

И. В. Боровлев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

термины и основные реакции

Д о п у щ е н о

Министерством образования и науки

Российской Федерации

в качестве учебного пособия

для студентов высших учебных заведений,

обучающихся по направлению подготовки

и специальности «Химия»

3-е издание (электронное)



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 547
ББК 24.2я73
Б83

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. Берберова Н. Т.

д-р хим. наук, проф. Крапивин Г. Д.

Боровлев И. В.

Б83 Органическая химия: термины и основные реакции [Электронный ресурс] / И. В. Боровлев. — 3-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 362 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2936-6

Учебное пособие по органической химии содержит расположенные в алфавитном порядке термины, понятия и обозначения, используемые для описания молекул и процессов с их участием. Большое внимание уделено стереохимическим аспектам строения молекул, связи строения с реакционной способностью, механизмам химических реакций, в том числе именных.

Для студентов химических специальностей вузов и послевузовского самообразования.

УДК 547
ББК 24.2я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Органическая химия: термины и основные реакции / И. В. Боровлев. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 359 с. : ил. — ISBN 978-5-94774-755-3.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010
© Издательство Ставропольского государственного университета, 2005.

ISBN 978-5-9963-2936-6

Предисловие

В учебной литературе существует два основных подхода к изложению огромного фактического материала по органической химии: по классам и по механизмам реакций. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. За последние годы были изданы фундаментальные учебники/ (Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 1–4. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004–2005; Клейден Дж., Уосерс П., Гривс Н., Уоррен С. Органическая химия: В 3 т.: Пер. с англ. — М.: Мир, 2009; Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. — М.: Мир, 2004); они построены по смешанному принципу, где наряду с классами органических соединений отдельные главы посвящены фундаментальным механизмам органических реакций.

Настоящее учебное пособие построено по иному принципу: оно содержит расположенные в алфавитном порядке основные термины органической химии и важнейшие реакции. Преимущество данного подхода к изложению материала — возможность быстро отыскать необходимый термин и познакомиться с его смысловым значением. Поэтому этой книгой можно пользоваться как справочником, что значительно расширяет круг читателей — от студентов до специалистов смежных химических дисциплин.

Пособие построено на основе программы классического университетского курса органической химии. Большую ценность представляет то обстоятельство, что материал пособия включает, помимо устоявшихся терминов и обозначений, недавно появившиеся понятия. Достаточное внимание уделено стереохимическим аспектам строения молекул, их связи с реакционной способностью, а также механизмам химических реакций. Предполагается, что для глубокого изучения основ органической химии читатель обратится к учебникам, поскольку в этом пособии нет статей, посвященных отдельным классам органических соединений, их номенклатуре (кроме стереохимической), физико-химическим методам исследования. Данное пособие полезно как дополнение для «параллельного» изучения органической химии (наряду с лекциями и учебниками).

Здесь использован энциклопедический способ представления материала. Статьи расположены в алфавитном порядке. Именные термины начинаются с фамилии ученого (например, **Марковникова правило**, **Коупа перегруппировка** и т. п.). Если термин имеет синонимы, они приводятся после основного названия (в скобках). Выделения **жирным** шрифтом означают, что имеется специальная статья под этим названием, *курсивом* — просто обращают внимание на термин.

Автор признателен сотрудникам кафедры органической химии Южного Федерального университета проф. А. Ф. Пожарскому, проф. Е. Б. Цупаку, проф. А. В. Гулевской, доц. О. В. Дябло и доц. В. А. Озерянскому за ценные замечания при прочтении рукописи и полезную дискуссию.

Условные обозначения и размерности

| | |
|-----------------------|---|
| E | ангстрем ($1 \text{ E} = 10^{-10} \text{ м}$) |
| Ac | ацетил |
| Alk | алкил |
| Ar | арил |
| c_A | молярная концентрация вещества A |
| Et | этил |
| Hal | галоген |
| Het | гетарил |
| K | константа ионизации (кислоты, основания); константа равновесия |
| k | константа скорости реакции |
| $[M]_D^t$ | молярное вращение поляризованного луча света для желтой линии натрия (589 нм) при температуре t |
| Me | метил |
| p | давление |
| Ph | фенил |
| pH | водородный показатель |
| pI | изоэлектрическая точка |
| (Sia) ₂ BH | дисиамилборан $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{BH}$ |
| Tf | радикал CF_3SO_2 |
| Ts | тозил (радикал $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$) |
| v | скорость реакции |
| $[\alpha]_D^t$ | удельное вращение поляризованного луча света для желтой линии натрия (589 нм) при температуре t |
| кДж | килоджоуль ($1 \text{ кДж} = 0,239 \text{ ккал}$) |
| ккал | килокалория ($1 \text{ ккал} = 4,19 \text{ кДж}$) |
| нм | нанометр ($1 \text{ нм} = 10 \text{ E} = 10^{-9} \text{ м}$) |

Термины и основные реакции

А

«Абсолютный» асимметрический синтез. Синтез хирального продукта (с преобладанием определенной конфигурации) из ахиральных соединений, но под действием *физического асимметрического агента* (поляризованного света или поляризованного лазерного излучения). Однако **стереоселективность** (см.) подобных превращений невелика.

Абсолютный растворитель. Обезвоженный растворитель.

Автокатализ. Ускорение реакции, обусловленное накоплением конечного или промежуточного продукта, обладающего каталитическим действием в данной реакции. В более широком смысле под **А.** понимают самоускорение реакции, вызванное каким-либо изменением в системе из-за протекания химической реакции (см. **Самоускоряющиеся реакции**). **А.** наблюдается, например, при гидролизе сложных эфиров сильных неорганических кислот вследствие накопления катализатора (кислоты). Как правило, для *автокаталитической реакции* $A \rightarrow Z$ (т. е. исходное вещество \rightarrow продукт) скорость реакции (v) описывается уравнением:

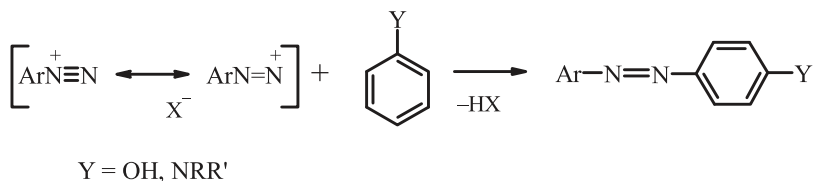
$$v = k[A]^n[Z]^m$$

Автокаталитические реакции. См. Автокатализ и Самоускоряющиеся реакции.

Автоокисление. Самопроизвольное окисление веществ кислородом воздуха часто протекает по механизму автокатализа. **А.** органических соединений (например, альдегидов и олефинов) — цепная свободнорадикальная реакция, при которой на промежуточной стадии образуются пероксиды и гидропероксиды. Зарождение цепи часто инициируется фотохимически или следами ионов тяжелых металлов (например, Co^{3+}). Во многих случаях автоокисление — нежелательный процесс (например, при автоокислении простых эфиров образуются взрывоопасные пероксиды).

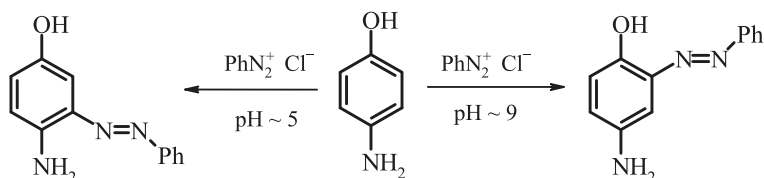
Аддукт. Обычно молекулярный комплекс или соединение, образующееся в результате реакции присоединения (особенно часто в **диеновом синтезе**, см.). Термином **А.** обозначают (с указанием исходных соединений) вещества неизвестного строения, а также соединения, для которых сложно составить название в соответствии с номенклатурными правилами. **А.** — также продукты кислотно-основного взаимодействия нейтральных молекул, например $SbCl_5 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Азосочетание. Получение азосоединений взаимодействием катионной формы ароматических диазосоединений с веществами (азосоставляющими), имеющими достаточно сильный нуклеофильный центр (фенолы, ароматические амины и др.), например:

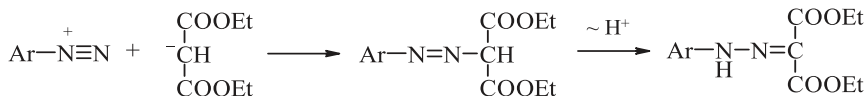


Исходные соли арендиазония получают обычно реакцией **диазотирования** (см.) первичных ароматических аминов и, не выделяя, вводят в азосочетание.

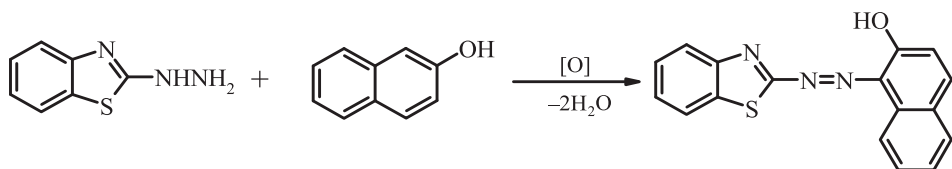
С ароматическими азосоставляющими реакция протекает по механизму электрофильного замещения в ароматическом ряду (см. **Электрофильные реакции**); диазогруппа направляется обычно в *пара*-положение к донорному заместителю, а если оно занято — в *орто*-положение. С фенолами азосочетание проводят при pH 8–11 (образуется более нуклеофильный фенолят-анион); с аминами — при pH 3,5–6 (увеличивается растворимость амина при сохранении высокой концентрации его нуклеофильной, непротонированной формы). При азосочетании аминофенолов с несогласованной ориентацией заместителей можно изменять **региоселективность** (см.) реакции в зависимости от pH среды:



Реакция **A.** осуществляется также с алифатическими соединениями, содержащими активные метиленовые группы, в присутствии оснований (т. е. депротонированными); она сопровождается последующей миграцией второго протона метиленовой группы. Так, в случае малонового эфира образуются арилгидразоны эфира мезоксалевого кислоты:

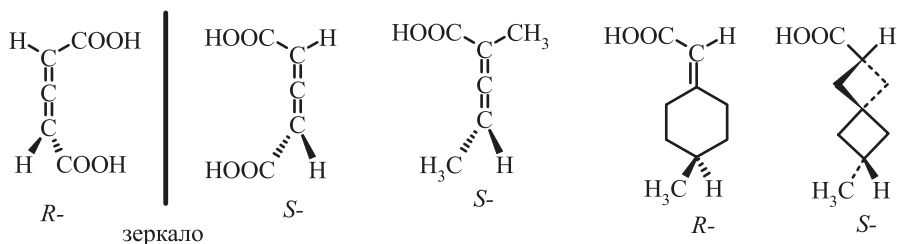


К **окислительному азосочетанию** относят взаимодействие ароматических гидразинон или гидразонов с азосоставляющими в присутствии окислителей (соли Fe(III), Cu(II), PbO₂, H₂O₂ и др.), например:

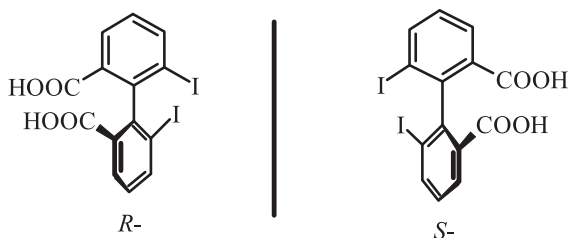


Аксиальная связь. См. Конформации циклов.

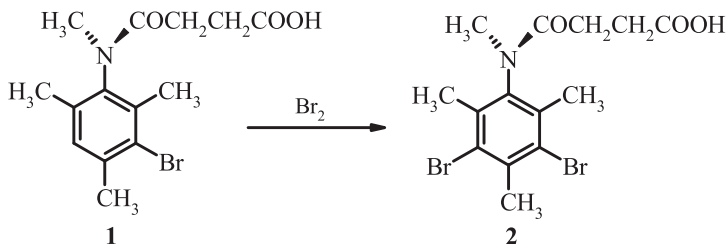
Аксиальная (осевая) хиральность. Хиральность, обусловленная наличием **хиральной оси** (см.). Простейшей моделью соединений с хиральной осью служит 1,3-дизамещенный аллен. Другие типы молекул с **А. х.** можно получить, заменив одну или две имеющиеся двойные связи симметричными циклами. Для проявления **А. х.** необходимо наличие на обоих концах оси двух различных заместителей (об определении конфигурации соединений с **А. х.** см. **R, S-Номенклатура для молекул с аксиальной (осевой) хиральностью**).



А. х. обладают также бифенилы с объемными заместителями в *орто*-положениях (*атропизомерия*):



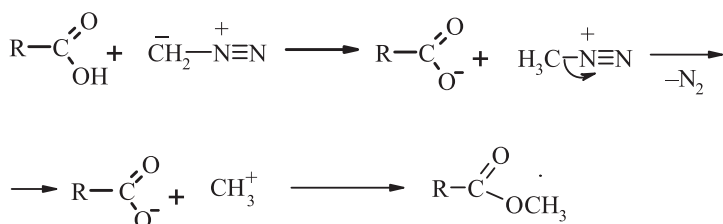
Аксиально-хиральным является, например, амид **1**: свободное вращение относительно связи C—N ограничено стерическими препятствиями, создаваемыми *орто*-метильными группами и заместителями при азоте:



Соединение **1** может быть расщеплено на антиподы, тогда как продукт его бромирования **2** — ахирален и оптически неактивен, поскольку он симметрично замещен в бензольном кольце. Если бы активность **1** была обусловлена асимметрическим атомом азота, она должна бы проявляться и в **2**.

Алкилирование. Введение алкильной (в том числе аралкильной) группы в молекулу органического соединения. В зависимости от того, к какому атому присоединяется алкильная группа, различают C-, O-, N-, S-алкилирование.

Наиболее часто в качестве алкилирующих агентов используют алкилгалогениды, диалкилсульфаты, алкены, эпоксисоединения, спирты. Реакции **А.** катализируются протонными и апротонными кислотами. Примером легко протекающего O-метилирования является синтез метиловых эфиров карбоновых кислот при действии на них диазометана (реакция протекает при смешивании эфирных растворов реагентов):



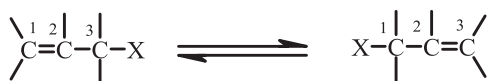
См. также Фриделя–Крафтса реакция, Габриэля реакция, Манни-ха реакция, Кватернизация.

Алкоголиз. Обменная реакция между веществом и спиртом. Например, взаимодействие спиртов с галогенангидридами кислот:



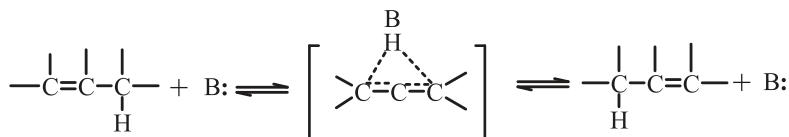
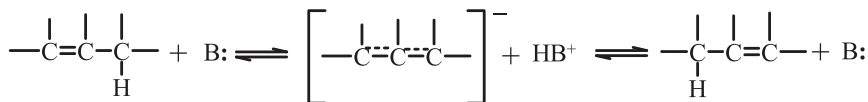
Алкоксигруппа. Группа OAlk, например метоксигруппа $-\text{OCH}_3$, этоксигруппа $-\text{OC}_2\text{H}_5$ и т. д.

Аллильная перегруппировка. Изомеризация ненасыщенных соединений со сдвигом двойной связи из положения 1 в положение 2 при одновременной миграции атома или группы атомов X от третьего атома углерода к первому:

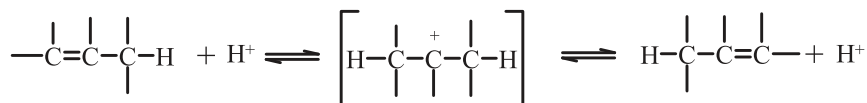


Прототропная А. п. (X = H) известна для углеводородов, карбонильных соединений, нитрилов и т. д. Приведем схемы возможных механизмов этих реакций при основном и кислотном катализе.

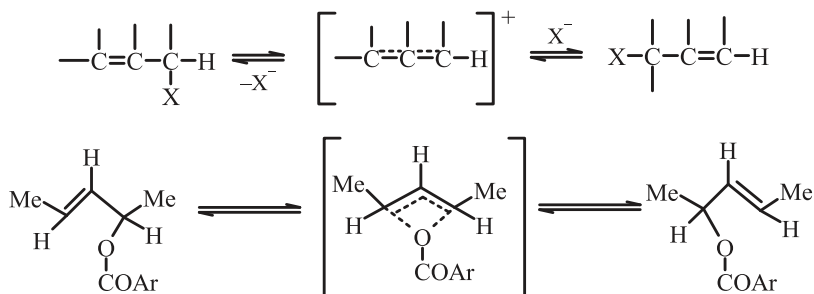
Основной катализ



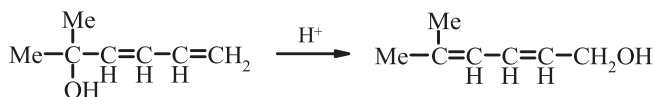
Кислотный катализ



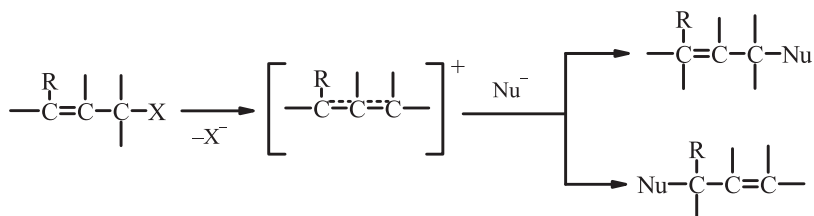
Анионотропная **А. п.** ($X = \text{Hal}, \text{OH}, \text{OR}$ и др.) может протекать по следующим механизмам:



В сопряженных диенах перегруппировка, аналогичная **А. п.**, происходит с участием обеих двойных связей:



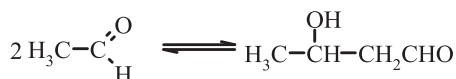
А. п. может происходить при бимолекулярном нуклеофильном замещении (см. S_N2' - и S_Ni -Реакции). В случае мономолекулярного механизма S_N1 образуется аллил-катион, который может быть атакован нуклеофилом с любого конца аллильной системы:



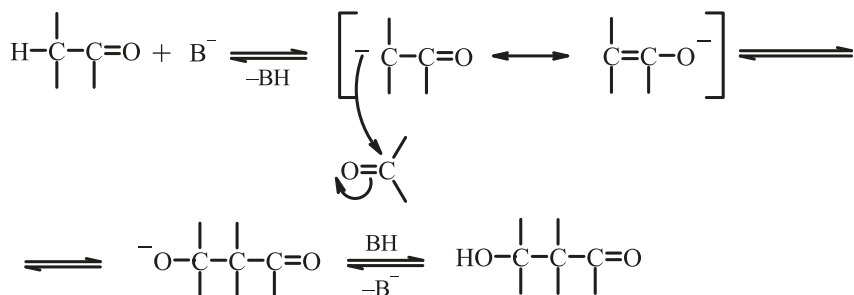
Альдера правило. См. Диеновый синтез.

Альдера реакция. То же, что Еновая реакция.

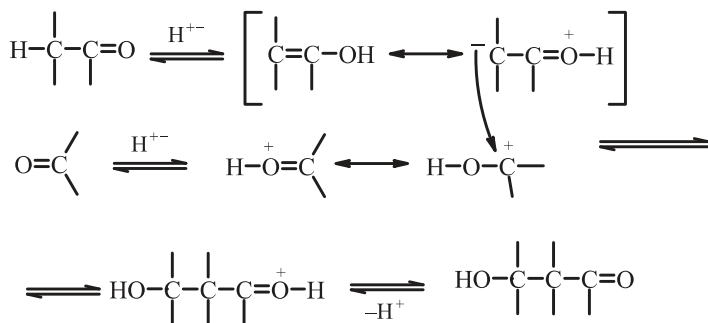
Альдольная конденсация. Взаимодействие двух молекул альдегида или кетона в присутствии кислот или оснований с образованием β -гидроксиальдегидов (альдолей), например:



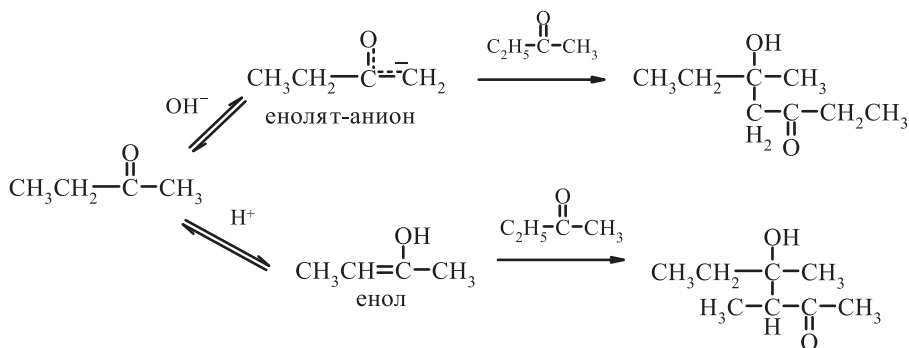
Реакция **А. к.** обратима и может осуществляться только при наличии хотя бы у одного реагента атома водорода в α -положении к $\text{C}=\text{O}$ -группе. Кетоны реагируют значительно медленнее альдегидов. При основном катализе реакция **А. к.** включает стадию образования сильного нуклеофила — енолят-аниона и протекает по следующей схеме (B^- — основание):



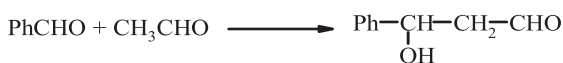
При кислотном катализе **А. к.** нуклеофильную атаку на молекулу карбонильного соединения осуществляет енол. Карбонильная группа при этом активируется за счет протонирования (увеличивается ее электрофильность):



В случае несимметричных кетонов обычно образуется смесь соединений. Исключением является метилэтилкетон, дающий преимущественно тот или иной продукт реакции в зависимости от pH среды:



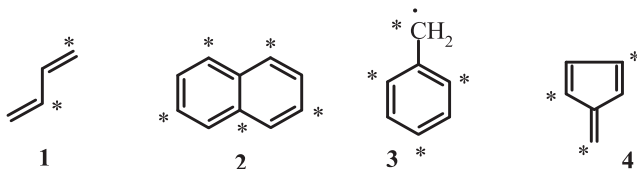
А. к. двух различных альдегидов или кетонов называется перекрестной; она **региоселективна** (см.), если одно из двух соединений, которое берёт в избытке, не содержит α -водородных атомов, например:



Если молекула еноля имеет объёмные заместители и процесс проводят при низких температурах, реакция характеризуется высокой **стереоселективностью** (см.).

Альдольная конденсация часто сопровождается дегидратацией, особенно при кислотном катализе. При этом образуются α,β -ненасыщенные карбонильные соединения (см. **Кротоновая конденсация**). В реакции с карбонильными соединениями, аналогичные **А. к.**, вступают и другие вещества с подвижными атомами водорода (см. **Анри реакции**, **Кневенагеля реакция** и др.).

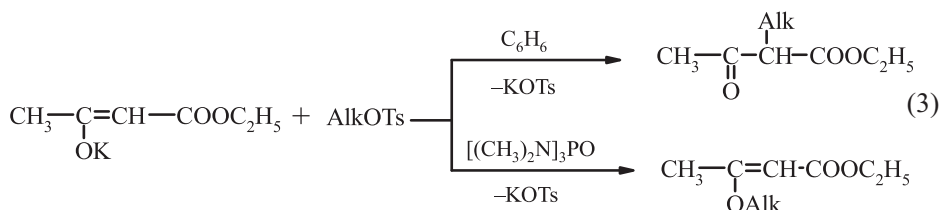
Альтернантные углеводороды. Углеводороды, содержащие сопряженную систему π -связей, атомы углерода которых могут быть помечены произвольной меткой (например, звездочкой) так, чтобы помеченные или непомеченные атомы не соседствовали друг с другом. Примеры альтернантных углеводородов: бутadiен (1), нафталин (2), бензильный радикал (3). Фульвен (4) не относится к альтернантным углеводородам (*неальтернантный углеводород*).



В зависимости от числа атомов углерода различают четные и нечетные **А. у.** Молекулярные орбитали (МО) четных **А. у.** — парные, т. е. каждой связывающей МО соответствует разрыхляющая. Влияние заместителя, находящегося в помеченном положении, сильно проявляется во всех других помеченных положениях, а в непомеченных — очень слабо. Катион- и анион-радикалы одного и того же **А. у.** имеют сходные электронные спектры.

Амбидентные соединения (амбифункциональные соединения). Соединения, имеющие два реакционных центра, связанные в единую мезомерную (сопряженную) систему. Соединения, имеющие несколько таких центров (больше двух), называются полидентными. Наиболее важная группа **А. с.** — амбидентные анионы: енолят-ионы моно- и 1,3-дикарбонильных соединений, аллил-анионы, анионы нитроалканов, цианид- и тиоцианат-ионы и др. Особая подгруппа **А. с.** — анионы, в состав которых входит атом с неподделенной парой электронов, не принимающей участие в сопряжении, например нитрит- и сульфидат-ионы.

Направление реакции амбидентного аниона в **нуклеофильных реакциях** (см.) зависит от природы противоиона (реакции 1 и 2), растворителя (3), электрофильного агента (4 и 5) и самого иона (6 и 7):

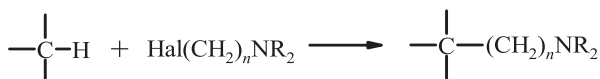


где Ts = 4—CH₃C₆H₄SO₂.

Амбидентные анионы широко применяют для создания новой связи С—С в результате алкилирования, ацилирования, реакций конденсации енолят-ионов. Алкилирование нитрит-, цианид- и сульфидат-ионов — важный метод синтеза нитроалканов, нитрилов и сульфонов соответственно.

Аминирование. Введение в молекулу незамещенной (NH₂) и замещенных аминогрупп; например, при взаимодействии аммиака или аминов с алкилирующими и арилирующими агентами. См. также **Чичибабина реакции**.

Аминоалкилирование. Введение в молекулу аминоалкильной группы. Осуществляется взаимодействием: 1) π-избыточных ароматических соединений или соединений, содержащих подвижный атом водорода, с формальдегидом и аминами или аммиаком (см. **Манниха реакция**); 2) аминоалкилгалогенидов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, в присутствии оснований:



3) ароматических соединений с N-гидроксиметиламидами в присутствии сильных кислот с последующим гидролизом образовавшегося продукта (реакция Айнхорна):



Аминолиз. Обменная реакция с первичным или вторичным амином. Путем **А.** можно заменить атом галогена (например, в алкил- и арилгалогенидах, галогенангидридах кислот) и гидроксильную группу (в спиртах и фенолах) на замещенную аминогруппу:

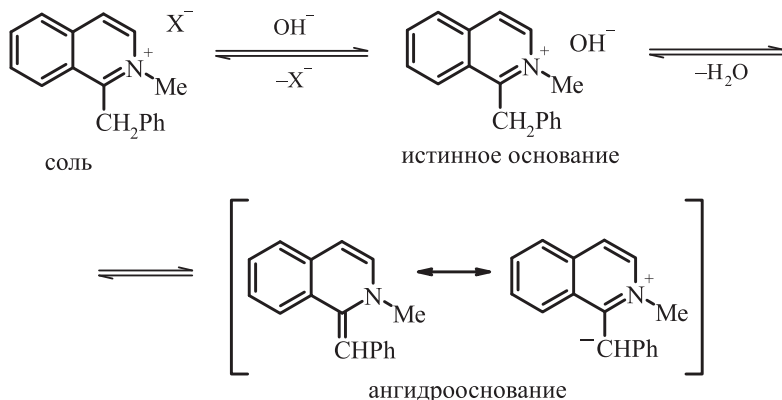


Аммонолиз. Обменная реакция с аммиаком. Путем **А.** можно заменить атом галогена (например, в алкил- и арилгалогенидах, галогенангидридах кислот) и гидроксильную группу (в спиртах и фенолах) на первичную аминогруппу:



Амфотерность. Способность химического соединения проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от природы второго компонента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии. Так, при взаимодействии анилина с HCl образуется катион $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, а при реакции с KNH_2 — анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^-$.

Ангидрооснование. Согласно ранней теории Вернера (1907 г.), безводное основание, которое при действии воды присоединяет протон, в результате чего в растворе появляются гидроксид-ионы. В современной органической химии **А.** — продукт депротонирования C-алкильного заместителя, сопряженного с ониевым гетероатомом, четвертичных солей гетероциклов, например:



А. подобного типа имеют хиноидное строение и, несмотря на существенный вклад в резонансный гибрид биполярной структуры, как правило, неустойчивы. Стабильность подобных **А.** повышается при увеличении числа бензольных ядер в молекуле. *См. также Кислоты и основания в органической химии, Основания органические, Псевдооснование.*

Анизометрические молекулы. Изомерные молекулы, характеризующиеся разными межатомными расстояниями и валентными углами. Примеры: молекулы **структурных изомеров** (*см.*) и **диастереомеров** (*см.*). Вещества, состоящие из **А. м.**, отличаются по химическим и физическим свойствам и в ахиральном, и в хиральном окружении. Например, они имеют разные спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР). *См. также Изометрические молекулы.*

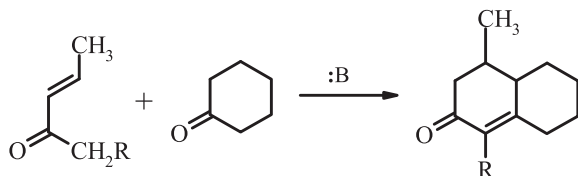
Анизотропия. Зависимость некоторых физических свойств вещества (механических, оптических, электрических и др.) от направления воздействия. **А.** характерна для кристаллов и связана с их симметрией: чем ниже симметрия, тем сильнее **А.** В отношении некоторых свойств, например плотности и удельной теплоемкости, кристаллы **изотропны** (*см.*), т. е. эти свойства не зависят от направления. В изотропных средах под действием электрического или магнитного поля, механических воздействий может возникнуть искусственная анизотропия.

Аниотропия. *См. Таутомерия.*

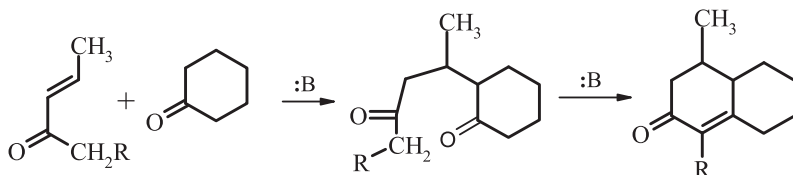
Анион-радикалы (АР). Отрицательно заряженные частицы с неспаренным электроном. Их устойчивость возрастает с увеличением степени делокализации неспаренного электрона. Акцепторные заместители повышают стабильность **АР.** К относительно устойчивым **АР** относятся, например, **семихиноны** (*см.*).

АР получают электрохимическим или химическим восстановлением молекулярного субстрата M : $M + e \rightarrow M^{\cdot-}$. Неспаренный электрон располагается на низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) исходной молекулы. При получении **АР** в качестве восстановителей используют щелочные и щелочноземельные металлы, органические анионы и некоторые соединения с низким потенциалом ионизации. **АР** — интермедиаты многих химических реакций (*см.*, например, **Бёрча реакция**).

Аннелирование. Надстройка карбо- или гетероцикла к существующей циклической системе. Наиболее известно **А.** шестичленного карбоцикла по *Робинсону* взаимодействием винилкетон с циклическими кетонами в присутствии оснований В, например:



Процесс протекает через последовательные стадии **Михаэля реакции** (см.) и **кетоновой конденсации** (см.):



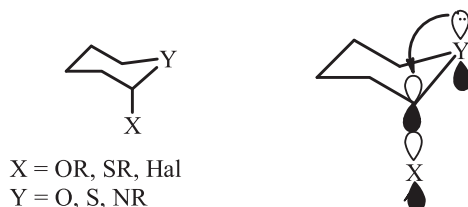
При склонности исходного винилкетона к полимеризации используют иодметилат соответствующего основания *Манниха*, например $[\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{I}^-$.

Аннулены. Моноциклические углеводороды с системой полностью сопряженных двойных связей $(\text{CH})_{2m}$, где $m \geq 2$, их производные, а также би- и полициклические соединения, содержащие аннуленовый цикл. В более узком смысле к **А.** относят только макроциклы ($m \geq 5$). Согласно систематической номенклатуре, число атомов углерода в цикле **А.** обозначают цифрой в квадратных скобках, например [14]-аннулен, т. е. циклотетрадекагептаен. См. также **Ароматичность**, **Антиароматичность**.

Аннулярная прототропия. См. **Таутомерия**.

Аннулярно-групповая прототропия. См. **Таутомерия**.

Аномерный эффект. Аномальный конформационный эффект, наблюдающийся для некоторых гетероциклов, когда аксиальный конформер более стабилен с электроотрицательным заместителем в положении 2, например:

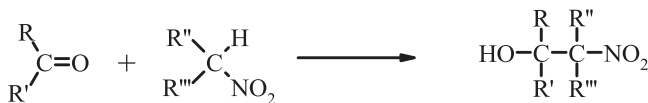


А. э. является результатом перекрывания подходящим образом ориентированных заполненной n -орбитали атома Y и разрыхляющей орбитали связи C—X, что возможно при аксиальном расположении последней.

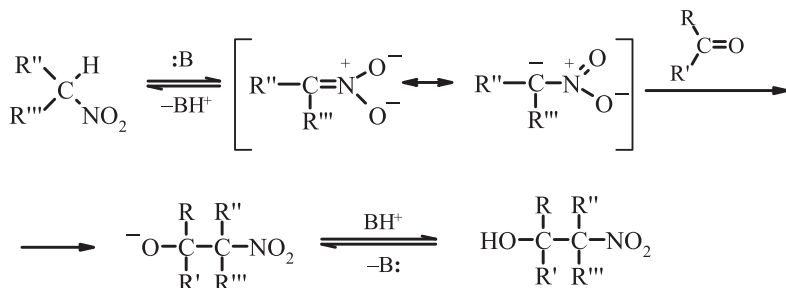
Аномеры. Пара диастереомерных моносахаридов, отличающихся конфигурацией гликозидного атома углерода в циклической форме, например α - и β -формы глюкозы.

Аномеризация. Взаимопревращения **аномеров** (см.). Частный случай **эпимеризации** (см.).

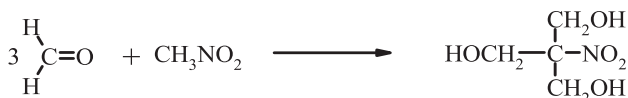
Анри реакции. 1) Присоединение первичных или вторичных нитроалканов к карбонильным соединениям в присутствии оснований с образованием β -нитроспиртов:



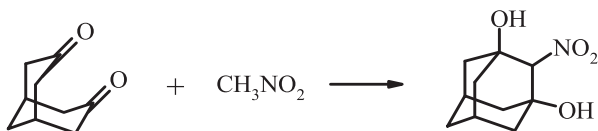
Механизм реакции включает депротонирование нитросоединения и последующее нуклеофильное присоединение аниона ациформы по карбонильной группе:



При использовании первичных нитроалканов образующиеся нитроспирты могут снова вступать в **А. р.** Реакция нитрометана с формальдегидом приводит к синтезу трехатомного спирта:

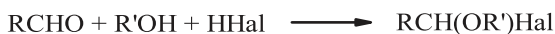


Использование дикарбонильных соединений позволяет осуществлять циклизацию, например:



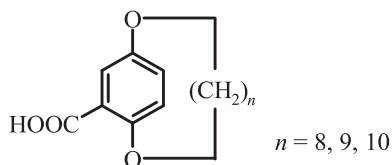
Побочный процесс — дегидратация β-нитроспиртов.

2) Синтез α-галогенэфиров действием галогеноводорода на смесь эквимолекулярных количеств альдегида и первичного или вторичного спирта при −5–0 °С:



Выход реакции возрастает с увеличением длины углеродной цепи альдегида и при применении водоотнимающих средств (Na₂SO₄, CaCl₂). Вместо галогеноводородов могут быть использованы PCl₅, SOCl₂ и т. п.

Анса-соединения. Соединения, в молекулах которых атомы в *пара*-положениях ароматического кольца связаны цепью атомов, как, например, в простых эфирах гидрохинона:



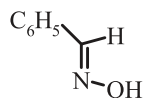
Если в ароматическом кольце есть заместитель, **А.-с.** может быть хиральным при условии невозможности вращения бензольного кольца внутри метиленового цикла. Например, в приведенном примере при $n = 10$ вращение свободное и соединение ахирально; при $n = 9$ вращение затруднено и соединение расщепляется на антиподы (последние, однако, рацемизируются при нагревании); при $n = 8$ рацемизации не происходит.

Антарাপоверхностный процесс (обозначение: *a*). Согласованный процесс, в ходе которого одновременно образуются (или разрываются) связи с разных сторон плоскости молекулы. См. также **Перициклические реакции**, **Циклоприсоединение**, **Сигматропные перегруппировки**, **Принцип сохранения орбитальной симметрии**.

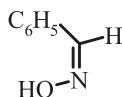
Антарациальный процесс. То же, что **Антарাপоверхностный процесс**.

Анти-..., син-... Приставки, с помощью которых обозначают:

1) геометрические изомеры с двойной связью $C=N$ и $N=N$. Например, в изомерах бензальдоксима «син» указывает на сближенность расположения атома водорода и группы OH , «анти» — на удаленность:



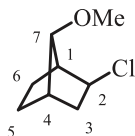
син- или (E)



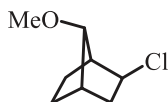
анти- или (Z)

«Син» означает, что углеводородный заместитель и функциональная группа находятся по одну сторону от двойной связи (*цис*-положение), а «анти» — по разные (*транс*-положение).

2) положение заместителя у мостикового атома бициклоалканов. Например, в *син*- 7-метокси-2-хлорбицикло[2.2.1]гептане заместитель в положении 7 повернут в сторону главной ветви, имеющей самую низкую нумерацию, в *анти*-изомере — в противоположную сторону:



син-изомер



анти-изомер

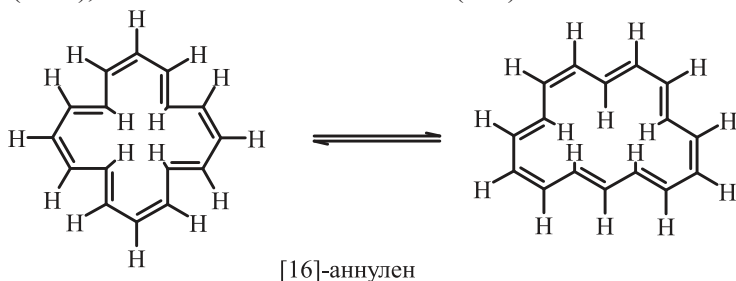
Антиароматичность. Понятие, характеризующее совокупность свойств циклических сопряженных полиенов с $4n$ π -электронами ($n = 1, 2, \dots$). Для *антиароматических соединений* характерно значительное повышение энергии по сравнению с ациклическими изо- π -электронными аналогами. Они неустой-

чивы и легко вступают в реакции присоединения, так как обладают незамкнутой электронной оболочкой с частично заполненными несвязывающими орбиталями. Устойчивость антиароматических соединений увеличивается при локализации их π -электронов (при образовании связей с заместителями). К антиароматическим относится, например, циклобутadiен, для которого энергия дестабилизации по сравнению с бутадиеном-1,3 составляет около 20 ккал/моль. Другие $[4n]$ -аннулены, начиная с циклооктатетраена ([8]-аннулена), существуют в неплоской форме, чтобы избежать дестабилизации, связанной с делокализацией π -электронов. Согласно экспериментальным данным, циклооктатетраен существует в двух взаимно превращающихся конформациях ванны с чередующимися двойными и одинарными связями:

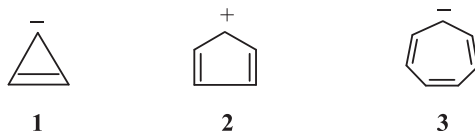


Следовательно, циклооктатетраен не относится к антиароматическим соединениям: молекула циклоокта-тетраена неплоская, а значит, неароматическая.

В общем, **A.** макроциклических $[4n]$ -аннуленов с увеличением кольца быстро ослабевает. Тем не менее имеются свидетельства **A.** [16]-аннулена. Известно, что в антиароматических соединениях относительное расположение сигналов «внутренних» и «внешних» протонов в спектре ЯМР ^1H противоположно ароматическим. В спектре [16]-аннулена при низкой температуре (-155°C) сигналы внутренних протонов сдвигаются в слабое поле ($\sim 12\delta$), а внешних — в сильное поле ($\sim 6\delta$):



A. характерна не только для аннуленов, но и для их катионных и анионных форм. Многие ионы с малым размером цикла, содержащие $4n$ π -электронов, следует считать антиароматическими, например циклопропенил-анион (**1**), цикlopentadiенил-катион (**2**) и циклогептатриенил-анион (**3**):

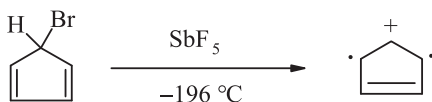


Циклопропенил-анион значительно менее стабилен, чем циклопропил-анион, хотя формально по строению он близок к аллильному аниону. Циклопропенил-анион невозможно получить из циклопропена, поскольку не существует такого сильного основания, чтобы отщепить протон от цикло-

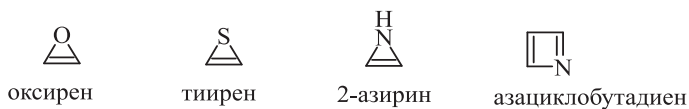
пропена. Циклопропенил-анион был обнаружен при низкой температуре в ходе электрохимического восстановления циклопропенил-катиона:



Циклопентадиенил-катион был получен при ионизации 5-бромциклопентадиена под действием пентафторида сурьмы при -196°C ; установлено, что он представляет собой триплетную частицу (бирадикал) со структурой плоского пятиугольника:



Примеры антиароматических гетероциклов:



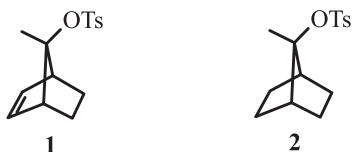
В индивидуальном виде получен лишь тиирен (стабилен в аргонной матрице ниже -250°C).

Гетероциклические системы оксепина, тиепина и 1-Н-азепина, изоэлектронные циклооктатетраену, следует отнести к неароматическим соединениям:

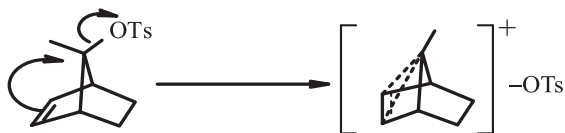


См. также **Сопряженная система**.

Анхимерное содействие (*анхимерный эффект*). Участие соседней группы в отщеплении уходящей группы в процессах нуклеофильного замещения. Процессы ионизации, в которых имеет место **А. с.**, протекают с большей скоростью, чем в отсутствие **А. с.** Участие соседней группы в процессе ионизации понижает энергию переходного состояния за счет делокализации заряда, что приводит к увеличению скорости реакции. Например, сольволиз 7-норборнил-*n*-толуолсульфоната (**1**) протекает в 10^{11} раз быстрее, чем его насыщенного аналога (**2**):

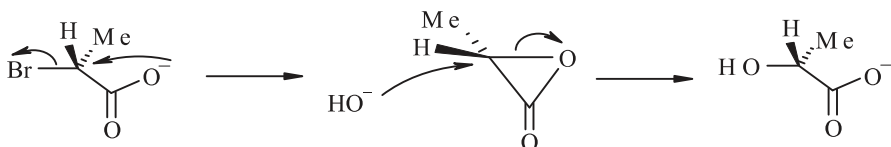


Этот эффект интерпретируется как результат образования неклассического карбокатиона, в котором положительный заряд делокализован в системе, включающей три атома углерода:

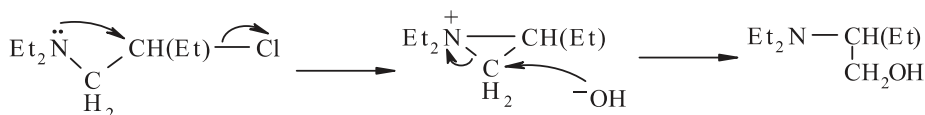


А. с. могут оказывать также π -электроны ароматического ядра и неподеленные электронные пары.

Реакции с **А. с.** обычно протекают с сохранением конфигурации реакционного центра. Например, для щелочного гидролиза 2-бромпропионата:

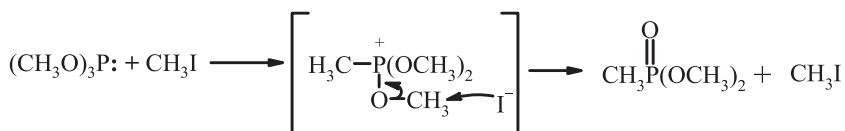


При **А. с.** часто наблюдаются перегруппировки углеродного скелета субстрата, например:



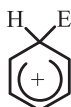
Апикальное положение. См. **Стереизомерия пятикоординационных соединений.**

Арбузова реакция. Превращение полных эфиров кислот трехвалентного фосфора под действием алкилирующих или арилирующих реагентов в фосфорильные соединения с образованием связи C—P , например:



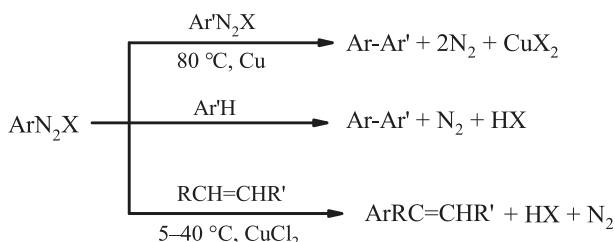
Если вводимый в реакцию алкилгалогенид идентичен образующемуся, его берут в каталитических количествах, в других случаях — в избытке.

Ареноний-катионы. Промежуточные частицы при электрофильном ароматическом замещении (так называемые σ -комплексы); производные простейшего бензолониевого иона. Образуются при присоединении электрофила E^+ к ароматической молекуле:



Арилирование. Введение арильной группы в органическое соединение. Наиболее применимые агенты арилирования:

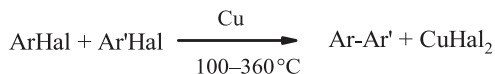
Диазосоединения



Реактивы Гриньяра на основе ароматических галогенпроизводных



Галогенпроизводные ароматических углеводородов (см. **Ульмана реакция**):



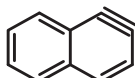
См. также **Кросс-сочетания реакции**.

Ариновый механизм. См. **Нуклеофильные реакции**.

Арины. Дегидропроизводные бензола, других ароматических и гетероароматических соединений, например:



дегидробензол



1,2-дегидронафталин

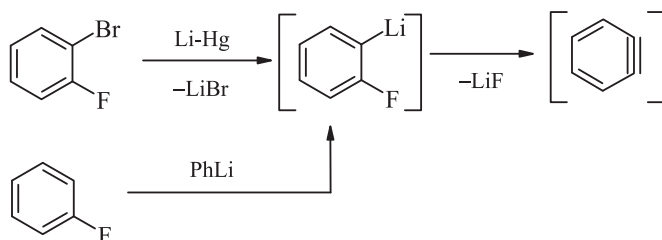


3,4-дегидропиридин

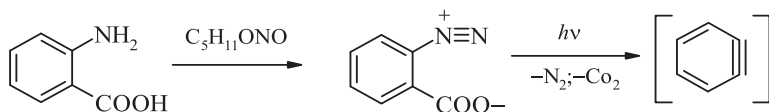
Дегидробензол как индивидуальное соединение обнаружен при -265°C в твердой аргоновой матрице. Для его изображения используется формула циклогексадиенина; это вовсе не означает *sp*-гибридизации атомов углерода при тройной связи, поскольку такой тип гибридизации предполагает линейное строение фрагмента $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$; дополнительная « π -связь» образуется путем бокового перекрывания sp^2 -орбиталей, оси которых находятся в плоскости кольца. Поскольку эти орбитали удалены друг от друга, эффективность их перекрывания примерно вдвое ниже, чем в случае обычной π -связи:



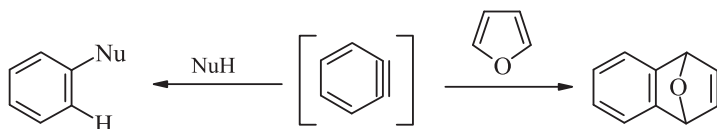
А. образуются, например, при взаимодействии неактивированных арилгалогенидов с сильными основаниями (амидами металлов, C_4H_9Li и др.) или при дегалогенировании *о*-дигалогенпроизводных:



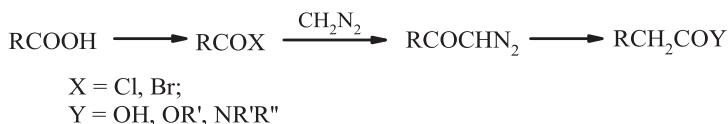
Лучший способ генерирования дегидробензола основан на диазотировании антраниловой кислоты действием амилнитрита в ТГФ с образованием относительно стабильного бетаина 2-карбоксибензолдиазония; при его нагревании или облучении легко отщепляются азот и углекислый газ:



А. легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения (см. **Нуклеофильные реакции**), а также циклоприсоединения в качестве диенофилов, например:

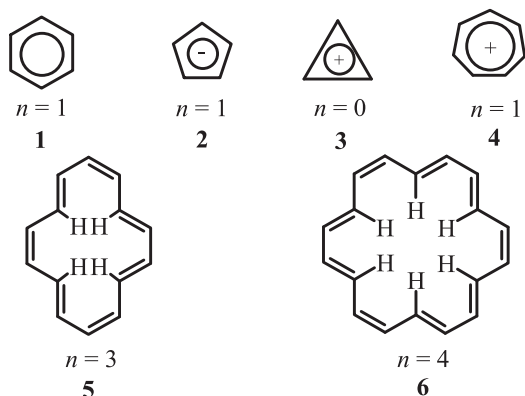


Ардта—Айстерта реакция. Превращение карбоновой кислоты в следующий (высший) гомолог или производное. Реализуется через три последовательные стадии: получение галогенангидрида кислоты, синтез диазокетона действием диазометана (см. **Цвиттер-ионы**), перегруппировка диазокетона в кислоту или ее производное (см. **Вольфа перегруппировка**):



Ароматичность. Понятие, характеризующее совокупность структурных, энергетических свойств и особенностей реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей. Наиболее важный признак **А.** — склонность ароматических соединений к замещению, сохраняющему систему сопряженных связей в цикле, а не присоединению, разрушающему эту систему.

А. — параметр, определяемый не экспериментально, поэтому не существует однозначного *критерия А*. Значительное понижение энергии молекулы (иона) из-за делокализации π -электронов достигается при полном заполнении электронами всех связывающих молекулярных π -орбиталей и вакантности несвязывающих и разрыхляющих орбиталей. Выполнение этих условий в циклическом плоском полностью сопряженном полиене возможно, если общее число π -электронов равно $(4n + 2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ (*Хюккеля правило*). Это правило позволяет объяснить устойчивость бензола (1), цикlopентадиенильного аниона (2), циклопропенильного (3) и циклогептатриенильного (4) катионов, а также [14]- (5) и [18]-аннуленов (6):



В качестве *энергетического критерия А*, предложена энергия резонанса Дьюара (ЭРД), рассчитываемая путем сравнения энергий π -электронов (E^π) циклической структуры и аналогичного ациклического сопряженного полиена. Например, для бензола ЭРД $1,01\beta$ ($\beta = 75$ кДж/моль), поскольку для бензола $E^\pi = 8\beta$, а для 1,3,5-гексатриена $E^\pi = 6,99\beta$. Соединения с положительными ЭРД относят к ароматическим, с отрицательными — к *антиароматическим*, а близкими к нулю — к *неароматическим*. Для сравнения ароматичности разных систем используется ЭРД в расчете на один электрон (ЭРД/е); этот параметр наибольший у бензола (0,065).

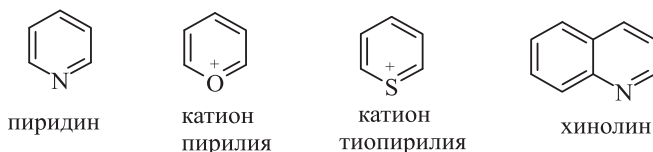
Циклическое сопряжение π -электронов приводит к возникновению кольцевого тока в молекуле, что проявляется в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР, или ЯМР ^1H): ток создает анизотропное магнитное поле, заметно влияющее на химические сдвиги протонов, связанных с атомами кольца. Сигналы протонов, расположенных внутри ароматического кольца, смещаются в сторону сильного поля, а снаружи — в сторону слабого поля. Это один из современных *магнитных критериев А*.

Поскольку ароматические соединения являются **диамагнетиками** (см.), их относят к диамагнитным системам. См. также **Антиароматичность**.

Структурные критерии А основаны на сравнении длин связей углерод—углерод в цикле с таковыми для бензола (0,1397 нм). Считается, что

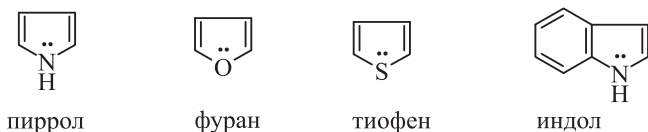
планарную молекулу можно рассматривать как ароматическую, если длины связей С—С лежат в пределах 0,136–0,143 нм. Предложены различные формулы расчета для количественной оценки ароматичности по структурным признакам.

Формально ароматические гетероциклические соединения можно получить из их карбоциклических аналогов. Во-первых, путем замены =СН-группы карбоцикла на гетероатом, способный предоставить в ароматическую систему один электрон, находящийся на *p*-орбитали, ось которой ортогональна плоскости кольца:

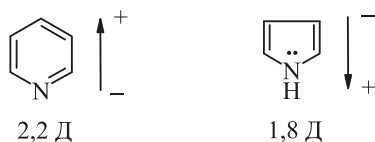


Атом азота пиридина находится в sp^2 -гибридном состоянии, его неподеленная пара электронов располагается на sp^2 -гибридной орбитали и не принимает участия в создании ароматического электронного секстета. Поэтому пиридин обладает свойствами третичного амина.

Во-вторых, путем замены в бензоле группировки —СН=СН— на гетероатом, имеющий неподеленную пару электронов, которая в этом случае будет включена в создание ароматического секстета π -электронов:



Хотя введение гетероатома в карбоциклическую ароматическую систему не нарушает замкнутости электронной оболочки, гетероатом сильно влияет на распределение электронной плотности, причем эффект зависит от того, сколько электронов (один или два) он вносит в ароматическую π -электронную систему. Пиридин поляризован таким образом, что на атоме азота оказывается избыток, а на атомах углерода дефицит π -электронной плотности. Поэтому по сравнению с бензолом пиридин дезактивирован в отношении реакций электрофильного замещения. Напротив, в молекуле пиррола электронная плотность на атомах углерода выше, чем на атоме азота. Пиррол более активен в реакциях электрофильного замещения, чем бензол. Объяснить это различие можно, сравнив дипольные моменты пиридина и пиррола:



См. также Гомоароматичность, Спироароматичность, Трехмерная ароматичность, Сопряженная система.

Асимметрическая индукция. Преимущественное образование одного из диастереомеров из хирального субстрата вследствие неодинаковой реакционной способности диастереотопных сторон (или влияния диастереотопных заместителей) молекулы (см. **Диастереоселективность**).

Асимметрические молекулы. Молекулы, не имеющие никаких элементов симметрии (см.). А. м. всегда **хиральны** (см.), и вещества, состоящие из таких молекул, оптически активны.

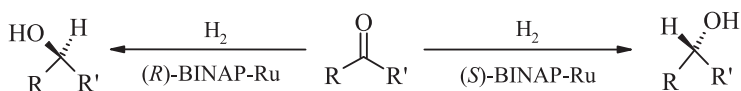
Асимметрический атом. Тетраэдрический атом, например атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями.

Асимметрический катализ. Использование хирального катализатора для проведения асимметрического синтеза. Приведем примеры **А. к.**

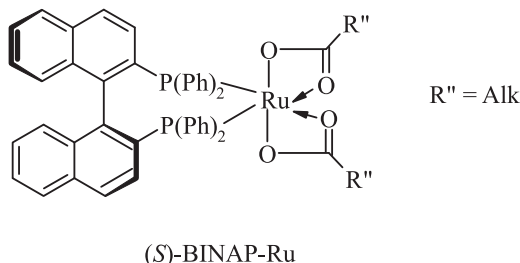
1) Межфазный катализ в присутствии оптически активных четвертичных аммониевых оснований, получаемых из эфедрина, хинина и их аналогов. Однако при этом достигаются лишь умеренные **оптические выходы** (см.).

2) Гетерогенный катализ в присутствии металлов, модифицированных оптически активными соединениями. Например, высокие оптические выходы достигнуты при восстановлении группы C=O метилацетоацетата и ацетилацетона над скелетным никелем, модифицированным (+)-винной кислотой с добавкой NaBr.

3) Гомогенный катализ с использованием хиральных родиевофосфиновых катализаторов. С их помощью осуществлен, например, синтез оптически активных спиртов при восстановлении карбонильной группы, причем оптический выход превышает 90%:



R = Alk, Ar; R' = CH₂OH, CH₂CH₂OH, CH₂NMe₂, CH₂CONMe₂ и т. п.



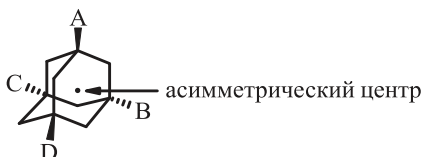
См. также **Кросс-сочетания реакции**.

Асимметрический синтез. Реакции, в ходе которых один из двух энантиомеров хирального продукта образуется в большем количестве, чем второй. **А. с.** достигается благодаря участию в нем асимметризирующего агента, в зависимости от типа которого различают частичный и **абсолютный асимметрический синтез** (см.). Первый осуществляют с помощью вспомогательных оптически активных органических веществ, второй — под действием асимметрического физического фактора.

Ключевая стадия — превращение прохирального субстрата в хиральный продукт. Обязательное условие *частичного А. с.* — возникновение диастереомерных отношений между переходными состояниями образующихся оптических изомеров. Поскольку они отличаются по энергии, реакция направляется преимущественно по энергетически более выгодному пути. При этом для получения высокого оптического выхода достаточно небольших различий в энергиях переходных состояний. Так, если разность между ними составляет ~ 11 кДж/моль, **оптический выход** (см.) достигает 98%.

При проведении **А. с.** используются хиральные субстраты с прохиральной группой, хиральные реагенты, хиральные катализаторы и хиральные растворители (см. **Эпоксидирование по Шарплессу**).

Асимметрический центр. Частный случай общего понятия **хиральный центр** (см.). Точка внутри молекулы, расположение заместителей (лигандов) относительно которой делает молекулу асимметрической. Например, **А. ц.** молекулы адамантана, содержащего четыре разных заместителя у третичных атомов углерода, находится в центре его полициклической молекулы:



Если асимметрический центр совпадает с каким-либо атомом, то этот атом называется **асимметрическим атомом** (см.).

Атактические полимеры. Полимеры с беспорядочно меняющейся конфигурацией хиральных центров. См. также **Стереорегулярные полимеры**.

Атомные радиусы. Эффективные характеристики атомов, позволяющие приближенно оценивать межатомное (межъядерное) расстояние в молекулах и кристаллах. Согласно представлениям квантовой механики, атомы не имеют четких границ, однако вероятность найти электрон, связанный с данным ядром, быстро убывает с увеличением расстояния от этого ядра. Поэтому атому приписывают некоторый радиус, полагая, что на этом расстоянии находится основная доля электронной плотности (90–98%). Опытные данные показывают, что во многих случаях кратчайшее расстояние между двумя атомами действительно примерно равно сумме соответствующих атомных радиусов. В зависимости от типа связи между атомами различают металлические, ионные, ковалентные и **вандерваальсовы** (см.) **А. р.**

Ковалентный радиус равен половине длины ординарной (т. е. простой) химической связи $X-X$, где X — атом неметалла. Ниже приведены ковалентные радиусы некоторых атомов (в нанометрах).

| | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H | F | Cl | Br | I | S | Se | C |
| 0,030 | 0,064 | 0,099 | 0,114 | 0,133 | 0,104 | 0,117 | 0,077 |

Пользуясь *правилом аддитивности атомных радиусов*, можно оценить длины связей в многоатомных молекулах.

Атропоизомерия. См. **Аксиальная (осевая) хиральность**.

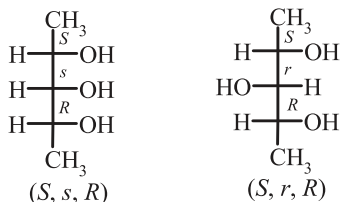
Ауверса—Скиты правило. Согласно этому правилу, в паре изомерных дизамещенных циклогексанов более низкие температуру кипения, показатель преломления и плотность имеет изомер с диэкваториальной ориентацией заместителей. **А.—С. п.** применимо к соединениям, боковые цепи которых не слишком длинные (с увеличением молекулярной массы соединений значения указанных физических параметров для изомеров сближаются).

Ауксохром. Функциональная группа, которая сама не обладает интенсивной полосой поглощения при 200–800 нм, но сильно влияет на поглощение сопряженного с ней **хромофора** (см.). К ауксохромам относятся OH , NH_2 , NHR , NR_2 , SH и др. группы. Они вызывают **батохромный сдвиг** (см.) и **гиперхромный эффект** (см.) по сравнению со значениями полосы поглощения для самого хромофора.

Ахиральная молекула. Молекула, конфигурация которой совпадает с ее зеркальным отображением. **А. м.** в принципе вращают плоскость поляризованного света на разные углы и в разные направления в зависимости от их ориентации в пространстве, однако в целом образец оптически неактивен, так как все молекулы ориентированы беспорядочно и в совокупности дают суммарное вращение, равное нулю.

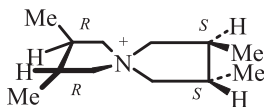
К ахиральным молекулам с тетраэдрическим атомом углерода относятся следующие типы молекул (A, B, C, D — ахиральные лиганды при атоме углерода C ; Z^R и Z^S — хиральные заместители, отличающиеся лишь конфигурацией):

- $CAAAA$ — метан
- $CAABV$ — дихлорметан
- $CAAAB$ — хлороформ
- $CAABC$ — глицерин
- $CABZ^RZ^S$, например

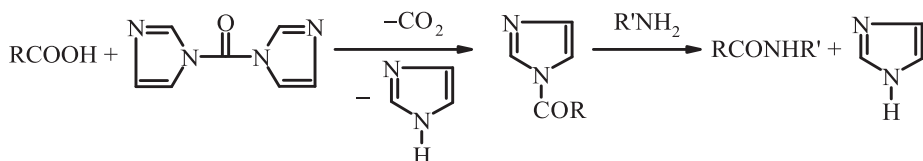


(центральный атом — **псевдоасимметрический**)

— $C Z^R Z^S Z^R Z^S$, например



Ацилирование. Введение ацильной группы (ацила) RCO в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода (введение ацетильной группы — ацетилирование, бензоильной — бензоилирование). В зависимости от того, к какому атому присоединяется ацил, различают N-, O-, S- и C-ацилирование. Наиболее распространенные ацилирующие агенты — хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот. **А.** аминов и спиртов часто проводят в пиридине (см. **Шоттена—Баумана реакция**). Карбоновые кислоты применяются для **А.** аминов: соответствующую соль первичного или вторичного амина подвергают сухой перегонке или нагревают в высококипящем растворителе (ксилол, нитробензол) с отгонкой выделяющейся воды. Кислоты ацилируют амины количественно в присутствии, например, карбонилдиимидазола, когда процесс идет через промежуточное образование имидазолида кислоты:

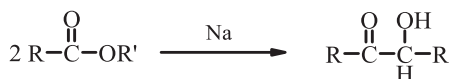


При ацилировании *n*-аминофенола уксусным ангидридом (1 моль) в присутствии пиридина реакция протекает **хемоселективно** (см.) по аминогруппе, свидетельствуя о ее большей нуклеофильности:

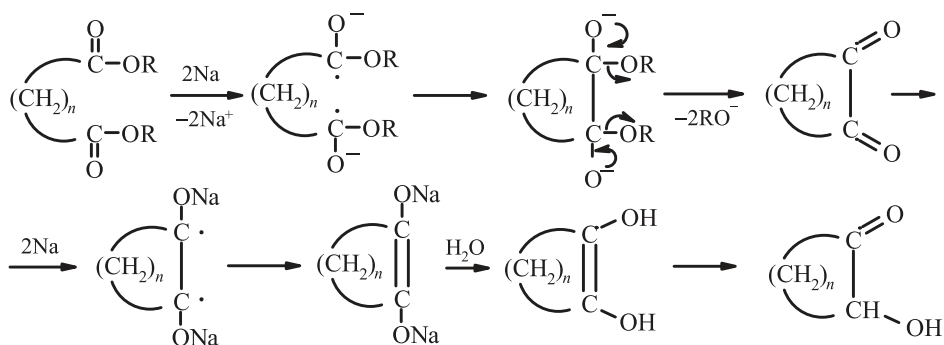


C-Ацилирование см. **Фриделя—Крафтса реакции**.

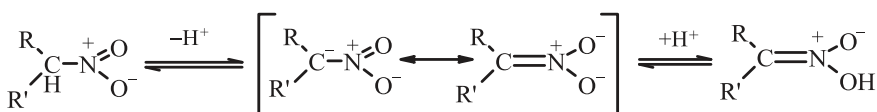
Ацилоиновая конденсация. Образование α -гидроксикетонов (ацилоинов) при восстановлении эфиров алифатических моно- и дикарбоновых кислот металлическим натрием:



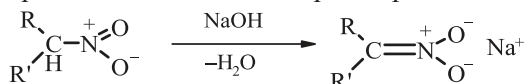
Применяется главным образом для синтеза макроциклов из эфиров соответствующих дикарбоновых кислот:



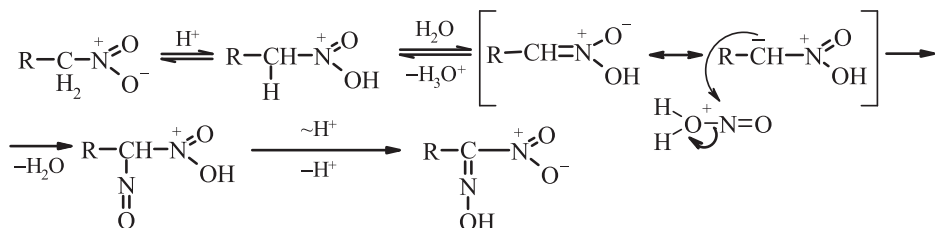
Ацинитросоединения (*нитроновые кислоты*). Таутомерная форма первичных и вторичных нитросоединений с общим мезомерным анионом:



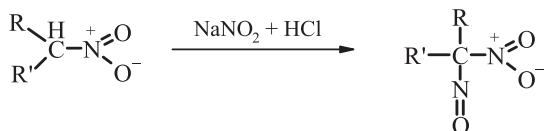
Соли нитроновых кислот образуются при растворении первичных и вторичных нитросоединений в водных растворах щелочей:



Подобно енолам, генерируемая в кислой среде ациформа способна проявлять нуклеофильные свойства. Например, нитрозирование первичных нитросоединений с последующей изомеризацией нитрозопроизводного приводит к *нитроловым кислотам*:



Со вторичными нитросоединениями реакция останавливается на стадии нитрозирования; полученные продукты называют *псевдонитролами*:

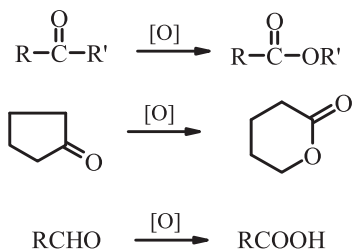


Как и енолят-ион, анион ациформы нитросоединения способен к нуклеофильному присоединению по карбонильной группе альдегидов и кетонов (*см. Анри реакции*), вступает в **Михаэля реакцию** (*см.*). В то же время протонированные нитроновые кислоты способны проявлять электрофильные свойства, подвергаясь гидролизу в умеренно кислых средах (*см. Нефа реакция*).

Ацилотропия. См. Таутомерия.

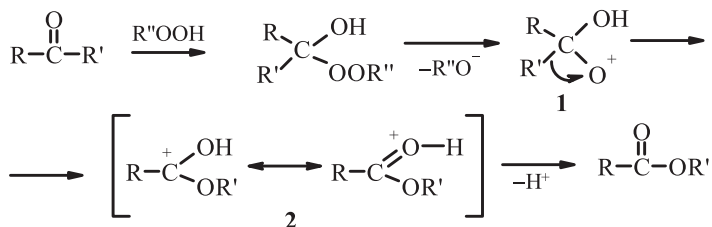
Б

Байера—Виллигера реакция. Окисление кетонов и альдегидов действием органических надкислот, приводящее к образованию сложных эфиров, лактонов или кислот:



Реакцию проводят в полярных растворителях при 10–40 °С, катализаторы — кислоты.

Легкость миграции R' в кетонах уменьшается в ряду *o*- и *n*-гидроксифенил > *n*-метоксифенил > H > циклогексил > цикlopентил > фенил > изоалкил > *n*-алкил > метил, *n*-хлорфенил > *n*-нитрофенил. Конфигурация мигрирующей группы в реакции не меняется. Считается, что механизм реакции ионный:



R'' = H, ацил

Ключевая стадия — перегруппировка 1 → 2; см. Секстетные перегруппировки.

Байера напряжение (*угловое напряжение*). Увеличение энергии, вызванное разницей между величиной валентного угла в цикле и оптимальным углом для данного типа гибридизации.

Банановая связь. Связь, занимающая промежуточное положение между σ- и π-связью. В отличие от обычной σ-связи, составляющие эту связь атомные орбитали не направлены вдоль межъядерной оси, поэтому не достигается максимальное перекрывание. Ее называют также «Изогнутой» или «τ-связью» (см.). Как Б. с. описывают связи между атомами углерода в молекуле циклопропана:



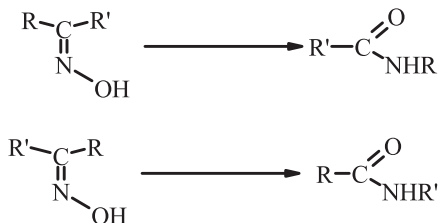
Батохромный сдвиг. Смещение полос поглощения в электронном спектре в длинноволновую область.

Бейльштейна проба. Способ обнаружения атомов хлора, брома и иода в органических соединениях. Основан на способности CuO при высокой температуре разлагать галогенсодержащие органические соединения с образованием галогенидов меди(II):



Анализируемую пробу наносят на кончик предварительно прокаленной медной проволоки и нагревают в несветящемся пламени горелки. При наличии в пробе галогенов образующиеся CuHal_2 восстанавливаются до CuHal , которые, испаряясь, окрашивают пламя в сине-зеленый (CuCl и CuBr) или зеленый цвет (CuI). Предел обнаружения галогенсодержащего соединения — менее 0,1 мкг.

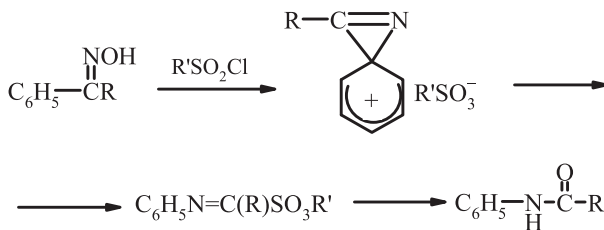
Бекмана перегруппировка. Изомеризация кетоксимов в N-замещенные амиды карбоновых кислот под действием кислотных агентов (полифосфорная кислота, PCl_5 , P_2O_5 , хлорангидриды карбоновых и сульфокислот). В случае алифатических кетоксимов реакция селективна: всегда мигрирует радикал, находящийся в *транс*-положении к гидроксилу (причем конфигурация атомов углерода в мигрирующем заместителе сохраняется). Поэтому из геометрических изомеров кетоксимов образуются изомерные амиды:



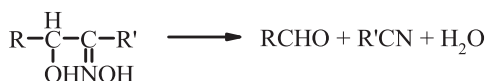
Реакция относится к **секстетным перегруппировкам** (см.); с ацилирующими агентами образуется O-ацильное производное, последующий распад которого происходит с разрывом связи $\text{N}-\text{O}$ и синхронной миграцией *транс*-C-радикала. В случае циклических оксимов кетонов происходит расширение цикла с образованием лактамов:



Для жирноароматических кетоксимов при **Б. п.** постулировано промежуточное образование производных азирина, поэтому они всегда превращаются в ацильные производные ароматических аминов:



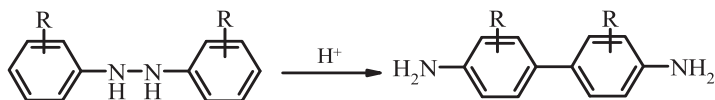
Бекмановской перегруппировкой 2-го рода называют расщепление C—C-связи в случае оксимов α-гидроксикетонов:



Альдоксимы в условиях **Б. п.** также превращаются в нитрилы:

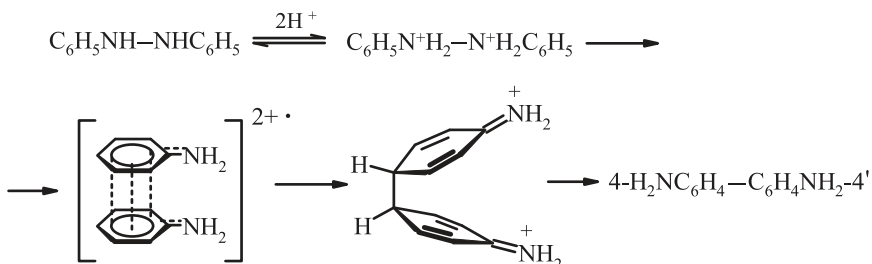


Бензидиновая перегруппировка. Превращение 1,2-диарилгидразинов (гидразоаренов) в 4,4'-диаминодиарилы (бензидины):

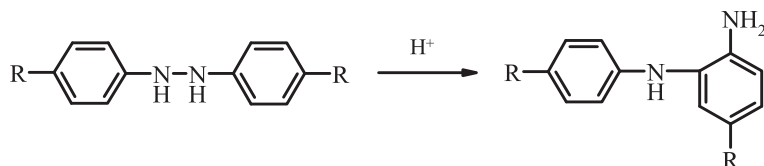


Осуществляется обычно при действии сильных кислот. Направление и скорость реакции существенно зависят от характера и положения заместителей. Некоторые из них могут при этом отщепляться; легкость отщепления уменьшается в ряду: SO_3H , $\text{COOH} > \text{RC}(\text{O})$, $\text{Cl} > \text{OR}$; заместители $\text{RC}(\text{O})\text{NR}'$, NR_2 и Alk не отщепляются.

Б. п. — внутримолекулярная реакция. Механизм перегруппировки гидразобензола включает присоединение на первой стадии реакции двух протонов. Предполагают, что затем происходит гомолиз связи N—N, приводящий к образованию двух **катион-радикалов** (см.), стабилизированных благодаря перекрыванию *p*-орбиталей двух ароматических колец. Последующее образование связи между атомами углерода в *пара*-положениях бензольных колец и депротонирование приводит к бензидину:



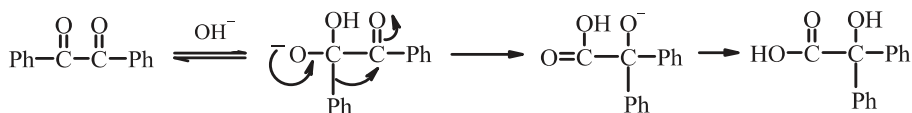
Если исходные арилгидразины содержат в молекуле два трудно отщепляемых заместителя в *пара*-положениях, происходит так называемая семидиновая перегруппировка, приводящая к 2-аминодифениламину (*о-семидину*):



Бензил. 1) Углеводородный радикал $C_6H_5CH_2$ —.

2) Дифенилэтандион (дифенилглиоксаль) $C_6H_5COCOC_6H_5$.

Бензиловая перегруппировка. Внутримолекулярная перегруппировка 1,2-дикетонов в α -гидроксикислоты под действием щелочей или алкоголятов. При этом из **бензила** (см.) образуется **бензиловая** (дифенилгликолевая) кислота:



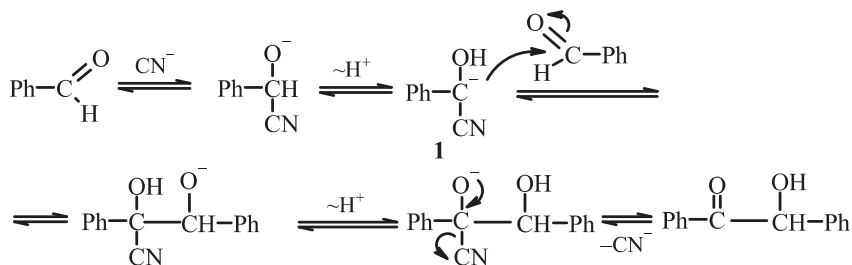
При использовании алкоголятов образуются эфиры гидроксикислот. Перегруппировка широко применяется для сужения циклов α -дикетонов, например:



Бензоиновая конденсация. Взаимодействие двух молекул альдегида с образованием α -гидроксикетона (ацилоина):

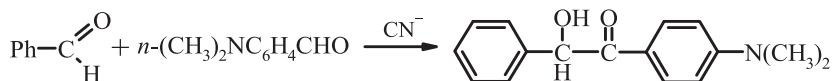


Классический вариант **Б. к.** — превращение ароматических альдегидов в ароматические ацилоины (бензоины), катализируемое ионами CN^- . Механизм реакции включает нуклеофильное присоединение CN^- к альдегидной группе, перенос протона с образованием ключевого карбаниона **1**, его присоединение к альдегидной группе второй молекулы альдегида. После перепротонирования происходит отщепление CN^- (регенерация катализатора) и образуется **бензоин** (2-гидрокси-1,2-дифенилэтанон):

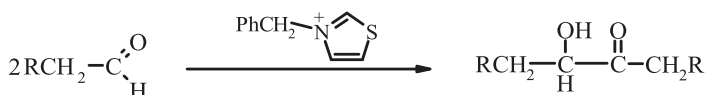


При этом атом углерода карбонильной группы — электрофильный центр — в анионе циангидрина (**1**) становится нуклеофильным центром. Такой процесс принято называть «**обращением полярности карбонильной группы**» (см.).

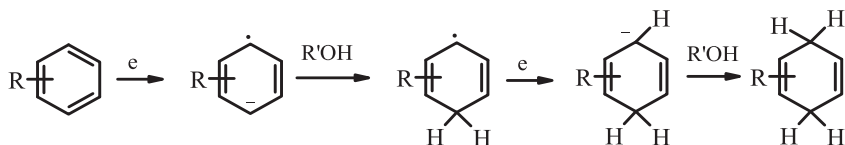
При *перекрестной* **Б. к.** образуются несимметричные бензоины, причем группа C=O в последних располагается у кольца, несущего электронодонорные заместители, например:



В присутствии ионов CN^- в реакцию вступают только альдегиды, не содержащие α -водородных атомов. Однако применение в качестве катализаторов тиазольевых солей снимает это ограничение:

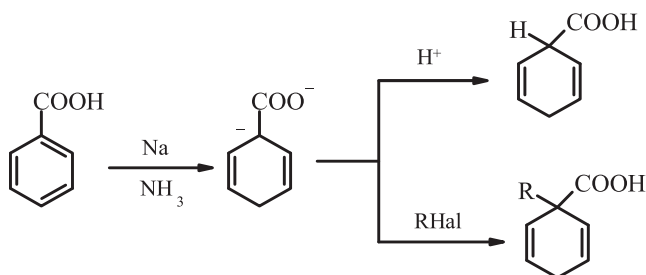


Бёрча реакция. Восстановление ароматических соединений в производные 1,4-циклогексадиена при действии щелочного металла и спирта в жидком аммиаке. Механизм реакции предполагает участие в восстановлении **сольватированного электрона** (см.) и последующее двухступенчатое протонирование образовавшихся **анион-радикала** (см.) и аниона:

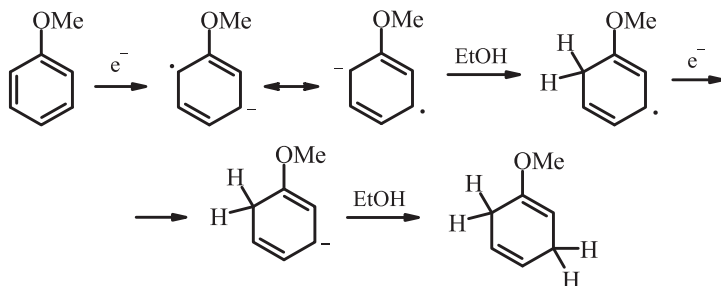


Лучшие результаты получают при использовании лития и *трет*-бутилового спирта.

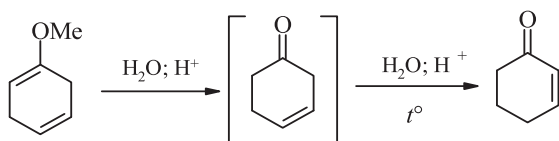
Селективность восстановления кольца определяется заместителями. Акцепторные заместители способствуют локализации электронной плотности в *ипсо*- и *пара*-положениях. Например, ароматические кислоты легко восстанавливаются металлами в жидком аммиаке, образуя анион, который протонируется и алкилируется в α -положение:



В случае донорных заместителей заряд локализуется в *орто*- и *мета*-положениях, поэтому и селективность кольца после восстановления иная:

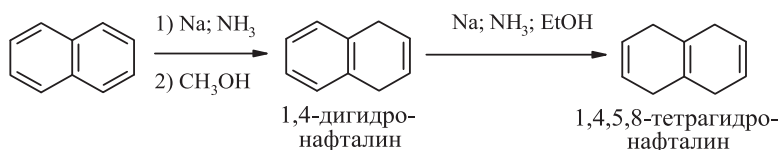


Продукт — простой эфир енола, который при кислотном гидролизе превращается в 2-циклогексенон в результате перегруппировки промежуточного β,γ -ненасыщенного кетона в изомерный ему α,β -енон:



Таким образом, восстановление простых эфиров фенолов по Бёрчу с последующим кислотным гидролизом — удобный метод синтеза сопряженных циклогексенонов.

Восстановление конденсированных ароматических соединений происходит ступенчато, например:



Бетаины. Внутримолекулярные соли, содержащие карбоксильную группу и четвертичный атом азота (иногда третичные атомы серы или кислорода); относятся к **цвиттер-ионам** (см.). Название получили от простейшего представителя — бетаина ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$). В зависимости от положения атома азота (серы, кислорода) относительно карбоксильной группы различают α -, β - и γ -бетаины.

Бимолекулярная реакция. Реакция, в лимитирующей стадии которой участвуют две частицы, чаще всего как в прямом, так и в обратном направлении



См. S_N2-Реакция, E2-Реакция, Нуклеофильные реакции, Электрофильные реакции.

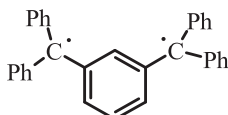
1,3-Биполярное циклоприсоединение ((3 + 2)-циклоприсоединение).

См. Циклоприсоединение.

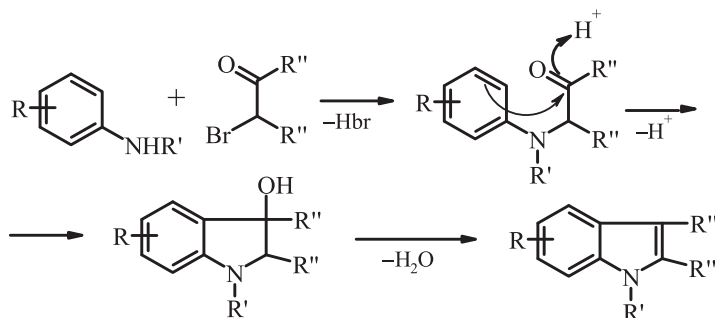
Биоорганическая химия. Наука, изучающая связь между строением органических веществ и их биологическими функциями, методами органической и физической химии в сопровождении физико-математических расчетов. Объекты изучения — биологически важные природные и синтетические соединения (главным образом биополимеры), витамины, гормоны, антибиотики, природные феромоны и сигнальные вещества, биологически активные вещества растительного происхождения, внутриклеточные регуляторы, синтетические регуляторы биологических процессов (лекарственные препараты, пестициды и др.).

Биополимеры. Природные высокомолекулярные соединения — структурная основа всех живых организмов; к ним, в частности, относятся белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты.

Бирадикалы органические. Органические частицы с двумя неспаренными электронами. Обладают высокой реакционной способностью и являются промежуточными продуктами органических реакций. Пример стабильного бирадикала — углеводород Шленка:

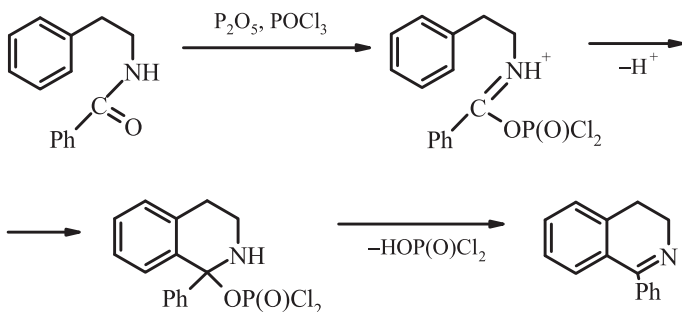


Бишлера реакция. Взаимодействие α -галогенкетонов или α -гидроксикетонов с ариламидами в присутствии кислотного катализатора с образованием замещенных индолов. Протекает через стадию циклизации α -ариламинокетонов:



Процесс осуществляют при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$; катализаторы — HCl или кислоты Льюиса. Если R'' различны, образуется смесь двух изомерных индолов.

Бишлера—Напиральского реакция. Циклодегидратация N-ацил-β-фенил-этиламина с образованием замещенных 3,4-дигидроизохинолинов:

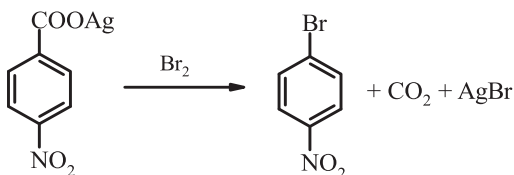


Реакцию проводят при кипячении в инертном безводном растворителе; дегидратирующие агенты — POCl_3 , P_2O_5 , их смесь или PCl_5 .

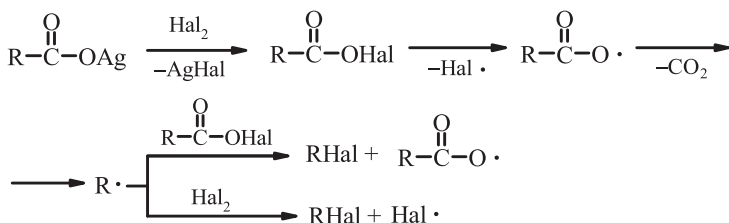
Бородина—Хунсдиккера реакция. Синтез органических галогенидов действием галогена на серебряные соли карбоновых кислот:



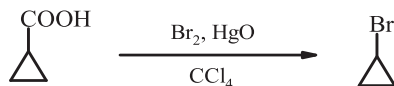
В ряду алкилгалогенидов выходы уменьшаются при переходе от первичных соединений к третичным. Арилгалогениды образуются с хорошим выходом только при наличии в бензольном кольце электроноакцепторного заместителя, например:



Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:



В реакцию вступают также соли калия, ртути, таллия и других металлов, например:



Брауна правило. Правило, согласно которому селективность в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду тем выше, чем меньше кислотность реагента по Льюису (т. е. чем меньше реакционная способность электрофила).

Бредта правило. Утверждение о невозможности образования двойной связи в **голове моста** (см.) мостиковых циклических систем средних размеров. Причина этого — невозможность эффективного перекрывания соседних *p*-орбиталей, одна из которых принадлежит атому в голове моста.

Брюстера метод. Метод расчета знака и величины вращения плоскости поляризации света органическими соединениями. В основе метода лежит представление о молекуле как о спиральном проводнике, по которому перемещаются электроны; эта модель учитывает длины связей и поляризуемость групп. Согласно эмпирическому правилу, асимметрический атом с представленной ниже конфигурацией обуславливает вращение плоскости поляризации света вправо, если поляризуемость заместителей падает в ряду $A > B > C > D$:



Правило справедливо для соединений, в которых асимметрический атом не часть кольца или какой-либо закрепленной структуры.

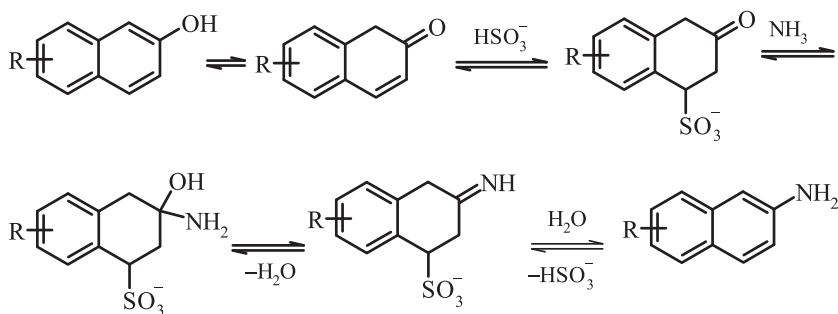
Буво—Блана восстановление. Восстановление сложных эфиров алифатических карбоновых кислот действием натрия в абсолютном спирте с образованием первичных спиртов:



Эфиры дикарбоновых кислот восстанавливаются до гликолей.

Бульвален. См. **Топомеризация**.

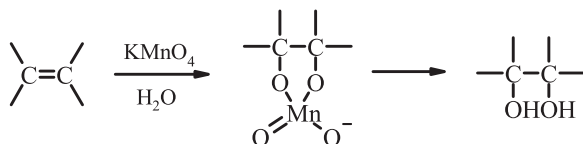
Бухерера реакция. Замещение гидроксила на аминогруппу в ароматических соединениях (главным образом в нафтолах) действием аммиака и водных растворов гидросульфитов при 90–180 °С, например:



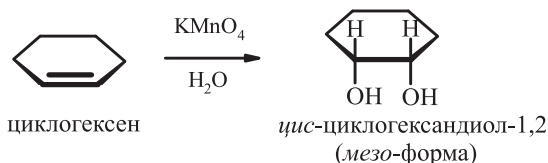
Реакция обратима; при нагревании нафтиламинов с гидросульфитом образуются нафтолы. В реакцию вступают соединения, способные к кето-енольной таутомерии, в том числе производные гидрохинона и резорцина.

В

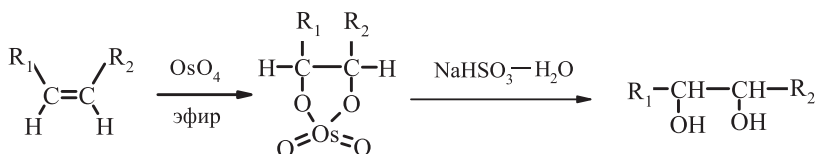
Вагнера реакция. Превращение соединений, содержащих связь $C=C$, в vicinalные гликоли действием разбавленных растворов $KMnO_4$ в нейтральной или слабощелочной среде (*окислительное гидроксирование*):



Реакция протекает **стереоспецифично** (см.) как *син*-присоединение (*цис*-присоединение), что обусловлено образованием на промежуточной стадии циклических сложных эфиров:

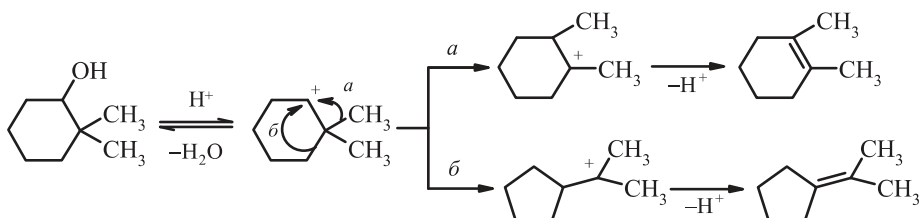


Побочными являются продукты **окислительного расщепления** (см.) алкенов, характерного для перманганатного окисления. Этого недостатка лишен другой метод, основанный на применении тетраоксида осмия OsO_4 вместо перманганата калия. Реакцию проводят в эфире, диоксане или пиридине; образующийся на первом этапе циклический сложный эфир осмиевой кислоты (осмат) может быть выделен и идентифицирован.



Современная методика — *цис*-гидроксирование алкенов действием пероксида водорода в присутствии каталитических количеств OsO_4 (H_2O_2 регенерирует тетраоксид осмия).

Вагнера—Меервейна перегруппировки. Общее название реакций, протекающих с 1,2-миграцией группы R (H , Alk , Ar и др.) к карбокатионному центру, возникающему в молекуле при нуклеофильном замещении, присоединении по кратной связи или элиминировании, например:



В.—М. п. относят к **секстетным перегруппировкам** (см.). См. также **Камфеновые перегруппировки**, **Демьянова перегруппировка**.

Валентная таутомерия. См. **Таутомерия**, **Трансаннулярные реакции**.

Валентные изомеры. Особый вид структурных изомеров, которые можно перевести друг в друга лишь путем перераспределения связей. Например, валентными изомерами бензола являются следующие углеводороды:

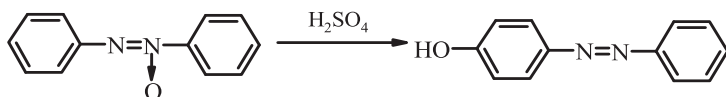


См. также **Таутомерия**, **Трансаннулярные реакции**.

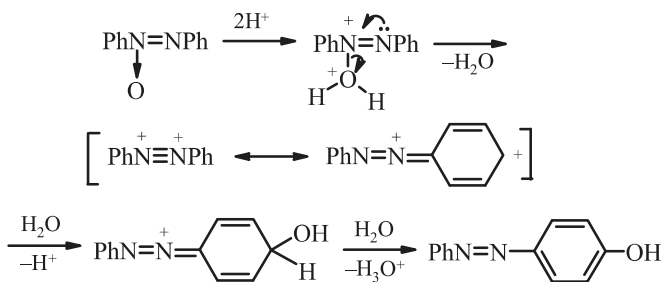
Валентные электроны. Электроны внешнего электронного уровня, которые могут принимать участие в образовании химических связей. Остальные электроны рассматриваются как часть **остова атома** (см.).

Валентный угол. Угол между двумя связями одного атома.

Валлаха перегруппировка. Изомеризация азоксибензолов в *n*-гидроксиазобензолы под действием сильных кислот, например:

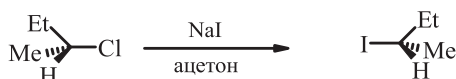


Механизм реакции:



Электроноакцепторные заместители затрудняют реакцию. Однако при нагревании комплексов SbCl_5 с азоксибензолом или его производными, содержащими в одном или обоих кольцах атомы Cl, Br или NO_2 , селективность меняется: образуются *o*-гидроксиазобензолы.

Вальденовское обращение. Обращение конфигурации хирального центра при $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещении (см.). Если в субстрате имеется только один хиральный центр, то в результате вальденовского обращения образуется продукт с противоположной конфигурацией:



Вандерваальсов радиус. Мера того, насколько два несвязанных между собой атома могут быть приближены друг к другу. Вандерваальсовы радиусы некоторых атомов, выраженные в ангстремах (Е):

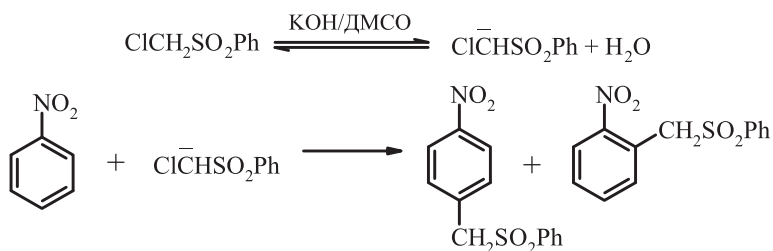
| | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| H | F | Cl | Br | I | O— | O= | S |
| 1,20 | 1,47 | 1,75 | 1,85 | 1,98 | 1,52 | 1,50 | 1,80 |
| N— | N= | N≡ | P | C— | C= | C≡ | Si |
| 1,55 | 1,55 | 1,60 | 1,80 | 1,70 | 1,77 | 1,78 | 2,10 |

Вандерваальсовы радиусы обычно на 0,7–0,8 Е больше ковалентных радиусов атомов (см. **Атомные радиусы**), связанных простыми связями. Они определяют размеры и пространственное строение органических молекул, предпочтительную **конформацию** (см.).

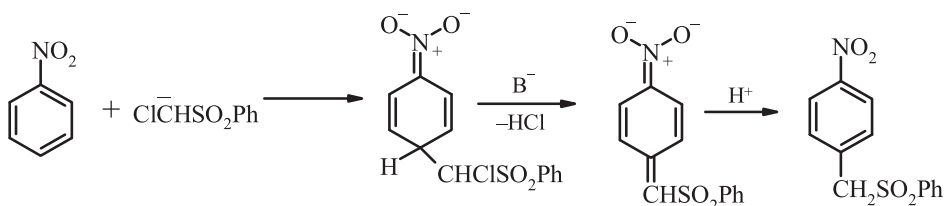
Вердазильные радикалы. См. **Радикалы**.

ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь). Молекулярная орбиталь с наибольшей энергией, на которой может находиться один или два электрона.

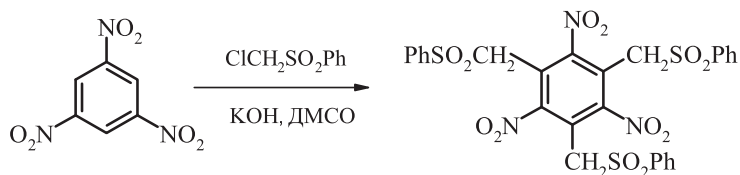
Викариозное нуклеофильное замещение. Нуклеофильное замещение водорода под действием карбаниона, содержащего в α-положении нуклеофугную группу X, способную отщепляться в виде HX от промежуточного σ-комплекса. Замещение происходит по активированным нитрогруппой или другой акцепторной группой положениям:



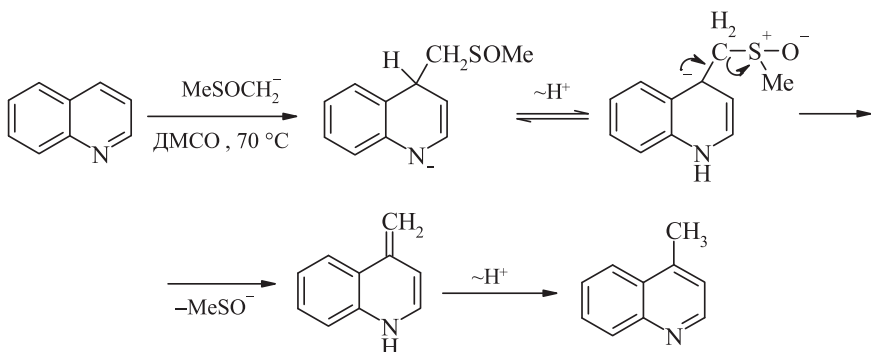
Особенность этого процесса заключается в том, что водород отщепляется не в виде гидрид-иона, а в виде протона, а уходящая группа расположена не в геминальном узле анионного σ-комплекса, а в боковой цепи:



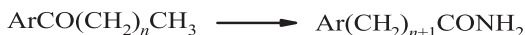
В 1,3,5-тринитробензоле можно заменить все три атома водорода:



Викариозное нуклеофильное замещение известно и в гетероароматическом ряду; например, хинолин метилируется димсил-анионом (анион диметилсульфоксида) по положению 4:



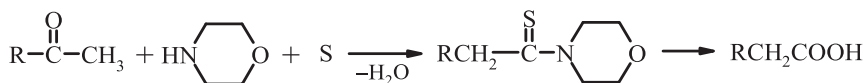
Вильгеродта реакция. Превращение алкиларилкетонов в амиды карбоновых кислот при действии полисульфида аммония:



Позднее реакция была распространена на диалкилкетоны, альдегиды, производные альдегидов и кетонов, олефины, ацетилены, спирты, тиолы и другие соединения, например:

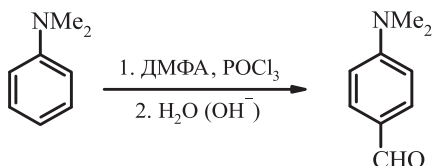


В настоящее время широко используется *модификация Киндлера* — нагревание исходного соединения со смесью серы и амина (обычно морфолина) при 130–150 °C; последующим гидролизом тиоморфолидов получают соответствующие карбоновые кислоты:

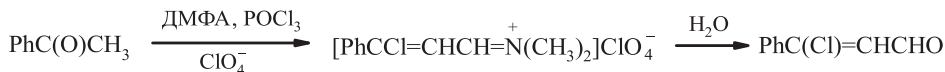


Механизм реакции окончательно не установлен, но с помощью изотопной метки доказано, что углеродный скелет в ходе превращения сохраняется.

Вильсмайера реакция. Образование новой связи C—C при действии на органические соединения N-замещенных формамидов, а также POCl_3 , SOCl_2 или COCl_2 . Обычно проводится с целью введения в молекулу формильной группы действием POCl_3 в избытке диметилформамида (используется как растворитель). Образующийся при их взаимодействии реагент Вильсмайера представляет собой иминиевый комплекс $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CHCl}]^+\text{OX}^-$ или $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CHOX}]^+\text{Cl}^-$, где $\text{X} = \text{POCl}_2$. При его взаимодействии с высококонуклеофильными ароматическими субстратами протекает реакция электрофильного замещения; формильная группа образуется в результате последующего гидролиза, например:



В случае производных бензола формильная группа вступает обычно в *пара*-положение к заместителю. Введение формильной группы удастся провести также для ряда соединений, содержащих активированную метиленовую или метильную группу, например:



Бензол, нафталин и фенантрен в **В. р.** не вступают.

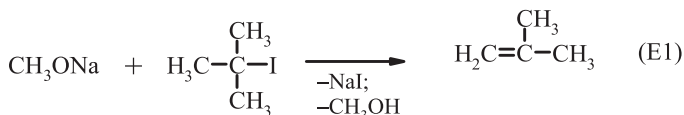
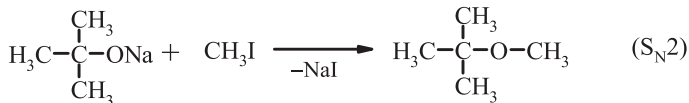
Вильямсона синтез. Взаимодействие алкоголятов или фенолятов с алкилгалогенидами — метод синтеза простых эфиров (обычно несимметричных):



$\text{R} = \text{Alk, Ar};$

$\text{M} = \text{металл}$

Реакция осуществляется по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. Побочные продукты (олефины) образуются в результате конкурентного процесса элиминирования, причем их выход увеличивается при переходе от первичных алкилгалогенидов к третичным, а также при повышении температуры. Поэтому для получения эфира, содержащего разветвленный радикал, следует выбирать такую комбинацию реагентов, чтобы разветвленный радикал входил в состав алкоголята:



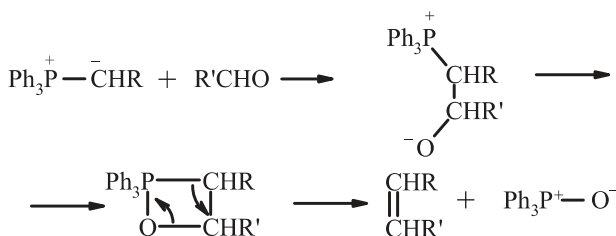
Винилогия. Явление передачи взаимного влияния атомов и групп атомов по системе сопряженных двойных связей. Винилоги, т. е. соединения ряда $X-(CH=CH)_n-Y$, обладают сходными химическими свойствами, часто напоминая первый член ряда $X-Y$. Например, подвижность хлора в хлорангидридах кислот сохраняется и в β -хлорвинилкетонах:



Кротоновый альдегид вступает в реакции конденсации за счет γ -водородных атомов, так же как ацетальдегид — за счет α -атомов:



Виттига реакция. Образование $C=C$ -связи действием илидов фосфора (алкилиденфосфоранов) на альдегиды и кетоны. Илиды обычно используют в свежеприготовленном виде. Синтезируют их взаимодействием трифенилалкилфосфония с сильными основаниями ($BuLi$, $NaNH_2$). Механизм **В. р.** включает нуклеофильное присоединение илида по карбонильной группе, замыкание четырехчленного цикла и синхронный **циклораспад** (*см.*) последнего:



Вицинальный. Термин используется для описания положения двух групп у соседних атомов (сокращенно — *виц.*). Например, вицинальные диолы (*виц.*-диолы).

Водородная связь. Слабое взаимодействие (энергия ~ 20 кДж/моль), приводящее к притяжению между активным атомом водорода и неподеленной электронной парой другого атома. Активным считается атом водорода, связанный полярной ковалентной связью с более электроотрицательным атомом (обычно $F-H$, $O-H$, $N-H$). Наиболее прочную **В. с.** образуют атомы кислорода, азота, фтора. **В. с.** между двумя фрагментами одной молекулы называется внутримолекулярной **В. с.**, между разными молекулами — межмолекулярной **В. с.**

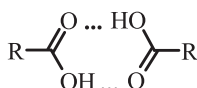
Типичные **В. с.** возникают между молекулами RAH и BR' , если они полярны. При этом протон слегка смещается к B , однако его равновесное рас-

стояние от А, как правило, значительно меньше расстояния до В. Тем не менее молекулу RAN условно называют донором, а BR' — акцептором протона. Истинными донором и акцептором они становятся в том случае, если в комплексе $\text{RAN} \dots \text{BR}'$ происходит сильный сдвиг протона с образованием ионов RA^- и $(\text{HBR}')^+$.

В. с. тем прочнее, чем выше кислотность RAN . Из галогеноводородов самые прочные **В. с.** образует HF , из OH -кислот — HClO_4 , HNO_3 , RSO_2OH , RCOOH . Фенолы, спирты и соединения с группой NH образуют менее прочные **В. с.**

С повышением основности BR' прочность **В. с.** возрастает. Наиболее прочные связи с донором протона образует атом кислорода в N -оксидах, атом азота в аминах. Слабее комплексы, образуемые атомом кислорода карбонильной и алкоксильной групп; еще ниже протоноакцепторная способность кислорода в группах NO_2 , SO_2 , азота в группе $\text{C}\equiv\text{N}$. Слабые акцепторы протонов — атомы галогенов в алкилгалогенидах, причем это свойство уменьшается в ряду F , Cl , Br , I .

Для межмолекулярной **В. с.** характерна ассоциация молекул с образованием открытых или замкнутых в циклы цепей. Карбоновые кислоты в неполярных растворителях образуют преимущественно циклические димеры, например:



В ряде случаев наблюдается молекулярно-ионная таутомерия при переходе протона от донора к акцептору:



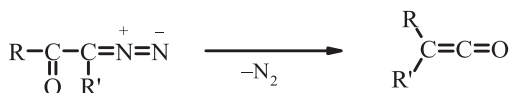
Ассоциация молекул за счет межмолекулярных **В. с.** обуславливает высокие значения температур плавления и кипения, хорошую растворимость в воде, спиртах, амидах, высокую диэлектрическую проницаемость, особенности спектральных характеристик.

Возбужденное состояние. Состояние частицы с повышенной энергией по сравнению с основным состоянием. Изменение энергии атома при возбуждении связано с изменением строения электронной оболочки. В молекулах при возбуждении может меняться как электронное состояние, связанное с движением электронов относительно атомных ядер, так и характер колебательных и вращательных движений, в которых участвуют сами ядра.

В большинстве органических молекул, содержащих четное число электронов, в основном состоянии все электроны спарены — *синглетное состояние*. При возбуждении один из электронов переходит с занятой (чаще всего связывающей или несвязывающей) орбитали на одну из разрыхляющих. В **В. с.** спины неспаренных электронов могут быть как антипараллельными (синглетное состояние), так и параллельными (*триплетное состояние*).

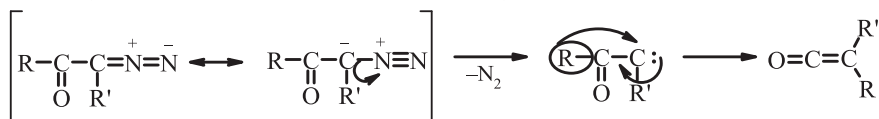
Энергия синглетного **В. с.** выше энергии триплетного **В. с.** Изменение электронной структуры молекул при переходе из основного в **В. с.** приводит к изменению геометрии, т. е. равновесных расстояний между атомами в молекулах, дипольных моментов и поляризуемости, химических свойств.

Вольфа перегруппировка. Разложение диазокетонов с отщеплением азота, приводящее к замещенным кетенам:

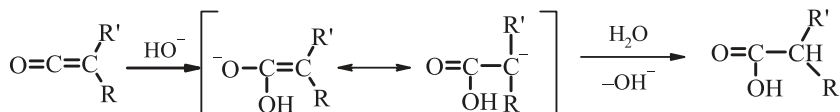


Катализаторы реакции — оксид или соли серебра, металлические серебро, платина, медь. Реакцию проводят также без катализатора при облучении или нагревании.

Механизм перегруппировки включает промежуточное образование ацилкарбена с последующей 1,2-миграцией R⁻ к электронодефицитному центру (см. также **Секстетные перегруппировки**):

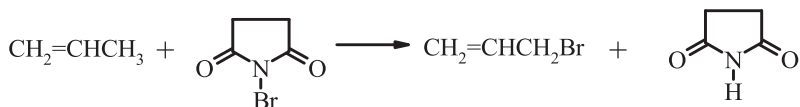


В присутствии нуклеофилов (например, при гидролизе) образующийся кетен без выделения превращается в карбоновую кислоту (одна из стадий **Ардта—Айстерта реакции** (см.)):

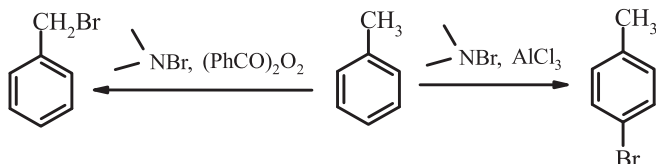


Если атом углерода мигрирующей группы, непосредственно связанный с карбонилем, асимметрический, то в ходе перегруппировки его конфигурация сохраняется.

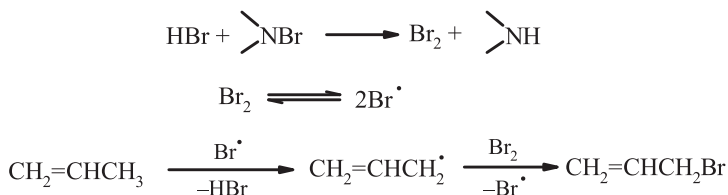
Воля—Циглера реакция. Замещение атома водорода в α-положении к связи C=C на атом брома (аллильное бромирование) с помощью N-бромамидов или N-бромимидов (обычно N-бромсукцинимид), например:



Реакцию проводят обычно в присутствии бензоилпероксида. Жирно-ароматические соединения в присутствии пероксидов бромруются в α-положение боковой цепи, а в присутствии кислот Льюиса — в ядро:

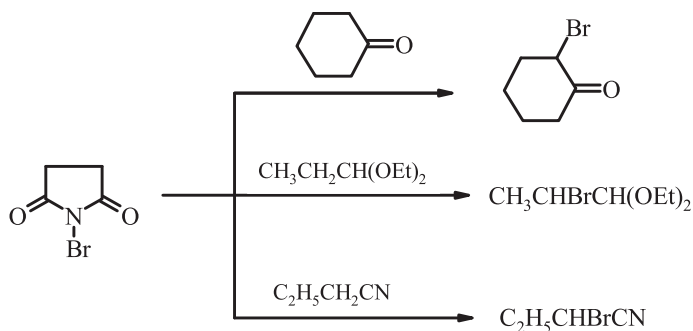


Реакция протекает по радикальному механизму:



Следы HBr, необходимого для инициирования реакции, всегда содержатся в бромлирующем реагенте.

Активация α -положения может осуществляться и некоторыми функциональными группами. Таким же путем можно провести бромирование кетонов (главным образом циклических), ацеталей, простых эфиров, нитрилов, например:



Восстановители (см. таблицу на с. 48). Вещества, отдающие электроны в окислительно-восстановительных реакциях. К сильным **В.** относятся щелочные и щелочноземельные металлы, Al, Si, C, H₂, гидриды металлов и соединения, содержащие неметаллы в отрицательных степенях окисления (H₂S, NH₃, N₂H₄, PH₃ и др.). Очень сильной восстановительной способностью обладают растворы, содержащие **сольватированные электроны** (см.). К числу **В.**, часто применяемых в органическом синтезе, относятся H₂, Na, Zn, алюмогидрид лития Li[AlH₄], борогидрид натрия Na[BH₄], диборан B₂H₆ и др. Продукты восстановления различных функциональных групп алюмогидридом лития, борогидридом натрия и дибораном приведены в таблице.

