

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

А. А. Вшивков
А. В. Пестов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Основные понятия

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по программе бакалавриата по направлениям
020100 «Химия», 020400 «Биология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2012

УДК 547(075.8)
В909

Научный редактор
профессор В. Я. Со с н о в с к и х

Рецензенты:
кафедра технологии органических соединений
Уральского федерального университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук В. А. Б а к у л е в);
Л. А. П е т р о в, доктор химических наук
(Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН)

Вшивков, А. А.

В909 Органическая химия : основные понятия : [учеб. пособие] / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; [науч. ред. В. Я. Сосновских]. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – 188 с.

ISBN 978-5-7996-0698-5

В учебном пособии освещены основные понятия органической химии, обязательные для освоения и понимания в рамках как общего курса, так и специальных дисциплин данной области науки.

Предназначено для студентов, изучающих химию, биологию, экологию, а также всем тем, кто интересуется органическими веществами или непосредственно с ними работает.

УДК 547(075.8)

ISBN 978-5-7996-0698-5

© Уральский федеральный университет,
2012

От авторов

Высокий темп развития теоретических представлений и экспериментальных достижений в области органической химии требует от специалиста, использующего в своей профессиональной деятельности эти знания, грамотного и умелого использования основополагающих фундаментальных понятий и принципов и своевременной их корректировки в зависимости от современных достижений и новых открытий. За последние 20 лет опубликовано несколько превосходных учебников органической химии в дополнение к уже ставшим классическими изданиям 70-80 годов XX века. Большинство из них однотипны по своему строению, отличаются логикой и глубиной изложения и характеризуются тщательностью подбора фактического материала и обилием описания физико-химических свойств органических соединений. Эта учебная литература прекрасно понимается студентами старших курсов, аспирантами и молодыми научными сотрудниками, специализирующимися в области органической химии, но тяжело воспринимается при первоначальном изучении органической химии в ВУЗе, в том числе студентами нехимических специальностей.

Предлагаемое вниманию читателя учебное пособие восполняет имеющийся пробел в учебной литературе. Эта книга представляет собой «путеводитель» в современной органической химии, четкую лаконичную характеристику основных понятий и краткую схему их взаимосвязи, без понимания и глубокого ос-

воения которой изучить современные представления о строении, свойствах и применении органических соединений невозможно. В отличие от классических учебников в данном пособии целенаправленно характеризуется каждое понятие, характеризующее строение и свойства органического соединения, с использованием ограниченного фактического материала. Это создает возможность лучшего понимания смысла понятия, его места в характеристике органического соединения, но и требует дальнейшего использования дополнительной литературы для более полного представления значения изучаемого понятия в органической химии.

Материал распределен в учебном пособии по двум разделам, в которых рассматриваются понятия, характеризующие химическое и электронное строение и превращения органических соединений. Поскольку пособие предназначено в первую очередь для студентов, изучающих общий курс органической химии, т. е. уже имеющих определенный багаж знаний, некоторые понятия приводятся в тексте без их истолкования. В случае затруднений для выяснения смысла незнакомых терминов следует обращаться к источникам, указанным в списке рекомендуемой литературы.

Введение

...Органическая химия может свести человека с ума. Она производит на меня впечатление джунглей, полных занимательных вещей, чудовищных и безграничных зарослей, из которых нельзя выбраться, в которые страшно вступить.
Ф. Вёлер. Из письма Й. Я. Берцелиусу. 1837 г.

...Ценность органической химии?.. Еще бы! Она изготавливает лекарства, утоляющие боль! Она производит краску, в которую выкрашен ваш дом, она расцвечивает платье на вашей возлюбленной, а, может быть, в наш век упадка, и ее виновные губки!
Синклер Льюис. Эроусмит. 1930 г.

Возникновение термина «органическая химия» относится к тому периоду (XVII в.), когда веществам, выделенным из *организма* животного или из растения, приписывались некоторые особые свойства, отсутствующие у веществ минерального происхождения. Считалось, например, что первые могут образовываться только в организмах, под влиянием так называемой жизненной силы (*vis vitalis*), а их искусственное получение из минерального сырья в лабораторных условиях невозможно.

Позже было доказано отсутствие принципиальных различий между веществами органического и минерального происхожде-

ния, а направленный синтез сложных органических соединений в наши дни стал обычной лабораторной и производственной практикой. Под органической химией стали понимать *химию углерода*, хотя некоторые простейшие соединения этого элемента (карбиды, оксид углерода и карбонилы металлов, диоксид углерода и карбонаты, сероуглерод и циановая кислота, синильная кислота и роданистоводородная кислота, а также их соли) рассматриваются и в рамках общей и неорганической химии.

В то же время соединения углерода не составляют совершенно обособленной совокупности. Свойственная им специфика имеет более общую базу, чем обязательное наличие в их составе определенного элемента (углерода). Сводится эта специфика к *ковалентности химических связей* между атомами в углеродных соединениях (по своей способности к образованию ковалентных связей углерод действительно уникален). Соответственно органическую химию можно трактовать как совершенную модель более общей *ковалентной химии*. В таком понимании она составляет неотъемлемую часть общей химии.

Имеются также веские практические основания для выделения химии углерода в особую научную дисциплину. Дело в том, что количество изученных соединений углерода намного превышает общее количество соединений, известных для всех остальных элементов, взятых вместе. Что же касается количества потенциально возможных органических соединений, то оно бес-

конечно. Это придает особую важность проблемам классификации и номенклатуры соединений углерода.

И все же главное содержание органической химии как самостоятельной науки сводится не только к вопросам классификации и номенклатуры, сколь бы существенны они ни были. Оно заключено в представлениях о *химическом, пространственном и электронном* строении молекул и о закономерностях, связывающих молекулярное строение органических соединений со всеми их физическими и химическими свойствами.

Эти представления возникли в ходе более чем векового развития учения о строении и свойствах соединений углерода, благодаря чему сформировался самостоятельный понятийный аппарат, сложилось восприятие органической химии как обширной области всеобщего знания, позволяющее выделить ее в отдельную науку. Возможность последнего также обусловлена мощно развитой на сегодняшний день теоретической фундаментальной базой, включающей как элементарные понятия, основывающиеся на общих терминах химии, так и специальные, необходимые только для описания органических веществ, а также законы и механизмы химических реакций и безграничный экспериментальный материал. Но необходимо помнить, что органическая химия как самостоятельная область фундаментального знания не возникла сразу и ниоткуда, она имеет свою собственную историю борьбы взглядов ученых, посвятивших свои силы изучению органических соединений, в результате чего и возникли основ-

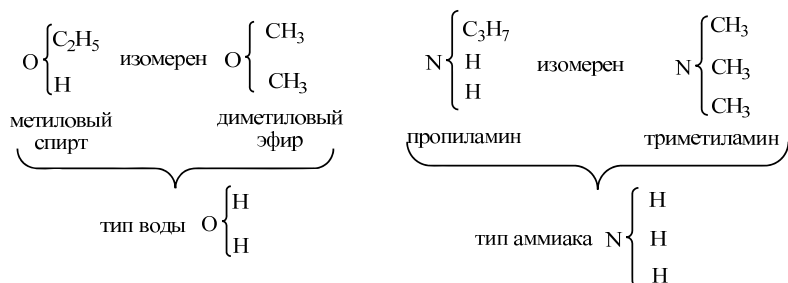
ные понятия органической химии, на которых основывается эта наука. В развитии данной области знания можно различить несколько периодов спокойной эволюции взглядов, отделенных друг от друга этапами существенной ломки фундаментальных представлений о соединениях углерода.

Первый такой этап длился с середины XVII в. до 60-х гг. XIX столетия. За это время были заложены основы органического анализа и синтеза и появились первые теоретические объяснения наблюдаемого многообразия соединений углерода. Было установлено, что индивидуальность многих органических соединений определяется не только числом и природой атомов, входящих в состав соответствующих молекул. Такое явление не находило себе объяснения в рамках стехиометрических брутто-формул, поэтому последние были дополнены положениями, так или иначе основанными на идее о существовании какой-то внутренней упорядоченности атомов, объединенных в одну молекулу. Эти положения воплотились в *теории радикалов*, которая позже эволюционировала в *теорию типов*.

Согласно теории радикалов в молекулах органических соединений роль атомов могут играть их сочетания – *радикалы* (например, CH_3 , C_2H_5), которым приписывалось свойство переходить в результате химических реакций в неизменном виде из одних молекул в другие.

В теории типов понятие радикалов сохранилось, но при этом было введено понятие замещения радикалами атомов водорода в

молекулах неорганических гидридов (H_2O , NH_3 , H_2S) и метана, что позволило классифицировать различные соединения по типам воды, аммиака, метана и т. д. и объяснить некоторые случаи изомерии.



Однако в соответствии с теорией типов одному и тому же соединению могли соответствовать несколько формул, привлекаемых для объяснения различных химических превращений этого соединения, т. е. данная теория была еще далека от подлинной научной основы, позволяющей классифицировать органические соединения, не говоря уже о предсказании их свойств.

Первый этап ломки фундаментальных представлений о специфике соединений углерода связан с именем А. М. Бутлерова – создателя теории химического строения молекул. Введение понятия *химического строения* как определенной последовательности дискретных связей между атомами, объединенными в данную молекулу, оказалось исключительно плодотворным и предопределило на многие годы дальнейшее развитие органической химии. Дополненный *стереохимическими* представлениями (Вант-Гофф, Ле-Бель) классический вариант теории строения

стал фактически учением о геометрии молекул и об определяющем значении этой геометрии для понимания химических и физических свойств органических соединений.

Бурное развитие органической химии в рамках усовершенствования и все более широкого приложения классической теории строения продолжалось до начала 30-х гг. XX столетия, когда произошла вторичная ломка фундаментальных основ этой науки.

Необходимость столь революционного шага диктовалась несостоятельностью концепции о целочисленности дискретных ковалентных связей, а его возможность определялась проникновением в химию сначала электронных, а затем и квантово-механических представлений. В результате возникли *электронная и квантово-механическая* теории строения молекул, что дало возможность перешагнуть за рамки целочисленной дискретности классических структурных представлений. Благодаря этому был достигнут значительный прогресс в понимании сущности зависимости физико-химических свойств органических соединений от их строения.

В области экспериментальной химии новый период развития, начавшийся в 1930-е гг., характеризовался ускоренными темпами внедрения физико-химических и физических методов исследования вещества. Большое внимание стало уделяться количественной характеристике химических и физических свойств органических соединений, лавинообразно нарастало накопление

соответствующих экспериментальных данных. Изучение количественных характеристик реакционной способности веществ позволяло связывать различные химические и физические свойства органических соединений с их строением, а также с природой среды, в которой они растворены.

Широкое внедрение количественного подхода к проблемам органической химии, происходящее в настоящее время, можно рассматривать как признак наступления нового периода ее развития, завершающего процесс превращения описательной дисциплины в точную науку, обладающую вполне стройной количественной теорией и соответствующим математическим аппаратом.

Современное понятие *органическая химия* охватывает комплекс экспериментальных методов и теоретических представлений, включающий:

- выделение чистых (индивидуальных) соединений (природных веществ) из природного сырья растительного, животного и ископаемого происхождения;
- синтез и очистку соединений;
- определение структуры выделенных природных или синтетически полученных веществ;
- определение механизмов реакций и выявление связи между структурой соединения и его реакционной способностью.

Итак, существуют достаточно четкие границы, отделяющие органическую химию от общей и неорганической химии. В то

же время органическую химию невозможно полностью отдифференцировать от такой сферы, как комплексные соединения с органическими лигандами, а также от элементоорганической химии. Органическая химия вплотную соприкасается также с технической химией, поскольку многочисленные синтезы осуществляются теперь в промышленном масштабе. Биохимия, сформировавшаяся на базе достижений общей, аналитической и органической химии, тесно связывает последнюю с биологическими науками. И, наконец, ряд положений и методов физики и физической химии способствовали определению структуры органических соединений и изучению механизмов органических реакций.

Раздел А

Понятия, характеризующие строение органических веществ

1. Химическое строение молекул

К 1860-м гг. в органической химии накопился огромный фактический материал, который требовал объяснения. На фоне непрерывного пополнения этой области науки опытными данными особенно остро проявлялась недостаточность ее теоретических представлений. Теория отставала от практики, что болезненно отражалось на лабораторных экспериментах: химики работали в значительной мере наугад, вслепую, зачастую не понимая природы синтезированных ими веществ и сути реакций, которые приводили к их образованию. Так, например, англичанин У. Г. Перкин (старший) (1838–1907), синтезировавший в 1856 г. краситель мовеин окислением нечистого анилина, совершенно не представлял себе механизма открытой им реакции; к тому же он вовсе не ставил перед собой задачу синтеза мовеина, а пытался получить хинин. Оставалась загадочной и причина существования изомеров. Органическая химия, по меткому определению Ф. Вёлера, напоминала джунгли, из которых нельзя выбраться и в которые страшно вступить.

Насущные задачи органической химии требовали разрешения основного вопроса: что представляют собой молекулы? Являются ли они беспорядочным нагромождением атомов, удерживаемых вместе, или имеют определенную структуру?

живаемых силами притяжения, или же это частицы с определенным строением, которое можно установить, исследуя свойства вещества. Новая эпоха в органической химии наступила с появлением теории химического строения.

1.1. Теория химического строения А. М. Бутлерова

Теория химического строения возникла не на пустом месте. Предпосылками для ее создания явились учение о валентности, разработка понятия химической (межатомной) связи, установление правильных взглядов на атомы, молекулы, атомные и молекулярные веса. Следствием этого стало устранение из химии всех формул, в которых знаки элементов отвечали эквивалентам. Этот процесс нашел свое завершение на Международном конгрессе химиков в 1860 г.

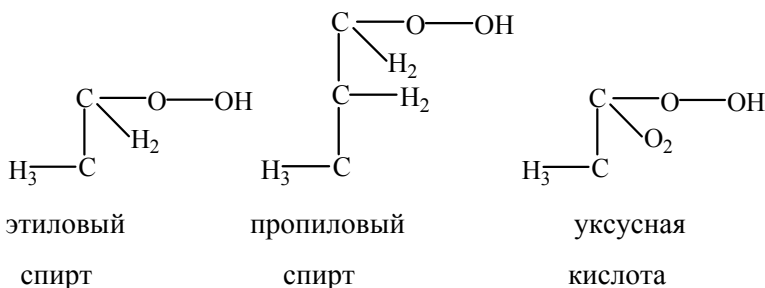
Главная роль в создании и обосновании теории химического строения принадлежит русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову (1828–1886), хотя кроме него элементы этой теории разрабатывали А. Купер (1831–1892) в Англии и А. Кекуле (1829–1896) в Германии.

В 1858 г. Купер опубликовал статью «О новой химической теории», где говорилось, что все особенности органических веществ могут быть объяснены исходя из связи и валентности атомов.

Купер писал: «С моей точки зрения этих двух свойств достаточно для объяснения всего того, что характерно для органи-

ческой химии: именно это я докажу ниже... В молекуле, состоящей из трех, четырех, пяти и т. д. атомов углерода и эквивалентного количества водорода, кислорода и др., последние могут быть заменены другими элементами, в то время как углерод образует взаимно связанный узел. Это означает, что один углерод связан с другим углеродом. Такое свойство придает углероду, так сказать, своеобразную физиономию и дает возможность понять непонятный до этого факт наложения атомов углерода в органических соединениях»¹.

Придя, таким образом, к важному выводу о существовании цепи углеродных атомов, Купер предложил ряд формул, отображающих, как он полагал, картину строения органических соединений. В качестве примера его формул можно привести следующие:

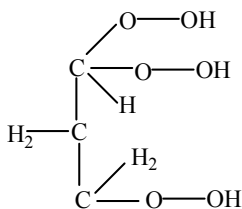


Данные формулы, считающиеся первыми конституционными формулами, свидетельствуют, что Куперу удалось удивительно правильно передать строение указанных соединений.

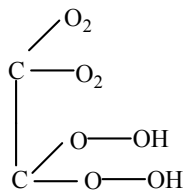
¹ Цит. по: Быков Г. В. А. М. Бутлеров – основоположник теории строения органических соединений. М. : Просвещение, 1978. С. 60.

Достаточно точные формулы строения он привел и для некоторых более сложных и в то время мало исследованных соединений.

Однако все формулы английского ученого были лишены опытного обоснования. Купер совершенно не ставил вопроса о возможности их экспериментальной проверки. Его формулы строения углеродных соединений основывались на формальной интерпретации понятий валентности и связи атомов, а отчасти даже на интуиции. Естественно, что при таком подходе избежать ошибок невозможно. Так, например, формулы глицерина и щавелевой кислоты у Купера неверны:



глицерин



щавелевая кислота

Из вышеизложенного следует, что взгляды Купера, развитые им в его талантливой и интересной работе, не носили характера строгой теории.

Большой вклад в создание структурной теории внес знаменитый немецкий химик Кекуле. Он установил четырехвалентность углерода, ввел в типы соединений тип метана, предложил формулу бензола и, что особенно важно, правильно сформули-

ровал одну из основных задач органической химии того времени.

В статье «О конституции и превращениях химических соединений и о химической природе углерода», опубликованной в 1858 г., Кекуле заявлял: «Я считаю, что в настоящее время главной задачей химии не является обнаружение атомных групп, которые, вследствие некоторых своих свойств, могут быть рассматриваемы как радикалы, и причисление соединений к некоторым типам, которые едва ли при этом имеют иное значение, кроме как образца формулы. Напротив, я полагаю, что необходимо распространить размышление и на строение самих радикалов; из природы элементов должна быть выведена как природа радикалов, так и их соединений»². Исходным пунктом для этого Кекуле считал валентность, а в отношении органических соединений – прежде всего природу углерода. Кекуле высказал также ряд других верных мыслей о связи атомов, выражая ее графическими формулами. Однако своим формулам Кекуле не придавал значения формул строения, он стремился выразить ими только реакционную способность. Так, он писал: «Рациональные формулы имеют своей целью дать определенное представление о химической природе соединения, следовательно, о его метаморфозах и отношениях, в которых оно находится к другим телам... При этом, естественно, необходимо иметь в виду, что рацио-

² Цит. по: Указ. соч. С. 65.

нальные формулы – это лишь формулы превращений, а не конституционные формулы, что они являются лишь средством выражения для метаморфоз тел и результатов сравнения различных веществ между собою; что они ни в коем случае не должны выражать конституцию, т. е. расположение атомов в соответствующем соединении»³.

Установление истинного строения молекул Кекуле также считал задачей химии, но, по его мнению, это может быть достигнуто не путем изучения химических превращений, а только сравнительным исследованием физических свойств соединений.

Как и другие сторонники теории типов, Кекуле изображал вещество несколькими типическими формулами. Для того, например, чтобы передать известные тогда химические свойства уксусной кислоты, он предлагал изображать ее восемью формулами. Таким образом, ученый так и не смог полностью освободиться от представлений теории типов, хотя его взгляды были близки к новым структурным воззрениям, и он внес существенный вклад в развитие теории.

Основные положения теории химического строения образуют стройную логическую систему, вне которой немыслима работа современного химика-органика.

Положения эти таковы:

³ Цит. по: Указ. соч. С. 66.

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом попарно химическими связями в соответствии с их валентностью.

2. В молекулах существует определенный порядок (или последовательность) распределения связей между атомами, т. е. они обладают определенным химическим строением.

3. Свойства химических соединений зависят от химического строения их молекул. Из данного положения следует ряд выводов:

а) изучая свойства веществ, можно составить представление об их химическом строении, а зная химическое строение даже еще не полученных веществ, можно предсказать, какими свойствами они будут обладать;

б) причиной изомерии является различие в химическом строении веществ, имеющих одинаковый состав;

в) формулы химического строения дают представление о свойствах соединений.

4. Атомы в молекулах влияют друг на друга, и это влияние не одинаково сказывается на свойствах атомов одних тех же элементов, если химическое строение молекул различно.

Рассмотрим теперь каждое из этих положений подробнее.

1.2. Понятие химического строения

Вводя понятие химического строения, Бутлеров писал: «Исходя от мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и дей-

ствует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (под химической силой во времена Бутлерова понималась валентность. – *Авт.*), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг друга, соединятся в химическую частицу (молекулу. – *Авт.*)»⁴.

Основное значение предложенного Бутлеровым понятия химического строения заключается в том, что в нем удачно обобщены достижения теоретической химии, выраженные в понятиях атома, молекулы, химической связи, валентности, и оно явилось опорным элементом теории химического строения. Кроме того, введение понятия химического строения впервые создало реальную возможность для изучения зависимости свойств веществ от строения их молекул.

1.3. Зависимость свойств веществ от их химического строения

До появления теории химического строения большинство химиков считало, что лишь состав и пространственное расположение атомов в молекулах определяют химические свойства органических соединений. После многих попыток дать заключение о пространственном расположении атомов в молекулах на осно-

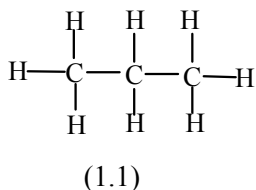
⁴ Цит. по: Указ. соч. С. 71.

вании химических свойств веществ ученые пришли к убеждению, что нужно пользоваться физическими методами исследования. Эти методы, однако, были еще недостаточно развиты для достижения этой цели. Создался тупик, из которого химики видели единственный выход: полностью отказаться от предположений о строении молекул, изучать только реакционную способность органических соединений и писать формулы, показывающие лишь направления, по которым данные соединения расщепляются при химических реакциях. Отказ от попыток вскрыть внутренние механизмы, определяющие свойства вещества, привел к тому, что накапливающийся фактический материал не стал обобщаться теоретически, и это затормозило развитие органической химии. Но если нельзя было в те времена изучать зависимость свойств веществ от пространственного строения молекул, то, как показал Бутлеров, были основания рассчитывать на успех при изучении зависимости свойств веществ от химического строения.

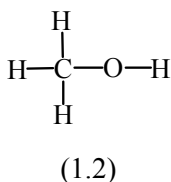
Отсюда очевиден революционный характер высказанного Бутлеровым в 1861 г. положения о том, что «химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением»⁵. Иными словами, *химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением.*

⁵ Цит. по: Указ. соч. С. 72.

Химическое строение простейших соединений выводится уже из их состава и валентности входящих в них элементов. Так, согласно формуле пропана – C_3H_8 мы, зная валентность углерода и водорода и учитывая способность атомов первого элемента к цепеобразному соединению друг с другом, придем только к одной формуле химического строения (1.1):



То же самое можно сказать о метиловом спирте, поскольку распределение связей между одним атомом углерода, одним атомом кислорода и четырьмя атомами водорода, отвечающее нормальной валентности этих элементов, может быть только одним (1.2):

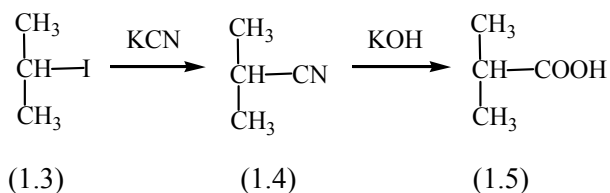


В более сложных случаях для суждения о химическом строении веществ требуется прибегать к изучению химических реакций.

Заслуга Бутлерова и состоит в том, что он увидел этот путь, призвал химиков идти по нему и сам первый показал пример плодотворного применения новых взглядов. «Возможность су-

дить о химическом строении достаточно доказывается настоящим состоянием наших знаний»⁶, – говорил он в своем докладе 1861 г., подчеркивая при этом, что *все* реакции, проводимые химиками, могут быть использованы для установления химического строения веществ.

Наиболее полное представление о химическом строении веществ, по мнению Бутлерова, дает *реакция их образования*, особенно в тех случаях, когда можно следить за ходом постепенного усложнения молекул. Так, например, совершенно очевидно химическое строение кислоты, полученной В. В. Марковниковым (1837–1904) при взаимодействии цианистого калия со вторичным йодистым пропилом (1.3) и последующей обработке полученного нитрила (1.4) щелочью (1.5):



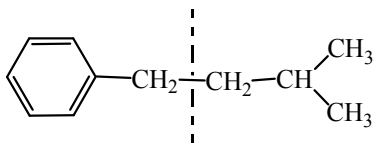
Эта кислота, в отличие от кислоты с неразветвленной углеродной цепью, была названа *изомасляной*.

Наряду с синтетическими реакциями Бутлеров предлагал для установления химического строения пользоваться реакциями расщепления и реакциями двойного разложения.

⁶ Цит. по: Указ. соч. С.73.

В реакциях двойного, или обменного, разложения путем простого обмена ионами или радикалами из одной пары веществ образуется другая пара. В приведенном выше примере строение промежуточного соединения – нитрила изомасляной кислоты (1.4) – как раз и устанавливается с помощью правила протекания реакций двойного разложения.

Применение реакций расщепления для определения строения исходного соединения можно пояснить на примере выяснения строения алкилбензолов по методу А. Н. Попова (1840–1881). В сотрудничестве с Э. Цинке (1843–1928) он провел окисление хромовой смесью алкилбензола. Как обнаружили Попов и Цинке, расщепление (показано пунктиром) происходит так, что образуются бензойная кислота и продукт окисления отщепляющегося радикала – изомасляная кислота. Природу этой кислоты установить было легко, а тем самым и сделать вывод, что строение первоначального продукта отвечает строению изоамилбензола (1.6).



(1.6)

Говоря о возможности изучать химическое строение веществ с помощью химических реакций, Бутлеров подразумевал, что остатки, на которые распадаются при этом молекулы, сохра-

няют свое строение, и почти не входил в подробности относительно этого эффекта, известного в химической литературе под названием *принципа наименьшего изменения строения при химических реакциях*. Очевидно, он считал его само собой разумеющимся развитием понятия о радикале как о составной части ряда соединений. Для суждения о химическом строении по реакции расщепления, по мнению Бутлерова, необходимо принять, что происшедшие из исследуемого соединения «простейшие вещества, или остатки (радикалы. — *Авт.*) их, находились готовыми в разложившейся частице, т. е. принять, что способ взаимодействия элементарных паев (атомов. — *Авт.*), входящих в эти простейшие тела, остался и после их выделения тот же, каков был внутри сложной частицы»⁷.

Обычно для определения химического строения вещества достаточно лишь немногих реакций из тех, к которым оно способно. Все остальные химические свойства данного вещества можно установить исходя из его химического строения. Кроме того, зная, с какими особенностями в строении молекул связаны определенные реакции, можно предвидеть свойства еще не полученных веществ. Совершенно очевидно отсюда все значение учения о зависимости свойств веществ от химического строения их молекул для экспериментальной органической химии; вместе

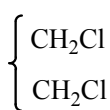
⁷ Цит. по: Указ. соч. С. 74.

с тем это учение послужило исходным пунктом для дальнейшего развития и самой теории химического строения.

1.4. Изомерия в теории А. М. Бутлерова

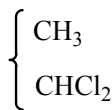
Химикам давно были известны вещества, обладающие одинаковым составом, но различными свойствами. Такие вещества получили название *изомеров* (греч. *isos* – равный, одинаковый, и *meros* – доля, часть). Для того чтобы понять их природу, ученым понадобилось более 30 лет. Только Бутлерову удалось впервые объяснить причины существования изомеров. Согласно его теории химические свойства веществ определяются их составом и строением. Различие в свойствах органических соединений, имеющих одинаковый состав, обуславливается различием в их химическом строении. Таково гениально простое решение проблемы изомерии, намеченное Бутлеровым в 1862 г. и развитое в статье «О различных объяснениях некоторых случаев изомерии» (1863 г.).

До Бутлерова причины изомерии оставались загадочными даже в таких простых случаях, как изомерия хлористого этилена (1.7) и хлористого этилидена (1.8). Формулы, данные Бутлеровым для этих соединений, вскрыли причину их изомерии:



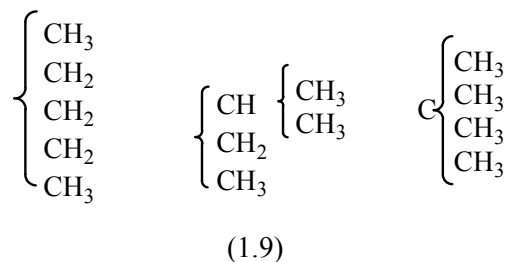
(1.7)

и



(1.8)

На основе работ Бутлерова стал возможен систематический и исчерпывающий вывод структурных формул органических соединений, соответствующих эмпирической формуле. Схема таких выводов, основанная на понятиях химического строения молекул и валентности элементов, была дана Бутлеровым в 1864 г. Применяя эту схему, он пришел к заключению о существовании трех изомерных пентанов (1.9) (Бутлеров употреблял формулы химического строения, в которых фигурные скобки соответствуют черточкам современных формул):



Вывод формул теоретически возможных изомеров помог определить строение многих уже известных соединений, а в ряде случаев выявить тождество веществ, считавшихся ранее различными; он облегчил планомерный синтез органических соединений и, что особенно важно, позволил обнаружить факты, противоречащие теории и приведшие к ее дальнейшему развитию.

1.5. Взаимное влияние атомов в молекулах

В изомерах особенно наглядно проявляется зависимость химических свойств молекул от их химического строения. Возникает вопрос: почему изменяются химические свойства изомеров при изменении их строения, если состав этих веществ одинаков? И на этот вопрос впервые дал ответ Бутлеров. Свободные атомы, из которых построены молекулы изомеров, конечно, одинаковы, но под влиянием других атомов (влиянием, зависящим от химического строения молекул) они способны изменять свое «химическое значение», т. е. по-разному вести себя в химических реакциях.

В разработке учения о взаимном влиянии атомов большую помощь оказал Бутлерову его ученик В. В. Марковников: он высказал интересные соображения о сущности этого явления, и из его рассуждений вытекает, что индивидуальные особенности химических связей в молекулах обусловлены взаимовлиянием атомов.

Химическое значение атомов какого-либо элемента может изменяться в зависимости от того, с каким другим элементом этот элемент связан непосредственно. Так, например, если сравнить поведение водорода в соляной кислоте с его поведением в других соединениях (HI , H_2O , NH_3 , CH_4 и т. д.), то будет видно, что все элементы, с которыми водород связан в этих молекулах, по-своему влияют на его «химическое значение». Аналогично этому хлор, соединенный с углеродом в CCl_4 , трудно вступает в обменные разложения, а хлор, соединенный с водородом в HCl ,

напротив, вступает в обмен очень легко. Исходя из этого нетрудно сделать вывод о взаимовлиянии находящихся в молекуле атомов.

Атомы взаимно влияют друг на друга не только в тех случаях, когда они связаны непосредственно, но и через другие атомы, поскольку взаимодействие может происходить, постепенно ослабевая, вдоль линии связей между атомами. Бутлеров в качестве примера приводит хлорокись углерода (COCl_2): «Здесь О соединен с С, как в CO_2 , и Cl_2 соединен с тем же С; но хлор этот, благодаря влиянию О, гораздо легче вступает в обмен, чем хлор соединений, заключающих, кроме него, только С и водород»⁸. Марковников приводит пример передачи влияния через несколько углеродных атомов. Он пишет, что в «хлористом амиле $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ хлор действует сильнее всего на первый с ним непосредственно соединенный атом углерода и два принадлежащих последнему атому водорода и слабее всего на последний член, метил, с которым он связан через четыре атома углерода»⁹.

В середине 60-х гг. XIX столетия Марковников приступил к систематическому собиранию экспериментального материала, относящегося к зависимости «химического значения» атомов от химического строения молекул, в состав которых они входят. Результатом его работы явилось открытие закономерностей, ка-

⁸ Цит. по: Указ. соч. С.78.

⁹ Цит. по: Указ. соч. С. 96.

сающихся направления некоторых реакций замещения, присоединения и отщепления. Эти закономерности получили название «правил Марковникова». Наиболее широкой известностью пользуется правило, согласно которому при низкой температуре элементы галогеноводородной кислоты присоединяются к непредельным углеводородам так, что галоген связывается с менее гидrogenизированным, а водород – с более гидrogenизированным атомом углерода. Данное правило является прекрасным руководством для экспериментальных и практических работ в области препаративной органической химии. Согласно другому правилу в спиртах (или галогенопроизводных) элементы воды (или галогеноводородных кислот) отщепляются всегда от разных, и притом соседних атомов углерода. Последнее замечание имело теоретическое значение, поскольку оказало существенную поддержку гипотезе кратных связей в тот момент, когда она оспаривалась многими химиками.

Марковников впервые показал, что перегруппировки и реакции изомеризации также вызываются взаимным влиянием атомов в перегруппировывающихся и изомеризующихся соединениях. В этой области, в свою очередь, были открыты многие закономерности. Так, в 1877 г. А. П. Эльтеков (1846–1894) пришел к выводу, что виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ и его гомологи не способны существовать в свободном состоянии, так как спирт изомеризуется в уксусный альдегид $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, а гомологи его – в кетоны. Таким образом, определенные особенности химиче-

ского строения веществ (в рассмотренном примере это наличие в молекулах группы $>\text{C}=\text{C}-\text{OH}$) приводят к перегруппировкам последних в другие, более устойчивые соединения.

Дальнейшие успехи в развитии учения о взаимном влиянии атомов в молекулах были достигнуты уже на основе электронных представлений (см. раздел Б).

1.6. Формулы химического строения

В докладе «О химическом строении веществ» (1861 г.) Бутлеров высказал мысль о формулах химического строения, которая полностью сохраняет свое значение и в настоящее время. Он полагал, что для каждого соединения возможна лишь одна рациональная формула химического строения, и когда станут известны общие законы зависимости химических свойств соединений от их химического строения, подобная формула явится выражением всех этих свойств. Отсюда проистекает глубочайший смысл формул химического строения: они не только схематически показывают распределение связей в молекуле, позволяя, словно по чертежу или модели, строить нужное вещество, но еще и говорят о химическом значении каждого атома в молекуле, о химических свойствах молекулы в целом. Формулы химического строения позволяют чрезвычайно удачно, кратко, наглядно выразить самое главное из того, что мы знаем о молекулах, – их строение и их реакционную способность, являющуюся функцией строения.

1.7. Структурные формулы

Обозначив каждую единицу валентности черточкой можно получить атомные модели, которые при их соответствующей комбинации приводят к молекулярным моделям. Последние называются *структурными формулами*. Структурные формулы выражают химическое строение, т. е. последовательность связи атомов в молекуле, но не отражают ее пространственного строения.

Атомные модели для тех состояний элементов (валентных состояний), которые чаще всего встречаются в практике органической химии, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Важнейшие классические атомные модели

Элементы	Модели валентных состояний
Водород	—H
Углерод	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ -C= \\ \end{array} \quad -C \equiv C= \quad \begin{array}{c} \\ -C^{\ominus} \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ -C^{\oplus} \\ \end{array}$
Азот	$\begin{array}{c} \\ -N^{\oplus} \\ \end{array} \quad -N= N \equiv \begin{array}{c} \oplus \\ =N= \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ -N^{\ominus} \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ -N^{\oplus} \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \oplus \\ -N \equiv \end{array}$
Кислород	$-O-O= \quad \begin{array}{c} \oplus \\ -O- \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \oplus \\ =O- \end{array} \quad -O^{\ominus}$
Галогены	—F —Cl —Br —I
Кремний	$\begin{array}{c} \\ -Si- \\ \end{array}$

Фосфор	$\begin{array}{c} \\ -P- \\ \end{array} = P - \begin{array}{c} \diagup \\ -P- \\ \end{array} - \begin{array}{c} \\ -P= \\ \end{array} - \begin{array}{c} \\ -P^{\oplus}- \\ \end{array}$
Сера	$-S- \begin{array}{c} \\ -S= \\ \end{array} - \begin{array}{c} \\ -S- \\ \end{array} - \begin{array}{c} \\ -S^{\oplus}- \\ \end{array} - S^{\ominus}$
Металлы	$-Mg- -Zn- -Hg- -Na- -K$

Из атомных моделей можно составить всевозможные структурные формулы, соединяя попарно обозначающие валентность черточки, исходящие от символов двух разных атомов. При этом не должно оставаться свободных валентностей.

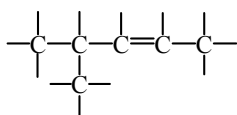
Чтобы получаемые путем такой комбинации структурные формулы соответствовали реально существующим соединениям, необходимо придерживаться еще некоторых дополнительных правил.

Во-первых, если составленная структурная формула обладает суммарной зарядностью (под последней понимается алгебраическая сумма зарядов на атомах), отличной от нуля, необходимо добавить противоион (или несколько противоионов) соответствующей зарядности. В качестве таких противоионов могут выступать как известные неорганические (Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и т. д.), так и органические ионы, составленные из рассматриваемых атомных моделей.

Во-вторых, существуют ограничения при комбинировании символов одного и того же элемента в цепочки. Сколь угодно большой может быть только длина цепочек из атомов углерода.

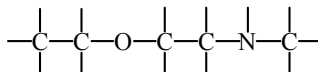
Для азота предельная длина цепочек составляет не более четырех атомов, для кислорода и серы – не более двух атомов (это относится только к практике органической химии). Длина цепочек из атомов кремния может достигать до шести звеньев, но для обычной кремнийорганической химии такие цепочки малосущественны. Также невелико значение цепочек, образованных из атомов фосфора.

Основу любого органического соединения составляет его углеродный скелет. Он может быть либо целостным (1.10), либо состоять из нескольких изолированных друг от друга частей, связанных посредством атомов других элементов (гетероатомов) (1.11):



(1.10)

целостный углеродный
скелет

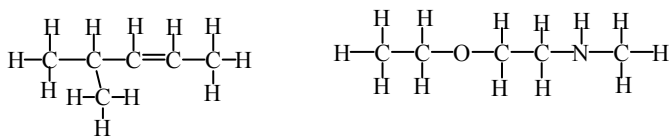


(1.11)

углеродный скелет,
состоящий из изоли-
рованных фрагментов

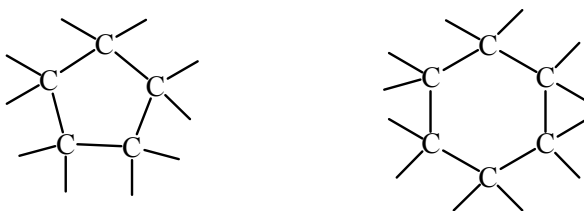
Все углеродные атомы скелета должны быть четырехвалентны (за исключением редких случаев, когда встречается так называемый двухвалентный углерод). Валентности, не использованные при составлении углеродного скелета, необходимо «насытить» за счет валентностей других атомов так, чтобы не

оставалось свободных валентностей. Это проще всего сделать, добавляя соответствующее число атомов водорода (1.12).



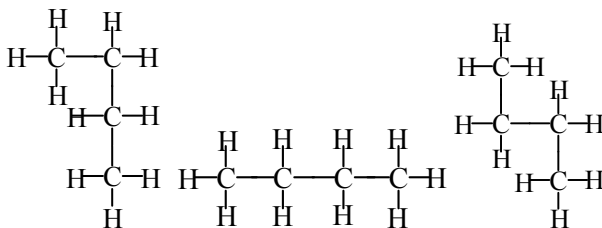
(1.12)

Концы углеродного скелета могут оставаться либо свободными, либо связанными друг с другом или непосредственно, или через атом (атомы) какого-либо другого элемента так, что возникает циклическое образование (1.13).



(1.13)

Одна и та же последовательность связей или атомов может быть изображена по-разному. Например, строение бутана можно обозначить следующими способами (1.14):

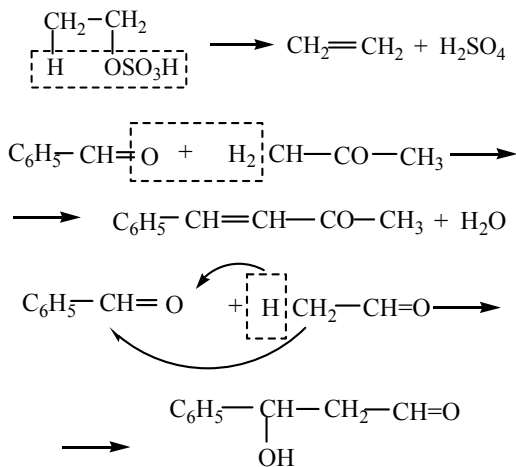


(1.14)

Изучающий органическую химию должен приучить себя с самого начала к аккуратному написанию формул, к правильному расположению ее частей и всей схемы реакции в целом.

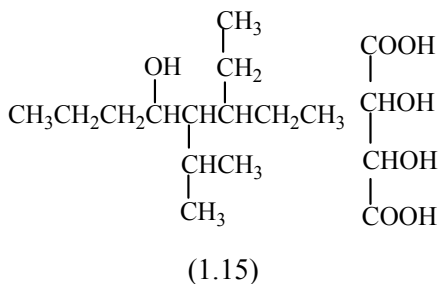
Функциональную группу, участвующую в превращениях, обычно помещают справа, основную часть молекулы – слева. Так, например, формулы $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ более удобны, чем $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ и $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

В тех случаях, когда требуется показать отщепление определенных групп или вхождение в реакцию определенного атома, соответствующие группы или атомы в формуле весьма часто выделяют и располагают особым образом. Например:

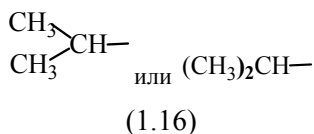


На начальном этапе изучения органической химии рекомендуется все группы в формулах соединять черточками. В дальнейшем можно в горизонтальных рядах черточки не использо-

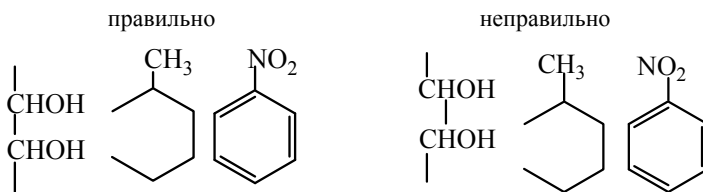
вать, но в разветвлениях от горизонтального ряда (вверх и вниз) они всегда сохраняются (1.15):



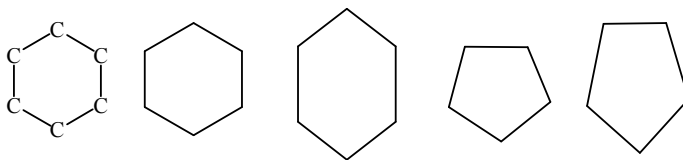
Концевой изопропильный радикал удобно изображать «вилочкой» или же располагать всю группу в одной строке (1.16):



Вертикальные линии должны соединять в формулах именно те атомы, которые непосредственно связаны между собой:



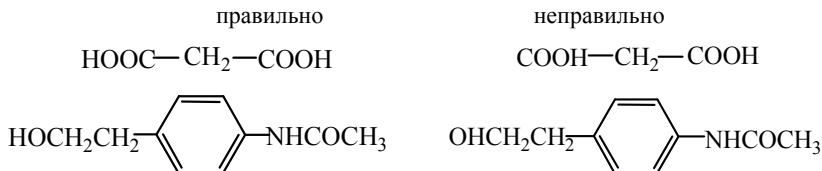
Для обозначения шестичленных и пятичленных циклических систем рекомендуется форма соответствующего правильного или слегка вытянутого многоугольника (1.17).



