трет*-бутилбромида в 50%-м этаноле в $3 \cdot 10^4$ раз выше, чем в чистом этаноле. Роль процессов сольватации в реакциях S_N1 подтверждается и тем, что эти реакции крайне редко идут в газовой фазе.

Электрофильный катализ реакций S_N1

Кислоты Льюиса, например Ag^{\oplus} , SbF_5 , BF_3 , AlCl_3 и другие, ускоряют реакции S_N1 , так как способствуют ионизации субстрата посредством комплексообразования. Этот факт получил название «*электрофильный катализ*» (см. об этом и в разд. 13.4.3).



Электрофильный катализ лежит в основе *качественной реакции определения галогеналкана*.

Неизвестное вещество нагревают несколько минут со спиртовым раствором AgNO_3 . Галоген обнаруживается по появлению осадка галогенида серебра. Скорость образования осадка снижается в ряду:

бензилгалогениды > аллилгалогениды > третичные галогеналканы >
> вторичные галогеналканы > первичные галогеналканы.

13.4.3. Конкуренция реакций S_N2 и S_N1 . Амбидентные нуклеофилы

Большая часть рассмотренных выше реакций нуклеофильного замещения преимущественно протекает либо по механизму S_N2 , либо по механизму

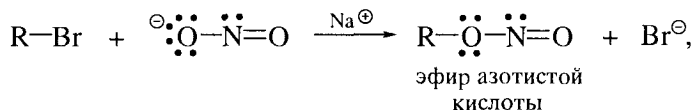
му S_N1 . Вместе с тем изменения в строении субстрата, характере нуклеофильного реагента, природе растворителя могут создавать ситуацию, когда ту или иную реакцию нуклеофильного замещения не удастся однозначно отнести к S_N2 - или S_N1 -типу. В частности, сложно протекают реакции нуклеофильного замещения в ряду вторичных галогеналканов. Например, скорость гидролиза 2-бромпропана подчиняется уравнению, включающему члены первого и второго порядков.

$$w = k_2[2\text{-бромпропан}][^{\ominus}\text{OH}] + k_1[2\text{-бромпропан}].$$

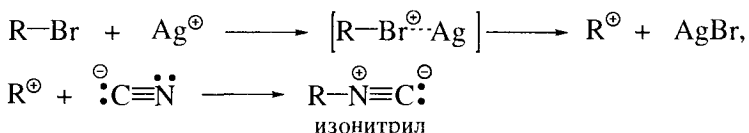
Соответственно этому уравнению, увеличение концентрации гидроксид-иона ведет к росту вклада члена второго порядка. Реакции S_N2 способствует также применение полярных апротонных растворителей, а доля реакции S_N1 возрастает в протонных растворителях, обладающих высокой ионизирующей способностью.

Соотношение механизмов S_N1 и S_N2 в том или ином процессе нуклеофильного замещения в ряде случаев существенно зависит от природы нуклеофила. Особенно это относится к применению **амбидентных нуклеофилов**. Амбидентными нуклеофилами называют нуклеофильные реагенты, имеющие не менее двух атомов, которые могут быть донорами пары электронов при образовании ковалентной связи с молекулой субстрата.

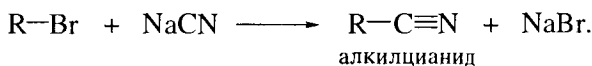
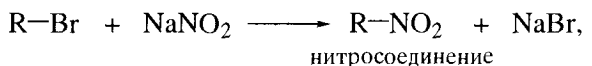
Показано, что в реакциях S_N1 атаку карбокатиона R^{\oplus} (жесткая кислота) осуществляет атом нуклеофила, на котором выше электронная плотность (жесткое основание). В нитрит-ионе нуклеофильным центром в реакциях S_N1 выступает атом кислорода:



а в цианид-ионе – атом азота. Например, в реакции алкилирования цианида серебра ион серебра Ag^{\oplus} выступает в роли электрофильного катализатора, облегчая ионизацию связи $C-Br$ и способствуя, тем самым, протеканию реакции S_N1 -типа, что ведет к образованию изонитрила.

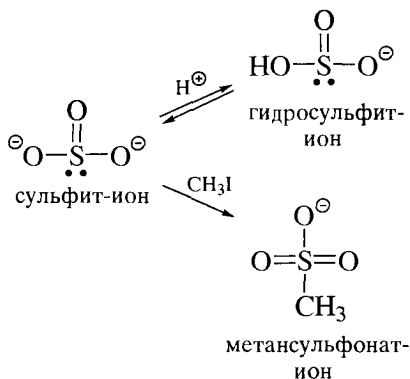


В реакциях S_N2 нитрит- и цианид-ионы реагируют с субстратами своими мягкими реакционными центрами – соответственно атомами азота и углерода:

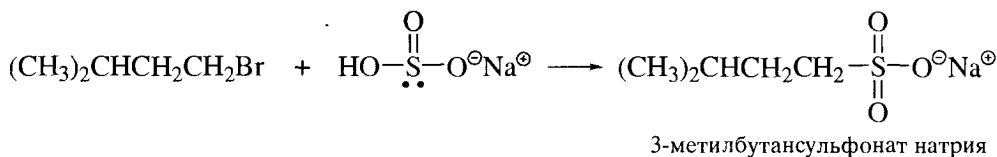


В согласии с этим применение диметилсульфоксида и диметилформамида в указанных реакциях способствует протеканию реакций S_N2 с образованием нитросоединений и алкилцианидов. В воде и спирте предпочтительно протекают реакции S_N1 с образованием эфиров азотистой кислоты и изонитрилов.

Амбидентными являются и некоторые другие ионы, например сульфит-, гидросульфит- и цианат- (NCO^-)-ионы. В частности, сульфит-ион протонируется по более основному центру – атому кислорода, а в реакциях с галогеналканами реакция идет по более нуклеофильному центру – атому серы.



Аналогично проявляет себя и гидросульфит-ион.



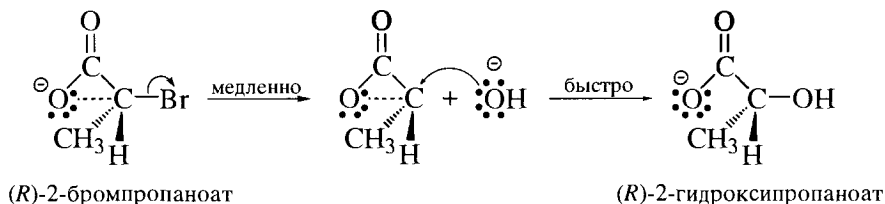
К амбидентным ионам относят и енолят-ионы (см. подробнее об этом в разд. 19.1.5).

13.4.4. Участие соседних групп. Сохранение конфигурации

По смешанным S_N2/S_N1 -механизмам реагируют часто и субстраты, в которых в процессе нуклеофильного замещения возможно участие соседних групп. Речь идет о субстратах, в которых атом или группа, расположенные рядом с атакуемым атомом углерода, имеют свободную пару электронов и могут использовать эту пару, чтобы взаимодействовать «с тыла» с реакционным центром. Это взаимодействие обеспечивает стереоспецифичное протекание реакции. Атака субстрата нуклеофильным реагентом оказывается возможной только «спереди», что приводит к сохранению конфигурации. Такой эффект соседней группы, оказываемый в скоростьлимитирующей стадии, получил название «*анхимерное содействие*».

Одним из наиболее очевидных примеров анхимерного содействия является гидролиз аниона 2-бромпропаноата при низких концентрациях гидроксид-иона или в воде в присутствии иона серебра.

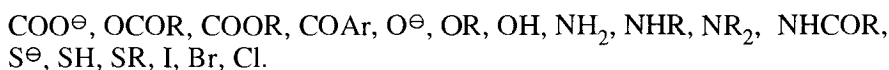
Отрицательно заряженный атом кислорода карбоксилатной группы приближается с тыльной стороны по отношению к разрывающейся связи C-Br и «выталкивает» бромид-ион. По существу, первая медленная стадия этой реакции представляет собой внутримолекулярное нуклеофильное замещение S_N2 с образованием трехчленного цикла в переходном состоянии.



Во второй, быстрой, стадии гидроксид-ион атакует атом углерода «спереди» (т. е. со стороны ушедшего бромид-иона) и раскрывает промежуточно образовавшийся «эпоксидный» цикл. При этом имеет место еще один акт реакции S_N2 . Сохранение конфигурации в конечном продукте — карбоксилат-ионе молочной кислоты — оказывается, таким образом, результатом двух последовательных реакций S_N2 , в каждой из которых конфигурация обращается.

При увеличении концентрации гидроксид-иона увеличивается доля обычной атаки «с тыла» по механизму S_N2 с обращением конфигурации исходного субстрата.

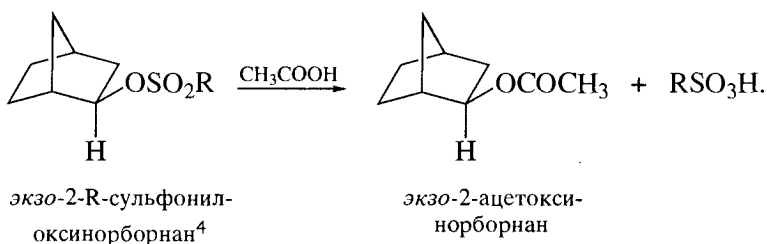
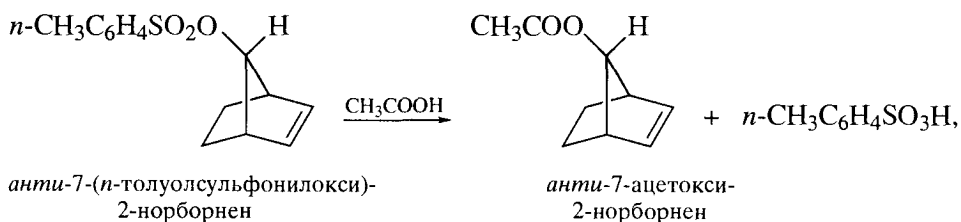
Анхимерное содействие нуклеофильному замещению способны оказывать и другие группы, ключевые атомы в которых имеют НЭП. Ниже эти группы перечислены в порядке снижения их способности.



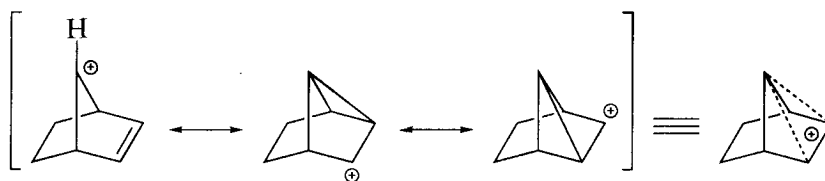
Способность к анхимерному содействию обнаруживают также и группы, не имеющие гетероатомов с НЭП, но содержащие π - и σ -связи: C_6H_5 , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$. Участие этих фрагментов в качестве соседних групп в ряде случаев сопровождается образованием необычных карбокатионов.

Образование таких карбокатионов предполагается, в частности, в реакциях сольволиза норборнениловых и норборниловых эфиров ароматических карбоновых и сульфоновых кислот³.

³ Конфигурация «анти-» определяется ориентацией сложноэфирной группы по отношению к двойной связи.

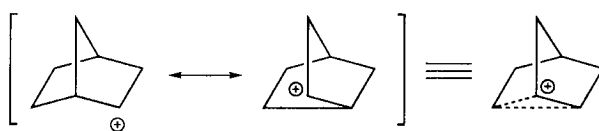


Особенностью обеих реакций является сохранение конфигурации реакционного центра. Полагают, что такой результат оказывается возможным вследствие анхимерного содействия со стороны C=C-связи в производных норборнена:



резонансные структуры и резонансный гибрид
7-норборненил-катиона

и со стороны C—C-связи в производных норборнана:



резонансные структуры и резонансный гибрид
2-норборнил-катиона

Показанные выше 7-норборненильный и 2-норборнильный карб-катионы относят к неклассическим. **Неклассическими** принято называть **карбкатионы**, в которых положительный заряд делокализован с участием

⁴ Конфигурация «экзо-» определяется ориентацией сложноэфирной группы вне циклогексанового цикла.

двойной или тройной связи, положение которых отлично от аллильного, или с участием одинарной связи.

Обратите внимание! Делокализация электронов в неклассических карбокатионах изображается *резонансными структурами*.

Относительно реакций, ход которых обсуждается с привлечением концепции анхимерного содействия, необходимо сделать следующее пояснение. Реакции этого типа следует отличать от реакций, в которых соседняя группа принимает участие в стабилизации промежуточно образующегося карбокатиона нециклического строения. Одним из методов, позволяющих различать схемы механизмов такого рода реакций, является изучение их кинетики и стереохимии.

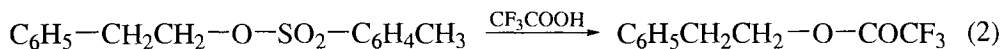
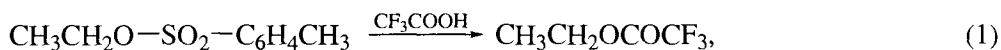
Непременными условиями реакций, протекающих с анхимерным содействием, считают следующие:

- такое содействие должно иметь место на скоростьлимитирующей стадии и должно увеличивать, таким образом, скорость реакции;
- эти реакции должны протекать с сохранением конфигурации углеродного атома, у которого имеет место замещение, поскольку оно включает две последовательные реакции типа S_N2 .

Оба эти требования соблюдены в показанных выше реакциях. В частности, ацетоллиз *анти*-7-(*n*-толуолсульфонилокси)-2-норборнена протекает не только с сохранением конфигурации, но и в 10^{11} раз быстрее, чем ацетоллиз насыщенного производного – 7-(*n*-толуолсульфонилокси)норборнана.

Примером соблюдения обоих указанных требований является также ацетоллиз фенилалкилтозилатов:

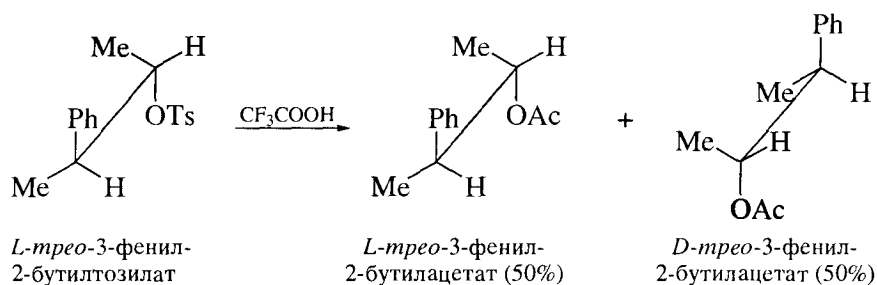
– установлено, что в CF_3COOH скорость сольволиза 2-фенилэтилтозилата⁵ более чем в 3000 раз выше скорости сольволиза этилтозилата



$$k_2/k_1 > 3000;$$

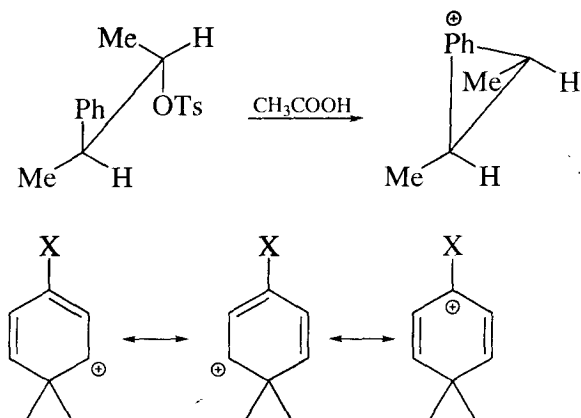
– ацетоллиз *L*-*трео*-3-фенил-2-бутилтозилата в уксусной кислоте на 96% идет с сохранением *трео*-конфигурации (*D*- и *L*-энантиомеры при этом образуются в равных количествах); в трифторуксусной кислоте *трео*-конфигурация сохраняется на 100%.

⁵ Тозилаты (Ts) – эфиры *n*-толуолсульфокислоты.

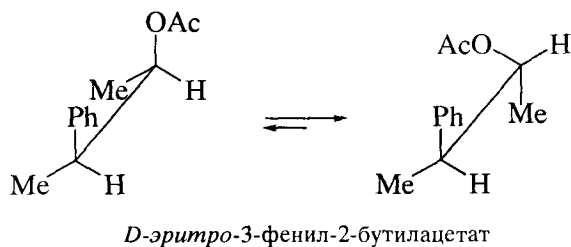


Обратите внимание! Эффекты анхимерного содействия наиболее часто проявляются в растворителях, обладающих наименьшей нуклеофильностью (CH_3COOH , НСООН , CF_3COOH).

Указанные результаты получают адекватное объяснение только при предположении, что в ходе ацетолита показанных этил- и бутилтозилатов промежуточно образуются фенольные ионы мостиковой структуры.



Соответственно этому электроотрицательные заместители X в фениле замедляют, а электронодонорные заместители ускоряют реакцию сольволиза. Незначительное образование *эритро*-изомера

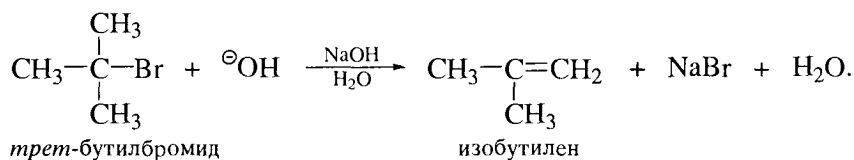


при ацетоллизе *L*-трео-3-фенил-2-бутилтозилата объясняется малым содержанием открытой формы промежуточного карбокатиона, образующегося при ионизации субстрата.

13.4.5. Элиминирование

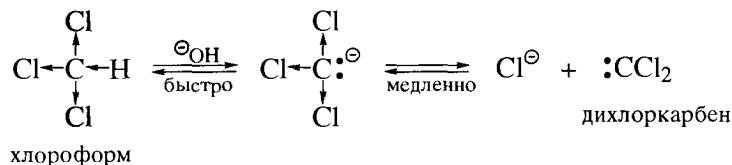
Как мы видели, третичные галогеналканы не способны к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2). Однако если нуклеофильный реагент является сильным основанием, то протекает реакция отщепления (реакция *E* – реакция элиминирования) галогеноводорода.

Например, при обработке *трет*-бутилбромида водным раствором щелочи наблюдается реакция дегидробромирования.



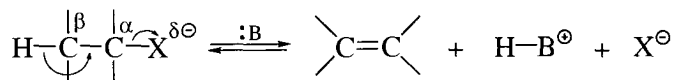
Реакции отщепления классифицируют с использованием букв греческого алфавита для указания взаимного расположения отщепляющихся фрагментов: α -, β -, γ - (и т. д.) элиминирование.

Реакции отщепления, в которых обе уходящие группы отщепляются от одного и того же атома углерода, называют **α -элиминированием**. В результате такой реакции образуются соединения двухвалентного углерода – *карбены*. Классическим примером такой реакции является превращение хлороформа в дихлоркарбен.



Электрофильную природу карбенов и их высокую реакционную способность с успехом используют в синтетических целях (см. разд. 5.4.6).

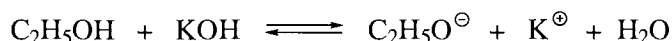
Реакции отщепления, в которых уходящие группы – анион галогена и протон – отщепляются от соседних атомов углерода с образованием π -связи между ними, называют **β -элиминированием**.



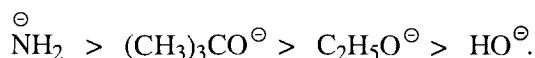
Реакции β -элиминирования, приводящие к алкенам, являются наиболее важными реакциями отщепления. Аналогично реакциям нуклеофильного замещения реакции β -элиминирования протекают по двум механизмам: *E2* и *E1*.

Бимолекулярное элиминирование

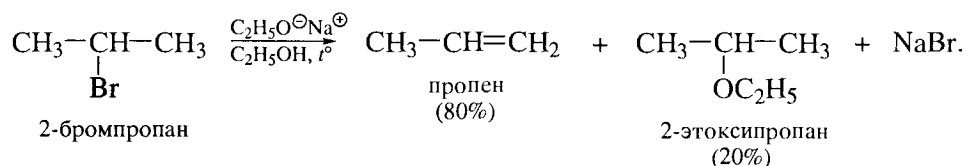
Реакции $E2$ протекают при действии на галогеналканы сильными основаниями. Часто применяют спиртовый раствор KOH , который содержит высокоосновный реагент этоксид-ион.



Ниже показан ряд снижения силы оснований, применяемых в реакциях $E2$.



Реакции $E2$ часто конкурируют с реакциями S_N2 , так как основание может выступать и в качестве нуклеофила.

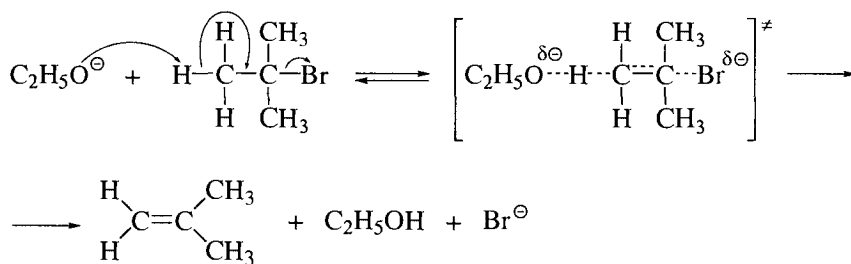


Механизм реакции $E2$

Кинетика реакций отщепления $E2$, так же как и реакций S_N2 , описывается уравнением второго порядка. В частности, реакция элиминирования *трет*-бутилбромида следует уравнению

$$w = k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus].$$

Реакция является бимолекулярной, т. е. в медленной стадии реакции участвуют галогеналкан и основание. Она представляет собой одностадийный согласованный процесс β -элиминирования, протекающий через переходное состояние, в котором разрыв связей $\text{C}_\alpha\text{-X}$ и $\text{C}_\beta\text{-H}$ и образование π -связи происходят одновременно (рис. 13.4).



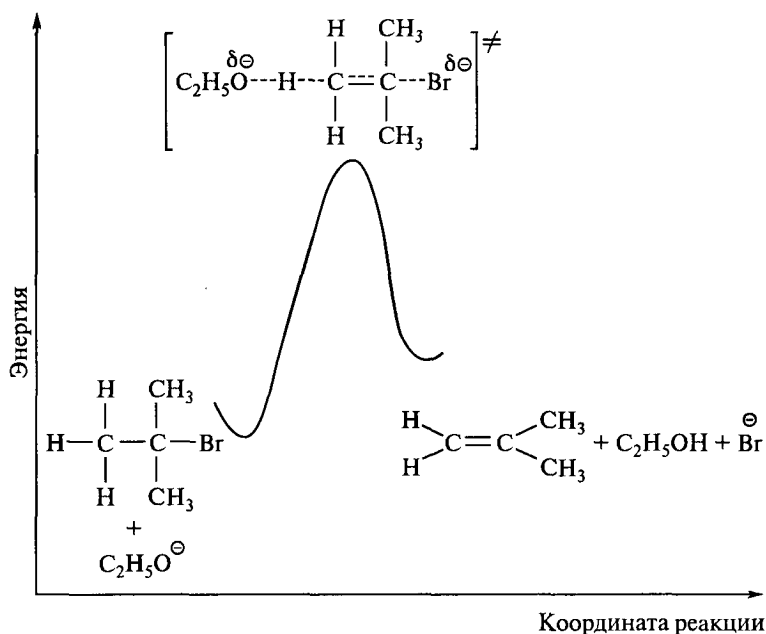
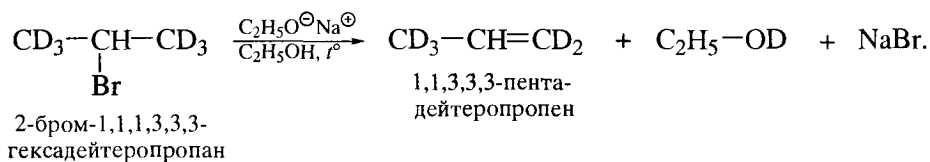


Рис. 13.4. Энергетическая диаграмма реакции E2

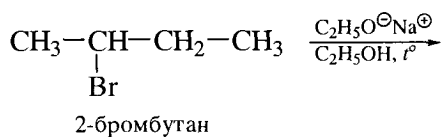
Механизм E2 подтверждается следующими фактами:

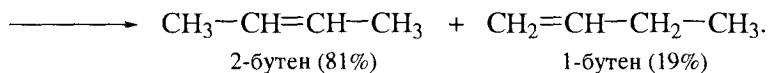
1. Реакция E2 не сопровождается перегруппировками, что исключает образование промежуточного карбкатиона.
2. В реакции E2 наблюдается значительный изотопный эффект. Например, дегидробромирование изопропилбромида этилатом натрия протекает в 7 раз быстрее, чем его гексадейтерированного аналога. Из этого следует, что связь C-H (C-D) разрывается в скоростьлимитирующей стадии.



Региоселективность реакций β-элиминирования галогеналканов

Реакции β-элиминирования галогеналканов, имеющих в молекуле две неэквивалентные C-H-связи, способные к разрыву, приводят к образованию смеси двух алкенов.



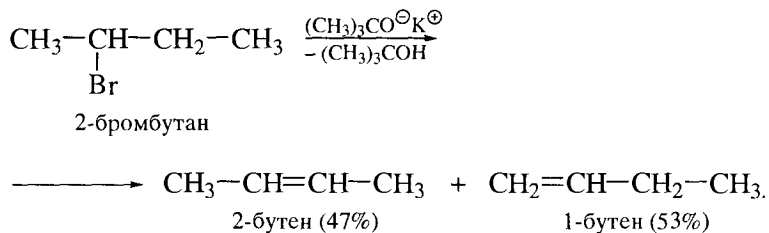


Эти реакции протекают в соответствии с *правилом Зайцева*:

протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного C_β -атома с образованием наиболее замещенного при двойной связи алкена.

Правило Зайцева объясняется следующим образом.

В реакциях галогеналканов, протекающих по механизму *E2*, в переходном состоянии возникает π -связь, т. е. переходное состояние этих реакций в значительной степени напоминает алкен. Алкильные группы за счет σ, π -сопряжения с образующейся π -связью (гиперконъюгация) понижают энергию активации переходного состояния и увеличивают скорость реакции. Такое же влияние оказывают алкильные группы на устойчивость алкенов. Большинство реакций β -элиминирования галогеналканов протекают в соответствии с правилом Зайцева, с преимущественным образованием наиболее устойчивого алкена. Однако увеличение числа и размера заместителей при C_α и C_β -атомах, а также пространственно затрудненные основания способны увеличить количество менее замещенного алкена.

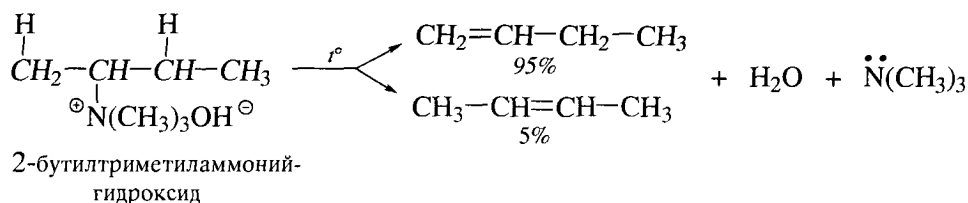


В общем, правилу Зайцева подчиняются реакции *E2*, в которых уходящей группой выступает анион.

Реакции *E2*, в которых уходящая группа – нейтральная молекула, подчиняются *правилу Гофмана*:

протон отщепляется от наиболее гидрогенизированного C_β -атома, при этом образуется наименее замещенный при двойной связи алкен.

В частности, преимущественное образование 1-бутена в показанной ниже реакции протекает в соответствии с правилом Гофмана.



Правило Гофмана объясняется тем, что в реакциях, подчиняющихся этому правилу, отрыв протона несколько опережает отщепление нейтральной уходящей группы. Переходное состояние имеет карбанионоидный характер. При этом первичный карбанион оказывается энергетически более выгодным, чем вторичный: электронодонорные заместители у отрицательно заряженного атома углерода (в том числе алкильные) дестабилизируют карбанионы, а электроноакцепторные заместители, способствующие делокализации электронной плотности, стабилизируют их.

Реакционная способность галогеналканов в реакциях E2

В реакциях E2 скорость и, как правило, выходы продуктов возрастают в ряду галогеналканов:

первичные < вторичные < третичные.

Эта последовательность определяется относительной устойчивостью образующихся алкенов. Увеличение числа метильных групп при C_α -атоме не создает пространственных затруднений для отщепления протона от C_β -атома, но приводит к образованию более стабильного алкена (табл. 13.4).

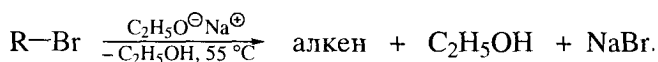


Таблица 13.4. Скорости реакций и выходы алкенов в реакции E2

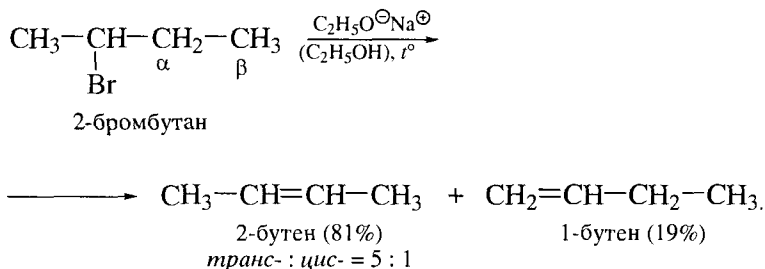
R в RBr	Относительная скорость	Алкен	Выход, %
Этил	1,0	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,0
Изопропил	7,9	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	79
трет-Бутил	50	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	~100

Обратите внимание! Реакционная способность галогеналканов в реакциях $\text{S}_\text{N}2$, конкурирующих с реакциями E2, изменяется в обратном порядке:

первичные > вторичные > третичные.

Стереохимия реакций E2

Реакции E2 являются *стереоселективными*: если в реакциях E2 могут образоваться как *цис*-, так и *транс*-изомеры, то преимущественно образуется *транс*-изомер.

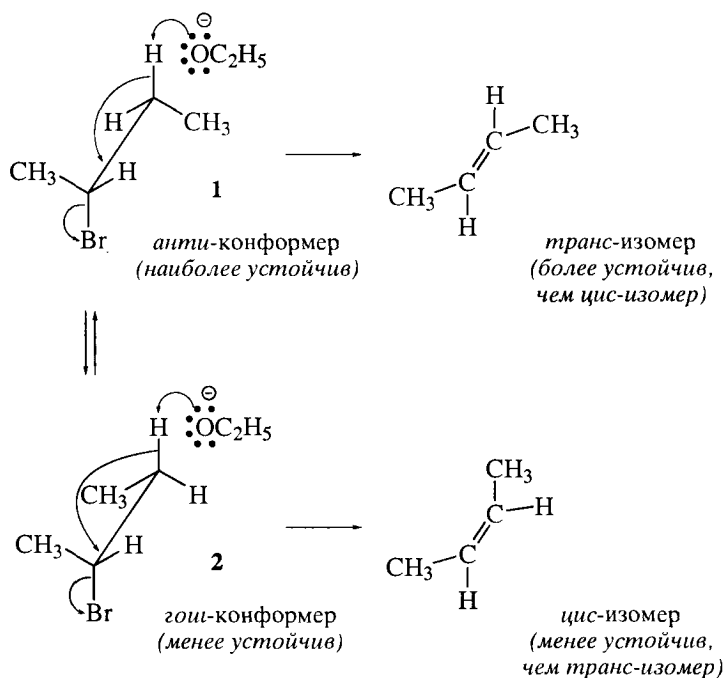


Стереохимический результат реакций E2 определяется соотношением энергий активации образования *цис*- и *транс*-изомеров, поскольку геометрия переходного состояния напоминает геометрию алкена. «*транс*»-Переходное состояние обладает меньшей энергией, чем «*цис*»-переходное состояние, поскольку *транс*-изомер термодинамически более устойчив.

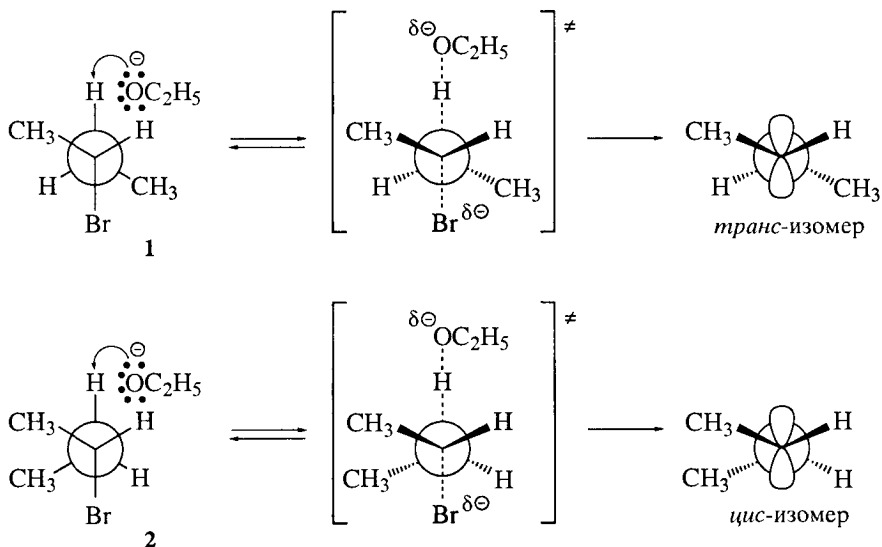
Стереохимические требования к реакциям, протекающим по механизму E2, включают и следующее: реакция наблюдается, когда разрывающиеся связи $\text{C}_\alpha\text{-X}$ и $\text{C}_\beta\text{-H}$ имеют антипараллельную ориентацию и лежат в одной плоскости (**анти-перипланарная конформация**). Основание атакует атом водорода при C_β -атоме со стороны, наиболее удаленной от галогена. Электронная пара, остающаяся на C_β -атоме после отрыва протона, вытесняет связывающую орбиталь $\text{C}_\alpha\text{-X}$ «с тыла». В переходном состоянии C_α - и C_β -атомы переходят в sp^2 -гибридное состояние. Формируемые при этом p -орбитали за счет бокового перекрывания образуют π -связь. Таким образом, реакции E2 протекают как **анти-элиминирование**.

Параллельное копланарное расположение $\text{C}_\alpha\text{-Br}$ - и $\text{C}_\beta\text{-H}$ -связей имеет место в двух конформациях 2-бромбутана: *анти*- (1) и *гош*- (2). *анти*-Конформер более устойчив, чем *гош*-конформер, и преобладает в состоянии равновесия. Отщепление галогеноводорода по механизму E2 от *анти*-конформера приводит к *транс*-изомеру, а отщепление от *гош*-конформера – к *цис*-изомеру. Ниже стереохимия реакций E2 показана с использованием различных проекционных формул.

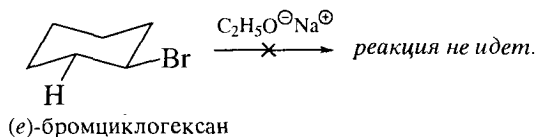
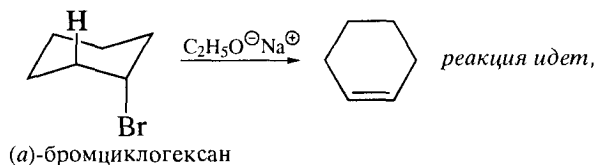
А. Изображение реакции элиминирования 2-бромбутана проекционными формулами типа «лесопильных козел».



Б. Изображение реакции элиминирования 2-бромбутана проекционными формулами Ньюмена.



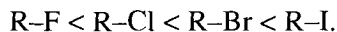
Те же самые стереоэлектронные условия (*анти-перипланарная ориентация* разрывающихся связей) соблюдаются и в реакциях *E2* галогенциклоалканов.



Влияние различных факторов на конкуренцию реакций $E2$ и S_N2

Реакции $E2$ и S_N2 часто протекают одновременно, т. е. конкурируют между собой. Влияние отдельных факторов на соотношение реакций $E2$ и S_N2 рассматривается ниже.

Влияние природы галогена. Так же как в реакциях S_N2 и по тем же причинам реакционная способность галогеналканов $R-X$ в реакциях $E2$ возрастает:



Относительные скорости реакций $E2$ галогеналканов $R-X$:

Заместитель X	F	Cl	Br	I
Относительная скорость	1	70	$4,2 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^4$

Основность и нуклеофильность реагента. Сильные основания, например амид-ион NH_2^- и *трет*-бутоксид-ион $(CH_3)_3CO^-$, способствуют реакциям $E2$. Сильные нуклеофилы, являющиеся основаниями средней или слабой силы, например $\dot{N}H_3$, I^- , способствуют реакциям S_N2 .

Объем атакующего реагента. Увеличение объема нуклеофила способствует реакциям $E2$, поскольку основные свойства реагента менее чувствительны к стерическим затруднениям, чем нуклеофильные свойства. Реакциям $E2$, в частности, способствуют пространственно затрудненные амины, имеющие высокую основность, но очень низкую нуклеофильность (подробнее об этих аминах см. в разд. 23.4.3).

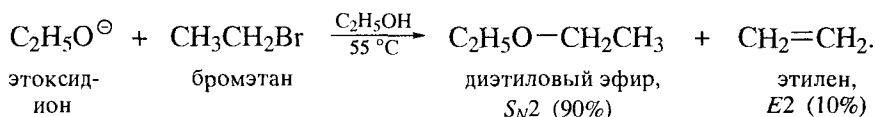
Влияние растворителей. В переходном состоянии реакции $E2$ отрицательный заряд распределен между пятью атомами, т. е. более делокализован по сравнению с переходным состоянием S_N2 . Поэтому в более полярных растворителях предпочтительно протекают реакции S_N2 по сравнению с реакциями $E2$. При проведении реакций отщепления применяют спиртовой раствор KOH , а при гидролизе по механизму S_N2 – водный раствор KOH .

Влияние температуры. В реакциях $E2$ в переходном состоянии разрываются сразу две связи, $C_\alpha-X$ и $C_\beta-H$, в отличие от реакций S_N2 , в которых в переходном состоянии разрывается только связь $C-X$. Энергия активации

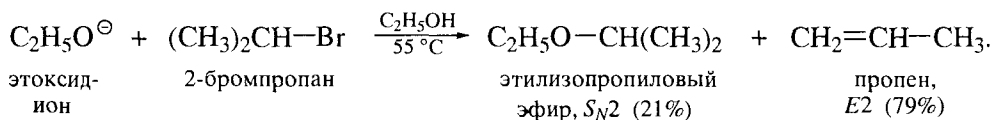
реакций $E2$ поэтому выше, чем энергия активации реакций S_N2 . Вследствие этого повышение температуры увеличивает скорость элиминирования в большей степени, чем скорость замещения.