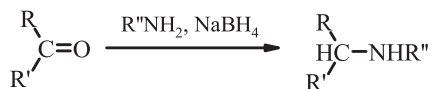
Восстановление карбонильной группы альдегидов и кетонов до метиленовой проводят либо по **Клемменсена реакции** (см.), либо по **Кижнера—Вольфа реакции** (см.). Если же в молекуле присутствуют группы, чувствительные к кислотам и щелочам, карбонильное соединение превращают в тиацеталь с последующей обработкой свежеприготовленным *никелем Ренея*:



См. также **Региоселективность, Хемоселективность.**

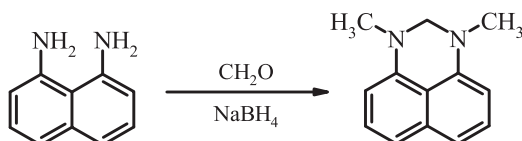
| Восстановитель | Функциональная группа | Продукт восстановления |
|---|---|---|
| LiAlH_4 | $-\text{COOH}$ | $-\text{CH}_2\text{OH}$ |
| LiAlH_4 | $-\text{C(O)H}$ ($-\text{C(O)R}$) | $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($-\text{CH(R)OH}$) |
| LiAlH_4 | $-\text{COOR}$ | $-\text{CH}_2\text{OH} + \text{ROH}$ |
| LiAlH_4 | $-\text{CONHR}$ | $-\text{CH}_2\text{NHR}$ |
| LiAlH_4 | $-\text{CONR}_2$ | $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ |
| LiAlH_4 | $-\text{CN}$ | $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| LiAlH_4 | $\text{Alk}-\text{NO}_2$ | $\text{Alk}-\text{NH}_2$ |
| LiAlH_4 | $-\text{CH}_2\text{OS(O)}_2\text{Ph}$ | $-\text{CH}_3$ |
| LiAlH_4 | $-\text{CH}-\text{CR}_2$ \diagup \diagdown O | $-\text{CH}_2-\text{CR}_2\text{OH}$ |
| NaBH_4 | $-\text{C(O)H}$ ($-\text{C(O)R}$) | $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($-\text{CH(R)OH}$) |
| B_2H_6 | $-\text{COOH}$ | $-\text{CH}_2\text{OH}$ |
| B_2H_6 (кислотный гидролиз) | $-\text{CH}=\text{CH}-$ | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ |
| B_2H_6 (кислотный гидролиз) | $-\text{C}\equiv\text{C}-$ | $-\text{CH}=\text{CH}-$ |
| B_2H_6 | $-\text{CH}-\text{CR}_2$ \diagup \diagdown O | $-\text{CH(OH)}-\text{CHR}_2$ |
| B_2H_6 | $-\text{C(O)H}$ ($-\text{C(O)R}$) | $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($-\text{CH(R)OH}$) |

Восстановительное аминирование. Превращение альдегидов и кетонов в амины действием аммиака или аминов в присутствии восстановителя, например:

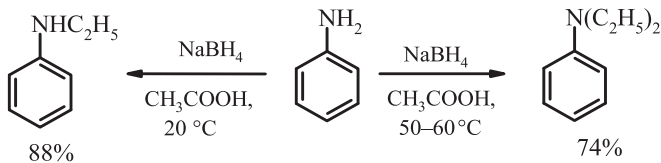


Реакция протекает через стадию образования основания Шиффа и его последующее восстановление.

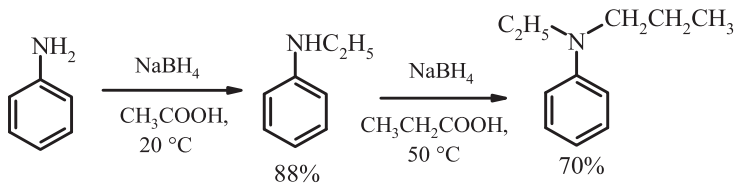
В случае ароматических *орто*- и *пери*-диаминов реакция сопровождается циклизацией, например:



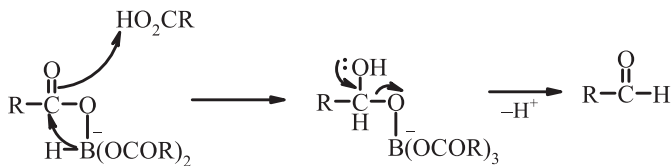
Использование системы $\text{NaBH}_4 - \text{RCOOH} - \text{RNH}_2$ позволяет в мягких условиях получать продукты **В. а.** карбоновых кислот. Реакция применяется для алкилирования аминов, причем в зависимости от температурных условий можно с хорошим выходом получать вторичные или третичные амины, например:



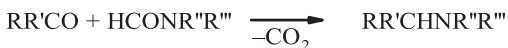
Метод позволяет получать даже несимметричные третичные амины:



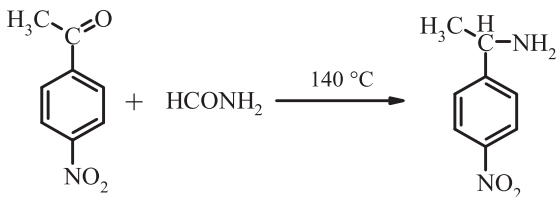
Механизм **В. а.** карбоновых кислот включает промежуточное образование альдегидов:



В. а. альдегидов и кетонов проводят также действием формиата аммония или формамидов (*Лейкарта реакция*; см. **Восстановительное аминирование**):



Реакцию проводят при 50–200 °С в муравьиной или уксусной кислоте или без растворителя. Эта реакция позволяет проводить **В. а.** карбонильных соединений, содержащих группы, чувствительные к воздействию восстанавливающих агентов, например:



Модификация реакции Лейкарта — получение N-метилованных аминов при взаимодействии первичных или вторичных аминов с формальдегидом и муравьиной кислотой:



Восстановительное элиминирование. См. Гидрирование, Хека реакция, Кросс-сочетания реакции, Металлокомплексный катализ.

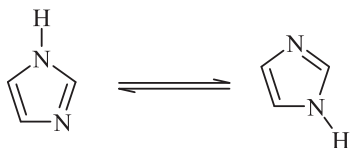
Восстановление. См. Окислительно-восстановительные реакции.

Вудворда—Хоффмана правила. См. Принцип сохранения орбитальной симметрии.

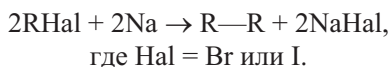
Вырождение. Термин, использующийся для описания двух или более частиц или явлений, которые имеют одинаковую энергию. Например, вырожденными являются две резонансные структуры аллильного катиона:



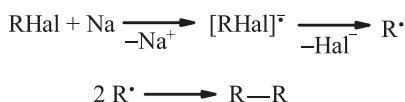
Прототропная аннулярная таутомерия имидазола также является вырожденным процессом:



Вюрца реакция. Взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим натрием, в результате которого происходит образование C—C-связи:



Предполагается, что механизм реакции включает образование анион-радикалов и радикалов (более подробно см. Механизм реакции):



Однако факт обращения конфигурации некоторых оптически активных алкилгалогенидов не исключает возможность гетеролитического механизма.

При использовании в реакции смеси двух алкилгалогенидов (RHal и R'Hal) образуется трудноразделимая смесь всех возможных продуктов (R—R, R—R', R'—R'). Несимметричные алканы получают обычно взаимодействием алкилгалогенидов с диалкиллитийкупратами:

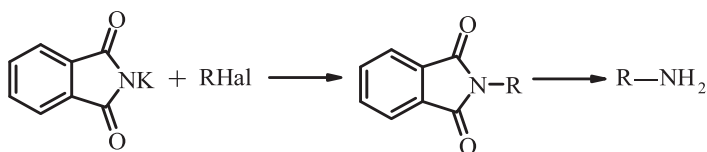


Вюрца—Фиттига реакция. Синтез жирно-ароматических соединений модификацией Вюрца реакции (см.) — взаимодействием смеси арил- и алкилгалогенида с металлическим натрием:



Побочные продукты — R—R и Ar—Ar; однако их выход, как правило, невысок, и реакция Вюрца—Фиттига имеет препаративное значение.

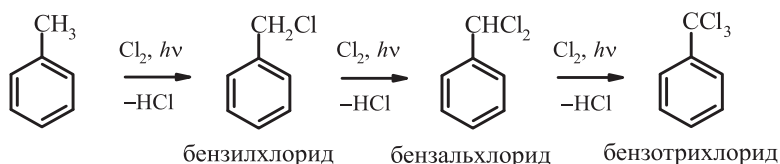
Габриеля реакция. Алкилирование фталимида калия алкилгалогенидом с последующим расщеплением образующегося N-замещенного фталимида — метод синтеза первичных аминов:



N-Алкилфталимиды расщепляют нагреванием со щелочами, кислотами или лучше всего с гидразингидратом (особенно в синтезе аминов, содержащих чувствительные к гидролизу группировки). Реакция позволяет получать первичные амины без примеси вторичных или третичных.

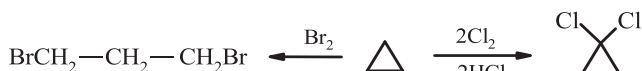
Галогенирование. Введение галогена в молекулу органического соединения. Осуществляют путем реакций замещения (*заместительное галогенирование*) или присоединения (*присоединительное галогенирование*).

Заместительное галогенирование. При действии галогенов на насыщенные углеводороды процесс протекает при иницировании нагреванием или светом по свободнорадикальному цепному механизму (см. **Металепсия, Цепные реакции**). Тoluол в этих условиях хлорируется в α-положение боковой цепи вследствие относительной стабильности бензильного радикала:

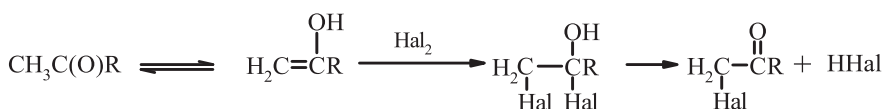


Хлорирование высших алкилбензолов отличается невысокой региоселективностью; так, уже этилбензол образует продукты α- и β-хлорирования в соотношении 4:3. Однако менее реакционноспособный и поэтому более селективный бром реагирует исключительно по α-положению.

Действием N-бромсукцинимидом осуществляют свободнорадикальное Г. олефинов, жирноароматических и гетероциклических соединений в α-положение по отношению к двойной связи или циклу (см. **Воля—Циглера реакция**). В условиях радикального бромирования циклопропана образуется 1,3-дибромпропан, а радикального хлорирования в мягких условиях — 1,1-дихлорциклопропан:

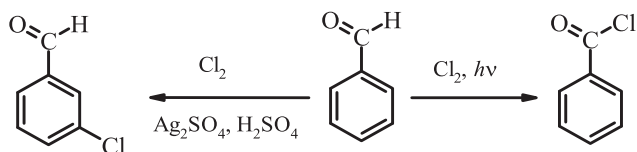


Г. карбоновых кислот в α -положение проводят действием Cl_2 или Br_2 в присутствии красного фосфора (см. **Гелля—Фольгарда—Зелинского реакция**). Замещение α -водородных атомов на галоген в алифатических и жирноароматических карбонильных соединениях в кислой среде протекает путем присоединения галогена к $\text{C}=\text{C}$ -связи енольной формы и последующего дегидрогалогенирования неустойчивого α -галогенгидрина, например:

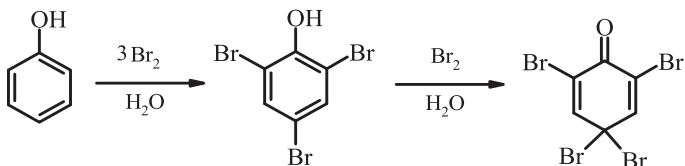


О **Г.** карбонильных соединениях в щелочной среде см. **Галоформная реакция**.

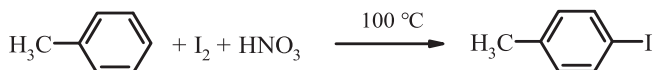
Заместительное **Г.** в ядро ароматических и гетероароматических соединений протекает по механизму электрофильного замещения (см. **Электрофильные реакции**); обычно его осуществляют в присутствии кислотных катализаторов. При наличии в кольце дезактивирующих заместителей процесс можно проводить действием катиона галогена, образующегося из молекулярного галогена и соли серебра в среде сильной протонной кислоты. Например, при хлорировании бензойного альдегида в этих условиях образуется *мета*-хлорпроизводное, тогда как в условиях свободнорадикального хлорирования — хлорангидрид бензойной кислоты:



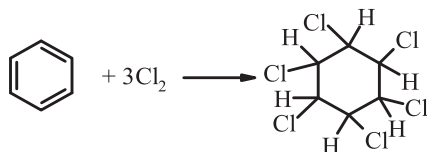
При наличии сильных электронодонорных групп в кольце **Г.** протекает без катализатора. Так, фенол при действии бромной воды образует 2,4,6-tribromophenol, а при ее избытке — 2,4,4,6-tetrabromcyclohexaдиен-2,5-он:



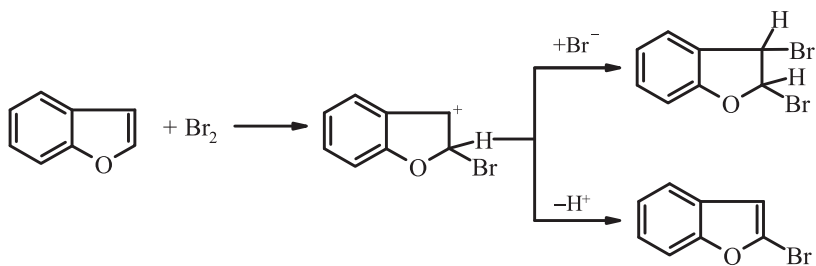
Молекулярный иод является очень слабым электрофильным агентом, поэтому для иодирования ароматических субстратов обычно используют смесь иода с окислителем, например:



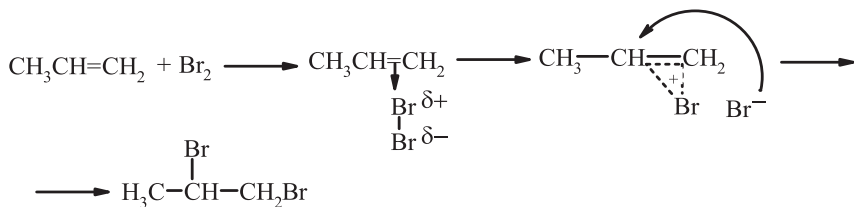
Присоединительное галогенирование. К ароматическим и гетероароматическим соединениям галоген присоединяется, как правило, по радикальному механизму под действием света или при нагревании, например:



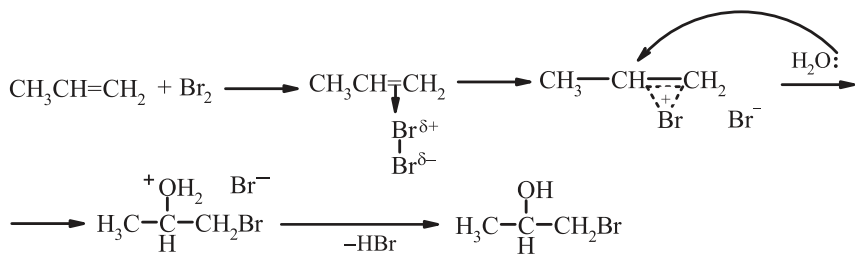
Если цикл активирован, реакция может протекать по ионному механизму, который включает стадию присоединения аниона галогена к промежуточно образующемуся в процессе электрофильного замещения σ -комплексу, например:



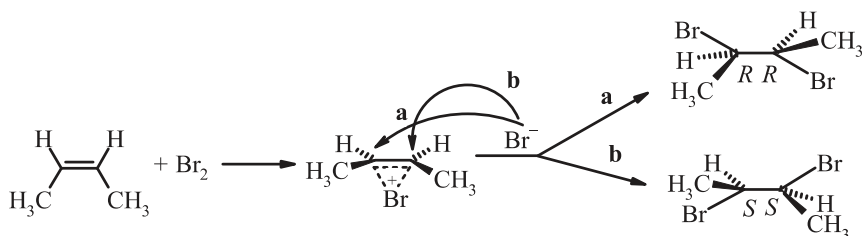
Присоединение галогенов к кратной связи может происходить по электрофильному или радикальному механизму. При электрофильном Г. алкенов промежуточно образуется так называемый циклический галогенониевый катион, в котором имеет место двухэлектронная трехцентровая связь, а положительный заряд распределен между атомами углерода и галогена. В случае несимметричного алкена несимметричен и галогенониевый катион, т. е. больший заряд находится на более замещенном атоме углерода, например:



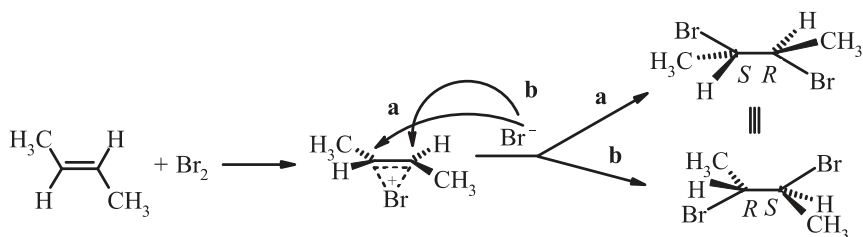
В соответствии с механизмом реакция *региоселективна* (подчиняется **Марковникова правилу** (см.)), т. е. электрофил присоединяется к менее замещенному атому углерода) и *стереоселективна* (т. е. протекает как анти- или *транс*-присоединение). См. **Региоселективность и стереоселективность** химических реакций. Региоселективность проявляется в реакциях **сопряженного электрофильного присоединения** (см.), в ходе которых на второй стадии присоединяется нуклеофил, не содержащийся в исходной молекуле реагента (чаще всего — растворитель). Например, при действии на алкен бромной водой основным продуктом реакции является соответствующий галогенгидрин:



Стереоселективность реакции Г. проявляется в том случае, когда образуются два хиральных центра. Например, из *цис*-бутена-2 при бромировании образуется рацемат (2*R*,3*R*)- и (2*S*,3*S*)-2,3-дибромбутанов:

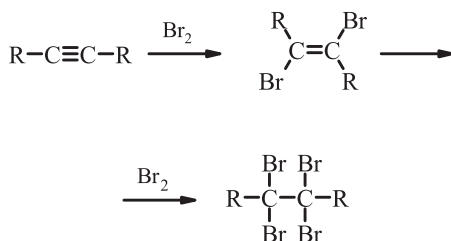


Из *транс*-бутена-2 при бромировании образуется *мезо*-форма — (2*S*,3*R*)-2,3-дибромбутан:

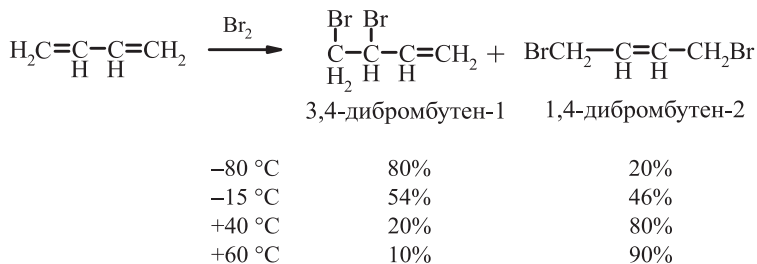


продукты реакций **a** и **b** тождественны

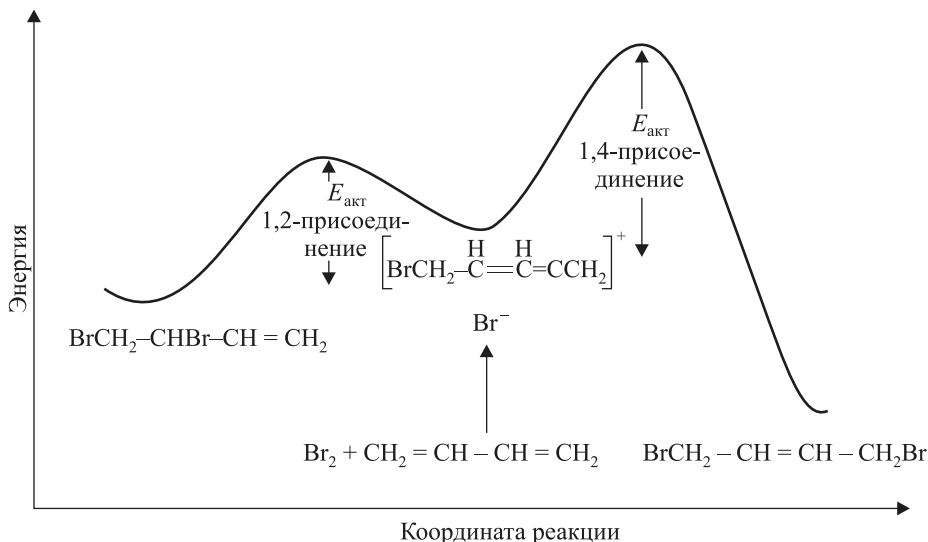
Аналогично — с преимущественным образованием на первой стадии продукта *транс*-присоединения — реагируют алкины:



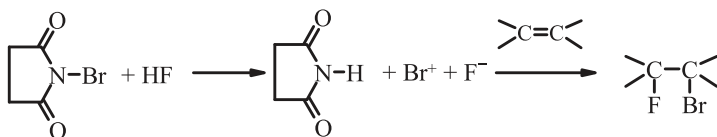
Сопряженные диены при присоединении 1 моль галогена образуют как продукты 1,2-присоединения, так и 1,4-присоединения, причем их соотношение зависит от температуры, например:



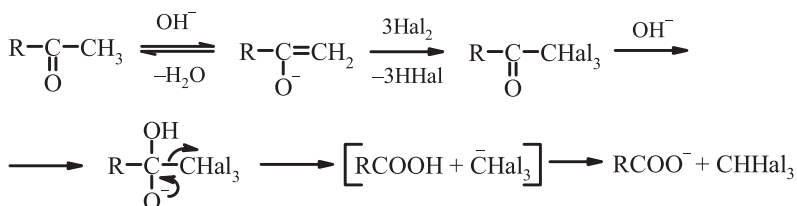
Установлено, что присоединение брома — обратимый процесс, подчиняющийся при низких температурах **кинетическому контролю** (см.), а при более высоких — **термодинамическому контролю** (см.):



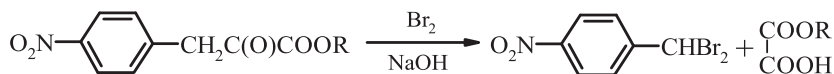
Для введения в молекулу атома фтора используют, в частности, сопряженное присоединение аниона F^- и связанного с ним катиона по кратной связи в среде HF , например:



Галоформная реакция. Расщепление $\text{C}-\text{C}$ -связи ацетальдегида и метилкетонов под действием щелочи и галогена с образованием карбоновых кислот и галоформа (хлороформа, бромформа или иодоформа):



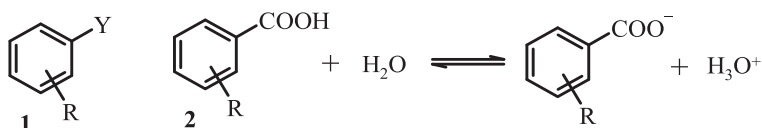
В реакцию вступают также вторичные спирты, содержащие группировку $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$, которые предварительно окисляются в этих условиях до метилкетонов. Аналогично реагируют α - и β -кетозфиры и β -дикетоны, например:



Гаммета уравнение. Уравнение, которое позволяет количественно оценить полярное влияние заместителей в бензольном кольце:

$$\lg (K/K_0) = \rho\sigma, \quad (1)$$

где K и K_0 — константы скорости или константы равновесия реакции для замещенного (K) и незамещенного (K_0) соединения **1**; σ учитывает полярное влияние заместителя R ; ρ зависит от типа реакции и условий ее проведения:



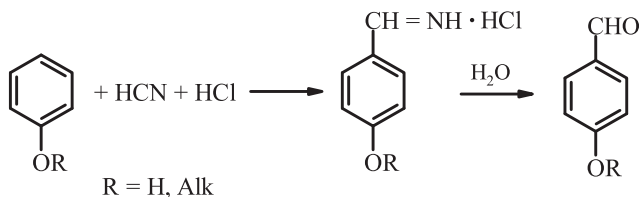
В качестве стандарта серии выбраны реакции диссоциации бензойных кислот (**2**) в воде при 25 °С; было принято, что $\rho = 1$, следовательно, $\lg (K/K_0) = \sigma$.

Поскольку влияние заместителя зависит от его положения в бензольном кольце относительно карбоксильной группы, определяют отдельно $\sigma_{\text{пара}}$ и $\sigma_{\text{мета}}$ (влияние *орто*-заместителей носит более сложный характер, поэтому $\sigma_{\text{орто}}$ определяют по иным уравнениям). На графике гамметовской зависимости для соответствующих соединений на оси абсцисс откладывают σ ($\sigma_{\text{пара}}$ и $\sigma_{\text{мета}}$), а на оси ординат — $\lg (K/K_0)$. Получают прямую, проходящую через начало координат под углом α к оси абсцисс, причем $\lg \alpha = \rho$ (для стандартной серии $\rho = 1$, т. е. $\alpha = 45^\circ$). Проводя эту же реакцию диссоциации в других условиях, например в другом растворителе, и уже зная σ в случае других заместителей, можно определить ρ (в этом случае он не равен единице).

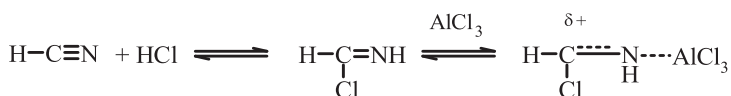
Уравнение (1) позволяет с точностью $\pm 15\%$ рассчитывать кинетические и равновесные параметры многих реакций с участием *мета*- и *пара*-замещенных бензолов, если определены статистически достоверно константы σ -заместителей для этих ρ нескольких соединений данной реакционной серии. Для реакций, ускоряемых электронодонорными заместителями ($\sigma < 0$), $\rho < 0$; для реакций, ускоряемых электроноакцепторными заместителями ($\sigma > 0$), $\rho > 0$. Абсолютная величина ρ тем больше, чем более полярно переходное состояние в лимитирующей стадии реакции.

Гаптотропные реакции. См. Сигматропные перегруппировки.

Гаттермана реакция. Электрофильное формилирование фенолов и их эфиров действием циановодорода и хлороводорода в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2):



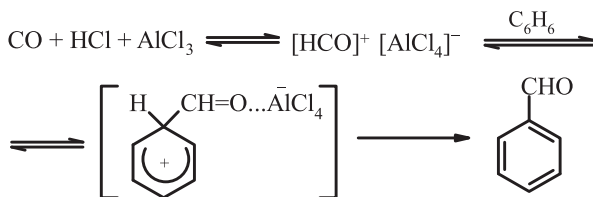
Электрофильный реагент образуется по следующей реакционной схеме:



В модификации Адамса вместо HCN используется $\text{Zn}(\text{CN})_2$. В этом случае при пропускании через реакционную смесь HCl образуются HCN и ZnCl_2 (последний служит катализатором). Дальнейшим развитием **Г. р.** стало использование вместо цианидов нетоксичного 1,3,5-триазина (симм-триазина). Этот реагент обеспечивает высокие выходы альдегидов при формилировании алкилбензолов, фенолов, эфиров фенолов, конденсированных углеводородов и гетероциклических соединений:

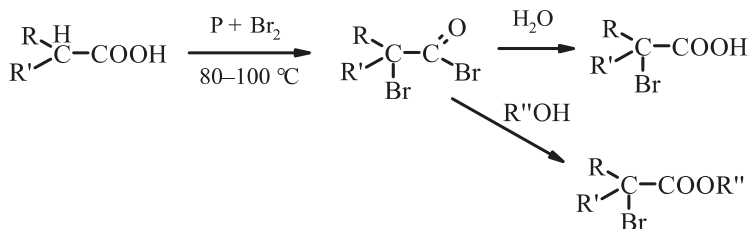


Гаттермана—Коха реакция. Электрофильное формилирование ароматических соединений действием на них смеси CO и HCl :



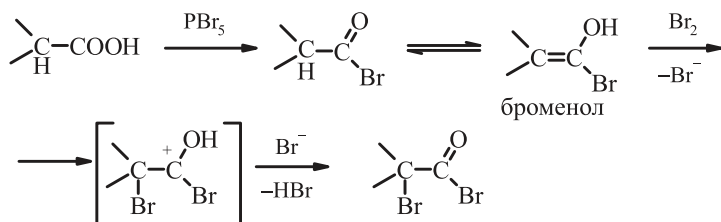
Помимо катализатора в реакции применяется промотор (CuCl_2 , NiCl_2). В реакцию вступают бензол, алкил- и галогенбензолы, а также полициклические ароматические соединения.

Гелля—Фольгарда—Зелинского реакция. Получение α -галогензамещенных карбоновых кислот или их производных галогенированием кислот бромом (реже хлором) в присутствии красного фосфора или его галогенидов:



Образующиеся бромангидриды α -бромкарбоновых кислот обрабатывают водой или спиртами для получения α -бромкарбоновых кислот или их эфиров.

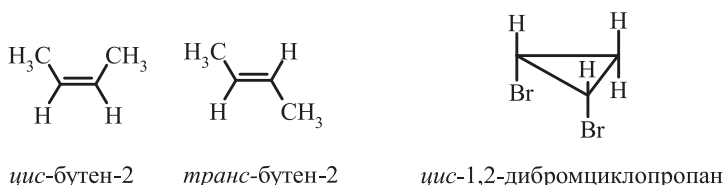
Механизм реакции включает образование бромангидрида, который легко галогенируется в форме галогенкарбенола:



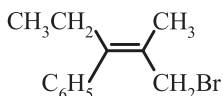
Геминальный. Термин используется для описания положения двух заместителей у одного атома углерода (сокращенно — *гем*). Например, *гем*-дихлорэтан — CH_3CHCl_2 .

Геометрические изомеры. Изомеры, отличающиеся пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи или цикла. По стереохимической классификации **Г. и.** относят к диастереомерам; при этом геометрические изомеры, которые различаются положением заместителей относительно двойной связи, называют *π -диастереомерами*.

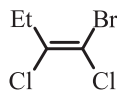
Необходимым и достаточным условием существования этого типа стереоизомеров в случае $\text{C}=\text{C}$ -связи является неидентичность заместителей при каждом из углеродов двойной связи. Если различие исключено, то для обозначения пространственного строения употребляют префиксы *цис*- и *транс*- (одинаковые или родственные заместители расположены по одну или по разные стороны плоскости двойной связи или цикла соответственно).



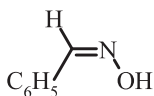
Более общей является *Z,E*-номенклатура, где символами *Z* и *E* обозначают изомеры с *цис*- и *транс*-расположением старших заместителей соответственно. Старшинство определяется по **правилам последовательного старшинства заместителей** (см.).



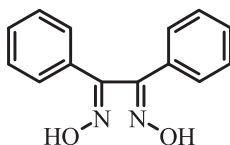
(*Z*)-1-бром-2-метил-3-фенилпентен-2



(*E*)-1,2-дихлор-1-бромбутен-1



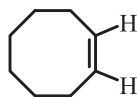
(*Z*)-бензальдоксим



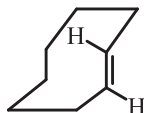
(*E,E*)-бензилдиоксим

При наличии более двух заместителей в цикле см. **r,c,t-номенклатура**.

Циклоолефины $C_3 - C_7$ вынужденно существуют в *цис*-форме. Минимальный цикл, способный соединять *транс*-положения двойной связи, — восьмичленный. У циклооктена известны два геометрических изомера:



цис-



транс-

При этом для *транс*-циклооктена известно два энантиомера, поскольку полиметиленовый мостик, замыкающий концы двойной связи в цикл, выходит из ее плоскости:



(-)-

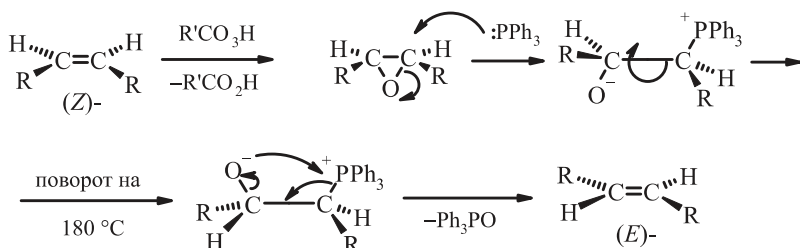


(+)-

энантиомеры *транс*-циклооктена

При переходе к гомологам с большим числом звеньев в цикле подвижность кольца возрастает и устойчивых оптически активных соединений получить уже не удается.

Процесс взаимопревращения π -диастереомеров при повышенной температуре или под действием химических агентов приводит обычно к образованию термодинамически более устойчивой *транс*-формы. Препаративный метод превращения (*Z*)-изомера в (*E*)-изомер, или наоборот, включает стадию эпексидирования и последующего дезоксигенирования действием трифенилфосфина:



Гетерогенная система. Система, состоящая из двух или более фаз.

Гетерогенные реакции. Реакции с участием веществ, находящихся в различных фазах и составляющих в совокупности **гетерогенную систему** (см.). В особый класс выделяют гетерогенно-каталитические реакции, протекающие на поверхности катализатора; при этом реагенты и продукты могут и не находиться в разных фазах.

Гетерогенный катализ. Ускорение реакций под действием катализаторов, образующих самостоятельную фазу и отделенных от реагирующих веществ границей раздела. Каталитическая реакция протекает обычно на поверхности твердого катализатора и обусловлена активацией молекул реагентов при взаимодействии с поверхностью. Поэтому для осуществления **Г. к.** необходима адсорбция компонентов реакционной смеси из объемной фазы на поверхности катализатора.

Гетеролиз (*гетеролитическое расщепление*). Процесс, в результате которого происходит такой разрыв ковалентной связи, при котором общая электронная пара достается одному из атомов ($\text{X}-\text{Y} \rightarrow \text{X}^+ + \text{Y}^-$ или $\text{X}-\text{Y} \rightarrow \text{X}^- + \text{Y}^+$).

Гетеролитические реакции. Реакции, протекающие с **гетеролизом** (см.) связи. Иногда к ним относят также реакции, в которых образование новой химической связи происходит в результате обобществления электронной пары одного из реагентов.

Осуществлению **Г. р.** благоприятствует использование в качестве реагентов сильных кислот или оснований, высокая диэлектрическая проницаемость среды. **Гетеролиз** энергетически менее выгоден (на 300–650 кДж/моль), чем **гомолиз** (см.), однако в растворах благодаря **сольватации** (см.) образующихся ионов **Г. р.** протекают легко. В зависимости от характера реагента они делятся на **нуклеофильные** и **электрофильные реакции** (см.). Механизм гетеролитических реакций иногда может включать промежуточное образование ион-радикалов; в этом случае говорят о наличии стадии **одно-электронного переноса** (см.).

Гетеротопные заместители. Термин, объединяющий **энантиотопные** и **диастереотопные заместители** (см.). Иногда его применяют для обозначения идентичных заместителей в структурно неэквивалентных положениях в случае их таутомерного обмена (**гетеротопомеризация**).

Гетеротопомеризация. См. Топомеризация.

Гетерофаны. См. Циклофаны.

Гетерохиральные соединения. Два хиральных соединения близкого строения, но противоположной абсолютной конфигурации (например, *R*-хлорпропионовая и *S*-бромпропионовая кислоты).

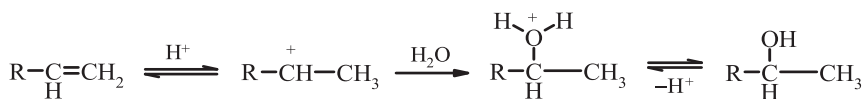
Гибридизация атомных орбиталей. Квантовохимический способ описания перестроения орбиталей атома в молекуле по сравнению со свободным атомом. Как формальный математический прием, теория гибридизации позволяет отразить нарушение сферической симметрии распределения электронной плотности атома при образовании химической связи. Сущность ее состоит в том, что электрон молекулы вблизи выделенного атомного ядра характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а линейной комбинацией атомных орбиталей с различными значениями азимутального и магнитного квантовых чисел. Такая линейная комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью.

Представление о **Г. а. о.** используется для изучения закономерностей изменения электронной плотности молекулы вблизи атомного ядра в зависимости от его окружения, т. е. позволяет установить связь между электронным строением молекулы и ее структурой. При этом возможны различные подходы к анализу этой связи (полуэмпирические и неэмпирические методы квантовой химии).

Для систематизации экспериментальных данных о равновесных конфигурациях молекул часто применяется феноменологический подход, в рамках которого атомы элемента склонны к гибридизации определенного типа, а тип гибридизации определяет взаимное расположение ядер ближайшего окружения. Отклонение конфигурации молекулы от симметричной связывают с отталкиванием электронных пар атомов, участвующих в образовании связей. В такой форме представления о **Г. а. о.** используется, например, в стереохимии.

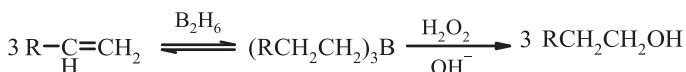
Гибридная орбиталь. Атомная орбиталь, имеющая характеристики, отличные от характеристик *s*-, *p*-, *d*- или *f*-орбиталей. **Г. о.** рассматривают как «гибрид» двух или более типов негибридизованных орбиталей (*sp*³, *sp*²-, *sp*-орбитали), взаимодействующих в различных соотношениях. **Г. о.** имеют только атомы в молекуле, а не изолированные атомы.

Гидратация. Присоединение воды; осуществляется обычно в растворах в присутствии кислот или щелочей. **Г.** алкенов проводят в присутствии сильных неорганических кислот, она протекает по **Марковникова правилу** (см.):



Побочные продукты возникают в результате перегруппировок, характерных для **карбокатионов** (см. также **Сопряженное электрофильное присоединение**).

Получить продукт Г. алкенов против правила Марковникова можно путем их **гидроборирования** (см.) и последующей обработки H_2O_2 в щелочной среде:

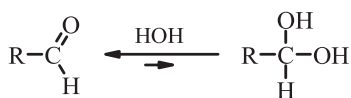


О гидратации алкинов см. **Кучерова реакцию**.

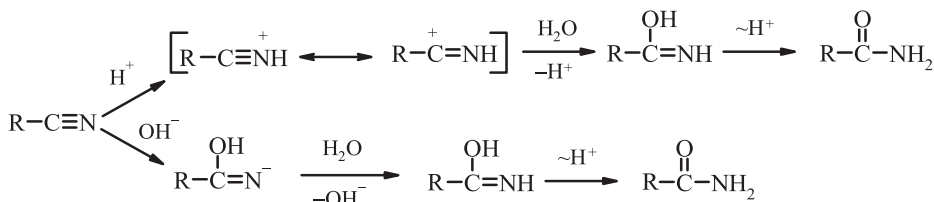
α -Оксиды при Г. образуют *виц*-диолы:



Г. карбонильной группы обратима; поскольку образующиеся *гем*-диолы, как правило, неустойчивы, равновесие сильно смещено влево (исключение составляют соединения, где R — сильный акцептор):

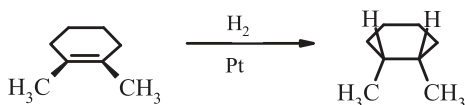


Присоединение воды по тройной связи углерод–азот в случае нитрилов карбоновых кислот называют обычно *гидролизом*:

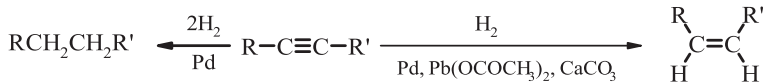


Гидрирование (*гидрогенизация*). Присоединение водорода к органическим соединениям (обратная реакция называется *дегидрированием*). Г. и дегидрирование связаны равновесием, положение которого определяется температурой и давлением водорода. Г. способствует понижению температуры и повышение давления H_2 .

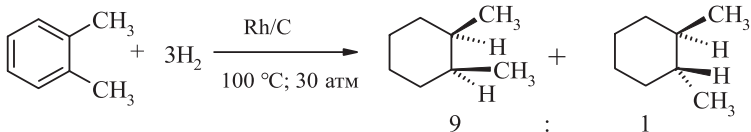
Обычно Г. осуществляют в условиях гетерогенного или гомогенного катализа. Катализаторами гетерогенного Г. являются химические элементы с недостроенными *d*-оболочками, чаще всего металлы VIII группы Периодической системы. Скорость реакции определяется природой гидрируемой связи. Легко гидрируются алкены, алкины, нитросоединения, труднее — ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные. Гетерогенное Г. алкенов протекает как *цис*-присоединение:



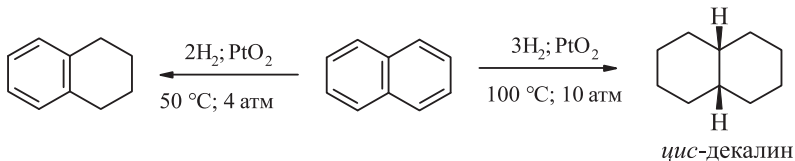
Алкины гидрируются обычно до алканов; при использовании катализатора Линдлара ($\text{Pd/Pb}(\text{OCOCH}_3)_2/\text{CaCO}_3$) реакция останавливается на стадии образования *цис*-алкена:



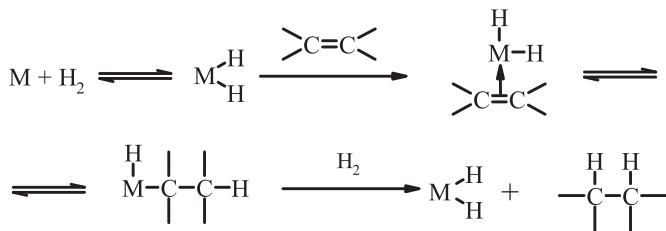
Диалкилбензолы при Г. на Rh/C или Ru/C дают преимущественно *cis*-изомерный циклогексан, например:



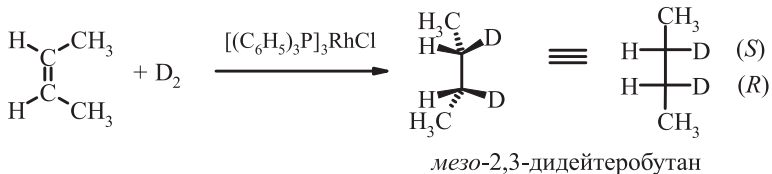
Каталитическое Г. бензольного кольца невозможно остановить на первой или второй стадии, поскольку циклогексадиены и циклогексены гидрируются с большей скоростью, чем ароматические соединения. Конденсированные ароматические соединения гидрируются легче, чем производные бензола. Так, нафталин последовательно гидрируется до 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина) или до декагидронафталина (декалина):



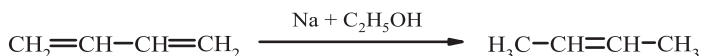
Механизм гомогенного Г. алкенов, катализируемого комплексами родия и рутения ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ и др.), включает в себя присоединение H_2 и олефина к комплексу, что сопровождается изменением формальной степени окисления металла-комплексобразователя (М), внедрение алкена по связи М—Н и последующее восстановительное элиминирование алкана:



Гомогенное гидрирование протекает как *цис*-присоединение, например:

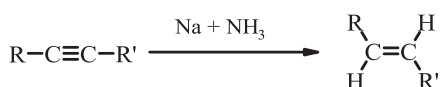


В органическом синтезе широко используется некаталитическое Г. Доноры водорода в этом случае — металлы в водных растворах, спиртах, кислотах, аммиаке и аминах; комплексные гидриды металлов и бораны (*см. также Восстановители, Гидроборирование, Бёрча реакция*). Так, в отличие от алкенов, алкинов и диенов с изолированными двойными связями, сопряженные диены гидрируются до алкенов при действии натрия в спирте («водород в момент выделения»), причем реакция протекает как 1,4-присоединение:

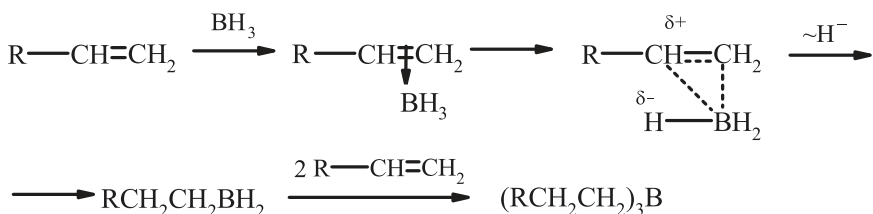


Если бутadiен-1,3 в положениях 1 и 4 содержит по два алкильных заместителя, преимущественным направлением реакции становится 1,2-Г.

При Г. алкинов натрием или литием в жидком аммиаке образуются *транс*-алкены:



Гидроборирование. Присоединение бороводородов к кратным углерод-углеродным связям. Г. может проводиться присоединением диборана B_2H_6 , получаемого *in situ* ($3NaBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4$) и находящегося в равновесии с бораном ($B_2H_6 \leftrightarrow 2BH_3$), к алкенам или алкинам. BH_3 — мягкая кислота Льюиса, поэтому реакция начинается с электрофильной атаки бором π -связи алкена (мягкое основание). При этом на атоме бора возрастает отрицательный заряд, а частичный положительный заряд локализуется в большей мере на более замещенном углероде. При достижении некоторой разделенности зарядов (полного разделения, т. е. образования карбокатиона не происходит) идет присоединение гидрид-иона и бора:

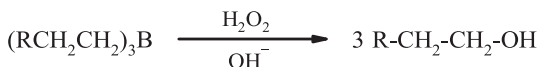


Таким образом, присоединение ВН_3 формально протекает против **Марковникова правила** (см.) (но в соответствии с его современной обобщенной формулировкой). При обработке триалкилборанов карбоновыми кислотами образуются соответствующие алканы:



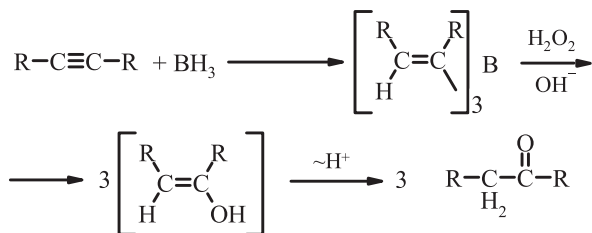
Г. алкенов с последующим кислотным расщеплением равносильно их *цис*-гидрированию.

При обработке триалкилборанов пероксидом водорода в щелочной среде образуются соответствующие спирты:

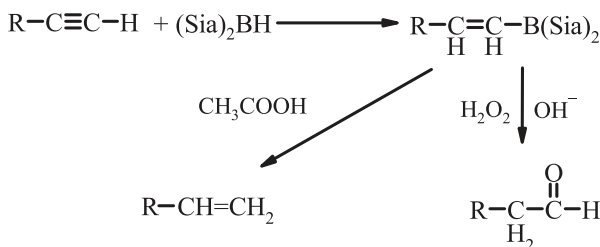


Таким образом, Г. алкенов с последующим окислительным расщеплением равносильно их гидратации против правила Марковникова.

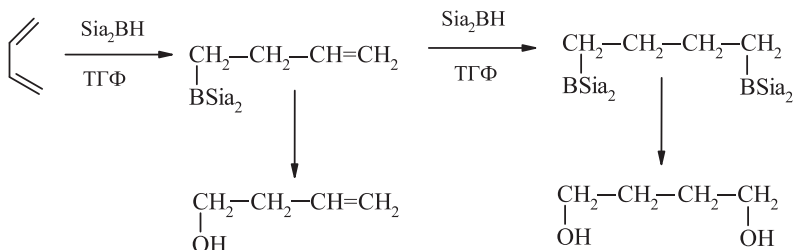
Алкины с неконцевой тройной связью легко образуют тривинилбораны, окислительное расщепление которых приводит к образованию кетонов:



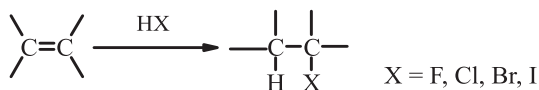
Алкины с концевой тройной связью (терминальные алкины) реагируют с BH_3 более энергично, причем остановить реакцию на стадии тривинилборана не удастся, так как последний присоединяет BH_3 . Поэтому в реакцию вводят не BH_3 , а продукт его присоединения к 2-метилбутену-2 — дисиамилборан $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{BH}$ (обозначение — $(\text{Sia})_2\text{BH}$; из-за пространственных затруднений реакция останавливается на стадии присоединения одной молекулы $(\text{Sia})_2\text{BH}$):



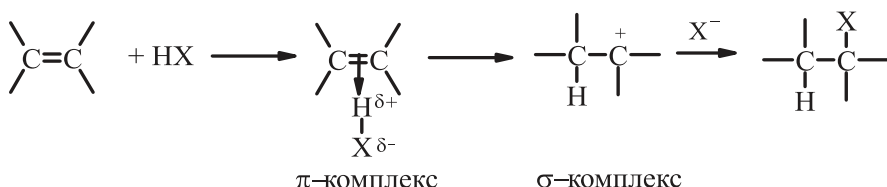
Сопряженные диены региоселективно присоединяют пространственно затрудненный дисиамилборан, образуя в зависимости от соотношения реагентов моно- или диаддукты. Такие аддукты при окислительном расщеплении дают ненасыщенные спирты или 1,4-диолы соответственно:



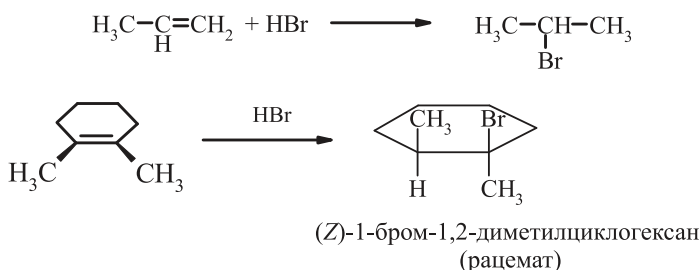
Гидрогалогенирование. Присоединение галогеноводородов к кратным связям органических соединений, например:



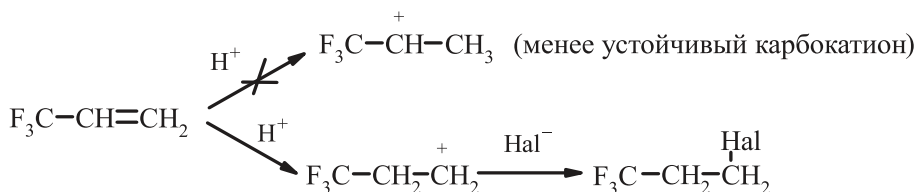
Реакционная способность галогеноводородов возрастает в ряду:
 $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Реакция протекает по гетеролитическому механизму:



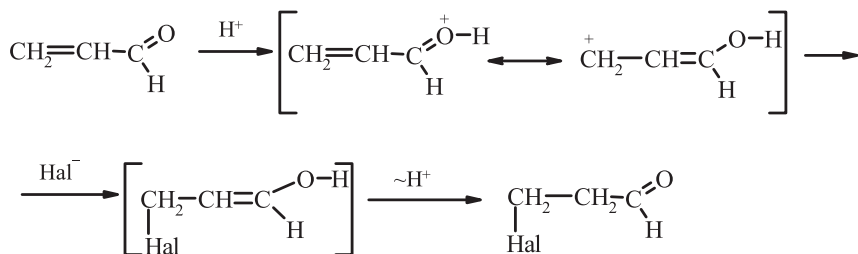
Процесс превращения карбокатиона (σ -комплекса) в продукт реакции протекает очень быстро, причем источником X^- является другая молекула H-X . Г. — региоселективный (подчиняется **Марковникова правилу** (см.) или **Зайцева—Вагнера правилу** (см.)) и стереоселективный процесс (протекает как *транс*-присоединение), например:



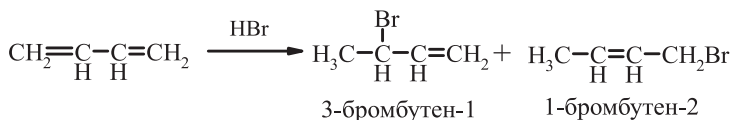
Донорные заместители повышают, а акцепторные понижают реакционную способность олефинов. При наличии индукционного акцептора $[\text{CF}_3, \text{R}_3\text{N}^+]$ атом галогена присоединяется в β -положение к нему:



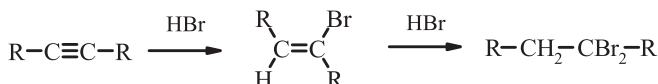
Если связь $\text{C}=\text{C}$ сопряжена с электроноакцепторными группами ($\text{C}=\text{O}$, COOH , COOR , CN), реакция протекает по механизму 1,4-присоединения и атом галогена также присоединяется в β -положение:



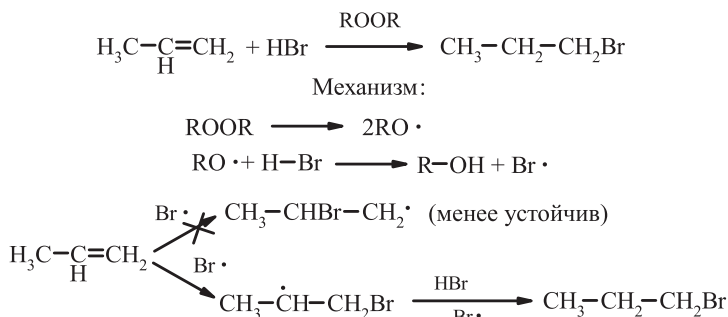
Присоединение HCl или HBr к сопряженным диенам может протекать с преимущественным образованием продуктов как 1,2- (низкие температуры — **кинетический контроль** (см.)), так и 1,4-присоединения (повышенные температуры — **термодинамический контроль** (см.)):



К алкинам HCl присоединяется в присутствии солей ртути(II), HBr — без катализатора; реакция протекает в две стадии:



В присутствии инициаторов радикальных реакций (например, пероксидов) присоединение HBr к алкенам идет по гомолитическому механизму против **правила Марковникова** (см.) (*эффект Караша*):



Гидрогенизация. То же, что **гидрирование** (см.).

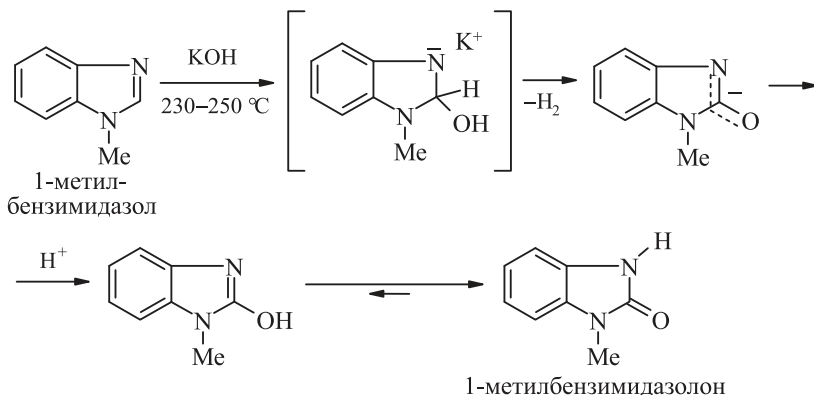
Гидрогенолиз. Разрыв связи C—X (X = C, N, S, O и др.) в органических соединениях под действием водорода, например:



Осуществляется, как правило, в присутствии катализаторов гидрирования и дегидрирования. В препаративной органической химии используется, например, при синтезе альдегидов из хлорангидридов кислот (см. **Розенмунда реакция**).

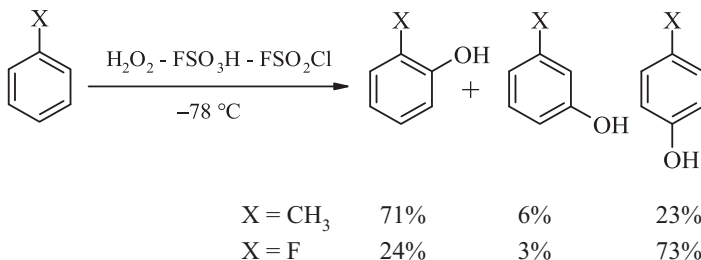
Гидрокрекинг. Промышленный процесс переработки высококипящих нефтяных фракций действием водорода в присутствии катализаторов. Цель Г. — получение бензиновых фракций и других низкомолекулярных компонентов топлив. Основные реакции, происходящие при Г.: **гидрогенолиз** (см.) сера-, азот- и кислородсодержащих соединений, **гидрирование** (см.) ароматических углеводородов, разрыв цепи парафиновых углеводородов, изомеризация и гидрирование образующихся продуктов.

Гидроксилирование. Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения. Термин не имеет однозначного толкования. Так, Г. называют реакцию окисления алкенов до 1,2-диолов (см. **Вагнера реакция**). С другой стороны, введение гидроксильной группы путем нуклеофильного замещения галогена, сульфо- или диазогруппы этим термином не обозначают. В химии гетероциклических соединений Г. называют реакцию нуклеофильного замещения водорода на гидроксильную группу при сплавлении азинов и азолов с большим избытком безводной щелочи, хотя образующиеся гидроксипроизводные существуют в основном в таутомерной оксоформе, например:



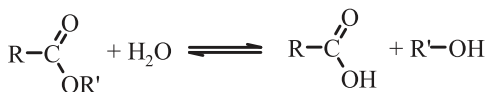
Реакция селективна и протекает по наиболее электронодефицитному положению гетерокольца (см. **Зарядовый контроль**).

Известна реакция электрофильного Г. в ароматическом ряду. Ее проводят в суперкислой среде (см. **Сверхкислоты**), где катион OH^+ относительно устойчив:



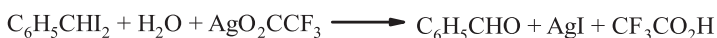
Пример радикального гидроксилирования см. **Сопряженные реакции**.

Гидролиз. Обменная реакция между веществом и водой. Г. органических соединений ускоряется в присутствии кислот и оснований, например:

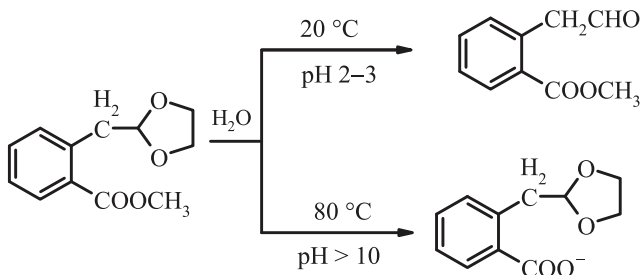


где X — Ar, OH, NHAг и др.

Г. ускоряется также ионами металлов, способными прочно связываться с одним из продуктов и смещать тем самым равновесие реакции, например:



Подбор соответствующих условий и катализаторов позволяет проводить избирательный Г. соединений, содержащих несколько группировок, способных гидролизаться, например:



Иногда термин «Г.» заменяют словом «Омыление».

Гидрофильность. См. **Лиофильность** и **Лиофобность**.

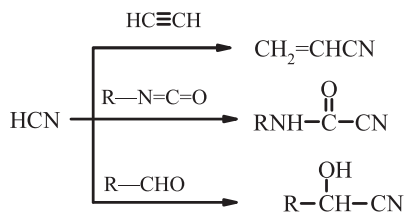
Гидрофобное взаимодействие. Сильное притяжение в воде между неполярными частицами (молекулами, остатками сложных молекул, частицами дисперсной фазы и т. п.). Причина — большая энергия водородной связи между молекулами воды, превосходящая энергию их взаимодействия с неполярными частицами. Термодинамическая невыгодность контакта воды с неполярными веществами (рассматриваемая как **гидрофобность** (см.)) и предопределяет сильное притяжение их молекул друг к другу.

Г. в. между неполярными атомными группами (углеводородными, галогенуглеводородными и т. п.), входящими в состав большинства органических молекул, определяет особые свойства их водных растворов, в том числе способность к мицеллообразованию и соллюбилизацию (резкое повышение растворимости неполярных веществ в мицеллярных растворах).

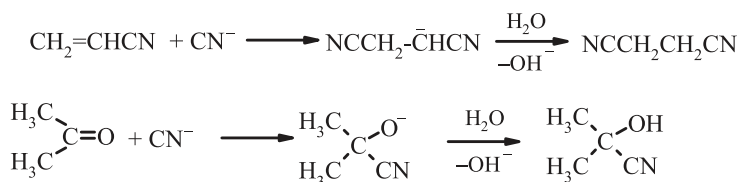
Взаимодействия между неполярными частицами, аналогичные по своей природе **Г. в.**, имеют место не только в воде, но и в других жидкостях с высоким поверхностным натяжением, например в формаиде и глицерине. Это позволяет говорить об общем явлении — *лиофобном взаимодействии*.

Гидрофобность. См. **Лиофильность** и **Лиофобность**.

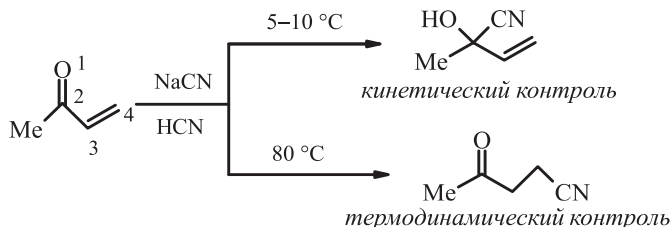
Гидроцианирование. Присоединение HCN к ненасыщенным соединениям с образованием нитрилов. В реакцию вступают алкены, алкины, изоцианаты, карбонильные соединения и их производные, например:



Если связь C=C не поляризована, процесс проводят в присутствии катализатора, например реакцию с ацетиленом осуществляют с использованием CuCl_2 в водном растворе HCl и NH_4Cl . Если связь C=C поляризована, реакция ускоряется в присутствии оснований, способствующих образованию нуклеофила (CN^-), например:



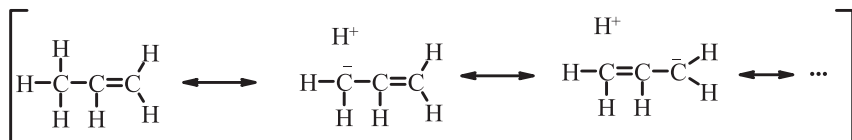
В случае α,β -непредельных карбонильных соединений реакция может протекать по механизму 1,2- или 1,4-присоединения, например:



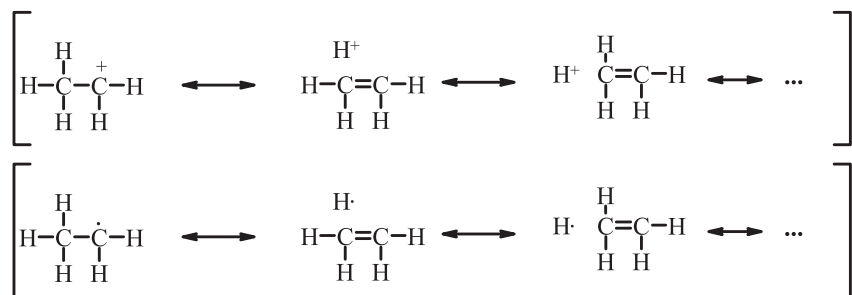
Процесс, близкий к **Г.**, — расщепление оксиранового кольца под действием HCN:



Гиперконъюгация (*сверхсопряжение*). Стабилизация частично заполненной или свободной орбитали путем перекрывания с заполненной связывающей σ -орбиталью связи C—H. Электронные пары σ -связей C—H в α -положении к кратной связи могут в известной степени принимать участие в резонансе. В случае пропилена их участие проявляется в том, что имеется некоторый вклад следующих предельных структур:



Наибольший вклад гиперконъюгация вносит в стабилизацию карбокатионов и радикалов:



Этот эффект усиливается по мере увеличения числа σ -связей C—H в α -положении. О роли Г. в стабилизации заторможенной конформации этана см. **Конформации молекул**.

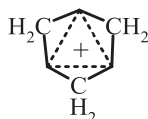
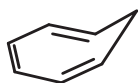
Гиперхромный эффект. Увеличение интенсивности поглощения в электронном спектре.

Гипохромный эффект. Уменьшение интенсивности поглощения в электронном спектре.

Гипсохромный сдвиг. Смещение полос поглощения в электронном спектре в коротковолновую область.

Голова моста. См. **Мостиковые системы**.

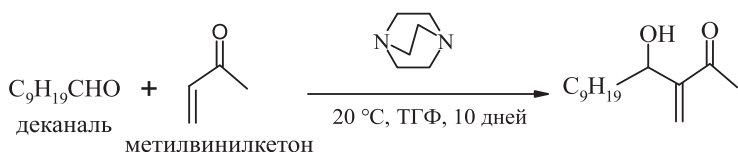
Гомоароматичность. Повышенная устойчивость гомосопряженных систем (относительно других изомерных форм), в которых число π -электронов равно $(4n + 2)$ (см. также **Гомосопряжение**). Представителями гомоароматических систем служат, например, 1,3,5-циклогептатриен (гомобензол) и *трис*-гомоциклопропенильный катион:



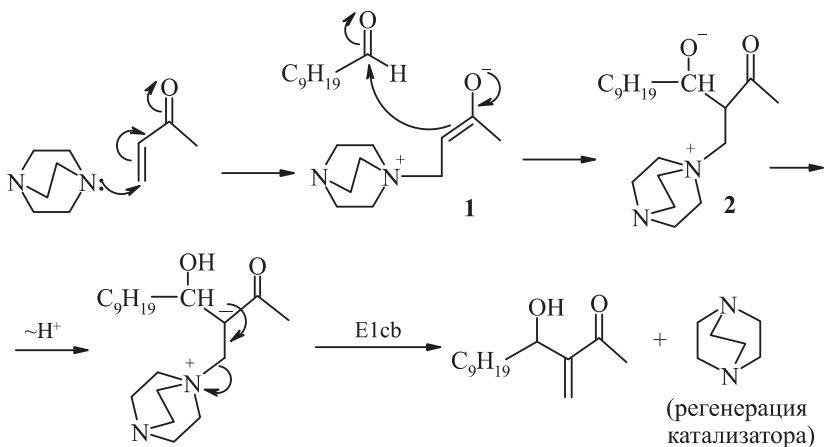
Гомогенная система. Система, состоящая из одной фазы, т. е. не содержащая частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. **Г. с.** может быть **изотропной** (см.) (газы, жидкости) и **анизотропной** (см.) (большинство твердых и жидких кристаллов). В изотропных **Г. с.** может возникать анизотропия во внешнем поле.

Гомогенные реакции. Реакции, протекающие полностью в одной фазе. **Г. р.** между реагентами, первоначально находящимися в разных фазах, возможны при условии, что диффузия реагентов в ту фазу, где идет реакция, много быстрее самой реакции. При относительно медленной диффузии реагентов и быстром химическом взаимодействии реакция протекает на границе раздела фаз.

Гомогенный катализ. Ускорение химической реакции в присутствии катализатора, который находится в одной фазе с исходными реагентами в газовой среде или в растворе. В большинстве случаев механизм **Г. к.** включает обратимое химическое превращение катализатора в реакциях. В качестве примера приведем необычную конденсацию альдегидов с α,β -непредельными карбонильными соединениями (*реакция Бейлиса—Хиллмана*), катализируемую 1,4-диазабикло[2.2.2]октаном (DABCO), например:



Механизм реакции включает нуклеофильное присоединение DABCO к метилвинилкетону, последующее нуклеофильное присоединение интермедиата **1** к С=О-связи альдегида (аналог **альдольной конденсации** (см.)) и элиминирование катализатора из промежуточного продукта **2** (**E1cb-реакция** (см.)):



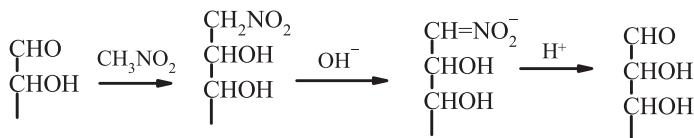
Гомо-диеновый синтез. Модификация **диенового синтеза** (см.) — взаимодействие диенофила с несопряженными диенами, имеющими подходящее пространственное расположение двойных связей, с образованием двух новых циклов. Например:



Гомолиз (*гомолитическое расщепление*). Процесс, в результате которого происходит такой разрыв ковалентной связи, при котором каждому из атомов достается по одному электрону, например: $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$.

Гомолитические реакции. Реакции, в ходе которых происходит **гомолиз** (см.) химической связи в молекуле субстрата. Для их осуществления обычно используют каталитические, фотохимические, термохимические и электрохимические методы.

Гомологизация. Получение гомолога в результате удлинения цепи молекулы на один, два или несколько атомов углерода (одно-, двухуглеродная гомологизация и т. д.). Обычно Г. — результат многостадийного синтеза, включающего изменение функциональной группы с последующим ее регенерированием. Примеры одноуглеродной Г. — **Арндта—Айстерта реакция** (см.) или удлинение цепи моносахаридов, например:



Гомологический ряд. Последовательность органических соединений с одинаковыми функциональными группами и однотипным строением, каждый член которой отличается от соседнего на постоянную структурную единицу (*гомологическая разность*), чаще всего группу $-\text{CH}_2-$. Члены Г. р. называются *гомологами*. Примеры — Г. р. алканов, алкенов, алкинов и т. д. Гомологическая разность в случае политетрафторэтилена составляет $-\text{CF}_2-$, поливинилхлорида составляет $-\text{CHClCH}_2-$, моносахаридов составляет $-\text{CH(OH)}-$. Последовательность соединений с сопряженными двойными связями, каждый член которой отличается от соседнего на группу $-\text{CH=CH}-$, образует так называемый *винилологический ряд* (см. **Винилология**).

В Г. р. многие физические свойства закономерно изменяются, а химические свойства большей частью одинаковы. Заметные отклонения от типичных свойств проявляются обычно у первых членов Г. р.

Гомомерное превращение. Характеристика **вырожденного** (см.) процесса, в котором исходный и конечный продукты идентичны (совместимы друг с другом). Пример — вырожденная конформационная гомомеризация циклогептатриена за счет инверсии ваннообразной конформации его молекулы:



Гомосопряжение. Перекрывание орбиталей атомов через пространство между ними в обход одного или нескольких насыщенных атомов, располагающихся между ними. Г. характерно, например, для некоторых циклических полиенов или гомоаллильных карбокатионов:



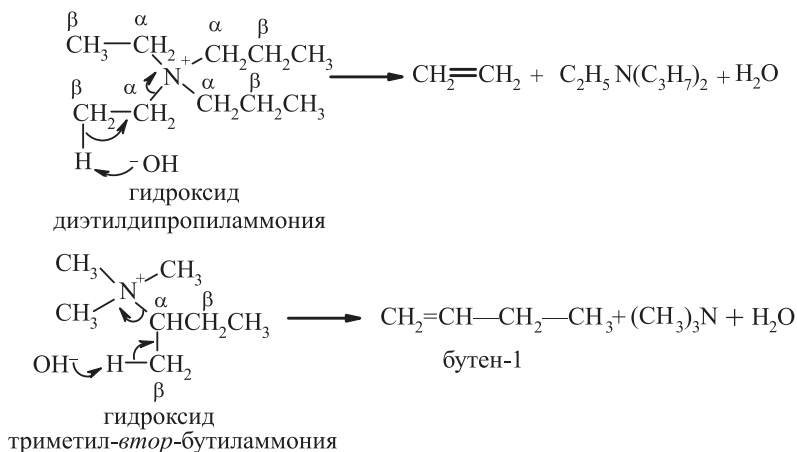
Гомотопные (эквивалентные) заместители. См. «Топные» отношения заместителей.

Гомотопные (эквивалентные) стороны (поверхности). См. «Топные» отношения сторон (поверхностей).

Гомотопомеризация. См. Топомеризация.

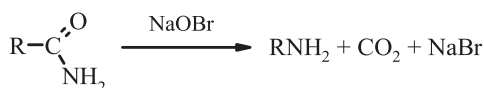
Гомохиральные соединения. Два хиральных соединения близкого строения и одинаковой абсолютной конфигурации (например, *R*-хлорпропионовая и *R*-бромпропионовая кислоты).

Гофмана правило. Правило, согласно которому при термическом разложении четвертичных аммониевых оснований протон отщепляется от наиболее гидрогенизированного β -углеродного атома, т. е. образуются олефины с наименьшим числом алкильных групп у двойной связи:

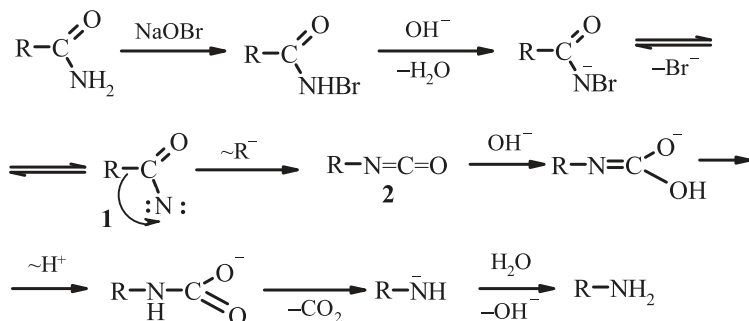


Факторы, способствующие протеканию элиминирования по Г. п. в подобных реакциях, противоположны таковым для элиминирования по Зайцеву (см. **Зайцева правило**).

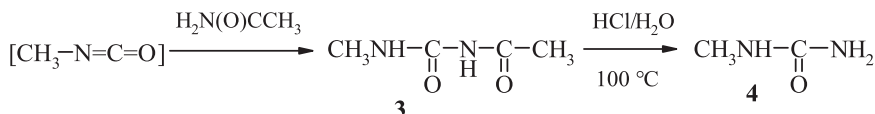
Гофмана реакции. 1) Превращение амидов карбоновых кислот в первичные амины с элиминированием CO_2 , происходящее под действием гипогалогенидов щелочных металлов:



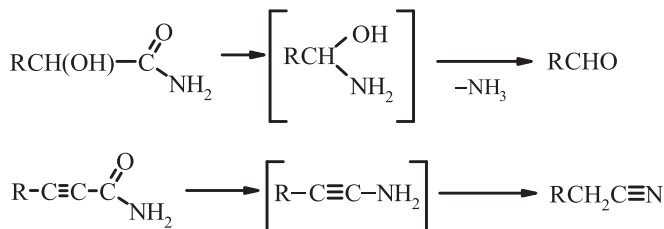
Механизм реакции включает образование нитрена **1** (лимитирующая стадия), аниотропную перегруппировку (перемещение R^- к секстетному атому азота) и последующий гидролиз образующегося изоцианата **2** через карбаминовую кислоту в амин:



При проведении реакции с двойным избытком ацетамида получившийся изоцианат реагирует с амидом, образуя N-метил-N'-ацетилкарбамид (**3**), а после гидролиза — N-метилмочевину (**4**) — исходное соединение для синтеза диазометана (см. **Нитрозирование**):



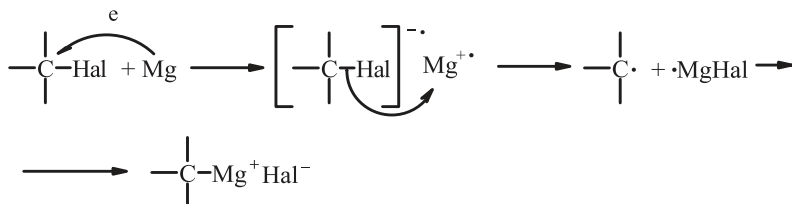
Амиды α -гидроксикислот и α,β -ненасыщенных кислот в условиях **Г. р.** превращаются в альдегиды, амиды замещенных пропиоловых кислот — в нитрилы:



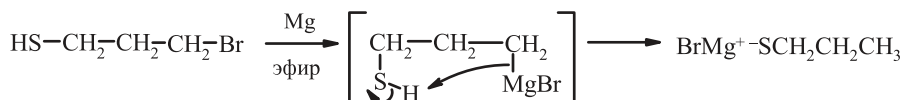
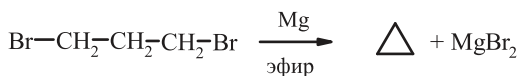
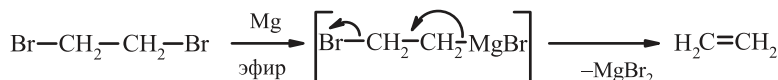
2) Разложение четвертичных аммониевых оснований, имеющих атом водорода в β -положении, на третичный амин, олефин и воду см. **Гофмана правило**.

Граничные орбитали. Высшая занятая молекулярная орбиталь (см. ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (см. НСМО).

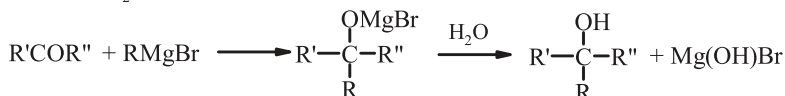
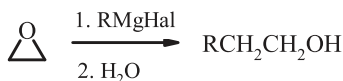
Гриньяра реакция. Синтез органических соединений с применением магний-органических галогенидов RMgHal (реактивов Гриньяра). Последние обычно получают по реакции: $\text{RHal} + \text{Mg} \rightarrow \text{RMgHal}$. Как полагают, механизм реакции включает стадию одноэлектронного восстановления органического галогенида:

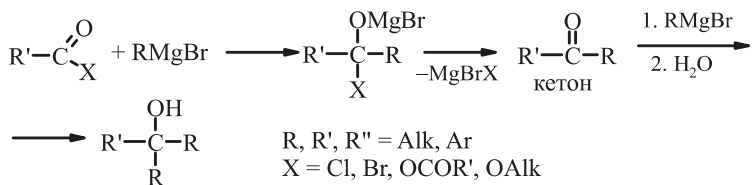


Связь магния с галогеном ионная, а связь углерод–магний сильно поляризованная ковалентная. Атом углерода, связанный с Mg, имеет частичный отрицательный заряд. Если в молекуле помимо галогена содержится группа-нуклеофуг или группа, способная легко отдавать протон ($-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, SO_3H), то реактив Гриньяра не образуется:



Магнийорганические соединения весьма реакционноспособны, их широко применяют в реакциях с соединениями, содержащими поляризованную кратную связь. На заключительном этапе реакцию смесь обрабатывают водой. При взаимодействии RMgHal с формальдегидом или оксидом этилена образуются первичные спирты, из других альдегидов и алкилформиатов — вторичные, из кетонов, ангидридов, хлорангидридов и сложных эфиров — третичные, например:



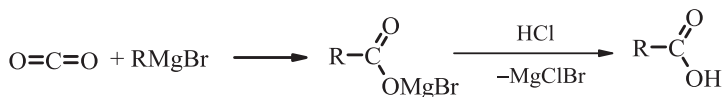


Реакцию с хлорангидридами и ангидридами кислот при низкой температуре (-70°C) можно остановить на стадии образования кетона. Чаще для получения кетонов используют амиды и нитрилы.

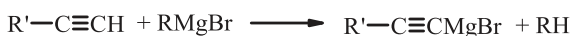
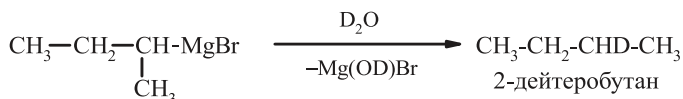
В реакцию с алкилгалогенидами (подобную **Вюрца реакции** (см.)) реактивы Гриньяра вступают с трудом (и только с иодидами); исключение составляют аллилгалогениды, например:



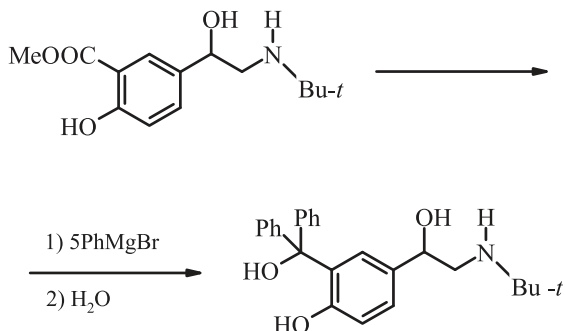
При взаимодействии реактивов Гриньяра с диоксидом углерода образуются карбоновые кислоты:



Будучи сильными основаниями, магнийорганические соединения реагируют с OH^- , NH^- и CH^- -кислотами с образованием углеводородов:



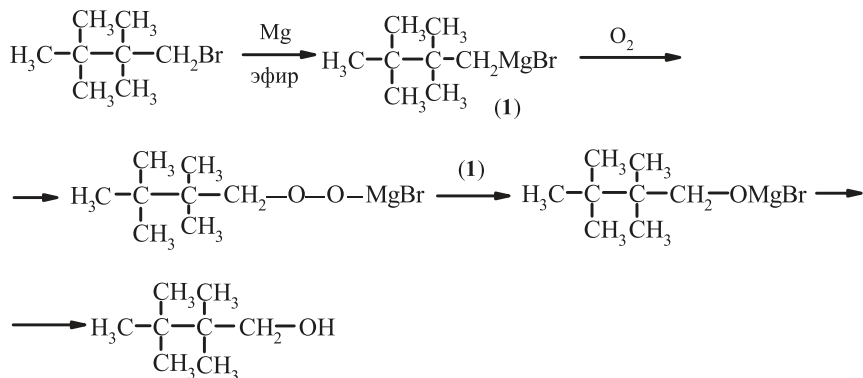
Если в молекуле субстрата имеются функциональные группы с подвижными атомами водорода, эти группы перед действием реактива Гриньяра защищают; в некоторых случаях применяют большой избыток магнийорганического соединения. Например:



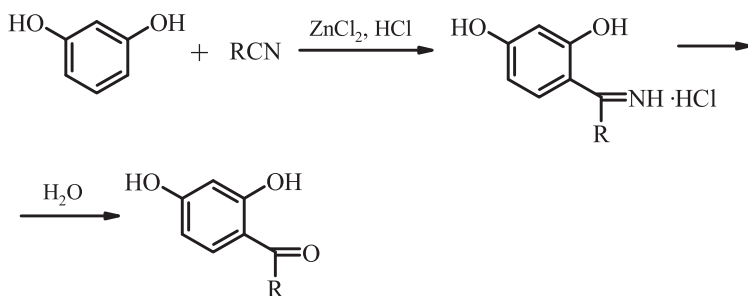
Реакция с галогенами используется главным образом для получения иодпроизводных, обычно ароматических. Например:



Взаимодействием с кислородом (при избытке реактива Гриньяра) получают пространственно затрудненные спирты, которые нельзя получить $\text{S}_{\text{N}}2$ - или $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакцией из галогенпроизводного:



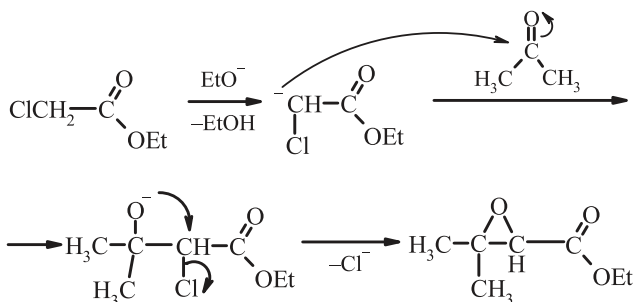
Губена—Хёша реакция (*Хёша реакция*). Взаимодействие фенолов с нитрилами кислот в присутствии газообразного HCl и кислот Льюиса, приводящее после гидролиза к кетонам:



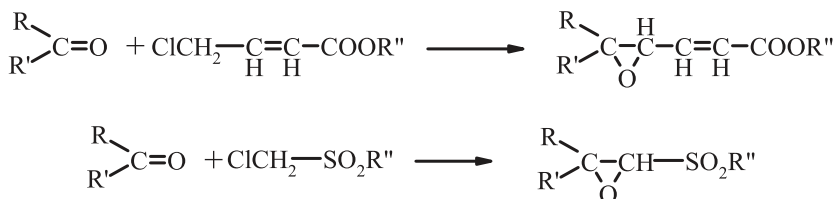
Электроноакцепторные заместители препятствуют протеканию реакции; электрофильным агентом, как полагают, является катион $\text{R}-\text{C}^+=\text{NH}$.

Д

Дарзана реакция. Конденсация α -галогенкарбонильных соединений с альдегидами или кетонами в присутствии сильных оснований (алкоголятов или амидов) или щелочных металлов с образованием эпоксидов. Чаще других используются эфиры α -галогенкарбоновых кислот; образующиеся эпоксиды называются глицидными эфирами, например:

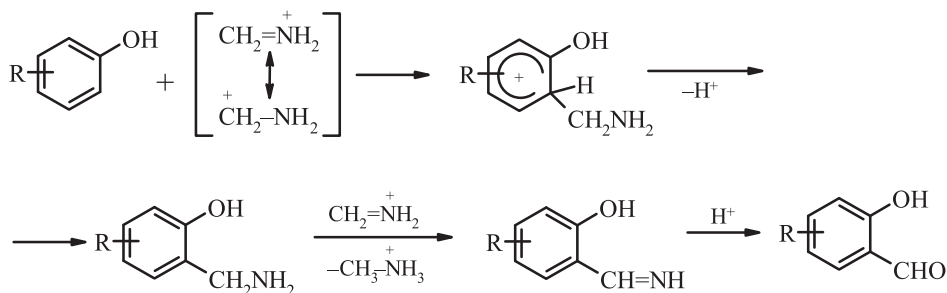


В реакцию вступают также винилгоги α -галогенкарбонильных соединений, а также α -галогенсульфоны:



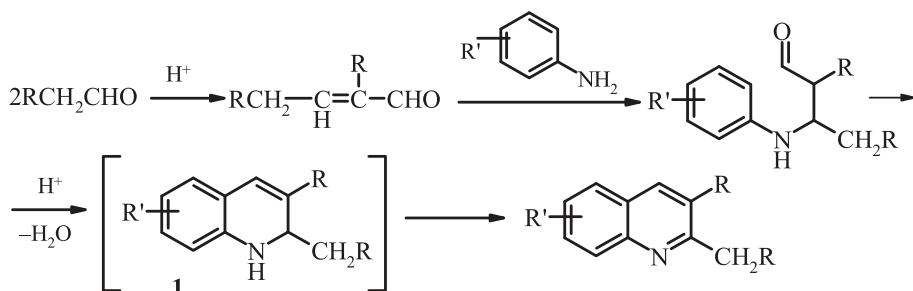
Дативная связь. См. Координационная связь.

Даффа реакция. Формилирование фенолов в *орто*-положение нагреванием с уротропином (гексаметилентетрамином) и борной кислотой с последующим кислотным гидролизом образовавшегося ароматического имина. Считается, что электрофильным агентом в Д. р. является катион формальдиминия $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$, образующийся при разложении уротропина:



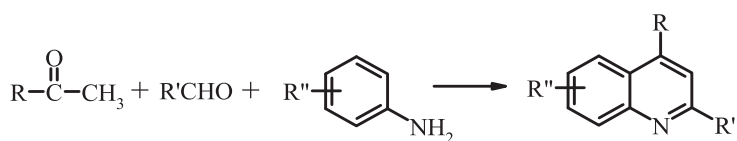
Если *орто*-положение занято, формилирование идет в *пара*-положение. В Д. р. вступают также алкилфенолы, хлорфенолы, диалкиланилины (последние формилируются в *пара*-положение). Если в качестве катализатора использовать трифторуксусную кислоту, удается формилировать ароматические углеводороды, например толуол, ксилол; в этих условиях процесс становится *пара*-селективным, в том числе для фенолов.

Дебнера—Миллера реакция. Конденсация ароматических аминов, у которых свободно *орто*-положение, с альдегидами или кетонами в кислой среде с образованием замещенных хинолинов. 2,3-Дизамещенные хинолины получают с хорошим выходом по схеме:



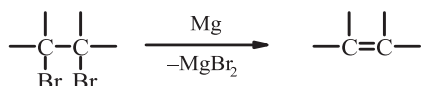
Первая стадия — **кратоновая конденсация** (см.), протекающая под действием ZnCl_2 , HCl или H_2SO_4 . Затем происходит **Михаэля реакция** (см.) с последующей циклизацией и дегидратацией. Дегидрирование промежуточных соединений (1) осуществляется азометинами, образующимися из исходных альдегида и амина.

Для получения 2,4-дизамещенных хинолинов используют взаимодействие смеси альдегида и метилкетона с ароматическим амином (*модификация Бейера*):

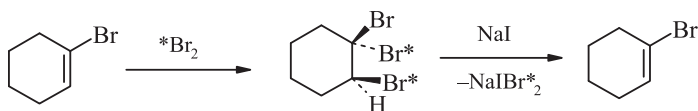


Дегалогенирование. Элиминирование галогена из молекулы дигалогензамещенных органических соединений или замещение атома галогена на водород.

Элиминирование галогена проводят, например, действием Mg или Zn в полярных растворителях, а также восстановительными реагентами (иодид-ион, трифенилфосфин и др.); в случае вицинальных дигалогенпроизводных — это метод получения непредельных соединений:

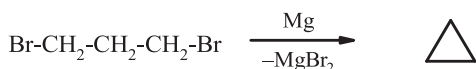


Сtereoхимический ход дебромирования 1,1,2-трибромциклогексана был установлен с помощью метода меченых атомов (Br^* — радиоактивный изотоп ^{82}Br):

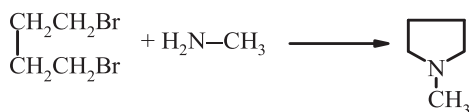


Таким образом, данная реакция дебромирования протекает стереоспецифически как *анти*-элиминирование.

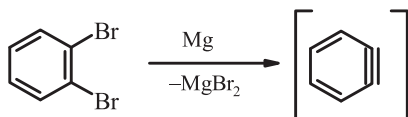
1,3-, 1,4- и 1,5-Дигалогениды превращаются в циклические соединения. Например:



Под действием аминов такие галогениды образуют азотистые гетероциклы, например:



Д. ароматических *орто*-дигалогенидов — метод генерирования **аренов** (см.):

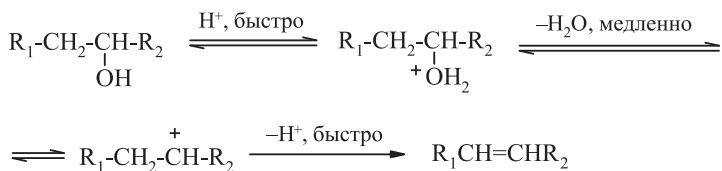


Замещение атома галогена на водород проводят обычно действием восстановителей ($\text{Zn} - \text{HCl}$, $\text{Na} - \text{ROH}$, $\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$, LiAlH_4) или действием водорода (H_2) в присутствии катализаторов. Поэтому при наличии галогенов гидрирование часто сопровождается **Д.**

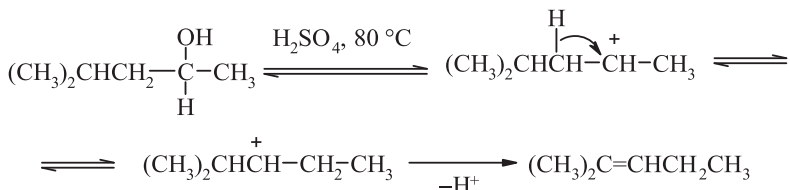
Дегидратация. Отщепление воды от молекул органических соединений. Осуществляется термически или действием веществ, связывающих воду (H_2SO_4 , P_2O_5 и др.). Различают внутри- и межмолекулярную **Д.** Пример внутримолекулярной **Д.** — синтез алкенов из спиртов; реакция подчиняется **Зайцева правилу** (см.):



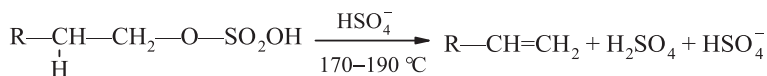
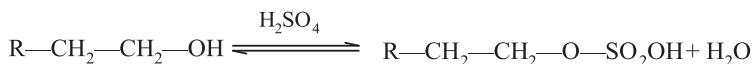
Д. спиртов проводят обычно нагреванием с серной или фосфорной кислотой; легкость элиминирования воды уменьшается в ряду: третичные > вторичные > первичные. Третичные и вторичные спирты реагируют по мономолекулярному **E1-механизму** (см.):



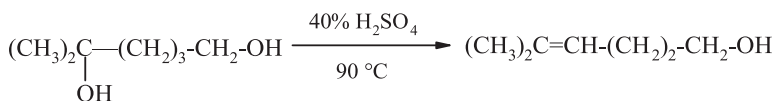
Д. спиртов часто сопровождается характерной для **карбокатионов** (см.) перегруппировкой, заключающейся в 1,2-миграции алкил- или гидрид-иона, например:



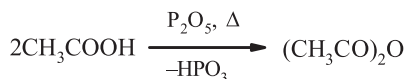
Первичные спирты при взаимодействии с серной кислотой легко образуют полуэфиры серной кислоты. В ходе последующей **Е2-реакции** (см.) роль основания выполняет гидросульфат-анион или вода:



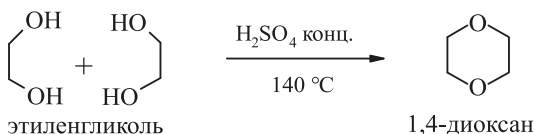
Третичные спирты дегидратируются столь легко, что возможна селективная **Д.** диола, содержащего третичную и первичную гидроксильные группы, например:



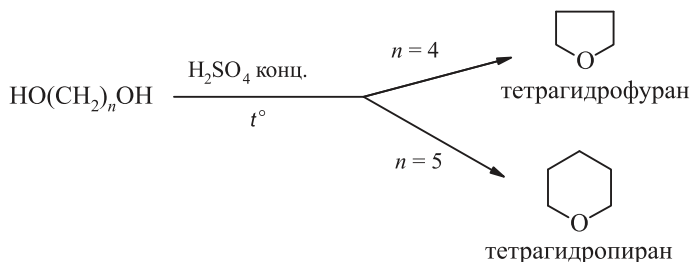
При межмолекулярной **Д.** спиртов образуются простые эфиры, уксусной кислоты — уксусный ангидрид:



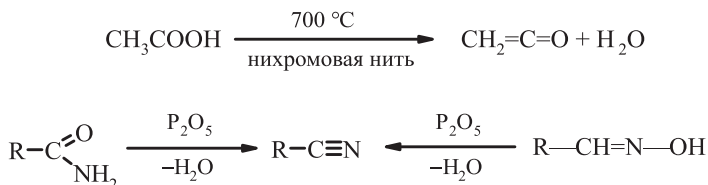
Этиленгликоль и первично-вторичные 1,2-дио́лы при нагревании с концентрированной серной или 85%-й фосфорной кислотой образуют продукты межмолекулярной **Д.** — 1,4-диоксаны (о реакции других 1,2-дио́лов см. **Пинаколиновая перегруппировка**):



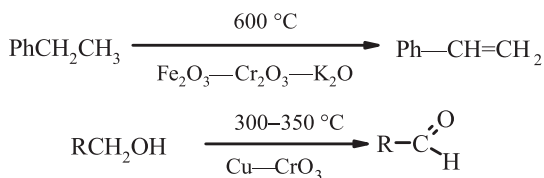
В тех же условиях 1,4- и 1,5-диолы образуют продукты внутримолекулярной *циклодегидратации* — тетрагидрофуран и тетрагидропиран соответственно:



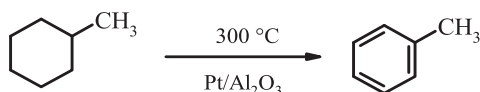
Внутримолекулярная **Д.** карбоновых кислот приводит к образованию кетенов; амидов кислот или оксимов альдегидов — к нитрилам, например:



Дегидрирование (*дегидрогенизация*). Отщепление водорода от молекулы органического соединения. Осуществляется в присутствии катализаторов или под действием акцепторов водорода. **Д.** и обратная реакция — **гидрирование** (см.) — связаны подвижным термодинамическим равновесием. Протеканию **Д.** способствует повышение температуры и понижение давления. Примеры каталитического **Д.**:



Превращение насыщенных и ненасыщенных циклических соединений в ароматические называется *дегидроароматизацией*, например:

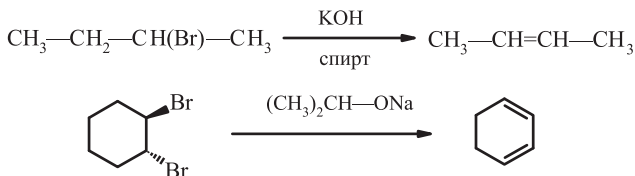


В качестве акцепторов водорода при Д. используют хиноны, серу, селен и другие мягкие окислители, например:

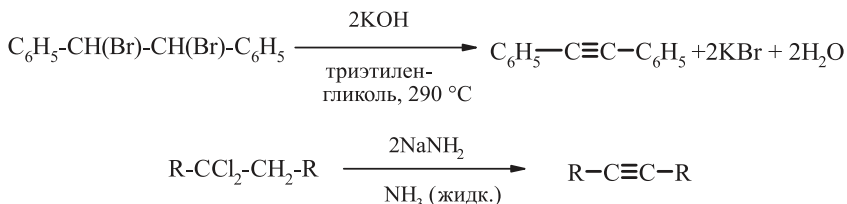


Дегидрогалогенирование. Отщепление галогеноводорода от молекулы органического соединения с образованием кратной связи или цикла. Реакция протекает по моно- или бимолекулярному механизму (см. **Е1-реакции**; **Е2-реакции**); преимущественное ее направление определяется **Зайцева правилом** (см.).

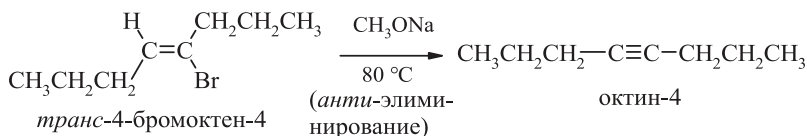
Д. моногалогенпроизводных углеводов при действии спиртовых растворов щелочей используется для получения олефинов и диенов:



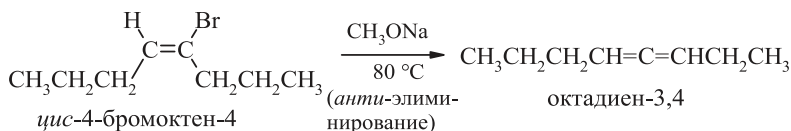
Из вицинальных и геминальных дигалогенпроизводных получают алкины:



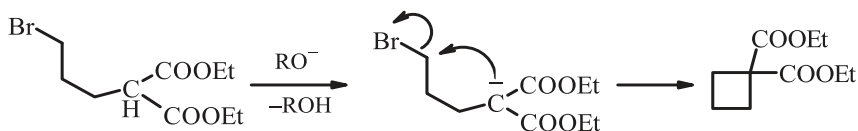
В соответствии со стереоэлектронным требованием **Е2-реакции** (см.), при Д. винилгалогенидов с *транс*-расположением атомов водорода и галогена образуются алкины, например:



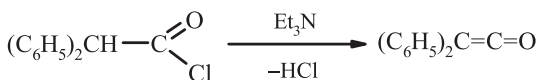
В то же время *цис*-изомерный винилгалогенид образует соответствующий аллен:



Д. используется также для получения производных циклоалканов, например:

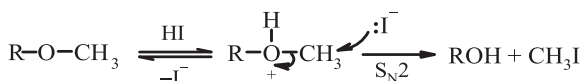


При действии третичных аминов на хлорангидриды карбоновых кислот получают кетены, например:

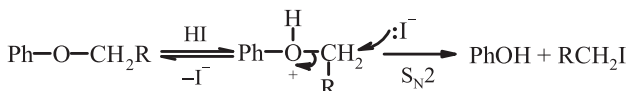


Дезалкилирование. Замещение алкильной группы в молекуле органического соединения на атом водорода. В зависимости от атома, с которым была связана алкильная группа, различают С-, О-, N- и S-Д.

Д. осуществляют под действием кислот Льюиса, минеральных и органических кислот. Относительно легко протекает О- и S-Д., например гидролиз сложных эфиров и тиоэфиров. **Д.** простых эфиров проводят обычно нагреванием с HI или HBr. При этом, вследствие чувствительности **S_N2-реакций** (см.) к стерическим факторам, из метилалкиловых эфиров получают метилгалогенид и соответствующий спирт:



В случае алкилфениловых эфиров образуются алкилгалогениды и фенолы:



Легко протекает отщепление *N*-трет-бутильной группы аминов; его осуществляют действием трифторуксусной кислоты при комнатной температуре. С-Д. проводят в жестких условиях — при высокой температуре, давлении, в присутствии катализаторов (AlCl₃).

Дейтерирование. Введение атома дейтерия в молекулу органического соединения. Наиболее известно гетеролитическое замещение атома водорода, катализируемое основаниями (*изотопный обмен, дейтерообмен*):



B = OD, OR и др.

Легкость замещения возрастает с увеличением кислотности вещества и основности катализатора.

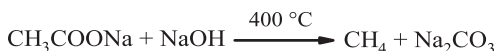
Д. ароматических углеводородов протекает при действии дейтерированных минеральных кислот по механизму электрофильного замещения (см. **Электрофильные реакции**); в алифатических — в среде дейтерированных **сверхкислот** (см.), например в $\text{DSO}_3\text{F—SbF}_5$:



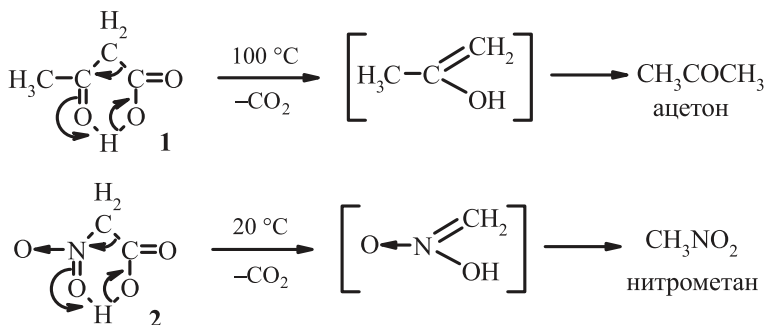
Д. органических соединений может осуществляться также при: а) дейтероллизе связи элемент-металл: $\text{R—M} + \text{DX} \rightarrow \text{RD} + \text{MX}$; б) нуклеофильном замещении атома галогена или тозилльной группы под действием доноров дейтерид-иона: $\text{RX} + \text{LiAlD}_4 \rightarrow \text{RD} + \text{LiAlD}_3\text{X}$; в) присоединении дейтеросодержащих агентов к кратным связям, например:



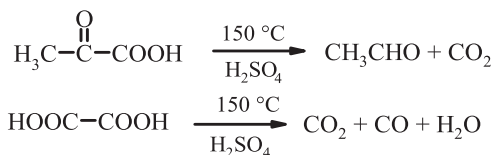
Декарбоксилирование. Элиминирование CO_2 из карбоксильной группы карбоновых кислот или карбоксилатной группы их солей. **Д.** насыщенных кислот протекает при электролизе их солей (см. **Кольбе реакции**), а также при сплавлении солей с избытком натронной извести:

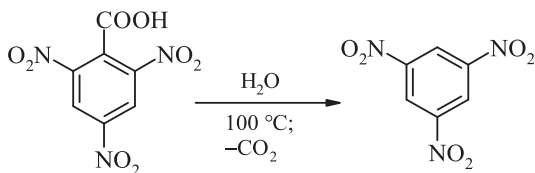


Легкое **Д.** ацетоуксусной кислоты (**1**) и нитроуксусной кислоты (**2**) обусловлено протеканием реакции через циклическое переходное состояние:



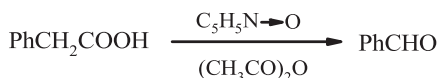
Легко декарбоксилируются кислоты, карбоксильная группа которых непосредственно связана с акцепторным заместителем, например:





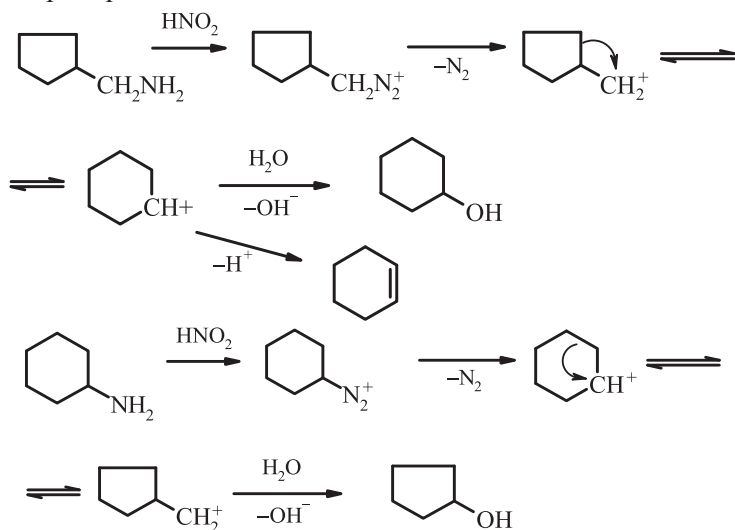
Д. паров карбоновых кислот над нагретыми катализаторами (карбонаты кальция, бария, тория) — один из методов синтеза кетонов: $2\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOR} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. О замещении карбоксильной группы на галоген (*галогендекарбоксилирование*) см. **Бородин—Хундиккера реакция**.

Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот приводит к различным продуктам в зависимости от применяемого окислителя. Например, при **Д.** фенилуксусной кислоты действием пиридин-N-оксида образуется бензальдегид:

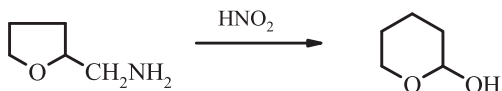


Делокализованная связь. Ковалентная связь, в которой молекулярная орбиталь охватывает более двух атомов. Почти всегда это π -связь. См. также **Сопряжение связей**.

Демьянова перегруппировка. Расширение или сужение алициклов на один атом углерода при дезаминировании первичных аминов азотистой кислотой, например:

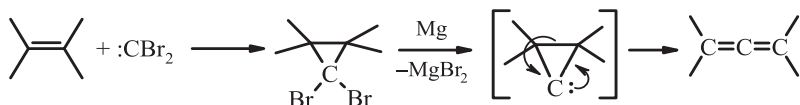


Аналогично протекает реакция HNO_2 с аминами насыщенных пятичленных гетероциклов, например:

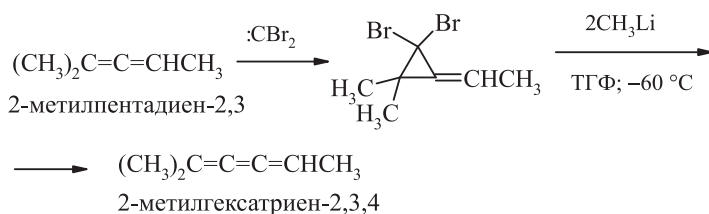


Дентатность лигандов. См. Лиганды.

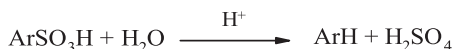
Дёринга реакция. Реакция олефинов с дигалогенкарбенами с последующим расщеплением образующихся *гем*-дигалогенциклопропанов действием магния, натрия или литийалкилов, приводящая к образованию алленов:



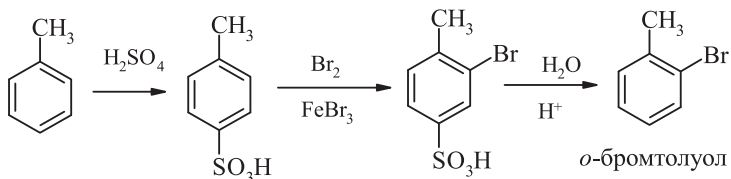
Лучшие результаты получены с дибромкарбеном в эфире при $-30 \text{ — } -80 \text{ }^\circ\text{C}$; дибромкарбен генерируют обычным образом (см. **Карбены**). **Д. р.** — общий метод синтеза высших кумуленов, например:



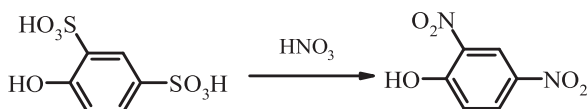
Десульфирование. Удаление сульфогруппы из молекулы органического соединения. Наибольшее значение имеет **Д.** ароматических сульфокислот нагреванием с разбавленными кислотами или обработкой перегретым водяным паром, протекающее по механизму электрофильного замещения:



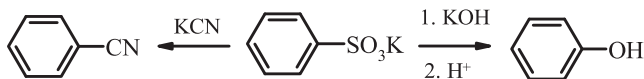
Акцепторные заместители в ароматическом ядре затрудняют **Д.**, *орто*- и *пара*-донорные — существенно облегчают. Легкость и обратимость реакций сульфирования–десульфирования используется для временного блокирования отдельных положений при направленном синтезе ароматических соединений. Например, *о*-бромтолуол (без примеси *пара*-изомера) получают по следующей схеме:



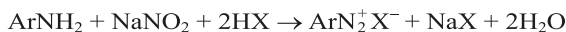
Группы SO_3H легко подвергаются электрофильному *ипсо*-замещению (см.), например:



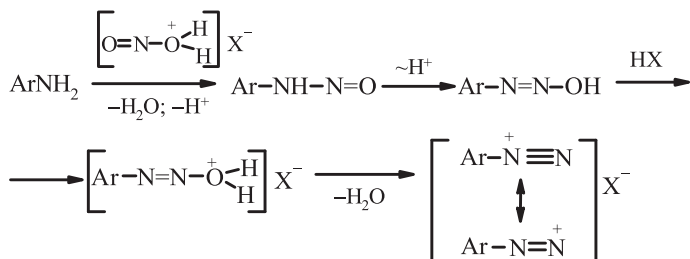
Нуклеофильное *ипсо*-замещение сульфогруппы протекает при сплавлении солей ароматических сульфокислот с KCN или KOH:



Диазотирование. Синтез ароматических солей диазония при действии на первичные ароматические амины NaNO_2 в присутствии минеральной кислоты HX:

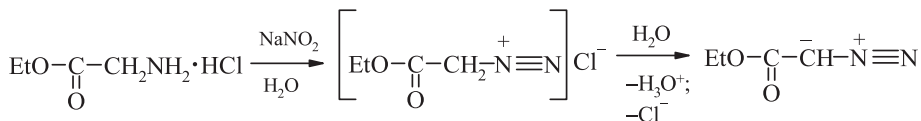


Д. проводят в разбавленных и концентрированных кислотах при $0 - -60^\circ\text{C}$. Механизм реакции:

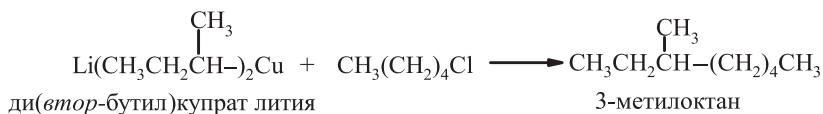


Д. — первая стадия синтеза азокрасителей (см. **Азосочетание**), а также реакций **Зандмейера** (см.), **Шимана** (см.) и др.

Д. первичных алифатических и алициклических аминов приводит к неустойчивым солям алкилдиазония, которые отщепляют молекулу азота, превращаясь в **карбокатионы** (см.) (метод их генерирования). Однако если у атома углерода, связанного с диазогруппой, имеется электроноакцепторный заместитель, то облегчается отщепление протона и переход катиона алкилдиазония в более устойчивую форму биполярного иона (см. **Цвиттер-ионы**). Так, исходя из гидрохлорида этилового эфира аминокусусной кислоты получают диазоуксусный эфир:



Диалкилкупрат лития (*диалкиллитийкупрат*). Комплексное металлоорганическое соединение, содержащее литий и медь общей формулы R_2LiCu . Во многих важных реакциях реагируют иначе, чем литийорганические соединения. Например:



Диамагнетик. Вещество, намагничивающееся навстречу направлению действующего на него внешнего магнитного поля. К Д. относятся многие органические вещества, в частности ароматические соединения (см. также **Ароматичность**).

Диастереомерное превращение. Невырожденный процесс, в котором исходный и конечный продукты являются **диастереомерами** (см.). Пример — энергетически невырожденная конформационная диастереомеризация 7-метилциклогептатриена за счет инверсии ваннообразной конформации его молекулы (*экзо*-диастереомер более устойчив):



Диастереомеры. Пространственные изомеры, не являющиеся **Энантиомерами** (см.), т. е. не имеющие противоположной конфигурации всех хиральных центров. В отличие от энантиомеров, Д. существенно отличаются по физическим и химическим свойствам. Существование Д. возможно лишь при наличии двух или более хиральных центров.

π -Диастереомеры. См. **Геометрические изомеры**.

Диастереоселективность. Преобладание одного из образующихся в ходе реакции Д. над другими.

Диастереоспецифичность. Образование лишь одного из нескольких возможных Д. в ходе реакции.

Диастереотопные заместители. См. «Топные» отношения заместителей.

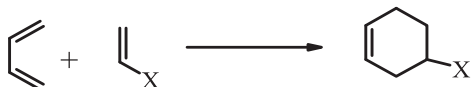
Диастереотопные стороны (поверхности). См. «Топные» отношения сторон (поверхностей).