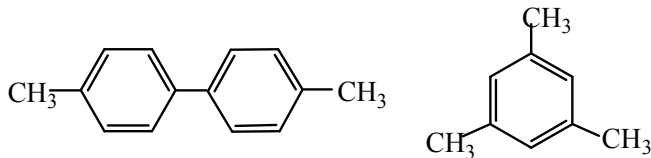
(1.17)

При написании формулы надо, как правило, соединять отдельные атомы и группы в порядке их связи в молекуле.

Когда функциональные группы $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NO}_2$ и т. д. находятся в левой части формулы, следует обозначать их в обратном порядке ($\text{HOOC}-$, $\text{CH}_3\text{OOC}-$, $\text{HO}_3\text{S}-$, $\text{HO}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{O}_2\text{N}-$), чтобы показать, при помощи каких именно атомов группы связаны с углеродным скелетом молекулы:

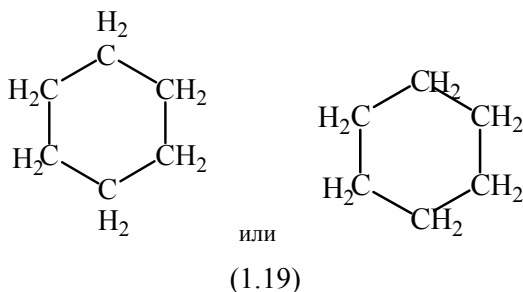


От указанного правила отступают лишь в особых случаях. Так, например, группы CH_3 , C_2H_5 и другие алкилы принято писать в формуле слева в том же виде, что и справа (1.18):

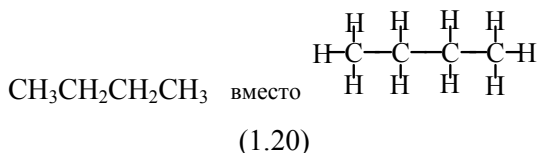


(1.18)

Группу $-\text{CH}_2-$, входящую в цикл в левой стороне формулы, рекомендуется писать в обратном порядке: $\text{H}_2\text{C}<$ (1.19):

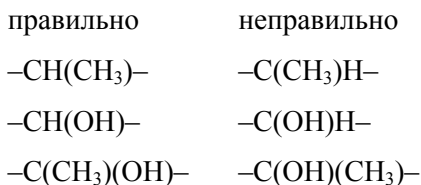


Обычно структурные формулы записывают более схематично с использованием различных упрощений (1.20):



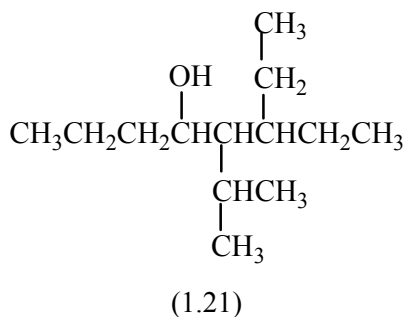
Весьма важным видом упрощения структурных формул является их расположение в одной строке. Замещающие радикалы и функциональные группы указываются в скобках.

После C-атомов помещают H-атомы, затем алкилы и, наконец, другие группы:



Аналогично альдегидную группу следует обозначать в сокращенном виде $-\text{CHO}$, но не $-\text{CON}$.

Например, формула 3-этил-4-изопропилоктанола-5 может быть записана либо так, как указано в (1.21):



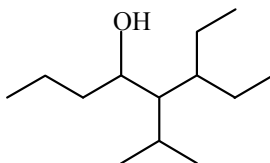
либо в строку – с обозначением химической связи:



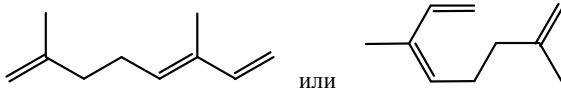
или без ее обозначения:



Очень часто в сокращенных формулах не обозначают все углеродные и водородные атомы. Связи С–С заменяют линиями, причем подразумевают, что атомы углерода располагаются в точках соединения линий и на их концах (1.22). Часто используется полумолекулярное расположение атомов в формуле (1.23).



(1.22)

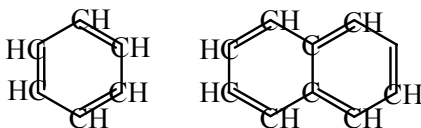


оцимен $C_{10}H_{16}$

(1.23)

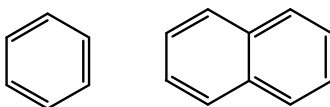
Упрощенные изображения структурных формул рекомендуется применять только после полного овладения умением читать и писать формулы.

Вместо громоздких формул бензольного ядра и конденсированных систем, перегруженных знаками (1.24),



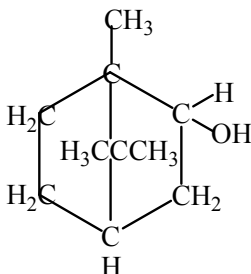
(1.24)

в настоящее время пользуются, как правило, упрощенными схемами (1.25):

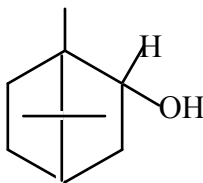


(1.25)

Упрощенные формулы часто применяют в химии терпенов. Например, строение борнеола вместо полной формулы



может быть представлено так (1.26):



(1.26)

Для обозначения часто встречающихся групп принято использовать сокращения. Их применение весьма полезно при составлении конспектов, записей на лекциях. Общепринятыми сокращенными обозначениями являются R или Alk для алкила и Ar для арила.

Из других сокращенных обозначений наиболее употребительны следующие: Me – метил CH_3 ; Et – этил C_2H_5 (эти обозначения особенно удобны при написании алкиламиногрупп: $-\text{NMe}_2$, $-\text{NEt}_2$; Ac – ацетил CH_3CO).

Для обозначения бензольного ядра, групп C_6H_5- , $-\text{C}_6\text{H}_4-$ предложено сокращение Ph. Например, PhNO_2 вместо $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Структурные формулы, построенные из классических атомных моделей, содержат информацию о последовательности в конкретной молекуле атомов, соединенных ковалентными связями, и о кратности этих связей. Следовательно, каждому индивидуальному органическому соединению соответствует полностью специфическая структурная формула.

Любые более современные способы изображения строения молекул так или иначе сводятся к дополнению классических формул новыми символами или к использованию нескольких классических формул для отражения строения одного и того же соединения, т. е. и в современной органической химии классические структурные формулы остаются фундаментальным средством изображения строения молекул.

2. Классификация органических соединений

В настоящее время известно более 20 миллионов органических соединений, и каждый день химики синтезируют все новые и новые. Компасом в этом огромном море органических соединений служит классификация.

С точки зрения систематики структура органических соединений характеризуется двумя важнейшими особенностями: строением углеродного скелета и природой, числом и положением функциональных групп.

Углеродный скелет – это последовательность связи атомов углерода друг с другом. Если использовать свободные валентности углерода углеродного скелета для образования связи с атомами водорода, получаются соединения, состоящие только из углерода и водорода, – углеводороды. Соответственно, первый тип классификации органических соединений – это *классификация углеводородов* (рис. 1).

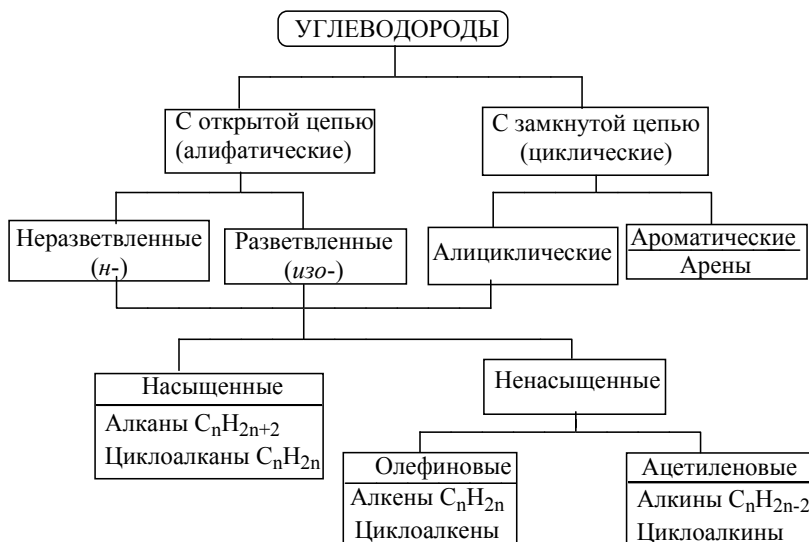


Рис. 1. Классификация углеводородов

Углеводороды подразделяются на соединения с открытой цепью углеродных атомов (алифатические, они же жирные или ациклические) и с замкнутой цепью (циклические).

Алифатические углеводороды имеют либо неразветвленный, либо разветвленный углеродный скелет.

Если все валентности углеродных атомов скелета насыщены атомами водорода, то такие углеводороды называются насыщенными (или предельными). К ним относятся алканы, в которых атомы углерода соединены простыми, ординарными связями.

Если не все валентности углеродных атомов скелета насыщены атомами водорода, то такие углеводороды называются не-

насыщенными (или непредельными). Ненасыщенными являются олефиновые (алкены, содержащие одну двойную связь) углеводороды. Если в молекуле имеются две двойные связи, это алкадиены, если в ней три двойные связи – алкатриены и т. д. К ненасыщенным относятся также ацетиленовые (алкины, содержащие одну тройную связь) углеводороды. Если в молекуле имеются две тройные связи, это алкадиины, если в ней три тройные связи это алкатриины и т. д. Возможно нахождение в молекуле одновременно одной двойной и одной тройной связи, такие углеводороды называются алкаенины и т. д.

Циклические углеводороды подразделяются на алициклические насыщенные (циклоалканы) и ненасыщенные (циклоалкены и циклоалкины). Они могут быть моно-, ди- и полициклическими. Особым типом циклических соединений являются ароматические соединения (арены), по количеству ароматических ядер они могут быть моно-, ди- и полиядерными.

Если в циклическую систему кроме углеродных атомов входят атомы других элементов – *гетероатомы* (кислород, азот, сера и т. д.), то такие соединения называются гетероциклическими. Они могут быть насыщенными, ненасыщенными и ароматическими, а также моно-, ди- и полициклическими. С точки зрения классификации органических соединений нецелесообразно выделять из гетероциклов углеродный скелет. Гетероциклические соединения следует рассматривать как отдельный класс соединений.

Второй тип классификации – это *классификация по природе, числу и положению функциональных групп*.

Функциональная группа (функция) – это одно- или многовалентный неуглеродный заместитель.

Группировки, получающиеся путем отнятия одного атома водорода от молекулы углеводорода, называются радикалами и обозначаются символом R. Соединения, в которых заместитель Y (гетероатом или функциональная группа) связан с углеводородным остатком R, являются производными углеводородов. Их общая формула, соответственно, может быть записана в виде R–Y.

Если в соответствующем соединении содержится несколько остатков R, то их число указывают в нижнем индексе при символе R (например, R₃N, R₂O); если же радикалы различны, в верхнем индексе ставят соответствующее число штрихов (например, R-O-R').

Важнейшие представители второго класса органических соединений приведены в табл. 2. Как упоминалось выше, они образованы путем замещения атома водорода в углеводородах R–H на функциональную группу, однако их можно представить и как продукты замещения атомов водорода в соответствующих неорганических соединениях на углеводородный радикал R.

Таблица 2. Неорганические и органические соединения с гетероатомом или функциональной группой

Формула неорганического соединения, HX	Формула класса, R–X
H ₂ O	R–CH ₂ –OH R ₂ CH–OH R ₃ C–OH R–O–R R–CH=O R ₂ C=O R–COOH
H ₂ S	R–CH ₂ –SH R–S–R R–CH=S R–SO ₂ H R–SO–R R–SO ₃ H R–SO ₂ –R
H ₂ O ₂	R–O–OH R–O–O–R
NH ₃ / PH ₃	R–NH ₂ R–NHOH R–NO R–NO ₂ R–PH ₂
H ₂ N–NH ₂	R–NH–NH ₂ R–NH–NH–R R–N=N–R R–N ⁺ ≡N X [–] R–N=N(O)R
HN ₃	R–N=N ⁺ =N [–]
HM	R–M

Примечание. X – атом галогена, M – атом металла.

Таким образом, исходя из галогеноводородов строят формулы *галогенпроизводных углеводородов* R–X (где X = F, Cl, Br, I). При формальном замещении атома водорода в молекуле воды на углеводородный остаток получают *спирты* или *фенолы* с функциональной гидроксильной группой –OH. Замещение обоих атомов водорода приводит к *простым эфирам* R–O–R. При

окислении первичных спиртов $R-CH_2-OH$, в которых гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода, образуются *альдегиды* $R-CH=O$.

Кетоны $R_2C=O$ являются продуктами окисления вторичных спиртов R_2CH-OH . Третичные спирты устойчивы к окислению. Окисление альдегидов приводит к *карбоновым кислотам* $R-COOH$, содержащим в качестве функциональной группы *карбоксильную группу* $-COOH$. Сернистые аналоги спиртов или фенолов, *тиолы* $R-SH$, так же, как и *сульфиды* или *тиоэфиры* $R-S-R$, являются производными сероводорода. *Сульффиновые кислоты* $R-SO_2H$ и *сульфоновые кислоты* $R-SO_3H$ представляют собой продукты окисления тиолов. Окисление сульфидов приводит к *сульфоксидам* $R-SO-R$ и далее к *сульфонам* $R-SO_2-R$.

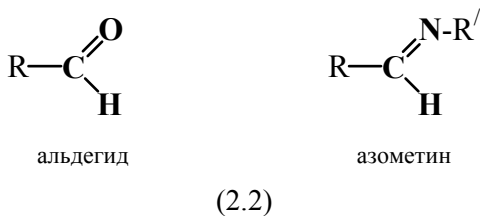
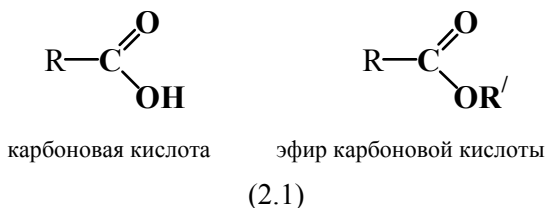
Гидропероксиды $R-O-OH$ и *пероксиды* $R-O-O-R$ являются производными пероксида водорода.

Амины $R-NH_2$ представляют собой аналоги аммиака, а *гидроксиламины* $R-NHOH$, *нитрозосоединения* $R-NO$ и *нитросоединения* $R-NO_2$ – продукты окисления аминов.

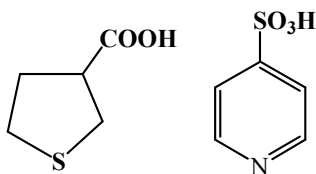
С помощью аналогичного рассуждения строятся формулы *фосфинов* $R-PH_2$, *гидразинов* $R-NH-NH_2$. Последние реально образуются, например, при восстановлении диазосоединений $R-N^+ \equiv N X^-$. Точно так же от гидразинов производят и *гидразосоединения* $R-NH-NH-R$, которые при окислении образуют *азосоединения* $R-N=N-R$, а затем *азокислосоединения* $R-N=N(O)-R$.

От азотистоводородной кислоты производят *азиды* $R-N=N^+=N^-$.
 Замещение в гидридах металлов атома водорода на углеводородный остаток R приводит к *металлоорганическим соединениям*.

В табл. 2 соединения расположены таким образом, что переход в каждой группе соединений слева направо означает последовательное окисление, а обратно, напротив, восстановление. Комбинация различных остатков R, структура которых сама по себе может неограниченно варьировать, с теми или иными функциональными группами приводит к бесконечному разнообразию органических соединений. Соединения, содержащие перечисленные выше функциональные группы, могут давать, кроме того, и так называемые *производные* этих групп. Например, *сложные эфиры* являются производными карбоновых кислот (2.1), а *азометины* – производными альдегидов (2.2):



Наконец, существуют и гетероциклические соединения с функциональными группами (2.3):



(2.3)

3. Гомология

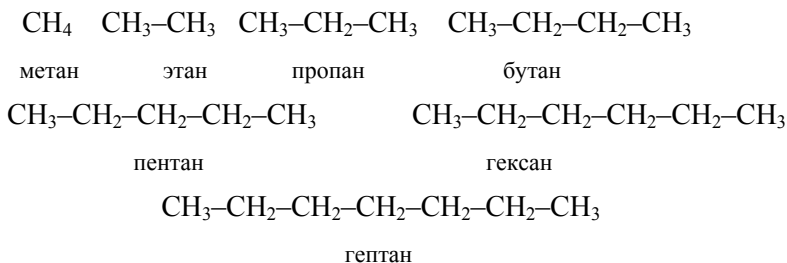
Важнейшим фактором, определяющим огромное число органических соединений, служит явление гомологии – существование группы веществ, обладающих сходным химическим строением и закономерным изменением физических свойств.

Гомологи обладают перечисленными ниже признаками.

1. Относятся к одному классу органических соединений, обладают сходным строением и имеют нормальный неразветвленный углеродный скелет. Гомологи производных углеводородов кроме последнего имеют концевое расположение функциональной группы.

2. Отличаются по составу на *гомологическую разность* (CH_2) и составляют, таким образом, *гомологический ряд*. В гомологическом ряду должно происходить закономерное изменение основных физических констант (температур плавления, кипения, плотности и т. д.).

Первым гомологическим рядом, с которым встречается студент, изучающий органическую химию, является гомологический ряд алканов:

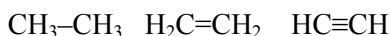


У алканов гомологической разностью, на которую отличаются два соседних члена ряда, является метиленовая группа CH_2 . В каждом последующем алкане число атомов водорода на два больше, чем удвоенное число углеродных атомов, так что можно написать общую формулу для членов этого ряда: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (другие гомологические ряды также имеют свою общую формулу). Каждая дополнительная группа CH_2 вносит довольно постоянный вклад в температуру кипения и плотности и несколько меньший вклад в температуру плавления. Это позволяет определить свойства неизвестного члена ряда, основываясь на свойствах его соседей. Например, температуры кипения гексана и гептана равны соответственно 69 и 98 °C, т. е. различие в их структуре, составляющее одну группу CH_2 , приводит к разнице в температурах кипения, равной 29 °C. Следовательно, можно ожидать, что температура кипения следующего члена ряда – октана также увеличится на 29 °C (98 + 29 °C), т. е. будет равна

127 °С; это близко к действительной температуре кипения октана, составляющей 126 °С.

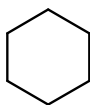
К понятию «гомологический ряд» близко примыкают понятия «изологический ряд», «генетический ряд» и «винилогический ряд».

Изологический ряд – это соединения с одинаковыми функциональными группами, но с возрастающей ненасыщенностью (изологическая разность – 2Н). Примерами изологических рядов служат формулы (3.1) и (3.2):

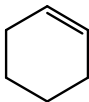


этан этилен ацетилен

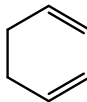
(3.1)



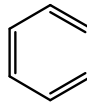
циклогексан



циклогексен



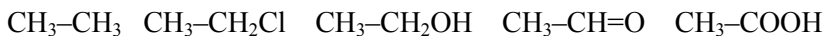
циклогексадиен-1,3



бензол

(3.2)

Генетический ряд содержит соединения с одинаковым числом атомов углерода, но с разными функциональными группами (3.3):



этан

этилхлорид

этанол

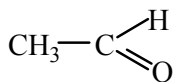
ацетальдегид

уксусная

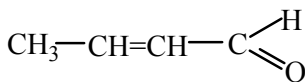
кислота

(3.3)

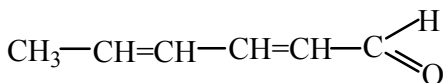
Винилогический ряд образуется винилогами – соединениями, отличающимися друг от друга группой (разностью) $-\text{CH}=\text{CH}-$ (3.4):



ацетальдегид



кротоновый альдегид



сорбиновый альдегид

(3.4)

Особенность винильной группы заключается в том, что она способна передавать по углеродной цепи электронные эффекты.

4. Изомерия

Вторым фактором, определяющим огромное число органических соединений, служит явление изомерии – существования соединений, одинаковых по качественному и количественному составу, но различающихся по строению, а отсюда – и по физическим и химическим свойствам. Такие соединения называются изомерами.

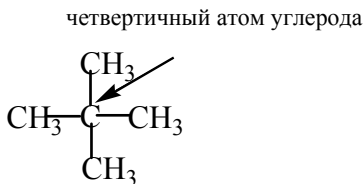
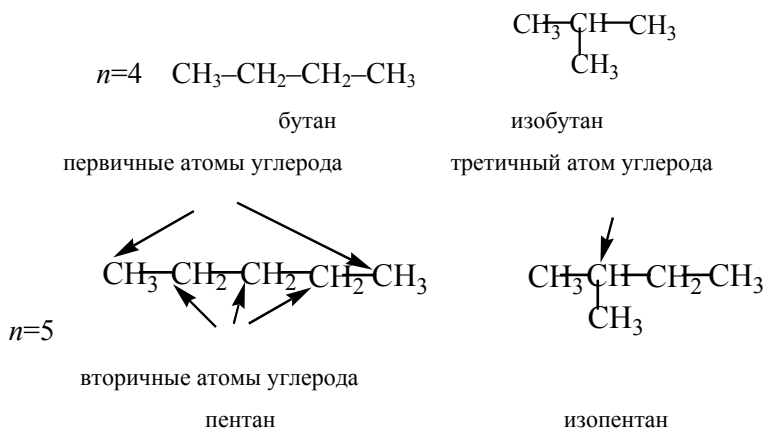
Изомерия подразделяется на два вида – структурную и пространственную.

4.1. Структурная изомерия

Существование структурной изомерии обусловлено реализацией различных вариантов связи между атомами молекул одинакового состава.

4.1.1. Изомерия углеродного скелета

Этот тип структурной изомерии определяется возможностью построения различных (с разной степенью разветвленности) углеродных скелетов из некоторого заданного числа n углеродных атомов, если $n \geq 4$. Насыщая все свободные валентности углеродных скелетов атомами водорода, можно получить формулы всевозможных изомерных углеводородов (4.1):



неопентан

(4.1)

Количество изомеров такого типа быстро возрастает с увеличением числа n углеродных атомов.

Число атомов углерода	Количество изомеров
4	2
5	3
6	5
7	9
15	4 347
40	62 391 178 805 831

Углеродный атом, соединенный только с одним углеродным атомом называется первичным. Соответственно атомы водорода, находящиеся при таком атоме углерода, также называются первичными. Вторичный атом углерода (и при нем атомы водорода) соединен уже с двумя соседними углеродными атомами. Третичный и четвертичный атомы углерода соединены с тремя и четырьмя соседними атомами углерода. Четвертичных атомов водорода, естественно, не бывает.

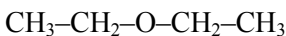
4.1.2. Изомерия, связанная с положением гетероатома в цепи

Если углеродный скелет фрагментирован, то различные изомеры могут быть получены перераспределением атомов углерода, расположенных в различных фрагментах (4.2):



бутиловый спирт

метилпропиловый эфир



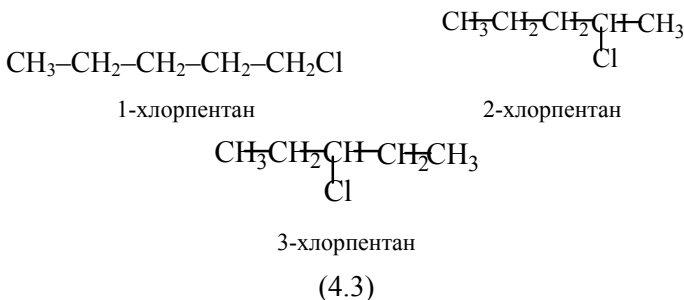
диэтиловый эфир

(4.2)

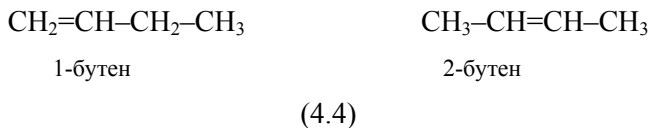
В пределах одного и того же класса соединений такой тип изомерии называется метамерией.

4.1.3. Изомерия положения

Атомы или группировки атомов (функциональные группы), не входящие в состав углеродного скелета, могут быть соединены с различными углеродными атомами углеродного скелета (4.3):

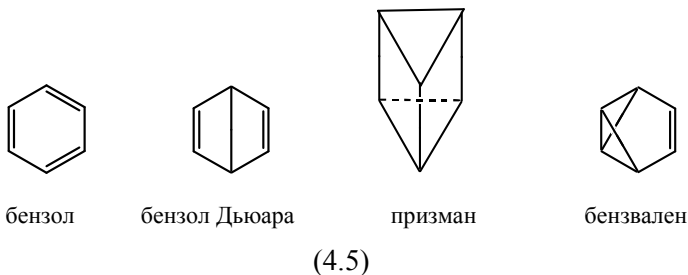


К рассматриваемому типу изомерии можно отнести также изомерию, вызванную различным положением двойных или тройных связей в углеродном скелете (4.4):



4.1.4. Валентная изомерия

Данный тип структурной изомерии порожден существованием изомеров, которые можно перевести друг в друга путем перераспределения связей (4.5):



4.1.5. Таутомерия

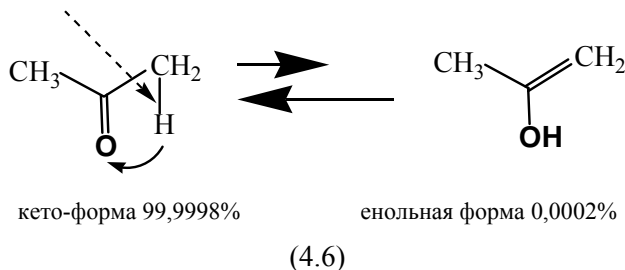
Таутомерия – подвижное равновесие между взаимопревращающимися структурными изомерами (таутомерами).

Таутомеры – структурные изомеры, отличающиеся друг от друга положением атома водорода с одновременным перераспределением π -электронов.

Широко распространена таутомерия между карбонильными соединениями, содержащими атом водорода в α -положении, и их енольной формой (*кетто-енольная таутомерия*) (4.6):

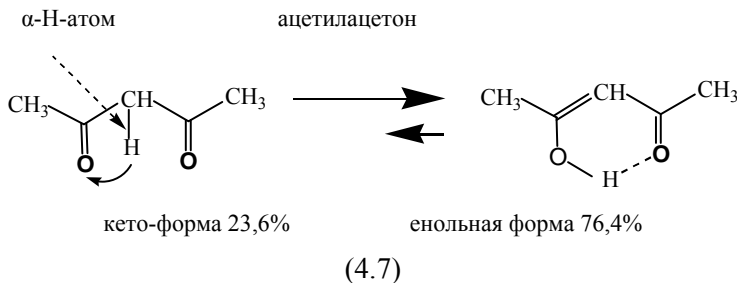
α -H-атом

ацетон



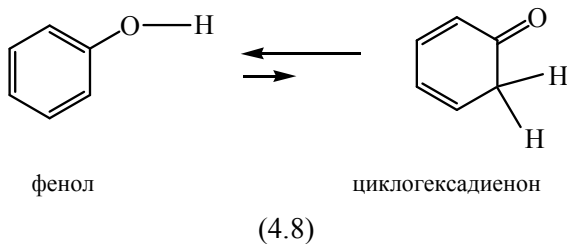
Кето- и енольная формы являются таутомерами, находящимися в равновесии, положение которого определяется прежде всего стабильностью таутомеров. В случае простых альдегидов и кетонов кето-форма энергетически более выгодна, чем енольная, и равновесие почти нацело сдвинуто влево.

В случае же 1,3-дикарбонильных соединений наличие в енольной форме сопряженной системы связей и образование внутримолекулярной водородной связи делают ее более стабильной, в связи с чем степень енолизации существенно возрастает (4.7).



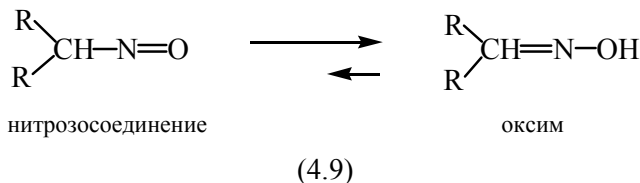
Кроме кето-енольной таутомерии существуют и другие под-
типы таутомерии.

Таутомерия фенол-кетон (4.8):



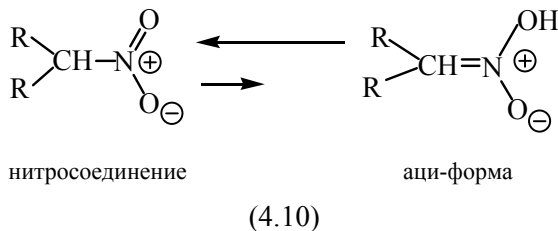
Для большинства простых эфиров равновесие смещено влево, т. е. в сторону ароматической структуры.

Таутомерия нитрозосоединение-оксим (4.9):



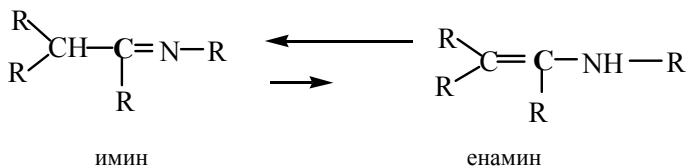
Равновесие в этой системе сдвинуто вправо; как правило, нитрозосоединение устойчиво только при отсутствии водорода в α -положении.

Таутомерия нитросоединение-аци-форма (4.10):



В противоположность нитрозосоединению в таутомерии нитрозосоединение-оксим нитросоединение в таутомерии нитросоединение-аци-форма намного устойчивее.

Таутомерия имин-енамин (4.11):



(4.11)

Как правило, енамины устойчивы только в соединениях с полностью замещенной аминогруппой ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{NR}_2$); если же при азоте имеется атом водорода, преобладает иминная форма.

4.2. Пространственное строение органических соединений (стереохимия)

Так уж повелось, что реальные трехмерные молекулы химик привык изображать с помощью структурных формул на плоском листе бумаги, как это предписывает теория химического строения. По этой причине наша химическая мысль развивается, прежде всего, в двумерном пространстве. До поры до времени это не вредит делу, потому что многие макроскопические проявления химической индивидуальности того или иного вещества (цвет, физическое состояние или даже реакционную способность) можно охарактеризовать только скалярными (не имеющими выраженного направления) параметрами его внутреннего строения. Однако остаются еще и векторные (стереонаправленные) корреляции между химическими свойствами и признаками молекулярных систем. Мы рискуем просто потерять их, если так и не сумеем выйти за пределы плоского двумерного листа бума-

ги. Вот почему совершенно необходимо отдельно обсудить все те специальные научные аспекты современной химии, которые связаны с проникновением химического воображения именно в трехмерное пространство, рассмотреть пространственное строение органических соединений (стереохимию).

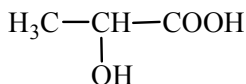
Стереохимические представления начали утверждаться в органической химии более ста лет тому назад. В настоящее время стереоизомерия, конформационный анализ и динамическая стереохимия изучены основательно и показана их важная роль в решении основной проблемы химии – получении материалов и веществ с заданными свойствами.

Основой стереохимических представлений в органической химии является стереохимическая теория Вант-Гоффа – Ле-Беля.

4.2.1. Стереохимическая теория Вант-Гоффа – Ле-Беля

Предпосылкой для появления стереохимической теории послужила необходимость объяснения свойств некоторых органических соединений, необъяснимых с точки зрения плоскостного строения, т. е. исходя из теории химического строения А. М. Бутлерова.

Так, например, согласно теории химического строения возможно существование только одной молочной кислоты, строение которой изображалась структурной формулой (4.12):



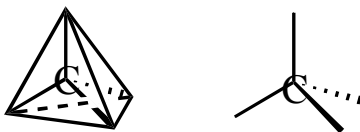
(4.12)

На самом же деле существуют три молочные кислоты: мясомолочная кислота с температурой плавления ($T_{\text{пл}}$) 25–26 °С и углом вращения ($[\alpha]^{20}_{\text{D}}$) $-2,26^\circ$, правовращающая молочная кислота с $T_{\text{пл}}$ 25–26 °С, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = +2,3^\circ$ и молочная кислота брожения с $T_{\text{пл}}$ 18 °С, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = 0^\circ$.

Также нельзя было объяснить различие между фумаровой ($T_{\text{пл}}=287^\circ\text{C}$, растворимость в воде 1:150, встречается в природе, не ядовита, не образует ангидрид) и малеиновой ($T_{\text{пл}}=130^\circ\text{C}$, растворимость в воде 1:2, не встречается в природе, ядовита, образует ангидрид) кислотами: обе имеют одинаковую брутто-формулу, и обе являются двухосновными.

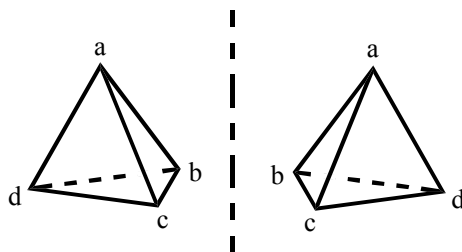
В 1874 г. Якоб Генрих Вант-Гофф (1852–1911) опубликовал работу под заголовком «Химия в пространстве», в которой он дополнил созданное Бутлеровым представление о химическом строении представлением о пространственном расположении атомов в молекуле.

В соответствии с теорией Вант-Гоффа углеродный атом не является плоским. Четыре валентности углеродного атома направлены к четырем углам тетраэдра, в центре которого находится углеродный атом (4.13):



(4.13)

Из этого неизбежен вывод, что в случае, когда у углеродного атома все четыре заместителя различны, возникают две формы (*оптические антиподы*), которые нельзя совместить в пространстве (4.14):



Плоскость зеркала

(4.14)

Рассматривая структурные формулы веществ, способных существовать в виде двух оптических антиподов (молочная кислота), Вант-Гофф установил, что они содержат атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Таким образом, возникла мысль, что две пространственные геометрические модели отвечают двум реально существующим объектам – оптическим антиподам.

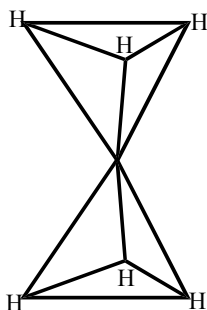
Атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями, Вант-Гофф назвал асимметрическим атомом. Следовательно, причиной оптической активности является наличие асимметрического атома, вызывающего появление двух пространственных форм молекулы, двух оптических антиподов.

Оптические антиподы отличаются друг от друга прежде всего отношением к поляризованному свету. Если один антипод способен вращать плоскость поляризации света на некий угол в одну сторону (например, влево), то второй антипод будет вращать плоскость поляризации на тот же самый угол в противоположную сторону (например, вправо). Оба тетраэдра относятся друг к другу как предмет к своему изображению в зеркале, поэтому оптическую изомерию называют также *зеркальной изомерией*. Для обозначения пары оптических антиподов часто пользуются терминами «энантиомерные (или энантиоморфные) формы», «энантиомеры».

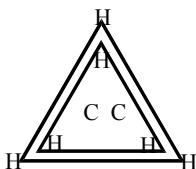
Таким образом, с помощью предложенной Вант-Гоффом (а ныне физически доказанной) тетраэдрической модели углеродного атома можно объяснить появление двух оптических антиподов веществ, в молекуле которых имеется асимметрический атом углерода. Однако этим все возможности тетраэдрической модели далеко не исчерпываются. Продолжая рассуждения, Вант-Гофф переходит от соединений, в молекулы которых входит один атом углерода, к соединениям более сложным, молекулы которых содержат два углеродных атома и более.

Известно, что соединения типа C_2X_6 (простейший случай – этан) стереоизомеров не имеют. Между тем если построить соответствующую тетраэдрическую модель (два тетраэдра, соприкасающиеся одной из вершин), то можно предвидеть бесконечное множество взаимных поворотов пары тетраэдров по простой

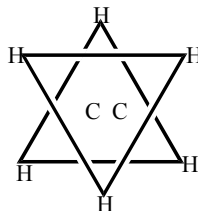
C–C-связи. Например, при рассмотрении модели молекулы этана (4.15) «сверху» вдоль оси, соединяющей углеродные атомы, ее можно изобразить в двух вариантах (4.16) и (4.17).



(4.15)



(4.16)

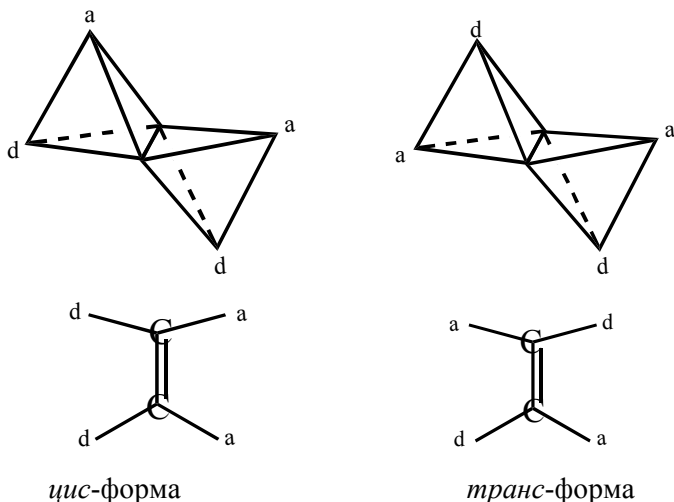


(4.17)

Отсутствие подобных изомеров заставляет предположить, что либо по каким-то причинам (например, энергетическим) всегда реализуется только одно из возможных геометрических положений, либо существует свободное вращение. Так, сочетая тетраэдрическую модель с методом «соответствия числа изомеров», Вант-Гофф вывел *правило свободного вращения вокруг простой связи*.

В настоящее время считают, что «изомеры» типа (4.15) – (4.17) в ряде случаев существуют. Однако они столь легко переходят друг в друга, что разделить их обычно не удастся. Такие изомеры называют поворотными изомерами. Говорят также, что молекула в этих случаях обладает различной *конформацией*.

Молекулу вещества, содержащего два углеродных атома, соединенных двойной связью, можно представить в виде модели, в которой тетраэдры соприкасаются двумя вершинами (4.18):

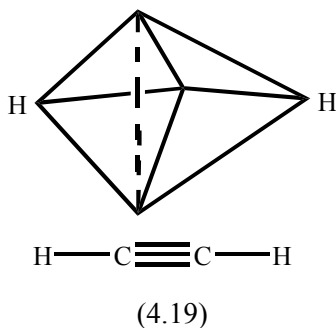


(4.18)

Приведенная модель наглядно показывает, что свободного вращения по двойной связи в данных соединениях быть не может (для этого в момент поворота должен был бы происходить разрыв связи). Но в таком случае при наличии двух разных заместителей у каждого из ненасыщенных атомов должны возникать две геометрические формы – *цис*- и *транс*-. Обозначения «*цис*» и «*транс*» нужно связать с тем, что одинаковые заместители могут находиться или по одну, или по разные стороны относительно прямой, на которой лежит двойная связь (от лат. элементов *цис* – по сю сторону и *транс* – по ту сторону). Этому

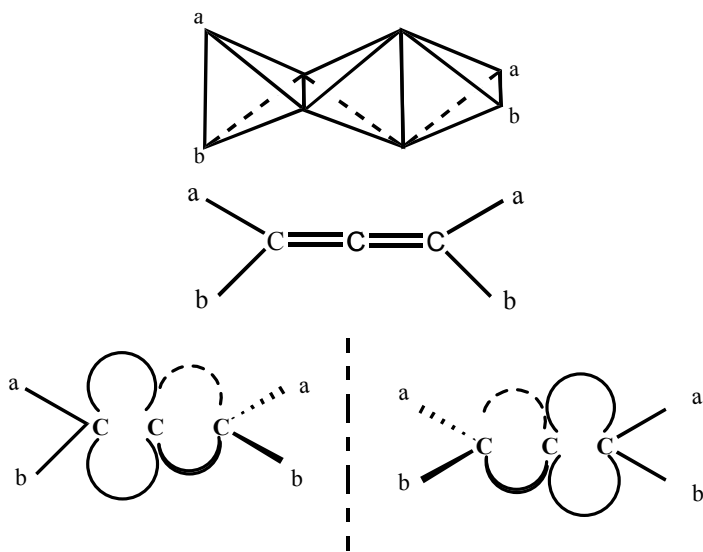
отвечает существование геометрических изомеров (фумаровой и малеиновой кислот).

Молекулы с тройной связью изображаются моделью, в которой тетраэдры соприкасаются тремя вершинами, т. е. одной из граней (4.19):



Это значит, что в молекуле $X-C\equiv C-X$ все четыре атома должны располагаться на одной прямой. Отсюда следуют отвечающие экспериментальным фактам выводы, что у молекул рассматриваемого типа не может быть и действительно не существует геометрических изомеров.

Пользуясь тетраэдрической моделью, Вант-Гофф предположил, что оптическая изомерия может проявляться у веществ, молекулы которых не содержат асимметрического атома. В частности, он предсказал, что у соединений алленового типа должны существовать оптические антиподы (4.20).