Ниже в качестве примера рассматривается соотношение реакций S_N2 и $E2$ при взаимодействии различных галогеналканов с этоксид-ионом.

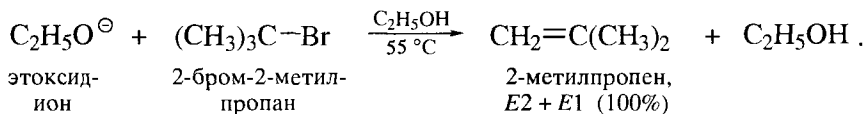
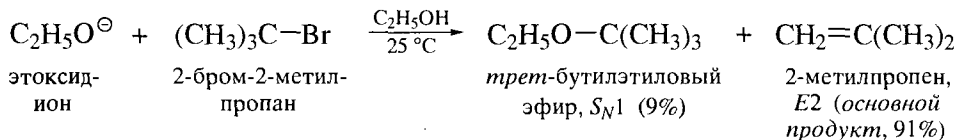
Первичные галогениды преимущественно реагируют по схеме S_N2 , поскольку для этой реакции нет пространственных препятствий.



Вторичные галогениды имеют значительные пространственные трудности для реакции S_N2 и реагируют поэтому преимущественно по схеме $E2$.

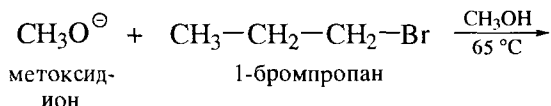


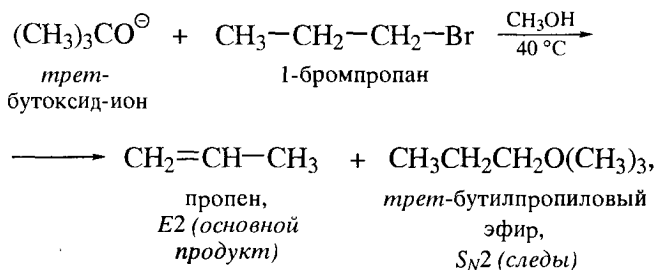
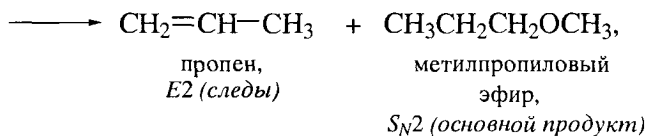
Третичные галогениды вообще не реагируют по реакции S_N2 и прежде всего подвергаются элиминированию. В некоторой степени с этими галогенидами протекают и реакции S_N1 , но только при низкой температуре.



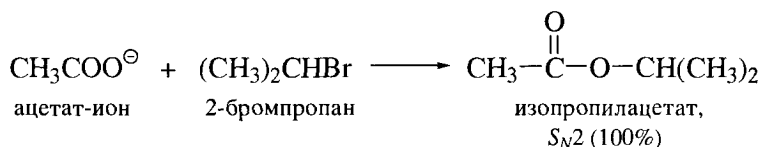
Повышение температуры способствует реакциям элиминирования вследствие больших значений их энергий активации.

Еще одним фактором, способствующим реакциям элиминирования, является рост пространственных затруднений в частице основания. Стерически затрудненные основания являются плохими нуклеофилами и смещают конкурентные реакции S_N2-E2 в сторону элиминирования.



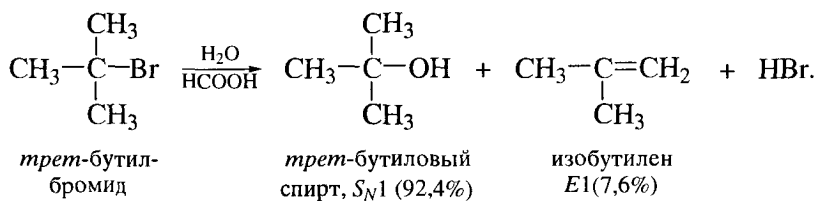


Увеличение основности и снижение поляризуемости основания-нуклеофила также способствуют реакциям элиминирования. Как мы видели выше, 2-бромпропан под действием этوكсид-иона преимущественно подвергается элиминированию, а в реакции с ацетат-ионом реагирует только по схеме *S_N2*.



Мономолекулярное элиминирование (реакции *E1*)

Реакции *E1* протекают при условии, что галогенпроизводные способны ионизироваться с образованием карбокатионов за счет взаимодействия с растворителем. При этом реакции *E1* конкурируют с реакциями *S_N1*.



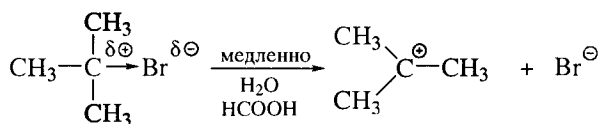
В реакциях *E1* сила основания не оказывает существенного влияния на скорость, поскольку в кинетическое уравнение входит только концентрация галогенпроизводного:

$$w = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}].$$

Однако она влияет на конкуренцию реакций *S_N1* и *E1* (подробнее см. далее).

Механизм реакции $E1$ приведен ниже.

Стадия 1 – ионизация галогенпроизводного с образованием карбкатиона и галогенид-иона; как и в реакциях S_N1 ионизации способствуют протонные сильноионизирующие растворители:



трет-бутил-
бромид

Стадия 2 – отщепление протона от C_β -атома под действием основного реагента и образование π -связи протекают быстро:

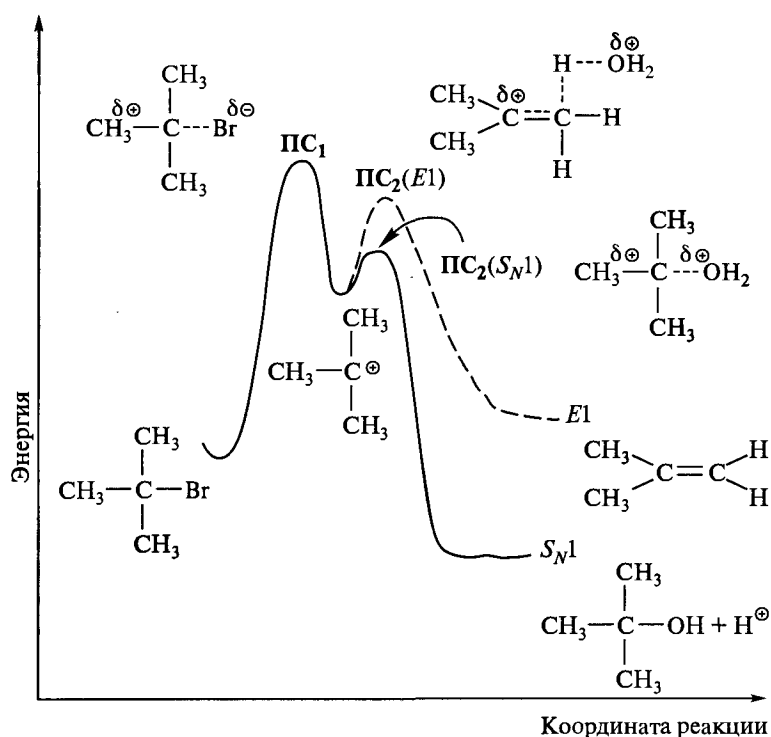
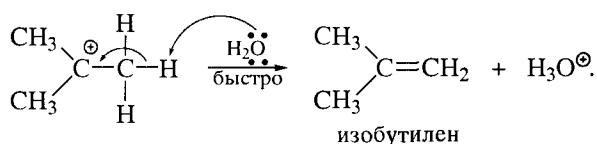


Рис. 13.5. Энергетическая диаграмма реакций $E1$ и S_N1

Как видно из этой схемы механизма, реакции $E1$ и S_N1 имеют одну и ту же скоростьлимитирующую стадию – образование карбкатиона. Однако они различаются энергией активации второй стадии, имеющей более высокое значение для реакции $E1$, которая протекает с разрывом связи $C_\beta-H$.

Энергетическая диаграмма реакции $E1$ на рис. 13.5 показана на примере элиминирования *трет*-бутилбромида.

Природа уходящей группы одинаково влияет на скорость обеих реакций:

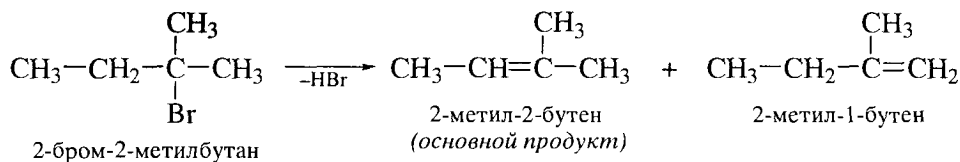


и поэтому не влияет на соотношение продуктов элиминирования и замещения.

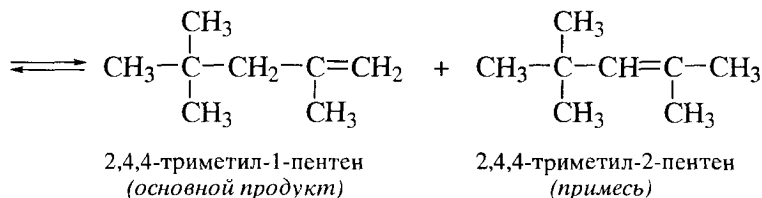
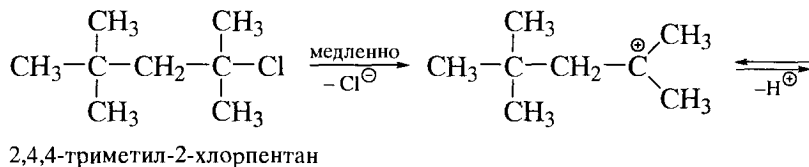
Связь $C_\beta-H$ разрывается в быстрой стадии реакции. Соответственно этому β -дейтерированные соединения в реакциях $E1$ не проявляют первичного кинетического изотопного эффекта.

Правило Зайцева в реакциях $E1$

Реакции $E1$ соединений, имеющих несколько доступных элиминированию β -атомов водорода, обычно протекают по правилу Зайцева, т. е. с преимущественным образованием более устойчивого алкена.

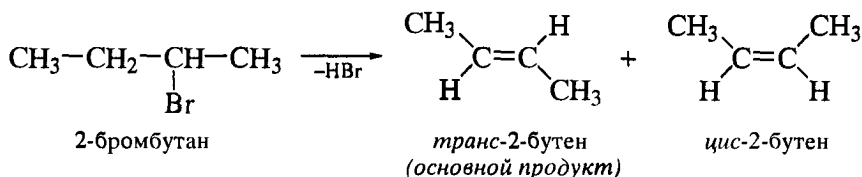


Вместе с тем наличие у C_β -атомов объемистых алкильных групп создает пространственные затруднения для отрыва β -протона и может привести к преимущественному образованию менее замещенного алкена.



Стереохимия реакций E1

Термодинамически более устойчивый *транс*-изомер образуется легче, чем *цис*-изомер:



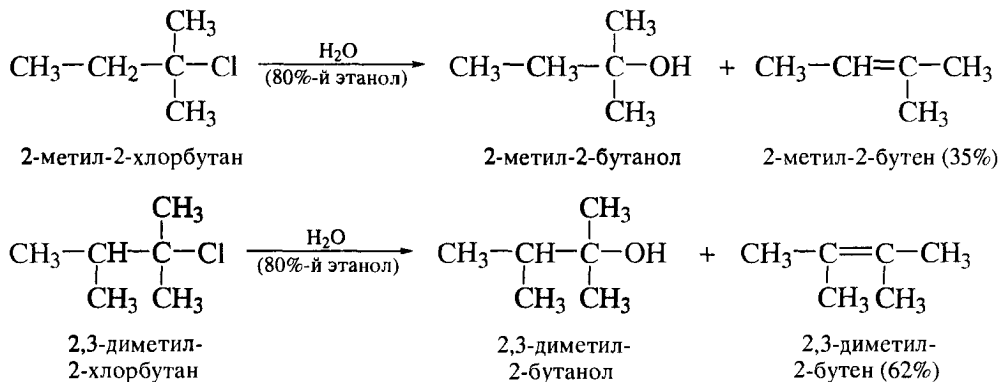
Влияние различных факторов на конкуренцию реакций E1 и S_N1

Влияние строения галогеналкана. Реакционная способность галогеналканов уменьшается в ряду:

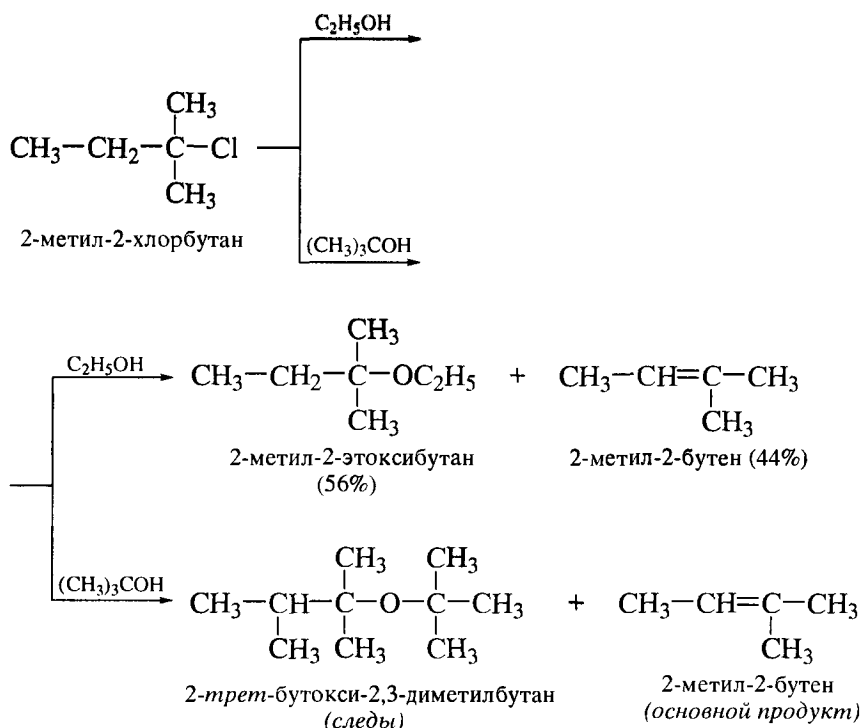
третичные > вторичные >> первичные.

Первичные галогеналканы, как правило, не вступают в реакции E1 и S_N1, поскольку первичные карбокатионы крайне неустойчивы и образуются лишь в специфических условиях. Легче всего реакции E1 и S_N1 протекают с третичными галогеналканами, так как третичный карбокатион образуется легче других.

Увеличение числа и объема алкильных групп в субстрате создает стерические затруднения для реакций S_N1, так что более выгодной становится реакция E1.

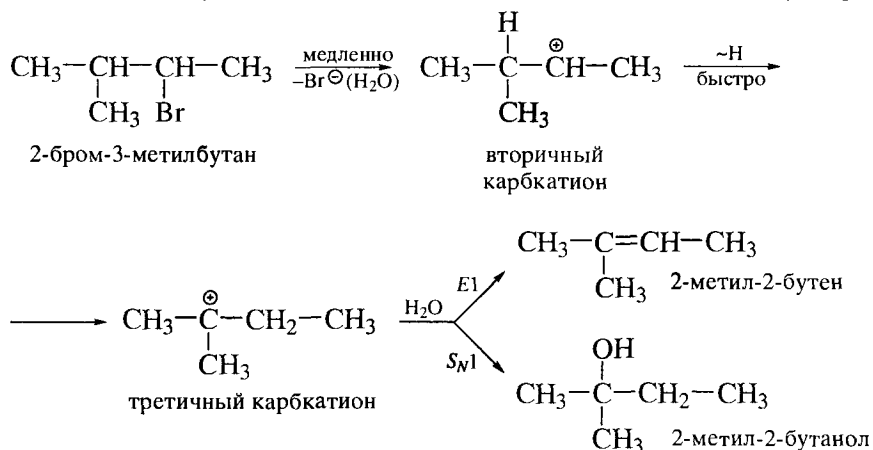


Влияние природы растворителя. Протонные растворители, обладающие высокой ионизирующей способностью (H₂O, CH₃OH, HCOOH, CH₃COOH), ускоряют реакции E1. Увеличение основности и пространственных затруднений в молекуле растворителя ведет к отщеплению протона от C_β-атома и образованию продуктов реакции E1. Например, замена этилового спирта на *трет*-бутиловый спирт отчетливо сдвигает соотношение реакций S_N1 и E1 в сторону элиминирования.



Влияние температуры. С повышением температуры доля продукта $E1$ также возрастает. Это связано с тем, что стадия 2 реакции $E1$ (депротонирование) в противоположность стадии 2 реакции S_N1 имеет более высокое значение энергии активации и поэтому более чувствительна к повышению температуры.

Перегруппировки в реакциях $E1$ и S_N1 . Карбокатион, образующийся в медленной стадии реакций $E1$ и S_N1 , как правило, перегруппировывается в более стабильный в результате миграции гидрид-иона (*гидридный сдвиг*) или алкильной группы в виде карбаниона от соседнего атома углерода.



13.5. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

ПМР-спектры. В разд. 12.5.1 на примере простейших галогеналканов были рассмотрены основные закономерности, наблюдаемые в спектрах ПМР галогеналканов. Ниже приводятся некоторые выводы.

1. Сигналы протонов смещаются в слабое поле с увеличением электроотрицательности атома галогена и с увеличением числа соседних атомов галогенов.

Галогеналкан	CH_3I	CH_3Cl	CH_3F	CH_2Cl_2	CHCl_3
Химический сдвиг δ , м.д.	2,2	3,05	4,3	5,30	7,25

2. Характер расщепления сигналов протонов в спектре галогеналкана зависит от количества типов протонов и числа эквивалентных протонов каждого типа:

два дублета наблюдаются в спектре ПМР 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтана;

дублет и триплет наблюдаются в спектре ПМР 1,1,2-трихлорэтана;

дублет и квадруплет наблюдаются в спектре ПМР 1,1-дихлорэтана;

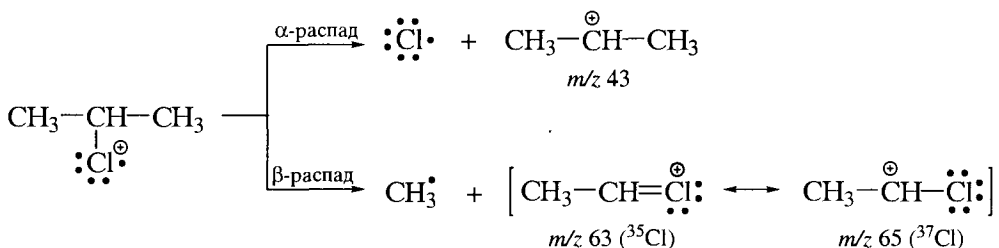
триплет и квадруплет наблюдаются в спектре ПМР бромэтана;

расщепления сигналов протонов не наблюдается в спектре 1,1,2,2-тетрахлорэтана ввиду наличия эквивалентных атомов водорода в этой молекуле.

Масс-спектры. Для галогенпроизводных характерны все направления фрагментации, обсуждавшиеся в разд. 12.6.3. Для иод-, бром- и хлорпроизводных характерен α -распад молекулярного иона; его вклад уменьшается в ряду: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Фрагментация фтор- и хлорпроизводных протекает по направлениям (2) и (3) ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$).

Так, в масс-спектре бромметана (рис. 12.39, см. разд. 12.6.2) наблюдаются пики осколочных ионов, образующихся при α -распаде, т. е. разрыве $\text{C}-\text{Br}$ -связи: интенсивный пик m/z 15 (CH_3^+) и два пика малой интенсивности m/z 79 и 81 ($^{81}\text{Br}^+$).

В масс-спектре 2-хлорпропана (рис. 12.40) основной пик (интенсивность 100%) m/z 43 соответствует иону C_3H_7^+ , образующемуся при α -распаде, т. е. разрыве $\text{C}-\text{Cl}$ -связи.



Массовые числа осколочных ионов с m/z 63 и 65 имеют разность в две единицы массы (как молекулярный пик M^+ и пик $M+2$) и интенсивность пика с m/z 65. Это свидетельствует о том, что в состав данных ионов входят изотопы хлора. Осколочные ионы с m/z 63 и 65 образуются при β -распаде, т. е. разрыве C–C-связи молекулярного иона [путь (2a)] в разд. 12.6.3.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Метиленхлорид (дихлорметан) CH_2Cl_2 получают хлорированием метана (мировое производство достигает 0,5 млн т). Бесцветная жидкость, т. кип. 40,1 °С, имеет характерный запах. Применяют в качестве растворителя в органических реакциях, а также в производстве ацетатных волокон, кино- и фотопленок. Обладает слабым наркотическим действием, раздражает кожу и слизистые оболочки дыхательных путей. ПДК 50 мг/м³.

Хлороформ (трихлорметан) CHCl_3 получают хлорированием метана. Бесцветная жидкость, т. кип. 61,2 °С. Слабо растворим в воде (0,3%), смешивается с органическими растворителями. Применяют в качестве растворителя, хладагента в холодильных установках, как сырье в производстве фторопластов. Обладает сильным наркотическим и анестезирующим действием, применяется в медицине. ПДК 20 мг/м³.

Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4 получают высокотемпературным хлорированием метана. Бесцветная жидкость, т. кип. 76,7 °С, малорастворим в воде (0,08%), смешивается с органическими растворителями. Применяют в качестве растворителя (особенно хорошо растворяет жиры и масла). ПДК 20 мг/м³.

сим-Дихлорэтан (1,2-дихлорэтан) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ получают хлорированием этилена. (мировое производство 20 млн. т). Бесцветная жидкость, т. кип. 83,5 °С, малорастворим в воде (0,87%), смешивается с органическими растворителями. Применяют в производстве винилхлорида, этилендиамина, трихлорэтилена, перхлорэтилена, а также в качестве растворителя. ПДК 10 мг/м³.

сим-Тетрахлорэтан (1,1,2,2-тетрахлорэтан) $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ получают хлорированием ацетилена. Бесцветная жидкость, т. кип. 142 °С, плохо растворим в воде (0,13%), смешивается с органическими растворителями. Применяют в производстве трихлорэтилена. Т. само-воспл. 474 °С. ПДК 5 мг/м³.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Амбидентный нуклеофил – нуклеофильный реагент, имеющий не менее двух атомов, которые могут быть донорами пары электронов при образовании ковалентной связи с молекулой субстрата.

анти-Перипланарная конформация – конформация, реализуемая, например, в реакциях элиминирования $E2$. В этой конформации разрывающиеся связи $\text{C}_\alpha-\text{X}$ и $\text{C}_\beta-\text{H}$ лежат в одной плоскости и имеют антипараллельную ориентацию.

Анхимерное содействие – участие соседней группы в отщеплении уходящей группы в процессах типа S_N1 . Анхимерное содействие ускоряет процесс ионизации и способствует сохранению конфигурации реакционного центра в конечном продукте реакции.

Апротонный растворитель – растворитель, молекулы которого не содержат атом водорода, способный к образованию водородной связи или к взаимодействию с основанием. Примерами апротонных растворителей являются бензол, гексан, диметилсульфоксид.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение – реакция нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода, в скоростьлимитирующей стадии которой участвуют две частицы. Протекает как согласованный одностадийный процесс.

Бимолекулярное элиминирование ($E2$) – реакция элиминирования, в скоростьлимитирующей стадии которой участвуют две частицы – субстрат и основание.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1) – реакция нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода, в скоростьлимитирующей стадии которой субстрат ионизируется с отщеплением уходящей группы и образованием карбкатиона. Протекает как двухстадийный процесс.

Мономолекулярное элиминирование ($E1$) – реакция элиминирования, в скоростьлимитирующей стадии которой участвует только одна молекула субстрата.

Обращение конфигурации (инверсия) – обращение конфигурации хирального центра, наблюдаемое, в частности, в ходе реакций S_N2 . Если в субстрате имеется только один хиральный центр, то в ходе реакции S_N2 соединение приобретает противоположную конфигурацию. Если в молекуле есть несколько хиральных центров и только один затрагивается в ходе реакции, то продуктом является диастереомер исходного соединения.

Правило Гофмана. Это правило определяет региоселективность реакции элиминирования, в ходе которой уходящей группой является нейтральная молекула, а протон отщепляется от наиболее гидрогенизированного атома углерода. При этом образуется наименее замещенный при двойной связи алкен.

Правило Зайцева. Это правило определяет региоселективность реакции элиминирования, в ходе которой уходящей группой является анион, а протон отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода. При этом образуется наиболее замещенный при двойной связи алкен.

Протонный растворитель – растворитель, молекулы которого содержат атом водорода, способный к образованию водородной связи или к взаимодействию с основанием. Примерами протонных растворителей являются вода, спирты, карбоновые кислоты.

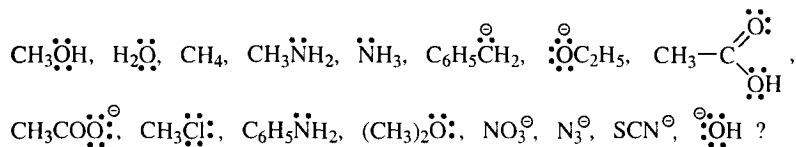
Рацемизация – потеря оптической активности субстрата вследствие протекания реакции нуклеофильного замещения по механизму S_N1 , т. е. с образованием свободного карбкатиона. Атака карбкатиона с обеих сторон равновероятна и приводит к образованию эквимольной смеси энантиомеров.

Сохранение конфигурации – сохранение конфигурации хирального центра, например, вследствие участия соседней группы в ходе реакции нуклеофильного замещения.

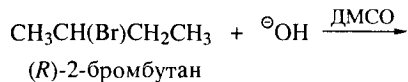
ЗАДАЧИ

Задача 13.1. Классифицируйте следующие растворители на протонные и апротонные: муравьиная кислота, ацетон, ацетонитрил, диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, диоксид серы, аммиак, триметиламин, этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Задача 13.2. Какие из следующих молекул и частиц являются нуклеофилами:

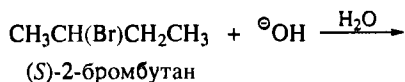


Задача 13.3. Завершите следующую реакцию. Предскажите стереохимический результат.



Дайте трехмерное изображение продукта реакции.

Задача 13.4. Завершите следующую реакцию. Предскажите стереохимический результат.



Дайте трехмерное изображение продукта реакции.

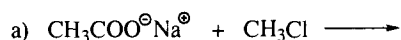
Задача 13.5. Ниже перечислены значения $k_{\text{отн}}$ для реакций ряда субстратов с раствором NaOH:

1; 0,02; 30; 0,3; 0.

Отнесите указанные значения $k_{\text{отн}}$ к следующим субстратам:



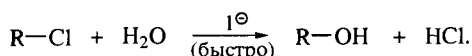
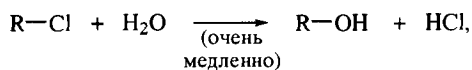
Задача 13.6. Завершите каждую из показанных ниже реакций. Какой из них вы отдадите предпочтение для наработки конечного продукта?



Задача 13.7. При замене этанола на диметилсульфоксид в качестве растворителя скорость реакции 1,3-дихлорпропана с цианид-ионом изменяется в 1000 раз. В каком растворителе скорость реакции выше и почему?

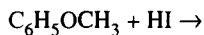
Задача 13.8. При замене метанола на диметилсульфоксид в качестве растворителя скорость реакции метилиодида с азид-ионом изменяется в 10^9 раз. В каком растворителе скорость реакции выше и почему?

Задача 13.9. Первичные алкилхлориды гидролизуются водой очень медленно. Иодид-ион катализирует эту реакцию.



Напишите реакции, которые объясняют каталитический эффект иодид-иона.

Задача 13.10. Анизол не реагирует с иодид-ионом, однако быстро реагирует с иодоводородной кислотой.



Почему? Какие продукты при этом образуются?

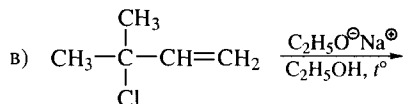
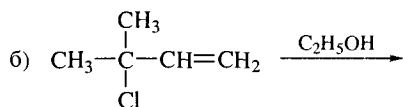
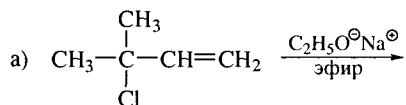
Задача 13.11. В зависимости от растворителя (этанол или диметилсульфоксид) продуктом взаимодействия метилиодида и нитрита серебра является нитрометан или метилнитрит. Объясните, какой (и почему) растворитель следует применять в каждом случае.

Задача 13.12. Скорость реакции изопропилбромида с иодид-ионом условно принята за единицу. Относительные скорости реакций циклоалкилбромидов имеют следующие значения: $1 \cdot 10^{-4}$; 1,6; $1 \cdot 10^{-2}$. Отнесите эти значения к циклобутил-, цикlopентил- и циклопропилбромидам.

Задача 13.13. Цикlopентилбромид активнее циклогексилбромида в реакциях S_N2 примерно в 160 раз. Объясните этот факт, считая молекулу цикlopентилбромида приблизительно плоской.

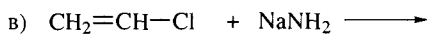
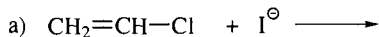
Задача 13.14. Следует ли *трет*-бутилхлорид промывать водой от водорастворимых примесей? Какие превращения могут иметь место? Напишите механизмы соответствующих реакций.

Задача 13.15. Завершите следующие реакции. Напишите механизмы соответствующих превращений 3-метил-3-хлорбутена:

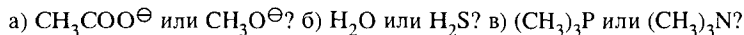


Задача 13.16. Следующие субстраты: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ значительно различаются по активности в реакциях S_N1 : 1, 1, 10^7 , 10^2 . Сделайте отнесение указанных значений $k_{\text{отн}}$ к названным субстратам.

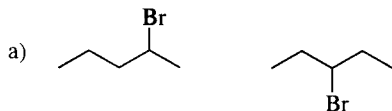
Задача 13.17. Какие из перечисленных реакций протекают? Завершите их написание.

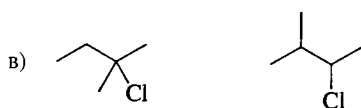
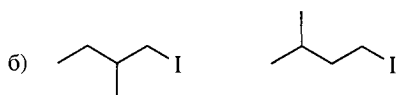


Задача 13.18. Какой из нуклеофилов более активен в протонном растворителе:

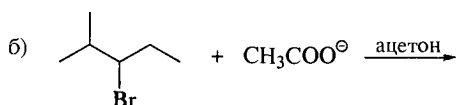
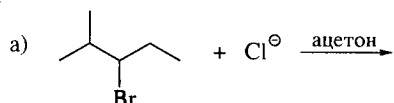


Задача 13.19. Определите, какой из субстратов в каждой из следующих пар является более реакционноспособным в реакциях S_N2 .

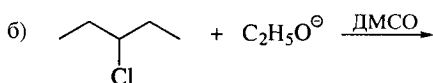
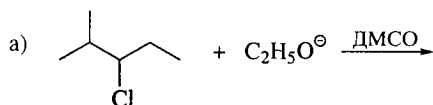




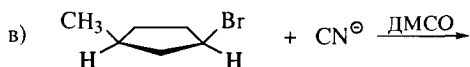
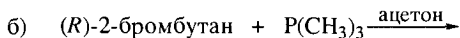
Задача 13.20. Завершите реакции. В какой из них образуется больше продуктов элиминирования?



Задача 13.21. Завершите реакции. В какой из них образуется больше продуктов элиминирования?



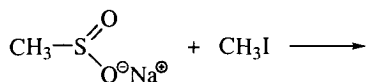
Задача 13.22. Завершите следующие реакции. Укажите стереохимию продуктов:



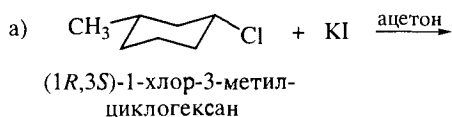
Задача 13.23. Предположите характер взаимодействия *цис*-1-иод-4-метилциклогексана с иодид-ионом в ацетоне.

Задача 13.24. Предположите характер взаимодействия *цис*-1-иод-4-*трет*-бутилциклогексана с иодид-ионом в ацетоне.

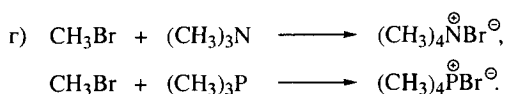
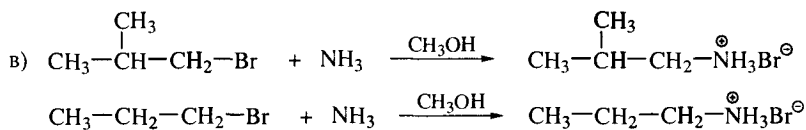
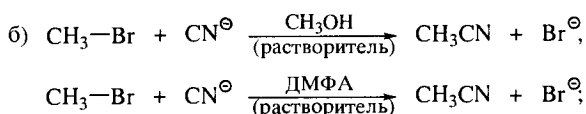
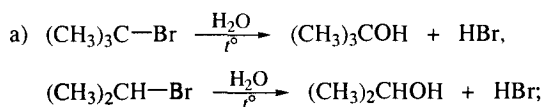
Задача 13.25. Na-соль метилсульфиновой кислоты реагирует с метилиодидом в метаноле с образованием двух изомеров. Напишите их структурные формулы.



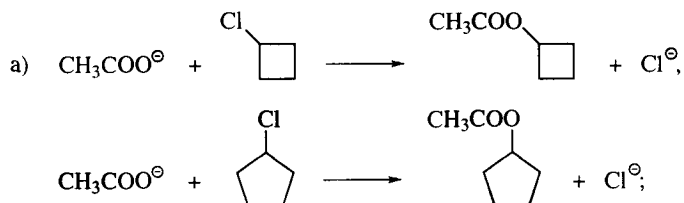
Задача 13.26. Предскажите, какой продукт преимущественно образуется в каждой из следующих реакций. Укажите конфигурацию продукта.

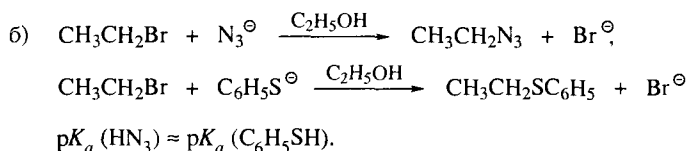


Задача 13.27. Предскажите, какая реакция в каждой паре следующих превращений протекает быстрее. Предложите объяснение.

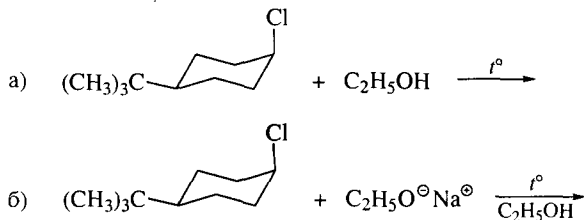


Задача 13.28. Предскажите, какая реакция в каждой паре следующих превращений протекает быстрее. Предложите объяснение.





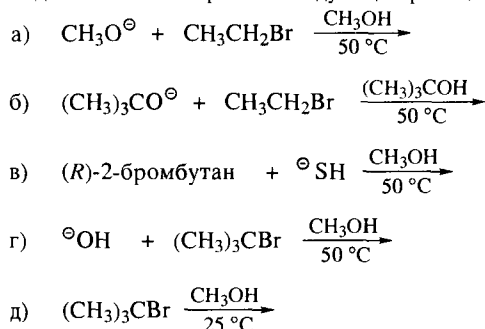
Задача 13.29. Завершите реакции. Предложите объяснение их результатам.



Задача 13.30. Предскажите, какой из бромидов более активен в реакциях S_N2 (предложите объяснение):

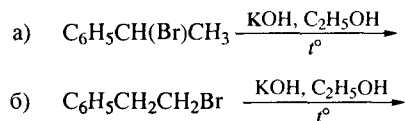
(1*e*,3*e*,5*e*)-1-бром-3,5-диметилциклогексан (**A**) или (1*e*,3*e*,5*a*)-1-бром-3,5-диметилциклогексан (**B**).

Задача 13.31. Завершите следующие реакции:



Укажите, какие из продуктов образуются преимущественно. Предложите объяснение.

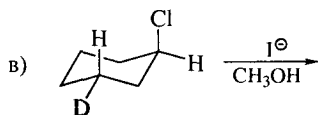
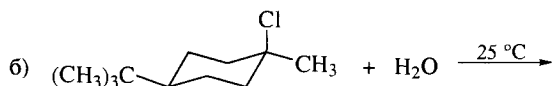
Задача 13.32. Завершите реакции.



Какой продукт образуется преимущественно в каждой из реакций? Предложите объяснение.

Задача 13.33. Многие реакции S_N2 хлоралканов катализируются добавлением иодид-ионов. Почему гидролиз хлорметана быстрее протекает в присутствии NaI?

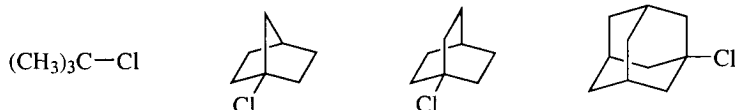
Задача 13.34. Завершите реакции. Укажите конфигурацию продукта, преобладающего в каждой реакции.



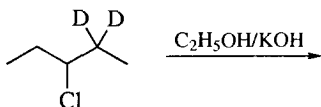
Задача 13.35. Предложите схемы синтеза следующих соединений, исходя из подходящего галогенида:

- | | |
|--|-------------------------------------|
| а) бутил- <i>трет</i> -бутиловый эфир, | г) бензилфениловый эфир, |
| б) фенилнеопентилловый эфир, | д) ди- <i>трет</i> -бутиловый эфир, |
| в) аллилизопропиловый эфир, | е) метилбутиловый эфир. |

Задача 13.36. Отнесите значения относительных скоростей гидролиза 1 , 10^{-3} , 10^{-13} , 10^{-7} к следующим субстратам:

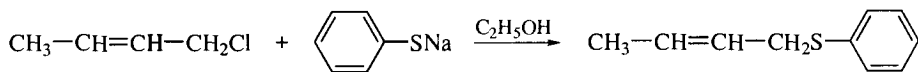


Задача 13.37. Какой продукт преимущественно образуется в следующей реакции?