Диастереотопомеризация. См. **Топомеризация**.

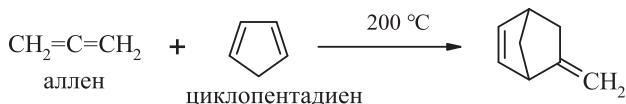
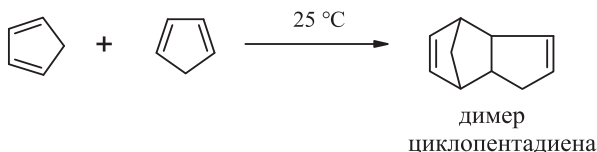
Диатропные системы. См. **Ароматичность**.

Диенофил. Соединение, содержащее π -связь, которая обуславливает его взаимодействие с диеном в реакции Дильса—Альдера.

Диеновый синтез (Дильса—Альдера реакция). Согласованная реакция (см.) [4+2]-циклоприсоединения между сопряженным диеном и алкеном или алкином (диенофилом) с образованием производного циклогексена.

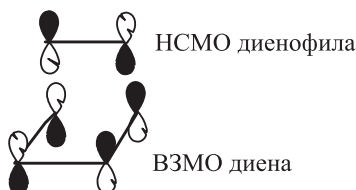


В роли диенофила могут выступать сопряженные и кумулированные диены. Например:

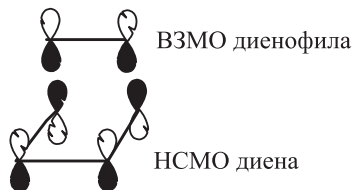


Чем более донорные заместители имеются в диене и чем более акцепторные заместители — в диенофиле, тем больше скорость реакции. С другой стороны, если в диен вводить сильные акцепторы (понижают энергию НСМО), а в диенофил — сильные доноры (повышают энергию ВЗМО), то скорость реакции также возрастает. Это так называемая *обращенная реакция Дильса—Альдера*. Следовательно, при Д. с. могут реализоваться два варианта взаимодействия, причем оба разрешены по симметрии:

обычный диеновый синтез

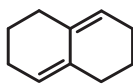


обращенный диеновый синтез



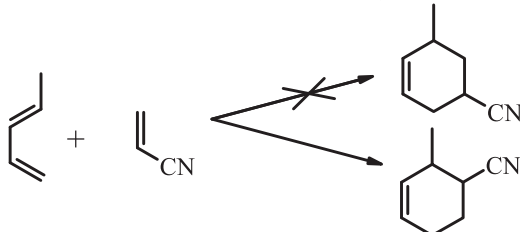
Д. с. инициируется нагреванием и характеризуется **регио-** и **стереоселективностью** (см.) (при высоких температурах процесс обратим). Для него характерны следующие особенности:

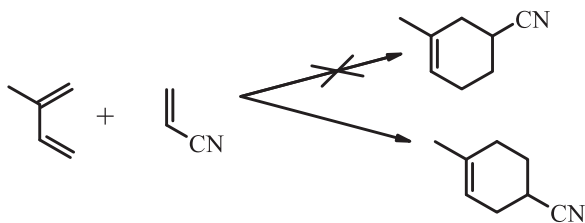
- а) Диен может реагировать только в *s*-цисоидной конфигурации, например приведенный ниже сопряженный диен в реакцию не вступает:



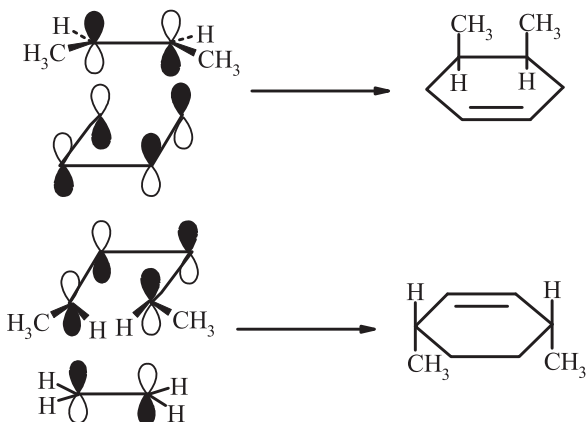
диен с закрепленной
s-трансoidной конфигурацией

- б) При наличии заместителей в диене и диенофиле продукты с 1,3-положением заместителей, как правило, не образуются:

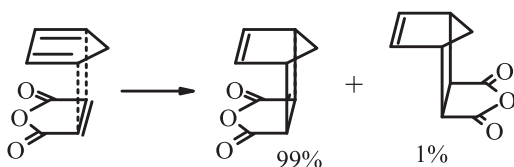




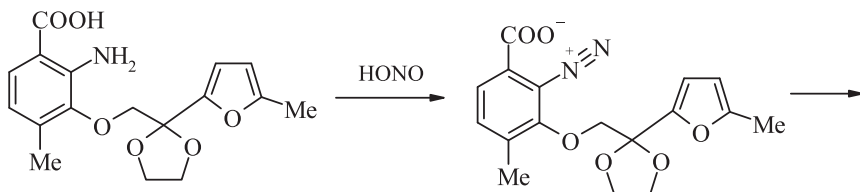
в) Д. с. протекает как супра-супра-поверхностный процесс, поэтому в аддукте сохраняется конфигурация и диена, и диенофила:

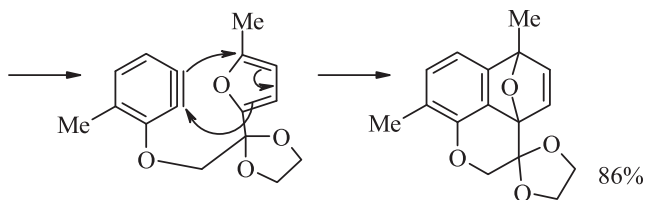


г) Если в молекуле диенофила имеются дополнительные π -связи, сопряженные с той, которая участвует в реакции циклоприсоединения, то для циклических диенов реализуется так называемое *правило эндо-присоединения (правило Альдера)*. Согласно этому правилу, реагенты располагаются в параллельных плоскостях таким образом, чтобы расстояние между ненасыщенной группой диенофила и π -электронами диена было минимальным. Поэтому преимущественно образуется стерически более напряженный *эндо*-стереоизомерный продукт:



Известны примеры внутримолекулярного Д. с.; с помощью такой реакции, например, было доказано образование дегидробензола в качестве интермедиата при диазотировании *о*-аминобензойных кислот:

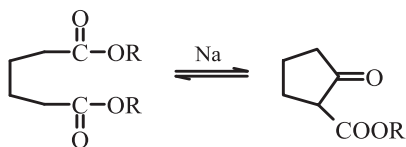




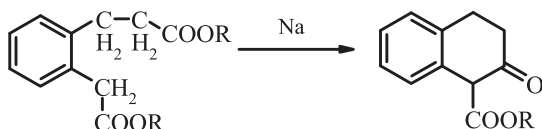
См. также Циклораспад, Реакция «домино».

Диизотактические полимеры. См. Стереорегулярные полимеры.

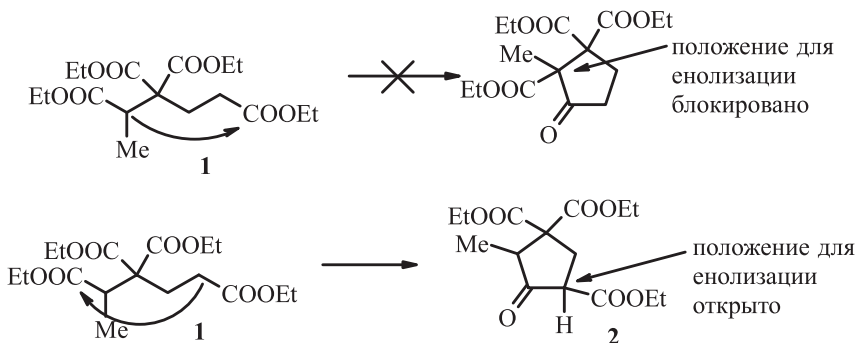
Дикмана реакция. Внутримолекулярная конденсация эфиров двухосновных карбоновых кислот в присутствии оснований с образованием циклических β-кетозэфиров, например:



Это частный случай **Кляйзена конденсации** (см.); как правило, легко образуются 5- и 6-членные циклы. Из двух возможных продуктов реакции образуется преимущественно продукт циклизации с участием метиленовой группы, обладающей более выраженными кислотными свойствами:

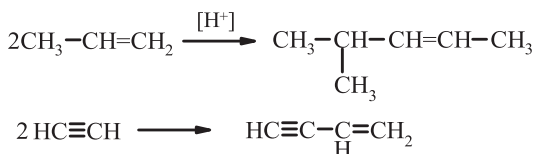


В соответствии с механизмом конденсации Кляйзена фактором, определяющим направление реакции, является образование устойчивого енолят-аниона β-кетозэфира. Например, в приведенном ниже примере есть два пути первичной енолизации соединения (1), приводящие к устойчивым пятичленным циклам. Однако в первом случае продукт реакции не может образовать енолят-аниона, поэтому образуется продукт (2):

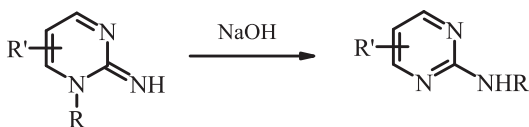


Дильса—Альдера реакция. То же, что **диеновый синтез** (см.).

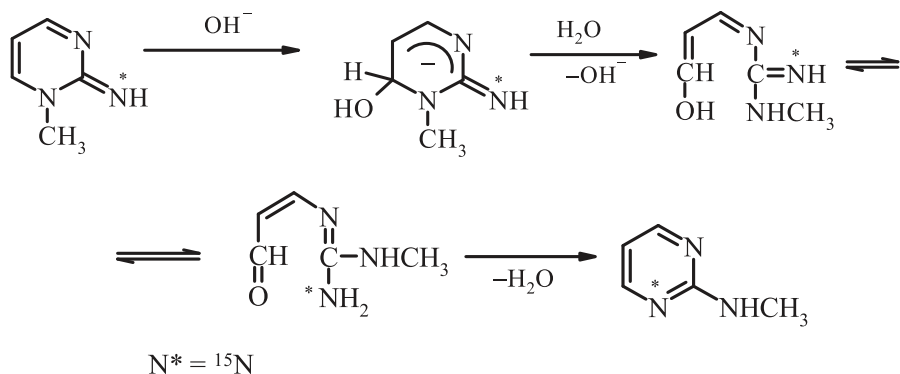
Димеризация. Соединение двух одинаковых молекул в одну (димер). Д. протекает, например, в результате присоединения по кратным связям олефинов, ацетиленов, при конденсации альдегидов, а также в ходе **диенового синтеза** (см.):



Димрота перегруппировка. Изомеризация 1-замещенных 1,2-дигидро-2-иминопиримидинов под действием водных растворов щелочей в 2-алкиламинопиримидины:



Механизм реакции включает обмен местами азота в положении 1 и азота иминной группы (**ANRORC-механизм** (см.)):



Подобную перегруппировку претерпевают также некоторые другие гетероциклы, содержащие в положении 2 иминогруппу, например:

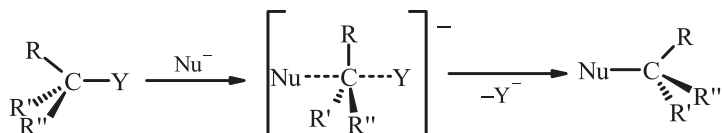


Динамическая стереохимия. Раздел стереохимии, изучающий влияние пространственного строения молекул на скорость и направление реакций. Основной характеристикой пространственного протекания реакции является **стереоселективность** (см.) (или **стереоспецифичность**), определяемая стереоэлектронными требованиями, участием соседних групп и стерическими требованиями.

При участии в реакции двух центров образование и разрыв связей возможны с одной стороны какого-либо молекулярного фрагмента (с сохранением или обращением конфигурации обоих центров) или с разных сторон (с сохранением конфигурации одного реакционного центра и инверсией другого). Направление реакции определяется наибольшей энергетической выгодностью и принципом наименьшего движения — минимального изменения положений атомов и исходной электронной конфигурации.

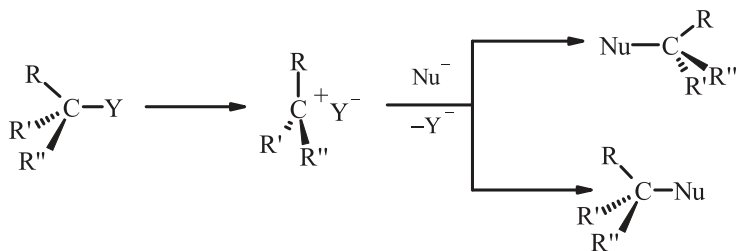
Стереoeлектронные требования. Заключаются в необходимости определенной пространственной ориентации орбиталей образующихся и разрывающихся в ходе реакции связей.

При бимолекулярном нуклеофильном замещении у насыщенного атома углерода атака реагентом происходит со стороны грани тетраэдра, противоположной уходящей группе. Переходное состояние — тригональная бипирамида с радикалами R, R', R'', находящимися в экваториальной плоскости; заместитель Nu и уходящая группа Y занимают апикальные положения:

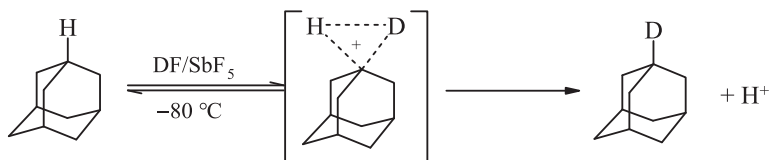


При этом разрывающаяся и образующаяся связи в переходном состоянии коллинеарны, а конфигурация центрального атома в продукте меняется на противоположную.

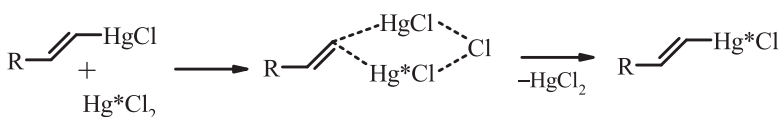
Мономолекулярное нуклеофильное замещение проходит через плоский интермедиат — карбокатион $\text{RR}'\text{R}''\text{C}^+$. Обычно возможна нестереоселективная атака с обеих сторон, сопровождающаяся рацемизацией. Если же в образовавшейся ионной паре уходящая группа затрудняет доступ к катионному центру со стороны разорвавшейся связи, наблюдается частичная инверсия конфигурации, причем степень рацемизации зависит от времени жизни карбокатиона в данных условиях:



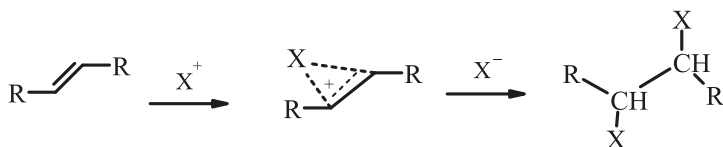
Бимолекулярное электрофильное замещение у насыщенного атома углерода идет через пентакоординированные интермедиаты различной структуры. Например, легкий обмен водорода в положении 1 адамантана в суперкислой среде является доказательством треугольного переходного состояния с пентакоординированным атомом углерода:



В случае ртутьорганических соединений конфигурация сохраняется, но в ряду кремний- и оловоорганических соединений наблюдается частичная инверсия конфигурации. Для мономолекулярного электрофильного и радикального замещения характерна рацемизация. Электрофильное и радикальное замещение у sp^2 -углеродного атома протекает с сохранением конфигурации двойной связи (*правило Несмеянова—Борисова*), вероятно, через циклическое переходное состояние. Например, изотопный обмен атома ртути идет по следующей схеме (Hg^* — меченый атом):

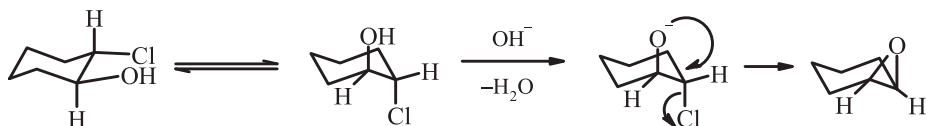


Электрофильное присоединение по кратным связям протекает с противоположных сторон с промежуточным образованием π -комплекса, в котором доступ к атомам углерода открыт только со стороны, противоположной направлению первоначальной атаки, поэтому образуются продукты *транс*-присоединения:

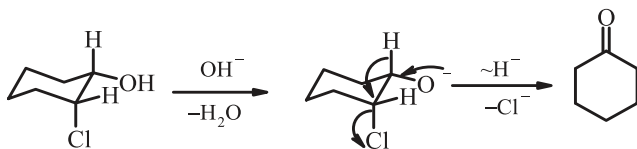


Как *цис*-присоединение протекает гидроксирование олефинов под действием перманганата калия (см. **Вагнера реакция**), а также **гидроборирование** (см.).

При 1,2-элиминировании действует правило копланарности четырех центров: в бимолекулярной реакции отщепляются группы, расположенные антиперипланарно, что для производных циклогексана соответствует диаксиальной конформации. Поэтому для разных конформеров возможны различные реакции элиминирования. Так, при обработке щелочью *транс*- и *цис*-2-хлорциклогексанолов в реакцию с образованием α -оксида вступает только *транс*-изомер, в котором реагирующие заместители находятся в 1,2-диаксиальном положении:



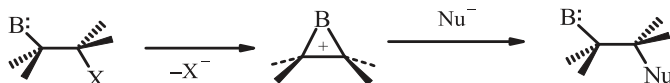
цис-Изомер в тех же условиях реагирует иначе — с образованием циклогексанона:



Элиминирование в этиленовом ряду с образованием тройной связи подчиняется тому же правилу.

Стереoeлектронные требования, в первую очередь сохранение орбитальной симметрии, играют определяющую роль в пространственной направленности перicyклических реакций. **Диеновый синтез** (*см.*) за редкими исключениями стереоспецифичен и дает продукты *цис*-присоединения.

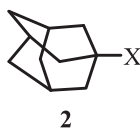
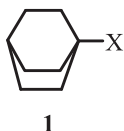
Участие соседних групп. Проявляется, например, в сохранении конфигурации в реакции нуклеофильного замещения при наличии в субстрате групп нуклеофильного характера (OR, SR, NR₂, O⁻, OCOR, Hal, Ph), фиксирующих карбокатионный центр и находящихся в вицинальном положении к нему. Эффект этих групп заключается в образовании внутреннего комплекса, так что в переходном состоянии экранирована та сторона карбокатионного центра, которая противоположна направлению движения уходящей группы, и для атаки реагентом открыта только одна сторона:



Фактически на первой стадии происходит внутримолекулярная S_N2-реакция, и в целом процесс включает две взаимокомпенсирующие инверсии конфигурации. Такое участие называется **анхимерным эффектом** (*см.*).

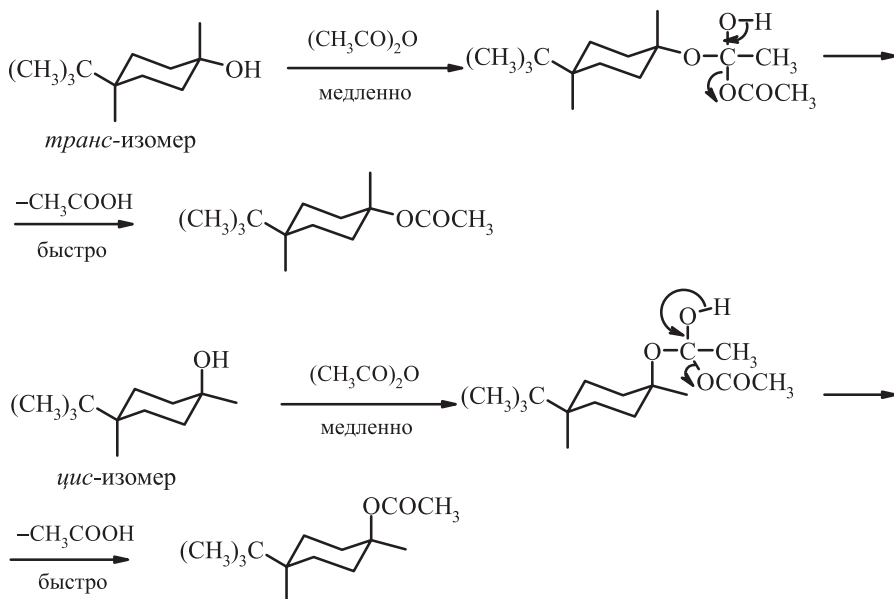
Стерические требования. Они заключаются в необходимости определенного свободного пространства для подхода реагента, перемещения фрагментов молекулы и удаления уходящей группы. Стерические препятствия, создаваемые группами вблизи реакционных центров, зависят только от объема, но не от электронной природы групп. Стерические требования влияют на образование переходного состояния или интермедиата, необходимого с точки зрения стереoeлектронных требований. Например, при мономолекулярном нуклеофильном замещении у насыщенного атома углерода радикалы в плоском интермедиате RR'R'C⁺ более удалены друг от друга, чем в тетраэдрических исходном и конечном соединениях. Поэтому возрастание их объема приводит к понижению энергии активации и ускорению реакции. Напротив, в пентакоординированном переходном состоянии S_N2-реакции имеет место более сильное стерическое взаимодействие, чем в тетраэдрических молекулах. Поэтому, чем больше размеры радикалов, тем выше относительная энергия переходного состояния и тем медленнее протекает реакция.

Кроме того, стерические требования проявляются в экранировании реакционного центра, т. е. в создании пространственных препятствий для подхода к нему реагента. Например, бициклические соединения с заместителями в голове моста, такие как бициклооктаны (1) и адамантаны (2), не вступают в S_N2 -реакции из-за невозможности подхода нуклеофила к атому углерода с «тыльной» стороны.

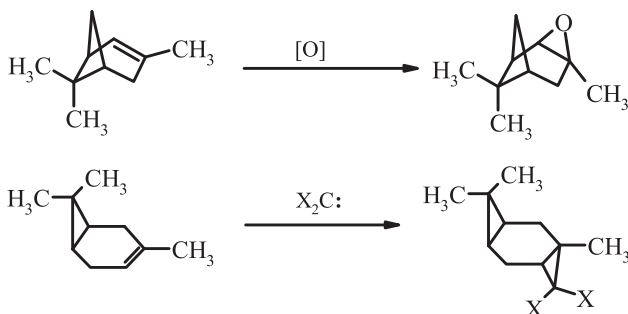


Стерические требования определяют и затрудненность S_N1 -реакции соединений 1 и 2, т. к. интермедиат с плоским карбокатионным центром в голове моста чрезвычайно энергетически невыгоден.

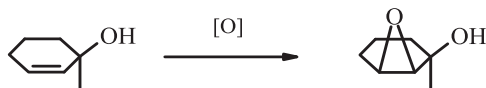
Влияние пространственного фактора на скорость S_N2 -реакции можно проиллюстрировать реакцией ацетилирования *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанолов. Скорость реакции определяется первой стадией превращения, на которой атом углерода карбонильной группы в уксусном ангидриде переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. При этом объемистая группа возникает либо в аксиальном (*цис*-изомер), либо в экваториальном (*транс*-изомер) положении. Поскольку в первом случае формируется более напряженная система, энергия ее образования выше и реакция идет медленнее (вторая стадия — отщепление уксусной кислоты — быстрая и скорости превращения не определяет). Соотношение относительных скоростей ацетилирования *цис*- и *транс*-изомеров составляет, соответственно, 1 : 3,7:



При наличии нескольких стереоизомерных путей реакции стереоселективность может быть результатом несимметричного окружения двух- или многоцентрового фрагмента. Стерические препятствия обуславливают атаку двойной связи в бициклоалкенах с более доступной стороны, например при эпексидировании, присоединении карбенов и др.:



Присоединение со стороны заместителя, наблюдающееся для ряда циклоалкенов с полярными группами, обусловлено образованием промежуточных комплексов, в частности, в реакциях эпексидирования:



Изучение **Д. с.** необходимо при исследовании механизмов многих химических реакций, а также позволяет находить оптимальные пути стереоселективного синтеза.

Диотропные реакции. См. Сигматропные перегруппировки.

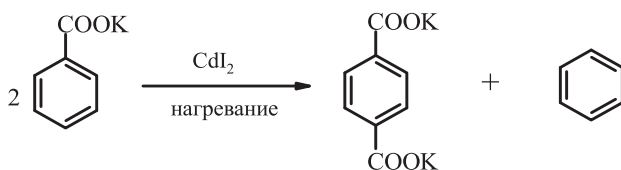
Дипольный момент связи. Векторная величина, характеризующая степень смещения электронной плотности связи к одному из атомов. **Д. м. с.** равен величине частичного заряда на связанных атомах, умноженной на расстояние между ними. Вектор **Д. м. с.** направлен от центра тяжести отрицательного заряда к центру тяжести положительного. **Д. м. с.** является мерой полярности связи: связь называется полярной, если ее дипольный момент существенно отличен от нуля. **Д. м. с.** измеряется в дебаях (Д или D). $1\text{Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Для двухатомных молекул дипольный момент связи равен молекулярному дипольному моменту (**см.**).

1,3-Диполярное циклоприсоединение ((3 + 2)-циклоприсоединение). См. Циклоприсоединение.

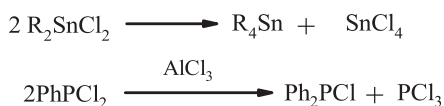
Дисиндиотактические полимеры. См. Стереорегулярные полимеры.

Дисперсия оптического вращения. Изменение оптической активности (т. е. удельного вращения (**см.**)) вещества при изменении длины волны света.

Диспропорционирование. В общей химии — реакция самоокисления-самовосстановления. Подобные реакции широко известны и в органической химии (см. **Канницаро реакции**, **Тищенко реакции**), однако этот термин используется также для реакций, сопровождающихся перераспределением атомов или их группировок между двумя одинаковыми молекулами или свободными радикалами, например:



Д. весьма характерно для элементарганических соединений:

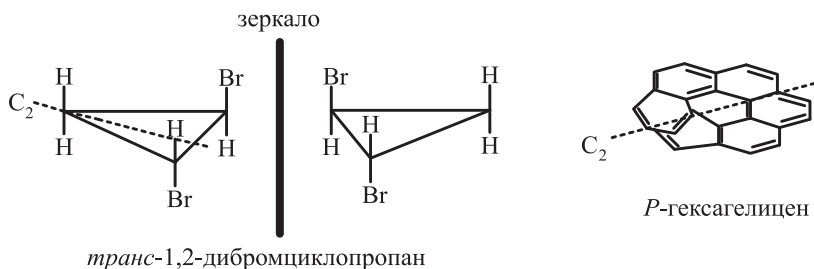


Дисротация (*дисротаторное вращение*). См. **Электроциклические реакции**.

Диссимметрия. Нарушение максимальной симметрии объекта, например молекулы. Так, в ряду $\text{CH}_4 - \text{CH}_3\text{X} - \text{CH}_2\text{XY} - \text{CHXYZ}$ ($\text{X} \neq \text{Y} \neq \text{Z}$) максимально симметричной является молекула метана. По мере замещения атомов водорода на разные заместители **Д.** молекул возрастает, т. е. уменьшается число **элементов симметрии** (см.). Молекула CHXYZ (при $\text{X} \neq \text{Y} \neq \text{Z}$) **асимметрична** (см.). Таким образом, диссимметрические молекулы занимают промежуточное положение между полностью симметричной (CH_4) и асимметричной (CHXYZ) формами; они могут быть как оптически активными, так и оптически неактивными.

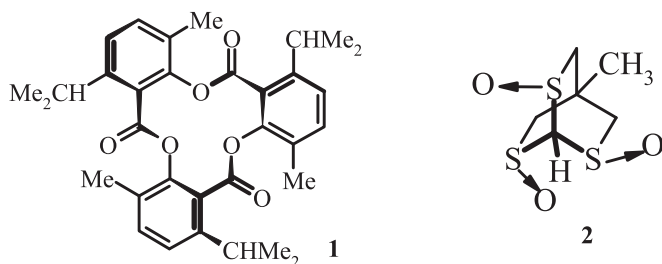
Оптическая активность связана лишь с определенным видом **Д.**, а именно с **Д.**, обуславливающей несовместимость объекта с его зеркальным отображением, что возможно при отсутствии несобственной оси симметрии S_n . Такой вид **Д.** называется **хиральностью** (см.). С позиции *точечных групп симметрии* хиральными могут быть только два типа молекул, обозначаемых символами C_n и D_n .

Молекулы группы C_n имеют *единственный* элемент симметрии — ось симметрии n -го порядка. Хиральные молекулы группы C_1 не имеют никаких элементов симметрии, за исключением тривиальной оси C_1 , поэтому они являются **асимметричными** (см.). Довольно распространены молекулы группы C_2 , которые могут быть совмещены сами с собой после поворота на 180° , однако остаются несовмещаемыми после отражения в зеркальной плоскости, например *транс*-1,2-дибромдихлоропропан:

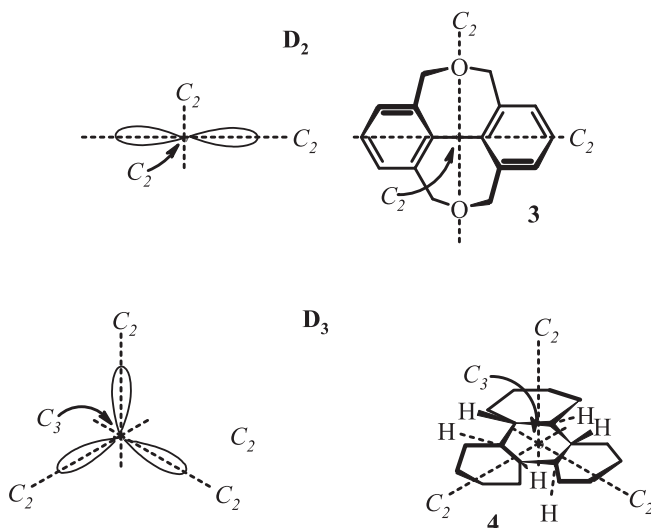


Ненаправленные цилиндрические спирали, например гексагелицен, также принадлежат к этой группе.

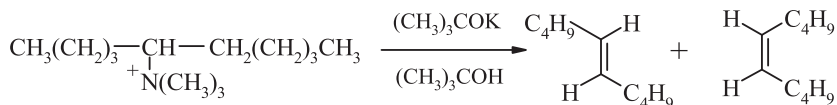
Представителями группы C_3 , характеризующейся наличием одной поворотной оси C_3 , являются три-*о*-тимотид (1) и сульфоксид (2):



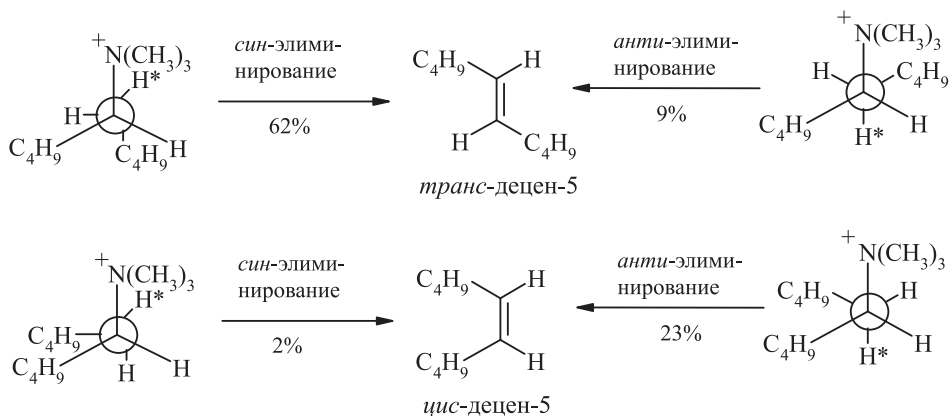
Группа D_n характеризуется наличием одной главной поворотной оси n -го порядка и n перпендикулярных ей осей C_2 . В качестве известных объектов типа D_2 и D_3 приведем двух- и трехлопастные пропеллеры и соответствующие им молекулы 3 и 4 (на схемах главные оси C_2 и C_3 расположены перпендикулярно плоскости чертежа):



син-, анти-Дихотомия. Параллельно протекающие процессы *син*- и *анти*-β-элиминирования по E2-механизму. Эти процессы конкурируют, например, при отщеплении триметиламина из катиона (децил-5)триметиламмония (см. **Гофмана реакция**):



Использование современных методов позволило не только доказать наличие *син*- и *анти*-элиминирования, но и рассчитать степень участия четырех возможных реакционных конформаций в конкурирующих процессах элиминирования (звездочкой помечены атомы водорода, отщепление которых в виде протона под действием основания необходимо для реализации E2-процесса):



Длина связи. Среднее расстояние между ядрами двух ковалентно связанных атомов.

Длина цепи. См. Цепные реакции.

Донорно-акцепторная связь. То же, что координационная связь (см.).

Донорно-акцепторные комплексы. То же, что молекулярные комплексы (см.).

Дублетное состояние частицы. Состояние частицы с одним неспаренным электроном. Молекулы с нечетным числом электронов, например NO, имеют обычно дублетное основное состояние. Оно характерно также для радикалов.

Е

Енофил. См. Еновая реакция.

Еновая реакция (*еновый синтез, Альдера реакция*). Присоединение олефинов или других соединений с двойной связью (енов), содержащих аллильный атом водорода, к ненасыщенным соединениям (енофилам), сопровождающееся миграцией аллильного атома водорода и изменением положения двойной связи в еновом фрагменте, например:



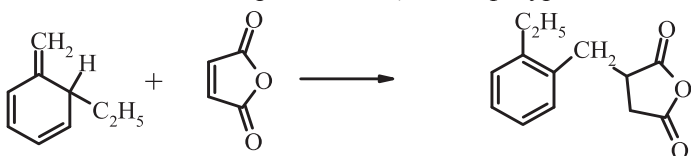
Е. р. родственны **диеновому синтезу** (см.) и легче всего происходят с электронообогащенными еновыми компонентами и электронодефицитными енофилами, например:



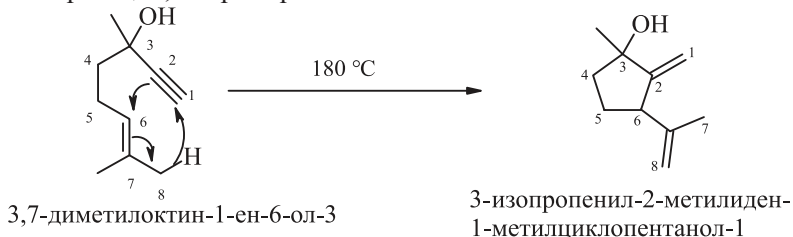
Если возможно несколько путей **Е. р.**, она протекает с преимущественной миграцией первичного атома водорода. Легко вступает в еновый синтез циклопропен, а также его моно- и 1,3-дизамещенные производные:



Еновый синтез способен конкурировать с диеновым; например, приведенная ниже реакция протекает только как еновая, несмотря на то что имеется диеновая система с закрепленной *цис*-конфигурацией:



Е. р. термически разрешена как согласованный процесс с супраповерхностным взаимодействием шести электронов: четырех от π -связей и двух от σ -связи C—H. Значительный интерес представляют внутримолекулярные еновые реакции, например:



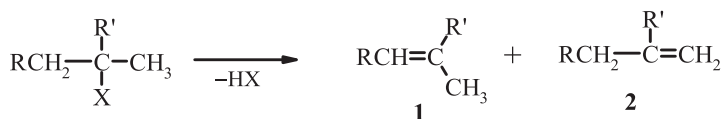
См. также **Ретроеновая реакция**.

Зайцева—Вагнера правило. Правило, согласно которому при присоединении протонных кислот к несимметричным ненасыщенным углеводородам, у которых атомы углерода при кратной связи имеют равное число атомов водорода, протон преимущественно присоединяется к атому углерода, связанному с большим алкильным остатком, например:



Процесс региоселективен; известны, однако, исключения из этого правила.

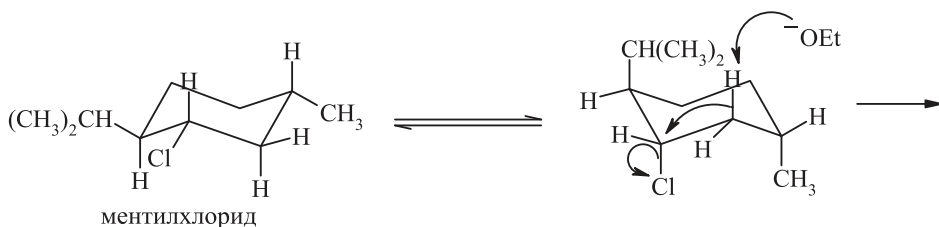
Зайцева правило. Правило, согласно которому при дегидратации вторичных и третичных спиртов в присутствии сильных кислот и при дегидрогалогенировании вторичных и третичных алкилгалогенидов при действии спиртовых растворов щелочей (см. **E1-реакции** и **E2-реакции**) протон отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода с преимущественным образованием соединений **1**:



В практике органического синтеза обычно не встречаются примеры реакций элиминирования, в которых **З. п.** выполнялось бы абсолютно: реально получаются смеси изомерных олефинов **1** и **2**. Элиминированию по **З. п.** способствуют следующие факторы:

- 1) наличие легко удаляющейся группы X; способность к такому отщеплению уменьшается в ряду: $\text{N}_2^+ > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{TsO}^- > \text{R}_2\text{S}^+ > \text{F}^-$;
- 2) небольшой объем радикала спирта в реакциях, протекающих под действием алколюатов;
- 3) небольшой объем радикалов R и R';
- 4) применение полярных апротонных растворителей (ДМСО, ДМФА).

Известно, что в циклогексановом ряду E2-реакции протекают в строгом соответствии со стереоэлектронным требованием *транс*-расположения протона и уходящей группы, т. е. как **анти-элиминирование** (см.). Это соответствует диаксиальному расположению этих групп у вицинальных атомов углерода циклогексанового кольца. Если это требование не может быть выполнено, реакция протекает против **З. п.**, например:

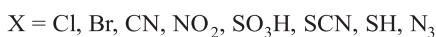
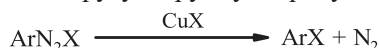




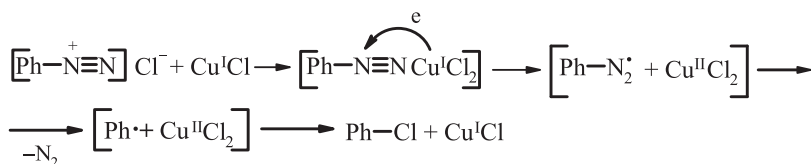
В этом случае **З. п.** не выполняется, потому что у ментилхлорида с аксиальным расположением хлора имеется единственный водород в аксиальном положении при соседнем углероде.

Заместительный тест. См. «Топные» отношения заместителей.

Зандмейера реакция. Замена диазониевой группы в ароматических солях диазония на галоген или другую группу в присутствии солей меди(I):

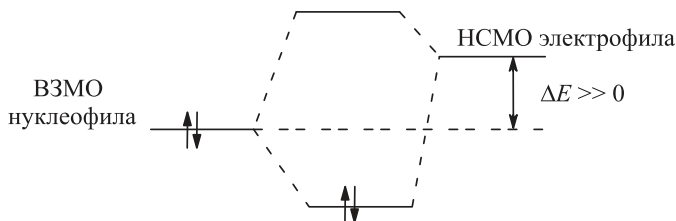


Акцепторные заместители в кольце увеличивают скорость реакции, донорные — уменьшают. Предполагаемый механизм реакции включает образование лабильного комплекса катиона диазония с солью Cu(I) (лимитирующая стадия), например:



Арилиодиды получают взаимодействием диазосоединений с раствором KI без катализатора, арилфториды — по **Шимана реакции** (см.).

Зарядовый контроль. Характеристика системы реагирующих веществ, для которой разность энергий ВЗМО нуклеофила и НСМО электрофила велика ($\Delta E \gg 0$):

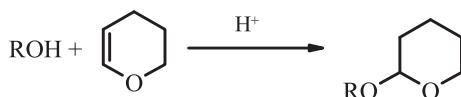


Такие реакции называются реакциями, подчиненными **З. к.** Их направленность (селективность) определяется главным образом кулоновским притяжением соответствующих атомов, т. е. величинами их эффективных зарядов (см., например, **Гидроксилирование**). В рамках **принципа ЖМКО** (см.) это соответствует взаимодействию «жесткий–жесткий». См. также **Орбитальный контроль**.

Заслоненная конформация. См. Конформации молекул.

Заторможенная конформация. См. Конформации молекул.

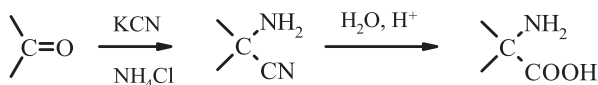
Защитные группы. Группы, временно вводимые в молекулы органических соединений для сохранения при химических реакциях определенных реакционных центров. **З. г.** должны отвечать следующим требованиям: а) избирательно защищать (блокировать) определенные функциональные группы; б) быть устойчивыми в условиях намеченных превращений молекулы; в) избирательно удаляться, регенерируя исходную группу в условиях, когда остальные части молекулы не изменяются. Гидроксильные группы переводят, например, в смешанные ацетали, устойчивые в щелочной среде и к действию металлоорганических соединений. Таким требованиям удовлетворяет тетрагидропиранильная защита:



Эта **З. г.** легко удаляется кислотным гидролизом.

Звено цепи. См. Цепные реакции.

Зелинского—Стадникава реакция. Взаимодействие карбонильных соединений со смесью KCN и NH_4Cl с последующим кислотным гидролизом, приводящее к α -аминокислотам:

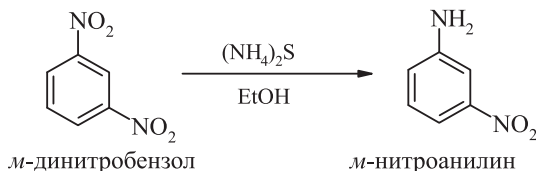


З.—С. р. протекает через стадию присоединения HCN к карбонильной группе с последующим замещением гидроксигруппы циангидрина на аминогруппу.

Зинина реакция. Получение ароматических аминов восстановлением нитросоединений с помощью H_2S , сульфидов щелочных металлов и аммония:



В настоящее время реакция используется для частичного восстановления динитросоединений, например:

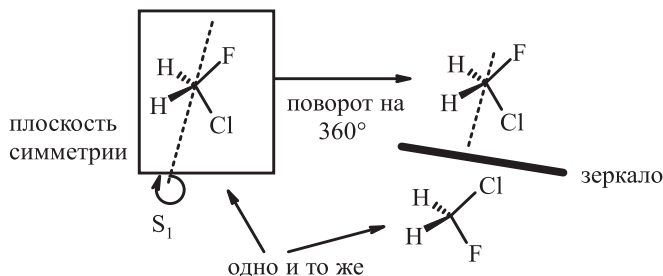


Зеркальная плоскость симметрии. См. Плоскость симметрии.

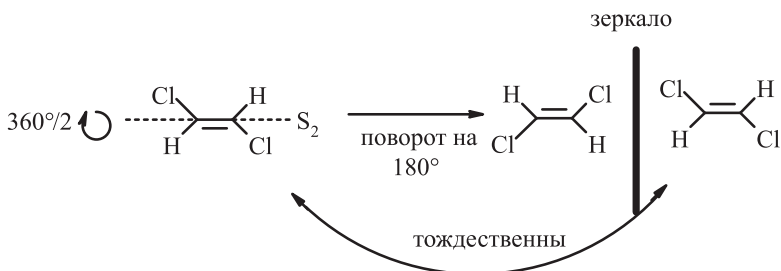
Зеркально-поворотная ось симметрии (несобственная ось симметрии).

Элемент симметрии (см.), обозначаемый символом S_n , где n — порядок оси, означающий, что поворот молекулы на угол $360^\circ/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси, приводит к структуре, неотличимой от первоначальной (эти действия относительно оси S_n есть **операция симметрии** (см.), соответствующая данному элементу симметрии).

Простейшая **З.-п. о. с.** S_1 эквивалентна перпендикулярной ей плоскости симметрии ($S_1 \equiv \sigma$). Пример — ахиральная молекула фторхлорметана:

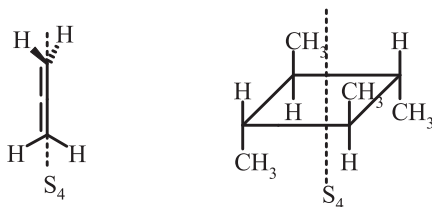


Ось S_2 эквивалентна **центру симметрии** (см.) ($S_2 \equiv i$). Ее имеет, например, *транс*-1,2-дихлорэтилен:



В приведенном примере центр симметрии находится посередине связи $C=C$. Хиральные молекулярные системы не имеют **З.-п. о. с.**

Аллен и изображенный ниже изомер 1,2,3,4-тетраметилциклобутана имеют **З.-п. о. с.** S_4 :



И

Идентичные группы (заместители), идентичные положения. См. «Топные» отношения заместителей.

Илиды. См. Цвиттер-ионы.

Изо... Составная часть названий органических соединений; указывает на разветвленное строение углеродной цепи. Так, изоуглеводороды имеют одну боковую метильную группу при втором атоме углерода, а их производные — разветвление в конце цепи:



изогексан



изовалериановая
кислота



изогексил



изобутиламин

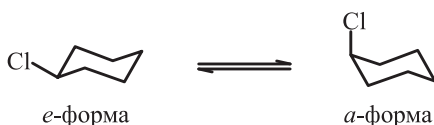
Приставка **изо-** часто указывает на изомерное строение соединения по сравнению с тем, строение которого принято за нормальное, например изохинолин, изованилин; она употребляется также в тривиальных названиях (изопрен).

Изогнутая связь. То же, что **банановая связь** (см.).

Изологический ряд. Ряд соединений с одинаковыми функциональными группами, но с возрастающей ненасыщенностью (*изологическая разность* 2H). Примеры: этан — этилен — ацетилен; циклогексан — циклогексен — циклогексадиен — бензол.

Изомеризация. Химическое превращение, в результате которого структурные изомеры превращаются друг в друга; например **И.** нормальных алканов в изоалканы (для повышения октанового числа моторных топлив). **И.** являются и внутримолекулярные перегруппировки. Самопроизвольно взаимопревращающиеся изомеры называются *таутомерами* (о взаимопревращениях энантиомеров см. «Рацемизация»).

Изомерия. Существование соединений, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различных по физическим и химическим свойствам. Различают два типа **И.**: **структурную** и **пространственную (стереоизомерию)** (см.). Явление **И.** неразрывно связано с температурными условиями его наблюдения. Так, например, хлорциклогексан при комнатной температуре существует в виде равновесной смеси двух конформеров — с экваториальной и аксиальной ориентацией атома хлора:

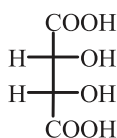


Однако при $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно выделить индивидуальную α -форму, которая ведет себя в этих условиях как устойчивый изомер.

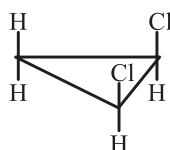
В то же время соединения — изомеры в обычных условиях — при повышении температуры могут оказаться находящимися в равновесии таутомерами. Например, 1-бромпропан и 2-бромпропан — структурные изомеры, однако при повышении температуры до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ между ними устанавливается равновесие, характерное для таутомеров.

Изомеры. Соединения с одинаковой молекулярной формулой. Различают два типа изомеров — **структурные** и **пространственные** (см. **Стереизомеры**).

мезо-Изомер (*мезо-форма*). Оптически неактивный, ахиральный (имеет плоскость симметрии) диастереомер молекул типа Cabx-Cabx :

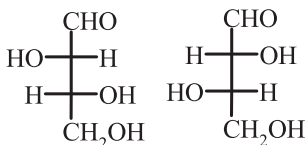


мезо-винная кислота



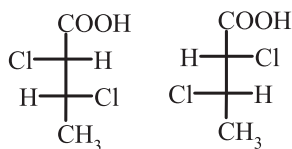
цис-1,2-дихлорциклопропан
(*мезо-форма*)

трео-Изомер. Один из пары энантиомеров молекулы с двумя хиральными атомами типа Cabx-Caby , конфигурация которого аналогична треозе:



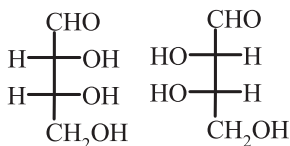
D-треоза

L-треоза



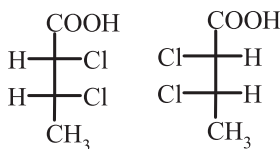
трео-изомеры
2,3-дихлорбутановой кислоты

эритро-Изомер. Один из пары энантиомеров молекулы с двумя хиральными атомами типа Cabx-Caby , конфигурация которого аналогична эритрозе:



D-эритроза

L-эритроза



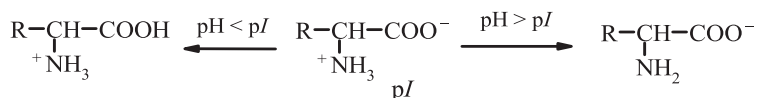
эритро-изомеры
2,3-дихлорбутановой кислоты

Изометрические молекулы. Молекулы, являющиеся идентичными, или энантиомерными. **И. м.** характеризуются одинаковыми межатомными расстояниями и валентными углами. Соединения, состоящие из **И. м.**, обладают одинаковыми химическими и физическими свойствами в ахиральном окружении, например одинаковыми спектрами ядерного магнитного резонанса в ахиральном растворителе.

Изотактические полимеры. См. **Стереорегулярные полимеры.**

Изотропия. Независимость физических свойств (механических, оптических, электрических и др.) вещества от направления воздействия. В изотропных средах под действием электрического или магнитного поля, механических воздействий может возникнуть искусственная **анизотропия** (см.).

Изоэлектрическая точка (pI). Значение pH раствора амфотерного соединения, при котором его суммарный электрический заряд равен нулю. Например аминокислоты в изоэлектрической точке существуют в форме биполярного иона и при электролизе не перемещаются ни к катоду, ни к аноду:



Для большинства аминокислот pI составляют 4,5–6 и лишь для двухосновных или диаминокислот смещается в кислую и щелочную область соответственно (для аспарагиновой кислоты pI 2,77, для лизина pI 9,47). В **И. т.** растворимость аминокислот в воде минимальна.

Инверсия. Изменение конфигурации или направления вращения плоскости поляризованного света в ходе какого-либо процесса.

Инвертомеры. Стереоизомеры, взаимопревращение которых путем инверсии включает изменение их конфигурации. См. также **Стереонизомерия трехкоординационных соединений**.

Индуктомерный эффект. См. **Индукционный эффект**.

Индукционный период. Время между смешиванием реагентов и видимым началом реакции. Наличие **И. п.** указывает на сложный химический или физико-химический характер явлений в ходе реакции. Например, в цепных реакциях он может быть связан с начальным накоплением химически активных центров, от концентрации которых зависит скорость образования конечных продуктов.

Индукционный эффект (индуктивный эффект). Эффект смещения электронов вдоль σ -связей (обозначается стрелкой вдоль связи). Характеризует полярность заместителя и полярность его связи с реакционным центром. В качестве стандарта для сравнения используется водород. Группа считается электроположительной (обладает **положительным И. э.**, **+I-эффектом**), если она отталкивает электроны σ -связи сильнее, чем водород.

Заместители с **+I-эффектом**:

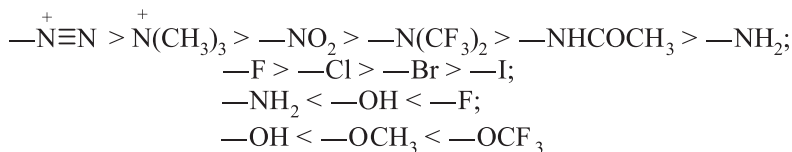


Положительный И. э. алкильных групп увеличивается при переходе от метильной к первичным и далее к вторичным и третичным группам; в случае отрицательно заряженных заместителей он уменьшается с увеличением электроотрицательности центрального атома, например: $-\text{Se}^- > -\text{S}^- > -\text{O}^-$.

Электроотрицательные заместители (**-I-эффект**) притягивают электроны σ -связи сильнее, чем водород. К ним относятся все остальные заме-

стителю. Наибольшим $-I$ -эффектом обладают положительно заряженные заместители; с увеличением электроотрицательности центрального атома в ряду однотипных групп $-I$ -эффект возрастает, например:

Заместители с $-I$ -эффектом:



И. э. быстро затухает при увеличении расстояния до заместителя. При введении каждой метиленовой группы между заместителем и реакционным центром **И. э.** ослабляется приблизительно в 2,5 раза.

Усиление **И. э.** под действием электрического поля реагента называется индуктомерным эффектом. Он определяется, главным образом, поляризуемостью связи.

Интермедиат. Вещество или частица, промежуточно образующиеся при превращении реагентов в продукты реакции. В качестве **И.** могут выступать донорно-акцепторные комплексы, ионы, радикалы, карбены и их аналоги и т. п. На энергетической диаграмме реакции им соответствуют минимумы. Концентрация **И.** обычно очень мала, а сам факт их образования либо фиксируют физико-химическими методами, либо постулируют на основании косвенных данных. В некоторых случаях **И.** удается выделить из реакционной массы. Реакции могут протекать с участием нескольких **И.** (для n -стадийной реакции число **И.** равно $n - 1$).

Механизм реакции зависит от времени жизни **И.** Если он разлагается мономолекулярно со скоростью, большей, чем 10^{13} с^{-1} (предельное значение частоты колебаний), или бимолекулярно со скоростью, большей, чем $5 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ (предельное значение скорости диффузии), то можно говорить, что он не существует, и реакцию нужно рассматривать как согласованный процесс с одновременным разрывом старых и образованием новых связей. Если **И.** имеет большее время жизни, то можно говорить о его существовании, но вопрос о том, пойдет ли реакция через него или найдется другой, более легкий, согласованный путь, зависит от строения субстрата, реагента, среды, присутствия катализатора и т. п.

Интрааннулярные связи. См. Трансаннулярные реакции.

Ионные пары. Два противоположно заряженных иона, удерживаемые рядом электростатическими силами и некоторыми другими видами взаимодействия. В газовой фазе и в неполярных растворителях в виде **И. п.** существуют, например галогениды щелочных металлов. При возбуждении в газовой фазе или под действием полярного растворителя в **И. п.** могут превращаться молекулы ковалентных соединений, например третичные алкилгалогениды. При диссоциации **И. п.** образуют свободные ионы, которые, в отличие от **И. п.**, проводят ток.

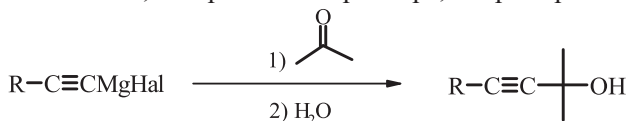
Различают *контактные* (тесные) **И. п.**, в которых ионы X^+ и Y^- находятся в непосредственном контакте (обозначаются X^+Y^-), и *сольватно-разделенные* (рыхлые) **И. п.**, в которых между ионами находится одна или (реже) несколько молекул сольватирующего агента, например растворителя (обозначаются $X^+ | Y^-$ или X^+SY^-). Нередко тесные и рыхлые **И. п.** (например, в случае карбанионов или анион-радикалов) имеют разные электронные, колебательные спектры или спектры ядерного магнитного резонанса. В общем случае ион-реагент в свободном состоянии, в виде контактной или сольватно-разделенной пары имеет различную реакционную способность.

Ион-радикалы. Заряженные частицы с неспаренным электроном. Различают **катион-радикалы** и **анион-радикалы** (см.).

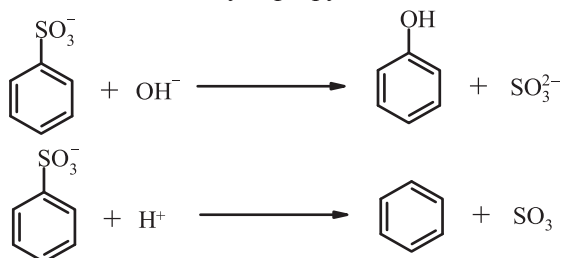
Иоича реакция. Взаимодействие ацетилена или его **терминальных** (см.) производных с магнийорганическими соединениями с образованием алкил-магнийгалогенидов (*реактивов Иоича*):



Реактивы Иоича вступают в реакции, характерные для магнийорганических соединений (см. **Гриньяра реакция**), но обладают меньшей реакционной способностью, чем реактивы Гриньяра, например:

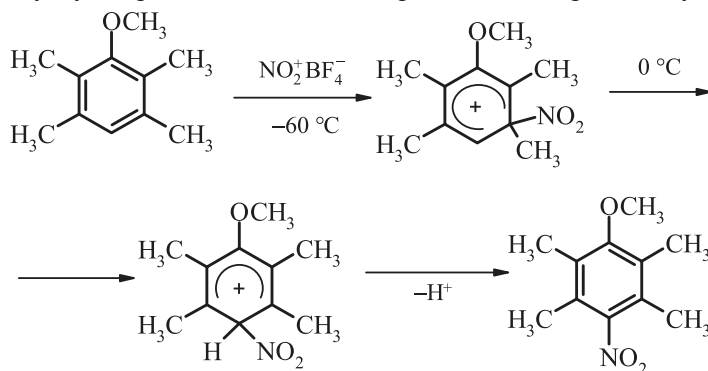


Ипсо-замещение. Замещение в ароматическом ряду неводородного заместителя на другую группу. Примером являются реакции нуклеофильного и электрофильного замещения сульфогруппы:

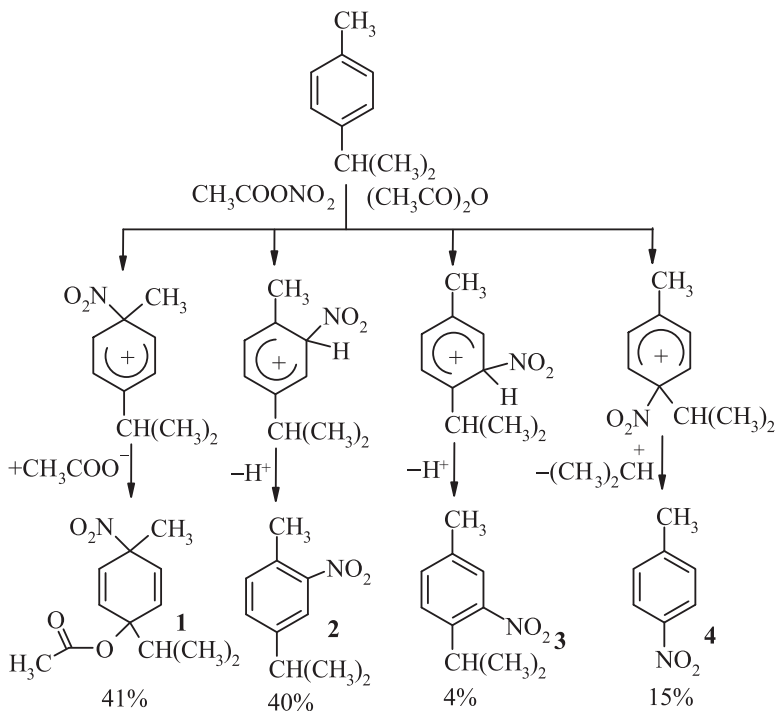


Особенно легко **И.-з.** подвергаются ониевые группы, т. к. в качестве уходящей группы выступает нейтральная молекула (для солей диазония — это **реакции Шимана, Зандмейера, Гаттермана** (см.)). В зависимости от природы вступающей группы говорят об *ипсо*-нитровании, *ипсо*-галогенировании (см., например, **Бородин—Хундиккера реакция**) и т. п. Предшествующая такому превращению *ипсо*-атака реагентом не обязательно приводит к **И.-з.** Установлено, например, что при нитровании 2,3,5,6-тетраметиланизола тетрафторборатом нитрония при -60°C образуется *ипсо*- σ -комплекс с нитрогруппой в положении 3. При повышении температуры до 0°C он перегруппировывается в более стабильный σ -комплекс с нитро-

группой в положении 4, депротонирование которого приводит к ожидаемому продукту нитрования — 2,3,5,6-тетраметил-4-нитроанизолу:



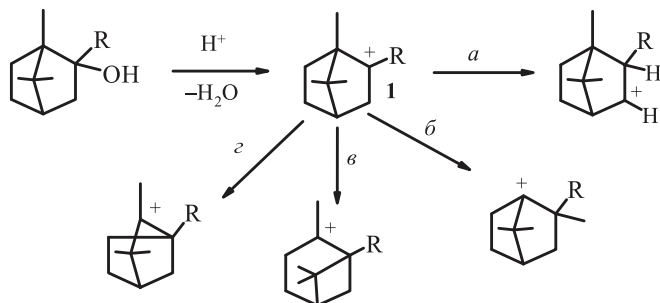
При нитровании *n*-цимола (4-изопропилтолуола) ацетилнитратом в уксусном ангидриде наряду с 2-нитро- (**2**) и 3-нитро-*n*-цимолем (**3**), а также продуктом **И.-3.** изопропильной группы — 4-нитротолуолом (**4**) в значительном количестве образуются *цис*- и *транс*-изомеры 1-нитро-4-ацетокси-1-метил-4-изопропилциклогексадиен-2,5 (**1**):



Это означает, что *инсо*-σ-комплекс присоединяет ацетат-ион с образованием производного циклогексадиена. Такой способ стабилизации аренониевого иона возможен в нуклеофильной среде (уксусная кислота или уксусный ангидрид), но не в сильноокислой среде. При растворении **1** в серной кислоте он превращается в 2-нитро-*n*-цимол (**2**).

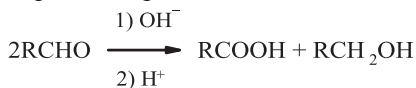
Кавитанды. См. Супрамолекулярная химия.

Камфеновые перегруппировки. Перегруппировки, приводящие к перестройке углеродного скелета соединений терпенового ряда в условиях нуклеофильного замещения, присоединения или элиминирования. При возникновении карбокатионного центра в молекуле в результате отщепления аниона (OH^- , Cl^- и др.) или присоединения электрофильной частицы по двойной связи может происходить перемещение связи $\text{C}-\text{C}$ в алицикле, мостике или 1,2-миграция боковой углеводородной цепи (обычно CH_3). Эти процессы могут быть параллельными или последовательными. Например, для производных борнеола **1** возможны: 1,2-гидридный сдвиг (*a*), 1,2-миграция группы CH_3 (*б*), перемещение мостика (*в*) и сужение алицикла (*г*). Однако в основном реализуется путь (*г*), поскольку в случае (*a*) образуется менее стабильный вторичный карбокатион, путь (*б*) запрещен **Бредта правилом** (см.), по пути (*в*) получается термодинамически невыгодный четырехчленный цикл:

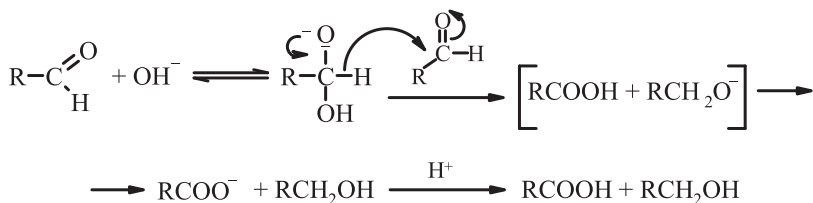


Образующийся по пути (*г*) карбокатион может далее элиминировать протон, присоединить нуклеофил или претерпеть перегруппировку, например 1,2-сдвиг мостиковой группы CH_3 .

Канницаро реакция. Окислительно-восстановительное диспропорционирование альдегидов под действием концентрированной щелочи с образованием первичных спиртов и карбоновых кислот:

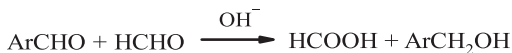


Ключевая стадия механизма этой реакции — стадия гидридного переноса:

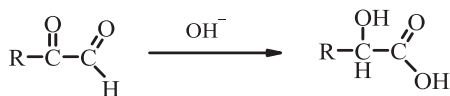


Катализаторы — различные металлы (Ag, Ni, Co, Cu) и их оксиды. В реакцию вступают альдегиды, не содержащие атомов водорода в α -положении к карбонильной группе (в противном случае предпочтительней становится *альдольная конденсация*). Акцепторные заместители в кольце ароматических альдегидов ускоряют процесс, донорные — замедляют.

Реакцию с использованием двух различных альдегидов (так называемая *перекрестная К. р.*) применяют главным образом для синтеза ароматических спиртов; в роли восстановителя при этом выступает альдегид с большей карбонильной активностью (чаще всего — формальдегид), например:



Известны многочисленные внутримолекулярные варианты данной реакции (*перегруппировка Канниццаро*):



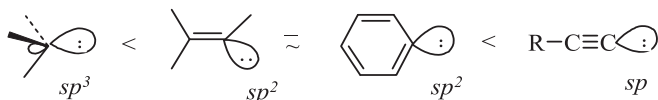
Каноническая (резонансная, граничная) структура. Одна из нескольких возможных молекулярных структур, различающихся только распределением подвижных электронов (неподеленных электронных пар и π -электронов). Совокупность **К. с.** с учетом их относительного вклада в реальную структуру молекулы (резонансный гибрид) характеризует реальную молекулу.

Карбанионы. Органические анионы с четным числом электронов, отрицательный заряд в которых (по крайней мере, формально) сосредоточен на атоме углерода. Карбанионный центр простых алкильных анионов имеет пирамидальную конфигурацию, претерпевающую быструю инверсию:



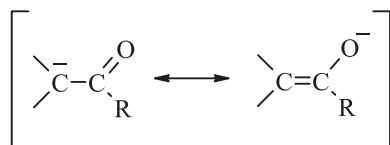
Электронной паре выгоднее находиться на sp^3 -орбитали, чем на p -орбитали, поскольку sp^3 -орбиталь имеет на 25% характер s -орбитали, которая ближе к ядру и имеет более низкую энергию, чем p -орбиталь. Другая причина предпочтительности пирамидальной конфигурации состоит в том, что отталкивание между неподеленной парой и тремя электронными парами связей C—H значительно меньше, чем в плоской конфигурации.

Увеличение s -характера орбитали, несущей отрицательный заряд, приводит к возрастанию стабильности **К.**:

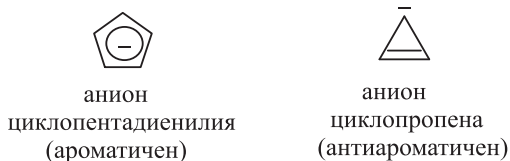


Очевидно, что положительный индукционный эффект дестабилизирует **К.**, отрицательный — стабилизирует. Например, стабильность алифатических **К.** уменьшается в ряду: метил > первичный > вторичный > третичный.

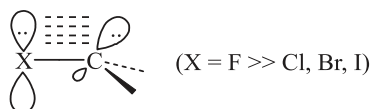
При наличии π -сопряженных акцепторных заместителей **К.** имеет плоскую конфигурацию и повышенную устойчивость за счет эффективной делокализации заряда. Например:



Высокая стабильность цикlopentadiенильного **К.**, а следовательно, высокая кислотность сопряженной ему кислоты — цикlopentadiена — обусловлена **ароматичностью** (см.) этого аниона. Наоборот, анион цикloпропена крайне неустойчив вследствие **антиароматичности** (см.):



Неоднозначно влияние на карбанионный центр атомов галогенов. Например, стабильность анионов галоформов, а следовательно, и кислотность самих галоформов убывают в ряду: $\text{I}_3\text{C}^- > \text{Br}_3\text{C}^- > \text{Cl}_3\text{C}^- > \text{F}_3\text{C}^-$, что противоречит сравнительной электроотрицательности атомов галогенов. Возможной причиной этого является дестабилизирующий положительный мезомерный эффект галогенов, т. е. отталкивание между заполненными орбиталями галогена и углерода:



Этот эффект (иногда называемый *антисопряжением*) наиболее сильно должен проявляться у фтора — элемента того же периода, что и углерод. Поскольку орбитали элементов одного и того же периода имеют близкие размеры, они перекрываются наиболее эффективно.

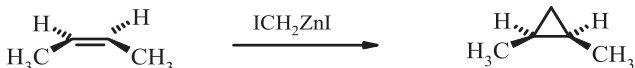
Генерируют **К.** отщеплением протона от органического соединения под действием сильных оснований. Концентрация свободных **К.** в растворе обычно мала. Они существуют в основном в виде контактных и сольватно-разделенных **ионных пар** (см.).

Наиболее важны в органическом синтезе реакции **К.**, приводящие к образованию связей C—C: нуклеофильное замещение (см., например, **Вюрца реакция**), присоединение по карбонильной группе (см., например, **Альдольная конденсация**, **Кляйзена конденсация**, **Манниха**, **Кнёвенагеля**,

Перкина реакции) и присоединение по активированной двойной связи (например, **Михаэля реакция** (см.), анионная полимеризация). Широкое распространение получили синтезы на основе карбанионов, проводимые в условиях **межфазного катализа** (см.).

Карбениевый ион. См. **Карбокатионы**.

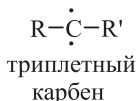
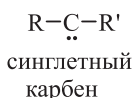
Карбеноиды. Вещества, ведущие себя подобно **карбенам** (см.), но не являющиеся таковыми. Наиболее известен из них *реагент Симмонса—Смита* (ICH_2ZnI), который получают из метилениодида и цинк-медной пары. Он удобен для синтеза производных циклопропана (см. **Симмонса—Смита реакция**). Реакция протекает стереоспецифично, а конкурирующая **реакция внедрения** (см.) не происходит:



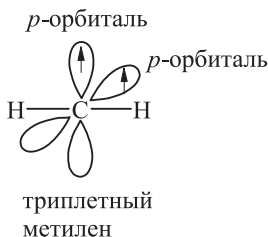
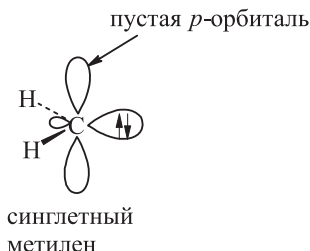
Применение этого реагента позволяет с высоким выходом перейти непосредственно от алленов к спиро[2,2]пентанам:



Карбены. Нестабильные соединения двухвалентного углерода общей формулы CRR' , где R и $\text{R}' = \text{H}, \text{Hal}$, органический остаток. Характеризуются наличием у центрального (карбенового) атома углерода двух несвязывающих молекулярных орбиталей (МО) с двумя свободными электронами. Известны синглетные **К.**, в которых одна из этих МО занята двумя электронами, а вторая свободна, и триплетные **К.** с двумя одноэлектронными МО:



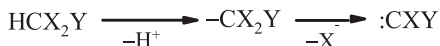
Синглетный **К.** ($\text{R}_2\text{C}\uparrow\downarrow$) диамагнитен, а триплетный **К.** ($\uparrow\text{R}_2\text{C}\uparrow$) парамагнитен (см. **Диамагнетики**, **Парамагнетики**). Атом углерода синглетного **К.** sp^2 -гибридизован, оба электрона расположены на sp^2 -гибридной орбитали (ВЗМО), а p -орбиталь вакантна (НСМО). Триплетный **К.** содержит sp -гибридный атом углерода, при этом два неспаренных электрона находятся на двух p -орбиталях.



Для диалкилкарбенов триплетная форма стабильнее синглетной, но для карбенов с заместителями, содержащими неподеленную пару электронов (например, CCl_2), основным состоянием является синглетное.

Называют **К.** по соответствующему валентно-насыщенному соединению с заменой окончаний «ан», «ен», «ин» и т. д. на соответствующие «илиден», «енилиден», «инилиден», например этилиден, циклопентаденилиден. Используют также *заместительную номенклатуру*, например дихлоркарбен ($:\text{CCl}_2$), дифенилкарбен ($:\text{CPh}_2$). Для частицы $:\text{CH}_2$ сохранено название метилен.

Общий метод генерирования **К.** — сольволиз (в присутствии оснований) или термолит галоформов и их аналогов:



$\text{X} = \text{Hal}, \text{Y} = \text{Hal}, \text{OCH}_3, \text{OPh}$ и др.

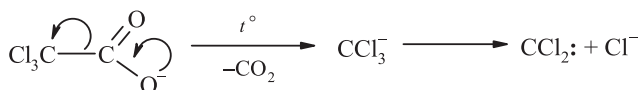


$\text{R} = \text{H}, \text{SiCl}_3, \text{GeCl}_3$ и др.

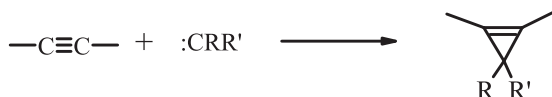
К. генерируют также термическим или фотохимическим разложением тозилгидразов (их получают взаимодействием кетонов с тозилгидразином):



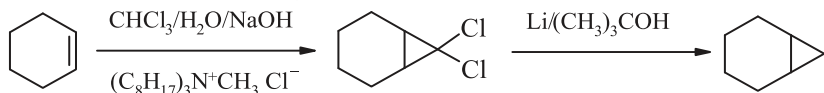
Дихлоркарбен удобно получать декарбоксилированием сухого трихлор-ацетата натрия:



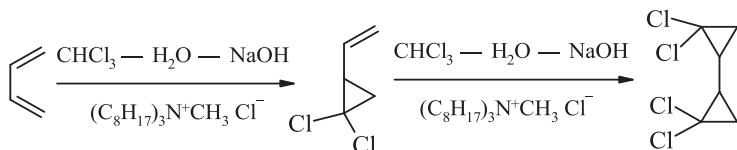
К. весьма реакционноспособны, наиболее характерными для них являются реакции присоединения к кратным связям с образованием производных циклопропана. Для синглетного **К.** характерно синхронное $[2\pi + 2\pi]$ -**циклоприсоединение** (см.), протекающее строго стереоспецифично с полным сохранением относительного расположения заместителей при двойной связи:



Особенно удобно использование дигалогенкарбенов, легко генерируемых в условиях **межфазного катализа** (см.). Образующиеся α,α -дигалоген-циклопропаны восстанавливаются литием в *трет*-бутиловом спирте с образованием соответствующих циклопанов:

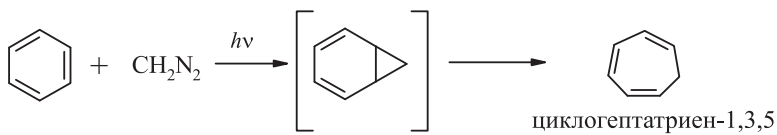


Присоединение синглетного дихлоркарбена к сопряженным диенам может протекать как по одной, так и по обоим двойным связям в зависимости от соотношения реагентов:

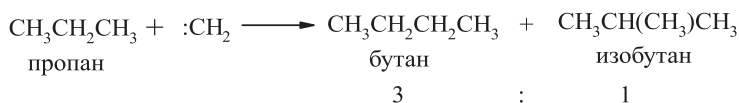


О взаимодействии дигалогенкарбенов с кумулированными диенами см. **Дёринга реакция**.

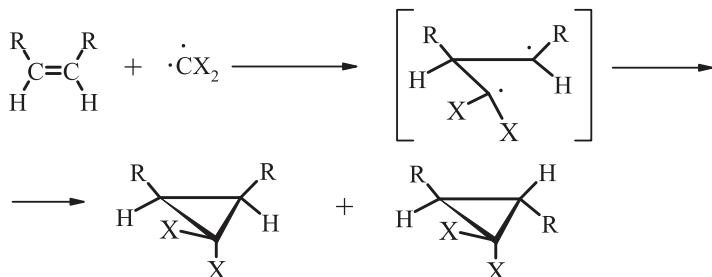
Наиболее активные синглетные **К.** способны присоединяться даже к ароматическому кольцу бензола:



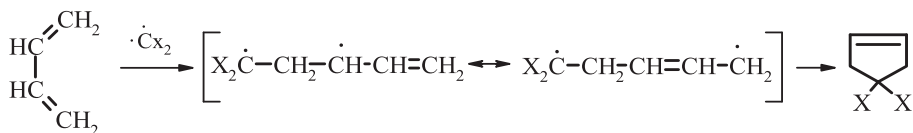
Для синглетных **К.** характерны также реакции внедрения по связи С—Н углеводородов. Реакционная способность синглетного метилена настолько велика, что внедрение его по связи С—Н неизбежно, а состав продуктов определяется статистическим фактором, т. е. соотношением числа типов связи С—Н:



Будучи типичным бирадикалом, триплетный **К.** присоединяется к алкенам по двухстадийному механизму с промежуточным образованием нового бирадикала, причем реакция протекает нестереоселективно:



В отличие от синглетных, триплетные **К.** образуют в реакциях с сопряженными диенами циклопентены:

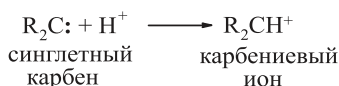


К. — интермедиаты **Вольфа перегруппировки**, **Дёринга**, **Реймера—Тимана реакций**. См. также **Карбеноиды**, **Хелетропные реакции**, **Циклоприсоединение**, **α -Элиминирование**.

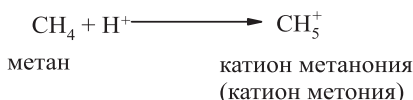
Карбокатионы. Органические катионы с четным числом электронов, строение которых может быть представлено (по крайней мере, формально) структурой с положительно заряженным атомом углерода, имеющим вакантную орбиталь. Реальный электронный дефицит этого атома может быть очень мал из-за взаимодействия с окружающими структурными фрагментами (делокализация заряда).

Различают два типа **К.**

- 1) **К.** с трехкоординированным атомом углерода — *карбениевые ионы*. Название подчеркивает их генетическую связь с **карбенами**, поскольку карбениевые ионы формально образуются при протонировании карбенов:



- 2) **К.** с пятикоординированным атомом углерода — *карбониевые ионы*. Название соответствует другим «ониевым» катионам, в которых координационное число выше, чем у нейтрального соединения (аммония ион — NH_4^+ ; оксония ион — R_3O^+ и т. п.):



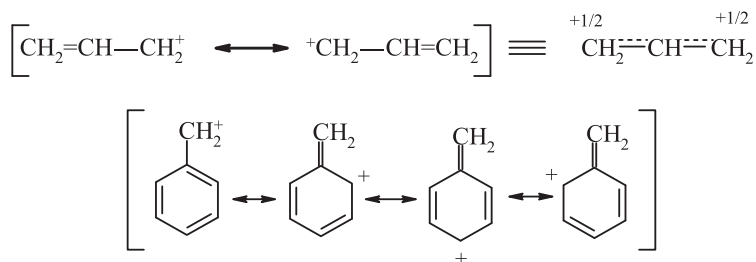
Получены доказательства существования и других пятикоординированных **К.** типа CR_5^+ (см. также **Сверхкислоты**).

Отличительной особенностью **К.** карбениевого типа является наличие sp^2 -гибридизованного атома углерода. В отсутствие пространственных затруднений все его три связи располагаются в одной плоскости, а положительный заряд сосредоточен на $2p$ -орбитали, перпендикулярной этой плоскости.

Стабильность простых алкильных **К.** в газовой фазе (т. е. в отсутствие сольватации (см.)) уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный > метил, что объясняется **гиперконъюгацией** и **индукционным эффектом** (см.) алкильных групп. Интересно, что среди структурно подобных **К.** ионы с более высокой молекулярной массой более стабильны; например, стабильность возрастает в ряду: $\text{трет-С}_4\text{H}_9^+ < \text{трет-С}_5\text{H}_{11}^+ < \text{трет-С}_6\text{H}_{13}^+$.

Более высокая стабильность больших ионов отражает их способность к делокализации положительного заряда по большему числу атомов.

Аллильный и бензильный **К.** по стабильности примерно соответствуют вторичным и третичным алкильным **К.**, что обусловлено делокализацией заряда с участием π -систем (p , π -сопряжение):



Еще более устойчивы диарил- и триарилметильные **К.**, причем в последнем случае они имеют форму пропеллера из-за отталкивания атомов водорода в *орто*-положениях бензольных колец.

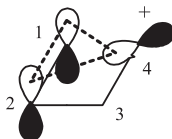
Фактором, стабилизирующим **К.**, является наличие в соседнем положении гетероатома с неподеленной электронной парой. Например, метоксиметильный **К.** можно получить в виде устойчивого твердого вещества $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{SbF}_6^-$. В этом случае стабильность объясняется перекрыванием вакантной p -орбитали с орбиталью неподеленной пары электронов (n , p -сопряжение):



Разновидностью **К.** являются карбоксониевые и ацилиевые катионы:



К. называют *неклассическим*, если в нем делокализация положительного заряда осуществляется с помощью многоцентровых молекулярных орбиталей, образованных перекрыванием атомных орбиталей по типу σ -связи. Так, если аллильный **К.** относится к классическим, то гомоаллильный **К.** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ в конформации, в которой вакантная p -орбиталь может перекрываться с π -орбиталью, рассматривается как неклассический:



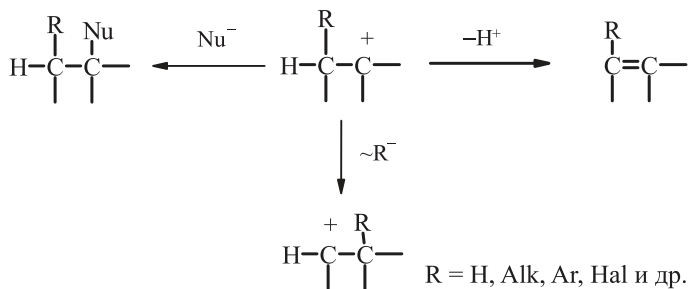
гомоаллильный карбокатион:

σ -тип перекрывания вакантной p -орбитали при C_4 атоме с p -орбиталями двойной связи

В формулах неклассических **К.** пунктирными линиями обозначают многоцентровые (обычно трехцентровые) связи. Их можно генерировать путем отщепления уходящей группы с участием соседней π -связи (π -путь) или соседней σ -связи (σ -путь):

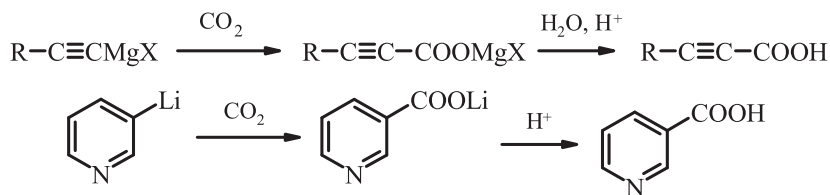


Будучи весьма реакционноспособными частицами, **К.** взаимодействуют с нуклеофилами, отщепляют протон или перегруппировываются путем 1,2-сдвига какой-либо группировки:



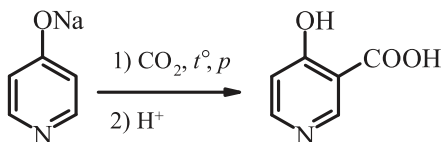
См. также **Анхимерное содействие**, **Вагнера—Меервейна перегруппировки**, **Камфеновые перегруппировки**.

Карбоксилирование. Введение карбоксильной группы в молекулу органического соединения. Осуществляется обычно путем внедрения CO_2 по связям C—M ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgX}, \text{Na}, \text{Cu}, \text{AlR}_2$ и др.) с последующим гидролизом, например:

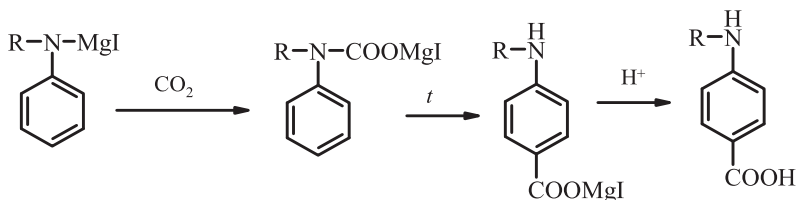


Реакцию проводят действием газообразного или твердого CO_2 .

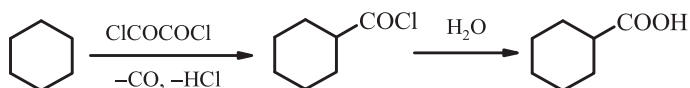
Феноляты щелочных металлов под действием CO_2 превращаются в ароматические гидроксикислоты (*см. Кольбе—Шмитта реакция*). Аналогично реагируют соли гетероциклических и полициклических гидроксисоединений, например:



К. N-магниевых производных ароматических аминов приводит к *n*-аминобензойным кислотам:



К. насыщенных или ароматических углеводородов осуществляется также действием оксалилхлорида, например:



См. также Коха—Хаафа реакция.

Карбониевый ион. См. Карбокатионы.

Карбофаны. См. Циклофаны.

Карцеранды. См. Супрамолекулярная химия.

Катенаны. См. Топологические изомеры.

Катионотропия. См. Таутомерия.

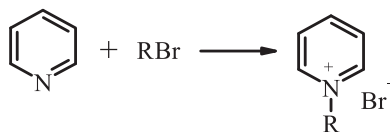
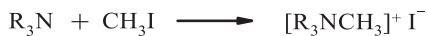
Катион-радикалы (КР). Положительно заряженные частицы с неспаренным электроном. Устойчивость КР возрастает с увеличением степени делокализации неспаренного электрона. Донорные заместители повышают стабильность КР. Получают электрохимическим или химическим окислением молекулярного субстрата (М): $M - e \rightarrow M^{+\bullet}$. В качестве окислителей при получении КР используют H_2SO_4 , кислоты Льюиса, органические катионы, соединения с высоким сродством к электрону (хиноны, тетрацианэтилен). КР — интермедиаты многих химических реакций (см., например, Бензидиновая перегруппировка).

КР, как правило, представляют собой очень сильные СН-кислоты. Так, величина pK_a КР алкилбензолов в воде составляет от -9 до -13 , при этом КР намного превосходят исходные молекулы по своей протонодонорной способности. Например, различие в кислотности толуола и его КР в газовой фазе составляет 58 единиц pK_a . Поэтому депротонирование КР не зависит от кислотности среды и может протекать даже в сильных кислотах.

Квазирацемат. См. Рацемат.

Квазиэнантиомеры. См. Рацемат.

Кватернизация. Алкилирование третичных аминов или азатетрациклов метилгалогенидами или первичными алкилгалогенидами с образованием четвертичных солей, например:

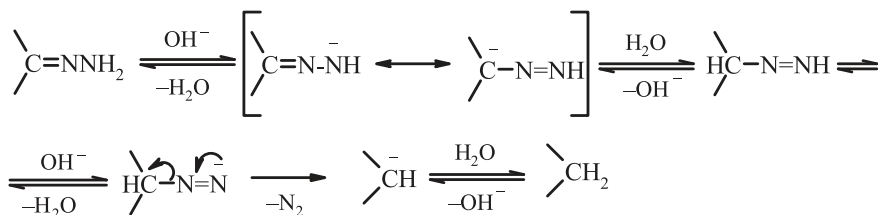


Реакция протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2).

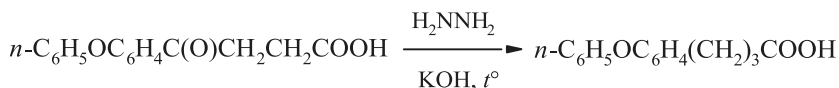
Кижнера—Вольфа реакция. Восстановление карбонильной группы альдегидов или кетонов до метиленовой превращением их в гидразоны и разложением последних в присутствии сильных оснований:



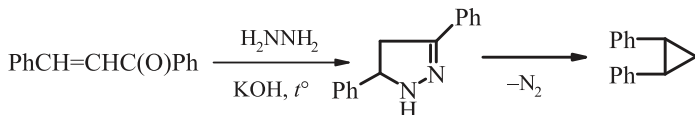
Препаративно реакцию удобно осуществлять нагреванием карбонильного соединения, гидразингидрата и щелочи в ди- или триэтиленгликоле (*модификация Хуанг—Минлона*). Предполагаемый механизм разложения гидразона включает ряд последовательных стадий депротонирования-протонирования:



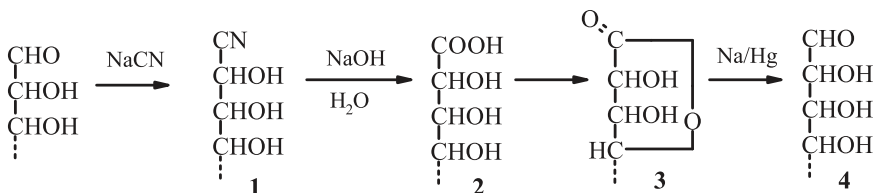
К.—В. р. применима ко многим альдегидам и кетонам с другими функциональными группами, устойчивыми в щелочной среде, например:



α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения в условиях **К.—В. р.** дают замещенные циклопропаны; процесс протекает через стадию образования пиразолинов (*реакция Кижнера*), например:

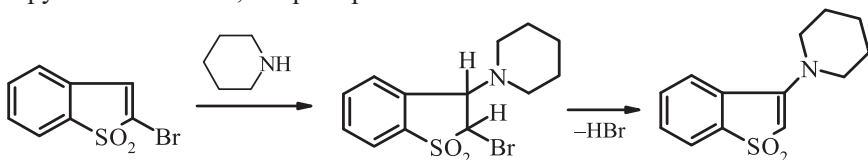


Килиани—Фишера синтез (*циангидриновый синтез альдоз*). Удлинение углеродной цепи альдоз на одно гидроксиметиленовое звено. Проводят путем превращения альдозы в циангидрин (**1**), его гидролиза до альдоновой кислоты (**2**) и восстановления лактона (**3**):



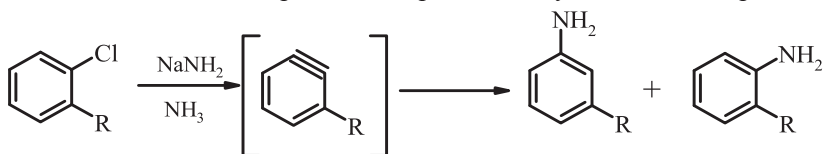
Присоединение HCN к альдегидной группе приводит к смеси эпимерных циангидринов, поэтому образующиеся альдозы **4** также представляют собой смесь **эпимеров** (см.).

Кине-замещение. Реакции замещения в ароматическом и гетероароматическом ряду, в ходе которых входящая группа вступает в соседнее к уходящей группе положение, например:



Считается, что в вышеприведенной реакции нуклеофуг — бром, в то время как водород, формально вытесняющийся пиперидином, отщепляется в виде протона.

К.-з. — одно из направлений в реакциях с участием дегидробензолов:



Соотношение продуктов *кине*-замещения (*мета*-изомер) и *инсо*-замещения (*орто*-изомер) может изменяться в широких пределах, например 85 : 15 ($R = \text{CN}$), 99 : 1 ($R = \text{F}$), 0 : 100 ($R = \text{Li}$).

Кинетическая кислотность. См. **CН-кислоты**.

Кинетическая устойчивость. Наличие сравнительно высокого активационного барьера для молекулы (иона, радикала) в данной конкретной реакции. Если соединение вступает в какую-либо реакцию очень медленно (или вообще не вступает), то оно кинетически устойчиво в отношении этой реакции. Например, если для E2-реакции требуется *анти*-конформация, то в отношении остальных конформаций можно сказать, что они кинетически устойчивы в отношении реакции элиминирования типа E2.

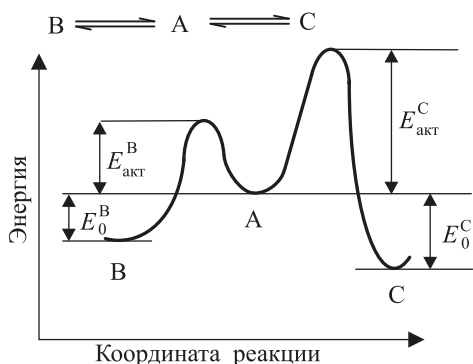
Кинетический изотопный эффект (КИЭ). Изменение скорости реакции при замене в молекуле реагирующего вещества одного изотопа данного элемента на другой. Мерой **КИЭ** является отношение констант скоростей реакций, протекающих с участием обычных молекул и изотопно замещенных молекул. Наибольший **КИЭ** наблюдается в реакциях переноса атомов водорода, протона или гидрид-иона при замене водорода H (протия) на дейтерий (D) или тритий (T). Если $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 1$, **КИЭ** называют нормальным; если $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} < 1$ —

обратным (обращенным). Нормальный **КИЭ** свидетельствует о переносе протона в лимитирующей стадии сложной реакции.

КИЭ, возникающий в случае реакций в растворах при изменении изотопного состава растворителя, может быть и больше, и меньше единицы. Если в лимитирующей стадии реакции происходит перенос протона от молекулы растворителя или какой-либо находящейся в растворе кислоты, наблюдается нормальный **КИЭ** (см. **Общий кислотный (основной) катализ**). Если же в стадии, предшествующей лимитирующей, быстро устанавливается равновесие, при котором реагент превращается в сопряженную кислоту, имеет место обращенный **КИЭ** (см. **Специфический кислотный (основной) катализ**).

Кинетический и термодинамический контроль. Кинетический контроль — условия (включая время реакции), которые приводят к продуктам реакции в соотношении, контролируемом относительными скоростями параллельных реакций, приводящих к их образованию. Термодинамический контроль — условия, которые приводят к продуктам реакции в соотношении, контролируемом константами равновесия их взаимного превращения и(или) взаимного превращения интермедиантов, образованных в лимитирующей стадии или после нее.

Рассмотрим пример обратимых конкурирующих реакций превращения вещества А в продукты В и С, энергетическая диаграмма которых приведена ниже:



Из диаграммы следует, что продукт В образуется быстрее ($E_{\text{акт}}^B < E_{\text{акт}}^C$), однако продукт С стабильнее ($E_0^C > E_0^B$). Если прервать реакцию задолго до установления равновесия, основным ее продуктом будет В (кинетический контроль). При достижении равновесия преобладает термодинамически более стабильный продукт С (термодинамический контроль). Если обе реакции необратимы ($B \leftarrow A \rightarrow C$), главным продуктом реакции будет кинетически контролируемый продукт В. См. также **Галогенирование, Гидрогалогенирование, Сульфирование**.

Кислота Льюиса. Частица, которая обладает вакантной орбиталью и может принять на нее электронную пару. Типичными кислотами Льюиса являются H^+ , BF_3 , $AlCl_3$.

Кисотно-основной катализ. Ускорение химических реакций в присутствии кислот и оснований. Подразделяется на **гомогенный** и **гетерогенный катализ** (см.). По механизму действия различают **специфический кислотный (основной) катализ** и **общий кислотный (основной) катализ** (см.).

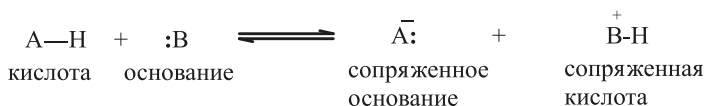
СН-кислоты. Органические соединения, в которых под действием оснований или каких-либо физических факторов может происходить гетеролиз связи С—Н с образованием протона и **карбаниона** (см.). **СН-к.** могут быть насыщенные и ненасыщенные углеводороды ациклического и циклического строения, а также заряженные частицы. Количественной характеристикой термодинамической СН-кислотности (как и в случае других кислот) является константа кислотности (K_a) или показатель кислотности (pK_a ; см. **Кислоты и основания в органической химии**).

Важной особенностью **СН-к.** является относительно низкая скорость отрыва от них протона (в связи с этим их называют псевдокислотами). Поэтому, помимо термодинамической кислотности, для характеристики кислотных свойств **СН-к.** введено понятие кинетической кислотности, численно равной логарифму константы скорости ионизации **СН-к.** ($\lg k$). Чем больше величина $\lg k$ (или чем меньше величина pK_a), тем **СН-к.** сильнее, а сопряженный ей карбанион более стабилен, и наоборот.

В отличие от термодинамической, кинетическая кислотность зависит от механизма реакции депротонирования. Ее использование возможно лишь в том случае, если точно установлено, что перенос протона происходит в лимитирующей стадии реакции. Надежным критерием этого считается большой по величине **кинетический изотопный эффект** (см.) ($k_H / k_D > 5$).

Кислоты и основания в органической химии. В 1923 г. были предложены две, доминирующие по сей день, теории кислот и оснований: *протонная теория Брёнстеда—Лоури* и *электронная теория Льюиса*.

Согласно *теории Брёнстеда—Лоури*, кислота — донор протонов, а основание — акцептор протонов:



Сопряженная кислота — продукт присоединения протона к основанию, способный диссоциировать с отщеплением протона. Сопряженное основание — продукт диссоциации кислоты, способный к присоединению протона. Чем выше кислотность соединения, тем ниже основность сопряженного основания, и наоборот.

Кисотно-основные свойства органических соединений являются их термодинамической характеристикой. Положение кислотно-основного равновесия, как и любой другой обратимой реакции, определяется свободной энергией реакции, т. е. разностью энергий продуктов реакции и исходных веществ. Кислоты классифицируют по элементу, атом которого связан

с подвижным (т. е. способным отщепляться в виде протона) атомом водорода на О-Н — кислоты, N-Н — кислоты, S-Н — кислоты, С-Н — кислоты и т. д.

Диссоциацию кислоты АН в воде можно представить уравнением:



В качестве относительной меры силы кислоты в разбавленном водном растворе можно использовать *константу кислотности* K_a , которая определяется следующим выражением (в квадратных скобках приведены равновесные концентрации частиц при 25 °С):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

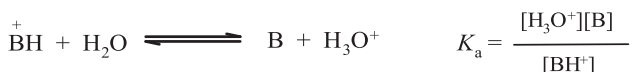
Чем больше K_a , тем выше степень диссоциации и тем сильнее кислота. Для характеристики кислотности чаще используют отрицательный логарифм константы кислотности pK_a , который называют *показателем кислотности*:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Аналогично получают выражение для константы основности K_b основания (В) в воде:



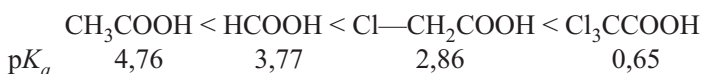
В настоящее время константы основности практически вышли из употребления, поскольку информация о силе основания В включена в константу кислотности сопряженной кислоты ВH⁺:



Таким образом, константа кислотности K_a кислоты АН или ВH⁺ является не только мерой силы АН или ВH⁺ как доноров протона, но и силы оснований А[−] или В как акцепторов протона. Это позволило создать единую шкалу кислотно-основных свойств соединений.

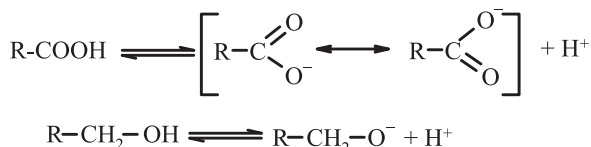
Факторы, дестабилизирующие исходную кислоту (или основание) или стабилизирующие сопряженное основание (или кислоту), повышают силу кислот (или оснований), и наоборот. К числу таких факторов относятся следующие.

1) **Индукционный эффект** (см.). В общем, электроноакцепторные группы повышают кислотность и понижают основность; электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении. Например, сила кислот увеличивается в ряду:



Причина этого — повышение устойчивости сопряженных этим кислотам оснований, т. е. анионов кислот, за счет частичной делокализации отрицательного заряда при увеличении акцепторности радикала, связанного с карбоксильной группой.

- 2) **Мезомерный эффект** (см.). Карбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем спирты, вследствие стабилизации аниона за счет отрицательного мезомерного эффекта карбонильной группы:



- 3) **Статистический эффект** (см.). В случае симметричных двухосновных кислот константа первичной диссоциации вдвое больше, чем можно было ожидать в сравнении с одноосновной кислотой. Причина — наличие двух эквивалентных атомов водорода, способных к ионизации:

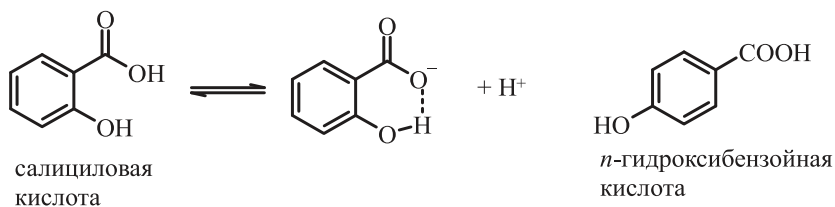


Константа вторичной диссоциации вдвое меньше ожидаемой, т. к. сопряженное основание может акцептировать протон по двум эквивалентным положениям:



Аналогично обстоит дело для молекул с двумя эквивалентными основными группами.

- 4) **Водородная связь** (см.). Салициловая кислота в ~ 80 раз более сильная, чем изомерная ей *n*-гидроксibenзойная. Причина — стабилизация аниона салициловой кислоты за счет внутримолекулярной водородной связи:



- 5) Тип **гибридизации** (см.). Поскольку энергия *s*-орбитали ниже энергии *p*-орбитали, то с увеличением *s*-характера гибридной орбитали ее энергия понижается. Поэтому карбанион с отрицательным зарядом при *sp*-гибридном атоме углерода устойчивее, чем карбанион при *sp*²- и тем более при *sp*³-гибридном атоме углерода. Кислотность в ряду этих С—Н-кислот уменьшается.

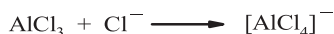
- 6) Влияние растворителя. В газовой фазе, где отсутствуют эффекты сольватации, основность аминов увеличивается при увеличении числа алкиль-

ных групп, обладающих положительным **индукционным эффектом** (см.). Однако в воде диметиламин, например, является более сильным основанием, чем триметиламин. Это объясняется тем, что с уменьшением числа связей N—H в катионе сопряженной кислоты уменьшается и возможность его стабилизации за счет образования межмолекулярных водородных связей с молекулами воды.

Кроме того, кислотность и основность зависят от характера сольватации и могут существенно меняться при переходе от протонных растворителей к апротонным.

Согласно *теории Льюиса*, кислота — частица, которая обладает вакантной орбиталью и может принять на нее электронную пару. Типичными кислотами Льюиса являются H^+ , BF_3 , $AlCl_3$. Основание Льюиса — любая частица, способная выступать донором пары электронов.

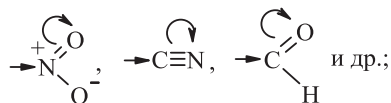
Понятие основания в теориях Льюиса и Брэнстеда—Лоури совпадают. Однако понятие кислоты в теории Льюиса охватывает кроме протона другие электроноакцепторные вещества, в обратимых реакциях которых с основаниями не участвует водород, например BF_3 , SO_3 , Ag^+ . Протонные кислоты рассматриваются в теории Льюиса как продукты нейтрализации протона основаниями (например, соляная кислота — продукт нейтрализации H^+ основанием Cl^-). Типичным кислотно-основным процессом в рамках теории Льюиса является, например, реакция образования комплексного иона $[AlCl_4]^-$.



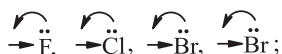
Понятия «сильная кислота Льюиса» или «слабая кислота Льюиса» мало информативны, поскольку сила кислоты зависит от типа основания-партнера, а сила основания связана с типом взаимодействующей с ним кислоты.

Классификация заместителей по их электронным эффектам. С учетом **индукционного** ($\pm I$) и **мезомерного** ($\pm M$) эффектов заместители можно разделить на следующие группы.

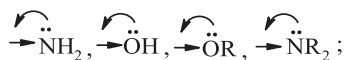
- 1) Заместители, проявляющие только $+I$ -эффект: $CH_3 \rightarrow$, $C_2H_5 \rightarrow$ и другие алкилы;
- 2) заместители, проявляющие только $-I$ -эффект: $\rightarrow N^+R_3$, $\rightarrow CF_3$, $\rightarrow CCl_3$;
- 3) заместители, проявляющие $-I$ - и $-M$ -эффекты:



- 4) заместители, проявляющие $-I$ - и $+M$ -эффекты; они подразделяются на две подгруппы:
 - а) заместители, у которых $-I > +M$:



б) заместители, у которых $-I < +M$:



5) заместители, проявляющие $+I$ - и $+M$ -эффекты:

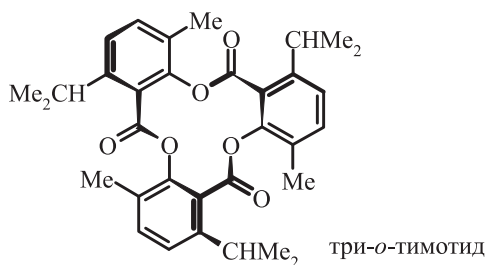


Напомним, что мезомерный эффект проявляется лишь при наличии **сопряженной системы** (см.). Например, гидроксильная группа является акцептором в молекуле спирта ($-I$), но донором в молекуле фенола ($+M > -I$).

Клатраты (соединения включения). Соединения, образованные включением молекул, называемых «гостями», в полости кристаллического каркаса, состоящего из молекул другого сорта, называемых «хозяевами» (решетчатые **К.**), или в полость одной большой молекулы-хозяина (молекулярные **К.**). Решетчатые **К.** существуют только в кристаллическом состоянии, молекулярные — также и в растворе.

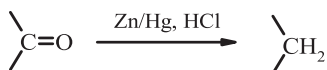
Между молекулами гостя и хозяина может не быть никаких взаимодействий, кроме ван-дер-ваальсовых, но часто между ними имеются слабые связи типа водородных. Соединения с координационной связью между гостем и хозяином, например комплексы **краун-эфиров** (см.) и **криптандов** (см.) с катионами металлов, называются **клатратокомплексами**.

Молекулярные **К.** со спиртами и алкилгалогенидами образуют, например, *три-о-тимотид*, 12-членный цикл которого из-за взаимодействия между близко расположенными алкильными и карбонильными группами существует в виде пропеллероподобной хиральной конформации:



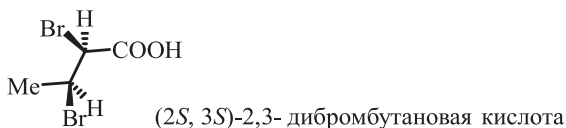
Если к оптически активному спирту или алкилгалогениду, например к (*R*)-2-бромбутану, добавить рацемический три-о-тимотид, то выпадающий из раствора кристаллический **К.** будет содержать только один из пропеллероподобных энантиомеров три-о-тимотида. И наоборот, внесение в раствор три-о-тимотида в рацемическом 2-бромбутане кристаллика одного из энантиомерных **К.** приводит к выпадению кристаллического **К.** той же самой абсолютной конфигурации, что и у внесенной затравки. При этом важно, что данный **К.** содержит только один энантиомер включенного в комплекс 2-бромбутана, что позволяет разделять его рацемат.

Клемменсена реакция. Восстановление карбонильной группы альдегидов и кетонов до метиленовой (дезоксигенирование) под действием амальгамы цинка в соляной кислоте:



В условиях этой реакции происходит восстановление сопряженных с карбонильной группой связей C=C, гетероциклических ядер, а также замена галогенов в α -положении к карбонильной группе на водород. Механизм реакции до конца не изучен. См. также **Кижнера—Вольфа реакцию, Восстановители.**

Клиновидные формулы. Способ пространственного изображения молекул, представленный ниже.

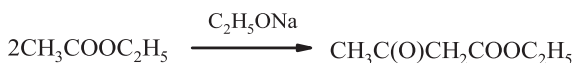


Кляйзена конденсация (ацилирование по Кляйзену, сложноэфирная конденсация). Взаимодействие сложных эфиров карбоновых кислот с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии избытка основного катализатора, приводящее к образованию новой C—C-связи:

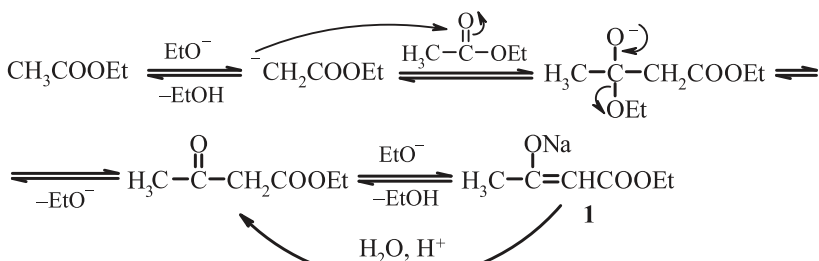


R и R' — органические радикалы
R'' = COOAlk, C(O)Alk, CN

При самоконденсации сложных эфиров образуются β -кетоефиры; так, например, из этилацетата получают ацетоуксусный эфир:

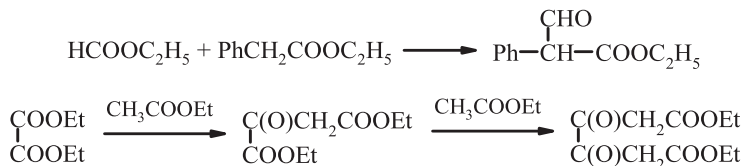


К. к. обратима и по механизму близка к **альдольной конденсации** (см.), например:

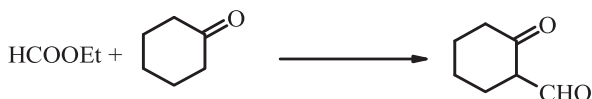


Равновесие реакции смещается вправо за счет образования соли **1** с избытком основания; при последующей обработке водой и подкислении получают ацетоуксусный эфир.

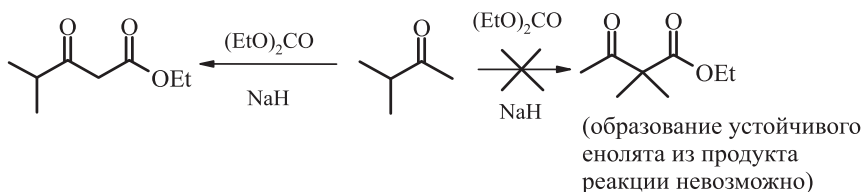
Перекрестную **К. к.** двух различных сложных эфиров проводят, если один из них не содержит α -водородного атома и взят в избытке:



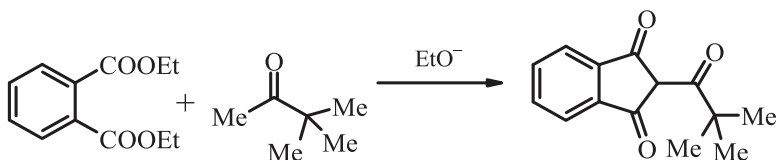
Реакцией сложных эфиров с кетонами получают β -дикетоны или β -кетогальдегиды, например:



При использовании несимметричных кетонов реакция протекает по менее замещенному α -положению кетона, например:

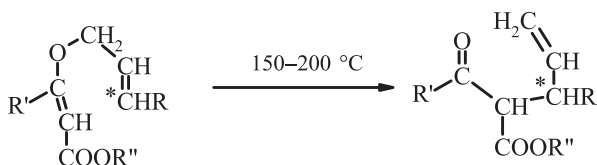


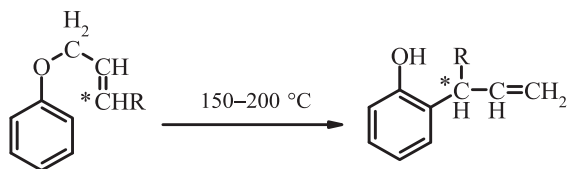
Метил-*трет*-бутилкетон реагирует с диэтилфталатом, образуя сразу продукт двойной **К. к.**:



См. также **Дикмана реакция**.

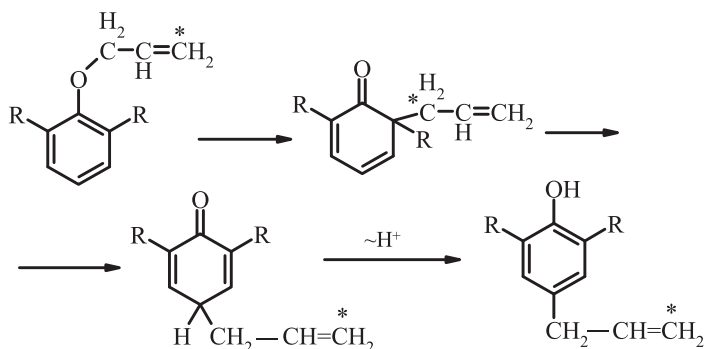
Кляйзена перегруппировка. Миграция аллильной или замещенной аллильной группы в винилаллиловых или арилаллиловых эфирах с образованием *С*-аллильных производных, например:





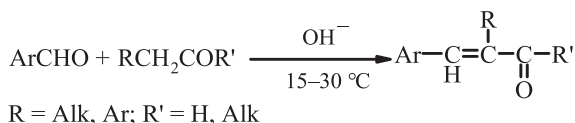
В результате перегруппировки новая связь С—С образуется с участием терминального атома углерода аллильной группы (обозначен звездочкой).

У ариаллиловых эфиров аллильная группа мигрирует, как правило, в *орто*-положение; если оно занято, перегруппировка идет в *пара*-положение:

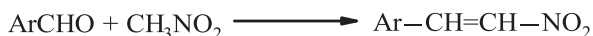


К. п. — частный случай [3,3]-**сигматропной перегруппировки** (см.); она протекает внутримолекулярно через шести- π -электронное циклическое переходное состояние.