Плоскость зеркала

(4.20)

Во времена Вант-Гоффа соединения такого типа были неизвестны, но в 30-х гг. XX столетия они были получены. Алленовые соединения представляют собой один из примеров *молекулярной асимметрии*, которая возникает не вследствие наличия асимметрического атома углерода, а из-за асимметрии молекулы в целом.

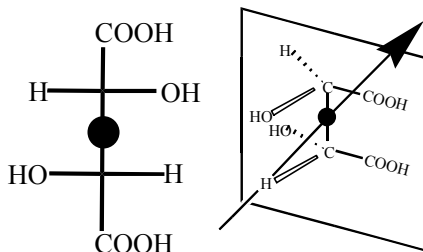
Завершая рассмотрение истории возникновения основ стереохимии, следует сказать несколько слов о французском ученом Ле-Беле (1847–1930), имя которого упоминается обычно наряду с именем Вант-Гоффа в связи с созданием стереохимической гипотезы. Действительно, двумя месяцами позднее Вант-Гоффа и независимо от него Ле-Бель опубликовал работу, в ко-

торой объяснял появление оптической активности пространственными особенностями строения молекул примерно так же, как это сделал и Вант-Гофф. В приложении к объяснению причин оптической активности при наличии так называемого асимметрического атома оба подхода давали одинаковый результат, однако более четко сформулированная теория Вант-Гоффа оказалась значительно плодотворнее при объяснении ряда других фактов.

В последующие годы гипотеза Вант-Гоффа – Ле-Беля получила экспериментальное подтверждение и превратилась наряду с теорией химического строения в основополагающую теорию органической химии.

4.2.2. Асимметрия и хиральность

Из стереохимической теории Вант-Гоффа – Ле-Беля следует, что органическое соединение обладает оптической активностью, если его молекула асимметрична, т. е. не имеет ни центра, ни оси, ни плоскости симметрии. Однако среди оптически активных соединений есть и такие, молекулы которых не асимметричны. Рассмотрим в качестве примера проекционную формулу оптически активной винной кислоты (4.21): в ней есть один элемент симметрии – ось в центре молекулы, проходящая перпендикулярно к плоскости чертежа (в формуле эта ось отмечена точкой).



(4.21)

При повороте верхней или нижней части проекционной формулы вокруг этой оси на 180° обе части формулы совпадут. Этот пример показывает, что оптически активные молекулы могут иметь оси симметрии – в них не должно быть лишь плоскостей и центров симметрии. Поскольку термин «асимметрия» оказался в данном случае неточным, молекулы, удовлетворяющие указанному выше условию, предложено называть *хиральными* (от греч. *χειρ* – рука).

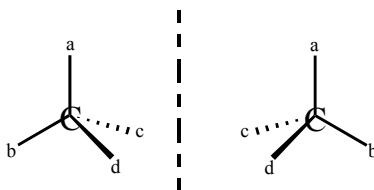
Следует запомнить, что об оптически активных веществах можно сказать, что их молекулы всегда хиральны, но не всегда асимметричны.

Итак, органические соединения являются оптически активными, если их молекулы обладают хиральностью.

Хиральность – свойство молекулы не совмещаться со своим отображением в идеально плоском зеркале.

В настоящее время различают следующие *элементы хиральности*: хиральный центр, ось хиральности, плоскость хиральности, спиральность.

Атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями (a, b, c, d), называется асимметрическим атомом углерода и символически обозначается как C^* . Такая молекула хиральна, и две возможные пространственные ее формы можно представить следующим образом (4.22):

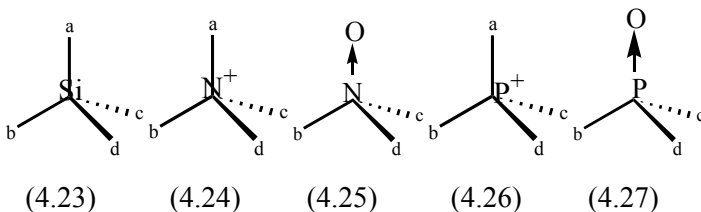


Плоскость зеркала

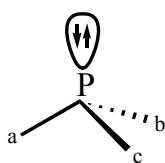
(4.22)

Если, как в (4.22), асимметрический атом углерода (в общем случае – любой асимметрический атом) находится в центре хирального геометрического расположения атомов, то он образует центр хиральности.

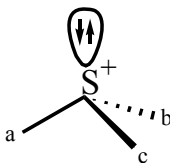
Кроме атома углерода центрами хиральности могут являться четырехвалентные асимметрические атомы других элементов, например кремний в силанах (4.23), азот в четвертичных аммониевых солях (4.24) и аминоксидах (4.25), а также фосфор в фосфониевых солях (4.26) и фосфиноксидах (4.27).



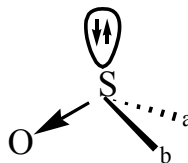
Трехвалентные атомы элементов третьего периода, имеющие *пирамидальную структуру*, также могут быть асимметрическими, а следовательно – являться центрами хиральности, если они связаны с тремя разными заместителями. Примером этому служат фосфор в фосфинах (4.28) или сера в сульфониевых солях (4.29) и сульфоксидах (4.30).



(4.28)



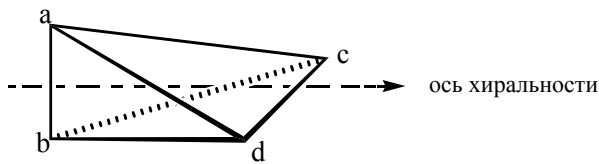
(4.29)



(4.30)

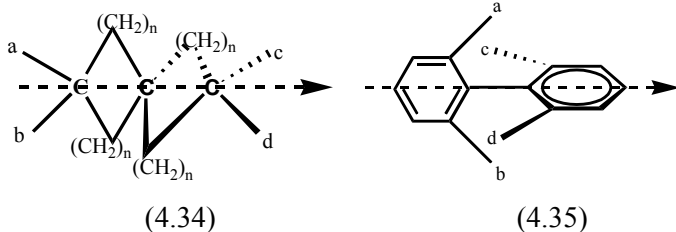
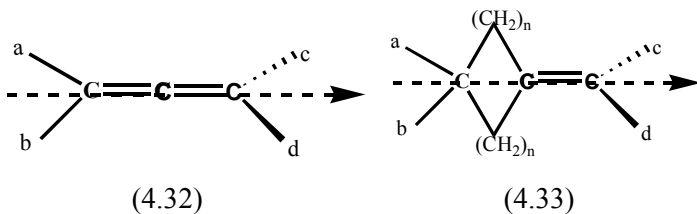
Трехвалентные атомы элементов второго периода, имеющие пирамидальную структуру, такие, как углерод в карбанионах, азот во вторичных и третичных аминах, кислород в оксониевых солях, подвержены *пирамидальной инверсии*, которая обусловлена быстро протекающим обратимым превращением энантиомеров друг в друга.

Если в молекуле четыре заместителя *a*, *b*, *c*, *d* попарно расположены на одной оси, но не лежат в одной плоскости, такая ось называется осью хиральности (4.31).

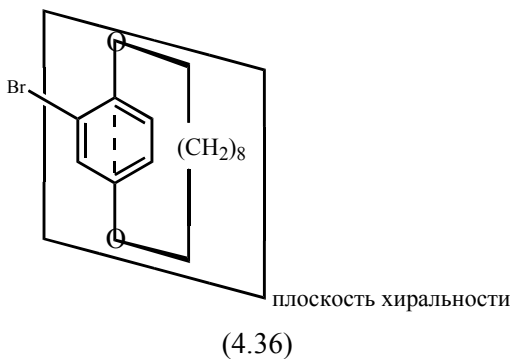


(4.31)

Данная форма оптической активности, не связанная с наличием асимметрического атома, свойственна алленам (4.32), алкилиденциклоалканам (4.33), спиранам (4.34) и бифенилам (*атропоизомерия*) (4.35).

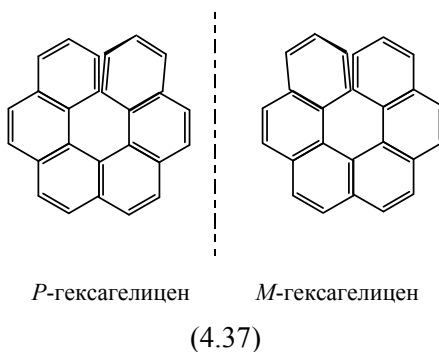


Оптическая активность может быть обусловлена также наличием плоскости хиральности, т. е. плоскости, относительно которой две части молекулы отличны друг от друга. Примером могут служить ансоединения (4.36).



Спиральность представляет собой особый вид хиральности, когда молекулы биополимеров (полисахаридов, полипептидов, белков, полинуклеотидов и нуклеиновых кислот) можно описать с помощью спирали (винта). Спираль всегда хиральна, помимо своей оси и шага она характеризуется также и типом винтообразного движения. Последний может быть или правовращающим (вращение по часовой стрелке с перемещением по оси в направлении от наблюдателя), или левовращающим. Правовращающий тип винтообразного движения спирали обозначается символом *P* (от лат. plus), а левовращающий – символом *M* (от лат. minus).

В таких соединениях, как гелицены (4.37), расположение ароматических колец в одной плоскости невозможно, вследствие чего они имеют спиральную структуру и существуют в виде пары оптических изомеров.



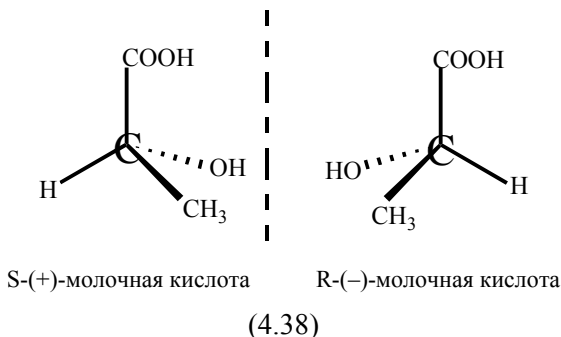
4.2.3. Конфигурация

Конфигурация – это пространственное расположение заместителей вокруг стерических центров. В качестве стерических центров рассматриваются элементы хиральности.

4.2.3.1. Энантиомерия

Если в молекуле имеется только один элемент хиральности, то она способна существовать в виде пары оптических антиподов, или *энантиомеров* (от греч. *enantios* – противоположный и *meros* – часть), и этот вид оптической изомерии носит название энантиомерии. В общем курсе органической химии в основном рассматривается энантиомерия в присутствии только одного элемента хиральности – центра хиральности, который совпадает с асимметрическим атомом углерода.

Классическим примером энантиомерии служит молочная кислота (4.38). Молекула молочной кислоты содержит асимметрический углеродный атом, с которым совпадает хиральный центр. По этой причине молочная кислота существует в виде правовращающего энантиомера с $T_{пл}$ 25–26 °С и левовращающего энантиомера (мясомолочная кислота) с $T_{пл}$ 25–26 °С. Смесь равных количеств обоих энантиомеров является рацемической модификацией и известна как синтетическая молочная кислота (или молочная кислота брожения) с $T_{пл}$ 18 °С. Кислота эта, естественно, оптически неактивна.

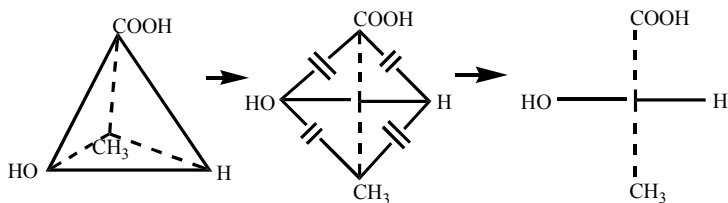


Энантиомеры молочной кислоты имеют противоположную конфигурацию, но одинаковое химическое строение. В силу последнего они обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами по отношению к ахиральным объектам. Это следует из теории химического строения А. М. Бутлерова. Отличаются энантиомеры друг от друга лишь знаком (но не величиной) оптического вращения, а также химическими свойствами по отношению к хиральным объектам.

Для лучшего понимания приведенных общих закономерностей рекомендуется представить собственные ладони как пару энантиомеров. Ладони являются хиральными объектами, поскольку относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение. У них разная конфигурация, но одинаковое строение. По этой причине ими можно одинаковым образом взять, например, карандаш (ахиральный объект). Но по отношению к хиральному объекту, например к перчатке для левой руки, ладони различаются. Перчатка с левой руки наденется только на левую руку, но не на правую.

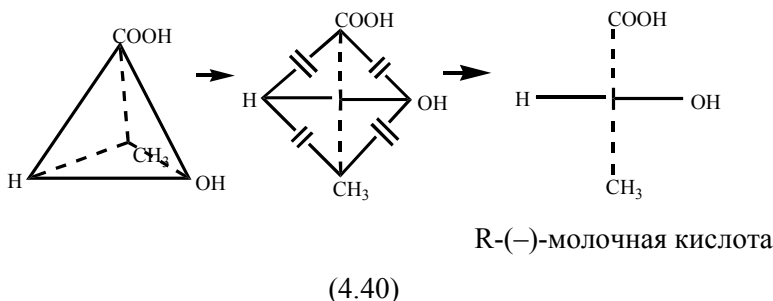
Пространственное строение молочной кислоты, молекулы с асимметрическим атомом углерода, мы изображали с помощью тетраэдра, что не всегда удобно. Вместо рисунков подобного рода Эмиль Герман Фишер (1852–1919) в 1891 г. предложил пользоваться условным изображением конфигурации на плоскости, так называемыми проекционными формулами.

Для написания проекционной формулы молочной кислоты тетраэдр располагают так, чтобы одно горизонтальное ребро оказалось повернутым к наблюдателю, и переносят видимую при таком расположении картину на плоскость бумаги. Для энантиомеров мы тогда получаем проекционные формулы (4.39) и (4.40). Пользуясь ими, надо всегда представлять себе, что связанные вертикальной пунктирной линией заместители (в наших примерах это COOH , CH_3) находятся за плоскостью чертежа, а заместители, связанные горизонтальной сплошной линией (в наших примерах это OH , H), выступают вперед. Сам асимметрический атом находится в плоскости чертежа на пересечении обеих линий.



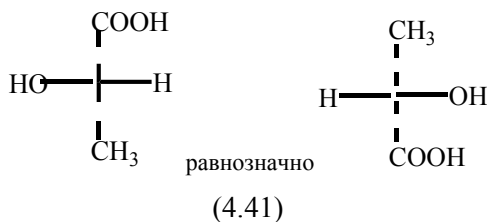
S-(+)-молочная кислота

(4.39)

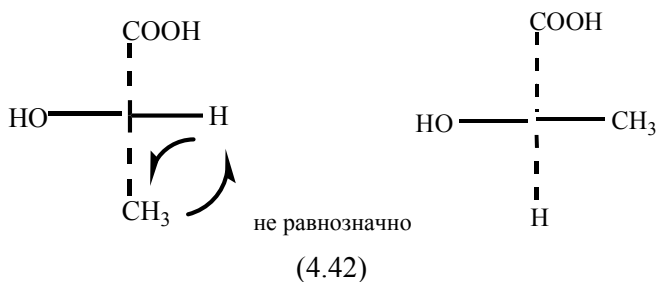


Существуют общие правила пользования проекционными формулами.

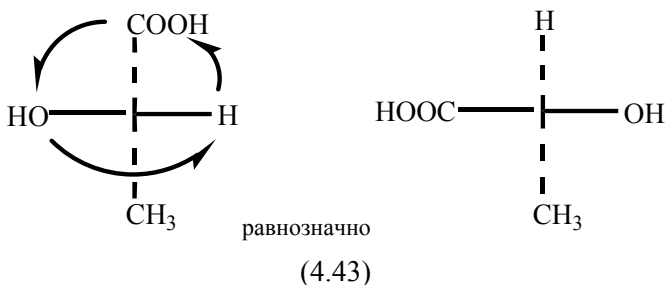
1. Проекционные формулы можно поворачивать в плоскости чертежа только на 180° , но нельзя поворачивать на 90° или выводить из плоскости чертежа. При повороте на 90° или 270° , а также при повороте с выводом из плоскости чертежа формула изменяется на проекционную формулу антипода (4.41):



2. Любая проекционная формула с одним асимметрическим атомом при перестановке двух стоящих у асимметрического атома групп превращается в формулу антипода (4.42).



3. При перестановке трех стоящих у асимметрического атома групп стереохимический смысл формулы не изменяется (4.43):



4. Проекционные формулы Фишера принято изображать в стандартном виде: наверху должна находиться главная функция (начало цепи), главная цепь идет сверху вниз, а справа и слева от главной цепи располагаются заместители.

Номенклатура пространственных изомеров изложена в учебном пособии А. А. Вшивкова, Ю. Г. Ятлука, А. В. Пестова «Номенклатурные правила ациклических, ароматических, гетероциклических углеводородов и их производных» (Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008).

4.2.3.2. Диастереомерия

В настоящее время понятие «диастереомерия» объединяет два стереохимических явления: σ -диастереомерию – классическую диастереомерию, обусловленную существованием в молекуле нескольких хиральных элементов, и π -диастереомерию – геометрическую (*цис*-, *транс*-) изомерию.

Диастереомеры – это устойчивые, изолируемые в индивидуальном состоянии пространственные изомеры, различающиеся физическими и химическими свойствами. Именно эта последняя особенность, общая для классических диастереомеров и геометрических изомеров, послужила основанием для современного, расширенного представления о диастереомерии.

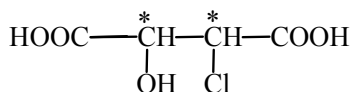
4.2.3.2.1. σ -Диастереомерия

Если имеется более чем один элемент хиральности, то такая молекула существует в виде нескольких σ -диастереомеров. Таким образом, σ -диастереомеры – это пространственные изомеры, отличающиеся конфигурацией лишь при одном элементе хиральности и не являющиеся оптическими антиподами.

В общем курсе органической химии в основном рассматриваются σ -диастереомеры, имеющие два и более центра хиральности, совпадающие с асимметрическими атомами углерода.

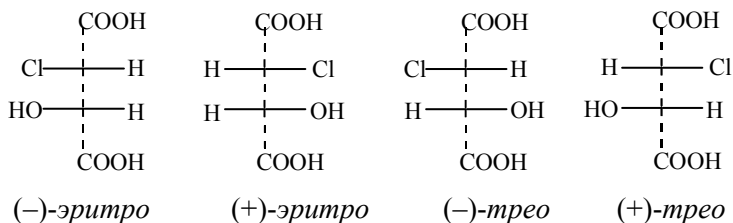
С целью изложения основных понятий σ -диастереомерии следует рассмотреть два типа σ -диастереомеров, имеющих и разные, и одинаковые хиральные центры.

В качестве примера соединений с разными хиральными центрами рассмотрим хлор-яблочную кислоту (4.44):



(4.44)

Ее пространственные изомеры изображаются следующими проекционными формулами (4.45):



(4.45)

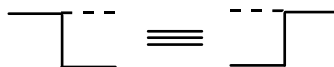
Префиксы *эритро*- и *трео*- происходят от названий углеводов – эритрозы и треозы. Эти обозначения употребляют для указания взаимного положения заместителей у соединений с двумя асимметрическими атомами: *эритро*-изомерами называют те, у которых два одинаковых боковых заместителя стоят в стандартной проекционной формуле по одну сторону (справа или слева); *трео*-изомеры имеют одинаковые боковые заместители по разные стороны главной цепи. (В данном учебном пособии *R, S*-номенклатура не рассматривается.)

Для запоминания префиксов *эритро*- и *трео*- можно использовать следующее мнемоническое правило:



эритро-

подобно букве Э



трео-

подобно букве Т

Два *эритро*-изомера представляют собой пару оптических антиподов (энантиомеров), при их смешении образуется рацемическая модификация, которая является оптически неактивной. Парой оптических антиподов (энантиомеров) являются и *трео*-формы, они тоже дают при смешении рацемическую модификацию, отличающуюся по свойствам от рацемической модификации *трео*-формы. Проекционные формулы (–)-*эритро*-изомера и (–)-*трео*-изомера имеют разную конфигурацию только при одном асимметрическом атоме углерода, следовательно они являются диастереомерами. Точно так же диастереомерами являются (–)-*эритро*- и (+)-*трео*-изомеры, (+)-*эритро*- и (–)-*трео*-изомеры, а также (+)-*эритро*- и (+)-*трео*-изомеры.

Диастереомеры отличаются друг от друга не только оптическим вращением, но и всеми другими физическими константами: у них разные температуры плавления и кипения, разные растворимости, разные коэффициенты адсорбции и др. Различий в свойствах диастереомеров зачастую ничуть не меньше, чем в свойствах структурных изомеров.

Итак, существуют всего четыре оптически активных изомера хлор-яблочной кислоты и две рацемические модификации. Свойства их приведены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства хлор-яблочных кислот

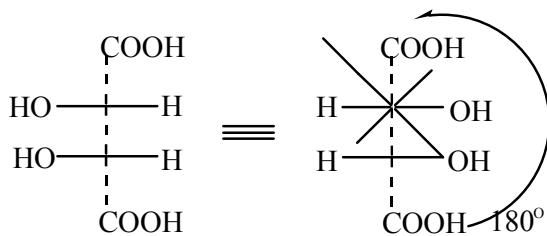
Показатель	(-)-эритро-	(+)-эритро-	(+)-трео-	(-)-трео-
Температура плавления, °C	173	173	167	167
Удельное оптическое вращение, $[\alpha]_D$	-31,3*	+31,3*	+9,4**	-9,4**
Температура плавления, °C	Рацемическая модификация I (эритро-форма) 146		Рацемическая модификация II (трео-форма) 153	

* В этилацетате.

** В воде.

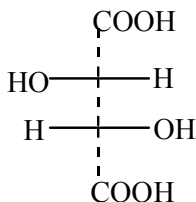
При дальнейшем росте числа хиральных центров число пространственных изомеров возрастает, причем каждый новый хиральный центр вдвое увеличивает число изомеров. Оно определяется формулой 2^n , где n – число хиральных центров.

Число стереоизомеров может уменьшаться из-за частичной симметрии, появляющейся в некоторых структурах. Примером служит винная кислота, у которой имеются два одинаковых хиральных центра. Ниже приведены их проекционные формулы.



мезо-винная кислота

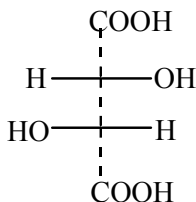
(4.46)



(-)-винная кислота

(4.48)

(4.47)



(+)-винная кислота

(4.49)

Формула (4.46) идентична формуле (4.47): первая превращается во вторую при повороте на 180° в плоскости чертежа и, следовательно, не изображает нового стереоизомера. Таким образом, число индивидуальных стереоизомеров сокращается до трех, а самих винных кислот будет четыре. Свойства их указаны в табл. 4.

Таблица 4. Свойства винных кислот

Показатель	Кислота			
	(+)- винная	(-)- винная	виноградная	мезовинная
$[\alpha]_D^{25}$	+12	-12	0	0

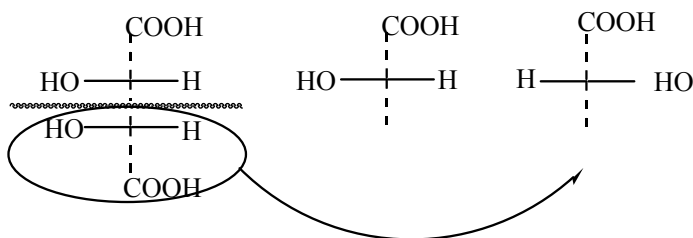
20 % H ₂ O				
Температура плавления, °С	170	170	206	140
Константа диссоциации				
$K_1 \cdot 10^3$	1,17	1,17	1,17	0,77
$K_2 \cdot 10^5$	5,9	5,9	5,8	1,6
Растворимость, г в 100 г воды	139	139	20,6	125
Растворимость кислой калиевой соли	Трудно	Трудно	Трудно	Легко

Формулы (4.48) и (4.49) изображают оптические антиподы винной кислоты; при смешении антиподов образуется оптически неактивная рацемическая модификация – оптически неактивная виноградная кислота.

У винной кислоты существует, однако, еще одна оптически неактивная форма – так называемая *мезо*-форма, изображаемая формулой (4.46). В отличие от рацемической модификации (виноградной кислоты), которая может быть расщеплена на оптические антиподы, *мезо*-форма принципиально нерасщепляема: каждая ее молекула имеет два хиральных центра с противоположными конфигурациями. В итоге происходит *внутримолекуляр-*

ная компенсация вращения плоскости поляризованного света обоими хиральными центрами.

мезо-Формы имеются у всех оптически активных веществ с несколькими одинаковыми (т. е. связанными с одинаковыми заместителями) хиральными центрами. Проекционные формулы *мезо*-форм легко узнать по тому, что их всегда можно разделить горизонтальной линией на две половины, которые при записи формально идентичны, а в действительности же – зеркальны (4.50):

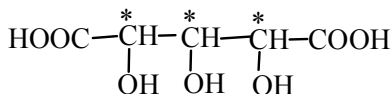


мезо-винная кислота

(4.50)

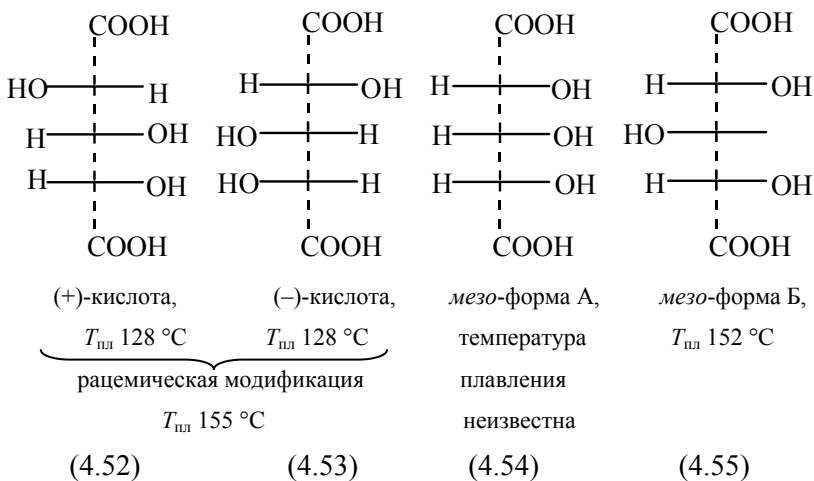
Таким образом, у винной кислоты есть одна пара энантиомеров (право- и левовращающие винные кислоты) и две пары диастереомеров: *мезо*-форма и (+)-винная кислота, *мезо*-форма и (–)-винная кислота.

В соединениях с тремя одинаковыми асимметрическими атомами появляется возможность существования двух оптически активных форм и двух *мезо*-форм. Примером может служить триоксиглутаровая кислота (4.51):



(4.51)

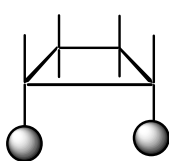
Обратим внимание на центральный атом углерода триоксиглутаровой кислоты – является он асимметрическим или нет? В формулах (4.52) и (4.53) центральный атом явно не асимметричен, поскольку сверху и снизу находятся структурно и конфигурационно одинаковые остатки. В формулах (4.54) и (4.55) эти остатки структурно по-прежнему одинаковы, конфигурационно же противоположны.



Такое различие не создает оптической активности (об этом свидетельствует отсутствие вращения у *мезо*-форм А и Б), однако влияет на химические свойства соединения (при нагревании *мезо*-форма А, в отличие от *мезо*-формы Б лактон образует легко).

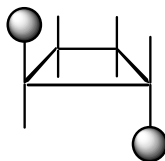
Атом рассматриваемого типа называют *псевдоасимметрическим*. Он превращается в настоящий асимметрический атом, как только исчезает структурная идентичность «верхней» и «нижней» частей молекулы. Так, например, кислый эфир триоксиглутаровой кислоты имеет уже три настоящих асимметрических атома и существует в виде 8 стереоизомеров.

В ряду алициклических соединений имеют место аналогичные отношения. Приступая к рассмотрению стереохимии алициклов, следует договориться прежде всего о способах условного изображения циклических структур. Один из способов передачи пространственного строения цикла на плоскости таков: принять, что цикл лежит в плоскости, перпендикулярной к плоскости, на которой изображены структурная формула, а заместители расположены выше и ниже цикла (4.56), (4.57). Согласно другому способу цикл условно представляют лежащим в плоскости схемы (4.58), (4.59), а заместители — расположенными ближе к наблюдателю (зачерненный клин) и дальше от него (пунктирный клин).



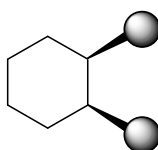
цис-

(4.56)



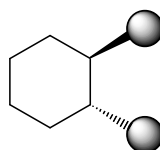
транс-

(4.57)



цис-

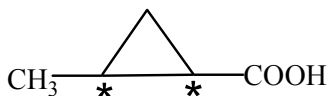
(4.58)



транс-

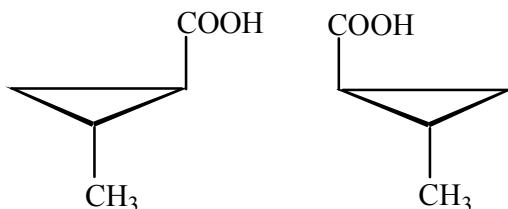
(4.59)

Молекула 2-метилциклопропанкарбоновой кислоты (4.60) содержит два различных асимметрических атома (хиральных центра) углерода.



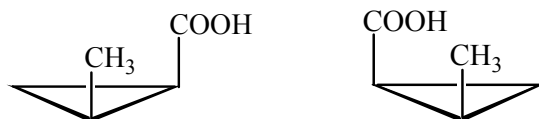
(4.60)

В соответствии с этим существуют две диастереомерные пары энантиомеров, т. е. всего четыре конфигурационных изомера (4.61) – (4.64):



(4.61)

(4.62)



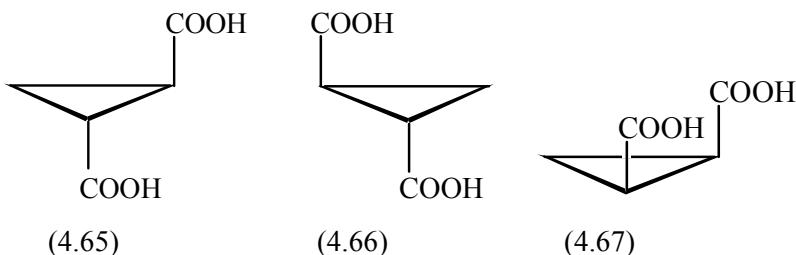
(4.63)

(4.64)

В энантиомерах (4.61) и (4.62) заместители находятся по разные стороны от плоскости цикла; такую форму называют *транс*-формой. В противоположность этому в 2-метилциклопропанкарбоновых кислотах (4.63) и (4.64) заместители расположены по одну сторону от плоскости цикла, т. е. мы имеем дело с *цис*-формой. Поэтому диастереомеры 2-

метилциклопропан-карбоновой кислоты называют *цис-транс*-изомерами, понимая под этим термином стереоизомеры, отличающиеся лишь положением заместителей относительно плоскости.

В случае алициклических соединений, имеющих в кольце два одинаковых асимметрических С-атома (таких, как циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота), возможно существование лишь трех конфигурационных изомеров: пары энантиомеров (*транс*-форма) (4.65) и (4.66) и *мезо*-формы (*цис*-форма) (4.67).



Это примеры совместного существования двух типов пространственной изомерии: σ - и π -диастереомерии.

4.2.3.2.2. π -Диастереомерия

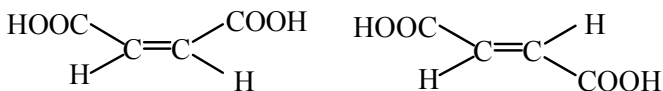
Как уже говорилось, конфигурация определяется как пространственное расположение заместителей вокруг стерических центров. Если в качестве стерического центра выступают двойная связь или цикл, то мы переходим к рассмотрению π -диастереомерии (*цис*-, *транс*-изомерии, геометрической изомерии).

Необходимым и достаточным условием существования диастереомерных алкенов общей формулы $abC = Ccd$ является $a \neq b$ и $c \neq d$, тогда как равенства $a = c$ и $b = d$ возможны. Два получающихся при этом диастереомера (4.68) различаются конфигурацией у одного из атомов углерода, связанных двойной связью.



(4.68)

Для их обозначения долгое время использовали префиксы *цис*- и *транс*-. Однако этот способ дает однозначный результат лишь тогда, когда у каждого из атомов углерода, связанных двойной связью, стоят одинаковые группы (по крайней мере, в одном случае). Тогда префикс *цис*- означает, что одинаковые группы находятся по одну сторону двойной связи, а префикс *транс*- указывает, что они размещаются по разные стороны (4.69).



малеиновая кислота

фумаровая кислота

(*цис*-бутен-2-диоая кислота)

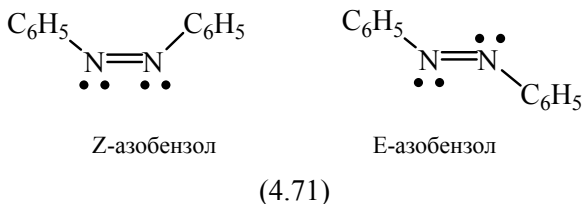
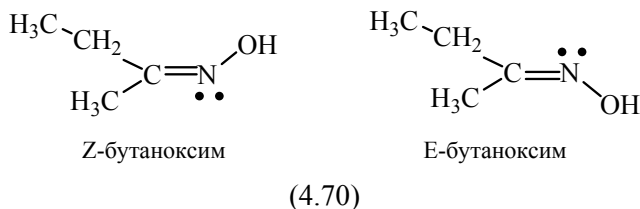
(*транс*- бутен-2-диоая кислота)

(4.69)

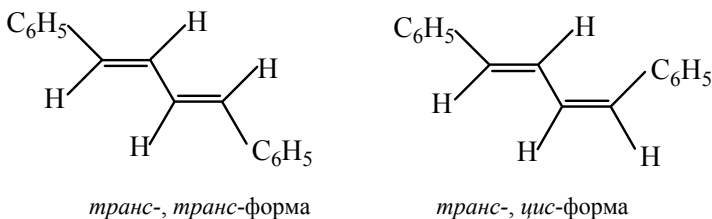
π -Диастереомеры имеют одинаковое химическое строение (одинаковый порядок химической связи атомов), но различаются по пространственному расположению атомов, по конфигурации.

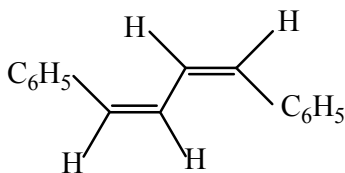
Это различие и создает разницу в физических и химических свойствах кислот.

Диастереомерия может быть обусловлена также наличием двойной связи C=N, как, например, в оксимах (4.70), или двойной связи N=N, как, например, в случае азо- или азоксисоединений (4.71).



Наличие в ациклической цепи нескольких двойных связей может привести к появлению большего числа геометрических изомеров. Например, 1,4-дифенилбутадиен-1,3 имеет три изомера (4.72).

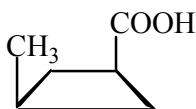




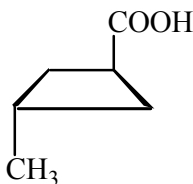
цис-, цис-форма

(4.72)

Цис-, транс-изомерия возникает и в циклических системах
(4.73):



цис-



транс-

3-метилциклобутанкарбоновая кислота

(4.73)

Цис- и транс-3-метилциклобутановые кислоты представляют собой диастереомеры, не содержащие асимметрического атома углерода. В циклических соединениях имеется своя особенность, заключающаяся в том, что возможно одновременное существование σ- и π-диастереомерии.

4.2.4. Конформация

Переход от простейшего органического вещества – метана, к его ближайшему гомологу – этану ставит перед изучающим органическую химию новые проблемы пространственного строения, для решения которых недостаточно знать понятия, рассмот-

ренные в 4.2.3. Не изменяя ни валентных углов, ни длин связей, можно представить себе множество геометрических форм молекулы этана. Эти формы отличаются друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их связи С–С.

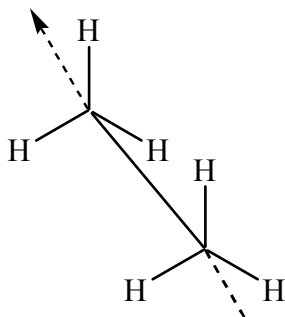
Отсутствие реально существующих изомеров этана и других подобных соединений, отличающихся *диэдральным углом φ* , долгое время заставляло предполагать, что в этом, и во всех других случаях вращение вокруг простых связей совершенно свободно. Однако экспериментальные факты показали, что вращение вокруг простых связей не вполне свободно, что в результате такого вращения возникают *поворотные изомеры (конформеры)*, отличающиеся друг от друга конформациями – различными неидентичными пространственными формами молекулы, имеющими определенное строение и определенную конфигурацию, находящимися в подвижном равновесии и способными к взаимопревращению путем вращения вокруг простых связей.

Энергия различных конформеров неодинакова, поэтому неодинакова и вероятность нахождения молекулы в данном состоянии. Молекулы органических соединений стремятся путем поворота вокруг простых связей принять наиболее устойчивую при данных условиях, энергетически выгодную форму. Энергетический барьер, разделяющий различные поворотные изомеры, как правило, невелик, поэтому при обычных условиях почти невозможно зафиксировать молекулы в одной строго определен-

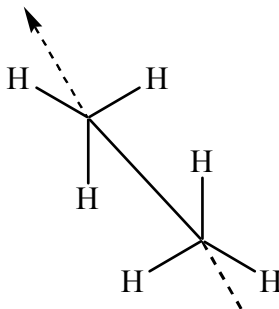
ной конформации: в большинстве случаев сосуществуют несколько легко переходящих друг в друга поворотных форм.

4.2.4.1. Конформации алканов

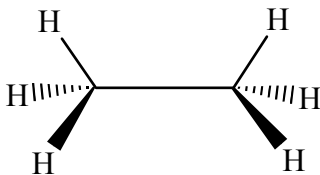
Рассмотрение понятия «конформация» мы начнем с молекулы этана. Для нее можно предвидеть существование двух максимально различающихся по энергии конформаций. Они изображены ниже в виде перспективных проекций (4.74), (4.75), боковых проекций (4.76), (4.77) и формул Ньюмена (4.78), (4.79).



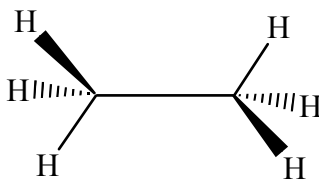
(4.74)



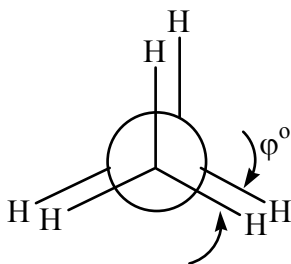
(4.75)



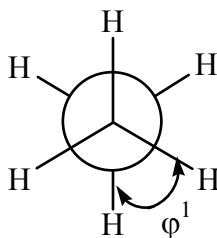
(4.76)



(4.77)



заслоненная (четная)
конформация
(4.78)



заторможенная (нечетная)
конформация
(4.79)

В перспективной проекции («лесопильные козлы») (4.74) и (4.75) связь С–С надо представить себе уходящей вдаль (атомы углерода не изображены). Стоящий справа углеродный атом приближен к наблюдателю, стоящий слева – удален от него.

В боковой проекции (4.76) и (4.77) два атома водорода и два атома углерода (не изображены) лежат в плоскости чертежа. Черные («жирные») клиновидные связи утолщением клина указывают на выход из плоскости по направлению к наблюдателю того атома, к которому обращено утолщение, светлые клиновидные (или пунктирные) связи означают удаление от наблюдателя того атома, к которому обращено утолщение.

В проекции Ньюмена (4.78) и (4.79) молекулу рассматривают вдоль связи С–С [в направлении, указанном стрелкой в верхней части, при формулах (4.74) и (4.75)]. Три линии, расходящиеся под углами 120° из центра круга, обозначают связи ближайшего к наблюдателю углеродного атома, а линии, примы-

кающие к окружности – связи удаленного углеродного атома. На проекциях Ньюмена указаны и условные обозначения конформации с помощью диэдрального угла φ : он отсчитывается в общем случае между двумя старшими заместителями по часовой стрелке и выражается в условных единицах, равных 60° .

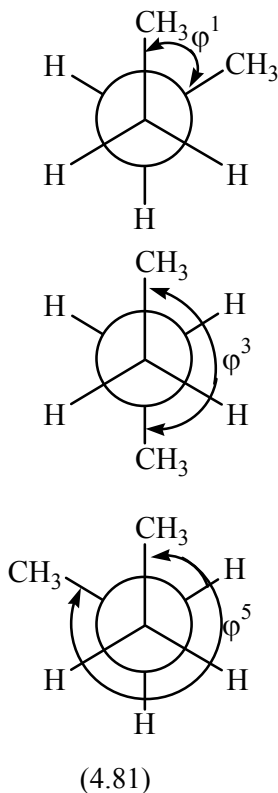
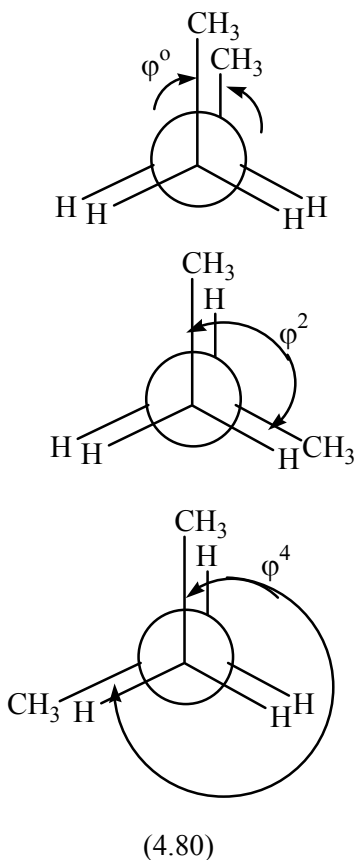
Конформацию φ^0 (4.78) называют *заслоненной*: название это напоминает о том, что атомы водорода обеих CH_3 -групп находятся друг против друга (это особенно ясно видно в проекции Ньюмена). Другое название этой конформации – *четная*, поскольку в этом случае $\varphi = 0, 2, 4$.