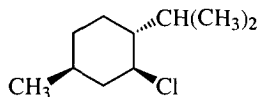


(Реакция $E2$ имеет первичный кинетический изотопный эффект.)

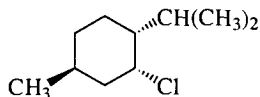
Задача 13.38. Изображенная ниже реакция протекает с образованием единственного продукта. По какому механизму протекает эта реакция? Дайте объяснения.



Задача 13.39. Какой из двух хлоридов подвергается элиминированию с большей скоростью?



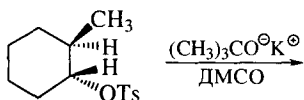
ментилхлорид



неоментилхлорид

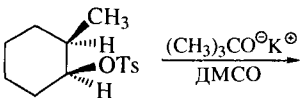
Предскажите состав продуктов элиминирования для обоих хлоридов.

Задача 13.40. Завершите следующую реакцию *транс*-2-метилциклогексилтозилата.



Напишите структурную формулу единственного продукта. Назовите его по номенклатуре ИЮПАК.

Задача 13.41. Завершите следующую реакцию *цис*-2-метилциклогексилтозилата.



Изобразите строение продуктов. Какой продукт образуется преимущественно?

Задача 13.42. Установите строение соединения $C_2H_3F_3O$ по его спектру ПМР. Известно, что в спектре имеется единственный сигнал – синглет δ 3,38 м.д.

Задача 13.43. Установите строение соединения C_4H_8Br по его спектру ПМР. В спектре имеются: синглет δ 1,97 м.д. (6H) и синглет δ 3,89 м.д. (2H).

Задача 13.44. Установите строение соединения C_8H_9Br на основе следующих сигналов в спектре ПМР: дублет δ 2,01 м.д. (3H), квадруплет δ 5,14 м.д. (1H), широкий синглет δ 7,35 м.д. (5H).

13.6. ИММУННАЯ СИСТЕМА ЖИВОГО ОРГАНИЗМА. АНТИГЕНЫ И АНТИТЕЛА

Иммунная система – важнейшая часть нормально развивающегося организма. Ее основная задача состоит в борьбе со всеми инородными телами – **антигенами**, попадающими в организм. Речь при этом не идет, конечно, о продуктах питания, для переработки которых в организме имеются генетически присущие ему надежные биохимические циклы.

Антигенами следует считать самые различные структуры – от уже знакомых нам ксенобиотиков до пересаженного в результате той или иной операции постороннего органа, содержащего «чужие» клетки.

Химическим оружием иммунной системы являются антитела. **Антитела** – это сложные биоорганические структуры белковой природы, которые производятся иммунной системой и которые имеют каталитические свойства, определяющие способность узнавать структуру антигена, специфически

связывать его и удалять из организма. Например, антитела образуются в организме животного в ответ на введение в него чужеродных клеток, которые в этом случае выступают в качестве антигенов. По механизму своего действия антитела похожи на ферменты.

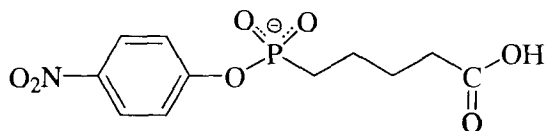
Вместе с тем в отличие от ферментов, производимых организмом для стандартных биохимических циклов, антитела синтезируются им для отдельных специфических органических реакций как ответ на антиген, попавший в организм.

Связывание каждого антитела с его мишенью (антигеном) является высокоспецифичным. Один из способов, который был применен для изучения «работы» антител, заключается в том, чтобы вызвать иммунный ответ на структуру, специально синтезированную для имитации переходного состояния (transition state analog) некоторой модельной реакции между антителом и антигеном. При этом исследователи полагали, что если антитело производится организмом для предпочтительного связывания со стабильной молекулой, имеющей структуру, подобную переходному состоянию соответствующей реакции, то другие молекулы, способные реагировать через такое переходное состояние, должны реагировать быстрее в результате связывания с произведенным таким способом антителом. Облегчая связывание реагирующих субстратов и формирование соответствующего переходного состояния, антитело действует, таким образом, подобно ферменту. Поразительно, но изложенная схема генерации антител показала свою эффективность на многих примерах.

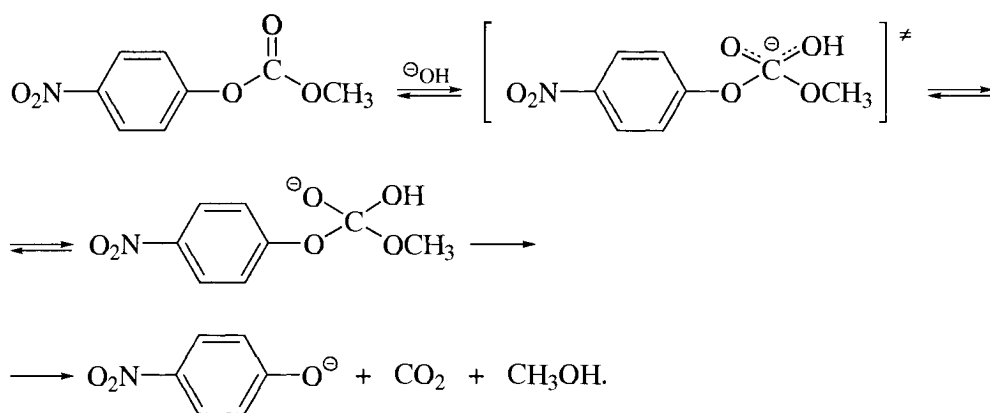
Химики «заставили» иммунную систему вырабатывать антитела для ряда реакций: некоторых реакций Дильса–Альдера, перегруппировок Клайзена, гидролиза сложных эфиров. Были синтезированы стабильные молекулы, которые имитировали переходные состояния перечисленных реакций. Их назвали имитаторами переходных состояний (английский термин «hapten»). Имитатор «сажали» на стандартный белок, например альбумин свиньи, и вводили его в живой организм, чтобы вызвать иммунную реакцию, после чего выделяли и изучали соответствующие вырабатываемые организмом антитела.

В качестве примера ниже приведены структура имитатора, моделирующего переходное состояние реакции гидролиза карбоната, и собственно реакция гидролиза, катализируемая антителом, полученным как указано выше.

Имитатор переходного состояния:



Гидролиз метил-4-нитрофенилкарбоната:



В общем, полагают, что в организме человека возможна генерация от 10^8 до 10^{12} различных антител, способных распознать от 10^{12} до 10^{14} различных молекул. Доказано, что в генерации антител важную роль играют иммуноглобулины. Антитела начинают вырабатываться как только иммуноглобулин, связанный с мембраной клетки, «узнает» специфические структурные фрагменты антигена. Появление антигена и образование соответствующего комплекса с иммуноглобулином инициируют в клетке целый ряд биологических и биохимических процессов, которые способствуют развитию клеток, производящих антитело. В результате резко увеличивается количество этих антител в организме.

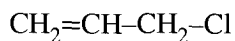
В заключение следует отметить, что принцип имитации переходного состояния в настоящее время лежит в основе нового направления конструирования эффективных лекарственных препаратов. Это направление определяется тем, что многие имитаторы оказались пригодными к специфическому связыванию с реакционноспособными участками ферментов и коферментов. Такое связывание препятствует ферментативной активности, существенно влияет на соответствующие биохимические реакции и оказывает, в конечном счете, выраженный фармакологический эффект.

14.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

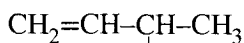
Различают две группы галогеналкенов и галогенаренов. Представители этих групп различаются взаимным расположением двойной связи (или π -системы арена) и атома галогена.

Галогенпроизводные со связью $C_{sp^3}-X$

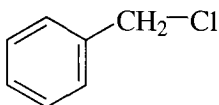
К этой группе соединений относят *галогенпроизводные аллильного и бензильного типов*. В этих соединениях двойная связь и атом галогена разделены двумя простыми связями. Ниже приведены названия соединений по номенклатуре ИЮПАК.



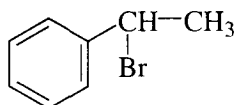
3-хлор-1-пропен



3-бром-1-бутен



бензилхлорид



1-бром-1-фенилэтан

К этой же группе относятся галогеналкены, в которых двойная связь и атом галогена разделены более чем двумя простыми связями, как, например, в 4-хлор-1-бутене.



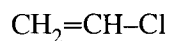
4-хлор-1-бутен

Обратите внимание! При составлении названия галогеналкена в нумерации цепи углеродных атомов предпочтение отдается двойной связи.

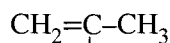
Реакции галогенидов этой группы, в том числе галогенидов аллильного и бензильного типов, следует рассматривать как частный случай реакций галогеналканов (гл. 13).

Галогенпроизводные со связью $C_{sp^2}-X$

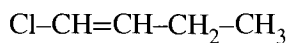
К этой группе соединений относят *винилгалогениды* и *галогенарены*. И в тех, и в других галогенпроизводных атом галогена непосредственно связан с атомом углерода двойной связи.



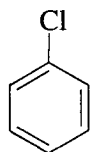
винилхлорид



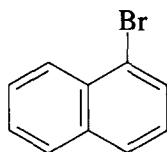
2-бром-1-пропен



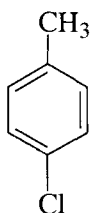
1-хлор-1-бутен



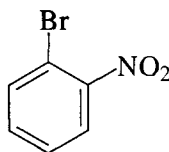
хлорбензол



1-бромнафталин



4-хлортолуол



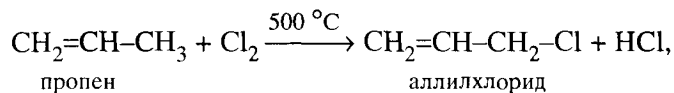
1-бром-2-нитробензол

Реакции галогенидов этой группы отличаются значительным своеобразием и, в частности, крайне низкой подвижностью атома галогена в процессах нуклеофильного замещения.

14.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

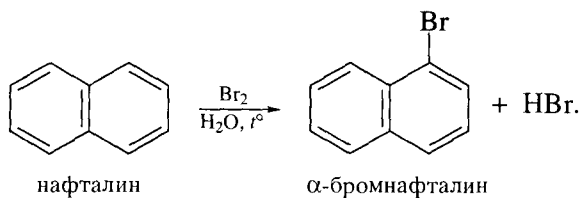
Получение аллил- и бензилгалогенидов

Галогеналкены, содержащие атомы хлора или брома у C_{sp^3} -атома в α -положении к двойной связи, получают *аллильным галогенированием* (см. разд. 5.4.3).



пропен

аллилхлорид



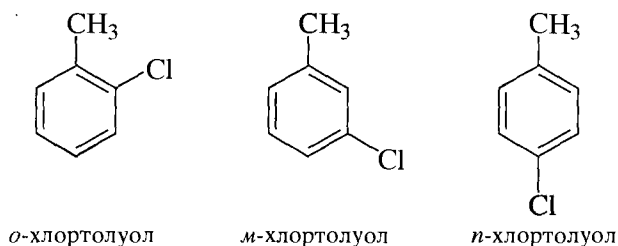
14.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

14.3.1. Физические свойства

По физическим свойствам галогеналкены мало отличаются от галогеналканов.

Галогенбензолы представляют собой жидкости с «ароматическим» запахом. Они нерастворимы в воде, но смешиваются с органическими растворителями. Зависимость физических свойств галогенбензолов от их строения иллюстрируется данными о температурах плавления и кипения.

Температура плавления определяется симметрией молекулы. Более симметричные молекулы лучше «упаковываются» в кристаллическую решетку и имеют более высокие температуры плавления. Вследствие этого *n*-хлортолуол, например, имеет более высокую температуру плавления по сравнению с *орто*- и *мета*-изомерами.

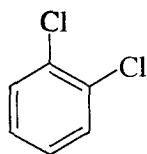


Т. пл., °С: -35

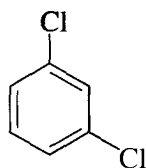
-48

+8

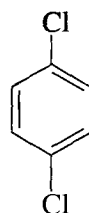
Температуры кипения в большей мере зависят от дипольного момента молекулы: изомеры с более высоким дипольным моментом, характеризуются более высокой температурой кипения. *o*-Дихлорбензол, имеющий наиболее полярную молекулу по сравнению с другими изомерами, кипит при более высокой температуре.



o-дихлорбензол



m-дихлорбензол



p-дихлорбензол

 μ , D

2,5

1,72

0

Т. кип., °C

181

173

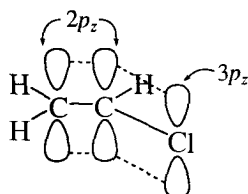
170

14.3.2. Электронное строение

Как видно из данных табл. 14.1, связи $C_{sp^2}-Cl$ укорочены и менее полярны, а следовательно, и более прочны по сравнению со связями $C_{sp^3}-Cl$. То же самое относится и к связям атомов углерода с другими галогенами.

Причиной упрочения связи $C_{sp^2}-X$ является наличие сопряжения p -орбитали НЭП галогена и π -орбиталей двойной углерод-углеродной связи или ароматического ядра. Ниже показаны электронные эффекты в винилхлориде и хлорбензоле.

В терминах *гибридизации атомных орбиталей* показана возможность $p_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения НЭП галогена и π -связи.

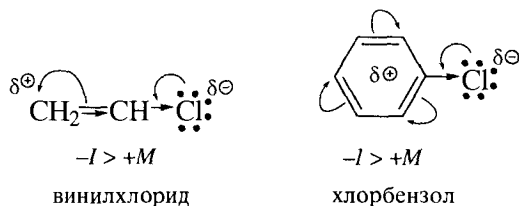


винилхлорид

В терминах *электронных эффектов* показаны индуктивный эффект галогена и эффект сопряжения.

Таблица 14.1. Характеристика связей C-Cl

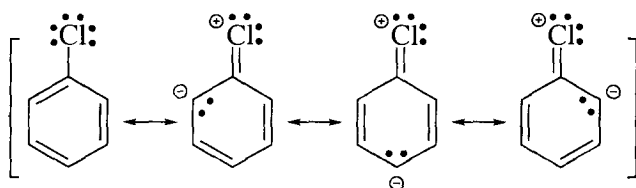
Соединение	Длина связи, нм	Дипольный момент, D
CH_3CH_2-Cl этилхлорид	0,179	2,05
$CH_2=CH-Cl$ винилхлорид	0,169	1,44
C_6H_5-Cl хлорбензол	0,169	1,58



В терминах *теории резонанса* ниже показан эффект сопряжения с участием НЭП галогена.



резонансные структуры винилхлорида



резонансные структуры хлорбензола

Введение атомов галогенов в молекулы аренов снижает значения их первых потенциалов ионизации и увеличивает их электронное сродство.

Соединение	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-F}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Br}$
$A_1, \text{эВ}$	-1,15	-0,89	-0,75	-0,70
$I, \text{эВ}$	9,24	9,20	9,10	9,02

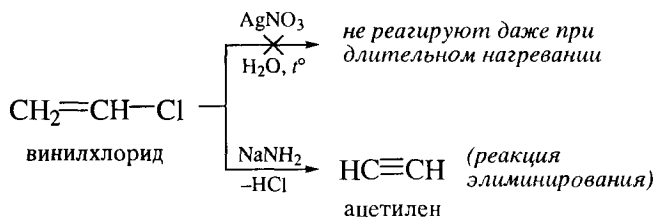
Рост электронного сродства галогенарена по сравнению с бензолом соответствует снижению уровня энергии его НСМО и способствует реакциям с нуклеофильными реагентами.

14.4. РЕАКЦИИ

В полном согласии с отмеченными выше характеристиками связей $\text{C}_{sp^2}\text{-Hal}$ винилгалогениды и галогенарены проявляют пониженную реакционную способность в реакциях, протекающих с разрывом этих связей.

Реакции винилгалогенидов

Характерной особенностью винилгалогенидов является их инертность в реакциях как S_N1 -, так и S_N2 -типа. Реакции винилгалогенидов с обычными нуклеофильными реагентами не идут. При повышении температуры в присутствии сильных оснований протекают реакции элиминирования, присоединения и полимеризации.



Обратите внимание! Иногда атом галогена в винилгалогенидах называют «мертвым», имея в виду низкую реакционную способность связи $\text{C}-\text{Hal}$ в этих соединениях. Химия металлоорганических соединений вносит в это определение поправку. Винилгалогениды оказались способными замещать атом галогена в реакциях с некоторыми металлоорганическими соединениями. Кроме того, винилгалогениды реагируют с магнием в тетрагидрофуране с образованием магнийгалогенидов винильного типа (*реакция Нормана*, 1954 г.), которые, в свою очередь, имеют разнообразное применение в синтетической практике (подробнее об этом см. в разд. 15.1.4).

Нуклеофильное замещение галогена в галогенаренах

По сравнению с галогеналканами характерная особенность галогенбензолов состоит в том, что они подвергаются нуклеофильному замещению с большим трудом: под действием очень сильных оснований – нуклеофилов (например NH_2^- , RNH_2^-) – или в очень жестких условиях (при высокой температуре и под высоким давлением).

Реакции нуклеофильного замещения в галогенаренах протекают по двум механизмам:

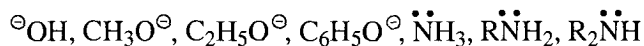
по механизму присоединения–отщепления ($S_N\text{Ar}$); так протекает нуклеофильное замещение в активированных галогенаренах;

по механизму отщепления–присоединения (ариновый механизм); так протекает нуклеофильное замещение в неактивированных галогенаренах.

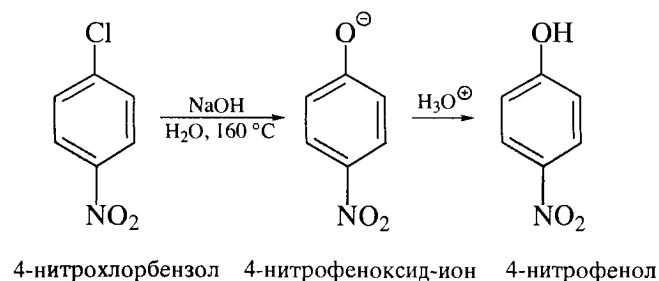
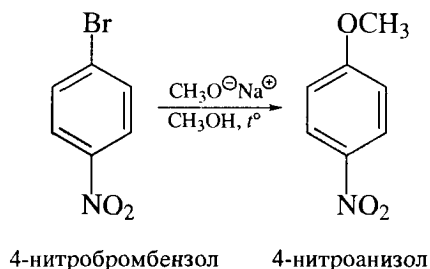
14.4.1. Нуклеофильное замещение галогена в активированных галогенаренах ($S_N\text{Ar}$)

Электроноакцепторные группы (NO_2 , COOH , $\text{C}\equiv\text{N}$ и др.), расположенные в *орто*- и *пара*-положениях относительно галогена, облегчают реакции галогенаренов с нуклеофильными реагентами. Такие галогенарены

называют **активированными**. Их реакции с сильными нуклеофилами

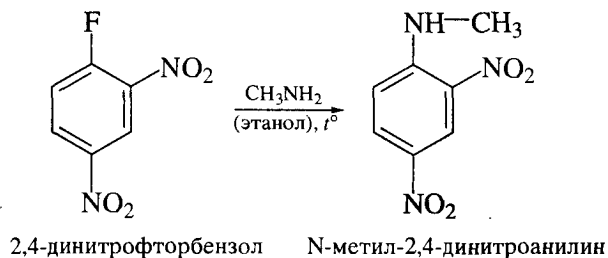
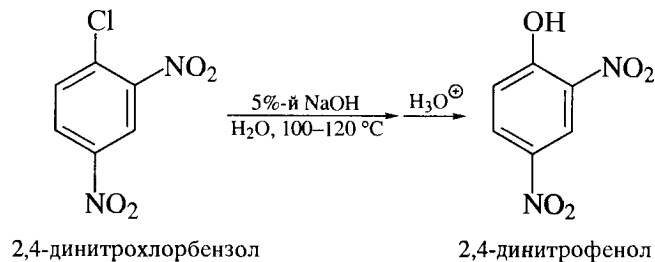


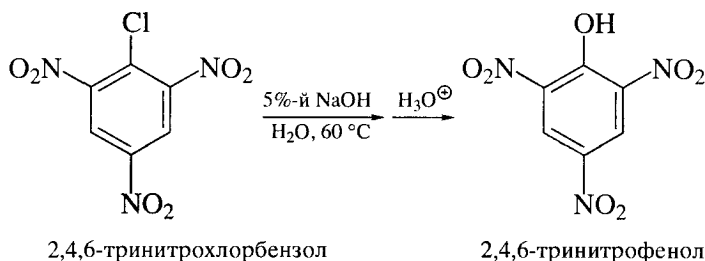
протекают в сравнительно мягких условиях.



По окончании этой и последующих реакций гидролиза хлорбензолов образующийся фенол присутствует в виде феноксид-иона; его переводят в нейтральную форму подкислением.

При наличии двух или трех электроноакцепторных групп в *орто*- и *пара*-положениях реакционная способность галогенбензола еще более возрастает.





Реакции протекают без перегруппировок и подчиняются кинетическому уравнению второго порядка:

$$w = k_2[\text{Ar-X}][\text{Nu:}^\ominus].$$

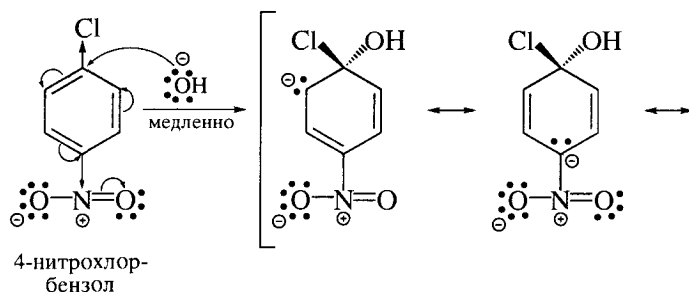
Это уравнение соответствует бимолекулярному характеру переходного состояния, отвечающего наиболее медленной стадии реакции.

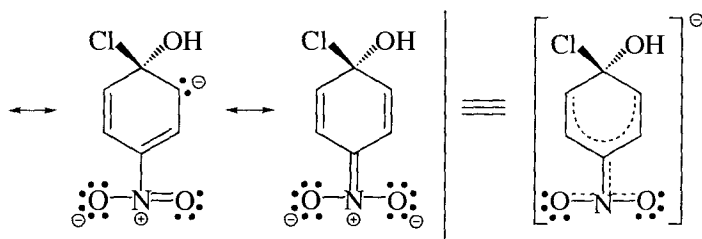
Реакции нуклеофильного замещения галогена в активированных галогенаренах обозначают символом $S_N\text{Ar}$.

Механизм нуклеофильного замещения $S_N\text{Ar}$

Стадия I – наиболее медленная стадия всей реакции – присоединение нуклеофильного реагента к атому углерода ароматического кольца, связанному с галогеном. Реакция идет через σ -комплекс, формально аналогичный тому, который образуется в реакциях электрофильного ароматического замещения. Однако в реакциях $S_N\text{Ar}$ этот комплекс имеет отрицательный заряд.

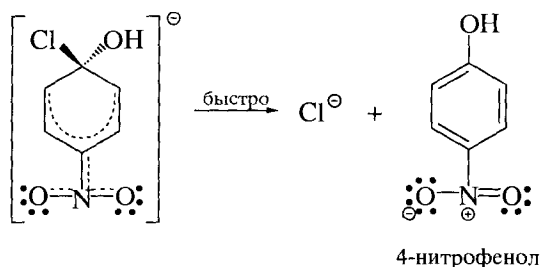
Электроноакцепторные заместители, находящиеся в *орто*- или *пара*-положении к атому галогена и способные к делокализации отрицательного заряда, увеличивают устойчивость промежуточного σ -комплекса и тем самым – скорость реакции замещения.





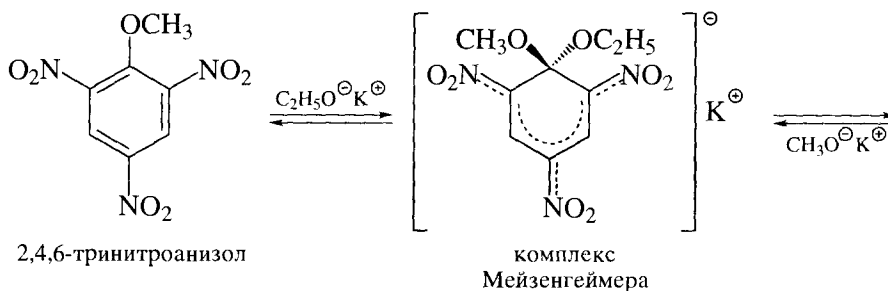
наиболее стабильная
резонансная структура σ -комплекса

Стадия 2 – быстрая стадия – отщепление галогенид-иона и реароматизация ароматического ядра с образованием продукта реакции.



Согласно указанной последовательности стадий, реакции нуклеофильного замещения S_NAr протекают по **механизму присоединения–отщепления**: на первой стадии нуклеофил присоединяется к субстрату с образованием σ -комплекса, на второй стадии галогенид-ион отщепляется с образованием продукта замещения. Энергетическая диаграмма реакции представлена на рис. 14.1.

Промежуточное соединение в этих реакциях (минимум на энергетической кривой) представляет собой типичный σ -комплекс, в котором ключевой атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В определенных условиях этот σ -комплекс может быть выделен и изучен. Например, Я. Мейзенгеймер выделил и доказал строение промежуточного соединения (**комплекс Мейзенгеймера**),



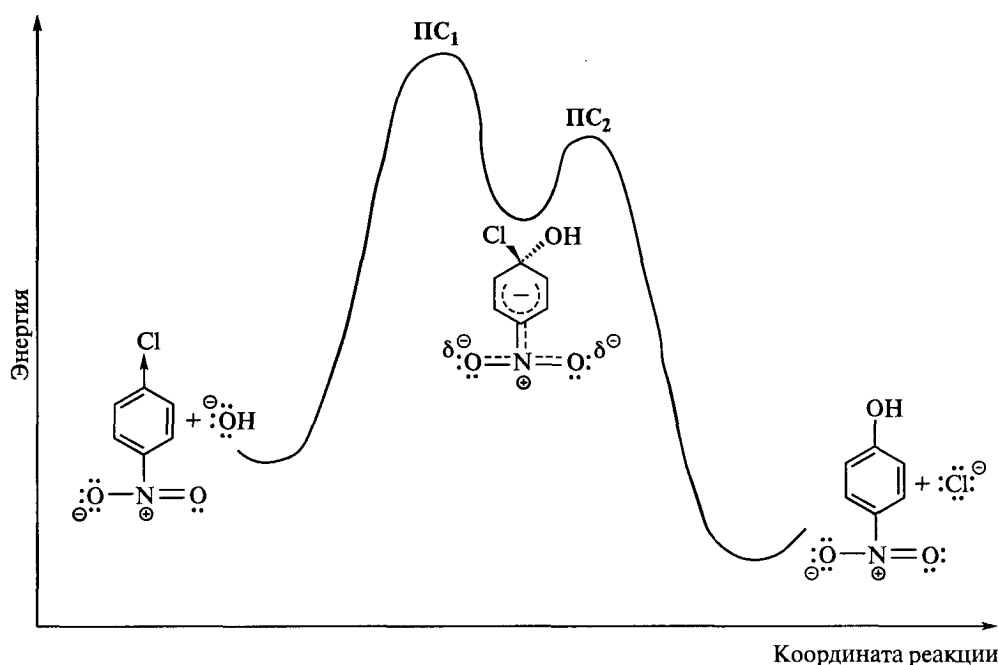
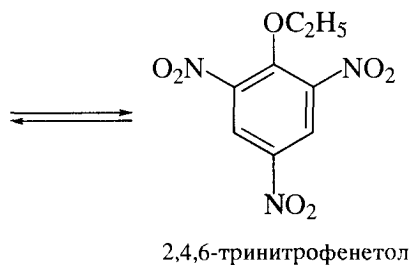


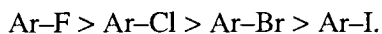
Рис. 14.1. Энергетическая диаграмма реакции нуклеофильного замещения S_NAr

которое образуется в реакции 2,4,6-тринитроанизола с этоксид-ионом.



Реакционная способность активированных галогенаренов

Активность галогенаренов в реакциях S_NAr , как правило, снижается в ряду:



Это объясняется способностью галогена за счет $-I$ -эффекта стабилизировать промежуточный σ -комплекс и, следовательно, понижать энергию активации скоростьлимитирующей стадии.

Изучение реакций нуклеофильного ароматического замещения по механизму присоединения-отщепления иллюстрирует относительность определений «активирующий заместитель» и «дезактивирующий заместитель».

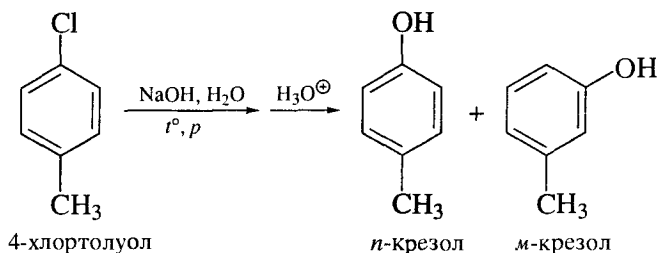
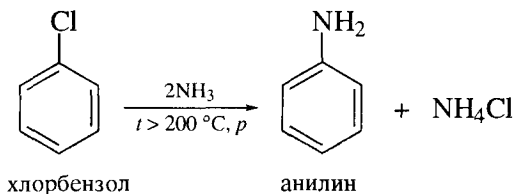
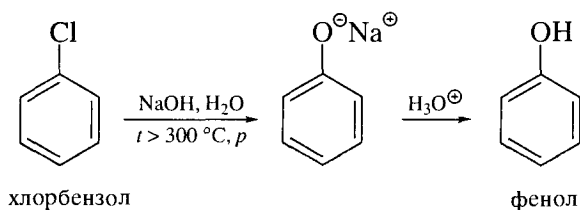
Нитрогруппа является сильным активирующим заместителем в нуклеофильном ароматическом замещении, поскольку стабилизирует отрицательно заряженный промежуточный σ -комплекс, находясь в *орто*- или *пара*-положении к атому галогена в молекуле субстрата.

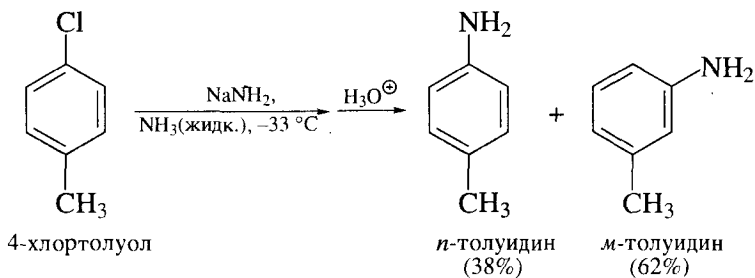
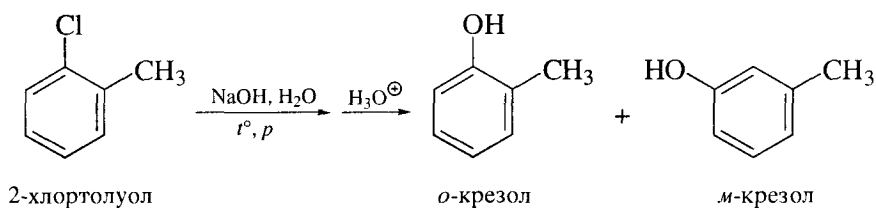
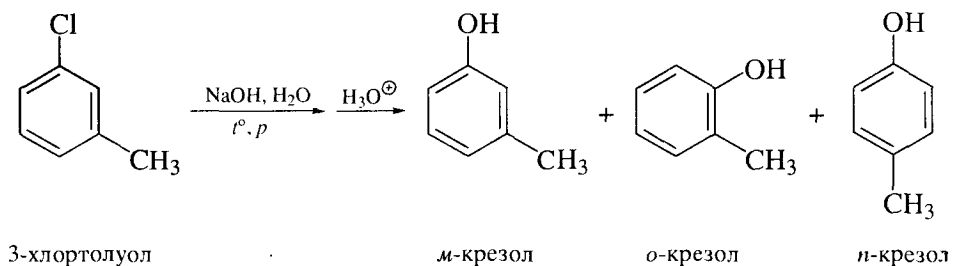
В то же время нитрогруппа является сильным дезактивирующим *мета*-ориентантом в электрофильном ароматическом замещении, поскольку она в большей степени дестабилизирует промежуточные σ -комплексы, отвечающие атаке электрофильного реагента в *орто*- и *пара*-положения субстрата (подробнее об этом см. в гл. 9).

14.4.2. Нуклеофильное замещение галогена в неактивированных галогенаренах

Галогенарены, не содержащие заместителей или содержащие электронодонорные заместители (*неактивированные* галогенарены), реагируют лишь с очень сильными нуклеофилами-основаниями ($^{\ominus}\text{NH}_2$) или в очень жестких условиях – с водными растворами щелочей при нагревании под давлением. Особенностью этих реакций является то, что соединения, содержащие электронодонорные заместители, реагируют с образованием двух или трех изомеров.

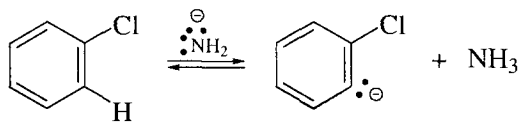
Ниже приведены примеры реакций нуклеофильного замещения галогена в неактивированных галогенаренах.



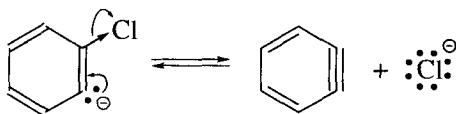


Замещение галогена в неактивированных галогенаренах начинается со стадий отщепления, а завершается стадиями присоединения. Этот механизм поэтому часто называют **механизмом отщепления–присоединения (ариновый механизм)**. Он показан ниже на примере замещения хлора в хлорбензоле на аминогруппу. Его особенностью является образование дегидробензола (арин) в качестве ключевого промежуточного соединения.

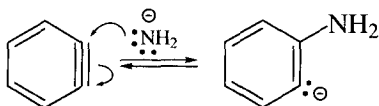
Стадия 1 – отщепление протона от молекулы хлорбензола под действием основания – амид-иона:



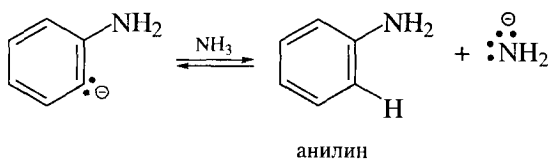
Стадия 2 – выброс хлорид-иона с образованием неустойчивого промежуточного соединения – дегидробензола:



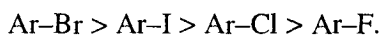
Стадия 3 – присоединение нуклеофила – амид-иона – к дегидробензолу:



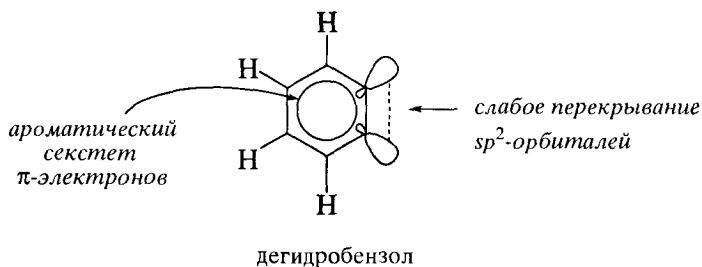
Стадия 4 – протонирование промежуточного карбаниона:



Для реакции галогенаренов с KNH_2 в жидком аммиаке обнаружен следующий ряд реакционной способности:

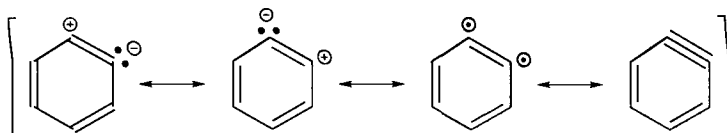


Дегидробензол – неустойчивое промежуточное соединение. В дегидробензоле между двумя атомами углерода кроме обычных σ - и π -связей имеется еще дополнительная связь за счет бокового перекрывания sp^2 -орбиталей. Эта дополнительная связь располагается в плоскости молекулы и перпендикулярна π -электронному облаку бензольного кольца. Она, однако, лишь в некоторой мере аналогична второй π -связи в молекуле алкина, поскольку sp^2 -орбитали у соседних атомов углерода бензольного кольца не параллельны.



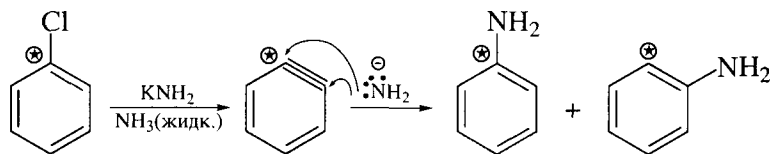
Тем не менее для таких промежуточных соединений принято название «**арины**» (ароматические углеводороды, содержащие тройную связь).

Структуру дегидробензола можно представить набором следующих резонансных структур:



Промежуточное образование аринов в реакциях нуклеофильного замещения галогена в неактивированных арилгалогенидах подтверждается рядом экспериментальных фактов.

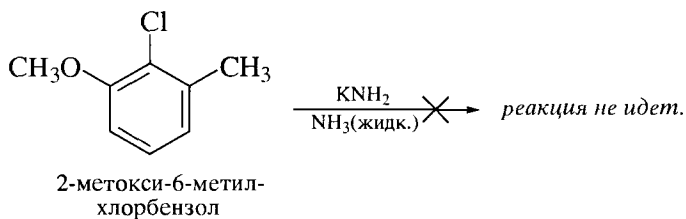
1. Меченый хлорбензол, в котором хлор связан с атомом ^{14}C , при взаимодействии с амидом калия в жидком аммиаке дает смесь почти равных количеств анилина с меткой ^{14}C у аминогруппы и у соседнего атома углерода. Этот результат объясняется равной вероятностью атаки нуклеофила по обоим концам тройной связи дегидробензола.



1- ^{14}C -хлорбензол

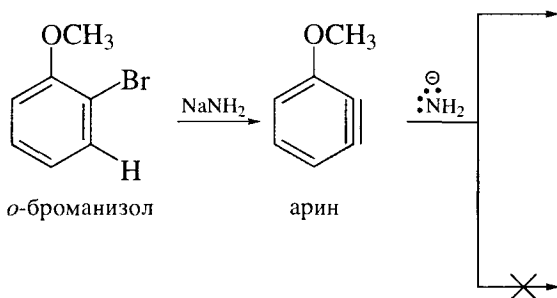
1- ^{14}C -анилин (50%) 2- ^{14}C -анилин (50%)

2. Соединения, содержащие две электронодонорные группы в положениях 2 и 6 к хлору, не вступают в реакцию с амидом калия.