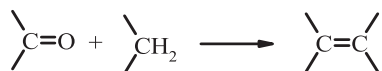
Кляйзена—Шмидта реакция. Конденсация ароматических альдегидов с алифатическими карбонильными соединениями в присутствии водных растворов щелочей с образованием α,β -ненасыщенных альдегидов или кетонов:



К.—Ш. р. — частный случай перекрестной **кетоновой конденсации** (см.). В реакцию вступают также нитроалканы с образованием нитростиролов:



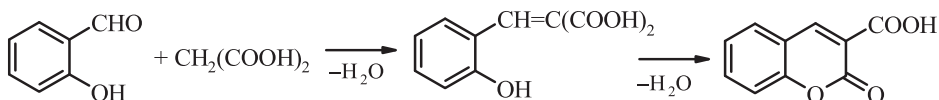
Кнёвенагеля реакция. Конденсация карбонильных соединений с малоновой кислотой или ее эфирами в присутствии вторичных аминов; в широком смысле конденсация карбонильных соединений с веществами, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии оснований:



Взаимодействие альдегидов с кислотами, содержащими в α -положении к карбоксильной группе активную метиленовую группу, сопровождается декарбоксилированием:



Используя **К. р.** можно получать гетероциклические соединения, например:

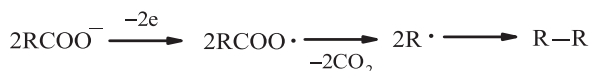


Механизм реакции аналогичен механизму **кратоновой конденсации** (см.).

Ковалентная связь. Связь между атомами за счет обобществленных электронных пар. **К. с.** бывает как σ -, так и π -типа.

Ковалентный радиус. См. Атомный радиус.

Кольбе реакции. 1) Электрохимическое окисление солей карбоновых кислот, сопровождающееся декарбоксилированием и образованием углеводородов:



С хорошим выходом реакция идет в случае монокарбоновых кислот, моноэфиров α,ω -дикарбоновых кислот (образуются диэфиры дикарбоновых кислот), ω -хлор-, ω -фтор- и ω -гидроксикислот (образуются соответствующие α,ω -дигалогениды и гликоли).

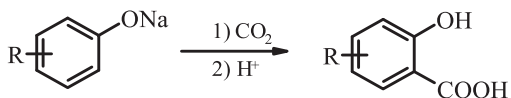
2) Превращение алкилгалогенидов в нитрилы под действием цианидов щелочных металлов:



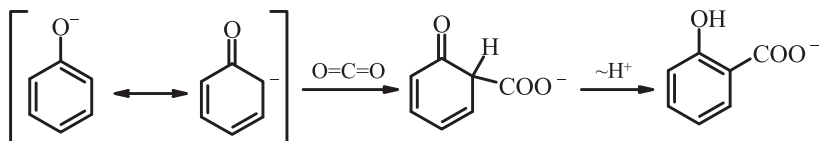
Реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в ряду: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$; это позволяет получать моонитрилы при реакции с дигалогензамещенными углеводородами, например:



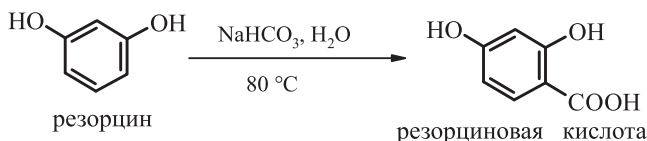
Кольбе—Шмитта реакция. Карбоксилирование фенолов в щелочной среде действием CO_2 , например:



Природа щелочного металла обуславливает строение продукта реакции: феноляты натрия и лития дают *орто*-гидроксикислоты, феноляты калия — *пара*-изомеры. Механизм реакции предполагает нуклеофильное присоединение фенолят-иона к CO_2 :



Двух- и трехатомные фенолы легко карбоксилируются при нагревании с водными растворами Na_2CO_3 или NaHCO_3 , например:



π -Комплекс. Неустойчивый аддукт, образованный какой-либо электронодефицитной частицей с π -связью как донором электронов. См. **Электрофильные реакции**, **Гидрогалогенирование**, **Галогенирование**.

σ -Комплекс. Частица, содержащая σ -связь вместо исчезнувшей в результате присоединения электрофила π -связи. По сути, это карбокатион, образованный при присоединении электрофила к π -связи. См. **Электрофильные реакции**, **Гидрогалогенирование**, **Галогенирование**.

Комплексы с переносом заряда (КПЗ). См. **Молекулярные комплексы**.

Комплементарность. Пространственное соответствие структур двух молекул (одинаковых или разных), благодаря которому возможно образование между ними водородных связей и осуществление межмолекулярных взаимодействий. В узком смысле этот термин употребляется в биохимии для указания возможности образования водородных связей «аденин–тимин» и «гуанин–цитозин».

Компьютерный синтез. Разработка стратегии органического синтеза с помощью ЭВМ. В память ЭВМ вводят информацию о «базовых» (протекающих с высоким выходом, универсальных) реакциях или синтетических методах (таких как диеновый синтез, аннелирование по Робинсону и т. п.). Строение целевого продукта анализируется ЭВМ, подвергается структур-

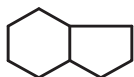
ной модификации (изменению функциональных групп) так, чтобы затем подобрать наиболее приемлемую базовую реакцию. Таким путем получают информацию о более простых структурах, из которых, идя обратным путем, можно синтезировать целевое соединение (*см. также Ретросинтетический анализ*). Эта процедура позволяет планировать многостадийные синтезы. Формализация экспериментального материала для ввода в ЭВМ возможна также с использованием так называемого синтонного подхода, когда структурные фрагменты молекулы представляются в виде реальных или гипотетических частиц (*см. Органический синтез*).

Конвергентные схемы синтеза. *См. Органический синтез.*

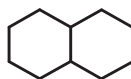
Конверсия циклогексана. *См. Конформации циклов.*

Конденсации реакции. Исторически закрепившееся в органической химии название большой группы реакций различного характера. В более узком значении — внутри- и межмолекулярные процессы образования новой связи C—C в результате взаимодействия функциональных групп*.

Конденсированные системы. Бициклические соединения, в которых циклы имеют два общих соседних атома:



бицикло[4.3.0]нонан



бицикло[4.4.0]декан

Коновалова реакция. Замещение атома водорода в алифатических и алициклических соединениях, а также в боковой цепи жирно-ароматических соединений на нитрогруппу при действии разбавленной азотной кислоты при повышенной (110–140 °C) температуре:



Легкость замещения водородных атомов уменьшается при переходе от третичных к первичным атомам углерода.

Конротация (*конротаторное вращение*). *См. Электроциклические реакции.*

Консекутивные реакции. То же, что последовательные реакции.

Константа скорости реакции. Коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении химической реакции, выражающем зависимость скорости реакции v от концентрации компонентов реакционной смеси. Для

* С выделением низкомолекулярного соединения (обычно H_2O или NH_3).

бимолекулярных реакций типа « $nA + mB \rightarrow \text{продукты}$ », протекающих при постоянном объеме, согласно закону действующих масс, $v = k[A]^n[B]^m$, где k — **К. с. р.**; численно $k = v$ при $[A] = [B] = 1$ моль/л. Для мономолекулярных реакций k имеет размерность с^{-1} , для бимолекулярных — $\text{л/моль} \cdot \text{с}$, для три-молекулярных — $\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Помимо истинной **К. с. р.** часто имеют дело с эффективной **К. с. р.** $k_{\text{эфф}}$ в рассматриваемом эксперименте; если, например, бимолекулярная реакция между А и В происходит при большом избытке вещества В и концентрация [В] практически не меняется, кинетическое уравнение реакции может быть записано в виде:

$$v = k_{\text{эфф}}[A]^n$$

Зависимость **К. с. р.** от температуры T выражается уравнением Аррениуса: $k = A \exp(-E/RT)$, где A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации реакции, R — газовая постоянная.

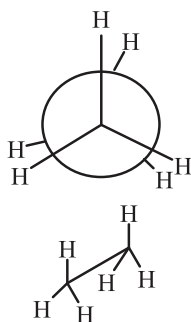
К. с. р. — фундаментальная кинетическая характеристика реакции в данных условиях (фаза, среда, температура, давление), не зависящая от концентраций реагентов.

Конституционный изомер. То же, что **структурный изомер** (см.).

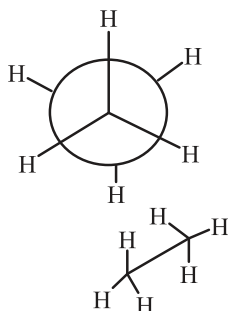
Конфигурация молекулы. Определенное пространственное расположение атомов или групп вокруг хиральной части молекулы (пространственное строение молекулы) (*Z*- или *E*-, *R*- или *S*-конфигурации и т. д.). Конфигурация хиральной молекулы может сохраняться при значительной деформации этой молекулы, но переход одного энантиомера в другой всегда означает обращение **К. м.**

Конформации молекул. Различные взаимопревращающиеся пространственные формы молекулы, возникающие при изменении относительной ориентации отдельных ее частей в результате внутреннего вращения атомов или групп атомов вокруг простых связей, изгиба связей и др. Каждой конкретной **К.** соответствует определенная энергия.

Среди бесчисленного множества **К.** этана, образующихся при вращении метильных групп относительно связи $\text{C}-\text{C}$, выделяют две **К.**, которым соответствуют экстремальные значения энергии, — *заслоненную* (или *син-форму*) и *заторможенную* (или *анти-форму*). Заслоненной называют **К.**, в которой атомы водорода у соседних углеродов максимально сближены, а торсионный угол (т. е. двугранный угол между плоскостями $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2$ и $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}$) равен 0° . Она характеризуется наибольшей энергией, на энергетической диаграмме ей соответствует максимум. Заторможенной является **К.** этана, в которой атомы водорода у соседних углеродных атомов максимально удалены друг от друга, а торсионный угол составляет 60° . Она характеризуется наименьшей энергией, на энергетической диаграмме ей соответствует минимум.

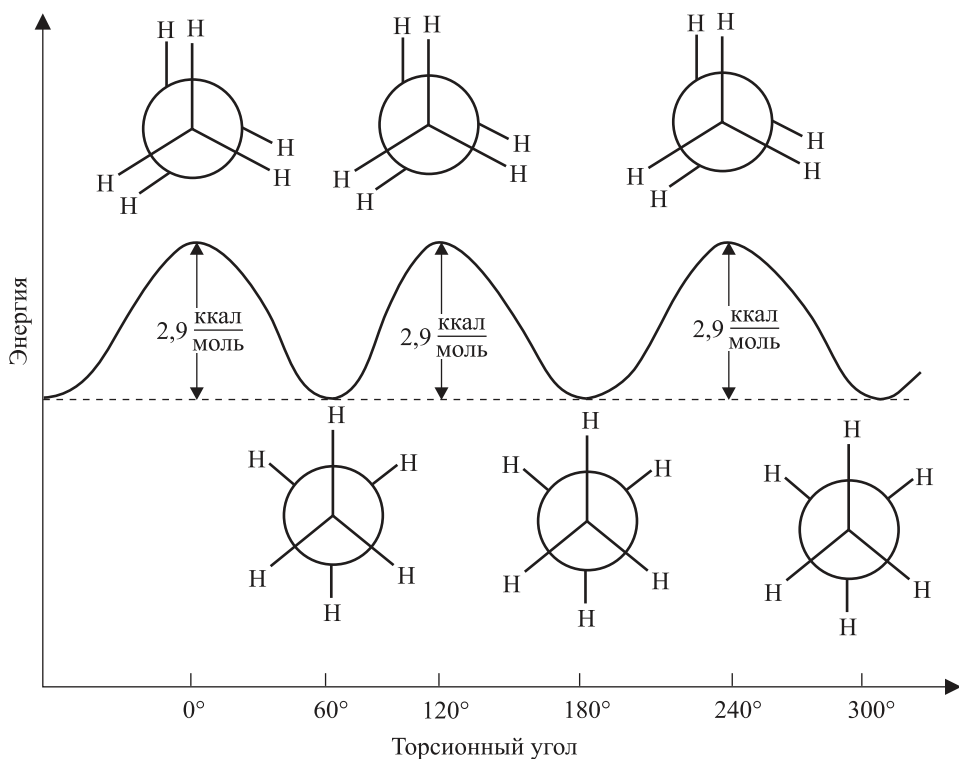


заслоненная конформация



заторможенная конформация

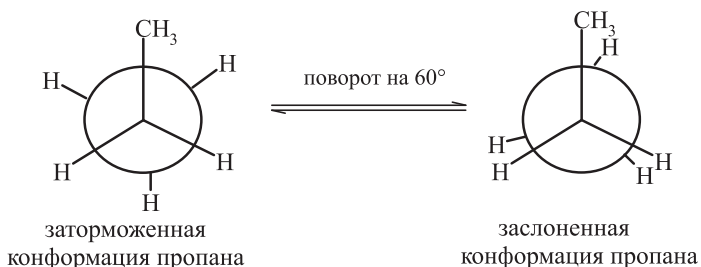
Вращение относительно одинарной углерод-углеродной связи не является абсолютно свободным. При переходе из одной заторможенной **К.** в другую требуется преодолеть энергетический барьер, который для этана составляет 2,9 ккал/моль. При полном повороте одной метильной группы относительно другой молекула этана проходит три вырожденные заторможенные **К.** и три вырожденные заслоненные **К.**:



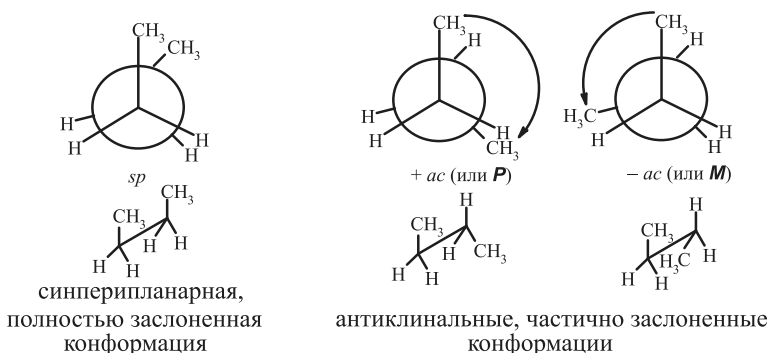
Возникновение такого барьера обычно связывают с отталкиванием электронов связей С—Н в заслоненной конформации. Однако недавно (*Nature*, 2001) появилось сообщение о том, что предпочтительность заторможенной **К.** этана обусловлена **гиперконъюгацией** (см.). Дело в том что

именно в такой форме происходит эффективное перекрывание связывающей орбитали одной С—Н-связи с разрыхляющей орбиталью другой.

Барьер вращения для пропана составляет 3,4 ккал/моль:



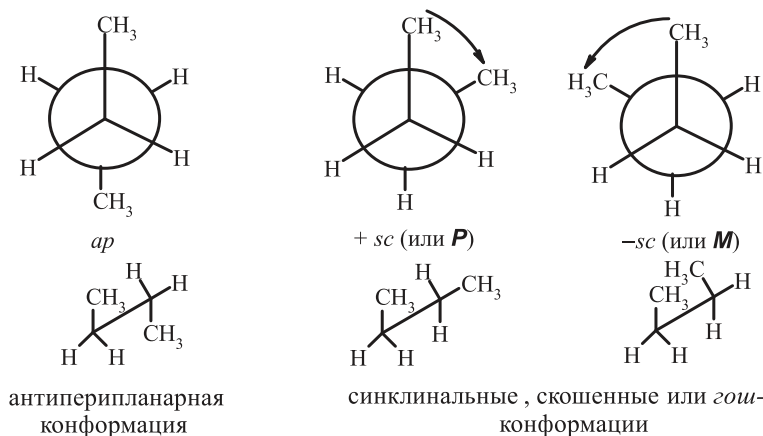
Аналогичные **К.** имеют место в молекуле бутана при вращении вокруг связей C_1-C_2 и C_3-C_4 . Более сложной является картина конформационных превращений бутана относительно связи C_2-C_3 . Помимо полностью заслоненной (синперипланарной — обозначение *sp*), имеются также две частично заслоненные (антиклинальные — *ac*) **К.**, которым соответствуют меньший по величине максимум (торсионный угол 120° и 240°):



При этом синперипланарная **К.** бутана ахиральна, тогда как антиклинальные энантиомерны друг другу. Чтобы их различать, используют знаки «плюс» или «минус» (или обозначения **P** или **M**) в зависимости от направления закручивания (вправо или влево) воображаемой спирали, связывающей CH_3 -группы (см. **Спиральная хиральность**).

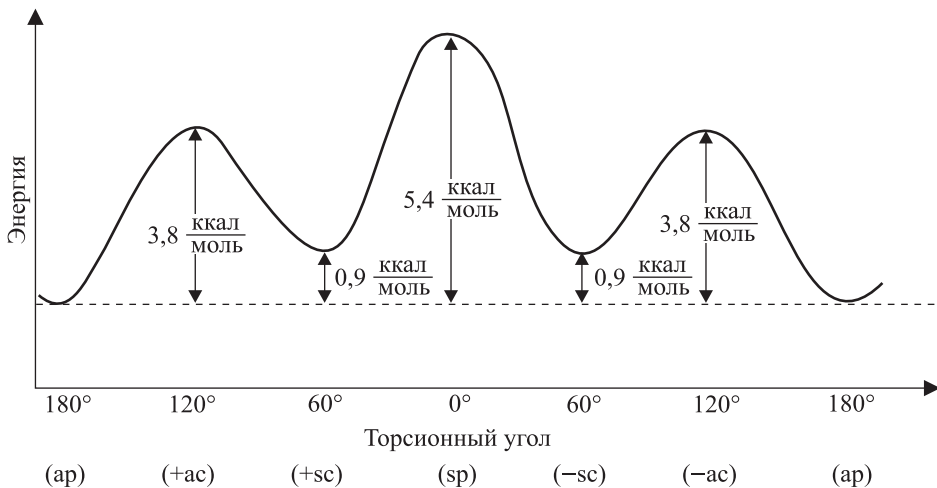
В общем случае для обозначения **К.** руководствуются следующими правилами: 1) если все заместители разные, выбирают два из них (по одному старшему у каждого из центральных атомов), пользуясь **правилами последовательного старшинства заместителей** (см.); 2) если один или оба центральных атома замещены по типу Ca_2b , то в качестве «опорной» группы при отнесении конфигурации выбирается заместитель *b* (при этом не имеет значения, с какой стороны молекулярный фрагмент проецируется на плоскость). Напомним, что **хиральность** (см.) отдельных конформаций не предполагает хиральности молекулы: хиральные молекулы являются *хиральными во всех своих конформациях*.

Помимо полностью заторможенной (антиперипланарной — *ap*, торсионный угол равен 180°), существуют также две скошенные или *гош-К.* бутана (синклиналильные — *sc*, торсионный угол 60° и 300°), энергия которых несколько выше:

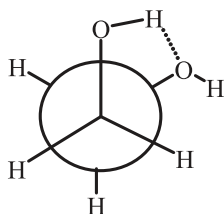


Антиперипланарная **К.** бутана ахиральна, тогда как синклиналильные — энантиомерны друг другу.

Энергетическая диаграмма конформационных превращений бутана при вращении относительно связи C_2-C_3 представлена ниже:



Небольшие энергетические различия между синклиналильными и антиперипланарными **К.** в случае более сложных молекул, обладающих активными функциональными группировками, могут легко инвертироваться в пользу синклиналильных **К.** за счет тех или иных вторичных пространственных эффектов. Например, в молекуле этандиола вследствие внутримолекулярной водородной связи между двумя гидроксильными группами более стабильным оказывается именно синклиналильный конформер:

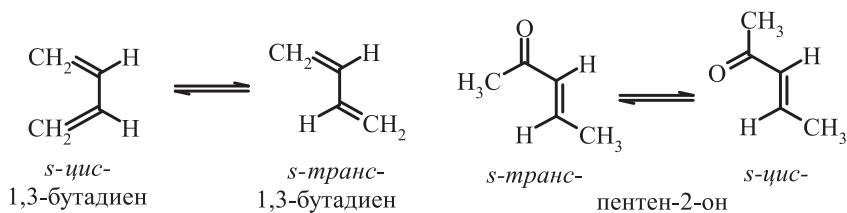


Содержание заслоненных **К.** в массе вещества обычно близко к нулю; поскольку, однако, энергии активации многих химических реакций могут значительно превышать величину энергетического барьера вращения, становится возможной ситуация, при которой те или иные невыгодные и поэтому экспериментально ненаблюдаемые **К.** могут выступать в качестве промежуточных продуктов химических превращений.

Если внутреннее вращение в молекуле происходит вокруг связей, образованных sp^3 - и sp^2 -гибридизованными атомами углерода, рассмотренные закономерности конформационного поведения могут принципиально измениться. Физическими методами было установлено, что для молекул ацетальдегида и пропилена наиболее выгодными являются уже заслоненные **К.**, что предсказывалось и на основании квантовохимических расчетов:



Внутреннее вращение относительно связей, образованных sp^2 -гибридизованными атомами углерода, характеризуется также более устойчивыми заслоненными **К.**, что обеспечивает плоское строение молекул, необходимое для эффективной делокализации. В случае сопряженных диенов различают *s-цис*- и *s-транс*-конформеры, возникающие в результате вращения вокруг простой (*s* — *single*) связи:

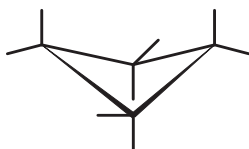


Энергетическое различие между этими изомерами 1,3-бутадиена составляет ~ 8 кДж/моль, причем более устойчив *s-транс*-конформер. В случае пентен-2-она *s-транс*-конформер также несколько более стабилен.

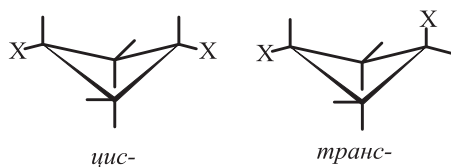
См. также **Конформации циклов**, **Конформеры**.

Конформации циклов. Циклопропан — единственный плоский алицикл (три точки всегда лежат в одной плоскости). Предпочтительной конформацией циклобутана является перегнутая (сложенная по диагонали) форма, в

которой дополнительное угловое напряжение, создающееся из-за уменьшения валентных углов ниже 90° , компенсируется частичным снятием торсионного напряжения, присущего плоской форме:



Существование сложенных **К.** объясняет, почему в ряду 1,3-дизамещенных циклобутанов *цис*-стереоизомеры более стабильны, чем соответствующие *транс*-производные:

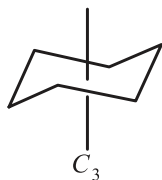


Циклопентаны также неплоские; они принимают либо форму конверта (Е), содержащую четыре атома в плоскости, либо твист-форму (Т), в которой в одной плоскости располагаются три атома кольца:

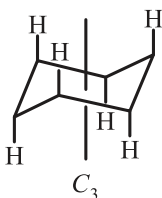


Отдельные углеродные атомы циклопентана не занимают жестко закрепленного положения относительно средней плоскости, т. е. кольцо как бы находится в постоянном волнообразном движении — **псевдовращении** (см.).

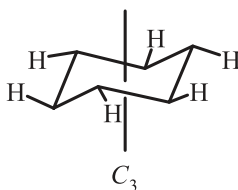
Для циклогексана существует нескольких важных **К. ц.**, наиболее стабильной из которых является конформация **кресла**, имеющая ось симметрии третьего порядка (C_3):



При этом шесть связей С—Н называются аксиальными, поскольку они направлены параллельно оси C_3 , другие шесть — экваториальными (их направление обозначают как «чуть вверх» или «чуть вниз» относительно перпендикуляра к оси симметрии третьего порядка):

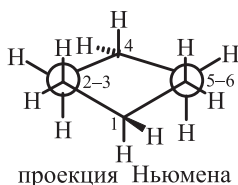


шесть аксиальных связей
в молекуле циклогексана



шесть экваториальных связей
в молекуле циклогексана

Таким образом, шесть атомов водорода находятся в аксиальном (*a*), а другие шесть — в экваториальном (*e*) положениях, причем при соседних атомах углерода аксиальные атомы имеют *транс*-расположение, также как и соседние экваториальные. Из проекции Ньюмена вдоль связей C_2-C_3 и C_6-C_5 видно, что соседние атомы водорода и углерода находятся в заторможенном положении:

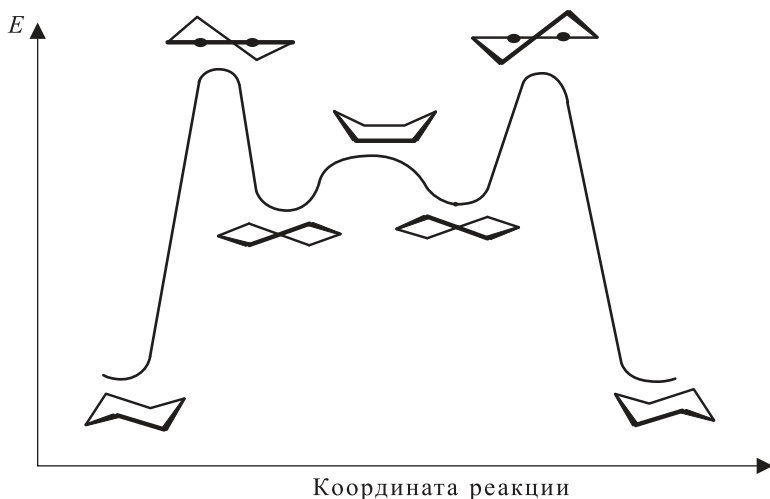


Отсутствие **углового и торсионного напряжения** (*см.*) делает конформацию кресла наиболее устойчивой.

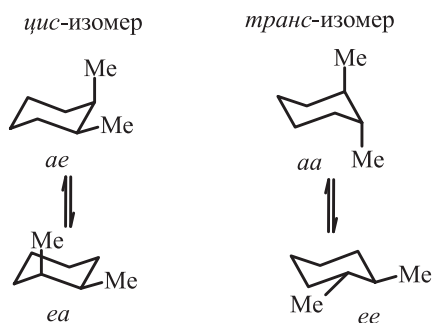
Кроме формы кресла существуют также формы ванны, полукресла и твист-форма циклогексана, которые называют подвижными формами. Причем твист-конформации соответствует локальный минимум энергии (значительно превышающий, впрочем, энергию кресла), а конформациям ванны и полукресла — максимум энергии на энергетическом профиле конформационных превращений циклогексана (наибольший — для полукресла). Подвижные формы являются промежуточными в ходе процесса конверсии — взаимопревращения двух форм кресла, в результате которого все аксиальные связи становятся экваториальными и наоборот:



Конверсия обратима и осуществляется очень легко (энергетический барьер 11 ккал/моль); в равновесии присутствуют обе формы. При 20 °С циклогексан на 99,99% существует в кресловидной конформации. Ниже приведена энергетическая диаграмма этого процесса с указанием промежуточных **К**.

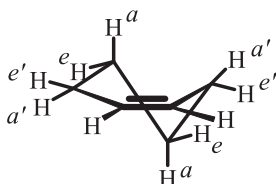


Монозамещенные циклогексаны из-за быстрой конверсии неразличимы в обычных условиях, однако при очень низких температурах удастся зафиксировать более устойчивый конформер. Оценивая устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров в случае диалкилциклогексанов, пользуются правилом, согласно которому преимущество будет на стороне того из них, который в результате конверсии может дать конформер с большим числом заместителей в экваториальном положении. Например, в случае 1,2-диметилциклогексанов более устойчивым является *транс*-изомер, поскольку только он может содержать оба заместителя в экваториальном положении:



Отметим, что *транс*-1,2-дизамещенные циклогексаны оптически активны и существуют в виде энантиомеров.

Для циклогексена наиболее устойчива **К. ц.** полукресла:



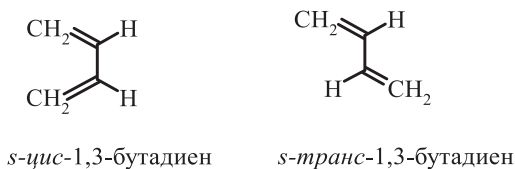
Истинные аксиальные и экваториальные положения у циклогексена имеются только у атомов C_4 и C_5 ; атомы водорода в положениях C_3 и C_6 находятся в так называемых *псевдоаксиальных* (a') и *псевдоэкваториальных* (e') положениях.

Конформационный анализ. Раздел стереохимии, изучающий **конформации** (см.) молекул, их взаимопревращения и зависимость физических и химических свойств от конформационных характеристик.

Конформеры (конформационные изомеры). **Конформации молекулы** (см.), которым отвечают минимумы энергии. Относительная стабильность **К.** в большей степени зависит от внешних факторов (агрегатное состояние, природа растворителя), чем от внутримолекулярных взаимодействий. В твердой фазе благодаря силам кристаллической упаковки, как правило, полностью доминирует один из возможных **К.** (например, экваториальный у монозамещенных циклогексанов). В жидкой и газовой фазах обычно наблюдается равновесие между **К.**, причем не всегда преобладает тот, который существовал в твердой фазе.

К. имеют разные геометрические и полярные характеристики и поэтому по-разному взаимодействуют с растворителем. Различие в энергиях сольватации заметно сказывается на параметрах конформационного равновесия, смена растворителя может даже привести к изменению относительной стабильности **К.** Обычно полярный растворитель стабилизирует более полярный конформер. Например, в растворе пентана преобладает диаксиальный конформер *транс*-1,2-дихлорциклогексана, тогда как в полярном ацетоне преобладает диэкваториальный конформер.

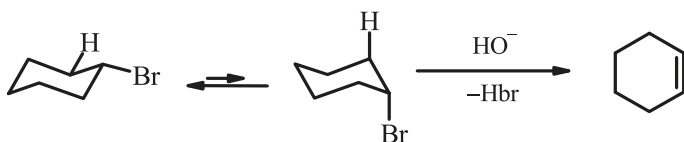
При достаточно высоких барьерах вращения возможно разделение **К.**, например, в случае *орто*-замещенных бифенилов (атропоизомерия). При очень низких температурах можно разделить конформеры замещенных циклогексанов. Среди диенов различают *s-цис*- и *s-транс*-конформеры, возникающие в результате вращения вокруг простой (s — single) связи:



Явление существования различных конформеров обозначают терминами конформационная изомерия или «поворотная изомерия». (См. также **Спиральная хиральность**, **Стереои́зомерия четырёхкоординационных комплексов металлов**.)

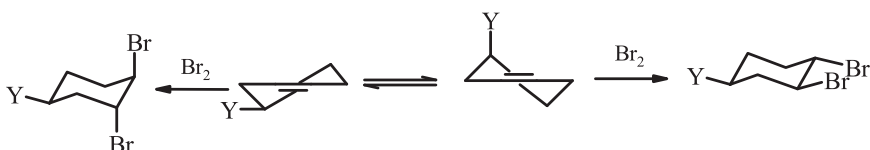
Реакционная способность **К.** определяется тем, насколько их структура удовлетворяет стерическим и стереоэлектронным требованиям реакции (стерическая доступность реагирующих групп, *транс*-расположение элиминируемых групп в $E2$ -реакции и т. д.). Например, дегидробромирование бромциклогексана протекает как *транс*-элиминирование, которое может

осуществляться только для аксиальной конформации, несмотря на то, что доля этой конформации в равновесии мала:



Обобщение экспериментальных данных позволило сформулировать ряд правил относительно реакционной способности **К**. Например: экваториальные заместители в производных циклогексана более доступны и вступают в реакции с большей скоростью (гидролиз, этерификация и т. п.); при реакциях, в ходе которых удаляется заместитель, аксиальный изомер реагирует быстрее, так как при этом исчезают 1,3-*син*-аксиальные взаимодействия (окисление спиртов, замещение, элиминирование и т. п.); объемистые восстановители вследствие стерических затруднений атакуют карбонильную группу в циклогексанонах с экваториальной стороны с образованием аксиальных спиртов, а менее объемистые (LiAlH_4) — с аксиальной стороны, образуя экваториальные спирты.

Если в реакции участвуют два **К**., то они, как правило, дают различные продукты, например:



Концепция Гиллеспи (теория отталкивания электронных пар валентных оболочек). Концепция, согласно которой геометрия молекулы контролируется отталкиванием пар внешних электронов, принадлежащих данному атому. Предполагается, что молекула принимает ту геометрию, в которой отталкивание электронных пар является минимальным. Из этого следует, что две, три и четыре электронные пары удалены на 180° , 120° и $109,5^\circ$, что соответствует sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридизации. При этом из-за различий в типах электронных пар могут возникать отклонения от идеальной геометрии.

Коррективы в общую геометрию молекулы вносят как различия между электронами связей и неподеленными электронными парами, так и зависимость электронной плотности на орбитали от электроотрицательности заместителя. Так, в соединениях CH_3X , где X — более электроотрицательная группа, чем водород, электронная плотность связи смещена от атома углерода. Следовательно, ее «претензии на пространство» будут меньше, чем в случае связи C—H. Это приводит к увеличению угла H—C—H; например, в CHCl_3 угол H—C—H составляет $\sim 111^\circ$.

Напротив, если X — донор электронов по сравнению с водородом, «претензии на пространство» у электронов связи C—X будут больше, чем у связи C—H, что приведет к уменьшению угла H—C—H. Крайним приме-

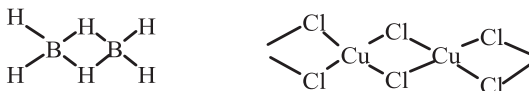
ром донора является неподеленная электронная пара, т. е. ее «претензии на пространство» максимальны. Поэтому, например, угол Н—N—Н в аммиаке $\sim 107^\circ$.

Концертное переходное состояние. Переходное состояние **перациклических реакций** (см.).

Координационная связь. Химическая связь в комплексных соединениях, в которых один или несколько атомов образуют большее число связей, чем допускает высшая формальная валентность этих атомов. Различают двухцентровые (донорно-акцепторные) и многоцентровые **К. с.** К первым относят связи, образование которых можно описать как передачу электронной пары, локализованной на одном из атомных центров лиганда (донора), на свободную орбиталь атома-комплекссообразователя (акцептора). При этом донор (нейтральный или отрицательно заряженный) приобретает положительный заряд, а акцептор (нейтральный или положительно заряженный) — отрицательный заряд.

Природа таких связей не отличается от природы обычной полярной ковалентной связи. Различны лишь способы их образования. Однотипность этих видов химической связи проявляется, например, в том, что образование новой связи N—H в ионе аммония NH_4^+ при протонировании аммиака можно рассматривать как возникновение **К. с.** Частными случаями **К. с.** являются **семиполярная** и **водородная связи** (см.).

В случае многоцентровых **К. с.** результирующая молекулярная орбиталь делокализована. Примеры многоцентровых координационных связей — трехцентровые мостиковые связи B—H—B в боранах, M—Cl—M в кристаллах и ассоциатах галогенидов металлов:



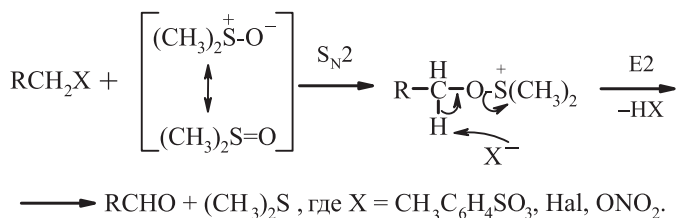
Особенно важное значение имеют многоцентровые **К. с.**, образуемые лигандами с сопряженными системами π -связей (подобные **К. с.** относят к π -комплексам). Отличительная особенность этих соединений в том, что связь атома-комплекссообразователя с лигандом осуществляется не с одним, а сразу с несколькими атомными центрами:



При образовании **К. с.** с лигандами, имеющими энергетически низко расположенные вакантные π -орбитали, важную роль играют дополнительные донорно-акцепторные связи, в которых π -разрыхляющие орбитали лиганда заселяются электронной парой центрального атома — так называемые **дативные связи**.

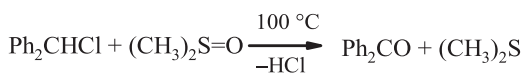
Образование **К. с.** ведет к значительной поляризации связей лиганда и их активации по отношению к нуклеофильным агентам. Этим определяется существо **металлокомплексного катализа** (см.), позволяющего резко повысить реакционную способность малореакционноспособных олефинов, связей C—H и др.

Корнблюма реакция. Окисление первичных алкилтозилатов, алкилгалогенидов или алкилнитратов действием диметилсульфоксида с образованием альдегидов:



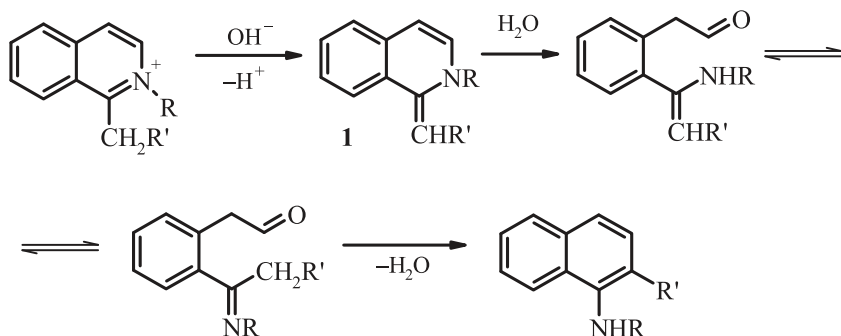
Механизм реакции представляет собой $\text{S}_\text{N}2$ -замещение, причем нуклеофилом является атом кислорода диметилсульфоксида с последующим E2-элиминированием. Реакционная способность исходных соединений уменьшается в ряду: $\text{ONO}_2 \approx \text{TsO} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.

Реакция применяется иногда и для получения кетонов, например:

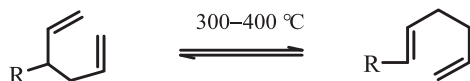


Корреляционные соотношения. См. Гаммета уравнение.

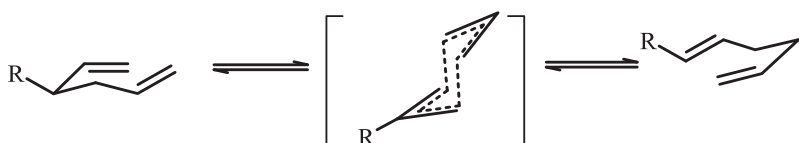
Коста—Сагитуллина перегруппировка. Редиклизация пиридинов и пиримидинов (в том числе конденсированных гетероциклов, включающих их ядра), содержащих в α -положении к гетероатому группировку с подвижным атомом водорода, под действием оснований. Перегруппировка протекает легче при наличии в цикле четвертичного атома азота и сильных акцепторных заместителей. Происходит по **ANRORC-механизму** (см.); конкретный ее путь определяется структурой гетероцикла. Например, в случае солей изохинолина реакция протекает через **ангидрооснование** (см.) (1):



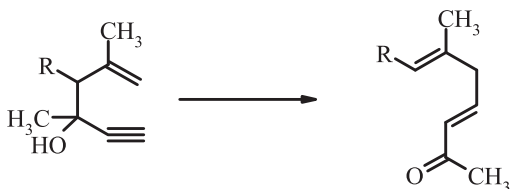
Коупа перегруппировка. Изомеризация 1,5-диенов и других 1,5-ненасыщенных органических соединений, сопровождающаяся миграцией аллильной группы с одновременным сдвигом двойной связи:



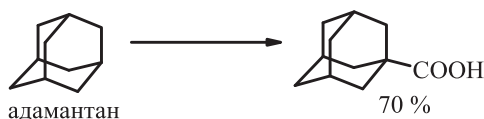
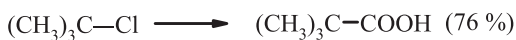
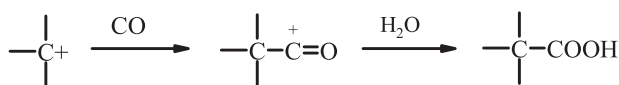
Реакция протекает по согласованному механизму как **[3,3]-сигматронная перегруппировка** (см.), которая осуществляется через «креслоподобное» **концертное переходное состояние** (см.):



Хорошо изучена необратимая перегруппировка 1,5-енин-3-олов в ненасыщенные карбонильные соединения (так называемая *гидрокси-перегруппировка Коупа*):



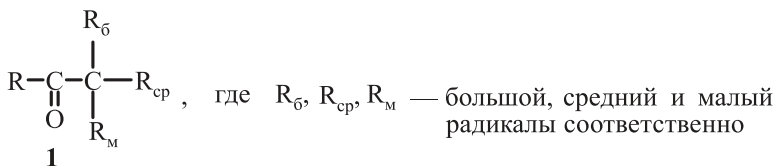
Коха—Хаафа реакция. Взаимодействие олефинов, спиртов, алкилгалогенидов, углеводородов, содержащих третичный атом углерода, с монооксидом углерода, получаемым *in situ* из муравьиной кислоты и конц. H_2SO_4 , приводящее к третичным карбоновым кислотам. Реакция протекает через стадию образования карбокатиона и затем ацилиевого катиона:



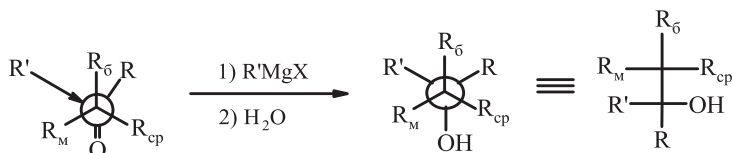
Процесс часто сопровождается характерной для карбокатионов перестройкой углеродного скелета, например:



Крама правило. Правило, связывающее преимущественную конфигурацию асимметрического центра, образующегося при диастереоселективных реакциях кетонов формулы (1), с конфигурацией уже имеющегося в молекуле кетона асимметрического центра.



Кетон реагирует в конформации с трансoidным расположением R_6 и группы $\text{C}=\text{O}$:



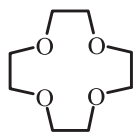
В соответствии с **К. п.** подход заместителя R' осуществляется со стороны меньшего из радикалов R_M . **К. п.** применяют для предсказания конфигураций спиртов, образующихся при восстановлении кетонов комплексными гидридами металлов, щелочными металлами, амальгамой натрия, а также при действии металлоорганических соединений.

Кратные связи. В органической химии — термин, обозначающий двойные и тройные связи. Связи более высокой кратности характерны только для переходных металлов. С увеличением кратности увеличивается прочность связи (**энергия диссоциации** (см.)) и уменьшается ее длина.

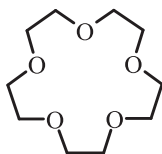
Две или более кратные связи могут образовывать в химическом соединении системы кумулированных и сопряженных связей. В первом случае две двойные связи примыкают к одному и тому же атому, как, например, в аллене $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$; во втором — двойные или (и) тройные связи разделены одной простой, как, например, в 1,3-бутадиене $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ или акрилонитриле $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$. В сопряженных системах кратность связи не может быть определена целым числом; дробная величина порядка связи определяется обычно при помощи методов квантовой химии.

Краун-эфиры. Макрогетероциклические соединения, содержащие в цикле свыше 11 атомов, из которых не менее четырех — гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками. Если один или несколько атомов кислорода заменены атомами азота или серы, соответствующие соединения называются азакраун- или тиакраун-эфирами.

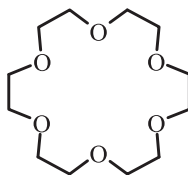
В тривиальных названиях **К.-э.** общее число атомов в цикле и число гетероатомов обозначают цифрами, которые ставят, соответственно, перед и после слова «краун», например:



12-краун-4



15-краун-5



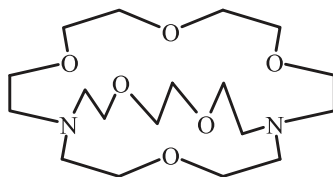
18-краун-6

К.-э. — вязкие жидкости или кристаллические вещества, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Они образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, в основном щелочных и щелочноземельных. При этом катион включается во внутримолекулярную полость **К.-э.** и удерживается там благодаря ион-дипольному взаимодействию со всеми гетероатомами. Наиболее устойчивы комплексы с катионами, геометрические параметры которых соответствуют полости **К.-э.**

Растворимость соединения, катион которого попадает в полость **К.-э.**, резко возрастает, что позволяет получать растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов в малополярных растворителях. Анион в растворе слабо сольватирован, что приводит к росту его нуклеофильности и основности. В органическом синтезе они применяются как катализаторы межфазного переноса (см. **Межфазный катализ**).

Крекинг. Высокотемпературная переработка нефти с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы — моторных топлив, смазочных масел и т. п. При термическом К. связи С—С подвергаются гомолитическому расщеплению, при каталитическом (в присутствии, например, алюмосиликатных катализаторов) — гетеролитическому. Одновременно происходит дегидрирование, изомеризация, полимеризация и конденсация промежуточных и исходных веществ.

Криптандалы. Макрогетероциклические соединения, состоящие из двух или более циклов, содержащих гетероатомы, соединенные между собой этиленовыми мостиками. В молекулах **К.** узловыми атомами (т. е. атомами в голове моста) могут быть атомы углерода и азота, гетероатомами в циклах — кислород, сера и азот. Если узловые атомы в молекуле соединены оксиэтиленовыми цепочками, то в тривиальных названиях цифрами в квадратных скобках перед словом «криптандал» указывается количество эфирных атомов кислорода в каждой цепочке, причем первой указывается наиболее длинная цепь, например:



[3.2.1]-криптандал

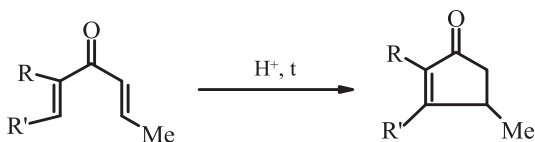
К. — жидкости или кристаллические вещества, растворимые в воде и органических растворителях. Образуют прочные комплексные соединения с катионами щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов (**крипаты** (см.)), в которых катион располагается в трехмерной внутримолекулярной полости **К.** и сильно экранирован от взаимодействия с растворителем и противоионом. Наиболее устойчивы комплексы с катионами, геометрические параметры которых соответствуют полости криптанда. В органическом синтезе используются как катализаторы межфазного переноса (см. **Межфазный катализ**).

Крипаты. Прочные комплексы **криптантов** (см.) с катионами металлов, в которых катион располагается в трехмерной внутримолекулярной полости криптанда и сильно экранирован от взаимодействия с растворителем и противоионом. **К.** представляют собой сверхбольшие катионы с малой поверхностной плотностью заряда.

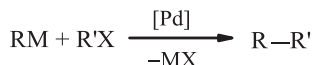
Критерии ароматичности. См. **Ароматичность**.

Критерий замещения. См. «Топные» отношения заместителей.

Кросс-сопряжение (*перекрестное сопряжение*). Имеет место в том случае, если сопряженная система характеризуется разветвленной формой, как в случае дивинилкетона $[(CH_2=CH)_2C=O]$. Карбонильная группа сопряжена с двумя двойными связями, ее реакционная способность меньше, чем в случае насыщенных соединений. Кроме того, подобные системы способны при нагревании с кислотами вступать в электроциклическую реакцию с образованием замещенных цикlopентенонов (*реакция Назарова*):

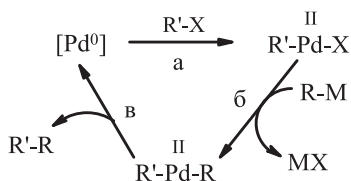


Кросс-сочетания реакции. Катализируемые комплексами переходных металлов реакции конденсации типа:



Наиболее эффективны в реакциях **К.-с.** палладиевые катализаторы $(Pd(PPh_3)_4, PdCl_2(PPh_3)_2, Pd(OAc)_2(PPh_3)_2)$.

Каталитический цикл реакций **К.-с.** имеет общие черты с **Хека реакцией** (см.) и включает три основные стадии (см. также **Металлокомплексный катализ**):

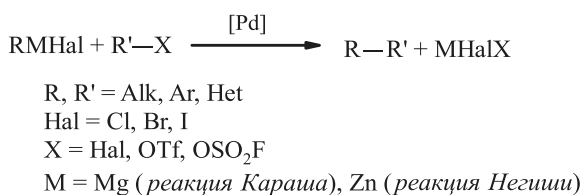


1) окислительное присоединение катализатора к органогалогениду с образованием интермедиата $R'-Pd-X$ (стадия **а**);

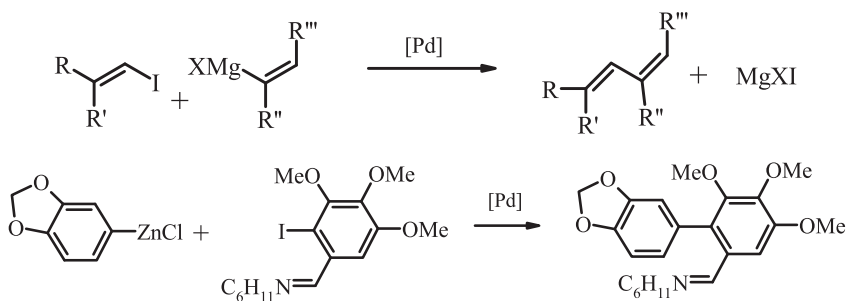
2) трансметаллирование (см. **Металлирование**) с образованием диорганопалладиевого интермедиата $R'-Pd-R$ (стадия **б**);

3) восстановительное элиминирование из диорганопалладия $R'-R$ и $[Pd^0]$ -катализатора (стадия **в**).

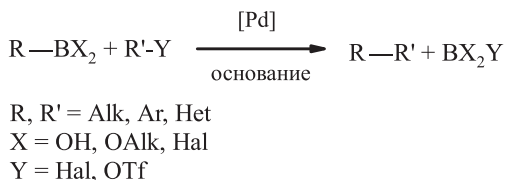
В органическом синтезе широко используются реакции с участием легко доступных магний- и цинкорганических соединений:



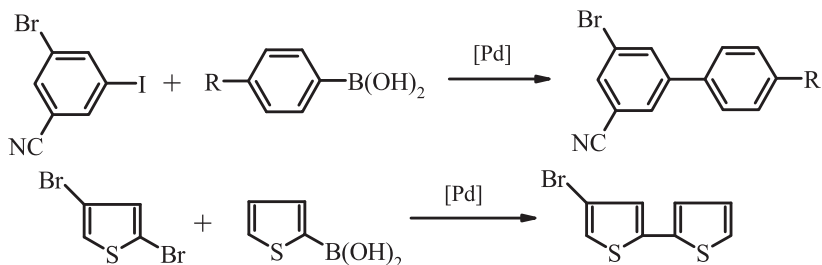
Если нормальному протеканию реакции Караша препятствует такие группы, как $C=O$, NH_2 , NO_2 , CN , OR , то реакция Негииши лишена этого недостатка. Обе реакции легко протекают при наличии пространственных затруднений в одном из сочетающихся партнеров, например:



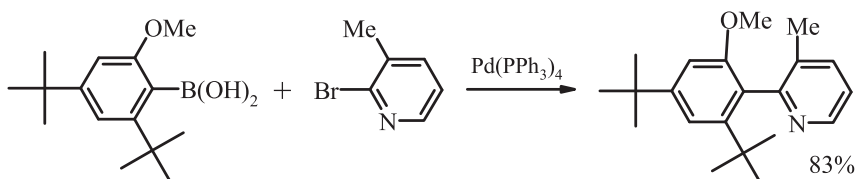
Весьма перспективен метод **К.-с.** с использованием в качестве нуклеофильного сочетающегося партнера борорганических соединений (реакция Сузуки):



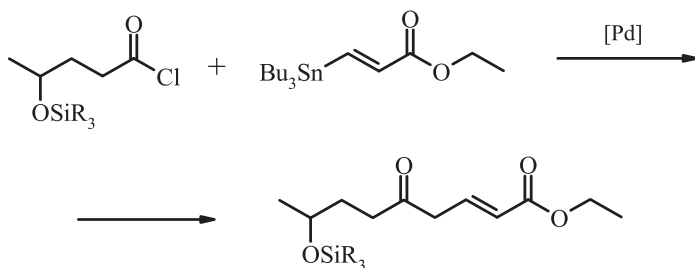
Реакция протекает с высокой степенью **хемо- и региоселективности** (см.):



Стерическая затрудненность не является препятствием для образования диариллов:



Использование в реакциях **К.-с.** оловоорганических соединений (*реакция Стилле*) позволило помимо традиционных в подобных превращениях винил-, аллил- и арилгалогенидов применять галогенангидриды карбоновых кислот. Это дает возможность получать разнообразные, в том числе труднодоступные, кетоны, причем реакции не мешает большинство функциональных групп, включая альдегидную, например:



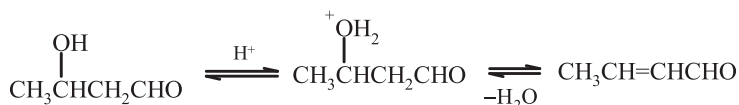
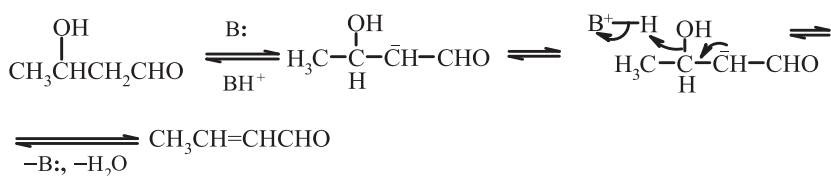
Большое значение в последние годы приобрели реакции **К.-с.** с предварительной активацией связей С—Н. Последняя может быть достигнута с помощью окислительного присоединения к металлоорганическим комплексам переходных металлов (см. **Циклометаллирование**).

Реакции **К.-с.** наиболее эффективны при использовании арил- и винилгалогенидов с элементоорганическими производными, содержащими также арильный или винильный радикал.

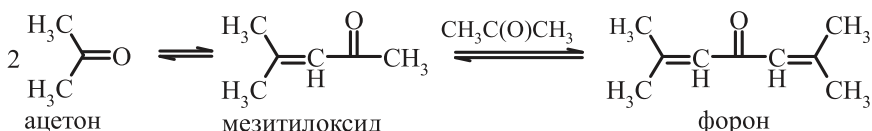
Кротоновая конденсация. Взаимодействие альдегидов или кетонов в присутствии оснований или кислот, сопровождающееся отщеплением воды и образованием α,β -непредельного карбонильного соединения, например:



Первая стадия процесса — **альдольная конденсация** (см.). Дегидратация альдоля протекает при комнатной температуре при кислотном катализе или при нагревании — при основном. Механизм дегидратации определяется типом катализатора:

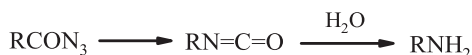


Кетоны реагируют в более жестких условиях, чем альдегиды. Например:

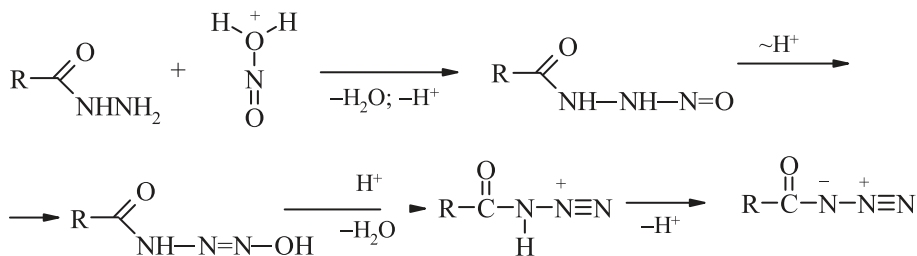


Круговой дихроизм. Разность поглощения правой и левой циркулярно поляризованных компонент плоскополяризованного света при прохождении через хиральную среду. По сути, это превращение плоскополяризованного света в эллиптически поляризованный; **К. д.** заметно проявляется, главным образом, вблизи полос собственного (резонансного) поглощения вещества.

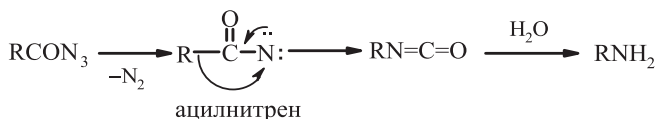
Курциуса реакция. Термическая перегруппировка ацилазидов в изоцианаты с последующим их гидролизом, приводящая к образованию первичных аминов:



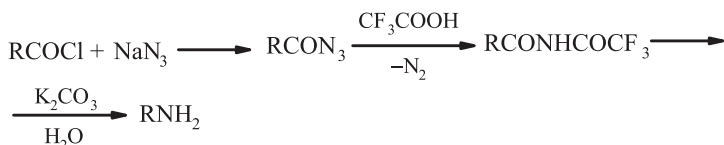
Процесс протекает с укорочением углеродной цепи на один атом. Исходные ацилазиды получают обычно обработкой гидразидов кислот азотистой кислотой:



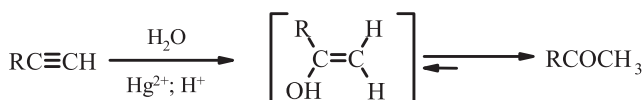
Ключевой стадией механизма **К. п.** является миграция алкильного (арильного) радикала к атому азота в промежуточно образующемся ацилнитрене:



Если радикал хирален, он мигрирует к атому азота с сохранением конфигурации. Одна из модификаций **К. п.** — синтез ацилазидов в растворе CH_2Cl_2 с последующим действием на ацилазид CF_3COOH :



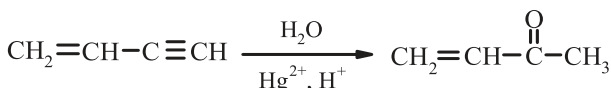
Кучерова реакция. Гидратация ацетилена и его производных в присутствии солей $\text{Hg}(\text{II})$ с образованием карбонильных соединений:



Присоединение воды протекает по правилу Марковникова; из ацетилена образуется уксусный альдегид, из других **терминальных алкинов** (см.) — кетоны. При наличии в молекуле сильных электроноакцепторных заместителей образуется смесь альдегидов и кетонов, например:



В случае алкинов типа $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ образуется смесь кетонов. **К. п.** позволяет проводить селективную гидратацию тройной связи в присутствии двойной, например:



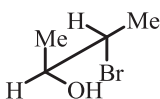
Л

Левовращающий изомер. Оптический изомер, вращающий плоскость поляризации света против часовой стрелки (наблюдатель смотрит навстречу лучу).

Лейкарта реакция. См. Восстановительное аминирование.

Лейко... Составная часть названий для обозначения бесцветных или слабоокрашенных форм органических соединений (обычно красителей и индикаторов), образующихся, как правило, при восстановлении окрашенных форм.

«Лесопильные козлы». Способ пространственного изображения молекул, представленный ниже.



(2*S*, 3*R*)-3-бромбутанол-2

Лиатный ион. См. Специфический кислотный (основной) катализ.

Лиганды. Молекулы, ионы или радикалы, связанные с центральным атомом комплексного соединения. В качестве **Л.** широко используются органические соединения, содержащие элементы главных подгрупп V, VI, VII групп периодической системы или π -донорную функцию. Большая группа **Л.** — биологически важные соединения (аминокислоты, пептиды, белки, пурины, порфирины) и их синтетические аналоги (краун-эфиры, криптан-ды), а также полимеры с донорными атомами и хелатообразующими группировками.

Важнейшая количественная характеристика донорно-акцепторной способности **Л.** — дентатность, определяемая числом их донорных центров, участвующих в координации. По этому признаку **Л.** делятся на *монодентатные, бидентатные (дидентатные), ...полидентатные.*

В органической химии под **Л.** иногда понимают любые заместители при каком-либо центре, например при асимметрическом атоме углерода.

Лимитирующая стадия реакции. Стадия сложной реакции (см.), характеризующаяся наибольшей энергией активации (см.), скорость которой определяет скорость всей сложной реакции.

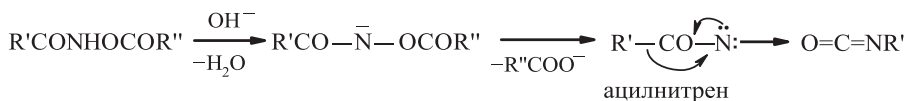
Лиония ион. См. Специфический кислотный (основной) катализ.

Леофобное взаимодействие. См. Гидрофобное взаимодействие.

Лиофильность и лиофобность. Характеристики межмолекулярного взаимодействия вещества и среды, в которой оно находится. В случаях, когда средой служит вода, используют термины «гидрофильность» и «гидрофобность», а если средой является углеводород (масло, жир) — термины «липофильность» и «липофобность».

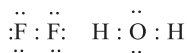
Если вещество и среда близки по строению молекул, или молекулы вещества сильно взаимодействуют со средой, например образуют водородные связи, то говорят о лиофильности, при слабом взаимодействии вещества и среды — о лиофобности. Степень лиофильности тем выше, чем ниже поверхностное натяжение у поверхности раздела вещества со средой. Понятия лиофильности и лиофобности могут быть отнесены к молекулам и их частям. Так, молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) образованы гидрофильными полярными группами и липофильными углеводородными цепями; соотношение между этими частями молекул ПАВ определяет их гидрофильно-липофильный баланс.

Лоссена реакция. Превращение гидроксамовых кислот или их ацильных производных в изоцианаты:



Выходы изоцианатов или продуктов их дальнейших превращений (например, аминов в случае гидролиза) — 60–80 %. По механизму реакция относится к **секстетным перегруппировкам** (см.); разрыв связи N—O сопровождается синхронной миграцией радикала R' (его конфигурация сохраняется).

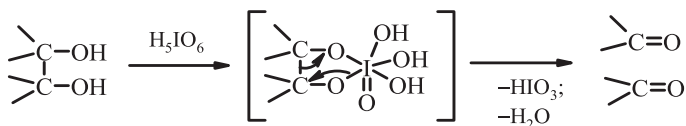
Льюиса формулы. Способ изображения молекулы (или иона), при котором символ элемента обозначает его остов, т. е. ядро и все электроны, кроме валентных (последние указываются точками). При этом исходят из того, что каждый атом стремится приобрести восьмиелектронную внешнюю оболочку инертных газов (правило октета). Например:



М

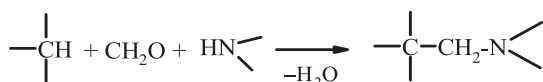
Магическая кислота. См. Сверхкислоты.

Малапрада реакция. Селективное окислительное расщепление (см.) органических соединений с вицинальными ОН-группами иодной кислотой (используют ее дигидрат H_5IO_6 или соли); реакция протекает с разрывом $\text{C}-\text{C}$ связи и образованием карбонильных соединений:

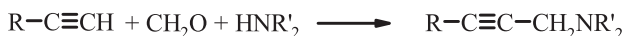
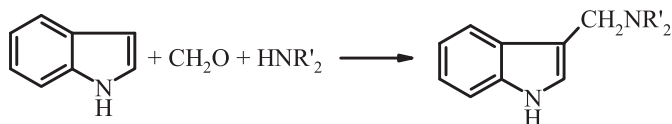
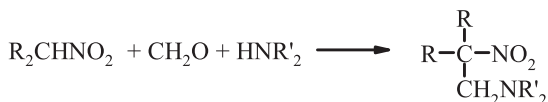
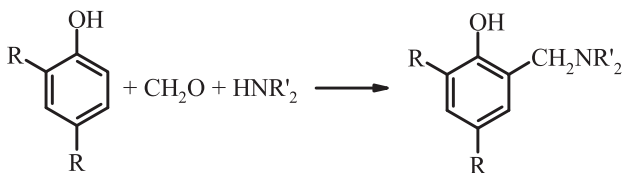
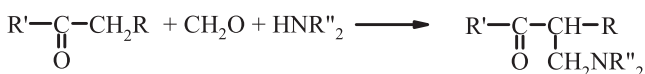


Реакция протекает в водно-органической среде (вода — диоксан, вода — ТГФ) через промежуточный циклический сложный эфир иодной кислоты. Одноатомные спирты, кетоны и альдегиды в аналогичных условиях не окисляются.

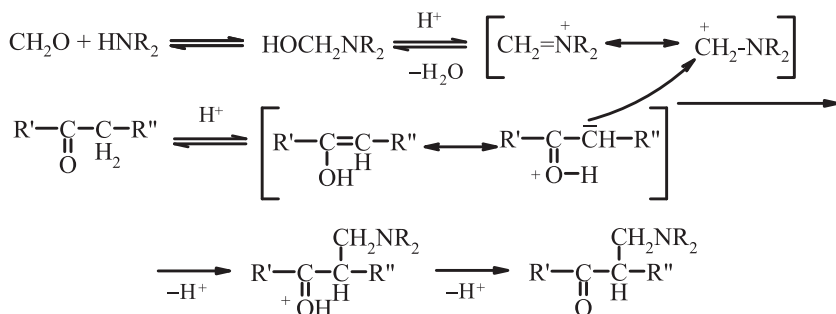
Манниха реакция. Аминотетилирование соединений с подвижным атомом водорода под действием формальдегида и вторичных аминов с образованием так называемых оснований Манниха:



Первичные амины и аммиак реагируют аналогично, но образующиеся продукты способны к дальнейшим превращениям. Примеры М. р.:



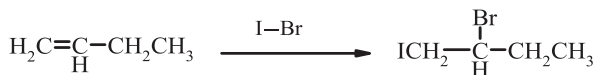
Предполагают, что реакция протекает через иминиевые соли, образующиеся из формальдегида и амина и реагирующие затем с образованием продукта, например:



Марковникова правило. Правило, согласно которому при присоединении протонных кислот или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода:

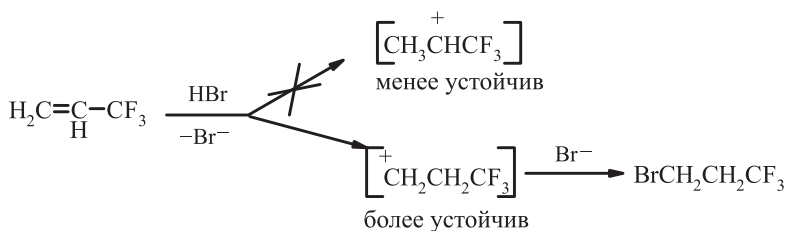


В случае несимметричных ненасыщенных углеводородов, у которых атомы углерода при кратной связи имеют равное число атомов водорода, ориентация присоединения менее выражена (см. **Зайцева—Вагнера правило**). Первоначально сформулированное для предсказания региоселективности присоединения протонных кислот и воды к алкенам, это правило было затем распространено и на реакции присоединения любых полярных молекул. При гетеролитическом присоединении таких молекул более электроотрицательный атом или часть молекулы реагента присоединяется к атому углерода с наименьшим числом атомов водорода, например:



Современная формулировка: электрофильное присоединение полярных молекул к кратным связям протекает в направлении образования более устойчивого карбокатиона (независимо от того, образуется или нет в действительности такой ион в качестве интермедиата). Ориентация по **М. п.** обусловлена меньшей энергией активации процесса по сравнению с присоединением против этого правила.

При наличии заместителей, проявляющих значительный электроноакцепторный эффект, например при присоединении галогеноводородов или воды к соединениям типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{CN}, \text{COOH}, \text{CF}_3$), реакция идет против первоначально сформулированного **М. п.**, но в соответствии с современной формулировкой:



Присоединение против **М. п.** наблюдается также при свободнорадикальном присоединении (*эффект Караша*; см. **Гидрогалогенирование**).

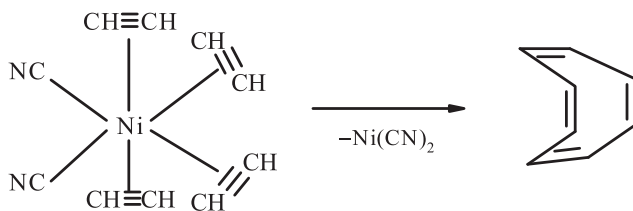
Матричный синтез. 1) Полимеризация и поликонденсация, в ходе которых строение образующегося полимера определяется другими макромолекулами (матрицами), находящимися в непосредственном контакте с молекулами мономеров и растущими цепями. **М. с.** реализуется при условии химического и стерического соответствия (комплементарности) мономеров и растущей цепи, с одной стороны, и матрицы — с другой. Структурный матричный эффект проявляется в способности матрицы влиять на длину и химическое строение дочерних цепей (в том числе их пространственную структуру), а если в **М. с.** участвуют два или более мономера, то также влиять на состав сополимера и порядок чередования звеньев.

2) Химические реакции, в которых строение образующегося органического соединения и (или) кинетика процесса определяется атомом металла (так называемый **темплатный синтез** (см.)).

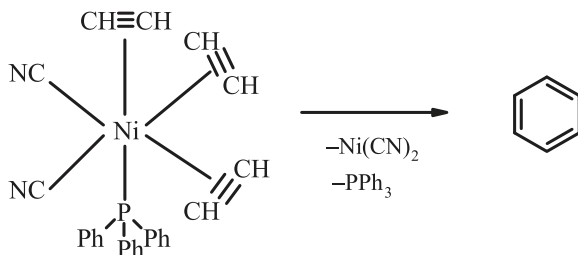
Атом металла может входить в состав соли или комплексного соединения и выполнять в **М. с.** различные функции. Он координирует молекулы и, тем самым, ориентирует их реагирующие фрагменты (так называемый кинетический эффект в **М. с.**). В этом случае образование целевого продукта без участия в реакции атома металла вообще не происходит. Атом металла может связывать в комплекс только один из конечных продуктов, которые образуются в равновесной реакции (так называемый термодинамический эффект в **М. с.**); образование целевого продукта может происходить и в отсутствие металла, однако под влиянием последнего выход реакции существенно возрастает. Известны случаи, когда равновесная реакция осуществляется на стадии образования промежуточного продукта. Последний фиксируется в виде металлокомплекса, и дальнейшее превращение идет специфическим образом (так называемый равновесный эффект в **М. с.**).

М. с. обычно используют для синтеза циклических соединений, например **краун-эфиров** (см.) в присутствии щелочных или щелочноземельных металлов (М). Матричный эффект ионов M^{n+} обусловлен их способностью к реорганизации пространственного строения молекулы открытоцепного реагента в конфигурацию, удобную для замыкания цикла. При этом в переходном состоянии возникает прямой предшественник макроциклического комплекса, в котором соблюдается соответствие между диаметром M^{n+} и размером полости макроцикла.

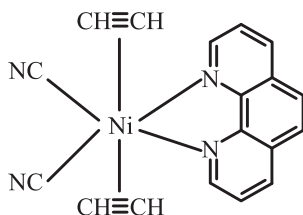
Когда образуется продукт, координационная связь которого с ионом металла слабее, чем с исходными реагентами, тогда продукт легко «соскальзывает» с иона металла; исходные реагенты образуют с ним новый комплекс, идентичный первоначальному. К числу таких реакций относится циклоолигомеризация ацетилена под действием $\text{Ni}(\text{CN})_2$. Количество атомов углерода в образующемся цикле зависит от числа молекул ацетилена, координированных у атома никеля, и от их взаимного расположения. Если возникает октаэдрический шестикординатный комплекс, в котором четыре координационных места заняты π -связанными молекулами ацетилена, то образуется циклооктатетраен:



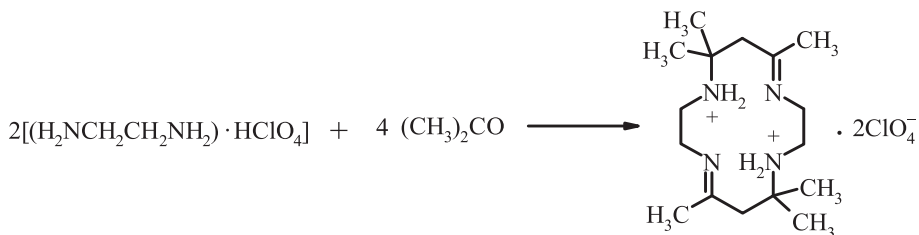
Если в реакционной среде присутствует трифенилфосфин (PPh_3), формируется комплекс, в котором на долю ацетилена остается лишь три свободных места; конечный продукт циклизации — бензол:



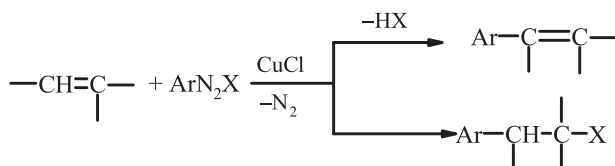
В присутствии 1,10-фенантролина образуется комплекс, в котором ацетилен занимает два разобобщенных положения. Катализатор при этом теряет активность и циклизация не происходит:



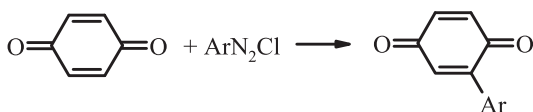
В некоторых случаях **М. с.** могут вызывать и ионы водорода. Макроцикл как бы наращивается на протонах, действующих в паре на таком расстоянии между ними, которое минимально допустимо при кулоновском отталкивании, например:



Меервейна реакция. Введение арильной группы в непредельные соединения при их взаимодействии с солями арилдiazония. Реакция может осуществляться в результате замещения атома водорода при ненасыщенном атоме углерода на арил (арилирование) или путем присоединения к кратной связи арила и галогена, например:



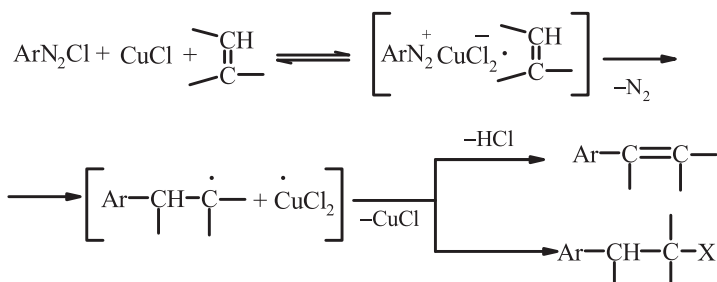
Соединения, кратная связь которых активирована акцепторными группами, в этой реакции более реакционноспособны:



Ароматические α,β -непредельные карбоновые кислоты при арилировании, как правило, декарбоксилируются, образуя стильбены:



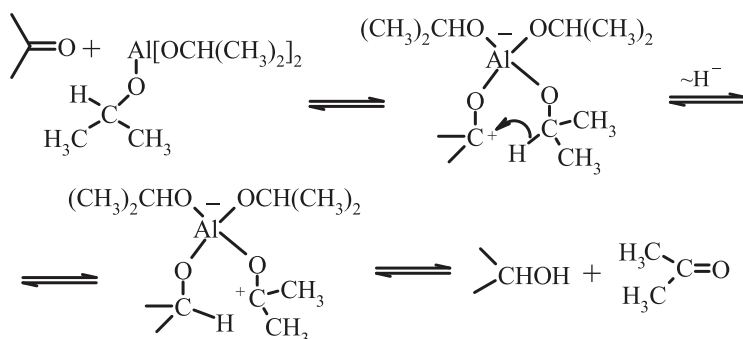
Механизм реакции включает, как предполагают, гомолитический распад тройного комплекса:



Меервейна—Понндорфа—Верлея реакция. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов в присутствии алкоголятов алюминия:

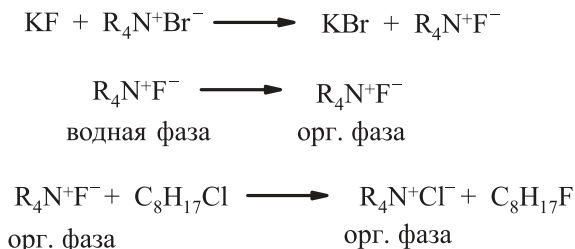


Реакцию чаще всего проводят нагреванием карбонильного соединения с изопропилатом алюминия в безводном 2-пропанол. Реакция обратима (обратное превращение называется **Оппенауэра реакцией** (см.)), равновесие сдвигается вправо при непрерывной отгонке образующегося ацетона. Механизм реакции включает в себя перемещение гидрид-иона к карбонильной группе:



Межфазный катализ. Ускорение реакций в гетерофазных системах при добавлении так называемых катализаторов межфазного переноса (межфазных катализаторов (**М. к.**)). Используется обычно в системах жидкость — жидкость (водный раствор — органический раствор) и твердая фаза — жидкость (обычно органический раствор). В качестве **М. к.** используют четвертичные аммониевые и другие ониевые соли (например, тетрабутиламмонийбромид, бензилтриэтиламмонийхлорид), а также алифатические полиэфиры — полиэтиленгликоль, **краун-эфиры**, **криптан-ды** (см.).

Механизм действия **М. к.** зависит от того, в какой фазе протекает реакция. Так, при нуклеофильном замещении неорганическим анионом последний переносится **М. к.** из водной или твердой фазы в органическую, где реагирует с субстратом, например:



Анион, переведенный **М. к.** в органическую фазу, мало сольватирован («голый» анион), что резко повышает его реакционную способность.

Образование органических анионов протекает, как правило, на поверхности раздела фаз, а их реакции с субстратом — здесь же или в органической фазе (например, генерирование и реакции дихлоркарбена). В реакциях окисления действие **М. к.** связано с переносом окислителя в органическую фазу. Например, в присутствии 18-краун-6-эфира анион MnO_4^- переходит в бензол с образованием так называемого «пурпурного бензола». В ряде случаев **М. к.** повышает растворимость субстрата в водной фазе (эффект всаливания). Так, при проведении бензоиновой конденсации в системе бензальдегид — водный раствор KCN в присутствии четвертичных аммониевых солей бензальдегид переходит в водную фазу, где и происходит образование бензоина.

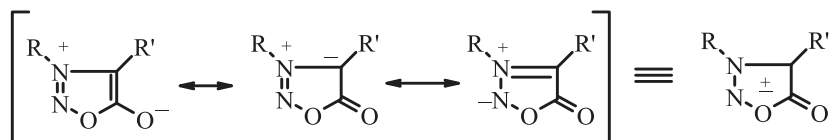
Метод **М. к.** позволяет: повысить скорость, регио- и стереоселективность нуклеофильных реакций; повысить выход и чистоту конечных продуктов; снизить температуру реакции; отказаться от применения безводных растворителей.

Мезилаты. Соли и эфиры метансульфокислоты $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Мейзенгеймера комплекс. См. Нуклеофильные реакции.

Мезо... Составная часть названий: 1) оптически неактивных органических соединений с несколькими хиральными центрами (*мезо-форма* (см.)); 2) производных полициклических соединений с заместителями в среднем цикле, например в положениях 9 и 10 антрацена; 3) производных гетероциклических соединений с заместителем, расположенным между гетероатомами, например, в положении 2 имидазола.

Мезоионные соединения. Биполярные пяти- или шестичленные моно- или бициклические азотсодержащие соединения, имеющие в молекуле экзоциклические (внекольцевые) атомы азота, кислорода или серы. В кольце наряду с одним, двумя или тремя атомами азота могут находиться атомы углерода, серы или кислорода. Структуру **М. с.** нельзя удовлетворительно изобразить с помощью ковалентных или ионных формул. Их молекула содержит сопряженную систему связей, в которую входят связи экзоциклической группы и чередующиеся нецелочисленные заряды всех атомов цикла, например:



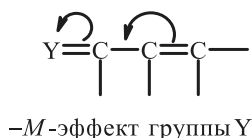
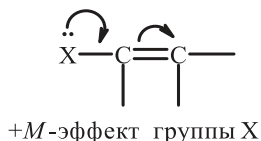
М. с. отличаются высокой реакционной способностью, обладают ароматическими свойствами. Для них характерны превращения с сохранением или раскрытием цикла; при этом реакционными центрами могут быть все атомы. **М. с.** в природе не встречаются.

Мезомерия. Способ описания молекул или ионов, строение которых не отражается классическими структурными формулами; смещение подвижных электронов указывается изогнутыми стрелками.



По своему содержанию **М.** практически совпадает с теорией **резонанса** (см.), но для описания свойств молекул оперирует не набором резонансных структур, а разработанными правилами электронных смещений.

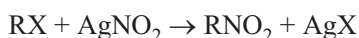
Мезомерный эффект (*эффект сопряжения, резонансный эффект*). Вид взаимного влияния атомов в молекуле или ионе, заключающийся в статической поляризации сопряженной системы связей. Обусловлен смещением π -электронов сопряженных связей или неподеленных пар в сторону атомов с недостроенной до октета электронной оболочкой. Электронное смещение приводит к появлению частичных электрических зарядов на концах сопряженной цепи. Положительным **М. э.** (+*M*) обладают электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряженную систему. Электроноакцепторные группы, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются отрицательным **М. э.** (–*M*):



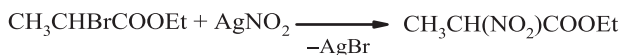
+*M*-Эффект уменьшается при переходе от отрицательно заряженных заместителей к нейтральным, с возрастанием электроотрицательности атома, с увеличением номера периода в периодической системе. Увеличению –*M*-эффекта способствуют наличие положительного заряда, более высокий номер группы и периода в периодической системе.

Близок к **М. э.** так называемый *электромерный эффект* (+*E*, –*E*-эффект), заключающийся в поляризации сопряженной системы связей реагирующей молекулы или иона в переходном состоянии под влиянием электрических полей реагентов. В отличие от статического **М. э.** электромерный эффект носит динамический характер. Его величина определяется поляризуемостью сопряженной системы, а направление поляризации всегда способствует понижению энергии переходного состояния.

Мейера реакция. Получение алифатических нитросоединений действием AgNO_2 на первичные алкилгалогениды:

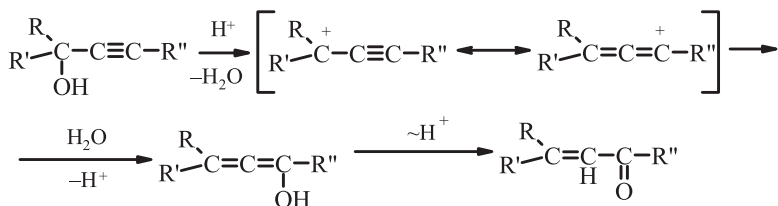


Реакция с вторичными и третичными алкилгалогенидами идет с низкими выходами. Легко реагируют эфиры α -галогенозамещенных кислот, например:



Модификация **М. р.** — действие на алкилгалогениды растворов NaNO_2 в ДМСО или ДМФА, позволяющее с хорошим выходом получать вторичные нитросоединения различных типов.

Мейера—Шустера перегруппировка. Изомеризация третичных и вторичных ацетиленовых спиртов в α, β -ненасыщенные кетоны или альдегиды в присутствии кислотных катализаторов:



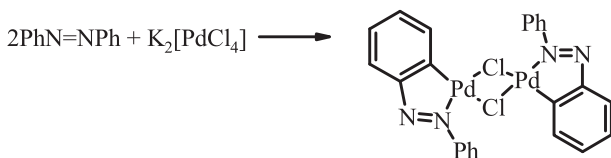
В случае первично-третичных гликолей мигрирует гидроксильная группа, связанная с третичным атомом углерода. У гликолей с ароматическими и алифатическими заместителями перемещается гидроксильная группа, находящаяся у углерода с ароматическим заместителем.

Металепсия. Заместительное галогенирование насыщенных углеводородов под действием галогенов. Процесс протекает при иницировании светом по свободнорадикальному цепному механизму (см. также **Галогенирование, Цепные реакции**).

Металлирование. Замещение атома водорода в органическом соединении на металл, например: $\text{Ph}_3\text{CH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \rightarrow \text{Ph}_3\text{CLi} + \text{C}_4\text{H}_{10}$. В широком смысле — введение атома металла или металлосодержащей группы путем замещения любых атомов или групп, а также присоединение металла или металлосодержащего остатка к кратным связям, обмен металла на металл (переметаллирование или трансметаллирование) и т. д.

М. осуществляют взаимодействием органических веществ с металлорганическими соединениями (главным образом, лития и др. щелочных металлов), с металлами, их солями и комплексными соединениями. Направление реакции определяется относительной кислотностью компонентов реакции. Применение донорных растворителей, сольватирующих катион, способствует реакции. Имеются данные о возможном одноэлектронном переносе и промежуточном образовании анион-радикалов в полярных средах при металлировании.

М. с образованием хелатного цикла, содержащего σ -связь металл—углерод, называется **циклометаллированием** (см.). Циклометаллирование фенильных групп называется **ортометаллированием**, поскольку в образующемся продукте металл связан σ -связью с *орто*-углеродом бензольного кольца, например:



Металлокомплексный катализ. Взаимодействие субстрата с реагентом в координационной сфере комплекса металла. Выделяют следующие особенности комплексов переходных металлов, определяющих их каталитическую активность.

1) Способность образовывать комплексы с молекулами различных типов, которые, входя в координационную сферу металла-комплексобразователя, активируются, что обеспечивает легкость их дальнейшего взаимодействия.

2) В координационной сфере металла изменяются кислотные или основные свойства молекул, благодаря чему возникает возможность кислотно-основного взаимодействия при тех значениях pH, при которых свободная молекула не реагирует.

3) В координационной сфере металла может частично или полностью сниматься запрет по симметрии молекулярных орбиталей. Процессы, протекающие через переходное состояние, могут быть разрешены и проходить с малыми энергиями активации.

4) **М. к.** позволяет осуществить реакции многоэлектронного окисления и восстановления, в которых молекула субстрата в координационной сфере принимает или отдает несколько электронов.

Для органических комплексов переходных металлов можно выделить следующие основные типы реакционной способности, важные для понимания механизма **М. к.**

1) Реакции трансметаллирования.

Реакция трансметаллирования (переметаллирования), происходящая при взаимодействии литий-, магний- или алюминийорганических соединений с галогенидами переходных металлов — наиболее общий метод синтеза комплексов переходных металлов с органическими лигандами:



2) Лигандный обмен.

Первой, а иногда и лимитирующей, стадией реакций металлоорганических комплексов является лигандный обмен:



Существуют два основных механизма лигандного обмена: *ассоциативный* (присоединение–отщепление) и *диссоциативный* (отщепление–присоединение). Первый характерен для координационно-ненасыщенных комплексов, второй — для координационно-насыщенных.

Каталитические свойства комплексов переходных металлов определяется их способностью переходить в координационно-ненасыщенное состояние:

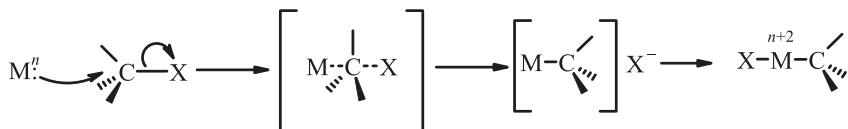


3) Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование.

В результате окислительного присоединения формальная степень окисления переходного металла увеличивается от n до $n + 2$, что сопровождается отдачей двух электронов с его d -подуровня и образованием комплекса с иной геометрией:



В случае полярной молекулы типа $R-X$, механизм окислительного присоединения можно представить следующей схемой:



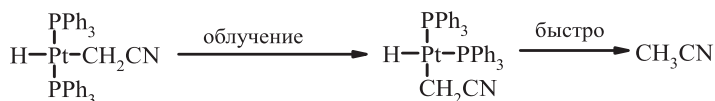
Очевидно, что если атом углерода, связанный с группой X , хирален, то в процессе этой реакции его конфигурация обращается.

Ряды активности $R-X$ в окислительном присоединении:

для R : первичный > вторичный >> третичный

для X : $I > Br > Cl \gg F$

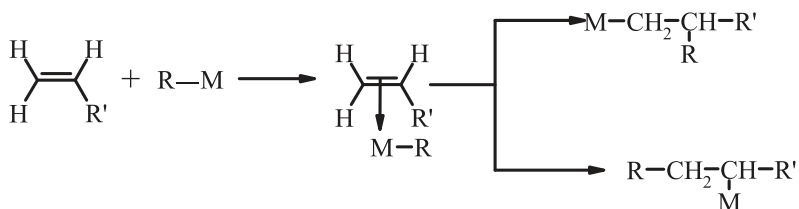
Реакция, обратная окислительному присоединению, называется восстановительным элиминированием. Геометрическое требование к восстановительному элиминированию заключается в том, что перед отщеплением элиминируемые лиганды должны быть в *цис*-положении друг к другу. Так, восстановительное элиминирование частицы CH_3CN из *транс*-палладиевого комплекса возможно только после *транс-цис*-изомеризации при фотолизе:



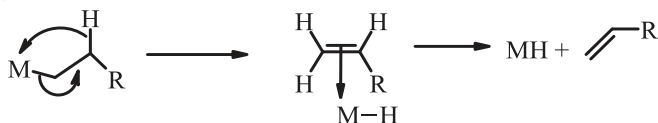
В общем, восстановительное элиминирование с образованием связи $C-H$ происходит легче, чем с образованием связи $C-C$. Ацил-алкильное и винил-алкильное элиминирование происходит быстрее, чем алкил-алкильное.

4) Внутримолекулярные реакции внедрения и *цис*-элиминирования алкена.

Внедрение алкена начинается с образования π -комплекса с координационно-ненасыщенным комплексом $R-M$. Затем происходит присоединение R и металла с одной стороны плоскости алкена (*цис*-присоединение). Региоселективность присоединения определяется совокупностью стерических и электронных факторов:

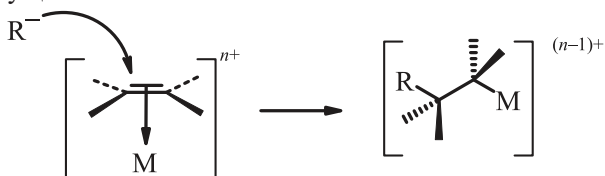


цис-Элиминирование алкена из металлалкильного производного путем отрыва β-водородного атома происходит обратным путем:



5) Нуклеофильная атака на лиганды, координированные с переходными металлами.

Ненасыщенные лиганды, такие как CO, олефины, диены и арены, в обычных условиях инертны к нуклеофилам. Однако при координации с электронодефицитными комплексами переходных металлов они активируются по отношению к нуклеофильной атаке, и их обычная реакционная способность существенно изменяется:



Металлоорганическое соединение. Соединение, содержащее связь углерод—металл.

Металлотропия. См. Таутомерия.

Металлоцены. Дидециклопентадиенильные соединения переходных металлов общей формулы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$; получены для большинства *d*-элементов. Имеют структуру «сэндвича»: металл в степени окисления +2 располагается между двумя лежащими в параллельных плоскостях циклопентадиенильными кольцами на равном расстоянии от всех атомов углерода. В большинстве **М**. связь металла с лигандами ковалентная; исключение — манганоцен, в котором связь обусловлена электростатическим взаимодействием катиона Mn^{2+} с анионами C_5H_5^- . Частично ионный характер имеют также хромоцен и ванадоцен. В кристаллическом состоянии ферроцен находится в заторможенной антипризматической (1) или призматической (2) конформации, рутеноцен и осмоцен — в призматической:



Эти соединения обладают различной устойчивостью; наиболее устойчивым и наиболее изученным является ферроцен. Большой вклад в исследование химии ферроцена внесла школа академика А. Н. Несмеянова.

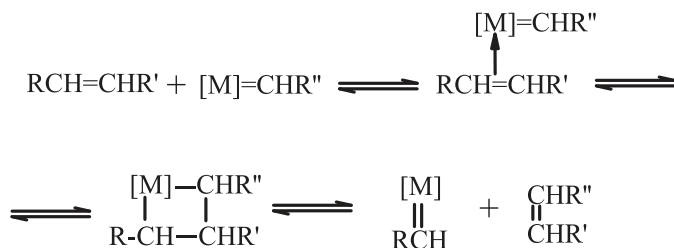
Метатезис. Обмен алкилиденовыми группами между молекулами олефинов в присутствии катализаторов:



$R, R', R'', R''' = H$ или органические радикалы

М. ациклических олефинов — равновесная реакция, протекающая практически без тепловых эффектов; положение равновесия определяется главным образом природой олефина. Катализаторы — соединения Mo , W , Re и некоторых других металлов.

Активные начальные центры **М.** — атомы, образующие в реакционной среде карбеновые комплексы переходных металлов. Механизм реакции заключается в координации олефина с таким комплексом, образовании промежуточного металлоциклобутана и распаде его на исходные соединения или продукты реакции с регенерацией активного центра:



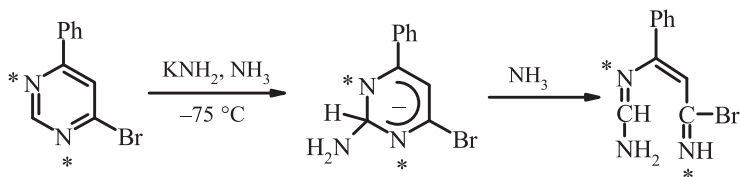
$[M]$ = атом металла с лигандами

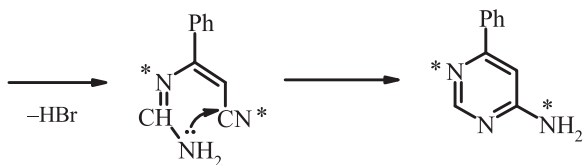
М. циклоолефинов протекает с раскрытием цикла и образованием полимерных продуктов.

Метод квазирацематов. См. Рацемат.

Метония катион. См. Сверхкислоты.

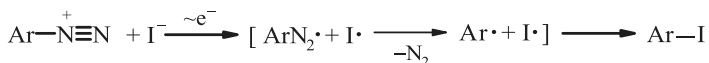
ANRORC-Механизм нуклеофильного замещения (от англ.: Addition of Nucleophile, Ring Opening and Ring Closure — присоединение нуклеофила, раскрытие цикла и циклизация, протекающие последовательно друг за другом). Реализуется, например, при замещении брома в 4-бром-6-фенилпиридине на аминогруппу при действии амида калия в жидком аммиаке:





Особенностью *ANRORC*-механизма является то, что в результате реакции азот из амида калия и один из гетероатомов обмениваются местами (N* — меченые атомы, т. е. ^{15}N). См. также **Коста—Сагитуллина перегруппировка**, **Димрота перегруппировка**.

SET-Механизм реакции (от англ. single electron transfer). Механизм реакции, включающий стадию **одноэлектронного переноса** (см.). Так, ключевой стадией реакции замещения диазогруппы в катионе арилдиазония на иод является перенос одного электрона от нуклеофильного агента к катиону с образованием арильного радикала и атома иода:



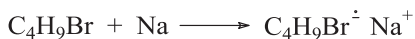
SET-М. р. установлен в ряде случаев для таких реакций, как гидридное восстановление, нуклеофильное ароматическое замещение (см. **S_{RN}1-Реакция**, **Вюрца реакция** и др.).

Механизм реакции. Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, — совокупность стадий, в результате которых исходные вещества превращаются в продукты. Для простой реакции (элементарной стадии) **М. р.** означает идентифицирование физических процессов, составляющих сущность химического превращения. Знание **М. р.** позволяет объяснить (или предсказать) образование не только основных, но и побочных ее продуктов.

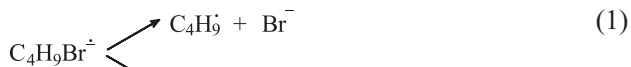
Например, сложной (многостадийной) является **Вюрца реакция** (см.):



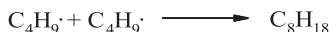
Первая ее стадия — перенос электрона от натрия к бутилбромиду с образованием анион-радикала последнего:



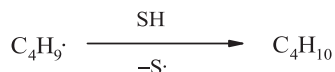
Фрагментация анион-радикала может проходить двумя путями:



На поверхности металла идет димеризация двух активных радикалов:



При выходе активного радикала в раствор происходит отрыв атома водорода от растворителя (SH):



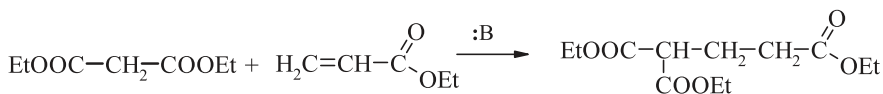
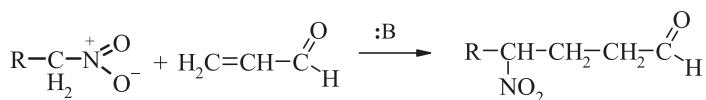
Кроме того, как известно, свободные радикалы способны к реакциям диспропорционирования:



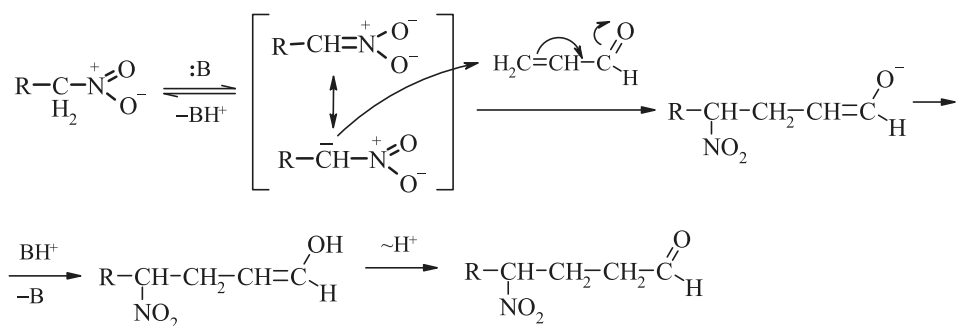
При втором пути фрагментации анион-радикала бутилбромида образуется карбанион C_4H_9^- . Он в первую очередь отщепляет протон от растворителя, превращаясь в бутан, который образуется и в первом пути фрагментации. Итак, кроме основного продукта реакции Вюрца (октана) образуются бутан и бутилен. Кроме того, могут быть продукты радикального взаимодействия с растворителем.

Изучение механизма простой (элементарной) реакции означает выяснение геометрии сближения исходных частиц (изменение межатомных расстояний, углов между связями), энергетики системы, поляризуемости связей, структуры переходного состояния и т. п. Например, для элементарной реакции образования анион-радикала бутилбромида в приведенной выше **Вюрца реакции** (см.) установлено, что сближение атома натрия с молекулой $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ наиболее эффективно при конфигурации $\text{Na}\dots\text{Br}-\text{C}_4\text{H}_9$, т. е. со стороны атома брома («ориентационный эффект молекулы-мишени»).

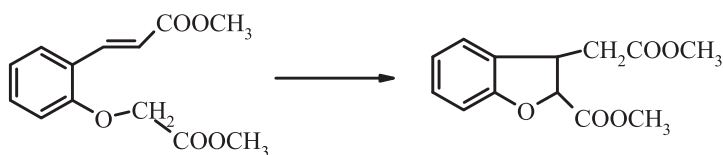
Михаэля реакция. Катализируемое основаниями присоединение C—H-кислот (малоновый эфир, β-дикетоны, нитроалканы, бензилцианиды, сульфоны) или других нуклеофилов (аминов и т. п.) к соединениям с двойной связью C=C, активированной сопряжением с электроноакцепторным заместителем. В качестве последних используются α,β-ненасыщенные альдегиды и кетоны, эфиры, амиды и нитрилы α,β-ненасыщенных кислот, например (В — основание):



Механизм реакции включает нуклеофильное 1,4-присоединение стабилизированного резонансом карбаниона к сопряженной системе и последующее протонирование:



Известны примеры внутримолекулярной **М. Р.** с образованием циклических продуктов:



См. также **Цианэтилирование**.

Молекулярная орбиталь. Орбиталь, образовавшаяся в результате перекрывания (взаимодействия) двух или более атомных орбиталей. При образовании связи электроны высших занятых атомных орбиталей переходят на *молекулярные орбитали* (МО), которые могут быть двух типов — σ -МО и π -МО, в соответствии с двумя типами химической связи. σ -Орбитали, обеспечивающие образование σ -связей, характеризуются аксиальной симметрией относительно оси, соединяющей два атома; π -орбитали, содержащиеся в молекулах с π -связями, имеют узловую плоскость, содержащую оба атома.

Для каждой *связывающей* МО имеется соответствующая *антисвязывающая* (*разрыхляющая*) МО. Последняя представляет собой высокоэнергетический уровень и для простых двухатомных молекул соответствует состоянию отталкивания. Антисвязывающие σ - и π -орбитали обозначаются σ^* и π^* . π -Орбитали, как правило, лежат выше по энергии, чем σ -орбитали. Для антисвязывающих орбиталей справедливо обратное: σ^* -орбиталь лежит по энергии выше, чем π^* -орбиталь. Кроме связывающих и антисвязывающих, различают также *несвязывающие* (*n*) орбитали, энергия которых равна энергии исходных атомных орбиталей (рис. 1).

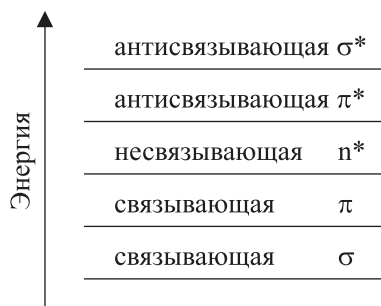
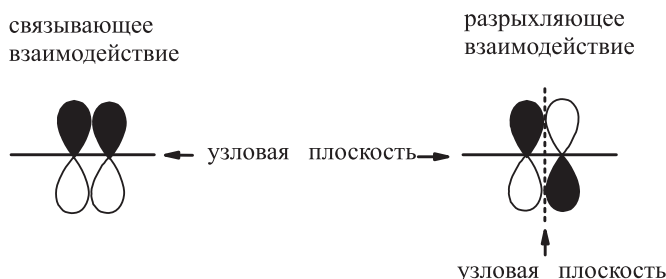


Рис. 1. Относительные энергии молекулярных орбиталей

Если две части какой-либо орбитали разделены **узлом** (или **узловой поверхностью** (см.)), волновая функция всегда имеет противоположные знаки по обе стороны узла (на схеме они обозначены разным цветом — белым и черным). Например, образование π -орбитали можно представить как результат бокового перекрывания p -орбиталей двух атомов:



Перекрывание орбитальных долей одинакового знака (т. е. находящихся в одной фазе) приводит к связывающему взаимодействию, в то время как перекрывание орбитальных долей, находящихся в противоположных фазах, является разрыхляющим (антисвязывающим). Разрыхляющее взаимодействие характеризуется наличием **узловой плоскости** (см.) между ядрами атомов.

Молекулярность реакции. Число частиц, взаимодействующих между собой в элементарной стадии, лимитирующей скорость реакции, и превращающихся в продукты. Для реакций в растворах при этом не учитывается число молекул растворителя, образующих сольватную оболочку, так как эти молекулы не входят в состав продуктов реакции. **М. р.** определяется нашим представлением о механизме реакции, а не кинетическими данными. Как правило, молекулярность простой реакции совпадает с **порядком реакции** (см.), однако бывают и несовпадения. Например, рекомбинация атомов в газовой фазе протекает через тройные столкновения типа $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$, где M — третья частица. Суммарный порядок таких реакций — третий (скорость $v = k [\text{M}][\text{Cl}]^2$), но молекулярность реакции равна 2, так как в химическом взаимодействии участвуют два атома хлора, а частица M лишь принимает на себя энергию, выделившуюся при рекомбинации атомов, не претерпевая при этом химического превращения.

Молекулярные комплексы (донорно-акцепторные комплексы). Комплексы образующиеся из формально валентно-насыщенных молекул благодаря силам межмолекулярного взаимодействия. Современные представления о **М. к.** значительно шире того, что заложено в их названии, т. к. в состав **М. к.** могут входить ионы, свободные радикалы, ион-радикалы, а также молекулы в возбужденном состоянии. **М. к.** имеют определенную стехиометрию и пространственное строение, при этом исходный состав входящих в **М. к.** молекул сохраняется. Относительная прочность **М. к.**, по которой они делятся на сильные и слабые, изменяется в весьма широком диапазоне и бывает соизмерима как с энергией вандерваальсова взаимодействия, так и с энергией химической связи. Пример прочного молекулярного комплекса — хингидрон (см. **Семихиноны**):



хингидрон

Прочность связи и другие физико-химические свойства **М. к.** трактуют с позиций образования в них донорно-акцепторной связи, обусловленной перекрыванием молекулярных орбиталей донора и акцептора. В соответствии с природой орбиталей, участвующих в образовании донорно-акцепторной связи, доноры и акцепторы делятся на несколько групп: *n*-доноры, образующие связь за счет неподеленной электронной пары гетероатома (амины, эфиры, сульфиды); π -доноры, предоставляющие π -электроны (арены, олефины); σ -доноры, предоставляющие пару электронов σ -связи (галогеноуглеводороды); ν -акцепторы, принимающие электрон на вакантную орбиталь атома металла (AlCl_3 и другие кислоты Льюиса); σ -акцепторы, предоставляющие разрыхляющую σ -орбиталь (галогены); π -акцепторы, принимающие электрон на разрыхляющую π -орбиталь (хиноны).

М. к. часто называют комплексами с переносом заряда (КПЗ), хотя перенос заряда не является единственным или обязательно главным фактором их устойчивости в основном состоянии. Лишь для комплексов типа $\pi\pi$ (π -комплексов), полученных взаимодействием сильных π -доноров и π -акцепторов, уже в основном состоянии реализуется почти полный перенос заряда и образуются устойчивые ион-радикальные пары, или ион-радикальные соли. Последние называют также **органическими металлами** (см.), так как их проводимость в определенном температурном интервале близка к металлической.

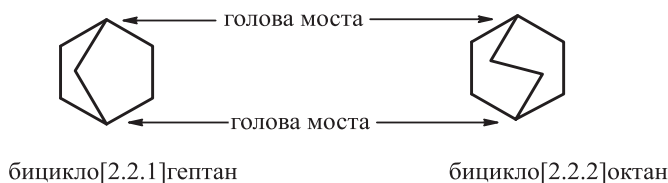
Молекулярный дипольный момент. Векторная сумма дипольных моментов (см.) всех связей молекулы. Он является мерой полярности молекулы. Возможны случаи, когда отдельные связи в молекуле полярны, а суммарный дипольный момент молекулы равен нулю; такие молекулы называются неполярными (например, молекулы CO_2 и CCl_4). Если же **М. д. м.** дипольный момент отличен от нуля, молекула называется полярной. Например,

молекула H_2O полярна; суммирование дипольных моментов двух полярных связей OH также дает отличный от нуля дипольный момент, направленный по биссектрисе валентного угла HOH . Дипольный момент измеряется в дебаях (Д или D). $1\text{Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Молярное вращение [M]. Мера оптической активности, которая равна **удельному вращению** $[\alpha]$ (см.), умноженному на молекулярную массу и деленному на 100.

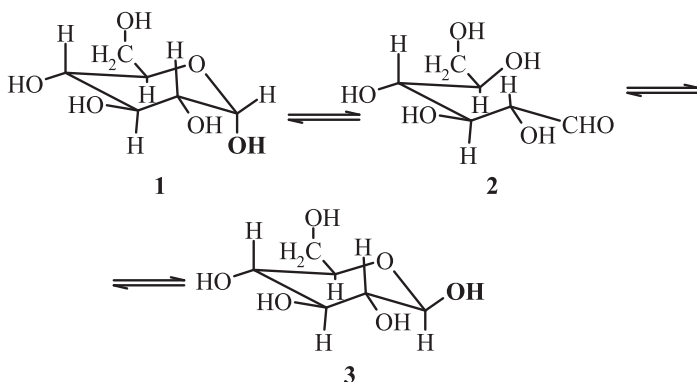
Мономолекулярная реакция. Реакция, в лимитирующей стадии которой участвует одна частица.

Мостиковые системы. Полициклические соединения, в которых циклы имеют три или более общих атома:



Атомы, принадлежащие одновременно трем циклам, называют **головой моста**.

Мутаротация. Изменение во времени величины оптического вращения плоскости поляризованного света при прохождении луча через свежеприготовленные растворы оптически активных соединений. **М.** характерна для моносахаридов, восстанавливающих олигосахаридов, лактонов и др.; катализируется кислотами и основаниями. Изменение оптической активности обусловлено процессами **эпимеризации** (см.). Например, при растворении в воде кристаллической α -D-глюкозы (**1**) **М.** объясняется протекающим во времени процессом установления равновесия:



В равновесии с альдегидной (**2**) формой (ее содержание невелико) находятся α - (**1**) и β -пиранозная (**3**) формы с преобладанием последней.

Н

Напряжение молекул. Мера неустойчивости химического соединения, которая количественно выражается его избыточной энергией по сравнению с эталонным соединением, обладающим минимальной энергией в ряду сходных веществ. **Н. м.** создается отклонением различных структурных параметров (длин связей, валентных углов, расстояний между валентно не связанными атомами) от идеальных значений, свойственных молекуле эталонного соединения. Энергия **Н. м.** вычисляется как разность экспериментально определенных **энтальпий образования** (см.) исследуемого вещества и стандарта.

Растяжение связей наблюдается, в частности, в полициклических молекулах, а также при накоплении объемистых заместителей у образующих связь атомов. Например, длина связи Csp^3-Csp^3 увеличена в три-*трет*-бутилметане до 0,1611 нм по сравнению со стандартной величиной 0,1534 нм, т. е. на 5%.

Наибольший вклад в напряжение молекулы дает угловое напряжение (см. **Байера напряжение**). Значителен также вклад **торсионного напряжения** (см.), обусловленного вынужденным отклонением от наиболее устойчивой конформации. Несвязевое (пространственное) напряжение проявляется, если расстояния между взаимодействующими группами существенно меньше сумм вандерваальсовых радиусов атомов. В циклах — это **трансаннулярное напряжение** (см.).

В напряженных структурах обычно проявляются одновременно различные виды **Н. м.** При этом происходит частичная компенсация напряжений в одном из фрагментов за счет искажения геометрии другого, так что реальная структура молекулы отвечает минимуму суммарной энергии. Например, молекула циклобутана неплоская, что увеличивает байеровское напряжение, но уменьшает вклад торсионного.

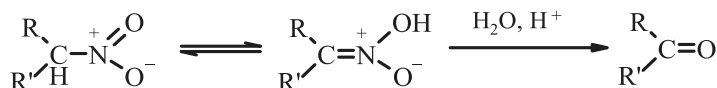
Неклассический карбокатион. См. **Карбокатионы**.

Неподеленная электронная пара (НЭП). Пара электронов на внешней оболочке, не участвующая в образовании связи (находится на несвязывающей молекулярной орбитали).

Несвязывающая орбиталь. См. **Молекулярная орбиталь**.

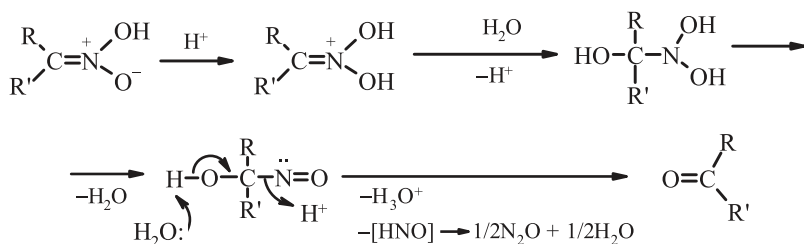
Несобственная ось симметрии. См. **Зеркально-поворотная ось симметрии**.

Нефа реакция. Кислотный гидролиз ациформ нитросоединений (нитроновых кислот) с образованием альдегидов или кетонов:

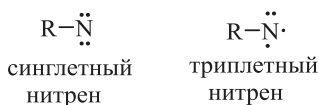


Реакцию обычно осуществляют превращением нитросоединения в соль нитроновой кислоты действием водных или спиртовых растворов оснований и добавлением полученного раствора соли к раствору минеральной кислоты.

Механизм **Н. р.** включает нуклеофильное присоединение воды к протонированной нитроновой кислоте, дегидратацию с образованием α -гидроксинитрозосоединения и последующий процесс элиминирования:



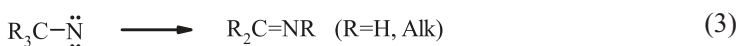
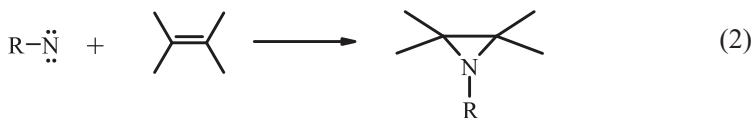
Нитрены. Азотистые аналоги карбенов. Высокорреакционноспособные промежуточные частицы общей формулы $\text{R}-\ddot{\text{N}}$, где R — алкил, арил, гетарил. Как и для карбенов, для них возможно синглетное и триплетное электронное состояние:



Н. можно генерировать, например, α -элиминированием О-арилсульфонилгидроксиламинов под действием оснований:



Для синглетных **Н.** характерно внедрение по связи $\text{C}-\text{H}$, присоединение по кратным связям, перегруппировки, например изомеризация в имины (уравнения 1–3); для триплетных — отщепление атомов водорода от других субстратов с превращением в амины (4):



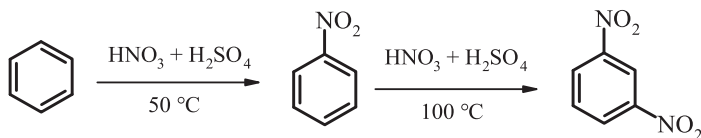
Н. — интермедиаты в **Гофмана**, **Курциуса**, **Лоссена** реакциях (см.).