Конформацию φ^1 (4.79) называют *заторможенной* (или *скошенной*), подразумевая, что свободное вращение вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ «тормозится» в этом положении, т. е. молекула существует преимущественно в этой конформации. Поворотные изомеры такого типа называют также *нечетными* ($\varphi = 1, 3, 5$).

Как правило, заслоненные (четные) конформации не могут реализоваться без искажения нормальных углов и длин связей; такие конформации имеют повышенную внутреннюю энергию и поэтому невыгодны. Молекулы существуют, практически, только в заторможенных (нечетных) конформациях.

С усложнением молекулы число возможных заметно различающихся энергетически конформаций возрастает. Так, для *n*-бутана можно изобразить уже шесть конформаций, отличающихся друг от друга взаимным расположением CH_3 -групп, т. е.

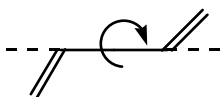
поворотом вокруг центральной связи С–С. Ниже конформации *n*-бутана изображены в виде проекций Ньюмена (4.80) и (4.81).



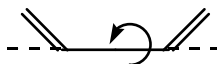
Заслоненные (четные φ^0 , φ^2 , φ^4) конформации (4.80) энергетически невыгодны; практически реализуются лишь заторможенные (нечетные φ^1 , φ^3 , φ^5) конформации (4.81). Они имеют специальные названия: φ^3 – трансoidная конформация; φ^1 и φ^5 – скошенные конформации.

4.2.4.2. Конформации диенов

Исходя из определения конформации следует предположить, что диеновые-1,3 углеводороды с сопряженной системой двойных связей и их аналоги могут существовать в виде двух конформаций, различающихся поворотом вокруг центральной (s)¹⁰ C–C-связи: *s-транс*- (4.82) и *s-цис*- (4.83). Соответствующие конформеры можно также назвать трансоидными и цисоидными.



(4.82)



(4.83)

В простейшем случае для бутадиена-1,3 более устойчива трансоидная конформация, так как в цисоидной возникают неблагоприятные взаимодействия.

4.2.4.3. Конформации циклов

Своеобразие стереохимии циклических структур определяется, прежде всего, двумя характерными особенностями.

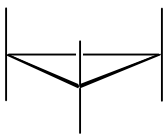
Во-первых, циклические системы демонстрируют все градации конформационной подвижности. Циклопропан представляет собой жесткую систему, стереохимически мало отличающуюся от двойной углерод-углеродной связи. Высшие же циклы (из 12 звеньев и больше) по степени своей конформационной подвижности мало отличаются от алифатических цепей. Промежуточ-

¹⁰ От англ. single – единственный, одинарный.

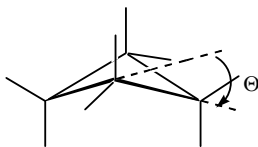
ное положение занимает между ними очень интересная область циклов с частичной, своеобразной для каждого конкретного представителя ряда, конформационной подвижностью. Поэтому учет конформационных особенностей в данных структурах приобретает особое значение.

Во-вторых, два главных типа пространственной изомерии – σ - и π -диастереомерии, в ациклическом ряду встречающиеся раздельно, могут в циклических соединениях определенного строения проявляться *одновременно*.

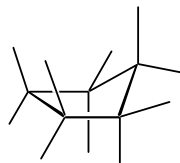
Углеродный скелет простейшего алициклического соединения – циклопропана – представляет собой равносторонний плоский треугольник с валентными углами 60° (4.84). При этом реализуются только невыгодные заслоненные (четные) конформации. У всех остальных алициклических соединений, начиная с четырехчленного, строение неплоское. Циклобутан имеет форму квадрата, несколько изогнутого по диагонали («угол складчатости» θ составляет $20\text{--}30^\circ$) (4.85). Для цикlopентана наиболее устойчива конформация «конверта» (4.86).



(4.84)



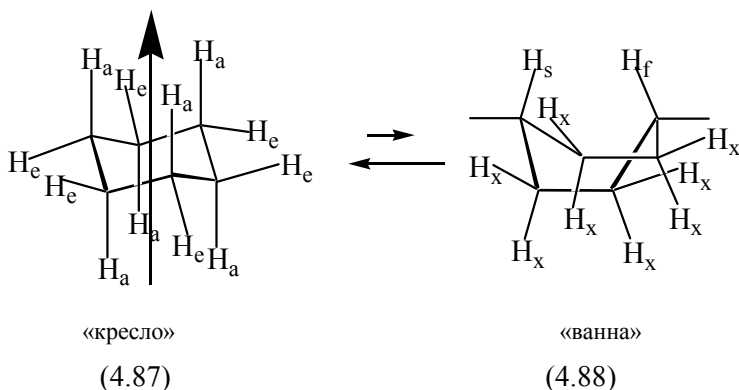
(4.85)



(4.86)

В отличие от вышеперечисленных циклоалканов циклогексан может существовать в виде двух конформаций: наиболее

стабильная конформация – «кресло» (4.87), наименее стабильная – «ванна» (4.88).

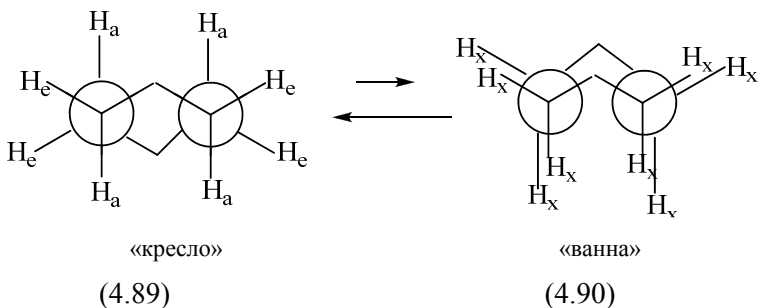


Рассмотрение двенадцати внециклических связей циклогексана в конформации «кресло» позволяет разделить их на две группы. Шесть *аксиальных связей* [(4.87), символ H_a] направлены параллельно главной оси попеременно вверх и вниз. Другие шесть связей [(4.87), символ H_e от англ. *equatorial*] образуют с главной осью угол примерно 70° и также попеременно направлены вверх и вниз, их называют *экваториальными связями*. Стабильность конформации «кресло» обусловлена наличием шести нечетных конформаций, как в заторможенных конформациях этана.

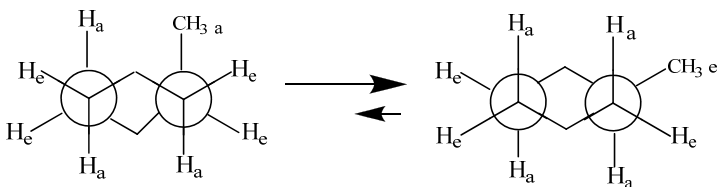
Меньшая стабильность конформации «ванна» обусловлена наличием кроме четырех заторможенных конформаций двух четных конформаций $H_x - H_x$ (как в заслоненных конформациях этана), а также перекрыванием пары водородов H_s и H_f . Иногда

взаимодействие $H_s - H_f$ называют бушпритом («bowsprit-flagpole»).

В формулах (4.89) и (4.90) циклогексановое кольцо изображено в виде двоянной проекции Ньюмена, наглядно выявляющей пространственные взаимоотношения.



Циклогексановое «кресло» не обладает абсолютной жесткостью, оно может менять свою конформацию. «Приподнятые» атомы углерода конформации «кресло» при этом опускаются, «опущенные» – поднимаются; одновременно аксиальные связи превращаются в экваториальные и наоборот. Такое превращение называют *конверсией* (а иногда – *инверсией*). У монозамещенных циклогексанов (метилциклогексана) конверсия идет в сторону образования *e*-конформера (4.91) с экваториально ориентированной метильной группой как энергетически более выгодного.



a-конформер (5 %)

e-конформер (95 %)

(4.91)

Важно понять, что в процессе конверсии, как и в рассматриваемых ниже конверсионных превращениях двузамещенных циклогексанов, не происходит «перегруппировки», т. е. химические связи не разрываются и не образуются вновь, а меняется лишь конформация.

4.2.5. Конфигурации и конформации диастереомеров

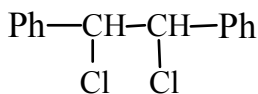
Как мы теперь знаем, соединения с несколькими хиральными центрами способны существовать в виде σ -диастереомеров. Соединения с двумя одинаковыми хиральными центрами существуют в *мезо*- и рацемических модификациях; последние способны расщепляться на оптические антиподы. В более общем случае, когда имеются два неодинаковых хиральных центра, существуют *трео*- и *эритро*-формы, каждая из которых способна расщепляться на энантиомеры.

Для последующего рассмотрения достаточно будет сопоставлять либо *мезо*-форму и один из оптических антиподов рацемической модификации, либо по одному антиподу *эритро*- и *трео*-форм, ибо все, что будет сказано об одном антипode, соответственно имеет силу и для второго.

Главная конформационная особенность σ -диастереомеров – существование предпочтительной конформации для каждого диастереомера. Именно конформационные различия диастерео-

меров и определяют в конечном итоге различия в их физико-химических свойствах.

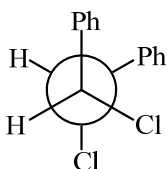
Рассмотрим в качестве примера дихлорстильбен (4.92):



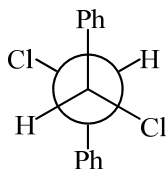
(4.92)

Он существует в виде двух диастереомеров – *мезо*-формы и рацемической модификации.

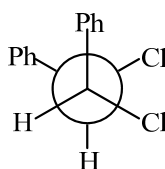
Для *мезо*-формы мы имеем три наиболее выгодные конформации (4.94) – (4.96):



φ^1 (4.94)

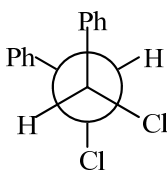


φ^3 (4.95)

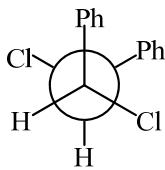


φ^5 (4.96)

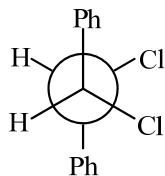
Для оптически активной формы также можно изобразить три наиболее выгодные конформации (4.97) – (4.99):



φ^1 (4.97)



φ^3 (4.98)



φ^5 (4.99)

Следует подчеркнуть, что существуют два различных вещества – *мезо*-форма дихлорстильбена и его рацемическая модификация. Это действительно разные вещества с разными кон-

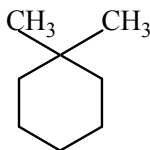
стантами и разными свойствами. Каждое из них представляет собой набор конформационных форм.

У *мезо*-формы наиболее выгоден трансoidный конформер φ^3 (4.95), поскольку в конформерах φ^1 (4.94) и φ^5 (4.96) все четыре заместителя расположены подряд и число заторможенных взаимодействий на единицу больше, чем в трансoidной форме. Отметим, что у конформеров φ^1 и φ^5 *мезо*-формы последовательность расположения заместителей в формулах Ньюмена одинакова, поэтому эти конформеры энергетически равноценны. У оптически же активной формы все три конформера энергетически неравноценны; наиболее выгоден конформер φ^1 (4.97). Таким образом, мы приходим к выводу, что предпочтительные конформации для *мезо*-формы и рацемической формы (в качестве полноправного представителя которой рассмотрен один антипод) различны. Это можно проверить экспериментально. У наиболее предпочтительного конформера φ^3 (4.95) *мезо*-формы одинаковые заместители занимают трансoidные положения относительно друг друга. Это значит, что дипольные моменты соответствующих связей при векторном сложении «взаимоуничтожаются»; дипольный момент конформера (4.95) должен быть равен нулю. У предпочтительного конформера φ^1 (4.97) оптически активной формы дипольные моменты связей складываются (по правилу параллелограмма). Следовательно, мы вправе ожидать у оптически активной формы большего дипольного момента, чем у *мезо*-формы. Эксперимент подтверждает это: наблю-

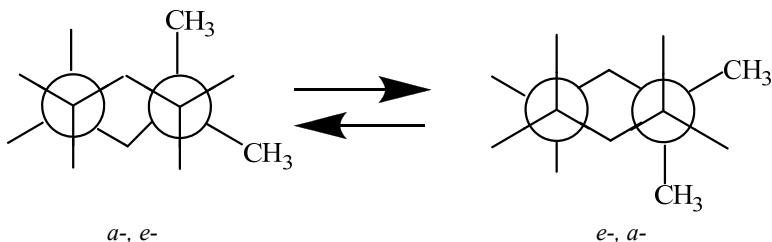
даемый дипольный момент *мезо*-дихлорстильбена равен 1,27 Д, а для рацемического дихлорстильбена он составляет 2,75 Д.

Такие же взаимоотношения между конфигурацией и конформациями наблюдаются и в циклических соединениях. Для примера рассмотрим конфигурации и сопутствующие им конформации для диметилциклогексанов.

О конфигурации 1,1-диметилциклогексана (4.100) говорить не имеет смысла, так как в его молекуле отсутствуют элементы хиральности, а расположение обеих метильных групп можно представить только одним способом. Что же касается конформации, то 1,1-диметилциклогексан существует в наиболее устойчивой конформации «кресло» с *a*-, *e*-ориентацией обеих метильных групп. Благодаря конверсии циклогексановое кольцо изменяет свою конформацию. Аксиальная метильная группа становится экваториальной, а экваториальная – аксиальной. При этом образуется энергетически равноценная конформация с *e*-, *a*-ориентацией метильных групп. В приведенных ниже проекциях Ньюмена атомы водорода опущены.

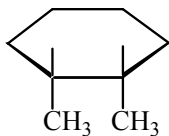


(4.100)

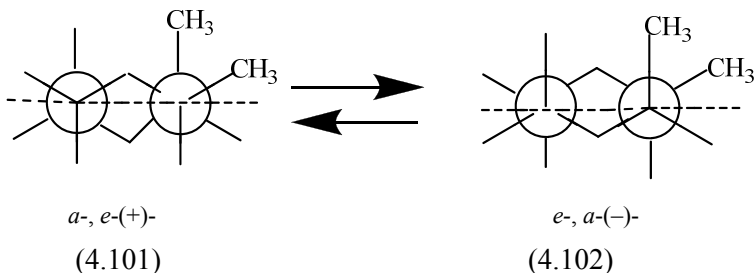


1,2-Дизамещенный циклогексан существует в виде σ -диастереомеров, которые имеют две конфигурации: *цис*- и *транс*-. В случае циклических систем обозначения «цис» и «транс» нужно связать с тем, что две метильные группы могут находиться или по одну, или по разные стороны от плоскости, в которой расположены четыре атома углерода цикла. В проекциях Ньюмена эта плоскость обозначена пунктирной линией.

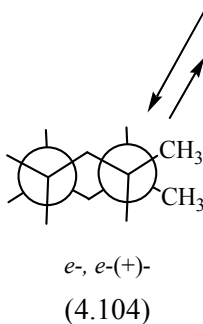
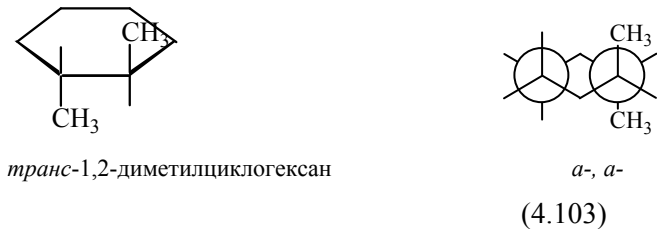
Диастереомер с *цис*-конфигурацией существует в виде двух равноценных кресловидных конформаций $a-, e-$ (4.101) и $e-, a-$ (4.102). Обе эти конформации относятся друг к другу как предмет и зеркальное отображение и присутствуют в равных количествах, таким образом 1,2-диметилциклогексан представляет собой рацемическую модификацию, которую невозможно расщепить. Как только мы выделим один из конформационных изомеров, например ($a-, e-$), так он сразу конвертируется в свое зеркальное отображение ($e-, a-$).



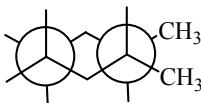
цис-1,2-диметилциклогексан



Диастереомер с *транс*-конфигурацией существует, не в диаксиальной (4.103), а в наиболее устойчивой диэкваториальной конформации (4.104). Последняя конформация хиральна, она может существовать в виде право- (4.104) и левовращающего (4.105) энантиомеров, поэтому *транс*-1,2-диметилциклогексан существует в виде рацемической модификации, которую можно расщепить на отдельные энантиомеры.



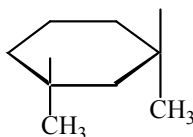
плоскость зеркала



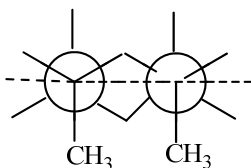
e-, *e*-(*-*)

(4.105)

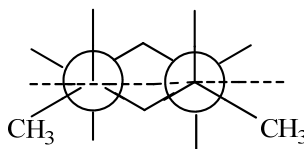
цис-1,3-Диметилциклогексаны существуют преимущественно в *e*-, *e*-конформации (4.106), имеют плоскость симметрии и, следовательно, являясь *мезо*-формой, оптически неактивны.



цис-1,3-диметилциклогексан



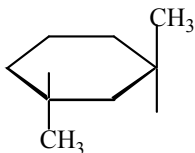
a-, *a*-



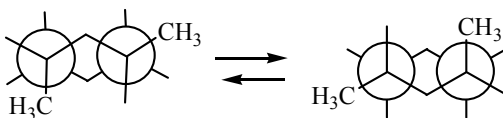
e-, *e*-

(4.106)

транс-1,3-Диметилциклогексаны могут существовать в двух конформациях: *a*-, *e*- (4.107) и *e*-, *a*- (4.108). Эти конформации идентичны (при повороте *e*-, *a*- на 180° в плоскости бумаги). Конформация *a*-, *e*- (4.107) хиральна (не имеет плоскости симметрии), поэтому *транс*-1,3-диметилциклогексаны существуют в виде рацемической модификации, которую можно расщепить.



транс-1,3-диметилциклогексан



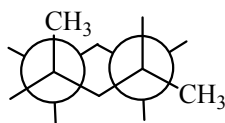
a-, *e*-(+)-

(4.107)

e-, *a*-

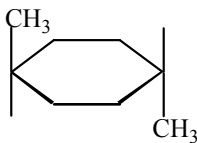
(4.108)

плоскость зеркала -----

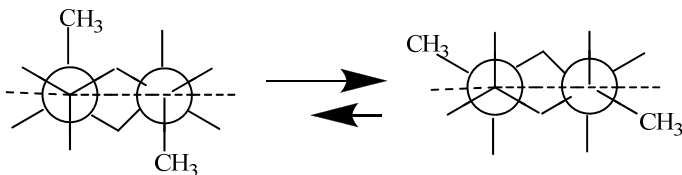


a-, *e*-(-)-

транс-Изомер 1,4-диметилциклогексана существует в виде наиболее выгодной конформации *e*-, *e*- (4.109), которая имеет плоскость симметрии (проходящую через C₁ и C₄) и является оптически неактивной мезоформой.



транс-1,4-диметилциклогексан

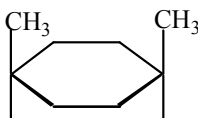


a-, a-

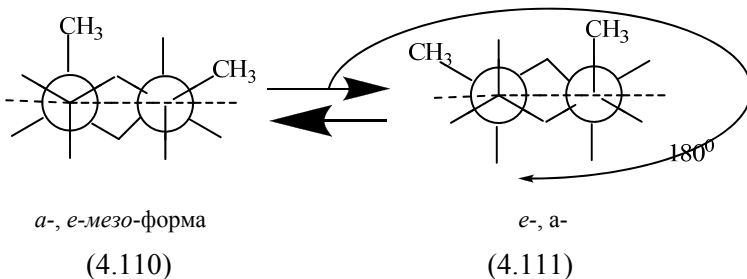
e-, e-мезо-форма

(4.109)

Менее устойчивый *цис*-изомер 1,4-диметилциклогексана имеет одну экваториальную и одну аксиальную метильную группу, в результате конформации *a-, e-* (4.110) и *e-, a-* (4.111) идентичны.



цис-1,4-диметилциклогексан



Конформация имеет плоскость симметрии, проходящую через C_1 и C_4 , и является оптически неактивной *мезо*формой.

5. Электронное строение

5.1. Химическая связь

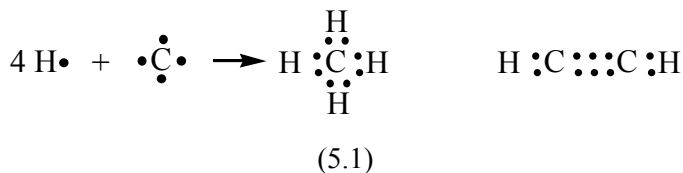
Химическая связь — это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы или кристалла как целого.

Для органической химии понятие химической связи является одним из ключевых, так как большинство органических соединений имеют молекулярное строение. Представление о химической связи складывалось постепенно и всецело зависело от понимания строения структурных элементов вещества.

В связи с развитием атомистической теории Дж. Дальтона (1766–1844) требовалось понять причины сродства атомов и механизм образования их связи. В 1807 г. Г. Дэви (1778–1829) предложил электрохимическую теорию, а в 1818 г. Й. Я. Берцелиус (1779–1848) – дуалистическую теорию, общим элементом которых являлось положение об электрической природе химического сродства: вещества, в том числе и органические, образуются благодаря взаимному притяжению положительных и отрицательных атомов.

Развитие представлений о химической связи было неразрывно связано с осознанием того, что возможности ее образовывать у атомов ограничены. В 1852 г. изучавший металлоорганические соединения английский химик Э. Франкленд (1825–1899) высказал идею о том, что элементы характеризуются определенным пределом соединительной (насыщающей) способности. В 1857 г. немецкий химик Ф. А. Кекуле (1829–1896) выдвинул теорию, которая позднее стала известна как теория валентности, фактически подразумевавшую признание идеи о дискретности и насыщаемости сил химического сродства.

Впервые объяснить природу химической связи с позиции электронных представлений попытался в 1904 г. Р. Аббег (1869–1910). Ему принадлежит мысль о полярной валентности, или электровалентности, иона, согласно которому заряд последнего и определяет его валентность. В 1916 г. В. Коссель (1888–1956), основываясь на теории строения Бора, объяснил электровалентность свойствами внешней электронной оболочки атома. В том же году Г. Льюис (1876–1946) указал на возможность существования не только полярной, но и неполярной связи, обусловленной структурой внешней электронной оболочки атома, на которой число электронов изменяется от 1 до 8. Также он предположил, что химическая связь представляет собой пару электронов (изобразил электроны в виде точек вокруг символа; точечные формулы для атомов – удачный методический прием), удерживаемую совместно двумя атомами в молекулах соединений. При этом Льюис допускал, что пара электронов образуется не только путем передачи одного или нескольких электронов от одного атома к другому (ионная связь), но и при спаривании валентных электронов с образованием общей электронной пары. Он же развил положение об устойчивых октетных электронных конфигурациях (правило октета), которые достигаются атомами при образовании из них молекул (5.1).



Такую связь в 1919 г. И. Лэнгмюр (1881–1957) предложил назвать ковалентной. В 1927 г. В. Гайтлер (1904–1981) и Ф. Лондон (1900–1954) использовали метод квантовой механики при описании химической связи в молекуле водорода – H_2 , в результате чего к 40-м годам XX столетия сформировалась современная точка зрения на природу взаимодействия атомов в химических соединениях. Согласно этой точке зрения химическая связь обусловлена распределением в молекуле электронной плотности: в пространстве между ядрами химически связанных атомов она возрастает за счет перекрывания атомных орбиталей, содержащих валентные электроны.

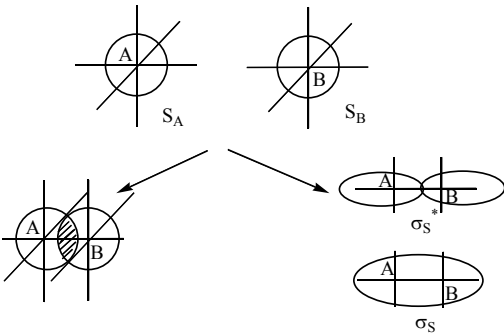
Таким образом, единственным критерием любого химического взаимодействия атомов, ионов или молекул является изменение электронной плотности. Понимание характеристик образованных связей, т. е. умение представлять распределение электронной плотности в молекуле, – необходимое условие при изучении и прогнозировании реакционной способности молекул, в том числе органических.

Для расчета энергии молекулы и наглядного изображения химической связи, т. е. распределения электронной плотности, были предложены и развиты два метода. *Метод валентных схем*

(ВС) соотносит образование связи с перекрыванием атомных орбиталей только тех атомов, которые участвуют в ее формировании. Таким образом, молекула согласно этому методу рассматривается как набор отдельных химических связей (атомных орбиталей). В рамках *метода молекулярных орбиталей* (МО) полагается, что при образовании молекулы атомные орбитали перекрываются с последующим формированием молекулярных орбиталей, т. е. единой электронной плотности всей молекулы. В табл. 5 проведена характеристика обоих методов в применении к описанию связи в молекулах органических соединений.

Таблица 5. Характеристики метода валентных схем и метода молекулярных орбиталей

Параметр	Метод	
	ВС	МО
Задача метода	Описание химической связи	
Авторство и дата разработки метода	Л. Полинг и Дж. Слейтер, 1931–1934 гг.	Ф. Хунд (1896–1997), 1927 г.
Сущностный принцип описания химической связи	Рассмотрение результата перекрывания атомных орбиталей только в рамках связанных атомов	Рассмотрение результата перекрывания атомных орбиталей в рамках всей молекулы

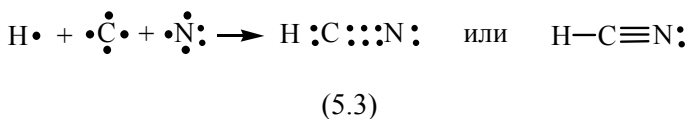
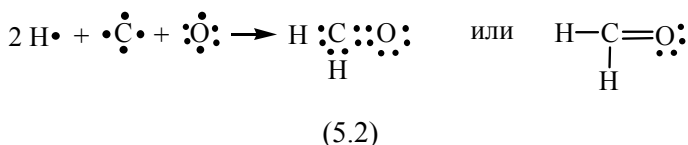
Математический принцип описания химической связи	Представление волновой функции молекулы в виде антисимметризованного произведения волновых функций, соответствующих атомным орбиталям, на которых находятся валентные электроны	Представление волновой функции в виде линейной комбинации (сложения) атомных орбиталей
Схема изображения химической связи		
Достоинства	Простое и наглядное представление химической связи в виде структурных формул, в которых валентный штрих обозначает обобществленную пару электронов	Позволяет быстро и наглядно в виде схем отдельных молекулярных орбиталей характеризовать реакционную способность

		молекул органических соединений
Недостатки	Не позволяет адекватно описать характеристики связей (длину, валентный угол и распределение электронной плотности) в больших частицах. Требуется введения дополнительных понятий, таких как гибридизация, теория отталкивания электронных пар, сопряжение, резонанс	Громоздкое и малонаглядное представление распределения электронной плотности в больших частицах
Использование для органических соединений	Позволяет изображать структурные формулы и распределение электронной плотности в молекуле, проводить качественный анализ реакционной способности молекул, давать описание механизмов	Дает возможность качественного и количественного анализа реакционной способности молекул при использовании принципа сохра-

	реакций	нения орбитальной симметрии, теории возмущения молекулярных орбиталей
--	---------	---

При формировании химической связи возможны только два механизма увеличения электронной плотности между ядрами атомов (перекрывания атомных орбиталей).

Первый механизм – обменный. В этом случае от каждого атома, участвующего в формировании химической связи, забирается по одному электрону с образованием общей электронной пары (одинарная связь) либо по два или три электрона с образованием двух или трех электронных пар (двойная или тройная связь) (5.2, 5.3).

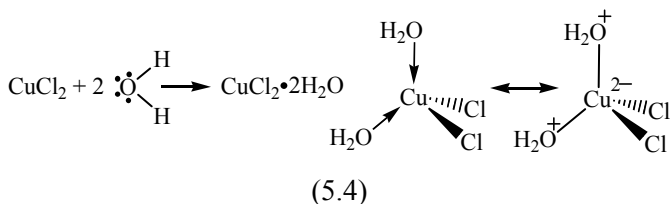


Второй механизм образования химической связи впервые объяснила координационная теория (1893 г.) А. Вернера (1866–1919). Этот швейцарский ученый выделял в молекулах, в которых с точки зрения классической теории валентности «соединительная способность» или «главная валентность» атомов исчер-

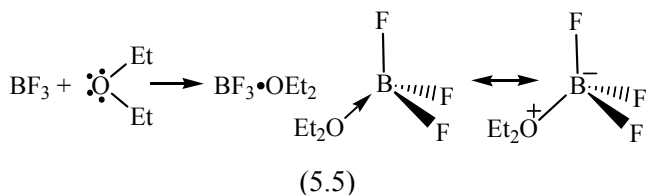
паны, «побочную валентность», позволяющую молекуле участвовать в построении более сложных частиц.

Второй механизм образования химической связи определяется как донорно-акцепторный, который лежит в основе *координационной связи*. Если рассмотреть понятия, введенные А. Вернером, с точки зрения строения электронной оболочки атома, то становится понятно, что под «главной валентностью» следует подразумевать неспаренные валентные электроны, а под «побочной валентностью» – неподеленные пары внешней электронной оболочки, которые также могут полноправно принимать участие в образовании химической связи. Таким образом, в свете электронной теории при реализации донорно-акцепторного механизма происходит переход электронной пары, локализованной на атоме-доноре, входящем в состав лиганда, к атому-акцептору – центральному атому, в результате чего образуется координационное соединение.

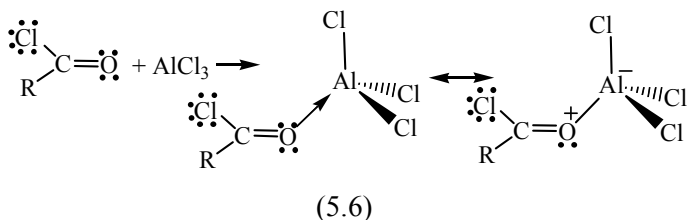
Так, например, безводный хлорид меди (II) представляет собой буро окрашенную соль. Добавление в нее воды приводит к образованию голубых кристаллов – изменению спектра поглощения в видимой части, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности в электронной оболочке металлоцентра, т. е. об образовании новых химических связей с помощью неподеленных пар электронов атомов кислорода (5.4).



Трифторид бора – газ при комнатной температуре ($T_{\text{кип}} -100,3 \text{ }^\circ\text{C}$), что вызывает экспериментальные неудобства при работе с ним, например при использовании в качестве катализатора. Добавление молекулы диэтилового эфира приводит к получению нового индивидуального вещества с $T_{\text{кип}} 125 \text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует об образовании новых химических связей с участием неподеленных пар электронов атомов кислорода (5.5) с последующим возникновением дополнительных межмолекулярных связей.



Хлорид алюминия – классический катализатор (катализатор Густавсона) реакций алкилирования и ацилирования ароматических соединений. В этих случаях для образования реакционно-способной частицы необходимо образование координационного соединения хлористого ацила с хлоридом алюминия (5.6).



По характеру распределения электронной плотности координационные связи подчас ничем существенно не отличаются от полярных ковалентных связей. Отличие лишь в генезисе (происхождении) этих связей. Знание же генезиса химической связи необходимо по двум причинам. Во-первых, это поможет однозначно представить типы реагирующих частиц в органических реакциях. Во-вторых, как собственно в процессе большинства органических реакций, так и при металлоорганическом и кислотнo-основном катализе образование новых химических связей реализуется именно по донорно-акцепторному механизму.

5.2. Гибридизация атомных орбиталей

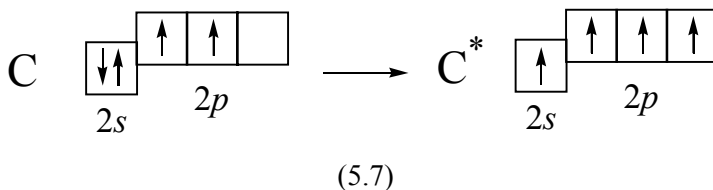
Гибридизация атомных орбиталей — квантово-химический расчетный способ описания орбиталей в молекуле в сравнении с орбиталями в свободном атоме.

Исторически этот способ является формальным математическим приемом, позволяющим отразить нарушения сферической симметрии распределения электронной плотности атома при образовании химической связи. С этой целью Л. Полинг (1901–1994) в 1931 г. предложил описывать электрон вблизи ядра ато-

ма не отдельной орбиталью – функцией, полученной при приближенном расчете отдельного атома, а линейной комбинацией атомных орбиталей с различными значениями азимутального и магнитного квантовых чисел. Такая линейная комбинация и называется *гибридной атомной орбиталью*. Для большей наглядности механизм гибридизации представляют как механистический процесс изменения формы и взаимного расположения атомных орбиталей. При этом необходимо помнить, что рисуемые формы орбиталей – это графики математической функции (квадрата волновой функции), полученные в результате решения уравнения Шредингера в одноэлектронном приближении. Орбиталь – это ни в коем случае не физический (материальный) объект, а всего лишь математически описанные волновые функции электрона в свободном атоме или молекуле, показывающие наиболее вероятное нахождение данного микрообъекта в конкретном пространстве – в поле одного или нескольких атомных ядер и в поле остальных электронов.

Рассматриваемое понятие является необходимым дополнительным понятием в рамках метода валентных схем для адекватного описания, например, геометрии молекул, которая, естественно, зависит от распределения электронной плотности в молекуле.

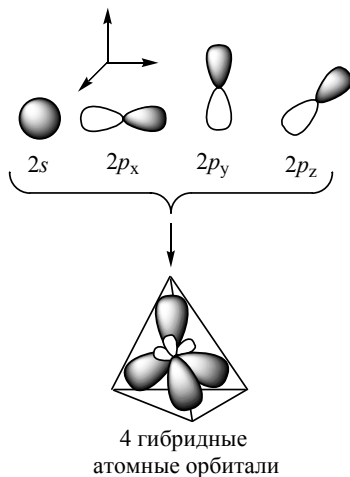
Простейшим примером является геометрия молекулы метана. Согласно классическому представлению электронная конфигурация возбужденного атома углерода представляет $2s^1 2p^3$ (5.7).



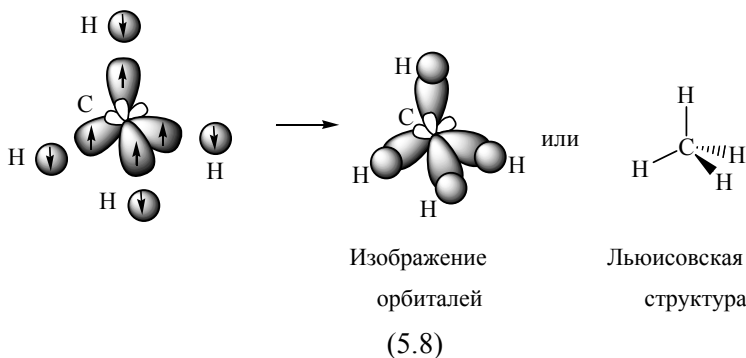
Таким образом, одна из четырех образуемых связей должна отличаться от остальных трех, однако на практике этого не наблюдается. В молекуле CH_4 все связи C-H одинаковы. Разрешить возникшее противоречие между наблюдаемым экспериментальным фактом и адекватным способом его описания позволяет гибридизация атомных орбиталей атома углерода.

Гибридизация атомных орбиталей $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ (без электронов), или sp^3 -гибридизация	
Математическое представление гибридизации	Наглядное механистическое представление гибридизации

$\varphi(g) = a\varphi(s) + b_x\varphi(p_x) + b_y\varphi(p_y) + b_z\varphi(p_z)$, где $\varphi(g)$ – волновая функция гибридной атомной орбитали; $\varphi(s)$, $\varphi(p_x)$, $\varphi(p_y)$ и $\varphi(p_z)$ – волновые функции атомных орбиталей несвязанного атома углерода; a , b_x , b_y и b_z – численные коэффициенты.

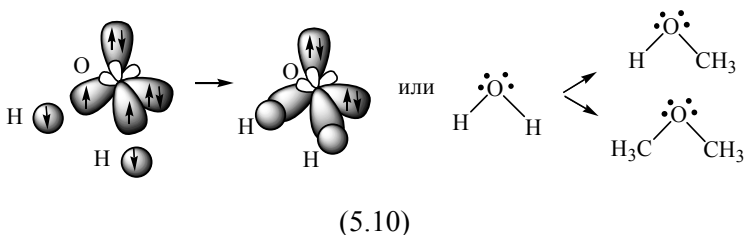
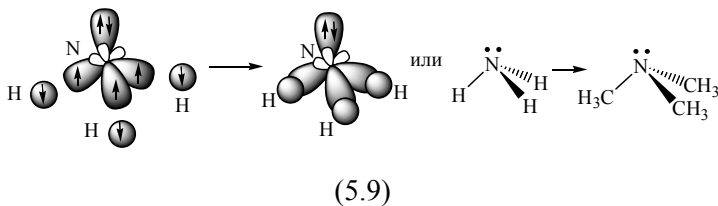


Полученный с помощью гибридизации результат свидетельствует, что четыре валентных электрона находятся на одинаковых гибридных атомных орбиталях, т. е. образуют в результате одинаковые химические связи (5.8).



Структурными родоначальниками важнейших классов органических соединений являются аммиак (амины и их производ-

ные) и вода (спирты, простые эфиры, пероксиды). Для характеристики распределения электронной плотности вокруг центрального атома используют sp^3 -гибридизацию атомных орбиталей (5.9), (5.10).

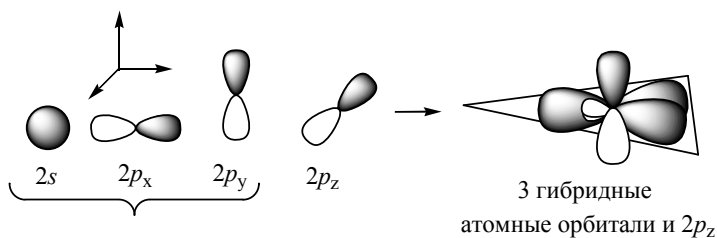


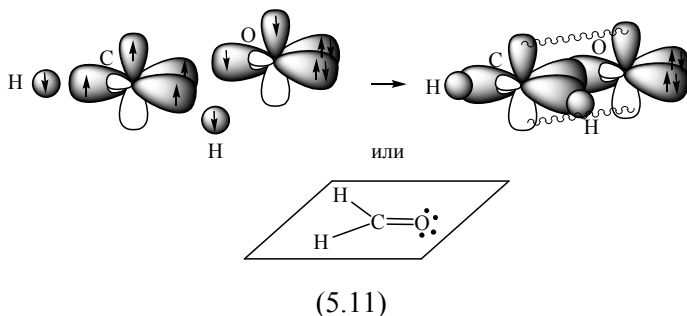
Согласно теории гибридизации валентные углы Н–Н–Н и Н–О–Н должны составлять $109,4^\circ$, как в молекуле метана (5.8). В действительности же они составляют 107° и 104° соответственно. Для преодоления возникшего противоречия в 1957 г. Р. Гиллесли предложил на основе модели отталкивания электронных пар (Н. Сиджвик и Х. Пауэл, 1940 г.) соответствующую качественную наглядную теорию, которая позволяла определять форму молекул для непереходных элементов. Конфигурация связей обуславливается числом пар валентной оболочки центрального атома, существующих как на связывающих, так и на несвязывающих молекулярных орбиталях, и их максимальным взаим-

ным отталкиванием, что является решением задачи о размещении максимально удаленных друг от друга точек. Поскольку согласно теории Гиллеспи неподеленная пара занимает больший объем, чем связывающая пара, в молекуле аммиака неподеленная пара отталкивает от себя связи Н–Н и тем самым «сжимает» молекулу. В еще большей степени это происходит в молекуле воды, так как в ней две неподеленные пары. В органических производных аммиака и воды валентный угол будет изменяться уже относительно валентных углов в исходных молекулах.

Аналогично построены соединения H_2S и PH_3 , которые определяют пространственное строение тиолов, сульфидов и фосфинов.

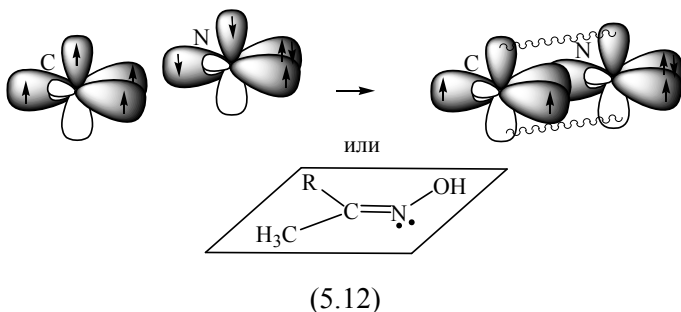
Электронное строение карбонильной группы описывается с помощью sp^2 -гибридизации атомных орбиталей углерода и кислорода (5.11).





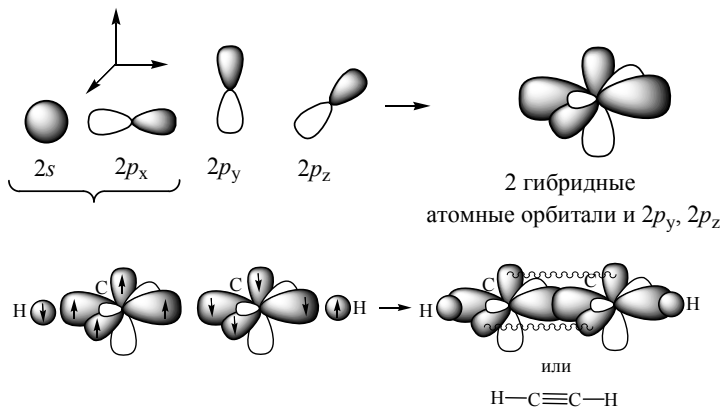
В результате перекрывания атомных орбиталей между ними образуется двойная связь, и заместители у атома углерода располагаются в плоскости с валентным углом 120° .