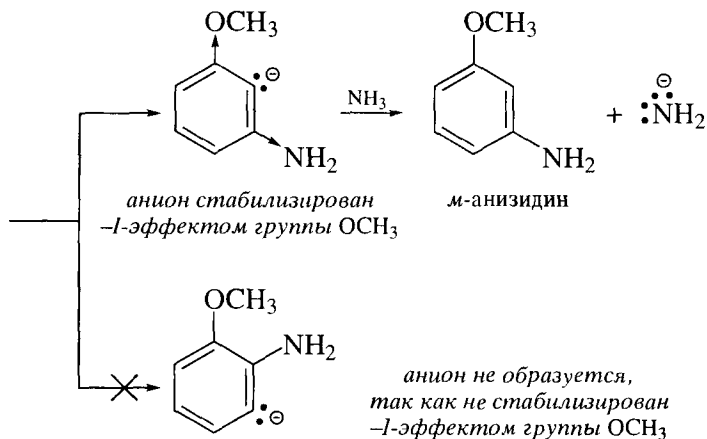
2-метокси-6-метил-хлорбензол

3. *o*-Броманизол при взаимодействии с амидом натрия дает *m*-анизидин.

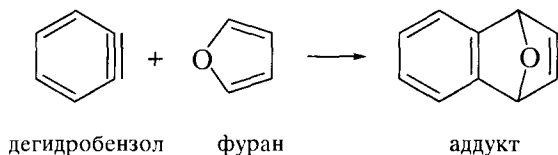


o-броманизол

арин



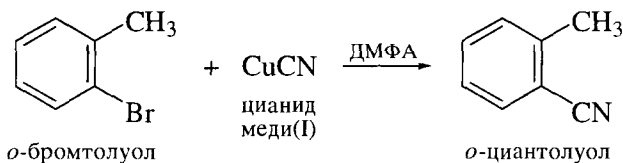
4. Известны и другие реакции, протекающие с промежуточным образованием аринов: дегалогенирование *орто*-дигалогенбензолов действием магния в тетрагидрофуране, diazотирование антралиновой кислоты (гл. 20). Когда такие реакции проводили в присутствии диенов, были выделены аддукты Дильса-Альдера.

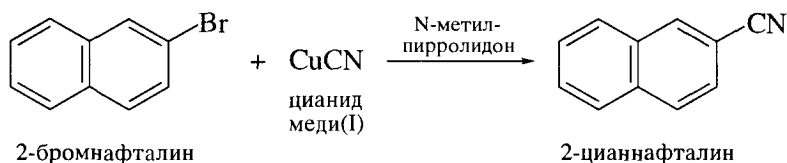


14.4.3. Нуклеофильное замещение галогена, катализируемое медью

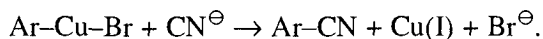
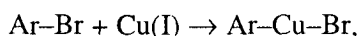
Отдельную группу реакций нуклеофильного замещения галогенов в галогенаренах составляют реакции, катализируемые солями меди(I), а также реакции, активируемые металлической медью.

Наибольшее синтетическое значение среди этих реакций имеет синтез ароматических нитрилов из галогенаренов – **реакция Розенмунда-Брауна** (1919 г.). Реакцию проводят при повышенных температурах (150–250 °C) в пиридине, хинолине или диметилформамиде. Ниже приведены примеры таких реакций в ряду бензола и нафталина.





Полагают, что эти реакции протекают с промежуточным образованием медьорганических соединений:



Применение в синтезе производных ароматических углеводородов находит и *реакция Ульмана* (1901 г.) – конденсация галогенаренов под действием порошка металлической меди. И эту реакцию проводят при высокой температуре (100–350 °С). В качестве растворителя применяют толуол, диметилформамид, нитробензол или ведут реакцию без растворителя.



Эту реакцию называют также реакцией *биарильной конденсации*.

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Винилхлорид (хлорэтилен) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ получают взаимодействием ацетилена с HCl и дегидрохлорированием *сис*-дихлорэтана. Винилхлорид – бесцветный газ, т. кип. 13,8 °С. Мало растворим в воде (0,25%), смешивается с органическими растворителями. Применяют в производстве поливинилхлорида, сополимеров с винилацетатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом. Т. самовосплам. 472 °С. ПДК 30 мг/м³.

Трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ получают дегидрохлорированием *сис*-тетрахлорэтана и высокотемпературным хлорированием *сис*-дихлорэтана. Трихлорэтилен – бесцветная жидкость, т. кип. 87 °С, малорастворим в воде (0,027%), смешивается с органическими растворителями. Применяют в производстве хлоруксусной кислоты, пентахлорэтана, а также в качестве растворителя для обезжиривания металлов, чистки одежды, экстрагента масел и жиров. ПДК 10 мг/м³.

Тетрафторэтилен (перфторэтилен) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ получают пиролизом CF_3ClH . Тетрафторэтилен – бесцветный газ, т. кип. 76,3 °С. Применяют для синтеза политетрафторэтилена методом радикальной полимеризации, а также в производстве сополимеров с перфторпропиленом и этиленом. ПДК 20 мг/м³.

Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ получают хлорированием бензола. Хлорбензол – бесцветная жидкость, т. кип. 132 °С, с водой образует азеотропную смесь, т. кип. 90,2 °С, содержащую 71,6% хлорбензола. Растворим в органических растворителях. Применяют в производстве 1,3-дихлорбензола, нитрохлорбензолов, 2-хлорантрахинона, фармацевтических препаратов, а также в качестве растворителя. ПДК 50 мг/м³.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Арины – ароматические соединения с тройной связью в цикле, образуются в качестве промежуточных соединений в реакциях нуклеофильного ароматического замещения с участием неактивированных субстратов. Обладают очень высокой реакционной способностью.

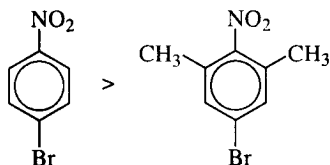
Дегидробензол – простейший представитель аринов.

Нуклеофильное ароматическое замещение в активированных галогенаренах – замещение, протекающее по механизму *присоединения–отщепления* с промежуточным образованием σ -комплекса (механизм S_NAr).

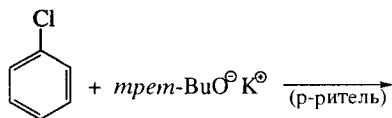
Нуклеофильное ароматическое замещение в неактивированных галогенаренах – замещение, протекающее по механизму отщепления – присоединения с промежуточным образованием арина (*ариновый механизм*).

ЗАДАЧИ

Задача 14.1. Объясните относительную реакционную способность следующих бромаренов в реакции с водным раствором NaOH:

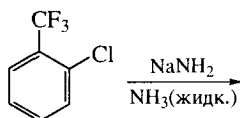


Задача 14.2. Завершите следующую реакцию. Объясните ее зависимость от растворителя.



Растворитель	C_2H_5OH	ДМСО
$k_{отн}$	1	10^9

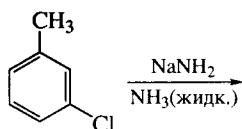
Задача 14.3. Завершите следующую реакцию.



Предложите ее механизм.

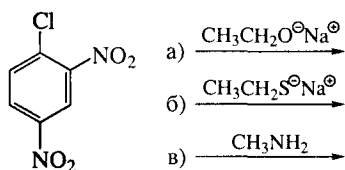
Задача 14.4. Обработка 2-бром-1,3-диметилбензола амидом натрия в жидком аммиаке не приводит к какому-либо превращению галогенарена. Объясните этот факт.

Задача 14.5. Завершите реакцию.

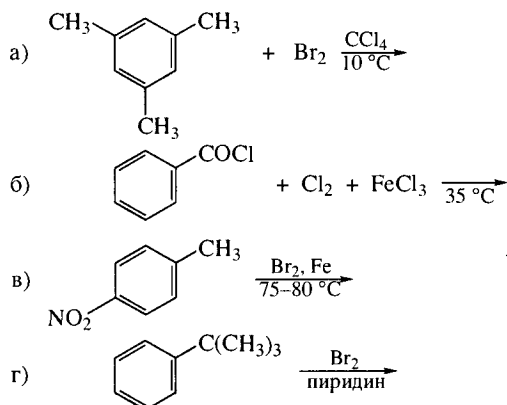


На основании механизма объясните состав образующихся продуктов.

Задача 14.6. Завершите следующие реакции 2,4-динитрохлорбензола:

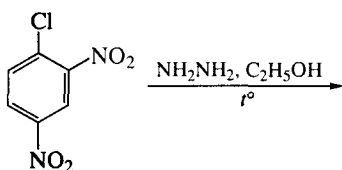


Задача 14.7. Завершите следующие реакции. Назовите их продукты.

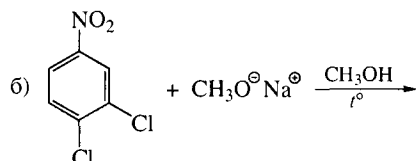
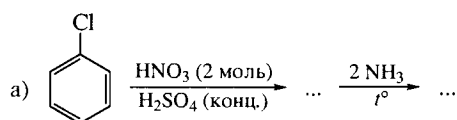


Задача 14.8. Предложите оптимальный путь синтеза *m*-бромтолуола, исходя из толуола.

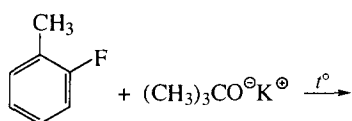
Задача 14.9. Завершите следующую реакцию. Назовите продукт реакции.



Задача 14.10. Завершите следующие реакции.



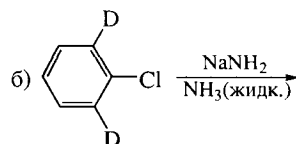
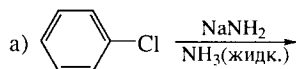
Задача 14.11. Завершите следующую реакцию.



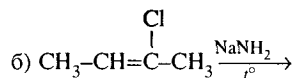
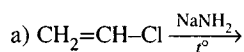
Предложите механизм, имея в виду, что в этой реакции образуется единственный продукт.

Задача 14.12. Бромбензол реагирует при температуре 100 °С с *трет*-бутоксидом калия в 20 раз быстрее, чем фторбензол. Напишите механизм реакции с участием бромбензола.

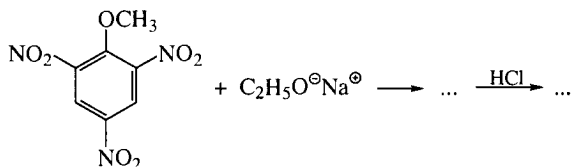
Задача 14.13. Завершите следующие реакции. Оцените соотношение образующихся изомеров.



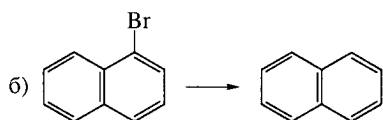
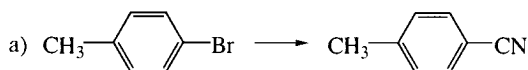
Задача 14.14. Завершите следующие реакции:



Задача 14.15. Завершите следующие реакции:



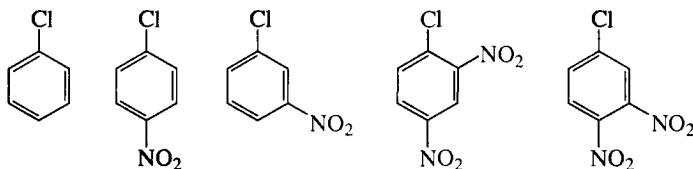
Задача 14.16. Укажите условия и реагенты, с помощью которых можно провести указанные превращения:



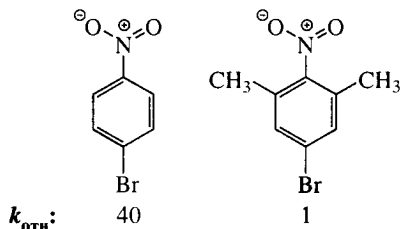
Предложите механизм реакции а).

Задача 14.17. Объясните факт упрочения связей C–Hal в винилгалогенидах и галогенаренах. Дайте обозначения электронных эффектов в формулах 2-хлорпропена и хлорбензола. Напишите резонансные структуры для этих соединений.

Задача 14.18. Составьте ряд относительной активности следующих субстратов в их реакции с 10%-м водным раствором NaOH при нагревании.



Задача 14.19. Объясните значения $k_{\text{отн}}$ в реакциях следующих субстратов с водным раствором NaOH при нагревании.



Электронодонорным влиянием метильных групп в одном из субстратов можно пренебречь.

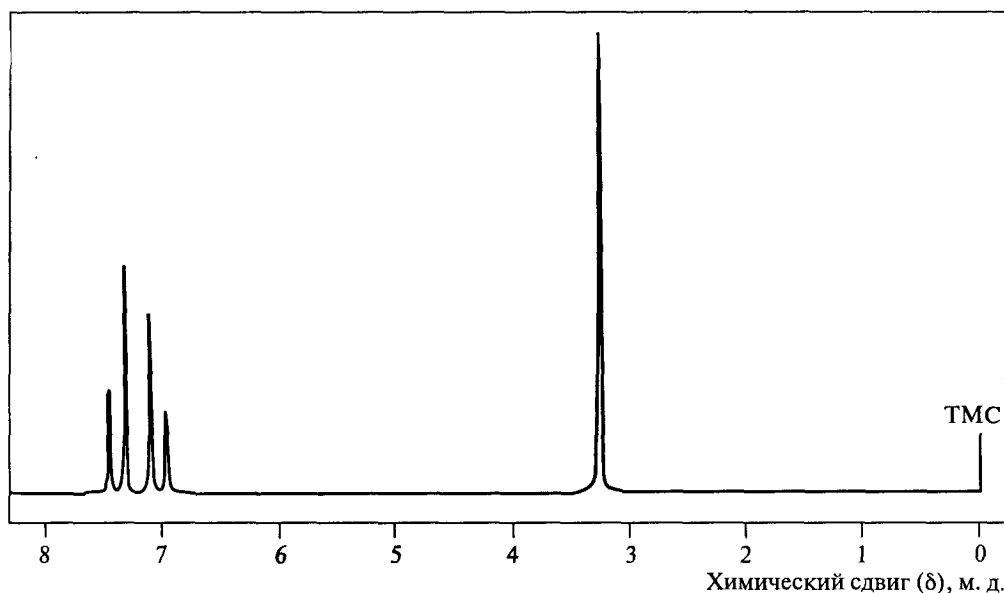


Рис. 14.2. Спектр ПМР

(к задаче 14.22)

Задача 14.20. При замене метанола на диметилсульфоксид скорость реакции хлорбензола с *трет*-бутоксид-ионом при нагревании изменяется в 10^9 раз. В каком растворителе скорость реакции выше? Почему?

Задача 14.21. Определите строение соединения $C_4H_4Br_2$, если в его спектре ПМР наблюдается единственный сигнал (синглет) δ 3,96 м.д., а в УФ-спектре в области 200–400 нм поглощение отсутствует.

Задача 14.22. Соединение C_7H_7Br не реагирует с нитратом серебра. Спектр ПМР этого вещества приведен на рис. 14.2. Установите строение этого соединения.

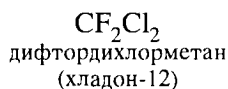
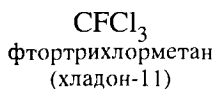
14.6. ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Галогенпроизводные углеводородов с большим трудом подвергаются в природе каким-либо превращениям и создают поэтому значительные экологические проблемы.

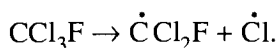
Например, простейшие галогенпроизводные метана обратили на себя пристальное внимание в начале 80-х годов прошлого века, когда весь мир заговорил о проблеме озонового слоя, а точнее – об «озоновой дыре». Именно в те годы было обнаружено, что озоновый слой, защищающий все живое на Земле от жесткого УФ-излучения, постепенно истощается. Поскольку речь идет об озоне, содержащемся в стратосфере, проблема его со-

хранения сразу превратилась в глобальную проблему всего человечества.

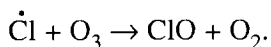
Среди различных путей разрушения озонового слоя (некоторые из них мы уже отметили в разд. 2.6) химики обратили внимание на процессы, протекающие с участием фторхлоруглеродов.



Эти соединения известны под названием «хладоны». Они негорючи и нетоксичны. В огромных количествах их производят в развитых странах всего мира и применяют в качестве хладагентов в холодильных установках. Их отличительным свойством является термическая и окислительная устойчивость. Это положительное свойство фторхлоруглеродов является причиной и их отрицательных качеств. Они неспособны разлагаться в нижних слоях атмосферы (тропосфера) и поэтому достигают стратосферы. Под действием жесткого УФ-излучения фторхлоруглероды подвергаются в стратосфере гомолитической диссоциации:



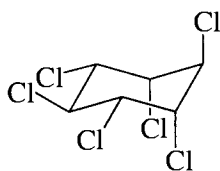
Образовавшиеся радикалы вступают в реакцию с озоном – реакцию, которая и ведет к уничтожению озонового слоя.



Согласно международным соглашениям, в последнее десятилетие развитые страны систематически сокращают производство и применение хладонов.

В качестве заменителей фторхлоруглеродов были предложены фторхлоруглеводороды. Они содержат связь С–Н, менее устойчивы и разрушаются еще в тропосфере. Однако соединения такого рода относятся к числу *парниковых газов*; они увеличивают *парниковый эффект*, который считают ответственным за глобальное потепление климата. Изучению процессов в атмосфере, в том числе в озоновом слое, посвящены работы *П. Грутцена*, *М. Молины* и *Ф. Роуланда*, отмеченные в 1995 г. Нобелевской премией.

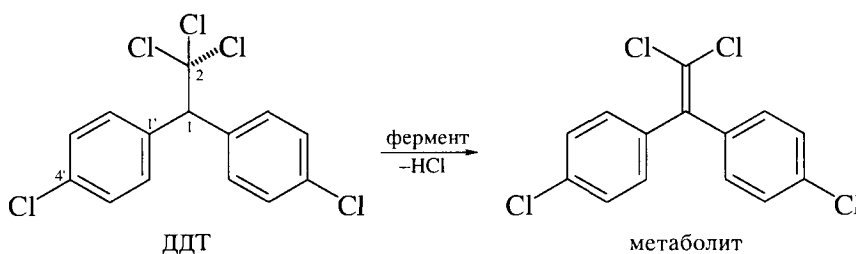
Значительные проблемы окружающей среды связаны и с применением продуктов галогенирования бензола и его производных. Например, бензол можно хлорировать в отсутствие катализатора – кислоты Льюиса, но при освещении УФ-светом. В этих условиях идет реакция присоединения хлора: к молекуле бензола присоединяются три молекулы хлора. Образуется смесь из шести стереоизомеров гексахлорциклогексана, различающихся ориентацией атомов хлора. γ -Изомер, в котором рядом расположены три аксиальных и три экваториальных атома хлора, («гексахлоран») долгие годы применяли в качестве эффективного инсектицида.



гексахлорциклогексан
(гексахлоран, γ -изомер)

В последние годы применение гексахлорана запрещено. Он устойчив в физиологических условиях, способен накапливаться в живом организме и является весьма токсичным.

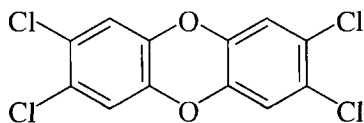
По тем же причинам запрещено применение 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана (ДДТ). Его получают из хлорбензола и трихлоруксусного



альдегида (хлораль). Это эффективный инсектицид, очень токсичный для насекомых и малотоксичный для млекопитающих. Он имеет, однако, тот же недостаток – слишком устойчив. ДДТ способен накапливаться в окружающей среде и через пищевые продукты попадать в организм человека. В развитых странах его производство и применение запрещено. Интересно, что некоторые насекомые выработали устойчивость к этому инсектициду. Имеющиеся у них ферменты способны переводить ДДТ в неактивную форму – 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилен.

Сравнение структур молекул ДДТ и его метаболита еще раз показывает, что даже небольшие изменения в молекуле органического вещества достаточны, чтобы резко изменить его биологическую активность.

Обсуждая проблемы окружающей среды, связанные с применением галогенуглеводородов, нельзя обойти вниманием диоксин

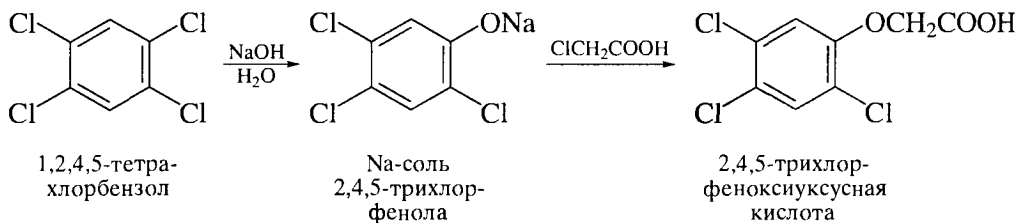


диоксин

Это тривиальное название принадлежит 2,3,7,8-тетрахлор-*p*-диоксину, который образуется в качестве примеси при производстве гербицида

«2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота» (2,4,5-Т). США применяли этот гербицид во время войны во Вьетнаме под названием “agent orange”.

Вероятнее всего, диоксин образуется в качестве побочного соединения на первой стадии производства 2,4,5-Т и оказывается в качестве примеси затем в конечном продукте.



Содержание диоксина в 2,4,5-Т невелико (не более 2 м.д. – частей на 1 млн), а сведения о его токсичности неоднозначны. По данным, полученным на мышах, диоксин в 2000 раз токсичнее стрихнина и в 15 000 раз токсичнее цианида натрия. Однако человек значительно устойчивее к действию диоксина. По крайней мере, неизвестны факты гибели людей из-за отравления этим соединением. Сообщается, вместе с тем, о его онкологической опасности. Среди серьезных заболеваний, определенно вызываемых диоксином, в настоящее время называют кожное заболевание «хлоракне». Получены данные и о его мутагенных свойствах (подробнее о мутагенезе см. в разд. 11.3). По этим причинам с 1979 г. применение 2,4,5-Т в США запрещено.

Химики активно ищут замену галогеналканам (хлороформ, ди- и тетра-хлорэтаны), в огромных объемах применяемым в качестве растворителей в различных отраслях промышленности. Одной из перспективных находок считается этиловый эфир молочной кислоты – этиллактат, обладающий высокой растворяющей способностью по отношению ко многим продуктам. В противоположность галогеналканам, основу производства которых составляют продукты переработки нефти, сырьем для получения этиллактата являются сельскохозяйственные культуры – кукуруза и сахарная свекла. Это обстоятельство обуславливает его хорошую биоразлагаемость и как следствие безвредность для окружающей среды.

О перспективах применения молочной кислоты в решении проблем охраны окружающей среды см. также в разд. 5.5.

Соединения, в которых атом углерода связан с атомом другого элемента, нежели водород, галоген, кислород, азот и сера, называют *элементоорганическими соединениями*.

Особенностью таких соединений является то, что электронная плотность ковалентной связи углерод–элемент смещена в сторону атома углерода. Такое смещение соответствует данным об электроотрицательности элементов (Э), наиболее часто встречающихся в элементоорганических соединениях (табл. 15.1).

Установлена эмпирическая зависимость между разностью значений электроотрицательности углерода и элемента

$$\Delta\chi = \chi_{\text{углерод}} - \chi_{\text{элемент}}$$

и степени ионности ковалентной связи С–Э. Для некоторых связей данные о степени ионности приведены в табл. 15.2.

Из табл. 15.2 следует, что степень ионности связи С–Э меняется в широком интервале. Этот параметр, условно выражающий в процентах состояние ковалентной связи, промежуточное между неполярной ковалентной связью и чисто ионной связью. Он в значительной мере определяет свойства элементоорганических соединений.

Распространенность элементоорганических соединений в органическом синтезе неодинакова. Наибольшее применение в органической химии находят металлоорганические, а также борорганические, кремнийорганические и фосфорорганические соединения. В этой главе рассматриваются

Таблица 15.1. Электроотрицательность элементов по Полингу

	Группа										
	I			II		III		IV			V
Элемент	Li	Na	K	Mg	Ca	B	Al	C	Si	Sn	P
Электроотрицательность	1,0	0,9	0,8	1,2	1,0	2,0	1,5	2,5	1,7	1,7	2,1

	Группа						
	I		II			III	IV
Элемент	Cu	Ag	Zn	Cd	Hg	–	Ti
Электроотрицательность	1,9	1,9	1,6	1,7	1,9	–	1,8

Таблица 15.2. Степень ионности некоторых связей углерод–элемент

Связь	Ионность, %	Связь	Ионность, %	Связь	Ионность, %
C–K	51	C–Mg	35	C–Sn	12
C–Na	47	C–Al	22	C–Pb	12
C–Li	43	C–Zn	18	C–Hg	9
C–Ca	43	C–Cd	15		

строение и свойства некоторых представителей этих соединений, а также комплексов переходных металлов, приобретающих все большее значение в органическом синтезе.

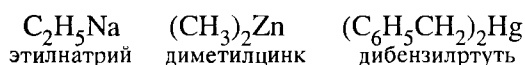
15.1. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди элементоорганических соединений группа металлоорганических соединений наиболее многочисленна.

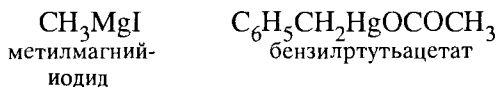
К *металлоорганическим соединениям* относят соединения, в которых в качестве атома элемента выступает атом металла (М), т. е. соединения, содержащие связь С–М. В этом разделе рассмотрение металлоорганических соединений ограничивается рядом металлов I и II групп Периодической системы элементов (лития, натрия, магния, меди и ртути).

15.1.1. Номенклатура

В основе названия металлоорганического соединения лежит название металла и связанных с ним углеводородных (функциональных) групп.



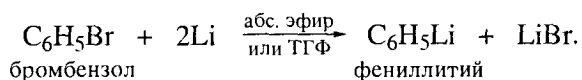
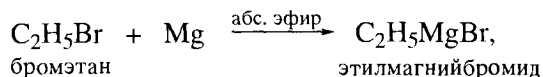
Перечисленные *металлоорганические соединения* называют *полными*, поскольку в этих соединениях атом металла связан только с атомами углерода. Металлоорганические соединения, в которых атом металла, кроме того, связан с атомами галогена или кислорода, называют *смешанными*.



15.1.2. Способы получения

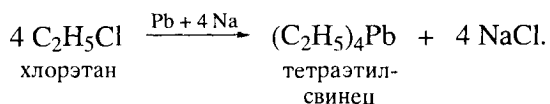
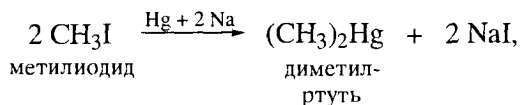
Взаимодействие металлов с галогенпроизводными углеводородов

А. Металлы со средней реакционной способностью (Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn) взаимодействуют с галогенпроизводными в безводных инертных растворителях с образованием металлоорганических соединений.

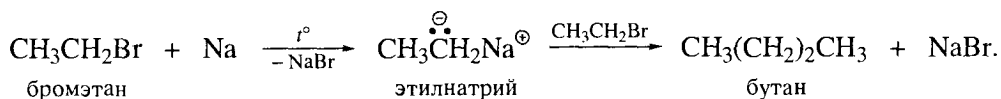


Эти реакции идут на поверхности металла, поэтому металл предварительно подвергают тщательному измельчению. Органические соединения указанных выше металлов являются вполне устойчивыми.

Б. Менее реакционноспособные тяжелые металлы (Hg, Pb) не взаимодействуют в обычных условиях с галогенпроизводными, однако их сплавы с натрием легко вступают в реакцию.



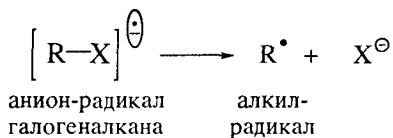
В. При взаимодействии галогенпроизводных с натрием и другими активными щелочными металлами соответствующие металлоорганические соединения образуются как промежуточные продукты. Как правило, они быстро реагируют со второй молекулой галогенпроизводного с образованием углеводорода (*реакция Вюрца*, 1855 г.).



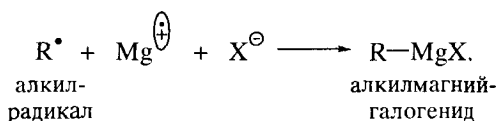
Именно такой механизм реакции Вюрца был предложен П.П. Шорыгиным.

Альтернативный механизм, который известен для объяснения реакции, включает стадию одноэлектронного переноса с промежуточным образованием анион-радикала галогеналкана, который далее превращается в алкил-

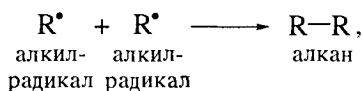
Стадия 2 – полученный анион-радикал неустойчив и подвергается фрагментации:



Стадия 3 – образовавшиеся промежуточные частицы чрезвычайно реакционноспособны и быстро реагируют с образованием алкилмагниихалогенида:

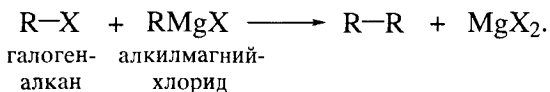


Промежуточное образование свободных радикалов в ходе реакции Гриньяра подтверждается, например, их димеризацией.



что особенно характерно, в частности, для бензил- и аллилгалогенидов.

Предположение о том, что образование R-R может быть результатом реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения, не подтверждается данными о реакционной способности реактивов Гриньяра (см. ниже).



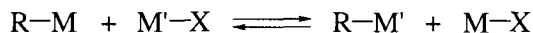
По схеме, включающей стадию одноэлектронного переноса (стадия 1) и образование промежуточного анион-радикала, реагируют с органическими галогенидами и другие металлы, в том числе литий.

Аналогична и препаративная методика получения литийалканов, однако при этом не требуется нагревание реакционной массы.

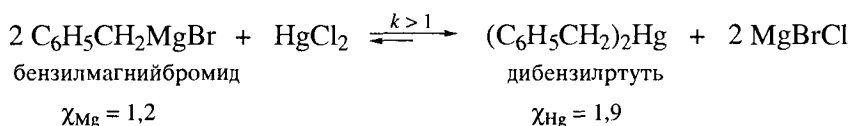
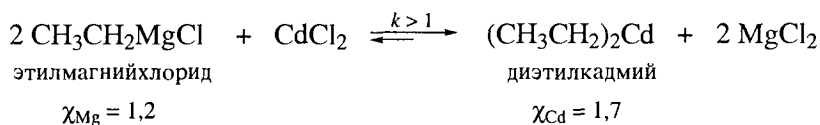
Бутиллитий. Раствор *n*-бутилбромид (68,5 г; 0,5 моль) в сухом эфире (300 мл) медленно прибавляют к тонконарезанному литию (8,6 г; 1,24 моль). Смесь размешивают при -10°C в течение 1 ч до полного растворения лития. Выход количественный.

Взаимодействие реактивов Гриньяра и литийорганических соединений с галогенидами металлов

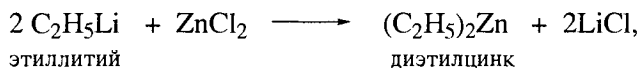
Эта реакция является весьма распространенным способом получения других металлоорганических соединений. Реакция протекает как обменный равновесный процесс.



Поскольку галоген более электроотрицателен, чем углерод, он предпочтительнее образует связь с катионом более электроположительного металла



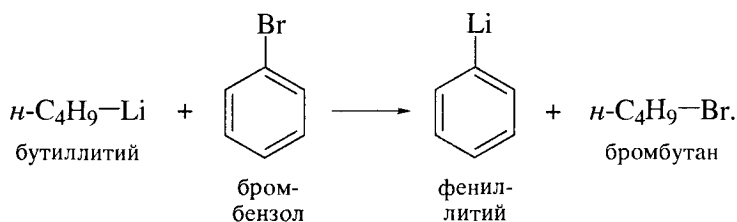
При записи реакций, практически нацело смещенных вправо, обратная реакция может быть не обозначена.



Трансметаллирование (переметаллирование)

Поскольку СН-кислотность ароматических углеводородов выше СН-кислотности алканов, соответствующие металлоорганические соединения могут подвергаться **трансметаллированию**. При этом атом металла, первоначально связанный с алкильной группой, образует связь с арилом –

остатком более кислого (чем алкан) углеводорода. Известен препаративный способ получения фениллития по реакции трансметаллирования:



15.1.3. Физические свойства и строение

Физические свойства

Физические свойства металлоорганических соединений в большей степени определяются их способностью к агрегации, нежели их молекулярной массой. Ниже в качестве примера сравниваются температуры плавления и кипения некоторых соединений.

Соединение	Т.пл, °С	Т.кип, °С
(CH ₃) ₂ Zn, диметилцинк	—	46
(CH ₃) ₃ Al, триметилалюминий	15	65
(CH ₃) ₂ Hg, диметилртуть	—	92
(CH ₃) ₄ Sn, тетраметилолово	—55	77
(CH ₃) ₄ Pb, тетраметилсвинец	—27,5	110

Среди других свойств металлоорганических соединений следует отметить их высокую токсичность, особенно соединений бериллия и ртути.

Исключительно высокая реакционная способность многих металлоорганических соединений затрудняет оценку их физических свойств. Большинство металлоорганических соединений получают и применяют в последующих синтезах без предварительного выделения в индивидуальном виде.

Строение

Выше уже отмечалось, что полярность связи С–М меняется в широком интервале в зависимости от положения металла в Периодической системе элементов.

Согласно эмпирическому правилу, металлоорганические соединения рассматриваются как ионные, если

$$\Delta\chi = \chi_{\text{C}} - \chi_{\text{M}} = 1,5 \div 1,7.$$

Наиболее высокая ионность связей с углеродом характерна для соединений калия, натрия и лития, для которых величины $\Delta\chi$ равны соответственно 1,7, 1,6 и 1,5.

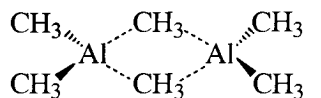
Если алкильная группа, связанная с атомом металла, невелика, высокий ионный характер связи C–M сообщает соответствующему металлоорганическому соединению физические свойства, аналогичные свойствам неорганических солей. Например, хлорид натрия и метиллитий



имеют одинаковую кристаллическую структуру. В таких металлоорганических соединениях атом металла обладает конфигурацией инертного газа.

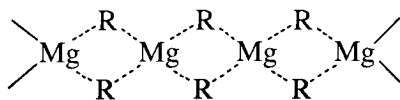
Связи углерода с менее электроположительными атомами (Be, Mg, Al) являются преимущественно ковалентными, хотя и полярными. Атомы металлов в таких соединениях не имеют конфигурации инертного газа. Вследствие этого соответствующие металлоорганические соединения существуют преимущественно как димеры с *трехцентровыми двухэлектронными связями*.

Применяют несколько способов изображения трехцентровых двухэлектронных связей. Один из них показан ниже. Атомы углерода мостиковых метильных групп в димере триметилалюминия связаны трехцентровыми двухэлектронными связями с двумя атомами алюминия. Оба атома алюминия в димере триметилалюминия имеют электронные конфигурации инертного газа.

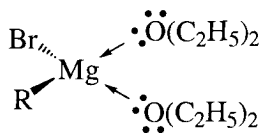


триметилалюминий (димер)

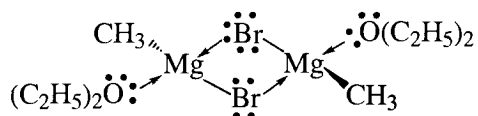
По тем же причинам диалкильные производные магния существуют как полимеры, содержащие трехцентровые двухэлектронные связи (подробнее о природе этих связей см. в разд. 2.4.2).



Электронная конфигурация инертного газа у атома металла может достигаться за счет взаимодействия с молекулами растворителя. Например, реактивы Гриньяра в разбавленном растворе диэтилового эфира существуют как мономеры, координированные с двумя молекулами растворителя (C_2H_5)₂O.



В более концентрированных растворах реактивы Гриньяра находятся в виде димеров с двумя мостиковыми атомами брома.



15.1.4. Реакции

Вследствие значительной полярности связи С–М металлоорганические соединения вступают преимущественно в реакции, сопровождающиеся наведением отрицательного заряда на атоме углерода и последующим гетеролитическим разрывом его связи с атомом металла. Ниже представлены два основных типа этих реакций.

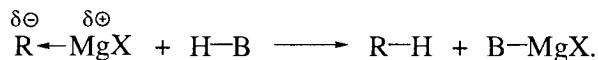
1. Реакции, в которых металлоорганические соединения выступают как сильные основания.
2. Реакции, в которых металлоорганические соединения выступают как нуклеофильные реагенты.

Большая часть реакций рассмотрена на примере реактивов Гриньяра и литийорганических соединений как наиболее часто применяемых в органическом синтезе. Возможности применения других металлоорганических соединений в аналогичных реакциях обсуждаются в последующих разделах курса.

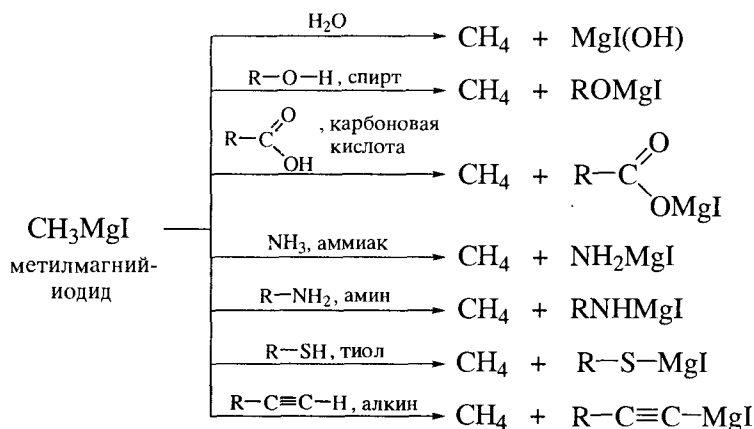
Магний- и литийорганические соединения

Основные реакции

Реактивы Гриньяра, как и другие металлоорганические соединения, являются сильными основаниями. Они способны отщеплять протон от любых соединений, кислотность которых выше кислотности углеводородов согласно следующей общей схеме:

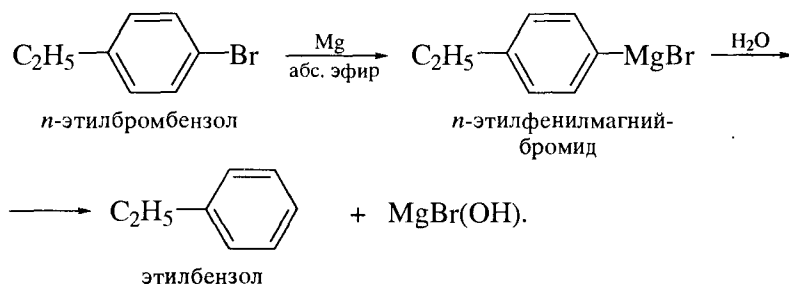
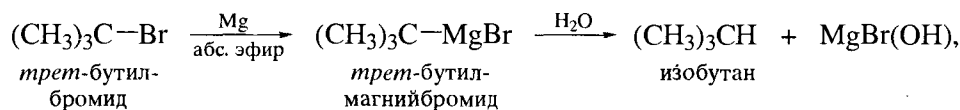


Далее даны примеры реакций метилмагниийодида с различными OH-, NH-, SH- и CH-кислотами.