Нитрование. Введение нитрогруппы $-\text{NO}_2$ в молекулу органического соединения. Может проходить по электрофильному, нуклеофильному и радикальному механизмам; активные частицы в этих реакциях — катион нитрония NO_2^+ , нитрит-ион NO_2^- и радикал NO_2^\cdot соответственно. Нитрование может осуществляться по атомам углерода, азота, кислорода с замещением атома водорода или других функциональных групп, либо как присоединение группы NO_2 по кратной связи.

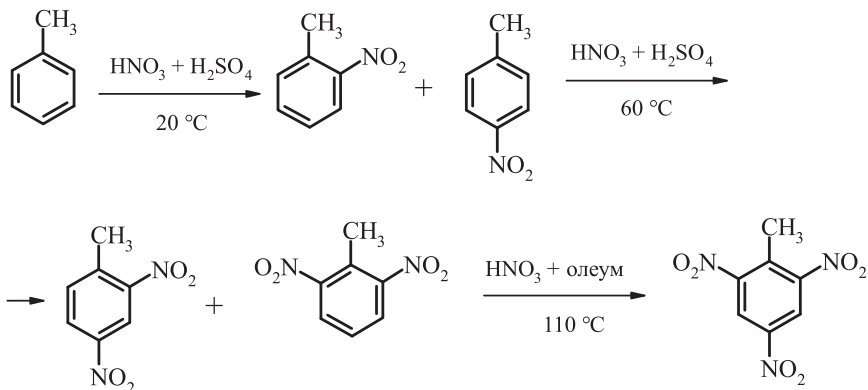
Электрофильное нитрование. Для нитрования ароматических соединений чаще всего используется азотная кислота или смесь ее с концентрированной серной кислотой или олеумом (*нитрующая смесь*); в последнем случае NO_2^+ генерируется при их обратимом взаимодействии:



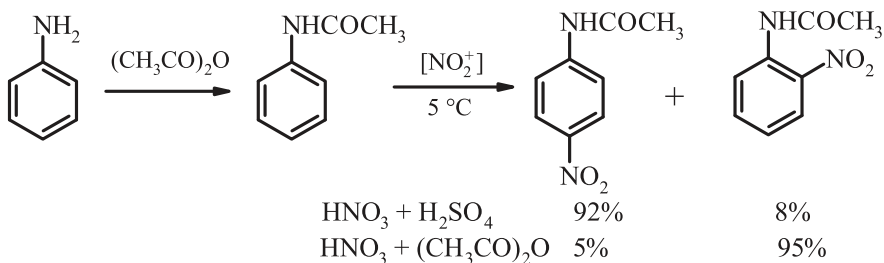
Широко используются также апротонные нитрующие агенты, активность которых увеличивается в ряду: $\text{AlkONO}_2 < \text{RC}(\text{NO}_2)_3 < \text{NO}_2\text{F} < \text{CH}_3\text{COONO}_2 < \text{N}_2\text{O}_5 < \text{NO}_2^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$ и др.). О механизме реакции и правилах ориентации *см.* **Электрофильные реакции.** Бензол образует нитробензол при действии нитрующей смеси и температуре не выше 50°C ; для введения второй нитрогруппы требуются более жесткие условия (в соответствии с электроноакцепторным влиянием группы NO_2):



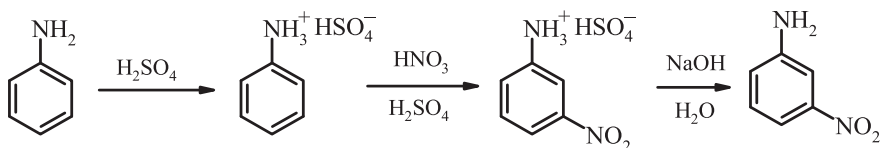
Образующийся при этом *м*-динитробензол содержит примеси *орто*- и *пара*-изомеров. Донорные заместители в кольце облегчают **Н**. Так, постадийное **Н**. толуола позволяет ввести в кольцо три нитрогруппы. Хотя на каждой стадии образуется два продукта, согласованная ориентация заместителей приводит в конечном счете к одному изомеру — 2,4,6-тринитротолуолу:



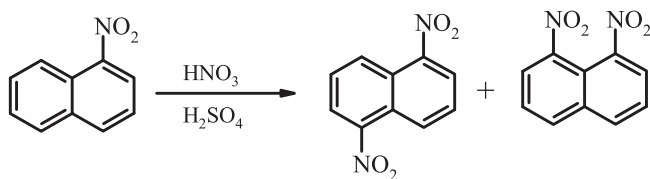
Прямое **Н.** ароматических аминов азотной кислотой или нитрующей смесью невозможно, поскольку они весьма легко окисляются. Чтобы предотвратить окисление, аминогруппу защищают ацилированием, после чего она в значительной степени теряет свои электронодонорные свойства, но сохраняет *орто/пара*-ориентирующее влияние. Варьируя условия реакции и нитрующие агенты, можно проводить **Н.** региоселективно, т. е. преимущественно по *орто*- или *пара*-положениям (соответствующий амин получают затем щелочным гидролизом ацетильного производного):



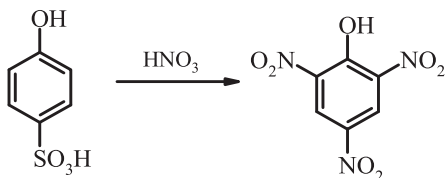
Однако **Н.** анилина в концентрированной серной кислоте приводит к *м*-нитроанилину, поскольку он вступает в реакцию в протонированной форме (NH_3^+ — дезактиватор и *мета*-ориентант):



Нафталин легко нитруется в α -положение; дальнейшее **Н.** протекает по α -положениям другого кольца с образованием смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов:



Примером *ипсо*-**Н.** может служить один из методов синтеза пикриновой кислоты (см. **Ипсо-замещение**):



Нуклеофильное нитрование. Осуществляют действием солей азотистой кислоты на алкилгалогениды, α -галогензамещенные карбоновые кислоты, их эфиры, алкилсульфаты; проводят ее в среде полярных апротонных растворителей (S_N2 -процесс):

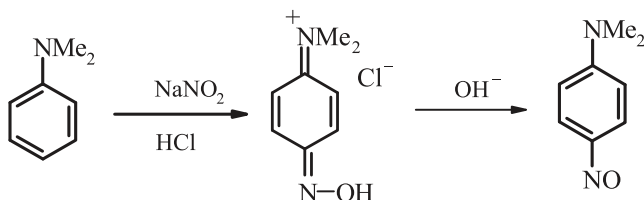


См. также Мейера реакция.

Радикальное нитрование. Источником радикала $\cdot NO_2$ служат HNO_3 и оксиды азота. Радикальное **Н.** характерно в основном для парафинов (см. **Коновалова реакция**) и олефинов. Для **Н.** алкенов и циклоалкенов можно использовать N_2O_4 , который присоединяется по двойной связи, образуя вицинальные динитросоединения, β -нитронитриты и β -нитронитраты.

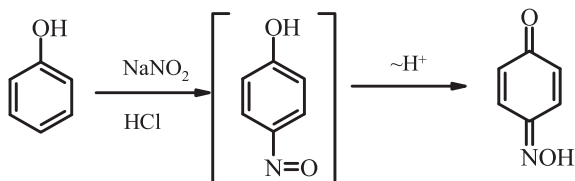
Нитрозирование. Введение нитрозогруппы $-NO$ в молекулу органического соединения. Может проходить по электрофильному и радикальному механизмам; активные частицы в этих реакциях — катион нитрозония NO^+ и радикал $NO\cdot$ соответственно. Основные электрофильные нитрозирующие агенты — азотистая кислота HNO_2 , нитрозилсерная кислота $ONOSO_3H$, нитрозилгалогениды (например, $NOCl$), оксиды азота, алкил- или ацилнитриты, соли нитрозония ($NOBF_4$).

С-Нитрозирование ароматических соединений протекает по механизму электрофильного замещения (см. **Электрофильные реакции**) лишь с π -донорными субстратами (фенолы, ароматические амины). Например, N,N -диметиланилин легко реагирует с $NaNO_2$ в растворе HCl ; продукт реакции выделяется в виде гидрохлорида p -нитрозодиметиланилина, имеющего хиноидное строение, из которого при действии щелочи получают основание:

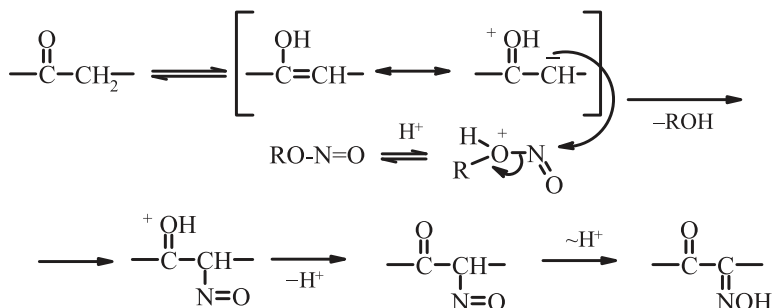


Вторичные ароматические амины нитрозируются аналогично в *пара*-положение (через стадию N -нитрозирования), первичные — в зависимости от условий образуют соли диазония или триазены (см. **Диазотирование**).

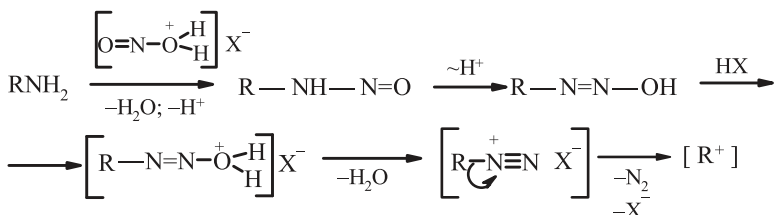
Н. фенола сопровождается перегруппировкой и приводит к монооксиму p -бензохинона:



Электрофильное **Н.** протекает также по атомам углерода, имеющим подвижный атом водорода [например, во фрагментах CH_2CO , CHNO_2 , $\text{CH}(\text{CO})_2$, цикlopentadiene и т. п.]. **Н.** кетонов, например, алкилнитритами в кислой среде сопровождается миграцией протона и приводит к монооксима α -дикетонов:

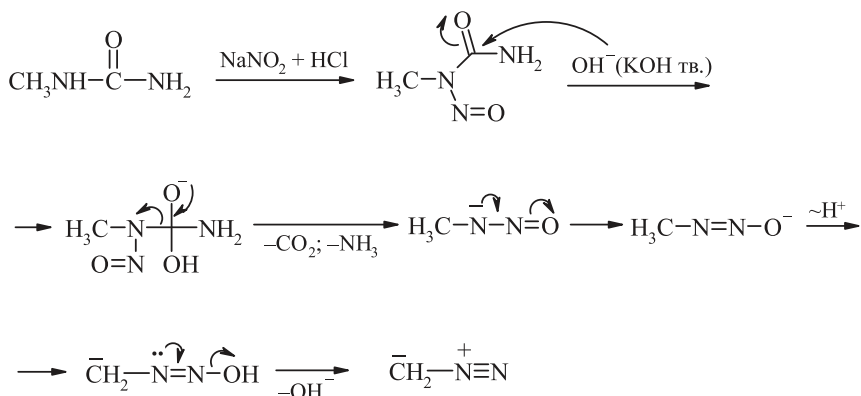


Н. первичных алифатических и алициклических аминов — метод генерирования **карбокатионов** (см.):



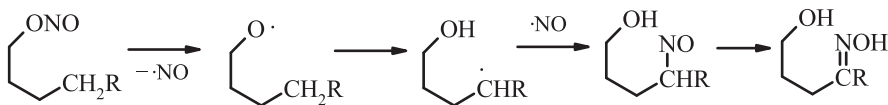
Образовавшийся карбокатион вступает далее в процессы $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{E}1$, перегруппировки (см. **Демьянова перегруппировка**). Вторичные амины образуют N-нитрозамины $\text{RR}'\text{N—N=O}$.

N-Нитрозирование метилмочевины — первая стадия синтеза диазометана:



О **Н.** амидов и гидразидов кислот см. также **Курциуса реакция**, нитросоединений — см. **Аци-нитросоединение**.

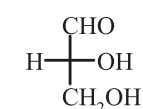
Как внутримолекулярное *радикальное нитрозирование* протекает фотохимическая перегруппировка алкилнитритов (*реакция Бартон*):



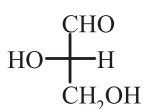
R = H, Alk, Ar

Нитроксильный радикал. См. Радикалы.

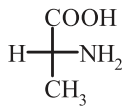
***D,L*-Номенклатура.** Номенклатура, в настоящее время используемая для α -аминокислот и углеводов. Основана на сравнении конфигурации рассматриваемого асимметрического центра с конфигурацией соответствующего энантиомера глицеринового альдегида, принятого за стандарт. При рассмотрении **Фишера проекционных формул** (см.) расположение групп OH или NH₂ слева обозначается символом *L*, справа — символом *D*. В случае моносахаридов принадлежность к *D*- или *L*-ряду определяется по конфигурации последнего, считая от альдегидной группы, асимметрического атома углерода:



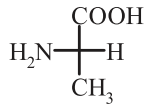
D-глицериновый альдегид



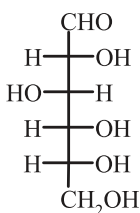
L-глицериновый альдегид



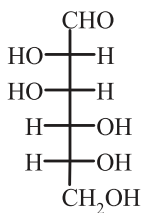
D-аланин



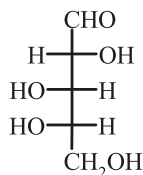
L-аланин



D-глюкоза



D-манноза



L-арабиноза

Рацемическую смесь обозначают как *D,L*- (например, *D,L*-аланин). *D,L*-Номенклатура вытеснена к настоящему времени *R,S*-номенклатурой.

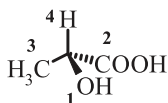
***R,S*-Номенклатура для молекул с аксиальной (осевой) хиральностью.**

Для аксиально-хиральных молекул используются **правила последовательного старшинства заместителей** (см.), но вводится дополнительное правило: заместители, располагающиеся на конце хиральной оси, ближайшем к наблюдателю, рассматриваются как имеющие более высокое старшинство, чем заместители, расположенные на дальнем конце оси. Тогда конфигурация молекулы (*R* или *S*) определяется направлением обхода лигандов по или против часовой стрелки в обычном порядке убывания их старшинства от первого ко второму и затем третьему лиганду. При этом не важно, какой из концов хиральной оси направлен в сторону наблюдателя. Примеры определения конфигурации см. **Аксиальная (осевая) хиральность**.

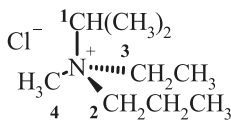
***R,S*-Номенклатура для молекул с центральной хиральностью.** Правила разработаны в 1960-х годах Каном, Ингольдом и Прелогом после того, как стало возможным определение абсолютной конфигурации молекул. В рамках этой номенклатуры к обычному химическому названию в качестве специальных префиксов прибавляются символы *R* или *S*, строго и однозначно определяющие абсолютную конфигурацию хиральных элементов данной молекулы. Эта номенклатура также дает возможность решения и обратной задачи — построения на основе того или иного конфигурационного символа такой стереопроекции любой хиральной молекулы, которая представляет ее истинную пространственную структуру. Для нахождения конфигурационного символа необходимо:

1) Определить порядок старшинства четырех заместителей (лигандов) у хирального центра, например, асимметрического атома углерода. При этом пользуются **правилами последовательного старшинства заместителей** (см.).

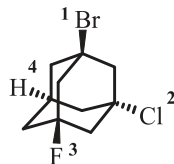
2) Наблюдатель смотрит на молекулу (или ее модель) со стороны, противоположной самому младшему заместителю. Если при этом старшинство первых трех лигандов убывает при движении по часовой стрелке, конфигурация хирального центра определяется как *R*. Если старшинство убывает против часовой стрелки, хиральный центр имеет *S*-конфигурацию. Рацемическую смесь обозначают как *R,S*. Ниже приведены примеры.



(*R*)-молочная кислота
 $1 > 2 > 3 > 4$



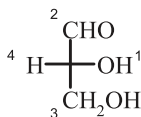
хлорид
(*S*)-метилэтилпропил-
изопропиламмония



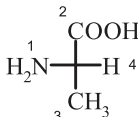
(*R*)-фторхлорбромадамантан

В случае **Фишера проекционных формул** (см.) определение *R,S*-конфигурации производится следующим образом. Если младший заместитель находится на концах вертикальной линии проекции, а старшинство первых трех убывает по часовой стрелке — это *R*-, против часовой стрелки — *S*-конфигурация. Если младший заместитель находится на концах горизонтальной линии, а старшинство первых трех убывает по часовой стрелке — это *S*-, против часовой стрелки — *R*-конфигурация.

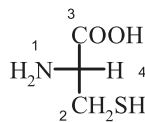
$1 > 2 > 3 > 4$



(*R*)-глицериновый
альдегид

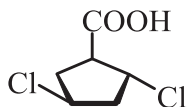


(*S*)-аланин



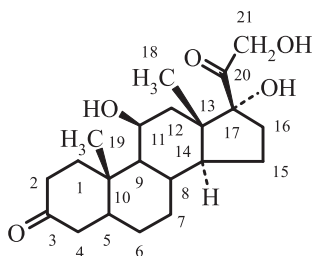
(*R*)-цистеин

r,c,t-Номенклатура. Используется при наличии трех или более заместителей в молекуле алициклического или насыщенного гетероциклического соединения. Один из заместителей выбирают за «опорный» **r** (референтный, от англ. reference). Для заместителей, лежащих по одну сторону плоскости цикла с опорным, используют обозначение **c** (от *cis* — *цис*), для заместителей по другую сторону плоскости цикла **t** (от *trans* — *транс*). Например:



t-2-c-4-дихлорциклопентан-г-1-карбоновая кислота

α,β -Номенклатура. Используется только в ряду стероидов. Обозначение пространственного расположения заместителей делается на основе условной плоской формулы. Заместители, удаленные от наблюдателя, обозначают α , приближенные к наблюдателю — β . Например, 11 β ,17 α ,21-тригидрокси-4-прегнен-3,20-дион (гидрокортизон) имеет следующее строение:



НСМО (*низшая свободная молекулярная орбиталь*). Молекулярная орбиталь с наименьшей энергией, на которой нет электронов.

Нуклеофил. См. **Нуклеофильные реакции.**

Нуклеофильность (*нуклеофильная сила*). Под **Н.** реагента понимают относительную легкость образования им новой связи с углеродом за счет своей электронной пары (если образуется связь с другим, неуглеродным атомом говорят о *гетеронуклеофильности* реагента, если с водородом — об *основности*). **Н.**, в отличие от основности, является величиной кинетической, а не термодинамической, т. е. количественной мерой нуклеофильности служит константа скорости реакции, а не константа равновесия. Нуклеофильность зависит от многих факторов:

а) анионы более нуклеофильны, чем соответствующие им молекулы ($\text{HO}^- > \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3$);

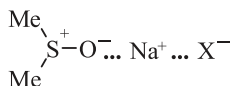
б) электронодонорные эффекты усиливают нуклеофильность реагента, электроноакцепторные — ослабляют ($\text{CH}_3\text{O}^- > \text{HO}^-$; $\text{H}_2\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{HOO}^- > \text{HO}^-$; см. α -Эффект);

в) в периодах слева направо нуклеофильность убывает, поскольку с возрастанием заряда ядра электронные пары внешнего слоя более прочно удерживаются им ($\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$);

г) в группах сверху вниз нуклеофильность возрастает, поскольку увеличивается размер атомов и электронные пары внешнего слоя менее прочно удерживаются ядром ($\text{HS}^- > \text{HO}^-$);

д) чем более экранирован заместителем нуклеофильный центр, тем меньше его нуклеофильность ($\text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$);

е) влияние растворителя. Характерная для полярных протонных растворителей последовательность уменьшения нуклеофильности в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ может изменяться на противоположную при переходе к полярным апротонным растворителям. В первом случае наибольшая сольватная «шуба» аниона фтора требует и наибольших энергетических затрат на освобождение от нее, что необходимо для проявления нуклеофильных свойств. В апротонных полярных растворителях (диметилсульфоксид, диметилформамид и др.) нет водородных связей, стабилизирующих сольватную оболочку анионов, поскольку они координируются с катионом, т. е. анионы как бы «голые»:

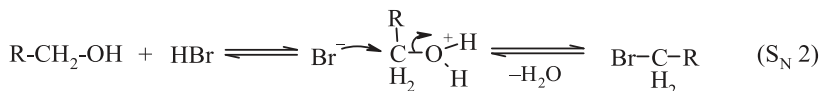


Поскольку же отрицательный заряд F^- из-за меньших его размеров наименее делокализован, он более нуклеофилен.

К сильным нуклеофилам относятся OH^- , CN^- , RS^- , I^- , Br^- ; к слабым — H_2O , CH_3OH , NO_3^- , SO_4^{2-} (F^- — слабый нуклеофил в протонных средах, но сильный нуклеофил в апротонных).

Нуклеофуг. См. Нуклеофугность, Нуклеофильные реакции.

Нуклеофугность. Характеризует относительную легкость гетеролиза связи $\text{C}-\text{Z}$ и отщепления уходящей группы в качестве нуклеофуга (Z^-), т. е. с парой электронов. Легкость отщепления нуклеофуга определяется его поляризуемостью, которая тем больше, чем больше размеры атома. Поэтому **Н.** падает, например, в следующем ряду: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. В общем, чем больше основность группы, тем меньше ее **Н.** К «хорошим» нуклеофугам, помимо анионов галогенов I^- , Br^- , Cl^- , относятся тозилат-анион ($4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$), мезилат- (CH_3SO_3^-), трифлат- (CF_3SO_3^-) анионы, а также азот из алкилдиазониевых солей (RN_2^+), вода из протонированного спирта (ROH_2^+), которые используются в качестве интермедиатов. Превращение «плохого» нуклеофуга — OH -группы спиртов — в «хороший» — молекулу воды — объясняет необходимость кислотного катализа в реакциях нуклеофильного замещения спиртов:

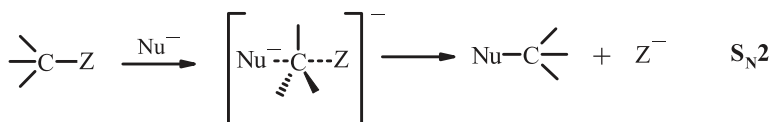
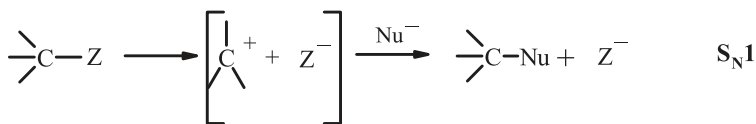


Нуклеофильные реакции. Гетеролитические реакции органических соединений с нуклеофильными реагентами (нуклеофилами). К нуклеофилам относят анионы и молекулы (органические и неорганические), которые при участии в реакции отдают свою пару электронов на образование новой связи с атомом углерода. Общая особенность **Н. р.** — атака нуклеофила по электронодефицитному (электрофильному) центру, завершающаяся присоединением реагента или замещением уходящей группы.

Наиболее изучены реакции нуклеофильного замещения (S_N) у насыщенного атома углерода:

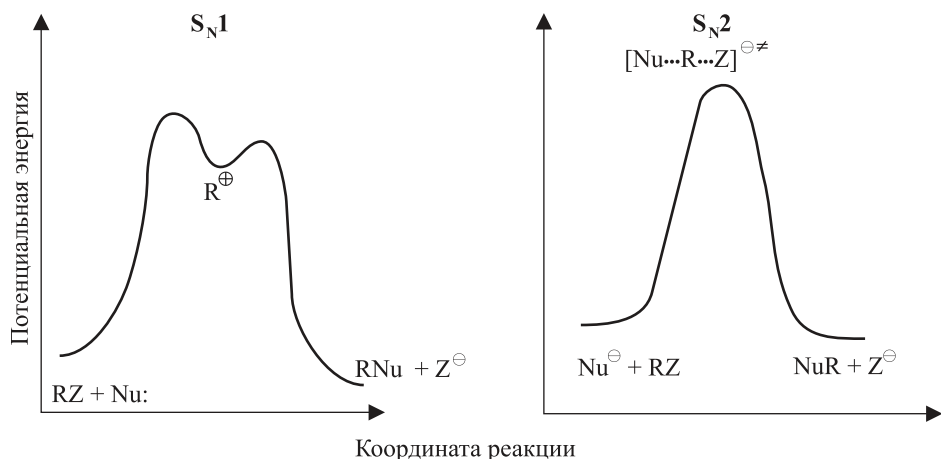


Для уходящей со своей парой электронов группы Z: принято название нуклеофуг. На скорость и механизм подобных реакций определяющее влияние оказывают **нуклеофильность** (см.) реагента, **нуклеофугность** (см.) уходящей группы, природа субстрата и условия реакции. Различают два предельных случая реакций нуклеофильного замещения — мономолекулярный процесс S_N1 и бимолекулярный (синхронный) S_N2 :



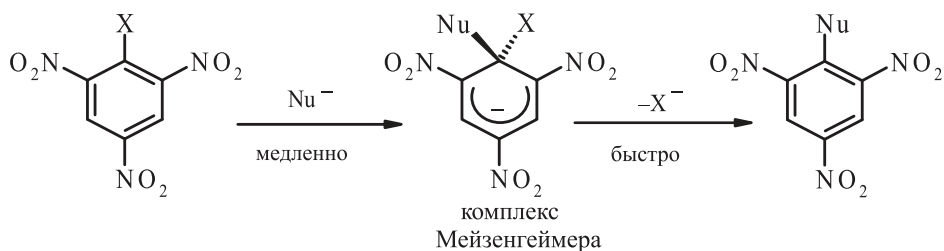
Процессы S_N1 реализуются обычно в полярных протонных растворителях (H_2O , CH_3OH , CH_3COOH), способствующих гетеролизу связи C-Z , и в реакциях с субстратами, содержащими третичный, аллильный или бензильный атом углерода. Для S_N2 -реакций более подходят полярные апротонные растворители (ДМФА, ДМСО, диоксан, ацетонитрил), а также субстраты с первичным атомом углерода или метилпроизводные.

Реакция S_N1 обычно имеет суммарный первый порядок; скорость ее не зависит от природы нуклеофила и его концентрации, но сильно зависит от природы нуклеофуга и растворителя. Кинетика реакции S_N2 описывается, как правило, уравнением 2-го порядка — первого по субстрату и первого по нуклеофилу; скорость реакции в этом случае зависит как от концентрации, так и от нуклеофильности реагента. Энергетический профиль этих реакций представлен ниже:



Более подробно см. S_N1 - и S_N2 -реакции.

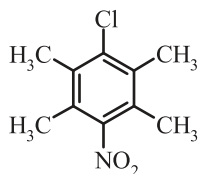
Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду может протекать по разным механизмам. Наиболее изучен бимолекулярный механизм «присоединения–отщепления» ($S_{N2}Ar$ или $S_{N2}аром$). Такой способ замещения типичен для активированных соединений, содержащих в *орто*- и *пара*-положениях кольца сильные электроноакцепторные заместители (NO_2 , RSO_2 , N_2^+ , CN и др.). Реакция проходит в две стадии с промежуточным образованием σ -комплекса, который часто называют *комплексом Мейзенгеймера*, например:



$X = Hal, OSO_2R, OR, NO_2, H$ и др.

$Nu = OH, RO, RS, Nr_2$, карбанионы и др.

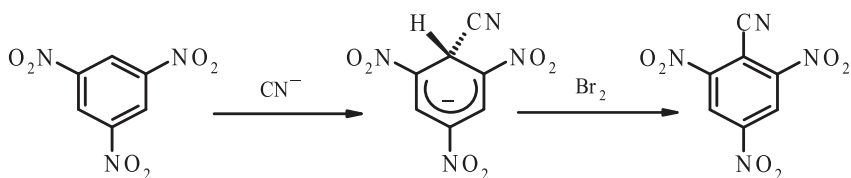
В большинстве случаев образование такого интермедиата является лимитирующей стадией процесса. Часто анионные σ -комплексы настолько устойчивы, что их удается выделить в индивидуальном состоянии и идентифицировать. Стабильность σ -комплексов объясняется эффективной делокализацией заряда за счет нитрогрупп (или иных акцепторных заместителей). Естественно, это возможно лишь в том случае, когда нитрогруппа расположена в плоскости кольца. Если же это условие не может быть выполнено, как, например, в хлорнитродуроле, она не оказывает активирующего влияния на замещение хлора в *пара*-положении:



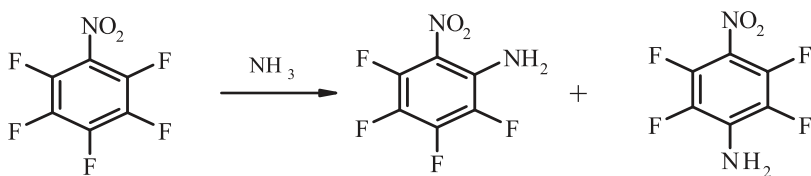
хлорнитродурол
не активен в реакциях S_N2_{Ar}

В отличие от S_N2 -реакций алкилгалогенидов, легкость замещения галогенов в реакциях S_N2_{Ar} уменьшается в противоположном направлении: $F > Cl > Br > I$, т. е. лучшим нуклеофугом в этих реакциях является F^- , обладающий наибольшей акцепторностью и наименьшими размерами.

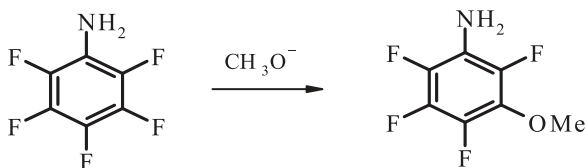
Гидрид-ион является очень плохой уходящей группой, что препятствует распаду анионного σ -комплекса. Однако при действии мягких окислителей (Br_2 , $K_3[Fe(CN)_6]$ и др.) гидрид-ион окисляется, что облегчает протекание второй стадии реакции, например:



Для выяснения ориентирующего влияния заместителя (X) используются пентафторфенильные соединения C_6F_5X . Установлено, что ориентирующее влияние заместителей в S_N2_{Ar} -реакциях противоположно таковому для электрофильного замещения в ароматическом ряду (см. **Электрофильные реакции**):

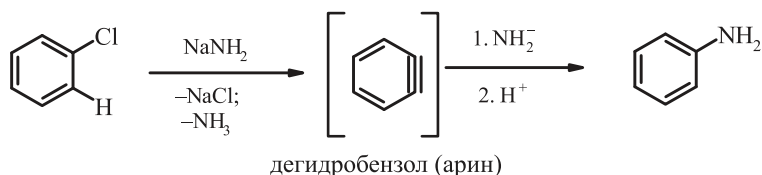


NO_2 — орто-, пара-ориентант

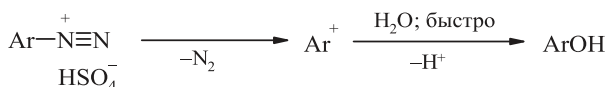


NH_2 — мета-ориентант

Ариновый механизм (механизм *отщепления–присоединения*) реализуется обычно в реакциях неактивированных арилгалогенидов с сильными основаниями, например, при действии на хлорбензол NaNH_2 в жидком NH_3 :



Мономолекулярный механизм нуклеофильного ароматического замещения ($\text{S}_{\text{N}}1_{\text{Ar}}$ или $\text{S}_{\text{N}}1_{\text{аром}}$), который включает образование арил-катиона в качестве интермедиата, реализуется в случае разложения ароматических солей диазония в отсутствие восстановителей и сильных оснований. К таким реакциям относится гидролиз солей арилдиазония, который приводит к образованию фенолов:

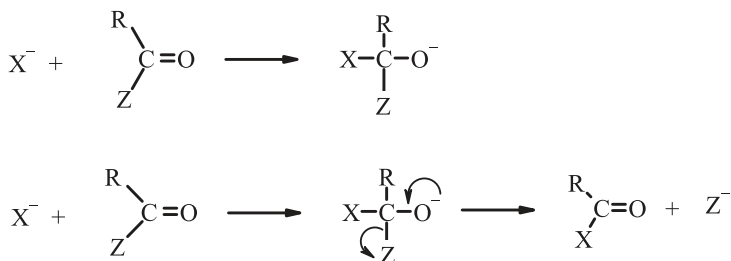


Эта реакция характеризуется первым порядком по катиону диазония и независимостью скорости реакции от концентрации воды как нуклеофильного агента.

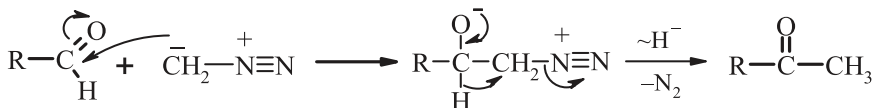
См. также **Арины**, **Викариозное нуклеофильное замещение**, **кине-Замещение**, **теле-Замещение**, **ANRORC-механизм нуклеофильного замещения**, **$\text{S}_{\text{RN}}1$ -реакция**.

Неактивированные арилгалогениды можно активировать в реакциях нуклеофильного замещения с помощью металлокомплексных катализаторов (см. **Кросс-сочетания реакции**, **Металлокомплексный катализ**).

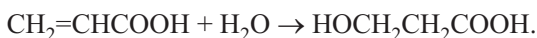
Для органического синтеза очень важны реакции нуклеофильного присоединения и замещения у карбонильного атома углерода:



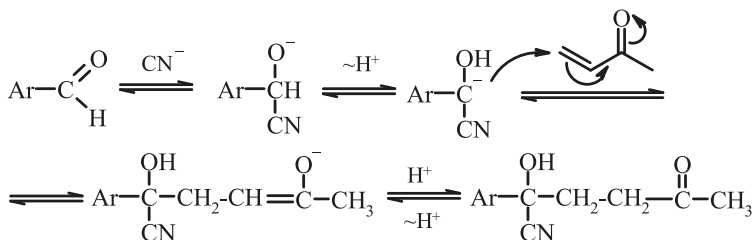
Например, реакция диазометана с альдегидами начинается с нуклеофильной атаки по карбонильной группе; последующее элиминирование азота и 1,2-гидридный сдвиг приводят к метилкетонам:



Нуклеофильное присоединение к кратной связи углерод-углерод обычно возможно лишь при наличии в молекуле субстрата электроноакцепторных заместителей, например:

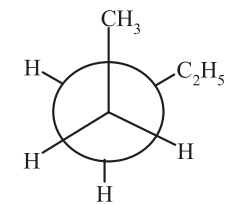


Катализируемое цианид-ионами 1,4-присоединение ароматических и гетероароматических альдегидов к активированной двойной связи α,β -ненасыщенных кетонов, нитрилов, сложных эфиров (*реакция Штеттера*) является примером нуклеофильного присоединения с **обращением полярности карбонильной группы** (см.):

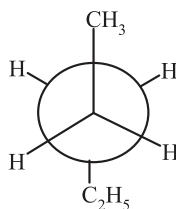


Ньюмена проекции. См. Ньюмена формулы.

Ньюмена формулы. Способ изображения пространственного строения молекул. Молекулу рассматривают вдоль выбранной С—С-связи, проецируя ее на плоскость, перпендикулярную этой связи. Для наглядности изображения между двумя углеродными атомами мысленно помещают непрозрачный круг. При этом проекции трех связей ближнего к наблюдателю атома углерода изображают линиями, расходящимися под углом 120° из центра круга. Проекция трех связей дальнего атома углерода «выглядывают» из-за круга также под углом 120° друг к другу. Ниже приведены формулы Ньюмена для заторможенных конформаций пентана относительно связи C_2-C_3 :

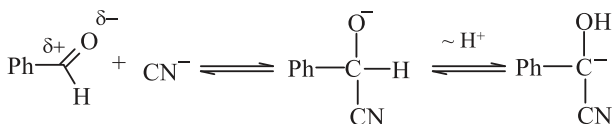


синклиальная,
скошенная или *gauche*-
конформация



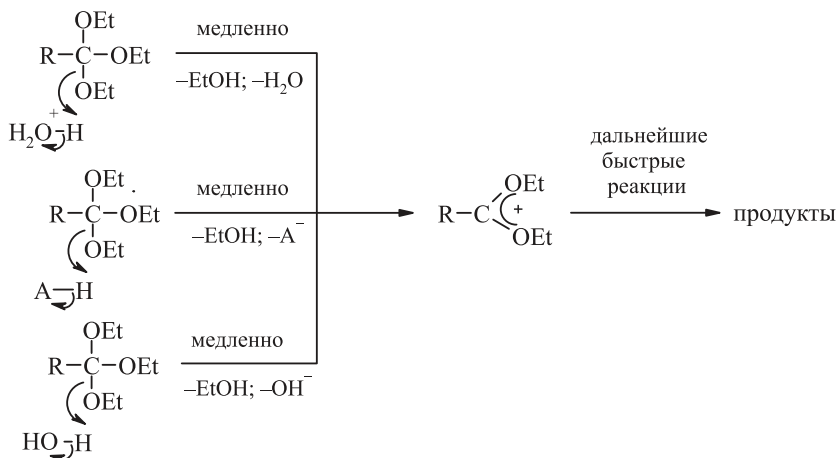
антиперипланарная
конформация

Обращение полярности карбонильной группы. Изменение электрофильного характера атома углерода карбонильной группы, несущего частичный положительный заряд, на нуклеофильный, например, путем присоединения цианид-аниона:

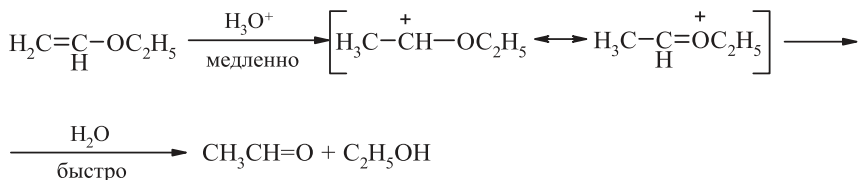


Примеры реакций с обращением полярности см. **Нуклеофильные реакции, Бензиновая конденсация.**

Общий кислотный (основной) катализ. В отличие от специфического, **О. к. к.** характеризуется тем, что катализатором является не только **лиония ион** (см.) — сопряженная растворителю кислота (H_3O^+ в случае воды), но и любая другая кислота, присутствующая в растворе. Он проявляется обычно тогда, когда перенос протона от кислоты к субстрату является медленным процессом, т. е. происходит в стадии, определяющей скорость реакции (лимитирующая стадия). Так, гидролиз ортоэфиров катализируется даже слабыми кислотами (например, уксусной кислотой). При проведении реакции в *мета*-нитрофенолятном буферном растворе при постоянном значении pH установлено, что ее скорость не постоянна, а увеличивается с повышением концентрации буфера. Это означает, что кроме H_3O^+ реакция катализируется также недиссоциированным *м*-нитрофенолом ($\text{A}-\text{H}$). Общая скорость, таким образом, является суммой скоростей параллельных реакций, одна из которых катализируется H_3O^+ , другая $\text{A}-\text{H}$, а третья, «некаталитическая», реакция на самом деле катализируется самой водой:



О. к. к. возможен и при действии сильных кислот, особенно если протонированию подвергается углерод. Например, при кислотном гидролизе виниловых эфиров медленной стадией является присоединение протона по двойной связи, т. е. С-протонирование:



В отличие от специфического, при **О. к. к.** имеет место нормальный **кинетический изотопный эффект** (см.), т. е. при переходе к дейтерированным реагентам скорость реакции уменьшается.

Аналогично, при общем основном катализе катализатором является не только **лиатный ион** (см.) — сопряженное растворителю основание (HO^- в случае воды), но и любое другое основание, присутствующее в растворе. Например, образование тетрагидрофурана (ТГФ) из 4-хлорбутанола-1 облегчается с повышением pH раствора; однако эта реакция ускоряется и многими другими слабыми основаниями при постоянном значении pH:



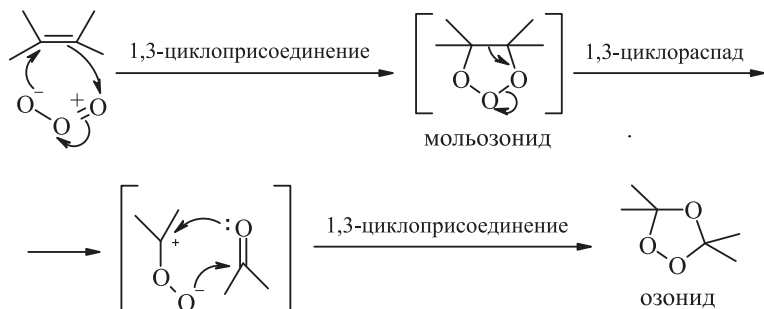
В ходе этого синхронного процесса катализатор (ArO^-) способствует отщеплению протона, а, следовательно, увеличению нуклеофильности кислородного атома. Это понижает энергию переходного состояния, т. е. ускоряет реакцию. См. также **Специфический кислотный (основной) катализ**.

Одноэлектронный перенос. Вид донорно-акцепторного взаимодействия, завершающегося перемещением одного электрона с **ВЗМО** донора на **НСМО** акцептора. Для **О. п.** необходимо, чтобы **средство к электрону** (см.) акцептора было больше **потенциала ионизации** (см.) донора.

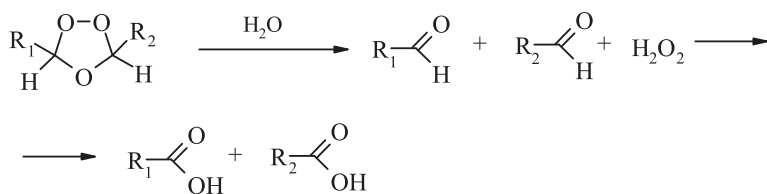
О. п. реализуется главным образом как промежуточная стадия реакций. При этом обычно образуются **ион-радикалы** (см.) или **радикалы** (см.). Прямое обнаружение такой стадии оказалось возможным осуществить в ряде случаев физическими методами; косвенным ее подтверждением служат изменение спектральных характеристик раствора, **хемилюминесценция** (см.), характерные продукты превращения радикальных частиц. При выявлении стадии **О. п.** говорят о **SET-механизме реакции** (см.).

Озонолиз (озонирование). Реакция **окислительного расщепления** (см.) алкенов при действии озона и последующего окислительного или восстановительного расщепления озонидов. Проводится пропусканием тока 5–10%-ного

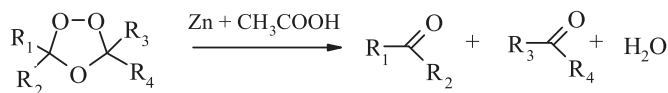
раствора озона в кислороде в раствор алкена в хлористом метиле или этилацетате при -80 — -100 °С. Первым продуктом 1,3-диполярного циклоприсоединения (см.) озона к алкену является неустойчивый мольозонид. Последний претерпевает самопроизвольное раскрытие 1,2,3-триоксоланового цикла с образованием карбонильного соединения и биполярного иона, которые далее реагируют между собой также по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием озонида:



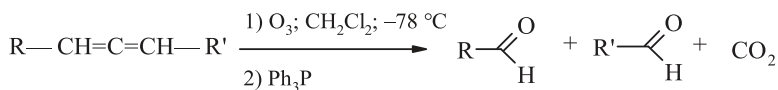
При гидролизе озониды расщепляются на карбонильные соединения и пероксид водорода. Последняя окисляет альдегиды до карбоновых кислот (окислительное расщепление):



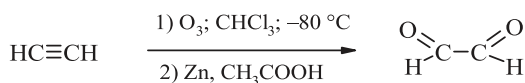
При восстановительном расщеплении ($\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$) конечными продуктами **О.** оказываются альдегиды и кетоны в зависимости от строения исходного алкена:



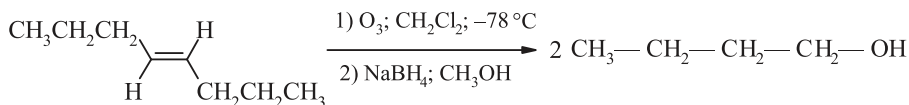
Кумулированные диены также расщепляются озоном до карбонильных соединений и CO_2 :



При **О.** ацетилена и последующем восстановительном расщеплении озонида образуется глиоксаль:

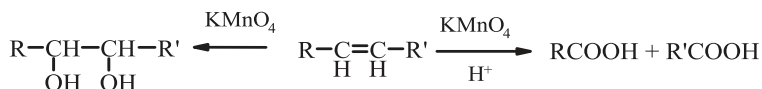


Модификацией *восстановительного расщепления* является использование в качестве восстановителя борогидрида натрия. В этом случае конечными продуктами реакции оказываются первичные или вторичные спирты, образующиеся при восстановлении альдегидов и кетонов, например:

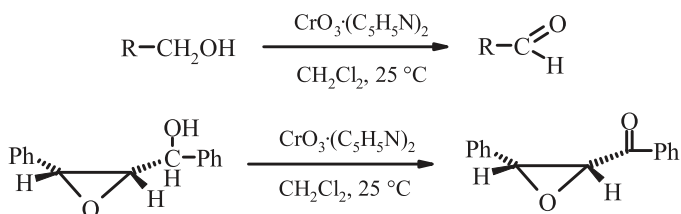


Окисление. См. Окислительно-восстановительные реакции.

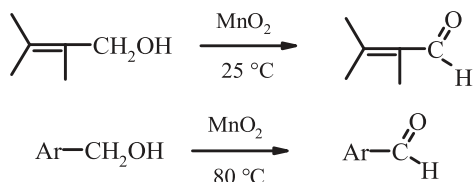
Окислители. Вещества, молекулы которых принимают электроны или отдают кислород в окислительно-восстановительных реакциях. К сильным **О.**, применяемым в органической химии, относятся оксиды переходных металлов в высших степенях окисления, олеум, некоторые кислоты (конц. HNO_3), соли ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4), пероксиды, комплексные соединения ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Окислительная способность многих **О.** зависит от температуры, pH среды, концентрации и используемого растворителя. Например, разбавленный нейтральный раствор KMnO_4 окисляет алкены до виц-диолов, а в кислой среде их окисление сопровождается разрывом связи $\text{C}-\text{C}$:



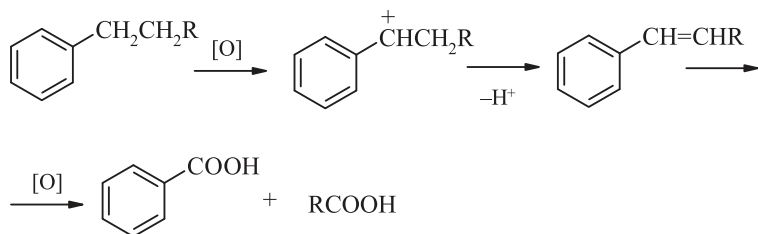
Важную роль играют *селективные окислители*, позволяющие окислять субстрат до промежуточной степени окисления или окислять одни функциональные группы, не затрагивая других. Например, первичные спирты можно окислять до альдегидов комплексом оксида хрома(VI) с пиридином ($[\text{CrO}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ — *реагент Сареппа*); этот же реагент позволяет окислять вторичную спиртовую группу, не разрушая эпоксидное кольцо:



Аллиловые и бензиловые спирты окисляют до альдегидов активированным диоксидом марганца:

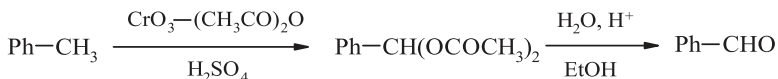


Бензольное кольцо устойчиво к действию большинства **O**. Это позволяет окислять алкилбензолы до соответствующих ароматических карбоновых кислот. Предполагаемый механизм реакции включает образование бензильного катиона:

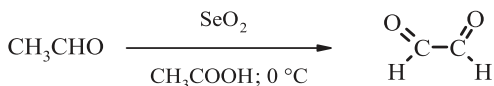


$[\text{O}] = \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4; \text{KMnO}_4 + \text{KOH}; \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4;$
 $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ и др.

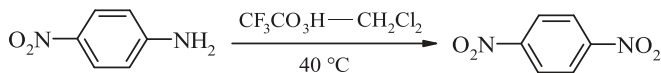
Однако CrO_3 в уксусном ангидриде окисляет метильную группу аренов до альдегидной. Дальнейшему окислению в кислоту препятствует образование устойчивого в этих условиях геминального диацетата, кислотный гидролиз которого в водном спирте приводит к ароматическому альдегиду:



Диоксид селена SeO_2 окисляет альдегиды и кетоны только до α -дикарбонильных соединений; например, из уксусного альдегида образуется глиоксаль:



Селективное **O**. ароматических аминов, содержащих акцепторные заместители в *орто*- или *пара*-положениях, до соответствующих нитросоединений проводится надтрифторуксусной кислотой в хлористом метиле (*реактив Эммонса*):



См. также **Корнблума реакция**.

Окислительно-восстановительные реакции. Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. При окислении веществ степень окисления атомов возрастает, при восстановлении понижается.

В органической химии использование обобщенной концепции окисления-восстановления и понятия о степени окисления часто малопродуктивно, особенно при незначительной полярности связей между атомами, участвующими в реакции. Окисление обычно рассматривают как процесс, при котором в результате перехода электронов от органического соединения к окислителю возрастает число (или кратность) кислородсодержащих

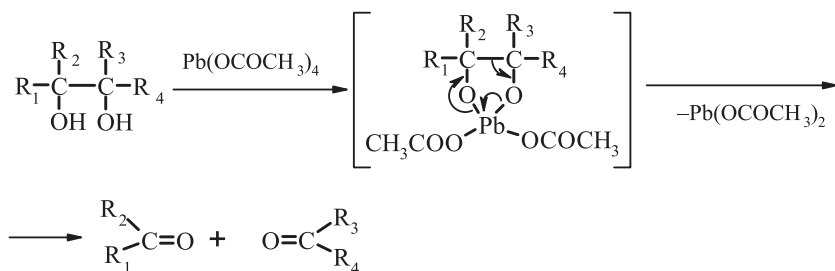
связей (C—O, N—O, S—O и т. п.), либо уменьшается число водородсодержащих связей (C—H, N—H, S—H и т. п.), например: $RCHO \rightarrow RCOOH$; $R_2CHCHR_2 \rightarrow R_2C=CR_2$. При восстановлении органических веществ в результате приобретения электронов происходят обратные превращения, например: $R_2CO \rightarrow R_2CH_2$; $RSO_2Cl \rightarrow RSH$.

Механизмы **О.-в. р.** весьма разнообразны; реакции могут протекать как по гетеролитическому, так и по гомолитическому механизму. Во многих случаях начальная стадия реакции — процесс **одноэлектронного переноса** (см.). Окисление обычно протекает по положениям с наибольшей электронной плотностью, восстановление — по положениям, где электронная плотность минимальна. Важную роль играют селективно действующие окислители и восстановители. См. также **Диспропорционирование, Окислители, Окислительное расщепление, Восстановители, Региоселективность, Хемоселективность, Попова правило.**

Окислительное азосочетание. См. Азосочетание.

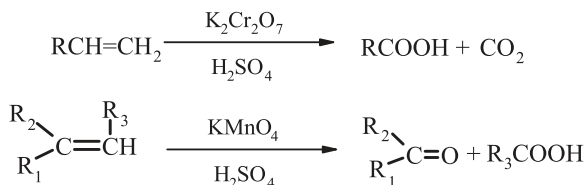
Окислительное присоединение. См. Хека реакция, Кросс-сочетания реакции, Металлокомплексный катализ.

Окислительное расщепление углерод-углеродных связей. Важное синтетическое значение имеют реакции расщепления 1,2-диолов и алкенов. Селективное окисление 1,2-диолов до карбонильных соединений проводят иодной кислотой (см. **Малапрада реакция**) или тетраацетатом свинца, например:

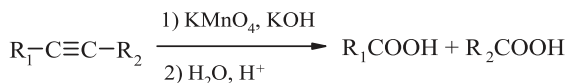


Реакция протекает в бензоле или уксусной кислоте с промежуточным образованием циклического сложного эфира.

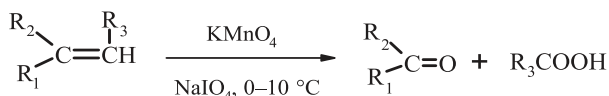
При окислении алкенов сильными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3) первоначально образующийся гликоль подвергается **О. р.** с образованием кетонов и (или) карбоновых кислот в зависимости от числа заместителей при двойной связи:



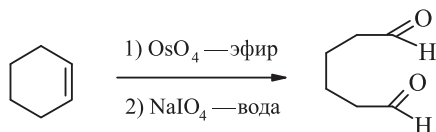
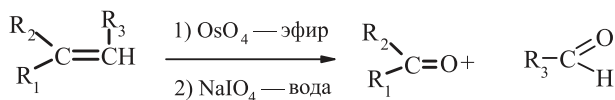
Аналогично окисляются алкины:



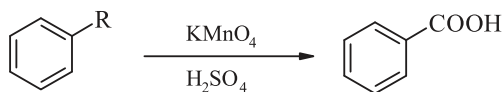
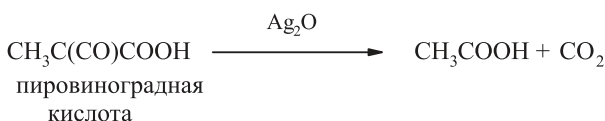
Гораздо большее препаративное значение имеет **озонолиз алкенов** (см.), а также их окисление с помощью смесей $\text{KMnO}_4-\text{NaIO}_4$ или $\text{OsO}_4-\text{NaIO}_4$, по сути сочетание **Вагнера и Малапрада реакций** (см.). Достоинством этих реакций — возможность использования каталитических количеств KMnO_4 и OsO_4 , поскольку они регенерируются из восстановленных форм действием периодата натрия. При использовании $\text{KMnO}_4-\text{NaIO}_4$ продуктами **О. р.** алкенов являются кетоны и (или) карбоновые кислоты:



Комбинация $\text{OsO}_4-\text{NaIO}_4$ позволяет остановить окисление на стадии альдегида:



О. р. подвергаются также связи $\text{C}-\text{C}$ дикарбонильных соединений, $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -связи алкиларенов, например:

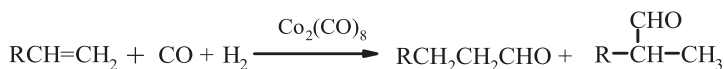


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и т. п.

Об **О. р.** расщеплении кетонов см. **Байера—Виллигера реакция, Попова правило.**

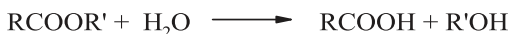
Окислительное число. То же, что **степень окисления** (см.).

Оксосинтез (гидроформилирование). Синтез альдегидов взаимодействием ненасыщенных соединений с оксидом углерода (II) и водородом в присутствии катализаторов и под давлением:



Олигомеры. Члены гомологических рядов, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями (полимерами). Например, олигосахариды — углеводы, молекулы которых построены из нескольких моносахаридных остатков (от 2 до 10–20), соединенных гликозидными связями.

Омыление. Гидролиз сложного эфира с образованием спирта и кислоты (или ее соли):



Обязанный происхождением методу получения мыла из жиров, этот термин в настоящее время распространен на гидролитические превращения других функциональных производных карбоновых кислот, катализируемые минеральными кислотами или щелочами.

Поскольку алкилгалогениды можно условно рассматривать как эфиры галогеноводородных кислот, их гидролиз также часто называют омылением.

Омыления число. Выраженная в мг масса КОН, необходимая для взаимодействия со свободными кислотами и сложными эфирами (омыление), содержащимися в 1 г природного липида, путем кипячения последнего с избытком спиртовой раствора КОН. Характеризует среднюю молекулярную массу кислот, входящих в состав данного липида: чем больше число омыления, тем меньше их средняя молекулярная масса, и, наоборот.

Оппенауэра реакция. См. Меервейна—Понндорфа—Верлея реакция.

Операция симметрии. Действие над объектом, которое приводит к его новой ориентации, неотличимой от исходной и совмещаемой с ней. Например, вращение вокруг оси симметрии, отражение в плоскости симметрии и т. д. Каждой операции симметрии соответствует свой **элемент симметрии** (см.).

Оптическая активация. Любой процесс получения оптически активного вещества из оптически неактивного предшественника, в том числе и расщепление рацематов.

Оптическая активность. Способность среды (кристаллов, растворов, паров вещества) вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через нее плоскополяризованного луча света. **О. а.** может быть обусловлена двумя причинами. Первая причина — строение самого кристалла; при этом молекулы или ионы, составляющие кристалл могут быть оптически неактивными. Подобные кристаллы всегда существуют в двух формах, не совместимых друг с другом и относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение. Вторая причина — **хиральность** (см.) самих молекул. Подобные вещества оптически активны в любом агрегатном состоянии.

Необходимо особо отметить, что **О. а.** может наблюдаться только для таких химических соединений, которые хиральны во всех относительно стабильных **конформациях** (см.) своих молекул.

Оптическая изомерия. Разновидность **стереоизомерии** (см.), обусловленная наличием в молекуле **хиральности** (см.). Оптические изомеры подразделяются на **энантимеры** и **диастеремеры** (см.).

Оптическая чистота (*энантиомерная чистота, энантиомерный избыток*).

Величина, характеризующая эффективность проведенного расщепления рацемата (или **оптической активации** (*см.*)). **О. ч.** (p) определяется по одной из формул:

$$p = \frac{[\alpha] \text{ данного образца}}{[\alpha] \text{ чистого энантиомера}} \cdot 100 \% ; \quad p = \frac{E - E^*}{E + E^*} \cdot 100 \%,$$

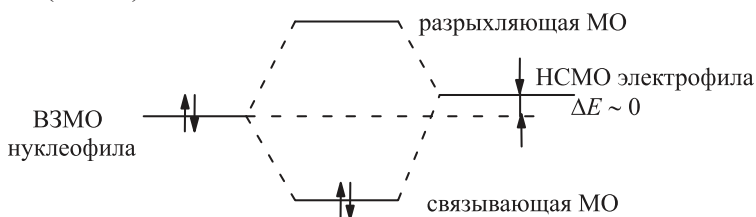
где $[\alpha]$ — **удельное вращение** (*см.*) плоскости поляризованного света; E — мольная доля энантиомера, находящегося в избытке; E^* — мольная доля другого **энантиомера** (*см.*). Таким образом, $p = 0$ для рацемата и $p = 100 \%$ для чистого энантиомера.

Численно **О. ч.** соответствует выраженному в процентах избытку одного энантиомера над другим; с долей энантиомера в смеси она не совпадает. Каждый процент примеси противоположно вращающего энантиомера понижает удельное вращение смеси на 2 %. Процентное содержание энантиомера, являющегося примесью, определяется по формуле: $E^* = (100 - p) : 2 \%$, а содержание преобладающего энантиомера — по формуле: $E = (100 + p) : 2 \%$.

Оптически активные вещества. Органические вещества, обладающие **оптической активностью** (*см.*), т. е. способностью отклонять (вращать) плоскость поляризованного света при прохождении его через слой вещества в жидком, газообразном состоянии или в растворе. Оптическая активность обусловлена хиральным строением молекул вещества (*см. Хиральность, Хиральный атом, Типы хиральности*).

Оптический выход. Величина, численно равная **оптической чистоте** (*см.*), но применяемая при оценке результатов **асимметрического синтеза** (*см.*).

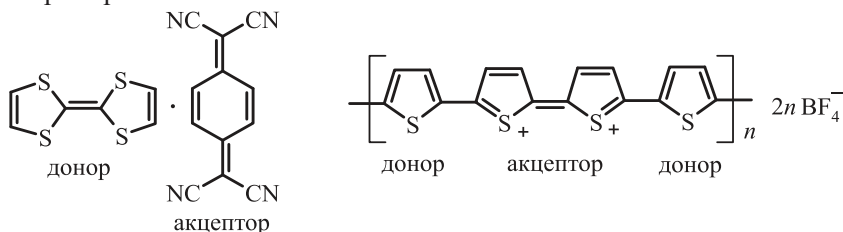
Орбитальный контроль. Характеристика системы реагирующих веществ, для которой разность энергий ВЗМО нуклеофила и НСМО электрофила невелика ($\Delta E \sim 0$):



Такие реакции называются реакциями, подчиненными **О. к.** Их направленность (селективность) определяется плотностью электронов на граничных орбиталях, что в рамках **принципа ЖМКО** (*см.*) соответствует мягко-мягкому взаимодействию. *См. также Зарядовый контроль.*

Органические металлы (*синтетические металлы*). Органические соединения, обладающие металлической проводимостью. В **О. м.** перенос электрона в твердой фазе осуществляется по органической компоненте молекулы. К ним относятся мономерные и высокомолекулярные ион-радикальные

соли и комплексы с переносом заряда (см. **Молекулярные комплексы**), например:



Характерная особенность кристаллической структуры **О. м.** — наличие регулярных «стопок», слоев, цепочек, состоящих из доноров и акцепторов электронов. В мономерных **О. м.** расстояния между молекулами в стопках существенно меньше вандерваальсовых и значительно меньше расстояний между самими стопками. Для них характерна анизотропия электрической проводимости, которая максимальна вдоль длинной оси кристалла и минимальна в перпендикулярном направлении.

При понижении температуры удельная проводимость **О. м.** возрастает, однако при низких температурах они могут претерпевать переход металл — диэлектрик. Существуют **О. м.**, способные к переходу в сверхпроводящее состояние.

Органический синтез. Раздел органической химии, в котором рассматриваются пути и методы искусственного создания органических соединений в лаборатории и в промышленном масштабе. Обычно синтез целевого соединения осуществляют из относительно простых и доступных (т. е. выпускаемых промышленностью) исходных веществ. При синтезе сложных веществ путь от исходных соединений к целевому продукту разбивается на ряд этапов (стадий), на каждом из которых происходит образование одной-двух связей (фрагментов) будущей молекулы или подготовка к образованию таких связей.

Осуществление **О. с.** сопряжено с решением двух основных вопросов: 1) разработка общего плана синтеза, т. е. выбор оптимальных исходных соединений и последовательности стадий, ведущих кратчайшим путем к целевому продукту (стратегия синтеза); 2) выбор (или разработка новых) синтетических методов, обеспечивающих возможность построения необходимой связи в определенном месте собираемой молекулы (тактика синтеза).

Важные характеристики эффективного синтетического метода — общность (малая зависимость результата от конкретных особенностей структуры исходных соединений), **хемоселективность** (см.) (участие в основных реакциях метода лишь определенных функциональных групп) и высокие выходы продуктов.

Основные методы **О. с.** можно разбить на три группы: 1) конструктивные, ведущие к образованию новых связей C—C; 2) деструктивные, ведущие к разрыву определенных связей C—C, с целью удаления из молекулы выполнившей свою задачу группировки; 3) методы трансформации функциональных групп. Последние методы (например, превращение спиртов в алкилгалогениды, простые и сложные эфиры, карбонильные соединения и

обратные им превращения) хорошо разработаны. Это позволяет говорить о *синтетической эквивалентности* функциональных групп и целых фрагментов молекул, если они легко взаимопревращаемы. Например, при синтезе замещенных бензиловых спиртов (уравнение 2) и алкиларенов (3) введение в молекулу арена ацильного остатка (1) в синтетическом плане эквивалентно введению α -гидроксиалкильного или алкильного остатка, поскольку карбонил в промежуточном кетоне может быть легко восстановлен до спиртовой группы (2) или до CH_2 -звена (3):

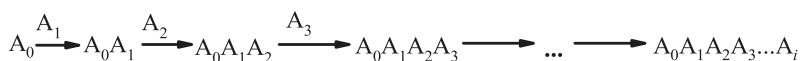


Рассмотрение вопросов синтетической эквивалентности привело к введению в **О. с.** понятия «*синтон*», под которым подразумевают реальные или нереальные (виртуальные) частицы (строительные блоки), введение которых в субстрат соответствует введению в него определенной группы. *Синтон* в символическом виде описывает результат какой-либо синтетической операции; ему должен соответствовать тот или иной реагент (*синтетический эквивалент*), участвующий в реальной реакции.

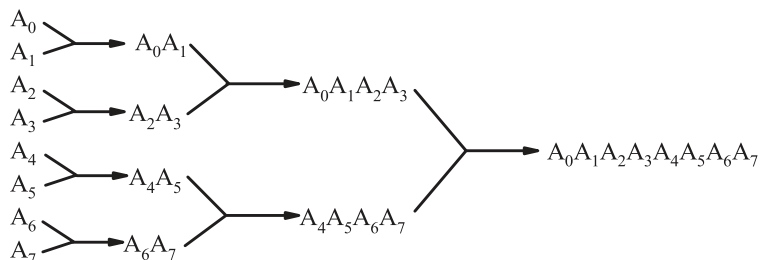
Представление о синтонах широко используют для решения тактических и стратегических задач в **ретросинтетическом анализе** (см.).

«Болевая точка» многостадийного **О. с.** — низкий выход целевого продукта. При среднем выходе на стадию Y общий выход на n стадий составляет $Y_n = Y^n$. Поэтому при планировании сложного синтеза важно минимизировать число стадий и выбирать наиболее эффективные синтетические методы для его осуществления.

Другой путь повышения общего выхода — использование так называемых конвергентных схем синтеза. При традиционном подходе сборка сложной молекулы из фрагментов A_i осуществляется путем последовательного усложнения исходного субстрата в соответствии с «линейной» схемой:



Конвергентные методы **О. с.** предполагают параллельную сборку укрупняющихся молекулярных блоков и заключительную сборку целевой молекулы из двух крупных блоков:



Для такой полностью конвергентной схемы зависимость общего выхода от числа стадий имеет вид $Y_n = Y^{\log_2 n}$, что обуславливает значительно меньшую зависимость общего выхода от числа стадий.

Ориентации правила при электрофильном замещении. См. **Электрофильные реакции**.

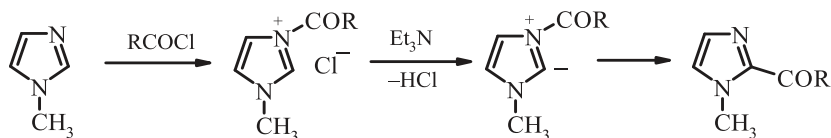
Осевая хиральность. См. **Аксиальная хиральность**.

Основание Льюиса. Любая частица, способная передавать электронную пару на вакантную орбиталь кислоты Льюиса.

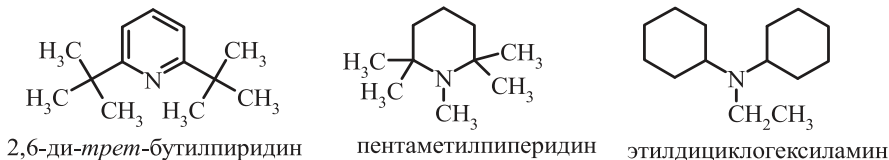
Основания органические. В широком смысле — любые органические соединения, способные выступать как основания Льюиса. В препаративной органической химии — набор веществ, используемых в качестве акцепторов протонов обычно для ионизации связей C—H, O—H, N—H. К ним относятся нейтральные основания (третичные амины, амидины) и анионные основания (алкоголяты и алкил(или арил)амиды щелочных металлов, металлорганические соединения). Важное их преимущество перед щелочами — растворимость в органических растворителях, что позволяет использовать их в неводных средах.

Третичные амины относят к мягко действующим **О. о.**, в отличие от щелочей они не вызывают гидролиза сложноэфирных связей или лабильных связей C—Hal. У анионных оснований ионизирующая способность намного сильнее, чем у щелочей.

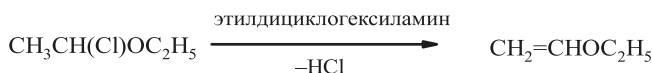
Широкое применение в органическом синтезе находит триэтиламин. Так, ацилирование 1-метилимидазола в его присутствии протекает в положении 2. Причина этого — ионизация связи C₂—H в катионе 1-ацил-3-метилимидазолия, что обеспечивает перенос ацильной группы к C₂-атому:



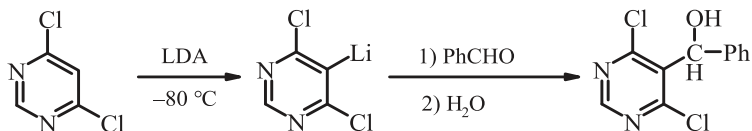
Все большее применение находят так называемые пространственно-затрудненные **О. о.**, например:



Из-за экранирования основного центра алкильными группами, они практически не проявляют нуклеофильных свойств, но сохраняют способность присоединять протон. Так, в их присутствии α-галогенированные простые эфиры с высоким выходом превращаются в винилалкиловые эфиры:



Пространственно затрудненные анионные **О. о.** способны ионизировать связи C—H, не затрагивая при этом другие лабильные группы. Например, при действии на 4,6-дихлорпиримидин диизопропиламида лития (LDA) происходит не нуклеофильное замещение подвижных атомов хлора, а металлизирование:



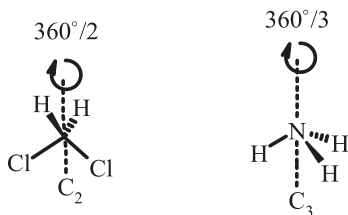
См. также **Кислоты и основания в органической химии, Ангидрооснование, Псевдооснование.**

Основное состояние. Состояние частицы, характеризующееся минимальной энергией.

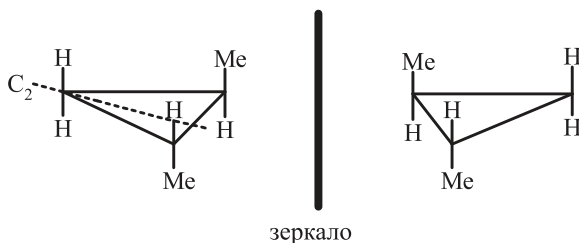
Остов атома. Ядро атома со всеми электронами, кроме валентных.

Ось симметрии (*собственная ось симметрии*). **Элемент симметрии** (*см.*), обозначаемый символом C_n , где n — порядок оси, означающий, что поворот молекулы на угол $360^{\circ}/n$ приводит к структуре, неотличимой от первоначальной (этот поворот или вращение вокруг оси C_n — есть **операция симметрии** (*см.*), соответствующая этому элементу симметрии).

Все молекулы имеют тривиальную ось C_1 , поскольку в любом случае вращение на 360° возвращает молекулу в исходное состояние. Следовательно, операция C_1 эквивалентна *операции идентичности E* ($C_1 \equiv E$). Дихлорметан имеет ось C_2 , аммиак — ось C_3 :



Хиральная молекула может иметь ось C_2 , например *транс*-1,2-диметилциклопропан:



Таким образом, молекула *транс*-1,2-диметилциклопропана **диссимметрична** (*см.*), но не **асимметрична** (*см.*); она **хиральна** (*см.*), поэтому **оптически активна** (*см.*) и существует в виде двух **энантиомеров** (*см.*).

П

Параллельные реакции. См. Сложные реакции.

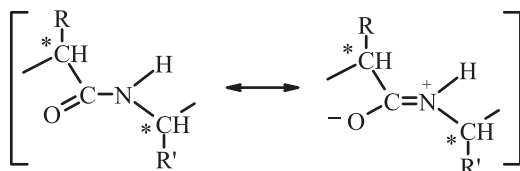
Парамагнетизм. Способность соединения втягиваться в магнитное поле. Обычно указывает на наличие одного или более неспаренных электронов.

Парамагнетики. Вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле по направлению поля. К **П.** относятся, в частности, свободные радикалы, бирадикалы, молекулы в триплетных электронных состояниях.

Паратропные системы. См. Ароматичность и Антиароматичность.

Паули принцип. Фундаментальный принцип квантовой механики, согласно которому в атоме не может существовать двух или более электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

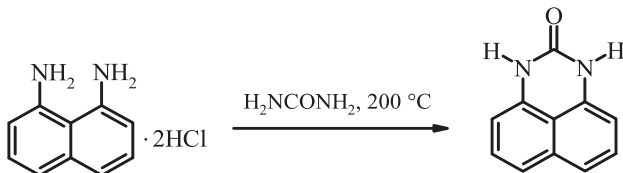
Пептидная связь. Амидная связь между остатками аминокислот в молекулах пептидов и белков:



П. с. имеет свойства частично двойной связи. Это проявляется в уменьшении длины этой связи (0,132 нм) по сравнению с длиной простой связи C—N (0,147 нм). Частично двоевязный характер **П. с.** делает невозможным свободное вращение заместителей вокруг нее, поэтому пептидная группировка плоская и имеет обычно *транс*-конфигурацию. Таким образом, остов пептидной цепи представляет собой ряд жестких плоскостей с подвижным («шарнирным») сочленением в месте, где расположены асимметрические атомы углерода (на схеме обозначены звездочкой).

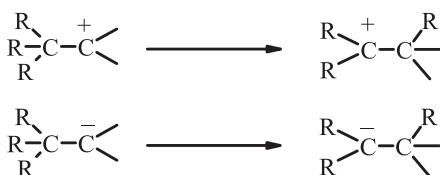
Переалкилирование. Миграция алкильной группы из молекулы одного органического соединения в другое или замена одной алкильной группы на другую. Обычно термин употребляют для обозначения межмолекулярного обмена алкильных групп в алкилбензолах в присутствии катализаторов (AlCl_3 , BF_3 и др.), протекающего через промежуточное образование карбокатионов. Эти процессы часто сопутствуют реакции Фриделя—Крафтса и обусловлены ее обратимостью (см. **Алкилирование, Фриделя—Крафтса реакции**). Промышленное применение **П.** находит при получении этилбензола из бензола и полиэтилбензолов (побочных продуктов этилирования бензола). В случае моноалкилбензолов может происходить диспропорционирование с образованием бензола и *м*-диалкилбензолов. При этом реакция не сопровождается изомеризацией боковой цепи; например нагревание бутилбензола в присутствии AlCl_3 приводит к смеси бензола и *м*-дибутилбензолов (содержание *мета*-изомера 90 %).

Переаминирование (*трансаминирование*). Перенос аминогруппы из молекулы одного органического соединения в молекулу другого. Наибольшую роль **П.** играет в биохимии в процессах метаболизма азотистых оснований в тканях животных и растений. В органической химии такие реакции также известны и применяются, например, в синтезе гетероциклов:



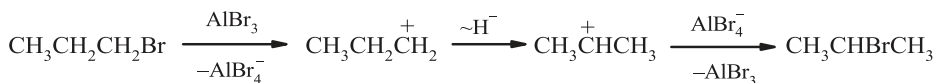
Перегруппировки (*молекулярные перегруппировки*). Химические реакции, в результате которых происходит изменение взаимного расположения атомов в молекуле, места кратных связей и их кратности; могут осуществляться с сохранением атомного состава молекулы (изомеризация) или с его изменением. Все **П.** делятся на два основных типа: 1) межмолекулярные, когда мигрирующая группа полностью отделяется от молекулы и может присоединиться к какому-либо атому другой молекулы; 2) внутримолекулярные, когда мигрирующая группа переходит от одного атома к другому в одной и той же молекуле. **П.**, в результате которых образуются молекулы, идентичные исходным, называются *вырожденными*.

П., в ходе которых происходит внутримолекулярная миграция группы со своей парой электронов к электронодефицитному центру, называются *нуклеофильными* или *анионотропными*, а при миграции к углеродному атому, содержащему неподеленную пару электронов, — *электрофильными* или *катионотропными*:

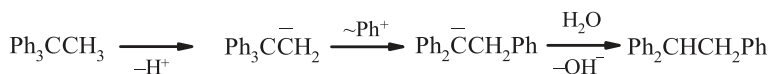


П. с миграцией групп с неспаренным электроном относятся к свободнорадикальным.

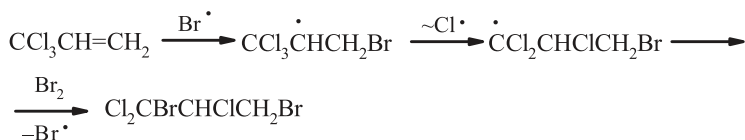
Механизм нуклеофильных **П.** включает три стадии: 1) генерирование атома с секстетом электронов; 2) сдвиг группы-мигранта (наиболее распространены 1,2-сдвиги, когда миграция идет к соседнему атому); 3) стабилизация образующейся частицы путем взаимодействия с нуклеофилом (перегруппировка с замещением) или отщепления протона или другой группы (перегруппировка с элиминированием), например:



Механизм электрофильных **П.** (они более редки) включает образование анионного центра, к которому мигрирует группа без своих электронов, и последующее протонирование:



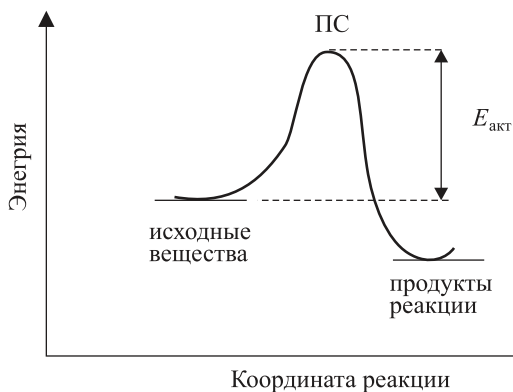
Свободнорадикальные 1,2-перегруппировки осуществляются в результате генерирования свободного радикала, миграции группы с неспаренным электроном, стабилизации вновь образующегося свободного радикала:



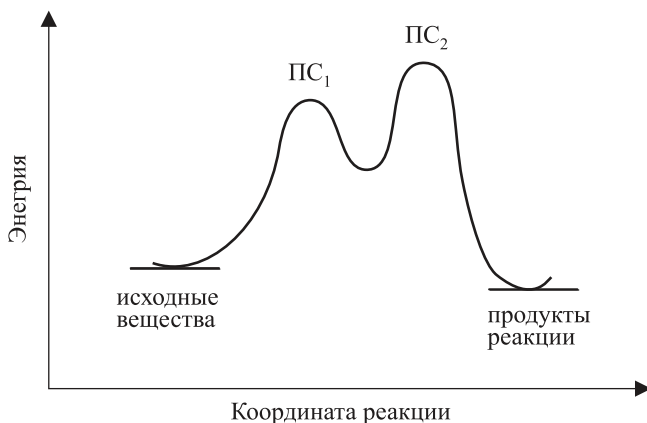
Важный тип **П.** составляют широко распространенные **электроциклические реакции (см.)** и **сигматронные перегруппировки (см.)**.

Переметаллирование. См. **Металлирование.**

Переходное состояние реакции (активированный комплекс). Состояние одностадийной реакции, которому соответствует максимум на энергетическом профиле реакции (см. **Энергия активации**):



Его время жизни и концентрация минимальны. Для двухстадийной реакции существует два переходных состояния (ПС):



Понятие о **П. с.** применимо как для описания конформационных изменений, так и химической реакции.

Перезертификация. См. Этерификация.

Пери... Составная часть названий производных нафталина с двумя заместителями в положениях 1 и 8, например, *пери*-динитронафталин (1,8-динитронафталин).

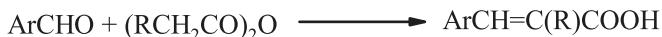
Перициклические реакции. Реакции, в ходе которых реорганизация связей происходит согласованно через циклическое сопряженное переходное состояние, называемое **концертным** (см.), например:



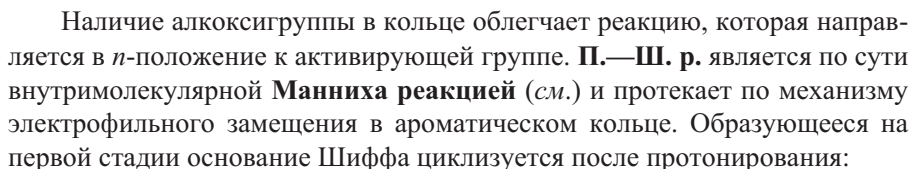
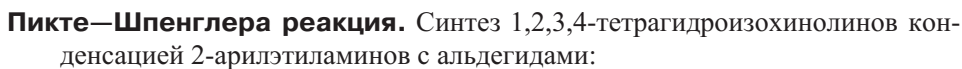
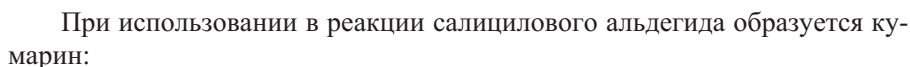
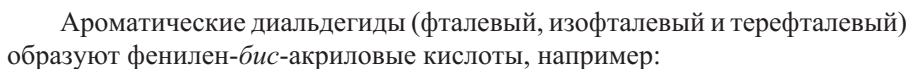
Согласованность (одностадийность, синхронность, концертность) является обязательным условием отнесения реакции к типу перициклических. Согласно **теории граничных орбиталей** (см.), **П. р.** протекают при взаимодействии **граничных орбиталей** (см.) отдельных компонентов, а в соответствии с **принципом сохранения орбитальной симметрии** (см.) они проходят наиболее легко (т. е. с наименьшими энергиями активации) по тому из возможных путей, при котором сохраняется полная симметрия взаимодействующих молекулярных орбиталей. Такие реакции принято называть **разрешенными по симметрии** (см.), а другие процессы при этом оказываются **запрещенными по симметрии** (см.). Смысл запрета по симметрии надо понимать так, что энергия активации подобной реакции много выше, чем в случае ее разрешенного аналога. Поэтому запрещенная реакция в данной системе либо вообще не имеет места, либо протекает по несогласованному, постадийному механизму.

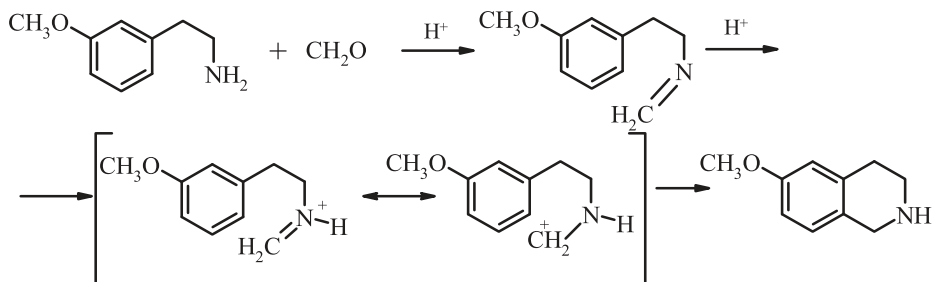
К **П. р.** относятся **электроциклические реакции**, **сигматропные перегруппировки**, **циклоприсоединение**, **хелетропные реакции** (см.). Характерная особенность этих процессов — их высокая **стереоспецифичность** (см.).

Перкина реакция. Синтез коричной кислоты или ее производных взаимодействием ароматических альдегидов с ангидридами алифатических кислот в присутствии слабых оснований (обычно солей тех кислот, ангидриды которых используются для синтеза):

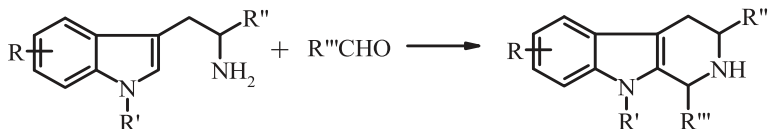


Акцепторные заместители в ароматическом альдегиде ускоряют реакцию, донорные — замедляют. Механизм реакции обусловлен СН-кислотными свойствами ангидрида карбоновой кислоты и включает стадию его депротонирования:

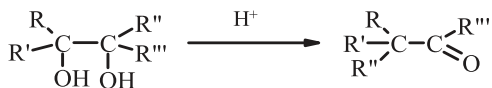




В реакцию вступают и некоторые 2-гетарилэтиламины; например из триптамина, триптофана и их производных легко образуются различные тетрагидрокарболины:

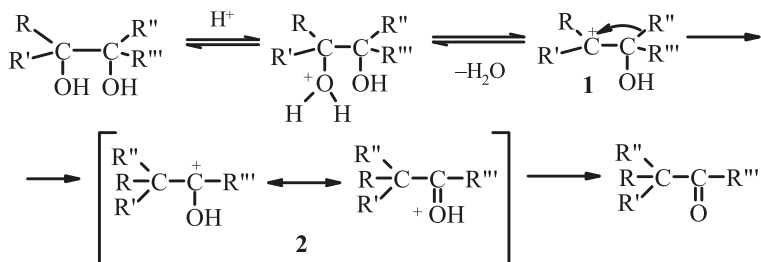


Пинаколиновая перегруппировка. Превращение вицинальных диолов (пинаконов), главным образом третичных, в кетоны (пинаколины) под действием кислотных реагентов, сопровождающееся 1,2-миграцией заместителей:

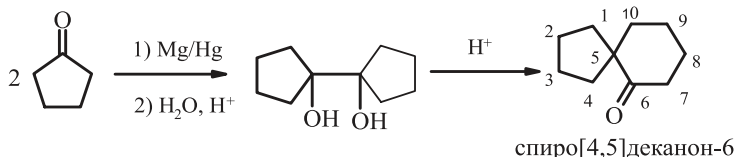


$\text{R} - \text{R}'' = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$

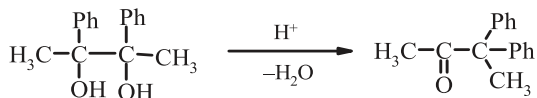
Отщепление гидроксильной группы после протонирования вызывает смещение одного из заместителей (R'') к возникающему карбокатионному центру; при этом карбокатион **1** превращается в более стабильный карбоксоновый катион **2**, который затем отщепляет протон и переходит в карбонильное соединение:



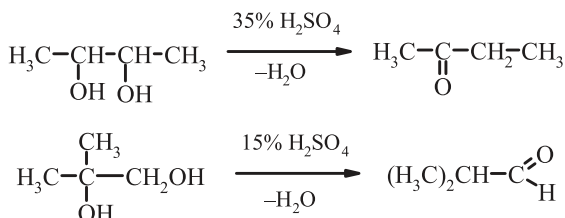
П. п. широко используют для синтеза соединений спиранового ряда; исходные пинаконы получают восстановлением циклических кетонов амальгамой магния или алюминия, например:



Арильный радикал в ходе **П. п.** мигрирует легче алкильного, например:

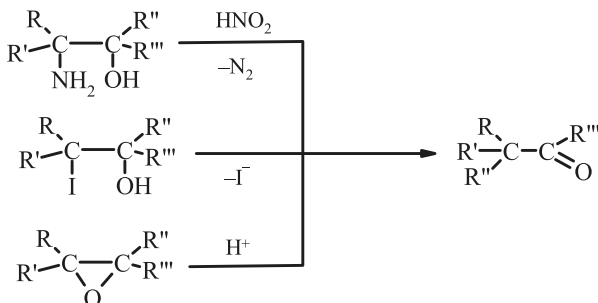


В случае дивторичных и первично-третичных 1,2-диолов происходит 1,2-гидридный сдвиг, например:



Этиленгликоль и первично-вторичные 1,2-диола образуют в этих условиях 1,4-диоксаны, а 1,4- и 1,5-диола — продукты циклодегидратации (см. **Дегидратация**).

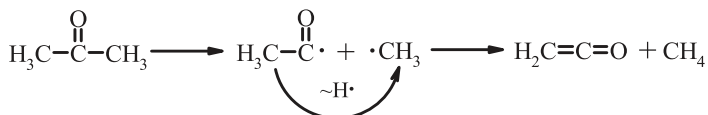
П. п. обычно протекает с обращением конфигурации в конечном пункте миграции, но с сохранением конфигурации мигранта. К **П. п.** относят аналогичные превращения других родственных соединений, например:



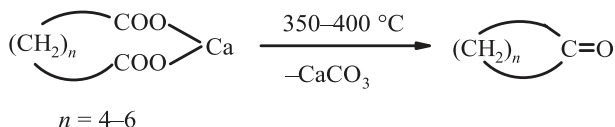
Пирамидальная инверсия. См. **Стереизомерия трехкоординационных соединений.**

Пиролиз. Высокотемпературное деструктивное превращение органических веществ, сопровождающиеся разрывом связей и образованием соединений меньшей молекулярной массы, изомеризацией, полимеризацией или поликонденсацией исходных веществ и продуктов их превращений.

Например, алифатические спирты при 500–700 °С подвергаются **П.** с выделением воды и образованием олефинов или выделением водорода и образованием альдегидов. Продукты **П.** алифатических альдегидов и кетон — предельные и непредельные углеводороды, СО и Н₂. **П.** ацетона при температурах выше 550 °С — промышленный способ получения кетена:

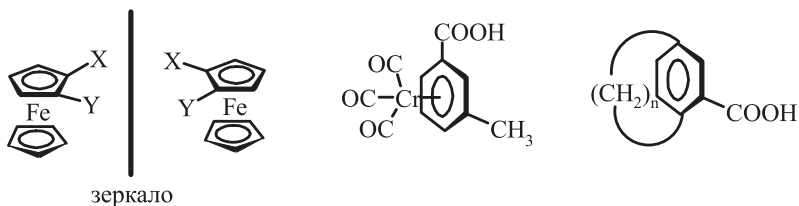


Карбоновые кислоты подвергаются преимущественно декарбоксилированию; **П.** солей дикарбоновых кислот — метод получения циклических кетонов:



Питцеровское напряжение. См. Торсионное напряжение.

Планарная хиральность. Хиральность, обусловленная наличием **хиральной плоскости** (см.). Простейшую модель соединения, обладающего **П. х.**, легко сконструировать из любой плоской фигуры, не имеющей оси симметрии, лежащей в этой плоскости, и отдельной точки вне плоскости. Наиболее изучены планарно-хиральные производные ферrocена, комплексы хром-трикарбонила с *мета*-дизамещенными аренами и **анса-соединения** (см.):



Плоскополяризованный свет. Свет определенной длины волны, прошедший, например, через призму Николя (особым образом склеенный кристалл исландского шпата). **П. с.** можно рассматривать как комбинацию левого и правого циркулярно поляризованных лучей, движущихся в одной фазе. Это означает, что электрические векторы света, будучи перпендикулярны направлению его распространения, описывают в пространстве правую и левую спираль, соответственно. Их комбинация — **П. с.**, в котором результирующий вектор описывает плоскую синусоиду. При попадании света на любую молекулу в прозрачной среде скорость его замедляется пропорционально показателю преломления среды, так как свет взаимодействует с электронными оболочками молекул. Степень такого взаимодействия зависит от поляризуемости молекулы.

Хиральные молекулы по-разному взаимодействуют с двумя циркулярно поляризованными составляющими света, замедля одну из них в большей степени. В результате происходит сдвиг по фазе, и плоскость прошедшего через хиральный раствор луча отклоняется на некоторый угол относительно плоскости падающего луча.

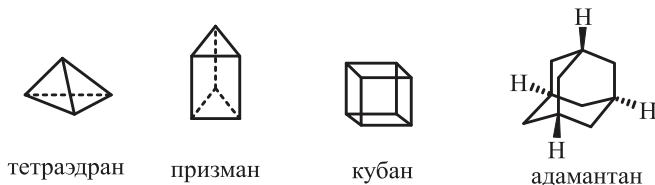
Плоскость симметрии (зеркальная плоскость симметрии). Элемент симметрии (см.), обозначаемый символом σ . Плоскость, делящая молекулу пополам так, что одна половина является зеркально-симметричной другой половине (отражение в плоскости симметрии — **операция симметрии** (см.), характерная для данного элемента симметрии). Плоскость симметрии

эквивалентна перпендикулярной ей **зеркально-поворотной оси** S_1 (см.). Соединения с плоскостью симметрии всегда ахиральны.

Поворотные изомеры. См. **Конформеры** (конформационные изомеры).

Политропные реакции. См. **Сигматропные перегруппировки**.

Полиэдрические соединения (каркасные соединения, полиэдры). Полициклические соединения объемной структуры, в которых каждый цикл связан с несколькими другими по типу конденсированных (два общих атома) или мостиковых (три или более общих атома) соединений, например:



Устойчивость **П. с.** зависит от энергии напряжения, которая колеблется в широком диапазоне, а также от заместителей у атомов в вершинах полиэдров: как правило, объемные и акцепторные группы повышают их устойчивость.

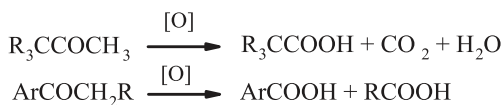
Поляризуемость. Способность атомов, ионов, молекул приобретать дополнительный дипольный момент в электрическом поле. Его появление обусловлено смещением электронов (электронная поляризуемость) и атомных ядер (атомная поляризуемость) под действием поля; такой наведенный (индуцированный) дипольный момент исчезает при выключении поля. У полярных молекул, обладающих постоянным дипольным моментом в отсутствие поля, наведенный дипольный момент векторно складывается с постоянным. **П.** нейтральных атомов больше, чем соответствующих катионов, и меньше, чем анионов. Сопряжение связей увеличивает поляризуемость молекулы. Она играет определяющую роль в проявлении оптической активности и некоторых других оптических свойств веществ.

Полярный эффект. Термин, обозначающий совместное действие **индукционного эффекта** (см.) и **эффекта поля** (см.).

Попова правило. Правило, согласно которому окисление несимметричных ациклических кетонов сильными окислителями ($\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) происходит с разрывом углеродной цепи по обе стороны от карбонильной группы, что приводит в общем случае к образованию смеси четырех кислот:



Считается, что окислению подвергаются енольные формы кетонов. Легко расщепляется связь карбонила с третичным атомом углерода; связь с четвертичным атомом не расщепляется, поэтому часто кетоны окисляются более однозначно:



Порядок реакции по данному веществу — показатель степени при концентрации этого вещества в кинетическом уравнении реакции. Согласно закону действующих масс, скорость v одностадийной реакции между веществами А и В типа $n_A\text{A} + n_B\text{B} \rightarrow \text{продукты}$ равна:

$$v = k C_A^{n_A} C_B^{n_B},$$

где C_A и C_B — концентрации реагентов А и В; k — константа скорости реакции; n_A и n_B — порядок реакции по реагентам А и В соответственно. *Общий П. р.* (n) равен сумме частных порядков:

$$n = n_A + n_B$$

Последовательные реакции. См. Сложные реакции.

Потенциал ионизации. Минимальная разность потенциалов U , которую надо приложить для приобретения электроном кинетической энергии, достаточной для ионизации частицы (атома, молекулы или иона). Более общее понятие — **энергия ионизации** (см.) E — минимальная энергия, необходимая для удаления электрона от частицы на бесконечное расстояние. Она связана с **П. и.** соотношением $E = U \cdot e$, где e — элементарный электрический заряд. Энергия ионизации является свойством частицы и не зависит от способа удаления электрона. Энергия ионизации, выраженная в электрон-вольтах (эВ), численно совпадает с **П. и.**, выраженным в вольтах (В).

Различают первый, второй и т. д. **П. и.**, соответствующие удалению из частицы первого, второго и т. д. электронов. Второй **П. и.** нейтральной частицы X совпадает с первым **П. и.** катиона X^+ и т. д. Первый **П. и.** отрицательного иона X^- совпадает со **средством к электрону** (см.) частицы X . **П. и.** определяет восстановительную способность частицы.

Правила последовательного старшинства заместителей. Разработаны Каном, Ингольдом и Прелогом в рамках ***R,S*-номенклатуры** (см.) органических соединений. Старшинство заместителей определяется следующим образом:

1) Связанный с хиральным центром атом с большим атомным номером старше атома с меньшим атомным номером:

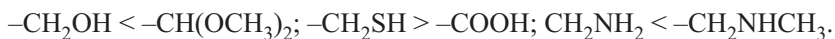


2) Среди изотопов старшинство приписывают изотопу с большим массовым числом (например, тритий $T >$ дейтерий $D >$ протий H).

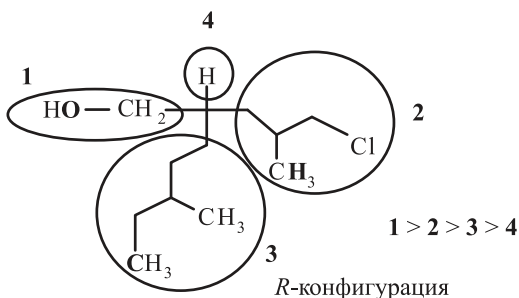
3) Неподделенная пара электронов считается самым младшим заместителем; ее называют фантом-лигандом с нулевым атомным номером.

4) Если с хиральным центром связано два или более одинаковых атома, порядок старшинства устанавливается по следующим атомам в группах,

причем из каждой точки разветвления следует считать в направлении большего старшинства (т. е. в направлении атома с большим атомным номером и т. д.). Например, группа CH_2OH старше группы $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, поскольку порядковый номер кислорода больше, чем у углерода (несмотря на то, что углеродных атомов больше). Другие примеры относительного старшинства заместителей:

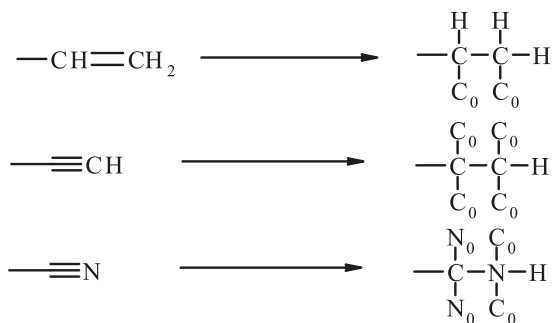


Ниже приведен пример послойного определения старшинства заместителей относительно одного асимметрического атома углерода в формуле Фишера (жирным шрифтом указаны символы тех атомов, которые определяют старшинство заместителя):



Об определении конфигурации см. ***R,S*-Номенклатура для молекул с центральной хиральностью.**

5) Заместители с кратными связями мысленно трансформируются в заместители с простыми связями того же типа. При этом реально не существующие «виртуальные» атомы (они помечены ниже нулевым индексом) в плане старшинства уступают лишь реальным атомам того же элемента:

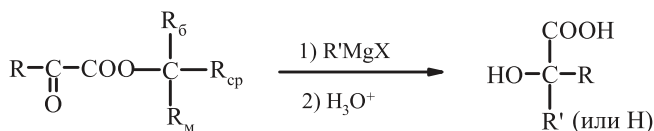


Правило эндоприсоединения. См. Диеновый синтез.

Правовращающий изомер. Оптический изомер, вращающий плоскость поляризации света по часовой стрелке (наблюдатель смотрит навстречу лучу).

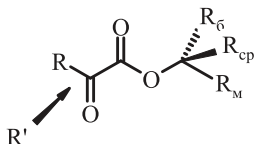
Прелога правило. Правило, связывающее конфигурацию атома углерода алкоксигруппы сложных эфиров α -кето кислот с преимущественной конфигурацией хирального центра, образующегося при диастереоселективных

реакциях данных эфиров с металлоорганическими соединениями или при восстановлении:



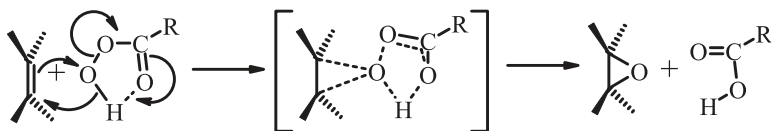
где R_6 , R_{cp} , R_M — большой, средний и малый радикалы

Истолкование правила основано на допущении, что молекула эфира имеет плоскую конформацию с трансoidным расположением групп $\text{C}=\text{O}$; при этом R_M заслоняет кетогруппу, а R_6 и R_{cp} не лежат в плоскости молекулы:

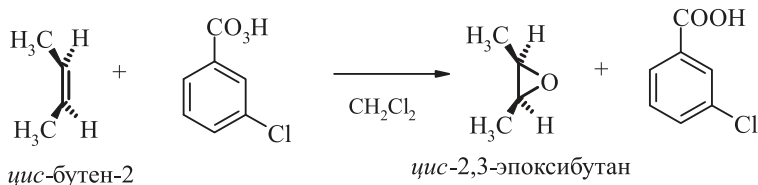


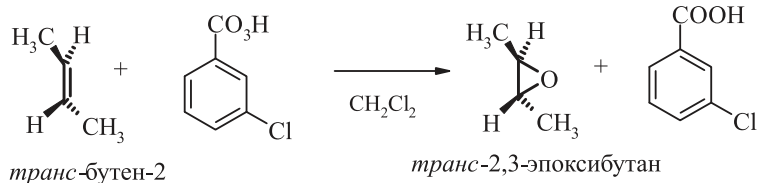
В соответствии с **П. п.** конфигурация образующегося асимметрического центра определяется направлением подхода к нему заместителя R' , который осуществляется со стороны R_{cp} — меньшего из радикалов, не лежащих в плоскости молекулы.

Прилежаева реакция. Взаимодействие олефинов с надкислотами в неполярной, индифферентной среде с образованием эпоксидов (оксиранов):

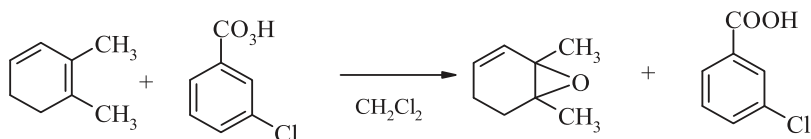


П. р. протекает как синхронный, одностадийный, согласованный процесс *син*-присоединения, включающий образование циклического переходного состояния. В качестве эпоксилирующих агентов удобно использовать стабильные надкислоты (перкислоты) ароматического ряда: надбензойную, *мета*-хлорнадбензойную, мононадфталевую. Надкислоты алифатического ряда — HCO_3H , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ — обычно не выделяют в индивидуальном состоянии, а используют сразу после их образования при взаимодействии пероксида водорода (H_2O_2) и соответствующей кислоты. Электронодонорные заместители при двойной связи ускоряют процесс, электроноакцепторные — замедляют. Реакция высоко **стереоселективна** (см.) и протекает с сохранением конфигурации: из *цис*-алкенов образуются *цис*-эпоксиды, из *транс*-алкенов — *транс*-эпоксиды:





В случае сопряженных диенов эпексидированию в первую очередь подвергается наиболее замещенная двойная связь, например:



Принцип «жестких» и «мягких» кислот и оснований (принцип ЖМКО).

Описательная концепция, согласно которой кислотно-основное взаимодействие протекает таким образом, что «жесткие» кислоты предпочтительно связываются с «жесткими» основаниями, а «мягкие» кислоты — с «мягкими» основаниями. При оценке «жесткости» и «мягкости» кислот и оснований учитывают их химический состав и электронное строение.

«Жесткие» кислоты — содержат атомы с малым радиусом, не имеют неподеленных электронных пар на валентных оболочках, характеризуются низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно восстанавливаются (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , H-X ($\text{X} = \text{Hal}$, OR , OH , OCOR), BF_3 , SO_3 , SOCl_2).

«Мягкие» кислоты — содержат атомы большого радиуса, как правило, имеют неподеленные электронные пары на валентных оболочках, характеризуются высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко восстанавливаются (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Hg^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , BH_3 , Br^+ , I^+ , Br_2 , I_2 , карбены, третичные карбокатионы).

К «промежуточным» кислотам относят SO_2 , Fe^{2+} , Sn^{2+} , карбокатионы (кроме третичных).

«Жесткие» основания — содержат атомы-доноры с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно окисляются, т. е. прочно удерживают валентные электроны (H_2O , NH_3 , RNH_2 , ROH , R_2O , OH^- , RCOO^- , RO^-).

«Мягкие» основания — содержат атомы-доноры с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, имеют неподеленные электронные пары, легко окисляются, т. е. валентные электроны удерживаются слабо (SH^- , RSH , R_2S , I^- , CN^- , NCS^- , H^- , алкены, карбанионы, C=O).

К «промежуточным» основаниям относят ONO^- , N_3^- , Br^- , пиридин.

Предпочтительное связывание «жестко-жестких» и «мягко-мягких» реагентов объясняется тем, что взаимодействие между орбиталями с близкой энергией более эффективно, чем между орбиталями, разнящимися по энергии. **Принцип ЖМКО** используют для учета специфических взаимодействий и особенностей протекания конкурирующих реакций.

Принцип микроскопической обратимости. Для обратимых реакций и прямая, и обратная реакции в одинаковых условиях протекают по одному и тому же механизму. Например, если в реакции $A \rightarrow B$ образуется интермедиат C , то он же должен быть интермедиатом и в реакции $B \rightarrow A$. Этот принцип позволяет установить механизм реакции в тех случаях, когда равновесие сильно сминуто в одну сторону.

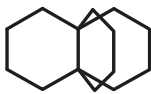
Принцип сохранения орбитальной симметрии (Вудворда—Хоффмана правила). Правила, предсказывающие стереохимическое направление и предпочтительные условия **перициклических реакций** (см.). В соответствии с ними согласованные реакции, в которых заполненные молекулярные орбитали исходных реагентов и продуктов полностью соответствуют друг другу по свойствам симметрии, протекают легче, чем реакции, в которых указанное соответствие нарушается.

Применение этого принципа основано на выделении в реагентах и продуктах перициклических реакций орбиталей тех связей и групп, которые непосредственно включены в процессы разрыва старых и образования новых связей и образуют в переходном состоянии циклическую систему. Для описания стереохимии реакции вводится дополнительная характеристика: процесс, в котором одновременно образуются (или разрываются) связи с одной стороны плоскости молекулы, называют **супраповерхностным** (см.) (обозначение s). Если эти связи в переходном состоянии расположены по разные стороны плоскости молекулы, реакцию относят к **Антароповерхностному** (см.) типу (a). Примеры см. **Циклоприсоединение, Сигматропные перегруппировки.**

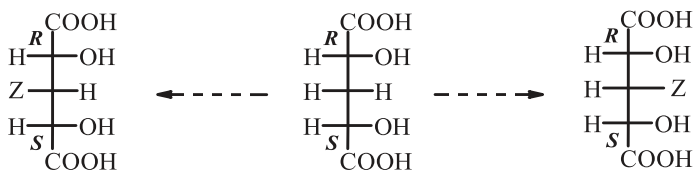
Про- R - и про- S -обозначение. См. «Топные» отношения заместителей.

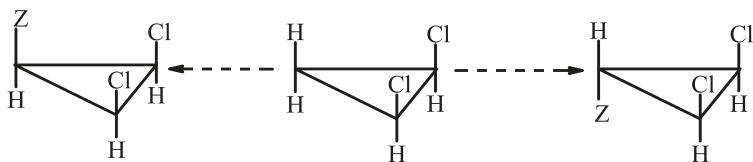
Промоторы. Вещества, добавление которых в небольших количествах к катализаторам увеличивает их активность, селективность или стабильность.

Пропелланы. Мостиковые полициклические соединения, напоминающие по форме пропеллер, например [4.4.4]пропеллан:



Про-псевдоасимметрический атом углерода. Атом углерода в соединениях типа $CX_2Z_RZ_S$, где X — ахиральный заместитель, а Z_R и Z_S — хиральные заместители, отличающиеся лишь конфигурацией. Например, центральный атом углерода 2(R),4(S)-дигидроксиглутаровой кислоты или атом углерода CH_2 -группы *цис*-1,2-дихлорциклопропана:





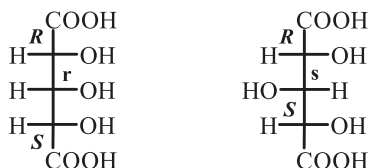
При замещении атомов водорода CH_2 -групп на заместитель Z (**заместительный тест**; см. **Топные отношения заместителей**) происходит генерирование **псевдоасимметрического атома углерода** (см.).

Прототропия. См. **Таутомерия**.

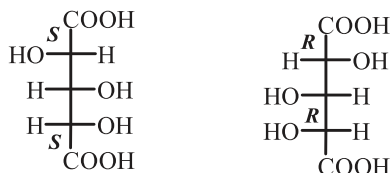
Прототропная таутомерия. См. **Таутомерия**.

Прохиральный атом, прохиральное соединение. См. «Топные» отношения заместителей и «Топные» отношения сторон (поверхностей).

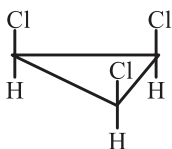
Псевдоасимметрический атом углерода. Атом углерода в соединениях типа CXYZ_RZ_S , где X и Y — разные ахиральные заместители, а Z_R и Z_S — хиральные заместители, отличающиеся лишь конфигурацией. Например, центральный атом двух стереоизомеров триоксиглутаровой кислоты:



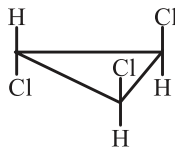
Изменение конфигурации этого атома приводит к двум ахиральным, но диастереомерным *мезо*-формам (они имеют плоскость симметрии). Хотя такие молекулы в целом ахиральны, их центральный атом углерода формально может рассматриваться как асимметрический, поскольку он связан с четырьмя разными лигандами, и перестановка любых двух из них приводит к образованию другого стереоизомера. Конфигурация **П. а. у.**, обозначаемая символами **r** и **s**, определяется с помощью специального дополнительного правила, согласно которому *R-конфигурация имеет преимущество перед S-конфигурацией*. В молекулах двух других стереоизомеров триоксиглутаровой кислоты, энантиомерных друг другу, центральный атом углерода не является асимметрическим:



Псевдоасимметрическими являются все три атома углерода в ахиральной молекуле *r*-1-с-2-с-3-трихлорциклопропана (см. **r,c,t-Номенклатура**). Изменение конфигурации любого из них приводит также к ахиральному диастереомеру — *r*-1-*t*-2-*t*-3-трихлорциклопропану:

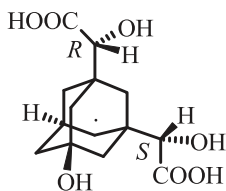


г-1-с-2-с-3-трихлорциклопропан

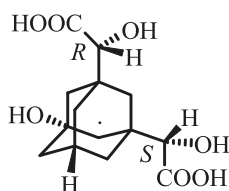


г-1-1-2-2-трихлорциклопропан

Псевдоасимметрический центр. Точка внутри молекулы, относительно которой расположение четырех формально разных заместителей типа XYZ_RZ_S не приводит к появлению хиральности, где X и Y — разные ахиральные заместители, а Z_R и Z_S — хиральные заместители, отличающиеся лишь конфигурацией. Пример — **П. ц.** молекулы **1** находится в центре его молекулы; изменение конфигурации относительно него приводит также к ахиральному диастереомеру **2**:



(r)- **1**

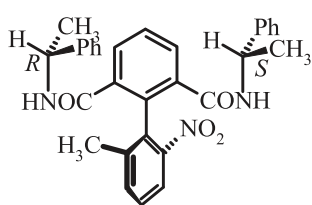


(s)- **2**

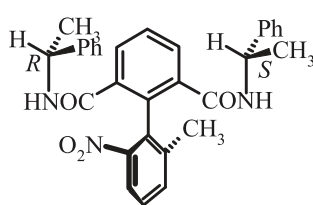
ахиральные диастереомеры

Если **П. ц.** совпадает с каким-то атомом, то этот атом называется *псевдоасимметрическим*.

Псевдохиральность не ограничивается только случаем псевдоасимметрического атома или центра; известны соединения с псевдохиральной осью, например:

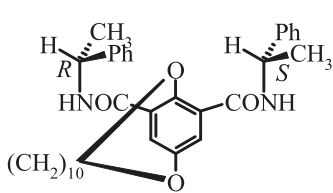


r-

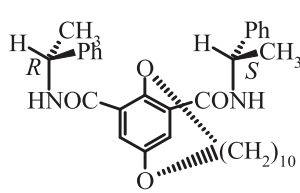


s-

Ниже приведен пример соединения с псевдохиральной плоскостью:



(CH₂)₁₀



(CH₂)₁₀

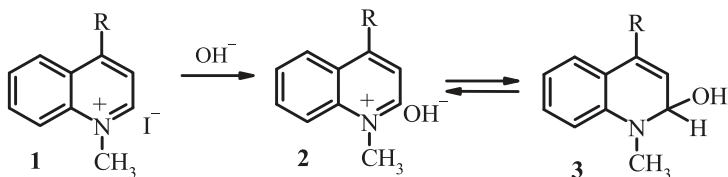
Эти пары соединений оптически неактивны (имеют плоскости симметрии) и диастереомерны по отношению друг к другу.

Псевдовращение. 1) Тип внутримолекулярного движения конформационно-нежестких циклических систем, который при своей реализации обхо-

дится без угловых напряжений. Например, в ходе псевдовращения молекулы циклопентана атомы углерода поочередно выталкиваются из плоскости (*E*-конформация), в результате чего его кольцо как бы обегает волна. 2) *См. Стереоизомерия пятикоординационных соединений.*

Псевдокислоты. *См. СН-кислоты.*

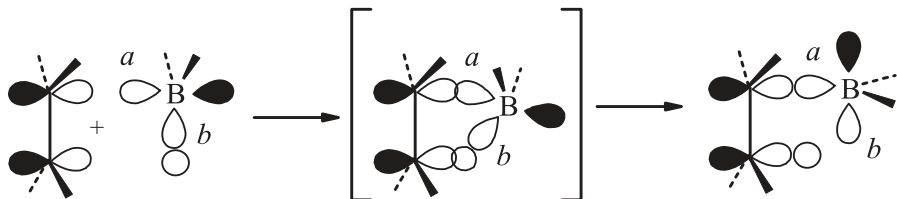
Псевдооснование. Неионная форма некоторых органических гидроксидов, способная в определенных условиях превращаться в ионную форму («истинное основание»). Так, при действии щелочи на соль хинолиния **1** образуется сначала истинное (ионное) основание **2**, которое затем превращается в псевдооснование **3**:



П. не проводят электрический ток, поэтому за изомеризацией следят по электрической проводимости раствора, которая постепенно снижается почти до нуля (явление медленной нейтрализации). **П.** как истинные основания при действии кислот превращаются в исходные соли.