Таким же образом можно описать функциональную группу оксимов (5.12).



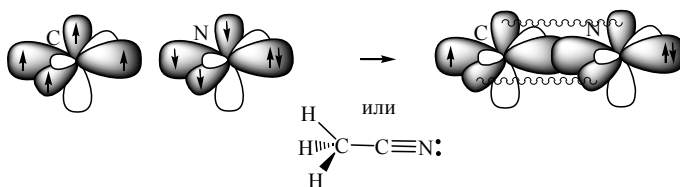
Благодаря плоскому и фиксированному расположению заместителей у атомов углерода и азота возможно существование геометрической изомерии для оксимов – как частный случай π -диастереомерии (см. 4.2.3.2.2).

Для описания линейной геометрии молекулы ацетилена необходимо использовать *sp*-гибридизацию атомных орбиталей углерода (5.13).



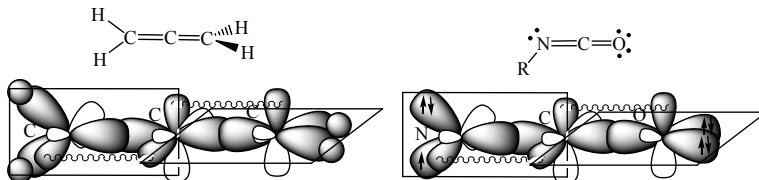
(5.13)

Примером молекулы, в которой *sp*-гибридизацию атомных орбиталей испытывает не только углеродный атом, является ацетонитрил (5.14).



(5.14)

Расположение электронной плотности перпендикулярных π -связей возможно не только между двумя атомами. Примерами в этом случае являются аллен (5.15) и изоцианаты (5.16).



(5.15)

(5.16)

В этих случаях атом углерода испытывает *sp*-гибридизацию атомных орбиталей, обеспечивая линейное расположение атомов в функциональной группе.

5.3. σ -Связь, π -связь и τ -связь


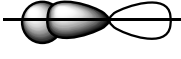
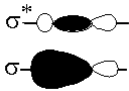


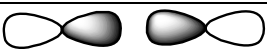
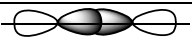
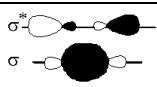
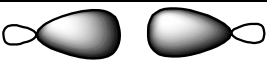
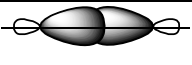
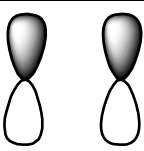
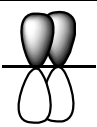
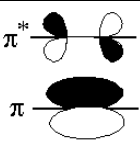
Как следует из ранее изложенного, для того чтобы образовалась химическая связь, необходимо взаимодействие валентных электронов. Графически валентные электроны изображаются как области пространства, в которых их присутствие наиболее вероятно, т. е. собственно орбиталями. Наглядно взаимодействие валентных электронов обозначается перекрыванием геометрических фигур, изображающих атомные орбитали. Геометрическая форма орбиталей определяет способы их перекрывания, которые обозначаются как σ -связь, π -связь и τ -связь.

σ -Связь – химическая связь, при образовании которой область перекрывания атомных орбиталей находится непосредственно на межъядерной оси (см. табл. 6).

π -Связь – химическая связь, при образовании которой область перекрывания *p*-атомных орбиталей находится в межъядерной области, но не на самой межъядерной оси (см. табл. 6).

Данные понятия были предложены Ф. Хундом в 1931 г. после опубликования Г. Уайтом графического изображения *s*-, *p*-, *d*-, *f*-орбиталей.

Таблица 6. Графическое изображение σ - и π -связей

Взаимодействующие орбитали	Химическая связь	Метод графического изображения	
		ВС	МО
 s p	H-N H-O		
 s гибридная атомная орбиталь	H-C		
 p p	Cl-Cl O-O		
 гибридная атомная орбиталь	C-C		
 p p	C=C C=O C=N		

Действительно, с точки зрения геометрии перекрывание s - и p -орбиталей или s - и гибридной атомной орбиталей при условии нахождения максимальной электронной плотности в межъядерном пространстве возможно только единственным образом. В случае двух p -орбиталей при том же условии возможно перекрывание как вдоль межъядерной оси, так и боковое. Эта геометрическая особенность и дает возможность разграничить два типа ковалентной связи по способу перекрывания атомных орбиталей.

Как следует из сравнения σ - и π -связей (табл. 7), необходимость различения их является важной, поскольку от типа перекрывания атомных орбиталей зависит распределение электронной плотности в межъядерном пространстве, а следовательно – реакционная способность молекул.

Таблица 7. Сравнительная характеристика σ - и π -связей

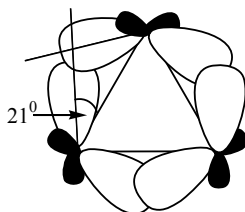
Параметр сравнения	Химическая связь	
	σ -связь	π -связь
Условия образования	Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования	1. Образуется только в том случае, когда атомы уже соединены σ -связью. 2. Образование данной связи характерно преимущественно для

		атомов с малым радиусом, а именно для элементов второго и третьего периодов: C, N, O, P, S, Cl
Распространенность	Основная связь в молекулярных соединениях	Сопровождает σ -связь в неопределенных соединениях
Длина, Å C–C C=C C≡C	1,543 – –	– 1,32 1,18
Энергия, кДж/моль: C–C C=C C≡C	335 592 811	– 257 219
Реакционная способность	Зависит от химических элементов, находящихся в химической связи	Более реакционная по сравнению с σ -связью для тех же атомов

Отдельное рассмотрение понятия π -связи обусловлено конкретной целью, с которой оно было предложено в органической химии. В 1885 г. А. Байер (1835–1917) опубликовал дискуссион-

ную статью, посвященную теоретическому обоснованию стабильности циклоалканов. Выдвинутая им гипотеза вошла в историю химии как теория напряжения. Несмотря на итоговую современную несостоятельность данной гипотезы, термин «напряжение», получивший термодинамическое обоснование и обозначающий несколько факторов, сегодня используется для характеристики реакционной способности молекул. Для описания напряжения циклопропанового кольца на уровне химической связи было предложено понятие τ -связи – химической связи в циклической трехчленной структуре, при образовании которой область перекрывания гибридных атомных орбиталей не находится на межъядерной оси.

В циклопропане при валентном угле C–C–C 60° невозможно достигнуть максимального перекрывания двух гибридных орбиталей, в результате чего все гибридные орбитали каждого атома углерода неэквивалентны. Две орбитали, образующие C–C связи, имеют более выраженный p -характер (83 %), чем гибридные орбитали связей C–H. При перекрывании таких орбиталей образуются «изогнутые» связи, которые обозначаются также как «банановые связи», или τ -связи (5.17). Электронная плотность в таких связях максимальна не вдоль межъядерной оси, а в стороне от кольца.



(5.17)

Такую связь нельзя назвать σ -связью, поскольку область перекрывания атомных орбиталей не лежит на межъядерной оси, и нельзя назвать π -связью, поскольку перекрываются не p -орбитали. τ -Связь представляет промежуточный вариант между σ - и π -связями, поэтому и длина ее имеет промежуточное значение 1,510 Å, а энергия связи C—C составляет 305 кДж/моль.

Таким образом, неполный характер перекрывания атомных орбиталей обеспечивает угловое напряжение в циклопропане, которое, являясь частью общего напряжения трехчленного цикла, обуславливает в том числе и высокую реакционную способность циклопропанового углеродного скелета.

5.4. Нековалентные взаимодействия

Принципиальное отличие химической связи от любого другого взаимодействия между атомами заключается в величине ее энергетического уровня. Энергия химической связи варьируется в пределах 400–900 кДж/моль, в то время как энергия водородной связи и энергия межмолекулярного взаимодействия составляет всего 20 и 10 кДж/моль соответственно (в отдельных случа-

ях энергия сильной водородной связи изменяется в пределах 60–80 кДж/моль). Тем не менее, межмолекулярные взаимодействия также оказывают значительное влияние на свойства веществ.

5.4.1. Водородная связь

Водородная связь – это невалентное взаимодействие между атомом водорода группы А–Н одной молекулы и атомом В другой в том случае, когда атомы А и В являются электроотрицательными (главным образом это F, O, N, реже Cl, S).

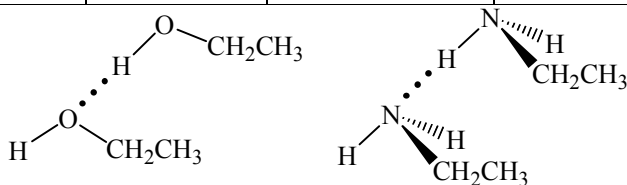
Одним из признаков водородной связи может служить расстояние между атомами Н и В во фрагменте А–Н \cdots В. Если оно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (см. 5.4.2) атомов Н и В, то с большой вероятностью связь Н \cdots В можно считать водородной. В случае если группа А–Н и атом В находятся в разных молекулах, то говорят о *межмолекулярной водородной связи* (ММВС), а если они находятся в одной молекуле, то речь идет о *внутримолекулярной водородной связи* (ВМВС).

ММВС – наиболее сильное нековалентное межмолекулярное взаимодействие, обуславливающее физические свойства органических веществ, такие как кристаллическая структура молекулярных веществ, величина температур перехода из одного агрегатного состояния в другое, вязкость, поверхностное натяжение, растворимость и растворяющая (сольватирующая) способность, электропроводность, спектральные характеристики.

Понимание и использование понятия ММВС позволяет адекватно описать и объяснить многие факты, которые не могут быть объяснены химической связью и распределением электронной плотности в молекуле. Так, например, с увеличением молекулярной массы температура кипения должна возрастать, однако для некоторых функциональных производных наблюдаются отклонения от такой зависимости (табл. 8), что связано с образованием водородной межмолекулярной связи (5.18).

Таблица 8. Характеристика функциональных производных этана

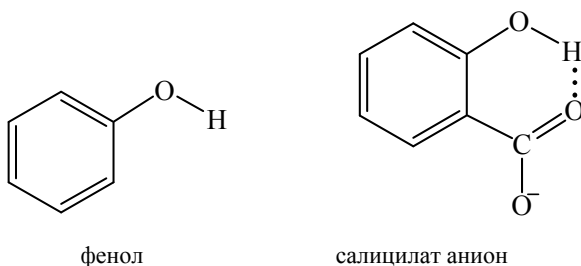
Вещество	Формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °C
Этан	CH_3CH_3	30	– 80
Хлорэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	64,5	12
Этиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	45	16
Этантиол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	62	35
Этанселенол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeH}$	109	53
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78



(5.18)

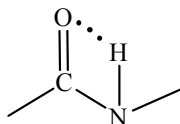
Вещества, способные к образованию ММВС, являются хорошими сольватирующими растворителями (см. примеры, рассмотренные далее в 5.5.3).

ММВС оказывает влияние на характеристики самой молекулы, т. е., в конечном счете, на ее реакционную способность. Так, например, кислотность салицилат аниона по фенольному гидроксиду ($pK_a = 13,6$) значительно ниже, чем у фенола ($pK_a = 10,0$), поскольку образующаяся ММВС дополнительно удерживает протон в анионе (5.19).



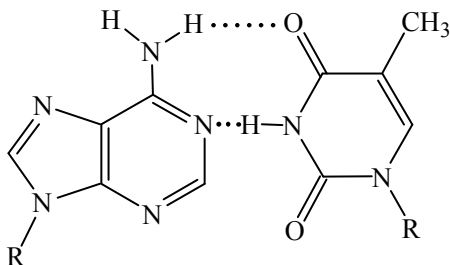
(5.19)

Значительное и повсеместное влияние ММВС оказывает на устойчивость конформационных структур (например, в молекулах белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений). В молекулах белков ММВС не только формируют вторичную и третичную структуры, но и стабилизируют плоского строения пептидной связи в первичной структуре (5.20).



(5.20)

В молекулах ДНК свойство комплементарности азотистых оснований аденина тимину и гуанина цитозину обеспечивается образованием ВМВС между функциональными группами азотистых оснований, находящихся в двух цепях молекулы (5.21).



(5.21)

5.4.2. Межмолекулярное взаимодействие

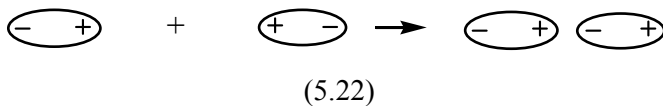
Межмолекулярное взаимодействие – это взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей.

В 1873 г. Й. Д. Ван-дер-Ваальс (1837–1923) для описания и объяснения свойств реальных газов и жидкостей предложил использовать уравнение состояния, учитывающее межмолекулярное взаимодействие, поэтому данный тип связи еще обозначают как ван-дер-ваальсовое. Таким образом, силы межмолекулярно-

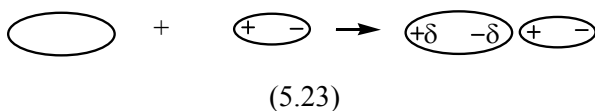
го взаимодействия определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов, обуславливают многие структурные, спектральные, термодинамические свойства веществ. В случае органических соединений особое значение имеет влияние межмолекулярного взаимодействия на взаимную растворимость веществ, на сольватационную способность растворителей. При гетерогенном катализе обязательной стадией является адсорбция реагентов на поверхности катализатора. За исключением явлений хемосорбции осуществление гетерогенного катализа возможно именно благодаря слабым межмолекулярным силам, удерживающим реагенты на поверхности катализатора.

Основу межмолекулярного взаимодействия составляют кулоновские силы взаимодействия электронов и ядер одной молекулы с электронами и ядрами другой. В зависимости от характеристики молекулы межмолекулярное взаимодействие подразделяют на *электростатическое (ориентационное)*, *поляризационное (индукционное)* и *дисперсионное*.

При электростатическом взаимодействии полярных молекул главный вклад дает диполь-дипольное взаимодействие (5.22) (см. 5.5.3).



Поляризационное взаимодействие обусловлено деформацией электронной оболочки неполярной молекулы под влиянием электрического поля полярной молекулы, что приводит к притяжению молекул. Таким образом, главный вклад дает взаимодействие постоянного диполя одной молекулы с индуцированным диполем другой (5.23).



Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие определяется корреляцией движения электронов двух взаимодействующих молекул, в результате основной вклад дает взаимодействие мгновенных диполей молекул. Дисперсионное взаимодействие имеет универсальный характер: оно существует между любыми молекулами.

5.5. Описание распределения электронной плотности

5.5.1. Неподеленная пара электронов

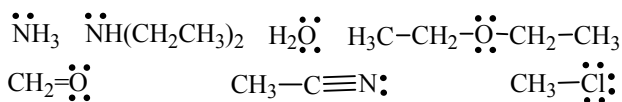
Неподеленная пара электронов – это два электрона с противоположными спинами, которые находятся на одной атомной орбитали и не участвуют в образовании химической связи.

Неподеленная пара возникает у находящихся в химической связи атомов, расположенных в главных подгруппах V–VII групп периодической системы Д. И. Менделеева, согласно из-

вестным правилам заполнения электронной оболочки (правилам Клечковского, Хунда и Паули). Таким образом, фундаментальная основа рассматриваемого понятия кроется в природе атома, а именно – в распределении в нем валентных электронов. При рассмотрении органических соединений наибольшее значение, прежде всего, имеют элементы N, P, O, S и галогены, атомы которых при образовании химической связи могут иметь неподеленную пару.

В первую очередь, данное понятие характеризует часть общего распределения электронной плотности в молекуле. В зависимости от метода описания химической связи неподеленная пара может располагаться либо на атомной (метод ВС), либо на молекулярной (метод МО) орбитали.

В случае применения метода ВС для описания и наглядного изображения неподеленной пары электронов проще использовать точечные формулы Льюиса (5.24):



(5.24)

Необходимо помнить, что неподеленная пара электронов находится на атомной орбитали, а последняя – отнюдь не пустое место. Из этого следует, что неподеленная пара вносит весомый вклад в распределение электронов в молекуле. Во-первых, благодаря межмолекулярному взаимодействию – электростатиче-

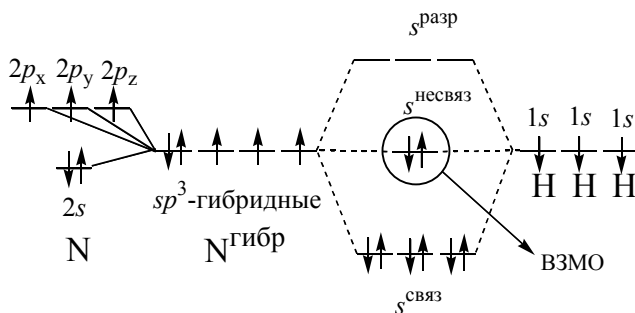
скому отталкиванию не только от других неподеленных пар электронов на том же атоме, но и от пар электронов соседних атомов, образующих с ним химическую связь. Примеры результатов такого взаимодействия описаны выше в рамках теории отталкивания электронных пар Гилеспи (см. 5.2), позволяющей определять, например, форму молекул. Во-вторых, неподеленная пара электронов участвует в образовании координационной химической связи, путем реализации рассмотренного выше донорно-акцепторного механизма.

В случае применения метода МО предполагается, что неподеленная пара электронов находится на несвязывающей молекулярной орбитали, формально локализующейся на атоме, орбиталь которого она прежде занимала.

Сложность графического изображения молекулярных орбиталей не позволяет наглядно представлять с помощью метода МО межэлектронные взаимодействия между неподеленными парами и парами химических связей. В то же время данный метод позволяет количественно описать и сравнить реакционную способность неподеленных пар электронов при образовании химической связи.

Например, описание электронного строения молекулы аммиака с помощью метода МО выглядит следующим образом: три связывающие орбитали, три разрыхляющие и одна несвязывающая (5.25). Наличие четырех пар электронов заставляет последние распределиться таким образом, что в первую очередь

заполняются молекулярные орбитали с минимальной энергией, т. е. все связывающие и единственная несвязывающая молекулярная орбиталь, которая в данном случае является высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО).



(5.25)

В молекулах HF , H_2O , NH_3 высшими занятыми молекулярными орбиталями являются локализованные на неводородных атомах орбитали, несущие неподеленные электронные пары. Сравнение энергий этих орбиталей позволяет расположить молекулы в следующий ряд: HF (– 410 ккал/моль) < H_2O (– 260 ккал/моль) < NH_3 (– 230 ккал/моль). Таким образом, самая высокая энергия ВЗМО у молекулы NH_3 , следовательно можно ожидать, что неподеленная пара молекулы аммиака должна легче вступать в химические реакции, что согласуется с высокой основностью и нуклеофильностью аммиака и органических аминов.

Независимо от своего расположения неподеленная электронная пара способна образовывать химическую связь точно

так же, как и неспаренные электроны. Понимание и учет этого являются ключевыми факторами для осознания важной роли неподеленных пар атомов в превращениях органических соединений.

5.5.2. Электроотрицательность

Электроотрицательность – свойство атома смещать к себе электронную плотность при образовании химической связи.

В 1932 г. Л. Полинг для объяснения того факта, что энергия гетероатомной связи $A-B$ (A, B — символы любых химических элементов) в общем случае больше среднего геометрического значения гомоатомных связей $A-A$ и $B-B$, предложил использовать понятие «электроотрицательность», количественную оценку которого он основал на термохимических данных для химических связей. В результате Полинг получил относительную шкалу электроотрицательностей, широко сегодня используемую, в том числе и в органической химии. Наиболее ясное представление о физическом смысле электроотрицательности дает ее расчет по методу Маликена: электроотрицательность определяется как полусумма энергии сродства к электрону и потенциала ионизации атома.

Довольно простое понятие электроотрицательности является ключевым при характеристике химической связи. Это внутренне присущее каждому атому свойство, будучи строго определенным для каждого атома, сказывается, прежде всего, на из-

менении характера распределения электронной плотности между двумя ядрами в химической связи. Отсюда проистекают следующие понятия: а) полярность химической связи и молекулы в целом; б) индуктивный эффект, что позволяет сравнивать и прогнозировать реакционную способность химических связей и, в конечном счете, молекул в целом.

Если разность между электроотрицательностями двух атомов велика, то электронная плотность может настолько сдвинуться в одну сторону, что расположится только на одной орбитали. В результате между атомами возникнет ионная связь, что является предельным случаем, выходящим за рамки приведенного выше рассмотрения химической связи в органических молекулах. Химику важно знать, что величина электроотрицательности у атома углерода имеет среднее значение, что позволяет ему образовывать с большинством элементов ковалентную связь, т. е. вещества молекулярного строения.

Кроме шкалы Полинга существует еще несколько шкал относительной электроотрицательности, и в ряде случаев их применение для оценки химических связей между одними и теми же элементами дает разные результаты. Так, по шкале Полинга связи N–Cl, S–I, S–C, I–C и P–H являются неполярными. Но ведь нам известно, что строение каждого атома уникально и единственно, следовательно и их свойства должны различаться на некоторые величины. Действительно, измерение дипольных моментов молекул (см. далее) показало, что указанные связи слабо

полярны, и это всецело описывается другой шкалой электроотрицательности, например по Сандерсону (табл. 9).

Таблица 9. Электроотрицательность некоторых атомов по шкалам Полинга и Сандерсона

Элемент	Электроотрицательность	
	по Полингу	по Сандерсону
O	3,5	3,654
Cl	3,0	3,475
N	3,0	3,194
S	2,5	2,957
I	2,5	2,778
C	2,5	2,746
H	2,1	2,592
P	2,1	2,515

В основу подхода Сандерсона легла идея выравнивания электроотрицательностей атомов при образовании химической связи между ними с учетом геометрии молекулы. В последующем метод Сандерсона был подвергнут весьма плодотворной модификации, основанной на перераспределении электроотрицательности между атомами молекулы для органических соединений.

Электроотрицательность атомов одного и того же химического элемента может варьироваться. Это зависит от типа гибридизации атомных орбиталей. Так, электроотрицательность для

углерода увеличивается в ряду $C(sp^3) < C(sp^2) < C(sp)$, поскольку при переходе от одного типа гибридизации к другому происходит увеличение доли s -орбитали в гибридной орбитали. Считается, что на s -орбитали электрон притягивается к ядру сильнее, чем на p -орбитали, поэтому увеличение доли s -орбитали приводит к более сильному притяжению электрона, т. е. к увеличению электроотрицательности.

Кроме того, некоторые математические подходы к расчету электроотрицательности позволяют оценить ее величину для разноразмещенного атома углерода (первичного, вторичного и т. д.), для групп атомов и функциональных групп.

5.5.3. Полярность

Термин «полярность» в применении к небиологическим объектам означает внутренне присущую им способность интенсивно проявлять противоположные свойства в противоположных точках (полюсах). Так, например, полярностью обладают намагниченные или наэлектризованные тела.

Применительно к строению вещества интерес представляет прежде всего полярность химической связи, которая определяется дипольным моментом – векторной величиной, характеризующей асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе.

При образовании химической связи между атомами одного и того же химического элемента электронная плотность распо-

лагается равномерно между двумя ядрами, в результате чего формируется неполярная связь.

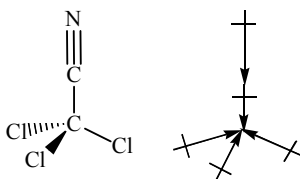
При образовании связи между разными элементами в силу разной их электроотрицательности общую электронную пару с большей вероятностью можно найти вокруг ядра атома с большей электроотрицательностью или, другими словами, электронная плотность смещается в сторону последнего. В результате нарушается равномерность, или симметрия, распределения электронной плотности между двумя ядрами, и на атомах, между которыми существует химическая связь, возникают частичные положительный и отрицательный заряды. Данная связь называется полярной.

Таким образом, полярность связи определяется разностью в электроотрицательности атомов и сама по себе, выраженная в виде дипольного момента, может служить только для сравнительной характеристики химических связей.

По отношению к органическим соединениям полярность химической связи имеет принципиальное значение при рассмотрении полярности молекулы в целом. Полярность молекулы количественно описывается с помощью дипольного момента молекулы – векторной суммы дипольных моментов связей. Иными словами, полярность молекулы, в том числе органической, определяется полярностью химических связей и их взаимным расположением.

Необходимость знания дипольного момента органической молекулы (его определяют экспериментально и только потом рассчитывают дипольные моменты химических связей) обусловлена тем, что данная величина не только характеризует сравнительную полярность молекул, но и несет структурную информацию – ключевую для органических соединений. Величина дипольного момента позволяет установить конформацию молекул, конформационный и изомерный состав, дает возможность судить о распределении электронной плотности и правильности расчета молекулярных орбиталей.

Дипольный момент – векторная величина, поэтому суперпозиция дипольных моментов связей – это дипольный момент молекулы. Например, для молекулы трихлорацетонитрила дипольный момент будет направлен вдоль оси связи C–N и составлять 2 Д (5.26):

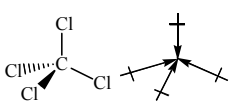


(5.26)

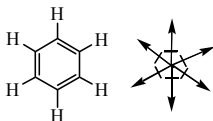
Следовательно, данная молекула является полярной.

Возможны случаи, когда химические связи в молекуле полярны, но суммарный дипольный момент равен нулю. В силу определенного симметричного строения происходит внутренняя компенсация разделения центров положительных и отрицатель-

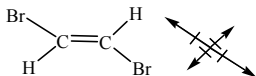
ных зарядов, как, например, в молекулах четыреххлористого углерода (5.27), бензола (5.28) и *транс*-1,2-дибромэтана (5.29).



(5.27)



(5.28)



(5.29)

Соответственно, данные молекулы являются неполярными.

Разность между электроотрицательностями углерода и водорода крайне низка, поэтому дипольные моменты углеводородов очень малы, что затрудняет их экспериментальное измерение. Метан и этан в силу симметричного строения не обладают дипольными моментами. По данным спектроскопического метода измерения дипольный момент пропана составляет $0,085 \pm 0,001$ Д, дипольный момент изобутана – $0,132 \pm 0,001$ Д, дипольный момент толуола – $0,375 \pm 0,001$ Д. Таким образом, углеводороды, за исключением метана, этана, бензола и их симметричных производных, нельзя назвать неполярными молекулами в строгом смысле этого понятия.

Практическое значение полярность молекулы имеет прежде всего для экспериментальной органической химии, поскольку данный параметр позволяет установить зависимость растворяющей и растворяющейся способности органического вещества от его строения. Кроме того, от полярности молекул растворителя зависят закономерности протекания химических реакций, например их кинетика, которая определяет, в конечном счете, вы-

ход продукта и механизм протекания процессов, т. е. строение полученных соединений.

Полярность вещества определяется и характеризуется диэлектрической проницаемостью (ϵ) – безразмерной физической величиной, позволяющей судить о свойствах изолирующей (диэлектрической) среды. В органической химии в применении к растворителям ее значение показывает, во сколько раз растворимость уменьшает силу электростатического взаимодействия между растворенными частицами по сравнению с их взаимодействием в вакууме.

Качественным, но не менее важным фактором, определяющим полярность вещества как растворителя, является его сольватирующая способность. Механизм растворения – это прежде всего сольватация молекул растворяемого вещества молекулами растворителя. Данный процесс, который издавна выражается эмпирическим правилом «подобное растворяется в подобном», определяется «природой» растворителя, а именно составом и строением его молекул, и является строго индивидуальным взаимодействием, формирующимся на основе сочетания конкретных особенностей свойств молекул растворителя и растворяемого вещества. Как видно из данных табл. 10, в которой представлены основные растворители, используемые в практике органической химии, в большинстве случаев величины дипольного момента молекулы и диэлектрической проницаемости вещества при переходе от одного вещества к другому изменяют-

ся симбатно. Значительное повышение диэлектрической проницаемости при относительно невысоком значении дипольного момента молекулы (формамид, вода, муравьиная кислота, диметилсульфоксид и др.) обусловлено особенностями химического и электронного строения последней, позволяющими образовывать сильные межмолекулярные связи (водородную связь или диполь-дипольное взаимодействие, что соответствует механизму протонного или апротонного растворителя). Данное свойство и обеспечивает повышение полярности вещества, его усиленную сольватирующую способность при относительно небольшой величине дипольного момента молекулы.

Таблица 10. Дипольные моменты молекул и диэлектрическая проницаемость состоящих из них веществ

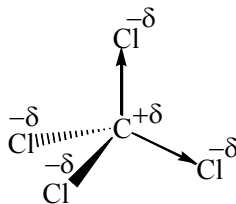
Вещество	ϵ	D, дебай
Формамид	109,5	3,7
Вода	84,2	2,2
Муравьиная кислота	58,5	1,41
Диметилсульфоксид	49,0	3,96
Сульфолан	44,0	4,70
Глицерин	42,5	2,56
Трифторуксусная кислота	39,5	2,28
N,N-Диметилацетамид	37,8	3,81
Этиленгликоль	37,7	2,28
N,N-Диметилформамид	36,7	3,86

Ацетонитрил	36,2	3,92
Нитробензол	34,8	4,22
Метанол	32,6	1,70
Бензонитрил	25,2	4,18
Этанол	24,3	1,69
Ацетон	20,7	2,88
Изопропанол	18,3	1,68
Пиридин	12,3	2,19
1,2-Дихлорэтан	10,4	1,44
Хлористый метилен	9,1	1,55
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	8,2	1,32
Морфолин	7,3	1,50
Тетрагидрофуран	7,3	1,63
Анилин	6,9	1,76
Уксусная кислота	6,2	1,74
Этилацетат	6,0	1,78
Хлорбензол	5,6	1,69
Хлороформ	4,7	1,87
Диэтиловый эфир	4,3	1,15
Диэтиламин	3,6	0,92
<i>o</i> -Ксилол	2,6	0,62
Триэтиламин	2,4	0,66
Толуол	2,4	0,36
<i>n</i> -Ксилол	2,3	0,00

Бензол	2,3	0,00
Четыреххлористый углерод	2,2	0,00
1,4-Диоксан	2,2	0,00
Циклогексан	2,0	0,00
Гексан	1,9	0,08

Таким образом, при анализе химических и физико-химических свойств вещества необходимо учитывать не только полярность химических связей в молекуле, но и результирующий дипольный момент всей молекулы, а также полярную характеристику всего вещества – диэлектрическую проницаемость.

Выше, например, указывалось, что дипольный момент молекулы четыреххлористого углерода [см. (5.27)] равен нулю. И все же вещество это является относительно полярным: в нем растворяются полярные молекулы, например аммиак (2,89 г/л), метанол (35,85 г/л), уксусная кислота (70,80 г/л), с диэтиленгликолем или пропиленгликолем оно смешивается в любых отношениях. Такое, на первый взгляд, противоречие обусловлено тем, что химические связи C–Cl являются полярными (5.30), что обеспечивает образование сильных межмолекулярных связей по типу диполь-дипольного взаимодействия.



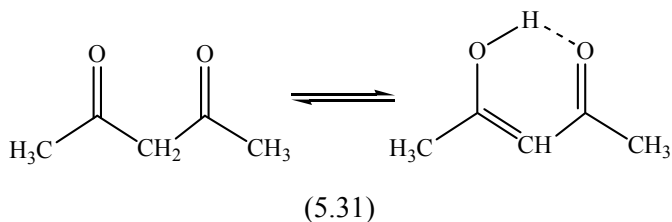
(5.30)

Несмотря на то, что диэлектрическая проницаемость формамида выше диэлектрической проницаемости воды, растворимость большинства неорганических соединений, например хлорида натрия, в нем ниже, поскольку сольватационная способность более малых молекул воды выше. Тем не менее встречаются соли (например, хлорат калия), для которых лучшим растворителем является формамид. В воде при 25 °С растворимость хлората калия составляет 7,9 г/л, а в водно-формамидном растворителе – 21,32 г/л.

Высокая растворимость неорганических соединений в воде обусловлена большей способностью молекул последней к сольватации ионов благодаря дополнительному донорно-акцепторному взаимодействию неподеленных пар атома кислорода с ионами металлов и образованию сетки межмолекулярных связей. У формамида дополнительные типы взаимодействий, улучшающих сольватацию, выражены слабо. На величину диэлектрической проницаемости такого рода свойства не влияют, поэтому простое сопоставление веществ по полярности не является достаточным.

Диэлектрическая проницаемость диэтилового эфира и диэтиламина составляет 4,3 и 3,6 соответственно, но глицерин растворяется только в диэтиламине благодаря образованию межмолекулярных водородных связей, способствующих сольватации молекул глицерина.

Для 1,3-дикарбонильных соединений, например для ацетил-ацетона, возможна кето-енольная таутомерия, равновесие которой по сравнению с монокарбонильными соединениями более смещено в сторону енола (5.31):



Дикетонная форма более полярна, чем стабилизированная внутримолекулярной водородной связью *цис*-енольная форма, так как образующаяся водородная связь способствует снижению эффективности диполь-дипольного отталкивания карбонильных групп, и на данное равновесие оказывает влияние полярность растворителя (табл. 11).

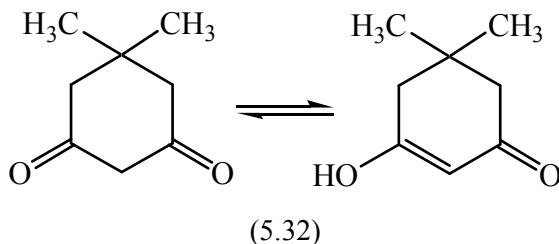
Таблица 11. Величина содержания в растворителях енольной формы ацетилацетона

Растворитель	ε	Мольная доля енола, %
Циклогексан	2,0	98
Четыреххлористый углерод	2,2	97

Тетрагидрофуран	7,3	88
Этанол	24,3	85
Метанол	32,6	74
Диметилсульфоксид	49,0	67
Вода	84,2	19

Как следует из приведенных в табл. 11 данных, чем выше полярность растворителя, тем ниже содержание менее полярной циклической енольной формы.

В отличие от ациклических 1,3-дикарбонильных соединений, образующих *цис*-енолы, для *транс*-енолов циклоалкандионов-1,3 наблюдается обратная зависимость от полярности растворителя (5.32).



Так, 5,5-диметилциклогександион-1,3 в водном растворе енолизуется на 95 %, в а толуоле – только на 7 %.

Другим не менее важным фактором является зависимость скорости гомогенной реакции (5.33) от диэлектрической проницаемости растворителя (табл. 12).

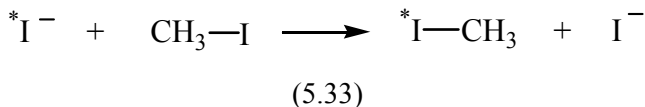


Таблица 12. Скорость реакции (5.33) и диэлектрическая проницаемость растворителя

Показатель	Растворитель				
	Ацетон	Этанол	Этиленгликоль	Метанол	Вода
ϵ	20,7	24,3	37,7	32,6	84,2
$k_{\text{относительная}}$	$1,3 \cdot 10^4$	44	17	16	1

Согласно качественной теории влияния растворителя на скорость реакции нуклеофильного замещения Ингольда – Хьюза, в тех случаях, когда вещество в переходном состоянии менее полярно, чем исходные реагенты, либо заряд в переходном состоянии распределяется в большем объеме, чем в реагентах, следует ожидать замедления скорости процесса в более полярной среде. Реакция (5.33) – это процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения, протекающий через образование переходного комплекса, в котором происходит делокализация отрицательного заряда нуклеофила, поэтому скорость реакции замедляется по мере увеличения диэлектрической проницаемости растворителя.

5.5.4. Поляризуемость молекулы

Поляризуемость молекулы — это величина, характеризующая способность данной микрочастицы приобретать дипольный момент в электрическом поле.

Появление дипольного момента обусловлено смещением электронов и атомных ядер под действием электрического поля. Такой наведенный (индуцированный) дипольный момент молекулы также является векторной аддитивной величиной индуцированных дипольных моментов химических связей. Для органических соединений электрическим полем, вызывающим поляризацию молекул, являются полярные группы атомов в той же молекуле или другие полярные молекулы в окружающем пространстве. Таким образом, поляризуемость молекулы значительно сказывается на ее физических и химических свойствах, что определяется как взаимным влиянием атомов и групп атомов в молекуле, так и характером и силой межмолекулярного взаимодействия.

Поляризуемость атома в молекуле является ключевым критерием при классификации кислот и оснований Льюиса на жесткие и мягкие. Поляризуемость самой молекулы играет определяющую роль в оптической активности органических соединений, что используется для изучения стереохимии хиральных молекул.

Что касается взаимодействия молекул, то их поляризуемость является основой далекодействующих сил притяжения (дисперсионного и ориентационного взаимодействия), например при

растворении одного вещества в другом или образовании совместных растворов. Поляризуемость связей определяет величины дипольных моментов, индуцируемых на них внутримолекулярными электрическими полями, создаваемыми совокупностью зарядов молекулы. В результате во многих органических молекулах зависимость реакционной способности от характера заместителя, а именно от его поляризации и поляризуемости, и обуславливает факты влияния заместителей на физические и химические свойства молекул.

Поляризуемость химической связи зависит от свойств атомов, ее образующих. Преимущественный вклад вносят радиус атома и электроотрицательность, поэтому даже неполярная связь C–C может при определенном химическом окружении сформировать дипольный момент, а следовательно – увеличить реакционную способность.

Химическая связь	Величина поляризуемости, 10^{-3} нм^3
C–H	0,64
C–C	0,99
C=C	2,80
C–F	1,25
C–Cl	3,66
C–O	0,89
C=O	2,36

Следует отметить бóльшую поляризуемость π -связи по сравнению с σ -связью, что свидетельствует о большей подвижности π -электронной пары. Высокая подвижность π -электронной пары позволяет мезомерному эффекту, в отличие от индуктивного, распространяться по всей π -электронной системе и обуславливает более высокую реакционную способность π -связи по сравнению с σ -связью.

Изменение энергии молекулы при введении заместителя определяется взаимодействием заряда или дипольного момента, связанного с реакционным центром, с дипольным моментом, индуцируемым заместителем. Наиболее существенно изменяют энергию молекулы малополярные углеводородные заместители. Так, поляризационное взаимодействие обеспечивает более 80 % изменения pK_a при переходе от уксусной кислоты к пропионовой. Проявление эффектов, связанных с поляризацией заместителей, особенно алкильных радикалов, отмечено в закономерностях изменения констант скорости и констант равновесия химических реакций.

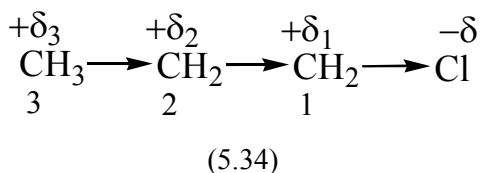
5.5.5. Индуктивный эффект

Индуктивный эффект – это вид взаимного влияния атомов в молекуле, который заключается в электростатическом воздействии зарядов на атомах или электрических диполей химических связей на реакционный центр или на какой-либо другой атом.

По экспериментальным данным связь С–С в молекуле хлорэтана, в отличие от исходного углеводорода, полярна, т. е. обладает дипольным моментом. В ряду хлорпроизводных видна тенденция к увеличению дипольного момента молекул: хлорметан – 3,86 Д; этилхлорид – 2,00 Д; *n*-пропилхлорид – 2,04 Д; изопропилхлорид – 2,15 Д; *n*-бутилхлорид – 2,11 Д; *трет*-бутилхлорид – 2,13 Д.

Но ведь если бы дипольные моменты химических связей являлись постоянными и углы между этими связями были равны 109,5°, то молекулы всех представленных веществ должны были иметь одинаковый дипольный момент. Для объяснения этого эффекта Льюис в 1923 г. предложил теорию индуцированного смещения электронных пар σ -связи от одного атома к другому.

Вследствие разности между электроотрицательностями углерода и хлора электронная пара, формирующая их химическую связь, «проводит больше времени» около ядра атома хлора, в результате последний несет частичный отрицательный заряд, а атом углерода – частично положительный (5.34):



Из-за наличия положительного заряда атом углерода C1, связанный с хлором, притягивает к себе электронную пару от атома углерода C2, не связанного непосредственно с электроотрица-

тельным заместителем. Таким образом, атом хлора вызывает последовательное смещение электронных пар σ -связей по всей молекуле. Другими словами, атом хлора индуцирует частичный положительный заряд (положительный относительно заряда, который был бы в отсутствие хлора, т. е. в пропане) на не связанном с ним атоме углерода C2. Этот заряд индуцирует меньший по величине положительный заряд на следующем атоме углерода – C3. Данная способность заместителя смещать электронную плотность по цепи σ -связей и обозначается термином «индуктивный эффект» ($\pm I$).

Индуктивный эффект обладает тремя основными свойствами:

1) введение дополнительной метиленовой группы между заместителем и рассматриваемым атомом ослабляет их взаимное влияние примерно в 2,5 раза;

2) способность заместителя смещать электронную плотность по цепи химической связи определяется прежде всего электроотрицательностью и электронным строением его центрального атома;

3) количественной мерой смещения электронной плотности являются безразмерные константы заместителя σ , входящие в уравнение Гамета – Тафта.

Качественные ряды изменения индуктивных эффектов различных групп приведены в табл. 13; точкой отсчета служит водород, индуктивный эффект которого принят за нуль.

Таблица 13. Индуктивные эффекты заместителей

Показатель	Вид эффекта	
	Положительный	Отрицательный
Обозначение	+I	–I
Характер заместителя	Электронодонорный	Электроноакцепторный
Сила эффекта в зависимости от электроотрицательности	$-\text{B}(\text{OH})_2 > -\text{CH}_3$ $-\text{Se}^- > -\text{S}^- > -\text{O}^-$	$-\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{F}$ $-\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{F}$
Сила эффекта в зависимости от электронного строения	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_3 > -$ $\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$	$-\text{NH}_2 < -\text{NHCOCH}_3$ $< -\text{NHCOCF}_3 < -$ $\text{N}(\text{CF}_3)_2 < -\text{NO}_2 < -$ $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 < -\text{N}^+\equiv\text{N}$
	$-\text{B}(\text{OH})_3 > -\text{B}(\text{OH})_2$	$-\text{OCH}_3 < -\text{OH} < -$ OCF_3

Несмотря на то, что величина индуктивного эффекта зависит от разности электроотрицательностей, нельзя отождествлять понятия «индуктивный эффект» и «полярность связи». Для оценки последней важны только заряды атомов и только в этой химической связи, причем в первую очередь – знак, а потом уже, для количественного сравнения, – величина заряда. В случае индуктивного эффекта наше внимание уделяется цепочке из не-

скольких σ -связей, т. е. распределению электронной плотности во всей молекуле в целом.