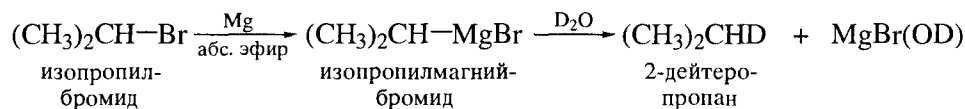


Каждая из этих реакций протекает количественно и имеет аналитическое применение как **метод Чугаева-Церевитинова** для качественного (по выделению газообразного метана) и количественного определения подвижного водорода в органических соединениях. Путем измерения объема метана, выделившегося при взаимодействии метилмагнийиодида с определенным количеством анализируемого соединения, вычисляют число молей подвижного водорода в образце.

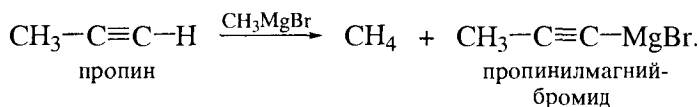
Реакции реактивов Гриньяра как сильных оснований имеют и синтетическое применение. Реакцию Гриньяра применяют, например, как метод восстановления галогеналканов и галогенаренов до углеводородов.



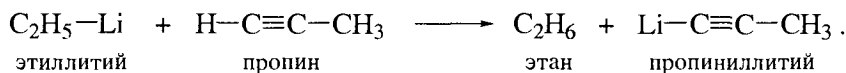
С использованием реактивов Гриньяра можно получать дейтерированные углеводороды:



и металлические производные алкинов:

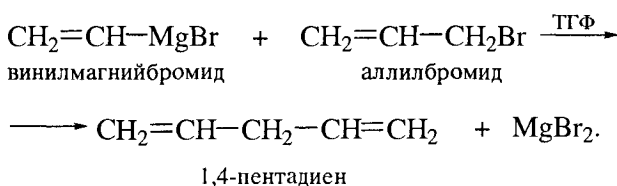
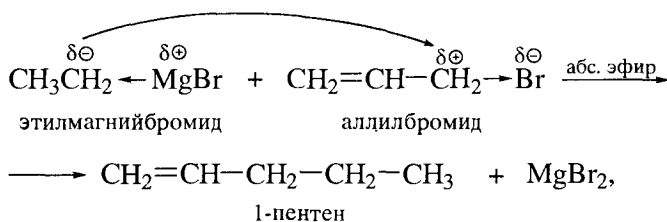


Аналогично проявляют основные свойства и литийорганические соединения. Как и реактивы Гриньяра, они реагируют со всеми кислотами, более сильными, чем насыщенные углеводороды.



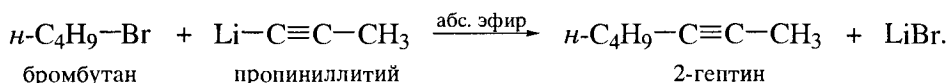
Нуклеофильные реакции

Реакции нуклеофильного замещения. В таких реакциях алкилмагнийгалогениды весьма инертны и реагируют с алкилгалогенидами по схеме реакций S_N2 очень медленно. Вместе с тем аллил- и бензилгалогениды легко реагируют с алкил- и винилмагнийгалогенидами:

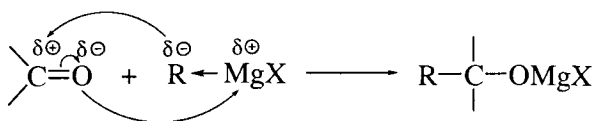


Аллилциклопентан. К реактиву Гриньяра, приготовленному из бромциклопентана (74,5 г; 0,5 моль) и магниевых стружек (12,5 г; 0,51 моль) в безводном эфире (300 мл), при кипении и по каплям прибавляют аллилбромид (60,5 г; 0,5 моль). Через 2 ч прибавляют к смеси холодную 6 н. HCl. Органический слой отделяют, промывают и сушат. Продукт выделяют перегонкой, т. кип. 121–125 °С. Выход 70%.

Собственно литийорганические соединения также малоактивны в реакциях с алкилгалогенидами, однако такие реакции активно протекают в присутствии солей меди (см. ниже). Напротив, ацетилениды лития весьма активно реагируют с первичными галогеналканами:



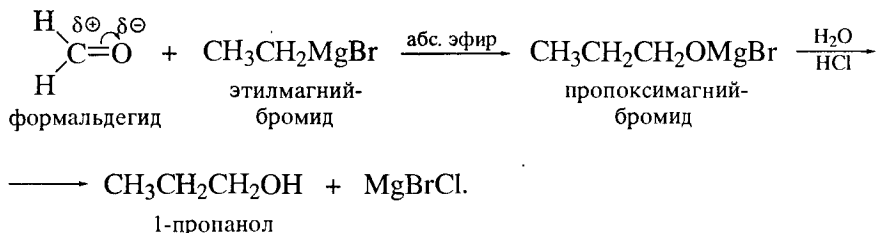
Реакции нуклеофильного присоединения. Вследствие значительной поляризации карбонильной группы карбонилсодержащие соединения, и прежде всего альдегиды и кетоны, активно реагируют с реактивами Гриньяра по схеме реакций Ad_N (подробнее см. в разд. 19.1.4).



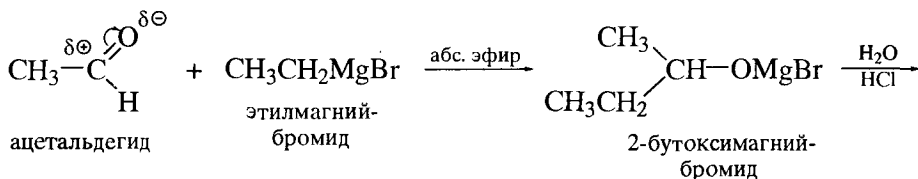
В результате реакций образуются смешанные магниевые соли, из которых путем кислотного гидролиза выделяют различные органические соединения: спирты, карбоновые кислоты, кетоны.

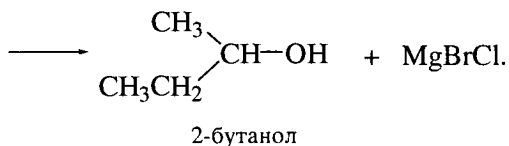
Ниже даны примеры синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов с применением реактивов Гриньяра.

Реакции с формальдегидом дают первичные спирты.

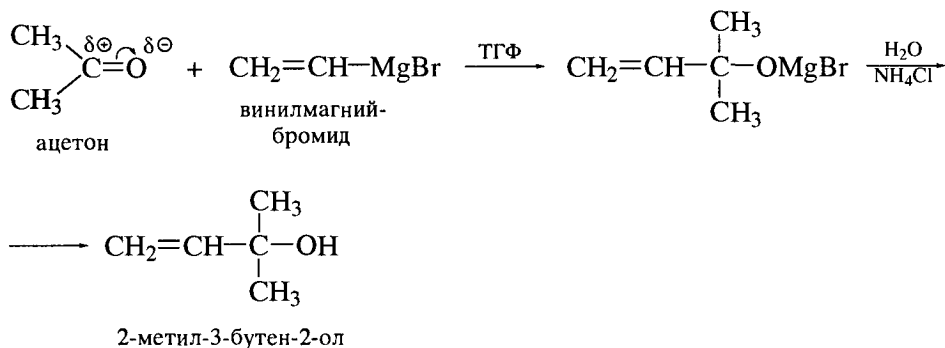
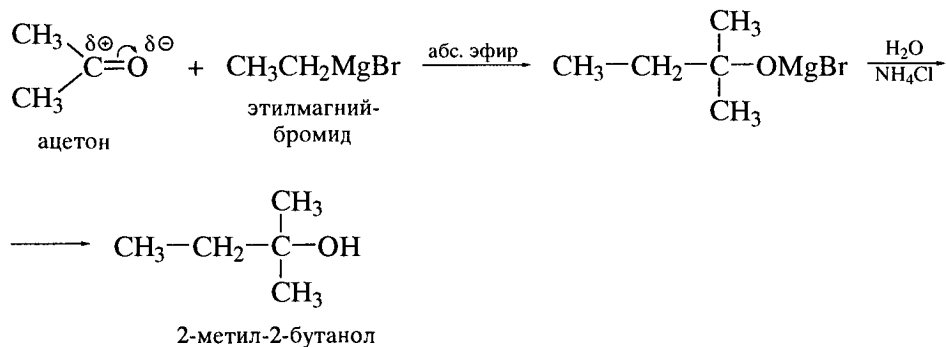


В реакциях реактивов Гриньяра с другими альдегидами образуются вторичные спирты.

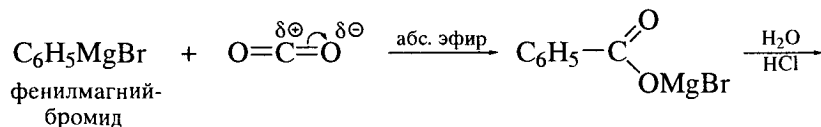
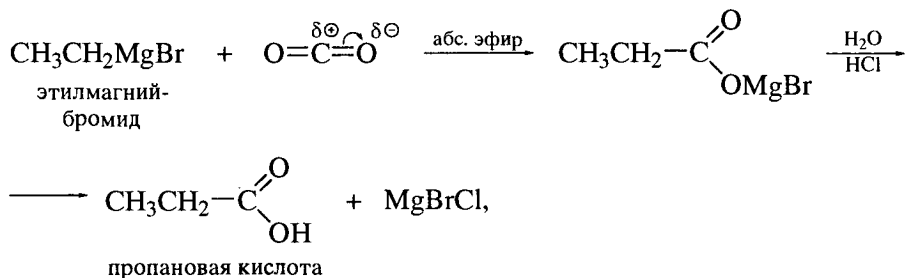


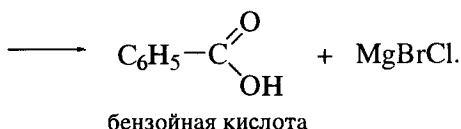


Реакции реактивов Гриньяра с кетонами дают третичные спирты.

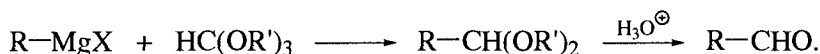


Аналогично с реактивами Гриньяра реагирует диоксид углерода. Эта реакция лежит в основе одного из препаративных методов синтеза карбоновых кислот.

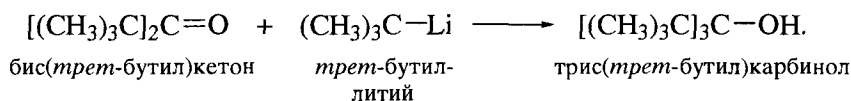




Реактивы Гриньяра могут быть применены и для создания альдегидной группы. Например, обработка реактива Гриньяра триалкилортоформиатом ведет к получению ацетала, гидролизом которого становится доступен соответствующий альдегид (*метод Зелинского*).



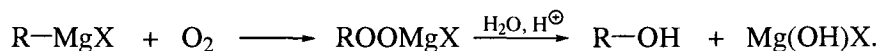
Литийорганические соединения, как и реактивы Гриньяра, способны вступать во все перечисленные выше реакции типа Ad_N , в том числе с участием пространственно затрудненных кетонов.



Аналогичную реакцию с участием реактива Гриньяра провести не удастся.

Окисление

Большая часть металлоорганических соединений окисляется под действием кислорода воздуха. Соединения натрия и калия реагируют столь активно, что самовоспламеняются на воздухе. Окисление соединений менее активных металлов также затрудняет их препаративное применение.



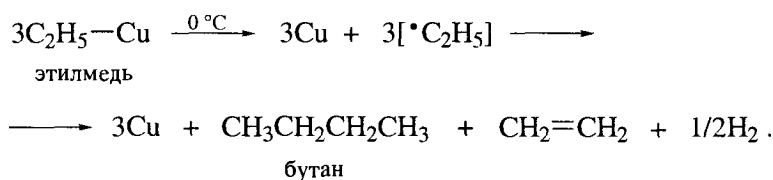
По этим причинам все работы с металлоорганическими соединениями рекомендуется проводить в инертной атмосфере (азот или аргон). Полезно иметь в виду, что при получении реактивов Гриньяра «защитную подушку» создают пары кипящего эфира.

Натрийорганические соединения

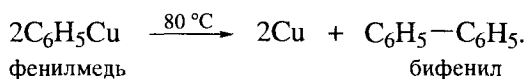
Одним из способов получения натрийорганических соединений является реакция натрия с ртутьорганическими соединениями.

Известны только органические соединения одновалентной меди. Они представляют собой бесцветные (или желтоватые) малорастворимые твердые соединения.

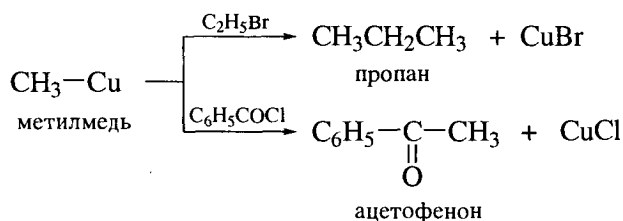
Медьорганические соединения термически нестабильны, легко разлагаются (особенно алкилмедь) по свободнорадикальному механизму с образованием меди и смеси углеводородов:



Фенилмедь более устойчива и разлагается лишь при нагревании.



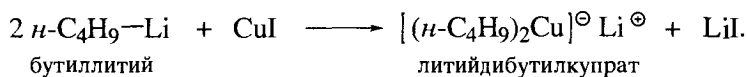
Медьорганические соединения чувствительны к действию кислорода воздуха, воды, спиртов и кислот. Они являются хорошими нуклеофилами, легко реагируют с галогеналканами и ацилгалогенидами.



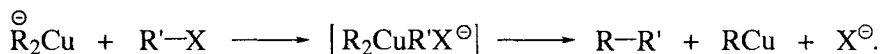
Атом меди в медьорганических соединениях образует координационные связи с донорными частицами. Например, алкилмедь взаимодействует с литийорганическими соединениями с образованием литийдиалкилкупратов.



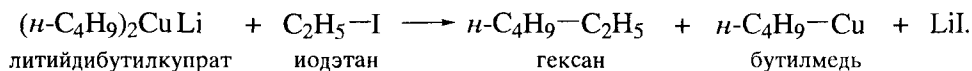
Литийдиалкилкупраты проявляют себя как исключительно активные малополярные реагенты и в ряде реакций имеют преимущество перед реактивами Гриньяра и литийорганическими соединениями. В синтетических целях их получают взаимодействием галогенида меди(I) с 2 моль алкиллития в эфире или тетрагидрофуране.



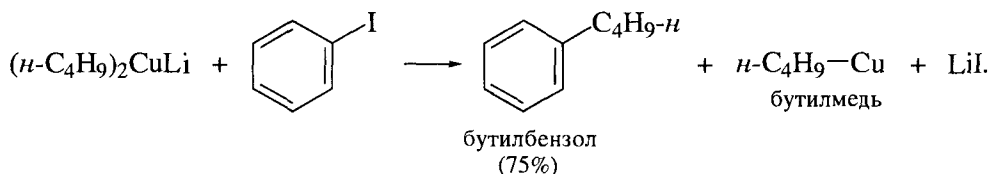
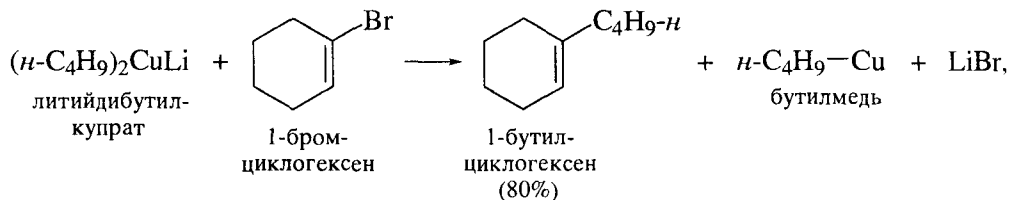
Литийдиалкилкупраты широко применяют для получения углеводородов. Ключевой стадией механизма является нуклеофильная атака молекулы алкилгалогенида отрицательно заряженным атомом углерода диалкилкупрата по схеме реакции S_N2 .



Особенно гладко литийдиалкилкупраты реагируют поэтому с первичными галогеналканами.

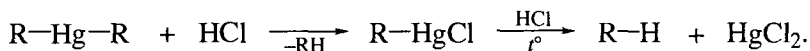


Реакции со вторичными и третичными галогеналканами осложняются процессами элиминирования (по механизму $E2$). Особенно важно, что литийдиалкилкупраты реагируют с арил- и винилгалогенидами, которые, как выше было отмечено, весьма инертны по отношению к реактивам Гриньяра.



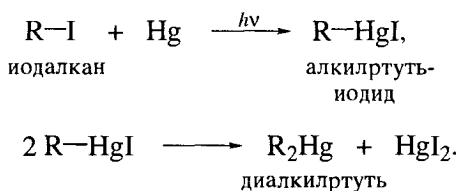
Ртутьорганические соединения

Ртутьорганические соединения с одним углеводородным остатком представляют собой бесцветные кристаллические соединения. Соединения диалкилртути являются бесцветными жидкостями. Все ртутьорганические соединения чрезвычайно ядовиты. Полярность связи C-Hg невелика. Вследствие этого ртутьорганические соединения стабильны в присутствии воды, инертны к полярным реагентам, однако медленно разлагаются сильными кислотами.



Наиболее распространены следующие способы получения ртутьорганических соединений.

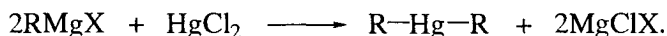
1. Из иодалканов и ртути при УФ-облучении:



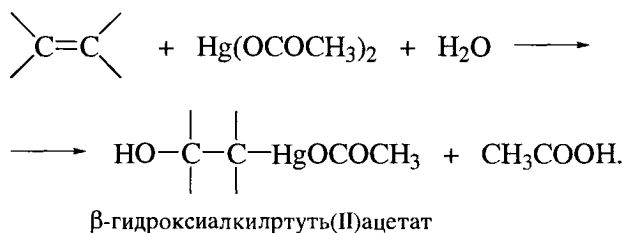
2. Из галогенпроизводных и амальгамы натрия:



3. Из реактивов Гриньяра и хлорида ртути(II):

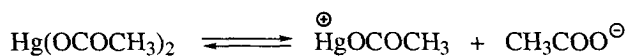


4. Взаимодействием ацетата ртути с алкенами (оксимеркурирование):

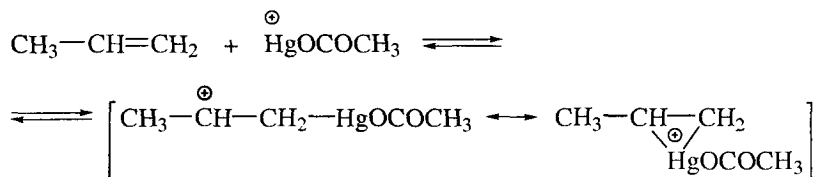


Механизм оксимеркурирования алкенов основан на ионизации ацетата ртути с образованием катиона $\text{CH}_3\text{COOHg}^\oplus$. Этот катион реагирует с углерод-углеродной двойной связью так же, как и протон. Однако в отличие от прямой гидратации алкенов (когда промежуточно образуются карбкатионы, склонные к перегруппировкам) в данной реакции образуется минимальное количество побочных продуктов. Полагают, что причиной этого является преобладание циклической формы промежуточного катиона – меркуриниевого иона (подробнее об этом см. в разд. 5.4.1).

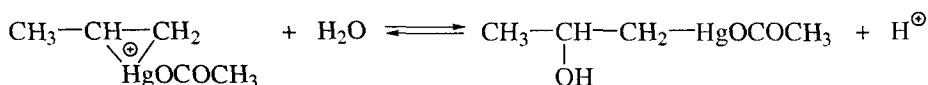
Стадия I – ионизация ацетата ртути:



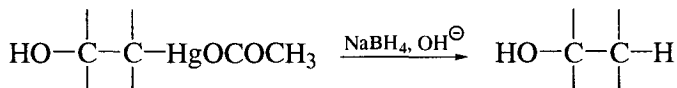
Стадия 2 – образование промежуточного катиона:



Стадия 3 – стабилизация промежуточного катиона присоединением молекулы воды:



Демеркурирование проводят обработкой ртутьорганического соединения восстановителем. Чаще всего, для этой цели применяют натрийборгидрид.



15.2. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Среди других металлоорганических соединений комплексы переходных металлов отличаются рядом специфических свойств. Многие из этих комплексов являются катализаторами важных в практическом отношении реакций, отличающихся высокой регио- и стереоселективностью. Некоторые комплексы встречаются в живых организмах, выполняя роль катализаторов биохимических реакций.

15.2.1. Строение

Переходные металлы характеризуются тем, что, находясь в 4-м и более высоких периодах, они обладают не полностью занятыми орбиталями, имеющими главное квантовое число, меньшее, нежели номер периода. Например, металлы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, принадлежащие к 4-му периоду, имеют частично занятые 3d-орбитали, которые заполняются последовательно внутри периода, по мере роста атомного номера металла.

В соответствии с принципом заполнения электронных оболочек элементов максимальное возможное число электронов в занятых электронных оболочках переходных металлов равно:

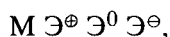
в 4-м периоде 36 (электронная оболочка криптона);

в 5-м периоде 54 (электронная оболочка ксенона);
в 6-м периоде 86 (электронная оболочка радона).

Стремясь к достижению электронной конфигурации инертного газа (аналогично тому, как элементы 2-го и 3-го периодов имеют тенденцию к достижению 8-электронной валентной оболочки), переходные металлы отличаются особой склонностью к комплексообразованию. Как правило, в комплексообразовании участвуют молекулы, имеющие НЭП на гетероатомах – молекулы воды $\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$, простых эфиров $\text{R}_2\ddot{\text{O}}:$, аминов $\text{R}_3\ddot{\text{N}}:$, фосфинов $\text{R}_3\ddot{\text{P}}:$, оксида углерода(II) $:\text{C}=\ddot{\text{O}}:$. Такие молекулы называют *лигандами*.

Способность переходных металлов к заполнению своих электронных оболочек до электронной оболочки соответствующего инертного газа и лежит в основе их каталитического эффекта в органических реакциях. Ниже приведены примеры комплексов переходных металлов и их названий, а также подсчета числа электронов в электронных оболочках переходных металлов.

Обратите внимание! При записи формул комплексов переходных металлов придерживаются следующей последовательности в расположении лигандов Э:

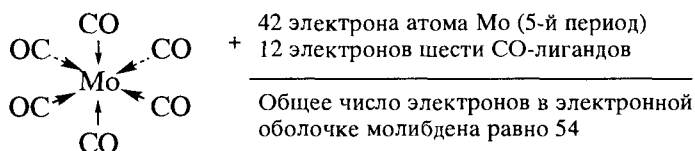


а в названиях комплексов лиганды перечисляют в обратной последовательности.

Молибденгексакарбонил

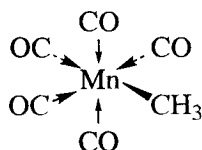
Молибденгексакарбонил имеет пространственную конфигурацию октаэдра, а атом молибдена в нем – 54-электронную валентную оболочку (42 электрона атома молибдена и по 2 электрона от каждой из шести молекул оксида углерода), что соответствует электронной оболочке ксенона Хе, инертного газа 5-го периода.

При подсчете зарядов на атомах ни один из 12 «карбонильных» электронов, участвующих в образовании дативных связей (об их природе см. ниже), не считается принадлежащим атому молибдена, который в составе комплекса остается, таким образом, формально нейтральным.



Метилмарганецпентакарбонил

В этом соединении атом металла образует с лигандами связи двух типов. Пять молекул CO присоединены дативными связями, а метильная группа присоединена к атому металла двухэлектронной ковалентной σ -связью.

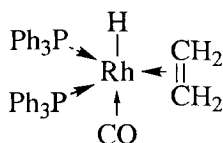


25 электронов атома Mn (4-й период)
 + 10 электронов пяти CO-лигандов
 + 1 электрон углерода ковалентной связи Mn-C

Общее число электронов в электронной оболочке марганца равно 36, что соответствует электронной оболочке криптона Kr, инертного газа 4-го периода

Бис(трифенилфосфин)этиленкарбонилродийгидрид

В этом комплексе один из лигандов является π -донором.

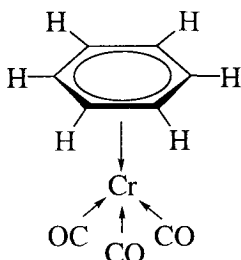


45 электронов атома Rh (5-й период)
 + 4 электрона двух Ph₃P-лигандов
 + 2 электрона CO-лиганда
 + 2 электрона π -связи этилена
 + 1 электрон водорода ковалентной связи Rh-H

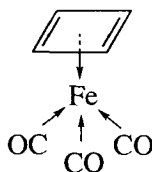
Общее число электронов в электронной оболочке родия равно 54

Связывание молекул алкенов в комплексах переходных металлов меняется от весьма слабого до довольно сильного.

В органических реакциях комплексов переходных металлов в качестве π -доноров часто выступают также молекулы сопряженных нейтральных углеводородов и их ионы.



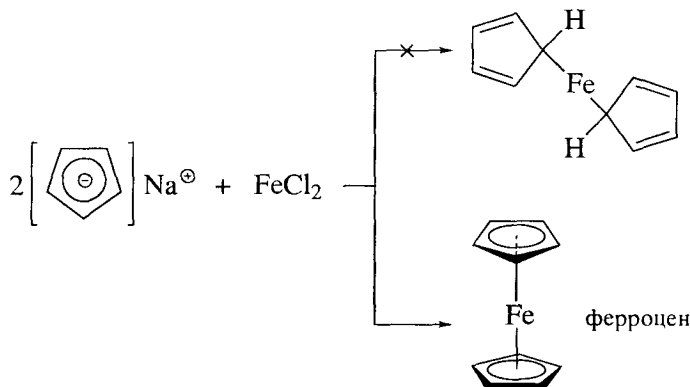
Хром(бензол)трикарбонил



Железо(циклобутadiен)трикарбонил

Предпочтительность π -связывания при образовании комплекса переходного металла видна из следующего примера. При попытке получить σ -связь

занное ди(циклопентадиенил)железо в приведенной ниже реакции в качестве продукта выделен лишь ферроцен.



Металлоорганические соединения, в которых в качестве лиганда выступают π -доноры, называют часто *соединениями сэндвичевого типа*. За изучение таких соединений **Э. Фишер** и **Дж. Уилкинсон** в 1973 г. были удостоены Нобелевской премии.

Во всех рассмотренных выше комплексах атом переходного металла достигает при комплексообразовании электронной конфигурации инертного газа и является координационно насыщенным. Полагают, что в комплексах переходных металлов между атомом металла и π -донором имеется *дативная связь*. Одна из моделей дативной связи предложена М. Дьюаром в 1951 г. Согласно этой модели, связь металла с олефином осуществляется одновременно за счет связывающей и разрыхляющей орбиталей. Например, в комплексе иона Ag(I) с этиленом предполагается наличие дативной связи. Она включает донорно-акцепторное связывание двух видов: σ -связь – за счет занятой π -орбитали этилена и вакантной $5s$ -орбитали иона серебра; π -связь – за счет вакантной π^* -орбитали этилена и одной из заполненных $4d$ -орбиталей, например $4d_{xy}$, серебра.

σ -Связь в дативном связывании часто обозначают как *прямое донирование*, а π -связь – как *обратное донирование*.

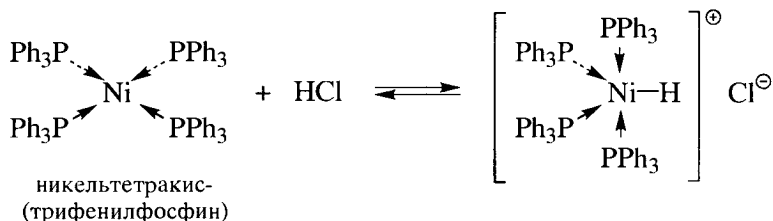
При координации алкенов с металлами снижается их склонность к электрофильному присоединению вследствие того, что преобладает смещение электронной плотности с π -орбитали алкена на вакантную орбиталь металла. Атомы углерода двойной связи приобретают частичный положительный заряд, что повышает способность алкеновых лигандов взаимодействовать с нуклеофильными реагентами.

15.2.2. Реакции

Многообразие химических реакций, катализируемых комплексами переходных металлов, ниже представлено наиболее типичными превращениями

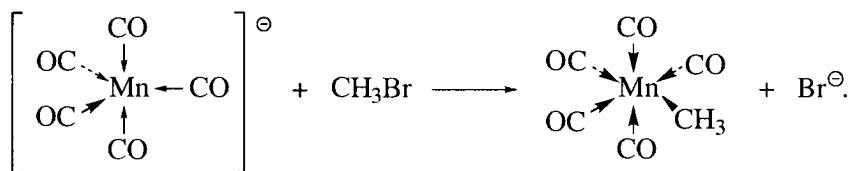
комплексов. Именно эти превращения выступают в качестве отдельных стадий в соответствующих каталитических реакциях.

Реакции с кислотами Льюиса (электрофилами)



В ходе этой реакции общее число электронов в координационной сфере атома никеля, равное 36 (28 электронов атома Ni + 8 электронов четырех Ph_3P -лигандов), не изменяется, но образование ковалентной связи Ni–H за счет электронов атома Ni вызывает появление на нем заряда +1.

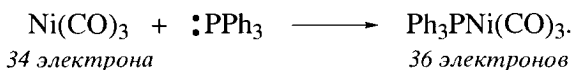
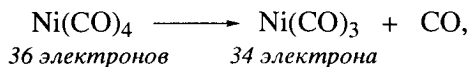
Аналогично протекают реакции с другими электрофильными агентами. Например, марганецпентакарбонил реагирует с CH_3Br с образованием метилмарганецпентакарбонила. Вспомним, что Mn имеет атомный номер 25 и находится в 4-м периоде.



В полученном комплексе марганец имеет электронную оболочку инертного газа (36 электронов) и положительный заряд (+1).

Реакции с основаниями Льюиса

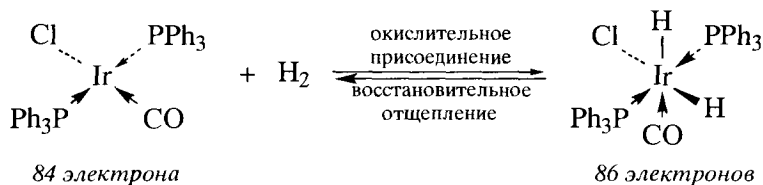
Пример этой реакции – взаимодействие никельтетракарбонила с трифенилфосфином с образованием никельтрикарбонил(трифенилфосфина). На первой стадии отщепляется молекула CO, давая никельтрикарбонил. В этой частице никель имеет 34 электрона, является, таким образом, координационно ненасыщенным и способен к присоединению лиганда.



Окислительное присоединение – восстановительное отщепление

Эта реакция иллюстрируется ниже взаимодействием бис(трифенилфосфин)карбонилиридийхлорида с водородом.

В исходном комплексе иридий (атомный номер 77, 6-й период) имеет 84 электрона и является координационно ненасыщенным. Трифенилфосфиновые лиганды препятствуют включению большего числа громоздких лигандов в координационную сферу металла. Возможно, однако, присоединение менее громоздких лигандов, например водорода:

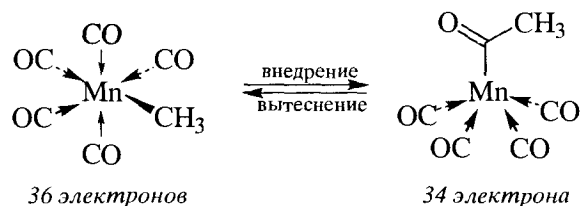


Эту стадию называют **окислительным присоединением**, так как степень окисления металла формально меняется от +1 до +3. Обратное окислительному присоединению отщепление молекулы водорода с регенерацией исходного комплекса иридия называется **восстановительным отщеплением**.

Степень окисления металла в металлоорганическом соединении оценивается следующим образом. Полагают, что атом металла является более электроположительным, чем любой из σ -лигандов (H, R, Cl, CN, OH и т. д.), и приобретает степень окисления (oxidation number), равную +1, для каждой из σ -связей. Донорные лиганды при этом игнорируют. Комплексы, содержащие π -лиганды, указанному упрощенному рассмотрению не подлежат.

Внедрение–вытеснение

Донорный лиганд может внедряться в σ -связь между металлом и другим атомом. Примером реакции внедрения–вытеснения может служить перегруппировка метилмарганецпентакарбонила (в котором атом металла имеет 36 электронов) в ацетилмарганецтетракарбонил (в котором атом металла имеет 34 электрона).



Далее показано, как перечисленные выше превращения комплексов переходных металлов «работают» в механизмах ряда реакций алкенов.

Механизм гидроформилирования этилена

Эта реакция имеет важное промышленное значение.

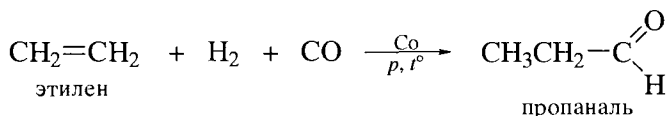
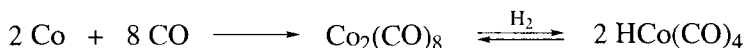
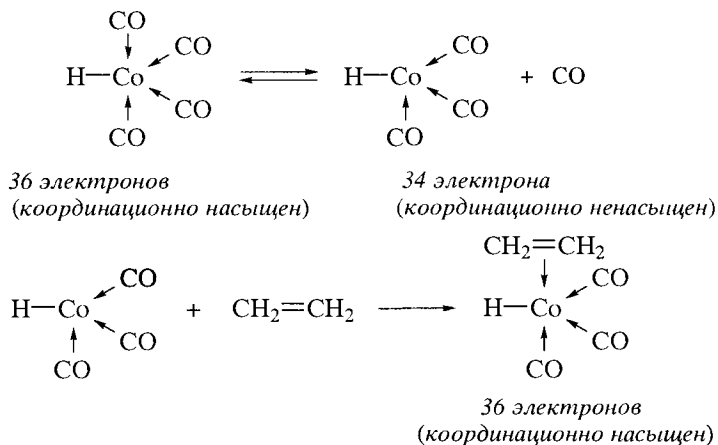


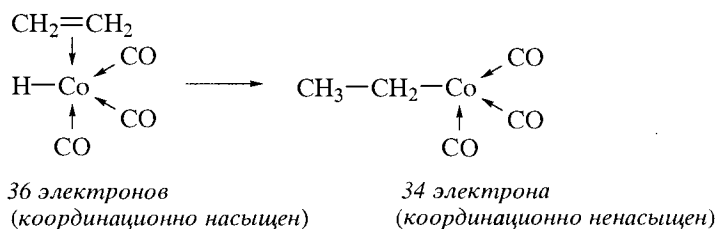
Схема ее механизма включает образование на начальном этапе октакарбонилдикобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, который с водородом дает молекулу катализатора – тетракарбонилкобальтгидрида.



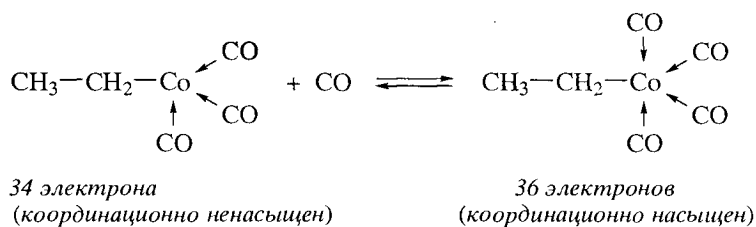
Стадия 1 – взаимодействие катализатора с алкеном как основанием Льюиса – начинается с диссоциации $\text{HCo}(\text{CO})_4$ и образования активной формы катализатора. Ниже под формулами указано число электронов у атома кобальта (вспомним, что кобальт находится в 4-м периоде Периодической системы элементов и имеет порядковый номер 27):



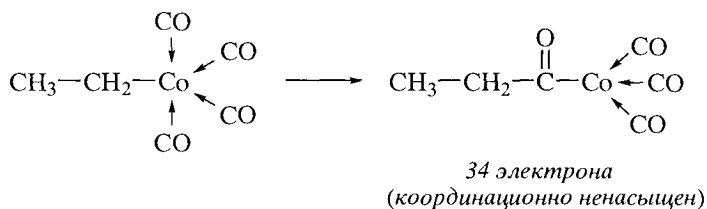
Стадия 2 – внедрение молекулы алкена как донорного лиганда в σ -связь $\text{Co}-\text{H}$. Комплекс на этой стадии снова становится координационно ненасыщенным:



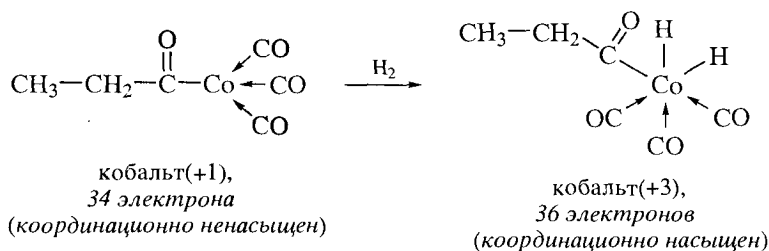
Стадия 3 – молекула CO присоединяется к комплексу как основание Льюиса:



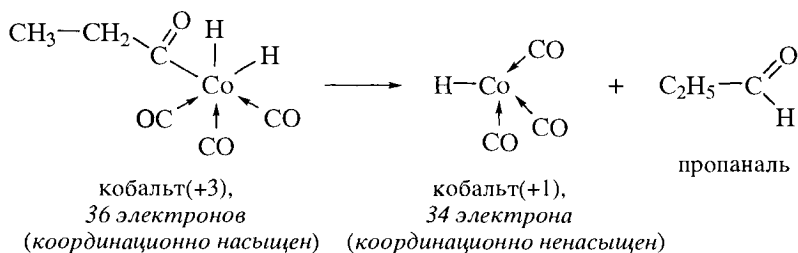
Стадия 4 – молекула CO внедряется в σ -связь Co–C:

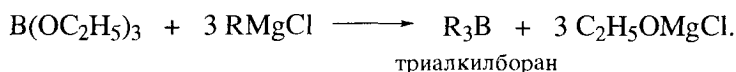
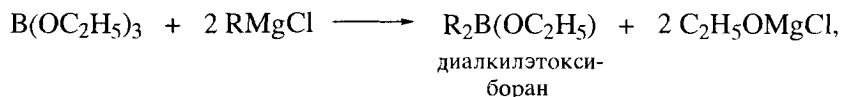


Стадия 5 – комплекс претерпевает окислительное присоединение водорода:

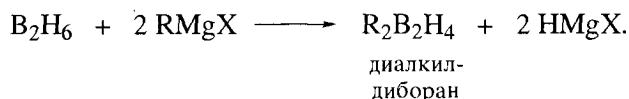
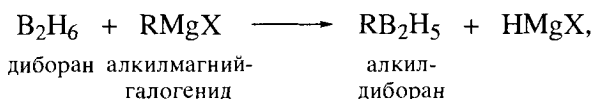


Стадия 6 протекает как восстановительное отщепление молекулы альдегида с регенерацией активной формы катализатора $\text{HCo}(\text{CO})_3$:



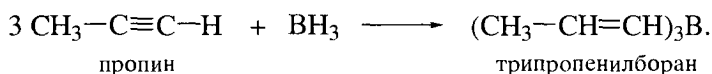
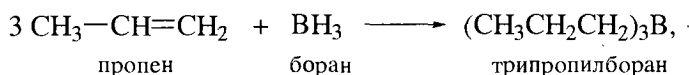
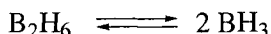


2. Производные диборана образуются при взаимодействии металлоорганических соединений магния и лития с дибораном.