Устойчивость **П.** характеризуется величиной pK_{R+} , численно равной значению pH , при котором концентрации псевдооснования и истинного основания равны между собой. Чем больше pK_{R+} , тем труднее образуется **П.** Например, для катиона 1-метилхинолиния (**1**; $R = H$) $pK_{R+} = 16,5$, т. е. концентрация **П.** даже в сильно щелочной среде очень мала; для катиона, содержащего электроноакцепторную группу (**1**; $R = NO_2$), $pK_{R+} = 5,31$, т. е. в щелочных средах преобладает **П.**

Псевдоперициклические реакции. Особый случай согласованных реакций, когда при одном или нескольких атомах цикла связывающая и несвязывающая атомные орбитали меняются ролями. Например, в формировании переходного состояния реакции гидроборирования этилена ($CH_2 = CH_2 + BH_3 \rightarrow CH_3CH_2BH_2$) атом бора участвует двумя взаимно ортогональными орбиталями *a* и *b*. При этом вакантная в молекуле BH_3 орбиталь *a* становится в продукте связывающей орбиталью, а связывающая орбиталь *b* — вакантной:

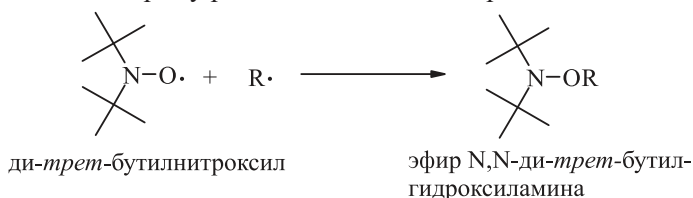


В общем случае механизм **П. р.** не контролируется принципом сохранения орбитальной симметрии.

Псевдохиральность. *См. Псевдоасимметрический центр.*

Р

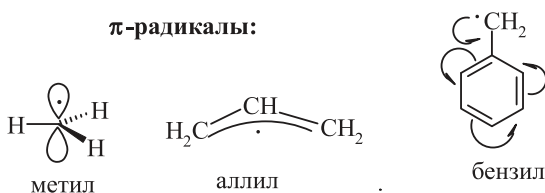
Радикальный ингибитор. Вещество, замедляющее радикальную реакцию. Взаимодействует с радикалами, препятствуя их участию в реакции или заставляя реагировать иначе. В качестве **Р. и.** используются, например, нитроксильные радикалы (см. **Радикалы**). Их способность взаимодействовать с активными свободными радикалами с образованием эфиров гидроксиламинов приводит к обрыву радикальных цепных процессов:



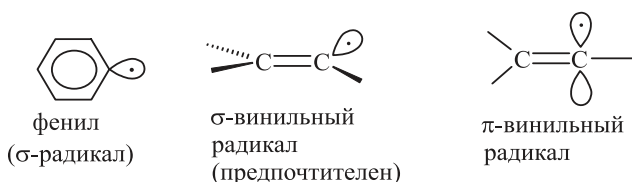
Радикальный инициатор. Вещество, которое в мягких условиях разлагается с образованием радикала. Например, *реактив Фентона* $\text{H}_2\text{O}_2\text{—FeSO}_4$ (радикальные частицы $\text{OH}\cdot$ образуются в реакции: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$).

Радикалы (свободные радикалы). Нейтральные частицы с неспаренным электроном на внешних орбиталях; обладают парамагнитными свойствами (см. **Парамагнетики**) и высокой реакционной способностью. В **Р.** неспаренный электрон располагается на **высшей занятой молекулярной орбитали** (ВЗМО, см.). Различают **Р.** π -типа и σ -типа. У первых неспаренный электрон преимущественно локализован на $2p$ - или π -орбиталях, а соответствующие атомные ядра находятся в узловой плоскости этой орбитали, т. е. π -радикалы имеют плоское строение. К ним относятся алкильные, аллильный и бензильный **Р.**:

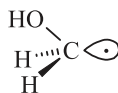
π -радикалы:



В случае σ -**Р.** неспаренный электрон локализован преимущественно на σ -орбитали таким образом, что он практически сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы. К σ -**Р.** относят, например, фенильный и винильный **Р.** (винильный **Р.** можно представить и как π -**Р.**, но и в этом случае π -система двойной связи не принимает участия в делокализации неспаренного электрона):



Если в плоском метильном π -**P.** атомы водорода замещаются на атомы, несущие неподеленные электронные пары, то **P.** становятся неплоскими (σ -**P.**):



неплоские σ -радикалы

Циклоалкильные **P.** имеют плоский радикальный центр (π -**P.**), за исключением циклопропильного **P.** (σ -**P.**):

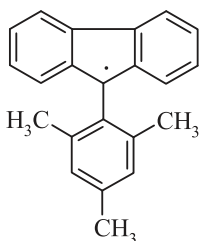


циклогексил
плоский π -радикал

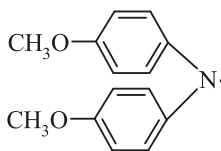


циклопропил
неплоский σ -радикал

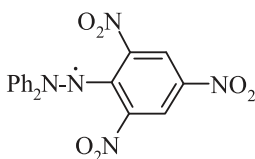
P. могут быть короткоживущими (время жизни — доли секунды) и долгоживущими (до нескольких лет). Время жизни свободного радикала в большей мере зависит не от степени делокализации неспаренного электрона, а от стерического экранирования радикального центра объемистыми заместителями, препятствующими реакциям **P.** между собой, с растворителем, кислородом воздуха или другими субстратами. Важность стерических препятствий свидетельствует о том, что стабильность **P.** является не столько термодинамическим, сколько кинетическим свойством, т. е. определяется скоростью реакций, в которых он «гибнет». К долгоживущим относятся, например, приведенные ниже **P.**



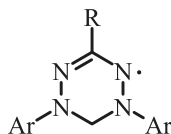
триарилметильный радикал
($\text{Ar}_3\text{C}\cdot$)



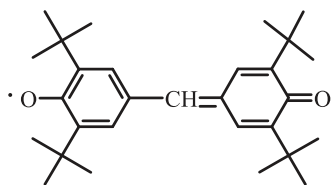
диариламинильный радикал
($\text{Ar}_2\text{N}\cdot$)



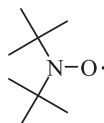
триарилгидразильный радикал
($\text{Ar}_2\text{N}-\dot{\text{N}}\text{Ar}$)



$\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$
вердазильный радикал

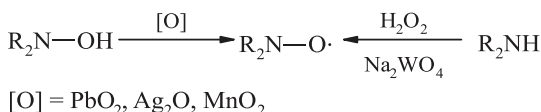


ароксильный радикал
(Ar-O·)



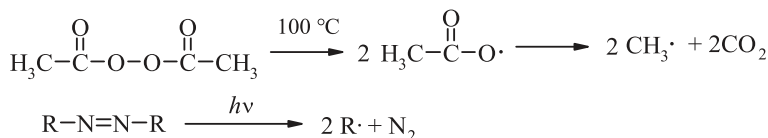
нитроксильный радикал
(R₂N—O·)

В последние годы активно изучаются нитроксильные **P.**, которые можно легко синтезировать, например, окислением диалкил- и диарилгидроксиламинов или вторичных аминов:

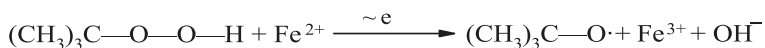


Нитроксилы используются как мягкие одноэлектронные окислители (см. **Фреми соль**), а также как *радикальные ингибиторы*.

Короткоживущие **P.** являются интермедиатами **Радикальных реакций** (см.). Их генерируют, например, термическим или фотохимическим разложением пероксидов или азосоединений:



Другой метод генерации свободных радикалов заключается в восстановлении гидропероксидов или родственных ему окислителей под действием ионов металлов, например:

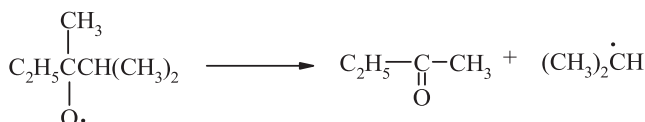


О генерации **P.** при электролизе см. **Кольбе реакции**.

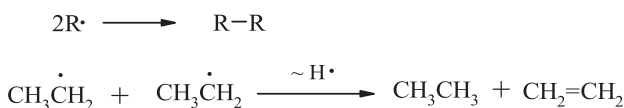
Относительная стабильность алкильных **P.** уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный > метил. Еще более высокой стабильностью обладают аллильный и бензильный **P.**, тогда как фенильный и винильный **P.** менее стабильны, чем радикал метил. Изменение в стабильности алкильных **P.** связывают со стерическим эффектом и эффектом гиперконъюгации. Если с радикальным центром связан заместитель, обладающий положительным или отрицательным мезомерным эффектом, то стабильность **P.** существенно возрастает.

Радикальные реакции. Реакции, протекающие с участием радикального центра свободных радикалов. Они характеризуются малыми энергиями активации и, поэтому, отличаются высокими скоростями.

Для многих радикалов характерна внутримолекулярно протекающая фрагментация — распада на молекулу и радикал с меньшей молекулярной массой. Если фрагментация возможна по нескольким направлениям, то преимущественно реализуется то, которое приводит к более стабильному радикалу, например:



При взаимодействии двух радикалов происходит либо их рекомбинация, либо диспропорционирование, являющиеся часто конкурирующими процессами:



Эти реакции радикалов представляют собой сильно экзотермические процессы. В растворе выделяемая избыточная энергия поглощается растворителем. В газовой фазе это невозможно, и в этом случае для протекания реакции рекомбинации необходима третья частица или поверхность (М):

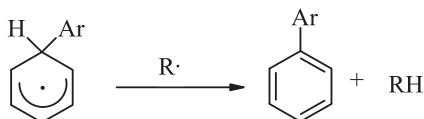


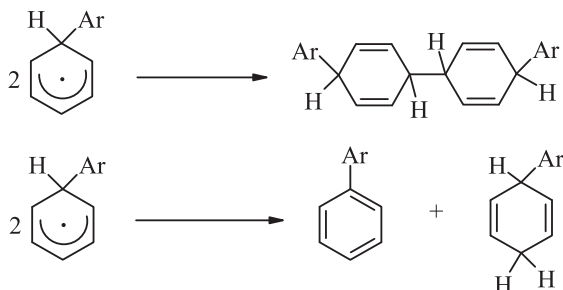
Реакции свободных радикалов с молекулами характерны для таких важных процессов, как **галогенирование, сульфохлорирование, автоокисление, полимеризация** (см.), протекающих по цепному механизму (см. также **Металепсия, Цепные реакции, Воля—Циглера реакция**).

Реакции радикального замещения в ароматическом ядре не являются цепными и осуществляются через стадию промежуточного образования циклогексадиенильных радикалов:



Превращение в конечный продукт происходит в результате отщепления атома водорода; побочные процессы — рекомбинация и диспропорционирование (см. также **Сопряженные реакции**):

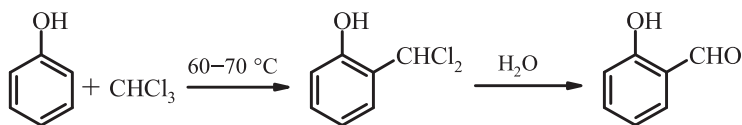




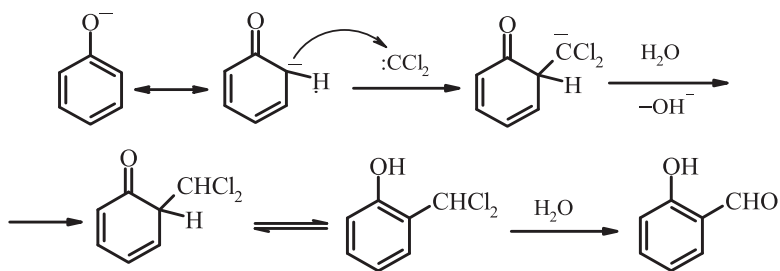
Свободнорадикальное присоединение по кратным связям часто протекает также по цепному механизму (см. **Теломеризация**). Радикальное присоединение HBr к несимметричным алкенам идет против правила Марковникова (*эффект Карауса*; механизм см. **Гидрогалогенирование**).

Разрыхляющая орбиталь. См. Молекулярная орбиталь.

Раймера—Тимана реакция. Формилирование фенолов при нагревании с хлороформом и щелочью с образованием ароматических *o*-гидроксальдегидов, например:



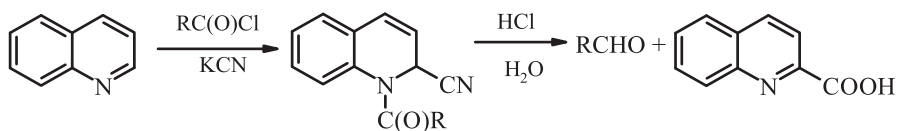
Механизм реакции включает образование из хлороформа дихлоркарбена, который, будучи электрофилом, взаимодействует с фенолят-ионом:



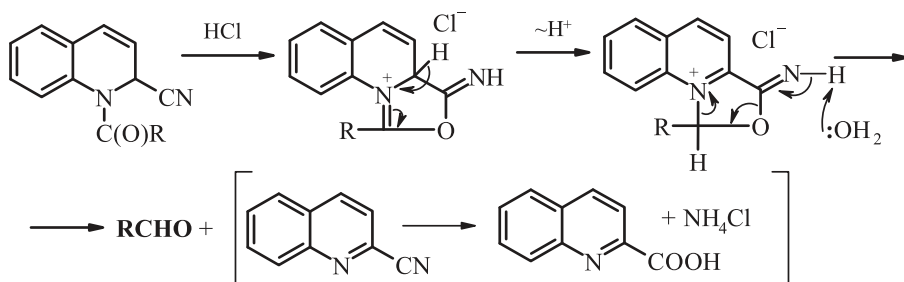
В некоторых случаях в условиях реакции наблюдается расширение кольца вследствие внедрения дихлоркарбена:



Райссерта реакция. Взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с хинолином и последующим гидролизом образующихся 1-ацил-2-циано-1,2-дигидрохинолинов (*соединения Райссерта*) до альдегидов, например:



Предполагают, что механизм гидролиза соединений Райссерта включает образование промежуточных иммониевых соединений:



Вместо хинолина в реакции можно использовать его замещенные (положения 2 и 8 должны быть не заняты), а также изохинолин и фенантридин.

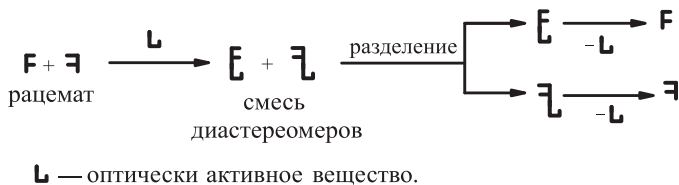
Расщепление рацемата. Разделение рацемата на составляющие его энантиомеры. Если хотя бы один из энантиомеров удастся выделить в чистом индивидуальном виде, расщепление называют полным, в противном случае его называют частичным. Эффективность проведенного **Р. р.** характеризуется величиной **оптической чистоты** (см.).

Различают следующие основные методы расщепления рацематов:

1. Механический отбор кристаллов. Заключается в подборе условий для раздельной кристаллизации энантиомеров и последующем разделении их кристаллов. Применяется крайне редко, поскольку в большинстве случаев подобрать такие условия не удастся. Иногда удается расщепить рацемат, внося в его пересыщенный раствор «затравку» — кристаллы одного из энантиомеров. В редких случаях «затравкой» могут служить изоморфные кристаллы другого вещества. Например, из пересыщенного раствора рацемического аспарагина кристаллы глицина вызывают преимущественную кристаллизацию одного из энантиомеров, хотя молекулы глицина не содержат хирального центра.

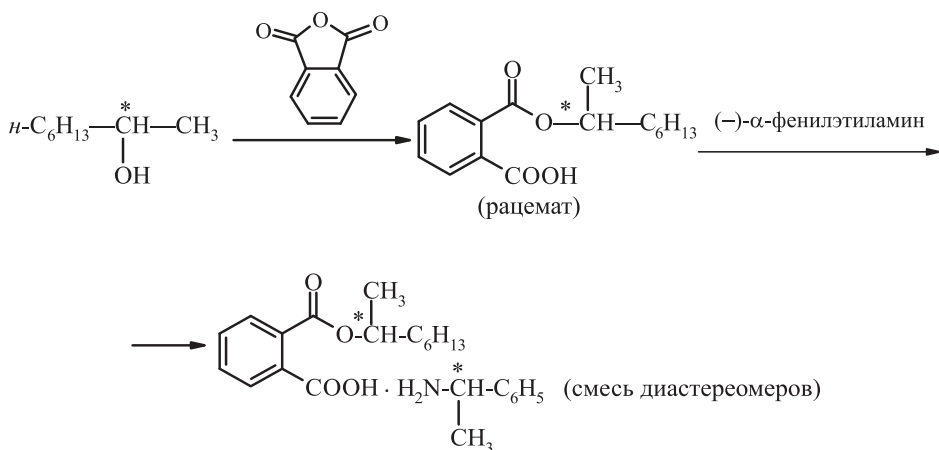
2. Кристаллизация из оптически активных растворителей. Оптически активный растворитель образует с энантиомерами сольваты, являющиеся уже диастереомерами по отношению друг к другу. Следовательно, они должны отличаться по растворимости. Выяснилось, однако, что пространственно различающиеся сольваты устойчивы лишь в тех случаях, когда молекулы растворенного вещества и растворителя взаимодействуют минимум в двух точках. Для этого они должны иметь не менее двух полярных групп каждая. Например, рацемат 2,3-дибромбутандиола-1,4 удалось расщепить кристаллизацией из диизопропилового эфира винной кислоты.

3. *Расщепление через диастереомеры.* Важнейший метод расщепления, суть которого — превращение смеси энантиомеров в смесь диастереомеров при взаимодействии с оптически активным веществом (в приведенной схеме хиральные соединения изображены буквами, которые не могут быть совмещены в плоскости со своим зеркальным отображением):



Образование диастереомеров возможно только в том случае, если разделяемое вещество имеет функциональную группу, способную взаимодействовать с подходящим хиральным реагентом. При этом важно, чтобы при реакции не затрагивались связи хирального атома, а образование и расщепление диастереомеров проходило легко. Чаще всего образуют диастереомерные соли. Следовательно, для расщепления рацемических кислот необходимы оптически активные основания, для расщепления рацемических оснований — оптически активные кислоты. Недостатки метода: а) далеко не всегда удастся добиться полного расщепления рацемата в ходе одной операции разделения; б) при разделении диастереомерных солей кристаллизацией часто выделяется лишь один энантиомер; остающийся в маточном растворе второй, более растворимый диастереомер, всегда загрязнен первым и получить из него в чистом виде второй энантиомер не удастся.

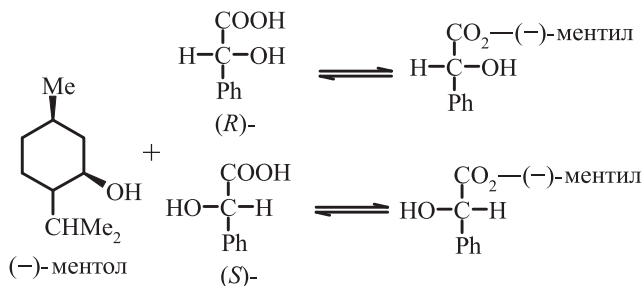
В случае соединений, не содержащих кислотных или основных функций, прибегают к помощи так называемых *соединительных звеньев*. Это любое бифункциональное соединение, которое с помощью одной из своих функций соединяется с расщепляемым веществом, а с помощью другой — с хиральным реагентом. Например, рацемат октанола-2 был разделен следующим образом:



Менее растворимый диастереомер, образуемый фталатом (+)-октанола-2 и (–)-α-фенилэтиламин, выпадает из ацетонового раствора и очищается дополнительно с помощью одно-двухкратной кристаллизации из того же растворителя. Затем эту соль обрабатывают содой, чтобы регенерировать (–)-α-фенилэтиламин. Оптически активный (+)-октанола-2 выделяют кислотным гидролизом.

4. Расщепление через молекулярные соединения. В основе метода образование из рацемата диастереомерной пары молекулярных соединений при использовании второго оптически активного компонента (пример см. **Клатраты**).

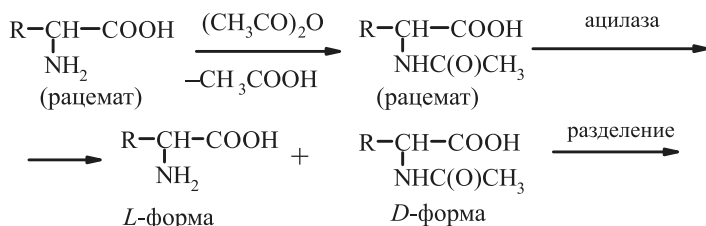
5. Кинетическое расщепление. Метод основан на неодинаковой реакционной способности энантиомеров по отношению к хиральным реагентам. Например, при этерификации рацемической миндальной кислоты (–)-ментолом (*S*)-энантиомер реагирует быстрее. Если процесс не доводить до конца, в остатке после удаления продуктов остается некоторый избыток кислоты (*R*)-конфигурации.



В свою очередь при гидролизе сложный эфир (*S*)-кислоты также расщепляется быстрее, поэтому, если и этот процесс проводить не полностью, будет получена миндальная кислота, обогащенная теперь (*S*)-энантиомером. Обе эти операции (этерификация и гидролиз) фактически эквивалентны частичному **Р. р.** на антиподы, но оптическая чистота продуктов остается недостаточно высокой.

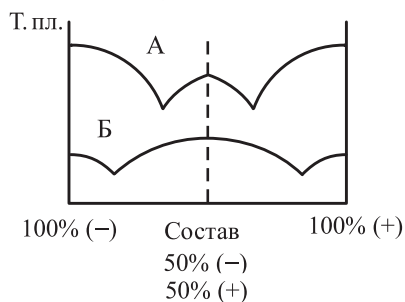
6. Адсорбционное расщепление. В основе метода различная адсорбционная способность хиральных адсорбентов по отношению к оптическим антиподам. В качестве хиральных адсорбентов используются как природные, так и синтетические материалы. Используя оптически активные жидкие фазы, можно непосредственно разделять энантиомеры.

7. Биохимический метод. В основе метода — высокая стереоспецифичность реакций с участием ферментов и микроорганизмов. Один из простейших способов **Р. р.** аминокислот состоит в их ацелировании и последующей обработке ацетилпроизводных ферментом ацилазой, который дезацелирует лишь природную *L*-форму α-аминокислоты:

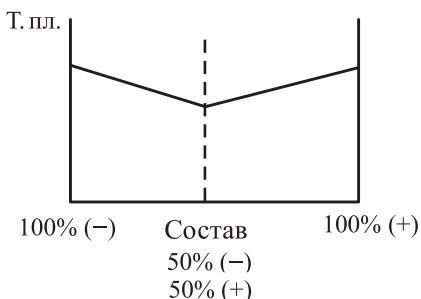


Полученная смесь свободной *L*-аминокислоты и *N*-ацетил-*D*-аминокислоты легко разделяется с учетом, например, их различной основности.

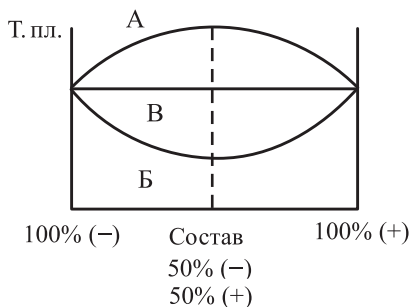
Рацемат. Смесь равных количеств двух энантиомеров, не обладающая оптической активностью из-за межмолекулярной компенсации. **Р.** могут быть представлены молекулярными соединениями (истинные **Р.**), рацемическими смесями кристаллических энантиомеров или смешанными кристаллами, образованными обоими энантиомерами. Физические свойства истинных **Р.** (температура плавления, плотность, растворимость) отличны от свойств отдельных энантиомеров, а их ИК спектры и рентгенограммы отличаются от тех, что дают простые смеси этих же веществ. Образование истинных **Р.** обусловлено водородными связями, индукционным или дисперсным взаимодействием. Природа связи между энантиомерами в **Р.** может быть определена с помощью диаграммы температура плавления — состав. Для истинных **Р.** она имеет эвтектические точки и максимум, соответствующий соотношению энантиомеров 1 : 1, температура плавления этого состава рацемической смеси может быть как выше (линия Б), так и ниже (А) температур плавления индивидуальных энантиомеров:



Для рацемических смесей кристаллических энантиомеров диаграмма имеет резкий минимум в точке эквивалентности:



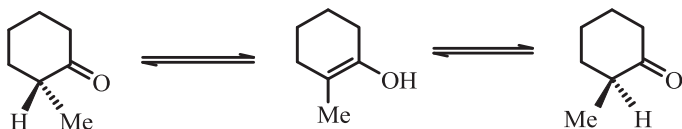
Наконец, для смешанных кристаллов диаграмма может быть выпуклой (А), вогнутой (Б) или прямой линией (В):



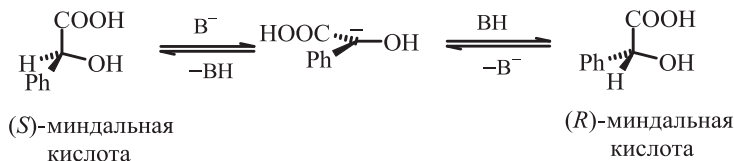
Образование молекулярных соединений возможно также при смешении энантиомерных форм родственных соединений с противоположной абсолютной конфигурацией, например, (*R*)-хлорянтарной и (*S*)-бромянтарной кислот (квазиэнантиомеров). Подобные рацемические соединения называют квазирацематами. Их диаграммы плавления сходны с таковыми для истинных рацематов, но обе половины кривой свойство–состав уже не симметричны и максимум может не соответствовать энантиомерному составу 1 : 1. Образование квазирацематов используют для определения конфигурации молекул (метод квазирацематов). По особенностям диаграммы плавления смеси двух веществ определяют, являются ли они энантиомерами или нет, и, если конфигурация молекул одного из веществ известна, установить конфигурацию молекул второго.

Р. образуются при любом химическом синтезе, приводящем к хиральным молекулам, если исходные компоненты реакции были оптически неактивны и синтез проводился в отсутствие асимметризирующих физических воздействий (см. **Абсолютный асимметрический синтез**).

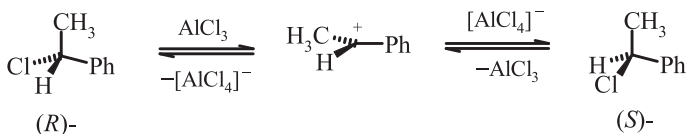
Рацемизация. Процесс превращения энантиомера в рацемическую смесь. В отсутствие асимметризирующих факторов этот процесс заканчивается установлением динамического равновесия между ними при строго эквимолярном содержании энантиомеров в смеси ($K_{\text{равн}} = 1$). Многие оптически активные вещества обладают лишь ограниченной устойчивостью во времени: их оптическая активность уменьшается при длительном хранении вплоть до полного исчезновения (этот процесс называют *авторацемизацией*). Важно подчеркнуть, что **Р.** не сопровождается разрушением вещества в химическом смысле. Ее протекание катализируется, например, щелочными и кислотными примесями, а также при повышении температуры. В зависимости от природы элементов хиральности молекулы энантиомера **Р.** может быть либо химической, либо физической. *Химическая Р.* протекает с реорганизацией связей. Так, при енолизации 2-метилциклогексана исчезает хиральный центр, а при обратном превращении енола в кетонную форму образуются уже две конфигурации:



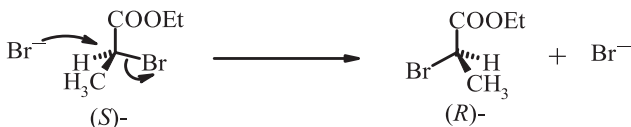
Р. соединений, содержащих α -водородные атомы по отношению к акцепторным группам, протекает через стадию образования карбаниона, например:



Р. оптически активных алкилгалогенидов под действием кислот Льюиса протекает через стадию образования карбокатиона:

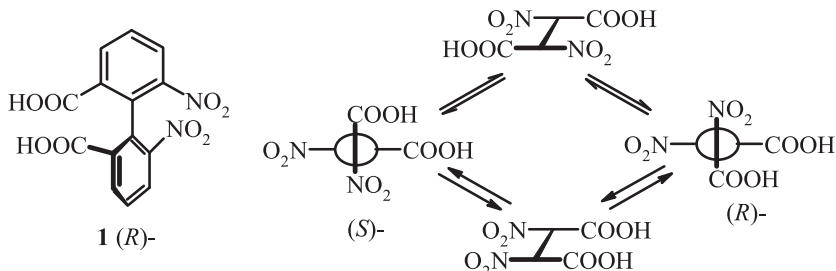


Катализатором **Р.** оптически активных галогенпроизводных могут быть следы галогенид-ионов, обращающих конфигурацию по механизму S_N2 :



Физическая Р. протекает в ходе внутримолекулярного перемещения отдельных фрагментов молекулы без каких-либо химических реакций. Например, **Р.** аминов, фосфинов, арсинов и стибинов ($\text{ЭR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, где $\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) — результат пирамидальной инверсии.

Р. хиральных дифенилов протекает при повышении температуры и предполагает поворот относительно связи $\text{Ar}-\text{Ar}$. При этом переходное состояние, в котором взаимодействие между валентно-несвязанными атомами максимально, соответствует копланарному расположению колец. Ниже представлен так называемый *конформационный маршрут* дифенила **1**, т. е. схемы возможных альтернативных путей данного конформационного перехода:

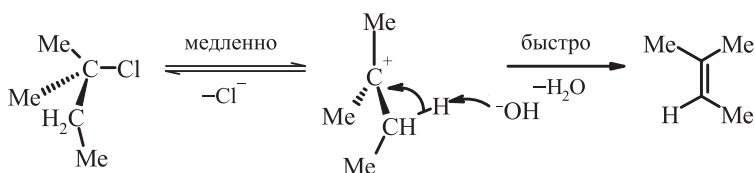


Вследствие разных пространственных размеров и различающейся полярности карбоксильной и нитрогрупп заслоненная конформация молекулы, в которой в контакт входят неодинаковые группы, является менее напряженной, чем конформация с заслоненным положением одинаковых групп — карбоксил-карбоксил и нитро-нитро. Следовательно, **Р.** должна предпочтительно протекать по пути, указанному сплошными стрелками, т. е. по пути с более низкой энергией активации.

На основании результатов изучения **Р.** хиральных дифенилов, подтвержденных рентгеноструктурным анализом, было установлено, что степень пространственных затруднений, создаваемых различными функциональными группами, убывает в следующем ряду:

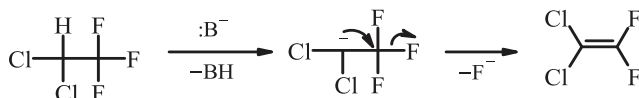


E1-Реакция. Мономолекулярный двухстадийный процесс элиминирования, в ходе которого промежуточно образующийся карбокатион (интермедиат) отщепляет протон. Отрыв протона происходит от углерода, соседнего с катионным центром. Эта реакция конкурирует с S_N1 -реакцией и имеет с ней одну и ту же лимитирующую стадию, а именно образование карбокатиона.



При дегидратации спиртов и при дегидрогалогенировании алкилгалогенидов под действием спиртовых растворов щелочей протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода (см. **Зайцева правило**).

E1cb-Реакция. Двухстадийный процесс элиминирования, в ходе которого промежуточно образующийся сравнительно устойчивый карбанион (интермедиат) отщепляет анион (см. **Нуклеофуг**) от соседнего атома углерода, например:



Символ «cb» указывает на то, что уходящая группа отщепляется от сопряженного субстрата основания (conjugated base). Механизм E1cb описывается кинетическим уравнением второго порядка (первый по основанию и по субстрату), но реакция является мономолекулярной, поскольку в лимитирующей стадии участвует одна частица. E1cb-Реакции ограничены такими субстратами, которые содержат при β -углеродном атоме электроноакцепторные заместители, стабилизирующие промежуточно образующийся карбанион. Подобное элиминирование значительно менее распространено, чем

E1- и E2-процессы. Хорошими уходящими группами E1cb являются F^- , NR_3 , $CF_3SO_2O^-$ и др.

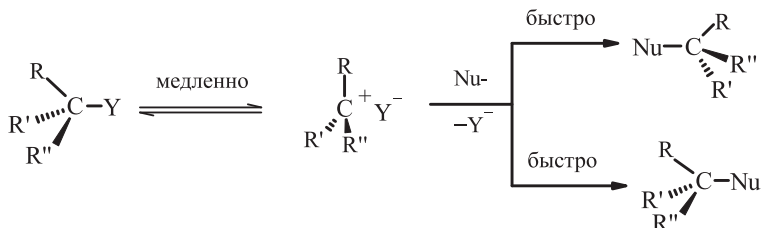
Направление элиминирования определяется относительной кислотностью C—H-связей в β -положениях и пространственными препятствиями. Оба фактора способствуют преимущественному отщеплению протона от наименее замещенного атома углерода с образованием терминального алкена, т. е. в соответствии с **Гофмана правилом** (см.).

E2-Реакция. Бимолекулярное элиминирование, в процессе которого происходит одновременный отрыв двух групп, преимущественно от соседних (вицинальных) атомов. Это согласованный одностадийный процесс, конкурирующий с реакцией S_N2 . Протекает реакция как **анти-элиминирование** (см.), т. е. уходящие группы и связанные с ними вицинальные атомы углерода находятся в одной плоскости, а двугранный угол между ними составляет 180° . Например, при дегидробромировании (1*R*,2*R*)-1-бром-1,2-дифенилпропана в условиях E2-реакции образуется лишь Z-1,2-дифенилпропен:



Известны, однако, и исключения из этого правила (*син*-, *анти*-дихотомия). См. также **Зайцева правило**, **Гофмана правило**.

S_N1 -Реакция. Мономолекулярное нуклеофильное замещение. Несогласованный двухстадийный процесс, проходящий через плоский интермедиат — карбокатион $RR'R''C^+$. Обычно возможна нестереоселективная атака катиона с обеих сторон, сопровождающаяся рацемизацией. Если же в образовавшейся ионной паре уходящая группа затрудняет доступ к катионному центру со стороны разорвавшейся связи, наблюдается частичная инверсия конфигурации, причем степень рацемизации зависит от времени жизни карбокатиона в данных условиях:

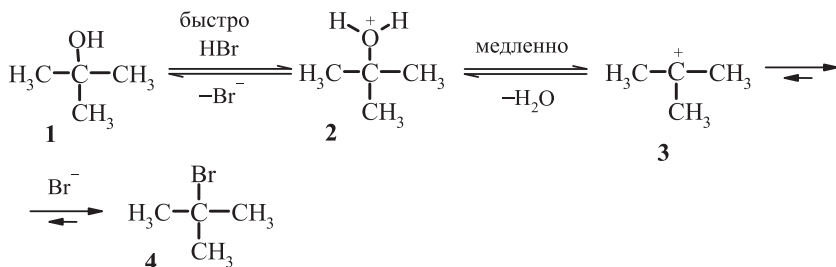


Стадия ионизации характеризуется наибольшей энергией активации, поэтому вторая стадия не влияет на общую скорость реакции. Если в растворе присутствуют сразу несколько различных нуклеофилов, то относительный выход продуктов реакции с карбокатионом определяется

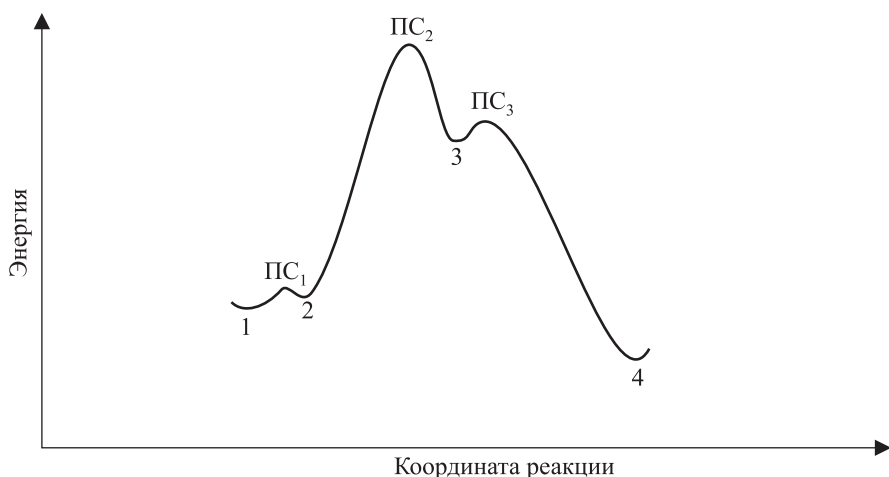
энергией активации второй стадии, т. е. относительной нуклеофильностью реагентов.

Ионизация связи C—Y представляет собой эндотермический процесс; в соответствии с **Хэммонда постулатом** (см.) переходное состояние этой стадии подобно карбокатиону. Следовательно, любые факторы, стабилизирующие карбокатион, стабилизируют и переходное состояние, ведущее к его образованию (см. **Карбокатион**). S_N1-Реакции часто проводят в полярных протонных растворителях, способствующих эффективной сольватации иона Y[−], что смещает равновесие ионизации вправо (см. также **Нуклеофильные реакции**).

В случае спиртов ионизация связи C—ОН не происходит, поскольку гидроксид-анион — плохая уходящая группа (нуклеофуг). Однако в условиях кислотного катализа S_N1-реакции предшествует протонирование по кислороду, что превращает плохой нуклеофуг в хороший — молекулу воды. Например, взаимодействие *трет*-бутилового спирта с концентрированной бромистоводородной кислотой протекает по следующему механизму:



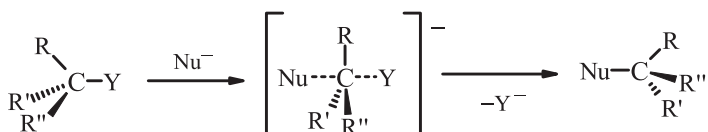
Энергетический профиль этой реакции представлен ниже (ПС — соответствующие переходные состояния):



Процесс протонирования–депротонирования спирта протекает быстро, поскольку он осуществляется с низкой энергией активации.

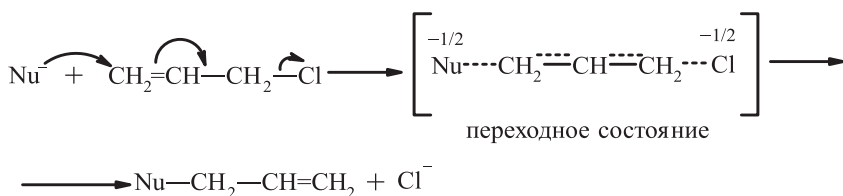
S_N1 -Реакции весьма чувствительны к солевым эффектам. Например, скорость гидролиза Ph_2CHBr при введении в раствор LiCl и скорость гидролиза Ph_2CHCl при введении в раствор LiBr возрастают. Это обусловлено действием *нормального солевого эффекта*: реакция ускоряется вследствие того, что увеличение ионной силы раствора стабилизирует полярное переходное состояние S_N1 -реакции. Однако введение солей, имеющих общий ион с органическим галогенидом (LiBr в случае Ph_2CHBr и LiCl для Ph_2CHCl), замедляет реакцию. В этом случае действует как нормальный солевой эффект, ускоряющий реакцию замещения, так и *эффект общего иона*, который, согласно закону действующих масс, должен замедлять реакцию, смещая равновесие ионизации влево. Суммарно же преобладает эффект общего иона.

S_N2 -Реакция. Бимолекулярное нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Согласованный одностадийный процесс. При бимолекулярном нуклеофильном замещении атака реагентом происходит со стороны противоположной уходящей группе. Переходное состояние — тригональная бипирамида с радикалами R, R', R'' , находящимися в экваториальной плоскости; заместитель Nu и уходящая группа Y занимают апикальные положения:

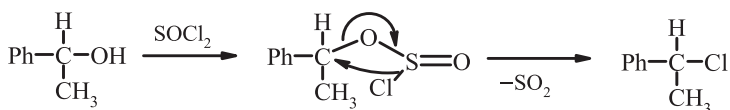


При этом конфигурация центрального атома углерода меняется на противоположную (см. **Вальденовское обращение**).

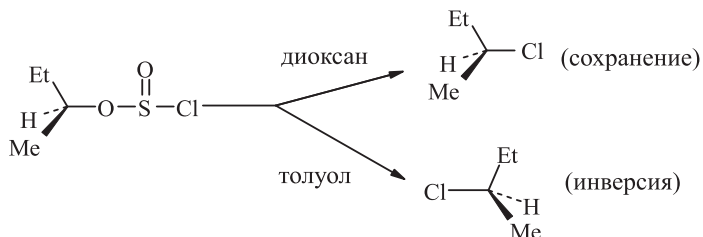
S_N2' -Реакция. Конкурирующая с S_N2 - и S_N1 -процессами реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения в случае аллилгалогенидов. Согласованный одностадийный процесс:



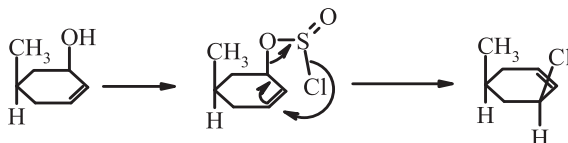
S_Ni -Реакция. Внутримолекулярное нуклеофильное замещение, в котором нуклеофильная частица входит в состав исходного соединения. Наиболее известным S_Ni -процессом является реакция спиртов с тионилхлоридом с образованием алкилхлоридов:



Отличительная особенность — сохранение конфигурации углерода, связанного с гидроксильной группой в молекуле исходного спирта. Однако в настоящее время реализация подобного механизма через четырехцентровое переходное состояние подвергается сомнению, поскольку обнаружено, что сохранение или инверсия конфигурации зависит от ряда факторов. Например, стереохимический результат разложения оптически активного *втор*-бутилхлорсульфита зависит от применяемого растворителя:



S_Ni -Реакция. Разновидность S_N -реакции, реализующаяся в случае циклических аллиловых спиртов:



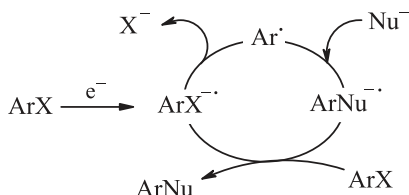
Связь C—Cl образуется в *цис*-положении к расщепляющейся связи C—O.

$S_{RN}1$ -Реакция (радикально-нуклеофильное замещение, мономолекулярное).

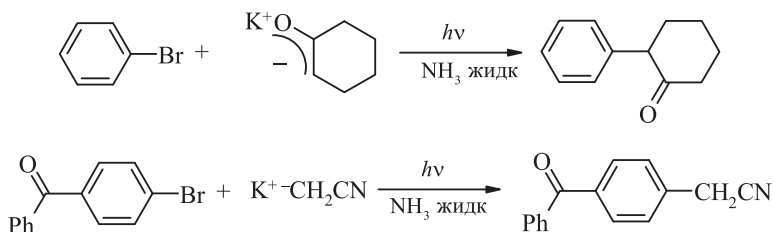
Реакция, первоначально описанная на примере неактивированных арилгалогенидов. Она инициируется переносом одного электрона от восстановителя к арилгалогениду. В качестве инициатора можно использовать так называемый **сольватированный электрон** (см.), который образуется при растворении металлического калия или натрия в жидком аммиаке, но обычно роль одноэлектронного восстановителя играет сам нуклеофил Nu^- (в этом случае требуется УФ-облучение). Образующийся при переносе электрона анион-радикал $\text{ArX}^{\cdot-}$ отщепляет галогенид-ион, превращаясь в арил-радикал Ar^\cdot . Последний присоединяет нуклеофил с образованием анион-радикала $\text{ArNu}^{\cdot-}$. Перенос электрона от анион-радикала $\text{ArNu}^{\cdot-}$ к исходному субстрату ArX завершает развитие ион-радикальной цепи:



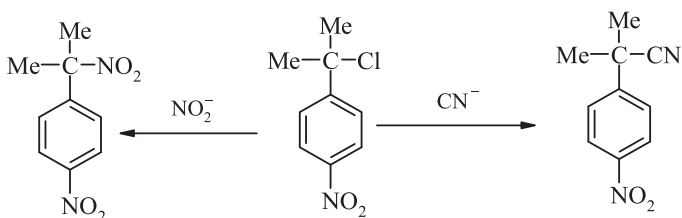
или:



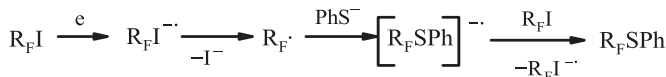
В качестве нуклеофильных агентов используются енолят-ионы, тиолят-ионы, карбанионы, амид-ион и др. (но не алкоксид- или феноксид-ионы), например:



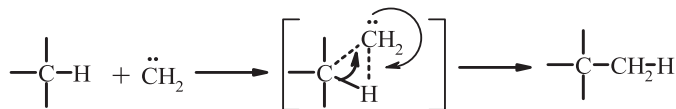
Механизм **Р.-н. 3.** реализуется и для некоторых случаев замещения у насыщенного атома углерода. Наиболее важной его особенностью является возможность замещения у третичного атома углерода, тогда как попытки провести $\text{S}_{\text{N}}2$ -процесс завершаются лишь соответствующим элиминированием ($\text{E}2$):



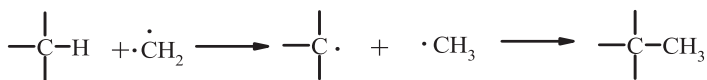
Р.-н. 3. характерно также для перфторалкилиодидов, которые в отличие от алкилиодидов не вступают в $\text{S}_{\text{N}}1$ - или $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции, например:



Реакция внедрения (реакция включения). Включение атома или группы атомов в молекулу, сопровождающееся разрывом связи. Подобные реакции характерны для **карбенов** (см.) и **нитренов** (см.). Внедрение синглетного карбена в связь $\text{C}-\text{H}$ осуществляется через циклическое переходное состояние с участием вакантной и заполненной несвязывающих орбиталей карбена:

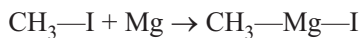


Триплетный карбен внедряется по радикальному механизму:



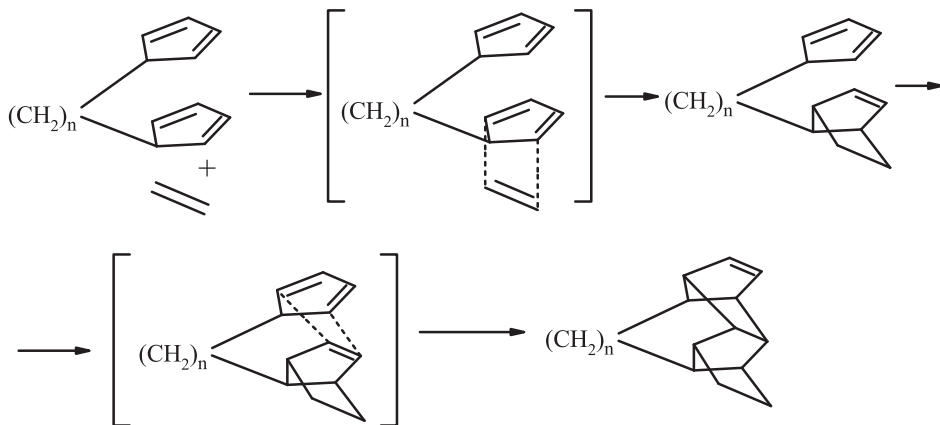
Известны **Р. в.** и в другие связи.

Внедрение атома металла в связь С-галоген (окислительное внедрение) происходит, например, при синтезе реактивов Гриньяра:



Реакция Дильса—Альдера. См. Диеновый синтез.

Реакция «домино». Вариант диенового синтеза, в результате которого образуется соединение, содержащее диеновый и диенофильный фрагменты и реагирующее далее внутримолекулярно по схеме диенового синтеза:

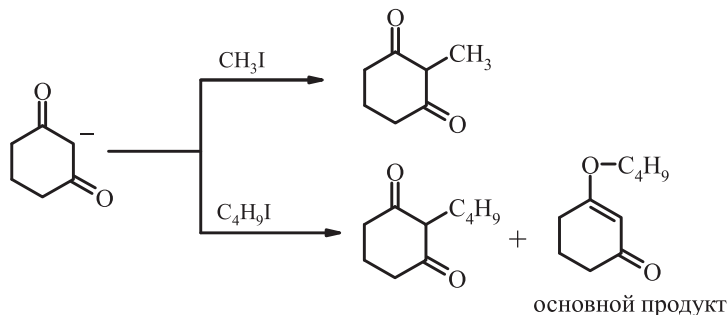


Реакции, запрещенные по симметрии. См. Перicyклические реакции.

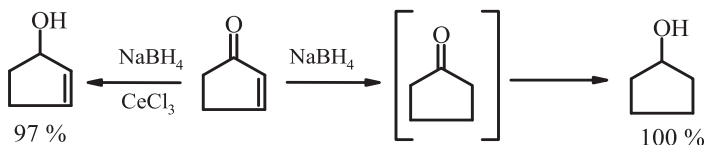
Реакции, разрешенные по симметрии. См. Перicyклические реакции.

Региоизомеры. См. Региоселективность и региоспецифичность химических реакций.

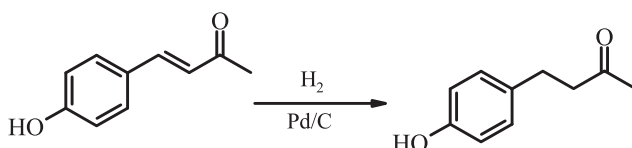
Региоселективность и региоспецифичность химических реакций. Реакция называется *региоспецифичной*, если в качестве единственного ее продукта образуется один из двух или более возможных региоизомеров. *Региоизомерами* называются изомеры, образующиеся в результате атаки реагента по нескольким реакционным центрам субстрата. Если один изомер лишь преобладает в продуктах реакции, реакция называется региоселективной. Например, алкилирование енолят-аниона 1,3-циклогександиона метил-йодидом — С-региоспецифичная реакция, а бутилийодидом — О-региоселективная:



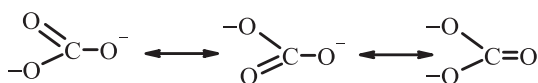
Региоселективность реакции можно изменять, меняя условия ее проведения (температуру, растворитель, катализатор). Так, при действии на α,β -непредельные карбонильные соединения борогидридом натрия обычно образуются продукты полного восстановления — насыщенные спирты. Однако в присутствии такой кислоты Льюиса, как хлорид церия, реакция становится региоспецифичной и образуется продукт восстановления только карбонильной группы, например:



В то же время каталитическое гидрирование обеспечивает региоселективное восстановление двойной связи подобных соединений:



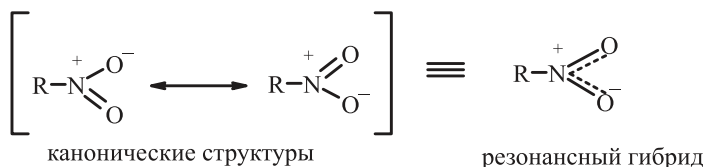
Резонанс (*теория резонанса*). Изображение реальной молекулы с помощью гипотетических «канонических» структур. Применяется в тех случаях, когда для адекватного описания соединения не может быть использовано единственное электронное распределение. Так, строение карбонат-иона представляют как резонанс (обозначается двухсторонней стрелкой) трех структур, каждая из которых вносит одинаковый вклад (вырожденный резонанс):



Поэтому ион CO_3^{2-} обладает тригональной симметрией, и каждая связь C—O имеет на 1/3 характер двойной связи.

Р. структур ведет к стабилизации основного состояния молекулы, иона или радикала. Мерой этой стабилизации служит энергия резонанса, которая тем больше, чем больше число возможных резонансных структур и чем больше число резонирующих низкоэнергетических эквивалентных структур. См. также **Мезомерия**.

Резонансный гибрид. Суперпозиция резонансных структур. Расположение атомов одинаково во всех канонических структурах и совпадает с их расположением в реальной молекуле. Однако распределение электронов в канонических структурах и в **Р. г.** различно. В **Р. г.** пунктиром обозначаются те связи, которые присутствуют не во всех канонических структурах, например:



Равноценные канонические структуры, вклад которых в **Р. г.** одинаков, называются *вырожденными* (см. **Вырождение**).

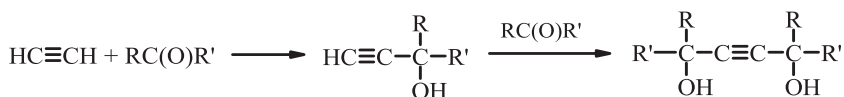
Рекомбинация. 1) Образование ковалентной связи путем обобществления двух неспаренных электронов, принадлежащих разным частицам (атомам, свободным радикалам). 2) Образование атомов или молекул из свободных электронов и положительно заряженных атомных или молекулярных ионов; процесс, обратный ионизации.

Ректификация. Разделение жидких смесей на практически чистые компоненты, отличающиеся температурами кипения, путем многократных процессов испарения жидкости и конденсации паров. В промышленности достигается с помощью ректификационных колонн, в которых осуществляется многократный контакт между потоками паровой и жидкой фаз.

Релаксация. Процесс установления в системе термодинамического равновесия.

Репликация. Самовоспроизведение нуклеиновых кислот, обеспечивающее точное копирование генетической информации и передачу ее от поколения к поколению. В процессе **Р.** двойная спираль ДНК, состоящая из двух комплементарных полинуклеотидных цепей, раскручивается на отдельные цепи и одновременно начинается синтез новых полинуклеотидных цепей; при этом исходные цепи ДНК играют роль матриц. Новая цепь, синтезирующаяся на каждой из исходных цепей, идентична другой исходной цепи. Когда процесс завершается, образуются две идентичные двойные спирали, каждая из которых состоит из одной старой (исходной) и одной новой цепи.

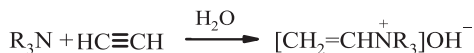
Реппе реакции. 1) Конденсация ацетилена и его монозамещенных гомологов с альдегидами и кетонами в присутствии ацетиленидов меди, ртути, серебра:



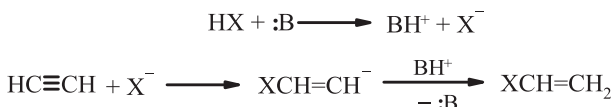
2) Взаимодействие ацетилена со спиртами, фенолами, кислотами, меркаптанами и аминами в присутствии катализаторов (гидроксидов, алкоксидов, NaH, KCN и др.) с образованием простых и сложных виниловых эфиров, винилсульфидов и виниламинов:



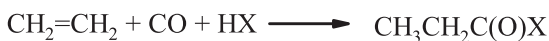
Р. р. осуществляют при 150–200 °С и давлении до 4 МПа. Третичные амины реагируют по схеме:



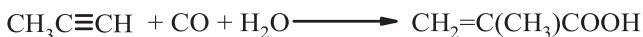
Механизм реакции включает стадию образования карбаниона (:B — основание):



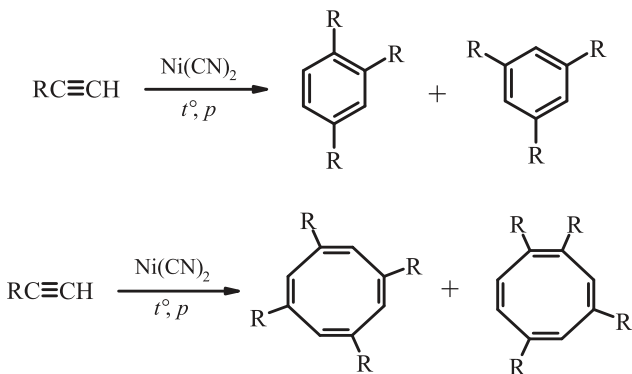
3) Промышленный синтез карбоновых кислот и их производных взаимодействием CO с ненасыщенными углеводородами и соединениями с подвижным атомом водорода:



Процесс проводят при повышенной температуре и давлении в присутствии карбониллов переходных металлов. Монозамещенные ацетилены обычно образуют один продукт, дизамещенные — два возможных изомера:



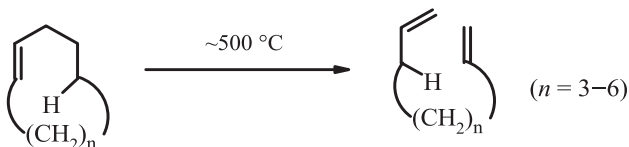
4) *Циклоолигомеризация* ацетилена и его гомологов с образованием бензола, циклооктатетраена и их производных, а также циклополиолефинов более высокой молекулярной массы, например:



См. также **Матричный синтез**.

Ретродиеновый синтез. См. Циклораспад.

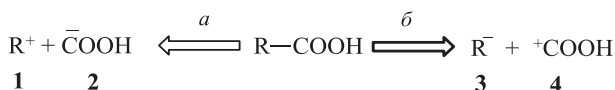
Ретроеновая реакция. Реакция, обратная **еновой** (см.); легче всего протекает в углеродных циклах средних размеров, например:



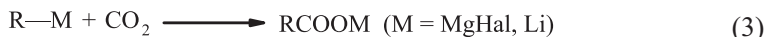
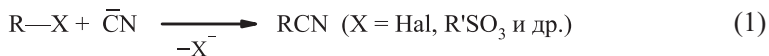
Ретрон. См. Ретросинтетический анализ.

Ретросинтетический анализ. Определение путей синтеза целевого органического продукта формальным преобразованием его структуры через ряд *трансформов* в более простые или коммерчески доступные вещества. Одна из стратегий анализа предусматривает формальное расчленение структуры целевой молекулы на более простые фрагменты, которые могут быть объединены в искомую молекулу (в обратном порядке) с помощью известных реакций. Термин «расчленение» означает мысленно проводимый разрыв связей, дающий последовательно более простые молекулы-предшественники, но всегда таким путем, чтобы эти связи могли быть вновь созданы известными химическими реакциями.

В **Р. а.** используют понятие *синтон* — фрагмент молекулы, чаще всего ион, возникающий в результате мысленного расчленения целевой молекулы. Часто это реально несуществующая (виртуальная) частица. Одна из задач **Р. а.** — найти реальные реагенты, соответствующие синтонам (*синтетические эквиваленты*). Так, например, **Р. а.** карбоновых кислот (RCOOH) приводит к двум расчленениям (*a* и *b*):

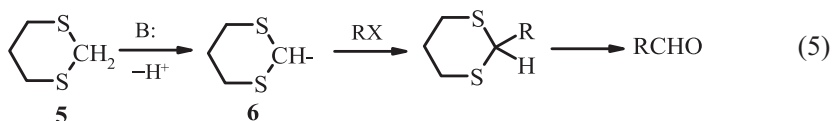


Соответствующие синтонам **1–4** синтетические эквиваленты и реальные реакции, отвечающие расчленениям *a* (уравнения 1–2) и *b* (уравнения 3–4), приведены ниже:

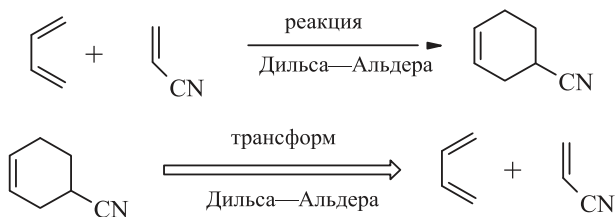


Найдены синтетические эквиваленты некоторым необычным (парадоксальным для обычных представлений органической химии) синтонам, например формил-аниону $-\text{CH}=\text{O}$. Для него синтетическим эквивалентом является метилендитиоацеталь **5**, включение которого в последовательность

реакций (5) обеспечивает возможность генерирования карбаниона **6** и получения целевого альдегида:

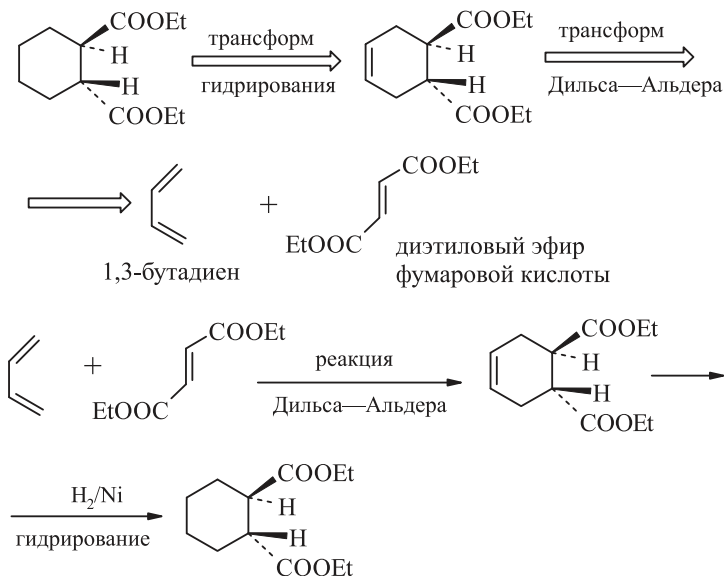


Мысленно проводимые реакции, обратные реакциям синтеза, называются *трансформами*. Цель трансформы — уменьшение молекулярной сложности. Для того чтобы отличить трансформ от реальной реакции, используют двойную стрелку. Называют их, в частности, по реальной реакции синтеза. Например, реакции Дильса—Альдера соответствует трансформ Дильса—Альдера:



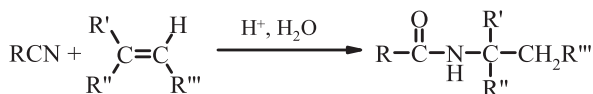
Необходимые и достаточные фрагменты целевой молекулы, позволяющие проводить определенный трансформ, называются *ретронами*. Их называют в соответствии с названием трансформы. Например, ретроном Дильса—Альдера является циклогексеновое кольцо.

Ниже приведен пример **Р. а.** диэтилового эфира *транс*-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты и его синтез:

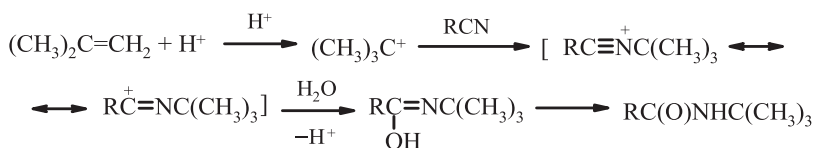


Ретроэнантио-изомеры. См. Циклостереоизомерия.

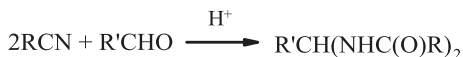
Риттера реакция. Взаимодействие нитрилов с олефинами или их производными (например, α,β -ненасыщенные кислоты, их эфиры, амиды) в присутствии кислотных катализаторов с образованием N-замещенных амидов карбоновых кислот:



Предполагают, что механизм **Р. р.** включает предварительное образование из олефина карбокатиона, его взаимодействие с нуклеофильным атомом азота нитрила и последующий гидролиз интермедиата, например:

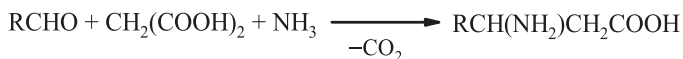


Поскольку карбокатионы в тех же условиях образуют вторичные и третичные спирты, гликоли со вторичными группами OH, то в широком смысле к **Р. р.** относят и реакции с участием таких соединений. Из альдегидов и нитрилов в условиях **Р. р.** образуются бис-амиды:

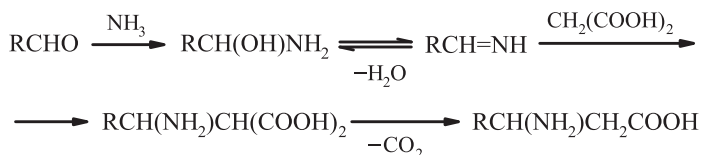


Риформинг. Переработка бензиновых фракций нефти для получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматических углеводородов и водородсодержащего газа. Современный каталитический **Р.** проводят под давлением водорода (для предотвращения образования нежелательных олефинов) на катализаторах, содержащих платину (*платформинг*). Каталитический **Р.** приводит к образованию ароматических углеводородов и разветвленных парафинов. Первые образуются при **дегидрировании** (см.) нафтеновых углеводородов и **дегидроциклизации** (см.) алканов, вторые — результат **крекинга** и **изомеризации** (см.) более высокомолекулярных парафиновых углеводородов.

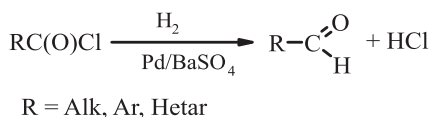
Родионова реакция. Конденсация альдегидов с малоновой кислотой и аммиаком в растворе этанола с образованием β -аминокислот:



В качестве побочного продукта всегда образуются α,β -ненасыщенные кислоты (см. **Кнёвенагеля реакция**). Предполагают, что механизм реакции включает образование альдимины и его сочетание с малоновой кислотой:

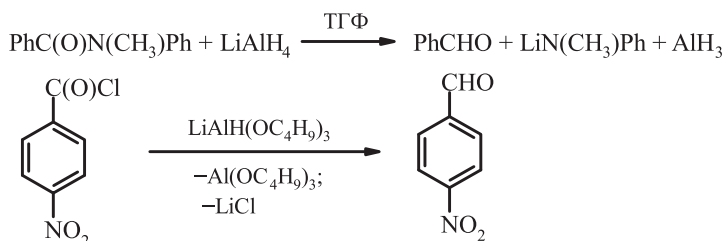


Розенмунда реакция. Каталитическое восстановление водородом хлорангидридов кислот в альдегиды:



В качестве катализатора обычно используют Pd на носителе (BaSO₄, CaCO₃, BaCO₃, уголь, асбест).

Модификации **Р. р.:** 1) восстановление хлорангидридов или амидов карбоновых кислот комплексными гидридами, например:

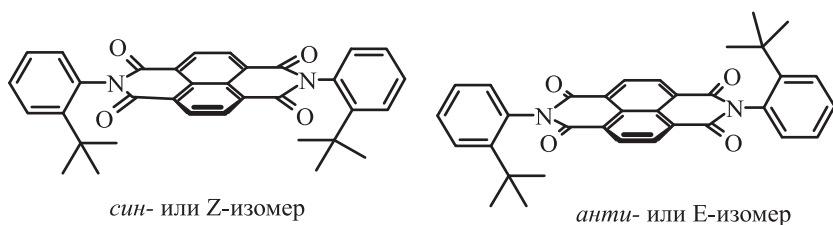


2) восстановление нитрилов в имины с последующим их гидролизом (см. **Стефена реакция**):



Ротаксаны. См. Топологические изомеры.

Ротамеры. Термин, применяемый как для обозначения устойчивых поворотных изомеров (конформеров), так и особых геометрических изомеров, взаимопревращения которых при вращении относительно простых связей затруднены по стерическим причинам. Недавно, например, были разделены ахиральные *син*-(Z) и *анти*-(E)-ротамеры N,N'-бис(2-*трет*-бутилфенил)нафталин-1,4,5,8-тетракарбоксидиимида:



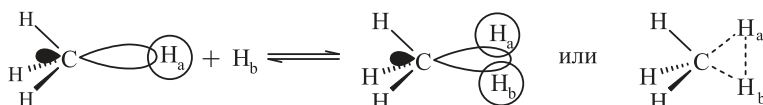
Самоускоряющиеся реакции. Реакции, скорость которых увеличивается по мере их протекания. К ним относятся:

- 1) Автокаталитические реакции (см. **Автокатализ**).
- 2) Самосопреженные реакции, в которых индуктор — конечный продукт превращения (см. **Сопреженные реакции**).
- 3) Цепные реакции, если в исходной смеси присутствует ингибитор. По мере его расходования скорость обрыва цепей уменьшается, возрастает концентрация активных центров — реакция ускоряется.
- 4) Цепные разветвленные реакции в условиях нестационарного режима. Самоускорение вызывается увеличением концентрации активных центров в ходе реакции из-за преобладания разветвления цепей над их обрывом.
- 5) Окисление органических соединений вследствие образования промежуточных веществ (пероксидов, альдегидов), вызывающих вырожденное разветвление цепей.
- 6) Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения, когда резко возрастает вязкость среды, замедляется рекомбинация макрорадикалов и вследствие этого увеличивается длина кинетической цепи.
- 7) Сильноэзотермические реакции, когда в условиях некомпенсированного теплоотвода начинается саморазогрев системы или поверхности катализатора.

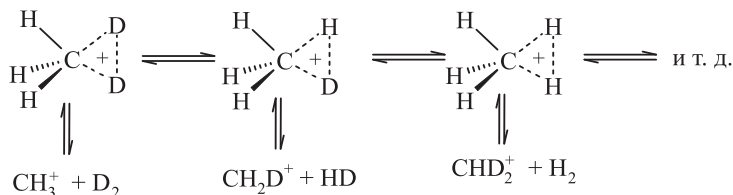
Сверхкислоты (*суперкислоты*). Неорганические неводные жидкости, превышающие по кислотности концентрированные водные растворы известных сильных кислот. Для характеристики кислотности веществ в неводных средах используют функцию кислотности Гаммета H_0 : чем больше отрицательное значение величины H_0 , тем сильнее кислота. Примеры: 100%-ная H_2SO_4 ($H_0 = -12$), безводная фторсульфоновая кислота HSO_3F ($H_0 = -15$), смесь HF и SbF_5 ($H_0 = -17$), 7%-ный раствор SbF_5 в HSO_3F ($H_0 = -19,4$). Эквивалентную смесь SbF_5 и HSO_3F называют «магической кислотой» — сверхкислотность обусловлена исключительно слабостью взаимодействия с протоном анионов FSO_3^- , SbF_6^- . В среде **С**. протонируются вещества, обычно не проявляющие основных свойств, в частности углеводороды. Например, метан проявляет основные свойства за счет электронов σ -связи $C-H$, образуя карбо- ниевый ион — метоний-катион CH_5^+ (см. **Карбокатионы**):



При протонировании метана в реакции участвует главная доля sp^3 -гибридизованной орбитали. Электрофил H^+ атакует место с повышенной электронной плотностью, т. е. между атомами C и H :



Катион CH_5^+ можно рассматривать как комплекс кислоты CH_3^+ и σ -основания H_2 . Этим объясняется легкость расщепления CH_5^+ на CH_3^+ и H_2 . В ионе метония возможны перегруппировки, которые обнаруживаются при применении дейтериевой метки:



Сверхсопряжение. То же, что **гиперконъюгация** (см.).

Светостабилизаторы (*фотостабилизаторы*). Соединения, защищающие различные материалы от действия света. Наиболее широко они применяются для повышения **Светостойкости** (см.) полимеров.

Светостойкость полимеров. Способность полимеров и полимерных материалов сохранять внешний вид, физические, механические, химические и другие свойства под действием естественного (солнечного) или искусственного света. **С.** повышают введением светостабилизаторов.

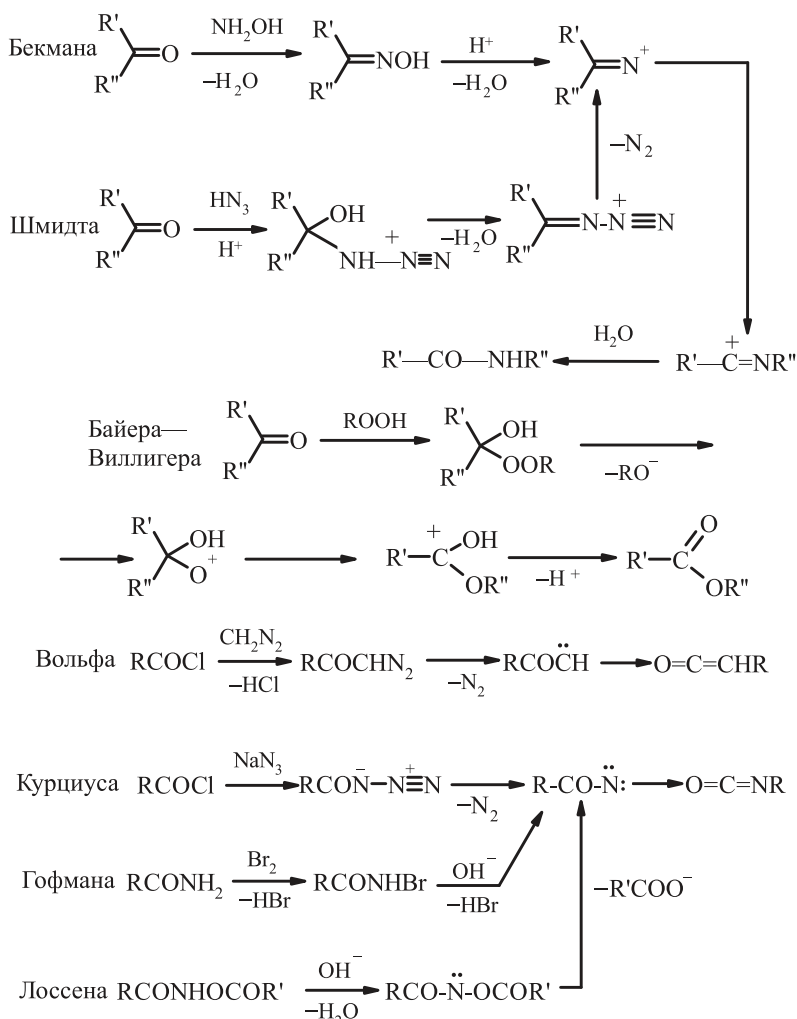
Связывающая орбиталь. См. Молекулярная орбиталь.

σ -Связь. Ковалентная связь, образующаяся при осевом перекрывании электронных облаков взаимодействующих атомов, когда область максимальной электронной плотности лежит на линии, соединяющей ядра атомов. Между двумя атомами может быть лишь одна σ -связь.

π -Связь. Ковалентная связь, образованная перекрыванием двух p -орбиталей, главные оси которых параллельны. Состоит из верхней и нижней долей, отличающихся знаком волновой функции.

τ -Связь. То же, что **банановая связь** (см.).

Секстетные перегруппировки. Изомеризации, протекающие с 1,2-миграцией гидрид-иона, алкильных, арильных и других групп в виде аниона к положительно заряженному или нейтральному атому углерода, азота или кислорода с шестью электронами (секстетом) на внешней электронной оболочке. Интермедиатами подобных перегруппировок, содержащими электронодефицитные атомы, являются **карбокатионы** (см.), катионы $=\text{N}^+$ (**Бекмана перегруппировка**, **Шмидта реакция** (см.)) и $-\text{O}^+$ (**Байера—Виллигера реакция** (см.)), **карбены** (**Вольфа перегруппировка** (см.)), **нитрены** (**Гофмана**, **Курциуса**, **Лоссена реакции** (см.)):



При **С. п.** конфигурация мигрирующего заместителя сохраняется, тогда как в начальном и конечном пунктах миграции преобладает инверсия.

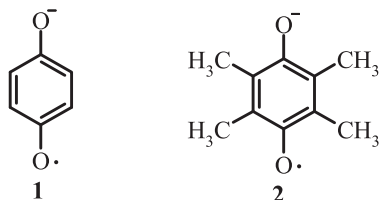
Семидиновая перегруппировка. См. Бензидиновая перегруппировка.

Семиполярная связь. Сочетание ковалентной (общая пара электронов) и ионной связи (стягивание противоположных зарядов) между двумя атомами. Образование **С. с.** можно представить путем перехода электронной пары от незаряженного донора на вакантную орбиталь незаряженного акцептора, например:

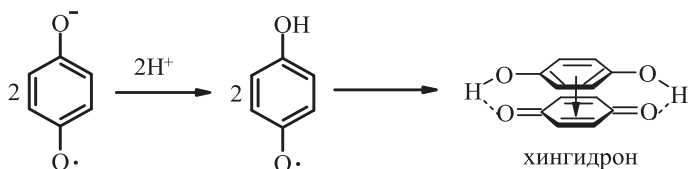


Семихиноны. Анион-радикальные продукты одноэлектронного восстановления хинонов или окисления гидрохинонов в щелочной среде. Наиболее известен *n*-бензосемихинон (**1**). Относительная устойчивость **С.** обусловлена

тем, что неспаренный электрон делокализован по системе π -связей, причем спиновая плотность сосредоточена, главным образом, на атомах кислорода. **С.**, имеющие структурные особенности, способствующие их стабилизации, достаточно устойчивы в щелочной среде, например, семидурохинон (**2**):

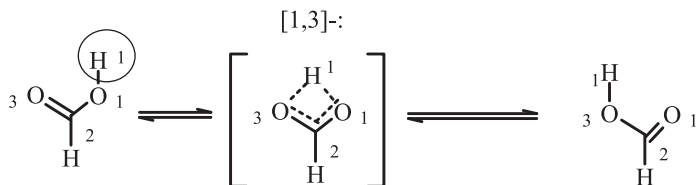


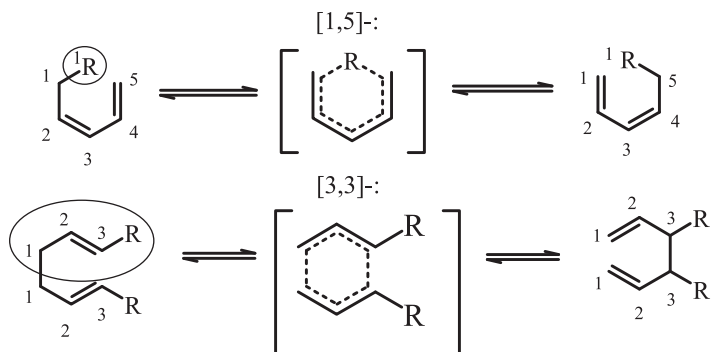
С. интенсивно окрашены, парамагнитны. В кислой среде присоединяют протон с образованием гидроксифенильных радикалов, диспропорционирующих в молекулярный комплекс бензохинона и гидрохинона — хингидрон:



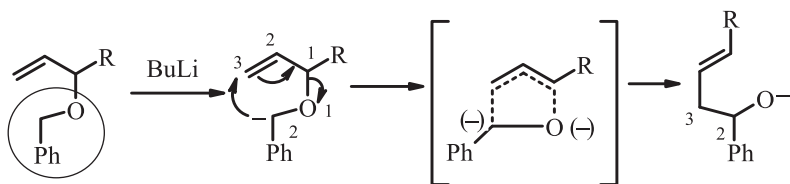
Хингидрон имеет структуру сэндвичего типа. Это комплекс с переносом заряда (КПЗ), в котором имеется общая молекулярная орбиталь с неспаренным электроном. Однако полного переноса электрона не происходит, и в целом молекула хингидрона не обладает радикальными свойствами. В хингидроне оба фрагмента связаны водородными связями.

Сигматропные перегруппировки. Внутримолекулярные **перациклические реакции** (см.), в ходе которых происходит перемещение группы от одного атома в молекуле к другому по согласованному механизму. При **С. п.** общее число σ - и π -связей остается неизменным. Наиболее важными из них являются [1,3]-, [1,5]-, [3,3]- и [2,3]-**С. п.** Первая цифра в квадратных скобках — номер атома мигрирующей группы, которым она связывается с концом миграции. Вторая цифра — номер атома, к которому переходит мигрирующая группа («конец миграции»). Нумерация проводится, начиная от связи, которая разрывается в ходе перегруппировки (в приведенных примерах для наглядности обведена мигрирующая группа исходных соединений):

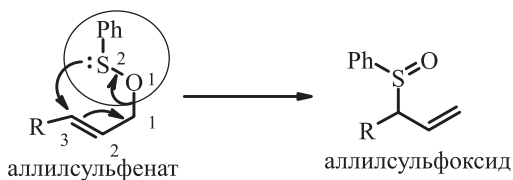




Примером [2,3]-С. п. является перегруппировка карбанионов аллил-бензиловых эфиров:



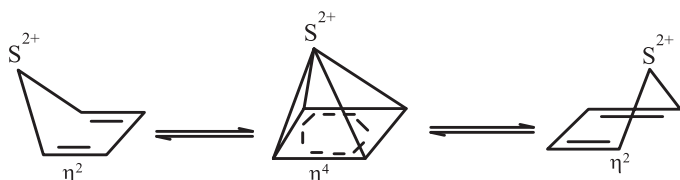
[2,3]-С. п. может протекать с изменением степени окисления одного из атомов, например:



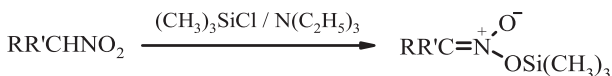
Описаны и более сложные С. п., в которых осуществляется мономолекулярный одностадийный переход нескольких σ -связей между реакционными центрами, — так называемые *политропные реакции*; в случае миграции двух σ -связей — *диотропные реакции*, например:



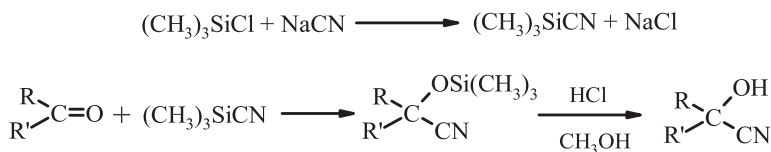
Известны также реакции, в которых изменяется координационное число (гапто-число, число η) мигрирующего центра (так называемые *гапто-тропные реакции*). Такие реакции протекают через образование промежуточных структур с повышенным числом η , например:



Силилирование. Введение в молекулу органического соединения силильной группы SiX_3 с образованием новых химических связей C—Si , O—Si , N—Si . В качестве силилирующего агента чаще всего используют триметилхлорсилан в сочетании с триэтиламино. При **С.** амбидентных соединений образуются, как правило, наиболее термодинамически выгодные продукты, например:



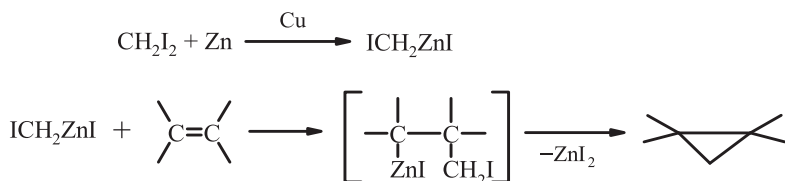
Благодаря легкости образования и гидролитического расщепления связи Si—O C используют для защиты функциональных групп (*силильная защита*) и изменения реакционной способности. Например, синтез гидроксинитрилов возможен исходя из любых кетонов, если его проводить в присутствии триметилхлорсилана:



Силильная группа легко удаляется также под действием фторид-иона.

Симметрии элемент. См. Элемент симметрии.

Симмонса—Смита реакция. Превращение алкенов в циклопропаны под действием *реактанта Симмонса—Смита* (ICH_2ZnI), который получают из метилениодида и цинк-медной пары. Предполагается, что реакция протекает путем присоединения реактанта по двойной связи и последующего отщепления ZnI_2 :



Присоединение метилена протекает стереоспецифично: из *транс*-алкенов образуются *транс*-циклопропаны, из *цис*-алкенов — *цис*-циклопропаны.

Синартетическое ускорение. То же, что **анхимерное содействие** (см.).

Синглетное состояние частицы. Состояние частицы с четным числом электронов, причем все электроны спарены. Большинство известных молекул с четным числом электронов в основном электронном состоянии синглетно (см. также **Карбены**, **Нитрены**).

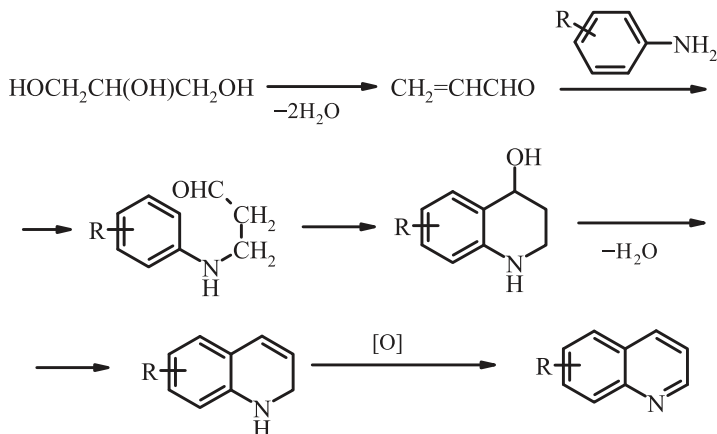
Синдиотактические полимеры. См. **Стереорегулярные полимеры**.

Синтетические металлы. См. **Органические металлы**.

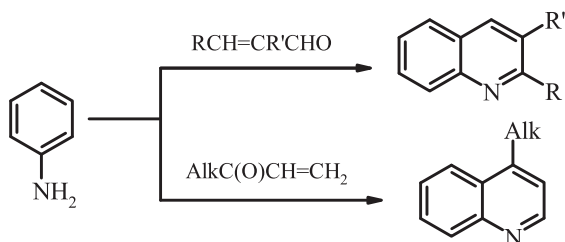
Синтетический эквивалент. См. **Органический синтез**.

Синтон. См. Органический синтез.

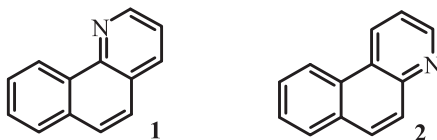
Скраупа синтез. Получение хинолинов взаимодействием первичных ароматических аминов с глицерином в присутствии дегидратирующего агента и окислителя:



В качестве дегидратирующего агента обычно используют 60–70%-ную H_2SO_4 , в качестве окислителя — ArNO_2 с Ar , как у исходного амина (применяют также I_2 , FeCl_3 , SnCl_4 и др.). Замена глицерина непосредственно на акролеин обычно приводит к значительному осмолению. Однако замещенные производные акролеина и их ацетали, винилкетоны реагируют обычным образом:



Моно-*орто*-замещенные анилины обычно образуют 8-замещенные хинолины, *пара*-замещенные — хинолины с заместителем в положении 6; *мета*-замещенные — 5 и (или) 7-замещенные хинолины. 1-Аминафталин образует в условиях реакции Скраупа бензо[*h*]хинолин (1), 2-аминафталин — бензо[*l*]хинолин (2):



Сложные реакции. Термин, характеризующий многостадийные реакции. Химическая реакция реализуется как совокупность множества дискретных

актов химического превращения, в каждом из которых участвует лишь одна или небольшое число частиц (молекул, атомов, ионов). Если среди актов реакции имеются химически различающиеся, то реакция называется сложной. Из множества актов **С. р.** можно выделить химически одинаковые; они составляют *элементарную реакцию (см.)*. **С. р.** представляют собой совокупность элементарных реакций, природа и последовательность которых составляют механизм реакции.

Всякая элементарная реакция в принципе обратима; совокупность элементарной реакции и обратной ей в составе сложной реакции называется *стадией сложной реакции*.

По характеру взаимосвязи элементарных реакций выделяют последовательные реакции (продукт предыдущей элементарной реакции является исходным веществом последующей), параллельные реакции (одновременно протекающие элементарные реакции, в которых, по крайней мере, одно из исходных веществ общее) и т. п.

Собственная ось симметрии. *См. Ось симметрии.*

Согласованные реакции (концертные реакции). Многоцентровые одностадийные реакции, в которых разрыв и образование связей происходят одновременно, т. е. реакции, в которых исходное вещество и продукт разделяет только переходное состояние, имеющее более низкую энергию, чем переходное состояние при ступенчатом (постадийном) протекании той же реакции. Для доказательства согласованности реакции используют данные по **стереоспецифичности (см.)** процесса (это необходимое условие согласованности), **оптической активности (см.)** и т. п.

По условиям протекания **С. р.** делятся на термические (протекают в основном электронном состоянии) и фотохимические (протекают в возбужденном электронном состоянии). Для них справедлив **принцип сохранения орбитальной симметрии (см.)**, а протекание реакций описывается теорией граничных орбиталей (см.).

Соединения включения. То же, что клатраты.

Сольватация. Взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. **С.** приводит к изменению свойств молекул в растворе (в сравнении с их свойствами в газовой фазе), влияет на все физические и физико-химические процессы, протекающие в растворах. Она определяет скорость реакций в растворах и положение равновесия, а в ряде случаев и их механизм.

С. состоит в том, что молекула растворенного вещества оказывается окруженной сольватной оболочкой, состоящей из более или менее тесно связанных с ней молекул растворителя. В результате **С.** образуются *сольваты* — молекулярные образования постоянного или переменного состава. Время жизни сольватов определяется характером и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий; но даже в случае сильного взаимодействия время жизни отдельного сольвата мало из-за непрерывного обмена частицами в сольватной оболочке.

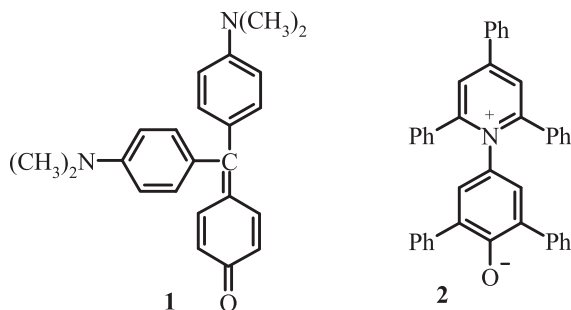
Характерная, например, для полярных протонных растворителей последовательность уменьшения нуклеофильности галогенид-анионов $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, может изменяться на противоположную при переходе к полярным апротонным растворителям. Причина в том, что в протонных растворителях наибольшая сольватная «шуба» у F^- , следовательно, чтобы проявить нуклеофильные свойства надо затратить энергию на освобождение от нее (у I^- она минимальна). В апротонных растворителях нет водородных связей, стабилизирующих анионы, т. е. анионы «голые». Вследствие разных размеров анионов отрицательный заряд у F^- делокализован в меньшей степени, чем у I^- , поэтому он более нуклеофилен.

В отличие от ионов радикальные частицы не способны к эффективной С. в растворе. Для этого необходим растворитель, содержащий неспаренные электроны. Обычно в молекулах растворителей все электроны спарены, поэтому взаимодействие между радикалом и растворителем очень слабое (кроме тех случаев, когда радикальная частица содержит сильно полярные заместители). Это означает, что простейшие радикалы не имеют прочной сольватной оболочки, и при сближении двух радикалов в растворе происходит их рекомбинация с образованием ковалентной молекулы.

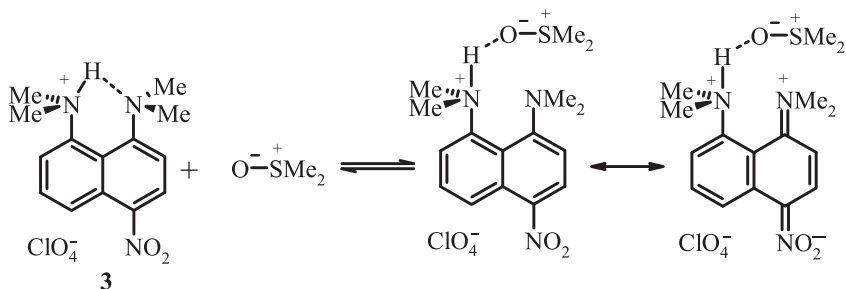
Сольватированный электрон. Электрон, захваченный средой в результате поляризации им окружающих молекул (если средой является вода, электрон называется *гидратированным*). Образуется, например, при растворении щелочных металлов в аммиаке, аминах и некоторых других жидкостях. В жидкостях сольватированный электрон имеет высокую подвижность; в зависимости от природы среды и условий образования это стабильная или короткоживущая частица. В растворах щелочных металлов в аммиаке в отсутствие кислорода он может сохраняться месяцами.

С. э. (e_s) — мощный восстановитель. Для него характерны реакции трех типов: присоединение к ионам ($Cu^{2+} + e_s \rightarrow Cu^+$), присоединение к нейтральным молекулам ($O_2 + e_s \rightarrow O_2^-$) и диссоциативное присоединение ($C_6H_5CH_2Cl + e_s \rightarrow C_6H_5CH_2\cdot + Cl^-$).

Сольватохромия. Изменение спектра поглощения соединений при изменении сольватирующей способности растворителя. Различают два типа взаимодействий соединений с растворителями: неспецифическое (универсальное), обусловленное в основном взаимодействием диполей молекул растворенного вещества и растворителя, и специфическое — например, межмолекулярные водородные связи. Если при возбуждении светом равновесие между неполярной и полярной формами смещается в сторону полярной формы (как для красителя формулы **1**), то увеличение полярности растворителя приводит к *батохромному сдвигу* длинноволновой полосы поглощения и углублению окраски вещества. Если основное состояние растворенного вещества более полярно, чем возбужденное (например, для соединения **2**), наблюдается *гипсохромный сдвиг* и усиление окраски.



Интересная разновидность **С.** обнаружена для перхлората 4-нитро-1,8-бис(диметиламино)нафталина (**3**). При растворении бесцветного перхлората **3** в диметилсульфоксиде или пиридине раствор приобретает глубокую красную окраску, тогда как в большинстве других растворителей получаются бесцветные или желтоватые растворы. Причина в том, что сильно протоноакцепторные растворители разрывают внутримолекулярную водородную связь, высвобождая диметиламиногруппы для сопряжения с нитрогруппой:



Сольватомеркурирование–демеркурирование. См. Сопряженное электрофильное присоединение.

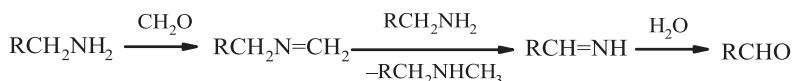
Сольволиз. Обменная реакция между веществом и растворителем. Если растворитель — вода, процесс называют *гидролизом*, если спирт — *алкоголизом*, если аммиак — *аммонолизом*. Реакции сольволиза, например нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода, описываются кинетическим уравнением первого порядка даже в том случае, когда истинный механизм **С.** относится к S_N2 -типу. Причина этого в том, что концентрация нуклеофила, роль которого выполняет взятый в большом избытке растворитель, практически не изменяется в ходе реакции. Такие реакции называются процессами псевдопервого порядка. Примеры сольволиза см. **Анхимерное содействие**, **Трансаннулярные реакции**, **Карбены**.

Соммле реакция. Действие гексаметилентетрамина (уротропина) на первичные алкил(аралкил)галогениды с последующим гидролизом образующейся аммонийной соли, приводящее к синтезу альдегидов:

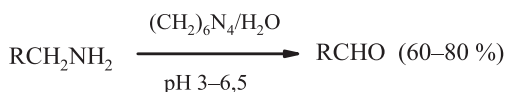


Обычно смесь реагентов в воде, водном этаноле или 50%-й уксусной кислоте нагревают в течение нескольких часов. Хорошие выходы (70–80%) дают бензилгалогениды; выходы алифатических и гетероциклических альдегидов ниже (35–50%).

Механизм реакции включает несколько стадий. Сначала из RCH_2NaI и гексаметилентетрамина образуется амин RCH_2NH_2 , который может быть выделен (*реакция Делепина*). Далее амин реагирует с формальдегидом (образуется при разложении гексаметилентетрамина или его соли) с образованием формальдимины $\text{RCH}_2\text{N}=\text{CH}_2$, который дегидрирует первичный амин до нового альдимины; в результате гидролиза последнего образуется альдегид:



Первичные амины также могут окисляться гексаметилентетрамином с образованием альдегида (*модификация Ле Энаффа*):



Сопряжение связей (*конъюгация связей*). Чередование простых и кратных связей в молекуле соединения. В широком смысле это понятие включает в себя также **гомосопряжение**, **сверхсопряжение**, **спиросопрояжение** (см. **Спироароматичность**).

Структурная единица, содержащая сопряженные связи, называется **сопряженной системой** (см.). Квантовая химия рассматривает сопряжение связей как взаимодействие между орбиталями отдельных фрагментов молекулы.

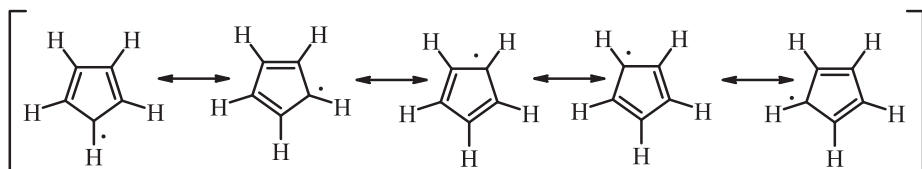
С. с. не обязательно означает неприменимость модели локализованных связей к рассматриваемой молекуле. Так, электронная заселенность локализованных молекулярных орбиталей вне σ -связей не превышает 1%. При этом хорошо локализованы и π -связи в сопряженных неароматических системах. Например, в линейных полиенах заселенность вне двухцентровых связей около 2%. Такие сопряженные системы описываются одной резонансной структурой со связями только между соседними атомами и без разделения формальных зарядов, а их коллективные свойства удастся рассматривать в рамках аддитивных моделей.

В то же время в ароматических и некоторых других системах, которые наилучшим образом описываются суперпозицией резонансных структур и где доли локализованных молекулярных орбиталей имеют большие удельные веса вне связей (например, в бензоле около 13%), **С. с.** обычно отождествляется с делокализацией связей. Экспериментально наблюдаемые коллективные свойства таких сопряженных систем в принципе нельзя представить в виде аддитивных функций связей. См. также **Ароматичность**.

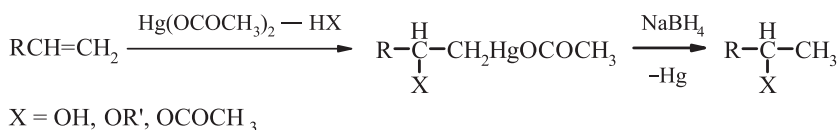
Сопряженная кислота, сопряженное основание. См. Кислоты и основания в органической химии.

Сопряженная система. Структурная единица молекулы или иной частицы, содержащая сопряженные связи (см. **Сопряжение связей**). Наиболее существенной особенностью **С. с.** с делокализованными связями является их повышенная термодинамическая устойчивость (ее количественная мера — **энергия резонанса** (см.)). В **С. с.** не подчиняются правилам аддитивности параметры ИК спектров, величины дипольных моментов, поляризуемости и др. Наличием сопряжения связей объясняют характерное изменение геометрии молекулы - укорочение формально простых и удлинение формально кратных связей. Количественная мера изменения длин связей при сопряжении — порядки связей между атомами. Например, в 1,3-бутадиене порядок углерод-углеродных связей составляет 1,894; 1,447; 1,894, а в аллильном катионе порядки всех углерод-углеродных связей совпадают.

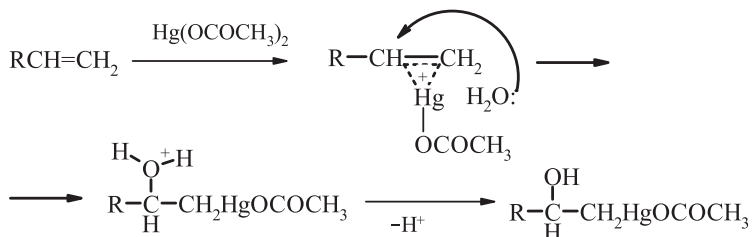
Циклические **С. с.** подразделяются на ароматические, антиароматические (см. **Ароматичность**, **Антиароматичность**) и неароматические. К последним относят соединения, энергия которых не изменяется в значительной степени при делокализации π -электронов в их молекулах. Так, неароматичен цикlopentadiенильный радикал, несмотря на делокализацию неспаренного электрона:



Сопряженное электрофильное присоединение. Реакции электрофильного присоединения по связи $C=C$, в ходе которых на второй стадии присоединяется нуклеофил, не содержащийся в исходной молекуле реагента (чаще всего — растворитель). К ним относится, например, современный метод синтеза из алкенов спиртов, простых и сложных эфиров — **сольватомеркурирование–демеркурирование** (см.). При обработке алкенов ацетатом ртути в соответствующем растворителе образуются ртуть-органические соединения, причем электрофильное присоединение $Hg(OCOCH_3)_2$ протекает уже при 20 °С в соответствии с **Марковникова правилом** (см.). Последующее демеркурирование осуществляют действием борогидрида натрия:



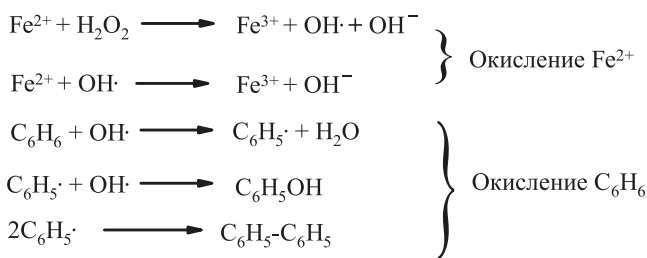
В целом процесс аналогичен присоединению воды, спиртов или карбоновых кислот по C=C-связи в присутствии кислотного катализатора; его достоинством является минимальное количество побочных продуктов (например, характерных для **карбокатионов** (см.) продуктов перегруппировки). Механизм реакции включает образование циклического меркуриниевского катиона, который затем раскрывается в результате нуклеофильной атаки, например молекулой воды:



См. также Галогенирование.

Сопряженные реакции. Две реакции, из которых одна дает заметный выход продуктов лишь в условиях, когда идет другая реакция. Подобное взаимно обусловленное химическое взаимодействие называется химической индукцией. Сопряженными могут быть только **сложные реакции** (см.), так как простые (элементарные) реакции протекают всегда независимо (при заданном состоянии среды).

Механизм химической индукции заключается в участии одних и тех же промежуточных веществ — активных частиц — в каждой из двух **С. р.** Одна из реакций порождает такие частицы в количестве, достаточном для протекания обеих реакций. Например, бензол не реагирует непосредственно с H_2O_2 в водном растворе, но при добавлении соли Fe (II) образует фенол и дифенил. В реакции участвуют радикалы OH^\cdot , образующиеся при окислении пероксидом Fe^{2+} до Fe^{3+} :

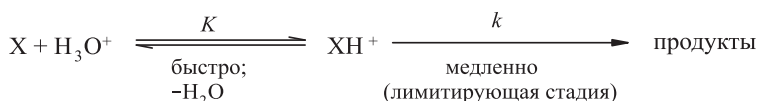


Если известен механизм сопряжения, можно управлять выходом продукта одной из реакций, меняя условия протекания той из них, которая генерирует активные частицы.

Сорбция. Поглощение твердым веществом или жидкостью других веществ (жидкостей либо газов) из окружающей среды. Вещество, поглощающее другие вещества, называется *сорбентом*, вещество, которое поглощается —

сорбатом. Различают поглощение во всем объеме жидкого сорбента (*абсорбция*) или твердого тела и поглощение только поверхностным слоем сорбента (*адсорбция*). С., обусловленная взаимодействием химического типа между поверхностью твердого сорбента и сорбатом, называется **хемосорбцией** (см.).

Специфический кислотный (основной) катализ. Катализ, при котором скорость реакции, например в воде, пропорциональна концентрации $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (т. е. обратно пропорциональна pH). Он включает стадию быстрого протонирования соединения с последующей медленной (лимитирующей) стадией, которая, однако, ускорена в сравнении с некатализируемой реакцией из-за большей реакционной способности протонированной формы. В общем виде для субстрата X процесс может быть выражен схемой:

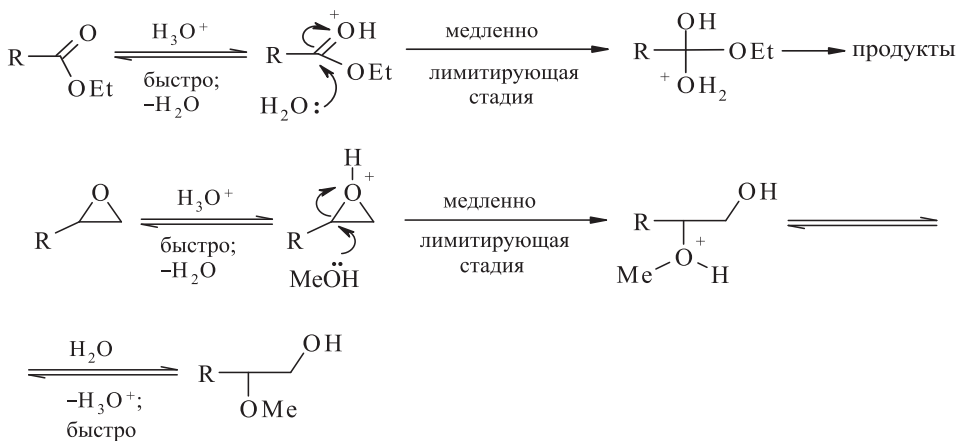


K — константа равновесия;

k — константа скорости второй стадии.

Поскольку скорость реакции (v) определяется скоростью лимитирующей стадии, то $v = k[\text{XH}^+]$. Концентрация интермедиата $[\text{XH}^+] = K[\text{X}][\text{H}_3\text{O}^+]$, следовательно $v = kK[\text{X}][\text{H}_3\text{O}^+]$.

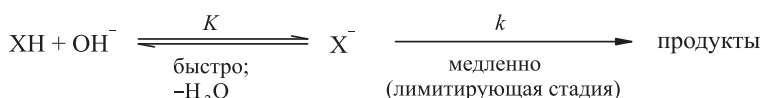
С. к. к. характерен, например, для гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот и алкоголиза эпоксидов:



Для **С. к. к.** характерен так называемый обращенный (обратный) кинетический изотопный эффект растворителя: при проведении реакции в дейтерированном растворителе (будут D_2O вместо H_2O) скорость реакции возрастает [$k(\text{H}_2\text{O}) < k(\text{D}_2\text{O})$]. Причина в том, что D_3O^+ более сильная кислота, чем H_3O^+ (из-за более прочных водородных связей гидроксоксоний H_3O^+ в воде более сольватирован, чем D_3O^+ сольватирован в дейтериевой воде, поэтому H_3O^+ — более слабая кислота).

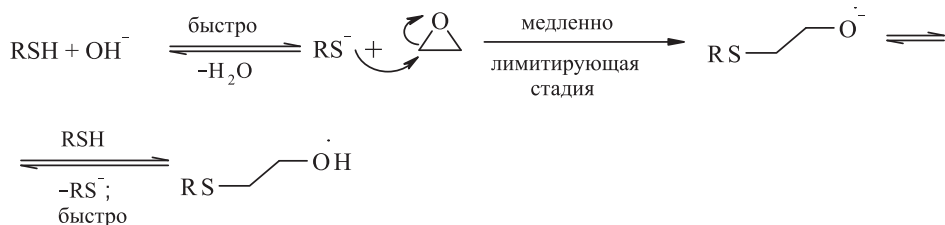
В неводных средах специфический кислотный катализ осуществляется молекулами протонированного растворителя (NH_4^+ в жидком аммиаке, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ в уксусной кислоте и т. п.). Кислота, сопряженная нейтральной молекуле растворителя, называется **лиония ионом** (см.); следовательно, специфический кислотный катализ — это катализ ионами лиония.

Аналогично, если скорость реакции пропорциональна только концентрации гидроксильных ионов $[\text{OH}^-]$ (т. е. пропорциональна pH), то это означает, что наблюдается **специфический основной катализ**. С точки зрения механизма реакции, специфический основной катализ означает, что реакция начинается с быстрого отщепления протона гидроксильным ионом с последующей медленной (лимитирующей) стадией:



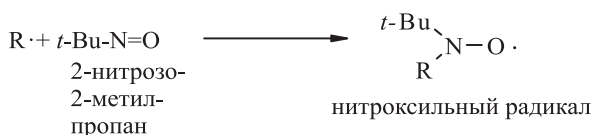
$$v = Kk[\text{XY}][\text{OH}^-]$$

Примером специфического основного катализа является **альдольная конденсация** (см.) или реакция нуклеофильного присоединения тиолов к эпоксидам:

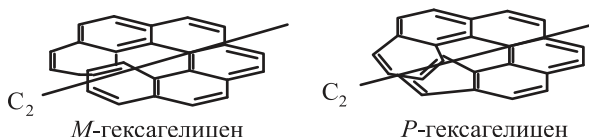


Основание, сопряженное нейтральной молекуле протонного растворителя, называется **лиатным ионом** (см.); следовательно, специфический основной катализ — это катализ лиатным ионом (например, CH_3O^- в CH_3OH , димсил-анионом $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$ в ДМСО и т. п.). См. также **Общий кислотный (основной) катализ**.

Спин-ловушки. Соединения, молекулы которых способны реагировать с радикалом с образованием нового радикала, обладающего значительно большей стабильностью. **С.-л.** используются для обнаружения нестабильных, короткоживущих радикалов, которые нельзя зафиксировать прямым измерением. В качестве **С.-л.** применяются, например, нитрозосоединения, которые быстро реагируют с радикалами, образуя стабильные нитроксилы:



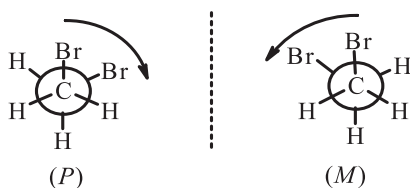
Спиральная хиральность. Хиральность, обусловленная наличием в молекуле спирального фрагмента. Любые две спиральные фигуры одинакового размера, но закрученные в противоположные стороны, несовместимы друг с другом и поэтому хиральны. Примером спирально-хиральных молекул являются гелицены. Абсолютная конфигурация спиральных систем определяется только тем, в какую сторону они закручены, и не зависит от их строения. Правозакрученные или положительные спирали (конфигурационный символ *P*) уходят от наблюдателя в направлении по часовой стрелке, в то время как левозакрученные спирали (конфигурационный символ *M*) удаляются в направлении против часовой стрелки.



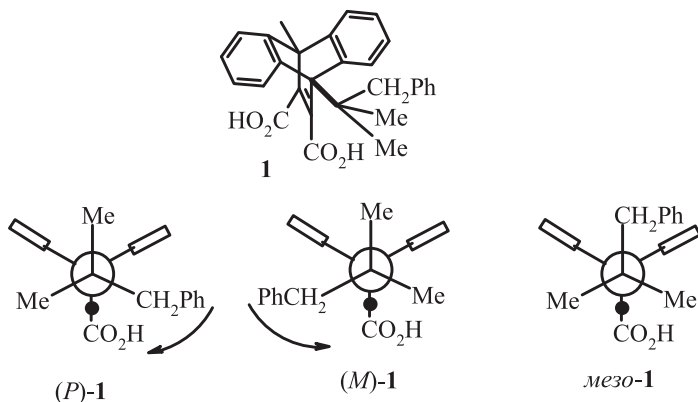
В то время как ненаправленные цилиндрические спирали, подобные молекуле гелицена, симметричны (имеют ось симметрии C_2), двойная спираль нуклеиновых кислот и α -спираль природных полипептидов тоже имеют (*P*)-конфигурацию и при этом асимметричны.

Помимо оптической активности мономерных компонентов, составляющих эти цепи, им присуща и собственная «внутренняя» оптическая активность, обусловленная их спиральным строением. В случае гелиценов, где структурный спиральный элемент является единственным источником хиральности, он отвечает за наблюдающиеся чрезвычайно большие углы оптического вращения (для *P*-гексагелицена $[\alpha] = +6200^\circ$), в то время как вклад спиральности в полное вращение поли-(*S*)-аланина, по некоторым оценкам, составляет $+82^\circ$.

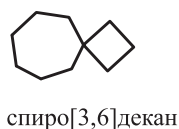
Энантиомерные конформации 1,2-дибромэтана можно различить по направлению закручивания (вправо или влево) воображаемой спирали, связывающей атомы брома:



Некоторые конформеры спирального типа в ряде случаев могут быть довольно стабильны и даже способны к расщеплению на энантиомеры. Например, в случае соединения **1** внутреннее вращение относительно выделенной связи настолько сильно затруднено, что удалось разделить хиральные конформеры (*P*)-**1** и (*M*)-**1** как между собой, так и с ахиральным мезо-конформером:

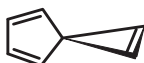


Спирановые системы (спираны). Бициклические соединения, имеющие один общий атом:



Кольца в **С. с.** лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях, и при наличии несимметрично расположенных заместителей обладают **Аксиальной хиральностью** (см.).

Спироароматичность. Понятие, характеризующее повышенную устойчивость ненасыщенных спирановых структур, в которых перекрывание двух ортогональных систем π -орбиталей приводит к стабилизирующему эффекту. Последний достигается, когда число π -электронов в обоих циклах равно $(4n + 2)$. Ниже приведен пример спироароматической системы:



Сродство к электрону. Минимальная энергия, сопровождающая процесс присоединения электрона к частице (атому, молекуле или иону); измеряется в эВ. По аналогии с **Потенциалом ионизации** (см.) различают первое, второе и т. д. сродство к электрону. **С. к э.** частицы X совпадает с первым потенциалом ионизации отрицательного иона X^- . Для ряда элементов **С. к э.** близко к нулю или меньше нуля; последнее означает, что для данного элемента устойчивого отрицательного иона не существует.