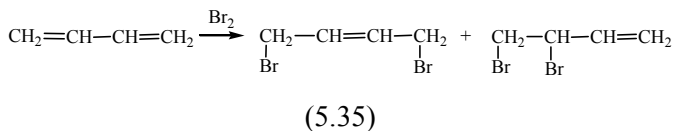
Понимание природы индуктивных эффектов и умение оценивать их воздействие являются необходимыми составляющими определения электронного строения молекулы. Знание же последнего позволяет в одних случаях прогнозировать и сравнивать реакционную способность молекул, а в других – понимать особенность проявления их свойств и предсказывать последствия химической реакции, а именно – строение продукта и его выход (примеры см. в 5.6.4)

5.5.6. Сопряжение связей

Сопряжение связей (конъюгация связей) – термин, обозначающий чередование простых и кратных связей в структурной формуле соединения.

Структурная единица, содержащая сопряженные π -связи, называется π -сопряженной системой. Простейшим ее примером является 1,3-бутадиен.

Введение понятия сопряжения связей необходимо для обозначения и описания особенностей химического поведения сопряженных систем, например 1,3-бутадиена, в реакциях электрофильного присоединения (5.35).



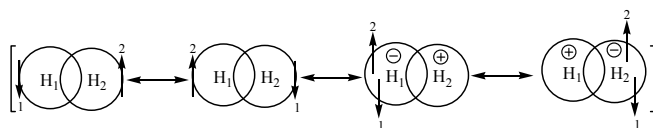
Так, как наряду с ожидаемым продуктом 1,2-присоединения получается продукт 1,4-присоединения; его образование объясняют делокализацией π -электронной системы. Описание данного процесса возможно в рамках теории резонанса и мезомерного эффекта.

5.5.7. Теория резонанса

Теория резонанса – это теория электронного строения химических соединений, в основе которой лежит представление о том, что электронное распределение, геометрия и другие свойства молекул должны быть описаны не одной возможной структурной формулой, а сочетанием (резонансом) всех альтернативных структур.

Необходимость использования понятия резонанса возникает в рамках метода валентных схем для адекватного описания распределения электронной плотности между атомами в молекуле. Идея резонансной формы описания электронного строения молекулы принадлежит Л. Полингу (1928 г.). Согласно теории резонанса строение частиц, для которых можно написать несколько структурных формул с разным положением электронных пар химических связей относительно ядер атомов, является промежуточным между отдельными возможными классическими структурами.

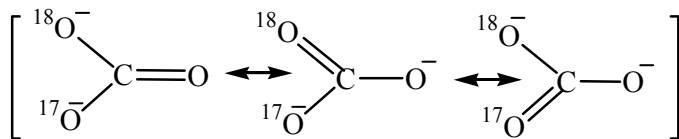
Например, в молекуле H_2 с учетом движения электронов можно нарисовать локальные (резонансные) структуры, показывающие положение электронов на атомных орбиталях (5.36):



(5.36)

Очевидно, что данные структуры противоречат современным представлениям об электроне и его свойствах, но в рамках метода валентных схем это единственная возможность наиболее адекватно описать процессы распределения электронной плотности. К тому же по сравнению с методом молекулярных орбиталей это более простой и наглядный способ описания. Необходимо лишь помнить, что каждая отдельно взятая резонансная структура не существует, это лишь способ изображения возможного локального (граничного) распределения электронной плотности в частице. Истинное состояние электронной плотности – это сумма резонансных структур с соответствующим вкладом.

Строение карбонат аниона можно представить как резонанс трех структур, вносящих одинаковый вклад в распределение π -электронной плотности (5.37):



(5.37)

Большинство структурных формул органических веществ основываются на методе валентных схем, поэтому в органической химии теория резонанса используется в основном как способ адекватного описания мезомерного эффекта (см. далее 5.5.8).

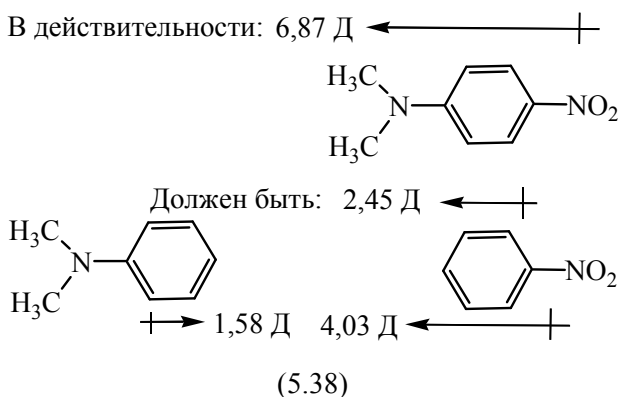
При рассмотрении химической связи в рамках метода молекулярных орбиталей применять теорию резонанса не требуется, поскольку в этом случае положение электронной плотности описывается с помощью молекулярных орбиталей.

Применительно к органической химии Р. Робинсоном и К. Ингольдом в 1930-х гг. было предложено понятие «мезомерия». Согласно их теории электронного строения соединений, истинное распределение электронной плотности в частице (молекуле, ионе) является промежуточным между распределениями, представленными несколькими классическими формулами. Таким образом, термины «мезомерия» и «резонансная структура» обозначают одно и то же.

5.5.8. Мезомерный эффект

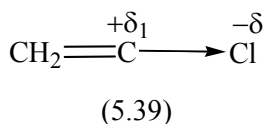
Мезомерный эффект – вид взаимного влияния атомов в молекуле, заключающийся в статической поляризации π -электронной системы.

По экспериментальным данным дипольный момент *пара*-диметиламинонитробензола составляет 6,87 Д. Дипольные моменты диметиланилина и нитробензола составляют 1,58 и 4,03 Д соответственно (5.38).

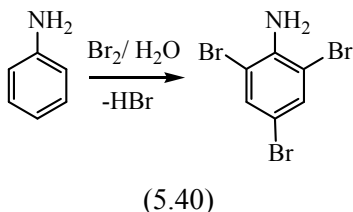


Если предположить, что дипольный момент *пара*-диметиламинонитробензола подчиняется правилу векторной суммы диполей связей, его можно представить как векторную сумму дипольных моментов диметиланилина и нитробензола. В этом случае дипольный момент должен составлять 2,45 Д. Следовательно, в молекуле *пара*-диметиламинонитробензола существует дополнительная поляризация π -электронной системы, вызванная влиянием не только индуктивного эффекта.

Из данных измерения дипольного момента и длины связи в молекуле хлористого винила следует, что связь C—C имеет длину 1,37 Å, а связь C—Cl – 1,71 Å, в то время как согласно классической структурной формуле их значения должны быть 1,34 и 1,77 Å соответственно. Кроме того, частичный отрицательный заряд локализуется не только на атоме хлора, но и на атоме углерода, что также противоречит формуле с двойной C=C связью (5.39).



Для анилина, в отличие от бензола, реакция бромирования бромной водой протекает быстро и только строго в *орто*- и *пара*-положении (5.40).



Для объяснения такого рода противоречий и экспериментальных фактов следует принять, что в молекулах органических соединений наряду с индуктивным возникает еще один электронный эффект, который Робинсон и Ингольд в рамках теории мезомерии обозначили как мезомерный.

Согласно всеобщему закону минимума энергии любая молекула должна стремиться к энергетически минимальному состоянию. Одним из вариантов достижения данного состояния явля-

ется перераспределение электронной плотности химических связей в рамках всей молекулы как единой многоэлектронной системы. Ранее мы уже указывали, что поляризуемость π -связей намного больше поляризуемости σ -связей, следовательно наиболее эффективное перераспределение электронной плотности возможно в π -электронных системах путем делокализации как собственной электронной плотности, так и π -электронной плотности заместителей. Такая способность заместителя смещать электронную плотность по цепи π -связей и называется мезомерным эффектом ($\pm M$).

Итак, необходимыми условиями возникновения мезомерного эффекта являются:

- наличие в молекуле π -электронной системы;
- наличие у атомов заместителя неподеленной пары электронов или свободной атомной орбитали.

К основным свойствам рассматриваемого эффекта относятся следующие:

1) в отличие от индуктивного эффекта мезомерный эффект способен распространяться по всей длине π -электронной системы без какого-либо затухания;

2) величина мезомерного эффекта определяется электроотрицательностью, электронным строением и радиусом центрального атома заместителя;

3) количественной мерой являются безразмерные константы заместителя σ за вычетом индукционных констант, входящих в

уравнение Гамета – Тафта; качественные ряды изменения мезомерных эффектов различных групп приведены в табл. 14.

Таблица 14. Мезомерные эффекты заместителей

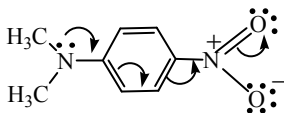
Показатель	Вид эффекта	
	Положительный	Отрицательный
Обозначение	+M	–M
Характер заместителя	Электронодонорный (донор электронной плотности)	Электроноакцепторный (акцептор электронной плотности)
Сила эффекта в зависимости от электроотрицательности	$-\text{NR}_2 > -\text{OR} > -\text{F}$	$\text{S}=\text{O} > >\text{C}=\text{O} > >\text{CR}=\text{CNR} > >\text{CR}=\text{CR}_2 > -\text{N}^+\equiv\text{N} < -\text{NO}_2 > -\text{C}\equiv\text{N} > -\text{C}\equiv\text{CR}$
Сила эффекта в зависимости от радиуса атома	$-\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{F} > -\text{SeR} < -\text{SR} < -\text{OR}$	$-\text{I} > -\text{Br} >> -\text{Cl}$
Сила эффекта в зависимости от электронного строения	$-\text{O}^- > -\text{OR} > -\text{O}^+\text{R}_2$	$>\text{CR}=\text{CNR} > >\text{CR}=\text{CN}^+\text{R}_2$

Мезомерный эффект заместителя обычно намного сильнее индуктивного эффекта и в большей степени зависит от природы

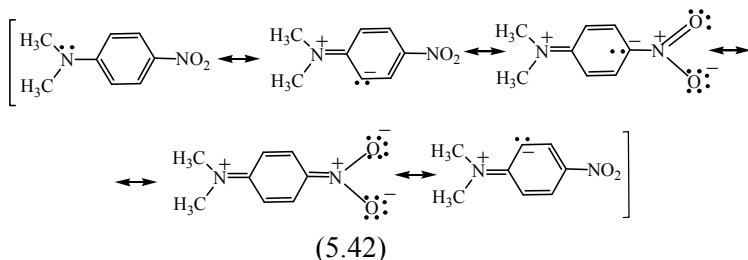
остальной части молекулы. По этой причине мезомерный эффект практически нельзя унифицировать, т. е. построить единую шкалу мезомерных «констант заместителей» для всех молекулярных систем.

Понимание сути мезомерного эффекта и умение оценивать его в молекуле необходимы также при анализе электронного строения последней. Данный эффект проявляется в значениях длин и силовых постоянных химических связей, дипольных моментов молекул, констант равновесий реакций, оказывает влияние на направление реакции и стабильность интермедиатов (переходных частиц и комплексов).

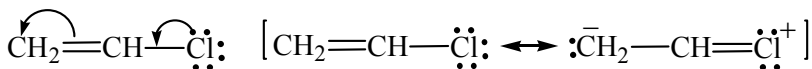
Благодаря тому, что в молекуле *para*-диметиламинонитробензола диметиламиногруппа обладает положительным мезомерным эффектом (+M), а нитрогруппа – отрицательным (–M), неподеленная пара электронов атома азота перераспределяется между ним и атомами кислорода посредством π -электронной системы бензольного кольца, что создает дополнительную поляризацию молекулы, т. е. увеличивает дипольный момент. Таким образом, распределение электронной плотности в молекуле *para*-диметиламинонитробензола можно описать мезомерной (5.41) или резонансной структурами (5.42).



(5.41)



Укорочение двойной C=C связи и появление частичного отрицательного заряда на атоме углерода в молекуле хлористого винила обеспечивается положительным мезомерным эффектом хлора. Распределение электронной плотности описывается мезомерной структурой (5.43) или двумя резонансными структурами (5.44).



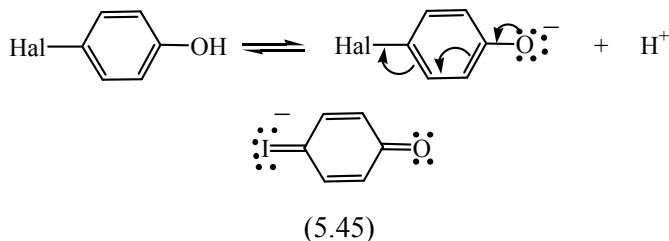
(5.43)

(5.44)

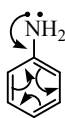
Уменьшение положительного мезомерного эффекта в ряду галогенов с увеличением радиуса атома связано с тем, что величина эффекта зависит не только от электроотрицательности, но и от эффективности перекрывания соседних p -(π)-орбиталей. Наибольшая эффективность перекрывания характерна для элементов, находящихся в одном периоде, т. е. с близкими значениями радиусов атомов.

С формальной точки зрения следует допускать вероятность проявления галогенами отрицательного мезомерного эффекта благодаря возможности принимать пары электронов на верхние

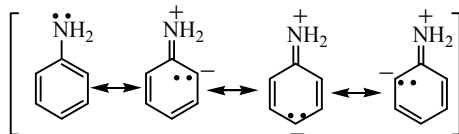
атомные орбитали. Для *пара*-галогенсодержащих фенолов кислотность увеличивается в ряду (pK_a , вода): H (9,99); F (9,89); Cl (9,41); Br (9,37); I (9,33), хотя отрицательный индуктивный эффект, который должен стабилизировать образуемый фенолят-ион и тем самым увеличивать кислотность, действует в обратном направлении. Значит, экспериментальный эффект связан с мезомерией. Отрицательный мезомерный эффект может проявляться только для тяжелых галогенов, например йода, поскольку он имеет относительно низколежащие пустые *p*-уровни и поэтому может расширять свою валентную оболочку до децета. Для фтора этот эффект равен нулю, так как его пустые уровни (3*p*) лежат слишком высоко и не заселяются (5.45):



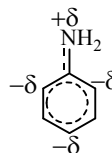
Реакция бромирования анилина является электрофильным замещением. Катион бромония атакует именно *орто*- и *пара*-положения, так как именно в них наблюдается частичный отрицательный заряд благодаря положительному мезомерному эффекту аминогруппы (5.46) – (5.48).



(5.46)



(5.47)



(5.48)

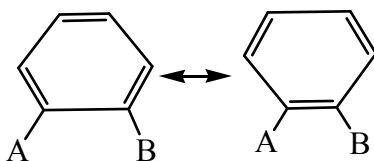
Таким образом, мезомерный эффект может быть изображен с помощью формулы с изогнутыми стрелками – мезомерной структурой (5.46), набором резонансных структур (5.47) или с помощью точечных линий (5.48), обозначающих «частичные» π -связи («полусвязи»).

5.5.9. Ароматичность

Ароматичность – понятие, обозначающее совокупность структурных, энергетических свойств и особенностей реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей.

Исторически первым ароматическим углеводородом был бензол. М. Фарадей впервые выделил его в 1825 г. из светильной жидкости, определив состав вещества как C_nH_n . Точный количественный состав C_6H_6 в 1833 г. установил Э. Митчерлих, получив бензол при сплавлении бензоата натрия со щелочью. Термин «ароматический» возник благодаря тому, что производные бензола (бензальдегид, бензиловый спирт, эфиры бензойной кислоты) и другие углеводороды обладают сильным запахом, в некоторых случаях – ароматом, так как выделены они были из раз-

личного рода ладанов, ароматических масел, бальзамов. Сегодня понятие «ароматичность», указывающее на энергетические, структурные и электронные особенности строения молекул, служит фундаментальной основой для обозначения целого класса соединений – ароматических углеводородов. Общей особенностью последних является формальная ненасыщенность, но сильная инертность в реакциях присоединения в противоположность реакциям замещения атома водорода в условиях отсутствия радикальных инициаторов. Первоначально эта особенность ароматических углеводородов воспринималась как основное противоречие при истолковании строения аренов, в частности бензола. В 1865 г. А. Кекуле предложил для бензола формулу 1,3,5-циклогексатриена, в котором двойные связи непрерывно перемещаются (теория «осцилляции валентности»), в результате чего 1,2-дизамещенный бензол существует только в виде одного изомера (5.49):



(5.49)

При этом структурная формула все равно демонстрировала непредельный характер и не объясняла отсутствие у ароматических углеводородов свойств ненасыщенных соединений. Новые

представления о химической связи дали возможность понять электронное строение молекулы бензола.

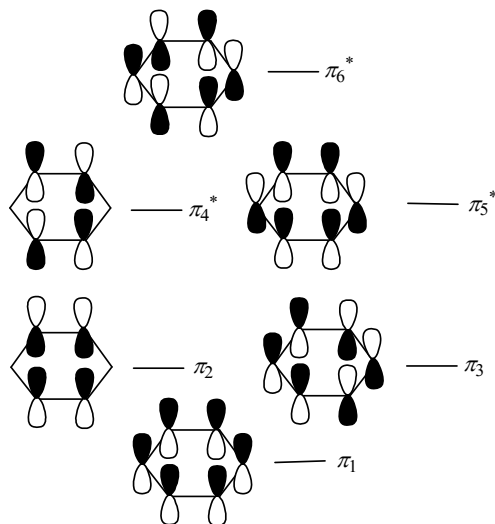
В рамках метода валентных схем необходимо использовать понятие сопряжения. Атомы углерода образуют σ -связи путем перекрывания sp^2 -гибридных атомных орбиталей, при этом шесть негибридных p -орбиталей шести атомов углерода образуют циклическую π -электронную систему за счет бокового попарного перекрывания. Образующийся при этом секстет π -электронов обуславливает особые свойства и стабильность бензола.

Использование метода молекулярных орбиталей не только не требует формулировки и введения дополнительных понятий, но и позволяет выявить общие правила для установления возможности отнесения любой молекулы к ароматической системе и расширить использование понятия «ароматичность» для описания как электронного строения молекул, так и закономерностей протекания химических реакций.

Условия, необходимые для характеристики органической молекулы как ароматической системы, сформулированы Э. Хюккелем в 1931 г. и сводятся к следующему (*правило Хюккеля*): плоские моноциклические сопряженные углеводороды будут ароматическими, если цикл содержит $(4n + 2)$ π -электронов, где $n = 1, 2, 3$ и т. д. Для понимания данного правила необходимо рассмотреть молекулярные орбитали молекулы. Поскольку основная трудность в методе молекулярных орбиталей состоит в

визуализации их формы, Э. Хюккель предложил простой и эффективный способ оценки уровней энергии π -молекулярных орбиталей в сопряженных системах, так как именно π -электронная система и обеспечивает основные химические свойства таких молекул. В случае циклических систем используют мнемонический прием, известный как *круг Фроста*: правильный многоугольник с числом углов, равным количеству атомов углерода в цикле, вписывают в круг таким образом, чтобы одна из вершин находилась в самой низшей точке круга. Эта вершина соответствует самому нижнему уровню энергии. Верхняя точка круга Фроста соответствует максимальному уровню энергии. Точки соприкосновения круга с другими вершинами многоугольника определяют относительные уровни энергии π -орбиталей циклического сопряженного полиена. Оценка уровней энергии молекулярных π -орбиталей сводится к решению простой, чисто геометрической задачи.

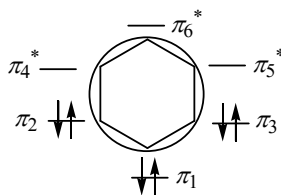
Молекулярные π -орбитали бензола с использованием ранее предложенного метода и квантово-химический расчет их энергии представляются в виде структур (5.50):



(5.50)

Связывающая молекулярная орбиталь π_1 с самой низкой энергией не имеет узлов и охватывает все шесть атомов углерода. За ней следуют две вырожденные связывающие молекулярные орбитали π_2 и π_3 , каждая из которых имеет по одному узлу. Остальные три орбитали (π_4^* , π_5^* и π_6^*) – разрыхляющие. Две из них вырождены и имеют по два узла, а орбиталь π_6^* – три.

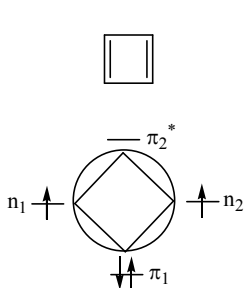
Использование круга Фроста показывает такое же относительное энергетическое расположение молекулярных π -орбиталей (5.51):



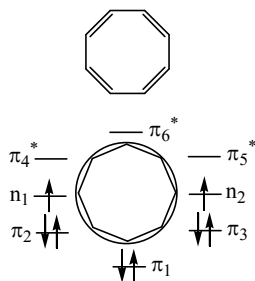
(5.51)

Так как в бензоле имеется шесть p -электронов, в основном его состоянии каждая связывающая орбиталь занята парой электронов с противоположными спинами согласно правилу Хунда, а все разрыхляющие орбитали – пустые. В результате, действительно, молекула бензола с электронной точки зрения устойчива, поскольку в ней нет неспаренных электронов и разрыхляющие орбитали не заняты.

Использование круга Фроста позволяет выяснить, что циклобутadiен и циклооктатетраен, которые формально имеют аналогичное бензолу электронное строение – циклическое сопряжение, будучи винилогами, не являются ароматическими системами, а показывают высокую реакционную способность в реакциях присоединения. Действительно, как видно из распределения электронов по молекулярным орбиталям, как в циклобутadiене (5.52), так и в циклооктатетраене (5.53) несвязывающие молекулярные орбитали содержат по одному неспаренному электрону. Такое распределение электронов называется *триплетным состоянием*.

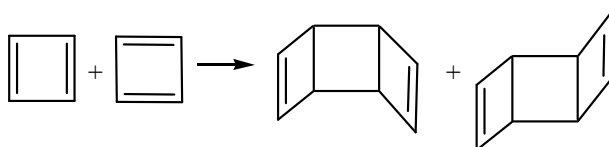


(5.52)



(5.53)

На языке электронного строения это соответствует низкой устойчивости, т. е. высокой реакционной способности молекулы, что и наблюдается на практике. Циклобутадиен стабилен в инертной атмосфере только при температуре ниже $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$, а уже при -240°C происходит его димеризация (5.54):



(5.54)

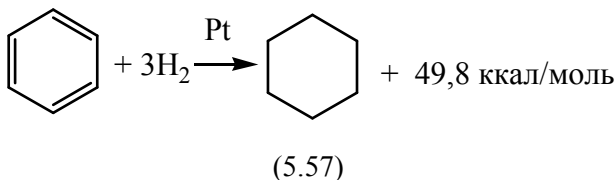
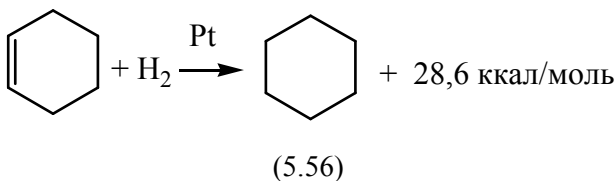
Согласно экспериментальным данным сопряженный циклооктатетраен имеет неплоское строение с чередующимися двойными и одинарными связями и существует в конформации «ванны» (5.55):



(5.55)

Для того чтобы избежать уменьшения термодинамической стабильности при делокализации π -электронов, циклооктатетраену энергетически выгоднее принять строение неплоского полиена. Неплоский полиен вообще не может обладать ароматическими свойствами и не подчиняется правилу Хюккеля.

Явление ароматичности сказывается не только на химических, но и на термодинамических и структурных свойствах молекул. При гидрировании циклогексена до циклогексана выделяется 28,6 ккал/моль энергии (5.56). Следовательно, теплота гидрирования гипотетического 1,3,5-циклогексатриена [см. (5.49)] с локализованными двойными связями должна быть в три раза больше и составлять 85,8 ккал/моль. В действительности же при гидрировании бензола до циклогексана выделяется 49,8 ккал/моль (5.57).



Таким образом, бензол стабильнее, чем гипотетический 1,3,5-циклогексатриен, на 36 ккал/моль. Эта разность получила название *энергии резонанса*, или *энергии делокализации* бензола.

Длина химических связей $C(sp^3)-C(sp^2)$ и $C(sp^2)=C(sp^2)$ составляет 1,504 и 1,330 Å соответственно. В молекуле бензола все углерод-углеродные связи равноценны, и длина каждой равна 1,397 Å, т. е. они больше двойной, но меньше одинарной связи.

Таким образом, становится очевидно, что количество π -электронов в ароматической системе согласно правилу Хюккеля определяется строго исходя из расчета молекулярных орбиталей с такой электронной конфигурацией, при которой система обладает минимальной энергией. Для плоских циклических систем, содержащих $4n$ электронов в π -системе, введено дополнительное понятие *антиароматичности*. Неплоские молекулы, содержащие π -электронную систему обозначаются как *неароматические*. Такое разграничение было проведено не с целью классификации аннуленов (циклических сопряженных полиенов), а для характеристики склонности ароматических соединений к реакциям замещения, сохраняющим систему сопряженных связей в цикле, в отличие от неустойчивых и реакционно способных антиароматических и неароматических систем.

5.6. Характеристика частиц

Атомный радиус атома – эффективная характеристика атома, позволяющая приближенно оценивать межатомное (межъядерное) расстояние в молекулах и кристаллах. Согласно квантовой модели строения атома последний не имеет четких границ, поэтому ему приписывают некоторый радиус, полагая,

что внутри сферы этого радиуса заключено 98 % электронной плотности.

5.6.1. Ковалентный и ван-дер-ваальсовый радиус атома

Ковалентный радиус атома равен половине длины одинарной химической связи $X-X$, где X – атом неметалла. Для галогенов это половина межъядерного расстояния в молекуле X_2 , для углерода – половина межъядерного расстояния в кристалле алмаза.

Знание ковалентного радиуса атома и использование правила аддитивности атомных радиусов позволяет предсказывать длины связи в многоатомных молекулах и в простейшем виде рассчитать их геометрию, если невозможно или нецелесообразно выполнять рентгеноструктурное монокристалльное исследование.

Ван-дер-ваальсовый радиус атома – это половина межъядерного расстояния между ближайшими одинаковыми атомами, не связанными между собой химической связью и принадлежащими разным молекулам.

Значения ван-дер-ваальсовых радиусов находят, пользуясь принципом аддитивности атомных радиусов, из кратчайших контактов соседних молекул в кристаллах. В среднем они на 0,8 Å больше ковалентных радиусов (табл. 15).

Таблица 15. Ковалентные и ван-дер-ваальсовые радиусы некоторых атомов, Å

Элемент	Ковалентный радиус	Ван-дер-ваальсовый радиус
H	0,30	1,20
C	0,77	(CH ₃ или CH ₂) 1,70
N	0,70	1,55
O	0,66	1,52
F	0,64	1,47
P	1,10	1,80
S	1,04	1,80
Cl	0,99	1,75
Br	1,14	1,85
I	1,33	1,98

Согласно классической кривой потенциальной энергии системы двух частиц (рис. 2) ее минимум соответствует тому оптимальному расстоянию между ними, при котором система обладает максимальной энергетической устойчивостью.

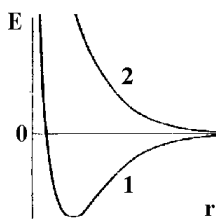


Рис. 2. Кривая потенциальной энергии (E) для системы двух частиц в зависимости от межъядерного расстояния (r): 1 – с антипараллельными спинами; 2 – с параллельными спинами

Для ковалентной связи это расстояние равно ее длине, что соответствует ковалентному радиусу атома. Для валентно не связанных, но располагающихся в непосредственной близости атомов это расстояние определяется ван-дер-ваальсовыми радиусами. Наличие последних обусловлено недопустимостью соприкосновения заполненных электронных оболочек атомов согласно принципу Паули: заполненные электронные оболочки не могут проникать друг в друга.

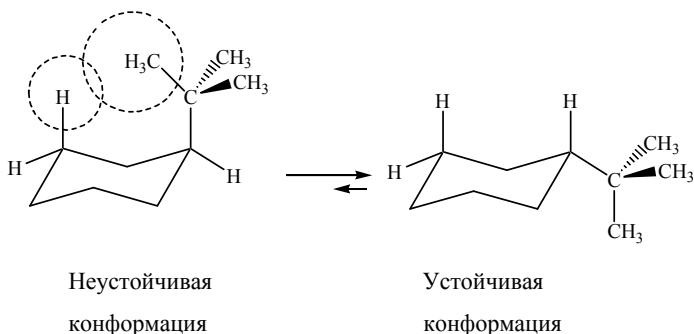
Знание ван-дер-ваальсовых радиусов позволяет определять конформацию молекул и их упаковку в молекулярных кристаллах. Энергетически выгодными обычно бывают такие конформации молекул, в которых перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов валентно не связанных атомов невелико. Ван-дер-ваальсовы сферы валентно связанных атомов в пределах одной молекулы перекрываются. Внешний контур перекрывающихся сфер определяет форму молекулы. Молекулярные кристаллы подчиняются принципу плотной упаковки, согласно которому молекулы, моделируемые своим «ван-дер-ваальсовым окаймлением», располагаются так, что «выступы» одной молекулы входят во «впадины» другой. Пользуясь этими представлениями, можно интерпретировать кристаллографические данные, а в ряде случаев и предсказывать структуру молекулярных кристаллов.

Пересечение ван-дер-ваальсовых радиусов группы атомов или функциональной группы формирует их собственный ван-

дер-ваальсовый радиус, который будет иметь постоянное значение для данного заместителя вне зависимости от содержащей его молекулы. Данная характеристика группы атомов или функциональной группы позволяет целенаправленно решить проблему минимального пространства, которое будет занимать молекула.

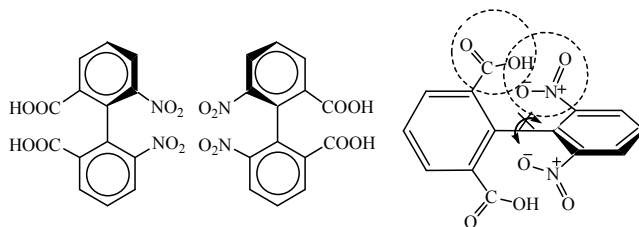
Таким образом, физической основой пространственных (стерических) факторов являются ван-дер-ваальсовы радиусы. Они искажают симметрию молекулы, препятствуют свободному вращению вокруг σ -связей и значительно влияют на скорость химических реакций, так как объемистые группы мешают подходу реагента к реакционному центру молекулы.

Величины ван-дер-ваальсовых радиусов определяют размеры и форму органических молекул, предпочтительную конформацию и наиболее стабильную конфигурацию. Например, в *трет*-бутилциклогексане в конформации «кресло» *трет*-бутильная группа всегда занимает экваториальное положение (5.58). Это связано с тем, что в аксиальном положении из-за больших размеров (большого ван-дер-ваальсового радиуса) *трет*-бутильной группы будет проявляться пространственное отталкивание между нею и аксиальными атомами водорода в положениях 3 и 5 – 1,3-диаксиальное отталкивание.



(5.58)

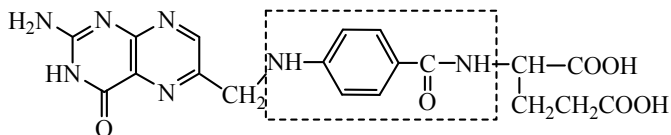
Благодаря наличию ван-дер-ваальсовых радиусов заместителей для 2, 2', 6, 6'-тетразамещенных дифенилов возможна атропоизомерия (см. 4.2.). Например, в 6,6'-динитродифеновой кислоте (5.59) из-за пространственного отталкивания заместителей невозможно вращение ароматических колец.



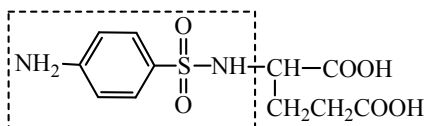
(5.59)

Ключевую роль ван-дер-ваальсовые радиусы атомов и групп атомов играют в антиметаболическом подходе к созданию лекарственных средств. Так, например, антибактериальность сульфамидных препаратов обусловлена способностью к структурной замене *p*-аминобензамидного остатка (5.60) на *p*-аминобензолсульфамидный (5.61) в фолиевой кислоте (сульфа-

миды – антиметаболиты *п*-аминобензойной кислоты). При этом для второго фермента получается неравноценная пространственная замена, поскольку ван-дер-ваальсовы радиусы карбамильной группы и сульфамидной группы различны.



(5.60)

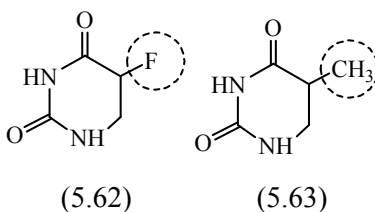


(5.61)

В результате под действием первого фермента сульфамид ацилирует аминогруппу глутаминовой кислоты так же, как это происходит с участием *п*-аминобензойной кислоты, и полученный продукт не позволяет второму ферменту далее синтезировать фолиевую кислоту, т. е. не может быть вовлечен в метаболизм бактерий, поэтому они перестают размножаться. Следовательно, первый фермент нечувствителен к различию в ван-дер-ваальсовых радиусах, а второй – специфичен.

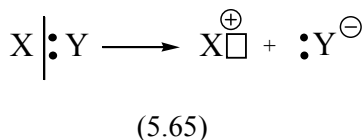
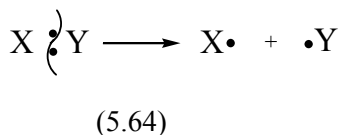
Другим примером является неалкилирующий цитостатический препарат 5-фторурацил (5.62). Данное соединение подавляет синтез ДНК только в быстроделющихся клетках, которыми и являются клетки злокачественной опухоли, ингибируя фермент

тимидилсинтетазу. Близость ван-дер-ваальсовых радиусов фтора и метильной группы обеспечивает для 5-фторурацила структурное подобие собственно урацила (5.63). В результате аналог вовлекается в реакционный центр фермента, но из-за другого электронного строения не может быть метаболизирован или высвобожден из него. Фермент дезактивирован, ДНК не синтезируется, раковая клетка не растет и не размножается.



5.6.2. Разрыв химической связи

При химической реакции происходит разрыв старых и образование новых химических связей. Последний процесс может протекать по двум механизмам (см. 5.1.). Естественно ожидать, что и разрыв химической связи может происходить принципиально только двумя способами: *гомолитическим* (5.64) и *гетеролитическим* (5.65).



Гомолитический способ обратен обменному механизму формирования связи и состоит в образовании частиц, имеющих по одному электрону из химической связи.

Частица, имеющая неспаренный электрон, называется радикалом. Если химическая связь разрывается гетеролитически, т. е. обратно донорно-акцепторному механизму ее образования, то возникает частица, имеющая неподеленную пару электронов – нуклеофил, и частица, обладающая недостатком электронов или пустой атомной орбиталью, – электрофил. Таким образом, при рассмотрении органических реакций речь ведут о трех принципиально возможных реакционных частицах: радикале, нуклеофиле и электрофиле.

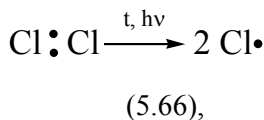
5.6.3. Радикал

Понятие «радикал» впервые использовал Л. Б. Гитон де Морво (1737–1816) в рамках предложенной совместно с А. Л. Лавуазье и К. Л. Бертолле новой системы химических названий (1787 г.). Понимание радикала как устойчивой группы атомов, способной переходить из одного органического соединения в другое без изменений, подобно атомам или группам атомов в реакциях с участием неорганических соединений, надолго укоренилось благодаря «дуалистической теории» Й. Я. Берцелиуса и развитой из нее Ж. Б. Дюма (1800–1884) в 1828 г. теории радикалов. Сегодня согласно такому представлению об углеводородном остатке говорят как об углеводородном радикале.

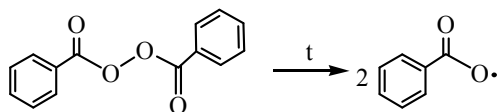
Принципиально другое содержание в данное понятие стали вносить после того, как были получены устойчивые частицы, содержащие неспаренный электрон. Так, например, трифенилметил был синтезирован в 1900 г. М. Гомбергом, в 1901 г. О. Пилоти и Б. Шверин получили нитроксильный радикал, алкильные радикалы (метил, этил) впервые были идентифицированы в 1929 г. Ф. Панетом. Для строго обозначения такого рода частиц используют понятие *свободный радикал*.

Радикал является очень активной частицей в силу того, что он обладает неспаренным электроном. Тем не менее, среди свободных радикалов выделяют короткоживущие и долгоживущие.

Короткоживущие радикалы имеют локализованный неспаренный электрон и стабилизируются только низкими температурами. Принципиально такими радикалами являются все атомы, кроме инертных газов. В органических реакциях распространенными примерами радикалов служат хлор (5.66) или бром,

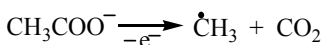


которые образуются из молекул простых веществ при термическом или ультрафиолетовом воздействии, и окси-радикалы, например бензоилпероксид (5.67),



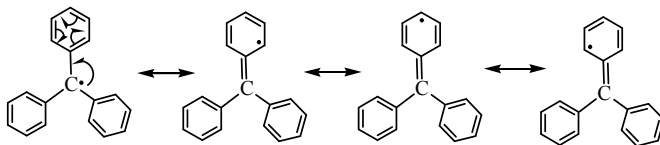
(5.67),

образующиеся также при гомолитическом разрыве O—O связи. Образование свободного радикала при электролизе может осуществляться в условиях реакции Кольбе (5.68).



(5.68)

Долгоживущие свободные радикалы имеют систему связей, которая обеспечивает сильную делокализацию неспаренного электрона и его стерическое экранирование. Наиболее простым примером является трифенилметил (5.69), относящийся к типу ароксильных радикалов, который стабилизируется благодаря мезомерному эффекту трех фенильных заместителей (5.69),



(5.69)

и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (5.70), являющийся примером нитроксильного радикала, который стабилизируется исключительно стерическим экранированием неспаренного электрона.


$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} & \xrightarrow[\text{-RH}]{\text{R}\cdot} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O}\cdot \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}
 \end{array}$$
$$(5.71)$$

Этот класс веществ имеет огромное значение как антиоксидант технического назначения (стабилизатор полимеризационных мономеров, каучуков, жиров, масел). Кроме того, ионол используется в пищевой и косметической отрасли преимущественно как консервант от химической порчи. В живой клетке эту функцию с помощью того же механизма выполняют токоферолы (5.72).

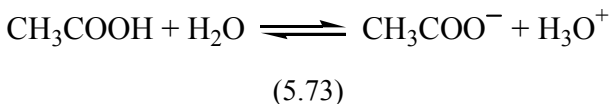


Нуклеофильные и электрофильные частицы по сравнению с радикалами менее реакционноспособны, поэтому с их участием реакции протекают медленнее и создают возможность для селективности процесса. Реакционная способность нуклеофилов и электрофилов определяется рядом факторов, которые рассматриваются ниже.

5.6.4. Теория кислот и оснований Бренстеда – Лоури

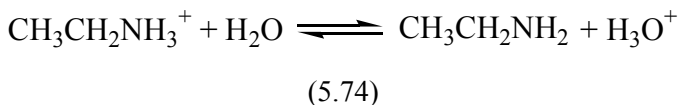
Исторически сложилось представление, что основой химических реакций является кислотно-основное взаимодействие. В результате после появления в 1887 г. первой стройной теории кислот и оснований С. А. Аррениуса (1859–1927) с целью сведения большинства известных химических реакций к простому взаимодействию кислоты и основания для последних были предложены другие определения. В 1923 г. независимо друг от друга это сделали И. Н. Бренстед (1879–1947) и Т. М. Лоури (1874–1936).

Кислота Бренстеда – частица, способная быть донором иона водорода, т. е. любое водородсодержащее вещество. В зависимости от элемента, связанного с водородом, кислоты классифицируют по типам: ОН-кислота, NH-кислота, СН-кислота и т. д. Сила кислоты определяется степенью диссоциации связи «элемент–Н» при данных условиях и выражается константой диссоциации (K_a) или ее отрицательным логарифмом (pK_a). Например, уксусная кислота в воде находится в равновесии (5.73),



которое характеризуется $\text{pK}_a = -\lg(K_a) = 4,76$. Чем больше значение pK_a , тем слабее кислота.

Основание Бренстеда – частица, способная быть акцептором иона водорода, т. е. содержащая атом, обладающий неподеленной парой электронов. Сила основания определяется доступностью пары электронов для образования химической связи по донорно-акцепторному механизму с ионом водорода и может характеризоваться также константой основности (протонирования, K_b) и ее отрицательным логарифмом (pK_b). Но для характеристики и сравнения силы органических оснований преимущественно используют величину pK_a сопряженной кислоты. Например, этиламмоний в воде находится в равновесии (5.74),



которое может быть охарактеризовано $\text{pK}_a = -\lg(K_a) = 10,65$. Чем больше значение pK_a для сопряженной кислоты, тем сильнее основание.

Использование понятий «кислота Бренстеда» и «основание Бренстеда» в применении к органическим соединениям является важной и неотъемлемой частью характеристики их свойств. Величины pK_a дают возможность сравнивать разные органические вещества, даже не относящиеся к одному и тому же классу, по

силе проявления ими свойств кислоты или основания, которая зависит прежде всего от химического строения соединения и от природы растворителя.

Свойства молекулы изменяются благодаря взаимному влиянию атомов в ней посредством индуктивного и мезомерного эффекта, а также под действием пространственного фактора. В кислотно-основных свойствах по Бренстеду такое влияние прослеживается в явном виде (табл. 16, 17).