Реакции сопровождаются замещением водорода на нуклеофил (что связано с полярностью связи В–Н) и отщеплением водорода в виде гидрид-иона.

3. Реакция гидроборирования – взаимодействие алкенов и алкинов с бораном. В свободном состоянии боран BH_3 существует, как правило, в димерной форме B_2H_6 . В условиях реакции диборан легко диссоциирует с образованием двух частиц мономерной формы.



Реакция представляет электрофильное присоединение к алкену последовательно BH_3 , его алкил- и диалкилпроизводных. Электрофильным центром является атом бора, имеющий незаполненную орбиталь и присоединяющийся к менее замещенному атому углерода алкена (механизм гидроборирования подробно обсуждается в разд. 5.4.1).

15.3.3. Физические свойства и строение

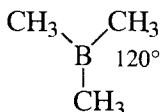
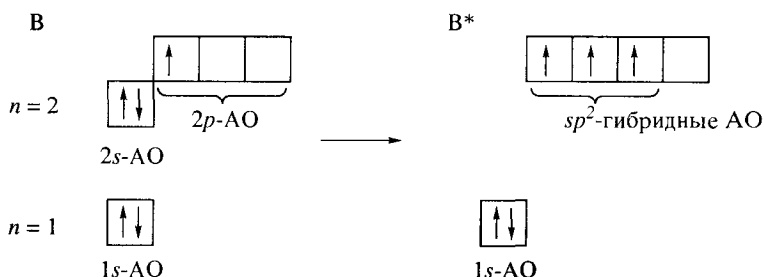
Борорганические соединения – бесцветные вещества. Триметилборан $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ – летучая жидкость, т.кип. 28,1 °С; триэтилборан $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ – жидкость, т.кип. 95 °С; трифенилборан $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ – твердое кристаллическое вещество, т.пл. 142 °С. Борорганические соединения легко окисляются

кислородом, низшие – самовоспламеняются на воздухе (т. е. являются пирофорными), горят блестящим зеленым пламенем.

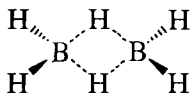
Строение боранов определяется электронодефицитностью трехкоординированного атома бора, который в соединениях R_3B имеет лишь шесть валентных электронов. В силу меньшей электроотрицательности бора по сравнению с углеродом и водородом электронная плотность в связях B–H и B–C частично смещена от атома бора.



И галогениды бора BX_3 , и борная кислота, и органические соединения бора R_3B имеют плоское строение. Связи в этих соединениях образуются за счет sp^2 -гибридных орбиталей. Вследствие этого триметилборан, например, представляет собой плоскую молекулу с углами C–B–C, равными 120° .



Как уже было отмечено выше, простейший гидрид бора, боран BH_3 , неустойчив и в свободном виде не существует. Более устойчивым является диборан B_2H_6 . Образование диборана как димера борана не может быть объяснено образованием обычной ковалентной связи между атомами бора путем спаривания двух электронов, так как число электронов недостаточно для образования таких связей. Образование диборана является результатом возникновения двух двухэлектронных трехцентровых связей, каждая из которых представляет собой пару электронов, связывающую два атома бора и мостиковый атом водорода:

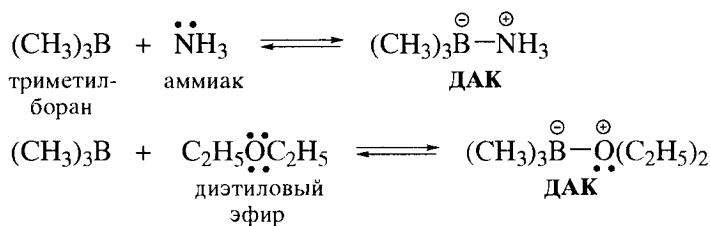


За изучение структуры боранов и природы химических связей в их молекулах **В. Липскомб** в 1976 г. отмечен Нобелевской премией.

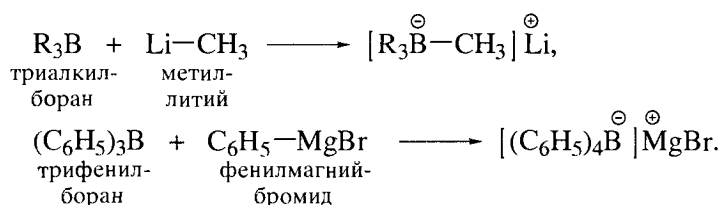
15.3.4. Реакции

Реакции с основаниями Льюиса (нуклеофилами)

Соединения трехкоординированного бора являются кислотами Льюиса. Атом бора имеет вакантную орбиталь и способен образовывать донорно-акцепторные комплексы (ДАК) с аммиаком, аминами, простыми эфирами и другими основаниями Льюиса.



С металлоорганическими соединениями триалкил- и триарилбораны реагируют с образованием тетраалкил- и тетраарилборатов соответственно.

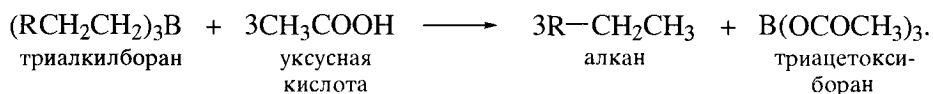


Реакции с разрывом связей В-Н и С-В

Борорганические соединения в отличие от гидридов бора более устойчивы к действию воды, спиртов и галогенов. Ди- и моноалкилбораны при гидролизе и алкоголизе реагируют с разрывом связи В-Н.

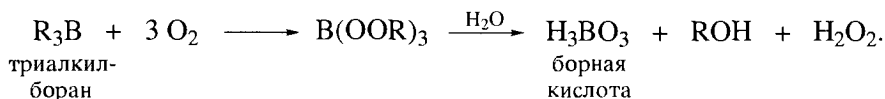


Триалкил- и триарилбораны устойчивы к действию воды. Только под действием галогеноводородов эти соединения реагируют с разрывом связи С-В. Особенно гладко такие реакции протекают при действии карбоновых кислот; при этом образуются алканы.

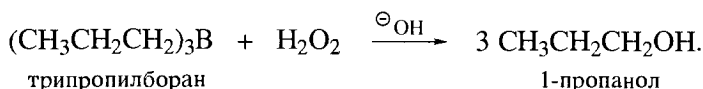


Окисление

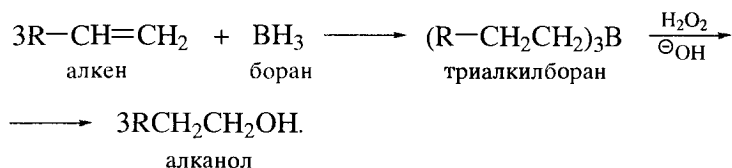
Бораны также подвергаются окислению с разрывом связи С–В. Контролируемое окисление кислородом воздуха приводит к образованию эфиров пероксисборной кислоты, гидролиз которых дает спирты и борную кислоту.



В препаративных целях алкилбораны окисляют действием пероксида водорода в щелочной среде.

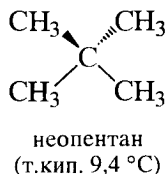


Эта реакция является хорошим способом получения первичных спиртов из алкенов. Гидроборирование алкенов приводит к триалкилборанам, которые не выделяют из реакционной смеси, а обрабатывают пероксидом водорода в растворе щелочи.



15.4. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

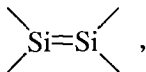
Углерод и кремний находятся в IV группе Периодической системы и имеют некоторое сходство в строении своих соединений. Например, и тетраметилсилан, и неопентан имеют строго тетраэдрическую структуру, сопоставимы по летучести и ряду других физических свойств.



Отмеченное сходство объясняется прежде всего тем, что и углерод, и кремний участвуют в образовании связей своими sp^3 -гибридными орбиталями. Вместе с тем принадлежность кремния к 3-му периоду и наличие у него

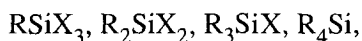
вакантных $3d$ -орбиталей сообщают кремнийорганическим соединениям ряд особенностей. Атом кремния способен акцептировать электроны на вакантные $3d$ -орбитали и склонен к образованию соединений, в которых он находится в состоянии пента- и гексакоординации.

Кремниевые аналоги алкенов



а также соединения с двойной связью $\text{C}=\text{Si}$ доступны лишь при получении в особых условиях и отличаются низкой устойчивостью. Напротив, связи кремния с галогенами и кислородом отличаются повышенной прочностью.

Кремнийорганические соединения, относящиеся к следующим рядам:



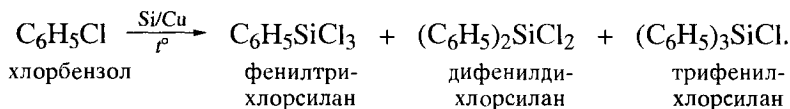
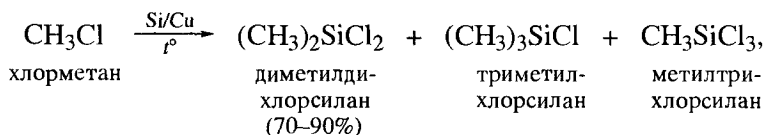
где $\text{X} = \text{Hal}, \text{H}, \text{OR}, \text{OCOR}', \text{NRR}'$ и другие, называют *силанами*.

15.4.1. Силаны

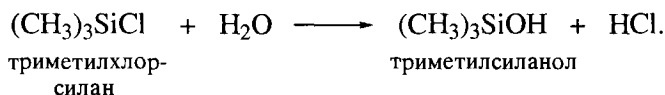
Общим способом получения алкилхлор- и тетраалкилсиланов является взаимодействие четыреххлористого кремния с магнийорганическими соединениями. В зависимости от соотношения реагентов получают различные алкилхлор- или тетраалкилсиланы.



Второй способ получения, применяемый главным образом в промышленности, основан на взаимодействии галогеналканов и галогенаренов со сплавом кремния и меди при нагревании. При этом, как правило, образуются смеси силанов.

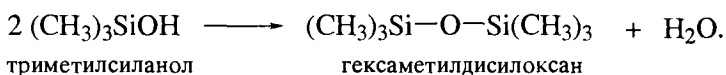


Тетраалкил- и алкилхлорсиланы – бесцветные жидкости или кристаллические вещества. В алкилхлорсиланах хлор легко замещается при действии нуклеофильных реагентов: воды, спиртов, аминов, металлоорганических соединений.

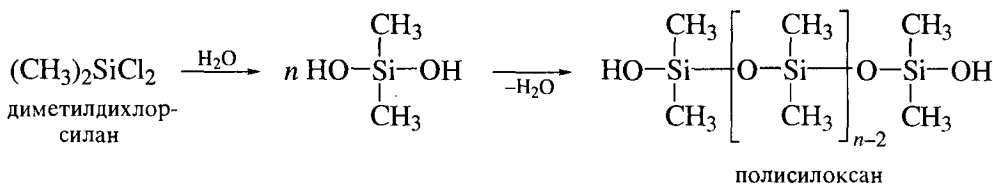


15.4.2. Силоксаны

Триметилсиланол легко отщепляет воду, превращаясь в гексаметилдисилоксан.



Диалкилдихлорсиланы гидролизуются до диалкилсиландиолов, которые также легко отщепляют воду, давая циклические и линейные олигомеры и полимеры (**силоксаны**).



Получаемые полимеры называют **полисилоксанами (силиконами)**. Они представляют собой вязкие жидкости или эластичные массы, термически и химически очень стабильны. Полисилоксаны имеют чрезвычайно широкое техническое применение в качестве смазочных масел, каучуков, теплоносителей.

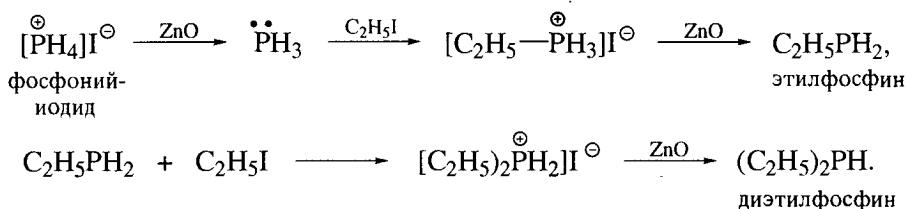
15.5. ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фосфор расположен в 3-м периоде (V группа) Периодической системы элементов и формально является аналогом азота. Однако соединения азота и фосфорорганические соединения значительно различаются по свойствам. Фосфор менее электроотрицателен, чем азот, и образует с кислородом и галогенами более прочные связи. Напротив, соединения фосфора с водородом менее устойчивы. Фосфор обладает малой склонностью к образованию двойных связей. Используя вакантные 3d-орбитали, он склонен к образованию соединений, в которых является пентакоординированным.

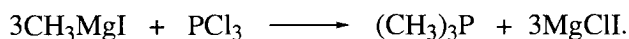
15.5.1. Фосфины

Соединения общей формулы R_3P , где $R = H, Alk$ или Ag , называют *фосфинами*. В зависимости от числа органических заместителей R у атома фосфора различают *первичные* RPH_2 , *вторичные* R_2PH и *третичные* R_3P фосфины.

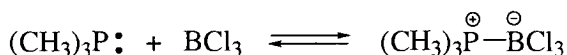
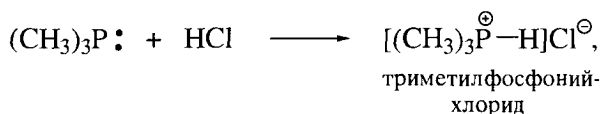
Первичные и вторичные фосфины получают алкилированием фосфина PH_3 , который реагирует в момент выделения из фосфонийиодида.



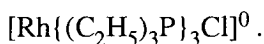
Третичные фосфины наиболее важны в органическом синтезе. Их получают из магнийорганических соединений и PCl_3 .



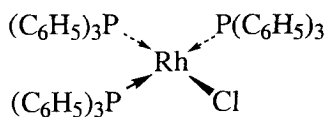
Фосфины представляют собой ядовитые бесцветные жидкости или кристаллические вещества с неприятным запахом, строение которых подобно строению аминов. Фосфины напоминают амины и по своим химическим свойствам. Они являются слабыми основаниями, с кислотами Брёнстеда образуют соли, а с кислотами Льюиса – комплексы.



Третичные фосфины часто служат хорошими донорными лигандами при образовании комплексов переходных металлов

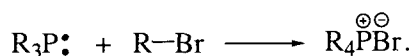


Ряд таких комплексов обладает уникальными каталитическими свойствами. Например, трис(трифенилфосфин)родий(I)хлорид

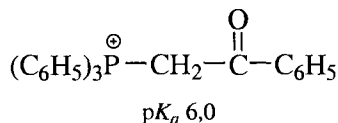
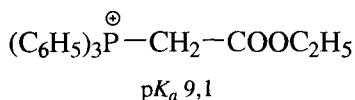
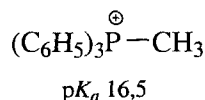


– прекрасный катализатор стереоспецифического гомогенного гидрирования алкенов.

Вследствие более высокой поляризуемости электронной оболочки фосфора по сравнению с азотом фосфины более нуклеофильны, чем соответствующие амины. Триалкилфосфины алкилируют галогеналканами с образованием солей тетраалкилфосфония.



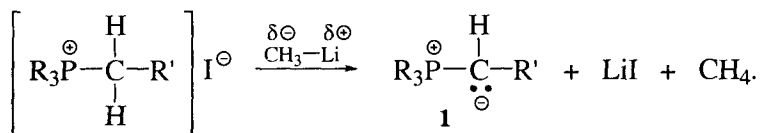
Соли тетраалкилфосфония – бесцветные кристаллические соединения, легко растворимые в воде. Соли фосфония, содержащие атом водорода у C_{α} -атома, являются сильными СН-кислотами.



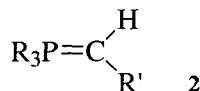
15.5.2. Фосфораны

Под действием сильных оснований соли фосфония превращаются в фосфораны, или фосфониевые илidy.

Илидами называют соединения, содержащие на атоме углерода отрицательный заряд, а на атоме фосфора (или другом гетероатоме) – положительный.



Вследствие наличия у атома фосфора вакантных 3d-орбиталей первоначально считали, что фосфораны содержат двойную связь.



Структура 2, однако, была отвергнута в пользу структуры 1 на основе квантово-химических расчетов и многочисленных экспериментальных данных.

рирова-
ки фос-
ответ-
с обра-

Фосфораны являются сильными нуклеофилами и широко применяются в органическом синтезе, например, для получения алкенов по методу Виттига (подробнее об этом см. в разд. 19.1.4).

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Дативная связь – связь между атомом металла и π -донором в комплексе переходного металла.

нения,
ода у

Илиды – двухзарядные промежуточные соединения, в которых на атоме углерода имеется полный отрицательный заряд, а на гетероатоме (например, Р или S) – положительный заряд.

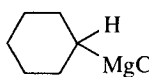
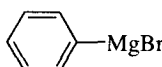
Реактивы Гриньяра – магниорганические соединения, получаемые взаимодействием алкилгалогенидов и магния в эфире.

ЗАДАЧИ

Задача 15.1. Назовите следующие соединения:

- | | |
|--|---|
| а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl}$ | д) $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ |
| б) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ | е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgBr}$ |
| в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ | ж) $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ |
| г) $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ | з) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ |

Задача 15.2. Назовите следующие соединения:

- | | |
|---|--|
| а) $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ | г) $\text{CH}_2=\underset{\text{Li}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ |
| б)  | д) $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$ |
| в) ICH_2ZnI | е)  |

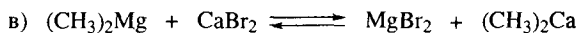
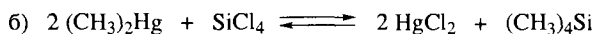
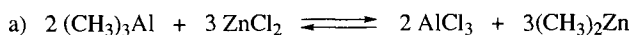
Задача 15.3. Напишите структурные формулы продуктов взаимодействия с магнием и литием следующих соединений:

- | | |
|------------------------------|---------------------|
| а) <i>n</i> -бромфторбензол; | д) бутилбромид; |
| б) аллилхлорид; | е) диизопропиламин; |
| в) иодциклобутан; | ж) 1-бромпропан; |
| г) 1-бромциклогексен; | з) пропин. |

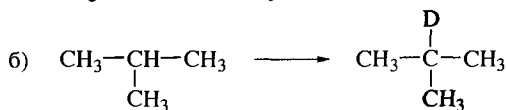
Задача 15.4. Завершите следующие реакции:

- $\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg} \rightarrow$
- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br} + \text{Mg} \rightarrow$
- 2-хлор-2-метилбутан + $\text{Mg} \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{I} + \text{Li} \rightarrow$
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{Li} \rightarrow$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \rightarrow$

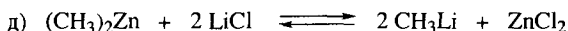
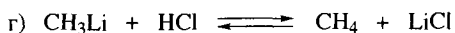
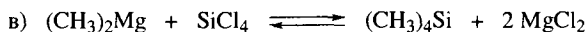
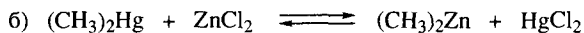
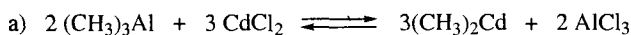
Задача 15.5. Определите, в какую сторону смещены следующие равновесия:



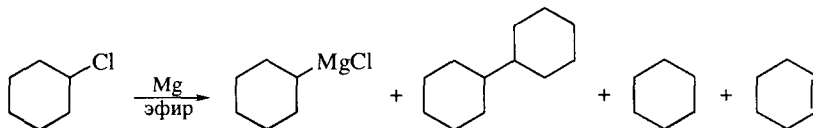
Задача 15.6. Предложите реакции, с помощью которых могут быть проведены следующие превращения. Назовите конечные продукты.



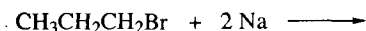
Задача 15.7. Определите, в какую сторону смещены следующие равновесия:



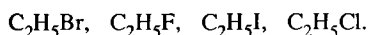
Задача 15.8. Образование реактива Гриньяра из алкилгалогенида и магния иногда осложняется побочными реакциями димеризации и диспропорционирования. Предложите механизм образования каждого из следующих продуктов:



Задача 15.9. Завершите следующую реакцию. Предложите ее механизм.

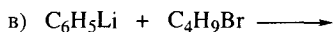
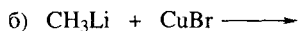


Задача 15.10. Расположите следующие галогениды в ряд увеличения их активности в реакции Гриньяра:



Как этот ряд согласуется с механизмом реакции Гриньяра? Приведите этот механизм на примере получения C_2H_5MgBr .

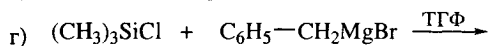
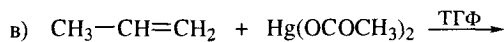
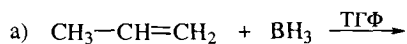
Задача 15.11. Завершите следующие реакции. Для обратимых реакций покажите, в какую сторону смещены соответствующие равновесия.



Задача 15.12. Напишите реакции метилмагнийиодида со следующими реагентами:

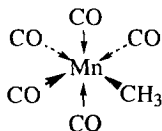
- | | |
|----------------------|------------------------|
| а) вода; | з) формальдегид; |
| б) этанол; | и) ацетон; |
| в) уксусная кислота; | к) бензальдегид; |
| г) аммиак; | л) диоксид углерода; |
| д) бутиламин; | м) 2,2-диметилоксиран; |
| е) диметиламин; | н) аллилбромид; |
| ж) пропин; | о) D_2O . |

Задача 15.13. Завершите следующие реакции:

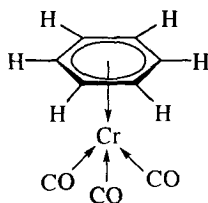


Задача 15.14. Определите, имеются ли заряды на атомах металлов и атомах лигандов в следующих комплексах. Является ли атом металла в каждом из комплексов координационно насыщенным или координационно ненасыщенным?

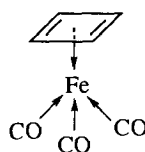
а)



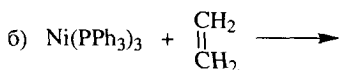
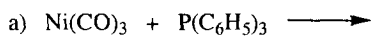
б)

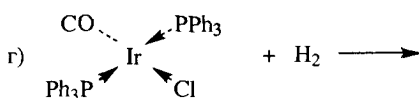
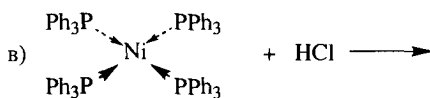


в)

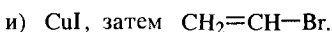
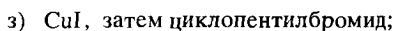
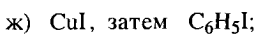
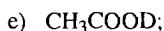
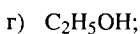
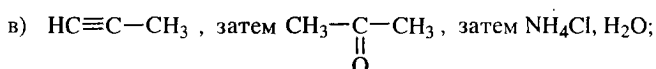
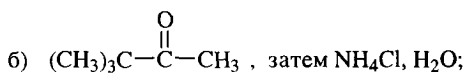
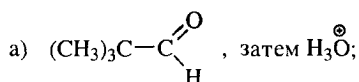


Задача 15.15. Завершите следующие реакции. Определите заряд и координационную насыщенность (ненасыщенность) атома металла в исходном комплексе и в продукте реакции.

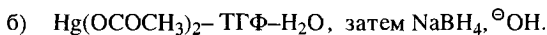
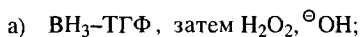




Задача 15.16. Напишите реакцию бутиллития с каждым из следующих реагентов:

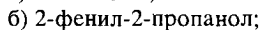
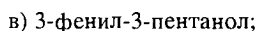
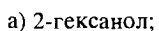


Задача 15.17. Напишите реакции 1-трет-бутилциклогексена со следующими реагентами:

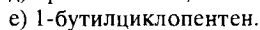
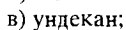
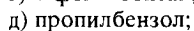
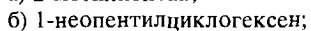
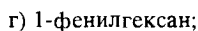


Напишите структурные формулы промежуточно образующихся соединений.

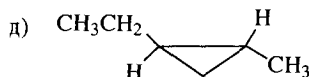
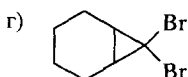
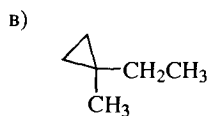
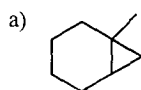
Задача 15.18. Применив ретросинтетический анализ, предложите по две схемы получения каждого из следующих соединений. Примените для этой цели реактивы Гриньяра.



Задача 15.19. На основе ретросинтетического анализа и применяя медьорганические реагенты, предложите схемы получения следующих соединений:



Задача 15.20. Напишите структурные формулы алкенов, которые следует применить в качестве исходных реагентов для получения следующих соединений.

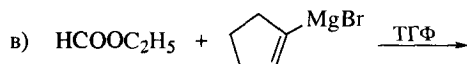
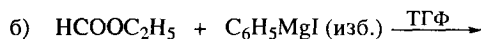
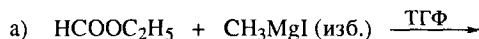


Задача 15.21. Каждое из следующих соединений можно получить с хорошим выходом, применив реакцию оксимеркурирования–демеркурирования. Напишите структурные формулы соответствующих алкенов.

- а) 1-метил-1-циклопентанол; г) 2-метокси-2-фенилпропан;
 б) 2-метил-2-бутанол; д) 2-этоксипентан;
 в) 3-гексанол; е) 1-фенилэтилпропиловый эфир.

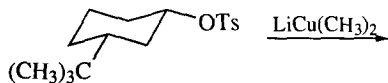
Задача 15.22. Реакция *трет*-бутиллития с 4-*трет*-бутилциклогексаноном дает два изомерных продукта. Напишите их структурные формулы. Какой из изомеров образуется в большем количестве?

Задача 15.23. Взаимодействие сложных эфиров с избытком реагента Гриньяра дает в качестве продуктов третичные спирты. Какие продукты образуются при взаимодействии реактивов Гриньяра с этилформиатом? Завершите следующие реакции:



Задача 15.24. Какой продукт образуется при взаимодействии (*R*)-2-бромбутана с литий-дифенилкупратом? Изобразите его трехмерную структуру. Предскажите стереохимический результат реакции.

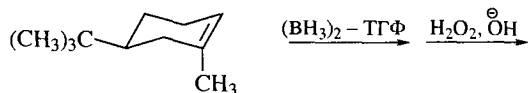
Задача 15.25. Завершите следующую реакцию. Какие углеводороды в ней образуются?



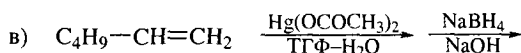
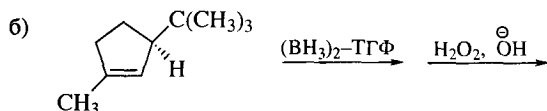
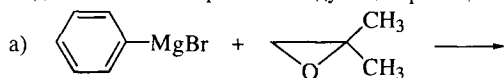
Назовите по номенклатуре ИЮПАК исходное соединение и продукты реакции. Укажите их стереохимию.

Задача 15.26. Применив (*R*)-2-бутанол в качестве исходного соединения, предложите схему получения 2-дейтеробутена. Предскажите стереохимический результат.

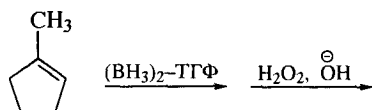
Задача 15.27. Завершите следующие реакции. Предскажите стереохимию продукта, образующегося в преобладающем количестве.



Задача 15.28. Завершите следующие реакции.



Задача 15.29. Завершите следующие реакции. Приведите механизм реакции с $(\text{BH}_3)_2$. Объясните стереохимию конечного продукта. Назовите его по номенклатуре ИЮПАК.



15.6. ФЕМТОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ

В гл. 12 мы познакомились с возможностями молекулярной спектроскопии для целей идентификации органических веществ. В этом разделе мы узнаем, как современные спектральные методы позволяют изучать механизмы органических реакций. Последние достижения спектральной техники позволяют регистрировать процессы, происходящие в нано- (10^{-9}), пико- (10^{-12}) и фемто- (10^{-15}) секундных интервалах времени. Применение соответствующих методик сделало возможным наблюдение процессов разрыва и образования ковалентных связей в режиме реального времени. Дело в том, что перемещения атомов при разрыве и образовании связей в реагирующих молекулах составляют лишь несколько ангстремов, а скорости, с которыми перемещаются атомы при их колебательных движениях, достигают 1 км/с. Необходимым разрешением, способным зарегистрировать соответствующие молекулярные движения, обладает в настоящее время лишь **фемтосекундная спектроскопия**.

В типичном фемтосекундном эксперименте на молекулы, находящиеся в вакуумной камере, лазером направляют два импульса. Первый, более мощный, импульс переводит исходные молекулы в возбужденное состояние. Второй, более слабый, импульс, быстро направляемый вслед за первым,

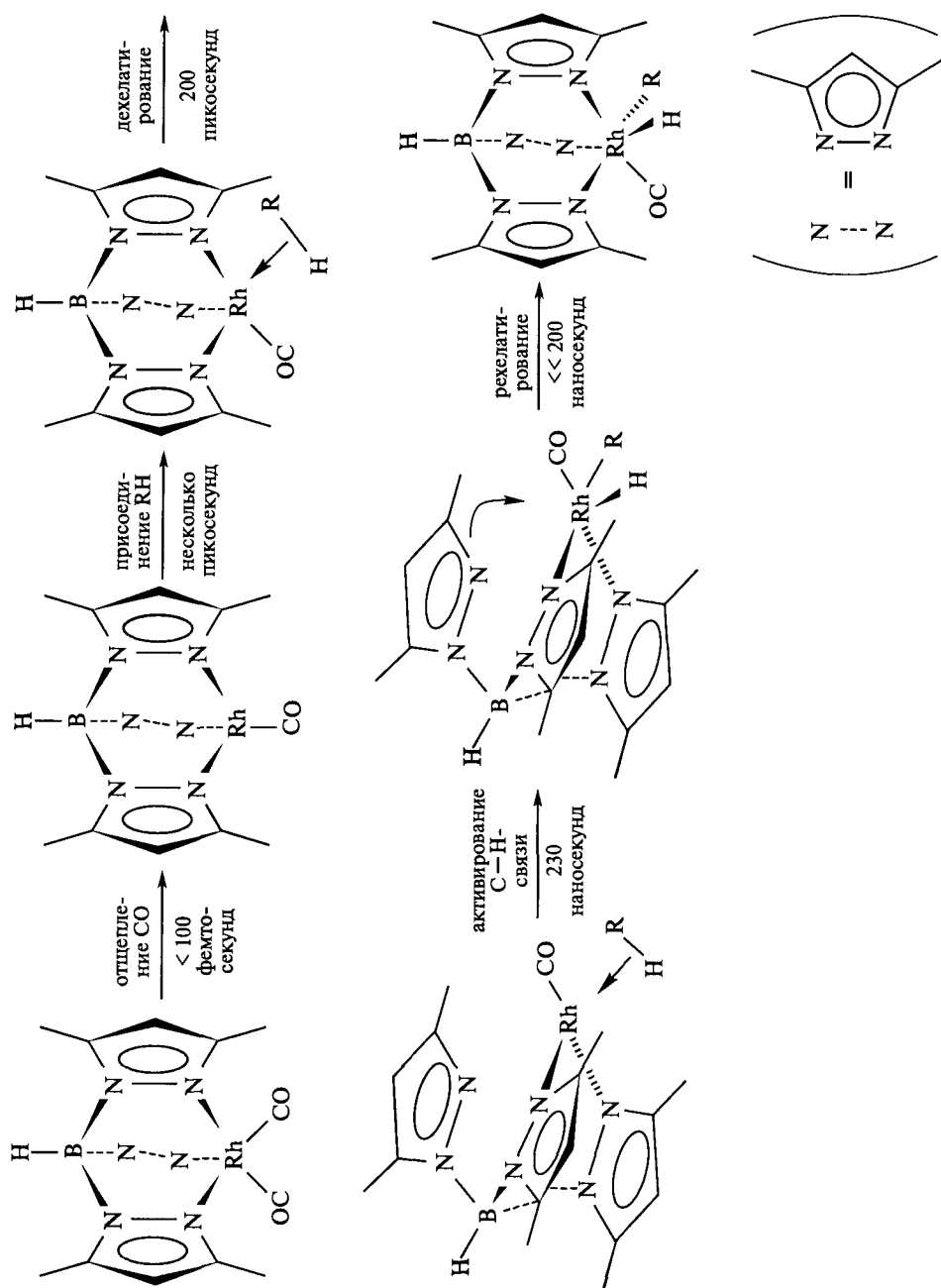


Рис. 15.1. Механизм активирования алкана комплексом родия в режиме реального времени

регистрирует изменения, происходящие в молекулах. Метод является универсальным. Имеются данные о его применении для изучения реакций в газах, жидкостях, кластерах, на поверхностях, а также в сложных биологических системах типа белков и ДНК.

В частности, Р.Бергман, Ч.Харрис и Х.Фрей (1997 г.) методом фемтосекундной ИК-спектроскопии наблюдали не только промежуточные соединения, но и переходные состояния каждой стадии в реакции комплекса родия с алканами при комнатной температуре и атмосферном давлении. Особую ценность этому наблюдению придает то обстоятельство, что аспекты механизма активирования С–Н-связей в целом весьма трудны для изучения вследствие низких значений квантовых выходов.

Обнаружена следующая схема превращений, протекающих при активировании молекулы алкана комплексом родия (рис.15.1).

На схеме под стрелками указаны интервалы реального времени, измеренные методом фемтосекундной ИК-спектроскопии. Возбуждение УФ-лучами комплекса (трипиразолилборато)дикарбонилродия(I) ведет к отщеплению молекулы СО. Уже через несколько пикосекунд после этого молекула алкана включается в координационную сферу родия.

Вслед за этой стадией исследователи ожидали увидеть разрыв С–Н-связи в молекуле алкана. Однако, как видно из схемы, до этого одна из пиразольных групп разрывает свою связь с атомом родия. Затем следуют разрыв С–Н-связи и повторное образование связи пиразолильной группы с атомом родия.

Работа Бергмана и его коллег – лишь одно из тех достижений, которые открывают принципиально новый этап в изучении механизмов химических, в том числе и органических реакций.

Среди других работ в области фемтохимии следует упомянуть исследования А. Зевейля по наблюдению фундаментальных химических реакций в фемтосекундной шкале времени. Эти работы в 1999 г. были отмечены Нобелевской премией.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Общая литература

1. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. 7-е изд. / Под ред. П.Г. Сергеева, А.Л. Либермана. М.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. 910 с.; Т. 2. 767 с.

2. Бокий Г.Б., Голубкова Н.А. Введение в номенклатуру ИЮПАК: Как назвать химическое соединение / Под ред. В.М. Потапова. М.: Наука. 1989. 183 с.

3. Марч Дж. Органическая химия: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. Т. 1. 381 с.; Т. 2. 504 с.; Т. 3. 459 с.; 1988. Т. 4. 468 с.

4. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced organic chemistry. 4 ed. N.Y.: Kluwer Acad.; Plenum Publ. Pt. A. Structure and mechanisms, 2000. 823 p.; Pt. B. Reactions and synthesis, 2001. 965 p.

5. Streitwieser A., Heathcock C.H., Kosower Ed.M. Introduction to organic chemistry. 4 ed. N.Y.: Mac Millan Publ. Comp., 1992. 1256 p.

6. Solomons T.W.G., Fryhle C.B. Organic chemistry. 7 ed. N.Y.: John Wiley and Sons, 2000. 1258 p.

7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд.: Пер. с англ. М.: Химия, 1991. 447 с.

8. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 384 с.

9. Traven V. Frontier orbitals and properties of organic molecules. Chichester.: Ellis Horwood, 1992. 401 p.

10. Тутце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Пер. с нем. / Под ред. Ю.Е. Алексеева. М.: Мир, 1999. 704 с.

11. Вейганд К., Хильгеттаг Г. Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. / Под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия, 1968. 944 с.

12. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии: Справочник. 1976. 528 с.

13. Глоссарий терминов, используемых в физической органической химии // ЖорХ. 1995. Т. 31, вып. 7. С. 1097–1118.; вып. 8. С. 1260–1278.; вып. 10. С. 1582–1598.; вып. 11. С. 1733–1756.; вып. 12. С. 1874–1885.