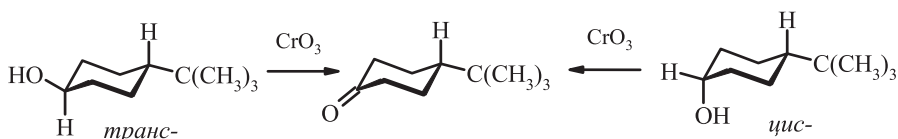
С. к э. определяет окислительную способность частицы. Молекулы с высоким значением **С. к э.** — сильные окислители.

Стадия сложной реакции. См. Сложные реакции.

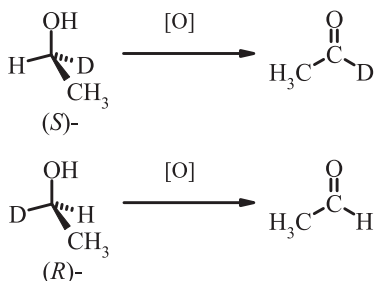
Степень окисления. Условный заряд атома в молекуле, который он приобрел бы, если бы все электронные пары его химических связей полностью сместились к более электроотрицательным атомам. При этом связь между ато-

По знаку **С. о.**, как правило, совпадает с экспериментально определяемым эффективным зарядом атома, но численно намного превышает его. Например, в SO_3 степень окисления серы равна +6, а ее эффективный заряд — около +2. Поэтому для многих типов соединений (интерметаллиды, кластеры) понятие **С. о.** не применяют.

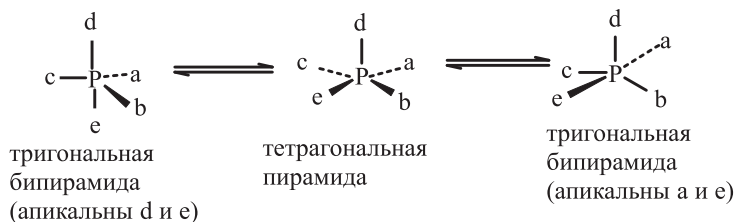
редоструктурные реакции. Реакции, в результате которых уменьшается число имеющихся стереоизомеров (например, два или большее число стереоизомерных исходных соединений переводятся в один и тот же продукт реакции). Примером **С. р.** является окисление смеси диастереомерных *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанолов с образованием ахирального 4-*трет*-бутилциклогексанона:



Примером энантиоселективной **C. p.** служит ферментативное окисление этанола в живой клетке, в ходе которого происходит селективное отщепление только одного из энантиотопных α -водородных атомов метиленовой группы. Это особенно наглядно видно при использовании энантиомеров α -дейтерозэтанола:

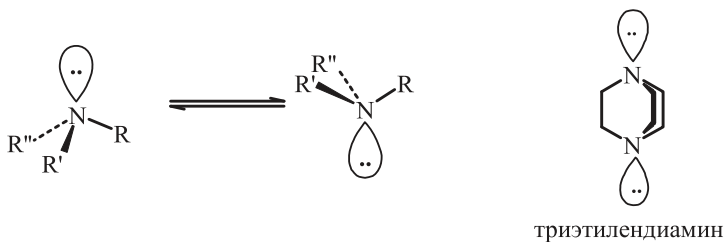


Стереоизомерия пятикоординационных соединений. Молекулы с пентавалентным атомом, например, фосфора, приобретают конфигурацию тригональной бипирамиды. Пять заместителей занимают стереохимически неодинаковое положение: три из них (a, b и c) называют экваториальными, а два (d и e) — апикальными. Однако подобные соединения являются конфигурационно неустойчивыми; их заместители непрерывно меняют свое положение. Для объяснения этого явления предложен механизм **псевдовращения** (см.) — обратимый переход между конфигурациями тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды:



В результате образуется диастереомер исходной системы, т.е. происходит кажущийся поворот лигандов на 90° относительно опорного лиганда d.

Стереоизомерия трехкоординационных соединений. В тех случаях, когда четвертым «заместителем» у атома азота является неподеленная пара электронов (**фантом-лиганд** (см.)), например в случае вторичных и третичных аминов, разделить возможные энантиомеры не удастся из-за быстрой пирамидальной инверсии:



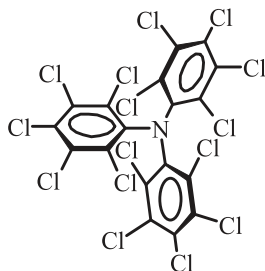
Инверсия атома азота может быть существенно затруднена или даже вообще невозможна, если окружающие его лиганды включены в состав достаточно жесткого молекулярного скелета, как это имеет место в случае триэтилендиамина.

Заторможенная инверсия азота при комнатной температуре впервые наблюдалась для азиридинов:



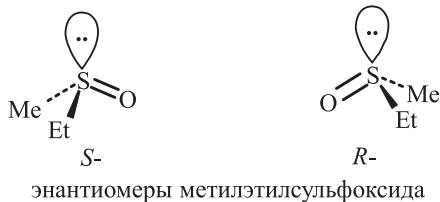
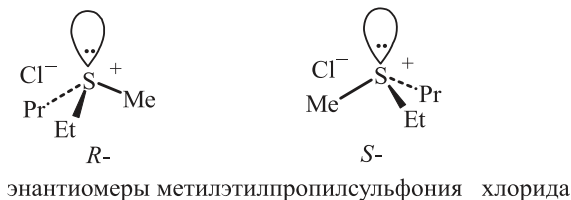
Причина замедления инверсии отнесена за счет напряжений, развивающихся в переходном состоянии. Подобные стереоизомеры называют инвертомерами.

Примером трехкоординационного соединения азота с аксиальной хиральностью является разделенный на энантиомеры три-(перхлорфенил)амин:



Из-за стерических затруднений три кольца не могут расположиться в одной плоскости; молекула приобретает форму пропеллера с противоположным наклоном плоскостей для двух энантиомеров (на схеме приведен один из них).

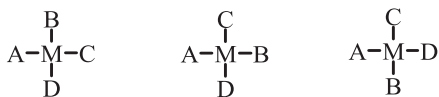
Трехкоординационные соединения серы отличаются конфигурационной устойчивостью; они были разделены на энантиомеры, например:



Известны также оптически устойчивые производные трехвалентного фосфора P abc, мышьяка As abc, сурьмы Sb abc, соли селения $[\text{Se abc}]^+\text{X}^-$ и теллурия $[\text{Te abc}]^+\text{X}^-$.

Стереоизомерия четырехкоординационных комплексов металлов.

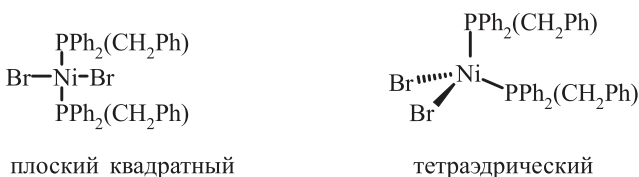
Четырехкоординационные комплексы металлов имеют либо тетраэдрическую, либо плоскую квадратную структуру. В первом случае их стереоизомерия в принципе аналогична тетраэдрическим соединениям углерода. Плоские квадратные комплексы не образуют энантиомеров, но дают диастереомеры. См. **Геометрические изомеры**. Например, в случае соединений типа $[\text{MABCD}]$ (M — металл-комплексобразователь) возможны три изомера:



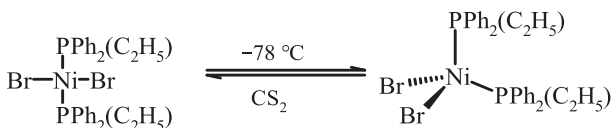
Комплексы типа $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ и $[\text{M}(\text{A-B})_2]$ существуют в виде двух изомеров:



Известно, что структура комплекса зависит как от природы металла, так и от природы лигандов. Например, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет плоскую структуру, а $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ — тетраэдрическую. При соответствующем подборе металла и лиганда можно получить систему, для которой эти две структуры энергетически будут мало различаться. Действительно, такие стереоизомеры были получены:

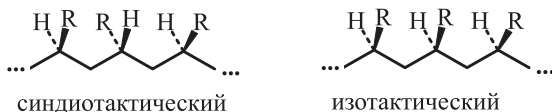


Обнаружена способность подобных комплексов к взаимным переходам, т. е. изменять форму координационного полиэдра (конформационная изомерия):



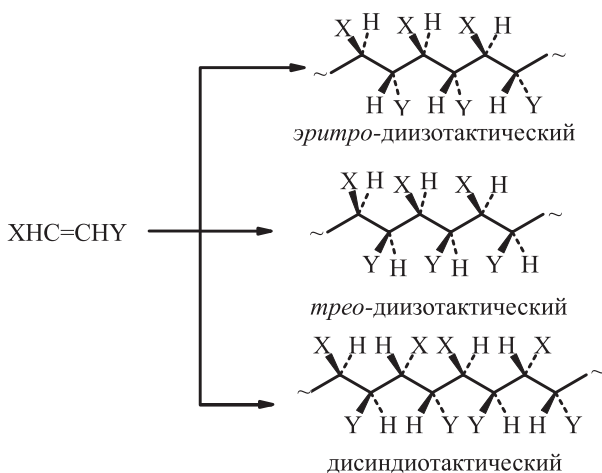
Стереоизомеры. Изомеры, имеющие одинаковую структурную формулу, т. е. одинаковый порядок связи атомов в молекуле, но различное их пространственное расположение (т. е. разную конфигурацию).

Стереорегулярные полимеры. Полимеры с контролируемой конфигурацией хиральных атомов углерода. **С. п.** образуются в ходе координационной полимеризации, например, монозамещенных алкенов под действием катализатора Циглера—Натта $\text{AlEt}_3 \cdot \text{TiCl}_4$. Различают *синдиотактический* полимер — с регулярной сменой конфигурации и *изотактический* полимер — с одинаковой конфигурацией у всех атомов углерода:



$\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{CN}$

Еще большим структурным и пространственным разнообразием характеризуются стереорегулярные диастереомерные полимеры, которые образуются путем полимеризации этиленов типа $\text{XHC}=\text{CHY}$, поскольку в этом случае в полимерной цепи альтернируют хиральные центры с разным структурным окружением. Например, для диизотактических полимеров, в которых центры с одинаковым химическим окружением имеют одну и ту же конфигурацию, появляется возможность существования двух стереоизомеров, отличающихся друг от друга *трео*- или *эритро*-расположением заместителей у вицинальных центров полимерной цепи. Соответствующий дисиндиотактический полимер, однако, может существовать только в одной форме, поскольку в его цепи центры обоих возможных типов конфигурации альтернируют:



Стереоселективность. Преобладание одного из образующихся в ходе реакции стереоизомеров над другим. Реакции называют *на 100% стереоселективными*, если образуется только один изомер, и *частично стереоселективными*, если один из стереоизомеров преобладает. Относительный вклад изомеров может также характеризоваться полуколичественно как *высокая* или *низкая стереоселективность*.

Стереоспецифичность. Протекание реакции таким образом, что исходные соединения, отличающиеся только **конфигурацией** (см.), превращаются в стереохимически различные продукты. **С.** Может быть *полной (100%)* или *частичной*. О **С.** можно говорить, когда исходное соединение в реакции может существовать в виде конфигурационных изомеров (см. **Стереоселективность**). Термин применим также к ситуациям, в которых реакция может быть проведена только с одним стереоизомером. Например, исключительное образование *транс*-1,2-дибромциклогексана при бромировании циклогексена — *стереоспецифичный* процесс, хотя аналогичная реакция с гипотетическим (Е)-циклогексеном и не проводилась.

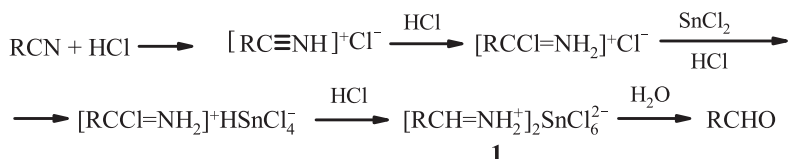
Стереохимия. Термин, относящийся к пространственному строению молекул (*статическая стереохимия*) и к тем процессам, которые зависят от него. См. **Динамическая стереохимия.** В основе **С.** лежат фундаментальные понятия о **конформации молекул**, **хиральности**, **конфигурации** (см.). **Конформация** (см.) есть моментальное состояние молекулы, каждая молекула есть совокупность всех достижимых конформаций. **Хиральность** (см.) — феномен, свойственный любым объектам, которые несовместимы со своим отображением в плоском зеркале. Поэтому хиральность присуща не всем молекулам. Хиральные молекулы существуют в виде пар энантиомеров, для которых используют понятие конфигурации.

Стефена реакция. Получение альдегидов из нитрилов действием на последние SnCl_2 и HCl с последующим гидролизом промежуточно образующейся соли альдимины:



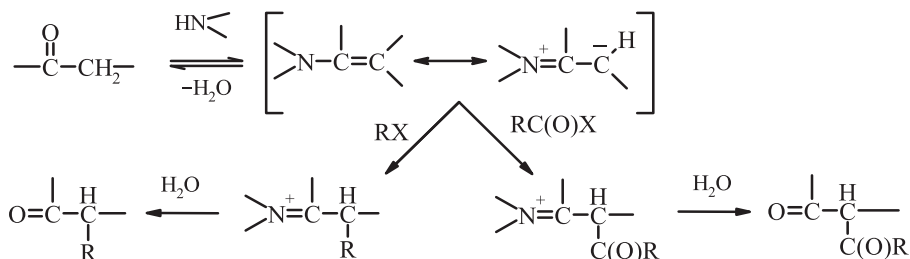
Реакцию обычно проводят при комнатной температуре, насыщая газобразным HCl суспензию безводного SnCl_2 в сухом диэтиловом эфире. Затем к суспензии приливают раствор нитрила в диэтиловом эфире, выпавший осадок соли альдимины отделяют и гидролизуют нагреванием с водой.

Механизм **С. р.** включает несколько стадий:

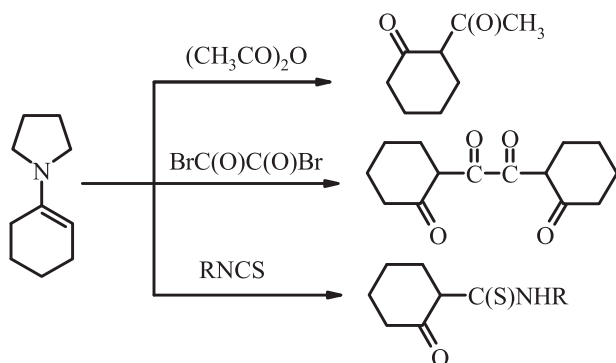


При действии на соль альдимины (**1**) спиртов или третичных аминов могут быть получены соответствующие ацетали $\text{RCH}(\text{OR}')_2$ или альдимины $\text{RCH}=\text{NH}$.

Сторка реакция. Алкилирование или ацилирование альдегидов и кетонов в α -положение последовательным действием на них вторичными аминами (с образованием енаминов) и алкилирующими или ацилирующими агентами и водой:



С. р. обычно проводят в полярных апротонных растворителях. Для получения енаминов используют пирролидин, морфолин или пиперидин. Алкилирующие агенты — активированные олефины (эфиры акриловой кислоты, акрилонитрил), эпоксиды, α -галогензамещенные простые и сложные эфиры, кетоны, первичные или вторичные алкилгалогениды; ацилирующие агенты — галогенангидриды и ангидриды кислот, кетены, изоцианаты. Ниже приведены ключевые стадии некоторых реакций ацилирования:

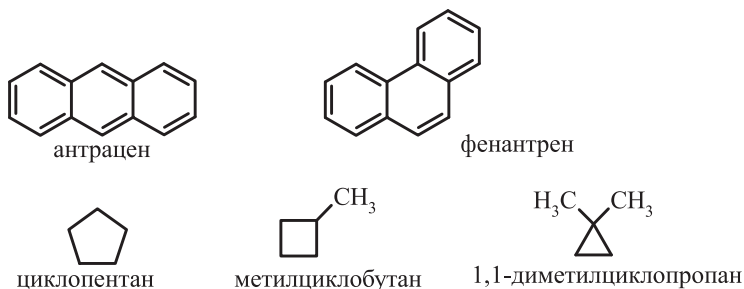


Структурная формула. Формула, передающая порядок связи атомов в молекуле. Общая электронная пара ковалентной связи указывается черточкой. Дальнейшим развитием **С. ф.** является изображение молекул *графами*. При этом символы углерода и водорода не указываются; окончание черточки или их пересечение обозначает углерод; не указывается также связь углерод-водород, например:



Структурные изомеры. Изомеры, имеющие разную структурную формулу, т. е. разный порядок связи атомов в молекуле. К этому типу изомерии относятся:

1) Изомерия углеродного скелета, обусловленная различным порядком связи атомов углерода. Простейший пример — бутан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и изобутан $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$. Другие примеры: антрацен и фенантрен, циклопентан, метилциклобутан и 1,1-диметилциклопропан:



2) Изомерия положения, связанная с различным положением функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете, например пропанол-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и пропанол-2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ и бутен-2 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$.

Разновидность этого вида изомерии — существование соединений с различным взаимным расположением функциональных групп или кратных связей, например α -хлорпропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ и β -хлорпропионовая кислота $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$; *o*-, *m*- и *p*-диоксибензолы (пирокатехин, резорцин и гидрохинон, соответственно). Структурные изомеры могут принадлежать к разным классам органических соединений, например бензол и дивинилацетилен:



бензол



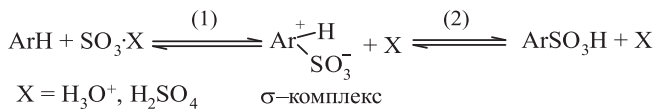
дивинилацетилен

3) Валентная изомерия (см. **Валентные изомеры**). См. также **Таутомерия**.

Сублимация (*возгонка*). Переход вещества из твердого состояния непосредственно (без плавления) в газообразное. Обратный процесс — конденсация вещества из газообразного состояния, минуя жидкое, непосредственно в твердое — называется *десублимацией*. С. — эндотермический, а десублимация — экзотермический процесс. Сублимационная очистка органических веществ широко применяется в препаративном синтезе и в промышленности (антрахинон, бензойная и салициловая кислоты, фталоцианины).

Сульфирование (*сульфонирование*). Введение сульфогруппы SO_2OH в молекулу органического соединения; в широком смысле — введение группы SO_2X ($\text{X} = \text{OH}, \text{ONa}, \text{OAlk}, \text{OAr}, \text{Hal}, \text{NAlk}_2$). Обратный процесс называют **десульфированием** (см.). Сульфлирующие агенты — H_2SO_4 , SO_3 и его комплексы с органическими соединениями, олеум, SO_2Cl_2 и т. п.

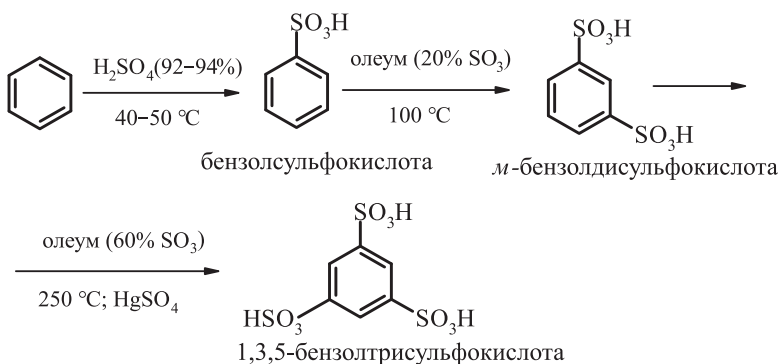
С. ароматических соединений протекает по механизму электрофильного замещения и подчиняется правилам ориентации (см. **Электрофильные реакции**):



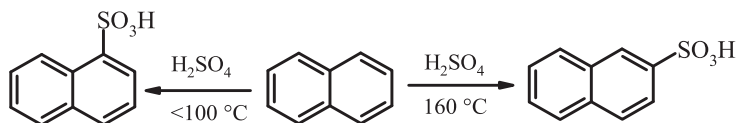
При С. 98–100%-й серной кислотой или олеумом наблюдается кинетический изотопный эффект $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ в диапазоне 1,15–1,7, т. е. в отличие от других реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду стадий, определяющей скорость реакции, является вторая стадия (2). При концентрации серной кислоты ниже 95% протон от σ -комплекса отщепляется гидросульфат-ионом HSO_4^- , но при более высокой концентрации серной кислоты роль очень слабого основания играет сама H_2SO_4 . Поэтому ско-

рость реакции (2) резко уменьшается, и наблюдается кинетический изотопный эффект.

Сульфирование бензола зависит от условий проведения реакции, но введение одной сульфогруппы уменьшает скорость введения второй в 10^4 раз:

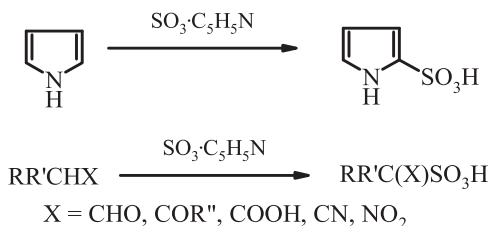


Путем изменения температурных условий реакции можно изменять региоселективность С. Так, при С. фенола на холоду преимущественно образуется *о*-фенолсульфокислота, тогда как при 100 °С — *п*-фенолсульфокислота; аналогично и при С. нафталина:



Подобные различия обусловлены превращением одних изомеров в другие, термодинамически более стабильные, благодаря обратимости реакции С.

Для С. ацидофобных соединений используют комплексы SO_3 с диоксаном или пиридином. Они же применяются для С. алифатических соединений, содержащих сильные электроноакцепторные группы, например:



Прямое С. алканов протекает с трудом и сопровождается, как правило, окислением. Значительно легче сульфируются углеводороды при совместном действии SO_2 и O_2 (сульфоокисление), а также SO_2 и Cl_2 (сульфохлори-

рование). Обе реакции радикальные и инициируются пероксидами или УФ облучением:



Последовательное действие на реактив Гриньяра SO_2 и галогена приводит к сульфонилгалогенидам:



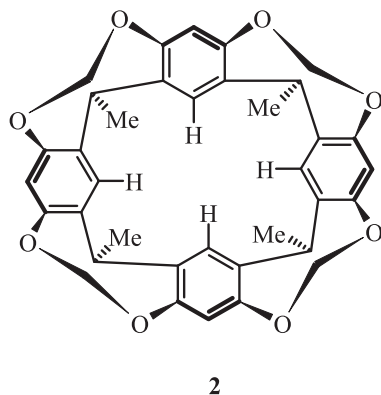
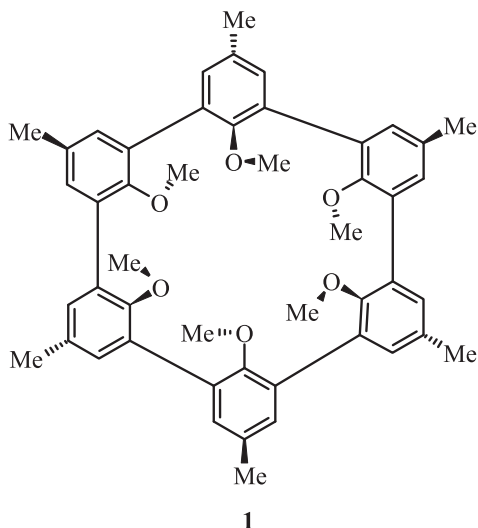
Сульфоокисление, сульфохлорирование. См. Сульфирование.

Суперкислоты. То же, что Сверхкислоты.

Супрамолекулярная химия. Химия межмолекулярных связей, изучающая ассоциацию двух и более химических частиц, а также структуру подобных ассоциаций. Если классическая химия имеет дело главным образом с реакциями, в которых происходит разрыв и образование связей, то объектом изучения **С. х.** служат почти исключительно невалентные взаимодействия: водородная связь, электростатические взаимодействия, гидрофобные силы, структуры «без связей». Их энергия на 1–2 порядка ниже энергии валентных связей, однако, если их много, они приводят к образованию прочных и вместе с тем гибко изменяющих свою структуру ассоциатов.

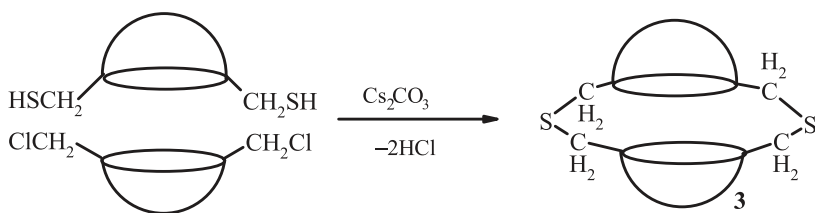
Прогресс **С. х.** начался с синтеза первых **краун-эфиров** и **криптандов** (см.) и обнаружения их уникальных свойств. Дальнейшие исследования были направлены на то, чтобы придать внутренней полости макроциклической молекулы большую емкость и организованность.

В результате многостадийных синтезов были получены так называемые сферанды (1) и кавитанды (2). Их молекулы напоминают чаши, стенки которых выложены ароматическими ядрами, а углубления, куда попадает частица-гость, — кислородными атомами.



Сферанд (1) образует с катионом Na^+ значительно более устойчивый комплекс по сравнению с аналогичными комплексами краун-эфира или криптанда. Но самым замечательным свойством соединения (1) является его беспрецедентная селективность Na^+/K^+ , превосходящая селективность всех синтетических и природных ионофоров. В чашу кавитанда (2) могут попадать и прочно удерживаться и небольшие молекулы, такие, как CH_2Cl_2 , CH_3CN , SO_2 .

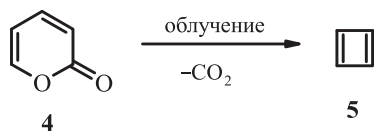
Синтезированы соединения, молекулярная структура которых похожа на две сдвинутые отверстия чаши (3). Они образованы из двух различных кавитандов путем химического связывания их противоположных кромок как показано на рисунке.



Имеющийся зазор между краями молекулярных чаш недостаточен для проникновения молекул. Учитывая сходство таких структур с клеткой или карцером, их называли *карцерандами*.

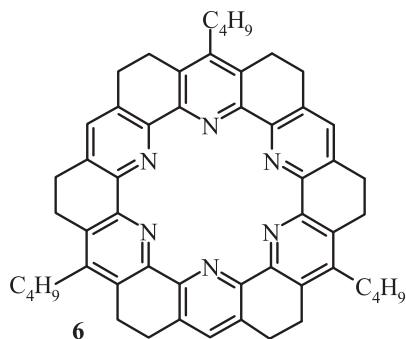
Карцеранды — первые органические вещества с достаточно емкой внутренней полостью, совершенно изолированной от внешнего окружения. Такое замкнутое пространство фактически представляет собой разновидность вакуума.

Если синтез карцеранда (3) проводить в присутствии α -пирона (4), то внутрь каждой молекулы карцеранда попадает одна молекула α -пирона. При последующем фотооблучении последний теряет молекулу CO_2 , превращаясь в цикlobутadiен (5).

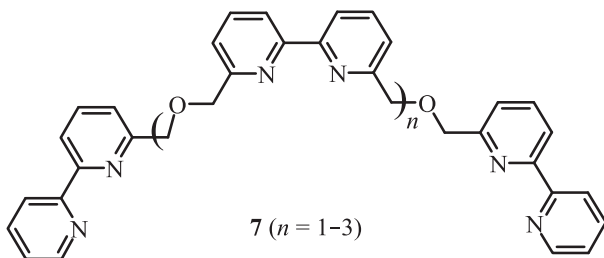


Поскольку стенки карцеранда химически инертны, как и молекула CO_2 , цикlobутadiен в данных условиях (в клетке) может сохраняться в течение десятков минут и может быть всесторонне исследован (в обычных условиях его выделить не удастся).

Рекордно высокой стабильностью отличаются комплексы торанда (6) с катионами Na^+ и K^+ :



В последнее время в рамках **С. х.** на первый план вышли следующие по сложности задачи, а именно создание искусственных, пока сравнительно небольших макромолекул, способных к самосборке и самоорганизации. Например, олигомер (**7**), состоящий из нескольких фрагментов 2,2'-дипиридила, соединенных гибкими эфирными мостиками, в присутствии ионов одновалентной меди образует двойную спираль, закрученную вокруг оси, на которой расположены ионы Cu^+ :



С помощью **темплатного синтеза** (см.) удалось осуществить направленный синтез катенанов и ротаксанов (см. **Топологические изомеры**) с высоким выходом, а на их основе успешно ведутся работы по созданию молекулярных переключателей и других молекулярных устройств (см. **Трансляционные изомеры**). Полагают, что именно молекулярные устройства придут на смену полупроводниковой технологии.

Супраповерхностный процесс (обозначается **s**). Согласованный процесс, в ходе которого одновременно образуются (или разрываются) связи с одной стороны плоскости молекулы. См. также **Перициклические реакции**, **Циклоприсоединение**, **Сигматропные перегруппировки**, **Принцип сохранения орбитальной симметрии**.

Супрафациальный процесс. То же, что **супраповерхностный процесс** (см.).

Сферанды. См. **Супрамолекулярная химия**.

Т

Таутомеризация. См. Таутомерия.

Таутомерия. Изомерия, при которой происходит обратимое самопроизвольное взаимопревращение изомеров — **таутомеров** (см.). При установившемся равновесии вещество содержит молекулы таутомеров в определенном соотношении. Процесс такого взаимопревращения таутомеров называется таутомеризацией. Она протекает с разрывом одних и образованием других связей между атомами одной молекулы (внутримолекулярная **Т.**) или агрегата молекул (межмолекулярная **Т.**). В большинстве таутомерных систем процессы разрыва-образования связей можно представить как миграцию определенной атомной группы между двумя или несколькими центрами в молекуле. В зависимости от характера мигрирующей группы различают типы **Т.**

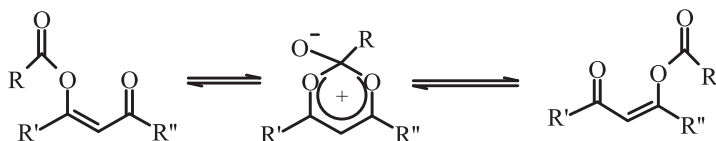
Металлотропия



Анионотропия



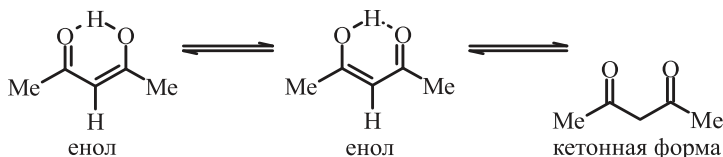
Ацилотропия



Катионотропия



Важнейшей катионной мигрирующей группой является протон, поэтому основной вид **Т.** — *прототропная Т.* или *прототропия*. Характер таутомерного равновесия определяется кинетическими и термодинамическими факторами. Так, вырожденная **Т.** двух енольных форм ацетилацетона протекает на 5–6 порядков быстрее, чем его кето-енольная **Т.**:



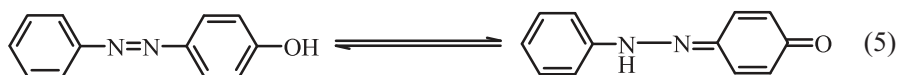
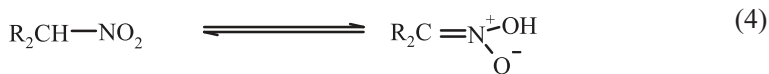
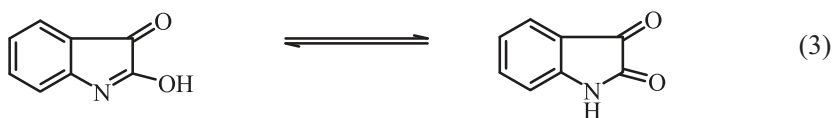
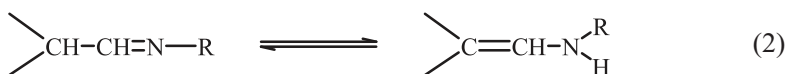
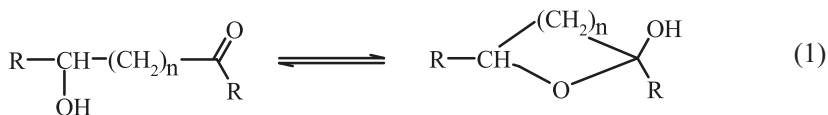
В молекуле 6-гидроксифульвен-1-карбальдегида процесс вырожденной **Т.** сводится к колебанию протона между двумя атомами кислорода:



Для некоторых 1,3-дикарбонильных соединений таутомерные превращения происходят со столь низкими скоростями, что таутомеры могут быть разделены при обычных температурах, как, например, в случае ацетоуксусного эфира, который в результате прототропии является смесью двух таутомеров — кетонной (*а*) и енольной (*б*) форм:



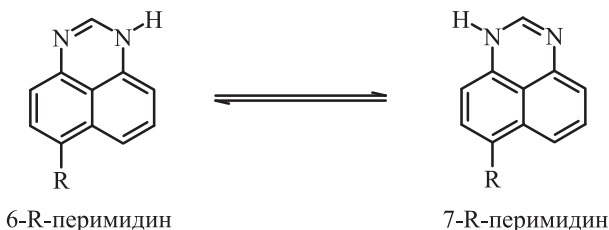
Другие примеры прототропной **Т.**: *кольчато-цепная* (уравнение 1), *имино-енаминная* (2), *лактим-лактаминная* (3), *аци-нитроатаутомерия* (4), *азофенол-хинонгидразонная* (5):



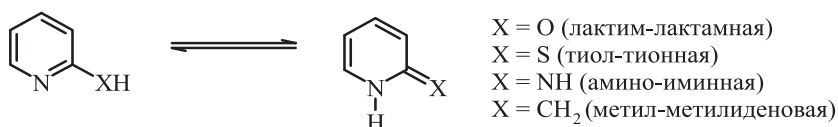
В ряду гетероциклических соединений прототропную **Т.** классифицируют по молекулярным фрагментам, между которыми перемещается протон:

1) *аннулярная прототропия* — протон мигрирует от одного гетероатома к другому или от гетероатома к кольцевому углероду (при этом не имеет

значения, происходит ли такая миграция в пределах одного кольца или разных), например:



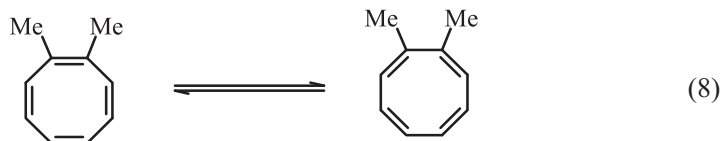
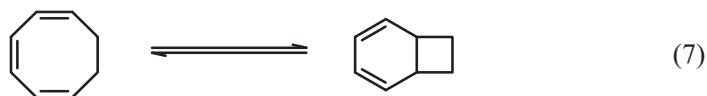
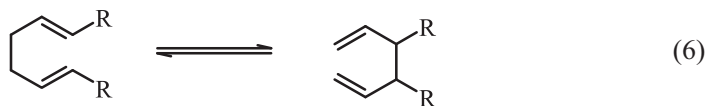
2) *аннулярно-групповая прототропия* — протон мигрирует между гетероатомом и функциональной группой:



3) *прототропия с участием только функциональных групп*, например:

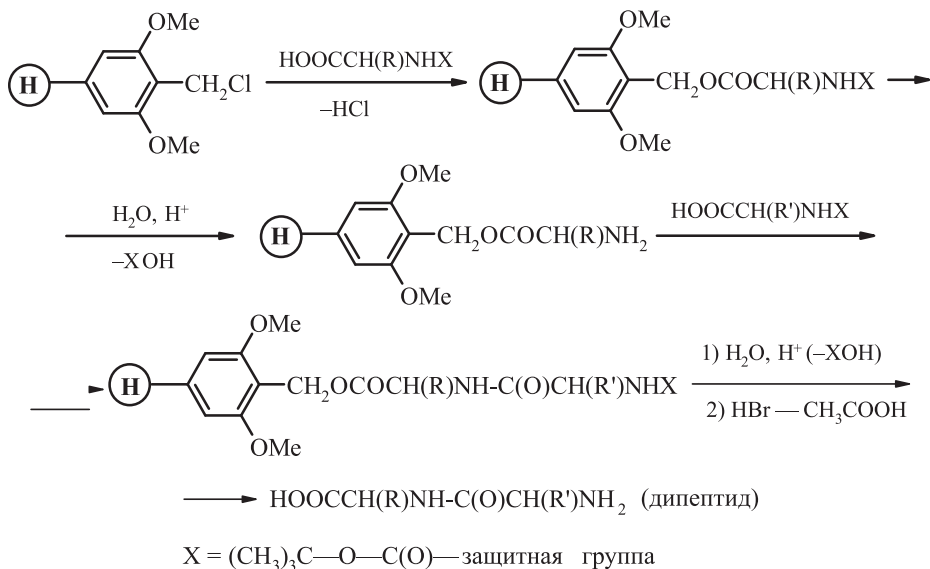


Особым видом таутомерного превращения, протекающего без миграции атомов или атомных групп, является *валентная таутомерия* — обратимое взаимопревращение **валентных изомеров** (см.). К ней можно отнести некоторые **сигматронные перегруппировки** (см.) (6), **электроциклические реакции** (см.) (7), **кольчато-кольчатые перегруппировки** (8):



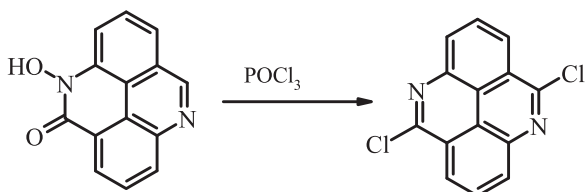
Таутомеры. Структурные изомеры, находящиеся в состоянии подвижного равновесия. См. **Таутомерия**.

Твердофазный синтез. Методический подход к синтезу олиго- или полимерных молекул с использованием твердого нерастворимого носителя (**Н**), представляющего собой органический или неорганический полимер. **Т. с.** основан на том, что первое звено будущего олигомера ковалентно закрепляется на «якорной» группе носителя; последующее наращивание цепи проводится стандартно защищенными мономерами по обычным схемам, используемым для синтеза в растворах. Например, при синтезе полипептидов в качестве носителя чаще всего используют сополимер стирола и 1–2 % дивинилбензола, модифицированный введением диметоксибензилхлоридной *якорной группы* для присоединения первой аминокислоты с защищенной группой NH_2 :



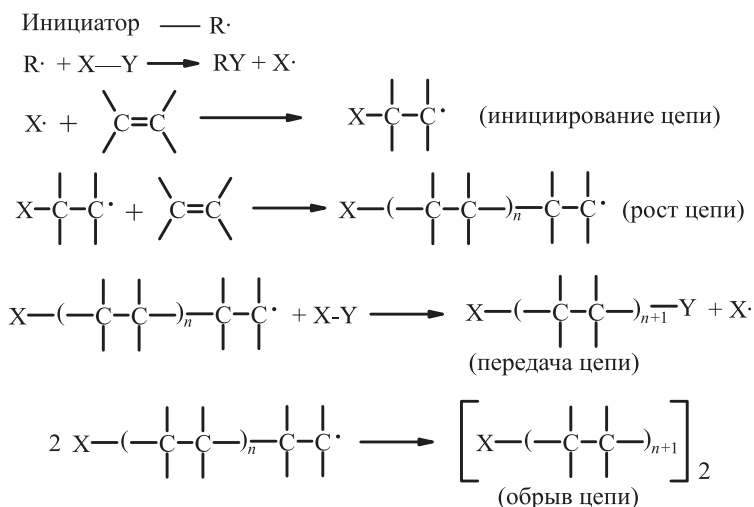
После удаления N-защитной группы наращивание полипептидной цепи проводят стандартными методами пептидного синтеза в растворе, а на заключительном этапе — расщепляют *якорную связь*. Подобный синтез легко автоматизируется. За разработку данного синтетического метода американский химик Р. Меррифилд удостоен Нобелевской премии (1984 г.).

Теле-замещение. Замещение в ароматическом и гетероароматическом ряду, в ходе которого входящая группа вступает в удаленное по отношению к уходящей группе положение, например:



Теломеризация. Цепная реакция внедрения повторяющегося фрагмента **М** мономера между двумя фрагментами соединения $X-Y$ (*телогена*), приводящая к набору гомологических *теломеров* $X-M_n-Y$ ($n = 2 - 40$). Источниками **М** (*таксономами*) служат обычно непредельные органические соединения, реже — циклические соединения с лабильной простой связью.

Для начала **Т.** необходимо генерировать активную частицу X , т. е. разорвать связь $X-Y$ с помощью химических реагентов или какого-либо физического воздействия. По механизму **Т.** может быть свободнорадикальной, координационной или ионной в зависимости от характера частицы X , начинающей цепь. Ниже приведена общая схема свободнорадикальной **Т.**:



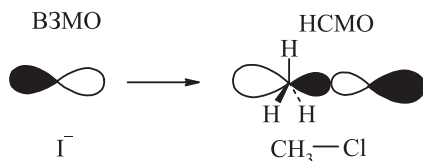
Темплатный синтез. То же, что **матричный синтез**.

Теория граничных орбиталей. Теория, предназначенная для предсказания реакционной способности соединений. С этой целью в реагирующих молекулах рассматривают так называемые **граничные молекулярные орбитали**: **ВЗМО** и **НСМО** (*см.*). Наиболее важная их характеристика — *парциальная электронная плотность*, т. е. плотность на отдельных атомах (*граничная электронная плотность*).

Основной постулат **Т. г. о.**: реакции легче всего протекают в случае максимального перекрытия граничных молекулярных орбиталей, которые, как правило, вносят наибольший вклад в энергию взаимодействующих реагентов. Перекрытие приводит к переносу заряда с ВЗМО донора на НСМО акцептора. При этом положение с наибольшей граничной плотностью НСМО, как правило, наиболее благоприятно для нуклеофильной атаки; электрофильная атака протекает преимущественно по положению, где граничная плотность ВЗМО наибольшая.

Например, для объяснения обращения конфигурации тетраэдрического атома углерода в S_N2 -реакциях рассматривают перенос заряда с ВЗМО нуклеофила (донора) на НСМО электрофила (акцептора), представленную

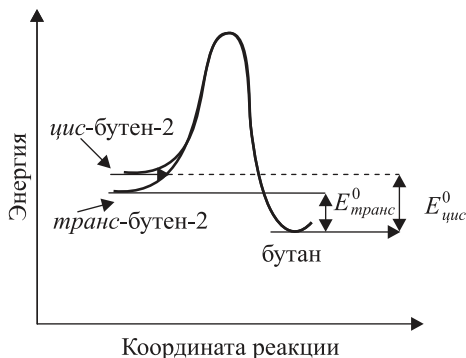
двухатомной разрыхляющей молекулярной орбиталью. В этом случае только атака с тыла обеспечивает достаточно благоприятное перекрывание граничных орбиталей:



См. также Диеновый синтез, Электроциклические реакции.

Тепловой эффект реакции. Теплота, выделенная или поглощенная системой при протекании в ней химической реакции (при условии, что система не совершает никакой работы, кроме возможной работы расширения, а температуры реагентов и продуктов равны). Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме **теплот образования** (см.) или **теплот сгорания** (см.) всех участвующих в реакции веществ.

Теплота гидрирования. Количество тепла, выделяющегося при гидрировании 1 моль ненасыщенного соединения до соответствующего насыщенного (при этом нет необходимости знать механизм гидрирования). **Т. г.** может служить количественной мерой сравнительной устойчивости изомерных непредельных соединений при условии, что они гидрируются до одного и того же продукта. Например, при соблюдении одних и тех же условий гидрирования по **Т. г.** изомерных алкенов можно оценить энергетическое состояние этих соединений. Так, **Т. г.** бутена-1 30,3 ккал/моль, *цис*- и *транс*-бутенов-2 28,6 и 27,6 ккал/моль. Отсюда следует, что *транс*-бутен-2 — самый стабильный из этих изомеров, бутен-1 — самый нестабильный. Ниже представлена сравнительная энергетическая диаграмма гидрирования *цис*- и *транс*-изомеров бутена-2:



Теплота образования. То же, что **энтальпия образования** (см.).

Теплота сгорания. Тепловой эффект реакции сгорания веществ в чистом кислороде с образованием высших оксидов элементов, из которых состоит вещество. Алгебраическая сумма приведенных к стандартным условиям **Т.**

с. сгорания всех веществ, участвующих в реакции, равна **тепловому эффекту реакции** (см.). **Т. с.** может служить количественной мерой сравнительной устойчивости изомерных соединений: более стабильный в основном состоянии изомер должен иметь меньшую теплоту сгорания.

Терминальные алкины. Алкины с концевой тройной связью $R-C\equiv CH$.

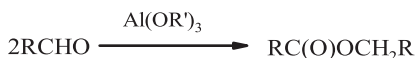
Термодинамическая кислотность. См. **Кислоты и основания в органической химии.**

Термодинамическая устойчивость. Наличие низкоэнергетического основного состояния. **Т. у.** обладают, в частности, ароматические соединения.

Термодинамический контроль. См. **Кинетический и термодинамический контроль.**

Термолиз. Разложение химического соединения при нагревании. **Т.** не ограничен какими-либо температурными пределами. Любое химическое соединение при определенной (не обязательно высокой) температуре подвергается **Т.** Высокотемпературное разложение органических соединений часто называют **пиролизом** (см.).

Тищенко реакция. Диспропорционирование альдегидов под действием алколюатов алюминия с образованием сложных эфиров:

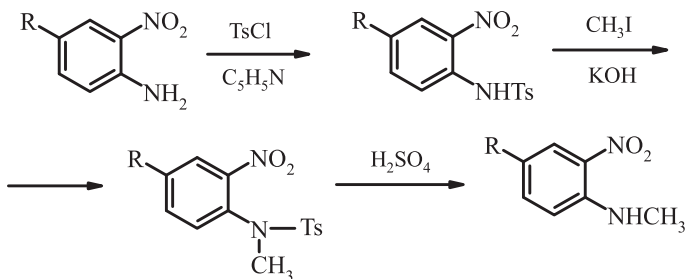


В реакцию вступают ароматические, алифатические и некоторые гетероциклические альдегиды. Механизм реакции детально не исследован; установлено, что ключевая стадия реакции — перенос гидрид-иона, подобно тому, как это происходит в **Канницаро реакции** (см.).

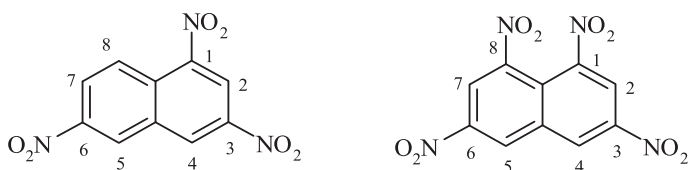
Тожественное преобразование. Элемент симметрии (см.), обозначаемый символом *E*. Соответствующая **операция симметрии** (см.) — операция идентичности — предполагает, что с молекулой ничего не делают. Эта операция позволяет включить в единую классификацию как симметричные, так и асимметричные объекты.

Тозилаты. Соли и эфиры *n*-толуолсульфокислоты.

Тозилирование. Введение тозильной (*n*-толуолсульфонильной) группы $n-CH_3C_6H_4SO_2$ (Ts) в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода. Применяют в органическом синтезе для защиты амино- и гидроксигрупп. В качестве тозилирующего реагента используют, как правило, *n*-толуолсульфохлорид (тозилхлорид, TsCl) в избытке пиридина или в присутствии водной щелочи или соды. Для удаления тозильной группы соединение чаще всего нагревают с 70–80%-й H_2SO_4 или действуют на него натрием в жидком аммиаке, например:



«Топные» отношения заместителей. Концепция, рассматривающая проблемы симметричных отношений между идентичными группами, располагающимися в идентичных положениях молекулы. Под идентичными группами понимают атомы или группы атомов (заместители), имеющие одинаковый состав, строение и конфигурацию. Две или более идентичные группы в молекуле могут быть по-разному расположены относительно остальной части молекулы. Так, в молекуле 1,3,6-тринитронафталина все нитрогруппы занимают неидентичные (структурно-неэквивалентные) положения, а в случае 1,3,6,8-тетранитронафталина нитрогруппы в положениях 1 и 8, а также 3 и 6 занимают идентичные (структурно-эквивалентные) положения:



При определении **Т. о. з.** рассматриваются только идентичные заместители в идентичных положениях. Они на первый взгляд представляются эквивалентными, но при тщательной проверке могут оказаться неэквивалентными. Проверить это можно с помощью заместительного теста (см. **Критерий замещения**), последовательно замещая их какими-нибудь другими атомами или группами. Если в результате такого замещения новые молекулы будут идентичными, значит и исходные заместители эквивалентны. Различают следующие три типа заместителей (на примере атомов водорода).

1) В молекулах типа CH_3X и CH_2X_2 (где X — ахиральный или хиральный заместитель определенной (*R* или *S*) конфигурации) замена любого атома водорода на ахиральную группу Z приводит к идентичным структурам, например:



Это означает, что атомы водорода метиленовой группы в CH_2X_2 гомотопные или эквивалентные (как, впрочем, и группы X). Гомотопные заместители ведут себя одинаково в реакциях как с ахиральными, так и с хиральными реагентами.

2) В молекулах типа CH_2XY (X и Y — ахиральные заместители) замена атомов водорода на Z приводит к энантиомерам:

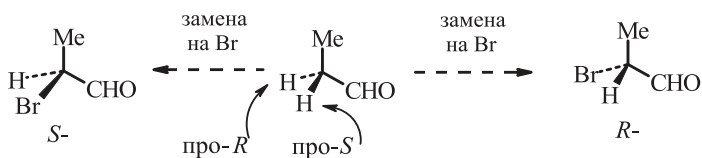


Следовательно, данные атомы водорода неэквивалентны; они энантиотопны. *Энантиотопные заместители* в реакциях с ахиральными реагентами ведут себя как эквивалентные, но с хиральными реагентами они ведут себя по-разному. Примеры энантиотопных заместителей (выделены жирным шрифтом):

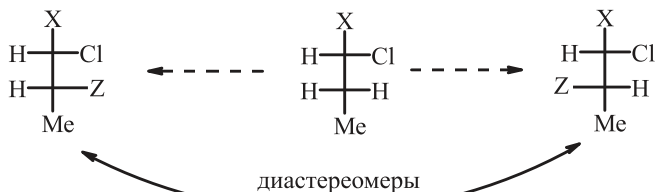


В спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) энантиотопные заместители в ахиральных растворителях проявляются как эквивалентные, но в хиральных — как неэквивалентные.

Соединение, которое содержит энантиотопные заместители, называются **прохиральным** (см.). В соединениях типа CH_2XY атом углерода называется **прохиральным** центром, потому что он может стать хиральным при замещении одного из энантиотопных атомов водорода на ахиральный заместитель. Энантиотопные заместители обозначают символами *pro-R* или *pro-S*, в зависимости от конфигурации хирального атома, образующегося при их замещении обычно на группу наибольшего старшинства:



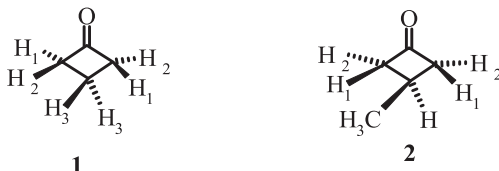
3) В молекулах типа CH_2XY^* , где один из заместителей, например Y^* , содержит хиральный центр, замена атомов водорода на Z приводит к диастереомерам:



Такие атомы или группы называются диастереотопными. Диастереотопными являются также атомы водорода в соединениях типа $\text{CH}_2\text{X}^*\text{Y}^*$ и $\text{CH}_2\text{X}^R\text{X}^S$. См. **Про-псевдоасимметрический атом углерода**.

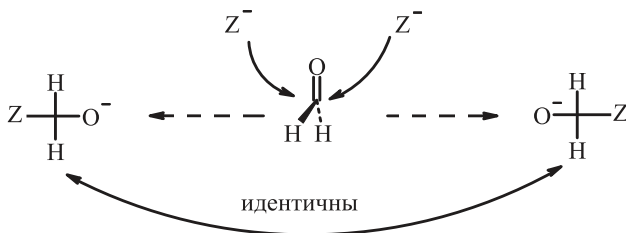
Диастереотопные заместители по-разному реагируют (т. е. с разными скоростями) даже с ахиральными реагентами, а в спектрах ЯМР проявляются как неэквивалентные даже в ахиральных растворителях. Диастереотопные и энантиотопные заместители называются **Гетеротопными заместителями** (см.).

Гомотопия, энантиотопия и диастереотопия — эти термины указывают на относительное положение соединений с различными заместителями, которое зависит от выбора объекта для сравнения. Так, в циклобутаноне **1** атомы H_1 гомотопны, и каждый имеет два типа энантиотопных отношений с атомами H_2 , которые также образуют гомотопный набор. Ни один из них не связан никакими операциями симметрии с гомотопной парой атомов H_3 , которые занимают другое структурное положение (и, поэтому, не участвуют в топных отношениях с атомами H_1 и H_2). В циклобутаноне **2** атомы H_1 и H_2 образуют два энантиотопных набора, тогда как любой атом H_1 диастереотопен по отношению к любому H_2 .



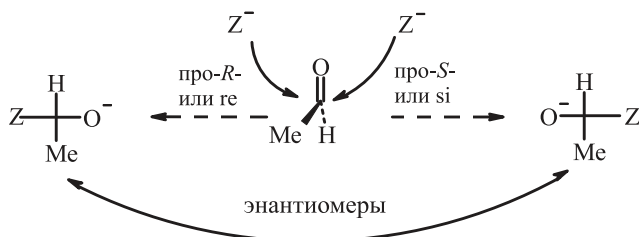
«Топные» отношения сторон (поверхностей). По аналогии с заместителями, две стороны плоской тригональной молекулы, например, типа $\text{XYC}=\text{O}$ могут быть гомотопными, энантиотопными и диастереотопными в том смысле, что новый лиганд может атаковать молекулу субстрата либо с одной, либо с другой стороны этой плоскости. Следовательно, конечный стереохимический результат процесса должен определяться симметрией атакуемых сторон молекулы.

Для молекул типа $\text{X}_2\text{C}=\text{O}$ обе стороны являются гомотопными (эквивалентными), поскольку атака ахиральным или хиральным реагентом с любой стороны приводит к одному продукту:



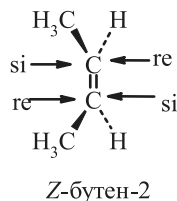
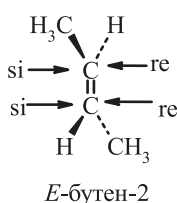
Для молекул типа $\text{XYC}=\text{O}$ две стороны становятся уже **энантиотопными**, поскольку присоединение ахирального лиганда с разных сторон приводит к энантиомерам. Такой атом углерода является **прохиральным** (см.);

прохиральны и энантиотопные стороны молекулы, причем эта их особенность может быть охарактеризована соответствующими символами прохиральности. Так, данная сторона молекулы считается *про-R-хиральной* и ей присваивается *re-конфигурация*, если для наблюдателя с этой стороны старшинство трех лигандов убывает в направлении их обхода по часовой стрелке. При этом обратная сторона получает противоположную *про-S-* или *si-конфигурацию*.

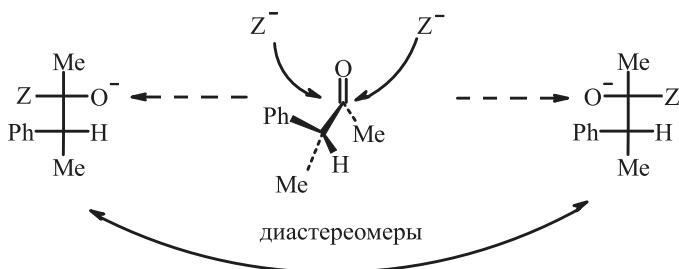


Если реагент и среда ахиральны, в ходе подобных реакций образуется всегда рацемическая смесь энантиомеров. Однако при атаке энантиотопной поверхности хиральным реагентом образуются диастереомеры, причем не в равных количествах.

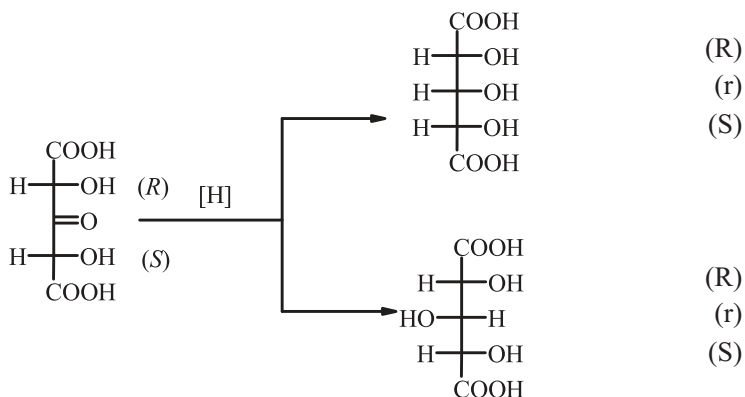
В случае 1,2-дизамещенных этиленов, содержащих два тригональных центра, каждый из них может диктовать молекуле собственную прохиральность. Для таких молекул прохиральность их сторон следует отдельно специфицировать по каждому из этих центров, например:



Для молекул типа $\text{XY}^*\text{C}=\text{O}$, где Y^* — заместитель, содержащий хиральный центр, две стороны карбонильной группы являются диастереотопными:



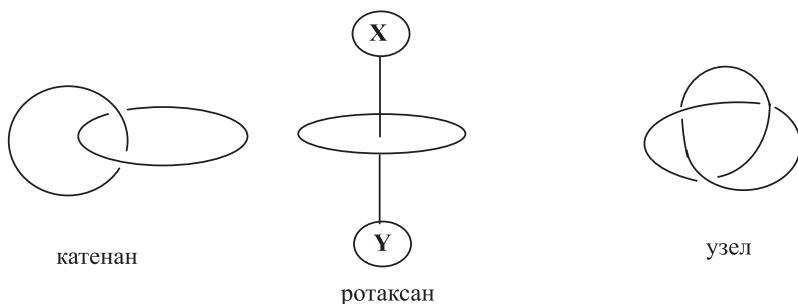
Диастереотопными являются также две стороны карбонильной группы в соединениях типа $\text{O}=\text{CX}^*\text{Y}^*$ и $\text{O}=\text{CX}^R\text{X}^S$. В последнем случае присоединение ахирального лиганда с разных сторон генерирует **псевдоасимметрический атом углерода** (см.) и образуются ахиральные диастереомеры:



Любые диастереотопные молекулярные поверхности взаимодействуют дифференцированно с любым типом реагентов, поскольку при подходе с разных сторон поверхности реагент испытывает разное влияние заместителей.

Топологическая связь. См. Топологические изомеры.

Топологические изомеры. Термин, относящийся к соединениям с так называемой топологической связью, т. е. механической связью между двумя фрагментами молекулы. Например, в катенанах две моноциклические молекулы продеты одна в другую подобно звеньям цепи, в ротаксанах объемные группы на концах ациклического фрагмента препятствуют его прохождению через цикл, в **узлах** (см.) достаточно большая молекула перед циклизацией завязана в узел и т. д.

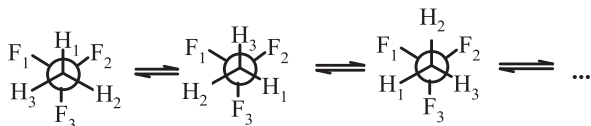


Катенан является **Т. и.** двух моноциклов, ротаксан — суммы цикла и ациклического фрагмента, узел — соответствующего моноцикла. Сочетание топологической связи со структурной несимметричностью приводит к хиральности молекулы. Узлы всегда хиральны, поскольку они могут быть завязаны слева направо, и наоборот; хиральными могут быть катенаны и ротаксаны. См. также **Супрамолекулярная химия**.

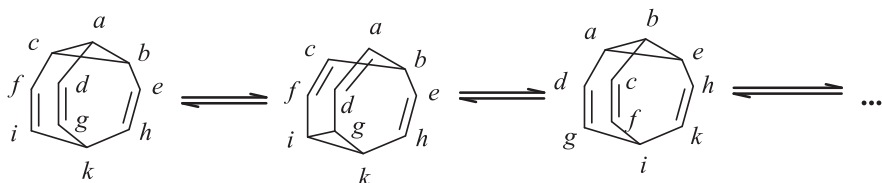
Топомеризация (вырожденная изомеризация). Stereoхимическое превращение, приводящее к изменению внутримолекулярного окружения структурно-идентичных лигандов (атомов или групп атомов) при сохранении

порядка межатомных связей в молекуле. Неразличимые молекулы, принимающие участие в таком процессе, называются топомерами. **Т.** может проявляться в форме внутреннего вращения или таутомерии. Систематика ее типов основана на концепции **топных отношений заместителей** (см.) — сравнении взаимного расположения лигандов и их окружения внутри данной молекулы. Различают следующие типы **Т.**

1) *Гомотопомеризация* — обмен окружения *гомотопных атомов* водорода или фтора в молекуле 1,1,1-трифторэтана, происходящий при внутримолекулярном вращении вокруг оси связи C—C:



2) *Гетеротопомеризация* — обмен *гетеротопных атомов* (занимают в молекуле структурно-неэквивалентные положения). Пример — существование в результате быстрых [3,3]-сигматропных перегруппировок $1,2 \cdot 10^6$ таутомеров бульвалена:



В данной системе любой атом водорода или углерода поочередно попадает в четыре разных положения: аллильное, два винильных и циклопропильное. Перестройка этой системы представляет собой непрерывный процесс (т. е. бульвален — соединение с флуктуирующей структурой).

3) *Энантиотопомеризация* — изменение ориентации энантиотопных протонов H_S и H_R в 3,3-диметилбутилмагнийхлориде из-за обратимой диссоциации связи C—Mg:

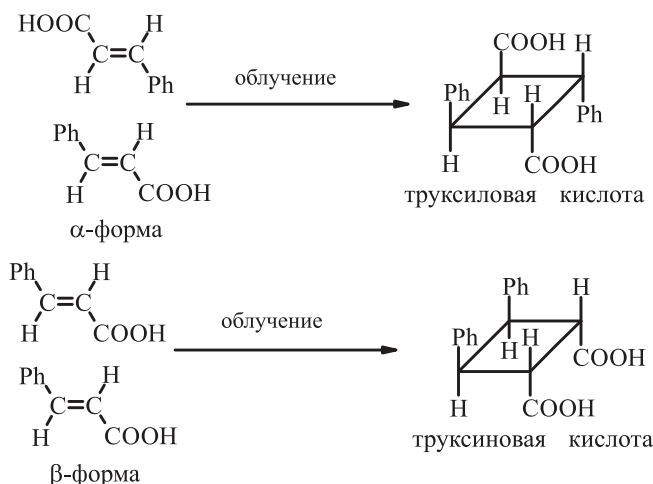


4) *Диастереотопомеризация* — обмен диастереотопными атомами фтора в ходе конверсии цикла:



Топомеры. См. Топомеризация.

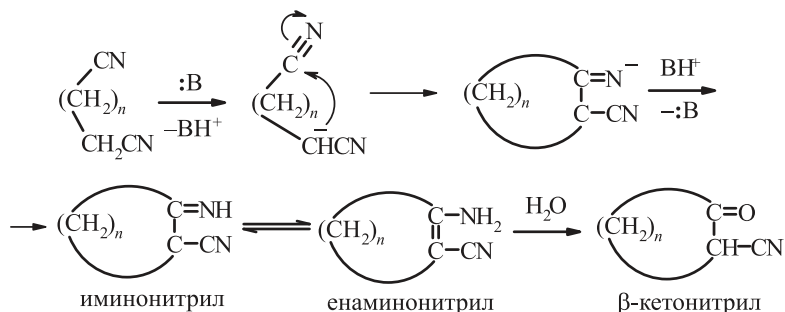
Топохимические реакции. Твердофазные процессы, при которых исходная конфигурация частиц в решетке твердого тела однозначно определяет конфигурацию продукта, так как межмолекулярные взаимодействия в решетке препятствуют переориентации реагирующих частиц. Подобный «топохимический контроль» был обнаружен при исследовании фотодимеризации различных кристаллических модификаций коричной кислоты $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. В кристаллах α -модификации образуется всегда только труксиловая кислота, в кристаллах β -модификации — труксиновая:



При фотодимеризации стеклообразных эфиров коричной кислоты, в отличие от аналогичной реакции в кристаллической кислоте, для продукта реакции селективности по структуре не наблюдается.

Торанды. См. Супрамолекулярная химия.

Торпа—Циглера реакция. Циклизация алифатических динитрилов, в которых группы CN разделены четырьмя и более атомами углерода, в условиях основного катализа (:B — основание) с последующим гидролизом, приводящая к циклическим β -кетонитрилам:

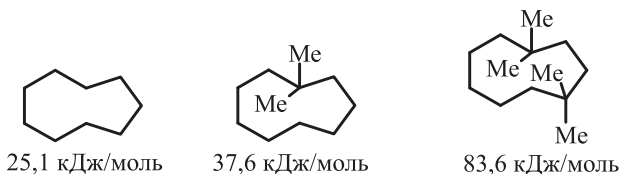


При гидролизе в жестких условиях, затрагивающем группы CN, и декарбоксилировании образующихся при этом β -кетокислот получают соответствующие циклические кетоны.

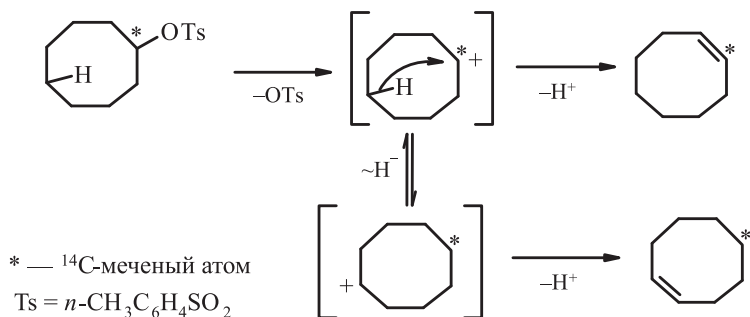
Наиболее легко образуются пяти- и шестичленные циклы; с очень низкими выходами — средние циклы (C_9 – C_{13}); напротив, циклы с 14–32 атомами углерода образуются с хорошими выходами при условии значительного разбавления реагентов растворителем.

Торсионное напряжение (*питцеровское напряжение*). Увеличение энергии молекулы, вызванное заслоненным положением σ -связей. Барьер вращения, например, в этане существует из-за увеличения этого напряжения при переходе от **Конформера** (*см.*) к конформеру через заслоненную конформацию.

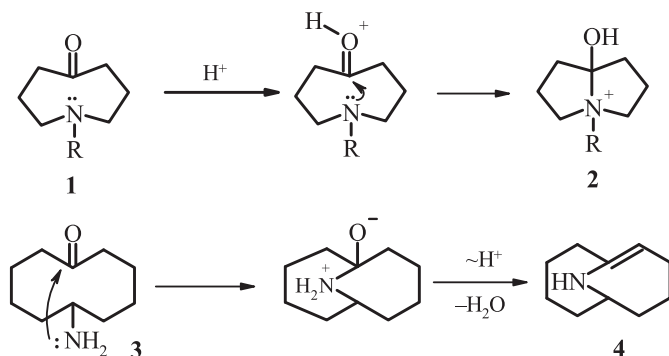
Трансаннулярное напряжение. Увеличение энергии молекулы, вызванное отталкиванием атомов, находящихся на противоположных сторонах кольца (трансаннулярное взаимодействие). В основном это напряжение присуще средним циклам (C_8 – C_{11}). Трансаннулярное взаимодействие между противостоящими группами способно значительно понижать конформационную подвижность циклоалканов. Например, величины инверсионных барьеров для 1,1-диметилциклононана на 12,5 кДж/моль больше, чем для незамещенного циклононана, а для 1,1,4,4-тетраметилпроизводного, в молекуле которого взаимодействующие группы CH_3 расположены напротив друг друга, барьер инверсии возрастает более чем в 3 раза:



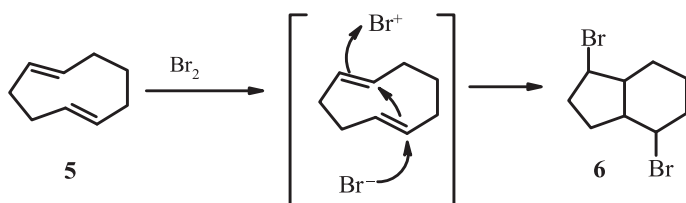
Трансаннулярные реакции. Реакции, осуществляющиеся путем взаимодействия между несвязанными друг с другом атомами средних циклов (C_8 – C_{11}), находящимися на противоположных сторонах кольца, но сближенными в пространстве. Они обусловлены характерными для средних циклов конформациями, где некоторые связи углеродных атомов направлены внутрь кольца (интрааннулярные связи). **Т. р.** сопровождаются, например, гидридным переходом пространственно сближенного атома водорода к положительно заряженному атому углерода. Такой переход проявляется, в частности, при сольволизе и дегидратации меченого ^{14}C -циклооктанолтозилата; при этом двойная связь возникает не только у того атома углерода, где был заместитель, но и на противоположной стороне цикла:



Трансаннулярным взаимодействием объясняется образование соединения **2** при попытке получения аммониевой соли из аминокетона **1**. При этом протон атакует не атом азота, а карбонильную группу; в результате образования интрааннулярного мостика уменьшается энергия напряжения молекулы. Подобным образом амин **3** легко превращается в бициклический енамин **4**:



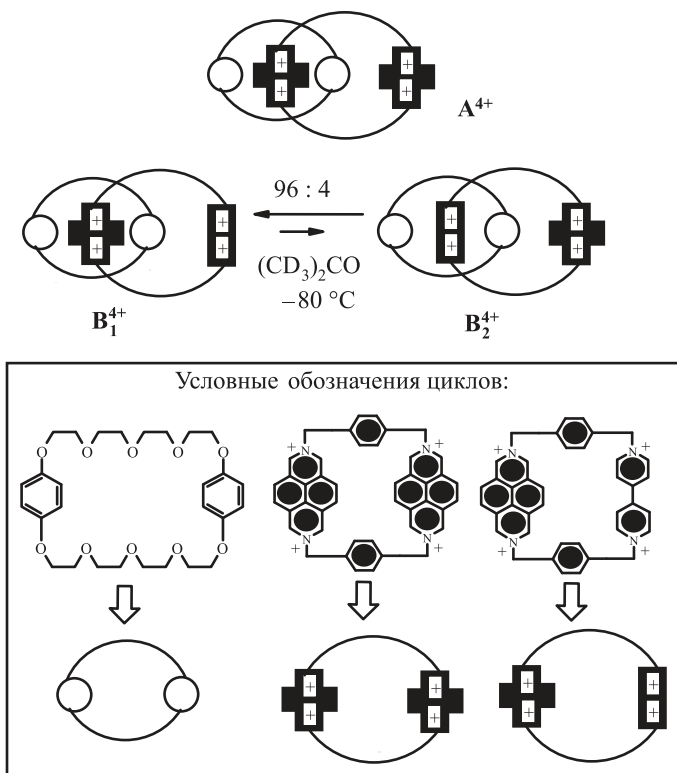
При электрофильном присоединении брома к (1*E*,5*E*)-циклононадиену-1,5 (**5**) благодаря трансаннулярному взаимодействию пространственно сближенных двойных связей образуется аддукт **6**:



Особый тип **Т. р.** — циклизация циклополиенов. Так, циклооктатриен-1,3,5 и его аналоги находятся в таутомерном равновесии с соответствующим бициклическим соединением (валентная таутомерия):



Трансляционная изомерия. Новая разновидность пространственной изомерии, описанная для соединений с топологической связью (*J. Am. Chem. Soc.*, 2000). В катенане A^{4+} макроцикл **краун-эфира** (см.) с двумя электроноизбыточными ядрами гидрохинона соединен с симметричным **циклофаном** (см.), содержащим два электронодефицитных кольца дикатиона 2,7-диазапирена. В катенане B^{4+} циклофановый фрагмент несимметричен, поскольку один из диазапиреновых циклов заменен сходным по строению 4,4'-бипиридилным. Установлено, что для катенана B^{4+} при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет место равновесие между двумя трансляционными изомерами B_1^{4+} и B_2^{4+} с большим преобладанием B_1^{4+} , в котором более π -дефицитный диазапиреновый фрагмент локализован внутри макроцикла краун-эфира.

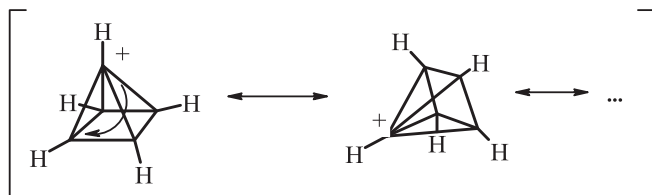


При добавлении к раствору B^{4+} в MeCN избытка гексиламина происходит изомеризация $B_1^{4+} \rightarrow B_2^{4+}$. Обратное превращение $B_2^{4+} \rightarrow B_1^{4+}$ — протекает количественно при подкислении смеси $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Трансметаллирование. См. Металлирование.

Трансформ. См. Ретросинтетический анализ.

Трехмерная ароматичность. Повышенная устойчивость трехмерных каркасных структур. Примером структуры с **Т. а.** является углеводородный катион $(CH)_5^+$, производные которого известны:

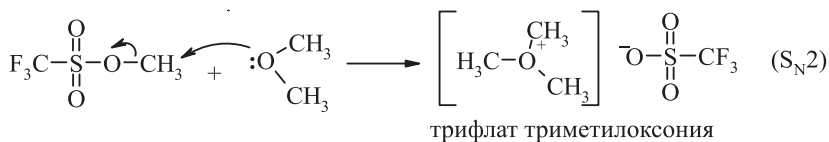


Тримолекулярная реакция. Реакция, в лимитирующей стадии которой участвуют три частицы.

Триплетное состояние частицы. Состояние частицы с двумя неспаренными электронами при параллельности их спинов (см., **Карбены, Нитрены**). Следует отметить, что состояние с параллельными спинами неспаренных электронов (даже находящихся на неэквивалентных орбиталях) имеет более низкую энергию, т. е. более устойчиво, чем с антипараллельными спинами. Например, для молекулы кислорода, несмотря на четное число электронов, характерно триплетное состояние (3O_2 или $\uparrow O_2 \uparrow$). Наличие неспаренных электронов обуславливает парамагнетизм молекулярного кислорода и его химические свойства, который ведет себя подобно стабильному бирадикалу. Молекулы, для которых, как для кислорода, **Т. с. ч.** является основным, встречаются довольно редко, однако в электронном *возбужденном состоянии* (возникающем, например, при поглощении частицей кванта света) молекулы часто представляют собой триплеты.

При фотовозбуждении триплетного кислорода можно получить обладающий большей реакционной способностью синглетный кислород (1O_2 или $\uparrow\downarrow O_2$ с антипараллельными спинами).

Трифлаты. Сложные эфиры трифторметансульфокислоты CF_3SO_2OR . Мощные акцепторные свойства радикала CF_3SO_2 (обозначается Tf), а также отсутствие нуклеофильности у трифлат-аниона ($CF_3SO_3^-$) делают **Т.** сильнейшими алкилирующими агентами, способными, в отличие от алкилгалогенидов и диалкилсульфатов, алкилировать простые эфиры:



Угловое напряжение. См. Байера напряжение.

Удельное вращение. Количественная мера оптической активности; обозначается $[\alpha]$ и определяется для растворов по следующей формуле:

$$[\alpha] = \alpha / l \cdot C,$$

где α — наблюдаемое отклонение плоскости поляризации света в градусах; l — толщина слоя раствора, в дм; C — концентрация раствора, в г/мл (или плотность для чистого жидкого вещества).

У. в. является константой при постоянной температуре и длине волны света. $[\alpha]_D$ — здесь индекс D означает, что вращение измерено при длине волны, соответствующей D-линии натриевой лампы, т. е. при 589 нм (желтый свет). $[\alpha]$ положительно для **правовращающих** (см.), и отрицательно для **левовращающих** (см.) оптических изомеров.

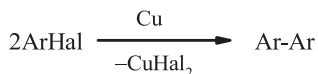
Узел. 1) Точка пространства, в которой математическая функция (например, волновая функция, описывающая атомную или молекулярную орбиталь) обращается в нуль. Иными словами, вероятность нахождения электронов данной орбитали в этой точке равна нулю.

2) См. **Топологические изомеры**.

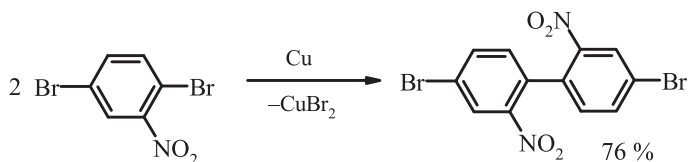
Узловая плоскость. Частный случай **узловой поверхности** (см.).

Узловая поверхность. Трехмерный эквивалент **узла** (см.), т. е. поверхность, на которой волновая функция атомной или молекулярной орбитали обращается в нуль.

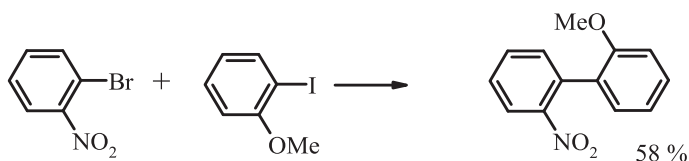
Ульмана реакции. 1) Конденсация арилгалогенидов под действием металлической меди с образованием диариллов:



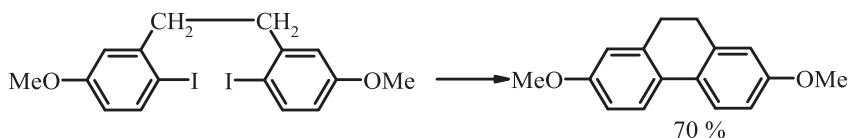
Реакцию проводят при 100–360 °С в инертном растворителе (толуол, нитробензол, ДМФА и др.) или без него в присутствии порошка меди. Предполагают, что интермедиатами в этих реакциях являются медьорганические соединения, хотя детали механизма остаются неясными. Реакционная способность арилгалогенидов уменьшается в ряду: $\text{ArI} > \text{ArBr} > \text{ArCl}$. Сильные электроноакцепторные заместители заметно активируют атом галогена, особенно если они находятся в *орто*-положении:



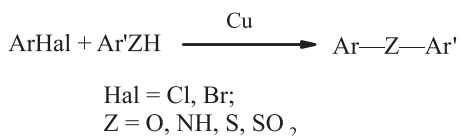
При получении несимметричных диариллов наилучшие выходы достигаются, когда один из арилгалогенидов активирован, а второй относительно малореакционноспособен, например:



Побочно в этих реакциях образуются соответствующие симметричные диарилы. В условиях **У. р.** возможна внутримолекулярная циклизация:



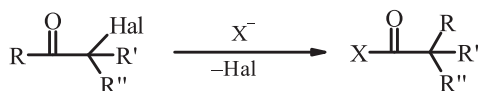
2) Конденсация арилгалогенидов с фенолами, тиофенолами, ароматическими аминами или арилсульфиновыми кислотами в присутствии меди, приводящая к диарилловым эфирам, диариламинам, диарилсульфидам или диарилсульфонам:



Реакцию проводят в инертном растворителе. Она протекает легче при наличии электроноакцепторного заместителя в *орто*-положении ArHal.

Уэланда комплекс. См. Электрофильные реакции.

Фаворского реакции (*Фаворского перегруппировка*). 1) Перегруппировка α -галогенкетонов в карбоновые кислоты, их эфиры или амиды при действии щелочей, алколюатов или аминов соответственно:



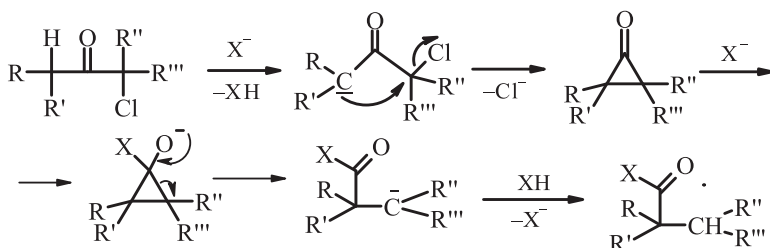
$\text{X} = \text{OH}, \text{OAlk}, \text{NH}_2, \text{NR}_2;$

$\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br};$

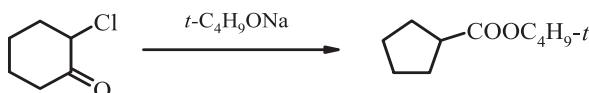
$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{цикло-Alk};$

$\text{R}', \text{R}'' = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{цикло-Alk}$

В классическом варианте перегруппировки радикал R содержит атом водорода у α -углеродного атома. Механизм реакции:



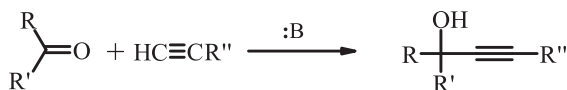
Перегруппировка циклических галогенкетонов протекает с сужением цикла, например:



В отсутствие α -водородного атома реакция протекает в более жестких условиях и называется *квази-перегруппировкой Фаворского*. Она проходит по так называемому *семибензильному* механизму:



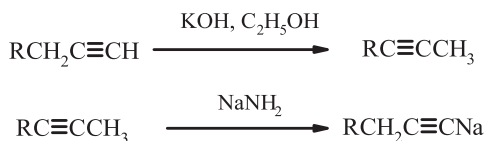
2) Присоединение ацетиленов к карбонильным соединениям в присутствии оснований с образованием ацетиленовых спиртов:



$\text{R}, \text{R}' = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{H}; \text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_2=\text{CH}_2$ и др.

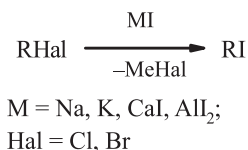
Механизм реакции включает образование ацетиленид-иона и его нуклеофильное присоединение по карбонильной группе.

3) Изомеризация ацетиленовых углеводородов при нагревании в присутствии оснований. Направление реакции зависит от ее условий. Например, нагревание со спиртовой щелочью приводит к перемещению тройной связи в середину цепи, а нагревание с натрием или амидом натрия — к образованию ацетиленидов:



Фантом-лиганд. Неподеленная пара электронов в *R,S*-стереохимической номенклатуре. Считается самым младшим заместителем.

Финкельштейна реакция. Замещение хлора или брома в органических соединениях на иод при действии иодидов металлов:



Наиболее легко в реакцию вступают α -галогенкарбонильные соединения, аллил- и бензилгалогениды. Легкость обмена галогена уменьшается в ряду алкилгалогенидов: первичные > вторичные > третичные. Обмен галогена в ароматическом кольце возможен лишь при наличии электроноакцепторного заместителя; винилбромиды дают удовлетворительные выходы иодидов при действии KI в присутствии катализатора — смеси NiBr₂ с цинком.

Реакцию проводят обычно в ацетоне, где хорошо растворяется NaI, но плохо NaCl или NaBr (выпадение осадка), что смещает равновесие в сторону RI. По механизму **Ф. р.** — типичное бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2), сопровождающееся обращением конфигурации. 1,2-Дигалогенпроизводные в условиях **Ф. р.** превращаются в олефины.

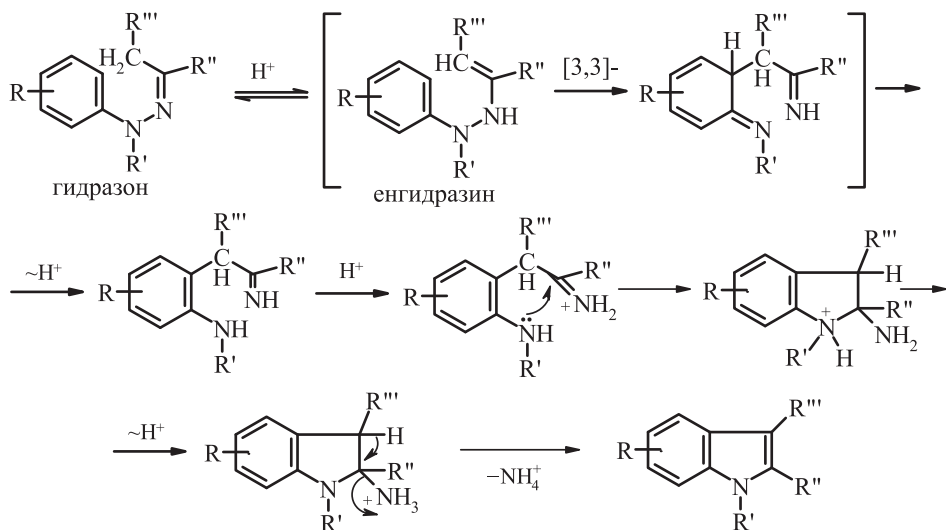
Фишера проекционные формулы. Способ изображения на плоскости пространственного строения вещества. Четыре валентности тетраэдрической молекулы располагают таким образом, чтобы вертикальные ребра были направлены за плоскость чертежа, а горизонтальные — выступали над плоскостью, и в таком виде структура проецируется на плоскость. В точке пересечения подразумевается асимметрический атом углерода:



Правила для **Ф. п. п.**:

- 1) изображение нельзя выводить из плоскости, а в плоскости можно поворачивать только на 180°;
- 2) можно осуществлять четное число перестановок заместителей;
- 3) зафиксировав один заместитель, остальные три можно вращать по или против часовой стрелки.

Фишера реакция. Синтез индолов внутримолекулярной конденсацией арилгидразонов в присутствии кислотных катализаторов:



Ключевая стадия процесса — катализируемая кислотой [3,3]-сигматропная перегруппировка Коупа, в которую вступает таутомерная энгидразинная форма арилгидразона. Индолы образуются из арилгидразонов различных альдегидов и кетонов; электроноакцепторные заместители в арильном ядре несколько затрудняют реакцию. Циклизация *мета*-замещенных фенилгидразонов приводит к смеси изомерных 4- и 6-замещенных индолов.

D,L-Форма. Рацемат.

R,S-Форма. Рацемат.

Формилирование. Введение формильной группы CHO в молекулу органических соединений. Различают C-, N-, O- и S-формилирование. Формальными синтонами формильной группы могут быть формил-катион, формил-радикал и формил-анион, в связи с чем говорят об электрофильном, радикальном и нуклеофильном **Ф**.

В качестве электрофильных формилирующих агентов применяют соединения, в которых формильная группа присутствует либо в явном виде (муравьиная кислота, формилфторид, этилформиат, ДМФА и др.), либо в скрытой форме (ортомуравьиный эфир, HCN, гексаметиленetetрамин,

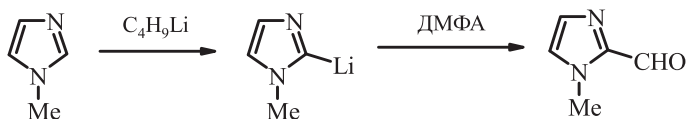
1,3,5-триазин). Во втором случае формильная группа образуется в результате гидролитических и иных процессов, которым подвергаются промежуточные продукты присоединения формилирующего агента к субстрату. Наиболее известными являются **Вильсмайера реакция**, **Гаттермана—Коха реакция**, **Гаттермана реакция**, **Даффа реакция**, **Реймера—Тимана реакция** (см.). К реакциям «скрытого формилирования» относится, например, *реакция Рихе*, поскольку формильная группа образуется в результате гидролиза на заключительном этапе процесса:



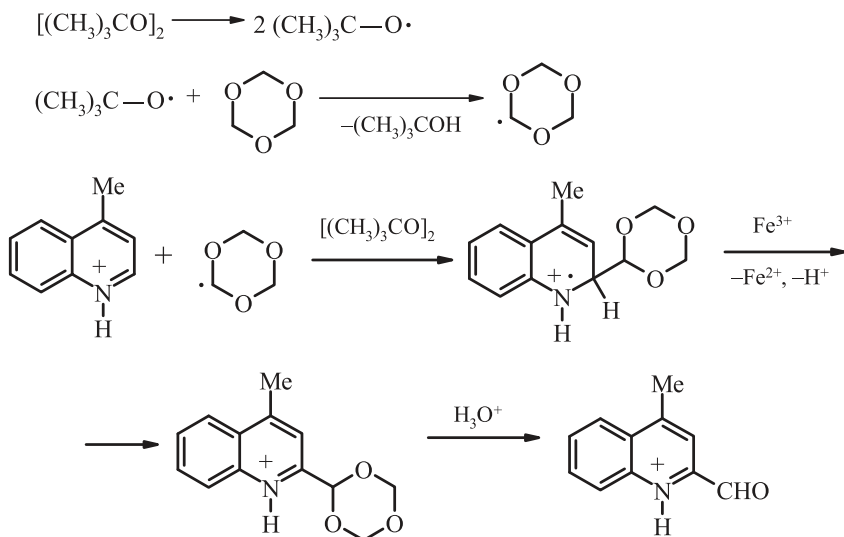
Необходимые для реакции α,α -дихлоралкиловые эфиры получают при взаимодействии эфиров муравьиной кислоты и пятихлористого фосфора:



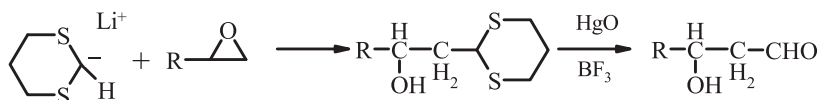
В некоторых случаях формилируют не сам субстрат, а его металлоорганическое производное; это позволяет вводить альдегидную группу в неактивированное для обычного электрофильного замещения положение, например:



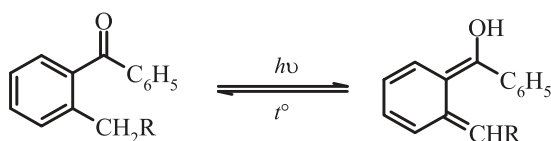
Ф. электронодефицитных соединений проводят в условиях радикального процесса действием триоксана в присутствии трифторуксусной кислоты (или *трет*-бутилпероксида и Fe^{3+}). Генерируемый в ходе реакции триоксанильный радикал (синтетический эквивалент формил-радикала) благодаря нуклеофильному характеру атакует электронодефицитное положение субстрата, например:



Нуклеофильным формирующим агентом может служить анион 1,3-дитиана (синтетический эквивалент формил-аниона), например:



Фотохромизм. Индуцированное светом обратимое превращение вещества А (фотохрома) в продукт В, отличающийся спектром поглощения (окраской) и внутренней энергией. Если В — электронновозбужденное состояние А, говорят о физическом **Ф.**, если же В — форма, изомерная А в основном электронном состоянии, то это химический **Ф.** Пример последнего — прототропная фототаутомерия *о*-алкиларилкарбонильных соединений:

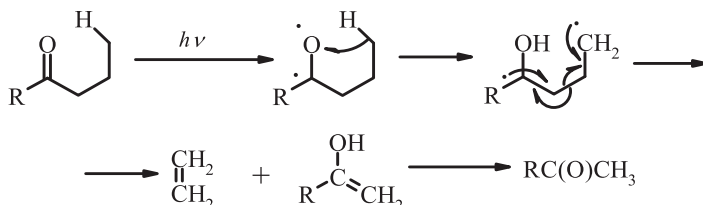


Глубоко окрашенная хиноидная форма быстро фотоизомеризуется обратно. На основе фотохромных систем созданы устройства для хранения информации.

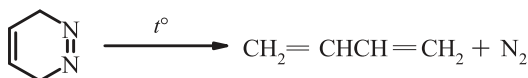
Помимо фотохромных систем активно изучаются и другие соединения, молекулы которых способны обратимо менять свои физико-химические характеристики под воздействием внешних факторов. К последним относятся температура (*термохромизм*), силы трения и давления (*трибохромизм* и *пьезохромизм*), влияние полярности растворителя (см. **Сольватохромия**) или содержащихся в нем ионов (*ионохромизм*), а также окислительно-восстановительные процессы (*электрохромизм*).

Фрагментации реакции. Общепринятое толкование отсутствует. Наиболее часто под **Ф. р.** понимают:

- 1) распад по нескольким конкурирующим направлениям молекулярных ионов органических веществ, образующихся в камере масс-спектрометра в условиях электронного удара в газовой фазе;
- 2) фотохимическое расщепление карбонильных соединений в жидкой фазе:

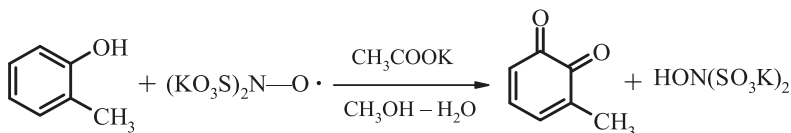


4) Расщепление циклов (обычно в условиях пиролиза):



См. также Циклораспад, Хелетропные реакции.

Фреми соль. $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)_2\text{N}-\text{O}^\cdot$. Будучи нитроксильным радикалом (см. Радикалы), Ф. с. используется в качестве мягкого одноэлектронного окислителя, например, при препаративном получении хинонов из фенолов:

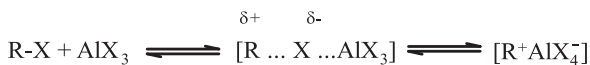


Фриделя—Крафтса реакции. 1) Алкилирование ароматических углеводов (аренов) и их производных в присутствии безводного AlCl_3 и других кислотных катализаторов. Пример типичной реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре:



В качестве реагентов используют алкилгалогениды, спирты и олефины; в качестве катализаторов — кислоты Льюиса, протонные кислоты, кислотные оксиды, а также катионообменные смолы.

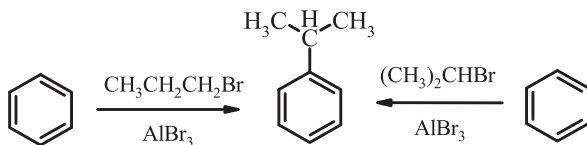
Электрофил, представляющий собой комплекс с переносом заряда или ионную пару, образуется при взаимодействии реагента и катализатора (дальнейший механизм см. Электрофильные реакции):



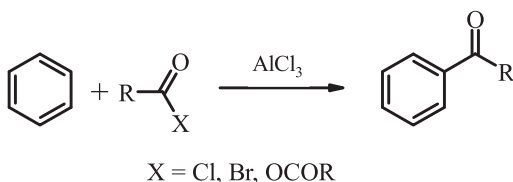
Реакционная способность алкилгалогенидов падает при переходе от фторидов к иодидам и от третичного алкила к первичному. Электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце препятствуют протеканию реакции.

Алкилирование по Фриделю—Крафтсу имеет два недостатка. Первый — полиалкилирование, поскольку вводимая алкильная группа активирует кольцо, способствуя дальнейшему алкилированию. Для получения монозамещенных используют большой избыток арена; он может служить растворителем.

Второй недостаток — изомеризация алкильных групп в процессе алкилирования — не позволяет получать *n*-алкиларены:



2) Ацилирование ароматических углеводородов (аренов) и их производных в присутствии безводного AlCl_3 и других кислотных катализаторов (реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре):

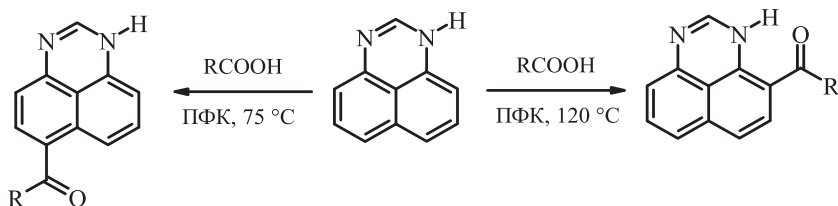


В качестве ацилирующих реагентов используют ацилгалогениды, ангидриды карбоновых кислот, а при использовании ZnCl_2 и полифосфорной кислоты (ПФК) сами карбоновые кислоты; в качестве катализаторов — кислоты Льюиса, протонные кислоты. Электрофил, представляющий собой ионную пару, образуется при взаимодействии реагента и катализатора (дальнейший механизм *см. Электрофильные реакции*):

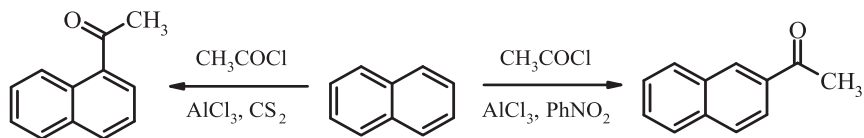


При ацилировании галогенангидридами и ангидридами кислот катализатор берется в количестве не менее 1 и 2 моль соответственно, поскольку продукт реакции также образует с ним комплекс состава 1:1. Электроноакцепторные заместители в кольце препятствуют протеканию реакции.

Региоселективность реакции ацилирования может меняться в зависимости от условий ее проведения. Так, при ацилировании перимидина карбоновыми кислотами в среде ПФК в зависимости от температурных условий в качестве основных продуктов образуются либо 6(7)- (кинетический контроль), либо 4(9)-ацилперимидины (термодинамический контроль):

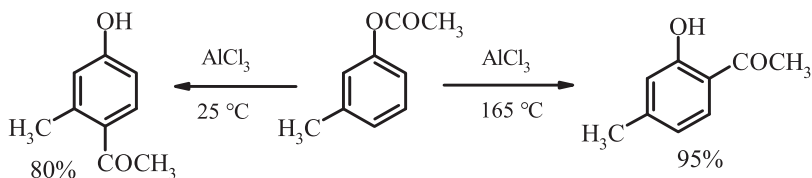


При ацетилировании нафталина направление реакции изменяется в зависимости от применяемого растворителя:



В отличие от алкилирования, ацилирование приводит, как правило, к моноацилпроизводному. Существует много модификаций реакции ацилирования по Фриделю—Крафтсу, например в соответствии с *модификацией Вильсмайера—Хаака* ацилирование ароматических соединений ведут N-алкиланилидами в присутствии POCl_3 .

Фриса перегруппировка. Превращение сложных эфиров фенолов в *орто*- или *пара*-ацилфенолы под действием кислот Льюиса. Низкие температуры ($25\text{--}60^\circ\text{C}$) способствуют образованию *пара*-ацилфенолов, более высокие — *орто*-производных, например:



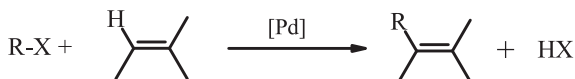
Электроноакцепторные заместители в кольце препятствуют протеканию перегруппировки.

Фуллерены. Одна из полиморфных форм существования в природе углерода (кроме известных алмаза, графита, карбина, лонсдейлита). Наиболее изучены две их модификации: C_{60} (молекула имеет форму шара) и C_{70} (молекула имеет форму дыни). Поверхность молекул состоит из 5- и 6-угольников, образованных атомами углерода; внутри молекулы полые (диаметр C_{60} близок к 1 нм). Получают **Ф.** при пропускании чистого гелия между двумя графитовыми электродами при возбуждении электрической дугой.

Функциональная группа. Группа атомов, определяющая принадлежность соединения к определенному классу органических веществ и особенности его химического поведения.

X

Хека реакция. Алкилирование, арилирование или алкоксикарбонилирование олефинов, содержащих при двойной связи хотя бы один атом водорода, действием палладийорганических реагентов. Наибольший интерес представляет сочетание органических галогенидов с алкенами:



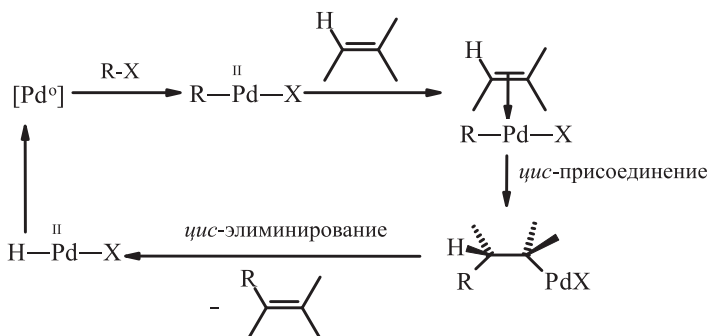
R = Ar, Het, PhCH₂, Alk, винил

X = Br, I

[Pd] = Pd(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(PPh₃)₂(OAc)₂

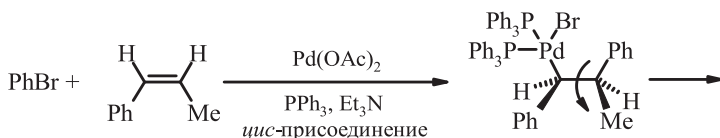
Алкилгалогенид не должен содержать β-водородных атомов, иначе основным направлением реакции будет элиминирование.

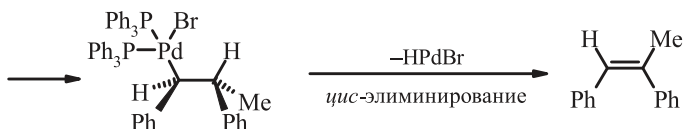
Механизм **X. p.** включает следующий каталитический цикл:



При использовании комплексов Pd^{II} истинный катализатор, вероятно, образуется при восстановлении предшественника до нульвалентного состояния *in situ*. Каталитический цикл включает окислительное присоединение галогенида, внедрение алкена по связи C—Pd по типу *cis*-присоединения и *cis*-элиминирование H—Pd—X (последний далее восстанавливается до Pd⁰, отщепляя галогеноводород, который связывается триэтиламином; см. также **Металлокомплексный катализ**).

X. p. региоселективна (органический радикал R присоединяется предпочтительно к пространственно менее затрудненному атому углерода двойной связи) и стереоселективна. Например, сочетание бромбензола с (Z)-1-фенилпропеном дает (Z)-1,2-дифенилпропен с выходом 73%:

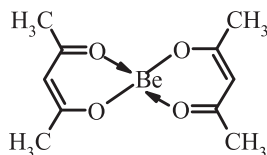




В тех же условиях (*E*)-олефин дает 79 % (*E*)-1,2-дифенилпропена. **Х. р.** проста в исполнении, не требует безводных условий. Аналогичные соединения нельзя получить в одну стадию какими-либо другими методами.

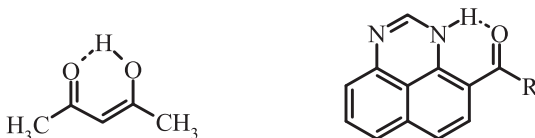
Хелаты (хелатные соединения). Координационные соединения, в которых центральный атом (или ион) связан одновременно с двумя или более донорными атомами лиганда, в результате чего замыкается один или несколько гетероциклов. Лиганды, образующие хелатные циклы, называются *хелатирующими* (хелатообразующими) *реагентами*, они должны быть по крайней мере бидентатными. Замыкание хелатного цикла такими лигандами называется *хелатированием* или *хелатообразованием*.

Наиболее обширный и важный класс **Х.** — хелатные комплексы металлов (*металлохелаты*). Хелатирующие реагенты содержат два основных типа электронодонорных центров: группы, содержащие подвижный протон ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$; при их координации к центральному иону возможно замещение протона), и нейтральные электронодонорные группы — носители неподеленных или π -электронных пар. **Х.**, в которых лиганд использует оба типа электронодонорных центров и формально связан с центральным атомом ковалентной и донорно-акцепторной связью, называются *внутрикомплексными соединениями*, например ацетилацетонаты металлов:



Стабильность **Х.** выше по сравнению с аналогами, построенными монодентатными лигандами (*хелатный эффект*).

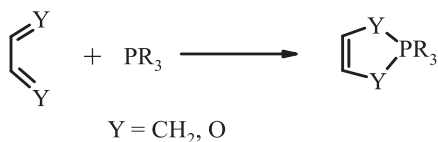
В органической химии хелатными называют соединения с внутримолекулярной водородной связью, например:



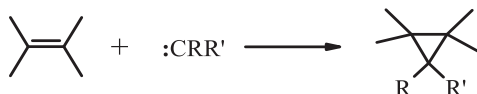
Подобная водородная связь также отличается повышенной прочностью по сравнению с межмолекулярным аналогом.

Хелетропные реакции. Реакции, близкие по своему характеру к процессам циклоприсоединения–циклораспада (*см.*). Они характеризуются согласованным образованием или разрывом двух σ -связей, соединяющих концевые атомы с одним общим атомом **Х** реагента. При этом атом **Х** должен

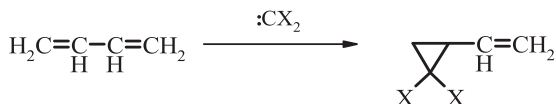
иметь неподеленную пару электронов в плоскости молекулы и вакантную орбиталь, ортогональную этой плоскости. Формально процесс приводит к уменьшению числа π -связей в субстрате и увеличению координационного числа атома X, например:



Важнейший пример **Х. р.** — присоединение синглетных карбенов по двойной связи с образованием циклопропанов; реакция протекает *цис*-стереоспецифично:



С диеновыми системами синглетные карбены образуют винилциклопропаны:



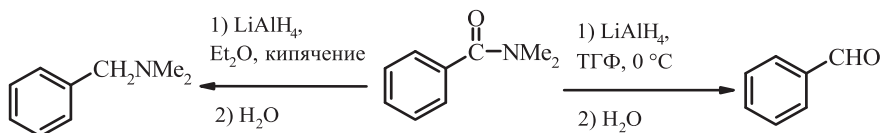
Распространенным типом **Х. р.** является циклоэлиминирование (фрагментация, **экструзия** (см.)), при котором атом X включается в образующуюся устойчивую малую молекулу (N_2 , CO, SO_2) и приобретает в ходе реакции несвязывающую пару электронов, например:



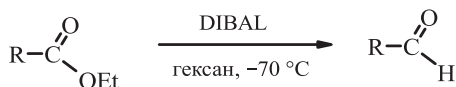
Данная реакция протекает как согласованный процесс; однако **Х. р.** не всегда стереоспецифичным и не всегда контролируются **принципом сохранения орбитальной симметрии** (см.).

Хемилюминесценция. Излучение, возникающее вследствие образования продуктов химических реакций в возбужденном состоянии. Энергия возбуждения молекул испускается в виде фотонов при переходе в основное состояние.

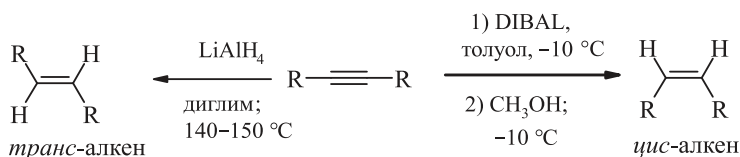
Хемоселективность химической реакции. Избирательность реакции в отношении двух или более функциональных групп в молекуле, способных реагировать с данным реагентом, или в отношении двух или более путей превращения данной функциональной группы. **Х. р.** в ряде случаев можно менять при изменении условий проведения реакции, например:



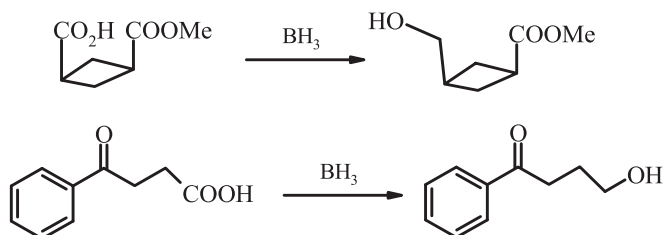
Часто применяемый прием — подбор более селективного реагента; если, например, с помощью LiAlH_4 невозможно восстановить сложный эфир до альдегида, это можно сделать, применяя диизобутилалюминийгидрид $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ (DIBAL):



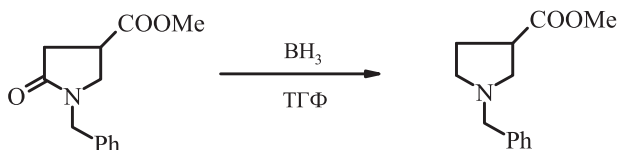
Различие между LiAlH_4 и DIBAL проявляется и в отношении стереоселективности восстановления алкинов с неконцевой тройной связью:



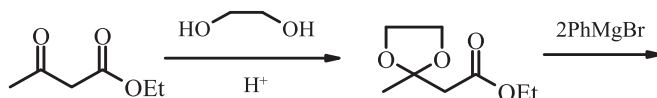
Хемоселективным восстановителем карбоксильной группы в присутствии сложноэфирной и даже кетонной функции является боран:

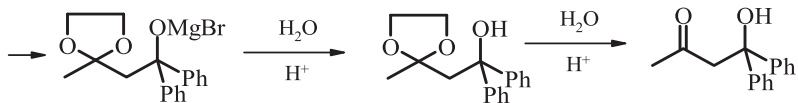


Боран позволяет также восстанавливать амидный карбонил в присутствии сложноэфирной группы, например:



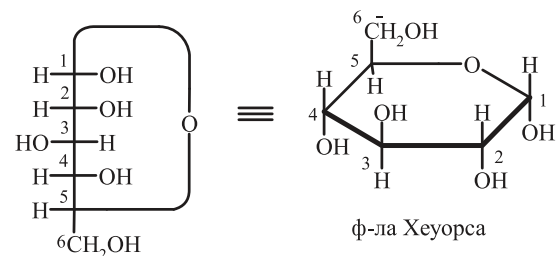
Для изменения **Х. р.**, например, для проведения реакции по менее активной группе, более активную группу защищают:





Хемосорбция. Поглощение твердым телом (адсорбентом) или жидкостью (абсорбентом) вещества из газовой фазы с образованием химического соединения; частный случай сорбции.

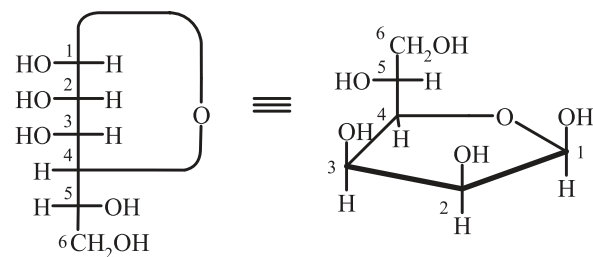
Хеурса формулы. Способ изображения пространственного строения циклических соединений. При этом цикл условно считают плоским (на самом деле молекула может быть в конформации кресла или ванны) и проецируют на плоскость под некоторым углом. Ближняя к наблюдателю часть кольца изображается внизу и обычно выделяется более жирными линиями. В моносахаридах кислородный атом цикла располагают в правом дальнем углу. Атомы или группы атомов, изображаемые в формулах Фишера слева и справа, в **Х. ф.** располагают над и под плоскостью кольца, соответственно. Боковые цепи при С-5 в пиранозах или при С-4 в фуранозах изображают над плоскостью цикла при D-конфигурации и под плоскостью — при L-конфигурации моносахарида:



ф-ла Фишера

ф-ла Хеурса

α -D-глюкопираноза



ф-ла Фишера

ф-ла Хеурса

β -D-маннофураноза

Хёша реакция. То же, что Губена—Хёша реакция.

Химическая индукция. См. Сопряженные реакции.

Химический обмен. Обмен протона (например, НО-группы) с определенной ориентацией спинового момента на другой протон с противоположной ори-

ентацией спинового момента. Если этот процесс происходит достаточно быстро, в спектре ЯМР ^1H отсутствует спин-спиновое взаимодействие протона (или протонов) с быстро обменивающимся ядром ^1H . Это особенно характерно для первичных и вторичных спиртов в растворителях со следами кислот (например, в дейтерохлороформе).

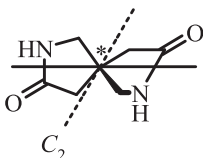
Хиральная ось. Воображаемая ось, выступающая в качестве основы для отнесения **конфигурации** (см.).

Хиральная плоскость. Воображаемая плоскость, выступающая в качестве основы для отнесения **конфигурации** (см.).

Хиральность. Свойство объекта, например молекулы, не совпадать со своим зеркальным отображением. Хиральные молекулы не обязательно асимметричны. См. также **Типы хиральности**.

Хиральности типы. Классификация хиральных объектов, основанная на выделении в молекуле воображаемых структурных элементов упорядоченности, основными из которых являются точка, ось, плоскость или спираль. Связанные с этими элементами **Х. т.** принято подразделять на **центральную**, **аксиальную (осевую)**, **планарную** и **спиральную хиральность** (см.).

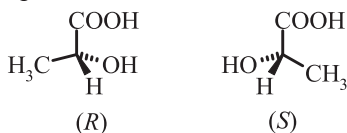
Хиральный атом. Атом, с которым совпадает **хиральный центр** (см.) молекулы. Например, в приведенном ниже примере атом, помеченный звездочкой, является **Х. а.**, но не **асимметрическим** (см.), поскольку молекула имеет ось симметрии второго порядка C_2 (она перпендикулярна сплошной линии и расположена под углом 45° к обеим плоскостям колец).



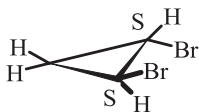
Хиральный центр. Точка внутри молекулы, расположение заместителей (лигандов) относительно которой делает молекулу хиральной. Это более общее понятие, чем **Асимметрический центр** (см.), поскольку **Х. ц.** могут иметь не только **Асимметрические молекулы**, но и **Диссимметрические** (см.), т. е. содержащие некоторые **Элементы симметрии** (см.). Если **Х. ц.** совпадает с каким-либо атомом, последний называют хиральным. Наличие **Х. ц.** обуславливает **Хиральность центрального типа** (см.).