Таблица 16. Сила кислот и их химическое строение

Вещество	pK _a	Электронное строение молекулы
Влияние индуктивного эффекта		
Трифторэтанол	12,4	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3 \end{array} $
Метанол	15,5	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{CH}_3 \end{array} $
Этанол	15,9	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{CH}_3 \end{array} $
<i>изо</i> -Пропанол	17,0	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{CH} \leftarrow \text{CH}_3 \\ \uparrow \\ \text{CH}_3 \end{array} $
<i>трет</i> -Бутанол	18,0	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \downarrow \\ +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{C} \leftarrow \text{CH}_3 \\ \uparrow \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Влияние мезомерного эффекта		

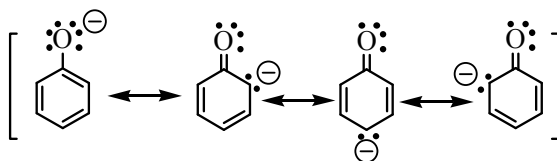
Циклогексанол		$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{Cyclohexyl} \end{array} $
Фенол	10,0	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{H} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{Phenyl} \end{array} $

Таблица 17. Сила оснований и их химическое строение

Вещество	$pK_a(BH)$	Электронное строение молекулы
Этиламин	10,65	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \rightarrow \dot{\text{N}}\text{H}_2 \end{array} $
Диэтиламин	10,8	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \rightarrow \dot{\text{N}}\text{H} \\ \uparrow +\delta \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} $
Триэтиламин	10,7	$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \quad +\delta \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \rightarrow \dot{\text{N}} \leftarrow \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \uparrow +\delta \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} $
1,8-бис-(Диэтиламино)нафталин	12,1	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{N} : \quad : \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} $

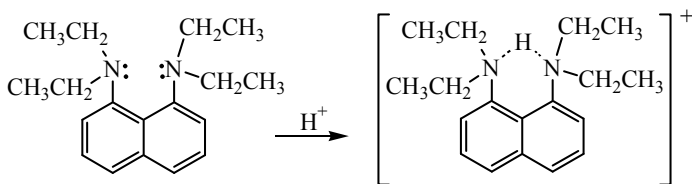
Так, при переходе от трифторэтанола к *трет*-бутанолу увеличивается количество положительных индуктивных эффектов, происходит уменьшение положительного заряда на атоме углерода, что способствует уменьшению поляризации связи Н–О, т. е. уменьшению силы кислоты. В случае увеличения кислотности

сти фенола по сравнению с циклогексано́лом сказывается мезомерная стабилизация образующегося фенолят-аниона (5.75).



(5.75)

При переходе от этиламина к триэтиламину основность не возрастает монотонно, как этого следовало бы ожидать, благодаря увеличению количества положительных эффектов, обеспечивающих увеличение отрицательного заряда на атоме азота. Из-за пространственных затруднений трех больших этильных групп основность триэтиламина падает по сравнению с основностью диэтиламина. Такое влияние пространственного фактора на основные свойства используют целенаправленно для создания сильных оснований Бренстеда, не обладающих нуклеофильными свойствами. Примером может являться 1,8-бис(диэтиламино)нафталин (5.76), который также называют протонной губкой.



(5.76)

Вследствие больших пространственных затруднений атомы азота не обладают нуклеофильными свойствами, так как электрофильная частица стерически не может приблизиться и образовать химическую связь. Единственной такой частицей, способной проникнуть к атомам азота благодаря своему минимально возможному размеру, является протон. При этом ввиду близости расположения неподеленных пар атомов азота протон взаимодействует с обеими, и основание, несмотря на наличие двух атомов азота, является одноосновным.

Количественное эмпирическое выражение зависимости кислотности замещенных бензойных кислот от их строения определяется *уравнением Гамета*, которое рассматривается в специальных разделах теоретической органической химии.

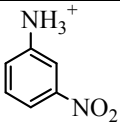
Сила кислот и оснований по Бренстеду существенно зависит также от природы растворителя, а именно от способности его молекул к автопротолизу, и от диэлектрической проницаемости. Диапазон кислотности и основности и относительная сила их проявления в данной среде ограничены собственными амфотерными свойствами растворителя, т. е. значением константы автопротолиза или ее отрицательным логарифмом – $pK_{\text{автопротолиза}}$ (табл. 18, 19).


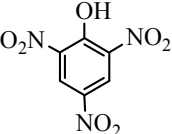
Таблица 18. Амфотерные растворители

Растворитель	Уравнение автопротолиза	$pK_{\text{автопротолиза}}$ при 25 °С
--------------	-------------------------	--

Серная кислота	$2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$	2,9
Муравьиная кислота	$2\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_2^+ + \text{HCOO}^-$	6,2
Вода	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	14
Метанол	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$	16,7
Ацетонитрил	$2\text{CH}_3\text{CN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{CH}_2=\text{C}=\text{N}^-$	19,5

Таблица 19. Значение pK_a некоторых кислот при 25 °С

Кислота	Величина pK_a в растворителе	
	Вода	ДМСО
HCl	-7	2,0
H ₂ SO ₄	-3	—
H ₂ O	15,7	31,4
CH ₃ COOH	4,76	12,6
CHCl ₂ COOH	1,26	5,9
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	33	35,1
	2,47	1,30
NH ₄ ⁺	9,25	10,5

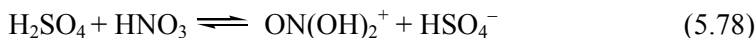
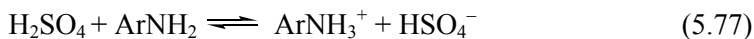
	10,00	16,4
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}^+$	10,72	9,0
	0,71	-0,3

В воде кислоты с pK_a меньше -2 полностью диссоциированы, поэтому растворитель нивелирует силу сильных кислот, так как его молекулы «слишком основны», чтобы дифференцировать их. Так, серная и соляная кислоты, отличающиеся по силе на 4 порядка, в разбавленных водных растворах кажутся одинаково сильными. В отличие от них уксусная и дихлоруксусная кислоты значительно различаются по степени диссоциации. В 0,1 М растворе первая диссоциирует на 1 % ($\text{pH} = 2,88$), а вторая – на 52 % ($\text{pH} = 1,29$). Такие кислоты легко дифференцируются в воде, поскольку они значительно слабее, чем соляная и серная кислоты. В уксусной кислоте, выступающей в роли растворителя, которая как основание слабее воды, нацело диссоциирует только хлорная кислота, а азотная и соляная – только лишь в слабой степени, т. е. в слабоосновном растворителе они ведут себя как слабые кислоты.

Таким образом, слабые кислоты в воде могут полностью диссоциировать в более основном растворителе, например в жидком аммиаке или в алкиламинах. В этих растворителях все

кислоты, у которых в воде $pK_a < 5$, т. е. более сильные, чем уксусная кислота, кажутся одинаково сильными вследствие того, что они полностью диссоциируют.

Силу оснований вода нивелирует с pK_a сопряженной кислоты больше 16, поэтому такие основания, как амид-, алкокси- и димсилианионы будут реагировать с водой, образуя более сильное основание OH^- и соответствующие сопряженные кислоты аммиак, спирты и ДМСО соответственно. В менее кислотном растворителе, например этилаmine, основания, более сильные чем OH^- , не будут протонироваться. Если использовать более кислотный растворитель, чем вода, то основания, которые были слабыми в воде, станут протонироваться эффективно. Например, в серной кислоте слабоосновные в воде ароматические амины (5.77) почти полностью протонированы, не говоря о том, что даже азотная кислота (5.78) или карбоновые кислоты (5.79) также являются основаниями:

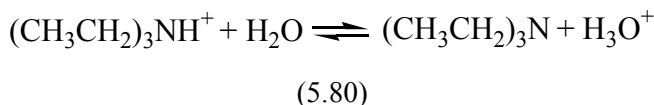


Таким образом, когда кислоту или основание называют сильным или слабым на основании величины pK_a в воде, речь идет только о диссоциации в этом веществе. В растворителях иной основности диссоциация будет другой.

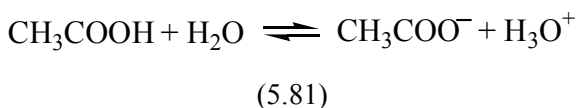
Как указывалось выше, еще одним свойством растворителя, влияющим на силу кислот и оснований, является диэлектриче-

ская проницаемость. В воде дихлоруксусная кислота в 16 раз сильнее иона 3-нитроанилина, а в ДМСО последний в 4000 раз сильнее первой. Фенол в воде в 5 раз слабее иона аммония и в 5 раз сильнее иона триэтиламмония, но в ДМСО фенол становится в $8 \cdot 10^5$ раз слабее первого и в $2,5 \cdot 10^7$ слабее второго. Значение pK_a замещенных ионов аммония не очень сильно изменяется при переходе от воды к ДМСО, однако кислотность незаряженных ОН-кислот при этом уменьшается на 4–6 порядков.

При диссоциации положительно заряженных ионов аммония образуется положительно заряженный ион молекулы растворителя, таким образом в обеих частях описывающего этот процесс уравнения находятся заряженные частицы (5.80):



В уравнении, описывающем диссоциацию карбоновых кислот, заряженные частицы находятся только в правой части (5.81):



Следовательно, переход от растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью (вода) к менее полярным средам (ДМСО) должен сильно уменьшать кислотность нейтральных кислот и оказывать сравнительно малое влияние на заряженные кислоты. В некоторых случаях сказывается влияние специфиче-

ской сольватации, например влияние образования водородных связей. Так, обращение относительной кислотности фенола и пикриновой кислоты при переходе от воды к ДМСО обусловлено различной способностью этих растворителей образовывать водородные связи.

В заключение добавим, что понятия кислот и оснований по Бренстеду используется при описании кислотно-основного катализа, теоретически выражающемся уравнением Бренстеда.

5.6.5. Теория кислот и оснований Льюиса

В 1923 г. Дж. Н. Льюис (1875–1946) предложил еще более общую теорию кислот и оснований, в основу которой положил собственные представления об электронной теории валентности.

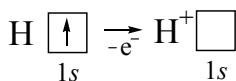
Кислота Льюиса – это частица, являющаяся акцептором неподеленной пары электронов. Для проявления частицей такого свойства в ней необходимо наличие пустой, незаполненной атомной орбитали у какого-либо атома. В зависимости от этого кислоты Льюиса, которые могут быть катионом или нейтральной молекулой, разделяют на классы (табл. 20).

Таблица 20. Кислоты Льюиса

Класс кислот	Пример
Н-кислота	H^+
В-кислота	BH_3

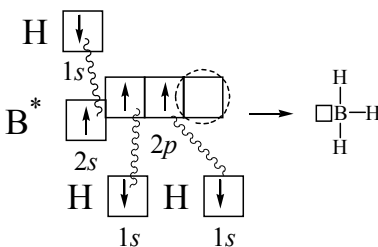
С-кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
N-кислота	NO_2^+

Например, простейшей кислотой Льюиса является ион водорода (5.82):



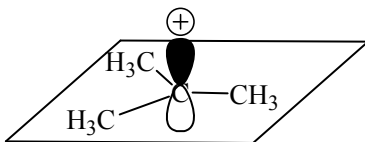
(5.82)

Соединения элементов IIIA-группы – пример нейтральных молекул кислот Льюиса (5.83):



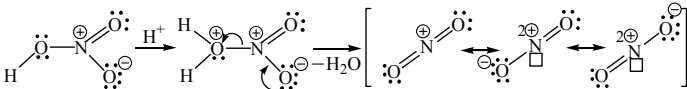
(5.83)

В *трет*-бутильном карбокатионе атом углерода находится в sp^2 -гибридизации, и негибридная орбиталь является пустой (5.84):



(5.84)

присутствии серной кислоты (5.85):



(5.85)

Как видно из набора резонансных структур, для него существует такое состояние, при котором атом азота имеет пустую атомную орбиталь.

Основание Льюиса – частица, являющаяся донором не-поделенной пары электронов. Для проявления частицей такого свойства в ней необходимо наличие неподеленной электронной пары у какого-либо атома. В зависимости от этого основания Льюиса, которые так же как и кислоты могут быть анионом или нейтральной молекулой, разделяют на классы (табл. 21).

Таблица 21. Основания Льюиса

Класс оснований	Пример
Н-основание	H^-
С-основание	$\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{C}}\text{H}_2^\ominus$
Н-основание	$\text{H}_3\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_3$
О-основание	$\text{H}_2\ddot{\text{O}} \quad \text{R}\ddot{\text{O}}^\ominus$

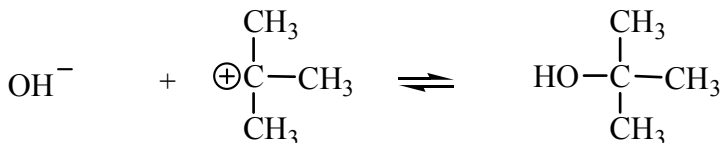
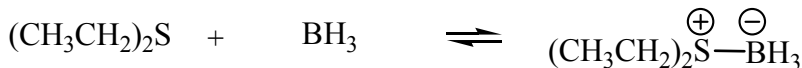
При записи уравнения реакции нейтрализации между кислотой и основанием Льюиса

Основание

Кислота

Продукт

нейтрализации



становится понятно, что данные понятия описывают все химические реакции, приводящие к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Тогда, в общем, любое вещество амфотерно по Льюису, так как большинство ионов и молекул (за исключением H^+) имеют и *высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО)* и *низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО)* или соответствующие им атомные орбитали, если речь идет об одноатомных частицах. В этом случае отнесение вещества к кислотам или основаниям основывается на оценке относительной энергии ВЗМО и НСМО для обоих соединений, поскольку наиболее эффективно с образованием связи, близкой к ковалентной, реагируют орбитали, близкие друг к другу по энергии. Например, ВЗМО вещества А (рис. 3) находится далеко от НСМО вещества В, но более энергетически близки по расположению ВЗМО вещества В и НСМО вещества

А, следовательно при взаимодействии вещества А и В будут выступать в роли кислоты и основания соответственно. В паре веществ В и С последнее будет кислотой, ибо наиболее близки по энергии ВЗМО вещества В и НСМО вещества С.

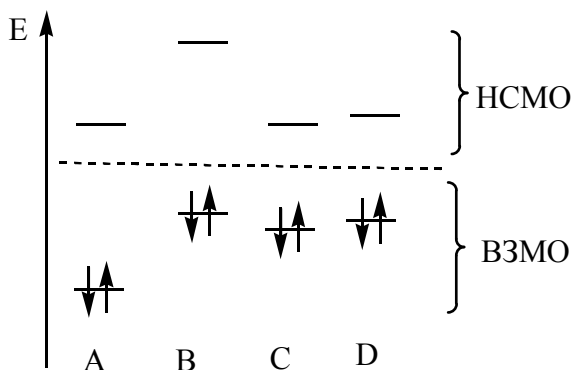


Рис. 3. Относительное расположение НСМО и ВЗМО веществ А, В и С в энергетической шкале

Если же разность энергий между ВЗМО одной молекулы и НСМО второй примерно равна разности НСМО первой и ВЗМО второй молекулы (см., например, С и D на рис. 3), возможно одновременное проявление веществами и кислотных, и основных свойств. Данный эффект называется *двусторонним (обратным) связыванием*. В этом случае образуются очень прочные аддукты, но определить, какое вещество является кислотой, а какое основанием, нельзя. Двустороннее связывание очень распространено в комплексах переходных металлов с органическими молекулами и играет большую роль в перициклических процессах.

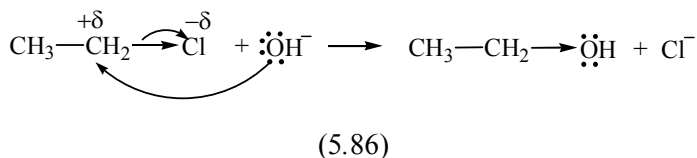
Описание образования химической связи с помощью предложенных Льюисом понятий имеет огромное функциональное значение в практике теоретической и экспериментальной органической химии. Как следует из определений понятий кислоты и основания по Льюису, термин «кислота» синонимичен термину «электрофил», «основание» – синоним термина «нуклеофил». Однако согласно устоявшейся номенклатуре под электрофилами и нуклеофилами преимущественно подразумевают заряженные частицы, а кислотами и основаниями Льюиса называются любые частицы, в том числе и нейтральные молекулы. Например, фторид бора, хлорид алюминия и соединения переходных металлов называют кислотами Льюиса, и по своей природе они являются электрофилами. В настоящее время частицы, обладающие неподеленной парой электронов, именуют, как правило, нуклеофилами. Например, аммиак, амины, воду, спирты относят к нуклеофилам, но их можно назвать и основаниями Льюиса. Таким образом, обсуждаемые понятия четко не разграничены.

Взаимозаменяемость рассматриваемых терминов необходима для характеристики реакционной способности не всей молекулы, а только ее части. В этом случае всегда используют только термины «электрофильный центр молекулы» и «нуклеофильный центр молекулы». Во-первых, это звучит проще, чем, например, «кислотно Льюисовский центр молекулы», а, во-вторых, термин «кислота Льюиса» указывает на наличие незаполненной атомной орбитали, а термин «основание Льюиса» – на наличие неподе-

ленной пары электронов. В рамках полярных связей молекулы нельзя говорить об освободившейся паре электронов или атомной орбитали, можно вести речь лишь о смещении электронной плотности, что и обозначается успешно электрофильностью или нуклеофильностью атома.

Понятия «электрофил» и «нуклеофил» используются преимущественно при анализе химических реакций с участием органических соединений.

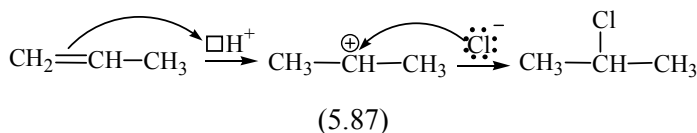
Вследствие полярности связи C–Cl в молекулах хлорпроизводных атом углерода становится электрофильным, так как из-за отрицательного индуктивного эффекта хлора он испытывает недостаток электронной плотности. Это способствует тому, что атом углерода может быть атакован нуклеофильной частицей с образованием новой связи (5.86):



Таким образом, при взаимодействии двух частиц нуклеофил реагирует с электрофильной частью молекулы, а электрофил – с нуклеофильной. Другими словами, нуклеофил – донор электронной плотности (в большинстве случаев это неподеленная пара электронов), а электрофил – ее акцептор.

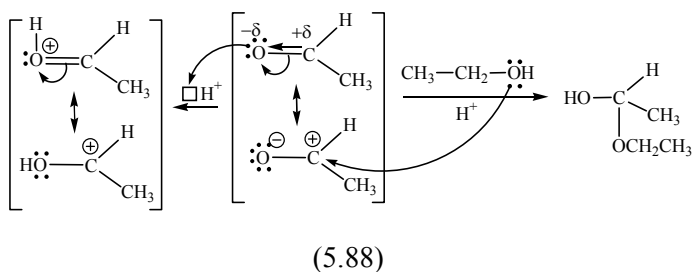
Двойная углерод-углеродная связь является нуклеофильной частью молекулы благодаря паре электронов π -связи и может

быть атакована только электрофильной частицей, например протоном (5.87):



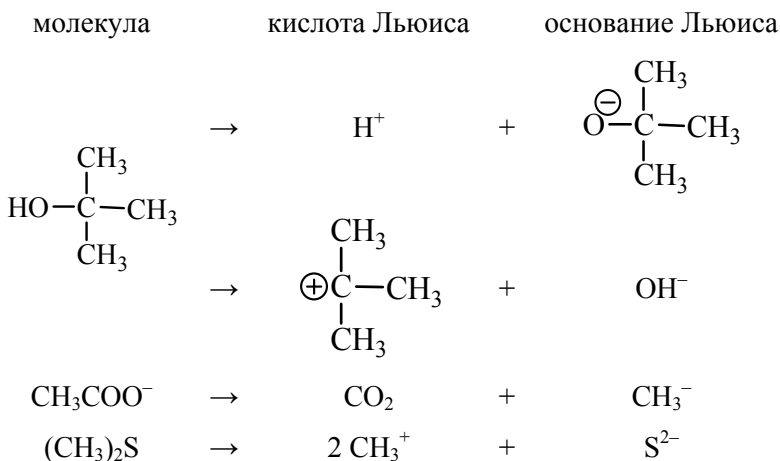
В результате перераспределения электронной плотности формируется карбокатион, обладающий пустой атомной орбиталью, т. е. кислота Льюиса, или электрофил. Далее он реагирует с хлорид-ионом – нуклеофилом, или основанием Льюиса, с образованием связи C–Cl.

Двойная углерод-кислородная связь полярна и позволяет выделить в ней нуклеофильный центр – атом кислорода и электрофильный – атом углерода (5.88):



При анализе возможных путей реакции иногда бывает полезно мысленно делить молекулу на два фрагмента, один из которых является кислотой, а другой – основанием Льюиса. Такое гетеролитическое рассечение молекул не обязательно будет соответствовать в действительности протекающей химической ре-

акции, однако из него можно выяснить, из каких кислотных и основных фрагментов в принципе можно составить данную молекулу. Например:



Сравнить между собой кислоты или основания Льюиса по силе можно только в том случае, если выбирается конкретное основание или кислота соответственно. Например, выбор в качестве кислоты иона водорода дает возможность сравнить по силе основания Льюиса. В теории кислот и оснований Бренстеда это позволяют сделать константы pK_a . Применительно к теории Льюиса нельзя сформулировать единую универсальную количественную основу, так как характер взаимодействия зависит от разницы в энергии граничных атомных орбиталей: НСМО кислоты Льюиса и ВЗМО основания Льюиса. Чем меньше разность энергии, тем эффективнее взаимодействие.

Так же, как и в случае кислот и оснований Бренстеда на силу кислот и оснований Льюиса оказывает влияние природа растворителя. Основа этого влияния определяется сольватацией с образованием донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами кислоты или основания и растворителя. Другими словами, имеет место конкуренция за взаимодействие с основанием, если молекулы растворителя являются кислотой, и, наоборот, за кислоту, если растворитель – основание.

Любое использование хлорида алюминия, хлорида цинка, трехфтористого бора или других кислот Льюиса в качестве катализатора электрофильных процессов возможно только при безводном состоянии соли и в безводном (сухом) апротонном растворителе. Кристаллогидраты, например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, реакцию электрофильного замещения в ароматическом ядре не катализуют, так как координационная сфера, т. е. свободные атомные орбитали иона алюминия, занята молекулами воды, и необходимый реагент не может ее вытеснить.

Нуклеофильность изолированных (в газовой фазе) галогенид-ионов изменяется в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ точно так же, как в апротонных растворителях. При переходе к протонным средам ряд нуклеофильности обращается: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Причина состоит в сольватации, а именно в изменении относительного энергетического положения ВЗМО.

5.6.6. Принцип жестких и мягких кислот и оснований

Еще Й. Я. Берцелиус в XIX в. обратил внимание на то, что некоторые металлы, например алюминий, магний, кальций, всегда встречаются в природе в виде карбонатов или оксидов, тогда как другие металлы, например медь, свинец, ртуть, обычно находятся в виде сульфидов. В химии координационных соединений металлы и лиганды по склонности к комплексообразованию делятся на две принципиальные группы. Например, аммиак, вода, фторид-анион, сильно координируются катионами щелочных и щелочноземельных металлов, но слабо – катионами тяжелых металлов, например ртути (II) или платины (II). Для фосфинов, сульфидов, бромид- и йодид-анионов ситуация обратная: эти лиганды образуют прочные комплексы с катионами тяжелых металлов. Другими словами, катион ртути (II) как кислота Льюиса слабее катиона магния, если в качестве основания взять простой эфир, но сильнее, если в качестве основания выбрать диалкилсульфид.

Для объяснения подобных явлений Р. Пирсон предложил в 1963 г. эмпирический *принцип жестких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО)*, который впоследствии был теоретически обоснован строгими количественными расчетами взаимодействующих граничных молекулярных орбиталей.

Абсолютная жесткость (G) – величина энергетической щели между граничными молекулярными орбиталями молекул.

Абсолютная электроотрицательность (χ) – средняя энергия между уровнями НСМО и ВЗМО молекулы. Смысл этих

понятий пояснен на рис. 3. При взаимодействии кислоты А с основанием В происходит образование донорно-акцепторного комплекса АВ, прочность которого, т. е. сила кислотно-основного взаимодействия, будет определяться степенью переноса заряда от В к А. Степень переноса заряда описывается выражением $\Delta N = (\chi_A - \chi_B)/(G_A + G_B)$ и имеет тем большую величину, чем больше разность между электроотрицательностями, и тем меньшую, чем больше жесткость взаимодействующих молекул кислоты и основания. По смыслу разность электроотрицательностей представляет собой термодинамическую движущую силу переноса заряда от основания к кислоте, а сумма абсолютных жесткостей является мерой сопротивляемости молекул А и В переносу заряда, т. е. связана с их поляризуемостью.

Таким образом, характер взаимодействия кислоты и основания Льюиса преимущественно определяется:

1) орбитальным взаимодействием, т. е. относительным расположением граничных орбиталей;

2) кулоновским взаимодействием (если частицы заряжены, то они дополнительно электростатически притягиваются);

а также и дополнительными факторами:

- пространственными (стерическими) затруднениями;
- сольватацией молекулами растворителя.


В результате учета первых двух факторов все кислоты и основания можно классифицировать на жесткие, промежуточного характера и мягкие (табл. 22, 23).


Таблица 22. Жесткие, промежуточные и мягкие кислоты Льюиса

Кислоты	Характеристика акцепторного атома				Примеры
	Размер	Заряд	Потенциал ионизации	Полярность	
Жесткие	Небольшой	Высокий положительный	Высокий	Низкая	H^+ $Li^+ > Na^+ > K^+$ $Mg^{2+} > Ca^{2+}$ Al, Al^{3+} $(AlCl_3), Fe^{3+},$ $BF_3, SO_3, CO_2,$ RCO^+
Промежуточные	Среднее значение				$Fe^{2+}, Cu^{2+},$ $Zn^{2+}, SO_2,$ $R_3C^+, BR_3,$ NO^+
Мягкие	Большой	Небольшой положительный или нулевой	Низкий	Высокая	$RHal, ROTs,$ $RCH_2^+, Cu^+,$ $Ag^+, Hg^{2+},$ $BH_3, Br^+, I^+,$

		вой			Br_2, I_2
--	--	-----	--	--	---------------------------

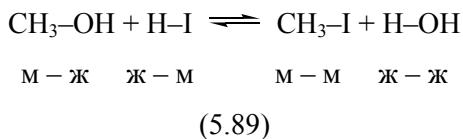
Таблица 23. Жесткие, промежуточные и мягкие основания Льюиса

Основания	Характеристика донорного атома				Примеры
	Размер	Заряд	Потенциал ионизации	Полярность	
Жесткие	Небольшой	Высокий отрицательный	Высокий	Низкая	$\text{H}_2\text{O} > \text{OH}^-$ $\text{ROH} > \text{R}_2\text{O} > \text{R}-\text{O}^-$ $\text{NH}_3 > \text{RNH}_2$ $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_2^-$ $\text{F}^- > \text{Cl}^-$, N_2H_4 , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , NO_3^- , RCOO^-
Промежуточные	Среднее значение				PhNH_2 , N_3^- , SO_3^{2-} , Br^- , 
Мягкие	Большой	Небольшой отрицательный	Низкий	Высокая	$\text{RSH} > \text{R}_2\text{S} > \text{RS}^-$ $\text{HS}^- > \text{S}^{2-}$, I^- ,

		цательный или нуле- вой			R^- , SCN^- , H^- , CN^- , $S_2O_3^-$, R_3P $CH_2=CH_2$ 
--	--	-------------------------------	--	--	--

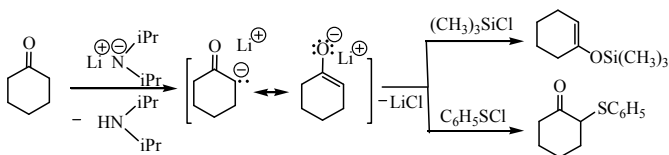
Полезность такой классификации состоит в возможности предсказания направления протекания реакции.

Например, метанол и метилиодид формально можно представить как продукты нейтрализации мягкой кислоты CH_3^+ основаниями OH^- (жесткое) и I^- (мягкое). Тогда при взаимодействии метанола и йодоводорода равновесие должно смещаться вправо (5.89):



Действительно, константа равновесия прямой реакции в газовой фазе составляет $\sim 10^9$.

В случае амбидентных нуклеофилов, например енолят-анионов, принцип ЖМКО полезен при анализе направления атаки электрофила. Мягкие электрофильные агенты атакуют мягкий углеродный центр, а жесткие электрофилы – жесткий кислородный центр енолят-аниона (5.90):



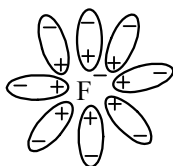
(5.90)

Триметилхлорсилан является жесткой Si-кислотой, в отличие от фенилсульфенилхлорида, который является мягкой S-кислотой.

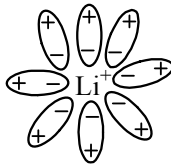
На силу кислот и оснований Льюиса оказывает влияние природа растворителя вследствие изменения энергетического уровня граничных орбиталей. Следовательно, природа растворителя будет сказываться и на жесткости/мягкости кислот и оснований Льюиса, что приведет к изменению реакционной способности при переходе от одного растворителя к другому.

Ион лития Li^+ по определению является жесткой кислотой, тогда ему должно соответствовать высокое энергетическое значение НСМО. В действительности же расчет изолированного иона показывает, что его пустая $2s$ -орбиталь энергетически расположена гораздо ниже, чем орбитали больших по размерам и, следовательно, более мягких катионов. Таким образом, изолированные ионы Li^+ , OH^- , F^- имеют орбитальные характеристики, которые мы приписывали мягким системам, так как жесткость малым ионам придает только сольватация протонными растворителями. Плотная «положительная» сольватная оболочка протонных растворителей (5.91) понижает ВЗМО малых анионов.

«Отрицательная» сольватная оболочка (5.92) повышает энергию НСМО малых катионов.



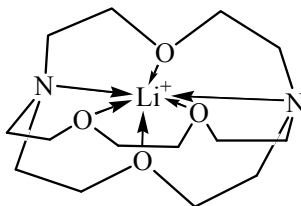
(5.91)



(5.92)

Следовательно, жесткость малых ионов можно рассматривать как «приобетенную».

Катион лития в водном растворе легко сделать мягкой кислотой, введя его во внутреннюю полость молекулы краун-эфира или криптанда (5.93):



(5.93)

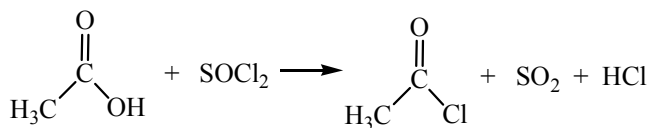
В этом случае ион лития, благодаря низкой энергии НСМО, ведет себя так, как будто он изолирован и по размерам больше, чем на самом деле.

Раздел Б. Понятия, характеризующие превращения органических веществ

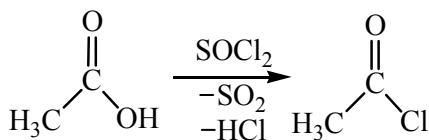
6. Общие понятия

При записи *уравнения реакции* (6.1) между органическими веществами в большинстве случаев используют *схему реакции* (6.2). Последняя позволяет не только экономить место и время записи превращения, но наглядно представить суть реакции без отвлечения на механизм ее протекания.

Слева от стрелки записывается исходное органическое вещество, или *субстрат*, справа – целевой продукт реакции, над стрелкой – *реагент*, атакующий субстрат, под стрелкой – нецелевой продукт реакции.

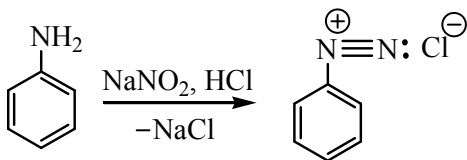


(6.1)



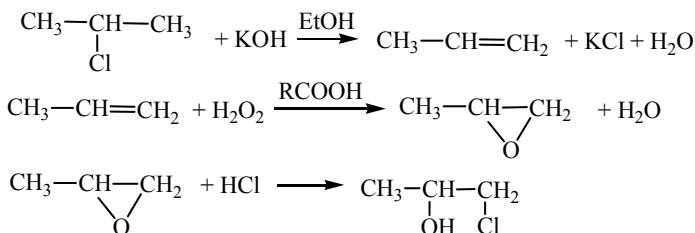
(6.2)

В случае сложного механизма реакции представление процесса в виде схемы сильно упрощает запись, поскольку при этом не требуется соблюдать материальный баланс, т. е. расставлять коэффициенты (6.3):



(6.3)

Использование схем реакций удобно в случае записи последовательных реакций (6.4), так как это позволяет избежать двойного повторения одного и того же вещества (6.5).

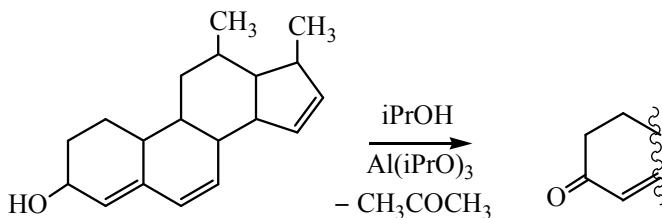


(6.4)



(6.5)

Если вещество описывается громоздкой формулой и при этом в реакции участвует только часть молекулы, то используют сокращенную схему с применением либо условных обозначений, либо волнистой линии, отграничивающей неизменяемую часть молекулы (6.6):



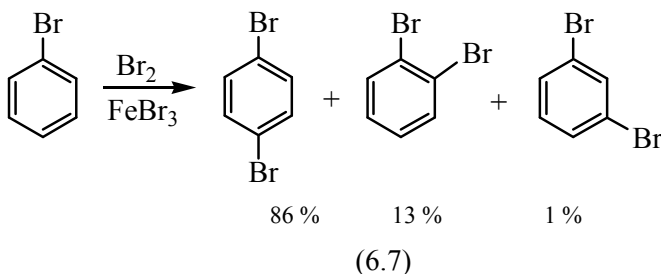
(6.6)

Любое препаративное получение вещества оценивается его выходом – отношением количества вещества продукта реакции к количеству вещества субстрата, выраженному в процентах.

Выход продукта реакции зависит как от природы реакции его получения, так и от экспериментальных умений человека. Выход, равный 100 %, практически недостижим, так как даже в случае безупречного проведения реакции часть полученного вещества останется на используемой посуде. Естественно, что при любом синтезе следует стремиться к максимально возможному выходу, но в экспериментальной органической химии выход вещества в пределах 70–80 % считается хорошим. При многостадийном синтезе вещества его конечный выход определяется перемножением выходов отдельных стадий.

Понижение выхода продукта из-за характера протекания реакций в первую очередь обуславливается реакционной способностью веществ, константой равновесия реакции и наличием побочных (сопряженных и последовательных) реакций. О влиянии последнего фактора позволяет судить конверсия вещества – процентная доля исходного соединения, превратившегося в

конкретный продукт. Так, при бромировании бромбензола конверсия последнего в *пара*-изомер составляет 86 %, при этом его препаративный выход может достигать 70–80 % (6.7):

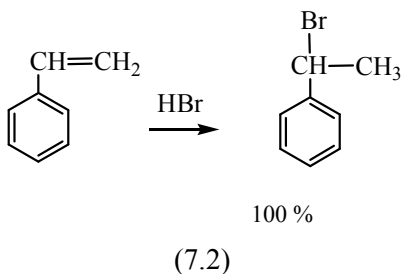
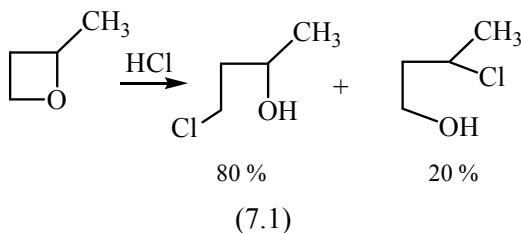


7. Селективность и специфичность реакции

Для характеристики качества реакции, протекающей с участием разных реакционных центров субстрата, а это имеет ключевую роль при ее препаративном использовании (чем меньше получается изомеров, тем лучше), прибегают к понятию «региоселективность» реакции, предложенному А. Хасснером в 1968 г.

Региоизомеры – это изомеры, образующиеся в результате атаки реагента на один из нескольких реакционных центров молекулы субстрата. Если в продуктах реакции образуется несколько региоизомеров, и один из них преобладает над другим, то такую реакцию называют *региоселективной*. Если в качестве продукта получается всего лишь один региоизомер, то реакцию называют *региоспецифичной*. При образовании равных количеств региоизомеров реакцию называют *неселективной*.

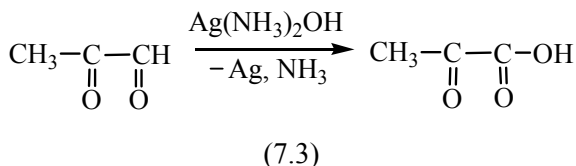
Например, раскрытие цикла 2-метилоксетана идет региоселективно (7.1), а гидробромирование стирола – региоспецифично (7.2).



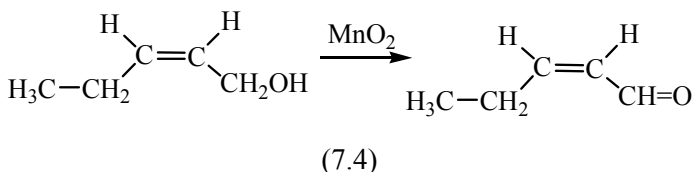
Итак, региоселективная реакция – это реакция, в которой реализуется только одно направление из всех возможных направлений образования или разрыва химической связи.

Если альтернативные реакционные центры расположены в разных функциональных группах, находящихся либо в одной, либо в разных молекулах, то для обозначения протекания реакции только по одной группе используют понятие хемоселективности. Хемоселективность – это свойство реакции протекать по одной из родственных функциональных групп.

Так, например, аммиачный раствор оксида серебра селективно окисляет только альдегидную группу в присутствии кетонной (7.3):



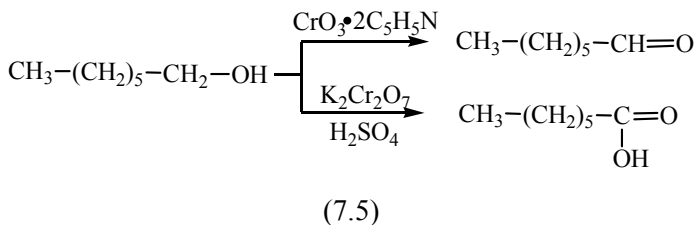
Оксид марганца (IV) селективно окисляет гидроксиметиленовую группу только до альдегидной без какой-либо деструкции двойной углерод-углеродной связи (7.4):



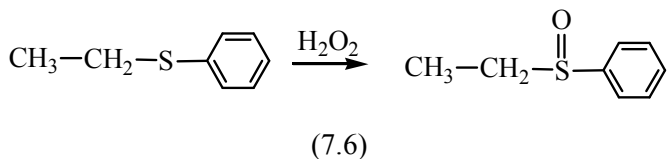
Понятие «хемоселективность» часто применяют по отношению не только к свойствам исходных соединений и содержащихся в них функциональных групп, но и по отношению к свойствам продуктов реакций, т. е. в случае, если в качестве последних могут образовываться различные классы органических соединений.

Так, оксид марганца (IV), как указывалось чуть выше, селективно окисляет гидроксиметиленовую группу только до альдегидной без образования продукта более глубокого окисления – карбоновой кислоты. В другом случае окислители одного элемента – хрома (VI) могут быть как хемоселективными, например

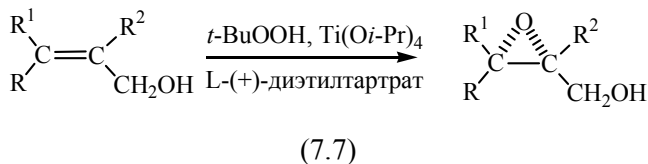
комплекс хромового ангидрида и пиридина, так и неселективными, чему пример – бихромат калия (7.5).



Также можно говорить о хемоселективности окисления сульфидов до сульфоксидов, а не до сульфонов с помощью пероксида водорода (7.6):



Если речь идет об образовании пространственных изомеров, то реакцию называют стереоселективной. Так, асимметрическое эпексидирование аллильных спиртов по Шарплесу является стереоселективным процессом (7.7):



Величина селективности (С) определяется как умноженное на 100 % отношение разности количеств образующихся изомеров А и Б к их сумме: $C = (A - B)/(A + B) \cdot 100 \%$. При селективности реакции, равной 100 %, употребляют понятие «специфич-

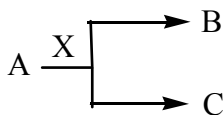
ность». Количественно селективность можно охарактеризовать либо соотношением количеств продуктов А/Б, либо процентным содержанием их в смеси. Если число продуктов реакции больше двух, то последняя величина – процентное содержание преобладающего регио-, хемо- или стереоизомера, и является количественной характеристикой селективности.

Если в реакции образуются энантиомеры, то в этом случае процесс обязательно характеризуют еще и оптическим выходом, или энантиомерным избытком (э. и. – в русскоязычной литературе; е. е. – в английской). Энантиомерный избыток – это избыток одного энантиомера по сравнению с другим, выраженный в процентах.

$$\text{Э. и.} = ([R] - [S]) / ([R] + [S]) = \% R - \% S.$$

Например, при восстановлении метилэтилкетона получилось 40 % R-2-бутанола и 60 % S-изомера. Тогда оптический выход (э. и.) данной реакции составит 20 %. В примере (7.7) энантиомерный избыток составил 90 %.

При наличии конкурентных (параллельных) реакций определенные условия ее проведения создают возможность для образования одного преимущественного продукта. Так, если реакциям (7.8) соответствует энергетический профиль, представленный на рис. 4, то продукт В термодинамически более устойчив, чем продукт С.