14. Ball Ph. Designing the molecular world: Chemistry at the frontier. N.Y.: Princeton Univ. Press, 1997. P. 376.

15. Freemantle M. // Chem.Eng.News. 2002. Jan 28. P. 53–61 (Nobel Jubilee).

Литература к главе 1

1. Днепровский А.С., Темникова Т.Н. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1991. 600 с.

2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований: Пер. с англ. М.; Л.: Химия, 1964. 179 с.

3. Akijama I., Harvey R.G., Le Breton P.R. // J.Amer.Chem.Soc. 1981. Vol. 103. P. 6330–6332.

4. Breslov R. // J.Chem.Educ. 1998. Vol. 75, N 6. P. 705–717.

5. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 467 с.

Литература к главе 2

1. Кларк Е., Мак Керви М.М. // Общая органическая химия / Под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 2, гл. 2.1. С. 56–159.

2. Reactive intermediates / Ed.R.A.Abramovic. N.Y.; L.: Plenum Press, 1980. Vol. 1. 522 p.

3. Hartwig J.F. Huiyuan chen, Schlecht S., Semple Th.C. // Angew.Chem.Int.Ed. 1999. Vol. 38. P. 3391.

4. Zurer P. // Chem.Eng.News. 2000. March 20. P. 9.

5. Kesner M., Wobbe de Vos//J.Chem.Educ. 2001. Vol. 78, N 1. P. 41–45.

Литература к главе 3

1. *Ellel E.L.* // Stereochemistry of carbon compounds. N.Y.: Mc Grow Hill, 1962.
2. *Mandal D.K.* // J.Chem.Educ. 2000. Vol. 77, N 7. P. 866–869.
3. *Kerrick Sh.T., Beak P.* // J.Amer. Chem.Soc. 1991. Vol. 113. P. 9708–9710.
4. *Dolling Ulf-H., Davis P., Grabowski Ed.J.J.* // Ibid. 1984. Vol. 106. P. 446–447.
5. *Stinson S.C.* // Chem.Eng.News. 1994. Sept. 19. P. 38–71.
6. *Stinson S.C.* // Ibid. 1998. Sept. 21. P. 83–104.
7. *Stinson S.C.* // Ibid. 2001. Oct. 1. P. 79–971.
8. *Turro N.J., Cherry W.R.* // J.Amer. Chem.Soc. 1978. Vol. 100. P. 7431–7432.
9. *Jacoby M.* // Chem.Eng.News. 2001. May 21. P. 68–69.

Литература к главе 4

1. *Кларк Е., Мак Керви М.М.* // Общая органическая химия / Под. ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 2, гл. 2.1. С. 56, 159–163.
2. *Добен У., Питцер К.* // Пространственные эффекты в органической химии: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 719.
3. Application of electronic structure theory / Ed.H.F.Schaefer III. N.Y.: Plenum Press, 1977. P. 357–380.

Литература к главе 5

1. *Уитхем Г.Х.* // Общая органическая химия/Под.ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 2, гл. 2.2. С. 169.
2. *Stevens E.S.* // Green plastics: An introduction to the new science of biodegradable plastics. N.Y.: Princeton Univ. Press, 2001. 238 p.
3. *Мазурек В.В.* // Полимеризация под действием переходных металлов. Л.: Наука, 1974. С. 253.
4. *Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И., Казанский В.Б.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 12. С. 1945–1990.
5. *Kropp P.J., Daus K.A., Grawford S.D et al.* // J.Amer.Chem.Soc. 1990. Vol. 112. P. 7433–7444.
6. *Meinwald J.,Meinwald Y.C., Baker T.N.*

III // J.Amer.Chem.Soc. 1964. Vol. 86. P. 4074–4080.

7. *Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Зефиоров Н.С.* // Журн. орган. химии. 1995. Т. 31, № 8. С. 1283–1319.

Литература к главе 6

1. *Уитхем Г.Х.* // Общая органическая химия / Под.ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч.2, гл. 2.2. С. 169.
2. *Паттендин Г.* // Там же. гл. 2.3. С. 233–281.

Литература к главе 7

1. *Уитхем Г.Х.* // Общая органическая химия / Под. ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 2, гл. 2.2. С. 169.
2. *Jordan K.D., Burrow P.D.* / Acc. Chem. Res.1978. Vol.11, N 9. P. 341–348.
3. *Гордон П., Грегори П.* // Органическая химия красителей: Пер. с англ. / Под. ред. Г.Н. Ворожцова. М.: Мир, 1987. 344 с.
4. *Reisch M.* // Chem.Eng.News. 2002. June 24. P. 38.
5. *Muller J.* // J.Chem.Educ. 1999. Vol. 76, N 5. P. 592–593.
6. *Wells C.H.J.* // Educ. in Chem. 1982. Vol. 19, N 2. P. 38–39.
7. *Swager T.M., Mc Quade T.* // J.Amer. Chem.Soc. 2000. Vol. 122. P. 12389.
8. *Степанов Б.И.* // Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. 487 с.

Литература к главе 8

1. *Герпет П.Дж.* // Общая органическая химия/Под.ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 2, гл. 2.4. С. 281–314; гл. 2.6. С. 455–511.
2. *Bock H.* // Angew.Chem. 1977. Bd. 89, N 9. P. 631–655.
3. *Liu R.S.H.* // J.Chem.Educ. 2002. Vol. 79, N 2. P. 183–185.
4. *Boltalina O.V., Taylor R. Street J.M.* // Angew.Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 3273; 2001. Vol. 40. P. 787; Chem.Eng.News. 2000. Sept. 18. P. 42.
5. *Zhou Sh., Burger Ch., Chu B. et al.* // Science. 2001. Vol. 291. P. 1944–1947;

Chem.Eng.News. 2001. March 12. P. 12.

6. Stoddart J.F., Steuerman D.W., Health J.R., Star F. // *Angew.Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. P. 2508; *Chem.Eng.News.* 2002. July 15. P. 38–39.

7. Sawamura M., Kuninobu Y., Toganoh M. et al. // *J.Amer.Chem.Soc.* 2002. Vol. 124. P. 9354; *Chem.Eng.News.* 2002. Aug. 5. P. 8.

8. Martin Ch.R., Lee S.B., Mitchell D.T. // *Science.* 2002. Vol. 296. P.2198; *Chem.Eng. News.* 2002. June 24. P. 13.

9. Dorn H.S., Iezzi E.B., Balch A.L., Olmstead M.M. // *J.Amer.Chem.Soc.* 2002. Vol. 124. P. 524; *Chem.Eng.News.* 2002. Jan. 28. P. 15.

Литература к главе 9

1. Хиней Х. // *Общая органическая химия* / Под.ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 2, гл. 2.5. С. 314–455.

2. Riffer S.K. // *Chem.Eng.News.* 2002. Febr. 4. P. 26–27.

3. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955. Гл. 2–4. 839 с.

4. Лисицын В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов. М.: Химия, 1987. 368 с.

Литература к главе 10

1. Хиней Х. // *Общая органическая химия* / Под.ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т.1, ч. 2, гл. 2.5. С. 314–455.

2. Fuhry M.A.M., Colosimo C., Gianneschi K. // *J.Chem.Educ.* 2001. Vol. 78, N 7. P. 949–950.

Литература к главе 11

1. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия. 1971. Т. 1. С. 455.

2. Хиней Х. // *Общая органическая химия* / Под. ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т.1, ч. 2, гл. 2.5. С. 314–455.

3. Hilinski E.F., Masnovi J.M., Arnatore C. et al. // *J.Amer.Chem.Soc.* 1983. Vol. 105. P. 6167–6168.

4. Lowe J.P., Silverman B.D. // *Acc. Chem. Res.* 1984. Vol. 17, N 9. P. 332–338.

5. Szeutpaly V. // *J.Amer.Chem.Soc.* 1984. Vol. 106. P. 6021–6028.

Литература к главе 12

1. Corey E.J., Cheng Xue-Miu. The logic of chemical synthesis. N.Y.: John Wiley and Sons, 1995. 436 p.

2. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез.: Наука и искусство: Пер. с англ. М.: Мир, 2001. 775 с.

3. Wuthrich K., Figux J. et al. // *Nature.* 2002. Vol. 418. P. 207; *Chem.Eng.News.* 2002. July 15. P. 9.

4. Levine M.J., Schwertz J.A. // *J.Chem.Educ.* 1988. Vol. 65, N 5. P. 638–641.

5. Блинов Л.М. // *Усп. физ. наук.* 1988. Т. 155. С. 443–480.

6. Dagani R. // *Chem.Eng.News.* 2000. Jan. 3. P. 22–26.

7. Dagani R. // *Ibid.* Oct. 16. P. 27–32.

8. Zhou W., Kuebler S.M., Braun K.L. et al. // *Science.* 2002. Vol. 296. P. 1106; *Chem.Eng. News.* 2002. May 13. P. 9.

Литература к главе 13

1. Чамберс Р.Д., Джеймс С.Р. // *Общая органическая химия* / Под. ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 3. С. 622–720.

2. Brauman J.I., Regan C.K., Craig S.L. // *Science.* 2002. Vol. 295. P. 2245; *Chem.Eng. News.* 2002. March 25. P. 10.

3. Groutas W.C. Organic reactions mechanisms. N.Y.: John Wiley, 2000. 265 p.

Литература к главе 14

1. Чамберс Р.Д., Джеймс С.Р. // *Общая органическая химия* / Под.ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1981. Т. 1, ч. 3. С. 622–720.

2. Freemantle M. // *Chem.Eng.News.* 2001. Jan. 1. P. 21–25.

3. Ritter S.K. // *Ibid.* 2002. July 1. P. 26–30.

4. Hileman B. // *Ibid.* 2002. May 27. P. 37–41.

5. Watkins K. // *Ibid.* 2002. Jan. 14. P. 15–16.

6. Федоров Л.А. // *Диоксины как экологическая опасность: Ретроспектива и перспективы.* М.: Наука, 1993. 266 с.

Литература к главе 15

1. Дис Д., Смит Х. // *Общая органическая химия* / Под. ред. Н.К. Кочеткова. М.:

Химия, 1983. Т. 4, ч. 10, гл. 10.2. С. 602–670.

2. Флеминг И. // Общая органическая химия / Там же. 1984. Т. 6, ч. 13. С. 66–233; Пелтер А., Смит К. // Там же. Ч. 14, гл. 14.2. С. 239–538.

3. Bergman R.G., Harris Ch.B., Frei H. // Science. 1997. Vol. 278. P. 260; Chem.Eng. News. 2000. May 22. P. 35–39.

4. Martin A. // J.Chem.Educ. 1999. Vol. 76. N 4. P. 578.

5. Rawls R.G. // Chem.Eng.News. 2000. May 22. P. 35–39.

6. Zewail A., Regan C.K., Craig S.L., Brauman J.T. // J.Phys.Chem. A. 2001. Vol. 105. P. 11159.

7. van Haaren R.J., Reek J.H., Oevering H. et al. // J.Chem.Educ. 2002. Vol. 79, N5. P. 588–591.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агонист 488
Аддукт 81
Адипиновая кислота, поликонденсация 303
Азодикарбоновая кислота, диметиловый эфир, гомореакция *Дильса-Альдера* 361, 362
Азометан 176
Азотное правило 564, 574
Азулен 399, 402
Акрилонитрил 35, 329
Акролеин 35, 67
Аксиальная связь 227
Аксиальные заместители 216
Аксиальный конформер 221
Ализарин 25, 379
Алифатические углеводороды 133
Алициклические соединения 41
Алициклический ряд 34
Алкандиолы дегидратация 340
Алкансульфокислоты 159
Алканы 133
– ароматизация 467
– галогенирование 581
– – бромирование 155
– – иодирование 156
– – фторирование 156
– – хлорирование 147, 163
– дегидрирование 239, 340
– изомерия 134
– ионные реакции 161
– конформации 141
– крекинг 238
– нитрование 157, 163
– номенклатура 134
– окисление 159
– пиролиз 307
– получение 137
– потенциалы ионизации 144
– природные источники 136
– пространственное строение 141
– реакции в присутствии соединений переходных металлов 163
– строение 144
– сульфоокисление 158
– сульфохлорирование 158
– термолит 160
– физические свойства 139
– электронное сродство 144
Алкенилбензолы 480, 481
Алкены 102, 237, 294
– геометрическая изомерия 237, 238
– гидрирование 133, 138, 276–278
– дегидрирование 340
– изомерия 237
– номенклатура 237, 238
– окисление 278
– – гидроксирование 280
– – гидроформилирование алкенов 285
– – в присутствии солей палладия 285
– – озонлиз 282
– – эпексидирование 279
– полимеризация 289
– получение 238
– потенциалы ионизации 245
– присоединение карбенов и карбеноидов 286
– радикальное замещение 274
– радикальное присоединение 272
– – галогенирование 272
– – гидробромирование 272
– строение 243, 245
– физические свойства 242, 243
– электронное сродство 245
– электрофильное присоединение 247, 268
– – галогенирование 247, 581
– – гидратация 259
– – гидроборирование 263
– – гидрогалогенирование 252, 254, 255, 581
– – оксимеркурирование 261
– – присоединение
– – – спиртов 261
– – – хлорноватистой кислоты 266
Алкилбензолы 465, 467
– восстановление ароматического ядра 477

- гидролиз бензильных производных 475
- кислотность 470; СН-кислотность 470, 471
- нитрование 473
- номенклатура 467
- окисление 474
- получение 467
- радикальные реакции 471
- реакции боковой цепи 483
- физические свойства 469
- электрофильное ароматическое замещение 476
- Алкилбораны 164, 456
- Алкилиодиды 156
- Алкильная группа 118, 169
 - первичная 170
 - вторичная 169
 - третичная 170
- Алкильный радикал 153, 155
- Алкины 133, 329, 306
 - винилирование 323
 - восстановление 324–326
 - галогенирование 315, 581
 - гидратация 319
 - гидрирование 242, 324
 - гидроборирование 320, 325
 - гидрогалогенирование 315, 581
 - изомеризация, катализируемая основаниями 322
 - кислотность 307, 311
 - номенклатура 306
 - окисление 327
 - олигомеризация 328
 - полимеризация 328
 - получение 307
 - потенциалы ионизации 343
 - реакции одноэлектронные 313
 - строение 309
 - физические свойства 309
 - циклотримеризация 328
 - электронное сродство 343
- Алкоксид-ион 94
- Аллен 338, 340
- Аллил-анион 97
- Аллилбромид, реакции с магнием- и литийорганическими соединениями 672
- Аллилхлорид, нуклеофильное замещение 601
- Аллилциклопентан, методика получения 672
- Аллильное галогенирование 274
- Аллильный катион 104
- Аллильный радикал 155
- Альдегиды, гидратация 131
- Альдолазы 131
- Амбидентный нуклеофил 603, 625
- 4-Амино-3-бромтолуол, получение 451
- Аминокислоты 132
- п*-Аминосалициловая кислота 36
- Аминоэтилен 67
- Амины
 - алифатические 98
 - ароматические 98
- Аммиак 69, 93, 100
- Анабазин 30
- Анальгетики 486
- Ангидрид цис-тетрагидрофталевой кислоты, методика получения 361
- Анизол 67, 88
- Анилин 26, 28, 35, 88, 93, 98–100
 - спектр УФ 521, 524
- Анилий-ион 98, 100
- Анион-радикал 86, 118
- [18]Аннулен, ароматичность 389
- Аннулены 387, 402
- Антагонист 487
- Антиароматические соединения 387
- Антигены 633
- Антиоксиданты 177
- Антителя 633
- Антрахинон, получение 495
- Антрацен 42, 493, 503, 504; ароматичность 397, 398
- Анхимерное содействие 625
- Аренониевый ион (σ -комплекс) 412–414
- Арены (ароматические углеводороды) 54, 102, 133, 402
 - азосочетание 433, 434
 - ацилирование 432, 433
 - гидроксילирование 434, 435
 - меркурирование 435
 - металлизирование 435
 - нитрование 421
 - нитрозирование 433
 - реакция с производными трифторуксусной кислоты 434
 - формилирование 431, 432
- Ариновый механизм (механизм отщепления–присоединения) 648, 649
- Арины 653
- Ароматические ионы 390
- Ароматический ряд 34
- Ароматичность 380, 387, 394, 402
 - графический метод определения 395
 - квантово-химическое определение 394
 - Хюккеля правило 387
 - ЯМР-критерии 389
- Асимметрический атом (стереоцентр) 180

- Аспирин 29, 36, 487
Асфальт 160
Атеросклероз 236
Атомные орбитали 43–45, 47, 71, 72, 118
– гибридные 46, 50, 51, 52
– негибридизованные 44, 46
Атомная рефракция 59
Ахиральная молекула 199
Ацетальдегид 30, 35, 39, 81, 100, 164
Ацетамид 35, 93, 100
Ацетат-ион 83, 92, 94
Ацетил-*трет*-бутилпероксид 174
1-Ацетиламинафталин, нитрование 500
Ацетилацетон 93
Ацетилен 25, 26, 31, 33, 35, 39, 47, 53, 54, 56, 58, 81, 88, 93, 96, 114, 306, 307, 309, 329
Ацетилениды 312
Ацетилмарганецтетракарбонил 685
2-Ацетилнафталин, получение 499
1-Ацетилнафталин, сульфирование 501
5-Ацетил-1-нафталинсульфокислота 501
Ацетилнитрат, нитрование аренов 422
Ацетилсалициловая кислота 29, 36, 487
Ацетилтрифторметансульфонат, реагент ацетилирования 431
Ацетон 35, 37, 96, 100
Ацетонитрил 35, 47, 54, 58
Ацетоуксусный эфир 93
Ацетофенон 35, 93; методика получения 427
Ациклические соединения 41
Ациклический (алифатический, жирный) ряд 33
Ацилий-ион 104, 456

π-Базис 71, 73
Базисная орбиталь 71, 118
Байера напряжение см. Напряжение угловое
Банановая связь 227
Барьер вращения 142, 169
Барьер инверсии 149
Батохромный сдвиг 518, 574
Белый стрептоцид 29
Бензальдегид 35, 100
Бензамид 100
Бенз[а]антрацен 117, 118; в табачном дыме, канцерогенность 507
Бензиламин, спектр УФ 524
Бензил-анион 97
Бензилмагнийбромид, реакция с HgCl_2 667
Бензиловый спирт 35
Бензилхлорид, нуклеофильное замещение 602
Бензильная защита 483
Бензильные производные, гидрогенолиз 475
Бензильный анион 471
Бензильный атом углерода 483
Бензильный катион 104, 470
Бензильный радикал 472, 473
Бензин 137, 159, 160
Бензоат-ион 92
1,3,2-Бензодиоксаборол в гидроборировании 325
o-Бензоилбензойная кислота, получение и циклизация 495
Бензойная кислота 27, 35, 92, 93, 674, 675
Бензол 25, 35, 54, 58, 78, 79, 90, 102, 113, 161, 380, 391, 402
– алкилирование по Фриделю–Крафтсу 422, 467
– ацилирование по Фриделю–Крафтсу 426
– восстановление 26
– галогенирование 415
– гидрирование 211, 226
– гомологи, гидрирование, стереоселективность 226
– масс-спектр 563
– нитрование 26, 80, 84, 106, 116, 419
– нитрозирование 445
– пиролиз 491
– потенциал ионизации 88
– производные номенклатура 465
– реакции с другими электрофилами 431
– спектр ПМР 546
– спектр УФ 520, 521
– строение 384
– структурная формула 27, 380
– сульфирование 26, 417
– электронное сродство 88
– энергия сопряжения 382
Бензолсульфокислота 26, 417
«Бензольная» полоса 574
Бензонитрил 88
Бенз[а]пирен, в табачном дыме, канцерогенность 506–508
Бенз[а]пирендигидроксиэпоксид, образование в процессе метаболизма 508
Бенз[б]флуорантен, в табачном дыме, канцерогенность 507
Бенз[к]флуорантен, в табачном дыме, канцерогенность 507
Биарильная конденсация 652
Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2) 586, 625
– влияние
– – нуклеофила 595

- растворителя 589, 597
- строения субстрата 592
- природы уходящей группы 593
- конкуренция реакций S_N2 и S_N1 603
- механизм 586
- молекулярно-орбитальная модель 587
- стереохимия 588
- Бимолекулярное элиминирование 611, 625
- Биологическая активность 204
- Биополимеры, применение 303
- Бис(*трет*-бутил)кетон, реакция с *трет*-бутиллитием 675
- Бис(триметилсилил)бензол, восстановление по *Берчу* 479
- Бис(трифенилфосфин)карбонилиридий-хлорид, реакция с водородом 685
- Бис(трифенилфосфин)этиленкарбонил-родийгидрид 682
- Бифенил 409, 504
- бромирование 493
- производные 490
- получение 491
- строение 492
- получение 491, 492
- строение 492
- Бицикло[2.2.1]-2,5-гептадиен, гомореакция Дильса—Альдера 361, 362
- Бицикло[2.2.0]гексан 209
- Бицикло[2.2.1]гептан 42
- Бицикло[2.2.2]октан 42
- Бицикло[3.2.1]октан 209
- Бицикло[4.4.0]декан 42
- Бициклоалканы (мостиковые углеводороды) 42, 227
- Бомбикол, феромон 335
- Боран 263, 689, 690
- Бораны 688
- в гидроборировании 263, 689
- получение 688, 689
- реакции 691, 692
- строение 690
- Борорганические соединения
- Брёнстеда* теория 91
- Бромазид, присоединение к алкенам 268
- 4-Броманилин, хлорирование 456
- Бромбензол 35, 88; методика получения 415
- 1-Бромбутан 138, 666, 673
- R*-2-Бромбутан 197
- S*-2-Бромбутан 197
- 1-Бром-2-бутен, получение 346
- 3-Бром-1-бутен, получение 346
- D*-3-Бром-2-гидроксипропановая кислота 188
- Бромметан 58, 102, 168, 169, 586
- масс-спектр 566, 624
- спектр ПМР 545
- 1-Бром-2-метилбутан 180
- 1-Бром-4-метилнафталин, получение 500
- 2-Бром-2-метилпропан 154
- Бромниевый ион 247, 248, 294
- 1-Бромпропан 110, 111, 156, 273
- 2-Бромпропан 35, 110, 111, 154, 156, 597, 671
- 2-Бромпропен, получение 317
- N*-Бромсукцинимид, бромирование циклогексена 275
- Бромфторхлорметан 180
- 2-Бром-4-хлор-*N*-метиланилин, получение 451
- 1-Бром-3-хлорциклогексан 208
- 1-Бромциклогексен, реакция с литийдибутилкупратом 678
- 3-Бромциклогексен 275
- Бромциклопентан, реакция с магнием 672
- Бромэтан 81, 84, 105, 107
- нуклеофильное замещение 584, 585, 590
- получение 581
- спектр ПМР 550, 624
- o*-Бромэтилбензол, получение 455
- 1,3-Бутадиен 30, 33, 64, 76, 77, 86–90, 113, 116, 337, 340, 366
- получение, синтез *Лебедева* 341
- спектр УФ 519
- строение 342
- n*-Бутан 28, 135, 139, 142, 143, 144, 160, 164, 182, 197
- 1,4-Бутандиол, дегидратация 340
- (*2R,3S*)-2,3-Бутандиол, *мезо*-соединение, получение 281
- 2,3-Бутандиол, смесь *трео*-энантиомеров [(*2R,3R*)- и (*2S,3S*)-], получение 281
- Бутановая кислота 95
- n*-Бутанол 136
- (–)-2-Бутанол 184
- (+)-2-Бутанол 184, 191
- 2-Бутанол, получение 673, 674
- 1-Бутен 160, 241, 243
- 2-Бутен 160
- *транс*- 241, 243, 327
- *цис*- 241, 243
- (*E*)-
- гидроксילирование 281
- устойчивость и теплота гидрирования 277
- (*Z*)-
- гидроксילирование 282
- устойчивость и теплота гидрирования 244
- 1-Бутен-3-ин, бромирование 317

- n*-Бутены 294
Бутиламин 35
трет-Бутилбромид 598
2-Бутилгидропероксид 164
трет-Бутилгидропероксид 174
трет-Бутил-катион 103, 104
Бутиллитий, методика получения 666, 672
4-*трет*-Бутил-2-нитротолуол 452
трет-Бутиловый спирт 93, 154
2-Бутилпероксидный радикал 164
2-Бутил-радикал (*втор*-бутил-радикал)
164, 197, 198
трет-Бутил-радикал 150, 154
4-*трет*-Бутилтолуол 452
1-Бутин 309
2-Бутин 309, 327
Бутлерова структурная теория 33, 43
- Вагнера** реакция 280
Валентные колебания 525, 527, 574
Валентные электроны 45
Валентный базис 71, 144
Валентный слой атома 45
Ван-дер-ваальсов радиус атома 59, 60, 118, 140
Вековой определитель 74
Вильсмейера–Хаака реакция 432
Винилацетат 329
Винилацетилен 329
Винилбромид, реакция с магнием 665
Винил-катион 316, 317, 329
Винилкупраты окисление 341
Винилмагнийбромид 672
Винилхлорид 30, 35, 81, 88, 637, 652
– дипольный момент 640, 641
– нуклеофильное замещение 642
– строение 640, 641
Витамин А (ретинол) 234, 374
Витамин С 178
Витамин D₃ 234
Витамин Е 178
Витамины 31, 131
Вицинальный (*виц*-) 239
Водородные связи 69
Восстановительное отщепление 685
Восстановление по Берчу 478, 483
Восстановление по Клеменсену 456, 469
Вступающая группа 81, 118
Вюрца реакция 137, 211
Вюрца–Фиттига реакция 468
- Газойль 160
Галогеналканы 580
– бимолекулярное нуклеофильное замещение 586
– бимолекулярное элиминирование 611, 625
– восстановление 137
– дегидрогалогенирование 241
– классификация 580
– масс-спектры 624
– мономолекулярное нуклеофильное замещение 597
– мономолекулярное элиминирование 619, 626
– получение 580
– реакции с металлами 663
– реакция с металлоорганическими соединениями 666
– спектры ПМР 624
– строение 583
– физические свойства 582
Галогеналкены 636, 637
– дегидрогалогенирование 307
– номенклатура 636
– получение 637
– реакции нуклеофильного замещения 642
– строение 640, 641
– физические свойства 639, 640
Галогенарены 636, 637
– номенклатура 637
– нуклеофильное замещение галогена 642
– – в активированных галогенаренах 642–646
– – в неактивированных галогенаренах 642, 647–649
– – катализируемое медью 651, 652
– получение 638
– реакция с металлами 663
– физические свойства 639
– строение 640
Галогенпроизводные,
 дегидрогалогенирование 481
Гамильтониан 72
Гаттермана–Адамса реакция 432
Гаттермана–Коха реакция 431
(2*E*,4*E*)-2,4-Гексадиен, электроциклическая реакция 355, 356, 358
(2*Z*,4*E*)-2,4-Гексадиен, электроциклическая реакция 356, 358
1,3-Гексадиен-5-ин 41
Гексаметилдисилоксан 694
1,6-Гексаметилендиамин, поликонденсация 303
n-Гексан 135, 139, 161, 164, 166; спектр ИК 532, 533
Гексаналь 320
1,6-Гександиол 285

- 2-Гексанол 262, 532, 533
 2-Гексанон, спектр ИК 533
 1,3,5-Гексатриен, спектр УФ 519
 Гексахлорциклогексан (гексахлоран), проблемы экологии 658, 659
 1-Гексен, методика оксимеркурирования 262, 532
транс-3-Гексен, методика получения 327
 1-Гексен-4-ин 313
 1-Гексин 309
 2-Гексин, изомеризация 309
н-Гектан 135
 Гентриаконтан, компонент пчелиного воска 336
 Геометрическая изомерия 208
н-Гептан 135, 139, 159, 166
 1,3,5-Гептатриин, окисление 327
 1-Гептен, реакция с карбеном 288
 2-Гептин, получение 673
 Гераниол (масло герани) 233
 Гетеролиз связи (гетеролитический разрыв) 55, 83, 118
 Гетерополимер (сополимер) 289
 Гетероциклические ароматические соединения 54, 400
 Гетероциклические соединения 34, 42
 Гибридизация атомных орбиталей 50, 118, 144
 – диагональная 53, 118
 – sp^3 - 50, 51
 – sp^2 - 51, 52
 – sp - 53
 Гидрогенолиз 483
 7-Гидрокси-3-иод-4-фтор-2,6-диэтил-2-гептеновая кислота 41
 Гидроксиметил-катион 104
 2-Гидроксинафталин, реакции с электрофилами 500
 6-Гидроксинафталин-2-сульфо кислота, получение 500
L-2-Гидроксипропановая кислота 188
 3-Гидроксипропановая кислота 42
 Гидролазы 131
 Гидропероксиды 174
 Гиперконъюгация см. Сверхсопряжение
 Гипсохромный сдвиг 518, 574
 Главная цепь 39
 Главное квантовое число 44, 118
Глазера реакция 327
 Гликоли, получение 280
 Глицериновый альдегид 180, 185, 186
 (–)- 185, 186
 (+)- 185, 186, 191
D- 186, 187, 190, 192
L- 186, 187
 Глицин 27
 Глутатион в иммунной системе 508, 509
Гомберга–Бахмана реакция 492
 Гомолиз связи (гомолитический разрыв) 55, 83, 118, 146, 153
 Гомологический ряд 37, 162, 169
 Гомополимер 289
 Гормоны 31
Гофмана правило 613, 626
 Грандизол, феромон 335
 Гремучая кислота
Гриньяра реакция 664–666
 Дативная связь 683, 697
 Дегидратация спиртов 480
 Дегидробензол 649, 650, 653
 7-Дегидрохолестерин 234
 Дезактивирующая группа 456
 Дезэкранирование протонов 389
 2-Дейтеропропан, 671
 Декалин, получение 502
н-Декан 135, 139, 571
 Делокализованная ковалентная связь 64, 65, 118
 Десульфирование 419, 455, 456
 Деформационные колебания 526, 527, 574
транс-5-Децен, получение 326
 (*E*)-8-Деценовая кислота, феромон 335
 1-Децин 309
 5-Децин 326
 1,1-Ди(хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан (ДДТ) 659
 Диалкилпероксиды 174
 Диарилкупраты, окисление 491
 Диастереомеры 192, 193, 199
 Диацетилпероксид 174
 Дибензилртуть 667
 Дибензоилпероксид 174
 1,2-Дибром-1,3-бутадиен, получение 317
 (2*S*,3*R*)-2,3-Дибромбутан 195, 196
 (2*S*,3*S*)-2,3-Дибромбутан 195, 196
 1,6-Дибромгексан, реакция *Вюрца* 211
 1,3-Дибром-2,2-диметилпропан 211
 3,4-Дибром-1,4-дифенил-1-бутен, получение 350
 6,6-Диброминдиго 379
 2,3-Дибромпентан, стереоизомеры 193, 194
 (2*R*,3*R*)-2,3-Дибромпентан, получение 249
 1,5-Дибромпентан, реакция *Вюрца* 211
 4,5-Дибромпентин, получение 317
 1,3-Дибромпропан, реакция *Вюрца* 211
 2,2-Дибромпропан, получение 317
 (*E*)-1,2-дибром-1-фенилэтилен 316

- 3,4-Дибром-1,2,3,4-тетрафенилциклобутен, дебромирование 396
(Z)-1,2-Дибром-1-фенилэтилен, получение 316
1,2-Дибром-1-фенилэтан, 247, 308
(*a,a*)-*транс*-1,2-Дибромциклогексан 248
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол 177
Ди-*трет*-бутилпероксид 174
2,6-Ди-*трет*-бутилфенол 177
Дигалогениды 340
– дегалогенирование 239, 340
– дегидрогалогенирование 307, 341
2,3-Дигидроксипропановая (винная) кислота 196, 198
L-2,3-Дигидроксипропановая кислота 188
Дигидроотиофендиоксид, получение 351
Диновый синтез см. *Дильса–Альдера* реакция
Диенофил 367
Диены 337, 367
– гидрирование 242
– классификация 337
– номенклатура 337
– получение 340
– сопряженные 337
– – 1,2-присоединение 347
– – 1,4-присоединение 347
– – восстановление 352
– – галогенирование 349
– – гидрогалогенирование 346
– – окисление 352
– – перициклические реакции 355
– – полимеризация 353
– – потенциалы ионизации 345
– – присоединение свободнорадикальное 351
– – реакции *Дильса–Альдера* 360
– – теплота гидрирования 343
– – циклоприсоединение ионных реагентов 365
– – электронное сродство 345
– – электроциклические реакции 355
– строение 342
– физические свойства 342
Дикарбоновые кислоты, пиролиз солей 212
1,2-Дихлорциклогексан 224
1,4-Дихлорциклогексан 225
Дильса–Альдера гомореакция 361
Дильса–Альдера реакция 85, 360, 365
Дильса–Альдера ретрореакция 342
2,3-Диметил-2-бутанол 260
3,3-Диметил-1-бутен 260
3,3-Диметил-1-бутил 309
(*Z*)-2,3-Диметил-2-бутендиовая кислота 277
транс-2,3-Диметилазирин 270
(2*R*,3*S*)-2,3-Диметилбутандиовая кислота, *мезо*-соединение, получение 277
2,2-Диметилгексан 162, 166, 167
Диметилдихлорсилан 667, 693
2,3-Диметил-1,1-дихлорциклопропан 210
Диметилмалонат 96
Диметиловый эфир 28, 43, 58, 90
2,2-Диметил-8-оксабицикло[3.2.1]-6-октен-3-он 366
2,2-Диметилпропан (неопентан) 139, 140, 145
Диметилртуть 668 676
Диметилтерефталат, поликонденсация 303
1,2-Диметил-1-хлор-2-нитрозоциклогексан 269
транс-3,4-Диметилциклобутен 210
цис-3,4-Диметилциклобутен 210, 355, 356
1,2-Диметил-1,4-циклогексадиен, методика получения 478
1,3-Диметилциклогексан 208
транс-1,4-Диметилциклогексан 226
цис-1,4-Диметилциклогексан 226, 269
1,1-Диметилциклопропан 211
транс-1,2-Диметилциклопропан 208, 287
цис-1,2-Диметилциклопропан 208, 287
Диметилцинк 668
Диметилэтилизопропилметан 39
6,6'-Динитробифенил-2,2'-дикарбоновая кислота, энантимеры 492
1,4-Динитро-1,4-дифенил-2-бутен 350
Динитрометан 93
2,4-Динитрохлорбензол 643
Диоксин 659
Дипольный момент связи 59, 118
Дисперсионные взаимодействия 68, 140, 166
Дисротаторный процесс 357, 358, 367
Дифенил 88, 90
Дифениламин 100
1,4-Дифенил-1,3-бутадиен 350
Дифенилметан, *CN*-кислотность 471
Дифтордихлорметан (хладон-12) 658
1,1-Дифтор-2,2-дихлорэтан 624
2,6-Дихлоранилин 456
1,1-Дихлорбутан 308
1,1-Дихлоргексан 308
Дихлоркарбен 287, 288
Дихлорметан 147, 546, 625
1,1-Дихлорпропан 308
1,2-Дихлорпропан 308
1,3-Дихлорпропан 220
1,1-Дихлорциклогексан 224
1,3-Дихлорциклогексан 225

- цис-1,2-Дихлорциклопентан 265
 1,2-Дихлорциклопентен 265
 1,2-Дихлор-1-циклопентилборан 265
 1,2-Дихлорэтан 181, 183, 625
 симм-Дихлорэтан см. 1,2-Дихлорэтан
 1,1-Дихлорэтан, спектр ПМР 624
 (3S)-1,1-Дихлор-3-этилциклооктан 208
 Диэтиламин 93, 100
 Диэтилкадмий 667
 Диэтиловый эфир 35, 100
 Диэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты, реакция Дильса-Альдера 361
 Диэтиловый эфир 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбоновой кислоты 361
 Диэтилпероксид 174
 Диэтилртуть, получение 667
 Диэтилфосфин 695
 Диэтилциклобутан-1,1-дикарбоксилат 211
 Диэтилцинк 667
 Длина связи 55, 119
n-Додекан 135, 139
 (Z)-7-Додеценилацетат, феромон 335
 Донорно-акцепторный комплекс 102, 119
n-Доноры 101, 102
 π -Доноры 101, 102
 σ -Доноры 101, 102, 161
n-Дотриаконтан 135
 Дофамин, продукт метаболизма дигидроксифенилаланина (L-ДОФА) 464
 Душистые масла 232
- Енамин 67
 Енол 329
 Енольная форма 320
- Железо**(циклобутадиен)трикарбонил 682
 «Жесткость» молекулы абсолютная 90
 «Жесткость» реагирующих систем 112–115
 «Жесткость» электронной оболочки молекулы 88, 90, 119, 145
- Зайцева правило 241, 294, 613, 621, 626
 Замещение 79, 119
 – *ипсо*- 453
 – нуклеофильное 85
 – электрофильное 85
 – ароматическое 117, 410, 457
 – механизм 411
 – правила ориентации 435, 444
 Заряд на атоме 77, 119
 Зарядовый контроль 114, 115, 119
- Ибупрофен 206
 Изобутан 28, 151, 152, 154, 162
 Изобутилен 251, 294
 Изолированные бензольные кольца 504
 Изомеры
 – *мета*- 483
 – *орто*- 483
 – *пара*- 483
 – *транс*- 227
 – *цис*- 227
 – *E*- 294
 – *Z*- 294
 Изомеразы 131
цис, транс-Изомерия 208
 Изомеры пространственные 28
 Изомеры структурные 28
 – положения 28
 – углеродного скелета 28
 – функциональной группы 28
 Изооктил-4-метоксициннамат 376
 Изопрен 366
 Изопропилбромид см. 2-Бромпропан
 Изопропил-катион 103, 111
 Изопропилмагнийбромид 671
 Изопропиловый спирт 43, 82, 93, 154
 Изопропилтиоцианат 597
 Изопропильный радикал 150, 153
 Илиды 697
 Имины 58
 Имитатор переходного состояния 634
 Иммунная система 508, 633
 Ингибиторы радикальных реакций 150, 173, 176, 177
 Индиго 25, 29, 378
 Индуктивный эффект 61–63, 65, 119
 Индукционные константы 62
 Инициаторы радикальных реакций 148, 150, 173, 174, 175
 Иницирование (зарождение) цепи 147
 Интеграл перекрытия 72, 73
 Интермедиат двухэлектронный трехцентровый 163
 Инфракрасная (ИК-) спектроскопия 525, 574
 – алкадиенов 528
 – алканов 528
 – алкенов 528
 – алкинов 529
 – альдегидов 529, 530
 – амидов 530
 – аминов 531
 – ароматических углеводов 529, 544
 – галогенангидридов 530
 – карбоновых кислот 530, 544