К хиральным молекулам с тетраэдрическим атомом углерода относятся следующие типы молекул (A, B, C, D — ахиральные лиганды; Z^R , Z^S и G^R , G^S — хиральные заместители, отличающиеся лишь конфигурацией соответственно):

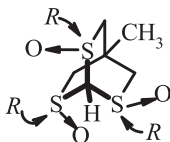
CABCD, например молочные кислоты:



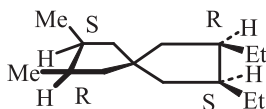
CAA Z^R Z^R (или CAA Z^S Z^S), например:



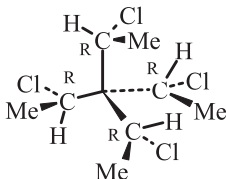
CA Z^R Z^R Z^R (или CA Z^S Z^S Z^S), например:



CZ^R Z^S G^R G^S, например:

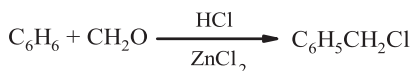


CZ^R Z^R Z^R Z^R (или CZ^S Z^S Z^S Z^S), например:

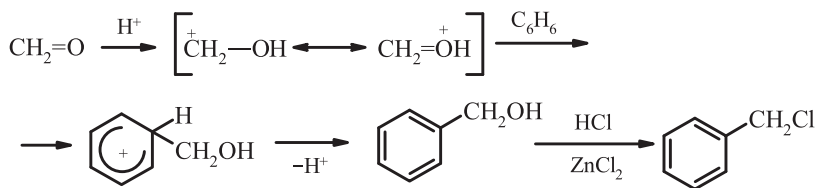


Хироптические методы. См. Дисперсия оптического вращения (ДОВ) и Круговой дихроизм (КД). Кривые ДОВ и КД тесно связаны с электронными спектрами хиральных молекул. В случае индивидуального электронного перехода максимумы на УФ- и КД-кривых и точка, в которой кривая ДОВ меняет знак, совпадают. **Х. м.** используются для установления относительных конфигураций молекул. Энантиомеры дают зеркально-симметричные кривые ДОВ и КД.

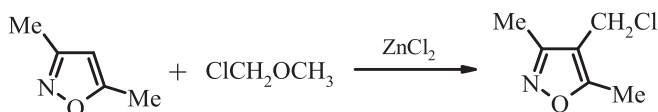
Хлорметилирование. Введение хлорметильной группы в молекулу органического соединения. **Х.** ароматических соединений осуществляют действием формальдегида и HCl в присутствии кислот Льюиса или протонных кислот, например:



Механизм реакции включает образование гидроксиметилпроизводного, которое далее под действием HCl превращается в хлорметилпроизводное:



Х. можно проводить с помощью хлорметилалкиловых эфиров, например:



Хромофор. Функциональная (обычно ненасыщенная) группа, ответственная за поглощение электромагнитных волн в видимой или ультрафиолетовой области спектра.

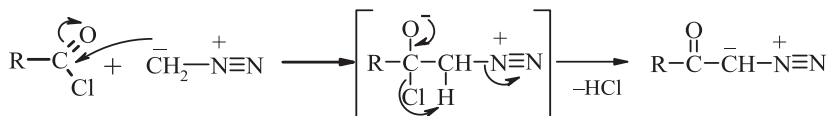
Хэммонда постулат. «Геометрия переходного состояния близка к геометрии тех веществ (исходных соединений или продуктов реакции), к которым оно ближе по свободной энергии». **Х. п.** позволяет приближенно судить о конфигурации переходного состояния. Например, в случае одностадийной экзотермической реакции (1 → 2) переходное состояние (ПС) в большей степени сходно с исходными реагентами, чем с продуктами (в случае эндотермической реакции — наоборот):



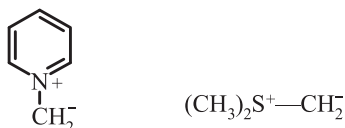
Хюккеля правило. См. Аromaticность.

Ц

Цвиттер-ионы (*биполярные ионы*). Нейтральные молекулы, содержащие одновременно положительные и отрицательные ионные центры. Цвиттер-ионную структуру с пространственно разделенными зарядами имеют аминокислоты, существующие в виде внутренних солей ($\text{H}_3\text{N}^+—\text{CH}(\text{R})—\text{COO}^-$), а также **мезоионные соединения** (*см.*). Неустойчивые соли алкилдиазония приобретают стабильность как биполярные ионы. Например, в такой форме сравнительно устойчивы диазокетоны, получаемые обычно действием диазометана на хлорангидриды карбоновых кислот (выделяющийся HCl связывают избытком диазометана):



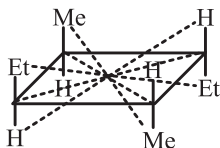
Особый тип **Ц.-и.** представляют илиды, в которых карбанионный центр непосредственно связан с гетероатомом, несущим положительный заряд, например:



Центральная хиральность (*хиральность центрального типа*). Хиральность, обусловленная наличием **хирального центра** (*см.*).

Центр инверсии. *См.* **Центр симметрии**.

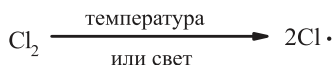
Центр симметрии (*центр инверсии*). **Элемент симметрии** (*см.*), обозначаемый символом i . Характеризуется тем, что идентичные элементы, которые располагаются на любой прямой, проходящей через этот центр, удалены от него на равное расстояние (*см.* **Операция симметрии**). **Ц. с.** эквивалентен зеркально-поворотной оси второго порядка ($i \equiv \text{S}_2$). Соединения с **Ц. с.** всегда ахиральны, например:



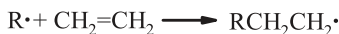
Цепные реакции. Химические реакции, в которых появление активной промежуточной частицы вызывает цепь превращений исходных веществ. Примеры — радикальная полимеризация, окисление, пиролиз и галогенирование углеводородов и др.

Ц. р. относятся к **сложным реакциям** (см.) и могут состоять из многих элементарных стадий. Любая **Ц. р.** обязательно включает три основные стадии: инициирование (зарождение цепи), рост (продолжение) цепи и обрыв цепи.

Инициирование — стадия образования переносчиков цепи — активных частиц, участвующих в последующих реакциях и приводящих в конце концов к расходованию исходных веществ и накоплению продуктов. Это наиболее энергоемкая стадия, ее энергия активации определяется энергией разрываемой связи. Поэтому образование активных частиц из молекул исходных веществ происходит лишь при достаточно высоких температурах или при воздействии света, ионизирующего излучения и т. п.:



В отсутствие энергетического воздействия образование активных частиц и инициирование **Ц. р.** может происходить при обычной температуре лишь в присутствии инициаторов — веществ, в молекулах которых энергия связи существенно меньше, чем в молекулах исходных веществ (типичные инициаторы — органические пероксиды и гидропероксиды, диазосоединения). Переносчики цепи образуются при последующих реакциях радикалов с молекулами реагентов, например:



Инициатором многих **Ц. р.** является, например, *реактив Фентона* $\text{H}_2\text{O}_2\text{—FeSO}_4$ (активные частицы $\text{OH}\cdot$ образуются в реакции: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$).

Стадию *роста цепи* можно иллюстрировать следующими примерами.

Для хлорирования органических соединений:



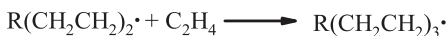
Для окисления органических соединений:



Для крекинга насыщенных углеводородов, например, бутана:



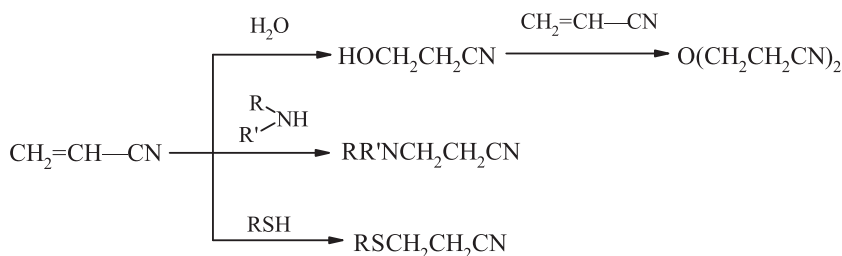
Для радикальной полимеризации олефинов:



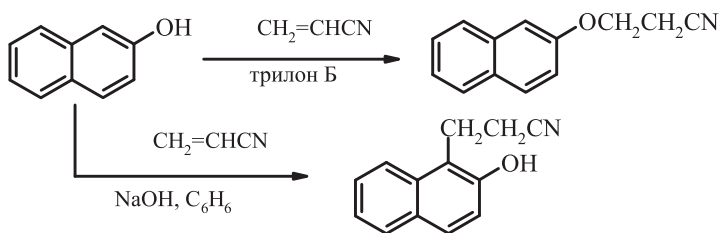
Последовательные стадии роста цепи составляют звено цепи. Число звеньев, приходящихся в среднем на каждый образовавшийся в стадии иницирования переносчик цепи, называется длиной цепи реакции.

Обрыв цепи приводит к исчезновению активных частиц (переносчиков цепи) в результате их взаимодействия друг с другом или со стенками реакционного сосуда (например: $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$).

Цианэтилирование. Введение в молекулу β-цианэтильной группы. Осуществляется действием акрилонитрила на спирты, фенолы, амины, тиолы и другие соединения с подвижным атомом водорода в присутствии основных катализаторов в среде органического растворителя:



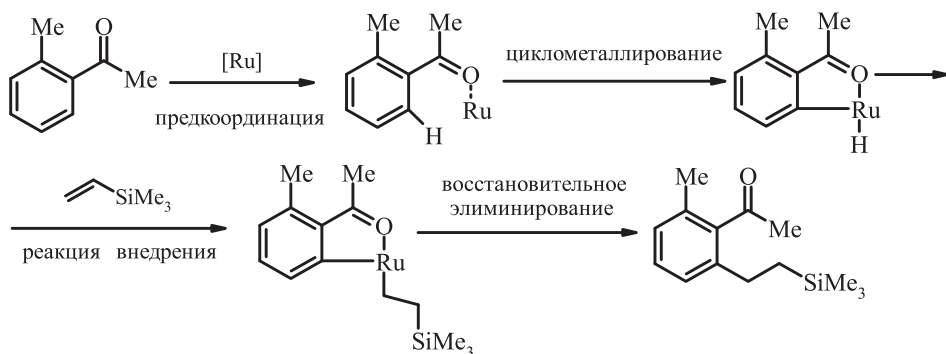
В некоторых случаях (например, в случае ароматических аминов) катализаторами являются кислоты. С-Цианэтилирование — частный случай **Михаэля реакции** (см.). Фенолы, например, могут цианэтилироваться как по гидроксильной группе, так и по кольцу:



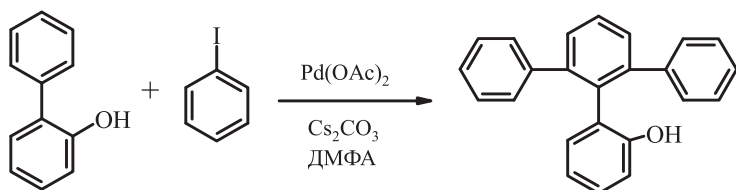
Циклодиастереомеры. См. Циклостереоизомерия.

Циклометаллирование. Внутримолекулярное металллирование (см.) переходными металлами с образованием хелатного цикла, содержащего σ-связь металл–углерод. Ц. фенильных групп называется *ортометаллированием*, поскольку в образующемся интермедиате металл связан σ-связью с орто-углеродным атомом кольца. Механизм таких реакций включает стадию предварительной координации металлокомплекса по атому кислорода

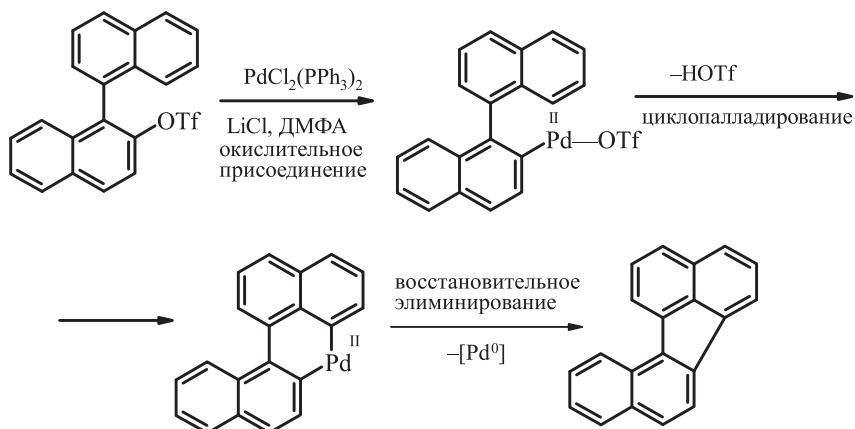
группы OH или C=O, а затем внутримолекулярную активацию *орто*-C—H-связи с образованием циклометаллического комплекса. Последующие этапы типичны для катализируемых реакций сочетания (см. также **Кросс-сочетания реакции**, **Хека реакция**, **Металлокомплексный катализ**):



6-Членные металлоциклы образуются легче, чем 5- и 4-членные, что нередко и определяет селективность реакции сочетания:

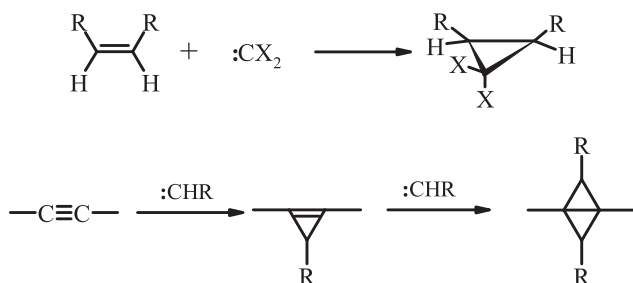


Описана иная разновидность внутримолекулярной C—H-активации, в которой в ходе окислительного присоединения вначале образуется σ -связь между металлом и атомом углерода, несущим хорошую уходящую группу, а затем происходит активация C—H-связи с синхронным отщеплением этой уходящей группы:



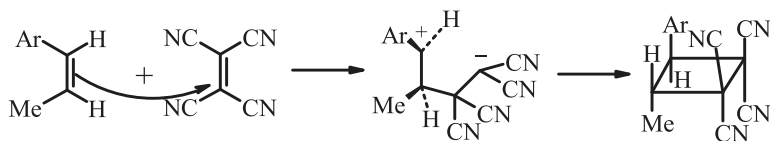
Циклоприсоединение. Реакции, протекающие с образованием нового цикла из двух реагирующих молекул (без отщепления каких-либо групп или атомов). К **Ц.** относят также внутримолекулярное взаимодействие двух фрагментов молекулы. Классифицируют реакции по двум признакам: 1) по числу атомов каждого компонента, участвующих в образовании цикла [обозначают (2 + 1)-, (2 + 2)-, (3 + 2)- и т. д.; иногда указывают индексами стереохимию циклоприсоединения, например (4_S + 2_S)-циклоприсоединение]; 2) по числу вовлекаемых электронов с указанием типа орбитали, например (2π + 2π) или (π2_S + π2_S).

(2 + 1)-*Циклоприсоединение.* К молекуле, содержащей кратную связь, присоединяется атом, имеющий одновременно заполненную и вакантную орбитали (например, атом углерода синглетных карбенов); в результате образуется трехчленный цикл. Реакция протекает по согласованному механизму *цис*-стереоспецифично:

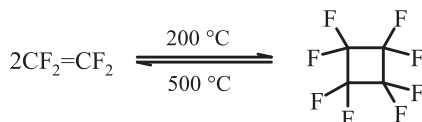


См. также **Хелетропные реакции.**

(2 + 2)-*Циклоприсоединение* приводит к образованию четырехчленных циклов. Механизм и стереоселективность этих реакций зависит от электронного строения реагирующих веществ. **Ц.** олефинов, один из которых имеет электронодефицитные группы, а другой — электронообогащенную π-связь, протекает обычно в мягких условиях через промежуточное образование **цвиттер-иона** (см.). Поэтому скорость процесса, а также его стереоселективность резко возрастают при увеличении полярности растворителя.



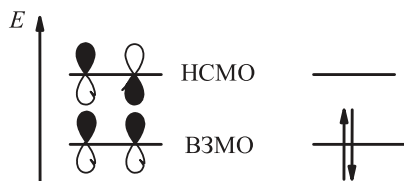
Ц. фторолефинов протекает при повышенной температуре через бирадикальные интермедиаты, от устойчивости которых зависит направление реакции (она не носит цепного характера, не ингибируется и не инициируется):



Согласованная циклодимеризация этилена (перициклическая реакция $(2\pi+2\pi)$ -циклоприсоединения) протекает только при фотовозбуждении, но не в условиях термического инициирования:



В соответствии с теорией граничных орбиталей (см.) и принципом сохранения орбитальной симметрии (см.) образование новых σ -связей можно представить как результат взаимодействия ВЗМО одной молекулы этилена с НСМО другой:

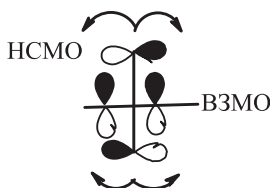


Однако супра-супра- (s,s) и антара-антара- (a,a) поверхностные взаимодействия ВЗМО и НСМО запрещены по симметрии, поскольку приводят к одной связывающей и одной разрыхляющей орбитали:

(s,s)-взаимодействие



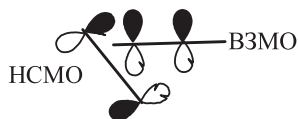
(a,a)-взаимодействие



запрещены по симметрии

(s,a - или a,s)-Взаимодействие разрешено по симметрии, но требует энергетических затрат в связи с пространственными затруднениями:

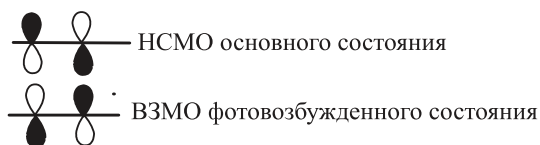
(a,s - или s,a)-взаимодействие



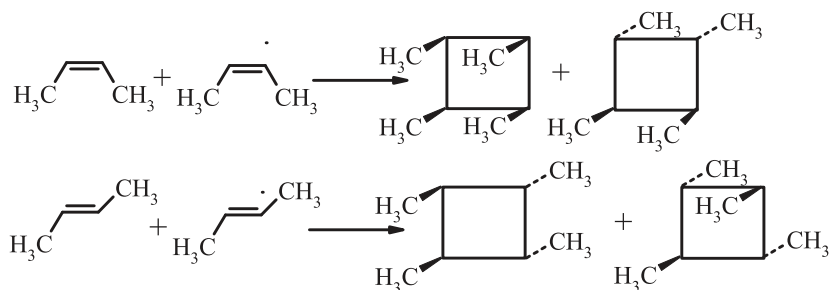
разрешено по симметрии

Фотохимическое иницирование включает перекрывание ВЗМО возбужденной молекулы этилена с НСМО второй молекулы в основном состоянии. ВЗМО возбужденной молекулы — π^* -орбиталь, характерная для НСМО основного состояния. В этом случае супра-супра-поверхностное взаимодействие разрешено по симметрии:

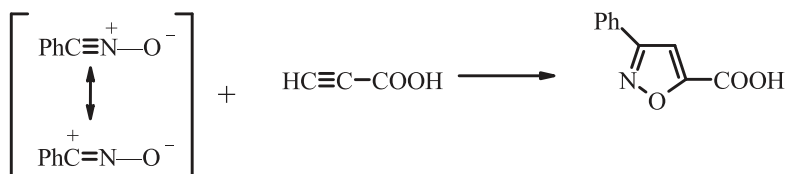
(*s,s*)-взаимодействие — разрешено по симметрии



Таким образом, для реакций [2+2]-Ц. реально осуществимым по геометрии является (*s,s*)-процесс, который возможен лишь в условиях фотовозбуждения. Поэтому для изомерных 2-бутенов он приводит к следующим стереохимическим результатам:



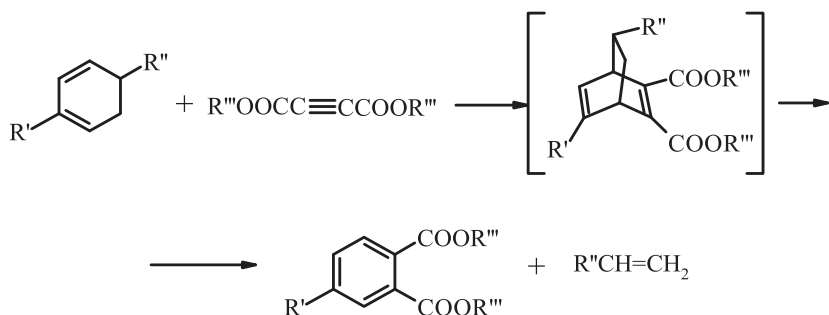
(3 + 2)-Циклоприсоединение (1,3-диполярное Ц.) — присоединение к молекуле, содержащей кратную связь, 1,3-диполярных соединений — трехатомных компонентов, обладающих 4π-электронами; в результате реакции образуются пятичленные гетероциклы. В качестве 1,3-диполярных соединений используют диазосоединения, азиды, азоксисоединения, нитрилоксины, нитроны и другие:



Реакция стереоспецифична, почти не чувствительна к полярности растворителя. В большинстве случаев протекает по согласованному механизму в соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии.

О (4+2)-циклоприсоединении см. **Диеновый синтез**.

Циклораспад. Реакция, обратная реакции **циклоприсоединения** (см.). Например, нагревание продуктов **диенового синтеза** (см.) часто приводит к их распаду на исходные компоненты или к образованию новой пары диен-диенофил (ретро-диеновый синтез). Последнее свойство иногда используется в синтетических целях:

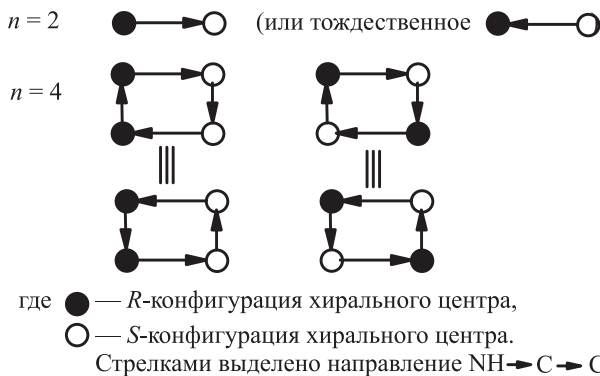


Циклостереоизомерия. При замыкании любой открытой цепочечной структуры в цикл увеличивается симметрия системы благодаря исчезновению имевшихся концевых групп. Это служит причиной того, что при замыкании цепи, содержащей хиральные центры, число возможных стереоизомеров резко уменьшается. Например, молекула циклопропана, содержащая три идентичных заместителя, может существовать в виде только двух стереоизомеров, причем оба являются ахиральными:

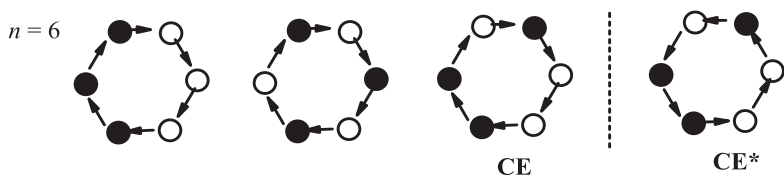


Особая ситуация создается в тех случаях, когда из равного числа молекул (*R*)- и (*S*)-аминокислот строится замкнутая полипептидная цепочка. Такие циклопептиды могут рассматриваться как своеобразные рацемические смеси, компоненты которых соединены химическими связями в одну молекулу. Известно, что в молекулах, например, сахаров полное оптическое вращение фактически равно сумме вкладов оптических вращений от асимметрических центров, составляющих углеводный цикл. Поэтому, сравнивая молекулы циклопептидов с сахарами, можно ожидать, что их результирующее вращение должно было бы быть равно нулю. Однако в действительности оказалось, что направленность кольца (т. е. порядок расположения в нем хиральных центров) — характеристическое свойство циклопептидов — обуславливает появление собственного вклада в общую хиральность системы, так что ее суммарное вращение становится отличным от нуля.

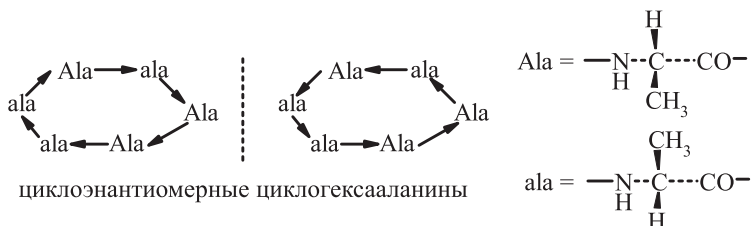
Направленность кольца цикло-*пара*-пептидов проявляется лишь при несимметричном расположении в цикле хиральных центров одинаковой конфигурации. Поэтому при $n = 2$ (дикетопиперазины) и 4 существуют один или два стереоизомера соответственно, причем все они ахиральны:



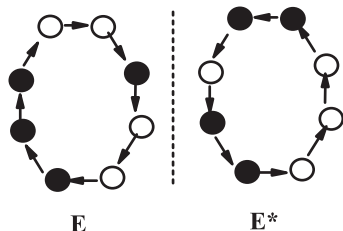
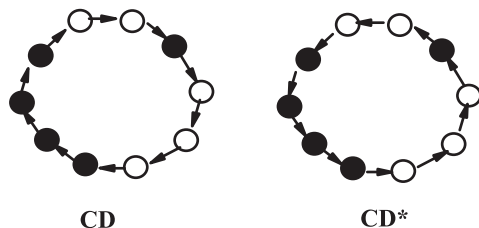
Когда $n = 6$, то первые два типа расположения центров также ведут к ахиральным стереоизомерам. Однако третий тип расположения при этом уже создает пару асимметрических энантиомерных структур CE и CE^* , отличающихся друг от друга только направленностью своих циклов. Важно отметить, что для этих энантиомеров, которые называются циклоэнантиомерами, совместимыми при наложении друг на друга являются только лиганды соответствующих R - и S -центров, но отнюдь не сами эти циклические системы в целом (группы NH при этом совпадают с группами CO , и наоборот):



Хотя циклоэнантиомеры характеризуются одинаковым числом хиральных центров и их идентичным лигандным окружением, по причине противоположных направленностей колец они приобретают зеркально-симметричные по отношению друг к другу конформации и имеют противоположные знаки оптического вращения, как и любые другие энантиомеры. Пример — циклоэнантиомеры циклогексааланина:

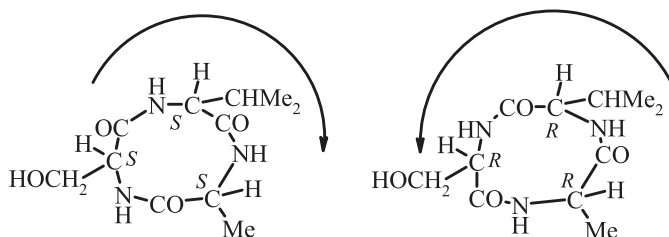


В случае $n = 8$ помимо ахиральных стереоизомеров появляются уже и обычные энантиомеры E и E^* , в которых лигандные окружения имеющихся хиральных центров относятся между собой как предмет и его зеркальное отображение и не совмещаются при наложении друг на друга.

$n = 8$  $n = 10$ 

При $n = 10$ встречается новый тип стереоизомеров, называемых циклодиастереомерами **CD** и **CD***. В этом случае имеющиеся хиральные центры совмещаются при наложении друг на друга, но молекулы в целом не являются ни идентичными, ни зеркальными отображениями друг друга. Поэтому структуры **CD** и **CD*** находятся между собой в диастереомерных отношениях.

Если и конфигурация каждой из аминокислот, входящих в состав данного циклопептида, и направленность его кольца обратить на противоположную (инвертировать), то можно прийти к структуре так называемого ретро-энантиомера. Относительная ориентация боковых цепей, которая важна для определения формы молекулы, остается при этом неизменной, а структурной модификации подвергается только сам молекулярный остов, т. е. порядок центров, с которыми связаны эти боковые цепи (последовательность атомов $X-NH-CO-Y$ при этом меняется на $Y-NH-CO-X$):



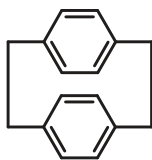
Ретро-энантиоциклотрипептиды*

*Стрелками отмечена направленность цикла $NH \rightarrow C \rightarrow CO$

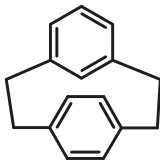
Структура *ретро-энантиомера* должна иметь такую же конформацию, что и родительская молекула. Поскольку биологическая активность полипептидов как раз и определяется конформацией главной пептидной цепи, а также природой, расположением и ориентацией боковых цепей, природный полипептид и его *ретро-энантиомер* должны иметь сходное биологическое действие.

Циклофаны. Мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические и (или) гетероароматические кольца, соединенные между собой алифатическими цепочками. Различают **Ц.**, содержащие только ароматические кольца (карбофаны), гетероароматические (гетерофаны) и смешанные **Ц.** Систематические названия карбофанов, включающих только бензольные

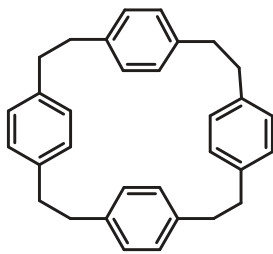
кольца, содержат в качестве основы слово «циклофан», перед которым помещают цифры (в квадратных скобках), количество которых соответствует числу мостиков, а значения — числу метиленовых групп. Префикс(ы) *орто*-, *мета*- и *пара*-, обозначают тип замещения в бензольных кольцах. При наличии в молекуле различных ароматических и гетероароматических колец их названия указывают последовательно и используют окончание «фан», перед которым в круглых скобках цифрами записывают положения атомов цикла, к которым присоединен мостик. Ниже приведены формулы и названия некоторых Ц.:



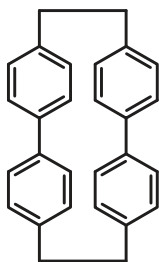
[2.2]парациклофан



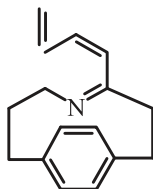
[2.2]метапарациклофан



[2.2.2.2]парациклофан

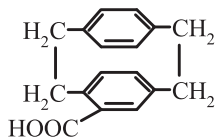


[2.0.2.0]парациклофан



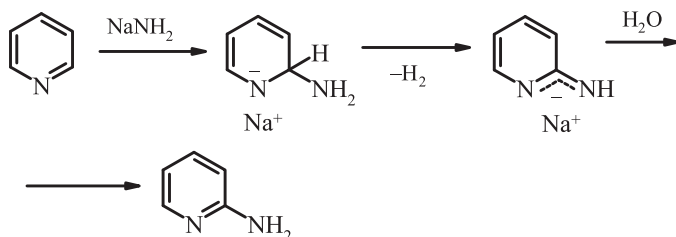
[2]парацикло[2](2,6)пиридинофан

Если полиметиленовые цепочки короткие, вращение двух бензольных колец невозможно; при наличии заместителя (в приведенном примере — группа COOH) Ц. хирален и может быть расщеплен на антиподы.

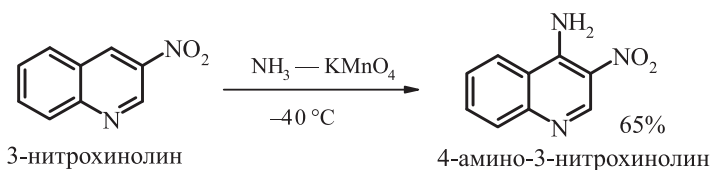


Циклоэнантиомеры. См. Циклостереоизомерия.

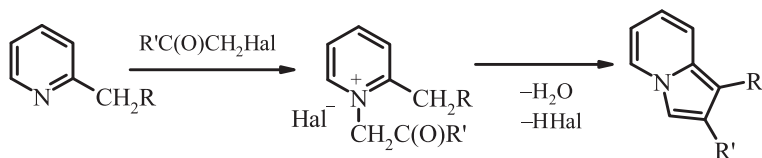
Чичибабина реакции. 1) Нуклеофильное аминирование пиридина и подобных ароматических азаетероциклов (хинолин, изохинолин, бензимидазол и др.) амидом натрия. В случае пиридина при этом образуется 2-аминопиридин (с незначительной примесью 4-аминопиридина):



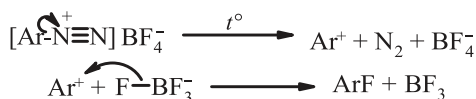
Свободный амин выделяется при обработке реакционной смеси водой или раствором NH_4Cl . При повышенной температуре и избытке NaNH_2 возможно получение 2,6-диаминопиридина. Реакцию проводят либо в апротонном растворителе при повышенной температуре ($>100^\circ\text{C}$), либо в жидком аммиаке. В последнем случае для ароматизации σ -комплекса необходимо добавлять окислитель. Например, применение перманганата калия в жидком аммиаке позволило проводить реакцию в исключительно мягких условиях, а при наличии электроноакцепторных заместителей в азиновом кольце отказаться от использования неорганических амидов:



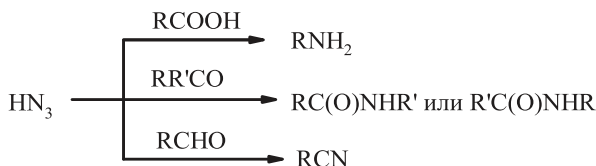
2) Синтез производных индолизина действием α -галогенкарбонильных соединений на 2-алкилпиридины (реакция пригодна также для аннелирования пиррольного кольца и к другим α -алкилазинам и азолам):



Шимана реакция. Получение фторароматических и фторгетероароматических соединений термическим разложением соответствующих борофторидов арилдиазония. Механизм реакции включает, вероятно, промежуточное образование арил-катиона:

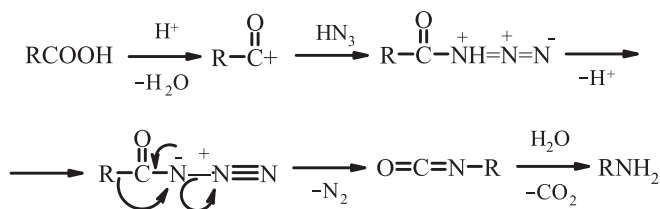


Шмидта реакция. Взаимодействие карбонильных соединений с азотистоводородной кислотой HN_3 в присутствии сильных кислот с образованием аминов (из карбоновых кислот), амидов (из кетонов) или нитрилов (из альдегидов):

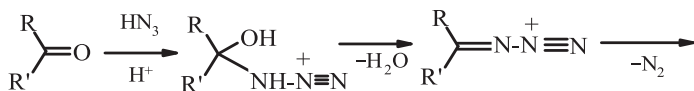


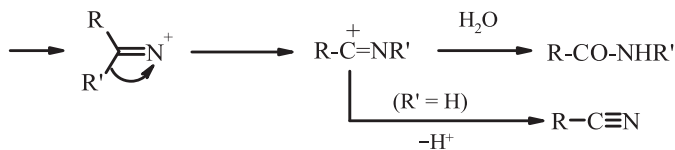
В Ш. р. более активны алифатические и алициклические соединения, причем альдегиды и кетоны реагируют легче кислот. Циклические кетоны образуют лактамы, алкиларилкетоны — преимущественно N-ариламины.

Реакция относится к так называемым **секстетным перегруппировкам** (см.), протекающим с 1,2-миграцией гидрид-иона, алкильных и арильных групп в виде аниона к положительно заряженному или нейтральному атому азота с шестью электронами (секстетом) на внешней электронной оболочке. В случае карбоновых кислот процесс начинается с N-ацилирования HN_3 :



В случае альдегидов и кетонов реакция начинается с N-алкилирования HN_3 :



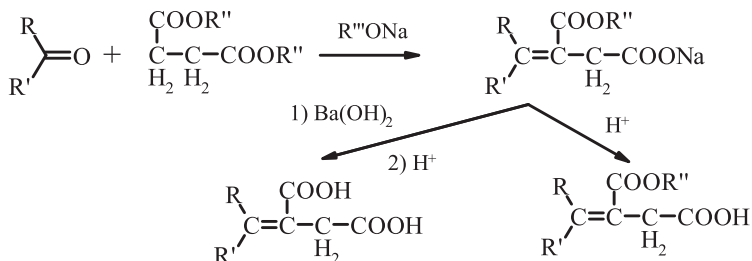


Шоттена—Баумана реакция. Ацилирование спиртов или аминов хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии водного раствора щелочи или соды (взаимодействуют с образующимся HCl):

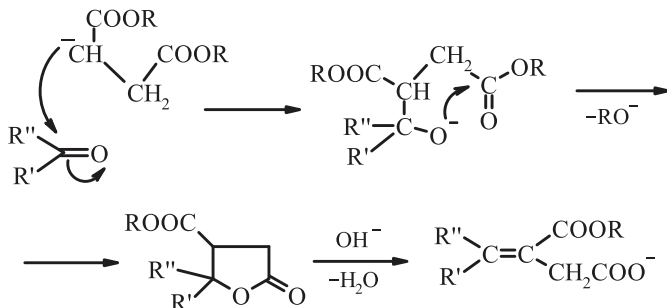


Ацилирующими агентами обычно являются трудногидролизуемые хлорангидриды ароматических кислот, например бензоилхлорид.

Штоббе конденсация. Взаимодействие альдегидов или кетонов с эфирами янтарной кислоты (сукцинатами) в присутствии оснований с образованием моноэфиров алкилденянтарных кислот (или самих алкилденянтарных кислот):



Механизм реакции включает взаимодействие диалкилсукцината с анионом RO⁻ с образованием соответствующего карбаниона. Последний атакует атом углерода карбонильной группы альдегида или кетона с образованием нового аниона, стабилизирующегося в результате образования циклической структуры лактона, который далее подвергается гидролизу:

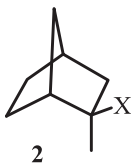
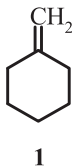


Экваториальная связь. См. Конформации циклов.

Эквивалентные (гомотопные) заместители. См. «Топные» отношения заместителей.

Экзо-... 1) Приставка, указывающая, что замещающая группа находится вне цикла, например *экзо*-метиленициклогексан (**1**).

2) Приставка в названии мостиковых соединений, указывающая, что заместитель ориентирован в том же направлении, что и самая короткая цепь кольца (**2**).



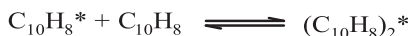
экзо-положение
заместителя X

Экзоциклическая двойная связь. Двойная связь, у которой только один из образующих ее sp^2 -гибридизованных атомов углерода находится в цикле, например метиленициклогексан (формула **1** в предыдущей статье).

Эксимеры. Возбужденные димеры, частный случай возбужденных молекулярных комплексов (см. **Эксплексы**). В Э. связь между двумя одинаковыми молекулами обусловлена делокализацией между ними энергии возбуждения. Э. образуются при взаимодействии электронно-возбужденных молекул с аналогичными молекулами в основном электронном состоянии:



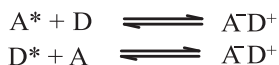
Например, возбужденные молекулы нафталина взаимодействуют с теми же молекулами в основном состоянии с образованием эксимера:



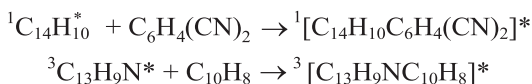
Э. являются неполярными частицами и имеют дипольный момент равный нулю, вследствие чего их энергия образования и спектры испускания не зависят от полярности растворителя.

Эксплексы. Возбужденные молекулярные комплексы из двух или нескольких молекул. Связь между молекулами, образующими комплекс, может быть донорно-акцепторной (частичный или полный перенос заряда) или «*экситонной*» (вследствие делокализации возбуждения между двумя молекулами; см. **Эксимеры**). Э. наблюдаются главным образом в неполярных растворителях, поскольку в полярных средах они быстро диссоциируют на ион-радикалы.

В узком смысле Э. называют именно комплексы с переносом заряда $A-D^+$. Они обычно образуются при взаимодействии возбужденных молекул с донорами (D) или акцепторами (A) электронов:



Так, при взаимодействии антрацена в возбужденном синглетном состоянии (донор электрона) с 1,4-дицианобензолом в основном электронном состоянии образуется синглетный Э., а при взаимодействии азафенантрена в триплетном состоянии (акцептор электрона) с нафталином в основном состоянии — триплетный Э.:



Образование синглетных Э. проявляется прежде всего в тушении флуоресценции исходного вещества в присутствии донора или акцептора электрона и появлении в спектре флуоресценции раствора новой полосы испускания, сдвинутой в длинноволновую область. Образование триплетных Э. обнаруживается по изменению спектров поглощения триплетных состояний в присутствии доноров (или акцепторов) электронов.

Как и **эксимеры** (см.), эксиплексы являются промежуточными продуктами фотохимических реакций и их свойства определяют закономерности этих реакций.

Экструзия. См. Хелетропные реакции.

Электромерный эффект. См. Мезомерный эффект.

Электроотрицательность. Величина, характеризующая способность атома к поляризации ковалентных связей. Если в двухатомной молекуле А—В образующие связь электроны притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным, чем А.

Наиболее известна количественная шкала Э. Полинга, в основе которой лежат термохимические данные об энергии связей. Она содержит относительные числовые значения электроотрицательности элементов, часть которых приведена в таблице. Самая большая Э. у самого легкого галогена — фтора, самая низкая — у тяжелых щелочных металлов.

| Н 2.20 | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Li 0.98 | Be 1.57 | B 2.04 | C 2.55 | N 3.04 | O 3.44 | F 4.98 |
| Na 0.93 | Mg 1.31 | Al 1.61 | Si 1.90 | P 2.19 | S 2.58 | Cl 3.16 |
| K 0.82 | Ca 1.00 | Ga 1.81 | Ge 2.01 | As 2.18 | Se 2.55 | Br 2.96 |
| Rb 0.82 | Sr 0.95 | In 1.78 | Sn 1.96 | Sb 2.05 | Te 2.10 | I 2.66 |

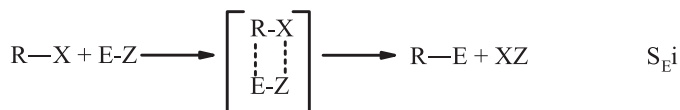
Известны другие шкалы Э. Например, по Малликену Э. атома определяют как полусумму его сродства к электрону и потенциала ионизации. Получены шкалы Э. для различных валентных состояний атомов, для ионов, молекул и групп атомов.

Электросинтез органических веществ. Способ получения органических соединений в процессе электролиза. Различают прямые и непрямые процессы Э. о. в. В прямых процессах протекает обмен электронами между органическим веществом и электродом с образованием промежуточных ион-радикалов или свободных радикалов, которые вступают в различные химические процессы. На катоде органическое вещество присоединяет электроны, образуя анионы. Если оно содержит кратную связь, последняя разрывается с образованием анион-радикала. Эти частицы способны взаимодействовать с протонами, образуя продукты гидрирования, а также димеризоваться и реагировать с нуклеофильными реагентами. На аноде первичным процессом является отдача электронов, приводящая к возникновению катион-радикалов и радикалов, которые взаимодействуют друг с другом (димеризация; см. **Кольбе реакция**), с растворителем (анодное замещение) или с присутствующими в растворе электрохимически неактивными веществами (реакции сочетания).

Молекулы органических соединений во многих случаях не обладают достаточной реакционной способностью и не вступают в реакции на электродах. Электросинтез с участием таких веществ проводят методом так называемого непрямого электровосстановления или электроокисления в объеме раствора в присутствии катализаторов-переносчиков (медиаторов) — солей переходных металлов с кислородсодержащими анионами. Роль электролиза сводится к регенерации на электродах химического восстановителя или окислителя, которые превращают исходное вещество в целевой продукт.

Электрофильные реакции. Гетеролитические реакции органических соединений с электрофильными реагентами (см. **Электрофилами**). К электрофилам относят катионы и молекулы, которые имеют достаточно низкую по энергии вакантную орбиталь (см. **Льюиса кислоты**) — H^+ , D^+ , Li^+ , Alk^+ , Hal^+ , SO_3H^+ , NO^+ , NO_2^+ , $AlAlk_3$, BF_3 и др., — и при реакции с субстратом акцептируют на нее оба связывающих электрона.

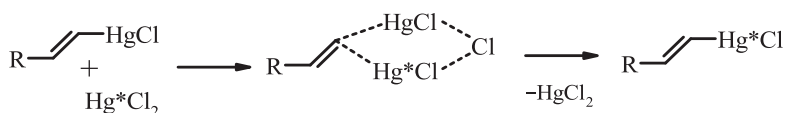
К реакциям электрофильного замещения в алифатическом ряду относятся реакции обмена металлов (главным образом ртути) в металлоорганических соединениях на другой металл, водород или галоген; водородно-дейтериевый обмен (см. **Дейтерирование**); реакции **изомеризации** (см.). Для таких реакций возможны три механизма реакций: мономолекулярный S_E1 и бимолекулярные S_E2 и S_Ei :



В этих реакциях E^+ — электрофил, X^+ — электронодефицитная уходящая группа, называемая *электрофугом*.

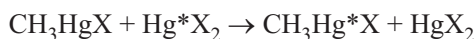
При мономолекулярном процессе S_E1 происходит ионизация субстрата с образованием карбаниона (эта стадия обычно определяет скорость реакции), а затем быстрая реакция связывания карбаниона с электрофилом. По этому механизму происходит, например, **рацемизация** (см.), а также различные реакции конденсации с участием карбанионов.

В S_E2 -реакциях возможна атака электрофила со стороны уходящей группы (конфигурация субстрата сохраняется) и с противоположной стороны (конфигурация обращается). В первом случае уходящая группа может отделяться одновременно с образованием новой связи (механизм S_Ei) — также наблюдается сохранение конфигурации. Например, электрофильное замещение у sp^2 -углеродного атома протекает с сохранением конфигурации двойной связи (Hg^* — меченый атом):



Механизм электрофильного замещения зависит от природы субстрата и растворителя (как и в случае нуклеофильного замещения). Повышение полярности растворителя увеличивает возможность ионизации в реакциях, протекающих по механизму S_E1 , а также ускоряет реакции типа S_E2 , тогда как на реакции типа S_Ei влияет гораздо меньше. Большое влияние оказывает природа электрофуга: в случае карбокатионных электрофугов наблюдается механизм S_E1 , тогда как для металлсодержащих — S_E2 или S_Ei .

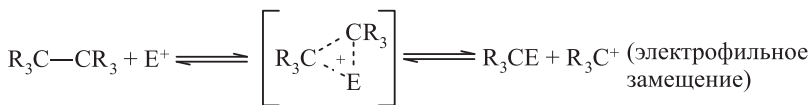
Заместители в субстрате, обладающие отрицательным индуктивным и мезомерным эффектами, ускоряют реакции типа S_E1 . Реакции типа S_E2 также ускоряются при наличии заместителей, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, и замедляются при наличии заместителей с положительным индуктивным эффектом. Так, относительная скорость изотопного замещения ртути



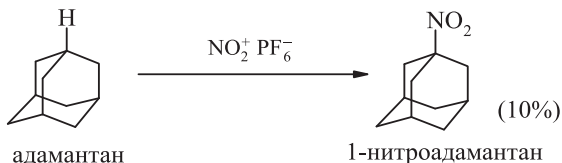
возрастает в 240000 раз при переходе (X) от OCOCH_3 к NO_2 .

В основе реакционной способности связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ алканов и циклоалканов по отношению к электрофилам в суперкислых средах лежит их способность образовывать пентакоординированные карбониевые ионы. Последующее расщепление трехцентровой двухэлектронной связи ведет к генерированию трехвалентных карбокатионов (ионов карбеня) и продуктов замещения или переноса гидрид-иона:

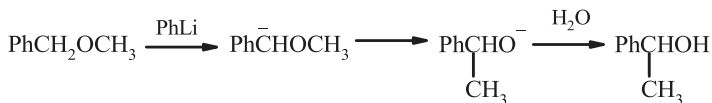




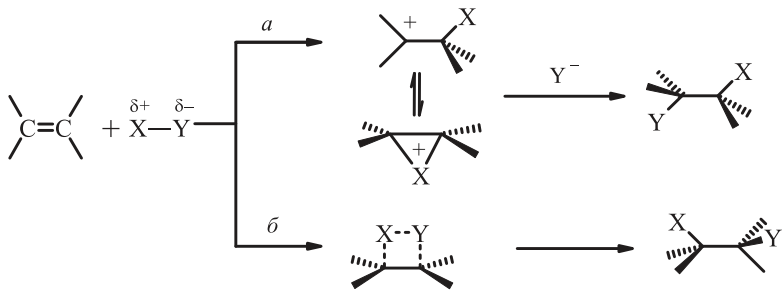
Однако выходы реакций электрофильного замещения у sp^3 -гибридизованного атома углерода весьма невелики, например:



В некоторых случаях электрофильное замещение может сопровождаться перегруппировками углеродного скелета молекулы. Например, бензиловые эфиры при действии литийорганических агентов изомеризуются в спирты:



Весьма распространены реакции *электрофильного присоединения* к двойной и тройной углерод-углеродной связи (Ad_E -реакции). Как правило, эти процессы рассматривают как двухступенчатые, на лимитирующей стадии которых образуется катионоидный интермедиат (ионный путь *a*):

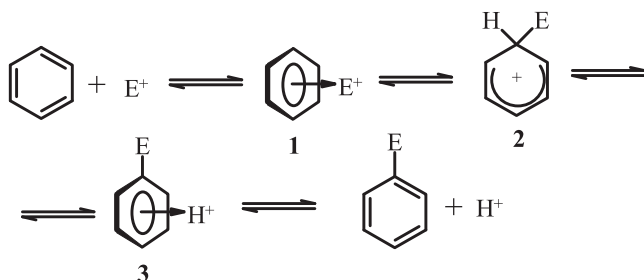


В некоторых случаях (например, при взаимодействии олефинов с BR_3) присоединение может осуществляться по молекулярному механизму (путь б). Нередко реакции Ad_E идут стереоселективно (например, присоединение галогенов приводит к *анти*-аддуктам). Электрофильное присоединение полярных молекул к алкенам и алкинам протекает по **Марковникова правилу** (см.) и **Зайцева—Вагнера правилу** (см.). См. также Галогенирование, Гидрогалогенирование, Гидратация, Гидроборирование.

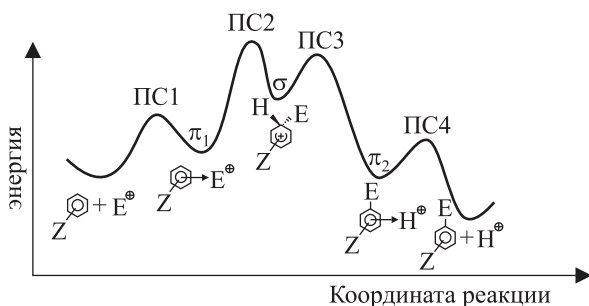
Один из важнейших типов реакций в органической химии — *электрофильное замещение в ряду ароматических соединений*; последние благодаря наличию π -системы легко создают центры с повышенной электронной

плотностью. К таким реакциям относят **нитрование, галогенирование, сульфирование, азосочетание, нитрозирование, ацилирование, алкилирование (Фриделя—Крафтса реакции)** (см.) и др.

Механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду включает две основные стадии: образования так называемого σ -комплекса **2** (комплекса Уэланда или аренииевого катиона) и его распада. Но ему предшествует π -комплекс **1**, в котором электрофил E^+ расположен над плоскостью кольца, взаимодействуя со всей его π -электронной системой. Лимитирующая стадия — обычно формирование σ -комплекса **2**; в ряде случаев (например, при **сульфировании** (см.)), лимитирующей стадией является распад **2** через промежуточный π -комплекс **3**.



Такой механизм обозначается S_EAr ; ароматическая 6-электронная π -система бензола в интермедиате **2** исчезает и заменяется на 4-электронную сопряженную систему пентадиенильного катиона. На второй стадии ароматическая система вновь восстанавливается в результате отщепления протона. Энергетическая диаграмма этого процесса для монозамещенного бензола C_6H_5Z представлена ниже:

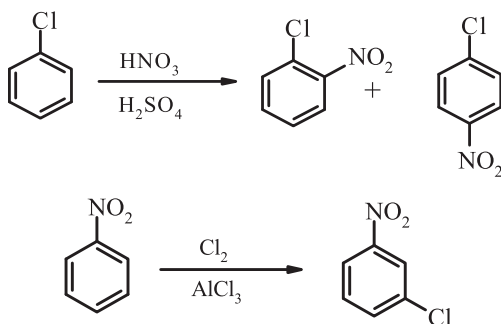


где ПС1 — переходное состояние стадии превращения исходных веществ в π_1 -комплекс; ПС2 — переходное состояние стадии превращения π_1 -комплекса в σ -комплекс; ПС3 — переходное состояние стадии превращения σ -комплекса в π_2 -комплекс; ПС4 — переходное состояние стадии превращения π_2 -комплекса в продукты реакции.

Для большинства реакций этого типа кинетический изотопный эффект водорода не наблюдается. Например, нитрование C_6H_6 , C_6D_6 и C_6T_6 смесью

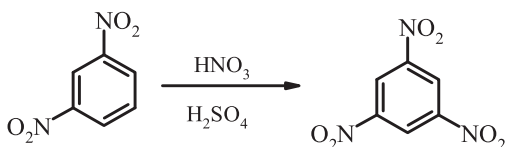
азотной и серной кислот протекает с одинаковой скоростью. Отсутствие кинетического изотопного эффекта означает, что протон отщепляется в быстрой стадии ступенчатого процесса. Однако в некоторых случаях, например в реакциях **азосочетания**, **сульфирования**, **нитрозирования** (см.), этот эффект наблюдается, что свидетельствует об изменении лимитирующей стадии реакции.

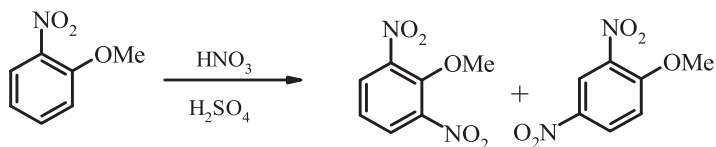
В реакциях электрофильного замещения монозамещенных производных бензола новая группа вступает в *орто*-, *мета*- или *пара*-положение; при этом заместители либо облегчают, либо затрудняют протекание реакции. По *правилам ориентации* заместители, проявляющие положительный индуктивный эффект (+*I*; алкильные группы) и положительный мезомерный эффект (+*M*), активируют ароматическое ядро и являются *орто-пара*-ориентантами. Заместители, проявляющие −*I* и +*M*-эффекты, также *орто-пара*-ориентанты; однако, когда индуктивный эффект больше мезомерного (−*I* > +*M*, например, у галогенов), ароматическое ядро пассивируется; при −*I* < +*M* — ядро активируется (OH, OR, NH₂, NHR, NR₂ и др.). Заместители, проявляющие −*I* и −*M*-эффекты (CN, NO₂), пассивируют ядро и являются *мета*-ориентантами (см. также **Брауна правило**).



По другой классификации *орто-пара*-ориентанты называются заместителями I рода, а *мета*-ориентанты — заместителями II рода. Соотношение *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров в продуктах реакции зависит от природы заместителя, электрофильного реагента, а также условий проведения реакции.

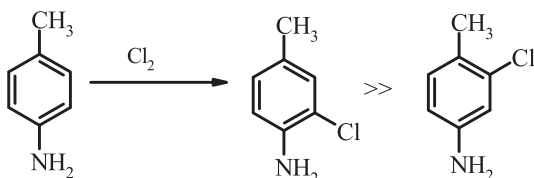
При введении в бензольное кольцо третьего заместителя место его вступления зависит от первых двух. При этом возможны случаи *согласованной* и *несогласованной* ориентации. Согласованная ориентация имеет место, когда два заместителя одного рода находятся в *мета*-положении или разного рода — в *орто*- и *пара*-положениях, например:





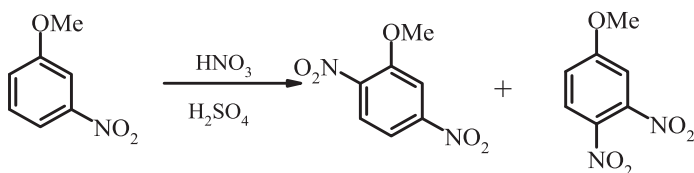
При несогласованной ориентации руководствуются правилами.

1) Если кольцо содержит две активирующие группы, то место вступления третьего заместителя контролирует более сильный активатор, например:



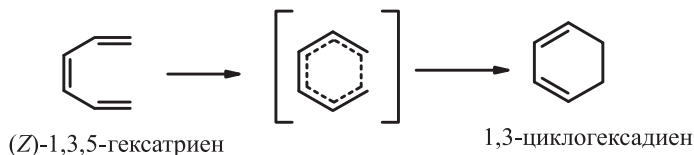
2) Если в кольце содержится активатор и дезактиватор, то место вступления третьего заместителя контролирует активирующая группа.

3) Если в *мета*-положениях кольца находятся два заместителя, то независимо от их ориентирующего влияния вступление третьего заместителя между ними маловероятно из-за пространственных препятствий:



Электрофуг. См. Электрофильные реакции.

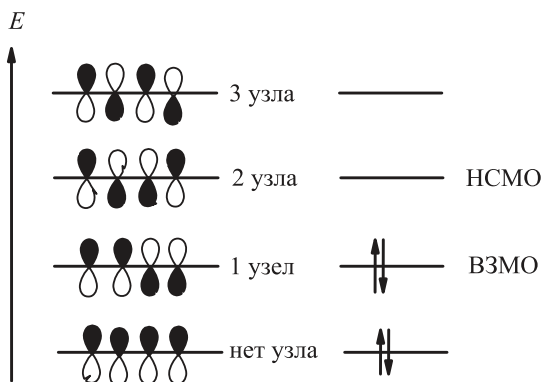
Электроциклические реакции. Разновидность **перициклических реакций** (см.). Это внутримолекулярные превращения сопряженных полиненасыщенных соединений в изомерные циклические соединения. Связь, замыкающая цикл, образуется между двумя концами сопряженной системы исходного соединения:



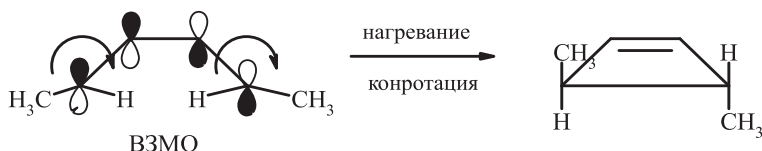
К Э. р. относят также обратный процесс раскрытия цикла с разрывом σ -связи и образованием сопряженной системы:



Э. р. стереоспецифичны. Они могут быть реализованы либо термическим, либо фотохимическим иницированием, причем стереохимические результаты этих процессов различны. В соответствии с **теорией граничных орбиталей** (см.) **принципом сохранения орбитальной симметрии** (Вудворда—Хоффмана правило), при термическом иницировании следует обращать внимание на симметрию **ВЗМО** (см.), а при фотохимическом — на **НСМО** (см.) (в этом случае происходит перенос электрона с ВЗМО на НСМО и, следовательно, последняя становится ВЗМО). Приведем пример — прогнозирование стереохимического результата циклизации (*E,E*)-2,4-гексадиена (4 π -электронная система). Схема образования молекулярных π -орбиталей приведена ниже.

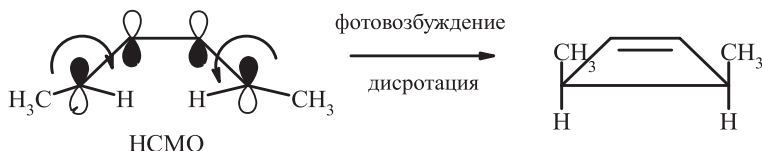


При термическом иницировании циклизации (*E,E*)-2,4-гексадиена необходим поворот фрагментов ВЗМО относительно связей C_1-C_2 и C_3-C_4 в одном и том же направлении:



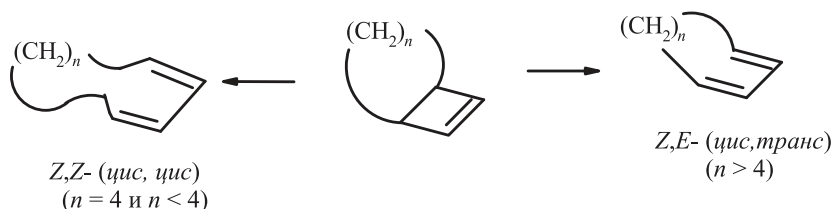
Такой тип вращения называется *конротацией*, а продуктом реакции является *транс*-3,4-диметилциклобутен.

При фотохимическом иницировании необходим поворот относительно тех же связей в противоположных направлениях:

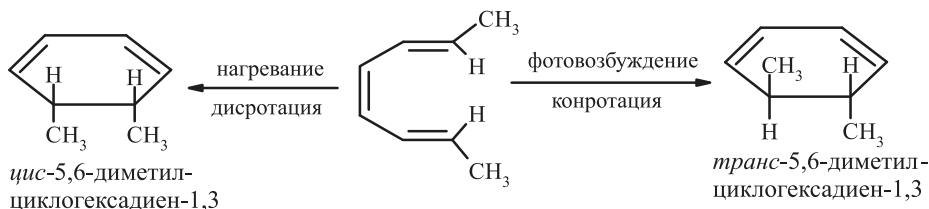


Такой тип вращения называется *дисротацией*, а продукт реакции — *цис*-3,4-диметилциклобутен.

Обратный процесс — превращение циклобутенов в 1,3-бутадиены — также высокостереоспецифичен и протекает, например, в условиях термоллиза по конротаторному пути. В случае бициклобутенов, в соответствии с правилами Вудворда—Хоффмана, конротаторное раскрытие колец должно приводить к стерически напряженным *Z,E*-циклодиенам, содержащим *транс*-сочлененную двойную связь. Поэтому при $n \leq 4$ предпочтителен запрещенный механизм раскрытия, приводящий к *Z,Z*-циклодиенам:



Аналогичные рассуждения позволяют предсказать результат циклизации (2*E*,4*Z*,6*E*)-2,4,6-октатриена (6 π -электронная система):



Циклические триеновые системы в условиях термической Э. р. находятся в равновесии с бициклическим продуктом, при этом, чем более напряжена структура бициклического соединения (т. е. чем меньше n), тем в большей степени равновесие сминуто в сторону моноциклической структуры:



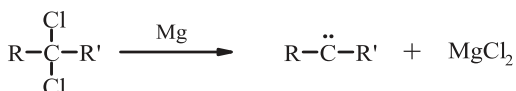
Э. р. с участием 8 π -электронных систем протекают при нагревании по конротаторному пути:



Элемент симметрии. Геометрическое место точек, остающихся неподвижными при данной операции симметрии (см.). Основными элементами симметрии являются **ось симметрии** (*собственная ось симметрии*), **зеркально-поворотная ось симметрии** (*несобственная ось симметрии*), **плоскость симметрии** (*зеркальная плоскость симметрии*), **центр симметрии** (*центр инверсии*) и **тождественное преобразование** (см.).

Элементарная реакция. См. Сложные реакции.

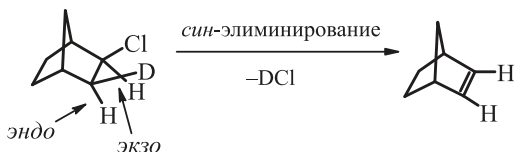
α -Элиминирование. Реакция отщепления, в которой обе уходящие группы до момента отрыва связаны с одним и тем же атомом субстрата (*геминальное* расположение). Если обе уходящие группы связаны с атомом углерода, образуются **карбены** (см.), если с азотом — **нитрены** (см.), например:



β -Элиминирование. Реакция отщепления, в которой обе уходящие группы до момента отрыва связаны с соседними (*вицинальными*) атомами. См. **E1**, **E1cb**, **E2-реакции**.

анти-Элиминирование (*транс-элиминирование*). Реакция отщепления, в ходе которой уходящие группы и связанные с ними вицинальные атомы углерода находятся в одной плоскости, а двугранный угол между ними составляет 180° . См. **E2-реакция**, **син-**, **анти-дихотомия**.

син-Элиминирование (*цис-элиминирование*). Реакция отщепления, в ходе которой уходящие группы и связанные с ними вицинальные атомы углерода находятся в одной плоскости в заслоненном положении, а двугранный угол между ними составляет около 0° . Такие реакции протекают обычно в жестких условиях и, как правило, в том случае, если **анти-элиминирование** не может осуществиться. Последнее условие удовлетворяется в случае бициклических систем, обладающих жесткой геометрией. Например, превращение дейтерированного *экзо*-норборнилхлорида в норборнен:



анти-Элиминирование не происходит потому, что двугранный угол между атомом хлора и *эндо*-водородом составляет 120° и из-за жесткой структуры субстрата не может достигнуть величины, близкой к 180° , необходимой для **анти-элиминирования**. Аналогично объясняется и **син-элиминирование** из гидроксида циклобутилтриметиламмония по **Гофмана реакции** (см.). В этом случае из-за малого размера цикла молекула не в состоянии принять конформацию, необходимую для **анти-элиминирования**:



Однако уже для гидроксида циклопентилтриметиламмония аналогичная реакция приводит к продуктам *син*- и *анти*-элиминирования в равных количествах. Таким образом, для β-элиминирования по механизму E2 в принципе возможно и *син*-, и *анти*-элиминирование (*син*-, *анти*-дихотомия). *син*-Элиминирование может стать основным процессом при переходе к электроотрицательным уходящим группам (фтор, триметиламин) при использовании в качестве основания *трет*-бутилата калия.

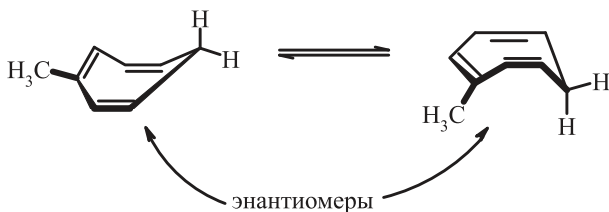
Эльтекова правило. Ненасыщенные спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода при двойной связи (енолы или виниловые спирты), неустойчивы и перегруппировываются в соответствующие карбонильные соединения (альдегиды или кетоны):



Выполняется лишь для простейших енолов; енольная и карбонильная формы находятся в динамическом равновесии (см. **Таутомерия**). Известны многочисленные примеры стабильных енолов, например фенолы.

Энантиомерная чистота. См. **Оптическая чистота**.

Энантиомерное превращение. Характеристика **вырожденного** (см.) процесса, в котором исходное вещество и конечный продукт — энантимеры (отношение как предмет–зеркальное отображение). Пример — вырождение в случае конформационных энантимеров 4-метилциклогептатриена в результате инверсии конформации ванны:



Энантиомерный избыток (э. и.). См. **Оптическая чистота**.

Энантимеры. Два оптических изомера, отличающиеся противоположной **конфигурацией** относительно всех имеющихся в молекуле **хиральных центров** или иных **элементов хиральности** (см.); их молекулы несовместимы в пространстве друг с другом и относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение. **Удельное вращение** (см.) Э. одинаково по абсолютной величине, но противоположно по знаку. Их другие физические и химические свойства в ахиральном окружении одинаковы, в хиральном отличаются.

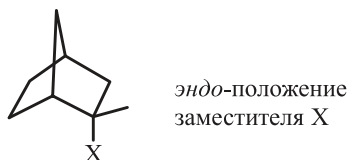
Энантиоселективность. Преобладание одного из образующихся в ходе асимметрического синтеза энантиомеров над другим.

Энантиотопные заместители. См. «Топные» отношения заместителей.

Энантиотопные стороны (поверхности). См. «Топные» отношения сторон (поверхностей).

Энантиотопомеризация. См. Топомеризация.

Эндо-... Составная часть названия мостиковых соединений, указывающая, что заместитель ориентирован в противоположном направлении по отношению к самой короткой цепи молекулы:

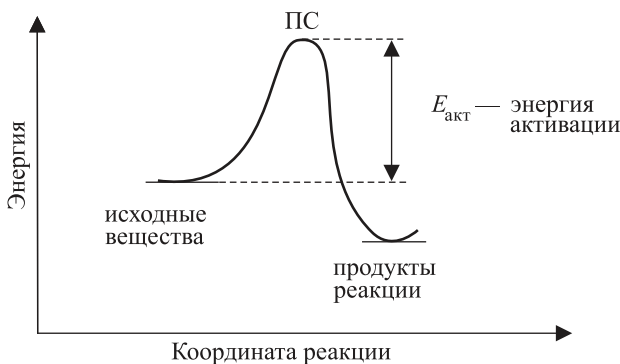


Эндоциклическая двойная связь. Двойная связь, у которой оба образующих ее sp^2 -гибридизованных атома углерода находятся в цикле (пример — циклогексен).

Энергетический барьер. Минимальное количество энергии, необходимое для достижения системой переходного состояния, т. е. для протекания реакции (см. Энергия активации). Для любого пути, проходящего через переходное состояние, величина Э. б. равна потенциальной энергии в переходном состоянии.

Энергетический профиль (диаграмма). График зависимости энергии системы реагирующих веществ от временного параметра, характеризующего последовательное развитие изучаемого процесса, т. е. от координаты реакции.

Энергия активации. Минимальное количество энергии, необходимое для превращения исходных веществ в продукты реакции, т. е. для преодоления энергетического барьера (см.), отделяющего реагенты от продуктов реакции:



Э. а. сложной реакции, состоящей из нескольких элементарных стадий, совпадает с Э. а. лимитирующей стадии.

Энергия диссоциации связи. Энергия, необходимая для гомолитического расщепления (см.) отдельной связи.

Энергия резонанса (энергия сопряжения, энергия делокализации). Уменьшение энергии молекулы благодаря делокализации электронов.

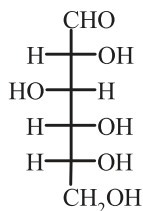
Энергия связи. Среднее значение энергий диссоциации (см.) определенного типа связи, например связи С—Н в молекуле метана, которая рассчитывается как средняя энергия диссоциации при постадийном гомолизе (см.) метана.



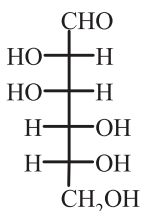
$(102 + 105 + 108 + 83)/4 = 99,5$ ккал/моль — это энергия связи С—Н в молекуле метана.

Энтальпия образования (теплота образования). Энтальпия образования соединения из простых веществ. Э. о. может быть определена при любой температуре. Стандартные Э. о. $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ соответствуют реакциям образования, при которых и простые вещества, и соединение находятся под давлением 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па). По определению, для всех простых веществ при любой температуре $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = 0$. Для большинства соединений энтальпия образования отрицательна.

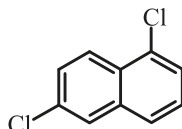
Эпи... Приставка в названиях химических соединений. 1) В случае диастереомерных моносахаридов, отличающихся конфигурацией ближайших к альдегидной группе асимметрических атомов (эпимерные альдозы; например, манноза может быть названа эпиглюкозой); 2) в случае 1,6-дизамещенных производных нафталина:



D-глюкоза



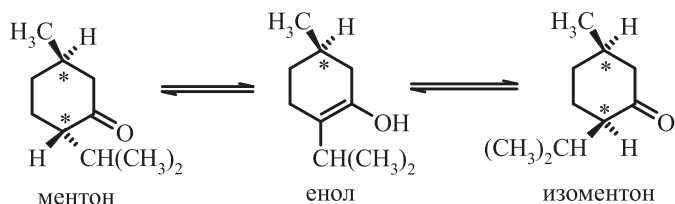
эпи-D-глюкоза
(D-манноза)



эпи-дихлорнафталин

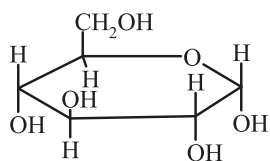
Эпимеризация. Взаимопревращение эпимера (см.) путем изменения конфигурации только одного из нескольких хиральных центров (см.) на противоположную. В отличие от рацемизации при Э. происходит взаимодействие

диастереомеров (см.), поэтому не сопровождается исчезновением **оптической активности** (см.), а константа равновесия между эпимерами не равна единице. Э. может происходить самопроизвольно или под действием катализаторов — кислот, щелочей, специфических ферментов (*эпимераз*). Например, при енолизации ментона исчезает один из двух хиральных центров, а при обратном превращении енола в кетонную форму образуются уже две конфигурации:

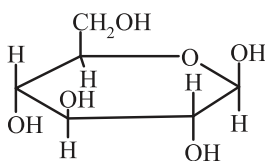


Особый случай Э. — аномеризация фураноз и пираноз — взаимопревращения α - и β -форм моносахаридов в растворе.

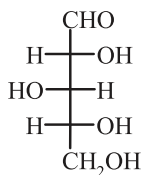
Эпимеры. Два диастереомера, отличающиеся конфигурацией только одного из нескольких хиральных центров молекулы. Примеры Э.: *D*-глюкоза и *D*-манноза (различаются конфигурацией C_2 -атома), α - и β -формы *D*-глюкозы (C_1), *D*-ксилоза и *L*-арабиноза (C_4):



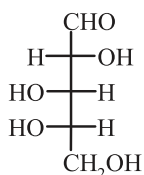
α -*D*-глюкопираноза



β -*D*-глюкопираноза

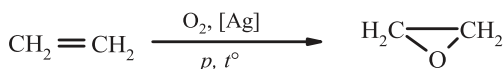


D-ксилоза



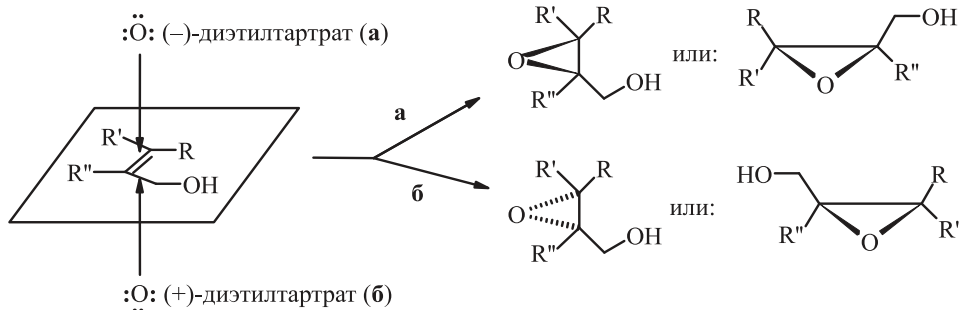
L-арабиноза

Эпоксидирование. Превращение двойной связи олефинов в эпоксидное (оксирановое) кольцо. Э. осуществляют, как правило, с помощью окислителей: надкислот (см. **Прилежаева реакция**), *трет*-бутилгидропероксида и т. п. Эпоксидан (окись, или оксид, этилена) получают в промышленности окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора:



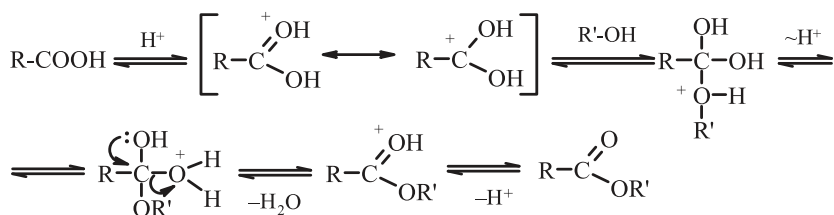
Для Э. α, β -непредельных карбонильных соединений используют пероксид водорода в щелочной среде.

С очень высокой степенью **стереоселективности** (см.) протекает эпоксидирование аллиловых спиртов *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии (+)- или (–)-диэтилтартратов (диэтиловых эфиров (+)- и (–)-винных кислот) и алкоксидов титана (*эпоксидирование по Шарплессу*). Оказалось возможным прогнозировать стереохимический результат реакции в зависимости от применяемого эфира винной кислоты:



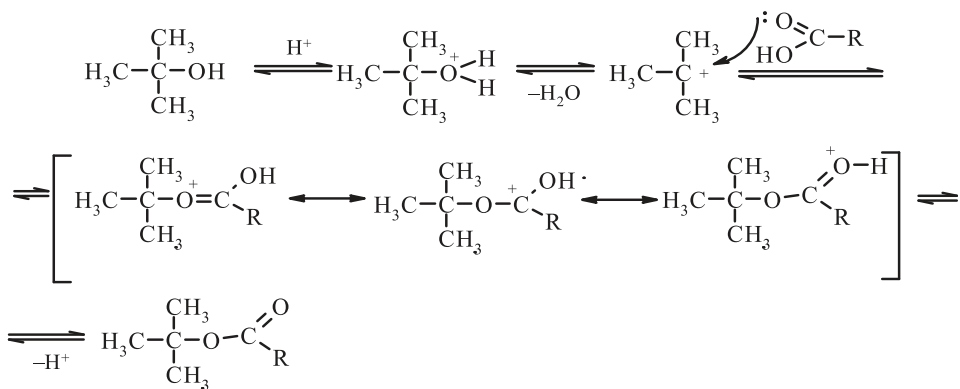
См. также Дарзана реакция.

Этерификация. Взаимодействие спиртов с кислотами с образованием сложных эфиров (катализаторы — обычно сильные минеральные кислоты):

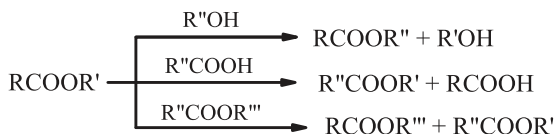


Это обратимая реакция, в которой положение равновесия зависит от природы и количества кислоты и спирта и характеризуется равновесной концентрацией продуктов этерификации (так называемый предел этерификации). Для повышения выхода сложного эфира воду из реакционной массы удаляют азеотропной отгонкой.

В случае третичных спиртов механизм реакции изменяется:



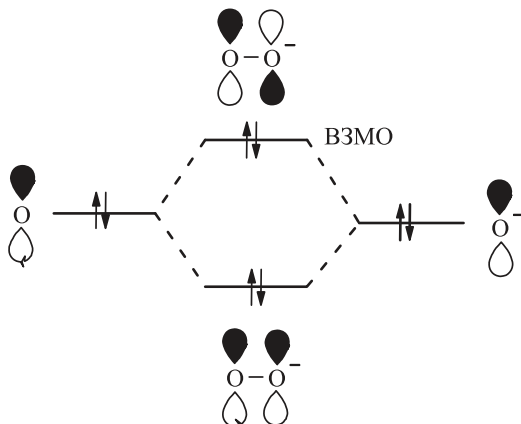
По механизму этерификации протекает и реакция переэтерификации — замена одного спиртового или кислотного остатка в молекуле сложного эфира на другой. Осуществляют реакцию взаимодействием сложного эфира со спиртами, карбоновыми кислотами или другими сложными эфирами:



Равновесие смещают вправо путем отгонки более летучих спирта, кислоты или эфира. Таким путем получают сложные эфиры, которые нельзя получить этерификацией, например виниловые эфиры.

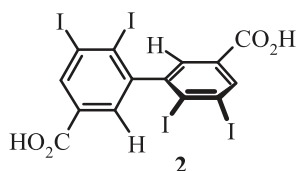
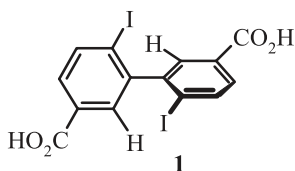
Реакция, обратная Э., называется гидролизом или **омылением** (см.) сложного эфира.

α-Эффект. Резкое усиление **нуклеофильности** (см.) реагента при наличии неподеленной пары электронов у атома, непосредственно связанного с нуклеофильным центром, например: $\text{H}_2\text{NNH}_2 > \text{NH}_3$, $\text{HONH}_2 > \text{NH}_3$, $\text{HOO}^- > \text{HO}^-$. Согласно **теории граничных орбиталей** (см.), α-эффект обусловлен взаимодействием между орбиталями неподеленных электронных пар соседних атомов (например, атомов кислорода в анионе HOO^-):

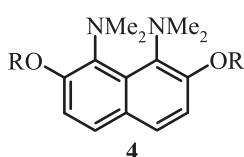
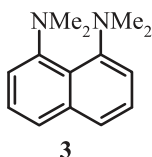


При этом образуются две новые молекулярные орбитали, одна — с более низкой, а вторая (**ВЗМО**, см.) — с более высокой энергией по сравнению с энергией неподеленных пар изолированных друг от друга атомов. Аномально высокая энергия ВЗМО приближает эту орбиталь к **НСМО** (см.) электрофила, что способствует, например, реакции $\text{S}_{\text{N}}2$.

«Эффект поддержки». Усиление какого-либо свойства соединения за счет опосредованного пространственного влияния заместителя, удаленного от реакционного центра. Например, **энергия активации** (см.) процесса **рацемизации** (см.) соединения **2** (114,2 кДж/моль), т. е. энергетический барьер вращения относительно связи $\text{Ag}-\text{Ag}$, значительно превышает аналогичный показатель для соединения **1** (87,8 кДж/моль). «Э. п.» в данном случае заключается в том, что дополнительные атомы иода, расположенные в *мета*-положениях соединения **2**, препятствуют в копланарном переходном состоянии необходимому свободному отклонению *орто*-атомов иода от их плоского расположения:



«Э. п.» объясняется и резкое (на четыре порядка) увеличение основности 2,7-диалкоксипроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (**4**) по сравнению с незамещенным (**3**), поскольку *орто*-заместители способствуют еще большему сближению неподеленных электронных пар обеих диметиламиногрупп. Это усиливает их электростатическое отталкивание и, вероятно, стерическое напряжение в молекуле основания, исчезающее при протонировании.



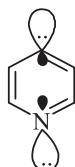
Эффект поля. Влияние одной функциональной группы на другую, передающееся не через электроны связей, а через разделяющую их среду по кратчайшему расстоянию. Э. п. объясняется взаимодействием соответствующих диполей. Э. п. зависит от диэлектрической проницаемости среды и геометрии молекулы. В большинстве случаев он действует в одном направлении с **индукционным эффектом** (см.) (их комбинацию называют *полярным эффектом*).

Э. п. объясняет, например, необычное изменение относительной **кинетической C—H-кислотности** (см.) пиридина: $4\text{CH} > 3\text{CH} > 2\text{CH}$, т. е. самой кислой является наиболее удаленная от атома азота CН-связь. Это означает, что из сопряженных пиридину оснований — карбанионов — наиболее устойчивым является C_4 -анион. Неподеленная электронная пара атома углерода находится на sp^2 -орбиталях и, следовательно, не сопряжена с π -электронной системой кольца, а отрицательный индукционный эффект азота предполагает обратный порядок изменения кислотности ($2\text{CH} > 3\text{CH} > 4\text{CH}$).

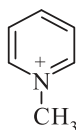
Дело в том, что sp^2 -орбиталь атома азота, находящаяся в одной плоскости с sp^2 -орбиталью углерода, оказывает дестабилизирующее влияние на карбанион вследствие электростатического отталкивания между этими заполненными орбиталями. Естественно, что такое дестабилизирующее отталкивание минимально в случае более удаленного C_4 -атома.



пиридин



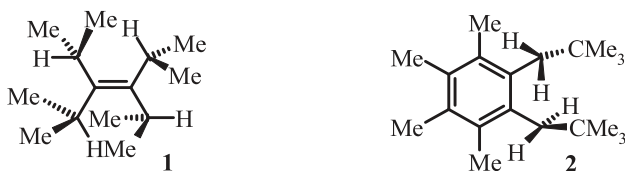
C_4 -анион пиридина



катион N-метилпиридиния

В катионе N-метилпиридиния у атома азота нет неподеленной электронной пары и, кроме того, он несет положительный заряд. Вследствие этого относительная кинетическая кислотность изменяется в обратном порядке: $2\text{CH} > 3\text{CH} > 4\text{CH}$.

Эффект сцепления. Согласованное вращение относительно простой связи C—C двух или более пространственно сближенных объемных группировок, находящихся как бы «в сцеплении» друг с другом. Так, в молекуле тетраизопропилэтилена (**1**) две пары сближенных между собой изопропильных групп не способны одновременно принимать независимую друг от друга ориентацию в пространстве, будучи расположенными с одной стороны двойной связи. По данным спектроскопии ЯМР, каждая из изопропильных групп оказывается как бы сцепленной с другой, в результате чего спектрометр регистрирует два типа изопропильных заместителей, метильные группы которых ориентированы наружу или внутрь молекулы соответственно:



Аналогичная ситуация имеет место в случае бис-неопентилзамещенного ароматического производного **2**, где обе связи Ar—CH_2 могут проворачиваться только согласованно.

Литература

- Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А-Дарзана/Ред-кол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. — М.: Сов. энцикл., 1988. — 623 с.
- Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: Даффа-Меди/Ред-кол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. — М.: Сов. энцикл., 1990. — 671 с.
- Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 3: Меди-Полимерные/Ред-кол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. — М.: Большая Российская энцикл., 1992. — 639 с.
- Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4: Полимерные-Трипсин/Ред-кол.: Зефиоров Н. С. (гл. ред.) и др. — М.: Большая Российская энцикл., 1995. — 639 с.
- Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 5: Триптофан-Ятрохимия/Ред-кол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. — М.: Большая Российская энцикл., 1998. — 783 с.
- Wothers P., Greeves N., Warren S., Clayden J. Organic Chemistry: — New York: Oxford University Press Inc., 2001. — 1509 p.*
- Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 1: Учебник. — М.: Изд-во МГУ, 1999. — 560 с.*
- Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 2: Учебник. — М.: Изд-во МГУ, 1999. — 624 с.*
- Терней А. Современная органическая химия: В 2 т.: т. 1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — 678 с.*
- Терней А. Современная органическая химия: В 2 т.: т. 2: Пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — 651 с.*
- Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Т. 1,2. — М.: Химия, 1981.*
- Шабаров Ю. С. Органическая химия: В 2-х кн.: Учебник для вузов. 2-е изд., испр. — М.: Химия, 1996. — 848 с.*
- Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов: — М.: Химия, 1985. — 280 с.*
- Ногради М. Стереохимия. Основные понятия и приложения: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 392 с.*
- Потапов В. М. Стереохимия: — М.: Химия, 1976. — 696 с.*
- Илиэл Э. Основы стереохимии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1971. — 108 с.*
- Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. — М.: Мир, 1999. — 704 с.*
- Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии: Пер. с франц. — М.: Мир, 1975. — 556 с.*

- Дмитриев И. С. Молекулы без химических связей: — Л.: Химия, 1980. — 160 с.
- Balzani V., Credi A., Langford S. J., Raymo F. M., Stoddart J. F., Venturi M. Constructing Molecular Machinery: A Chemically-Switchable [2]Catenane. // Journal of American Chemical Society. — 2000. — Vol. 122. — P. 3542.
- Pophristic V., Goodman L. Hyperconjugation not steric repulsion leads to the staggered structure of ethane. // Nature. — 2001. — Vol. 411. — P. 565.
- Пожарский А. Ф., Солдатенков А. Т. Молекулы-перстни: — М.: Химия, 1993. — 257 с.
- Пожарский А. Ф., Гулевская А. В. Новые реакции образования углерод-углеродных связей, катализируемые переходными металлами: методическое пособие. — Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2000. — 52 с.
- Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Ч. 1. Молекулярное распознавание. // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 9. — С. 32.
- Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Ч. 2. Самоорганизующиеся молекулы. // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 9. — С. 40.

Предметный указатель

А

Асимметрический синтез абсолютный 5, 233
Абсолютный растворитель 5
Автокатализ 5, 249
Автоокисление 5, 227
Адамса модификация 57
Аддукт 5
Азосоединения 6
Азосочетание 6, 89, 334
Аксиальная связь 7
Аксиальная хиральность 185
Алкилирование 8, 207
Алкоголиз 8, 258
Алкоксигруппа 8
Альдоли 10
Альтернантные углеводороды 11
Амбидетнтные соединения 12
Амбифункциональные соединения 12
Аминирование 12
Аминоалкильная группа 12
Аминолиз 13
Аммонолиз 13
Амфотерность 13
Ангидрооснование 13, 149
Анизометрическая молекулы 14
Анизотропия 14
Анионотропия 14
Анион-радикалы 14, 34
Аннелирование по Робинсону 14
Аннулены 15
Аннулены 18
Аннулярная прототропия 15
Аномеризация 15
Аномерный эффект 15
Аномеры 15
Анса-соединения 16
Антароповерхностный процесс 17
Антарациальный процесс 17
Антиароматические соединения 17
Антиароматичность 260
Антиперипланарная конформация 141
Анти-элиминирование 105
Анхимерное содействие 258

Анхимерный эффект 19, 97
Апикальное положение 20
Арендизония соли 6
Ареноний-катионы 20
Арилирование 21
Ариновый механизм 21
Арины 21
Ароматичность 22, 259, 260
критерии 23
Асимметрическая индукция 25
Асимметрические молекулы 25
Асимметрический атом 25
Асимметрический синтез 26, 202
Асимметрический центр 26, 311
Асимметрия 206
Атомные орбитали, гибридизация 61
Атомные радиусы 41
вандерваальсовы 26
ионные 26
ковалентные 26, 27
металлические 26
Атропоизомерия 7
Ауксохром 27
Ахиральная молекула 27
Ацилирование 28
Ацилоин 33
Ацилотропия 29
Ацинитросоединения 29

Б

Байера напряжение 30
Банановая связь 30, 108
Батохромный сдвиг 31
Бензил 33
Бензиловая кислота 33
Бетаины 35
Бимолекулярная реакция 36
Биоорганическая химия 36
Биополимеры 36
Биполярные ионы 314
Бирадикалы органические 36
Бренстеда—Лоури теория 127
Буво—Блана восстановление 38

В

Валентный угол 40
Вальденовское обращение 40
Вандерваальсов радиус 41
Вернера теория 13
Викариозное нуклеофильное замещение 41
Винилогический ряд 73
Винилология 44, 73
Вицинальный 44
Водородная связь 148
Возбужденное состояние 45
Возгонка 273
Восстановители 47
Восстановительное аминирование 48
Восстановительное расщепление 196
Восстановительное элиминирование 170
Вырождение 50
Вырожденные структуры 243
Вырожденный процесс 73, 339
Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) 41, 224, 336, 344

Г

Галогенирование 51, 168, 227
 заместительное 51
 присоединительное 51, 53
Гаммета уравнение 56
Геминальный 58
Гетерогенная система 60
Гетеролиз 60
Гетеролитическое расщепление 60
Гетеротопные атомы 289
Гетеротопные заместители 60, 289
Гетеротопомеризация 60
Гетерофаны 61
Гетерохиральные соединения 61
Гибридизация 129
 атомных орбиталей 61
Гибридная орбиталь 61
Гидратация 61
Гидратированный электрон 257
Гидрирование 62, 68
Гидроборирование 62, 64, 96
Гидрогалогенирование 66, 161
Гидрогенизация 62

Гидрогенолиз 67, 58
Гидрокрекинг 68
Гидроксילирование 105
Гидролиз 69, 258
Гидрофильность 69
Гидрофобное взаимодействие 69
Гидрофобность 69, 70
Гидроформилирование 200
Гидроцианирование 69
Гиллести концепция 147
Гиперконъюгация 71, 120, 139
Гиперхромный эффект 71
Гипохромный эффект 71
Гипсохромный сдвиг 71
Голова моста 38
Гомоаллильный карбокатион 121
Гомоароматичность 71
Гомо-диеновый синтез 73
Гомолиз 73
Гомолитическое расщепление 341
Гомологизация 73
Гомологическая разность 73
Гомологический ряд 73
Гомомерное превращение 73
Гомосопряжение 71, 74
Гомосопряжение 259
Гомотопия 287
Гомотопомеризация 289
Гомохиральные соединения 74
Граничная структура 115
Граничная электронная плотность 282
Граничные орбитали 76, 210, 282
Графы 272

Д

Дативная связь 148
Дегалогенирование 80
Дегидратация 11, 81, 213
Дегидрирование 62, 83, 247
Дегидроароматизация 83
Дегидробензол 21
Дегидрогалогенирование 84
Дегидрогенизация 83
Дегидроциклизация 247
Дезалкилирование 85
Дезоксигенирование 132
Дейтерирование 85, 330
Дейтерообмен 85

Декарбоксилирование 86
Десульфирование 88, 273
Диазосоединения 21
Диазотирование 6, 89, 183
Диалкилкупрат лития 89
Диамagnetик 90, 117
Диастереомерное превращение 90
Диастереомеры 58, 90, 201
Диастереоселективность 90
Диастереоспецифичность 90
Диастереотопия 287
Диастереотопные заместители 60, 90
Диастереотопомеризация 289
Диеновый синтез 5, 90, 94, 97, 320
Диенофил 90
Диенофилы 22
Димеризация 94
Динамическая стереохимия 271
Дипольный момент 177
 связи 99
Дисперсия оптического вращения 99, 312
Диспропорционирование 100
Дисротация 336
Диссимметрия 100, 206
Дихотомия, син-, анти- 102
Длина связи 102
Двухлетное состояние частицы 102

Е

Еновыи синтез 103

З

Заместительная номенклатура карбенов 118

Зарядовый контроль 68, 105
Заслоненная конформация 138
Заторможенная конформация 138
Защитные группы 106
Зеркально-поворотная ось симметрии 107

И

Идентичные группы 108
Изо- 108
Изогнутая связь 30, 108
Изологическая разность 108

Изологический ряд 108
Изомеризация 108, 247, 330
 вырожденная 289
Изомерия 108
 трансляционная 294
Изомеры 109
 валентные 40, 273
 геометрические 17, 58, 268
 конформационные 146
 поворотные 215
 структурные 272
 топологические 277
 трансляционные 277
Изометрические молекулы 109
Изотактический полимер 269
Изотопный обмен 85
Изотропия 110
Изоэлектрическая точка 110
Инверсия 110
 пирамидальная 213
Инвертомеры 110
Ингибитор радикальный 224
Индуктомерный эффект 110
Индукционный период 110
Индукционный эффект 110, 120, 128, 130, 215, 345
Инициатор радикальный 224
Интермедиат 110
Ион лиония 263
Ионные пары 110, 116
 контактные 111
 сольватно-разделенные 111
Ион-радикалы 112, 195
Ипсо-замещение 88, 112, 182

К

Каноническая структура 115
Карбанионы 115, 235
Карбениевый ион 117
Карбеноиды 117
Карбены 88, 117, 240, 258, 295
Карбокатионы 61, 120, 184, 237, 249, 250
 неклассические 121
Карбоксилирование 122
Карбониевый ион 123
Карбофаны 123
Каркасные соединения 215
Карцеранды 123, 267

Катализ
асимметрический 25
гетерогенный 25, 60, 62
гомогенный 25, 62, 72
кисотно-основной 127
межфазный 25, 119, 152, 153, 165
металлокомплексный 149, 153, 169,
306, 317
общий кислотный (основной) 126, 194
специфический кислотный
(основной) 126
Катенаны 123
Катионотропия 123
Катион-радикалы 32, 123
Квазиперегруппировка *Фаворского* 298
Кватернизация 123
Килиани—Фишера синтез 124
Кине-замещение 125
Кинетическая кислотность 125
Кинетическая С-Н-кислотность 345
Кинетическая устойчивость 125
Кинетический и термодинамический
контроль 126
Кинетический изотопный эффект 125, 195
Кинетический контроль 55, 67, 70
Кислота *Льюиса* 126
Кислоты и основания в органической
химии 127
Классификация заместителей 130
Клатратокомплексы 131
Клиновидные формулы 132
Ковалентная связь 134
Ковалентный радиус 135
Комплекс *Мейзенгеймера* 166
Комплексы
донорно-акцепторные 177
молекулярные 177, 203
с переносом заряда 136
Комплементарность 136
Компьютерный синтез 136
Конденсация
альдольная 10, 72, 115, 116, 156
ацилоиновая 28
бензоиновая 33, 194
перекрестная 34
Кляйзена 93, 132
кротоновая 15, 134, 156
сложноэфирная 132
Штоббе 327

Конденсированные системы 137
Конротация 137, 336
Константа скорости реакции 137
Конфигурация 271, 339
Конфигурация молекулы 138
Конформация 41, 71, 138, 271
циклов 142
Конформационные эффекты 15
Конформационный анализ 146
Конформационный маршрут 234
Конформер 292
Конформеры 146
Концертное переходное состояние
148, 150
Конъюгация связей 259
Координата реакции 340
Координационная связь 148
Корреляционные соотношения 149
Краун-эфиры 131, 151, 161, 165, 275,
294
Крекинг 152, 247
Кресла конформация 143
Криптанты 131, 152, 153, 165, 275
Криптаты 153
Критерии ароматичности 23
Критерий замещения 285
Кросс-сопряжение 153
Круговой дихроизм 156, 312

Л

Левовращающий изомер 158
Лейко- 158
Лесопильные козлы 158
Лиатный ион 195
Лигандный обмен 169
Лиганды 158
Лимитирующая стадия реакции 158
Леофильность 159
Леофобность 159
Литийдиалкилкупрат 89
Льюиса электронная теория 127

М

Магическая кислота 249
Матричный синтез 244
Мезилаты 166

Мезо- 166
Мезоионные соединения 166, 314
Мезомерия 167, 242
Мезомерный эффект 129, 167
Мезо-форма 109
Металепсия 51, 168, 227
Металлирование 154, 168
Металлоорганическое соединение 171
Металлотропия 171
Металлоцены 171
Метатезис 171
Метод Брюстера 38
Метония катион 172
Механизм E1 81
Механизм реакции 173
Молекулярная орбиталь 175
Молекулярность реакции 176
Молекулярный дипольный момент 99
Молярное вращение 178
Моносахариды 15
Мостиковые системы 178
Мутаротация 178

Н

Напряжение молекул 179
Неальтернантные углеводороды 11
Неклассический карбокатион 179
Неподеленная электронная пара 179
Несобственная ось симметрии 107
Неспаренный электрон 14
Нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) 187, 336, 344
Никель Ренея 47
Нитрены 180, 240, 295
Нитроалканы 15
Нитрование 181
 нуклеофильное 183
 радикальное 183
 электрофильное 182
Нитрозирование 75, 183, 334
Нитроловые кислоты 29
Нитроновые кислоты 29
Нормальный солевой эффект 238
Нуклеофильное присоединение 22
Нуклеофильность 187, 344
Нуклеофильные реакции 237
Нуклеофуг 235

Нуклеофугность 188
Ньюмена формулы 193

О

Обращение полярности 194
 карбонильной группы 33
Одноэлектронный перенос 195
Озонолиз 195
 алкенов 200
Окислители 197
Окислительное азосочетание 6
Окислительное присоединение 170
Окислительное расщепление 39, 160, 195, 199
Оксосинтез 200
Олигомеры 201
Омыление 201
Операции симметрии 201, 206
Операция симметрии 214
Оптическая активация 201
Оптическая активность 201, 202, 206, 256
Оптическая изомерия 201
Оптическая чистота 202, 229
Оптически активные вещества 202
Оптический выход 25, 26, 202
Орбитальный контроль 105, 202
Органические металлы 177, 202
Органический синтез 203
Ориентация заместителей
 несогласованная 6
Ортометаллирование 316
Осевая хиральность 185
Основание Льюиса 204
Основание Манниха 15, 160
Основания органические 205
Основное состояние 206
Остов атома 40, 206
Ось симметрии 206

П

Парамагнетизм 207
Парамагнетики 117, 207
Паратропные системы 207
Пептидная связь 207
Переалкилирование 207
Переаминирование 208

Перегруппировка
Фаворского 298
аллильная 8
анионотропная 9
прототропная 8
Бекмана 31
бекмановская 2-го рода 32
бензидиновая 32, 123
Вагнера—Меервейна 39
Валлаха 40
Вольфа 46, 120
Демьянова 87, 184
Димрота 94
камфеновая 114
Канниццаро 115
Кляйзена 133
Коста—Сагитуллина 149, 173
Коупа 150
Мейера—Шустера 168
пинаколиновая 212
секстетная 46, 159, 326
сигматропная 134, 150, 210, 252
Перекрестное сопряжение 153
Переходное состояние реакции 209
Пери- 210
Перициклические реакции 210, 220
Пинаколиновая перегруппировка 82
Пироллиз 213
Питцеровское напряжение 214, 292
Планарная хиральность 214
Плоскополяризованный свет 214
Плоскость симметрии 214
Поворотная изомерия 146
Полимеризация 227
Полимеры атактические 26
Политропные реакции 215
Полиэдрические соединения 215
Полиэдры 215
Поляризуемость 215
Полярный эффект 215, 345
Порядок реакции 176, 216
Последовательные реакции 216
Постулат Хэммонда 237
Потенциал ионизации 195, 216, 265
Правила последовательного старшинства заместителей 140, 216
Правило
аддитивности атомных радиусов 27
Альдера 10, 92
Ауверса—Скута 27

Брауна 38, 334
Бредта 38, 114
Вудворда—Хоффмана 50
Гофмана 74, 75, 236
Зайцева 81, 84, 104, 235, 236
Зайцева—Вагнера 66, 104, 161, 332
Крама 151
Марковникова 52, 61, 64, 66, 161, 260, 332
Несмеянова—Борисова 96
Попова 215
Прелога 217
Хюккеля 313
Эльтекова 339
эндо-присоединения 92
Правовращающий изомер 217
Принцип
ЖМКО 105, 202, 219
микроскопической обратимости 220
Паули 207
сохранения орбитальной симметрии 210, 220, 256, 308, 319, 336
Присоединение электрофильное сопряженное 260
Про-асимметрический атом углерода 220
Проекционные формулы Фишера 299
Проекционные формулы Фишера 185, 186
Промоторы 220
Пропелланы 220
Про-псевдоасимметрический атом углерода 287
Прототропия 221
Прототропная таутомерия 221
Прохиральное соединение 221
Прохиральные соединения 286
Прохиральный атом 221
Прохиральный центр 286
Псевдоаксиальные положения 146
Псевдоасимметрический атом углерода 221, 288
Псевдоасимметрический центр 222
Псевдовращение 143
Псевдовращение 222, 267
Псевдокислоты 223
Псевдооснования 223
Псевдохиральность 223
Псевдоэкваториальные положения 146

Р

Радикалы 195, 224, 303
Разрыхляющая орбиталь 228

Рацемат 232, 300
 расщепление 229
Рацемизация 233, 331, 344
Реагент Симмонса—Смита 254
Реактивы Гриньяра 21
Реакции
 автокаталитические 5
 гаптотропные 57
 гетерогенные 60
 гомолитические 73
 конденсации 137
 консекутивные 137
 кросс-сочетания 25, 153, 317
 нуклеофильные 12, 60, 189, 194
 окислительно-восстановительные 198
 параллельные 207
 перициклические 252, 335
 псевдоперициклические 223
 радикальные 226
 самоускоряющиеся 5, 249
 Симмонса—Смита 254
 сложные 255, 261, 315
 согласованные 256
 сопряженные 68, 227, 249, 261
 стереодеструктивные 266
 топохимические 291
 трансаннулярные 258, 292
 тримолекулярные 295
 фрагментации 302
 хелетропные 210, 307
 цепные 51, 227, 314
 электрофильные 6, 52, 60, 181, 183, 273, 303, 304, 330
 электроциклические 210, 335

Реакция

S_N1 236
 S_N2 85, 238
 S_N2' 238
 S_Ni 238
 S_Ni' 239
 $S_{RN}1$ 239
Адамса 57
Айнхорна 13
Альдера 10, 103
Анри 15
Арбузова 20
Арндта—Айстерта 22, 73
Байера—Виллигера 30, 200

Бейлиса—Хиллмана 72
Бёча 34
Бишлера 36
Бишлера—Напиральского 37
Бородина—Хундиккера 37, 87, 112
Бухерера 38
Вагнера 39
Реакция Вагнера 68, 96, 200
Вильгеродта 42
Вильсмайера 43, 301
Вильямсона 43
Виттига 44
внедрения 117, 240
Воля—Циглера 46, 51, 227
Вюрца 50, 77, 116, 173, 174
Вюрца—Фиттига 50
Габриэля 51
галоформная 52, 55
Гаттермана 57, 112, 301
Гаттермана—Коха 57, 301
Геля—Фольгарда—Зелинского 52, 57
Гофмана 75, 102, 180, 338
Гриньяра 76, 112
Губена—Хёша 78
Дарзана 79
Даффа 79, 301
Дёбнера—Миллера 80
Дёринга 88, 119, 120
Дикмана 92
Дильса—Альдера 90
 обращенная 91
«домино» 241
E1 235
E1cb 72, 235
E2 82, 84, 236
еновая 103
Зандмейера 89, 105, 112
Зелинского—Стадникова 106
Зинина 106
Иоцича 112
Канниццаро 100, 114, 284
Караша 154
Кижнера—Вольфа 47, 124
Клемменсена 47, 132
Кляйзена—Шмидта 134
Кнёвенагеля 116, 134, 247
Кольбе 86, 135, 226
Кольбе—Шмидта 122, 136
Корнблума 149

Коха-Хаафа 150
Курциуса 156, 180
Кучерова 157
Лейкарта 49
Лоссена 159, 180
Малапрада 160, 199, 200
Манниха 116, 160, 211
Меервейна 164
Меервейна—Пондорфа—Верлея 165
Мейера 167
Михаэля 15, 117, 174
мономолекулярная 178
Назарова 153
Негиши 154
Нефа 179
Оппенауэра 165
Перкина 117, 210
Пикте—Шпенглера 211
Прилежаева 218, 342
Райссерта 228
Реймера—Тимана 120, 228, 301
Реппе 243
Риттера 247
Рихе 301
Родионова 247
Розенмунда 67, 248
Симмонса—Смита 117
сложная 158
согласованная 90
Соммле 258
Стефена 271
Сторка 271
Сузуки 154
Тищенко 100, 284
Торпа—Циглера 291
Ульмана 296
Фаворского 298
Финкельштейна 299
Фишера 300
Фриделя—Крафтса 207
Хека 153, 306, 317
Хёша 78, 310
Чичибабина 325
Шарплесса 26
Шимана 89, 105, 112, 326
Шоттена—Баумана 28, 327
Эммонса 198
Региоселективность 6, 155
и региоспецифичность 241

Резонанс 167, 242
Резонансная структура 115
Резонансный гибрид 242
Резонансный эффект 167
Рекомбинация 243
Ректификация 243
Релаксация 243
Репликация 243
Ретроеновая реакция 245
Ретрон 245, 246
Ретросинтетический анализ 137, 204, 246
Ретроэнантио-изомеры 247
Ретро-энантиомер 323
Риформинг 247
Ротамеры 248

С

Сверхкислоты 68, 86, 120, 249
Сверхсопряжение 71, 250, 259
Светостабилизаторы 250
Светостойкость 250
Свободные радикалы 224
Связи кратные 151
Связь
 водородная 44
 делокализованная 87
 семиполярная 251
 якорная 281
Секстетная перегруппировка 31, 250
Семибензильный механизм 298
Семидиновая перегруппировка 251
Семиполярная связь 148
Семихиноны 251
Сиглетное состояние частицы 254
Силилирование 254
Силильная защита 254
Симметрия 14
Синартетическое ускорение 254
Синглетное состояние 45
Синдиотактический полимер 269
Синклиальная конформация 141
Синтез
 Скраупа 255
 твердофазный 281
Синтетические металлы 254
Синтетический эквивалент 254
Синтон 246

Система
 анизотропная 72
 гомогенная 72
 изотропная 72
Собственная ось симметрии 206
Соединения включения 256
Соль *Фреми* 226
Сольватация 60, 120, 256
Сольватированный электрон 34, 239, 257
Сольватомеркурирование-демеркурирование 258, 260
Сольватохромия 257
Сольваты 256
Сольволиз 258
Сопряжение 121
 связей 259, 260
Сопряженная кислота 260
Сопряженная система 131, 259, 260
Сопряженное основание 260
Сопряженное электрофильное присоединение 52
Сорбция 261
Сохранение конфигурации реакционного центра 20
Спин-ловушки 26
Спиральная хиральность 140, 264
Спираны 265
Спироароматичность 259, 265
Спиросопряжение 259
Сродство к электрону 195, 216, 265
Статистический эффект 129
Степень окисления 265
Стереоизомерия 201
 пятикоординационных соединений 267
 трехкоординационных соединений 267
 четырехкоординационных соединений 268
Стереоизомеры 269
Стереорегулярные полимеры 269
Стереоселективность 5, 218, 270, 342
Стереоспецифичность 39, 210, 256, 270
Стереохимия 271
Стереохимия динамическая 94
Стереoeлектронные требования 95
Структурная формула 272
Сублимация 273

Сульфирование 273, 333, 334
Сульфонирование 273
Сульфоокисление 274
Сульфохлорирование 227, 274
Суперкислоты 275
Супрамолекулярная химия 275
Супраповерхностный процесс 220, 277
Супрафациальный процесс 277
Сферанды 277

Т

Таутомерия 273, 278
Таутомеры 108, 280
Теле-замещение 281
Теломеризация 282
Теломеры 282
Темплатный синтез 161, 277, 282
Теория граничных орбиталей 210, 256, 282, 319, 336, 344
Теория резонанса 242
Тепловой эффект реакции 283
Теплота гидрирования 283
Теплота образования 283, 341
Теплота сгорания 283
Терминальные алкины 157, 284
Термодинамическая кислотность 284
Термодинамическая устойчивость 284
Термодинамический контроль 55, 67, 70, 284
Термолиз 284
Тождественное преобразование 284
Тозилаты 284
Тозилирование 284
Топные отношения заместителей 285
 сторон (поверхностей) 287, 290
Топологические изомеры 289, 296
Топомеризация 289
Торанды 291
Торсионное напряжение 144, 292
Трансаннулярное напряжение 292
Трансметаллирование 169, 294
Трансформ 246
Трео-изомер 109
Трехмерная ароматичность 295
Триpletное состояние 45, 295
Трифлаты 295

У

Угловое напряжение 30, 144, 296
Удельное вращение 99, 202, 296, 339
Узел 296
Узловая плоскость 296
Уэанда комплекс 297

Ф

Фантом-лиганд 267, 299
Формилирование 300
Формулы *Льюиса* 159
Фотохромизм 302
Фреми соль 303
Фуллерены 305
Функциональная группа 305

Х

Хелатные соединения 307
Хелаты 307
Хелетропные реакции 318
Хемилюминесценция 195, 308
Хемоселективность 155, 203, 308
Хемосорбция 310
Хеурса формулы 310
Химическая индукция 310
Химический обмен 310
Хиральная ось 7, 311
Хиральная плоскость 214, 311
Хиральность 25, 100, 140, 201, 202, 206, 271, 311
 типы 311
 аксиальная 7, 265
 типы 311
Хиральный атом 311
Хиральный центр 26, 311, 314, 341
Хироптические методы 312
Хлорметилирование 312
Хромофор 313
Хуанг—Милон модификация 124
Хэммонда постулат 313

Ц

Цвиттер-ионы 35, 314, 318
Центр инверсии 314
Центр симметрии 107, 314
Центральная хиральность 314
Цианэтилирование 316
Циклодиастереомеры 316
Циклометаллирование 155, 168, 316
Циклоолигомеризация 244
Циклоприсоединение 90, 118, 210, 318, 320
Циклораспад 320
Циклостереоизомерия 320
Циклофаны 294, 323
Циклоэнантиомеры 324

Ч

Число омыления 201

Ш

Шленка углеводород 36

Э

Экваториальная связь 328
Эквивалентные заместители 328
Экзоциклическая двойная связь 328
Эксимеры 328
Эксплексы 328
Экструзия 308, 329
Электромерный эффект 167, 329
Электронные эффекты 130
Электроотрицательность 329
Электросинтез органических веществ 330
Электрофуг 335
Элемент симметрии 25, 107, 206, 214, 284, 311, 338
Элементарная реакция 338
Элиминирование 338
Энантиомер 201, 202, 206, 339

Энантиомерная чистота 339
Энантиомерное превращение 339
Энантиомерный избыток 339
Энантиоселективность 340
Энантиотопия 287
Энантиотопные заместители 60
Энантиотопомеризация 289, 340
Эндо- 340
Эндоциклическая двойная связь 340
Энергетическая диаграмма 340
Энергетический барьер 340
Энергетический профиль 340
Энергия
 активации 158, 209, 340, 344
 делокализации 341
 диссоциации 151
 связи 341
 образования 341
 резонанса 341
 связи 341
 сопряжения 341
Энтальпия образования 179
Эпи 341
Эпимеризация 178, 341
Эпимеры 125, 341, 342
Эпоксидирование 342
 по Шарплессу 26, 342
Эритро-Изомер 109
Этерификация 343
Эффект
 Караша 161
 общего иона 238
 поддержки 344
 поля 215, 345
 сопряжения 167
 сцепления 346

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Боровлев Иван Васильевич

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
ТЕРМИНЫ И ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор доктор хим. наук *Е. К. Белоглазкина*

Художник *Н. В. Зотова, Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Корректор *Д. И. Мурадян*

Компьютерная верстка: *Л. В. Катуркина*

Подписано к использованию 19.03.15.

Формат 145×230 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>