(7.8)

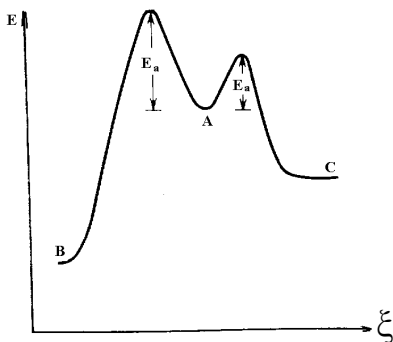
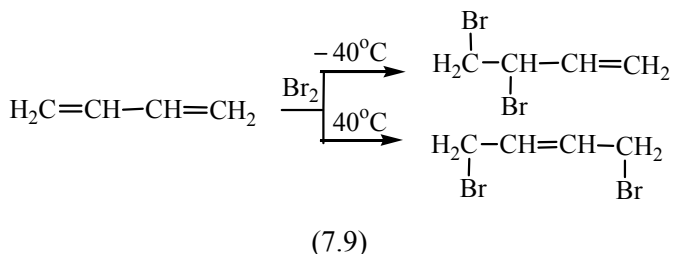


Рис. 4. Свободная энергия параллельных реакций

Если ни одна из конкурентных реакций не является обратимой, то продукт С должен образовываться в большем количестве, так как он получается быстрее (энергия активации меньше). Такой продукт называют *кинетически контролируемым*. Если реакции обратимы, то при остановке процесса задолго до достижения равновесия реакция образования продукта С будет кинетически контролируемой, поскольку в смеси присутствует больше того продукта, который образуется быстрее. При достижении равновесия преобладающим, или единственным, продуктом будет продукт В. Продукт С, образующийся в этих условиях первым, претерпевает обратное превращение в исходное соединение А, тогда как более устойчивый продукт В в меньшей степени подвержен обратной реакции. В данных случаях речь идет о *термо-*

динамически контролируемом продукте. Часто более устойчивый продукт одновременно является и тем продуктом, который образуется быстрее. Тогда один и тот же продукт будет и термодинамически, и кинетически контролируемым.

Примером может являться реакция присоединения брома к бутадиену-1,3 (7.9):



При низкой температуре преимущественно образуется кинетически контролируемый продукт 1,2-присоединения, так как эта реакция – самая быстрая из возможных. При более высокой температуре преобладает термодинамически более стабильный продукт 1,4-присоединения.

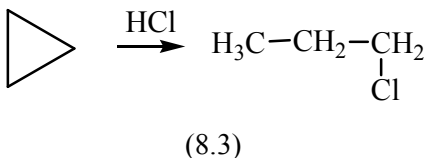
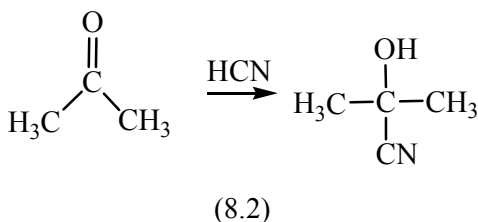
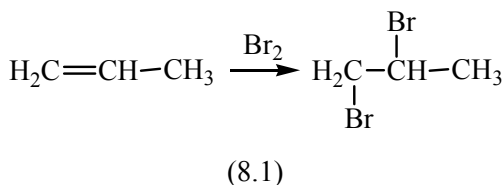
8. Классификация органических реакций

Несмотря на многообразие превращений органических соединений, их можно вне зависимости от субстрата и реагента систематизировать в рамках двух классификаций: по характеру превращения (связывание – удаление структурных элементов) и по типу атакующей частицы.

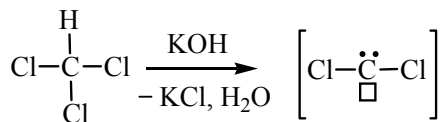
8.1. Классификация органических реакций по характеру превращения

Первая классификация основывается на формальном изменении строения субстрата.

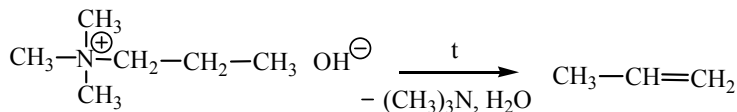
1. *Реакция присоединения* характерна для ненасыщенных соединений; обозначается буквой А (от англ. addition – прибавление, дополнение) (8.1) – (8.3).



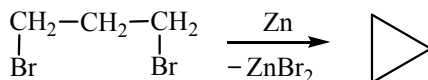
2. *Реакция отщепления* – обратная реакции присоединения с образованием ненасыщенного продукта; обозначается буквой Е (от англ. elimination – исключение). В зависимости от того, как взаимно располагаются атомы, от которых происходит отщепление, выделяют α-, β- и γ-отщепление соответственно (8.4) – (8.6).



(8.4)

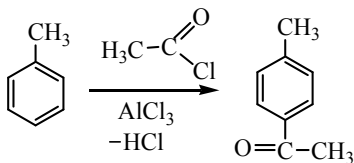


(8.5)

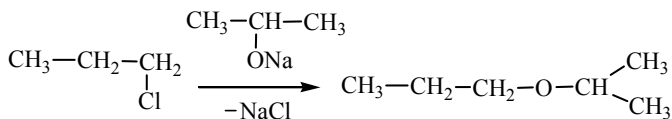


(8.6)

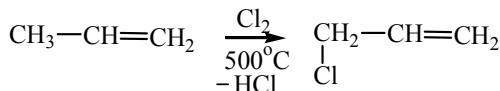
3. *Реакция замещения* – процесс замены одной функциональной группы на изовалентную группу без изменения типа гибридизации атома, при котором происходит замещение; обозначается S (от англ. substitution – замена, замещение) (8.7) – (8.9).



(8.7)

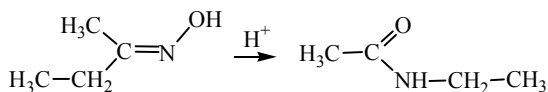


(8.8)



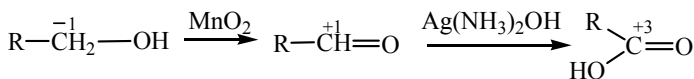
(8.9)

4. *Реакция перегруппировки* (изомеризации) связана с миграцией атома или группы от одного атома к другому без изменения состава субстрата (8.10).



(8.10)

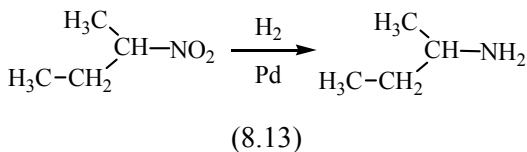
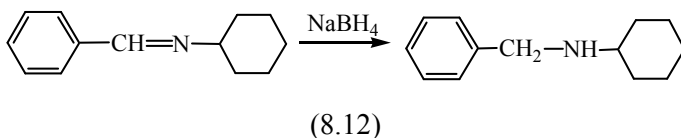
5. *Реакция окисления*. Общее определение этой реакции как процесса отдачи электронов в случае органических превращений справедливо, но совершенно неинформативно. Кроме того, окисление органических соединений протекает зачастую по сложным многостадийным механизмам в сильной зависимости от реагента. В результате реакция окисления определяется формально как процесс добавления в молекулу субстрата атомов кислорода и/или удаления атомов водорода (8.11).



(8.11)

6. *Реакция восстановления*. Так же, как и в случае реакций окисления определение данной реакции как процесса принятия электронов справедливо, но неинформативно. Реакция восстановления определяется формально как процесс добавления в мо-

лекулу субстрата атомов водорода и/или удаления атомов кислорода (8.12), (8.13).



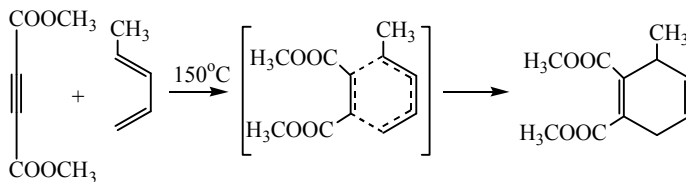
7. Реакции, сочетающие несколько типов, представленных выше.

8.2. Классификация органических реакций по типу атакующей частицы

Механизм разрыва химической связи в реакциях первых четырех типов позволяет их дополнительно характеризовать и, соответственно, классифицировать по типу атакующей частицы. В случае гетеролитического разрыва связи реагент, отдающий электронную пару, является нуклеофилом, а реакция – *нуклеофильной* [см. примеры (8.2), (8.4), (8.8)]. Реагенты, которые принимают электронную пару, называют электрофилами, а их реакции *электрофильными* [см. примеры (8.1), (8.3), (8.7)]. В случае гомолитического разрыва связи образуются радикалы, эти реакции называют *свободнорадикальными* [см. примеры (8.6), (8.9)]. Существует еще один механизм, при котором электроны движутся по замкнутому кольцу переходного состояния, и нельзя

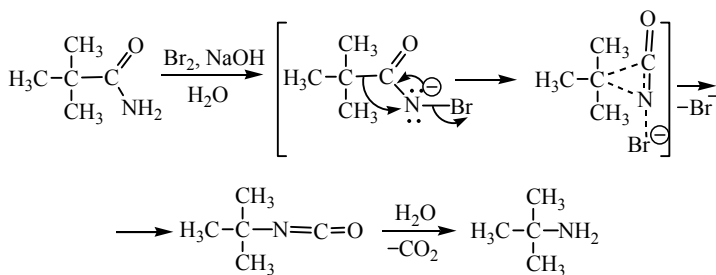
сказать, спарены они или находятся в одиночном состоянии. Реакции с механизмом такого типа называют *перициклическими*.

Реакция Дильса – Альдера является реакцией присоединения, протекающей через перициклическое состояние (8.14).



(8.14)

Перегруппировка Гофмана также протекает через перициклическое переходное состояние (8.15).



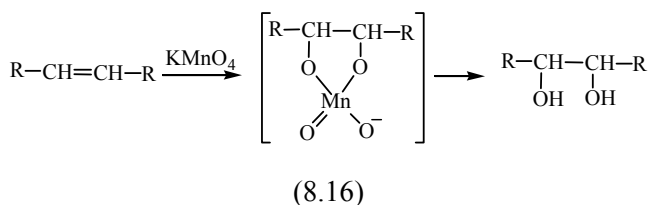
(8.15)

8.3. Именные реакции

Для обозначения некоторых реакций между органическими веществами используются фамилии ученых, подробно изучавших их. Такие реакции называются *именными реакциями*. Помимо того, что названия именных реакций фиксируют вклад ученого в развитие науки, они несут для специалистов полную ин-

формацию о том, какой класс соединений вступает в реакцию, какого класса продукт получается и какой применялся реагент.

Например, реакция Вагнера – это взаимодействие алкена и перманганата калия в процессе окисления, протекающего через образование эфира марганцевой кислоты с образованием вици-нального диола (8.16):



Такое превращение называется реакцией Вагнера, поскольку именно Е. Е. Вагнер (1849–1903) в 1887 г. его обнаружил и подробно изучил.

9. Механизм органической реакции

Когда речь идет о реакциях между органическими веществами под механизмом реакции подразумевают совокупность стадий, в результате которых исходные вещества превращаются в продукты, а также данные о том, каково взаимное расположение всех атомов; какие связи разрываются и образуются и в каком порядке; что представляет собой интермедиат реакции – промежуточная частица, образующаяся при превращении исходных веществ в продукты реакции; из скольких этапов состоит реакция; каковы относительные скорости каждого этапа.

Гипотетические представления о механизме реакции формируются на основе экспериментальных фактов и результатов теоретического анализа. Новые данные могут привести к изменению или уточнению предложенного механизма реакции, все более приближая его к истинному. В некоторых случаях одна и та же реакция в зависимости от условий протекает разными путями, поэтому для одной реакции может быть предложено несколько механизмов, каждый из которых полностью объясняет все имеющиеся экспериментальные данные.

Механизмы реакций в органической химии имеют статус закона. Они характеризуют взаимосвязь строения продукта реакции со строением исходного соединения, реагента(ов) и условиями реакции. Знание механизма реакции позволяет предсказать наиболее вероятное химическое строение продукта реакции. Возможность установить строение ожидаемого продукта без проведения дополнительного химического эксперимента для химиков-органиков очень важна, поскольку это экономит время и материалы. Конечно, при каком-то конкретном строении исходного соединения вполне возможно отклонение от стандартного протекания того или иного типа превращения. Именно по этой причине органическая химия остается экспериментальной наукой: лишь проведение химической реакции покажет, насколько данные отклонения подчиняются всеобщему механизму реакций этого типа. Тем не менее знание механизма реакции

конкретного процесса позволяет значительно минимизировать экспериментальную работу.

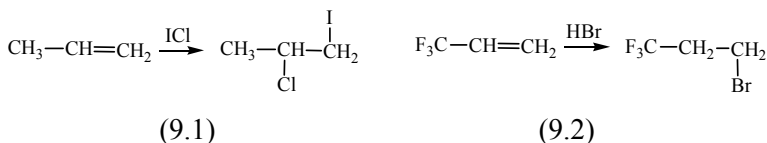
Кроме того, знание механизма конкретной реакции и умение представлять его позволяет выявить закономерности ее протекания. А именно, появляется возможность установить побочные реакции и их относительную скорость; предсказать параллельное образование других изомеров целевого продукта; охарактеризовать влияние внешних условий (инициирующее облучение, термическое инициирование) и выявить необходимость наличия какого-либо дополнительного фактора (например, необходимость изменения, а зачастую – понижения температуры, необходимость введения катализатора, требуемый характер и силу реагента).

Ключевой промежуточной частицей в процессе реакции является интермедиат. Его строение и относительная стабильность по сравнению с другими альтернативными интермедиатами и обеспечивают строение наиболее вероятного продукта. Чем более стабилен интермедиат, тем более вероятно образование из него продукта реакции. В качестве интермедиата могут выступать молекулы, атомы, ионы, свободные радикалы, донорно-акцепторные комплексы и т. п. Концентрация интермедиата обычно очень мала, и его образование либо обнаруживают физико-химическими методами, либо постулируют на основании косвенных данных. В некоторых случаях интермедиат удается

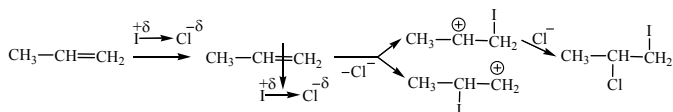
выделить из реакционной смеси. Реакции могут протекать с участием нескольких интермедиатов.

В процессе развития органической химии представления о механизме реакции формулировались в виде *эмпирических правил протекания реакций*. Накопление экспериментального материала и использование теоретических понятий позволили эти правила понять и объяснить, принимая во внимание тип механизма реакции, по которому они протекают.

Например, В. В. Марковников в 1869 г. сформулировал правило присоединения полярных водородсодержащих молекул к двойной углерод-углеродной связи. Но некоторые новые данные, например присоединение хлорида йода (9.1) или реакционная способность трифторметилэтилена (9.2), не могут быть объяснены старой формулировкой этого правила.



Рассмотрение этих процессов с точки зрения их механизма – реакции электрофильного присоединения – показывает, что интермедиатом реакции является карбокатион (в некоторых случаях – гипотетический). Согласно общему правилу, наиболее устойчивый карбокатион определяет строение основного продукта (9.3).



(9.3)

Таким образом, современная формулировка правила Марковникова охватывает большой круг возможных превращений.

Именных правил, как и именных реакций, в органической химии довольно много, поскольку исследователи формулировали их на основе преимущественно собственных экспериментальных данных. В отличие от механизмов реакций правила протекания реакций имеют статус закономерностей на ограниченном круге субстратов и реагентов, но являются важным и экспрессным инструментом при прогнозировании строения продуктов реакции и их количества. Основные наиболее часто употребляемые правила представлены в табл. 24.

Таблица 24. Основные правила органической химии, описывающие химические превращения

Название правила	Формулировка	Отражаемая закономерность
Правило Марковникова (1869 г, старый вариант формулировки)	Реакции электрофильного присоединения протекают через образование наиболее стабильного карбкатиона	Регионаправленность реакции электрофильного присоединения
Правило	Присоединение к крат-	Регионаправленность

Хараша	ной двойной связи в присутствии перекисных соединений протекает против правила Марковникова	реакции свободнорадикального присоединения
Правило Краусского (1911 г.)	Эпоксидный цикл раскрывается преимущественно по связи между атомом кислорода и менее замещенным углеродным атомом	Регионаправленность реакции, протекающей по механизму S_N2
Правило Зайцева (1875 г.)	При дегидратации вторичных и третичных спиртов, а также при дегидрогалогенировании вторичных и третичных алкилгалогенидов протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизованного атома углерода	Регионаправленность реакции отщепления
Правило Гофмана (1851 г.)	При разложении четвертичных аммониевых оснований в основном об-	Регионаправленность реакции отщепления и тип строения основно-

	разуется олефин с наименьшим числом алкильных групп при двойной связи	го продукта
Правило Попова (1868–1872 гг.)	Окисление несимметричных ациклических кетонов осуществляется с разрывом углеродной цепи по обе стороны от карбонильной группы	Обусловленность количества получаемых карбоновых кислот, в общем случае смесь четырех кислот
Принцип сохранения орбитальной симметрии, правила Вудворда – Хофмана (1971 г.)	Согласованные реакции, в которых заполненные молекулярные орбитали исходных реагентов и продуктов полностью соответствуют друг другу по свойствам симметрии, протекают легче, чем реакции, в которых указанное соответствие нарушается	Возможность предсказания стереохимического направления и предпочтительных условий согласованных перициклических реакций

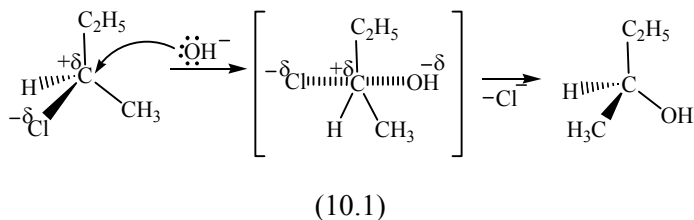
Классификация основных механизмов органических реакций осуществляется по тем же признакам, которые рассмотрены выше: по типу атакующей частицы и по изменению строения субстрата.

10. Динамическая стереохимия

Динамическая стереохимия – это раздел стереохимии, в рамках которого изучается влияние пространственного строения молекул на скорости и направление реакций, в которых они участвуют. Основной характеристикой пространственного протекания реакции является ее стереоселективность, определяемая стереоэлектронными требованиями, участием соседних групп (анхимерное содействие) и стерическими (пространственными) требованиями.

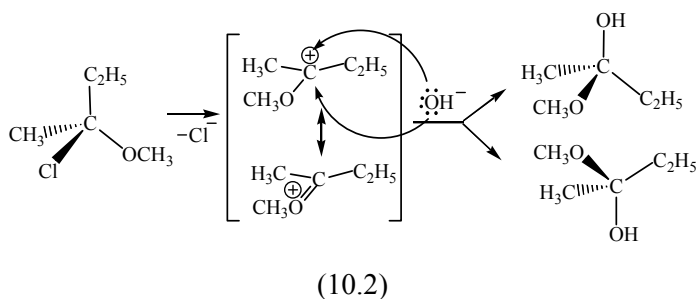
Сtereoэлектронные требования предполагают определенную пространственную ориентацию орбиталей, участвующих в образовании и разрыве химических связей (атомы, участвующие в элементарном акте, должны располагаться либо в одной плоскости, т. е. копланарно, либо на одной прямой, т. е. коллинеарно).

В случае бимолекулярного нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода (S_N2) разрывающаяся и образующаяся связи коллинеарны (10.1).



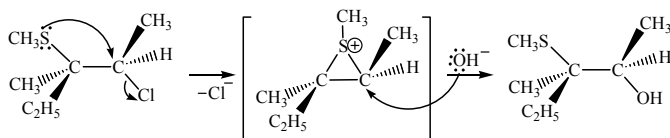
Как видно из механизма процесса, при этом происходит обращение конфигурации центрального атома, которое носит название *вальденовское обращение*, поскольку именно П. Вальден (1863–1957) в 1898 г. впервые обнаружил явление изменения знака оптического вращения яблочных и хлор-янтарных кислот в процессе последовательных реакций.

В случае мономолекулярного нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода (S_N1) интермедиатом реакции является плоский карбокатион, атака которого равновероятно возможна с обеих сторон (10.2).



Участие соседних групп (анхимерное содействие) проявляется в содействии сохранению конфигурации в реакции нуклеофильного замещения при наличии в субстрате групп нуклеофильного характера, стабилизирующих карбокатионный центр и находящихся в вицинальном положении к нему. Эффект этих групп заключается в образовании внутреннего комплекса – переходного состояния, в котором экранирована сторона карбокатионного центра, противоположная направлению движения нуклеофуга – уходящая группа нуклеофильного характера, и для

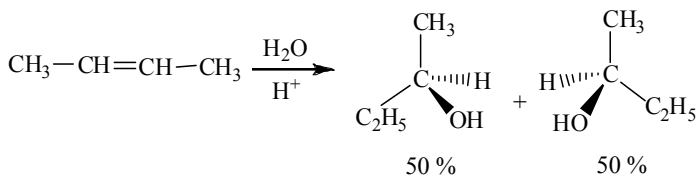
атаки открыта только одна сторона (10.3). Фактически на первой стадии протекает внутримолекулярная реакция S_N2 , и в целом процесс включает две взаимокомпенсирующие инверсии конфигурации. При этом может резко увеличиваться скорость реакции.



(10.3)

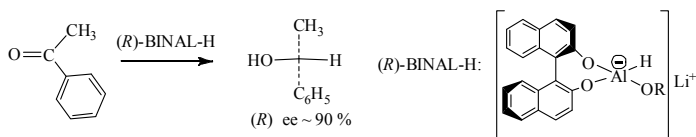
Например, гидролиз β -хлорэтилсульфидов идет в 10^4 раз быстрее гидролиза аналогичных хлорэтиловых эфиров благодаря образованию эписульфониевого иона.

Как и на втором этапе реакции S_N1 , в реакциях присоединения к кратной связи атака может равновероятно происходить с разных сторон (10.4). Если в результате реакции возникает хиральный атом углерода, то до реакции в молекуле субстрата он обозначается как прохиральный атом. Таким образом, прохиральность – свойство ахиральной молекулы формировать хиральный центр путем единичного структурного изменения.



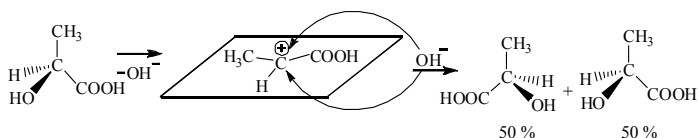
(10.4)

При любой химической реакции прохирального атома образуется рацемическая модификация, если исходные компоненты реакции были оптически неактивны и реакция проводилась в отсутствие асимметризирующих факторов (хирального катализатора, облучения циркулярно-поляризованным светом и др.). Это обусловлено тем, что переходные состояния при образовании энантиомеров энергетически эквивалентны. При наличии асимметризирующих факторов переходные состояния диастереомерны, их энергия различна, поэтому возможно образование предпочтительно одного из двух энантиомеров конечного продукта (10.5).



Рацемическая модификация образуется также в результате рацемизации оптически активных соединений – обратимого взаимного превращения энантиомеров. В отсутствие асимметризирующих факторов этот процесс заканчивается установлением динамического равновесия между указанными соединениями при строго эквимольном содержании энантиомеров в смеси. В большинстве случаев рацемизация – не самопроизвольный процесс, она вызывается, например, действием кислот и оснований, повышением температуры. Легко рацемизируются соединения, содержащие в качестве заместителей при асимметрическом цен-

тре атом водорода и сильный акцептор электронов, например молочная кислота (10.6).



(10.6)

Отрыв от ее молекулы гидроксильной группы приводит к образованию плоского карбокатиона и потере хиральности. Обратное присоединение происходит равновероятно с обеих сторон карбокатиона, что вызывает образование рацемической модификации. При термической рацемизации в результате гомолитического разрыва связи образуются радикалы, которые при рекомбинации дают рацемическую модификацию.

Обратный рацемизации процесс – выделение энантиомеров из рацемической модификации – называется расщеплением рацематов. Расщепление можно осуществлять несколькими методами.

Биохимическое расщепление – удаление одного энантиомера в процессе метаболизма микроорганизмов – основывается на высокой стереоселективности ферментной активности.

Расщепление через стадию образования диастереомеров – проведение химической реакции с оптически активным реагентом (расщепляющим агентом) с последующим разделением продуктов реакции – основывается на различии физических свойств образующихся диастереомеров.

Выделяют также *кинетическое расщепление* – проведение химической реакции с оптически активным реагентом с последующим отделением первого образовавшегося диастереомера, что основывается на различной скорости превращения энантиомеров, и *хроматографию* различных видов на хиральных неподвижных фазах.

11. Катализ органических реакций

Катализ – это изменение скорости химической реакции при воздействии определенных веществ – катализаторов, которые в ней участвуют, но не входят в состав продуктов.

Сегодня катализ в превращениях органических соединений – ключевой фактор развития синтетических методов органической химии и получения большинства важнейших продуктов основного и тонкого органического синтеза. Благодаря многообразию соединений углерода существует возможность синтеза принципиально разных по строению органических продуктов из ограниченного круга сырья.

Такая возможность реализуется благодаря катализаторам, на что указывал в 1935 г. Н. Д. Зелинский (1861– 1953), утверждая, что неосуществимых реакций нет, а если реакция не наступает, значит, еще не найден катализатор. В химии органических соединений катализатор выполняет не столько стандартную функцию – понижение энергии активации, сколько координационную, а именно – обеспечивает возможность разного взаимного

расположения молекул реагентов в пространстве. С этой точки зрения первоначально весь катализ органических реакций следует разделить на два принципиальных типа: *общий кислотно-основный* (на основе теории кислот и оснований Бренстеда) и *координационный* (на основе теории кислот и оснований Льюиса). Далее в каждом типе можно выделить *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

11.1. Общий кислотно-основный тип катализа

Очень многие органические реакции катализируются кислотами или основаниями, а некоторые из них ускоряются как в кислой, так и в щелочной среде. Кислотно-основный катализ экспериментально распознается по зависимости скорости реакции от pH. В 1920-х гг. Бренстед и Педерсен получили экспериментальные данные, показывающие, что чем сильнее соединение АН (или В) как кислота (или основание), тем оно эффективнее как общий кислотный (основный) катализатор. Соотношение между силой кислоты или основания и скоростью катализируемых ими реакций называется каталитическим законом Бренстеда и описывается *уравнением Бренстеда*:

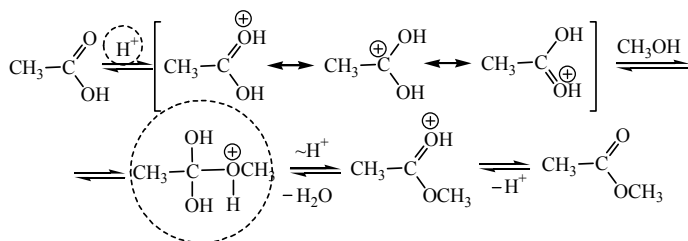
$$\lg(k_a) = \alpha \lg(K_a\{\text{АН}\}) + \text{const},$$

$$\lg(k_b) = -\beta \lg(K_a\{\text{ВН}^+\}) + \text{const},$$

где k_a и k_b – константы скорости реакций, катализируемых кислотами и основаниями соответственно; $K_a\{\text{АН}\}$ и $K_a\{\text{ВН}^+\}$ – константы диссоциации катализаторов; α и β – коэффициенты

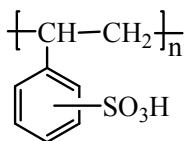
Бренстеда, не зависящие от природы кислоты и основания, а зависящие только от типа реакции и условий ее проведения.

Реакции нуклеофильного присоединения – отщепления с участием карбоновых кислот и их производных катализируются кислотами (11.1).

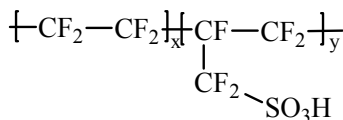


(11.1)

Как видно из вышеприведенного механизма реакции этерификации, гомогенный катализатор увеличивает электрофильность атома углерода карбонильной группы. В промышленных условиях удобнее использовать гетерогенный катализ. Для этого применяют неорганические кислоты, нанесенные на инертную подложку (например, силикагель, алюмосиликат, кизельгур), или катионообменные смолы, например КУ-2 (11.2), нафион (11.3).



(11.2)

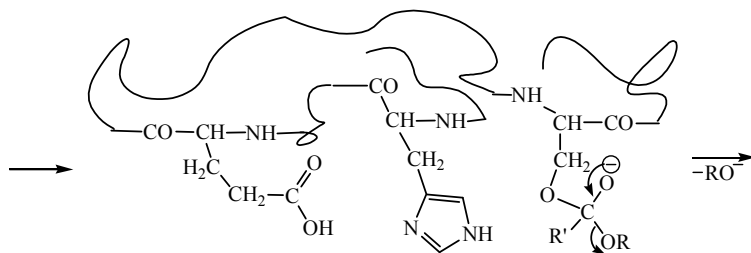
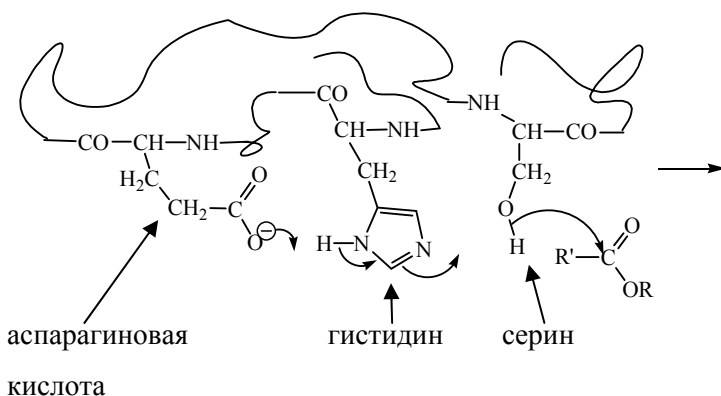


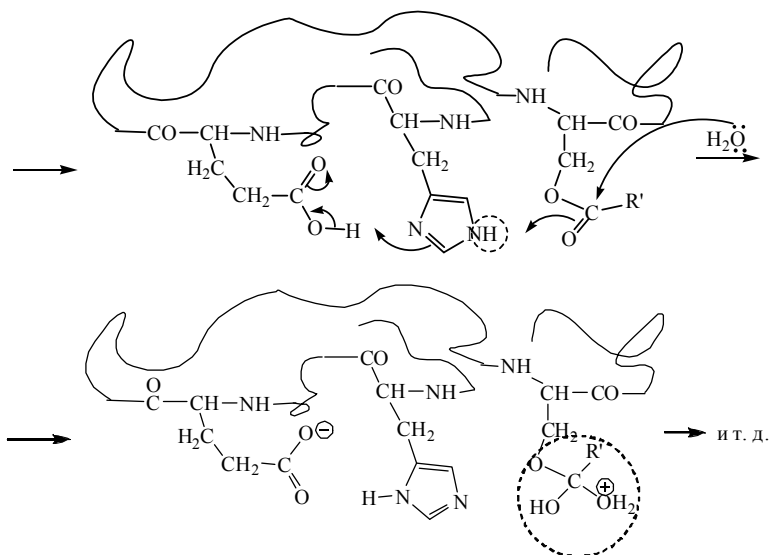
(11.3)

Последние благодаря наличию сульфогрупп являются донорами протонов, но не растворяются в реакционной среде, что позволяет технологично отделять их от нее.

Кислотно-основные реакции – причина каталитического действия многих ферментов. Так, хемотрипсины катализируют гидролиз сложных эфиров и амидов в нейтральной среде (11.4).

Стадия А





(11.4)

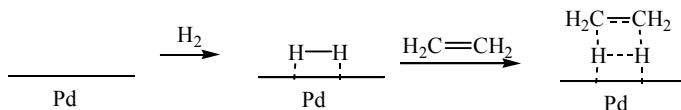
Третичная структура фермента такова, что три остатка аминокислот, а именно аспарагиновой (№ 102 в цепи), гистидина (№ 57) и серина (№ 195), так расположены в пространстве, что обеспечивают идеальный перенос протона первоначально для увеличения нуклеофильности гидроксильной группы серина – протекает реакция переэтерификации (стадия А), а затем обратно для увеличения электрофильности ацила и его гидролиза (стадия Б) по классическому механизму [см. пример (11.1)].

Одинаковые по смыслу фрагменты в схемах (11.1) и (11.4) обведены пунктиром.

11.2. Координационный тип катализа

Механизм катализа координационного типа основывается на образовании комплексов, причем вне зависимости от типа внутрикомплексной связи (межмолекулярной или химической). В этом случае катализ представляется как протекание промежуточной кислотно-основной (по Льюису) реакции катализатора и реагента с образованием переходного комплекса, энергия активации реакции с которым намного ниже таковой для целевой реакции. Вторая функция катализатора сводится к строгому взаимному расположению молекул реагентов в пространстве, что не только облегчает перераспределение электронной плотности, т. е. помогает формированию переходного состояния, но и обеспечивает получение в продукте реакции определенной конфигурации или конформации.

Катализаторы гидрирования (вещества, ускоряющие присоединение водорода к ненасыщенным органическим соединениям) основываются на платиновых (платина, палладий, родий, иридий) и переходных (никель, кобальт, железо, медь) металлах и их соединениях. Если катализатор гетерогенный, металл или его соединение (оксид, сульфид) располагаются на поверхности пористого инертного материала или сами находятся в высокопористом состоянии (пример – никель Ренея). Молекулы водорода адсорбируются на поверхности катализатора и затем реагируют с кратной связью, гидрируя ее (11.5).



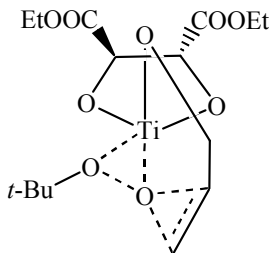
(11.5)

Как видно из схемы, гетерогенное гидрирование протекает специфично как *цис*-присоединение.

Таким образом, катализаторы гидрирования образуют на поверхности посредством межмолекулярных связей слабые комплексы с водородом, которые и пространственно, и электронно способствуют реакции присоединения.

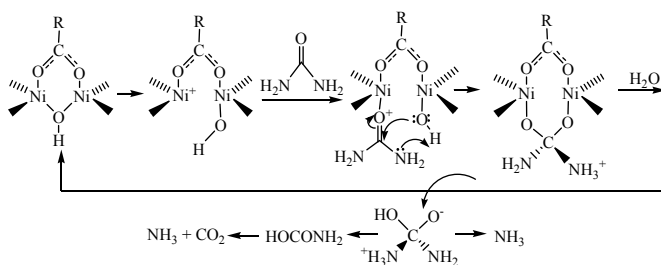
При гомогенном координационном катализе активация реагента и субстрата происходит путем их включения в координационную сферу каталитического комплекса. В связи с этим наибольшей активностью обладают координационно ненасыщенные ионы металлов.

В случае асимметрического эпоксидирования аллильных спиртов по Шарплесу [см. пример (7.7)] стереоселективность процесса обусловлена формированием переходного комплекса на основе координационного соединения титана (11.6).



(11.6)

Такая же ситуация наблюдается и при использовании метал-
лосодержащих ферментов, например уреазы – фермента, гидро-
лизующего мочевины (11.7).



(11.7)

Определенное расположение металлоцентров, фиксируемое
аминокислотными остатками белка, обеспечивает одновремен-
ную координацию реагентов (мочевины и гидроксиданиона) для
их взаимодействия.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Агрономов А. Е. Избранные главы органической химии : учеб. пособие для вузов / А. Е. Агрономов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1990. – 560 с.

Агрономов А. Е. Сборник задач по органической химии : учеб. пособие / А. Е. Агрономов. – М. : Изд-во МГУ, 2000. – 158 с.

Альбицкая В. М. Задачи и упражнения по органической химии / В. М. Альбицкая, В. И. Серкова. – М. : Высш. шк., 1973. – 205 с.

Беккер Г. Органикум : практикум по органической химии : в 2 т. / Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домике. – М. : Мир, 1979.

Березин Б. Д. Курс современной органической химии : учеб. пособие для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М. : Высш. шк., 2001. – 768 с.

Вацуро К. В. Именные реакции в органической химии : справочник / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М. : Химия, 1976. – 528 с.

Веселовская Т. К. Вопросы и задачи по органической химии / Т. К. Веселовская. – М. : Высш. шк., 1977. – 260 с.

Вшивков А. А. Номенклатурные правила ациклических, ароматических, гетероциклических углеводородов и их производных / А. А. Вшивков, Ю. Г. Ятлук, А. В. Пестов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 102 с.

Грандберг И. И. Органическая химия : учеб. для с.-х. и биол. специальностей вузов / И. И. Грандберг. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1987. – 672 с.

Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 542 с.

Ингольд К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. – М. : Мир, 1973. – 530 с.

Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии / Б. В. Иоффе. – 3-е изд., перераб. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1983. – 384 с.

Кери Ф. Углубленный курс органической химии : в 2 кн. / Ф. Кери, Р. Сандберг. – М. : Химия, 1981.

Ли Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж. Ли ; пер. с англ. В. М. Демьянович. – М. : БИНОМ ; Лаборатория знаний, 2009. – 456 с.

Марч Дж. Органическая химия: реакции, механизмы и структура : углубленный курс для ун-тов и хим. вузов : в 4 т. / Дж. Марч. – М. : Мир, 1987–1988.

Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. :

Мир, 1974. – 1134 с.

Нейланд О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. – М. : Высш. шк., 1990. – 751 с.

Несмеянов А. Н. Начала органической химии : в 2 т. / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М. : Химия, 1969–1970.

Общая органическая химия : в 12 т. / под общ. ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. – М. : Химия, 1981–1988.

Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М. : Изд-во иностр. лит., 1956. – 520 с.

Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, В. Я. Хавин. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. – 560 с.

Реутов О. А. Органическая химия : в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : Изд-во МГУ, 1999–2004.

Робертс Дж. Основы органической химии : в 2 т. / Дж. Робертс, М. Касерио. – М. : Мир, 1978.

Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М. : Химия, 1977. – 320 с.

Свойства органических соединений : справочник / под ред. А. А. Потехина. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. – 520 с.

Справочник химика : в 8 т. – 2-е изд. перераб. и доп. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1966.

Терней А. Современная органическая химия : в 2 т. / А. Терней. – М. : Мир, 1981.

Физер Л. Органическая химия : в 2 т. / Л. Физер, М. Физер. – М. : Химия, 1969–1970.

Шабаров Ю. С. Органическая химия : в 2 т. / Ю. С. Шабаров. – М. : Химия, 1994.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Раздел А. ПОНЯТИЯ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	10
1. Химическое строение молекул	10
1.1. Теория химического строения А. М. Бутлерова	10
1.2. Понятие химического строения	14
1.3. Зависимость свойств веществ от их химического строения	15
1.4. Изомерия в теории А. М. Бутлерова	18
1.5. Взаимное влияние атомов в молекулах	20
1.6. Формулы химического строения	22
1.7. Структурные формулы	22
2. Классификация органических соединений	31
3. Гомология	36
4. Изомерия	38
4.1. Структурная изомерия	38
4.1.1. Изомерия углеродного скелета	38
4.1.2. Изомерия, связанная с положением гетероатома в цепи	39
4.1.3. Изомерия положения	40
4.1.4. Валентная изомерия	40
4.1.5. Таутомерия	41
4.2. Пространственное строение органических соединений (стереохимия)	43
4.2.1. Стереохимическая теория Вант-Гоффа – Ле-Беля	44
4.2.2. Асимметрия и хиральность	49
4.2.3. Конфигурация	54
4.2.3.1. Энантиомерия	54
4.2.3.2. Диастереомерия	57
4.2.3.2.1. s-Диастереомерия	57
4.2.3.2.2. p-Диастереомерия	65
4.2.4. Конформация	67
4.2.4.1. Конформации алканов	68
4.2.4.2. Конформации диенов	70
4.2.4.3. Конформации циклов	71
4.2.5. Конфигурации и конформации диастереомеров	74
5. Электронное строение	80
5.1. Химическая связь	80
5.2. Гибридизация атомных орбиталей	86
5.3. s-Связь, p-связь и t-связь	92
5.4. Нековалентные взаимодействия	96
5.4.1. Водородная связь	96
5.4.2. Межмолекулярное взаимодействие	98

5.5. Описание распределения электронной плотности	100
5.5.1. Неподеленная пара электронов	100
5.5.2. Электроотрицательность	102
5.5.3. Полярность	104
5.5.4. Поляризуемость молекулы	112
5.5.5. Индуктивный эффект	114
5.5.6. Сопряжение связей	116
5.5.7. Теория резонанса	117
5.5.8. Мезомерный эффект	118
5.5.9. Ароматичность	123
5.6. Характеристика частиц	129
5.6.1. Ковалентный и ван-дер-ваальсовый радиус атома	129
5.6.2. Разрыв химической связи	134
5.6.3. Радикал	135
5.6.4. Теория кислот и оснований Бренстеда – Лоури	137
5.6.5. Теория кислот и оснований Льюиса	145
5.6.6. Принцип жестких и мягких кислот и оснований	152

Раздел Б. ПОНЯТИЯ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 157

6. Общие понятия	157
7. Селективность и специфичность реакции	159
8. Классификация органических реакций	164
8.1. Классификация органических реакций по характеру превращения	164
8.2. Классификация органических реакций по типу атакующей частицы	167
8.3. Именные реакции	168
9. Механизм органической реакции	169
10. Динамическая стереохимия	173
11. Катализ органических реакций	177
11.1. Общий кислотно-основный тип катализа	178
11.2. Координационный тип катализа	181

Список рекомендуемой литературы	184
---------------------------------------	-----

Учебное издание

Вшивков Александр Акиндинович
Пестов Александр Викторович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Основные понятия

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Е. И. Маркина*
Корректор *Е. И. Маркина*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головиной*

Оригинал-макет подготовлен в редакционно-издательском отделе
Издательства Уральского университета

План выпуска 2012 г. Подписано в печать 21.06.2012.
Формат 60/84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 10,5. Усл. печ. л. 10,93. Тираж 150 экз. Заказ 1024.

Издательство Уральского университета
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13.
Факс: + 7 (343) 358-93-06.
E-mail: press.info@usu.ru



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина

Институт
естественных наук

А. А. ВШИВКОВ

А. В. ПЕСТОВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Основные понятия

Учебное пособие