- кетонов 530
- нитросоединений 531
- сложных эфиров 530
- спиртов 529
- фенолов 529
- Иодазид, присоединение к алкенам 268
- Иодбензол, реакция
 - с литийдибутилкупратом 678
- Иодизоцианат, присоединение к алкенам 268
- Иодметан 58, 90, 168; спектр ПМР 545
- 1-Иод-2-метил-2-хлорпропан 251
- Иодэтан, реакция с литийдибутилкупратом 678
- Ионная пара 102, 103, 119
 - рыхлая 103
 - тесная 103
- Ион-радикалы 87
- Каменноугольная смола 494**
- Камфора (масло камфорного дерева) 233
- Карбанион 83, 96, 105, 119
- Карбен 286, 287, 294
- Карбениевые ионы 163
- Карбеноид 288
- Карбинол (метанол) 39
- Карбокатион 83, 102, 105, 119
- Карбоангидраза 131, 132
- Карбониевые ионы 163
- Карбоновые кислоты,
 - декарбоксилирование 138, 480
- Карбоциклические соединения 34
- (–)-Карвон 205
- (+)-Карвон 205
- Каротин 374
- Катализ кислотный 82
- Катализ основной 82
- Катализатор
 - Уилкинсона см.
 - Трис(трифенилфосфин)родийхлорид
- Циглера–Натта 292
- Каталитическая гидрогенизация угля («ожигание») 137
- Катион-радикал 86, 119
- Каучук 353
- Квадрициклан, получение 376
- Керосин 160
- Кето-енольное таутомерное равновесие 320
- Кето-форма 329
- Кижнера–Вольфа реакция 469
- Кинетика реакции 108
- Кинетически контролируемая реакция 110, 119, 152
- Кинетический изотопный эффект (КИЭ) 414, 456
- Кинетическое уравнение 108
- Кислотно-основные реакции *Льюиса* 101, 102, 105, 132
- Кислоты 33, 91
 - СН- 92, 96
 - NH- 92
 - OH- 92, 93
 - SH- 92
 - π- 101
 - σ- 101
- Кислоты Брэнстеда 91, 93, 112, 119
- Кислоты *Льюиса* 101, 102, 112, 113, 119, 162
- Класс соединений 27, 34, 35, 40
- Классификация органических реакций 79, 82, 83
- Ковалентная связь 33, 42, 47, 48, 55–57, 59, 66, 70, 119
- Ковалентный радиус атома 56, 60, 119
- π-Комплекс 105, 119, 412–414
- σ-Комплекс 105, 456
- Комплекс Мейзенгеймера 645
- Комплексы переходных металлов 163, 164, 680
 - строение 680–683
 - реакции 683
 - – алканов 163, 164
 - – внедрение – вытеснение 685
 - – окислительное присоединение – восстановительное отщепление 685
 - – с кислотами *Льюиса* и электрофилами 684
 - – с основаниями *Льюиса* 684
- Кондакова* реакция 271
- Конденсированные бензоидные углеводороды 397, 402, 493, 504
 - бромирование 503
 - окисление 503, 504
 - получение 494
 - реакция *Дильса–Альдера* 503
- Конденсированные бензольные кольца 504
- Коновалова* реакция 157
- Конротаторный процесс 367
- Константа скорости 108
- Конфигурационные изомеры 180
- Конфигурация
 - абсолютная 189, 191, 199
 - относительная 199
- Конформации 141, 144, 170
 - *анти*- 144
 - *гош*- 144
 - заслоненная 141–144, 169
 - заторможенная 141–143, 169

- Конформеры 141, 170
Концепция граничных орбиталей 32, 116
Координационная связь 102
Корреляционный анализ (ср-анализ) 62
Кортизон 236
Кофакторы 131, 132
Коферменты 131
Кратные связи 47
Крекинг 160, 161
– каталитический 161
– термический 161
Кремнийорганические соединения 692, 693
– силаны 693, 694
– силоксаны 694
Криге реакция 280
Круг Фроста, графический метод оценки ароматичности аннуленов 395
Ксенобиотики 462
о-Ксилол, восстановление по *Берчу* 478
n-Ксилол, гетерогенное гидрирование 226
Ксилолы 483
Кулоновский интеграл 73, 119
Кулоновский член 114
Кумол (изопропилбензол) 483
– получение 423
– получение фенола 474
– спектр ПМР 557
– спектр ^{13}C ЯМР 557, 559
Кумулированные двойные связи 338, 367
Кучерова реакция 319

Ламберта–Бугера–Бера закон 516, 574
Лебедева синтез 341
Лекарства
– производные бензола 485
– хиральные 204
Ликопин, спектр УФ 519
Линдлара катализатор, применение в гидрировании алкинов 324
Литийдибутилкупрат 677, 678
Литийдиметилкупрат 138
Литийорганические соединения 137
Лондона дисперсионные силы 60, 69
Лукопре 378
Льюиса формулы 46, 49

Магний- и литийорганические соединения 670
– получение 663
– реакции 667, 668, 670–675
– строение 669, 670
Магнитное квантовое число 44
Мак-Лафферти перегруппировка 570
Малоновый эфир 93
Марганецпентакарбонил, реакция с метилбромидом 684
Марковникова правило 254, 295
Масс-спектрометрия 561, 574
– алканов 568
– алкенов 568, 572
– альдегидов 574
– аминов 573
– ароматических углеводородов 563, 569, 572
– галогенпроизводных 566, 567, 573
– карбоновых кислот 574
– кетонов 574
– спиртов 573
Медьорганические соединения 651, 652, 676–678
Межмолекулярные взаимодействия 68
диполь–диполь 68, 69
диполь–индуцированный диполь 68, 69, 140
индуцированный диполь – индуцированный диполь 69
Мезомерные формулы 66
Мезомерный эффект 64
Мембрана клетки 130
Ментол (масло перечной мяты) 233
Меркуриниевый ион 262, 263
Метаболизм 462
Металлоорганические соединения 662
– номенклатура 662
– нуклеофилы 670
– основания 670
– полные 662
– получение 663–665
– смешанные 662
– строение 668, 669
– физические свойства 668
Металлоорганический синтез 211
Метан 25, 31, 46, 51, 54, 58, 96, 113, 154, 160, 162
– бромирование 155
– окисление 159, 160
– пиролиз 31, 307
– получение 138
– природные источники 136
– спектр ПМР 545
– строение 141, 144–146
– физические свойства 139
– фотоэлектронный спектр 144, 146
– хлорирование 80, 83, 147, 148, 163, 167, 168
– энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей 144
Метанол 31, 35, 39, 54, 59, 80, 84, 92–95, 99, 169, 545

- Метантиол, спектр ПМР 545
Метиламин 48, 58, 59, 84, 102, 545
Метил-анион 49, 96
Метилацетат 35
4-Метилбензилиденкамфора 376
2-Метилбензофенон 455
3-Метилбицикло[3.2.1]-2,6-октадиен, получение 366
2-Метилбутан 139, 140, 158
L-2-Метил-1-бутанол 186
D-2-Метил-1-бутанол 186
2-Метил-2-бутанол 674
2-Метил-2-бутен 240, 243, 279
2-Метил-3-бутен-2-ол 674
Метил-втор-бутилуксусный альдегид 39
Метилвиниловый эфир (метоксиэтилен) 67
2-Метилгексан 134, 135, 166, 167
5-Метилгексаналя 284
2-Метилгептадекан, феромон 334
2-Метилгептан, теплота сгорания 166
6-Метил-1-гептен, озонлиз 284
Метилгидроксоний-катион 49
Метилдофа 206
3-Метиленбицикло[3.2.1]-6-октен, получение 366
Метиленхлорид см. Дихлорметан
Метилизобутилацетилен 39
Метил-катион 49, 102, 103
Метиллитий, реакция с CuBr 667
Метилмагнийиодид, реакции с кислотами 671
Метилмарганецпентакарбонил 682, 685
Метилмедь 676, 677
1-Метилнафталин 500
2-Метилнафталин 500
2-Метил-1,4-нафтохинон, получение 502
Метил-4-нитрофенилкарбонат 635
2-Метилпентан 166, 572
4-Метил-4-пентанол-2-он, спектр ПМР 553
2-Метилпропан (изобутан) 152, 154, 162
2-Метил-1-пропанол, спектр ПМР 555
2-Метил-1-пропен 243
Метил-радикал 49, 145, 146, 149, 150, 154
Метил-2,3,4-трис(*трет*-бутил)цикло-
бутадиен-1-карбоксилат 388
Метилтрихлорсилан 667, 693
Метилхлорид см. Хлорметан
2-Метил-1-хлорпропан 152
2-Метил-2-хлорпропан 152
3-Метил-2-хлорсульфонилбутан 158
Метилциклогексан 161, 217
транс-2-Метилциклопентанол, методика
получения 266
1-Метилциклопентен 266
 α -Метил- α -этил- β -*трет*-бутилэтилен 39
(2Z,6E)-7-Метил-3-этил-2,6-декадиенол,
феромон 335
Метод возмущения молекулярных
орбиталей 114
Метод *Зелинского* 675
Метод *Чугаева-Церевитинова* 671
Метоксид-ион 94, 95, 645
Метоксид натрия 99
Метоксициклопентан, получение 261
Механизм реакции 106, 119
Молекулярные орбитали (МО) 70, 71, 73, 120
– высшая занятая (ВЗМО) 73, 116, 118
– граничные 73, 116, 118
– низшая свободная (НСМО) 73, 116, 120
– разрыхляющая 76, 121
– свободные 73
– связывающая 76, 121
Молекулярная рефракция 59
Молекулярная формула 25, 28; из масс-
спектра 564
Молекулярная электроника 576
Молекулярность реакции 109, 120
Молекулярный ион 562, 575
Молибденгексакарбонил 681
Молочная кислота 180, 188
Мономер 289
Мономолекулярное нуклеофильное
замещение (S_N1) 597, 626
– влияние
– – нуклеофила 598
– – растворителя 603
– – строения субстрата 601
– механизм 598
– перегруппировки 623
– электрофильный катализ 603
Мономолекулярное элиминирование ($E1$)
619, 626
Мононитро-*n*-додекан 157
Муравьиная кислота 35, 58, 93, 94
Мутагенез 508
Мутагенные вещества 506
«Мягкость» реагирующих систем 113–115
«Мягкость» электронной оболочки
молекулы 90
Наблюдаемое оптическое вращение 199
Нанотрубы 407, 409
Напряжение
– торсионное (Питцера) 213, 227
– трансаннулярное (Прелога) 213, 227
– угловое (Байера) 213, 227

- Натрийорганические соединения 663, 675, 676
 Нафта 160
 Нафталин 34, 42, 88, 117, 397, 398, 493, 504
 – алкилирование по *Фриделю–Крафтсу* 497
 – ацилирование по *Фриделю–Крафтсу* 197, 499
 – восстановление 502
 – галогенирование 497
 – нитрование 497
 – окисление 502
 – получение 495
 – сульфирование 994
 Нафталин-1-сульфокислота 499
 Нафталин-2-сульфокислота 497, 499
 4-(1-Нафтил)бутановая кислота 496
 4-(2-Нафтил)бутановая кислота 496
 2-Нафтойная кислота 501
 Неароматические соединения 387
 Небензольные ароматические соединения 399, 402
Неницеску реакция 271
 Неопрен 354
 Неподделенные пары электронов 46, 69
 Неполлярные связи 57
 Несогласованная ориентация 449, 456
 Нефть 136, 160, 161
 Никельтрикарбонилтрифенилфосфин 684
 Никотин 30, 31
o-Нитроанилин, спектр УФ 522
 2-Нитро-1-ацетиламинонафталин 500
 4-Нитро-1-ацетиламинонафталин 500
 Нитробензол 26, 29, 35, 80, 84, 116, 420
 Нитрование 456
n-Нитро-*N,N*-диметиланилин, спектр УФ 522
 Нитрозилхлорид, 268
 Нитрозобензол 35
 Нитрозоний-ион 104
 Нитрометан 35, 49, 93, 96
 1-Нитронафталин 117
 2-Нитронафталин 117
 5-Нитро-2-нафталинсульфокислота 501
 8-Нитро-2-нафталинсульфокислота 501
 Нитронийтетрафторборат 80, 84, 106, 116
 Нитроний-катион 117
 Нитрония соли 421
 1-Нитропропан 551
 2-Нитропропан 35
 3-Нитро-1-пропанол 42
 Нитроуксусная кислота 393
 1-Нитро-1-фенилэтан 180
 4-Нитрохлорбензол 643
 2-Нитро-4-хлортолуол 451
 4-Нитро-3-хлор-1-циклогексен 43
 Номенклатура органических соединений 37
 – ИЮПАК 37, 40
 – радикало-функциональная 43
 – рациональная 37
 – тривиальная 37
 – *D,L*- 186–188
 – *R,S*- 188, 189
n-Нонан 135, 139
 Норборнадиен, фотохимические реакции 376
Нормана реакция 642
 Нормированность 71
 Норникотин 30
 Нуклеофил 84, 116, 120; вступающая группа 585, 590, 591
 Нуклеофильное замещение галогена в галогенаренах см. Галогенарены
 Нуклеофуг (уходящая группа) 586
Ньюмена проекция 141, 170
 Обращение конфигурации (инверсия) 626, 588
 Озонид 283, 284
 Окислительное присоединение 685
 Оксидазы 131
 Оксиды 58
 4-Оксо-4-(1-нафтил)бутановая кислота 496
 4-Оксо-4-(2-нафтил)бутановая кислота 496
 Оксо-синтез 285
 1-Оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен 496
 4-Оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен 496
n-Октан 135, 139, 166, 169
 Октановое число 159, 161
 1-Октин 309
 Олигомеризация 162, 289
 Оператор Фока (фокиан) 72
 Оператор энергии 72
 Оптическая активность 183, 199
 Оптическая изомерия 29
 Оптические изомеры 184
 Оптическое вращение 183
π-Орбитали 120
σ-Орбитали 51, 120
 Орбитальный контроль 114, 116, 117, 120
 Орбитальный член 114
мета-Ориентанты 441, 456
орто,пара-Ориентанты 438, 456
 Основания 33, 91
n-Основания 101
π-Основания 101, 105
σ-Основания 101

Основания Брёнстеда 91, 97, 100, 112, 120

Основания Льюиса 101, 102, 112, 113, 120

Парафин 160

Парацетамол 486, 487

Парниковый эффект, проблемы экологии 658

Пеницилламин 206

n-Пентадекан 139

1,3-Пентадиен, спектр УФ 523

1,4-Пентадиен 523, 672

2,3-Пентадиен 182, 183

n-Пентаконтан 135

n-Пентан 135, 138, 139, 140

2-Пентанол, дегидратация 240

1-Пентен 240, 243, 672

транс-2-Пентен 240, 243

цис-2-Пентен 240, 243

1-Пентен-4-ин 317

Пентилциклопропан 288

1-Пентин 309

Перегруппировка 85, 120

Перегруппировочный ион 562

Переходное состояние (активированный комплекс) 106, 120

анти-Перипланарная конформация 625

Перициклические реакции 210, 355, 367

β -Пинен (масло сосны) 233

Пиридин 34, 36, 48, 52, 54, 88, 400, 401

Пиримидин 42, 400

Пиррол 34, 42, 88, 400, 401

Пирролидин 36

Питчера напряжение см. Напряжение торсионное

Платформинг 161

Плоскополяризованный свет 183, 199

Плоскость симметрии 199

Побочное (азимутальное) квантовое число 44

Показатель преломления 59

Полиамид «найлон 6,6», получение 303

Поливинилацетат, применение и биоразложение 304

Поливиниловый спирт, применение и биоразложение 304

Поливинилхлорид 30

Полимеры 289

– биоразлагаемые 303

– нестереорегулярные (атактические) 292, 294

– стереорегулярные (изотактические) 292–294

Полимеризация 289, 353

– алкенов 289

– анионная 292

– диенов сопряженных 353

– ионно-координационная 292

– катионная 290

– свободнорадикальная 289

Полимолочная кислота (ПМК), применение и биоразложение 304

Полипропилен 293, 303

Полисилоксаны (силиконы) 694

Полициклические арены

с изолированными циклами 490

Полициклический ароматический углеводород 504

Полиэтилен 30, 139, 292, 303

Полиэфир «дакрон», получение 303

Полная электронная плотность на атоме 77, 120

Полная π -электронная энергия молекулы 120

Поляризуемость связи 59, 120, 90

Полярность связи 56, 57, 120

Полярные связи 57

Попутный газ 136

Порядок реакции 108, 120

Порядок связи дробный 78

Порядок π -связи полный 78

Потенциал ионизации 45, 46, 87, 88, 90, 113, 120, 144

Предшественник 575

Прелога напряжение см. Напряжение трансаннулярное

Прилежаева реакция 279

Природный газ 136

Присоединение 81, 120

– нуклеофильное 329

– радикальное 272

– сопряженное 367

– электрофильное 295

анти-Присоединение 294, диаксиальное, брома к циклогексену 248

син-Присоединение 295

– в галогенировании алкенов 252

– в гидрировании алкинов 325

– в гидроборировании алкенов 265

– в гидрогалогенировании алкенов 257

Продукт реакции 80

Проекция типа «лесопильные козлы» 141

Проекция трехмерные клиновидные 185, 193

Промежуточное соединение 108, 120

Промутагены 507

Пропан 33, 135, 136, 139, 151, 152, 154, 156, 164, 169

Пропановая кислота 536, 674

- Пропен 35, 66, 82, 88, 110, 294
 – гидробромирование 110
 – получение 204, 243
 – радикальное бромирование 272
n-Пропилбензол, методика получения 430
 Пропилен см. Пропен
 Пропиленхлоргидрин, механизм получения 266
n-Пропил-катион 111, 112
 Пропильный радикал 153
 Пропин 309, 672
 Пропинид натрия 676
 Пропиниллитий 672, 673
 Пропинилмагнийбромид 672
 Пропиофенон, восстановление 430
 Простой метод Хюккеля (метод MOX) 73
 Прототропное равновесие 329
 Прохиральная молекула 197
 Прохиральный атом 197, 199
 Псевдопельтьерин 388
- Равновесие прототропное 329**
 Растворители 589
 – ионизирующие 589
 – неполярные 589
 – полярные 589
 – аprotонные 589, 625
 – протонные 589, 626
 Рацемизация 626
 Рацемическая модификация (рацемическая форма) 184, 198, 199, 204
 Реагент Майлса 282
 Реагенты 80, 121
 Реагенты (реактивы) Гриньяра 137, 664, 697
 – разложение водой 137
 – реакции 670
 – с аллилбромидом 672
 – с альдегидами и кетонами 673, 674
 – с хлоридом ртути 667
 – с углекислым газом 674
 Реакции 79
 – винилирования 323
 – замещения 79
 – ионные 83
 – каталитические 82
 – некаталитические 82
 – одноэлектронные 79, 313
 – присоединения 210
 – радикальные 83
 – цепные 145, 146
 – региоселективные 170
 – синхронные 85
 – стереоспецифичные 295
 – термические 82
 – фотохимические 82
 Региоселективность 117, 156, 170
 Редуктазы 131
 Резонанс 66, 121
 Резонансные структуры 66, 67, 68
 Резонансный гибрид 66, 67
 Резонансный интеграл 73, 79, 121
Релле реакция 328
транс-Ретиналь 375, 376
цис-Ретиналь 375, 376
 Ретиналь-изомеразы 375
 Ретросинтетическая стадия 510
 Ретросинтетический анализ 510, 575
 Рефракция связей 59
Рида реакция 158
 Риформинг 160, 161
 pK_a 91, 93, 120
 pK_b 98, 100, 120
 Родоначальная структура 38, 40, 42
Роземунда–Брауна реакция 651
 Ртутьорганические соединения 663, 678–680
 Ряд 33
- Салбутамол, фармакологический эффект 489
 Салициловая кислота 29
 Сверхсопряжение (гиперконъюгация) 66, 121, 154
 Свободная энергия 99
 Свободная энергия активации 106, 107, 121
 π -Связь 52, 121
 σ -Связь 51, 121
 τ -Связь (изогнутая, «банановая») 217
 α -Селинен 234
 Семиполярные (донорно-акцепторные) связи 48
 Сесквитерпены, в растениях 233
Симмонса–Смита реакция 288
 Синтез-газ 31, 137, 160
 Синтетический эквивалент 511
 Синтетическое дерево 511
 Синхронные реакции 121
 Сквален 234
 Скоростьлимитирующая стадия 108, 121
 Смазочные масла 160
 Собственная энергия 72
 Собственные коэффициенты 71, 72
 Соглашенная ориентация 448, 457
 Сольватация 105, неспецифическая 69
 Соплимер 289
 Сопряжение 121
 Сопряженная кислота 91, 121

- Сопряженное основание 91, 121
Сопряженные двойные связи 367
Сохранение конфигурации 626
Спектроскопия электронного
парамагнитного резонанса 32
Спектроскопия ядерного магнитного
резонанса (ЯМР) 539, 575
– алканов 543, 546
– алкенов 543, 546
– алкинов 543
– альдегидов 543
– аминов 543
– ароматических углеводов 543
– галогенпроизводных 543
– карбоновых кислот 543
– кетонов 543
– спиртов 543
– фенолов 543
– эфиров 543
Спектроскопия ^{13}C ЯМР 558
Спин-спиновое взаимодействие 547
Спироалканы 227
Спиро[2.4]гептан 209
Спиро[4.4]нонан 209
Спиро[4.5]декан 41
Спирты 58
Старшинство заместителей 189
Сtereoизомеры (пространственные
изомеры) 28, 179
Стереоселективность, полная и частичная
226, 227
Стереоспецифичность, полная и частичная
250
Стероиды, роль в физиологии животных
232, 234
транс-Стильбен, фотохимические реакции
374
Стирол 88, 247, 480–483
Структурная изомерия 28, 29
Структурная формула сжатая 135
Структурные изомеры 28, 29, 121
Структурные формулы 27, 28, 53
Субстрат 80, 121
Сульфаниламид 36
Сульфенилхлорид, присоединение
к алкенам 270
Сульфирование 457
Суперкислоты 162, 163
Супероксид дисмутаза 176

Талидомид 207
Тарировая кислота 336
Таутомеры 329
Теорема Купманса 89, 121

Теория
– молекулярных орбиталей 32, 70, 112, 144
– отталкивания валентных электронных
пар (ОВЭП) 56
– резонанса см. Резонанс
Теплота
– образования соединения 165, 167, 170
– реакции 148, 165, 167,
– сгорания 165, 166, 167
Термодинамически контролируемая
органическая реакция 99, 121, 144
Терпены 232
м-Терфенил 490
о-Терфенил 490
п-Терфенил 491
Тестостерон (мужской половой гормон) 31,
36, 236
1,2,3,4-Тетрагидрофенантрен 496
Тетрагидрофуран 34
2,4,6,8,10,12-Тетрадекагексаин 327
n-Тетрадекан 135, 139
1-Тетрадецин, получение 323
7-Тетрадецин, изомеризация 323
n-Тетраконтан 135
Тетралин
– получение 495
– дегидрирование 495
 α -Тетралон 195, 428
2,2,3,3-Тетраметилбутан 166, 167
Тетраметилплюмбан 668
Тетраметилсилан 693
Тетраметилстаннан 668
2,2,3,6-Тетраметил-5-этилгептан 135
Тетрафенилциклобутен-3,4-
диилбис(тетрафторборат) 396
Тетрафторэтилен (перфторэтилен) 652
2,3,5,6-Тетрахлорбензохинон (хлоранил)
101
Тетрахлорметан (четырёххлористый
углерод) 147, 625
2,3,7,8-Тетрахлор-*n*-диоксин см. Диоксин
симм-Тетрахлорэтан см. Тетрахлорэтан
Тетрахлорэтан, спектр ПМР 551
Тетрацианхинодиметан 101
Тетрацианэтилен 101
Тетраэдрическая гибридизация 50, 121
Тефлон 303
Тиофен 42, 400
 α -Токоферол (витамин E) 178
Токсичность 462
n-Голуидин, хлорирование 451
Толуол 35, 37, 88, 96, 161, 483
Тонкопленочная технология
Ленгмюра–Блоджетт 578

Трансметаллирование

(переметаллирование) 667

Трехцентровые двухэлектронные связи 669

n-Триаконтан 135, 139

Тригональная гибридизация 51, 121

n-Тридекан 135, 139*n*-Трикозан 135

(Z)-9-Трикозен, феромон 335

Триметилалюминий, физические свойства 668

Триметиламин 51, 90

Триметилборан 691

2,2,3-Триметилбутан 134–136

Триметилоксиран, получение 279

2,2,4-Триметилпентан 134–136, 159

Триметилуксусная кислота 39

Триметилхлорсилан 694

1-*цис*,3-*транс*,5-триметилциклогексан, спектр ^{13}C ЯМР 5611-*цис*,3-*цис*,5-триметилциклогексан, спектр ^{13}C ЯМР 560

2,4,6-Тринитроанизол 645

Тринитрометан 93

2,4,6-Тринитрофенетол 645

2,4,6-Тринитрохлорбензол 644

(Трипиразолилборато)дикарбонилродий(I), механизм активирования алканов 703

Трипропенилборан, получение 689

Трипропилборан 264, 689

Трис(*трет*-бутил)карбинол, получение 675

Трис(трифенилфосфин)родийхлорид (катализатор Уилкинсона) 278

Трис(трифенилфосфин)родий(I)хлорид, катализатор гидрирования 695

Трифениламин 100

Трифенилборан 691

Трифенилметан, СН-кислотность 471

Трифенилциклопропенилийперхлорат, ароматичность 392

Трифторацетилгипогалогениты, галогенирование аренов 417

Трихлорметан (хлороформ) 147, 546, 625

1,1,2-Трихлорэтан 548, 549, 624

1,1,2-Трихлорэтилен 652

Триэтиламин 100

Триэтилборан

Удельное вращение 184, 199

Уксусный альдегид см. Ацетальдегид

Уксусная кислота 27, 30, 35, 37, 39, 54, 83, 92–94, 100, 164

Ульмана реакция 492, 652

n-Ундекан 135, 139

Уравнения Рутаана 73

Уходящая группа 81, 121

Фаворского реакция 321

Фактор парциальной скорости (ФПС) 447, 457

Фармакологические свойства 462

Фармакологический эффект 464

Фармакофоры 486

Фарнезол 234

Фемтосекундная спектроскопия 702–704

Фенантрен 42, 397, 493, 503, 504, 507

Фенацетин 486

4-Фенил-1-бутанол, циклизация 425

4-Фенил-4-оксобутановая кислота 494

Фенилацетат, спектр ИК 536, 537

Фенилацетилен, методика получения 308

4-Фенилбутановая кислота 494

Фениллитий 668

Фенилмедь 677

1-Фенилтио-2-хлорбутан 350

Феноксид-ион 95, 96, 99, 116

Фенол 29, 35, 64, 88, 93, 95, 99, 100, 116, 523

Ферменты 130, 131

Феромоны 334, 335

Ферроцен 683

Фишера проекционные формулы 185–188, 191, 193*Фишера–Тропша* синтез 137, 160

Флуорен, СН-кислотность 471

мезо-Форма 195, 199*трео*-Форма 199*эритро*-Форма 199

Формальдегид 31, 47, 52, 54, 58

Формальные заряды на атомах 49

Формамид 35

1-Формил-3-циклогексен 210

экзо-2-Формилбицикло[2.2.1]-5-гептен 365*эндо*-2-Формилбицикло[2.2.1]-5-гептен 365

Формула углеродного остова 136

Фосфорорганические соединения 694

– фосфины 695, 696

– фосфораны 696

Фотохимия 374

Фотоэлектронная спектроскопия 32, 87, 89

Фрагментация молекул при записи масс-спектров 568

– алканов 568

– алкенов 568

– альдегидов 573

– амидов 573

– аминов 573

– ароматических углеводородов 569

– галогенпроизводных 573

– кетонов 573

- сложных эфиров 573
- спиртов 573
- Фталевый ангидрид, получение 502
- Фторбензол 88
- 2-Фторгексановая кислота 205
- Форметан 58, 168, 545
- 2-Фторпропан 154
- Фтортрихлорметан (хладон-11), проблемы экологии 658
- Фторуксусная кислота 93
- Фуллерены 407
- Функциональная группа 27, 33–35, 37, 38, 40, 42, 58, 121
- Фуран 34, 42, 88, 400, 401
- Характеристические частоты поглощения 526, 575
- Хараша эффект 273, 295
- Хемоселективность 131, 151
- Хемосенсор 409
- Химический сдвиг 575
- Хинолин 42, 400
- Хиральная молекула 179, 182, 199
- Хиральные лекарства 204
- Хиральный атом 179, 199
- Хиральный центр 179, 180
- Хлорметан 35, 58, 80, 83, 84, 90, 147, 163, 167, 168
- 4-Хлор-N-метиланилин 451
- 2-Хлор-2-метилпропан 154
- Хлорангидрид карбоновой кислоты, присоединение к алкенам 270
- Хлорбензол 88, 637, 652
 - дипольный момент 641
 - нуклеофильное замещение хлора 647
 - потенциал ионизации 641
 - строение 640
 - электронное сродство 641
- 2-Хлорбутановая кислота 28, 43, 44, 63, 95
- 3-Хлорбутановая кислота 95
- 4-Хлорбутановая кислота 28, 43, 44, 63, 95
- α -Хлорбутиронитрил 153
- β -Хлорбутиронитрил 153
- γ -Хлорбутиронитрил 153
- Хлоргидрины алкенов 266
- Хлорид иода 251
- Хлорметан 43, 546
- Хлорметилирование по Блану 425
- Хлорметил-катион 104
- Хлорметильный радикал 150
- Хлорониевый ион, образование и строение 266
- Хлоропрен, полимеризация 354
- Хлороформ см. Трихлорметан
- 1-Хлорпентан, спектры ПМР и ^{13}C ЯМР 559
- m-Хлорпероксибензойная кислота 279
- 1-Хлорпропан 82, 151
- 2-Хлорпропан 82, 151, 154, 567, 624
- 4-Хлортолуол, нитрование 451
- Хлоруксусная кислота 93
- Хлорциклобутан, 220
- Хлорциклогексан, 220, 221
- транс-2-Хлорциклогексанол, методика получения 267
- 2-Хлорциклогексанон 270
- Хлорциклопропан 220
- m-Хлорэтилбензол 452
- β -Хлорэтилпропилкетон, методика получения 271
- Хлорэфир, присоединение к алкенам 270
- Холевая кислота 236
- Холестерин 234
- Хризен в табачном дыме, канцерогенность 507
- Хром(бензол)трикарбонил 682
- Хромофор 378, 518, 575
- Хюккеля правило 402
- Хэммонда постулат 149, 170
- Целевое соединение 510
- Центр симметрии 199
- Циангидрин ацетальдегида 81
- Циановая кислота 28
- 1-Цианпропан, хлорирование 153
- Циануксусная кислота 93
- Цикатоксин 336
- Циклический ряд 34
- Циклоалканы 133, 136, 208, 227
 - геометрическая изомерия 208
 - замещенные
 - – получение 226
 - – стереоизомерия 221
 - – стереоселективность 226
 - номенклатура 208
 - получение 209, 210
 - потенциал ионизации 218
 - природные источники 209
 - пространственное строение 214
 - реакция
 - – с водородом 219
 - – с галогенами 219
 - – с кислотами 219
 - стереоизомерия 221
 - стереоселективность реакций 226
 - строение 212
 - типы напряжения 213
 - физические свойства 212

- энергия
- – связи 218
- – напряжения 214
- Циклоалкены 133
- Циклобутadiен 387, 391, 396
- Циклобутан 34, 41, 82, 208, 210, 214, 215, 218–220
- 1,3-Циклобутандикарбоновая кислота 182, 183
- Циклогексан 161, 208, 209, 211, 212, 214, 216, 219, 226
 - дизамещенные, стереоизомерия 222
 - монозамещенные, стереоизомерия 221, 222
 - реакция с галогенами 220, 221
 - транс*-1,2-Циклогександиол, получение 282
 - цис*-1,2-Циклогександиол, получение 280
- Циклогексанон 212, 285
- 1,3,5-Циклогексатриен 383, 384
- Циклогексен 34, 41, 86
 - бромирование N-бромсукцинимидом 275
 - гидроксילирование (*син*- и *анти*-) 280, 282
 - озонлиз 285
 - радикальное присоединение бромоводорода 274
 - реакция
 - – с нитрозилхлоридом 269
 - – с хлорангидридами (реакция *Неницеску*) 271
 - получение 240
 - получение хлоргидрина 267
- Циклогексен-3-карбоксальдегид, получение 360
- Циклогексиламин 100
- Циклогептан 214
- Циклогептатриенилий-катион, ароматичность 390
- Циклодекан 214
- Циклононан 214
- Циклононин 310
- Циклооктан 214
- Циклооктатетраен 329, 388, 391
- Циклооктин 310
- Циклопентадиен 34, 365, 366
- Циклопентадиен(диметилпропилфосфино)-дигидридородий 164
- Циклопентадиенат-анион, ароматичность 390–392, 395
- Циклопентан 34, 41, 208, 209, 211, 214, 215, 218
- Циклопентанон 212
- Циклопентен, механизм присоединения метанола 261
- Циклопентилмагнийбромид, реакция с аллилбромидом 672
- Циклоприсоединение 367
- Циклопропан 34, 208, 211, 214, 218, 226
 - банановые связи 217
 - реакции
 - – с водородом 219
 - – с галогенами 220
 - – с минеральными кислотами 219
- Циклопропанон в реакциях циклоприсоединения 366
- Циклопропенилий-катион, ароматичность 390–392, 394, 396
- Циклотримеризация ацетилена 328
- Циклоундекан 214
- Цитохром P450 507
- Цитронепаль (масло лимона) 233
- Четыреххлористый углерод *см.* Тетрахлорметан
- Шрёдингера* уравнение 72
- Щавелевая кислота 26
- n*-Эйкозан 135, 139
- Экваториальная связь 227
- Экваториальные заместители 216
- Экваториальный конформер 221
- Экзотермическая реакция 167
- Электронная плотность 71, 76, 121
- Электронная спектроскопия поглощения (ЭСП) 515, 575
 - алкадиенов 519, 523, 524
 - алканов 517
 - алкенов 519, 523
 - алкинов 519
 - альдегидов 519, 520, 524
 - аминов 517, 518, 522–524
 - ароматических углеводородов 520, 524
 - галогенпроизводных 518, 521
 - карбоновых кислот 519
 - кетонов 519, 524
 - нитросоединений 519, 522, 524
 - спиртов 517, 518
 - фенолов 523
 - эфиров 517, 518
- Электронная трансмиссионная спектроскопия 32, 89
- Электронное сродство 88, 89, 90, 114, 122, 144
- Электронные переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 517–520, 575
- Электронные эффекты 33, 61
- Электроноакцепторные заместители 61, 122

- Электронодонорные заместители 61, 122
Электроотрицательность 57, 122
Электрофил 85, 116, 122
Электроциклические реакции 210, 355, 367
Элементоорганические соединения 661, 662
Элиминирование 81, 122, 610
– бимолекулярное 611
– влияние субстрата 614
– в реакциях галогенциклоалканов 617
– конкуренция $E2$ и S_N2 617
– региоселективность 612
– роль основания, уходящей группы, температуры 617
– стереохимия 615
– мономолекулярное 619
– конкуренция $E1$ и S_N1 622
– перегруппировки 623
– роль основания, температуры 622, 623
– стереохимия 622
Эмпирическая формула 25
Энантиомер
– R - 190
– S - 190
– *трео*- 194
– *эритро*- 194
– левовращающий 184
– правовращающий 184
Энантиомеры 180, 183, 184, 192, 193, 198, 199
Энантиоселективность 206
Энантиотопный атом 197
Энергетическая диаграмма (профиль) реакции 122
Энергия
– делокализации π -электронов 78
– диссоциации связи 55, 154
– межэлектронного взаимодействия 72
– напряжения 214
– связи 55, 122
Энтальпия активации 109
Энтропия активации 109
Эргостерин 234
Эстрадиол (женский половой гормон) 31, 36, 236
Этан 33, 46, 57, 58, 93, 96, 113, 135, 136, 139, 141, 142, 144, 154, 160, 162, 169, 179
Этанол 25, 28, 30, 93, 94, 100, 116, 154, 164
Этантол 35
Этен см. Этилен
Этиламин 43, 100
4-Этилацетанилид, спектр ПМР 554
Этилацетат 96, 100
Этилбензол, дегидрирование 481
Этилвиниловый эфир, получение 329
Этилен 25, 47, 52, 54–56, 58, 74, 86, 88, 90, 93, 113, 114, 160, 243, 294
– гидробромирование 81, 84, 105, 107
– гидроформилирование, механизм 686, 687
– димеризация 82
– пиролиз 307
– спектр УФ 519
Этиленгликоль, поликонденсация 303
Этиленоксид, получение 280
Этил-катион 84, 103, 105, 107, 108
Этиллитий, реакция с $ZnCl_2$ 667
Этилмагнибромид, методика получения 663
Этилмагнибхлорид, реакция с $CdCl_2$ 667
Этилмедь, реакции 677
Этиловый эфир молочной кислоты (этиллактат), растворитель 660
Этилпропилизопропилкарбинол 39
Этилфосфин 695
Этил-2-фторгексаноат, стереоизомеры 205
Этильный радикал 150, 154
Этоксид-ион 645
Эффекты сопряжения 63, 64

Учебное издание

Травень Валерий Федорович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

(в 2-х томах)

Том 1

Зав. редакцией *М.Р. Погосбекова*

Редактор *М.Л. Франк*

Художник *А.С. Скороход*

Дизайнер обложки *С.В. Машин*

Дизайнеры *О.Н. Беянина, М.В. Седенкова*

Компьютерный дизайн и верстка *О.Д. Эшлиман*

Компьютерный набор *Н.Е. Кизилова*

ИД № 04284 от 15.03.2001

Подписано в печать 05.01.2004. Формат 70х100¹/₁₆. Гарнитура Times.

Печать офсетная. Печ. л. 45,5. Тираж 5000 экз. (1-ый завод — 3000 экз.).

Тип. зак. 1920.

Международная академическая

издательская компания «Наука/Интерпериодика»

Издательско-книготорговый центр «Академкнига»

117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

По вопросам поставок обращаться

в отдел реализации ИКЦ «Академкнига»

Тел./факс: (095) 334-73-18

e-mail: bookreal@maik.ru, web-site: <http://www.maik.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов в

ОАО «Ивановская областная типография»

153008, г. Иваново, ул. Типографская, 6.

E-mail: 091018@adminet.ivanovo.ru

ISBN 5-94628-068-6



9 785946 280686

ISBN 5-94628-171-2



9 785946 281713